

文章编号: 1005 - 8893 (2006) 03 - 0037 - 03

污泥样品中总氮、总磷的联合测定^{*}

张志军, 李定龙

(江苏工业学院 环境与安全工程系, 江苏 常州 213164)

摘要: 环境样品总氮的测定常用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定, 而总磷一般为磷钼蓝分光光度法。由于二者测定时都存在将含氮、含磷化合物转化为硝酸盐和下磷酸盐的氧化过程, 因此本研究考虑将污泥样品消解和样品的氧化过程同时进行, 标准曲线也可以通过配制混合标准溶液来同时测定, 这使得总氮、总磷测定流程得以简化。另外, 本文还讨论了该联合测定方法相关的影响因素, 如消解条件、酸度等。

关键词: 污泥; 总氮; 总磷; 过硫酸钾

中图分类号: X 832

文献标识码: A

Joint Determination of Total Nitrogen and Total Phosphor in Sludge Samples

ZHANG Zhi - jun, LI Ding - long

(Department of Environmental and Safety Engineering, Jiangsu Polytechnic University, Changzhou 213164, China)

Abstract: The total N in enviromental samples is commonly determined by $K_2S_2O_8$ - spectrophotometric method, and the total P is commonly determined by phosphatic molybdenum spectrophotometry. There is an oxidation process in two determination methods of total N and total P, so the samples liquation and oxidation processes can be done simultaneously, and the standard curve can be acquired simultaneously by confecting blended standard solution, which simplifies the determination process of total N and total P. In addition, the effective factors such as: liquation condition, pH, etc. are discussed in the paper.

Key words: sludge; total N; total P; $K_2S_2O_8$

污泥中的氮、磷是污泥特性的一个重要指标, 是污泥的资源化, 特别是堆肥农用的最主要指标, 是城市污泥处理处置前必测的常规指标之一。

我国目前有关污泥特性测定尚无统一标准。多项特性指标如重金属、有机质含量、氰化物等都是借鉴其它行业标准测定方法。

根据文献 [1] 废水中总氮、总磷的测定常用方法为过硫酸钾氧化后紫外分光光度计测量。过硫

酸钾具有较强的氧化性, 使溶液中各种形态的氮转化为硝酸盐类氮, 在紫外光区 220 nm 及 275 nm 处测定试液的吸光度, 进而推算出总氮含量^[1]。

环境样品(如水、土壤)中磷的测定方法则一般采用钼酸铵分光光度法, 在酸性条件下, 使正磷酸盐生成磷钼蓝, 在 700 nm 处测定吸光度进而测定磷含量^[2]。与总氮的测定类似, 必须将样品中含磷化合物转化为正磷酸盐, 同样可以通过加氧化

^{*} 收稿日期: 2006 - 01 - 16

作者简介: 张志军 (1973 -), 男, 江西新干人, 博士, 主要从事环境化学教学及科研工作。

剂来实现。

污泥样品中总氮、总磷的测定借鉴上述方法, 由于二者都有氧化过程, 因此本实验中考虑在前处理阶段同时用过硫酸钾做氧化剂进行样品的氧化, 并且样品的熔解也可以同时进行, 只是在后期的试液的显色、测定时分开进行, 从而节省处理时间, 简化处理流程。

1 仪器与试剂

721 分光光度计 (3 cm 比色皿); UV23000 紫外分光光度计 (1 cm 石英比色皿); 50 mL、25 mL 玻璃磨口具塞比色管; 医用高压蒸汽消毒器 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的硝酸钾标准贮备液; 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的磷酸钾标准贮备液; 1 + 9 盐酸; 钼酸铵溶液: 溶解 13 g 钼酸铵于 100 mL 水中, 溶解 0.35 g 酒石酸锑钾于水中, 在不断搅拌下, 把钼酸铵溶液徐徐加入到 300 mL 的 1 + 1 硫酸中, 再加入酒石酸锑钾溶液并且混合均匀, 将此溶液储存于棕色瓶中; 10 % 抗坏血酸溶液; 5 % 过硫酸钾溶液; 2 % 氢氧化钠溶液; 混合氮、磷标准液: 分别移取硝酸钾贮备液 50 mL, 磷酸钾贮备液 10 mL 至 250 mL 容量瓶中, 用无氨水稀释至刻度。每毫升溶液含氮 20 μg , 含磷 2 μg 。

2 实验方法

2.1 标准曲线的绘制

取 6 支 50 mL 比色管分别移取 0、1、2、4、6、8 mL 混合标准溶液, 用无氨水稀释至 25 mL, 加碱性过硫酸钾溶液 10 mL。塞紧磨口塞, 用纱布和线绳捆扎, 以防止消解时过分蒸发和过硫酸钾分解出的氧气逸出。将比色管置于高压蒸汽消毒器中, 加热至 120 时开始计时, 通过通断电源将温度控制在 120 ~ 124 范围内, 消解 30 min 后自然冷却至不喷气后, 取出样品, 放置至室温。

用无氨水将比色管中试液稀释至 50 mL, 另取一套 25 mL 比色管分取 25 mL 消解液。将此系列分别加入 1 + 9 盐酸溶液 1 mL, 摇匀, 送紫外分光光度计分别测定 220 nm 和 275 nm 波长处的吸光度值, 计算 $A = A_{220} - A_{275}$, 绘制 N 标准曲线, 见图 1; 将 50 mL 比色管中剩下的 25 mL 消解液分别加入抗坏血酸溶液 1 mL, 摇匀, 30 s 后, 再加入 2 mL 钼酸铵溶液, 摇匀, 15 min 后在 700 nm 处测定吸光度值, 绘制 P 标准曲线, 见图 2。

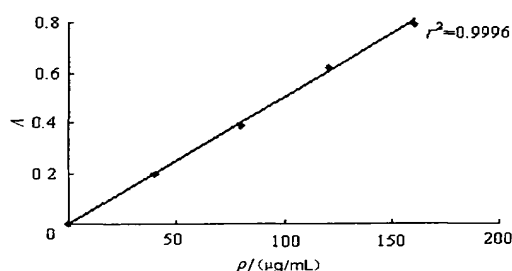


图 1 N 标准曲线

Fig. 1 N standard curve

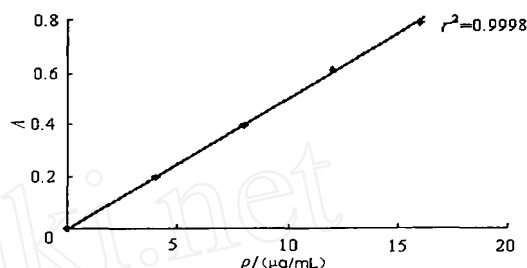


图 2 P 标准曲线

Fig. 2 P standard curve

2.2 样品的消解

精密称取 103 、 3 h 烘干并研磨后的污泥样品 0.15 g 置于镍坩锅中, 用 95 % 乙醇稍湿润, 加 2 g 固体氢氧化钠于坩锅底部铺平, 暂时存放于大干燥器中, 以防潮解, 然后将坩锅放于马弗炉中, 由低温升至 720 , 保持 15 min, 待马弗炉温度降至室温后取下, 用同样的方法做样品空白。

2.3 样品待测液的准备及测定

上述样品及空白经冷却后用热水脱坩, 收集液冷却后过滤, 滤液用 100 mL 容量瓶承接, 取一定量 (一般取 10 mL) 滤液转移至 50 mL 比色管中。之后处理流程同氮、磷标准曲线, 所测得氮、磷待测液吸光度值通过内插法由氮、磷标准曲线分别获得含量值。

3 结果与讨论

3.1 消解条件的选择

实验中所用样品为烘干后的干污泥样, 消解方式常用酸或碱进行消解。在这里, 酸溶容易造成样品中铵态氮的挥发; 另外, 酸溶解污泥样品会导致样品收集液呈酸性, 后面的步骤中过硫酸钾与样品

氧化还原反应时会分解放出 O_2 和 H^+ ，酸溶样必然带入更多的 H^+ ，将抑制过硫酸钾的分解，而碱的加入会中和释放出的 H^+ ，有利于样品的下一步氧化还原反应的进行。鉴于此，选择固体氢氧化钠高温状态下溶解污泥样品，根据后面加入的过硫酸钾的量计算可知加入 2 g 固体氢氧化钠可以保证过硫酸钾的完全分解^[3]。

3.2 吸收光谱

将总氮待测液在紫外分光光度计上分别于 220 nm 和 275 nm 处测定吸光度，再用校正后的吸光度 $A = A_{220} - A_{275}$ 对照标准曲线计算样品液中氮含量。

用紫外分光光度计扫描体系测量获得的磷钼蓝吸收光谱表明磷钼蓝在 700 nm 和 900 nm 处有吸收峰，根据分光光度计的波长范围，试验中选用 700 nm 做为测定波长。待测液中磷钼蓝显色时间一般为 15 min，室温低于 20℃ 时，可适当延长显色时间。

3.3 酸度对样品显色的影响

总氮的测定要求 pH 在 6~7 左右^[4]。通过对照实验发现，当待测液呈碱性时，吸光度值有增大现象，以空白样为例，空白样待测液若不滴加 1+9 盐酸溶液（pH 约为 10.4）直接用紫外分光光度计测定吸光度为 0.117，加入 1 mL 的 1+9 盐酸溶液后（pH 约为 6.6）为 0.044，表明碱性条件下会使测定值偏大，其原因可能是碱性条件下溶液易吸收 CO_2 ，生成少量 CO_3^{2-} 沉淀，同时碱性条件下也易生成部分金属氢氧化物沉淀，导致吸光度增大^[5]。本实验中所测污泥样品在经碱熔后待测液的一般都呈碱性，应加入一定量的酸溶液进行中和，对照实验表明：加入 1 mL 的 1+9 盐酸溶液后，再滴加少量酸溶液吸光度基本保持不变，即加入 1 mL 的 1+9 盐酸可以保证测定所需酸度，此时 pH 为 6~7 左右。

总磷测定中实际测定的是最后生成的磷钼蓝，它在一定酸度条件下生成的，pH 过高或过低都会对测定结果有较大影响^[6]。碱性条件下时，样品待测液中可以明显看到沉淀的存在，必然会影响吸光度测定值；但是当 pH 过低时，又会使吸光度值降低。对照试验表明 pH 为 3 左右适宜测定。

3.4 方法的检验

由于没有标准污泥样，但所测为干污泥，类似土壤样品，选择已知氮、磷含量的土壤样品做验证实验，同时做了加标回收实验。实验结果见表 1。

表 1 土壤样品及加标回收实验测定结果表
Table 1 Soil sample and adding standard and recycle experiment result table

样品标号	氮、磷含量/ %				加标回收率/ %	
	测定值		实际值			
	N	P	N	P	N	P
J GG- 16	0. 126	0. 353	0. 117	0. 347	97. 3	96. 4
J GG- 33	0. 283	0. 687	0. 279	0. 679	106. 4	96. 6

由表 1 的结果可以看出，该实验方法用于联合测定污泥样品中的氮、磷含量能够准确测定出污泥中的氮、磷含量。

4 结 论

污泥样品中的不同形式的氮、磷均可通过加入氧化剂转化为硝酸盐及正磷酸盐，这是污泥样品中总氮、总磷测定在前处理阶段能够联合进行的原因。

酸度调节是污泥样品中总氮、总磷联合测定的关键影响因素。总氮要求的 pH 为 6~7 左右，总磷为 3 左右。

硝酸根和磷酸根测定时互不干扰，因而可以将两种标准溶液混合做为总氮、总磷联合测定的标准混合液，用于测定后绘制二者的标准曲线。

通过反复的试验，过硫酸钾氧化的方法可以用于污泥中总氮、总磷的准确测定。

参考文献：

[1] 国家环保局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京：中国环境科学出版社，1998. 283 - 285.
[2] 劳家桢. 土壤农化分析手册 [M]. 北京：农业出版社，1988. 266 - 273.
[3] 林华荣. 水中总氮测定方法的进展 [J]. 环境科学，1989，10 (3)：53 - 58.
[4] GB11894 - 89，水质 - 总氮的测定 - 碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 [S].
[5] Fo lke N ydah l. On the Peroxodisulphate Oxidation of Total Nitrogen in Waters to Nitrate [J]. Water Research，1978，12：1123 - 1130.
[6] 潘平，康清蓉，李晓. 分光光度法测定土壤中总磷 [J]. 光谱实验室，2003，20 (5)：697 - 699.