

水中总磷测定各影响因素的探讨及方法优化

林舒^{1,2}

(1 福建省厦门水文水资源勘测分局, 福建 厦门 361011;

2 厦门市水环境监测中心, 福建 厦门 361011)

摘要 总磷是水体质量评价的一项重要指标,其在样品采集保存和实验室测定过程中容易受到各类干扰,历来是水质监测工作中的难点。结合实际工作中的经验,分析并探讨了水中总磷测定过程中的各类干扰因素的影响,提出了对检测各步骤进行严格控制的必要性,并对现有测定方法进行了相应优化。选取四类水样对优化方法进行效果验证,其方法相对标准偏差为1.6%~3.7%,加标回收率达到90%~107%,检出限优于国家标准。结果表明优化方法可更准确高效地测定各类水体中的总磷,有利于提高水中总磷测定的效率及安全性。

关键词 总磷;影响因素;控制;优化

中图分类号:O657.32;TH744.12

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)06-0001-05

The Discussion about the Interfering Factors of Total Phosphorus Determination in Water and Method Optimization

LIN Shu^{1,2}

(1. Fujian Province Hydrology and Water Resources Investigation Xiamen Bureau Office, Xiamen, Fujian 361011, China;

2. Xiamen Water-environment Monitoring Centre, Xiamen, Fujian 361011, China)

Abstract The total phosphorus (TP) is an important indicator for the water quality evaluation. The method is interfered easily during the sample collection, storage and lab-determination process. And it has been a difficulty for water-monitoring. The article analyzed and discussed kinds of interferences during the TP testing, proposed the necessary of strict control for detection steps, and carried out the optimization for the determination method by the practical working experience. The article verified the result and suggestion of optimized method by four kinds of water samples. The precision of method is between 1.6%—3.7%, the recovery is between 90%—107%, and the detection limit (DL) is better than national standard. The testing result showed the optimized method could determine kinds of water more accurately and efficiently, and it was helpful to improve the efficiency and safety of TP determination in water.

Keywords total phosphorus; interfering factors; control; optimization

收稿日期:2019-05-27 修回日期:2019-09-25

基金项目:国家自然科学基金项目(31700009)

作者简介:林舒,男,工程师,主要从事水环境监测研究。E-mail:energy911@163.com

本文引用格式:林舒. 水中总磷测定各影响因素的探讨及方法优化[J]. 中国无机分析化学, 2019, 9(6): 1-5.

LIN Shu. The Discussion about the Interfering Factors of Total Phosphorus Determination in Water and Method Optimization[J].

Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(6): 1-5.

前言

在天然水和废水中,磷几乎都以各种磷酸盐的形式存在,它们分为正磷酸盐,缩合磷酸盐(焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐)和有机结合的磷(如磷脂等),它们广泛存在于溶液中,腐殖质粒子中或水生生物中^[1]。磷是生物生长必需的元素之一^[2],然而过量的磷是导致富营养化现象产生的重要因素,其会诱发藻类过度繁殖,造成水华等现象,对水质产生重要的影响。因此水中总磷作为重要的监测指标之一,常被用来表示水体营养化污染的程度^[3]。

目前针对水体中总磷的测定,现行的标准方法主要有高压消解-分光光度法^[4]与流动注射分析法两种。其原理均是将各类磷通过消解转化为正磷酸盐,加入钼酸铵生成磷钼酸杂多酸,进而在酸性介质中被还原为较稳定的蓝色络合物,依据朗伯比尔定律测定其含量。

由于在样品采集、预处理、消解等过程中容易受到各种干扰,因此水中总磷的测定也是各类对比监测项目中偏差较大的项目之一^[5]。样品采集步骤、保存方式、前处理手段、消解方式、消解试剂、浊色度的去除或补偿^[1,5-8]等均会对测定造成影响,甚至部分实验器具或耗材本身对其也有一定影响^[9]。本文针对实际检测工作中出现的情况,对水中总磷测定过程中的各种干扰因素进行一些探讨。在此基础上提出了对现有检测方法的优化,并通过测定天然水样对优化方法进行了验证。最后针对该项目的测定提出了相关建议,以利于提高检测的准确性及效率。

1 水中总磷测定的影响因素

在日常监测过程中,由于检测方法对颗粒物和浊、色度及其他干扰物质的敏感性,水样采集与保存、样品前处理、消解方式及各类干扰去除等各环节均容易产生干扰,进而影响测定的准确性,现对各因素讨论如下。

1.1 样品的采集与保存

由于磷类物质在水中容易被砂石及胶体等吸附,其在自然水体中一直处于不断吸附—解析的变化状态,且检测所采用的分光光度法对受水中颗粒物及胶体的影响很大,因此样品的采集中对具体操作步骤及方法等对后续测定有很大影响。宋大英等^[1-3,5,10]对现场采集及保存条件等进行了研究,认为自然沉降时间、酸化及温度影响较大。

在实际的监测工作过程中,由于操作上的差异,

样品的采集与保存对监测结果的影响相当大,这也是造成许多对比监测结果差异较大的来源之一。因此对采集及保存方式环节进行严格的规定和统一是保证检测结果准确的第一步,以此保证在降低因操作差异造成误差的同时减少对后续操作的干扰。

1.2 样品的消解

总磷的测定需经过水样的彻底消解,常用的方法主要有高压消解^[4]、电热消解、沸水浴消解^[11]、在线消解等,消解试剂常用过硫酸钾、硝酸-高氯酸、过氧化氢^[6]等。现行的标准方法主要采用高压消解或在线消解的方式,高压消解操作较为繁琐且具有一定危险性,而在线消解需要配套专用设备,价格较为昂贵。肖霏等^[6,12]对各消解方式及药剂进行了对比,认为各种方式在不同条件下各有利弊。

目前,适用于水中总磷消解的消解方式较多,配合合适的消解试剂后,基本上都可以达到消解效果。但是部分传统方法操作复杂耗时且存在一些安全隐患;而新方法需要针对不同试剂及水体进行条件优化才能保证消解完全。对消解方法及试剂的优化具有一定的现实意义,这可以节约试剂和操作时间,同时保证实验人员的人身安全。

1.3 色、浊度去除

分光光度法的技术特点,决定了总磷检测过程中色度及浊度容易成为一个重要的干扰因素。由于自然水体在流动及沉积过程中易含有大量泥沙、胶体、微生物,会给测定过程带来色、浊度影响,因此在最大限度地去除色度及浊度的同时保证测定的准确度是研究的热点,同时也是难点。陈玉柱等^[5]认为自然沉降后仍浑浊的样品应先经过过滤或离心处理后消解。现行标准方法^[4]主要采用对消解液添加浊度-色度补偿液的方式;杨灿^[13]采用补偿法和过滤法比较了消解液的测定结果;张宏^[7]、孙娟等^[14]在此基础上还比较了离心法的干扰去除效果;刘宏^[15]探讨了消解液稀释法的适用范围;而金筱青等^[9]则推荐空白扣除法。

实际工作中,色、浊度的去除方法主要有补偿、扣除空白、过滤、离心、透析、稀释等。其中补偿法需专门配制补偿溶液,由于其与天然水体成分不尽相同,对不同色、浊度的水体需配制不同类型补偿液,费时且效果一般;过滤法较为简单,但滤纸本身含磷,容易产生影 响,操作过程也需控制温度及淋洗体积等条件^[8],同时由于滤纸孔径不一,对某些颗粒物及胶体去除效果不明显;空白扣除法需在测定过程中额外处理一组空白溶液,处理较为繁琐且费时;透

析法主要作为流动分析的前处理手段,其运行成本较高且需要专用仪器;消解液稀释的过程容易引入测量误差;而离心法及滤膜法操作则较为快捷简便,去除浊、色度干扰物的效果也较好,在大部分情况下可有效缩短检测周期并保证检测质量。

1.4 显色条件

磷钼杂多酸在酸性条件下的还原显色过程是测定磷含量的关键步骤之一,对此步骤的优化也得到了各位研究者的关注。宋大英等^[1,3]对显色时间温度及回调 pH 值等进行了研究。总磷测定的显色过程对于酸度、温度及时间等条件较为敏感,因此选择合适稳定且快速的反应条件并保持全过程条件的一致,才能有效地保证样品的检测质量。

1.5 其他

总磷测定过程中还存在其他一些容易影响分析结果的因素。宋大英^[1]认为磷钼蓝络合物的强吸附能力导致实验用的玻璃器皿及比色皿必须充分酸泡,否则容易产生干扰;金筱青等^[9]认为大多数玻璃器皿是含有少量碱金属的硼硅酸盐,显色时会生产痕量硅钼蓝,容易引入正误差;李小如等^[8,14]研究中均发现滤纸本底对测定有一定影响,进而提出纯水清洗滤纸的方法。因此,对检测的整体质量控制在一定程度上也会影响最终的测定结果,对于关键的耗材及操作步骤,检测之前做好相关验证及质量保证措施是十分必要的。

2 方法优化及验证

针对水中总磷测定过程中各因素的影响,我们认为严格保证各操作步骤的一致性、可比性及控制差异对于保证检测结果的准确性是十分必要的。因此在现行标准检测方法的基础上,我们提出一整套改进后采样及测定方法,对每个操作环节进行了严格的规定。为确认方法的有效性,同时选用 4 种自然水体进行了效果验证。

2.1 主要仪器

T6 紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);LDZM-80KCS 立式压力蒸汽灭菌锅(上海申安医疗器械厂);TDZ5-WS 低速多管离心机(湖南湘仪离心机有限公司);Multiwave Go 微波消解系统(奥地利安东帕有限责任公司)。

总磷标准溶液(中国测试技术研究院,浓度

1 000 mg/L),总磷质控溶液(水利部水环境监测评价研究中心,浓度 0.578 mg/L±0.029 mg/L),实验用水为超纯水,除过硫酸钾为优级纯外,其余试剂均为分析纯。

2.2 优化检测方法

依据日常工作经验及前人研究成果,我们优化了检测方法,严格控制了从采样到检测的各操作步骤。具体如下:使用有机玻璃采样器采集水样,样品先混匀后放入塑料大桶中自然沉降 30 min,虹吸法采集中上层液体,使用硫酸酸化至 pH≤2,样品放入 10℃恒温桶保存并送回实验室测定,样品前处理过程在采样结束后 12 h 内完成。遇到自然沉降后依然略浑浊样品装入玻璃离心管,5 000 r/min 下离心 15 min,提取上清液待消解。消解前混匀样液,在不回调 pH 值情况下直接加入过硫酸钾溶液,采用高压法(121℃,30 min)或微波法(160℃,10 min)消解,冷却静置后取出。加入显色剂后于 25℃下在生化培养箱内保持 15 min 后,在 10 min 内通过分光光度法测定水中总磷含量。与标准方法相比,该优化方法对操作的一致性进行了逐步的保证,对时间、温度等因素进行严格控制,并采用离心、微波等手段提高了操作效率并去除干扰,在减少时间、保证方法可比性的同时保证对颗粒物含量、污染情况、复杂程度各异各类水体均有较好的适用性。

2.3 验证结果与讨论

检测水样采集于厦门东西流域及埭头流域。点位 1 位于上游地区,水体清澈透明;点位 2 位于中上游村落汇集区,水体中有少部分颗粒物,呈现略微浑浊状态;点位 3 位于下游汇流地区,日常靠水闸控制放水,水体中颗粒物、胶体含量较多,较为浑浊;点位 4 位于下游严重污染河道内,与海域交界,水体发黑,水中有肉眼可见颗粒物及絮状物,化学需氧量指标超过 V 类地表水标准,并不时有感潮现象出现。

对 4 处点位采用现行标准方法(补偿法)及本文提出的优化方法(微波消解)进行效果对比,回收实验加入标准品 0.3 mg/L 以考察回收率,具体结果如表 1 所示。

为验证方法精密度,对 4 处点位水样采用优化方法(微波消解)进行精密度实验,具体结果如表 2。由表 2 可知,方法的标准偏差(RSD)为 1.6%~3.7%

表 1 水样测定结果

Table 1 The test result of water samples

/(mg · L⁻¹)

点位	标准方法	优化方法	标准方法加标值	优化方法加标值	标准方法回收率 ¹⁾	优化方法回收率 ¹⁾
点位 1	0.109	0.111	0.382	0.380	91	90
点位 2	0.200	0.218	0.483	0.490	94	91
点位 3	0.310	0.301	0.544	0.573	78	91
点位 4*	1.43	1.15	1.59	1.47	53	107

注：* 消解前采用离心法取得上清液后稀释，下同；1)单位为%，下同。

表 2 精密度测定结果

Table 2 The test result of precision(*n*=6)

/(mg · L⁻¹)

点位	1	2	3	4	5	6	<i>RSD</i> ¹⁾
点位 1	0.111	0.103	0.115	0.110	0.110	0.107	3.7
点位 2	0.218	0.215	0.210	0.210	0.208	0.211	1.8
点位 3	0.301	0.300	0.297	0.290	0.305	0.308	2.1
点位 4*	1.15	1.15	1.11	1.14	1.16	1.13	1.6

为确认方法检出限，配制较低浓度样液(折算浓度 0.01 mg/L)采用优化方法(微波消解)重复测定 6 次，依据 $DL=3.3\delta/S$ ，其中标准曲线的斜率 S 为 0.060 9，方法检出限可达到 0.008 mg/L。数据参见表 3。

同时我们对比了优化方法中两种消解方式的效果，每点位水样测定 5 组平行样，同时测定了质控样品，具体结果见表 4。由表 4 可知，两种方法的测定结果基本一致。

表 3 检出限测定结果

Table 3 The test result of DL(*n*=6)

/A

浓度/(mg · L ⁻¹)	1	2	3	4	5	6	δ
0.01	0.012 2	0.012 0	0.011 9	0.012 0	0.012 1	0.012 3	0.000 147

表 4 对比测定结果

Table 4 The test result of comparison

/(mg · L⁻¹)

序号	点位 1		点位 2		点位 3		点位 4*	
	微波	高压	微波	高压	微波	高压	微波	高压
1	0.110	0.105	0.219	0.211	0.310	0.300	1.18	1.20
2	0.108	0.113	0.210	0.210	0.301	0.301	1.19	1.18
3	0.105	0.100	0.215	0.220	0.300	0.298	1.18	1.16
4	0.100	0.111	0.214	0.215	0.305	0.303	1.17	1.17
5	0.103	0.114	0.209	0.219	0.302	0.307	1.18	1.16
均值	0.105	0.109	0.213	0.215	0.304	0.302	1.18	1.17
标准偏差	0.004	0.006	0.004	0.005	0.004	0.003	0.01	0.02
精密度 ¹⁾	3.7	5.5	1.9	2.1	1.3	1.1	0.6	1.4

由水样检测数据可以看出，在简单的水体条件下，标准方法及优化方法均可以满足检测要求；随着水体条件复杂程度的增加，标准方法(补偿法)产生的偏差不断增加，而优化方法依旧可以较准确地得到测定结果，此外对质控样品的检测结果为 0.575～0.592 mg/L，均在标示范围内，可见优化方法检出限优于标准方法且精密度及准确度满足实际检测要求。质控样的检测数据也从侧面验证了水体复杂程度对检测结果的影响。

对不同消解方式进行配对样本 T 检验。点位 1～4 及质控 T 值分别为 -1.69、-0.96、1.33、1.43，而查表得 $T_{(0.05,5)}=2.571$ ，可知 $T<T_{(0.05,5)}$ ，证明结果不存在显著差异，且质控样品检测结果也为满意，

这说明两种消解方法均可得到良好的测定结果。

3 结论

水中总磷的测定易受各类干扰因素的影响，也是水质监测工作中最受关注的项目之一。本文对各影响因素进行了探讨，并在此基础上提出了一整套优化检测方法，结果表明：

1)从样品采集到检测均应严格控制各操作步骤的一致性，减少因操作不同所带来的差异，从而保证操作过程的可比性，这样才能准确地得出测定结果。

2)优化的检测方法对采集、保存、干扰去除、消解条件等各环节进行了严格的控制，采用简单但高效的措施摒除了颗粒物、浊度、色度等各种干扰。实

际样品及质控样品分析结果表明,对于颗粒物含量从高到低、污染情况从轻到重、复杂程度从简单到复杂的水体,与传统方法相比,该优化方法都可以更为准确高效地测定水体中总磷的含量。

3)微波与高压消解法均可有效地用于总磷样品的消解,从耗时、耗物、人员负担等方面考虑,建议在检测中采用微波消解法配合优化方法进行测定,这在提高检测工作效率的同时更为安全。

参考文献

- [1]陈玮. 钼锑抗比色法测定水中总磷的改进[J]. 山西化工, 2003, 23(1): 18-19.
CHEN Wei. Improvement of determining total phosphorus by colormetry [J]. Shanxi Chemical Industry, 2003, 23(1): 18-19.
- [2]宋大英. 影响水质总磷测定结果的因素探讨[J]. 江西化工, 2017(4): 65-66.
SONG Da-ying. Discussion on the factors affecting the determination of total phosphorus in water quality [J]. Jiangxi Chemical Industry, 2017(4): 65-66.
- [3]王保勤, 窦艳艳, 张雪璐. 影响地表水中总磷测定的因素探讨[J]. 环境监控与预警, 2017, 9(2): 38-40.
WANG Bao-qin, DOU Yan-yan, ZHANG Xue-lu. Investigation on the factors affecting the determination of total phosphorus in surface water [J]. Environmental Monitoring and Forewarning, 2017, 9(2): 38-40.
- [4]国家环境保护局. 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法: GB 11893—1989[S]. 北京: 中国标准出版社, 1990.
State Environmental Protection Administration. Water quality-determination of total phosphorus-ammonium molybdate spectrophotometric method: GB 11893—1989[S]. Beijing: Standards Press of China, 1990.
- [5]陈玉柱, 王歆. 总磷水样采集与前处理的差异性分析与建议[J]. 仪器仪表与分析监测, 2017(3): 44-46.
CHEN Yu-zhu, WANG Xin. Difference analysis and suggestion on water sampling and pretreatment of TP [J]. Instrumentation Analysis Monitoring, 2017(3): 44-46.
- [6]肖霏, 左竟成. 总磷分析中预处理方法研究综述[J]. 绿色科技, 2019, 18(9): 119-120.
XIAO Fei, ZUO Jing-cheng. A review of pretreatment methods in analysis of total phosphorus [J]. Journal of Green Science and Technology, 2019, 18(9): 119-120.
- [7]张宏. 去除浊度对地表水中总磷测定干扰的方法探讨[J]. 环境科学导刊, 2013, 32(增刊): 127-128.
ZHANG Hong. Removing turbidity disturbance in total phosphorus determination in surface water [J]. Environmental Science Survey, 2013, 32(supplement 1): 127-128.
- [8]李小如, 王学俭. 测定地表水中总磷时去除浊度干扰的方法比较[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(6): 50.
LI Xiao-ru, WANG Xue-jian. Comparison of turbidity removing methods for total phosphorus determination in surface water [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2006, 18(6): 50.
- [9]金筱青, 周慧. 过硫酸钾-钼锑抗分光光度法测定地表水中总磷的若干影响因素[J]. 环境监测管理与技术, 2002, 14(1): 38.
JING Xiao-qing, ZHOU Hui. The affecting factors of the total phosphorus determination in surface water by potassium persulfate-Mo-Sb-Vc spectrophotometry [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2002, 14(1): 38.
- [10]王晓青, 吕平毓. 地表水泥沙与总磷测定值的相关性分析[J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(1): 45-47.
WANG Xiao-qing, LYU Ping-yu. Analysis for correlation between bedload and total phosphorus determination [J]. The Administration and Technique of Environmental Monitoring, 2007, 19(1): 45-47.
- [11]张丰如. 总磷测试消解方法的改进[J]. 环境工程, 2006, 24(2): 66-67.
ZHANG Feng-ru. Improvement about digestion method of total phosphorus determination [J]. Environmental Engineering, 2006, 24(2): 66-67.
- [12]杜苏趁, 李晓莲, 刘勇利. 总磷预处理方法研究[J]. 中国环境卫生, 2004, 7(1): 45-47.
DU Su-chen, LI Xiao-lian, LIU Yong-li. Research about the pre-treatment methods of total phosphorus [J]. China Environmental Health, 2004, 7(1): 45-47.
- [13]杨灿. 水质中总磷测定时去除沉淀物干扰的方法分析[J]. 中国环境管理干部学院学报, 2017, 27(2): 68-70.
YANG Can. Analysis on removing precipitate interference in total phosphorus determination in water [J]. Journal of Environmental Management College of China, 2017, 27(2): 68-70.
- [14]孙娟, 徐荣, 卢秋云, 等. 基于钼酸盐光度法测定总磷的浊度去除方法[J]. 化学分析计量, 2017, 26(5): 59-62.
SUN Juan, XU Rong, LU Qiu-yun, et al. Turbidity removal method of total phosphorus determination based on molybdate photometry [J]. Chemical Analysis and Meterage, 2017, 26(5): 59-62.
- [15]刘君. 水中总磷测定受环境温度的影响分析[J]. 资源节约与环保, 2017(4): 93-94.
LIU Jun. Analysis about the environment temperature affecting total phosphorus determination in water [J]. Resources Economization & Environmental Protection, 2017(4): 93-94.