

Research on the Application of Pretreatment Methods for Total Phosphorus Analysis in Water Quality Samples

Bojie Chen¹ Kaiyang Wang¹ Mingze Liao²

1. Jiangxi Spectrum Detection Technology Co., Ltd., Nanchang, Jiangxi, 330006, China

2. Hubei Changheng Qingyi Testing Technology Co., Ltd., Xiangyang, Hubei, 441000, China

Abstract

In the standard method GB11893—1989 *Determination of total phosphorus in water quality by Ammonium molybdate spectrophotometric method*, water samples are digested by potassium persulfate and determined by ammonium molybdate color spectrophotometric method (high-pressure steam sterilizer-potassium persulfate digestion colorimetric method), so analysts must pay attention to pressure and temperature and time at any time. It takes a long time for the pressure gauge reading to fall to zero, which greatly affects work efficiency. This study mainly introduces the improved pretreatment method, compared with the standard method GB11893—1989 high pressure steam sterilization-potassium persulfate digestion colorimetric method, with national quality control samples and different types of actual water samples as the research object, determination of the total phosphorus content. The results show that the optimized method is more suitable for the analysis of total phosphorus content in water samples.

Keywords

water quality; pretreatment; total phosphorus

水质样品中总磷分析时的前处理方法的应用研究

陈博杰¹ 王开阳¹ 廖明泽²

1. 江西谱实检测技术有限公司, 中国·江西南昌 330006

2. 湖北长恒清逸检测技术有限公司, 中国·湖北襄阳 441000

摘要

在标准方法GB11893—1989《水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》中,水质样品采用过硫酸钾消解,钼酸铵显色分光测定的方法(高压蒸汽灭菌器—过硫酸钾消解比色法),存在分析人员必须随时注意压力和温度及时间,还要等压力表读数降低至零需要较长时间,极大影响了工作效率。本研究主要介绍改良后的前处理方法,与标准方法GB11893—1989中高压蒸汽灭菌器—过硫酸钾消解比色法进行比较,以国家质控样品和不同类型实际水样为研究对象,测定其总磷含量。结果表明优化后的方法,更适用于水质样品中总磷含量的分析。

关键词

水质; 前处理; 总磷

1 引言

水质中的磷主要是以各种磷酸盐的形式存在的。它们分为有机结合磷酸盐和无机磷酸盐。天然水(如地表水)中磷酸盐含量很少,主要来自于含磷化肥的使用和含洗涤剂生活污水的污染。合成洗涤剂、化肥和冶炼等行业所产生的生产废水中含有较多的磷,通过测定水中总含量可估计水体是否受到污染^[1]。磷是植物生长的必需元素之一,但过量可能造成水体富营养化,水质变差,造成很多生物死亡。磷是评价水质的重要指标,因此准确测定水中的总磷是非常必要的一项工作^[2]。

【作者简介】陈博杰(1997-),男,中国江西丰城人,本科,助理工程师,从事环境监测分析技术研究。

目前用于水质总磷含量检测的方法有很多,主要包括分光光度法、流动注射(FIA)、离子色谱(IC)法和电感耦合等离子体发射法(ICP-OES)^[3-6]。其中,过硫酸钾消解法处理样品效果更好,且具有重复性好,操作简便,准确度高等优点,因此是总磷测定最常用的消解方法^[7]。论文选取GB11893—1989《水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》中就有采用此方法,但此方法存在分析人员必须随时注意压力和温度及时间,还要等压力表读数降低至零需要较长时间,极大影响了工作效率。而改用XJ-III(COD_{Cr} TP TN)消解装置后,样品体积只需15mL,140℃消解只需15min,设定时间到后会有鸣叫信号提醒,缩短了分析时间,提高了检测效率,结果表明同样可以获得很好的精密度和正确度,更适用于水质样品中总磷含量的测定。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

紫外可见分光光度仪: UV-1601 型, 北京北分瑞利公司;
立式高压蒸汽灭菌器: LDZX-30KBS 型, 上海申安医疗器械厂;

(COD_{Cr} TP TN) 数控消解装置: XJ- III 型, 韶关市泰宏医疗器械有限公司;

过硫酸钾: 德国默克 AR; 硫酸: GR; 钼酸铵等其他试剂: AR。

2.2 实验方法

2.2.1 国标法 GB11893—1989 高压蒸汽灭菌器消解法

第一, 消解过程。

准确移取 25mL 水样于 50mL 比色管中, 取样时为得到有代表性的样品, 必须仔细摇匀(如磷含量浓度较高, 取样体积相应减少), 向样品中加入 4mL 过硫酸钾消解液, 将盖塞紧后, 用线将布和玻璃塞紧紧固定住(要固定良好), 放在大烧杯中置于 LDZX-30KBS 立式高压蒸汽灭菌器中加热, 待压力达 1.1kg/cm², 温度为 120℃左右时, 消解 30min。压力降至零后, 取出放冷至室温, 然后用去离子水稀释至刻度。注意在操作过程中分析人员必须随时注意压力和温度及时间, 注意防止因气密性不好导致消解不完全影响测试结果同时避免高温烫伤。

第二, 显色测量。

各消解液中加入 1mL 抗坏血酸溶液, 混匀, 半分钟后加 2mL 钼酸盐溶液。室温下放置 15min 后, 700nm 波长处, 3cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度, 扣除空白溶液的吸光度后, 依据工作曲线计算得到总磷含量。

第三, 工作曲线绘制。

取磷标准使用液 2.0 μg/mL 各加入 0.0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.0、15.0mL 至比色管中, 加水至 25mL。然后按样品消解—显色—测定步骤进行处理。以水做参比, 测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后, 以 A-m 绘制工作曲线。

2.2.2 (COD_{Cr} TP TN) 数控消解装置消解法(改进方法)

第一, 消解过程。

准确移取 15mL 水样于消解管中, 取样时为得到有代表性的样品, 必须仔细摇匀(如磷含量浓度较高, 取样体积相应减少), 向样品中加入 2.5mL 过硫酸钾消解液, 悬紧密封盖后, 将消解管放置于 XJ- III (COD_{Cr} TP TN) 数控消

解装置中, 温度为 140℃时, 加热 15min。取出放冷至室温, 然后用去离子水稀释至刻度。

第二, 显色测量。

各消解液中加入 0.6mL 抗坏血酸溶液, 混匀, 半分钟后加入 1.2mL 钼酸盐溶液。室温下放置 15min 后, 700nm 波长处, 3cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度, 扣除空白溶液的吸光度后, 依据工作曲线计算得到总磷含量。

第三, 工作曲线绘制。

取磷标准使用液 2.0 μg/mL 各 0.00、0.25、0.50、1.50、2.50、5.00、7.50mL 至消解管中, 加水至 15mL, 加入 2.5mL 过硫酸钾溶液, 旋紧密封盖, 将消解管在消解装置中 140℃消解 15min 后取出冷却至室温, 再用去离子水稀释至 25mL。然后按样品消解—显色—测定步骤进行处理。以水做参比, 测定吸光度。扣除空白试验的吸光度后, 以 A-m 绘制工作曲线。

2.3 质控样品

选取从生态环境部标准样品研究所采购的二组不同浓度的总磷质控样, 采用改进方法测定其总磷含量。

2.4 方法比对验证

由于实际水质样品基体复杂, 所包含的各种化学物质种类较多, 会对总磷的检测结果有很大影响, 为了验证 (COD_{Cr} TP TN) 数控消解装置消解法对实际水质样品测试总磷的实用性, 由同一分析人员分别通过国标法和 (COD_{Cr} TP TN) 数控消解装置消解法分别测定不同浓度和不同类型的实际水样, 计算两分析方法之间的相对偏差, 进行方法比对验证。

3 结果与讨论

3.1 方法检出限

依据 HJ168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》^[6]附录 A.1.1 方法确定检出限: 按照样品分析的全部步骤, 重复 7 次空白试验, 将各测定结果换算为样品中的浓度或含量, 计算 7 次平行测定的标准偏差, 按公式 $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$, 计算出溶液中总磷的方法检出限 MDL (平行测定 7 次, $t_{(n-1,0.99)} = 3.143$), 详见表 1。

依据 (COD_{Cr} TP TN) 数控消解装置消解法进行消解, 按照 15mL 水质取样量, 计算该方法测试总磷的方法检出限为: 0.003mg/L, 小于 0.01mg/L, 符合国标法 GB11893—1989 高压蒸汽灭菌器消解法要求。

表 1 方法检出限计算

样品 编号	总磷浓度 (mg/L)							平均值 (mg/L)	标准偏差 (mg/L)	检出限 (mg/L)	测定下限 (mg/L)	方法检出限 (mg/L)
	1	2	3	4	5	6	7					
KB	0.0052	0.0065	0.0039	0.0052	0.0039	0.0052	0.0052	0.0050	0.0009	0.003	0.012	0.01

3.2 方法的正确度和精密度

选取两种不同浓度的水质中总磷有证标准样品，采用上述前处理方法对其进行消解，总磷的测定结果及相对标准偏差如表 2 所示；可以看出，相对标准偏差都介于 1.78%~2.89%，小于 10%，测定结果及平均值均在有证标准样品范围内，表明采用（COD_{Cr} TP TN）数控消解装置消解的前处理方法具有良好的正确度和精密度，符合方法要求。

3.3 方法比对验证结果

两种方法的比对结果见表 3。

从表 3 可以看出，两种方法相对偏差为 0.58%~3.61%，小于 10%，符合 HJ/T373—2007《固定污染源监测质量保证与质量控制技术规范方法》要求。

4 结论

本实验利用（COD_{Cr} TP TN）数控消解装置进行消解，钼酸铵显色分光光度法进行测定，方法检出限符合 GB11893-1989 方法要求，质控样检测结果及平均值都在保证值范围内，相对标准偏差为 1.78%~2.89%，小于 10%，表明此前

处理方法都具有良好的正确度和精密度；同时考虑到实际水质样品基体复杂，所包含的各种化学物质种类较多，会对总磷的检测结果有很大影响的应用问题，由同一分析人员分别通过国标法和（COD_{Cr} TP TN）数控消解装置消解法分别测定不同浓度和不同类型的实际水样，计算两分析方法之间的相对偏差，进行方法比对验证，两种方法相对偏差为 0.58%~3.61%，小于 10%，说明两种方法检测结果无明显差异。

由于 GB11893—1989《水质总磷的测定钼酸铵分光光度法》中采用的医用手提式蒸汽消毒器或一般压力锅（1.1~1.4kg/cm²）加压加热—过硫酸钾消解比色法所需的检测时间为 2~3h，极大影响了工作效率，而改用 XJ-Ⅲ（COD_{Cr} TP TN）消解装置后，样品体积只需 15mL，140℃消解只需 15min，设定时间到后会有鸣叫信号提醒，缩短了分析时间，提高了检测效率，同时减少了过硫酸钾等有毒有害化学试剂的使用，保护了环境，因此（COD_{Cr} TP TN）数控消解装置消解法（改进方法）在水质样品中总磷分析时是更值得推荐使用的方法。

表 2 精密度和正确度计算

有证标物	测定结果 (mg/L)						平均值 (mg/L)	标准物质含量 (mg/L)	相对标准偏差 (%)	
	1	2	3	4	5	6				
总磷	203981 (COD _{Cr} TP TN) 数控消解装置消解法	0.179	0.186	0.178	0.18	0.184	0.179	0.181	0.185 ± 0.010	1.78
	203972	1.46	1.41	1.40	1.46	1.51	1.48	1.45	1.45 ± 0.06	2.89

表 3 方法比对计算

样品编号	数控消解装置法 (mg/L)	国标法 (mg/L)	相对偏差 (%)
地表水	JXPS2201S1-1	0.49	1.01
	JXPS2201S2-1	1.04	1.42
生活污水	JXPS2201S3-1	0.80	3.61
	JXPS2201S4-1	3.34	1.21
生产废水	JXPS2201S5-1	0.37	1.37
	JXPS2201S6-1	4.28	0.58

参考文献

[1] 奚旦立. 环境工程手册: 环境监测卷[M]. 北京: 高等教育出版社, 1998.

[2] 徐晓平, 郭晓明. 测定废水中总磷的两种预处理方法的比较[J]. 北方环境, 2011, 23(1-2): 81-82.

[3] 苗雪雪, 龚浩如, 陶曙华, 等. 微波消解-钼锑抗光度法测定蔬菜中总磷[J]. 中国测试, 2017, 43(12): 45-49.

[4] 刘建利, 张沛, 宋蓓, 等. 连续流动分析法测定水中总磷、总氮比对研究[J]. 化学研究与应用, 2016, 28(7): 936-941.

[5] 钟志雄, 李攻科. 离子色谱法测定海产品中磷酸盐、焦磷酸盐、偏磷酸盐和总磷[J]. 色谱, 2009, 27(4): 499-504.

[6] 倪刘建, 程滢, 陈军, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定水中的总磷[J]. 光谱实验室, 2013, 30(6): 3065-3068.

[7] 陈燕明. 总磷测定消解方法的对比实验[J]. 化学工程与装备, 2009, 7(7): 189-191.

[8] HJ 168—2020 环境监测分析方法标准制订技术导则[S].