

在线紫外光直接活化过硫酸钾消解-磷钼蓝分光光度法测定环境水样中总磷的含量

余俊好¹, 高俊¹, 邵耀翔¹, 凌宇霏¹, 徐旻², 谭志文¹, 张凯龙^{1*}

(1. 浙江万里学院 生物与环境学院, 宁波 315100; 2. 浦江县生态环境监测站, 金华 322200)

摘要: 设计并建立了一种在线紫外光直接活化过硫酸钾消解-磷钼蓝分光光度法测定环境水样中总磷含量的系统和方法, 并优化验证了系统参数和方法, 进行了实际水样的总磷含量测定。水样与过硫酸钾溶液注射混合进入石英螺旋管, 紫外光照射活化过硫酸钾消解水样, 与抗坏血酸和钼酸铵还原显色后在 700 nm 处测定吸光度。在石英螺旋管温度为 20 °C, 水样、过硫酸钾、抗坏血酸、钼酸铵流量分别为 1.00, 0.15, 0.06, 0.08 mL·min⁻¹ 的优化条件下, 消解率达到 97.0% 以上, 总磷的质量浓度在 0.1~5.0 mg·L⁻¹ 内与吸光度呈线性关系, 检出限(3s/k)为 0.007 mg·L⁻¹。本方法测定水样的结果与国家标准 GB 11893—89 进行对比, 相对误差为 -4.0%~ -0.50%。按照标准加入法对湖水样品进行回收试验, 回收率为 93.0%~100%, 测定值的相对标准偏差(n=6)小于 3.0%。

关键词: 总磷; 紫外光; 过硫酸钾; 在线消解; 分光光度法

中图分类号: O652.4; O657.32

文献标志码: A

文章编号: 1001-4020(2024)11-1093-05

总磷是水环境质量监测分析的重要指标^[1-3]。水体磷元素以无机磷、有机磷多种形式存在, 总磷含量检测时需要先消解将各种结构含磷化合物转化为正磷酸盐再测定。目前水样消解方法有高温高压消解^[4]、氧化消解^[4]、微波消解^[5]、超声辅助消解^[6]等, 总磷测定方法有光谱法^[7-8]、离子色谱法^[9-10]、电化学法^[11-12]等。方法涉及消解、测定两部分, 需要使用高温高压等消解条件强化设备, 消耗了大量强酸、强碱、强氧化性试剂, 危险性高, 步骤复杂, 等待时间长, 影响因素多。因此, 开发绿色高效总磷测定方法极为必要。

基于流动化学的在线分析系统具有结构紧凑、操作简单、试剂消耗量低等优点, 并且在实现消解-测量结构集成方面具有独特优势。本工作建立了一

套在线紫外光直接活化过硫酸钾消解-磷钼蓝分光光度法测定环境水样中总磷含量的系统和方法, 优化了系统运行参数, 验证了方法的有效性和准确度, 并进行实际水样的总磷测定应用。

1 试验部分

1.1 仪器与试剂

UV-3200PC 型紫外-可见分光光度计; ZSZ15 型紫外灯; 1 cm 石英微量流动比色皿; LD-P2020II 型注射泵; 内径 1.5 mm 高透石英螺旋管, 内径 1.6 mm 特氟龙管; ME104E 型电子分析天平; FE28-Standard 型 pH 计; YXQ 型高压灭菌锅。

50.0 mg·L⁻¹ 磷元素、50 g·L⁻¹ 过硫酸钾、100 g·L⁻¹ 抗坏血酸、26 g·L⁻¹ 钼酸铵的单储备溶液按照国家标准 GB 11893—89《水质总磷测定 钼酸铵分光光度法》要求配制, 用于本方法和国家标准方法测定。

混合磷标准储备溶液: 100 mg·L⁻¹, 准确称取适量的磷酸二氢钾、三聚磷酸钠、磷酸三丁酯、三水合 5'-三磷酸腺苷二钠盐和五水合 β-甘油磷酸钠, 用水溶解并定容, 按照 GB 11893—89 方法标定溶液的准确质量浓度。

混合磷标准溶液系列: 取适量的混合磷标准储备溶液, 用水逐级稀释, 配制成质量浓度为 0.1, 0.5,

收稿日期: 2023-03-21

基金项目: 浙江省基础公益研究计划项目(LGC21B070003); 宁波市自然科学基金项目(202003N4329); 浙江省大学生科技创新活动计划暨新苗人才计划项目(2022R420A007); 浙江省高校实验室工作研究项目(YB202057); 浙江省“生物工程”一流学科学生创新项目(CX2021068); 浙江省“生物工程”一流学科科研项目(ZS2021010)

作者简介: 余俊好, 主要从事环境监测分析

*通信联系人。chemnb@163.com

1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的混合磷标准溶液系列。

磷酸二氢钾的纯度为99.99%;磷酸三丁酯的纯度大于99%;三聚磷酸钠、三水合5'-三磷酸腺苷二钠盐和五水合 β -甘油磷酸钠的纯度均不小于98%;过硫酸钾、抗坏血酸、钼酸铵、酒石酸锑钾、硫酸、氢氧化钠均为分析纯;试验用水均为去离子水。

1.2 试验方法

在线紫外光直接活化过硫酸钾消解-磷钼蓝分光光度法总磷测定系统如图1所示,各组件间通过20 cm管道连接。测定前注射泵装入待测水样25 mL(预先用0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液和0.1 $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节水样酸度至pH 6~7)和对应试剂溶液(包括50 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 过硫酸钾溶液、100 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 抗坏血酸溶液和26 $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 钼酸铵溶液)50 mL,紫外灯通电预热稳定30 min,分光光度计设置为动力学模式,检测波长700 nm。测定时设置待测水样、过硫酸钾、抗坏血酸、钼酸铵流量分别为1.00, 0.15, 0.06, 0.08 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$,待测水样和过硫酸钾溶液混合进入石英螺旋管(设置温度为20 $^{\circ}\text{C}$)并在内腔紫外光照射下流动消解,再依次与抗坏血酸和钼酸铵混合还原显色,磷钼蓝显色液流经比色皿时采集吸光度数据,依据混合磷标准溶液标准曲线计算待测水样中总磷的含量。

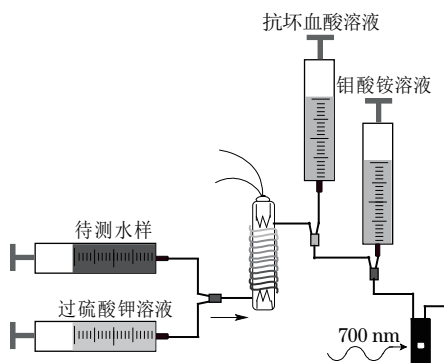


图1 在线紫外光直接活化过硫酸钾消解-磷钼蓝分光光度法总磷测定系统

Fig. 1 System for online determination of total phosphorus by phosphomolybdate blue spectrophotometry with ultraviolet direct activated potassium persulfate for digestion

2 结果与讨论

2.1 紫外光活化过硫酸钾消解原理

过硫酸钾具有和过氧化氢相同的过氧键结构,当 $-\text{SO}_3^-$ 取代 $-\text{H}$ 后,过硫酸钾中 $\text{O}-\text{O}$ 键长由146 pm变为149 pm, $\text{O}-\text{O}$ 键能较过氧化氢的下降而容易活化,在过硫酸钾单独存在状态下具有较好

的稳定性^[1],在热^[4]、光^[13-14]、微波^[15]、超声^[16]、酸碱^[17]、过渡金属^[18-20]、碳纳米管^[21]等因素作用下活化产生硫酸根自由基 $\cdot\text{SO}_4^-$ ($E=2.5\sim 3.1\text{ V}$, E 为对应基团氧化还原电极电势,指示氧化能力强弱)、羟基自由基 $\cdot\text{OH}$ ($E=2.8\text{ V}$)、单线态氧 $^1\text{O}_2$ 等高活性氧化物基团,通过链式自由基反应持续进攻溶解无机单磷(DIMP)、溶解无机聚磷(DIPP)、溶解有机单磷(DOMP)、溶解有机聚磷(DOPP)化合物,将其中磷元素转化为正磷酸根,从而实现待测水样中含磷化合物的消解。紫外光具有较高能量,能高效活化过硫酸钾产生活性氧化基团,同时还可以直接作用于含磷化合物结构进行消解,相较其他活化方式,紫外光活化具有成本低廉、实施方便、直接高效、绿色清洁等优点,为在线活化过硫酸钾提供了可靠手段,其机理如图2所示。

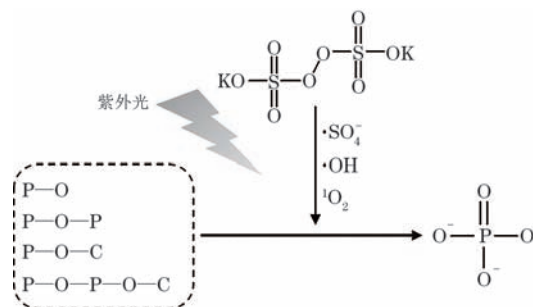


图2 紫外光活化过硫酸钾消解机理

Fig. 2 Mechanism of ultraviolet activated potassium persulfate for digestion

2.2 消解-测定条件的优化

2.2.1 水样流量及酸度

以磷酸二氢钾、三聚磷酸钠、磷酸三丁酯、三水合5'-三磷酸腺苷二钠盐、五水合 β -甘油磷酸钠为不同典型结构含磷化合物模型配制模拟水样。水样在所有试剂中的流量最大,对整个系统影响也最大,模拟水样和过硫酸钾混合后进入石英螺旋管并进行光照消解,接取的流出液直接还原显色测定总磷含量,同时按照国家标准GB 11893—89消解测定模拟水样中总磷含量,两者比值为本法消解率。结果显示,当水样流量分别为0.60, 0.80, 1.00, 1.20, 1.40 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时,消解率依次为99.2%, 99.9%, 99.9%, 98.6%, 101%,仅有小幅提升和变化,这表明流量变化对消解率影响并不显著。这一方面是由于按照国家标准GB 11893—89配制的溶液过硫酸钾含量较高,另一方面石英螺旋管内径细、长度大,且光照强,保证了水样在流动中完成了完全消解。为兼顾分析速率和

消解率, 试验选择的水样流量为 $1.00 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

试验测定不同质量浓度(2.0, 3.0, 4.0, 5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)总磷的模拟水样的消解率, 结果显示: 消解率依次为104%, 99.4%, 98.6%, 97.6%, 消解率均高于97.0%; 随着模拟水样总磷提高, 消解率有小幅下降, 可能是总磷量提高后极少量含磷化合物未实现消解, 总体而言系统具有良好的消解能力, 尽管极小部分未消解, 但依然在测量误差允许范围内。高总磷含量模拟水样在方法验证时用于极端测试, 在实际测量中相对较少, 必要时可以对高总磷含量样品稀释后测定, 从而进一步提高消解率和准确度。

水样酸度可能对消解率有一定影响, 用 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 硫酸溶液和 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 氢氧化钠溶液调节水样pH为3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 对应的消解率分别为95.8%, 96.1%, 96.2%, 99.9%, 98.7%, 96.2%, 95.5%, 由于过硫酸钾质量浓度较高, 自身具有一定酸性, 并可在广泛pH环境中被紫外光活化, 因此水样酸度对消解率影响较小。考虑到测定水样储存和后续处理, 试验将水样酸度调节为近中性pH 6~7为宜。

2.2.2 过硫酸钾流量

过硫酸钾作为氧化剂是总磷消解过程中各种活性氧化基团的来源, 是水样消解的关键因素。不同过硫酸钾流量(0.10, 0.15, 0.20, 0.30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$)下总磷消解率依次为86.1%, 99.4%, 93.1%, 68.2%, 可以发现随着过硫酸钾流量的提升, 模拟水样的消解率先升高后降低, 在0.15 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时达到最大值。这是由于当过硫酸钾流量较低时, 经紫外光照活化产生的活性氧化基团浓度水平也较低, 无法满足水样中含磷化合物消解需要; 而当过硫酸钾流量过高时, 一方面过硫酸钾及其产生的活性氧化基团相互之间可能产生湮灭, 降低有效活性氧化基团浓度水平, 导致消解率降低, 另一方面过量的过硫酸钾会消耗后端抗坏血酸, 可能会影响还原显色。因此, 试验选择的过硫酸钾流量为0.15 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2.3 抗坏血酸和钼酸铵流量

在酒石酸锑钾存在下消解产生的 PO_4^{3-} 与钼酸铵生成黄色磷钼黄杂多酸, 经抗坏血酸还原生成蓝色配合物磷钼蓝, 该配合物在700 nm处具有最大吸收, 从而通过光度法进行定量测定, 可以发现, 抗坏血酸和钼酸铵直接影响配合物显色, 在整个测定过程中至为关键。试验分别依次调节抗坏血酸和钼酸铵流量, 对应条件下吸光度如图3所示。

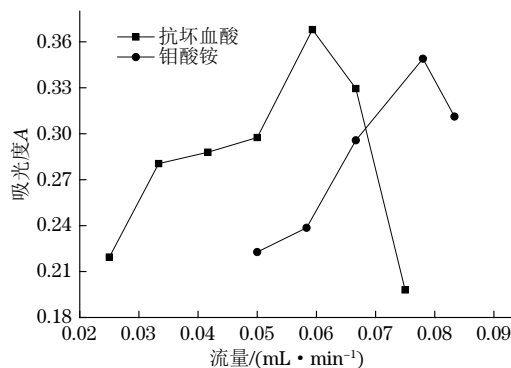


图3 抗坏血酸和钼酸铵流量对吸光度的影响

Fig. 3 Effect of flow rates of ascorbic acid and ammonium molybdate on absorbance

由图3可知, 当抗坏血酸流量为0.06 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、钼酸铵流量为0.08 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 时吸光度最大。因此, 试验选择的抗坏血酸流量为0.06 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、钼酸铵流量为0.08 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2.4 石英螺旋管温度

石英螺旋管温度是影响装置运行和测定的另一重要因素, 增加温度有利于促进过硫酸钾活化、提高活性氧化基团消解反应速率, 但升高温度会降低气体在溶液中的溶解度, 从而使过硫酸钾分解产生的溶解氧和其他溶解性气体逸出, 在消解螺旋管中形成气泡, 影响装置运行和后续在线测定。设置石英螺旋管温度为10, 20, 30 $^{\circ}\text{C}$ 时, 测得的消解率分别为85.7%, 99.9%, 98.7%。低温时高质量浓度过硫酸钾存在析出风险, 也降低了光活化氧化消解反应速率, 而高温不利于抑制气泡产生, 而温度控制在20 $^{\circ}\text{C}$ 左右既可以较好抑制气泡产生, 又可以保证消解率。因此, 试验优先选择石英螺旋管温度为20 $^{\circ}\text{C}$ 。

2.3 标准曲线及检出限

以混合磷标准溶液系列为待测水样, 在优化条件下, 测量其吸光度, 根据总磷质量浓度 ρ 和对应吸光度A关系拟合标准曲线。结果表明, 总磷的质量浓度在0.1~5.0 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 内与吸光度呈线性关系, 线性回归方程为 $A = 1.152 \times 10^{-1} \rho - 5.000 \times 10^{-4}$, 相关系数为0.999 5。本方法线性范围宽, 其上限远大于国家标准GB 11893—89的(0.6 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$), 总磷含量较高水样无需稀释, 可直接测定, 有助于提高测定效率。

对空白溶液进行12次测定, 根据3倍标准偏差s和标准曲线的斜率k计算检出限($3s/k$), 结果为0.007 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.4 精密度和准确度试验

配制混合磷模拟水样,经稀释获得不同总磷含量的水样1~3,采用本方法测定,每个水样测定6次,计算测定值的相对标准偏差(RSD),并与国家标准GB 11893—89进行对比,结果见表1。

表1 精密度和准确度试验结果(n=6)

样品	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$		相对误差/%	本方法RSD/%
	GB 11893—89	本方法		
1	0.50	0.48	-4.0	2.5
2	2.00	1.99	-0.50	1.8
3	4.00	3.94	-1.5	1.8

表2 样品分析和回收试验结果(n=6)

Tab. 2 Results of sample analysis and test for recovery(n=6)

样品	本底值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	加标量 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	测定值 $\rho/(mg \cdot L^{-1})$	回收率/%	RSD/%
湖水	0.011	0.10	0.104	93.0	2.2
		1.50	1.514	100	1.6
		3.00	2.980	99.0	1.3

本工作建立了在线紫外光直接活化过硫酸钾消解-磷钼蓝分光光度法测定总磷含量的系统和方法,系统结构紧凑,消解效率高,试剂按照国家标准GB 11893—89配制且消耗少,方法稳定有效,可为环境水样中总磷测定提供方法和参考。

参考文献:

[1] 刘新锦. 无机元素化学[M]. 3版. 北京: 科学出版社, 2021.

[2] 戴树桂. 环境化学[M]. 2版. 北京: 高等教育出版社, 2006.

[3] 奚旦立. 环境监测[M]. 5版. 北京: 高等教育出版社, 2019.

[4] HUANG X L, ZHANG J Z. Neutral persulfate digestion at sub-boiling temperature in an oven for total dissolved phosphorus determination in natural waters[J]. Talanta, 2009, 78(3): 1129-1135.

[5] MAHER W, KRIKOWA F, WRUCK D, et al. Determination of total phosphorus and nitrogen in turbid waters by oxidation with alkaline potassium peroxodisulfate and low pressure microwave digestion, autoclave heating or the use of closed vessels in a hot water bath: Comparison with Kjeldahl digestion[J]. Analytica Chimica Acta, 2002, 463(2): 283-293.

[6] 魏康林, 王飞, 陈明, 等. 超声辅助Fenton试剂消解-光谱分析法快速测定水质总磷[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(1): 180-184.

由表1可知,本方法的测定结果与国家标准GB 11893—89的极为接近,相对误差为-4.0%~-0.50%,本方法测定值的RSD为1.8%~2.5%,说明方法的精密度和准确度良好,可用于实际测定。

2.5 样品分析

采集湖水样品,按照试验方法测定总磷含量,并对湖水样品进行3个浓度水平的加标回收试验,计算回收率和测定值的RSD,结果见表2。

由表2可知,湖水样品中总磷的测定值为0.011 $mg \cdot L^{-1}$,回收率为93.0%~100%,测定值的RSD小于3.0%,进一步验证了系统和方法的稳定性和可靠性。

[7] 王雪平, 闫凯. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定污水中的总磷[J]. 理化检验-化学分册, 2017, 53(3): 295-298.

[8] 刘佳, 刘冰冰, 韩梅, 等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法测定水中总磷的方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1880-1883.

[9] DE BORBA B M, JACK R F, ROHRER J S, et al. Simultaneous determination of total nitrogen and total phosphorus in environmental waters using alkaline persulfate digestion and ion chromatography[J]. Journal of Chromatography A, 2014, 1369: 131-137.

[10] 杨雪. 离子色谱法测定地表水中总氮和总磷[J]. 理化检验-化学分册, 2015, 51(11): 1619-1620.

[11] FORANO C, FARHAT H, MOUSTY C. Recent trends in electrochemical detection of phosphate in actual waters[J]. Current Opinion in Electrochemistry, 2018, 11: 55-61.

[12] 杨凯, 全红花, 郭子娟, 等. [Bmim]PF₆疏水性离子液体敏感膜H₂PO₄⁻离子选择性电极测定土壤中总磷含量[J]. 理化检验-化学分册, 2019, 55(12): 1423-1426.

[13] MANI P, KIM Y, LAKHERA S K, et al. Complete arsenite removal from groundwater by UV activated potassium persulfate and iron oxide impregnated granular activated carbon[J]. Chemosphere, 2021, 277: 130225.

[14] CHEN T S, MA J S, ZHANG Q X, et al. Degradation of propranolol by UV-activated persulfate oxidation: Reaction kinetics, mechanisms,

- reactive sites, transformation pathways and Gaussian calculation[J]. *Science of the Total Environment*, 2019, 690: 878-890.
- [15] YANG S Y, WANG P, YANG X, et al. A novel advanced oxidation process to degrade organic pollutants in wastewater: Microwave-activated persulfate oxidation[J]. *Journal of Environmental Sciences*, 2009, 21(9): 1175-1180.
- [16] LEBIK-ELHADI H, FRONTISTIS Z, AIT-AMAR H, et al. Degradation of pesticide thiamethoxam by heat-activated and ultrasound-activated persulfate: Effect of key operating parameters and the water matrix[J]. *Process Safety and Environmental Protection*, 2020, 134: 197-207.
- [17] LIU Y D, ZHANG Y Z, ZHOU A G, et al. Insights into carbon isotope fractionation on trichloroethene degradation in base activated persulfate process: The role of multiple reactive oxygen species[J]. *Science of the Total Environment*, 2021, 800: 149371.
- [18] KARIM A V, JIAO Y L, ZHOU M H, et al. Iron-based persulfate activation process for environmental decontamination in water and soil[J]. *Chemosphere*, 2021, 265: 129057.
- [19] DENG J, XU M Y, CHEN Y J, et al. Highly-efficient removal of norfloxacin with nanoscale zero-valent copper activated persulfate at mild temperature[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2019, 366: 491-503.
- [20] LI H, GUO J, YANG L J, et al. Degradation of methyl orange by sodium persulfate activated with zero-valent zinc[J]. *Separation and Purification Technology*, 2014, 132: 168-173.
- [21] CHENG X, GUO H G, ZHANG Y L, et al. Insights into the mechanism of nonradical reactions of persulfate activated by carbon nanotubes: Activation performance and structure-function relationship[J]. *Water Research*, 2019, 157: 406-414.

Online Determination of Total Phosphorus in Environmental Water Samples by Phosphomolybdate Blue Spectrophotometry with Ultraviolet Direct Activated Potassium Persulfate for Digestion

YU Junyu¹, GAO Jun¹, SHAO Yaoxiang¹, LING Yufei¹, XU Min², TAN Zhiwen¹, ZHANG Kailong^{1*}

(1.College of Biological and Environmental Sciences, Zhejiang Wanli University, Ningbo 315100, China; 2.Eco-Environmental Monitoring Station of Pujiang County, Jinhua 322200, China)

Abstract: A system and method for online determination of total phosphorus in environmental water samples by phosphomolybdate blue spectrophotometry with ultraviolet direct activated potassium persulfate for digestion were designed and developed. The system parameters and method were optimized and verified, then applied to determination of the total phosphorus in the actual water sample. The water sample and potassium persulfate solution were injected into a quartz spiral tube and mixed spontaneously, and the water sample was digested by potassium persulfate which was activated by ultraviolet irradiation. The absorbance was measured at 700 nm after reduction and coloration with ascorbic acid and ammonium molybdate. Under the optimized conditions of quartz spiral tube temperature at 20℃, and the flow rates of water sample, potassium persulfate, ascorbic acid and ammonium molybdate at 1.00, 0.15, 0.06, 0.08 mL·min⁻¹, respectively, the digestion rate reached more than 97%. Linear relationship between absorbance and mass concentration of total phosphorus was found in the range of 0.1—5.0 mg·L⁻¹, with detection limit (3s/k) of 0.007 mg·L⁻¹. The results of water samples determined by this method were compared with those given by the national standard GB 11893—89, and the relative errors ranged from -4.0% to -0.50%. Test for recovery was made on the lake water samples according to the standard addition method, giving results in the range of 93.0%—100%, with RSDs (n=6) of the determined values less than 3.0%.

Keywords: total phosphorus; ultraviolet; potassium persulfate; online digestion; spectrophotometry