

测定水中总磷消解方法的比较探讨

吕长青 母玉凤 谢倩 王蕊

(中国石油吐哈油田公司技术监测中心)

摘 要 针对钼酸铵分光光度法测定水中总磷消解步骤繁琐、消解管不好固定的现象,采用高压蒸汽锅、微波消解仪和恒温干燥箱方式消解样品,同时对三种消解方式所做的标准曲线和实际水样中总磷的含量进行实验对比。分析结果显示,用微波消解仪和恒温干燥箱消解法测定的样品总磷含量与高压蒸汽锅消解方式相比,数据无显著性差异,方法准确度、精密度符合要求,表明这两种消解法切实可行。

关键词 总磷;微波消解;高压蒸汽锅

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1005-3158(2013)04-0055-04

0 引 言

磷是生物生长的必要元素之一,也是造成湖泊、水库海湾等富营养化的主要元素。为保护水质、控制危害,在环境监测中,磷是评价水质的重要监测指标。目前,国家标准规定总磷测定方法是 GB 11893—89《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》,水样的预处理采用高压蒸汽锅方式进行消解。在实验分析过程中,该消解方式操作过程繁琐、升温 and 降温时间长、高温高压风险系数高,锅内水量不好控制、消解管不好固定且经常出现水样溢出现象。为此选择更加方便可靠的消解方式非常必要,本文选择微波消解仪和恒温干燥箱方式消解样品,并进行对比实验,以确认这两种消解方法的效果。

1 方法原理

在中性条件下用过硫酸钾(或硝酸—高氯酸)使试样消解,将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中,正磷酸盐与钼酸铵反应,在锑盐存在下生成磷钼杂多酸后,立即被抗坏血酸还原,生成蓝色络合物。

2 实验试剂与仪器

过硫酸钾溶液(50 g/L): 将 5g 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)溶解于水,并稀释至 100 mL。**抗坏血酸溶液**(100 g/L): 溶解 10 g 抗坏血酸($C_6H_8O_6$)于水中,并稀释至 100 mL。**钼酸盐溶液**: 溶解 13 g 钼酸铵($H_8MoN_2O_4$)于 100 mL 水中。溶解 0.35 g 酒石酸锑钾($C_8H_4K_2O_{12}Sb_2$)于 100 mL 水中。在不断搅拌下把钼酸铵溶液徐徐加到 300 mL 硫酸(1+1)中,加

酒石酸锑钾溶液且混合均匀。**磷标准贮备溶液**: 称取于 110℃ 干燥 2 h、在干燥器中放冷的磷酸二氢钾(KH_2PO_4) 0.219 7±0.001 g,用水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中,加入约 800 mL 水、5 mL 硫酸(1+1)用水稀释至标线并混匀。1.00 mL 此标准溶液含 50.0 μg 磷。**磷标准使用溶液**: 将 10.0 mL 的磷标准贮备溶液转移至 250 mL 容量瓶中,用水稀释至标线并混匀。1.00 mL 此标准溶液含 2.0 μg 磷。

实验室常用仪器设备: 一般压力锅,恒温干燥箱,微波消解仪,艾柯超纯水机,50 mL 具塞(磨口)比色管,UV-2100 紫外可见光光度计。

3 实验方法及结果分析

3.1 步骤

3.1.1 水样预处理

高压蒸汽锅消解: 吸取 25.0 mL 混匀水样,于 50 mL 具塞比色管中,加过硫酸钾溶液 4 mL,将比色管塞紧,用纱布和绳子将比色管扎紧,将具塞比色管放在大烧杯中,于高压蒸汽锅中加热,待压力为 1.1 kg/cm²、相应温度为 120℃ 时,保持 30 min 后停止加热。待压力表读数为零,取出冷却,用水稀释至标线。

恒温干燥箱消解: 吸取 25.0 mL 混匀水样,于 50 mL 具塞比色管中,加过硫酸钾溶液 4 mL,将比色管塞紧,将具塞比色管放在大烧杯中于恒温干燥箱消解 32 min 后,停止加热,取出冷却,定容。

微波消解: 吸取 25.0 mL 混匀水样加入消解罐中,加过硫酸钾溶液 4 mL,摇匀后旋紧密封盖,均匀放入微波消解仪消解,消解时间 15 min。消解后取出

冷却,转入 50 mL 具塞比色管中定容。

3.1.2 发色

向比色管中加入 1 mL 抗坏血酸溶液,混匀,30 s 后再分别加入 2 mL 钼酸盐溶液,混匀。

3.1.3 分光光度测量

室温下放置 15 min 后,在 700 nm 波长下,使用光程为 30 mm 的比色皿,以空白作参比,测定吸光度。

3.2 恒温干燥箱消解法、微波消解法与高压蒸汽锅消解法的实验对比

3.2.1 恒温干燥箱消解法

◆ 消解时间的选择

吸取 10.0 mL 总磷标准溶液(浓度为:1.20 ± 0.05 mg/L)于 50 mL 具塞比色管中,消解温度为 120℃,消解时间与总磷含量关系见图 1。

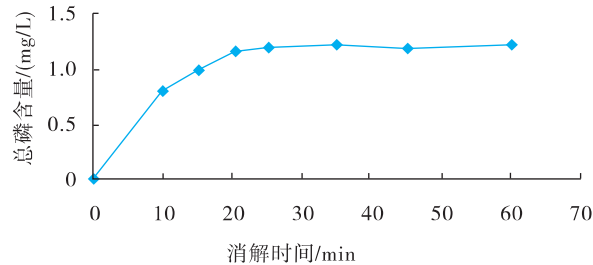


图 1 消解时间与总磷含量关系

由图 1 可看出,当消解时间为 32 min 时,消解效率已经达到 99.4%,32 min 以后,效率变化不是很大,所以确定消解选择为 32 min。

◆ 恒温干燥箱消解法标准曲线绘制

取 7 支 50 mL 具塞刻度管分别加入 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00 mL 磷酸盐标准使用溶液,加水至 25 mL。按照恒温干燥箱消解法方式处理后,加入显色剂,室温下放置 15 min 后,在 700 nm 波长下,使用光程为 30 mm 的比色皿,以空白作参比,测定吸光度。以标准溶液浓度值为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制标准曲线如图 2 所示。

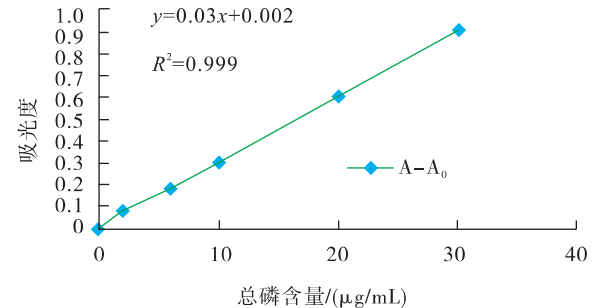


图 2 恒温干燥箱消解测定总磷标准曲线

对标准曲线进行线性回归,得回归方程式: $y=0.03x+0.002$,斜率 $b=0.03$,截距 $a=0.002$ 。

样品的测定结果见表 1。

表 1 样品的测定结果 mg/L

平行测定次数	样品名称和分析结果		
	哈密医院污水	鄯善医院污水	标准样品测定值
1	3.42	4.23	1.18
2	3.45	4.27	1.20
3	3.41	4.25	1.19
平均值	3.43	4.25	1.19

3.2.2 高压蒸汽锅消解法

◆ 高压蒸汽锅消解法的曲线绘制

高压蒸汽锅消解法采用的是 GB 11893—89《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》。取 7 支 50 mL 具塞刻度管分别加入 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00 mL 磷酸盐标准使用溶液。加水至 25 mL。按照高压蒸汽锅消解法方式处理后,加入显色剂,室温下放置 15 min 后,在 700 nm 波长下,使用光程为 30 mm 的比色皿,以空白作参比,测定吸光度。以标准溶液浓度值为横坐标,以测得吸光度为纵坐标,绘制标准曲线如图 3 所示。

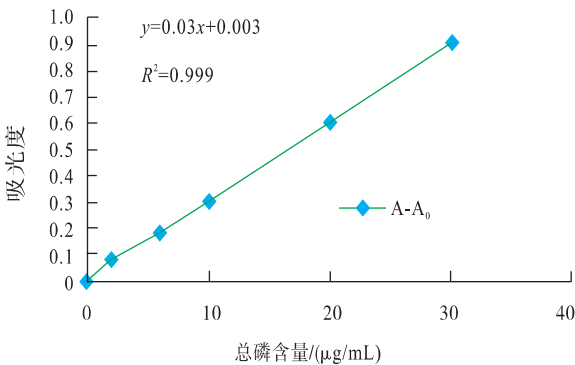


图 3 高压蒸汽锅消解法标准曲线

对标准曲线进行线性回归,得回归方程式: $y=0.03x+0.003$,斜率 $b=0.03$,截距 $a=0.003$ 。

样品的测定数据见表 2。

3.2.3 微波消解法

◆ 微波消解法的曲线绘制

取 7 支 50 mL 具塞刻度管分别加入 0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00 mL 磷酸盐标准使用溶液。加水至 25 mL。按照微波消解法方式处理后,

表 2 样品的测定数据 mg/L

平行测定 次数	样品名称和分析结果		
	哈密医院 污水	鄯善医院 污水	标准样品 测定值
1	3.44	4.32	1.19
2	3.47	4.31	1.18
3	3.46	4.35	1.18
平均值	3.46	4.33	1.18

加入显色剂,室温下放置 15 min 后,在 700 nm 波长下,使用光程为 30 mm 的比色皿,以空白作参比,测定吸光度。以标准溶液浓度值为横坐标,以测得吸光度为纵坐标,绘制标准曲线如图 4 所示。

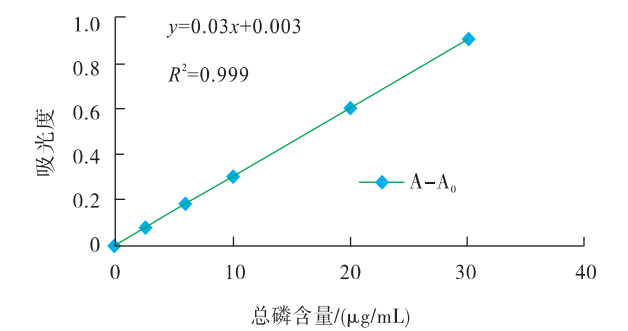


图 4 微波消解法标准曲线

对标准曲线进行线性回归,得回归方程式: $y = 0.03x + 0.003$,斜率 $b = 0.03$,截距 $a = 0.003$ 。

样品的测定数据见表 3。

表 3 样品的测定数据 mg/L

平行测定 次数	样品名称和分析结果		
	哈密医院 污水	鄯善医院 污水	标准样品 测定值
1	3.43	4.32	1.18
2	3.46	4.33	1.20
3	3.47	4.36	1.20
平均值	3.45	4.34	1.19

3.3 三种消解方法测定样品数据对比

采用三种分析方法对同一样品进行监测分析时,标准样品值为 $(1.20 \pm 0.05) \text{ mg/L}$,实际样品采用多次平均值作为真值进行准确度分析,三种消解方法测定样品数据对比见表 4。由表 4 可看出,实际样品和

标准样品相对误差都小于 2%,三种消解方法都达到实验室质量控制的要求。

表 4 三种消解方法测定样品数据对比

消解方法	水 样	测定值/ (mg/L)	相对误差/ %
恒温干燥箱消解法	哈密医院污水	3.43	-0.49
	鄯善医院污水	4.25	-1.39
	标准样品	1.19	-0.83
微波消解法	哈密医院污水	3.45	0.09
	鄯善医院污水	4.34	0.07
	标准样品	1.19	-0.83
蒸汽高压锅消解法	哈密医院污水	3.46	0.38
	鄯善医院污水	4.33	0.46
	标准样品	1.18	-1.67

4 方法准确度的测定

用加标回收率对恒温干燥箱消解法和微波消解法的准确度进行分析实验。样品为鄯善职工医院废水,加标量为 5.0 mg/L,结果见表 5。

表 5 恒温干燥箱消解法和微波消解法实验准确度分析

项目	加标水样 测定值/ (mg/L)	水样 测定值/ (mg/L)	加标 量/ (mg/L)	回收 率/ %	回收率 平均值/ %
恒温干燥箱消解法	1	9	4.15	97	98.8
	2	9.16	4.2	99.2	
	3	9.08	4.17	98.2	
	4	9.25	4.22	100.6	
	5	9.12	4.18	98.8	
微波消解法	1	9.2	4.23	99.4	99
	2	9.07	4.27	96	
	3	9.24	4.19	101	
	4	9.31	4.3	100	
	5	9.25	4.33	98.4	

由表 5 可看出,恒温干燥箱消解法实验平均加标回收率为 98.8%,微波消解法实验平均加标回收率为 99.0%,在 $0.95 < s < 1.05$ 范围内,方法准确度可以接受。

5 方法精密度的测定

用浓度为 (1.20 ± 0.05) mg/L 的总磷标准溶液：对恒温干燥箱消解法和微波消解法的精密度进行分析实验,对其进行 5 次平行测定,结果见表 6。

表 6 恒温干燥箱消解法和微波消解法精密度分析

项 目	测定 浓度值/ (mg/L)	平均 浓度值/ (mg/L)	标准 样品值/ (mg/L)	相对标 准偏差 S_i
恒温干燥箱消解法实验	1 1.18			
	2 1.17			
	3 1.21	1.18	1.2	1.89
	4 1.19			
	5 1.15			
微波消解法实验	1 1.19			
	2 1.17			
	3 1.18	1.19	1.2	1.74
	4 1.21			
	5 1.22			

通过对标准样品进行 5 次的平行测定,计算相对标准偏差 S_i ,两种消解方法的相对标准偏差 S_i 均小

于 2%,达到实验室质量控制的要求。实验表明,两种消解方法的稳定性、重现性比较好,精密度能够满足定量分析的要求。

6 结 论

从以上实验结果看出,恒温干燥箱消解法、微波消解法与高压蒸汽锅消解法的测定值非常接近,准确度和精密度都符合质量控制的要求,通过对实际样品测定也说明结果无显著性差异。恒温干燥箱消解法操作过程简单、安全系数高、消解管好固定。微波消解法操作过程较复杂、仪器设备要求高,但消解时间短、消解效率高。综合各方面因素认为,恒温干燥箱消解方式测定总磷比较适合用于日常监测分析过程。

参 考 文 献

[1] 陈晓,唐艳葵,董张法,等. 一种快速测定水中总氮、总磷的分析方法探讨[J]. 中国酿造,2009,28(7):161-164.
[2] 李莲青. 钼酸铵分光光度法测定水中总磷的改进[J]. 污染防治技术,2006,19(3):66-67.
[3] 蔡佑振. 环境样品总磷测定方法研究[J]. 福建分析测试,2003,12(3):1818-1821.
[4] 李萌,方旭东. 污水中总磷测定消解方法的比较[J]. 天津化工,2010,24(4):54-56.

(收稿日期 2012-12-28)

(编辑 王蕊)

环境保护部启动首次全国生态文明意识调查

7月31日,由环境保护部主办、中国环境文化促进会承办的首次全国生态文明意识调查工作在京正式启动。本次调查旨在客观反映公众生态文明意识水平以及生态文明宣传教育的效果,进一步提升公众的生态意识和环境意识,为各级政府和相关部门决策提供参考。

党的十八大把生态文明建设纳入中国特色社会主义事业五位一体总体布局,明确提出大力推进生态文明建设,努力建设美丽中国,实现中华民族永续发展,这是总领全局的新部署。建设生态文明,宣传教育要先行,只有生态文明的理念深入人心,全社会才会自觉践行生态文明;只有依靠公众的力量,才能促进生态文明建设不断发展。而我国公众对生态文明的知晓度、认同度和践行度如何,是做好生态文明宣传教育工作的重要依据。即将开展的“全国生态文明意识调查”就是为更好地做好新形势下生态文明宣传教育工作而设定的,通过调查,了解公众生态文明意识认知、生态环境宣教效果及生态文明建设对公众生态环境意识的影响,力求建立适合我国国情的全国生态文明意识评价体系,研究提高全国生态文明意识乃至生态文明素质的途径与方法,为生态文明的宣传教育、推进生态文明建设奠定科学基础,提供数据支撑。

本次调查范围覆盖各省、自治区、直辖市,涉及近 50 个城市和地区。调查将采取线上与线下相结合的方式,采用实地调查、当面访谈、网上调查、电话咨询多种调查方式,确保调查活动的科学和调查数据的真实可靠。调查预计于 2013 年底完成,届时将由环境保护部以《全国生态文明意识评价报告》形式向社会发布。

(摘自 中华人民共和国环境保护部网 2013-07-31)