

水中总磷和总氮含量的离子色谱测定法

丁明军* 杨慧中

(教育部轻工过程先进控制重点实验室, 江南大学, 无锡 214122)

摘要 采用紫外光-臭氧氧化结合离子色谱法对氧化消解后的水样同时进行总磷和总氮的测定。配制 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 淋洗液, 采用 1 mL 定量环, 大体积直接进样。在优化工作条件下, 总磷在 0.05 ~ 5.00 mg/L, 总氮在 0.10 ~ 10.0 mg/L 范围内线性良好, 线性相关系数分别为 0.9999 和 0.9998, 总磷和总氮检出限为分别 3.60 和 4.57 $\mu\text{g/L}$; 总磷和总氮的检测相对标准偏差 (RSD) 分别低于 4.9% 和 4.1%, 总磷加标回收率为 95.0% ~ 105.0%, 总氮加标回收率为 93.0% ~ 103.0%。自然环境水样检测与真实值相对偏差小于 4.2%。本方法选择性好, 灵敏度高, 精密度和准确度高, 用于实际水样中总磷和总氮含量测定的结果与国标法 (GB11894-89, GB11893-89) 基本一致。

关键词 离子色谱法; 紫外光-臭氧氧化; 总磷; 总氮

1 引言

总磷和总氮引起的水体富营养化^[1]是各国十分重视的全球性重大环境问题^[2,3]。湖库水中总磷和总氮浓度过高, 致使藻类过度增殖, 水体透明度降低, 水质甚至恶化至有害的程度, 因此准确测定水体中总磷和总氮的含量十分必要。钼酸铵分光光度法^[4] (GB11893-89) 和碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法^[5] (GB11894-89) 是测定水中总磷、总氮的国家标准方法, 但是这两种方法操作繁琐, 耗时, 且检出限不理想。GB11893-89 对总磷的检出限为 0.01 mg/L, 而普遍采用的简单离子色谱法测总磷检出限仅为 0.08 mg/L, 无法满足环境水质总磷的检测^[6]。本研究采用臭氧紫外协同的氧化方法对水样进行氧化消解, 再用优化的离子色谱法^[7,8]测定总磷、总氮含量^[9]。本方法灵敏度高, 操作简单, 消解速度快, 无需添加化学试剂, 可检测水质中微量总磷含量, 实现水质总磷、总氮的快速、精确和稳定的检测, 具有较好的实用价值。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

戴安 (DIONEX) 离子色谱仪 ICS-900 (MMS 抑制); DT-PEM800 型电解式臭氧发生器 (杭州大唐科技有限公司); ZW28D15W (Y) -Z550 紫外灯 (雪莱特公司); 石英玻璃管; 自吸微量泵。

含磷量 1.00 g/L 的磷溶液标准物质 (中国计量科学研究院); 含氮量 1.00 g/L 水中 NO_3^- 成分分析标准物质 (中国计量科学研究院); 水质总磷标准样品 (环境保护部标准样品研究所); 水质总氮标准样品 (环境保护部标准样品研究所); Na_2CO_3 , NaHCO_3 (基准纯); 实验用水为去离子水。

2.2 色谱柱条件

戴安 (DIONEX) ICS-900 离子色谱仪, AS23 阴离子分析柱, AG23 阴离子保护柱, ASRS-300 抑制器, DS5 电导检测器。淋洗液: $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3 = 4.00/0.80$ mmol/L, 流速: 1.00 mL/min; 抑制电流: 40 mA; 单个样品分析时间: 23 min; 定量环为 1 mL。以保留时间定性、峰面积定量。

2.3 水样前处理及试剂的配备

2.3.1 淋洗液的配制 分别称取 42.3960 g Na_2CO_3 和 6.7208 g NaHCO_3 (均已在 105 $^\circ\text{C}$ 烘干 2 h, 干燥器中放凉), 溶解于水中, 移入 1000 mL 容量瓶中, 用水定容, 贮存于聚乙烯瓶中, 在冰箱中保存淋洗液。

2011-07-31 收稿; 2011-09-13 接受

本文系无锡市污染防治基金 (No. 2008-4) 资助项目

* E-mail: dingmingjun15@yahoo.com.cn

(流动相)贮备液。此溶液中 Na_2CO_3 浓度为 0.40 mol/L , NaHCO_3 浓度为 0.08 mol/L 。移取 10.00 mL 淋洗液储备液至淋洗瓶中,用去离子水稀释到标线,摇匀定容至 1000 mL 得到 Na_2CO_3 为 4.00 mmol/L , NaHCO_3 为 0.80 mmol/L 的 CO_3^{2-} 体系淋洗液。

2.3.2 配制总磷、总氮标样 10.00 mg/L 总磷标准储备液由磷溶液标准物质稀释得到。 20.00 mg/L 总氮标准储备液由硝酸根成分分析标准物质稀释得到。分别量取 0.10 、 0.50 、 2.00 、 10.0 、 40.0 mL 总磷标准储备液和 0.50 、 2.50 、 10.0 、 25.0 、 50.0 mL 总氮标准储备液,用去离子水定容至 100 mL ,即可得到含磷/氮量为 $0.01/0.10$ 、 $0.05/0.50$ 、 $0.20/2.00$ 、 $1.00/5.00$ 、 $4.00/10.00 \text{ mg/L}$ 的标样溶液。

2.3.3 水样的预处理和配制 实验对比用的水样取自无锡周边地区的水样监测点,共 5 组,分别是:1[#] 江阴华西水样 2[#] 硕放污水厂总排口水样 3[#] 沙墩港桥水样 4[#] 江阴华士水样 5[#] 华庄水样。水样采集后静置,经 $0.45 \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤,保存于洁净的玻璃瓶中。可放入冰箱中保存,但不得超过 24 h 。

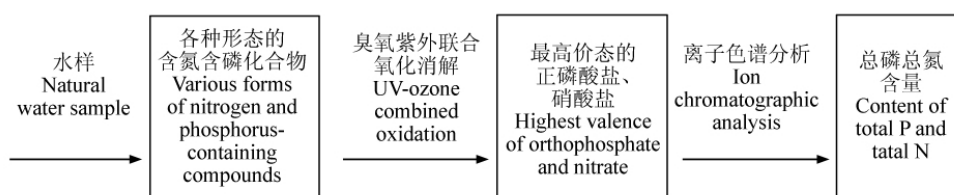
精确配制含磷量 10.00 mg/L 的总磷标准溶液和含氮量 50.00 mg/L 的总氮标准溶液。取上述 0.50 mL 总磷标准溶液和 1 mL 总氮标准溶液,定容至 100 mL ,即得含磷/氮量为 $0.05/0.50 \text{ mg/L}$ 的总磷、总氮标准溶液。同样方法配制含磷/氮量为 $0.20/2.00$ 、 $1.00/5.00$ 、 $4.00/10.00 \text{ mg/L}$ 的总磷、总氮标准溶液。

2.4 总磷、总氮测定原理

采用臭氧-紫外协同的氧化方法氧化消解水样中的各种含磷、含氮化合物,氧化成最高价态的 PO_4^{3-} 和 NO_3^- ,再用优化的离子色谱法进行检测,得到总磷、总氮的含量。测定流程如图解 1 所示。

臭氧-紫外协同作用的高级氧化方法产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$)的过程可表述为^[10,11]:当 O_3 被波长小于 310 nm 的紫外光照射作用后,首先产生游离氧自由基($\cdot\text{O}$)与 H_2O_2 ,然后 $\cdot\text{O}$ 和 H_2O_2 再与水反应生成具有强氧化性的羟基自由基。从而使水中各种含磷、含氮化合物,氧化成最高价态的正磷酸盐、硝酸盐。

离子色谱法应用离子交换的原理,对水样中 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 进行定性和定量分析。氧化消解后水样注入 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 淋洗液流经分离柱,基于 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 对分离柱,相对其它离子的亲和力的不同而彼此分开。被分离的 PO_4^{3-} 和 NO_3^- 在流经抑制器被转化为高电导的 H_3PO_4 和 HNO_3 , $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 则被转化为低电导的 H_2CO_4 。用电导检测器测量 PO_4^{3-} 和 NO_3^- ,与标准样品比较,根据保留时间定性,峰面积定量来测定水样中总磷和总氮含量。



图解 1 总磷、总氮测定流程图

Chem 1 Flow chart of total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) determination

2.5 水样氧化消解与分析步骤

针对传统的氧化消解方法效率低、耗能大;单一氧化消解技术难以做到有效降解各类含磷、含氮化合物的问题。本研究采用臭氧发生器,以纯水为原料,在低电压高密度电流状态下使水分子进行阳离子交换和质子交换分离产生臭氧,不需任何辅助材料和添加剂,产出的臭氧浓度高。以紫外灯光催化光触媒降解水中的含磷、含氮化合物。臭氧与紫外协同作用,产生具有强氧化能力的羟基自由基($\cdot\text{OH}$),把水中各类含磷、含氮化合物氧化成最高价态的正磷酸盐和硝酸盐。水样的氧化消解与分析步骤为:用自吸式微量泵抽取 10.00 mL 水样注入石英玻璃管中,打开臭氧发生模块和紫外灯,使臭氧与紫外协同作用氧化消解 25 min 取出。氧化消解后的水样含有大量的臭氧,用超声波脱气并静置 5 min 再进样测量。用注射器把氧化消解后的水样注入离子色谱仪中,分析检测总磷和总氮含量。

3 结果与讨论

3.1 色谱条件的优化

3.1.1 定量环体积 离子色谱仪定量环体积决定进样量,影响进入系统的样品量,进而影响分析时的信号强度及峰面积。在选定的实验条件下,分别对体积为 25、100、500 和 1000 μL 的定量环进行了实验。结果表明,定量环体积逐渐增加至 1 mL,信号强度增强,总磷和总氮峰面积明显增加。但是定量环体积增大,对水样的需求量也增大,并且在进样过程中阻力也加大,不容易进样,因此选用 1 mL 定量环实现水样中总氮和微量总磷的检测,提高了检测的灵敏度和精确度。

3.1.2 淋洗液浓度和抑制电流的选择 分别配制 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 体系为 4.00/0.50、4.00/0.80、4.50/0.80 和 4.50/1.00 mmol/L 的系列淋洗液,流速设定为 1.00 mL/min,对含有总磷标样进行分析,考察了总磷的保留时间(R_T)、分离度(R_s)和峰面积(A)值,见表 1。实验表明,当淋洗液为 4.00/0.50 mmol/L 时,分离效果好。淋洗液浓度过低,各离子出

峰时间较长,灵敏度较低,并且 PO_4^{3-} 不易从分析柱中洗脱,导致前一次分析的样品中 PO_4^{3-} 残留在下一次样品中,出现叠加,影响总磷准确测量。当淋洗液浓度为 4.50/1.00 mmol/L 时,出峰时间虽然缩短,但分离效果差, PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} 谱峰重叠,干扰了总磷的测定。综合比较分离度和保留时间,最终选择 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ 浓度为 4.00/0.80 mmol/L

表 1 不同淋洗液浓度下总磷的保留时间、分离度和峰面积
Table 1 Retention time, resolution and peak area of total phosphours (TP) at different concentrations of eluent

淋洗液 Aluent $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ (mmol/L)	保留时间 Retention time (min)	分离度 Resolution	峰面积 Peak area ($\mu\text{s min}$)
4.00/0.50	19.82	2.03	0.60
4.00/0.80	19.69	1.72	0.61
4.50/0.80	19.43	1.38	0.61
4.50/1.00	19.38	1.26	0.58

的淋洗液,这样既能保证良好的分离效果和较高的灵敏度,又能节省分析时间。

使用 ASRS-300 型阴离子抑制器,考察抑制电流对总磷、总氮检测灵敏度的影响。结果表明,30 mA 的抑制电流不能完全抑制背景电导。采用 50 mA 抑制电流,总磷和总氮检测灵敏度反而下降。本研究选用 40 mA 抑制电流,得到了较好的灵敏度和背景电导。

3.1.3 淋洗液流速的选择 淋洗液流速的大小关系到系统压力、分离度、分析时间和灵敏度。以 $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3=4.00/0.80$ mmol/L 的淋洗液,流速分别设定为 0.60、0.80、1.00、1.20 和 1.50 mL/min,对水样进行分析,测定了总磷和总氮的保留时间、分离度和峰面积。

实验表明,淋洗液流速越低,分离度越好,灵敏度高,但分析时间较长;流速越高,分析时间缩短,但整个系统压力变大,灵敏度也变低,当流速为 1.50 mL/min 时,基线漂移相当严重。淋洗液流量的增加使系统压力显著增大,总磷和总氮的保留时间缩短,不利于干扰离子与总磷、总氮的分离;但是流量过小又使分析时间过长。综合比较 1.00 mL/min 流速较为适宜。在此条件下,待测离子色谱峰分离度理想,既能保证较高的灵敏度和分离度,取得合适的分析时间,也能保证系统压力不会太高,从而延长柱子的使用寿命。

3.2 校准曲线、相关系数及检出限

分别取含磷/氮量为 0.01/0.10、0.05/0.50、0.20/2.00、1.00/5.00 和 4.00/10.00 mg/L 的标样溶液,注入到离子色谱仪中,测定离子色谱峰面积,以峰面积为纵坐标,以浓度为横坐标,得到校准曲线的回归方程。经测定,标样出峰时间稳定,曲线平滑,线性度高,总磷平均保留时间为 19.64 min,相对标准偏差(RSD)为 1.6%;总氮平均保留时间为 13.24 min,相对标准偏差(RSD)为 2.0%。总磷和总氮标样溶液色谱图如图 1 所示。各标样的具体数据如表 2 所示。

表 2 标样出峰结果

Table 2 Linear range and regression equation

测定物质 Substance of determination	线性范围 Linear range (mg/L)	线性关系 Regression equation	相关系数 Correlation coefficient	RSD (%)	检出限 Detection limit ($\mu\text{g/L}$)
总磷 Total phosphorus (TP)	0~4.0	$Y=3.6443X-0.0829$	0.9999	1.6	3.60
总氮 Total nitrogen (TN)	0~10.0	$Y=18.7846X-2.3222$	0.9998	2.0	4.57

Y: 峰面积(Peak area, mm^2); X: 浓度(Concentration, mg/L)。

3.3 氧化消解转化率、精密度与准确度检验结果

对含磷/氮量为 0.05/0.50、0.20/2.00、1.00/5.00、4.00/10.00 mg/L 的总磷和总氮标准溶液进行氧化消解,用离子色谱法检测总磷和总氮浓度,计算总磷和总氮的氧化消解转化率和精密度。水样的离子色谱图如图 2 所示,每个标准样品做 5 个平行样,对测定的浓度计算平均值与相对标准偏差,得到总磷和总氮氧化消解转化率及精密度检验的结果如表 3 所示。

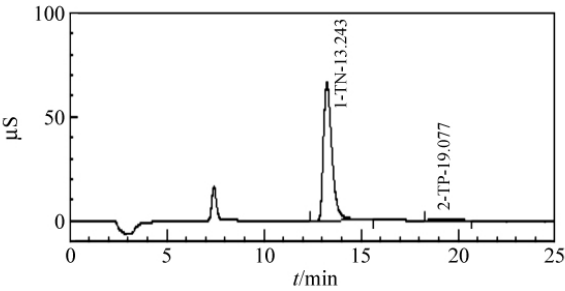


图 1 总磷和总氮标准样溶液色谱图
Fig. 1 Chromatograms of total phosphorus (TP) and total nitrogen (TN) standard solution
1. TN(2.00 mg/L); 2. TP(0.20 mg/L) .

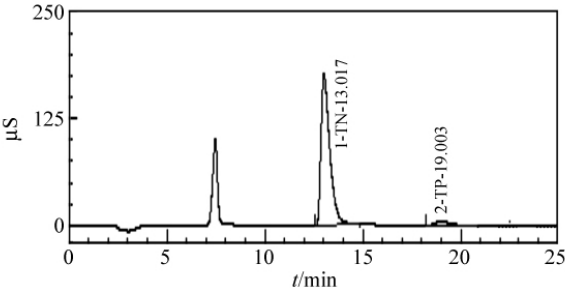


图 2 水样中总磷和总氮的离子色谱图
Fig. 2 Chromatograms of TP and TN in water sample
1. TN (5.00 mg/L); 2. TP (1.00 mg/L) .

表 3 氧化消解转化率及精密度检验结果(n =5)
Table 3 Determination results of conversion rate and precision(n =5)

样品编号 No.	含磷量 Phosphorus content (mg/L)	平均值 Average found (mg/L)	总磷转化率 Conversion rate of TP (%)	RSD (%)	含氮量 Nitrogen content (mg/L)	平均值 Average value (mg/L)	总氮转化率 Conversion rate of TN (%)	RSD (%)
1	0.05	0.05	100.00	4.87	0.50	0.51	102.0	3.2
2	0.20	0.21	105.00	3.68	2.00	2.02	101.0	2.2
3	1.00	0.99	99.00	0.49	5.00	5.00	100.0	4.1
4	4.00	3.98	99.50	0.38	10.00	9.99	99.9	3.5

在 4 组总磷、总氮标准样品的水样中分别加入含磷量为 0.2 和 1.0 mg/L 的 KH_2PO_4 , 含氮量为 1.0 和 2.0 mg/L 的 NaNO_3 进行氧化消解,计算总磷和总氮加标回收率,如表 4 所示。

表 4 加标回收率
Table 4 Recovery of standard addition

样品编号 No.	含磷量 Phosphorus content (mg/L)	含氮量 Nitrogen content (mg/L)	总磷加标量 Added of TP (mg/L)	总氮加标量 Added of TN (mg/L)	测定值 Found (mg/L)		加标回收率 Recovery (%)	
					TP	TN	TP	TN
1	0.05	0.50	0.20	1.00	0.26	1.52	105.0	102.0
			1.00	2.00	1.05	2.51	100.0	100.5
2	0.20	2.00	0.20	1.00	0.41	2.98	105.0	98.0
			1.00	2.00	1.20	4.02	100.0	101.0
3	1.00	5.00	0.20	1.00	1.19	5.99	95.0	99.0
			1.00	2.00	1.99	6.91	99.0	95.5
4	4.00	10.00	0.20	1.00	4.21	11.03	105.0	103.0
			1.00	2.00	4.99	11.86	99.0	93.0

3.4 环境水样的检测结果

取 5 组环境水样(具体见 2.3.3 节)。采用臭氧-紫外协同氧化消解后,以优化的离子色谱法进行总磷和总氮测定,进而计算总磷和总氮的含量。结果与无锡市环境监测中心站的检测结果进行比对,对比结果见表 5。

由表 3、表 4 和表 5 可见,采用优化的离子色谱法对氧化消解后的水样进行总磷和总氮测定。总磷的相对标准偏差小于 4.9% ,

表 5 环境水样中总磷和总氮的检测结果
Table 5 Determination results of TP and TN in environmental water samples

水样 Water samples	方法 1 Method 1		本方法 This method		相对偏差 Relative deviation (%)	
	总磷 TP (mg/L)	总氮 TN	总磷 TP (mg/L)	总氮 TN		
1 [#]	0.34	9.93	0.33	9.88	-2.9	-0.5
2 [#]	0.24	7.62	0.25	7.50	4.2	-1.6
3 [#]	0.10	3.69	0.10	3.71	0	0.5
4 [#]	0.06	6.28	0.06	6.26	0	0.3
5 [#]	0.45	9.15	0.46	9.04	2.2	-1.2

Method 1: 无锡市环境监测中心站(Wuxi Environmental Monitoring Central Station) 。

加标回收率在 95.0% ~ 105.0% 之间; 总氮相对标准偏差小于 4.1% , 加标回收率在 93.0% ~ 103.0% 之间; 精密度和准确度高。对监测点水样采用本法测总磷和总氮, 与无锡市环境监测中心站采用的国标法进行对比, 相对偏差在 -2.9% ~ 4.2% 之间, 满足分析测试要求。

References

- 1 ZHANG Bao , LIU Jing-Ling. *Advances in Water Science* , **2009** , 20(5) : 695 ~ 700
张 宝, 刘静玲. 水科学进展, **2009** , 20(5) : 695 ~ 700
- 2 Gruber N , Galloway J N. *Nature* , **2008** , 451: 293 ~ 296
- 3 Elena Bennett , Steve R. Carpenter. *World Watch* , **2002** , 15(2) : 24 ~ 32
- 4 WANG Hai-Feng , LI Chun-Yan , LIU Xin-Xia. *China Water & Wastewater* , **2009** , 25(16) : 81 ~ 83
王海峰, 李春燕, 刘新侠. 中国给水排水, **2009** , 25(16) : 81 ~ 83
- 5 QIAN Yu-Hong , QIU Yan. *Environmental Study and Monitoring* , **2007** , 20(2) : 32 ~ 33
钱宇红, 邱 燕. 环境研究与监测, **2007** , 20(2) : 32 ~ 33
- 6 QI Wen-Qi , CHEN Guang , SUN Zong-Guang , WANG Guang , XI Jun-Qing , MA Qiu-Xiang. *Environmental Monitoring in China* , **2007** , 20(2) : 32 ~ 33
齐文启, 陈 光, 孙宗光, 王 光, 席俊清, 马秋香. 中国环境监测, **2007** , 20(2) : 32 ~ 33
- 7 ZHONG Zhi-Xiong , LI Gong-Ke. *Chinese Journal of Chromatography* , **2009** , 27(4) : 499 ~ 504
钟志雄, 李攻科. 色谱, **2009** , 27(4) : 499 ~ 504
- 8 HAN Yao-Zong , NIAN Yu , SONG Xin-Shan. *Environmental Monitoring in China* , **2010** , 26(4) : 37 ~ 40
韩耀宗, 念 宇, 宋新山. 中国环境监测, **2010** , 26(4) : 37 ~ 40
- 9 ZOU Lin , ZHOU Sheng-Dong , CHEN Wei. *China Water & Wastewater* , **2009** , 25(22) : 93 ~ 97
邹 琳, 周圣东, 陈 卫. 中国给水排水, **2009** , 25(22) : 93 ~ 97
- 10 Herve S , de Traversay C , Cost M. *Water Science and Technology* , **2004** , 49(4) : 227 ~ 233
- 11 LI Jing , LIU Guo-Rong. *Pollution Control Technology* , **2007** , 20(6) : 55 ~ 57
李 静, 刘国荣. 污染防治技术, **2007** , 20(6) : 55 ~ 57

Determination of Total Phosphorus and Nitrogen in Water by Ion Chromatography

DING Ming-Jun* , YANG Hui-Zhong

(Key Laboratory of Advanced Process Control for Light Industry ,
Ministry of Education , Jiangnan University , Wuxi 214122 , China)

Abstract An ion chromatography combined with ultraviolet-ozone oxidation procedure was proposed for detecting total phosphorus(TP) and total nitrogen(TN) simultaneously in water samples. The mixed solution of $\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{NaHCO}_3$ was used as eluent , and the samples were injected with 1 mL large volume loop directly. Under the optimal conditions , TP concentration displays linear relationship in the range of 0.05 ~ 5.00 mg/L and TN concentration in the range of 0.10 ~ 10.00 mg/L. The correlation coefficient of curve was 0.9999 and 0.9998 respectively. The detection limit of TP was 3.60 $\mu\text{g/L}$ and that of TN was 4.57 $\mu\text{g/L}$. The relative standard deviations (RSD) of TP and TN were less than 4.9 and 4.1% respectively. The standard addition recoveries of TP were from 95.0% to 105.0% , and those of TN were from 93.0% to 103.0% . The relative error for the analysis of natural water samples to the standard were less than 4.2% . The method proposed has good selectivity and high sensitivity , as well as precision. The determination results agree well with those obtained by the National standard method.

Keywords Ion chromatography; Ultraviolet-ozone oxidation; Total phosphorus; Total nitrogen

(Received 31 July 2011; accepted 13 September 2011)