

·测试、试验与仿真·

水质化学需氧量(COD)检测技术与系统研究

李 丹¹, 郝富国², 蔡宗岐¹, 冯巍巍¹

(1.中国科学院烟台海岸带研究所, 山东 烟台 264003; 2. 烟台东润仪表有限公司, 山东 烟台 264003)

摘要:研究的水质COD在线检测系统是根据朗伯-比尔定律来测试水样COD浓度,系统采用双光路设计,并选用可变光程流通池来满足在不同水体测试的要求。通过本系统检测得到的5组水样COD浓度,对系统测试COD浓度值与已知实验室化学法COD浓度值进行了二者的数值偏差及误差分析。实验结果表明,两者的最大偏差值约为7.93,最小偏差值为0.33,数据的平均偏差值为3.74左右,以及本系统测试结果的平均相对误差为6.72%,标准差为4.66。文中系统测试得到的COD浓度值与其已知浓度值很相近,系统测试结果准确度比较高,能够基本满足检测的需求,并且测量快速、易操作、无污染,适合于在线检测水体COD浓度。

关键词: COD; 双光路; 朗伯-比尔定律; 相关系数; 检测

中图分类号: O439

文献标识码: A

文章编号: 1673-1255(2016)-01-0080-03

Detection Technology and System Research on COD On-line Detection System in Water

LI Dan¹, HAO Fu-guo², CAI Zong-qi¹, FENG Wei-wei¹

(1. Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China;

2. Yantai Dongrun Instrument Co. LTD., Yantai 264003, China)

Abstract: Based on Lambert-Beer's law, a chemical oxygen demand (COD) on-line detection system in water is introduced. Two light path design is adopted in the system and a variable light path length of flow sample cell is used to meet different testing requirements in variable water. The COD concentrations of the system model tested in 5 samples are compared to the laboratory chemical ones, and the numerical deviation and error analysis are made. Experimental results show that the maximum deviation value of two sets is 7.93, the minimum deviation value is 0.33, and the average deviation is about 3.74. The average relative error of the system is 6.72%, and standard deviation is 4.66. Therefore, the COD concentration value tested by the system is much closed to the known COD concentration value. The accuracy of the testing result is higher, which meets the requirements of detection. And it has fast speed detection, easy to operate, no pollution, and is suitable for on-line COD concentration detection in water.

Key words: chemical oxygen demand (COD); two light path; Lambert-Beer's law; correlation coefficient; detection

化学需氧量(COD)是用来表示有机物完全氧化所消耗氧的总量,也可以间接用来表征水体中有机物数量^[1]。所以水体中COD浓度是评价水质质量的一项重要指标,可用于污水厂、监测站与研究机构了解、分析水质情况等。

目前测量水体COD浓度的主要方法有重铬酸

钾氧化法和高锰酸钾法等^[2-5],主要还是由化学法检测,尽管结果准确可靠,但测试时间长、数据少,操作步骤繁琐,并且传统的COD在线检测系统大部分采用柜式结构,体积大,通过抽取水样进行采集测试COD浓度^[2-3],在现场实时监测时受到很大限制。随着光学法检测COD研究技术的不断发展,基于光

收稿日期: 2016-01-29

基金项目: 山东省自然科学基金项目(ZR2013DQ015)资助

作者简介: 李丹(1988-),女,沈阳人,硕士,主要从事光谱信息与结构方面的研究;郝富国(1982-),男,山东烟台人,本科,主要从事仪器仪表的开发。

谱法的COD测量技术的研究已经逐渐成熟^[6-8],此方法更适用于河流、湖泊及海洋等多种水体现场在线监测COD浓度。文中研究的COD在线检测系统准确度和灵敏度较高,并有效减少了测量和生产成本,应用于各种水域,能够实施COD快速在线连续检测。

1 实验原理

系统采用朗伯-比尔定律测试溶液浓度的原理来检测水样中COD浓度,其中光源的稳定性对测试结果影响很大,为了尽可能消除此影响,采用了双光路检测系统^[9],通过透射出含去离子水参考池的参考光,使系统能够几乎同时测定参考光 $I_{\text{水}}$ 和透射过待测水样的光 I ,用改良的吸光度算法(如式1)来去除光源波动,暗电流噪声等影响^[10]。

$$A = -\lg((I - I_0)/(I_{\text{水}} - I_0)) = \varepsilon l C \quad (1)$$

式中, A 是吸光度; ε 是吸收系数; l 是流通池光程长度; C 是溶液浓度。测试暗电流 I_0 的方法是在开始测试时关闭光源开关,阻隔光源发出的光,再测量由电子器件产生的暗电流。

2 实验系统

文中的COD检测系统主要由氙灯光源、流通池、参考光路、探测器、光谱仪和控制处理器组成,如图1所示。

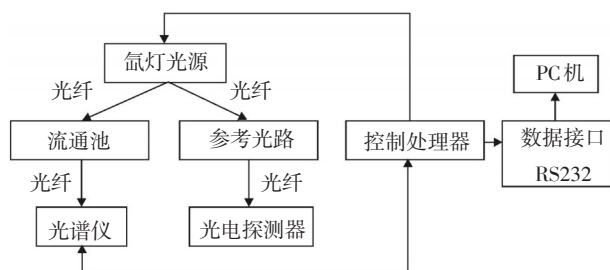


图1 COD检测系统装置内部结构图

测量装置采用双光路系统,所用氙灯光源工作电压为12 V,波长范围185~1 100 nm;采用可变光程的流通池来满足不同浓度的测试要求;参考光由探测器检测用来去除噪声影响^[11];光谱仪型号为Ocean Optics USB2000+,具有高分辨率和高灵敏度,保证测试时获得稳定的光谱;控制处理器主要控制光源、光谱仪和遮光开关的开闭等,并供电与PC端

通讯;PC机通过算法模型分析出水样中COD浓度值,并且还可以显示和保存浓度数值,实现水质COD的检测。

COD标准液:称取105℃时干燥2 h的邻苯二甲酸氢钾0.425 1 g溶于水,并稀释至1 000 mL,混匀,配置500 mg/L的COD母液,取不同量的母液配置成5组不同浓度COD标准液。

3 实验结果与分析

在实验室中配制了5组含不同浓度COD的水样,获得了COD实验室化学法浓度值,并由文中的仪器系统测试了水样中COD浓度,其中,系统模型已经做了基线校准^[13]。

图2是文中系统测得的5组不同浓度COD水样的紫外吸收光谱,横轴代表波长,单位为nm,纵轴代表吸光度。由图可知,化学需氧量COD的光吸收范围大约在200~300 nm的紫外波段,并大约在250 nm处有最大吸收峰,以及在285 nm左右有一较小吸收峰,经常通过这两处吸收峰来分析确定COD的光谱特性,达到检测其浓度的目的。

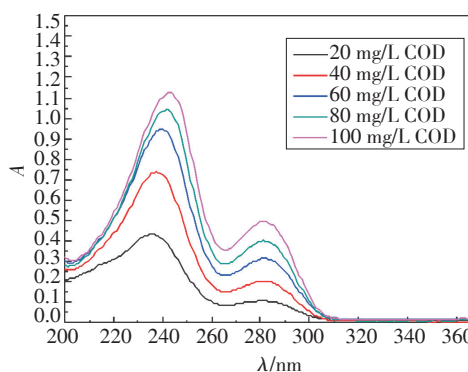


图2 5组不同浓度COD水样的紫外吸收光谱

图3为5组预测集的COD实验室化学法配制浓度值与系统测试浓度值的对比偏差图。

根据COD的实验室真实浓度值与系统模型测试浓度值相对比可知,两者的最大偏差值约为7.93,最小偏差值为0.33,数据的平均偏差值为3.74左右。该结果表明,系统测试得到的COD浓度值与实验室配制浓度值两者间的重叠性很好,数值基本都很接近,所以系统测试结果相对准确。通过对两组数据分析计算得知,文中系统模型测试数据的最小相对误差是1.63%,最大相对误差是19.83%,平均

相对误差为6.72%,标准差为4.66,能够基本满足系统检测的需求。其中,40 mg/L COD浓度的这组水样,测试结果误差较大,主要由于光源在200~300 nm这段波长间的输出光强较弱,水样对光的吸收也相对较小,以及其他外界环境因素,造成光谱不稳定,偶尔测量误差较大。

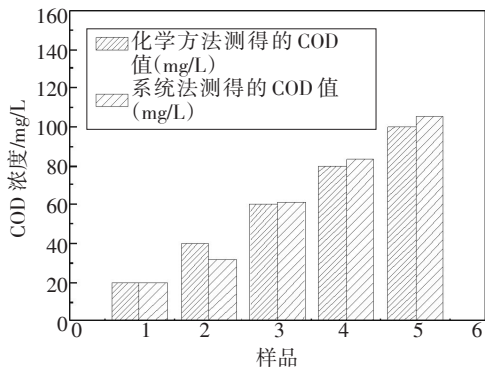


图3 COD系统测试浓度与实验室化学法配制浓度的偏差直方图

4 结论

文中的水质化学需氧量(COD)在线检测系统主要根据朗伯-比尔定律测试溶液浓度的原理,测试了实验室配制的5组水样中的COD浓度。系统采用双光路设计,所用氙灯光源工作波长为全光谱波段,流通池的光程长度可变,可以满足不同水体COD浓度测试要求。实验结果表明,通过对系统测量的COD浓度值与已知的实验室化学法COD浓度值进行数据偏差及误差分析,两者的最大偏差值约为7.93,最小偏差值为0.33,数据的平均偏差值为3.74左右。系统模型测试数据的最小相对误差是1.63%,最大相对误差是19.83%,平均相对误差为6.72%,标准差为4.66。该结果表明,系统测试得到的COD浓度值与实验室配制浓度值两者数值基本接近,系统测试结果相对准确,能够基本满足系统检测的需求,测量准确度比较高。可见,水质COD在线检测系统测试结果准确可靠,并且测量快速、易操作、无污染,适合于水体COD长期在线监测。

参考文献

- [1] 国家环保局.水和废水监测分析方法[M]. 3版.北京:中国环境科学出版社,1998:78-79.
- [2] Yu H B, Ma C J, Quan X. Flow injection analysis of chemical oxygen demand (COD) by using a Boron-doped diamond (BOD) electrode [J]. Environmental Science & Technology, 2009, 43 (6): 1935-1939.
- [3] Cuesta A, Todoli J L, Canals A. Flow injection method for the rapid determination of chemical oxygen demand based on microwave digestion and chromium speciation in flame, atomic absorption spectrometry [J]. Journal of Spectrochimica Acta, 1996, 51(14): 1791-1800.
- [4] Dhaouadi A, Adhoum N. Degradation of paraquat herbicide by electrochemical advanced oxidation methods [J]. Journal of Electro Analytical Chemistry, 2009, 637 (1): 33-42.
- [5] Beltra A P, Iniesta J, Gras L. Development of a fully automatic microwave assisted chemical oxygen demand (COD) measurement device [J]. Journal of Instrumentation Science & Technology, 2003, 31(3): 249-259.
- [6] 葛福玲.化学需氧量测定方法的改进及研究进展[J].四川环境,2012,31(1):109-113.
- [7] Bourdon F, Jestin J M. Use of ultraviolet absorption for estimation of COD and BOD of waters [J]. Technology Science Methods, 1986, 4: 187-191.
- [8] 何金成,杨祥龙,王立人.近红外光谱透射法测量废水化学需氧量(COD)的光程选择[J].红外与毫米波学报,2007,26(4):317-320.
- [9] 邵敏超.双波长紫外吸收法有机废水COD测量技术与仪器设计[J].环境工程学报,2013,7(1):396-400.
- [10] 赵友全.基于紫外光谱法的水质化学需氧量在线检测技术[J].仪器仪表学报,2010,31(9):1927-1932.
- [11] 汤斌,魏彪,毛本将,等.紫外-可见吸收光谱法水质检测系统的噪声分析与处理研究[J].激光与光电子学进展,2014,51:1-7.
- [12] 余小柳,魏彪,汤斌,等.水质COD探测器光路设计仿真研究[J].计算机仿真,2014,31(7):412-424.
- [13] 汤斌,魏彪,吴德操,等.一种紫外-可见光谱法检测水质COD的浊度影响实验研究[J].光谱学与光谱分析,2014,34(11):3020-3024.