

COD 连续在线监测仪的测定方法与标准方法分析结果比对

王瑞慧, 杨光, 陈立新, 张亚茹, 张子凡
(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

中图分类号: X 830. 2 文献标识码: C 文章编号: 1006-2009(2006)05-0049-02

对废水中 COD 的连续在线监测, 不同原理监测仪器的测定结果与标准分析方法之间存在差异^[1-3], 而且各种废水成分复杂多样, 现场环境温度和湿度的变化, 也是影响测定结果的因素。通过比对测量, 可以确定连续在线监测数据与标准分析方法测量数据之间的相关性参数, 确保数据的可靠溯源。南京市污染源在线自动监测系统采用的 COD 连续在线监测仪的品种较多, 为此, 进行了 COD 连续在线监测仪的仪器测量结果与人工监测结果的比对分析。

1 实验

1.1 测定方法

GB 11914-1989《水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法》(简称《国标法》); HBC 6-2001《化

学需氧量 (COD) 在线监测仪器环境保护产品认定技术要求》(简称《技术要求》)。

1.2 测试条件

环境温度: 在 0℃ ~ 40℃ 之间, 测试期间的温度变化在 ±5℃ 以内; 湿度: 相对湿度在 85% 以内; 大气压: 86 kPa ~ 106 kPa 电压: 交流 220 V ± 10%; 电源频率: 50 Hz ± 1%。

2 结果与讨论

按照《技术要求》进行了 COD 连续在线监测仪与《国标法》废水样品的比对测试。COD 连续在线监测仪的重现性、零点漂移、量程漂移和标准样品测试结果见表 1, 标准试液测试相关性和废水样品比对测试结果见表 2。

表 1 COD 连续在线监测仪重现性 (相对标准偏差)、零点漂移、量程漂移和标准样品测试结果

序号	仪器 型号	相对标准偏差 %		零点漂移 mg	量程漂移 %	标准样品 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	测定值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	相对误差 %	是否 达标
		50 ^①	100 ^①						
1	DL-2001	1.11	1.95	2.67	4.23	121	120	0.83	是
2	HD02-I	2.19	1.48	5.00		72	76	5.56	是
3	Cleaniv	0.59			0.20	100	111	11.0	是
4	EST-2001	1.27	1.99	2.00	0.10	121	129	6.61	是
5	HBCOD-I	1.20	2.50	1.33		100	103	2.50	是
6	WJK-III	0.84	0.38	0.0	0.20	139	138	0.72	是
7	Elx-100		4.26	1.65	6.81	123	123	0.0	是

① 50 和 100 的单位为 mg/L。

由表 1 可知, COD 连续在线监测仪的重现性、零点漂移、量程漂移和标液试验的测试结果与《技术要求》的规定相符。部分企业 COD 连续在线监测仪现场比对测试结果的相对偏差超出了《技术要求》的规定, 影响因素为:

(1) 没有做到“四个同一”, 在废水现场比对测试过程中, 要求比对的废水样品必须是同一地点、

时间、容器、水样, 才能保证比对测试结果的可比性。

(2) 分析方法的差异直接影响比对测试的结果, 如某集团化工厂安装的 COD 连续在线监测仪

收稿日期: 2005-00-00 修订日期: 2006-09-13

作者简介: 王瑞慧 (1957-), 男, 辽宁北票人, 工程师, 大专, 从事环境监测工作。

表 2 COD 连续在线监测仪标准试液测试相关性和废水样品比对测试结果

序号	仪器型号	相关曲线	相关系数	废水性质	相对偏差 %	相对满量程误差 % ^④
1	DL-2001	$y = 0.260 + 1.023x$	0.999 6	纺织废水	9.35 ^①	1.21
2	HD02-I	$y = 3.723 + 0.996x$	0.996 3	电子废水	11.6 ^①	2.28
3	Cleanuv	$y = -8.81 + 1.0573x$	0.996 3	化工废水	45.4 ^①	14.4
4	EST-2001	$y = -3.429 + 1.024x$	0.998 2	化工废水	12.5 ^①	5.83
5	HBCOD-I	$y = 1.033x$	0.998 4	化工废水	34.7 ^②	1.75
6	WJK-III	$y = -2.747 + 0.992x$	0.999 1	化工废水	4.30 ^③	0.76
7	Elx-100	$y = -3.419 + 1.014x$	0.998 6	化工废水	2.56 ^③	0.26

①废水样品质量浓度 > 100 mg/L, 相对偏差 ≤ 20%; ②废水样品质量浓度 ≤ 50 mg/L, 相对偏差 ≤ 50%; ③废水样品质量浓度 > 50 mg/L, 且 ≤ 100 mg/L, 相对偏差 ≤ 30%; ④相对满量程误差 ≤ 5%。

是美国某公司生产的, 采用的方法是 UV 光谱法。

(3) 在比对测试过程中, COD 连续在线监测仪的取样方法与手工分析的取样方法应该保持一致。另外, 当废水样品中悬浮物浓度很低时, 对分析结果影响较小, 但是, 当悬浮物浓度较高, 取样方式不一致时, 会直接影响比对测试的结果。

(4) 当废水中悬浮物的浓度较高、水质较差时, 仪器使用一段时间后, 管路的洁净度有所降低, 会对 COD 测试结果有影响。

(5) 操作人员的业务素质及对 COD 连续在线监测仪的操作熟练程度, 对测试结果也有影响。

[参考文献]

- [1] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法指南》编委会. 水和废水监测分析方法指南[M]. 上册. 北京: 中国环境科学出版社, 1990.
- [2] 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. 北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [3] 刁凤鸣, 徐建平. 重铬酸钾分光光度法测定 COD 的改进[J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 31.

本栏目责任编辑 张启萍

(上接第 28 页)

表 3 对照试验结果

样品	青菜	韭菜	空心菜	葱	萝卜	土豆	黄瓜	辣椒	茄子	四季豆
干灰化法测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	75.68	29.65	56.43	126.9	3.64	44.57	7.53	33.61	21.78	20.18
微波消解法测定值 $\rho/(\mu\text{g} \cdot \text{L}^{-1})$	85.58	37.02	64.72	124.0	3.93	52.99	7.44	38.53	25.11	20.88
相对误差 %	-12.3	-22.1	-13.7	2.3	-7.6	-17.2	1.2	-13.6	-14.2	-3.4

从表 3 可知, 除韭菜外, 其他蔬菜测定结果的相对误差均在 ±20% 之内。根据 t 检验, $t = 2.137$, $t_{0.05(9)} = 2.31$, $t < t_{0.05(9)}$, 表明两组数据无显著差异。

3 结论

采用微波消解 - ICP - OES 法测定蔬菜中的镉, 方法精密度和准确度均较好。微波消解法与干灰化法的测定结果经 t 检验无显著差异, 而微波消解具有省时、节能、损耗低等优点。

[参考文献]

- [1] KINGSTON H M. Microwave are energy for acid decomposing at elevated temperatures and pressures using biological and boron cal

samples[J]. Anal Chem, 1986, 58: 2534.

- [2] 谢华林. 微波消解电感耦合等离子体发射光谱法同时测定水产品中铅镉汞砷硒有害元素的研究[J]. 食品科学, 2002, 23(2): 108-110
- [3] OZSEF H L, KIARA P, AGNES M, et al. Determination of the distribution of elements as a function of particle size in aerosol samples by sequential leaching[J]. Analyst 1998, 123: 859-863.
- [4] 谢华林. 微波消解 - ICP - AES 法测定涂料中有毒金属元素总量[J]. 涂料技术与文摘, 2004, 25(2): 29-30
- [5] 陈丰, 刘芳. 微波消解 - ICP - AES 法测定土壤中的环境有效态金属元素[J]. 上海环境科学, 2003, 22(2): 969-970.
- [6] 高, 孙翌, 于卫荣, 等. 微波消解 ICP - AES 法测定城市污水中 11 种元素[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(3): 29-30.