

Nghiên cứu phổ hấp thụ của một số hợp chất hữu cơ trong nước thải nhuộm và ảnh hưởng của một số ion nhằm xác định COD bằng quang phổ hấp thụ tử ngoại UV 254 nm

Hoàng Việt Hưng¹, Vũ Thị Ngân Huyền¹, Nguyễn Quang Trung^{2*}

¹Viện Khoa học Môi trường và Sức khỏe Cộng đồng

²Trung tâm Đào tạo, Tư vấn và Chuyển giao Công nghệ, Viện Hàn lâm Khoa học và Công nghệ Việt Nam

Ngày nhận bài 25.2.2015, ngày gửi phản biện 25.2.2015, ngày nhận phản biện 27.3.2015, ngày chấp nhận đăng 31.3.2015

Bài báo này nghiên cứu phổ hấp thụ UV-Vis của một số hợp chất hữu cơ trong nước thải nhuộm và ảnh hưởng của các ion NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} , chất rắn lơ lửng - TSS trong phương pháp xác định COD bằng phương pháp đo phổ tử ngoại UV-254 nm. Kết quả cho thấy, các chất hữu cơ trong nước thải nhuộm hấp thụ ở cả hai vùng phổ UV và Vis, cao nhất tại bước sóng UV-254. Phổ hấp thụ vùng tử ngoại của nước thải nhuộm sau xử lý bằng Fenton không bị dịch chuyển, trong khi đó, phổ hấp thụ trong vùng khả kiến dịch chuyển ở các bước sóng $\lambda = 600$ nm sang $\lambda = 360$ nm (đối với nước thải nhuộm màu tím), $\lambda = 540$ nm sang $\lambda = 360$ nm (đối với nước thải nhuộm màu hồng), $\lambda = 620$ nm sang $\lambda = 340$ nm (đối với nước thải nhuộm màu đen), hầu hết các thuốc nhuộm sau xử lý đều chuyển sang vùng tử ngoại xa, λ_{max} khoảng 340-360 nm. Các ion NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} với hàm lượng từ 0-300 mg/l không gây ảnh hưởng trong quá trình xác định COD bằng phổ UV, còn TSS từ 30 mg/l trở lên ảnh hưởng rõ rệt do sự khuếch tán ánh sáng của các hạt chất lơ lửng. Độ khuếch tán của TSS trong vùng tử ngoại phụ thuộc vào bản chất và kích thước của các hạt vật chất lơ lửng trong nước thải. Muốn xác định chính xác hàm lượng COD bằng phổ UV cần phải lọc các chất rắn lơ lửng hoặc loại trừ bằng các kỹ thuật bổ chính trong phép đo. Đã áp dụng so sánh kết quả xác định COD bằng phương pháp đo quang UV và phương pháp TCVN cho thấy sai số nhỏ hơn 10%. Hệ số chuyển đổi nồng độ của nước thải nhuộm $K_{\text{cod}} = (709 \pm 5)$ mg/l.

Từ khóa: ảnh hưởng của ion, nước thải nhuộm, phổ hấp thụ UV-Vis, TSS, UV-COD.

Chỉ số phân loại 2.4

Đặt vấn đề

Các hợp chất hữu cơ không mang màu có bước sóng hấp thụ cực đại ở vùng tử ngoại UV trong khoảng 200-350 nm. Theo Guoqing Wu [1], kali hydrophthalat có bước sóng hấp thụ cực đại ở $\lambda_{\text{max}} = 254$ nm. Huoliang Kong và Huifang Wu (2006) [2] cũng đã xác định được các hợp chất hữu cơ trong nước thải dệt nhuộm có phổ hấp thụ cực đại ở 254-260 nm. M. Hassouna, F. Theraulaz, C. Massiani [3] đã xác định trực tiếp toàn phần hoặc phân đoạn các bon hữu cơ trong dịch chiết của đất nông nghiệp bằng phổ tử ngoại. M. Sravan Kumar, A. Anton Smith và cs [4] đã phát triển phương pháp xác định Risperidone bằng phổ tử ngoại UV. Nguyễn

Thị Phương Thảo và cs đã nghiên cứu phương pháp xác định COD bằng phổ UV, ứng dụng cho việc xác định COD trong nguồn nước mặt và nước thải công nghiệp sau xử lý [5, 6]. Căn cứ vào phổ hấp thụ của các hợp chất hữu cơ không mang màu ở vùng tử ngoại nên có thể xác định hàm lượng nhu cầu oxy hóa học COD của các nguồn nước bằng phổ UV với bước sóng đặc trưng $\lambda = 254$ nm.

Tuy nhiên, để xác định nhu cầu oxy hóa học của một số loại nước thải, cần phải tính đến các chất hữu cơ không mang màu và cả các loại hợp chất hữu cơ mang màu, có bước sóng hấp thụ cực đại ở vùng khả kiến, $\lambda = 400-700$ nm. Sau quá trình xử lý hóa học như Fenton với H_2O_2 , keo tụ, tủa bông... màu

*Tác giả chính: Tel: 0912141580; Email: nqt79@yahoo.com

STUDY ON ADSORPTION SPECTRUM IN DYEING WASTE WATER AND INFLUENCES OF SOME IONS ON DETERMINATION OF COD BY 254 NM UV ADSORPTION SPECTRUM

Summary

In this study of COD measurement by UV-254 nm, the UV-Vis spectrums of some organic compounds in dyeing wastewater as well as the influence of the ions such as NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} and TSS have been investigated. The results have shown that organic compounds in dyeing wastewater have been absorbed in both UV and Vis ranges, optimally absorbed at the UV range of 254 nm. After oxidation by Fenton for these wastewaters, the UV spectrums have not been changed, meanwhile visible spectrums have been moved at the wavelength from 600 nm to 360 nm (using violet dye color), from 540 nm to 360 nm (using pink) and from 620 nm to 340 nm (using black) and changed into UV range.

The ion effect has been insignificant with the concentration from 0 to 300 mg/l. From 30 mg/l upwards, TSS has affected remarkably the COD measurement because of the light diffusion. The diffusibility of TSS depends on the property and size of TSS matters in water. Therefore, in order to measure COD by UV method, the filtration and/or calculation are possible to be conducted.

The difference is less than 10% as compared between the COD measurement using UV method and TCVN method. The coefficient of COD concentration calculation has been determined $K_{\text{COD}} = (709 \pm 5) \text{ mg/l}$.

Keywords: dyeing wastewater, ion effect, TSS, UV-COD, UV-Vis spectrum.

Classification number 2.4

của nước thải sẽ thay đổi hoặc biến mất. Khảo sát này chứng minh nước thải nhuộm sau xử lý bằng phương pháp oxy hóa khử bằng Fenton thì phổ của các hợp chất hữu cơ không mang màu không dịch chuyển, nhưng phổ của các hợp chất hữu cơ mang màu bị dịch chuyển và giảm đi rõ rệt trong vùng bước sóng khả kiến. Chính vì vậy, để xác định nhu cầu oxy hóa học COD của nước thải dệt nhuộm sau xử lý chỉ cần xác định đo phổ trong vùng tử ngoại UV = 254 nm.

Các yếu tố có thể gây ảnh hưởng đến độ hấp thụ quang của các hợp chất hữu cơ như nồng độ các ion (NO_2^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , NH_4^+), hàm lượng TSS đều được khảo sát trong nghiên cứu này.

Kết quả thu được đã áp dụng để xác định hàm lượng COD trong một số loại nước thải thực tế. Áp dụng giá trị của hệ số chuyển đổi nồng độ K được xác định bằng thực nghiệm và áp dụng theo công thức:

$$\text{COD} = K \cdot A$$

Trong đó: K là hệ số chuyển đổi nồng độ tính theo mg/l và A là độ hấp thụ quang của nguồn nước ở bước sóng UV = 254 nm. Kết quả xác định COD bằng phương pháp đo phổ UV được so sánh với phương pháp xác định COD theo TCVN 6491-1999.

Thực nghiệm

Hóa chất: hóa chất nhuộm gồm: màu tím - loại thuốc nhuộm axit (Acid Violet 7), màu đen (Disperse Black EXFS) - thuốc nhuộm phân tán, màu hồng (Disperse Pink R3L) - thuốc nhuộm phân tán được cung cấp tại làng nghề lụa Vạn Phúc (Hà Nội). Nước thải gồm: nước thải sau nhuộm bằng các hóa chất nhuộm trên, nước thải nhuộm sau xử lý Fenton và nước thải của Công ty TNHH nhuộm HY. Hóa chất phân tích, PA gồm: các muối KNO_3 , KNO_2 , NH_4Cl , Na_2SO_4 , BaCl_2 , axit H_2SO_4 , kali hidrophtalat, $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 của Hãng Merck (CHLB Đức). Dung dịch chuẩn COD được pha từ kali hidrophtalat ($\text{KC}_8\text{H}_5\text{O}_4$) của Hãng Merck, với nồng độ dung dịch gốc: 1000 mg/l. Các dung dịch làm việc được pha từ dung dịch gốc với các nồng độ 0; 50; 100; 150; 200; 250 mg/l. Nồng độ chuẩn gốc các ion khảo sát như: NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} : 1000 mg/l. Dung

dịch làm việc được chuẩn từ dung dịch gốc này với nồng độ: 0; 50; 100; 150; 200; 250; 300 mg/l. Dung dịch chuẩn TSS được cung cấp bởi VINALAB (Việt Nam), ống chuẩn 200 mg. Hóa chất xác định COD: axit sunfuric: 1 mol/l của Hãng Merck, bạc sunfat-axits sunfuric 1% ống chuẩn của Việt Nam, kali dicromat: 0,040 mol/l chứa muối HgSO_4 từ hóa chất PA của Hãng Merck, sắt (II) amoni sunfat: 0,12 mol/l hóa chất PA của Hãng Merck. Dung dịch chỉ thị Feroin: pha từ hỗn hợp sắt (II) sunfat ngậm $7\text{H}_2\text{O}$ và 1,10- Phenantrolin. H_2O . Phương pháp xác định COD theo TCVN 6491:1999 [7], với hàm lượng từ 30 mg/l đến 700 mg/l. Xác định hệ số chuyển đổi nồng độ K_{COD} của nước thải nhuộm bằng tỷ số giữa $\text{COD}_{\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7}$ và độ hấp thụ quang Abs ở vùng UV, $\lambda = 254 \text{ nm}$, $K_{\text{COD}} = \text{COD}/A$.

Thiết bị, dụng cụ: bếp phân hủy mẫu COD của Hãng Hach DR-2100 (Mỹ); máy đo quang UV-Vis Shimadzu 2540 (Nhật Bản) dải sóng $\lambda = 190\text{-}1100 \text{ nm}$; máy đo UV-COD đơn giản (Việt Nam); thiết bị đo TSS với dải đo 5-500 mg/l của Hãng KRK (Nhật Bản); Buret 10 ml, các loại pipet, pyrex, bình định mức và các dụng cụ thông thường trong phòng thí nghiệm khác.

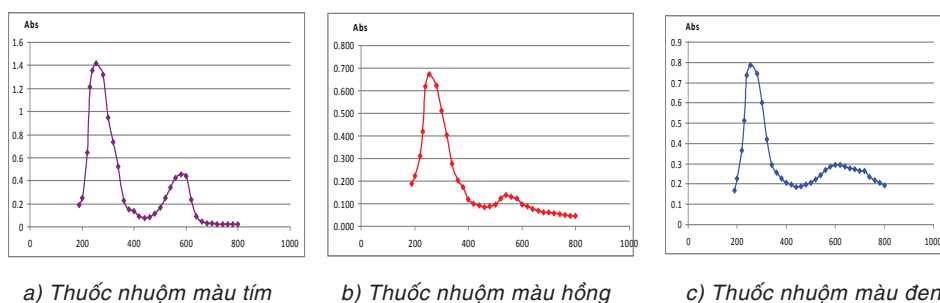
Thực nghiệm: pha dung dịch nhuộm nồng độ 50 mg/l; đo phổ hấp thụ của các dung dịch nhuộm trên trước và sau khi nhuộm, sau khi xử lý bằng Fenton trong vùng bước sóng UV/Vis = 190-800 nm; khảo sát ảnh hưởng của các ion NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} và TSS đối với phổ của các chất hữu cơ ở bước sóng UV thông qua giá trị COD đo bằng thiết bị UV-COD của Việt Nam; xác định phổ của nước thải công nghiệp thực tế và hàm lượng COD bằng phổ UV; độ lặp lại của một dụng cụ UV-COD và độ sai lệch giữa 5 hệ thiết bị UV-COD cũng được khảo sát và trình bày

trong bài báo này.

Kết quả và thảo luận

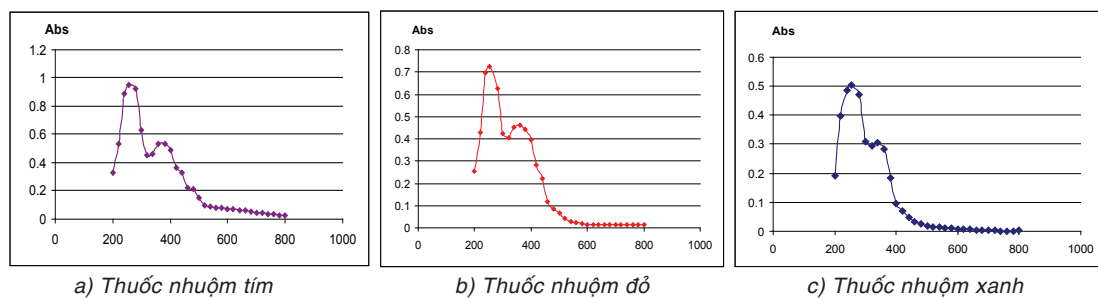
Khảo sát phổ hấp thụ của các hóa chất nhuộm

Kết quả khảo sát phổ hấp thụ của các chất hữu cơ trong các thuốc nhuộm tinh khiết với màu khác nhau cho thấy, các hóa chất nhuộm được khảo sát đều có độ hấp thụ quang cực đại ở bước sóng UV từ 240-260 nm (thuốc nhuộm màu tím có độ hấp thụ quang cực đại ở $\lambda = 254$ và 580 nm, màu hồng có bước sóng cực đại $\lambda = 254$ và 540 nm, màu xanh có bước sóng cực đại ở $\lambda = 280$ và 600 nm) và độ hấp thụ quang đều rất thấp ở vùng bước sóng VIS từ 400-700 nm. Cường độ màu của các hóa chất nhuộm ở vùng UV cao hơn 2,5-4,0 lần vùng nhìn thấy.



Hình 1: phổ của thuốc nhuộm trước và sau nhuộm của các hóa chất nhuộm trong vùng phổ UV/Vis

Sau quá trình nhuộm và xử lý bằng Fenton, phổ hấp thụ quang của các hóa chất nhuộm không thay đổi ở vùng sóng UV, nhưng trong vùng nhìn thấy, các phổ cực đại hầu như bị dịch chuyển về bước sóng $\lambda < 400 \text{ nm}$, nước thải có thể có màu hơi vàng, nhưng cường độ màu thấp. Điều đó cho thấy, nếu xác định COD chỉ trong vùng sóng UV là có thể chấp nhận được.



Hình 2: phổ vùng Vis của nước thải nhuộm sau khi xử lý Fenton

Khảo sát ảnh hưởng của các ion

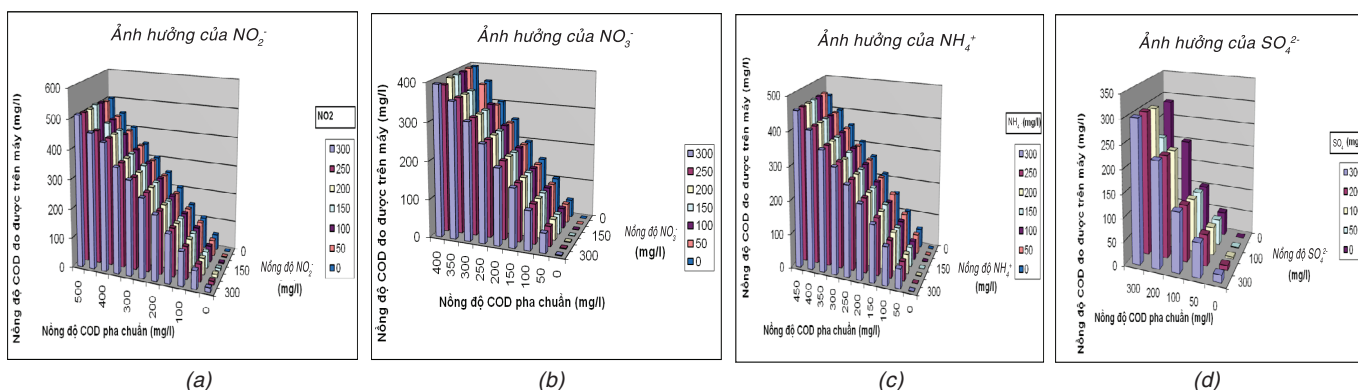
Trong một dãy các mẫu có chứa hàm lượng COD từ 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/l COD chuẩn, cho lần lượt dãy thí nghiệm có nồng độ thay đổi NO_2^- mg/l từ 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300 mg/l vào dung dịch trên theo hình 3. Kết quả cho thấy, các ion NO_3^- , NO_2^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} có độ hấp thụ quang ở bước sóng UV = 254 nm là rất nhỏ, Abs: từ 0,001 đến 0,018 đối với NO_3^- từ 0-300 mg/l, Abs từ 0,004 đến 0,07 đối với NO_2^- từ 0-300 mg/l, Abs từ 0,004 đến 0,013 đối với NH_4^+ cũng từ 0-300 mg/l và Abs từ 0,005 đến 0,020 đối với SO_4^{2-} . Tương đương COD tăng từ 0-3 mg/l (cho NO_3^-), từ 0-4 mg/l (cho NO_2^-), từ 0-6 mg/l (cho NH_4^+) và từ 0-2 mg/l (cho SO_4^{2-}). Với kết quả trên, có thể nói các ion nhóm nitơ không gây ảnh hưởng đáng kể đến việc xác định COD bằng phương pháp UV. Hệ số phụ thuộc giữa giá trị COD lên hàm lượng NO_2^- , NO_3^- , và NH_4^+ có giá trị từ $1,10^{-3}$ (của NH_4^+ và NO_3^-) đến 0,05 đối với NO_2^- . Điều đó có thể thấy, nhu cầu oxy hóa học COD của NO_2^- cao hơn so với NO_3^- và NH_4^+ . Hình 3a, 3b, 3c, 3d là kết quả khảo sát ảnh hưởng của các NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ và SO_4^{2-} tới hàm lượng COD bằng phương pháp đo quang vùng tử ngoại UV.

Bảng 1: khảo sát sự phụ thuộc giữa TSS lên Abs với COD khác nhau ($K = 160 \text{ mg/l}$)

COD (mg/l)	0	50	100	150	200	250	300	400
TSS= 0 mg/l	-	48	102	152	197	257	303	398
50	11	62	109	160	216	263	315	415
100	20	74	119	173	222	278	319	423
150	32	84	132	186	235	284	335	436
200	42	93	145	196	247	298	347	445
250	57	101	160	207	261	307	361	460
300	67	117	173	220	274	315	370	472

Kết quả bảng 1 cho thấy, khi hàm lượng COD không đổi thì giá trị COD trong vùng UV phụ thuộc vào nồng độ TSS; ngược lại, khi TSS không đổi, giá trị COD trong vùng UV phụ thuộc vào nồng độ COD trong mẫu. Khi có mặt cả hai thành phần COD và TSS, COD trong vùng UV sẽ là tổng của mật độ quang Abs do COD hấp thụ và mật độ quang ảo do sự tán xạ ánh sáng của TSS gây ra.

Muốn loại trừ ảnh hưởng của TSS có thể dùng 2 cách: 1) Lọc bỏ TSS chỉ xác định COD; 2) Thực hiện phương pháp bổ chính trên máy bằng phần mềm toán học hoặc phần cứng của thiết bị [4, 5, 6].



Hình 3: kết quả khảo sát ảnh hưởng của NO_2^- (a), NO_3^- (b), NH_4^+ (c) và SO_4^{2-} (d) trong phương pháp xác định UV-COD

Theo Định luật Lambert-Beer, dung dịch mẫu phải trong suốt, các hạt vật chất lơ lửng TSS sẽ gây cản trở đến độ truyền qua của nguồn sáng. Vì vậy, sẽ tạo nên độ hấp thụ quang ảo do sự tán xạ ánh sáng của các hạt TSS. Ảnh hưởng của hàm lượng TSS là ảnh hưởng dương, khiến cho độ hấp thụ quang (Abs, A) trong vùng phổ UV tăng khi nồng độ TSS tăng. Bảng 1 là kết quả khảo sát ảnh hưởng của hàm lượng TSS lên độ hấp thụ quang Abs trong vùng sóng UV.

Kết quả phân tích UV-COD mẫu thuốc nhuộm thực tế

Để xác định hàm lượng COD trong các nguồn nước, phương pháp đo quang phổ vùng UV đã được thực hiện, hệ số chuyển đổi nồng độ K được xác định bằng tỷ lệ COD/Abs trong vùng UV. Hàm lượng COD của nước thải nhuộm được xác định bằng phương pháp tiêu chuẩn $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$. Độ hấp thụ quang Abs được đo ở vùng UV. Sử dụng hệ số chuyển đổi nồng độ xác định được bằng thực nghiệm $K = 709$

mg/l, áp dụng để phân tích nước thải nhuộm tại Công ty TNHH nhuộm HY. Hàm lượng TSS được loại bằng phương pháp lọc cơ học với giấy lọc có kích thước 10-15 μm . Kết quả đo được trong tháng 9.2013 (NT1, NT2, NT3, NT4) và tháng 5.2014 (NT5, NT6 và NT7) được thể hiện ở bảng 2. Độ màu của nước thải cơ sở này là 178 và 145 Pt-Co.

Bảng 2: kết quả xác định hàm lượng COD trong nước thải nhuộm sau xử lý

STT	Ký hiệu mẫu	Độ hấp thụ quang Abs, A	COD (mg/l)	Phân tích trong phòng thí nghiệm theo TCVN 6491:1999
Tháng 9.2013				
1	NT1	0,312	223	254
2	NT2	0,299	212	237
3	NT3	0,341	242	236
4	NT4	0,324	230	241
COD trung bình			226,75	242,0
Độ lệch chuẩn			12,58	8,29
Tháng 5.2014				
5	NT5	0,206	146	135
6	NT6	0,192	136	122
7	NT7	0,214	152	144
COD trung bình			144,67	133,67
Độ lệch chuẩn			8,08	11,06

Kết quả bảng 2 cho thấy, cơ sở dệt nhuộm trên vào tháng 9.2013 chưa đáp ứng được theo QCVN13:2008/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt may) [8], độ màu của nước thải sau xử lý cho phép là 150 Pt-Co. Nhưng đến tháng 5.2014, hàm lượng COD đã nhỏ hơn 150 Pt-Co, đạt tiêu chuẩn cho phép của nước thải dệt nhuộm sau xử lý. Sai số giữa phương pháp xác định UV-COD và phương pháp tiêu chuẩn và độ lệch chuẩn giữa các lần đo nằm trong khoảng nhỏ hơn 10%. Kết quả này có thể chấp nhận được.

Kết luận

Đã tiến hành khảo sát phổ hấp thụ của một số hợp chất hữu cơ trong nước nhuộm trước, sau nhuộm và nước thải nhuộm sau xử lý. Kết quả cho thấy, đo COD bằng độ hấp thụ quang trong vùng tử ngoại UV là phù hợp.

Đã khảo sát ảnh hưởng của các ion vô cơ NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} và TSS đến việc xác định hàm

lượng UV-COD trong mẫu nước. Ở bước sóng $\lambda = 254 \text{ nm}$, các ion NO_2^- , NO_3^- , NH_4^+ , SO_4^{2-} đến 300 mg/l không ảnh hưởng đến việc xác định UV-COD. Nồng độ TSS từ 30 mg/l bắt đầu làm tăng kết quả phân tích UV-COD, ảnh hưởng này hoàn toàn phụ thuộc bản chất của các hạt chất lơ lửng trong nguồn nước, vì vậy cần phải loại bỏ ảnh hưởng bằng cách lọc hoặc bổ chính bằng phần mềm hoặc thiết bị đo.

Đã xác định được hệ số chuyển đổi nồng độ K trung bình của nước thải nhuộm tại một cơ sở là $(709 \pm 5) \text{ mg/l}$. Đã áp dụng vào thực tế để phân tích COD ở hai thời điểm khác nhau, so sánh với giá trị xác định được trong phòng thí nghiệm, sai số là 10%, có thể chấp nhận được.

Tài liệu tham khảo

- [1] Ayrton F Martin, Daniel R Arsand, Carta B Brenner, Luciane Mineeto (2008), "COD evaluation of hospital effluent by mean of UV-spectral deconvolutio", *Clean*, **36(10-11)**, pp.875-878.
- [2] Y.H Lu et al (2006), "UV-Visible Spectroscopic study of the salicylaldehyde benzoylhydrazon and its cobalt complex", *Spectrochim, Act Part A*, pp.146
- [3] M Hassouna, F Theraulaz, C Massiani (2007), "Direct estimation of nitrat, total and fractional water extractable organic carbon (WEOC) in an agricult soil using UV absorbance deconvolution", *Talanta*, **Vol.71**, pp.861.
- [4] M Sravan Kumar, A Anton Smith, G Alagumani Vasagam, A Kottai Muthu and R Manavalan (2010), "Development of Analytical Method for Risperidone by UV Spectrophotometry", *International Journal of Pharma Sciences and Research (IJPSR)*, **Vol.1(2)**, 122-126.
- [5] Nguyễn Thị Phương Thảo và nnk (2014), "Nghiên cứu thiết kế phần mềm bo mạch điện tử đo nhanh COD bằng phương pháp phổ hấp thụ UV-254", *Tạp chí hóa lý và sinh học Việt Nam*, **Số 1, Tập 19**, trang 56.
- [6] Nguyễn Thị Phương Thảo, Nguyễn Quang Trung, Hoàng Việt Hùng, Vũ Ngân Huyền và nnk, *Đề tài cấp thành phố Hà Nội, mã số số 01C-09/03-2012-2*, năm 2012-2013.
- [7] TCVN 6491-1999: Chất lượng nước - Phương pháp xác định hàm lượng COD; TCVN6625-2000: Chất lượng nước - Phương pháp xác định chất rắn lơ lửng.
- [8] QCVN 13:2008/BTNMT (Quy chuẩn kỹ thuật quốc gia về nước thải công nghiệp dệt may).