

分析测试

过氧化氢微波消解法测定 工业循环水中总磷含量

邹静*

(陕西国防工业职业技术学院, 陕西 西安 710300)

摘要:水中磷质量分数的大小标志着水质质量和水处理效果的好坏。对工业循环水中总磷质量分数的测定方法即钼酸铵分光光度法进行了改进,探讨了消解剂、还原剂及其稳定性、硅离子干扰等因素对测定结果的影响,最终确定采用过氧化氢微波消解法。结果表明,该方法消解效果好,消解过程平稳,没有出现浑浊沉淀等现象,且实验准确度高,相对标准偏差在允许的范围之内,回收率为96.8%~99.1%。与其他总磷质量分数测定方法相比,该改进方法操作简便,测定结果可靠,无需掩蔽剂,且不产生酸雾、无污染,安全环保。

关键词:循环水;总磷酸盐;消解剂;分光光度法

中图分类号:O652.1

文献标志码:A

文章编号:0253-4320(2018)07-0232-04

DOI:10.16606/j.cnki.issn.0253-4320.2018.07.053

Determination of total phosphorus content in industrial circulating water by hydrogen peroxide and microwave digestion

ZOU Jing*

(Shaanxi Institute of Technology, Xi'an 710300, China)

Abstract: The content of phosphorus in water is the sign to evaluate the quality of water and the effect of water treatment. The ammonium molybdate spectrophotometry method, a traditional detection method for mass fraction of total phosphorus in industrial circulating water, is improved. The influences of digestion agent, reducing agent and its stability, silicon ion interference and other factors on the determination results are studied. Finally, the hydrogen peroxide and microwave digestion method is confirmed as the determination method. It is found that through the digestion by hydrogen peroxide, the sample is completely oxidized and the digestion process remains stable. No phenomenon such as turbidity and sedimentation appear during the digestion as that often happens with the traditional method. The reproducibility stays at high level, the relative standard deviation locates within a reasonable range and the recoveries are ranged from 96.8% to 99.1%. Compared with other determination methods for total phosphorus content, this improved method exhibits simple, reliable, no need of masking agent, no generation of acid mist, pollution-free, safety and environmental friendliness.

Key words: circulating water; total phosphates; digestion agents; spectrophotometry

循环水主要有工业和民用2种,主要目的都是节约水资源,其中民用循环水主要用在热水器上,工业循环水主要用在冷却水系统上,占总循环用水量的90%以上。在循环冷却水的处理过程中,为提高杀菌、减少腐蚀、降低结垢等需加入含磷的水质稳定剂。磷在其中一般以磷酸盐的形式存在,当 PO_4^{3-} 质量分数过高时,会与水中的钙、镁离子等生成沉淀,使得结垢倾向增大很多,水质的富营养化还会造成藻类植物过度繁殖等。因此,循环水中总磷质量分数的控制至关重要,通过分析总磷的质量分数可以了解循环水中缓蚀阻垢剂成分的变化^[1-2]。

水中磷质量分数的多少标志着水质质量和水处

理效果的好坏^[3],其测定方法主要有钼磷钼蓝分光光度法^[4]、钼酸铵分光光度法^[1]、钒钼黄分光光度法、氧化亚锡还原钼蓝法和流动注射分析法^[5]等,其中,钼酸铵分光光度法操作简单,生成的蓝色磷钼蓝化合物显色稳定、条件可控,应用比较广泛。因此,笔者对钼酸铵分光光度法进行了改进,采用过氧化氢替代过硫酸钾作消解剂,配合微波反应器进行消解,并对改进后的总磷测定方法准确度进行了分析。

1 实验部分

循环水中各种形式的磷酸盐如无机磷酸盐、缩

收稿日期:2018-03-02;修回日期:2018-05-08

基金项目:陕西省教育厅专项科研计划项目(17JK0066);陕西国防工业职业技术学院科研计划项目(Gfy 16-39, Gfy17-21)

作者简介:邹静(1981-),女,博士,讲师,研究方向为高分子功能材料及水处理等,通讯联系人, cindyjz324@163.com。

合磷酸盐、有机磷酸盐等经强氧化剂消解后可转变为正磷酸盐。在酸性条件下,正磷酸盐与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸,加入还原剂抗坏血酸后,则转变成蓝色络合物磷钼蓝。在紫外-可见分光光度计上于 710 nm 处测量吸光度,在标准曲线上查得磷的浓度或根据线性方程即可计算出试样中磷的质量分数。

1.1 试剂

硫酸试剂:1 mol/L,将 27 mL 浓硫酸搅拌下缓慢加入到 937 mL 水中;②硫酸 1+1;30% 双氧水;抗坏血酸,100 g/L 溶液;钼酸铵溶液^[6]:13.0 g 钼酸铵溶于 100 mL 水中;磷酸标准储备溶液:0.219 7 g 干燥的磷酸二氢钾用少量去离子水溶解后转移至 1 L 容量瓶中,加入 5 mL 硫酸(硫酸:水体积比为 1:1),定容至 1 L,1.00 mL 此标准溶液含 0.05 mg 磷;磷酸标准溶液:移取 10 mL 磷标准储备液至 250 mL 容量瓶中,定容并摇匀,则 1.0 mL 此溶液含 0.002 mg 磷,使用当天配制。

1.2 仪器

723N 型分光光度计;50 mL 具塞比色管;50 mL 锥形瓶;MD-21 型微波反应器。

1.3 分析方法

1.3.1 标准曲线的绘制

分别取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、8.00、10.00 mL 磷酸标准溶液于 7 个 50 mL 比色管中,依次标号为 1[#]、2[#]、…、9[#],在每个比色管中各加入浓硫酸 2 滴、钼酸铵溶液 2.0 mL、抗坏血酸溶液 3 mL,用去离子水稀释至刻度线,摇匀,室温放置 15 min。以 1[#] 比色管中溶液(空白)为参比,在 710 nm 处分别测 2[#]~9[#] 溶液的吸光度。以测得各溶液的吸光度并扣除 1[#] 溶液的吸光度后的值为纵坐标,相对应的 PO₄³⁻ 浓度为横坐标作图,得到一条直线,即吸光度-浓度(A-C)标准曲线。

1.3.2 循环水样品处理

用 25 mL 移液管准确移取 25 mL 水样并置于 50 mL 烧瓶中,加入待选氧化剂 0.6 mL,放入微波反应器中进行加热消解,加热功率为 250 W,消解压力为 0.6 MPa,消解时间为 15 min,然后停止反应,室温下冷却。加入 2 滴浓硫酸,摇匀,如果有沉淀,需过滤、洗涤 3 次,将滤液转移至 50 mL 比色管中,再加入 2 mL 钼酸铵溶液、3 mL 抗坏血酸溶液,用去离子水定容至 50 mL,摇匀、静置显色 15 min,然后测定其吸光度,在 A-C 标准曲线上找出吸光度值对应的 PO₄³⁻ 的质量浓度。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的绘制

根据已知质量浓度的 1[#]~9[#] 标准磷溶液的吸光度绘制 A-C 曲线,结果如图 1 所示。

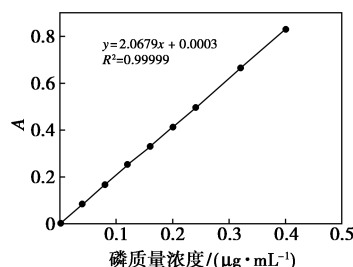


图 1 磷质量浓度与吸光度的标准曲线

从图 1 中可以看出,磷质量浓度在 0~0.40 μg/mL 之间时,线性相关性系数为 0.999 99,通过线性拟合得回归方程为 $y = 2.0679x + 0.0003$ 。

2.2 消解剂及其用量的选择

水体中磷质量浓度测定中主要的消解剂有过氧化物如过硫酸钾、过硫酸铵等,也有用硝酸、高氯酸或硝酸、硫酸等氧化性强的混酸作消解剂^[7]。用这些消解剂产生的主要问题在于花费时间过长,产生的浓酸烟雾会造成环境污染,危害生命体健康,而且这些氧化性强酸对工业设备腐蚀性较大。特别是用高氯酸消解时,在加热处理不当或与还原性物质、易燃物质等接触时会有爆炸的危险。按 1.3 所述实验方法在工业循环水及污水样品中分别加入过氧化氢、过硫酸钾、过硫酸铵和高氯酸 4 种消解剂,测得结果如表 1 所示。

表 1 不同消解剂处理循环水和污水的吸光度对比试验

消解剂	过氧化氢	过硫酸钾	过硫酸铵	高氯酸
循环水	0.182	0.188	0.146	0.168
污水	0.197	0.136	0.106	0.145

由表 1 可看出,过硫酸铵作消解剂测得的吸光度值最低,表明其消解能力比另外 3 种试剂都差。对于循环水样,过氧化氢、过硫酸钾及高氯酸作消解剂的溶液吸光度差别不大,说明他们 3 个对磷的消解能力也一致。但是对污水样品的实验过程中,过氧化氢作消解剂不但不会产生絮状沉淀,而且吸光度最大,说明其消解能力最强,所以对本实验来说,过氧化氢是最好的消解剂。

此外,过氧化氢的用量应根据水质情况来确定,不同水样的最佳添加量应不同。工业循环水中除了

消解磷时要用到过氧化氢,水样中的有机物也要消耗消解剂,因此在系统中应加入最大剂量的处理剂。但过氧化氢的用量也不宜过多,否则会造成分析过程中显色反应不稳定。因此在确定消解剂、还原剂等水处理剂用量时,在不影响测定结果准确度的情况下应考虑最大剂量,并且还要稍微过量。过氧化氢的用量是测定磷质量浓度试验中一个非常重要的因素。如果添加量偏少,就不能将循环水样品中的有机物、无机物等完全消解;反之,用量过多则会影响实验结果的可靠性并造成浪费。本试验中,随机选取 2 个工业循环水样品 25 mL,在其他条件都一致的情况下,通过加入不同量的过氧化氢来观察消解情况,结果如表 2 所示。

表 2 过氧化氢用量对水样吸光度的影响

V(过氧化氢)/mL	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
样品 1	0.313	0.353	0.357	0.354	0.353
样品 2	0.773	0.874	0.880	0.870	0.795

由表 2 可以看出,过氧化氢加入量在 0.4 ~ 0.8 mL 时水样吸光度基本相同,根据吸光度最大时仪器灵敏度最高原理,本实验中过氧化氢用量选用 0.6 mL。

2.3 还原剂稳定性

水样中磷的测定可用的还原剂有氯化亚锡、硫酸亚铁铵、抗坏血酸、保险粉、硫代硫酸钠、多硫化钠等,这些还原剂中又以氯化亚锡、抗坏血酸的应用效果最好^[4]。因此,同样选取这 2 种试剂对循环水样进行试验,生成的磷钼蓝化合物色泽都很透亮,差别不明显,说明这 2 种还原剂都是可行的。然后对显色的稳定性进行如下实验:样品经消解后加入钼酸铵,再分别加入抗坏血酸和氯化亚锡,待溶液变蓝后每隔 5 min 测定溶液的吸光度,结果如表 3 所示。

表 3 还原剂稳定性试验

还原剂	显色时间/min				
	5	10	15	20	25
抗坏血酸	0.313	0.353	0.354	0.354	0.353
氯化亚锡	0.773	0.874	0.880	0.870	0.795

由表 3 可以看出,在显色 10 min 后,加入抗坏血酸溶液的吸光度值趋于稳定,而加入氯化亚锡溶液的吸光度随着时间的延长而减小,说明氯化亚锡加入后虽然显色效果明显,但有一定程度的褪色,稳定性欠佳。综合考虑,抗坏血酸作为循环水样磷质

量浓度的测定的还原剂更为合适,且抗坏血酸没有毒性,不污染环境,根据实验结果确定显色时间为 15 min。

2.4 抗坏血酸用量的影响

取 6 支 50 mL 比色管,在每支比色管中分别加入 4.00 mL 磷标准溶液、2 滴硫酸和 2 mL 钼酸铵溶液后,分别加入 100 g/L 的抗坏血酸溶液 0.0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0 mL,并加水定容至 50 mL。按 1.3 所述的方法进行测量,结果如表 4 所示。

表 4 抗坏血酸用量对吸光度的影响

V(抗坏血酸)/mL	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0
吸光度	0.000	0.392	0.405	0.412	0.411	0.411

由表 4 可以看出,当抗坏血酸的用量为 2.0 ~ 5.0 mL 时,溶液的吸光度值趋于稳定,仪器灵敏度相对较高。还原剂用量少时,还原反应不完全,导致测量结果偏低,故本试验中抗坏血酸最佳用量为 3.0 mL。

2.5 硅对磷的测定结果的干扰

循环水中由于水量蒸发、漏液等原因需要适时补充进新水,这样就会增加其中的硅含量。在酸性环境下,钼酸盐与磷酸盐反应的同时,也会和硅酸盐反应,结果都生成黄色杂多酸,且都能被抗坏血酸还原成硅钼兰化合物,所以使得磷质量浓度的测定结果偏高。为排除硅的干扰,可利用硅与 H⁺ 在低温下加热变为不溶于水的硅酸凝聚,再过滤除去硅^[8]。为查明工业循环水样中硅对磷质量浓度测定的影响,选取 3 种工业循环水样,然后将同一个样品各取 15 mL 分成 3 份,分别加入含硅 10 mg/L 的水溶液 5、10、15、20 mL,根据 1.3 中所述的方法进行分析,结果如表 5 所示。

表 5 硅对磷测定结果的影响

V(硅)/mL	5	10	15	20
1 [#]	0.113	0.115	0.114	0.114
2 [#]	0.134	0.133	0.135	0.136
3 [#]	0.125	0.125	0.126	0.127

由表 5 可以看出,同一样品的吸光度值随着硅用量的增加基本不变化,表明本试验条件下硅对磷的检测结果基本不存在干扰。为阻止硅钼酸化合物的生成,可通过降低溶液的 pH,或者添加有机柠檬酸等方法来解决^[9],从而消除硅对测定结果的干扰,但同时也会造成一定程度的不利影响,如降低磷

钼蓝比色法的灵敏度。本研究中,利用较大的酸度来抑制硅钼酸的生成,将溶液 pH 控制在 1.5~2.5,试验结果也证实了不存在硅的干扰。

2.6 精密度试验

为了测定过氧化氢作消解剂测定磷质量浓度方法的精密度,对 20 mL 磷质量浓度为 5 mg/L 的标准溶液平行测定 5 次^[9],同时与过硫酸钾作消解剂的方法进行了对比,结果如表 6 所示。

表 6 精密度试验

消解剂	过氧化氢 (微波法)	过硫酸钾 (微波法)	钼酸铵 分光光度法 ^[10]
1#	4.916	5.027	5.013
2#	5.006	5.028	5.039
3#	5.014	4.874	4.862
4#	5.020	4.870	4.813
5#	4.935	4.888	4.884
平均值	4.978	4.946	4.9214
标准偏差/%	0.050	0.096	0.099
相对标准偏差/%	1.00	2.00	2.00

相对标准偏差越小说明试验的精密度越高。由表 6 可以看出,过氧化氢作消解剂时相对偏差为 1%,小于过硫酸钾微波消解法(2%)和钼酸铵分光光度法(2%)。采用同样的消解剂过硫酸钾,通过微波消解和传统消解法进行对比,两者相对标准偏差均为 2%,验证了微波消解法的合理性。

2.7 回收率测定

为验证过氧化氢作消解剂测定磷质量浓度的准确度,对 3 个不同的循环水样各取 20 mL 进行对比实验,分析方法参考文献[11-12],结果如表 7 所

表 7 准确度试验

样品	含磷质量浓度/($\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)				回收率/ %
	样品 测定值	加入量	加标水样 测定值	回收值	
1#	16.453	60	74.525	58.072	96.8
2#	52.429	80	131.748	79.319	99.1
3#	104.852	100	202.568	97.716	97.7

示。3 个循环水样的回收率分别为 96.8%、99.1% 和 97.7%,表明用过氧化氢作消解剂的方法准确度高,该方法是可行的。

3 结论

对工业循环水总磷质量浓度的测定,用过氧化氢作消解剂不会对水样造成二次污染,且氧化水样彻底,消解过程中没有出现浑浊沉淀现象,相对标准偏差控制在合理的范围内,且回收率均大于 96%。经过试验条件的选取和优化,以及与标准样品的反复对照试验,证明过氧化氢微波消解法测定循环水中总磷质量浓度的准确度高、操作快速便捷、不需掩蔽剂且不产生酸雾、无污染,与其他总磷质量浓度测定方法相比,操作安全,测定结果可靠。

参考文献

- [1] 丁昌法,刘磊,赵建浩,等.循环水中总磷测定方法的改进[J].氯碱工业,2016,52(7):40-41.
- [2] 李国君,沈巧星.循环水总磷测定中发色酸度的新探讨[J].山东化工,2011,40(8):68-68.
- [3] 张晓华.微波消解法用于工业循环水总磷测定的研究[J].化工科技,2009,17(6):55-57.
- [4] YB/T 4219—2010.五氧化二钒磷含量的测定钼磷钼蓝分光光度法[S].北京:冶金工业出版社,2010-11-10.
- [5] 陈晗.水体中总磷测定新进展[J].广东化工,2017,44(5):171-171.
- [6] 张晓华.微波消解法用于工业循环水总磷测定的研究[J].分析测试,2009,17(6):55-57.
- [7] 裕贞,苏小云,路琼华.工科无机化学[M].上海:华东理工大学出版社,1998.
- [8] 武汉大学分析化学教研室.分析化学[M].北京:人民教育出版社,1995.
- [9] 王立.分光光度法测定循环水样及污水中总磷[J].齐鲁石油化工,2008,36(3):262-264.
- [10] GB 11893—89.水质总磷的测定 钼酸铵分光光度法[S].北京:中国环境工业出版社,1889-12-25.
- [11] 黄敏.钼酸铵分光光度法准确度测定地表水中总磷的研究[J].环境科学与管理,2017,42(9):141-143.
- [12] 陈录华.循环水总磷酸盐测定方法的改进[J].大氮肥,1999,22(4):283-286.■

《现代化工》欢迎广大作者踊跃投稿,投稿系统:<http://www.xdhg.com.cn>