

常压下测定污水中总磷新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详细的剖析,指出了在实际应用的过程中,这种方法的不便于普及应用之处。通过数次实验,建立了适合于大众化验室大众化验员准确测定的新方法。新方法“常压下用过硫酸钾消解测定污水中总磷”简单、易学、操作安全、数据可靠,适合全员操作,适用性强。消除了原方法不便于操作、费时、费人等操作过程中的困惑。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成功推广应用。笔者在这总结介绍,希望能为同行业化验室环境监测总磷起到参考和借鉴的作用。

关键词: 磷污染;新方法;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。

1 问题的产生

在对磷含量测定的实践中,笔者首先按照国标

11893-89 水质总磷的测定进行了如下测定。

1.1 测定原理

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,在锑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。

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($2\mu\text{g}/\text{mL}$):将10mL $50\mu\text{g}/\text{mL}$ 的磷标准液转移至250mL容量瓶中稀释定容并摇匀备用。

1.2 消解样品

1.2.1 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4mL $50\text{g}/\text{L}$ 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 $1.1\text{ kg}/\text{cm}^2$,保持30分钟后停止加热,待压力表读数降至零后,取出放冷,加水至标线待测。

(2)用硝酸-高氯酸消解:取25mL试样于锥形瓶中,加数粒玻璃珠,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。再加水10mL,加一滴酚酞指示剂,滴加 $1\text{ mol}/\text{L}$ 氢氧化钠至刚呈微红色,再滴加 $1\text{ mol}/\text{L}$ 硫酸溶液使微红刚好退去,充分混匀,移至 $50\text{ mg}/\text{L}$ 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。

1.2.2 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 $1\text{ mL } 100\text{g}/\text{L}$ 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。

1.2.3 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。

以上数次实验,结果线性不好,工作曲线不易标成,数次实验而无果,分析反思实验无果的原因:

1.3 原因及操作过程分析

(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 NO_2 ,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。

(4)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。

关键是以上分析过程复杂,但结果不一定能准确报出,对于日常环保监测,需要快速准确测量以备日常工艺调整使环保达标的要求就不能满足。

2 问题的解决:常压法过硫酸钾消解测定总磷分析方法推出

综合以上因素,尝试用常压下用过硫酸钾消解测定污水中总磷,即测定的原理相同,标液相同,但仪器改用化验室常用的电炉代替灭菌锅,电热板等不利于大众化验室配备的仪器,方法如下:

(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)试样消解: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)试样发色: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:用此方法标定污水中总磷测定曲线,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每台仪器线性均达标,线性系数都在0.999以上,2016年4月标定仪器,结果如下(见表一):

2017年标定仪器结果如下(见表二):

3 总结

选用用常压过硫酸钾消解法测定污水中总磷,此法在实践过程中,用不同的人不同仪器测定,曲线线性很好,结果可靠,利于应用和推广。

4 常压法过硫酸钾消解测定总磷方法验证和实例应用

4.1 标准检验

分别配制10μg/mL标样,测定结果为9.90μg/mL,回收率达99%;配制5μg/mL样品,测定结果为4.95μg/mL,回收率达99%,能满足样品测定需要。

在日常每周跟踪对标准进行实际检测验证,结果很好,以2017年8月标准检测数据为例:

测定日期	样品标准(mg/L)	测定结果(mg/L)
2017年8月2日	2	2.02
2017年8月9日	2	2.02
2017年8月16日	2	2.02
2017年8月23日	2	2.02
2017年8月30日	2	2.05

表一

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/L		0.03330A×1000/取样体积	0.0328A×1000/取样体积	0.0331A×1000/取样体积

表二

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/L		0.0328A×1000/取样体积	0.0328A×1000/取样体积	0.0330A×1000/取样体积

4.2 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。

4.3 实例监测(见表三)

完全满足日常监测所需。

5 结束语

经过两年日常实践验证，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。

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.

表三 以 2016 年部分数据和 2017 年 8 月监测数据举例

测定日期	总排口(mg/L)	合成排口(mg/L)	尿素排口(mg/L)
2016.4.27	0.48	0.52	0.46
2016.5.4	0.50	0.55	0.49
2017.8.2	0.48	0.49	0.49
2017.8.9	0.49	0.49	0.48
2017.8.16	0.49	0.49	0.47
2017.8.23	0.47	0.47	0.48
2017.8.30	0.49	0.49	0.48