

一种快速测定地表水中 TP 质量浓度的方法

刘耿炜¹, 王 璐², 华 勇¹, 韦爱群¹, 杨鹏程³

(1. 江苏省水文水资源勘测局盐城分局, 江苏 盐城 224002; 2. 射阳河闸管理所, 江苏 盐城 224300;
3. 江苏省水文水资源勘测局无锡分局, 江苏 无锡 214000)

摘要:在 TP 质量浓度测定过程中发现 2 种主要测定分析方法各有优缺点, 研究采用一种兼顾两者优点的改良方法, 并和连续流动分析法进行对比, 做到了过程简化和测定迅速。实验证明, 改进后的方法在应急监测中有推广应用的基础。

关键词:TP; 连续流动分析; 小型密封管消解法; 质量浓度

中图分类号:O655 **文献标识码:**B **文章编号:**1007-7839(2021)10-0013-03

A method for rapid determination mass concentration of TP in surface water

LIU Gengwei¹, WANG Lu², HUA Yong¹, WEI Aiqun¹, YANG Pengcheng³

(1. *Yancheng Hydrology and Water Resources Investigation Bureau of Jiangsu Province, Yancheng 224051, China;*

2. Sluice Management Institute of Sheyang River, Yancheng 224300, China;

3. Wuxi Hydrology and Water Resources Investigation Bureau of Jiangsu Province, Wuxi 214031, China)

Abstract: The advantages and disadvantages of two main analytical methods were found in the determination of TP mass concentration. An improved method considering both advantages was adopted in this study, and compared with the continuous flow analysis method, which simplified the process and made the determination fast. The experimental results showed that the improved method could be popularized and applied in emergency monitoring.

Key words: TP; continuous flow analysis; small sealed tube digestion method; mass concentration

在地表水中, 磷(P)主要以正磷酸盐、缩合磷酸盐和有机结合形式存在。水体中含有过高的磷会影响水生态, 导致水体富营养化和藻类过度繁殖。2020 年 6 月, 淮北地区“三湖一库”蓄水严重不足, 抗旱水源紧缺, 江苏省水利厅启动应急调水方案, 其中 TP 是重要测定项目之一。江苏省水环境监测中心盐城分中心承担了采样、化验和上报数据等一系列监测任务, 快速、可靠地测定出 TP 质量浓度成为关键。

目前, 实验室测定地表水中 TP 的主要方法包括连续流动—钼酸铵分光光度法(HJ 670—2013)和钼酸铵分光光度法(GB 11893—89)。2 种方法中, 连续流动分析适用于大批量连续测定, 但是持续天数长时不适宜, 日常化验时仪器前期准备工作大, 每天需等待基线平稳后方能测定, 仪器依赖性强, 后期维护成本高。而传统钼酸铵分光光度法(GB 11893—89)则面临操作过程繁杂、费时、费力, 消解过程还存在不安全因素^[1], 前期消解过程存在

收稿日期: 2021-03-04

作者简介: 刘耿炜(1993—)男, 本科, 主要从事水质检测工作。E-mail: 1425508829@qq.com

一定缺陷。本研究就以上问题,参考他人^[2-4]研究经验,采用哈希公司测定 COD 的小型密封消解管代替传统国标方法中的 50 mL 比色管,用 COD 消解器代替高压蒸汽消毒器消解水中的 P。对改良后的方法进行验证,与连续流动-钼酸铵分光光度法(以下简称 HJ 连续流动法)进行各方面对比^[5],探究其实用性、可行性。

1 试验部分

1.1 实验原理

HJ 连续流动法:将过硫酸钾溶液添加到水样中,经过 $(107 \pm 1)^\circ\text{C}$ 的紫外线消化和酸水解后,水样中含有的各种 P 转化为正磷酸盐,与钼酸铵、锑盐和抗坏血酸反应生成蓝色络合物。在 880 nm 比色测定质量浓度。

小型密封消解管法:原理与传统钼酸铵分光光度法一致。

1.2 仪器与主要试剂

仪器:(1) HJ 连续流动法:荷兰 SKALAR 公司连续流动注射仪;(2) 小型密封消解管法:哈希 DR5000 分光光度计、哈希 DRB200 型 COD 消解器;

试剂:(1) HJ 连续流动法:有证 TP 标准液 1 000 mg/L,按方法准备过硫酸钾、硫酸、氢氧化钠、抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锑钾、丙酮、FFD6 等,试剂均为分析纯。

(2) 小型密封消解管法:配置 40 g/L 过硫酸钾溶液、16 g/L 抗坏血酸溶液、钼酸盐溶液(4 g 钼酸铵和 0.11 g 酒石酸锑钾各溶于 100 mL 超纯水,将两种溶液一起加到 300 mL 的 1:5 硫酸溶液中,混匀)及浊度色度补偿液(将硫酸(1:5)和抗坏血酸(16 g/L)等体积混合)。

试验所用超纯水为去离子水经超纯水机制备而成,型号:NUC-90T。

1.3 仪器工作步骤

HJ 连续流动法:(1) 压下各蠕动泵盖,连接进样器和 TP 模块泵管,打开自动进样器,打开主机;(2) 试剂管放入纯水中走水 20 min;(3) 将试剂管放入各自试剂瓶中,打开加热器开关,打开紫外灯和备压单元走试剂 20 min;(4) 开启数据处理器,打开软件设置参数后走基线,观察峰形图;(5) 基线平稳后开始进样分析测试。(6) 实验完毕后用蒸馏水清洗管路 15 min,后关闭备压单元,再走水 15 min 后排空。

小型密封管消解法:(1) 取样 5 mL 于哈希消解

管中;(2) 加入 1.0 mL 过硫酸钾溶液,旋紧瓶盖,摇匀;(3) 120 $^\circ\text{C}$ 下密闭消解 30 min;(4) 冷却后在各消解管中分别加入 1.0 mL 抗坏血酸溶液和 1.0 mL 钼酸盐溶液,摇匀;(5) 在室温条件下显色 15 后,以纯水作空白,在 700 nm 处用 3 cm 比色皿测吸光度。若水样浊度色度较高,则按国标方法加入浊度色度补偿液进行吸光度校正。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线

HJ 连续流动法:配置质量浓度梯度为 0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L 的标准系列曲线,仪器软件以配置的 TP 质量浓度梯度为横坐标,仪器检测出的峰形高度为纵坐标绘制标准曲线。实验结果显示:在 0~0.5 mg/L 的质量浓度范围内有很好的线性关系。本次实验标准曲线方程相关系数达到 0.99988,效果较好,满足实验要求,标准曲线见图 1。

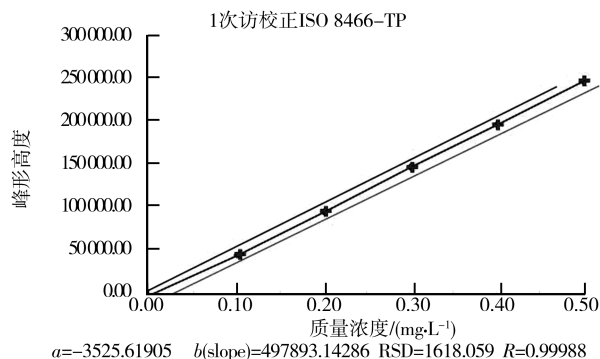


图 1 HJ 连续流动法测定 TP 的标准曲线

小型密封管消解法:同样配制质量浓度梯度为 0.0 mg/L、0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.3 mg/L、0.4 mg/L、0.5 mg/L 的标准系列曲线,以液吸光度为横坐标、质量浓度梯度为纵坐标,绘制标准曲线。结果表明:本次实验所得标准曲线方程在此质量浓度范围内有较好的线性关系,相关系数达到 0.9992,准确性高,符合实验要求。标准曲线见图 2。

2.2 方法检出限的测定

按照样品分析步骤,分别用两个方法进行 11 次空白实验,并计算 11 次平行的标准偏差,依据 HJ168-2010《环境监测分析方法标准编制修订技术导则》中: $MDL = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算(其中 $n = 11$ 时, $t_{(n-1,0.99)} = 2.764$, S 为重复测定 11 次的标准偏差)。计算得出, HJ 连续流动法的方法检出限为 0.007 mg/L, 小型密封管消解法的方法检出限为

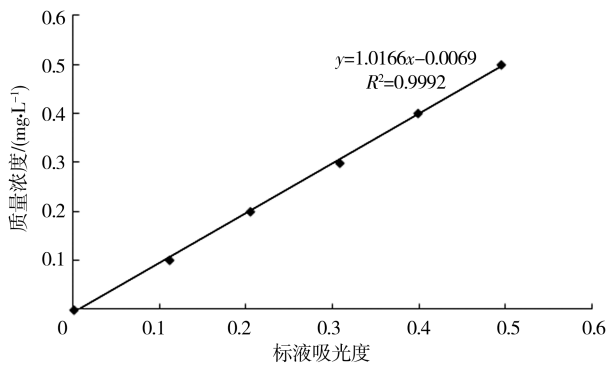


图2 小型密封管消解法测定 TP 的标准曲线

0.005 mg/L,后者稍优于前者。

2.3 精密度测定

用 HJ 连续流动法和小型密封管消解法分别对地表水进行了精密度实验,选取 2 个地表水天然水样,用两种方法各做 6 个平行样,根据各自标准曲线计算出 TP 质量浓度,并统计出各自的相对标准偏差,测定结果见表 1。由表 1 可知,测定结果显示,HJ 连续流动法和小型密封管消解法的相对标准偏差分别为 1.7%、1.2% 和 1.2%、0.9%,均有较好的重复性,小型密封管消解法在平行上稍好于 HJ 连续流动法。

2.4 准确度测定

用 HJ 连续流动法和小型密封管消解法分别对两支水利部标准样品进行测定,并将结果与标准值进行对比,结果见表 2。由表 2 可知,HJ 连续流动法和小型密封管消解法测定的结果和均值都在标

准样品的保证值范围内,经比较得出,小型密封管消解法测定 TP 和 HJ 连续流动法一样准确可靠。

2.5 加标回收率测定

用 HJ 连续流动法和小型密封管消解法分别对 2 个地表水天然样品进行了加标回收实验,结果见表 3。由表 3 可知,2 种方法所得回收率均在允许范围内,都能有效、准确地测定实际水样。

表 3 加标回收实验

样品	本底值/ (mg · L ⁻¹)	加标量/ (mg · L ⁻¹)	总量/ (mg · L ⁻¹)	回收率/ %
地表水 1	0.122	0.200	0.317	97.5
	0.124	0.200	0.320	98.0
地表水 2	0.158	0.200	0.355	98.5
	0.162	0.200	0.366	102

试验数据成果显示:(1)小型密封管消解法的校正曲线、检出限、精密度、准确度、加标回收率等均能同连续流动-钼酸铵分光光度法一样满足质控要求,能准确测定地表水 TP 的质量浓度,可靠性高,满足实验的需求。(2)从具体实施过程看,小型密封管消解法相对于传统国标法而言,改良消解过程后试剂耗损少,降低了危险系数,提高了工作效率。其相对于 HJ 连续流动法兼顾其省时快捷的优点,又有仪器依赖少、维护成本低的优势。

(下转第 42 页)

表 1 精密度实验结果

样品 编号	HJ 连续流动法测定值/ (mg · L ⁻¹)	相对标准偏差/ %	小型密封管消解法测定值/ (mg · L ⁻¹)	相对标准偏差/ %
地表水 1 (6 次平行)	0.122,0.119,0.118	1.7	0.124,0.124,0.126	1.2
	0.118,0.118,0.116		0.125,0.122,0.123	
地表水 2 (6 次平行)	0.158,0.156,0.155	1.2	0.162,0.160,0.162	0.9
	0.154,0.154,0.153		0.161,0.159,0.163	

表 2 标准样品的测定结果

分析方法	标样值/(mg · L ⁻¹)	测定值/(mg · L ⁻¹)	均值/(mg · L ⁻¹)	相对误差/%
HJ 连续流动法	0.258 ± 0.013	0.265,0.262,0.260	0.262	1.5
	0.120 ± 0.006	0.123,0.122,0.122	0.122	1.7
小型密封管消解法	0.258 ± 0.013	0.253,0.254,0.256	0.254	-1.6
	0.120 ± 0.006	0.117,0.118,0.117	0.117	-2.5