

# 污水总磷去除色度干扰的方法探讨

宋凤英 李大山

(国家能源集团宁夏煤业有限责任公司煤制油化工质检计量中心, 宁夏 银川 75000)

**摘要:** 对国家能源集团宁夏煤业煤制油化工污水处理场水质总磷测定过程中色度去除干扰进行研究。经高速离心机离心去除浊度后, 在大量有机物质存在的情况下, 使用过硫酸钾分解效果差, 这时采用高浓度硫酸法, 增强分析过程中的氧化能力从而分解有机物, 去除黄色干扰因素, 提高总磷酸盐测定结果的准确度, 此方法的重复性好, 加标回收率为 96.0%-106.0%; 浊度-色度补偿法(简称补偿法), 根据 GB/T 6913-2008 对水样进行高温消解, 通过加浊度-色度补偿液, 测定吸光度, 最终求出总磷含量。此方法的平行性好, 加标回收率为 90.0%-111.0%。以上两种方法均能够满足煤制油化工污水处理场总磷测定的需要, 为污水中总磷的测定提供了指导方向, 解决了数据不能报出的局面, 满足了煤制油化工污水处理场总磷测定的需要, 及时配合了生产分析。

**关键词:** 总磷; 浊度-色度补偿法; 色度; 污水处理场; (1+1) 硫酸消解; (1+35) 硫酸消解

## 0 引言

污水处理场位于宁夏煤业集团有限责任公司 400 万 t/a 煤炭间接液化项目厂区内, 主要处理来自煤制油项目及烯烃二期(一套)项目的生产/生活污水。其中合成废水预处理工段在提升池加入了大量的磷盐、熟石灰、尿素、氯化钾、氯化铁和微量金属营养液, 给后续的厌氧颗粒污泥提供良好的营养物质促进其生长, 同时在施用后未消耗的磷盐会被带入到地表水和地下水中, 造成水体的富营养化, 成为污染水体的主要因素<sup>[1]</sup>。因此, 提高污水处理场中总磷测定的准确性具有十分重要的意义。由于厌氧提升池和厌氧反应器(EGSB)-A/B/C/D 的水样吸附大量的金属离子和有机物等, 总磷测定中, 在加热水解中水样会呈现黄色干扰而影响测定, 导致分析测定误差比较大, 结果偏低, 从而一直以来 Lims 结果都是以“样品发黄, 无法分析”报出! 本文采用了高浓度硫酸法和浊度-色度补偿法<sup>[2-3]</sup>, 对污水处理场的有色干扰水样进行总磷的测定, 结果令人满意。

## 1 实验

### 1.1 主要仪器和试剂

主要仪器: Cary 60 紫外-可见分光光度计; 带有厚度为 1cm 和 2cm 的吸收池; 高温电磁炉; TGL-18MC 高速离心机。

主要试剂: 40g/L 过硫酸钾溶液; 100g/L 抗坏血酸溶液; 26g/L 钼酸铵溶液; (1+1) 硫酸溶液; (1+35) 硫酸溶液; 40g/L 氢氧化钠溶液; 浊度-色度补偿液(由两份体积的(1+1)硫酸溶液和一份体积 100g/L 的抗坏血酸溶液混合而成), 该溶液现用现配。

### 1.2 分析步骤

在酸性条件下, 用过硫酸钾作分解剂, 在加热状态下将水样中的有机磷酸盐和聚磷酸盐氧化成正磷酸盐, 正磷酸盐与钼酸铵溶液反应生成黄色的磷钼盐络合物, 再用抗坏血酸还原成磷钼蓝, 与 710nm 最大吸收波长处用紫外-可见分光光度计测定。

## 2 实验及讨论

### 2.1 高浓度硫酸法

在 GB/T 6913-2008 基础上, 经高速离心机去除浊度后, 取 25mL 水样于 250mL 锥形瓶中, 加入 1.0mL (1+1) 硫酸溶液, 5.0mL 过硫酸钾溶液, 小火煮沸近 30min, 煮沸时, 随时添加水使体积保持在 25mL-30mL 之间, 冷却, 用氢氧化钠溶液将 pH 调节至 3-10<sup>[4]</sup>, 转移至 50mL 比色管中, 加入 2.0mL 钼酸铵溶液, 1.0mL 抗坏血酸溶液, 用水稀释至刻度, 摇匀, 于室温下放置 10min, 在分光光度计 710nm 处, 用 1cm 吸收池, 以空白调零测吸光度。

在测定的过程中, 磷钼蓝在比色皿上的吸附较强, 浓度越高比色皿吸附磷钼蓝也越强, 导致测量结果偏高, 为了准确测定, 应按浓度从低到高的顺序测定, 同时高浓度的样品采取每测定一个样品用蒸馏水冲洗 3 遍以上, 再测定下一个样品, 以减少比色皿吸附磷钼蓝产生的误差。本文选取一个月内污水处理厂厌氧提升池和厌氧反应器(EGSB)-A/B/C/D 水样的不同时间段内的两次总磷酸盐分析测定结果加以说明。结果见表 1。

从表 1 可以看出, 在 GB/T 6913-2008 基础上, 经离心法去除浊度后, 通过提高硫酸的比列浓度, 在加热状态下可增强过硫酸钾的氧化能力, 使水样中的有机物和金属离子等干扰物质水解完全, 转化为最终产物, 从而消除黄色干扰, 使水样呈无色澄清透明状, 通过紫外-可见分光光度法测定, 求出污水总磷酸盐(以 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 计)含量以质量浓度计, 回收率为 99.0%-106.0%, 回收率比较好, 从而打破了一直以来 Lims 结果都是以“样品发黄, 无法分析”报出的局面, 很好的指导了工艺生产。

### 2.2 浊度-色度补偿法

如果水样消解之后, 出现色度或者是浊度, 显色的效果就会受到影响, 因此还需要进行校正。根据 GB/T 6913-2008 对水样进行高温消解, 采用(1+35)硫酸+过硫酸钾法, 取相同 2 份样品消解, 消解后水样呈现黄

色,其中一份是按照平常的方法在其中加入显色剂,另一种是在其中加入 3 mL 色度以及浊度的补偿液,具体测定过程<sup>[5]</sup>:将水样分别注入 1cm 和 2cm 吸收池中,于 710nm 处,以 1cm 吸收池中的水样为参比,测定 2cm 吸收池中水样的吸光度,从水样的吸光度减去校正吸光度,带入曲线线性方程最终求出总磷含量。

由表 2 可见,针对消解后水样状态呈黄色的样品,如果不处理直接显色测定误差比较大,是因为水样自身黄色因素的干扰,黄色光和蓝色光是互补色<sup>[6]</sup>,使生成的蓝色磷钼蓝一部分颜色被抵消,从而使测定结果偏低,数据无法真实报出;浊度-色度补偿法测试,是根据 GB/T 6913-2008 对水样进行高温消解,采用(1+35)硫酸溶液+过硫酸钾溶液法,消解后水样呈现黄色,对测定结果有严重干扰,通过加浊度-色度补偿液,测定吸光度,最终求出总磷含量。加标回收率为 90.0%~111.0%,浊度-色度补偿法测试的结果比较好,回收率比较满意。

### 3 结论

水体中总磷的含量能够反应出水体受污染以及富营养化的情况,因此对水中总磷含量的测定是十分重要的。消解过程是钼酸铵分光光度法测定水中总磷的关键环节,消解使用的氧化剂对总磷的测定结果具有重要意义。在 GB/T 6913-2008 基础上,通过微调改变硫酸的浓度,

本实验采用(1+1)硫酸+过硫酸钾法,在调节水样的 pH < 1.0 的基础上,在加热状态下通过硫酸的强氧化性增强了过硫酸钾的氧化性能,使水样中的有机物和金属离子等其他物质彻底被氧化,最终去除黄色干扰,求得总磷。对于水质差的时候,在消解过程中仍有色度呈现时,浊度-色度补偿法测试的结果比较理想。此两种测定污水总磷的方法,及时指导了工艺生产,为环境监察等环境管理提供了科学的数据支撑。

### 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2002.
- [2] 李小如,王学俭.测定地表水中总磷时去除浊度干扰方法的比较[J].环境监测管理与技术,2006,18(6):50.
- [3] 刘志辉,曾勤.钼酸铵显色-离心分离光度法测高悬浮物地表水中总磷的方法探讨[J].四川环境,2005,24(2):49-50.
- [4] GB/T 11893-1989.水质总磷的测定钼酸铵分光光度法[S].北京:国家质量监督检验检疫总局,1989.
- [5] 刘珍.化验员读本(第四版)[M].北京:化学工业出版社,2010.
- [6] 刘慧杰.物体的颜色与光色的互补分析[J].技术物理教学,2008,16(2).

表 1 消解后无色澄清样品测定结果

Tab 1 Determination results of colorless clear sample after digestion

水样名称	Lims 报出结果	原样测试结果		平均值	加标样测试 (1.0mg/L)		平均值	回收率 /%
厌氧提升池	样品发黄,无法分析	0.43	0.42	0.42	1.40	1.42	1.41	99.0
		0.56	0.57	0.56	1.55	1.54	1.54	96.0
EGSB-A	样品发黄,无法分析	1.02	1.04	1.03	2.07	2.09	2.08	105.0
		1.20	1.25	1.22	2.36	2.17	2.26	104.0
EGSB-B	样品发黄,无法分析	0.97	0.90	0.94	2.00	2.00	2.00	106.0
		1.38	1.38	1.38	2.40	2.37	2.38	100.0
EGSB-C	样品发黄,无法分析	1.16	1.15	1.16	2.19	2.21	2.20	104.0
		0.96	0.88	0.92	1.96	1.95	1.96	104.0
EGSB-D	样品发黄,无法分析	1.03	1.12	1.08	2.05	2.06	2.06	98.0
		0.84	0.78	0.81	1.81	1.81	1.81	100.0

表 2 消解后黄色澄清样品测定结果

Tab 2 Determination result of yellow clarified sample after digestion

时间	水样名称	浊度-色度补偿法校正测试	平均值	加标样测试 (1.0mg/L)	平均值	回收率 /%	空白加标回收率 /%		
2019.4.2	厌氧提升池	1.25	1.26	1.26	2.13	2.19	2.16	90.0	90.4
2019.4.4		0.88	0.88	0.88	1.89	2.07	1.98	110.0	96.0
2019.4.8		1.14	1.24	1.19	2.30	2.26	2.28	109.0	92.0
2019.4.9		0.30	0.32	0.31	1.47	1.31	1.39	108.0	102.0
2019.5.14		0.37	0.41	0.39	1.34	1.35	1.34	95.0	102.0
2019.5.16		2.81	3.03	2.92	4.04	4.02	4.03	111.0	100.0
2019.5.19		1.67	1.60	1.64	2.65	2.65	2.65	101.0	98.0
2019.5.22		2.01	2.04	2.02	3.06	3.09	3.08	106.0	97.0
2019.5.25		3.22	3.24	3.23	4.18	4.18	4.18	95.0	94.0
2019.5.28		1.90	1.88	1.89	2.81	2.85	2.83	94.0	100.0