

doi:10.3969/j.issn.2095-1035.2022.05.010

干扰物质对气相分子吸收光谱法测定水中 亚硝酸盐氮的影响探讨

任朝兴 龙慧琴 刘燕 王其春 陆洁

(广西壮族自治区海洋环境监测中心站,广西北海 536000)

摘要 探讨了干扰物质对气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮时可能存在的干扰。配制一系列不同浓度的干扰物质,考察其对亚硝酸盐氮的影响。通过加标回收方式考察不同环境水介质对亚硝酸盐氮的影响。VOCs 浓度达到 0.05 mg/L、 S^{2-} 浓度达到 0.5 mg/L 及以上时均会对亚硝酸盐氮产生正干扰; $S_2O_3^{2-}$ 浓度达到 2.0 mg/L、 I^- 浓度达到 30 mg/L、 Sn^{2+} 浓度达到 0.5 mg/L、 MnO_4^- 浓度达到 0.4 mg/L 及以上时均会对亚硝酸盐氮产生负干扰; SO_3^{2-} 浓度在 20~150 mg/L、 SCN^- 浓度在 10~150 mg/L、 Fe^{3+} 浓度在 0.20~300 mg/L、 H_2O_2 浓度在 5~100 mg/L 时,均对亚硝酸盐氮测定结果影响不显著;亚硝酸盐氮在不同环境水介质中平均加标回收率范围为 97.5%~102%,相对标准偏差(RSD)范围为 1.4%~3.2%($n=6$),说明不同环境水介质对亚硝酸盐氮的测定结果无影响。

关键词 气相分子吸收光谱法;亚硝酸盐氮;干扰物质;环境水介质

中图分类号:O657.3 TH744.1 文献标志码:A 文章编号:2095-1035(2022)05-0065-06

Influence of Interfering Substances on Determination of Nitrite Nitrogen in Water by Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry

REN Chaoxing, LONG Huiqin, LIU Yan, WANG Qichun, LU Jie

(Guangxi Marine Environmental Monitoring Centre, Beihai, Guangxi 536000, China)

Abstract It was discussed the possible influence of interfering substances in the determination of nitrite nitrogen in water by gas-phase molecular absorption spectrometry. A series of interfering substances with different concentrations were prepared to investigate their effects on nitrite nitrogen. The effects of different environmental water media on nitrite nitrogen were investigated by standard addition recovery. When the concentration of VOCs is 0.05 mg/L and the concentration of S^{2-} is 0.5 mg/L or above, it will produce positive interference to nitrite nitrogen. When the concentration of $S_2O_3^{2-}$, I^- , Sn^{2+} , and MnO_4^- reach 2.0, 30, 0.5, and 0.4 mg/L or above respectively, the nitrite nitrogen is negatively interfered. When the concentration of SO_3^{2-} is 20—150 mg/L, the concentration of SCN^- is 10—150 mg/L, the concentration

收稿日期:2021-10-27 修回日期:2021-12-21

基金项目:北海市科技研发类项目(北科合 201995031)

作者简介:任朝兴,男,高级工程师,主要从事环境监测分析研究。E-mail:rcx2006@sina.com

引用格式:任朝兴,龙慧琴,刘燕,等.干扰物质对气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮的影响探讨[J].中国无机分析化学,2022,12(5):65-70.

REN Chaoxing, LONG Huiqin, LIU Yan, et al. Influence of Interfering Substances on Determination of Nitrite Nitrogen in Water by Gas Phase Molecular Absorption Spectrometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2022, 12 (5): 65-70.

of Fe^{3+} is 0.20—300 mg/L, and the concentration of is 5—100 mg/L, there is no significant effect on the determination results of nitrite nitrogen. The average recoveries of nitrite nitrogen in different environmental water media were from 97.5% to 102%, with the RSD of 1.4%—3.2% ($n=6$). It shows that different environmental water media have no effect on the determination results of nitrite nitrogen.

Keywords gas-phase molecular absorption spectrometry; NO_2^- -N; interfering substances; water media of environment

亚硝酸盐氮是氮循环的中间产物,在环境中不稳定,可被氧化成硝酸盐,也可被还原成氨。亚硝酸盐可使人体正常的血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,出现组织缺氧的症状,成人食入 0.3~0.5 g 即可引起中毒甚至死亡^[1]。当水中的氨氮浓度过高时,受微生物作用,可分解成亚硝酸盐氮,其可与仲胺类反应生成具有致癌性的亚硝胺类物质。

目前,亚硝酸盐氮的测定方法包括分光光度法、离子色谱法、流动分析法和气相分子吸收光谱法^[2-11];其中,气相分子吸收光谱法具有分析速度快、维护费用低,所用试剂少等优点,已被广泛使用。已有关于该方法干扰因素(如 pH 值、硝酸盐氮、氨氮和浊度等)的相关研究^[11-13]。本研究探讨了其他干扰物质对亚硝酸盐氮测定的干扰。

1 实验部分

1.1 仪器原理

利用乙醇作催化剂,在盐酸介质中,亚硝酸盐瞬间转化为二氧化氮气体,以空气为载气将二氧化氮载入气相分子吸收光谱仪的吸收管中,在波长 214.7 nm 处测定,吸光度值与亚硝酸盐浓度符合朗伯比尔定律。

1.2 主要仪器

AJ3210plus 气相分子吸收光谱仪(上海安杰科技有限公司,配有全自动进样装置),WD-9415E 型超声波清洗装置(北京市六一仪器厂)。

1.3 主要试剂

亚硝酸盐氮标准储备溶液(100 mg/L,环境保护部标准样品研究所,批号:GSB07-1272-2000),硫化物(S^{2-})标准储备溶液(100 mg/L,环境保护部标准样品研究所,批号:GSB07-2733-2019),57 种挥发性有机物(VOCs)标准储备溶液(1 000 mg/L,以甲醇为溶剂,美国 Accu Standard 公司),高锰酸钾、亚硫酸盐钠、硫代硫酸钠、氯化亚锡、碘化钾、氯化铁、硫氰化钾、过硫化氢、盐酸均为优级纯(国药集团化学试剂有限公司),乙醇(色谱纯,上海安谱实验科技股份有限公司)。实验用水均为超纯水。

$\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ 溶液(500 mg/L):准确称取 0.554 0 g 五水合硫代硫酸钠溶于纯水中,定容至 500 mL,摇匀,备用。

SO_3^{2-} 溶液(500 mg/L):准确称取 0.393 8 g 亚硫酸盐钠溶于纯水中,定容至 500 mL,摇匀,备用。

I^- 溶液(500 mg/L):准确称取 0.327 0 g 碘化钾溶于纯水中,定容至 500 mL,摇匀,备用。

Sn^{2+} 溶液(500 mg/L):准确称取 0.475 0 g 二水合氯化亚锡,加入少量浓盐酸使氯化亚锡完全溶解后,再用纯水缓慢稀释至 500 mL,在溶液中加入几颗锡粒,以防 Sn^{2+} 粒子被氧化,摇匀,备用。

SCN^- 溶液(500 mg/L):准确称取 0.418 1 g 硫氰化钾溶于纯水中,定容至 500 mL,摇匀,备用。

MnO_4^- 溶液(500 mg/L):准确称取 0.332 0 g 高锰酸钾溶于纯水中,定容至 500 mL,摇匀,备用。

Fe^{3+} 溶液(500 mg/L):准确称取 1.208 0 g 六水合氯化铁溶于纯水中,定容至 500 mL,摇匀,备用。

过氧化氢(H_2O_2)溶液(200 mg/L):准确量取 118 mL 的 30% 过氧化氢溶液,定容至 200 mL,摇匀,备用。

载流液:取 400 mL 盐酸(3 mol/L,浓盐酸与纯水体积比 1:3 混合均匀),加入 40 mL 无水乙醇,超声放气,备用。

1.4 仪器工作条件

测定波长为 214.7 nm,氙灯电流为 300 mA,负高压 263 V,载气为空气,测量方法为峰面积,进样方式采用直接进样。

1.5 干扰实验

准确量取适量上述体积的 VOCs、 S^{2-} 、 H_2O_2 、 SO_3^{2-} 、 I^- 、 SCN^- 、 MnO_4^- 、 Fe^{3+} 储备液分别置于 100 mL 容量瓶中,用浓度为 0.2 mg/L 亚硝酸盐氮的水样分别定容至刻度,用于考察干扰物质对亚硝酸盐氮测定结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 回归方程及方法检出限

配制成浓度为 1.00 mg/L 的亚硝酸盐氮标准使用

液,仪器自动稀释成标准系列溶液,浓度分别为 0.05、0.10、0.25、0.50、1.00 mg/L。在 0.05~1.00 mg/L 的范围内,所得亚硝酸盐氮的回归方程为 $y = 0.1856x + 0.0008$, $r = 0.9994$ 。可以看出该法线性关系较好。

配制浓度为 0.01 mg/L 的 10 个超纯水加标样品,按照样品分析的相同条件进行分析,结果为 0.009 5、0.011 2、0.008 9、0.010 0、0.009 0、0.010 3、0.008 1、0.009 3、0.008 8、0.009 5 mg/L,根据公式 $MDL = t(n-1, 0.99) \times S$, 求出亚硝酸盐氮的方法检出限为 0.003 mg/L。

2.2 干扰物质对测定结果的影响

2.2.1 VOCs 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(0.01、0.02、0.05、0.10、0.50 mg/L)VOCs 对亚硝酸盐氮测定的影响,结果显示,亚硝酸盐氮浓度随着 VOCs 浓度的升高而增加。这可能是由于 VOCs 对 214.7 nm 波长处产生吸收。当 VOCs 浓度达到 0.05 mg/L 时,亚硝酸盐氮结果的相对偏差达到了 20%,见图 1。

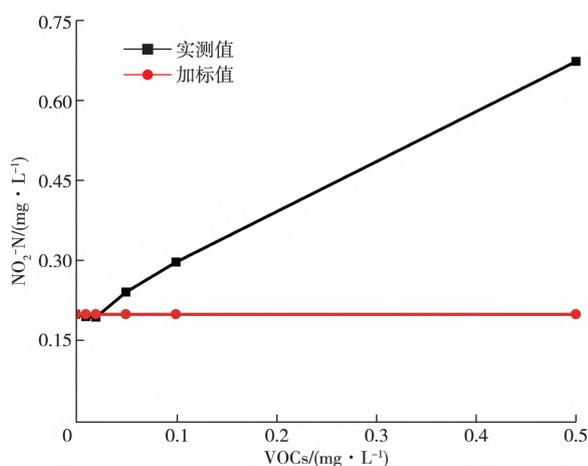


图 1 VOCs 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Figure 1 Effect of VOCs on the determination of nitrite nitrogen.

2.2.2 S₂O₃²⁻ 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(0.5、1.0、2.0、3.0、5.0 mg/L)S₂O₃²⁻ 对测定结果的影响,结果显示,亚硝酸盐氮浓度随着 S₂O₃²⁻ 浓度的升高而降低;当 S₂O₃²⁻ 浓度达到 2.0 mg/L 时,亚硝酸盐氮结果的相对偏差大于 30%。这可能是由于 S₂O₃²⁻ 在中性条件下与亚硝酸盐离子反应生成了 NO 气体,消耗了亚硝酸盐氮而 NO 在 214.7 nm 波长处无吸收,从而导致结果偏低,见图 2。

2.2.3 SO₃²⁻ 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(20、40、60、100、150 mg/L)

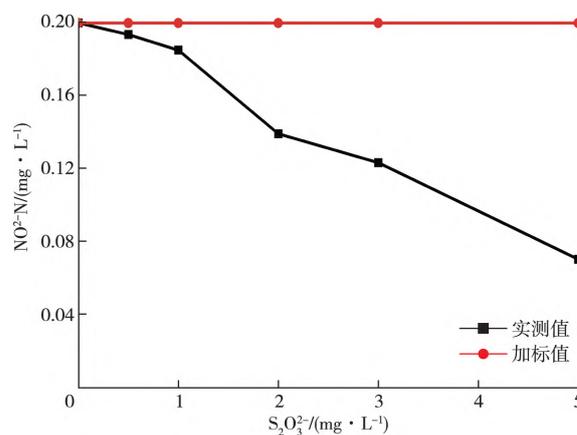


图 2 S₂O₃²⁻ 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Figure 2 Effect of S₂O₃²⁻ on the determination of nitrite nitrogen.

SO₃²⁻ 对测定结果的影响,结果显示,亚硝酸盐氮的浓度基本无变化,相对偏差均小于 5%。虽然 SO₃²⁻ 与稀盐酸反应可以生成二氧化硫气体,但该气体在 214.7 nm 波长处无吸收,所以 SO₃²⁻ 对亚硝酸盐氮测定基本无影响,见图 3。

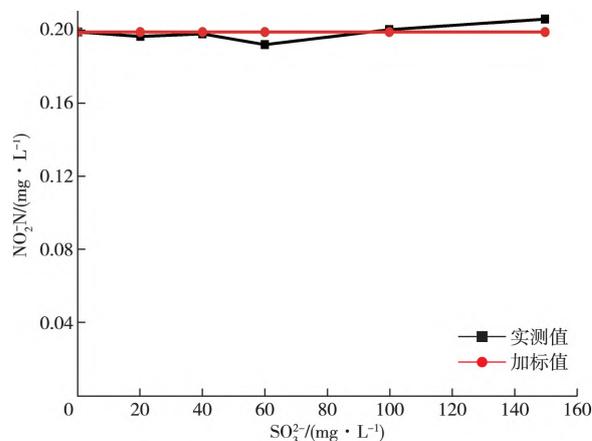


图 3 SO₃²⁻ 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Figure 3 Effect of SO₃²⁻ on the determination of nitrite nitrogen.

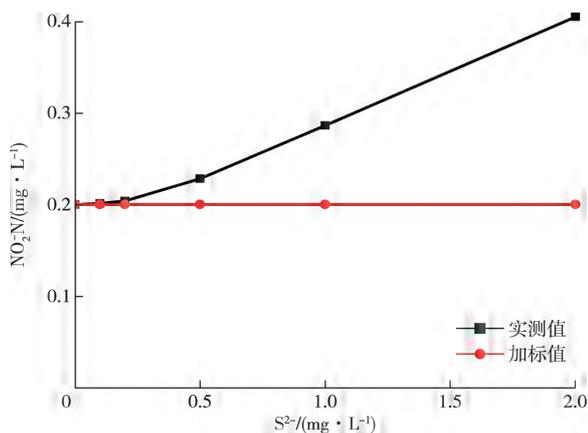
2.2.4 还原性物质对测定结果的影响

1) S²⁻ 对测定结果的影响

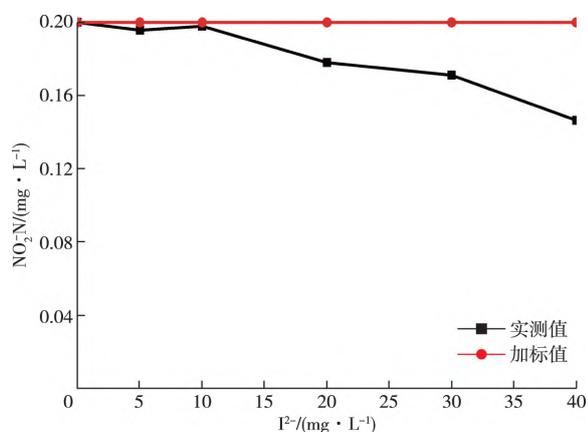
分别考察了不同浓度(0.1、0.2、0.5、1.0、2.0 mg/L)S²⁻ 对测定结果的影响,结果显示,亚硝酸盐氮浓度随着 S²⁻ 浓度的升高而增加。这可能是由于硫化物遇稀盐酸生成硫化氢,随载气进入检测系统,并在 214.7 nm 波长处产生吸收。当 S²⁻ 浓度达到 0.5 mg/L 时,亚硝酸盐氮结果的相对偏差大于 10%,见图 4。

2) I⁻ 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(5、10、20、30、40 mg/L) I⁻ 对测定结果的影响,结果显示,亚硝酸盐氮的浓

图4 S²⁻对亚硝酸盐氮测定结果的影响Figure 4 Effect of S²⁻ on the determination of nitrite nitrogen.

度随着 I⁻ 浓度的升高而降低。这可能是由于 I⁻ 在酸性条件下能把亚硝酸根离子还原成 NO 气体,而 NO 在波长为 214.7 nm 处无吸收。当 I⁻ 浓度增大到 30 mg/L,亚硝酸盐氮结果的相对偏差绝对值大于 10%,见图 5。

图5 I⁻对亚硝酸盐氮测定结果的影响Figure 5 Effect of I⁻ on the determination of nitrite nitrogen.

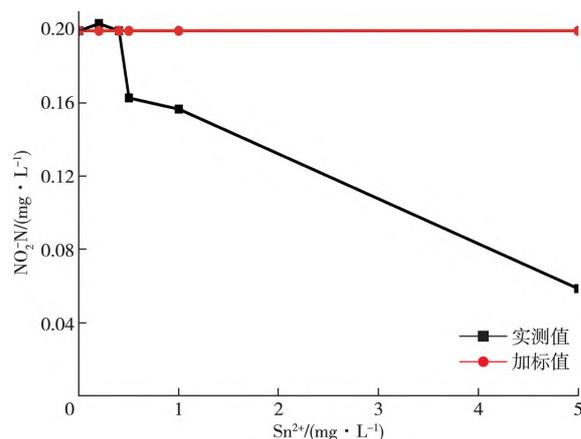
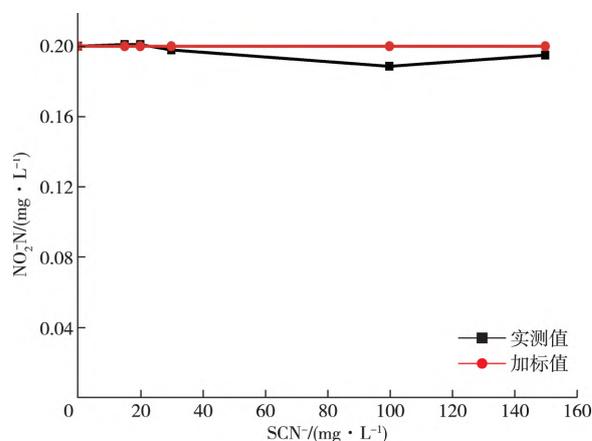
3) Sn²⁺ 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(0.2、0.4、0.5、1.0、2.0 mg/L)Sn²⁺对测定结果的影响,结果显示,亚硝酸盐氮的浓度随着 Sn²⁺浓度的升高而降低。这可能是由于 Sn²⁺在酸性条件下能把亚硝酸根离子还原成 NO 气体,而 NO 在波长为 214.7 nm 处无吸收。当 Sn²⁺浓度增大到 0.5 mg/L,亚硝酸盐氮结果的相对偏差绝对值大于 10%,见图 6。

4) SCN⁻ 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(15、20、30、100、150 mg/L)SCN⁻对测定结果的影响,结果显示,亚硝酸盐氮的浓度虽有波动,但相对偏差均小于 10%。这是

由于 SCN⁻在酸性条件下不能还原亚硝酸根离子,所以 SCN⁻对亚硝酸盐氮的测定基本无影响,见图 7。

图6 Sn²⁺对亚硝酸盐氮测定结果的影响Figure 6 Effect of Sn²⁺ on the determination of nitrite nitrogen.图7 SCN⁻对亚硝酸盐氮测定结果的影响Figure 7 Effect of SCN⁻ on the determination of nitrite nitrogen.

2.2.5 氧化性物质对测定结果的影响

1) MnO₄⁻ 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(0.3、0.4、0.5、1.0、5.0 mg/L)MnO₄⁻对测定结果的影响,结果显示,亚硝酸盐氮浓度随着 MnO₄⁻浓度的升高而降低;当 MnO₄⁻浓度达到 0.4 mg/L 时,亚硝酸盐氮结果的相对偏差大于 10%。这是由于 MnO₄⁻在酸性条件下能把亚硝酸根离子氧化成硝酸根离子,从而导致亚硝酸根离子含量降低,见图 8。

2) Fe³⁺ 对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(0.2、5.0、40.0、200.0、300.0 mg/L)Fe³⁺对测定结果的影响,结果显示,当水样中 Fe³⁺浓度在 0.2~300 mg/L 时,最大相对偏差小于 10%,说明 Fe³⁺对亚硝酸盐氮的测定基本没

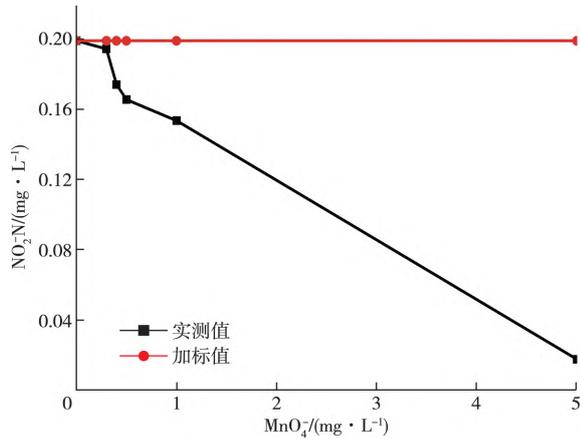


图 8 MnO₄⁻对亚硝酸盐氮测定结果的影响
Figure 8 Effect of MnO₄⁻ on the determination of nitrite nitrogen.

有影响。这是由于 Fe³⁺ 在酸性条件下不能把亚硝酸根离子氧化成硝酸根离子,见图 9。

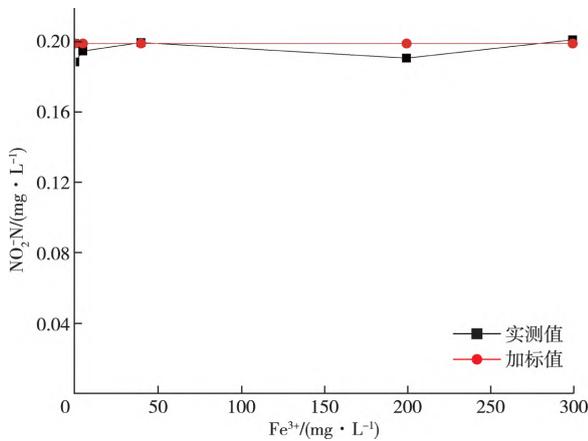


图 9 Fe³⁺对亚硝酸盐氮测定结果的影响
Figure 9 Effect of Fe³⁺ on the determination of nitrite nitrogen.

3)过氧化氢(H₂O₂)对测定结果的影响

分别考察了不同浓度(5、10、20、50、100 mg/L)过氧化氢对测定结果的影响,结果显示,当水样中过氧化氢浓度在 5~100 mg/L 时,最大相对偏差小于 10%,说明过氧化氢对亚硝酸盐氮的测定基本没有影响。这是由于过氧化氢在酸性条件下不能把亚硝酸根离子氧化成硝酸根离子,见图 10。

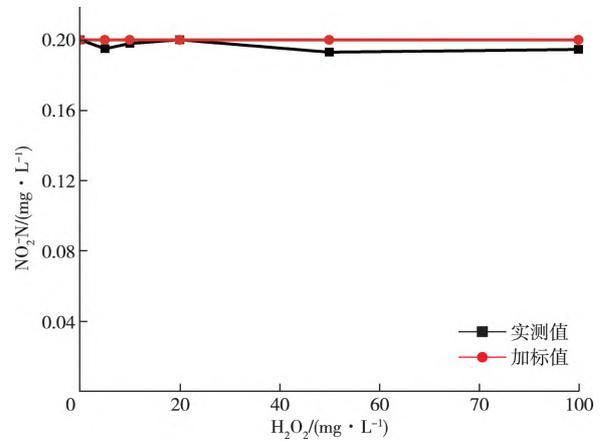


图 10 H₂O₂对亚硝酸盐氮测定结果的影响
Figure 10 Effect of H₂O₂ on the determination of nitrite nitrogen.

2.3 不同环境水样(污水、地表水和海水)对亚硝酸盐氮测定的影响

采集污水、地表水和海水样品,分别加入 0.02、0.05、0.10 mg/L 的亚硝酸盐氮标准溶液进行加标回收实验,平行测定 6 次,结果显示,方法的平均加标回收率为 97.5%~102%,RSD 为 1.4%~3.2%。结果见表 1。说明不同环境介质对亚硝酸盐的测定结果基本无影响。

表 1 不同环境水样中亚硝酸盐氮相分子吸收光谱法的加标回收实验结果

Table 1 Experimental results of standard addition and recovery of nitrite nitrogen phase molecular absorption spectrometry in different environmental water samples(n=6) / (mg·L⁻¹)

分类	本底值	加标 0.02 mg/L			加标 0.05 mg/L			加标 0.10 mg/L		
		测定值	平均回收率/%	RSD/%	测定值	平均回收率/%	RSD/%	测定值	平均回收率/%	RSD/%
海水	0.012	0.032	100	3.1	0.062	100	3.2	0.112	100	2.7
地表水	0.113	0.132	95.0	2.3	0.162	98.0	2.5	0.215	102	1.4
污水	0.556	0.132	105	1.5	0.160	98.0	3.1	0.210	99.0	2.9

注:污水为稀释 5 倍测定。

3 结论

对气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮时可能存在的干扰物质进行了探讨。S²⁻和 VOCs 对亚硝酸盐氮产生正干扰,S₂O₃²⁻、I⁻、Sn²⁺和 MnO₄⁻对亚硝酸盐氮产生负干扰,而 SO₃²⁻、Fe³⁺和 SCN⁻、

H₂O₂对亚硝酸盐氮基本无干扰。环境水介质对亚硝酸盐的测定结果基本无影响。该方法为实际水样的测定及后续的相关研究提供了重要的数据支撑。

参考文献

[1] 刘宁,沈明浩.食品毒理学[M].北京:中国轻工业出

- 版社,2007:318.
- LIU Ning, SHEN Minghao. Food toxicology [M]. Beijing:China Light Industry Press,2007:318.
- [2] 梁伟业. 分光光度法测定水质中亚硝酸盐氮浓度的不确定度分析研究[J]. 环境科学与管理,2013,38(5):129-133.
- LIANG Weiye. Uncertainty analysis on nitrite nitrogen concentration in water by spectrophotometry [J]. Environmental Science and Management,2013,38(5):129-133.
- [3] 侯建国,陈文海. 在线自动配标-离子色谱法同时测定饮用水中7种阴离子的含量[J]. 中国无机分析化学,2020,10(1):54-57.
- HOU Jianguo, CHEN Wenhai. Simultaneous determination of 7 kinds of anions by online automatic calibration with ion chromatography in drinking water [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(1): 54-57.
- [4] 姜莉莉,李柚. 离子色谱法测定火腿中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 中国无机分析化学,2018,8(6):18-20.
- JIANG Lili, LI You. Determination of nitrate and nitrite in ham by ion chromatography [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(6): 18-20.
- [5] 朱敬萍,胡红美,张小军,等. 连续流动注射法同时测定海水中的硝酸盐和亚硝酸盐[J]. 浙江海洋学院学报(自然科学版),2015,34(6):543-547.
- ZHU Jingping, HU Hongmei, ZHANG Xiaojun, et al. Determination of nitrate and nitrite in seawater by continuous flow injection analysis [J]. Journal of Zhejiang Ocean University (Natural Sciences), 2015, 34(6): 543-547.
- [6] 叶敏强,季相星,李秋潼,等. 气相分子吸收光谱法测定海水中亚硝酸盐氮[J]. 环境监控与预警,2017,9(2):35-37.
- YE Minqiang, JI Xiangxing, LI Qiutong, et al. Determination of nitrite nitrogen in seawater by gas-phase molecular absorption spectrometry [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2017, 9(2): 35-37.
- [7] 暴玮,黄增,吕宝玉,等. 气相分子吸收光谱法和分光光度法测定土壤中氨氮的比较[J]. 分析实验室,2019,38(12):1436-1439.
- BAO Wei, HUANG Zeng, LYU Baoyu, et al. Comparison of gas-phase molecular absorption spectrometry and spectrophotometry for determination of ammonia nitrogen in soil [J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2019, 38(12): 1436-1439.
- [8] 丁宗庆,刘光东. 凝固-漂浮分散液液微萃取富集-分光光度法测定水中亚硝酸根[J]. 中国无机分析化学,2016,6(2):1-3.
- DING Zongqing, LIU Guangdong. Determination of trace nitrite in water by spectrophotometry with dispersive liquid-liquid microextraction based on solidification of floating organic drop enrichment [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2016, 6(2): 1-3.
- [9] 任朝兴,王其春,杨爽. 海水中硫化物的气相分子吸收光谱测定法[J]. 环境与健康杂志,2020,37(1):74-75.
- REN Chaoxing, WANG Qichun, YANG Shuang. Determination of sulfides in seawater by gas-phase molecular absorption spectrometry [J]. Journal of Environment and Health, 2020, 37(1): 74-75.
- [10] 刘盼西,刘丰奎,刘聪. 气相分子吸收光谱法测定味精中硫化物含量[J]. 分析科学学报,2020,36(2):313-316.
- LIU Panxi, LIU Fengkui, LIU Cong. Determination of sulfide in monosodium glutamate by gas phase molecular absorption spectrometry [J]. Journal of Analytical Science, 2020, 36(2): 313-316.
- [11] 常淼,张建中,张嘉骅,等. 气相分子吸收光谱法测定水中氨氮和亚硝酸盐氮[J]. 干旱环境监测,2019,33(3):102-105.
- CHANG Miao, ZHANG Jianzhong, ZHANG Jiahua, et al. Determination of ammonia and nitrite in water by gas phase molecular absorption spectrometry [J]. Arid Environmental Monitoring, 2019, 33(3): 102-105.
- [12] 代阿芳,黄依凡,范慧,等. 气相分子吸收光谱法测定地下水中亚硝酸盐氮、氨氮、硝酸盐氮[J]. 化学分析计量,2020,29(1):75-78.
- DAI Afang, HUANG Yifan, FAN Hui, et al. Determination of NO_2^- , NH_4^+ , NO_3^- in groundwater samples by gas-phase molecular absorption spectroscopy [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2020, 29(1): 75-78.
- [13] 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,1995,11(3):3-4.
- ZANG Ping'an. Determination of nitrite nitrogen in water by gas phase molecular absorption spectrometry [J]. Environmental Monitoring in China, 1995, 11(3): 3-4.