

废水自动采样器存在偏差原因分析及解决方法

宋立新

(江阴市环境监测站, 江苏 江阴 214431)

摘要: 简述了废水自动采样器应用现状。根据废水自动采样器性能指标要求, 分析了自动采样器在验收和使用过程中应当重视的几个因素。并通过系列的比对、调查, 对机器采样和手工采样可能引起监测结果有所偏差的几个方面进行了探讨, 提出了解决这些偏差的一些方法和建议。

关键词: 污染源; 偏差; 废水自动采样器

中图分类号: X853

文献标志码: B

文章编号: 1674-6732(2016)06-0043-03

Cause Analysis and Solution Exploration of Deviation of Waste Water Automatic Sampler

SONG Li-xin

(Jiangyin Environmental Monitoring Station, Jiangyin, Jiangsu 214431, China)

Abstract: This paper briefly introduces the current application status of waste water automatic sampler. Based on the criteria of performance parameters, some factors were analyzed during the acceptance tests and operation of the waste water automatic sampler. By comparing the differences between automatic and manual sampling, which might cause deviation of monitoring results, relevant solutions and suggestions were put forward.

Key words: Pollution source; Deviation; Automatic waste water sampler

随着科学技术飞速发展, 现代化信息自动化环境监测技术也逐步趋于完备^[1]。为满足环境监测采样的及时性和监测的准确性要求^[2], 江阴市环境监测站在全市 38 家污水处理厂及 14 家重点污染源废水排放口安装了水污染源自动采样器, 用于排污企业日常监督监测、与在线监测仪比对监测等工作。尤其对在线监测仪数据的有效性审核中, 自动采样器发挥了重要作用, 但在验收和使用过程中发现废水采样器数据存在偏差的问题。现通过系列的比对、调查, 对自动采样器可能引起数据偏差的一些因素, 提出解决方法和建议。

1 废水自动采样器应用现状

国家环保部于 2009 年颁布《水质 采样技术指导》(HJ 494—2009), 对自动采样设备的性能及要求进行了详细阐述, 于 2007 年颁布《水质自动采样器技术要求与检测方法》(HJ/T 372—2007)^[3], 对自动采样器的技术性能要求和性能检验、选型使用及日常校核等情况作了详尽的规定。目前废水自动采样器主要应用于:

(1) 代替手工采样, 不仅节约了人力和时间, 还避免了手工采样时间受限、易受人为因素干扰等局限;

(2) 用于在线仪比对监测, 提高了人力资源的利用率^[4], 而且能做到与在线仪监测时间完全吻合, 使比对结果更加真实可信;

(3) 用于辅助在线仪对排污企业进行监管取证, 有效避免了以往人工采样的不及时和企业采用不法手段人为干扰水样真实性或对在线监测数据弄虚作假等弊端。

2 水质自动采样器性能指标分析

水质自动采样器性能指标见表 1。

2.1 采样成功率

通过一段时间的运行, 该仪器平台稳定性较好。同时, 该设备具有状态提醒功能, 可以及时判断仪器所处状态。在运行过程中发现, 仪器设备的

收稿日期: 2016-06-28; 修订日期: 2016-08-03

作者简介: 宋立新(1979—), 男, 工程师, 本科, 从事现场监测、室内分析、自动监测工作。

供电、数据传输、操作平台等运行维护方面的问题, 是影响采样器采样成功率的主要因素。

表1 水质自动采样器性能指标

项目	采样量误差	等比例采样量误差	采样时间及控制误差	机箱内温度控制误差	采样垂直高度	采样水平距离	管路系统气密性	平均无故障连续运行时间	绝缘阻抗
性能	±10%	15%	≤30 s 及 ≤0.1%	±2 °C	≥5 m	≥50 m	≤-0.05 MPa	≥1 440 h/次	>20 MΩ

2.2 采样量误差

由于使用等比例采样或者混合采样时, 采样量的误差可能会导致监测数据的误差^[5]。尤其是对于排水水质不稳定的企业, 不同时间点采集到的水量不一致, 就失去了等比例采样或者混合采样的意义。

2.3 采样位置误差

采样位置的误差是指手工监测与在线监测仪器进行比对监测的过程中, 利用自动采样器采集水样, 由于在线监测仪器和自动采样器采集水样的位置在同一排污口有所不同, 或者同一位置的采样高度不同, 导致所采水样可能存在一定误差。

2.4 管路系统污染导致的偏差

2.4.1 采样头污染

废水采样器采样头长时间浸泡在废水中, 容易使采样头结垢或产生青苔, 从而导致所采废水与实际水样存在一定的偏差。

2.4.2 管路污染

管路可分为外部管路和内部管路。外部管路是从采样头一直连到采样器的那部分管路。这部分管路尤其是靠近采样头的一端, 同样是浸泡在废水中的, 时间长了, 管路积附污染严重, 清洗困难^[6], 管路内外结垢或者产生青苔, 会对所采废水存在一定的影响。内部管路是指机器内部的管路及采样器的存水箱。由于是用来采集废水, 甚至是原水, 长期使用可能会带来一定影响。

2.5 样品保存导致偏差

虽然采样器内部具备冷藏功能, 而且基本上是当天采样当天送实验室分析。然而, 由于采样器采完样品以后在等待收样人员到达之前一段时间是未盖瓶盖的, 而手工采样在采完样之后则会立刻盖上瓶盖, 对于部分挥发性的指标($\text{NH}_3 - \text{N}$)理论上会有一定偏差。

3 偏差的解决与改进

3.1 采样成功率

就此采样系统而言, 妥善的维护是保障采样成

功率的根本手段。2015年起, 与仪器公司签订委托运行维护协议, 运维单位派专人蹲点定期维护、及时维修, 确保了仪器采样成功率。

3.2 采样量误差

在仪器验收过程中对设备的采样量进行了误差检验。同时, 在运维合同中也明确采样量定期校准的维护。另外, 在日常使用中如果需要采集混合水样, 在各时间点一次性采满500 mL, 然后各时间点水样按照同样的量进行混合, 避免了采样量误差带来的数据误差。

3.3 采样位置误差

为避免比对监测过程中采样位置的不同带来的误差, 将自动采样器的取水管路与在线监测仪的采样管路设置在一起, 并且保持同一高度, 避免了采样位置不同引起的误差。

3.4 管路系统污染导致偏差

虽然采样仪器配备连接自来水清洗功能, 并且系统自动利用所采废水进行2次上水后排水的方式进行管路清洗, 但是仅仅靠系统自身对于内部管路和采样头的清洗, 理论上是不到位的。对管路污染的影响进行验证。

采样方法: 手工采样和自动采样均采用《水和废水监测分析方法》(第四版)水和废水采样方法, 采集瞬时水样。

分析方法: COD采用《水质 化学需氧量 重铬酸盐法》(GB/T 11914—1989)、氨氮采用《水质 氨氮的测定 连续流动-水杨酸分光光度法》(HJ 665—2013)、总磷采用《水质 磷酸盐和总磷的测定 连续流动-钼酸铵分光光度法》(HJ 670—2013)。

实验一: 自动采样器管路将近1年未做清洗或更换。操作自动采样器采集水样, 同时进行手工采样。将2个水样送实验室分析COD, 结果见表2。

由于A—E企业所取水样为质量浓度在100 mg/L以内的排放水, 由表2可见, 机器采样所采样

品的 COD 分析结果普遍比手工采样结果略高, 相对误差为 4% ~ 18%。

表 2 COD 分析结果比对

企业	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
手工采样	38	80	55	44	52	182	231	418	267	375
机器采样	45	86	60	50	54	185	242	405	260	366
相对误差/%	18	8	9	14	4	2	5	-3	-3	-2

F—J 企业所取水样具质量浓度在 100 ~ 500 mg/L 的原水或预处理出水, 高浓度原水中因含较多的悬浮物, 经过受污染或长了青苔的采样管

路时, 部分悬浮物被过滤, 导致机器采样 COD 分析结果有可能比手工采样结果略低, 相对误差在 5% 以内。NH₃-N、TP 分析结果比对见表 3。

表 3 NH₃-N、TP 分析结果比对

企业	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	
NH ₃ -N	手工采样	0.244	0.504	0.622	0.704	1.25	2.26	3.30	4.41	12.8	25.4
	机器采样	0.238	0.504	0.635	0.712	1.22	2.26	3.33	4.45	13.2	25.0
	相对误差/%	-2	0	2	1	-2	0	1	1	3	-2
TP	手工采样	0.109	0.056	0.102	0.025	0.098	0.321	4.67	0.841	4.28	6.09
	机器采样	0.112	0.055	0.105	0.025	0.100	0.327	4.74	0.836	4.32	6.15
	相对误差/%	3	-2	3	0	2	2	1	-1	1	1

从分析数据看, 机器采样或手工采样对 NH₃-N 和 TP 结果影响不大, 其相对误差均在 3% 以内。

实验二: 对自动采样器内部管路用自来水清洗, 更换外部管路; 用自动采样器采集水样, 同时手工采样。将 2 个水样送实验室, 同时分析 COD 指标。分析结果几乎一致, 相对误差在 3% 以内见表 4。

表 4 COD 分析结果比对

企业	A	B	C	D	E	F	G
手工采样	38	53	87	65	128	232	383
机器采样	37	52	86	66	128	229	376
相对误差/%	-2.6	-1.9	-1.1	1.5	0	-1.3	-1.8

3.5 样品保存导致偏差

一般设置采样后基本都是当天将所采样品取回, 故以下试验模拟了低温保存 12 h 后, 所采样品的 NH₃-N 结果变化。

实验三: 同时以机器和手工采样方式进行 NH₃-N 样品采集, 将手工采集的样品及时盖上瓶盖放置, 而机器采集的样品不加盖存放于采样器内 12 h。同时送实验室分析 NH₃-N 项目, 结果见图 1。

从分析数据看, 所采水样不及时取出, 在采样器内长时间存放, NH₃-N 机器采样结果基本比手

工采样结果略低, 相对误差在 5% 左右。

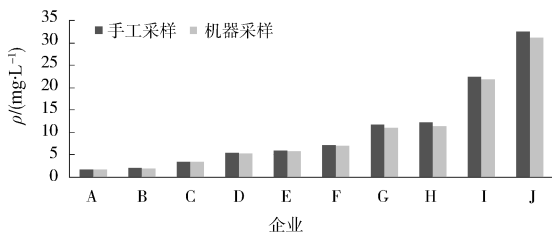


图 1 NH₃-N 分析结果比对

4 结论与建议

(1) 以上分析的采样成功率指标、采样量误差、采样位置误差、管路系统污染导致偏差、样品保存导致偏差等因素, 或多或少都会对废水采样器的功能或者采样准确性存在一定的影响;

(2) 尽量不要通过废水自动采样器直接采集等比例水样, 可采取在各时间点分别采样后进行同比例手工混合的方式进行采集;

(3) 自动采样器采样头位置尽量设置在没有回流的平直管道, 尽量与在线监测仪的采样位置一致, 避免比对结果有所偏差;

(4) 在正常情况下, 管路及采样头的污染, 将会影响 COD 的监测结果。对于悬浮物较少且浓度较低的废水, 机器采样较手工采样 COD 检测结果

(下转第 51 页)

种因素的影响,而文献和文章研究所基于的土壤类型、理化性质〔(pH值、 ω (有机质))、重金

属有效性都不尽相同,因而推算结果有一定的差别。

表10 江苏省农田土壤中Cd环境质量标准建议值

农田土壤中Cd环境质量标准		土壤pH值			
		5.0	6.0	7.0	8.0
$\omega_{\text{总}}/(\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1})$	单种水稻	0.34	0.48	0.69	0.99
	单种小麦	0.59	0.70	0.82	0.97
	稻麦轮作	0.34	0.48	0.69	0.97

[参考文献]

- [1] 贺心然,宋晓娟,逢勇,等. 连云港市典型蔬菜基地土壤中重金属和有机氯污染调查与评价[J]. 环境监控与预警,2014,6(4):43-46.
- [2] 张琪,沈志群,江峰琴. 钢丝绳产业区重金属对土壤-农产品的复合污染及生态风险评价[J]. 环境监控与预警,2013,5(6):49-52.
- [3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会. 食品安全国家标准食品中污染物限量:GB 2762—2012[S]. 北京:中国标准出版社,2012.
- [4] 张富强,岳振华,王翠红,等. 邵阳市郊菜园土及部分蔬菜重金属和氟污染状况的研究[J]. 湖南农学院学报,1993,19(2):143-150.
- [5] TESSIER A, CAMPBELL P G C, BISSON M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals[J]. Analytical Chemistry, 1979, 51:844-850.
- [6] 颜世红,吴春发,胡友彪,等. 典型土壤中有效态镉 CaCl_2 提取

条件优化研究[J]. 中国农学通报,2013,29(9):99-104

- [7] 焦文涛,蒋新,余贵芬,等. 土壤有机质对镉在土壤中吸附-解吸行为的影响[J]. 环境化学,2005,24(5):545-549.
- [8] 张亚丽,沈其荣,姜洋. 有机肥料对镉污染土壤的改良效应[J]. 土壤学报,2001,38(2):212-218.
- [9] U. S. Environmental Protection Agency (USEPA). Risk Assessment Guidance for Superfund. Volume I: Human Health Evaluation Manual (Part A), Interim Final. EPA/540/1-89/002[S]. Washington, DC, 1989.
- [10] MCLAUGHLIN M J, PARKER D R, CLARKE J M. Metals and micronutrients - food safety issues [J]. Field Crop Res, 1999, 60:143-163.
- [11] US EPA. Exposure Factors Handbook, EPA/600/P-95/002Fa[S]. Washington, DC, 1997.
- [12] 范中亮,季辉,杨菲,等. 不同土壤类型下Cd和Pb在水稻籽粒中累积特征及其环境安全临界值[J]. 生态环境学报,2010,19(4):792-797.

(上接第45页)

略高,相对误差为4%~18%;对于悬浮物较多且浓度较高的废水,机器采样较手工采样COD检测结果略低,相对误差 $\leq 3\%$;

(5) 在正常情况下,管路及采样头的污染,对 NH_3-N 和TP的监测结果影响不大;

(6) 样品留于采样器内开盖保存较长时间容易引起 NH_3-N 结果的偏低,因此采样完成后尽量不要让样品在采样器内存放过长时间;

(7) 妥善的维护保养是保障采样成功率的基本手段,也是保证采样准确性的重要手段。因此,专业的维护保养、细致的管路清洗以及严格的考核标准能在一定程度上降低机器采样和手工采样之间的偏差^[7-8]。

[参考文献]

- [1] 王勇. 基层环境监测技术存在的问题及对策[J/OL]. 城市建

设理论研究(电子版),2015(20). <http://www.doc88.com/p-9079716916188.html>.

- [2] 张建军,殷伟庆,董铮. 新型现场自动监控系统的构建与应用[J]. 环境监控与预警,2015,7(1):26-28,48.
- [3] 国家环境保护总局. 水质自动采样器技术要求与检测方法: HJ/T 372—2007[S]. 北京:中国环境科学出版社,2008.
- [4] 徐亮,钟声,曹军,等. 新形势下江苏省地表水自动监测站运行管理模式对策建议[J]. 环境监控与预警,2015,7(5):61-64.
- [5] 于月平. 交流采样量测量误差来源及解决方法[J]. 电力自动化设备,2008,28(11):118-121.
- [6] 王建国. COD水质在线监测仪运行管理问题与对策[J]. 中国资源综合利用,2011,29(2):42-44.
- [7] 刘京. 国家地表水水质自动监测网建设与运行管理的探索与思考[J]. 环境监控与预警,2014,6(1):10-13.
- [8] 史箴,段慧,张丹. 环境水质自动监测系统质量控制指标框架[J]. 四川环境,2013(1):35-38.

栏目编辑 胡伟 周立平