

水质 COD 在线监测仪器与实验室 分析方法差异比较

陆 烽, 武 超

(江苏省环境监测中心, 南京 210036)

摘要: 目前, 自动在线监测系统已被广泛用于环境管理和环境监测中, 在线监测系统必将成为未来智能化监测的发展方向; 就 COD 在线监测仪器与实验室分析方法进行比较, 提出了减少分析差异的措施。

关键词: COD 分析; 在线监测; 差异

中图分类号: X853 文献标识码: A 文章编号: 1008-9500(2009)12-0027-03

Water Quality COD On-line Monitoring Instrument and Laboratory Analysis Method Difference Comparison and Analysis

Lu Feng, Wu Chao

(Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing 210036, China)

Abstract: Currently automatic on-line monitoring systems have been widely used in environmental management and environmental monitoring, on-line monitoring system will move in the direct of intelligent monitoring systems in future. In this paper, COD on-line monitoring equipment and laboratory analysis methods were compared, meanwhile put forward measures to reduce differences of the analysis.

Keywords: COD analysis; on-line monitoring; differences

化学需氧量(COD)是监测水体中受还原性物质污染的综合指标, 主要是监测受有机物污染的综合指标。目前江苏省已在省级以上污染源排放口安装了 COD 在线监测系统, COD 的实验室与在线监测方法存在着较大的差异。比较 COD 在线监测仪器与实验室分析方法的差异, 提出减少分析差异的措施。

1 实验室测定 COD 方法

在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液, 并在强酸介质下以银盐作催化剂, 经 2h 沸腾回流后, 以试亚铁灵为指示剂, 用硫酸亚铁铵滴定水样中未被还原的重铬酸钾, 由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

取 20 mL 混合均匀的水样置于 250 mL 回流锥形瓶中, 加入 10 mL 重铬酸钾标准溶液及数粒玻璃珠, 连接冷凝管, 从冷凝管上口加入 30 mL 硫酸—硫酸银溶液, 混匀后加热回流 2h(反应温度为 146 ℃, 自开始沸腾计时)。冷却后以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵溶液滴定至红褐色。同时以 20 mL 蒸馏

水按同样步骤作空白试验, 以硫酸亚铁铵溶液消耗量计算结果。

回流加热温度为 146 ℃, 硫酸浓度为 9 mol/L, 活度系数为 0.72, 电极电位 $E=1.55$ V。由此可见, 在上述反应条件下, 具有较高的氧化能力, 足以使众多有机化合物的氧化率达 95%~100%。

2 在线监测仪器方法

目前, 在线 COD 分析仪采用的分析方法主要有重铬酸钾氧化法、燃烧氧化—非分散红外法(TOC 法)、电化学法和紫外吸收法(UV 法)。

2.1 重铬酸钾法

在微机的控制下, 将水样与重铬酸钾溶液和浓硫酸混合, 加入硫酸银作为催化剂。混合液在大约 165 ℃条件下经过短时间的回流(一般小于 0.5 h), 水中的还原性物质与氧化剂发生反应, 通过测量氧化剂的消耗量(光度法或滴定法), 从而计算出水样中的 COD 浓度。重铬酸钾法按照检测方法又可以分为重铬酸钾光度法和重铬酸钾滴定法。

2.2 燃烧—非分散红外法(TOC 法)

收稿日期: 2009-10-23

作者简介: 陆 烽(1968-), 男, 江苏南京人, 高级工程师, 从事环境监测与管理工作。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

在催化条件下对水样进行高温燃烧,水样中的有机物氧化为二氧化碳,通过测量二氧化碳的量来测量水中有机物的浓度,该方法一般用于测量水中总有机碳(TOC)。

2.3 电化学法

利用羟基作为氧化剂,用工作电极测量氧化水样时消耗的工作电流,然后计算出水样中的COD值。羟基的氧化电位比其他氧化剂高,因而可以氧化一些难以氧化的有机组份。

2.4 紫外吸收法(UV法)

根据有机物对紫外光长有吸收作用来进行测量,通过直接测量254 nm处水样的吸光度,从而计算水中有机物的含量。对于水样中有机物对紫外有吸收且组成成分不变的水样,通过紫外(UV)吸收法的测定值与COD有某种相关关系,可以用最小二乘法拟合曲线换算成COD。

3 实验室测定方法与在线监测仪器监测方法主要差异及对监测结果的影响

3.1 氧化剂不同对监测结果的影响

实验室分析方法采用重铬酸钾作为氧化剂,而在线监测仪器采用羟基、燃烧、臭氧等作为氧化剂,UV法不用氧化剂而直接测量。

电极电势是比较氧化性的数量重要标准。羟基自由基具有极强的电子能力,即氧化能力,氧化电位2.8 V,是自然界中仅次于氟的氧化剂。重铬酸钾/铬离子氧化电位是1.23 V。臭氧具有极强的氧化能力,在水中的氧化还原电位2.07 V,它的氧化能力高于氯(1.36 V)、二氧化氯(1.5 V)。

氧化剂不同,其对水体中还原性物质的氧化能力就不同,氧化率也就不同,从而直接影响最终的分析值。就氧化能力而言,燃烧法氧化率最高为100%;羟基、臭氧氧化率次之;然后是重铬酸钾为90%~95%,UV法采用紫外光照射的方法,氧化率为0。对于容易氧化的有机物而言(如葡萄糖),采用不同的氧化剂其消耗量折合成氧的量是相同的,得到的结果也是相同的。而对于难消解的有机物(如多环芳烃),则氧化率越高,折合成的耗氧量也就越高,得到的值也就越高。

3.2 消解方式、温度、时间不同对监测结果的影响

实验室分析方法将回流瓶放置于电炉上进行加热消解,反应温度在146℃左右,消解时间为2 h。

采用重铬酸钾为氧化剂的在线监测多采用加热棒加热,敞口常压消解,或用微波加热,密闭加压消解,反应温度在165℃左右,加热时间在8 min~30

min之间。

利用TOC法的在线监测仪,多采用燃烧炉催化燃烧方法,加热温度在650~1 000℃左右,加热时间1 min~3 min。

电化学法在线监测无需加热,反应时间在1 min~3 min,整个测量过程一般在5 min左右完成。UV法在线监测无需加热,可做到实时测量。

现行大多数在线监测仪采用加热棒加热敞口常压消解方式,由于消解液中提高了酸的浓度,其消解温度较实验室回流法有所提高,消解效率也较实验室法高,消解时间大大缩短。微波加压的消解效果要好于加热棒加热方式,但其制造成本相对较高。

对于加热消解的方式而言,消解时间越长,消解温度越高,消解也就越充分,测得的值也就越高。

3.3 样品和试剂用量不同对监测结果的影响

实验室分析方法取20 mL水样、10 mL重铬酸钾标准溶液、30 mL硫酸-硫酸银溶液。

采用重铬酸钾为氧化剂的在线监测仪器取3.3 mL水样、4.7 mL重铬酸钾标准溶液、8 mL硫酸-硫酸银溶液。

燃烧法(TOC法)的在线监测仪器取10 mL水样、50 μL盐酸。

羟基氧化法在线仪器通常采取10 mL水样、20 mL硫酸钠、15 mL电解液。

由于分析方法的不同,所用试剂的种类及用量自然不尽相同。但水样样品的摄入量,关系到采样水样的代表性。一般,水样的摄入量越大,采集的水样越具代表性,水样计量系统的误差对测量精度带来的影响就越小。

3.4 终点判定(检测)方法不同

实验室是以试亚铁灵作指示剂,用硫酸亚铁铵溶液滴定至红褐色,由消耗的硫酸亚铁铵的量换算成消耗氧的质量浓度。

采用重铬酸钾为氧化剂的在线监测仪器(光度法)通常采用发光二极管测定消解后水样,根据透过光线强弱折算COD值。

燃烧法(TOC法)在线监测仪器是利用红外分析仪测定CO₂量,算出TOC值,折算COD含量。采用羟基氧化的仪器是通过工作电极的电流的变化,折算水中COD含量。

3.5 样品预处理不同对监测结果的影响

COD分析方法是样品采集并固定后带回实验室分析,分析时将样品混匀后回流滴定。水质在线监测仪多采用潜水泵或自吸泵将水样从污水渠采集到仪器旁,再通过蠕动泵将定量水样加入仪器内,多

在水样采集的源头或进仪器前加装过滤装置。

水质在线监测系统是在现场分析,且实现了自动化,仪器管路口径偏小,为预防堵塞对样品进行了过滤,将样品中颗粒物排除在分析之外,因此在线监测分析值普遍低于实验室分析方法。

4 建议

4.1 针对不同的水质情况选择合适的监测方法

对于地表水或低浓度污水的自动监测,可优先选择 TOC 法。TOC 法利用高温燃烧进行氧化,有机物氧化率几乎达到 100%,其检测限较低,在低值测量有较好的分辨率及重现性。

对于无悬浮颗粒、成份稳定、无色透明的水体,优先选择 UV 计法。水质成分较稳定的水体,其溶解态有机物对特定波长(254 nm)的紫外光吸收有较高的重现性,较容易通过吸光度值折算成 COD 值,且无需反复标定线性。由于乙醇、糖类、有机酸等为不具有紫外吸光性的有机物,UV 法不适于含此类有机物废水的测量。

对于高氯污水(氯离子浓度大于 5 000 mg/L)、海水的测量,宜采用 UV 法或 TOC 法,这是由于氯离子燃烧不会产生 CO₂。

对于一般工业废水,水质成分经常发生变化,氯离子浓度不高于 5 000 mg/L 的水体,宜采用重铬酸钾氧化方法,只有这种方法和国标法最接近,具有较

广泛的适用性。

4.2 定期线性校正

在线监测分析与实验室分析方法存在诸多差异,为了取得与实验室分析值较好的一致性,定期的线性校正是非常必要的,一般需要每周校正一次。其方法一般采用监测仪与实验室同时测量同质水样,用实验室测量值来修正测仪的测量值的方法来进行。最好所测水样为多组,且浓度有一定的差距,可保证仪器在较大的范围内与实验室有较好的一致性。

4.3 弥补分析原理的劣势

对于 UV 法、TOC 法、电极法等需要通过相关性折算到 COD 的测量方法,需较重铬酸钾氧化方法更为关注水质成分的变化,更加频繁地进行定期线性校正工作。对于重铬酸钾氧化方法的测量方法,则应更多的关注水体中氯离子浓度的变化,根据氯离子的浓度及时调整掩蔽剂(硫酸汞)的加入比例。

4.4 取样保持一致

进行实验室分析时,应注意取样时尽量保持取样深度与监测仪采样头相同,吸取水样前充分摇匀吸取混合样,而非上清液。在线监测仪进行取样时,不宜对水样进行过于精细的过滤处理,一般过滤孔径应不小于 10 目,在监测仪进样前应使管道内的水体充分循环置换,使得进入仪器的水样具有代表性。

(责任编辑/王博琼)

地方动态

慈溪市金属回收公司甘当整治冒牌劣质产品“配角”

一踏进浙江省慈溪市金属回收有限公司,就能看到在该公司的报废车辆拆解场堆放着数 10 捆劣质棉絮(黑心棉)。这是该公司配合当地城管、质监、工商等执法部门在前不久开展的“十小”行业产品质量安全整治中收缴运来后,准备集中销毁的。该公司甘当执法部门整治劣质冒牌产品“配角”,成为报废车辆拆解回收行业新鲜事,也为报废车辆拆解回收行业深化服务,探索新的经济增长点,提供了一个很好的范例。

据公司负责人介绍,公司在抓好开拓经营,强化发展的同时,不忘社会责任,为社会服务。近年来,曾多次协配合相关执法部门参与市场和行业整治工作.尤其是配合质监、工商、城管等执法部门组织的

“十小”行业产品质量安全整治和“两无”(无证无照)整治和规范工作,这不仅净化了社会环境,规范了经营秩序,维护了人民群众的切身利益,同时,与这些执法部门配合,联手整治,又由该公司担负整治中罚没物品的运输和集中处理、销毁工作,也为公司创造了一笔较为可观的经济效益。据初步统计,今年共联运在“十小”行业产品质量安全整治中罚没收缴的黑心棉、饮水机、电暖宝、减压阀、火花塞、活塞环、轴承等各类冒牌伪劣物品达 5 吨。这些罚没物品通过分类、拆解、销毁后剩余部分还能创造一定的经济价值,成为公司经营中又一个新的经济增长点。

(慈 回)