

用二苯基联苯胺二磺酸钠测定 海水中硝酸盐的研究*

李 延

(中国科学院海洋研究所)

在海洋中,硝酸盐是三大营养盐(硝酸盐、磷酸盐、硅酸盐)之一,它对海洋的生物生产力有显著的控制作用。另外,硝酸盐在海洋中的分布变化与水文也有密切的关系,所以根据硝酸盐的分布变化也可判断水文的情况。至于海洋中硝酸盐的再生和去硝化等过程,更是相当的复杂^[4,6]。因此,测定海水中的硝酸盐,对渔业、水文和氮的地球化学的研究是具有重要意义的。

测定海水中的硝酸盐要比淡水中的困难得多,这是由于海水的复杂性所致。长期以来,许多研究者在这方面已进行了不少的工作。到目前为止,能用于海水的主要分析方法,就其原理大致可分为如下四种:(1)由硝酸的氧化性质,在浓硫酸溶液中使不同的试剂产生颜色^[2,5,8];(2)用不同的还原剂,将硝酸盐还原成亚硝酸盐,再用 Griess-Ilosvay 试剂显色^[5,7,12];(3)极谱法^[5];(4)紫外分光光度法^[1]。

但以上诸法,尚未满足迅速、简便或易于掌握以及适于大批样品分析工作的要求。因此,对海水中硝酸盐分析方法的研究,至今仍为许多研究者所重视。

Kolthoff 和 Nojonen (1933)^[10]曾用二苯胺磺酸钠代替二苯胺测定硝酸盐,将其配成水溶液,避免了硫酸放热使显色反应不规则的影响,得到了满意的结果。遗憾的是,这一方法的灵敏度较低(测定范围 0.1—5.0mg NO₃⁻/l),不适用于一般海水的分析。

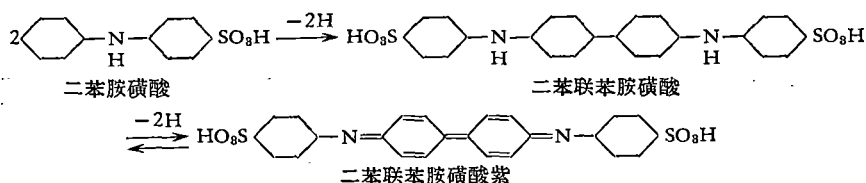
但是,由二苯胺制得的其氧化中间产物——二苯基联苯胺,可检出较微量的 NO₃⁻^[11]。而二苯胺磺酸钠与二苯胺的氧化反应历程相同,也有相应的中间产物存在^[13],即二苯基联苯胺二磺酸钠(以下简称二苯基联苯胺磺酸钠)。同理,可提高对硝酸盐的灵敏度。Sarver 和 Fischer (1935)^[14]曾用磺化的方法,由二苯基联苯胺制成二苯基联苯胺多磺酸钠。但考虑到其制备手续比较烦复,因此,本文中以二苯胺磺酸氧化-还原的原理,用二苯胺磺酸钠作原料,制得了二苯基联苯胺磺酸钠的粉末结晶;并用于测定海水中的硝酸盐,收到预期的效果,从而提出一个测定海水中硝酸盐的新方法。并对该产物的某些性质也进行了初步研究。

二苯基联苯胺磺酸钠的制备

I. 制备原理

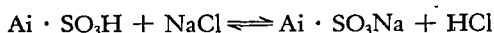
在酸性溶液中,二苯胺磺酸与二苯胺的氧化过程相同^[9,13],其主要反应如:

* 中国科学院海洋研究所调查研究报告第 212 号;本文蒙梁树权教授审阅和提供宝贵意见,作者深表感谢。



第一步是不可逆反应。第二步是可逆反应，生成的蓝紫色醌型化合物在浓硫酸溶液中頗稳定。另外，中間产物和醌型化合物可产生一側反应，两者生成一等分子的綠色半醌化合物——二苯联苯胺磺酸綠，它在稀硫酸或盐酸溶液中較稳定。

二苯联苯胺磺酸于水中溶解度較大，故不像二苯联苯胺在制备时能随即析出^[11]。但磺酸和氯化鈉在溶液中能形成如下平衡：



因此，在二苯联苯胺磺酸溶液中加入过量的氯化鈉，可析出其鈉盐；并在溶液中加入适量的氫氧化鈉，便于該結晶的析出。

根据以上原理，将二苯胺磺酸鈉先氧化，再还原及中和盐析等手續，可以制得二苯联苯胺磺酸鈉盐。

II. 制备方法

在 400 毫升的烧杯中，溶解 5 克二苯胺磺酸鈉¹⁾于 100 毫升 10% 硫酸中。在搅拌下逐滴加入 20 毫升溶有 2 克重鉻酸鉀的溶液，开始，溶液变綠，最后变紫，加完后放置 5 分

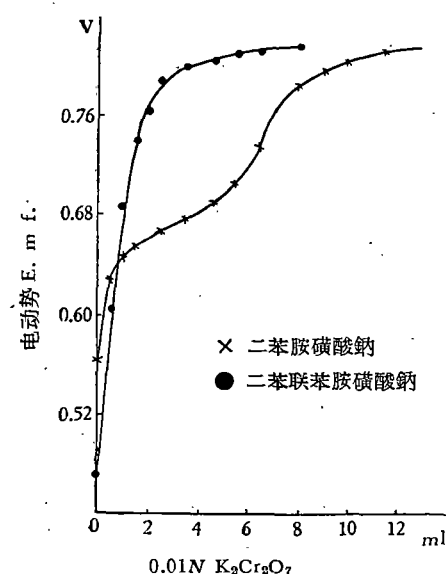


图 1 电位滴定曲线

Fig. 1. Potential titration curves of sodium diphenylamine sulfonate (x) and sodium diphenylbenzidine sulfonate (●).

鐘。然后，在搅拌下慢慢加入饱和亚硫酸鈉溶液，在加入时，溶液由紫变綠，最后变为稳定的棕褐色为止。放置 5 分鍾后，于水蒸汽浴上蒸发，除去过量的亚硫酸根，至无二氧化硫气味为止。这时溶液仍呈棕褐色，不应出現綠色，再用适量的水溶解析出物。冷却后，在搅拌下慢慢滴加 30% 氫氧化鈉溶液，仔細調节溶液的 pH 至 3—4 时，溶液中即生成灰褐色粉末状沉淀（二苯联苯胺磺酸鈉）。然后，在搅拌下加入氯化鈉細粉，加至不溶即可。放置半小时。傾出母液和粉状产物，弃去留下的氯化鈉固体。母液和产物用离心机（轉速 2,000/分）分离，傾去母液，用饱和氯化鈉溶液洗滌产物，离心分离，繼續洗至溶液清彻为止。再用少量蒸餾水洗三次，除去氯化鈉。最后用酒精洗滌一次，离心分离后得到褐色的糊状产物。于 40—50℃ 下干燥后（温度过高易分解），可研成細粉。产率約为理論值的 30%。

III. 产物的性质

制得的二苯联苯胺磺酸鈉，为褐色粉末，并且未检出氯化鈉杂质。由于磺酸基团的极

1) 为上海新中化学厂出品，作为氧化-还原指示剂。

性作用,所以它的一些性质与二苯基联苯胺不同。如与二苯基磺酸钠^[3]一样,均无熔点,加热时分解而不熔融。能分散于水中呈胶体溶液,有丁道尔(Tyndall)现象,但加酸后成为棕褐色溶液;加碱后则发生聚沉。在酸性溶液中易被氧化物氧化,如在浓硫酸溶液中,则生成二苯基联苯胺磺酸紫;在稀硫酸或盐酸溶液中,易生成二苯基联苯胺磺酸绿。另外,于加热下微溶于酒精。

关于二苯基磺酸与二苯基联苯胺磺酸氧化-还原电位之间的关系,可通过电位滴定进行研究。如 50 毫升含 2.71 毫克二苯基磺酸钠或二苯基联苯胺磺酸钠的 1.5 N 的硫酸溶液,用硫酸浓度相同的 0.01 N 重铬酸钾溶液滴定,并以铂片电极作指示电极及饱和甘汞电极作参考电极。则在滴定过程中二苯基磺酸的电位变化出现两次突跃(见图 1),即先生成二苯基联苯胺磺酸,最后氧化成紫色醌型化合物;而二苯基联苯胺磺酸在被直接滴定时,其电位变化只有一次突跃,则说明后者的氧化过程确比前者的简单。因此,用二苯基联苯胺磺酸钠测定硝酸盐,会更为灵敏。但在电位滴定中,氧化过程存在着侧反应和无亚铁离子的催化作用而反应迟缓^[9,13];另外,所用二苯基磺酸钠可能部分已氧化成二苯基联苯胺磺酸钠,所以滴定的结果与等当量计算的相比较,是不够满意的。

硝酸盐的测定方法

I. 方法原理

硝酸盐在浓硫酸溶液内和氯离子的存在下,使二苯基联苯胺磺酸钠氧化成醌型化合物二苯基联苯胺磺酸紫。

显然,用二苯基联苯胺磺酸钠测定硝酸盐,可减少用二苯基磺酸钠实现第一步反应所消耗的硝酸盐,这将提高方法的灵敏度。

II. 方法研究

Kolthoff 的二苯基磺酸钠法的灵敏度较低,不能测出一般海水的硝酸盐含量。而二苯基联苯胺磺酸钠与二苯基磺酸钠又毕竟有所不同,为了有效地将这一产物应用到海水的分析中去,必须对分析方法的一些条件重新进行研究。

仪器 分光光度计(法制分光光度计 MAROC II 型)。

器皿 试管,长 8 厘米,直径 1.7 厘米,带玻璃塞;一端有圆泡的玻璃管搅棒。

药品 硝酸钾与无氮硫酸, A. R. 级;氯化钠, C. P. 级,重结晶二次。

氯化钠溶液(20%) 称取 50 克重结晶氯化钠,用蒸馏水配成 250 毫升溶液。

硝酸钾溶液的配制 称取 0.361 克 A. R. 级硝酸钾,用蒸馏水溶解后,移入 500 毫升容量瓶中,冲稀至刻度(0.1mg NO₃-N/ml)。然后,取定量稀释,并加入所需量的 20% 氯化钠溶液,配成 5—100mg NO₃-N/m³ 的标准系列。

(1) 二苯基联苯胺磺酸钠试剂的配制和用量: 根据 Kolthoff^[10] 研究的结果,采用 0.003M 二苯基联苯胺磺酸钠水溶液,在 5.5 毫升试样与硫酸的混合液中(见方法研究(3)硫酸用量),加入该试剂 1 滴,可测 5—100mg·NO₃-N/m³ 的浓度范围。但试剂的浓度稍加改变,对灵敏度和测定结果并无影响,所以为配制简便起见,可称取 0.10 克二苯基联苯胺磺酸钠,用蒸馏水配成 50 毫升的溶液(如有少量不溶物质可用 3 号烧结玻璃漏斗过滤)。该溶液非常稳定,可长期使用。

所配试剂为褐色胶体溶液,但加入 1 滴对空白无影响。且在可见光区该溶液无最大吸收(图 2)。

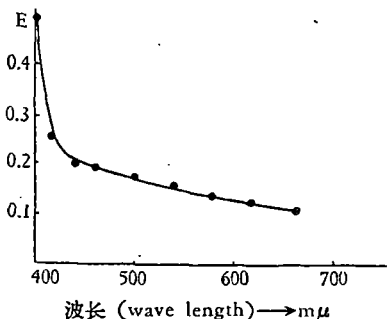


图 2 试剂吸收曲线

Fig. 2. Absorption curve of the reagent

(2) 混合方法: 在盛有水样的试管中加入硫酸后,用圆头玻璃棒上下搅匀,等完全冷至室温后(约 40 分钟),加入 1 滴试剂,轻轻摇匀。

(3) 硫酸用量: 只有在硫酸介质中,才能提高方法的灵敏度,并且色度才稳定。通过以下硫酸浓度的试验,可选择硫酸的用量。例如:

硫酸与样品的比例——2.5:3.0;2.5:3.5;2.5:4.0 (毫升数之比)。

由图 3 可见,随硫酸浓度的增加,显色液的最大吸收向长波方向移动,与二苯联苯胺紫的光的吸收现象^[9]相同。

因此,按不同比例的硫酸和相应的波长,分别对硝酸钾标准溶液进行测定,所得 E—C (浓度)曲线见图 4。虽均非直线关系,但可看出,随硫酸浓度的增加而灵敏度升高。但如果继续增加硫酸浓度,则将提高蒸馏水或氯化钠中难以完全除去的氧化性杂质的氧化能力,往往使空白升高。

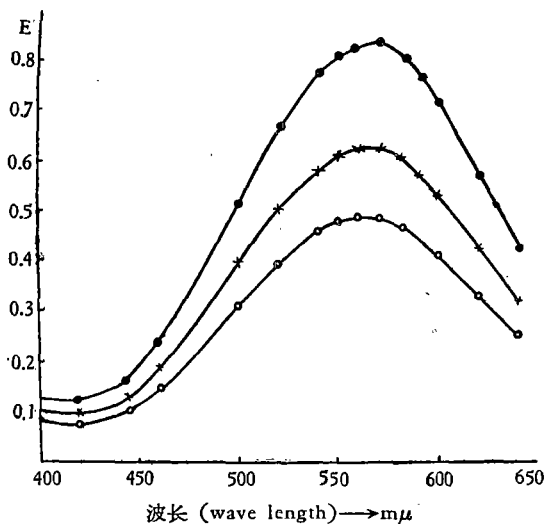


图 3 不同硫酸浓度的显色液吸收曲线 (样品 80mg NO₃-N/m³)

- | | | |
|--------|-----------|---------|
| A. 硫酸: | 样品 | B. 最大吸收 |
| ● | 2.5: 3; | 566mμ |
| × | 2.5: 3.5; | 564mμ |
| ○ | 2.5: 4; | 562mμ |

Fig. 3. Absorption curves of color-developed solution with diff. conc. of H₂SO₄

A. Various ratios of H₂SO₄ to sample by volume; B. Wave length of maximum absorption.

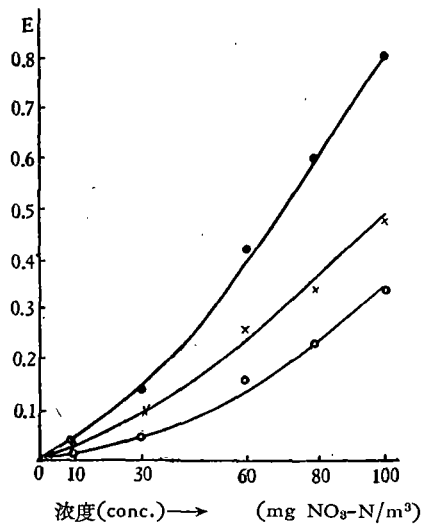


图 4 采用不同硫酸浓度时消光对 NO₃-N 浓度的关系(以各空白溶液为零点)

- | | | |
|--------|-----------|------------|
| A. 硫酸: | 样品 | B. 吸收波(mμ) |
| ● | 2.5: 3; | 566 |
| × | 2.5: 3.5; | 564 |
| ○ | 2.5: 4; | 562 |

Fig. 4. Relation between E and conc. of NO₃-N for various conc. of H₂SO₄ (Each blank solution as zero) A. Various ratios of H₂SO₄ to sample by volume; B. Wave length of absorption

(4) 显色时间: 试液显色时,色度发展很快,而且稳定时间很长。由图 5 可见,加入

試剂 40 分钟后即可比色。

(5) 温度条件: 所有方法条件的試驗, 均是在室温下进行的。在一般室温下(如 10—30°C 之間) 本法完全可以使用, 并且室温的变化, 对显色時間的影响不大。另外, 在加入硫酸时, 应使移液管流速快些(如 3—4 秒流去 2.5 毫升), 使放热快, 可提高方法的灵敏度。然后在室温下冷却, 再加試剂, 使显色反应完全在室温下进行。否則, 在热硫酸溶液中加入試剂, 出現的顏色将很快消退。

(6) 氯离子浓度的影响: 必須在氯离子存在下, 才能使方法灵敏。在海水中, 因氯离子充足, 而其浓度的变化对硝酸盐的測定应无显著影响。

例如, 以 100 毫升量瓶, 取 8、12、16 毫升 20% 氯化鈉溶液, 配成 40 和 80mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$ 两系列的溶液, 用硝酸銀滴定測出 $\text{Cl}\%$, 实验結果如表 1。

可見消光 (E) 虽随 $\text{Cl}\%$ 的增加而有所升高, 但对所測之硝酸盐浓度无显著影响。因此, 可按海水 $\text{Cl}\%$ 近似值用氯化鈉配制硝酸鉀标准溶液。

(7) 海水中的其他氧化物质: 海水中除亚硝酸盐外, 其他氧化物质含量較微。而亚硝酸盐的含量也較低于硝酸盐的含量, 并且由于亚硝酸的不稳定性, 当在海水样品中加入浓硫酸时, 因放热激烈, 則海水样品中原有的亚硝酸盐将立刻发生分解。由表 2 的实验結果可知, 亚硝酸盐的含量

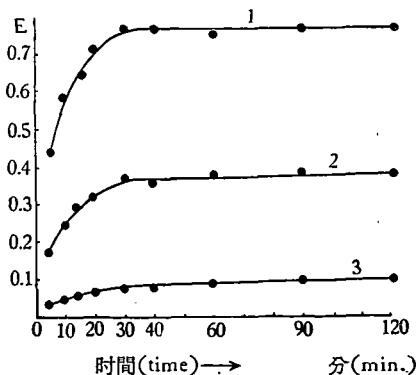


图 5 显色时间与消光的关系

Fig. 5. Relation between E and times for color development.

- 1—80mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$
2—40mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$
3—10mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$

表 1 氯度影响

Table 1. Influence of diff. chlorinities

| 20% NaCl (ml) | $\text{Cl}\%$ 近似值 ¹⁾ | 消 光 (E) ²⁾ | |
|------------------|------------------------------------|--|--|
| | | 40mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$ | 80mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$ |
| 8 | 9.4 | 0.264 | 0.674 |
| 12 | 14.0 | 0.278 | 0.645 |
| 16 | 18.6 | 0.289 | 0.691 |

1) Approximate value; 2) Extinction.

表 2 亚硝酸盐的影响

Table 2. Influence of nitrite

| 无氮海水中加入已知 NaNO_2 的浓度 (mg $\text{NO}_2\text{-N}/\text{m}^3$) ¹⁾ | 本法測定相当于硝酸盐的含量 (mg $\text{NO}_3\text{-N}/\text{m}^3$) ²⁾ |
|--|--|
| 2 | 0 |
| 5 | 1 |
| 10 | 5 |
| 20 | 11 |
| 30 | 19 |
| 40 | 30 |
| 50 | 36 |

1) Known concentrations of NaNO_2 added in N-free sea water;

2) Relative nitrate contents found by this method with the new reagent.

在 5mg NO₂-N/m³ 以下,可以忽略;而在 5mg NO₂-N/m³ 以上,近似有如下线性关系:

$$[\text{NO}_3\text{-N}] = 0.8[\text{NO}_2\text{-N}] - 3$$

因此,在测定海水中硝酸盐时,若亚硝酸盐高于 5mg NO₂-N/m³ 以上,可按上式换算相当于硝酸盐的含量,加以扣除校正。因为海水中亚硝酸盐的含量一般较低于硝酸盐的含量,故以上式对所测硝酸盐含量的校正,误差并不大。

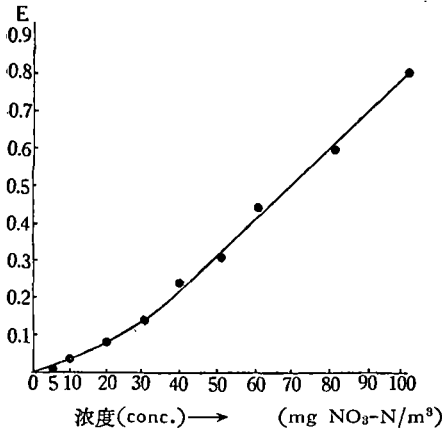


图 6 工作曲线

Fig. 6. A calibration curve.

(8) 工作曲线的绘制: 按海水 Cl‰ 配制硝酸钾溶液的标准系列, 以上述条件和步骤使其显色, 用分光光度计测定(波长 566 mμ, 比色槽厚度 1cm)。所制工作曲线如图 6。

(9) 海水中硝酸盐的回收: 在采自外海的海水中, 加入已知硝酸钾, 回收测定结果如表 3。

由表 3 可见, 在 5—100mg NO₃-N/m³ 的测定范围内, 误差最大可达 ±10%, 但平均误差为 5%, 一般可满足比色分析的要求。

表 3 海水中硝酸盐的回收测定

Table 3. Recovery determinations of nitrate in sea water

| 加入已知 KNO ₃ 的浓度 (mg NO ₃ -N/m ³) ¹⁾ | 回收含量(mg NO ₃ -N/m ³) ²⁾ | | 误差 % ⁵⁾ |
|---|---|-------------------|--------------------|
| | 双 样 ³⁾ | 平均值 ⁴⁾ | |
| 5** | 5;5 | 5 | 0 |
| 10* | 10;8 | 9 | -10 |
| 10** | 10;10 | 10 | 0 |
| 20** | 22;22 | 22 | +10 |
| 30** | 32;34 | 33 | +10 |
| 40** | 40;42 | 41 | +3 |
| 50* | 50;50 | 50 | 0 |
| 50** | 54;55 | 55 | +10 |
| 70* | 71;68 | 70 | 0 |
| 80** | 85;82 | 84 | +5 |
| 100* | 103;99 | 101 | +1 |

* 加入采自外海的无氮海水中 (Added in N-free sea water taken from open sea); ** 加入采自外海含 3 mg NO₃-N/m³ 的海水中 (Added in 3 mg NO₃-N/m³ sea water taken from open sea).

1) Known concentrations of KNO₃ added in sea water; 2) Contents recovered; 3) Duplicate; 4) Average; 5) Error (%).

(10) 方法比较: 见表 4。

所测海水样品均系采自沿岸附近, 本法所测结果较硫酸肼法有所偏高, 但除(7)号样品外, 其他双样平均值偏差一般在 3mg NO₃-N/m³ 内, 而个别样品两法所测结果偏差较

表 4 方法比較
Table 4. Comparison of two methods

| 海水样品 ^{1)*} | (1) | (2) | (3) | (4) | (5) | (6) | (7) |
|---|-------|-------|-------|-----|-------|-------|-------|
| 本法測得(mgNO ₃ -N/m ³) ²⁾ | 36;32 | 12;13 | 64;65 | 4;3 | 21;20 | 20;19 | 35;36 |
| 硫酸肼还原法 ^{15,12)} 測得(mgNO ₃ -N/m ³) ³⁾ | 32;34 | 12;10 | 62;70 | 2;4 | 17;18 | 18;— | 26;25 |

* 均采自沿岸附近(Sea water samples taken from near coast).

1) Sea water sample; 2) Found by this method; 3) Found by hydrazine sulfate method.

大,其产生原因尚不清楚。

III. 測定步驟

按海水 Cl% 配制标准系列: 5、10、20、30、40、50、60、70、80、100 mg NO₃-N/m³, 分别吸取 3 毫升注入干淨的带塞試管中,然后沿管壁迅速加入 2.5 毫升硫酸,依此用圓球玻璃棒仔細攪勻,待 40 分鐘冷至室温后,准确地各加入 1 滴試剂,輕輕搖勻,40 分鐘后,用分光光度計測定消光值(波长 566m μ , 比色槽厚度 1cm)。或用光电比色計(如国产 581 型,滤光片 520 号)。然后繪制 E—C 工作曲綫。

海水样品混浊时須預先过滤。

海水中的亚硝酸盐可按方法研究(7)所述,加以扣除校正,若低于 5mg NO₂-N/m³,可以忽略。

IV. 几点說明

(1) 冬季測定近岸海水样品时,当加入試剂后,常出現白色沉淀,該沉淀曾經光譜定性,发现有 Ca、Mg、Al 譜綫²⁾。为抑制沉淀的产生,可增大硫酸浓度(样品和硫酸各 3 毫升);并且为了不使标准空白升高,可用采自外海表层的无氮海水配制标准。其他条件同前(显色液最大吸收 568m μ)。

(2) 应使用无氮硫酸,和不含还原物質。

(3) 迅速加入硫酸(3—4 秒左右),可使方法灵敏;而混合后冷却時間以 40 分鐘为宜,并使显色時間一致,則工作曲綫重現性較高。

(4) 試管須洗滌干淨,烘干使用,不用时可泡入稀硫酸中。

(5) 保存硝酸鉀标准溶液或海水样品,可加氯仿固定。

結 語

根据二苯胺磺酸氧化-还原反应的原理和磺酸鈉盐的盐析作用,由二苯胺磺酸鈉制得了二苯联苯胺磺酸鈉。由于这一产物的氧化历程比較簡單,因此,用它測定海水中的硝酸盐,收到了灵敏度比二苯胺磺酸鈉較高的效果,并获得一簡便、迅速且适于大批样品的分析方法。試剂的配制也較簡單,且稳定,同时硫酸用量也較少。另外,由于本法避免了硫酸的放热反应对显色的影响,所得結果比番木鱉碱法和二苯胺法的較好。因此,这一产物的制得和分析方法的提出,对了解海洋中氮的变化,将提供一些便利。

2) 張燕霞同志协助光譜定性,特此致謝。

参 考 文 献

- [1] 廈門大学化学系分析化学教研組, 1960. 海水中硝酸根离子的紫外分光光度法. 廈門大学学报(自然科学版) 3(16): 8—12.
- [2] 苏联国立海洋研究所編, 1955. 海水化学分析指导. 科学出版社, 155—169 頁.
- [3] В. И. 庫茲涅佐夫等, 1960. 化学試剂与制剂手册. 化学工业出版社, 773 頁.
- [4] Бруевич, С. В., 1954. Нитраты и нитрификация в море. *Тр. Ин-та Океанол. АН СССР*, 8:3—17.
- [5] Barnes, H., 1959. Apparatus and methods of Oceanography, Part one: Chemical. George Allen & Unwin Ltd (London), 341 pp.
- [6] Cooper, L. H. N., 1937. The nitrogen cycle in the sea. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 22: 183—204.
- [7] Føyn, E., 1951. Nitrogen determination in sea water. *Rep. Norweg. Fish. Invest.*, 9 (14): 1—7.
- [8] Harvey, H. W., 1926. Nitrate in the sea. *J. Mar. Biol. Ass. U. K.*, 14: 71—88.
- [9] Kolthoff, I. M., and L. A. Sarver, 1930. Properties of diphenylamine and diphenylbenzidine as oxidation reduction indicators. *J. Am. Chem. Soc.*, 52: 4179—4191.
- [10] Kolthoff, I. M., and G. E. Noponen, 1933. Diphenylamine sulfonic acid as a reagent for the colorimetric determination of nitrate. *J. Am. Chem. Soc.*, 55: 1148—1153.
- [11] Monier-Williams, G. W., 1931. The nitrate test for the detection of added water in milk. *Analyst*, 56: 397—398.
- [12] Mullin, J. B., and J. P. Riley, 1955. The spectrophotometric determination of nitrate in natural water with particular reference to sea water. *Analyst. Chim. Acta*, 12: 464—480.
- [13] Sarver, L. A., and I. M. Kolthoff, 1931. Diphenylamine sulfonic acid as a new oxidation reduction indicator. *J. Am. Chem. Soc.*, 53: 2902—2905.
- [14] Sarver, L. A., and W. von Fischer, 1935. Oxidation-reduction indicators. *Ind. Eng. Chem., Anal. Ed.*, 7: 271.

STUDIES ON THE DETERMINATION OF NITRATE IN SEA WATER WITH SODIUM DIPHENYLBENZIDINE SULFONATE

LI YAN

(*Institute of Oceanology, Academia Sinica*)

(ABSTRACT)

The determination of nitrate in sea water both in the study of primary productivity and in that of nitrogen cycle in the seas is quite significant.

A new reagent, sodium diphenylbenzidine sulfonate, for nitrate determination was prepared from sodium diphenylamine sulfonate. The latter was first oxidized by $K_2Cr_2O_7$ to diphenylbenzidine sulfonic acid violet in 10% H_2SO_4 , followed by the reduction with Na_2SO_3 to diphenylbenzidine sulfonic acid, and then a powdery product was precipitated by salting-out procedure.

Some properties of this compound were studied. The potential titration curves of sodium diphenylamine sulfonate and the product showed that the sodium diphenylbenzidine sulfonate obtained was really an intermediate product of sodium diphenylamine sulfonate in the oxidation process.

A method for the determination of nitrate contents in sea water with the prepared reagent was developed, which appeared to be more sensitive than that with sodium diphenylamine sulfonate directly. An analytical procedure recommended is as follows: Add 2.5 ml of nitrogen-free conc. H_2SO_4 rapidly (about 3—4 sec.) to a test tube containing 3 ml of sea water sample, mix and cool at room temperature for 40 minutes, and then one drop of the reagent aqueous solution 0.2% is added. After shaking thoroughly and standing 40 minutes, the optical density of the solution is measured spectrophotometrically at $566 m\mu$ with a 1-cm cell. The method is suitable for the range of nitrate concentrations from 5 to 100 mg NO_3-N/m^3 , with an average error of 5%.

Though the optical density and the nitrate contents are not in linear relationship, yet from the recovery and the results obtained as compared with hydrazine sulfate method it was shown that this method is satisfactory and convenient in the routine analysis of sea water samples.