用过硫酸盐氧化法同时测定水中的总氮和总磷

钱君龙　　府灵敏
（中国科学院南京地理研究所）　（南京市环境保护科学研究所）

一、前　言

目前，封闭性水域的富营养化问题已相当严重，引起人们的普遍重视．水中总氮，总磷的含量在一定程度上能反映出水环境富营养化的情况，为了获得一个测定总氮和总磷更精确、简便的方法，人们做了大量工作[1,2]．以往的凯氏法*操作烦琐，耗电量大，而且不包括硝酸氮和亚硝酸氮．1965 至 1977 年报道用碱性过硫酸盐氧化测定总氮，用酸性过硫酸盐氧化测定总磷已成为常规方法．1983 年日本已公布此法为水中总氮总磷的分析方法[1]，Junko（Ebian）等人在此基础上作了进一步研究[2]，找到了氧化剂最佳浓度，可使水中的全部氮和磷在一种氧化剂中依次完成氧化，原理是：过硫酸钾在 60℃ 的水溶液中可水解成 H^+ 和 O_2[2]，即

$$2K_2S_2O_8 + 2H_2O \xrightarrow[\Delta]{} 4KHSO_4 + O_2$$

将 1 mol 的 $K_2S_2O_8$ 中加有 1 mol 的 NaOH，反应开始呈碱性（初始 pH 值为 12.57），由于氧化反应生成大量 H^+，则反应后的溶液呈酸性（pH 值为 2.12），利用这一特点即可同时氧化水中的全部氮和全部磷，文献[2]报道使用自动分析仪测定，为了便于国内推广，本文改用分光光度计（721 型及 751 型）．实验证明这是一种较好的方法，而且氧化后的产物是硝酸盐和（正）磷酸盐，氧化液非常稳定，比凯氏法提高效率 27 倍，省电 50 倍．

二、主要仪器与试剂

1. 仪器

（1）分光光度计（721 型、751 型各一台）

（2）手提高压消毒器　上海医用核子仪器厂

2. 试剂　所有试剂均用分析纯，用去离子蒸馏水配制

（1）氧化剂溶液　称取 20 g 过硫酸钾（$K_2S_2O_8$）和 3g 氢氧化钠（NaOH），溶于水中并稀释至 1000ml．

（2）硝酸盐氮标准液　称取 0.7218 g KNO_3，溶解后定容至 1000ml，此溶液为 100 μg/ml 的硝酸盐氮．吸取此溶液 10 ml 稀释至 100ml，即可得 10 μg/ml 的硝酸盐氮的标准（用时稀释为好）．

（3）磷酸盐标准液　称取 0.4394 g 经 105—110℃ 干燥两小时的磷酸二氢钾，用水溶解后加入 1ml1:1 的硫酸溶液，再用水稀释至 1000ml，此溶液为 100 μg/ml 的磷贮备液．吸取该溶液 10ml 并用水稀释至 100 ml，即得到 10μg/ml 的磷标准液．

（4）3.5mol 硫酸的钼酸铵锑贮备液

量取 194.6ml 浓硫酸，缓缓加到 405 ml 蒸馏水中，不断搅拌，冷却．另称取钼酸铵 20g 溶于 300 ml 蒸馏水中，然后将上述硫酸溶液缓缓倒入钼酸铵溶液中，不断搅拌，再加 100ml 0.5% 酒石酸锑钾溶液，摇匀，贮于棕色瓶中保存．

（5）显色剂

量取 100 ml 上述的 3.5 mol 硫酸的钼酸铵锑贮备液，加入 1.5 g 抗坏血酸溶解后即

---

* 城乡环境建设保护部环境监测分析方法编写组编写的环境监测分析方法．

得. 此溶液不稳定,宜在使用前配制

(6) 饱和碳酸钠溶液

(7) 0.2% (W/V) 2.6—二硝基酚指示剂

称取0.2g 2.6-二硝基酚溶于 100ml 蒸馏水中.

三、分析步骤

1. 氮、磷标准系列的配制: 分别吸取 10μg/ml 的氮标准液 0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 10.0, 12.0ml 和磷标准液 0,1.0,2.0,3.0,4.0, 5.0, 6.0ml 于 6 个 50ml 容量瓶中, 加水定容摇匀后再分别吸取 20ml 于 50 ml 比色管中, 各加入 20ml 氧化剂溶液,加盖摇匀, 放入高压消毒器中,与水样的氧化同时进行.

2. 吸取摇匀后的水样 20ml 于 50ml 比色管中,加入 20ml 氧化剂溶液,加盖后摇匀,扎紧盖子,以防跳出, 放入高压消毒器,与标准系列同时在 120℃ 下高压氧化 30min (加热用的电炉直径一定要与消毒器的直径一样大,并设有开关可以控制到温后保持恒定,否则温度不均匀氧化效果不一致),然后冷却至室温慢慢启盖,取出测定.

3. 总氮的测定

由于氧化后的水样及标准系列的 pH 值均在 2 左右, 所以可以直接取出上清液 (少数不清洁水样氧化后有少许沉淀), 在波长 200—210nm 处,用 1cm 的石英比色皿在 751 型分光光度计上进行总氮的比色测定 (用蒸馏水对照).

4. 总磷的测定

分别吸取标准系列和氧化后的水样上清液 10ml(或 20ml)于 25ml 具塞比色管中, 加入 1 滴二硝基酚指示剂, 用饱和碳酸钠溶液和 0.5mol 硫酸调至溶液呈浅黄色, 准确加入显色剂 2.5 ml, 然后加水定容至 25 ml 后摇匀. 置于 20—40℃ 温度下还原显色 30 min 后, 在 700nm 波长处, 用 3cm 比色皿在 721 型分光光度计上进行测定总磷 (以空白对照).

5. 根据工作曲线查出相应的氮、磷的绝对量 (μg), 除以其取样体积 (ml) 后, 即得水样的总氮和总磷的含量 (mg/l).

四、讨　论

1. 氧化剂溶液中 $K_2S_2O_8$ 和 NaOH 的浓度

本方法用 0.074mol $K_2S_2O_8$ 和 0.075 mol NaOH 溶液作为氧化剂溶液, 其浓度是根据氧化原理经过计算和反复实验而得出的最佳浓度[2]. 实验发现, 当氧化剂溶液中 NaOH 浓度增加时,磷的氧化不完全; 当 NaOH 浓度降低时, 则氮的氧化不完全. 而当氧化剂溶液中含有 0.075 mol NaOH 和 0.074 mol $K_2S_2O_8$ 时,不仅氮、磷的氧化趋于完全, 而且氧化过程完成后,溶液 pH 值为 2 左右,可以

表 1　几种含氮化合物的回收率

化合物名称	氮加入量 (mg/L)	氮测得量 (mg/L)	回收率(%)	变异系数(%)
硫酸铵 [$(NH_4)_2SO_4$]	2.00(5)*	1.95	97.6	3.9
氨基乙酸 (H_2NCH_2COOH)	2.00(5)*	1.98	99.2	1.4
尿素 (H_2NCONH_2)	4.00(5)*	3.96	98.9	0.3
硝酸钾 (KNO_3)	2.00(2)*	1.98	99.2	0.5

( )* 内的数字为重复次数.

直接测定总氮，避免了凯氏定氮法[3]分析操作烦，耗电量大等缺点，又能同时测定总磷。用该法可批量处理样品，且适于在简易的现场使用，有着一定的经济意义。

2. 不同含氮化合物的回收率

文献[2]对 10 种含氮化合物(有机 7 种，无机 3 种)作了回收率试验，回收率为97%—100.2%。本文对硫酸铵、硝酸钾、尿素和氨基乙酸等含氮化合物所作回收试验的回收率为 97.6—99.2%，变异系数为 0.3—3.9%，见表 1。

3. 水样中添加氮、磷的测定

本文对某河水进行了分析，其总氮总磷的含量分别为 0.814μg/ml、0.128μg/ml，并进行了添加氮磷标准样的回收试验，结果见表 2。硝酸钾的回收率为 98.0—108.0%；尿素的回收率为 98.0—103.1%；磷酸二氢钾的回收率为 92.3—107.0%，证明它们基本上不受其它因素的干扰，本方法用于测定实际水样是可行的。

4. 几种测定总氮方法的比较

本文对苏州地区的水样进行了总氮总磷的分析，并且用其它方法[1],[4]验证了总氮的测定结果，见表 3。本法与碱性氧化-硫酸肼还原法[1]以及 $FeSO_4$-Zn-NaOH 蒸馏法[4]分别对 32 个水样总氮的测定进行比较，其相关系数分别为 0.89 及 0.91，回归方程的斜率接近 1，方程直线基本通过原点，从而证明本法同时测定水中总氮总磷是准确可靠的。

表 2　水样中添加氮磷标准的回收

加入化合物	加入量(μg)	测得的添加量(μg)	回收率(%)
硝酸钾 (KNO_3)	2.50(2)*	2.70	108.0
	5.00(2)*	4.90	98.0
	7.50(2)*	7.90	105.3
	10.00(2)*	10.20	102.0
尿素 (H_2NCONH_2)	2.50(2)*	2.45	98.0
	5.00(2)*	5.00	100.0
	7.50(2)*	7.73	103.1
	10.00(2)*	10.05	100.5
磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)	1.00(2)*	1.07	107.0
	2.00(2)*	1.97	98.0
	3.00(2)*	2.95	98.3
	4.00(2)*	3.69	92.3

水样：河水(总氮 0.814mg/L，总磷 0.128mg/L)，
(　)* 内数字为重复次数

5. 方法测定的高低限

Junko Ebina 等用氮和磷的不同化合物试验[2]，其结果为：含氮量为 20mg/L 时，回收率为 91.1—100.9%，含氮量为 200mg/l 时，回收率降低为 29.2—61.4%；磷不同于氮，含磷量高达 200 mg/l 时，回收率仍达 96.5—100.8%。本文改用 751 型、721 型分光光度计分别测定氮、磷，含氮量为 3.5mg/l，含磷量

表 3　实测水中总氮总磷含量和三种测定总氮方法的比较

项目	方法 \ 样品编号	1	2	3	6	9	11	15	24	26	27	32	33	34
总氮 (mg/L)	本文方法	0.31	0.66	0.69	0.77	0.83	0.45	0.47	1.11	1.20	1.28	0.37	3.69	8.02
	$FeSO_4$-Zn-NaOH 蒸馏法*	0.30	0.65	0.70	0.68	0.83	0.36	0.35	1.16	1.39	1.34	0.30	未测	未测
	硫酸肼还原法**	0.32	0.66	0.64	0.71	0.89	0.42	0.31	1.02	1.26	1.47	0.32	未测	未测
总磷 (mg/L)	本文方法	0.05	0.18	0.24	0.11	0.06	0.20	0.09	0.05	0.10	0.18	0.21	0.03	0.14

* 蒸馏法数据由南京土壤所张连弟同志提供。

** 舒金华、黄景苏同志参加部分实验。

为 15mg/l 时，均在仪器测定范围内且回收很好，一般环境水很少超过此测定范围．如果污水中含氮量超过 3.5 mg/l 而小于 20 mg/l；含磷量超过 15mg/l 时，只要用空白适当稀释氧化液再行测定，本法仍适用．

表 4 氮、磷的空白

元素	样品重复数	平均值 (mg/L)	标准偏差	变异系数 (%)
氮	10	0.010	0.006	11.3
磷	10	0.0017	9.3×10^{-5}	5.5

表 4 列出了蒸馏水加入氧化剂的空白实验结果，氮的检出下限为 0.010mg/l，磷的下限为 0.0017mg/l．因而本法有较宽的测出总氮总磷的范围，能够对大多数水样(环境水)直接进行分析．

五、结 论

实验解决了用 0.074 mol $K_2S_2O_8$-0.075 molNaOH 溶液作为氧化剂氧化水中全部氮、磷及同时测定水中总氮总磷的方法问题．氧化过程的 pH 值变化为 12—2．开始的碱性氧化过程对总氮是有效的，紧接的酸性氧化过程对磷的氧化也是完全的．氧化的最后产物是硝酸盐和(正)磷酸盐，它们都用比色法测定．本文方法的总氮回收比碱性氧化-硫酸肼还原法为好，并简便．总之，它是一种简便、高效且可靠的可同时测定水中总氮总磷的好方法．

致谢：感谢沈一之，史惠泉同志提供外文文献；感谢南京土壤所的吴留松、谢世琴同志在样品氧化工作中给予的帮助．

参 考 文 献

[1] 池户重信，公害と对策(日)，19 卷，7 月号临时增刊，(1983)．
[2] Junko Ebina et al., *Water Res.*, **17**(12), 1721 (1983).
[3] 城乡环保部环境监测分析方法编写组，环境监测分析方法，第 106—108 页，城乡建设环境保护局出版，1983 年．
[4] 中国科学院南京土壤研究所，土壤理化分析，第 72—76 页，上海科学技术出版社，1978 年．

石英毛细管柱气相色谱法分离测定土壤中的多种有机氯化合物

孙安强 陈荣莉 孙维相
(中国科学院环境化学研究所)

分析环境样品中存在的多种有机氯化合物残留量是个复杂的问题，尤其是当存在有机氯农药 (OCPs) 和多氯联苯 (PCBs) 时，由于它们的化学性质相近并含有杂质，就使得同时进行分离测定更加困难，通常对 OCPs 进行色谱测定采用填充柱的方法，但由于分离效果差，常受到 PCBs 存在的干扰，同时在不同 OCPs 之间，如 DDT 及其衍生物，当有狄氏剂或艾氏剂存在时也会相互干扰，难以得到满意的定量结果．

本工作采用化学法处理样品，用气相色谱石英毛细管柱，程序升温的方法，成功地对六六六，DDT 及其衍生物、PCBs 及其它有机氯化合物同时进行了分离测定，并分析了西藏南迦巴瓦峰和西德阿尔卑斯山不同地区的部分土壤样品，都得到满意的结果见图 1，2．

一、方法[1,2]