

文章编号:1008-813(2005)03-0095-03

中图分类号:X132

文献标识码:A

硼酸吸收液对含氨样品测定的影响

赵玉真¹, 杨晓梅², 刘晓君²

(1. 曲阜市环境保护监测站, 山东 曲阜 273100; 2. 济宁市环境保护监测站, 山东 济宁 272045)

摘要: 纳氏试剂比色法测定氨, 用硫酸溶液吸收馏出液, 对测定结果无影响; 若用硼酸作吸收液, 特别是微量测定, 要将 pH 值调至 10.0 ± 0.5 , 才能达到溶液显色反应所要求的碱度, 确保测定的精密度和结果的准确度。

关键词: 氨; 硼酸溶液; 影响

Influence of Boric Acid Absorbent Solution to the Determination of Ammoniac Sample

ZHAO Yu-zhen¹, YANG Xiao-mei², LIU Xiao-jun²

(1. *Qufu Environmental Monitoring Station, Qufu Shandong 273100;*

2. *Jining Environmental Monitoring Station, Jining Shandong 272045*)

Abstract: Basing on experimenting, we consider: Determinating ammonia with N-reagent colorimetry, adopting vitriol solution absorbing ammoniac distillate does not affect determination; Adopting boric acid solution, especially for micro-determination, we should adjust pH to 10.0 ± 0.5 before putting color reagent.

Key words: ammonia; boric acid solution; influence

采用纳氏试剂比色法测定氨氮、凯氏氮, 被测水样进行蒸馏时, 多用硼酸溶液作为吸收液。取馏出液进行测定前, 需加入一定量的 NaOH 溶液, 以中和硼酸^[1], 但对中和后馏出液的 pH 值, 没有明确的规定。笔者在工作中发现: 用硼酸溶液吸收的含氨样品, 加入纳氏试剂前, 其 pH 值的大小对含氨量的测定有显著的影响。我们对不同浓度的氨氮样品, 进行不同条件下的硼酸吸收实验对照, 最终确定了适当的 pH 值范围。

1 实验过程

1.1 硼酸加入量的影响

取浓度为 0.309 mg/l 的氨氮样品数个, 分别加入 2% 的硼酸溶液 $0.5-10.0 \text{ ml}$, 调节样品的 pH 为 7.5 左右, 测定。其现象为: 加入硼酸溶液

$6.0-10.0 \text{ ml}$ 的样品, 显色后溶液中有少许朱红色沉淀, 并随着硼酸溶液加入量的增大, 沉淀增多。大部分样品的回收率在 91—42% 之间。

1.2 氨氮浓度的影响

分别取浓度为 $0.103-0.618 \text{ mg/l}$ 的氨氮样品数个, 加入 8 ml 2% 的硼酸溶液, 调节 pH 值到 8.0 左右, 测定。样品结果的回收率在 0—74% 之间, 氨氮浓度越低, 回收率越低, 0.103 mg/l 的样品, 氨氮回收率为零。

1.3 溶液 pH 值的影响

取浓度为 0.506 mg/l 的氨氮样品数个, 分别加入等量的硼酸溶液, 在 $7.0-12.0$ 之间调节 pH, 其测定结果如表 1:

收稿日期: 2005-01-28

作者简介: 赵玉真(1951—), 女, 中专, 工程师, 现任曲阜市环境监测站站长, 从事环境监测与管理工作。

表1 不同的 pH 对氨氮测定的影响

pH	7.0	7.6	8.0	8.5	9.0	9.3	9.6	9.8	10.0	10.5	10.8	11.0	11.5	12.0
NH ₃ (mg/l)	未	未	0.01	0.25	0.45	0.48	0.50	0.50	0.50	0.50	0.51	0.52	0.53	0.54
回收率(%)	0	0	2	49	88	94	98	98	98	98	100	102	104	106

由表1可以看出,当被测溶液的pH调到9.3—11.0时,该样品的回收率在94—102%之间,且在pH为9.6—10.5时,样品回收率峰呈现水平稳定状态;而pH在8.0—9.0区段内,该样品的回收率出现突变变化;当pH≤8.0时,样品均未检出。

1.4 硫酸吸收液的影响

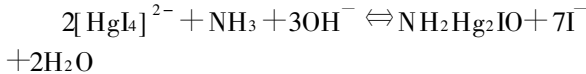
取浓度为0.510mg/l的氨氮样品数个,各加入0.01mg/l硫酸溶液10ml,分别调节pH为6.0—11.0,测定结果的回收率在98—100%之间。

2 分析与讨论

通过上述实验可以看出,硫酸吸收液对含氮样品的测定无影响,而含有硼酸的氨氮样品,其pH值、硼酸量、含氮量的多少,对测定结果的影响是不容忽视的。我们分析,硼酸对氨测定的影响,主要是下面的因素造成的。

2.1 显色反应测定中酸碱度的影响

纳氏试剂法测定痕量氨氮,其反应式为



碘汞酸根离子与氨在碱性溶液中生成棕色胶态化合物(NH₂Hg₂IO)。由反应式可以看出,在其它试剂保持不变的情况下,减少OH⁻,平衡向左移动,生成物NH₂Hg₂IO的量就会减少,直接影响氨的测定。

加入纳氏试剂后,最后溶液显色的pH适宜范围是11.8—12.4。pH低于11.8,不产生颜色反应;pH高于12.4,溶液立即变浑,而无法测定吸光度^[2]。加入1.5ml纳氏试剂,已保证了在通常情况下OH⁻的用量。但当样品中含有H₃BO₃时,在加入纳氏试剂前,须用NaOH溶液调至中性。H₃BO₃一般视为一元弱酸,所吸收的样品溶液,其pH值为5.21(pH = -lg √KC)。在不考虑其它因素的情况下,用NaOH调节的过程中,与稀NaOH反应生成Na₂B₄O₇,所以其pH值的变化只受到H₃BO₃—Na₂B₄O₇缓冲体系的影响。等当点时,该溶液的pH值为10.75(Na₂B₄O₇的水解作用);等当点后,此溶液的pH值取决于过量的NaOH的浓度。从pH值的变化中,可计算出被测样品pH值,从7.0到10.75变化所需OH⁻约为0.00303mol。而1.5ml纳氏试剂中所含OH⁻的量为0.00402mol,扣除0.00303mol后,剩余的OH⁻的量仍能使溶液显色时的pH在11.8—12.4之间。可见,从理论方面计算,H₃BO₃吸收液对氨的测定是没有影响的。

但在我们的实验中,含H₃BO₃的样品溶液在加入NaOH溶液调节时,pH值的变化并非理论计算那样。从表1可以看出,溶液显色前的pH值(7.0—12.0),对样品的测定有着直接的影响,特别是在pH为7.0—9.0的区段,pH的大小与样品测定结果的回收率呈正相关。此现象说明,由于H₃BO₃的存在,使被测溶液中出现了较复杂的反应,导致NaOH的需用量增加。

H₃BO₃通常虽表现为一元弱酸,但它与NaOH的反应却要比一元弱酸复杂的多。在稀NaOH中,它与NaOH反应生成Na₂[B₄O₅(OH)₄] (简化为Na₂B₄O₇),其反应式为4H₃BO₃ + 2NaOH = Na₂[B₄O₅(OH)₄] + 5H₂O,Na₂[B₄O₅(OH)₄]也可看作是由2H₃BO₃ + 2NaH₂BO₃组成。可见,H₃BO₃与NaOH反应时,在某一时刻溶液中会存在多种离子,此时pH的计算就会很复杂,NaOH的消耗量可能会增加,pH仅仅调节到中性是不妥的。为证实我们的推论,在进行上述实验的同时,我们也做了用NaOH溶液分别调节H₃BO₃溶液、H₂SO₄溶液及HAC溶液的实验(实验过程与详细数据省略)。由这三个实验得出:H₂SO₄溶液、HAC溶液与NaOH的反应现象如上所述;而H₃BO₃溶液,在pH从7.0—10.0的变化中,所需NaOH的量远远大于0.00402mol,以至测定NH₃时,所加纳氏试剂中所含有的OH⁻,全部或绝大部分用于中和硼酸,减少了显色时的OH⁻浓度,使反应平衡向左移动,因而测定结果的回收率过低。

2.2 硼酸与氨量多少的影响

上述中我们只考虑无其它因素的情况下H₃BO₃与NaOH的反应变化,而在实际测定中,由于NH₃的存在,被测溶液pH的变化更为复杂。在实验1.2中,我们看到,相同条件下,氨的浓度与测定结果的回收率成正比。我们分析,NH₃被H₃BO₃吸收后,可能生成NH₂H₂BO₃、(NH₂)₂HBO₃、(NH₂)₃BO₃或其它的化合物。一方面,氨的含量越大,消耗的H₃BO₃越多,调节pH时,同样的pH变化区段内,所需OH⁻的量越少;另一方面,NH₃的离解常数K_b(1.8×10⁻⁵)远远大于H₃BO₃的离解常数K_{a1}(5.8×10⁻¹⁰),它们所生成的化合物,水解时必须呈碱性。两方面的原因都相应地减少了H₃BO₃的影响,接近了显色反应时溶液必需的pH值,提高了回收率;同时,氨的浓度越高,相对误差也越小。

3 结语

通过上述实验和分析,我们认为:硫酸溶液对含氮样品的测定无影响,在微量分析中,最好采用稀硫酸作为样品蒸馏的吸收液。用硼酸溶液吸收含氮样品,当采用纳氏试剂比色法测定时,应在加入显色剂前,将溶液的 pH 值调到 10.0 ± 0.5 ,这样才能达到溶液显色反应所要求的碱度,从而提高了测定的精

(上接第 90 页)

塑料的成型方法对表面性能有很大的影响。用于聚合物改性的各种添加剂的种类和数量以及聚合物与添加剂相互作用的程度(相容性)均影响塑料表面弱界面层的形成。一般塑料的表面聚集了比内部浓度更高的添加剂,低分子量聚合物以及环境污染物形成弱界面层;这种弱界面层降低了表面粘接性。

塑料成型加工时承受的物理条件也对表面性能有不可忽视的作用。例如高剪切挤出可导致分子定向排列,增加结晶度,从而伴随产生对表面的影响。

此外,环境的温度、湿度和氧化作用也会影响塑料表面的性能。

5.2 化学处理塑料表面

使用化学药品腐蚀塑料表面,破坏表面的分子结构,引入极性基团,同时也可粗化变面。典型的处理液是硫酸与强氧化剂(如铬酸或重铬酸钾)的混合液,在处理聚烯烃表面时生成 $-OH$, $-COOH$ 等极性基团,明显改善润湿性和粘接性。

电镀 AB5 塑料件之前,将其浸在处理液中,反应去掉表面分子中丁二烯部分,留下很多孔洞,促进后处理中与催化剂和电镀金属的结合。对于某些聚合物(如聚酯)使用碱液腐蚀。对氮塑料可用钠溶于四氢呋喃和萘的混合液或钠-氨溶液处理,表面形成含氧官能团,有效地改善润湿性。

另一种化学方法是应用偶联剂处理,偶联剂含有亲水基团和疏水基团,当用硅烷偶联剂处理极性的塑料表面时,塑料分子中的 $-OH$, $-COOH$, $-CONH$, $-NH$ 等官能团和偶联剂的亲水基反应,在表面形成硅烷偶联剂层,可改善表面的各种性能。对非极性的聚烯烃,可预先用其它方法引入这些官能团,再进行供联剂处理。

也可在塑料表面通过化学反应附加单体或聚合物进行表面接枝,以便在塑料表面上形成润湿性良好的强化表面层。为使塑料表面活性化可应用触媒等化学方法或用射线照射,等离子体接触等使表面产生自由基,然后进行接枝聚合。

密度,保证了测定结果的准确度。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法.中国环境科学出版社 2002, 273—279
- [2] 《水和废水监测分析方法指南》编委会.水和废水监测分析方法指南(上册).中国环境科学出版社 1990, 139

此外可用表面活性剂或溶剂清洗塑料表面,去除表面弱界面层,增加粘接性。

6 固体表面改性的意义

固体表面改性的范围很广,本文只综述了很小的一部分。固体表面改性后,由于表面性质发生变化,其吸附、润湿、分散等一系列性质都将发生变化。在涂料中,对确定的基料来说,分散体系的稳定性(包括光化学稳定性等)直接由分散粒子的表面性质所决定。在复合材料中,材料的复合是通过界面直接接触实现的,因此界面的微观结构和性质将直接影响其结合力性质、粘结强度和复合材料的力学性能以及物理功能。例如使用量很大的钛白粉,无论用于涂料还是高聚物,凡是具有优良性能、在市场上有竞争力的产品都进行过表面改性。因此,固体表面改性的研究不仅具有学术意义,更有重要的实用价值。

参考文献

- [1] 袁兴东 沈健 李国辉等 SBA-15 介孔分子筛表面的磺酸基改性及其催化性能 催化学报 2002, 23(5): 435—438
- [2] Robert L Laslett, Katherine M Wansbrough, Ezio Rizzardo, et al. Modification of kaolinite by surface polymerization [J]. Polym International, 1992 (28): 19
- [3] Yanagisawa, Kenichi. Manufacture of thermoplastic resins stabilized on inorganic filler powder and composite materials there from [J]. Jpn. KaKai Tokkyo Koha. JP 09 151, 316
- [4] 袁强 杨乐夫 史春开 何湘鄂 蔡俊修. 改性氧化铝为载体的钨催化剂对甲烷催化氧化作用的研究. 厦门大学学报(自然科学版). 2002, 41(2): 199—202
- [5] 陈国良 林珩 郑杏红 陈声培 孙世刚. Pt 和 Sb₂S₃ 吸附原子修饰的 Pt 电极上正丙醇氧化的 CV 和 EQCM 研究. 物理化学学报. 2002, 18(2): 147—151
- [6] 褚道深 沈广霞 周幸福 林昌健 林华水. Ti 表面修饰纳米 TiO₂ 膜电极的电催化活性. 高等学校化学学报. 2002, 23(4): 678—681
- [7] 彭惠娟. 塑料表面的改性. 中国塑料. 1992, 6(1): 61—65