

中华人民共和国城镇建设行业标准

城市污水 总磷的测定 分光光度法

CJ/T 78—1999

Municipal sewage—Determination of total phosphorus
—Spectrophotometric method

第一篇 抗坏血酸还原法

1 主要内容与适用范围

本标准规定了用抗坏血酸还原法测定城市污水中的总磷。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中总磷的测定。

1.1 测定范围

本方法测定磷(P)的浓度范围为 0.03~2 mg/L。

1.2 干扰

六价铬存在将使结果偏低,浓度为 1 mg/L 时大约低 3%,浓度为 10 mg/L 时低 10~15%。

2 方法原理

水中磷酸盐与钼酸铵形成磷钼酸盐,被抗坏血酸还原成钼蓝,在一定浓度范围内,溶液颜色的深浅与磷含量成比例。

3 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

3.1 硫酸(H_2SO_4 , $\rho=1.84\text{ g/mL}$)。

3.2 高氯酸(HClO_4 , $\rho=1.67\text{ g/mL}$)。

高氯酸是易爆物,务必遵守爆炸物的有关安全管理规定。

3.3 抗坏血酸。

3.4 50%(V/V)氨水溶液

取 50 mL 浓氨水用水稀释到 100 mL。

3.5 20%(V/V)硫酸溶液

取 20 mL 浓硫酸加入水中稀释到 100 mL。

3.6 2.5%(m/V)钼酸铵酸性溶液

将 2.5 g 钼酸铵溶解在 100 mL $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.1\text{ mol/L}$ 的硫酸溶液中。用时现配。

3.7 硫酸溶液: $c(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=20\text{ mol/L}$

取 55.6 mL 浓硫酸缓缓加入水中稀释到 100 mL。

3.8 磷贮备溶液

磷酸二氢钾(KH_2PO_4)于 105℃干燥,然后在干燥器内冷却后,称取 $0.2195\pm0.0002\text{ g}$ 溶于水并

中华人民共和国建设部 1999-06-04 批准

1999-06-04 实施

稀释至 100 mL,此贮备液 1 mL 含 0.5 mg 磷。

3.9 磷标准溶液

移取磷贮备液(3.8)10.0 mL,用水稀释至 500 mL,此溶液 1 mL 含 0.010 mg 磷。

3.10 0.5%(m/V)酚酞乙醇溶液

称取 0.5 g 酚酞溶于 100 mL 无水乙醇中。

4 仪器

4.1 100 mL 开氏烧瓶。

4.2 分光光度计。

注:所有玻璃容器都要先用热的稀盐酸浸泡,再用水冲洗数次,绝不能用含有磷酸盐的商品洗涤剂来清洗。

5 样品

样品采集后,需低温保存或加 1 mL 硫酸(3.1)保存,含磷量较少的样品,除非处于冷冻状态,否则不要用塑料瓶贮存,以防磷酸盐吸附在瓶壁上。

6 分析步骤

6.1 空白试验

取 20.0 mL 水按 6.2.1~6.2.4 进行操作。用所得吸光度从工作曲线上查得空白值,若空白值超出置信区间时应检查原因。

空白值置信区间可按 CJ 26.25—91 附录 B 确定。

6.2 测定

6.2.1 取 20.0 mL 实验室样品作为试料,移入 100 mL 开氏烧瓶中,如试料不到 20 mL 用水补足,加入硫酸(3.1)及高氯酸(3.2)各 1 mL,开氏烧瓶口盖上小漏斗,放到通风橱内的电热炉上,加热 30 min 至 1 h,直到冒白烟,溶液呈无色为止,冷却后定容至 50 mL。

6.2.2 取出 25 mL(或适量)消解液放入 50 mL 比色管中,加 1 滴酚酞指示剂(3.10),用氨水(3.4)调节到微红,用水稀释至 45 mL 左右。

6.2.3 加入 1 mL 硫酸溶液(3.7)再加 2 mL 钼酸铵溶液(3.6)摇匀后加约 0.1 g 抗坏血酸,摇动使之溶解,定容到 50 mL。

6.2.4 把比色管放入沸水浴中,加热 5 min,冷却至室温。在 670 nm 波长下,用 10 mm 比色皿,用水作参比,测定吸光度。

6.2.5 用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,得到校正吸光度。

6.3 工作曲线的绘制

取 7 只 100 mL 开氏烧瓶,分别加入磷标准溶液(3.9)0,2.00,4.00,8.00,12.00,16.00,20.00 mL 按 6.2 操作,其中消解液取 25 mL,以校正吸光度为纵坐标,各点对应浓度 0,0.20,0.40,0.80,1.20,1.60,2.00 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。

7 分析结果的表述

总磷含量 c_p (mg/L)用下式计算:

$$c_p = c \times \frac{50}{V_1 \times \frac{V_2}{50}} = c \times \frac{2\,500}{V_1 V_2}$$

式中: c ——用校正吸光度从工作曲线上查得的磷(P)浓度,mg/L;

V_1 ——试料体积,mL;

- V_2 ——取消解液的体积, mL;
 50——显色溶液定容体积, mL;
 $50''$ ——消解液定容体积, mL。

8 精密度

实验室内分析含磷盐 100 mg/L 的加标样品相对标准偏差为 3.72%, 平均回收率为 97.2%。

第二篇 氯化亚锡还原法

9 主题内容与适用范围

本标准规定了用氯化锡还原法测定城市污水中的总磷。

本标准适用于排入城市下水道污水和污水处理厂污水中总磷的测定。

9.1 测定范围

本方法测定磷(P)的浓度范围为 0.02~1 mg/L

9.2 干扰

高铁(Fe^{3+}) 40 mg/L 时, 影响显色。如铜(Cu^{2+})离子含量大于 1 mg/L 时, 可出现负偏差。

10 方法原理

水中磷酸盐与钼酸铵溶液形成淡黄色的磷钼酸盐, 被氯化亚锡还原成钼蓝, 在一定范围内, 溶液颜色的深浅与磷含量成比例。

11 试剂和材料

11.1 2.5%(m/V)氯化亚锡甘油溶液

将 2.5 g 氯化亚锡(SnCl_2)溶于 100 mL 甘油中, 置热水浴中溶解, 摇匀后贮于棕色瓶内, 可长期保存和使用。

其他试剂与抗坏血酸法相同。

12 仪器

同 4。

13 样品

同 5。

14 分析步骤

14.1 空白试验

取 20 mL 水按 14.2.1~14.2.3 进行操作, 用所得吸光度在工作曲线上查得空白值, 若空白值超出置信区时应检查原因。

空白值置信区间可按 CJ 26.25—91 附录 B 确定。

14.2 测定

14.2.1 试料消解与溶液 pH 调节同 6.2.1、6.2.2。

14.2.2 在调好 pH 值溶液中, 加入 1 mL 硫酸溶液(3.7), 再加入 2 mL 钼酸铵溶液(3.6), 摇匀后加 4 滴氯化亚锡甘油溶液(11.1), 用水稀释至 50 mL, 摇匀。显色的速度和颜色深度都与温度有关, 温度每升高 1℃使颜色加深 1%, 因此必须严格控制温度。试料, 标准溶液和试剂的温度彼此相差不得大于 2℃,

且要保持在 20~30℃ 之间。

14.2.3 显色 10 min 后进行比色测定,但必须在 20 min 内完成。因为颜色将随时间延长而变深。用 10 mm 比色皿,在 690 nm 波长处,用水作参比,测定吸光度。

14.2.4 用测得的吸光度减去空白试验的吸光度,得到校正吸光度。

14.3 工作曲线的绘制

取 6 只 100 mL 开氏烧瓶,分别加入磷标准溶液(3.9)0,2.00,4.00,6.00,8.00,10.00 mL 按 14.2 操作,其中消解溶液取 25 mL,以校正吸光度为纵坐标,各点对应浓度 0,0.20,0.40,0.60,0.80,1.00 mg/L 为横坐标绘制工作曲线。

15 分析结果的表述

同 7。

16 精密度

实验室内分析含磷酸盐 100 mg/L 的加标样品,相对标准偏差为 6.47%,平均回收率为 94.5%。

附录 A
常压下的过硫酸钾消解法
(参考件)

A1 试剂和材料

均用分析纯试剂和蒸馏水或去离子水。

A1.1 30%(V/V)的硫酸溶液

将 30 mL 浓硫酸缓缓倒入 70 mL 水中。

A1.2 5%(m/V)过硫酸钾溶液

溶解 5 g 过硫酸钾($K_2S_2O_8$)于水中,并稀释至 100 mL。

A1.3 硫酸: $c(H_2SO_4)=1\text{ mol/L}$ 。

A1.4 氢氧化钠溶液: $c(NaOH)=1\text{ mol/L}$ 。

A1.5 1%(m/V)酚酞指示剂

将 0.5 g 酚酞溶于 95%乙醇并稀释至 50 mL。

A2 操作步骤

取适量混匀样品(含磷不超过 $30\text{ }\mu\text{g}$)于 150 mL 锥形瓶中,加水至 50 mL,加数粒玻璃珠,加 1 mL 硫酸溶液(A1.1),5 mL 过硫酸钾溶液(A1.2),在电炉上加热煮沸,调节温度保持微沸(30~40 min),至体积 10 mL 为止。放冷,加 1 滴酚酞指示剂(A1.5),滴加氢氧化钠溶液(A1.4)至刚呈微红色,再滴加硫酸溶液(A1.3)使红色褪去,充分摇匀。如溶液不澄清,可用滤纸过滤于 50 mL 比色管中,用水洗锥形瓶及滤纸,一并移入比色管中,加水至标线,供分析用。

附加说明:

本标准由中华人民共和国建设部标准定额研究所提出。

本标准由建设部水质标准技术归口单位中国市政工程中南设计院归口。

本标准由上海市城市排水管理处、上海市城市排水监测站负责起草。

本标准主要起草人严英华。

本标准委托上海市城市排水监测站负责解释。