

采用奥地利Scan公司原位法紫外-可见光连续光谱分析仪 在线测量水中有机物



1、简介

对于水体有机污染的标准评定方法是测量COD（化学耗氧量），BOD₅（5日生化耗氧量），TOC（总有机碳）等水质参数。这些参数的传统测量方法是相对复杂的化学和生物分析过程，需要相应的化学药剂、采样和保存、实验室或复杂的柜式分析系统等；测量结果也有一些缺陷，如人为误差造成的再现性问题，化学药剂造成的二次污染和运行费用问题等。还有测量COD可能采用不同的氧化剂，最常见的是高锰酸盐和重铬酸盐，用这两种氧化剂测量同一水样，会产生不同的结果；进一步讲，水样的采集与储存通常是最大的误差来源。这意味着，虽然被广泛应用与接受，这些传统测量方法并不能保证可靠的测量。近年来，随着连续光谱水质分析技术的发展，使其成为一种新的替代测量方法，展现了许多优越性。其连续在线测量的能力已经受到各国私营和官方机构的重视，在世界范围内赢得了越来越多的用户。

2、原位法在线紫外-可见光连续光谱分析仪

在线连续光谱分析仪无需采样和预处理，可以用同一原理同时测量COD、BOD、TOC和DOC（溶解有机物）等参数。即使在悬浮物浓度很高，达到数克每升（g/l）的含量的情况下，也可以通过独特的悬浮物/浊度光谱补偿算法，准确测量所需的参数，其测量精度通常高于柜式在线分析仪的测量。

采用连续光谱测量方法的优势是直接观测相关的有机物吸收谱线，对于COD和BOD的测量，不需要实际测量耗氧量。对于DOC，这种方法测量的数据离散性较低，而传统实验室化学测量方法对于DOC的测量数据始终没有很大把握（尤其是低量程情况下），因此采用UV/VIS（紫外-可见光）连续光谱法可以得到更小的测量下限，更高的测量精度。

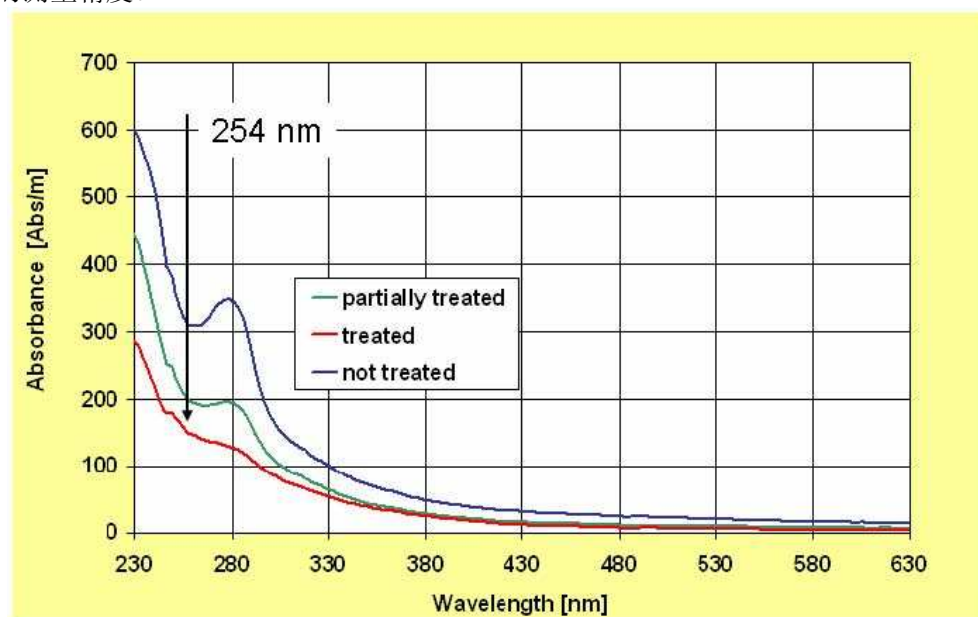


图1: 典型UV/VIS连续光谱（造纸厂污水），有机物的最大吸收并不在254 nm。

SAC254 (254 nm吸收光谱)是长时间以来公认的有机碳指标参数，通常用于饮用水（标准DIN38404）。这个波长的选择更多的是基于历史应用习惯而非分析过程需要，很多情况下，有机物会在其它波长产生最强的吸收峰值，图1所示的是造纸污水处理厂进水连续光谱，有机物吸收峰在280nm，代表了可以降解的有机物。由于生物降解作用，我们看到了有机物从原水（蓝色）到中间处理（绿色）再到最终排放（红色）被成功地降解。此类应用情况下，单独测量SAC254无法准确得到所需的有机物参数，因为在254nm处的吸收与有机物含量相关性不足，红绿蓝三条线的变化更多的是由于悬浮物浓度/浊度变化引起的。进一步讲，DOC（溶解有机物）的测量必须在悬浮物浓度/浊度全光谱补偿之后进行，传统的双波长紫外法（除254nm外，在可见光区域选择一个波长的吸收用于浊度补偿）无法准确测量复杂水体的水质参数，因为可见光区域单一波长的吸收很难具有全面的代表性，悬浮物浓度/浊度容易受颗粒物性质和颜色变化影响。

3、s::can连续光谱探头

s::can连续光谱探头采用了标准化的光谱算法（所谓环球标定），引入整个吸收谱线测量COD、TOC、BOD和DOC等有机物水质参数（对于UV/Vis紫外到可见光探头是200-750nm；对于紫外UV探头是200-400nm），更为独特是采用悬浮物浓度/浊度全光谱补偿法，使测量完全不需要进行水样预处理。

经过现场验证的环球标定，以及测量每个参数时都考虑多个波长（连续光谱），大大提高了测量可靠性与准确度。图2比较了连续光谱法和传统双波长UV254测量法与实验室COD测量值的相关性，红色线代表实验室化学法COD测量值。从图表中可以看到，连续光谱法（ $R^2=0.94$ ）比双波长法（ $R^2=0.52$ ）拥有高得多的相关性。

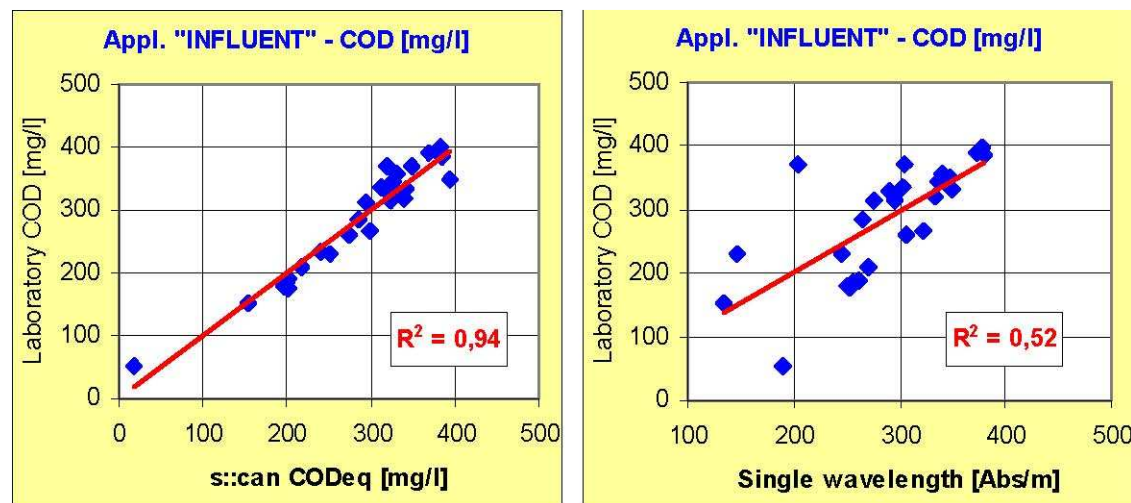


图 2: 连续光谱法（左）与双波长UV254测量法（右）

利用连续吸收光谱特性和先进的算法，可以区分不同种类的有机碳物质，建立特定光谱区域与生物降解性或者特定有机物的关系。这种关系可以用来优化减少有机物的处理工艺，例如污水处理厂的生物处理过程，可以通过这种在线分析仪准确测量可被微生物降解的有机物总量（BOD）来优化处理工艺，发挥活性污泥的最佳效率或者根据污水来水的性质，控制营养物的添加，保证在所有时间里营养物都到达合适的浓度。

这一切都需要可靠、准确的在线水质分析仪，根据上图，连续光谱在线分析仪的相关系数大于0.9，可以满足要求；明显的，简单的双波长光度计无法提供有机物质群与实验室分析值的良好相关性，不能满足用户精准控制的要求。

4、常规水质参数测量

对于TOC/DOC/COD/BOD等常规水质参数的测量，连续光谱分析原理是一种很先进的测量方法，直接测量无试剂，目前已经有不少关于这种测量方法的科学论文而且被许多用户采用。这种测量是基于不同有机物或有机物群与吸收光谱的相关性，在相应的光谱区域确定后，多个波长的组合被用于计算所测参数的浓度值，这是因为对于感兴趣的有机物分子来说，只有特定的部分吸收光，需要找出吸收光与不吸收光的有机物部分之间的关系，这就需要做一些参比测量来确认测量结果，这点与传统UV紫外测量方法不同。

s::can公司光谱探头为标准化应用内置了环球标定软件，这意味着对于常规测量通常不需要初始标定，但是公司推荐条件允许的情况下进行现场标定以得到更好的测量精度。spectro::lyser™ 光谱探头是比较高级的产品，适合于不同的应用，即便是悬浮物浓度很高的污水或活性污泥也能测量。

使用连续光谱测量方法主要有两大好处：首先是得益于独特的悬浮物浓度/浊度全光谱补偿，测量溶解有机物DOC的性能远远高于传统测量方法，无论是柜式化学法还是双波长UV法。图3是spectro::lyser™ 光谱探头测量与柜式化学法测量仪的比较，后者需要先通过机械预处理装置过滤掉悬浮颗粒，但在连续在线运行的情况下，维护量与运行费用是惊人的。

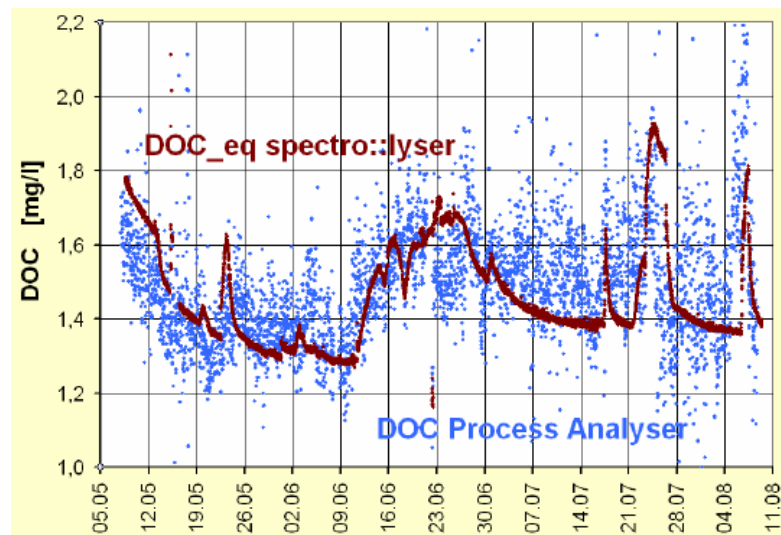


图 3: 在线DOC测量比较 spectro::lyser™ (褐色) 对柜式分析仪 (蓝色)。

其次，由于测量系统是纯粹的光学分析仪，只需要干净的压缩空气作为吹扫附件，无需分析小屋、采样与预处理装置、化学药剂等等，使启动和运行费用都大大降低。正常的维护周期是6个月，也优于传统分析仪。

5、水中碳氢化合物 /油的测量

测量水中微量碳氢化合物和油是工业废水处理的典型应用，例如石油和石化行业、食品加工行业等等。也是地表水（河水、湖水、海水）监测的重要指标，与COD或TOC等反应有机物总量的指标不同，碳氢化合物和油是特定的有机物组群，需要特别考虑。碳氢化合物包含很多不同有机分子，包括芳香族化合物（例如苯），直链烷烃（例如正己烷）等。虽然这些物质的紫外吸收光谱随着化学分子结构的不同而改变，但取决于应用，30-80%的物质可以对测量总碳氢值产生有用的信号，无论共轭双键分子结构还是发色基团。

对于碳氢浓度测量，直接的光谱分析方法只适用于水中油处于乳化状态，含有芳香族或紫外区域有吸收的官能团。大多数石油及石油制品含有很多的芳香族物质，代表了20-60%的总碳氢。常见的芳香族包括苯、甲苯、二甲苯、苯酚、烷基苯、烷基萘、联苯、烷基联苯、菲、烷基菲和PACs。

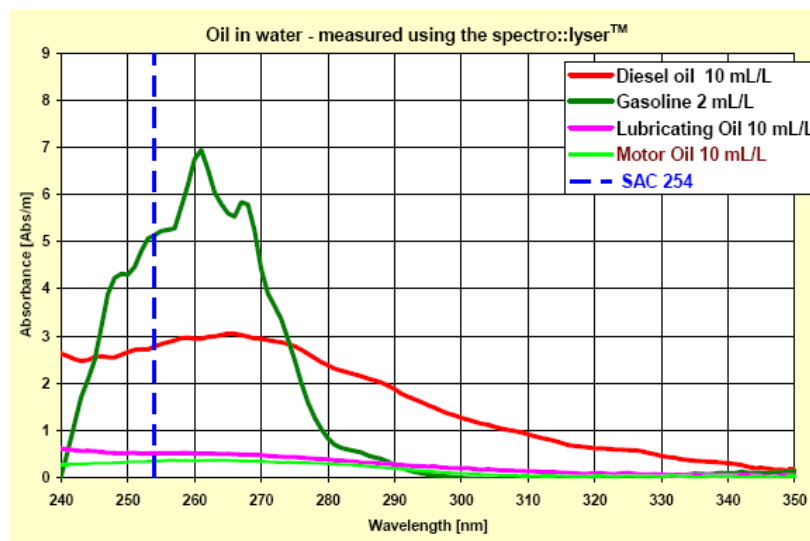


图 4: 几种常见碳氢化合物的紫外吸收光谱

精炼轻质油，像柴油和汽油包含很高比例的短链烷烃和低比例的不饱和芳香族有机物，这减小了紫外吸收光谱信号。但另一方面，这些产品里面大量的小分子意味着在水中有很好的溶解性，这对测量有帮助因为原油等天然碳氢往往与水的混合不均匀，油经常漂浮在水上面。这种不均匀性使在线测量变得困难，因为理想的取样/测量点不好找，由于spectro::lyser™是浸没在水里测量的，所以准确与否与油等碳氢化合物的组分以及与水的混合度密切相关，总结为以下两点：

- 芳香族含量 -> 产生主要的吸收信号
- 分子大小 -> 决定与水的混合度

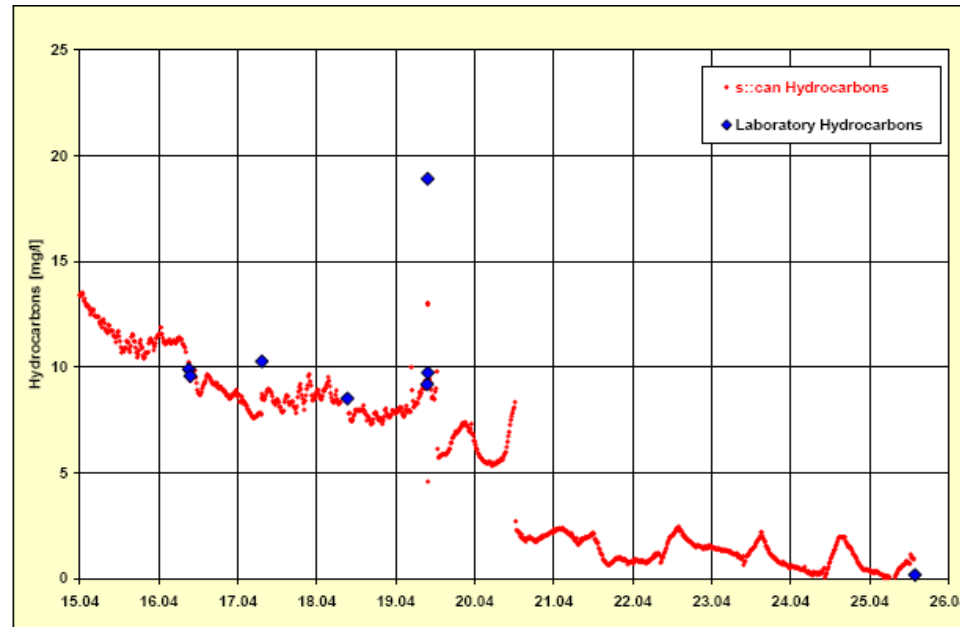


图5: 使用spectro::lyser™测量碳氢与实验室测量值比对

一般来讲，在线紫外连续光谱分析仪可以用来测量原油生产过程中产生的废水中的总碳氢，可以测量石化厂等企业冷却水中碳氢泄漏。但通常不用来测量烷烃类油品，以及植物油和动物脂肪（因为含芳香族碳氢化合物比较少）。如果直接测量的灵敏度不够，或者溶解的不稳定，可以添加不影响测量的溶剂例如异丙醇来提高溶解度，从而提高测量信号水平。作为补充，也可以根据非溶解性油/乳浊液小油等的光散射特性来测量其浓度。

测量水中油或碳氢是比较复杂的应用，对于直链烃占主要成分的被测介质，特别是酒精、动植物油等来说，测量信号有可能很弱。所以我们建议碰到水中油或碳氢测量，最好先与s::can公司应用工程师来探讨测量可行性。

UV/Vis 光谱测定法与其它测量方法比较

目前的水中油/碳氢在线测量技术还没有非常理想的，这主要是因为混合度不均匀造成的。一种传统的水中油分析仪测量水面的折射率，这可以判断水面是否有浮油，但无法测量油的特性和含量。另一种流行的技术是荧光法，某些组分，特别是芳香族，在强光照射下会产生荧光信号，分析这些荧光信号可以得到水中碳氢物质的信息。对于UV/Vis光谱测量法，由于只能看到一部分碳氢物质，油和水的混合情况就使得测量变得复杂。此外，当测量天然水或冷却水来自天然时，荧光法测量会存在一个强烈的背景信号，这是由许多天然有机物例如腐殖酸和水藻等形成的；对于吸收光谱，这些信号也存在但幅值要弱很多，通过补偿算法对测量影响不大。再者，s::can公司专用的ana::larm软件是为了识别光谱的变化而专门开发的，这些变化是由一些非正常物质突然产生的，系统忽略稳定的或者缓慢变化的背景信号。在测量没被污染的水体一段时间并积累经验数据后，系统可以灵敏地探测出突然出现有机物污染，特别适合及时探测原油/油品泄露，有毒有机物进入水体等突发事件。

总之，对于水中油/碳氢化合物的监测，UV/Vis全光谱测定法优于仅测量SAC254的传统紫外法，因为许多油品在254 nm以外的波长产生最大的吸收峰（见图4），spectro::lyser™却能够在整个光谱范围内找寻相应的最大吸收峰值，而且还可以根据吸收所在的波长区域以及吸收波形来测量出油品的性质。这些巨大的优势是传统紫外法完全无法比拟的。

6、单种有机物质的测量

使用光谱测定法对某些单种有机物进行定性与定量分析是完全有可能的。对于定性测量，需要能从整个背景吸收信号里面提取相关物质的特定吸收信号。对于精确定性以及定量分析，需要有足够强的吸收信号以识别特征吸收光谱形状。

对于单种有机物进行定性与定量分析，s::can公司采用先进的计算化学方法，并综合多个波长的信息来分析光谱。这种应用通常建议采用纯紫外区域的spectro::lyser™，这对提高光谱分辨率很重要。

以下列出一些可以被分析的单种有机物：

- 苯
- 甲苯
- 二甲苯
- 酚

根据已有的应用经验，采用s::can公司高分辨率、高再现性的紫外连续光谱分析仪，分析单种芳香族碳氢化合物例如苯和酚，测量浓度变化的下限可以达到10ppb。对于其它有着类似强吸收信号的有机物（摩尔消光系数 $\epsilon > 10^4$ ），理论上可以达到同样的分辨率。

如果要测量其它单种有机物，需要根据应用情况，由s::can公司应用工程师单独进行可行性研究，一旦发现可以测量，意味着一个新的参数X诞生了。

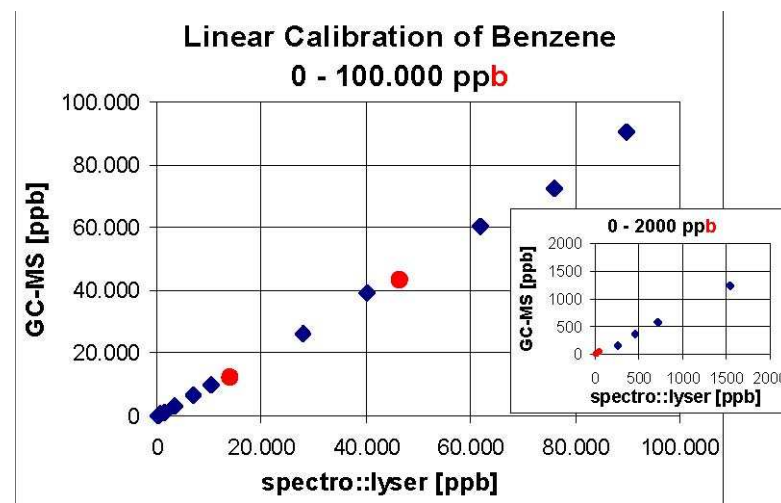


图 6: 苯测量的线性标定