

直接紫外分光光度法测定地下水中的硝酸盐氮

郑现友^① 李俐^a

(洛阳市自来水公司水质监测中心 河南省洛阳市涧西区南昌路南段 471003)

a(洛阳市节水办 河南省洛阳市 471003)

摘要 未受有机污染的地下水的溶解物中, 只有硝酸盐强吸收紫外光。对硝酸盐氮浓度在 1—36mg/L 的标样系列在 220—240nm 波长下的紫外吸收进行了测定, 确定最佳测定波长为 236nm。在此波长下, 测得高、中、低 3 种浓度水样的精密性(RSD)分别为 0.10%、0.22%、0.37%, 加标回收率分别为 98.3%、99.7%、102.0%。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 等水中其他离子的干扰非常小。

关键词 地下水, 硝酸盐氮, 直接紫外分光光度法。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)03-0613-03

1 前言

硝酸盐氮是生活饮用水的一个重要的常规检验项目, 对以地下水为水源的出厂水, 其最高限值为 20mg/L。对于不同的地下水源而言, 其含量变化范围很大, 如在我公司的一百多眼井中, 最低 1.5mg/L, 最高 35mg/L。目前检测硝酸盐氮常用的方法有二磺酸酚分光光度法、镉柱还原法、离子色谱法等, 这些方法存在着诸如过程复杂、耗时耗药、重复性差等不足。通过对地下水紫外吸收特性进行分析后, 本文给出了一种直接紫外分光光度法检测地下水中硝酸盐氮含量的方法, 不仅简单快捷, 而且测量范围广, 重复性好。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: UV-1600 紫外可见分光光度计(北京瑞利分析仪器公司); AL-204 电子天平(梅特勒上海有限公司)。

试剂: 硝酸盐氮标准液(N-NO_3^- 浓度为 400.0mg/L)、氯化物标准液(Cl^- 浓度为 500mg/L)、硫酸盐标准液(SO_4^{2-} 浓度为 500mg/L)、碳酸氢盐标准液(HCO_3^- 浓度为 500mg/L), 分别用硝酸钠、氯化钠、硫酸钠、碳酸氢钠分析纯配制。

2.2 实验依据

本公司的水质统计资料显示, 未受污染的地下水组成较为简单, H_2O 含量占 99.9% 以上, 在不到 0.1% 的水中溶解物中, Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 、 NO_3^- 4 种主要阴离子和 Ca、Mg、K、Na 4 种主要阳离子又占其中的近 99%。紫外吸收光谱理论的文献[1]表明, 阳离子不具有紫外吸收特性, H_2O 对紫外光具有强烈的吸收, 但吸收波长较短, 在紫外可见分光光度计工作波长的前端 190nm 处已属透明区间。用紫外可见分光光度计对 4 种阴离子的溶液进行了波长扫描, 得到其紫外吸收光谱曲线如

① 联系人, 电话: (0379) 65168831; (0379) 65166536; E-mail: zhengxianyoulyss@163.com

作者简介: 郑现友(1965—), 男, 河南省淮阳县人, 工程师, 主要从事仪器维护和仪器分析工作。

收稿日期: 2006-02-06; 接受日期: 2006-03-06

图 1 所示。

由图 1 可以看出, NO_3^- 对紫外光具有强烈的吸收, 当硝酸盐氮浓度高于一定数值时, 吸收曲线的峰演变为一个近似的平顶, 浓度越高, 平顶越宽, 如硝酸盐氮含量为 8mg/L 时, 平顶的右侧截止波长为 218nm , 当硝酸盐氮含量达到 36mg/L 时, 平顶的右侧截止波长延伸至 228nm 处。在平顶区及左侧波长下, 吸光值与浓度不呈线性关系, 硝酸盐氮含量的测定应在大于平顶右侧截止波长下进行。至于具体多大的波长下测定最佳, 可在目标浓度范围内配制硝酸盐氮标准系列溶液, 在不同波长下进行光度测量, 计算各波长下吸光值与浓度的线性回归方程, 通过对各波长下的线性关系进行比较确定。 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 3 种阴离子对紫外光的吸收很弱, 波长大于 230nm 后接近透明, 其对硝酸盐氮测定的影响可以忽略。

2.3 实验方法

2.3.1 硝酸盐氮标准系列的配制

根据多年来我公司一百多眼井水中硝酸盐氮的含量范围, 决定本实验硝酸盐氮标准系列目标浓度范围大约在 $1\text{--}36\text{mg/L}$ 。为了精确计量, 本实验采用了电子天平计量法: 取 7 个干净的 150mL 具塞三角瓶, 依次编为 1—7 号, 用电子天平称量并记录各空瓶质量 m_1 ; 各加入 100mL 纯水, 称量并记录各瓶加水后质量 m_2 ; 用吸管在 1—7 号瓶中依次加入硝酸盐氮标准液 ($\rho=400.0\text{mg/L}$) 0.25 、 1.0 、 2.0 、 4.0 、 6.0 、 8.0 、 10.0mL , 称量并记录各瓶加标后质量 m_3 ; 先用 m_2-m_1 计算出各瓶中纯水加入质量, 用 m_3-m_2 计算出各瓶中标准液加入质量, 再用提前测得的实验环境温度下纯水和标准液的密度值计算出纯水和标准液的精确体积, 最后据此计算出标准系列的精确浓度。经计算, 本次试验标准系列的 7 个浓度依次为: 1.0131 、 3.9170 、 8.0086 、 15.6006 、 23.1027 、 29.6215 、 36.4723mg/L 。

2.3.2 硝酸盐氮标准系列的测定与计算

用纯水作参比, 依次对 7 个标样在 220 、 224 、 228 、 230 、 231 、 232 、 233 、 234 、 235 、 236 、 237 、 238 、 239 、 240nm 共 14 个波长下进行光度测定, 对各波长下吸光值与硝酸盐氮浓度值间的关系进行线性回归计算。

3 结果与讨论

3.1 波长选择

表 1 是硝酸盐氮标准系列在 14 个波长下的线性回归方程。可以看出, 波长在 230nm 以下时, 吸光值与浓度不呈线性关

系; 在 236nm 波长下, 吸光值与浓度线性关系最好。决定本实验浓度范围下硝酸盐氮的测定波长选在 236nm 处。

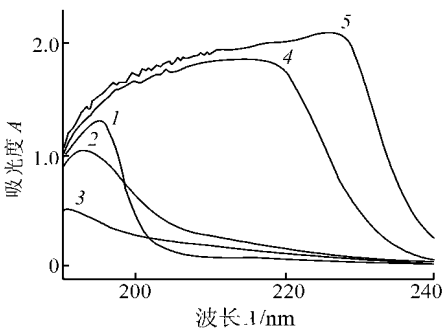


图 1 4 种阴离子的紫外吸收光谱

1—— Cl^- (500mg/L); 2—— SO_4^{2-} (500mg/L);
3—— HCO_3^- (500mg/L); 4—— N-NO_3^- (8mg/L);
5—— N-NO_3^- (36mg/L)。

表 1 $220\text{--}240\text{nm}$ 波长下的线性回归方程

波长 (nm)	回归方程	相关系数
220	$A = 6.3642 \times 10^{-2} \rho - 5.2 \times 10^{-1}$	0.8000
224	$A = 6.5954 \times 10^{-2} \rho - 3.5 \times 10^{-1}$	0.9000
228	$A = 6.0957 \times 10^{-2} \rho - 1.4 \times 10^{-1}$	0.9840
230	$A = 5.1621 \times 10^{-2} \rho - 6.1 \times 10^{-2}$	0.9977
231	$A = 4.5190 \times 10^{-2} \rho - 4.0 \times 10^{-2}$	0.9993
232	$A = 3.8100 \times 10^{-2} \rho - 2.9 \times 10^{-2}$	0.9997
233	$A = 3.1948 \times 10^{-2} \rho - 2.2 \times 10^{-2}$	0.9999
234	$A = 2.6422 \times 10^{-2} \rho - 1.8 \times 10^{-2}$	0.99996
235	$A = 2.1625 \times 10^{-2} \rho - 1.4 \times 10^{-2}$	0.99999
236	$A = 1.7547 \times 10^{-2} \rho - 1.2 \times 10^{-2}$	0.999993
237	$A = 1.4146 \times 10^{-2} \rho - 1.1 \times 10^{-2}$	0.99998
238	$A = 1.1345 \times 10^{-2} \rho - 9.9 \times 10^{-3}$	0.99996
239	$A = 9.0901 \times 10^{-3} \rho - 9.1 \times 10^{-3}$	0.99990
240	$A = 7.2764 \times 10^{-3} \rho - 8.4 \times 10^{-3}$	0.9998

3.2 水样检测

参比杯中加入约 3mL 纯水, 测量杯中加入约 3mL 水样, 在 236nm 波长下测定吸光值, 用该波长下的线性回归方程 $A = 0.017547\rho + 0.012$ 计算出水样中硝酸盐氮的含量。

3.3 精密度与加标回收率

在 236nm 波长下, 对硝酸盐氮含量高、中、低代表水样进行了精密度与加标回收率测试, 结果如表 2 所示。精密度的测量次数为 8。

表 2 精密度($n=8$)与加标回收率					
样品	测定值 (mg/L)	RSD (%)	加标量 (mg/L)	测得总量 (mg/L)	回收率 (%)
K1	3.71	0.37	7.84	11.71	102.0
K4	15.24	0.22	7.84	23.06	99.7
K8	33.52	0.10	7.84	41.23	98.3

3.4 离子的干扰

在 236nm 波长下, 对地下水中其他 3 种主要阴离子 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 进行了摩尔吸光系数 ϵ 的测定, 结果分别为 0.085、1.81、1.87, 而由实验结果计算出的硝酸盐氮在此波长下的摩尔吸光系数 ϵ 为 250.2, 分别是 Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 HCO_3^- 的 2940、139、134 倍。一般情况下, 其他离子的干扰可以忽略。

3.5 最佳波长与浓度范围的关系

对不同浓度范围的最佳测定波长进行了计算分析, 发现最佳波长随着浓度范围的增大而增长, 随着浓度范围的减小而减短。如当浓度范围的高点在 36.5mg/L 时, 最佳波长在 236nm 处, 而当浓度范围的高点降至 29.6、23.1、15.6、8.0mg/L 时, 最佳测定波长依次变为 235、234、232、231nm。

4 结论

直接紫外分光光度法测定地下水中硝酸盐氮含量, 由于是取几毫升的水样直接进行测定, 而不需要定量取水和加药反应等环节, 不仅简单快捷, 而且精密度高, 测量范围广。在本公司水质监测中心应用三年的实践表明, 使用效果令人满意。

参考文献

[1] 黄君礼, 鲍治宇. 紫外吸收光谱法及其应用[M]. 北京: 中国科学技术出版社, 1992.

Determination of Nitrate Nitrogen in Groundwater
by Direct Ultraviolet Spectrophotometry

ZHENG Xian-You LI Li^a

(Water Monitoring Center of Luoyang Waterworks Company, Luoyang, Henan 471003, P. R. China)
a(Luoyang Plan Water Saving Office, Luoyang, Henan 471003, P. R. China)

Abstract In the groundwater without organic contaminant, nitrate is the only inorganic anion that have a very strong absorbance in the ultraviolet light. In the range of 1—36mg/L, the optimum detection wavelength is 236nm. The relative standard deviations($n=8$) of the determination for the three different concentrations of the groundwater samples were 0.10%, 0.22% and 0.37% with recoveries of 98.3%, 99.7% and 102.0%, respectively. Other coexisted inorganic anions in the groundwater, such as Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , were found to have very little interference in the determination.

Key words Groundwater, Nitrate Nitrogen, Direct Ultraviolet Spectrophotometry.