

# 地表水中总磷测定误差的预测与处理

郑华山, 张铁印, 王媛媛, 张海忠 (河南省商丘水文水资源勘测局, 河南商丘 476000)

**摘要** [目的] 预测与处理地表水中总磷的测定误差。[方法] 应用钼酸铵分光光度法测定地表水中的总磷, 对在测定过程中可能出现的误差问题提出处理建议。[结果] 通过对地表水中总磷测定误差的预测与处理, 可以得到较准确的数据, 对水体有较准确的评价, 从而使水体污染能够得到合理的预防和治理。[结论] 只有熟练掌握总磷测定方法, 消除各步骤误差, 才能减少可能出现的误差, 为水资源保护提供真实可靠的分析数据。

**关键词** 总磷; 测定误差; 预测与处理

中图分类号 S273.4 文献标识码 A 文章编号 0517-6611(2013)26-10776-02

## Prediction and Treatment of Measurement Error for Total Phosphorus in Surface Water

ZHENG Hua-shan et al (Shangqiu Hydrology and Water Resources Survey Bureau in Henan Province, Shangqiu, Henan 476000)

**Abstract** [Objective] The research aimed to predict and treat measurement error of the total phosphorus in surface water. [Method] Total phosphorus in surface water was measured by molybdate spectrophotometry, and treatment suggestions for error problem which might occur in the measurement process were put forward. [Result] By prediction and treatment of measurement error for total phosphorus in surface water, accurate evaluation of the water body was obtained. Then, water pollution could obtain reasonable prevention and treatment. [Conclusion] Only grasping measurement method of the total phosphorus and eliminating error of each step, error which might occur could be decreased, which provided true and reliable analytic data for water resources protection.

**Key words** Total phosphorus; Measurement error; Prediction and treatment

总磷是指地表水体中各种形态磷的总量, 是反映水体受污染程度的重要指标之一。水体中含磷量的增加导致水质下降, 特别是对湖库水体, 含磷量的增加使水体中浮游生物和藻类大量繁殖而消耗水中的溶解氧, 从而加速水体的富营养化。因此, 准确测定水中总磷含量非常重要。在实际测定过程中, 各环节所产生误差的预测是实验室内质量控制的重要组成部分。要使实验室能够提供可靠的数据, 必须在使用总磷测定方法前进行误差估计预测, 即把各环节所产生误差控制在允许范围内。总磷的测定方法采用钼酸铵分光光度法(GB11893-89)<sup>[1]</sup>。该分析方法是国标规定的方法, 其原理是在中性条件下用过硫酸钾使试样消解, 将所含磷全部氧化为正磷酸盐。在酸性介质中, 正磷酸盐与钼酸铵反

应, 在铋盐存在下生成磷钼杂多酸后, 立即被抗坏血酸还原, 生成蓝色的络合物。应用该法进行大量的试验, 对在测定过程中可能出现的误差问题提出处理建议。

### 1 实验室所产生的误差

实验室产生的误差用总磷的精密度偏性试验去验证。

**1.1 总磷空白试验值的测定** 使用选定的分析方法对试验用纯水做空白试验。

**1.2 总磷精密度偏性试验结果** 首先配制磷标准储备液(50 mg/L)和标准使用液(2 mg/L), 然后取0.1C、0.9C(C为标准曲线的测定上限)实验室自配的标准溶液, 统一发放的标准水样、天然水样及加标天然水样, 以随机次序每天一批, 每次2份, 共6批, 进行总磷精密度偏性试验, 结果见表1。

表1 总磷精密度偏性试验分析结果

水样		1批	2批	3批	4批	5批	6批	均值	S
空白	C1	0.001	0.002	0	0	0.001	0	0.000 8	0.000 9
	C2	0.002	0.001	0	0	0	0.002		
0.1C	C1	0.060	0.061	0.059	0.058	0.057	0.058	0.059 1	0.002 3
	C2	0.063	0.060	0.054	0.058	0.060	0.061		
0.9C	C1	0.542	0.532	0.535	0.545	0.541	0.531	0.536 8	0.005 2
	C2	0.541	0.542	0.537	0.534	0.533	0.529		
天然水样	C1	0.101	0.101	0.097	0.099	0.101	0.101	0.100 3	0.002 1
	C2	0.103	0.100	0.097	0.101	0.099	0.104		
加标水样	C1	0.203	0.204	0.201	0.207	0.196	0.199	0.202 5	0.003 5
	C2	0.207	0.200	0.205	0.206	0.202	0.200		
统一标样	C1	0.410	0.411	0.409	0.415	0.415	0.406	0.411 3	0.003 1
	C2	0.415	0.414	0.411	0.411	0.412	0.407		
回收率//%	C1	102	104	104	99	103	108	102	
	C2	108	105	95	104	98	96		

注: 加标溶液浓度为2 mg/L, 加标体积为1.25 ml。

**作者简介** 郑华山(1964-), 男, 河南商丘人, 高级工程师, 从事水质监测、水资源评价等工作, E-mail: sqhys@hnsi.gov.cn。

**收稿日期** 2013-07-11

由表1可知, 各浓度水样的批内批间变异是无显著性的; 总标准差小于指标检出限; 加标回收率平均值为102%, 在95%~108%之间; 统一标样误差<5%。总之, 证明了实

实验室误差可控制在允许范围内,即实验室误差是可消除的。

## 2 样品采样和保存误差

由于磷酸盐易于吸附,因此采样瓶必须清洗干净。先用稀盐酸清洗,再依次用自来水、蒸馏水冲洗数次。当采集的水样较少时,不应使用塑料瓶,最好使用硼硅玻璃瓶。由于含磷水样不稳定,最好采样后立即分析。如果不能立即分析,采样后加硫酸酸化至  $\text{pH} < 1$  保存,24 h 内分析<sup>[2]</sup>。

## 3 地表水中含有颗粒沉降产生的误差

在测定地表水中总磷时,有时不进行水样的自然沉降而直接取混合样进行测定。由于丰水期总磷的主要来源是泥沙中吸附的有机磷和无机磷,而溶解态磷含量较小,水样中总磷含量随着自然沉降时间延长而逐渐降低,故应取沉降后的水样进行测定比较准确。

## 4 水样的消解误差

水样的消解采用全自动压力蒸汽灭菌器,比色管一定要用纱布盖紧。测定方法规定消解时间是 30 min,如果不能完全消解,应延长消解时间。

## 5 色度与浊度产生的误差

如果试样中含有色度或浊度时,需配制一个空白样(消解后用水稀释至标线),然后向试样中加入 3 ml 色度 - 浊

度补偿液,但不加抗坏血酸溶液和钼酸铵溶液,从试样的吸光度中扣除空白试样的吸光度以得到色度 - 浊度补偿液吸光度。若水样消解后有色度或浊度,会影响显色效果,需要校正。校正的方法通常是消解两份试样,一份按常规加显色剂,一份加入 3 ml 的色度 - 浊度补偿液,将水样的吸光度值减去色度 - 浊度补偿液的吸光值,然后再计算浓度。

## 6 显色温度与显色时间产生的误差

反复用 0.2 mg/L 磷标准试样测定光密度做显色温度与显色时间的试验,结果见表 2。该方法中总磷的显色时间为 15 min,但日常分析试验发现,温度较高时由于分子运动较快,分子碰撞频繁,显色较快,一般不需要 15 min 就能达到蓝色最高。从表 2 可知,一般显色温度控制在恒温 25 °C 时,5 min 之内就能达到最大值。试验发现,当温度在 35 °C 以上时,显色时间只需 3 min;当温度在 15 °C 时,显色时间需要 10 min 左右;当室温低于 13 °C 时,可放在 20 ~ 30 °C 的水中显色 15 min,就能达到最大值。

## 7 比色时间所产生的误差

从表 2 可知,显色达到最大后的持续时间随温度升高而缩短。所以在测定样品时,应注意比色时间,越快越好。

表 2 显色温度与显色时间的试验结果

显色时间 min	光密度			
	15 // °C	20 // °C	25 // °C	30 // °C
1 ~ 10	0.006 ~ 0.267	0.009 ~ 0.306	0.268 ~ 0.306	0.299 ~ 0.307
10 ~ 20	0.303 ~ 0.311	0.305 ~ 0.312	0.301 ~ 0.308	0.308 ~ 0.315
20 ~ 30	0.309 ~ 0.311	0.310 ~ 0.312	0.306 ~ 0.308	0.314 ~ 0.315
30 ~ 60	0.310 ~ 0.311	0.311 ~ 0.312	0.307 ~ 0.308	0.314 ~ 0.315

## 8 试剂对监测结果产生的误差

①采用过硫酸钾消解。过硫酸钾应选用正规厂家生产的纯度较高的分析纯或者对过硫酸钾进行重结晶。②(1 + 3)的硫酸一定要放凉使用且钼酸铵溶液缓缓倒入其中,反之会使显色不稳定。③在用二氯化锡做还原剂时,二氯化锡浓度不能高于检测方法的使用浓度,用量也不应高于方法中的用量,否则过量的二氯化锡会还原钼酸铵,显色不稳定,造成结果误差。④当使用抗坏血酸做还原剂时,该物质已被氧化,必须现用现配。放置时间较长的固体,颜色发生变化,显色不明显或吸光值降低,造成结果误差<sup>[3]</sup>。

## 9 实验室各种玻璃器皿洗涤产生的误差

试验所需的各种玻璃器皿洗涤时,不能用含磷的洗涤剂清洗,以减少空白值的试验误差<sup>[4]</sup>。

## 10 分光光度计波长的选择产生的误差

实验室测定水中总磷的标准方法使用 700 nm 波长测

定。由于测定地表水水样中磷的含量高,为减少水样稀释的操作,选用 685 ~ 740 nm 波长对标准样品进行检测,相对偏差在允许范围内,减少了样品稀释带来的误差。

## 11 结论

总磷浓度是评价水质的一个重要指标,特别是检出限附近的值和评价标准值附近的值,消除误差极为重要。只有熟练掌握总磷测定方法,消除各步骤误差,才能减少可能出现的误差,为水资源保护提供真实可靠的分析数据。

## 参考文献

- [1] 北京市环保监测中心和上海市环境监测中心. 水质总磷的测定(钼酸铵分光光度法 GB11893-89)[S]. 北京:中国标准出版社,1990.
- [2] 水利部水文司等. 水环境监测规范(SL219-98)[S]. 北京:中国水利水电出版社,1998.
- [3] 齐文启. 环境监测实用技术[S]. 北京:中国环境科学出版社,2006.
- [4] 水利部水环境监测评价研究中心. 水质分析方法标准汇编[G]. 北京:中国标准出版社,1996.

(上接第 10769 页)

- [11] 张惠昌. 干旱区地下水生态平衡深[J]. 勘察科学技术,1992(6):9-13.
- [12] 宋郁东. 中国塔里木河水资源与生态问题研究[M]. 乌鲁木齐:新疆人民出版社,2000:35-39.
- [13] 陈荷生. 西北干旱地区水资源系统开发对植被的影响[J]. 干旱区资源与环境,1991,5(1):57-65.
- [14] 汤梦玲,徐恒力,曹李靖. 西北地区地下水对植被生存演替的作用

[J]. 地质科技情报,2001,20(2):79-81.

- [15] 张宏锋,陈亚宁,李卫红,等. 塔里木河下游物种多样性与地下水位灰色关联分析[J]. 冰川冻土,2004,26(6):705-712.
- [16] 刘敏. 和田绿洲地下水时空分布规律及其生态环境效应研究[D]. 西安:西安理工大学,2007.
- [17] 黄璟焱. 新疆于田绿洲地下水化学特征空间分异研究[D]. 乌鲁木齐:新疆大学,2009.