

地表水总磷检测干扰因素及消除方式研究

侣同勉 李 倩 王松叶

连云港市灌云生态环境监测站 江苏 连云港 222200

摘 要：地表水总磷含量是衡量水体富营养化程度的关键指标，其准确检测对于水环境监测与治理至关重要。然而，总磷检测过程涉及样品采集、保存、消解、显色及比色等多个环节，易受多种物理、化学及操作因素的干扰，导致测定结果偏离真值。本文系统梳理了地表水总磷检测中的主要干扰因素，包括悬浮物形态影响、浊度与色度光学干扰、还原性物质与氧化性物质的化学竞争、pH值及盐度对显色反应的影响、有机物的包埋与络合效应，以及采样保存与实验操作引入的偏差。在此基础上，从样品预处理优化、消解方式选择、显色条件控制、校正方法应用及全流程质量保证等维度，提出了针对性的消除策略。研究认为，建立分步消除、组合控制的干扰抑制体系，结合方法适用性验证，是提升总磷检测数据可靠性的有效路径。

关键词：地表水；总磷检测；干扰因素；消解；显色反应；质量控制

引言

磷是水生生态系统中的关键营养元素，其含量水平直接关联水体初级生产力与富营养化风险。我国《地表水环境质量标准》（GB3838—2002）明确将总磷列为基本监测项目，并依据水体功能类别规定了严格的浓度限值。准确测定地表水总磷浓度，不仅是水质评价与污染溯源的基础，更是实施总量控制与生态修复决策的科学前提。目前，总磷检测的主流方法为钼酸铵分光光度法（GB/T11893—1989），其原理是将水样中的不同形态磷经氧化消解转化为正磷酸盐，在酸性介质中与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸，再被还原剂（如抗坏血酸）还原为蓝色络合物，于700nm波长处测定吸光度。该法操作简便、灵敏度较高，但在实际应用中，地表水质基质的复杂性使得检测过程极易受到共存物质及环境条件的干扰。尽管过硫酸钾消解—钼锑抗显色体系已被广泛使用，但干扰源的多样性与交互作用常被低估，导致不同实验室或不同时段的数据可比性下降。近年来，针对总磷检测干扰的研究多聚焦于单一因素，缺乏系统性的梳理与分层级的消除策略。本文从干扰成因出发，按照物理光学、化学组成、生物介质及操作流程四大类别，全面剖析干扰机制，并归纳当前成熟的消除技术，旨在为监测人员提供理论参考，推动总磷检测方法的标准化与精细化发展。

1 总磷检测中的主要干扰因素

1.1 物理光学类干扰

浊度是地表水总磷检测中最常见的光学干扰源。水中悬浮的泥沙、藻类、胶体颗粒及微生物絮体，不仅会散射和吸收入射光，造成表观吸光度虚高，还可能吸附溶解态磷，改变磷的形态分布。在未经澄清处理的水样

中，浊度引起的正干扰幅度可达真实值的20%~50%，尤其在汛期或高藻水体中更为显著。色度干扰主要来源于天然有机质（如腐殖酸、富里酸）及工业排放的有色物质，这些物质在可见光区具有宽带吸收特征，与磷钼蓝的690~720nm吸收峰重叠，导致光谱叠加干扰。此外，气泡干扰也不容忽视，消解后冷却过程中产生的微小气泡附着于比色皿内壁，会引起光程改变和散射增强，造成读数波动。

1.2 化学组成类干扰

地表水中广泛存在的还原性物质，如硫化物（ S^{2-} ）、亚硫酸盐（ SO_3^{2-} ）、亚硝酸盐（ NO_2^- ）及亚铁离子（ Fe^{2+} ），可与钼酸铵或磷钼杂多酸发生氧化还原反应，消耗显色剂或还原产物，使蓝色络合物生成量减少，产生负干扰。相反，氧化性物质如余氯（ Cl_2 ）、臭氧（ O_3 ）及高锰酸盐，则会加速抗坏血酸的氧化失效，或破坏显色体系的稳定性，导致显色不完全或颜色褪去。硅酸盐和砷酸盐因其阴离子结构（ SiO_4^{4-} 、 AsO_4^{3-} ）与磷酸根（ PO_4^{3-} ）相似，能在酸性条件下与钼酸铵形成杂多酸，但后续还原行为不同，其中砷酸盐可被还原产生蓝色，而硅酸盐则形成黄色或弱蓝色，两者均干扰测定，砷酸盐产生正干扰，硅酸盐在高浓度时干扰显著^[1]。钙、镁、铁、铝等金属离子，在高pH或高浓度条件下，会与磷酸根生成难溶沉淀物，使磷从可测态转变为不可测态，消解不完全时会导致结果偏低。

1.3 生物介质与有机物干扰

地表水中广泛存在的浮游植物、细菌及其代谢产物，构成了生物介质干扰。藻类细胞内含有多种聚磷酸盐及有机磷化合物，在样品保存期间若细胞破裂，胞内磷释放会改变溶解态磷浓度；反之，若生物活性未被抑

制,活体藻类会主动吸收水中正磷酸盐,导致检测结果随时间下降。有机物干扰主要体现在两个层面:其一,大分子有机质(如腐殖质、蛋白质、多糖)与磷酸根形成络合物或包裹颗粒磷,使得消解氧化难度增大,常规过硫酸钾消解难以完全矿化,造成总磷测定值偏低;其二,有机质在紫外消解或高温消解过程中产生的中间产物(如有机酸)可能改变消溶液pH,进而影响后续显色反应的酸度条件。

1.4 采样、保存与操作过程干扰

采样环节中,采样瓶材质(如玻璃对磷的吸附)、采样深度及混合均匀性直接影响样品的代表性。若采样瓶未用酸清洗或预冲洗,残留的洗涤剂或磷化合物会引入正误差。样品保存时,若未及时加酸固定($\text{pH} \leq 1$)或未在低温(4°C)暗处存放,微生物活动及化学形态转化将导致磷形态再分布——溶解态磷可能被生物摄取,而颗粒磷可能水解溶出^[2]。实验操作中,消解温度、压力及时间的不稳定,过硫酸钾加入量的偏差,显色酸度、温度及时间控制不严,以及比色皿光程差、波长漂移等仪器因素,均构成随机性干扰,尤其在低浓度样品($< 0.1\text{mg/L}$)中相对误差显著放大。

2 干扰因素的消除方式与对策

2.1 样品预处理环节的干扰削减

针对浊度与色度干扰,可采用沉降、离心或膜过滤预处理。对于悬浮物含量较高的水样,建议在采样后立即于 4°C 静置24h,取上清液测定可溶性总磷,另取原样测定总磷,两者差值代表颗粒态磷,但该方法仅适用于评估溶解态贡献。若需测定全量总磷,则应采用均质化处理(如超声波破碎)后再消解,以避免颗粒沉降导致代表性丧失。色度消除可采用活性炭吸附脱色,但需注意活性炭对磷酸根的吸附损耗,应通过加标回收试验确定最佳吸附时间及用量。对于含气泡水样,消解后应超声脱气或静置冷却至室温后再比色,并用干燥滤纸擦净比色皿外壁。针对还原性物质,可在消解前加入适量过氧化氢(H_2O_2)预氧化,或采用高锰酸钾—草酸预处理法,将 S^{2-} 、 NO_2^- 、 Fe^{2+} 等氧化为硫酸盐、硝酸盐及三价铁,随后通过加热分解多余氧化剂,避免干扰显色。对于砷酸盐干扰,可加入硫代硫酸钠或硫脲将 As(V) 还原为 As(III) ,然后通过加热挥发砷化物,或采用氯化亚锡作为还原剂选择性消除砷钼蓝的生成。硅酸盐干扰则可通过控制消解后溶液酸度($\text{pH} < 1$)加以抑制,或加入酒石酸—柠檬酸混合掩蔽剂,酒石酸可与硅酸形成稳定络合物,竞争性阻止硅钼酸生成。

2.2 消解方式的优化与改进

传统过硫酸钾高压蒸汽消解(120°C , 30min)对多数地表水样适用,但对高浊度、高有机物或含难降解磷酸盐的水样,需强化消解条件。建议采用微波消解技术,通过密闭增压(可达 2.0MPa)和快速升温(至 160°C),在 15min 内完成消解,不仅缩短时间,且能提高颗粒态磷的矿化率至95%以上。对于含大量腐殖质的水样,可联合紫外光(UV)照射与过硫酸钾消解,UV光解产生羟基自由基($\cdot\text{OH}$),协同氧化难降解有机物,显著提高磷释放效率^[3]。此外,可调节消溶液中的酸碱配比,适当增加过硫酸钾用量(每 25mL 水样加 0.8g),并确保消解后残余氧化剂通过加热分解完全,避免残留氧化剂影响后续显色。

2.3 显色反应条件的精确控制

显色酸度是影响钼酸铵法灵敏度和选择性的核心参数。标准方法要求显色液pH范围为 $0.8\sim 1.2$,此时磷钼杂多酸形成完全,而硅钼酸形成受到最大抑制。实践中应严格控制硫酸加入量,并通过精密pH试纸或酸度计校准,尤其对于消解后剩余酸量波动较大的水样,需预先测定消溶液的酸度再调整。显色温度与时间亦需标准化——室温($20\sim 25^{\circ}\text{C}$)下显色 15min 可达最大吸光度,并在 20min 内保持稳定,若环境温度低于 15°C 则应延长显色至 30min 或水浴恒温。抗坏血酸溶液需用现配,避免氧化失效,并可加入乙二胺四乙酸(EDTA)作稳定剂,延长试剂保存期。显色完成后应尽快测定,若延迟则应置于暗处并加盖,防止光致褪色。

2.4 校正技术与数据处理补偿

对于无法完全消除的干扰,可采用校正曲线法或标准加入法进行数学补偿。浊度干扰可采用三波长校正法(如 700nm 为主波长,另选 750nm 和 650nm 作校正波长),利用浊度散射的光谱平坦特性,通过差减扣除散射贡献。色度干扰可采用样品空白校正法,即另取一份水样,不加入钼酸铵显色剂,仅加同样酸度和还原剂,测定其吸光度作为空白扣除,但该方法要求色度物质在显色过程中不发生反应且稳定性良好。标准加入法是克服基质效应的有效手段,将不同浓度磷标准溶液加入水样中,绘制加入量—吸光度工作曲线,外推求得本底浓度,该法可同时校正化学干扰和物理干扰,但操作繁琐,适用于仲裁分析。对于金属离子沉淀干扰,可加入EDTA或柠檬酸作为掩蔽剂,与 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{3+} 形成水溶性络合物,防止磷酸盐沉淀^[4]。但需注意EDTA本身在紫外区有吸收,应选用合适浓度且以空白补偿。对于高盐度水体,可采用离子交换树脂预去除氯离子、硫酸根等,或采用稀释法降低盐度至干扰阈值以下,但稀释会

降低灵敏度,需结合方法检出限综合考量。

2.5 全流程质量保证与系统化控制

消除干扰的根本路径在于建立覆盖“采—运—存—测—算”全链条的质量保证体系。采样时应使用聚丙烯或聚乙烯瓶,预先用1+1盐酸浸泡24h,纯水冲洗后干燥备用;采样前用水样荡洗瓶壁三次,采样后立即加硫酸调节 $\text{pH} \leq 1$,并置于4℃暗箱运输。实验室应开展平行样测定(相对偏差 $\leq 10\%$)、加标回收试验(回收率80%~120%)、有证标准物质验证等内部质控措施。对于复杂基体水样,建议采用两种不同原理的方法(如钼酸铵法与离子色谱法)进行比对,以交叉验证结果可靠性^[5]。此外,应建立干扰判定阈值表,根据水样类型(如河流、湖泊、工业受纳水体)预判主要干扰类别,针对性选择消除方案,避免盲目套用统一流程。

3 方法选择与干扰消除策略的适用性分析

不同消除技术各有其适用范围与局限性。物理沉降与过滤最直接,但会去除颗粒态磷,仅适用于可溶性总磷测定;微波消解强化效果好,但设备成本高,不适用于现场快速检测;化学掩蔽法操作简便,但掩蔽剂可能引入新干扰或影响显色灵敏度;校正法通用性强,但依赖于干扰模型的准确性,不适用于干扰因子动态变化的水体。因此,实际工作中应遵循“先识别、后分类、再消除”的原则:首先通过测定浊度、电导率、化学需氧量等辅助指标,初步判断干扰类型与强度;其次根据水样来源与历史数据,选择主攻干扰因子;最后采用组合策略,如“离心除浊+微波消解+酸度校核”三联处理,即可覆盖大部分地表水样品的干扰消除需求。对于超低浓度($< 0.01\text{mg/L}$)样品,应优先采用长光程比色皿(5cm)或液相萃取富集法,并增加平行测定次数以抵消随机误差。

4 结语

地表水总磷检测的准确性受制于多重干扰因素的叠加效应,其消除并非单一方法所能胜任。本文系统揭示了光学散射、化学竞争、生物代谢及操作误差等四类干扰的产生机理,并针对各类干扰提出了从预处理、消解、显色到校正的层级化消除策略。核心认识可归纳为三点:其一,干扰消除应前移至样品采集与保存阶段,从源头抑制形态转化;其二,消解环节是保障颗粒态磷与有机磷完全释放的关键,微波辅助或紫外协同消解可显著提升矿化效率;其三,显色条件的精准控制和基质匹配的校正方法是确保低浓度样品数据可信的最后防线。未来研究应聚焦于发展智能化的干扰识别算法和在线式干扰抑制装置,推动总磷检测向自动化、高抗扰方向演进。唯有将干扰控制理念贯穿于监测全过程,才能为地表水磷污染治理提供坚实的数据支撑。

参考文献

- [1]王晓蓉,刘玉洁,陈建秋.地表水总磷测定中浊度干扰的校正方法研究进展[J].环境监测管理与技术,2022,34(3):12-17.
- [2]张伟,李秀芳,赵志强.过硫酸钾消解—钼酸铵分光光度法测定总磷的影响因素分析[J].中国环境监测,2021,37(5):98-105.
- [3]陈敏,周建军,吴海龙.微波消解在环境水样总磷测定中的应用与优化[J].理化检验(化学分册),2023,59(1):56-61.
- [4]刘阳,王立军,高红.水体中磷酸盐和硅酸盐对总磷测定的干扰及消除[J].环境化学,2022,41(8):2654-2662.
- [5]赵丽,孙德智,马文林.地表水总磷监测中样品保存与预处理影响评价[J].环境科学研究,2020,33(11):2587-2595.