

# 水质 COD<sub>Cr</sub> 在线分析仪运行管理中几个问题的讨论

杨 光

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

**摘要** 根据水质 COD<sub>Cr</sub> 在线分析仪运行管理工作的经验, 提出以邻苯二甲酸氢钾代替硫酸亚铁铵作为量程测定液, 以始点漂移代替零点漂移, 以及对于非重铬酸钾法测定 COD<sub>Cr</sub> 仪器检验, 要考察其对水质的适应性的几点建议。

**关键词** :COD<sub>Cr</sub> 在线分析仪 ; 量程校正液 ; 零点漂移 ; 重铬酸钾法

中图分类号 :X853 文献标识码 :B 文章编号 :1004-693X(2006)02-0074-02

## Problems in operation and management of on-line COD<sub>Cr</sub> analyzer

YANG Guang

(Online Monitoring Center of Nanjing Environmental Monitoring Center Station, Nanjing 210024, China)

**Abstract** :Based on the operation and management experience of on-line COD<sub>Cr</sub> analyzer, several suggestions are put forward, including replacing ferrous ammonium sulfate by potassium hydrogen phthalate as range-measured solution, replacing zero offset by beginning offset, and inspecting the compatibility of analyzer to water quality when the potassium dichromate method is not used.

**Key words** :on-line COD<sub>Cr</sub> analyzer ; measuring range adjustment solution ; zero offset ; potassium dichromate method

水质 COD<sub>Cr</sub> 在线分析仪的安装、运行管理已进行了多年, 为了保证仪器监测的准确性、可靠性, 应经常对仪器进行校正和检验。本文对现行的运行管理工作中存在着的下列问题提出几点建议: ①使用硫酸亚铁铵作为量程测定液, 具有配制困难、稳定性差和易被硫酸氧化等问题, 笔者提出以较稳定邻苯二甲酸氢钾代替硫酸亚铁铵作为量程测定液。②由于大多数 COD<sub>Cr</sub> 在线分析仪的最低检测浓度大于 20 mg/L, 所以零点漂移的测量对仪器考核没有意义, 笔者建议以始点漂移检测代替零点漂移检测。③因重铬酸钾法测定 COD 是条件实验, 且不同物质有着不同的氧化率, 所以用非重铬酸钾法仪器测定的结果换算成 COD<sub>Cr</sub> 有着较大的局限性, 故笔者建议对于非重铬酸钾法测定 COD<sub>Cr</sub> 的仪器应较长时间检测其对被测水质的适应性, 以保证数据的可靠性和符合性。

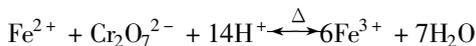
### 1 量程校正液的选择

HBC6—2001《环境保护产品认定技术要求 化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)水质在线自动监测仪》中规定, 仪器使用硫酸亚铁铵作为量程测定液。在实际使用过程中发现, 硫酸亚铁铵中作为量程校正液不如使用邻苯二甲酸氢钾方便和可靠。

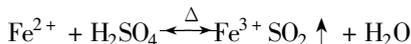
a. 由于硫酸亚铁铵的易被氧化性, 在配制和储存过程中常出现问题。例如在配制时, 需要用刚煮沸冷却的蒸馏水(为赶出溶解氧), 冷却后要先加入 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 待冷却后再加入硫酸亚铁铵, 以免 Fe<sup>2+</sup> 被 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 氧化, 最后还需进行标定, 而且最好是当天标定当天用。实验室配好的标液, 若携带到验收现场, 应尽量让标液瓶充满, 以免使硫酸亚铁铵被存在瓶中的氧化, 使硫酸亚铁铵实际浓度变低。

b. 用硫酸亚铁铵作为量程测定液, 在测量中可能会使测量结果偏低, 其原因为:

## COD 消解的主反应



## 副反应<sup>[1]</sup>



该副反应会使  $\text{Cr}^{6+}$  消耗减少,显示测量结果偏低。

在 COD 测定中,当  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度大于 9 mol 时,测定用硫酸亚铁铵作为 COD 标准液,则会出现 COD 值偏低。例如,  $\rho(\text{COD})$  为 800 mg/L 的硫酸亚铁铵标准液,在 9 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度条件时,测得的  $\rho(\text{COD})$  值为 800 mg/L。但在 12 mol  $\text{H}_2\text{SO}_4$  浓度条件下,测得的  $\rho(\text{COD})$  值仅为 480 mg/L。

邻苯二甲酸氢钾是经典的标准物质,配制方便,无需标定,稳定时间相对较长。在 GB 11914—89《水质化学、需氧量的测定、重铬酸钾法》中,邻苯二甲酸氢钾是作为校核试验的唯一标准溶液,用以检验操作技术及试剂纯度。若用硫酸亚铁铵作为量程校正液,相比起使用邻苯二甲酸氢钾作为量程校正液,工作量大大增加,麻烦也较多,其稳定性和可靠性远不如邻苯二甲酸氢钾。既然验收中还得使用邻苯二甲酸氢钾作为准确度试验液,那么,再配制硫酸亚铁铵标液,就显得有些多余。

## 2 零点漂移的测定

零点漂移在 GB/T 13983—92 仪器仪表基本术语<sup>[2]</sup>中的定义是:“零点漂移 Zero drift 简称零漂:范围下限值上的点漂。当下限值不为零值时亦称为始点漂移。”

这里的点漂定义是:“点漂 Point drift:在规定的工作条件下,对应一个恒定的输入在规定时间内的输出变化。”在 HBC6—2001 标准中,零点漂移的定义是指用不含还原性物质的蒸馏水(称为零点校正液)为试样连续测试,自动分析仪的指示值在一定时间内变化的大小。

在实际验收工作中,有不少在线监测仪器的实际测量范围下限值大于 20 mg/L,当测量值小于 20 mg/L 时,其显示值均为 0 mg/L。零点漂移的测定对这类仪器显得没有意义。即使有个别仪器范围下限值等于 0 mg/L,但其显示值没有小于零的值,在测量中只有正漂没有负漂,使零点漂移的测定值不合理。

所以,用“零点漂移”的概念来作为仪器性能的判断标准,显得不是很合适,笔者认为应该使用“始点漂移”来测量仪器在其下限值时的性能。例如,某仪器的测量下限为 20 mg/L,则使用 30 mg/L 的量程校正液作为始点校正液,测量显示值分别为 31, 33, 29, 30, 29, 33, 31, 27, 26, 30, 33, 32, 26, 27, 28。前 3 次

测定值的平均值为 31,则算得始点漂移最大变化幅度  $\leq 5$  mg/L。这样正负误差都可显示,其漂移测量方有意义。

## 3 非重铬酸钾法测定 $\text{COD}_{\text{Cr}}$ 仪器验收的注意事项

由于非重铬酸钾法测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  仪器如 TOC 法、氢氧基法、UV 法等仪器是通过换算求得 COD 值的,又由于 COD 标准测定方法会因水体中还原性物质的种类与浓度不同而呈现不同的氧化程度。所以,对于水质成分不恒定的水体,用非重铬酸钾法仪器测定  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  就存在不适应性。这样,在验收中应注意下列问题:①因为仪器是用手工法精确测定过已知浓度的实际水样进行标定的,所以在进行零点漂移、量程漂移、邻苯二甲酸氢钾试验(准确度试验)时,要用邻苯二甲酸氢钾标液对仪器进行重新标定,以免测量标液的不一致影响检测结果。②在仪器进行实际水样的检验的过程中,应采用不定期间隔采样测量的方法,检验仪器对被检水质的适应性。这对于生产产品种类两种以上的,排污物成分不恒定或各成分的比例随时间变化的排污口尤其必要。

## 参考文献:

[1] 陈寿椿,唐春元,于肇德.重要无机化学反应[M].上海:上海科学技术出版社,1994:485.

[2] GB/T 13983—92,仪器仪表常用基本术语[S].

(收稿日期:2005-11-20 编辑:高渭文)

(上接第 58 页)去除率。随反应时间的延长,罗丹明 B 溶液的 COD 浓度逐渐降低。

## 参考文献:

[1] 钟理,吕扬效.废水中有机污染物高级氧化过程的降解[J].化工进展,1998,17(4):51-53,64.

[2] 沈伟韧,赵文宽,贺飞,等.  $\text{TiO}_2$  光催化反应及其在废水处理中的应用[J].化学进展,1998,10(4):349-361.

[3] VINODGOPAL K, PRASHANT V K. Enhanced rates of photocatalytic degradation of a textile Azo Dye using  $\text{SnO}_2/\text{TiO}_2$  coupled semiconductor thin films[J]. Environmental Science & Technology, 1995, 29(3): 841-845.

[4] 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,1989.

[5] HORIKOSHI S, HIDAKA H, SERPONE N. Environmental remediation by an integrated microwave/UV-illumination method. 1. microwave-assisted degradation of Rhodamine-B Dye in aqueous  $\text{TiO}_2$  dispersions[J]. Environmental Science & Technology, 2002, 36(6): 1357-1366.

(收稿日期:2004-12-31 编辑:高渭文)