

微波消解—(ICP-OES)法测定污水中总磷

娄红杰

(国能榆林化工有限公司, 陕西榆林 719300)

[摘要] 磷是生命活动的必需元素,也是导致湖泊水体富营养化的关键营养元素。工业废水和生活污水中常含有大量的磷,需经过处理后方可排放或回用。因此,对污水中的总磷含量进行监测十分必要。建立了微波消解—电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)测定污水中总磷的方法。水样经硫酸钾和硫酸微波消解后,在多谱拟合技术(MSF)模式下采用ICP-OES法测定水中总磷。最佳测量条件:射频功率为1 400 W,等离子气流量为15.0 L/min,雾化气流量为0.65 L/min,辅助气流量为0.2 L/min,蠕动泵流速为1.5 mL/min,观测高度15 mm,观测方式为轴向,分析谱线为P 213.617 nm。磷的线性范围为0~50 mg/L,检出限(3.143 s)为0.01 mg/L,加标回收率在98.0%~100.5%,水样测定值的RSD($n=6$)为0.43%~5.71%,标准溶液测定结果的相对误差在-1.04%~0.80%。

[关键词] 微波消解;电感耦合等离子体发射光谱法;总磷

[中图分类号] X832 **[文献标识码]** A **[文章编号]** 1005-829X(2022)04-0147-05

Determination of total phosphorus in wastewater by microwave digestion-(ICP-OES)

LOU Hongjie

(China Energy Yulin Chemical Co., Ltd., Yulin 719300, China)

Abstract: As an essential element for life activities, phosphorus is also a key nutrient that causes eutrophication in waters. Industrial wastewater and domestic sewage contain large amounts of phosphorus that need to be treated before discharge or reuse. It is necessary to determine the total phosphorus content in wastewater. A microwave digestion-inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES) was developed to determine total phosphorus in wastewater. After microwave digestion of water samples with potassium sulfate and sulfuric acid, the content of total phosphorus in water was determined by ICP-OES under MSF mode. Optimal measurement conditions were RF power of 1 400 W, plasma gas flow rate of 15.0 L/min, atomizing gas flow rate of 0.65 L/min, auxiliary gas flow rate of 0.2 L/min, peristaltic pump flow rate of 1.5 mL/min, observation height of 15 mm, observation mode of axial direction, and analysis spectral line of P 213.617 nm. The linear range of phosphorus was 0–50 mg/L, the detection limit(3.143 s) was 0.01 mg/L, the recovery rate was in the range of 98.0%–100.5%, the relative standard deviation ($n=6$) of sample was 0.43%–5.71%, and the relative error of standard solutions was in the range of -1.04%–0.80%.

Key words: microwave digestion; inductively coupled plasma-optical emission spectroscopy; total phosphorus

磷是评价污水的重要监测项目,也是反映水体受污染程度的重要指标之一。准确且批量测定污水中的磷含量对于控制污水排放及回收利用^[1]非常必要。总磷的测定通常分两步:将样品中不同形态的磷消解转化为可被检测的磷酸盐;测定消解后样品中的磷酸盐或磷浓度。目前总磷的测定方法主要有

钼酸铵分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、色谱法及电感耦合等离子体原子发射光谱法等。我国测定总磷多采用钼酸铵分光光度法(GB 8978—1996)。但钼酸铵分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、色谱法存在消解时间长、操作过程繁琐、条件不易控制,易引起手工误差、干扰大,测定过程

[基金项目] 国家能源集团国能榆林化工有限公司科技创新项目(YLHG-0-01)

使用有毒有害试剂^[2]等问题。

近年来发展起来的电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)具有灵敏度、准确度和精密度高,线性宽,分析速度快及对元素有特异选择性的特点,较适合磷的测定^[3]。但检测过程中磷元素的谱线强度较弱,且存在较强的连续背景干扰和光谱干扰(HJ 776—2015),在普通模式下检出限较高、精密度低^[4],且样品分析前需进行消解。笔者采用微波消解^[5]前处理技术并结合 ICP-OES,在多谱拟合技术(MSF)模式下建立了微波消解—(ICP-OES)法对污水中的总磷含量进行测定。

1 实验部分

1.1 主要仪器与试剂

TOPware-CX100 型微波消解仪(带 TFM 压力罐和镍合金防爆膜),德国耶拿分析仪器公司。

OPTIMA 8000DV 型电感耦合等离子体发射光谱仪,PerkinElmer(上海)有限公司;Milli-Q Advantage A10 型纯水机,法国 Millipore 公司;MSA224S-1CE-DU 型电子分析天平(0.1 mg),德国赛多利斯公司。

硫酸,质量分数 98%,优级纯;过硫酸钾,优级纯;氩气,纯度≥99.996%;氮气,纯度≥99.999%。

水质总磷(以 P 计)标准溶液:GSB07-3169-2014,1.07 mg/L($k=2$,不确定度 2%);BWZ7086-2016,5 mg/L($k=2$,不确定度 9%);BWZ6923-2016,50 mg/L($k=2$,不确定度 3%)。

干扰物标准贮备溶液:铁标液 BWB2049-2016,铜标液 BWZ6635-2016,均为 10 mg/L,扩展不确定度均为 4%($k=2$)。

实验用水为超纯水,由纯水机制备。

1.2 溶液配制

质量分数为 25% 硫酸:量取 160 mL 浓硫酸,搅拌下加入水中,稀释至 1 000 mL。

干扰物铜标液(1 mg/L)、干扰物铁标液(5 mg/L),由标准贮备溶液稀释制得。

1.3 实验方法

(1)试样消解。移取振荡混合均匀的试样 10 mL(总磷较高的试样可适量少取),移入消解管中,加入 0.25 g 过硫酸钾和 0.2 mL 25% 硫酸溶液,混匀后加盖放入微波消解仪内消解,消解结束冷却后移至 50 mL 容量瓶中,用纯水稀释至标线,混匀。

(2)试样测定。用纯水冲洗 ICP-OES 仪进样系统直至空白强度值降至最低,待分析信号稳定后,在建立 MSF 校准曲线相同条件下进行测定。

(3)空白测试。以超纯水代替水样进行测定。

2 结果与讨论

2.1 微波消解参数优化

(1)微波消解参数的设置。合适的酸体系有利于加快破坏有机物,同时准确的温度控制才能达到理想的消解效果。根据样品基体类型、仪器型号和实际经验,设置消解参数为工作压力 4 MPa、升温时间 5 min、消解温度 200 ℃、消解时间 5 min。

(2)最优消解液的选择。考察了盐酸、硝酸、硫酸、过硫酸钾的消解效果,选择适当的混合消解剂与用量,并注意酸的加入顺序,尽量避免使用高氯酸。在设定参数下对试样进行微波消解,随后将 pH 调至中性,移至 50 mL 比色管中进行钼酸铵分光光度法显色,测定吸光度。对比国标法(硝酸+高氯酸)消解后显色的吸光度,选择最大吸光度且与国标法吸光度无显著差异对应的消解液为最优消解液。以某煤经甲醇制烯烃企业混合水样[甲醇制烯烃(MTO)急冷水+煤气化污水+甲醇污水]为试样测定吸光度,结果见表 1。

表 1 不同消解液的吸光度测定结果

Table 1 Results of absorbance under different digestion solutions

序号	消解液	吸光度
1	10 mL 试样+0.25 g 过硫酸钾+0.2 mL 25% 硫酸	0.642 2
2	10 mL 试样+0.5 mL 浓硝酸+1 mL 25% 硫酸	0.619 5
3	10 mL 试样+0.6 mL 浓盐酸+0.2 mL 浓硝酸(王水)	0.614 3
4	10 mL 试样+0.6 mL 浓硝酸+0.2 mL 浓盐酸(逆王水)	0.620 4
5	10 mL 试样在硝酸+高氯酸中消解	0.638 5

由表 1 可见,1#消解液对应的吸光度最大,与国标法显色下的吸光度无显著差异且接近,因此选择最优消解液为 0.25 g 过硫酸钾+0.2 mL 25% 硫酸。水样在最优消解液条件下测得的吸光度为 0.642 2,高于国标法的吸光度(0.638 5),说明消解完全。

2.2 ICP-OES 测定条件选择

ICP-OES 设定条件为等离子气流量 15.0 L/min、辅助气流量 0.2 L/min、蠕动泵流速 1.5 mL/min,观测方式为轴向,重复 3 次,对总磷测定的主要影响因素:分析谱线(波长)、射频功率、雾化气流量、观测高度进行优化选择。

2.2.1 分析谱线(波长)选择

ICP-OES法存在元素间的光谱干扰,因此应选择发射净强度大、共存元素谱线干扰较少、信背比高的谱线为待测元素的分析谱线^[6]。磷元素的测定波长通常有177.434、178.287、213.617、214.914 nm,其中177.434、178.287 nm属于真空紫外区,发射净强度低,不宜采用。而213.617、214.914 nm的谱线虽然发射净强度高,但在普通模式下易受连续背景干扰和光谱重叠干扰。磷元素在213.617 nm下有2条共存元素谱线干扰(铜和铁),在214.914 nm下有3条共存元素谱线干扰(铜、钼、钨)^[7]。根据元素间的相互干扰情况,选择213.617 nm作为测定波长。

2.2.2 射频功率选择

采用5 mg/L有证磷标准溶液,以213.617 nm作为测定波长,考察射频功率为1 000~1 500 W时磷标准溶液的信号强度变化,如图1所示。

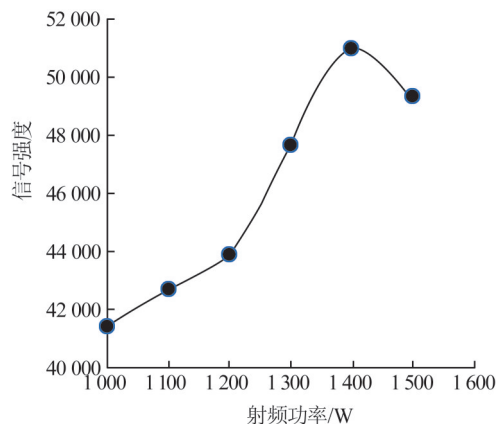


图1 射频功率对信号强度的影响

Fig. 1 Effect of radio frequency power on signal intensity

由图1可见,随着射频功率的增加,磷分析谱线信号强度增大;射频功率为1 400 W时信号强度最大,此后随着射频功率的增加,信号强度下降。为确保磷被充分激发,具有较好的信号强度,选择射频功率为1 400 W。

2.2.3 观测高度选择

取5 mg/L有证磷标准溶液,测定波长为213.617 nm、射频功率为1 400 W,考察观测高度(8、10、12、15、18、20 mm)对标准溶液信号强度的影响,结果见图2。

由图2可见,随着观测高度的增加,分析谱线信号强度增大;观测高度为15 mm时信号强度最大,选择其为最佳观测高度。

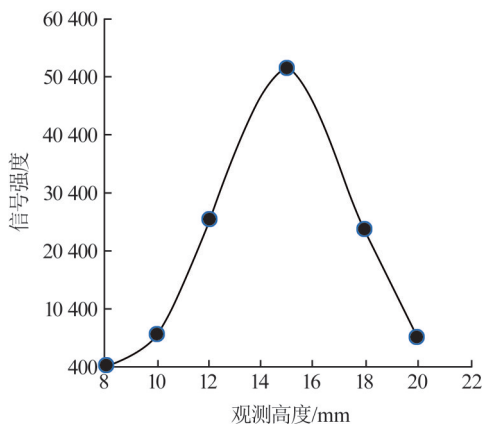


图2 观测高度对信号强度的影响

Fig. 2 Effect of observed height on signal intensity

2.2.4 雾化气流量选择

取5 mg/L有证磷标准溶液,在测定波长为213.617 nm、射频功率为1 400 W、观测高度为15 mm的条件下,考察雾化气流量(0.50~0.95 L/min)对标准溶液信号强度的影响,如图3所示。

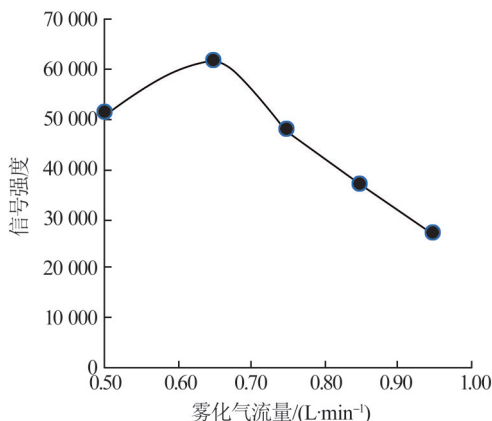


图3 雾化气流量对信号强度的影响

Fig. 3 Effect of atomizing gas flow rate on signal intensity

由图3可知,随着雾化气流量的增大,分析谱线信号强度增大;雾化气流量为0.65 L/min时信号强度最大,此后雾化气流量继续增大,信号强度下降。选择雾化气流量为0.65 L/min。

综上,确定ICP-OES最佳测量条件:射频功率为1 400 W、等离子气流量15.0 L/min、雾化气流量为0.65 L/min、辅助气流量为0.2 L/min、蠕动泵流速为1.5 mL/min、观测高度为15 mm,观测方式为轴向,重复3次,分析谱线为P 213.617 nm。

2.3 MSF模型与校准曲线的建立

在ICP-OES最佳测量条件下依次扫描空白样品

(0.25 g 过硫酸钾+0.2 mL 25% 硫酸+10 mL 纯水)、P 标液(10 mg/L)、干扰物 Cu 标液(1 mg/L)和 Fe 标液(5 mg/L),建立磷元素的 MSF 校正曲线模型。

分别移取一定体积标准溶液(BWZ6923—2016, 50 mg/L),依次配制一系列总磷标准溶液,其质量浓度分别为 0、5、10、20、50 mg/L,用消解液(0.25 g 过硫酸钾+0.2 mL 25% 硫酸)进行微波消解,经纯水稀释后绘制总磷标准曲线。将标准溶液由低浓度到高浓度依次导入 ICP-OES 仪中,按测量条件在 MSF 模式下测定发射强度,以磷质量浓度 c 为横坐标,发射强度 I 为纵坐标,建立磷元素的校准曲线,如图 4 所示。其线性方程为 $c=0.000\ 175\ 6I-0.375\ 8$,相关系数 0.999 8。

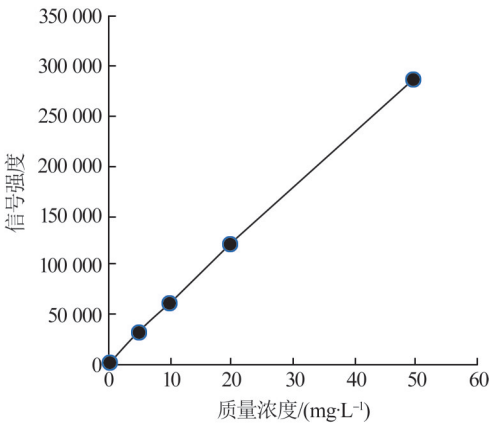


图 4 磷元素的 MSF 校准曲线

Fig. 4 MSF calibration curve of phosphorus element

2.4 检出限

根据 HJ 168—2020《环境监测分析方法标准制订技术导则》,在 MSF 模式下重复测定 7 次空白试

样,计算标准偏差(s)。按 3.143 倍的标准偏差值计算方法检出限,得出该法检出限为 0.01 mg/L。空白试样测定结果见表 2。

表 2 空白试样测定结果及检出限

Table 2 Determination results and detection limit of blank reagent				
项目	信号强度	质量浓度/(mg·L ⁻¹)	标准偏差	检出限/(mg·L ⁻¹)
数值	548.6	-0.279	0.003 6	0.01
	526.7	-0.283		
	538.5	-0.281		
	535.2	-0.282		
	581.0	-0.274		
	576.9	-0.274		
	551.4	-0.279		

2.5 精密度

采用微波消解—(ICP-OES)法,分别对 MTO 急冷水、调节罐出水、MBR 产水、甲醇污水、BAF 出水等实际水样进行平行测定(6 次),计算测定值的相对标准偏差(RSD),结果见表 3。

由表 3 可知,微波消解—(ICP-OES)法的测定结果均接近硝酸-高氯酸消解分光光度法的测定值,经 t 检验分析无显著性差异。相对标准偏差为 0.43%~5.71%,表明该方法有良好的精密度^[8]。

2.6 准确度

采用微波消解—(ICP-OES)法对 1.07、5、50 mg/L 的有证总磷(以 P 计)标准溶液进行测定,结果如表 4 所示。

由表 4 可见,3 种标准溶液的测定结果均在标准值的保证值范围内,相对误差为-1.04%~0.80%,该方法具有较高的准确度。

表 3 精密度试验结果

Table 3 Results of precision test

项目	样品质量浓度*/(mg·L ⁻¹)	测定值/(mg·L ⁻¹)	平均值/(mg·L ⁻¹)	RSD/%
MTO 急冷水	13.57	13.60、13.38、13.52、13.46、13.57、13.43	13.49	0.63
调节罐出水	6.78	6.84、6.76、6.80、6.78、6.78、6.82	6.80	0.43
MBR 产水	0.95	0.94、0.95、0.94、0.94、0.94、0.95	0.94	0.53
甲醇污水	0.08	0.07、0.07、0.06、0.07、0.07、0.07	0.07	5.71
BAF 出水	1.11	1.15、1.13、1.14、1.14、1.13、1.13	1.14	0.70

注: *为硝酸-高氯酸消解分光光度法的平行测定结果。

表 4 准确度试验结果

Table 4 Results of accuracy test

项目	标准值/(mg·L ⁻¹)	测定值/(mg·L ⁻¹)	平均值/(mg·L ⁻¹)	相对误差/%
标样 1	1.07	1.05、1.07、1.05、1.06、1.06、1.07	1.06	-0.93
标样 2	5.00	5.05、5.03、5.04、5.04、5.05、5.03	5.04	0.80
标样 3	50.00	49.67、49.29、49.50、49.44、49.58、49.39	49.48	-1.04

2.7 标准添加回收试验

在BAF出水、调节罐出水、MTO急冷水样中分别加入一定量不同浓度的总磷标准溶液(由50 mg/L

有证标液稀释而得),进行标准添加回收率试验,结果见表5。

表5 标准添加回收率试验结果

Table 5 Test results of standard addition recovery rate

项目	样品值/(mg·L ⁻¹)	加标量/(mg·L ⁻¹)	实测值/(mg·L ⁻¹)	回收率P/%	回收率平均值 $\bar{P}$ /%	标准偏差(S $\bar{P}$)/%
BAF出水	0.96	1.00	1.94	98.0	99.5	0.96
		2.00	2.97	100.5		
调节罐出水	6.15	5.00	11.09	98.8		
		10.00	16.18	100.3		
MTO急冷水	18.22	10.00	28.15	99.3		
		20.00	38.21	100.0		

注:样品值与实测值均为微波消解—(ICP-OES)法平行测定平均值。

计算得出回收率的下控制限和上控制限^[9]分别为96.62%、102.38%。可知总磷平均回收率为99.5%,在上下控制限范围内(96.62%~102.38%),操作过程稳定可控。表明微波消解—(ICP-OES)法准确可行,能够满足水中总磷测定与环保监测的要求。

3 结论

采用高温高压密闭消解技术,建立了微波消解—(ICP-OES)法对污水中的总磷含量进行测定。与GB 11893—1989相比,该法消解效率高、消解时间短,可将消解时间由1.5 h缩短至5 min,能大批量快速消解。同时,该方法操作简便,基体干扰小、灵敏度高,避免使用高氯酸,减少了能量损失,酸消耗量较低,提高了实验操作的安全性。结合多谱拟合技术,大幅提升了总磷测定的准确度、精密度和线性范围。该方法适于污水排放、过程控制、在线仪表校正、环境应急监测等过程中的总磷含量测定,具有良好的应用前景。

参考文献

- [1] 金东春,焦阔,王旭东,等.基于电导率控制的生活污水回用至脱硫系统研究[J].工业水处理,2018,38(2):106-108.
JIN Dongchun, JIAO Kuo, WANG Xudong, et al. Research on the reuse of domestic sewage based on conductivity control for the desulphurization system[J]. Industrial Water Treatment, 2018, 38(2):106-108.
- [2] 陈晗.水体中总磷测定新进展[J].广东化工,2017,44(5):170-171.
CHEN Han. Current advances on the determination of the total phosphorus in the water[J]. Guangdong Chemical Industry, 2017, 44(5):170-171.

- [3] 梁媛,郭浩龙. ICP-OES法测阻垢缓蚀剂中总磷的含量[J]. 广州化工,2017,45(11):139-140.
LIANG Yuan, GUO Haolong. Determination of total phosphorus in scale and corrosion inhibitor by ICP-OES[J]. Guangzhou Chemical Industry, 2017, 45(11):139-140.
- [4] 潘嘉奇,王彩萍,陈恒,等.电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)测定废水中的总磷方法改进[J].海峡科技与产业,2017(1):93-95.
PAN Jiaqi, WANG Caiping, CHEN Heng, et al. Improvement of inductively coupled plasma emission spectrometry (ICP-OES) method for the determination of total phosphorus in wastewater[J]. Technology and Industry Across the Straits, 2017(1):93-95.
- [5] 水质 金属总量的消解 微波消解法 HJ 678—2013[S].
Water quality—digestion of total metals—Microwave assisted acid digestion method HJ 678—2013[S].
- [6] 残渣燃料油中铝、硅、钒、镍、铁、钠、钙、锌及磷含量的测定 电感耦合等离子体发射光谱法 GB/T 34099—2017[S].
Determination of aluminum, silicon, vanadium, nickel, iron, sodium, calcium, zinc and phosphorus in residual fuel oil—Inductively coupled plasma emission spectrometry method GB/T 34099—2017[S].
- [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.
WANG Xueping, YAN Kai. Determination of total phosphorus in sewages by ICP-AES[J]. Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis), 2017, 53(3):295-298.
- [8] 刘珍.化验员读本(上):化学分析[M].北京:化学工业出版社,2004:308-309.
- [9] 全国质量专业技术人员职业资格考试办公室.质量专业基础知识与实务—初级[M].2版.北京:中国人事出版社,2014:168-169.

[作者简介] 娄红杰(1971—),工程师。电话:18149126172, E-mail:louhongjie_001@163.com。

[收稿日期] 2022-03-08(修改稿)