

显色酸度对钼锑抗分光光度法测定土壤中总磷的影响

王文路

(甘肃省环境监测中心站, 甘肃 兰州 730020)

摘要:采用碱熔-钼锑抗分光光度法测定土壤中总磷时,显色溶液的酸度影响磷钼络合物的形成和稳定,pH指示剂2,4-二硝基苯酚在环境温度低时配制困难、辨色不明显。本文研究了显色酸度对吸光值的影响,并对2,4-二硝基苯酚的配制方法进行了改进,方法操作简单,提高了分析结果的准确性。

关键词:分光光度法;磷;酸度;pH指示剂

中图分类号:X833

文献标志码:B

文章编号:

Exploration on the Effect of the Colored - Solution Acidity in Determining Total Phosphorus in Soil by Molybdenum Antimony Anti-Spectrophotometry

WANG Wen-lu

(Gansu Environmental Monitoring Center, Lanzhou, Gansu 730020, China)

Abstract: When using the alkali fusion-molybdenum antimony anti-spectrophotometric method for the determination of total phosphorus in soil, several problems were present including the influence of solution acidity on the formation and stability of the phosphorus molybdenum complex, difficulty in making the pH indicator 2,4-dinitrophenol at low ambient temperature and the coloration was not obvious for identification. This paper studied the effect of the acidity of the colored solution on the absorbance value and improved preparation method for the 2,4-dinitrophenol indicator. The modified method is simpler in operation and more accurate in analysis.

Key words: Spectrophotometric method; Phosphorus; Acidity; pH indicator

土壤总磷是指土壤中各种形态磷素的总和^[1-3],是土壤环境监测的主要项目之一。目前我国已将氢氧化钠碱熔-钼锑抗分光光度法测定土壤中总磷列为标准方法《土壤总磷的测定 碱熔-钼锑抗分光光度法》(HJ 632-2011)(以下简称《HJ 632-2011》)。该法中所使用的pH指示剂2,4-二硝基苯酚在温度低时配制困难,辨色不明显,有可能导致测定结果发生偏离。现探究了显色酸度对磷钼蓝的稳定性所产生的影响,并对2,4-二硝基苯酚指示剂的配制方法进行了改进与应用验证。

1 实验部分

1.1 主要仪器

TU-1901型双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器有限责任公司);PXSJ-216型离

子分析仪(上海仪电科学仪器股份有限公司)。

1.2 主要试剂及配制

1.2.1 2,4-二硝基酚指示剂的配制

配制方法1($\rho = 0.002 \text{ g/mL}$):按《HJ 632-2011》中的配制方法,即0.20 g 2,4-二硝基苯酚溶于适量水中,溶解后加水至100 mL,混匀^[4]。

配制方法2($\rho = 0.001 \text{ g/mL}$):2,4-二硝基苯酚0.10 g溶于20 mL乙醇中,用水稀释至100 mL。若存在少量沉淀,取上清液,或过滤后使用。

1.2.2 其他试剂

总磷标准物质:本实验采用中国环境保护部标准样品研究所制备的“GSBZ 50033-95水质总磷(203942)”标准样品。其他试剂及配制同《HJ 632

收稿日期:2015-04-28;修订日期:2015-07-31

作者简介:王文路(1986—),女,工程师,本科,从事环境监测与化学分析工作。

-2011》。

1.3 实验方法

参照《HJ 632-2011》方法。

2 结果与讨论

2.1 显色酸度对吸光值的影响

显色溶液的酸度在很大程度上影响磷钼络合物的形成,当酸度过高时,会破坏磷钼蓝的结构,导致显色不完全或完全不显色,结果偏低;当酸度过

低时,磷钼杂多酸和过量钼酸铵同时被还原,且影响显色体系稳定性。因此,过酸与不足均会影响分析结果^[5]。为了验证显色酸度对吸光值的影响,作者用磷标准溶液,按照实验方法进行 pH 值影响实验,调节样品溶液 pH 值分别在 2~3, 4~5, 6~7, 8~9 之间,加入钼酸盐显色后比色测定吸光度,并计算磷检出量、相对偏差。然后,分别在显色 15, 30 和 45 min 后测定吸光值的变化,以确定样品不同 pH 值对吸光值稳定性的影响,结果见表 1。

表 1 样品溶液 pH 值的变化对吸光值影响^①

样品 pH 值	感官 颜色	显色时 间/min	吸光值			吸光值 平均值	空白 吸光值	磷检出 量/ μg	相对偏 差/%	显色体系 pH 值
			1	2	3					
2~3	无色	15	0.869	0.866	0.867	0.867	0.026	28.2	-0.71	0.891~0.925
4~5	微黄		0.857	0.855	0.861	0.858	0.022	28.1	-1.23	1.16~1.20
6~7	浅黄		0.859	0.858	0.861	0.859	0.021	28.1	-0.98	0.986~1.05
8~9	浅黄		0.847	0.850	0.851	0.849	0.018	27.9	-1.80	1.20~1.21
2~3	无色	30	0.873	0.871	0.874	0.873	0.037	28.1	-1.20	0.891~0.925
4~5	微黄		0.862	0.862	0.864	0.863	0.028	28.0	-1.43	1.16~1.20
6~7	浅黄		0.856	0.856	0.854	0.855	0.032	27.6	-2.83	0.986~1.05
8~9	浅黄		0.857	0.859	0.858	0.858	0.026	27.9	-1.77	1.20~1.21
2~3	无色	45	0.857	0.858	0.858	0.858	0.027	27.9	-1.89	0.891~0.925
4~5	微黄		0.851	0.851	0.849	0.850	0.015	28.0	-1.41	1.16~1.20
6~7	浅黄		0.842	0.841	0.838	0.840	0.018	27.6	-2.86	0.986~1.05
8~9	浅黄		0.845	0.844	0.841	0.843	0.015	27.8	-2.19	1.20~1.21

① 含磷:(28.4 ± 1) μg 。

由表 1 可见,含量相同的样品通过调节样品 pH 值在 2~9 之间,显色 15 min 后,不同 pH 值的样品吸光值无太大差别;在显色 30~45 min 后,所对应磷含量吸光值的变化(即磷钼蓝的稳定性)与显色 15 min 时无明显变化,且与样品 pH 值的调节也无明显关联。由实验数据计算知,当调节样品 pH 值在 2~9 之间,加入钼酸盐溶液后,显色体系 pH 值可达 0.89~1.30 之间($[\text{H}^+]$ 在 0.050~0.129 mol/L),已接近钼锑抗体系最终的显色酸度 0.35~0.55 mol/L (H^+),可使磷钼蓝基本达到显色稳定。表 1 中经过有证标准物质的验证,测定结果均在质控范围(28.4 ± 1) μg 内。

2.2 2,4-二硝基苯酚指示剂的视觉判别

2,4-二硝基苯酚常在分析化学中用作酸碱指示剂,变色范围是 pH 值 = 2.4 (无色)~4.4 (黄色)^[6]。2,4-二硝基苯酚溶于碱液中呈黄色,用 0.5 mol/L 的硫酸溶液或 2 mol/L 的氢氧化钠溶液调节使溶液刚呈微黄色即认为溶液 pH 值为 4.4。实验发现,微黄色、浅黄色于肉眼直接辨认存在视

觉误差,且 2,4-二硝基苯酚溶于碱液中呈黄色,也对辨认存在干扰。经实验证明,可在调节 pH 值前用 pH 试纸粗略测定酸碱程度,再少量滴加酸或碱进行调节,也可在比色管下垫放白纸以更准确的判断颜色。

2.3 2,4-二硝基苯酚指示剂的配制方法改进

在《HJ 632-2011》中,2,4-二硝基苯酚指示剂的配制方法是将 0.20 g 2,4-二硝基苯酚溶于适量水中,溶解后加水至 100 mL^[4]。经实验发现,0.20 g 2,4-二硝基苯酚在室温(20~25 $^{\circ}\text{C}$)下很难溶于 100 mL 水中,经过加热溶解后,待溶液逐渐恢复至室温时,又有一定量晶体析出,该现象在北方冬天或室内温度低于 20 $^{\circ}\text{C}$ 时尤为明显。这是由于 2,4-二硝基苯酚在水中溶解度(g/100 g 饱和溶液)分别为:0.137(54.5 $^{\circ}\text{C}$),0.301(75.8 $^{\circ}\text{C}$),0.587(87.4 $^{\circ}\text{C}$),1.22(96.2 $^{\circ}\text{C}$)。2,4-二硝基苯酚在水中溶解度较小,0.20 g 在室温下较难全部溶解,配制有一定困难。2,4-二硝基苯酚溶于乙醇、苯、氯仿和乙醚^[7]。因此,2,4-二硝基苯酚指示

剂的配制可用0.10 g 2,4-二硝基苯酚溶于20 mL乙醇中,用水稀释至100 mL。两种方法配制的指

示剂对吸光值的影响对比实验结果见表2。

表2 2,4-二硝基苯酚指示剂不同配制方法对吸光值的影响

磷含量/ μg	0.00	2.50	5.00	10.00	20.00	25.00
配制方法1对应吸光值	0.022	0.104	0.171	0.316	0.605	0.766
配制方法2对应吸光值	0.022	0.097	0.171	0.336	0.617	0.766

指示剂配制方法1、配制方法2对应曲线的方程分别为 $y_1 = 0.0294x + 0.0023$ ($r = 0.9998$)和 $y_2 = 0.0297x + 0.0031$ ($r = 0.9997$)。

由表2可知,2,4-二硝基苯酚指示剂的配制方法经过改进后,样品吸光值稳定,曲线斜率和截距均符合要求,且曲线相关性达0.999以上。相比《HJ 632-2011》直接用水溶解配制的方法,改进后的方法配制更容易,不受室温条件限制。

3 结语

磷含量相同的样品通过调节样品pH值在2~9之间,显色15 min后,不同pH值的样品吸光值无太大差别,在显色30~45 min后,吸光值的变化与显色15 min时无明显变化。这是由于钼酸盐本身是由钼酸铵溶液加入(1+1)硫酸,再加入酒石酸锑氧钾配制而成,酸度较大,其决定了整个显色体系的酸度,而对于pH值在2~9之间的样品对显色体系酸度的贡献较小。

相比《HJ 632-2011》直接用水溶解配制的方

法,改进后的方法配制更容易,不受室温条件限制。使用2,4-二硝基苯酚指示剂可对显色体系酸度进行微调,使样品测定条件保持一致,提高分析结果准确性。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法[M]. 4版. 北京: 中国环境科学出版社, 2006: 243-244.
- [2] 文衍秋, 郭焯, 张国庆. 土壤全磷测定中显色方法的研究[J]. 安徽农业科学. 2013, 41(6): 2442-2444.
- [3] 孙骏. 钼磷钼蓝分光光度法测定土壤中磷含量[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(6): 20-22.
- [4] 环境保护部. HJ 632-2011 土壤总磷的测定碱熔-钼锑抗分光光度法[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2012.
- [5] 沈志群, 张琪, 刘琳娟, 等. 碳酸氢钠浸提-钼锑抗分光光度法测定土壤中的有效磷[J]. 环境监控与预警, 2011, 3(5): 12-15.
- [6] 莫庆奎, 袁静. 环境中痕量2,4-二硝基苯酚的检测方法的评价[J]. 化工技术与开发, 2008, 37(10): 32-33.
- [7] 王杰赞, 黄卫东. 2,4-二硝基苯酚中毒[J]. 中华危重症医学杂志: 电子版, 2009, 2(1): 45-46.