

硫化物和挥发性有机化合物对气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮含量的干扰和消除

任朝兴¹, 龙慧琴¹, 王其春¹, 邢冠华^{2*}

(1. 广西壮族自治区海洋环境监测中心站, 北海 536000; 2. 中国环境监测总站, 北京 100012)

中图分类号: O657.6

文献标志码: B

文章编号: 1001-4020(2022)10-1228-04

气相分子吸收光谱法具有分析快速、维护费用低、所用试剂少等优点^[1-3],已被广泛用于测定水中亚硝酸盐氮的含量^[4-5],但该方法测定时会存在一定的干扰^[6-7]。综合有关文献,干扰物质可分为两类:一类是具有氧化或还原性的物质,如 MnO_4^- 、 I^- 等,这些干扰物质是水中亚硝酸盐氮的共存物,影响体系的氧化还原平衡,不对气相分子吸收反应本身造成干扰,所以此类物质不作为干扰考虑;另一类是在反应体系和测定波长下生成有气相分子吸收的物质,如硫化物(S^{2-})、挥发性有机化合物(VOCs)等,这些物质可能会引入测定干扰,因此本工作主要针对 S^{2-} 和 VOCs 的干扰和消除开展研究。行业标准 HJ/T 197-2005《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》和团体标准 T/CHES 14-2007《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》推荐采用在吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管来消除 S^{2-} ,在水样中加入活性炭搅拌吸附 30 min 来消除 VOCs,但这些消除方式在实际应用中操作不便或预处理时间较长。因此,本工作通过研究气相分子吸收光谱法中 S^{2-} 和 VOCs 对亚硝酸盐氮测定的干扰情况,初步探讨了简单、快捷消除 S^{2-} 和 VOCs 干扰的方法。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

AJ-3210plus 型气相分子吸收光谱仪,配全自动进样装置;GCMS-QP2010 型气相色谱质谱联用仪;HSS-86.50Plus 型静态顶空进样仪;Milli-Q 型

制水机。

亚硝酸盐氮标准储备溶液: $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

S^{2-} 标准储备溶液: $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

亚硝酸盐氮标准溶液: $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,移取 $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮标准储备溶液 1.0 mL 于 100 mL 容量瓶中,用水定容,现用现配。

57 种 VOCs 标准储备溶液: $1\ 000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$,以甲醇为溶剂。

乙酸锌溶液: $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,称取乙酸锌 10 g 和乙酸钠 2.5 g,用水溶解并稀释至 200 mL,摇匀备用。

氢氧化钠溶液: $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$,称取 8 g 氢氧化钠,用水溶解并稀释至 200 mL,摇匀备用。

甲醇为色谱纯;其余试剂均为优级纯;试验用水为超纯水。

1.2 仪器工作条件

测定波长 213.9 nm;氘灯电流 300 mA;检测器电压 265 V;载气为空气;测量方式为峰面积;进样方式为直接进样。

1.3 试验原理

亚硝酸盐氮在酸性介质和催化剂乙醇的作用下瞬间转化为二氧化氮气体,以空气(或氮气)为载气将二氧化氮载入气相分子吸收光谱仪的吸收管中,于波长 213.9 nm 处测定,体系吸光度与亚硝酸盐氮的质量浓度符合朗伯-比尔定律。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线和检出限

移取适量的亚硝酸盐氮标准溶液,以水为溶剂,仪器自动稀释成 0.050, 0.100, 0.250, 0.500, $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 标准溶液系列,按照仪器工作条件进行测试。以亚硝酸盐氮的质量浓度对吸光度进行线性回归。结果显示,亚硝酸盐氮标准曲线的线性

收稿日期: 2022-02-14

基金项目: 广西重点研发计划(桂科 AB22035065);生态环境部国家生态环境标准项目(2020-23)

* 通信联系人。xinggh@cnemc.cn

• 1228 •



范围为 $0.050 \sim 1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 线性回归方程为 $y = 2.231 \times 10^{-1}x + 1.200 \times 10^{-3}$, 相关系数为 0.999 7。

用水配制 $0.010 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮标准溶液, 按照仪器工作条件重复分析 7 次, 根据 $t_{(n-1, 0.99)}$ 倍标准偏差(s) 计算检出限^[8], 结果为 $0.003 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 S^{2-} 对亚硝酸盐氮测定结果的干扰

按照仪器工作条件对 S^{2-} 与亚硝酸盐氮质量浓度比分别为 0.50, 1.00, 2.50, 5.00, 10.00, 20.00, 40.00 的混合标准溶液进行测试, 计算亚硝酸盐氮测定值的相对偏差, 结果见表 1。参照 T/CHES 14—2017 和 HJ 84—2016《水质 无机阴离子(F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 Br^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-}) 的测定 离子色谱法》, 以相对偏差绝对值不超过 10% 为判定标准, 当测定值的相对偏差绝对值大于 10% 时, 说明干扰物质对亚硝酸盐氮测定结果有影响; 当测定值的相对偏差绝对值不大于 10% 时, 说明干扰物质对亚硝酸盐氮测定结果无影响。

表 1 S^{2-} 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Tab. 1 Effect of S^{2-} on the determined results of nitrite-nitrogen

$\rho_{\text{S}^{2-}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{亚硝酸盐氮}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{S}^{2-}} :$ $\rho_{\text{亚硝酸盐氮}}$	测定值 $\rho /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差 / %
0.100	0.200	0.50	0.201	0.50
0.200	0.200	1.00	0.204	2.0
0.500	0.200	2.50	0.228	14
1.000	0.200	5.00	0.286	43
2.000	0.200	10.00	0.404	1.1×10^2
2.000	0.100	20.00	0.348	2.5×10^2
2.000	0.050	40.00	0.313	5.3×10^2

由表 1 可见, 当 S^{2-} 与亚硝酸盐氮的质量浓度比不小于 2.50 时, 亚硝酸盐氮测定值的相对偏差绝对值大于 10%, 此时 S^{2-} 干扰亚硝酸盐氮的测定。

2.3 VOCs 对亚硝酸盐氮测定结果的干扰

按照仪器工作条件对 57 种 VOCs 与亚硝酸盐氮质量浓度比分别为 0.05, 0.10, 0.20, 0.25, 0.50, 1.00, 2.00, 4.00 的混合标准溶液进行测试, 计算亚硝酸盐氮测定值的相对偏差, 结果见表 2。

由表 2 可知, 当 VOCs 与亚硝酸盐氮的质量浓度比不小于 0.20 时, 亚硝酸盐氮测定值的相对偏差绝对值大于 10%, 此时 VOCs 干扰亚硝酸盐氮的测定。

表 2 VOCs 对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Tab. 2 Effect of VOCs on the determined results of nitrite-nitrogen

$\rho_{\text{VOCs}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{亚硝酸盐氮}} /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	$\rho_{\text{VOCs}} :$ $\rho_{\text{亚硝酸盐氮}}$	测定值 $\rho /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差 / %
0.010	0.200	0.05	0.199	-0.50
0.020	0.200	0.10	0.200	0
0.200	1.000	0.20	1.230	23
0.050	0.200	0.25	0.240	20
0.100	0.200	0.50	0.311	56
0.200	0.200	1.00	0.437	1.2×10^2
0.200	0.100	2.00	0.357	2.6×10^2
0.200	0.050	4.00	0.337	5.7×10^2

2.4 S^{2-} 干扰的消除

2.4.1 酸化氮吹法

由于酸度对亚硝酸盐氮的测定没有影响^[9], 所以利用 S^{2-} 在酸性条件下生成硫化氢气体, 采用氮气吹扫方式消除 S^{2-} 干扰。以水为溶剂, 配制 4 份含 $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{2-}$ 、 $0.200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮的混合标准溶液, 加入盐酸使 pH 小于 2, 准确量取 50 mL 上述溶液于试管中, 以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量分别氮吹 0, 0.5, 1.0, 2.0 min, 结果见表 3。

表 3 氮吹时间对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Tab. 3 Effect of the nitrogen blowing time on the determined results of nitrite-nitrogen

氮吹时间 / min	测定值 $\rho /$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差 / %
0	0.245	22
0.5	0.195	-2.5
1.0	0.179	-10
2.0	0.170	-15

结果显示: 氮吹 0.5, 1.0 min 时, 亚硝酸盐氮测定值的相对偏差绝对值不大于 10%, 说明此时 S^{2-} 不再对亚硝酸盐氮产生干扰; 继续延长氮吹时间, 亚硝酸盐氮测定值有所降低, 这是由于亚硝酸盐在酸性条件下生成具有挥发性的亚硝酸, 造成亚硝酸盐氮的损失。因此, 建议将氮吹时间控制在 1.0 min 以内。

2.4.2 固定剂离心法

利用 S^{2-} 在碱性条件下生成硫化物沉淀的原理固定 S^{2-} , 通过离心消除 S^{2-} 。以水为溶剂, 配制 4 份 50 mL 含 $1.000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{S}^{2-}$ 、 $0.200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮的混合标准溶液, 各加入 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙



酸锌溶液 0.2 mL 和 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 0.1 mL,摇匀,以 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速分别离心 1.0,2.0,5.0,10 min,结果见表 4。

表 4 离心时间对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Tab. 4 Effect of the centrifugation time on the determined results of nitrite-nitrogen

离心时间/ min	测定值 ρ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差 / %
1.0	0.192	-4.0
2.0	0.195	-2.5
5.0	0.199	-0.50
10	0.217	8.5

结果显示:离心时间对亚硝酸盐氮测定值的影响不大,相对偏差绝对值都在 10% 以内,说明该方法能消除 S^{2-} 对亚硝酸盐氮测定的干扰。考虑到实际水样的复杂性,试验选择离心时间为 2.0 min。

2.5 VOCs 干扰的消除

由于 VOCs 具有挥发性,用氮气将水中的 VOCs 吹扫出来,从而消除其干扰。以水为溶剂,配制 4 份含 $0.100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ VOCs、 $0.200 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮的混合标准溶液,量取 50 mL 于试管中,以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量分别氮吹 0,0.5,1.0,2.0 min,结果见表 5。

表 5 氮吹时间对亚硝酸盐氮测定结果的影响

Tab. 5 Effect of the nitrogen blowing time on the determined results of nitrite-nitrogen

氮吹时间/ min	测定值 ρ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	相对偏差 / %
0	0.311	56
0.5	0.217	8.5
1.0	0.209	4.5
2.0	0.194	-3.0

结果显示:亚硝酸盐氮测定值随氮吹时间的延长而逐渐降低;氮吹 0.5~2.0 min 时,亚硝酸盐氮测定值的相对偏差绝对值小于 10%,说明该方法能消除 VOCs 对亚硝酸盐氮测定的干扰。

2.6 回收试验

2.6.1 S^{2-} 加标实际水样分析

在 3 份 50 mL 某水产加工废水样(均未检出亚硝酸盐氮、 S^{2-} 和 VOCs)中加入适量的亚硝酸盐氮标准溶液和 S^{2-} 标准溶液,分别采用酸化氮吹法(调节 pH 小于 2,以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量氮吹 0.5 min)和固定剂离心法(加入 $50 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 乙酸锌溶液 0.2 mL

和 $40 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液 0.1 mL,以 $10\,000 \text{ r} \cdot \text{min}^{-1}$ 转速离心 2.0 min)对水样 2,3 进行处理,计算回收率,结果见表 6。

表 6 S^{2-} 加标水样的回收试验结果Tab. 6 Results of test for recovery of the S^{2-} spiked water sample

水样	$\rho_{\text{S}^{2-}}$ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标量 ρ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 ρ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %
1	1.000	0.200	0.271	136
2	1.000	0.200	0.193	96.5
3	1.000	0.200	0.193	96.5

结果显示:经酸化氮吹法和固定剂离心法处理后,亚硝酸盐氮的回收率均为 96.5%,说明这两种方法均能消除 S^{2-} 的干扰。

2.6.2 含 VOCs 实际水样分析

在 5 份 50 mL 某石油炼化水样(均未检出亚硝酸盐氮和 S^{2-})中加入适量的亚硝酸盐氮标准溶液,以 $0.5 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量氮吹 0,10,20,30,60 s,采用顶空气相色谱-质谱法^[10]测定其中 16 种 VOCs 的含量,结果见表 7,并计算亚硝酸盐氮的回收率,结果见表 8。

表 7 氮吹时间对 16 种 VOCs 测定值的影响

Tab. 7 Effect of nitrogen blowing time on the determined values of 16 VOCs

化合物	测定值 ρ /($\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)				
	0 s	10 s	20 s	30 s	60 s
苯	280.9	213.9	184.9	145.1	122.9
甲苯	1 064.3	837.6	734.9	568.0	487.7
乙苯	460.1	371.9	329.5	254.0	224.1
间/对二甲苯	1 308.9	556.9	490.9	386.1	342.0
邻二甲苯	906.1	716.3	632.1	499.3	420.1
苯乙烯	29.5	24.2	21.2	16.7	14.1
异丙苯	41.4	33.1	29.1	22.0	19.5
正丙苯	79.3	59.0	51.7	39.9	35.4
2-氯甲苯	94.5	76.9	68.4	53.1	56.8
4-氯甲苯	13.3	10.8	9.8	7.6	6.9
1,3,5-三甲基苯	121.6	98.6	89.1	68.9	61.6
1,2,4-三甲基苯	738.6	608.0	543.3	434.1	381.1
仲丁基苯	9.5	7.3	6.9	5.3	5.1
4-异丙基甲苯	15.8	9.3	8.6	7.0	6.4
萘	315.7	282.8	269.7	265.5	232.0

由表 7 和表 8 可知:随着氮吹时间的延长,水样中 16 种 VOCs 的测定值逐渐降低,并且亚硝酸盐



表 8 含 VOCs 水样的回收试验结果

Tab. 8 Results of test for recovery of the water sample containing VOCs

氮吹时间/ s	加标量 ρ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	测定值 ρ / ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	回收率 / %
0	0.200	0.253	126
10	0.200	0.250	125
20	0.200	0.228	114
30	0.200	0.210	105
60	0.200	0.185	92.5

氮的回收率逐渐降低;当氮吹 30 s 时,各 VOCs 测定值已基本减半,亚硝酸盐氮的回收率为 105%,此时 VOCs 基本不干扰亚硝酸盐氮的测定。

本工作对 S^{2-} 和 VOCs 在气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮中的干扰和消除进行了探讨。当 S^{2-} 、VOCs 与亚硝酸盐氮质量浓度达到一定比值时,均会对亚硝酸盐氮产生正干扰。 S^{2-} 可通过酸化氮吹法或固定剂离心法去除,VOCs 可通过氮吹法去除。通过对实际加标样品进行分析,达到了预期效果,为实际水样中 S^{2-} 和 VOCs 干扰的消除及后续相关研究提供了重要的数据支撑。

参考文献:

[1] 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.

[2] 李爱民,吴昊,李桦欣,等.气相分子吸收光谱法测定土壤和沉积物中亚硝酸盐氮、氨氮和硝酸盐氮[J].理化检验-化学分册,2021,57(9):794-798.

[3] 王炜,朱晓丹,史斌,等.全自动淋洗样品预处理-气相分子吸收光谱法测定土壤阳离子交换量[J].理化检验-化学分册,2019,55(3):314-318.

[4] 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.

[5] 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.

[6] 何流,宋国强,尚吟竹,等.气相分子吸收光谱法在环境污染分析中的应用[J].理化检验-化学分册,2010,46(6):705-711.

[7] 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.

[8] 生态环境部.环境监测分析方法标准制订技术导则:HJ 168—2020[S].北京:中国环境出版社,2021.

[9] 常森,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):102-106.

[10] 环境保护部.水质 挥发性有机物的测定 顶空 气相色谱-质谱法:HJ 810—2016[S].北京:中国环境出版社,2016.