

哈希在线分析仪在石化废水 COD 测定中的应用

赵立安

(中石化金陵分公司质检中心环境监测站, 江苏 南京 210033)

摘要: 介绍了美国哈希公司 COD 在线分析仪的工作原理、仪器结构与测量步骤, 以及在中石化金陵分公司污染源在线监测系统中的应用。分析了仪器常见故障产生的原因与排除方法, 提出应注重仪器的日常运行检查, 采取相应的质量控制措施, 确保自动监测数据的有效性。

关键词: 化学需氧量; 哈希在线分析仪; 石化废水

中图分类号: X 853 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2011) 02- 0054- 02

Application of HACH COD Online analyzer for Petrochemical Wastewater

ZHAO Lian

(Sinopec Jinling Company Environmental Monitoring Station, Nanjing, Jiangsu 210033, China)

Abstract Principle, instrument structure and operating steps of HACH COD Online Analyzer were described in using of petrochemical wastewater environmental monitoring of Sinopec Jinling Company. The reasons causing trouble were analyzed and troubleshooting was given. It made suggestion for daily operation inspection and corresponding quality control measures to ensure validity of automatic monitoring data.

Key words COD; HACH online analyzer; Petrochemical wastewater

美国哈希 (HACH) 公司生产的 COD 在线分析仪在国内众多水质自动在线监测系统中得到了较广泛的应用。按照南京市环保局的要求, 中石化金陵分公司于 2008 年 5 月 1 日前在炼油、化肥、烷基苯、化工一厂的废水总排放口安装了哈希公司 COD 在线分析仪; 同年, 在炼油废水处理车间改造时, 于假定净水入口、浮选工段出口、污水处理车间出口也安装了该分析仪。在仪器 2 年多的运行和管理过程中, 遇到和解决了许多问题, 也积累了一定的工作经验^[1-2]。

1 试验

1.1 工作原理

COD 在线分析仪的工作原理为: 水样、重铬酸钾、硫酸银和浓硫酸的混合液在消解池中被加热到 175 ℃, 在此期间铬离子作为氧化剂从 VI 价被还原成 III 价而改变了颜色, 颜色的改变度与样品中有机化合物的含量成对应关系, 仪器通过比色换算直接显示水样的 COD 测定值^[3-4]。其他还原性无机物

如亚硝酸盐、硫化物和亚铁离子将使测试结果增大, 将其需氧量作为水样 COD 值的一部分可以接受。主要干扰物为氯化物, 可加入硫酸汞形成络合物去除。

1.2 仪器结构

COD 在线分析仪不仅具有机电一体化, 而且将强氧化还原反应、仪器分析、控制技术、计算机通讯等功能集于一体。仪器由样品试剂系统、反应系统、检测系统、控制系统、数据采集与传输系统 5 部分组成, 其基本结构见图 1。

1.3 测量步骤

COD 在线分析仪的测量步骤为: ①测试前仪器自动抽取样品清洗进样管道、测量试管和消解试管, 确保样品具有代表性; ②采用活塞泵技术进样, 进样体积由光学测量系统控制; ③同样方式吸入试剂; ④用鼓泡方式混合样品和试剂; ⑤关闭消解试

收稿日期: 2010-12-22 修订日期: 2011-01-23

作者简介: 赵立安 (1964-), 男, 四川广元人, 注册环保工程师, 本科, 从事环境监测工作。

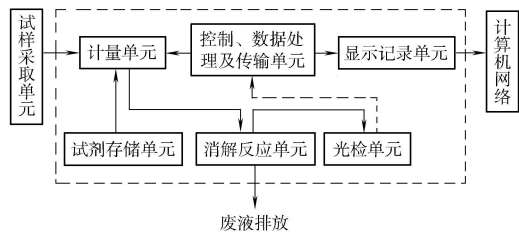


图 1 COD 在线分析仪的基本结构

Fig 1 Basic structure of the COD on line analyzer

管两端阀门,由加热电阻丝将样品和试剂混合溶液迅速加热至 175℃;⑥测量系统按照设定的参数自动控制消解时间;⑦溶液冷却后,由活塞泵排出;⑧使用内置的校准标液和清洗溶液,按预设置的周期自动校准和清洗仪器;⑨根据实际校准系数,微处理器单元自动对 COD 测定值作温度补偿。

2 仪器验收

2.1 重现性试验

测定零点校正液 6 次,以其均值作为零点值。在相同条件下,测定量程校正液 6 次,以各次指示值扣除零点值后的平均值作为量程值,计算相对标

准偏差为 1.8%,满足标准^[5]要求(±10%之内)。
2.2 零点漂移试验
连续测定零点校正液 24 h,测定周期为 1 h,测定值在 0 mg/L~4.2 mg/L 之间,最大变化幅度满足标准^[5]要求(<5 mg/L)。
2.3 量程漂移试验

于零点漂移试验前后分别测定 800 mg/L 量程校正液 3 次,计算平均值。由扣除零点漂移后的变化幅度,计算相对于量程值的百分率为 1.7%,满足标准^[5]要求(<10%)。

2.4 实际废水比对试验

采集废水样品,分别采用在线分析仪与国家标准方法重铬酸盐法^[6]测定,做比对试验。将测量结果组成数据对,至少获得 6 个测定数据对,计算相对误差^[7],80% 的计算值应达到标准^[8]要求(当 30 mg/L≤ρ(COD)<60 mg/L 时,相对误差在±30%之内;当 60 mg/L≤ρ(COD)<100 mg/L 时,相对误差在±20%之内;当 ρ(COD)≥100 mg/L 时,相对误差在±15%之内)。实际废水比对试验结果见表 1。

表 1 实际废水比对试验结果
Table 1 Comparison test results of true wastewater

样品	1	2	3	4	5	6	7	8	9
在线分析仪测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)	35	40	45	67	79	83	612	649	687
重铬酸盐法测定值 ρ/(mg·L ⁻¹)	45	49	53	77	89	96	687	721	763
相对误差 %	-22	-18	-15	-13	-11	-14	-11	-10	-10

3 常见故障原因分析与排除

- (1)硫酸无法抽取:硫酸试剂瓶空,或量少造成抽力不够;电磁阀未打开;进样口堵塞;活塞泵效率下降;分析部件存在漏气现象;其他试剂的电磁阀未关闭完全。
- (2)放大器定位故障:定量管脏,需清洗;调节光头位置,使上下定位光通量值均超过 1 000;更换光头,必要时检查或更换控制板主板;排残液管堵塞,需疏通。
- (3)无进样:检查采水系统,确定采水泵未停运,输水管线和过滤器未堵塞;检查取样捏阀后管线有无破裂,以及活塞泵效率;分析部件存在漏气现象;排残液捏阀管线变形或阀未关严。
- (4)湿度报警:导管、零件、阀和密封装置泄

- 漏;消解管泄漏,空气消解阀未关严,消解温度过高或温度计破裂;计量管安装不正确、破裂或密封装置泄漏。
 - (5)无重铬酸钾 硫酸汞 标液 空白液:试剂瓶空,需添加试剂;样品管路、阀及组件堵塞或破损;活塞磨损或破裂;计量管无反应或信号,检查光度计信号值,调整发光头位置,必要时更换发光头。
- 4 日常运行检查与质量控制措施
- 在 COD 在线分析仪的使用过程中,应注重仪器的日常运行检查。每天上、下午应远程检查仪器运行状态及数据传输系统是否正常,如发现持续异常,应及时检查并用标样校正仪器;检查分析仪内
- (下转第 67 页)

高。验收监测单位应针对工作中遇到的实际问题,与建设单位及环保部门多沟通,争取及时有效地解决问题,把好建项目环境管理工作的最后一道关。

[参考文献]

[1] 邹本东,徐子优,华蕾,等. 因子分析法解析北京市大气颗粒物 PM_{10} 的来源 [J]. 中国环境监测. 2007, 23(2): 79- 85

[2] 赵琦,张丹,叶堤,等. 重庆主城大气 PM_{10} 的源解析研究 [J]. 三峡环境与生态, 2008 1(3): 15- 17

[3] 国家环境保护总局. HJ/T 256- 2006 建设项目竣工环境保护验收技术规范 水泥制造 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2000

[4] 国家环境保护总局. GB 4915- 2004 水泥工业大气污染物排放标准 [S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2004

[5] 环境影响评价司. 建设项目竣工环境保护验收监测培训教

材 [M]. 试用版. 北京: 中国环境科学出版社, 2004 185

[6] 李晶. 工业类建设项目“三同时”验收监测中相关问题的探讨 [J]. 环境保护科学, 2009, 35(2): 121- 123

[7] 何好,严佳. 编制验收监测方案和报告存在的问题和解决办法 [J]. 环境监测管理与技术, 2007, 19(6): 52- 54.

[8] 薛力群. 建设项目环境保护竣工验收监测工作中的几点体会 [J]. 内蒙古环境科学, 2009, 21(6): 95- 96

[9] 孙力. 建设项目竣工环境保护验收监测中应处理好的问题 [J]. 环境监测管理与技术, 2005 17(3): 5- 6

[10] 俞美香,常卫民. 建设项目竣工环保验收复测原因探析及复测程序制定 [J]. 环境监测管理与技术, 2010 22(4): 64- 66.

[11] 洪成梅,许良国,杨海宁. 建设项目竣工环境保护验收监测探讨 [J]. 环境监测管理与技术, 2006 18(2): 44- 45

(上接第 55 页)

部的消解管和计量管是否污染; 检查仪器进样系统; 检查仪器的运行状态和主要技术参数; 定期检查试剂剩余情况,及时添加或更换; 检查废液收集情况,防止溢出,废液定期集中处理; 注重仪器保洁; 定期更换易损易耗部件; 认真填写巡检、维护、试剂添加 更换记录。

对 COD 在线分析仪采取的质量控制措施如下: 操作人员应持证上岗; 仪器每 48 h 自动校正; 每周用质控样或标准溶液对仪器核查; 每月至少进行一次实际水样比对试验、质控样试验及现场校验,可自动校准或手工校准,当测定结果不符合要求时,应立即进行第 2 次比对试验或校验,连续 3 次不符合要求则应采用备用仪器或手工方法监测; 每季度进行重现性、零点漂移和量程漂移试验。

5 结语

美国哈希公司 COD 在线分析仪在中石化金陵分公司 2 年多的使用过程中,不仅顺利通过了仪器验收,而且在每季度的仪器考核中,各项指标均达到标准要求,平均无故障连续运行时间达 1 440 h。在仪器的运行管理方面,应严格按照规范^[8]要求,加强日常维护与质量控制,及时排除仪器故障,定

期更换易损部件,确保自动监测数据的有效性,充分发挥在线监测系统的作用。

[参考文献]

[1] 中华人民共和国环境保护部科技标准司. 水污染连续自动监测系统运行管理 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2008

[2] 中华人民共和国环境保护部环境监测司. 国家重点监控企业污染源自动监测数据有效性审核教程 [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2010

[3] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 水和废水监测分析方法 [M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2002

[4] 江建军,徐月芳,施建兵. 利用 Hach 仪器开发低浓度 COD 的测试方法 [J]. 环境监测管理与技术, 2006 18(3): 23- 25

[5] 国家环境保护总局. HJ/T 377- 2007 环境保护产品技术要求 化学需氧量 (COD_{Cr})水质在线自动监测仪 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007

[6] 国家环境保护局. GB/T 11914- 89 水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法 [S]. 北京: 中国标准出版社, 1989

[7] 王瑞慧,杨光,陈立新,等. COD 连续在线监测仪的测定方法与标准方法分析结果比对 [J]. 环境监测管理与技术, 2006, 18(5): 49- 50

[8] 国家环境保护总局. HJ/T 354- 2007 水污染源在线监测系统验收技术规范 (试行) [S]. 北京: 中国标准出版社, 2007.

本栏目责任编辑 姚朝英