

全光谱法 COD 测量仪在水质监测中的应用

张伟¹ 冯巍巍¹ 赵广立¹ 李玲伟¹ 孙西艳¹ 付龙文¹ 肖力² 吕颖¹ 陈令新^{1*}

(¹中国科学院烟台海岸带研究所 烟台 264003;²奥地利是能公司上海代表处 上海 200042)

摘要 传统的 COD 测量方法需要消耗大量的化学试剂, 容易对环境产生二次污染, 测试成本高, 而且难以实现在线自动检测。是能公司研制的全光谱法 COD 在线水质监测仪可在无人干预的情况下完成自动清洗、测试和数据处理等操作, 本文将从用户的角度对其各方面性能进行考察, 实际测量了烟台市内的部分湖水和河水样品, 并与实验室的测试结果进行对比。实验结果证明, 该仪器无需任何化学试剂, 线性范围宽 (0 ~ 160 mg/L), 检出限低 (0.36 mg/L), 测定速度快 (30 s/样), 精密度好, 满足国内在线检测仪器的各项指标, 可以实现在线实时监测。

关键词 COD; 在线实时; 是能

中图分类号 X832; TH766

The Application of Full-spectrum COD Monitor in Water Quality Monitoring

Zhang Wei¹, Feng Weiwei¹, Zhao Guangli¹, Li Lingwei¹, Sun Xiyan¹, Fu Longwen¹, Xiao Li², Lv Ying¹, Chen Lingxin^{1*}

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

²The Shanghai Representative Office of S::can Company, Shanghai, 200042, China)

Abstract The measurement of Traditional chemical oxygen demand (COD) needs to consume large amounts of chemical reagents, it easily causes secondary pollutions to the environment with high test cost and has difficulty to realize automatic on-line monitoring. The full-spectrum COD on-line monitoring device developed by S::can company could automatically clean and measure without intervention. In this paper, the instrument performances were investigated. Parts samples of the lake water and river water in Yantai were tested, and the results were compared with the laboratory results. The device was proved to be no reagent, width linear range(0~160 mg/L), the lower quantification limit (0.36mg/L), apt to determinate instantly with rapid sampling frequency(30 s⁻¹) and the high precision. It can meet the request of domestic on-line monitoring device and realize the real-time online monitoring.

Key words COD; Online real-time; S::can

化学需氧量 (COD) 是考察水体污染程度的主要指标之一。及时掌握和控制污水的化学需氧量, 对于工业废水的防治工作具有极其重要的指导意义^[1-3]。传统的 COD 测量方法主要有重铬酸钾法、库仑法以及比色法等。它们都属于化学法, 需要消耗大量的化学试剂, 容易对环境造成二次污染, 重现性差, 而且难以实现在线快速检测^[1,4,5]。近年来利用光学法(特别是紫外吸收法)进行水质检测已成为国际的研究热点^[6,7]。目前主要是利用 254 nm 这一波长的紫外吸收特性进行测量, 这种方法在水质成分稳定的场合能够较好的满足测量的需要, 但对于水质成分复杂的场合, 这种单波长的紫外吸收方法受到了很大的限制, 尤其受浊度的影响非常大^[8]。奥地利是能公司研制的 COD 水质监测仪采用紫外吸

收法, 即插即测, 不需要任何化学试剂, 无须维护, 无二次污染。通过实验发现, 本仪器线性范围较宽, 检出限低, 精密度好, 符合在线实时快速检测的要求。

1 原理

S::can 光谱仪的形状为探头形。在测量单元中, 发射的光束从待分析的水样中穿过, 而在探头内部, 第二束光穿过一条参比光路。这种双光束设计(见图 1)可在每次测量中对影响测量精度的因素(如光源的老化)进行补偿。

S::can 光谱探头可记录 220 ~ 720 nm 之间(紫外-可见)或 220 ~ 390 nm 之间(紫外)的完整光谱, 并将光谱分成 256 个波段, 从而获得“光谱指纹图”。通过指纹光谱中所包含的信息, 是能 COD 检测仪可

收稿日期 2011-12-12

基金资助 本项目得到中国科学院“百人计划”基金和烟台市科技攻关计划(2011426)支持

作者简介 张伟(1988-), 男, 山东烟台人, 硕士研究生, 研究方向: 海水污染与监测

通讯作者 陈令新, 研究员, 博士生导师

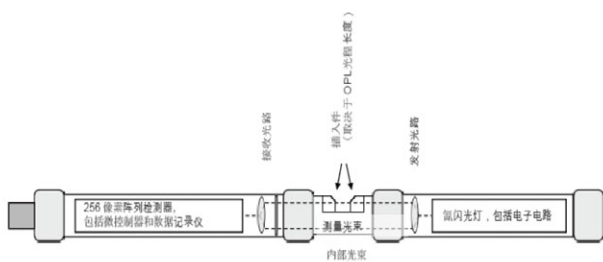


图1 是能光谱探头的原理图

同时得到多个参数值,并针对可能的交叉灵敏度对这些参数进行补偿^[9]。测量结果与实验室结果的关联性达到了以前使用简单光学仪器未曾取得过的质量。本文将对其各方面的性能进行了相关研究论证。

2 仪器与试剂

2.1 仪器

spectro::lyser 5A-1035-485p0t01-sNO 是能 COD 探头(奥地利 scan 公司生产);PL403 电子天平(METTLER TOLEDO 生产);GZX-9140 MBE 鼓风干燥箱(上海博迅实业有限公司生产)。

2.2 主要试剂

邻苯二甲酸氢钾、重铬酸钾、硫酸银、硫酸、1,10-菲啰啉、七水合硫酸亚铁和硫酸汞,以上试剂均为分析纯。

3 结果与讨论

3.1 线性实验

以邻苯二甲酸氢钾为基准物质,配制 COD 浓度为 0, 5, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180 mg/L 的标准溶液,分别用是能 COD 探头测其 COD 值。由图 2 可以看出,在 0 ~ 160 mg/L 的范围内仪器测量值与 COD 标准溶液浓度之间都有良好的线性关系, $r = 0.999$ 。

3.2 检出限实验

对试剂空白进行 11 次平行测定,按三倍空白值的标准偏差计算,得到该方法的最低检出限为 0.36mg/L,完全符合水质监测的需要。

3.3 精密度和准确性实验

分别用基准样品邻苯二甲酸氢钾配制浓度为 20mg/L, 40mg/L, 60mg/L, 80mg/L, 100mg/L

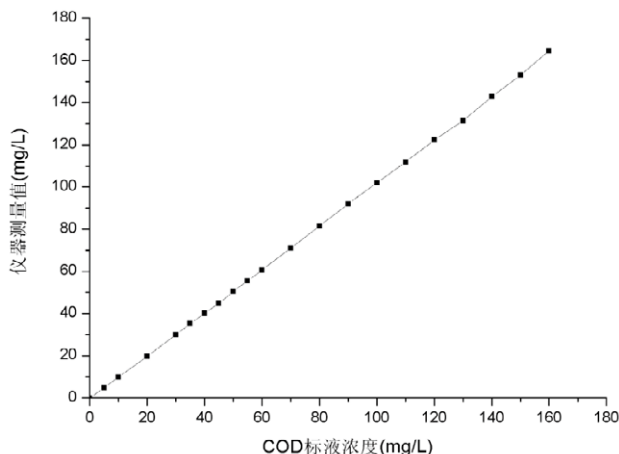


图2 标准曲线的测定

L 的 COD 标准溶液,然后重复测定 10 次,结果见表 1:RSD 在 0.09% ~ 0.26% 之间,相对误差在 -2.00% ~ 1.91% 之间;由此可见,该仪器具有良好的精密度和准确性。

表1 精密度和准确性实验 n=10

样品浓度 (mg/L)	平均值 ± 标准偏差	相对误差 (%)	RSD(%)
20	19.60 ± 0.05	-2.00	0.26
40	40.03 ± 0.07	0.08	0.26
60	59.99 ± 0.06	-0.01	0.10
80	81.53 ± 0.07	1.91	0.09
100	101.89 ± 0.16	1.89	0.16

3.4 样品的测定

对烟台市内的部分河水和湖水取样测试,并与实验室铬法的测量结果相比较^[10],共测试 7 组,结果如表 2。线性相关度 $r = 0.961$,满足实时在线监测的要求。

4 结论

全光谱法 COD 测量仪具有测定速度快,灵敏度高,准确度好等优点。本实验利用是能公司的 COD 在线水质监测仪对烟台市内的部分湖水和河水进行了测试,实验结果较好,完全满足水质在线监测仪器的要求。

表2 样品的测定

样品名称	实验室测量值	COD探头测量值	相对误差 (%)
样品1	11.96	9.78	-18.23
样品2	9.76	8.64	-11.48
样品3	17.25	14.97	-13.22
样品4	33.62	38.56	14.69
样品5	23.68	22.15	-6.46
样品6	14.23	12.19	-14.34
样品7	25.39	22.41	-11.74

(下转第 82 页)

样品浓度 $C=m/V=x_c/V$ 则:

$$U_C=((dx_c / 2 x_c)^2+(dV/V)^2)^{1/2} \times C$$

$$U_{C_1}=(0.029/50)^2+(0.061\%)^2+(1.60/39.87)^2)^{1/2} \times 0.797=0.032 \text{ mg/L}$$

$$U_{C_2}(((0.029/50)^2+(0.061\%)^2+(1.50/139.2)^2)^{1/2} \times 2.78=0.030 \text{ mg/L}$$

所以 $C_1=0.80 \pm 0.064 \text{ mg/L}$; $C_2=2.78 \pm 0.060 \text{ mg/L}$ 。由以上数据可知,体积的不确定度与 dx_c 相差好几个数量级可以忽略不计。

3 结论与讨论

从以上不确定度的评定过程可以看出:

(1)紫外分光光度法测定地下水中硝酸根的不确定度主要来源于标准系列的配制、标准曲线的拟合和样品测试三部分。

(2)样品中硝酸根的浓度不同,各不确定度分量的贡献率也不相同。当样品的含量较低时,标准曲线拟合引入的不确定度对总不确定度的贡献最大;当样品含量较高时,标准系列配制引入的不确定度对总不确定度的贡献最大。

(3)在日常的工作中,要想获得较小的不确定

度,可以选择精度高的量器,采用纯度高的试剂。

(4)物质的摩尔质量、取样体积产生的不确定度可以忽略不计。

(5)因稀释、定容等原因产生的不确定度,可在后续计算中进行叠加。

参考文献

- [1] GB/T 14848-9. 地下水质量标准 [S]
- [2] 李金英,姚继军. 分析测量不确定度的评定表达与实践 [J]. 岩矿测试 2001,20 (2):152-156
- [3] 陈翔,杨龙彪. 水中总硬度测定的不确定度评定 [J]. 环境与健康杂志 .2004, 21 (4):245-246
- [4] 史佩红,王亚芝. 分光光度法测量水中六价铬不确定度评定 [J]. 河北工业大学学报 .2004, 33 (3) 92-95
- [5] 邵华,刘肃,钱永忠,等. 气相色谱-质谱联用法测定乐果的不确定度评定 [J]. 分析试验室 .2006,25 (6) 84-87
- [6] 周能芹,曹骞. 紫外分光光度法测定水中总氮的不确定度评定 [J]. 中国环境监测 .2006, 26 (4) 20-22
- [7] 赵恒利,曹若明,王海生,等. 丹皮酚滴丸含量测定不确定度评定 [J]. 药物分析杂志 .2009,29 (3) :472-474
- [8] 朱家平,王亚平,刘建坤,等. 不确定度连续传递模型及其在化学测量中的应用 [J]. 地质通报 . 2009, 28(10):1481-1485
- [9] DZ/T0064.59-93. 地下水水质检验方法 -- 紫外分光光度法测定硝酸根 [S]
- [10] GB 12806 — 91. 实验室玻璃仪器 -- 单标线容量瓶 [S]
- [11] GB 12808 — 91. 实验室玻璃仪器 -- 单标线吸量管 [S]

(上接第 78 页)

参考文献

- [1] 穆秀圣. UV 全光谱法在线水质测量仪的技术研究与实现 [硕士学位论文]. 电子科技大学
- [2] 国家环保总局编. 水和废水监测方法(第四版)[M]. 北京:中国科学出版社 .2002 (12):210-213
- [3] 黄松林,王晓梅,须文波. 智能 COD 监测仪的研究与开发 [J]. 现代科学仪器,2003(5):21-23
- [4] A. Cuesta,J.L.Todoli, A Canals. Flow injection method for the rapid determination of Chemical Oxygen Demand based on microwave digestion and chromium speciation in Flame Atomic Absorption Spectrometry[J]. Spectrochimica. Acta Part B, Atomic Spectroscopy 1996,51(14):1791-1800

- [5] 奚旦立,孙欲生,刘秀英. 环境检测 [M]. 北京:高等教育出版社 .1995:220-235
- [6] Yingying Su, Xiaohong Li, He Chen, Yi Lv, Xiaodeng Hou. Rapid, sensitive and on-line measurement of chemical oxygen demand by novel optical method based on UV photolysis and chemiluminescence[J].Microchemical Journal, 2007(87):56-61
- [7] 赵友全,王慧敏,刘子毓,李玉春,范世福. 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
- [8] E.Huber, M.Frost. Light scattering by small particles[J]. Journal of Water Supply,1998,47(2):84-97
- [9] 奥地利是能产品介绍 .2011,3
- [10] GB11914-89, 水质化学需氧量的测定重铬酸盐法