

紫外吸收光谱法研究硝酸盐溶液

王 睿 余震虹 鱼 瑛

(江南大学通信与控制工程学院通信研究所 江苏省无锡市蠡湖大道 1800 号 214122)

摘 要 分析硝酸盐溶液的紫外吸收光谱, 对于人类健康、环境治理等问题具有重要意义。水中氮含量超过一定标准, 会造成水体富营养化, 引起水体污染, 水质开始恶化, 并伴有腥臭味, 对人体健康非常不利。实验表明, 硝酸盐溶液的紫外吸收光谱谱线在 200—240nm 内具有明显的吸收峰, 浓度处于 1—7mg/L 之间, 吸光度正比于溶液浓度。在 200—240nm 范围内确定了线性程度最好的波长点为 220nm。经过一元线性回归建模, 获得 220nm 处的回归直线关系式, 它的相关系数为 0.9974, 回归系数的标准误差分别为 0.022307 和 0.005152。整个结果为水中氮测定及其特性研究、光电检测提供了科学参考。

关键词 硝酸盐溶液, 紫外吸收光谱, 氮, 一元线性回归

中图分类号: O 657. 32 文献标识码: A 文章编号: 1004-8138(2009)02-0206-04

1 引言

硝酸盐氮广泛存在于土壤、天然水、食品等物质中, 过多的硝酸盐氮对人体是有害的, 还会带来环境污染, 因此规定饮用水中的含量不得超过 10mg/L^[1]。水中的含氮化合物是衡量水体富营养化的一项重要指标, 它可以反映水体受污染的程度与进程。水中氮的存在形式有氨氮、有机氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮^[2], 它们来源于人工化肥、生活污水、食品、燃料、炼油等工厂的排泄物, 汽车、飞机、锅炉等燃烧石油类燃料、煤炭及天然气, 食品的防腐与保鲜等等。因此, 检测硝酸盐溶液中的氮, 对人体健康、食品安全、环境保护等方面具有重大意义。

紫外吸收光谱是由于有机分子在入射光的作用下, 发生价电子跃迁, 使分子中的价电子由基态跃迁到激发态而产生的。针对不同的有机化合物具有不同的紫外吸收光谱, 能进行定性分析, 利用光谱吸收峰的数目、峰位、强度和峰形等特征可进行物质鉴定。由于许多有机物不仅在紫外光区具有特征吸收且在特定浓度范围内符合朗伯-比耳定律, 因而可以用于定量检测。此外, 在有机物结构分析和纯度检查方面, 紫外吸收光谱也有广泛应用。

检测硝酸盐氮的方法很多, 其中紫外分光光度法^[3]较为简便、精确, 既省试剂又省时间。不同水体的使用样品和操作方法各不相同, 文献[4—6]介绍了分别以河口水、饮用水、地下水作为样品, 使用紫外分光光度法测定硝酸盐氮。

联系人, 手机: (0)13771028813; Email: wangrui_haoyi@163.com

作者简介: 王睿(1984—), 女, 甘肃省民勤县人, 在读硕士, 主要从事紫外吸收光谱的研究。

收稿日期: 2008-08-15; 接受日期: 2008-09-10

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: U-3000 紫外分光光度计 Spectrophotometer (日本日立公司)。

试剂: 硝酸钾标准溶液(硝酸根浓度依次为 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5, 3, 3.5, 4, 5, 6, 7, 8 mg/L), 分析纯配制; 整个实验过程采用蒸馏水作为实验用水。

2.2 实验方法

U-3000 的波长范围为 190—900nm, 分辨率是 0.15nm, 最高扫描速度可达 1800 次/min, 具有丰富的数据处理功能。在光度计开启 20min 后, 先将两个盛有蒸馏水的石英比色皿(1cm)放入仪器内, 进行基线定位。之后, 取出其中一个比色皿, 将蒸馏水逐次换成已配好的溶液(从 0.5mg/L 的溶液起, 浓度依次增加), 开始扫描图谱。每次扫描参数设置成: 扫描步长为 1nm, 扫描速度为 60 次/min, 扫描范围从 200nm 到 400nm。

3 结果与讨论

3.1 波长点的确定

紫外光的波段在 100—400nm 之间, 而 100—200nm 处在真空紫外光谱区(又称远紫外区), 空气的组成成分氮、氧、水蒸气和惰性气体对远紫外辐射具有强烈的吸收, 所以, 实验使用的 U-3000 仪器的扫描范围从 200nm 到 400nm。观察得到的吸收光谱曲线, 各个浓度溶液的谱线在 200—240nm 内具有明显的吸收峰, 而 241—400nm 之间的谱线吸光度趋于 0。因此, 本文选择 200—240nm 作为研究对象。

将吸收光谱曲线转化成数字表格形式, 便能确定各个浓度的溶液在各个波长点的吸光度值。吸收光谱曲线反映的是波长和吸光度的关系, 校准曲线则反映的是浓度和吸光度的关系。观察表格中的数据, 选择部分数据绘制校准曲线, 其大致符合线性关系。经过仔细核查, 并考虑到光电检测方面的成本、效益, 最终选定 6 个波长点, 绘制它们的校准曲线, 如图 1, 基本上呈线性关系。

3.2 220nm 校准曲线的研究

根据图 1 确定的 6 个波长点, 观察它们的紫外吸收光谱曲线, 各种浓度溶液的最大吸收峰大致均在 208nm 附近, 这表示在 208nm 处溶液对紫外光的吸收程度最大。由于本文着重探讨溶液浓度与吸光度的线性关系, 故选择线性程度较好的校准曲线作为研究对象。分析图 1 可知, 在 220nm 处的工作曲线线性程度最好。

为了描述吸光度和浓度之间的线性相关关系, 可以采用较为基本、最为简单的建模方法, 即一元线性回归, 它描述的是一个目的函数(因变量)和一个自变量之间的线性相关关系。当随机变量 y 与自变量 x 之间有线性关系时, 可设

$$y = \beta_0 + \beta_1 x + \epsilon \quad (1)$$

经过一元线性回归, 期望得到的直线为

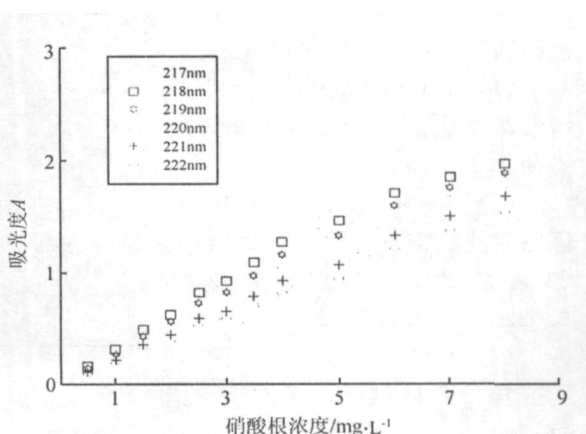


图 1 6 个波长点处的校准曲线

$$y = \beta_0 + \beta_1 x \tag{2}$$

式中: ϵ ——服从 $N(0, \sigma^2)$ 分布, 为随机误差; β_0, β_1 ——称为回归系数, 即待定系数。

根据最小二乘原理, 可解出 β_0 和 β_1 。文献 [7] 指出, 对于一元线性回归的建模, Microsoft Excel 提供了相当方便的工具, 本文就利用 Microsoft Excel 提供的简便方法来进行线性回归, 所得结果如图 2。

从图 2 中看出, 相关系数 r 为 0.9974, 它是用来描述硝酸盐溶液的浓度与吸光度之间的线性相关程度。经过建模得到直线, 其方程式为

$$y = 0.2285x + 0.0602 \tag{3}$$

实验所测数据点较均匀得分布在直线两侧或直线上, 表示回归效果良好。表 1 给出了残差分析, 其中第二列是利用回归方程计算的预测值, 实测值与预测值之差就是第三列的残差, 将其归一化后就得到第四列的标准残差, 表 2 则给出了回归系数的标准误差。

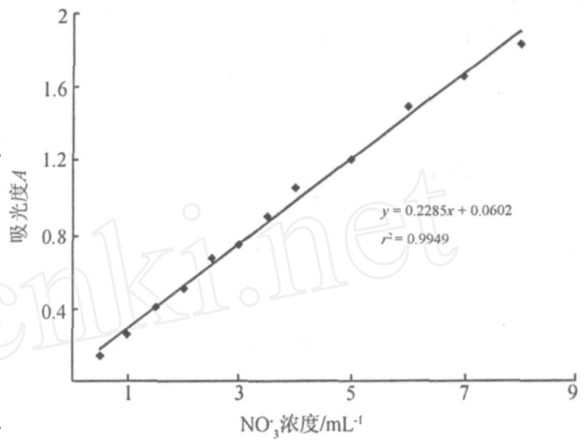


图 2 220nm 处一元线性回归

4 结论

本文采用紫外分光光度法检测硝酸盐氮, 得出以下结论:

(1) 在 1—7mg/L 内吸光度与溶液浓度成正比, 线性程度最好的点为 220nm 处;

(2) 经过一元线性回归建模, 回归直线的相关系数为 0.9974, 回归系数的标准误差分别为 0.022307 和 0.005152;

(3) 本实验符合比耳定律, 并为光电检测提供了一定的理论依据;

(4) 紫外分光光度法简便、快速, 精密度高, 准确度高。

表 1 残差分析

观测值	预测 y	残差	标准残差
1	0.17444	-0.03669	-0.93615
2	0.288668	-0.03398	-0.86695
3	0.402896	-0.00274	-0.06981
4	0.517124	-0.01952	-0.49816
5	0.631352	0.038088	0.971824
6	0.74558	-0.00694	-0.17708
7	0.859808	0.028652	0.731059
8	0.974036	0.067374	1.719057
9	1.202492	-0.00391	-0.09982
10	1.430949	0.049171	1.254622
11	1.659405	-0.01187	-0.30298
12	1.887861	-0.06763	-1.72562

表 2 标准误差

项目	回归系数	标准误差
β_0	0.060212	0.022307
β_1	0.22845	0.005152

参考文献

[1] 王红卫, 赵新鲜, 张晶. 紫外分光光度计测定水中硝酸盐氮方法的探讨[J]. 水利技术监督, 2007, (4): 4—5
[2] 陈玲, 赵建夫. 环境监测[M]. 北京: 化学工业出版社, 2004. 126—131.
[3] S. F. Herb. Application of Ultraviolet Spectrophotometry to the Analysis of Fats and Derivatives[J]. Journal of the American Oil Chemists' Society, 1955, 32(3): 153—158
[4] 杨颖, 龚婉卿, 程祥圣. 紫外分光光度法测定河口水中的硝酸盐氮[J]. 光谱仪器与分析, 2005, (4): 5—9

- [5] 李国华, 吴雯卿, 姜丽民 紫外光度法测定生活饮用水中硝酸盐的可行性[J]. 中华预防医学杂志, 1996, 3(1): 43—45
- [6] 郑现友, 李俐 直接紫外分光光度法测定地下水中的硝酸盐氮[J]. 光谱实验室, 2006, 23(3): 613—615
- [7] 李民赞 光谱分析技术及其应用[M]. 北京: 科学出版社, 2006 130—132, 140—145

Investigation on Nitrate Solution by Ultraviolet Absorption Spectrometry

WANG Rui YU Zhen-Hong YU Ying

(Institute of Communication, School of Communications and Control Engineering,

Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214122, P. R. China)

Abstract Ultraviolet absorption spectrum of the nitrate solution is very important to human health, environmental control and other issues. If the content of the nitrogen in the water exceeds certain standard, it will cause eutrophication, and the water pollution. The water quality begins to deteriorate with the stink, and it's bad for the health. There is an obvious absorption peak in the ultraviolet absorption spectrum of the nitrate solution from 200nm to 240nm through the experiment. The absorbency is directly proportional to the density of solution from 1mg/L to 7mg/L. Analyzing the experimental data, we found 220nm is a wavelength point of the best linearity from 200nm to 240nm. After establishing the model in linear regression, we get an equation of the regressing straight line at 220nm. Its correlation coefficient is 0.9974. The standard errors of regression coefficients are 0.022307 and 0.005152. The results provide the scientific reference for the determination and the character of nitrogen and photoelectric examination.

Key words Nitrate Solution, Ultraviolet Absorption Spectrum, Nitrogen, Monadic Linear Regression

关于赠送作者样刊和发放稿酬的通知

各有关作者:

从 2007 年第 1 期起, 本刊赠送作者发表自己论文的当期刊物(样刊), 均按篇赠送 2 本样刊, 用普通印刷品邮寄给作者联系人, 遗失不再补赠。若遗失或作者另有需要, 请在发表之日起 2 个月之内汇款购买(第 1 期 70 元/本; 其余 40 元/本, 免收挂号邮寄费), 逾期不再办理。

由于普通印刷品邮寄的送达时间不稳定, 若作者急需, 请预交特快专递费(30 元/件)。

给作者发放的稿酬均邮寄给联系人, 请各位联系人接到邮局通知后, 务必及时到邮局领取。若 2 个月未领, 被邮局退回, 本刊不再补发。

特此通知

《光谱实验室》编辑部

汇款购买地址: 北京市 81 信箱 66 分箱 刘建林, 邮编: 100095