

环境水体污染物快速检测片研制: 磷酸盐^{*}

余义昌 陈 玲 郜洪文

(同济大学污染控制与资源化国家重点实验室, 上海 200092)

摘要: 基于磷钼蓝显色反应设计, 制备磷酸盐检测片, 建立一种水体中磷酸盐快速检测方法。检测片各组分最佳质量配比为硫酸-硫酸钠: 氨基磺酸: 钼酸铵: 抗坏血酸钠 = 500: 150: 7: 15。在常温下, 检测片溶解后反应 10 min 即达平衡, 在 0 ~ 1 mg/L(P) 线性良好, 检出限为 0.07 mg/L, 加标回收率为 96% ~ 103.5%。该检测片具有携带方便、检测快速、质量稳定等优点, 可结合便携式检测仪器实现环境水体磷酸盐的现场快速检测。

关键词: 磷酸盐; 快速检测片; 分光光度法; 水质分析

DOI: 10.13205/j.hjgc.201403032

DEVELOPMENT OF RAPID TEST TABLET OF ENVIRONMENTAL POLLUTANTS IN WATER: PHOSPHATE

Yu Yichang Chen Ling Gao Hongwen

(The Foundation of State Key Laboratory of Pollution Control and Resource Reuse, Tongji University, Shanghai 200092, China)

Abstract: Based on phosphorus molybdenum blue reaction, this study designed and manufactured test tablet of phosphate and established a rapid method for determining phosphates in water. The best quality ratio for the test tablet was sulfate-sodium sulfate 500: sulphamic acid 150: ammonium molybdate 7: sodium ascorbate 15. Under normal temperature, the reaction took 10 min to achieve a balance after test tablet completely dissolved. This method had a good linearity in the range of 0 ~ 1 mg/L ($R=0.9991$). The detection limit of phosphorus was 0.07 mg/L. The recoveries of the spiked samples was 96% ~ 103.5%. This test tablet has advantages of convenient carry-over, rapid detection, stable quality, etc, and can be combined with portable test instrument to realize on-site rapid detection of phosphate in water.

Keywords: phosphate; rapid test tablet; spectrophotometry; water quality analysis

0 引言

随着工业技术的迅猛发展, 突发性环境污染事故不断增加, 严重制约了生态平衡及社会、经济的发展。防范突发性污染事故亟待解决的问题很多, 首要任务是建立应急监测方法, 即用小型、便携、简易、快速的监测仪器或装置, 在尽可能短的时间内对污染物质的种类、浓度和污染范围及其可能的危害做出判断^[1], 为防止污染的扩散及采取应对措施提供科学依据。用于现场检测的方法需要有采样量少、具备较高的准确度和灵敏度、操作简便快捷、使用仪器便于携带等特点。目前较为成熟的现场检测方法有试纸法^[2-3]、微型滴定法^[4-5]、便携式仪器法^[6-8]等。

近年来, 我国水体富营养化趋势严重, 其主要原因是由于大量的含磷废水排入水体, 使水体含磷量过高, 造成藻类的大量繁殖, 水环境恶化。此外磷酸盐是浮游植物生长所必需的物质基础^[9-16], 磷的生物可利用性直接影响全球的初级生产力水平, 磷在特定的环境中还可能限制固氮作用, 成为限制初级生产力的重要因素^[9, 11, 14], 因此水中磷酸盐含量的测定是污染调查的重要指标之一^[12, 17]。磷的测定方法主要有: 荧光法^[18]、极谱法^[19]、ICP-AES法^[20]、离子色谱法^[21]、分光光度法^[22-24]等。

针对传统方法操作复杂、设备昂贵、需要配备专门人员的缺点, 本研究制备了一种快速测定水体中磷酸盐含量的检测片, 并对实际水样进行实验, 建立了一种环境水体中磷酸盐现场快速测定的方法。

* 国家“十二·五”科技支撑计划资助(2012BAJ24B01)。

收稿日期: 2013-06-08

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

PORS-15V 便携光谱仪(北京普析公司), HY-15 型台式粉末压片机(上海华岩仪器设备有限公司), 12 mm 压片模具。磷酸盐标准储备溶液: 50.0 mg/L (以 P 计); 磷标准溶液: 2 mg/L (以 P 计), 由磷标准储备溶液稀释得到。浓硫酸、无水硫酸钠、氨基磺酸、钼酸铵、抗坏血酸钠、聚乙二醇 6000、聚乙烯吡咯烷酮 K-30, 均为分析纯。硫酸-硫酸钠配制方法: 将 10 mL 浓硫酸加入 65 g 无水硫酸钠中, 混合均匀, 并于 110 °C 下烘干 2 h, 粉碎即得。实验用水为蒸馏水。

1.2 实验方法

压片方法: 依次将硫酸-硫酸钠、氨基磺酸、抗坏血酸钠、钼酸铵分层加入 12 mm 的压片模具中, 于 HY-15 型台式粉末压片机上进行压片。

准确移取适量磷标准溶液于 10 mL 比色管中, 用蒸馏水稀释至刻度, 加入一检测片, 充分混合使其完全溶解, 再反应 10 min, 以空白试剂为参比, 用 PORS-15V 便携光谱仪在 700 nm 波长处测其吸光度。

2 结果与讨论

2.1 条件实验

2.1.1 检测片组分及用量的确定

本研究以磷钼蓝分光光度法(GB 11893—89^[25])为原理, 即在酸性条件下, 正磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸, 被还原剂抗坏血酸还原, 生成蓝色络合物, 即磷钼蓝。本研究改变传统溶液法为检测片法, 将浓硫酸混合到无水硫酸钠中, 并与氨基磺酸混合, 然后将钼酸铵、抗坏血酸钠分别与聚乙二醇 6000 及聚乙烯吡咯烷酮 K-30 混合, 这样三层混合物上下放置组成三层压片结构。通过实验调节硫酸-硫酸钠、氨基磺酸、钼酸铵及抗坏血酸钠的用量, 以得到最佳试剂配比及显色效果。

固定 $m_{\text{氨基磺酸}} = 0.1 \text{ g}$ 、 $m_{\text{钼酸铵}} = 0.008 \text{ g}$ 、 $m_{\text{抗坏血酸钠}} = 0.015 \text{ g}$, 改变硫酸-硫酸钠的用量, 测定试剂空白与 0.4 mg/L P 溶液的吸光度, 结果如图 1 所示。由图 1 中 a 线可知: 当硫酸-硫酸钠加入量少时, 不能提供足够的酸性环境使其显色; 当硫酸-硫酸钠加入量多时, 过量的酸又使得颜色褪去, 无法达到良好的显色效果; 最终确定硫酸-硫酸钠的加入量为 0.5 g。固定 $m_{\text{硫酸-硫酸钠}} = 0.5 \text{ g}$ 、 $m_{\text{钼酸铵}} = 0.008 \text{ g}$ 、 $m_{\text{抗坏血酸钠}} = 0.015 \text{ g}$, 改变氨基磺酸加入量, 测定结果如图 1 中 b

曲线所示, 氨基磺酸量少时显色不明显, 氨基磺酸量多时显色被抑制, 选取氨基磺酸最优投加量 0.15 g。同样, 改变钼酸铵、抗坏血酸钠加入量, 测定结果如图 1 中 c、d 曲线所示, 由曲线 c 可知吸光度随着钼酸铵量的增大而增大, 当钼酸铵量为 8 mg 时, 试剂空白显色明显, 故选取钼酸铵最佳加入量为 7 mg。由曲线 d, 当抗坏血酸钠加入量大于 0.015 g, 吸光度无明显变化, 故选取抗坏血酸钠量为 15 mg。

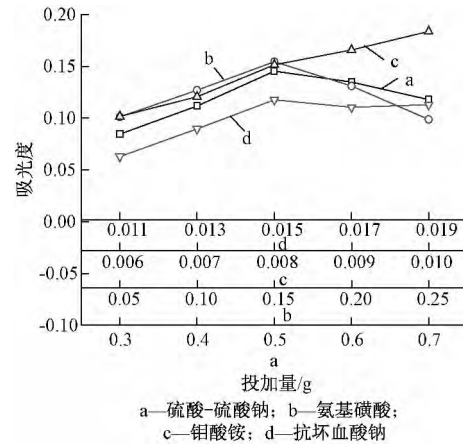


图 1 各组分用量的影响

Fig. 1 Effect of the ingredient dosage on the absorbance of solution

2.1.2 压力对检测片溶解时间的影响

将确定了各组分用量的粉末分层放入压片模具, 利用压片机在 2 ~ 20 MPa 压力下压制成直径为 12 mm 检测片, 压力对溶解时间的影响如图 2 所示。实验发现, 若压力过小, 即 < 2 MPa 时, 检测片不易成型, 随着压力的增大, 检测片更加紧实, 但溶解时间更长, 当压力超过 10 MPa 时, 检测片溶解时间超过 10 min, 不利于现场使用。在 5 ~ 6 MPa 时, 检测片紧实, 溶解时间为 6 ~ 7 min。因此确定在 6 MPa 压力下进行压片。

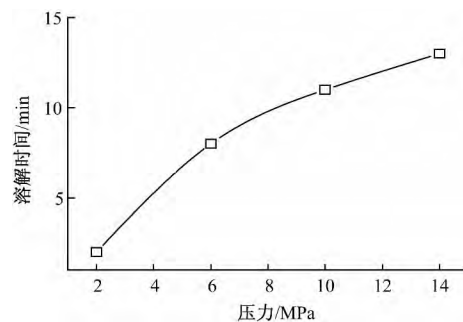


图 2 压力对检测片溶解时间的影响

Figure 2 Effect of pressure on the tablet-dissolving time

2.1.3 显色时间及温度影响

由于检测片在投入待测液溶解的过程中,已经开始发生显色反应,为确定时间的影响,在室温(20℃)下,检测片完全溶解后的0.5, 8, 10, 12 min时,分别测定溶液的吸光度,结果表明,在检测片完全溶解后8~12 min内,测定相对误差为-4.1%~3.6%。同样,通过不同温度实验,结果表明:在5℃条件下,检测片溶解后需反应20 min,而在30℃,检测片完全溶解后反应5 min即可测量。

2.2 工作曲线

按照实验方法,对0, 0.04, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 1.0 mg/L磷标准溶液进行测定,结果如图3所示。结果表明:磷在0.04~1.0 mg/L符合朗白-比尔定律,曲线线性良好。

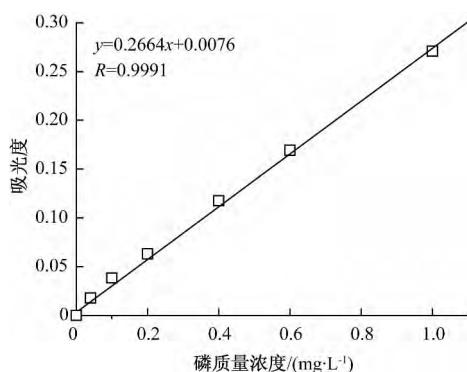


图3 磷酸盐标准曲线

Fig.3 The standard curve of phosphate

2.3 精密度与检出限

分别对试剂空白进行21次测定,按IUPAC规定方法计算方法检出限(3σ)为0.07 mg/L。对0.4 mg/L磷标准溶液进行6次重复测定,相对标准偏差为1.57%,因此,该检测片有较高的灵敏度和精密度。

2.4 水样测定

考虑到环境水样中存在共存离子的干扰,利用该检测片对某湖水、某农村井水和某生活污水进行分析,并与国标法(GB 11893—89^[25])进行对比,结果见表1。可见,该法与国标法测定结果的相对误差为-2%~5.9%,加标回收率为96%~103.5%,表明该方法可靠。

3 结论

为延长检测片保质期,将硫酸-硫酸钠作为混合粉末I,用熔化的聚乙二醇6000分别将钼酸铵和抗坏血酸钠包裹后粉碎并与聚乙烯吡咯烷酮K-30混

表1 水样中磷酸盐(以P计)测定结果(n=3)

Table 1 Determination results of phosphorus in water samples (n=3)

样品	加标量/ (mg·L ⁻¹)	测定结果/(mg·L ⁻¹)		回收率/%
		检测片法	国标法	
湖水	0	0.1379 ± 0.025	0.1298 ± 0.019	—
	0.1	0.2414 ± 0.016	—	103.5
井水	0	0.051 ± 0.011	0.054 ± 0.013	—
	0.05	0.099 ± 0.009	—	96
生活污水	0	0.096 ± 0.016	0.098 ± 0.007	—
	0.1	0.195 ± 0.014	—	99

匀,得到混合粉末II、III。将混合粉末I、II、III依次加入压片机,压制三层片,再使用泡罩机进行包装封存。将显色剂进行包裹并与其他试剂分层,可避免显色剂与其他试剂互相渗透接触反应而失效。对检测片保存10, 20, 30 d,对0.4 mg/L磷酸盐标准溶液检测,误差<2.47%,因此,此方法可使检测片稳定1个月以上。

该检测片检测多种水体中磷酸盐与国标法的测定结果相符,且具备以下特点:1)快速简便,国标法需要1~2 h才能完成液体试剂的配制,该法仅需在液体中直接投加检测片,摇动使检测片完全溶解后反应10 min即可测定,大大缩短了分析时间。2)对操作人员专业技能要求不高,非专业人员可在短时间内掌握,便于在基层推广使用。3)试剂来源广泛,价格低廉,产品为片剂,易于实现批量生产。4)配合便携式分光光度计或比色计,有望实现多种环境中磷酸盐的现场检测。5)检测片易于保存且保存时间长,国标法中配制的抗坏血酸溶液及钼酸盐溶液均需低温保存,且抗坏血酸溶液的保存时间仅为几周。

参考文献

- [1] 刘耀龙,陈振楼,毕春娟,等.中国突发性环境污染事故应急监测研究[J].环境科学与技术,2008,31:116-120.
- [2] 周焕英,高志贤,张亦红,等.水中铜的快速试纸检测方法[J].解放军预防医学杂志,2007,25(4):256-258.
- [3] 段博,袁斌,吕松.试纸法快速检测水中重金属铬[J].工业水处理,2008,28(10):68-70.
- [4] 许丽丽,胡国胜,高春平.水中氯化物快速检测管的研制[J].中国酿造,2010(2):160-161.
- [5] 王玲玲,王媛媛,王盈,等.检测管法与纳氏试剂光度法测定氨氮的比较研究[J].环境科学导刊,2012,31(1):101-103.
- [6] 仇江海,周彤,王文光.便携式重金属残留测量仪的研制[J].中国计量,2010(7):68-69.
- [7] 周彤,杜萍,李莹.基于分光法的重金属残留测量仪[J].装备制造,2009(11):166-166.

- [8] 王纪华, 韩平, 陆安详, 等. 重金属快速测定方法与仪器研发应用[J]. 农产品质量与安全, 2012(1): 48-52.
- [9] Haberer J L, Brabdes J A. A high sensitivity, low volume HPLC method to determine soluble reactive phosphate in freshwater and saltwater[J]. Marine Chemistry, 2003, 82(3/4): 185-196.
- [10] Maria C, Orlando F, Emerson V, et al. Determination of phosphate in natural water employing a monosegmented flow system with simultaneous multiple injection[J]. Talanta, 2004, 62(3): 469-475.
- [11] Bjorkman K, Thomson A L, Karl D M. Phosphorus dynamics in the North Pacific subtropical gyre[J]. Aquatic Microbial Ecology, 2000, 22(2): 185-198.
- [12] 许昆灿, 吴丽卿, 傅天保, 等. 海洋污染物分析方法[M]. 北京: 海洋出版社, 1992.
- [13] 袁东星, 梁英. 海洋环境中痕量活性磷分析技术的研究进展[J]. 环境化学, 2006, 25(3): 252-256.
- [14] Wu Jingfeng, Sunda W, Boyle E. Phosphate depletion in the Western North Atlantic Ocean[J]. Science, 2000, 289: 759-762.
- [15] Zhang Jiazhong, Fischer C J, Ortner P B. Optimization of performance and minimization of silicate interference in continuous flow phosphate analysis[J]. Talanta, 1999, 49(2): 293-304.
- [16] Zhang Jiazhong, Chi Jie. Automated analysis of nanomolar concentrations of phosphate in natural waters with liquid waveguide[J]. Environmental Science and Technology, 2002, 36(5): 1048-1053.
- [17] Protor C M, Hood D W. Determination of inorganic phosphate in sea water by an iso-butanol extraction procedure[J]. Journal of Marine Research, 1954, 13(1): 122-132.
- [18] 高甲友. 流动注射荧光猝灭法测定环境水样中痕量磷[J]. 环境污染与防治, 2003, 25(2): 125-126.
- [19] 王中慧, 潘景浩. 单扫描示波极谱法测定煤中磷[J]. 山西大学学报. 自然科学版, 2000, 23(3): 242-244.
- [20] 贺惠, 张萍. ICP-AES 法测定水中微量磷[J]. 光谱实验室, 2002, 19(2): 244-246.
- [21] 黄丽. 过硫酸钾消解-离子色谱法测定水和废水中总磷[J]. 中国卫生检验杂志, 2005, 15(4): 425-426.
- [22] 马美范, 王介锋. 用硫酸亚铁铵作还原剂测定食品中磷的含量[J]. 广西轻工业, 1998(1): 43-45.
- [23] 方卫民. 废水中无机磷的双波长分光光度研究[J]. 浙江大学学报理学版, 2003, 30(6): 663-670.
- [24] 闫敏, 张忠军, 闫斌, 等. 磷钼钼蓝光度法测定废水中元素磷[J]. 环境工程, 2002, 20(1): 57-60.
- [25] GB 11893-89 水质总磷的测定[S].
- 第一作者: 余义昌(1990-), 男, 硕士, 主要研究方向为环境检测及材料. 4fishyichang@tongji.edu.cn
通讯作者: 郇洪文(1963-), 男, 教授, 主要研究方向为水污染控制、环境化学与环境检测。

(上接第 108 页)

- [7] 赵由才, 黄仁华. 大型填埋场稳定化过程与再利用[J]. 中国城市环境卫生, 2000(1): 20-24.
- [8] Zhao Youcai, Li Hua, Wu Jun, et al. Treatment of leachate by aged-refuse-based biofilter[J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(7): 662-668.
- [9] 王敏, 赵由才. 矿化垃圾生物反应床处理焦化废水研究[J]. 环境技术, 2004(1): 25-28.
- [10] 张爱平, 刘丹, 刘咏, 等. 准好氧矿化垃圾床处理渗滤液的试验研究[J]. 西南交通大学学报. 自然科学版, 2010, 45(1): 160-165.
- [11] Zhao Youcai, Li Hua, Wu Jun, et al. Treatment of leachate by aged-refuse-based biofilter[J]. Journal of Environmental Engineering, 2002, 128(7): 662-668.
- [12] 李贵芝, 刘丹, 李启彬, 等. 准好氧矿化垃圾生物反应床的最佳工况研究[J]. 环境科学与技术, 2012, 35(3): 34-37.
- [13] 赵由才, 黄仁华, 周海燕, 等. 一种垃圾填埋场渗滤液的净化处理方法[P]. CN1351969.
- [14] 石磊. 矿化垃圾生物反应床处理填埋场渗滤液的工艺与机理研究[D]. 上海: 同济大学, 2005.
- [15] 孙晓杰. 加速新鲜垃圾稳定化的回灌工艺研究[D]. 上海: 同济大学, 2007.
- [16] 石磊, 张全, 牛冬杰, 等. 矿化垃圾反应床处理渗滤液的微生物特性[J]. 同济大学学报, 2007, 35(8): 1085-1089.
- [17] 陶正望, 夏立江, 王进安. 矿化垃圾生物反应床处理垃圾渗滤液的效果[J]. 农业工程学报, 2009, 25(1): 213-216.
- [18] 龙焰, 沈东升, 劳慧敏, 等. 生活垃圾填埋场不同粒径陈垃圾中微生物的分布特征[J]. 环境科学学报, 2007, 27(9): 1485-1490.
- [19] 梁雯, 刘小芳, 李广科. 矿化垃圾粒径分布与其浸出液可生化性的关系研究[J]. 山西大学学报. 自然科学版, 2011, 34(S2): 127-130.
- 第一作者: 孙晓杰(1974-), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为固体废物处理与资源化. meiliketang@163.com