

# 挥发酚在线监测技术在苏州市水源地预警监测的应用

顾俊强, 吕清

(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215004)

**摘要:** 酚污染正严重威胁着饮用水源地的供水安全, 迫切需要开展挥发酚实时预警监测。从挥发酚在线监测系统构架、监测方法验证、在线监测功能完善、运维周期及成本核算、应急预警功能实现等方面, 介绍了挥发酚在线监测技术在苏州市饮用水源地的应用经验, 以期进一步完善水源水预警监测体系。

**关键词:** 挥发酚; 在线监测; 饮用水源地; 预警监测; 应用

中图分类号: X830.7

文献标识码: A

文章编号: 1674-6732(2014)03-0017-03

## Application of Volatile Phenol Online Monitoring Technology in Early Warning and Monitoring of Drinking Water Sources in Suzhou

GU Jun-qiang, LU Qing

(Suzhou Environmental Monitoring Central Station, Suzhou, Jiangsu 215004, China)

**Abstract:** The phenol pollution is a serious threat to the safety of the drinking water sources so the real-time early warning and monitoring system of volatile phenol is needed urgently. Application experiences of the volatile phenol online monitoring technology in Suzhou drinking water sources are introduced in this article, including aspects of system architecture, monitoring methods validation, online monitoring function improving, operation and maintenance cycles and cost accounting, emergency preparedness and response function realization, etc. Efforts were made to further improving the water source early warning and monitoring system.

**Key words:** Volatile phenol; Online monitoring; Drinking water sources; Early warning and monitoring; Application

酚类属于高毒物质, 其中可随水蒸气蒸出的酚即为挥发酚, 通常属一元酚。水中含低浓度(0.1~0.2 mg/L)酚类时, 可使鱼肉有异味, 高浓度(>5 mg/L)时则造成鱼类中毒死亡<sup>[1]</sup>。根据2004年美国EPA饮用水标准, 苯酚浓度达到2 mg/L是对人体造成危害的最低限值<sup>[2]</sup>。人体直接或间接摄入含酚水将会危害健康甚至威胁生命。2004年包头市黄河水挥发酚污染事件, 2009年盐城水源地挥发酚污染事件等酚类污染事件, 严重威胁环境水体特别是饮用水源地的供水安全。

苏州市境内现有12个集中式饮用水源地, 主要分布于太湖及长江。太湖水域水位较浅, 水流缓慢, 易形成局地污染; 长江沿岸企业众多, 突发性污染事件频繁发生。而对于挥发酚的污染监测, 传统的手工监测方式耗时长、效率低, 无法满足饮用水源地实时预警要求, 迫切需要在苏州市饮用水源地

探索高效可行的挥发酚预警监测技术, 拓展挥发酚自动监测能力。

2012年, 在苏州市太湖金墅港集中式饮用水源地水质自动监测站, 增配了在线挥发酚监测仪, 笔者总结了挥发酚在线监测技术在饮用水源地的应用经验。

### 1 在线挥发酚监测系统和监测方法

#### 1.1 监测系统构架

挥发酚在线监测系统, 由德国布朗卢比 Power-Mon 在线挥发酚监测仪、预处理单元、试剂冷藏单元组成。通过对原有水质自动监测系统的软硬件改造, 在线挥发酚监测仪无缝接入原有水质自动监测

收稿日期: 2013-05-06; 修订日期: 2014-02-13

作者简介: 顾俊强(1982—), 男, 工程师, 硕士, 从事环境自动监测工作。

系统,随系统统一进行自动监测与数据传输。通过远程登录仪器,可实现历史数据、校准、仪器状态、报警、故障等信息的查阅,实现仪器远程控制。仪器测量范围0~0.1/2/20/100 mg/L,测量时间39 min。

## 1.2 监测方法

在线挥发酚监测仪的分析方法采用在线蒸馏-4-氨基安替比林分光光度法,即水样与盐酸试剂在蠕动泵的推动下进入加热温度为140℃的蒸馏器进行蒸馏反应,通过冷凝装置将馏出液冷凝并收集,馏出液与4-氨基安替比林、铁氰化钾两种试剂混合,经完全显色后进入流通检测池,在505 nm处比色测定。分析数据由数据处理系统自动处理,并通过RS 232/485传输至水站工控机。

## 2 方法验证

依据相关技术规范<sup>[3]</sup>,对仪器进行了监测方法验证,要求仪器的性能需满足水源水质的在线监测需求。包括线性相关性、检出限、准确度、精密性及方法比对等。

### 2.1 标准曲线

分别配制0.00,0.02,0.04,0.06,0.08 mg/L的5个苯酚标准溶液,按样品方式进行在线测试,绘制校准曲线得出相关系数为0.999 8,结果显示,仪器在测量范围内呈良好线性。

### 2.2 检出限

配制浓度为0.007 mg/L(估计检出限的3~5倍)的标准样品连续进行6次平行测定,标准偏差 $S=0.26 \mu\text{g/L}$ ,按公式 $\text{MDL} = t_{(n-1,0.99)} \times S$ 计算方法检出限为0.001 mg/L。其中: $t_{(n-1,0.99)}$ 为置信度为99%、自由度为 $n-1$ 时的 $t$ 值; $n$ 为重复分析的样品数。满足水源水挥发酚标准限值0.002 mg/L的要求<sup>[4]</sup>。

### 2.3 准确度和精密性

采用苯酚浓度为0.036 9 mg/L的有证标样连续测定6次,其相对误差和相对标准偏差分别为-5.5%和0.71%,结果符合在线监测要求(相对误差 $\leq \pm 10\%$ ,相对标准偏差 $\leq 10\%$ )。

### 2.4 方法比对

采用实际水样(加标样)进行方法比对实验。在水站现场采集水样并加入标准溶液,加标浓度为0.01 mg/L,从中取出500 mL用磷酸酸化至 $\text{pH}=4$ ,低温保存并带回实验室测定,其余水样进行现场测定。共比对26组实际水样,经 $t$ 检验,在线挥发

酚监测方法与国标法对水样的测定结果无明显差异( $t_{0.05(26)}=2.06$ , $|t|=0.085 < t_{0.05(26)}$ )。

## 3 讨论

### 3.1 预处理单元设计

水中的颗粒物在蒸馏器加热时极易高温结垢,从而造成管壁破裂。由于挥发酚为可溶性物质,滤去水中颗粒物不会影响挥发酚的测量,所以仪器安装时专门设计配套了预处理单元,在水样测试之前先随系统流程沉淀30 min,继而通过0.45  $\mu\text{m}$ 孔式过滤器,以计量泵抽取过滤水进入在线仪分析测试。

### 3.2 试剂干扰去除及保存方法优化

挥发酚仪器试剂在常温下极易变质,未经提纯的4-氨基安替比林普遍存在空白值过高的问题<sup>[5-7]</sup>,建议采用进口试剂。为避免试剂对水样测试的影响,仪器在校准流程中可自动记录试剂空白的吸光度,在样品测试时通过计算公式扣除试剂空白。

同时,为使试剂保质期尽可能延长,在仪器安装时配套了试剂冷藏单元(4℃恒温冰箱),安装时需注意尽量缩短冰箱至仪表之间试剂管路的长度。一次配制1L试剂可用1个月。

### 3.3 控制流程优化

#### 3.3.1 蒸馏器间歇式加热

蒸馏器长时间加热会极大缩短其寿命。鉴于一般情况下水质自动监测站分析周期是4 h/次,而挥发酚仪表仅需39 min即可完成测试,因此对仪表电路部分进行优化改造。控制仪表只在校准及测量时加热,在收到上位机(工控机)的触发命令后,通过电磁阀控制蒸馏器加热模块工作,预热10 min,待温度达到设定值(140℃)后正式开始测量,测量结束立即停止加热,从而大大延长了蒸馏器的使用寿命。

#### 3.3.2 测试前试剂灌装

因挥发酚试剂极易变质,虽已采取冷藏法进行保存,但总有一段试剂管路会暴露于室温及光照下,这样的试剂参与反应会影响分析质量。因此在流程中加入了试剂灌装环节,即在比色反应前流程控制各试剂先灌装更新20 s,从而保证了每次参与比色的都是冰箱中的新鲜试剂。

#### 3.3.3 测试后稀盐酸清洗

为防止管路污垢附着,在每次测试结束后还加入了稀盐酸清洗环节。此流程需要注意酸液浓度及清洗时间的控制,实验表明,以2%的稀盐酸清

洗管路3min为最优方案。

### 3.4 运维周期及成本核算

#### 3.4.1 校准周期

挥发酚试剂即使是在冷藏状态下质保期也不是很长,随着试剂空白升高,会影响测试结果的准确性,需要通过定期校准来消除偏差。国标方法中规定4-氨基安替比林及铁氰化钾试剂使用期限为1周<sup>[8]</sup>,考虑到在线仪器维护的特点,通过实验来确定仪器的校准周期。

实验共做了3个周期,每个周期历时1个月。每个周期开始时更换试剂,同时进行一次校准,每周至少做一次标样核查(标样浓度为0.01mg/L),记录浓度变化情况。设定合格范围为标样浓度 $\pm 10\%$ ,一旦超限即表明需要重新校准。记录超限当天的日期,计算出合格天数。3次周期实验测得的平均合格天数为16d,考虑到随机误差的存在,由此确定校准周期为半月/次。

#### 3.4.2 维护周期

定期维护工作见表1。

表1 定期维护工作

维护项目	维护周期	维护项目	维护周期
标样核查	1周/次	管路清洗	视水质情况2月/次或更短
试剂更换	1月/次	蒸馏器、比色池清洗	视水质情况1月/次或更短
泵管更换	3月/次	管路更换	1年/次

#### 3.4.3 运维成本核算

在线挥发酚监测仪的运维成本主要由试剂耗材、电力能耗、交通人工3个方面的费用组成。一年耗材费用约为3.7万元(为保证测量精度,试剂4-氨基安替比林建议选用进口试剂);仪器功耗待机时为200W/h,蒸馏运行情况下为300W/h,按照4h/次的运行周期计算,年耗电量约为2000kW/h,即0.16万元(以平均0.8元/度的工业用电计算);交通人工费用由于差异较大不作统计。通过成本核算,确定在线挥发酚监测仪年平均固定运维成本为3.86万元(相当于17.6元/样),在自动测试仪表中处于合理水平。

### 3.5 应急预警功能的实现

#### 3.5.1 远程控制功能开发

充分开发运用了仪器的网络通讯功能,通过内部组网,实现基于因特网的网络远程控制功能,任何一台能够上网且通过严格安全认证的电脑,均能

实时监控仪表的工作状态,并能远程直接控制仪表进行测试、校准等工作。并且,当监测到数据异常时,还能通过远程控制功能及时区分仪器故障或水质异常,从而进一步完善应急响应机制。

#### 3.5.2 应急响应流程

水质自动监测系统能够在无人值守的情况下,自动采集水样进行测试并记录数据,每个测试流程包括系统采配水预处理(40min)、仪器测量(50min,含预热时间)、管路清洗(10min),共计100min,此为在线挥发酚仪预警测试的正常周期。

一般情况下,设定系统每4h自动运行一次测试流程,测试值通过数据处理系统自动研判是否超标,通过短信提示,一旦发现数据异常,则立即启动应急监测方案。运维人员通过远程诊断判定非仪器故障时,可启动加密监测,通过缩短系统预处理时间,测试流程减至70min,测试频次可加密至1.5h/次,大大加快了应急响应速度。

## 4 结论

选用的挥发酚在线监测仪运行稳定,管路不易堵塞,远程控制功能较好地满足了无人值守的自动监测要求。根据水源地水质情况,对仪表各部分功能进行了改造,目前各项性能指标及仪表功能已基本满足在线监控需求。仪器在苏州太湖水源地水站运行至今已1年多,期间没有重大故障,运行情况良好。

#### [参考文献]

- [1] 国家环保总局《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,2002:508-514.
- [2] U. S. EPA. 822-R-04-005. 2004 Edition of the Drinking Water Standards and Health Advisories[S].
- [3] 江苏省环保厅.江苏省环境水质(地表水)自动监测预警系统验收办法(试行)[Z].2007.
- [4] 国家环保总局.GB 3838-2002 地表水环境质量标准[S].北京:中国标准出版社,2000.
- [5] 李志亮.挥发酚测定中影响空白值大小因素的研究探讨[J].环境研究与监测,2007,20(3):22-24.
- [6] 澹台继康.测定地表水中挥发酚空白值的处理方法[J].华夏星火,2003(5):71-72.
- [7] 牛军生.水质分析中挥发酚空白值的处理研究[J].中国科技信息,2011(1):29-30.
- [8] HJ 503-2009 水质 挥发酚的测定 4-氨基安替比林分光光度法[S].

(栏目编辑 周立平)