

新双波长分光光度法测定水中痕量亚硝酸盐氮

林仁权, 厉志玉, 金建洪

摘要: [目的]改进测定水中痕量亚硝酸盐氮。[方法]在酸性介质中,水中亚硝酸盐氮能与对氨基苯磺酰胺重氮化,再与盐酸萘乙二胺产生偶合反应,生成紫红色的产物,根据紫红色的深浅,利用稳定悬浮液吸光特性,测定水中亚硝酸盐氮的新双波长光度法。[结果]在实验条件下,亚硝酸盐氮浓度在 0~0.025 $\mu\text{g/mL}$ 之间存在线性关系($r = 0.99996$)。测定波长为 540 nm 和 580 nm。方法检出限为 0.0005 mg/L。RSD = 1.7%。[结论]本法用于水中亚硝酸盐氮的测定,灵敏度、精密度均高于盐酸萘乙二胺比色法。

关键词: 双波长; 亚硝酸盐氮; 水

Determination of Trace Nitrite Nitrogen in Water by New Dual-wavelengths Spectrophotometry LIN Ren-quan, LI Zhi-yu, JIN Jian-hong (Gongshu Center for Disease Control and Prevention, Hangzhou, Zhejiang 310011, China)

Abstract: [Objective] To develop a simple and sensitive method for determination of trace nitrite nitrogen in water samples. [Methods] Nitrite nitrogen was determined directly using the Griess diazo-coupling reaction and the formed azo dye was measured at 540 nm and 580 nm in hydrochloric acid medium. [Results] Nitrite nitrogen in the linear concentration range of 0-0.025 $\mu\text{g/mL}$ was determined with a detection limit of 0.0005 $\mu\text{g/mL}$. $r=0.99996$, RSD=1.7%. [Conclusion] The method has been applied to the determination of trace nitrite nitrogen in water samples. The possible reaction mechanism was also discussed.

Key Words: dual-wavelengths; nitrite nitrogen; water

亚硝酸根广泛存在于环境中,常用作食品添加剂,进入人体后会引起正常血红蛋白转变成高铁血红蛋白而失去携氧功能,还可形成具有强烈致癌作用的亚硝胺,严重影响人体健康,是水质、食品和环境检测的重要指标之一。近些年,文献报道测定亚硝酸根的方法很多,有分光光度法^[1]、动力学分光光度法^[2]、极谱法^[3]、荧光分析法^[4]等。其中,国标法盐酸萘乙二胺法^[5]是最经典的方法之一,本研究依据悬浮颗粒对光的吸收理论,采用新双波长光度法测定水中痕量亚硝酸盐氮,探索一种受环境因素约束小、适合大批量水样的方法,结果报道如下。

1 实验原理与方法

1.1 实验原理

在稳定的悬浮液体系(包括胶体)中,体系光密度(D)与入射波长 λ 及微粒性质参数(ϵ 、 ϕ)关系为: $D=\phi\cdot\epsilon^{-2}\cdot\lambda^{-\epsilon}$, 其中, ϕ , ϵ 为常数。依据文献[6-8]可得下列方程式:

$$\frac{D_1+1}{D_2+1} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-K}$$

其中 D_1 为在波长 λ_1 时的光密度值; D_2 为在波长 λ_2 时的光密度值; λ_1 、 λ_2 分别为最大吸收波长和在最大吸收波长所得光密度

值一半的波长, K 为常数。由上式可知,当操作环境条件如温度、压力、湿度等改变时, D_1 与 D_2 将同时步变化,但实验表明比值变化很小,说明该式具有环境修正性,无需经常校正。当水样的浑浊度小于 3 度时,可直接测定水样,结果误差小,与单波长分光光度法比较,误差要小很多。

1.2 实验方法

1.2.1 主要仪器与试剂 754 紫外可见分光光度计。亚硝酸盐氮标准溶液: 500 $\mu\text{g/mL}$ 贮备液,临用时用水稀释成 0.10 $\mu\text{g/mL}$ 的工作液。对氨基苯磺酰胺溶液(10 g/L): 称取 5 g 对氨基苯磺酰胺溶于 350 mL (1+6) 盐酸溶液中,用纯水稀释至 500 mL。盐酸萘乙二胺溶液(1 g/L): 称取盐酸萘乙二胺 0.10 g 溶于 100 mL 水中。试剂均为分析纯,水为蒸馏水。

1.2.2 实验方法 按 GB/T 5750.5—2006 重氮偶合分光光度法进行。所选比色皿为 40 mm, 波长为 $\lambda_1 = 540 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 580 \text{ nm}$ 。

2 结果

2.1 吸收光谱

经波长扫描,最大吸收波长为 540 nm,按实验原理选定双波长: $\lambda_1 = 540 \text{ nm}$, $\lambda_2 = 580 \text{ nm}$ 。

2.2 工作曲线

分别取 0.10 $\mu\text{g/mL}$ 标准使用液配相应的标准系列,结果列于表 1。回归方程为: $K = 92.92445 C^{0.956945}$, 相关系数 r 为 0.99996。

[作者简介] 林仁权(1975-),男,大学本科,主管技师;研究方向:理化检验; E-mail: linrq007@sina.com

[作者单位] 杭州市拱墅区疾病预防控制中心,浙江 杭州 310011

表 1 两种波长下亚硝酸盐氮标准系列的光密度值

波长 λ (nm)	标准系列 C (mg/L)				
	0.0020	0.0040	0.0080	0.016	0.020
540	0.039	0.068	0.138	0.280	0.354
580	0.021	0.033	0.066	0.126	0.158
参数 (K)	0.2446	0.4617	0.9146	1.7939	2.1667

2.3 浑浊度对水样的影响。

分别对 3.0, 2.0, 1.0, 0.50 浑浊度的水样进行测定, 计算平均相对标准差, 结果可见, 浑浊度对国标法产生正干扰, 且干扰比较明显, 而对本法影响不大, 见表 2。

表 2 两种方法测定不同浑浊度样品的平均相对标准偏差 (%)

方法	浑浊度 (度) (n=6)			
	3.0	2.0	1.0	0.50
本法	6.4	3.9	-3.6	-3.3
国标法	39.6	27.0	18.4	12.8

2.4 样品分析

吸取适量水样, 按实验方法测定亚硝酸盐氮的含量, 所测结果与盐酸萘乙二胺法基本一致, 见表 3。

表 3 两种方法测定不同品的比较

样品	本法 (mg/L)	国标法 (mg/L)	相对标准偏差 (%)
池塘水 A	0.062	0.063	-1.6
B	0.056	0.055	1.8
生活污水 A	0.087	0.088	-1.1
B	0.109	0.110	-0.9

2.5 精密度与检出限

通过对 0.0080 mg/L 进行 6 次测定, 其相对标准偏差为 1.7%, 相对误差为 1.5%, 而国标法 6 次平行测定其相对标准偏差为 2.6%, 相对误差为 2.2%。可见本方法精密度明显高于国

标法, 平均相对偏差小于国标法。由于有缓冲性质, 有利于提高样品的精密度。按 IOPAC 规定, 检出限计算式^[7]检出限为 0.0005 mg/L, 而国标法检出限为 0.0010 mg/L, 表明本法检出限低于国标法。

3 讨论

本研究采用的新双波长光度法测定水中痕量亚硝酸盐氮含量, 观察范围内有良好的线性关系。其原理新颖、精密度好、灵敏度高, 比单波长法准确, 且计算模型稳定, 不受环境约束, 适于大批量水样的检测, 特别是当水样有一定浑浊度时, 可不用处理直接进行测定, 操作方便快速。

参考文献:

- [1] 王广健. 藏红 T-亚硝酸根偶联反应及其应用于光度法测定亚硝酸根[J]. 分析化学, 1998, 26(4): 495.
- [2] 张文圣, 崔慧, 王术皓, 等. 溴酸钾氧化酸性络深蓝动力学光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 分析试验室, 2001, 20(4): 96-97.
- [3] 王耀光, 齐秀贞, 张丽红. 偶联反应新极谱法测定痕量 NO_2^- [J]. 食品科学, 1995, 16(3): 57-61.
- [4] 冯素环, 唐安娜. 荧光分析法测定痕量亚硝酸钠[J]. 分析试验室, 2001, 20(2): 56-60.
- [5] 中华人民共和国卫生部. GB/T 5750.5-2006 生活饮用水标准检验方法[S]. 北京: 中国标准出版社, 2006.
- [6] 郜洪文. 多波长分光光度法分析悬浊液[J]. 分析仪器, 1992, (2): 47-52.
- [7] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册[M]. 北京: 化学工业出版社, 1984: 233.
- [8] 章鹏飞, 郜洪文, 赵竟芬. 主次双波长新光度法测水体中的三硝基氯苯[J]. 光谱学与光谱分析, 1999, 19(4): 632-634.

(收稿日期: 2009-02-05)

(编辑: 吴德才; 校对: 洪琪)

【精彩预告】

上海市某区居室下水管道微生物污染状况调查

苏瑾, 崔文广, 张世新, 等

为了解居室下水管道中微生物污染状况以及其特点, 上海市疾病预防控制中心的研究人员于 2008 年 9 月随机选取上海市某区 120 个家庭进行下水管道的水封状况调查, 同时检测下水道菌落总数、霉菌、酵母菌、大肠菌群和金黄色葡萄球菌等微生物污染指标。结果显示: 57.5% 存在过下水管道堵塞或者不畅的问题, 85.3% 的下水管道水封没有水。细菌污染水平较高, 其中位数为 $318310 \sim 2745423 \text{ cfu/cm}^2$ 。菌落总数、霉菌、酵母菌、大肠菌群和金黄色葡萄球菌的污染水平在各检测部位间差异有统计学意义 ($P < 0.01$), 嗜水气单胞菌、阴沟肠杆菌、芽孢杆菌、肺炎克雷伯菌肺炎亚种、铜绿假单胞菌是下水管道中检出率最高的 5 种微生物。由此可见居室下水管道微生物污染水平较高, 污染最为严重的是厨房下水管管壁。污染以条件致病菌为主, 应加强卫生监测。

此文将于近期刊出, 敬请关注。