

紫外分光光度法测定无机硝酸盐 肥料氮含量研究

游植磷

(土壤农化系)

提 要

紫外分光光度法测定无机硝酸盐肥料氮含量,其吸收峰在296nm。方法的线性范围为10~1300 ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ 。干扰离子铁可加入NaF消除。经研究拟定的分析方法准确度高,回收率为96~101%。与参比方法相比,分析结果无差异。

前 言

硝酸根离子在紫外光区对紫外光波有不同程度的吸收。在220nm至更短波方向有强的吸收。利用硝酸根离子吸收紫外光的特性,已有不少研究者致力于在水质、环境保护及土壤中硝酸氮含量的紫外光度法研究^[1-5]。1967年日本农业技术研究肥料化学科引用紫外光度法于无机肥料研究,报道了研究成果^[1]。国内在肥料分析研究方面尚未见报道。本研究对紫外光度法应用于无机肥料硝酸态氮含量测定的可行性,光谱的吸收特性,干扰离子及其消除办法,方法测定的线性范围进行研究并拟出本研究的实际应用操作技术,同时对方法可靠性作出估计。

实 验 部 分

(一) 仪器

岛津—120uv分光光度计

(二) 试剂和样品

分析纯 KNO_3 , 样品使用肥料 NH_4NO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, 硝硫酸铵及化学纯 KNO_3 试剂。所用蒸馏水电导率 $\leq 2 \mu\text{scm}^{-1}$ 。

(三) 实验方法

称取分析纯 KNO_3 试剂(在110℃烘干2小时)36.092克溶于水中制成1升5000 ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ 原液,然后配成10~1300ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ 的系列标准溶液,用1 cm石英比色皿,选取296nm波长,在紫外分光光度计上以水为参比分别测量系列各浓度的吸收

•本文成稿后得到余鹿庄、连光煌副教授的修改和指证,特此致谢。

1985年10月22日收稿

值。如果待测样品含有较多的铁需加NaF处理，则参比和系列标准溶液亦相应加入同样量的NaF。以浓度对应吸收值做校正曲线或组成回归方程。

样品分析，称取定量的化肥制成一定体积的水溶液使浓度在300~1000ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ ，同上述步骤测定，由曲线或回归方程求算未知液的浓度及样品氮的含量。

结果与讨论

(一) NO_3^- 离子的紫外光吸收特性

用 KNO_3 分析纯试剂配制成浓度从100~1000ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ 的标准溶液，用1 cm石英比色皿，波长从250nm至340nm分别测定 NO_3^- 离子的紫外吸收值。测定结果绘成如图1吸收曲线。

从图1的吸收曲线特征看出， NO_3^- 离子的紫外吸收峰值为296nm，在此吸收峰值之左右随波长的增减吸收值逐步降低。长波方向至335nm，吸收值接近零值；而短波方向，当波长降至260nm左右为最低值，但进一步向短波方向时，吸收值明显上升。

(二) NO_3^- 离子在296nm的克分子吸收系数

配制一系列不同浓度的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 溶液于296nm波长分别测量吸光度A，以 $1/\varepsilon$ 对

$\frac{1}{\sqrt{A}}$ 作图如图2求得表观摩尔吸收系数为7.2。

(三) 几种无机离子紫外光的吸收特性及最佳波长的选择依据

分别用无机试剂制成如表一所指离子浓度，底液为200ppm的 $\text{NO}_3\text{-N}$ 溶液，波长从260~320nm，以200ppm $\text{NO}_3\text{-N}$ 溶液为参比液测定各离子的吸收值，结果见表1。

表1数据表明，相应浓度的 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 、 NH_4^+ 、 Ca^{++} 、 Mg^{++} 、 F^- 和0.01N H_2SO_4 在测定波长内对 NO_3^- 离子测定均不构成干扰。但是，铁，特别是三价铁是严重的干扰离子。在

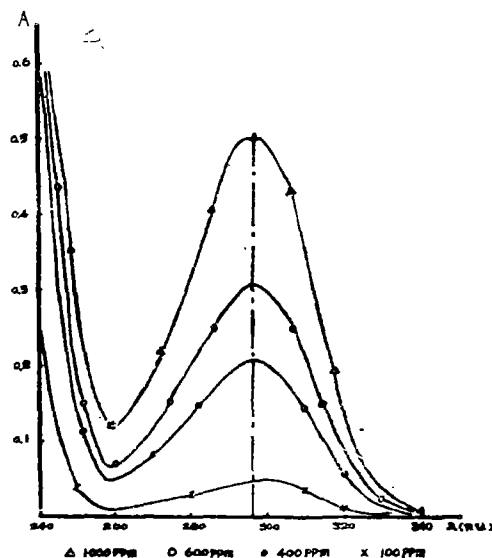


图1 NO_3^- UV吸收曲线

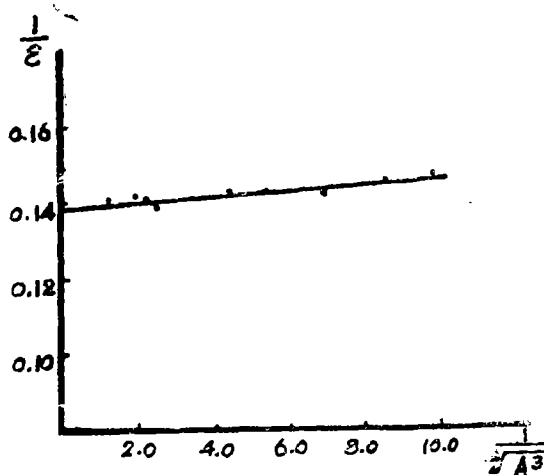


图2 用图解法求摩尔吸光系数

表 1 几种常见离子的紫外吸收特性

浓度 ppm	吸收值 离子	260	280	290	295	296	297	298	300	302	304	310	320
500	SO ₄ ²⁻	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0010	0.0020	0.0020	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
400	Cl ⁻	0.0030	0.0030	0.0020	0.0010	0.0020	0.0030	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020
600	HCO ₃ ⁻	0.0030	0.0020	0.0030	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0020	0.0010	0.0010
600	CO ₃ ²⁻	0.0020	0.0030	0.0010	0.0020	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
400	NH ₄ ⁺	0.0000	0.0000	0.0000	0.0001	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010	0.0010
1000	F ⁻	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000	0.0000
5	Fe ²⁺	0.0270	0.0100	0.0070	0.0060	0.0060	0.0060	0.0060	0.0070	0.0060	0.0070	0.0070	0.0090
10		0.0690	0.0240	0.0200	0.0170	0.0180	0.0180	0.0180	0.0180	0.0190	0.0190	0.0220	0.0270
20		0.1030	0.0430	0.0330	0.0320	0.0330	0.0340	0.0340	0.0350	0.0360	0.0370	0.0430	0.0550
5	Fe ³⁺	0.5410	0.5240	0.5050	0.4950	0.4890	0.4860	0.4830	0.4870	/	/	0.4480	0.4130
0.01 (N)	H ₂ SO ₄	0.0030	0.0030	0.0030	0.0020	0.0020	0.0030	0.0030	0.0020	0.0020	0.0030	0.0030	0.0030
2000	Ca ²⁺	/	/	/	/	0.0020	/	/	/	/	/	/	/
600	Mg ²⁺	/	/	/	/	-0.0020	/	/	/	/	/	/	/

296nm, 5ppm Fe²⁺相当于10ppm NO₃-N的吸收值, 其干扰程度随Fe²⁺浓度的增加迅速增加; Fe³⁺的干扰更为严重。在296nm处, 5ppm Fe³⁺相当于1000ppm NO₃-N的吸收值。

从NO₃⁻离子的吸收曲线特征及各供试离子干扰程度分析, 在消除铁干扰情况下, 选择296nm作为NO₃⁻离子紫外光度法测定的最佳波长是适宜的。

(四) 铁干扰的消除

Fe²⁺、Fe³⁺不同程度地存在于化肥中, 是紫外光度法测定NO₃⁻离子的主要干扰离子。铁的紫外吸收特性见图 8

研究消除铁干扰的方案及测定结果见表 2。

表 2 说明了NaF消除铁干扰有很好的效果。从试验结果推算, 125ug Fe²⁺和250~500ug Fe³⁺, 加入 10ml 0.2% NaF 铁的干扰吸收可降至0.003吸收度以下。在只含高铁的溶液可还原高铁成低铁之后再加NaF有同样的效果。

(五) 线性范围的确定

用两组系列标准NO₃-N溶液于296nm

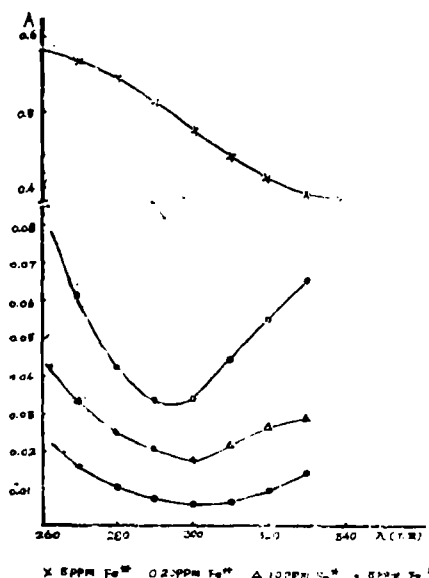


图 3 铁的吸收曲线

表2 消除铁干扰方案及效果表

试验方案	干扰离子	含 量 [*] ($\mu\text{g}/25\text{ml}$)	处理：加0.2%NaF量 (ml)		
			0	5	10
			吸 收 值 ^{**}		
加NaF	Fe^{++}	125	0.108	0.006	0.003
	Fe^{+++}	250	0.791	0.007	0.001
		500	0.985		0.001
用HCl酸化后加入 $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 1 ml再加入0.2%NaF		250	0.791		0.002

^{*}纯铁丝用HCl溶解制成 Fe^{++} ； Fe^{+++} 用 $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 制成；^{**}两次测定平均值。

表3 回归方程的可靠性及方程的应用范围统计表

统计值	浓 度 (ppm)	10	50	100	200	400	600	800	900	1000	1100	1300	1500
A I	吸收值												
	A I	0.0050	0.026	0.050	0.104	0.208	0.306	0.405	0.459	0.507	0.558	0.669	0.758
	A I	0.0030	0.027	0.051	0.102	0.210	0.311	0.407	0.454	0.509	0.557	0.666	0.760
平均		0.0040	0.0265	0.0505	0.1030	0.2090	0.3085	0.4060	0.4505	0.5080	0.5575	0.6675	0.759
10~1300 (ppm)		$r = 0.99993$			$r_{0.05(9)} = 0.602$			$r > r_{0.05(9)}$			$F^{**} = 2.39$		
					$F_{0.05(9,11)} = 3.07$			$F < F_{0.05(9,11)}$					
		$F^* = 1.8 \times 10^5$			$F_{0.05(1,20)} = 248$			$F \gg F_{0.05(1,20)}$					
10~1500 (ppm)		$r = 0.99993$			$r_{0.05(10)} = 0.576$			$r > r_{0.05(10)}$					
		$F^* = 5.10$			$F_{0.05(10,12)} = 2.91$			$F > F_{0.05(10,12)}$					

^{*}失拟方差估计值对实验误差效应方差估计值F检验；^{**}从回归方差估计值对回归性F检验。

波长分别测定相应的吸收值，然后将所得吸收值与相应浓度作回归分析，同时对相关的实际意义和回归方程拟合程度进行统计分析，结果如表3。

从表3的数值及统计结果分析， $\text{NO}_3\text{—N}$ 浓度由10~1500ppm，相关系数为0.9999， $r_{0.05(10)} = 0.576$ ，说明浓度和相应的吸收值构成的回归方程是有意义的。然而失拟方差估计值对实验误差效应方差估计值进行F值检验时， $F = 5.10 > F_{0.05(10,12)} = 2.91$ ，在10~1300ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ 浓度中， $r = 0.9999$ ，大于 $r_{0.05}$ 给出值，同样说明建立的回归方程是有意义的。在进一步用失拟方差估计值对实验误差效应方差估计值进行F值检验， $F = 2.39$ 大于 $F_{0.05(9,11)}$ 给出值，说明1300ppm浓度的吸收值与以下

各浓度的吸收值组成的曲线各点斜率是一致的, 而且 $F = 1.8 \times 10^5 \gg F_{0.05, 1, 10} = 248$ 的检验中说明回归性亦是很显著的。

从上述分析可以认为, 10~1300ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ 浓度校正曲线具有良好的线性相关, 当 $\text{NO}_3\text{—N}$ 浓度高至1500ppm时, 曲线高端明显弯曲。因此, 就本研究10~1300ppm一元线性回归方程: $y = 6.51 \times 10^{-4} + 5.093 \times 10^{-4}x$ 是合适的。

样品测定结果及方法准确度

(一) 样品测定结果

用紫外分光光度法测定了硝酸铵, 硝酸钙, 硝硫酸铵三种肥料和 KNO_3 化学试剂 (CP级) 同时以 $\text{FeSO}_4\text{—Zn}$ 碱介质还原法为参比方法测定上述样品, 其结果列于表4。

表4 紫外光度法与参比法测定结果统计表

样品名称	测定值 ($\text{NO}_3\text{—N}\%$) $\bar{x} \pm S_x$		相 差 (%)	相对相差 (%)	t 检 验
	$\text{FeSO}_4\text{—Zn}$ 方法	uv-方法			
硝 酸 铵	17.35 ± 0.085 n=5	17.43 ± 0.00 n=3	+0.08	0.5	$t_{0.05}(6) = 2.45$ $t = 0.706$
硝 酸 钾	13.74 ± 0.067 n=5	13.85 ± 0.0033 n=3	+0.11	0.8	$t_{0.05}(6) = 2.45$ $t = 1.14$
硝 酸 钙	13.60 ± 0.102 n=4	$13.483 \pm 1.7 \times 10^{-3}$ n=3	-0.12	0.9	$t_{0.05}(3) = 2.57$ $t = 0.970$
硝硫酸铵	3.878 ± 0.116 n=4	3.551 ± 0.0654 n=3	-0.33	8.0	$t_{0.05}(3) = 2.57$ $t = 2.39$

表5 uv—方法标准加入回收结果表

样 品	样品含氮量* (mg)	加入量 (mg)	测定值 (mg)	回收值 (mg)	回收率 (%)
硝硫酸铵	2.13	5.00	6.90	4.80	96
硝 酸 铵	9.96	5.00	14.95	4.99	99.8
硝 酸 钙	14.28	5.00	19.32	5.05	101
硝 酸 钾	10.00	10.00	20.07	10.07	100.7

* $\text{NO}_3\text{—N}$

从表4的测定数据分析, 紫外分光光度法与参比法除硝硫酸铵有较大误差外, 两方法测定值绝对相差在0.12%以下, 相对差均少于1%。然而四个样品的两种方法测定值的t值检验在0.05显著水平下, 均未达到显著性差异。

(二) 方法准确度

由已知含 $\text{NO}_3\text{—N}$ 量的上述四种样品溶液分别添加一定量的标准 KNO_3 溶液, 同上述实验方法测定。其结果列于表5。回收率在96~101%。

结 论

紫外分光光度法测定无机肥料硝酸态氮含量具有干扰少、快速、准确的特点。干扰离子铁可以加入 NaF 掩蔽。 NO_3^- 离子最大吸收值在296nm, 表观摩尔吸收系数为7.2, 是一种很弱的吸收。在296nm、10~1300ppm $\text{NO}_3\text{—N}$ 测定建立的回归方程为 $y = 6.51 \times 10^{-4} + 5.093 \times 10^{-4}x$, 相关系数为0.9999。在本研究拟定的方法条件下, 实际测定样品的结果与参比法是一致的。回收率为96~101%。

参 考 文 献

- [1] 山添文雄等著,《肥料分析方法详解》,韩辰极等译,67—69,化学工业出版社,1983年。
- [2] 易小琳等,紫外分光光度法测定土壤硝态氮,《土壤通报》,(6)1983,35—40。
- [3] Bruc C. Parker and William J. Thompson and Edward J. Zeller,1981,Evaluation of ultraviolet spectrophotometric determination of nitrate nitrogen in glacial snow, firn and ice, Analyst, 106:898-901.
- [4] P. J. Rennie and A. M. Summer,1979, Determinations of nitrate in raw potable and waste waters by ultraviolet spectrophotometry, Analyst, 104:837-845.
- [5] R. J. Norman and J. W. Stucki, 1981,The determin ations of nitrate and nitrite in soil extracts by ultraviolet spectrophotometry,Soil Sci.Soc.Am.J.,45:347-353.

A STUDY OF USING THE UV-SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETERMINATING THE NITRATE CONTENT IN INORGANIC FERTILIZERS

You Zhilin

(Department of Soil Science and Agricultural Chemistry)

ABSTRACT

The characteristics of using the uv-spectrophotometric method to determine the nitrate content in inorganic fertilizers are : less interference from other ions, great rapidity in determination and high degree of precision. The interference from iron ions can be eliminated by adding NaF .The maximum absorption for nitrate is 296 nm.The value of molar absorption coefficient is 7.2. The regressios equation is $Y = 6.51 \times 10^{-4} + 5.093 \times 10^{-4}X$. Linear relation is high while the nitrate nitrogen concentrations are 10-1300 ppm at 296 nm, lcm quartz cell. The correlation coefficient is 0.9999. Under given experimental condition, 96-101% recovery is obtained in sample analysis. This method is compared with the alkaline $\text{FeSO}_4\text{—Zn}$ reducing method. The results show that these two methods are correlated significantly.