

· 研究报告 ·

水中紫外吸光度与 COD 的相关性

陈 光, 孙宗光, 刘廷良, 张华平
(中国环境监测总站, 北京 100029)

摘 要 通过对地表水、生活污水和工业废水样品的紫外吸光度与化学需氧量(或高锰酸盐指数)测定值进行线性回归分析, 得出不同类型水体的紫外吸光度与化学需氧量(或高锰酸盐指数)之间具有良好的相关性, 在一定条件下, 可利用测定的紫外吸光度推算出化学需氧量(或高锰酸盐指数)结果。

关键词 紫外吸光度; 化学需氧量; 对比试验; 相关性

中图分类号: X831 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2005)06-0011-03

Correlations Between Ultraviolet Absorbancy Degree and COD in Water

CHEN Guang, SUN Zong-guang, LIU Ting-liang, ZHANG Hua-ping
(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

Abstract To make linear regression about the detecting data of ultraviolet absorbancy degree and COD (or I_{Mn}) in surface water, domestic sewage and industrial wastewater. There had good correlations between absorbancy degree and COD (or I_{Mn}). Under certain condition, it can calculate COD (or I_{Mn}) value from absorbancy degree.

Key words: Ultraviolet absorbancy degree; COD; Contrast test; Correlation

目前我国地表水和废水中的有机污染物综合指标主要是 COD(或 I_{Mn}), 其在线自动分析仪器是采用化学消解的国标方法原理, 该在线仪器的结构相对复杂, 导致运行稳定性和可靠性较差, 许多企业安装的在线 COD 仪运行效果不太理想, 采用紫外吸光度在线监测仪(UV 仪), 将其测定值通过换算转换成 COD 值十分有必要。

UV 仪是测定有机物在 254 nm 处产生的紫外吸光度(UVA), 该方法是纯物理的光学方法, 利用大部分有机物在紫外 254 nm 处有吸收的特性, 将水样经过 254 nm 紫外光的照射, 从吸光度的大小判断水质污染的程度^[1]。

UV 仪适用于大多数工业和城市生活污水的有机物测定, 由于 UV 仪在测试原理、测试对象和测试条件等方面与 COD 有差别, 水样中有机物组分变化时与 COD 的相关关系也会发生变化, 故在使用 UV 仪之前, 必须做与 COD 的相关性试验, 具有相关性时才能使用。

1.1 样品选择

中国环境监测总站组织安徽、浙江两省环境监测中心站和长春市环境监测站, 按照国家相关技术规范的要求, 选择不同地区有代表性的 8 种地表水、8 种生活污水和 6 个不同行业的 15 种工业废水作了 UV 仪和实验室分析 COD 的对比试验。

1.2 测定仪器和方法

紫外吸光度采用 UVM-402 型分析仪(紫外分光光度法, 6 mm 光吸收池, 日本岛津公司); 地表水中 I_{Mn} 用 GB 11892-1989《高锰酸盐指数法》测定, 生活污水和工业废水中 COD 用 GB 11914-1989《重铬酸钾法》测定。

1.3 数据处理

统计试验数据的 UVA、COD 的范围和均值, 用线性回归法统计不同类型水样的 UVA 与 COD 的定量关系, 建立回归方程检验相关系数(取显著性水平 $\alpha = 0.01$), 计算剩余标准差 S_E 。

收稿日期 2005-06-20, 修订日期 2005-10-20

作者简介: 陈光(1973—), 女, 河南睢县人, 工程师, 硕士, 从事环境监测工作。

2 结果与讨论

地表水样品比对试验的监测结果见表 1。

2.1 地表水

表 1 地表水样品中 UVA 与高锰酸盐指数的相关性

水体名称	$\rho(I_{Mn})$ /($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UVA	相关系数	回归方程	样本数 $n/\text{个}$	剩余标准差	是否相关 ^①
水库水 1	3.43 ~ 5.41	0.055 ~ 0.098	0.91	$y = 1.23 + 41.2x$	25	0.21	是
水库水 2	2.42 ~ 3.65	0.022 ~ 0.105	-0.17	$y = 2.94 - 2.38x$	20	0.30	否
河水 1	3.96 ~ 8.16	0.029 ~ 0.132	0.66	$y = 3.30 + 29.4x$	20	0.92	是
河水 2	5.85 ~ 13.4	0.108 ~ 0.289	0.72	$y = 4.55 + 34.6x$	20	1.64	是
河水 3	3.13 ~ 6.28	0.046 ~ 0.109	0.66	$y = 2.00 + 33.9x$	20	0.66	是
江水	1.70 ~ 2.60	0.037 ~ 0.065	0.02	$y = 2.03 + 0.46x$	20	0.23	否
湖水 1	5.69 ~ 17.0	0.064 ~ 0.373	0.92	$y = 5.90 + 31.2x$	25	1.38	是
湖水 2	2.97 ~ 5.84	0.035 ~ 0.074	0.75	$y = 0.17 + 69.7x$	20	0.62	是

① 取显著性水平 $\alpha = 0.01$ 时 样本数 $n = 20$ 相关系数临界值为 $r_{0.01} = 0.5614$ $n = 25$ 相关系数临界值为 $r_{0.01} = 0.5368$ $n = 30$ 相关系数临界值为 $r_{0.01} = 0.4869$ 。若 $r > r_{0.01}$, 判断为显著相关, 下同。

8 种地表水样品的 I_{Mn} 为 1.70 mg/L ~ 17.0 mg/L, 其中有 6 种样品 UVA 与 I_{Mn} 相关, 相关系数为 0.66 ~ 0.92, 另外两种样品的 UVA 与 I_{Mn} 之间的相关性较差, 原因可能是这两种地表水样品中的有机污染物含量较低, 测定结果已达到或接近仪器的定量下限, UVA 与 I_{Mn} 的数据变化不大, 无法建立相关关系式。

2.2 生活污水

生活污水样品中 UVA 与 COD 的相关性见表 2。

测试的生活污水样品有 8 种, 主要是城市污水处理场、企业生活污水和城市排污沟中的污水, 在城市污水处理场中, 生活污水的 COD 范围为 9.82 mg/L ~ 168 mg/L, 其中 6 种生活污水的 UVA 与 COD 相关。

表 2 生活污水样品中 UVA 与 COD 的相关性

监测点名称	$\rho(\text{COD})$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UVA	相关系数	回归方程	样本数 $n/\text{个}$	剩余标准差	是否相关
城市污水处理场 1	57.0 ~ 157	0.258 ~ 0.580	0.91	$y = 3.31 + 255x$	20	12.8	是
城市污水处理场 2	64.0 ~ 118	0.370 ~ 0.576	0.84	$y = -9.07 + 208x$	25	7.1	是
城市污水处理场 3	38.8 ~ 168	0.164 ~ 0.592	0.90	$y = 0.81 + 292x$	20	13.6	是
城市污水处理场 4	49.3 ~ 131	0.180 ~ 0.542	0.92	$y = 21.7 + 212x$	20	9.7	是
居民区污水处理站	14.8 ~ 41.6	0.072 ~ 0.119	0.44	$y = 4.48 + 236x$	20	7.2	否
企业生活污水 1	40.3 ~ 144	0.266 ~ 0.530	0.90	$y = 17.8 + 206x$	30	10.5	是
企业生活污水 2	9.82 ~ 59.8	0.087 ~ 0.283	0.47	$y = 11.6 + 138x$	20	14.9	否
城市排污沟	50.1 ~ 159	0.202 ~ 0.400	0.92	$y = -53.2 + 494x$	25	11.8	是

2.3 工业废水

工业废水中 UVA 与 COD 的相关性见表 3。

工业废水测试了包括化工、食品、印染和电子元件加工等行业在内的 15 种废水, 其中 12 种工业废水 UVA 与 COD 相关, 3 种工业废水 UVA 与 COD 相关性较差。

工业废水 UVA 与 COD 不相关的原因是成分复杂, 有些工业废水除了含有多种有机物外, 还含有硫、氮等元素的无机还原性物质, 氧化这部分无

机还原性物质需要消耗氧化剂, 使得 COD 值增加, 而 UVA 不能反映这部分物质, 某些工业废水含有杂环芳烃类物质, 测定 COD 时的氧化条件难以将其氧化, 也使测定值偏低导致相关性较差。

在试验中还存在有些企业排水中的某种化合物对 UV 仪产生影响, 如显像管生产企业, 其排水中有一定的荧光粉, 该物质受紫外光照射导致发光效应而对 UV 在线仪产生干扰, 也可能对两者相关性有影响。

表 3 工业废水样品中 UVA 与 COD 的相关性

分类及行业	监测点名称	$\rho(\text{COD})$ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	UVA	相关系数	回归方程	样本数 $n/\text{个}$	剩余标准差	是否相关
化工	化工厂 1	37.3 ~ 1 200	0.424 ~ 8.987	1.00	$y = -9.53 + 138x$	30	32.4	是
	化工厂 2	52.3 ~ 306	0.112 ~ 0.744	0.40	$y = 61.5 + 196x$	20	69.4	否
焦化及煤气制气	煤气厂	18.3 ~ 3 657	0.216 ~ 1.804	0.94	$y = -326 + 2 347x$	30	353.0	是
	焦化厂	180 ~ 412	0.712 ~ 1.263	-0.39	$y = 476 - 164x$	20	58.5	否
造纸	造纸厂 1	16.8 ~ 360	0.170 ~ 1.109	0.96	$y = -5.71 + 334x$	30	30.1	是
	造纸厂 2	264 ~ 1 114	0.380 ~ 2.973	0.70	$y = 334 + 170x$	20	132.0	是
	造纸厂 3	71.3 ~ 364	0.144 ~ 1.266	0.71	$y = 83.6 + 208x$	20	72.7	是
制药	制药厂	30.6 ~ 160	0.080 ~ 0.212	0.48	$y = -1.18 + 502x$	20	35.4	否
冶金	钢铁厂	24.4 ~ 98.4	0.094 ~ 0.261	0.87	$y = -8.77 + 376x$	20	9.0	是
食品加工、酿造	农产品加工厂	55.6 ~ 130	0.351 ~ 0.635	0.88	$y = 1.93 + 194x$	30	8.8	是
	饮料厂	38.9 ~ 2 493	0.037 ~ 0.557	0.90	$y = -43.9 + 5 213x$	30	346.0	是
	乳品厂	138 ~ 1 370	0.294 ~ 1.129	0.86	$y = -230 + 1 216x$	20	148.0	是
	啤酒厂 1	6.90 ~ 493	0.042 ~ 0.502	0.92	$y = -73.5 + 933x$	20	53.2	是
	啤酒厂 2	23.3 ~ 164	0.088 ~ 0.212	0.70	$y = -69.6 + 1 064x$	20	22.3	是
	食品厂	21.0 ~ 132	0.060 ~ 0.184	0.92	$y = -32.6 + 891x$	20	10.1	是

3 结论与建议

当考虑在地表水和污染源在线监测中选用 UV 仪时,首先必须通过对比试验进行相关性检验才可使用。在实际应用中,不同水体组成成分不同,有机物的含量也各不相同,即使是同一种水体,由于水期、来水情况、生产工艺、原料成分,以及处理方式有变化也有所不同。因此,应定期或在改变生产工艺时重新建立 UVA 与 COD 的相关关系。在通过对比试验建立相关关系式时,测试水样要保证有一定的浓度变化范围,把水样可能的最大和最小浓度值都考虑进去,以便实际应用。

UV 仪通常采用双波长测定来消除悬浮物的干扰,但在测试中,水样尤其是污水中的悬浮物还是会对测试产生一定的影响,故在实际测试时要注意样品的均一性和吸收池窗的清洁。

目前国家环境保护总局已经发布了紫外(UV)吸收水质自动在线监测仪技术要求,该要求对 UV 在线分析仪的研制生产,以及性能检验、选型等方面的工作具有一定的技术指导和支持作用,加快了 UV 仪的推广和使用。但 UV 仪没有标准的校对标样,统一实验标准比较困难,为能推广 UV 仪器在水质监测方面的应用,应研制可同时用于 UV 仪和实验室分析的标准物质,以及可行的质量控制办法。对 UV 法的相关排放标准也应及时研究制定,以规范和促进 UV 仪的应用。

[参考文献]

- [1] 尹 洵. COD 水质在线监测仪[R]. 北京:北京自动化学会中国仪器仪表学会节能分会环境测控仪器与应用专业委员会, 2003. 17-23.

· 简讯 ·

南水北调东线江苏段 2005 年 10 月水质状况

2005 年 10 月,14 个控制断面中有 9 个断面达到 III 类水质标准,达标率为 64.3%。5 个未达标断面中扬州三垛西大桥和徐州沙庄桥断面水质为 V 类,其余断面水质为 IV 类;主要超标污染指标有溶解氧、五日生化需氧量、高锰酸盐指数、石油类和氨氮。与上月相比,南水北调东线江苏段总体水质基本持平,14 个断面中,8 个断面水质无明显变化,1 个断面水质显著好转,1 个断面水质好转,3 个断面水质恶化,1 个断面水质显著恶化。与 2004 年同期相比,14 个断面中,9 个断面水质无明显变化,2 个断面水质显著好转,1 个断面水质好转,2 个断面水质恶化。

摘自江苏省环境监测中心《环境监测工作通讯》2005 年第 10 期