

在线消解-FIA-光度法测定污水中的溶解态总磷

杨颖^① 秦晓光 程祥圣

(东海环境监测中心 上海市 200137)

摘要 FIA 光度法测定污水中高含量磷酸盐的方法与传统测定方法相比具有简单、快速、准确的优点。本法检出限为 0.007mg/L, RSD 为 7.0%。回收率为 86.7%—104%。用于实际样品的分析结果令人满意。

关键词 在线消解, 流动注射分析仪, 污水, 总磷。

中图分类号: O657.32

文献标识码: B

文章编号: 1004-8138(2006)06-1159-04

1 前言

近年来海水的富营养化现象越来越受到人们的关注, 对于海水中营养物质的输送, 遍布海岸线的大大小的污水排放口也做着它们的贡献, 所以氮和磷均为排放口监测的重要项目。本文介绍一种简单、快速测定污水中溶解态总磷的方法。溶解有机磷作为溶解总磷的一部分, 其浓度常常超过溶解活性磷, 成为浮游生态系中磷的重要来源。国内外在这方面已做过不少研究, 紫外线光化学氧化法和过二硫酸钾化学氧化法为大多数实验室所采用^[1,2]。紫外线连续分析法能够简便、快速的测定溶解有机磷的浓度, 过硫酸盐氧化法具有仪器设备简单、回收率高的优点, 本文采用紫外线催化过硫酸盐消解 FIA 分析溶解态总磷, 操作方便快捷, 回收率高, 用于实际样品分析, 结果满意。

2 材料与方法

2.1 实验原理

采用酸式过硫酸钾氧化法, 在紫外光照射 125℃ 高温下把样品中的磷全部氧化成正磷酸盐, 再利用磷钼蓝分光光度法进行检测。

2.2 仪器设备

天平: 分析级, 可以准确称量的质量是 0.0001g。

玻璃器皿: 容量瓶和移液管, 试剂瓶等。

QC8500 型流动注射分析仪(FIA) (美国 Lachat 公司)。

2.3 试剂

用超纯水配制所有的溶液, 溶液需经超声 10min(或减压抽滤), 除去溶液中的气泡。

钼酸铵储备液: 40.0g/L; 酒石酸锑钾储备液: 3.22g/L; 抗坏血酸溶液: 7%。

消解试剂: (a) 106.5mL 硫酸溶于水稀释到 1L; (b) 26g 过硫酸钾溶于 1L 水中。

^① 联系人, 电话: (021) 50614170-8303; E-mail: yang8304@163.com

作者简介: 杨颖(1976—), 女, 天津市人, 东海环境监测中心高级工程师, 从事海洋环境监测及光谱分析研究。

收稿日期: 2006-07-28; 接受日期: 2006-09-06

钼酸盐显色剂: 取 213mL 钼酸铵溶液和 72mL 酒石酸锑钾溶液, 再加入 22. 8g 氢氧化钠 (GR), 稀释到 1L, 混合均匀。

硫酸载液(0. 71mol/L): 38mL 浓硫酸溶于 1L 水中, 混匀。

磷标准储备液: 300mg/L(国家海洋环境监测中心) 。

磷标准使用液(12. 00mg/L): 准确取磷标准储备液 2. 00mL, 用 0. 15% 稀硫酸稀释到50. 0mL, 混匀。

2. 4 校准曲线

取 20mL 左右磷标准使用液放在自动进样器指定位置, 设置相应的稀释倍数, 仪器自动稀释成校准曲线, 浓度分别为 0. 0、1. 5、3. 0、6. 0、12. 0mg/L。

2. 5 样品的测定

分别移取 10mL 样品, 放在自动进样器上, 启动相应的程序, 进行测定。

3 结果与讨论

3. 1 样品的采集和保存

样品收集在塑料或玻璃瓶中, 加入浓硫酸固定至 pH< 2, 每升样品的加入量一般不大于 1. 5mL, 并检查使其 pH< 2, 样品放在 4℃下冷藏。测定时抽滤或取上清液。此法样品可保存一个月。

3. 2 仪器条件

根据仪器使用的推荐条件进行了优化, 仪器运行时对样品测定影响最大的因素为样品的到阀时间, 直接影响检测灵敏度。仪器推荐样品到阀时间为 190s, 对此参数进行扫描发现, 所用仪器的最佳到阀时间为 210s, 如图 1 所示。仪器使用条件见表 1。

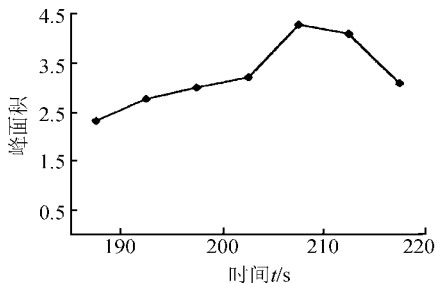


图 1 仪器到阀时间的选择

表 1 流动注射分析仪使用条件

泵速(r/ min)	峰基线宽度(s)	注入到起峰的时间(s)	取样时间(s)	样品到达第一个阀的时间(s)
35	47	30. 8	60	210

3. 3 试剂的酸碱度影响

本方法采用酸性过硫酸钾氧化法, 有文献[3] 表明碱性和酸性条件下均可将有机非聚合磷酸盐 (DOMP) 完全分解, 酸性条件下能使聚磷(DIPP 和 DOPP) 完全分解, 碱性条件下不能完全分解聚磷酸盐。即在酸性条件下 P—O—P 更容易水解断裂而生成单磷化合物。但是磷钼蓝显色的酸度范围很窄, 最佳酸度为 0. 28—0. 37mol/L H₂SO₄ 溶液。

本方法中消解试剂中的硫酸溶液为 1. 98mol/L, 样品消解后酸度过高, 因此用强碱性的显色剂来中和。试验中酸和碱的用量根据反应条件计算得到, 改变试剂的酸度会出现峰形改变的现象, 如肩峰或倒峰等, 引起测定结果的失真。应严格按试剂的要求配置可以得到准确结果。

3. 4 标准与样品需要同步测定

方法原理建立在非稳态反应基础上, 要求校准曲线与样品同步测定, 试剂条件与环境条件严格统一。在稳态反应情况下, 校准曲线的斜率基本不变, 非稳态反应会根据试剂和环境条件的改变而发生变化, 而且变化很大。因此样品需要与校准曲线同步测定, 避免产生系统误差。

3.5 在线消解温度的选择

消解采用紫外光照射加热的原理, 用六偏磷酸钠标准样品(配置六偏磷酸钠(6P) 476mg/L P, 用 1.5ml/L 的硫酸溶液稀释 50 倍, 浓度为 9.52mg/L) 对加热温度进行扫描, 发现温度达到 125℃ 时, 消解完全, 如图 2 所示。用六偏磷酸钠标准样品的实际测定值与标称值的回收百分比来表征, 结果见表 2, 回收率从 98.7%—104%。

表 2 不同温度下消解总磷的回收率

温度(℃)	85	90	95	100	105	110	115	120	123	125	130	135	145
回收率(%)	10.2	14.4	22.5	33.0	39.3	51.9	63.2	70.5	85.8	98.7	104	102	104

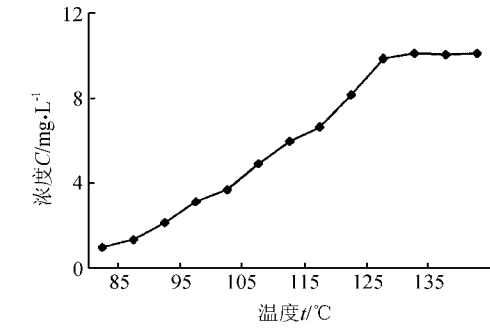


图 2 加热温度的选择

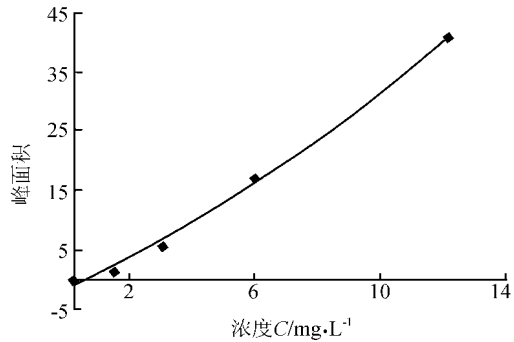


图 3 P 的标准曲线图

3.6 方法的准确度、精密度和回收率

用市政污水样品加标, 平行测定 9 次, 平均值($\bar{x}$) = 10.2mg/L P, 标准偏差(s) = 0.714, RSD 为 7.0%, 回收率为 86.7%—104%, 如表 3 所示。

3.7 校准曲线线性及方法检出限

根据样品的含量, 校准曲线浓度设置为 0.0、1.5、3.0、6.0、12.0mg/L, 校准曲线为二次曲线, 见图 3, 校准曲线方程为 $y = 0.123x^2 + 2.11x - 1.03$, 相关系数 $r = 0.999$ 。按本方法进行 12 次空白测定, 以 3 倍的吸光值校准偏差除以校准曲线的斜率求得方法检出限 0.007mg/L。

4 结论

- (1) 本方法适用于污水中溶解态总磷的分析, 校准曲线在 0.1—12.0mg/L 范围内呈线性, 为二次方程曲线。
- (2) 方法的最佳消解温度为不低于 125℃, 消解标准样品(六偏磷酸钠) 回收率为 95.4%—106%。平行样 RSD 为 7.0%。
- (3) 方法对比传统操作方法简单, 快速, 每小时测定 40 个样品。

参考文献

[1] U. S. Environmental Protection Agency. *Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes* [M]. 1983. 3, 365. 4. <http://www.c>

- [2] Kroon H. Determination of Nitrogen in Water: Comparison of A Continuous-Flow Method with Online UV Digestion with the Original Kjeldahl Method[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1993, **276**: 287—293.
- [3] 谭加强, 于志刚等. 过硫酸盐氧化法测定海水中溶解总磷[J]. 青岛海洋大学学报, 2001, **31**(2): 256—262.

Measurement of Dissolved Total Phosphorus in Polluted Water by Real Time Digestion with FIA

YANG Ying QIN Xiao-Guang CHENG Xiang-Sheng

(East China Sea Environmental Monitoring Center, SOA, Shanghai 200137, P. R. China)

Abstract A new method for the measurement of dissolved total phosphorus in polluted water with FIA was studied. The method is simple, fast, and accurate compared with traditional method. The detection limit is 0.007mg/L with RSD of 7.0% and the recovery of 86.7%—104%. The results are satisfactory.

Key words Real Time Digestion, FIA, Polluted Water, Total Phosphorus.

封四：“保质、高效——《光谱实验室》主要特色”的附件 1

主编不编与主编不主

闲下翻阅地方杂志,有标明主编也有不标的。这倒各随其规而悉听其便。但也有令人疑惑的事,比如记忆中某人在某部门任行政要职,突然间成为一个地方杂志的主编(并非顾问或名誉主编)。是同名还是改了行?无意中渐渐知道,有一些确系既未改行也未重名的,是在“遥控”机制中兼了职。

兼职这事不好妄论,但主编要编,却可以论定。因为,抛开真正的编辑者或者为了某人之名而拉大旗,或者为了某部门捐赠拨款之利而钓大鱼,暂且不去论它。那些遥兼主编的同志真的能够切切实实地履行主编的职责吗?如果并不能切切实实地履行,还是以不挂虚名为好,免得闹出盗名欺世的笑话。

说白一些,“空头主编”并没有看到主编也是一种重要的专业务岗位,来不得任何一点“名存实亡,失其所业”。这正像企业家不敢贸然兼之,科学家和学者不敢贸然兼之一样,编辑尤其是总其成的主编,同样不好贸然兼之,因为,这是有责、权、利的问题,有术业专长的的问题,也还有“法人”而不是声名徒自远扬的问题。

由此还想到“期刊衙门”与“编辑官”。由于体制方面的原因,编辑部门机关化的倾向颇严重,而编辑头们把自己首先当成“官员”而后才是编辑的意识,也很根深蒂固。人们觉得“处级和尚”可笑,局级企业也不妥,殊不知局级处级报刊杂志大约也不那么顺理成章啊!

大概是那个所谓的“官本位”或曰“行政级本位”作祟,刊物升级之风曾经有些洋洋乎盈耳。也是这样一个原因,不仅出现生拉硬扯“空头主编”的事,也还出现了“主编不主”的现象:当主编而不主编务,干吗非要挂这个衔呢?

主编,“是名也,止于是实也”。随着行政机关同企事业单位的逐渐分开,编辑终究会成为编辑。此前,主编不编与主编不主,首先应当纳入革除之列。一些人一定还要去当“空头主编”而不干实事,不妨赠以孟子的一句话:“先生之志则大矣,先生之号则不可”。

其实,主编挂名,这种杂志原本也不该核准的。从法律角度上思量,不是这样么?

(原载 1988 年 1 月 6 日《新闻出版报》,作者:冯并)