离子色谱法测定水中总氮和总磷的研究

范 伟,胡渭平,李亚军,张 章,王 薇
(核工业二〇三研究所,陕西 咸阳 712000)

摘要:采用紫外光线与臭氧结合对水样进行氧化消解,离子色谱法测定了总氮和总磷的质量浓度。该方法避免了国标方法中化学试剂对吸光度的干扰因素,准确度高,灵敏度高,耗时短。对实际样品进行分析,总氮加标回收率为95.1%~104.4%,总磷加标回收率为94.5%~105.1%。该方法操作简单方便,选择性好,相关性较好,检出限低,各项指标均达到分析要求,可用于水中总氮和总磷的分析。

关键词:离子色谱法;地表水;紫外光线;臭氧;总氮;总磷
中图分类号:X83 **文献标志码**:A **文章编号**:0253-4320(2014)12-0161-03

Determination of total nitrogen and total phosphorus in water by ion chromatography

FAN Wei, HU Wei-ping, LI Ya-jun, ZHANG Zhang, WANG Wei
(Two/Three Institute of Nuclear Industry, Shanxi City in Xianyang Province, Xianyang 712000, China)

Abstract: Using ultraviolet light and ozone combined oxidation digestion of water samples, the mass concentration of total nitrogen and total phosphorus are determined by ion chromatography. This method avoids the interference of chemical reagents standard method in absorbance factor and assumes high accuracy, high sensitivity and short time. For the analysis of real samples, the total nitrogen recovery is 95.1% -104.4% and the total phosphorus recovery is 94.5% -105.1%. Ion chromatograph with simple and convenient operation, good selectivity, better correlation and low detection limit can be used for the analysis of total nitrogen and total phosphorus in water.

Key words: ion chromatography; surface water; ultraviolet ray; ozone; total nitrogen; total phosphorus

随着社会发展及人类生活水平的提高,水体富营养化现象已成为重大环境问题之一。水中总氮和总磷质量浓度过高,致使藻类过度繁殖,消耗溶解氧,水体透明度降低。因此,准确测定水中总氮和总磷的质量浓度十分必要[1]。碱性过硫酸钾氧化-紫外分光光度法和钼酸铵分光光度法分别是测定水中总氮和总磷的国家标准方法[2-3],但是在测定过程中操作繁琐,分析时间长,存在空白值偏高的现象,从而影响其准确度[4-5]。有文献报道,用碱性过硫酸钾消解水样,离子色谱法测定总氮和总磷的方法,但是在消解水样中会含有浓度很高的硫酸根离子,影响色谱柱使用寿命[6]。笔者用紫外光线与臭氧结合对水中含氮化合物和含磷化合物进行氧化消解,将水中的氮氧化成硝酸盐,磷氧化成磷酸盐,其后消解液进入离子色谱用阴离子分离柱分离,测定水中总氮和总磷的质量浓度。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dionex ICS-900 离子色谱仪(附电导检测器);DJ-Q4040 型台式小型臭氧发生器:臭氧发生量为40 g/h;ZW20S19W(Y)-Z589 紫外灯:紫外强度为60 μW/cm^2;石英玻璃管;自吸微量泵;超纯化水机。

碳酸钠和碳酸氢钠(均为优级纯);500 mg/L 总氮和500 mg/L 总磷标准储备液,均由国家标准物质中心购得。所有溶液均用电阻率为18.3 MΩ·cm 的超纯水配制。

1.2 色谱条件

分离柱:IonPac AS23 柱;保护柱:AG23 柱;抑制器:ASRS-300 型自动再生抑制器;淋洗液:4.5 mmol/L 的碳酸钠和0.8 mmol/L 的碳酸氢钠混合溶液,流量为1.0 mL/min;抑制电流为25 mA;进样量为25 μL。

1.3 水样的预处理

采集后水样经0.45 μm 微孔滤膜过滤,保存于清洁的玻璃瓶或聚乙烯瓶中,水样采集后应尽快进行分析,否则应在4℃下存放。用自吸式微量泵抽取10.0 mL 水样并注入石英玻璃管中,打开臭氧发生装置和紫外灯,紫外光线和臭氧结合并与水样发生光学反应,产生具有强氧化能力的羟基自由基,羟基自由基再将水样中含氮物质和含磷物质分别氧化成硝酸盐和磷酸盐,25 min 后取出。消解后的水样

收稿日期:2014-07-29
作者简介:范伟(1983-),男,本科,工程师,主要从事环境影响评价,dxd791105@126.com。

中含有大量的臭氧,取出的水样用超声波脱气并静置 5 min 后,把氧化消解后的水样注入仪器,进行离子色谱分析。

1.4　校准曲线绘制

用移液管移取 10 mL 总氮和总磷标准储备液,用超纯水定容于 100 mL 容量瓶中配成 50 mg/L 中间混合溶液。用移液管移取 0.00、0.50、2.00、6.00、10.0、15.0 mL 中间混合溶液至 100 mL 容量瓶中,用去离子水定容至标线配成系列标准液,总氮和总磷标准使用液的质量浓度为 0.00、0.25、1.00、3.00、5.00、7.50 mg/L。标准使用液经步骤 1.3 处理后,注入到离子色谱仪中测定,以总氮、总磷质量浓度对色谱峰高响应值进行线性回归,得线性回归方程,如表 1、表 2 所示。

表 1　总氮校准曲线

序号	1	2	3	4	5	6
V(100 mg/L 标液/mL)	0.00	0.50	2.00	6.00	10.0	15.0
标物质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	0.00	0.25	1.00	3.00	5.00	7.50
响应值/μs	0.000	0.141	0.517	1.268	2.118	3.134
曲线方程	$Y = 0.413x + 0.04$					
相关系数	$R = 0.9996$					

表 2　总磷校准曲线

序号	1	2	3	4	5	6
V(100 mg/L 标液/mL)	0.00	0.50	2.00	6.00	10.0	15.0
标物质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	0.00	0.25	1.00	3.00	5.00	7.50
响应值/μs	0.000	0.119	0.408	1.047	1.804	2.762
曲线方程	$Y = 0.363x + 0.01$					
相关系数	$R = 0.9995$					

2　结果与分析

2.1　方法原理

采用紫外线和臭氧结合氧化消解水样中的各种含氮和含磷化合物,氧化成最高价态的硝酸盐和磷酸盐,用离子色谱法进行检测,得到总氮和总磷的质量浓度。紫外线和臭氧相结合与水样发生光学反应,产生具有强氧化能力的羟基自由基(·OH),羟基自由基(·OH)是一种重要的活性氧,从分子式上看是由氢氧根(OH—)失去 1 个电子形成。羟基自由基具有极强的得电子能力也就是氧化能力,产生的氧化能力可将水体中的含氮和含磷化合物氧化为硝酸盐和磷酸盐。

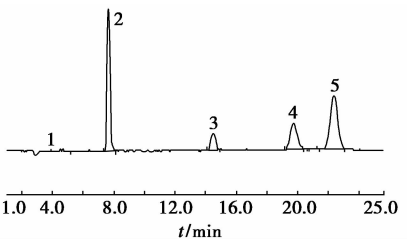
2.2　淋洗液浓度选择和抑制电流的选择

分别配制 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 体系为 4.50/1.00、4.50/0.80、4.00/0.50 mmol/L 和 4.00/0.80 mmol/L 的系列淋洗液,流速设定为 1.0 mL/min,对总氮和总磷标样进行分析,考察了硝酸根和磷酸根的保留时间、分离度和峰面积值。实验表明,当淋洗液为 4.50/0.80 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,且硝酸根和磷酸根不易从分析柱中洗脱,导致前一次分析样品中待测离子残留在下一次样品中,出现叠加,影响测定准确度。当淋洗液浓度较高时,出峰时间虽然缩短,但磷酸根和硫酸根峰形易重叠,分离效果差。考虑分离度和保留时间,选择 $Na_2CO_3/NaHCO_3$ 浓度为 4.50/0.80 mmol/L 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。

利用 ASRS-300 型自动再生抑制器考察抑制电流对总氮检测灵敏度的影响。结果表明,15 mA 的抑制电流不能完全抑制背景电导,采用 35 mA 抑制电流,硝酸根和磷酸根检测灵敏度反而下降。选用 25 mA 抑制电流可得到了较好的灵敏度和背景电导。

2.3　共存离子的影响

水样中总氮和总磷被羟基自由基氧化消解后以硝酸盐和磷酸盐的形式存在,配制氟化物、氯化物、总氮、总磷和硫酸盐混合水样,按步骤 1.3 处理后进离子色谱仪进行分析,结果表明,水中的总氮和总磷消解氧化为的硝酸根和磷酸根与水中其他阴离子得到很好的分离,如图 1 所示。



1—氟化物;2—氯化物;3—硝酸根;4—磷酸根;5—硫酸根

图 1　阴离子分离色谱图

2.4　方法的检出限

以进样量为 25 μL,产生 3 倍于噪声水平的信号所代表的等测组分最小浓度来计算检出限。离子色谱噪声大小为 0.001 μs,3.00 mg/L 的总氮、总磷溶液的峰高分别为 1.268 和 1.811:

D_i(总氮) = 3(0.001/1.268) × 3 = 0.007 mg/L

D_i(总磷) = 3(0.001/1.047) × 3 = 0.009 mg/L

方法的检出限比总氮和总磷国家标准分析文献的检出限低。

2.5 精密度和准确度

取质量浓度为(1.33 ±0.09) mg/L 总氮标准样品和(0.817 ±0.04) mg/L 总磷标准样品,标准液经步骤 1.3 处理后用离子色谱法进行测定,结果如表 1 所示。由表 1 可以看出,离子色谱法测定的标样质量浓度在定值范围内,总氮变异系数为 1.46%,总磷变异系数为 1.02%,由此可见,该方法精密度和准确度良好。

表 1　总氮和总磷测定结果　(mg·L^{-1})

编号	1	2	3	4	5	6	均值	变异系数/%
总氮	1.27	1.29	1.31	1.28	1.30	1.26	1.28	1.46
总磷	0.803	0.792	0.807	0.784	0.799	0.805	0.798	1.02

2.6 实际水样的测定

取 4 组双份不同环境水样,一份直接消解后进样进行离子色谱分析,另一份取水样 98 mL,加入 50.0 mg/L 总氮和总磷标准中间混合溶液 2 mL,使总氮和总磷的加标量为 1.00 mg/L,将水样消解处理后用离子色谱仪进行分析。实际试样的测定和加标回收率如表 2、表 3 所示,该方法的总氮加标回收率为 95.1% ~104.4%,总磷加标回收率为 94.5% ~105.1%。

表 2　总氮实际样品测定

采样点位	样品测定结果值/(mg·L^{-1})	样品中加标量浓度/(mg·L^{-1})	加标样品测定值/(mg·L^{-1})	回收量/(mg·L^{-1})	回收率/%
1	0.517	1.000	1.468	0.951	95.1
2	0.553	1.000	1.540	0.987	98.7
3	0.475	1.000	1.519	1.044	104.4
4	0.601	1.000	1.633	1.032	103.2

表 3　总磷实际样品测定

采样点位	样品测定结果值/(mg·L^{-1})	样品中加标量浓度/(mg·L^{-1})	加标样品测定值/(mg·L^{-1})	回收量/(mg·L^{-1})	回收率/%
1	0.201	1.000	1.179	0.978	97.8
2	0.184	1.000	1.129	0.945	94.5
3	0.215	1.000	1.266	1.051	105.1
4	0.193	1.000	1.226	1.033	103.3

3 结论

采用紫外线和臭氧结合氧化消解水样,离子色谱法测定地表水中总氮和总磷质量浓度是可行的。该方法省去了传统比色法中的显色反应和仪器比色,也不存在空白过大的问题,减少了化学试剂的使用,耗时短。与碱性过硫酸钾消解-离子色谱法测定水中总氮和总磷相比,避免了在消解过程中产生大量的硫酸根离子从而影响仪器使用。该方法操作简单方便,回收率高,重复性好,检出限低,经实际操作证明,该法能满足对水中不同范围的总氮的监测要求。

参考文献

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

[2] 环境保护部. HJ 636—2012. 水质总氮的测定——碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社,2012.

[3] 国家环境保护总局. GB 11893—1989. 水质总磷的测定——钼酸铵分光光度法[S]. 北京:中国环境科学出版社,1990.

[4] 任妍冰,曹雷,杨慧林,等. 碱性过硫酸钾紫外光度法测定水中总氮时影响空白值的因素[J]. 江苏环境科技,2008,(S1):48 -50.

[5] 曹群,孙鸿燕,许士雄. 水样总氮测定空白值偏高的探讨[J]. 环境监测管理与技术,2008,(3):60 -61.

[6] 刁小冬,黄桂荣,何阳. 离子色谱法同时测定水中总氮和总磷[J]. 化工环保,2012,(3):291 -294. ■

Braskem 墨乙烯项目明年底启动

据外媒报道,巴西 Braskem 公司在刚刚发布的三季度财报中称,其在墨西哥的 Etileno XXI 乙烯项目计划在 2015 年第四季度启动。

Braskem 公司表示,投资额高达 45 亿美元的 Etileno XXI 乙烯项目可生产乙烯 105 万 t/a 以及下游聚乙烯等产品。项目工程建设工作目前已完成 82%,总计 5 万 t 建筑材料和 660 台设备已运抵韦拉克鲁斯州夸察夸尔科斯安装现场。(张力)