

DL 2001 COD 水质在线监测仪现场验收的若干问题

梁高亮, 陈灿云, 霍妙霞

(佛山市南海区环境保护监测站, 广东 佛山 528200)

中图分类号: X 830

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2006)03-0047-02

佛山市南海区从 2004 年开始筹建了重点污染源(废水)在线管理系统, 2005 年该区环境保护监测站在开展水质在线监测仪的验收监测时发现了一些问题, 提出了改进建议。

1 问题

安装在辖区内的 7 套在线分析仪的验收结果见表 1。

表 1 COD 水质自动在线分析仪的基本性能与量程漂移值的测定结果

类别	重现性 %	零点漂移 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	量程漂移 %	邻苯二甲酸 氢钾测试 %	样品比对 合格率 %	硫酸亚铁铵 $c/(\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	仪器测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	《国标法》测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$
企业 1	2.5	4.3	4.8	6.5	28.5	0.099 6	341.4	773
企业 2	5.9	0.0	1.8	8.5	29.0	0.100 8	483.7	798
企业 3	2.1	0.0	-1.7	5.1	27.6	0.101 2	374.7	833
企业 4	1.5	0.4	1.7	2.5	6.0	0.099 6	444.7	792
企业 5	2.1	0.0	-2.4	1.9	21.0	0.099 2	440.8	782
企业 6	4.2	1.8	3.6	6.3	18.0	0.099 4	439.8	785
企业 7	3.5	0.9	2.8	5.6	20.0	0.099 6	442.3	788

表 1 表明, 7 套仪器设备的重现性、零点漂移、量程漂移和邻苯二甲酸氢钾测试等指标的测试结果都符合验收要求, 只是样品比对测定的合格率比较低, 并且量程漂移值与 GB 11914-1989《水质化学需氧量测定 重铬酸钾法》(简称《国标法》)的测定值相距甚远。

1.1 仪器测定值与理论值之间存在差异

根据电荷守恒原理, 硫酸亚铁铵在反应中, $\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + e$, $\text{O}^{2-} \rightarrow \text{O} + 2e$, 0.100 0 mol/L 硫酸亚铁铵溶液(1 000 mL)释放 0.1 mol 电子, 即换算为消耗 0.05 mol 氧原子, 故 COD 的理论值为 $0.05 \times 16 \times 1 000 = 800 \text{ mg/L}$ 。7 套仪器的测试结果可见, 用《国标法》测定约为 0.1 mol/L 硫酸亚铁铵时, COD 测定值约为 800 mg/L, 但用仪器测量时, COD 测定值却为 440 mg/L, 只有理论值的 55%。

由于在线分析仪是在 380 nm 处用《国标法》测定反应消耗余下的 Cr^{6+} 吸光度, 并且发生的反应为吸光度降低的负反应, 即随样品 COD 值增加,

吸光度 A 值减小。用硫酸亚铁铵作量程校准液时, 在强酸条件下, Fe^{2+} 可能被氧化成 Fe^{3+} , 反应生成的大量 Fe^{3+} 离子对测量 Cr^{6+} 有正干扰^[1], 溶液颜色会使吸光度提高, 致 COD 测定值偏低。

1.2 比对试验合格率低

在验收过程中, 虽然测试的样品做了平行处理, 但仪器测量结果与《国标法》测量结果之间仍然存在差别, 比对试验的合格率很低, 见表 1。

分析原因, 通常企业排放污水是连续进行的, 但仪器采样点孔径过小(只能通过 $< 0.8 \text{ mm}$ 的悬浮物颗粒), 采样量少($< 10 \text{ mL}$), 而且是瞬时采样。另外, 在 COD 测定中, 水样中的悬浮物和溶胶对 COD 测定值的贡献比较大, 而《国标法》测试往往是连同大颗粒悬浮物一起消解氧化。因此, 仪器的测定结果与《国标法》的测量结果之间存在差别。测定结果见表 2。

收稿日期: 2005-10-17 修订日期: 2006-02-10

作者简介: 梁高亮(1978-), 男, 广东南海人, 工程师, 学士, 从事环境监测工作。

表 2 COD 水质自动在线分析仪不同行业废水的测试结果

类别	比对次数/次	$\rho(\text{COD}) / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对偏差 /%
印染废水	12	65~210	3.0~50.0
皮革废水	10	80~300	8.0~60.0
生活污水	10	40~130	9.5~90.0

印染和皮革两行业的废水往往含有较多的悬浮物,致测定值出现较大偏差,生活污水中的 COD 值一般都较低,在 30 mg/L~75 mg/L 范围,但仪器的测量范围一般是 50 mg/L~300 mg/L,故样品测定值在 < 60 mg/L 时,就会发生严重偏差。另外,当废水中悬浮物过多时,容易堵塞采样泵管或造成管路故障,也使测定结果异常,而当排污企业废水中 COD 浓度变化较大时,仪器需自校正,但实际工作要靠人为操作,也会造成结果偏移。

1.3 仪器日常运行维护的职责不清

在日常生产管理中,在线监测系统的生产单位和排污企业之间互相推委,排污企业不关心仪器是否正常运行,在出现停产维修、停电、停水时,不能及时与管理与维护部门联系,造成仪器意外停止运转,甚至出现故障。仪器生产单位对故障不能及时维修,环保部门的标准曲线校正、溶液配制等工作也不能及时做到位。

(上接第 44 页)

2.2 精密度

根据工作曲线分别用两种分析仪对无氨水和氨氮浓度为 1.00 mg/L 的标液进行检测,该实验采用的两种分析仪的最低检出限分别为 0.08 mg/L 和 0.01 mg/L,结果见表 1。

表 1 连续流动分析仪和氨氮分析仪的精密度的试验结果

仪器	样品	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	标准偏差 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	RSD /%
连续流动 分析仪	无氨水	0.005(y)	0.003	-
	标准溶液	1.013	0.011	1.1
氨氮 分析仪	无氨水	0.04(y)	0.002	-
	标准溶液	1.000	0.012	1.2

从表 1 可见,两种分析仪的空白样均达到预期目的,标样的相对标准偏差 (RSD) 均 < 2%,说明两种分析仪都具有较高的重现性和稳定性。

2.3 准确度

— 48 —

2 建议

(1) 用硫酸亚铁铵作为量程液时,由于保存期较短,临用前必须标定,并且操作烦琐,浓度的变化受环境温、湿度影响很大,建议改用邻苯二甲酸氢钾溶液代替。

(2) 放宽现场实际废水的比对测定指标^[2],当废水 COD 质量浓度 $\leq 50 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $\leq 50\%$;当废水 COD 质量浓度 $> 50 \text{ mg/L}$, $\leq 100 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $\leq 30\%$;当废水 COD 质量浓度 $> 100 \text{ mg/L}$ 时,相对误差 $\leq 20\%$ 。

(3) 明确排污企业、仪器生产单位和环保部门在仪器日常管理上的职责,对排污企业人员适当培训,仪器应有保护设施,避免无关人员直接接触,防止数据人为更改。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版, 2002.
- [2] 李艳红. 废水 COD 在线监测系统现场比对试验及管理的几点建议 [J]. 中国环境监测, 2005, 21(4): 33-35.

本栏目责任编辑 张启萍

分别用两种分析仪对实际水样进行加标回收检验,其中水样取 50 mL, 标液取 0.5 mL, 结果见表 2。

表 2 样品加标回收试验 (n=6)

仪器	水样底值 $m / \mu\text{g}$	加标量 $m / \mu\text{g}$	测得总量 $m / \mu\text{g}$	回收率 /%
连续流动分析仪	9.0	10.0	18.3	93.0
氨氮分析仪	9.0	10.0	18.5	95.0

表 2 可见,两种仪器加标回收率都在 90%~110% 之间,符合《环境水质监测质量保证手册》要求。两种方法的统计检验见表 3。

表 3 两种方法的统计检验

t 检验		F 检验		r 检验	
t	$t_{0.05}(30)$	F	$F_{0.05}(30, 30)$	r	$r_{0.05}(30)$
0.747	2.042	0.60	1.84	0.8984	0.3494

结果表明,氨氮分析仪和连续流动分析仪测定地表水中氨氮,均具有高准确度和精密度等优点。