

常压下用过硫酸钾消解测定污水中总磷分析方法的推广和应用

王素荣

(山西兰花煤化工有限责任公司)

摘 要: 本文通过对国标 11893-89 水质总磷的测定方法的应用的过程中,对数次实验均不能成功标定这一结果进行了详细的剖析,对测定过程每一个环节的仔细推敲,分析,总结。通过查找其他水环境监测中关于污水中总磷测定各种方法分别进行了实验和论证。通过对以上各个方法操作的难易比较、分析过程安全风险比较,最终分析数据比较,以及测定各步骤中影响因素分析,总结出“常压下用过硫酸钾消解测定污水中总磷”这种简单、易学、操作安全、数据可靠、适合全员操作而又能满足日常测量需要的分析方法。该方法通过反复试验、标准对比、数据论证、以及实例分析,已在日常分析测定中推广应用。笔者在这总结介绍,希望能为同行业环境监测总磷起到参考和借鉴的作用。

关键词: 磷污染;分析准确;快速

磷是生物生长必需的元素之一,但水体中磷含量过高(如超过 0.02mg/L),可造成藻类的过度繁殖,直至数量上达到有害的程度,造成湖泊、河流透明度降低,水质变坏,进而影响人类水资源的质量,威胁人类安全,因此磷是评价水质的重要指标。作为检测人员,能准确、快速、安全测定各类排污水中的磷含量对环境的保护具有相当深远的意义。

在对磷含量测定的实践中,笔者通过按照国标 11893-89 水质总磷的测定和水环境监测中关于总磷的测定,用不同的试剂,不同的方法对比检测,充分识别各个分析步骤的优缺点,摸索出一套更安全、快速、准确、适合大众推广的分析方法,以利基层广大环保分析检测者参考。现就各种方法分析如下。

1 异同分析

1.1 相同之处

1.1.1 原理相同

在中性条件下用过硫酸钾(或硝酸-高氯酸)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。在700nm波长下,以水做参比,测定吸光度,从工作曲线上查得磷含量。

1.1.2 标液相同

磷标准储备液(50 μ g/mL):称取0.2179 \pm 0.001g于110 $^{\circ}$ C干燥2h并恒重的磷酸二氢钾(KH₂PO₄),用水溶解后转移至1000mL容量瓶中,加入大约800mL水,加5mL1+1硫酸,用水稀释至标线混匀。

磷标准使用液(2 μ g/mL):将10mL50 μ g/mL的磷标准液转移至250mL容量瓶中稀释定容并摇匀备用。

1.1.3 消解样品方法相似

(1)国标11893-89水质总磷的测定,消解方法有二:

①用过硫酸钾消解:取样品25mL至50mL磨口具塞刻度管中,加4mL50g/L过硫酸钾,将具塞刻度管的塞塞紧后,用布或其他合适材料将玻璃塞固定,放在2000mL大烧杯中置于高压灭菌锅中加热,待压力达到1.1 kg/cm²,保持30分钟后停止加热,待压力表读数降至零后,取出放冷,加水至标线,此过程因涉及准备材料,待测样品包装,加热、冷却等步骤,用时需要3~4小时或更长。

②用硝酸-高氯酸消解:取25mL试样于锥形瓶中,加数粒珠,加2mL浓硝酸在电热板上加热浓缩至10mL,冷后加5mL浓硝酸,再加热浓缩至10mL放

冷,加3mL优级纯高氯酸,加热至高氯酸冒白烟,此时可在锥形瓶上加小漏斗或调解电热板温度,使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态,直至剩下3~4mL,放冷。

加水10mL,加一滴酚酞指示剂,滴加1 mol/L氢氧化钠至刚呈微红色,再滴加1 mol/L硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至50 mg/L具塞比色管中,用水稀释至标线水环境监测污水中总磷测定。

(2)水环境监测污水中总磷测定消解方法有三

①过硫酸钾消解法,取样品25mL至50mL磨口具塞刻度管中,加4mL50g/L过硫酸钾,将具塞刻度管的塞塞紧后,用布或其他合适材料将玻璃塞固定,放在2000mL大烧杯中置于高压灭菌锅中加热,待压力达到1.1 kg/cm²,保持30分钟后停止加热,待压力表读数降至零后,取出放冷,加水至标线,此过程因涉及准备材料,待测样品包装,加热、冷却等步骤,用时需要3~4小时或更长。

②硝酸硫酸消解法,取样品25mL至于凯氏烧瓶中,加数粒玻璃珠。加2mL 1+1硫酸溶液,2~5 mL硝酸,至电热板或可调电炉上加热至冒白烟,如液体尚未透明清澈,放冷后,加5mL硝酸,再加热至冒白烟,并获得透明液体。放冷后加30 mL水,加热煮沸约5min。放冷后,加一滴酚酞指示剂,滴加1mol/L氢氧化钠溶液至刚呈微红色,再滴加1 mol/L硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至50 mL具塞比色管中,用水洗凯氏烧瓶移入比色管中稀释至标线。

③硝酸高氯酸消解法:取25mL试样于锥形瓶中,加数粒珠,加2mL浓硝酸在电热板上加热浓缩至10mL,冷后加5mL浓硝酸,再加热浓缩至10mL放冷,加3mL优级纯高氯酸,加热至高氯酸冒白烟,此时可在锥形瓶上加小漏斗或调解电热板温度,使消

解液在锥形瓶内壁保持回流状态,直至剩下3~4mL,放冷。

加水10mL,加一滴酚酞指示剂,滴加1 mol/L氢氧化钠至刚呈微红色,再滴加1 mol/L硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至50 mg/L具塞比色管中,用水稀释至标线。

1.1.4 消解后,发色、分光光度计测量相同

(1)发色:分别向各份已转移至50毫升比色管中并稀释至刻度的消解液中加入1mL100g/L抗坏血酸混匀,30秒后加2mL钼酸盐溶液充分混匀,在室温下放置15min后。

(2)测量:使用光程为30mm比色皿,在700nm波长下,以水做参比,测定吸光度,从工作曲线上查得磷含量。

1.2 不同之处

1.2.1 初始测定步骤仪器不同

国标11893-89水质总磷的测定,所用仪器:医用手提式蒸汽消毒器或一般压力锅(1.1~1.4kg/cm²)一台,50mL磨口具塞刻度管数只。

水环境监测污水中总磷测定,所用仪器:医用手提式蒸汽消毒器或一般压力锅(1.1~1.4kg/cm²)一台,可调式电炉或电热板,凯氏烧瓶,50mL磨口具塞刻度管数只

1.2.2 曲线标定不易成形

(1)用高压锅过硫酸钾法消解标定曲线:分别加入0.0;0.5;1.0;3.0;5.0;10.0;15.0具塞比色管中,加水至25mL加4mL50g/L过硫酸钾,将具塞刻度管的塞塞紧后,用布或其他合适材料将玻璃塞固定,放在2000mL大烧杯中置于高压灭菌锅中加热,待压力达到1.1 kg/cm²,保持30分钟后停止加热,待压力表读数降至零后,取出放冷,加水至标线。

(2)用硝酸高氯酸消解标定曲线:分别加入0.0,

0.5,1.0,3.0,5.0,10.0,15.0mL2μg/mL磷酸盐标准溶液于7只150mL三角瓶中,加数粒珠,加2mL浓硝酸在电热板上加热浓缩至10mL,冷后加5mL浓硝酸,再加热浓缩至10mL放冷,加3mL优级纯高氯酸,加热至高氯酸冒白烟,此时可在锥形瓶上加小漏斗或调解电热板温度,使消解液在锥形瓶内壁保持回流状态,直至剩下3~4mL,放冷。每个瓶加水10mL,加一滴酚酞指示剂,滴加1 mol/L氢氧化钠至刚呈微红色,再滴加1 mol/L硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至50 mg/L具塞比色管中,用水稀释至标线。

(3)用硝酸硫酸消解法标定曲线:分别加入0.0;0.5;1.0;3.0;5.0;10.0;15.0mL2μg/mL磷酸盐标准溶液于7只凯氏烧瓶中,加数粒玻璃珠。加2 mL 1+1硫酸溶液,2~5 mL硝酸,至电热板或可调电炉上加热至冒白烟,如液体尚未透明清澈,放冷后,加5mL硝酸,再加热至冒白烟,并获得透明液体。放冷后加30 mL水,加热煮沸约5min。放冷后,加一滴酚酞指示剂,滴加1mol/L氢氧化钠溶液至刚呈微红色,再滴加1 mol/L硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至50 mL具塞比色管中,用水洗凯氏烧瓶移入比色管中稀释至标线。

(4)发色测量:分别向各份消解液中加入1mL100g/L抗坏血酸混匀,30秒后加2mL钼酸盐溶液充分混匀,在室温下放置15min后,使用光程为30mm比色皿,在700nm波长下,以水做参比,测定吸光度,从工作曲线上查得磷含量。

(5)结果:以上数次实验,过程复杂,影响因素多,结果线性不好,工作曲线不易标成。

1.2.3 原因及操作过程利弊分析

(1)用高压锅作为消解仪器,过硫酸钾消解过程要涉及准备材料,待测样品包装,加热、冷却等步骤,用时需要3~4小时或更长。过程影响因素多,稍有

不慎,就会使某一数据失效。

(2)从安全角度考虑:用硝酸-高氯酸消解过程有两个弊端,一是所用试剂高氯酸和有机物混合加热易发生危险,可能发生爆炸,浓度很大的硝酸在常温下见光易分解,受热分解更快见光或受热,比如发烟硝酸容易挥发NO₂,对人体有害,用完需要及时盖紧瓶盖!!高氯酸,无机化合物,六大无机强酸之一,氯的含氧酸。是无色透明的发烟液体。高氯酸在无机含氧酸中酸性最强。可助燃,具强腐蚀性、强刺激性,可致人体灼伤,因此操作过程比较危险。

(3)在用硝酸高氯酸消解和用硝酸硫酸消解法这个过程中,因为要反复加热至最后样品需消解至3~4 mg/L不好控制,易于烧干。直接影响样品最终测定出结果或需重复测定。

在用高压锅消解过程中,分析人员需时时对压力锅压力,压力锅运行情况持续进行监测,对于我们日常倒班分析工来说,她们要分析各个排口各个项目,如果这个项目测定工作量超长,需专人看守,其他分析则不能正常进行。

2 常压法过硫酸钾消解测定总磷分析方法推出

基于以上多种因素,参考多种分析方法,改用常压法过硫酸钾消解测定总磷,与以上分析原理相同,标液相同,过程如下:

(1)所用仪器:两联可调式电炉,150ml三角瓶数只,50ml比色管数只,防溅玻璃珠若干。

(2)消解过程:分别加入0.0,1.0,2.0,4.0,6.0,8.0,10.0mL(此取样体积经实验论证微调)2μg/mL磷酸盐标准溶液于7只150mL锥形瓶中加水至50mL,加数粒玻璃珠。加1 mL 3+7硫酸溶液,5 mL 5%过硫酸钾溶液,至电热板或可调电炉上加热煮沸,调解温

度使溶液保持微沸30~40min,至最后体积为10 mL,放冷,加一滴酚酞指示剂,滴加1 mol/L氢氧化钠至刚呈微红色,再滴加1 mol/L硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至50 mL具塞比色管中,用水稀释至标线。

(3)发色:分别向各份消解液中加入1mL100g/L抗坏血酸混匀,30秒后加2mL钼酸盐溶液充分混匀,在室温下放置15min后,使用光程为30mm比色皿,在700nm波长下,以水做参比,测定吸光度,从工作曲线上查得磷含量。

(4)结果:工作曲线线性好,实验第二次曲线即标成,各过程易于操作,日常数次重复标定曲线线性均达标,结果如下:

标液体积 mL	标液质量 mg	仪器一吸光值	仪器二吸光值	仪器三吸光值
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.002	0.073	0.061	0.070
2	0.004	0.134	0.132	0.131
4	0.008	0.255	0.254	0.252
6	0.012	0.383	0.379	0.380
8	0.016	0.493	0.493	0.490
10	0.020	0.610	0.608	0.607
r		0.9996	0.9997	0.9997
a		9.752×10^{-3}	5.218×10^{-3}	7.884×10^{-3}
b		30.32	30.49	30.24
x		$0.03330Y - 0.322 \times 10^{-3}$	$0.0328Y - 0.171 \times 10^{-3}$	$0.0331Y - 0.26 \times 10^{-3}$
磷含量 mg		$0.03330A \times 1000/\text{取样体积}$	$0.0328A \times 1000/\text{取样体积}$	$0.0331A \times 1000/\text{取样体积}$

标液体积 mL	标液质量 mg	仪器一吸光值	仪器二吸光值	仪器三吸光值
0	0.000	0.000	0.000	0.000
1	0.002	0.069	0.060	0.075
2	0.004	0.131	0.131	0.134
4	0.008	0.253	0.255	0.256
6	0.012	0.379	0.376	0.385
8	0.016	0.493	0.492	0.495
10	0.020	0.611	0.606	0.612

r	0.9998	0.9997	0.9996
a	6.921×10^{-3}	5.217×10^{-3}	9.752×10^{-3}
b	30.42	30.49	30.32
x	$0.0328Y - 0.277 \times 10^{-3}$	$0.032Y - 0.171 \times 10^{-3}$	$0.033Y - 0.322 \times 10^{-3}$
磷含量 mg	$0.0328A \times 1000$ 取样体积	$0.0328A \times 1000$ 取样体积	$0.0330A \times 1000$ 取样体积

综合以上各种分析方法比较,优先选用用常压过硫酸钾消解法测定污水中总磷,此法用不同的人不同仪器测定,曲线线性很好,结果可靠。

3 常压法过硫酸钾消解测定总磷方法验证和实例应用

3.1 标准检验

分别配制 $10\mu\text{g/mL}$ 标样,测定结果为 $9.90\mu\text{g/mL}$,回收率达 99%;配制 $5\mu\text{g/mL}$ 样品,测定结果为 $4.95\mu\text{g/mL}$,回收率达 99%,能满足样品测定需要。

3.2 样品的测量

分取适量混匀水样 10ml 于 150 mL 锥形瓶中,加水至 50 mL,加数粒玻璃珠。加 1 mL 3+7 硫酸溶液,5 mL 5%过硫酸钾溶液,至电热板或可调电炉上加热煮沸,调解温度使溶液保持微沸 30~40min,至最后体积为 10 mL,放冷,加一滴酚酞指示剂,滴加 1 mol/L 氢氧化钠至刚呈微红色,再滴加 1 mol/L 硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至 50 mL 具塞比色管中,用水稀释至标线,分别向各份消解液中加入 1mL100g/L 抗坏血酸混匀,30 秒后加 2mL 钼酸盐溶液充分混匀,在室温下放置 15min 后,使用光程为 30mm 比色皿,在 700nm 波长下,以水做参比,测定吸光度,用标定系数计算出磷含量。

3.3 实例监测

(1) 2016年4月27日

总排口取样 10ml,测量吸光值 0.147,系数 0.0328,结果 0.48mg/L;

合成氨排口取样 10ml,测量吸光值 0.160,系数 0.0328,结果 0.52mg/L;

尿素排口取样 10ml,测量吸光值 0.141,系数 0.0328,结果 0.46mg/L。

(2) 2016年5月4日

总排口取样 10ml,测量吸光值 0.153,系数 0.0328,结果 0.50mg/L;

合成氨排口取样 10ml,测量吸光值 0.167,系数 0.0328,结果 0.55mg/L;

尿素排口取样 10ml,测量吸光值 0.150,系数 0.0328,结果 0.49mg/L。

4 结束语

综合以上各种分析方法比较,经过日常实践验证,用常压过硫酸钾消解法测定污水中总磷含量,具有操作仪器简单普及,分析过程易于操作,仪器标定结果线性好,从前到后用时不到 2 小时,安全、快速、准确、适合不同分析室,不同分析人员操作,分析结果可靠性高,易于大众推广等特点。对各企业,厂矿环保达标排放,保护环境,具有相当深远的意义,适合大力推广。

参考文献:

- [1] 国标 11893-89 水质总磷的测定.
- [2] 水环境监测,化学工业出版社.