

气相分子吸收光谱法测定海水中亚硝酸盐氮

叶敏强, 季相星, 李秋潼, 曹雷
(连云港市环境监测中心站, 江苏 连云港 222001)

摘 要:采用气相分子吸收光谱仪测定海水中亚硝酸盐氮,方法在低浓度(0.00~0.50 mg/L)和高浓度(0.00~2.00 mg/L)范围内均具有良好的线性,线性相关系数 R^2 均 $\geq 0.999\,7$,检出限为0.003 mg/L,准确度和精密度良好。用本法与国标法(萘乙二胺分光光度法)同时测定若干实际海水样品中亚硝酸盐氮,两种方法的测定结果相对偏差为0.00%~4.90%。对两组测定结果进行线性拟合,结果显示相关系数 R^2 为0.998 7,说明两组测定结果具有良好的一致性。相比国标法,气相分子吸收光谱法具有操作简单、分析快速准确、干扰少等优点,能够替代国标法。

关键词:气相分子吸收光谱法;海水;亚硝酸盐氮

中图分类号:X832;O657.7⁺¹ 文献标志码:B 文章编号:1674-6732(2017)02-0035-03

Determination of Nitrite Nitrogen in Seawater by Gas-Phase Molecular Absorption Spectrometry

YE Min-qiang, JI Xiang-xing, LI Qiu-tong, CAO Lei
(Lianyungang Environmental Monitoring Center, Lianyungang, Jiangsu 222001, China)

Abstract: Nitrite nitrogen in seawater was determined by gas-phase molecular absorption spectrometry. Good liner relationships were obtained in the mass concentration ranges of 0.00~0.50 mg/L and 0.00~2.00 mg/L respectively. And the correlation coefficient values R^2 were both greater than 0.999 7. The method detection limit was 0.003 mg/L. The result consistency was observed with relative deviation ranged from 0.00% to 4.90% in real sample determination using national standard method (N-(1-Naphthyl)-ethylenediamine dihydrochloride spectrophotometric method) and the current method. Linear fit was adopted to analyze the correlation of the results determined by the two methods, and the result showed that the correlation coefficient value R^2 was 0.998 7. Compared to national standard method, gas-phase molecular absorption spectrometry method is simple, rapid and accurate, also it shows low interference, so, it's an advanced method which can replace the national standard method.

Key words: Gas-phase molecular absorption spectrometry; Seawater; Nnitrite nitrogen

海水中的无机氮是氮循环过程中的一种存在形态,主要包括硝酸盐氮、亚硝酸盐氮和氨氮。亚硝酸盐氮处于氨氮和硝酸盐氮氧化还原体系的中间位置,可以指示氮循环氧化和还原路径的状态^[1]。在海水中,亚硝酸盐氮低于0.1 mg/L,不会对鱼类造成明显伤害,达到0.1~0.5 mg/L,鱼类就会产生明显的中毒症状,高于0.5 mg/L,鱼类中毒症状会明显加剧,某些器官会出现衰竭现象,甚至导致鱼类死亡^[2]。亚硝酸盐含量是反映海水水质的一个重要指标,因此需要对海水亚硝酸盐氮进行监测分析。目前,海水亚硝酸盐氮的测定方法主要有流动注射比色法^[2]、国标法(萘乙二胺分光光度法)^[3]、离子色谱法^[4]、极谱法^[5]、催化光度法^[6]、荧光法^[7]和气相分子吸收光谱法^[8-9]等。其中气相分子吸收光

谱法通过将待测成分转化为气体,将气体从水样中分离后再测定,因此不受色度、浊度等干扰。现采用气相分子吸收光谱法测定海水中亚硝酸盐氮,并与国标法进行比较。

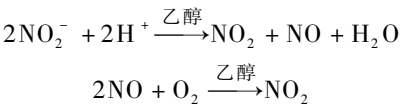
1 实验部分

1.1 方法原理

在0.15~3.0 mol/L 柠檬酸介质中,乙醇作催化剂,水样中亚硝酸盐瞬间转化成NO₂,用氮气将NO₂载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中,在213.9 nm 波长处测定吸光度,所得吸光度与亚硝

收稿日期:2016-11-08;修订日期:2016-12-02
作者简介:叶敏强(1988—),男,工程师,硕士,从事环境监测工作。

酸盐氮浓度遵守比尔定律。反应方程式如下：



乙醇作为该反应的催化剂可以加快亚硝酸盐的分解速度,也可以加快 NO 向 NO₂的转化^[10]。

1.2 仪器与试剂

GMA3376 型气相分子吸收光谱仪(上海北裕仪器有限公司)。

一水合柠檬酸(GR, 国药集团); 无水乙醇(GR, 国药集团); 亚硝酸盐氮标准溶液(100 mg/L, 环保部标样所); 亚硝酸盐氮标准样品(200632, 环保部标样所); 去离子水(Genpure 超纯水机制备)。

1.3 分析步骤

气相分子吸收光谱仪工作条件: 锌空心阴极灯, 工作波长 213.9 nm, 狭缝 1.0 nm, 延迟时间 15 s, 测量时间 2 s, 测定峰高。将样品置于自动进样器样品架上, 试剂管放入 0.5 mol/L 柠檬酸 + 30% 乙醇溶液, 管路润洗后开始标准曲线及样品分析。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

配制质量浓度分别为 0.00, 0.02, 0.04, 0.06, 0.08, 0.10, 0.25, 0.50 mg/L 低浓度系列和 0.00, 0.10, 0.20, 0.40, 0.80, 1.00, 2.00 mg/L 高浓度系列亚硝酸盐氮标准溶液, 以空白校正后的吸光度为纵坐标, 对应亚硝酸盐氮浓度为横坐标绘制标准曲线, 得低浓度系列标准曲线 $y = 0.1319x + 0.0014$, $R^2 = 0.9997$, 高浓度系列标准曲线 $y = 0.1186x + 0.0008$, $R^2 = 0.9998$, 满足测试要求。

2.2 检出限

在空白样品中加入 0.010 mg/L 亚硝酸盐氮, 重复测定 7 次, 按照公式 $\text{MDL} = 3.143\delta$ (δ 为平行测定 7 次的标准偏差) 计算检出限, 测定下限按 4 倍检出限计^[11]。计算得 $\delta = 0.000799$ mg/L, 检出限为 0.003 mg/L, 测定下限为 0.012 mg/L。

2.3 精密度与准确度

对亚硝酸盐氮标准样品(200632) 和海水实际样品分别重复测定 6 次, 结果见表 1。

表 1 精密度与准确度实验结果

样品	测定值/(mg·L ⁻¹)						平均值 /(mg·L ⁻¹)	相对标准偏差/ %
	1	2	3	4	5	6		
标准样品(75.8±3.5)μg/L	75.7	75.7	76.6	74.0	75.4	76.1	75.6	1.06
海水实际样品	0.116	0.113	0.121	0.115	0.114	0.113	0.115	2.38

由表 1 可见, 气相分子吸收光谱法对亚硝酸盐氮标准样品测定的结果均在标准值范围内, 满足检测准确度要求。亚硝酸盐氮标准样品及海水实际样品测得相对标准偏差分别为 1.06% 和 2.38%, 满足精密度测定要求。

2.4 回收率

对不同浓度的亚硝酸盐氮海水样品进行加标回收率测试, 结果见表 2。由表 2 可知, 方法回收率为 90.0% ~ 103%, 满足水质监测的质量控制要求^[12], 适合海水亚硝酸盐氮的分析。

表 2 加标回收率测定结果

海水样品	测定值/(mg·L ⁻¹)		加标量 /(mg·L ⁻¹)	加标回收率/%
	加标前	加标后		
1	0.055	0.145	0.10	90.0
2	0.116	0.219	0.10	103
3	0.143	0.285	0.15	94.7
4	0.265	0.570	0.30	102

2.5 2 种方法测定实际海水样品的比较

取不同区域的海水样品 22 份, 分别采用气相分子吸收光谱法和国标法测定亚硝酸盐氮, 结果见表 3。

2 种方法测定海水样品的相对偏差为 0.00% ~ 4.90%, 差异较小。以气相分子吸收光谱法测定值为横坐标, 国标法测定值为纵坐标进行线性拟合, 得拟合方程 $y = 0.9489x$, 相关系数 R^2 为 0.9987, 说明 2 种方法测得海水亚硝酸盐氮结果具有良好的一致性。

2.6 方法比较

比较气相分子吸收光谱法和国标法在适用范围、样品处理、抗干扰能力及实验条件等方面的差异, 结果见表 4。由表 4 可见, 气相分子吸收光谱法在适用范围、样品前处理、抗干扰能力、分析速度、分析过程以及测量范围方面较国标法都具有一定优势。

表 3 实际样品亚硝酸盐氮比对分析结果

点位	测定值/(mg·L ⁻¹)		相对偏差/%
	气相分子吸收光谱法	国标法	
01	0.016	0.015	3.23
02	0.027	0.025	3.85
03	0.030	0.028	3.45
04	0.034	0.032	3.03
05	0.039	0.040	1.27
06	0.048	0.045	2.70
07	0.048	0.044	4.35
08	0.049	0.046	3.16
09	0.050	0.048	2.04
10	0.055	0.051	3.68
11	0.058	0.057	0.87
12	0.068	0.062	4.25
13	0.068	0.065	1.89
14	0.072	0.069	2.13
15	0.078	0.073	3.31
16	0.078	0.072	4.00
17	0.084	0.078	3.64
18	0.111	0.101	4.90
19	0.115	0.115	0.00
20	0.129	0.120	3.46
21	0.212	0.202	2.39
22	0.250	0.238	2.42

表 4 方法比较

	气相分子吸收光谱法	国标法
适用范围	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水、工业污水	河口与海水
前处理	无需预处理直接测定	经0.45 μm滤膜过滤
抗干扰能力	气液分离后测定气体,不受水体色度、浊度等影响	有悬浮物,色度明显,水体需过滤或脱色
分析时间	2~3 min/样品	耗时长
操作安全与方便性	操作简单,将软管插入样品及试剂中,启动软件即可,无需使用有毒试剂	显色温度宜控制在10~25℃,显色剂对人体健康有危害
线性范围	0.00~2.00 mg/L	0.00~0.05 mg/L

2.7 干扰和消除

亚硝酸盐在盐酸、硫酸、磷酸、柠檬酸及酒石酸等酸性介质中均可被催化剂加速分解,但柠檬酸抗干扰性好。甲醇、乙醇和甲醛均能起到催化作用,但甲醇毒性大,甲醛在反应过程中会产生大量泡沫,操作不方便,因此选用乙醇作为催化剂^[8]。样品中 100 μg 的 K⁺、Na⁺、Ca²⁺、Mg²⁺、Cu²⁺、Pb²⁺、Zn²⁺、Fe³⁺、Ni²⁺、Ga²⁺、Mn²⁺、Sn²⁺ 和 500 μg 的 As³⁺、Hg²⁺、NH₄⁺、F⁻、Br⁻、I⁻ 以及大量的 NO₃⁻、MnO₄⁻、IO₃⁻ 和 10 μg 的 S²⁻ 均不会对 3 μg 亚硝酸盐氮测定产生干扰,水样色度及浊度 < 100 NTU 也

不影响测定^[8-9]。当水样中含有可挥发性有机物干扰测定时,应在测定前往水样中加入适当粉末状活性炭,震荡吸附 0.5 h 再测定^[9]。

3 结语

气相分子吸收光谱法适用于地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水及工业污水中亚硝酸盐氮的测定,检出限低(0.003 mg/L),曲线工作范围宽(0.00~2.00 mg/L),能满足不同浓度亚硝酸盐氮样品分析测试的要求。该方法样品无须前处理,不使用有毒试剂,不受色度和浊度影响,抗干扰能力强,操作简单,适合大批量样品测定,是亚硝酸盐氮分析测定的一种良好替代方法。

[参考文献]

[1] DORE J E, KARL D M. Nitrite distributions and dynamics at Station ALOHA[J]. Deep Sea Research Part II Topical Studies in Oceanography, 1996, 43(2-3): 385-402.

[2] 朱敬萍,梅光明,胡红美,等. 流动注射法与分光光度法测定海水中亚硝酸盐的含量[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版), 2015, 34(1):51-54.

[3] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第4部分:海水分析:GB 17378.4—2007 [S]. 北京:中国标准出版社,2007.

[4] 邵宏宏,周向阳,王琦,等. 离子色谱法同时测定海产品中的硝酸盐、亚硝酸盐和多聚磷酸盐[J]. 食品科学, 2014, 35(20): 248-252.

[5] 许在彬. 极谱法测定生活饮用水中的亚硝酸盐氮研究[J]. 安徽预防医学杂志, 2005, 11(4): 239, 241.

[6] 袁亚莉,邓健,许金生. 溴酸钾-亚甲蓝催化光度法测定硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(5): 806-808.

[7] 赵玉昌. 萘二胺荧光法测定水中微量亚硝酸盐[J]. 中国公共卫生, 1995, 11(4): 155-155.

[8] 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定亚硝酸根的研究[J]. 分析化学, 1991, 19(12): 1363-1366.

[9] 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮[J]. 中国环境监测, 1995(3): 4-6.

[10] 张敏. 环境水体中硝酸盐和亚硝酸盐的检测新方法和相应分析仪器的研究及应用[D]. 厦门:厦门大学, 2011.

[11] 王婷,郭晋君. 分析化学中检出限的分类及计算方法[J]. 广东化工, 2013, 40(17): 189-189.

[12] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局,中国国家标准化管理委员会. 海洋监测规范 第2部分:数据处理与分析质量控制:GB 17378.2—2007 [S]. 北京:中国标准出版社, 2007.