

过程分析技术在环保行业的应用

北京市化工研究院 尹 浦

1. 前言

随着科学技术的发展，传统测量监测方法由于其测量时间长，测量费用高，人工代价比较大，越来越不能满足环境管理和监测部门的需要，实验室难以完成大工作量的现场监测任务，对于瞬息万变的环境污染变化，单靠实验室人工的监测很难寻找污染物变迁的规律和变化特征。国内外厂家通过对传统测量方法的改进和研发新的测量方法，希望能克服传统法的缺点，这使得在线监测仪器有了长足的发展。二十一世纪前后，在我国在线分析仪器就渗透到在环境监测领域。十多年来，在线分析仪器已在环境监测中得到广泛的应用，主要体现在水和废水、空气和废气的监测之中，对地表水、地下水、工业废水、污水处理厂的进出水的水质及环境空气、锅炉烟气、工业废气的污染物进行实时控制，对配备在线监测仪器仪表的水质自动监测站和大气自动监测站也成为其中的亮点。从1999年国家环保总局开始污染源自动监控试点开始，到现在仅十年的时间，已经有数十家国内厂家推出自己研发或引进国外的水质在线自动监测仪，技术含量逐日提高，在水环境监测和环境管理中发挥了很大的作用。

从上世纪末到现在，工业自动化技术得到了广泛的关注和发展，特别是从PLC、DCS到在线技术已成为热门话题，可是烦人的数学模型和数以万计的温、压、液、流等信息却不能有效地解决安全、平稳、经济、减排等问题，从而难以适应柔性的市场需求。阻碍技术能量发挥的源头就在于理化成分分析的手段上，即不能实时地进入超高水平的自控系统。“在线分析仪器”和“自动化”技术的“系统集成”将是一种强强结合，从而推动在线控制与分析技术的发展，成为21世纪的前沿技术^[1]。近代科学技术的发展，物理、化学、自控、计算机、通讯等学科之间新成果的相互渗透，也为在线分析仪器的发展提供了良好的条件。条件设定、功能自检、安全启动是现代分析仪器必不可少的项目，从送样数量、过程监控、异常状态（缺水、泄露、超温）的报警、数据采集及处理、计算一直到动态显示，都是当代中高档分析仪器所具备的基本自动化条件，高灵敏度、高可靠性和利用微电子技术而发展的集成化鉴定器是分析仪器的基础^[2]。在环

境监测领域应用在线技术，从众多的监测数据中探索污染物的迁移规律，管理部门用于远程监控企业单位的污染物达标排放，为改善环境质量发挥着越来越大的作用。

众所周知，环境保护已经受到全球人们的重视，我国也在集中精力发展经济的同时，并将环境保护列为一项基本国策，环保仪器仪表的发展前景十分光明。未来，环保仪器仪表工业产品市场对大气环境、水环境的环保监测自动化的环保仪器仪表产品需求十分旺盛。我国正在从“制造大国”向“制造强国”转变，而优化结构、创新研发、保证质量、绿色发展是升级转变的重中之重。而绿色发展，就不能不提环保产业。坚持优化结构、创新研发、保证质量、绿色发展的方针主要体现在大气环境质量监测仪器、烟气分析仪表监控系统、地面水环境质量检测仪表、污染源监测仪表及自控系统等方面。

为配合推动中国工程院“制造强国战略研究”重大咨询项目，中国仪器仪表学会于2013年组织了“专家企业行”调研活动，先后调研考察了国内生产环境

监测仪器的知名厂家聚光科技（杭州）有限公司、河北先河环保科技股份有限公司、北京雪迪龙科技股份有限公司、江苏德林环保技术有限公司、南京分析仪器厂等仪器生产厂家，了解了我国环保分析仪器行业龙头企业的现状和发展趋势，还考察了两个典型的应用部门：北京市环境监测中心和排水集团高碑店污水处理厂，了解环境监测仪器的实际应用情况。根据调研收集的资料，掌握了国内外在线环境监测仪器的发展及应用的情况，找出存在问题，提出改进建议。

2. 水质在线监测仪器

由强化环境保护促成的在线监测仪器的发展，成为在线仪器的一大重要分支，从而做到对污染源实施污染物排放总量控制，强化重点污染源达标后的现场监督管理，准确及时地记录和掌握污染源排放情况，预防和及时发现污染事故，提高环境监督水平。对河流、湖泊及污水处理厂的水质水量进行实时监控，以改善水环境质量，保障饮用水的安全。

水环境质量是判断环境的好坏的主要指标之一，传统的分析方法是从现场采集样品，加入保护剂，运回实验室进行分析，在运输过程中，水样随着运输工

具的颠簸也会造成组分含量的变化，往往一个样品从采样到报出结果需要数小时的时间，而被污染的水是流动的，一经污染扩散后就难以控制，在这样的背景下，在线监测仪器就应运而生了^[3]。21世纪水质分析仪器的发展在向在线分析倾斜，并向综合、联用、信息网络化发展^[4-7]。

2.1 地表水在线监测系统

从1999年开始，国家环保总局开始对我国部分主要河流开展地表水自动监测工作，地方上也开始建立水质自动监测站。地表水在线监测系统包括提水部分（采水部分、送水管、排水管及调节槽等）、配水系统、水质自动监测仪、自动操作控制系统、数据采集及远程传输系统，水质自动站还包括站房、自动监测系统、避雷系统等。

城市污水在线监测系统是地表水在线监测系统的一部分，一般包括采配水装置、预处理装置、在线监测分析仪表、数据传输装置以及中心控制系统（图1），城市污水采集系统包括潜入式污水取样泵、采水管道、清洗配套装置、防堵塞装置等，配水单元负责将连续采集的城市污水样品合理分配给各种仪器，根据不同仪器采取适当的过滤措施。由清洗单元来解决管路堵塞等问题，它是由自动阀控制的，采用自来水或空气反冲洗管道。监测点由监测水质及流量的在线仪表、远程数据终端（监测数据记录黑匣子）和 GPRS 无线 MODEM 组成。将现场在线监测仪表连续测量污水处理厂的进、出水水质和污水处理量并通过远程数据终端转换成数字信号，再通过 GPRS 网络和互联网发送到终端数据采集系统，从而实现远程在线监测。现场数据采集系统主要承担现场监测数据的采集、存储和发送，远程监测中心数据库管理系统负责接收子站传输的信息和其他监测点源的监测信息；对监测信息分类、筛选和综合分析；完成数据的统计、运算、处理，能自动生成各种报表；能存储、显示、记录、打印、统计并能实现与上级主管部门联网。系统可显示现场仪器的实时状态并对现场仪器的各项参数进行远程设定。系统软件可进行指示灯状态显示、虚拟仪表数码显示、动态曲线跟踪、历史曲线查询等，并可根据事先设定的监控范围对累计流量、断流时间、过流时间、TP（总磷）、TN（总氮）、COD（化学需氧量）、NH3-N（氨氮）、SS（悬浮物）等指标进行监控，具有实时监控、参数配置、输出统计、异常处理、查询和系统管理各项功能^[8-10]。

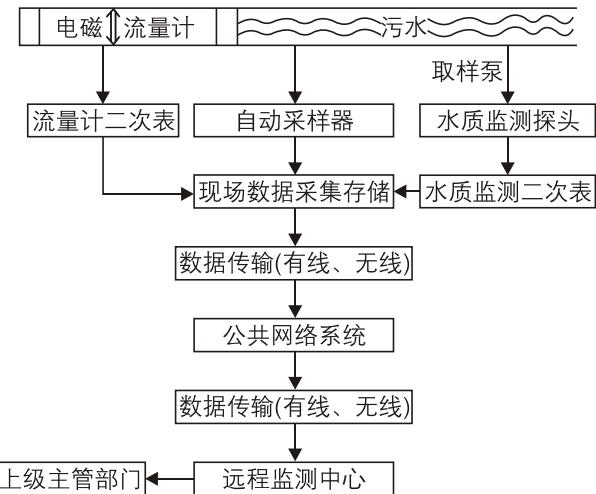


图1：城市污水在线监测系统流程

有报道采用 MODBUS 工业控制总线技术，建立起一套以在线自动分析仪器为基础，综合运用现代传感器技术、自动测量技术、自动控制技术、计算机软件技术、数据库技术和通讯网络共同组成一个综合性的在线自动监测体系。该系统由现场的水质自动监测子站和负责远程监控的中心站两部分构成。根据我国环境水质监测的实际情况，提出了一套较为完整、有效的远程自动水质监测系统，该系统可以对某水质监测断面进行连续在线监测、自动采样、自动分析、自动将数据传输至远程计算机，并可在远程计算机上对现场仪器参数进行设置，实现远程控制，同时可对采集得到的数据进行各种分析处理。该系统目前已应用于中国十大流域重点水质监测断面的自动水质监测中，取得了较好的效果^[11]。

2.2 水质在线分析

在水环境在线监测系统中，水质自动监测仪是重要的组成部分。目前实施自动在线监测的项目主要是流量、化学需氧量、氨氮、常规五参数（水温、pH、溶解氧、电导率、浊度）、总有机碳、总氮、总磷及重金属等。2007年，国家环保总局又公布了《水污染在线监测设备技术要求和安装技术规范》^[12]、《水污染源在线监测系统验收技术规范》^[13]、《水污染源在线监测数据有效性判别技术规范》^[14]、《水污染源在线监测系统运行与考核技术规范》^[15]四个规范性文件，内容包括了固定污染源排水中 COD、TOC、NH3-N、TP、pH 值、温度、流量等参数的在线测定，在线监测仪器能获取众多的监测数据，对于污染的控制起着巨大的作用，在技术规范中提出了远程传输的要求，具备了远程传输功能的在线监测仪可以及时将监测数据传送到排水监管部门，再配合众多的人工监测的数据，会更有效地对各企业排放的工业废水进行监管。

由于有机化合物在水体中会消耗溶解氧，破坏水环境的生态平衡，需要严格控制进入水体的有机物质的量，有机污染的综合指标正是针对此而确立的。有机污染的综合指标有化学需氧量（CODCr）、高锰酸盐指数（CODMn）、生化需氧量（BOD5）、总有机碳（TOC）、紫外吸光度（UV）等，其中由于BOD5的测定周期较长，应用在线监测的情况不太多。

化学需氧量(Chemical Oxygen Demand,简称COD)是水环境质量的主要指标，也是我国水环境的总量控制指标之一。2001年国家环保局组织中国环境监测总站制定了CODCr水质自动在线监测仪的环境产品技术要求的国家标准HBC6-2001^[16]。该标准依据国家标准GB11914-89^[17]，其原理为：在试样中加入已知量的重铬酸钾溶液，在硫酸介质中，以银盐为催化剂，采用加热回流2h或微波消解15min等方式，将试样中的某些有机物和无机还原性物质氧化，通过终点指示的不同方式，折算成CODCr的浓度。

一般的COD在线监测仪是由溶液输送系统、计量、加热迴流、冷却、脱气、检测、自动控制、数据控制、数据显示、数据打印及传输等部分所组成。

水样和试剂的输送可采用气体压力法、注射器法和蠕动泵等方式。为提高测定的精密度和准确度，采用了定体积量取方法，即计量管测量体积的方法，测量原理为：水样通过蠕动泵输送到计量管中，多余的水样则从溢流口流出，并通过溢流口排出，在计量管中保证有一定体积的水样，达到计量水样体积的目的。同样可以量取一定体积的试剂溶液，另外计量管每量取一次都用纯水清洗，以消除水样和溶液之间的相互影响，从而保证废水中悬浮物不会堵塞进样管路。

以上所述为以重铬酸钾为氧化剂测得的CODCr，水质的有机污染综合指标还以高锰酸钾为氧化剂进行测定的，基于国家标准GB11892-89《水质高锰酸盐指数的测定》^[18]而研制的CODMn在线自动监测仪，也有相应的行业标准HJ/T100-2003《高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求》^[19]，HJ / T101—2003《氨氮水质自动分析仪技术要求》^[20]，紫外吸光度没有实验室方法标准，但有在线监测仪的行业标准HJ / T191-2005《紫外(UV)吸收水质自动监测仪技术要求》^[21]、另外还有HJ/T104-2003《TOC水质自动监测仪技术要求》^[22]。

从分析原理上来看，化学需氧量CODCr和高锰酸盐指数 CODMn 都是采用氧化剂氧化的方法，两者的氧化条件不同，包括酸度、氧化温度、反应时间等都

应 用

有差别，很难寻求其一致性，一般说来，CODCr的氧化率在90%以上，CODMn的氧化率在50%左右。从其功能来说，CODCr主要用于污染源的工业废水的测定，CODMn 主要用于饮用水、水源水和地面水的测定，在文献^[22]中对涉及化学需氧量和高锰酸盐指数的分析方法作得很详细的解释。实验室测定COD时，在(1+1)硫酸介质下，回流温度为146℃反应2h，在线监测需要通过提高反应温度来缩短消化时间，一般将温度提高到160℃~190℃，使得10~15min的消化达到146℃反应2h的效果^[23]。紫外吸光度UVA是一项物理指标，无需氧化消解过程，无二次污染，是利用有机化合物在254nm波长处的吸收来测定的，与化学氧化法的测定有着本质上的区别，这在仪器制造上由低压汞灯作为光学元件来实现^[24]，其在线监测仪器也有诸多方面的应用^[25-27]。TOC（总有机碳）采用燃烧氧化的方法处理水样，其氧化率可以达到98%以上。

我国环境监测仪器质量监督检验中心定期对在线监测仪器进行认定工作，附件一中表2~表6(略)分别列出了水质COD、UV、氨氮、总磷、五参数在线监测仪器的认证合格产品名录，其中国内生产的在线监测仪器已占有90%以上的份额，并在实际的环境保护工作中发挥了很大的作用。

近年来，相关学科的发展也促进了在线仪器仪表的发展。国内外厂家通过对传统测量方法的改进和研发新前处理及测量方法，希望能克服传统法的缺点，这就给COD在线监测仪器注入了新的活力^[28, 29]。如前端消解部分使用低毒及无毒试剂、密闭消解或微波消解缩短反应时间^[30]、电化学羟基自由基氧化^[31]，测量技术采用了库仑滴定^[32]和流动注射技术（Flow Injection Analysis，简称FIA）^[33-37]，自上世纪七十年代Ruzicka和Hansen奠定了流动注射分析的理论和实验基础后，这一溶液自动分析的新技术发展十分迅速，在水质自动分析中也得以应用。最近，流动注射的新技术顺序注射分析（Sequential Injection Analysis，简称SIA）有成功应用于水质在线监控系统，采取注射泵和多通道选向阀，保证最大限度地在最长时间无人看管下的正常监测，减少了在线监测中由于液体输送装置（如蠕动泵系统）经常发生故障的可能性，真正实现全自动多指标的在线监测，顺序注射方法是单机同时在线监测多项指标的基础，可以实现共享液体系统、共享检测器、共享数据处理和网络、共享样品预处理设备，降低了生产成本。这种方法特别适用于多项监测指标的集成^[38, 39]。

产 品

国产的COD和氨氮是我国水污染物总量的控制指标，国产的COD和氨氮在线监测仪器已在市场上已经占有较大的比重，在应用中也有较好的效果，通过国家保部环境监测仪器质量监督检验中心的统一考核，已有数十家生产厂家的产品符合国家环境产品的技术要求，获得了环保产品认证证书。在水环境监测和污染物总量控制中发挥了很大的作用，从而也推动了民族工业的发展。现在基本上大的工业污染源排水和主要河道都已按上水质在线监测仪器。这对于水环境污染的控制和水环境质量的改善具有十分重要的意义。

附件1：表2~表6内容下载（略）

参 考 文 献

- [1] 朱良漪主编，第二届在线分析仪器应用及发展国际论坛论文集. 中国分析仪器学会，2007.11
- [2] 朱良漪主编，分析仪器手册[M]，化学工业出版社：1997
- [3] 编写组，水和废水监测分析方法（第四版），北京：中国环境出版社[M]，2002
- [4] 王奎兰，吴清平，邓金花等. 水质快速分析技术现状及发展趋势[J]. 现代仪器，2007, 11 (5) : 54-56
- [5] 周南. 当前分析仪器发展的方向[J], 理化检验(化学分册), 2001, (6) : 284-285
- [6] 齐文启，陈光，孙宗光. 水质环境监测技术和仪器的发展[J]. 现代科学仪器，2003, (6) : 8-12
- [7] 刘杰，宁文党. 分析仪器发展趋势. 企业标准化, 2004, 11
- [8] 孟庆强，吴大为，林毅等. 探讨城市污水在线系统的应用[J]. 中国给水排水, 2004, 20 (7) : 34-36
- [9] 梁伟臻，吴大为，林毅. 水质、水量在线监测系统在污水处理的应用[J]. 给水排水, 2006, 32 (7) : 99-101
- [10] 赵长奎. GSM 数字移动通讯应用系统[M]. 北京：国防工业出版社，2001
- [11] 王磊，邓文怡，刘国忠，等. 环境水质远程自动监测系统的研究与应用[J]. 北京机械工业学院学报2001, 16(4): 6-10
- [12] 国家环保总局《HJ/T353-2007水污染源在线监测系统安装技术规范》
- [13] 国家环保总局《HJ/T354-2007水污染源在线监测系统验收技术规范》
- [14] 国家环保总局《HJ/T356-2007水污染源在线监测数据有效性判别技术规范》
- [15] 国家环保总局《HJ/T357-2007水污染源在线监测系统运行与考核技术规范》
- [16] HBC6-2001《环境保护产品认定技术要求化学需氧量 (CODCr) 水质在线监测仪》国家环境保护总局发布, 2001: 1-7
- [17] GB11914-89水质 化学需氧量的测定 重铬酸盐法
- [18] GB11892-89水质 高锰酸盐指数的测定
- [19] HJ/T100-2003高锰酸盐指数水质自动分析仪技术要求
- [20] HJ/T101-2003氯氟水质自动分析仪技术要求
- [21] HJ/T191-2005紫外 (UV) 吸收水质自动监测仪技术要求
- [22] HJ/T104-2003 TOC水质自动监测仪技术要求
- [23] 编委会. 水和废水分析方法指南 (上册) [M], 北京：中国环境出版社，1990: 225-240
- [24] 尹洧，孙宗光，陈光. 紫外吸光度及自动在线监测仪器[J], 生命科学仪器, 2005, 3 (4) : 52-56
- [25] 万英，刘桥，蒋良中等. OPM-410型有机污染物监测仪及其在环境监测中的应用[J]. 现代仪器，2004, 10 (2) : 43-45
- [26] 杨军，王欣. 紫外吸光度 (UV法) 在水环境监测中的应用[J], 现代仪器, 2005, 11 (4) : 25-27
- [27] 万英，刘桥，蒋良中. 水质在线监测COD/TOC/UV自动测量仪比较研究[J]. 现代仪器，2004, 10 (5) : 52-54
- [28] 齐文启，孙宗光，李岩等. COD自动在线监视仪的研制与应用[J], 现代科学仪器，1999, (1-2) : 87-91
- [29] 温树琴，黄林. HACH CODmax在线监测仪及其在环境监测中的应用[J], 现代仪器，2005, 11 (5) : 57-59
- [30] Jardim W F, Rohweder J. Chemical Oxygen Demand (COD) using microwave digestion [J], Water Res., 1989, 23(8): 1069-1071
- [31] 刘学文. 一种新型COD在线自动监测仪，现代仪器[J], 2005, 8 (2) : 15-17
- [32] 黄松林，王晓梅，须文波. 现代科学仪器[J], 2003 (5) : 21-23
- [33] Korenaga Takashi,Zhou Xiaojing,Okado Kimiko,

应 用