

反相流动注射 长光程多波长分光光度法 测定饮用水中超痕量亚硝酸盐

马剑 张敏 袁东星* 李权龙

(厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室, 厦门大学环科中心, 厦门 361005)

1 引言

亚硝酸盐是致癌物质 N-亚硝胺的重要前体, 故国家对饮用水中亚硝酸盐的含量有严格的要求。目前通常采用重氮偶联分光光度法检测水体中亚硝酸盐但该方法检测限为 $1 \mu\text{g/L}$ 。但是, 此检测限仅略低于国标中对瓶装饮用纯净水中亚硝酸盐含量的要求 ($2 \mu\text{g/L}$)。该方法操作时人为误差较大。本研究将反相流动注射与 LWCC 相结合, 建立了饮用水中超痕量亚硝酸盐的快速检测方法, 并用于分析市场上常见的瓶装饮用水和自来水样品。与其他检测方法相比, 本方法具有样品消耗量少 (10 mL 平行测定 3 次); 方法灵敏度高, 定量下限为 $0.09 \mu\text{g/L}$; 线性范围宽 ($0.09 \sim 110 \mu\text{g/L}$); 分析速度快, 样品通量为 45 h^{-1} ; 适用于工业在线分析和实时检测等特点。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 FA3110 流动注射分析仪 (北京吉天仪器有限公司); USB 2000+ 微型光纤光谱仪及配套光源与软件 (美国 Ocean Optics 公司); LWCC-2200 型液芯波导流通池 (光程 2 m ; 美国 World Precision Instruments 公司); Sep-Pak C18 固相萃取柱 (用于试剂在线纯化, 美国 Waters 公司)。

根据国标 5750.5-2006 配制 10 g/L 对氨基苯磺酰胺 (SAM) 溶液和 1 g/L 盐酸 N-(1-萘)-乙二胺 (NED) 溶液, 将两溶液按 1:1 (V/V) 混合得到显色剂储备液, $4 \text{ }^\circ\text{C}$ 保存。用时稀释 5 倍作为显色剂使用液, 当天配制。亚硝酸盐储备液 (0.6900 g/L NO_2^- 计); 准确称取 0.3450 g 在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 干燥恒重的 NaNO_2 (A.R., 上海国药集团) 溶于纯水中, 定容至 500 mL 用时稀释成标准工作液。所用试剂均为分析纯, 实验用水经 Millipore Simplicity 超纯水系统处理的超纯水。

2.2 实验方法 连接反相流动注射流路, 采样时间 10 s ; 进样时间 80 s ; 检测波长 540 、 570 和 600 nm ; 校正波长 710 nm 。

3 结果与讨论

3.1 检测条件的优化 (1) 吸收光谱的绘制和波长的选择 亚硝酸盐与显色剂反应后溶液在 540 nm 具有最大吸收。本研究用电荷耦合器件 (CCD) 光谱仪在 540 、 570 和 600 nm 同时检测, 以满足分析的高灵敏度和宽线性范围的要求。选择基本无吸收的 710 nm 作为校正波长, 以消除试剂和样品的界面因折射率不同产生的 Schlieren 效应。(2) 显色剂浓度的选择 对显色剂储备液进行稀释, 随着稀释倍数的增大, 显色剂浓度的降低, 吸光值逐渐减小。但是当显色剂浓度较高时, 空白吸光值亦较大, 而且由于试剂过量, 仅试剂带两端与样品混合的部分有反应发生, 试剂带中部则无样品参与反应, 导致双峰出现。综合考虑灵敏度和峰形, 后续实验中显色剂溶液中含 1 g/L SAM 和 0.1 g/L NED。(3) 进样体积的选择 在 $75 \sim 300 \mu\text{L}$ 之间考察进样环的体积对检测信号的影响。在进样体积大于 $100 \mu\text{L}$ 时, $1.84 \mu\text{g/L}$ 亚硝酸盐溶液的吸光值基本不变。但空白值随进样体积增加而增加, 且峰有展宽的趋势。因此选择 $100 \mu\text{L}$ 为进样体积。(4) 流速的选择 在 $0.6 \sim 1.6 \text{ mL/min}$ 之间考察流速对于信号值的影响。综合考虑灵敏度和分析速度, 选择流速为 1.0 mL/min 。(5) 反应盘管长度的选择 流速确定后, 在 $50 \sim 250 \text{ cm}$ 之间考察反应盘管长度对信号值的影响。信号值在反应盘管长度为 150 cm 时达到最大值, 盘管长度大于 150 cm 后, 峰逐渐变宽, 且有平头峰出现, 信号峰值降低, 还降低了采样频率。综合考虑灵敏度和分析速度, 选择反应盘管长度为 150 cm 。

3.2 工作曲线、精密度与方法检出限 在所选择的最佳条件下, 不同检测波长下的工作曲线分别为 $A = (0.0942 \pm 0.001)C + (0.028 \pm 0.001)$ ($R^2 = 0.9996$, 540 nm), $A = (0.0471 \pm 0.000)C + (0.011 \pm 0.001)$ ($R^2 = 0.9996$, 570 nm) 和 $A = (0.0042 \pm 0.000)C + (0.017 \pm 0.001)$ ($R^2 = 0.9971$, 600 nm)。本方法线性范围为 $0.092 \sim 110.4 \mu\text{g/L}$ 。对 $1.84 \mu\text{g/L}$ 亚硝酸盐溶液连续测定 9 次, RSD 为 0.50% 。对空白溶液连续测定 10 次, 得方法的检出限为 $0.02 \mu\text{g/L}$ 。

3.3 干扰实验 以 5% 测定偏差为限, 对 $1.84 \mu\text{g/L}$ 亚硝酸盐溶液的测定, 可允许下列倍数的饮用水中常见离子同时存在: 20000 倍量的 H_2SO_4 , 10000 倍量的 K^+ 、 Cl^- 、 HCO_3^- , 5000 倍量的 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 。

3.4 样品测定 用本实验建立的方法分析市场常见的瓶装纯净水、矿泉水及实验室自来水中亚硝酸盐浓度, 结果表明, 所测的样品均符合国家标准对瓶装饮用水和生活饮用水中亚硝酸盐含量的规定。基底加标回收率为 $92.2\% \sim 101.7\%$ 。

2008-06-10 收稿; 2008-08-25 接受

* E-mail: yuandx@xmu.edu.cn