

紫外分光光度法测定制革污水 COD

Determination of COD in leather sewage by ultraviolet absorption spectrometry

李波* 焦舰 王光鑫 骆永丽 张新申**

(四川大学皮革化学与工程教育部重点试验室, 成都 610065)

Li Bo, Jiao Jian, Wang Guangxin, Luo Yongli, Zhang Xinshen

(The Key Laboratory of Leather Chemistry and Engineering of Ministry of Education, Sichuan University, Chengdu 610065)

摘要 选择了紫外分光光度法测定制革污水 COD 的条件, 在选定条件下进行了制革污水的测定, 并将测定结果与国标法所得值进行对照, 建立了二者之间的线性方程, 并对方法的相关性和精密度进行了评价。

关键词 紫外分光光度法 制革污水 化学需氧量

中图分类号 TS 57

Abstract The condition of determining COD in leather sewage was selected and the COD of leather sewage was determined in the selected condition. The result of determination was contrasted with the result of dichromate method and the linear equation was set up. The pertinence and precision of the method was judged.

Keywords ultraviolet absorption spectrometry leather sewage COD

引言

制革生产消耗水量大, 产生的污水量稍低于生产耗水量。制革污水的特征是量大, 成分复杂和污染程度大, 如果直接排放, 将会造成严重的污染, 因此制革污水的治理越来越得到人们的重视。评价治理效果的一个重要指标, 便是污水的 COD (chemical oxygen demand, 化学需氧量) 值。

COD 是对水中的有机物和无机氧化物质浓度的测量。由于有机污染极为普遍, 故通常以 COD 作为有机污染的综合指标。

标准法—重铬酸钾法, 测定结果可靠, 重现性好^[1]。但是标准法操作繁琐, 费时、费电, 试剂用量大, 且使用了剧毒的硫酸汞, 二次污染较严重。为此, 探讨一种快速、省电、省

试剂, 少污染, 结果可靠, 并适于批量测定水样的 COD 的测定方法, 已成为人们努力的目标。

根据有机物在紫外光谱区有很强吸收的原理^[2], 如果能够用测定吸光度来取代繁琐的 COD 测定或作为 COD 值的近似估计, 便能缩短测量时间, 无需化学试剂, 简化操作过程。

本文从不同的制革厂取得不同工序的污水水样, 同时测定其吸光度和化学需氧量(用国标的重铬酸钾法进行测定), 研究吸光度和 COD 之间的相关性, 得到二者之间的线性回归方程。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

S54 紫外可见分光光度计 上海棱光技术有限公司

752 紫外光栅分光光度计 上海精密科学仪器有限公司

1cm 石英比色皿

蒸馏水

1.2 试验方法

将取得的污水水样用蒸馏水稀释 20 倍, 在 200nm 的波长下, 用 1cm 比色皿, 以蒸馏水为参比, 在 752 紫外光栅分光光度计测定稀释水样的吸光度 A, 同时用国标法测定原水的 COD 值。

2 结果与讨论

2.1 工作参数的选择

在不同的吸光度范围内测量, 因仪器引起的误差不同, 因此试样不能太稀或太浓, 在试样量允许时, 应选择最近最佳吸光度(0.434)范围。由于制革污水中有机物含量较高, 水样在紫外区有强烈的吸收, 其

* 第一作者简介: 李波, 女, 1965 年生, 博士生, 副教授

** 通信联系人

吸光度值在 2 以上, 因此必须进行稀释。经过试验发现: 稀释 20 倍后, 大多数情况下, 水样的吸光度值在 1.5 以下, 能够满足测量要求。

按照试验步骤, 将水样稀释 20 倍后, 用 S54 紫外可见分光光度计, 以蒸馏水为参比, 在 200- 300nm 的范围内进行全波长扫描, 扫描结果见图 1。由图 1 可见, 该污水的最大吸收波长为 200nm。因此选定 200nm 作为吸光度的测定波长。

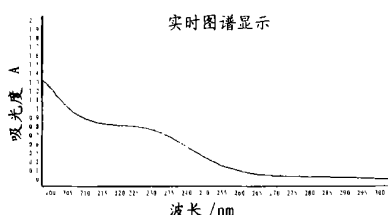


图 1 污水紫外波长扫描图

2.2 吸光度与 COD 间的相关性

按照试验方法对采集的 9 个污水进行测定, 结果见表 1。

以吸光度 A 为横坐标, 以国标法测得 COD 值为纵坐标, 数据 n=9, 将表中数据进行回归计算得: 相关系数 r 为 0.969, 回归方程为: $COD = 63.43 + 483.71 \times A$

查相关系数临界值表^[3]得: $r_{0.01(7)} = 0.798$, 本试验 $r > r_{0.01(7)}$, 说明原水样 COD 值与水样稀释 20

倍的吸光度值之间的线性关系非常显著, 所求得的回归直线方程是可信的。

表 1 吸光度和 COD 测定数据

编号	吸光度 A	COD/(mg·L ⁻¹)
1	0.121	51.2
2	0.099	68.8
3	0.277	175.2
4	0.171	161.5
5	0.813	514.2
6	0.31	296.8
7	1.43	649.4
8	1.075	636.2
9	1.183	668.0

2.3 方法的精密度评价

$$S = \sqrt{\frac{(1-r^2) \sum_{i=1}^n (COD_i - \overline{COD})^2}{n^2}}$$

根据公式和 $COD = (63.43 + 483.71 \times A) \pm 2S$ 计算, 得: $S = 68.47$, 置信度为 95% 时, 方程的置信区间为: $COD = (63.43 + 483.71 \times A) \pm 136.94$ 。

3 结语

由于试验中所用的水样来源各不相同, 浓度差异也很大, 水样中所含有的有机物种类不同, 其吸光度有一定差异, 若固定一些条件, 缩小

COD 值的范围, 吸光度和 COD 值之间的相关性会更好, 方法的精密性也会得到改善。

该方法对于同一制革厂的某一生产工序所产生的污水的 COD 情况的掌握, 或某一污水措施处理后的污水 COD 降低情况的大致了解, 有一定的参考价值。

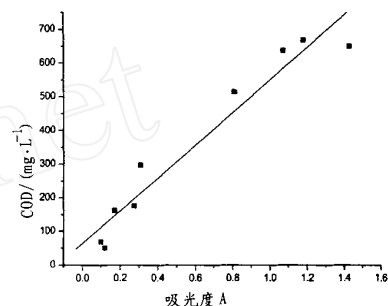


图 2 COD 与吸光度 A 相关关系曲线

参考文献

- [1] 中华人民共和国国家标准 GB 11889 - 11915- 89
- [2] 张国峰, 张建生, 王杏芬. 分光光度法快速测定化纤废水 COD. 环境保护, 1995(5): 35- 36
- [3] 周鼎权. 数理统计. 北京: 中国统计出版社, 1985

(收稿日期: 2002- 07- 29)

(上接第 34 页)

2.2 甲醛含量控制标准

甲醛问题近年来已成为各界关注的热点, 国际上各个皮革研究组织也纷纷对此问题作出反应, 专门组织人员研究工艺控制方法和测试手段, 制定或完善某些测试标准, 同时对皮革中甲醛的含量作出了一些限制, 见表 3。

3 结语

鉴于高浓度甲醛的危害性, 改进制革工艺和使用高质量化料显得非常必要, 同时对甲醛检测手段和

表 3 各国或组织对皮革中甲醛含量的限定标准

国家或组织	甲醛限量		
	成人/一般情况	儿童/婴儿	直接皮肤接触
澳大利亚	超过 150.0 必须		
德国	作出说明		
EC ECO	鞋面革 < 150		
SGM ark	150	50	
OKO Tex	300	20	75
日本	20- 300(根据不同产品而定)		

标准的完善及使用, 反过来促进了制革技术的发展。我们相信, 只有环保优质的皮革才会成为皮革市场的宠儿。

参考文献

- [1] DRAFT prEN 13539

(收稿日期: 2002- 09- 05)