

· 监测技术 ·

# 微波联合消解流动注射光度法测定水中总氮和总磷

苏苓<sup>1</sup>, 张海涛<sup>1</sup>, 王庆霞<sup>1</sup>, 吴华广<sup>2</sup>

(1. 徐州建筑职业技术学院, 江苏 徐州 221008; 2 徐州矿业集团环境监测站, 江苏 徐州 221000)

**摘要:**利用微波联合消解水样, 采用流动注射分析技术, 建立了在线测定水中总氮和总磷的快速分析方法。优化了试验条件, 在线性范围内, 总氮和总磷的工作曲线线性关系良好, 检出限分别为 0.03 mg/L 和 0.01 mg/L, 相对标准偏差分别为 1.5% 和 1.2%, 加标回收率分别为 96.7% ~ 103% 和 98.8% ~ 102%。

**关键词:**微波消解; 流动注射; 分光光度法; 总氮; 总磷; 水质

**中图分类号:** O657.32      **文献标识码:** B      **文章编号:** 1006-2009(2007)01-0025-03

## Determination of TN and TP in Water with Microwave Digestion and Flow Injection Spectrophotometry

SU Ling<sup>1</sup>, ZHANG Hai-tao<sup>1</sup>, WANG Qing-xia<sup>1</sup>, WU Hua-guang<sup>2</sup>

(1. Xuzhou Vocational College of Architectural Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China;

2. Xuzhou Mining Group Environmental Monitoring Station, Xuzhou, Jiangsu 221000, China)

**Abstract:** An on-line method was established to determine total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in water sample which is digested by microwave and detected with flow injection spectrophotometry. After the experimental condition was optimized, the test result indicated linear relations of TN and TP calibration curves were excellent in their standard concentrations, the limits of detection of TN and TP are 0.03 mg/L and 0.01 mg/L respectively, the relative standard deviation TN 1.5% and TP 1.2%, spike recoveries TN 96.7% ~ 103% and TP 98.8% ~ 102%.

**Key words:** Microwave digestion; Flow injection; Spectrophotometry; TN; TP; Water quality

总氮、总磷是衡量水质的重要指标, 通常总氮采用碱性过硫酸钾消解、紫外分光光度法测定, 总磷采用中性过硫酸钾消解、钼锑抗分光光度法测定<sup>[1]</sup>, 消解时间长, 手工操作繁琐, 人为不确定因素会导致精密度不理想。今用改造的家用微波炉对水样联合消解, 采用流动注射分析 (Flow Injection Analysis) 技术<sup>[2]</sup>建立了在线测定水中总氮、总磷的快速分析方法, 测定结果令人满意。

### 1 试验

#### 1.1 主要仪器与试剂

WP 800 型微波炉, 广东格兰仕微波炉有限公司; UV 2300 型双光束紫外/可见分光光度计, 上海天美科学仪器有限公司; FA-3110 型流动注射分析仪, 北京吉天仪器有限公司。

消解剂 D: 称取 4 g 重结晶后的过硫酸钾和 0.96 g 氢氧化钠溶于无氨水中, 稀释至 100 mL; 显色剂 R<sub>TN</sub>: 称取 0.5 g 对氨基苯磺酰胺和 0.05 g N-(1-萘基)乙二胺溶于 100 mL 水中, 加 4 mL 浓盐酸, 再加水稀释至 500 mL; 载流 C<sub>TN</sub>: pH 值为 8.1 的氯化铵缓冲溶液; 显色剂 R<sub>TP</sub>: 称取 2.5 g 钼酸铵和 0.1 g 酒石酸锑钾溶于适量水中, 加入 44 mL 50% 硫酸溶液, 加水稀释至 500 mL; 载流 C<sub>TP</sub>: 称取 10.0 g 抗坏血酸溶于 100 mL 水中, 加入 0.1 g ED-

收稿日期: 2006-07-17; 修订日期: 2006-12-14

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目 (05KJD150219); 徐州建筑职业技术学院青年科研基金资助项目 (JYA<sub>3</sub>04-06)

作者简介: 苏苓 (1967—), 女, 江苏泰兴人, 副教授, 硕士, 从事分析化学教学及自动分析方法的研究与应用。

TA 和 2 mL 冰醋酸,贮于冷暗处可稳定 1 个月,临用前稀释 10 倍为 1% 抗坏血酸使用液;氮标准溶液:称取 0.721 8 g 优级纯硝酸钾 (110 °C 干燥 4 h) 溶于无氨水,再定容于 1 000 mL 容量瓶中,此溶液含氮 100 mg/L,加入 2 mL 三氯甲烷保护剂,临用前逐级稀释成氮标准使用液;磷标准溶液:称取 0.219 7 g 磷酸二氢钾 (110 °C 干燥 2 h) 溶于水,加 5 mL 50% 硫酸溶液,定容于 1 000 mL 容量瓶中,此溶液含磷 50 mg/L,临用前逐级稀释成磷标准使用液;以上试剂除硝酸钾外均为分析纯;水为二次蒸馏水。

1.2 方法原理

采用碱性适中的过硫酸钾将水样微波消解,先将含氮化合物中的氮氧化为硝酸盐,当消解液转成中性时再将含磷化合物转化为正磷酸盐。消解后的水样一部分定量注入采样环,通过一个镀铜的镉柱使硝酸盐定量还原为亚硝酸盐,用 N - (1 - 萘基)乙二胺光度法测定,吸光值与水中总氮含量成正比。消解后的剩余水样定量注入采样环,采用钼锑抗分光光度法测定总磷含量。

1.3 试验方法

1.3.1 微波消解

微波消解流路见图 1。将试样 S、消解剂 D 连入流动系统,启动流动注射仪,蠕动泵 P<sub>1</sub> 转动,试样和消解剂 (流量均为 0.45 mL/min) 混合后进入 16 m 长消解管 DC,控制微波炉在中低档功率 (320 W) 加热,消解后的试样 S<sub>b</sub> 流入比色管,经脱气处理后待测定。

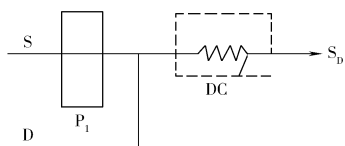


图 1 微波消解流路

1.3.2 总氮测定

总氮测定流路见图 2。将消解后的试样 S<sub>b</sub>、载流 C<sub>TN</sub>、显色剂 R<sub>TN</sub> 连入流动系统,启动流动注射程序。蠕动泵 P<sub>2</sub> 转动 20 s,使试样充满 200 μL 采样环 (流量 1.8 mL/min),采样阀自动换位注样 70 s,样品在载流 (流量 1.2 mL/min) 载带下,流过铜 - 镉柱被还原后,与显色剂 R<sub>TN</sub> (流量 0.6 mL/min) 在

150 cm 长反应管 RC 中汇合、反应,检测器 D 于 540 nm 波长处测定吸光值,排出废液 W。

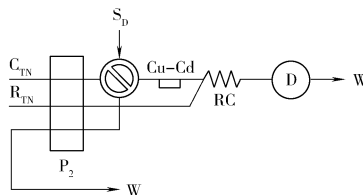


图 2 总氮测定流路

1.3.3 总磷测定

将载流 C<sub>TN</sub>、显色剂 R<sub>TN</sub> 换成载流 C<sub>TP</sub>、显色剂 R<sub>TP</sub>,连入流动系统,撤去铜 - 镉还原柱,注样时间设定为 60 s,其他条件不变,检测器 D 于 700 nm 波长处测定吸光值。

2 结果与讨论

2.1 微波功率的选择

微波功率的高低直接决定加热时间和消解完全程度。功率太低,所需时间较长;功率太高,微波炉内温度过高会导致气泡增多。为防止气泡影响消解效果,该试验选择中低档功率 (320 W)。

2.2 消解管路长度的选择

消解管路的长度决定试样在微波炉内的滞留时间。在选定的微波功率条件下,对不同长度的管路试验,结果表明选择 16 m 长的消解管,控制试样 S、消解剂 D 的流量为 0.45 mL/min,可将水样消解完全。

2.3 消解剂浓度的影响

联合消解测定水中总氮、总磷的方法已有报道<sup>[3-5]</sup>。试验选择过硫酸钾的终浓度为 0.074 mol/L,与国标法中分别消解总氮、总磷的加入量之和相吻合。试验表明,碱性降低,总氮含量偏低;碱性增大,总磷含量偏低。当 c(氢氧化钠) / c(过硫酸钾) = 1.6 1 时,可将水样中氮、磷化合物充分氧化。

2.4 注样体积的选择

改变注样体积,从 50 μL 增至 200 μL,吸光值有显著提高;再从 200 μL 增至 400 μL,吸光值提高缓慢。从灵敏度和分析速度两方面考虑,该试验选择 200 μL 采样环。

2.5 工作曲线

在选定的试验条件下,测定氮、磷标准溶液系

列。总氮工作曲线在 0.03 mg/L ~ 3.0 mg/L 之间线性关系良好,回归方程为  $A = 0.2375C + 0.0031$ ,相关系数  $r = 0.9995$ ;总磷工作曲线在 0.01 mg/L ~ 2.0 mg/L 之间线性关系良好,回归方程为  $A = 0.3796C + 0.0016$ ,相关系数  $r = 0.9996$ 。

2.6 检出限

对试剂空白进行 11 次平行测定,按 3 倍空白值的标准偏差计算总氮、总磷的检出限分别为 0.03 mg/L、0.01 mg/L。

2.7 准确度

按照试验方法,将国家环保总局标准样品研究所的环境标准样品配制成总氮、总磷混合标样,测定结果见表 1。

表 1 标样测定结果 (n=5)

标样	标准值 (mg·L <sup>-1</sup> )	测定均值 (mg·L <sup>-1</sup> )	相对标准 偏差 / %
TN - 203214	1.49 ± 0.09	1.52	1.5
TP - 203924	0.634 ± 0.028	0.617	1.2

2.8 样品测定

采集的水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后调节至中性,按试验方法测定。水样测定与加标回收试验结果见表 2。

表 2 水样测定与加标回收试验结果

水样	总氮			总磷		
	测定值 (mg·L <sup>-1</sup> )	加标量 (mg·L <sup>-1</sup> )	加标回收率 / %	测定值 (mg·L <sup>-1</sup> )	加标量 (mg·L <sup>-1</sup> )	加标回收率 / %
1	0.236	0.2	103	0.032	0.5	102
2	1.295	0.2	102	0.117	0.5	101
3	1.622	0.2	101	0.124	0.5	99.2
4	2.675	0.2	96.7	0.475	0.5	98.8

3 结论

利用微波联合消解水样,采用流动注射分析技术在线测定水中总氮、总磷,不仅操作简便、快速、省时、省试剂,而且方法的准确度和精密度均能达到分析要求。

[参考文献]

[1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

[2] 方肇伦. 流动注射分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1999.

[3] 林培喜, 安晓春. 微波消解联合测定水中总磷总氮 [J]. 中国给水排水, 2004 (3): 95.

[4] 刘辉利, 纪锐琳. 地表水总氮总磷联合消解测定方法的研究 [J]. 干旱环境监测, 2005 (2): 65.

[5] 李飞, 王丽. 联合测定水中总磷和总氮 [J]. 环境监测管理和技术, 2004, 16 (5): 29 - 30.

(上接第 21 页)

粪大肠杆菌群数可以作为水体受粪便污染的指标。第一航次粪大肠杆菌单站污染指数全港平均值为 0.755, 第二航次平均值为 1.792, 第三航次平均值为 2.215, 第四航次平均值为 0.578, 说明红沙港整体水质受到粪大肠杆菌群污染。

(2) 生物统计分析显示, 粪大肠杆菌群数高的站位对应的异养细菌总数也高, 粪大肠杆菌群数少的站位对应的异养细菌总数也少, 其相关系数  $R^2 = 0.4399$ , 粪大肠杆菌群与异养细菌总数存在一定的正相关关系。

(3) 综合污染指数表明, 第一、二和四航次指数值相差不大, 比较稳定且均已超标。最大值出现在第三航次, 达 13.15, 比其他航次高几倍甚至十几倍。说明此航次调查时海水已受到严重污染。

(4) 红沙港的水质污染主要来自港内分布着大面积养殖区和沿岸人为的影响, 加上红沙港特殊

的地理位置, 水体交换不好, 使其水质进一步恶化, 严重影响了红沙港的生态环境。因此, 要有效地控制污染物的产生和排放, 保持该港水质不低于二类海水水质标准。

[参考文献]

[1] 国家海洋局. 海洋监测规范 [M]. 北京: 海洋出版社, 1991.

[2] 焦俊鹏, 章守宇, 杨红, 等. 杭州湾粪大肠杆菌和异养细菌的分布特征及其环境因子 [J]. 上海水产大学学报, 2000, 19 (3): 209 - 213.

[3] 马宁, 肖利红. 不同污染指示菌对河流的细菌学评价 [J]. 环境监测管理和技术, 2002, 14 (1): 24 - 26.

[4] 王文琪, 钱振儒. 胶州湾水域异养细菌、大肠菌群和石油降解的生态分布 [J]. 海洋科学, 2000, 24 (1): 37 - 39.

[5] 吕琦, 陈元江. 快速测定地表水中粪大肠菌群 [J]. 环境监测管理和技术, 2003, 15 (6): 37.

[6] 沈杰, 刘效农. 影响大肠菌群革兰氏染色的几个因素 [J]. 环境监测管理和技术, 2001, 13 (4): 36.

[7] 薛延耀编译. 海洋细菌学 [M]. 北京: 科学出版社, 1962.