

表 3 水样分析结果及其回收率

水样号	取样体积 (ml)	样品含铋量 (ppb)	加入铋量 (ppb)	测得总铋量 (ppb)	回收率 (%)
1	50.00	6.0	4.0	9.8	95
2	50.00	9.8	4.0	14.0	105
3	50.00	5.8	4.0	10.0	105
4	50.00	13.2	4.0	17.3	103
5	50.00	7.3	4.0	11.2	98

以含铋 4.5ppb 的水样, 平行测定九次, 结果其变异系数为 8.5%

## 参 考 文 献

- [1] Lee, D. S., *Anal. Chem.*, 54(10), 1682 (1982).  
[2] Jin, L. et al., *Can. J. Spectrosc.*, 26(2), 219

- (1981).  
[3] 清水得夫等, 分析化学(日), 31(6), 299 (1982).  
[4] 佐藤彰等, 分析化学(日), 26(11), 747 (1977).  
[5] Jan, T. K., Young, D. R., *Anal. Chem.*, 50(9), 1250 (1978).  
[6] Nakashima, Susuma, *Fresenius'z. Anal. Chem.*, 303(1), 10(1980).

## 天然水中溶解态磷化物的化学形态分析

蒙 飞 袁 秀 顺

(中国科学院长春应用化学研究所)

进行天然水中磷化物的化学形态分析, 对评价水质、预防与治理水的富营养化是一项有意义的工作。天然水中磷化物的化学形态分析包括正磷酸盐、聚合磷酸盐和有机磷三种主要的化学形态分析<sup>[1]</sup>。

天然水中一般聚合磷酸盐的聚合度都在 6 以下。除特殊情况外, 水中有机磷由农药和污水等引入, 它们的含量都较无机磷为低。因此, 应用差减法测有机磷受总磷和无机磷的影响较大, 同时适用范围也受到限制。光度法测定有机磷农药<sup>[2]</sup>, 也仅对一种或几种农药有选择性反应, 不适合水体中复杂成分的分析。文献中还未见分离富集后光度法测定有机磷的方法。

本文基于我们前一部分工作, 乙基紫磷钼杂多酸离子缔合物分光光度法测定正磷酸

盐的方法的建立(文章待发表), 对天然水中溶解态磷的光度分析条件作了研究, 确定了溶解态磷的不同化学形态的测定方法。特别对有机磷的测定, 经提取、分离、浓缩和高压煮解, 可单独进行测定, 克服了差减法的不足。提取剂选择适合提取有机磷化合物的二氯甲烷, 它的沸点(39—41℃)低, 便于浓缩, 且减小了热稳定性差的有机磷化合物在浓缩时损失的可能。本方法灵敏度高, 可用于有机磷低至 0.1ppb (以 P 计)水平的水样分析。

## 实 验 部 分

## 一、仪器与试剂

## 1. 仪器

高压釜(不锈钢外套, 配 20ml 聚四氟乙烯坩埚), 自制。

浓缩器,自制。

岛津 UV-200 分光光度计, 1cm 液池。

2. 试剂

混合酸 分析纯 HNO<sub>3</sub> 和 HClO<sub>4</sub>, 1:1 混合。

聚合磷酸盐溶液的配制

(1) 焦磷酸钠 (2.0 μg p/ml). 六偏磷酸钠 (2.0 μg p/ml) 和多聚偏磷酸钠 (1.34 μg p/ml) 标准液 用分析纯 Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O (纯度 99% 以上)、(NaPO<sub>3</sub>)<sub>6</sub> (纯度 99% 以上)和 (NaPO<sub>3</sub>)<sub>n</sub> (纯度 67.5%)配制,于 4℃ 以下保存。

(2) 聚合磷酸盐混合标准液 (0.6 μg p/ml) 移取上述三种标准液各 10、10 和 15ml, 混合并定容 100ml, 同样于 4℃ 以下保存。

乐果、敌敌畏、对硫磷和马拉硫磷(西德产品,上海试剂厂分装,纯度 99% 以上)溶液的配制

(1) 标准液(乐果, 3.18 μg p/ml; 敌敌畏, 3.18 μg p/ml; 对硫磷, 2.62 μg p/ml; 马拉硫磷, 1.37 μg p/ml) 预先将溶剂二氯甲烷置于冰箱中冷至 4℃, 移取乐果、敌敌畏、对硫磷和马拉硫磷贮液, 用冷却的二氯甲烷稀释定溶,于 4℃ 贮存。

(2) 混合标准液 (2.32 μg p/ml) 依次移取乐果、敌敌畏、对硫磷和马拉硫磷标准液 20、20、50 和 50ml 于 200 或 250ml 容量瓶中,混合均匀,于 4℃ 贮存。

二、分析方法

1. 正磷酸盐的测定

(1) 样品的处理与保存 取样后立即过滤。悬浮物多时先用滤纸过滤, 然后用 0.45 μm 微孔滤膜减压抽滤, 最初的滤液弃去。盛装样品的聚乙烯塑料桶, 先用稀盐酸处理, 然后用蒸馏水清洗。滤液应尽快进行分析或贮于 4℃ 以下保存。

(2) 样品分析 按乙基紫磷钼杂多酸法测定正磷酸盐的步骤进行: 取 15ml 水样于 25ml 刻度管中, 依次加入 1.4ml 1mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 1.5ml 混合还原剂 (5% Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>—5% Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> 溶液, 1:4), 待放置 15min 后加入 1.5ml 钼酸铵溶液 (1.00 × 10<sup>-2</sup>mol MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup>), 0.4ml 乳化剂 OP (1%, V/V), 混匀后加入 1.5ml 乙基紫水溶液 (5.00 × 10<sup>-4</sup>mol), 混匀并稀释至刻度, 室温下放置 5 分钟, 于 553nm 测量吸光度。由工作曲线(或 ε) 求得磷含量。

表 1 为自来水、地下水和湖水水样中正磷酸盐的分析结果, 并与原子吸收光谱法间

表 1 正磷酸盐的测定 (μgP/l)

样品编号	本方法测定结果			原子吸收间接法		
	$\bar{x}$	<i>s</i>	<i>n</i>	$\bar{x}$	<i>s</i>	<i>n</i>
1	60.2	1.4	5	54.8	3.9	5
2	31.9	1.3	6	32.1	1.5	5
3	60.3	0.6	6	56.2	4.0	5
4	66.5	0.8	5	64.2	3.3	5

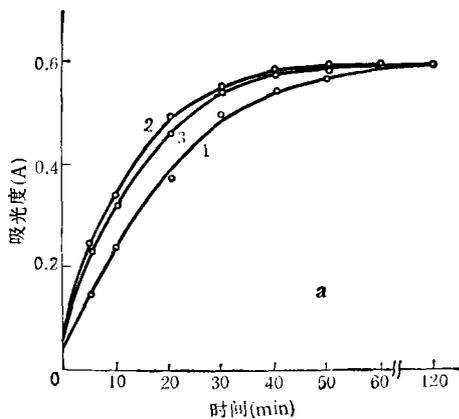
接测磷作比较, 获得满意的结果。

2. 聚合磷酸盐的测定

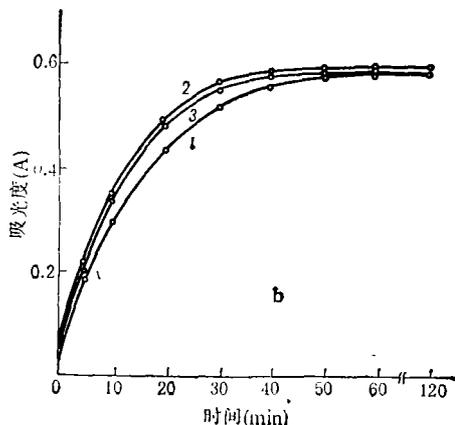
(1) 水解条件 移取 1ml 聚合磷酸盐标准液于 25ml 刻度管中, 用少许水稀释, 加入 3mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 以水稀释至 15ml. 于 90℃ 水浴加热水解, 一定时间后取出并于冷水中冷却至室温. 加入适量 5mol NaOH 溶液中

和, 使溶液的酸度正好为测定磷的显色酸度 (0.05 3mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), 以下按正磷酸盐测定步骤进行。

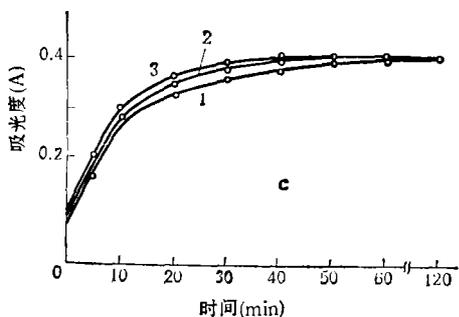
图 1 为加入 3mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0、1.5 和 2.0 ml 时, 焦磷酸钠、六偏磷酸钠和多聚偏磷酸钠随时间水解的情况. 从中可见, 1.5ml 3mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 加入量较适宜. 90℃ 水解 40min, 待



a. 焦磷酸钠



b. 六偏磷酸钠



c. 多聚偏磷酸钠

图 1 聚合磷酸盐的水解

注: 3mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, (1) 1.0ml (2) 1.5ml (3) 2.0ml

冷却后测定。

(2) 样品分析 取过滤后样品 15ml 于 25ml 刻度管中, 加 3mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.5ml, 置 90℃ 水浴中 40min 取出, 用冷水冷却至室温, 加 5mol NaOH 溶液 1.5ml, 以下同正磷酸盐的测定步骤。

表 2 为长春南湖水(1)和伊通河水(2)正磷酸盐和聚合磷酸盐(P<sub>n</sub>) 的测定结果。

### 3. 有机磷农药的测定

(1) 条件实验 量取 500ml 水于 1000ml 分液漏斗中, 加入适量有机磷农药(含磷

表 2 样品分析 (μgP/l)

样品编号	P <sub>n</sub> + PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>			P <sub>n</sub>
	n	s	$\bar{x} \pm t_{(\alpha, n-1, 0.05)} \cdot s / \sqrt{n}$	n	s	$\bar{x} \pm t_{(\alpha, n-1, 0.05)} \cdot s / \sqrt{n}$	
1	5	0.7	17.8 ± 0.8	5	0.7	11.7 ± 0.8	6.1
2	5	8.9	1.44 × 10 <sup>3</sup> ± 0.01 × 10 <sup>3</sup>	5	18.7	1.43 × 10 <sup>3</sup> ± 0.02 × 10 <sup>3</sup>	—

“—”正磷酸盐含量大大超过聚合磷酸盐, 因此差减法应用受到限制。

在 3μg 以下), 摇动两 min, 静置待萃取。加 2×25ml 二氯甲烷, 振荡 5min, 静置 10min 后分离有机相于 100ml 带磨口的锥形瓶中, 混合两次萃取液, 一并倒入浓缩器的 100ml 圆底烧瓶中, 30—40℃ 水浴中减压浓缩至 2—3ml, 用冷水冷却烧瓶。因常压煮解热稳定性差的有机磷化合物易损失, 因此采用高压煮解的方法, 用移液管移取浓缩后的萃取

液到高压釜的聚四氟乙烯坩埚中, 以 10ml HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub> 混合酸分两次冲洗瓶壁, 并全都移入聚四氟乙烯坩埚内, 装入高压釜, 于 140—150℃ 烘箱中煮解 40min, 取出, 放置冷却到室温或用冷水冷却, 取出坩埚, 煮解液倒入 50ml 锥形瓶, 用水冲洗坩埚两次, 再沿锥形瓶壁四周用水冲洗。加热锥形瓶并蒸发至白烟冒尽, 冷却后加入 0.5mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.4ml,

表 3 有机磷农药的测定 ( $\mu\text{gP/l}$ )

农 药	加入量 (ml)	测 定 结 果			回收率 (%)
		$\bar{x}$	$n$	$s$	
乐 果	3.18	2.88	6	0.1	90.6
敌 敌 畏	3.18	2.84	3	0.05	89.3
对 硫 磷	2.62	2.56	3	0.08	97.7
马拉硫磷	2.74	2.60	3	0.05	94.9
混 合 样	2.32	2.16	4	0.2	93.1

摇匀,将溶液移入 25ml 刻度管,并用水洗涤,洗涤液并入刻度管,使溶液体积约 15ml,以下同正磷酸盐的测定步骤。

(2) 有机磷农药的分析 按条件实验步骤,选取密封较好的聚四氟乙烯坩埚,以防煮解时溢出;煮解时间不可过长,否则也可能使釜中溶液发生溢出;当样品萃取时,若乳化严重,需延长放置时间;还可加入 0.5mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1ml, 固体  $\text{NaCl}$  5—10g, 以此降低水的活性, 利于萃取的进行。表 3 为四种有机磷农药及其混合物测定回收率的结果。可见回收率均在 89% 以上,混合样的回收率为 93%。

#### 4. 总磷的测定

取水样 15ml 于 50ml 锥形瓶中,加入 10 ml  $\text{HNO}_3\text{-HClO}_4$  混合酸;加热煮解,并蒸发至白烟冒尽,取下冷却到室温;加 0.5mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1.4ml, 摇匀,移入 25ml 刻度管中,用水洗涤,使溶液总体积为 15ml 左右,以下同正磷酸盐的测定步骤。

### 应 用

按照以上分析方法,对天然水实际样品中溶解态磷的三种化学形态进行测定。表 4 为南湖水(1)和井水(2)的分析结果,并作标

表 4 天然水中溶解态磷的状态分析 ( $\mu\text{gP/l}$ )

样品编号	化学形态类别	分析结果	标准加入	测定结果	回收率(%)
1	$\text{PO}_4^{3-}$	2.85	13.3	15.4	94.7
	磷*	7.5	12.0	19.3	98.3
	有机磷	4.8	4.7	9.1	91.5
	总 磷	16.3	30.0	45.3	96.7
2	$\text{PO}_4^{3-}$	49.9	—	—	—
	磷*	0.0**	—	—	—
	有机磷	—	—	—	—
	总 磷	49.6	—	—	—

表中数据均为两次以上结果的平均值;

\* 聚合磷酸盐中的磷;

\*\*\* 测得  $\text{PO}_4^{3-}$  和  $\text{Pn}$  总量为  $49.7\mu\text{g P/l}$ ;

“—” 未进行测定。

准加入回收实验,获得了较满意的结果。

### 小 结

本文研究了天然水中溶解态聚合磷酸盐的水解及有机磷农药的提取、浓缩、煮解等条件,建立了测定正磷酸、聚合磷酸盐、有机磷

和总磷的分析方法,可进行天然水中溶解态磷的化学形态分析。特别对有机磷,通过分离富集,可直接测定有机磷含量低至 0.1ppb (以 P 计)的水样,且避免了总磷和无机磷差减求有机磷方法的不足,提高了测定结果的准确度和检测的灵敏度。

## 参 考 文 献

[1] APHA, AWWA, WPCF, *Standard Method for the Examination of Water and Wastewater*, p.

518—534, 13th ed., Published by APHA, AWWA, WPCF, 1971.

[2] 樊德方, 农药残留量分析与检测, 215—216页, 上海科学技术出版社, 1982年.

## 5-Br-DMPAP 光度法测定水中痕量铁 (III)\*

丘 星 初      朱 盈 权

(江西省赣州地区环境科学研究所)(成都市 82 号信箱)

现有测定水中铁的方法中,经典的硫氰酸盐法、试亚铁灵法、邻菲罗林和向红邻菲罗林法是最为常用的,但灵敏度不高。本文研究了铁(III)与2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二甲氨基酚(简称5-Br-DMPAP)形成络合物的条件及其光度性质,发现在乙酸介质中显色,该法有良好的选择性,且灵敏度比上述方法高三倍多。应用于水中铁的测定获得了较满意的结果。

## 实 验 部 分

## 一、仪器与试剂配制

721型分光光度计, 1cm 比色皿。

标准铁溶液 100  $\mu\text{g}/\text{ml}$ , 准确称取纯铁丝(先用稀盐酸洗去表面氧化物后烘干)或金属铁粉 0.100g, 加入 1:1 硝酸 10ml, 加热溶解, 冷却后移至 1000ml 容量瓶中, 并用水稀释至刻度, 混匀。用时按所需浓度用水稀释。

5-Br-DMPAP\*\* 溶液 0.02% 的 95% 乙醇溶液。

其余试剂均为分析纯, 按常规方法配制。

## 二、实验方法

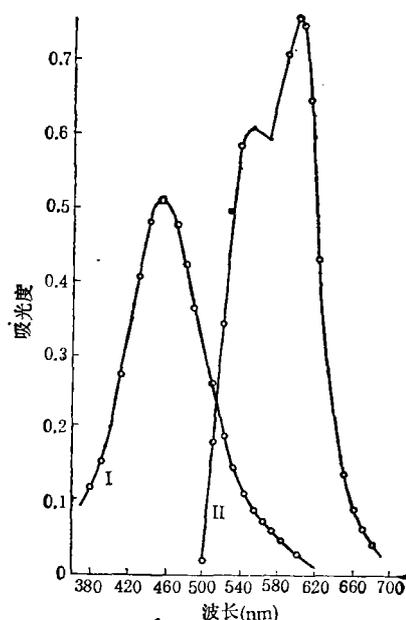
取 10  $\mu\text{g}$  铁溶液于 25ml 容量瓶中, 加入 3mol 乙酸 5ml, 95% 乙醇 2ml, 混匀后加入 0.02% 5-Br-DMPAP 溶液 2ml, 加水至刻

度, 混匀。放置 10min 后, 用 1cm 比色皿于波长 600 纳米处, 以试剂空白为参比, 测定吸光度。

## 结 果 和 讨 论

## 一、吸收光谱曲线

按实验方法绘制吸收光谱曲线如图 1 所



I 试剂(水参比); II 络合物(试剂参比)

图 1 吸收曲线

I. 试剂(水参比); II. 络合物(试剂参比)

\* 鄢建平同志参加部分实验工作。

\*\* 试剂由天津化学试剂研究所叶嘉渝同志合成。