

微波消解-磷钼蓝分光光度法测定 城市污泥中总磷浓度

蒯丽君¹ 郝俊¹ 孔详科² 杨劲松²

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2 中国地质科学院 水文地质环境地质研究所, 石家庄 050061)

摘要 建立了微波消解-磷钼蓝分光光度法测定城市污泥中总磷的方法。在微波环境中硝酸-过氧化氢能够将城市污泥中无机磷盐和含磷有机物消解为正磷酸盐,在弱酸性条件下,正磷酸盐在钼盐的催化条件下与钼酸铵-抗坏血酸生成磷钼蓝,于分光光度计波长 690 nm 处进行测定总磷浓度。方法的相对标准偏差 0.63%~0.95%,加标回收率为 101%~102%,能够满足对城市污泥中总磷浓度的测定要求。

关键词 城市污泥;总磷;微波消解

中图分类号:O657.32;TH744.12

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2019)05-0025-05

Determination of Total Phosphorus Concentration in Municipal Sewage Sludge by Microwave Digestion-phosphomolybdenum Blue Spectrophotometry

KUAI Lijun¹, HAO Jun¹, KONG Xiangke¹, YANG Jinsong²

(1. BGRIMM MTC Technology Co. Ltd., Beijing 102628, China;

2. Institute of Hydrogeology and Environmental Geology, Chinese Academy of Geological Sciences, Shijiazhuang, Hebei 050061, China)

Abstract A method for the determination of total phosphorus in municipal sewage sludge by microwave digestion-phosphomolybdenum blue spectrophotometry was developed in this research. Nitric acid-hydrogen peroxide can digest insoluble salts and phosphorus-containing organic matter in municipal sludge into orthophosphate in microwave environment. Under low acidic conditions, orthophosphate reacts with ammonium molybdate-ascorbic acid with the catalytic condition of bismuth salt to form phosphomolybdenum blue under. The total phosphorus concentration is determined at 690 nm of the spectrophotometer wavelength. The analytical results show that the relative standard deviation is 0.63%—0.95%, and recovery 101%—102%. This method can meet the requirement of determination of total phosphorus concentration in municipal sludge.

Keywords municipal sewage sludge; total phosphorus; microwave digestion

收稿日期:2019-06-13 修回日期:2019-07-31

基金项目:国家重点研发计划国家重大仪器设备开发重点专项(2016YFF0102500)

作者简介:蒯丽君,女,工程师,主要从事无机元素检测研究。E-mail:kk5500@126.com

本文引用格式:蒯丽君,郝俊,孔详科,等.微波消解-磷钼蓝分光光度法测定城市污泥中总磷浓度[J].中国无机分析化学,2019,9(5):25-29.

KUAI Lijun, HAO Jun, KONG Xiangke, et al. Determination of Total Phosphorus Concentration in Municipal Sewage Sludge by Microwave Digestion-Phosphomolybdenum Blue Spectrophotometry[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2019, 9(5): 25-29.

前言

城市污泥是指城市市政与公用设施的运行与维护过程中,产生的固液相混合且能够保持相对稳定固液比例的一类废弃物^[1],它是城市固体废物^[2]之一。城市污泥主要包括城市污水处理厂污泥、城市水体疏浚淤泥、给排水沟道污泥等。目前,城市污泥标准化体系主要是以城市污水处理厂污泥标准为主^[3],故通常意思上,城市污泥大多是指城市污水处理厂污泥。

磷是重要的难以再生的非金属矿资源,在我国快速发展的工农业当中具有重要的经济价值。从污泥中回收磷不仅能够有效地解决污水处理厂污泥中磷的二次污染问题,更重要的是对磷资源的二次开发提供了新的思路,在环境、经济上都具有重要的研究价值^[4]。建立一种快速准确的污泥中总磷测定方法,不仅为固体废物的处理处置提供数据依据,更是降低环境污染风险和建设绿色安全城市的需要。

陈大勇等^[5]运用正交实验分析了污泥消解过程中 H_2O_2 与 H_2SO_4 的添加次数和用量对测定城市污泥中总氮和总磷的影响。司皖苏等^[6]采用浓硫酸-高氯酸消解样品,偏钒钼酸铵的分光光度法测定总磷,样品全部消解时间为 40~60 min。陈国梅^[7]采用过硫酸钾溶液-高压灭菌器,钼酸铵分光光度法测定城市污水处理厂污泥中总磷。沈志群等^[8]建立了硝酸体系微波消解-偏钒钼酸铵分光光度法测定固废中总磷的方法。

含磷样品消解体系一般分为碱熔和酸溶^[9-11]。目前城市污水处理厂污泥中总磷的测定方法是氢氧化钠熔融后钼锑抗分光光度法^[12],与总磷测定原理的其他方法^[5-8]相比,此方法较为复杂。由于城市污泥成分复杂,有的污泥中会含有大量的有机物。高氯酸与有机物作用有爆炸的危险,故一般不使用高氯酸溶解污泥;硫酸消解后更容易产生重金属硫酸盐沉淀,后续累计的实验残渣更难以被破坏,并且产生的高温对环境危害较大;浓盐酸的氧化性不强,所以一般不用硫酸和盐酸作消解液;过氧化氢的氧化性较强,与浓硝酸共用,能大幅度提高其氧化作用,且在消解完成后易分解除去。本文建立了一种硝酸和过氧化氢酸溶-微波消解-分光光度法测定城市污泥中总磷浓度的方法,其检出限、精密度、准确度均较好,能够满足城市污泥中总磷浓度的测定要求。

1 实验部分

1.1 主要仪器

722s 可见分光光度计(上海仪电分析仪器有限公司);ETHOS ONE 微波消解系统;微波消解罐。

1.2 试剂

硝酸、过氧化氢均为分析纯;硝酸溶液(1+1);氨水溶液(1+1);硝酸铋溶液(50 g/L),介质为硝酸(1+1);钼酸铵溶液(100 g/L);抗坏血酸溶液(10 g/L),介质为乙醇(1+1),现用现配;酚酞指示剂(5 g/L),介质为乙醇(60%)。

磷标准储备溶液(100 mg/L):称取 0.439 3 g 预先经 110 °C 干燥 2 h 的基准磷酸二氢钾(KH_2PO_4),置于 250 mL 烧杯中,加水溶解,移入 1 000 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

磷标准溶液(10 $\mu\text{g/mL}$):移取 10.00 mL 磷标准储备溶液置于 100 mL 容量瓶中,用水稀释至刻度,摇匀备用。

所用试剂均为分析纯;实验器皿均用稀硝酸浸泡过夜;实验用水为二级水。

1.3 样品采集和保存

参照《城市污水处理厂污泥检验方法》(CJT/221—2005)中相关要求进行污泥样品的采集和保存。

将采集的经风干的污泥样品平铺于瓷托盘上,用玻璃棒等压散,除去泥样中石子和动植物残体等异物,用四分法缩分,至获得所需样品量,用玛瑙研钵研磨至用样品全部通过孔径为 0.149 mm 金属筛,混匀备用。

1.4 实验步骤

1.4.1 试样的消解

准确称取风干样品 0.10~0.30 g(精确至 0.000 1 g)于微波消解罐中,少许水润湿样品,加入 10 mL HNO_3 ,预消解 15~20 min,待反应平稳后,加入 3 mL H_2O_2 ,盖上消解盖和安全膜,拧紧盖子,放入消解仪内。按表 1 的消解条件进行消解,待消解完毕后,将消解液转入 50 mL 容量瓶内,用水稀释定容至刻度,混匀,待测。随同样品进行空白实验。

1.4.2 工作曲线的绘制

分别移取 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00 mL 磷标准工作溶液与 50 mL 容量瓶中,滴加 3 滴酚酞指示剂,用硝酸溶液和氨水溶液调节试液红色刚好消失,加入 5 mL 硝酸铋溶液、1.5 mL 钼

酸铵溶液、10 mL 抗坏血酸溶液,每加入一种试剂均需混均,用水定容至刻度,摇匀,放置 15 min 后进行比色。

表 1 微波消解升温程序

Table 1 Temperature program of microwave digestion				
升温步骤	最大功率 P/W	爬升 温度/min	消解 温度/℃	保持 时间/min
1	500	5	120	2
2	500	5	150	4
3	500	5	190	15

将部分溶液移入 1 cm 比色皿中,以随同试料的试剂空白做参比,于分光光度计 690 nm 处测其吸光度。以磷浓度为横坐标,吸光度为纵坐标,绘制工作曲线,结果见表 2。

表 2 标准曲线测定结果

Table 2 Result of standard curve							
磷浓度 c/ ($\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
吸光度值 A	0.052	0.105	0.206	0.313	0.416	0.516	0.620

1.4.3 样品的测定

移取上述试液 1~10 mL (磷质量不超过 60 μg) 于 50 mL 容量瓶中,按照工作曲线的步骤进行操作。从工作曲线上查出相应的磷浓度,计算得到污泥中总磷的含量。

2 结果与讨论

2.1 硝酸铋溶液对测定结果的影响

移取 2.00 mL 磷标准溶液 4 份于 50 mL 容量瓶中,滴加 3 滴酚酞指示剂,用硝酸溶液和氨水溶液调节试液红色刚好消失。两份不加硝酸铋溶液,另外两份添加硝酸铋溶液,以下步骤按实验方法进行,实验结果见表 3。

表 3 硝酸铋的作用

Table 3 Role of bismuth nitrate				
是否加入硝酸铋溶液	吸光值		测得磷量/ μg	
不加	数据一直在变化		-	
添加	0.207	0.208	19.93	20.03

注:吸光值均为扣除了随同试样的试剂空白的数据,下同。

由表 3 可以看出,当添加硝酸铋溶液时,才能够生成稳定的磷钼蓝络合物。

2.2 钼酸铵溶液对测定的影响

移取 2.00 mL 磷标准溶液 8 份于 50 mL 容量瓶中,钼酸铵溶液的加入量按照表 4 操作,其余步骤按实验方法进行,实验结果见表 4。

表 4 钼酸铵溶液的用量

Table 4 Addition of ammonium molybdate		
钼酸铵溶液的加入量/mL	吸光值	测得磷量/ μg
0.5	0.200	19.26
1.0	0.206	19.84
1.5	0.208	20.03
2.0	0.209	20.13
2.5	0.211	20.32
3.0	0.311	30.01
3.5	0.583	56.36
44.0	0.967	93.55

由表 4 可以看出,随着钼酸铵溶液加入量的增加,试液的吸光值也随之增加。钼酸铵溶液加入量为 1.0~2.0 g 时,测得磷量结果满意,故选用钼酸铵溶液的加入量为 1.5 mL。

2.3 抗坏血酸溶液对测定的影响

移取 2.00 mL 磷标准溶液 7 份于 50 mL 容量瓶中,钼酸铵溶液的加入量按表 5 操作,其余步骤按照实验方法进行,实验结果见表 5。

表 5 抗坏血酸溶液的用量

Table 5 Addition of ascorbic acid		
抗坏血酸溶液的加入量/mL	吸光值	测得磷量/ μg
1	0.192	18.48
2	0.199	19.16
5	0.207	19.93
10	0.208	20.03
15	0.209	20.13
20	0.207	19.93
25	0.206	19.84

由表 5 可以看到,随着抗坏血酸溶液量的增加,试液的吸光值也随之变化,当抗坏血酸的加入量在 5~20 mL 时,可以得到比较满意磷量值。故可选用抗坏血酸溶液加入量为 10 mL。

2.4 放置时间对测定结果的影响

移取 2.00 mL 磷标准溶液于 50 mL 容量瓶中,按照样品的测定步骤进行,在实验室室温下,放置不同时间测其吸光度,实验数据见表 6。

表 6 放置时间

Table 6 Stabilization time		
放置时间/min	吸光值	测得磷量/ μg
0	0.208	20.03
5	0.207	19.93
10	0.207	19.93
15	0.208	20.03
30	0.207	19.93
60	0.206	19.84
120	0.200	19.26

由表 6 可以看出,试液的发色反应 30 min 内,其吸光度值可以保持相当稳定的状态,磷的测得值比较满意。故选择放置 15 min 后比色,比色在 30 min 内完成。

2.5 干扰实验

通常,能够与钼酸铵生成有色络合物的元素有砷和硅。

移取 2.00 mL 磷标准溶液 5 份于 50 mL 容量瓶中,按表 7 依次加入不同含量的砷,分别在三个时间点测其吸光度值,实验数据见表 7。

表 7 砷干扰实验
Table 7 Arsenic interference test

磷的加入量/ μg	砷的加入量/ μg	吸光度值		
		0 min	15min	30min
20.00	10	0.206	0.207	0.205
	50	0.206	0.205	0.204
	100	0.206	0.204	0.202
	200	0.206	0.204	0.203
	500	0.213	0.213	0.211

由 7 表可以看出,随着砷量的增加,吸光值先保持稳定再略有增加;相同含量的砷,放置时间的不同,其吸光值有下降的趋势。当城市污泥的消解液中砷量小于 200 μg 时,对总磷的测定无影响。

移取 2.00 mL 磷标准溶液 6 份于 50 mL 容量瓶中,按表 8 依次加入不同含量的硅,分别在三个时间点测其吸光值,实验数据见表 8。

表 8 硅干扰实验
Table 8 Silicon interference test

磷的加入量/ μg	硅的加入量/ μg	吸光度值		
		0 min	15min	30min
20.00	1	0.207	0.208	0.207
	5	0.208	0.207	0.207
	10	0.208	0.208	0.209
	100	0.214	0.215	0.214
	200	0.227	0.226	0.225
	400	0.226	0.225	0.224

由表 8 可以看出,随着硅量的增加,吸光值有缓慢增加的趋势,当硅量达到 200 μg 后吸光值趋于稳

定。相同含量的硅,随着放置时间的延长,吸光值无明显变化。

2.6 称样量对测定结果的影响

既能符合样品的代表性和均匀性,又能满足微波消解罐的消解能力,称样量的大小将直接影响总磷的测定值。分别称取 0.100 0、0.200 0、0.300 0 和 0.500 0 g 的土壤标准物质 GBW07423 进行实验,实验结果见表 9。

表 9 称样量对测定结果的影响
Table 9 Effect of sample weighing on measuring results

称样量 m/g	P 测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	P 认定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$
0.100 0	484	480±31
0.200 0	490	
0.300 0	446	
0.500 0	439	

由表 9 可以看出,当称样量超过 0.300 0 g 后,该微波消解的能力下降,直接影响实验数据。

另外,对各份消解液中硅的溶出量进行测定,数据见表 10。

表 10 硅的溶出量
Table 10 Dissolution of silicon

称样量 m/g	溶出 Si 的百分含量/%	Si 认定值/%
0.1000	0.001 3	29.80
0.2000	0.000 45	
0.3000	0.000 38	
0.5000	0.000 25	

由表 10 可以看出,采用微波消解方法消解不同质量的土壤标准物质 GBW07423,消解液中硅的溶出量很低,不足以影响磷量的测定。

故实验选择称样量在 0.100~0.300 g。

2.7 精密度和准确度实验

根据中国地质科学院水文地质环境地质研究所提供的城市污泥样品-1、城市污泥样品-2 进行重复 6 次测定。由表 11 结果可见,方法的精密度为 0.63%~0.95%,回收率为 101%~102%,能满足分析要求。

表 11 精密度和加标回收实验
Table 11 Precision and recovery test

样品名称	测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$						平均值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标量/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	加标后测定值/ $(\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1})$	回收率 $R/\%$	$RSD/\%$
	8 553	8 665	8 699	8 638	8 577	8 631	8 627	4 000	12 690	102	0.63
污泥样品-1	8 553	8 665	8 699	8 638	8 577	8 631	8 627	4 000	12 690	102	0.63
污泥样品-2	8 204	7 878	8 083	8 119	8 137	8 155	8 113	8 000	16 228	101	0.95

3 结论

采用微波消解-磷钼蓝分光光度法测定城市污泥中总磷含量,相对标准偏差为 0.63%~0.95%,

加标回收率为 101%~102%,能够满足城市污泥中总磷的测定。在标准曲线线性范围内,所得结果的精密度和准确度均满足要求。

参考文献

- [1]何晶晶,顾国维,李笃中.城市污泥处置与利用[M].北京:科学出版社,2003:5.
HE Pinjing, GU Guowei, LI Duzhong. Disposal and utilization of municipal sludge[M]. Beijing: Science Press,2003:5.
- [2]孙秀云,王连军,李健生,等.固体废物处理处置[M].北京:北京航空航天大学出版社,2015.
SUN Xiuyun, WANG Lianjun, LI Jiansheng, et al. Solid waste disposal[M]. Beijing: Beijing University of Aeronautics and Astronautics Press,2015.
- [3]胡浩南,王忠强,王峻,等.城市污泥处理与利用标准化技术体系研究[J].给水排水,2018,44(8):134-139.
HU Haonan, WANG Zhongqiang, WANG Jun, et al. Study on standardized technical system for municipal sludge treatment and utilization[J]. Geomatics World, 2018,44(8):134-139.
- [4]孙连鹏,谭锦欣,叶挺进,等.剩余污泥中磷的回收利用[J].能源环境保护,2014,28(1):8-12.
SUN Lianpeng, TAN Jinxin, YE Tingjin, et al. Recovery and Utilization of Phosphorus in Surplus Sludge[J]. Energy Environmental Protection,2014,28(1):8-12.
- [5]陈大勇,王里奥,罗书鸾,等.城市污泥总氮、总磷消解测定方法[J].重庆大学学报,2010,33(3):99-102.
CHEN Dayong, WANG Li-ao, LUO Shuluan, et al. Determination method of total nitrogen and total phosphorus in urban Sludge[J]. Journal of Chongqing University,2010,33(3):99-102.
- [6]司皖苏,朱伊君,严刚.固废中总磷的测定[J].仪器仪表与分析监测,2010(2):42-44.
SI Wansu, ZHU Yijun, YAN Gang. Testing of total phosphorus in solid waste[J]. Instrumentation Analysis Monitoring,2010(2):42-44.
- [7]陈国梅.钼酸铵分光光度法测定城市污泥中的总磷[J].中国给水排水,2006,22(2):85-86.
CHEN Guomei. Determination of total phosphorus in municipal sludge by ammonium molybdate spectrophotometry[J]. China Water and Wastewater, 2006,22(2):85-86.
- [8]沈志群,李莉,刘琳,等.硝酸体系微波消解-偏钼酸铵分光光度法测定固废中总磷方法的研究[J].中国环境监测,2011,27(6):22-25.
SHEN Zhiqun, LI Li, LIU Lin, et al. Determination of total phosphorus in solid waste by microwave digestion ammonium metarmolybdate spectrophotometry in nitric Acid system[J]. Environmental Monitoring in China, 2011,27(6):22-25.
- [9]徐进力.KED模式-ICP-MS测定地球化学样品中磷钛钒铬锰[J].中国无机分析化学,2018,8(5):28-33.
XU Jinli. Determination of phosphorus, titanium, vanadium, chromium and manganese in geochemical samples by KED Model-ICP-MS[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2018,8(5):28-33.
- [10]中国土壤学会编委会.土壤农业化学分析方法[M].北京:中国农业科技出版社,2000.
Editorial Committee of China Soil Society. Methods for analyzing soil agricultural chemistry [M]. Beijing: China Agricultural Science and Technology Publishing House, 2000.
- [11]蒲雪萍.复合熔剂熔融-ICP-AES法测定萤石中钾钠硅铁磷[J].中国无机分析化学,2019,9(3):28-32.
PU Xueping. Determination of potassium, sodium, silicon, iron and phosphorus in fluorite by ICP-AES with composite flux melting [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2019,9(3):28-32.
- [12]中华人民共和国建设部.城市污水处理厂污泥标准检验方法:CJ/T221—2005[S].北京:中国标准出版社,2006.
Ministry of Construction of the People's Republic of China. Standard inspection method for municipal sewage treatment plant sludge: CJ/T 221—2005 [S]. Beijing: China Standards Press, 2006.