

## 紫外/可见分光光度法测定水质 COD

**摘要** 紫外/可见分光光度法测定水质 COD 是利用有机物吸收紫外线的特征来测量水中的有机物浓度。用邻苯二甲酸氢钾标准溶液作为水样,验证了水样中 COD 与 254 nm 紫外线的吸光度之间在一定范围内有良好的线性关系。线性回归方程为  $y=125.33x-2.3605$ , 相关系数  $r=0.9945$ 。由于一般污水中有悬浊物的影响, 因此研究了采用可见分光光度法补偿浊度影响的可行性。

**关键词** COD 浊度 补偿 吸光度 UV

**Abstract:** The determination of COD in water by ultraviolet spectrophotometry was to measure the concentration of organic substance based on the feature that organic substance could absorb ultraviolet. This paper had used potassium hydrogenphthalate( $C_8H_5O_4K$ ) standard solution as sample water to test that there was better linear relationship between the COD of sample water and the absorbency of solution at 254 nm. The linear regression equation and correlation coefficient was  $y=125.33x-2.3605$  and  $r=0.9945$ . Because there was the effect of turbidity, this paper studied the feasibility using visible spectrophotometry to compensate the effect above.

**Keywords:** COD Turbidity Compensate Absorbency UV

现代社会环境污染尤其是水污染是迫切需要解决的问题之一。COD<sup>[1]</sup>是指在一定条件下, 氧化1 L水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量, 以氧的mg/L表示。COD反映了水体受还原性物质污染的程度。COD作为河流和工业废水的研究及污水处理厂的一个重要的参数受到各个国家的重视。测定COD的方法主要有化学法和物理法, 化学法是以各种化学反应为基础, 物理法则主要是分光光度法。

目前,我国测定COD的标准方法有重铬酸钾法<sup>[1]</sup>和高锰酸盐指数法<sup>[1, 2]</sup>,前者适合于分析工业废水和生活污水,后者适合于分析地下水和较干净的地表水<sup>[3]</sup>。

化学法的优点是氧化完全,测定准确,重现性好,但是测量时间长,而且需要消耗大量的化学试剂,如果处理不好会对环境产生二次污染。因此,近年来很多人开始研究污染小、速度快的物理法-UV法。

## 1 基本理论

本文采用的UV/Vis法是利用紫外/可见分光光度法来间接测定污水COD,为了解决浊度的影响本文利用可见分光光度法对浊度影响进行补偿<sup>[4]</sup>,其理论基础为朗伯比尔定律<sup>[5]</sup>。

朗伯比尔定律是指当一束平行单色光通过均匀非散射的稀溶液时溶液对光吸收程度与溶液的浓度及液层厚度的乘积成正比,即:

$$A=KCL$$

式中:  $A$ 为吸光度;  $C$ 为溶液浓度;  $L$ 为液层厚度;  $K$ 为比例常数。

吸收定律能够用于那些彼此不相互作用的多组分溶液,他们的吸光度具线性,即溶液对某一波长光的吸收等于溶液中各个组分对该波长光的吸收之和:

$$A_{\text{总}} = A_1 + A_2 + A_3 + \dots + A_n = K_1C_1L + K_2C_2L + K_3C_3L_3 + \dots + K_nC_nL$$

由朗伯比尔定律可知,一般情况下 $L$ 是定值,而 $K$ 只与入射光波长有关<sup>[2]</sup>,也为定值,因此理论上 $A$ 与 $C$ 是呈正比的,通过测定一个已知 $C$ 的溶液的 $A$ ,那么就可以得到比例系数 $K$ ,则 $A$ 与 $C$ 之间的线性直线可以确定,因此只要知道未知浓度的溶液的吸光度值就可以得到浓度值。

## 2 实验部分

### 2.1 实验原理

理论上吸光度与溶液浓度是呈正比关系,但实际上由于朗伯比尔定律的条件不能完全满足,不能够只通过测定一个已知浓度水样的吸光度值来确定直线。本文通过测定一组多个不同浓度水样的吸光度值,以吸光度为横坐标,COD为纵坐标用线性回归法拟和数据,并计算相关系数。水中的还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等,其中水被有机物污染是很普遍的<sup>[1]</sup>,因此,以有机物污染为主的污水也可以以有机物的量来代表水中COD的量。各种有机物都有自己的吸收光谱,对每一波长的光的吸收度是不一样的。大部分的有机物在紫外光谱区有很强吸收<sup>[6]</sup>,其对254 nm的紫外线吸光度很大<sup>[7]</sup>,因此用254 nm紫外线来测量污水COD有很大的准确性。由于实际污水中含有悬浊物和一些胶体等,这些对COD没有贡献,但是它们会吸收254 nm的紫外线,因此对测量结果有很大影响,所以要想准确测定COD就必须对浊度的影响进行补偿。本文对浊度的补偿采用可见分光光度法。通过试验测定浊度对254 nm和可见光的吸收。COD对紫外线有吸收,因此如果知道了浊度分别对紫外线和可见光的吸收程度,那么用水样对紫外线总的吸光度减去浊度对紫外线的吸光度,则剩下的就是COD对紫外线的吸光度,这样就对浊度影响进行了补偿。

## 2.2 实验方法

本文以邻苯二甲酸氢钾标准溶液为水样,以蒸馏水为参比液,将水样稀释多份分别测定其在254 nm处的吸光度,绘制COD与吸光度的关系曲线,计算相关系数。然后再测定水样在546 nm处的吸光度,绘制COD与吸光度关系曲线。配置一份浊度标准溶液,然后稀释多份分别测定其在254、546 nm处的吸光度,绘制COD与吸光度的关系曲线。

## 2.3 所用仪器

利用海能仪器 i5 紫外/可见分光光度计,选用 1 cm 比色皿。

## 2.4 所用试剂

### 2.4.1 二次蒸馏水

用蒸馏水发生器制得。

### 2.4.2 邻苯二甲酸氢钾标准溶液配制

选用优级纯邻苯二甲酸氢钾，在120度的温度下干燥1 h放置在干燥器中冷却后，用精密天平称取0.425 1g于二次蒸馏水中，定容至1 000 mL，此时此标准溶液的COD为500 mg/L。吸取1.50、2.25、2.50、3.00、3.75、4.50、5.00、5.25、6.00、7.50、8.00、9.00、10.00、11.00、12.50、14.00、15.00、17.50、20.00、22.50 mL邻苯二甲酸氢钾标准储备液于50mL容量瓶中，加二次蒸馏水定容到25 mL，则得到的COD分别为30、45、50、60、75、90、100、105、120、150、160、180、200、220、250、280、300、330、350、400、450 mg/L

### 2.4.3 浊度溶液配制

称取 1.000 g 硫酸肼溶于水中，定容至 100 mL 得到硫酸肼溶液；称取 10.00 g 六次甲基四胺溶于水中，定容至 100 mL，得到六次甲基四胺溶液。吸取 5.00 mL 硫酸肼溶液和 5.00 mL 六次甲基四胺溶液于 100 mL 容量瓶中，于 25 度温度下反应 24 h，定容至标线，混匀，此时贮备液的浊度为 400 度。吸取 2.500、3.125、5.000、6.250、9.375、12.500、15.625、18.750、21.875 mL 浊度标准贮备液于 50 mL 容量瓶中，加二次蒸馏水定容到 25 mL，则得到的浊度值分别为 40、50、80、100、150、200、250、300、350 度。

## 3 实验结果与讨论

### 3.1 实验结果

实验结束后测得的数据如表1和表2，图1至图3为测量数据线性拟合后的图形。

**表1 水样COD与其对UV254、546 nm的吸光度关系**

序号	COD /(mg·L <sup>-1</sup> )	254 nm处 吸光度	546 nm处 吸光度	序号	COD /(mg·L <sup>-1</sup> )	254 nm处 吸光度	546 nm处 吸光度
1	0	0.000 0	0.000 0	10	120	0.998 0	0.012 2
2	30	0.233 2	0.002 6	11	150	1.210 7	0.012 1
3	45	0.339 4	0.003 0	12	160	1.376 3	0.012 0
4	50	0.387 1	0.002 8	13	180	1.501 2	0.012 5
5	60	0.481 5	0.002 7	14	200	1.697 6	0.017 5
6	75	0.651 0	0.003 0	15	220	1.770 1	0.021 3
7	90	0.799 6	0.009 0	16	250	1.909 8	0.021 5
8	100	0.821 9	0.011 5	17	280	2.034 8	0.017 0
9	105	0.883 0	0.011 4	18	300	2.511 8	0.012 0

表2 浊度与其对UV254、546 nm的吸光度关系

序号	浊度 /度	254 nm处 吸光度	546 nm处 吸光度	序号	浊度 /度	254 nm处 吸光度	546 nm处 吸光度
1	0	0.000 0	0.000 0	7	200	0.602 1	0.329 6
2	40	0.134 0	0.074 2	8	250	0.740 4	0.409 5
3	50	0.160 9	0.085 8	9	300	0.792 8	0.443 1
4	80	0.297 5	0.144 6	10	350	0.910 3	0.561 8
5	100	0.338 8	0.178 6	11	400	1.045 0	0.619 6
6	150	0.505 1	0.269 6				

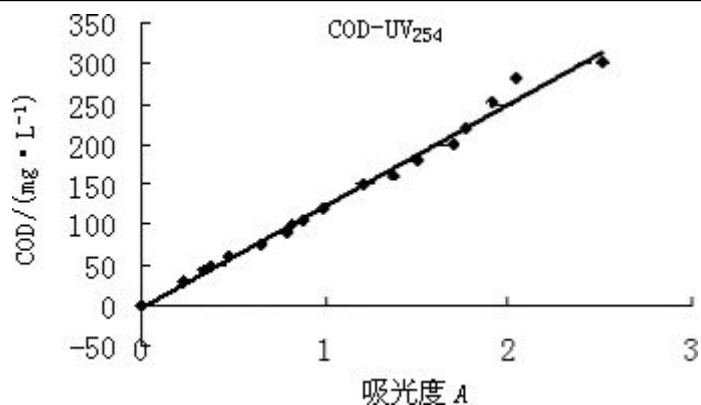


图1 水样COD随其对254 nm吸光度的变化

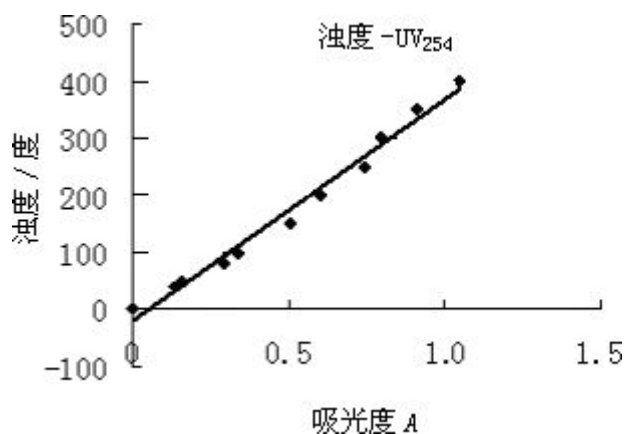


图2 浊度随其对254 nm吸光度的变化

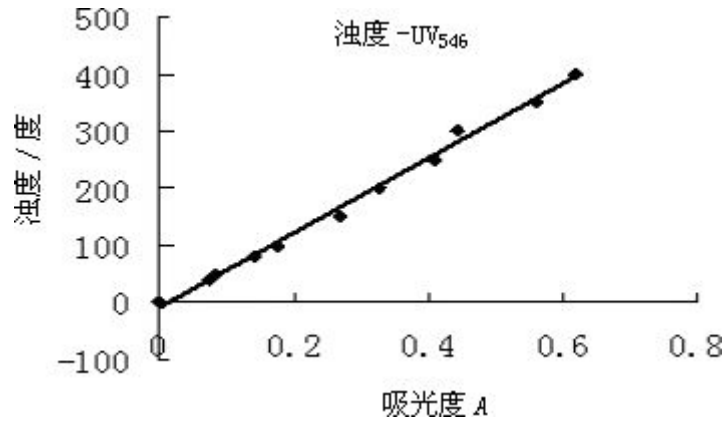


图3 浊度随其对546 nm吸光度的变化

经计算图1的线性回归方程为 $y=125.33x-2.3605$ ，相关系数为 $r=0.9945$ ，证明COD与其在254 nm处的吸光度之间有很好的线性相关性，经过 $F$ 检验和 $t$ 检验证明二者之间真有统计线性相关关系；同理可计算出图2的线性回归方程为 $y=-21.359695+389.903320x$ ，相关系数 $r=0.993$ ；图3的线性回归方程为 $y=-10.202115+652.106018x$ ，相关系数 $r=0.997$ ，并且都通过了 $F$ 检验和 $t$ 检验。

### 3.2 讨论

(1) 从表1可以看出，COD对546 nm吸光度与浊度对546 nm的吸光度的大小相比可忽略不计，因此本文认为COD对546 nm不吸收。图1表明水样COD与其对254 nm的吸光度有良好的线性关系。图2和图3表明浊度对254、546 nm都有吸收，并且与其对二者的吸光度之间也有非常好的线性关系。

(2) 由图1可以看出，在 $COD > 250 \text{ mg/L}$ 时，线性关系不好，这是由于朗伯比尔定律只适用于稀溶液，浓度大时会偏离理论，所以实际中对浓度比较大的水样要先进行稀释。

(3) 计算水样COD的步骤如以下公式所示：

$$\therefore \begin{matrix} A_{11} & A_{22} \\ A_{11} & A_{22} & a_2 \end{matrix} \quad A_{22} \quad a_2 \quad C_2 \quad f_4(a_2) \quad (1)$$

$$\therefore C_2 \text{ 已求出, } A_2 = f_3^{-1}(C_2) \quad (2)$$

$$\therefore A_1 = A_2 \quad a_1 \quad A_1 \quad a_1 \quad A_2 \quad C_1 \quad f_1(A_1) \quad (3)$$

式(1)、(2)、(3)中  $C_1$  和  $C_2$  表示水样中 COD 和浊度的值，二者待求； $A_{11}$ 、 $A_{22}$  表示 COD 和浊度分别对 546 nm 的吸光度， $A_1$ 、 $A_2$  表示 COD 和浊度分别对 254 nm 的吸光度； $a_1$  和  $a_2$  表示实验后水样对 254、546 nm 的吸光度；COD 对 254 nm 吸光度的回归直线为  $y=f_1(x)$ ，对 546 nm 吸光度的回归直线为  $y=f_2(x)$ ；浊度对 254 nm 吸光度的回归直线为  $y=f_3(x)$ ，其反函数为  $y=f_3^{-1}(x)$ ，浊度对 546 nm 吸光度的回归直线为  $y=f_4(x)$ 。

(4) 由以上讨论的可知，只要知道水样对 546 nm 的吸光度，那么就可以计算出浊度的值，然后计算出浊度对 254 nm 的吸光度，最后计算出 COD 对 254 nm 的吸光度从而算出水样中 COD 的值，则水样浊度的影响就被补偿了，保证了测量 COD 的准确性。

## 4 结 论

本文对紫外/可见分光光度法测定废水 COD 进行了实验研究，结果表明水中有机物含量与其对 254 nm 紫外线的吸光度之间存在良好的线性关系。考虑到浊度的影响，因此本文证明了利用可见分光光度法对浊度的影响进行补偿是可行的。由于各种有机物对 254 nm 的吸光度不同，因此此法还仅限于分析废水成分变化不大的场合，有一定的局限性。



