

测试、试验与仿真

紫外吸收全光谱法测定海水硝酸盐研究

李丹¹, 冯巍巍², 蔡宗岐³, 陈令新², 张骏¹

(1. 烟台大学 光电信息科学技术学院, 山东 烟台 264005; 2. 中国科学院 烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003;
3. 烟台东润仪表有限公司, 山东 烟台 264003)

摘要:紫外吸收全光谱法用于探测海水中硝酸盐浓度,具有测试结果准确可靠,简单快速,实用性强等特点。文中实验采用紫外吸收全光谱法在200~370 nm波段测试了硝酸盐和溴离子、氯离子、亚硝酸盐、浊度,以及它们与硝酸盐的混合溶液。分析了这些对测定海水硝酸盐有干扰影响的物质的紫外吸收光谱,并与硝酸盐做了对比分析,获得了硝酸盐和干扰物质的紫外吸收光谱特性,以及吸光度随波长变化的规律。通过硝酸盐浓度与吸光度的线性拟合曲线,显示二者有良好的线性关系,验证了实验的准确性。结果表明,使用紫外吸收全光谱法可用于测定海水中的硝酸盐。

关键词:紫外吸收光谱;硝酸盐;吸光度;干扰;监测

中图分类号:O433.1

文献标识码:A

文章编号:1673-1255(2015)-01-0068-04

Research on Nitrate in Seawater by UV Absorption Full Spectroscopy

LI Dan¹, FENG Wei-wei², CAI Zong-qi³, CHEN Ling-xin², ZHANG Jun¹

(1. Institute Opto-Electronic Information of Science & Technology, Yantai University, Yantai 264005, China; 2. Yantai Research Institute of Coastal Zone, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 3. Yantai Dongrun Instrument Co. LTD., Yantai 264003, China)

Abstract: UV absorption full spectroscopy with many features such as accurate, reliable, simple, fast and practical is used to measure the nitrate concentration in seawater. UV absorption full spectroscopy is used to test nitrate, bromide, chloride, nitrite, turbidity and their mixed solutions with nitrate at 200~370 nm. The UV absorption spectrums of the substance influencing on seawater nitrate measure is analyzed. Through comparing and analyzing nitrate, the UV absorption spectrum features of nitrate and interfering substances and absorbance changed with wavelength are obtained. The linear fitting curve of nitrate concentration and absorbance show that they have good linear relationship and the accuracy of the experiment is verified. The results show that UV absorption full spectroscopy can be used to measure nitrate in seawater.

Key words: UV absorption spectrum; nitrate; absorbance; interference; monitoring

海水中的硝酸盐对海洋生物来说是一种十分重要的营养物质,对海洋环境质量和生物繁殖代谢都至关重要。然而,由于大量生活废水废气被排进海洋和空气中,会使海水中的硝酸盐含量大幅度增加,当海水中的硝酸盐含量过高,会造成富营养化、赤潮等严重问题^[1-3]。现在对海水硝酸盐的监测已

经越来越受到重视。

采用紫外吸收全光谱法测量海水中硝酸盐。用该方法测量硝酸盐的最大优点是简单快捷,测试过程中物质没有络合反应,也无复杂的样品制备步骤。采用紫外吸收光谱法测量硝酸盐已经有了几十年的发展历史。最初在20世纪80年代就有采用

收稿日期:2013-12-16

基金项目:国家自然科学基金项目(69807003)和山东省自然科学基金项目(ZR2013DQ015)资助

作者简介:李丹(1988-),女,辽宁沈阳人,硕士研究生,主要从事光谱技术的研究。

紫外单波长法在吸收峰 220 nm 处对硝酸盐进行测定,但是此方法容易被水样中其他离子和有机物干扰,只适用于测定低有机物含量的样品^[4]。然后,经研究发现,采用紫外吸收双波长法在 220 nm 和 275 nm 处测定硝酸盐吸光度^[5-6],可以在一定程度上校正水样中干扰物带来的影响,此方法后被广泛应用。但是,由于不同样品的干扰物的含量种类不同,校正后的测量结果不够精确。所以,近年来大多采用紫外吸收全光谱法测定硝酸盐,也就是在多个特征波长处测量硝酸盐吸光度,再通过朗伯-比尔定律换算出硝酸盐浓度^[7-9]。所以,通过紫外吸收全光谱法测定硝酸盐是一种快速、精确、可靠的技术。

1 实验原理

采用紫外吸收光谱法测定硝酸盐主要是根据不同物质对紫外光的吸收程度不同,进而吸收光谱也不同。水样中的硝酸盐仅吸收紫外光,有特定的紫外吸收光谱,再通过朗伯-比尔定律建立硝酸盐浓度与吸光度的相关关系模型对硝酸盐进行分析。经测试水样,得到吸光度 A_λ 为

$$A_\lambda = -\lg((I_\lambda - I_D)/(I_{\lambda,0} - I_D)) \quad (1)$$

其中, I_λ 是光透过流通池中样品后在各个特征波长 λ 处的光强; $I_{\lambda,0}$ 是参考光透过参考池中去除离子水后在各个特征波长 λ 处的光强; I_D 是仪器暗电流强度。这里用 $I_{\lambda,0}$ 做参考光强,去除背景噪声。

利用朗伯-比尔定律,建立物质浓度 C 与吸光度 A_λ 的相关关系模型如下式

$$A_\lambda = l(\sum_j \varepsilon_{\lambda,j} C_j) \quad (2)$$

其中, l 是流通池的光程长度(单位为 mm),由于实际水样中包含多种物质 J , $\varepsilon_{\lambda,j}$ 是物质 J 在特征波长 λ 处的摩尔吸光系数; C_j 是物质 J 的浓度(单位为 mg/L);所以吸光度 A_λ 是所有在波长 λ 处吸收紫外光的物质 J 的吸光度总和,等于物质 J 的浓度 C_j 与各个特征波长 λ 处的摩尔吸光系数 $\varepsilon_{\lambda,j}$ 及光程 l 的乘积的总和。由于实际现场内陆水域和海域的水样成分复杂,测试水样中硝酸盐时,有多种其他物质干扰,如溴离子、氯离子、亚硝酸离子、浊度等^[10-12]。这些物质都对紫外光有吸收,并且吸收带与硝酸盐吸收带有一定的谱线重叠,测得的吸光度 A_λ 是这些离子的吸光度总和,要求测出待测水样硝酸盐浓

度,需对这些干扰物质进行分析。

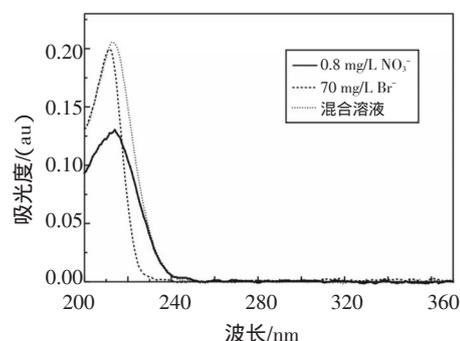
2 实验仪器与水样制备

实验测试标准水样的主要仪器设备有:连续紫外-可见光源(型号:Hereaus Noblelight),工作波长范围 185~1100 nm;光谱仪(型号:Ocean Optics),探测波长范围 200~1100 nm,光程为 10 mm 的石英流通池与参考池,芯径为 600 μm 的石英光纤以及控制处理器。每次在开始测试时都需重新测量仪器暗电流强度,并进行一段时间预热工作。

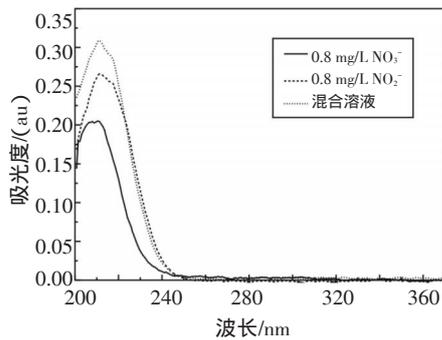
实验配置标准水样所用试剂:硝酸钾(KNO_3 , 优级纯,国药集团化学试剂有限公司),氯化钠(NaCl , 分析纯,国药集团化学试剂有限公司),溴化钠(NaBr , 分析纯,国药集团化学试剂有限公司),亚硝酸钠(NaNO_2 , 分析纯,国药集团化学试剂有限公司),硫酸肼和六次甲基四胺(分析纯,国药集团化学试剂有限公司)按比例混合后配制成浊度(TSS)溶液。配制标准水样用水都是现处理的去离子水,实验测试水样皆为现配制的标准溶液。

3 实验结果与分析

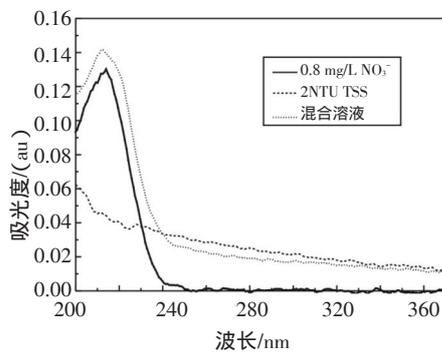
实验对配制的硝酸盐($\text{NO}_3\text{-N}$)溶液、亚硝酸盐溶液、溴离子溶液、氯离子溶液、浊度溶液,以及他们分别与硝酸盐的混合溶液进行了测试,并采集了这些测试水样的紫外吸收光谱,如图 1 所示。横轴为吸收波长,测试波长范围为 200~370 nm,纵轴为吸光度。



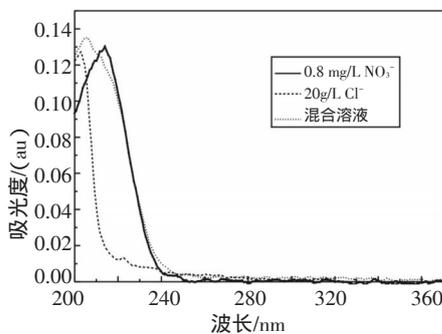
(a) 0.8 mg/L 硝酸盐、70 mg/L 溴离子与两者混合溶液的紫外吸收光谱



(b) 0.8 mg/L 硝酸盐、0.8 mg/L 亚硝酸盐与两者混合溶液的紫外吸收光谱



(c) 0.8 mg/L 硝酸盐、2 NTU 浊度与两者混合溶液的紫外吸收光谱



(d) 0.8 mg/L 硝酸盐、20 g/L 氯离子与两者混合溶液的紫外吸收光谱

图1 实验采集多种水样的紫外吸收光谱

其中,图1a为0.8 mg/L的硝酸盐溶液、70 mg/L的溴离子溶液,以及二者混合溶液的紫外吸收光谱。混合溶液中含有浓度为0.8 mg/L硝酸盐与70 mg/L溴离子。由图1a可知,硝酸盐的紫外吸收带在200~240 nm波段之间,在240 nm波长之后不再吸收紫外光,最高吸收峰在220 nm左右。溴离子的吸收带在200~230 nm波段之间,在230 nm波长之后不再吸收紫外光,最高吸收峰在210 nm左右。二者混合溶液的吸收带与硝酸盐的相同,但吸收强度较硝酸盐与

溴离子有所增大。因为海水中的溴离子浓度比硝酸盐要大得多^[13-14],吸光度也比硝酸盐大很多,而且他们的紫外吸收曲线有部分重叠,所以海水中的溴离子对探测硝酸盐的干扰很大。

图1b为0.8 mg/L硝酸盐溶液、0.8 mg/L亚硝酸盐溶液,以及含有浓度为0.8 mg/L硝酸盐与0.8 mg/L亚硝酸盐的混合溶液的紫外吸收光谱。从图1b可知,亚硝酸盐的吸收带在紫外200~245 nm波段之间,之后不再吸收紫外光,最强吸收峰在220 nm左右。亚硝酸盐与硝酸盐混合溶液的吸收带与亚硝酸盐相同,但吸收强度比二者增大。海水中的亚硝酸浓度比硝酸盐要小很多^[15],但是他们的紫外吸收带有大部分的重叠,所以亚硝酸盐对硝酸盐的测定也有干扰影响。

图1c为0.8 mg/L的硝酸盐溶液、2 NTU的浊度溶液和由0.8 mg/L硝酸盐与2 NTU浊度组成的混合溶液的紫外吸收光谱。其中,浊度在紫外-可见光区都有吸收,其吸光度随波长的增大递减。浊度与硝酸盐的混合溶液在紫外-可见光区也都有吸收,混合溶液在200~240 nm波段的吸光度比硝酸盐要大,在240 nm之后的吸光度变化规律与浊度相同,符合线性叠加特性。浊度与硝酸盐的紫外吸收光谱有重叠,对测定硝酸盐有一定的影响。

图1d为0.8 mg/L的硝酸盐溶液、20 g/L的氯离子溶液,以及含有0.8 mg/L硝酸盐与20 g/L氯离子的混合溶液的紫外吸收光谱。其中,氯离子的吸收带在200~210 nm波段之间,最高吸收峰在204 nm左右,其吸光度在波长210 nm之后为零。氯离子与硝酸盐混合溶液的紫外吸收带与硝酸盐相同,并且在217~240 nm间的谱线与硝酸盐的几乎完全重叠,并且混合溶液的吸光度也与硝酸盐的相差不大。可见,尽管海水中氯离子的含量很高为19.35 g/L^[13],但是氯离子与硝酸盐的紫外吸收光谱的重叠部分很小,所以对硝酸盐的干扰也非常小。

实验测试了多组含不同浓度硝酸盐的混合溶液,采集了他们的紫外吸收光谱,从中选取了特征波长处的吸光度,经校准后,把吸光度值与实验计算得到的硝酸盐浓度做线性拟合,得到了吸光度与硝酸盐浓度的线性拟合关系,如图2所示。横轴为不同溶液的硝酸盐浓度值,纵轴为吸光度值。可见硝酸盐的浓度值与吸光度有良好的线性关系,说明测试结果准确,文中实验系统与方法可用于测定海

水中硝酸盐。

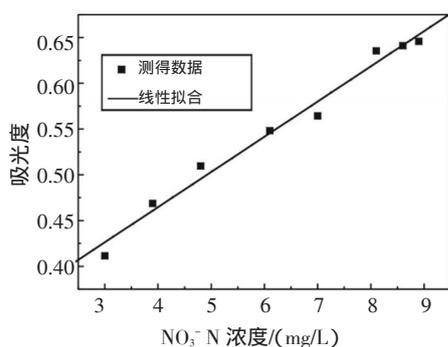


图2 硝酸盐浓度与吸光度的线性拟合关系

4 结 论

采用紫外吸收全光谱法对多种水样进行了测试,主要分析了在实际海水中对硝酸盐测定有干扰作用的溴离子、氯离子、亚硝酸盐及浊度的紫外吸收光谱特性,并与硝酸盐做了对比分析。并对不同浓度硝酸盐混合溶液进行了测试,验证了实验的准确性,说明文中使用的紫外吸收全光谱法可用于测定海水中的硝酸盐,该方法准确可靠、快速、实用性强。

参考文献

- [1] 叶仙森,张勇,项有堂.长江口海域营养盐的分布特征及其成因[J].海洋通报,2000,9(1):89-92.
- [2] 郝彦菊,王宗灵,朱明远,等.营养盐与浮游植物多样性调查与评价研究[J].海洋科学进展,2005,23(2):197-204.
- [3] 孙丕喜,王波,张朝晖,等.莱州湾海水中营养盐分布与富营养化的关系[J].海洋科学进展,2006,24(3):329-335.
- [4] Minear R A. Water analysis, inorganic species[C]//Orlando, FL: Academic Press, 1984.
- [5] 杨颖,龚婉卿,程祥圣.紫外分光光度法测定河口水中的硝酸盐氮[J].光谱仪器与分析,2005,4:5-9.
- [6] 杨素霞,黄琼军.紫外分光光度法测定海水中硝酸盐氮[J].黑龙江环境通报,2006,30(4):35-36.
- [7] Kevin K Olsen. Multiple wavelength Ultraviolet determinations of Nitrate concentration, method comparisons from the preakness brook monitoring project[J]. Water Air Soil Pollution, 2008, 187:195-202.
- [8] 王莉丽,刘宪华,米玛,等.基于光谱法的海水硝酸盐传感器开发与应用[J].传感器与微系统,2014,33(1):75-81.
- [9] 杨鹏程,杜军兰,李燕,等.紫外吸收光谱法结合PLS对多组分溶液中硝酸盐浓度的测定[J].海洋技术,2013,32(2):116-119.
- [10] Rieger L, Langergraber G, Thomann M. Spectral in-situ analysis of NO₂, NO₃, COD, DOC and TSS in the effluent of a WWTP[J]. Water Science and Technology, 2004, 50(11): 143-152.
- [11] Kenneth S Johnson, Luke J Coletti. In situ ultraviolet spectrophotometry for high resolution and long-term monitoring of nitrate, bromide and bisulfide in the ocean[J]. Deep-Sea Research I, 2002, 49:1291-1350.
- [12] Zielinski O, Voß D, Saworski B. Computation of nitrate concentrations in turbid coastal waters using an in situ ultraviolet spectrophotometer[J]. Journal of Sea Research, 2011, 65:456-460.
- [13] 康兴伦,程作联.山东渤海沿岸地下卤水的成分研究[J].海洋通报,1990,9(6):25-29.
- [14] 王保栋.南黄海营养盐的垂直分布特性及其垂向输运规律[J].海洋环境科学,1999,18(1):14-18.
- [15] 石强,陈江麟,李崇德.渤海硝酸盐氮和亚硝酸盐氮季节循环分析[J].海洋通报,2001,20(6):32-39.

本刊声明

《光电技术应用》期刊因故通信地址变更为天津市空港经济区纬五道9号,300000。因相关手续正在办理中,现暂用旧的通信地址和邮发代号,即辽宁省锦州市31号信箱19分箱,121000,原邮发代号8-314。特此声明。

《光电技术应用》编辑部