

垃圾渗滤液 COD 检测方法中 Cl^- 干扰问题的讨论

杨世迎^{1,2}, 张文义², 单良², 杨鑫², 王萍²

(1. 中国海洋大学海洋环境与生态教育部重点实验室, 青岛 266100 ; 2. 中国海洋大学环境科学与工程学院, 青岛 266100)

摘要 : 化学需氧量(COD)是垃圾渗滤液检测的一项重要指标, 渗滤液中高浓度的氯离子(Cl^-)对 COD 检测的干扰问题未引起足够的重视. 通过实验对比了重铬酸钾回流法、快速消解分光光度法、碱性高锰酸钾法和紫外分光光度法检测渗滤液 COD 时的 Cl^- 干扰程度. 普遍采用的重铬酸钾回流法, 由于 Cl^- 存在干扰, 掩蔽剂不能完全有效掩蔽, $\text{Cl}^- \leq 3\,550\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时测量结果并不准确; 快速消解分光光度法并没有从根本上消除 Cl^- 的干扰; 碱性高锰酸钾法虽能消除 Cl^- 干扰, 但氧化效率只有重铬酸钾的 60% 左右; 紫外分光光度法不仅时间短、效率高, 还能有效避免 Cl^- 带来的干扰. 在 COD 值 $\leq 150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的稳定水质中 UV_{254} 与 COD 值有较高的显著相关性, 相关系数为 0.998 5; UV_{365} 在 COD 值 $\leq 600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 都有很显著的相关性, 相关系数为 0.999 6. UV_{365} 比 UV_{254} 具有更广的检测范围和更高的 COD 相关性.

关键词 : 垃圾渗滤液; 化学需氧量; 氯离子; 重铬酸钾回流法; 快速消解分光光度法; 碱性高锰酸钾法; 紫外分光光度法

中图分类号 : X830.2 **文献标识码** : A **文章编号** : 0250-3301(2010)04-1014-07

Chloride Interference in the Determination of COD of Landfill Leachate

YANG Shi-ying^{1,2}, ZHANG Wen-yi², SHAN Liang², YANG Xin², WANG Ping²

(1. Key Laboratory of Marine Environment & Ecology, Ministry of Education, Ocean University of China, Qingdao 266100, China ;

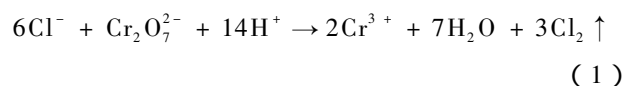
2. College of Environmental Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

Abstract : Chemical oxidation demand (COD) is one of the most important determination indicators of landfill leachate. However, the presence of high concentration chloride in leachate generates interference, which hasn't caused enough concern. The objective of this paper is to compare anti-interference ability of chloride among potassium dichromate reflux method, rapid digestion-spectrophotometric method, basic potassium permanganate method and UV spectrophotometry method. For the traditional potassium dichromate reflux method, masking agent can't prevent the chloride interference completely when the concentration of chloride is more than $3\,550\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. The same thing happens with rapid digestion-spectrophotometric method. Though basic potassium permanganate method can successfully obviate the interference from chloride, low oxidizing ability results in more errors in COD measurement, and the efficiency of potassium permanganate is only 60% of potassium dichromate. UV spectrophotometry can not only shorten the measure time and improve the efficiency, but also avoid the interference from chloride. The result indicates that when COD values is less than $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, there is a prominent correlation between UV_{254} and COD, with a correlation coefficient of 0.998 5. Furthermore, when COD values is less than $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, the correlation between UV_{365} and COD is more prominent than UV_{254} , with a correlation coefficient of 0.999 6.

Key words : landfill leachate; COD; chloride; potassium dichromate reflux method; rapid digestion-spectrophotometric method; basic potassium permanganate method; UV spectrophotometry

垃圾渗滤液成分非常复杂^[1-5], 处理方法也有很多种^[6-8]. 但不管是哪种处理方法, COD 都是渗滤液水质监测的重要参数之一, 在一定程度上表征有机污染物的污染程度及净化程度. 因此, 及时掌握和控制渗滤液中 COD 值的变化, 对垃圾渗滤液污染防治和监测具有极为重要的意义.

目前, 大部分国家所采用的污水 COD 分析标准方法为重铬酸钾回流氧化法, 如 Morais 等^[9]使用的方法是于 1995 年制定的国家标准方法重铬酸钾回流法^[10], 我国也将重铬酸钾法^[11]作为国标法, 其原理是一样的. 此法对样品氧化完全, 测定结果准确, 重现性好^[12]. 但测定时间较长, 尤其是对含有大量 Cl^- 的垃圾渗滤液, 由于存在反应^[13]:



Cl^- 消耗一定量的重铬酸钾, 使测量结果产生误差. 实际上, 很多垃圾渗滤液中均含有大量 Cl^- , 如欧洲某垃圾填埋场渗滤液中 Cl^- 含量 $> 3\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[14], 天津市双口垃圾填埋场渗滤液中 Cl^- 含量 $> 4\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[15], 伊斯坦布尔某垃圾渗滤液 Cl^- 含量甚至达到 $8\,500\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ^[16]. 掩蔽剂硫酸汞并不能完全有效掩蔽 Cl^- , 若用量过大则会造成试剂浪费和二次污染.

收稿日期 2009-05-25; 修订日期 2009-08-10

作者简介 杨世迎(1977 ~) 男, 讲师, 主要研究方向为水处理技术, E-mail: ysy@ouc.edu.cn

另一方面,一些处理含高氯垃圾渗滤液的文献中很少提到这一点,尚未引起足够的重视。如 Lopez 等^[17]在用 Fenton 试剂对成熟期的垃圾渗滤液进行预处理时,对 COD、氨氮等指标只提到选用 1995 年的美国国标方法(Standard Methods)^[18]。Kochany 等^[19]在 Fenton 试剂与鸟粪石对垃圾渗滤液处理的对比一文中采用 1999 年的美国国标法^[20]检测 COD 的去除程度。刘作华等^[21]用微波-Fenton 法处理垃圾渗滤液实验中对垃圾渗滤液 COD 的检测采用传统的重铬酸钾法,没有考虑到 Cl⁻ 干扰消除是否彻底,在此基础上所得到的测量结果可能会产生一定的误差。

为了避免渗滤液中高浓度 Cl⁻ 引起不必要的误差,本研究比较了重铬酸钾回流法、快速消解分光光度法、碱性高锰酸钾法以及紫外分光光度法对 COD 的检测,对 Cl⁻ 所产生的干扰进行讨论。针对普遍含有高浓度 Cl⁻ 的垃圾渗滤液体系,确定一种快速、有效、准确度高的 COD 测量方法,为相关的分析测试工作提供一定的理论依据。

1 材料与方法

1.1 样品、试剂与分析仪器

实验中所使用的垃圾渗滤液取自青岛市小涧西生活垃圾填埋场,水样取来后立即在 4℃ 下保存,并在 1 周内完成分析测试。实验中所使用的药品均为 GB 11914-1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》^[11]、HJ/T 399-2007《水质 化学需氧量的测定 快速消解分光光度法》^[22]和 HJ/T 132-2003《高氯废水化学需氧量的测定 碘化钾碱性高锰酸钾法》^[23]中指定的试剂,以及标准物质邻苯二甲酸氢钾。主要实验仪器为分光光度计(上海尤尼柯 WFJ-2100),紫外可见分光光度计(岛津 UV-2550),重铬酸钾消解回流装置,快速消解回流装置,离子选择性电极(上海雷磁 PCI-1)。

1.2 实验方法

依次采用重铬酸钾回流法、快速消解分光光度法、碱性高锰酸钾法、紫外分光光度法测量垃圾渗滤液的 COD,并以重铬酸钾法所测的 COD 值作参考,考察其余 3 种方法的相对误差。为了考察 Cl⁻ 对渗滤液 COD 测定的影响,在原渗滤液中再分别加入不同浓度的 Cl⁻,检测 COD,仍以重铬酸钾法所测 COD 值作参考,比较各种方法所产生的误差。其中,重铬酸钾回流法检测 COD 过程参照 GB 11914-1989^[11],用已知浓度的邻苯二甲酸氢钾标准溶液验

证 Cl⁻ 的影响及掩蔽剂的加入量。快速消解分光光度法检测 COD 过程参照 HJ/T 399-2007^[22]。碱性高锰酸钾法检测 COD 过程参照 HJ/T 132-2003^[23]。紫外分光光度法:190 ~ 600 nm 之间每隔 1 nm 扫描全谱,并分别作 UV₂₅₄、UV₃₆₅ 对重铬酸钾法测得的 COD 值的拟合曲线。测定结果中的某些参数计算公式为:

相对误差 = $\frac{\text{COD}_{\text{实测}} - \text{COD}_{\text{理论}}}{\text{COD}_{\text{理论}}} \times 100\%$

氧化率 = $\frac{\text{高锰酸盐指数}}{\text{COD}} \times 100\%$

以上分析过程均做 3 组取平均值。

2 结果与讨论

2.1 重铬酸钾回流法

离子选择电极测得所取原渗滤液的 Cl⁻ 浓度为 5 325 mg·L⁻¹。为验证如此高浓度的 Cl⁻ 对重铬酸钾回流法检测渗滤液 COD 的影响,实验在原有渗滤液基础上又加入了不同浓度的 Cl⁻,按照 GB 11914-1989 所述步骤检测其产生的误差。结果如图 1 所示(根据重铬酸钾法的检测限,实验将原渗滤液稀释 50 倍,则相应所含 Cl⁻ 为 106.5 mg·L⁻¹)。

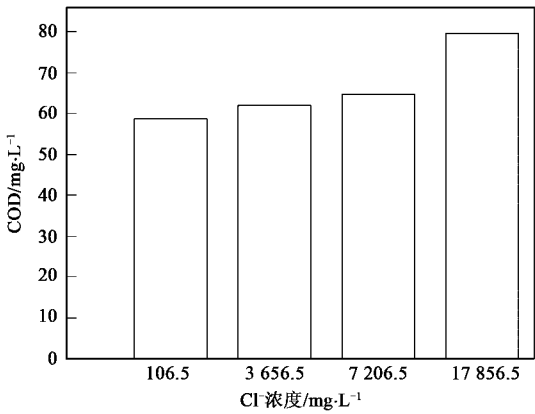


图 1 不同浓度 Cl⁻ 对渗滤液 COD 值的影响
Fig. 1 Influence of chloride in determination of COD values of landfill leachate

由图 1 发现,Cl⁻ 的存在确实产生干扰,且随 Cl⁻ 含量增加,产生的误差也呈增大趋势。实验又采用邻苯二甲酸氢钾标准试剂对 Cl⁻ 干扰进行验证,配制 1 000 mg·L⁻¹ 邻苯二甲酸氢钾标准溶液,在其中加入不同浓度 Cl⁻ 测量 COD 值,结果如表 1 所示。

结果发现,Cl⁻ 浓度 < 3 550 mg·L⁻¹ 时产生的误差 < 4%,国标法^[11]要求对 500 mg·L⁻¹ 的 COD 测定

误差不大于 4% ,所以在 $1\,000\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的邻苯二甲酸氢钾溶液中, $\text{Cl}^{-}\leq 3\,550\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 产生的误差在可允许的范围内,当 $\text{Cl}^{-}>3\,550\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时产生的误差不能忽略.进一步证明 Cl^{-} 的存在对 COD 值测定有影响.

表 1 不同浓度 Cl^{-} 对邻苯二甲酸氢钾标准溶液 COD 值测定的影响

Table 1 Influence of chloride in the determination of COD values in potassium hydrogen phthalate standard solution			
加入 Cl^{-} 的浓度 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD _{理论} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD _{实测} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对误差 /%
0	1 000	978. 2	- 2. 1
355	1 000	1017. 3	+ 1. 7
532	1 000	1025. 2	+ 2. 5
3 550	1 000	1039. 2	+ 3. 9
5 325	1 000	1279. 9	+ 27. 9
7 100	1 000	1476. 6	+ 47. 6

因此,必须加入适量掩蔽剂掩蔽高浓度的 Cl^{-} .不同学者针对不同的水样曾经提出过 Cl^{-} 加入量的影响,如杨国红^[24]针对含 Cl^{-} 为 $11\,300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的某高氯废水指出, $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^{-})=13.5:1$ 时掩蔽效果最好,Vyrides 等^[13]采用 $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^{-})=20:1$ 的比例.为了探索最佳掩蔽效果,实验在邻苯二甲酸氢钾标准溶液中加入 $7\,100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的高浓度 Cl^{-} ,以不同比例添加 HgSO_4 ,掩蔽结果如表 2.

表 2 含氯邻苯二甲酸氢钾标准溶液中掩蔽剂加入量的选择

Table 2 Choice of masking agent in chlorine-containing potassium hydrogen phthalate standard solution			
$m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^{-})$	COD _{理论} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	COD _{实测} / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	相对误差 /%
0: 1	1 000	1 476. 6	+ 47. 6
10: 1	1 000	1 031. 4	+ 3. 1
13. 5: 1	1 000	1 032. 9	+ 3. 2

由表 2 看出,国标法^[11]中提倡的 10: 1 的比例产生的误差最小,掩蔽效果最好.本文的后续分析工作均采用 $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^{-})=10:1$ 的比例. Ballinger 等^[25]提出,即使 $m(\text{HgSO}_4):m(\text{Cl}^{-})=40:1$ 也会产生 60% 的误差.由此可知无论加入多少掩蔽剂,可能都无法完全消除 Cl^{-} 带来的干扰.而且大量使用有剧毒的掩蔽剂,不仅给环境带来二次污染,而且对操作人员的身体健康也造成危害.探讨一些新的有效的方法十分必要.

2.2 快速消解分光光度法

此法原理与重铬酸钾法类似,只是工艺上做了些改进,即将样品在耐酸玻璃密封消解罐中于 $165\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下加热 15 min,再在 600 nm 下测其吸光度,换

算成 COD 值.快速消解分光光度法测 COD 之前先用邻苯二甲酸氢钾标准溶液做 COD 与吸光度的标准曲线,得到的标准曲线方程为:

$$y = 3\,375x - 6.244\,5, R = 0.999 \quad (2)$$

从式(2)中再读取所测得垃圾渗滤液的 COD 值.

所取的垃圾渗滤液经快速消解分光光度法测量得 COD 为 $3\,202.5\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$,若以重铬酸钾法测得的 COD 值为参考值,则此法产生的误差为+4%,则本实验误差在可允许的范围内,准确度比较高.

一般来说,快速消解法是密闭式的消解,何志坤^[26]经实验证明,密闭的快速消解法与重铬酸钾回流法具有同样的准确度.此法耗时短,只需要密封回流 15 min 即可,不需滴定操作简单,可以用于批量 COD 测定实验.已在造纸黑液酸析絮凝木质素的测定等^[27]方面有应用.快速消解法发展到现在不仅局限于敞口常压加热器下的消解,王志强等^[28]用密封消解罐测定高氯化物废水的化学需氧,结果缩短了时间, Cl^{-} 产生的干扰也比重铬酸钾法低.袁英贤^[29]等用微波消解法测 COD 实验中发现微波消解滴定法相对标准偏差为 1.1%~4.2%,测定时间短.李德豪等^[30]采用 $\text{MgSO}_4\text{-CuSO}_4$ 作催化剂微波消解快速测定污水中的化学需氧量,只需 5~6 min,既节约了贵重金属资源降低了成本,又大大缩短了反应时间.

快速消解分光光度法在时间上比重铬酸钾法短.但对于 Cl^{-} 的干扰问题,与重铬酸钾法一样采用 HgSO_4 掩蔽,并没有采用更可靠的办法,难免会产生同样的误差,若误差在可允许的范围内,此法可以用于日常分析.

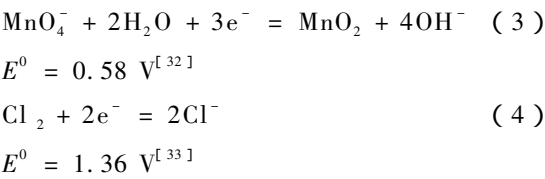
2.3 碘化钾-碱性高锰酸钾法

一般而言,对于 Cl^{-} 含量 $>300\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的水样,测定 COD 时宜采用碱性 KMnO_4 法^[31].

将取来的垃圾渗滤液稀释 50 倍后分别再加入 $0\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $3\,550\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $7\,100\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 、 $17\,750\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 Cl^{-} ,并编号 1~4.分别按照 GB 11914-1989、HJ/T 132-2003 进行实验,得到的数据如表 3.

表 3 碘化钾碱性高锰酸钾法与重铬酸钾法对比

Table 3 Interference of chloride in potassium dichromate reflux method and basic potassium permanganate method			
样品	COD / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	高锰酸盐指数 / $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$	氧化率 /%
1	58. 6	36. 8	62. 8
2	61. 9	37. 5	60. 5
3	64. 7	36. 8	56. 9
4	79. 5	37. 3	46. 9



碱性高锰酸钾的氧化性比较低[见式(3)和式(4)],不足以达到氧化 Cl⁻ 的程度,只能氧化一定的有机物,故在消除 Cl⁻ 干扰方面有了一定的优势. 比较第 1 组和其他 3 组实验结果发现 A 组实验所测得数据变化均在(100 ± 1)% 范围之内,证明了 Cl⁻ 对高锰酸钾法干扰确实很小. 但从实验结果来看,高锰酸钾的氧化效率只有重铬酸钾的 60% 左右. 因此而产生的误差比 Cl⁻ 存在产生的误差要大得多. 所以实验中必须借助 K 值(碘化钾碱性高锰酸钾法测定的样品氧化率与重铬酸钾法测定的样品氧化率的比值),求得实际的 COD 值,这无疑增加了实验的工作量. 所以高锰酸钾法对于垃圾渗滤液 COD 测量来说并不是一种很理想的选择. 实际上,碘化钾高锰酸钾法是针对 Cl⁻ 含量高达几万甚至十几万 mg/L 的高氯废水 COD 测定研制的,在一般的垃圾渗滤液中 Cl⁻ 达不到如此高的浓度. 高锰酸钾

对 COD 检测的研究已有很多新的进展, Yao 等^[34] 将戊二醛投加到有机物与高锰酸钾的混合物中,通过检测化合物的光强度确定 COD 值,发现两者有很好的相关性,且在标准溶液 Na₂C₂O₄ 中加入 5 × 10⁻³ mol·L⁻¹ 的 Cl⁻ 不产生干扰. Zhu 等^[35] 发现氟化的 TiO₂-KMnO₄ 体系中被氧化的有机物与消耗的 MnO₄⁻ 成正比,以此来测定 COD. 但 Cl⁻ 的存在会削弱表面 F⁻ 的吸附作用, Cl⁻ 浓度最好小于 1 500 mg·L⁻¹. 在实际处理垃圾渗滤液工艺中,极少有人用此法检测 COD.

2.4 紫外分光光度法

紫外分光光度法在朗伯-比耳定律基础上,通过对某一特征波长光强度减弱程度进行测定,建立吸光度(A)与浓度之间的关系校正曲线,以此确定水溶液中某组分的浓度^[36]. 自 1965 年,日本学者 Ogura^[37] 发表了海、湖水、雨水、河流等天然水体中紫外光吸收物质的光谱图之后,紫外分光光度法开始大范围地用于 COD 分析. 本实验在 190nm ~ 600nm 波长(λ)范围内测量垃圾渗滤液样品的吸光度,结果如图 2 所示.

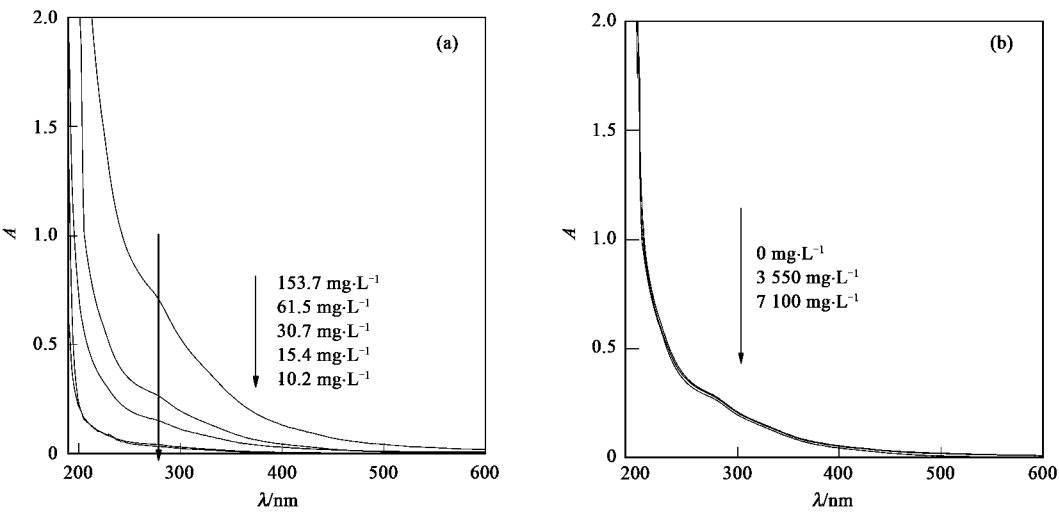
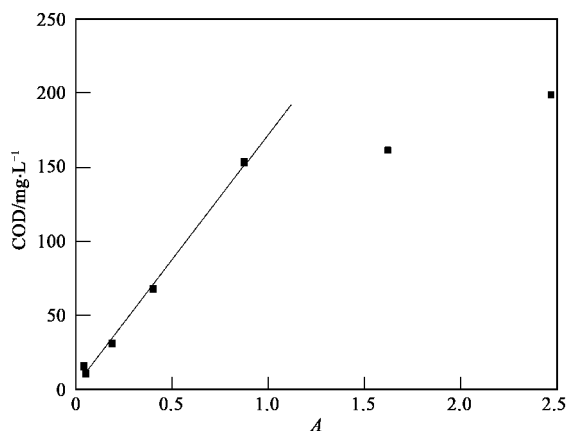


图 2 不同浓度的垃圾渗滤液对应的紫外谱线以及 Cl⁻ 对紫外分光度的影响
Fig. 2 UV spectrum of leachate in different concentrations and the influence of chloride on UV spectrum

图 2(a)为不同浓度的垃圾渗滤液在紫外-可见区域内每隔 1 nm 进行扫描的图谱 (b)为 COD 值为 61.5 mol·L⁻¹ 的垃圾渗滤液中分别再加入 0 mg·L⁻¹、3 550 mg·L⁻¹ 和 7 100 mg·L⁻¹ 的 Cl⁻, 在同样波段内进行扫描所得到的曲线. 从(a)中看出大部分物质的吸收波长在 200 ~ 400 nm 之间,没有特定的吸收峰,说明垃圾渗滤液中组分复杂.(b)中 3

条曲线在 > 230 nm 波段内几乎完全重合,表明 Cl⁻ 在此范围内对实验结果无干扰. 有学者^[38] 研究也表明, Cl⁻ 在 240 nm 以上无吸收. 在此基础上,将 254 nm 下渗滤液的吸光度与对应的重铬酸钾法测得的 COD 值进行拟合,相关曲线如图 3 所示. 利用最小二乘法对图 3 中前 5 组数据进行线性回归,可得到回归方程为:

图3 UV_{254} 对 COD 值拟合曲线Fig. 3 Fitting curve between UV_{254} and COD value

$$COD = 171.56UV_{254} + 1.666 \quad (5)$$

$$R = 0.9985$$

样本数 n 为 7, 显著性检验:

$$t = |R| \sqrt{\frac{n-2}{1-R^2}} = 0.9985 \sqrt{\frac{5-2}{1-(0.9985)^2}} = 31.05 \quad (6)$$

其中 t 为样本均数与总体均数之差对均数标准差的比值, R 为相关系数, n 为样本数. 因为是正相关, 用单侧检验, 查 t 值表^[39]得 $t_{0.05(3)}$ 单侧 = 3.18.

$$t = 31.05 \gg 3.18 = t_{0.05(3)} \quad (7)$$

说明本实验 UV_{254} 和 COD 的线性相关有非常显著的意义. 剩余标准离差 S_E :

$$S_E = \sqrt{\frac{(1-R^2)S_{yy}}{n-2}} \quad (8)$$

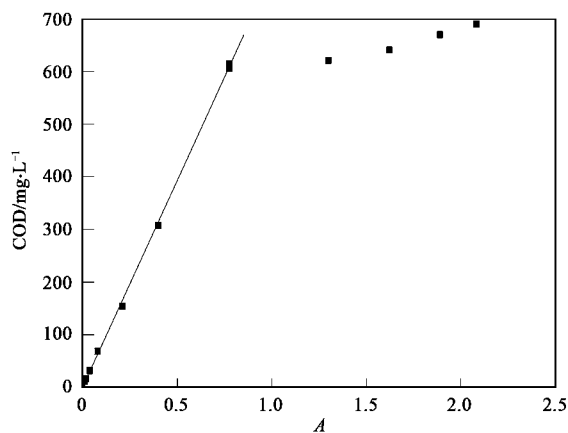
其中, R 为回归方程(5)的相关系数; S_{yy} 为对应 COD 的方差, n 为样本个数. 计算得到 $S_{yy} = 52.29$, $S_E = 0.2$, 剩余标准离差可以表征回归的精确度^[40], 剩余标准离差越小精确度越高. 当置信度取 95% 的时候, 回归方程为:

$$\begin{aligned} COD &= 171.56UV_{254} + 1.666 \pm 2S_E \\ &= 171.56UV_{254} + 1.666 \pm 0.4 \quad (9) \end{aligned}$$

采用 254 nm 波长下紫外光进行测量, 主要是因为大部分有机物在紫外光谱区有很强的吸收^[41], 特别是对 254 nm 的紫外线吸光度很大^[42], 利用废水在紫外光谱区的吸光度与 COD 之间的关系, 便可以测得垃圾渗滤液中的 COD 值. UV_{254} 并不是反映某一种有机物的浓度, 而是多种有机物浓度之和^[43], 一般用来表征芳香族的化合物^[44], 很多文献中都将 UV_{254} 作为一项指标^[45, 46], 表征有机物的去除. 这就

为紫外分光光度法测定垃圾渗滤液的 COD 值提供了一定的理论依据. 但在测量过程中发现, 当 $COD > 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 吸光度与 COD 值相关性很差(如图 3 所示). 因此, 检测前必须将垃圾渗滤液稀释, 也就是说此法仅适用于 $COD \leq 150 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的渗滤液检测. 由于一种废水体系所建立的回归方程只适应于该特定废水的测量, 所以该法一般用于成分较单一的水体测定. 袁丽水^[42]经过对多种水体分析测试发现, 组分复杂的水体, 若水质相对稳定也可以用 UV_{254} 测定. 何品晶等^[47]以 UV_{254} 吸光度表征渗滤液中难降解物质的去除效果与 COD 的变化相关, 认为 UV_{254} 可以作为评估垃圾渗滤液 COD 的一种参数. 经大量实验表明 UV_{254} 不仅可以作为总有机碳(TOC)、溶解性有机碳(DOC)、三卤甲烷(THM_5)等指标的替代参数, 与其他一些指标如色度、总有机卤(TOX)等也可以建立起相关关系^[43].

本文在得到 UV_{254} -COD 相关曲线的基础上又进一步探讨了 UV_{365} 与 COD 的相关性, 结果如图 4 所示.

图4 UV_{365} 对 COD 值拟合曲线Fig. 4 Fitting curve between UV_{365} and COD value

对图 4 中前 7 组数据进行线性回归得到曲线方程为:

$$\begin{aligned} COD &= 786.39UV_{365} - 1.8482 \quad (10) \\ R &= 0.9996 \end{aligned}$$

样本数 n 为 7, $f = 7 - 2 = 5$, 经显著性检验: $t = 74.48$, 查 t 值表^[39]得 $t_{0.05(5)}$ 单侧 = 2.57,

$$t = 74.48 \gg 2.57 = t_{0.05(5)} \quad (11)$$

所以 UV_{365} 与 COD 相关性显著. 其剩余标准离差 $S_E = 0.175$, 则拟合的曲线方程为:

$$COD = 786.39UV_{365} - 1.8482 \pm 0.35 \quad (12)$$

式(12)与式(9)相比, 具有更大的相关系数和

更小的剩余标准离差,说明 UV_{365} 与 COD 值相关性更好,精确度也更高一些.由图 4 可以看出,COD 值 $\leq 600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 时, UV_{365} 与 COD 都有很好的相关性,COD 超过这个范围时,线性关系很差.这比 UV_{254} 具有更高的检测限.通过实验证明 UV_{365} 能够反映 COD 的含量,可以作为表征 COD 的指标.测量的浓度范围比 UV_{254} 更广. Cl^- 存在与否对 2 个实验结果均不造成影响.相对来说, UV_{365} 作为垃圾渗滤液的一项评估参数应用较少,本实验各项操作严密,可作为参考,以进一步考察相关指标的检测.

紫外分光光度法测量 COD,不仅缩短了测定时间,而且无需使用任何化学试剂,减少了二次污染.已经在印染废水 COD 检测^[48]等方面有广泛应用.实验证明在垃圾渗滤液水质较稳定的情况下,采用紫外分光光度法检测 COD 是较为理想的选择.在日本和一些欧洲国家,紫外吸收光谱法测定 COD 已经成为国标方法^[41],在我国还有待从机制上进一步研究.

3 结论

(1)紫外分光光度法可以用于水质稳定的垃圾渗滤液 COD 的测定, Cl^- 存在与否并不干扰实验结果,是一种良好的检测垃圾渗滤液中 COD 的方法.

(2)对于水质稳定的垃圾渗滤液,采用 UV_{254} 时,将 COD 稀释到 $150\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下准确度才更高,COD 与 UV_{254} 的关系曲线为 $\text{COD} = 171.56\text{UV}_{254} + 1.666 \pm 0.4$.

(3)采用 UV_{365} 时,只须稀释到 $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 以下即可, UV_{365} 与 COD 具有更大的相关性,精确度更高,COD 与 UV_{365} 的关系曲线为 $\text{COD} = 786.39\text{UV}_{365} - 1.8482 \pm 0.35$.

参考文献:

[1] Ernst W R , Hennigar P , Doe K , *et al.* Characterization of the chemical constituents and toxicity to aquatic organisms of a municipal landfill leachate [J]. *Water Pollut Res* , 1994 , **29** (1) : 89-101.

[2] Slack R J , Gronow J R , Voulvoulis N. Household hazardous waste in municipal landfills : contaminants in leachate [J]. *Sci Total Environ* , 2005 , **337**(1-3) : 119-137.

[3] Grøn C , Christensen J B , Jensen D L , *et al.* Organic halogens in landfill leachates [J]. *Water Air Soil Pollut* , 2000 , **120** (3-4) : 331-345.

[4] Baun A , Ledin A , Reitzel L A , *et al.* Xenobiotic organic compounds in leachates from ten Danish MSW landfills—chemical analysis and toxicity tests [J]. *Water Res* , 2004 , **38** (18) : 3845-3858.

[5] Kurniawan T A , Lo W H , Chan G Y S. Radicals-catalyzed oxidation reactions for degradation of recalcitrant compounds from landfill leachate [J]. *Chem Eng J* , 2006 , **125** (1) : 35-57.

[6] Rautenbach R , Gebel J. On the concentration of RO-brines by seeded horizontal tube falling film evaporation (HTFE) [J]. *Desalination* , 1989 , **76**(11) : 107-119.

[7] 胡晨燕 , 李光明 , 夏凤毅 , 等. 电解 Fenton 法处理生活垃圾焚烧厂渗滤液的动力学研究 [J]. *环境科学* , 2006 , **27**(8) : 1591-1595.

[8] Rivas F J , Beltran F , Carvalho F , *et al.* Stabilized leachates : sequential coagulation-flocculation + chemical oxidation process [J]. *J Hazard Mater* , 2004 , **116** (1-2) : 95-102.

[9] Morais J L D , Zamora P P. Use of advanced oxidation processes to improve the biodegradability of mature landfill leachates [J]. *J Hazard Mater* , 2005 , **123** (1-3) : 181-186.

[10] APHA , AWWA. Standard Methods for Examination of Water and Wastewater [M]. (19th ed). New York : WPCF , 1995.

[11] GB 11914-1989 , 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法 [S].

[12] 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 [M]. 北京 : 中国环境科学出版社 , 2002. 210-213.

[13] Vyrides I , Stuckey D C. A modified method for the determination of chemical oxygen demand (COD) for samples with high salinity and low organics [J]. *Bioresour Technol* , 2009 , **100** (2) : 979-982.

[14] Gotvajn A Ž , Tišler T , Končan J Z. Comparison of different treatment strategies for industrial landfill leachate [J]. *J Hazard Mater* , 2009 , **162**(2-3) : 1446-1456.

[15] 岳琳 , 王启山 , 石岩 , 等. $\text{CuO-CeO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 粒子电极对垃圾渗滤液降解特性 [J]. *环境科学* , 2008 , **29**(6) : 1582-1586.

[16] Calli B , Mertoglu B , Inanc B. Landfill leachate management in Istanbul : applications and alternatives [J]. *Chemosphere* , 2005 , **59**(6) : 819-829.

[17] Lopez A , Pagano M , Volpe A , *et al.* Fenton's pre-treatment of mature landfill leachate [J]. *Chemosphere* , 2004 , **54**(7) : 1005-1010.

[18] American Public Health Association (APHA). Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (19th ed). Washington DC : APHA , 1995.

[19] Kochany J , Kochany E L. Utilization of landfill leachate parameters for pretreatment by Fenton reaction and struvite precipitation—A comparative study [J]. *J Hazard Mater* , 2009 , **166**(1) : 248-254.

[20] APHA , AWWA , WPCF. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater [M]. (20th ed). Washington , DC : American Public Health Association , 1999.

[21] 刘作华 , 陶长元 , 刘仁龙 , 等. 微波-Fenton 法处理垃圾渗滤液的研究 [J]. *压电与声光* , 2007 , **29**(3) : 344-349.

[22] HJ / T 399-2007 , 水质化学需氧量的测定快速消解分光光度法 [S].

[23] HJ/T 132-2003 , 高氯废水化学需氧量的测定碘化钾碱性高锰酸钾法 [S].

[24] 杨国红. 含高氯废水 COD_{Cr} 测定中 HgSO_4 加入量的确定

[J]. 环境监测管理与技术 ,1993 ,5(4) :42-44.

[25] Ballinger D , Lloyd A , Morrish A . Determination of chemical oxygen demand of wastewaters without the use of mercury salts [J]. Analyst ,1982 ,**107** :1047-1053.

[26] 何志坤. 密封催化消解法测定 COD 与国家标准方法的比对实验[J]. 中山大学学报论丛 ,2002 ,**22**(5) :222-223.

[27] 朱冠军 ,南皓雄 ,姚伯元. 快速消解分光光度法测定造纸黑液酸析絮凝木质素[J]. 现代化工 ,2008 ,**25**(2) :206-209.

[28] 王志强 ,闫毓霞. 密封消解法测定高氯化物废水的化学需氧量[J]. 化工环保 ,2003 ,**23**(3) :169-174.

[29] 袁贤英 ,丁少军 ,陈寒玉. 微波消解-分光光度法测定 COD 的研究[J]. 环境工程 ,2007 ,**25**(5) :76-81.

[30] 李德豪 ,李连香 ,邱冬梅 ,等. 无银催化-微波消解快速测定污水中化学需氧量研究[J]. 环境工程 ,2002 ,**20**(5) :52-54.

[31] 陈佳荣 ,臧维玲 ,金送笛 ,等. 水化学实验指导书[M]. 北京 :中国农业出版社 ,1998. 158.

[32] 国家环境保护局. 水和废水监测方法指南[M]. 北京 :中国环境科学出版社 ,1992. 4.

[33] 斯塔克 J G. 化学数据手册[M]. 北京 :石油工业出版社 ,1980. 9.

[34] Yao H , Wu B , Qu H B , *et al.* A high throughput chemiluminescence method for determination of chemical oxygen demand in waters [J]. Analyst Chim ,2009 ,**633**(1) :76-80.

[35] Zhu L H , Chen Y E , Wu Y H , *et al.* A surface-fluorinated-TiO₂-KMnO₄ photocatalytic system for determination of chemical oxygen demand [J]. Analyst Chim ,2006 ,**571**(2) :242-247.

[36] 卢福道 ,黄信和. 紫外可见分光光度法在环境样品分析中的应用[J]. 矿冶 ,1995 ,**4**(4) :108-113.

[37] Ogura N. Ultraviolet absorbing materials in natural water [J]. Nippon Kagaku Zasshi ,1965 ,**86**(12) :1286-1288.

[38] 吕伟 ,吴介达. 紫外光度检测离子色谱法测定高浓度氯离子样品中的痕量溴、碘离子[J]. 色谱 ,1990 ,**8**(5) :333-335.

[39] 奚旦立 ,孙欲生 ,刘秀英. 环境监测[M]. (第三版). 高等教育出版社 ,2004. 424-430.

[40] 吴忠标 ,吴祖成 ,沈学优 ,等. 环境监测[M]. 北京 :化学工业出版社 ,2003. 96-97.

[41] 周娜 ,罗彬 ,廖激 ,等. 紫外吸收光谱法直接测定化学需氧量的研究进展[J]. 四川环境 ,2006 ,**25**(1) :84-87.

[42] 袁丽水. 污水紫外吸光度与 COD 的关系[J]. 上海环境科学 ,2000 ,**19**(12) :579-581.

[43] 蒋绍阶 ,刘宗源. 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) :61-65.

[44] Yang Y , Wang P , Shi S J , *et al.* Microwave enhanced Fenton-like process for the treatment of high concentration pharmaceutical wastewater [J]. J Hazard Mater ,2009 ,**2**(38) :1-8.

[45] Zhang Z Y , Lei Z F , Zhang Z Y , *et al.* Organics removal of combined wastewater through shallow soil infiltration treatment : A field and laboratory study [J]. J Hazard Mater ,2007 ,**149**(3) :657-665.

[46] Tian J Y , Liang H , Li X , *et al.* Membrane coagulation bioreactor (MCBR) for drinking water treatment [J]. Water Res ,2008 ,**42**(14) :3910-3920.

[47] 何品晶 ,付强 ,邵立明 ,等. 渗滤液与城市污水合并处理过程的有机物去除特征[J]. 环境科学学报 ,2005 ,**25**(7) :954-958.

[48] 吴慧芳 ,王世和 ,孔火良 ,等. 紫外分光光度法测定印染废水 COD_{Cr} [J]. 印染 ,2007 ,**33**(2) :37-39.