

编者按:

由于修订规程受到各种因素的影响,无法在从根本上完全听取各方意见,以致新规程出台后,会出现不少实际操作的问题。为此,本刊特辟规程论坛专栏,登载规程在起草或修订过程中,起草或修订小组汇总各方意见后所作的说明,供大家学习交流,有不同意见的欢迎来稿。

Knowledge Lectures

对《化学需氧量(COD)在线自动监测仪国家规程》的探讨

宋 健/江苏省计量科学研究院

随着科学技术的进步和环保事业的发展,化学需氧量(COD)在线自动监测仪(以下简称COD在线分析仪)在环保工作中发挥着越来越重要的作用。2006年08月23日,国家质检总局正式发布实施JJG1012—2006《化学需氧量(COD)在线自动监测仪国家检定规程》。本文就COD在线分析仪实施检定过程中的一些想法,与各位同行进行探讨。

一、开展COD在线分析仪检定工作的重要性与必要性

近年来,我国经济快速发展,一定程度上环境污染也日趋严重,尤其石油、化工、纺织、印染等行业对环境的破坏比较严重。“九五”期间,国家筛选出12种污染因子加以控制,其中就包括对化学需氧量(COD)实行排放总量的控制。为实现对重点污染企业及领域实施主要污染物排放总量的控制和消减,以改善环境质量,因此要求污染大户和重点领域逐步安装使用在线连续自动监测系统。根据国家排污法的相关规定,主要是通过排污收费以及排污超标罚款的手段来限制排污单位的排污量,所以,自动监测系统的计量准确性就直接影响到了污染控制总体目标,而能否保证对自动监测系统进行有效的监管则显得尤为重要。

以“太湖蓝藻事件”为例进行说明。

去年,我省太湖流域发生了性质恶劣的“太湖蓝藻事件”,对当地人民群众的生活造成了极其严重的影响,甚至有关政府的形象。究其原因,主要是太湖流域各污染企业的污水超标排放。经过调查发现:蓝

藻大面积群发的很大一个原因是水中各排污口排放废水的还原性物质的严重超标。水质COD值反映的就是水体中还原性物质的总量,而COD在线分析仪则是自动监测水体COD值的有效手段。

据粗略统计,整个太湖流域的在线COD安装量不低于200台。这么多台仪器,相当于整个太湖流域每个排污口都有一台全天候的“电子警察”在监控,那为何未能及时发现水体的还原性物质含量超过警戒线了呢?其根本原因就在于大部分的在线COD分析仪没有发挥应有的作用。未发挥其作用的可能性有几种:

1. 仪器瘫痪,根本无法正常运行;
2. 仪器长时间没有校准,导致仪器的测量数据误差较大;
3. 对监测数据的重视程度不够;
4. 用户偷排。

太湖蓝藻事件给我们上了意义深刻的一课,广大的人民群众感受到了无水可用的艰辛,更给相关部门及企业敲响了警钟。在线监测仪器并不是安装之后就可以一劳永逸,因为废水的水质状况千差万别,仪器的安装环境条件也不尽相同,因此仪器的现场运行质量需要我们计量从业人员进行严格控制。

二、各种COD在线分析仪的特点

COD在线分析仪将复杂的实验室化学分析过程转变为由计算机进行控制,实现了进样、消解氧化、检测、数据处理与传输的自动化。

COD在线分析仪的主要技术原理有以下几种：(1)重铬酸钾消解-氧化还原滴定法；(2)重铬酸钾消解-库仑滴定法；(3)重铬酸钾消解-光度测量法；(4)UV计(254 nm)；(5)氢氧基及臭氧(混和氧化剂)氧化-电化学测量法；(6)臭氧氧化-电化学测量法；(7)生物法；(8)TOC法。

从原理上讲，方法(1)接近国标方法，方法(2)也是推荐的方法，方法(3)在快速COD测定仪器上已经采用。方法(5)和方法(6)虽然不属于国标或推荐方法，但鉴于其所具有的运行可靠等特点，在实际应用中，只需将其分析结果与国标方法进行比对试验并进行适当的校正后，即可予以认可。方法(4)用于表征水质COD，虽然在日本已得到较广泛的应用，但欧美各国尚未推广应用，在我国已有部分企业开始生产该种仪器。

从测量结果讲，采用重铬酸钾消解方式，将试样中某些有机物和无机还原性物质氧化，得到化学需氧量(COD_{Cr})值。采用其它原理测量COD值，通过测定相关性计算成化学需氧量(COD_{Cr})值。

从对环境的影响方面讲，重铬酸钾消解-氧化还原滴定法(或光度法、或库仑滴定法)均有铬、汞的二次污染问题，废液需要特别的处理。而UV计法和电化学法(不包括库仑滴定法)则不存在此类问题。

从仪器结构和维护的难易程度上讲，采用电化学原理或UV计的COD在线仪的结构一般比采用消解-氧化还原滴定法、消解-光度法的仪器结构简单，并且由于前者的进样及试剂加入系统简便(泵、管更少)，所以不仅在操作上更方便，维护工作量小，而且其运行可靠性也更好。

三、对检定规程的修改建议

1. 测量范围的修改

JJG1012-2006规程的适用范围为(30~1000)mg/L的COD在线分析仪，而一般COD在线分析仪的测量范围能达到(10~2000)mg/L。比如现实中，有一些COD在线分析仪的使用现场由于测量水样来源为处理后出水，COD值有可能在30mg/L以下，因此建议规程修改测量范围为(10~2000)mg/L的COD在线分析仪。

2. 测量方法的修改

(1) 零点漂移

规程规定导入零点校准液进行检定零点漂移。检定过程中发现，某些型号COD在线分析仪在分析结果低于某个限值后，仪器显示为“0 mg/L”或“<×mg/L”，如果用蒸馏水或其他无还原性物质水来进行分析的话，无法得出正确的测量值。建议在实际检定中遇到此类情况时，应考虑适当提高零点校准液的COD值(即初期零值>仪器检测限值)。这种操作方法

比较适合实际情况。

(2) 示值稳定性

规程规定量程漂移的标准溶液COD值为500mg/L，调研及现场测试数据表明，在很多现场是不可操作的。目前我省已安装的50%左右的仪器，其使用量程最高点为200 mg/L，很少有量程超过500mg/L的仪器。选择高于仪器量程值的标准溶液进行示值稳定性检定，这是不太科学的。建议规程把检定该项目的标准溶液COD值定为满量程的80%。

(3) 示值误差

规程规定示值误差的标准溶液COD值为50，100，500(mg/L)，调研及现场测试数据表明，在很多现场是不可操作的。目前我省已安装的50%左右的仪器，其使用量程最高点为200 mg/L，部分仪器低于200mg/L，也有部分仪器高于1000mg/L的。如果选择50，100，500(mg/L)的固定COD值标准溶液进行检定，这是不太科学的。因此，提出根据现场实际情况，在50mg/L，75mg/L，150mg/L，300mg/L，500mg/L，800mg/L的6种标准物质中，选取比较合适的三种标准溶液进行示值误差的检定。

3. 增加技术指标

(1) 水质相关性(实际废水的比对)

由于还原性物质组合的多样性，影响COD值的成分也相当多样。除了邻苯二甲酸氢钾等易消解的成分，其他一些如多环类的芳香族化合物是很难被消解的。我省有部分仪器生产商提出了现场“驯化”的观点，也充分表明了水质相关性测试的必要性。这技术指标在COD在线分析仪的检定过程中是必不可少的，必须对其测试水样的适合性作评价。

一般新生产的仪器必须对多种废水都具有适应性。而已安装的仪器，必须对其测量水样具有适应性。根据HBC6-2001《化学需氧量(COD_{Cr})水质在线自动监测仪技术要求》，适当对“实际废水的比对实验”这一项操作过程进行简化，通过将仪器测量值与相同水样的国标法(重铬酸盐法GB11914-89)测量结果作比对。考虑到手工滴定与仪器测量的双向误差，并且通过大量的实验数据，建议该指标要求可以定在不超过±15%。

(2) 对有些仪器带加压消解功能的，在外观检查中增加漏液检查的要求。对报警能力如超温报警、COD超标报警和载流液报警等可列入功能检查项目。

(3) 对仪器数据远程无线或网络传输能力应在此规程体现。

综上所述，建议对COD在线分析仪在测量范围、测量方法及技术指标三方面进行必要的完善，以使规程在实际应用过程中更加科学、合理。