

海水中总氮和总磷的同时测定*

赵卫红 焦念志 赵增霞

(中国科学院海洋研究所 青岛 266071)

关键词: 总氮, 总磷, 海水, 同时测定

早期总氮和总磷的过硫酸钾法氧化分析分别是在碱性和酸性介质中进行^[1,2], 样品分别保存, 然后分别氧化测定, 工作较繁琐。1977年 Koroleff 用过硫酸钾氧化法同时氧化水体中的总氮和总磷, 使样品的保存和氧化分析工作简化。1981年 Valderrama 对该方法测定天然海水中的总氮和总磷做了进一步研究, 总氮和总磷同时氧化后, 水样中的硝酸盐和磷酸盐用手工分别进行分析。Walsh 1989年和 Karl 等 1993年曾采用 UV 光氧化法对海水中总溶解氮和总溶解磷进行同时氧化后, 用自动分析对氧化后的无机氮和磷进行分析。本文在 Valderrama 的过硫酸钾法一次消解的研究基础上, 在用过硫酸钾法氧化总氮和总磷以后, 利用自动分析同时测定水样中的硝酸盐和磷酸盐。

1 材料与方法

1.1 氧化剂的配制

将去离子水用过硫酸钾氧化重蒸, 得到的重蒸水用于配制实验中所用的试剂。将 50 g 过硫酸钾(A. R. 级)和 30 g 硼酸(A. R. 级)溶于 350 ml 1 mol/L NaOH 溶液中, 并定容于 1 000 ml 容量瓶中作为氧化剂。将配好的氧化剂贮存于棕色瓶中, 室温下避光保存。

1.2 分析过程

移取 10 ml 待测样品于 30 ml 聚四氟乙烯消解杯中, 加入 1.5 ml 氧化剂, 旋紧杯盖, 放入不锈钢压力锅中, 保持温度 110~120 °C 下消解 30 min; 冷却至室温后, 将样品定量转移到 25 ml 容量瓶中定容。然后利用 SKALAR SAN plus 微量自动分析仪(荷兰, SKALAR)同时测定水样中的硝酸盐和磷酸盐。硝酸盐用镉铜还原后, 重氮偶氮法测定, 磷酸盐用磷钼兰法测定。

1.3 校正曲线及回收率

分别用 EDTA · 2Na · 2H₂O(A. R. 级)和磷酸二氢钾(A. R. 级)配制系列总氮和总磷标准溶液, 氧化

后测定, 做校正曲线并计算回收率。为了验证该方法适用于海水中的总氮总磷的测定, 作者利用海水作本底, 采用标准加入法来测定回收率并做校正曲线。

2 结果讨论

2.1 校正曲线及回收率

总氮和总磷标准溶液氧化后, 水样中硝酸盐和磷酸盐的测定值与总氮和总磷值的线性关系很好, 校正曲线回归方程及回归系数分别为:

$$C_{NO_3^-} = 0.98 C_{TN} + 1.89, r_{TN}^2 = 0.9996$$

$$C_{PO_4^{3-}} = 0.93 C_{TP} + 0.29, r_{TP}^2 = 0.9998,$$

回归系数分别为 $r_{TN}^2 = 0.9996$, $r_{TP}^2 = 0.9998$ 。表 1 给出了总氮和总磷的回收率, 由表 1 可见, 总氮的氧化回收率在 96%~123% 之间, 总磷的回收率在 94%~113% 之间。从回归线的斜率也可以得到总氮和总磷的总体氧化回收率。总氮和总磷校正曲线的斜率分别为 0.98 和 0.93, 表明总氮和总磷的氧化回收率比较好, 与理论值 1 很接近。两条回归线都未通过原点, 其截距为所用蒸馏水和试剂的空白。

利用海水作本底, 采用标准加入法测定海水中的总氮和总磷的氧化回收率。所得校正曲线回归方程及回归系数分别为:

$$C_{NO_3^-} = 1.03 C_{TN} + 44.63, r_{TN}^2 = 1$$

$$C_{PO_4^{3-}} = 0.92 C_{TP} + 0.37, r_{TP}^2 = 0.9992,$$

由回归直线的斜率分别得出总氮和总磷的总体氧化回收率为 1.03 和 0.92。直线截距分别为海水本底的总氮和总磷浓度。

* 国家重点基金资助项目 39630060 号, 国家自然科学基金资助项目 39625008 号和国家重点科技资助项目(攻关)计划 96-922-02-04 号及中国科学院特别支持项目 KZ95T-04-04 号。

收稿日期: 1998-10-19; 修回日期: 1998-11-20

2.2 精密度与准确度

为了检验方法的精密度和准确度,分别设计了4组实验。海水1和海水2分别重复测定8次,海水2分别加入两组已知浓度的总氮 C_{TN1} 、总磷 C_{TP1} 和

C_{TN2} 、 C_{TP2} ,每组分别重复测定6次,计算其统计参数,结果列于表2中。由表2可见,当总氮的浓度大于17.70 $\mu\text{mol/L}$ 时,相对误差小于3.8%,总磷浓度大于0.38 $\mu\text{mol/L}$,相对误差小于5.8%。

表1 总氮和总磷的回收率

Tab. 1 The recovery rate of total nitrogen and total phosphorus

TN ($\mu\text{mol/L}$)	NO_3^- 测($\mu\text{mol/L}$)	N 回收率(%)	TP($\mu\text{mol/L}$)	PO_4^{3-} 测($\mu\text{mol/L}$)	P 回收率(%)
0	1.74	0	0	0.24	0
2	4.21	123	0.2	0.46	106
4	5.75	100	0.4	0.69	113
8	10.15	105	0.8	1.06	102
20	20.86	96	2	2.18	97
40	40.36	97	4	3.98	94
60	60.98	99	6	5.87	94

表2 海水中总氮和总磷测定的精密度与准确度

Tab. 2 The accuracy and precision of TN and TP determination in seawater

海水样品	测定次数	测定平均值 ($\mu\text{mol/L}$)	测定范围 ($\mu\text{mol/L}$)	标准偏差	变异系数 (%)	相对误差 (%)
TN						
样品1	8	17.70	16.88~18.92	0.79	4.4	3.8
样品2	8	44.62	43.44~45.73	0.76	1.7	1.4
样品2+10 $\mu\text{mol N/L}$	6	54.90	53.55~56.29	1.05	1.9	1.5
样品2+20 $\mu\text{mol N/L}$	6	65.12	63.35~66.29	1.13	1.7	1.4
TP						
样品1	8	0.42	0.40~0.45	0.020	4.8	3.8
样品2	8	0.38	0.34~0.43	0.028	7.3	5.8
样品2+0.8 $\mu\text{mol P/L}$	6	1.08	1.01~1.15	0.053	4.9	3.1
样品2+1.6 $\mu\text{mol P/L}$	6	1.85	1.77~1.89	0.050	2.7	2.2

表3 胶州湾海水样品氧化后总氮总磷浓度随贮存时间的变化

Tab. 3 The variation of TN and TP concentration with time of storage

时间(d)	0	2	10	30
TN 浓度($\mu\text{mol/L}$)	17.72	17.06	18.09	17.11
TP 浓度($\mu\text{mol/L}$)	0.42	0.43	0.41	0.43

2.3 样品保存时间

总氮和总磷同时测定的一个很大优点是可以将样品氧化以后贮存起来,然后利用微量自动分析仪来分析。因此,需要了解样品氧化以后的贮存时间是否对样品的测定有影响。作者对胶州湾的一海水样品氧

化后,在-20 $^{\circ}\text{C}$ 下冷冻贮存,不同贮存时间下所测得总氮和总磷的浓度列于表4。所测定的总氮和总磷浓度随贮存时间变化不大,总氮的相对误差为2.3%,总磷为1.8%,都在方法测定误差内。

参考文献

- 1 Koroleff, F.. Total and organic nitrogen. In: K. Grasshoff (Editor), Methods of Seawater Analysis. Weinheim: Verlag Chemie, 1976. 167~173
- 2 Koroleff, F.. Determination of total phosphorus. In: K. Grasshoff (Editor), Methods of Seawater Analysis. Weinheim: Verlag Chemie, 1976. 123~125

THE SIMULTANEOUS DETERMINATION OF TOTAL NITROGEN AND TOTAL PHOSPHORUS IN SEAWATER

ZHAO Wei-hong JIAO Nian-zhi ZHAO Zeng-xia

(Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071)

Received: Oct. ,19,1998

Key Words: Total nitrogen, Total phosphorus, Seawater, Simultaneous determination

Abstract

The simultaneous determination of total nitrogen (TN) and total phosphorus (TP) in seawater by micro-autoanalyzer after persulphate oxidation was made. The relative error is less than 3.8 % when TN is higher than 17.7 $\mu\text{mol/L}$ and less than 5.8 % when TP is higher than 0.38 $\mu\text{mol/L}$. The recovery percentage of TN and TP are 96 %-123 % and 94 %-113 %. During iced conservation after persulphate oxidation, the concentrations of TN and TP did not change with time.