

UV₂₅₄ 在水质监测中应用的研究

林星杰 杨慧芬 宋存义

(北京科技大学土木与环境工程学院 北京 100083)

摘要:水中的某些有机物通常在 254nm 波长处出现吸收峰,因此该波长下的吸光度(UV₂₅₄)可以作为反映水中有机物浓度的综合指标。实验证明,UV₂₅₄ 与多种水质指标有良好的相关性。在对城市生活污水二沉池出水进行臭氧处理时,考察了水中 UV₂₅₄、COD 的变化趋势和相关关系。研究发现,在实验条件下,UV₂₅₄ 与 COD 具有很高的相关系数,可以替代 COD 评价水中的有机物含量。

关键词:UV₂₅₄ 水质监测 相关系数 应用研究

中图分类号:X832

文献标识码:A

文章编号:1672-9064(2006)01-0022-03

1 UV₂₅₄ 作为水质控制指标的意义

紫外吸光度(UV₂₅₄)是上世纪 70 年代提出的评价水中有机污染物的指标,是衡量水中有机物指标的一项重要控制参数。日本已于 1978 年将 UV₂₅₄ 值列为水质监测的正式指标,欧洲也已将其作为水厂去除有机物效果的监测指标^[1]。国内外许多文献资料表明水中 UV₂₅₄ 值大小和水中色度、TOC、DOC、COD 等具有一定的相关性,可间接反映水中有机物污染的程度。目前国内对水中有机物进行分析时,往往将 TOC、COD 作为主要的考察指标,但由于 TOC 检测设备昂贵、使用成本高、COD 检测时间长、药品消耗量大等原因,这两项指标在实际应用中存在很多困难。尤其在工业中的现场检测方面,在线检测设备昂贵、传统检测方法的实时性差,监测人员难以及时判断和控制水质变化。因此 UV₂₅₄ 作为新的有机物污染综合指标在我国具有普遍意义。

1.1 UV₂₅₄ 的定义

UV₂₅₄ 是指在波长为 254nm 处的单位比色皿光程下的紫外吸光度。计算公式如下:

$$UV_{254} = D [A/b] \quad (1)$$

式中:UV₂₅₄—紫外吸光度/cm⁻¹;

b—比色皿光程/cm;

A—实测的吸光度;

D—稀释因子,由不含有有机物清洗水的稀释引起(最终水样量/初始水样量)。

1.2 UV₂₅₄ 与水中有机物的关系

水中某些有机物,如木质素、丹宁、腐殖质和各种含有芳香烃和双键或羟基的共轭体系的有机化合物是天然水体和污水厂二级处理出水中的主要有机物污染物(占 DOC 的 40%~60%)。这些有机污染物在 254nm 处都有强烈吸收。分析表明:有机物的分子量越大,水体的 UV₂₅₄ 越高,分子量大于 3000 以上的有机物是水中紫外吸收的主体^[2]。

特定水体中的组分一般变化不大,因此可以利用 UV₂₅₄ 作为考查有机污染物浓度。但是,水中部分有机物,如饱和低级脂肪酸、氨基酸(芳香族氨基酸除外)类等,在紫外光区没有吸收或吸收很少。因此 254nm 波长下的吸光度仅仅是某些有机物的综合反映,不代表某种有机物的含量。因此,试验得到的相关方程只适用于特定水体,不可能具有广泛的适用性和外延性。但是如果数据的收集充分,得到的相关方程回归结果就越准确可靠,可以针对某一水体迅速、有效地反映出有机物的变化并进行简单的定性分析。

UV₂₅₄ 在水质监测工作中最显著的意义是:对于特定水体通过回归分析,UV₂₅₄ 可与多种常用的水中有机污染物控制指标建立很好的相关方程。

1.2.1 UV₂₅₄ 与 TOC 的相关性

总有机碳(TOC)是以碳的含量表示水体中有机物值总量的综合指标。早在 1985 年,J.K. Edzwald 等人就通过研究证实 UV₂₅₄ 是 TOC 的一种很好的替代参数。UV₂₅₄ 可以用于原水 TOC 的预测、水厂试验效果的监控以及水厂生产效果的监控^[2]。试验还证明,

由某一水体导出的 TOC-UV₂₅₄ 方程和 THMFP-UV₂₅₄ 方程能够成功地应用于其它类似水体^[3]。随后有更多学者进一步证实了 UV₂₅₄ 是 TOC 的良好替代参数,并推广了该相关关系所使用的水体水质、水厂进出水水质的范围,得出了较为普遍的公式。

由于 DOC 与 TOC 之间存在着一定的相关关系,在一般水源水质情况下,还可以得到 DOC-UV₂₅₄ 的相关方程。目前 UV₂₅₄ 作为 DOC 替代参数仍处于研究阶段,试验结果还不具有普遍性。

1.2.2 UV₂₅₄ 与 COD 的相关性

化学需氧量(COD)反映了水体受还原性物质污染的程度,包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等,COD 是一项有机物相对含量的条件性指标。但 COD 不能反映多环芳烃、PCB、二恶英等的污染情况,且在测定过程中,水中所有的还原性物质都要消耗氧化剂,所以仅检测 COD 指标也不能准确反映水中有机物真实浓度。金伟、范瑾初的研究表明紫外吸光度 UV₂₅₄ 与 COD_{Mn} 具有良好的相关性^[4]。但是由于紫外分光光度法测定有机物浓度具有专属性,必须对同类水质进行长期积累,才能得到准确可靠的回归分析结果^[4]。

1.2.3 UV₂₅₄ 与其他水质指标的相关性

(1)UV₂₅₄ 与三卤甲烷(THMs)前驱物 THMFP 的相关性

THMFP 与 UV₂₅₄ 之间存在着密切关系,研究证明,UV₂₅₄ 作为其替代参数是简便、便宜、可行的。J.K. Edzwald 等人的试验得出了 THMFP-UV₂₅₄ 回归方程^[2]。

(2)UV₂₅₄ 与致突变物的相关性

一些天然水体中存在微量的致突变物。此外,水中的腐殖质和其他有机物在加氯消毒时也会产生致突变物^[6]。致突变物由于其浓度很小,结构和成分复杂,在检测时往往比较困难。岳舜琳等人的研究表明给水中有机物与 Ames 致突变物有一定的相关性^[6]。

2 UV₂₅₄ 测定的影响因素

由于紫外吸光度是通过紫外光透射后光强的变化测定物质的含量,因此水中的悬浮物质会直接影响测定的精确性。通常应对含有悬浮物的水样采取必要的措施,以消除悬浮物质的影响。可采用 0.45μm 滤膜对水样进行过滤预处理,去除水中的悬浮物,其缺点在于水样中的有机物若是以颗粒形态存在或附着

在颗粒表面,经过过滤后会引测定值与实际值的偏差;另外经 0.45μm 滤膜过滤后测定的有机物含量为水中溶解性有机物的含量,不包括非溶解性有机物。另一种方法是在 254nm、365nm 两个波长下分别测定水样的吸光度求其差值,即 $A=A_{254}-A_{365}$,也可用来消除悬浮物的影响。另外,影响紫外吸光度测定的因素还有很多,如 O₃ 的含量、Cl⁻、ClO⁻、SO₄²⁻ 的存在等,这些因素的影响程度有待进一步的验证^[4]。

3 臭氧处理城市污水二级出水时 COD、UV₂₅₄ 的变化

取某城市综合污水处理厂的二级出水,经臭氧处理后分别测定其 COD 和 UV₂₅₄。其中 COD 按 GB11914-89 规定方法测定。UV₂₅₄ 的测定如下。

3.1 试验器材

紫外分光光度计、1cm 石英比色皿。

真空抽滤机。

过滤装置:孔径为 0.45μm 的滤膜。清洗滤膜和过滤装置时应保证至少 50mL 不含有机物的清洗水通过滤膜。

清洗水:DOC 含量低于 0.3mg/L 的双蒸馏水^[7]。

3.2 操作过程

水样的制备:将水样通过过滤装置,去除水中悬浮物质和非溶解性有机物。

分光光度法测定:以去离子水作为空白对照,在 254nm 波长、室温下测定。

3.3 计算

见式(1),其中 $b=1\text{cm}$, $D=1$ 。

3.4 试验结果

对城市污水处理厂的二沉池出水过滤后再用臭氧进行深度处理。臭氧投加量为 16mg/L,随反应时间的延长,水中 COD、UV₂₅₄ 测量值变化如图 1 所示。

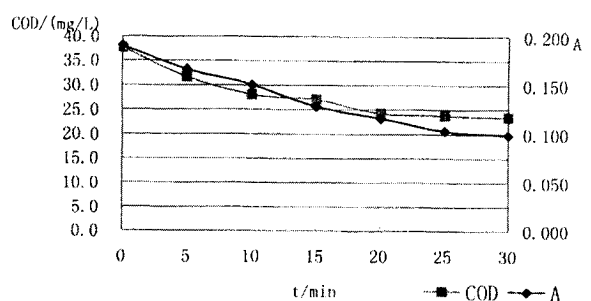


图 1 臭氧处理时水中 COD、UV₂₅₄ 的变化

由图 1 可知,在用臭氧对城市污水二沉池出水进行消毒时,随着时间的推移,在反应的前期(反应的前 10min 内)水中还原性有机物,能够吸收 254nm 波长的各类有机物以及病毒、细菌等与臭氧迅速反应,表现为 COD、UV₂₅₄ 下降很快。随着反应继续进行,水中还原性物质与臭氧的反应逐渐结束,表现为 COD、UV₂₅₄ 降低的趋势放缓,直至趋于稳定。在检测的过程中,COD、UV₂₅₄ 的变化趋势始终相同,可见在此反应中 UV₂₅₄ 的变化可以反映出 COD 的变化。

为考察臭氧消毒时 COD、UV₂₅₄ 的相关性,对试验所得的 COD、UV₂₅₄ 值进行相关性分析,见图 2。

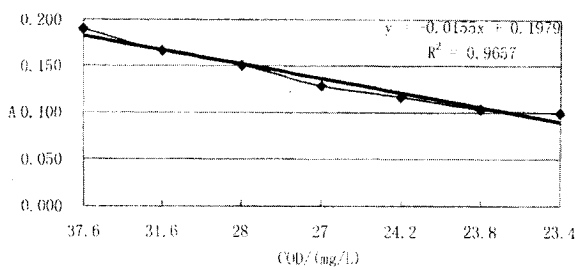


图 2 臭氧处理时 COD、UV₂₅₄ 的相关性

由图 2 可见,COD、UV₂₅₄ 表现出良好的相关性,相关系数达 0.9657。

为进一步考察 COD、UV₂₅₄ 的相关性,做 COD-A 拟合曲线,并对该曲线进行回归分析,见图 3。

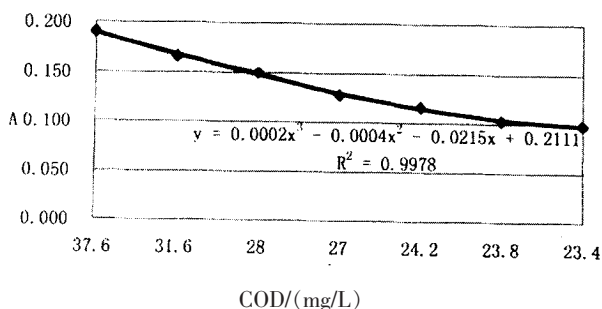


图 3 COD-A 曲线及其回归分析

分析图 3 可知,在本试验条件下,对 COD-A 进行三项式回归分析时所得拟合曲线与试验曲线相关系数高达 0.9978。因此,可根据该拟合曲线对本试验条件下的 COD、A 进行预测。

4 结论与建议

国内外对 UV₂₅₄ 应用的成功经验表明 UV₂₅₄ 是一种有效、简便的水质监测参数。UV₂₅₄ 可与水处理中的

多项指标建立起很好的相关关系,可以作为水处理中多种有机物控制指标的替代参数。在国内研究条件下,UV₂₅₄ 的测定具有明显的优势,其操作简单、测定快速,使用成本低、与 TOC、COD 等指标相关度高、准确度较高,实验室内和实验室间多次测定的重现性好,多组数据之间具有可比性。该方法测定快速,便于在线监测,具有良好的监控能力,值得在水处理实验室研究以及水厂实际运行中广泛推广。

由于水中悬浮物对 UV₂₅₄ 的测量结果有很大影响,因此该指标不能用于污水处理厂进水水质的监测。在实验条件下,用臭氧对城市污水二沉池出水进行深度处理时发现,UV₂₅₄ 与 COD 具有相同的变化规律,经回归分析两者的相关系数高达 0.9978,即 UV₂₅₄ 值可准确地反映水中有机物的含量。针对特定水体,通过统计分析求出回归曲线后,可很好地替代 COD 指标。因此,UV₂₅₄ 可作为有机物的综合指标用于城市污水处理时的水质监测。

目前,在国内 UV₂₅₄ 作为水质监测指标还没被普遍应用,缺乏统一的参考标准,因此应用于工业在线监测的技术条件还不是很成熟,还需要在这方面进行大量的研究工作。

参考文献

- 1 Eatonad. Measuring UV-Absorbing Organics: A Standard Method.Jour. AWWA, 1995, 87(2): 86~90
- 2 Edzwald J K. Coagulation in Drinking Water Treatment : Particles, Organics and Coagulants.Control of Organic Material by Coagulation and Flocc Separation Process, Water Science & Technology. Oxford: Pergamon Press,1993,21~35
- 3 Dennett K E, Amirtharaja H A, Moran T F, GOULD J P. Coagulation: Its Effect on Organic Matter.Jour. AWWA, 1996,88(4): 129~142
- 4 金伟,范瑾初.紫外吸光值(UV₂₅₄)作为有机物替代参数的探讨.工业水处理,1997,17(6):30~33
- 5 蔡宏道.现代环境卫生学.北京:人民出版社,1995
- 6 岳舜琳.给水中有机物与 Ames 致突物的相关性.中国给水排水,2003(19):20~22
- 7 Standard Methods For the Examination of Water and Wastewater (19thEdition). APHA, AWWA, WPCF. Washington, DC.1995