DOI:10.3969/j.issn.2095-1035.2011.04.0005

双波长分光光度法同时测定溶液中的硝酸根和碘离子

张慧芳[1,2] 郭 探[1,2] 李 权[1] 叶秀深[1] 吴志坚*[1]

(1 中国科学院青海盐湖研究所,西宁 810008; 2 中国科学院研究生院,北京 100049)

摘 要 食品和环境样品中往往同时含有硝酸根和碘离子,用紫外分光光度法直接测定硝酸根或碘离子时,二者相互干扰。为此建立了主、次波长分别为 220.0、231.5 nm 的等吸收点双波长紫外分光光度法测定溶液中的硝酸根和共存的碘离子。当溶液中硝酸根的浓度范围在 0～0.12 mmol/L,碘离子的浓度在 0～0.10 mmol/L 时,主、次波长下的吸光度差值 $A_{220\text{-}231.5}$ 与溶液中硝酸根的浓度 $C_{NO_3^-}$ 呈良好线性关系,线性方程为 $A_{220\text{-}231.5}=2.9958\,C_{NO_3^-}+0.0016$($R^2=0.99994$);其中 $A_{220}(NO_3^-)=3.6099\,C_{NO_3^-}+0.0084$($R^2=0.99994$),利用吸光度的加和性:$A_{220}(I)=A_{220}\text{-}A_{220}(NO_3^-)=10.7394\,C_{I^-}+0.0029$($R^2=0.99994$),间接得到碘离子含量 C_{I^-}。硝酸根和碘离子的平均相对标准偏差分别为 0.6%、0.2%,回收率分别为 99.5%～102%、99.9%～100%。方法简便快捷,可用于溶液中微量硝酸根和碘离子的同时测定。

关键词 硝酸根;碘离子;双波长分光光度法

中图分类号:O657.32;TH744.12$^+$2 **文献标识码**:A **文章编号**:2095-1035(2011)04-0024-05

Simultaneous Determination of Nitrate and Iodide Ions in Aqueous Solutions by Dual-wavelength Spectrophotometry

ZHANG Huifang[1,2], GUO Tan[1,2], LI Quan[1,2], YE Xiushen[1,2], WU Zhijian*[1]

(1. *Qinghai Institute of Salt Lakes, Chinese Academy of Sciences, Xining, Qinghai* 810008, *China*;
2. *The Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing* 100049, *China*)

Abstract Nitrate and iodide ions are usually coexisted in environmental and food samples. When the contents of nitrate or iodide ions are determined directly using UV spectrophotometry, the interference between the two kinds of ions will occur. Therefore, in this study, isobestic point dual-wavelength spectrophotometry with primary and secondary wavelengths of 220.0 and 231.5 nm was used to simultaneously determine trace nitrate ions and coexisting iodide ions in solutions. When the nitrate concentration is in the range of 0～0.12 mmol/L, and the iodide concentration is in the range of 0～0.10 mmol/L, there is a liner relationship between absorbance difference $A_{220-231.5}$ and nitrate concentration $C_{NO_3^-}$ which can be described by the equation of $A_{220-231.5}=2.9958\,C_{NO_3^-}+0.0016$ ($R^2=0.99994$). Iodide ion concentration can be indirectly detected based on the additivity of the absorbance described by the equations of $A_{220}(I^-)=A_{220}\text{-}A_{220}$

收稿日期: 2011-08-16 **修回日期**:2011-09-27

基金项目:国家自然科学基金(50972151,51002164);中国科学院西部行动计划项目(KZCX2-XB3-06);中国科学院"西部之光"人才培养项目(科发人教字 2009(236)号)。

作者简介:张慧芳,女,博士研究生,主要从事无机分析和无机材料方面的研究。E-mail:zhf233007@126.com

* **通讯作者**:吴志坚,男,博士,研究员,博士研究生导师,主要从事无机分析和无机材料方面的研究。E-mail:zjw6512@hotmail.com

(NO_3^-) = 10.7394C_{I^-} + 0.0029(R^2 = 0.99994) and A_{220}(NO_3^-) = 3.6099 $C_{NO_3^-}$ + 0.0084(R^2 = 0.99994). The relative standard deviation of the analysis method is 0.6% for nitrate ion and 0.2% for iodide ion, and the recovery is 99.5%～102% for nitrate ion and 99.9%～100% for iodide ion, respectively. The method was proved to be convenient and reliable for simultaneous determination of trace nitrate and iodide ions in aqueous solutions.

Keywords nitrate ion; iodide ion; dual-wavelength spectrophotometry

1 引言

工业废水、农田排水的不合理排放以及化肥使用量的不断增加,致使大量硝酸盐进入地下水[1-4],也导致很多蔬菜中的硝酸盐含量超标[5]。硝酸盐本身无毒,但人体摄入后,经肠道中的微生物作用,会转变成有致癌、致畸作用的亚硝酸盐、N-亚硝基化合物等,增加了肠胃癌、高铁血蛋白症等的发病率[5-6]。目前,硝酸盐污染问题已是各国关注的环境热点问题,世界卫生组织规定了饮用水中硝酸盐浓度(以 N 计)不超过 10 mg/L,推荐浓度为 5 mg/L[7]。所以,环境和食品中硝酸根含量的测定对污染控制和食品卫生安全有着重要意义。

测定硝酸根的方法有离子色谱法[8-9]、光度法[10]、电化学法[11-12]、传感法[13]等,其中光度法所用仪器简单、操作便捷、测定成本低、可操作性强。硝酸根在紫外光区有较强吸收,可不添加显色剂或其他辅助试剂,用紫外分光光度法直接测定[14]。环境样品和食品样品中也常含有碘离子[15],碘离子在紫外光区也有较强吸收[16],所以用紫外分光光度法直接测定硝酸根或碘离子时,二者相互干扰。为此,根据硝酸根和碘离子的紫外吸收光谱特点,建立了等吸收点双波长法,同时测定溶液中的硝酸根和碘离子。方法简便快捷,可用于溶液中微量硝酸根和碘离子的同时测定。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

主要仪器:TU-1810 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司)。

主要试剂:硝酸钠、碘化钠、氯化钠、溴化钠、硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠、亚硝酸钠、盐酸、氢氧化钠(均为分析纯),实验用水为蒸馏水。

硝酸钠、碘化钠标准储备液:分别准确称取在 105 ℃下烘至恒重的 $NaNO_3$、NaI,配制成浓度为 0.0250 mol/L 的储备液,于棕色瓶中避光保存,临用前稀释,配制所需浓度的溶液。

2.2 实验方法

以蒸馏水为空白,用 1 cm 石英比色皿,对硝酸钠、碘化钠单组份溶液在 200～400 nm 范围内进行光谱扫描(扫描步长为 0.5 nm)以确定主、次波长。之后配制含 I^- 的不同浓度 NO_3^- 溶液,绘制出标准曲线,并明确其他共存离子的干扰情况、考察该方法的准确度和精密度。

3 结果与讨论

3.1 主、次波长的选择

分别对相同浓度(均为 0.04 mmol/L)的硝酸钠、碘化钠溶液进行紫外光谱扫描(图 1)。发现 NO_3^-、I^- 的吸收范围大部分重叠,若用直接紫外分光光度法测定二者含量,两个离子会互相干扰。由于 I^- 在 226 nm 处出现最大吸收且吸收峰型对称性较好,226 nm 两侧会出现多组等吸收点(吸光度相同的不同波长)。因此,利用等吸收点双波长分光光度法[17],测定溶液在 I^- 的等吸收双波长下的吸光度差值(该吸光度差值在一定范围内与溶液中的 NO_3^- 浓度呈线性关系),可消除 I^- 对 NO_3^- 测定的影响。并且根据吸光度的加和性,建立相关线性回归方程,同时测定 I^-。

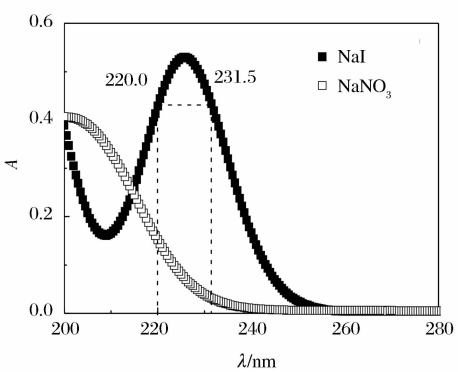


图 1　NO_3^- 和 I^- 溶液的紫外吸收光谱

Figure 1. UV absorption spectra of NO_3^- and I^- containing solutions.

对 0.01～0.12 mmol/L 的碘化钠溶液进行光谱扫描,对比不同等吸收波长对(λ_1、λ_2)的吸光度

值(表 1)。

表 1 不同浓度 NaI 溶液在不同等吸收波长对下的吸光度

Table 1 Absorbances of NaI in the solutions with different concentrations at different isobestic wavelength pairs

C_{NaI}/(mmol·L^{-1})	等吸收波长对(λ_1,λ_2)下的吸光度 A				
	(232.5,219.0)nm	(232.0, 219.5) nm	(231.5, 220.0) nm	(231.0, 220.5) nm	(230.5,221.0) nm
0.01	0.104, 0.104	0.108, 0.108	0.112, 0.112	0.115, 0.116	0.119,0.119
0.02	0.202, 0.199	0.209, 0.208	0.217, 0.216	0.224, 0.223	0.231, 0.230
0.04	0.403, 0.397	0.419, 0.413	0.434, 0.429	0.448, 0.444	0.461, 0.459
0.06	0.608, 0.601	0.632, 0.626	0.655, 0.651	0.677, 0.674	0.698, 0.696
0.08	0.810, 0.796	0.841, 0.830	0.871, 0.868	0.900, 0.892	0.927, 0.922
0.10	1.004, 0.995	1.044, 1.037	1.082, 1.078	1.118, 1.117	1.153, 1.153
0.12	1.198, 1.192	1.245, 1.243	1.283, 1.290	1.326, 1.335	1.364, 1.380

通过公式(1、2、3),计算各对波长吸光度差值的标准偏差,分别为:

0.0027 [(232.5, 219.0) nm] < 0.0038 [(231.5,220.0) nm]<0.0045[(232.0,219.5) nm] <0.0050 [(231.0, 220.5) nm]<0.0064 [(230.5, 221.0) nm]。

$$x_i = A_1 - A_2 \quad (1)$$

$$x = \frac{\sum x_i}{N} \quad (2)$$

$$S = \sqrt{\frac{\sum (x_i - x)^2}{N-1}} \quad (3)$$

A_1、A_2是碘离子在同一等吸收波长对(λ_1,λ_2)下的吸光度值,x_i 是两者的差值;x 是不同浓度碘离子在同一等吸收波长对吸光度差值 x_i 的算数平均值,S 是 x_i 的标准偏差,N 是所选碘离子浓度的个数(N=7)。等吸收波长对的吸光度差值的标准偏差越小,说明波长对的等吸收性受碘离子浓度的变化影响越小,测定的精密度也就越高。另外,据王睿等的研究,硝酸根在 220.0 nm 处时浓度与吸光度的线性相关性最好[18]。因此,选择 220.0 nm、231.5 nm 分别为测定的主、次波长。

3.2 标准曲线的绘制

配制含一定量碘化钠(0.05 mmol/L)的硝酸钠系列溶液(浓度分别为 0.01、0.02、0.04、0.06、0.08、0.10、0.12 mmol/L),分别在 220.0、231.5 nm 处测定吸光度值 $A_{220.0}$、$A_{231.5}$,求出 $A_{220.0\text{-}231.5} = A_{220.0} - A_{231.5}$,并以 $A_{220\text{-}231.5}$ 为纵坐标、以硝酸根浓度 $C_{NO_3^-}$ 为横坐标,绘制标准曲线(图 2),并建立线性相关方程:$A_{220.0\text{-}231.5} = 2.9958\,C_{NO_3^-} + 0.0016$,硝酸根的浓度范围为 0~0.12 mmol/L,$R^2 = 0.99994$。对不含硝酸钠,只含碘化钠的空白溶液在主次波长下的吸光度连续测定 20 次,求出吸光度差值,吸光度差值的标准偏差为 $\sigma = 3.7\times10^{-4}$,根据 IUPAC 推荐的检出限公式 DL=3$\sigma$/$r$($r$ 为标准曲线的斜率),得出硝酸根的检出限为 3.7×10^{-4} mmol/L。

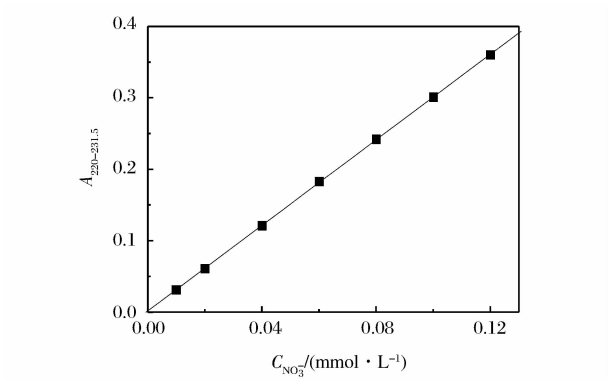


图 2 双波长分光光度法测定含 I$^-$ 混合溶液中 NO$_3^-$ 的标准曲线

Figure 2. The calibration curve of NO_3^- ions in solutions with coexisting I^- ions by dual-wavelength spectrophotometry.

另外,对不同浓度的硝酸钠、碘化钠溶液在 220 nm 处分别进行吸光度测定,可得到 $A_{220.0}$(NO_3^-)与 $C_{NO_3^-}$、$A_{220.0}$(I^-)与 C_{I^-} 的线性相关方程:$A_{220.0}$(NO_3^-)=3.6099 $C_{NO_3^-}$ + 0.0084(硝酸根的浓度范围为 0~0.12 mmol/L,R^2=0.99998),$A_{220.0}$(I^-)=10.7394 C_{I^-} + 0.0029(碘离子的浓度范围为 0~0.10 mmol/L,R^2=0.99996)。由于吸光度具有加和性,混合溶液在 220.0 nm 处的吸光度 $A_{220.0} = A_{220.0}(NO_3^-) + A_{220.0}(I^-)$,所以,通过 $A_{220.0\text{-}231.5} = 2.9958\,C_{NO_3^-} + 0.0016$ 得到 $C_{NO_3^-}$ 后,利用 $A_{220.0}(NO_3^-) = 3.6099\,C_{NO_3^-} + 0.0084$ 即可得到 $A_{220.0}$(NO_3^-),$A_{220.0}(I^-) = A_{220.0} - A_{220.0}(NO_3^-) = 10.7394\,C_{I^-} + 0.0029$,进而得到 C_{I^-}。

3.3 共存离子的干扰

测定不同浓度的氯化钠、溴化钠、氢氧化钠、硫酸钠、碳酸氢钠、碳酸钠、亚硫酸钠、碘酸钠、亚硝酸

钠以及盐酸溶液在 220.0、231.5 nm 处的吸光度值 $A_{220.0}$、$A_{231.5}$,计算 $A_{220.0\text{-}231.5}$,用以确定可能共存离子允许存在量。当相对误差≤5%时,测定 0.04 mmol/L NO_3^- 和 I^-,共存离子的浓度需满足:$A_{220.0\text{-}231.5}$≤0.008且 $A_{220.0}$≤0.024,结果显示可能共存离子允许存在量分别为(以 mmol/L 计):Cl^-(2000)、Br^-(0.2)、OH^-(10)、SO_4^{2-}(1500)、HCO_3^-(15)、CO_3^{2-}(1)、SO_3^{2-}(0.02)、IO_3^-(0.015)、NO_2^-(0.001)、H^+(500)。亚硝酸根的存在对测定的准确性有显著影响,可结合已有研究消除其干扰[16]。

3.4　合成试样的测定

对含有硝酸根和碘离子的合成试样进行准确度和精密度实验,结果见表 2。硝酸根和碘离子的平均相对标准偏差分别为 0.6%、0.2%,回收率分别为 99.5%～102%、99.9%～100%。

表 2　合成试样中硝酸根和碘离子的测定结果

Table 2　Determination of nitrate and iodide ion contents for synthetic samples

加入量/(mmol·L^{-1})		$A_{220.0}$	$A_{231.5}$	$A_{220.0\text{-}231.5}$	测定量/(mmol·L^{-1})		回收率/%		RSD/%	
$C_{NO_3^-}$	C_{I^-}				$C_{NO_3^-}$	C_{I^-}	NO_3^-	I^-	NO_3^-	I^-
0.040	0.040	0.591	0.469	0.122	0.0402	0.0401	100	100		
0.040	0.060	0.803	0.682	0.121	0.0398	0.0603	99.5	100	0.7	0.1
0.040	0.080	1.016	0.893	0.123	0.0405	0.0799	101	99.9		
0.060	0.040	0.661	0.478	0.183	0.0606	0.0401	101	100		
0.060	0.060	0.873	0.691	0.182	0.0602	0.0600	100	100	0.3	0.2
0.060	0.080	1.092	0.909	0.183	0.0606	0.0802	101	100		
0.080	0.040	0.733	0.491	0.242	0.0802	0.0402	100	100		
0.080	0.060	0.951	0.706	0.245	0.0812	0.0602	102	100	0.9	0.2
0.080	0.080	1.167	0.920	0.247	0.0819	0.0800	102	100		

4　结论

建立了以 220.0、231.5 nm 分别为测定主、次波长的双波长紫外分光光度法,无需添加任何辅助试剂,可同时测定溶液中的硝酸根和碘离子,线性相关方程为:$A_{220.0\text{-}231.5}=2.9958\,C_{NO_3^-}+0.0016$(硝酸根的浓度范围为 0～0.12 mmol/L,$R^2=0.99994$,$A_{220.0}(NO_3^-)=3.6099\,C_{NO_3^-}+0.0084$(硝酸根的浓度范围为 0～0.12 mmol/L,$R^2=0.99998$),$A_{220.0}(I^-)=10.7394\,C_{I^-}+0.0029$(碘离子的浓度范围为 0～0.10 mmol/L,$R^2=0.99996$),回收率均可达 99% 以上,平均相对标准偏差均小于 1%。方法简便快捷、测定成本低,可用于溶液中微量硝酸根和碘离子的同时测定。

参考文献

[1] Mishima Y, Takada M, Kitagawa R. Evaluation of intrinsic vulnerability to nitrate contamination of groundwater: appropriate fertilizer application management[J]. Environment Earth Science, 2011, 63(3): 571-580.

[2] Puchett L J, Tesoriero A J, Dubrovsky N M. Nitrogen contamination of surficial aquifers-a growing legacy[J]. Environment Science & Technology, 2011, 45(3): 839-844.

[3] Li W X, Li L, Sun J H, Guo T W, et al. Effects of intercropping and nitrogen application on nitrate present the profile of an Orthic Anthrosol in Northwest China[J]. Agriculture Ecosystems & Environment, 2005, 105(3): 483-491.

[4] 李国平,薛娟琴,刘漫博,等. 离子交换法处理曝气后氯化亚铜的废水研究[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(3): 32-34.

[5] 都韶婷,章永松,林咸永,等. 蔬菜积累的硝酸盐及其对人体健康的影响[J]. 中国农业科学, 2007, 40(9): 2007-2014.

[6] Van Grinsven H J M, Rabl A, de Kok T M. Estimation of incidence and social cost of colon cancer due to nitrate in drinking water in the EU: a tentative cost-benefit assessment[J]. Environmental Health, 2010, 9: DOI: 10.1186/1476-069X-9-58

[7] 王颖,辛杰,李雪,等. 化学催化还原地下水中硝酸盐的研究进展[J]. 水处理技术, 2010, 36(7): 14-19.

[8] Kodamatani H, Yamazaki S, Saito K, et al. Rapid method for simultaneous determination of nitrite and nitrate in water samples using short-column ion-pair chromatographic separation, photochemical reaction, and chemiluminescence detection[J]. Analytical Sciences, 2011, 27(2-SI): 187-192.

[9] 钟莺莺,朱海豹,裘亚钧,等. 单泵柱切换离子色谱法分析复杂基体中痕量阴离子[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(1): 78-82.

[10] Baezzat M R, Parsaeian G, Zare M. A. Determination of traces of nitrate in water samples using spectrophotometric method after its preconcentration on microcrys-

talline naphthalene[J]. Quimica Nova, 2011, 34(4): 607-609.

[11] Vitali L., Favere V. T., Micke G A. A new nethod to determine biological sample volume by short end multiple injection capillary electrophoresis: Application in determination of nitrate and thiocyanate in human saliva [J]. Journal of Chromatography A, 2011, 1218(16): 2327-2333.

[12] Shariar S M, Hinoue T. Simultaneous voltammetric determination of nitrate and nitrite ions using a copper electrode pretreated by dissolution/redeposition[J]. Analytical Sciences, 2010, 26(11): 1173-1179.

[13] Gupta V K, Siingh L P, Chandra S, et al. Anion recognition through amide-based dendritic molecule: A poly (vinyl chloride) based sensor for nitrate ion[J]. Talanta, 2011, 85(2): 970-974.

[14] 吴昊,江敏. 紫外二次曲线法测定硝酸盐氮方法探讨[J]. 环境科学与技术,2008,31(1): 65-68.

[15] Shishehbore M R, Sheibani A, Jokar R. Kinetic spectrophotometric determination of trace amounts of iodide in food samples[J]. Analytical Sciences, 2010, 26(4): 497-501.

[16] 张慧芳,刘海宁,郭敏,等. 紫外分光光度法快速测定溶液中微量碘离子[J]. 分析科学学报,2011,27(2): 238-240.

[17] 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.

[18] 王睿,余震虹,鱼瑛. 紫外吸收光谱法研究硝酸盐溶液[J]. 光谱实验室,2009,26(2): 206-209.

(上接第 18 页)

[28] 陈桂鸾,黄一帆. 干法消化—ICP-AES 法测定饲料中钼、硫、钨[J]. 饲料工业,2009,30(22): 56-57.

[29] 张金渝,王元忠,金航,等. ICP-AES 法测定滇重楼中的微量元素[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(8): 2247-2249.

[30] 石荣丽,邹春琴,芮玉奎,等. ICP-AES 测定中国小麦微核心种质库籽粒矿质养分含量[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(4): 1104-1107.

[31] 黄俊华,黄远峰,王志杰,等. 电感耦合等离子光谱法测定油中硫的方法探讨[J]. 环境科学与技术,2006,29(8): 41-42,53.

[32] 杨祥,金泽祥. 电感耦合等离子体原子发射光谱的若干进展[J]. 岩矿测试,2000,19(1): 32-41.

[33] 刘亮,董绪燕,孙智达. ICP-OES 测定人发中微量元素的方法研究[J]. 微量元素与健康研究,2007,24(3): 45-46.

[34] 罗韵文,宋金辉,谭晓东,等. 帕金森氏病患者血清铜、铁、锰、锌的测定[J]. 临床内科杂志,2008,25: 850-852.

[35] 李慧. 硒与人体健康[J]. 临床合理用药,2009,2: 128-130.

[36] 汤家华,常世科. 微量元素硒与相关疾病[J]. 巢湖学院学报,2006,8: 61-63.

[37] 张淑华,李变兰,吴惠慧,等. ICP-AES 法测定人血清中的硒、锰、铅降低空白值方法的探讨[J]. 首都医科大学学报,2010,31(5): 668-670.

[38] 李萌,杨玉华. 唐吟岫. ICP-AES 法测定血硼及儿童血硼质量浓度调查[J]. 西安交通大学学报:医学版,2006,27(6): 618-620.

[39] 许军,吴国平,温宏利,等. 成年男性精液中 19 种元素含量的测定及影响因素研究[J]. 广东微量元素科学,2006,13(11): 19-26.

[40] 程存归,李丹婷,刘幸海,等. 杭自菊与野菊花的微量元素比较研究[J]. 光谱学与光谱分析,2006,26(1): 156-158.

[41] 李东霞,高明,孟庆刚. 野生与栽培黄芩的比较研究[J]. 天津中医药,2007,24(4): 332-325.

[42] 王翔朴,王营通,李珏声. 卫生学大辞典[M]. 青岛:青岛出版社,2000: 27-28.

[43] 梁嫩敏,张景东,周浩然. 人参粉中有害重金属的测定[J]. 化学与粘合,2003,4: 205-207.

[44] 茅向军,许乾丽,周兰. 黔产天麻、杜仲、黄柏、厚朴重金属研究[J]. 贵州科学,1998,16(2): 136-138.

[45] 张胜帮,孙培龙. ICP-AES 法测定吴茱萸中多种微量元素的研究[J]. 浙江工业大学学报,2006,34(1): 43-44,55.

[46] 王云美,王元忠. 大花红景天中有害元素的 ICP-AES 测定[J]. 时珍国医国药,2010,21(7): 1711-1712.