杨登,陈英,贺小敏,等.GPMAS测定土壤中亚硝酸盐氮的干扰探讨[J].环境科学与技术,2024,47(S1):127-131. Yang Deng, Chen Ying, He Xiaomin, et al. Discussion on interference of soil nitrite nitrogen determination by GPMAS[J]. Environmental Science & Technology, 2024, 47(S1): 127-131.

GPMAS测定土壤中亚硝酸盐氮的干扰探讨

杨登[1], 陈英[1], 贺小敏[2*], 王卉[3], 廖华英[3]
(1.湖北省生态环境厅恩施州生态环境监测中心,湖北 恩施 445000;
2.湖北省生态环境监测中心站,湖北 武汉 430071;
3.恩施市环境监测站,湖北 恩施 445000)

摘 要:文章探讨了气相分子吸收光谱法测定土壤中亚硝酸盐氮时,硫化物、甲醛、VOCs、乙草胺、丙烯酰胺、尿素等土壤中存在的物质对分析可能产生的干扰及干扰去除方法。实验结果表明,硫化物、VOCs对亚硝酸盐氮的测定结果产生正干扰。土壤提取液中加入乙酸锌+乙酸钠混合溶液并将溶液调为弱碱性(pH 10~11),可消除硫化物干扰;土壤提取液加热煮沸3~5 min,可消除VOCs的干扰。甲醛、乙草胺、丙烯酰胺、尿素基本无干扰。

关键词:气相分子吸收光谱法; 土壤; 亚硝酸盐氮; 干扰; 消除
中图分类号:X833 **文献标志码**:A **doi**:10.19672/j.cnki.1003-6504.2454.23.338 **文章编号**:1003-6504(2024)S1-0127-05

Discussion on Interference of Soil Nitrite Nitrogen Determination by GPMAS

YANG Deng[1], CHEN Ying[1], HE Xiaomin[2*], WANG Hui[3], LIAO Huaying[3]
(1. Enshi Ecological Environment Monitoring Center of Hubei Provincial Department of Ecology and Environment, Enshi 445000, China;
2. Hubei Provincial Eco- Environment Monitoring Center Station, Wuhan 430071, China;
3. Enshi Environmental Monitoring Station, Enshi 445000, China)

Abstract: The paper discussed the possible interference and removal methods of sulfide, formaldehyde, VOCs, acetochlor, acrylamide, urea and other substances in the determination of nitrite nitrogen in soil using gas phase molecular absorption spectroscopy. The experimental results show that sulfide and VOCs have a positive interference on the determination of nitrite nitrogen.When a mixed solution of zinc acetate and sodium acetate is added to the soil extraction solution and the solution is adjusted to weak alkalinity (pH 10~11), sulfide interference can be eliminated. Heating and boiling the soil extract for 3~5 minutes can eliminate the interference of VOCs. Formaldehyde, acetochlor, acrylamide, and urea have basically no interference.

Key words: gas phase molecular absorption spectroscopy; soil; nitrogen; interference; elimination

亚硝酸盐是人类环境中广泛存在的含氮化合物,无色结晶,易溶于水,成人摄入0.2~0.5 g即可引起中毒,3 g即可致死[1]。低浓度亚硝酸盐可对人体健康造成危害,使人体正常的血红蛋白(低铁血红蛋白)氧化成为高铁血红蛋白,发生高血红蛋白症,失去血红蛋白在体内输送氧的能力,出现细织缺氧的症状。亚硝酸盐可与仲胺类反应生成致癌性的亚硝胺类物质,在pH值较低的酸性条件下,有利于亚硝胺类的形成[2]。土壤中过量的亚硝酸盐氮可通过淋溶作用污染水体,也可通过作为吸收累积进入食物链,从而危害人类健康,因此建立有效测定土壤中亚硝酸盐氮的方法,对于土壤污染防治工作的开展及人类健康具有重要意义。

气相分子吸收光谱法分析土壤中的亚硝酸盐氮具有分析快速、结果准确的特点[3-5],但该方法存在一定的干扰,目前研究发现,干扰物质可分为2类:一类是具有氧化或还原性的物质,这些干扰物质影响的是体系的氧化还原平衡;另一类是在反应体系下可生成

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com
收稿日期:2023-12-26;修回2024-03-13
基金项目:湖北省地方标准制修订项目(T-Z-06-2021276)
作者简介:杨登(1981-),男,工程师,学士,主要从事生态环境监测方面的工作,(电子信箱)806967205@qq.com;*通讯作者,(电子信箱)39208454@qq.com。

在测定波长下有气相吸收的物质，如硫化氢、产生吸收的挥发性有机物（VOCs）[6]。《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(HJ/T 197-2005)和《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》(T/CHES 14-2007)推荐采用的干扰去除方法是在吸光管前串接内装乙酸铅脱脂棉的除硫管来消除硫化物，在水样中加入活性炭搅拌吸附30 min来消除VOCs，但这些消除方式在实际应用中操作不便或预处理时间较长。

土壤中还存在的一些物质也可能对亚硝酸盐氮的测量结果造成干扰，如作为除草剂的乙草胺；土壤改良剂聚丙烯酰胺在土壤里会发生降解后产生有毒物质-丙烯酰胺[7]，在人体内代谢转化为具有致癌性的环氧丙酰胺[8,9]，土壤中的丙烯酰胺会直接或经由地下水通过皮肤、口腔等被人体吸收，从而引起神经中毒，运动失常[10,11]；作为土地消毒、作物保鲜剂的甲醛；提高氮肥利用率的尿素[12]，这些土壤中存在的物质可能会对亚硝酸盐氮的测定结果产生影响。

本方法主要针对硫化物、VOCs（含三氯甲烷、四氯化碳、苯、三氯乙烯、甲苯、四氯乙烯、乙苯、对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯10种）以及乙草胺、丙烯酰胺、甲醛、尿素的干扰和消除开展研究，探讨了这些物质对土壤中亚硝酸盐氮测定结果的影响，为气相分子吸收光谱法对土壤中亚硝酸盐氮的测定及干扰的消除提供了参考。

1 试验部分

1.1 仪器原理

在酸性介质中，以乙醇作催化剂，将亚硝酸盐氮瞬间转化成的NO_2，用空气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，在213.9 nm波长测定，测得的吸光度与亚硝酸盐氮的质量浓度遵守朗伯—比尔定律。

1.2 主要仪器

GMA-3376型气相分子吸收光谱仪（配有自动进样器），上海北裕分析仪器股份有限公司；锌空心阴极灯。

1.3 主要试剂

亚硝酸盐氮标准溶液（100 mg/L，环境保护部标准样品研究所）、硫化物标准溶液（100 mg/L，环境保护部标准样品研究所）、10种挥发性有机物（125~129 mg/L，以甲醇为溶剂，环境保护部标准样品研究所）、丙烯酰胺（1 000 mg/L，坛墨质检科技股份有限公司）、乙草胺（1 000 mg/L，坛墨质检科技股份有限公司），甲醛（100 mg/L，环境保护部标准样品研究所）。

1.4 仪器工作条件

测定波长为213.9 nm，延迟时间15 s，测量时间30 s，样品泵转速为50 r/min，试剂泵转速为25 r/min；加热关闭，读数方式为峰高。

1.5 实验方法

为凸显干扰效果，亚硝酸盐氮溶液均配制浓度0.5 mg/L（以土壤浓度计为2.5 mg/kg），以1 mol/L KCl为基质还原提取液环境。

分别取适量的硫化物、VOCs、乙草胺、丙烯酰胺、甲醛、尿素溶液置于提取液中，用于检测干扰物质对亚硝酸盐氮测定结果的影响。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线与检出限

亚硝酸盐氮的标准溶液系列：以水为稀释剂，2.00 mg/L的标准储备溶液为母液，采用气相分子吸收光谱仪自带的自动进样器逐级稀释制备0.1、0.2、0.4、0.8、2.0、4.0 mg/L的标准溶液系列，以亚硝酸盐氮的质量浓度对吸光度进行线性回归。所得亚硝酸盐氮的回归方程为y=0.146 11x+0.001 52，r=0.999 9。

对石英砂代替空白样品进行多次测定，均未检出亚硝酸盐氮，故采用石英砂加标的方法测定检出限。按照样品测试相同条件平行分析7次，计算得检出限为0.1 mg/kg。

2.2 干扰物质对测定结果的影响

目前干扰的判定标准通常采用现行标准对测定值误差的要求。本文参照《水质 无机阴离子（F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}）的测定 离子色谱法》(HJ 84-2016)[13]、《水质 硫化物的测定 气相分子吸收法》(T/CHES 16-2017)[14]，加入干扰物质后测定的相对误差超过±10%判定为有干扰。

2.2.1 硫化物对测定结果的影响

分别取20 mL亚硝酸盐氮提取液于50 mL比色管中，加入硫化物标准溶液作为干扰物质，使得硫化物的含量为土壤提取液中亚硝酸盐氮含量的1、2、5倍，测定结果显示，硝酸盐氮测定值相对误差分别为24%、38%、71%（见图1），测定值的相对偏差大于10%，因此硫化物对亚硝酸盐氮的测定产生明显的正干扰，且亚硝酸盐氮的测定浓度随硫化物浓度的升高而显著

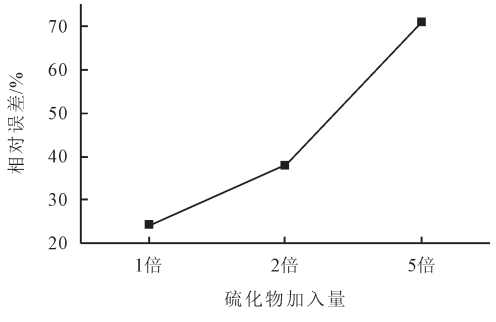


图1 硫化物对亚硝酸盐氮测定结果的影响

升高。干扰的原因为硫化物遇酸后生成硫化氢,硫化氢在亚硝酸氮的测定波长213.9 nm处有强吸收,对亚硝酸盐氮的测定产生干扰。

2.2.2　VOCs对测定结果的影响

分别取20 mL亚硝酸盐氮提取液于50 mL比色管中,加入VOCs作为干扰物质,使得VOCs的含量为亚硝酸盐氮的0.1、0.25、1倍。测定结果显示,硝酸盐氮测定值相对误差分别达到11%、22%、57%(图2),表明VOCs与亚硝酸盐氮的浓度比大于0.1时,VOCs对亚硝酸盐氮测定有影响。同样以测定值的相对偏差大于10%为判定标准,VOCs对亚硝酸盐氮的测定产生正干扰,且亚硝酸盐氮的测定浓度随VOCs浓度的升高而升高。干扰的原因可能为VOCs在亚硝酸氮的测定波长213.9 nm处产生吸收。

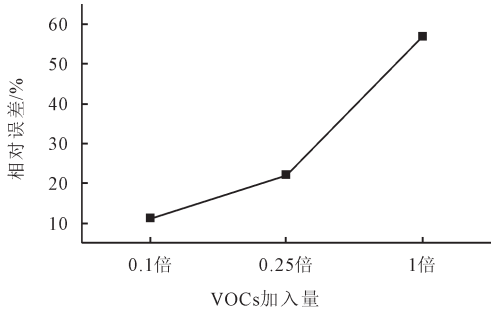


图2 VOCs对亚硝酸盐氮测定结果的影响

2.2.3　乙草胺对测定的影响

分别取20 mL亚硝酸盐氮提取液于50 mL比色管中,加入乙草胺作为干扰物质,使得乙草胺的含量为亚硝酸盐氮的10、50、100倍。测定结果显示,乙草胺虽然对亚硝酸盐氮的测定产生一定的影响,但影响不大(图3)。根据调查,乙草胺农药厂周边土壤中乙草胺的平均检出量分别为15.4~45.3 μg/kg[15],干扰物质为亚硝酸氮含量100倍时,土壤样品中乙草胺的含量为250 mg/kg,远大于实际土壤中含量,因此乙草胺的含量为亚硝酸氮含量的100倍时未产生干扰,可以认为土壤中存在的乙草胺对亚硝酸氮的测定无影响。以测定值的相对偏差大于10%为判定标准,乙草胺对亚硝酸盐氮测定不产生干扰。

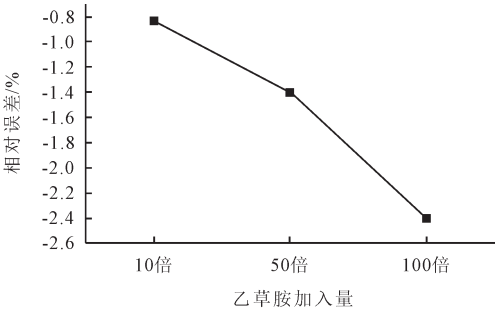


图3 乙草胺对亚硝酸盐氮测定结果的影响

2.2.4　丙烯酰胺对测定的影响

分别取20 mL亚硝酸盐氮提取液于50 mL比色管中,加入丙烯酰胺作为干扰物质,使得丙烯酰胺的含量为亚硝酸盐氮的1、3、5倍。测定结果显示,丙烯酰胺虽然对亚硝酸盐氮的测定产生一定的影响,但影响不大(图4),以测定值的相对偏差大于10%为判定标准,对亚硝酸盐氮测定不产生干扰。

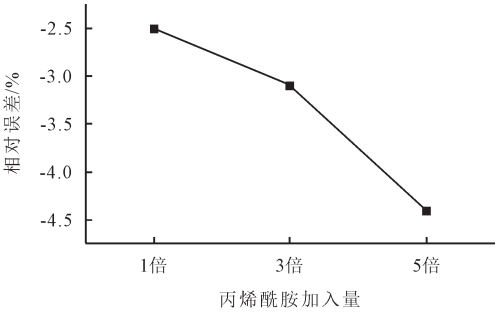


图4 丙烯酰胺对亚硝酸盐氮测定结果的影响

2.2.5　甲醛对测定的影响

分别取20 mL亚硝酸盐氮提取液于50 mL比色管中,加入甲醛溶液作为干扰物质,使得甲醛的含量为亚硝酸盐氮的1、2、5、10倍。测定结果显示,甲醛虽然对亚硝酸盐氮的测定产生一定的影响,但影响不大(图5),以测定值的相对偏差大于10%为判定标准,对亚硝酸盐氮测定不产生干扰。

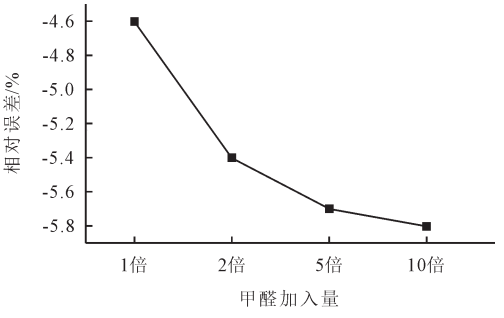


图5 甲醛对亚硝酸盐氮测定结果的影响

2.2.6　尿素对测定的影响

分别取20 mL亚硝酸盐氮提取液于50 mL比色管中,加入尿素溶液作为干扰物质,使得尿素的含量为亚硝酸盐氮的10、50、100倍。测定结果显示,尿素虽然对亚硝酸盐氮的测定产生一定的影响,但影响不大(图6),以测定值的相对偏差大于10%为判定标准,对亚硝酸盐氮测定不产生干扰。

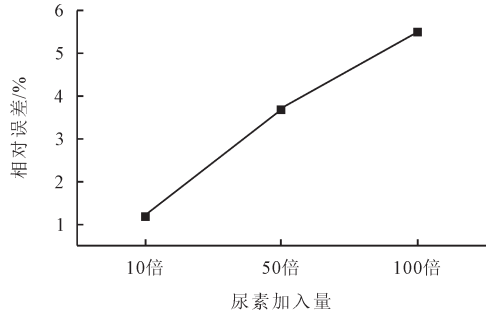


图6 尿素对亚硝酸盐氮测定结果的影响

2.3 干扰物质的消除

经测定，甲醛、乙草胺、丙烯酰胺、尿素基本无干扰，本文采用易于操作的手段对亚硝酸盐氮测定产生较大干扰的硫化物及VOCs进行消除。

2.3.1 硫化物干扰的消除

由于硫化物在碱性环境下易生产硫化物沉淀，在溶液中加入1 mL乙酸锌+乙酸钠溶液，再加入1 mol/L NaOH调制弱碱性，沉淀静置20 min后取上清液分析。当硫化物浓度为亚硝酸盐氮浓度5倍时，测定值相对误差最大达到71%，使用去除方法后，测定值相对误差最大为3.8%，去除效果显著（图7）。

配制3份0.5 mg/L的亚硝酸盐氮溶液，加入硫化物标准溶液，使得硫化物的浓度为0.5 mg/L，再分别加入1 mL乙酸锌+乙酸钠溶液，再加入1 mol/L NaOH调制弱碱性，沉淀静置20 min后取上清液分析，加标回收率为97.6%~104%，结果见表1，说明该方法对亚硝酸盐氮浓度的影响较小。

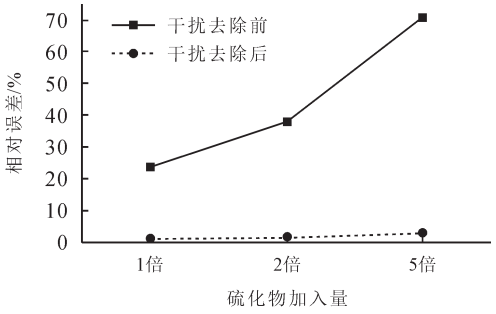


图7 硫化物干扰去除效率

表1 硫化物加标回收结果

Table 1 Add sulfide standard recovery results

序号	亚硝酸盐氮浓度/(mg·L⁻¹)	硫化物加标浓度/(mg·L⁻¹)	硫化物去除后亚硝酸氮测定结果/(mg·L⁻¹)	回收率/%
1	0.5	0.5	0.518	104
2	0.5	0.5	0.509	102
3	0.5	0.5	0.488	97.6

2.3.2 VOCs干扰的消除

《水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法》（HJ/T 197−2005）中针对VOCs的干扰消除措施为在待测水样中加入活性碳搅拌吸附30 min，经分析发现，活性碳去除VOCs的同时也会降低亚硝酸盐氮浓度（图8），且各类活性碳的吸附性能各有差异，还有可能带来干扰物质。

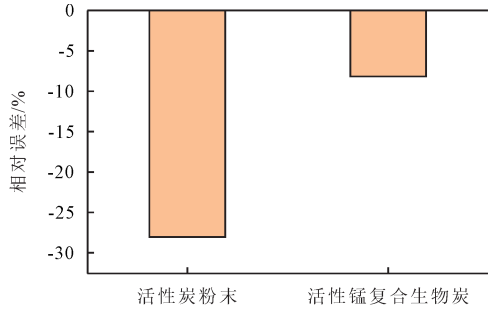


图8 活性炭去除干扰物质对亚硝酸盐氮测定结果的影响

本方法将含有VOCs的提取液加热煮沸3~5 min，冷却后定容至原体积，测定值最大相对误差−1.9%（图9），去除效果显著。

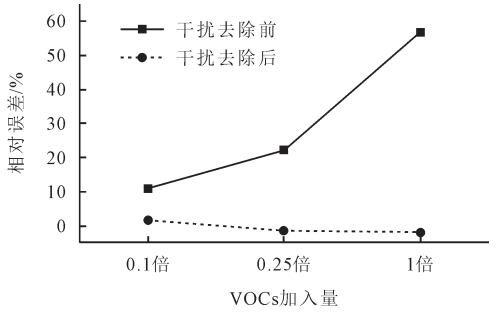


图9 VOCs干扰去除效率

配制3份0.5 mg/L的亚硝酸盐氮溶液，加入VOCs标准溶液，使得VOCs的浓度为0.5 mg/L，沸3~5 min，冷却后定容至原体积后测试，结果见表2，加标回收率为97%~103%，说明该方法对亚硝酸盐氮浓度的影响较小。

表2 VOCs加标回收结果

Table 2 Add VOCs standard recovery results

序号	亚硝酸盐氮浓度/(mg·L⁻¹)	VOCs加标浓度/(mg·L⁻¹)	VOCs去除后亚硝酸氮测定结果/(mg·L⁻¹)	回收率/%
1	0.5	0.5	0.485	97
2	0.5	0.5	0.491	98
3	0.5	0.5	0.513	103

3 结论

气相分子吸收光谱法测定土壤中亚硝酸盐氮时，按照测定值相对误差不大于10%判定为不产生干扰，土壤中乙草胺、丙烯酰胺、甲醛、尿素对亚硝酸盐氮的测定无明显干扰，硫化物、VOCs对亚硝酸盐氮的测定产生正干扰。在土壤提取液中加入乙酸锌+乙酸钠混合溶液并将溶液调为弱碱性可消除硫化物干扰；在土

壤提取液加热煮沸3~5 min可消除VOCs的干扰。本文对土壤中亚硝酸盐氮测定时的干扰消除及相关的研究具有参考意义。

[参考文献]

[1] 刘宁,沈明浩. 食品毒理学[M]. 北京:中国轻工业出版社, 2005.
Liu Ning, Shen Minghao. Food Toxicology[M]. Beijing: China Light Industry Press, 2005.

[2] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 2002.
Editorial Board of Water and Wastewater Monitoring and Analysis Methodsof the State Environmental Protection Administration. Monitoring and Analysismethod of Water and Wastewater (Fourth Edition) [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 2002.

[3] 李爱民,吴昊,李桦欣,等. 气相分子吸收光谱法测定土壤和沉积物中亚硝酸盐氮、氨氮和硝酸盐氮[J]. 理化检验-化学分册, 2021,57(9):794-798.
Li Aimin, Wu Hao, Li Huaxin, et al. Determination of nitrite-nitrogen, ammonia-nitrogen and nitrate-nitrogen in soil and sediment by gas-phase molecular absorption spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B (Chemical Analysis)), 2021,57(9):794-798.

[4] 何流,宋国强,尚吟竹,等. 气相分子吸收光谱法在环境污染物分析中的应用[J]. 理化检验-化学分册, 2010,46(6):705-711.
He Liu, Song Guoqiang, Shang Yinzhu, et al. Application of gaseous phase-molecular spectrometry to analysis of enviromental pollutants[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2010,46(6):705-711.

[5] 臧平安. 气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮[J]. 中国环境监测, 1995,11(3):3-4.
Zang Ping'an. Determination of nitrite nitrogen in water by gas phase molecular absorption spectrometry[J]. Environmental Monitoring in China, 1995,11(3):3-4.

[6] 任朝兴,龙慧琴,王其春,等. 硫化物和挥发性有机化合物对气相分子吸收光谱法测定水中亚硝酸盐氮含量的干扰和消除[J]. 理化检验-化学分册, 2022,58(10):1228-1231.
Ren Chaoxing, Long Huiqin, Wang Qichun, et al. Interference and elimination of sulfide and volatile organic compounds in determination of nitrite nitrogen content in water by gas phase molecular absorption spectrometry[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2022,58(10):1228-1231.

[7] 魏彬萌. 土壤改良剂在土壤修复过程中的应用研究[J]. 水土保持, 2019,7(3):52-57.
Wei Binmeng. Application of soil amendments in the soil remediationprocess[J]. Soil and Water Conservation, 2019,7(3):52-57.

[8] IARc. Monographs on the Evaluation of Carcinogen Risk Tohumans: Some Industrial Chemicals[M]. 60 thed. Lyon: Intemational Agency for Research on Cancer, 1994: 389-433.

[9] 解瑞丽,周启星. 丙烯酰胺的环境暴露、生态行为与毒理效应研究进展[J]. 生态学杂志, 2013,32(5):1347-1354.
Xie Ruili, Zhou Qixing. Research progress on environmental exposure, ecological behavior and toxicological effects of acrylamide[J]. Chinese Journal of Ecology, 2013, 32(5): 1347-1354.

[10] 韩昌福,李大平,王晓梅. 聚丙烯酰胺生物降解研究进展[J]. 应用与环境生物学报, 2005,11(5):648-650.
Han Changfu, Li Daping, Wang Xiaomei. Research progress on biodegradation of polyacrylamide[J]. Chinese Journal of Applied and Environmental Biology, 2005,11(5):648-650.

[11] 朱咏莉,刘军,王益权. 国内外土壤结构改良剂的研究利用综述[J]. 水土保持学报, 2001,15(S2):140-142.
Zhu Yongli, Liu Jun, Wang Yiquan. Review on research and utilization of soil structure improvers at home and abroad[J]. Journal of Soil and Water Conservation, 2001, 15(S2): 140-142.

[12] 郭松,喻华,陈琨,等. 稳定性尿素对川中丘陵区小麦/玉米轮作制度下作物产量及氮肥利用率的影响[J]. 西南农业学报, 2018,31(5):1006-1012.
Guo Song, Yu Hua, Chen Kun, et al. Effects of stable urea on crop yield and nitrogen use efficiency under wheat/corn rotation system in hilly area of central Sichuan[J]. Southwest China Journal of Agricultural Sciences, 2018, 31(5): 1006-1012.

[13] HJ 84-2016, 水质 无机阴离子(F^-、Cl^-、NO_2^-、Br^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-})的测定 离子色谱法[S].

[14] T/CHES 14-2017, 水质 亚硝酸盐氮的测定 气相分子吸收光谱法[S].

[15] 李体文,王慧敏,魏朝俊,等. 乙草胺农药厂周围土壤和农作物污染分布特征及风险评价[J]. 农药学学报, 2013,15(6):686-691.
Li Tiwen, Wang Huimin, Wei Chaojun, et al. Distribution characteristics and risk assessment of soil and crop pollution around acetochlor pesticide plant[J]. Chinese Journal of Pesticide Science, 2013,15(6):686-691.