

环境水样及蔬菜中 NO_2^- 和 NO_3^- 的 流动注射光度法同时测定

高楼军 张志琪

(陕西师范大学实验中心, 西安 710062)

摘要 将流动注射技术引入 N-(1-萘基) 乙烯二胺光度法测定 NO_2^- 分析体系, 采用单阀双带注入镀镉锌片还原柱带隔离的阀体流路, 建立了同时测定微量 NO_2^- 和 NO_3^- 的分析方法。 NO_2^- -N 的测定范围为 0.01—2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$, NO_3^- -N 的测定范围为 0.05—5.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$, 分析速度为 30 样/h。方法应用于环境水样及蔬菜中 NO_2^- 和 NO_3^- 的同时测定, 结果满意。

关键词 流动注射分析, 环境水样, 蔬菜样, NO_2^- , NO_3^- , 光度法。

Simultaneous Spectrophotometric Determination of Nitrite and Nitrate in Environmental Water and Vegetable by Flow Injection Analysis

Gao Loujun Zhang Zhiqi

(Central laboratory, Shanxi Normal University, Xi'an 710062)

Abstract A flow injection spectrophotometry is proposed for simultaneous determination of nitrite and nitrate based on the N-(1-naphthyl)-ethylenediamine spectrophotometry. A technique of double zone injection and reductor column of cadmium plated zinc power zone isolation is adopted. The ranges of determination are 0.01—2.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ for NO_2^- -N and 0.05—5.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ for NO_3^- -N. The sampling rate is 30 samples per hour. This method has been applied to the determination of nitrite and nitrate in environmental waters and vegetables with satisfactory results.

Keywords flow injection analysis, environmental water analysis, vegetable analysis, nitrite, nitrate, simultaneous spectrophotometry.

环境水样中 NO_2^- 的测定, 国内外通常均采用光度法^[1,2], 近年来也有不少催化光度法的报道^[3,4]。流动注射技术具有分析速度快和适于在线连续检测的特点, 曾用于 NO_2^- -N、 NO_3^- -N^[5] 的在线分析和 NO_2^- 的催化光度法测定^[6]; Anderson^[7] 采用带分割技术, 以二元光度检测器同时测定了海水中 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N; 徐淑坤等^[8] 采用双通道异步注入阀交替测定 NO_3^- -N 和 NO_2^- -N; Kijlo 等^[9] 采用半充镀铜镉片还原柱, 以肩峰测量 NO_2^- , 主峰测总量的方法实现了同时测定。

本文采用双带注入技术, 利用镀镉锌片还原柱带隔离的阀体流路, 建立了 N-(1-萘基) 乙烯二胺光度法流动注射同时测定 NO_2^- 和 NO_3^- 的新方法。与已有方法比较, 该法流路简单, 分析速度快, 信号稳定, 测量精度高, 适用于环境水样中 NO_2^- -N 的在线检测及 NO_2^- -N 和 NO_3^- -N 的同时测定。

1 实验部分

1.1 仪器

600MC 流动注射分析仪(上海第三分析仪器厂)并配有 $\phi 1.5$ mm 流通池(光程长 10 mm)和 PP40 打印机。仪器各部分连接见图 1, 双带注入阀体流路见图 2。

1.2 试剂

(1) 镀镉锌片还原柱的制备 洗净锌片剪成约 0.3—0.5 mm 大小颗粒, 取 4 g 放入 200 ml 1% 硫酸镉中搅拌 2 min, 过滤, 用水洗净、烘干, 装入内径为 1.6 mm 长为 20 cm 聚四氟乙烯管内, 填充长度为 5 cm, 两端用内径为 0.4 mm 的聚四氟乙烯管塞住以防还原剂顺流而下。

(2) NO_2^- 氮标准溶液 用亚硝酸钠准确配制每 ml 含 NO_2^- -N 1.0 mg 储备液, 避光保存, 使用当天逐级稀释为工作液。

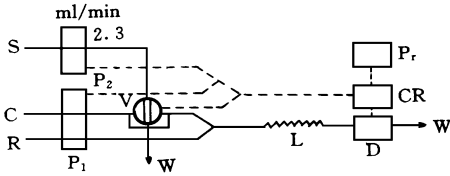


图1 流动注射分析系统示意图

P_1 、 P_2 为蠕动泵 V 为进样阀 L 为反应管 D 为检测器
 CR 为微机控制及数据处理系统 P_r 为打印机 S 为标准溶液或样品溶液 R 为试剂溶液 C 为载液 W 为废液

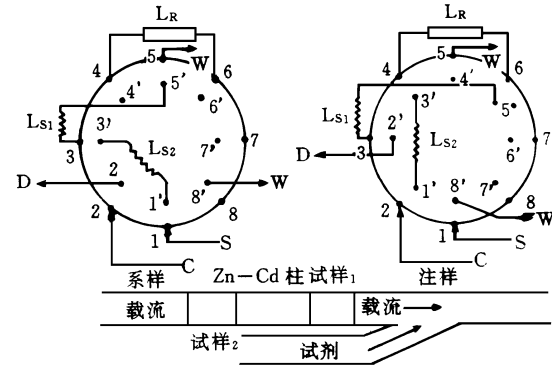


图2 双带注入填充柱隔离流路

(a) 8孔旋转进样阀流路 定子上孔号为1-8, 转子上孔号为1'-8', L_{S1} 和 L_{S2} 为2个采样环, L_R 为填充还原柱. 图中分别为采样和注样位置时的阀体流路
 (b) 表示2个试样带 (L_{S1} 和 L_{S2}) 被还原柱隔离的情况 采样环 L_{S1} 中的试液直接与试剂混合, 流入检测器测定 NO_2^- 的含量; 采样环 L_{S2} 中的试液先流经镀镉的锌片还原柱将 NO_3^- 还原为 NO_2^- , 然后再与试剂混合测定 NO_3^- 和 NO_2^- 的总量

(3) NO_3^- -N 标准溶液 用 $NaNO_3$ 准确配制每 ml 含 NO_3^- -N 1.0 mg 储备液, 使用时逐级稀释.

(4) 对氨基苯磺酰胺 (磺胺) 磷酸溶液 (10 mg/ml) 称取 5.000 g 磺胺, 加浓 H_3PO_4 50 ml, 用二次水稀释为 500 ml.

(5) N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐溶液 1 mg/ml. NH_4Cl (10%); 酒石酸钠溶液 (1%). 所用试剂均为分析纯, 水为二次去离子水.

1.3 实验方法

按图1和图2连接好实验流路, 从仪器键盘输入操作命令和参数, 仪器开始执行命令, 依次将“S”按顺序插入标准溶液或样品溶液进行测定. 根据仪器打印出的双峰流出曲线中第1峰高 A_1 测定 NO_2^- -N; 根据

第2峰高与第1峰高的差值 ΔA 测定 NO_3^- -N.

2 结果和讨论

2.1 实验模式和泵阀程控模式及参数

本实验选用普通峰高测量模式即 FUN-01 实验模式, 选用 MOD-06 泵阀程控模式. 泵阀参数为:

VT_1 50 s (注) VT_2 70 s (采)

P_1T_1 120 s (转) P_1T_2 0 (停)

P_2T_1 50 s (停) P_2T_2 25 s (转)

一个分析周期为 120 s, 样品分析速度为 30 样/h.

2.2 测量波长选择

采用 FUN-07 实验模式在 350-800 nm 进行自动扫描, 显色产物的最大吸收波长为 540 nm, 故本实验均选择 540 nm 作为测量波长.

2.3 采样体积及还原柱、反应管道长度的选择

通过注入不同体积的 $0.5 \mu g/ml$ NO_2^- -N 试验, 结果表明, 采样环体积 L_{S1} 、 L_{S2} 均为 90 μl ; 带隔离还原柱管 L_R 内径为 1.6 mm, 长度为 20 cm; 反应管内径为 0.8 mm, 长度为 410 cm 的效果最佳, 且可得到对称的双峰, 简化数据处理. 采样量太小, 反应管太短或太长均影响测定灵敏度. 还原及带隔离管长度小于 10 cm, 双峰重叠的结果使第2个峰不能明显观察到; 在 10 cm 以上可观察到明显的双峰, 且第2个峰的峰高随管长增加而降低, 在 10-20 cm 内均因第1峰的重叠影响使第2峰高于第1峰; 在 20 cm 以上则由于 L_{S2} 带的分散影响占据主要地位, 第2峰低于第1峰.

2.4 还原柱填充长度的选择

还原柱填充长度对 L_{S2} 带的分散影响不大, 但影响 NO_3^- 还原为 NO_2^- 的效率. 由于环境样品中 NO_3^- 的含量远大于 NO_2^- 的含量, NO_3^- 的还原效率不宜过高, 否则无法对2个峰都获得准确的测量结果. 试验结果表明, 当填充长度为 5 cm 时, 还原效率约为 25%, 对一般环境样品可取得良好的同时测定结果, 此时柱寿命为每测 80 个样吸光度降低 0.5%, 在不重新用 NO_3^- 标准溶液校正的情况下, 每柱在分析 600 个样品内, 由于还原效率降低引起的误差不大于 5%.

2.5 混合试剂溶液 R 中各试剂浓度的影响

混合试剂溶液中磺胺浓度的影响如图3所示, 本文选择浓度为 1.2 mg/ml; N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐浓度的影响如图4所示, 本文选择浓度为 0.08 mg/ml; 磷酸浓度为 0.4-0.5 mol/L 时灵敏度最高. 故按取 12.00 ml 磺胺溶液, 加入 8.00 ml N-(1-萘基)-乙二胺溶液, 3.00 ml 磷酸, 稀释为 100 ml 的比例配制混合试剂 R 溶液.

2.6 载液

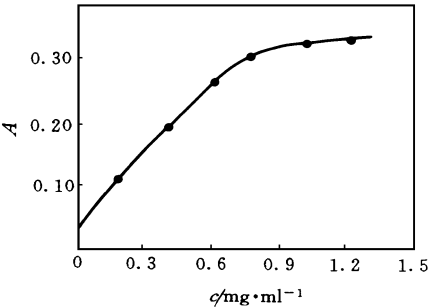


图3 磺胺浓度的影响

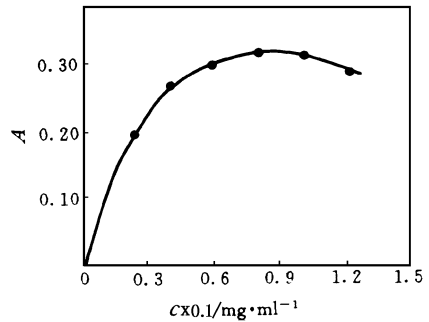


图4 N-(1-萘基)-乙烯二胺浓度的影响

载液中含有 NH_4Cl 和酒石酸钠 2 种成分。 NH_4Cl 的作用是抑制还原柱中的副反应,其浓度以 5% 为最佳;酒石酸钠既可以掩蔽样品中铝的干扰,又可以加快显色反应速度,提高反应的完全度即提高测定灵敏度,

表 1 样品测定结果及回收¹⁾

样 品	$\text{NO}_2^- - \text{N}$				$\text{NO}_3^- - \text{N}$			
	测值 / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ($n = 6$)	加入量 / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	回收率 / $\%$	RSD / $\%$	测值 / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$ ($n = 6$)	加入量 / $\mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$	回收率 / $\%$	RSD / $\%$
质控水样 1	0.018	0.200	99.8	1.8	1.32	0.50	94	2.2
质控水样 2	0.246	0.200	100	1.2	2.04	0.50	96	1.9
菜花	0.065	0.200	102	2.4	0.47	0.50	101	2.1
洋葱	0.077	0.200	97	1.8	0.68	0.50	94	2.5
合成 1	0.19	0.20	95	1.4	1.86	2.0	93	2.8
合成 2	1.00	1.00	100	1.2	0.48	0.50	96	1.8

1) 质控水样由陕西省环境监测中心提供

参 考 文 献

1 美国公共卫生协会等主编,宋仁元等译.水和废水标准检验法.北京:中国建筑工业出版社,1985: 351

2 刘志民.现代实用毒物分析.北京:人民卫生出版社,1986: 466

3 Montes R, Laserna J J. Spectrophotometric Reaction rate Method for the Determination of Nitrite in Waters with Pyridine-2-aldehyde 2-Pyridylhydrazone. Talanta. 1987, 34(12): 1021

4 张爱梅,王怀生等. 藉溴酸钾氧化酸性间胺黄反应催化光度测定痕量 NO_2^- 和 NO_3^- . 分析化学, 1996, 24: 292

5 Hansen E H, Ghose A K, Ruzicka J. Flow Injection Anal-

选择其浓度为 0.8% .

2.7 共存离子的影响

在试验条件下,对 $0.5 \mu\text{g}/\text{ml}$ $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 氮测定,相对误差在 $\pm 5\%$ 范围内,大量 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 NH_4^+ 、 Zn^{2+} 、 Mn^{2+} 、 $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ 、 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、尿素,2500 倍量的 Mg^{2+} 、 Al^{3+} ,1000 倍量的 CO_3^{2-} 、 F^- ,10 倍量的 Cu^{2+} ,5 倍量的 Fe^{3+} 、 Fe^{2+} 不存在干扰.

2.8 标准曲线、线性范围和检出限

在所选实验条件下,分别利用 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 标准溶液制作校准曲线, $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 在 $0-2.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内与 A_1 具有良好的线性关系,线性回归方程为 $A_1 = 0.3130 c_{\text{NO}_2^- - \text{N}} + 0.005, r = 0.9999$; $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 在 $0-5.0 \mu\text{g}/\text{ml}$ 范围内与 ΔA 具有良好的线性关系,回归方程为 $\Delta A = 0.1319 c_{\text{NO}_3^- - \text{N}} + 0.004, r = 0.9999$. $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 的检出限分别为 0.01 和 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

3 样品分析

3.1 样品处理

蔬菜:称取切成碎片的菜样 5.0 g,研细后转入 100 ml 烧杯,加水 40 ml 充分搅拌浸提 1 h,过滤,滤液定容至 50 ml 待测.

水样:澄清后直接测定.

3.2 样品测定结果

样品中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 、 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 测定结果及回收率列于表 1.

ysis of Environmental Samples for Nitrate Using an Ion-selectrode. Analyst, 1977, 102: 705

6 王建华,何荣桓.流动注射-催化褪色光度法测定痕量 NO_2^- 的研究.环境科学,1995,16(1): 71

7 Anderson. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Nitrite and Nitrate by Flow Injection Analysis. Anal. Chim. Acta, 1979, 110: 123

8 徐淑坤,方肇伦.水及土壤浸出液中 $\text{NO}_3^- - \text{N}$ 和 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的流动注射分光光度同时测定.分析化学,1983,11(2): 93

9 Kojlo A, Gorodkiewicz E. Simultaneous Spectrophotometric Determination of Nitrite and Nitrate in a Flow-injection System. Anal. Chim Acta, 1995, 302: 283