

钼酸铵分光光度法测定水质中总磷 时砷的干扰消除研究

龚艳¹, 闻胜², 李书谦¹, 胡定金¹, 刘剑彤³, 敖鸿毅³, 樊铭勇¹

(1. 湖北省农业科学院农业质量标准与检测技术研究所, 湖北 武汉 430064;

2. 湖北省疾病预防控制中心, 湖北 武汉 430079; 3. 中国科学院水生生物研究所, 湖北 武汉 430072)

摘要: 采用单一影响因素和正交因素水平研究相结合, 试验不同形态砷对钼酸铵分光光度法测磷过程的干扰、干扰的主要因素、硫代硫酸钠最佳加入量及最佳显色时间。结果表明不同形态砷的干扰强度依次是, 五价砷[As(V)]大于三价砷[As(III)], 而三价砷[As(III)]又远远大于二甲基砷[DMAA]。当As(V)浓度小于2.0 mg/L时, 显色时间为测定的主要影响因素; 当As(V)的浓度为0.1~5.0 mg/L时, 考虑到操作以及实际水样中As(V)的含量等因素, 选择硫代硫酸钠0.5 mL(40 mg/mL)为最佳量, 15 min为最佳显色时间。

关键词: 钼酸铵分光光度法; 水质; 总磷测定; 砷干扰消除

中图分类号: O657.32

文献标识码: A

文章编号: 1006-3757(2011)01-0036-06

饮用水源的污染已成为当前主要的水环境问题之一。水中磷含量是判定水体富营养化的重要指标之一。我国测定水质中总磷均采用国标 GB11893-89 钼酸铵分光光度法^[1]。钼锑蓝法单独测定磷 P(V)或五价砷 As(V)已有报道^[2-3]。As 与 P(V)同处于元素周期表 VA 族, 具有相似的化学性质, 因而在 As(V)和 P(V)同时存在的情况下, 直接用同一显色条件测定 P(V)时, As 会造成干扰, 从而导致结果不准确。国标 GB11893-89 注明: 当砷大于 2.0 mg/L 需用掩蔽剂硫代硫酸钠消除砷的干扰, 但未给出掩蔽剂具体的添加量。另外, 前期试验发现添加掩蔽剂后的显色时间也是一个待定因素。

砷是环境中存在的毒性较大元素之一, 由于砷的化学形态不同, 在环境中的毒性、分布、生物效应亦不相同, 因而砷的形态分析在环境监测治理中有着不可忽视的重要作用。在不同体系中砷的形态分布有其共性, 同时又受到水体特征和人为因素的影响。天然水体中砷的主要形态是砷酸盐[As(V)]、

亚砷酸盐[As(III)]、一甲基砷酸盐(MMA)和二甲基砷酸盐(DMAA)。溶解态砷以 As(V)为主, As(III)和 DMAA 次之, MMA 最少^[4]。水体中溶解态 As(V)含量与悬浮物、叶绿素 a、磷酸盐的浓度、水文等因素有密切关系^[5-6]。

本文采用国标方法, 利用硫代硫酸钠作掩蔽剂, 消除测定磷过程中砷的干扰。采用单一影响因素和正交因素水平研究相结合的方式, 试验不同形态砷对测定磷过程中的干扰、干扰的主要因素、硫代硫酸钠最佳加入量及最佳显色时间, 取得良好结果, 完善了国标法并成功应用于日常水质检测中。

1 仪器与试剂

1.1 仪器

分光光度计(30 mm 比色皿): 惠普 7530G。

1.2 试剂

砷酸钠[Na₂HAsO₄ · 12H₂O], 分析纯, 美国 Alfa Aesar 公司; 三氧化二砷(As₂O₃), 分析纯, 北京

收稿日期: 2010-07-23; 修订日期: 2010-09-16。

基金项目: 国家重点实验室开放课题资助项目(No. 2009FBZ0), 973 课题项目(2007CB109205, 2009CB118705), 中科院创新方向项目(KSUXZ-YW-2-808), 湖北省农业科技创新中心项目(2010-620-001-03)。

作者简介: 龚艳(1980-), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事环境及食品中持久性有机污染物新分析方法研究。E-mail: gongyan1026@qq.com

通讯作者: 樊铭勇(1964-), 男, 副研究员, 主要从事农业质量标准研究。E-mail: fmyemail@163.com

化工厂;二甲基砷酸钠(DMAA)[$C_2H_6AsNaO_2 \cdot 3H_2O$],美国Sigma公司;硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)、过硫酸钾($K_2S_2O_8$)、抗坏血酸、钼酸铵[(NH_4) $_2$ MoO $_7 \cdot 4H_2O$]、酒石酸锑钾($KSbC_4H_4O_7 \cdot 1/2H_2O$)均为分析纯,国药(集团)化学试剂有限公司。

其他所需试剂及配制方法的具体操作见GB11893-89,试验用水为双蒸水。

2 实验部分

2.1 标准溶液的配制

硫代硫酸钠溶液(40 mg/mL):取4 g 硫代硫酸钠($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$)于100 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

砷As(V)标准溶液(100 μ g/mL):取0.053 7 g 砷酸钠[$Na_2HAsO_4 \cdot 12H_2O$]于100 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

砷As(III)标准溶液(100 μ g/mL):称取已于110 $^{\circ}C$ 烘2 h的三氧化二砷0.132 0 g,溶于2 mL氢氧化钠(200 g/L)溶液中,加入10 mL硫酸(1 mol/L),转入100 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

二甲基砷酸钠(DMAA)溶液(100 μ g/mL):取0.028 6 g 二甲基砷酸钠[$C_2H_6AsNaO_2 \cdot 3H_2O$]于100 mL容量瓶中,用水稀释到刻度,摇匀。

磷标准使用液(2 μ g (P)/mL):具体配制操作见GB11893-89。

2.2 磷标准曲线的制作

取7只50 mL具塞比色管分别加入0.00、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00、15.00 mL磷标准使用液(2 μ g (P)/mL),加水至刻度,按国标法进行过硫酸钾消解,抗坏血酸发色,700 nm波长下以水做参比测定吸光度,制作标准曲线。

本试验中总磷的标准曲线为 $y = 0.6655x + 0.000448$, $R^2 = 1$,其中 x 为吸光度, y 为磷浓度(mg/L)。

2.3 不同浓度As(V)、As(III)和DMAA存在时测定磷的方法

设置As(V)浓度为0.1、2.0 mg/L, As(III)和DMAA的浓度均设定为2.0、4.0 mg/L。

在含有上述不同浓度的3种形态砷的具塞比色管中分别加入磷标准使用液(2 μ g (P)/mL)0.0、1.0、3.0、5.0、10.0、15.0 mL,按国标法测定吸光度,由标准曲线换算得出磷含量。

2.4 硫代硫酸钠消除测定磷过程中砷干扰的单因素分析实验

2.4.1 不同显色时间对磷测定的方法

As(V)浓度为2.0 mg/L时,考察不同显色时间对磷测定的方法:(1)取6支50 mL具塞比色管,分别移取1 mL As(V)溶液(100 μ g/mL)于比色管中;(2)分别移取0.0、1.0、3.0、5.0、10.0、15.0 mL磷标准使用液(2 μ g (P)/mL)于50 mL比色管中;(3)分别加入硫代硫酸钠溶液(40 mg/mL)0.5 mL;(4)按国标法进行过硫酸钾消解,依次加入抗坏血酸和钼酸盐溶液,充分混匀,计时,分别于5、10、15 min时测定其吸光度。

2.4.2 不同硫代硫酸钠的添加量对磷测定的方法

确定磷浓度为2.0 mg/L, As(V)浓度为2.0 mg/L,依照2.4.1的步骤,将硫代硫酸钠(40 mg/mL)的加入量定为0.3、0.5、0.6、0.7、0.8和1.0 mL,显色时间由2.4.1中的结果确定。

2.4.3 硫代硫酸钠消除测定磷过程中砷干扰的正交实验设计

确定磷的含量为0.2 mg/L,改变As(V)的浓度为0.1、0.3、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mg/L,,以硫代硫酸钠的加入量和显色时间为分析因素,根据单因素实验结果确定各因素的水平,作出正交实验。依照结果,分析得出最佳方案,并进行验证实验,最终得到硫代硫酸钠最佳使用量和最佳显色时间。

3 结果与讨论

3.1 不同形态砷对国标法测定磷的影响

不同形态砷存在下对测定磷的影响结果见表1。在国标法测定磷过程中,As(V)有极大影响,当As(V)浓度为0.1 mg/L时,仍会使磷的测定产生较大的偏差,最大偏差为27.5%。

2.0 mg/L As(III)对磷的测定有一定影响,特别是当磷含量较小时,影响更为明显,但随着磷含量的增大,影响逐渐减小,总体来说,并不会对测定带来很大影响。当As(III)浓度为4.0 mg/L时,对测定的影响与浓度为2.0 mg/L时的影响相近,无太大差异。由表1可知,当磷含量在0.2 mg/L以下时,三价砷对测定结果有一定影响;磷含量高于0.2 mg/L时,对试验的结果影响不大。

DMAA对钼锑抗法测磷几乎没有影响,可以忽略。当DMAA浓度为4.0 mg/L时,在钼锑抗法测定磷的过程中,对测定的结果影响亦很小,最大的测定

偏差仅 1.67%.

3.2 硫代硫酸钠消除测定磷过程中砷干扰的单因素实验

3.2.1 显色时间对消除砷干扰的作用分析

掩蔽剂加入后的不同显色时间对测磷的影响如表 2 所示. 显色时间在 10 min 以上时,其吸光值趋于稳定,因此采用 10 ~ 15 min 的显色时间可以得到

相对准确的结果.

3.2.2 硫代硫酸钠对消除砷干扰的作用分析

在 10 min 的显色时间下实验硫代硫酸钠的掩蔽作用,结果见图 1. 图 1 中横坐标是硫代硫酸钠(40 mg/mL)的添加量,纵坐标为实际测得的磷浓度与理论值间的偏差. 随着硫代硫酸钠的加入,测定偏差由大变小,出现最低点,然后又上升. 硫代硫酸钠

表 1 不同形态砷对测磷的影响
Table 1 Effect of different arsenic species on determination of phosphorus

理论磷浓度 /(mg/L)	实测磷浓度/(mg/L)					
	0.1 mg/L As(V) 存在	2.0 mg/L As(V) 存在	2.0 mg/L As(III) 存在	4.0 mg/L As(III) 存在	2.0 mg/L DMAA 存在	4.0 mg/L DMAA 存在
0.00	0.005 ± 0.001	0.649 ± 0.003	0.001 ± 0.000	0.001 ± 0.000	0.000 ± 0.000	0.000 ± 0.000
0.04	0.049 ± 0.002	0.680 ± 0.007	0.048 ± 0.002	0.063 ± 0.004	0.041 ± 0.003	0.041 ± 0.002
0.12	0.153 ± 0.005	0.820 ± 0.005	0.133 ± 0.006	0.148 ± 0.005	0.120 ± 0.006	0.119 ± 0.005
0.20	0.236 ± 0.600	0.971 ± 0.009	0.214 ± 0.008	0.226 ± 0.007	0.194 ± 0.004	0.203 ± 0.004
0.40	0.436 ± 0.004	1.135 ± 0.008	0.415 ± 0.009	0.419 ± 0.005	0.399 ± 0.007	0.403 ± 0.006
0.60	0.632 ± 0.006	1.279 ± 0.007	0.614 ± 0.007	0.620 ± 0.009	0.595 ± 0.005	0.599 ± 0.007

表 2 不同显色时间下掩蔽剂对测定磷的影响[0.5 mL 硫代硫酸钠,As(V) 浓度为 2.0 mg/L]

Table 2 Effect of different developing times
on determination of phosphorus in the presence of 0.5 mL sodium thiosulfate and 2.0 mg/L As(V)

理论磷浓度 /(mg/L)	吸光度值			实测磷浓度 /(mg/L)	偏差/%
	5 min	10 min	15 min		
0.000	0.009	0.011	0.011	0.004	—
0.040	0.052	0.078	0.071	0.044	10.50
0.120	0.173	0.186	0.186	0.121	0.83
0.200	0.285	0.302	0.303	0.199	-0.50
0.400	0.460	0.605	0.604	0.401	0.25
0.600	0.675	0.902	0.904	0.600	0.00

空白样吸光度 A:0.006.

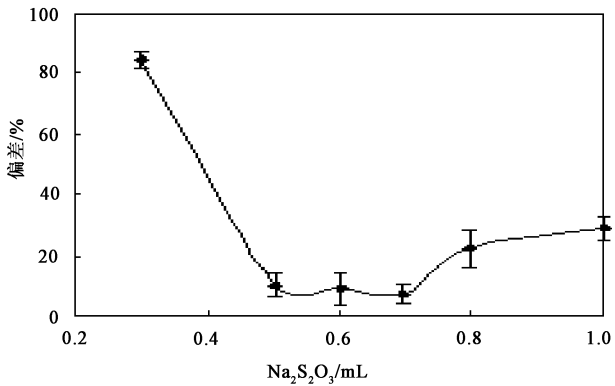


图 1 硫代硫酸钠(40 mg/mL)的添加量对测定磷的影响分析图
Fig.1 Effect of amount of natrium thiosulfuricum (40 mg/mL) on determination of phosphorus

对五价砷的作用与加入量有关,一定的量可以起到很好的掩蔽效果;当过量时,反而会成为测定的干扰因素. 在实验中还观测到,当硫代硫酸钠的添加量超过 1 mL 时,经 10 min 以上的显色,试样明显呈现出土红色,变得浑浊不透明. 图 1 同时显示出硫代硫酸钠的加入量在 0.5 ~ 0.8 mL 之间为宜. 分析其原因,硫代硫酸钠具有较强的配合(配位)能力. 定影剂海波与感光纸中未感光的卤化银作用就是这个原理,反应方式如下: $\text{AgBr} + 2\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 = \text{Na}_3[\text{Ag}(\text{S}_2\text{O}_3)_2] + \text{NaBr}$. 在本试验中,硫代硫酸钠与砷的结合能力比显色剂的强,从而掩蔽了砷锑钼蓝络合物的吸光度,使磷锑钼蓝为显色主体,但当硫代硫酸钠加入到一定量时,硫代硫酸钠与砷配合(配位)干

扰磷的测定.

3.3 正交实验分析硫代硫酸钠对测定磷过程中砷干扰的消除作用

依据 3.2 中单因素实验结果,设计硫代硫酸钠为 0.5、0.6、0.7 mL 3 个水平,显色时间为 5、10、15 min 3 个水平. As(V) 的浓度从 0.1 mg/L 到 4.0 mg/L,分别进行了二因素三水平的正交实验. 以 As(V) 浓度为 2.0 mg/L 为例,使用硫代硫酸钠消除砷干扰的正交实验结果及诸因素分析情况如表 3 ~ 表 5 所示.

表 3 正交因素水平表
Table 3 Factors of orthogonal test

水平	A 时间/min	B 硫代硫酸钠(40 mg/mL)/mL
1	5	0.5
2	10	0.6
3	15	0.7

表 4 正交实验测定结果[磷含量为 0.2 mg/L, As(V) 浓度为 2.0 mg/L]

Table 4 Experimental data in presence of 0.2 mg/L phosphorus and 2.0 mg/L As(V)

实验号	A	B	实测磷/(mg/L)	偏差/%
1 [#]	1	1	0.187	-6.31
2 [#]	1	2	0.084	-58.23
3 [#]	1	3	0.045	-77.66
4 [#]	2	1	0.199	-0.62
5 [#]	2	2	0.199	-0.62
6 [#]	2	3	0.191	-4.64
7 [#]	3	1	0.199	-0.28
8 [#]	3	2	0.198	-0.95
9 [#]	3	3	0.189	-5.64

表 5 实验报告表[磷含量为 0.2 mg/L, As(V) 浓度为 2.0 mg/L]

Table 5 Orthogonal test in presence of 0.2 mg/L phosphorus and 2.0 mg/L As(V)

列号	A 时间/min	B Na ₂ S ₂ O ₃ /mL
σ_1	0.316	0.585
σ_2	0.589	0.481
σ_3	0.586	0.425
ω_1	0.105	0.195
ω_2	0.196	0.160
ω_3	0.195	0.142
K	0.091	0.053

对于因素 A (时间),把第 1[#]、2[#]、3[#]实验合在一起,作为一个虚拟实验,记作 E₁,1[#]、2[#]、3[#] 3 个实验数据之和(磷的实测含量之和)叫做它的指标,记作 σ_1 . 同理,第 4[#]、5[#]、6[#]实验以及第 7[#]、8[#]、9[#]实验分别合在一起,作为另两个虚拟实验,记作 E₂、E₃,对应的指标依次记作 σ_2 和 σ_3 . 这 3 个虚拟实验的磷含量测定值 ω_1 、 ω_2 、 ω_3 分别等于 σ_1 、 σ_2 和 σ_3 的 1/3. 类似的,把 1[#]、4[#]、7[#],2[#]、5[#]、8[#]和 3[#]、6[#]、9[#]实验分别合在一起,用同样方法讨论硫代硫酸钠的水平分析. 得出表 5.

由表 5 可知,对于因素 A (时间),比较 ω 值可知水平 2 和水平 3 相对均衡出现,而水平 2,即 A₂ (10 min) 的测定结果最好;对于因素 B (Na₂S₂O₃ 加入量),水平 1,即 B₁ (0.5 mL) 的测定结果最好. 考察因素 A 的 3 个虚拟实验,由于水平不同,所对应的指标不同,最大 ω 指标与最小 ω 指标的差值为 0.091 (0.196 - 0.105),称为均级差 K. 同样分析因素 B 的 K 值. 对比 2 个因素的极差可得出本实验中的因素主次为: A > B,即显色时间大于硫代硫酸钠添加量. 由于本正交实验是在原有实验数据基础上设计所得,硫代硫酸钠添加水平相近,因此显色时间是影响实验的主导因素. 由上述分析总结如下:在 2.0 mg/L 的 As(V) 浓度下,优选方案为 A₂B₁,即 10 min,0.5 mL 的硫代硫酸钠添加量.

其他浓度 As(V) 下的正交实验及因素分析过程类同,其结果归总于表 6 中. 当 0.1 ~ 4.0 mg/L As(V) 存在时,为了消除其对测磷的干扰,硫代硫酸钠的最佳加入量均为 0.5 mL. 当五价砷浓度大于 4.0 mg/L 时,最佳方案为 0.7 mL. 当 As(V) 浓度低于 2.0 mg/L 时,显色时间为主要影响因素,且 10 min 较为适宜;随着 As(V) 浓度的增大,所需的显色时间也增大到 15 min. 依据上述结果进行验证实验,发现实验结果均与验证实验相符合. 淡水水体中砷的含量低于 1 ~ 10 $\mu\text{g/L}$ ^[5],受污染的地下水中砷的浓度最高可达 5 000 $\mu\text{g/L}$ ^[6]. 考虑到具体操作及实际水中的砷含量,选择硫代硫酸钠的添加量为 0.5 mL,显色时间为 15 min 较为适宜.

4 结论

在国标法测定磷过程中,砷为干扰因素. 但由于砷的形态不同,其干扰强度亦不同. 其中,起主要作用的为五价砷 [As(V)],三价砷 [As(III)] 次之,有机砷 (如 DMAA) 对测定结果几乎不产生影响.

表 6 最佳方案总括
Table 6 Recapitulation of best scheme

As(V)/(mg/L)	t/min	Na ₂ S ₂ O ₃ /mL	因素主次	P/(mg/L)	偏差/%
0.1	10	0.5	A > B	0.202	1.06
0.3	10	0.5	A > B	0.200	0.00
0.5	10	0.5	A > B	0.200	0.00
1.0	10	0.5	A > B	0.200	0.00
2.0	10	0.5	A > B	0.199	-0.62
3.0	15	0.5	B > A	0.203	1.39
4.0	15	0.7	B > A	0.201	0.39
5.0	15	0.7	B > A	0.195	-2.29

添加硫代硫酸钠消除砷干扰时,随着加入量的增大,吸光度呈现倒 U 型的曲线变化,其最低点为消除砷干扰的最适添加量. 硫代硫酸钠过少,不能完全消除砷的干扰,过多则成为新的干扰因素.

当 As(V) 浓度小于 2.0 mg/L 时,显色时间为测定的主要影响因素;随着砷浓度的增大,硫代硫酸钠的加入量为影响测定的主要因素.

As(V) 浓度介于 0.1 ~ 5.0 mg/L 间,最适宜的硫代硫酸钠(40 mg/mL)添加量为 0.5 ~ 0.7 mL. 考虑到实际操作,以及实际水样中 As(V) 含量等因素,选择 0.5 mL 为最佳量. 随着砷浓度的增大,砷干扰的消除效果逐渐降低,偏差增大.

消除不同浓度 As(V) 对测定磷的干扰,其显色稳定时间在 10 ~ 15 min 之间. 考虑到具体操作,以及实际水样中 As(V) 的含量等因素,选择 15 min 为最佳显色时间.

参考文献:

[1] 国标 GB11893 - 89. 钼酸铵分光光度法 - 水质 - 总

磷的测定[S].

[2] 邴贵德,任玉林,宋雅茹,等. 固相分光光度法测定水中痕量磷[J]. 分析化学, 1993, 21(3): 325 - 327.

[3] 柯以侃,郑志宁. 砷锑钼蓝杂多酸 - 凝胶相吸光光度法测定痕量砷[J]. 冶金分析, 1993 (1): 9 - 11.

[4] Smedley P L, Kinniburgh D G. A review of the source, behavior and distribution of arsenic in natural waters [J]. Appl Geochem, 2002, 17: 517 - 568.

[5] Andrae M O. Arsenic speciation in seawater and interstitial waters: The influence of biological - chemical interactions on the chemistry of a trace element [J]. Limnol Oceanogr, 1979, 24: 440 - 452.

[6] Nordstrom K. Worldwide occurrences of arsenic in groundwater[J]. Science, 2002, 296:2 143 - 2 145.

Study on Cancellation of Arsenic Interference in Determination of Total Phosphorus in Water by Ammonium Molybdate Spectrophotometry

GONG Yan¹, WEN Sheng², LI Shu-qian¹, HU Ding-jin¹, LIU Jian-tong³,
AO Hong-yi³, FAN Ming-yong¹

- (1. Institute of Agricultural Quality Standards and Testing Technology,
Hubei Academy of Agriculture Sciences, Wuhan 430064, China;
2. Hubei Provincial Centre for Disease Control and Prevention, Wuhan 430079, China;
3. Institute of Hydrobiology, Chinese Academy of Sciences, Wuhan 430072, China)

Abstract: The single affecting factor method is combined with the orthogonal test to study the interference of arsenic speciation and the main interference factor, and to determine the optimal amount of sodium thiosulfate and the best developing time in the ammonium molybdate spectrophotometric detection of total phosphorus in water. Results showed that the interference effects of arsenic species are: arsenate > arsenite > dimethylarsinic. When the arsenic concentration is lower than 2.0 mg/L, the developing time is the main influence factor. When the arsenic concentration was in the range of 0.1 ~ 5.0 mg/L, the optimal amount of sodium thiosulfate (40 mg/mL) was 0.5 mL and the best developing time was 15 min with the consideration of the practical operation and real sample.

Key words: ammonium molybdate spectrophotometry; water quality; total phosphorus determination; arsenic interference cancellation

Classifying number: O657.32

.....

请速订阅 2011 年《分析测试技术与仪器》

如果您想
了解当代分析测试领域的新进展与新动向
交流分析测试研究的新理论与新成果
开发分析测试研究工作的新技术与新方法
扩展分析测试仪器的新用途与新功能
研制分析测试的新仪器与新组件

.....

请您订阅向国内外公开发行的《分析测试技术与仪器》杂志,刊号 $\frac{\text{ISSN } 1006 - 3757}{\text{CN } 62 - 1123 / \text{O6}}$, 邮发代号:54-90, 定价:8 元/册,全年定价 32 元. 投稿请与《分析测试技术与仪器》编辑部联系,联系电话:0931-4968280, E-mail:fxcs@licp.cas.cn, 网址: <http://www.fxcsjyyq.net>, 联系人:张晓鸿,地址:甘肃省兰州市天水中路 18 号,中国科学院兰州化学物理研究所.

