

UV₂₅₄ 与 COD、TOC 相关分析及氯离子对测定 UV₂₅₄ 的影响

赵英杰, 杨唐, 李璞 (青岛理工大学环境与市政工程学院, 山东青岛 266033)

摘要 [目的]研究 UV₂₅₄ 与 COD、TOC 相关性及其氯离子对测定 UV₂₅₄ 的影响。[方法]通过对不同浓度的邻苯二甲酸氢钾标准溶液和青岛市某污水处理厂二级出水 UV₂₅₄、TOC、COD 进行测定分析其相关性,并分别在溶液中加入一定量的氯化钠,分析氯离子对 UV₂₅₄ 测定的影响。[结果]在试验条件下,不同浓度的邻苯二甲酸氢钾标准溶液和青岛市某污水处理厂二级出水中 UV₂₅₄ 与 TOC、COD 具有很好的相关性,可以作为评价水中的有机物指标;在邻苯二甲酸氢钾标准溶液中不同含量氯离子对 UV₂₅₄ 与 COD、TOC 相关性分析影响很小,基本可以忽略;氯离子的存在使污水厂二级出水 COD/UV₂₅₄、TOC/UV₂₅₄ 值减小。[结论]用 UV₂₅₄ 替代 COD、TOC 评价溶液中有机物含量时,必须与具体水质相结合,才能准确表达有机物含量。

关键词 UV₂₅₄; 相关性; 氯离子; 有机物

中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2015)07-253-03

Correlation Analysis of UV₂₅₄ and TOC/COD and the Influence of Chloride Ions on the Determination of UV₂₅₄

ZHAO Ying-jie, YANG Tang, LI Pu (School of Environmental and Municipal Engineering, Qingdao Technological University, Qingdao, Shandong 266033)

Abstract [Objective] The research aims to study correlation between UV₂₅₄ and TOC/COD and the influence of chloride ions on the determination of UV₂₅₄. [Method] UV₂₅₄, TOC and COD of different concentrations of potassium hydrogen phthalate standard solutions and secondary effluent of a sewage treatment plant of Qingdao are analyzed for the correlation. In addition, the influence of chloride ion on measurement of UV₂₅₄ is analyzed by adding a certain amount of sodium chloride in solution respectively. [Result] Under the experimental conditions, the correlation between UV₂₅₄ and TOC, COD in different concentrations of potassium hydrogen phthalate standard solution and secondary effluent of a sewage treatment plant of Qingdao is clear. The result can be used as evaluation index of the organic matter in water. In the potassium hydrogen phthalate standard solution, different contents of chloride ions have less impact for UV₂₅₄ and TOC, COD correlation analysis, and even the impact can be ignored. The values of COD/UV₂₅₄ and TOC/UV₂₅₄ are reduced because of the presence of chloride ions. [Conclusion] When UV₂₅₄ is used to evaluate the organic content of solution instead of COD and TOC, it must be combined with the specific water quality. Only after that can the organic content be accurately expressed.

Key words UV₂₅₄; Correlation; Chloride ion; Organic matter

紫外吸光度(UV₂₅₄)作为评价和衡量水中有机物的控制参数具有重要意义。日本和欧洲许多国家已将其作为有机物检测的重要水质指标^[1],国内也有在水处理研究中将其作为有机物控制指标^[2-3],目前对有机物的测定分析中,通常将 TOC、COD 作为有机物常用的控制指标,但由于 TOC 测定设备昂贵,应用成本高, COD 测定时间长、易受还原性无机物影响且对不同有机物氧化程度不一等问题^[4],从长远上看,UV₂₅₄ 的测定更具优势和应用前景。

UV₂₅₄ 主要表征溶液中芳香性和具有双键结构的物质含量^[5],疏水性的物质易被吸附,而芳香性和具有双键结构的物质是构成疏水性物质的主要组分^[6]。O₃、Cl⁻、ClO⁻、SO₄²⁻ 等离子的存在^[7]都不同程度地影响紫外吸光度的测定,而关于 Cl⁻ 对其影响的研究非常少。该研究就 UV₂₅₄ 与 COD、TOC 相关性分析及氯离子对测定 UV₂₅₄ 的影响进行考察。

1 试验材料及方法

1.1 试验材料

1.1.1 试验用水。在该研究中采用邻苯二甲酸氢钾标准溶液和青岛市某污水处理厂二级出水作为试验用水。该污水处理二级出水虽组分比较复杂,但水质比较稳定,其中 20 mg/L < COD < 50 mg/L, 7 mg/L < TOC < 20 mg/L。另外制取一定体积的超纯水、无二氧化碳蒸馏水供试验使用。

1.1.2 试验仪器。仪器采用日本岛津公司生产的 TOC-L 型

总有机碳分析仪、优普 URP 系列双反型超纯水机、日本日立公司生产的 U-3010 型紫外可见分光光度计、全玻璃 COD 回流装置。

1.2 试验方法

(1)UV₂₅₄ 的测定。采用 U-3010 紫外可见分光光度计,以 1 cm 比色皿超纯水做空白,同时测定溶液在波长 254 和 365 nm 处的吸光度,利用其差值消除悬浮物对吸光度值测定的影响^[3]。

(2)COD 和 TOC 的测定。COD 采用重铬酸钾法测定,TOC 通过总有机碳分析仪进行测定。

(3)采用无二氧化碳蒸馏水配制 100 mg/L (以 C 计)的邻苯二甲酸标准溶液,分别稀释不同的倍数配制 TOC 分别为 2.000、3.125、4.000、6.250、8.000、12.500、20.000、25.000、40.000、50.000 mg/L 的溶液,同时测定紫外吸光度值;在某一浓度下的邻苯二甲酸氢钾溶液中分别加入不同质量的氯化钠固体,使已知的某一 TOC 浓度下的邻苯二甲酸氢钾溶液中氯离子含量分别为 0、5、25、50、75、100、200、400、600、800、1 200、1 600、2 000 mg/L,同时测定紫外吸光度值。

(4)采用不同时间点某一定点青岛市某污水处理厂二级出水,测定 UV₂₅₄、COD、TOC;在已知的某一 TOC 和 COD 浓度下的二级出水中分别加入不同质量的氯化钠固体,使任一浓度下的二级出水中一系列氯离子含量分别为 0、5、25、50、75、100、200、400、600、800、1 200、1 600、2 000 mg/L,同时测定紫外吸光度值。

作者简介 赵英杰(1990-),女,黑龙江五常人,硕士研究生,研究方向:水污染控制。

收稿日期 2015-01-23

2 试验结果及分析

2.1 邻苯二甲酸氢钾标准溶液中相关性分析及氯离子对测定UV₂₅₄的影响 分别测定(以C计)一定TOC(或COD)浓度梯度邻苯二甲酸氢钾标准溶液的UV₂₅₄;重新配制上述TOC浓度邻苯二甲酸氢钾标准溶液,分别在某一TOC浓度下加入一定质量的分析纯氯化钠固体,配制某一TOC浓度下一系列氯离子含量分别为0、5、25、50、75、100、200、400、600、800、1 200、1 600、2 000 mg/L的混合溶液,测定UV₂₅₄。

对于溶液中存在不同浓度的氯离子的某一浓度的TOC(或COD)邻苯二甲酸氢钾标准溶液时的UV₂₅₄测定结果如图1所示,横坐标为氯离子的含量,得到某一浓度的TOC(或COD)邻苯二甲酸氢钾标准溶液在氯离子含量不同条件下的

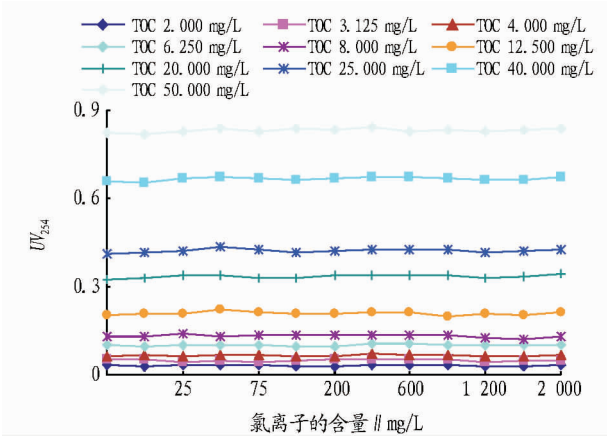


图1 不同氯离子含量条件下测定不同TOC浓度的溶液的UV₂₅₄值紫外光度值一系列变化的曲线。可见,在TOC含量为2~50 mg/L区间内,氯离子含量低于2 000 mg/L时,存在不同含量氯离子的条件下某一TOC浓度下测定的UV₂₅₄值变化曲线较平稳,接近于直线,即氯离子的存在对UV₂₅₄的测定影响不显著。TOC含量越高,测定的UV₂₅₄值越大。当溶液中氯离子含量为零时,对UV₂₅₄和TOC、COD进行相关性分析,结果如图2所示。邻苯二甲酸氢钾标准溶液的COD/UV₂₅₄、TOC/UV₂₅₄的值分别为152.07、60.83,呈正相关,相关系数均接近于1,相关性显著。

2.2 二级出水中相关性分析及氯离子对测定UV₂₅₄的影响

2.2.1 二级出水中UV₂₅₄与COD、TOC相关性分析。试验用二级出水20 mg/L < COD < 50 mg/L、7 mg/L < TOC < 20 mg/L,选取某一定点作为水样取水点分别在不同时间点进行取水,测定该二级出水一系列UV₂₅₄、COD、TOC的值,并进行相关性分析,结果如图3所示。由图3可知,该研究中采用

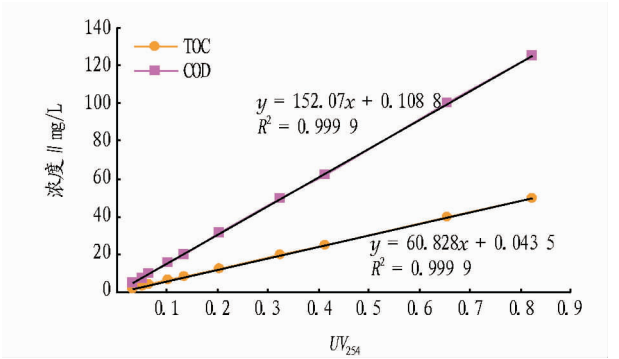


图2 不含氯离子的邻苯二甲酸氢钾溶液中UV₂₅₄和TOC、COD相关性分析

的污水厂二级出水UV₂₅₄与COD、TOC具有一定的相关性,具有良好的线性关系,COD/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)、TOC/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)的值分别为256.83、94.46,高于人工配制的邻苯二甲酸氢钾标准溶液的COD/UV₂₅₄、TOC/UV₂₅₄的值(分别为152.07、60.83);二级出水拟合直线的R²分别0.979 5、0.878 0,低于邻苯二甲酸氢钾标准溶液拟合直线的R²(0.999 9),相关性均较好。因此在确定二级出水有机污染程度时,UV₂₅₄具有很好的参考价值。

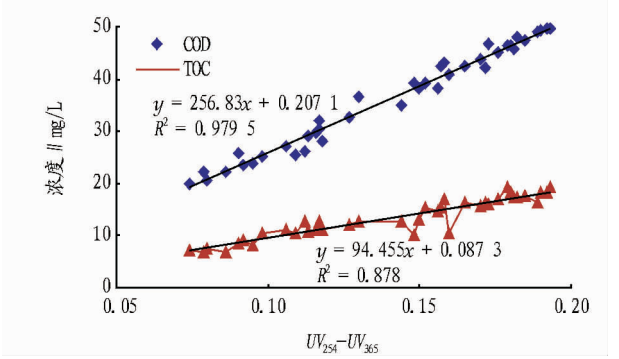


图3 二级出水UV₂₅₄与COD、TOC的相关性

2.2.2 二级出水中UV₂₅₄与COD、TOC相关性精密度及准确度分析。为验证关于二级出水UV₂₅₄与COD、TOC相关性分析的精密性,取二级出水同一取水点,在不同时间段多次取水测定COD和TOC。选取在区间范围内的水样,根据线性方程TOC = 94.455(UV₂₅₄ - UV₃₆₅) + 0.087 3(7 < TOC < 20)和COD = 256.83(UV₂₅₄ - UV₃₆₅) + 0.207 1(20 < COD < 50),对水样多次测定紫外吸光度值进行折算COD、TOC,结果如表1所示。

为验证关于二级出水UV₂₅₄与COD、TOC相关分析的准

表1 TOC测定精密度试验结果								
实测水样 TOC mg/L	通过UV ₂₅₄ 折算TOC结果//mg/L					均值	SD	CV
	1	2	3	4	5	mg/L	mg/L	%
11.4	10.93	11.30	11.54	12.00	11.74	11.48	0.41	3.57
13.56	12.14	13.73	14.44	13.28	14.25	13.73	0.68	5.06
17.32	16.88	17.74	18.43	15.95	16.45	17.12	1.00	5.83

确性,取二级出水同一取水点,在不同时间段多次取水测定其COD和TOC。选取某些水样加入一定量的邻苯二甲酸氢钾标

固体,控制加标后总的COD、TOC值在区间范围内,测定紫外吸光度值进行折算COD、TOC,计算其加标回收率结果如表2

所示。上述结果表明,该研究中得到的关于二级出水 UV₂₅₄ 相关性方程测定计算 COD、TOC 值方法在相关性直线对应的区间范围内,精密度好、准确度高,能够满足测试的要求。

表 2 COD 测定准确度试验结果

实测水样	加标量	加标测定值	通过 UV ₂₅₄ 折算	回收率
COD//mg/L	mg/L	mg/L	COD 总值//mg/L	%
21.11	20	39.98	37.58	94.0
28.62	15	43.94	42.86	97.5
35.50	10	45.32	42.33	93.4

2.2.3 二级出水中氯离子对测定 UV₂₅₄ 的影响。为了考察氯离子的存在对实际二级出水 UV₂₅₄ 与 COD、TOC 的相关性分析的影响,在已知 TOC、COD 浓度的水样中,加入不同质量的氯化钠固体后分别测定 UV₂₅₄ 值,计算 COD/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)、TOC/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)值,结果如图 4 所示。由图 4 可知,二级出水中额外加入的氯离子的存在对 COD/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)、TOC/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)值有影响,影响 UV₂₅₄、COD、TOC 的相关性分析;加入氯化钠使 COD/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)、TOC/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)的比值点位于未添加氯离子的比值直线下,即明显小于未加入氯化钠时的比值。另一方面,氯离子的存在对实际二级出水 UV₂₅₄ 与 COD、TOC 的相关

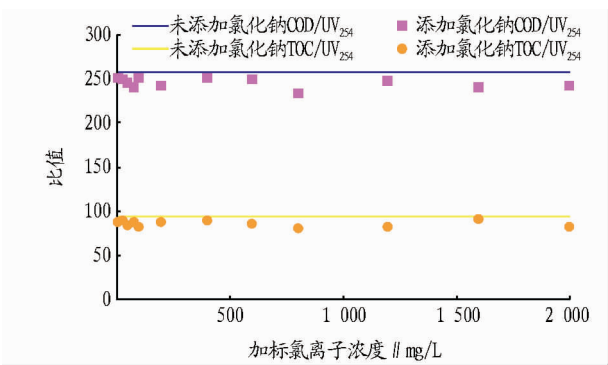


图 4 二级出水加标氯离子浓度对 COD/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)、TOC/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)值的影响

(上接第 240 页)

参考文献

[1] 刘盛和,吴传钧,沈洪泉.基于 GIS 的北京城市土地利用扩展模式[J].地理学报,2000,55(4):408.

[2] 张峰,张新时.北京昌平区城镇化过程与空间特征研究[J].应用生态学报,2005,16(6):1128-1132.

[3] 官阿都,陈云浩,李京,等.北京城市热岛与土地利用/覆盖变化的关系研究[J].中国图象图形学报,2007,12(8):1476-1482.

[4] 张宁,方琳娜,周杰,等.北京城市边缘区空间扩展特征及驱动机制[J].地理研究,2010,29(3):471.

[5] 李雪瑞,王秀兰,冯仲科.基于土地利用程度的北京城市扩展特征[J].地理科学进展,2009,28(3):398.

[6] 陈利顶,杨爽,冯晓明.土地利用变化的地形梯度特征与空间扩展:以北京市海淀区和延庆县为例[J].地理研究,2008,27(6):122.

[7] 肖瑶,王艳慧,尹川.北京城区近 20 年土地利用变化及其驱动力分析[J].测绘与空间地理信息,2013,36(7):28-31.

[8] 何春阳,史培军,陈晋,等.北京地区土地利用/覆盖变化研究[J].地理研究,2001,20(6):680-687.

[9] 张有全,官辉力.北京市 1990 年-2000 年土地利用变化机制分析[J].资源科学,2007,29(3):207-213.

[10] YANG X,LIU Z. Use of satellite - derived landscape imperviousness in-

性分析的影响不同于人工配置的邻苯二甲酸氢钾标准溶液,原因在于二级出水除加入的氯离子外,水样本身存在一定含量的氯离子,并且二级出水水样中组分复杂,存在不同含量的其他物质对 UV₂₅₄、COD、TOC 的测定有影响。

3 结论

对于人工配制的邻苯二甲酸氢钾标准溶液,UV₂₅₄ 与 COD、TOC 具有很好的相关性,并且在该研究中设计的氯化钠浓度(以 Cl 计)在 0~2 000 mg/L 区间内,对 UV₂₅₄ 的测定和相关性分析影响很小,基本可以忽略;对于某污水处理厂二级出水,UV₂₅₄ 与 COD、TOC 具有良好的相关性,通过 UV₂₅₄ 相关性方程测定 COD、TOC 方法的精密度好、准确度高,能够满足测定的要求。外加入一定质量的氯化钠时,对 UV₂₅₄ 的测定和相关性分析有显著影响,COD/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)、TOC/(UV₂₅₄ - UV₃₆₅)的比值明显小于未加入氯化钠时的比值。另外,在该研究采用的试验用水二级出水中 COD/紫外吸光度值、TOC/紫外吸光度值比值均高于人工配制的邻苯二甲酸氢钾标准溶液,但相关性系数明显低于人工配制的邻苯二甲酸氢钾标准溶液。

参考文献

[1] ANDREW EATON. Measuring UV - absorbing organics: a standard method [J]. Journal - American Water Works Association,1995,87(2):86-90.

[2] 将绍阶,刘忠源. UV₂₅₄ 作为水处理中有机物控制指标的意义[J]. 重庆建筑大学学报,2002,24(2):27-34.

[3] 林星杰,杨慧芬,宋存义. UV₂₅₄ 在水质监测中应用的研究[J]. 能源与环境,2006(1):22-24.

[4] 邱晓国. TOC 与 COD 间相关性数学模型的探讨[D]. 济南:山东大学,2010.

[5] WEISHAAR J L, AIKEN G R, BERGAMASCHI B A, et al. Evaluation of specific ultraviolet absorbance as an indicator of the chemical composition and reactivity of dissolved organic carbon[J]. Environ Sci Technol,2003,37:4702-4708.

[6] SHIRRA G R, ILAN K, CARLOS G D. Removal of dissolved organic matter by granular - activated carbon adsorption as a pretreatment to reverse osmosis of membrane bioreactor effluents[J]. Water Research,2008,42(6/7):1595-1605.

[7] 金伟,范瑾初. 紫外吸光值(UV₂₅₄)作为有机物替代参数的探讨[J]. 工业水处理,1997,17(6):30-33.

dex to characterize urban spatial growth[J]. Computers, Environment and Urban Systems,2005,29(5):151-160.

[11] ARNOLD J R, C L, GIBBONS C J. Impervious surface coverage: the emergence of a key environmental indicator[J]. Journal of the American Planning Association,1996,62(2):151-160.

[12] ROY SEN S, YUAN F. Trends in extreme temperatures in relation to urbanization in the Twin Cities Metropolitan area, Minnesota[J]. Journal of Applied Meteorology and Climatology,2009,48(3):669-679.

[13] YUAN F, BAUER M E. Comparison of impervious surface area and normalized difference vegetation index as indicators of surface urban heat island effects in Landsat imagery[J]. Remote sensing of Environment,2007,106(3):375-386.

[14] GRAHAM P H, COSTELLO L S, MALLON H J. Estimation of imperviousness and specific curb length for forecasting stormwater quality and quantity[J]. Journal of Water Pollution Control Federation,1974,46(4):717-725.

[15] CARLSON T N, TRACI ARTHUR S. The impact of land use - land cover changes due to urbanization on surface microclimate and hydrology: A satellite perspective[J]. Global and Planetary Change,2000,25(1):49-25.

[16] 史培军,陈晋,潘耀忠,等.深圳市土地利用变化机制分析[J]. 地理学报,2000,55(2):151-160.