

土壤浸提液中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的同时测定

曲东 王保莉

(基础部)

(中心实验室)

**摘要** 利用二阶导数分光光度法,选择215.0和222.9 nm两波长,用于土壤浸提液中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 含量的同时测定。标准溶液的浓度范围在0~15 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 之间服从Beer定律。检测限 $\text{NO}_2^-$ 为0.4 $\mu\text{g}/\text{mL}$ , $\text{NO}_3^-$ 为0.2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。标准混和物测定误差在-2.95%~+0.906%之间。土壤浸提液中添加标准液后测定,其回收率为 $\text{NO}_2^-$ 99.79%~104.8%; $\text{NO}_3^-$ 103.0%~105.2%。对26种阴阳离子作了干扰试验,测定了西安污灌区土壤和水稻土中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 含量。

**关键词** 二阶导数分光光度法,同时测定,亚硝酸根,硝酸根,土壤浸提液

**中图分类号** O657.32, S151.95

在农业和环境保护中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 具有重要意义。对其分离和同时测定的方法已有许多报道。紫外同时测定 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 无需经过分离、转化步骤,是一种快速、简便、灵敏度高的方法。Norman等人利用双波长紫外分光光度法在210nm和270nm波长同时测定了土壤浸提液中的 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 含量<sup>[1]</sup>。Nobuhiro等人对 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的基本光谱和导数光谱作了研究和比较,提出了导数光谱法测定 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的可能性<sup>[2]</sup>。作者在Nobuhiro的基础上,将二阶导数分光光度法用于土壤中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的同时测定。并针对土壤中包含的多种阴阳离子作了干扰试验。土壤样品中的回收试验也有满意的结果。

## 1 实验方法与仪器

**1.1 仪器** 瑞士UVIKON810紫外可见分光光度计;康氏振荡机。

**1.2 试剂** 分析纯 $\text{NaNO}_2$ 和 $\text{NaNO}_3$ ,105℃烘2h。分别配制成40 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准液。1 mol/L的KCl(A·R)溶液。

**1.3 土壤浸提液制备**<sup>[19,3]</sup> 称取10.0000g土样,放入100 mL锥形瓶中,加入1 mol/L的KCl溶液50.00 mL,加盖振荡10 min。悬液静置3~5 min,过滤。

**1.4 测定步骤** 将仪器置于二阶导数功能。波长扫描范围200~250 nm。导数灵敏度2,导数采样时间3, $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 标准系列以水为空白,记录二阶导数吸收曲线。土壤浸提液测定要求以相应浓度的提取剂为空白,记录其二阶导数吸收曲线。以215.0 nm和222.9 nm波长下的导数峰高与浓度绘制标准工作曲线,将土壤样品的峰高值代入标准工作曲线中,可求出相应的浓度。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 波长确定

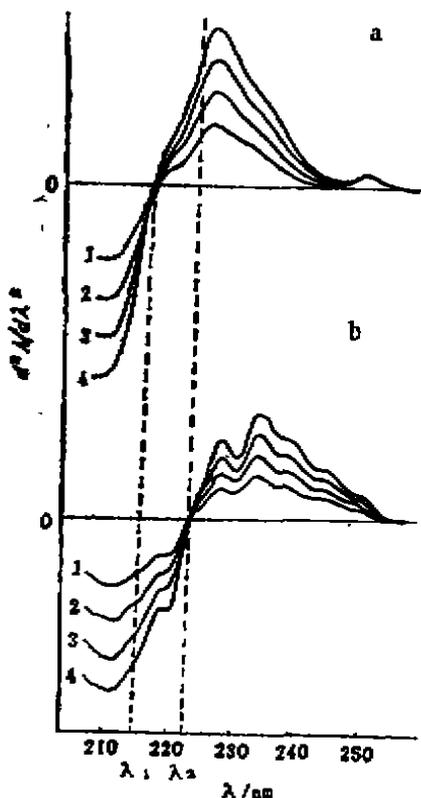


图1  $\text{NO}_3^-$  (a) 和  $\text{NO}_2^-$  (b) 二阶导数吸收曲线

1— $1.6\mu\text{g}/\text{mL}$ , 2— $2.4\mu\text{g}/\text{mL}$ ,  
3— $3.2\mu\text{g}/\text{mL}$ , 4— $4.8\mu\text{g}/\text{mL}$

移。检测限为 $0.4\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{NO}_2^-$  及  $0.2\mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{NO}_3^-$ 。

### 2.3 标准混和物测定

不同配比的 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 标准溶液二阶导数分光光度法测定结果列于表2中, 其误

$\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的基本吸收光谱有很大重叠。若直接利用双波长计算法同时测定将产生较大的误差。Nobuhiro提出用 $\text{NO}_3^-$ 二阶导数光谱等吸收点波长测定 $\text{NO}_2^-$ , 此波长下 $\text{NO}_3^-$ 的吸收为零, 不影响 $\text{NO}_2^-$ 的测定。 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 二阶导数吸收曲线如图1所示。在 $\text{NO}_3^-$ 等吸收点波长下,  $\text{NO}_2^-$ 浓度与二阶导数峰高呈线性关系。同样在 $\text{NO}_2^-$ 的等吸收点波长下,  $\text{NO}_3^-$ 浓度与其二阶导数峰高亦呈线性相关。实验中确定的 $\text{NO}_2^-$ 的等吸收点波长为 $222.9\text{nm}$ ,  $\text{NO}_3^-$ 为 $215.0\text{nm}$ , 以此作为测定波长。

### 2.2 标准工作曲线

分别配制 $0.8\sim 14.4\mu\text{g}/\text{mL}$ 的 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 标准系列, 其二阶导数测定数值列于表1。若以 $x$ 代表浓度,  $y$ 表示二阶导数峰高, 其标准系列的线性回归方程分别为:

$$y_{215.0} = 5.824x \text{NO}_2^- - 0.005819 \text{ 及}$$

$$y_{222.9} = 5.951x \text{NO}_3^- + 0.9934. \text{ 线性相关}$$

系数 $r$ 均大于 $0.9999$ 。 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的浓度范围在 $0\sim 15\mu\text{g}/\text{mL}$ 服从Beer定律。浓度大于 $15\mu\text{g}/\text{mL}$ 时, 其等吸收点向长波位

表1  $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 标准系列测定

No	$\text{NO}_2^-$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	二阶导数峰高 (格数)	$\text{NO}_3^-$ ( $\mu\text{g}/\text{mL}$ )	二阶导数峰高 (格数)
1	0.8	4.3	0.8	5.8
2	1.6	9.2	1.6	10.6
3	3.2	19.2	3.2	20.1
4	4.8	27.8	4.8	29.5
5	6.4	37.4	6.4	38.6
6	8.0	46.9	8.0	49.0
7	11.2	64.7	11.2	67.5
8	14.4	84.0	14.4	86.8

差在  $-2.95\% \sim +0.906\%$  之间。

表2  $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 标准混和物测定 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 

No	理论值		测得值		误差%	
	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$
1	1.6	8.0	1.598	7.764	-0.125	-2.95
2	3.2	6.4	3.229	6.384	+0.906	-0.250
3	4.8	4.8	4.843	4.790	+0.896	-0.208
4	6.4	3.2	6.405	3.227	+0.0781	+0.844
5	8.0	1.6	7.985	1.597	-0.188	-0.188

#### 2.4 土壤样品测定

吸取制好的土壤浸提液5.00mL,用水稀释至25mL,测定其二阶导数吸收值。根据标准工作曲线换算土壤中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的含量。样品中1号水稻土为鲜样,2~4号均为风干土样。5次平行测定的标准差及土壤中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 含量列于表3中。

表3 几种土壤中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 含量 $\mu\text{g}/\text{g}$ 

No	土壤种类	$\text{NO}_2^-$ 含量	$\text{NO}_3^-$ 含量
1	水稻土(陕西杨陵)	$20.990 \pm 0.75$	$157.3 \pm 1.6$
2	清灌田、不施化肥(西安未央宫)	$3.063 \pm 0.231$	$19.9 \pm 0.23$
3	污灌田、不施化肥(西安未央宫)	$3.511 \pm 0.244$	$119.7 \pm 1.0$
4	污灌田、施化肥(西安未央宫)	$4.145 \pm 0.235$	$203.5 \pm 2.5$

#### 2.5 土壤样品中回收

取水稻土浸提液2.00 mL于25 mL容量瓶中,分别添加不同量的 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 标准溶液。回收情况列于表4中。回收率分别为: $\text{NO}_2^-$ 99.79%~104.8%; $\text{NO}_3^-$ 103.0%~105.2%。

表4 土壤浸提液中 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{NO}_3^-$ 的回收 $\mu\text{g}$ 

No	添加量		回收量		回收率%	
	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NO}_2^-$	$\text{NO}_3^-$
1	40	80	40.56	84.15	101.4	105.2
2	40	80	41.46	83.90	103.7	104.1
3	40	80	41.46	83.73	103.7	104.7
4	80	160	81.78	165.2	102.2	103.3
5	80	160	80.06	167.3	100.1	104.6
6	80	160	79.83	164.8	99.79	103.0
7	160	160	163.3	164.8	102.1	103.0
8	160	160	167.2	166.5	104.5	104.1
9	160	160	167.6	168.2	104.8	105.1

#### 2.6 干扰离子影响

分别在  $8 \mu\text{g}/\text{mL}$  和  $3.2 \mu\text{g}/\text{mL}$  的  $\text{NO}_2^-$  和  $\text{NO}_3^-$  混和液中加入不同量的干扰离子,其结果为:  $1000 \mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{K}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{NH}_4^+$ ;  $400 \mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ;  $100 \mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ;  $80 \mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Fe}^{2+}$ ;  $40 \mu\text{g}/\text{mL}$

$\text{Ac}^-$ ;  $20 \mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ , 酒石酸根;  $10 \mu\text{g}/\text{mL}$  柠檬酸根,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ;  $1 \mu\text{g}/\text{mL}$   $\text{Cr}^{3+}$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ 不干扰测定。另外、pH值对测定有一定影响。由于 $\text{NO}_2^-$ 和 $\text{HNO}_2$ 的紫外二阶导数吸收光谱有明显的不同,故实验中要求pH大于5。

## 参 考 文 献

- 1 Norman R J, Edborg J C, Stuckei J W. Determination of nitrate in soil extracts by dual-wavelength ultraviolet spectrophotometry. *Soil Sci Soc AM J*, 1985, 49, 1182~1185
  - 2 Nobuhiro Suzuki, Rokuro Kuroda. Direct simultaneous determination of nitrate and nitrite by ultraviolet second-derivative spectrophotometry. *Analyst*, 1987, 112, 1077~1079
- 中国土壤学会农业化学专业委员会. 土壤农业化学常规分析方法. 北京: 科学出版社, 1983, 91~93

## Simultaneous Determination of Nitrate and Nitrite in Soil Extracts

Qu Dong

Wang Baoli

(Department of Basic Course)

(Central Laboratory)

**Abstract** The application of derivative ultraviolet spectrophotometry to the simultaneous determination of nitrate and nitrite is described. The second-derivative absorbances at 222.9 and 215.0 nm are used for the respective of determinations of nitrate and nitrite. Beers Law was obeyed over a range of 0 to 15  $\mu\text{g}/\text{mL}$  for total nitrate and nitrite. The determined error of standard mixtures of nitrate and nitrite was between -2.95% to +0.906%. After the standard was added to the determination was done whose recovery percentage was between 99.79 to 104.8% for nitrite and 103.0% to 105.2% for nitrate. Also, the interference tests were conducted for the negative and positive ions, and the amounts of nitrate and nitrite in soils of the irrigated area by sewage in Xian and paddy soils were determined.

**Key words** Second-derivate spectrophotometry, simultaneous determination, nitrate, nitrite, soil extract