

文章编号: 1008-1534(2011)01-0072-05

水中总氮、总磷测定方法的研究进展

雷立改, 马晓珍, 魏福祥, 王占辉

(河北科技大学环境科学与工程学院, 河北石家庄 050018)

摘要: 介绍了总氮的测定方法、总磷的测定方法和二者的联合测定方法, 综述了各种方法的弊端与优点及测定方法的发展趋势。

关键词: 总氮; 总磷; 测定方法; 总磷、总氮联合测定

中图分类号: X832 文献标志码: A

Research progress of determination of total nitrogen and total phosphorus in seawater

LEI Lirgai, MA Xiaozhen, WEI Furxiang, WANG Zhanhui

(College of Environmental Science and Engineering, Hebei University of Science and Technology, Shijiazhuang Hebei 050018, China)

Abstract: This paper summarized the methods of the measurement of total nitrogen, the measurement of total phosphorus and the combined measurement. It compared the merits and demerits of these methods and put forward the development trend of the measurement methods.

Key words: total nitrogen; total phosphorus; measurement methods; the combined measurement methods of TN and TP

由于氮、磷是导致水体富营养化的主要营养元素, 因此总氮(TN)、总磷(TP)成为衡量水质的重要指标。随着经济的快速发展和人口的急剧增加, 大量携带着各种有机物和氮、磷等营养物质的工业废水、农业废水和生活污水排入江河湖海中, 使得各类受纳水体水质日趋恶化, 危害了人类的健康。面对水质现状, 急需找到一种有效的总磷、总氮检测方法。

1 总氮的测定方法

1.1 国标方法

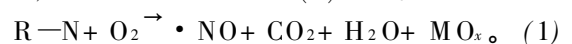
水样中加入 $K_2S_2O_8$ 溶液和 NaOH 溶液, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热氧化分解 30 min, 水样中含氮化合物

被分解成硝酸根, 被消解的水样冷却至一定温度后分取一部分试样, 加盐酸调节 pH 值至 $2\sim 3$ ^[1], 用紫外分光光度法分别于波长 220 nm 和 275 nm 处测其吸光度(A), 按 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 计算硝酸盐氮的吸光度值, 从而计算总氮的含量。

国标方法使用压力蒸汽消毒器或是民用压力锅, 进行消解不仅费时、费力, 而且稳定性较差, 温度难控制, 也带有安全隐患。

1.2 高温氧化-化学发光检测法

本方法分为 2 部分, 首先样品由载气带入高温炉氧化, 其中的反应过程如式(1)所示。



在超过 $950\text{ }^\circ\text{C}$ 的高温时, 样品被完全汽化并发生氧化裂解, 反应生成物包括 CO_2 , H_2O , $\cdot NO$ 及其他氧化物(用 MO_x 表示)。样品中的含氮类化合物定量地转化为 $\cdot NO$, 反应产物由载气携带, 经过膜式干燥器脱去其中的水分, 进入反应室。在反应室内, $\cdot NO$ 与来自臭氧发生器的 O_3 发生反应, 转

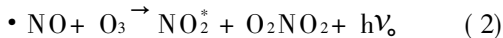
收稿日期: 2010-05-17

责任编辑: 王海云

作者简介: 雷立改(1983), 女, 河北石家庄人, 硕士研究生, 主要从事绿色化学方面的研究。

通讯作者: 魏福祥教授, E-mail: wfxss@sohu.com

化为激发态的 NO_2^* (见式 (2)), 当激发态的 NO_2^* 跃迁到基态时发射出光子。所发射的光子强度由光电倍增管按特定波长进行检测, 其强度与样品中的总氮含量成正比, 故可以通过测定化学发光的强度来测定样品中的总氮含量^[2]。



此方法与国标方法相比, 测定结果没有显著性的差异, 且自动化程度高, 手工操作少, 可以实现对水质总氮的准确、灵敏、快速测定, 既能满足低浓度优质水质的测定, 也能满足污染严重的工业、生活污水的测定。其缺点是反应所需温度较高, 所要的能量较大, 存在一定的危险性。由于采用微量注射器进样, 水样必须提前过滤, 除去水样中的悬浮物, 因此无法检测悬浮物中的氮, 测定结果偏低^[3]。

1.3 过硫酸钾氧化-离子色谱法^[4]

国标中对总氮的消解使用压力蒸汽消毒器或民用压力锅为消解装置, 所需时间较长, 稳定性较差, 不好控制, 具有一定的危险性。用烘箱代替高压锅消解, 温度控制在 $125\text{ }^\circ\text{C}$, 操作简便^[5]。将比色管置于大烧杯中, 放入电热鼓风干燥箱, 设定温度为 $125\text{ }^\circ\text{C}$, 当温度到达时开始计时, 加热 0.5 h , 关闭烘箱, 让比色管在烘箱中自然冷却, 然后再从烘箱取出比色管冷至室温。离子色谱仪器按优化条件运行 30 min 后进入稳定状态, 消解后的样品经过 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤接头进入进样管中, 自动分析^[6,7]。离子色谱法虽干扰小、专属性强, 但因仪器设备昂贵, 操作条件较高, 所以难以在一般实验室普及应用。

1.4 微波消解-电极法^[8]

本方法采用的消解装置是家用微波炉, 氧化剂采用的是碱性的过硫酸钾。在消解罐里加入水样和过硫酸钾, 旋紧盖子, 使其成密封的状态, 均匀放到微波炉内, 在合适的时间和功率下进行消解。将样品冷却后加入离子强度缓冲剂, 测定电动势 E_1 , 再准确加入硝酸盐氮标准溶液, 测得的电动势为 E_2 。由公式 $C_N = C_s V_s (10^{\Delta E/S} - 1)^{-1} / V_x$, 可计算出水样中硝酸盐氮的质量浓度, 其单位为 mg/L ^[8]。其中: V_s 为标准硝酸盐体积, 其单位为 mL ; C_N 为水样硝酸盐氮的质量浓度, 其单位为 mg/L ; ΔE 为加入标准液后电池电动势的差值, mV , $\Delta E = E_2 - E_1$; 常数 $S = 59.0$ 。

微波密封消解和硝酸根电极法相结合的方法, 具有快速、操作方便、精密度和准确度好等特点, 提高了分析效率。

1.5 在线消解流动注射分光光度法^[9,10]

采用碱性过硫酸盐紫外氧化方法, 在 $90\text{ }^\circ\text{C}$ 时将含氮化合物中的氮氧化为硝酸根, 此消解步骤完成

于水样进入进样阀之前。消解完成后, 启动流动注射程序, 将载流、显色剂和消解后的试样连入流动程序, 开启蠕动泵, 使试样充满采样环。试样在载流带动下, 通过一个镀铜的镉柱使生成的硝酸根被定量地还原为亚硝酸根^[11]。在酸性条件下, 亚硝酸根与磺胺发生重氮化反应, 生成重氮离子, 重氮离子与萘乙二胺盐酸盐结合生成一种紫色物质, 在 540 nm 处有最大吸收, 此物质的浓度与水中的总氮浓度成正比。

采用在线消解流动注射分光光度法测定水中总氮的方法分析速度快 (1 h 可测量 40 个样品), 检出限低, 精密度和准确度较高, 不需要手工再加压加热, 提高了分析的自动化水平, 在环境水样的大批量分析中具有显著的优势。

2 总磷的测定方法

2.1 国标方法^[1]

国家标准 (GB 11893—89) 方法测定原理: 取适量水样, 加入 $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液, 在 $120\text{ }^\circ\text{C}$ 下加热氧化分解 30 min , 水样中的含磷化合物被氧化分解成正磷酸盐。将被消解的水样冷却至一定温度后, 分取部分试样, 加入 1 mL 的抗坏血酸溶液, 30 s 后加入 2 mL 钼酸铵溶液, 充分混匀, 生成磷钼蓝, 然后在 700 nm 波长处测量吸光度值, 进而计算出水中的总磷浓度值^[12]。

2.2 ICP-AES 法^[13,14]

样品进行前处理时, 一般用硝酸进行消解。方法是在水样混匀后取 100 mL 置于锥形瓶中, 加入数粒玻璃珠, 加入 5 mL 优级纯硝酸, 在电热板上加热消解, 确保样品不沸腾, 蒸至 10 mL 左右, 再加入 5 mL 硝酸继续消解, 蒸至 1 mL 左右。如果消解不完全, 再加入 5 mL 硝酸, 然后蒸至 1 mL 左右。取下冷却, 加水溶解残渣, 通过中速滤纸 (预先用酸洗) 滤入 100 mL 容量瓶中, 用无氨水稀释至标线。

利用氩等离子体产生的高温使试样完全分解形成激发态的原子和离子, 由于激发态的原子和离子不稳定, 外层电子会从激发态向低的能级跃迁, 因此发射出特征的谱线。通过光栅等分光后, 利用检测器检测特定波长的强度, 光的强度与待测元素浓度成正比。ICP 测 P 时激发电位高, 并且其特征发射谱线在短波段, 所以对 ICP 的分辨率有较高的要求^[13]。

在选定的仪器工作条件下进行谱图扫描, 观察磷元素分析波长处产生的干扰量和待测元素本身产生的信号, 选择没有干扰或干扰小的谱线作为分析

谱线。磷的 213.6 nm 谱线在各分析谱线中发射强度最大,且无其他谱线的干扰,故选其作为分析谱线。磷 213.6 nm 谱线随入射功率的增大,其信噪比有所下降,由于磷的激发能较高,故选取入射功率为 1 350 W,以确保磷能被充分激发,同时又具有较佳的信噪比^[14-16]。

ICP-AES 法采用轴向侧光增强了取样信号量,减少了背景干扰,提高了灵敏度和信噪比,具有线性范围宽、便捷、快速、准确等优点。对样品进行前处理时,如果样品量过多,而每一个样品都要消解,工作量也是比较巨大的。

2.3 数码成像比色法^[17]

数码成像是基于 CCD 电荷藕合器件记录影像,利用 RGB 三基色原理来表达任何一种颜色。因而,在保持背景颜色基本一致的前提下,体系颜色深浅随样品浓度成比例变化的趋势可在同一张数码像片中得到充分体现。为了获得代表不同颜色的 RGB 值,须把数码像片的 JPEG 图像格式转化为灰度格式。

在 25 mL 比色管中加适量的磷标准溶液或处理后的水样,加 1 滴酚酞指示剂,滴加 NaOH 至溶液刚呈微红色,再滴加 H₂SO₄ 溶液使微红色刚好褪去,充分混合,用水稀释至刻度。然后加入 1.0 mL 抗坏血酸溶液混匀,30 s 后加 2.0 mL 钼酸盐溶液充分混匀。室温下放置 10 min 后用简单模式直接数码成像,然后用 Origin7.0 将数码照片转化为灰度格式,再用 Scion image software 软件读数^[18]。从数码相片中可以看出,析出溶液的颜色随着 KH₂PO₄ 浓度的增加而逐渐加深,且呈现一定的颜色梯度,与吸光度的变化趋势一致。因背景颜色基本一致,其数码成像的 RGB 值也与样品的浓度成比例的变化。用 Origin7.0 和 Scion image software 软件处理的数码成像比色曲线,不同颜色梯度的 RGB 值与 KH₂PO₄ 的浓度之间具有很好的线性关系。这说明, DIC 可以很便捷地反映出 KH₂PO₄ 与钼酸盐溶液及抗坏血酸溶液间的作用。该方法操作便捷、快速且适于现场分析。

2.4 紫外光催化氧化-分光光度法^[19]

紫外光催化氧化法是以催化剂作为紫外光的吸收剂,纳米 TiO₂ 化学性质、光化学性质稳定,将水样和等量的碱性 TiO₂ 液在泵推动下充分混合并进入光反应管,在紫外光辐射下纳米 TiO₂ 能够产生中间体·OH,自由基的氧化电位达 2.8 V,高于过硫酸盐的 2.0 V^[20-21],因而具有很强的氧化降解能力,可将水中化合物含的磷转化为正磷酸盐。混合液由反应管流出,离心分离出纳米 TiO₂ 后,加入显

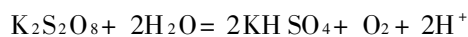
色剂,用分光光度计在 700 nm 下测定吸光度。该方法可以在常压和较低的温度下进行,减轻了分解容器的耐热性和耐压性负荷,降低了测定成本,不产生二次污染^[22]。但该方法仪器设备应用起来还有一定困难,且回收率不高^[23]。

3 联合测定方法

水中总氮和总磷的测定一般都是分步消解、分步测定的。整个过程从样品的制备、消解和冷却时间大于 5 h,若分别消解,对于一个人同时承担该 2 项分析工作则会有一定的困难^[24-25]。为此研究人员探讨将总氮、总磷联合消解测定的方法。

3.1 高压-过硫酸钾消解法^[26]

过硫酸钾水溶液在 60 °C 以上时发生如下反应:



如果将 K₂S₂O₈ 和 NaOH 按一定的比例混合作为氧化剂,则消解反应开始时溶液呈碱性。K₂S₂O₈ 分解产生的氧(O₂)将水样中不同形态的氮氧化成硝酸盐,同时 K₂S₂O₈ 分解产生的 H⁺ 不断中和 NaOH。当 NaOH 被 H⁺ 完全中和后溶液逐渐变成中性甚至酸性,在弱酸性溶液中, K₂S₂O₈ 分解产生的氧(O₂),又将各种形态的磷氧化成正磷酸盐^[26]。

依次准确移取一定量的氮磷混合标准溶液于 50 mL 比色管中,用无氨水稀释至 25 mL,加入一定量的碱性过硫酸钾溶液,塞紧磨口塞,用纱布及棉绳扎紧管塞,以防迸溅。将比色管置于压力锅中,加热,放气使压力指针为零。然后升温至 120 °C 开始计时,使比色管在过热水蒸气中加热 0.5 h。自然冷却,开阀放气移去外盖,取出比色管并冷至室温。用无氨水稀释至 50 mL,取 25 mL 溶液至 25 mL 比色管中,加入 2 mL 质量分数为 10% 的 HCl,用 10 mm 石英比色皿以零浓度作参比在紫外分光光度计上,于 220 nm 及 275 nm 波长处测定吸光度值^[27],按 $A = A_{220} - 2A_{275}$ 绘制校准曲线并求出样品中总氮测定结果。

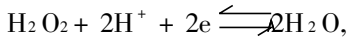
用无氨水稀释余下的 25 mL 溶液至刻度,加入 100 g/L 抗坏血酸溶液 1 mL,混匀,30 s 后加钼酸盐溶液 2 mL,充分混匀,放置 15 min。用 10 mm 比色皿,以零浓度为参比,于 700 nm 波长处。测定吸光度值^[28]。按以上校准曲线绘制步骤操作,然后根据校正吸光度,在校准曲线上查出相应总氮和总磷量,并以此计算出相应的水样浓度。

该方法可以减少 50% 的样品使用量和 50% 的消解时间,可以简化操作步骤,降低劳动强度,达到

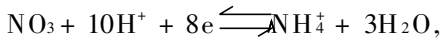
快速、省时、省力的效果,提高了监测工作效率。

3.2 微波-H₂O₂消解法^[29]

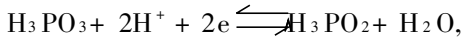
此方法是以 H₂O₂ 作为氧化剂,根据氧化还原电位:



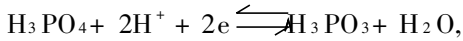
$$E^0 = +1.77 \text{ V};$$



$$E^0 = +0.87 \text{ V};$$



$$E^0 = -0.59 \text{ V};$$



$$E^0 = -0.20 \text{ V}.$$

可以看出,在酸性介质中,用 H₂O₂ 消解水样,各种形态的磷转化为正磷酸盐。由于 H₂O₂/H₂O 电对与 H₃PO₃/H₄PO₄ 电对的电位差较大,酸性强,对于 H₂O₂ + H₃PO₃ \rightleftharpoons H₂O + H₃PO₄ 反应不会改变其反应方向,即反应进行很完全;而对于把 NH₄⁺ 转化为 NO₃⁻ 的反应,就要考虑酸度的影响,因为 NO₃⁻/NH₄⁺ 电对的电位随溶液的 pH 值降低而上升较快,这可以从 Nernst 方程

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{NO}_3^-][\text{H}^+]^{10}}{[\text{NH}_4^+]}$$

计算出随 [H⁺] 的增加对电位的影响,即要控制 [H⁺] 才能保证



这一反应向右进行完全。

本方法用密封消解 COD 速测仪完成消解过程,依次取一定量的氮磷标准混合液于 6 个聚四氟乙烯消解罐中,加无氨水至 25 mL,依次加入 5 mL 4% (质量分数) 的碱性 K₂S₂O₈ 溶液,摇匀,加盖密闭后于微波消解炉中 10 档加热 10 min,冷却至室温后,转移至 50 mL 比色管中定容至标线,摇匀。取 25 mL 消解液至 6 个对应的 25 mL 比色管中,加入 0.05 mL 盐酸(盐酸与水的体积比为 1:9),注入 10 mm 石英比色皿中,在 220 nm 和 275 nm 波长下用紫外分光光度计进行总氮的测定。

于 50 mL 比色管中剩下的 25 mL 消解液中加入 1 滴酚酞指示剂,滴加氢氧化钠溶液至刚呈微红色,再滴加硫酸溶液使微红刚好褪去,充分混匀。分别向各消解液加入 1 mL 抗坏血酸溶液混匀,30 s 后加 2 mL 钼酸盐溶液,充分混匀^[30]。室温下放置 15 min 后,注入 30 mm 玻璃比色皿中,在 722 型分光光度计上于 700 nm 波长下进行总磷的测定。

3.3 微波消解流动注射光度法^[31-32]

微波消解的加热原理是采用过硫酸钾用高频电磁波穿透容器直接作用于水样,使之产生剧烈的振

动、摩擦,吸收微波能,使其迅速升温而达到快速消解的目的。采用碱性适中的过硫酸钾将水样微波消解,先将含氮化合物中的氮氧化为硝酸盐,当消解液转成酸性时再将含磷化合物转化为正磷酸盐^[33]。消解后的水样一部分定量注入采样环,通过一个镀铜的镉柱使硝酸盐定量还原为亚硝酸盐,用 N-(1-萘基)乙二胺光度法测定,吸光度值与水中总氮含量成正比。将消解后的剩余水样定量注入采样环,采用钼锑抗分光光度法测定总磷含量^[34]。

将水样、消解剂连入流动系统,启动流动注射仪,在蠕动泵 1 的带动下,水样和消解剂混合后进入消解管,控制微波炉的功率加热。水样消解后,将水样、总氮显色剂、总氮载流连入流动系统,启动流动注射程序,蠕动泵 2 转动,使试样充满采样环,采样阀自动换位注样。样品在载流载带下,流过铜-镉柱,被还原后,与显色剂在反应管中汇合、反应,检测器于 540 nm 波长处测定吸光度值,排出废液。将剩下的水样、总磷显色剂和总磷载流连入流动系统,撤去铜-镉还原柱,其他条件不变,检测器于 700 nm 波长处测定吸光值。

将微波消解和流动注射结合起来,不仅安全、操作简便、省时省力,而且节省试剂,方法的准确度和精密度均令人满意。

3.4 紫外光催化-过硫酸钾氧化分光光度法

将一定功率(6 W 或 12 W)的紫外灯作为辅助消解的催化氧化器插入石英制做的反应池中,反应池外围采用电阻丝加热。一部分水样中加入 K₂S₂O₈ 溶液和 NaOH 溶液,在 85 °C 下紫外线照射,水样中含氮化合物被分解成硝酸盐。被消解的水样冷却至一定温度后,分取一部分试样,加 HCl 调节 pH 值至 2~3,然后在 220 nm 波长处测量吸光度值,并计算出水中的总氮浓度值;另一部分水样中加入 K₂S₂O₈ 溶液和硫酸溶液,在 95 °C 下紫外线照射,水样中含磷化合物被分解成正磷酸盐。试样冷却后分取一部分加入抗坏血酸和钼酸铵溶液显色,然后在 700 nm 波长处测量吸光度值,并计算出水中的总磷浓度值。该方法优点是可以在常温、常压下进行^[35]。

4 结 语

在国家标准中,总磷、总氮是分开消解、分开测定的,总氮在碱性的条件下消解,而总磷则在中性至酸性的条件中消解。由于加热方法、氧化剂、检测设备不同,总氮、总磷的测定方法可谓多种多样,但是氧化原理基本上是相同的。

根据加热方法不同,用水热反应釜代替比色管,用烘箱代替压力锅进行水样消解,是一种更洁净的消解方式,这种方法不会产生二次污染,值得采纳。有人提出用封闭微波来达到加热的目的,所以采用COD消解仪或者是家用微波炉进行消解,这种方法省时、省力,安全可靠,消解效率比较高。将微波和紫外光联合起来消解样品是消解技术的发展趋势,不仅消解效率高、节省时间、比较安全,而且干净。

从氧化剂来看,分为硫酸-硫酸消解法以及硝酸-高氯酸消解法,这2种方法比较危险,可能会对工作人员产生一定的伤害。 H_2O_2 也是较为常用的氧化剂,但是在总磷、总氮联合消解时,pH值控制不好时会适得其反。现在最常用的氧化剂是过硫酸钾,但是过硫酸钾对总氮空白值影响特别大,并且过硫酸钾特别难溶,所以有人提出用过硫酸钠代替过硫酸钾,经验证这2种方法的测定结果一致。

检测方法有很多种,总氮的测定主要采用离子色谱法、紫外分光光度法和流动注射法,总磷的测定主要有紫外分光光度法和ICP-AES法。目前的研究方向是将总氮和总磷联合起来消解,采用流动注射光度法进行测定,这种方法节省50%的时间,且是在线消解测定,实现了自动化。

参考文献:

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法[M]. 北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 杨成,吴荣坤,朱培德,等. 高温氧化化学发光检测法测定水中总氮[J]. 分析化学研究简报,2007,35(4):529-531.
- [3] 董瑞铃. 紫外法和TN-05总氮测定仪法测定总氮的实验研究[J]. 实用科技,2009(8):291.
- [4] 康勤书,周永强,陈浩. $K_2S_2O_8$ 离子色谱法测定水中总氮量[J]. 分析实验室,2008,27(5):112-115.
- [5] 刘菁,蒋丹凤. 烘箱法测定地表水中的总氮[J]. 污染防治技术,2005,18(5):50-52.
- [6] 高素平. 离子色谱法测定地表水中的总氮[J]. 福建分析测试,2007,16(2):36-38.
- [7] COLINA M, GARDINER P H E. Simultaneous determination of total nitrogen, phosphorus and sulphur by means of microwave digestion and ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 1999, 847(1/2):285-290.
- [8] 林培喜,李春晖,熊德琴. 微波消解电极法测定水体中总氮[J]. 茂名学院学报,2007,17(4):5-7.
- [9] 尤小娟,时春林,陆权. 流动注射法(FIA)在线测定总氮[J]. 环境研究与监测,2009,22(2):37-38.
- [10] 朱文川,黄晶,徐立松,等. 流动注射在线消解测定水中总氮的实验研究[J]. 环境科学与管理,2009,34(8):128-130.
- [11] 苏苓,张海涛. 在线消解流动注射分光光度法测定废水中总氮[J]. 环境科学与技术,2009,32(4):112-114.
- [12] CHRISTOS Z K, DIMOSTHENIS L G, ATHANASIOS G V. The use of surfactant based separation techniques for monitoring of orthophosphate in natural waters and wastewater[J]. The Science of the Total Environment, 2003, 305:157-167.
- [13] 周史强,罗勇,林奕珊. ICP光谱法和FIA光度法测定水中总磷的比较[J]. 广东水利水电,2009(2):44-46.
- [14] 游宗保. ICP-AES直接测定污水中的总磷[J]. 环境化学,2008,27(1):125-126.
- [15] 陈必群. ICP-AES法精确测定工业废水中的总磷[J]. 海峡科学,2007(6):134-136.
- [16] 林武滔,游宗保,陈必群. ICP-AES测定工业废水中的总磷[J]. 光谱实验室,2005,22(4):837-840.
- [17] 杨传孝,孙向英,刘斌,等. 数码成像比色法测定水样中的总磷[J]. 分析化学研究简报,2007,35(6):850-853.
- [18] CHEN C C, LEI P X, JI H W, et al. Photocatalysis by titanium dioxide and polyoxometalate/ TiO_2 cocatalysis intermediates and mechanistic study[J]. Environ Sci Technol, 2004, 38(11):329-337.
- [19] 杨旭,朱英存. 紫外光催化氧化-分光光度法测定水体中的总磷[J]. 中国环境管理干部学院学报,2009,19(1):71-73.
- [20] 陈国松,杨瑾. TiO_2 光催化氧化分光光度法测定总磷的研究[J]. 分析实验室,2008,27(2):19-21.
- [21] ROIG B, GONZALEZ C, THOMAS O. Measurement of dissolved total nitrogen in wastewater by UV photooxidation with peroxodisulphate[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 389:267-274.
- [22] 郭小颖. 水中总磷测定有关问题的探讨[J]. 环保科技,2009,15(3):43-45.
- [23] 林桂焯. 酸性过硫酸盐氧化法测定海水中溶解总磷[J]. 广东化工,2008,35(3):81-83.
- [24] 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,2005,19(2):65-67.
- [25] 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.
- [26] 李志林. 联合测定水中总磷和总氮[J]. 山西科技,2006(6):101.
- [27] 刘赛亮. 同步消解的总磷总氮测定方法探讨[J]. 化学工程与装备,2007(3):50-52.
- [28] 俞是明. 在同一消解液中同时测定总磷和总氮[J]. 干旱环境监测,2002,16(3):133-134.
- [29] 张丰如. 氮、磷快速连续测定方法的研究[D]. 广州:广东工业大学,2005.
- [30] 何江,张丰如. 微波 H_2O_2 消解法联合快速测定水中总氮总磷[J]. 广东化工,2008,35(7):141-143.
- [31] 林曼斌,蔡玉萍. 微波消解法快速测定废水中的总磷[J]. 化工时刊,2005,19(9):39-41.
- [32] 崔建升,张英仙,霍越晖,等. 小样品量比色管过硫酸钾消解法测定总磷的研究[J]. 河北科技大学学报,2007,28(2):126-129.
- [33] 魏福祥,韩菊,刘庆洲,等. 胆碱酯酶生物传感器测定有机磷农药敌敌畏[J]. 河北科技大学学报,2003,24(4):92-94.
- [34] 苏苓,张海涛,王庆霞,等. 微波联合消解流动注射光度法测定水中总氮和总磷[J]. 环境监测管理和技术,2007,19(1):25-27.
- [35] 王伯光,吴嘉,刘慧璇,等. 水质总磷总氮在线自动监测技术的研究[J]. 环境科学与技术,2008,31(3):59-63.