

用气相色谱法测定海水中 硝酸盐和亚硝酸盐*

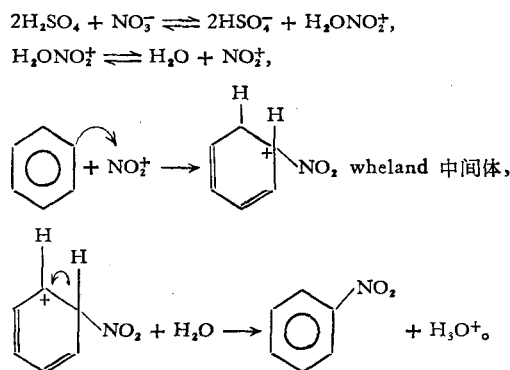
张添佛 古堂秀 徐贤义

(中国科学院海洋研究所)

硝酸盐是海水的重要营养盐,对于海洋初级生产力和海水人工养殖事业的发展都有重大意义;同时又是海水的要素之一。另一方面,硝酸盐可在细菌或酶的作用下,形成亚硝酸盐与二级胺反应,生成强致癌物——亚硝胺。海带、紫菜和其它海产品中这些物质的含量,直接关系到人们的健康。因此,海水中的硝酸盐和亚硝酸盐需要一个快速测定方法。

测定海水中的硝酸盐和亚硝酸盐多用分光光度法。这些方法一般灵敏度较低而且操作烦琐。1974年 Glover^[1]等首先报道了用气相色谱法分析硝酸盐和亚硝酸盐。随后 Ross^[2]等人改进了这一方法,测定尿和饮用水的硝酸盐和亚硝酸盐。Tesch^[4]等测定了唾沫、血液、水和空气中悬浮物的硝酸盐和亚硝酸盐。1977年 Tan^[5]报道了用气相色谱-质谱法测定水中的硝酸盐和亚硝酸盐。但至今尚未见到用此法测定海水中硝酸盐和亚硝酸盐的报道。作者在 Ross 等人的工作基础上,进一步研究了它在海水分析中的应用。因为海水成份复杂,干扰因素多而且含量低,不能直接应用上述方法。故采用饱和硫酸银溶液处理海水和改变其它操作条件,得到较好的结果。

本法的原理是:苯环的硝化作用是一个电子取代反应。亲电子剂是硝鎓离子—— NO_2^+ ,这些离子从硝酸根离子和硫酸作用后产生。硫酸是一个非常强的酸, NO_3^- 变为 H_2NO_3^+ ,失去水,形成 NO_2^+ 。 NO_2^+ 冲击苯环,形成 Wheland 中间体,这个中间体释放一个质子而产生硝基苯。其反应如下:



* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 592 号。
本刊编辑部收到稿件日期: 1979 年 7 月 18 日。

生成硝基苯直接用高灵敏度的电子捕获检测器测定。

对于亚硝酸盐先用氧化剂——双氧水 (H_2O_2) 氧化成硝酸盐。用氧化后测得的硝酸根的值减去氧化前测得的硝酸根的值,就得到亚硝酸盐的值。

一、实 验

1. 仪器和试剂

仪器: Perkin-Elmer F-17 气相色谱仪; Ni^{63} 电子捕获检测器。

试剂: 苯——分析纯,蒸馏进一步提纯;浓硫酸——优级纯,在 50°C 用苯纯化三次,以除去硝酸根离子;硝酸钾——优级纯,用前在 110°C 烘 1 小时,置于干燥器中冷却;亚硝酸钾——分析纯,用前在 110°C 烘 1 小时,置于干燥器中冷却;30% 双氧水——分析纯;硝基苯——分析纯;饱和硫酸盐溶液——用热的重蒸去离子水清洗三次,然后加适量的重蒸去离子水;硝酸钾标准贮备溶液——称取 1.011 克干燥的硝酸钾,溶于重蒸去离子水,转移入 1000 毫升容量瓶中,稀释至标线,混匀,此溶液 1 毫升含 10 微克原子氮;硝酸钾标准使用溶液——移取 1.0 毫升硝酸钾标准贮备溶液于 1000 毫升容量瓶中,稀释至标线,混匀,此溶液 1 毫升含 0.01 微克原子氮 (临使用前配制);亚硝酸钾标准贮备溶液——称取 0.425 克亚硝酸钾溶于重蒸去离子水,转移于 1000 毫升容量瓶中,稀释至标线,混匀,此溶液 1 毫升含 5 微克原子氮;亚硝酸钾标准使用溶液——移取 5 毫升亚硝酸钾标准贮备溶液于 100 毫升容量瓶中,稀释至标线,混匀,此溶液 1 毫升含 0.25 微克原子氮,临使用前配制;硝基苯标准溶液——称取 0.0289 克硝基苯溶于纯苯,转移入 10 毫升容量瓶中,稀释至标线,混匀,然后取 0.1 毫升于 100 毫升容量瓶中,稀释至标线,混匀,此溶液 1 毫升含 2.89 微克硝基苯。

2. 气相色谱条件

色谱柱—— $2\text{m} \times \frac{1}{8}$ in. O. D. 环形玻璃柱;担体——chromosorb W. 60—80 目;固定液——3% SE-30;高纯氮气——流速 100 毫升/分;柱温—— 110°C ;注入口温度—— 200°C 。

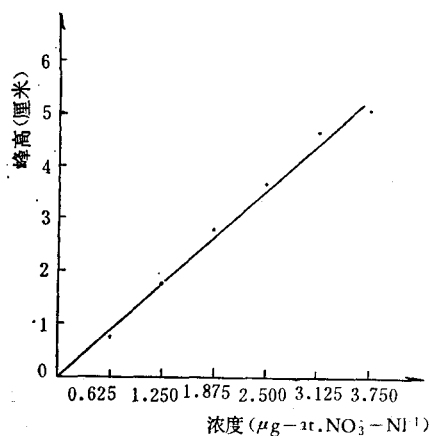


图 1 NO_3^- 标准曲线

3. 海水中硝酸盐和亚硝酸盐的分析

取 20 毫升用 0.45 微米的醋酸纤维膜过滤后的海水,加 5 毫升饱和硫酸银溶液,充分振摇后,在 3500—4000 转/分的离心机上离心处理 10 分钟。小心取出海水。

在 100 毫升带标准磨口塞的三角瓶里,加入处理过的海水样品 5 毫升和 3 毫升苯,充分混合后,加入 10 毫升浓硫酸,盖上瓶塞,用手轻微振动,放气;盖紧塞子,振摇 5 分钟。静置分层后,小心取出苯层进行色谱分析。色谱进样量 0.5 微升。

硝酸盐标准曲线的制备: 加到大洋水的硝

酸钾标准溶液与测定步骤中的样品作相同的处理后, 将气相色谱测的峰高与对应的硝酸钾标准溶液的浓度绘制标准曲线, 见图 1。

分析亚硝酸盐: 取 5 毫升海水样品, 加入 0.1 毫升 0.05% 双氧水, 转化 NO_2^- 为 NO_3^- , 以下操作同硝酸盐。

二、结果和讨论

峰高与硝酸盐的量有良好的线性关系。定量方法是采用绝对校准曲线法。因为始终要用标准曲线校准结果, 所以注入色谱的样品量要求准确。同时, 检测器的灵敏度必须保持恒定。这方法的优点: 能自动校正试剂的空白。

测定了青岛汇泉湾表层海水的硝酸盐和亚硝酸盐。图 2 是其海水样品硝酸盐反应产物的色谱图。测定结果: 1.50 微克原子 $\text{NO}_3^- \text{-N/升} \pm 5\%^{1)}$, 0.37 微克原子 $\text{NO}_2^- \text{-N/升} \pm 6\%$ (NO_2^- 转化率为 58%)。

Glover^[1] 等认为, 转化成硝基苯的反应要在 $75^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 的水浴中进行。作者认为, 硫酸与水混合所产生的热量足以使反应完成。处理样品可在室温下操作。

水和浓硫酸比的影响: 因为浓硫酸本身是催化剂, 而且它与水产生的热量直接影响反应的进行, 所以水和浓硫酸的比值对测定影响很大。当水与浓硫酸的比为 1:2 时, 硝基苯的产率较高。浓硫酸的纯度对实验影响很大, 必须用纯苯充分纯化。

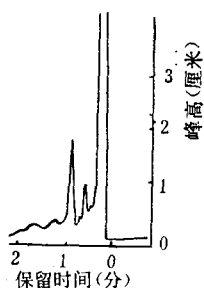


图 2 海水硝酸盐反应产物色谱图

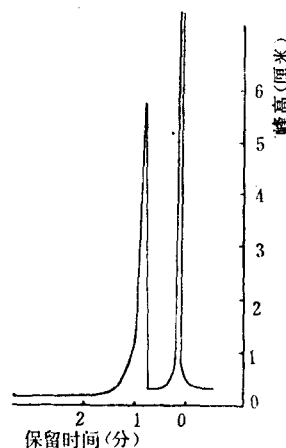


图 3 硝基苯标准溶液色谱图
0.1 微升溶液含 0.29×10^{-6} 克/毫升硝酸苯

图 3 是注入 0.1 微升(每毫升含 2.9×10^{-6} 克)硝基苯的色谱图。检测器对硝基苯的检测下限约为 10^{-12} 克。

鉴于电子捕获检测器对硝基苯有高的响应值, 测定海水仅需几毫升样品, 而且快速。同时对海带、紫菜、鱼及其它水产品的硝酸盐和亚硝酸盐也可测定。这方法对海洋化学分析工作是有意义的。

1) 14 个色谱测定的标准偏差 (7 个样品测量 2 次)。

参 考 文 献

- [1] Glover D. J. and J. C. Hoffsommer, 1974. Gas chromatographic analysis of nitrate and nitrite ions microgram quantities by conversion to nitrobenzene. *J. Chromatogr.* 94: 334—337.
- [2] Ross W. D., G. V. Buttler, T. G. Duffy, W. R. Rehg and M. T. Winiger, 1975. Analysis for aqueous nitrates and nitrites and gaseous oxides of nitrogen by electron capture gas chromatography. *J. Chromatogr.* 112: 719—727.
- [3] Tan, Y. L., 1977. Microdetermination of nitrate by gas chromatography-mass spectrometry technique with multiple ion detector. *J. Chromatogr.* 140: 41—46.
- [4] Tesch J. M., W. R. Rehg and R. E. Sievers, 1976. Microdetermination of nitrates and nitrites in saliva, blood, water and suspended particulates in air by gas chromatography. *J. Chromatogr.* 126: 743—755.

DETERMINATION OF NITRATES AND NITRITES IN SEA WATER BY GAS CHROMATOGRAPHY*

Zhang Tianfu Gu Tangxiu and Xu Xianyi

(Institute of Oceanology, Academia Sinica)

Abstract

A Simple, Sensitive method is presented for the determination of nitrates and nitrites in sea water. The principle of the method is that aqueous nitrate ion is converted to nitrobenzene by reaction with benzene in the presence of a catalyst. Nitrobenzene is then quantitated by Electron Capture Gas Chromatography (GC-ECD). The interference of chloride is prevented by using saturated silver sulfate. The detection limit for nitrobenzene is ca. 10^{-12} g.

*Contribution No. 592 from the Institute of Oceanology, Academia Sinica.