

压力自控密闭微波消解和高温高压消解技术测定水中总磷量的对比研究

常州市排水管理处城市排水监测站 向军

摘要: 提出了压力自控密闭微波消解技术消解总磷水样的方法,讨论了消解时间和压力对消解的影响,与国家标准方法中的高温高压消解方法相比,它消解速度快、操作简便、消解完全,通过空白、标准曲线和不同水样的对比测定,两种方法无显著性差异。

关键词: 密闭微波 消解 总磷 水样

Abstract: A new method was suggested to determine the total phosphorus in water sample by sealed microwave digestion pre-treatment. Various factors affecting analytical results, such as digestion time, digestion pressure were discussed. Compared with standard method with high temperature and pressure, the new method is simple, rapid, and easy. Test experiment was taken for blank, calibration curve, water sample, there had no significant difference between the two methods.

Key words: sealed microwave, digestion, total phosphorus water sample

微波消解技术是近年发展起来的一项新的样品前处理技术。微波是一种电磁波,它能使样品中极性分子在高频交变电磁场中发生振动,相互碰撞、摩擦、极化而产生高热。压力自控密闭微波消解是将试样和溶剂放于耐压密闭容器里进行微波加热消解,自动控制密闭容器的压力,它结合了高压消解和微波加热迅速以及能使极性分子在高频交变电磁场中剧烈振动碰撞、摩擦、极化等方面的性能,和传统干、湿消解方法相比,它具有节能、快速、易挥发元素损失少、污染小、操作简便、消解完全等优点,目前已大量应用于AAS、AES、AFS、ICP等仪器分析的样品预处理中^{[2][3]},但未见压力自控密闭微波消解方法用于水中总磷测定的消解的相关报道。本文用该法对测定水中总磷含量的水样进行消解,并与国标方法(GB11893-89)^[1]中的高压蒸汽消解方法(以下表中简称标准方法)进行对比测定,发现压力自控密闭微波消解技术消解速度快、省时、操作简便、消解完全,测定结果与国标方法无显著性差异。

1、实验部分

1.1 仪器与试剂

主要仪器:

MK—III型光纤压力自控密闭微波消解炉(750W), 60mL 聚四氟乙烯密封消解内罐, 高压外罐。(上海新仪微波化学科技有限公司)

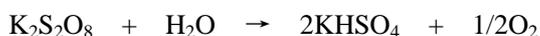
723型分光光度计(上海分析仪器总厂)

高压蒸汽消毒锅

试剂: 同国家标准方法 GB11893—99

1.2 方法原理

过硫酸钾溶液在 120℃ 时产生如下反应:



从而将水中的无机磷, 有机磷和悬浮磷氧化成正磷酸根, 正磷酸根用钼酸铵分光光度法测定。

1.3 样品的测定

1.3.1 高压蒸汽消解法测定

按国标方法(GB11893—89)规定步骤测定。

1.3.2 密闭微波消解法测定

准确吸取适量水样(总磷量不大于 30 μg, 水量不大于 25mL)于聚四氟乙烯密封消解罐中, 加入 4.0mL $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶液。按微波消解炉使用方法要求操作, 消解后冷却, 移至 50mL 具塞比色管中, 加水至 50mL 后按国标方法比色测定。

1.3.3 标准曲线的绘制

按国标方法规定取系列标准点, 分别按 1.3.1, 1.3.2 测定。

2、结果与讨论

2.1 微波消解条件的选择

除样品性质和微波消解功率外，消解时间和密封罐内压力直接影响到消解效果。针对三种不同污染程度的水样做总磷消解的时间和压力对比实验，测定结果（mg/L）见表 1。

表 1 不同污染程度的水样消解时间和压力对比实验结果

压力 (Mpa)	0.5			1.0			1.5			2.0		
	1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	1.31	16.3	0.411	1.34	16.5	0.408	1.32	16.1	0.416	1.35	16.4	0.411
3	1.30	16.1	0.415	1.32	16.2	0.421	1.34	16.5	0.407	1.34	16.3	0.415
6	1.34	16.5	0.423	1.35	16.0	0.420	1.36	16.6	0.410	1.34	16.1	0.422

1,地表水(COD_{Cr}22.3mg/L); 2, 工业废水(COD_{Cr}384mg/L); 3, 环境标准物质 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}) = 0.413 \pm 0.018$

2.2 空白的对比实验

分别按两种消解方法做六平行空白样，吸光度数据如表 2。

表 2 两种消解方法六平行空白测定结果

测定次数	1	2	3	4	5	6
微波消解	0.003	0.005	0.004	0.005	0.003	0.004
高压蒸汽消解	0.004	0.003	0.003	0.005	0.004	0.005

2.3 标准曲线的对比

分三次分别按高压蒸汽消解法和密闭微波消解法绘制标准曲线，数据见表 3：

表 3 标准曲线

吸光度		PO ₄ (μg)	1.0	2.0	6.0	10.0	20.0	30.0	曲线方程及相关系数
1	高压蒸汽消解		0.026	0.060	0.181	0.304	0.598	0.914	$Y = -2.7 \times 10^{-3} + 0.0304x$ 0.9999
	密闭微波消解		0.035	0.059	0.183	0.302	0.602	0.910	$Y = 1.0 \times 10^{-3} + 0.0302x$ 0.9999
2	高压蒸汽消解		0.028	0.058	0.178	0.298	0.593	0.888	$Y = -0.5 \times 10^{-3} + 0.0296x$ 0.9999
	密闭微波消解		0.026	0.057	0.180	0.302	0.586	0.886	$Y = 1.0 \times 10^{-5} + 0.0295x$ 0.9999
3	高压蒸汽消解		0.030	0.066	0.186	0.306	0.604	0.907	$Y = 3.7 \times 10^{-3} + 0.0301x$ 0.9999
	密闭微波消解		0.026	0.057	0.181	0.302	0.596	0.905	$Y = -2.6 \times 10^{-3} + 0.0302x$ 0.9999

消解条件： 1Mpa, 3min

2.4 不同污染程度的水样的对比测定结果及检验

考虑到水样的复杂性，不同污染程度的水样消解水平不同，分别选择三种不同污染程度的水样和环境标准物质进行两种方法消解对比实验和回收率测定实验，结果见表 4：

表 4 不同污染程度的水样的对比测定结果

编号	样品描述	消解方法	总磷含量 (mg/L)	平均值 (mg/L)	标准偏差	相对标准 偏差 (%)	回收率 (%)
1	环境标准物质 保证值： 0.413±0.018mg/L	Standard method	0.415 0.413 0.411 0.418 0.420 0.410	0.414	0.0039	0.94	/
		Microwave method	0.418 0.423 0.420 0.417 0.425 0.421	0.421	0.0030	0.71	/
2	生活污水 COD _{Cr} 257mg/L; SS 95mg/L	Standard method	5.36 5.19 5.25 5.27 5.28 5.30	5.28	0.056	1.1	98
		Microwave method	5.28 5.25 5.20 5.35 5.31 5.27	5.28	0.051	0.97	99
3	化工废水 COD _{Cr} 720mg/L; SS 126mg/L	Standard method	16.3 16.2 16.5 16.5 16.3 16.6	16.4	0.15	0.91	102
		Microwave method	16.2 16.3 16.4 16.3 16.5 16.5	16.4	0.12	0.73	101
4	印染废水 COD _{Cr} 2360mg/L; SS 732mg/L 色度 蓝色 310	Standard method	31.0 32.2 31.5 32.0 30.7 31.3	31.4	0.58	1.8	98
		Microwave method	31.1 32.2 31.8 32.7 31.0 31.5	31.7	0.66	2.1	101

消解条件： 1Mpa, 3min

结果经 t 检验和 F 检验，对四种水样两种消解方法测得结果间无显著性差异，置信度 95%。

2.5 实际样品的对比测定

随机选取接入城市污水管网的 22 个工业及生活废水水样用两种消解方法消解后测定总磷量，结果见表 5：

表 5 实际样品的对比测定结果

编号	样品性质	COD _{Cr} (mg/L)	总磷量 (mg/L)		相对 偏差 (%)	编号	样品性质	COD _{Cr} (mg/L)	总磷量 (mg/L)		相对 偏差 (%)
			x _h	x _w					x _h	x _w	
1	生活污水	93.4	0.39	0.40	1.3	12	机械废水	170	2.40	2.44	0.8
2	生活污水	130	5.89	5.97	0.7	13	机械废水	194	7.56	7.79	1.5
3	生活污水	242	1.57	1.56	0.3	14	化工废水	124	16.5	16.3	0.6
4	生活污水	205	6.55	6.67	1.0	15	化工废水	295	47.5	47.7	0.2
5	生活污水	153	2.96	2.78	3.1	16	化工废水	66.4	6.91	7.00	0.6
6	处理出水	22.0	0.13	0.14	3.7	17	化工废水	251	20.0	20.4	1.0
7	处理出水	18.7	0.45	0.47	2.2	18	化工废水	210	24.4	24.1	0.6
8	处理出水	<15	0.08	0.08	0	19	化工废水	5220	48.6	48.4	0.2
9	处理出水	25.0	0.10	0.09	5.3	20	纺织废水	612	3.21	3.17	0.6
10	机械废水	340	4.43	4.29	1.6	21	纺织废水	207	4.91	4.77	1.4
11	机械废水	377	2.29	2.33	0.9	22	纺织废水	1600	4.54	4.40	1.6

注： x_h: 高压蒸气消解 x_w: 微波消解 消解条件：1Mpa, 3min

经 F 检验，两种方法所得结果无显著性差异。

2.6 讨论

2.6.1 微波消解的最佳条件 过硫酸钾溶液在 120℃时分解为O₂和KHSO₄，由水的饱和水蒸气压表可查得该温度对应的水蒸气压为 198.6KPa，水样是混和溶液，要保证消解温度达到 120℃，其饱和水蒸气压应大于 198.6KPa，即消解内罐的罐内内压力应大于 198.6KPa，因此选择 0.5Mpa的压力能保证一般水样消解温度达到 120℃，选择更高压力也可，但聚四氟乙烯密闭消解罐最高耐热温度为 220℃，为保护消解罐，压力不宜过高。由于微波能使样品中极性分子在高频交变电磁场中发生振动，相互碰撞、摩擦、极化，因此溶液升温迅速，分子间反应剧烈，消解速度很快，因此消解时间很短。由表 1 结果可得，对所做水样，选择在 0.5Mpa的压力下消解 1min即可。考虑到实际工作中污水水质的复杂多样性和每次消解水样量不同，为保证消解完全，可选择较高压力和较长消解时间。

2.6.2 空白和标准曲线 两种消解方法所得空白值均在本实验室总磷空白质控图的允许范围内。

批内两种消解方法所得标准曲线无显著性差异，批间标准曲线存在显著性差异是试剂及显色环境差异导致。

2.6.3 水样的测定 对不同性质水样进行两种消解方法的对比测定结果表明，两种方法无显著性差异。

3、结束语

从空白，标准曲线，实测水样所得结果来看，密闭微波消解方法消解快速、污染小、操作简便、消解完全、精密度高，和国标 GB11893-89 中高压蒸汽消解方法相比两种方法无显著性差异，可以做为国标 GB11893-89 中高压蒸汽消解方法的替代方法，特别是在操作简便，消解速度快方面有无法比拟的优越性，值得推广。

文献：

- 1 中华人民共和国国家标准[S]：GB 11893-89 水质 总磷的测定 钼酸铵分光光度法
- 2 陈莉月等 密闭微波消解方法的进展[J]. 分析仪器，1997，4：12-13
- 3 文湘华等 微波消解技术在沉积物样品元素分析中的应用[J].环境科学进展，1998，6：61-65
- 4 蒋子刚等 分析检验的质量保证和计量认证[M].上海：华东理工大学出版社，1998，61-140，189-210。

注：本文 2003.5 发表于《分析实验室》二十二卷增刊

联系方式：地址：江苏常州新北区汉江东路城北污水处理厂内 邮编：213022

电话（传真）0519-5101342