

• 监测技术 •

孔雀绿体系流动注射光度法测定水中正磷酸盐

王庆霞, 苏苓

(徐州建筑职业技术学院, 江苏 徐州 221008)

摘要: 建立了流动注射-孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量正磷酸盐的方法。优化了试验条件, 方法在 $0\text{ mg/L} \sim 0.300\text{ mg/L}$ 线性良好, 检出限为 0.002 mg/L , 准确度和精密度均符合要求, 而且快速简便, 适用于地表水、地下水、饮用水等清洁水体中正磷酸盐的测定。

关键词: 流动注射; 分光光度法; 孔雀绿; 正磷酸盐; 水质

中图分类号: O657.32 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2006)06-0028-02

Determination of Trace Amounts of Phosphate in Water by Flow Injection Spectrophotometry with Malachite Green System

WANG Qing-xia SU Ling

(Xuzhou Vocational College of Architectural Technology, Xuzhou, Jiangsu 221008, China)

Abstract A method for determination of trace Phosphate in water by flow injection spectrophotometry with Molybdophosphate and Malachite Green is described. The optimum concentration range is $0\text{ mg/L} \sim 0.300\text{ mg/L}$ and minimum detectability is 0.002 mg/L . Operating procedure of the method goes fast, simple and convenient. The method is applied to determination of Phosphate of surface water, ground water, and drink water with satisfactory results.

Key words Flow injection; Spectrophotometry; Malachite Green; Phosphate; Water quality

孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法^[1]测定水中正磷酸盐灵敏度较高, 但手工操作繁琐, 并存在人为不确定因素导致精密度不高的问题。流动注射分析(FIA)^[2]具有分析速度快、消耗低、精密度高等特点, 在环境水质自动监测中得到了广泛应用^[3-5]。今采用 FIA-孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量正磷酸盐, 方法快速、灵敏, 结果令人满意。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

UV 2300型紫外-可见分光光度计, 上海天美科学仪器有限公司; FIA-3110型流动注射仪, 北京吉天仪器有限公司。

显色剂: 称取 30.9 g 钼酸铵 $[(\text{NH}_4)_6\text{M}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}]$ 和 0.15 g 孔雀绿溶于 500 mL 水中, 移取 130 mL 50% 硫酸溶液徐徐加入, 待冷却后加水稀

释至 1000 mL , 经 $0.45\text{ }\mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤, 于 $4\text{ }^\circ\text{C}$ 冰箱内存放, 其中孔雀绿 $4 \times 10^{-4}\text{ mol/L}$, 钼酸铵 0.025 mol/L , 硫酸 1.2 mol/L ; 聚乙烯醇(PVA)溶液: 称取 1 g 聚乙烯醇溶于 100 mL 热水中, 经滤纸过滤后使用, 临用前稀释 10 倍为 1 g/L PVA 使用液; 50 mg/L 磷标准溶液: 将磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 于 $110\text{ }^\circ\text{C}$ 干燥 2 h 在干燥器中放冷后称取 0.2197 g 溶于水, 移入 1000 mL 容量瓶中, 加 5 mL 50% 硫酸溶液, 用水稀释至标线, 临用前逐级稀释; 载流 C: 0.6 mol/L 硫酸溶液; 试剂均为分析纯; 水为二次蒸馏水。

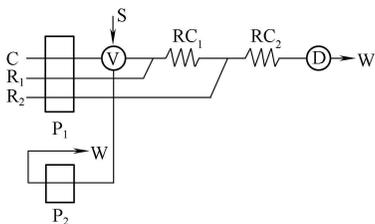
收稿日期: 2006-06-22 修订日期: 2006-09-20

基金项目: 江苏省高校自然科学基金资助项目 (05KJD150219); 徐州建筑职业技术学院青年科研基金资助项目 (JYA₃04-06)

作者简介: 王庆霞 (1962-), 女, 辽宁抚顺人, 实验师, 本科, 从事实验室分析工作。

1.2 试验方法

FIA 流路见图 1。将载流 C、显色剂 R₁、PVA 溶液 R₂ 和试样 S 连入流动系统, 启动程序。采样时 P₁、P₂ 均转动 20 s 使试样充满 200 μL 采样环, 注样时 P₁ 转动, P₂ 停止。P₁ 运行 20 s 后, 样品在载流 (流量 1.5 mL/min) 载带下, 与显色剂 R₁ (流量 0.9 mL/min) 在反应管 RC₁ (50 cm 长) 中汇合, 再与 PVA 溶液 (流量 0.9 mL/min) 在反应管 RC₂ (150 cm 长) 中汇合, 检测器 D 于 645 nm 波长处以试样空白为参比测定吸光值, 排出废液 W。每 40 s 分析一次, 每小时分析 90 个样品。



C——载流; R₁——显色剂; R₂——PVA 溶液;
S——试样; V——采样阀; RC₁、RC₂——反应管;
D——检测器; P₁、P₂——蠕动泵; W——废液

图 1 FIA 流路

2 结果与讨论

2.1 孔雀绿浓度的影响

试验表明, 随着孔雀绿浓度增加, 吸光值也增大, 但超过 5×10^{-4} mol/L 后会引基线漂移。兼顾灵敏度和基线稳定性, 该试验选择孔雀绿浓度为 4×10^{-4} mol/L。

2.2 钼酸铵浓度的影响

取 0.015 mol/L、0.020 mol/L、0.025 mol/L、0.030 mol/L、0.035 mol/L 钼酸铵溶液分别试验, 结果表明, 钼酸铵浓度达 0.025 mol/L 以上, 吸光度增加缓慢, 而空白值却逐渐增大, 这是因为过剩的钼酸根离子聚合钼杂多酸阴离子, 和孔雀绿形成缔合物, 导致空白值增大。该试验选择 0.025 mol/L 钼酸铵溶液, 效果最佳。

2.3 酸度的影响

孔雀绿在酸性介质中易于质子化, 并且组成和结构会发生改变。溶液中的硫酸可与过量孔雀绿作用使其褪色, 且在一定条件下, 双电荷的染料阳离子具有和配位阴离子形成憎水性缔合物的能力。因此, 试验选择将硫酸分别加入显色剂和载流中。

配制显色剂时加入 130 mL 50% 硫酸溶液, 使混合液由绿色变为清亮的棕黄色, 于 4 °C 冰箱中可稳定 20 d。试验还确定载流选择 0.6 mol/L 硫酸溶液为宜。

2.4 PVA 质量浓度的选择

表面活性剂 PVA 有增溶增敏作用。试验表明, PVA 质量浓度在 0.5 g/L ~ 2 g/L 之间对吸光值无显著影响, 但浓度过低, 因流通式比色皿吸附缔合物, 会造成基线不稳定。该试验选择 1 g/L PVA 溶液。

2.5 注样体积的选择

改变注样体积作试验, 发现从 50 μL 增至 200 μL, 吸光值有显著提高, 再从 200 μL 增至 400 μL, 吸光值则提高缓慢。从灵敏度和分析速度两方面考虑, 选择注样体积为 200 μL。

2.6 流路及管道长度的优化

试验多种流路, 结果表明, 当试样与显色剂充分混合后再加入 PVA, 可加快反应速度, 提高灵敏度。反应管 RC₁、RC₂ 的长度分别为 50 cm 和 150 cm 时效果较好。

2.7 工作曲线与检出限

在选定的试验条件下, 分别测定 0 mg/L、0.010 mg/L、0.025 mg/L、0.050 mg/L、0.100 mg/L、0.200 mg/L、0.300 mg/L 磷标准系列, 线性良好, 回归方程为 $A = 2.2946C + 0.0014$ 相关系数 $r = 0.9998$ 。

平行测定试剂空白 11 次, 按 3 倍标准偏差计算方法检出限为 0.002 mg/L。

2.8 准确度与精密度

用该方法测定国家标准物质研究中心的标样, 标准值为 (0.096 ± 0.01) mg/L, 测定均值为 0.092 mg/L。测定 0.1 mg/L 磷标准溶液 11 次, RSD 为 1.1%, 可见该方法准确可靠。

2.9 样品测定与加标回收试验

将采集的水样经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后用该方法测定 ($n = 5$), 并进行加标回收试验, 结果见表 1。

表 1 样品测定与加标回收试验结果

水样	测定均值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	RSD/%	加标回收率/%
自来水	0.007	1.5	103
井水	0.016	1.2	103
湖水	0.109	1.0	97.6

(下转第 40 页)

$$\text{测量下限} = 4.66 \times \sqrt{\frac{40.434}{14.400}} = 7.81 \text{ Bq/kg}$$

^{40}K 的测量下限 (测量 14 400 s 的空白本底 413 道 ~ 1 020 道的峰面积为 17 921 keV):

$$\text{测量下限} = 4.66 \times \sqrt{\frac{17.921}{14.400}} = 5.20 \text{ Bq/kg}$$

^{226}Ra 的测量下限:

$$\text{测量下限} = 18.09 - 7.81 - 5.20 = 5.08 \text{ Bq/kg}$$

由此产生的内、外照指数的测量下限:

内照射探测下限:

$$I_{\text{Ra}} = \frac{C_{\text{Ra}}}{200} = \frac{5.08}{200} = 0.025$$

外照射探测下限:

$$I_t = \frac{C_{\text{Ra}}}{370} + \frac{C_{\text{Th}}}{260} + \frac{C_{\text{K}}}{4.200} = \frac{5.08}{370} + \frac{7.81}{260} + \frac{5.20}{4.200} =$$

0.045

3 特征峰的漂移

γ 能谱仪对放射性物质的分析基于分析数据库基础之上, 以峰址定性、峰面积定量, 然后通过一系列计算, 得出放射性物质的比活度。但是, γ 能

谱仪经长期使用后, 其放射性物质的特征峰址会发生漂移, 当漂移超出可接受范围时, 其测量结果会发生偏离, 影响测量结果的可靠性。《规范》与 GB 6566-2001《建筑材料放射性核素限量》对放射性物质特征峰漂移的可接受范围没有给出明确的界定。通过对比试验, 当 ^{232}Th 的特征峰址漂移超过 ± 2 道时, 其测量结果会超出标准样品的保证值范围。同样, 以标准样品对分析数据库重建前后的测量结果进行验证, 结果表明, 重建库的分析结果更接近真实值。由此得出, 以 ^{232}Th 的特征峰址为基准, 其漂移不超过 ± 2 道时, 可以保证分析数据可靠性不低于 95% 的置信区间。

[参考文献]

- [1] 蒋云平. 水中放射性核素铯-90 测量不确定度的评估 [J]. 环境监测管理与技术, 2004, 16(6): 15-18.
- [2] 沙连茂, 卫为强, 宣义仁. 放射性环境监测中探测限附近测量数据的处理 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(1): 38-43.
- [3] 齐文启, 陈光, 席俊清, 等. 放射性核素污染及监测 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(4): 10-12.

(上接第 17 页)

- [8] 梁勇, 徐盈, 杨方星, 等. 鲤和团头鲂幼鱼卵黄蛋白原的诱导、纯化及电泳比较 [J]. 水生生物学, 2002, 26(4): 317-321.
- [9] SCHWABER J, MALLOW U, FERLINGH, et al. How estrogenic is nonylpheno? A transgenerational study using rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*) as a test organism [J]. Aquatic Toxicology, 2002, 59: 177-189.
- [10] LOMAX D P, ROUBALW T, MOORE J D, et al. An enzyme-linked immunosorbent assay (ELISA) for measuring vitellogenin in English sole (*Pleuronectes vetulus*): development and cross-reactivity with other pleuronectids [J]. Comparative Biochemistry and Physiology, 1998, 121B: 425-436.

- [11] BON E, BARBE U, RODRIGUEZ J, et al. Plasma vitellogenin levels during the annual reproductive cycle of the female rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*): establishment and validation of an ELISA [J]. Comparative Biochemistry and Physiology, 1997, 117B: 75-84.

(上接第 29 页)

3 结论

采用 FIA-孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法测定水中痕量正磷酸盐, 方法快速简便, 准确度和精密密度均符合要求, 适用于地表水、地下水、饮用水等清洁水体中正磷酸盐的测定。

[参考文献]

- [1] 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. 北京: 中国环境科学出版社,

2002: 248

- [2] 方肇伦. 流动注射分析法 [M]. 北京: 科学出版社, 1999
- [3] 齐文启, 孙宗光. 流动注射分析 (FIA) 及其在环境监测中的应用 [J]. 现代科学仪器, 1999(1-2): 24-35
- [4] BENSON R L, TRUONG Y B, MCKELVEY I D, et al. Monitoring of dissolved reactive phosphorus in wastewaters by flow injection analysis. Part I. Method development and validation [J]. Water Res, 1996, 30: 1959
- [5] 王萍, 张新申. 反相流动注射法测定海水中磷酸盐 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(2): 26-28.