

水中单质磷测定方法的改进

吴鹏, 於香湘, 繆建军

(南通市环境监测中心站, 江苏 南通 226006)

摘要: 探讨了《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法(暂行)》(HJ 593-2010)中存在的问题,并对方法进行了改进。确定测定目标组分为单质磷中的黄磷;改用酸性高锰酸钾氧化体系,去除了有机磷农药的干扰;改用抗坏血酸为还原剂,采用710 nm比色波长,提高了分析灵敏度;用10 mL甲苯一次萃取,对水中黄磷的检出限为0.002 mg/L。

关键词: 黄磷; 磷钼蓝分光光度法; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2013)01-0033-04

Improvement of Method for the Determination of Phosphorus in Water

WU Peng, YU Xiang-xiang, MIAO Jian-jun

(Nantong Environmental Monitoring Center, Nantong, Jiangsu 226006, China)

Abstract: Problems in Standard method "Water quality-Determination of phosphorus-phosphomolybdenum blue spectrophotometric method" (HJ 593-2010) were discussed. And some improvement was carried out. Yellow phosphorus was confirmed to be the analyte. Acidic potassium permanganate oxidation system was used to eliminate the interference of organophosphorus pesticides. Analytical sensitivity was improved by using ascorbic acid as a reducing agent and a colorimetric wavelength of 710 nm. The detection limit of yellow phosphorus in water was 0.002 mg/L by extraction with 10 mL toluene.

Key words: Yellow phosphorous; Phosphomolybdenum blue spectrophotometric method; Water quality

我国现行行业标准方法《水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法(暂行)》(HJ 593-2010)中采用甲苯萃取水样中单质磷,用溴酸钾-溴化钾溶液和高氯酸将单质磷氧化为正磷酸盐,再用氯化亚锡还原钼蓝分光光度法测定其含量^[1]。在实际测定中发现该标准方法存在以下问题:①测定目标物为单质磷,而单质磷包含黄磷、红磷、黑磷3种同素异形体,红磷和黑磷很难被甲苯萃取;②未提及含磷化合物的干扰,而在测定过程中溴酸钾-溴化钾溶液和高氯酸的强氧化性能将多种有机磷农药氧化为正磷酸盐,对分析结果产生严重干扰;③使用溴酸钾-溴化钾溶液和高氯酸作为氧化剂,在试验过程中会产生大量盐结晶,不利于分离;④采用氯化亚锡还原钼蓝法测定正磷酸盐,而该方法在《水和废水监测分析方法》(第四版)中已被明确指出干扰较多,灵敏度较低^[2],且690 nm比色波长并非钼蓝显色的吸收峰值;⑤采用乙酸丁酯富集低浓

度水样,有效性有待商榷。今针对上述问题对该方法予以改进,获得了更好的试验效果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

T6型分光光度计,北京普析通用仪器有限公司。

有机磷标准样品(敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷),购于环境保护部标准样品研究所;精制黄磷、红磷、黑磷(纯度 $\geq 95.0\%$),购于安普公司;磷酸二氢钾、甲苯、无水乙醇、氢氧化钠、高锰酸钾、钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 、浓硫酸、冰乙酸、抗坏血酸、乙二胺四乙酸二钠(EDTA二钠)、酒石酸锑钾,均为分析纯,国药集团上海化

收稿日期:2011-12-29;修订日期:2012-10-30

作者简介:吴鹏(1981—),男,江苏南通人,工程师,本科,从事环境监测工作。

学试剂有限公司; 100 g/L 抗坏血酸溶液: 称取 10 g 抗坏血酸溶于水中, 加入 0.2 g EDTA 和 8 mL 冰乙酸, 加水定容至 100 mL; 130 g/L 钼酸铵溶液: 称取 13.0 g 钼酸铵溶于适量水后, 定容至 100 mL 容量瓶中; 3.5 g/L 酒石酸锑钾溶液: 称取 0.35 g 酒石酸锑钾溶于适量水后, 定容至 100 mL 容量瓶中; 钼酸盐溶液: 在不断搅拌下, 将 100 mL 130 g/L 钼酸铵溶液缓慢加入已冷却的 300 mL 50% 硫酸溶液中, 再加入 100 mL 3.5 g/L 酒石酸锑钾溶液, 混匀。

1.2 试验步骤

取 250 mL 水样, 置于 500 mL 分液漏斗中, 加入 10 mL 甲苯, 充分振荡 5 min, 静置分层, 弃去下层水相。向有机相中加入 1 mL 50% 硫酸溶液和 5 mL 20 g/L 高锰酸钾溶液, 振荡 10 min, 静置 5 min, 将水相转移至 50 mL 具塞比色管中。在甲苯相中加入 10 mL 去离子水, 振荡 3 min, 静置 2 min, 将水相一并转移至比色管中。加入 1 滴酚酞指示剂 (10 g/L), 用 200 g/L 氢氧化钠溶液和 50% 硫酸溶液调至粉红色刚好消失, 加水定容至 50 mL, 混匀。

向比色管中加入 1 mL 抗坏血酸溶液, 混匀, 30 s 后加入 2 mL 钼酸盐溶液, 充分混匀。室温下放置 15 min, 在波长 710 nm 处用 30 mm 比色皿比色, 以水为参比, 测量吸光值。

1.3 标准曲线与检出限

配制 2.00 mg/L (以磷计) 磷酸二氢钾标准溶液, 在 7 支比色管中分别加入 0 mL、0.50 mL、1.00 mL、3.00 mL、5.00 mL、10.0 mL、15.0 mL, 用水定容至 50 mL, 得到含磷 0 μg、1.00 μg、2.00 μg、6.00 μg、10.0 μg、20.0 μg、30.0 μg 的标准溶液系列, 按上述试验步骤进行显色反应, 测量吸光值。以扣除空白的吸光值为纵坐标、磷的质量 (μg) 为横坐标, 绘制标准曲线, 回归方程为 $y = 0.0327x - 0.0003$, 相关系数 $r = 0.9999$ 。

以 0.01 吸光值对应的质量浓度确定方法检出限为 0.002 mg/L。以曲线最高点为测定上限, 4 倍检出限为测定下限, 测定范围为 0.008 mg/L ~ 0.12 mg/L。

1.4 结果计算

样品中黄磷的质量浓度 ρ (μg/L 或 mg/L) 按照下式计算:

$$\rho = \frac{\rho_1 \times V_2}{V_1} \quad (1)$$

式中: ρ_1 —由标准曲线计算得到样品中黄磷的质量浓度 (μg/L 或 mg/L); V_1 —水样体积, mL; V_2 —甲苯萃取液体积, mL。

2 结果与讨论

2.1 萃取目标组分的确定

单质磷包含黄磷、红磷、黑磷 3 种同素异形体, 为了确定甲苯对这 3 种同素异形体的萃取效果, 进行了以下试验: ①称取红磷约 50 mg, 置于 100 mL 甲苯中, 超声处理 15 min, 发现红磷未明显溶解, 离心后取澄清甲苯溶液按标准方法氧化、比色分析, 无磷酸盐检出; ②称取黑磷约 50 mg, 按红磷相同步骤操作, 亦无磷酸盐检出; ③称取黄磷约 50 mg, 置于 100 mL 甲苯中, 搅拌 3 min 后完全溶解。

以上试验结果表明, 红磷和黑磷在甲苯中的溶解度极小。当用甲苯萃取水样时, 黄磷因在甲苯中的溶解度较大而易被萃取, 红磷和黑磷则不能被萃取。因此, 标准方法中以甲苯为萃取剂, 分析的目标组分应为黄磷, 而不是单质磷。此外, 红磷和黑磷的毒性很低, 其中红磷还常用于安全火柴的生产, 而黄磷有剧毒。因此, 确定黄磷为测定目标组分更符合环境监测的实际需要^[3-4]。

2.2 有机磷农药的干扰

标准方法中指出了硫化物、砷化物、硅化物对测定的干扰, 却未提及含磷化合物的干扰。有机磷农药是一类重要的含磷化合物, 敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷是常见的有机磷农药, 也属于《地表水环境质量标准》(GB 3838-2002) 中集中式生活饮用水地表水源地特性分析项目。用蒸馏水分别配制 0.05 mg/L 敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷溶液, 按标准方法的步骤分析, 蓝色显色反应非常明显。由此可见, 标准方法中采用溴酸钾-溴化钾溶液和高氯酸体系氧化元素磷, 氧化能力过强, 会将有机磷农药氧化为正磷酸盐从而干扰测定。

2.3 氧化剂和还原剂的选择

2.3.1 氧化剂的选择

配制 0.005 mg/L、0.100 mg/L 黄磷标准溶液, 分别用溴酸钾-溴化钾和酸性高锰酸钾进行氧化效率测定, 结果见表 1。

表1 氧化效率试验结果

Table 1 Test results of oxidation efficiency

黄磷质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.005	0.100
溴酸钾-溴化钾氧化效率/%	92.0	96.4
酸性高锰酸钾氧化效率/%	86.0	96.8

由表1可见,两种氧化剂对不同质量浓度黄磷的氧化效率均较高。但溴酸钾-溴化钾溶液和高氯酸体系的氧化性太强,会带来有机磷农药的干扰,且使用该体系时,分液漏斗中加入高氯酸后会产生大量盐沉淀,影响下层水相的定量转移和比色。因此,该试验选择氧化性较弱的酸性高锰酸钾体系为氧化剂。分别配制0.05 mg/L敌敌畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷的水溶液,用酸性高锰酸钾按1.2步骤进行氧化试验,无显色反应,可见无有机磷农药干扰。

2.3.2 还原剂与比色波长的选择

在酸性条件下,正磷酸盐与钼酸铵、酒石酸锑钾反应,生成磷钼杂多酸,须经还原剂还原生成蓝色络合物后方可比色分析^[5]。标准方法中选择氯化亚锡甘油溶液为还原剂,而《水和废水监测分析方法》(第四版)中明确指出,以氯化亚锡为还原剂,灵敏度较低,易受 Fe^{3+} 的干扰。《水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法》(GB/T 11893-1989)中选择抗坏血酸为还原剂进行磷酸盐的测定,稳定性好,抗干扰能力强。

该试验分别用氯化亚锡和抗坏血酸为还原剂,对10.0 μg 磷进行显色反应测定,用分光光度计对磷钼蓝显色溶液作波长-吸光值扫描,结果见表2。

表2 波长-吸光值扫描试验结果

Table 2 Wavelength-absorbance scan results

波长 λ / nm	吸光值	
	氯化亚锡	抗坏血酸
660	0.322	0.294
690	0.317	0.302
710	0.312	0.331
880	0.228	0.423

由表2可见,以抗坏血酸为还原剂,在500 nm~1000 nm 波长范围内,出现了两个磷钼蓝波峰,分别位于710 nm 和880 nm 处,而在标准方法选定的690 nm 处未出现峰值,吸光值反应波长灵敏度依次为880 nm > 710 nm > 690 nm > 660 nm。以氯

化亚锡为还原剂,最大波峰出现在660 nm 波长处,未出现710 nm 和880 nm 处的吸收波峰,波长灵敏度依次为660 nm > 690 nm > 710 nm > 880 nm。该结论与磷钼蓝显色的理论吸收波峰不一致^[6],原因为氯化亚锡还原显色时产生了黄色干扰,导致吸光值随波长增大而逐渐降低。因此,采用抗坏血酸还原剂,灵敏度更高,且没有色度干扰,分析效果更好。考虑到880 nm 超过了部分类型分光光度计的量程上限,该试验选择710 nm 为比色波长。有条件的实验室可以选择880 nm 的比色波长,灵敏度更高。

2.4 低质量浓度样品测定准确性

对于低质量浓度水样($< 0.05 \text{ mg/L}$),标准方法采用乙酸丁酯富集后在有机相中显色及测定。取50 mL 0.10 mg/L 正磷酸盐(以磷计)水溶液于100 mL 分液漏斗中,用乙酸丁酯富集分析,无显色反应,可见乙酸丁酯并不能富集水中的磷酸盐。

该试验对0.100 mg/L 和0.005 mg/L 高、低两种质量浓度的黄磷标准溶液进行萃取回收率试验,按1.2步骤萃取两次,进行氧化及显色反应,测定回收率,结果见表3($n=6$)。

表3 萃取回收率试验结果

Table 3 Test results of extraction recovery

黄磷质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	甲苯一次萃 取回收率/%	甲苯二次萃 取回收率/%
0.005	84.0	0
	88.0	0
	86.0	0
	96.0	0
	90.0	0
	86.0	0
0.100	96.4	0.2
	98.4	0
	95.5	0.7
	94.2	0
	96.8	0.1
	95.4	0

由表3可见,10 mL 甲苯一次萃取即可获得满意的回收效果,0.005 mg/L 低质量浓度标液的回收率为84.0%~96.0%,0.100 mg/L 高质量浓度标液的回收率为94.2%~98.4%。

2.5 实际样品测定

用该试验确定的方法测定南通市含磷废水样品($n=6$),并进行0.050 mg/L 水平的加标回收试

验 结果见表 4。

表 4 实际样品测定结果

Table 4 Detection results of actual samples

样品	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD/%	回收率/%
1	0.017	5.4	95.2
2	0.086	4.1	96.7

3 结语

探讨了水中单质磷标准测定方法中存在的问题,确定其测定目标组分应为单质磷中的黄磷;改用酸性高锰酸钾氧化体系,在满足氧化效率的同时,简化了操作步骤,去除了有机磷农药干扰;改用抗坏血酸为还原剂,将比色波长确定为 710 nm,提高了分析灵敏度;水样用 10 mL 甲苯一次萃取,在保证灵敏度的同时,提高了方法的抗干扰能力。该试验确定的水中黄磷测定的改进方法,能满足《地

(上接第 32 页)

由表 1 可见,该方法与石墨炉原子吸收光谱法的测定结果无明显差异。铅酸电池厂附近蔬菜中的铅含量高于国家标准限量值(0.1 mg/kg)^[5],局地蔬菜可能受到轻微污染。

2.2.3 加标回收试验

在优化的试验条件下,对包菜样品进行加标回收试验,结果见表 2。

表 2 加标回收试验结果

Table 2 The recovery results of lead by standard additions

加标量 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$				测定均值 $\rho / (\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	回收率 /%
1.00	1.93	2.09	1.98	2.10	2.02	103
1.51	2.33	2.32	2.37	2.33	2.34	89.5
2.00	2.98	2.91	3.15	3.07	3.03	102
2.53	3.56	3.69	3.36	3.52	3.53	100
3.10	4.06	4.63	4.32	4.13	4.28	106

3 结语

建立了 Nafion 汞膜修饰电极微分脉冲阳极溶出伏安测定蔬菜中铅的新方法,电极连续使用一个月,性能稳定,测定结果与石墨炉原子吸收光谱法相吻合。此次送检的铅酸电池厂附近蔬菜中的铅含量高于国家标准限量值^[5],可能受到轻微污染。

表水环境质量标准》(GB 3838-2002)和《生活饮用水水质卫生规范》(卫法监发[2001]161号)对黄磷限值的要求。

[参考文献]

- [1] 环境保护部. HJ 593-2010 水质 单质磷的测定 磷钼蓝分光光度法(暂行) [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010.
- [2] 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]. 4 版增补版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002: 243-244.
- [3] 唐访良, 朱文, 董伟民. 无水乙醇中元素磷的稳定性[J]. 环境监测管理与技术, 2001, 13(4): 35.
- [4] 王学军, 王逸虹, 侯定远. 环境试样中黄磷的气相色谱测定[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(4): 28-29.
- [5] 国家环境保护局. GB/T 11893-1989 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 1989.
- [6] 张辉. 磷的钼蓝比色波长选择的研究[J]. 农业环境保护, 1991, 10(6): 244-247.

[参考文献]

- [1] 王金良, 孟良荣, 胡信国. 铅蓄电池产业链铅污染和铅资源分析——铅蓄电池用于电动汽车的可行性分析(3) [J]. 电池工业, 2011(4): 242-245.
- [2] 钱华. 环境铅污染来源及其对人体健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 1998, 10(6): 14-17.
- [3] 刘怀燕. 铅中毒对儿童健康的危害[J]. 云南医药, 2010, 31(3): 356-359.
- [4] 李敏, 林玉锁. 城市环境铅污染及其对人体健康的影响[J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 6-10.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. GB 2762-2005 食品中污染物限量[S]. 北京: 中国标准出版社, 2005.
- [6] BUCKOVÁ M, GRÜNDLER P, FLECHSIG G. Stripping voltammetric detection of daunomycin at a bismuth bulk electrode[J]. Electroanalysis, 2005(17): 440-444.
- [7] YAN X, PANG D, LU Z, et al. Electrochemical behavior of L-dopa at single-wall carbonnanotube-modified glassy carbon electrodes[J]. J Electroanal Chem, 2004(569): 47-52.
- [8] ARAGAY G, PUIG-FON A, CADEVALL M, et al. Surface characterizations of mercury-based electrodes with the resulting micro and nano amalgam wires and spheres formations may reveal both gained sensitivity and faced nonstability in heavy metal detection [J]. J. Phys. Chem. C, 2010, 114(19): 9049-9055.
- [9] WANG J. Derivative hydrodynamic modulation voltammetry [J]. Talanta, 1982(29): 805-808.