

文章编号: 0258-2724(2010)01-0156-04 DOI: 10.3969/j.issn.0258-2724.2010.01.027

流动注射-光度法测定亚硝酸盐

龚正君¹, 陈国和², 肖新峰³, 张新申⁴

(1. 西南交通大学环境科学与工程学院, 四川 成都 610031; 2. 绍兴文理学院生命科学院, 浙江 绍兴 312000; 3. 山东科技大学化学与环境工程学院, 山东 青岛 266510; 4. 四川大学轻纺与食品学院, 四川 成都 610065)

摘要: 为快速测定微量亚硝酸盐, 建立了一种新的测定亚硝酸盐的方法——流动注射-催化光度法. 该方法结合流动注射技术, 以亚硝酸盐对氯酸钠与亚甲基蓝发生的褪色反应有催化作用的研究结果为基础. 最优试验条件下, 在 5 ~ 150 $\mu\text{g/L}$ 和 150 ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内吸光强度与 NO_2^- 的质量浓度呈良好的线性关系, 该方法的检出限为 1 $\mu\text{g/L}$. 对质量浓度为 10 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的 NO_2^- 分别进行了 11 次连续测定, 相对标准偏差分别为 3.1% 和 4.6%. 用此方法检测河水和地下水水样中的亚硝酸盐, 标准偏差为 1.1% ~ 3.4%, 加标回收率为 97.6% ~ 100.3%.

关键词: 流动注射; 光度分析法; 亚硝酸盐; 环境水体

中图分类号: X832 **文献标识码:** A

Determination of Nitrite with FI-Spectrophotometric Analysis

GONG Zhengjun¹, CHEN Guohe², XIAO Xinfeng³, ZHANG Xinshen⁴

(1. School of Environmental Science and Engineering, Southwest Jiaotong University, Chengdu 610031, China; 2. College of Life Science, Shaoxing University, Shaoxing 312000, China; 3. School of Chemistry and Environment Engineering, Shandong University of Science & Technology, Qingdao 266510, China; 4. College of Light Industry, Textile and Food Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China)

Abstract: A new flow-injection catalytic kinetic spectrophotometric method was proposed to rapidly determinate trace amounts of nitrite. The proposed method is based on the accelerating effect of nitrite on the reaction between potassium chlorate and methylene blue in strongly acidic media and combines the flow injection. Under the selected conditions, the calibration graph is linear in the nitrite mass concentration ranges of 5 to 150 $\mu\text{g/L}$ and 150 to 1 000 $\mu\text{g/L}$, and the detection limit is 1 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviation is respectively 3.1% for 10 $\mu\text{g/L}$ nitrite (n , number of samples, is 11) and 4.6% for 100 $\mu\text{g/L}$ nitrite ($n = 11$). The proposed method has been applied to the determination of nitrite in natural water samples, the standard deviation is 1.1% to 3.4% and the recovery is 97.6% to 100.3%.

Key words: flow injection; spectrophotometry; nitrite; natural water

亚硝酸盐是常用工业原料, 在环境中普遍存在. 亚硝酸盐毒性强, 其与芳胺或苯甲胺反应生成致癌物质. 对亚硝酸盐检测的研究一直是环境、食品、分析化学领域的热点. 目前, 检测亚硝酸盐的方

法有光度法^[1,2]、荧光法^[3]、化学发光法^[4]、离子色谱法^[5]和高效液相色谱法^[6]等. 这些方法有的灵敏度高, 选择性好, 但是昂贵的仪器和试剂使得它们的应用范围受到很大的限制. 流动注射-催化光

收稿日期: 2009-01-13

基金项目: 国家 863 计划资助项目(2006AA09Z173)

作者简介: 龚正君(1976-), 女, 副教授, 博士, 研究方向为环境化学与环境监测, E-mail: gongzhengjun@126.com

度法有较高的灵敏度和准确性,在常规分析中时有应用.研究发现,亚硝酸盐对亚甲基蓝与氯酸盐的氧化还原反应有催化作用,采用 ZJ-1a 金属元素自动分析仪进行亚甲基蓝-氯酸盐体系测定亚硝酸盐的方法研究.

1 试验部分

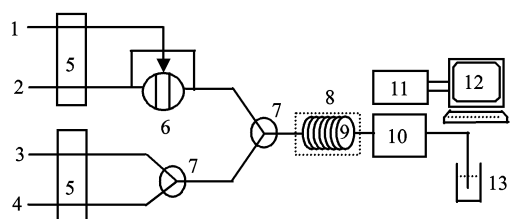
1.1 试剂与仪器

亚甲基蓝 $1 \mu\text{mol/L}$,亚硝酸盐 1 g/L . 所用溶液均采用去离子水配制.

试验仪器为 ZJ-1a 自动分析仪(四川大学轻纺与食品学院现代分离分析研究室研制)、HL-2 恒流泵(上海沪西分析仪器厂生产)、N-2000 双通道色谱工作站信号处理及计算机系统(浙江大学智能信息工程研究所研制)、AT2000 电子天平(Edward Keller Inc 生产)、S54 紫外-可见分光光度计(上海精密科学仪器有限公司生产)和 722S 分光光度计(上海精密科学仪器有限公司生产).

1.2 试验过程

按图 1 连接试验流路.管路用硅胶管和内径为 0.5 mm 的聚四氟乙烯管,采用玻璃三通为混合池.开启蠕动泵进样,当进样阀在进样和分析位置之间进行切换时,测定反应产物的吸光度,以相对峰高进行定量^[7].



1. 样品; 2. 载流,水; 3. 亚甲基蓝; 4. 氯酸钠
5. 蠕动泵; 6. 进样阀; 7. 三通; 8. 加热器; 9. 反应圈
10. 流通池; 11. 检测器; 12. 计算机; 13. 废液

图 1 流动注射测亚硝酸盐流路

Fig. 1 Schematic diagram of the FIA system for the determination of nitrite

2 结果与讨论

2.1 波长选择

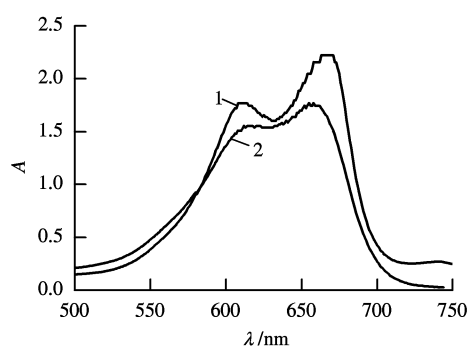
采用 S54 紫外-可见分光光度计扫描试验体系的吸收光谱,结果见图 2(A 为吸光度, λ 为波长).可见,试验体系在 670 nm 处有最大吸收峰.因此,后续试验中工作波长为 670 nm .

2.2 流动注射系统优化

研究了各流路(试剂和载流)流速对峰高的影

响.在流速为 $0.25 \sim 2.00 \text{ mL/min}$ 范围内,试剂流速为 1.00 mL/min ,载流流速为 1.20 mL/min 时,峰最高.因此,后续试验中选择试剂流速为 1.00 mL/min ,载流流速为 1.20 mL/min .考察了 $0.2 \sim 1.2 \text{ mL}$ 采样环对峰高的影响,结果峰高随采样环体积增大缓慢增加.为提高检测频率,后续试验采用 0.6 mL 采样环.在 $3 \sim 15 \text{ m}$ 反应圈长度范围内,长度为 9 m 时,体系峰最高,因此采用 9 m 的反应圈进行后续试验.

在上述流动注射条件下,该体系的检测频率为 10 次/h .



1. 0.5 mL 亚甲基蓝(1 mmol/L) + $1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4$ (1.5 mol/L) + 2 mL ClO_3^- (0.5 mol/L),定容为 10 mL
2. 0.5 mL 亚甲基蓝(1 mmol/L) + $1 \text{ mL H}_2\text{SO}_4$ (1.5 mol/L) + 2 mL ClO_3^- (0.5 mol/L) + 0.1 mL NO_2^- (1 g/L),定容为 10 mL ,放置 10 min ,常温测定

图 2 试验体系的吸收光谱

Fig. 2 Absorbance spectra for the system

2.3 试剂浓度优化

2.3.1 亚甲基蓝浓度优化

考察了亚甲基蓝在 $5 \sim 100 \mu\text{mol/L}$ 浓度范围内对峰高的影响.当亚甲基蓝浓度为 $50 \mu\text{mol/L}$ 时,响应值最高,因此选择此浓度进行后续试验.

2.3.2 氯酸钠浓度优化

研究发现,亚甲基蓝在酸性条件下与溴酸盐、氯酸盐等发生褪色反应,而亚硝酸盐的加入能够加速此反应.在没有亚硝酸盐存在的情况下,溴酸盐与亚甲基蓝的褪色反应速度较快,加入亚硝酸盐后反应加快,但 2 种溶液的吸光度差值不大.在没有亚硝酸盐存在时,亚甲基蓝与氯酸钠的褪色反应很微弱,当加入亚硝酸盐后,反应速度加快,褪色迅速,此 2 种溶液吸光度的差值也很大.因此,在本试验体系中,选择氧化性较弱的氯酸盐.

考察了浓度 $0.05 \sim 0.50 \text{ mol/L}$ 范围内氯酸钠对试验体系峰高的影响.当氯酸钠的浓度为 0.20 mol/L 时体系峰高最高,故在后续试验中使用

0.20 mol/L 的氯酸钠。

2.3.3 硫酸-磷酸浓度优化

该试验体系在酸性条件下能够顺利进行. 分别试验了硫酸、硝酸、磷酸、柠檬酸以及硫酸-磷酸混合酸对体系峰高的影响, 结果发现: 硝酸的峰高较低, 柠檬酸没有峰, 硫酸-磷酸混合酸的峰高最高. 因此, 采用硫酸-磷酸混合酸控制体系的酸度. 试验优化了硫酸-磷酸浓度对试验体系峰高的影响, 当硫酸浓度为 0.06 mol/L, 磷酸浓度为 0.80 mol/L 时, 试验体系信号最好. 因此, 后续试验中采用此浓度的硫酸和磷酸.

2.4 反应温度优化

研究发现, 该试验体系对温度敏感, 温度升高能够加快亚硝酸根对试验体系的催化反应. 在 45 ~ 95 °C 范围内, 峰高一直随温度升高而增大. 但为防止流路产生气泡, 影响峰形, 选择 80 °C 进行后续试验.

2.5 线性范围检出限和相对标准偏差

在上述最优试验条件下, 吸光强度 ΔH 与 NO_2^- 的质量浓度 (在 5 ~ 150 $\mu\text{g/L}$ 和 150 ~ 1 000 $\mu\text{g/L}$ 范围内) 呈良好的线性关系, 线性方程分别为 $\Delta H = 0.7863c + 23.348$ (c 为 NO_2^- 的质量浓度, 单位为 $\mu\text{g/L}$, $n = 6$, $R^2 = 0.994$) 和 $\Delta H = 0.0987c + 127.09$ ($n = 5$, $R^2 = 0.990$). 用 3 倍噪音作为检出标准, 该方法的检出限为 1 $\mu\text{g/L}$. 对质量浓度分别为 10 和 100 $\mu\text{g/L}$ 的 NO_2^- 进行了 11 次连续测定, 相对标准偏差分别为 3.1% 和 4.6%.

2.6 干扰试验

当干扰水平为 $\pm 5\%$ 时, 对 50 $\mu\text{g/L}$ 的 NO_2^- 标准溶液进行了干扰试验, 水样中常见无机阴、阳离子在本试验体系中的干扰情况如下: 1 000 倍以上的有 Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{2+} , Al^{3+} , SO_4^{2-} , NO_3^- 和 PO_4^{3-} ; 800 倍的有 Cr^{3+} , Cd^{2+} , Ba^{2+} , Cl^- , CO_3^{2-} 和 HCO_3^- ; 500 倍的有 Fe^{3+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} 和 Mn^{2+} ; 100 倍的有 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, SiO_4^{2-} , Pb^{2+} , SO_3^{2-} 和 Ni^{2+} ; 50 倍的有 Co^{2+} , Hg^{2+} 和 Br^- ; 1 倍的有 S^{2-} ; I^- 溶液对 50 $\mu\text{g/L}$ 的 NO_2^- 的试验体系不干扰. 试验结果表明, 大量的碱金属、碱土金属以及多数无机阴离子对试验体系没有影响; 而 S^{2-} , I^- 在 NO_2^- 的浓度超过 100 $\mu\text{g/L}$ 时能产生正干扰, 尤其是 S^{2-} 的干扰. 因 S^{2-} 在水体中含量较高, 但是在该试验体系强酸性条件下, S^{2-} 常常会变成 H_2S 的形式挥发, 所以不影响试验体系的检测.

2.7 样品分析

将本文中建立的测定 NO_2^- 的新方法应用于河水和地下水中 NO_2^- 的检测及回收率试验 (结果见表 1 和表 2), 并与国家标准方法——N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法进行比较, 结果令人满意. 样品在进行测定之前进行了过滤, 以防悬浮颗粒物对试验体系的影响.

表 1 实际水样测定结果
Tab. 1 Analytical result of water samples

样品	$\text{NO}_2^- / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$		
	本文方法	国家标准方法	标准偏差/%
河水 1	18.7 ($\pm 1.7\%$)	18.5 ($\pm 1.1\%$)	1.1
河水 2	59.8 ($\pm 0.6\%$)	58.6 ($\pm 1.9\%$)	2.0
地下水 1	22.9 ($\pm 2.1\%$)	23.7 ($\pm 1.8\%$)	3.4
地下水 2	37.4 ($\pm 2.9\%$)	38.0 ($\pm 1.3\%$)	1.6

表 2 回收率试验结果
Tab. 2 Analytical results of recovery

样品	$\text{NO}_2^- / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$			
	样品测定值	加标值	测得值	回收率/%
地下水 1	20.9	50.0	69.7	97.6
		100.0	121.2	100.3
地下水 2	48.2	50.0	96.1	95.8
		100.0	147.3	99.1

2.8 反应机理初探

亚甲基蓝属吩噻嗪类碱性染料, 主要用作生物染色剂和离子缔合型的光度显色剂. 亚甲基蓝与劳氏紫都属吩噻嗪类碱性染料, 这 2 种染料在机构上相似. 劳氏紫在酸性条件下能够被溴酸盐氧化成无色的白劳氏紫^[8]. 根据本研究的试验现象以及亚甲基蓝与劳氏紫结构上极其相似, 推测亚甲基蓝与氯酸盐在酸性条件下发生了氧化还原反应 (反应机理见图 3), 而亚硝酸盐对该反应有催化作用.

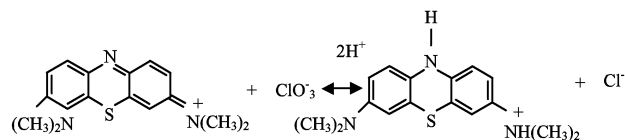


图 3 甲基蓝与氯酸盐的反应
Fig. 3 Reaction of methylene blue with chlorate

3 结论

本研究利用亚硝酸盐对亚甲基蓝与氯酸钠发生的氧化还原褪色反应有催化作用, 建立了测定亚硝酸盐的流动注射-催化褪色光度分析方法. 该方

法与国家标准的光度法相比,有反应灵敏、试剂环保、操作简便、自动化等优点.

致谢:感谢西南交通大学科技发展基金、西南交通大学实验教学与实验技术项目资助.

参考文献:

- [1] 董彦,吕春玲. 基于亚硝化反应分光光度法测定亚硝酸根[J]. 光谱学与光谱分析,2001,21(5): 710-712.
DONG Yan, LÜ Chunling. Spectrophotometric determination of nitrite ion with acridine red based on the nitrosation reaction[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2001, 21(5): 710-712.
- [2] ABBAS A, MORTEZA B, SOMAYEH G, et al. Micell-mediated extraction for the spectrophotometric determination of nitrite in water and biological samples based on its reaction with *p*-nitroaniline in the presence of diphenylamine [J]. Analytical Biochemistry, 2005, 336: 295-299.
- [3] ZHANG Xian, WANG Hong, FU Nina, et al. A fluorescence quenching method for the determination of nitrite with rhodamine [J]. Spectrochimica Acta: Part A, 2003, 59: 1667-1672.
- [4] 龚正君,章竹君. 流动注射化学发光法监测环境水中

的亚硝酸盐[J]. 西南交通大学学报,2003,38(4): 491-493.

GONG Zhengjun, ZHANG Zhujun. Determination of nitrite in water with flow injection chemiluminescence method [J]. Journal of Southwest Jiaotong University, 2003, 38(4): 491-493.

- [5] CONSTANTINE D S, CONSTANTINA N K, CHRISTOS G N. Ion chromatographic method for the simultaneous determination of nitrite and nitrate by post-column indirect fluorescence detection [J]. Journal of Chromatography A, 2003, 1002: 237-241.
- [6] VERA J, ZOLTAN P, STEFAN A. Determination of nitrate and nitrite by high-performance liquid chromatography in human plasma [J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 780: 193-197.
- [7] 龚正君,张新申,陈国和,等. 流动注射-光度法检测皮革废水中的硫化物[J]. 中国皮革,2006,35(9): 43-44, 50.
- [8] JIANG Mian, JIANG Fang, DUAN Jin, et al. Spectrophotometric determination of trace nitrate based on catalytic oxidation of thionine by potassium bromate [J]. Analytica Chimica Acta, 1990, 234: 403-407.

(中、英文编辑:付国彬)

(上接第139页)

- safety management of expressway under bad climate conditions [J]. Highways, 2006(1): 55-59.
- [5] USA. Federal Highway Administration. Best practices for road weather management [M]. Washington, D. C. National Academy Press, 2002: 36-40.
- [6] MARIUSZ P, ISMAIL G, PATRICK K. Analysis and modeling of a dense fogs [J]. Bulletin of the America Meteorological Society, 2004, 84(11): 34.
- [7] MAHER A I N, HERVE S. EREDERIQUE de F. Fog attenuation prediction for optical and infrared waves [J]. Society of Photo-Optical Instrumentation Engineers, 2004, 43: 319-329.
- [8] 中华人民共和国国务院法制办政法司. 道路交通安全法 [M]. 北京: 中国法制出版社,2008: 23-24.
- [9] 袁成松,卞光辉,冯民学,等. 高速公路上低能见度的监测与预报 [J]. 气象,2003,29(11): 36-40.
YUAN Chengsong, BIAN Guanghui, FENG Minxue, et al. Monitoring and forecasting of low visibility on highways [J]. Meteorological Monthly, 2003, 29(11): 36-40.
- [10] 陈新,刘英舜,曹从咏,等. 美国高速公路雾天通行

管理 [J]. 中外公路,2003,23(3): 10-12.

- [11] 冯民学,顾松山,卞光辉. 高速公路浓雾监测预警系统 [J]. 中国公路学报,2004,17(3): 92-97.
FEN Minxue, GU Songshan, BIAN Guanghui. Study of heavy fog monitoring and warning system for freeway [J]. China Journal of Highway and Transport, 2004, 17(3): 92-97.
- [12] 李子华. 中国近40年来雾的研究 [J]. 气象学报, 2001,59(5): 616-624.
LI Zihua. Study of fog in china over the past 40 years [J]. Acta Meteorologica Sinica, 2001, 59(5): 616-624.
- [13] 孙会元,孙黎,韦千全. 公路车速限制与行车安全视距关系研究 [J]. 公路,2002(2): 72-73.
- [14] 齐莹菲,柳本民,郭忠印. 高速公路雾天安全管理系统 [J]. 同济大学学报,2007,35(1): 61-66.
QI Yingfei, LIU Benmin, GUO Zhongyin. Safety management system for freeway in fog [J]. Journal of Tongji University, 2007, 35(1): 61-66.
- [15] 程国柱. 高速道路车速限制方法研究 [D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学,2007.

(中文编辑:秦萍玲 英文编辑:兰俊思)