

紫外分光光度法测定硝酸盐氮时 消除铁离子干扰的新方法^①

孙艳芝 李彩鸮 万平玉^② 李 敏 陈咏梅

(北京化工大学理学院 国家新危险化学品评估及事故鉴定基础研究实验室 北京市朝阳区北三环东路 15 号 100029)

摘 要 在未受有机物污染的体系中, 采用吸光度校正法可以准确快捷的消除铁离子的干扰。铁离子在 220nm 和 275nm 处都有吸收, 而且这两个吸光度之间具有 $A_{220, Fe^{3+}} = 3.8A_{275, Fe^{3+}}$ 的线性关系。利用硝酸根在 275nm 处没有吸收, 将 $A_{220, Fe^{3+}}$ 从水样在 220nm 的吸光度值中扣除后即得到水样中硝酸盐氮的浓度。

关键词 硝酸盐氮; 紫外分光光度法; 铁离子; 吸光度

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011)06-3143-05

1 引言

目前测定水中硝酸盐氮的方法主要有: 酚二磺酸光度法(国家标准法)、锌/镉柱/戴氏合金还原法、离子色谱法及紫外分光光度法等^[1-3]。

酚二磺酸光度法测量范围较宽, 显色稳定, 但是干扰因素多, 氯离子的含量、碱度等都对测定有干扰, 预处理麻烦费时, 通常检出范围为 0.02—2.0mg/L^[4]。锌粉还原法简单、灵敏度高, 但操作条件控制严格, 否则准确度差。镉柱还原法适用于硝酸盐含量较低的饮用水、清洁地面水和地下水, 测定范围为 0.01—0.4mg/L 硝酸盐氮, 但是镉对环境有污染, 且操作步骤繁琐。戴氏合金还原法最适用于严重污染并带深色的水样, 但是局限如下: (1) 涉及定氮蒸馏, 需要带氮球的定氮蒸馏装置; (2) 需要特殊的戴氏合金; (3) 水样测定采用钠氏试剂——需用剧毒的碘化汞配制。

相对来说, 紫外分光光度法适用于清洁地面水和未受明显污染的地下水中硝酸盐氮的测定, 其检出范围为 0.08—4mg/L。虽然紫外法具有操作简便、快捷、准确度高和稳定等优点^[5-7], 然而紫外法测定水中硝酸盐氮时易受到下列物质的干扰, 例如铁离子、亚硝酸盐、碳酸盐等。虽然亚硝酸盐和碳酸盐的干扰通过在待测液中添加适量的氨基磺酸和盐酸加以掩蔽, 但对于去除铁离子的干扰通常采用的是操作繁琐、耗时的氢氧化铝悬浊液吸附-过柱法, 本文试图寻找一种新的途径来快速消除铁离子的干扰, 实验发现在未受有机物污染的体系中, 铁离子在 220nm 和 275nm 吸光度之间呈线性关系, 通过测定铁离子在 275nm 的吸光度来扣除铁离子在 220nm 的吸光度就可以准确快捷地测定硝酸盐氮的浓度。

① 中央高校基本科研业务费专项资金资助

② 联系人, 电话: (010) 64445917; 传真: (010) 64445917; E-mail: sunyz@mail.buct.edu.cn; pywan@mail.buct.edu.cn

作者简介: 孙艳芝(1977—), 女, 山东省莱阳市人, 讲师, 博士, 主要从事化学分析工作。

收稿日期: 2010-12-22; 接受日期: 2011-01-23

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

UV-2550 紫外分光光度计(日本岛津公司);AR1140 精密分析天平(美国奥豪斯公司)。

硝酸盐氮标准使用液(NO_3^- -N 浓度为 $10\mu\text{g}/\text{mL}$);铁标准使用液(Fe^{3+} 的浓度为 $1\text{mmol}/\text{L}$): 采用分析纯的硝酸钠和三氯化铁配制;1%氨基磺酸, $1\text{mol}/\text{L}$ HCl。实验用水为去离子水。

2.2 实验方法

2.2.1 硝酸盐氮校准曲线的制作

分别用量程为 1、2、5mL 的吸量管准确移取硝酸盐氮浓度为 $10\text{mg}/\text{L}$ 的标准溶液 0、1.00、2.00、3.00、4.00mL, 加入到 10mL 的比色管中, 再加入 0.2mL 1%氨基磺酸溶液和 1mL $1\text{mol}/\text{L}$ HCl 溶液, 用去离子水定容, 混匀。以去离子水为参比溶液, 在紫外分光光度计上测定上述溶液在 220nm 处的吸光度值, 绘制得到硝酸盐氮的校准曲线。

2.2.2 铁离子的紫外吸收特点

取编号 1—8 的 8 个 10mL 比色管, 分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、4.00mL 的 $1\text{mmol}/\text{L}$ FeCl_3 标准溶液, 各加入 0.2mL 1%氨基磺酸和 1mL $1\text{mol}/\text{L}$ HCl, 用去离子水定容, 摇匀测定其在 220nm 和 275nm 波长处的吸光度值, 绘制得到校准曲线。

2.2.3 水样的测定

用量程为 1mL 的吸量管准确移取 1.00mL 水样到 10mL 比色管中, 加入 0.2mL 1%氨基磺酸溶液和 1mL $1\text{mol}/\text{L}$ HCl 溶液, 用去离子水定容, 混匀。在紫外分光光度计上测定溶液在 220nm 和 275nm 处的吸光度。对吸光度进行校正后在硝酸盐氮的校准曲线上读取溶液中硝酸盐氮浓度。

3 结果与讨论

3.1 紫外分光光度法测定硝酸盐氮的原理及校准曲线

硝酸根在紫外区有吸收, 在 220nm 波长处有强烈吸收, 而在 275nm 波长处没有吸收, 利用硝酸根的该特点可以定量测定硝酸根的含量。由图 1 可以看出, 该校准曲线的线性相关系数很高, 达到 4 个 9, 满足分析精度的要求。该校准曲线的线性范围是 0.08— $4\text{mg}/\text{L}$ 。

3.2 铁离子对硝酸盐氮测定的干扰程度

为了验证铁离子对硝酸盐氮测定的干扰, 配制了一系列已知浓度的 Fe^{3+} , 并测定了 Fe^{3+} 溶液在 220nm 和 275nm 的吸光度, 结果如表 1 所示。从表 1 的数据可以看出, Fe^{3+} 在 220nm 和 275nm 处都有吸收, 且吸光度随着铁离子的浓度的增大而增加。

说明铁离子的存在对硝酸盐氮测定的干扰大, 使得测定结果偏大, 因而必需要设法消除铁离子的干

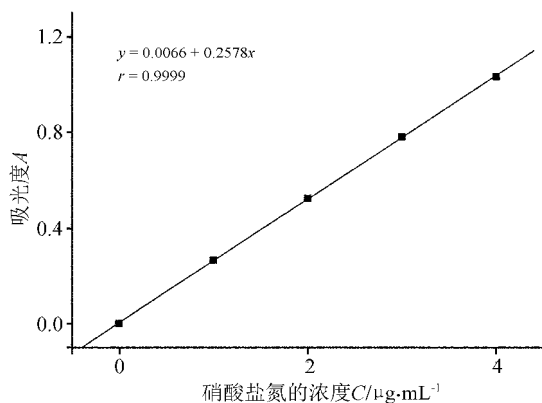


图 1 硝酸盐氮浓度与吸光度值的校准曲线图

表 1 不同浓度的铁离子在 220nm 和 275nm 处的吸光度

序号	铁离子浓度(mmol/L)	A_{220}	A_{275}
1	0.00	0.005	0.002
2	0.10	0.437	0.112
3	0.20	0.850	0.222
4	0.30	1.266	0.335

3.3 外加物质掩蔽铁离子的干扰

表 2 显示了不同物质掩蔽铁离子的效果。具体是用去离子水配制浓度为 0.2mmol/L 的 FeCl_3 溶液, 然后分别加入酒石酸、柠檬酸和 NaF 等相应的掩蔽剂, 测定溶液在波长 220nm 和 275nm 处的吸光度。从表 2 中可以看出酒石酸、柠檬酸对铁离子的掩蔽在此不起作用, 反而使得干扰进一步增大, 这可能是由于酒石酸和柠檬酸这两种有机酸自身在 220nm 和 275nm 处都有吸收, 导致吸光度值增大。另外, 从表 2 中看到, NaF 的加入能使 A_{220} 处的吸光度值降低到原来的 20.6%, 但其在 275nm 处的吸光度仍为原来的 57.2%。进一步的实验表明 NaF 与 Fe^{3+} 的反应产物 FeF_6^{3-} 在 220nm 和 275nm 均有较大吸收, 干扰无法消除。可见, 外加酒石酸、柠檬酸和 NaF 都不能有效地消除铁离子的干扰。

表 2 不同物质掩蔽铁离子的效果

序号	外加物质	A_{220}	A_{275}
1	无	0.850	0.222
2	酒石酸	4.203	0.520
3	柠檬酸	4.806	0.512
4	NaF	0.175	0.127

3.4 铁离子在紫外法测定硝酸盐氮体系中的吸光度特点

(1) 以 Fe^{3+} 浓度为横坐标, 以 $A_{220, \text{Fe}^{3+}}$ 为纵坐标作图, 得到图 2。从图 2 可以看出 Fe^{3+} 在 220nm 处的吸光度和 Fe^{3+} 浓度间有很好的线性相关性, 符合朗伯比耳定律。

(2) 以 Fe^{3+} 浓度为横坐标, 以 $A_{275, \text{Fe}^{3+}}$ 为纵坐标作图, 得到图 3。从图 3 可以看出在紫外分光光度法测定硝酸盐氮的体系中, Fe^{3+} 在 275nm 处的吸光度和 Fe^{3+} 浓度间有很好的线性相关性, 符合朗伯比耳定律。

(3) 以 $A_{275, \text{Fe}^{3+}}$ 为横坐标, $A_{220, \text{Fe}^{3+}}$ 为纵坐标作图, 得到图 4。从图 4 可以看出在紫外分光光度法测定硝酸盐氮的体系中, Fe^{3+} 在 275nm 处的吸光度和 Fe^{3+} 在 220nm 处的吸光度间有很好的线性相关性。

由以上分析表明在紫外分光光度法测定硝酸盐氮的体系中, 可以利用铁离子在 275nm 处的吸光度值对铁进行定量, 然后得到铁在 220nm 处的吸光度值, 即 $A_{220, \text{Fe}^{3+}} = 3.788A_{275, \text{Fe}^{3+}}$, 把 $A_{220, \text{Fe}^{3+}}$ 从水样在 220nm 的吸光度值中扣除, 近似得到:

$$A_{220, \text{校正}} = A_{220} - A_{220, \text{Fe}^{3+}} = A_{220} - 3.8A_{275, \text{Fe}^{3+}}$$

(1)

当水样体系未受有机物污染时, 水样在 275nm 处的吸收全部是由于铁离子的吸收引起, 微量有机物带来的干扰在此忽略不计不做校正, 即假定:

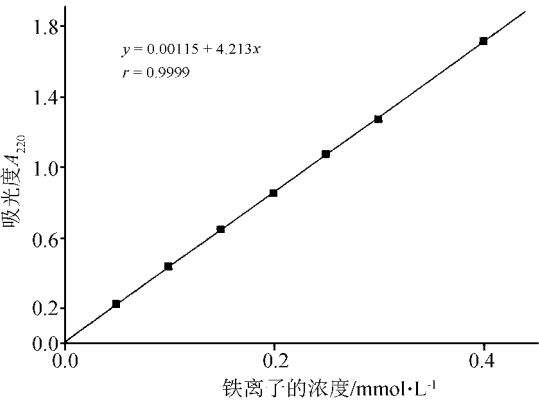


图 2 紫外分光光度法测定硝酸盐氮体系中 $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$ 与 220nm 处吸光度关系曲线

$$A_{275, \text{Fe}^{3+}} = A_{275}$$

(2)

将(2)式代入(1)即得到:

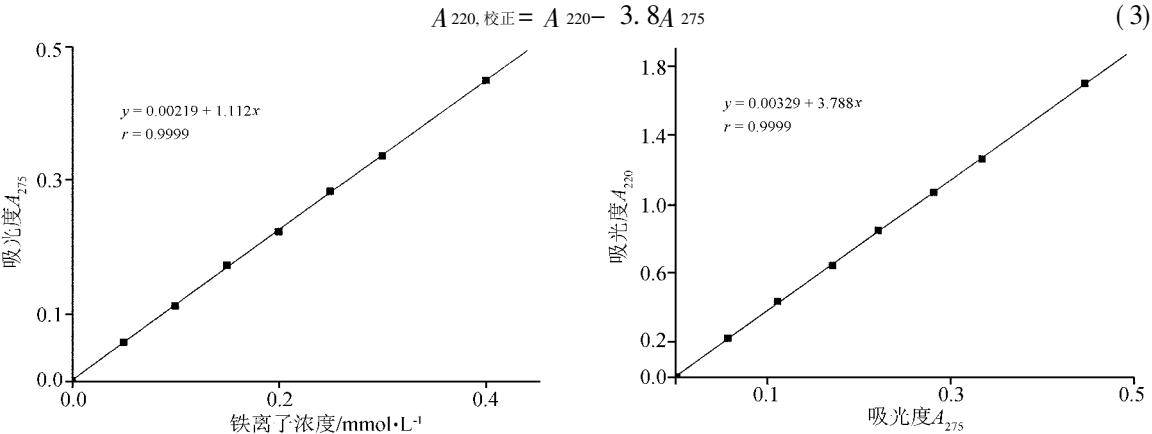


图 3 紫外法测定硝酸盐氮体系中
 $\text{C}_{\text{Fe}^{3+}}$ 与 275nm 处吸光度关系曲线

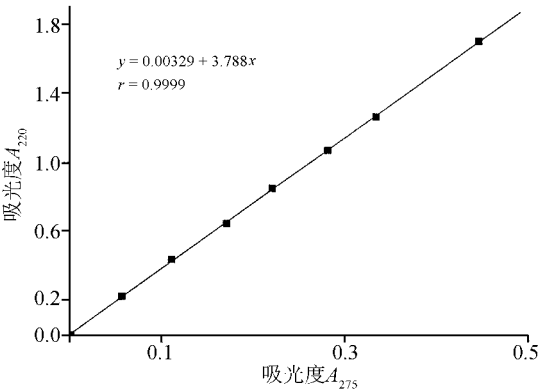


图 4 紫外法测定硝酸盐氮体系中
 Fe^{3+} 在 275nm 与 220nm 处吸光度关系曲线

3.5 利用吸光度直接扣除铁离子干扰方法的验证

为了验证该方法的可靠性,在浓度为 1.00mg/L 的标准硝酸盐氮溶液中分别加入 0.05、0.10、0.15mmol/L 和 0.20mmol/L 的铁离子溶液,测试该系列溶液在 220nm 和 275nm 处的吸光度值,将吸光度的直接测得值和校正值带入到硝酸盐氮的校准曲线中,即得到硝酸盐氮的测定浓度和校正浓度,结果如表 3 所示。由表 3 中的数据可以看出,未经校正直接读取的硝酸氮浓度较大程度偏离准确值,说明铁离子的存在使得测定值偏大;经过校正后的硝酸盐氮浓度接近准确值,准确度达到 99% 以上,表明该校正方法可行。

表 3 利用吸光度校正铁离子干扰的效果

序号	硝氮浓度 (mg/L)	铁浓度 (mmol/L)	测定浓度 (mg/L)	校正浓度 (mg/L)
1	1.00	0.00	0.99	0.99
2	1.00	0.05	1.46	1.00
3	1.00	0.10	1.96	1.01
4	1.00	0.15	2.15	0.99
5	1.00	0.20	2.55	0.99

4 结论

在未受有机物污染的体系中,利用铁离子在 220nm 和 275nm 两处吸光度之间的线性关系,即 $A_{220, \text{Fe}^{3+}} = 3.8A_{275, \text{Fe}^{3+}}$,得到了消除铁离子的干扰的校正公式为 $A_{220, \text{校正}} = A_{220} - 3.8A_{275}$ 。该吸光度校正法可以快速消除铁离子的干扰,具有操作方便、快捷和测定准确度高的优点。

参考文献

[1] 马仁坤,余震虹,鱼瑛等.双波长法快速测定饮用水中的硝酸盐氮和亚硝酸盐氮[J].光谱实验室,2010,27(3):821—824.
[2] 程美贞.紫外分光光度法测定水中硝酸盐氮方法改进[J].华北地质矿产杂志,1996,11(2):311—312.
[3] 于友玲.饮水中硝酸盐氮测定方法的探讨[J].现代医药卫生,2003,19(12):1646—1647.
[4] 中华人民共和国国家标准.水质 硝酸盐氮的测定 酚二磺酸分光光度法[S].GB7480-87.北京:中国标准出版社,1987.
[5] 国家环境保护总局.水质 硝酸盐氮的测定 紫外分光光度法[S].HJ/T 346-2007.北京:中国环境科学出版社,2007.

- [6] 王睿, 余震虹, 鱼瑛. 紫外吸收光谱研究硝酸盐溶液[J]. 光谱实验室, 2009, 26(2): 206—209.
- [7] 郭志明, 贺光忠, 李月英. 双波长紫外分光光度法测定水中硝酸盐氮方法的改进[J]. 中国卫生检验杂志, 2006, 16(11): 1313—1314.

New Method for Eliminating the Iron Ions Interference in the Determination of Nitrate by UV Spectrophotometry

SUN Yan-Zhi LI Cai-Ying WAN Ping-Yu LI Min CHEN Yong-Mei

(National Fundamental Research Laboratory of New Hazardous Chemicals Assessment and Accident Analysis,
College of Science, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, P. R. China)

Abstract The interference of iron ions in the absence of organic pollution can be eliminate accurately and efficient by absorbance correction method. The iron ion absorbed at both of 220nm and 275nm which had the linear relationship of $A_{220, Fe^{3+}} = 3.8A_{275, Fe^{3+}}$. The concentration of nitrate nitrogen was determined by deducting the $A_{220, Fe^{3+}}$ from the absorbance value of water samples at 220nm due to that the nitrate did not absorb at 275nm.

Key words Nitrate Nitrogen; UV Spectrophotometry; Iron Ions; Absorbance

欢迎您投稿 “高效、保质、宽容”的中文核心期刊
《光谱实验室》

这是您的发明、发现获得“优先权”的可靠保障!

发表周期多数(50%—75%)为5—9个月,

少数(20%—45%)为1—5个月,极少数(0—7%)为15—30天

及时发表科技论文,是尽快实现其社会效益的前提,也是作者创造性劳动得到尊重、为在世界上取得“优先权”的可靠保障,因为发明、发现的“优先权”通常是以出版时间为准的。因此,本刊把尽快(“高效、保质、宽容”)发表作者的论文,视为自己的神圣职责。

确保论文质量是论文早日发表的条件。作者发表论文总是要反映自己在工作中有所发明、有所发现和有所创造的成绩,而不是去暴露自身的“缺欠”和“毛病”,换言之,作者发表论文总是要为自己“争光”,而不是让自己“蒙羞”。因此,作者投稿之前,除了自己要反复检查外,一定要多请您周围的同事、专家挑“毛病”,把“毛病”消灭在投稿之前,再投本刊才能发表得快。如果本刊挑出毛病,再请作者修改,反复“折腾”,不仅消耗双方精力,而且必然延长发表时间。保证质量的基本要求就是论文要做到“齐、清、定”。“齐”即文字、表格、图片等齐全,并符合本刊《投稿须知》的各项要求;“清”即文字、图片打印清楚,不得有模糊不清的图片(包括上面的文字和数字);若有彩色图片及彩色曲线,请转化为清晰的黑白图片和黑色曲线,并清除图片和曲线上的背景,便于排版和复制;“定”即做到稿件内容(文字、表格、图片等)完整,无需再作增删修改。

来稿请用 Word 排版,用电子邮件发到本部电子信箱(E-mail: gsys@263.net)。

本刊收到作者来稿后,都会在3日(遇公休日顺延)内发出“收稿通知”。因此,作者发送稿件后7日以上都没有消息,一定要及时来电查询。

一篇论文出版,常常需要反复沟通“作者→编辑部→审者→编辑部→作者”之间的联系,其中与作者的联系是最重要的一环,一旦脱节,必然中断编辑过程。因此作者来稿时,务必将联系人的正确的姓名和详细地址、办公室电话、手机号码、传真号码和电子信箱等(通讯方式要尽可能全)告诉编辑部,以便能与您及时联系。否则,由此而产生的后果由作者自己负责。

本刊发表论文的宗旨是交流学术,而不是为了应付“职称”、“拿文凭”。

《光谱实验室》编辑部