

# 高压密封消解 - 流动注射同时测定海水中总氮和总磷

陈克红, 张晴, 刘展新, 王敏

(连云港市海洋环境监测预报中心, 江苏 连云港 222000)

**摘要:**建立了高压密封消解 - 流动注射同时测定海水中总氮和总磷的方法,方法采用特制聚四氟乙烯密封消解罐,经高压消解锅消解后,用流动注射分析仪同时测定海水中的总氮和总磷。结果显示,总氮和总磷在0~3.20 mg/L范围内线性良好,总氮相关系数( $r$ )=0.999 7,检出限为0.012 mg/L,相对标准偏差为0.65%~2.59%,加标回收率为97.8%~102%;总磷相关系数( $r$ )=0.999 9,检出限为0.006 mg/L,相对标准偏差为0.50%~6.67%,加标回收率为98.8%~101%。该方法可同时测定海水中总氮和总磷,方法准确度和精密度良好,满足分析要求,适用于大批量海水样品中总氮和总磷的快速准确定量。

**关键词:**高压密封消解;流动注射;总氮;总磷;海水

中图分类号:X832

文献标志码:B

文章编号:1674-6732(2020)02-0041-04

## Simultaneous Determination of Total Nitrogen and Total Phosphorus in Seawater by High Pressure Sealed Digestion - Flow Injection

CHEN Ke-hong, ZHANG Qing, LIU Zhan-xin, WANG Min

(Lianyungang Marine Environmental Monitoring and Forecasting Center, Lianyungang, Jiangsu 222000, China)

**Abstract:** A method was established to simultaneously determine total nitrogen and total phosphorus in seawater by high pressure sealed digestion - flow injection. Samples were placed in a special polytetrafluoroethylene sealed digestion tank. After digestion in a high pressure digestion pot, the total nitrogen and total phosphorus in seawater were simultaneously determined by flow injection analyzer. The results showed that the linear equation of total nitrogen and total phosphorus was good in the range of 0~3.20 mg/L. The correlation coefficient of total nitrogen was 0.999 7, and the detection limit was 0.012 mg/L, and RSD value ranged from 0.65% to 2.59%, recovery rate was in the range of 97.5%~103%. The correlation coefficient of total phosphorus was 0.9999, detection limit was 0.006 mg/L, and RSD value ranged from 0.50% to 6.67%, recovery rate was in the range of 98.8% to 101%. The accuracy and precision of simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in seawater have been improved, it is suitable for rapid and accurate determination of total nitrogen and total phosphorus in a large number of sea water samples.

**Key words:** High pressure sealing digestion; Flow injection; Total nitrogen; Total phosphorus; Seawater

随着近岸养殖业的发展,海水养殖过程中形成的营养盐和污染物对海洋生态环境造成了严重的影响,成为海水富营养化的主要原因。总氮和总磷是衡量水质富营养化的重要指标之一<sup>[1]</sup>,因此在环境监测中建立一种快速、简便的测定总氮和总磷的方法意义重大。与传统的《海洋调查规范》(GB/T 12763.4—2007)中总氮和总磷样品测定方法相比<sup>[2-4]</sup>,现采用特制聚四氟乙烯密封消解罐取

代比色管进行消解,通过压力蒸汽灭菌锅精确控制消解温度及时间,解决了比色管的磨口塞在高温高压时容易弹出、消解气体容易逸出、传统压力锅的时间及温度难以准确控制,造成数据误差的问题,通过高压消解锅一次性消解水样后,经流动注射检测单元同时测定海水中的总氮和总磷,操作简单、测定快速、响应灵敏、消解完全、数据准确,可一次性消解大批水样,适用于大量快速测定海水中的总

收稿日期:2019-10-10;修订日期:2019-11-15

作者简介:陈克红(1985—),女,工程师,硕士,从事环境监测工作。

氮和总磷<sup>[5-10]</sup>。

## 1 实验部分

### 1.1 实验原理

水样在高压消解锅中,在碱性条件下,经过硫酸钾氧化后,水质中的无机氮和有机氮均被氧化成硝酸盐,在酸性条件下,有机磷和无机磷被过硫酸钾氧化为正磷酸盐。消解后的水样被自动进样器分别吸入总氮、总磷分析模块,总氮水样进入铜-镉还原柱后,硝酸盐被还原为亚硝酸盐,与磺胺/N-(1-萘基)-乙二胺盐酸盐(NEDD)反应生成红色络合物,在波长 550 nm 处测定;总磷水样中的正磷酸根与钼酸盐反应生成磷钼杂多酸,被抗坏血酸还原后,形成蓝色络合物,在波长 800 nm 处测定。

### 1.2 仪器与试剂

#### 1.2.1 仪器

QUAATRO 型流动注射分析仪(德国 SEAL 公司);BKQ-B75 II 型压力蒸汽灭菌锅(山东博科科学仪器有限公司);100 mL 聚四氟乙烯密封消解罐(南京滨正红仪器有限公司)。

#### 1.2.2 试剂

实验中所用试剂见表 1。

表 1 实验用试剂<sup>①</sup>

试剂名称	级别	生产厂家
咪唑	分析纯(AR)	国药
磺胺	分析纯(AR)	国药
硫脲	优级纯(GR)	国药
过硫酸钾	优级纯(GR)	阿拉丁
氢氧化钠	优级纯(GR)	阿拉丁
盐酸	优级纯(GR)	国药
N-1-萘基乙二胺二盐酸	分析纯(AR)	国药
聚氧乙烯-8-辛基苯基醚	优级纯(GR)	阿拉丁
钼酸钠	分级纯(AR)	国药
酒石酸锑钾	分级纯(AR)	国药
十二烷基硫酸盐二苯氧钠	优级纯(GR)	阿拉丁
抗坏血酸	分级纯(AR)	国药
硫酸	优级纯(GR)	国药
硫酸铜	分级纯(AR)	国药

①“国药”为国药集团化学试剂有限公司,“阿拉丁”为上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

#### 1.2.3 试剂配制

氧化剂:将 9.0 g 氢氧化钠溶于 700 mL 水中,加入 40.0 g 过硫酸钾,搅拌溶解后,用超纯水定容至 1 000 mL。

咪唑溶液:将 15.0 g 咪唑溶于 500 mL 水中,加入 2.0 mL 硫酸、0.25% 的硫酸铜溶液 0.3 mL、50% 的聚氧乙烯-8-辛基苯基醚 1.0 mL,用超纯水定容至 500 mL。

磺胺溶液:取 5.0 g 磺胺溶于 200 mL 水中,加入 50 mL 盐酸,用超纯水定容至 500 mL。

显色剂:取 0.5 g N-1-萘基乙二胺二盐酸溶于水中,加入 5 mL 盐酸和 1 mL 50% 的聚氧乙烯-8-辛基苯基醚,用超纯水定容至 500 mL。

钼酸钠溶液:取钼酸钠 4.5 g,酒石酸锑钾 0.09 g 溶于水中,加入 25 mL 硫酸和 1 mL 十二烷基硫酸盐二苯氧钠(FFD6),用超纯水定容至 500 mL。

抗坏血酸:取抗坏血酸 12.0 g,加入 1 mL 十二烷基硫酸盐二苯氧钠(FFD6),用超纯水定容至 500 mL。

实验用水为超纯水(25 °C,18.2 MΩ·cm)。

### 1.3 实验步骤

#### 1.3.1 样品保存与预处理

水样采集后储存于玻璃瓶,低于 4 °C 冷藏保存,并于 24 h 内完成测定。清洁水样摇匀后直接取样分析,水样混浊有沉淀时,因流动注射管路较细,为防止堵塞,可将水样以 8 000 r/min 离心 10 min 后再测定。

#### 1.3.2 标准曲线配制

将 500.0 mg/L 的总磷标准溶液及 500.0 mg/L 的总氮标准溶液,用去离子水稀释至 8.0 mg/L 的混合标准使用液,再配置标准系列样品,并和样品一同消解处理。

#### 1.3.3 水样消解

取一定体积的水样于聚四氟乙烯密封消解罐内,加入碱性过硫酸钾,拧紧瓶盖,放入高压蒸汽灭菌锅内,设置好程序(120 °C 消解 30 min)。多次实验证明二次消解较完全,待自然冷却至压力表指示为“0”时取出消解罐振荡后放入高压消解锅内,并再次在 120 °C 下消解 30 min 后取出上机测定。

#### 1.3.4 水样测定

连接所有试剂管路,启动流动注射分析仪,将所有试剂管放入去离子水中,待基线稳定后,将试剂管放入对应的试剂瓶里,运行 5 min 后打开铜-镉还原柱,运行至基线再次稳定后,启动设置好的分析程序进行样品分析。

## 2 结果与讨论

### 2.1 工作曲线与检出限

配制总氮与总磷的混合标准溶液,质量浓度为0.000, 0.160, 0.320, 0.640, 1.28, 1.60, 2.40, 3.20 mg/L。结果表明,在浓度范围内总氮、总磷线性关系良好,总氮回归方程为  $y = 6.94 \times 10^{-5}x - 0.484$ , 相关系数  $r = 0.9997$ , 总磷回归方程为  $y = 6.55 \times 10^{-5}x - 0.423$ , 相关系数  $r = 0.9999$ 。

由于空白样中的总氮、总磷可以明显检出,所以检出限(MDL)的测定根据对试剂空白样连续7

次平行测定得出,检出限计算公式为:  $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ , 式中  $t_{(n-1,0.99)}$  为自由度为  $n-1$ , 置信度为99%时的  $t$  分布(单侧),  $n$  为样品的平行测定次数,  $S$  为  $n$  次平行测定的标准偏差。计算总氮和总磷的检出限分别为0.012和0.006 mg/L。

### 2.2 方法精密度

按照实验方法,分别对质量浓度为0.500, 1.00, 2.00 mg/L的总氮、总磷标准溶液,以及3个海水样品进行测定,测定结果见表2。

表2 精密度测定结果( $n=3$ )

样品	标准样品						海水样品					
	总氮			总磷			总氮			总磷		
测定值/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.482	1.02	1.96	0.505	1.01	2.01	0.213	0.326	0.512	0.020	0.014	0.031
	0.481	0.982	1.96	0.493	1.00	2.00	0.218	0.322	0.516	0.022	0.016	0.030
	0.493	0.971	2.02	0.484	0.992	1.99	0.216	0.323	0.519	0.021	0.015	0.033
平均值/(mg·L <sup>-1</sup> )	0.485	0.991	1.98	0.494	1.00	2.00	0.215	0.324	0.516	0.021	0.015	0.031
相对标准偏差/%	0.78	2.59	1.74	2.12	5.70	0.50	1.23	0.65	0.69	4.76	6.67	5.10

由表2可知,总氮的相对标准偏差为0.65%~2.59%,总磷的相对标准偏差为0.50%~6.67%,可见该方法具有较高的精密度。

### 2.3 加标回收实验

按照本方法对海水样品进行加标回收实验,结

果见表3。由表3可知,总氮的加标回收率为97.5%~103%,总磷的加标回收率为98.8%~101%,说明本方法的准确度较高,消解完全,待测目标物损失较少。

表3 样品加标回收实验结果

样品	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	0.125	0.200	98.5	0.010	0.020	99.8
2	0.143	0.200	102	0.015	0.020	98.9
3	0.154	0.200	98.6	0.018	0.020	100
4	0.405	0.500	98.9	0.030	0.050	99.0
5	0.516	0.500	97.5	0.025	0.050	98.8
6	0.479	0.500	99.3	0.028	0.050	100
7	1.23	1.00	102	0.075	0.100	101
8	1.35	1.00	103	0.080	0.100	101
9	1.64	1.00	99.2	0.086	0.100	99.5

## 3 结论

高压密封消解-流动注射法利用特别定制的聚四氟乙烯高压密封消解罐,具有密封效果好,材质无污染的优点,样品经消解后经过流动注射分析仪可同时测定海水中总氮和总磷。该方法测试总氮相关系数达到0.9997,检出限为0.012 mg/L,相对标准偏差为0.65%~2.59%,加标回收率为97.5%~103%;总磷相关系数达到0.9999,检出限为0.006 mg/L,相对标准偏差为0.50%~

6.67%,加标回收率为98.8%~101%。该方法能够满足分析要求,提高了分析效率,减少了试剂消耗总量,适用于大批量海水样品中总氮和总磷的快速准确定量。

### [参考文献]

- [1] 中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局. 海洋监测规范 第4部分:海水分析:GB 17378.4—2007[S]. 北京:中国标准

- 出版社,2007.
- [2] 国家海洋局. 海洋监测技术规程 第 1 部分:海水分析:HY/T 147.1—2013[S]. 北京:中国标准出版社,2013.
- [3] 国家技术监督局. 水质总氮的测定碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法:GB 11894—89[S]. 北京:中国标准出版社,1989.
- [4] 国家环境保护局. 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法:GB 11893—1989[S]. 北京:中国标准出版社,1989.
- [5] 吕清. 连续流动分析 - 分光光度法测定水和废水中总氮[J]. 环境监测管理与技术,2014,26(1): 42 - 45.
- [6] 王如海,钱薇,朱小芳,等. 流动注射法同时测定水中的氮磷指标[J]. 分析实验室,2013,32(12): 32 - 36.
- [7] 谷晓明,郝龙腾,王庆飞. 顺序注射平台 - 分光光度法测定水中总磷[J]. 中国环境监测,2014,30(4): 151 - 154.
- [8] 方肇伦. 流动注射分析法[M]. 北京:科学出版社,1999.
- [9] 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.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 韩双来,项光宏,唐小燕,等. 基于顺序注射分析技术的总氮在线分析仪[J]. 中国环境监测,2013,29(3):94 - 98.
- [13] 黄晶,黄莹,凌玲. 流动注射在线 UV 消解测定环境水体中的总氮研究[J]. 环境科学与管理,2014,39(2):91 - 93.
- [14] 曾兴宇,刘静,周东星. 紫外消解流动注射光度法测定海水养殖废水中总氮、总磷[J]. 化学分析计量,2015,24(3):62 - 65.
- [15] 王中媛,张宏康,方宏达,等. 总氮和总磷的海水与淡水分析方法比较[J]. 海洋环境科学,2016,35(3):428 - 433.

栏目编辑 周立平