

水中亚硝酸盐检测标准方法比较及其研究进展*

刘建坤,朱家平,郑荣华

(南京地质矿产研究所,江苏 南京 210016)

摘要:对水中亚硝酸盐检测的标准方法进行了比较,从方法原理、适用水质、检测范围、检出限、干扰因素、精密度和准确度等方面总结了各方法的特点,综述了最近三年亚硝酸盐测定方法的研究进展。

关键词:亚硝酸盐;标准方法;比较;进展

中图分类号:O613.61;O621

文献标识码:A

亚硝酸盐广泛存在于土壤、水体、食品等物质中,能使血液中正常携氧的低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白,失去携氧能力而引起组织缺氧,出现青紫而中毒;亚硝酸盐还能与胺类反应生成致癌性的亚胺类物质^[1],导致食道癌和胃癌。因此,它是水质、环境、食品等检测的重要项目。

1 标准方法比较

水中亚硝酸盐的标准测定方法通常采用重氮偶联反应,而生成红紫色染料,方法灵敏,选择性强;此外,还有离子色谱法和新开发的气相分子吸收法,方法简便快速,干扰较少^[1];主要检测标准方法及其比较见表1。

1.1 重氮偶合分光光度法

有较高的灵敏度和选择性,但是所需试剂和显色反应稳定性较差,试剂本身都是毒性大的致癌物质,水中三氯胺产生红色干扰,铁、铅等离子产生沉淀引起干扰,铜离子起催化作用可分解重氮盐,使结果偏低;有色离子有干扰。

1.2 离子色谱法

能同时测定几个阴离子的含量,方便快捷。但当水样中待测离子含量很高时,要稀释较大倍数才能测定,这样多种离子不可能一次测出,需要将样品稀释到合适的倍数予以改善,这一过程往往无法一次到位,耗费大量的时间。由于样品量很小,还要严格防止纯水、器皿以

* 收稿日期:2009-04-19

基金项目:2008年公益性行业科研专项资金项目资助(No. 200811133)、江苏省科技公共服务平台项目资助(No. BM2008113)。

第一作者简介:刘建坤(1983~),男,助理工程师,主要从事化学分析。

及水样预处理过程中的污染。另外离子色谱法还需要离子色谱仪,普及上缺乏可操作性。

1.3 气相分子吸收法

简便快速,干扰较少,在柠檬酸介质中,某些能与NO₂⁻发生氧化、还原反应的物质,达一定量时干扰测定,产生吸收的挥发性有机物也会对测定产生干扰,但气相分子吸收光谱仪价格昂贵,在基层难以普及。

1.4 流动注射光度法

分析速度快,精度高,重现性好,实质为重氮偶合分光光度法,但需要专门的流动注射装置,而且使用镉粉,易造成环境污染。

2 研究进展

目前,国内外已报道的测定亚硝酸根的方法主要有光度法、极谱法、离子色谱法、催化电位法、漆酚树脂传感器直接电位法以及新开发的气相分子吸收法等。李党生等^[9]于2005 年对亚硝酸盐的测定方法研究进展进行了评述。严小平^[10]于2005 年对催化光度法测定亚硝酸根的研究进展进行了评述。李艳霞等^[11]于2006 年对催化动力学法测定亚硝酸根的研究进展进行了评述。赵二劳等^[12]于2007 年对荧光光度法测定亚硝酸根的研究进展进行了评述。因此2005 年之前的方法在此不再赘述,只对最近三年的研究进展进行评述。

表1 亚硝酸根检测主要标准方法及其比较

Table 1 Main standard methods for determination of nitrites and comparison of them

方法名称	分光光度法 ^[2]	重氮偶合分光光度法 ^[3]	重氮偶合分光光度法 ^[4]	离子色谱法 ^[5]	气相分子吸收光谱法 ^[6]	分光光度法测定亚硝酸根 ^[7]	流动分析光度检测法 ^[8]
标准编号	GB 7493-87	GB/T 8538.43-1995	GB/T 5750.5-2006	HJ/T 84-2001	HJ/T 197-2005	DZ/T 0064.60-93	ISO 13395:1996(E)
适用水质	饮用水、地下水、地面水、废水	饮用天然矿泉水	生活饮用水、水源水	地表水、地下水、饮用水、降水、生活污水、工业废水	地表水、地下水、海水、饮用水、生活污水、工业污水	地下水	地下水、饮用水、地表水、废水
表示形式	NO ₂ ⁻ -N	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻ -N	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻ -N	NO ₂ ⁻	NO ₂ ⁻ -N
检测范围(mg/L)	上限0.20	无	无	无	0.012~10(213.9 nm) 上限500(279.5nm)	0.004~0.10	0.01~1
最低检测质量(μg)	无	0.165	0.05	无	无	无	无
LLD (mg/L)	0.003(10 mm) 0.001(30 mm)	0.0033	0.001	无	0.003	无	无
RSD(%)	无	无	9.3/2.8	9.6	2.3~4.6	14.2	无
加标回收率(%)	96~104 93~103	无	90.0~114 96.0~102	89.6~113.1	93~106	无	无

注:分光光度法取样体积均为50 mL,10 mm、30 mm 是指比色皿的光程长。

谭广辉等^[13]研究了基于硫酸介质,亚硝酸根催化溴酸钾氧化健那绿的反应,使其与十二烷基苯磺酸钠缔合的共振光散射强度减弱,据此建立了催化共振光散射分析法测定亚硝酸根的新方法。该法线性范围为 $0.83\sim 41.67\ \mu\text{g/L}$,检出限 $0.70\ \mu\text{g/L}$,RSD为 1.32% 、 1.24% ,样品加标回收率为 $96.1\%\sim 103.9\%$ 。张江等^[14]研究了在磷酸介质中,亚硝酸根催化碘酸钾氧化偶氮胂I褪色反应的适宜条件与影响因素,建立了动力学光度法测定痕量亚硝酸根的新方法,方法线性范围为 $0\sim 80.0\ \mu\text{g/L}$,检出限为 $0.68\ \mu\text{g/L}$ 。严金龙^[15]研究了在磷酸介质中,亚硝酸根对溴酸钾氧化1-(2-吡啶偶氮)-2萘酚(PAN)催化作用的反应条件,建立了测定亚硝酸根的动力学光度法。该法线性范围为 $0.2\sim 8.0\ \text{mg}/25\ \text{L}$,检出限为 $5.7\ \mu\text{g/L}$,RSD小于 2.5% ,回收率在 $101\%\sim 104\%$ 之间。吴湘江等^[16]研究了在稀磷酸介质中,溴酸钾氧化萘酚绿B,亚硝酸根对此氧化还原反应具有灵敏催化作用。据此建立了测定亚硝酸根的催化紫外光度法。该法灵敏度为 $1.58\ \mu\text{g/L}$,线性范围为 $0.1\sim 2.0\ \text{mg}/25\ \text{L}$ 。赵萍^[17]使用吉天水质分析仪建立了测定水中痕量亚硝酸盐氮的流动注射光度方法。以光纤光谱仪CCD作为检测器,采用重氮偶合反应,形成玫瑰红偶氮染料,其最大吸收峰在 $540\ \text{nm}$ 处。最佳显色管路长度 $1.5\ \text{m}$;最佳对氨基苯磺酰胺质量浓度为 $1.0\ \text{g/L}$;最佳N-(1-萘基)乙二胺质量浓度为 $60\ \text{g/L}$,亚硝酸盐氮线性范围为 $0.002\sim 1.0\ \text{mg/L}$,检出限 $0.37\ \mu\text{g/L}$,RSD 0.2% ,实际样品加标回收率均在 $96.5\%\sim 101.2\%$ 之间,测定频率 $60\ \text{样/h}$ 。袁冬梅等^[18-19]利用硫酸介质中亚硝酸根催化溴酸钾氧化罗丹明B、茜素红的褪色反应,建立了测定亚硝酸根的新方法,该法检出限为 $0.14\ \text{mg/L}$,线性范围为 $0.2\sim 0.5\ \text{mg/L}$ 。瞿言勤等^[20]采用负吸收光谱校正技术,研究了在磷酸介质、溴酸钾存在下,亚硝酸根与吡啶橙反应的吸收光谱。基于负吸光度值或负吸光度之和 A_T 在一定范围与亚硝酸根浓度呈线性关系,建立了双波长负吸收催化光度法测定亚硝酸根的新方法,线性范围 $1.0\times 10^{-5}\sim 5.0\times 10^{-7}\ \text{mol/L}$ 。林仁权等^[21]报道了在盐酸介质中,亚硝酸根与对硝基苯胺发生重氮化,在强碱中再与8-羟基喹啉偶联,生成红色化合物,在波长 $530\ \text{nm}$ 处有最大吸收。在实验最适合条件下,亚硝酸根线性范围为 $0\sim 0.8\ \text{mg/L}$,方法检出限为 $0.02\ \text{mg/L}$,RSD= $1.4\%\sim 2.9\%$,样品加标回收率为 $95.7\%\sim 100.6\%$ 。贺艳等^[22]采用电沉积法,研制了在低碳钢基体表面沉积Co-P非晶型合金的化学传感器,用来测定亚硝酸根含量。其Nernst线性范围为 $1.0\times 10^{-2}\sim 1.0\times 10^{-6}\ \text{mol/L}$,斜率为 $47\ \text{mV/dec}$,检测下限可达 $6.0\times 10^{-7}\ \text{mol/L}$ 。席晓岚等^[23]研究亚硝酸根与依文思蓝的褪色反应,建立了亚硝酸根的测定的新方法,其线性范围为 $0\sim 20\ \text{mg}/25\ \text{L}$,摩尔吸光系数为 $\epsilon=1.4\times 10^4\ \text{L}/(\text{mol}\cdot\text{cm})$ 。冯锋等^[24]采用流动注射连续可更新液滴荧光法测定亚硝酸根,体系的激发和发射波长分别为 $492\ \text{nm}$ 和 $516\ \text{nm}$,亚硝酸根含量在 $25\sim 100\ \mu\text{g/L}$ 范围内有良好的线性关系,检测限为 $3.9\ \mu\text{g/L}$ 。杜江燕等^[25]介绍了一种测定亚硝酸根的新荧光探针分子——3-(4-氨基苯基)中氮茛-1-羧酸甲酯(API)。API在酸性介质中与亚硝酸根生成重氮化合物,进一步在碱性介质中生成相应的羟基二氮烯,使荧光强度明显增强。该法亚硝酸根的线性范围为 $4.5\times 10^{-8}\sim 7.5\times 10^{-6}\ \text{mol/L}$,检出限为 $8.3\times 10^{-9}\ \text{mol/L}$ ($0.38\ \mu\text{g/L}$, $S/N=3$)。

综上,亚硝酸根测定的新方法多为催化光度法、流动注射分光光度法、荧光光度法以及采用新重氮偶合剂的传统分光光度法,趋向高灵敏度、低检出限。

3 结 论

(1)通过比较,我们可以根据水质种类以及水中亚硝酸根的含量选择适当的检测方法。
万方数据

同一原理的标准方法,互相交叉、共享的情况较多,重复性的劳动浪费了大量的经费。亚硝酸根的表示形式,精密度、准确度的表现方式,有效数字的保留都有待进一步的规范和统一。各标准方法均未给出测量不确定度,极大地影响了检测数据的溯源性和跨部门、跨行业的对比和利用,因此迫切的需要修订完善地下水无机检测标准方法,建立地下水无机检测溯源系统。

(2)传统光度法虽然有较高的灵敏度和选择性,但显色剂和显色反应稳定性较差,试剂都是致癌物质,会造成二次污染,干扰物较多,会给测定带来不便;催化动力学法反应条件不易控制,稳定性较差,选择性不好,很少用于实际生产;离子色谱法和新开发的气相分子吸收法,方法简便快速,干扰较少,但需要专门的仪器,在基层检测中心普及缺乏可操作性。寻找一种快速、灵敏、选择性好、绿色环保、实用性强的方法仍是今后努力的方向。

参考文献

- [1] 国家环境保护总局,《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2002:268.
- [2] GB 7493-1987,水质亚硝酸盐氮的测定分光光度法[S].
- [3] GB/T 8538.43-1995,饮用天然矿泉水检验方法重氮偶合分光光度法[S].
- [4] GB/T 5750.5-2006,生活饮用水标准检验方法无机非金属指标重氮偶合分光光度法[S].
- [5] HJ/T 84-2001,水质无机阴离子的测定离子色谱法[S].
- [6] HJ/T 197-2005,水质亚硝酸盐氮的测定气相分子吸收光谱法[S].
- [7] DZ/T 0064.60-93,地下水水质检验方法分光光度法测定亚硝酸根[S].
- [8] ISO 13395:1996(E),水质亚硝酸盐中的氮硝酸盐中的氮及二者总氮的测定——流动分析光度检测法[S].
- [9] 李党生,张尧旺.亚硝酸盐测定方法研究进展[J].黄河水利职业技术学院学报,2005,17(1):50-52.
- [10] 严小平.催化光度法测定亚硝酸根的研究进展[J].浙江树人大学学报,2005,5(1):89-93.
- [11] 李艳霞,谢东坡,赵辉.催化动力学法测定亚硝酸根的研究进展[J].周口师范学院学报,2006,23(5):96,07,17.
- [12] 赵二芳,李满秀,赵丽婷.荧光光度法测定亚硝酸根的研究进展[J].冶金分析,2007,27(8):28-34.
- [13] 谭广辉,李贵荣,韩丽娟,等.表面活性剂增敏催化共振光散射法测定痕量亚硝酸根[J].中国卫生检验杂志,2006,16(7):097,197,799.
- [14] 张江,陈玉静,叶松,等.催化动力学光度法测定亚硝酸根[J].信阳师范学院学报(自然科学版),2006,19(1):46-47.
- [15] 严金龙.催化溴酸钾氧化1-(2-吡啶偶氮)-2萘酚动力学光度法测定痕量亚硝酸根[J].理化检验-化学分册,2006,42(8):656-657.
- [16] 吴湘江,刘狄,刘凤萍,等.催化溴酸钾氧化萘酚绿B褪色紫外光度法测定亚硝酸根[J].理化检验-化学分册,2006,42(1):85,95.
- [17] 赵萍.流动注射分光光度法测定亚硝酸根氮[J].分析试验室,2006,25(10):29-31.
- [18] 袁冬梅,杨玲娟,刘玲玲,罗丹明B催化光度法测定亚硝酸根的研究[J].应用化工,2006,35(1):85-86.
- [19] 袁冬梅,杨玲娟.茜素红催化光度法测定亚硝酸根的研究[J].天水师范学院学报,2006,26(2):57-58.
- [20] 瞿言勤,陆浩森.双波长负吸收催化光度法测定痕量亚硝酸根及其反应机理的研究[J].光谱学与光谱分析,2006,26(1):137-139.
- [21] 林仁权,胡文兰,金建洪.亚硝酸根-对硝基苯胺-8-羟基喹啉分光光度法测定亚硝酸根[J].中国卫生检验杂志,2006,16(7):228,328.

- [22] 贺艳,董玲玲,艾菁,等. 一种新的测定亚硝酸根的化学传感器[J]. 化学世界,2006,(8):449-450.
- [23] 席晓岚,徐红,季宇飞. 依文思蓝褪色光度法测定亚硝酸根[J]. 化学世界,2006,(3):151,251,351.
- [24] 冯锋,陈泽忠,梁文娟,等. 荧光法用于痕量亚硝酸根的测定[J]. 山西大同大学学报(自然学科版), 2007,23(1):31-33.
- [25] 杜江燕,李静,沈永森,等. 荧光试剂 3-(4-氨基苯基)中氮茚-1-羧酸甲酯用于亚硝酸根测定[J]. 分析测试学报,2007,26(2):191-194.

Comparison of standard methods for determination of nitrites in water and progress in researches on determination methods

LIU Jian-kun, ZHU Jia-ping, ZHENG Rong-hua

(*Nanjing Institute of Geology and Mineral Resources, Nanjing 210016*)

Abstract

Basing on the comparison of standard methods for determination of nitrites in water, this paper reviews the characteristics of the methods from the fundamentals of methods, applicable quality of water, detection range, detection limit, interference factor, sensitivity, accuracy and precision, and summarizes the progress in researches on methods for determination of nitrites in water in recent three years.

Key words: nitrite; standard method; comparison; progress