

反相流动注射法测定海水中磷酸盐

王萍¹, 张新申²

(1. 成都市环境监测中心站, 四川 成都 610072

2 皮革化学与工程教育部重点实验室(四川大学), 四川 成都 610065)

摘要: 建立了反相流动注射-结晶紫-磷钼杂多酸离子缔合体系测定海水中磷酸盐的方法, 确立了最佳试验条件, 有效解决了海水的盐度干扰问题。方法线性良好, 检出限为 $0.1 \mu\text{g/L}$, 精密度和准确度均符合要求, 且流路简单, 操作方便, 可用于现场自动分析。

关键词: 反相流动注射分析; 磷酸盐; 结晶紫-磷钼杂多酸; 海水

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)02-0026-03

Determination of Seawater Phosphate in Reversed Flow Injection Analysis

WANG Ping¹, ZHANG Xin-shen²

(1 Chengdu Environmental Monitoring Central Station, Chengdu, Sichuan 610072 China; 2 Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Sichuan University, Chengdu, Sichuan 610065 China)

Abstract The method of FIA-crystal violet-molybdophosphate was used to determine the phosphate in seawater. The optimum conditions were determined and the salinity effect was solved efficiently. The obtained results showed the method had high sensitivity, precision and recovery efficiency and was simple and quick, which was applicable to the in-situ automatic monitoring technology.

Key words Reversed flow injection analysis; Phosphate; Molybdophosphate and crystal violet; Seawater

目前磷酸盐的测定大都采用《海洋监测规范》(GB 17378.4-1998)中的抗坏血酸还原磷钼蓝法, 将此法应用于流动注射分析(FIA)时发现其灵敏度低, 不足以分析海水中痕量的磷酸盐。利用磷钼杂多酸与孔雀绿、乙基紫和结晶紫等碱性阳离子染料离子缔合物的高灵敏度和高选择性, 可实现痕量磷的流动注射分析^[1-6]。今采用反相 FIA-结晶紫-磷钼杂多酸离子缔合体系测定海水中的磷酸盐, 取得了满意的结果。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

营养盐自动分析仪(自制); N-2000 双通道色谱工作站(浙江大学智能信息工程研究所); 四通道恒流泵(温州龙方分析仪器厂)。

$4.0 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ 结晶紫溶液: 称取结晶紫 0.016 g 用 100 mL 水溶解后稀释至 1 L ; $3.0 \times$

10^{-3} mol/L 钼酸铵溶液: 称取钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_5\text{M}_2\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}] 3.705 \text{ g}$ 溶于适量水中, 加入 50% 硫酸溶液 34 mL , 用水稀释至 1 L ; 磷酸盐标准贮备液 (300 mg/L , 以 P 计): 准确称取 1.3180 g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4 , 分析纯, 于 $110 \text{ }^\circ\text{C} \sim 115 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘 $1 \text{ h} \sim 2 \text{ h}$), 溶解、转移、定容至 1000 mL 容量瓶中, 于冰箱中保存; 磷酸盐标准使用液 (6 mg/L , 以 P 计): 由磷酸盐标准贮备液稀释而成; 载流为亚沸水; 试剂均为分析纯; 水为亚沸水或二次蒸馏水。

1.2 试验方法

在酸性介质中, 活性磷酸盐与钼酸铵反应生成黄色的磷钼杂多酸络合物, 再与结晶紫形成稳定的三元缔合物, 于 540 nm 处有稳定的吸收(该方法

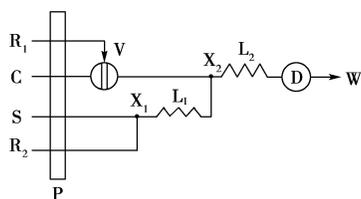
收稿日期: 2005-07-18 修订日期: 2006-01-20

作者简介: 王萍(1979-), 女, 湖北宜昌人, 助理工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

采用波长 525 nm 发光二极管)^[3]。

磷酸盐分析流程见图 1。进样时间 50 s, 分析时间 80 s, 于 525 nm 处测定, 在计算机上获得对应谱图。

反相 FIA 法与常规 FIA 法的区别在于: 常规 FIA 以向载流中定量注入试样为特征, 反相 FIA 则用试样作载流, 以定量注入试剂为特征, 又称试剂注入法。由于试剂的扩散系数常比试样中待测组分的扩散系数小, 因而试剂注入法可得到比试样注入法更高的灵敏度。



R₁——3.0 × 10⁻³ mol/L 钼酸铵溶液; R₂——4.0 × 10⁻⁵ mol/L 结晶紫显色液; C——载流; S——试样; P——四通道恒流泵; V——进样阀; X₁、X₂——混合器; L₁、L₂——反应圈; W——废液

图 1 磷酸盐分析流程

2 结果与讨论

2.1 结晶紫浓度的选择

配制不同浓度结晶紫溶液, 分别测定其本底响应值与在 12 μg/L 样品中的响应值, 结果见表 1。试验发现磷酸盐的响应值随结晶紫浓度的增加而增加, 当浓度超过 4.0 × 10⁻⁵ mol/L 时, 响应值变化不大。考虑到结晶紫对管路有一定的吸附性, 且浓度越高, 背景吸收越大, 基线飘移也随之加剧, 故选择结晶紫浓度为 4.0 × 10⁻⁵ mol/L。

表 1 结晶紫浓度对灵敏度的影响

结晶紫浓度 c/(mol·L ⁻¹)	3.0 × 10 ⁻⁵	3.5 × 10 ⁻⁵	4.0 × 10 ⁻⁵	4.5 × 10 ⁻⁵	5.0 × 10 ⁻⁵
本底响应值 /mV	10.310	13.723	16.023	17.053	23.329
样品响应值 /mV	25.298	34.312	38.146	40.061	49.595
实际响应值 /mV	14.988	20.589	22.123	23.008	26.266

2.2 钼酸铵浓度及酸度的选择

配制不同浓度钼酸铵溶液, 硫酸浓度均为 0.3 mol/L, 测定其本底响应值与在 24 μg/L 样品中的响应值, 结果见表 2。

表 2 钼酸铵浓度对灵敏度的影响

钼酸铵浓度 c/(mol·L ⁻¹)	2.0 × 10 ⁻³	2.5 × 10 ⁻³	3.0 × 10 ⁻³	3.5 × 10 ⁻³	4.0 × 10 ⁻³
本底响应值 /mV	19.839	21.555	24.892	39.154	44.531
样品响应值 /mV	50.687	53.027	58.071	65.088	65.762
实际响应值 /mV	30.848	31.472	33.179	25.934	21.231

从表 2 可见, 当钼酸铵浓度为 3.0 × 10⁻³ mol/L 时, 实际响应值最大。钼酸铵浓度不仅影响测定灵敏度, 而且影响线性。其浓度太低, 体系灵敏度不够; 浓度太高, 曲线截距又增加。考虑低浓度钼酸铵对抑制硅的干扰有利, 该试验采用 3.0 × 10⁻³ mol/L 钼酸铵溶液, 并维持在 0.3 mol/L 硫酸介质中。

硫酸起酸化测量溶液, 使测量溶液保持一定酸度的作用。测量溶液的酸度可以提高体系的对比度, 从而提高测量精密性, 降低检出限, 同时还能消除海水中硅酸盐的干扰。为了快速显色, 抑制其他因素的干扰, 可采用显色后补加酸的措施, 确保体系的稳定性。该试验考虑酸度过高会对管路、泵与进样阀产生损害, 故采用 0.3 mol/L 硫酸介质。

2.3 FIA 流路的选择

2.3.1 反应圈 L₁、L₂ 的选择

体系灵敏度与反应圈 L₂ 的长短关系较大。试验表明, 灵敏度随 L₂ 长度的增加而增加, 2.2 m 时响应值最大, 随后则逐渐降低, 故选择 L₂ 长度为 2.2 m。

反应圈 L₁ 对体系灵敏度影响不大, 其长度从 0.2 m 到 0.7 m, 灵敏度稍有降低, 但不显著。结合基线噪声大小, 选择 0.5 m 较为合适。

2.3.2 泵管流量的选择

试验表明, 结晶紫和钼酸铵流路的流量越小, 体系灵敏度越高, 载流和试样流路的流量与结晶紫和钼酸铵流路的流量比值在 2.0~2.5 最佳。为精简流路, 采用四通道恒流泵, 结晶紫和钼酸铵流路采用细泵管, 流量为 0.5 mL/min, 载流和试样流路采用粗管, 流量为 1.0 mL/min。

2.3.3 进样环体积的选择

保持其他条件恒定, 依次改变进样环体积分别为 40 μL、80 μL、100 μL、140 μL、200 μL、250 μL 和 300 μL, 对同一试样分析, 结果见图 2。从图 2 可见, 进样环体积为 140 μL 时响应值最大, 体积继续增加, 灵敏度变化不大。该试验选择进样环体积

为 140 μL 。

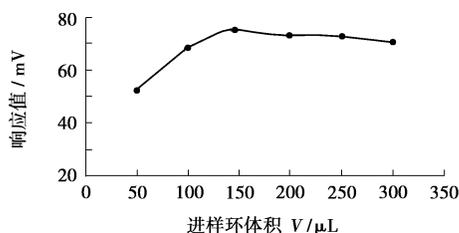


图 2 进样环体积对灵敏度的影响

2.4 海水盐度的影响

盐度干扰是采用 FIA 测定海水中磷酸盐迫切需要解决的难点之一。为了消除误差, 样品与标准体系应尽可能一致, 校准曲线需用同等或相近盐度的 NaCl 溶液配制, 作为载流的亚沸水或去离子水也要用相应浓度 (盐度) 的 NaCl 溶液代替。分别采用 3% NaCl 溶液和亚沸水作载流, 盐度干扰试验表明, 两种条件下的盐度干扰基本相同。从节约试剂角度考虑, 该试验选择亚沸水作载流。盐度干扰试验结果见表 3。

表 3 盐度对灵敏度的影响

样品盐度 /%	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0	3.5
响应值 / mV	42.317	38.627	38.468	37.353	36.690	36.204

从表 3 可见, 随着样品盐度增加, 响应值有所降低, 其原因是盐度干扰引起折光系数效应, 产生的正负复合水峰干扰了真实峰形。以盐度为 2.5% 的样品响应值为参照, 当盐度为 1.5% ~ 3.0% 时, 误差小于 5%, 可见反相 FIA 法比常规 FIA 法具有更强的抗盐度干扰能力。进一步考察不同盐度条件下的工作曲线 (扣除本底响应值), 对于海水样品可以根据其盐度, 选择相应的标准曲线。盐度为 1.5% ~ 3.5% 时可选用盐度为 2.5% 的工作曲线, 盐度为 0.5% ~ 1.5% 时可选用盐度为 1.0% 的工作曲线。我国海域表层海水的盐度一般在 1.0% ~ 3.5%, 对于同一海域, 在一定时段内盐度比较恒定。

2.5 共存离子的影响

海水组分复杂, 大量常规元素对该反相 FIA 体

系干扰较小。对 Cd^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Hg^{2+} 、 AsO_4^{3-} 作干扰试验, 结果表明, 在 $\pm 5\%$ 误差允许范围内, I ~ IV 类海水对该法不造成干扰。对 Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 、 SiO_3^{2-} 作干扰试验, 结果表明, 磷的质量浓度为 12 $\mu\text{g/L}$ 、 $\pm 5\%$ 误差允许范围内, Mg^{2+} 、 Ca^{2+} 允许最大质量浓度均为 1500 mg/L , 其干扰与盐度干扰具有一致性。在 $\pm 5\%$ 误差允许范围内, 该方法允许硅含量约为磷的 150 倍, 通常海水中硅含量比磷高一个数量级。

2.6 方法线性、精密度与检出限

用 3% NaCl 溶液配制 0 $\mu\text{g/L}$ 、6.00 $\mu\text{g/L}$ 、12.0 $\mu\text{g/L}$ 、24.0 $\mu\text{g/L}$ 、36.0 $\mu\text{g/L}$ 、48.0 $\mu\text{g/L}$ PO_4^{3-} -P 溶液, 以质量浓度对峰高绘制标准曲线, 线性方程为: $H = 0.9906C + 29.916$, $r = 0.9997$ 。测定 18 $\mu\text{g/L}$ 磷标准溶液 11 次, 相对标准偏差为 0.5%, 方法检出限为 0.1 $\mu\text{g/L}$ 。

2.7 加标回收率与标准样品测定

对 4 种海水样品作加标回收试验, 回收率在 102% ~ 105% 之间, 表明该方法系统误差较小, 准确度高。对国家海洋局 49.6 $\mu\text{g/L}$ 和 24.8 $\mu\text{g/L}$ 磷酸盐标准样品的测定结果分别为 48.0 $\mu\text{g/L}$ 和 24.7 $\mu\text{g/L}$, 均符合要求。

[参考文献]

- [1] 朱玉瑞, 傅强, 腾恩江. 流动注射分光光度法测定水中痕量正磷酸盐 [J]. 山东师大学报 (自然科学版), 1998, 13(3): 285 - 287.
- [2] 郑用熙, 王镇棣. 在非离子表面活性剂存在下, 结晶紫-磷钼杂多酸光度法测定微量磷 [J]. 分析化学, 1983, 11(8): 596 - 598.
- [3] 许生杰. 碱性染料杂多酸多元络合物及其在光度分析中的应用 [J]. 分析化学, 1983, 11(4): 312 - 318.
- [4] 王怀公, 王苏. 非离子表面活性剂对碱性染料——磷钼蓝络合物光度性质影响的研究 [J]. 分析化学, 1985, 13(6): 430 - 434.
- [5] DNZMC T, FILHO OF, AQUINO EV D. Determination of phosphate in natural water employing a monosegmented flow system with simultaneous multiple injection [J]. Talanta, 2004, 62: 469 - 475.
- [6] 杨武, 高锦章, 康敬万. 光度分析中的高灵敏反应及方法 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.