

来稿摘登

反相流动注射-紫外光还原-分光光度法测定饮用水中的硝酸盐

张敏 袁东星* 冯思超 黄勇明

(厦门大学近海海洋环境科学国家重点实验室 厦门大学环境科学研究中心 厦门 361005)

1 引言

硝酸盐广泛存在于各种环境水体中。当饮用水中硝酸盐浓度过高时,可能对人体健康造成危害;地表水中硝酸盐大量积累,则可能引起藻类过度繁殖,溶解氧耗竭,水质恶化。目前,检测硝酸盐的最常用方法是将硝酸盐还原为亚硝酸盐,再经重氮偶联反应后由分光光度法进行测定^[1]。此类方法已较好地与流动分析技术相结合,广泛应用于测定环境样品中硝酸盐^[2-4]。硝酸盐还原为亚硝酸盐常用的方法有镉柱还原法^[2,3]、硫酸肼还原法^[4]、锌镉还原法^[5],虽然这些方法的还原效率较高,但所用的还原试剂毒害大。紫外光还原法虽然是不完全还原法,但避免了有毒有害试剂的使用,且操作简便。在紫外光照射下,硝酸盐可生成亚硝酸盐,但反应中产生的氧原子可与亚硝酸盐再结合,将其氧化为硝酸盐。有研究发现,加入适量二乙烯三胺五乙酸(DTPA)或乙二胺四乙酸(EDTA)可阻碍氧原子与亚硝酸盐的再结合,提高光还原效率^[6]。但在光还原方法中,硝酸盐的定量分析易受亚硝酸盐的干扰^[6]。本实验采用紫外光还原法,将硝酸盐还原为亚硝酸盐,再由分光光度法检测。采用反向流动注射的流路,光还原试剂注入作为载流的样品中。未混有光还原试剂的载流样品与显色试剂的混合液作为参比溶液,产生基线信号;混有光还原试剂的样品区带发生光还原反应,所得信号峰相对于基线的峰高作为硝酸盐浓度定量的依据。本方法不使用有毒有害还原试剂,光还原反应器制作简单、操作简便、方法灵敏度高、受亚硝酸盐干扰小,适用于对饮用水源水进行连续测定或发展为原位监测方法。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂 LEAD-4 型 4 通道蠕动泵、硅橡胶泵管(保定兰格恒流泵有限公司);TUV 8W 低压汞灯(飞利浦公司);六通进样阀、八位选择阀(美国 Vici 公司);LS-4L 卤钨灯光源、USB 2000 微型光纤光谱仪(美国 Ocean Optics 公司);2 cm 流通池。光反应器由全氟乙丙烯管(FEP ϕ 0.8 mm ID)缠绕在低压汞灯上制作而成,其被塞入聚氯乙烯(PVC)管。各流路通道亦由 FEP 管连接。仪器控制及数据采集、处理软件由 LABVIEW(美国 NI 公司)程序语言编写。

标准溶液:将 105 °C 下干燥至恒重的 KNO_3 用纯水配制成 10 mmol/L 的标准储备液,用时稀释。显色试剂:5 g 磺胺溶于 450 mL 10% (V/V) HCl 中,加入 0.25 g 盐酸萘乙二胺,定容至 500 mL;光还原试剂:0.8 g 二乙烯三胺五乙酸(DTPA)与 7.2 g 十二水合磷酸氢二钠溶于 150 mL 纯水中,用 1 mol/L NaOH 调至 pH 8.5,定容至 200 mL。所用试剂均为分析纯。

2.2 实验方法 按图 1 所示连接流路。进行样品测定时,由八位选择阀(SV)选择样品或标准溶液作为载流,光还原试剂由六通进样阀(V)注入载流中,经过光反应器中的盘管 C1,硝酸盐还原为亚硝酸盐,然后再与显色试剂混合,在混合盘管 C2 中发生显色反应,流经检测器后排出系统。选择偶氮化合物的最大吸收波长(540 nm)为检测器测定波长,无吸收的 700 nm 作为校正波长,以消除试剂和样品的界面因折射率差异产生的信号。测定时,用尚未注入光还原试剂的样品与显色试剂的混合液作为参比溶液(获得基线),用注入光还原试剂后所得到的吸收峰相对于基线的峰高作为硝酸盐浓度定量的依据。

3 结果与讨论

3.1 光还原试剂注入体积的影响 各条件优化实验中均以 20 $\mu\text{mol/L}$ 硝酸盐标准溶液作为考察对象,每个样品重复测定 3 次。研究了光还原试剂注入体积为 45 ~ 190 μL 时,试剂量不足,光还原反应不完全;光还原试剂注入体积为 190 ~ 315 μL 时,信号强度无显著变化,但所得峰型展宽,样品分析时间增长。因此注入体积选择为 190 μL 。

3.2 样品及试剂流速的影响 样品和试剂流速增加,反应时间减少,信号值降低,分析速度加快;流速降低,反应时间增

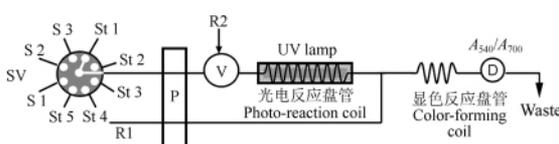


图 1 r-FIA 流路图

Fig. 1 Schematic diagram of r-FIA system

SV, 八位选择阀(8-Position selection valve); S 1 ~ 3, 样品(Sample); St 1 ~ 5, 标准溶液(Standard solution); P, 蠕动泵(Peristaltic pump); V, 六通进样阀(6-Port valve); R1, 显色试剂(Color-forming reagent); R2, 光还原试剂(Photo-reaction reagent); UV lamp, 8 W 紫外灯; D, 检测器(Detector)。

2010-11-27 收稿; 2010-12-29 接受

本文系国家“863”项目(No. 2007AA061501)和“长江学者和创新团队发展”计划(No. 40821063)资助项目

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

加,信号值升高,分析速度减慢。综合考虑灵敏度和分析速度,样品流速选择为0.4 mL/min;显色试剂流速为0.2 mL/min。

3.3 光反应盘管与显色反应盘管长度的影响 考察了光反应盘管(C1)长度在1.5~3.5 m之间对信号值的影响,随C1长度的增长,光还原反应越充分,信号值升高;但C1过长时,信号峰展宽也随之增大,所以C1长度选择为3 m。显色反应盘管(C2)长度在73~230 cm之间对信号强度无明显的影响,故C2长度选择为73 cm。

3.4 光还原试剂 pH 值和 Na_2HPO_4 浓度的影响 光还原试剂 pH 值影响信号强度。紫外光还原反应易在碱性条件下发生,在酸性条件下光还原效率极低。在 pH 7.0~9.1 之间考察 pH 值对信号强度的影响。当 pH=8.5 时,本方法最为灵敏。考察了 Na_2HPO_4 浓度(0~150 mmol/L)对信号强度的影响。当 Na_2HPO_4 浓度高于 100 mmol/L 时,信号强度趋于稳定。

3.5 DTPA 浓度的影响 当光还原试剂中 DTPA 浓度过低时,光反应过程中生成的亚硝酸盐与氧原子再结合,不利于亚硝酸盐的形成;当 DTPA 浓度过高,可能造成硝酸盐的光还原效率下降。考察了 DTPA 浓度(0~25 mmol/L)对信号强度的影响。DTPA 浓度在 10~20 mmol/L 时,亚硝酸盐的生成量较稳定。浓度较高的 DTPA 在酸性显色试剂中可能析出,堵塞管路。本实验中缓冲溶液 DTPA 浓度选择 10 mmol/L。

3.6 工作曲线、精密度与检出限 在最佳实验条件下,硝酸盐浓度在 0.2~40 $\mu\text{mol/L}$ 范围内与信号峰值呈良好线性关系,工作曲线回归方程为 $A = 0.0086 + 0.02479C$ ($\mu\text{mol/L}$, $n = 8$, $R^2 = 0.9987$)。对空白溶液连续测定 20 次,以 3 倍信噪比计算方法检出限为 0.053 $\mu\text{mol/L}$ 。对 20 $\mu\text{mol/L}$ 硝酸盐标准溶液连续测定 48 次,相对标准偏差(RSD)为 2.2%。样品分析速率为 13 样/h。经计算硝酸盐紫外光还原效率高于 80%。

3.7 共存离子的影响 以 $\pm 5\%$ 偏差为限,取 20 $\mu\text{mol/L}$ 硝酸盐标准溶液进行干扰实验。结果显示,100 倍的 Na^+ ; 80 倍的 Cl^- , Br^- 和 K^+ ; 50 倍的 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 和 NH_4^+ ; 30 倍的 CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , F^- 和 Mn^{2+} ; 20 倍的 I^- ; 10 倍的 Mg^{2+} ; 5 倍的 Fe^{2+} , Fe^{3+} 和 Ca^{2+} 对测定无干扰。亚硝酸浓度为 20 $\mu\text{mol/L}$ 时,对 20 $\mu\text{mol/L}$ 硝酸盐测定无影响;但亚硝酸盐浓度过高时,基线信号吸光值较高,影响硝酸盐测定。综上所述,本方法较易受水中部分常见离子干扰,可使用阳离子交换树脂在线去除金属离子的干扰。但对基底较为简单的水样(如饮用水和清洁地表水)则可直接测定。

应用本方法对市售饮用纯净水、去离子水、厦门大学凌云水库的水样进行了测定,加标回收率为 90.9%~100.6%。

References

- 1 Moorcroft M J, Davis J, Compton R G. *Talanta*, **2001**, 54(5): 785~803
- 2 Zhang M, Yuan D, Chen G, Li Q, Zhang Z, Liang Y. *Microchim. Acta*, **2009**, 165(3-4): 427~435
- 3 HAN Bin, CAO Lei, ZHENG Li, SONG Zhuan-Ling, JIANG Feng-Hua, ZANG Jia-Ye, WANG Xiao-Ru(韩彬,曹磊,郑立,宋转玲,蒋凤华,臧家业,王小如). *Chinese J. Anal. Chem.* (分析化学), **2010**, 38(12): 1832~1837
- 4 Pons C, Santos J L M, Lima J L F G. *Microchim. Acta*, **2007**, 161(1-2): 73~79
- 5 JIN Ming-Ming, TANG Ren-You(金明明,唐仁友). *Marine Environmental Science* (海洋环境科学), **2002**, 21(2): 50~56
- 6 Takeda K, Fujiwara K. *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 276(1): 25~32

Reversed Flow Injection Analysis of Nitrate in Drinking Water with UV-induced Reduction to Nitrite and Spectrophotometric Detection

ZHANG Min, YUAN Dong-Xing*, FENG Si-Chao, HUANG Yong-Ming

(State Key Laboratory of Marine Environmental Science,

Environmental Science Research Center, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract An environmental friendly method was developed based on reversed flow injection (r-FIA) with UV-induced reduction of nitrate to nitrite and spectrophotometric detection. Sample or standard solutions were mixed with a phosphate buffer solution containing diethylenetriaminepentaacetate (DTPA), and then passed through a UV reduction reactor equipped with an 8 W low pressure mercury lamp, where the nitrate was reduced to nitrite. The formed nitrite was detected with spectrophotometric method through Griess reaction. Less than 20 $\mu\text{mol/L}$ of nitrite showed no effect on the nitrate analysis. Reduction efficiency over 80% was obtained. The detection limit of the proposed method was 0.053 $\mu\text{mol/L}$ and linear range was 0.2~40 $\mu\text{mol/L}$. A sample of 20 $\mu\text{mol/L}$ nitrate was continually measured for 48 times, and a RSD of 2.22% was obtained. The recoveries of drinking waters were between 90.9%~100.6%.

Keywords Nitrate; ultraviolet-induced reduction; Flow injection; Spectrophotometry

(Received 27 November 2010; accepted 29 December 2010)