

重金属在线监测技术在常州市饮用水水源地预警监测中的应用

张奇磊, 夏京, 沈丽娟

(常州市环境监测中心, 江苏 常州 213000)

摘要: 简述了重金属在线分析仪的系统架构、方法验证、系统流程的优化、运维周期及应急预警功能等。通过重金属在线技术在常州市饮用水水源地预警监测中的应用, 结果表明, 仪器在测试地表水中镍、铅、砷、镉、铜等金属时相对稳定, 基本能满足预警应急的要求; 通过系统流程的优化, 及对远程控制能力的开发, 较好地满足了无人值守的自动监测要求; 仪器初步应用于饮用水水源地预警监测中, 形成了行之有效的预警应急流程, 增加了一道饮用水水质的安全屏障。

关键词: 重金属; 在线监测; 饮用水水源地; 预警监测

中图分类号: X832

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2015)06-

Application of Online Monitoring Technology for Heavy Metals in Early Warning and Monitoring of Drinking Water Sources in Changzhou

ZHANG Qi-lei, XIA Jing, SHEN Li-juan

(Changzhou Environmental Monitoring Center, Changzhou, Jiangsu 213000, China)

Abstract: Heavy metal pollution is a threat to drinking water sources, and it is an urgent need to explore effective and feasible technology for early warning and monitoring of heavy metals in drinking water sources. This paper briefly described the systematic architecture of the online monitoring equipment for heavy metals, the method validation, the optimization of systematic procedures, the operational and maintenance cycle, and emergency warning functions. The online monitoring technology for heavy metals was applied in the early warning and monitoring of drinking water sources in Changzhou. The results showed that the monitoring equipment was relatively stable in measuring heavy metals such as Ni, Pb, As, Cd, and Cu, and basically qualified the requirement for early warning and emergency. Through optimization of systematic procedures and exploration of remote control functions, this equipment fulfills the requirement for the unattended automatic monitoring. Preliminary application of the online monitoring technology in the early warning and monitoring of drinking water sources resulted in effective technological processes during early warning and emergencies, and added a safety barrier to the drinking water quality.

Key words: Heavy metal; Online monitoring; Drinking water sources; Early warning and monitoring

随着社会经济发展和人民生活水平的提高, 公众对饮用水水质要求越来越高。饮用水中某些重金属物质, 长期摄入会对人体健康产生影响^[1]。

常州市饮用水水源地主要集中在长江, 而长江沿岸企业多, 突发性事件频繁。对于重金属污染监测, 传统手工监测方式耗时长、效率低, 无法满足饮用水水源地实时预警要求。

近年来, 我国在饮用水水源地逐步开展研究特征因子的在线监测技术, 挥发酚^[2]、挥发性有机物^[3]等在线监测技术已广泛应用于多个饮用水水源地。而我国重金属在线监测技术发展起步相对

较晚, 在线监测产品相对较少, 在线监测均采用国外较成熟的技术和设备^[4]。

2013年, 常州市魏村水厂饮用水水源地自动监测站在原有水站系统的基础上增配了重金属在线监测仪, 现总结了重金属在线监测技术在该饮用水水源地的应用经验。

收稿日期: 2015-08-05; 修订日期: 2015-09-11

作者简介: 张奇磊 (1979—) 男, 工程师, 本科, 从事自动监测工作。

1 重金属在线监测方法和集成架构

1.1 监测方法

仪器采用阳极溶出伏安法(ASV)进行样品分析。其工作过程为:将还原电势施加于工作电极。当电极电势超过析出电势,溶液中被分析的金属离子(Mn^{+})还原为金属镀于工作电极表面,当足够的金属镀于工作电极表面,向工作电极以恒定速度增加电势,金属将在电极上溶出。该过程释放的电子形成电流,测量该电流并将其对应用电势作图,即为“伏安图”。氧化或溶出电势上的电流值被视为曲线峰值^[4-5]。通过测量峰高或者面积,并且与相同条件下的标液相比来计算样品浓度。

1.2 在线集成架构

系统采用英国 Modern Water 公司的 OVA 7000 在线重金属分析仪,仪器接入原有的饮用水水质自动监测预警系统,不受原有可编程逻辑控制器(简称“PLC”)控制,自带脚本设置测定时间进行整个测量过程,数据通过局域网上传至工控机,后传输至中心数据应用平台,预警系统对异常数据的判别发布相应的预警。通过远程登录仪器,可实现对仪器运行状态、分析图谱和历史数据的查询及脚本的修改,见图1。

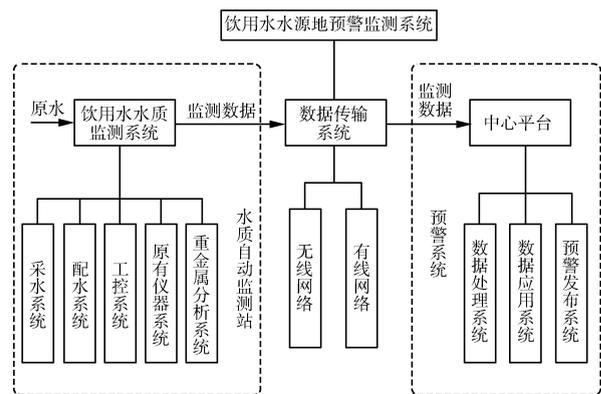


图1 饮用水水源地预警监测系统集成架构

2 方法验证

根据相关技术规范^[6],对仪器进行了监测方法的验证,要求仪器的性能满足饮用水水源地水质的在线监测需求,包括线性相关性、检出限、准确度、精密度、实验室比对等。

该仪器监测参数为7项,分别是铜、锌、镍、镉、砷、汞、铅。验证采用标准溶液,储备液采用重金属仪器进口混标(7参数)溶液(原产地英国),质量浓度为1.0 mg/L。

2.1 标准曲线

分别配制0,20,40,60,80和100 g/L 重金属标准混合样品进行线性测试,7种目标化合物在上述质量浓度范围内呈现良好的线性关系。

2.2 精密度

分别配制20,50和80 g/L 重金属标准混合样品进行测试。计算不同浓度下各物质的标准偏差。

2.3 检出限

配制0.5 g/L 的重金属标准混合样品进行测试,检出限为0.07~2.49 g/L。

2.4 准确度及加标回收

以实际水样为本底,分别加入5,10和20 g/L 的重金属标准混合样品进行测试,计算加标回收率。重金属方法验证数据见表1。

2.5 实验室方法比对

采用加标回收的方式进行比对,选取20组样品分别进行测试,将实验室方法的测定结果与自动监测仪器的测定结果进行相对误差计算。比对合格率如下:铜90%、锌70%、镍90%、镉100%、砷100%、汞5%、铅100%。

表1 重金属方法验证数据

重金属	相关系数	精密度/%			检出限/ (g·L ⁻¹)	加标回收率/%		
		20 g/L	50 g/L	80 g/L		5 g/L	10 g/L	20 g/L
Cu	0.999 8	3.81	1.02	1.85	0.19	104	97.0	98.8
Cd	0.999 6	4.83	2.12	1.98	0.07	95.4	91.4	96.7
Pb	0.995 0	5.64	1.95	3.22	2.49	85.8	92.0	93.9
Zn	0.992 9	7.56	1.79	1.85	0.32	91.4	81.8	91.9

续表

重金属	相关系数	精密度/%			检出限/ ($\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$)	加标回收率/%		
		20 g/L	50 g/L	80 g/L		5 g/L	10 g/L	20 g/L
Ni	0.997 7	2.83	1.85	0.78	0.38	97.6	96.0	99.5
Hg	0.999 3	6.99	1.98	0.93	0.26	98.0	87.6	96.1
As	0.996 4	3.86	3.22	1.07	0.33	95.6	94.1	95.0

3 讨论

3.1 验证结果分析

方法验证过程中,镍、铅、砷、镉、铜等金属相对稳定,实验比对出来的效果较好,而金属锌和汞的测试效果相对较差,检出限和水样比对未达到技术要求。主要原因有:水样中的汞元素不稳定,容易挥发或吸附在容器的内壁,造成数据产生较大偏差。而水泵、管路、接头等采配水单元中存在着大量的锌元素,而据相关文献得知^[7],金属锌和金属铜会互相干扰,故在样品的处理过程中,导致实验室数据与在线仪器测量数据存在一定偏差。

3.2 质量控制及管理

为确保仪器日常运行数据的准确性,根据相应的技术规范制定了质量控制手段^[8],包括每月进行标准盲样考核和实际水样实验室比对,每季度进行加标回收和试剂核查等。

3.3 系统流程优化

3.3.1 预处理单元设计

水中的杂质容易对仪器电极及数据准确性造成影响,所以在安装时专门配套设计了预处理单元。在测试之前,水样先沉淀 30 min,而后通过专门设计的过滤装置及过滤器,通过蠕动泵精确抽取过滤水样进入仪器分析系统。

3.3.2 测试前试剂填充

测试前管路中总有气泡存在,且试剂容易在管路中变质,为避免影响分析质量,在流程中加入了试剂填充环节,即在测试前系统控制试剂先填充 20 s,从而避免了气泡的干扰,保证了测试期间试剂的纯度。

3.3.3 测试后弱碱清洗

仪器的分析杯和酸消解杯都是由高级丙烯酸、聚四氟乙烯和特氟纶构成,可抵抗 $\leq 2 \text{ mol/L}$ 的无机酸和盐。任何情况下有机溶剂或高浓度的酸都不应该加入分析杯中,丙烯酸材料将会严重受损。水油和油脂也避免进入到分析杯中,因为它们会破坏工作电极的表面。所以在测试结束后,还加入了流量弱碱清洗环节,实验表明,以 2% 的 NaOH 溶

液清洗管路 3 min 为最优方案。

3.3.4 利用峰值确定仪器状态

仪器在最初安装时就需要记录金属峰的正确位置,对这个位置进行定期检查,来确定重金属在线分析仪是否运行正常。水样中存在这样或那样的化合物时,峰的位置可能会稍微有点偏移。如在工作中发现出现较大的偏差(一般 $> 30\%$),就需要检查参比电极维护、工作电极、电解液、分析杯污染情况等。

3.4 维护周期

定期维护工作时间及内容见表 2。

表 2 定期维护工作时间及内容

维护周期	维护内容
1 周/次	分析杯和酸消解杯维护 校准一次蠕动泵
1 月/次	更换泵管 试剂的更换 过滤器的维护
3 月/次	更换装参比电极小室的电解液 重新电镀银参比电极 参比电极的维护

3.5 应急功能的实现

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,通过内部网络工作组,实现基于因特网的网络远程控制功能,任何一台能够上网的电脑,均能实时监控仪表的工作状态,并能远程控制仪表进行测试、校准及脚本的修改等工作。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 应急响应流程设计

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,数据通过站点局域网络上传至现场工控机,经由网络发送至中心服务器平台,在发现数据异常且判断为非仪器故障后,则立即启动应急响应机制。同时通过远程控制仪器修改脚本,缩短测试流程加密监测,由常规的

4 h 测试一次加密至 2.5 h 测试一次,以最高频次来应对应急监测。

4 结论

(1) 通过日常运行,发现重金属在线分析仪在测试地表水中镍、铅、砷、镉、铜等金属时相对稳定,该仪器基本上能满足应急预警的要求。今后将针对锌和汞测试中出现的问题进行深入探讨研究,通过改进预处理系统和内部分析流程优化等手段来寻找解决问题的方法。

(2) 选用的重金属在线监测仪通过系统流程的优化,及对远程控制能力的开发,较好地满足了无人值守的自动监测要求。

(3) 重金属在线监测技术初步应用于饮用水水源地预警监测中,形成了行之有效的预警应急流程,增加了一道饮用水水质的安全屏障。

[参考文献]

[1] 傅寅,刘军,陈诚,等. 南京上坝饮用水源地重金属预警监控

和风险评价[J]. 上海师范大学学报:自然科学版,2013,42(6):641-645.

[2] 顾俊强,吕清. 挥发酚在线监测技术在苏州市水源地预警监测的应用[J]. 环境监控与预警,2014,6(3):17-19.

[3] 马颖璐,左航,白明. 水中重金属在线监测技术发展概述[J]. 环境科学与管理,2011,38(8):130-132.

[4] 朱日龙,胡军,易颖. 阳极溶出伏安法快速测定地表水中镉[J]. 环境监测管理与技术,2010(4):50-52.

[5] 袁海勤,唐松林,杨旭,等. 长江饮用水源地18种挥发性有机物的自动监测应用研究[J]. 环境监控与预警,2014,6(6):24-26.

[6] 崔珂,周文娟,高明,等. 阳极溶出伏安法快速测定地表水中的铅、镉[J]. 科技成果管理与研究,2013(2):43-45.

[7] 华秀,金利通. Nafion 化学修饰电极富集和阳极溶出伏安法测定废水中铅[J]. 化学传感器,1998,18(3):17-22.

[8] 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)(苏环监[2007]39号)[Z]. 2007.

[9] 于庆凯,李丹. 阳极溶出伏安法同时测定海水中铜、铅、镉、锌[J]. 化学工程师,2009(10):25-27.

[10] 江苏省环保厅. 江苏省环境水质(地表水)自动监测预警系统运行管理办法(试行)(苏环办[2009]416号)[Z]. 2009.