

镉-铜法测定海水中硝酸盐的过度还原问题*

于志刚 殷汝华 张 经

(青岛海洋大学海洋化学系 266003)

提要 认为用镉-铜法测定硝酸盐时还原率低的原因是过度还原, 并介绍了判断过度还原存在与否的实验方法, 研究了影响过度还原程度的因素及解决方法。

关键词 镉-铜法, 硝酸盐测定, 过度还原

* 镉-铜法测定水体中的硝酸盐优点在于还原率高, 无需做盐效校正。作者在参加 UNESCO/IOC/WESTPAC 1995 年低浓度营养盐国际互校中应用镉-铜法也取得了良好结果, 但在实验中发现有时还原率较低, 按文献[2, 3]的说法, 是还原柱活性不够, 应予重新活化, 然而重新活化后发现还原率仍然不高。通过大量实验对比和分析, 发现发生了过度还原, 表明镉-铜法测定硝酸盐, 计算所得还原率较低的原因除了还原柱活性不够高外, 还可能是因柱活性太强导致过度还原所致。本文研究了判断过度还原存在与否的实验方法、影响过度还原程度的因素及解决方法, 为镉-铜法的正确应用提供依据。

1 材料与方法

1.1 试剂和仪器

1.1.1 化学试剂与还原柱制备

实验中所用试剂等均按文献[2]准备, 还原器采用 U 型管式还原柱, 管外径 6 mm, 柱长 50 cm。分析纯镉片切碎过筛, 选取 20~40 目大小的用作还原金属。用调速泵控制溶液流过还原柱的速度。

1.1.2 仪器

LP-2A 型调速泵(北京中科院信通科学仪器公司产品)。

754 型紫外-可见分光光度计(上海第三分析仪器厂产品)。

1.2 实验方法

移取一定量硝酸盐(一份)、亚硝酸盐(一式二份)标准使用液于 25 ml 比色管中, 分别加入无氮重蒸水稀释至 10 ml, 再加 10 ml 氯化氨缓冲液, 摇匀, 配成浓度为 0, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0, 25.0 $\mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准系列。还原柱按文献[2]方法活化、清洗(6 ml/min)。之后将硝酸盐和一份亚硝酸盐(另一份亚硝酸盐不过柱)标准系列以 8~10 ml/min 的速度逐一过柱, 流出的溶液收集 10 ml 于 25 ml 比色管

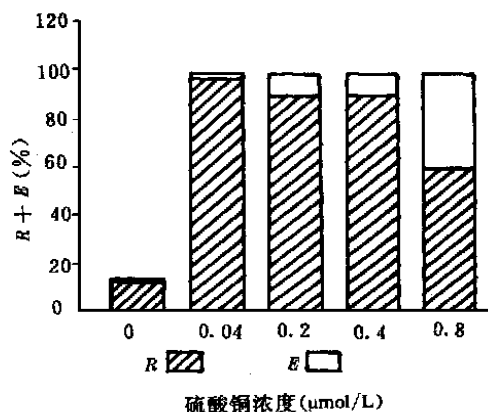


图1 镀铜量对过度还原程度的影响

Fig. 1 Effect of copper sulphate solution concentration on nitrate reduction

* 山东省自然科学基金 Q95B0314 号和国家自然科学基金资助项目 49376278 号; 实验过程中得到青岛海洋大学海洋化学系熊辉、姚庆征的帮助, 谨此致谢。
收稿日期: 1996 年 8 月 8 日

表 1 镉粒(片)大小和镀铜量与还原柱性能之间的关系

Tab. 1 Effect of cadmium filing size and copper coat thickness on nitrate reduction

实例序号	还原率 R (%)	过度还原指数 E (%)	结论	备注
1	13.0	0.96	活性不够	镉粒未镀铜
2	89.6	9.0	活性太强, 过度还原	镉粒多次, 镀大量铜
3	60.3	38.4	同上	镉粒经长期使用, 大部分已成粉末状
4	96.6	2.2	活性适宜	正常情况

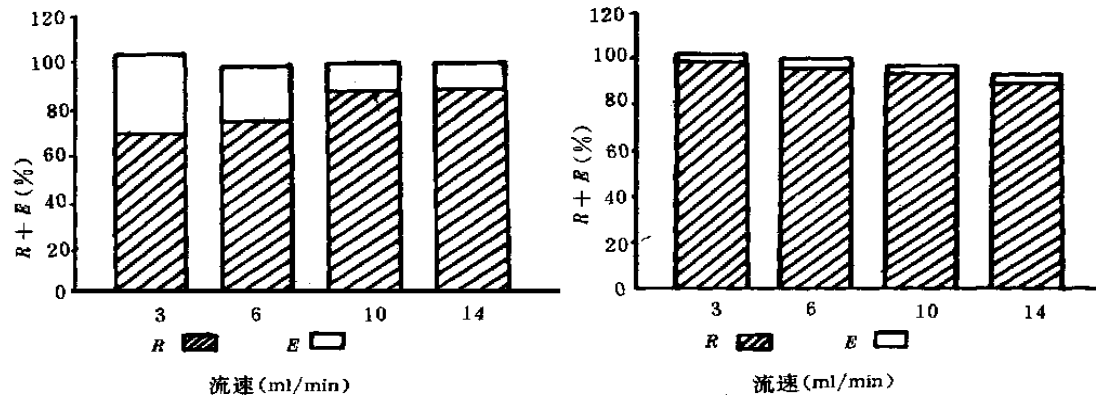


图 2 流速对镉-铜还原柱还原性能的影响

(A) 还原柱还原活性过强; (B) 活性适宜

Fig. 2 Effect of flow rate on nitrate reduction of Cd-Cu

The reduction ability of reductor is (A) excessive; (B) appropriate

中(未过柱的亚硝酸盐也取 10 ml 进行下述同样操作)。按文献[2]方法显色, 用 1 cm 比色皿以蒸馏水为参比在 540 nm 处测定。

2 结果与讨论

2.1 发生过度还原的条件及实验判别方法

标准硝酸盐系列通过还原柱后的流出液和一份亚硝酸盐(不过柱)标准系列均以相同方法显色, 求出各自的工作曲线斜率 $b_{\text{NO}_3^-}$ 和 $b_{\text{NO}_2^-}$, 则还原率 $R = b_{\text{NO}_3^-} / b_{\text{NO}_2^-} \times 100\%$ 。若还原率小于 95%, 文献[1~3]均指出是活性不够, 应重新活化甚至装柱。作者发现在镉粒(片)经长期使用变得过于细小或大小适宜的镉经多次镀铜后, 无论如何活化还原率也难以达到 95%, 此时若将亚硝酸盐标准系列象硝酸盐一样过柱处理后再显色, 会发现其工作曲线斜率 $b_{\text{NO}_2^-}$ 比不过柱的亚硝酸盐标准系列之工作曲线

斜率 $b_{\text{NO}_2^-}$ 有较大下降, 而还原率大于 95% 的还原柱不会出现这种情况, 这表明发生了过度还原, 即 NO_3^- 被还原为 NO_2^- 后又被进一步还原为 NO 和 NH_4^+ , 而不被显色。定义 $E = (b_{\text{NO}_2^-} - b_{\text{NO}_2^-}) / b_{\text{NO}_2^-}$, 则 E 是判断过度还原发生与否及其程度的指标, 若 E 较大, 表明发生了过度还原; 若 E 为 0 或很小, 有两种可能: (1) 还原率 R 大于 95%, 表示还原柱符合要求, 无过度还原发生; (2) 还原率 R 也较低, 表明还原柱活性不够。表 1 是作者得到的几种典型实例。

2.2 影响过度还原程度的因素

2.2.1 镀铜量对过度还原程度的影响

以不同浓度的硫酸铜溶液 100 ml 镀铜 3 min, 之后按前述方法测定并计算还原率 R 及过度还原指数 E , 结果如图 1。可见, 在未镀铜时, R 及 E 值均较小, 说明还原柱活性很低; 在用 $0.04 \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸铜溶液镀铜后, 还原率 R 达 96.92%, 过度还原指数 E 为 2.21%, 表

明还原柱活性适宜; 增加镀铜溶液浓度但镀铜时间不变(即增加镀铜量), 还原率 R 降低, 过还原指数 E 增加, 表明发生了过度还原。Wood 等^[4]指出, 铜在镉-铜法中是作为阴极, 表明镉-铜还原硝酸盐的过程实际上是一个电化学催化反应。从图 1 中可以看到, $R + E \approx 100\%$ 时表示柱活性适宜或活性过强, $R + E$ 远小于 100% 时表示柱还原活性不足。

2.2.2 流速(还原时间)对过度还原程度的影响

选取一支镀铜量较大, 可发生过度还原的还原柱, 改变溶液流过还原柱的速度 Q (m l/m in), 研究流速(还原时间)对过度还原程度的影响, 结果如图 2A。可见, 流速增加后还原率 R 增加, 过度还原指数 E 降低。增加流速(即缩短还原时间)可在一定程度上减小过度还原的影响, 使还原率有一定回升。

作为对比, 选取了一支还原活性适宜的还原柱进行上述实验(图 2B), 可以看到, 在流速为 $3 \sim 14 \text{ m l/m in}$ 的范围内, 过度还原指数 E 仅为 $2\% \sim 4\%$, 基本不变, 还原率 R 则从 98.52% 随流速增加逐步下降到 89.84% ; 这时还

原率 R 降低的原因显然不是过度还原所致, 而是由于流速增加(即缩短还原时间)导致还原不足。

3 小结

综上所述作者建议在镉-铜法实际应用中, 若出现还原率 R 较低的情况, 应从还原柱活性不够和活性过强两个方面考虑, 不能片面地只从活性不够的角度考虑(方法可参见表 1)。经验表明, 只要判明了还原率低的原因, 再将镀铜量、流速和装柱高度等综合调整考虑, 不难获得性能优良的还原柱。

参考文献

- [1] 国家海洋局, 1991。海洋调查规范。海洋出版社, 273~277。
- [2] 韩舞鹰等, 1986。海水化学要素调查手册。海洋出版社, 136~143。
- [3] K. Grasshoff, *et al.*, 1983. *Methods of seawater analysis*, Verlag Chemie, Weinheim, New York. 1~.
- [4] E. D. Wood *et al.*, 1967. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.* 47: 23-31.

THE EXCESSIVE REDUCTION PROBLEMS IN NITRATE ANALYSIS (Cd-Cu METHOD)

Yu Zhigang, Yin Ruhua and Zhang Jing

(Department of Marine Chemistry, Ocean University of Qingdao 266003)

Received: Aug. 8, 1996

Key Words: Cd-Cu method, Nitrate analysis, Excessive reduction

Abstract

Usually it is considered that the nitrate reduction column should be reactivated if the reduction efficiency is less than 95% , because the reduction column has low reduction ability, but this study indicated that the low reduction efficiency may also caused by excessive reduction. A simple experiment method to determine whether excessive reduction has occurred was introduced, and the factors which influenced the excessive reduction degree were discussed.