

文章编号: 1000-5013(2008)01-0080-04

水样中 $\text{NO}_2^- \text{--N}$ 的间隔流动分析法

方青松¹, 林建清², 张晓萍¹, 杨志景², 林锦美²

(1. 厦门市环境监测中心站, 福建 厦门 361004; 2. 集美大学 环境工程研究所, 福建 厦门 361021)

摘要: 利用 SKALAR San⁺⁺ 连续流动分析仪, 研究间隔流动分析法(SFA)测定亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^- \text{--N}$)的线性范围、精密度、准确度、方法最低检测限、加标回收率。结果表明, 间隔流动分析法测定水样中 $\text{NO}_2^- \text{--N}$ 质量浓度具有很高的精确度和准确度, 其工作曲线的线性范围为 $0.01 \sim 10.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 亚硝酸盐氮最低检出质量浓度为 $2.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 方法的相对标准偏差小于 5%, 平均回收率为 93.3% ~ 102.4%。将间隔流动分析方法和国家标准方法 N-(1-萘基)-乙二胺光度法进行比对实验, 结果显示, 两种方法的测定结果在统计学上无显著性差异。可见, 采用 SFA 法测定水样中 $\text{NO}_2^- \text{--N}$, 方法的性能参数符合国家标准的要求。

关键词: 亚硝酸盐; 间隔流动分析; 环境监测; 分光光度法

中图分类号: X 830.2; T Q 126.2⁺ 5

文献标识码: A

亚硝酸盐普遍存在于地面水和食品中, 是一种重要的污染物。亚硝酸盐的常用测定方法有离子色谱法、N-(1-萘基)-乙二胺光度法、气相分子吸收光谱法等^[1-5]。目前, 环境监测的实践中, 自动化监测已逐渐取代一些手工操作的传统化学分析方法。20 世纪 50 年代末期, 间隔流动分析(SFA)首次用于实验室的自动化分析和在线监测^[6]。间隔流动分析(SFA)和流动注射分析(FIA)是两种特别适用于大批量常规样品分析的自动仪器分析方法^[7-11]。特别是 SFA, FIA 与光吸收、荧光、化学发光等光学检测器的联用测定有机物, 以及作为一种进样和在线富集的方法与 AAS, ICP 的联用进行元素分析, 提高了测定的灵敏度, 扩大了分析的范围^[6]。国际标准化组织(ISO)和美国环境保护署(EPA)正考虑将一些 SFA, FIA 方法作为标准分析方法。但是, 该仪器价格昂贵, 国内的环境监测工作者使用的不多, 在我国的环境监测领域尚未得到广泛应用。目前, 国内对间隔流动分析的探讨主要集中在介绍性的推广和某些技术指标的讨论, 缺乏整体应用技术的规范和验证, 影响了该项技术在中国环境监测领域的应用。本文就亚硝酸盐的 SFA 分析方法进行研究。

1 材料与方法

1.1 仪器

SKALAR San⁺⁺ 连续流动分析仪, 540 nm 滤光片(荷兰 SKALAR 公司), PHS-3C 型精密酸度计及 pH 玻璃电极(福建厦门分析仪器厂)。

1.2 试剂

磺胺, α -萘基乙二胺(上海国药集团化学试剂有限公司)。亚硝酸盐标准溶液(以氮计, $100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。亚硝酸盐氮标准溶液(国家环境保护总局标准样品研究所出品): 国标样品 1# 稀释 25 倍后, 质量浓度为 $(55.1 \pm 2.5) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 国标样品 2# 稀释 25 倍后, 质量浓度为 $(1.61 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$; 国标样品 3# 稀释 25 倍后, 质量浓度为 $(93.4 \pm 4.2) \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 国标样品 1# 稀释 25 倍后, 质量浓度为 $(1.85 \pm 0.04) \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。其余所用到的化学试剂均为分析纯。 α -萘基乙二胺溶液: 量取 150 mL, 85%

收稿日期: 2007-11-08

作者简介: 方青松(1969-), 男, 工程师; 通讯作者: 林建清(1966-), 男, 副教授, 博士, 主要从事环境监测的研究。E-mail: jqlin@jmu.edu.cn.

基金项目: 福建省自然科学基金资助项目(D0440007); 福建省科技计划项目(2005Y016, 2005N046)。

的 H₃PO₄ 于 700 mL 二次去离子水中, 加入 10 g 磺胺和 0.5 g α-萘基乙二胺, 溶解后定容至 1 L(用棕色瓶装, 不用时放入冰箱, 有效期为 14 d)。NH₃-NH₄Cl 缓冲液: 称取 50 g NH₄Cl 溶于 800 mL 二次去离子水中, 加入约 1 mL 的氨水调节 pH 值为 8.2, 定容至 1 L(不使用放入冰箱, 有效期 14 d)。NO₂⁻-N 临时储备液 I (1.00 mg · L⁻¹), NO₂⁻-N 临时储备液 II (10 mg · L⁻¹)。

1.4 仪器分析条件

SFA 自动分析仪的分析条件^[12]: 进样时间为 60 s, 清洗时间为 90 s, 进样速度为 1 mL · min⁻¹, 数据处理采用 Flow Access 软件。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的讨论

标准曲线的测定结果, 如图 1 所示。从图 1 中可以看出, NO₂⁻-N 谱图相对峰高(H_{re})的响应与溶液

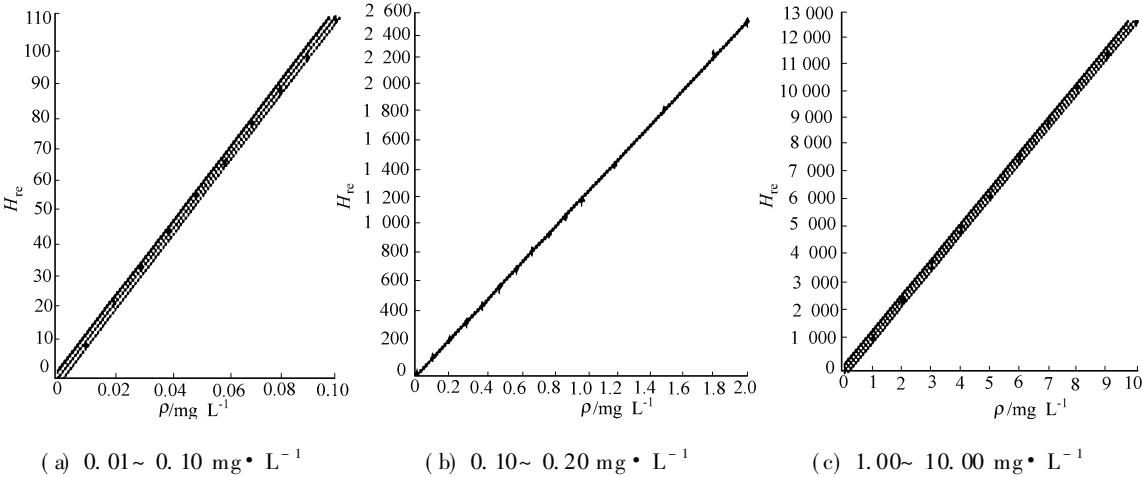


图 1 NO₂⁻-N 标准曲线图

Fig. 1 Standard calibration curve of nitrite concentration

质量浓度(ρ)间存在良好的线性关系。在 3 个工作曲线范围内, 其相关系数分别为 0.999 76, 0.999 92, 0.999 82, 校正曲线相对峰高分别为 $H_{re} = 1\,073.68C + 3.46$, $H_{re} = 1\,247.67C - 13.31$, $H_{re} = 1\,279.55C + 20.20$, 符合要求。

2.2 精密度和准确度的测定

按测定上限浓度为 0.100 mg · L⁻¹, 配制亚硝酸盐氮质量浓度为 10.0, 50.0, 90.0 μg · L⁻¹ 的测试样品溶液 1# ~ 3#。每份标准溶液平行测定 6 次, 且在操作过程中每 10 个样品加一个次高标准使用液校正基线漂移, 使操作者能够及时了解仪器的运行情况^[13], 结果如表 1 所示。从表 1 可知,

表 1 精密度和准确度的测定

Tab. 1 Determination of exactitude and accuracy

平行号	测试样品						国标样品			
	1#		2#		3#		1#	2#	3#	4#
$\rho/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.010 6	0.011 0	0.048 9	0.049 0	0.092 6	0.092 5	0.055 1	0.094 7	1.604 7	1.810 5
	0.010 5	0.008 9	0.049 4	0.048 3	0.090 7	0.091 5	0.055 3	0.094 2	1.604 0	1.837 3
	0.010 3	0.010 8	0.049 9	0.050 6	0.090 6	0.089 5	0.055 5	0.092 8	1.606 4	1.835 6
	0.011 2	0.009 7	0.049 5	0.050 2	0.089 5	0.090 4	0.056 6	0.093 3	1.603 4	1.824 7
	0.010 1	0.011 5	0.050 0	0.048 2	0.092 1	0.092 0	0.056 8	0.093 8	1.610 5	1.849 8
	0.010 0	0.010 4	0.049 6	0.050 3	0.092 0	0.091 0	0.055 1	0.093 4	1.603 5	1.847 3
$\bar{\rho}/\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$	0.010 1		0.049 5		0.091 2		0.055 7	0.093 7	1.605 4	1.834 2
$S/\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$	0.702		0.769		1.080		0.766	0.681	2.720	14.690
$S_{re}/\%$	6.95		1.55		1.19		1.37	0.73	0.17	0.80

1# 测试样品的测定平均值为 10.1 μg · L⁻¹, 其相对偏差为 6.95%; 2# 测试样品的测定平均值为 49.5

$\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其相对偏差为 1.55%; 3# 测试样品的测定平均值为 $91.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 其相对偏差为 1.19%. 结果均符合国家规范要求^[3], 说明方法精密度良好.

将亚硝酸盐氮环境标准样品 1# ~ 4# 稀释 25 倍, 每个标准样品用 SKALAR San⁺⁺ 连续流动分析仪平行测定 6 次, 结果如表 1 所示. 从表 1 可知, 这 4 种亚硝酸盐氮国标样品采用 SFA 法测定的平均值分别为 $0.0557, 1.6054, 0.0937, 1.8342 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, 均在相应的浓度误差范围内, 其相对标准偏差分别为 1.37%, 0.73%, 0.17%, 0.80%. 说明该方法的准确度高, 符合国家规范要求^[3].

2.3 检出限的测定

移取 0.5 mL 的 $1.00 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2^- - \text{N}$ 临时储备液 I 定容至 100 mL , 配制成 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮标准溶液; 参照美国 EPA 对方法检出限的规定, 用浓度为预期方法检出限的 2~3 倍的样品(采用 $5.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 亚硝酸盐氮标准溶液)平行测定 7 次^[7]. 最低检测限 ρ_{MDL} 计算公式^[7]为

$$\rho_{\text{MDL}} = t \times S_{\text{D}}$$

上式中, 重复测定 7 次, 置信水平为 99%, t 值为 3.143, S_{D} 为标准偏差. 结果表明, 水样中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的 SFA 测定, S_{D} 为 $0.684 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 即方法的最低检测限测定值为 $2.1 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

在 $1.0 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1} \text{ NO}_2^- - \text{N}$ 的工作范围内, SKALAR San⁺⁺ 连续流动分析仪于 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 处有很好的线性关系. 因此, 测定过程中为保护 SKALAR San⁺⁺ 连续流动分析仪不受高浓度 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的污染而影响其工作能力, 故认为 $10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 为 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ SFA 法测定的方法最高检出限.

2.4 方法测定结果比对

选择测定厦门市环境监测中心站大楼外水塘水样的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$, 并加入 $1.0 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的标准使用液, 分别用 SFA 法和 N-(1-萘基)-乙二胺光度法(国标法)^[4] 进行加标测定回收率 3 次. 结果表明, SFA 法测得的加标回收率在 93.3%~102.4% 之间, 而 N-(1-萘基)-乙二胺光度法测得的加标回收率在 92.1%~98.2% 之间.

2.5 标准样品比对

将水样中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 的 SFA 测定法与 N-(1-萘基)-乙二胺光度法(国标法)进行平行 6 次对比实验. 其中, N-(1-萘基)-乙二胺光度法是对国标样品 2# 的亚硝酸盐氮环境标准样品进行测定. 结果表明, SFA 测定法的测定平均值(ρ_1)为 $92.53 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准偏差(S_1)为 $0.850 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$; 而国标法的测定平均值(ρ_2)为 $92.00 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, 标准偏差(S_2)为 $0.548 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$.

由于 F 检验主要用于判断两组数据的标准偏差之间是否存在显著性差异, t 检验主要用于判断两组数据的平均值之间是否存在显著性差异^[4+15]. 因此, 对实验结果进行 F 检验和 t 检验.

(1) F 检验. 由实验结果可知, $S_{\text{max}}^2 = 7.22 \times 10^{-7}$, $S_{\text{min}}^2 = 3.00 \times 10^{-7}$, $F = \frac{S_{\text{max}}^2}{S_{\text{min}}^2} = 2.41$. $f_1 = n_{\text{max}} - 1 = 5$, $f_2 = n_{\text{min}} - 5$, 给定 $\alpha = 0.05$, 查表得临界值, $F_{\alpha/2}(f_1, f_2) = 5.05$. 比较 F 与 $F_{\alpha/2}(f_1, f_2)$, 表明无显著性差异.

(2) t 检验. 根据表达式

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2}{\sqrt{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2}} \cdot \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}},$$

可得出 $t = 1.29$, $f = n_1 + n_2 - 2 = 10$, 给定 $\alpha = 0.05$, 查表得临界值 $t_{\alpha}(f) = 2.23$. 比较 t 与 $t_{\alpha}(f)$, 表明无显著性差异.

通过 F 检验和 t 检验, 可以看出两种方法的测定结果无统计学显著性差异.

3 结束语

以 SKALAR San⁺⁺ 连续流动分析仪对水样的 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 浓度测定的线性范围、精密度、准确度、方法最低检测限、加标回收率进行了研究, 并采用同一标准样品将间隔流动分析方法和国家标准方法进行对比实验. 结果显示, 间隔流动分析法测定水样中 $\text{NO}_2^- - \text{N}$ 质量浓度具有很高的精确度和准确度, 方法稳定、可靠, 性能参数符合国家环境保护总局编制的《水和废水监测分析方法》的要求.

参考文献:

- [1] 龚正君, 章竹君. 环境水样中亚硝酸盐和硝酸盐监测方法研究[J]. 西南交通大学学报, 2005, 40(2): 277-280.
- [2] 张玉兰, 杨翠凤. 环境中硝酸盐和亚硝酸盐测定方法研究进展[J]. 浙江化工, 2005, 36(6): 39-40.
- [3] 国家环境保护总局水和废水监测分析方法编委会编. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境出版社, 2002.
- [4] 国家环境保护总局科技标准司. 中国环境保护标准汇编(1979-2000): 水环境分册[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2001: 284-288.
- [5] 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英. 环境监测[M]. 北京: 高等教育出版社, 2004.
- [6] 肖文, 余萍. 间隔流动分析和流动注射分析在环境监测中的应用[J]. 环境科学动态, 2003, (1): 39-41.
- [7] ZHANG Jia-zhong, KELBLE C, MILLER O F J. Gas-segmented continuous flow analysis of iron in water with a long liquid waveguide capillary flow cell[J]. Analytica Chimica Acta, 2001, 438: 49-57.
- [8] BURAKHAM R, OSHIMA M, GRUDPAN K, et al. Simple flow injection system for the simultaneous determination of nitrite and nitrate in water samples[J]. Talanta, 2004, (64): 1259-1265.
- [9] ZHANG Jia-Zhong, ORTNER P B, FISCHER C J. Determination of nitrate and nitrite in estuarine and coastal waters by gas segmented continuous flow colorimetric analysis: Method 353.4[EB-OL]. [1997-09-01]. http://www.epa.gov/microbes/m353_4.pdf
- [10] DANIEL A, BIROT D, LEHAITRE M, et al. Characterization and reduction of interferences in flow-injection analysis for the in situ determination of nitrate and nitrite in sea water[J]. Analytica Chimica Acta, 1995, (308): 413-424.
- [11] 罗若荣, 张红宇, 邓辉萍. 间隔流动注射分析技术测定水中酚的实验研究[J]. 现代预防医学, 2004, 31(30): 450-451.
- [12] 张红宇. 间隔流动注射分析技术在水质分析中的应用[J]. 预防医学文献信息, 2003, 9(4): 421-422.
- [13] 郭岩. 应用间隔流动分析仪测定氰化物[J]. 分析化学, 2003, 31(4): 511.
- [14] 沈兵, 奚奇辉, 朱洪敏, 等. 统计技术在“检测和校准结果的质量保证”中的应用[J]. 现代测量与实验室管理, 2005, (5): 52-55.
- [15] 衡俊华, 卢尚礼, 刘桂森. 比对试验数据处理的3种方法[J]. 金属制品, 2002, 28(6): 39-41.

Study on the Determination Method of Nitrite Concentration in Water by Segmented Flow Analysis

FANG Qing-song¹, LIN Jian-qing², ZHANG Xiao-ping¹,
YANG Zhi-jing², LIN Jin-mei²

(1. Xiamen Environmental Monitoring Central Station, Xiamen 361004, China;

2. Institute of Environmental Engineering, Jimei University, Xiamen 361021, China)

Abstract: In this paper, linear correlation, precision, accuracy, detection limit and spiking recoveries were studied on the determination of nitrite concentration in water by SKALAR San⁺ segmented flow analyzer. The results show that: the linear range is $0.01 \sim 10.0 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, method detection limit is $2.2 \mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, standard deviation is below 5%, standard additive recovery is between 93.3% ~ 102.4%. Comparison experiments were done by segmented flow analysis (SFA) and national standard method. The SFA method is excellent in precision and accuracy, and showing no evidence of systematic differences compared with national standard method. It meets the requirement of 《Monitoring and Analysis Method of Water and Sewage》 edited by National Environmental Protection Bureau. The method can be used as the standard method of $\text{NO}_2^- - \text{N}$ determination in environmental monitoring after validated, approved and authorized by the national standardization bureau.

Keywords: nitrite; segmented flow analysis; environmental monitoring; spectrometric method

(责任编辑: 黄仲一)