

流动注射催化光度法测定痕量亚硝酸根的研究

高宗华^① 李霞^a 胡建华^b

(滨州医学院化学教研室 山东省烟台市莱山区观海路 346 号 264003)

^a(滨州医学院临床技能实训中心 山东省滨州市滨城区黄河三路 522 号 256603)

^b(滨州市人民医院检验科 山东省滨州市滨城区黄河七路 511 号 256610)

摘 要 基于亚硝酸根在酸性条件下,对溴酸钾氧化尼罗蓝褪色反应有催化作用这一原理,建立了高灵敏测定痕量亚硝酸根的流动注射结合分光光度新方法。方法的线性范围为 0.008—0.3 $\mu\text{g}/\text{mL}$,检出限为 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。利用该方法对几种河水水样进行测定,结果满意。

关键词 流动注射;分光光度法;亚硝酸根

中图分类号:O657.32 **文献标识码**:A **文章编号**:1004-8138(2009)05-1332-04

1 引言

亚硝酸根广泛存在于食品、土壤及天然水体中,可与胺类和酰胺类化合物结合成致癌物亚硝胺,是造成环境污染的重要原因之一^[1]。亚硝酸根的测定对人类的健康和对环境污染的监测具有重要意义。催化动力学分光光度法是一种测定微量亚硝酸根的重要方法,因其具有灵敏度高、设备简单等特点,近年来已多有报道^[1-6]。然而,此类方法大多需要在加热的条件下进行,条件不易控制,且不易自动化,因此,在很大程度上限制了该法在自动分析领域中的应用。本文根据在室温和硫酸介质中,亚硝酸根能灵敏地催化溴酸钾氧化尼罗蓝的褪色反应,建立了灵敏、简便地测定痕量亚硝酸根的新方法。该方法操作方便,检测快速,重现性好,应用于河水中亚硝酸根的测定,取得了满意的结果。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

HP8453 二极管阵列紫外-可见分光光度计(美国惠普公司);UV-2100 分光光度计[尤尼克(上海)仪器有限公司];FIA-2400 型流动注射分析仪(中国科学院信通科学仪器公司)。

亚硝酸钠标准液(1.00g/L):准确称取分析纯亚硝酸钠标准品 0.1000g,溶于 100mL 水中,得到浓度为 1.00g/L 的储备液。适当稀释后得工作液。

1.0 $\times 10^{-3}$ mol/L 尼罗蓝(NB)溶液;0.1mol/L 溴酸钾溶液;0.20mol/L 硫酸溶液。

所用试剂均为分析纯,实验用水为二次蒸馏水。

2.2 实验方法

流动注射分析流程图见图 1。按图 1 用内径为 0.8mm 的聚四氟乙烯管连接流动注射分析系

① 联系人,电话:(0535)6913309;传真:(0535)6913308;E-mail:gzh3308@163.com

作者简介:高宗华(1966—),女,山东省惠民县人,硕士,教授,主要从事医用化学的教学及科研工作。

收稿日期:2009-05-11;接受日期:2009-05-14

统,调节各通道流速,于 605nm 波长测定吸光度的变化,利用基线与峰值吸光度差值进行 NO_2^- 的定量。

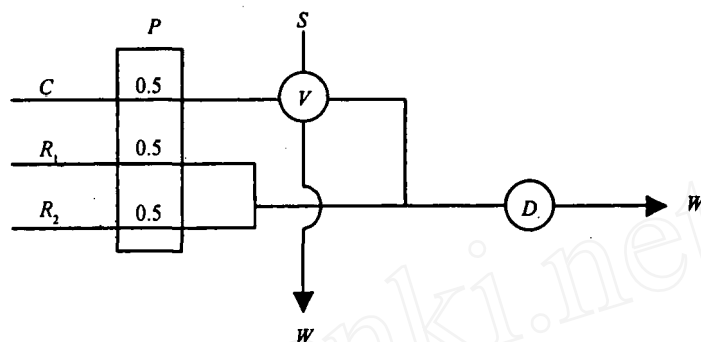


图 1 FIA 流程简图

P——蠕动泵;C——蒸馏水; R_1 ——尼罗蓝+ H_2SO_4 ; R_2 —— KBrO_3 ;S——样品;
W——废液;D——分光光度计;V——进样阀。

3 结果与讨论

3.1 吸收曲线

按实验方法配制催化体系及非催化体系溶液,在 450—750nm 范围内扫描,催化及非催化体系的吸收曲线如图 2。由图 2 可以看出,2 条曲线最大吸收波长相同,均为 $\lambda_{\text{max}}=605\text{nm}$,吸收曲线形状相同,可见是单纯的催化褪色反应。故选择 605nm 作为测定波长。

3.2 介质及其浓度的选择

该催化反应在酸性条件下进行,分别研究了 H_2SO_4 、 HNO_3 、 HCl 、 H_3PO_4 介质对催化反应和非催化反应的影响。结果表明,在硫酸介质中催化效果较好,故选择硫酸作为反应介质。研究了硫酸浓度对催化反应速度的影响,实验结果见图 3。由图 3 可见,当硫酸浓度为 0.14mol/L 时,测定灵敏度最高,本实验选择硫酸浓度为 0.14mol/L 。

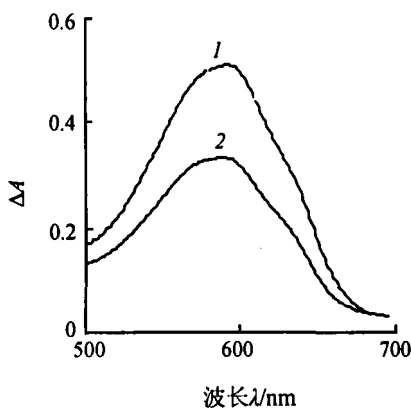


图 2 吸收曲线

1——尼罗蓝+ KBrO_3 + H_2SO_4 ;
2——尼罗蓝+ KBrO_3 + H_2SO_4 + NO_2^- ; $[\text{NO}_2^-]=50\text{ng/mL}$ 。

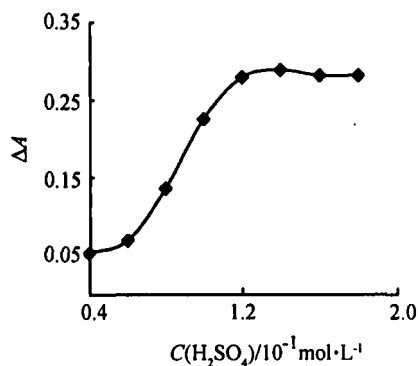


图 3 硫酸浓度的选择

$[\text{KBrO}_3]=0.014\text{mol/L}$; $[\text{NB}]=6.0\times 10^{-5}\text{mol/L}$;
 $[\text{NO}_2^-]=50\text{ng/mL}$ 。

3.3 尼罗蓝浓度的影响

按实验方法,考察尼罗蓝的浓度对测定结果的影响。从图 4 可见,随着尼罗蓝浓度的增加,测定的灵敏度增大, ΔA 随之增大;当尼罗蓝的浓度为 $6.0\times 10^{-5}\text{mol/L}$ 时, ΔA 基本保持恒定且最大,故

本实验选择尼罗蓝的浓度为 $6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 。

3.4 溴酸钾浓度的影响

图 5 为溴酸钾对测定结果的影响。由图可知,随着溴酸钾浓度的增大, ΔA 增大,考虑到方法灵敏度和精密度,本实验选择 KBrO_3 浓度为 0.014 mol/L 。

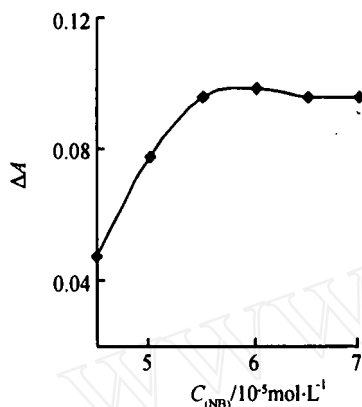


图 4 尼罗蓝浓度的影响

$[\text{KBrO}_3] = 0.014 \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.14 \text{ mol/L}$;
 $[\text{NO}_2^-] = 50 \text{ ng/mL}$ 。

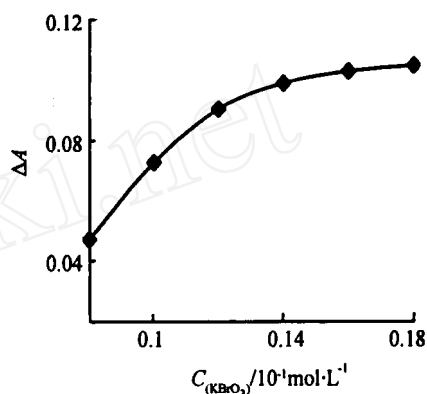


图 5 溴酸钾浓度的选择

$[\text{NB}] = 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$; $[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0.14 \text{ mol/L}$;
 $[\text{NO}_2^-] = 50 \text{ ng/mL}$ 。

3.5 反应温度的影响

在最佳实验条件下,研究了温度对反应速度的影响,实验结果表明,随温度升高催化反应加快。但当温度高于 40°C ,非催化反应加快, ΔA 降低;而室温下非催化反应几乎不进行,故本实验控制反应温度为室温。

3.6 反应管长度的影响

研究了反应管长度对测定结果的影响,实验结果表明,随着反应管长度的增加,测定灵敏度提高,但同时测定时间延长,考虑到这两方面的因素,本实验选择反应管长度为 80 cm ,进样频率为 60 次/h 。

3.7 共存离子的影响

按实验方法研究了常见离子对 $0.05 \mu\text{g/mL NO}_2^-$ 的影响,结果见表 1(误差在 $\pm 5\%$)。

表 1 共存离子允许倍数

允许共存离子倍数	共存离子
1000	NO_3^- , PO_4^{3-} , F^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , ClO_3^- , NH_4^+ , K^+ , Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+}
500	Cr^{3+} , Al^{3+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , 柠檬酸根
200	Pb^{2+} , Ag^+ , EDTA , CN^- , Cl^- , Br^- , I^-
50	Hg^{2+} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Mo(VI)
10	IO_3^- , CrO_4^{2-} , Fe^{3+}

3.8 校准曲线

在确定的实验条件下,对不同浓度的 NaNO_2 标准溶液进行实验。结果表明, NO_2^- 在 $0.008\text{--}0.30 \mu\text{g/mL}$ 与 ΔA 呈线性关系,回归方程为 $\Delta A = 0.0620 + 1.4615C (\mu\text{g/mL})$, $r = 0.9984$,检出限为 $0.002 \mu\text{g/mL}$ 。对含量为 $0.05 \mu\text{g/mL}$ 的亚硝酸根标准溶液进行了 11 次平行测定,其相对标准偏差为 0.93% 。

4 样品分析

取天然水样经澄清处理后,在最佳条件下,按实验方法进行测定,同时进行亚硝酸根加标回收实验,分析结果见表 2。从样品分析结果可以看出,本方法的准确度,精密度均较好。

表 2 样品测定结果

样品	加标量 ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	测得值(均值) ($\mu\text{g}/\text{mL}$)	RSD(%) ($n=5$)	回收率 (%)
水样 1	0.50	0.482	1.1	96.4
水样 2	0.50	0.514	1.3	102.8

参考文献

- [1] 刘长增. 动力学催化光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 分析化学, 2000, 28(11), 1362.
- [2] 林璇. 催化碘酸钾氧化 VB4R-DBS 离子缔合物褪色光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 光谱实验室, 2002, 19(5), 617.
- [3] 孙彩兰, 蹇瑞江, 姜维民. 新体系催化动力学光度法测定痕量亚硝酸根[J]. 分析试验室, 2001, 20(2), 34.
- [4] 唐广莉, 尚玉霞. 催化动力学光度法测定水中痕量亚硝酸根[J]. 光谱实验室, 1996, 13(3), 20.
- [5] 沈云峰, 计时华. 催化动力学分光光度法测定亚硝酸根的研究[J]. 中国卫生检验杂志, 2001, 11(2), 32—34.
- [6] 孙登明, 魏振中. 非有机溶剂萃取催化光度法测定水中亚硝酸根[J]. 中国公共卫生, 2004, 20(10), 1252—1253.

Flow Injection-Catalytic Spectrophotometry for Determination of Trace Nitrite

GAO Zong-Hua LI Xia^a HU Jian-Hua^b

(Department of Chemistry, Binzhou Medical College, Yantai, Shandong 264003, P. R. China)

^a(Clinical Skill Training, Binzhou Medical College, Binzhou, Shandong 256603, P. R. China)

^b(Clinical Laboratory Department, People Hospital of Binzhou, Binzhou, Shandong 256610, P. R. China)

Abstract Based on the phenomenon the color fading reaction of potassium bromate with Nile blue by the catalysis of nitrite in acidic media, the flow injection-catalytic spectrophotometric method was developed for the determination of nitrite in river. Experiment conditions were optimized. The experimental results showed that the detection limit for nitrite is $0.02\mu\text{g}/\text{mL}$, the linear range of the determination is $0.008\text{—}0.3\mu\text{g}/\text{mL}$. The method can be applied to the determination of trace nitrite in river water with satisfactory results.

Key words Flow Injection; Spectrophotometry; Nitrite

本刊可上网查阅

由于本刊在 2001—2009 年被《中国核心期刊(遴选)数据库》收录,全文上网,因此,读者、作者均可直接上网查阅。网址:

<http://www.periodicals.net.cn>

<http://www.wanfangdata.com.cn>

<http://gpsys.periodicals.net.cn>

<http://gpss.chinajournal.net.cn>