

水质在线监测 COD/ TOC/ UV 自动测量仪比较研究*

万英** 刘桥 蒋梁中

(华南理工大学机电系 广东广州 510640)

摘要 水质监测是用科学的方法监视和检测反映环境水质及其变化趋势的各种数据的过程,其核心内容是监测与分析评价水资源的质量状况及其变化规律,为国家和各级政府开发利用、管理与保护水资源提供科学依据。在我国,水体的有机污染是水质污染的主要问题,其中主要是工业废水和城市污水造成。因此,采用在线自动监测仪器对污染源进行自动监测,是治理越来越严重的环境污染的良好基础。本文通过对用于水质在线监测的 COD、TOC、UV 自动测量仪的工作原理、测试方法、性能特点等的比较研究,揭示三者之间的内在联系。

关键词 COD 仪 TOC 仪 UV 计 在线监测 有机污染物

中图分类号: X8 **文献标识码**: A

水质监测的核心内容是监测与分析评价水资源的质量状况及其变化规律,为国家和各级政府开发利用、管理与保护水资源提供科学依据。随着经济社会的发展,城市规模的不断扩大,用水量的持续增大,排入江河湖库的废污水不断增加。水体的有机污染是水质污染的主要问题。随着工业的迅猛发展,有机化工产品日益增多,约有 50 多万种化学物质污染环境。传统的以人工现场采样、实验室仪器分析为主要手段进行环境污染源监测的方法,会造成监测频次低、采样误差大、监测数据不准确,不能及时反映排污状况,既影响环境管理的科学决策和执法的严肃性,又挫伤企业治理污染保护环境的积极性。因此,对重点工业污染源企业实施全天候污染源自动监测势在必行,只有对企业治污设施的运行状况和排污口水质、流量进行持续全自动监测,将整个运行数据记录下来以便随时抽调,才能使监测数据具有客观性、科学性,为有效治理环境污染,为各级环保部门的监督管理和环境决策提供准确依据。而污染源自动监测系统的主要数据来源就是在线自动监测仪器,因此,对污染源在线自动监测仪器的研究是个关键的环节。

COD 仪、TOC 仪、UV 计都是以测定水质污染为目的的。三者的工作原理、使用方法以及适用范围等有较大差异,但它们的测定值之间又存在有机的联系,本文从工作原理、测试方法和性能特点方面对 COD、TOC 和 UV 三类自动测量仪进行的比较研究。

1 工作原理的比较

1.1 COD 仪

COD 化学需氧量 (Chemical Oxygen Demand) 是在一定的条件下用强氧化剂来氧化水中的还原物质时所消耗氧化剂的剂量,间接测量水中有机物的含量。

COD 在线自动分析仪的主要技术原理有 6 种: (1) 重铬酸钾消解 - 光度测量法; (2) 重铬酸钾消解 - 库仑滴定法; (3) 重铬酸钾消解 - 氧化还原滴定法; (4) UV 计 (254nm); (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。

1.2 TOC 仪

总有机碳 TOC (Total Organic Carbon) 是水中有机物所含碳的总量,所以能完全反映有机物对水体的污染水平。

TOC 分析仪,是将水溶液中的总有机碳氧化为二氧化碳,并且测定其含量。利用二氧化碳与总有机碳之间碳含量的对应关系,从而对水溶液中总有机碳进行定量测定。其主要技术原理有 4 种: (1) (催化) 燃烧氧化 - 非分散红外光度法 (NDIR 法); (2) UV 催化 - 过硫酸盐氧化 - NDIR 法; (3) UV - 过硫酸盐氧化 - 离子选择电极 (ISE) 法; (4) 加热 - 过硫酸盐氧化 - NDIR 法。

通常有 2 种方法来测量 TOC: (1) 差减法: TC (总碳) 是由 TOC (总有机碳) 和 IC (无机碳) 组成的,

* 基金项目: 广东省环保局科技研究开发项目 (C31903); 广州市科技计划重点项目 (2002Z2-E0172)。

** 作者简介: 万英 (1979 -), 女, 华南理工大学硕士研究生, 主要研究领域为广域污染源 (水质、大气) 在线监测, 虚拟数据库等。

利用 TC 与 IC 浓度之差,就可得到 TOC 浓度,即 $TOC = TC - IC$ 。此种方法在 GB - 13193 - 91 中有详细描述。值得注意的是,目前的 TOC 仪已经采用催化剂将燃烧炉温度由该标准规定的 900 降至 680,延长了石英燃烧管和仪器的使用寿命。(2) 加和法:试样酸化后进行通气吹出(曝气)处理,产生的挥发性有机物经过燃烧后被氧化成 CO_2 ,再用 NDIR 检测,进行数据处理,从而测得挥发性有机碳(POC)值;试样中剩下的有机物也被氧化成 CO_2 ,从而测得非挥发性有机碳(NPOC)值;而 TOC 是 POC 和 NPOC 的总和,即 $TOC = POC + NPOC$ 。这种方法是 GB - 13193 - 91 中直接法的完善,因为直接测定 TOC 的方法由于在曝气过程中造成水样中挥发性有机物的损失而产生测量误差,它测得的其实只是 NPOC 值。由此可见,GB - 13193 - 91 由于颁布已十多年,已经进行修订以切合目前技术水平的必要了。

1.3 UV 计

UV 计是应用紫外吸光度原理,用双波长吸光度测定法测量水中的有机污染物浓度的一种自动监测仪器。

工厂排水和河水因含有各种各样有机物,所以能由测定的紫外线吸收程度作为反映有机物浓度的指标。通常,波长越短吸收越强,但实际是在 254nm 波长下测定吸光度,由于各种有机物质对紫外 254nm 大多有吸收,通过测定污水对 UV254 的吸收值,通过 UV 值与 COD 值之间的线性关系式可以标定有机污染物的含量,仪表可以自动换算出所测水样的 COD 值并在 LCD 上显示出来。

2 三种仪器的对比

三种仪器测试原理、方法、性能及特点的比较(见表 1)。

表 1 COD/ TOC/ UV 自动测量仪测试原理、方法、性能及特点比较表

| 比较项目 | COD 仪 | TOC 仪 | UV 计 |
|---------|-----------|-------------|--------------|
| 测试原理 | 化学原理 | 化学原理 | 物理光学原理 |
| 测定方法 | 强氧化剂和加热回流 | 燃烧法或光催化法 | 紫外双波长吸光度法 |
| 单次测量时间 | 2h 以上 | 2 ~ 3min | 实时 |
| 测试对象 | 各种水样 | 公共用水、污水、海水 | 主要是污水 |
| 测试结果准确性 | 低 | 高 | 高 |
| 有否二次污染 | 有 | 有 | 无 |
| 自动化程度 | 一般 | 较高 | 高 |
| 维护难易程度 | 一般 | 容易 | 容易 |
| 备件耗材情况 | 药剂耗量大 | 定期添加氮气、蒸馏水等 | 一到两年更换几个关键备件 |
| 价格(人民币) | 10 万左右 | 17 万左右 | 7 万左右 |
| 普及程度 | 欧美、中国 | 欧美、日本、中国 | 日本 |

3 COD/ TOC/ UV 值的相关关系

3.1 UV 值与 COD 值的相关性

通过测试,得到某水样的 UV 计吸光度值(x_i^-),与实验分析所得相应的 COD 值(y_i^-)均列入表 2。

表 2 处理水的 UV 吸光度值和 COD

| 编号 | UV 计吸光度 | COD(mg/L) |
|----|---------|-----------|
| 1 | 0.240 | 7.3 |
| 2 | 0.230 | 8.8 |
| 3 | 0.235 | 8.4 |
| 4 | 0.215 | 4.1 |
| 5 | 0.210 | 8.0 |
| 6 | 0.210 | 7.2 |
| 7 | 0.225 | 7.7 |

续表 2

| | | |
|----|-------|-----|
| 8 | 0.225 | 8.2 |
| 9 | 0.215 | 7.3 |
| 10 | 0.200 | 6.8 |
| 11 | 0.250 | 7.6 |
| 12 | 0.165 | 4.8 |
| 13 | 0.215 | 6.1 |
| 14 | 0.180 | 5.9 |
| 15 | 0.205 | 6.7 |
| 16 | 0.200 | 6.5 |
| 17 | 0.180 | 5.7 |
| 18 | 0.175 | 5.6 |
| 19 | 0.200 | 6.6 |
| 20 | 0.195 | 6.5 |
| 21 | 0.200 | 7.1 |
| 22 | 0.205 | 6.6 |

通过相关分析得 COD 值与 UV 值之间的一次线性回归关系式为: $y = -0.884 + 36.92x$, 根据此关系式来设定 UV 计的相应参数, 即可在测得水样 UV 值的同时, 输出相应的 COD 值, 满足国家环境监测标准的相应要求。

此外, 通过计算得到 COD 值与 UV 值之间的相关系数 $r = 0.67$, 说明两者之间存在较强的线性相关性。

3.2 TOC 值与 COD 值的相关性¹

国内外大量研究表明: TOC 值和 COD 值的相关系数一般可达 0.70 以上。在文献[2]中, 通过对城市污水水样的测定, 得到某污水处理厂进水水样 $COD = 4.337TOC - 27$, 相关系数 $r = 0.9932$; 出水水样 $COD = 4.827TOC + 2$, 相关系数 $r = 0.9906$ 。在文献[3]中, 通过对某化工厂废水水样的测定, 得到回归方程式 $COD = 2.78TOC + 395.8$, 相关系数 $r = 0.9828$ 。因此, 理论上, 通过测定水样的 TOC 值可以导出 COD 值。

4 结论

从前面的分析和比较可知, 测定 COD 是采用强氧化剂和加热回流的方法, 只能将水中的有机物部分氧化(氧化率较低), 并且测定时间长, 即使目前一些快速测定仪器(采用比色法测定)简化了操作过程, 但测定时间仍在 2h 以上; 而测定 TOC 是采用燃

烧法或光催化法, 能将水中的有机物全部氧化, 因此, TOC 比 COD 更能直接标示水中有机物的含量, 而且测定时间短(不到 10 min 可测定一个样品)。其测定结果的精密度, 准确度均比 COD 的高。以上两种方法均采用化学标准法, 虽为国际国内所公认, 但存在的缺陷也很明显, 而且由于采用化学药剂, 还会带来二次污染。而 UV 自动分析仪利用光学原理, 不会对环境带来二次污染。该技术具有简单、快捷、价格低的特点, 而且几乎所有有机物在 215 ~ 316 nm 范围都有各自的吸收特征。利用紫外吸收法, 可以测试总有机物含量, 在绝大多数情况下可以与水中 TOC 及 COD 相吻合, 且更能真实地反映有机物的总含量。基于以上优点, 再加上 COD、TOC、UV 值之间存在较强的线性关系, 三者可以相互换算, 因此, 在水质污染自动监测领域, UV 计具有较好的应用前景, 目前在日本已得到广泛应用。

参考文献

- 1 El - Rehaili, Abdullah M. Response of BOD, COD and TOC of secondary effluents to chlorination[J]. Water Research, 1995, 29(6): 1571 ~ 1577
- 2 南海涛, 曾杰, 王新霞. 城市污水中 TOC 与 COD 的关系[J], 中国给水排水, 2002, 18(6): 80 ~ 81
- 3 莫新萍. PTA 废水的 TOC 测定及其与 COD 的相关性[J], 环境监测管理与技术, 2002, 14(4): 45

Comparative research on COD/ TOC/ UV auto - analyzer used to on - line water quality monitoring

Wan Ying Liu Qiao Jiang Liangzhong

(College of Mechanical Engineering, SouthChina University of Technology, Guangzhou 510640, China)

Abstract Water quality monitoring is a process of surveilling and inspecting data which can reveal the environmental water quality and its change trend by scientific methods. Its core content is providing scientific basis to the government for utilizing, management and protection of water sources by monitoring and analyzing its quality status and changing rules. The main question of water pollution is organic pollutants caused mostly by industrial effluents and municipal sewage in our country. Therefore, how to monitor water sources by adopting auto - monitoring instruments is a key point. This paper studies on the inherent relations between COD, TOC and UV auto - analyzers by comparing their working principles, testing methods, characteristics and so on. According to our research, the UV analyzer can be used to inspect the degree of organic pollutants in sewage quickly and precisely. Its cost is lower than COD or TOC analyzer.

Key words COD analyzer TOC analyzer UV analyzer On - line monitoring Organic pollutant