



赵吉睿,刘佳泓,张莹,等.污染源 COD 水质自动监测仪干扰因素研究[J].环境科学与技术,2016,39(S1):299-301.Zhao Jirui,Liu Jiahong,Zhang Ying, et al.Interference factors of COD water quality automatic monitor of pollution sources[J].Environmental Science & Technology, 2016, 39(S1):299-301.

污染源 COD 水质自动监测仪干扰因素研究

赵吉睿, 刘佳泓, 张莹, 陈小明, 于晓青, 张震*

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要:污染源 COD 在线监测仪是最易受到干扰的设备,各干扰因子对自动监测数据有效性及准确性的影响很大。该研究重点针对悬浮物、氯离子等因素对 COD 水质自动监测仪比对监测的影响效果及机理进行了评估。研究结果表明,水体颗粒物对 COD 水质自动监测仪比对监测的影响最大,Cl⁻次之。CCA 分析显示颗粒物呈最高显著相关性,原因主要由于预处理系统去除颗粒物带来自动监测的误差。实际废水样品验证结果也与模拟样品测试结果趋势一致。研究成果为进一步提高 COD 水质在线监测精确度,减少监测干扰奠定基础。

关键词:污染源; COD; 水质自动监测仪; 干扰因素

中图分类号:X830 文献标志码:A doi:10.3969/j.issn.1003-6504.2016.S1.059 文章编号:1003-6504(2016)S1-0299-03

Interference Factors of COD Water Quality Automatic Monitor of Pollution Sources

ZHAO Jirui, LIU Jiahong, ZHANG Ying, CHEN Xiaoming, YU Xiaoqing, ZHANG Zhen*

(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract: COD online equipment is the most influenced equipment, the influencing factors has a huge effective on availability and stabilization. Our study focused on the influencing factors conclude Particulate matter and Cl⁻, evaluated the influencing effective and mechanism of the factors work on the COD water quality automatic monitor. The result shown that particulate matter in water has a high influence on COD water quality automatic monitor, and the Cl⁻ is lower. CCA analysis shown that the Particulate matters has a higher correspondence with COD, the reason is pre-treatment system filter part of Particulate matter cause the deviation of automatic monitoring. The reality sample also had a similarity result to simulation samples' result. Research result can lay the foundation for improve the accuracy of COD water quality automatic monitoring and reduce monitoring interference.

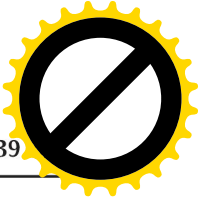
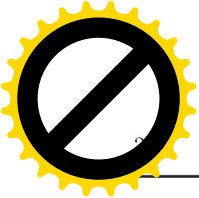
Key words: pollution sources; COD; water quality automatic monitor; interference factors

污染源自动监测是在现场对污染排放连续实时监测的技术,具有可视性,可查性,公正性和客观性,因而可以很好地为环境管理与决策提供服务^[1]。污染源 COD 自动监测仪是安装应用最广泛的自动在线监测仪之一,它的安装和使用,方便了对企业污水排放的管理和控制。

污水是一种具有不同分散度的复合多元分散体系或混合分散体系^[2]。污水中的杂质以分子、胶粒及悬浮颗粒形式分散于水介质中,需通过凝聚、絮凝作用除去,或通过活性污泥的生物凝聚和生物絮凝等作用才能去除。李一平等^[3]的研究指出,污水经过工程处理后的出水主要包括颗粒物 (Particulate matter, PM) 和

化学需氧量(COD),其中 COD 值由粗分散体系 COD 值、胶体分散体系 COD 值和分子分散体系 COD 值 3 部分组成。出水的 PM 由粗分散体系和胶体分散体系的 PM 组成^[4]。

有研究指出,污染源 COD 自动监测仪监测结果常存在实验室国标方法分析结果与仪器自动分析结果比对差别较大的问题^[5-7]。张峥等^[5]研究了 5 类污水水样中 PM 和相应 COD 之间的关系,研究发现,5 种不同类型工矿企业污水中 PM 含量与 COD 之间均存在程度不同的线性正相关关系。此外,刘翔等^[6]的研究指出,氯离子可能对于 COD 自动监测仪有较大的干扰。故本研究从悬浮物、氯离子及温度 3 个方面开展



研究,分析污水中的各类影响因素对 COD 水质在线监测仪的比对监测产生的影响、机理以及影响程度。

1 材料和方法

1.1 标样的制备

参考左航等^[7]及孙海林等^[8]的方法,采用含有 COD、PM、Cl⁻的模拟水样作为研究对象,模拟水样中的 PM 由活性污泥获得,即以 PM 值确定污泥浓度,模拟水样中的 COD 由邻苯二甲酸获得,模拟水样的 Cl⁻由 KCl 配制。

结合国内各项标准规范中对 COD 和 PM 限值的规定,模拟污水中 COD 浓度值确定为 500、200、100、50 mg/L,PM 值确定为 400、200、100、70 mg/L 左右,分别配比模拟水样,考察不同污泥浓度通过不同孔径过滤器后对 COD 在线监测仪准确度的影响。

使用邻苯二甲酸氢钾配制 COD 浓度为 500 mg/L 的标准溶液。将该标准溶液平均分为 4 份,用活性污泥调整 4 份水样的 PM 值分别为 400、200、100、70 mg/L,将这 4 份水样过孔径为 25 μm 的过滤器,同样将理论 COD 值调整为 200、100、50 mg/L 作为标样备用。

使用 KCl 配制 COD=500 mg/L、 $\rho(\text{Cl}^-)=5\ 000\ \text{mg/L}$ 的标准溶液,然后稀释到 Cl⁻浓度分别为 1 000、2 000、3 000、4 000 mg/L,同样将理论 COD 值调整为 200、100、70 mg/L 作为标样备用。

1.2 仪器设备及药品试剂

仪器设备:COD 水质在线分析仪;磁力搅拌器;AQ3700 型多参数水质分析仪;不同孔径过滤器:48、109、270 μm。

药品试剂:硫酸银(化学纯)、盐酸钾(化学纯)、硫

酸汞(化学纯)、硫酸(浓度 1.84 g/mL,分析纯)、六水合硫酸亚铁铵(分析纯)、邻苯二甲酸氢钾(分析纯)、污水厂活性污泥。

1.3 实验方法

参考市面主流自动监测仪器预处理设备孔径尺寸,将各浓度 COD-PM 混合样品过 48 μm 滤膜,并将过滤前与过滤后的水样分别经手工分析和 COD 水质在线监测仪测定浓度,比较监测结果,分析悬浮物对 COD 自动监测仪的干扰。将配制的 COD-Cl⁻混合样品分别经手工分析和 COD 水质在线监测仪测定浓度,分析悬浮物对 COD 自动监测仪的干扰。同时,分别选取化工废水、城市废水及造纸废水进行实际水样验证,综合评估和比较各影响因子对水质自动监测仪的干扰。

2 结果

2.1 污泥浓度对 COD 在线仪准确度的影响

以 COD 水质在线监测仪测定结果与手工分析结果的相对误差作为评价对象,结果如图 1 所示。手工监测样品误差范围为 9%~70%,自动监测样品误差范围为 51%~73%。对比 4 个 PM 浓度下的样品误差,当 PM 浓度逐渐由 70 mg/L 升高至 400 mg/L 时,对 COD 自动监测仪的影响逐渐增大(48.2%~89.4%);手工监测与自动监测的误差比则随着 PM 浓度升高而呈现逐渐缩小的趋势(51.1%~3.3%)。分别对比同一 COD 浓度的模拟样品,1#~4# 样品手工监测误差范围分别为 30.2%~71.4%、21.5%~48.9%、13.1%~67.5%、9.4%~51.6%,自动监测误差范围分别为 56.5%~87.4%、58.2%~83.4%、51.4%~80.4%、59.5%~82.4%。

2.2 氯离子对 COD 在线仪准确度的影响

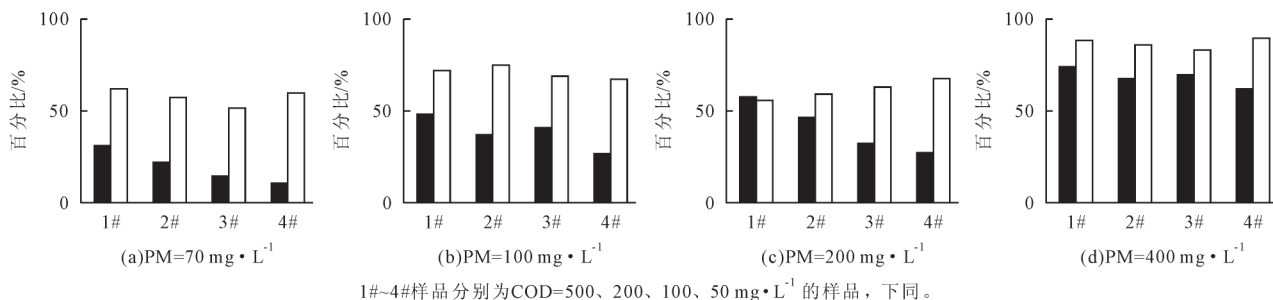


图1 悬浮物对COD在线监测仪的干扰影响

COD-Cl⁻标样经在线监测后的结果如图 2 所示。对于同一 COD 浓度的模拟水样,不同 Cl⁻的浓度对于 COD 测定结果产生较大影响(7.2%~36.0%),且随着 Cl⁻浓度的升高,对 COD 测定结果的影响程度越来越大,变化较明显。相关性方面,在 Cl⁻浓度为 3 000~4 000 mg/L 时,COD 误差比较大(30.3%~36.0%)。

2.3 CCA 相关性分析评估

运用典范对应分析法(CCA)评估各影响因子对 COD 水质在线准确度的影响。在此二维排序图(Biplot)中,样本与误差率在图 3 上反映出来,可以直观地看出影响因素与 COD 水质监测误差率之间的关系。其中 Cl⁻和 PM 均与第一排序轴正相关,PM 的关联度较大,为 0.83;Cl⁻的关联度则为 0.54。

2.4 实际废水样品验证

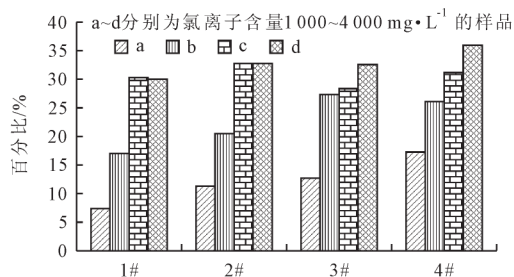
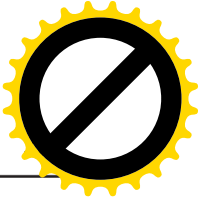
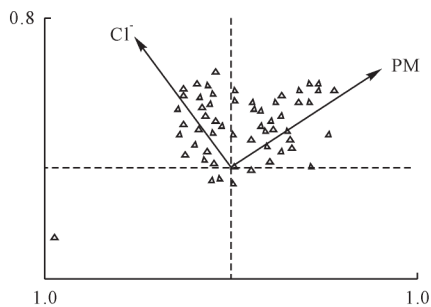
图2 Cl⁻对COD在线监测仪的干扰影响

图3 各影响因子与COD在线仪准确度相关性分析评估

于2015年8月中旬,分别采集化工废水、城市废水和造纸废水按照上述方法进行验证,实际废水参数见表1。

表1 实际废水参数表

废水种类	Cl ⁻ 含量/mg·L ⁻¹	PM 浓度/mg·L ⁻¹	COD 浓度/mg·L ⁻¹
化工废水	1 200	71	93
城市废水	200	34	47
造纸废水	1 750	47	87

用孔径48 μm的过滤器对实际废水进行验证,结果如图4所示。预处理过滤对3类废水水样的COD浓度会产生影响,但误差均在20%~30%之间,将孔径扩大至120 μm时,预处理过滤对3类废水水样的COD浓度削减率下降到20%以下。

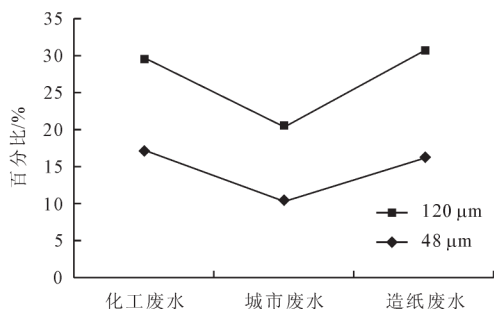


图4 实际废水验证结果

3 讨论

废水COD在线监测设备(重铬酸盐法)的原理是将重铬酸钾、硫酸银(催化剂使直链脂肪族化合物氧化更充分)和浓硫酸的混合液在消解池中加热,使铬离子作为氧化剂从VI价被还原成III价,从而改变颜

色;根据颜色的变化度与样品中有机化合物的含量之间的对应关系,通过比色换算将样品的COD浓度值显示出来。因此,进入消解池的废水样品中有机物含量是决定COD在线监测浓度值的最直接因素。出于仪器设备耐用性的考虑,通常COD在线监测设备会配备预处理系统,且孔径相对较小(25 μm或48 μm),导致水样在进入消解池前过滤掉相当一部分的大粒径颗粒物,从而损失了大颗粒上所吸附的有机物,进而导致了COD监测数据的误差。

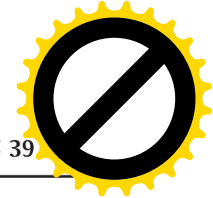
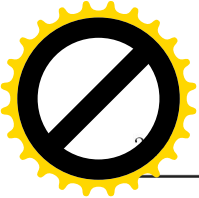
本研究结果表明,随着颗粒物浓度增大,误差也增大;预处理系统过滤器尺寸也会对监测数据产生影响。此外,实际废水验证的结果也表明,针对同一浓度水样,孔径越大误差越小,针对同一孔径过滤器则水样浓度越高误差越小,这与左航等^[7]研究结果趋势基本一致。大量研究表明,Cl⁻对COD手工监测的影响很大^[6,8],这一影响也在COD自动监测方面有所体现。本研究证实,Cl⁻对于COD测定结果产生较大影响,且随着Cl⁻浓度的升高,对COD测定结果的影响程度越来越大,并在Cl⁻浓度为3 000~4 000 mg/L时,COD误差比较大(30%~36.0%),造成影响的原因应为Cl⁻能被重铬酸钾氧化,并与Ag⁺反应沉淀所致,通常COD自动监测预处理系统无法针对高氯水样做出如硫酸汞屏蔽等相应处理,因此产生了高误差^[3,7,9]。CCA分析表明,COD与水样中悬浮物浓度及呈显著相关,相关性很高,与Cl⁻相关性则次之,这也与此前的分析结果和前人研究成果相吻合。

实际废水验证结果与模拟样测试的趋势基本一致,其中实际废水样品中PM所造成的误差率相对模拟样品测试较低,很可能是由于实际水样的颗粒物含量较少,过滤器产生的过滤效果不明显。相应的,如选用孔径为270 μm的过滤器在COD水质在线监测仪前端作为预处理装置可以产生过滤掉部分颗粒物的作用,过滤会产生一定的COD损耗,但误差基本可以控制在20%以内,符合《水污染源在线监测系统验收技术规范》(HJ/T 354-2007)中关于误差的要求。

[参考文献]

- [1] 贾立明,赵伟,陈雯雯,等.污染源自动监测监控系统国内外研究进展[J].环境科学与管理,2013,38(3):129-133.
Jia Liming, Zhao Wei, Chen Wenwen, et al. Research progress of automatic monitoring system for pollution source[J]. Environmental Science and Management, 2013, 38(3): 129-133. (in Chinese)
- [2] 李一平,逢勇,罗敏.波流作用下太湖水体悬浮物输运实验及模拟[J].水科学进展,2009,20(5):46-51.

(下转第314页)



2418. (in Chinese)
- [2] 童晓庆. 铁炭微电解-厌氧工艺处理扑热息痛生产废水实验研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2007.
- Tong Xiaoqing. Experimental Research on Treatment of Paracetamol Pharmaceutical Wastewater by Micro-electrolysis-Anaerobic Process[D]. Hefei:Hefei University of Technology, 2007. (in Chinese)
- [3] 潘成, 叶爱萍, 潘斌. EGSB 处理扑热息痛生产废水工程应用[J]. 城市建设理论研究: 电子版, 2012.
- [4] 赵军, 吴淑红. SBR 工艺处理制药废水[J]. 辽宁城乡环境科技, 2002(6): 41-43.
- Zhao Jun, Wu Shuhong. Treatment of pharmaceutical wastewater by SBR process [J]. Liaoning Urban and Rural Environmental Science & Technology, 2002(6): 41-43. (in Chinese)
- [5] 郝帅. 电催化氧化方法用于制药废水深度处理的实验研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014.
- Hao Shuai. Advanced Treatment of Pharmaceutical Wastewater by the Method of Electrocatalyticoxidation [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2014. (in Chinese)
- [6] 刘秀宁, 乐飞, 汤捷. 多维电催化+臭氧组合技术处理制药废水研究[J]. 医药工程设计, 2011, 32(2): 61-62.
- Liu Xiuning, Le Fei, Tang Jie. Study of treatment of pharmaceutical waste water by using multidimensional electro-catalytic and ozone technology [J]. Pharmaceutical & Engineering Design, 2011, 32(2): 61-62. (in Chinese)
- [7] 周今华, 肖群. 微电解-催化氧化预处理后生化处理高浓度制药废水工程实例[J]. 广东化工, 2012, 39(6): 333-334.
- Zhou Jinhua, Xiao Qun. The application case of micro electrolysis and catalytic oxidation pretreatment after biochemical treatment of high concentration pharmaceutical wastewater[J]. Guangdong Chemical Industry, 2012, 39(6): 333-334. (in Chinese)
- [8] 李月中, 刘康怀. 高负荷好氧生物法处理味精废水试验研究[J]. 桂林工学院学报, 2001, 21(1): 77-80.
- Li Yuezhong, Liu Kanghuai. Study on monosodium glutamate wastewater treated by aerobic process with high load[J]. Journal of Guilin Institute of Technology, 2001, 21 (1): 77-80. (in Chinese)
- [9] 黄晓. 高负荷好氧生物法处理富硫酸盐高浓度有机废水的工艺研究[D]. 桂林: 桂林工学院, 2002.
- Huang Xiao. Study on high concentration organic wastewater with high concentration of sulfate treated by aerobic process with high load [D]. Guilin: Guilin University of Technology, 2002. (in Chinese)
- [10] 韩小卫, 阮文权, 堵国成. 高强度好氧生物反应器用于制药废水处理研究[J]. 工业用水与废水, 2006(4): 37-40.
- Han Xiaowei, Ruan Wenquan, Du Guocheng. Treatment of pharmaceutical wastewater by aerobic jet-loop compactreactor[J]. Industrial Water and Wastewater, 2006(4): 37-40. (in Chinese)

(上接第 301 页)

- Li Yiping, Feng Yong, Luo Liancong. Experimental and numerical study on the transfer process of suspended matter in the interaction of wave and current in Taihu Lake[J]. Advances in Water Science, 2009, 20(5): 701-705. (in Chinese)
- [3] 慕志波, 朱丽华. 氯离子对 COD 测定影响的探讨[J]. 污染防治技术, 2011, 24(10): 50-52.
- Mu Zhibo, Zhu Lihua. Study on the effect of chlorine ion to the chemical oxygen demand determination [J]. Pollution Control Technology, 2011, 24(10): 50-52. (in Chinese)
- [4] 林树生, 尤小娟, 陆权, 等. 水质 COD 在线自动监测与实验室分析方法比较[J]. 仪表仪器与分析监测, 2011, 3(9): 30-32.
- Lin Shusheng, You Xiaojuan, Lu Quan, et al. Wter COD on-line automatic monitoring and laboratory analysis comparison [J]. Instrumentation and Analysis Monitoring, 2011, 3(9): 30-32. (in Chinese)
- [5] 张峥, 周丹卉, 谢轶. 辽河化学需氧量变化特征及影响因素研究[J]. 环境科学与管理, 2011, 36(3): 36-39.
- Zhang Zheng, Zhou Danhui, Xie Yi. The study of Liaohe River COD variation and affect factors[J]. Environmental Science and Management, 2011, 36(3): 36-39. (in Chinese)
- [6] 刘翔, 陈燕, 寿科琴. 化学需氧量测定方法研究[J]. 广州化工, 2015, 43(12): 75-79.
- Liu Xiang, Chen Yan, Shou Keqin. Research progress on determination of COD [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2015, 43(12): 75-79. (in Chinese)
- [7] 左航, 杨勇, 贺鹏, 王晓慧. 颗粒物对污染源 COD 水质在线监测仪比对监测的影响[J]. 中国环境监测, 2014, 30(5): 141-144.
- Zuo Hang, Yang Yong, He peng, et al. Influence of particulate matter in comparison monitoring of COD online equipment[J]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(5): 141-144. (in Chinese)
- [8] 孙海林, 左航, 贺鹏, 等. 污染源水质 COD 在线仪器比对监测[J]. 中国环境监测, 2014, 30(4): 179-182.
- Sun Hailin, Zuo Hang, He Peng, et al. Comparison monitoring of COD online equipment [J]. Environmental Monitoring in China, 2014, 30(4): 179-182. (in Chinese)
- [9] 王俊霞, 王文才, 王俊荣, 等. 高氯离子低浓度 COD 水样的分析技术[J]. 中国环境监测, 2006, 22(2): 4-6.
- Wang Junxia, Wang Wencai, Wang Junrong, et al. The technology of measuring low COD in high chloride water samples [J]. Environmental Monitoring in China, 2006, 22(2): 4-6. (in Chinese)