

文章编号: 0254 - 5357(2011)05 - 0555 - 05

微波消解 - 磷钒钼黄光度法测定海洋沉积物中总磷

夏炳训, 宋晓丽, 丁 琳, 姜军成, 杨鲁宁

(国家海洋局烟台海洋环境监测中心站, 山东 烟台 264006)

摘要: 采用微波消解样品, 磷钒钼黄光度法测定海洋沉积物中总磷。优化了消解用酸的种类和用量、消解时间、消解温度等微波消解条件。选择 HNO_3 作为消解剂, 消解最终温度 190°C , 保持时间 15 min, 总磷的测定快速和准确。探讨了显色酸度(微波消解液是否需要赶酸)和稀释倍数等测定条件。对两种国家一级沉积物标准物质 GBW07314 和 GBW07311 进行分析验证, 测定值与标准值相符, 相对标准偏差(RSD, $n=6$) 分别为 0.74% 和 1.66%。与常规消解方法进行比对实验, 测定结果无显著性差异。与国标 GB 17378.5 方法相比, 该法具有简单、快速、准确、空白值低、环境污染少等优点。在实际样品测定中, 取得了满意的结果, 适用于海洋沉积物中总磷的测定。

关键词: 微波消解; 磷钒钼黄光度法; 海洋沉积物; 总磷

Determination of Total Phosphorus in Marine Sediments by Microwave Digestion-Phosphorus Vanadium Molybdenum Yellow Spectrophotometry

XIA Bing-xun, SONG Xiao-li, DING Lin, JIANG Jun-cheng, YANG Lu-ning

(Marine Environmental Monitoring Central Station of Yantai, State Oceanic Administration,
Yantai 264006, China)

Abstract: A new method to determine total phosphorus in marine sediments by phosphorus vanadium molybdenum yellow spectrophotometry with microwave digestion is presented in this paper. The working parameters of the microwave digestion instrument, including digestion reagent species and dosage, digestion time and temperature were optimized. The samples were dissolved by HNO_3 at the temperature of 190°C for 15 min. The determination conditions including acidity for color-display and dilution factor were discussed to achieve a fast and accurate measurement for total phosphorus. The method has been validated by determination of total phosphorus in National Standard Reference materials GBW0731 and GBW07311. The results are in agreement with certified values and have a precision of 0.74% and the relative standard deviation (RSD, $n=6$) of 1.66%. Compared with the traditional digestion method, there is no significant difference between the two methods. However, the microwave digestion method is simple, rapid, accurate, low blank and contributes less pollution, compared to the National Standard method of GB 17378.5. Results of actual samples indicate that the method is suitable for the determination of total phosphorus in marine sediments.

Key words: microwave digestion; phosphorus vanadium molybdenum yellow spectrophotometry; marine sediments; total phosphorus

收稿日期: 2010 - 12 - 21; 接受日期: 2011 - 03 - 04

作者简介: 夏炳训, 工程师, 主要从事海洋环境监测与评价工作。E-mail: xbxun@126.com。

磷是海洋生态系统中重要的生源要素,是海洋浮游植物生长和繁殖所必需的成分,也是海洋初级生产力和食物链的基础元素。沉积物作为海洋水体中磷的源与汇,对海洋环境中磷的循环起着至关重要的作用^[1-4]。因此,沉积物中总磷(TP)的测定,越来越成为海洋环境监测中一个重要的测定项目。目前,海洋沉积物中总磷的测定通常采用磷钒钼黄光度法^[5],该法前处理过程繁琐、费时,一批样品通常需要消解3 h左右,与目前的分析测定技术相比,差距太大,很不适应大批量样品的处理,严重影响了整个分析测定效率。近些年来,微波溶样技术因为具有高效、快速、易于控制、试剂用量少、空白值低、不污染工作环境、自动化程度高等优点^[6],已得到了充分的发展,并在生物^[7-10]、地质^[11-14]、环境^[15-18]、食品^[19-23]、冶金^[24-27]等领域得到了广泛的应用,有逐步取代传统的湿法消解的趋势。目前,微波溶样技术用于海洋沉积物中重金属的报道比较多^[28-31],但尚未见应用于海洋沉积物中总磷的报道。本文利用密闭微波消解系统对海洋沉积物中总磷进行消解,克服了传统消解方法的缺点,取得满意结果。

1 实验部分

1.1 主要仪器

WFJ-2100型可见分光光度计(上海尤尼柯仪器有限公司);MARSXpress微波消解系统(美国CEM公司)。

1.2 标准溶液和主要试剂

磷标准储备溶液:300 mg/L(国家海洋环境监测中心)。

磷标准溶液(3.00 mg/L):准确移取1.00 mL磷标准储备溶液,用水稀释至100 mL,混匀。

GBW07314近海海洋沉积物标准物质:(646±61) μg/g,国家海洋局海洋二所生产;GBW07311水系沉积物标准物质:(255±27) μg/g,中国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所生产。

钒钼酸铵显色剂:称取1.25 g偏钒酸铵于烧杯中,加入250 mL浓HNO₃;另称取25 g钼酸铵溶解于400 mL水中。在冷却的条件下将两种溶液混合,用水稀释至1000 mL。

浓H₂SO₄,HNO₃,HCl,H₂O₂。

所有实验用水均为超纯水;试剂均为分析纯。

1.3 实验方法

1.3.1 样品消解

准确称取0.25 g(精确至0.0001 g)沉积物干样于

聚四氟乙烯微波消解罐中,加数滴水使样品湿润,加入8 mL浓HNO₃,预消解15 min,待反应平稳、泡沫基本消除后,旋紧盖子,放入微波消解仪中,按表1中的消解条件进行消解,消解完毕后,全部洗入25 mL比色管中,用水定容至刻度,混匀,待测。同时做空白实验。

表1 微波消解条件

Table 1 Conditions of microwave digestion

步骤	功率 P/W	比例/%	升温时间 t/min	温度 θ/℃	保持时间 t/min
1	1600	100	5	120	1
2	1600	100	5	160	5
3	1600	100	4	190	15

1.3.2 样品测定

于25 mL比色管中依次加入磷标准溶液0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL,加入5.0 mL钒钼酸铵显色剂,用水定容至刻度,摇匀。10 min后,用1 cm比色皿于波长420 nm处测定吸光度并绘制标准曲线。取10.00 mL待测液于25 mL比色管中,加入5.0 mL钒钼酸铵显色剂,用水稀释至刻度,摇匀。按上述步骤进行测定,在标准曲线上查得浓度并计算样品中总磷的含量。

2 结果与讨论

2.1 微波消解条件的确定

对密闭式微波消解效果影响最大的是微波强度、酸的种类、比例及消解时间等,应尽量选择最佳条件进行样品消解,以达到省时、省力,且分解完全的目的^[32]。

2.1.1 消解用酸的种类和用量

消解试剂种类和用量的选择主要取决于待消解样品的基体组成、待测元素的化学性质和含量等因素。近海表层沉积物主要是由碎屑、生物遗体形成的泥和沙,以粉砂质黏土居多,无机成分和有机成分共存。针对海洋沉积物的这些特点,本文选择HNO₃、HNO₃-H₂O₂、HNO₃-H₂SO₄、H₂SO₄-H₂O₂、王水、王水-H₂O₂等7种消解体系,按表1中的条件对近海海洋沉积物标准物质GBW07314进行微波消解试验。MARSXpress微波消解系统要求消解时溶剂量最少为8 mL,最多不超过30 mL。在称样量为2.5 g的情况下,本文选择消解酸用量为8 mL。测定结果见表2。

由表2可以看出,H₂SO₄、H₂SO₄-H₂O₂消解体系的测定值非常低,HNO₃-H₂SO₄消解体系的测定值也

偏低,这些消解体系中都含有 H_2SO_4 ,可能是 H_2SO_4 的沸点比较高,样品消解不完全所致;王水、王水- H_2O_2 消解体系的测定值都非常高,原因是消解液呈现黄色,与磷钒钼黄络合物的黄色产生了叠加,导致测定值严重高于标准值; HNO_3 和 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 消解体系消解完全并且试液澄清,符合总磷测定要求,但 $\text{HNO}_3-\text{H}_2\text{O}_2$ 消解体系的测定值稍稍偏离标准值范围。另外,从表2还可以看出,加 H_2O_2 的混合消解体系的测定值普遍低于单独使用一种酸的测定值,故本文选择 HNO_3 作为消解剂。

表2 不同消解体系总磷测定结果比较

Table 2 Comparison of analytical results of total phosphorus under different digestion system

消解体系	消解液颜色	$w(\text{TP})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$	
		平均值($n=4$)	标准值
8 mL HNO_3	无色	644	646 ± 61
8 mL $\text{HNO}_3-1\text{ mL H}_2\text{O}_2$	无色	581	
4 mL $\text{HNO}_3-4\text{ mL H}_2\text{SO}_4$	无色	442	
8 mL H_2SO_4	无色	185	
8 mL $\text{H}_2\text{SO}_4-1\text{ mL H}_2\text{O}_2$	无色	121	
8 mL 王水	淡黄色	4431	
8 mL 王水-1 mL H_2O_2	淡黄色	3325	

2.1.2 消解温度和保持时间

温度是消解反应中最重要的参数,它最终决定消解效果的好坏,但同时也导致了罐内压力的增加,带来了安全隐患。本文根据 MARSXpress 密闭微波消解系统的特点,首先进行预消化试验,通过观察实时温度/压力曲线,找出样品的温度反应临界点,初步确定消解的最终温度为 185°C ,保持时间为15 min,然后在 $180\sim190^\circ\text{C}$ 范围内,以 HNO_3 为消解剂对标准物质 GBW07314 进行不同保持时间的试验,测定结果见表3。

表3 不同消解温度和保持时间下总磷的测定结果

Table 3 Analytical results of total phosphorus with microwave digestion at different temperature and time

最终温度 $t/^\circ\text{C}$	保持时间 t/min	$w(\text{TP})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
		本法分次测定值				平均值
180	10	416	420	423	419	420
180	15	440	434	438	433	436
180	20	448	452	462	457	455
185	10	527	530	522	524	526
185	15	540	537	542	543	541
185	20	555	560	558	551	556
190	10	637	631	633	640	635
190	15	644	647	645	641	644
190	20	648	642	647	650	647

从表3可以看出,温度是消解完不完全的决定因素,保持时间对消解效果影响不是很大。在 180°C 和 185°C 消解温度下,保持时间为10、15、20 min时,测定结果均不在标准值范围内; 190°C 消解温度下,不同保持时间的测定值都在标准值范围内。考虑到快速和准确性,本文选择消解的最终温度为 190°C ,保持时间为15 min。

2.1.3 样品的称样量

称样量的大小首先应考虑检测方法的灵敏度和检出限,要求消解液定容后的浓度要高于检出限,一般高于检出限几倍,几十倍更好,同时还要考虑样品的均匀性和代表性,这将影响检测结果的准确性。上述两方面都希望称样量不能太小,要多一些好,但从安全性来说,微波消解又要求称样量要少些好,因为样品量越多,试样与酸在密闭系统中反应产生的气体越多,压力就越大,如果反应很激烈,产生的气体非常快,使压力瞬间增大,就有引起爆炸的危险,所以要限制称样量^[33-34]。通常无机样品称样量为0.2~2 g,有机样品为0.1~1 g。在确定酸用量(8 mL)的情况下,称取不同量的标准物质 GBW07314 进行分析,因其最小取样量要求为0.20 g,故本文分别称取0.25 g和0.50 g样品进行实验。结果表明,0.50 g样品量的消解液浑浊不清,有大量沉淀存在,且沉淀呈淡黄色,说明称样量过大、消解不完全;0.25 g样品量的消解液无色透明,只有少量的沉淀存在,沉淀呈淡灰白色,说明消解完全,故本文选择称样量为0.25 g。

2.2 测定条件的确定

2.2.1 显色酸度

磷钒钼黄法要求比色液中酸的浓度(即终浓度)范围很宽,极限是 $0.04\sim1.6\text{ mol/L}(\text{H}^+)$,最好为 $0.5\sim1.0\text{ mol/L}$ 。酸度太高显色不完全或不显色,太低则可能生成沉淀或其它物质的颜色^[35]。不少学者也对此作了大量的研究,瞿蓓菁等^[36]指出酸度应控制在 $0.2\sim0.8\text{ mol/L}$,酸度小于 0.2 mol/L 偏钒酸铵与钼酸铵形成桔黄色的钒钼络合物,使测定吸光度偏高;酸度大于 0.8 mol/L 显色速度慢,重现性较差,而且灵敏度降低。王爱萍等^[37]在不同酸度下测定显色溶液的吸光度,发现溶液最适宜的酸度范围为 $0.5\sim1.0\text{ mol/L}$,酸度不足时,即使溶液中不存在正磷酸根,也会产生浅黄色;酸度过大时,显色时间较长,磷的显色受到抑制,显色反应不完全,使测定结果偏低。为了考察消解液中的酸度是否合适,本文对标准物质 GBW07314 按实验方法消解后,进行了赶酸与不赶酸实验。表4结果

表明,赶酸的测定结果大大高于不赶酸的测定结果,这可能是赶酸后样品中的酸度太低造成的。由此可见,样品处理过程中的酸度合适,不需进行赶酸处理。

表4 微波消解液赶酸与不赶酸测定结果比较

Table 4 Comparison of analytical results of total phosphorus microwave digestion with acid and without acid

赶酸情况	$w(\text{TP})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
	分次测定值				平均值
不赶酸	645	641	644	647	644
赶酸	2462	2551	2483	2521	2504

2.2.2 稀释倍数

消解液稀释倍数过大或过小都将影响测定结果的准确性,稀释倍数应根据称样量的多少,同时还应考虑稀释后试液的酸度。在上述确定的实验条件下,分别移取5、10、20 mL待测液按上述样品测定步骤进行测定(即对待测液分别稀释5倍、2.5倍和1.25倍进行测定)。结果发现,稀释2.5倍进行测定比较合适,故本文选择稀释2.5倍进行实验。

2.3 方法精密度和准确度

按实验方法对近海海洋沉积物标准物质(GBW07314)和水系沉积物标准物质(GBW07311)进行6次平行测定,测定结果列于表5。两种标准物质的平均值分别为642 $\mu\text{g/g}$ 、252 $\mu\text{g/g}$,相对标准偏差(RSD)分别为0.74%和1.66%,可见该方法具有良好的准确度和精密度。

表5 方法精密度与准确度数据

Table 5 Precision and accuracy tests of the method

标准物质 编号	$w(\text{TP})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$						RSD/%
	分次测定值					平均值	
GBW07314	644	641	647	634	645	639	0.74
GBW07311	247	256	253	249	251	258	1.66

2.4 微波消解与常规消解方法比对

分别用微波消解法和常规消解法(电热板消解)^[5],对莱州湾近海沉积物样品以及分析空白进行4次平行测定。由表6测定结果可以看出,微波消解法的空白值明显低于常规消解法的空白值,这主要是由于微波消解法是在密闭的状态下消解,避免了外部环境的污染,而常规消解法是在敞开的状态下消解,外部环境和人为的污染比较大。

为了判定两种消解方法之间有无显著性差异,

对两法的样品测定结果用配对 t 检验法加以检验,经计算 $t=1.14$, $t_{\alpha(0.05)}=3.18$, $t<t_{\alpha(0.05)}$ 。由此可见,微波消解法与常规消解法之间不存在显著性差异,两者的测定结果有较好的一致性。

表6 微波消解法和常规消解法测定总磷结果比较

Table 6 Comparison of analytical results of total phosphorus between microwave digestion and traditional digestion

消解方法	分析空白		$w(\text{TP})/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$				
	分次测定值		平均值	分次测定值		平均值	
微波消解法	0.018	0.021	0.019	243	240	238	242
	0.019	0.019					
常规消解法	0.030	0.031	0.030	240	232	243	237
	0.029	0.030					

3 结语

采用微波溶样技术对海洋沉积物中总磷进行前处理,大大提高了工作效率,减轻了工作强度,并且操作简便,自动化程度高,实验结果准确、重复性好、空白值低。与传统的电热板消解法相比,无显著性差异,已应用于实际样品的测定中,取得了满意的效果,值得推广和应用。

4 参考文献

[1] 冯世筌,李凤岐,李少菁. 海洋科学导论[M]. 北京:高等教育出版社,1999:136-144.

[2] 李学刚,宋金明,牛丽凤,袁华茂,李宁,戴纪翠. 近海沉积物中氮磷的同时测定及其在胶州湾沉积物中的应用[J]. 岩矿测试,2007,26(2):87-92.

[3] 郑盛华,王宪. 青岛外海沉积物中磷的分布[J]. 科学技术与工程,2005,5(24):1881-1884.

[4] 徐青,吴怡,廖梦霞,邓天龙. 水环境中氮磷形态分析方法研究进展[J]. 岩矿测试,2008,27(2):137-140.

[5] GB 17378. 5—2007,海洋监测规范,第5部分:沉积物分析[S].

[6] 徐玉宏. 微波技术在样品处理中的应用[J]. 化学分析计量,2006,15(1):68-70.

[7] 乔爱香,曹磊,江治,赵斌,汤志云. 干法灰化和微波消解-电感耦合等离子体发射光谱法测定植物样品中22个主微量元素[J]. 岩矿测试,2010,29(1):29-33.

[8] 李刚,高明远,诸堃. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定植物样品中微量元素[J]. 岩矿测试,2010,29(1):17-22.

[9] 邬春华,吕元琦,袁倬斌. 微波消解原子荧光光谱法测定

- 生物样品中砷汞[J]. 理化检验:化学分册,2006,42(1):41-42.
- [10] 杨福成,裴雯. 微波消解-双道原子荧光光谱法同时测定血中的汞和砷[J]. 中国工业医学杂志,2008,21(3):196-198.
- [11] 白艳丽,王利佳,刘秀芝. 微波消解-原子吸收光度法测定土壤中的铜锌镍铬锰铅镉[J]. 黑龙江环境通报,2008,32(4):58-60.
- [12] 李志伟,邵自安,任文岩,高志军,李艳华. 微波消解电感耦合等离子体质谱法测定黑色页岩中稀有稀土元素[J]. 岩矿测试,2010,29(3):259-262.
- [13] 董炜峰,曾松福,吴俊文,郑崇荣. 微波消解仪在海洋沉积物重金属环境有效态及全量分析形态分析中的应用[J]. 海洋通报,2008,27(1):116-120.
- [14] 王爱平. 一次微波消解原子荧光法测定土壤中砷汞[J]. 微量元素与健康研究,2005,22(6):44-45.
- [15] 刘波,张凌云,丁文捷. 微波消解-ICP-AES快速测定污泥中的铜、铅、锌、镉、铬、镍、锰和磷[J]. 光谱实验室,2004,21(4):826-829.
- [16] 薛军,王伟,汪群慧. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法分析垃圾焚烧灰中重金属元素[J]. 冶金分析,2007,27(12):28-31.
- [17] 郭玉凤,宋娅丽,崔建生,李敏. 微波消解-UV光度法快速测定生活污水中的总氮[J]. 中国卫生检验杂志,2003,13(1):125.
- [18] 李萍,马志峻,王晓云. 微波消解-原子荧光光谱法测定生活垃圾中砷和汞[J]. 环境卫生工程,2009,17(5):38-39.
- [19] 张慧,高勤芬,李鑫,张东雷. 微波消解-ICP-AES法同时测定火腿中多种元素[J]. 食品与机械,2010,26(1):61-63.
- [20] 赖榕,丘福保,徐镇耿,欧阳钢锋,朱芳. 微波消解-溶出伏安法对食品中铜、铅、镉的同时测定[J]. 分析测试学报,2010,29(2):203-206.
- [21] 李巧玲,陈则华. 微波消解光度法测定奶粉中的磷[J]. 食品科学,2007,28(6):302-305.
- [22] 朱力,杨大鹏,刘裕婷. 微波消解氢化物发生-原子荧光光谱法测定罐头食品中汞和锡[J]. 理化检验:化学分册,2007,43(3):185-186,190.
- [23] 李波,崔杰华,王颜红,王俊伟,王伟. 应用一种微波消解液直接测定食品中7种元素[J]. 中国测定技术,2008,34(2):89-91.
- [24] 王振坤,李昇,姚传刚,王虹,王昊云,杨丽飞,郭军. 微波消解-电感耦合等离子体原子发射光谱法测定高碳铬铁中硅磷[J]. 冶金分析,2010,30(2):62-65.
- [25] 齐剑英,李祥平,王春林,刘娟,陈永亨,常向阳,吴颖娟,张平. 微波消解-电感耦合等离子体质谱法测定黄铁矿中重金属元素[J]. 冶金分析,2007,27(12):1-6.
- [26] 陈宗保,蔡恩钦,谢建鹰. 微波消解-亮绿SF-过氧化氢体系催化动力学光度法测定铜尾矿中痕量铜(II)[J]. 冶金分析,2010,30(6):54-57.
- [27] 刘顺琼,吕泽娥,陈永欣,刘国文,马丽方,蔡维专. 微波消解-等离子体发射光谱法测定锰矿石中硅铝铁磷[J]. 冶金分析,2007,26(3):241-242.
- [28] 张勇,陈俊,冯佳和. 微波消解-FAAS测定广州海域沉积物中的铜和铬[J]. 中国测定,2009,35(2):90-92.
- [29] 简慧兰,殷小琴,张健夫. 微波消解-原子吸收光谱法测定沉积物中Cu、Zn、Pb、Cd和Cr[J]. 光谱实验室,2007,24(2):138-141.
- [30] 刘树函,余宗莲. 微波消解原子荧光测定沉积物中的汞[J]. 海洋地质动态,2007,23(9):35-36.
- [31] 马新东,马永安,贺广凯,韩庚辰. 微波消解-原子荧光法测定海洋沉积物中As的研究[J]. 海洋环境科学,2007,26(5):479-480,487.
- [32] 许萍,牟仁祥,曹赵云,陈铭学. 密闭式微波消解方法综述[J]. 光谱实验室,2009,26(1):57-59.
- [33] 杜萍,刘晓松. 密闭微波消解技术概述[J]. 中国卫生检验杂志,2008,18(8):1701-1703.
- [34] 罗琦林,倪海燕. 浅论微波消解[J]. 天津化工,2008,22(2):58-60.
- [35] 鲍士旦. 土壤农化分析[M]. 北京:农业出版社,1986:216-217.
- [36] 瞿筱菁,唐国平. 磷钼钒黄比色法测定循环水中磷酸盐的探讨[J]. 大氮肥,2001,24(5):351-354.
- [37] 王爱萍,刘立君,梁秀丽,姚旭霞,周彤. 钒钼黄光度法测定有机化合物中的微量磷[J]. 化学分析计量,2007,16(2):49-50.