

水质环境监测技术和仪器的发展

齐文启 陈光 孙宗光

(中国环境监测总站 北京 100029)

摘要 阐述了近年来包括水质自动监测、简易现场水质检测、实验室监测在内的水质环境监测技术和分析仪器的的发展以及存在的问题,总结了国内外水环境监测技术的经验,并指出了未来水质监测的发展重点和研究方向。

关键词 水质;自动监测;发展

中图分类号 X832

Development of Water Environmental Monitoring and Instruments

Qi Wenqi, Chen Guang, Sun Zongguang

(China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China)

Abstract This paper expounded the status quo and problems of monitoring technique and analytical instruments of water quality, including the on-line automatic monitoring, facility field test and laboratory monitoring, summarized the experience of water environmental monitoring at home and abroad, and indicated the key technique and research direction of water quality monitoring in future.

Key words Water quality; automatic monitoring; development

1 前言

随着工农业生产的迅速发展和人口的急剧增加,水环境污染日趋严重,客观上对水环境管理和环境保护工作提出了更为严峻的挑战。近年来,世界各国为了适应发展变化的水环境管理和监测形势,不断修订和实施水环境质量标准,对水环境质量监测更加重视。以我国最新《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)为例,2002年修订时,在1999年标准的基础上又增加了五氯酚、丙烯腈、氯乙烯、苯、甲苯等苯系物及三溴甲烷等挥发性卤代烃类的监测标准,项目总数达40余项。

但我国目前仍存在着环境保护管理需求与环境监测手段的矛盾,存在着现有的标准监测分析方法或监测仪器难以满足常规监测要求的情况。因此,无论是水质环境监测仪器的研发、使用及水质环境监测新方法的开发都是摆在仪器生产厂家及监测技术人员面前的重要任务。我国环境监测事业经过30多年的发展,已有各类环境监测站4400余个,监测人员8万余人。在2002年以前,已在重点流域建成42个水质自动监测站,截止到目前,由国家财政投资建设的水质自动监测站已有70多个。我国已有100多个城市建立了空气自动监测站,还有40多个空气自动站正

在建设。这正是2002年10月第六次全国环境监测工作会议提出的“加强环境监测能力建设”的具体实施。

2 水质自动监测系统相关技术

2.1 国外水质自动监测

早在70年代初期美国和日本等发达国家就对河流、湖泊等地表水开展了自动在线监测,同时对城市 and 企业的污水处理厂排水也实行自动在线监测。所采用的方法有实时在线监测和间歇式在线监测两种。测定项目有水温、氧化还原电位、DO、浊度、电导率、氨氮、氟化物、氰化物等。随着地表水富营养化的日趋严重和执法的严格化以及总量控制制度的实施,在70年代末期又增加了COD、Hg、T-N和T-P等自动在线监测项目,通过远程传输系统把监测数据自动传至各级环保行政主管部门和环境监测执法部门。近年来随着污水处理力度的加大和地表水环境质量的改善,许多发达国家又把综合市政污水排放口纳入自动在线监测的重点监测范围内。

自动监测的数据是否能代表某一局部区域的水环境质量状况,即监测数据是否有代表性,是自动在线监测的关键。通过优化布点、水样采集后自动在线监测和手工分析对照才能确定。此外,水土流失严重和漂



对于有机物较多的河流其水样的代表性更是在线监测需要重点解决的问题。一般还要求自动在线监测系统具有自动清洗、自动校正、装置的异常情况诊断、报警及联网、数据远程传输等功能。

2.2 自动在线监测系统

由于各国对于 COD, BOD, TOC 等反映部分或全部有机污染物污染状况的项目比较重视,尤其是 COD (锰法和铬法)是最早实现自动在线监测的项目。此外 T-N, T-P 是湖泊等水域富营养化的重要指标,其自动监测系统也开发和应用得较早。NH₃-N, NO₃-N 及我国已实施总量控制的氰化物、Hg、石油类等发达国家都有自动在线监测系统应用。而已经广泛投入在线监测的项目 pH、水温、电导率、DO、浊度、氧化还原电位等从环保角度出发远不如前述的项目重要性和迫切性强。

COD 的方法体系较多。从测量中使用的氧化剂来分,有锰法、铬法,还有 OH^{*}法及不用氧化剂的紫

外法;从测量手段来看又有光学法和库仑法。由于标准方法需要在线加热,且 Mn, Cr⁶⁺ 都是有毒的重金属,因此以日本为代表的一些国家以对 254nm 紫外光吸收强度的 UV 法代替 COD;德国、法国则使用 OH^{*}氧化法,也有的使用 TOC 或 TOD 代替 COD,无论用什么自动在线监测方法必须换算成 COD 值,因此换算系数的取得要花费很多时间和精力,而最主要的问题是 SS 的影响。日本目前约有 3500 台 COD 类自动在线监测仪,UV 仪约 2500 台,COD 约 900 台,TOC 和 TOD 约 140 台。

2.3 关于 TOC, TOD, UV 法测量结果与 COD 值之间的换算

一些国家在水质总量控制中, COD, TOC, TOD, UV 这 4 种测量仪器被指定为能够自动测量有机污染物污染状态的水质测量仪。从这 4 种仪器中选用与有关企事业单位污水排放相适应的仪器,并用换算公式测量出特定排水中的 COD 值(见表 1)。

表 1 对不同工厂排水用几种方法测量 COD 值的相关性

	COD 仪	TOC	TOD	UV (U)	UV (U-V)	简易法 COD
食品厂	$y=0.642+0.916x$ $r=0.949$	$y=4.41+1.02x$ $r=0.829$	$y=3.82+0.180x$ $r=0.916$	$y=1.81+62.1x$ $r=0.775$	$y=1.95+77.0x$ $r=0.720$	$y=2.36+1.01x$ $r=0.911$
造纸厂	$y=18.5+1.25x$ $r=0.979$	$y=-9.43+1.65x$ $r=0.866$	$y=9.13+0.84x$ $r=0.944$	$y=3.1+0.665x$ $r=0.03$	$y=11.0+348x$ $r=0.458$	$y=11.9+1.53x$ $r=0.992$
化工厂	$y=0.5+0.84x$ $r=0.888$	$y=2.6+0.12x$ $r=0.326$	$y=2.9+0.0003x$ $r=0.07$	$y=3.1+1.04x$ $r=0.045$	$y=17.9+157x$ $r=0.361$	$y=0.6+1.12x$ $r=0.916$

由于上述 4 种水质自动测量仪在测量原理、测量对象、测量条件等各方面都与标准的 COD 测量方法不同,并且由于排水的性质各异其适应性也不同。规定使用上述水质自动测量仪时,将上述仪器的测量值代入换算公式后所求出的值,可以视同于使用标准测量方法得出 COD 的值。

$$y=a+bx$$

式中: y: 标准方法的测量值;

x: 水质自动测量仪的测量值

因为换算公式是因各特定排水的具体情况而定,即使在同一企事业单位内,如果排水系统不同的话,每一系统都要有本身的换算公式。

换算公式的制作:数据是确定换算公式的基础,数据收集的频次需根据排水的特性做出判断。一般是每天不定时的随机取出一对数据(将采集的试样分为 2 份,同时或在短时间内用标准方法和使用的其它方法同时测量),收集数据的数量在 n=20 对以上。数据的多少可能导致统计结果上的差异,因此需要加以注意。

在确定换算关系式时,采集试样十分重要,必须做到:

- (1)采集试样时注意不要让取样点的侧壁或底部的沉积物混入;
- (2)为准确把握排水的特性,随意采集 COD 包括浓度最高时、平均以及最低时的试样;
- (3)每次的采集量约 3L;
- (4)将采集的试样保存于约 5℃的冰箱内,并在 24 小时内送入实验室测定;
- (5)原则上每一排水采集 20 个试样,每一天采集的数量为 3 个左右。

3 简易现场检测

我国地域辽阔、乡镇企业发展快速且环境污染事故频频发生,简易现场快速监测设备在我国有广阔的市场。

车载型 x-射线荧光光谱仪(XRF)是测量常量、少量至微量金属成分的便利手段,尤其土壤、底质、废物等固体样品,不经消解处理可直接测量。车载型 GC-

IS, GC, D

是测量有机污染物的最佳手段,在发达国家已较普遍应用,我国刚刚起步。便携式离子色谱仪测量阴离子和少数阳离子的常规手段,在我国已有应用,以上这几类虽不属简易现场监测设备,但在我国有广阔的应用前景。

表 2 PASTEL UV 仪测定项目及特征

项 目	定量范围(mg/L)	与标准方法测定的相关系数
TOC	1~150	0.95
COD	2~500	0.958
BOD	0.5~250	0.919
SS	1~350	0.910
NO ₃ -N	1~15	0.992
表面活性剂	1~25	0.999

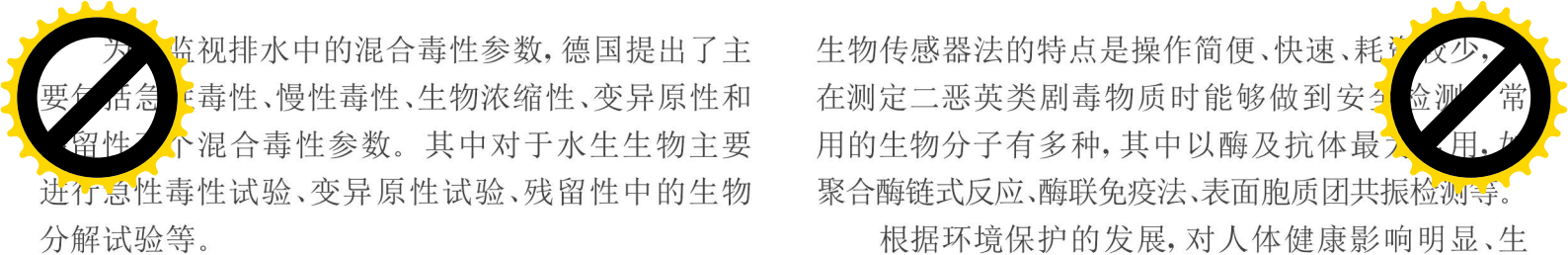
表 3 河水对比实验结果统计表(未经仪器校正)

样品测定结果	测定次数	河水 1 号						河水 2 号						河水 3 号					
		COD		BOD		NO ₃ -N		COD		BOD		NO ₃ -N		COD		BOD		NO ₃ -N	
		仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照
	1	5.3	11.1	6.2	0.92	2.5	1.77	7.7	16.7	7.9	3.89	3.3	2.46	13.9	25.2	11.5	2.62P	2.5	1.29
	2	5.4	12.0	6.3	0.81	2.5	1.73	7.7	15.8	7.8	3.45	3.4	2.47	14.0	25	11.3	3.20	2.5	1.31
	3	5.6		6.4		2.5		7.6		7.8		3.3		14.3		11.5		2.5	
	4	5.2		6.3		2.5		7.8		8.0		3.4		14.4		11.3		2.5	
	5	5.5		6.4		2.5		7.7		7.9		3.4		14.1		11.5		2.5	
	6	5.1		6.0		2.5		7.7		8.0		3.4		14.3		11.3		2.5	
	均值	5.35	11.6	6.25		2.5		7.7	16.2	7.9	3.67	3.4		14.2	25.1	11.4		2.5	1.30
	标准偏差	0.19		0.16		0		0.06		0.09		0.05		0.20		0.11		0	
	相对标准偏差(%)	3.6		2.6		0		0.8		1.2		1.5		1.4		1.0		0	
	相对偏差(%)	36.9		75.8		17.6		35.6		36.6		15.6		27.7		59.3		31.6	
加标回收率	加标量(mg)					3.0	2.0					4.0	3.0					3.0	1.60
	加标后水样浓度(mg/L)					7.0	3.8					9.0	5.50					6.4	2.96
	回收量(mg)					4.5	2.05					5.6	3.04					3.9	1.66
	回收率(%)					150	103					140	101					130	104

表 4 校正后河水测定结果统计表

样品测定结果	测定次数	河水 1 号						河水 2 号						河水 3 号					
		COD		BOD		NO ₃ -N		COD		BOD		NO ₃ -N		COD		BOD		NO ₃ -N	
		仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照	仪器	对照
	1	12.5	30.8	1.4	1.36	1.5	1.77	12.2	14.9	1.4	1.18	1.8	1.65	14.2	16.4	1.3	1.16	1.5	1.45
	2	13.0	12.0	1.4	1.64	1.5	1.73	12.5	13.8	1.4	1.22	1.8	1.61	14.4	14.4	1.3	1.10	1.4	1.45
	3	12.5		1.4		1.5		12.6		1.4		1.8		14.2		1.3		1.4	
	4	12.4		1.4		1.5		12.7		1.4		1.8		14.8		1.2		1.4	
	5	12.7		1.4		1.5		12.4		1.4		1.8		13.8		1.3		1.5	
	6	12.6		1.4		1.5		12.8		1.4		1.8		14.0		1.2		1.5	1.45
	均值	12.6	11.4	1.4	1.50	1.5		12.5	14.4	1.4	1.20	1.8	1.63	14.3	15.6	1.27	1.13	1.45	
	标准偏差	0.22		0		0		0.22		0		0		0.36		0.06		0.06	
	相对标准偏差(%)	1.7		0		0		1.8		0		0		2.5		4.0		4.1	
加标回收率	加标量(mg)			2.0		2.0				2.0		2.0				2.0		2.0	
	加标后水样浓度(mg/L)					3.6	3.47					4.0	3.67					3.7	3.51
	回收量(mg)					2.1	1.98					2.0	2.04					2.25	2.06
	回收率(%)					105	99					110	102					112.5	103
	相对偏差(%)	3.4		75.8		0.3		7.1		7.7		5.0		4.3		5.8		0	

校正系数: rCOD=1.50, rBOD=0.20, r NO₃⁻-N =0.70



为监视排水中的混合毒性参数,德国提出了主要包括急性毒性、慢性毒性、生物浓缩性、变异原性和残留性五个混合毒性参数。其中对于水生生物主要进行急性毒性试验、变异原性试验、残留性中的生物分解试验等。

内分泌干扰物是一类能进入人体内部、具有类似雌性激素的作用、危害人体正常激素分泌的化学物质,多数是人工合成并随着人类生产和生活排放到环境中的污染物。由于这类物质能导致生物体精子数量减少、生殖器官出现异常,最终引起生物种类生殖能力下降,所以是对全球包括人类在内一切生物最重要的危害物质。到目前已报道过双酚 A、壬基酚、 β -雌二醇、PCB 类、二恶英类、酞酸酯类、有机氯农药及 Pb, Cd, Hg 等约 77 种化学污染物有引起内分泌紊乱的作用,都属于内分泌干扰物。这类污染物的致害机制和监测分析是目前全球监测的热点问题。

在二恶英类监测中,以高分辨率毛细柱色谱和高分辨率质谱(HRGC-HRMS)使用最为普遍。共振增强的多光子离子化(REMPI)-飞行时间质谱(TOFMS)对二恶英类及多环芳烃的形成机制和动态研究能发挥重要作用。二恶英等 POPs 类有机污染物的监测分析如果使用 GC-MS 方法测定须进行繁杂的前处理,如加标、萃取、净化、浓缩等,一般分析一组试样要花费 2~3 天时间,且耗资也较大。用生物传感器可简易、快速的测定二恶英类污染物。生物传感器是利用生物分子优良的分子识别功能,结合转换功能进行测定的检测方式。利用与待测物质具有良好选择性反应的生物分子进行测定,随着反应的进行,生物分子及其反应生成物浓度发生变化,通过转换器变为可测定的电信号,从而达到选择性地测定待测物质的目的。

生物传感器法的特点是操作简便、快速、耗资较少,在测定二恶英类剧毒物质时能够做到安全检测。常用的生物分子有多种,其中以酶及抗体最为常用,如聚合酶链式反应、酶联免疫法、表面胞质团共振检测等。

根据环境保护的发展,对人体健康影响明显、生物积蓄效应大,尤其是致癌、致畸、致突变的“三致”物质监测、二恶英类、内分泌干扰物监测是监测工作的发展方向。下列仪器开发和监测方法体系研究方面将成为发展的重点。

- (1)微量和痕量有害物质连续自动监测系统的开发;
- (2)有些直接测量比较困难的污染物,开发能够连续自动监测其相关物质的技术和产品;
- (3)生物技术的应用;
- (4)从常量到超痕量进行多成分测量的简易方法及设备;
- (5)痕量浓度、微量试样的测定;
- (6)利用生物传感器的检测手段或连续自动监测;
- (7)离子选择电极的自动监测系统(电极的耐久性和抗干扰性更为重要);
- (8)简单、廉价的 T-N, T-P, COD, TOC、油类的自动在线监测或 TOFMS, 开放式 FTIR 的实时监测;
- (9)超痕量成分的简易、快速测量;
- (10)有机污染物的 GC-MS 等连续监测设备;
- (11)内分泌干扰物质的简易、快速测量;
- (12)多成分的 GC-MS 测定技术,包括采样、制样、净化和浓缩等的方法体系;
- (13)多成分的 HPLC-MS, ICP-MS, HRGC-HRMS 测定技术和方法体系;
- (14)当污染物痕量存在且难以分别测定时,利用生物学风险监测方法体系的开发研究。

(上接 7 页)

[1] 蒋士强. 食品安全保障体系建设与分析测试技术, 现代科学仪器, 2003, (1): 4~7

[2] 王运浩. 食品农药残留与分析控制技术展望. 现代科学仪器, 2003, (1): 8~12

[3] Jiang Shiqiang. Call and Prospect of Scientific Mstruments to Agricultural Modenizatim, International Conference on Engineering & Technological Sciences 2000, cct. 2000

[4] 中国农业百科全书——农药卷. 北京: 农业出版社, 1993

[5] National Residue Control Plan 2000. Federal Institute for Health Protection of Consumers and Veterinary Medicine, Bgvv Germany

[6] 王一茹. 新鲜蔬菜水果的农药多残留快速检测. 现代科学仪器, 2003, (1): 128~31

[7] 罗逢建. 茶叶中 23 种农药残留的多检出分析技术. 现代科学仪器, 2003, (1): 13~15

[8] 许泓. 果蔬中 107 种残留农药气相色谱——质谱检测法. 残留分析应用专刊, Thermo—Finnigan 2003, (2)

[9] 常碧影. 饲料中盐酸克仑特罗检测方法研究. 现代科学仪器, 2003, (1): 44~47

[10] 廖启成. 微生物分类鉴定技术及实务简介. 财团法人食品工业发展研究所(台湾)、菌种保存及研究简讯, 10(3)

[11] 贾文凤. 酶催化动力学光度法快速测定蔬菜中的农药残留毒性. 现代科学仪器, 2000, (2): 29~31

[12] 黄骏雄. 样品制备及前处理. 分析仪器手册, 朱良漪主编, 北京: 化学工业出版社, 1997

[13] 陆文伟. 食品元素分析和元素化学形态分析中的 ICP-MS 应用. 现代科学仪器, 2003, (1): 32~34

[14] 金钦汉. 从 2000 年匹兹堡会议看分析化学和分析仪器发展的一些新动向. 现代科学仪器, 2000, (3): 14~16

[15] 金钦汉. 从 2001 年 PITCON 看微全分析系统的发展. 现代科学仪器, 2001, (4): 7~9