

# 总磷测定方法中样品显色时间的探讨

陈 韬

(厦门环境监测中心站 厦门 361004)

E-mail:dolocy@sohu.com

**摘 要** 氯化亚锡还原法和钼酸铵分光光度法是测定水中总磷的两种主要监测方法,本文通过试验分析得出两种方法的最佳显色时间分别是15-30分钟和10-30分钟,且钼酸铵分光光度法的显色较稳定等结论。

**关键词** 总磷;显色时间;氯化亚锡还原法;钼酸铵分光光度法

中图分类号 O657

## Discussion on the Colour Time of the Sample to Determination of the Total Phosphorus

Chen Tao

(Xiamen Environmental Monitoring Station, Xiamen 361004, China)

**Abstract** Reduction photometry of Tin chloride and ammonium molybdate spectrophotometric method is two main methods of the determination of total phosphorus in water. Proved by experiments, the best colour time of this two methods is 15-30 minutes and 10-30 minutes. And ammonium molybdate spectrophotometric method have better stability.

**Key words** Total phosphorus; colour time; reduction photometry of Tin chloride; ammonium molybdate spectrophotometric method

## 1 引 言

磷在自然界中以各种磷酸盐形式存在,磷对湖泊、水库、海湾等封闭性水域或流速迟缓的河流“富营养化”过程具有特殊作用。在这个过程中,水体中由于藻类过度繁殖和腐烂分解,消耗水中溶解氧,对鱼类等水生生物的生长有害,并且使水体的透明度降低。“水体富营养化”是湖泊等水体走向“衰亡”的重要标志。目前一般中小城市的污水处理厂采用二级污水处理,出水中氮、磷含量并不能达到地面水排放标准,因此,对水体中总磷的测定非常必要。

总磷分析方法由两个步骤组成,第一步将水样中不同形态的磷氧化为磷酸盐,如用过硫酸钾消解;第二步测定正磷酸盐,从而求得总磷含量。正磷酸盐的分析方法目前比较普及的是钼锑抗光度法和氯化亚锡还原钼蓝法。两种方法最后都需经显色反应来测算正磷酸盐的含量,本次实验通过对比钼酸铵分光光度法和氯化亚锡还原光度法来说明在同一显色温度(30℃)下显色时间不同,吸光度的波动情况。

## 2 试 验

### 2.1 原理

试样在中性条件下用过硫酸钾消解,将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中,磷酸根同钼酸铵生成磷钼杂多酸。磷钼杂多酸被还原剂抗坏血酸或氯化亚锡还原成蓝色的络合物,即为磷钼蓝。在波长700nm处光程为30mm时,光的吸收程度与磷钼蓝的浓度成正比。

### 2.2 仪器设备

一般高压锅;50ml具塞磨口刻度管;7230分光光度计。

### 2.3 主要试剂

过硫酸钾溶液(50g/L):称取10g过硫酸钾溶于200ml蒸馏水中,搅拌混匀;

钼酸盐溶液1:取8.25g钼酸铵溶于75ml水中,并在搅拌下注入浓硫酸(3+1)中,加水定容至500ml;

钼酸盐溶液2:取13g钼酸铵溶于100ml水中,

收稿日期:2007-05-09

作者简介:陈韬,从事环境监测工作。

溶解 0.35g 酒石酸锶钾于 100ml 水中,并在搅拌下将钼酸铵溶液注入 300ml 浓硫酸(1+1)中,加入酒石酸锶氧钾溶液并混合均;

抗坏血酸溶液(100g/L):溶解 10g 抗坏血酸于水中稀释至 100ml;

氯化亚锡溶液(2%):取 0.5g 氯化亚锡溶于 2.5ml 盐酸中,稍加热使其透明后,加水稀释至 25ml,加一粒锡粒;

磷酸盐标准使用液(2.00 $\mu$ g/ml) 国家环保总局标样研究所总磷(500mg/L) 储备液(安珀瓶装)经多次稀释定容而成。

### 2.4 试验步骤

分别取两组各 7 只具塞刻度管分别加入 0.0,0.50,1.00,3.00,5.00,10.0,15.0ml 磷酸盐标准使用液(2.00 $\mu$ g/ml)定容至 25.0ml。加入 4.00ml 过硫酸钾经高压消解 30min 后停止加热,取出放冷。然后用水稀释至标线。向其中一组中加入 5.00ml 钼酸盐溶液 1 混匀后加入 0.25ml 氯化亚锡溶液显色;另一组加入抗坏血酸溶液 1ml 混匀后加 2ml 钼酸盐溶液 2 显色。使用光程为 30mm 的比色皿在 700nm 波长处,按不同显色时间分别测定其吸光度。

## 3 结果分析

1)两组工作曲线吸光度的结果如表 1、表 2 所示。

表 1 氯化亚锡还原光度法标准曲线吸光度在不同显色时间下的变化

体积 V ml	含量 $\mu$ g	吸光度 A					
		10'	15'	30'	60'	90'	120'
0.00	0.00	0.003	0.004	0.001	0.001	0.001	0.001
0.50	1.00	0.049	0.051	0.051	0.052	0.048	0.043
1.00	2.00	0.088	0.088	0.088	0.083	0.081	0.077
3.00	6.00	0.234	0.236	0.228	0.210	0.202	0.192
5.00	10.0	0.374	0.374	0.367	0.351	0.343	0.332
10.0	20.0	0.752	0.754	0.726	0.690	0.668	0.643
15.0	30.0	1.108	1.097	1.086	1.036	1.004	0.967
$\gamma$		0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
a		0.0104	0.0124	0.0136	0.0117	0.0108	0.0084
b		0.0366	0.0363	0.0356	0.0340	0.0329	0.0318

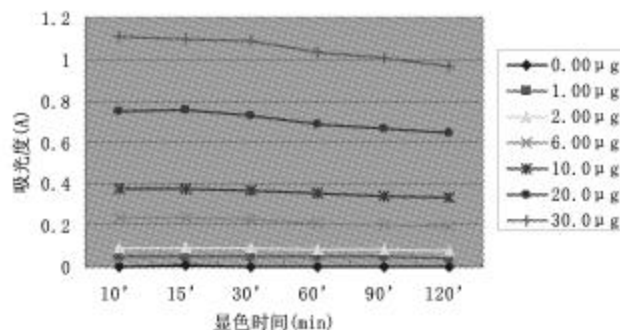
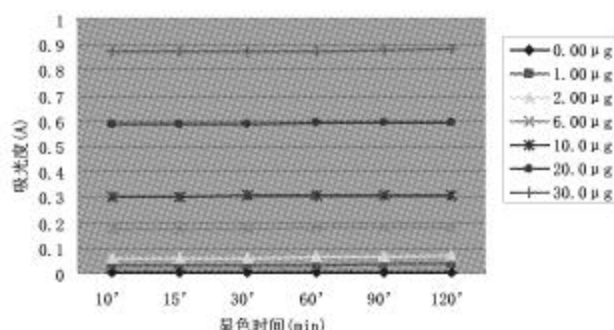


表 2 钼酸铵分光光度法标准曲线吸光度在不同显色时间下的变化

体积 V ml	含量 $\mu$ g	吸光度 A					
		10'	15'	30'	60'	90'	120'
0.00	0.00	0.003	0.005	0.005	0.006	0.007	0.007
0.50	1.00	0.032	0.032	0.033	0.035	0.036	0.037
1.00	2.00	0.061	0.061	0.062	0.064	0.067	0.072
3.00	6.00	0.175	0.178	0.178	0.179	0.180	0.182
5.00	10.0	0.302	0.302	0.305	0.305	0.306	0.310
10.0	20.0	0.586	0.588	0.589	0.591	0.592	0.596
15.0	30.0	0.875	0.873	0.875	0.876	0.878	0.884
$\gamma$		0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999	0.9999
a		0.0009	0.0001	0.0010	0.0016	0.0021	0.0045
b		0.0291	0.0290	0.0291	0.0291	0.0291	0.0291



通过分析表 1、表 2 可以看出,用氯化亚锡还原光度法测定总磷时,在同一温度下随着显色时间的增加,各浓度的吸光度都呈递减的趋势,其中以高浓度范围的吸光度其递减的趋势尤为明显;而用钼酸铵分光光度法测定总磷时,在同一温度下随着显色时间的增加,各浓度的吸光度都略有递增的趋势,但总体来说较为稳定。此外,通过分析工作曲线在不同显示时间下的相关系数( $\gamma$ )、截距(a)和斜率(b)可以看出氯化亚锡还原法的工作曲线显色时间在 10-120min 内其线性都不错,其中显色时间为 15-30min 的截距和斜率较好;而钼酸铵分光光度法的工作曲线在 10-120min 内其线性、截距和斜率都不错,其中以 10-30min 的工作曲线最佳。

2)为了考察同一温度不同显色时间所得结果的可靠性,特用中国环境监测总站标样 GSBZ50033-95(4200116)进行对比试验,结果如表 3 所示。

表 3 不同显色时间标样测定结果比较

显色方法	标样给定 值 mg/L	不同显色时间的实测平均值(mg/L)						变异系数 %
		10'	15'	30'	60'	90'	120'	
氯化亚锡 还原法	0.083 ±	0.085	0.084	0.084	0.075	0.071	0.070	1.72
	0.007	0.084	0.084	0.084	0.085	0.086	0.086	
钼酸铵分 光光度法		0.084	0.084	0.084	0.085	0.086	0.086	0.893

通过分析表 3,可以看出用两种方法分别得出的标样的结果均无显著性差异,但用氯化亚锡还原法测定,显色时间在 10-30min 内的标准样品测定结果在标样的给定值范围内;用钼酸铵分光光度法测定,显色时间在 10-120min 内的标准样品测定结果都在标样的给定值范围内。

3)用福建省环境监测总站提供的样品分别进行两种方法的对比试验和加标回收试验,结果如表 4 所示。

表 4 不同显色时间样品测定结果比较

显色方法	不同显色时间的实测平均值(mg/L)						变异系数%	标液加标量 μg	加标回收率%
	10'	15'	30'	60'	90'	120'			
氯化亚锡还原法	0.136	0.136	0.130	0.118	0.118	0.121	3.09	10.0	85.1~96.6
钼酸铵分光光度法	0.167	0.166	0.168	0.166	0.168	0.170	1.69	10.0	98.7~101

由表 4 可以看出用两种方法分别得出的样品的结果均无显著性差异,但用氯化亚锡还原法测定,显色时间在 10-30min 内的样品测定结果及用钼酸铵分光光度法测定,显色时间在 10-120min 内的标准样品测定结果比较均一,其加标回收率为 95.1%~101%;而用氯化亚锡还原法测定,显色时间为 60-

120min 的样品测定结果较偏离,其加标回收率只有 85.1%~91.1%。进一步说明氯化亚锡还原法的显色较不稳定,显色时间最好控制在 30min 以内,而钼酸铵分光光度法有较好的显色稳定性。

综上所述,样品经过硫酸钾消解后在同一显色温度下,用氯化亚锡还原法测定总磷的最佳显色时间是 15-30min;而用钼酸铵分光光度法测定总磷时显色在 120min 内都较稳定,以 10-30min 为最佳显色时间。究其原因是由于氯化亚锡属于强还原剂,在显色反应中多余的氯化亚锡要继续还原钼酸铵,造成显色不稳定。用中等强度的还原剂抗坏血酸在铋盐存在下可以避免上述反应,而使得显色较为稳定。因此,在日常总磷测定实验中选取钼酸铵分光光度法为宜,从工作效率角度,显色时间为 10-15 分钟即可。

### 参考文献

- [1] 国家环保总局. 水和废水监测分析方法. 第 4 版[M]. 北京:中国环境科学出版社. 2002
- [2] 中国环境监测总站. 环境水质监测质量保证手册编写组. 环境水质监测质量保证手册. 第 1 版[M]. 北京:化学工业出版社. 1984
- [3] 水和废水监测分析方法指南编委会. 水和废水监测分析方法指南[M]. 上册. 北京:中国环境科学出版社. 1990

## 荷兰 Avantes B. V. 公司在北京成立了 Avantes China 公司

荷兰 Avantes B. V. 公司是世界上微型光纤光谱仪的权威制造商,产品包括微型光谱仪、光谱灯、光谱仪应用软件、光纤及探头、各种附件等,同时针对多种常见应用推出不同的应用系统。Avantes 公司在光纤光谱仪的研发、生产及应用领域拥有超过 14 年的经验,而且一直致力于为高端科研及工业用户提供具有革命性先进技术的光谱仪产品,产品广泛应用于化学、生物制药、半导体和食品加工等领域,所应用的测试技术有颜色测量、紫外/可见吸收测量、辐射测量、LED 测量、薄膜厚度测量及镀膜过程监控、氧含量测量、宝石成分测量、荧光测量、拉曼测量、LIBS 测量等。该公司以优良的产品质量和专业周到的技术支持及售后服务赢得了广大中国用户的青睐。

为了更好地服务中国用户,我们已经在北京成立了 Avantes China 公司,并于 2007 年 7 月成立深圳办事处,而且建立了“光谱实验室”,目前可以为用户提供颜色测量、荧光测量、透过率/吸光度测量、辐射测量、宝石测量、发光光谱测量,同时我们还提供光谱仪定标服务。欢迎广大用户与我公司联系,我们的专家会根据您的应用为您推荐最合理的解决方案。