

## 目 录

<b>一、供水设施、工艺技术、消毒以及智慧水务.....</b>	<b>1</b>
化学沉淀法与饮用水中镍超标之应急处理.....	2
浅析第一自来水厂自控系统改造实例.....	6
O3/H2O2-BAC 深度处理工艺对三氯乙醛生成潜能的去除.....	14
次氯酸钠消毒工艺在东江原水自来水厂的应用.....	25
次氯酸钠消毒工艺在西洲水厂的设计应用.....	31
二氧化氯与次氯酸钠联用在自来水处理中的应用.....	38
二氧化氯自控投加系统在自来水厂应用及效果.....	44
佛山新城超滤膜水厂二氧化氯应用优化及消毒副产物控制方法研究.....	51
浅谈自来水厂原水监测系统的预处理工艺设计要点.....	60
推动区域供水一体化的实践与探讨.....	65
基于空间插值法的供水压力空间分布比较分析.....	69
庵埠水厂 12 万 m <sup>3</sup> /d 滤池改造中 U 型管的安装调试介绍.....	82
滤池中滤砂溶出液金属含量研究.....	87
南方给水厂滤池反冲废水直接回用的生产性试验研究.....	95
南方某市水厂液氯切换为次氯酸钠期间的生产实践.....	105
强化精细管理 确保安全供水.....	112
浅谈中小型老水厂技改及生产管理提高水质的对策.....	122
智能水表数据管理平台的设计与实现.....	128
水厂蜡样芽孢杆菌的灭活工艺研究.....	137
水务智慧巡检的探索与实践.....	149
炭砂滤池长期运行效果研究.....	160
改造跌水混合塔年省 58000 度电.....	167
<b>二、水质检测能力建设.....</b>	<b>175</b>
暴雨致地表水源水质变化——微生物胶体对净水剂影响的论述.....	176
东平河污染物普查及特征污染物分析.....	179
顶空固相微萃取-气相色谱-串联三重四级杆质谱法测定水中 7 种臭味物质.....	191

原水突发性 pH 骤降的应急处理.....	201
高效液相色谱-串联质谱直接进样测定水中 6 种有机物.....	207
供水管网水质调查分析与探讨.....	217
关于提高供水行业微生物检测项目结果准确度的技术改进探讨.....	224
聚合氯化铝中六价铬的石墨炉原子吸收光谱测定法.....	231
离子色谱-质谱法测定生活饮用水中的灭草松和 2, 4-滴.....	239
南方某市水源臭味物质识别及分布研究.....	246
气相色谱法测定水中松节油的方法比较.....	262
色谱技术在水质检测中的应用.....	270
自来水厂原水中铁锰的分析与处理.....	274
深圳市原水水质风险分析.....	281
水中氯酚类化合物的吹扫捕集气相色谱检测方法.....	295
铜试剂亚铜分光光度法测定水中的丁基黄原酸.....	300
夏季原水 pH 异常升高导致出厂水余铝含量升高.....	311
纤维素气凝胶对水中染料污染及有机溶剂的吸附处理探究.....	320
饮用水中三溴甲烷的检测研究分析.....	335
次氯酸钠检测方法的改进及检测废液的处理.....	338
通过实验室认可举措 提升水质检测机构能力与管理全过程.....	346

## 一、供水设施、工艺技术、消毒以及智慧水务

## 化学沉淀法与饮用水中镍超标之应急处理

谭爱玲

阳江市水务集团

**摘要：**工业规模的扩大导致水源的重金属污染机率增大，本文就日常饮用水源受重金属镍污染时，将几种常用应急处理方法进行了对比、论证和筛选，并把化学沉淀法作为去除饮用水中重金属污染的推荐通用方法。通过实践验证，该方法在应急处理自来水中镍超标时完全可行。

**关键词：**化学沉淀法；饮用水；重金属污染；应急处理

### 一、重金属污染及现状分析

什么是重金属污染？从环保的角度而言，是指因重金属或其化合物引起的土壤或水体污染，如镍（Ni）、锰（Mn）、汞（Hg）、铅（Pb）、铬（Cr）、镉（Cd）等。常见对水源水体产生污染的重金属来源主要是采矿、冶金、电镀、化工等行业。

随着我国工业规模的逐年扩大，因工业排放或泄漏而造成的水源污染也越来越常见。2017年4月初，阳江市漠阳江上游因工厂爆炸而导致重金属镍污染，阳江市漠江水厂吸水口附近源水镍含量严重超标，造成了全市暂停供水一天，严重影响了当地群众的生产生活，所幸当地供水部门能及时启动应急预案，通过巧用化学沉淀法在较短时间内将危机解除，使全市经济损失降至最低。

### 二、解除水体重金属污染之技术支撑

能于短时间内去除重金属污染物的方法主要有两类：物理去除法与化学去除法<sup>[1]</sup>。

#### （一）物理去除法

常用方法有三种：离子交换法，膜分离法，吸附法。比较如下表。

表 1: 比较离子交换法, 膜分离法, 吸附法

方法	去除原理	适用范围	优缺点
离子交换法	利用树脂中的活性基团与重金属离子进行整合与交换。	小规模水体的深度处理	效果好, 可循环利用, 但处理量受限制。
膜分离法	溶质或溶剂在外力作用下透过特殊半透膜。	小规模水体处理	效果好, 无二次污染, 但成本高。
吸附法	以强吸附材料对水中金属污染物进行吸附分离	小规模水体预处理或深度处理	迅速、高效, 但成本高, 要求高。

## (二) 化学去除法

常用方法有二种: 电解法和化学沉淀法。比较如下表:

表 2: 比较电解与化学沉淀法

方法	去除原理	适用范围	优缺点
电解法	利用电解使水中重金属离子在阳极和阴极上分别发生氧化还原反应而分离。	小规模非饮用水处理。	方法简单, 占地面积小, 但处理量小, 耗电高, 易造成二次污染。
化学沉淀法	利用药剂, 通过化学反应使呈溶解状态的重金属转变为不溶于水的化合物。	大规模水体处理。	原料来源广, 处理效果好, 但污泥量大, 出水呈碱性。

综合以上方法, 结合目前自来水厂的生产特点, 在处理重金属污染源水的情况下, 化学沉淀法最切合生产实际。

## 三、饮用水中镍的去除方法和效果

如下是用化学沉淀法解除饮用水中镍离子污染的通用方法, 可供列选为应急处理方法之一。

### (一) 提高 PH 值

化学沉淀法的理论依据: 水体中的重金属大多以阳离子形式存在, 加入碱性物质如 NaOH、石灰、Na<sub>2</sub>S 等后, 水体 pH 值升高, 则大多数重金属生成氢氧

化物沉淀出来，进而达到去除水体中重金属污染的目的。实际生产应用中，对要去除重金属元素的水体 PH 值调整范围一般设在 8.5—10 之间。

### （二）匹配 PH 值与混凝剂投放量<sup>[2]</sup>

按国标要求，自来水厂出厂水镍含量限值为  $0.02 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ <sup>[3]</sup>。综合国内多个实验研究结果，PH 值对聚合氯化铝（PAC）除镍效果有较大影响，最适 PH 值与 PAC 混凝剂匹配如表 3。

表 3：PH 值与 PAC 投加量

PH 值	PAC 投加量 (mg/L)	源水中镍浓度（限值倍数）	滤后水中镍浓度（ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ ）
9.0	1.8	2	<0.02
9.5	1.8	2	<0.02
10	2.4	5	<0.02

从表 3 可看出，饮用水中镍浓度为限值的 2 倍或 5 倍时，将 PH 值调为 9.0 和 10 时 PAC 的投加量最合适。以此为基础，如水中镍浓度超过 5 倍时，可将 PH 调为 10 的前提下，再在 PAC 投加量为  $2.4\text{mg/L}$  的基础上向上设置一个投加量梯度值，则应可测出最适去除水中镍的 PAC 投加量。

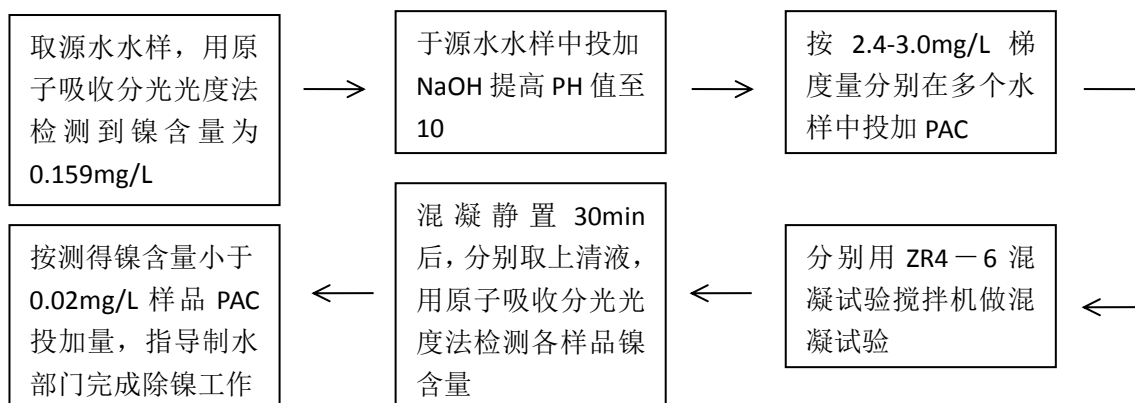
### （三）调整滤后水 PH 值

按我国国家标准《生活饮用水卫生标准》（GB5749-2006）中要求，城镇供水 PH 值范围为 6.5—8.5<sup>[4]</sup>。用化学沉淀法去除镍后的滤出水 PH 值往往较高，可通过定时抽样监测保证出厂水 PH 值维持在 7.5—8.0 之间即可。

## 四、案例应急处理与分析

2017 年 4 月初，阳江市漠阳江上游河段因工厂爆炸泄漏，大量不明液体流进并污染漠阳江，通过环保追踪监测，发现为镍污染，污染物高峰到达市自来水厂吸水口时测得镍含量为  $0.159\text{mg/L}$ 。

为最大限度降低因停水而对全市生产生活秩序造成的影响，阳江市水务集团即启动应急预案，通过可操作性论证，确定通过化学沉淀法来去除源水中的镍离子，步骤如下：



实践证明，选择化学沉淀法去除水中的镍污染，既迅速又效果显著，甚是符合中大型自来水厂生产需要。

## 五、结论

尽管现在去除饮用水中重金属污染的方法有多种，但结合目前大部分自来水厂的生产实际，由于应用化学沉淀法时原料来源广，处理效果好，生产成本可控，因此利用此方法解除镍污染时可操作性较好、性价比也较高，是值得推荐的一种应急处理重金属污染的方法。

## 参考文献：

- [1]牛延龙.饮用水重金属污染的应急处理技术[J].科学论坛，2015:324.
- [2]果猛，胡小芳.化学沉淀法去除水中镍污染物的试验研究[J].广东化工，2011，38(4)：81-82.
- [3] 中华人民共和国卫生部.生活饮用水卫生标准[S].2006:6.
- [4] 中华人民共和国卫生部.生活饮用水卫生标准[S].2006:5.

## 浅析第一自来水厂自控系统改造实例

冯祖康，林显庆

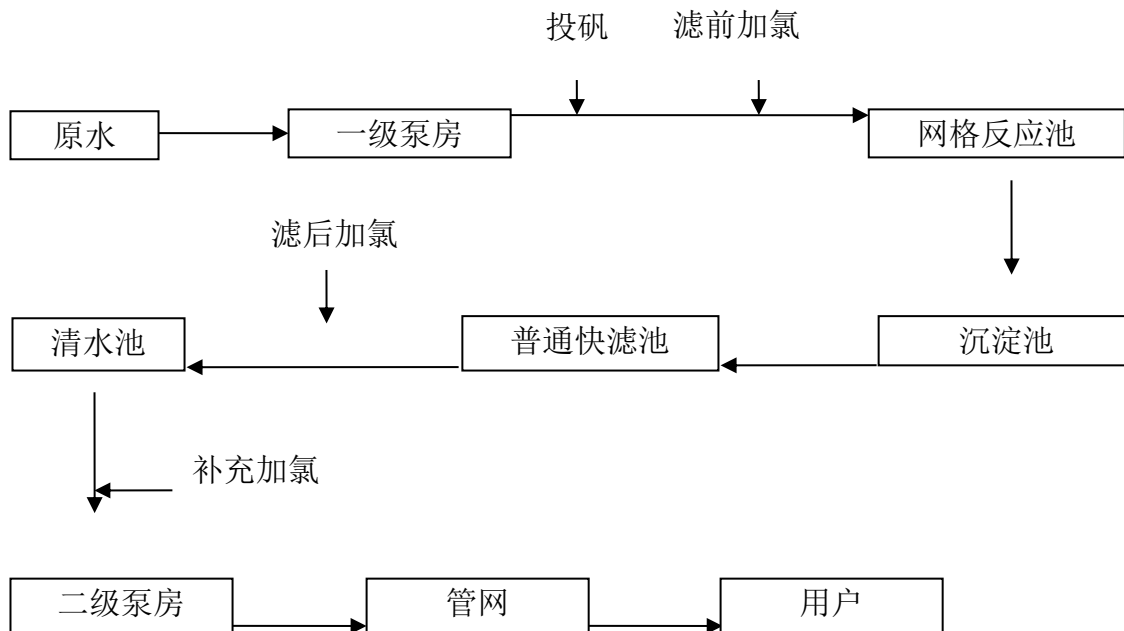
阳江市水务集团有限公司

**摘要：**自动化控制是当今社会的一个热门话题，随着自动化控制技术的日渐成熟，自动化控制技术已广泛应用到各个领域，特别是在竞争激烈的行业，各个企业都希望通过自动化控制技术来对生产进行升级改造，实现降低生产成本、提高产品竞争力的目的。第一自来水厂也顺应时代的要求，积极开展制水过程自动化控制的升级改造工作。

**关键词：**自动化；自来水生产；PLC

### 1 改造背景

第一自来水厂一、二期制水生产流程从1989年投产使用至今，一直使用常规传统制水工艺流程，其主要流程如下：



经过多年来的发展，第一自来水厂在个别工序上进行过自动化改造，例如通过改造实现自动排泥、自动加氯、自动加矾等。但每次改造都局限在单个工序上，无法实现整个制水工艺流程的自动化生产，是不彻底的自动化改造。另外，由于工艺流程上水质监测系统的不完善，导致自动化改造无法形成闭环控制，在实际



生产中多数采用半自动化控制模式，需要人员对关键工艺参数进行人工控制。为进一步降低员工的劳动强度，减少人力资源的投入，第一自来水厂将对整个制水工艺流程进行彻底的自动化改造，利用 PLC 实现每个工序的自动化控制，再利用 PLC 通讯功能，实现对整个制水工艺流程的自动化控制。同时，完善关键工序的水质监测系统，确保自动化控制的有效性，真正做到制水过程自动化控制。

## 2 方案设计要求

原则：技术先进、经济实用、安全可靠、质量优良，以满足第一自来水厂生产和管理为前提，采用成熟、可靠的产品。

目的：提高生产率、提高出厂水水质、提高水质的稳定性、提高净水系统的可靠性、降低物耗和能耗、减轻水厂生产劳动强度。

要求：符合相应的国际、国内标准及行业规范，在设计时充分考虑到方案的合理性、经济性、先进性、整体性及可行性。

目标：控制稳定可靠，人性化操作，与第一自来水厂的自控系统集成。

依据：《给排水设计手册》、《简明给水设计手册》。

范围：（1）上水管路电动阀门控制系统；（2）网格反应池、斜管沉淀池排泥系统；（3）滤池自动化系统；（4）仪表检测系统；（5）电气、控制系统。

## 3 系统设计与控制方式

系统改造包括上水管路阀门控制系统、网格反应池排泥阀采用通信方式接入现有自动化控制系统、斜管沉淀池排泥车通过无线电台接入现有自动化控制系统、滤池自动化控制系统和在线仪表监测系统。各系统控制设备的控制方式分现场手动、设备自动及 PLC 控制。

### 3.1 上水管路阀门控制系统

共 6 组上水管，现状是由 6 组电动阀控制，无自动化控制接口，根据上水阀具体位置，共需要增加 4 组自动化控制箱，设计如下：

箱体尺寸：300\*400；

安装型式：户外挂墙安装，IP65；

技术参数：控制方式有“现场操作”与“PLC 控制”两种，可相互切换；单个电动阀控制，箱体上可直接查看阀门开度反馈及进行位置控制；有自动化控制接口；输出信号包括：开到位、关到位、正在开、正在关、故障、（以上信号

为无源触点)，阀门开度反馈（4~20mA 信号对应 0~100 开度）；输入信号包括：打开阀门、关闭阀门、无阀门动作信号时，阀门位置不改变。

### 3.2 排泥系统接入自动化控制系统

排泥系统包括网格反应池排泥阀和斜管沉淀池排泥车，利用现有的 PLC 系统对其进行通信控制，需增加通讯电台 5 部及部分的网络设备，其中包括排泥阀控制箱 3 个共 6 组，排泥车 4 台。

#### 3.2.1 网格反应池排泥阀

网格反应池共 6 组排泥阀，每 2 组排泥阀共用一个排泥控制箱，此部分具有自控功能，兼容水厂现有 PLC 设备通信，利用现有的 PLC 系统对其进行通信控制，并将排泥系统功能接入融合到自控系统中。

#### 3.2.2 斜管沉淀池排泥车

斜管沉淀池排泥设备为排泥车，共 4 组排泥车。排泥车内配备有小型 PLC，原有排泥车排线系统仅有动力电缆，无控制排线，需增加 5 台无线通讯电台，与水厂现有 PLC 设备通信控制，并将排泥车功能接入融合到自控系统中。

### 3.3 滤池自动化控制改造

滤池是传统工艺的普通快滤池，目前主要控制设备是排水阀、水冲阀、过滤阀和虹吸阀，需要增加液位计和 PLC 等设备，实现滤池自动上水、恒水位过滤和自动反冲洗等功能，另外还要预留气水反冲洗改造控制端口。现场 PLC 控制柜设计如下：

箱体尺寸：1000\*2200\*600 落地式操作柜；

安装型式：室内落地安装，IP65；

技术参数：操作台拥有现场滤池的所有阀门控制，可根据设置参数进行自动过滤运行和配合自动反冲洗等功能；

控制方式：有“现场操作”与“PLC 控制”两种，可相互切换，在此两档均能实现手动开关阀门、水位自动调节控制功能；

连接仪表：每个滤池 1 路液位计 4-20mA 输入，显示阀门开度及水位；

连接设备：排水阀、水冲阀、过滤阀和虹吸阀等（预留反洗气阀、排气阀）；

阀门输出信号包括：开到位、关到位、正在开、正在关、故障，阀门开度反馈；

阀门输入信号包括：打开阀门、关闭阀门；

### 3.4 在线仪表监测系统

目前在线监测的项目有上水流量、原水浊度、出厂水 pH 值、出厂水浊度、出厂水余氯，需要对滤前水和滤后水分别增加 pH 值、浊度、余氯的监测项目，并把数据传输到 PLC 控制柜，由 PLC 自动调节相就的工艺参数，实现 PLC 的闭环控制。

## 4 自控系统设计

### 4.1 反应沉淀池自控部分

#### 4.1.1 控制对象

- (1) 上水管电动阀；
- (2) 反应池排泥阀；
- (3) 沉淀池排泥车

#### 4.1.2 检测对象

- (1) 上水管电动阀门状态
  - 手动/自动
  - 打开/关闭
  - 开度位置
  - 运行时间、状态
- (2) 排泥阀运行状态
  - 手动/自动
  - 打开/关闭
  - 运行时间、状态
- (3) 排泥车系统运行状态
  - 手动/自动
  - 正常/故障
  - 前行/后行
  - 真空形成/真空破坏
  - 运行时间、状态

#### 4.1.3 控制设计

上水管电动阀门控制，在电脑控制上水管的开度，并根据上水管源水流量计反馈，对各上水管流量进行均衡配置，使得各反应池的流量分配处于较为理想的运行负荷状况。

排泥阀自动控制，由 PLC 控制，在电脑上设置自动排泥周期，根据源水及加药情况自动定期进行排泥，使得反应池的保持正常运行状态，减轻工作人员的负担。

排泥车自动控制，由 PLC 通过电台进行通信采集数据，并进行自动控制，在电脑上设置自动排泥周期，根据源水及加药情况自动定期进行排泥，使得反应池的保持正常运行状态，减轻工作人员的负担。

#### 4.1.4 控制画面显示设计

(1) 显示每台排泥车的运行状态

- 手动/自动
- 正常/故障
- 前行/后行
- 真空形成/真空破坏
- 运行时间、状态

(2) 显示每组排泥阀的运行状态

- 手动/自动
- 打开/关闭
- 运行时间、状态

(3) 显示每个上水管电动阀门状态和阀门的开度

- 手动/自动
- 打开/关闭
- 开度位置
- 运行时间、状态

(4) 显示待滤水浊度

(5) 显示滤后水浊度

(6) 记录故障类型和发生时间

(7) 操作排泥车进行排泥的启/停、抽真空/破坏虹吸、排泥

(8) 操作排泥阀进行排泥开/关

(9) 操作每个上水管电动阀门的开/关

## 4.2 滤池自控部分

### 4.1.1 控制对象

(1) 电动排水阀

(2) 出水调节阀

(3) 气动水洗阀

(4) 气动气洗阀

(5) 排气电磁阀

(6) 进水虹吸形成电磁阀

(7) 进水虹吸破坏电磁阀

### 4.1.2 检测对象

(1) 各个阀和设备运行状态

●手动/自动

●打开/关闭

●运行状态、报警

(2) 滤池运行状态

●过滤水位

●过滤时间

●过滤状态及过滤过程

●运行时间、状态、报警

(3) 自动反冲洗状态

●手动/自动

●反冲过程状态及反冲步骤

●运行时间、状态、报警

(4) 水质参数及过程检测数据

●待滤水浊度

●滤后水浊度

- 滤后水余氯（预留）

- 滤后水流量（预留）

#### 4.1.3 控制设计

在电脑控制上控制滤池各个阀门开/关，根据上水管流量及滤池水位信息，自动对滤池进行恒水位调节控制；自动检测滤池运行状态，当过滤效果下降或是达到反冲洗设置条件时，自动实现无人值守自动反冲洗流程，并在完成反冲后自动转入过滤状态运行。

#### 4.1.4 控制画面显示设计

(1) 显示每组滤池的运行状态

- 手动/自动

- 过滤/停止/反冲

- 过滤时间、状态、故障、每个阀门状态

(2) 显示每个阀门状态

- 手动/自动

- 打开/关闭

- 开度位置

- 运行时间、状态

(3) 显示反冲高位水塔水位、状态

(4) 记录故障类型和发生时间

(5) 操作反冲管路阀门的开/关

(6) 操作每个阀门的开/关

(7) 操作每组滤池的设备动作

(8) 检查每组滤池的水位及各种运行状态

(9) 显示待滤水浊度（预留）

(10) 显示滤后水浊度（预留）

(11) 反冲泵、鼓风机的启/停（预留）

(12) 显示每台反冲泵、鼓风机的运行状态（预留）

- 手动/自动

- 运行/停止

●正常/故障

●运行时间、状态

## 5 结语

自动化控制系统目前正在进行工艺参数调试过程,为了保障制水水质的安全性,暂时还未进行人力资源调整,也还未进行水质分析,但基本实现了一岗位值班的目标,员工可以在一台电脑上对任何一个制水工序进行控制,其他员工平时工作多以现场巡逻为主。

系统的运用能够有效提高水质,进而达到保障用水安全的目的,同时能够实现能耗、药剂等工艺的过程控制<sup>[1]</sup>。后续将对生产区域视频监控系统进行改造,通过影像对制水过程监控,减少人员现场巡逻次数,结合自动化控制系统,真正做到减轻员工劳动强度,在保障水质稳定达标的前提下进行人力资源调整。

### 参考文献:

- [1] 袁永聪.浅析给水厂自控系统的发展及存在的问题[J].低碳技术, 2017 (8): 53-54.
- [2]周艳惠.电气自动化控制系统的设计[J].中国新技术新产品, 2010 (2) .

## O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC 深度处理工艺对三氯乙醛生成潜能的去除

蔡广强<sup>1,2</sup>, 刘伟<sup>2,3</sup>, 张金松<sup>1,2,\*</sup>, 黄河洵<sup>1</sup>, 卢小艳<sup>1</sup>, 刘丽君<sup>1</sup>, 刘嘉祺<sup>1</sup>, 刘波<sup>1</sup>

(1 深圳市水务(集团)有限公司, 深圳 518031; 2 哈尔滨工业大学(深圳)土木与环境工程学院 深圳市水资源利用与环境污染控制重点实验室, 深圳 518055; 3 深圳市深水宝安水务集团有限公司, 深圳 518133)

**摘要:** 为提升 O<sub>3</sub>-BAC 深度处理工艺水厂控制三氯乙醛(CH)超标风险能力, 以我国南方某水厂常规工艺砂滤池出水和 CH 典型前体物水溶液为研究对象, 分析 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 投加量对 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC 深度处理工艺削减三氯乙醛生成潜能(CHFP)效能及有机物组成的影响, 并确定最佳的工艺参数及 CHFP 削减机制。结果表明, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC 深度处理工艺去除 CHFP 的最佳工艺参数为: H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> 摩尔比为 0.5 (O<sub>3</sub> 投加量为 1.5 mg/L), 此条件下, BAC 工艺单元对砂滤出水、腐殖酸、蛋白质及天冬氨酸水溶液 CHFP 的去除率分别为 79.10%、67.12%、70.36%和 77.82%, 其中, 与单独投加 1.5 mg/L O<sub>3</sub> 相比, 对砂滤出水 CHFP 的削减效能提高 24.91%。此外, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 的投加, 通过增加 O<sub>3</sub> 氧化后水体亲水性有机物浓度, 进而强化 BAC 工艺单元对砂滤出水及 CH 典型前体物水溶液的 CHFP 去除。

**关键词:** O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC 深度处理工艺 消毒副产物 三氯乙醛生成潜能 去除

Removal of chloral hydrate formation potential by the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC advanced treatment process

Cai Guang-qiang<sup>1,2</sup>, Liu Wei<sup>2,3</sup>, Zhang Jin-song<sup>1,2,\*</sup>, Huang He-xun<sup>1</sup>, Lu Xiao-yan<sup>1</sup>, Liu Li-jun<sup>1</sup>, Liu Jia-qi<sup>1</sup>, Liu Bo<sup>1</sup>

(1. Shenzhen Water Affairs (Group) Co.Ltd, Shenzhen 518031, China; 2. Key Laboratory of Water Resource Utilization and Environmental Pollution Control in Shenzhen, Civil and Environmental Engineering School, Harbin Institute of Technology (Shenzhen) Shenzhen 518055, China; 3. Shen Zhen Shen Shui Bao An

基金项目: 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2015ZX07406-004);

\*通信作者: 张金松 E-mail: zhangjinsong@waterchina.com



Water Affairs Group Co.Ltd., Shenzhen 518133, China)

**Abstract:** In order to improve the ability of controlling chloral hydrate (CH) risk of water plants with the O<sub>3</sub>-BAC advanced treatment process, the effects of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on removal efficiency of chloral hydrate formation potential (CHFP) and organic matter composition were analyzed, in the same time, optimum process parameters and CHFP removal mechanism were determined for sand filter effluent of a water plant with the conventional process and the water solutions of typical CH precursors. The results revealed that the optimum process parameters of CHFP removal by the O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC advanced treatment process were 0.5 of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub> molar ratio (1.5 mg/L of O<sub>3</sub> dosage). Under the condition of optimum process parameters, CHFP removal rates of sand filter effluent, humic acid, protein and aspartic acid water solution by BAC process were 9.10%, 67.12%, 70.36% and 77.82% respectively. In addition, CHFP removal rate of sand filter increased by 24.91% compared to just 1.5 mg/L O<sub>3</sub> added. Moreover, the concentration of hydrophilic organic matters in the water by O<sub>3</sub> oxidation was improved because of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> addition, which enhanced the CHFP removal of sand filter effluent and the water solutions of typical CH precursors.

**Key words:** O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC advanced treatment process; Disinfection by-products (DBPs); Chloral hydrate formation potential(CHFP); Removal

卤乙醛 (Disinfection by-products, DBPs) 是目前饮用水中第三大类消毒副产物 (Disinfection by-products, DBPs), 且相对其它 DBPs, 其具有更高的毒性, 对人体生命健康构成严重威胁<sup>[1,2]</sup>。其中, 三氯乙醛 (Chloral hydrate, CH) 是检出率与检出浓度最高的卤乙醛<sup>[3]</sup>, 同时, 由于其在我国国标中限值较低 (10 μg/L), 在我国多地均检出有较高的超标风险<sup>[4-9]</sup>。因此, 为应对 CH 风险问题, 相应控制技术的开发, 对于保障我国饮用水供水安全至关重要。

臭氧-生物活性炭 (O<sub>3</sub>-BAC) 深度处理工艺对常规污染物、新兴微量污染物等均具有较好的去除作用, 对保障我国饮用水安全作出重大贡献<sup>[10,11]</sup>。相关研究<sup>[12-14]</sup>表明, O<sub>3</sub>-BAC 深度处理工艺对三氯乙醛生成潜能 (Chloral hydrate formation potential, CHFP) 的年平均去除率为 60.88%, 高于活性炭-超滤深度处理工艺 (54.51%) 和常规处理工艺 (53.97%) 6~7 个百分点。但 O<sub>3</sub>-BAC 深度处理工艺

在 CHFP 去除方面并没有表现出显著的优越性，仍有较大的优化空间。此外，臭氧/过氧化氢（ $O_3/H_2O_2$ ）催化氧化与 BAC 联用能极大的提高对有机物的削减效能，且在消毒副产物控制和水厂实际生产过程中具有一定研究和应用案例<sup>[15-17]</sup>，但目前针对 CHFP 去除的研究较少。

本文以我国南方某水厂常规工艺砂滤池出水和 CH 典型前体物为研究对象，分析  $H_2O_2$  投加量对  $O_3/H_2O_2$ -BAC 深度处理工艺去除 CHFP 的影响，并探讨对 CHFP 的削减机制，以明确  $O_3/H_2O_2$ -BAC 深度处理工艺去除 CHFP 的最佳工艺参数与机理，为饮用水厂 CH 的控制提供科学依据与技术指导，全面保障我国饮用水供水安全。

## 1 实验材料与方法

### 1.1 实验装置与步骤

#### 1.1.1 实验装置

本研究采用广东珠海银和臭氧设备有限公司生产的小型纯氧源臭氧发生器（型号;HD-15）制备臭氧，首先将臭氧通入到超纯水中，带臭氧浓度饱和后，用于后续实验，臭氧制备实验装置如图1所示。

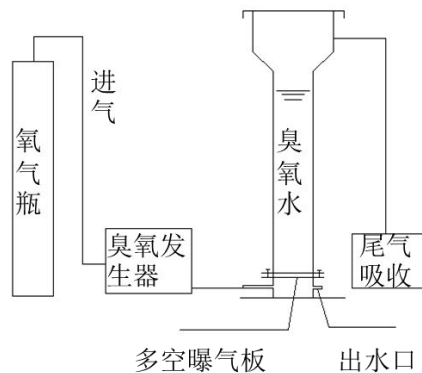
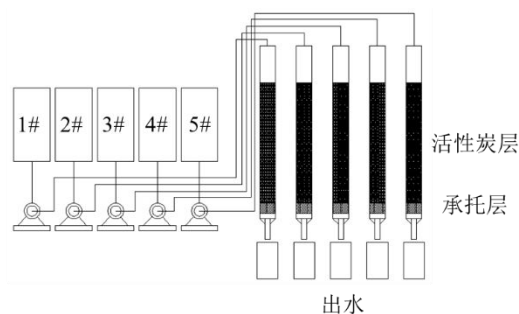


图1 臭氧制备装置

$O_3/H_2O_2$ -BAC深度处理工艺实验装置，如图2所示。实验共设置5个实验梯度，采用的活性炭为某水厂运行10年的老炭，具有较强的生物降解作用，基本无吸附作用。炭层高度为15 cm，承托层为2 cm厚石英砂，处理水量约为10 L/d，反冲洗周期为48 h，空床停留时间（EBCT）为15 min

图2 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC深度处理工艺实验装置

### 1.1.2 实验步骤

首先采用碘量法测定制备的臭氧水浓度，其次按照O<sub>3</sub>投加量为1.5 mg/L（结合水厂实际生产确定），O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>摩尔比为0.2、0.5、0.8、1.0、1.5处理常规工艺滤后出水及CH典型前体物（腐殖酸、蛋白质和天冬氨酸）水溶液，最后待反应完全后（反应时间约30 min），采用蠕动泵将水样通入活性炭柱，测定反应前后的CHFP、有机物亲疏水性组成等。

### 1.2 有机物极性分离方法

采用Amberlite XAD-8、Amberlite XAD-4两种树脂对滤后水进行分离<sup>[18]</sup>。两种树脂使用前均采用甲醇在70~80 °C条件下索氏提取24 h进行纯化，纯化后的树脂采用湿法填柱法装入直径为3 cm、长为30 cm的玻璃层析柱中，并进一步用超纯水对树脂进行冲洗，直到树脂柱出水的TOC和UV<sub>254</sub>与超纯水基本一致，之后再用于水样分离。

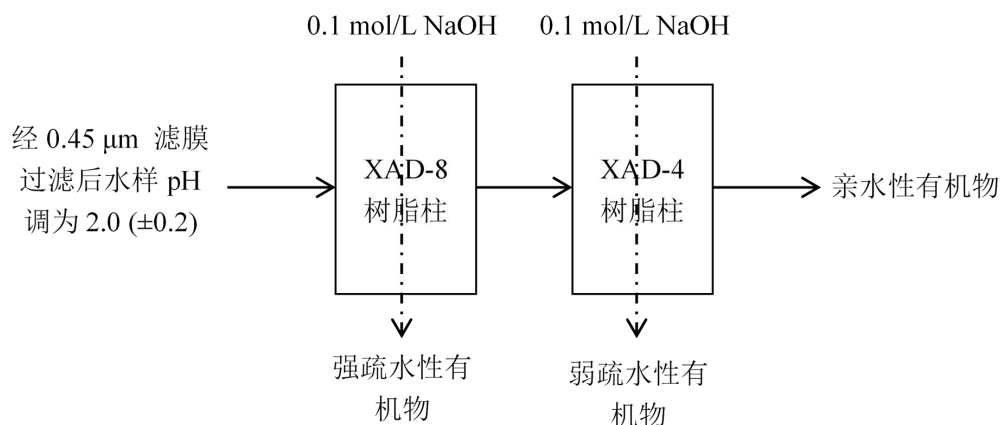


图3 有机物极性分离实验流程

极性分离实验流程如图3所示，分离时，将经0.45 μm滤膜过滤后的水样用HCl

调节pH为2.0 ( $\pm 0.2$ ), 依次通过XAD-8和XAD-4树脂柱, XAD-4树脂柱出水即为亲水性有机物, 之后再用与水样同样体积的0.1 mol/L的NaOH分别对XAD-8、XAD-4树脂柱进行洗脱, 洗脱物分别为强疏水性有机物、弱疏水性有机物。分离后的水样用HCl和NaOH调节pH至7.0 ( $\pm 0.2$ ) 备用。

水样和NaOH均经蠕动泵进入分离柱中, 保持流速为10 mL/min。使用后的树脂, 依次采用0.1 mol/L的NaOH、超纯水、0.1 mol/L的HCl和超纯水对树脂柱进行再生。

### 1.3 三氯乙醛生成潜能实验方法

参考USEPA的消毒副产物生成潜能 (Disinfection by-products formation potential, DBPFP) 测定标准方法, 氯化前进行耗氯量预实验, 将反应7 d后余氯为3~5 mg/L的加氯量作为初始加氯量。用HCl和NaOH调节各水样pH值为7.0 ( $\pm 0.2$ ), 并加入0.01 mol/L的磷酸盐缓冲液维持pH稳定, 将水样置于250 mL带有聚四氟乙烯螺旋瓶盖的琥珀色玻璃瓶中, 250 mL/瓶, 25 ( $\pm 2$ ) °C条件下避光氯化培养7 d, 最后采用亚硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ) 作为终止剂进行脱氯。每个水样均在7 d的氯化培养前后检测CH浓度, 二者之差即为CHFP。

### 1.4 分析方法

#### 1.4.1 水质指标的分析方法

pH采用Mettler Toledo-SG68便携式pH计检测; 余氯采用HACH PC II 58700-00便携式余氯仪检测; DOC采用Sievers 5310C总有机碳测定仪测定。

#### 1.4.2 三氯乙醛浓度分析方法

参照《生活饮用水卫生标准检验方法》(GB/T5750-2006) 分析方法, 使用型号为HP6890的GC进行检测, 检测器为MS, 色谱柱型号为HP-5 (30 m  $\times$  0.25 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ), 柱箱温度: 30 °C保持5 min之后 10 °C/min升温到200 °C保持2 min; 进样口温度为220 °C; 检测器温度为230 °C; 进样量为500  $\mu\text{L}$ ; 载气柱流量为1 mL/min (仪器设定为恒压, 10 psi), 顶空条件为50 °C, 振荡40 min。

## 2 实验结果与讨论

### 2.1 $\text{H}_2\text{O}_2$ 投加量对CHFP去除的影响

不同 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$ 摩尔比 ( $\text{O}_3$ 投加量为1.5 mg/L) 条件下CHFP的去除情况如图4所示。

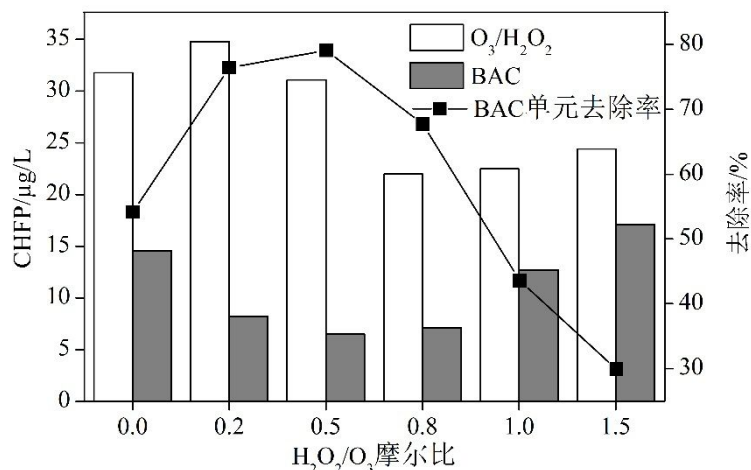


图4 不同H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比条件下CHFP的去除情况

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>为0.0时,表示只投加1.5 mg/L的O<sub>3</sub>,没有投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

由图4分析可知, O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>与BAC处理出水的CHFP基本呈先降低后增加的趋势。由于进水(即常规工艺滤后水)的CHFP为29.33 µg/L,可见, 1.5 mg/L的O<sub>3</sub>及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>低摩尔比投加量下,均能增减水体CHFP,这与de Vera G A等人的研究结论一致<sup>[20]</sup>; H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>高摩尔比投加量条件下,羟基自由基(·OH)的强氧化作用将CH前体物矿化,使得CHFP降低。同时,由于O<sub>3</sub>及H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>能提升水体的可生化性,BAC工艺单元对CHFP的去除率亦成先升高后降低的趋势,并在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比为0.5时达到最大值,为79.10%,且此时出水的CHFP仅为6.50 µg/L,CH已不存在超标风险,处理效果明显优于单独投加1.5 mg/L O<sub>3</sub>的去除效果(此时BAC单元对CHFP的去除率为54.19%)。

## 2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对有机物组成变化与去除的影响

为明确水体中有机物组成的变化与去除情况,采用大孔吸附树脂对量工艺单元出水有机物进行极性分离。

O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化后水体有机物组成变化情况如图5所示。

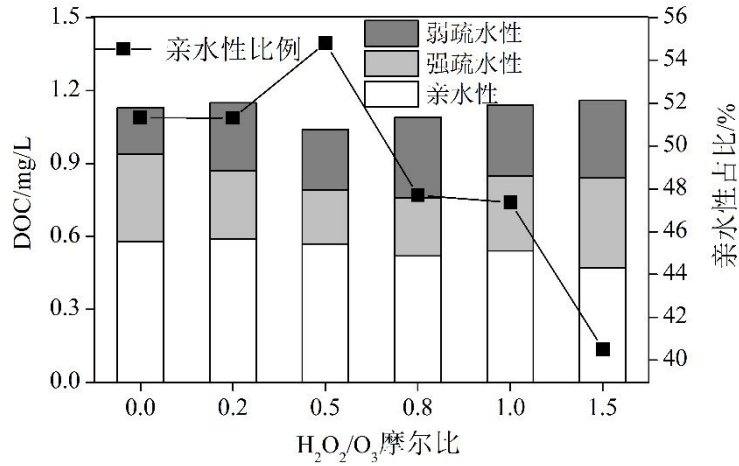


图5 O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化后水体有机物组成

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>为0.0时, 表示只投加1.5 mg/L的O<sub>3</sub>, 没有投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

由图5分析可知, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比为0.2时, 有机物总量与单独投加1.5 mg/L O<sub>3</sub>时基本相同, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比为0.5时, 有机物总量达到最小值, 且随H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比的增加而逐渐略有升高, 这可能是随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量的增加, 形成的·OH将部分难以氧化的颗粒性有机物转化为溶解性有机物; 此外, 亲水性有机物占比在H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比为0.5时达到最大值, 且随H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比的增加而逐渐降低, 说明随着H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量的增加, 部分亲水性有机物被降解或者亲水基团被氧化而逐渐转化为疏水性有机物。

BAC工艺单元出水有机物组成变化与去除情况如图6所示。

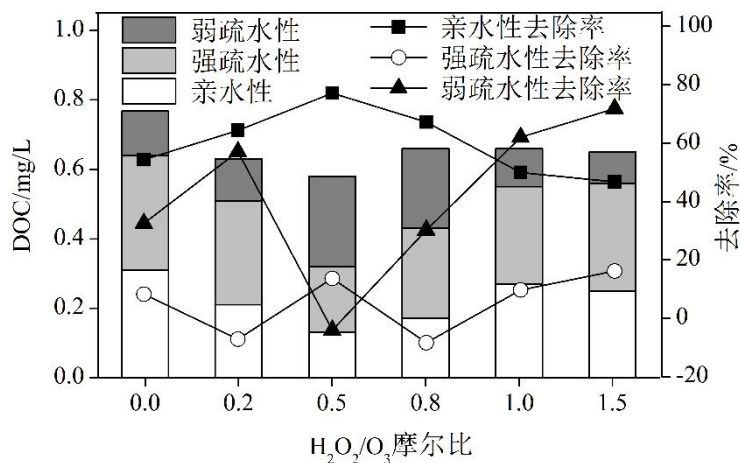


图6 BAC工艺单元出水有机物组成变化与去除

(H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>为0.0时, 表示只投加1.5 mg/L的O<sub>3</sub>, 没有投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

由图6分析可知, 在 $H_2O_2/O_3$ 摩尔比为0.5条件下, BAC出水有机物总量达到最小值, 与 $O_3/H_2O_2$ 氧化后有机物总量相一致, 同时, 此条件下, 亲水性有机物量亦达到最小值; 此外, 就去除率而言, 亲水性有机物去除率最高, 均值为60.02%, 且在 $H_2O_2/O_3$ 摩尔比为0.5时, 达到最大值77.19%; 弱疏水性有机物次之, 平均去除率为41.67%, 强疏水性有机物去除效果最差, 平均去除率仅为5.40%, 表明BAC工艺单元生物降解作用主要去除亲水性有机物, 对疏水性有机物去除作用相对较弱。

### 2.3 $O_3/H_2O_2$ -BAC深度处理工艺对CH典型前体物CHFP的去除

相关研究<sup>[2, 21, 22]</sup>表明, 腐殖酸、蛋白质和氨基酸在典型南方水源水中普遍存在, 且均是CH的重要前体物。根据各物质的三氯乙醛的生成能力, 选取腐殖酸、蛋白质和天冬氨酸等3种典型前体物进行实验, 配制浓度分别为15.00 mg/L、2.50 mg/L和1.25 mg/L, 以便原液的CHFP浓度达到70  $\mu\text{g/L}$ ~80  $\mu\text{g/L}$ 。由2.1和2.2可知, 在 $H_2O_2/O_3$ 摩尔比为0.5条件下 ( $O_3$ 投加量为1.5 mg/L), 对CHFP及水体总有机物和亲水性有机物的去除效能均最佳, 因此, 在此条件下对 $O_3/H_2O_2$ -BAC深度处理工艺对3种典型前体物CHFP生成与去除情况进行研究。

$O_3/H_2O_2$ -BAC深度处理工艺对3种典型前体物的去除如图7所示。

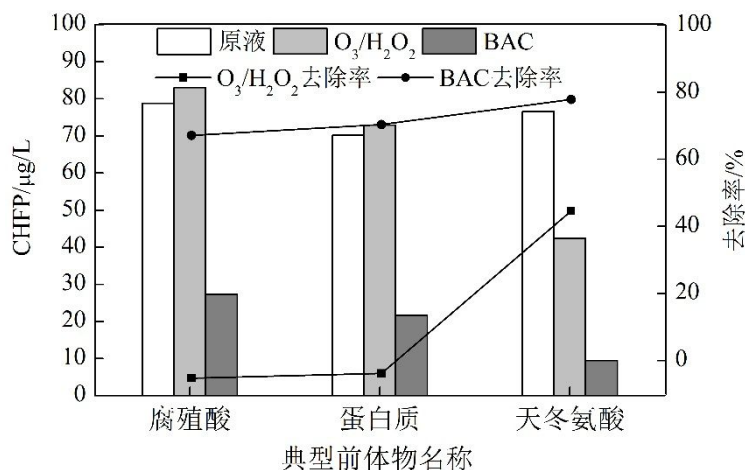


图7  $O_3/H_2O_2$ -BAC深度处理工艺对3种典型前体物CHFP的去除

由图7分析可知, 经 $H_2O_2/O_3$ 氧化处理后, 腐殖酸和蛋白质水溶液的CHFP均略有增加, 而天冬氨酸水溶液CHFP大幅下降, 去除率达到44.59%, 这可能是由于分子量较小的天冬氨酸被形成的 $\cdot\text{OH}$ 直接矿化, 从而CHFP减少较多, 而腐殖酸和蛋白质等大分子物质在 $\cdot\text{OH}$ 作用下转化为分子量更小的有机物, 因而氯化条

件下生成更多的CH。此外，BAC工艺单元对腐殖酸、蛋白质和天冬氨酸CHFP的去除率分别为67.12%、70.36%和77.82%，这与BAC工艺单元生物降解作用对小分子亲水性物质具有较好作用相一致<sup>[16]</sup>。

### 3 讨论

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加，对O<sub>3</sub>-BAC深度处理工艺优化去除实际水体（常规工艺滤后水）和CH典型前体物的CHFP均起到强化作用。王永京等人<sup>[15]</sup>对O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC深度处理工艺去除三卤甲烷（THMs）、卤乙酸（HAAs）、N-亚硝基二甲胺（NDMA）等3种消毒副产物生成潜能的研究，得到类似的研究结果。刘辉<sup>[16]</sup>对O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC深度处理工艺处理引黄水库水的研究结果亦表明，该工艺能够对三卤甲烷生成潜能及TOC、UV<sub>254</sub>等有机物指标均取得较好的去除效果。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比为0.5时，催化氧化增加了水体亲水性有机物浓度，提升了水体的可生化性，而CH前体物亦主要为亲水性物质<sup>[2]</sup>，故在此条件下BAC工艺单元对CHFP的去除效能最佳。此外，在此条件下，亦改变了疏水性大分子有机物腐殖酸及亲水性大分子有机物蛋白质的理化性质，增强了BAC工艺单元对两种典型化合物的CHFP削减能力。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比大于0.5时，随着摩尔比的增加，氧化后水体CHFP和有机物总量均略有升高趋势，且BAC工艺单元对CHFP的去除率有所下降，原因可能是，一方面H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>氧化将一部分颗粒性有机物转化为溶解性有机物，另一方面，过量的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>亦会消耗·OH，同时对BAC上的微生物产生毒害作用，使去除效果降低<sup>[15, 23]</sup>。

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加强化了O<sub>3</sub>-BAC深度处理工艺对实际水体及CH典型前体物的CHFP的去除效能，因此，对于水源水中CHFP相对较高、现O<sub>3</sub>-BAC深度处理工艺运行效果较差的地区，可以本研究结论为依据，进行技术改造，以提高CHFP和有机物的去除效果，控制CH风险的同时，提升综合水质。

### 4 结论

以我国南方某水厂常规工艺砂滤池出水和CH典型前体物水溶液为研究对象，分析H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加量对O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-BAC深度处理工艺去除CHFP的影响，主要结论如下：

（1）H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/O<sub>3</sub>摩尔比为0.5条件下（O<sub>3</sub>投加量为1.5 mg/L），H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>投加对O<sub>3</sub>-BAC深度处理工艺强化效果最佳，BAC工艺单元对CHFP的去除率为79.10%，比



单独投加1.5 mg/L O<sub>3</sub>提升24.91%；且此条件下，BAC工艺单元对腐殖酸、蛋白质和天冬氨酸的CHFP去除率分别为67.12%、70.36%和77.82%；

(2) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的投加，提升了亲水性有机物浓度，进而强化BAC工艺单元对实际水体和CH典型前体物溶液CHFP的去除。

## 参考文献

- [1] Jeong C H, Postigo C, Richardson S D, et al. Occurrence and Comparative Toxicity of Haloacetaldehyde Disinfection Byproducts in Drinking Water. *Environmental Science & Technology*. 2015, 49(23): 13749~13759
- [2] 蔡广强. 河库型水源三氯乙醛前体物分析与水质风险评估[学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2014. 61~62
- [3] Postigo C. Analysis, Occurrence, and Toxicity of Haloacetaldehydes in Drinking Waters: Iodoacetaldehyde as an Emerging Disinfection By-Product. *ACS Symposium Series*. 2015. 25~43
- [4] 袁希慧. 福州市自来水厂原水氯化消毒副产物的生成特性研究[学位论文]. 福州: 福建师范大学, 2012. 41~43
- [5] 郑浩, 于洋, 费娟, 等. 江苏省72份农村饮用水水质全分析. *现代预防医学*. 2015, 42(12): 2263~2265
- [6] 蔡广强, 张金凤, 刘丽君, 等. 南方某市饮用水中氯化消毒副产物超标风险评估. *中国给水排水*. 2017, 33(3): 37~41
- [7] Huang H, Zhu H, Gan W, et al. Occurrence of nitrogenous and carbonaceous disinfection byproducts in drinking water distributed in Shenzhen, China. *Chemosphere*. 2017, 188: 257~264
- [8] Wei J R, Ye B X, Wang W Y, et al. Spatial and temporal evaluations of disinfection by-products in drinking water distribution systems in Beijing, China. *Science of the Total Environment*. 2010, 408(20): 4600~4606
- [9] Mao Y Q, Wang X M, Guo X F, et al. Characterization of haloacetaldehyde and trihalomethane formation potentials during drinking water treatment. *Chemosphere*. 2016, 159: 378~384

- [10] Chu W, Gao N, Yin D, et al. Ozone-biological activated carbon integrated treatment for removal of precursors of halogenated nitrogenous disinfection by-products. *Chemosphere*. 2012, 86(11): 1087~1091
- [11] Xu B, Gao N Y, Sun X F, et al. Characteristics of organic material in Huangpu River and treatability with the O<sub>3</sub>-BAC process. *Separation & Purification Technology*. 2007, 57(2): 348~355
- [12] 蔡广强, 卢小艳, 张金松, 等. O<sub>3</sub>-BAC深度处理工艺对有机物及三氯乙醛生成潜能的去除. *给水排水*. 2017, 43(12): 35~40
- [13] 蔡广强, 张金松, 刘丽君, 等. 常规处理工艺对有机物及三氯乙醛生成潜能的去除. *中国给水排水*. 2017, 33(19): 46~50, 54
- [14] 蔡广强, 刘伟, 张金松, 等. 活性炭-超滤深度处理工艺对三氯乙醛生成潜能的影响及其对饮用水中有机物的去除. *环境工程学报*. 2018, 12(2): 454~459
- [15] 王永京, 林佳星, 杨凯, 等. H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对臭氧-生物活性炭控制消毒副产物的影响研究. *给水排水*. 2016, 42(5): 37~41
- [16] 刘辉. O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>-活性炭—砂滤工艺处理引黄水库水的研究[学位论文]. 山东建筑大学, 2012. 21~33
- [17] 韩帮军, 马军, 陈忠林, 等. 臭氧催化氧化与BAC联用控制氯化消毒副产物. *中国给水排水*. 2006, 22(17): 18~21
- [18] 黄河, 徐斌, 朱文倩, 等. 长江沿线城市水源氯(胺)化消毒副产物生成潜能研究. *中国环境科学*. 2014, 34(10): 2497~2504
- [19] de Vera G A, Keller J, Gernjak W, et al. Biodegradability of DBP precursors after drinking water ozonation. *Water Research*. 2016, 106: 550~561
- [20] 刘伟, 蔡广强, 卢小艳, 等. 典型南方水源氨基酸浓度变化与去除. *环境科学*. 2016, 37(10): 3877~3883
- [21] 刘伟, 蔡广强, 张金松, 等. 南方某市水源水蛋白质、腐殖酸浓度变化与去除. *中国给水排水*. 2017, 33(17): 41~45
- [22] Wang Y, Yu J, Han P, et al. Advanced oxidation of bromide-containing drinking water: a balance between bromate and trihalomethane formation control. *Journal of Environmental Sciences*. 2013, 25(11): 2169~2176

## 次氯酸钠消毒工艺在东江原水自来水厂的应用

巢 猛 杨国桃 林朝晖 黄慧兴

(东莞市东江水务有限公司, 广东东莞 523106)

**摘 要:** 将低 pH 值东江原水的自来水厂消毒方式由氯气改造为次氯酸钠, 分析运行一年来的微生物、pH 值等数据, 并进行成本核算。结果表明, 改造后出厂水及管网末梢水微生物均未检出, 完全达到了与氯气相同的消毒效果; 与氯气相比, 投加次氯酸钠能提高出厂水 pH 值 0.2~0.3, 并显著降低了氢氧化钠的投加量, 从而消毒和投碱的运行成本由改造前 0.0238 元/吨水降低至 0.0203 元/吨水。

**关键词:** 次氯酸钠; 消毒; pH 值; 自来水厂

消毒是自来水生产过程中保证饮用水微生物安全最关键的环节。氯气以消毒效果好、成本低、技术成熟等优势在自来水厂得到大规模的应用。但氯气是一种具有强烈刺激性的剧毒危险化学品, 储存液氯钢瓶的氯库为重大危险源<sup>[1]</sup>。近年来, 国内越来越多的自来水厂改用安全性更高的次氯酸钠消毒<sup>[2]</sup>。但投加次氯酸钠药剂的成本较高, 约为氯气的 1~2 倍, 这也成为限制其在大型自来水厂应用的主要因素<sup>[3]</sup>。本文以低 pH 值的东江原水自来水厂进行次氯酸钠替代氯气消毒的改造, 整理、分析运行一年来的微生物、pH 值等数据, 并进行成本核算, 为全国使用低 pH 值原水的自来水厂进行次氯酸钠消毒工艺改造提供参考。

### 1 试验部分

#### 1.1 试验方法

将以东江为水源、供水量为  $9 \times 10^4 \text{m}^3/\text{d}$  的自来水厂氯气消毒改为次氯酸钠消毒, 次氯酸钠溶液的有效氯含量不低于 10%, 产品质量参照《次氯酸钠》(GB 19106-2013)中 A 型的技术要求, 由厂家以 7 天为一个周期用槽罐车送货, 储液罐为聚乙烯材质的黑色加厚圆柱型罐体, 室内避光保存, 投加泵为耐强碱腐蚀的隔膜计量泵, 投加点为原水总管的预加氯点(投加量约 5mg/L)和砂滤后水总管的主加氯点(投加量约 15mg/L), 改造并运行的一年时间内, 每天监测微生物、游离氯、pH 值等水质数据, 定期监测储液罐中次氯酸钠溶液有效氯的含量, 并进行运行成本核算。

## 1.2 检测指标

指标的测定均参考《生活饮用水标准检测方法》(GB/T 5750-2006)<sup>[4]</sup>。次氯酸钠溶液有效氯的测定采用碘量法；pH值测定采用标准缓冲溶液比色法；游离氯测定采用3,3',5,5'-四甲基联苯胺比色法；菌落总数测定采用平板计数法；总大肠杆菌群数、耐热大肠菌群数测定采用滤膜法。

## 2. 结果与讨论

### 2.1 投加量与游离氯

预加氯点次氯酸钠溶液投加量基本固定为5mg/L，主要是为了抑制平流池、滤池等构筑物生成青苔。投加量（预加氯和主加氯）、出厂水及管网末梢水游离氯含量平均值见表1。

表1 运行12个月的加氯量、出厂水及管网末梢水游离氯含量(单位: mg/L)

月份	11月	12月	1月	2月	3月	4月	5月	6月	7月	8月	9月
加氯量	21.2	22.1	21.7	20.9	23.1	22.3	22.0	22.1	23.8	21.9	22.0
	5	9	8	5	6	1	2	7	0	5	8
出厂水游离氯	0.85	0.90	0.80	0.85	0.95	0.90	0.85	0.85	0.90	0.80	0.85
管网末梢游离氯	0.30	0.35	0.25	0.30	0.35	0.35	0.30	0.30	0.35	0.30	0.35

从表1可以看出，次氯酸钠溶液的投加量比较稳定，月平均投加量在20.95~23.80mg/L之间，运行一年以来的平均投加量为20.24mg/L，出厂水游离氯在0.80~0.95mg/L之间，管网末梢水游离氯维持在0.30mg/L左右。改造前氯气的年平均投加量为2.32mg/L，出厂水和管网末梢水游离氯含量与改造后基本一致。

### 2.2 消毒效果

氯气和次氯酸钠的灭菌原理主要是通过水解形成次氯酸，次氯酸再进一步分解形成极强氧化性的新生态氧，使菌体和病毒的蛋白质变性，从而使病原微生物

致死，两者的消毒机理是一致的<sup>[5]</sup>。取砂滤后的水，添加细菌和大肠杆菌，模拟水源受到大量微生物污染的情况，投加次氯酸钠进行消毒，结果见表2。

表2 次氯酸钠消毒烧杯模拟试验结果

次氯酸钠投加量 (mg/L)	0	10	15	20
搅拌 30min 后游离氯(mg/L)	0	0.6	0.9	1.3
菌落总数 (CFU/ml)	20000	10	2	0
总大肠杆菌群数 (CFU/100ml)	200500	0	0	0

表2结果显示，即使水源受到大量微生物污染，次氯酸钠消毒仍然能起到显著的消毒效果。改造后投加次氯酸钠消毒以来，该水厂的出厂水、管网及末梢水的菌落总数、总大肠菌群数、耐热大肠菌群数等微生物均为未检出，与改造前用氯气消毒结果一致，说明次氯酸钠完全达到了与氯气相同的消毒效果。

### 2.3 有效率衰减

次氯酸钠在储存过程中，有效氯可能会发生衰减。在不同室温下，一个储存周期内，进行有效氯衰减的试验，测定结果如图1所示。

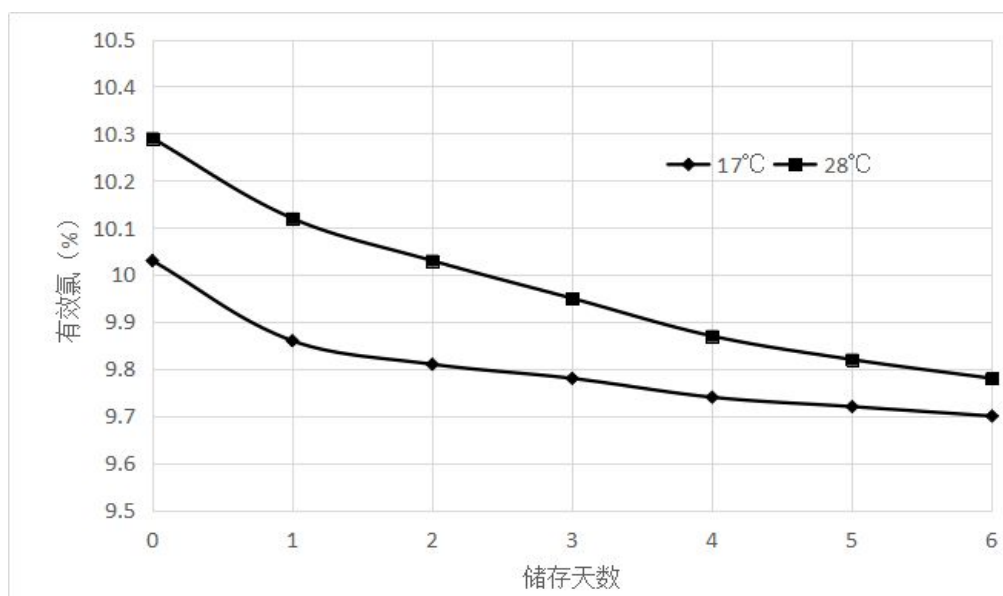


图1 不同室温下一个储存周期内有效氯的衰减曲线

从图 1 可以看出，有效氯会随着储存时间发生衰减，室温越高，衰减越多，但在一个储存使用周期内，衰减量并不大，在 17℃ 和 28℃ 室温条件下，分别衰减了 0.33% 和 0.42%，这个衰减量没有影响到次氯酸钠的消毒效果以及投加后游离氯含量的稳定性。

#### 2.4 pH 值与调节

东江原水 pH 值常年较低，维持在 6.9~7.1 之间，由于水厂砂滤池过滤过程中的生物硝化作用产酸，以及消毒剂氯气水解产生盐酸，导致出厂水 pH 值偏低，表 3 列出了该水厂 2002-2011 年出厂水 pH 值的年度平均值。

表 3 氯气消毒水厂出厂水 pH 值年度平均值统计表

年份	2002	2003	2004	2005	2006	2007	2008	2009	2010	2011
pH 值	6.6	6.7	6.6	6.6	6.7	6.7	6.7	6.6	6.6	6.7

表 3 显示，2002-2011 年该水厂出厂水 pH 值年度平均值为 6.6~6.7，呈弱酸性，可能会对配水管道产生一定的腐蚀。自 2012 年开始，该水厂出厂水的 pH 值内控标准定为 7.0~7.2，在清水池末端投加氢氧化钠溶液提高 pH 值。由于次氯酸钠溶液 pH 值约为 12，呈强碱性，因此改用投加次氯酸钠消毒后，该水厂出厂水 pH 值平均值为 6.9，比用氯气消毒增加了 0.2~0.3，为了达到内控标准，仍然需要投加氢氧化钠，但投加量可以大大降低。图 2 显示了改造前后两年内相同月份，该水厂氢氧化钠投加量的差别。

从图 2 可以看出，为了将出厂水 pH 值调节至 7.0~7.2，用氯气消毒，需要投加的氢氧化钠平均值为 6.83mg/L，而改造后用次氯酸钠消毒，需要投加的氢氧化钠平均值下降为 2.60mg/L，这将大大减少投碱的运行成本。

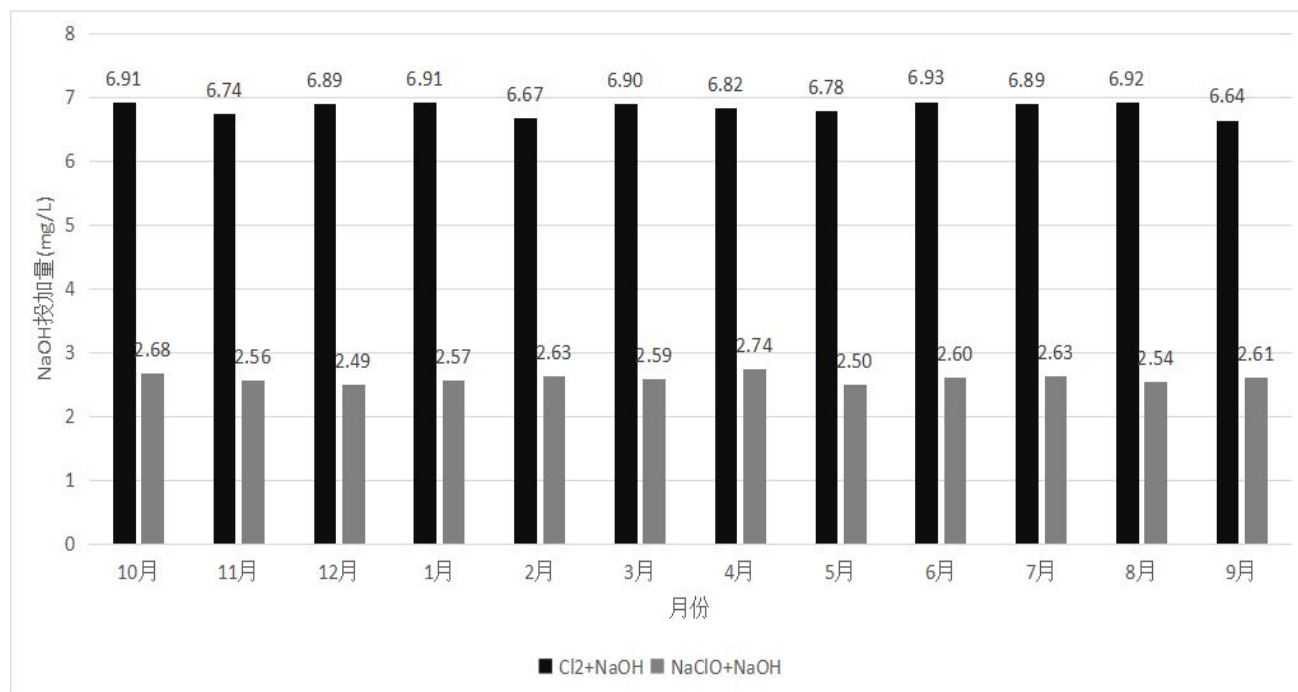


图 2 不同消毒方式下投加 NaOH 调节出厂水 pH 值的投加量比较曲线

## 2.5 运行成本核算

表 4 氯气消毒与氢氧化钠调节 pH 值运行成本核算表

项目	单价 (元/吨)	用量 (mg/L)	运行成本 (元/吨水)
氯气	3300	2.32	0.0077
氢氧化钠	2360	6.83	0.0161
合计		0.0238 元/吨水	

表 5 次氯酸钠消毒与氢氧化钠调节 pH 值运行成本核算表

项目	单价 (元/吨)	用量 (mg/L)	运行成本 (元/吨水)
次氯酸钠溶液	700	20.24	0.0142
氢氧化钠	2360	2.60	0.0061
合计		0.0203 元/吨水	

从表 4、表 5 可以看出,改造后用次氯酸钠消毒,消毒药剂的运行成本为 0.0142 元/吨水,是氯气消毒药剂成本的大约一倍,但为了调节出厂水 pH 值到 7.0~7.2,改造后氢氧化钠的药剂成本大大减少,消毒和投碱药剂合计,成本由改造前的 0.0238 元/吨水降低至 0.0203 元/吨水。另外,改用次氯酸钠消毒后,与投加氯气配套的水射器、蒸发器、抽湿机、暖风机等可以停止使用,改造后该水厂每年节约的电耗为 67675kW·h,并从根本上消除了氯气的重大安全隐患,显著降低了水厂安全风险,大大减少了设备维护与运行管理的工作量。

### 3.结论

以东江为原水的自来水厂改用次氯酸钠消毒,年平均投加量为 20.24mg/L,出厂水游离氯在 0.80~0.95mg/L 之间;出厂水及管网末梢水微生物均未检出,完全达到了与氯气相同的消毒效果;有效氯在储存周期内衰减量小,不影响消毒效果与运行稳定性;与氯气相比,投加次氯酸钠能提高出厂水 pH 值 0.2~0.3,并显著降低了氢氧化钠的投加量,从而消毒和投碱的运行成本由改造前 0.0238 元/吨水降低至 0.0203 元/吨水;改造后从根本上消除了氯气的重大安全隐患,降低了水厂运行能耗。

### 参考文献

- [1] 包源,秦晔.次氯酸钠在泰和水厂的实际应用[J].净水技术,2014,33(sl):109-112
- [2] 白晓慧,支兴华,朱斌,等.次氯酸钠替代液氯消毒对自来水厂供水水质的影响[J].中国给水排水,2012,28(11):47-49
- [3] 秦晔.次氯酸钠消毒工艺在水厂中的应用[J].供水技术,2014,8(3):21-23
- [4] 中华人民共和国卫生部.生活饮用水标准检验方法[S].2006
- [5] 张春雷,许光,王俊波,等.消毒药剂氯气和次氯酸钠的比较[J].城镇供水,2014,2:34-37

Application of sodium hypochlorite disinfection technology in Dongjiang raw water tap water plant



# 次氯酸钠消毒工艺在西洲水厂的设计应用

简颖臻，梁冠文

(广州市自来水公司西洲水厂，广东广州 510160)

**摘要：**西洲水厂原采用液氯消毒的工艺，但其作为剧毒危化品在运输和使用中存在重大的安全隐患。为解决这一问题，公司统一部署，西洲水厂进行了次氯酸钠消毒工艺替代液氯消毒工艺的改造工作，改造后运行情况分析，次氯酸钠作为消毒剂既能够满足水质要求，又能减低运行的安全风险。

**关键词：**次氯酸钠；液氯；消毒

## 1 项目概况

西洲水厂供水规模为 50 万 m<sup>3</sup>/d，原来采用液氯消毒的工艺模式，液氯仓库长期储藏 17.5 吨的液氯，属于广州市挂牌监控的重大危险源之一。随着经济的发展，周边变成人烟稠密、经济发达的区域，万一发生氯气泄漏的事故，后果不堪设想。本工程是在厂内新增次氯酸钠投加系统，以替代液氯投加系统。

## 2 次氯酸钠投加系统设计方案

### 2.1 改造前工艺情况

西洲水厂主要投加氯、聚合氯化铝、石灰三种净水剂，其中氯在生物滤池与配水井之间投加井进行前投加，在滤池至清水池间的投加井进行后投加。

### 2.2 投加室选址

根据西洲水厂情况，因原氨库空间大，设备布置及安装方便等优点，综合分析确定次氯酸钠试验投加室选址在氨库中，以满足次氯酸钠投加系统建设的要求。

### 2.3 投加点选址

《城镇供水运行、维护及安全技术规程》(CJJ 58-2009)的质量控制规定“当采用次氯酸钠消毒时，应将有效氯在水体中浓度作为消毒的控制指标，有效氯与水体的接触时间应大于 30min”。

由于次氯酸钠与液氯的消毒原理相同，故次氯酸钠投加点可参照液氯投加点设置原则选择，与水要充分混合接触，并应保证有效氯与水体的接触时间大于

30min。

目前氯投加点有 6 个，分别为西洲投加井两条 DN1600 上水管两个点、刘屋洲投加井一条 DN2000 上水管一个点、滤池两边 DN2000 出水管 1#、2#后氯投加井两个点，清水池出口补氯投加一个点。新增次氯酸钠投加工工艺后，保持以上投加点功能不变。

表 1

序号	名称	功能	投加运行方式
1	西洲投加井 1#投加点	前投加	一运一备
2	西洲投加井 2#投加点	前投加	一运一备
3	刘屋洲投加井 3#投加点	前投加	用 2#投加点投加泵作备用
4	1#后氯投加井投加点	后投加	一运一备
5	2#后氯投加井投加点	后投加	一运一备
6	清水池投加点	应急投加	一运

## 2.4 投加方式

采用正压投加方式（耐腐蚀隔膜计量泵压力投加）。

槽车（自带提升泵）——储液罐——耐腐蚀隔膜投加泵——投加点

前投加采用 2 运 2 备投加方式，后投加采用 2 运 2 备投加方式，应急投加采用 1 台投加泵，共 9 台投加泵。投加管道采用原投氨管沟布置。

## 3 次氯酸钠系统设计要点

### 3.1 总体设计基础数据

设计水量：50 万  $m^3/d$

实际取水能力 8000  $m^3/h$ ~24000  $m^3/h$

前投氯耗量 1.5~2.5mg/L

后投氯耗量 0.5~1.0 mg/L

总氯耗量为 2.0~3.5 mg/L,2015 年氯耗均值 3.11 mg/L

应急投加氯耗量为 0.5~1.5mg/L

次氯酸钠有效氯含量为 9%，密度约 1.18kg/L

前投次氯酸钠耗量 16.7~27.8 mg/L

后投次氯酸钠耗量 5.6~11.1mg/L

总次氯酸钠耗量为 22.3~38.9mg/L

### 3.2 设计储存量的确定及储液罐选型

根据《城镇供水运行、维护及安全技术规程》(CJJ 58-2009)的加药和消毒规定中“次氯酸钠储存量应满足(5~7)d的用量。

公式: 设计储存量(kg)=次氯酸钠设计消耗量×处理水量×设计储存天数

#### 3.2.1 设计储存天数(d)确定

根据上述设计储存量依据,公司建议各水厂的储存量按满足7d用量设计,但我厂考试第一阶段的改造是试验性质,并且受改造场地限制,因此按满足5d用量设计。

#### 3.2.2 次氯酸钠设计消耗量(mg/L)确定

目前公司采用到货有效氯不低于10%的次氯酸钠溶液投加,且根据新塘水厂对每批次到货次氯酸钠有效氯跟踪检测结论(有效氯百分含量大概每天下降0.1%的水平),因此,公式中的次氯酸钠消耗量我厂结合实际情况参考2015年平均氯消耗量3.11mg/L计算(按供水总量计算),以有效氯为9%换算(即1公斤液氯=11.11公斤次氯酸钠)得出。

#### 3.2.3 处理水量(dam<sup>3</sup>/d)确定

水量按公司核定的给水设计综合生产能力计算,西洲水厂为50万m<sup>3</sup>/d。

#### 3.2.4 贮液罐设计参数计算

表2

储存池(罐)容积确定	水厂设计供水量(m <sup>3</sup> /d)	2015年氯耗平均值(mg/L)	有效氯稳定含量	次氯酸钠溶液密度(g/cm <sup>3</sup> )	5日次氯酸钠溶液用量(吨)	5日次氯酸钠溶液容积(m <sup>3</sup> )	单池(罐)容积	池(罐)容积数量
	500000	3.11	9%	1.18	86.5	73.3	20	4

#### 3.2.5 储液罐选型

根据2015年平均氯耗和设计水量计算,每天用量约17.3吨,约14.6立方米。购置4个体积为20立方米的储液罐,共能储液80立方米,约能满足5天用量。

表 3

设备名称	规格型号	计量单位	数量
次氯酸钠储液罐	20m <sup>3</sup> 立罐	个	4

## 3.3 投加泵设计参数计算及设备选型

表 4 最大取水量 24000m<sup>3</sup>/h 时次氯酸钠投加计算表

投加点		最大处理水量 (m <sup>3</sup> /h)	液氯投加耗量范围 (mg/L)	次氯酸钠投加耗量范围 (mg/L)	次氯酸钠投加泵流量 (kg/h)	有效氯10%的次氯酸钠的密度 (kg/L)	次氯酸钠投加泵流量 (L/h)
滤前投加	西洲投加井1#投加点	12000	1.5~2.5	18.75~31.25	225~375	1.18	191~318
	西洲投加井2#投加点	12000	1.5~2.5	18.75~31.25	225~375	1.18	191~318
	刘屋洲投加井3#投加点 (生物滤池超越时用)	24000	1.5~2.5	18.75~31.25	450~750	1.18	382~636
滤后投加	1#后投加点	12000	0.5~1.0	6.25~12.5	75~150	1.18	64~127
	2#后投加点	12000	0.5~1.0	6.25~12.5	75~150	1.18	64~127
应急投加	2#清水池出口	24000	0.5~1.0	6.25~12.5	150~300	1.18	127~254

说明: 根据指引, 次氯酸钠投加耗量以有效氯为 8% 换算, 即 “1 公斤液氯=12.5 公斤次氯酸钠” 得出。

表5 最小取水量 8000m<sup>3</sup>/h 时次氯酸钠投加计算表

投加点		最小处理水量 (m <sup>3</sup> /h)	液氯投加耗量范围 (mg/L)	次氯酸钠投加耗量范围 (mg/L)	次氯酸钠投加泵流量 (kg/h)	有效氯10%的次氯酸钠的密度 (kg/L)	次氯酸钠投加泵流量 (L/h)
前投加	西洲投加井1#投加点	4000	1.5~2.5	18.75~31.25	75~125	1.18	64~106
	西洲投加井2#投加点	4000	1.5~2.5	18.75~31.25	75~125	1.18	64~106
	刘屋洲投加井3#投加点 (生物滤池超越时用)	8000	1.5~2.5	18.75~31.25	150~250	1.18	128~212
滤后投加	1#后投加点	4000	0.5~1.0	6.25~12.5	25~50	1.18	21~42
	2#后投加点	4000	0.5~1.0	6.25~12.5	25~50	1.18	21~42
应急投加	2#清水池出口	8000	0.5~1.0	6.25~12.5	50~100	1.18	42~85
说明: 根据指引, 次氯酸钠投加耗量以有效氯为8%换算, 即“1公斤液氯=12.5公斤次氯酸钠”得出。							

为满足计量准确, 前投加西洲投加井1#、2#投加点采用4台计量泵, 2运2备, 前投加刘屋洲投加井3#投加点不设专用计量泵, 可以备用的2台计量泵切换管道投加。滤后投加选用4台计量泵, 2运2备。应急投加选用1台计量泵, 也可作清水池、滤池消毒投加使用。以上配置可基本满足我厂投加需要。根据次氯酸钠投加工工艺要求, 购置4台液位计和6台流量计。

### 3.4 改进措施

根据前期调研, 发现其他水厂在投加次氯酸钠时会产生大量气体, 使流量计波动较大, 很难准确指导生产。我厂针对此问题做了以下三点改进措施: ①竖装流量计, 使次氯酸钠满管通过流量计, 减小产气对流量计的影响。②把投加管道

由 DN32 改为 DN15，增加管道流速③在泵后高位和投加点高位各安装一个排气阀。目前次氯酸钠投加时气体对流量计的影响不明显。

#### 4 次氯酸钠投加系统运行效果

西洲水厂两天时间完成了前投加和后投加次氯酸钠的切换工作。次氯酸钠切换完成后，出厂水总体水质情况正常，次氯酸钠前投加控制量为 13~18mg/L，待滤水余氯控制在 0.3~0.5mg/L，次氯酸钠后投加控制量根据滤后水余氯量进行调节，一般为 10~15mg/L，出厂水余氯基本可控制在 0.7~1.1mg/L。次氯酸钠切换后菌落总数和总大肠菌群均未验出。

#### 5 次氯酸钠投加系统运行成本分析

对西洲水厂消毒运行成本分析，水量按设计 50 万 m<sup>3</sup>/d 计算，液氯按 9 月平均耗量 2.8mg/L 计算，液氯单价按 3.99 元/kg 计算，每吨水消耗液氯成本为 0.011 元，次氯酸钠按 11 月均耗量 25mg/L 计算，次氯酸钠单价按 0.95 元/kg 计算，每吨水消耗次氯酸钠成本为 0.024 元。原材料成本方面，改用次氯酸钠作为消毒剂后，成本有所增加，但相应设备维护成本、安全维护成本和自用水成本方面都会减低，年运行总成本约上升 80 万。

表 6 液氯与次氯酸钠运行成本对比

	液氯	次氯酸钠	增减量（万元）
年总水量（万立方米）	18250	18250	/
耗量（mg/L）	2.8	25	/
年用量（kg）	511000	4562500	/
单价（元/公斤）	3.99	0.95	/
原材料成本（万元）	204	433	230
设备维护成本（万元）	30	10	-20
安全维护成本（万元）	30	10	-20
自用水成本（万元）	110	0	-110
总成本（万元）	374	453	80

#### 6 总结

通过次氯酸钠投运后水质数据表明，次氯酸钠作为消毒剂可以达到消毒效果，投加控制稳定可靠，总投加量相比较传统消毒剂液氯并无增加，甚至有一定下降，出厂水余氯也完全能达到国标的要求。总体运行成本有一定的上升。

次氯酸钠投加系统的建设，提高了水厂消毒系统的安全性，基本消除了原有液氯消毒系统对水厂本身及周边环境造成的安全隐患，具有良好的社会效益。

### 参考文献

- [1] 朱海涛，刘超，叶守开，刘宏远 次氯酸钠消毒技术工程应用研究  
[2] 罗丁 次氯酸钠消毒在郭公庄水厂的设计应用

作者基本情况表

姓名	简颖臻	性别	男	职称	高级
工作单位	广州市自来水公司西洲水厂			职务	给排水技术员
联系电话	020-82793773			传真	020-82797774
通信地址	广州市增城区新塘镇西洲水厂			邮编	510160
邮箱	196836098@qq.com				
微信账号					

姓名	梁冠文	性别	男	职称	初级
工作单位	广州市自来水公司西洲水厂			职务	机械技术员
联系电话	020-82793773			传真	020-82797774
通信地址	广州市增城区新塘镇西洲水厂			邮编	510160
邮箱					
微信账号					

## 二氧化氯与次氯酸钠联用在自来水处理中的应用

曾文院

(深圳市莲塘供水服务有限公司, 深圳 518000)

**摘要:** 2017年3~5月, 莲塘水厂进行了次氯酸钠(前加氯)+二氧化氯(消毒)联合投加的生产性试验, 以解决单一使用二氧化氯作为氧化消毒剂所带来的生产保障和水质安全隐患, 同时通过试验预期降低消毒副产物浓度和分析药剂成本的目标。试验结果表明, 上述两种氧化消毒剂联合使用方案比单一使用二氧化氯投加, 极大提高了我厂生产和水质安全保障能力, 也使得出厂水和管网水二氧化氯消毒副产物(亚氯酸盐和氯酸盐)浓度大幅降低, 且不会导致药剂成本增加。

**关键词:** 次氯酸钠 二氧化氯 联合投加 降低消毒副产物 药剂成本

深圳市莲塘水厂设计供水规模5万 $\text{m}^3/\text{日}$ , 原水取自邻近水库, 处理工艺为常规工艺(折板反应池-斜管沉淀池-砂滤池-清水池-重力流供水), 自2006年开始用二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )取代液氯( $\text{Cl}_2$ )作为自来水生产氧化消毒剂, 常规投加方式为前加氯预处理+滤后出厂消毒。前加氯常规情况下投加在反应池前, 主要用于杀灭藻类及氧化有机物, 在特殊时期投加点改在滤前(强化滤池灭菌或强化除锰), 滤后和出厂水加氯主要用作杀菌消毒。为加强水厂生产及水质安全保障, 2017年3月, 莲塘水厂改造和启用了次氯酸钠投加系统, 并进行了二氧化氯与次氯酸钠两种氧化消毒剂联合投加的生产试验, 取得了一定经验和效果。

### 1、水厂原水概况

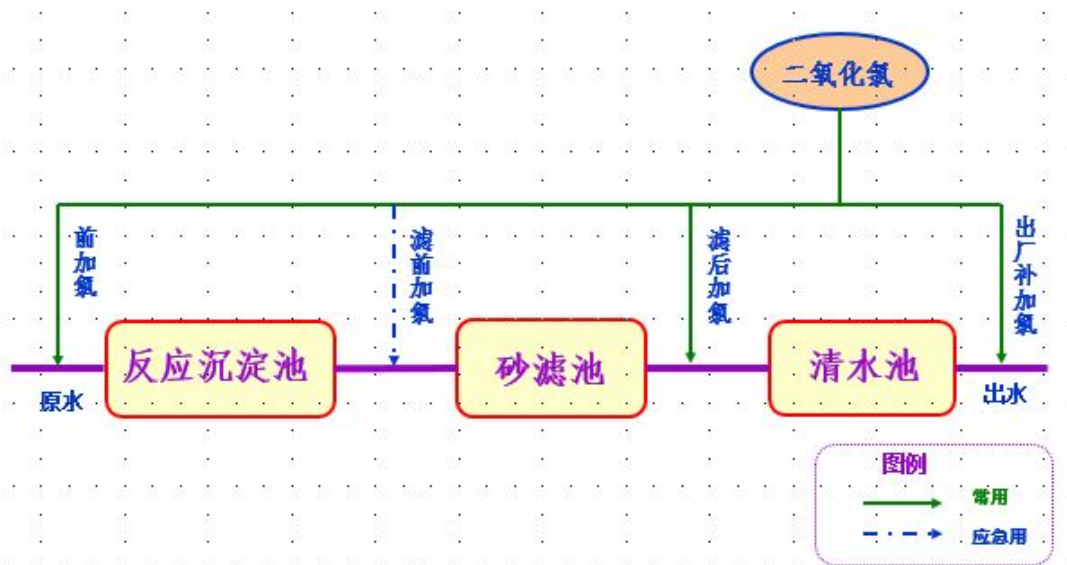
水库原水通过泵站提升50米扬程, 经长度约500米的原水管道输送到莲塘水厂。水库原水水质符合《地表水环境质量标准 GB3838-2002》II~III类标准, 原水水质主要风险为突发性高锰、高浊、高藻及其所带来的对生产和供水水质安全的影响。

### 2、水厂氧化消毒剂投加方式

水厂实际日均供水3万 $\text{m}^3/\text{日}$ , 最高日4万 $\text{m}^3/\text{日}$ , 采用二氧化氯( $\text{ClO}_2$ )作为自来水生产过程中氧化消毒剂, 二氧化氯采用现场制备方式, 工艺为: 盐酸+氯酸钠经过复合式二氧化氯发生器反应制成二氧化氯, 反应式:



$\text{HCL}+\text{NaClO}_3=\text{ClO}_2+1/2\text{CL}_2+\text{NaCl}+\text{H}_2\text{O}$ 。水厂处理工艺和二氧化氯投加方式示意如图 1 所示。



图一 单独使用二氧化氯的投加方式

### 3、水厂水质保障风险隐患

莲塘水厂原水水质较优良（地表水Ⅱ~Ⅲ类标准），现状单一氧化消毒剂种类（二氧化氯）及投加方式基本能满足常规情况下水厂除藻、除锰、氧化有机物及供水消毒工艺及水质安全保障要求。在突发或季节性原水水质突变情况下，莲塘水厂存在如下水质保障安全隐患问题

（1）水库原水藻类繁殖爆发和氨氮增高情况下，水厂将增加投氯量进行杀灭藻类、氧化有机物及杀菌等强化工艺处理措施，以保障正常生产及水质安全。

（2）每年10~11月份，季节交替，气温骤降时期，莲塘水厂均会遇到原水锰超标问题（莲塘水厂原水溶解锰最高时达0.3mg/L，分析原因可能是气温骤降时引起水库上下层水体交换，导致水库底层锰元素释放及上升到泵站取水层位置，且莲塘水厂与原水泵站仅500米距离，原水中的锰元素来不及自然氧化就供到了水厂。使用同一原水泵站及原水管路的下游两家水厂没有同类问题，分析原因应该是下游两家水厂的原水管路距离较远（管渠长度分别为6000米和12000米），且下游两家水厂原水进厂前段各有一段长约2000米输水隧道，原水中的锰元素在输水管渠中氧化和沉淀吸附了），

在原水锰超标季节，如水厂工艺处理措施不当，将会导致发生管网黄水问题

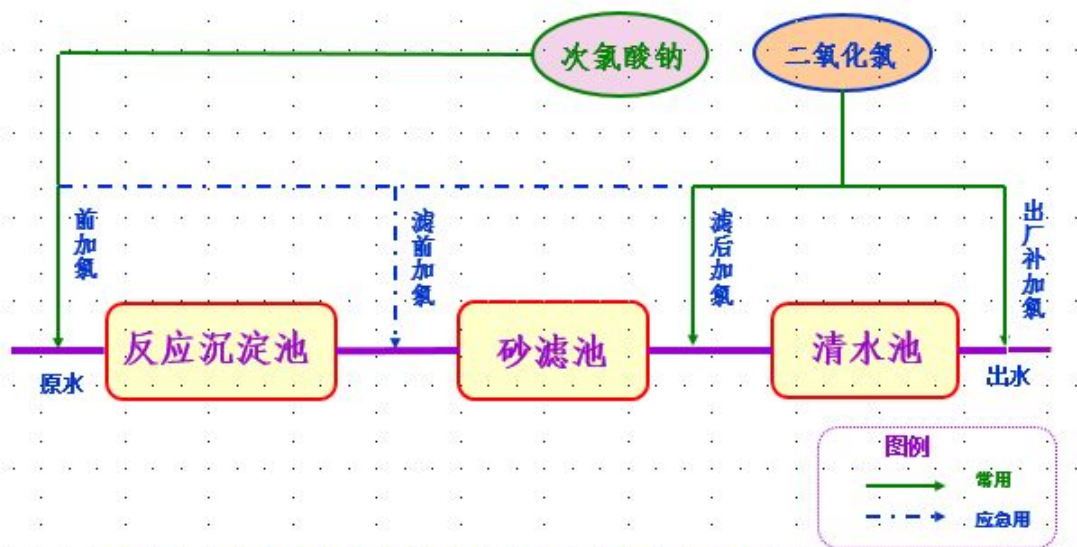
而造成不良影响，2012年11月莲塘水厂供水区域就曾发生过此类问题，引起市民投诉。因此，每当这个时候，水厂为有效除锰，将会采取前加氯（二氧化氯）转到滤前投加，同时增加投氯量等强化工艺处理措施。

以上两点所采取的强化工艺处理措施均会导致二氧化氯设备高负荷运行、出厂水消毒剂嗅味值增高、二氧化氯消毒副产物（亚氯酸盐和氯酸盐）超标等设备和水质安全风险

#### 4、解决问题思路及方案

为解决莲塘水厂只有单一种类氧化消毒剂（二氧化氯）及此消毒设施无备用的安全隐患问题，决定改造和启用闲置的次氯酸钠投加系统，以次氯酸钠和二氧化氯联合投加方式解决原水突变状况下氧化消毒剂需量增加、投加点灵活选择搭配和氧化消毒设施及药剂安全备用问题。

2017年1~2月，莲塘水厂改造和调试厂内次氯酸钠投加系统，使之与二氧化氯投加系统成为我厂一套能联合使用和灵活搭配的氧化消毒剂投加系统，在综合考虑我厂设计建设时以二氧化氯消毒为主，次氯酸钠作为应急和补充的条件及在参阅相关技术文献<sup>[1-2]</sup>的基础上，决定以次氯酸钠（前加氯）+二氧化氯（消毒）的联用方案进行生产试验。改造后的氧化消毒剂投加方式见图2。



图二 次氯酸钠与二氧化氯联用投加方式

2017年2月28日，我厂开始以次氯酸钠+二氧化氯的方式进行实际生产试验，为更好保障生产和水质安全，生产过程关键控制点的参数与之前一致（滤前

水余氯控制在 0.10~0.15mg/L；出厂水二氧化氯控制在 0.10~0.15mg/L)。

## 5. 结果及讨论

次氯酸钠+二氧化氯的方案经过 3 个月的生产实际运行效果观察及相关生产数据对比，得出以下运行数据及结果。

(1) 极大提高了我厂氧化消毒剂投加系统保障能力，消除了风险隐患，能更好保障生产和水质安全。原先我厂只有一套二氧化氯投加系统，在原水水质突变情况下不能很好增加投氯量及更加灵活选择投加点，且次氯酸钠投加系统由于长期闲置，起不到应急和补充作用，存在很大生产和水质安全保障隐患。在次氯酸钠系统启用且与二氧化氯联合使用后，次氯酸钠和二氧化氯投加系统成为我厂一套可灵活搭配，互为补充及备用的氧化消毒剂投加系统，极大提高了我厂生产和水质安全保障能力。

(2) 大幅降低了我厂出厂和管网水消毒副产物检测浓度，安全水水质安全得到进一步提高。次氯酸钠和二氧化氯联合投加后，我厂出厂水和管网水的二氧化氯消毒副产物亚氯酸盐检测值下降 53~54%，氯酸盐检测值下降 73~74%，次氯酸钠消毒副产物三氯乙醛出厂水检测值远低于《生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006)》限值标准，具体数据见表 1 和表 2。

表 1 莲塘水司 2017 年 3~5 月和 2016 年全年亚氯酸盐和氯酸盐检测值对照表

序号	二氧化氯消毒副产物	2016 年均值 (mg/L)	2017 年 3-5 月均 值 (mg/L)	增减 (%) (2017/2016)
1	出厂水			
	亚氯酸盐	0.20	0.09	-53
	氯酸盐	0.20	0.05	-74
2	管网水			
	亚氯酸盐	0.15	0.07	-54
	氯酸盐	0.19	0.05	-73

备注:①以上 2016 年和 2017 年均值为月检平均值；

②《生活饮用水卫生标准 (GB5749-2006)》亚氯酸盐和氯酸盐限值为≤0.01mg/L。

表2 莲塘水司2017和2016年出厂水三氯乙醛检测值对照表

序号	次氯酸钠消毒副产物		2016年检测值 (mg/L)	2017年检测值 (mg/L)	增减 (%)
1	出厂水	三氯乙醛	<0.001	<0.001	---

备注:①以上2016年检测值上半年和下半年106项年检平均值(2次平均),2017年检测值为上半年106项检测值(1次);

②《生活饮用水卫生标准(GB5749-2006)》三氯乙醛限值为 $\leq 0.01\text{mg/L}$ 。

(3)未增加药剂成本,经测算,两种投加方式(单独二氧化氯和次氯酸钠+二氧化氯)的药剂成本一致。2014~2016年单独投加二氧化氯时的原料(盐酸+氯酸钠)成本为 $0.01035\text{元/m}^3$ ,2017年3~5月次氯酸钠+二氧化氯投加方式时的原料(次氯酸钠+盐酸+氯酸钠)的成本为 $0.01035\text{元/m}^3$ ,两者相等,见表3。

表3 两种投加方式单位成本对对照表

序号	时间	投加方式	消耗原料种类	原料费用 (元)	供水量 ( $\text{m}^3$ )	单位成本 ( $\text{元/m}^3$ )
1	2014-2016年	二氧化氯	盐酸+氯酸钠	351638	33982973	0.01035
2	2017年3-5月	二氧化氯+次氯酸钠	盐酸+氯酸钠+次氯酸钠	29269	2826792	0.01035

## 6. 结论

(1)次氯酸钠和二氧化氯联用可以增加水厂氧化消毒剂投加方案的灵活性,提高水厂生产和水质安全保障能力。

(2)次氯酸钠和二氧化氯联用能降低消毒副产物浓度,提高供水水质安全保障。次氯酸钠(前加氯)+二氧化氯(消毒)的投加方式与单独二氧化氯投加方式(前加氯+消毒)比较,出厂水和管网水二氧化氯消毒副产物亚氯酸盐和氯酸盐的浓度分别下降53%和73%,同时出厂水的次氯酸钠消毒副产物三氯乙醛

浓度未检测出变化，均远低于《生活饮用水卫生标准（GB5749-2006）》的限值标准。

(3)次氯酸钠+二氧化氯和单独二氧化氯的两种投加方式的药剂单位成本一致。

### 参考文献

[1] 刘渊芳, 尹世平, 李柏敏.广东化工,2011, 38 (4): 107-109.

[2] 吴思宇, 卢小艳、刘丽君, 张金松.净水技术, 2016, 35 (2) :38-42.

收稿日期: 2018-01-02

作者简介: 曾文院, 1997年广东工业大学给水排水本科毕业, 1997.07-2016.10, 在深圳水务集团从事供排水调度工作, 历任调度值班员, 调度工程师, 给排水调度业务经理, 2016.11-至今, 在深圳莲塘供水公司任生产运营部部长, 从事水厂生产管理工作。

## 二氧化氯自控投加系统在自来水厂应用及效果

曾文院

深圳市莲塘供水服务有限公司 广东省深圳市 518000

**摘要：**本文主要介绍深圳市莲塘水厂二氧化氯发生器自动控制投加系统改造和实际应用及效果。自2017年7月该系统投入实际运行以来，其高效稳定的自动化控制运行状况，减轻了水厂员工劳动强度，提高了二氧化氯投加的及时性和可靠性，提升了水厂水质安全保障能力，同时节省了药剂单耗，值得推广。

**关键词：**二氧化氯投加系统 自动化控制

### 1. 前言

深圳市莲塘水厂设计供水规模5万 $\text{m}^3/\text{日}$ ，处理工艺为常规工艺，2006年开始采用现场制备二氧化氯（盐酸+氯酸钠经过复合式二氧化氯发生器反应制成二氧化氯）取代液氯作为水厂消毒剂，二氧化氯投加装置为人工手动控制和经验投加。为顺应现代科技发展潮流，提升二氧化氯投加系统自动化及信息化水平，莲塘水厂于2017年上半年进行了二氧化氯投加系统的升级改造，实现了自控投加、远程监控和异常报警功能，投入实际运行后，取得了良好效果。

### 2. 原二氧化氯投加系统概况

#### 2.1 基本概况

莲塘水厂二氧化氯投加装置为2台欧泰华二氧化氯发生器（以下简称1#机和2#机）及配套控制柜和投加管路，常规投加方式为前投预处理+滤后出厂水消毒。其中1#机用于滤后出厂水消毒，2#机用于前投预处理（二氧化氯投加系统示意图如下图1所示）

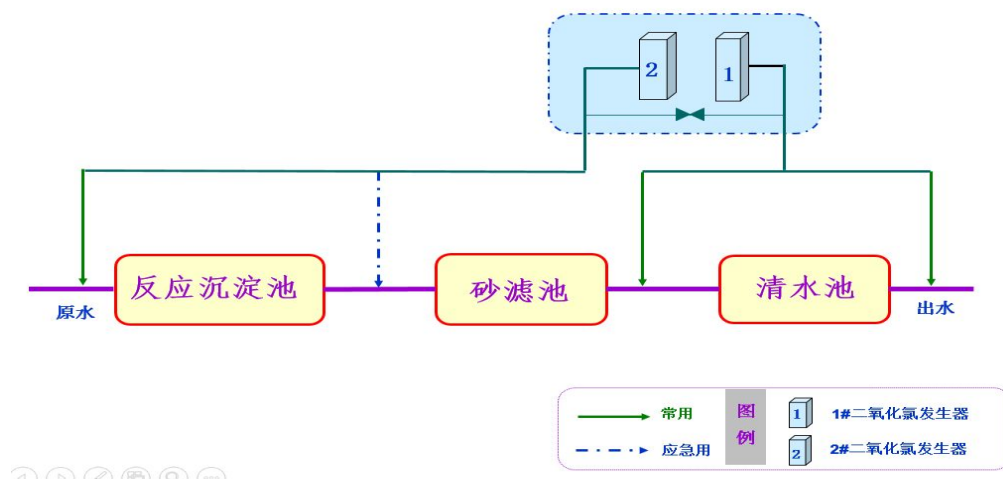


图1 二氧化氯投加点示意图

## 2.2 控制方式

就地人工控制，水厂运行值班在就地控制柜手动控制1#机和2#机停启及运行参数。

## 2.3 投加方式

人工经验投加，运行值班根据在线监测的进水量、滤后水余氯、出厂水余氯值变化和二氧化氯发生器控制投加操作指引，手动调整1#机和2#机原料泵运行频率参数，从而控制二氧化氯产量（投加量），使出厂水余氯值在规定范围内。

## 2.4 存在问题

### 2.4.1 控制和投加方式落后

人工控制投加方式受限于员工经验、责任心等人力因素，常因投加调整不及时、设备运行异常问题不能及时发现和处理而导致出厂水二氧化氯浓度波动幅度大且达标率低，存在较大水质安全隐患。

### 2.4.2 无集中和远程监控。

运行人员依靠人工定时现场巡检抄读掌握设备运行状态，无法实时监控二氧化氯投加系统运行状态。

### 2.4.3 无异常报警系统

无报警系统，员工不能及时发现投加装置运行状况发生异常或故障，往往是水质相关指标出现异常或现场巡查时，才发现设备运行异常或故障，对水质安全保障有隐患。

### 3. 二氧化氯投加系统自控改造

为提高莲塘水厂二氧化氯自控和信息化水平，提升水质安全保障能力，我们于2017年1月开始着手对二氧化氯投加系统进行自控和信息化改造，于2017年7月份完成并投入实际运行。

#### 3.1 设计思路

自控投加代替人工操作，集中和远程监控代替人工抄读，故障异常报警代替被动发现，自控系统示意图如下图2所示

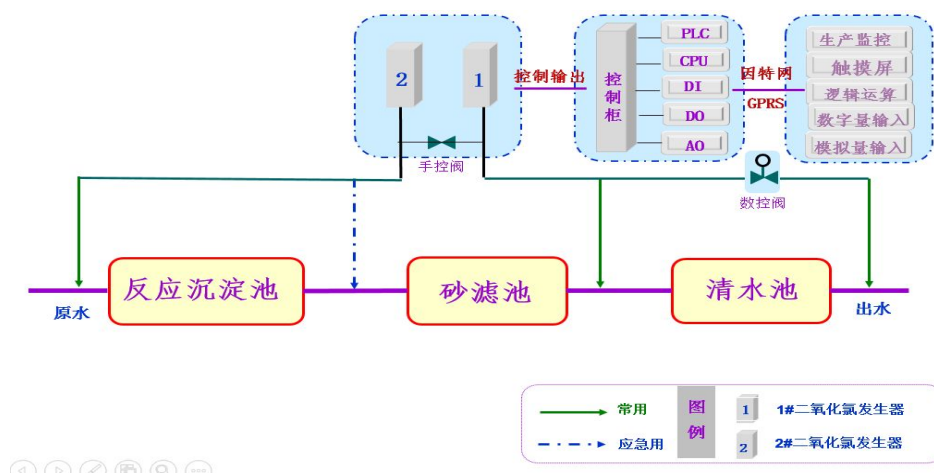


图2 二氧化氯自控投加示意图

#### 3.2 自控模式

1#机和2#机均设置三种控制模式。前加氯模式、滤后出厂消毒模式和人工控制模式。

##### 3.2.1 前加氯模式

用于前投预处理工况的二氧化氯发生器选择此模式，投加点为反应池进水管中。控制方式为：二氧化氯发生器计量泵运行频率（二氧化氯产量或投加量）与进水量为比例关系，自控程序根据进水量变化，自动控制二氧化氯发生器计量泵运行频率，从而达到控制二氧化氯投加。

##### 3.2.2 滤后出厂水消毒模式

此为闭环自控模式，用于消毒工况的二氧化氯发生器选择此模式，投加点为滤后水和出厂水管中。参与控制的参数有三个，进水量、滤后水二氧化氯、出厂水二氧化氯，其中进水量和滤后水二氧化氯变化参与二氧化氯发生器计量泵运行频率控制，出厂水二氧化氯值只参与二氧化氯投加管路中数控阀开启度控制，具



体的控制逻辑方法为:

(1)二氧化氯发生器计量泵运行频率与进水量成比例关系,自控程序根据进水量变化而自动调整二氧化氯发生器产氯量,投加于滤后水和出厂水;

(2)当滤后水二氧化氯值超出程序中设定值时,控制系统自动修正二氧化氯发生器计量泵运行频率,调整二氧化氯产量,使滤后水二氧化氯值始终保持在设定值范围内;

(3)当出厂水二氧化氯值超出程序设定值时,控制系统自动调节出厂水二氧化氯管路数控阀开启度,达到调节出厂水补加氯量的目的。出厂水补加氯量增/减的同时,滤后水投氯量会同步减/增,从而形成一种动态反馈闭环控制工况。

### 3.2.3 人工控制模式

需要人工控制时选择此模式。

### 3.3 集中和远程监控

二氧化氯自控系统监控界面与水厂现有生产数据监控界面整合链接,同界面登录和显示,同时通过 GPRS 通讯,实现外网和手机登录控制和查询设备运行状态。

### 3.4 异常报警设置

二氧化氯发生器主要运行参数(水压、水位、水温、内温、外温、原料断流偏流)设置了异常报警和常规保护功能。运行异常或故障发生时,自动停机保护,同时实现了现场设备发出蜂鸣、监控电脑发出提示音及监控界面闪烁提醒、发送手机短信等三种报警功能。

### 3.5 应用过程优化

该自控系统完成设计改造并投入实际应用后,我们不断根据生产实际应用进行优化改进,使之更合理高效。

(1)滤后水出厂水消毒模式工况中,最初参与自控的水量参数为‘进水量’,在实际应用后发现,莲塘水厂进水量和供水量变化并非是同步的,导致出厂水二氧化氯浓度波动较大。后来,我们用‘进水量+供水量’的平均值代替原来的‘进水量’,取得了非常好的效果,使得出厂水二氧化氯浓度曲线更加平缓稳定。

(2)参与自控的‘进/供水量’、‘滤后水二氧化氯’及‘出厂水二氧化氯’参数的稳定及准确性对自控系统的稳定运行起到非常重要作用,为此,我们更加重视在

线仪表日常维护工作，同时在程序设计时，对“前加氯模式”和“滤后出厂水消毒模式”这两种自控模式均设置了最高投量、异常报警、故障停机等保护性措施，以确保安全。

#### 4. 应用效果

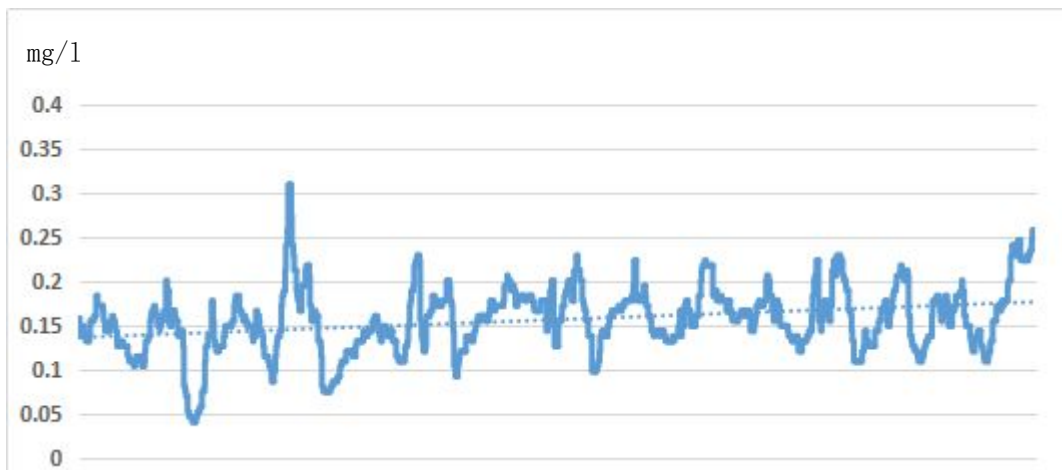
##### 4.1 减轻了员工劳动强度，提高了工作效率和设备稳定运行保障率

二氧化氯自控投加系统投入运行后，原来的人工控制操作已完全由自控系统代替，使得员工能将更多精力和时间用在监控、巡检和发现问题上，大大减轻了员工劳动强度，提高了工作效率。同时远程监控和故障报警功能使员工能实时掌握设备运行状态和及时发现异常，提高了设备稳定运行保障率。

##### 4.2 提高了出厂水二氧化氯稳定性和合格率

二氧化氯自控投加系统应用后，出厂水二氧化氯变化波动幅度大幅下降，合格率大幅上升。

(1) 人工控制投加期间：因操作及时性、员工经验、责任心等因素影响，出厂水二氧化氯处于一种波动大、达标率低的状态。如下图3所示，二氧化氯平均波动幅度为60%，内控指标达标率为54.6%（内控标准0.15-0.40mg/l），水质安全保障隐患较大。



(2) 自控投加系统投入运行后：自控系统高效、稳定，二氧化氯投加及时可靠，滤前、滤后和出厂水二氧化氯含量稳定达标。如下图4所示，出厂水二氧化氯平均波动幅度为30%，内控指标达标率为97.1%，生产和水质保障能力得到进一步提升。

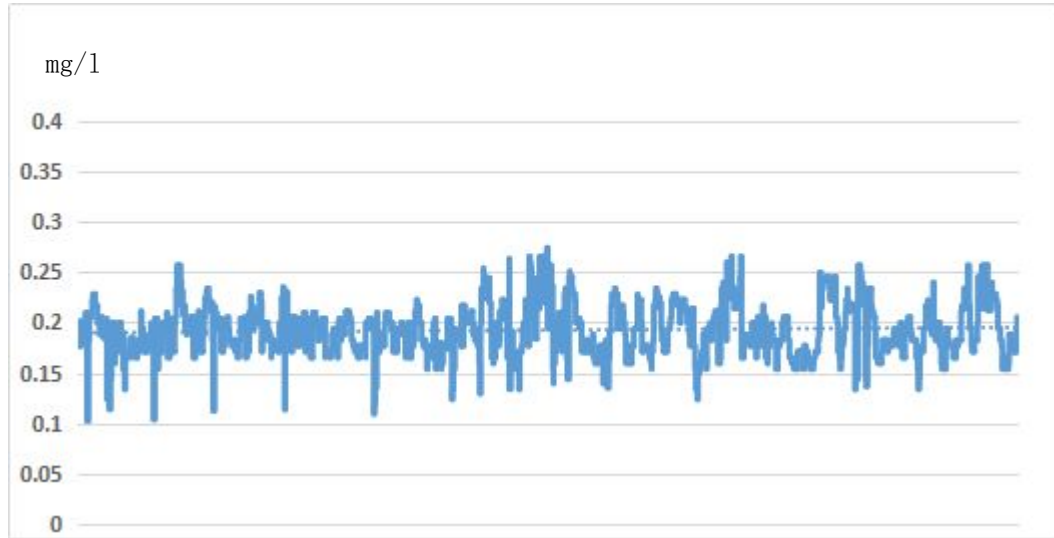


图3 2017年7月莲塘水厂出厂水二氧化氯变化曲线

#### 4.3 降低了药剂单耗，达到了节能降耗效果

二氧化氯实现自控投加后，制作二氧化氯的两种原料盐酸和氯酸钠的单耗均有明显下降。其中，盐酸单耗下降 17.1%，氯酸钠单耗下降 14.3%（与实现自控前三年的平均数据比对结果），既节能降耗，同时也提升水质安全。具体数据见下表 1。

表1 莲塘水厂二氧化氯自控系统应用前后药剂单耗对比

序号	药剂单耗 (kg/km <sup>3</sup> )	人工控制投加(A) (2014-2016)	自动控制投加(B) (2017.07-2018.04)	对比 (B-A) /A
1	盐酸	3.68	3.05	-17.1%
2	氯酸钠	1.05	0.90	-14.3%

#### 5. 结论

莲塘水厂二氧化氯自控投加系统投入运行近一年来，取得了非常好的实际应用效果。

- (1) 减轻员工劳动操作强度，提高了工作效率；
- (2) 提高了二氧化氯发生器运行可靠性和投加及时性，使出厂水二氧化氯浓度稳定性和合格率得到大幅提升，提升生产和水质安全保障能力；
- (3) 降低了药剂单耗，达到了节能降耗效果。

### 参考文献

- [1]段宗杰, 王国安. 二氧化氯发生器在水厂的自动控制系统设计及应用 中国建设信息(水工业市场), 2010(18):82-84;
- [2]乔海东, 黄志明. 二氧化氯发生器的自动化控制研究应用进展 2010 二氧化氯与水处理技术研讨会论文集: 301-305

作者简介: 曾文院, 1997年广东工业大学给水排水本科毕业, 1997.07-2016.10, 在深圳水务集团从事供排水调度工作, 历任调度值班员, 调度工程师, 给排水调度业务经理。2016.11-至今, 在深圳莲塘供水公司任生产运营部部长, 从事水厂生产管理工作。

# 佛山新城超滤膜水厂二氧化氯应用优化及消毒副产物控制 方法研究

邹振裕 黄明珠 罗旺兴 何小青 叶挺进 徐廷国

(佛山市水业集团有限公司, 广东佛山, 528000;)

**摘要:** 二氧化氯是国际上公认的广谱、高效、安全、环保的杀菌消毒剂, 在水厂广泛应用, 特别是中小型水厂。佛山新城超滤膜水厂自 2006 年建成投产后, 出厂水一直采用二氧化氯消毒, 结合运行十年的二氧化氯设备管理维护经验, 总结了应用优化实践和消毒副产物控制方法, 可供相关水厂参考。

**关键词:** 二氧化氯; 消毒副产物; 运行经验;

中图分类号: TU991 文献标识码: C 文章编号:

Application optimization of Chlorine Dioxide and Research of Disinfection By-products Control Method with Ultrafiltration Water treatment plant in Xincheng District, Foshan City

ZOU Zhengyu HUANG Mingzhu LUO Wangxing HE Xiaoqing YE Tingjing  
XU Tingguo

( Foshan Water Group Co. Ltd., 528305 Foshan, Guangdong, China; )

Abstract: Chlorine Dioxide is regard as Broad-spectrum, efficient, security, environmental protection water Sterilization disinfectant, which is widespread application in waterworks, especially in Small and medium-sized waterworks . Based on the ten-year Management of maintenance experience of Chlorine Dioxide with UF water treatment plant in Xincheng District, Foshan City, Application optimization of Chlorine Dioxide as well as Research of Disinfection By-products Control Method were summarized for reference to similar projects.

Key words: Chlorine Dioxide; Disinfection By-products; operation process

## 引言

佛山新城超滤膜水厂于 2006 年投产，水厂是以超滤膜为核心的第三代饮用水处理工艺，具体采用“颗粒活性炭+浸没式超滤膜+二氧化氯消毒”组合工艺(见图 1)。原水强化常规采用市政自来水，设计供水能力首期为 5000 m<sup>3</sup>/d(2006 年)，中期为 15000 m<sup>3</sup>/d (2017 年立项，预计 2018 年 6 月份建成投产)，出厂水水质检验监测由三级水质监测机构组成(见图 2)，水厂供水水质达到发达国家标准。<sup>1</sup>

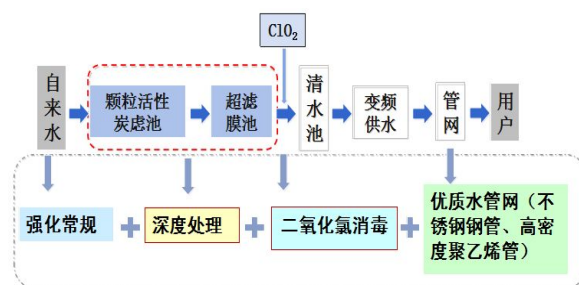


图 1 工艺流程图

Fig.1 Schematic diagram of ultrafiltration system



图 2 水质监测机构

Fig.2 Water quality testing organization

作为第四代饮用水消毒剂，二氧化氯是国际上公认的广谱、高效、安全、环保的杀菌消毒剂<sup>[1]</sup>。自 1959 年开始到 2010 年，德国采用二氧化氯消毒的水厂已经超过 70%，欧美已经有上千家水厂使用二氧化氯处理饮用水，美国境内就超过 500 家<sup>[2]</sup>。据 2017 年全国水质安全与二氧化氯应用技术研讨会（青岛）报告，截至 2016 年，我国约 33%的水厂采用二氧化氯消毒，特别是在中小水厂广泛应用。按生活饮用水卫生标准（GB5749-2006）规定：出厂水余二氧化氯为：0.1-0.8mg/l，管网末梢水余二氧化氯为：不低于 0.02mg/l；消毒副产物氯酸盐、亚氯酸盐均需小于 0.7mg/l<sup>[3]</sup>。据笔者在水厂使用二氧化氯系统的经验，认为需要特别关注的问题主要有：亚氯酸盐副产物；氯酸盐副产物；二氧化氯投加量不足；残液处理问题。

佛山新城超滤膜水厂二氧化氯系统从2006年6月投产使用至今约10年。二氧化氯采用亚氯酸钠法现场制备，原材料为盐酸和亚氯酸钠。设备产品：具备现场在线控制、显示功能，原料转化率高于85%，ClO<sub>2</sub>纯度≥95%，有效二氧化氯产量100 g/h（以纯二氧化氯计）。在系统使用期间，水厂先后针对出厂水余二氧化氯波动、自控信号选取、原材料质量把关、原材料浓度配比、运行作业操作规程等可能导致消毒副产物超标的风险或二氧化氯投加量不足的问题进行应用优化及研究，并且对“二元法”和“三元法”制备二氧化氯产生的残液的处理方法进行调研，现对以上内容进行经验总结和探讨。

## 1 二氧化氯波动研究及系统改造优化

### 1.1 系统优化改造前存在的问题

佛山新城超滤膜水厂建厂伊始，由于用户需水量小，供大于求，滤后水在清水池滞留时间较长（>10小时），为了降低药耗，缩短出厂水余二氧化氯检测信号反馈时间，将出厂水二氧化氯投加点设置于清水池后、送水泵进水总管的两端进水管上（如图3）。但这种方式存在出厂水余二氧化氯波动幅度较大（如图4），并且偶尔出现二氧化氯间断性投加量不足情况（出厂水余二氧化氯波动幅度：0.05-0.3mg/l）。据了解，一般出厂水余二氧化氯波动、影响消毒效果的常见因素有：①设备性能不佳；②原水水质不适；③反应原料不纯；④使用技术不当。佛山新城超滤膜水厂针对余二氧化氯波动，结合自己的实际情况进行深入分析，研究发现区别于常见影响因素，主要原因有：(1)投加模式设计不合理，一组投药系统对应两个投药点，在“一对二”这种投药模式和送水泵进水总管为两端进水情况下，以下因素都会造成药物分配不均匀，引起投药量一边过多或者另一边过少的情况：①水泵机组搭配，配水不均，流量大、流速快的、二氧化氯浓度较低，而流量小、流速低的、二氧化氯则浓度较高；②不同投药点相应的清水池水位不同、投加口压力不同，水位低、投加口压力小，二氧化氯投加速度快、投加量较多，造成浓度较高，而水位高、投加口压力大，二氧化氯投加速度慢，投加量较少，造成浓度较低；③药物投加输送距离不同，输送距离长的，二氧化氯浓度较低，输送距离短的，二氧化氯浓度较高。并且，在清水池后、送水泵前投加二氧化氯，还存在药物接触时间不够30分钟的情况，消毒效果受到一定影响<sup>[4]</sup>。

## 1.2 系统优化改造

随着佛山新城的快速发展，用户需水量不断攀升，近两年，日高峰供水时段，甚至出现超负荷运行，供不应求，滤后水在清水池滞留的时间已经缩短（<2小时），水厂结合生产实际情况，对投加点进行了优化改造：将原清水池后、送水泵前投加二氧化氯，改为：清水池前、膜产水总管上进行投加。并且，投加模式由一组投药系统对应两个投药点，改为：一组投药系统对应一个投药点，即：“一对二”改为“一对一”（如图5）。从而剔除了引起二氧化氯波动的因素，并且确保了二氧化氯在清水池的接触时间不少于30分钟。经对比，发现系统优化改造效果显著，出厂水二氧化氯投加控制稳定，出厂水余二氧化氯波动幅度：0.18-0.25mg/l（如图6），既确保了二氧化氯的消毒效果，也避免了由于投药不均引起的消毒副产物超标风险。

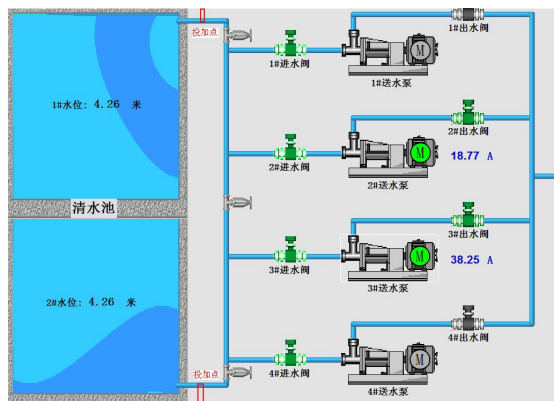


图3 改造前二氧化氯投药点（红色矩形处）

Fig.3 Chlorine dioxide drug delivery point before modification

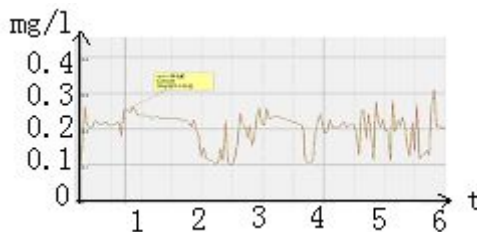


图4 改造前二氧化氯曲线图（波动大）

Fig.4 Chlorine dioxide volatility before modification



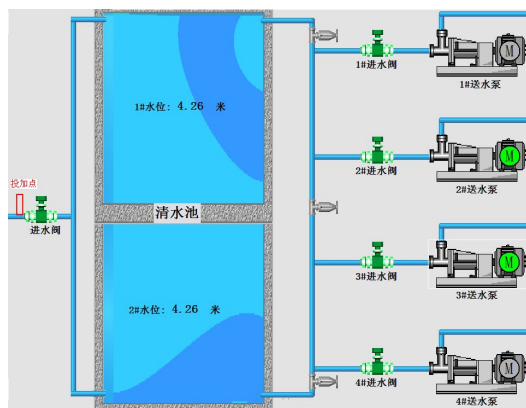


图5 改造后二氧化氯投药点（红色矩形处）

Fig.5 Chlorine dioxide drug delivery point after modification

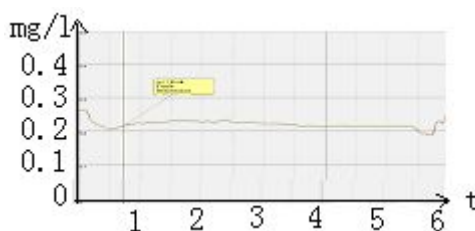


图6 改造后二氧化氯曲线图（稳定）

Fig.6 After transforming stable chlorine dioxide

## 2 自控信号选择

二氧化氯投药系统的控制信号相应由原来的“出厂水流量信号+比例系数”改为“膜产水总流量信号+比例系数”。膜产水总流量信号作为清水池前二氧化氯投加系统的控制主信号，能够及时准确地按照实际水量进行“一对一”精准投药，从而，解决了在原“一对二”投药模式下采用出厂水流量信号导致的不能及时准确按送水泵前配水流量进行投加的问题。不但确保了出厂水的余二氧化氯达标，也避免了过量投加可能造成消毒副产物超标的风险。

## 3 二氧化氯消毒剂原材料把关

### 3.1 原材料遇见的问题

在原材料的使用过程中，可能碰到的问题：①以次充好，杂质多，比如：水厂要求食品级盐酸，而原料商供应工业盐酸（如图7）；②纯度不够，比如：水厂要求纯度80%的亚氯酸钠而原料商供应纯度40%的亚氯酸钠；③欠斤缺两，比如：水厂要求盐酸25公斤一桶，原料商实际才装23公斤；④产品检验报告不全。

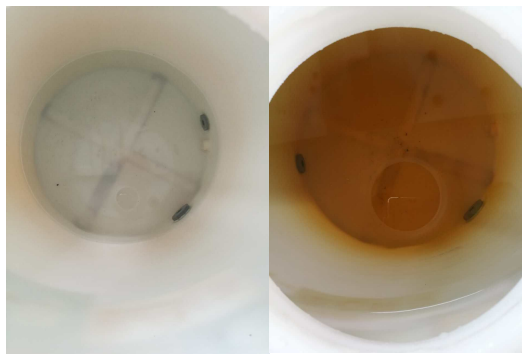


图7 食品级盐酸（左）和工业级盐酸（右）

Fig.7 Food grade and industrial grade hydrochloric acid

### 3.2 原材料的质量把控

佛山新城超滤膜水厂针对二氧化氯原材料碰到的问题，水厂主动派员到国家水质监测中心佛山站学习盐酸浓度及亚氯酸钠纯度检测方法，做到每批次原材料必检；化验员对原材料每批次进行检测后，填写《原材料分析测定原始记录表》。与公司物资采购中心建立联动，及时反映原材料情况（含色度、重量、数量等）；向供应商索取产品检验报告。通过以上措施，做好二氧化氯原材料的质量把控，确保二氧化氯的质量，避免消毒副产物的增多或超标。

### 4 运行作业指导书优化

在落实化学品安全管理制度中实行双人收发、双人记账、双人双锁、双人运输、双人使用的“5双管理”，并且完善作业指导书、开展安全运维工作。

在进行二氧化氯原材料配制前，要求先填好《安全作业操作票》，再进行领用、配制。化验员领用化学品时，仓管员核对领用数量，核对称重过程，双方在《领料记录表》留下记录及签名确认。配制时，一名化验员操作，一名化验员协助。涉及到二氧化氯系统操作时由生产运行员操作二氧化氯消毒系统。配制时，生产运行员与化验员共同核对药罐配制前和配制后的溶液量刻度。并且留下记录及签名确认。日常化验员和维修员共同负责对药罐进行定期清洗，避免原材料药物沉淀过多，吸入到二氧化氯系统发生器，导致反应不完全，引起消毒副产物超标的风险。

### 5 气液分离及残液处理

根据《二氧化氯消毒剂发生器 安全与卫生标准》（GB28931-2012）要求，氯酸钠法制备二氧化氯的发生器用于饮水消毒时应配备相关的分离装置，将二氧

化氯、氯与其他物质进行分离，并将分离出的氯和氯酸盐等进行相关处置。通过气液分离，确保高纯度的二氧化氯气体进入水中，未完全转化的原料分离出来，有效地控制消毒副产物的产生和降低消毒副产物进入水体的量级<sup>[5]</sup>。

残液处理方法主要有：①回收处理：设置残液收集池、采用水射器负压抽吸残液反应生成的二氧化氯，避免二氧化氯集聚在气相部分超过10%浓度时发生分解，并将抽吸的二氧化氯引入清水池，提高二氧化氯的综合利用率，剩余的残液委托厂家回收；②中和处理：在碱液池里面存放10%氢氧化钠溶液（或石灰水），酸性残液排放到碱液池与碱液混合，待PH值成中性后排放。该方案优点是处理简单方便；缺点是增加运行成本和劳动强度，需定期排放和向碱液池里补充氢氧化钠溶液（或石灰水）。

## 6 其他控制消毒副产物的措施

- ①提高原材料的转化率，可以选用多级反应器，逐级升温，确保原材料充分反应。
- ②采用高质量、耐腐蚀、灵敏度高的流量监测装置、以及高质量的计量泵，当计量泵流量发生变化时自动调节、校正流量，确保原料按比例投加到反应器中，使反应在最佳比例条件下进行，保证产量稳定，投加精准。
- ③选择与生产实际用量匹配的二氧化氯发生器，避免原材料在反应器中反应的时间不够<sup>[6]</sup>。
- ④在确保出厂水余二氧化氯不低于0.1mg/l，且管网末梢水余二氧化氯不低于0.02mg/l的基础上，尽量降低二氧化氯消毒剂的使用量，进而降低饮用水消毒副产物氯酸盐、亚氯酸盐的含量<sup>[7, 8]</sup>。

## 7 结语

①建立健全的原材料采购及监督制度、规范原材料日常管理及使用作业指导书，水厂可以自己配制原材料，也可以由供应商提供调配好的原材料，严格把关，确保原材料的质量和投药配比的准确性；

②选择准确的自控信号控制二氧化氯发生器计量泵、采用“一套投药系统对应一个投加点”的投加方式；

③选用高纯型二氧化氯发生器系统、高质量的精准计量泵和知名品牌的二氧化氯在线检测仪器，确保原材料的高转换率（90%及以上）、二氧化氯的高纯度（95%及以上），以及计量和检测的准确性；

④采用气液分离装置，将未完全转化的原料分离出来，降低消毒副产物，并对残液进行安全处理；

⑤结合生产实际需求，选用合适的二氧化氯发生器类型和产量，确保原材料在反应器里面有足够的反应时间，可以采用多级反应器和逐级加温的方式，有助于原材料的转化率提升；

⑥强化操作人员和管理人员的培训，提高运行管理水平和技术水平。

### 参考文献

- [1]孙桂山. 饮用水中二氧化氯无机副产物的产生及控制方法研究[D].哈尔滨工业大学, 2013.
- [2] 黄君礼. 水消毒剂和处理剂——二氧化氯[M].北京: 化工出版社, 2010.
- [3] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准》.北京: 中国标准出版社, 2006.
- [4] 叶挺进,罗旺兴,黄禹坤等. 二氧化氯投加点对超滤膜运行效能的影响[J].中国给水排水,2011,27(21):1-4.
- [5] 中华人民共和国卫生部, 中国国家标准化管理委员会. 中华人民共和国国家标准 GB28931-2012《二氧化氯消毒剂发生器安全与卫生标准》.北京: 中国标准出版社, 2012.
- [6] 任应强,戈学珍,鞠婷等. 饮用水中二氧化氯无机消毒副产物的产生及控制[A]. 二氧化氯研究与应用进展——2017年全国水质安全与二氧化氯应用技术研讨会论文集[C];2017, 21-26.
- [7] Alfredo K, Stanford B, Roberson J A, et al. Chlorate challenges for water systems[J]. Journal of AWWA,2015,107:4.
- [8] Kishimoto N, Yamamoto Y, Nishimura S. Efficacy of vacuum ultraviolet photolysis for bromate and chlorate removal.[J]. Water Science and Technology Water Supply,2015.

-----

第一作者简介:

邹振裕(1979—), 男, 广东揭阳人, 硕士, 高级工程师, 主要从事超滤膜水厂生产技术管理及应用研究。

电话: 13929913965, E-mail: 13929913965@139.com



## 浅谈自来水厂原水监测系统的预处理工艺设计要点

林显增, 肖 丹, 罗永恒, 李 军, 罗林毅

(佛山市水业集团有限公司, 广东 佛山 528000)

**摘 要:** 随着科技的快速发展, 在线水质监测系统在水处理行业中发挥越来越重要的作用。为了更准确反映水质以及保护监测仪表的正常运作, 需进行预处理。本文通过实例, 浅析原水监测系统预处理工艺的设计要点。

**关键词:** 自来水厂 原水监测 在线水质监测 预处理 工艺设计

Discusses on the design points of pretreatment process of raw water monitoring system for water plant

Lin Xianzeng, Xiao Dan, Luo Yongheng, Li Jun, Luo Linyi

(Foshan Water Group Co., Ltd., Foshan 528000, China)

**Abstract:** With the rapid development of technology, online water quality monitoring system is playing a more and more important role in the water treatment. In order to accurately reflect the water quality and protect the normal operation of the monitoring instruments, it needs to be pretreated. In this paper, an example is given to discuss the design points of pretreatment process for raw water monitoring system.

**Key words:** water plant; raw water monitoring; online water monitoring; pretreatment; process design

随着科技的快速发展, 在线水质监测系统在环境监测和环境技术管理中尤其是水处理行业中发挥越来越重要的作用。在自来水厂中设置原水在线水质监测系统, 避免了传统人工检测方法的不连续性及滞后性, 可以实时监测关键污染物的数据, 反映原水水质及其变化状况, 从而起到有效的预警作用, 有力地保障供水安全。但为了更准确反映水质以及保护监测仪表的正常运作, 通常需要对原水进行预处理。本文通过沙口水厂原水监测系统预处理工艺的设计为实例, 浅析其设计要点。

## 1 背景

沙口水厂原水监测系统于2015年建成并投入使用，总投资达300多万元。根据北江流域的原水水质状况，目前已经购置并安装了六台在线监测设备，监测参数包括了pH、电导率、浑浊度、水温、溶解氧、氨氮、COD<sub>Mn</sub>、挥发酚、生物毒性、重金属镉等十个关键指标。

由于各个仪表对水质要求存在差异，如浊度计需要直接检测原水，而生物毒性监测仪则要求水样浊度不大于15NTU，部分仪表也为了避免堵塞管道及器皿不适宜太高浊度。因此需要对其加装预处理工艺，对不同仪表进水进行相应处理。

## 2 原水取样点的选择

设计时，原水取样点的选取需满足以下条件：①所取的需为流动、新鲜、水质无改变的原水；②尽量靠近原水监测仪表，或者在最短的时间内输送到仪表；③避免或尽量减少管道、管件（如弯头、变径）等对原水的影响。

## 3 预处理工艺对比

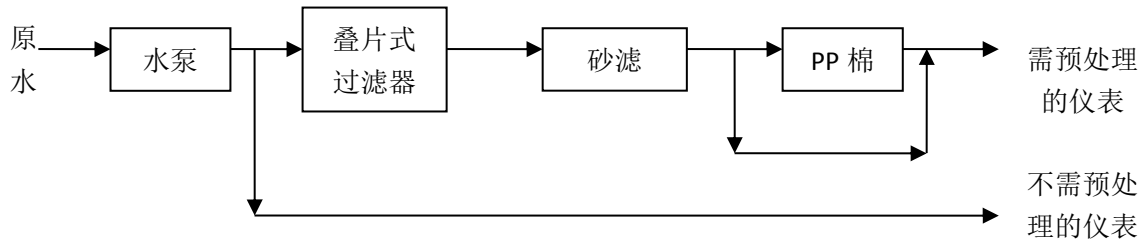
针对原水监测系统的预处理，将常见的预处理工艺对比如下表：

表1 原水预处理工艺对比

工艺名称	原理	工艺特点	处理效果	成本
PP棉过滤	通过PP棉的截留吸附作用去除杂质	工艺简单，但承受负荷能力较差，容易饱和，需常更换滤芯	处理出水浊度通常不大于15NTU	设备成本1000元左右，需定期购买滤芯，年运行成本约2000元
沉淀→砂滤一体式设备	通过重力沉淀分离较大颗粒，通过砂滤截留杂质	处理效果较好，工艺较复杂，体积较大，需定期进行清洗沉淀池等维护	处理出水浊度通常不大于5NTU	设备需找相关厂家定做，设备成本10000~15000元，年运行成本约1000元
微滤设备	通过微滤膜截留杂质	处理效果好，但需加压泵提供较大压力，需定期对膜进行化学清洗	处理出水浊度通常不大于3NTU	设备成本3000~6000元，考虑加压泵电费、化学清洗药剂及膜组件的更换，年运行费用5000元

叠片过滤 → 砂滤 → PP 棉过滤	通过叠片过滤、砂滤、PP棉三级过滤截留去除杂质	处理效果较好，三级过滤可以由切换组合	处理出水浊度通常不大于5NTU	设备成本4000元左右，叠片过滤、砂滤维护量低，年运行成本约1000元
--------------------------	-------------------------	--------------------	-----------------	-------------------------------------

通过综合对比分析，沙口水厂原水监测系统采用叠片过滤、砂滤、PP棉三级过滤的工艺流程，如下图：



#### 4 预处理工艺设计参数

##### 4.1 叠片式过滤器

装在Y型过滤器中，滤芯使用寿命长，十年内无须更换，冲洗简单方便（人工冲洗），用以截留原水中较大颗粒物，保障后续的砂滤的稳定正常运行。根据原水水质情况，选用120目（孔径约130 $\mu$ m）的过滤精度可满足要求。

##### 4.2 砂滤

通过石英砂的过滤作用进一步处理原水，使其达到要求的水质；采用控制阀及配套玻璃钢罐成套的砂滤罐设备，可以通过编程实现类似砂滤池的过滤、反冲（正冲、反冲）过程，实现自动控制及远程监控，减少人力劳动。根据仪表的水量要求并考虑一定的富余量，选用过滤能力2m<sup>3</sup>/h的过滤器。选用0.95-1.35mm粒径的均质石英砂。

##### 4.3 PP棉

PP棉作为备用及补充的处理，一般砂滤罐出水符合要求则可通过旁通直接到仪表，减少PP棉滤芯消耗。

表2 预处理工艺设计参数

序号	工艺名称	工艺特点	设计过滤周期	处理后水质	所需压力
1	叠片式过滤器	截留去除较大悬浮物及颗粒物，需定时清洗	一般10天，高浊3~7天	初滤约10~20NTU，随过滤时间增加而增加	5~10m



2	砂滤罐	过滤、吸附悬浮物及胶体，需定时反冲洗	一般 24h， 高浊 12h	初滤约 2~5NTU，随 过滤时间增加而增 加	15m 以上
3	PP 棉	过滤截留胶体及颗粒物，需定时更换滤芯	一般 30 天， 高浊 15 天	初滤约 1~3NTU，随 过滤时间增加而增 加	1~2m

## 5 控制方式设计

### 5.1 加压水泵控制

设两台加压水泵，一用一备。在各自泵后安装 1 个电动阀门，实现阀门与水泵同时启闭。在水泵电源加装中继及接触器，通过 PLC 定时切换管道泵，以保证加压泵的使用寿命。

### 5.2 过滤控制

叠片过滤：设两套叠片过滤器，一用一备。手动控制，在叠片过滤器前后分别安装球阀，在维护过滤器时可通过阀门切换。

砂滤过滤：设两套砂滤装置，同时运行，交错反冲。分别加装 1 个常开电磁阀及 1 个常闭电磁阀，常开电磁阀安装于原水进水管路上，常闭电磁阀安装于自来水进水管路上。在砂滤控制器上编写好反冲程序，通过 PLC 控制反冲洗时间及电磁阀。

PP 棉过滤：设一套 PP 棉过滤，并设旁通，手动球阀控制。

### 5.3 总体控制

分为取样控制及过滤控制 2 大部分。预处理工艺的 PLC 放在原水监测室的 PLC 柜内。分别加装加压泵控制电箱及过滤控制电箱。电箱设有远程/就地切换装置，以确保手动或自动都能控制，方便维护检修。同时原水监测系统的上位机添加预处理画面，以方便监视系统各部分的运行状态及远程控制。

## 6 小结

在补充完善原水监测系统的预处理工艺后，实现了以下目标：

- ①抽取和输送新鲜的原水，为原水监测系统提供准确的原水水质；
- ②对原水进行三级过滤处理，达到仪表需要的水质要求；
- ③预处理系统安全、稳定运行，确保水量水压满足仪表进水要求；

④加压水泵自动切换，砂滤罐自动反冲洗，上位机实时监控运行情况，自动化程度较高。

作者简介：林显增，男，工程师，从事制水生产管理、工艺技术改造及工程项目管理等工作。联系电话：0757-82200656，手机：13425729880，E-mail：[linloy@163.com](mailto:linloy@163.com)，联系地址：广东省佛山市禅城区张槎沙口水厂，邮编：528000。

# 推动区域供水一体化的实践与探讨

黄洁阳

(惠州市供水有限公司, 广东 惠州 516000)

**摘要:** 城镇供水一体化作为城乡经济社会发展一体化的重要组成部分, 在实现区域经济协同发展和乡村振兴战略中占据了重要地位。近年来, 惠州供水依据供水一体化的原则和供水行业的特点, 充分考虑供水设施的布局, 管网的规划、资源配置等因素, 结合供水规划统筹的实际性和经济性, 开展了推进城镇供水一体化的相关工作。通过加强乡镇水厂的工艺改造、加大管网的敷设力度、强化供水管理机制等措施, 积极探索实践城镇供水一体化, 取得了一定的成效。

## 1. 供水一体化实施的背景

### 1.1 乡镇水厂生产工艺落后

乡镇水厂建设时间大多距今久远, 老旧的取水、供水设备、落后的水处理工艺已不能满足人们生产、生活的需求。由于缺乏必要的资金投入, 水厂的处理设施设备已超出了其应有的服务年限。一些乡镇水厂水处理工艺不完善, 处理后也无法达到出厂水的水质要求。乡镇水厂难以吸引新生的专业技术力量进行水厂运营, 对水源水质的变化缺乏必要的应对措施, 同时也缺少对传统工艺升级改在的方案和实践, 致使许多乡镇水厂面临供水水质危机。

### 1.2 供水管网残旧, 供水保证能力差

乡镇供水管道部分仍然为镀锌管, 镀锌管材内壁出现不同程度的锈蚀情况, 锈蚀状况会消耗水中的余氯, 同时也会造成管网水的污染。由于乡村管道敷设时间长, 漏损严重, 乡镇供水企业的回收率低, 生产经营效益低下。

### 1.3 管理不完善

长期以来, 由于乡镇水厂受以行政区域为界分散经营供水格局的影响, 监管乡镇供水企业的相关部门权责划分不明确, 使镇一级供水企业尚未形成统一的协调、科学的管理体制。供水企业内部, 由于经营效益低下, 内部的管理机制也不够健全。顾乡镇供水状况不容乐观。

## 2. 实施供水一体化的主要措施和成效

## 1.1 整合收购乡镇供水市场

2014年，在惠州市国资委和市水务集团的科学统筹划分下，将惠州市惠阳区的永湖、良井、平潭（永湖水厂 8000m<sup>3</sup>/d，良井水厂 5000m<sup>3</sup>/d，平潭水厂 5000m<sup>3</sup>/d）划归惠州供水管理。2015年，惠州供水与惠城区芦洲镇府签订框架协议，收购惠城区芦洲镇供水市场。2018年，在市国资委和市水务集团的统筹安排下，惠州供水整合收购了惠城区马安镇自来水有限公司（马安水厂 55000 m<sup>3</sup>/d）70%的股权，使得马安镇供水市场纳入了惠州供水经营管理的版图，惠州市供水一体化工作进一步推进。仍图。。。

## 1.2 生产工艺升级和改造

### 1.2.1 充分挖掘和提升水厂的产能

接管永湖水厂后，为了满足永湖镇和永湖伯恩的用水需求，充分考虑永湖水厂的生产实际和厂区的空间位置，通过增加高位水池等方案对水厂进行工艺改造，最大力度的挖掘水厂的产能，并于2017年10月，增设了一套处理能力为3600m<sup>3</sup>/d一体化供水设备。永湖水厂的供水能力从接管前的0.8万 m<sup>3</sup>/d提升到目前的1.5万 m<sup>3</sup>/d，供水压力提升至0.35 Mpa左右。

### 1.2.2 加大供水设施的建设力度

惠州供水接管乡镇水厂后，对水厂的残旧建筑和设备进行了更新换代，有效地消除安全隐患，保障供水安全。针对良井水厂原吸水泵房房龄过长、建筑残旧问题，惠州供水投资新建了一栋45 m<sup>2</sup>的吸水泵房，更换了三台75kw的吸水机组，增设一台63kw的直流泵，完善了整体厂区的视频监控。此外，还投资改造了投药系统，和更换了超出服务年限的供水机组。良井水厂通过供水设施的建设 and 更新，生产能力提升至1.5万 m<sup>3</sup>/d，供水压力由原来不足0.1 Mpa提升至0.2 Mpa左右。

## 1.3 加大管网建设力度，保障新增用水问题

### 1.3.1 实施乡镇水厂供水区域范围内的管网改造

自2014年接管惠阳区永湖、良井、平潭水厂以来，惠州供水就着手其供水区域范围内的管网改造，截止至目前，累计改造了永湖镇供水主管道约8km，良井镇供水主管道16km，平潭镇供水主管道6km。供水管道的改造，既有效的降低了供水管网漏损率，同时也解决了当地重大建设项目的用水问题。

### 1.3.2 加快推进管网连接，发挥市区主力水厂富余产能

目前，在南部片区惠州供水管网已敷设至永湖镇鸿海工业区，该片区已率先用上了东江水。惠州供水正在建设的永湖伯恩应急供水工程，将从惠城区三栋镇惠南大道现有的供水管尾端驳接 DN800 的供水管到永湖镇既永湖伯恩基地，全场 12.58km，为保障供水压力，项目还在中途设置了规模 3 万 m<sup>3</sup>/d 的加压泵站。同时，还通过永良达到连接永湖镇和良井镇的供水主管，该项目建成后将有效的补充永湖镇和良井镇的用水量。此外，惠州供水 S357 线等供水管网的建设，全力实施永湖、平潭、两斤与市区的供水管网连接，充分发挥市区主力水厂的富余产能，提高以上各镇的水量、水质和水压。

### 1.5 提高员工福利，优化管理

惠州供水收购乡镇供水市场后，分别在各镇设立了分公司，并理顺了分公司的人事关系、党组关系和社保手续等。总公司派遣了具有丰富的水厂管理经理的专业技术人员到分公司负责水厂的管理和分公司日常事务的跟踪，是分公司的管理逐步与惠州供水接轨，实行统一的量化考核、考勤管理和目标考核管理。针对各分公司的薪酬待遇不一、形式多样的情况，惠州供水专门制定了《关于对新接管三个分公司职工薪酬调整的方案》，保证员工在享有原有公司薪酬的基础上，根据惠州供水的经济效益情况，逐步提升各镇职工的工资水平并实现与总公司员工薪酬待遇并轨。

### 1.6 与村村通自来水工程紧密联系

近年来，乡镇供水涉及大量村村通自来水工程，惠州供水与村村通自来水工程的施工、建设、主管部门紧密配合，积极做好村村通管道的规划对接、管道驳接、水表安装、客户信息登记、项目移交、设备代管等工作。村村通自来水工程的建设，拓宽了供水管网的范围，节省了供水公司的运营成本，为早日实现城乡供水一体化创造了良好的条件。

## 3. 存在的问题和困难

### 3.1 产能过剩和部分地区缺水并存

在推动供水一体化之前，由于缺乏区域内的供水统一规划，造成重复建设，投资浪费、产能过剩现象。目前惠州供水惠城区的江北水厂、潼湖水厂和桥东水厂都存在着产能过剩的现场，但永湖水厂却产能不足。由于从市区直接供水到永

湖镇需要敷设的管道长，涉及到施工前期的征地拆迁问题，且需要庞大的资金投入，我司选择了先增加一体化设备供水的方式解决近期存在的数量不足问题。在一定程度上，尽早推进城镇供水一体化建设方案，完善供水规划，将有助于供水企业节省投资，提高企业效益。

### **3.2 市场主体多，整合难度大**

目前，供水企业较多，实现供水一体化管理难度大，主要表现为部分管理较为完善，效益可观的私人水厂，不接受政府层面的整合收购。该问题得不到妥善解决，将始终成为供水一体化实施过程中瓶颈。

### **3.3 投资大，成本回收时间长**

推进城乡供水一体化，需要庞大的资金投入。包括水厂建设，管网的敷设，设备的维护等。乡镇用水实现与城市用水并轨，由于乡镇地处偏远，需要敷设的管网长，部分还需要增设加压泵站，这都加剧了供水企业的投资成本。从成本回收方面说，由于目前乡镇人口少，用水量较低，这无疑也延长了管道敷设的成本回收期。

## **4. 加强供水一体化建设的探讨**

### **4.1 明确供水专项规划，建立统一管理体系**

建议上级主管部门进一步完善和明确全市的供水专项规划，从规划层面理顺全市供水设施建设及供水安全保障方面存在的问题和应对的措施。建立全市范围内的供水管理体系，加强对供水企业的监管。

### **4.2 供水企业提高管理水平**

供水企业找出在实施供水一体化过程中存在的问题和不足，进一步提高在供水设施建设、运营和管理方面的水平，切实履行向居民和企业安全、优质供水的承诺。

### **4.3 加快供水信息化管理的步伐**

供水信息化管理顺应了时代发展的潮流，能实时的反应水厂的生产、监测点的水质和水压状况，能及时的反馈各个区域的用水量，实现有效的管网漏损管控，备受全国各地水司的青睐。但是，受到技术等方面的限制，信息化系统运用于整个大的供水一体化区域内的实践较少。该问题的解决，将对供水一体化带来极大的便利。

## 基于空间插值法的供水压力空间分布比较分析

惠州市惠阳供水有限公司 郑上雄

联系电话: 13536292506

**摘 要:** 利用惠阳区供水分区计量监测点压力数据,在GIS技术的支持下,采用反距离加权法、样条函数法(薄板样条函数法、样条函数法、张力样条函数法、含障碍的样条函数法)、局部多项式法、趋势面法及克里金法等几种常用的空间插值方法对区域的供水压力空间分布进行预测,并综合分析比较了各种插值方法的插值结果图、误差。通过计算对比几种插值的平均相对误差(MRE)、平均绝对误差(MAE)等筛选出最优插值方法。结果表明,通过8种空间插值方法对比,薄板样条函数法的平均相对误差、平均绝对误差都小于其它插值方法。说明薄板样条函数法能更好的预测惠阳区供水压力空间分布情况。

**关键字:** GIS; 供水压力; 空间插值法; 薄板样条函数法; 克里金法

### 1 引言

城市供水管网是非常复杂的多维度非线性系统,而实时压力监测又是目前最主要的供水调度参照。随着GIS技术在供水领域的普及,传统的以人力实地测勘为主的监测模式不再符合多要素、实时性的监测需求,先进的数字化、自动化环境监测模式层出不穷。供水物联网以布设在监测区域的传感器为核心,通过无线传输的方式将传感器获取的供水要素数据实时传输至主控室并存储于目标数据库中,以实现多要素实时动态监测与管理,而将实时数据和空间数据结合应用正逐渐成为一种趋势。

空间插值法是一种科学有效的空间分析方法,根据适当数量的已知点推求区域中的未知点数据,即将离散点的测量数据转换为连续的数据面,对调查范围内所有位置的相关属性进行预测。目前,该方法已广泛应用于诸多领域,比如气象分析<sup>[1]</sup>、水文监测<sup>[2]</sup>、采矿<sup>[3]</sup>、环境监测<sup>[4]</sup>、渔业资源评估<sup>[5]</sup>等。而在供水水压领域的应用少有报道,同时,由于空间插值方法种类众多,在特定领域应用时,须特别注意插值方法的选择<sup>[6]</sup>。因此,本研究通过对比分析几种主要空间插值方法在相同供水水压数据情况下的相关误差分析及插值效果,筛选适当的空间插值方法,以期获

得较为准确的供水压力空间分布情况。

## 2 研究方法

### 2.1 空间插值方法

#### 2.1.1 反距离加权法

反距离加权法 (IDW),是最常用的空间插值方法之一,年由美国国家气象局提出,是以待插点与实际观测样本点之间的距离为权重的插值方法,离待插点越近的样本点赋予的权重越大,其权重贡献与距离成反比。其计算公式为:

$$Z = \left( \sum_{i=1}^m \frac{Z_i}{d_i^n} \right) / \left( \sum_{i=1}^m \frac{1}{d_i^n} \right) \quad (2-1)$$

式中:Z为待插点的估算值; $Z_i$ 为第*i*个样本点的实测值; $d_i$ 为第*i*个样本点与待插点之间的距离; $m$ 为参与计算的实测样本点个数; $n$ 为幂指数,它控制着权重系数随待插点与样本点之间距离的增加而下降的程度, $n$ 越大时,较近的样本点赋予更高的权重, $n$ 越小时,权重更均匀的分配给各样本点。

#### 2.1.2 样条函数法

样条函数法 (Spline) 是使用一种数学函数,利用已知的样本点数据,用多项式拟合的方式来产生平滑的插值曲线的插值方法<sup>[7]</sup>。薄板样条函数法是样条函数法中最基本的一种类型,其计算公式为:

$$Z = \sum_{i=1}^m A_i d_i^2 \log d_i + a + bX + cY \quad (2-2)$$

式中:Z为待插点的估算值; $d_i$ 为第*i*个样本点与待插点之间的距离; $m$ 为参与计算的实测样本点个数; $a+bX+cY$ 为局部趋势函数,它与线型或一阶趋势面具有相同的形式; $d_i^2 \log d_i$ 为基础函数,通过它可以获得最小化表面曲率; $A_i$ ( $i=1, 2, \dots, m$ )、 $a$ 、 $b$ 和 $c$ 为方程系数,可由公式(2-3)和(2-4)组成的线型方程组求解。

$$\sum_{j=1, j \neq i}^m A_j d_j^2 \log d_j + a + bX_i + cY_i = Z_i \quad (2-3)$$

$$\sum_{i=1}^m A_i = 0 \quad \sum_{i=1}^m A_i X_i = 0 \quad \sum_{i=1}^m A_i Y_i = 0 \quad (2-4)$$

式中: $Z_i$ 为第*i*个样本点的实测值; $X_i$ 、 $Y_i$ 分别为第*i*个样本点的经度、纬度; $d_i$ 为第*j*个样本点与第*i*个样本点之间的距离。



### 2.1.3 局部多项式法

局部多项式法是一种平滑的快速决定插值法,它比全局多项式插值更灵活,与此同时也更需要对数据参数进行更多的分析判断<sup>[8]</sup>。与全局多项式法不同的是,局域多项式法采用多个多项式进行拟合。使用局域多项式法,需通过设定搜索半径大小和方向来定义邻近区域,在特定重叠的邻近区域中多项式参与运算。相关文献表明,局部多项式插值是对全局多项式,即趋势面拟合的一大改进。

### 2.1.4 趋势面法

趋势面法(Trend)根据样本点的属性值与空间坐标的关系,采用多项式回归方法得到平滑数学平面方程,再根据该平面方程计算待插点的属性值。多项式回归方法的基本思想是用多项式表示线、面,按最小二乘法原理对数据点进行拟合。趋势面法用数学的方法把观测值划分为2部分:趋势部分和偏差部分,趋势部分反应区域性的总体变化特征,偏差部分反映局部范围的变化特征。

### 2.1.5 克里金法

克里金(Kriging)插值法又称空间自协方差插值法,最早是由南非金矿工程师克里金于20世纪50年代提出来的,后来法国人Matheron系统地继承、发展了这一方法,并与数理统计学相结合,使得这一方法风靡矿业界并成为地学领域中具有广泛应用前景的一种方法。

克里金插值法是一种线性、无偏、方差最小的空间内插方法。克里金插值法可以用式(2-5)进行表示。

$$Z = \sum_{i=1}^m \lambda_i Z_i \quad (2-5)$$

式中:Z为待插点的估算值;Z<sub>i</sub>为第i个样本点的实测值;λ<sub>i</sub>为第i个样本点对待插点之间的权重;m为参与计算的实测样本点个数。

克里金插值法不仅是考虑了预测点与样本点之间的位置关系,而且通过变异函数和结构分析,考虑了样本点之间的空间相关关系及未知点的空间分布关系。

## 2.2 插值精度的评价方法

交叉验证法是插值结果验证的常用方法,它假定每一个站点位置的属性值未知,采用其周围站点的值进行估算,最后对比分析所有站点处的实测值与估算值的误差。本文采用平均相对误差(MRE)、平均绝对误差(MAE)作为误差的检验

指标,以此评价插值方法的优劣。MRE、MAE 的表达式分别是:

$$MRE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m \left| \frac{Z_i - Z}{Z_i} \right| \quad (2-6)$$

$$MAE = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m |Z_i - Z| \quad (2-7)$$

式中:  $Z$  为待插点的估算值; $Z_i$  为第  $i$  个样本点的实测值;

### 3 插值结果比较与精度分析

#### 3.1 插值结果比较

本研究所用的数据为惠阳供水分区计量点某一时段监测数据,根据数据的完整性和正确性,从中挑选出 28 个站点数据用于数据建模。采用反距离加权法、样条函数法(薄板样条函数法、样条函数法、张力样条函数法、含障碍的样条函数法)、局部多项式法、趋势面法及克里金法等几种常用的空间插值方法对区域的供水压力空间分布进行预测,并综合分析比较了各种插值方法的插值结果图及精度检验,得出最优插值方法。形成的供水压力空间分布如下图 1 所示。

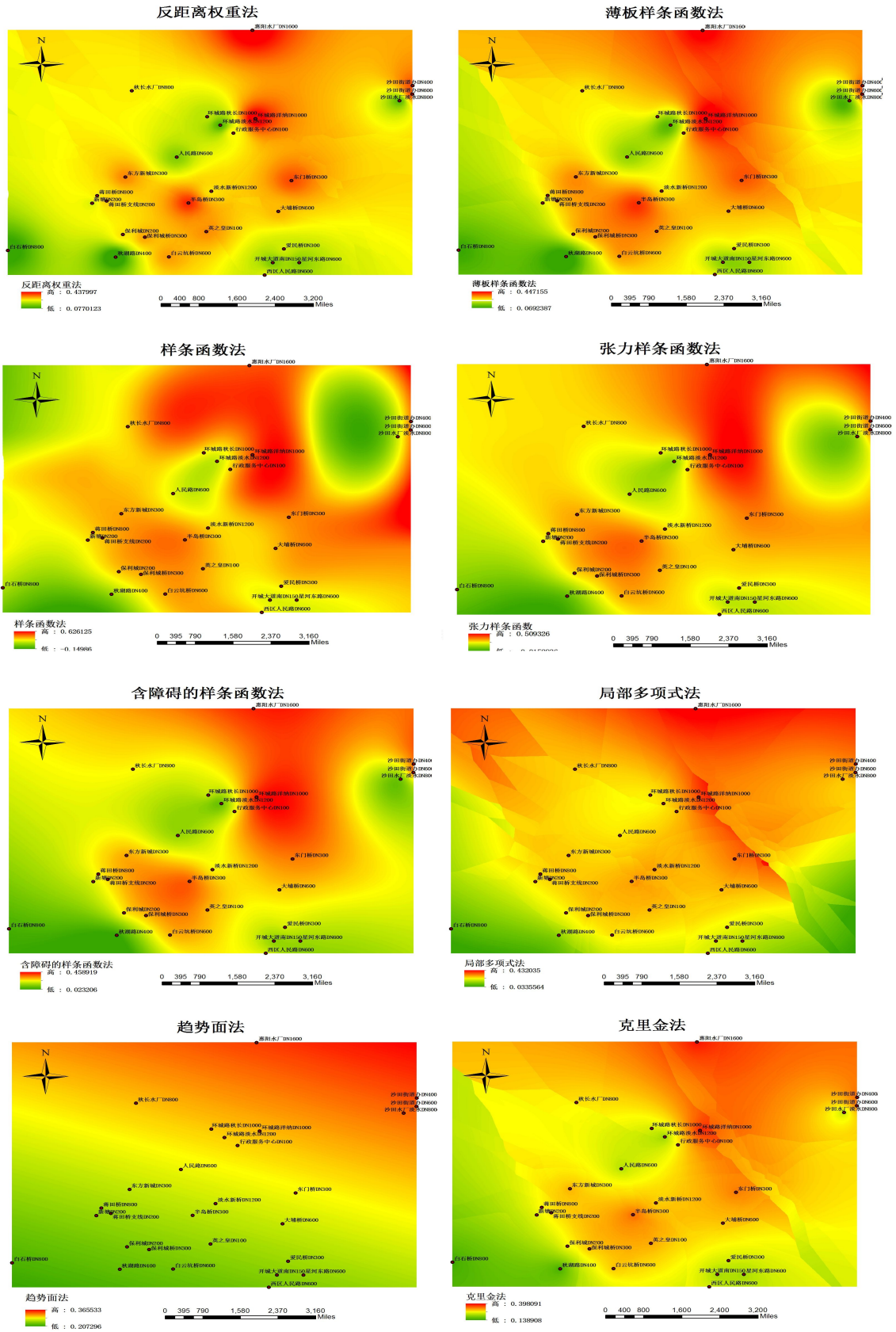


图 1 不同插值方法生成的供水压力空间分布

利用 GIS 的空间分析功能得出各个插值方法的等压面压力范围如下表 1 所示。

表 1 各个空间插值方法等压面比较

插值方法	等水压面压力/MPa	节点压力/MPa
反距离权重法	0.077-0.438	0.077-0.438
薄板样条函数法	0.069-0.447	0.077-0.438
样条函数法	-0.150-0.626	0.077-0.438
张力样条函数法	-0.015-0.509	0.077-0.438
含障碍的样条函数法	0.023-0.456	0.077-0.438
局部多项式法	0.034-0.432	0.077-0.438
趋势面法	0.207-0.366	0.077-0.438
克里金法	0.139-0.398	0.077-0.438

### 3.1 插值结果精度分析

在对插值图直观比较的基础上，本文还选取了平均相对误差（MRE）、平均绝对误差（MAE）两种统计指标，针对每种方法的实测值和预测值之间的误差进行分析，通过各站点的实测值与预测值计算对比得出各种方法的平均相对误差（MRE）、平均绝对误差（MAE），各站点的实测值与预测值如表 2 所示。图 3、图 4 列出了每种方法的平均相对误差（MRE）、平均绝对误差（MAE）。

表2 各站点的实测值与各种方法得出的预测值

点号名称	站点实测压力 (Mpa)	反距离权重法 (Mpa)	含障碍的样条函数法 (Mpa)	样条函数法 (Mpa)	张力样条函数法 (Mpa)	克里金法 (Mpa)	局部多项式法 (Mpa)	薄板样条函数法 (Mpa)	趋势面法 (Mpa)
秋长水厂 DN800	0.275	0.275000	0.274974	0.275002	0.274999	0.279640	0.279690	0.275001	0.304531
环城路秋长 DN1000	0.226	0.225999	0.225754	0.225976	0.226068	0.244544	0.255964	0.225999	0.302091
环城路洋纳 DN1000	0.438	0.437997	0.438190	0.438001	0.438021	0.391407	0.365424	0.437997	0.306970
环城路淡水 DN1200	0.147	0.147023	0.147090	0.147057	0.146869	0.202832	0.262990	0.147013	0.299860
人民路 DN600	0.190	0.190005	0.190086	0.190002	0.189995	0.222231	0.257583	0.190006	0.280341
半岛桥 DN300	0.387	0.386997	0.386831	0.386995	0.387020	0.349429	0.303075	0.386995	0.261221

惠阳水厂 DN1600	0.432	0.432000	0.000000	0.432000	0.431998	0.3973 88	0.430633	0.431998	0.3462 06
星河东路DN600	0.192	0.192005	0.192081	0.192004	0.191992	0.2149 05	0.199329	0.192004	0.2479 57
开城大道南 DN150	0.184	0.184010	0.184110	0.184021	0.183947	0.2123 94	0.219425	0.184007	0.2447 44
东门桥 DN300	0.366	0.365997	0.365922	0.366001	0.366002	0.3397 11	0.334914	0.365998	0.2836 79
爱民桥 DN300	0.240	0.240000	0.239959	0.239988	0.240035	0.2458 28	0.233458	0.239999	0.2522 39
淡水新桥 DN1200	0.281	0.281001	0.281151	0.281001	0.280984	0.2889 10	0.299325	0.281001	0.2693 06
白云坑桥DN600	0.320	0.319997	0.319959	0.319995	0.320015	0.3007 14	0.256650	0.319997	0.2348 53
蒋田桥 DN800	0.278	0.278000	0.278109	0.277997	0.278007	0.2719 19	0.268055	0.278000	0.2534 76
...	...	...	...	...	...	...	...	...	...

西区人民路 DN600	0.243	0.243000	0.243019	0.242991	0.243045	0.2462 69	0.216980	0.243000	0.2382 66
沙田街道办 DN400	0.366	0.365995	0.366001	0.366007	0.365952	0.3465 74	0.325077	0.365996	0.3406 82
大埔桥 DN600	0.305	0.304999	0.305106	0.305002	0.304997	0.2978 63	0.286013	0.305000	0.2683 16
新塘 DN200	0.248	0.248015	0.248569	0.248005	0.247988	0.2519 32	0.255523	0.248002	0.2495 16

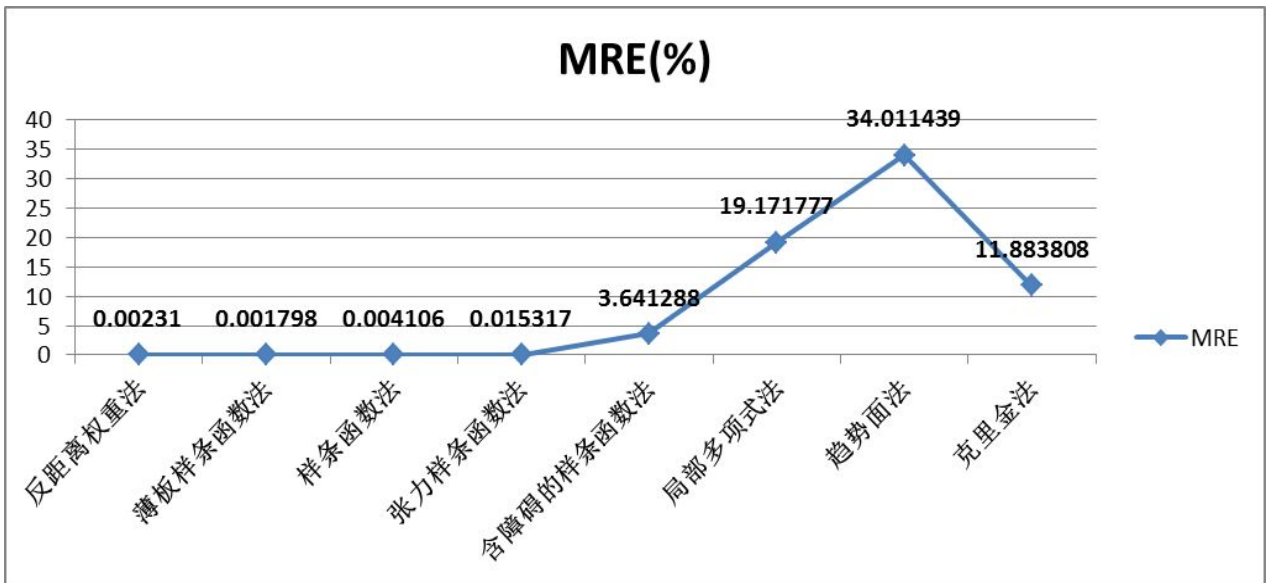
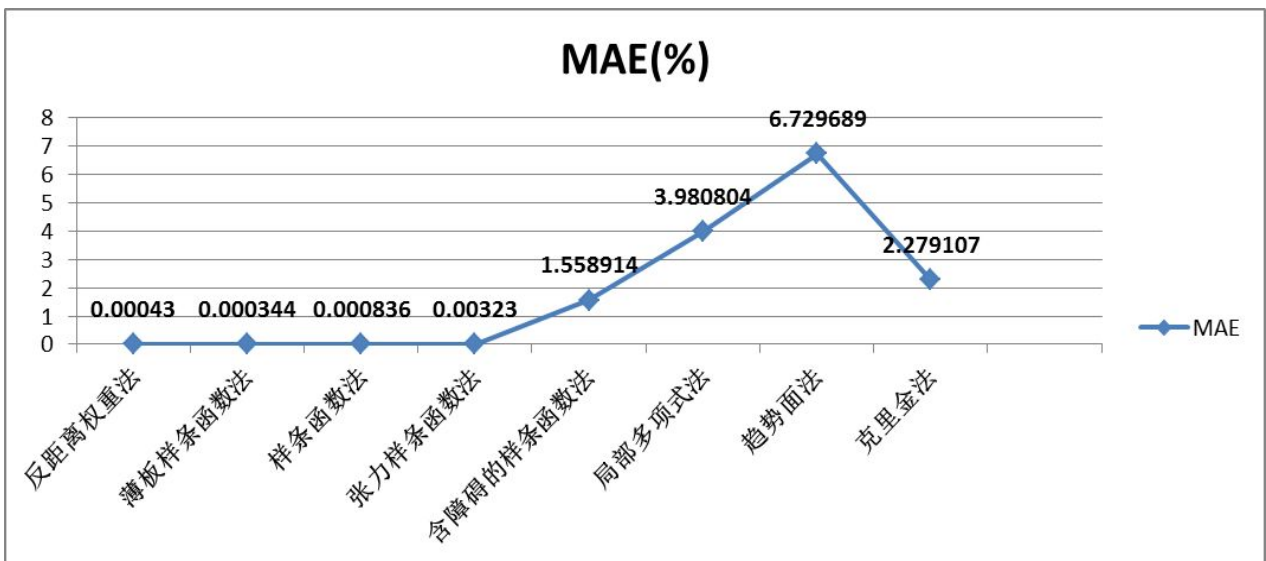


图 3 8 种空间插值方法的平均相对误差 (MRE)

图 4 8 种空间插值方法的平均绝对误差 (MAE)



由图 3、图 4 可以看出，在 8 种插值方法获取的插值结果的平均相对误差 (MRE) 和平均绝对误差 (MAE) 按大小顺序排列为：薄板样条函数法<反距离权重法<样条函数法<张力样条函数法<克里金法<含障碍的样条函数法<局部多项式法<趋势面法；薄板样条函数法<反距离权重法<样条函数法<张力样条函数法<含障碍的样条函数法<克里金法<局部多项式法<趋势面法。从而说明薄板样条函数法插值方法获得的插值结果最优，趋势面法所得的插值结果最差，也就是说薄板样条函数法更能反应惠阳地区的供水压力空间分布 (图 5)。



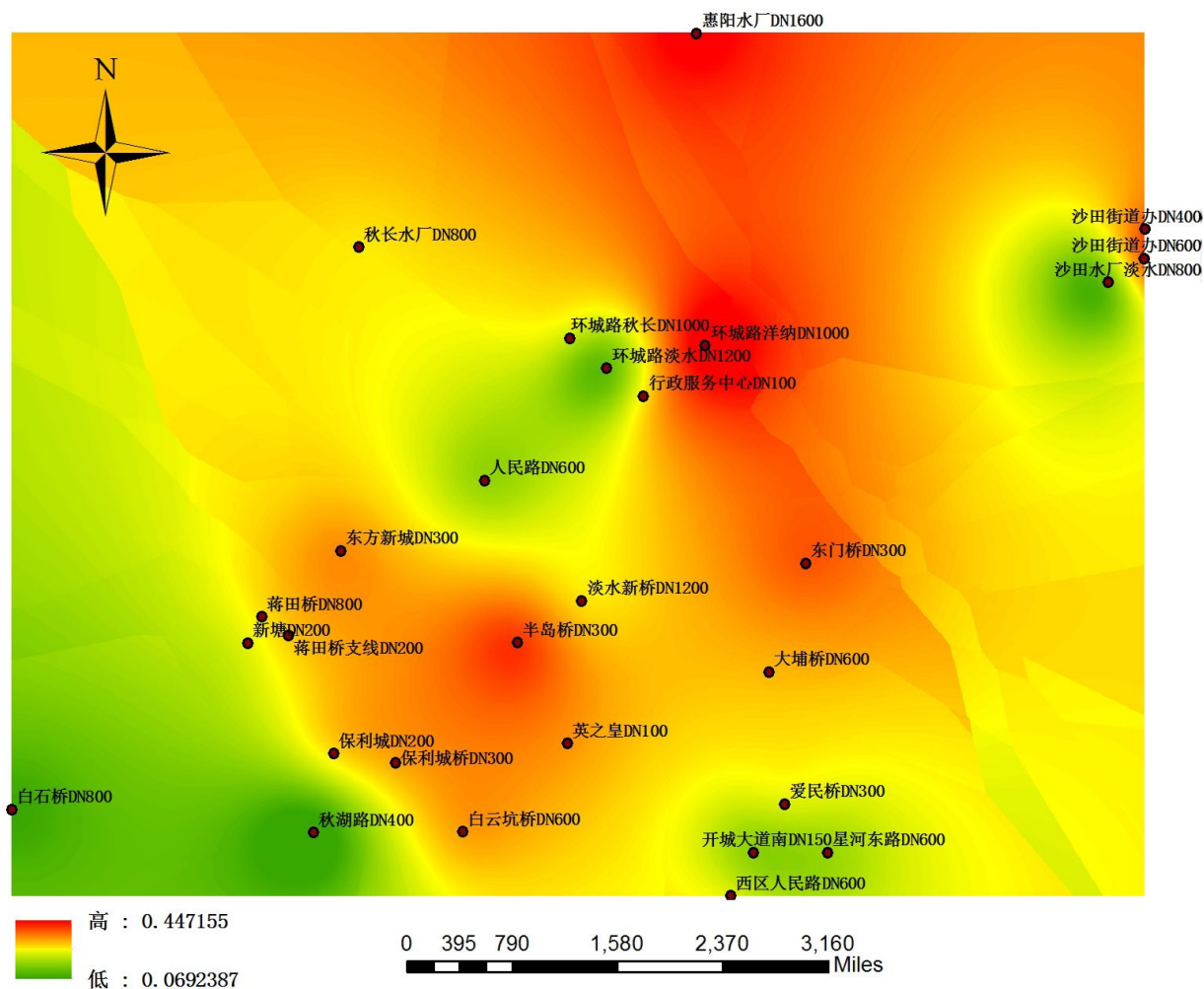


图 5 供水压力空间分布图

表 2 供水压力数据空间插值的交叉检验结果 (%)

插值方法	MRE	MAE
反距离权重法	0.002310	0.000430
薄板样条函数法	0.001798	0.000344
样条函数法	0.004106	0.000836
张力样条函数法	0.015317	0.003230
含障碍的样条函数法	3.641288	1.558914
局部多项式法	19.171777	3.980804
趋势面法	34.011439	6.729689
克里金法	11.883808	2.279107

## 4 结论

(1) 本文系统研究了8种不同的空间插值方法,在运用插值方法生成供水管网等水压面的过程中系统的进行了分析比较,通过插值结果的平均相对误差(MRE)和平均绝对误差(MAE)得出薄板样条函数法的插值效果优于其它插值方法,也就是说薄板样条函数法更能反应惠阳地区的供水压力空间分布。

(2) 由于监测点主要集中在淡水街区,只有少部分分布在沙田和秋长片区,故得出的插值结果并未覆盖整个惠阳区,而在实际应用中,空间插值法对于监测点的数量和分布密度都有相对要求较高,因此计算的结果仅供作为日常调度分析参考,而压力监测点的选取又涉及到管线的口径、安装位置、地势等,还有很多地方值得深入研究。

(3) 随着智慧水务的快速进行,实时监测数据的日益递增,现今的惠阳供水越来越依赖于计算机技术,调度方式也从人工经验向大数据方向过渡。随着管网GIS的不断推进,今后的惠阳供水无论是工况变化,还是出现管网突发事件,都将能达到最快的响应速度和高效的突发事件处置效率。

## 参考文献

- [1] Keskin M, Dogru A O, Balcik F B, et al. Comparing Spatial Interpolation Methods for Mapping Meteorological Data in Turkey[J]. 2015.
- [2] Song J J, Kwon S, Lee G W. Incorporation of Parameter Uncertainty into Spatial Interpolation Using Bayesian Trans-Gaussian Kriging[J]. Adv Atmos Sci, 2015, 32(3):413-423.
- [3] Shao H, Yang W, Wei X. Study on Mine Environmental Quality Evaluation Index System and Method: A case Study in Panxi Hongge Vanadium-Titanium Magnetite[C]// First IEEE International Conference on Information Science and Engineering. IEEE Computer Society, 2009:2188-2192.
- [4] 陈思萱, 邹滨, 汤景文. 空间插值方法对土壤重金属污染格局识别的影响[J]. 测绘科学, 2015, 40(1):63-67.
- [5] 张俊, 陈国宝, 陈作志,等. 南沙南部陆架海域渔业资源声学评估[J]. 南方水产科学, 2015, 11(5):1-10.

- [6] 张子昕, 周强波. 空间插值算法在 GIS 中的应用[J]. 测绘与空间地理信息, 2015(2):103-107.
- [7] 李军, 游松财, 黄敬峰. 中国 1961—2000 年月平均气温空间插值方法与空间分布[J]. 生态环境学报, 2006, 15(1):109-114.
- [8] 汤国安, 杨昕. ArcGIS 地理信息系统空间分析实验教程[M]. 科学出版社, 2006.

## 庵埠水厂 12 万 m<sup>3</sup>/d 滤池改造中 U 型管的安装调试介绍

吴国斌

汕头市粤海水务有限公司

**摘要:**汕头市自来水总公司庵埠水厂12万m<sup>3</sup>/d滤池于2015年12月28日进行升级改造,由原有的双阀滤池改造为气水反冲洗滤池,滤池由原有中阻力陶瓷滤砖配水系统,改造为U形滤管配水系统。本文主要介绍U型管配水系统的安装、调试、以及调试过程中出现的问题及解决方式。

**关键词:** U 型管、滤池改造、气水反冲

### 1. 改造概况

庵埠水厂 12 万 m<sup>3</sup>/d 滤池是 1989 年建成的双阀滤池,共 12 格,池体单格平面尺寸为 5.6m×10m,池深 3.5m;采用滤砖配水系统,高 250mm;滤料采用普通级配石英砂滤料,粒径为 0.7-1.2mm,厚度 700mm;承托层采用四级粒径的卵石,厚度共 250mm;单水反冲洗方式。该滤池建成使用至今已近 30 年,滤砖堵塞及破损现象严重,经常需要翻修;加上过滤工艺是单水冲洗模式,冲洗水耗量大,冲洗效果较差,在制水工艺、水质要求不断提升的今天,已渐渐满足不了要求,必须进行技术升级改造。

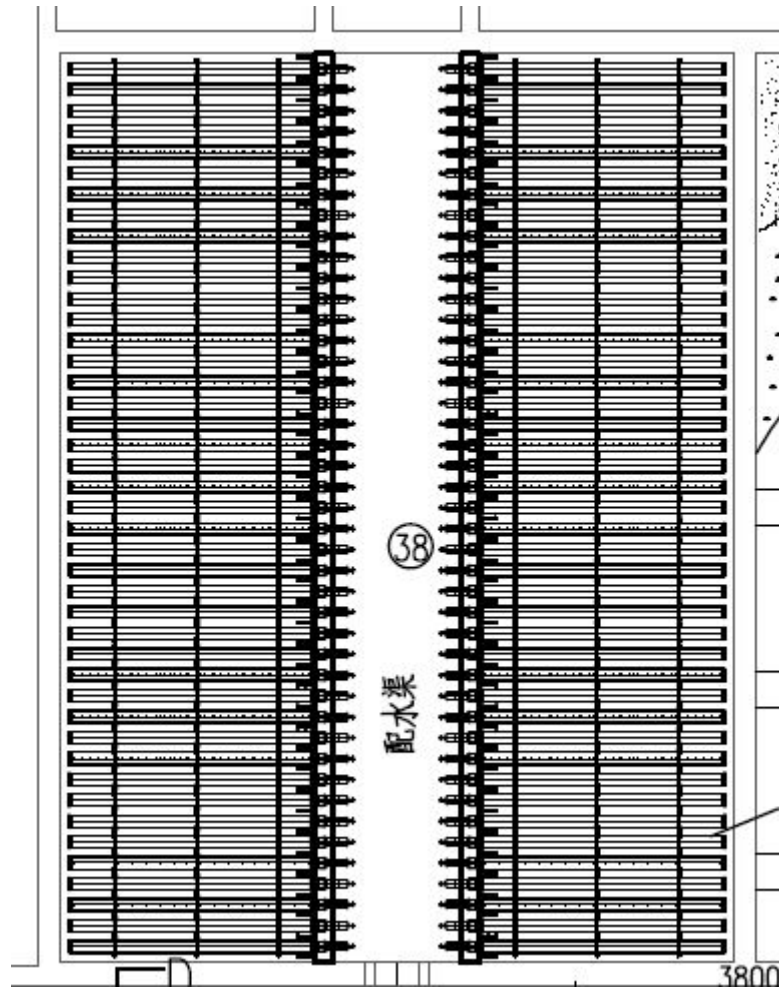
**改造原则:** 在保持原有滤池主体结构不变,不影响安全生产,采用国内外较先进的过滤工艺,尽量降低运行能耗,提高滤池出水水质;经过多方考察探讨,最终选用 U 型滤管配水配气改造方案。

U 形滤管是近时期翻板滤池的出现才出现的滤池新型配水配气系统,其核心部件是均匀分布安装于滤池底部的一根根中空、两端封闭、外形似面包状(倒 U 形)的滤管。U 形滤管一般采用 HDPE 材质一次拉制成型,底部分别开进气孔和进水孔各一个,底部每隔一段距离开 2 个出水孔,两者按中线对称布置,上部两侧每隔一定距离各开气孔 1 只,左右对称,顶部每隔一定距离开排气孔 1 只。U 形滤管的主要特点是在滤池集配水渠上部及横向 U 型滤管顶部同时形成上、下两个气垫层,从而保证了配水配气的均匀性。

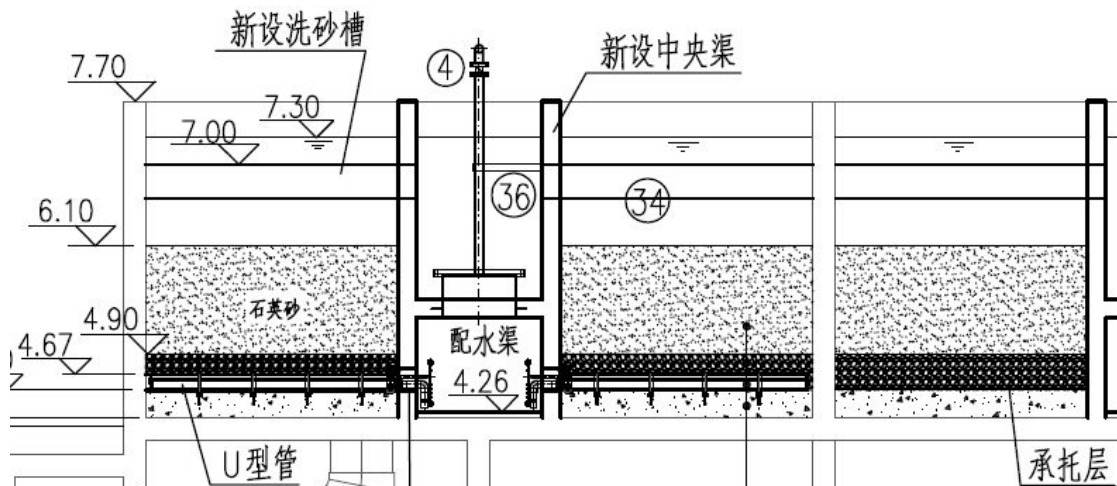
## 2. 改造安装过程

庵埠水厂 12 万 m<sup>3</sup>/d 滤池改造配水配气系统作为整个滤池改造的核心，将原有的单水冲系统替换成气水反冲系统，改造后反冲洗包括气冲洗、气水混合冲洗、单水冲三个阶段，从而达到反冲配水配气均匀、滤料冲洗清洁度高和节水的目的。经过和施工负责人的沟通协商，为满足 U 型滤管的安装要求，改造安装过程分几步进行：

- (1) 先是土建方面的改造：
  - ①拆除原有洗砂槽，原有洗砂槽为钢筋混凝土浇筑，改为 Q235B 不锈钢洗砂槽；采用金刚取孔的方式，在配水渠下均匀打孔，为均匀布有梭形  $\Phi 32\text{mm}$  或  $\Phi 50\text{mm}$  进气管满足安装条件；
  - ②浇筑滤池底板，为使 U 型滤管内的水和配水配气渠内的气形成一定的压差，使配水配气渠内的气压高于 U 型滤管内的气压，且保持一定的气压差值，经模型实验测试得出结论，将现有滤池池底垫高 300mm；且对滤池池底平整度要求：两边水平高差  $\leq 5\text{mm}$ ，这主要是因为一个滤池中，一般两个格要同时冲洗，气垫层同时形成，其平整度决定了反冲洗的均匀程度。
  - ③拉毛与喷浆，滤池内壁石英砂层至洗砂槽以下需要拉毛或喷浆，其目的是为了改善池反冲洗的周边条件，反冲均匀，减少短路、跑砂。拉毛土建施工相对困难，由人工操作，施工质量随机性较大；喷浆施工由人工操作机械设备进行，施工效率高，质量容易保证。喷浆厚度要求为 6~8mm，表面粗糙度好，相对均匀，更适用于气水反冲滤池要求。
- (2) 在滤池内安装 U 形滤管：
  - ①单格滤池平面尺寸为 5.6m $\times$ 10m，分双侧每侧宽分别为 2.8m，中间为配水渠隔开，每侧安装 U 型滤管 43 根，安装间隔 120mm，其规格为 L $\times$ B $\times$ H=2700 $\times$ 110 $\times$ 170mm，其中气孔开孔比为 0.12%，水孔开孔比为 1.28%，开孔保证了管内气垫层的形成，而且使反冲洗气能够均匀分布于滤层。U 型滤管强度能承受其上部滤料、承托层和上层水压产生的压力而不发生任何变形和损坏，允许承压强度不小于 7 N/cm<sup>2</sup>。
  - ②在配水渠内原来取孔好的位置均匀布置  $\Phi 32\text{mm}$  或  $\Phi 50\text{mm}$  进气管，管材为 ABS，要求为整池所有进气管的标高误差不得超过  $\pm 5\text{mm}$ 。



- (3) 覆盖承托层：总厚度 0.4m，承托层上覆盖滤料层，总厚度 1.2m。承托层采用四级粒径的卵石： $D=2.0\sim 4.0\text{mm}$ 、 $4.0\sim 8.0\text{mm}$ 、 $8.0\sim 16.0\text{mm}$ 、 $16\sim 32\text{mm}$ ，各层厚度均为 0.10m；石英砂滤料相关参数为：有效粒径  $D_{10}=0.9\text{mm}$ ，不均匀系数  $K_{80}\leq 1.4$ ，厚度为 1.2m，采用微膨胀冲洗方式。滤料上填完毕后，进行初次反冲洗试行。



### 3. 反冲洗调试

滤池前期工作完成后,于2017年5月5号进行了初次反冲洗调试,本次调试挑选了第11格滤池,调试强度第一阶段单气冲洗时,气冲强度为12~15L/(m<sup>2</sup>.s);第二阶段气水同冲时,气冲强度不变,水冲洗强度为3~4L/(m<sup>2</sup>.s);第三阶段单水冲洗时,水冲强度为13~15L/(m<sup>2</sup>.s)。经过调试,数据记录如下:

	冲洗阶段	冲气量(流量计度数)	反冲水量(流量计度数)	鼓风机转速	膨胀度	膨胀率
第一次	单气冲	2430Nm <sup>3</sup> /h	0	3200r/m	——	——
		2470Nm <sup>3</sup> /h	0	3300r/m	东边滤格: 0.73m 西边滤格: 0.56m	东边滤格: 60.83% 西边滤格: 46.67%
	气水混冲	2350Nm <sup>3</sup> /h	840m <sup>3</sup> /h			
		2450Nm <sup>3</sup> /h	530m <sup>3</sup> /h			
	单水冲	0	1600m <sup>3</sup> /h	0	——	——
		0	2060m <sup>3</sup> /h			

在初次调试过程中,发现存在几个问题:

- ① 开始滤池气冲强度不够,水面气泡翻滚不明显,达不到设定的单气冲气量流量;
- ② 气水混冲时水面气泡翻滚不均匀,滤池头端翻滚力度较强,担心有跑砂现象;
- ③ 测试结果滤砂膨胀度过大;
- ④ 滤池存在漏气现象。

根据现场调试情况,经现场技术人员分析总结,提出以下改进方式:

- ① 咨询鼓风机厂家,在可行范围内提高鼓风机转速风量;
- ② 仔细勘察滤池池壁,对有些漏气的池壁进行注浆补强,有些U型管橡胶圈安装松动的,进行拆除重新安装,加强进水进气渠的密封性;
- ③ 对U型管出气孔进行塞孔处理(通过东面1至25根U型管塞出气孔2个,西面2至9根塞3个、10至17根塞2个、18至26根塞一个),调整U型管内部水力气垫层平衡,使水 and 气达到一个较稳定的状态,以达到完美的运行工况,实现水面翻滚均匀。

经过第一次的调试结果,技术人员进行现场调整,调整完毕后,于2017年5

月25日进行了第二次反冲洗调试，数据记录如下：

	冲洗阶段	冲气量 (流量计度数)	反冲水量 (流量计度数)	鼓风机转速	膨胀度	膨胀率
第一次	单气冲	2250Nm <sup>3</sup> /h	0	3200r/m	———	———
	气水混冲	2130Nm <sup>3</sup> /h	690m <sup>3</sup> /h	3200r/m	东边滤格0.57m 西边滤格0.51m	东边滤格47.5% 西边滤格42.5%
		2080Nm <sup>3</sup> /h	560m <sup>3</sup> /h			
		1950Nm <sup>3</sup> /h	500m <sup>3</sup> /h			
第二次	单气冲	2080Nm <sup>3</sup> /h	0	3200r/m	———	———
	气水混冲	1950Nm <sup>3</sup> /h	500m <sup>3</sup> /h	3200r/m	东边滤格0.435m 西边滤格0.55m	东边滤格36.25% 西边滤格45.83%
	单水冲	0	1600m <sup>3</sup> /h	0	东边滤格0.06m 西边滤格0.03m	东边滤格5% 西边滤格2.5%
			1800m <sup>3</sup> /h			
1890m <sup>3</sup> /h						

调试结果明显改善，反冲洗时配水、配气均匀，表面扫洗效果理想，膨胀度在可接受范围内，基本取得预期设想效果。

#### 4. 总结

庵埠水厂12万m<sup>3</sup>/d滤池改造，是为顺应2012年7月1日实施的新的《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2006)，其中出厂水浊度标准提高至1NTU的要求。滤池作为水处理流程的核心部分，其过滤效能是控制供水水质浊度的关键，而对于普通快滤池(双阀)改造，在保持原有滤池主体结构不变的前提下，配气配水系统的设计安装，是滤池改造的关键。通过本次庵埠水厂12万m<sup>3</sup>/d滤池改造U型管在双阀滤池的应用，可达均匀配水配气的最终目的，滤池改造也到达预期效果。

附： 联系人： 吴国斌 电话13502753060

地 址： 广东省汕头市金砂路60号汕头市粤海水务有限公司10楼技术部

邮 箱： [77050363@qq.com](mailto:77050363@qq.com)

邮 编： 515000



## 滤池中滤砂溶出液金属含量研究

宁琪

肇庆市肇水水务发展有限公司

**摘要:**以广东某水厂石英滤砂为研究对象,研究了使用一年时间的石英滤砂(本文简称旧滤砂),在不同浓度硝酸溶解下,取其溶解液测定溶解液中金属铝、锰、铁、铜、锌、镉、铊、铅元素。同时,用上述同批次且未使用的滤砂(本文简称新滤砂)作空白对比试验。结果表明,旧滤砂在10%硝酸介质下,溶解液所测元素除锌以外,其余元素铝、锰、铁、铜、镉、铊、铅结果均超出GB 5749-2006限值。此结果说明,石英滤砂对金属具有较好的吸附作用。但随着时间增长,滤砂吸附金属可能达到饱和,滤砂吸附效果变差,滤砂溶出物金属元素浓度越高,滤砂吸附金属元素的效果越不理想。因此,可以根据检测滤砂溶出的金属含量,作为水厂更换滤砂一个参考。

**关键词:** 石英滤砂; 溶解; 金属指标; ICP-MS

近年来,随着工业和城市的迅速发展,需水不断增加的同时,饮用水源污染事件也时有发生。日趋严重的水污染不仅降低了水体的使用功能,而且还严重威胁到城市居民的饮水安全和人民群众的健康。石英砂滤砂作为一种净水滤料是目前水处理行业中使用最广泛、量最大的净水材料。在南方地区的给水处理厂,通常利用石英砂滤料表面附着的生物膜,使砂滤池兼具过滤功能的同时又能去除氨氮、部分有机物和一些金属元素<sup>[1]</sup>。笔者对广东某水厂使用一年时间的滤砂取样,通过检测滤砂溶解液中金属元素含量,作为水厂更换滤砂的一个参考。

### 一、 实验仪器与试剂

#### 1. 仪器与器皿

- ①电感耦合等离子体质谱仪(德国赛默飞世尔)。
- ②500mL量筒一个、500mL烧杯6个、试管若干。
- ③0.45 um滤膜若干。

#### 2. 主要试剂

- ①本实验用水为18.2M $\Omega$ 超纯水;

②混标溶液，50ug/mL，批号：O2SI-162959-01-02；

③进口硝酸（优级纯）。

## 二、测定

### 1. 仪器工作参数

真空泵转速999.98Hz、等离子体功率1550.0W、氩气流速14.000L/min、载气压力0.6MPa、扫描时间5.0S。

### 2. 标准曲线绘制

2.1 Mn、Cu、Zn、Cd、Tl、Pb母液浓度500ug/L,标准系列1.000 ug/L，5.000 ug/L，10.000 ug/L，20.000 ug/L，50.000 ug/L。

2.2 Al母液浓度2500ug/L,标准系列5.000 ug/L，25.000 ug/L，50.000 ug/L，100.000 ug/L，250.000 ug/L。

2.3 Fe母液浓度5000.000 ug/L，标准系列10.000 ug/L，50.000 ug/L，100.000 ug/L，200.000 ug/L，500.000 ug/L。

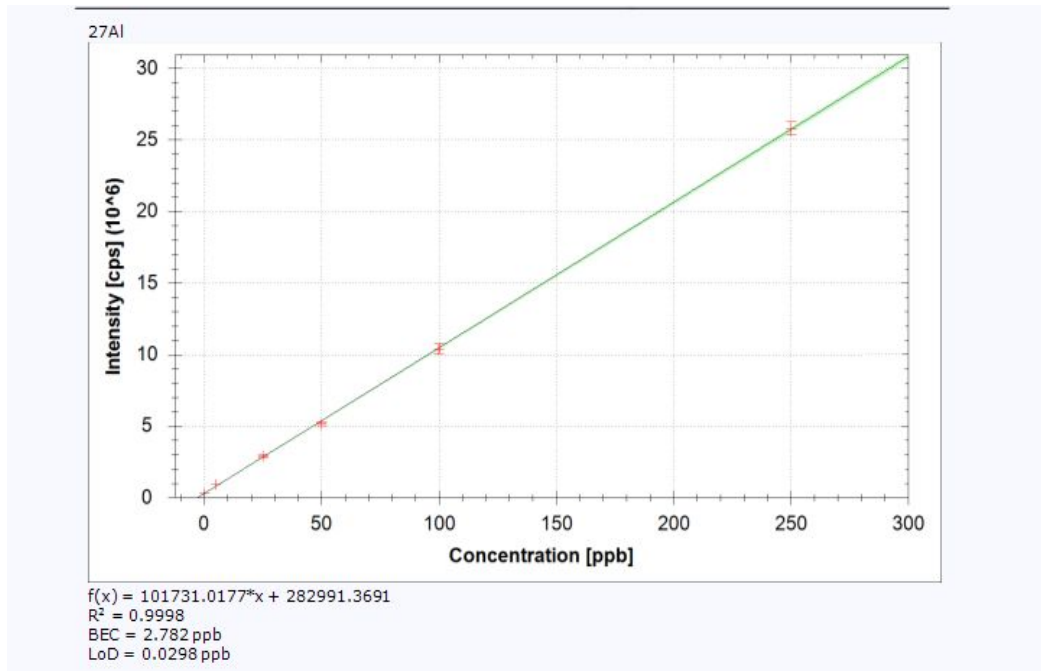


图1 铝标准曲线图

曲线方程： $f(x) = 101731.0177 * x + 282991.3691$

相关系数：0.9998

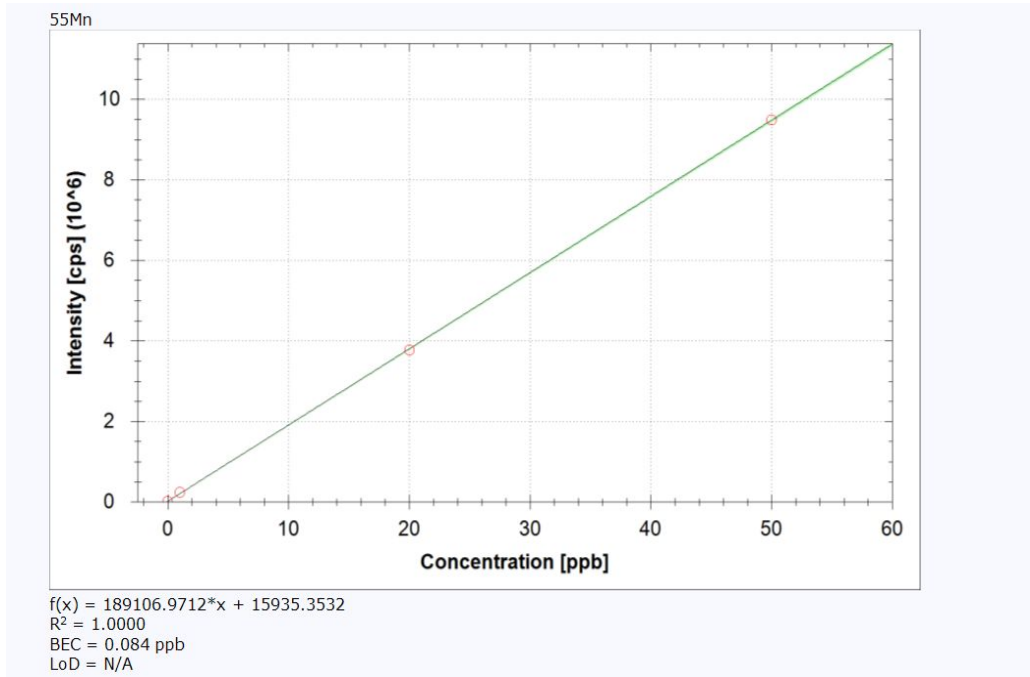


图2 锰标准曲线图

曲线方程:  $f(x) = 189106.9712*x + 15935.3532$

相关系数: 1.0000

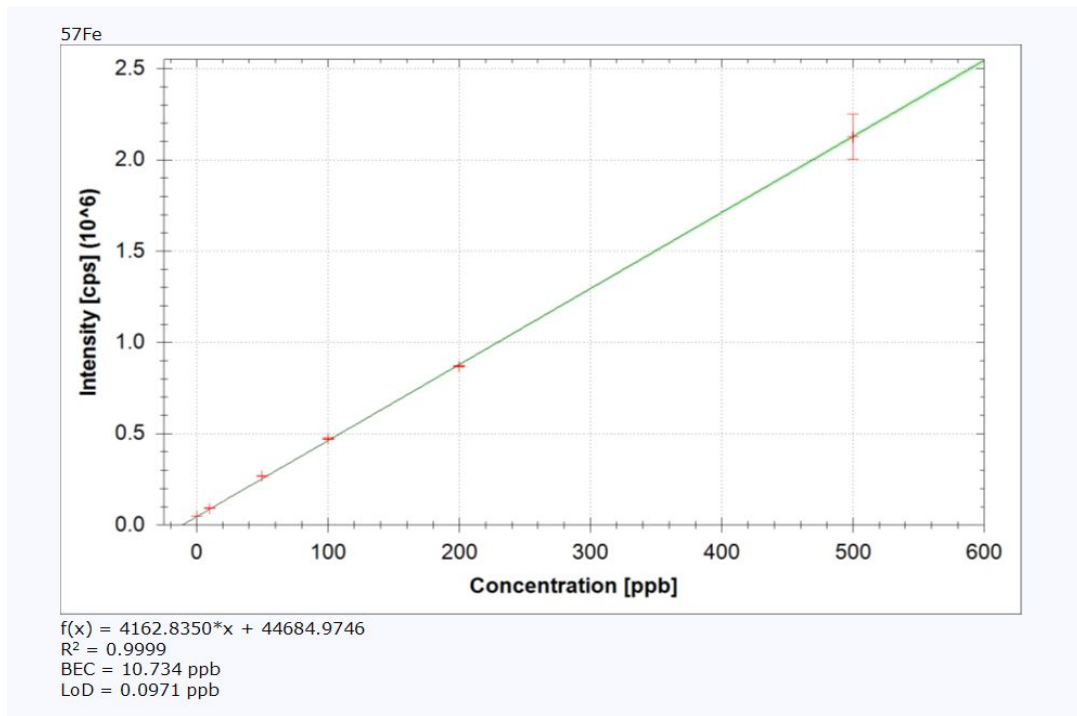


图3 铁标准曲线图

曲线方程:  $f(x) = 4162.8350*x + 44684.9746$

相关系数: 0.9999

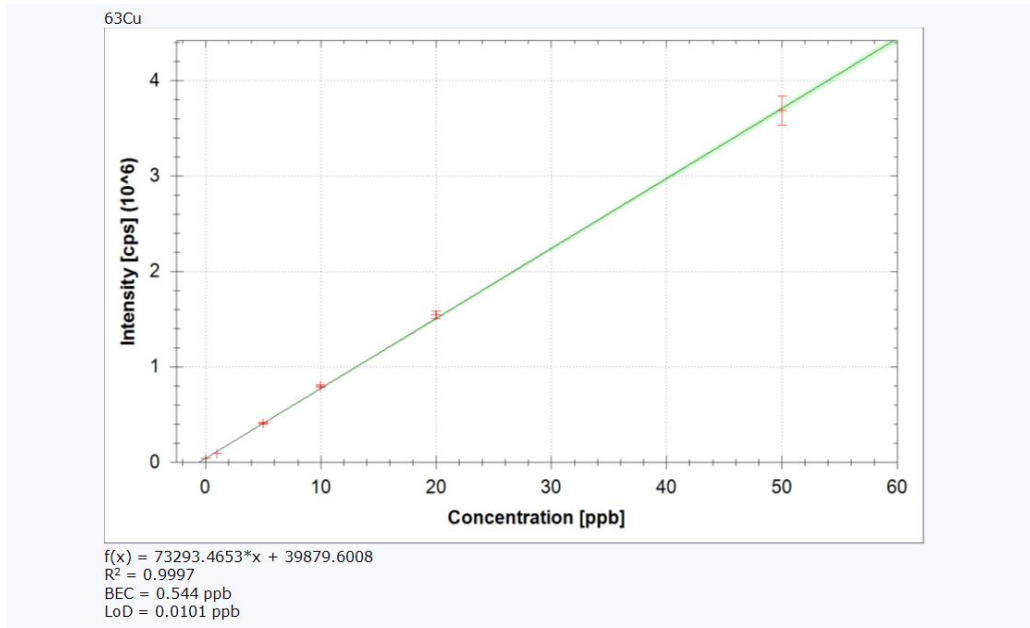


图4 铜标准曲线图

曲线方程:  $f(x) = 73293.4653 * x + 39879.6008$

相关系数: 0.9997

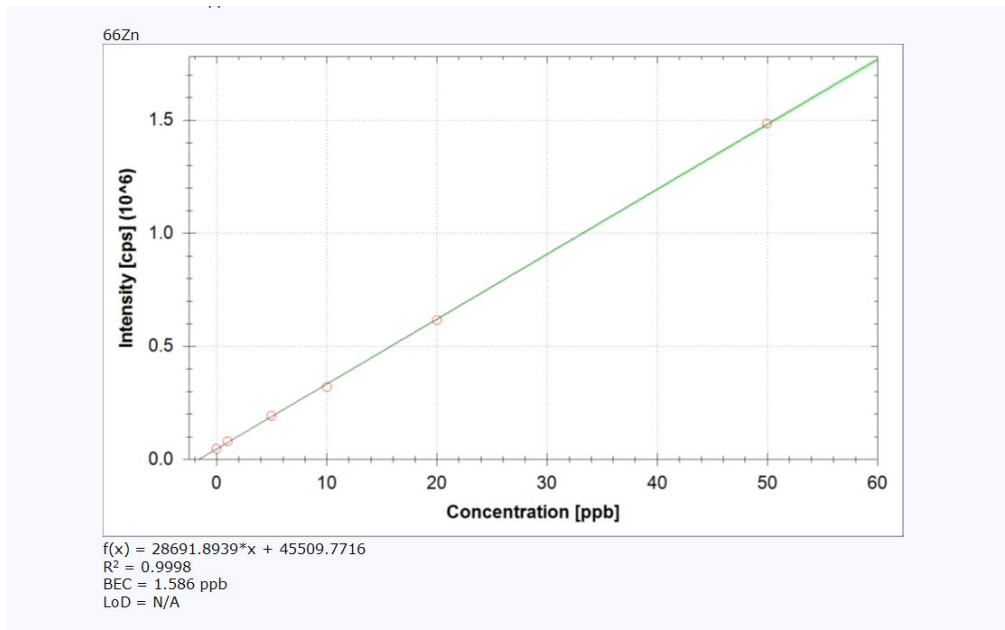


图5 锌标准曲线图

曲线方程:  $f(x) = 28691.8939 * x + 45509.7716$

相关系数: 0.9998

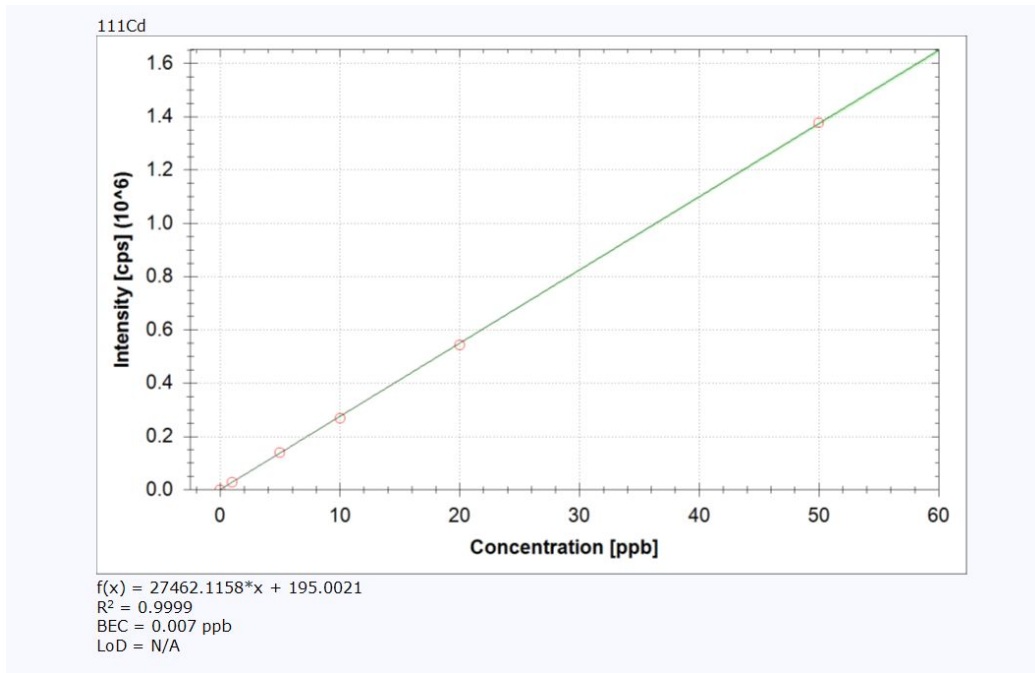


图6 镉标准曲线图

曲线方程:  $f(x) = 27462.1158 \cdot x + 195.0021$

相关系数: 0.9999

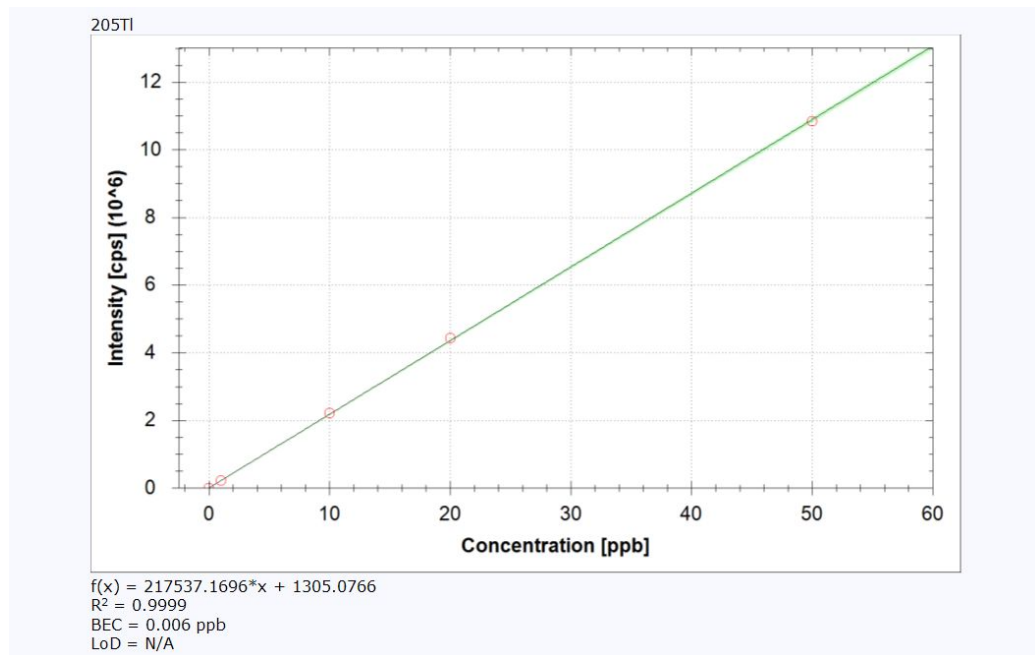


图7 铊标准曲线图

曲线方程:  $f(x) = 217537.1696 \cdot x + 1305.0766$

相关系数: 0.9999

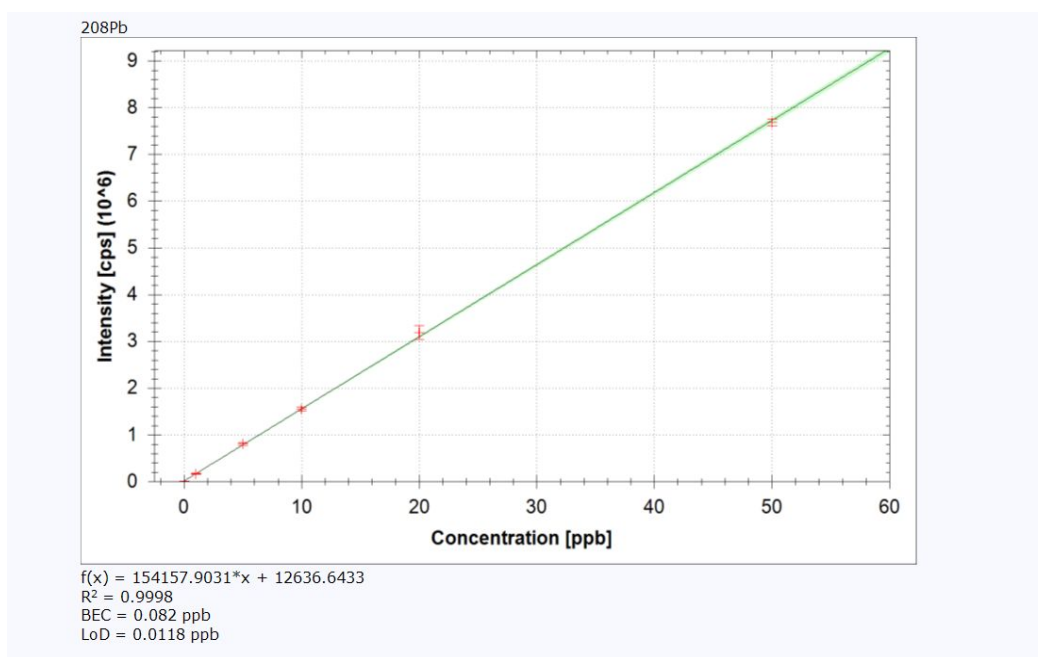


图8 铅标准曲线图

曲线方程:  $f(x) = 154157.9031x + 12636.6433$

相关系数: 0.9998

### 3. 样品预处理

准确称取三份100g使用一年的石英滤砂于三个500mL烧杯中,依次加入等体积100mL超纯水、5%硝酸溶液、10%硝酸溶液,用玻璃棒搅拌至滤砂与溶液充分混合,静置,4小时后取其上清液,过0.45um滤膜,上机检测。

同时,准确称取三份100g与上述滤砂同批次且未使用的滤砂,按照上述步骤作空白对比试验。

样品名	铝 (ug/L)	锰 (ug/L)	铁 (ug/L)	铜 (ug/L)	锌 (ug/L)	镉 (ug/L)	铊 (ug/L)	铅 (ug/L)
新滤砂 +超纯 水	50.457	17.575	26.086	0.165	7.845	0.008	0.041	0.066
旧滤砂 +超纯 水	76.852	24.350	56.100	1.396	9.112	0.015	0.062	0.162

新滤砂 +5%硝酸	2913.99 6	608.267	4051.4 41	34.520	21.44 8	1.522	0.496	133.825
旧滤砂 +5%硝酸	4681.99 7	2244.92 2	18174. 478	172.84 9	72.38 9	1.752	1.993	198.555
新滤砂 +10%硝酸	3002.60 6	624.605	4110.4 09	177.86 6	73.12 2	1.477	0.493	128.697
旧滤砂 +10%硝酸	130127. 502	194887. 484	51742. 642	10919. 231	239.3 39	245.1 23	8.734	1279.84 6

表9 检测结果

### 三、结果讨论

从试验结果可知，新滤砂随着酸浓度加大，检测元素浓度也随之增大，但在5%硝酸和10%硝酸作用下，结果相差不大。旧滤砂随着硝酸浓度加大，检测元素浓度明显增大。在相同浓度酸性、同种检测元素条件下，新滤砂检测浓度与旧滤砂检测浓度相差较大，且酸越强，元素浓度相差越大。以上结果说明滤砂在净水过程中，对金属元素有很好的吸附效果，但滤砂对金属的吸附作用也存在一定的限制，当滤砂使用一段时间后，滤砂吸附效果下降。滤砂溶出物金属元素浓度越高，滤砂吸附金属元素的效果越不理想。因此，可以通过对滤砂溶解物中金属元素进行检测，对检测结果进行分析，以此作为更换滤砂的一个参考。

### 四、注意事项

1.本实验涉及到易挥发性强酸溶液，实验必须在通风橱进行，且操作者必须佩戴耐酸手套，防酸口罩操作。

2.由于待测物浓度高，酸度高。为防止污染、腐蚀，损坏仪器，待测液需经过稀释一定倍数后方能上机检测。

3.本实验考虑到仪器使用要求，没有对更高浓度酸性条件下金属含量进行研究，给本实验带来一定局限性。

4.本实验所用新旧滤砂为广东某水厂，由于全国各地饮用水源基体存在差异，上述结果仅供广东某水厂参考，其他水厂需结合当地饮用水源水质情况进行研究。

#### 参考文献

【1】王建，陆少鸣.BAF+常规工艺中滤砂池净水效果研究【J】.环境工程学报，2010，4（3）：599-602



## 南方给水厂滤池反冲废水直接回用的生产性试验研究

陈卓华, 张晓娜, 巢猛

(东莞市东江水务有限公司, 广东东莞 523000)

**摘要:** 在 60 万  $\text{m}^3/\text{d}$  的生产性试验规模下, 研究了滤池反冲洗废水直接回用对后续工艺段出水的水质影响, 考察了南方给水厂直接回用反冲废水的可行性。结果表明, 在回流比不超过 8% 的情况下直接回用滤池反冲废水, 能够保证待滤水的出水浊度小于 1 NTU, 且不会影响有机物、消毒副产物及金属指标的去除效果, 经砂滤池过滤后, 出水水质与不回用时相当。长期运行数据表明, 滤池反冲洗废水直接回用不会对出厂水水质产生影响, 且在节约水资源、保护环境的同时, 能够满足给水厂节能减耗的需要。

**关键词:** 反冲洗废水 直接回用 水质 节能减耗

中图分类号: TU991

Experimental Study on Reusing Filter Backwashing Water Directly in South Water Treatment Plant

Chen Zhuohua, Zhang Xiaona, Shen Luwei

(Dongjiang Water Co. Ltd, Dongguan 523000, China)

**Abstract** With a production test scale of 600000  $\text{m}^3/\text{d}$ , the influence of reusing filter backwashing water directly on the water quality of subsequent treatment units was studied and the feasibility of directly reusing filter backwashing water in south water treatment plant was investigated. The results show that, when the reuse ratio is less than 8%, directly reusing filter backwashing water can guarantee the turbidity lower than 1 NTU after coagulation and sedimentation processes, and the removal effects of organic compounds, disinfection by-products and metals would not be influenced. The qualities of sand filter effluents are equal no matter reusing backwashing water or not. Long term running data shows that directly reusing filter backwashing water would not affect the water quality, and at the same time, it can meet the needs of energy saving and consumption reduction in water treatment plant while saving water

resources and protecting environment.

**Keywords** backwashing water direct reuse water quality energy saving

采用常规水处理工艺的饮用水处理厂每天会产生大量的生产废水，其中以沉淀池排泥水和滤池反冲洗废水为主，约占水厂供水量的3%~10%<sup>[1]</sup>。随着节能减排的深入，对净水厂排污及原水利用率的要求越来越高，若能对水厂生产废水实现回收利用，对节约水资源有重要的社会意义和经济意义。有研究表明，这些废水中富集了大量的天然有机物和病原微生物等有害物质，直接回用可能对后续水处理工艺水质带来影响<sup>[2]</sup>。但同时这些废水中还含有大量脱稳颗粒、聚合胶体及未反应的混凝剂，合理回用生产废水可提高混凝效果<sup>[3]</sup>。

本文采用给水厂砂滤池反冲洗废水直接回用的方法，通过长期生产性试验，研究了反冲洗废水直接回用对水厂后续工艺段出水水质的影响，其中包括浊度、有机物指标、消毒副产物指标及金属指标等，旨在探明水厂滤池反冲洗废水直接回用的水质风险，考察了自来水厂滤池反冲洗废水直接回用的可行性，为水厂的给水工艺改造和成本管理提供技术参考。

## 1. 试验部分

### 1.1 试验条件

试验在南方某水厂内进行，该水厂以东江水为原水，设计供水量为110万 $\text{m}^3/\text{d}$ ，分三期运行，其工艺流程见图1。

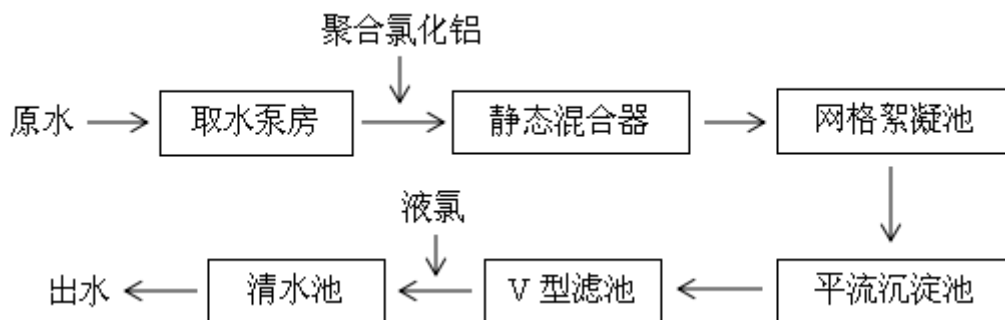


图1 水厂处理工艺流程

该水厂以砂滤池滤后水为反冲洗用水，反冲洗过程包括气冲、气水混冲和水冲三个阶段。其中滤池反冲洗周期为38 h，气冲时间4 min，强度为 $20.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；气水混冲时间6 min，气冲强度为 $20.5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，水冲强度为 $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ；水冲时间4 min，水冲强度为 $5 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ ，在水冲阶段设表面扫洗，扫洗强度约为 $1.3\sim 2.6 \text{ L}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 。

选择一期及二期工艺进行生产性对照试验。其中，一期工艺直接回用滤池反冲废水，回流比为2%~8%，二期工艺正常运行，两期工艺除进水水质外，后续各工艺流程及设计参数基本相同。一期工艺直接回用滤池反冲废水从2014年1月开始一直运行至今。

## 1.2 试验方法

为考察回流比最大时对水厂后续工艺段出水水质的影响，在水厂原水泵取水最低时，分别取一期及二期工艺待滤水和滤后水检测相关水质指标进行对比，此时一期工艺滤池反冲废水回流比约为8%；同时，从2014年1月开始每月定期取水厂原水及一期、二期工艺出厂水，对相关水质指标进行检测跟踪。

## 1.3 检测指标

浊度：采用哈希2100N浊度仪进行测定。

pH：采用标准缓冲溶液比色法进行测定。

氨氮：采用水杨酸盐分光光度法进行测定。

亚硝酸盐氮：采用重氮偶合分光光度法进行测定。

TOC：指水体中溶解性和悬浮性有机物含碳的总量，以碳的数量表示水中含有机物的总量，通过TOC仪进行检测。

COD<sub>Mn</sub>：采用酸性高锰酸钾滴定法进行测定。

UV<sub>254</sub>：水样经0.45μm的滤膜过滤以去除颗粒物引起的干扰，然后在紫外分光光度计上测定其在254nm波长单位比色皿光程下的紫外吸光度。

三卤甲烷生成势（THMFP）：其测定是在高投氯量和长时间反应的条件下，水中能生成THMs的多少。THMFP的测定参照美国标准方法<sup>[4]</sup>。

铝：采用铬天青S分光光度法进行测定。

铁：采用二氮杂菲分光光度法进行测定。

锰：采用Thermo Scientific Xseries II ICP-MS进行测定。

## 2 结果与讨论

### 2.1 最大回流比对出水浊度的影响

水厂正常运行期间，在滤池反冲废水回流比最大时，分别取一期及二期工艺待滤水和滤后水检测其浊度进行对比，结果如图2所示。

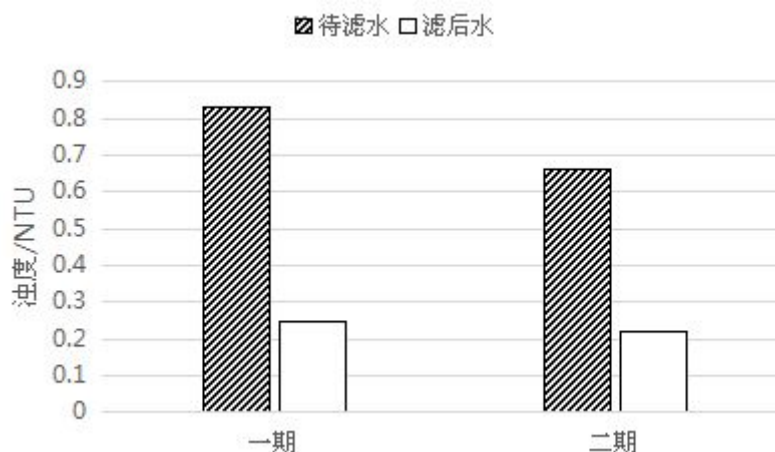


图 2 最大回流比对出水浊度的影响

滤池在进行过滤时，水中大量的悬浮物、胶体颗粒、有机物和微生物等会被截留在滤层之中，当对滤池进行反冲洗时，在压缩空气和反冲洗水的共同作用下，滤层中截留的杂质被大量带出，使反冲洗废水的浊度远远高于正常原水，在反冲洗废水回流比最大时，对进水浊度的影响最大。但从图 2 可以看出，经过混凝沉淀后，一期和二期工艺的待滤水浊度均小于 1 NTU，回流后的待滤水浊度仅高出约 0.2 NTU，再经过砂滤池过滤后，两种工艺的出水浊度基本相同，且均在 0.3 NTU 以下，说明回流比为 8% 的情况下，直接回用反冲洗废水不会对后续工艺的出水浊度产生影响。

有研究表明，回用生产废水能够实现强化混凝的效果，其机理主要在于其化学作用及物理作用，其中化学作用是指由于回用废水中含有大量的金属氢氧化物脱稳胶体颗粒，使废水中的胶体表面所带电荷改变，产生静电吸附及电性中和作用。而物理作用在于增加了原水中的胶体浓度，由混凝动力学可知，这可大大增加颗粒碰撞的几率，使胶体易于凝聚，从而实现强化混凝的作用<sup>[5]</sup>。

## 2.2 最大回流比对出水有机物的影响

水厂正常运行期间，在滤池反冲废水回流比最大时，分别取一期及二期工艺待滤水和滤后水检测其 TOC、COD<sub>Mn</sub> 和 UV<sub>254</sub> 进行对比，结果如图 3 至图 5 所示。

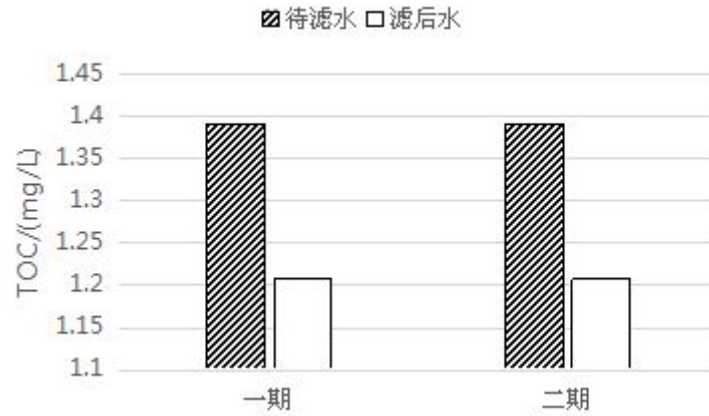


图3 最大回流比对出水 TOC 的影响

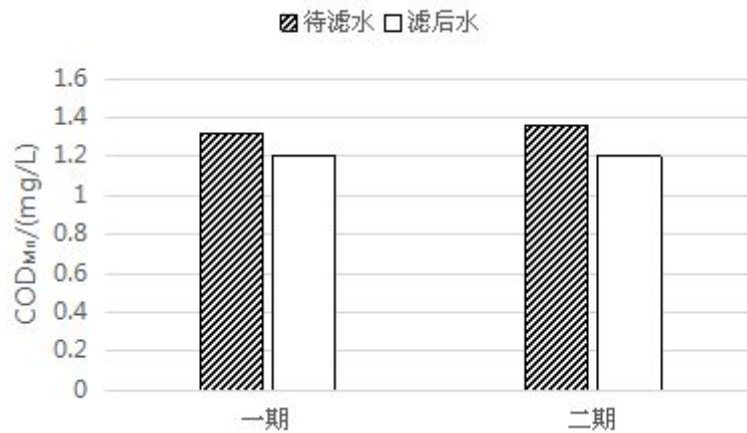


图4 最大回流比对出水 COD<sub>Mn</sub> 的影响

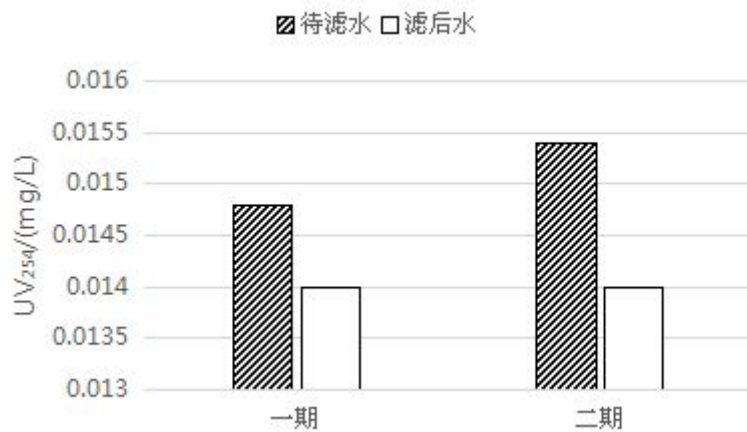


图5 最大回流比对出水 UV<sub>254</sub> 的影响

从图3至图5可以看出，一期工艺待滤水中的 TOC、COD<sub>Mn</sub> 和 UV<sub>254</sub> 均比二期工艺的待滤水有所降低，说明在 8% 的回流比下，直接回用反冲废水不仅不会增加混凝沉淀出水中的有机物指标超标风险，反而能够在一定程度上提高其去除效果。其可能原因是，回用反冲废水在强化混凝的同时，加强了对不溶性有机物

的去除效果，从而导致其相关指标有所下降。两期工艺的待滤水在经过砂滤池过滤后，出水中的 TOC、COD<sub>Mn</sub> 和 UV254 基本无差别，直接回用反冲废水不会对后续工艺出水的有机物指标产生影响。

### 2.3 最大回流比对出水消毒副产物的影响

水厂正常运行期间，在滤池反冲废水回流比最大时，分别取一期及二期工艺待滤水和滤后水检测其 THMFP 进行对比，结果如图 6 所示。

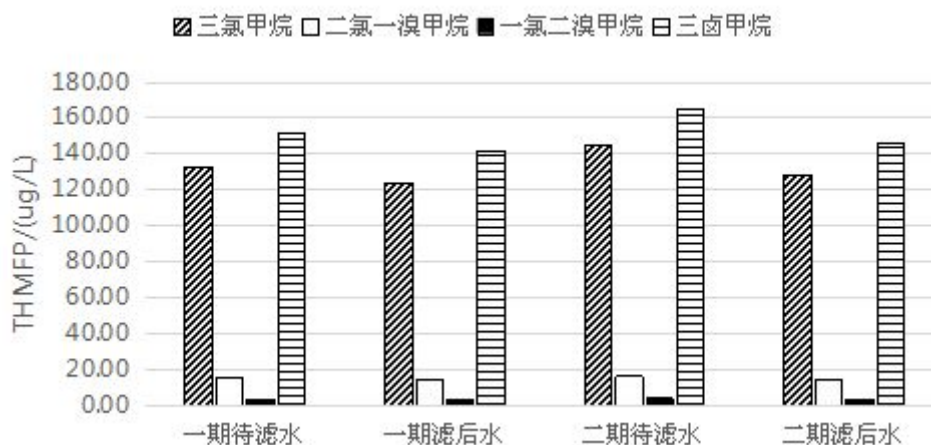


图 6 最大回流比对出水 THMFP 的影响

消毒副产物的前体物一般为水体中的天然有机物，从图 6 可以看出，与有机物指标相似，一期工艺待滤水中的 THMFP 比二期待滤水有所下降，说明在直接回用反冲废水后，在有机物去除效果提高的同时，能够增强 THMFP 的控制效果。砂滤池过滤对 THMFP 的控制效果有限，但一期工艺滤后水的 THMFP 仍略低于二期工艺，表明回流比在 8% 以下时，直接回用反冲废水不会对出水的 THMFP 产生影响。

### 2.4 最大回流比对出水金属指标的影响

水厂正常运行期间，在滤池反冲废水回流比最大时，分别取一期及二期工艺待滤水和滤后水检测其铝和铁进行对比，结果如图 7、图 8 所示。

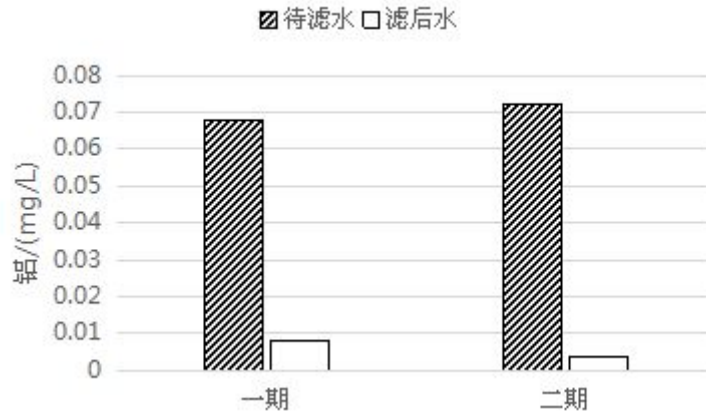


图 7 最大回流比对出水金属铝的影响

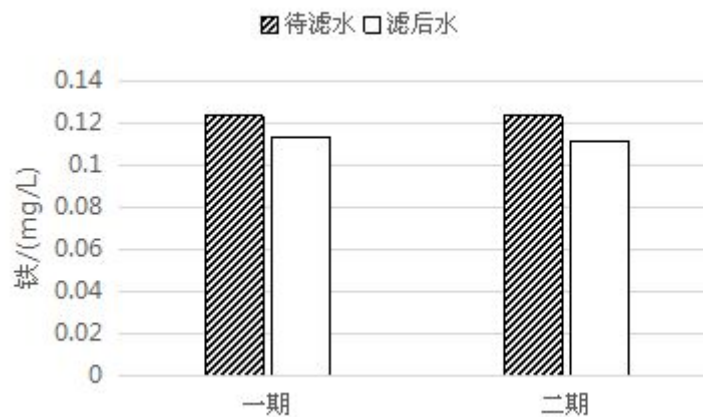


图 8 最大回流比对出水金属铁的影响

给水厂使用聚氯化铝作为混凝剂会使混凝沉淀出水中的铝含量升高，从图 7 可以看出，在回流比最大时，一期工艺待滤水中的铝浓度要低于二期工艺，经过砂滤池过滤后，水中的铝含量显著降低，两期工艺的滤后水铝浓度均低于 0.01 mg/L。

从图 8 可以看出，一期工艺待滤水及滤后水的铁浓度与二期工艺基本相同，说明在 8% 的回流比下，直接回用反冲废水对后续工艺出水中的铝和铁的含量不会产生影响。

## 2.5 直接回用反冲废水长期运行对水质的影响

在自来水厂不间断运行三年间，每月定期取水厂原水、一期工艺出厂水和二期工艺出厂水测定其浊度和  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ，结果如图 9、图 10 所示。

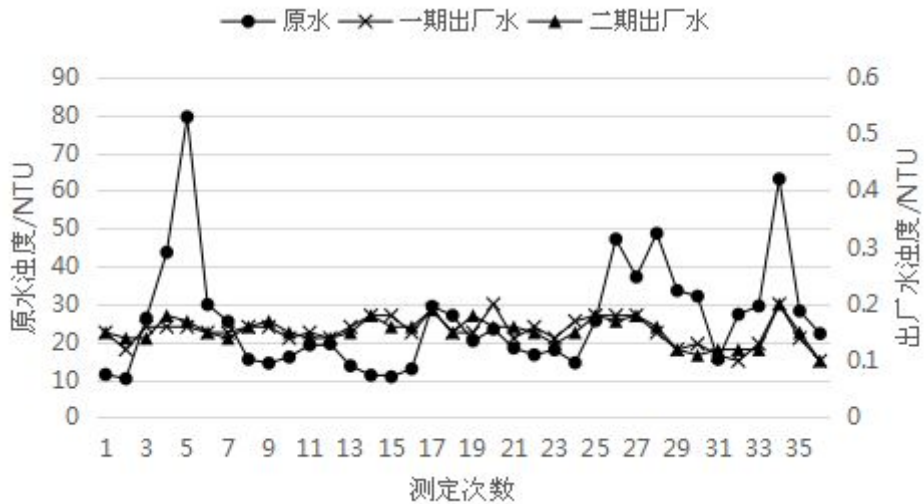


图 9 直接回用反冲废水对浊度的影响

从图 9 可以看出，在水厂直接回用反冲废水工艺运行的三年间，一期工艺和二期工艺的出厂水浊度基本无差异，即使原水浊度随时间变化很大，但两期工艺在不同进水水质下出水浊度均能保证不大于 0.2 NTU，且随着运行时间的推移，两期工艺出厂水浊度均能保持稳定。

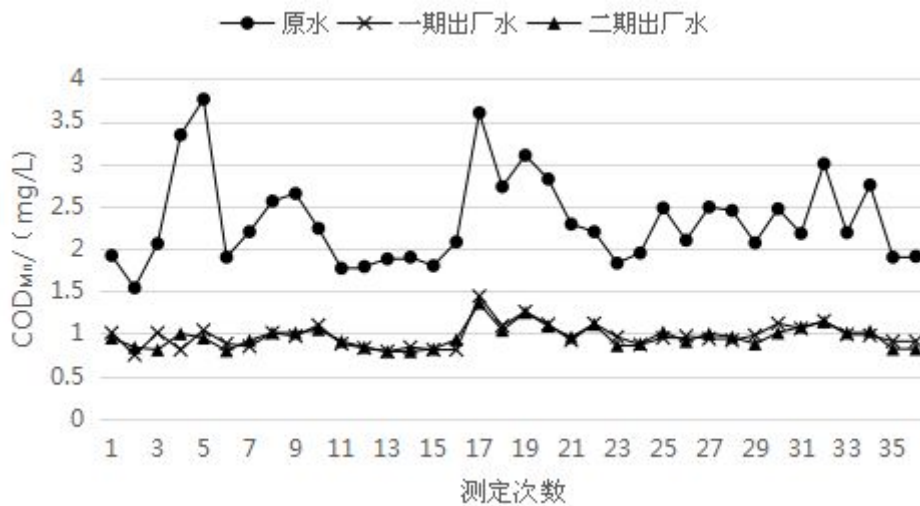


图 10 直接回用反冲废水对 COD<sub>Mn</sub> 的影响

从图 10 可以看出，与浊度相似，在水厂直接回用反冲废水工艺运行的三年间，一期工艺和二期工艺的出厂水 COD<sub>Mn</sub> 基本无差异，原水 COD<sub>Mn</sub> 最高能接近 4 mg/L，但两期工艺在不同进水水质下出水浊度均能保证小于 1.5 mg/L，且随着运行时间的推移，两期工艺出厂水 COD<sub>Mn</sub> 均能保持稳定。



## 2.5 反冲废水直接回用的经济指标

以试验水厂为例，水厂滤池反冲废水直接回用不需另外加建调蓄沉淀池，只需在原有反冲废水排水渠中安装潜水泵及加建管道和电气控制系统，一次性投入约在 25 万元。计算滤池反冲废水直接回用前后的经济指标，如表 1 所示。

表 1 反冲废水直接回用的经济指标

每天产生反冲洗废水量/m <sup>3</sup>	每年回用水量/m <sup>3</sup>	每年节约水资源费/元 (0.13元/m <sup>3</sup> )	每年节约排泥泵运行的费用/元 (0.066元/m <sup>3</sup> )	正常运行本水厂一泵房的取水费用/(元/dam <sup>3</sup> )	每年取同样水量一泵房取水电费/元	每年回用设备电费/元 (0.04元/m <sup>3</sup> )	每年减少的取水费用/元
9900	3613500	469755.00	238491.00	84.66	305929.75	144540.00	869635.75

从表 1 可以看出，试验水厂实现滤池反冲废水直接回用后每年能减少运行成本约 87 万元，三个月内便可收回一次性投资费用，因此水厂直接回用滤池反冲废水不仅能够保护环境、节约水资源，还能切实降低水厂的运行成本，提高水厂的制水效益。

## 3. 结论

①给水厂直接回用滤池反冲废水，在回流比不大于 8%的条件下，不会增加后续工艺出水中水质指标超标的风险，且在一定程度上能够提高部分有机物和金属指标的去除效果。

②给水厂长期运行的结果表明，滤池反冲洗废水的直接回用，虽然对进水水质会产生影响，但经过常规工艺的处理后，出厂水水质与不回用相比无明显差异，不用对生活饮用水的水质造成影响。

③实现给水厂滤池反冲洗废水的直接回用，能够在给水厂正常运行的基础上，不增加出水中各项水质指标的超标风险，保证出水水质；且改造简便，一次性投入低，同时能够节约大量的水资源，符合自来水厂节能降耗、保护环境的需要。

**参考文献:**

- [1] 张弓,孙敏,付永华.滤池反冲洗水直接回用对给水厂水质的影响[J].工业水处理,2012,32(4):65-68.
- [2] 费霞丽,崔福义,吴灿东.净水厂生产废水回用对供水水质的影响[J].环境污染与防治,2006,28(1):8-10,20.
- [3] 徐勇鹏,朱世俊,崔福义.连续回流生产废水对净水厂出水水质影响的中试研究[J].哈尔滨工业大学学报,2016,48(8):55-60.
- [4] 王占生,刘文君.微污染水源饮用水处理[M].北京,中国建筑工业出版社,1999.
- [5] 徐勇鹏,何利,崔福义,王志军.回用净水厂生产废水强化低温低浊水的混凝效能[J].中国给水排水,2011,27(7):55-58.

---

作者简介: 陈卓华(1989- ), 男, 广东东莞人, 助理工程师, 从事给水处理工艺研究。

电话: 18929228928

E-mail: [czhbomb@163.com](mailto:czhbomb@163.com)

## 南方某市水厂液氯切换为次氯酸钠期间的生产实践

邓福华, 张云翼, 朱争亮, 刘序铭, 董玉莲

(广州市自来水公司, 广东 广州 510160)

**摘要:** 通过次氯酸钠切换期间的水厂生产实践, 对水厂出厂水及其供水范围内管网水中的微生物指标及消毒副产物风险指标进行研究, 结果表明, 消毒剂由液氯切换为次氯酸钠后, 次氯酸钠消毒后出厂水及管网水微生物指标符合国标要求, 三氯乙醛及三氯甲烷的含量较切换前有所下降, 次氯酸钠消毒时相关消毒副产物的生成量与液氯消毒时相近。

**关键字:** 次氯酸钠、微生物安全性、消毒副产物、三氯乙醛、三氯甲烷

The production practice of during switching of sodium hypochlorite in southern water plant

Deng Fuhua、Zhang Yunyi、Zhu Zheng Liang、Liu Xuming、Dong Yu Lian

(Guangzhou Water Supply Company, Guangzhou 510160)

**Abstract:** Through the water plant production practice during the switching of sodium hypochlorite, the risk index of the disinfection by-products and the microbiological indicator of the water in the water plant and the water supply was studied. The results show that the switch by liquid chlorine disinfectants for sodium hypochlorite, the content of chloral and chloroform in waterworks off-work water and pipe water is slightly dropped before switching. When sodium chlorate is disinfected, the product amount of the byproduct is similar to that of chlorine disinfection. The microbiological index of the factory water after the disinfection of sodium hypochlorite is in line with the national standard.

**Key Words:** sodium hypochlorite、microbiological safety、disinfection by-product、chloral、chloroform

消毒是保证饮用水微生物安全最关键的环节, 液氯以消毒效果好、成本低、技术成熟等优势在给水中使用最为广泛<sup>[1]</sup>, 但是由于液氯在生产、储存、运输、使用等环节安全风险较大, 目前国内越来越多的自来水厂开始减少液氯的使

用,进而寻求更加安全有效的消毒剂<sup>[2]</sup>。由于次氯酸钠消毒具有安全性较高、投加设备简单的优势,使用次氯酸钠替代液氯消毒已成为供水行业的趋势<sup>[3-4]</sup>。

南方某水司下属的各水厂原采用液氯消毒,现已全面切换为采用次氯酸钠消毒。水厂使用液氯/次氯酸钠进行预氧化和消毒过程中,会产生的氯化消毒副产物主要包括有三氯乙醛、三氯甲烷和三氯乙酸等<sup>[5]</sup>。本文通过次氯酸钠切换期间的水厂生产实践,在切换前后连续监测水厂出厂水及其供水范围内管网水中的微生物指标,连续监测出厂水及管网水中的三氯乙醛及三氯甲烷等消毒副产物风险指标,探讨次氯酸钠消毒对出厂水及管网水的水质安全性影响,为水厂使用次氯酸钠替代液氯消毒提供技术支持。

## 1 切换期间水厂情况介绍

### 1.1 水厂运行情况

南方地区某水司目前在用水源共有3个,各水源水质略有不同,水质基本达到《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)II类限值。以W江为水源的西部水厂采用混凝沉淀过滤液氯消毒常规处理工艺;以B江为水源的南部水厂采用混凝沉淀过滤液氯消毒+臭氧活性炭深度处理工艺;以D江为水源的东部水厂采用生物预处理+混凝沉淀过滤液氯消毒常规处理工艺;各水厂均采用聚合氯化铝为混凝剂,消毒剂投加量在2.0~3.0 mg/L的范围内(按有效氯计算)。切换期间各水源主要水质指标如表1所示。

表1 各水源主要水质指标

项目 采样地点	水温	浑浊度	溶解氧	氨氮	耗氧量	化学需氧量
单位	℃	NTU	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
W江原水	27.0	19.1	7.5	<0.05	1.5	5.5
B江原水	26.6	11.4	5.3	0.18	1.9	5.8
D江原水	28.2	35.2	3.5	0.29	2.4	5.4

备注:切换期间气温24~30℃

### 1.2 监测方法

下属多间水厂在同一时期将消毒剂由液氯切换为次氯酸钠,在各水厂进行次氯酸钠切换期间,间隔固定时间进行连续采样监测,切换前采用液氯消毒,每1

周进行一次样品采集,连续采集2次样品,切换后采用次氯酸钠消毒,每3天进行一次样品采集,连续采集4次样品,样品采集地点为各水厂出厂水监测点及其供水范围内有代表性的管网水监测点,检测样品中相关消毒副产物含量。同时,各水厂按照切换计划,每4小时留取1个出厂水样品,检测菌落总数和总大肠菌群指标。

### 1.3 检测项目与方法

三氯乙醛、三氯甲烷等消毒副产物采用吹扫捕集/气相色谱-质谱仪按照 GB/T5750《生活饮用水标准检验方法》进行检测。菌落总数采用平皿计数法、总大肠菌群采用酶底物法按照 GB/T5750《生活饮用水标准检验方法》进行检测。

## 2 结果与讨论

### 2.1 各水源水厂出厂水及管网水三氯乙醛检测结果及分析

表2 各水源水厂出厂水及管网水三氯乙醛检测结果(单位:  $\mu\text{g/L}$ )

时间 采样地点		切换前(液氯)		切换后(次氯酸钠)			
		前2周	前1周	第2天	第5天	第8天	第11天
西部 水厂	出厂水	4.2	3.2	2.5	3.8	3.1	2.9
	管网水	5.2	3.4	4.1	3.7	2.5	4.7
南部 水厂	出厂水	2.5	6.1	3.4	3.7	4.5	2.3
	管网水	4.0	4.3	3.9	3.3	4.2	3.0
东部 水厂	出厂水	5.8	3.2	4.3	3.1	3.2	5.1
	管网水	7.7	5.3	3.1	5.5	4.5	7.3

W江水源水质较优,下属西部水厂采用常规处理生产工艺,次氯酸钠切换后,水厂出厂水三氯乙醛检测平均值由 $3.7\mu\text{g/L}$ 降低至 $3.1\mu\text{g/L}$ ,最高值由 $4.2\mu\text{g/L}$ 降低至 $3.8\mu\text{g/L}$ ,分别下降了16%及9%;管网水三氯乙醛检测平均值由 $4.3\mu\text{g/L}$ 降低至 $3.8\mu\text{g/L}$ ,最高值由 $5.2\mu\text{g/L}$ 降低至 $4.7\mu\text{g/L}$ ,分别下降了12%及10%。

B江水源水质良好,下属南部水厂采用臭氧-生物活性炭深度处理与常规处理相结合的较先进生产工艺。次氯酸钠切换后,水厂出厂水三氯乙醛检测平均值由 $4.3\mu\text{g/L}$ 降低至 $3.5\mu\text{g/L}$ ,最高值由 $6.1\mu\text{g/L}$ 降低至 $4.5\mu\text{g/L}$ ,分别下降了19%及26%;管网水三氯乙醛检测平均值由 $4.2\mu\text{g/L}$ 降低至 $3.6\mu\text{g/L}$ ,最高值由 $4.3\mu\text{g/L}$ 降低至 $4.2\mu\text{g/L}$ ,分别下降了14%及2%。

D江水源水质良好,原水氨氮偏高,经预处理后氨氮可降低至0.5mg/L以下,下属东部水厂采用生物预处理与常规处理相结合的生产工艺。次氯酸钠切换后,出厂水三氯乙醛检测平均值由4.5 $\mu$ g/L降低至3.9 $\mu$ g/L,最高值由5.8 $\mu$ g/L降低至5.1 $\mu$ g/L,分别下降了13%及12%;管网水三氯乙醛检测平均值由6.5 $\mu$ g/L降低至5.1 $\mu$ g/L,最高值由7.7 $\mu$ g/L降低至7.3 $\mu$ g/L,分别下降了21%及5%。

总体而言,改为次氯酸钠消毒后,采用不同水源及生产工艺水厂的出厂水及管网水中三氯乙醛的检测平均值及最高值均有所降低。国标GB5749-2006中对消毒副产物三氯乙醛的控制非常严格,只有10 $\mu$ g/L,这给自来水厂的生产控制提出了严峻的考验,采用次氯酸钠替代液氯消毒,可减少饮用水中三氯乙醛的生成量,降低消毒副产物水质风险。

## 2.2 各水源水厂出厂水及管网水三氯甲烷检测结果及分析

表3 各水源水厂出厂水及管网水三氯甲烷检测结果(单位:mg/L)

时间 采样地点		切换前(液氯)		切换后(次氯酸钠)			
		前2周	前1周	第2天	第5天	第8天	第11天
西部 水厂	出厂水	0.013	0.010	0.011	0.012	0.012	0.010
	管网水	0.019	0.012	0.009	0.012	0.010	0.013
南部 水厂	出厂水	0.012	0.015	0.010	0.007	0.010	0.012
	管网水	0.014	0.019	0.013	0.011	0.012	0.011
东部 水厂	出厂水	0.021	0.014	0.011	0.013	0.012	0.012
	管网水	0.024	0.016	0.016	0.014	0.013	0.014

次氯酸钠切换后,西部水厂出厂水三氯甲烷检测平均值由0.012mg/L降低至0.011mg/L,最高值由0.013mg/L降低至0.012mg/L;管网水三氯甲烷检测平均值由0.016mg/L降低至0.011mg/L,最高值由0.019mg/L降低至0.013mg/L。

次氯酸钠切换后,南部水厂出厂水三氯甲烷检测平均值由0.014mg/L降低至0.010mg/L,最高值由0.015mg/L降低至0.012mg/L;管网水三氯甲烷检测平均值由0.017mg/L降低至0.012mg/L,最高值由0.019mg/L降低至0.013mg/L。

次氯酸钠切换后,东部水厂出厂水三氯甲烷检测平均值由0.018mg/L降低至0.012mg/L,最高值由0.021mg/L降低至0.013mg/L;管网水三氯甲烷检测平均值由0.020mg/L降低至0.014mg/L,最高值由0.024mg/L降低至0.016mg/L。

总体而言,改为次氯酸钠消毒后,采用不同水源及生产工艺水厂的出厂水及管网水中三氯甲烷的检测平均值及最高值均有明显降低,出厂水检测平均值下降了8~33%,最高值下降了7~38%,管网水检测平均值下降了29~31%,最高值下降了32~33%。三氯甲烷是常见的氯化消毒副产物,采用次氯酸钠替代液氯消毒,可有效减少饮用水中三氯甲烷的生成量,降低水质风险。

### 2.3 各水源水厂出厂水及管网水相关消毒副产物检测结果及分析

表4 各水源水厂出厂水相关消毒副产物检测结果(单位:mg/L)

地点 项目	西部水厂出厂水		南部水厂出厂水		东部水厂出厂水	
	切换前	切换后	切换前	切换后	切换前	切换后
二氯乙酸	0.007	0.007	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
三氯乙酸	0.009	0.006	<0.005	<0.005	0.011	0.010
四氯化碳	<0.0005	< 0.0005	< 0.0005	<0.0005	<0.0005	< 0.0005

表5 各水源水厂管网水相关消毒副产物检测结果(单位:mg/L)

地点 项目	西部水厂管网水		南部水厂管网水		东部水厂管网水	
	切换前	切换后	切换前	切换后	切换前	切换后
二氯乙酸	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005	<0.005
三氯乙酸	<0.005	<0.005	0.005	<0.005	0.011	0.010
四氯化碳	<0.0005	< 0.0005	< 0.0005	<0.0005	<0.0005	< 0.0005

南方地区某水司下属的西部水厂、南部水厂及东部水厂分别采用不同的水源及水处理生产工艺,分别检测其次氯酸钠切换前后的出厂水及供水范围内管网水中氯化消毒相关消毒副产物的含量,结果表明二氯乙酸、三氯乙酸及四氯化碳等消毒副产物含量在切换前后基本保持一致。检测结果显示,消毒剂由液氯切换为次氯酸钠,对相应消毒副产物的含量无明显影响。

### 2.4 各水源水厂出厂水及管网水微生物指标检测结果及分析

表6 各水源水厂出厂水微生物指标检测结果(单位:CFU/ml)

地点 项目	西部水厂出厂水		南部水厂出厂水		东部水厂出厂水	
	切换前	切换后	切换前	切换后	切换前	切换后

菌落总数	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
总大肠菌群	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

表7 各水源水厂管网水微生物指标检测结果（单位：CFU/ml）

地点 项目	西部水厂管网水		南部水厂管网水		东部水厂管网水	
	切换前	切换后	切换前	切换后	切换前	切换后
菌落总数	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出
总大肠菌群	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出	未检出

次氯酸钠切换期间各水厂出厂水余氯均控制在 0.5mg/L-1.2mg/L 的范围内，管网水余氯均控制在 0.05mg/L-1.0mg/L 的范围内，消毒剂投加量（以有效氯计算）在切换前后基本保持一致，汇总分析次氯酸钠切换前后各 3 天的出厂水及管网水微生物指标检测数据，菌落总数及总大肠菌群均为未检出。结果表明，次氯酸钠与液氯消毒均能达到良好的消毒效果，切换使用次氯酸钠消毒后出厂水及管网水余氯控制稳定，消毒效果满足国标要求，出厂水及管网水微生物指标检测结果均符合国家标准。

### 3 结论

（1）切换使用次氯酸钠消毒后，水厂出厂水及其供水范围内管网水余氯控制稳定，微生物指标检测结果均符合国家标准，使用次氯酸钠消毒时消毒效果满足国标要求。

（2）水厂消毒剂由液氯切换为次氯酸钠后，出厂水及管网水中三氯乙醛、三氯甲烷两种氯化消毒副产物的检测平均值及最高值均略有下降，饮用水中相应消毒副产物的风险有所降低。

（3）切换为次氯酸钠消毒后，出厂水及管网水中二氯乙酸、三氯乙酸及四氯化碳等氯化消毒副产物的含量基本保持一致，检测结果显示，消毒剂的改变对相应消毒副产物的风险无明显影响。



参考文献:

- [1] 张春雷, 许光, 王俊波等. 消毒药剂氯气和次氯酸钠的比较[J]. 城镇供水, 2014 (2): 34-37.
- [2] Shaydullina G M, Sinikova N A, Lebedev A T. Reaction of ortho-methoxybenzoic acid with the water disinfecting agents ozone, chlorine and sodium hypochlorite[J]. Environmental Chemistry Letters, 2005, 3(1): 1-5.
- [3] 王林, 吴纯德, 张积洋等. 次氯酸钠应用于南方地区二次供水安全消毒的研究水处理技术. 2012,38(11):107~111
- [4] 秦晔. 次氯酸钠消毒工艺在水厂中的应用[J]. 供水技术, 2014, 8(3): 21-23.
- [5] 朱争亮, 邓福华, 潘铁军, 等. 次氯酸钠替代液氯消毒生成消毒副产物的小试研究. 城镇供水, 2017, 增刊: 227-230

附件页

姓名	邓福华	性别	男	职称	助理工程师
工作单位	广州市自来水公司水质部			职务	水质管理员
联系电话	020-81058561, 13922283064			传真	020-8105855 7
通信地址	广州市荔湾区水厂路1号			邮编	510160
邮箱	13922283064@139.com				

## 强化精细管理 确保安全供水

海丰县供水总公司 陈文华

(2018年9月14日)

为做好安全供水保障工作,根据住房城乡建设部《城镇供水规范化管理考核办法(试行)》([2013]48号)的要求,我公司认真贯彻、扎实开展、多措并举、创新发展、健全制度、完善设施,落实量控和质控。通过几年的实践和运行,规范化管理工作取得了良好效果。同时也积累一些经验,下面就我谈谈一点做法。不妥之处,敬请批评指正。

### 一、公司概况

公司成立于1972年,经过46年的发展建设,现已成为集供水生产、安装服务为一体的国有独资企业,承担着县城及农村供水任务。公司在职员工253多人,内设14个工作部门;设立党总支部,属下5个党支部。目前公司资产总值1.1亿元,综合设计供水能力15万m<sup>3</sup>/d,实际供水量10万m<sup>3</sup>/d,供水面积120多平方公里,输配供水管道DN75以上342公里,用水户10万多户,用水人口50多万人,供水普及率99%,水质达到新《国标》检测项目106项的要求,合格率为100%,满足了人民群众生活用水和工业生产用水需求。

### 二、城镇供水规范化管理工作开展情况

#### 1. 上级高度重视,企业稳步发展

长期以来,省、市、县各级党政非常重视和关心我们供水企业,各级相关领导先后多次到我公司检查指导工作,对水厂运行管理提出了要求,帮助我们解决生产中的实际问题。特别是省水协领导及专家多次深入到我公司水厂、检测中心,对如何加强城镇规范化管理工作作出指导,提出了许多宝贵意见及建议,使我公司各项工作稳步健康推进。

#### 2. 强化水质管理,保障供水安全

##### (1) 水质检测机构健全,分工明确,责任到位

水质管理工作是供水生产运行管理中的一项重要工作,对此我公司对水质检测和监测工作高度重视,设立生产班组、水厂检验、水质检测中心及委托省级

检测机构共四级水质管理，对水源供应、生产过程、出厂水及管网水质、二次供水水质等实行全方位、多层次的管理，以确保每个环节的水质安全达标。

### **(2) 水质检测管理制度健全，执行严格，运行良好**

公司始终把安全水、优质水、放心水放在首位，严格执行上级各项管理规定。除严格执行国家、省、市颁布实施的供水管理的有关法律法规外，公司还先后制定并严格实施有关水质检验、监督、管理的相关制度，建立了《水质检测管理制度》、《供水水质卫生管理规定》、《海丰县城供水事故应急预案》、《水污染（或投毒）事故专项应急预案》等制度。目前水质检测中心专业技术人员 8 人，其中工程师 4 名，助理工程师 1 名，技术员 3 名，配备了日本岛津气相色谱仪、日本岛津原子吸收分光光度计，美国 HACH Eclox™ 型分析毒性仪、北京海光原子荧光光度计、美国酶底物法检测总大肠菌群和耐热大肠菌群、北京中核 BH1216III 型低本底  $\alpha$ 、 $\beta$  测量仪、离子色谱仪等精密仪器和尖端设备。水质检测中心严格执行《实验室资质认定评审准则》，建立了《质量手册》、《程序文件》、《作业指导书》等。通过多年的运行，能够独立承担第三方公正性检测工作，具备了《生活饮用水卫生标准》（GB5749—2006）共 42 项参数检测能力。并于 2016 年 2 月水质检测中心通过广东省质量技术监督局计量认证，取得了 42 项检测指标 CMA 资质认定书。

### **(3) 把好每个环节质量关，层层落实，级级实施**

我公司认真执行国家《生活饮用水卫生标准》的相关规定和要求，对水源水、出厂水和管网水等各个环节严格按照国家规定的检验项目和检验频次进行检验。水质检验、监督实行四级管理。即第一级由生产班组负责，对出厂水浊度、PH 值、二氧化氯共 3 项常规指标进行每小时一次检测；第二级由水厂检验室负责，对出厂水、管网水浊度、色度、PH 值、二氧化氯、臭和味、肉眼可见物、耗氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、菌落总数、总大肠菌群、耐热大肠菌群共 12 项常规指标进行每天一次检测；第三级由水质检测中心负责，对水源水、出厂水、管网水 42 项常规指标每月检测一次，对管网水 12 项常规指标每月至少检测两次，检测的管网点共有 20 多个；第四级定期委托省级检测机构对出厂水进行一年两次 106 项指标检测。出厂水水质合格率达到 100%，管网水水质综合合格率均达到 99% 以上。

#### **(4) 水质检测报告及时报送，对外公布，接受监督**

我公司严格按照上级的要求，结合实际，制订了水质信息上报和定期发布制度，每月定时在广东省集中式供水信息管理系统报送原水、出厂水、管网水等各类水质检测报告，并每月通过公司微信公众号及政府网站向社会公开发布出厂水水质检测报告，自觉接受社会监督。

### **3. 加强运行管理，确保安全达标**

#### **(1) 净水工艺设施完善，运行良好**

我公司拥有两座水厂，综合日供水能力15万立方米。其中一座为拦河坝水厂，日设计生产能力为6万立方米，水源取于红花地水库，制水工艺完善，设有絮凝反应池、平流式沉淀池、虹吸过滤池等制水工艺。另一座为青年水厂，日设计生产能力为9万立方米，水源取于青年水库，制水工艺完善，设有絮凝反应池、平流式沉淀池、V型滤池等制水工艺。水厂定期对净化设施清洗，定期检测滤砂，保持净水设施清洁、完好。水厂投加装置和消毒设施完善，配套活性炭、高锰酸钾等水质应急处理装置。两水厂取水管道都实行全封闭直接到水库取水。水厂设备、设施完好、运行良好，出厂水水质优良。

#### **(2) 严格运行量控质控，水质达标**

水厂严格执行公司制定的水厂运行量控制制度和生产质量控制操作规程，每个处理单元都设置关键控制点和量化水质质量控制指标。对原水、待滤水、滤后水、出厂水水质实行24小时在线监测，使各项指标控制在规定的范围内，保证出厂水合格率达到100%。出厂水水质数据实时传送，随时可通过手机端了解水质情况。实施水质在线监测，不但能控制各个环节的水质指标，而且为净水处理提供药物投加的依据，降低生产药耗，达到量控、质控的目的。

#### **(3) 严格索证及验收制度，药剂合格**

我公司建立了一套严格的采购验收制度。凡水厂采购的净水材料和药剂等涉及饮用水卫生安全的产品，采购前都向供货商索取省级以上人民政府卫生行政主管部门颁发的卫生许可证、生产许可证和产品合格证书。每次采购后使用前，都必须经过水质检测中心的严格质量检验，检验合格后方可使用。凡无卫生许可证、产品合格证或经验收不合格的产品，一律禁止使用。

#### **(4) 严格保养维护制度，设备完好**

水厂制定了供水设施和设备日常保养、定期维护和大修三级维护检修制度，每台设备都落实专人管理、专人负责，每日对各项设备和设施巡查，每逢周一会诊一次作全面检查，每月进行一次维护和保养，并建立各类工作台账。多年来，水厂设备运行正常，故障率低、维护维修成本低，设备完好率高。

#### **(5) 严格交接班制度，工作到位**

水厂交接班人员提前 15 分钟进入水厂，在各自的生产岗位当面交接，查看核对原始记录，巡视、了解生产运行情况及工作台账。并坚持“三不原则”，即水质不好不交接，情况不明不交接，卫生不好不交接。交接班做到交接“五清”，即看清、讲清、问清、查清、点清，双方一致认为交接清楚无疑问，在交接班记录上签字后完成交接。

#### **(6) 应急机制健全，责任到位**

第一，建立安全生产管理制度和各类应急预案。我公司根据生产实际，建立了《安全生产管理制度》、《各岗位责任制度》、《水厂巡回检查制度》、《水厂交接班制度》、《安全防护制度和事故报告制度》、《安全生产事故应急预案》、《水厂电气设备事故应急预案》、《供水抗旱抢险应急预案》、《“三防”应急预案》、《反恐应急预案》、《地质灾害的应急抢险方案》等制度。定期组织水厂员工进行各类事故应急演练，提高安全生产应急能力。

第二，落实安全生产责任制。在每年年初公司下发了关于安全生产的第一号文件，明确全年安全生产目标任务和要求，把安全生产工作放在首要位置来抓。同时严格执行“逐级负责、分层管理、岗位落实”的安全管理机制，每一年公司与政府签订安全生产责任书，与各部门签订《安全生产责任书》，各部门负责人与班组长签订安全生产责任书，班组长与班组成员签订责任书，层层分解、责任落实，人人负责。同时建立了“依法、严格、科学”安全生产问责机制，对在生产过程中失职渎职行为予以严厉追究，有效防止各类事故的发生。

第三，加强水源巡视和防护。为确保饮用水源的安全，建立了网格化管理机制，在水源点、水厂取水口等重点区域都设置水源防护设施。每小时对原水生物观察池进行一次巡视，并做好巡视记录。水质检测中心配备水质毒性仪，可以短时间内快速检测水中有毒有害物质，并不定期对水源水进行检测。水厂厂区各重

要地段和重点场所还设有闭路电视监控系统，并配备、保安人员对水厂进行 24 小时安全巡视。

第四，供水保障能力强。在应急保障方面，我公司采取多项措施：两水厂实现联网互通供水，一旦城区发生重大供水安全事件，可由另一水厂向城区供水，保证县城区居民生活用水需求。水厂水源有较大保障，目前县城三个供水源，第一水源为红花地水库，第二水源为青年水库，第三水源为公平水库（作为县城备用水源）。拦河坝水厂和青年水厂取水源都有全封闭专用管道，直接将原水输送到水厂，避免了沿途上的污染。公司还制定了突发水质事故的处置措施和相应的处理方法，建立应急指挥部及应急救援队伍，明确分工和落实责任。各类应急物资和设备储备充足，药剂储存、防护措施到位，安全防护预案都上墙。如在盐酸储存仓库设置有喷淋器、消防栓和防泄漏围堰，一旦泄漏能及时处置。拦河坝水厂、红花地取水泵站及青年水厂都相应配置了应急备用电源，实现双电源供电，极大地提高了应急保障能力和抗灾能力，确保安全供水。

#### **(7) 注重员工培训，形式多样**

我公司非常重视员工教育培训工作，凡新上岗的员工，一律参加培训，经考核合格，方可给予上岗。每年组织专业人员到外地参加培训学习，参与省计量协会举办的培训班，参加县组织的安全生产培训班，以及邀请专家到公司为管理人员开展有关水务宏观战略、企业文化、管理实务及水务标准化、流程化管理、管理者角色自我认知与人才培养选拔等内容的培训。以及针对干部职工各个岗位，如对水质检验、电工、净水、抄表、安装等岗位进行技能培训，不断提高干部职工管理水平和岗位技能。并实行持证上岗，尤其对电工等特种工种，没证不得操作。目前我公司现有给排水、水质检测、机电、电工等各类专业技术人员共 55 人。

由于管理到位、预防到位、责任到位、措施到位，安全得到保障。我公司在 2016 年全国“安康杯”劳动竞赛活动中荣获“广东省优胜单位”称号。

### **4. 实施科学管理，降耗增效明显**

#### **(1) 建设智慧水务**

为进一步提升企业管理水平，近几年来，公司确立以信息技术为手段，坚持以“科技兴水”为主题，积极推进信息化建设，逐步实现“智慧生产、智慧建设、

智慧经营、智慧服务、智慧管控”。一是建立供水远程监测系统。在各用水区域及水厂设立监测点进行数据采集，对管网水压、出厂水流量、水池水位、出厂压力、水质以及加压泵组、配电设备、消毒设施的运行状态等进行远程监测，科学指挥各水厂启停供水设备，保障供水压力平衡、流量稳定。及时发现和预测爆管事故的发生，对降低供水产销差起到了很大的帮助；二是建立工程报装业务管理系统。在办理用水业务过程中的客户申请、查勘设计预算、配表、安装施工、工程验收和结算等实施自动流转方式，实行网上办理、网上审批，进一步提升公司整体管理和服务水平；三是建立器材仓库信息化管理系统，保证仓库管理各个环节数据输入准确，实现高效器材查找追溯和实时的盘点功能，摆脱费时费力的传统仓库管理模式，有利于提高管理的工作效率；四是建立智能手机GPS抄表模式。实施智能手机抄表，实时掌握抄表员的工作状态，实现抄表管理科学化、规范化、智能化、程序化，极大地提高工作效率和服务水平，降低企业的生产经营成本。

### **(2) 严格水表管理**

从水表采购申请、审批、验收入库到水表的送检、出仓、安装到用户、登记造册等都有一套严格操作流程和规章制度。新使用的水表送技术监督计量检测部门检定，合格后方可安装。至2017年底，我司总表户数为103457户，抄表到户率达到95.04%。

### **(3) 多举措降漏损**

为降低供水管网漏失率，提高企业的社会效益和经济效益。我们对降低漏损采取了措施：一是加强内控管理。按照“指标量化、责任到人、加强考核、重奖重罚”的原则，在年初制订内控指标，如送水计划、漏损率、水费回收率等。特别抓抄表营销，对抄表员落实抄表考核制度，将交费户数、水费收入等指标与其个人绩效工资挂钩；二是加强表务管理。成立表务管理组，对每个水表运行情况实行全方位的监督，定期抽查抄表是否到位，工作是否到位，任务是否完成。对抄表不到位，采取扣罚其绩效工资。特别对用水变化较大的水表进行逐一核实，做到户户过关，表表核对，查出问题，及时处理；三是有规划的加大管网升级改造力度。按照“先易后难、先重后轻、先大后小”的原则分步实施。特别是把普通灰口铸铁管改造为新型、环保管道。以及采取“以改代修”的办法，即用区域改造代替频繁维修，逐步更新县城及农村缺水片的管网，使管网布局逐步趋向合

理化、科学化；四是把好水表计量关。水表计量精度的大小直接影响到企业经济利益，更是直接关系到企业正常运营和快速健康发展。我们对使用年限超过 6 年的水表一律给予免费的更换，对有疑问的水表采取不定期校验。2015 年—2017 年共更换水表 3 万多个；五是加大查偷力度。联合县公安机关建立警务室，加强供水巡查，采用“白天查与夜晚查、拉网普查与重点查、查水费单据与查水表用量”的“三结合”工作方法，对用户用水情况进行全面普查，对各类违章用水行为进行严厉查处。同时实行举报盗用水和破坏供水设施奖励制度，提高广大用户和公司员工举报偷漏水的积极性。2015 年度-2017 年共查处违章用水 160 宗，补收了一定的水费，挽回了经济损失；六是建立和实施管网检漏制度，加强管网巡查，及时处理漏点，提高管网漏水抢修及时率，2015-2017 年共查出漏水点 1057 处。通过抓精细化管理，有效降低漏损，达到降本增效的目的，提高企业经济效益。

#### **(4) 加强管网规划与维护**

为构建安全、可靠、经济的供水系统，合理调配水资源，根据县城总体规划的要求，以“保障供给、统一规划、合理配置、高效利用”为原则，委托省城乡规划设计研究院编制《海丰县中心城区给水专项规划》。在日常管理上，采取措施加强管网维护，制定管网日常巡视检查制度、管道维护检修制度、管网末梢冲洗制度、管网末梢冲洗水质检测制度等，形成了一套明确分工、责任到人、监督落实、检查考核的完善管理体系。每季度对供水管道进行一次冲洗、排污。在冲洗、排污前后都对末梢水质进行检测，并做好冲洗记录，使管网水合格率达到 99%以上；建立调度系统，按规范要求结合管网实际情况设立测压点、水质监控点、大用户流量监控点，实时采集管网水质水压水量、阀门状态信息等，及时对管网运行情况进行分析，确保终端用户压足量够质优。

### **5. 拓展服务内涵，提升服务品质**

#### **(1) 增强服务能力**

精心构建供水服务体系、建设一支高素质的管理队伍、打造优质文明供水服务品牌是我公司长期的重点工作。围绕“优质供水，诚信服务”的经营理念，建立了《服务承诺制度》、《用户服务管理制度》、《用户投诉处理管理办法》，不断提高供水服务质量。在 2016 年 4 月建设了短号码服务热线电话 96968，实现了



“一个窗口统一受理，一个声音统一对外，一个号码统一服务”的服务目标。2016年7月建设供水公众微信平台推进建设支付宝、微信缴费系统，方便群众缴费。以及通过微信公众号可查询水价、水质、供水信息，以及报修报漏、互动反馈等。由于服务到位、工作主动，得到群众的好评和上级的肯定。2015年，我公司服务大厅被广东省总工会授予“五一巾帼奖”和“工人先锋号”，被广东省妇联授予“巾帼文明岗”，以及被汕尾市委宣传部授予“学雷锋活动示范点”称号。

## **(2) 提升服务效能**

一直以来，我们把企业行风建设作为头等大事来抓，切实转变观念、转变作风，努力提高管理水平、工作效率和服务质量，优化供水环境，为群众排忧解难，解决了供水实际问题。多年来，无论是通过政府热线、市民网转来的群众投诉还是供水服务热线接报的投诉，我们从用户的角度出发，第一时间深入现场了解情况，及时处置。如用户报漏，接报后抢修人员2小时内达到现场组织抢修。如对于停水面积较大或停水时间超过2小时的，及时通过微信平台发布停水通知。对于已处理、办结的来件向来件人反馈，作出答复，做到处理及时率达到100%。在县每年开展行风评议和万众评股室活动中，得到上级机关团体及群众一致好评，满意度逐年提高。

## **(3) 主动接受监督**

我们通过服务窗口、热线电话、政府民生热线、短信、微信等多种形式，广泛听取各方对我司供水服务的意见和建议，不断完善服务机制。主动宣传公司有关经营理念、用水常识和政策法规。以及通过微信公众号、政府网站等形式及时向公众发布水质、水压和停水等信息，以优质的服务赢得了政府和群众的认同和赞誉。

# **三、二次供水管理工作情况**

## **1. 加强管理制度建设**

根据《住房城乡建设部 国家发展改革委 公安部 国家卫生计生委关于加强和改进城镇居民二次供水设施建设与管理确保水质安全的通知》（城建[2015]31号）的要求，我县出台了《海丰县生活饮用水二次供水管理办法》《海丰县生活饮用水二次供水技术规程》《海丰县生活饮用水二次供水管理“三定”方案》等，明确各职能部门职责，对二次供水进行统一规范、有效管理。

## 2. 加强二次供水规范化管理

首先从设施建设上抓起，严格二次供水设施规划、设计。在设计上，二次供水设施实行独立设置，不与非生活饮用水（如：消防用水、绿化用水等）相联通，水箱溢流管、排污管与排水管断离相联，不直接相连。使用气压罐、上水泵等设备，补气或气压罐在进气孔处安装自动空气净化装置。严格按照设计要求施工，并加强工程监理，保证施工质量；其次建立完善《二次供水卫生管理制度》、《二次供水设施卫生管理制度》《环境卫生管理制度》《水箱清洗制度》《涉水产品采购索证制度》《生活供水系统安全运行管理规程》等相关制度。二次供水管理单位建立水压、水量、清洗、维护记录等各类工作台账，做好日常管理；三是在维护管理上，完善管网，优化整合区域内二次供水设施。采用水池+变频控制泵区域集中加压供水方式，对较大面积统一加压供水；四是加强清洗消毒。严格按照国家关于城市供水质量管理的有关规定，要求每半年不少于一次的清洗消毒，所使用的清洗消毒剂要求应是经省级以上卫生行政部门批准的合格产品，二次供水水质符合国家《生活饮用水卫生标准》。

## 3. 加强卫生监督及培训

为保障二次供水水质，县卫监所加大监督监测力度，定期抽查水质，加强监测，定期组织二次供水管理人员卫生知识培训，并要求清洗消毒人员取得健康证明和卫生知识培训合格证后方可上岗。

## 4. 加强应急处理及安全防护

为切实加强二次供水安全的管理，各二次供水管理单位建立《二次供水突发水质污染事件应急预案》等突发公共卫生事件应急预案，落实生活饮用水污染事故的值班、报告、应急处理制度，形成有效的应急救援机制。同时订立安全保卫制度，实行封闭式管理，增设视频监控系统，做好各项安全防护措施。

## 5. 加强服务与信息公开

各二次供水管理单位订立服务制度，公开服务电话，设立信息公开栏，将水质检测报告、清洗储水池及维护停水提前通知等在信息栏上公开。并做好用户用水服务，对用户用水出现问题及时处理。

同志们，在实践中我们深刻体会到：城镇供水规范化管理工作是一项长期的、

艰巨的任务，并非一朝一夕就能完成，必须坚持做到高度重视，认识到位;必须坚持一把手亲自抓、负总责，领导到位;必须齐抓共管，工作措施落实到位，必须落实常态化、制度化，监督到位，才能把规范化管理工作不断推向新的发展阶段。总之，在过去的工作中我们付出了辛勤的汗水和不懈努力，也取得了一定的成绩，但与上级的要求还有一定的差距，我们将以这次会议为契机，虚心接受各位领导和兄弟单位的宝贵意见和建议，在今后的工作中继续努力，乘势而上，促进我公司规范化管理工作再迈新台阶，再上新水平。

## 浅谈中小型老水厂技改及生产管理提高水质的对策

黄益坤 胡家乐 胡腾一

**摘要:** 文章介绍了清远市供水拓展有限责任公司七星岗中小型老水厂如何运用技改及生产管理面对水源污染日益严重和供水设备设施逐年老化的经验,使水质符合《生活饮用水卫生标准》GB5749-2006的要求。典型案例,以供参考。

**关键词:** 中小型老水厂; 技改; 生产管理

随着经济发展和城市人口的不断增加,水厂设施设备比较老旧再加上现有产能不足,长期满负荷运行,造成设备设施维护维修工作量大,各种安全隐患的防范与排除任务十分艰巨,再加上目前城市中多水厂联网供水的格局下,既要供水产量保持高位运行又要确保供水安全,水厂的生产运行与安全管理工作将面临严峻的挑战。本文以清远市供水拓展有限责任公司七星岗水厂如何通过技术改造及生产管理提高水质为例,提出一些“土办法”与大家探讨。

### 一、七星岗水厂概况

七星岗水厂是中小型常规处理工艺水厂,是清远市区唯一的水厂。该水厂分为一、二两期建设,其中:一期工程建于1989年,设计产能为6万立方米/日,主要处理工艺流程为:静态混合器+回转式隔板絮凝池+斜管沉淀池+虹吸滤池。二期工程建于1994年,设计产能为10万立方米/日,主要处理工艺流程为:静态混合器+穿孔旋流絮凝池+斜管沉淀池+双阀普通快滤池。

### 二、技术改造措施

七星岗水厂始终贯彻落实公司“安全第一、服务第二、效益第三”的指导思想,将安全工作放在首位,通过技术改造,确保水厂设备设施、水质的安全。并加强过程水管理,节能降耗。以下是七星岗近年来一些典型的“土办法”改造案例:

#### 1. 更换斜管,提升沉后水质。

沉淀池斜管运行多年后,会出现表面老化脱落、斜管表面积泥严重、沉淀效果下降等问题,对水质保障工作造成了影响。为保证沉后水浊度,于2014年和2015年分别对二期制水的两组沉淀斜管实施了更换,并全面对斜管支架进行维

修加固，使沉后水质和安全性能都得到了全面的提升。根据日常检测数据所示，更换前沉后水平均浊度约为 2.61NTU, 更换后沉后水平均浊度约为 2.09NTU，使沉淀池满负荷的情况下出水浊度较更换前下降约 20%。同时购置了一台吸泥机，定期对斜板表面的积泥进行清理，进一步确保了沉淀池运行效果和斜板运行安全。

## 2. 抑制藻类生长，降低自用水。

每年的 4-10 月，水厂构筑物内藻类繁殖非常迅猛，一个昼夜可长达近 1 米。其会产生藻毒素，影响出水水质；堵塞斜管出水口和滤料。虽在原水进入水厂时投加了二氧化氯消毒剂抑制藻类的生长，但藻类产生耐药性之后，藻类生长趋势出现反弹。用人工进行打捞时，会有相当一部分藻类进入滤池，既缩短了滤池的过滤周期也延长了滤池的反冲洗时间。

为抑制藻类生长，同时考虑到原水含藻类、池组的清洗周期和阳光方面等问题，可制造大型遮阳棚解决此问题。但商家索价约 60 万元，且后续维护费用亦较为昂贵，对中小型水厂而言无疑是个沉重的经济负担。为此，再次开展实地勘察，最后决定采用在沉淀池表面覆盖 PVC 波纹板遮盖，再用镀锌钢管压实 PVC 波纹板，使藻类得到有效控制。选用此方法，PVC 板耗费才 6 万元左右，既节约了一大笔资金，又达到了抑制藻类生长和节约自用水的目的。

## 3. 浸泡滤头，提高水量。

七星岗水厂一期滤池为虹吸滤池，反冲洗方式依靠水位差压力进行自动冲洗，反冲洗强度为  $15\text{L}/(\text{s}\cdot\text{m}^2)$ ，反冲洗频率约为每 16 小时一次；采用短柄滤头，滤缝为 0.4mm；滤池厚度为 780mm。在 2018 年 4 月，滤池反冲洗效果出现明显下降，初步判断为滤头出现堵塞。最后对一个滤池进行局部开挖检查滤头，发现滤头滤缝被一些絮状物体阻塞所致。滤头盖内部布满了深褐色物质，其中很多细丝状物质形成粘液层，堵塞了滤头的出水缝隙。经分析鉴定为藻类。

就如何杀灭藻类疏通滤头的事宜，水厂分别使用不同浓度的氯化钠、氢氧化钠和盐酸进行浸泡滤头试验。经过对比和商讨，最终排除了会对构筑物产生腐蚀和可能导致水质产生咸味的盐酸和、氯化钠，选用了 2% 氢氧化钠溶液对每个滤池实施浸泡除藻。

浸泡池组步骤：选定滤池并排干池水→按 2% 稀释氢氧化钠溶液（约  $8\text{m}^3$ ）

→注入滤池→浸泡 24 小时→中和浸泡液(用 5%-10%盐酸中和,将 pH 值降至 8.5 以下)→冲洗滤池→滤池投入运行→运行监测及数据分析。

全面实施浸泡后,反冲洗出水量明显提升,滤池运行周期较浸泡前延长了近一倍,水量得到了提升。

#### 4. 增加二次微絮凝工艺,改善过滤效果。

汛期和低温低浊时,沉后水容易出现飘矾现场,继而增加滤池负担,影响滤后水的水质。为提高滤后水反应,利用二次微絮凝工艺的接触过滤作用可进一步降低滤后水浊度。二次投矾的投加点设置于沉淀池与滤池之间,即沉淀池出水槽的跌水处。二次投矾的投加量较小,一般为 0.2~0.5mg/L。考虑到操作方便,七星岗水厂二次投矾采用医用输液管点滴方式实现,并通过盛矾容器液面下降速度进行简单定量投加。通过二次微絮凝工艺,有力保障滤后水浊度。

#### 5. 改造盐酸库房,消除安全隐患。

二氧化氯用于生活饮用水消毒,常采用的是氯酸钠与盐酸反应制取二氧化氯与氯气的混合液对出厂水进行消毒。而盐酸是一种易挥发、强腐蚀性、有刺激气体的化学物质,水厂如果对盐酸的危害认识不足而贮存不当,会导致贮药间腐蚀严重,出现严重安全隐患,给公司造成很大的经济损失。

七星岗水厂用于放置盐酸储罐的储存间,是后来扩建,由于没有足够的建设空间,所以在建设时没有设立应急中和池,如果储罐发生爆裂,将对附近设备、设施的安全构成极大威胁,最严重的情况可能会迫使水厂停产。为了提高盐酸储存、使用期间的安全,水厂对盐酸储存间实施了一下改造:

(1) 加固储存间:在储存间外墙灌注一个高 0.8 米的钢筋混凝土抱箍,作用是增强砖墙的抗剪能力,避免由于储罐暴漏所产生的冲击造成砖墙坍塌,至使盐酸外溢。

(2) 在内墙做 0.8 米的防酸内衬,防酸内衬内部空间形成一个约 11 立方的应急储存池,可储存盐酸 11800kg。

(3) 储存间外部低位设置一个 10 立方米的 PE 储罐用作盐酸泄漏收集池,可有效防止一旦罐体破裂时盐酸的溢出。

#### 6. 进行“先降后洗”改造,进一步降低自用水耗。

虹吸滤池反冲洗,是利用高位水箱与滤池内部液面的高度差形成压力差实

现。每次反冲洗前均需将滤池内的沉后水排至反冲洗水箱的水位以下才可以开始反冲洗，因此每个滤池每次反冲洗均需浪费自用水约 10 立方米（待反冲洗滤池的液面高度比反冲洗水箱的水位约相差 1 米，每格滤池面积约为 10 平方米）。

七星岗水厂对一期虹吸滤池反冲洗控制系统进行了先降后反冲洗的改造，即先停止滤池进水，待滤池内水位下降至与反冲洗水箱的水位基本持平时再开启排水虹吸进行反冲洗。具体方法为：通过在排水虹吸真空阀的执行器与中间继电器之间加装延时继电器实施延时开阀控制。通过改造后，滤池每天洗池按 48 组计算，每年可节约自用水 17.52 万立方米，有效地降低了水厂的自用水耗率。

### 7. 优化取水泵组搭配方式，降低生产电耗。

七星岗水厂一级站取水泵组有主泵组 4 台（额定功率：560 千瓦时，额定流量：3170 立方/小时），和 2 套辅助泵组（采取潜水泵与管道泵串联的工作模式。潜水泵和管道泵的额定功率合计为 296 千瓦时；额定流量为 1000m<sup>3</sup>/h）。原最大取水量的泵组搭配为，3 台主泵组+2 台辅助泵组。联网后，常常需要调整水量来适应城市的用水需求，当取水泵大、小切换时，或联网调整水量时，水厂加开辅助泵组的时间也日渐增加。而辅助泵组的运行效率较低，运行时间增加将导致水厂的取水电耗上升。

在保障水质水量的前提下，七星岗水厂将最大取水量的泵组搭配调整为 4 台主泵+1 台潜水泵组，从而有效地降低了低效辅助泵组的运行时间，有效降低了生产电耗（根据设备的额定功率和流量计算，降低了取水电耗约 12.01 千瓦时/千立方），同时也增加了水厂产能。

## 三、生产管理

生产是由人实现的，加强生产管理是必须的。在建立健全公司各项生产规章制度的同时，落实生产责任制，定期组织员工参加生产技能培训和应急演练，不断提高员工的知识水平。不断提高检测能力，对出水进行严格的管理和控制，保证出水达标。

### 1. 建立健全相关制度

规章制度对于规范水厂管理和员工的行为，实现安全稳定生产，具有重大的作用。七星岗水厂以“城镇供水规范化管理”考核为契机，对各类规章制度进行梳理及更新，形成了一套较为全面的管理制度手册。主要如下：

(1) 根据水厂实际，完善七星岗水厂《设备管理制度》。其中包括：设备前期管理、设备使用管理、设备维护保养、设备维修管理、设备台账管理、设备维修流程管理、备用设备管理、备品备件管理、设备改造与更新、设备闲置与报废、设备的基础管理等。建立水厂《主要设备档案》，完善图纸、标识，逐步实现设备流程图、管路图、电路图、现场照片等资料电子化档案。许多工作都是针对水厂实际和员工特点做出的要求，可操作性较强，通过不断加强对制度的执行力，使水厂设备管理水平上台阶。

(2) 根据七星岗水厂危险化学品种类和分布，制定《危险化学品管理制度》和相关操作规程，规范了危险化学品的入库、储存方式和使用、安全注意事项等方面的问题，有效降低了危险化学品，使用过程中的安全风险。

(3) 根据规范化管理要求，制定了《水质管理制度》《内控质量指标》《生产质量控制操作规程》《涉水产品索证及验收制度》，从水质控制目标、控制方法、水质三级检测、原材料质量保障等多方面作出明确规定，有效地提升了生产质量管理水平。

(4) 对原有制度进行完善，如：《交接班制度》《巡回检查制度》《门卫制度》等等。

## 2. 落实生产责任制

在公司的统筹下，根据不同岗位的岗位职能，编制了水厂所有岗位的职责，进一步明确了水厂各岗位员工的权利和责任。并积极推行全员生产责任制，明确所有层级、各岗位人员的生产责任，将操作规程和岗位责任制上墙，并通过加强教育培训、强化管理考核和严格奖惩等方式，建立其生产工作“层层负责、人人有责、各负其责”的工作体系。同时将各岗位职责列入考核制度，直接与员工的绩效工资挂钩。

## 3. 员工的培训

水厂生产是连续的、动态的，需要员工的工作态度、工作技能和应对突发事件的能力相当高。因此，对员工进行教育培训，加强员工的责任心，是非常重要的。



(1) 员工的培训结合水厂实际,注重实效,坚持不懈,以“用到哪,学到哪,急用先学”的原则。通过书面培训、现场实操培训和集中讲课培训的方式,对员工进行技术、技能、态度、安全和应急预案的培训。

(2) 注重对各岗位员工进行水厂工艺、设备、操作三方面交叉综合知识的培训,并在员工中开展讨论,理论结合实际,加深员工对水厂生产的全面认识,为今后的发展,在人才方面打下基础。

(3) 每年进行应急演练,锻炼应急队伍,磨合与相关部门的工作机制。先后进行了水源水油污染、镉污染、氨氮污染、高浊度等应急演练,效果较好,提高了员工应对突发事件的综合能力。

#### 4. 检测手段的提高

认真贯彻落实《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)和《城市供水水质标准》(CJ/T206-2005)的要求,实行三级管理体系:即水厂班组自检、水厂化验室监测和委托第三方机构抽检的三级检测体系,对水源水、过程水、出厂水进行检测和监测,确保水质符合控制要求。水质合格率连续几年达到100%,七星岗水厂也成为第二批106项达标水厂。

#### 四、结语

综上所述,清远市供水拓展有限责任公司积极带领技术人员认真调研,勤于思考,勇于实践,寻求少投入多产出,事半功倍的路子。在水厂技术改造和生产管理上,果断、大胆地采样一些“土办法”,收到了产能高、水质好、节能降耗的收益。

## 智能水表数据管理平台的设计与实现

何锦 林峰 林鑫

(深圳市水务(集团)有限公司, 广东深圳 518031)

**摘要:** 为实现智能水表数据集中管理,提升数据价值,本文结合深水集团智能水表应用现状,探讨建设智能水表数据管理平台,以期进一步深化业务分析,丰富管理手段,提高管理效益和经济效益。

**关键词:** 智能水表; 数据传输; 管理平台

Design and Implementation on Data Management Platform of Smart Water Meter

He Jin, Lin Feng, Lin Xin

(ShenZhen Water (Group) CO., LTD., ShenZhen, GuangDong Province 518031)

**Abstract:** In order to realize centralized data management of smart water meter and increase data value, combining the actual situation about water meter of ShenZhen Water Group, this article explores to construct data management platform of smart water meter. Meanwhile, with the help of data management platform, this article hopes to deepen business analysis further and enrich management means, to improve management benefits and economic performance.

**Keywords:** Smart Water Meter; Data Transportation; Management Platform

### 前言

目前,国内大多数水务企业仍然采用传统的人工抄读方式获取水表读数数据,深圳市水务(集团)有限公司(以下简称深水集团)也不例外。这一方式需要投入大量的人力来应付繁重的抄表工作,而且,水表数据的获取周期时间长,无法及早结算与收回水费,更谈不上掌握用水消费过程,促进企业的营销和客服管理的现代化与精细化。随着信息技术的进步尤其是物联网的快速发展,智能水表在传感、通信、电池、软件等方面的技术日益成熟,从2018年开始,国内智能水表的应用开始进入了爆发阶段,安装数量同比大幅增加。2017年深水集团

在线使用的智能水表只有3万多只，2018年将新增20万只。如何管理不同技术、不同品牌智能水表的庞大数据是水务企业正在面临的一道难题。本文将以太水集团为例，探讨建立智能水表数据管理平台，把不同厂商不同类型的智能水表纳入统一管理，为实现智能水表数据的集中管理及分析利用奠定良好基础。

## 1. 智能水表应用现状

智能水表在我国经历了从无到有、从不完善到渐近完善的发展阶段<sup>[1]</sup>。国内市场上技术成熟的智能水表产品主要有：电子远传水表（脉冲输出式和直读编码式）、预付费IC卡水表、网络阀控水表、数控定量水表，以及射流水表、超声水表、电磁水表等。

### 1.1 数据管理平台现状

太水集团是深圳市属大型国有骨干水务企业，主要负责深圳本地的供排水运营服务。在集团本部，五家区域分公司具体管理各自辖区内的智能水表，共用两套智能水表信息系统。其中，大表在线监控系统用于管理DN40以上的中大口径智能水表，智能计量管理系统则主要负责小口径智能水表的日常运维与数据应用。

而在原特区范围外集团控股的二级供水企业中，智能水表的管理主要依赖于智能水表厂商提供的平台。

太水集团实际上一共运行了超过十个不同的智能水表管理系统。

### 1.2 智能水表现状

智能水表分类众多，从太水集团各个下属单位的应用实践看，依据通信方式的不同，可大致归为以下几类。

一是大口径在线监控水表。这类水表一般是在水表监控设备上安装通信运营商的SIM卡，采用GPRS通信方式传输数据，实现无线信道的高效率共享，传输速率高，接入速度快。表端数据可以通过公网传到管理平台，也能以APN专网的形式完成传输，后者具有非常好的实时性、安全性和稳定性<sup>[2]</sup>。

二是小口径智能水表。这种主要用作小区户表，使用量大，通常会一栋楼或几栋楼共用一个集中器。表端数据由采集器经有线、无线或者 LoRa 自组网方式传至集中器，集中器上安装 SIM 卡以 GPRS 技术上报数据。

第三类是一体式物联网水表。此款水表多为小口径水表，每个水表配备一个 SIM 卡，无需集中器，数据通过通信运营商公网传输。SIM 卡可采用 GPRS，或者从 2017 年开始商用的 NB-IoT 通信技术。NB-IoT 技术作为万物互联网络的一个重要技术<sup>[3]</sup>，支持低功耗设备在广域网的蜂窝数据连接，享有更好的服务。NB-IoT 属于物联网专用通信网络，具有高安全、广覆盖、低功耗、大连接的优势。

### 1.3 存在问题

深水集团由各下属单位自主采购智能水表开展应用，同时，房地产开发商自行建设的智能水表逐渐移交给水务企业管理，造成在线使用的智能水表品牌混杂，种类繁多，技术多样；在数据管理平台建设上没有统一规划，形成各家单位各自为政的局面。这给集团的集约化运维管理增加了难度，存在以下方面的问题：

1) 数据分散存储，没有形成有效的集中管理，更无法对数据进行综合挖掘分析，难以充分发挥数据的价值效应。

2) 每家单位投入一定的人力、硬件资源以及费用去建设功能相近的信息平台，导致系统的重复建设，造成投资上的浪费，没有体现集团一体化的规模优势。

3) 各家单位应用平台不一，有的企业完全依赖于厂商，致使日常业务处理中需用到的平台多达七八家，给抄表工作造成了极大的不便。

4) 对依靠厂商平台的单位而言，智能水表数据需通过公网传入厂商平台，数据的保密性与安全性的保障不足。

5) 没有统一的管理要求与标准，缺乏确立集团一体化管理规范的推动力与抓手。

上述种种困境突显了当前在智能水表应用管理模式上的不足，因此建立全集团统一的智能水表数据管理平台也就显得迫切而重要了。

## 2. 系统设计

建设统一的智能水表数据管理平台,可以实现不同厂商智能水表设备统一管理和数据统一接入,实现数据查询的综合性展示,执行流量信息实时采集、设备状态监测、控制指令下发等远程操作,整合各类智能水表数据,形成统一的智能水表数据资源中心,为各项业务提供标准化数据共享服务,从而实现更有针对性、科学性的动态管理,提升智能水表的管理效率和服务水平。2018年3月,深水集团开始了新系统的设计和开发工作。

### 2.1 系统架构

智能水表数据管理平台采用可伸缩的软件架构,支撑未来高达数百万的高并发要求。系统基于数据中心和分布式数据总线服务的自平衡计算服务集群,通过自动管理的分布式服务,实现实时设备数据流接入和批量大数据运算服务。系统以全分布式方式部署,并能以任意的规模水平扩展,各个模块为无状态模式并支持宕机重启,保证了数据的完整性,从数据库安全、存储安全到协议安全等各层面保证数据的安全性。系统负责数据的采集、处理与存储,并向第三方提供面向接口的数据解决方案,以分布式计算集群来满足性能、可用性、吞吐量的高要求。系统以数据总线服务为基础,通过一组可堆叠、可扩展的分布式服务集群来处理数据流的数据中心服务群,是一个实时分布式数据中心。系统架构如图1所示。

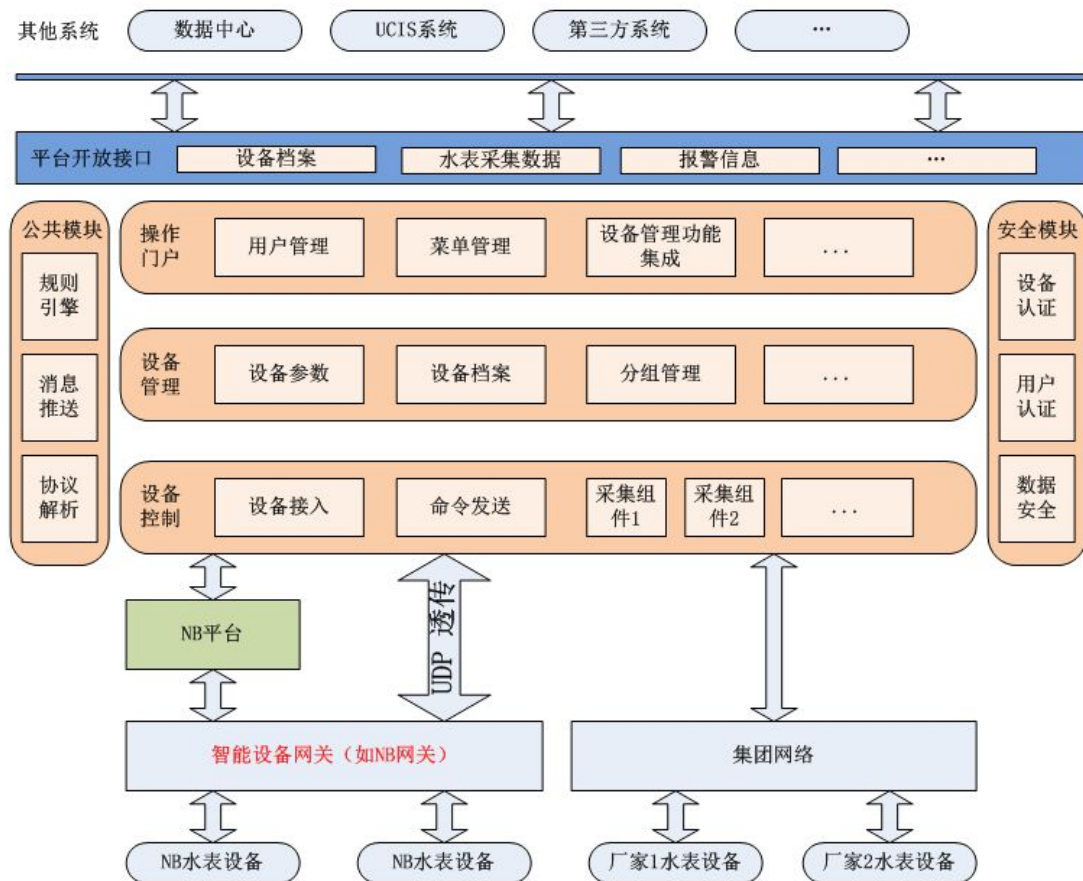


图 1 智能水表数据管理平台系统架构

Fig. 1 Architecture of data management platform of smart water meter

## 2.2 网络拓扑

深水集团在线使用的智能水表从网络应用层面可分为 NB-IoT 水表和非 NB-IoT 水表两大类，二者的通信技术路线有所不同，因此数据传输也会存在差异，这在网络结构上必然有所体现。系统的网络拓扑结构如图 2 所示。

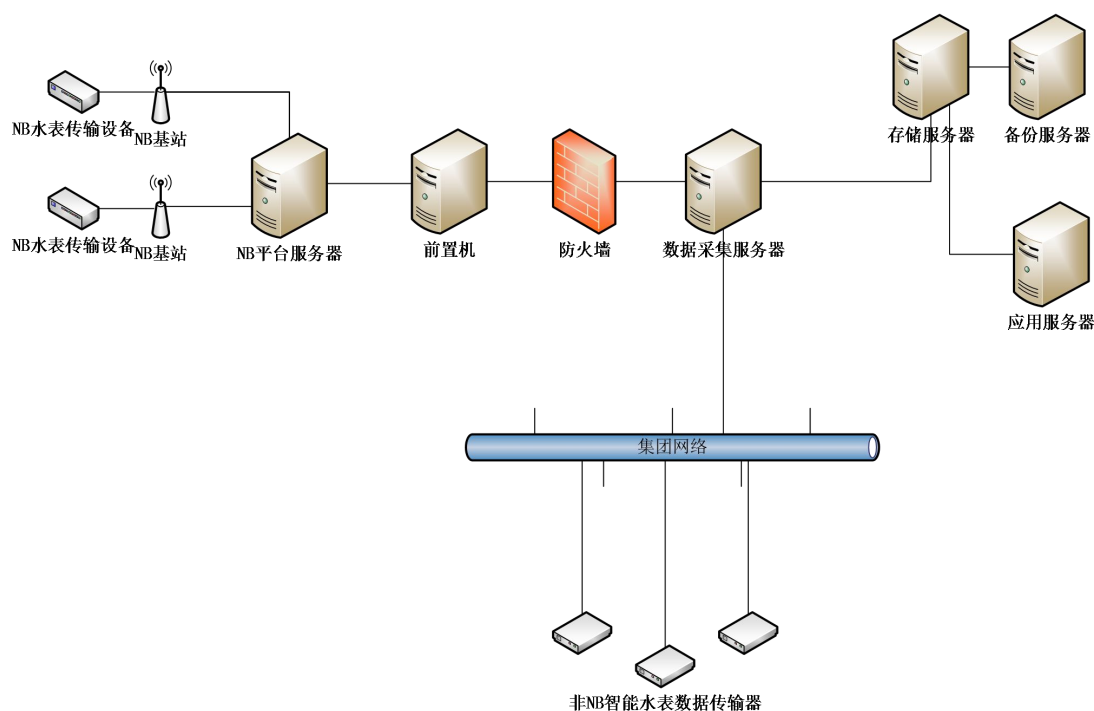


图 2 智能水表数据管理平台网络拓扑结构

Fig. 2 Network topology of data management platform of smart water meter

对于非 NB-IOT 水表，水表数据经过打包处理，根据与通信网络上的应用服务器规定好的通信协议，将包数据传递给 GPRS 无线通信模块，按照预设的路由器静态 IP 及数据通信端口接入 GPRS 网络，实现与应用服务器的透明传输。GPRS 网络以移动运营商提供的 VPN 专网居多，通过拉设一条数据专线提供一个专网接入点，数据安全性好，稳定性高。同时需按统一接口方案所定义的数据格式和功能要求开发通讯组件，部署到采集服务器上，对数据或命令进行解析并以重新打包数据帧的方式与管理平台交互。

而 NB-IoT 水表则需先在 NB 平台注册，申明需要上报和接收数据的能力，开通运行后就能自动搜寻到附近的 NB 基站，经过 NB 网络将数据上传到平台，也可接收来自平台端的控制指令。由于 NB 水表数据在公网环境下传输，NB 平台服务器要接收上传的数据就只能与公网直连，为使集团网络免受非法攻击，需在集团网络入口加装防火墙。NB 平台服务器解析后的数据通过前置机与防火墙两道安全网关后，再经采集服务器转存到管理平台。

## 2.3 功能模块

智能水表数据管理平台需对智能水表现场采集传送的海量数据进行解析、存储与分析，并为其它系统的业务深度分析和功能丰富提供坚实的数据支持。数据的时间跨度可以长达数年，常用数据包括抄表情况、监测点流量、压力数据、报警数据等。系统功能总体包含 NB-IoT 水表设备数据采集、非 NB-IoT 水表设备数据采集、设备管理及基本数据四大模块，具体见表 1。

表 1 智能水表数据管理平台功能

Tab. 1 Functions of data management platform of smart water meter

模块	功能
NB-IoT 水表设备数据采集	物联网系统对接接口
	终端直连接口（含 UDP）
非 NB-IoT 水表设备数据采集	厂商平台对接接口
	集中器对接接口
设备管理	参数设置
	厂商管理
	故障定义
	产品版本管理
	档案管理
	运行监控
	故障报警
电池管理	
基本数据	数据检查过滤
	数据二次加工
	数据展示
	数据报警
	单表数据统计和分析



在功能的具体实现上，对于 NB-IoT 水表设备的数据采集，物联网系统对接接口通过通讯交互接口及技术规范要求接口模块开发，实现设备注册、设备档案同步、数据采集、命令下发等操作。终端直连接口（含 UDP）则通过实现挂载各不同厂商采集通讯模块的方式，实现针对智能水表数据采集、水表参数设置、指令下发等功能。

非 NB-IoT 水表设备通过定义标准的 Webservice 接口或主动抽取各厂商开放的数据库中间表实现厂商平台对接接口，通过实现挂载各不同厂商采集通讯模块的方式实现集中器对接接口。

在设备管理方面，参数设置用于远程控制水表设备的管理模块，包含设备参数管理、命令分组管理、命令下发、下发状态及历史查询。厂商管理用于厂商基本信息的添加、删除、修改、查询等操作。故障定义用来定义除设备自身报警状态的故障识别规则，包括规则定义管理、设备规则批量设置。产品版本管理主要是为了简化后续设备的接入，将共同的属性在产品中进行定义，系统能够根据登录用户的角色提供不同的产品管理视图，包括产品基本信息管理、产品版本管理、产品指令集管理。档案管理负责管理各厂家的设备档案，功能包括查看设备详情、设备管理、设备群组管理、查询指令历史。运行监控实现监控设备的运行情况，涵盖运行情况总览、设备运行情况列表、故障分类汇总、故障列表、抄收率统计等模块。故障报警完成对设备报警的预警与处理，具体包括数据报警规则定义（非水表设备自身的报警能力）、报警分类汇总，报警列表，报警跟踪处理，报警消息推送（短信、系统、邮件等）。电池管理可通过厂家、区域、小区、分公司、使用时间等条件查询设备目前的电池电量情况以及预估更换时间，并提供各厂家的各类产品电池周期电耗信息录入功能。

对基本数据的应用上，数据检查过滤模块按一定规则，检查出“不正确”的数据，可以修复和删除，并保留日志。数据二次加工模块负责对原始数据进行再抽取加工，转化成水表的日（月）行度、水量，提高性能，原色数据出现变更时，加工数据能对应变化。数据展示模块需要通过数据表格、图表等方式展示设备采集的明细数据，为业务使用者提供便捷、灵活、丰富的数据结果，包含采集明细表查询、采集日志查询、原始数据包查询、各时间粒度的设备数据汇总查询等功能。数据报警模块能够按照一定的业务规则，实时统计汇总小区用户用水异常，

点击报表数值可跳转查看报警详细清单。单表数据统计和分析可针对某块水表进行数据统计和分析，包括查看用水明细、异常用水、零吨用水、用户漏水、流量异常等。

### 3. 结语

经过三个月的协议标准化编制和软件开发工作，深水集团新的智能水表数据管理平台已经投入运行，各下属单位的全部智能水表统一接入到了该平台进行管理和使用。本文结合深水集团的实际情况，阐述了深水集团智能水表的应用现状与信息化平台基础，剖析了应用过程中存在的问题，并以优化应用和提升管理为目标，着重分析了智能水表数据管理平台的系统架构、网络拓扑结构以及功能模块设计，为实现深水集团智能水表的一体化高效管理确定了技术路线。智能水表数据管理平台的建设，有利于实现智能水表数据的集中、高效和专业管理，提高数据的安全性，提升数据分析价值，带来良好的经济效益与管理效益。

#### 参考文献：

- [1] 王春. 智能无线远传水表设计及应用研究[D]. 北京：北方工业大学, 2009.
- [2] 赵明. 基于 GPRS 的水表远程集中抄表系统研究[D]. 沈阳：沈阳理工大学, 2009.
- [3] 胡勇虎, 于洪涛. 浅析 NB-IoT 技术在智能水表领域的应用[J]. 数码世界, 2017(6):157-158.

#### 作者简介：

何锦，1978 年出生，男，工程师，硕士，深圳市水务（集团）有限公司信息中心业务副经理，通讯地址：深圳市福田区深南中路 1019 号万德大厦 19 楼（518031），联系电话：0755-25116382，E-mail: [gdhjin@163.com](mailto:gdhjin@163.com)

## 水厂蜡样芽孢杆菌的灭活工艺研究

张国鹏<sup>1</sup> 蒋旗军<sup>1</sup> 黄慧<sup>1</sup> 王梅芳<sup>1</sup> 王长平<sup>1</sup> 韦德权<sup>2</sup>

(1 深圳市深水宝安水务集团有限公司, 深圳, 518000; 2 清华大学深圳研究生院 环境工程与管理研究中心, 深圳, 518055)

**摘要:**基于水厂芽孢杆菌及芽孢具有强耐氯性, 饮用水的安全性问题存在隐患, 研究了不同氧化剂, 氧化剂和紫外线联用及氧化剂和陶瓷膜联用工艺对水厂原水和出水中蜡样芽孢杆菌及其芽孢的灭活工艺。结果表明:  $\text{NaClO}$ , 臭氧, 单过硫酸氢钾复合盐均能完全灭活蜡样芽孢杆菌及其芽孢, 其中  $5\text{mg/L}$  的臭氧在 1 分钟的反应接触时间即可使芽孢浓度降为 0, 可以考虑作为水厂处理芽孢渗漏时的应急措施;  $\text{H}_2\text{O}_2$  能在较短的时间内有效的灭活蜡样芽孢杆菌及其芽孢, 当紫外线与  $\text{H}_2\text{O}_2$  联用时, 紫外线能提升  $\text{H}_2\text{O}_2$  对芽孢的灭活效果, 使芽孢完全灭活; 陶瓷膜工艺在试验中单独使用时能完全滤除芽孢, 当氧化剂 ( $\text{NaClO}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 与陶瓷膜工艺相结合时, 可以灭活并完全滤除出水中芽孢, 同时降低陶瓷膜的使用负荷并延长陶瓷膜的使用寿命。

**关键词:** 蜡样芽孢杆菌 灭活 氧化剂 紫外 陶瓷膜

Research on the inactivation process of the bacillus cereus in waterworks

Zhang Guo-peng<sup>1</sup>, Jiang Qi-jun<sup>1</sup>, Huang Hui<sup>1</sup>, Wang Mei-fang<sup>1</sup>, Wang Chang-ping<sup>1</sup>

Wei De-quan<sup>2</sup>

(1. Shenzhenbaoan Water (group) Co., Ltd., Shenzhen 518000; 2. Research Center for

Environmental Engineering and Management, Graduate School at Shenzhen,

Tsinghua University, Shenzhen 518055)

**Abstract:** The security of the drinking water exists some problems due to the bacillus spores in waterworks that have strong resistance to chlorine. The inactivation process of bacillus cereus spores by different oxidants, oxidants in conjunction with ultraviolet (UV) and oxidants combined with ceramic membrane for raw and finished water were explored. The results show that sodium hypochlorite, ozone, potassium monopersulfate inactivate spores of bacillus cereus completely. The ozone dosage of 5

mg/L reduced the spores concentration to 0 within 1 minute of reaction contact time. Therefore the ozonation is considered to be an effective method to handle an emergency spore leakage in waterworks.  $H_2O_2$  inactivated spores of bacillus cereus in a relatively short period of time effectively. Moreover when UV was combined  $H_2O_2$ , the UV ray improved the inactivation effect of  $H_2O_2$  for spores. Ceramic membrane filtration alone removed spores completely. Oxidants ( $NaClO$ ,  $H_2O_2$ ) combined with ceramic membrane not only inactivated the spores but also rejected the bacillus spores completely. This reduced the load of ceramic membrane and prolong its service life at the same time.

1.1.1.1 Keywords : Bacillus cereus, Inactivation, Oxidants, Ultraviolet, Ceramic membrane

#### 引言:

芽孢杆菌属微生物, 直径约为  $4-10 \mu m$ , 属于革兰氏阳性菌, 包含多粘芽孢杆菌、枯草杆菌、蜡样芽孢杆菌、地衣芽孢杆菌、短芽孢杆菌和致病的炭疽芽孢杆菌等, 不利条件下生成具有强耐氯能力的芽孢, 广泛存在于水源水中<sup>[1]</sup>, 而蜡样芽孢杆菌会导致人发生感染性食物中毒<sup>[2]</sup>。

根据《饮用水水质标准》(GB5749-2006) 中对细菌总数的要求以及原水中芽孢杆菌及其芽孢难于灭活的特性, 关于饮用水中芽孢杆菌及其芽孢的消毒, 已开展了部分研究。耿淑洁等采用臭氧-氯联合灭活饮用水中枯草芽孢杆菌芽孢进行的研究结果表明, 枯草芽孢杆菌芽孢对氯消毒具有很强的抵抗力, 而臭氧对枯草芽孢杆菌芽孢有较好的灭活效果, 臭氧-氯联用消毒对枯草芽孢杆菌芽孢的灭活效果大大增强<sup>[3]</sup>。刘枫等使用臭氧对枯草芽孢杆菌及芽孢的灭活研究表明, 芽孢杆菌和芽孢的灭活效果受臭氧浓度和作用时间的共同影响<sup>[4]</sup>。张永吉等研究了氯和紫外线灭活枯草芽孢杆菌的协同作用, 结果表明, 氯消毒时, 对枯草芽孢杆菌的灭活效果很低, 紫外线消毒对枯草芽孢杆菌有较好的灭活效果, 当紫外线与氯联合使用时, 随着紫外线剂量及氯投量的增加, 二者的协同作用增强<sup>[5]</sup>; 此外, Zhang 等研究了 UV 和  $H_2O_2$  联合应用对枯草杆菌芽孢的灭活作用, 发现在  $100 \mu w/cm^2$  紫外辐射,  $0.5mM H_2O_2$  剂量氧化 10 分钟条件下, 芽孢灭活效果为 5.88

对数级。灭活效果随着 UV 剂量的增加而提高 [6]。

新发展起来的陶瓷膜超滤物理截留技术,广泛应用于桑椹汁,鲜乳,饮用水的微生物过滤过程,可以有效的截留水厂出水中的芽孢杆菌及其芽孢。现有的研究表明:在一定的条件下,陶瓷膜过滤对芽孢的去除率达到了 95%以上<sup>[7-10]</sup>。

本研究以深圳一水厂出厂水中检测到的优势菌种蜡样芽孢杆菌作为研究对象,研究了多种氧化剂和陶瓷膜对蜡样芽孢杆菌及其芽孢的灭活和去除效果,以期探索水厂出水中蜡样芽孢杆菌及其芽孢异常时的应急处理及综合处理工艺。

## 1 材料与方法:

### 1.1 实验材料

选取蜡样芽孢杆菌作为研究对象,分离自长流陂水厂滋生芽孢杆菌时的水厂出水中。蜡样芽孢杆菌的培养选用营养肉汤培养基,培养基灭菌冷却后将蜡样芽孢杆菌菌种接种至培养基中于 37℃ 培养箱中震荡培养约 18h,而后经过离心(3500g, 10min)在用无菌 PBS (pH=7.2) 的缓冲液清洗两次获取蜡样芽孢杆菌储备液,置于 4℃ 冰箱中备用。采用孔雀绿染色法染色确认其中菌体是否处于细菌状态,若其中芽孢比例较高可适当减少培养时间。

将营养肉汤中的蜡样芽孢杆菌 1mL 接种于 50mL 产芽孢培养基(酵母抽提物(yeast extract) 0.7g/L,葡萄糖 1g/L,蛋白胨 1g/L,七水硫酸镁 0.2g/L,硫酸铵 0.2 g/L)中,于 37℃ 震荡培养 48h。通过离心后用无菌磷酸缓冲溶液再悬浮收集、离心,弃去上清液,反复离心 3 次,将沉淀物重新悬浮于一定量的无菌 PBS 中,然后巴氏灭菌(80℃, 20 min)以去除细胞繁殖体,并于 4℃ 冰箱保存备用。

### 1.2 采用平板计数法测定芽孢浓度

以营养琼脂为培养基,37℃ 恒温培养 24h 后计菌落数。为保证实验结果的准确性,每个水样在有效检测范围内(30~300 个/mL)取两个有效稀释倍数,每个稀释倍数取两个平行样计数。

### 1.3 蜡样芽孢杆菌芽孢的氧化剂灭活及物理截留

研究不同氧化剂（NaClO、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、臭氧、单过硫酸氢钾复合盐）、高级氧化工艺对于蜡样芽孢杆菌芽孢的灭活效果。配制一定高浓度的上述氧化剂储备液，根据设定浓度添加到40mL含芽孢的反应体系中采用NaHSO<sub>3</sub>在特定时间淬灭反应以研究不同氧化剂灭活芽孢随时间的关系。高级氧化采用紫外(UV-C)与H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>结合的方式考查不同紫外强度对于灭活芽孢效果的影响。

利用陶瓷膜处理含芽孢原水，小试中采用的超滤膜为日本明电舍提供的平板陶瓷膜，陶瓷膜表面是亲水性的，其支撑体和涂层均为Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，平均孔径为60-70nm，尺寸为80mm×70mm×6mm，膜面积为112cm<sup>2</sup>，陶瓷膜片为两面对称结构，运行时两面同时进水。

## 2 结果与讨论

### 2.1 NaClO 对于芽孢的灭活效果

目前，氯消毒技术广泛应用于全国不同城市水厂，图1是投加10mg/L和20mg/L的NaClO处理25500CFU/mL芽孢后的灭活情况。可以看出氯在5至10分钟时对芽孢的灭活效率最高；在25500CFU/mL的初始芽孢浓度下，20mg/L的NaClO对芽孢的灭活效率高于10mg/L时的NaClO；10分钟后，芽孢浓度分别为5000CFU/mL和12000CFU/mL。NaClO浓度为20mg/L时，60分钟后芽孢浓度降为零；NaClO浓度为10mg/L时，芽孢浓度降低至1000CFU/mL，直到120分钟时芽孢浓度降为零。可见，氯消毒能够有效灭活芽孢，氯浓度越大灭活效率越高。

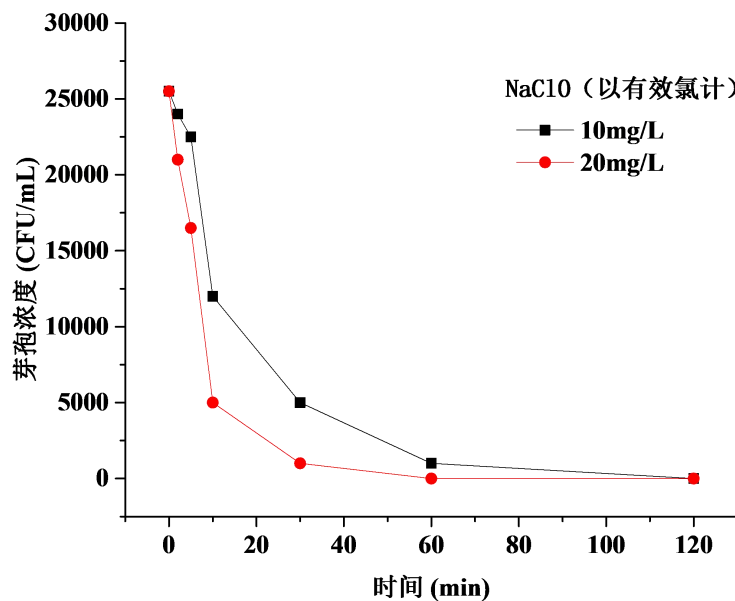
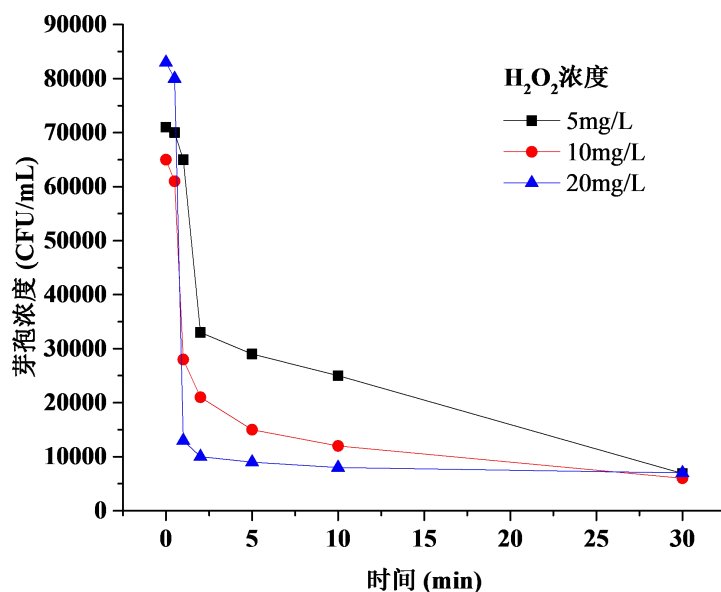


图1 NaClO 对于芽孢的灭活效果

## 2.2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对于芽孢的灭活效果

图2为5mg/L、10mg/L、20mg/L的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>处理芽孢后的灭活情况。为了确保实验的准确性,每一个浓度梯度氧化剂所处理的芽孢均采用实验方法1.1中接种,离心,灭菌后获得,芽孢的初始浓度与接种培养条件相关。随着投加H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度的提高,对芽孢灭活效率明显升高。H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为20mg/L和10mg/L时,在0.5至1分钟内芽孢灭活速度最快,分别降低了67000 CFU/mL和33000 CFU/mL;H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度为5mg/L时,在1至2分钟内灭活速度最快。到30分钟时,三种H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>浓度下最终芽孢浓度基本相同,均在6000到7000 CFU/mL之间。虽然H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>能在一定程度灭活芽孢,但不能完全去除芽孢。

图2 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>对于芽孢的灭活效果

### 2.3 臭氧对于芽孢的灭活效果

投加 1mg/L、2mg/L 和 5mg/L 浓度的臭氧处理芽孢后的灭活情况如图 3 所示。臭氧的浓度越大，芽孢的灭活效率越高，且最终灭活效率均达到稳定。臭氧作用速度十分迅速，实验的三种臭氧浓度下芽孢浓度均在 1 分钟左右即达到稳定。1mg/L、2mg/L 和 5mg/L 的臭氧浓度下，芽孢的最终稳定浓度分别为 30000 CFU/mL、20000 CFU/mL 和 0 CFU/mL。相比于 NaClO 对芽孢的灭活时间，臭氧对芽孢的灭活时间明显更加快速。

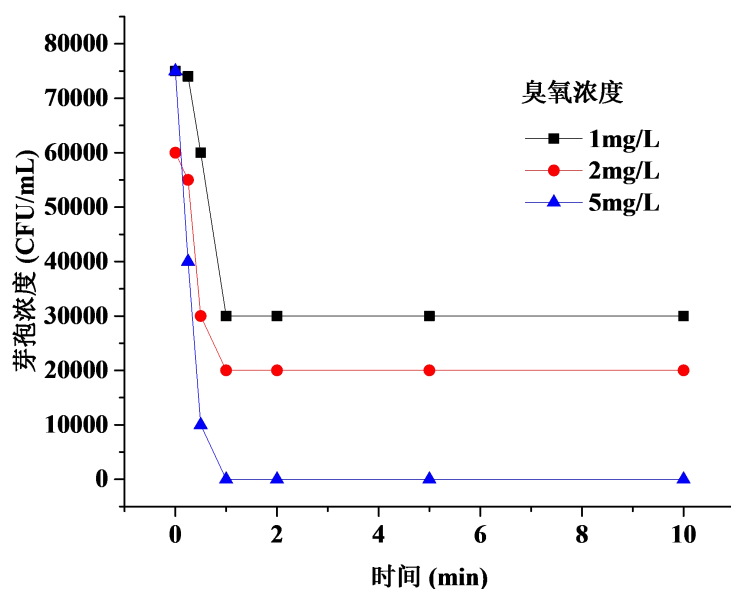


图3 臭氧对于芽孢的灭活效果



## 2.4 单过硫酸氢钾复合盐对于芽孢的灭活效果

图4为投加10mg/L和20mg/L的单过硫酸氢钾复合盐处理芽孢后的灭活情况。在单过硫酸氢钾投加浓度为10mg/L时，芽孢的浓度随反应时间的增加而降低，在第10分钟时，芽孢浓度由95000CFU/mL降到5000CFU/mL后便保持稳定。单过硫酸氢钾投加浓度为20mg/L时，到第5分钟时芽孢浓度即由45000CFU/mL降到零。单过硫酸氢钾复合盐水溶液浓度越高，腐蚀性越强，在碱性条件下稳定性下降。

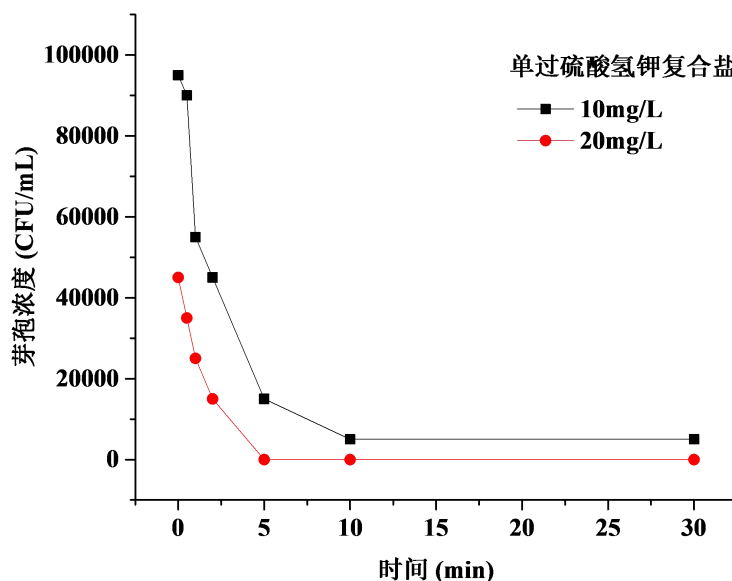
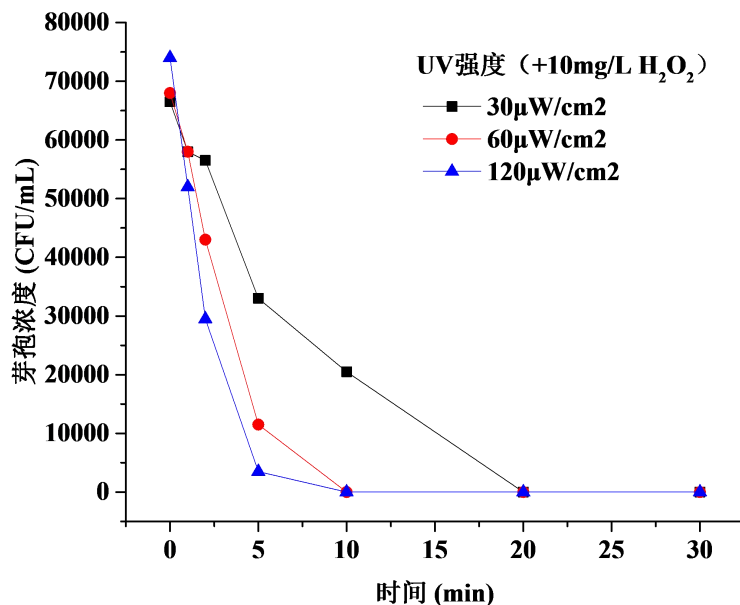


图4 单过硫酸氢钾复合盐对于芽孢的灭活效果

## 2.5 紫外线 (UV) 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用对芽孢的灭活效果

由于单独使用 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 不能完全灭活芽孢,因此采用紫外照射与 10mg/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用强化芽孢灭活效果。结果如图5所示,在紫外辐照辅助下, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对芽孢的灭活效果明显增强, 30μW/cm<sup>2</sup> 的紫外强度下, 第20分钟芽孢浓度降低为0。当紫外辐照强度增加到 60μW/cm<sup>2</sup> 和 120μW/cm<sup>2</sup> 的紫外强度时, 第10分钟时芽孢浓度就降低为0。

这表明, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 可以通过 OH 破坏芽孢的细胞壁及细胞膜, 紫外线能使细胞中含有细菌的遗传信息核酸 DNA 和 RNA 发生异构变化, 使芽孢自身的新陈代谢机能出现障碍, 造成细胞群体死亡。因此紫外线 (UV) 强度增高可以显著提高 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对芽孢的灭活效率。

图5 紫外线 (UV) 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用对芽孢的灭活效果示意图

## 2.6 陶瓷膜超滤对芽孢的处理效果

图6为使用陶瓷膜处理芽孢的效果。当芽孢浓度66000 CFU/mL左右时，膜出水芽孢浓度直接降为0，且在实验30分钟内保持稳定。因为芽孢的尺寸（5-10 $\mu$ m）远大于陶瓷膜的孔径（60-70nm），所以陶瓷膜能够完全截留芽孢。

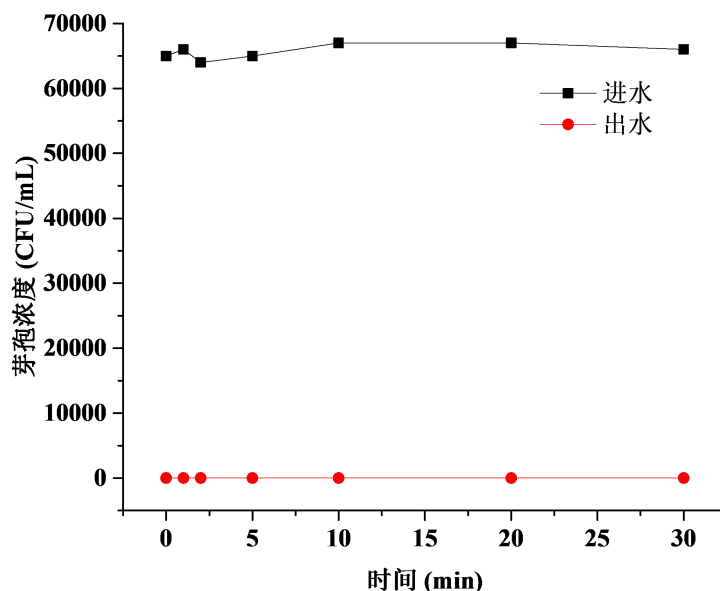


图6 陶瓷膜超滤对芽孢的处理效果

## 2.7 氧化剂与陶瓷膜过滤联用对芽孢的处理效果

在原水中除了芽孢，还存在着大量的其他细菌、藻类等有机污染物，直接使用陶瓷膜处理原水时容易造成滤膜堵塞，降低膜的使用寿命。Khadre 等人研究，氧化剂可以通过 OH 破坏芽孢的细胞壁及细胞膜，从而降解细胞<sup>[11]</sup>。如果首先利用氧化剂对原水中的细菌及芽孢进行预氧化处理，使细胞灭活降解，就可以延长超滤膜的使用寿命。

因此接着对氧化剂联用陶瓷膜超滤技术进行了研究。采用投加氧化剂与陶瓷膜超滤的组合工艺来处理含芽孢原水，其效果分别如图 7、图 8 所示。图 7 为陶瓷膜处理含芽孢原水时投加 10mg/L 的 NaClO 氧化剂，投加氧化剂后，原水中芽孢浓度随着反应时间的增加逐渐降低，30 分钟内从 65000 CFU/mL 降低到 21000 CFU/mL，膜出水的芽孢浓度基本稳定在 0。图 8 为陶瓷膜处理含芽孢原水时投加 10mg/L 的 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 氧化剂，投加氧化剂后，原水中芽孢浓度随着反应时间的增加逐渐降低，30 分钟内从 22000 CFU/mL 降低到 6000 CFU/ml，膜出水的芽孢浓度同样基本稳定在 0。在工艺生产中，NaClO 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 能有效灭活原水中大部分细菌及芽孢，使细胞破坏降解，从而降低陶瓷膜使用负荷。

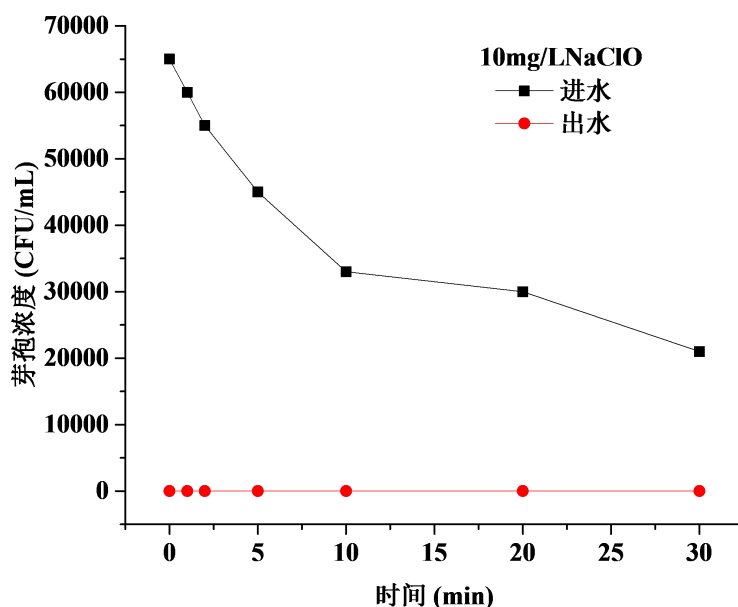


图 7 NaClO 氧化与陶瓷膜组合工艺对芽孢去除效果

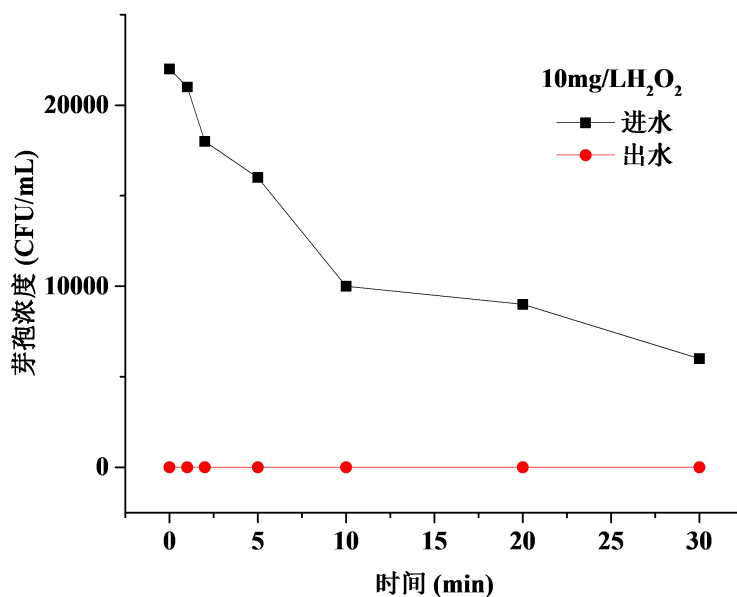


图8 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>氧化与陶瓷膜组合工艺对芽孢去除效果

## 2.8 水厂中蜡样芽孢杆菌芽孢的应急控制技术建议

水厂的出厂饮用水关系人们的日常生活和身体健康，因此出厂水必须满足《饮用水水质标准》(GB5749-2006)中对细菌总数的要求。传统的工艺(混凝、沉淀、过滤、消毒)，能灭活或者截留大部分芽孢杆菌和芽孢，但在饮用水的生产过程中，偶尔会检测出芽孢杆菌属细菌及其芽孢。在此情况下，需要构建一套快捷有效的蜡样芽孢杆菌及其芽孢的应急控制技术。

结合以上实验结果，在使用水厂常规工艺 NaClO 时，10mg/L 的 NaClO 在 120 分钟时能够完全灭活芽孢，作用时较长。而相比于 NaClO 灭活效果：20mg/L H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 虽然能在短时间灭活芽孢，但是却不能完全去除芽孢；20mg/L 单过硫酸氢钾复合盐在 5 分钟时也能够完全去除芽孢，不过其在碱性条件下稳定性不高；5mg/L O<sub>3</sub> 可以在 1 分钟内完全去除芽孢，对芽孢的灭活效率最好。故建议水厂应急处理蜡样芽孢杆菌及其芽孢渗漏时，首先使用 O<sub>3</sub> 对原水进行预氧化，再经常规工艺混凝、沉淀、过滤、消毒，从而达到完全去除蜡样芽孢杆菌及其芽孢的效果。

### 3 结论

#### 3.1 氧化剂对芽孢的灭活效果

NaClO、O<sub>3</sub> 以及单过硫酸氢钾复合盐均能使原水中芽孢浓度降为 0，其中臭氧对芽孢的灭活速度最快，效率最高。

#### 3.2 高级氧化技术对芽孢的灭活效果

UV+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 联用时，H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对芽孢的灭活效率明显增强。当紫外辐照强度为 60μW/cm<sup>2</sup> 时，10 分钟内芽孢浓度就降低为 0。

#### 3.3 氧化剂联合陶瓷膜超滤技术优势

陶瓷膜工艺属于物理截留作用，单独使用陶瓷膜时，水厂出水芽孢浓度基本为 0，但同时也截留了水中其他杂质及菌体，增大了陶瓷膜的使用负荷。

NaClO 和 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 对原水进行预氧化可以氧化降解大部分细菌及芽孢，降低陶瓷膜的负荷并延长其使用寿命。

### 参考文献

- [1] Hageskal G, Lima N, Skaar I. The study of fungi in drinking water. Mycol Res. 2009;113(2):165-72.
- [2]周逞力,向丽琼,向微. 洪江市一起蜡样芽孢杆菌引起的食物中毒调查[J].实用预防医学,2014,21(08):965-967
- [3]耿淑洁,胡学香,胡春.臭氧-氯联合灭活饮用水中枯草芽孢杆菌芽孢的研究[J].环境工程学报,2011,5(3):489-493
- [4]刘枫,陈忠林,昌盛.臭氧灭活水中枯草芽孢杆菌的效果.黑龙江大学自然科学学报[J].2015, 32(2):229-235
- [5]张永吉,刘文君,张琳.氯对紫外线灭活枯草芽孢杆菌的协同作用[J].环境科学.2006, 27(2):329-332
- [6]Zhang Y, Zhang Y, Zhou L, Tan C. Factors affecting UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> inactivation of *Bacillus atrophaeus* spores in drinking water. J Photochem Photobiol B.

2014;134(94):9-15.

报.2016, 10 (12): 6867-6872

[7]张和禹,王亚男,魏国清等. 陶瓷膜超滤技术应用于桑椹汁的澄清与除菌加工[J].

蚕业科学. 2010, 36(1):148-151

[8]刘飞云, 潘道东. 鲜乳陶瓷膜除菌技术研究[J].食品科学. 2008, 29(3):256-259

[9] 张锡辉,范小江,韦德权等. 臭氧-平板陶瓷膜新型净水工艺中试研究[J].给水排水.2014,40(1):120-124

[10]范小江, 雷颖, 韦德权等.臭氧-陶瓷膜集成工艺的饮用水安全性研究[J]. 中国给水排水.2014,30(15): 44-49

[11] Khadre, M.A., Yousef, A.E., 2001. Sporicidal action of ozone and hydrogen peroxide: a comparative study. Int. J. Food Microbiol.71, 131–138.

本文责任作者: 张国鹏(1988-), 男, 硕士, 微生物分析

联系电话: 0755-27414020

手机: 13825243231

E-mail: [zhangguopeng126@126.com](mailto:zhangguopeng126@126.com)

地址: 深圳市宝安区广深公路西乡段 250 号

邮编: 518000

## 水务智慧巡检的探索与实践

刘奋强 颜浩 刘兴林 郭文迪

(深圳市水务(集团)有限公司)

**摘要:** 随着互联网+的兴起,移动互联网、大数据、云计算等先进技术的不断发展、应用,智慧水务也在探索、实践中不断发展。本文介绍了深圳水务(集团)有限公司对水务智慧巡检的探索和实践,具体介绍了深水集团智慧巡检系统从设想、设计到实践的过程,以及取得的成效。

**关键词:** 巡检管理体系;智慧巡检;多媒体工单;巡检轨迹;统计分析

Exploration and practice of smart routing inspection in the field of water affairs

Liu Fenqiang, Yan Hao, Liu Xinglin, Guo Wendi

(Shenzhenbaoan Water (group) Co., Ltd., Shenzhen 518000)

Abstract: With the rise of Internet plus, the applications of mobile Internet, big data, cloud computing and other advanced technology increased greatly. The Smart Water System also developed fast during exploration and practice. This paper introduces the exploration and practice of Smart Inspection System, including ideas, design, practice and achievements, in Shenzhen Water Group.

Keywords: Inspection Management system, Smart Inspection system, multi-media work orders, inspection tracks, statistical analysis.

### 1. 背景

#### (1) 供排水生产中巡检的意义

供排水与人民群众日常生活息息相关,民生事,无小事,供排水生产保障责任重大。供排水生产,工艺连贯、设备众多,环环相扣,任何的异常或隐患如果未得到及时处理,都有可能对安全供水或排水达标造成重大影响。巡检是及时发现生产异常、隐患的重要手段,是供排水生产管理的重要组成部分,通过人的感官、借助仪表工具,按照相关规范标准,巡视检查工艺、设备,找出异常或隐患,及时采取措施消除隐患,保障生产。

#### (2) 传统巡检存在的弊端

传统的巡检是巡查人员在纸质表单记录巡查情况及相关数据，定期收集归档。由于现场巡查频次较高和内容较多，记录手写工作量大，纸张消耗量大。除此之外，还存在诸多弊端如下：

1) 巡查工作效率较低，较大程度依赖于巡查人员的技能和经验，若技能和经验不足，则可能无法及时发现问题或隐患；

2) 巡检的开展缺乏有效的基础数据支持；

3) 手写记录的数据不便于统计分析，得不到有效利用，对于相关决策，信息数据支撑严重不足；

4) 无法实现对巡查人员的有效监管，可能存在逾时巡查或漏检的情况，人工考核成效不显著。

鉴于巡检对于供排水生产的重要性及传统巡检的诸多弊端，在当前互联网+时代，随着移动互联网、大数据、云计算等先进技术的不断发展成熟，智慧巡检系统应运而生。

## 2. 水务智慧巡检的设想

移动巡检或智能巡检并非新鲜事物，而与供排水生产实际契合的智慧巡检才是我们的目标。结合深水集团的供排水生产实际和信息化现状，我们对水务智慧巡检的设想如下：

### 2.1 构建巡检精确量化管理体系

智慧巡检系统应用后，可为深圳水务集团生产管理构建一个“权责明确、行为规范、监督有力、高效运转”的巡检信息管理体系。员工的每一次巡检都要到现场，通过二维码或 NFC 扫描，打开巡检表格。每输入一条数据，系统会同时记录时间和人员，更改后的数据仍旧保留历史修改痕迹。由此，在系统应用后，巡查人员的行为模式可以追溯和分析，出现事故可以倒查责任，提升系统运行保障水平及提高生产运行安全性，并建立起一套巡查工作实时跟踪、记录、监管的运行体系，形成精细化设备设施信息管理的信息数据库，实现巡检绩效精确量化考核体系，从而实现生产巡检管理由粗放定性型向集约定量型转变，由单一封闭管理向多元开发管理转变，实现巡检业务的流程化、标准化、规范化和智能化。

### 2.2 大幅度提高生产管理水平和工作效率

1) 巡查现场查询及记录移动信息化，利用移动终端建设智能移动巡检系统，



实现巡查工作规范化、智能化、自动化及无纸化。

2) 巡查人员签到及任务管理, 实现巡查动态智能化管理。巡查人员实现工作任务信息化管理, 并实现巡查任务智能定制、自动发送、自动预警等功能。

3) 巡查故障及异常作业指导信息化, 实现故障及时上报及处理。巡查人员可结合系统维修及作业指导书, 在现场进行巡查流转, 将异常和维修的情况生成维修工单, 同步转交维修部按系统流程处理。

4) 巡查状况查询统计信息化, 便于领导管理决策分析。管理人员和主管工程师可利用电脑及移动终端随时查看厂内设施设备运转状况及巡检任务执行情况, 并通过系统巡查数据分析统计, 有效监控生产运行状况, 促进管理理念和管理方式的根本转变, 打破原有的粗放化管理模式, 增强管理的科学性, 提升管理质量和效率。

5) 融合生产管理信息系统 PMIS, 提升生产管理大数据应用水平。积累更多企业生产管理知识, 形成知识库, 实现厂级生产数据、信息的整合和再利用, 提高生产运行现场处理和解决问题的能力。通过该智慧巡检系统与 PMIS 的集成对接, 实现与现有 PMIS 系统的无缝对接, 减少巡查结果人工录入工作量, 并可以与 PMIS 的生产数据一起, 涵盖巡检数据构成的生产大数据系统, 能够灵活应用到生产分析当中, 真正指导生产工作。

此外, 智慧巡检系统的移动性, 让生产人员和管理人员可在任何时候、任何地方都能及时掌握厂内主要生产设备和工艺设施是否有劣化或异常变化, 进出厂水水质和水量是否有异动的情况, 从而使供排水生产保障水平大幅提高。

### 3. 水务智慧巡检的设计

#### 3.1 总体设计

系统使用 JAVA 开发的基于 Android 平台的移动 APP, 通过物联网、移动互联网、移动 VPN、私有云等网络技术实现从现场-服务器-移动终端数据传输, 采用常用的多层架构开发(业务接入层、业务应用层、业务支撑层、数据持久层), 层之间采用接口的形式交互, 便于系统的维护和升级。系统还使用了 NFC 感应及二维码识别技术来实现系统现场扫描, 使用 Webservice、JSON 来实现移动终端与服务器之间的数据交换, 并通过 SCADA 接口开发实现了与 SCADA 系统的互联互通。

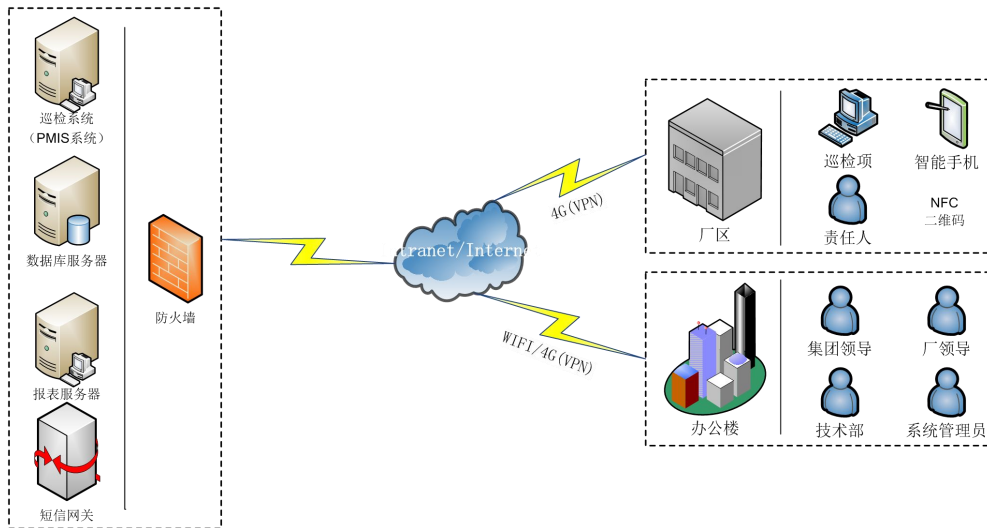


图 1 网络架构图

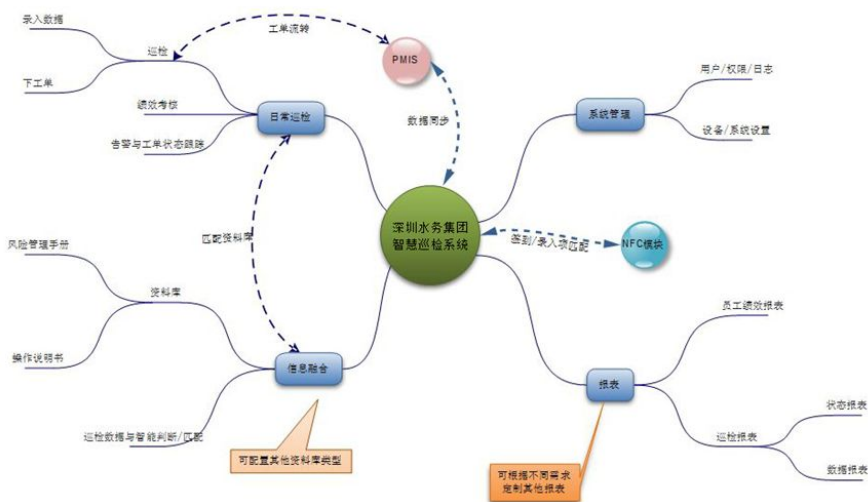


图 2 系统结构图

### 3.2 系统功能

基于前述水务智慧巡检的设想，结合供排水生产的特点，智慧巡检系统在功能上主要包括交接班、巡检、工单、资料库、统计分析等五大模块，具体包括：交接班管理、巡检点管理、巡检任务、工单管理、信息提醒、资料库、运行记录、巡检轨迹、统计分析共 9 个子模块，在后述智慧巡检系统的实践中加以详细说明。

#### 4. 水务智慧巡检系统的实践

智慧巡检系统成功开发后，2016年8月开始在南山水厂正式运行。该项目在水厂巡检作业标准化、生产管理规范化方面的意义不言而喻，但项目成败的关键很大程度上取决于执行层面，即运行人员的配合度。因此，项目前期宣贯、统一认识的工作环节对后期项目推进的意义非常重大。南山水厂积极组织运行人员全过程参与项目实施，在项目推进不同阶段找问题、提建议。

##### 4.1 用户需求确定

###### (1) 巡检项目及周期优化

在项目前期准备工作阶段，项目负责人及管理人员深入班组，换位思考，通过广泛收集每一位运行人员的意见和建议、组织专题会议讨论，确定了巡检表优化的原则。经过梳理优化，巡检设置更切合生产实际，更具可操作性。运行人员参与巡检项目优化的过程，实际上也是统一思想认识的过程，让运行人员体会到智慧巡检的目的是提高巡检效率。

###### (2) NFC 标签设置

巡检标签的设施遵循务实、周全、方便的原则，以有利于巡检工作有效、高效地开展，设置规则如下：

- 1) 科学设计巡检路线，沿巡检路线在主要车间或工艺节点设置 NFC 标签，并用以形成巡检轨迹；
- 2) 巡检重点关注的设备或系统（如关键设备、重点设备），每台均设置独立标签，便于关联该设备的基础信息、状态信息、设备维保记录等技术资料；
- 3) 构筑物群中的每个功能单元可设一个标签，例如反冲泵房、低压配电间和空压机房；
- 4) 某一个标签扫码后，显示出的巡检列表不超过 10 项。避免列表项目过多，需要操作人员多次翻页查找所带来的不便。适当的细分同时有利于巡检项目与现场设备设施相互对应，同时亦需考虑标签过多可能带来的不便。

按照以上原则，南山水厂共设置 NFC 标签 29 个。

##### 4.2 试运行意见收集与反馈

在系统测试及试运行的 2 个月期间，水厂注重使用人员的意见收集与反馈，并及时与系统开发单位沟通使影响系统应用的问题得到及时解决。

### 4.3 功能应用

智慧巡检系统实现的各项功能基本符合初期设想，为构建“权责明确、行为规范、监督有力、高效运转”巡检管理体系打下了坚实的基础。主要功能简介如下：

#### (1) 交接班管理

交接班主要记录各班次之间的交接记录信息，并生成每个班次的巡检任务。此功能方便值班人员以文字或语音留言的方式记录当班期间的重要事项及提醒接班人员注意的重要事项，有利于维护正常生产程序，保证生产安全；也便于上级管理人员检查值班人员的按时到岗情况、掌握交接班制度的落实情况。



图3 交接班界面

#### (2) 巡检点管理

巡检点管理用来在地图上设置每个巡检点的位置，并对应巡检点所使用的NFC或者二维码。每个巡检点位置与实际相符，以保证巡检轨迹能正常记录及回放。

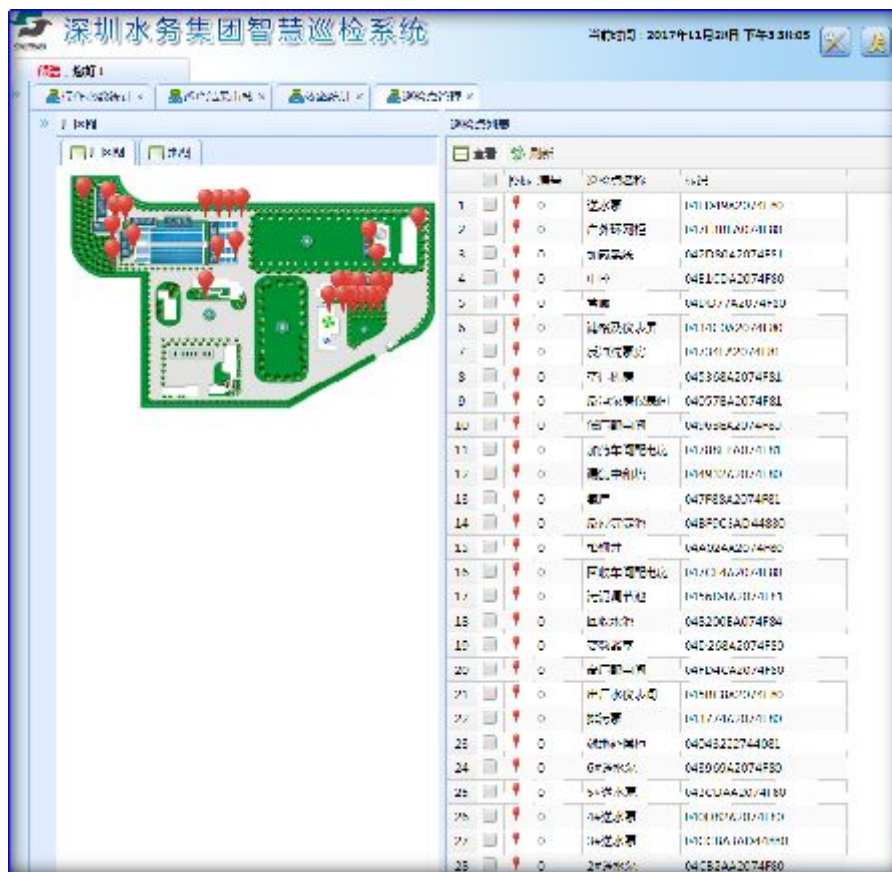


图4 巡检点图

### (3) 巡检任务

班组间接班生成巡检任务之后，现场通过扫描 NFC 或者二维码弹出巡检任务明细，可录入明细的数据（文本、数字、视频、拍照）及查看历史数据，并且可以关联 SCADA 报警信号，当有报警异常时，能自动给巡检人员提示。

### (4) 多媒体工单

得益于与生产管理信息系统 PMIS 的融合，巡检人员在巡检过程中发现设备异常或故障时，可以在系统中直接发出多媒体工单到生产管理信息系统 PMIS，根据现场情况可以拍照、录制视频、录音等嵌入工单，以帮助维修人员掌握尽可能多的情况，提高维修工作效率。



图 5 多媒体工单

(5) 信息提醒

当巡检记录标识为异常或者有漏检时，会自动提示下个班次的巡检人员，巡检时加倍关注，保证巡检工作的延续性。



图 6 信息提醒界面图

(6) 资料库

巡检系统的资料库就像一个移动知识库，存储生产过程中需要使用的各种资料（如作业指导书、风险管理手册、操作说明书等），方便巡检人员在巡检时随时查看，更加准确判断生产状态，也方便闲时学习提高专业技能。



图 7 资料库图

(7) 运行记录

记录设备定期切换信息，通过制定设备定期切换计划，对一用多备、主备设备需要定期切换的设备按时提示，提醒巡检人员及时切换设备，保证设备安全、高效的运行。



图 8 运行记录图

(8) 巡检轨迹

巡检轨迹功能可动态记录及回放巡检人员的巡检轨迹，通过查询巡检轨迹，可清晰了解每次巡检的过程，如巡检路线、巡检人员的位置、每个巡检点的巡视时间等信息。



图9 巡检轨迹

(9) 统计分析

“效率统计”通过图表、表格等多种形式展现各种巡检 KPI 指标（如漏检率、正点率、平均巡检时长、巡查次数、发现异常数据、工单与异常比等），既可分析设备的运行情况又可了解员工的巡检绩效，并作为员工绩效 KPI 指标，促使员工不断提高工作绩效。



图10 移动终端的统计分析

“读数统计”通过图表、曲线的形式展现巡检人员在现场录入的运行数据(如温度、压力、电压、电流等)变化趋势，有助于了解分析设备劣化趋势，也方便巡检人员将录入数据与历史数据比较，当填报数据提示超标时及时引起关注、发现异常；通过系统“异常项”提示，有助于管理人员掌控巡检集中反映的问题，分析原因并制订进一步改进的措施。





图 11 PC 端的统计分析

智慧巡检系统给巡检人员带来非一般的体验，大大提升了巡检工作的便利性，提高了巡检工作效率。对于管理人员来说，系统对于加强交接班管理、巡检管理帮助巨大，有利于提高管理效率、管理效果。对于技术人员来说，通过智慧巡检系统的运行数据积累，形成大数据，更有利于分析生产、设备情况。智慧巡检系统也颇具环保效益，无纸化巡检的实现。据统计，集团本部生产单位年节约纸张可达 20 万张。

## 5. 结语

深水集团智慧巡检系统从建设“权责明确、行为规范、监督有力、高效运转”巡检管理体系的需求出发，结合深水集团实际，融合了现有生产管理信息系统，系统的应用取得了良好成效，为智慧水务建设作出了积极、深入的探索与实践。

## 炭砂滤池长期运行效果研究

何嘉莉 张晓娜 陈丽珠 刘清华 陈卓华

(东莞市东江水务有限公司, 广东东莞 523000)

**摘要:** 在生产性规模为  $10000\text{m}^3/\text{d}$  的示范滤池, 对比研究了炭砂滤池和普通砂滤池对 TOC、 $\text{UV}_{254}$ 、三卤甲烷前体物、氨氮、浊度等污染物的去除能力。长期运行的试验结果显示: 炭砂滤池对有机物、消毒副产物前体物、氨氮和浊度均有较好的去除效果, 去除能力优于砂滤池; 在监测的三年内, 炭砂滤池对 TOC 的平均去除率在 25% 以上, 对  $\text{UV}_{254}$  和三卤甲烷前体物的平均去除率在 30% 以上, 对氨氮与浊度的去除效果略优于砂滤池; 将炭砂滤池替代普通砂滤池有效提高有机物、消毒副产物前体物的去除能力, 保障出水氨氮和浊度满足国标要求, 长期运行炭砂滤池处理效果稳定, 有效提升水质, 是水厂升级改造的一种可行方式。

**关键词:** 炭砂滤池 有机物 三卤甲烷前体物 氨氮 浊度

社会经济日益发展, 水污染日趋严重, 生活饮用水水质问题备受关注, 为提升生活饮用水水质、强化水处理效果, 寻求对现有传统水处理工艺进行升级改造的方法势在必行。在常规水处理工艺后面增设  $\text{O}_3\text{-BAC}^{[1]}$ 、膜处理<sup>[2]</sup>等深度处理工艺能强化有机物、消毒副产物前体物等污染物的去除, 进一步降低出水浊度, 优化出水水质, 但多数采用传统工艺的旧水厂规划用地少、改造扩建难, 且深度处理工艺建造成本高, 这些水厂增设深度处理工艺难以实现。因此, 对传统水处理工艺进行改造, 必须选择操作简单、技术成熟、改造成本低、不增加水厂用地的方法<sup>[3]</sup>。本研究将水厂普通砂滤池改造成炭砂滤池, 并对炭砂滤池进行长期的监测工作, 对比分析炭砂滤池对有机物、消毒副产物前体物、氨氮和浊度等污染物的去除效果, 为传统水厂的升级改造提供参考。

### 1 试验条件

炭砂示范滤池生产性规模为  $10000\text{m}^3/\text{d}$ , 炭砂滤池采用颗粒活性炭-石英砂双层滤料, 颗粒活性炭选用煤质破碎炭, 其粒径为  $8\times 30$  目, 碘吸附值为  $1000\text{mg/g}$ , 亚甲蓝值为  $240\text{mg/g}$ , 炭层厚度为  $1\text{m}$ , 石英砂粒径为  $0.5\text{-}1.0\text{mm}$ , 砂层厚度为  $0.4\text{m}$ , 鹅卵石承托层层厚为  $0.3\text{m}$ ; 作为对比的普通砂滤池处理规模同炭砂滤池。

滤池选用恒速变水头过滤方式,设计滤速为 6.4m/h,空床接触时间为 12min。滤池反冲洗周期:每 2d 水冲一次,水冲强度为 15L/(s·m<sup>2</sup>),水冲时间为 12min;每 7d 气水冲一次,气冲强度为 10L/(s·m<sup>2</sup>),气冲时间为 2min,水冲强度为 15L/(s·m<sup>2</sup>),水冲时间为 10min。

原水取自 D 江,炭滤池与砂滤池均采用“混凝-沉淀-过滤-消毒”传统工艺。

## 2 结果与讨论

炭滤池于 2012 年 6 月开始运行,待稳定运行,2013 年 5 月起,实行为期三年的每月定期水质监测工作。关注有机物、消毒副产物前体物、氨氮与浊度指标。

### 2.1 对 TOC 的去除效果

炭砂滤池与砂滤池对 TOC 的去除效果如图 1 所示,在三年的运行过程中,待滤水 TOC 浓度为 0.857-4.739mg/L,均值为 1.901mg/L。炭砂滤池对 TOC 的平均去除率为 25.91%,砂滤池对 TOC 的平均去除率为 11.58%。在运行期间,待滤水的 TOC 最大值为 4.739mg/L,此时,炭砂滤池与砂滤池对 TOC 的去除率分别为 44.55%和 13.40%。炭砂滤池对 TOC 的去除效果优于砂滤池,并且,监测的三年间炭砂滤池对 TOC 的去除效果稳定,其原因为活性炭层的吸附能力与运行之初比有所下降,本阶段主要靠活性炭表面成熟的生物膜降解有机物,同时,附着在炭层的微生物有利于释放部分活性炭表面吸附饱和的孔隙<sup>[4]</sup>,使得部分活性炭孔隙恢复吸附能力,在活性炭吸附与生物降解双重作用下使得滤池保持稳定去除有机物的能力。

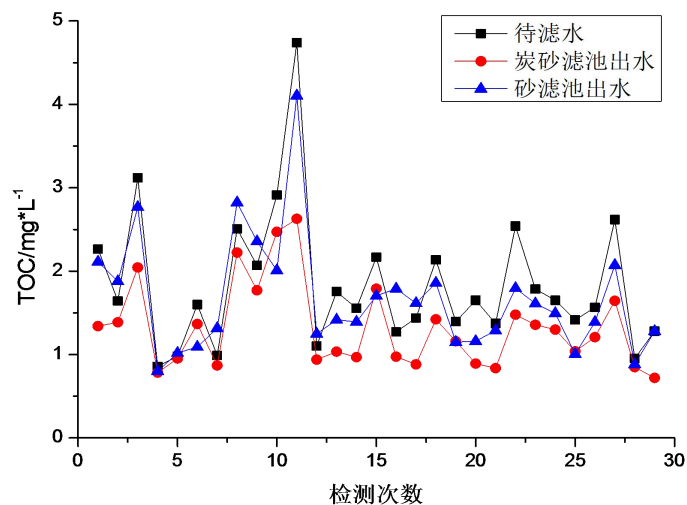


图 1 炭砂滤池与砂滤池对 TOC 的去除效果

## 2.2 对 $UV_{254}$ 的去除效果

炭砂滤池与砂滤池对  $UV_{254}$  的去除效果如图 2 所示，在三年的运行过程中，待滤水  $UV_{254}$  浓度为 0.011-0.082A/cm，均值为 0.033A/cm。炭砂滤池对  $UV_{254}$  的平均去除率为 33.87%，砂滤池对  $UV_{254}$  的平均去除率为 16.47%。炭砂滤池对  $UV_{254}$  的平均去除率是砂滤池的两倍，其原因为  $UV_{254}$  表征含有共轭双键或苯环芳香类、烃类有机物，该类有机物机性小，易于被吸附，而活性炭表面发达的孔隙有利于吸附去除该类有机物，并且此时吸附作用不如运行之初，但活性炭表面附着的微生物起到较好的生物降解作用，从图 2 知，该阶段炭砂滤池去除  $UV_{254}$  效果稳定；而砂滤料表面相对光滑，没有孔隙结构，不具备吸附能力和生物作用，单靠物理截留作用，因此去除效果不理想。

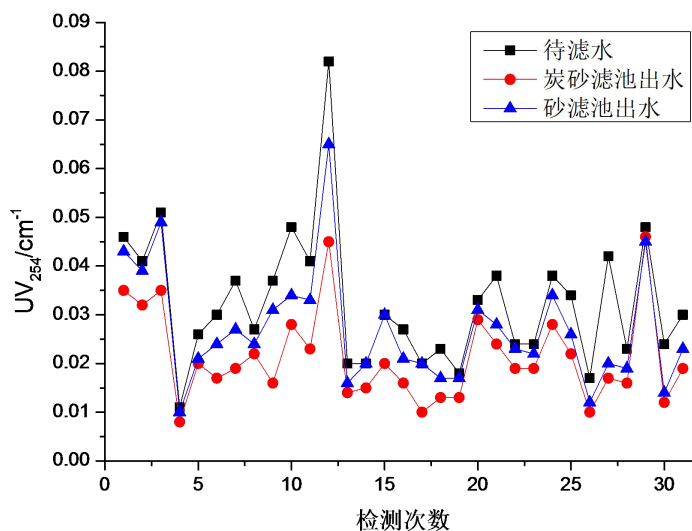


图 2 炭砂滤池与砂滤池对  $UV_{254}$  的去除效果

## 2.3 对三卤甲烷前体物的去除效果

炭砂滤池与砂滤池对三卤甲烷前体物的去除效果如图 3 所示，待滤水的三卤甲烷前体物浓度（即三卤甲烷生成势）为 100.59-542.32 $\mu\text{g/L}$ ，均值为 190.38 $\mu\text{g/L}$ 。炭砂滤池与砂滤池对三卤甲烷前体物的平均去除率为 30.30%和 17.92%。从数据知，炭砂滤池对三卤甲烷前体物的去除效果明显优于砂滤池，其对三卤甲烷前体物的去除效果与有机物的去除效果吻合，炭砂滤池有效降低水中有机物，从而降低氯化消毒过程中消毒副产物的生成。监测期间，出现三次待滤水三卤甲烷前体

物浓度较高的情况，待滤水三卤甲烷前体物浓度分别为 339.03 $\mu\text{g/L}$ 、542.32 $\mu\text{g/L}$  和 405.03 $\mu\text{g/L}$ ，此时炭砂滤池与砂滤池的去除能力差不多，原因是待滤水三卤甲烷前体物浓度过高，超过炭砂滤池的去除能力，活性炭吸附能力有限且对活性炭表面的微生物而言，污染物过剩，生物降解能力也有限，因此待滤水三卤甲烷前体物浓度过高时，炭砂滤池去除效果没有优势。

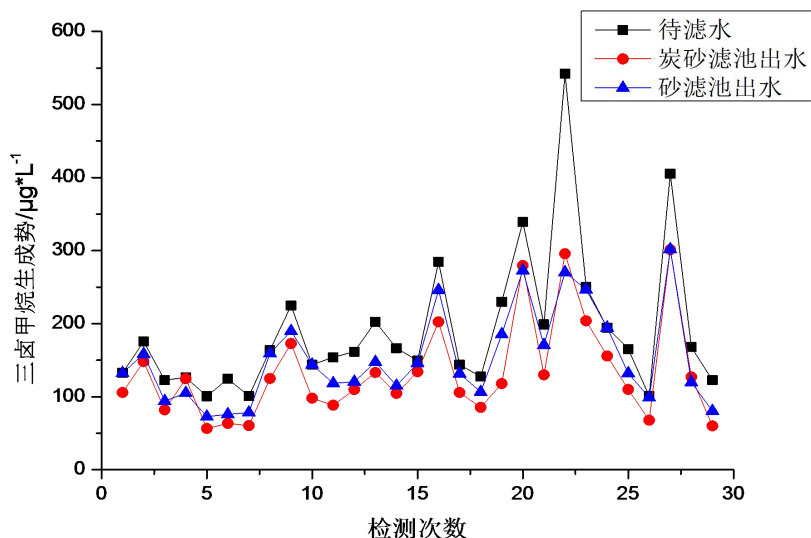


图3 炭砂滤池与砂滤池对三卤甲烷前体物的去除效果

#### 2.4 对氨氮的去除效果

炭砂滤池与砂滤池对氨氮的去除效果如图4所示，监测期间待滤水氨氮浓度为 0.04-1.59 $\text{mg/L}$ ，均值为 0.63 $\text{mg/L}$ 。本监测阶段，炭砂滤池活性炭层微生物挂膜成熟，过滤时通过微生物的硝化作用降低出水氨氮，从数据看，炭砂滤池与砂滤池对氨氮的平均去除率为 88.13%和 85.99%，两个滤池对氨氮的去除效果相差不多。但当待滤水氨氮浓度较高时，炭砂滤池略优于砂滤池，当待滤水氨氮浓度为 1.59 $\text{mg/L}$  时，炭砂滤池与砂滤池出水氨氮浓度分别为 1.00 $\text{mg/L}$  和 1.29 $\text{mg/L}$ ，此时两个滤池的出水均不能氨氮国标要求，其可能的原因为，正常情况下，待滤水氨氮浓度在 0.5 $\text{mg/L}$  左右，活性炭滤层生物量和活性都处于相对稳定状态，滤池进水水质突发高氨氮，滤层的微生物未能及时被激活，导致抗冲击能力差。但经过高氨氮浓度的进水对生物膜进行短期的活化后，5天后测定待滤水氨氮为 1.42 $\text{mg/L}$  时，此时炭砂滤池与砂滤池出水氨氮浓度分别为 0.30 $\text{mg/L}$  和 0.55 $\text{mg/L}$ ，

砂滤池仍不能满足出水氨氮国标要求,而炭滤池对进水氨氮浓度较高的情况下能有效保障水质。

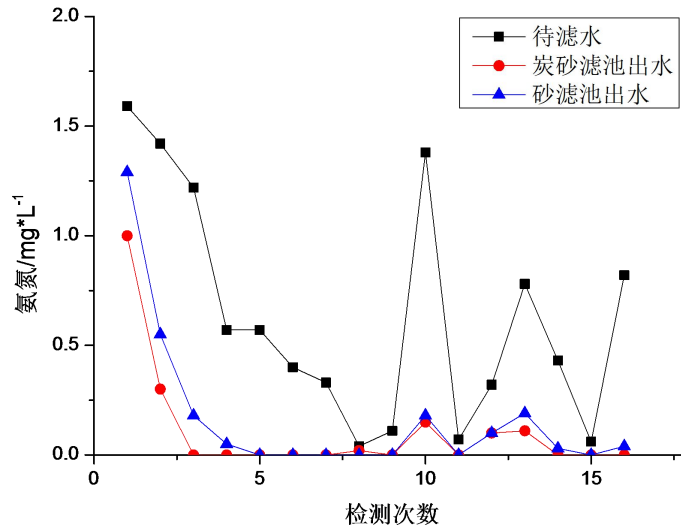


图4 炭砂滤池与砂滤池对氨氮的去除效果

## 2.5 对浊度的去除效果

炭砂滤池与砂滤池对浊度的去除效果如图5所示,监测期间待滤水浊度为0.68-4.60NTU,均值为1.66NTU。炭砂滤池与砂滤池对浊度的平均去除率为86.87%和83.75%,两个滤池对浊度的去除效果相差不大。监测期间,炭砂滤池与砂滤池出水平均浊度分别为0.20NTU和0.25NTU。从浊度指标看,炭砂滤池对浊度的去除效果略优于砂滤池,但未见明显优势。

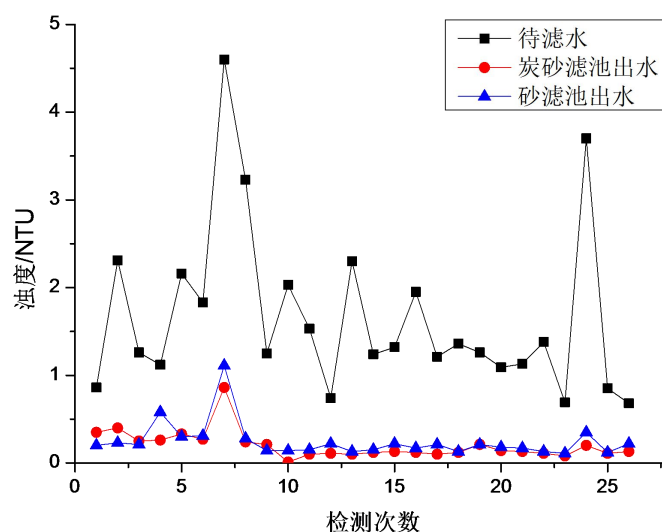


图5 炭砂滤池与砂滤池对浊度的去除效果

### 3 结论

(1) 监测期间，炭砂滤池对 TOC 的去除效果稳定，炭砂滤池对 TOC 的平均去除率为 25.91%；炭砂滤池对  $UV_{254}$  的平均去除率为 33.87%，是砂滤池的两倍；炭砂滤池对三卤甲烷前体物的去除效果明显优于砂滤池，其对三卤甲烷前体物的去除效果与有机物的去除效果吻合。

(2) 炭砂滤池对氨氮的平均去除率为 88.13%，对浊度的平均去除率为 86.87%，炭砂滤池与砂滤池对氨氮和浊度的去除效果相差不大，炭砂滤池略优于砂滤池。

(3) 长期监测数据表明，炭滤池有较好的实际运行效果，运行稳定，将砂滤池改造成炭砂滤池在不增加水厂用地的同时能够有效提升水质，是水厂工艺升级改造的一种可行方式。

### 参考文献

- [1] 陈丽珠, 巢猛, 刘清华等. 臭氧-生物活性炭控制有机物和消毒副产物研究[J]. 给水排水, 2015, 41(11): 37-40
- [2] 张捍民, 张威, 王宝贞. 膜技术处理饮用水的研究 [J]. 给水排水, 2002, 28(3): 21-24
- [3] 刘清华, 丁卫, 陈丽珠等. 炭砂滤池与砂滤池在水厂实际运行过程中的比较

研究[J]. 城镇供水,2015,2:74-76

[4] David R.Simpson\*. Biofilm processes in biologically active carbon water[J].  
Water Research,2008,42:2839-2848

作者简介：何嘉莉（1988.9- ），女，汉族，广东东莞人，硕士，主要研究方向为  
给水处理技术。

E-mail: lily\_mk88@126.com

电话：13549421899

通讯地址：广东省东莞市东城区鳌峙塘工业区第六水厂

邮政编码：523000



## 改造跌水混合塔年省 58000 度电

中山坦洲自来水有限公司 余灿业 邹立强 甘汉威

**摘要:**为促进能源管理体系建设,不断提高能源管理水平,坦洲水司利用各种节能技术和途径,以降低能耗,节约成本。经过理论计算及深入地分析后,2015年11月,坦洲水司对永一水厂跌水混合塔进行技术改造,将一期跌水混合塔的前堰与后堰同时削低0.7米。技改后混凝效果不变,但原水电单耗平均降了 $1.49\text{kWh}/\text{km}^3$ ,按目前供水量,每年能节电58000度,预计2016年能节省电费40,587元。

**关键词:**能源管理 技术改造 水头损失 原水电单耗 混凝效果

### 一、前言

跌水混合塔是利用动量守恒原理,将水流分散为无数个质量不同速度不等的液体微元,使水流产生剧烈紊动有利于药剂的扩散。跌水混合塔的设备简单,混合效果好,且流量变化对混凝效果影响不大,缺点是能量不能充分利用,水头损失大。

为促进能源管理体系建设,不断提高能源管理水平,中山坦洲自来水有限公司利用各种节能技术和途径,降低能源消费量和负荷水平,走可持续发展之路。

### 二、坦洲水厂混凝工艺简介

坦洲永一水厂现有一期 $60000\text{m}^3/\text{d}$ 和二期 $90000\text{m}^3/\text{d}$ 两套系统,总产水能力为 $150000\text{m}^3/\text{d}$ 。一期系统的混凝工艺采用跌水混合塔,是由珠江水利委员会勘测设计院设计,1994年建成投入使用;2007年建成的二期处理系统则采用管道静态混合器混凝工艺,参见图-1。

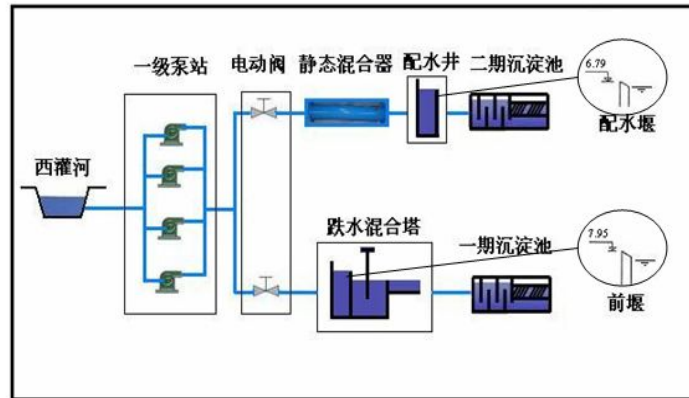


图-1 坦洲永一水厂的混凝工艺

永一水厂原规划供水能力为240000 m<sup>3</sup>/d,分四期建设,每期建设60000 m<sup>3</sup>/d,混凝工艺全部采用跌水混合塔,跌水混合塔采用双通路设计,每一通路后接两期水处理系统,跌水混合塔的高程须保证120000m<sup>3</sup>/d的原水能安全地流到后续处理设施,跌水混合塔的出水堰与消力槽底的高位差达1.48m。由于种种原因,2007年永一水厂二期现扩建规模改为90000m<sup>3</sup>/d,且采用静态混合器的混凝工艺,因而跌水混合塔的处理量只有60000 m<sup>3</sup>/d,造成原水泵能耗长期偏高。

由于混凝工艺不同,工艺水头高程二期比一期低1.16米,一、二期配水只能通过调节阀来控制,须大幅调小二期原水控制阀的开度,才能使原水流向一期处理系统,无形中也会增大原水泵能耗。

### 三、跌水混合塔的技改工程方案

通过对跌水混合的工艺核算,确定对跌水混合塔的改造方案。

跌水混合塔的搅拌强度按下式计算:

$$G = \sqrt{\frac{\gamma h}{\mu T}}$$

其中, G 为速度梯度, s<sup>-1</sup>;  $\gamma$  为水的密度, 9810N/m<sup>3</sup>; h 为水头损失, m;  $\mu$  为水的动力粘度系数, 20℃ 1.005×10<sup>-3</sup>Pa.s; T 为停留时间,S。

对跌水混合塔的技改须在不降低混凝效果前提下进行,故采取维持前与后跌水堰的高差 h(0.5 米)不变技术方法,可有削低前与后跌水堰 0.3 米、0.7 米和 1.0 米等多方案。

表-1 跌水混合塔改造方案

前与后跌水堰削低 m	停留时间 s	水头损失 m	速度梯度	GT 值
0	17.65	0.55	550.2	9714
0.3	16.79	0.55	564.2	9473
0.7	15.64	0.55	584.6	9142
1.0	14.77	0.55	601.5	8886

综合评估后，采用同时削低前与后跌水堰 0.7m 的方案（参见图-2），跌水混合塔的 GT 值为 9142，远大于 2000 的技术要求，不会显著降低混凝效果。

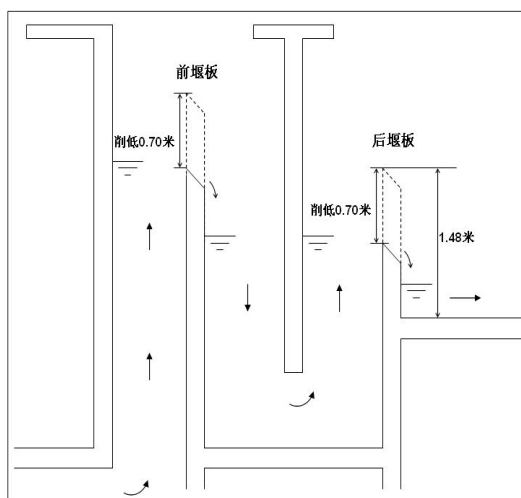


图-2 跌水混合塔改造方案示意图

跌水混合塔技改工程分两阶段进行，第一阶段于 2015-11-11 开始施，至 2015-11-16 结束，将前与后堰都削低 0.30 米，进行节能及混凝效果评估；第二阶段于 2015-12-01 开始，将前与后堰再削低 0.40 米，至 2015-12-07 施工完成。

#### 四、技改前后的数据比较

为科学和客观评价技改前后的原水泵能耗和混凝效果的差别，确定两期系统同时运行时，一期原水流量与二期的分配比例为 2:3。为消除泵前水位的不同对能耗数据产生的影响，选择西灌河水位平稳时段进行测试评估，参看附图-3。

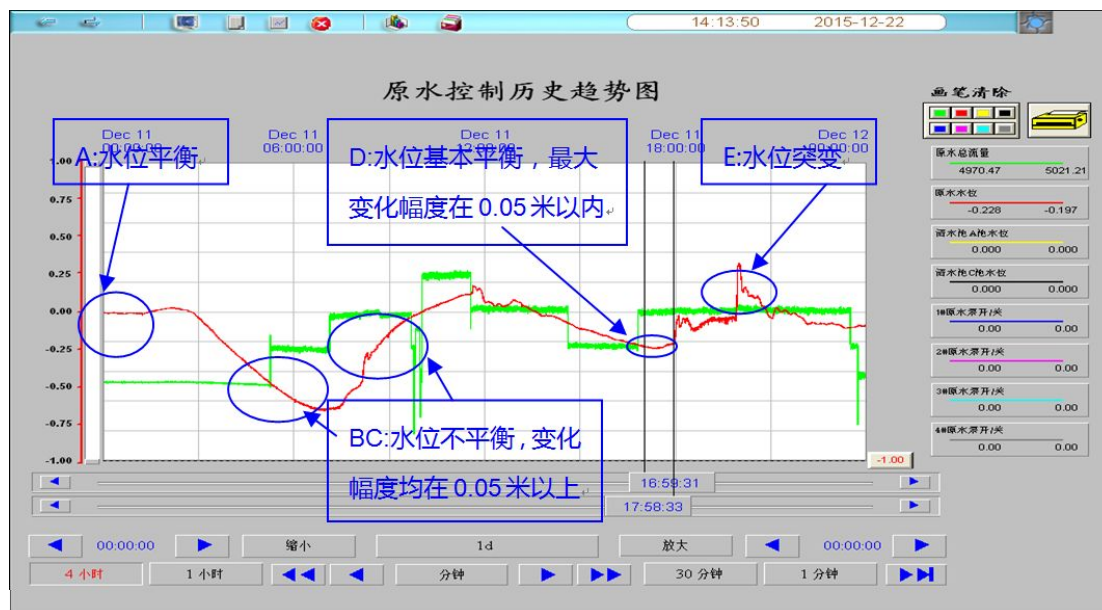


图3 西灌河水位变化趋势图

#### 4.1 原水配水

技改后，一期与二期的工艺水头高程差由 1.16 米变为 0.46 米，同样处理量与配水比，二期原水电动阀的开度扩大，不仅有利于节能，也有利于原水的调配。

表-2 技改前后配水阀开度变动数据

原水泵组搭配	技改前原水电动开度 (%)		技改后原水电动阀开度 (%)		备注
	一期	二期	一期	二期	
3#	100%	39%	100%	52%	配水比例 2:3
1+3#	100%	50%	100%	65%	配水比例 2:3
2+3#	100%	53%	100%	82%	配水比例 2:3
3+4#	100%	45%	100%	62%	配水比例 2:3

#### 4.2 混凝效果比较

为评估混凝效果，技改前后在生产过程分别投加 6、8、10 mg/L 混凝剂 PAC，

一期沉淀水与滤后水的浊度数据见下表-3。

表-3 混凝剂投加量与沉淀水、滤后水浊度差别

PAC投加浓度(mg/L)	沉淀水浊度(NTU)	滤后水浊度	备注
6	2.93	0.14	技改前
	2.81	0.15	技改后
8	1.74	0.13	技改前
	1.70	0.12	技改后
10	1.30	0.12	技改前
	1.24	0.12	技改后

为消除原水水质变化而导致混凝效果偏差，以二期的混凝效果作为参照，比较相同 PAC 投加量的沉淀水与滤后水的水质差别，数据见表-4

表-4 技改前后一期与二期混凝效果比对数据

日期	时间	一期系统		二期系统		备注
		沉淀水浊度(NTU)	滤后水浊度(NTU)	沉淀水浊度(NTU)	滤后水浊度(NTU)	
2015-10-24	11:30	1.59	0.13	4.20	0.14	技改前
2015-10-24	14:15	1.63	0.11	4.24	0.16	技改前
2015-10-25	11:30	1.56	0.13	3.40	0.10	技改前
2015-10-25	14:15	1.66	0.13	3.49	0.12	技改前
2015-10-26	11:30	1.62	0.13	3.47	0.14	技改前
2015-10-26	14:15	1.62	0.10	3.57	0.12	技改前
2015-10-2	11:30	1.51	0.10	2.98	0.12	技改

7						前
2015-10-2 7	14:15	1.61	0.11	4.06	0.12	技改 前
2015-10-2 8	11:30	1.80	0.13	3.65	0.14	技改 前
2015-10-2 9	11:30	1.61	0.11	3.30	0.13	技改 前
最大		1.80	0.13	4.24	0.16	
最小		1.51	0.10	2.98	0.10	
平均		1.62	0.12	3.64	0.13	
2015-12-2 3	11:30	1.79	0.12	2.88	0.11	技改 后
2015-12-2 3	12:30	1.54	0.11	3.11	0.10	技改 后
2015-12-2 5	10:05	1.69	0.12	3.19	0.12	技改 后
2015-12-2 5	11:05	1.64	0.14	3.42	0.11	技改 后
2015-12-2 8	11:00	1.50	0.15	3.48	0.09	技改 后
2015-12-2 9	10:00	1.39	0.14	3.28	0.10	技改 后
2015-12-2 9	11:00	1.61	0.14	3.80	0.12	技改 后
2015-12-3 0	11:20	1.47	0.12	2.80	0.10	技改 后
2015-12-3	10:00	1.87	0.11	2.86	0.10	技改

1						后
2015-12-3 1	11:00	1.93	0.14	3.10	0.14	技改后
最大		1.93	0.15	3.80	0.14	
最小		1.39	0.11	2.80	0.09	
平均		1.64	0.13	3.19	0.11	

表-3 与表-4 的数据说明, 技改前后, 混凝效果没有显著变化, 技改后混凝剂投加量没有额外增大。

#### 4.3 原水泵的电耗

按常规生产控制方式, 在技改前后的原水处理量、配水比例和水位基本一致前提下进行数据比较。

表-5

日期	压力 (MPa)	水位 (m)	流量(m <sup>3</sup> )		泵组耗电 量(kWh)	电单耗 (kWh/km <sup>3</sup> )	泵组效率 (%)	备注
			一期	二期				
20151108	0.078	-0.13	35664	70244	4351	41.08	67.06%	技改前
多日平均值	0.074	-0.13	35925	68375	4106	39.37	66.89%	技改后
变化量	-0.004		261	-1869		-1.71	-0.0018	
变化幅度						-4.17%	-0.26%	
20151109	0.078	-0.09	34688	66392	4148	41.04	66.73%	技改前
20151230	0.073	-0.09	34512	68660	4116	39.90	65.44%	技改后
变化量	-0.005		-176	2268		-1.14	-0.0129	
变化幅度						-2.77%	-1.94%	
多日平均值	0.078	0.00	34056	67794	4123	40.48	67.11%	技改前
20151222	0.074	0.00	36032	69980	4119	38.86	66.79%	技改后
变化量	-0.004		1976	2186		-1.62	-0.0032	
变化幅度						-4.00%	-0.48%	
平均	-0.005					-1.49		

表-5 的数据说明, 技改后原水泵节能 1.14-1.71 kWh/km<sup>3</sup>, 电单耗平均降了 1.49kWh/km<sup>3</sup>。

## 五、结语

技改后一期跌水混合塔的混凝效果没有降低，PAC投加量没有额外增大。技改后原水电单耗平均降了1.49kWh/km<sup>3</sup>，按目前供水量，预计2016年度能节电58000度电，产生经济效益40,587元。

## 参考文献：

- 1、《可调式跌水网格混合器的混合性能研究》 张硕 《中国给水排水》2009年第11期
- 2、《给水工程》第四版 严煦世 范瑾初主编 中国建筑工业出版社 1999年12月
- 3、《水处理工程》第一版 胡勇有 刘 绮主编 华南理工大学出版社 2006年9月

## 第一作者简介：

姓名:余灿业 职务:供水部经理 手机:13822793363

电邮:1104309324@qq.com



## 二、水质检测能力建设

# 暴雨致地表水源水质变化

## ——微生物胶体对净水剂影响的论述

程胜勇

(阳江市水务集团有限公司)

**摘 要:** 简要介绍了聚氯化铝、胶体和微生物代谢胶,以及净水剂使胶体絮凝时的猜想。利用几次试验对受微生物污染的原水进行净化,推测大量微生物代谢胶对于水体离子的影响,而进一步影响净水剂净化效果。

**关键词:** 净水剂 微生物代谢胶 胶体 离子

地表水源水质总是会伴随着大雨而有所变化,作为一个南方沿海城市供水企业,我所任职的公司所属二水厂更深受其影响。

影响最严重的时间具有强烈的季节性,都是集中在高温多雨的7至8月份,且有一定先兆性,总是在持续高温天气突遇水浸街道的大暴雨后,及难以与净水剂反应的原水呈云雾式胶团状态。这种现象自二水厂投产至今4年皆存在。

我司所使用的净水剂为聚氯化铝,是一种多羟基,多核络合体的阳离子型无机高分子絮凝剂,主要通过压缩双层,吸附电中和、吸附架桥、沉淀物网捕等机理作用,使水中细微悬浮粒子和胶体离子脱稳,聚集、絮凝、混凝、沉淀,达到净化效果。

胶体又称胶状分散体,是一种较均匀混合物。胶体粒子可以通过吸附而带有电荷,同种胶粒带同种电荷,而同种电荷会互相排斥。胶体粒子是胶粒,胶粒与扩散层在一起组成了胶团,由于胶团双电层的构造,胶粒表面存在浓度最大的反离子。

药剂投用后,如见沉淀池矾花少,余浊大,则投加量过少;如见沉淀池矾花大且上翻,则加药量过大。但上述情况的那股水团投加净水剂后,水团里胶体无明显吸附现象,矾花微乎其微甚至为无。

在此设想,问题水团中存在着极其稳定而难以被电中和的胶团,扩散层的厚度不减小,两个胶粒互相接近时,电位不降低,因此它们就互相排斥难以絮凝。

稳定的胶团是否会呈现出水体电导率低，电导率低反映出水体中带电离子少，因带电离子少，所以水难以被电中和。经对原水的监测，净水剂起正常絮凝作用时电导率在 100 以上，而难以反应的水团的电导率在 60 至 80 之间。

在浸泡街道的大暴雨过后，应会把未处理的部分污水夹带至水源流域，致使出现受污染的水团。生活污水主要成份是粪便和洗涤剂，会滋生大量微生物，BOD5/CODcr 值会变低。BOD5 和 CODcr 是污水生物处理工程中常用的两个水质指标，当 BOD5/CODcr 值越低，说明水体越难以处理。CODcr 是指用重铬酸钾为氧化剂测出的需氧量，用此值可以说明问题水团受微生物污染的情况。

许多微生物在生长代谢的过程中，在不同的外部条件下都能够产生一定量的多糖，这便是微生物代谢胶。这些多糖可分为细胞壁多糖、细胞体内多糖和细胞体外多糖三大类。其中细胞壁多糖和细胞体内多糖提取难度很大，且由于微生物种类繁多、变异性极强，代谢多糖的种类更是层出不穷。

那么，会不会就是在持续高温闷热的环境下，污水中大量的微生物滋生及生成大量的微生物代谢胶，再经由暴雨而污染了水源，微生物更加爆炸性地繁殖，难以分离的微生物代谢胶得以生成，再经由暴雨过后河床急速的河流均匀搅拌，就此形成稳定且难以电中和的胶团。

问题水团中，应因大量的微生物代谢过程而最终导致该水体 PH 比正常水体要偏低，我司曾在几次遭遇此问题水团时，投加烧碱使水体 PH 上升到相同数值，却有时会使净水剂起絮凝反应，有时仍然是反应不明显。

我司也曾试验过几次利用水厂内污水回收池，蓄满需回收处理的水，再搅拌均匀，使其水中形成浓度有别于问题水团中的胶团。反应池同时投入回收水和水源抽上的问题水团，虽几次试验的效果大小都不尽相同，但净水剂都有明显的絮凝反应，经由后续的一系列净水处理，最终出厂水浊度在 1Ntu 以下及其它指标均在国标内。

两股存在不同浓度胶体的水体，也就是两股水体中离子浓度不同，两股水体混合在一起，水体中离子浓度高的胶间斥力比离子浓度低的小。胶粒间的吸力不受水相组成的影响，由于扩散减薄，它们相撞时的距离就减少，相互间的吸力就变大，胶粒就得以凝聚。如出海口处，淡水进入海水时，盐类增加，离子浓度增高，淡水挟带胶粒的稳定性就降低，所以出海口处泥土和其它胶体易沉积。

然后再回头思考我司对于问题水团提高 PH 的尝试，也不能说失败，聚氯化铝这种净水剂可适应的 PH 值范围为 5.0-9.0，最佳 PH 值范围为 6.5-7.6，问题水团并不能已单纯的 PH 值来思考，应以烧碱的氢氧根离子浓度来判定，有时的失效，可能就是离子浓度关系未调试准确。

至此，还有更多的未知需要我们探索。

## 东平河污染物普查及特征污染物分析

王悠、黄桦涛、袁雪君、陈泽如、陈小辉

(佛山市禅城区供水有限公司 广东 佛山 528000)

**摘要:** 研究 2018 年上半年东平河主要特征污染物类别和浓度变化趋势。监测区域为东平河禅城段南庄吸水口上游原水、内河涌、排污黑点等重点监测区域,对其水体中有机、无机污染物进行检测。结果表明,2018 年上半年吸水口上游原水各监测指标平稳,不存在或存在极低安全隐患和污染风险;不同时期对河涌水采样检测结果有明显变化,随着季节变化环境温度升高,河涌逐渐显现水体富营养化特征。

**关键词:** 东平河、内河涌、特征污染物、水体富营养化

2016 年 12 月 7 日,国务院召开常务会议,会议通过《中华人民共和国水污染防治法修正案(草案)》,强化地方责任,突出饮用水安全保障工作。随着经济的快速发展,工业废水和生活废水大量排放,我国大部分地表水和地下水受到了不同程度的污染,河流水体环境面临的压力越来越大。生活饮用水水质与水源水水质密切相关,水源水中含氮污染物含量过高可导致水体富营养化,增加出厂水处理负荷,影响出厂水的水质,无法保障居民的生活饮用水安全<sup>[1]</sup>。

近年来,受东平河上游水源突发性污染的影响,禅城区吸水口水质曾遭受多次冲击。其中,2014 年-2015 年初、2016 年初,紫洞水厂吸水口曾间歇性多次发生突发石油类油污污染,油带一度长达数公里,由于处理及时,没有对水厂生产造成严重影响;2015 年 4 月-7 月、12 月,由于五星窦水闸向东平河大量排污,致水源出现严重挥发酚污染,挥发酚最高超标 4 倍。其中 4 月 21 日、6 月 7 日、7 月 5 日连续遭受三次水源突发污染,这三次水源酚污染均对沙口水厂的正常生产造成极大影响,并引起市民关于管网自来水有异味投诉共 560 宗,尤其 6 月 7 日水挥发酚污染事件使沙口出厂水发生严重异味,影响水厂的正常生产作业,造成了不必要的经济损失,最终甚至导致水厂停产。

为及时掌握东平河污染物流向及浓度变化趋势,提前发现水源水污染隐患,为自来水生产做预警和防范措施,2018 年 1 月起,本研究北江东平河禅城段的

水厂吸水口，及其上下游水源保护区附近的多条内河涌污染物进行普查，并对检测结果进行分析，为饮用水中有机物污染治理与水源水环境保护提供科学依据。

## 1. 材料及方法

### 1.1. 监测点选址及样品采集

本研究监测水域全长共计约 16 公里，覆盖沿线重点水源保护区、内河涌、重点污染隐患点。通过合理、科学的布点，分别于东平河禅城段建立 8 个监测点，包括有：五星涌一号点（公路农田旁）、五星涌二号点（华木村篮球场旁）、五星涌三号点（公厕旁）、五星水闸内闸处、五星水闸外闸处、新花岗水闸内闸处和新花岗水闸外闸处和紫洞水厂吸水口（详见图 1.1）；监测频率为每周一次，每次同步采集各监测点水样。



图 1.1 东平河禅城段吸水口及上游河涌采样点分布示意图

### 1.2. 检测项目及方法

江河自然水体中污染物种类繁多，包括有机物、重金属、微生物、可氧化还原物等。COD 作为水中有机物的指示性指标，是以化学方法测量水样中可被氧

化的还原性物质的量，即能被强氧化剂氧化的物质（一般为有机物）的氧当量，包括有机物以及硫化物、亚硝酸盐等无机物对氧化剂的消耗量，其是一个重要的而且能较快测定的有机物污染参数，是反映水中有机物相对含量的综合指标之一<sup>[2]</sup>。水中氨氮的存在会导致消毒剂投加量增大，易生成亚硝酸盐等致癌物质，严重时甚至威胁到饮用水安全<sup>[3]</sup>。基于以往相关研究结果，本研究选择具有代表性的浊度、pH、氨氮、COD<sub>MN</sub>、挥发酚、溶解氧等6个水质检测项目为研究对象。

本研究所有检测项目的检定方法均按照 GB5749-2006《生活饮用水卫生标准执行》<sup>[4]</sup>。

## 2. 结果研究

### 2.1. 近年原水检测指标分析

将本次污染物普查中，紫洞水厂吸水口监测点的检测指标与2014~2017年上半年紫洞水源水的平均值、最高值、最低值进行比较，统计各年超出 GB3838-2002 地表水环境质量标准 II 类标准的次数。比对指标为：氨氮、COD<sub>MN</sub>、溶解氧3项；历年紫洞水源水检测数据均来源于对水厂水源水固定检测任务，检测频率为每周一次，每半年检测次数约为20~23次。

通过比对，结合往年曾经发生的水源污染，分析历年吸水口上游的排污水闸在枯水期排污对水源水造成的影响。

表 2.1 紫洞水厂吸水口 2014~2018 年上半年 3 项指标数据统计表

指标	氨氮 (mg/L)					COD <sub>MN</sub> (mg/L)					溶解氧 (mg/L)				
年份	2014	2015	2016	2017	2018	2014	2015	2016	2017	2018	2014	2015	2016	2017	2018
平均值	0.2	0.3	0.3	0.3	0.29	2.2	1.9	2.1	1.7	2.0	7.8	7.8	8.3	7.9	7.8
最高值	0.7	0.7	0.5	0.7	1.26	4.7	2.7	6.7	2.6	3.1	9.2	8.9	10.	9.3	10.
最低值	0.0	0.0	0.0	0.0	<0.0	1.1	1.3	1.1	1.3	1.5	6.7	6.6	6.7	6.8	6.0
超 II 类 次数	2	4	2	3	2	2	0	1	0	0	0	0	0	0	0

近年来,受上游联发搅拌站、西门窰水闸、新花岗水闸、五星窰水闸等点影响,紫洞水厂吸水口附近水域偶尔出现油污飘浮的现象,2017年排污黑点联发搅拌站关停后,上游内河涌水质有较大幅度的改善。

由表一可见,紫洞吸水口水质平稳,3个主要监测项目的半年平均值、最高值、最低值都没有出现较大波动。虽然受上游排污影响,氨氮和 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 偶有超出GB3838-2002II类标准的情况,但在水体自净作用下,水质总体仍能达到II类标准。

## 2.2. 河涌水检测指标分析

在20次内河涌污染物监测中,包括1次上船水源联合调查,以及19次驾车水源巡查,其中5次驾车水源巡查中,由于新花岗内闸关闭,无法进入采集水样。选取剩余14组完整数据,对所有新花岗与五星窰的监测点的各项监测指标进行横向对比,每组别对应采样时间如下表:

1	2	3	4	5	6	7
1月18日	1月29日	2月8日	3月2日	3月15日	3月30日	4月13日
8	9	10	11	12	13	14
4月19日	4月26日	5月4日	5月21日	5月31日	6月14日	6月28日

具体数据分析如下:

### 2.2.1. 氨氮

氨氮是水体中的营养素,是水体中的主要耗氧污染物,也是吸水口上游的主要污染物之一,受污染水体的氨氮主要以游离氨和铵离子存在,可导致水富营养化现象产生,是引起水生生物毒害的主要因子。氨氮的来源主要有农业污染、生活污水排放和工业废水等,其主要特点见表2.2<sup>[5]</sup>

表 2.2 污染水源中氨氮的来源及危害

来源	方式	主要特点	危害性
农业废水	流失的化肥、养殖业中的含氮排泄物	经农业面源排放量初 步估计,农村污染 总	氨氮过量会抑制水体硝化,毒害水生生物,产生藻毒类和致臭味物质,使



		氮、总磷富营养化	水体富营养化而形成“赤潮” <sup>[6]</sup> ，且在一定条件下可转化成亚硝酸盐。亚硝酸盐可诱发正铁血红蛋白症，长期饮用含亚硝酸盐的水会提高胃癌和肝癌发病率，还会与胺类反应产生“三致”物质亚硝胺 <sup>[7]</sup> 。
生活污水	人的排泄物、禽畜屠宰场排放废水及雨水	生活污水中人均含氮量 1 年排放量多，氨氮排放量大	
工业废水	钢铁、石化、焦化、发电、水泥等化工厂	化学、石油、金属冶炼等 8 个行业的氨氮排放总量占整个工业废水厂区的氨氮排放量的 85.9%	

分别对 14 组氨氮数据作折线、柱状图及柱形堆积图，结果如下：

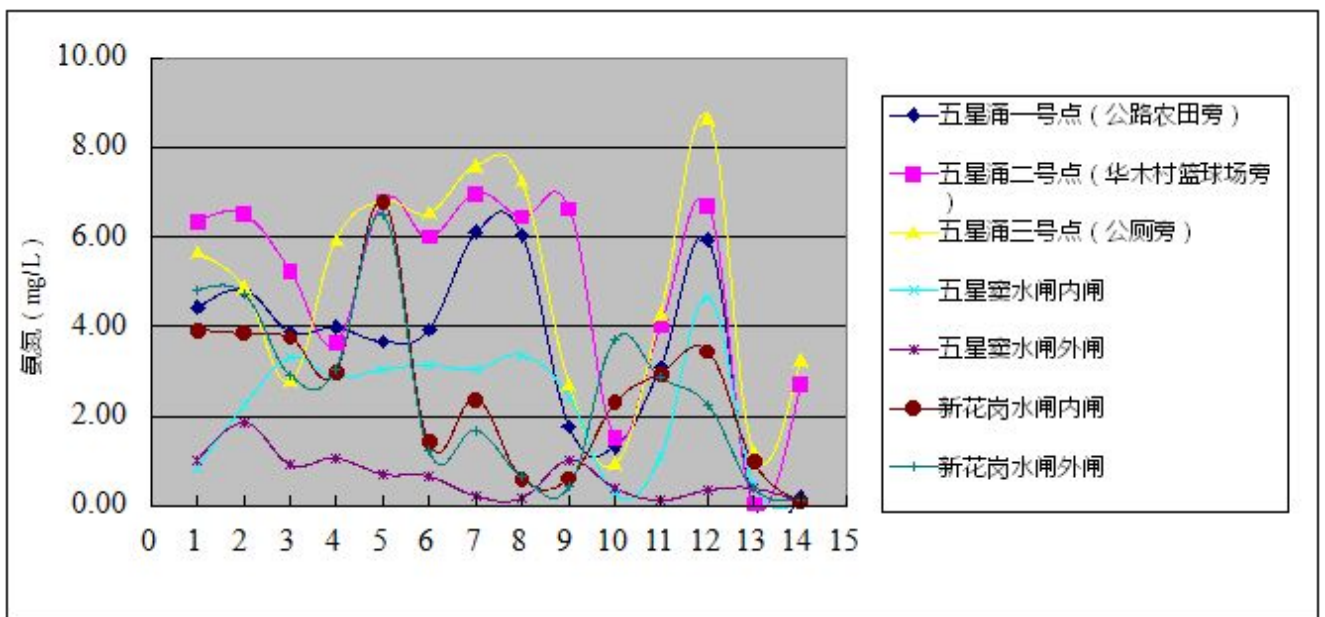


图 2.1 上游监测点氨氮浓度及变化趋势比较图 (1)

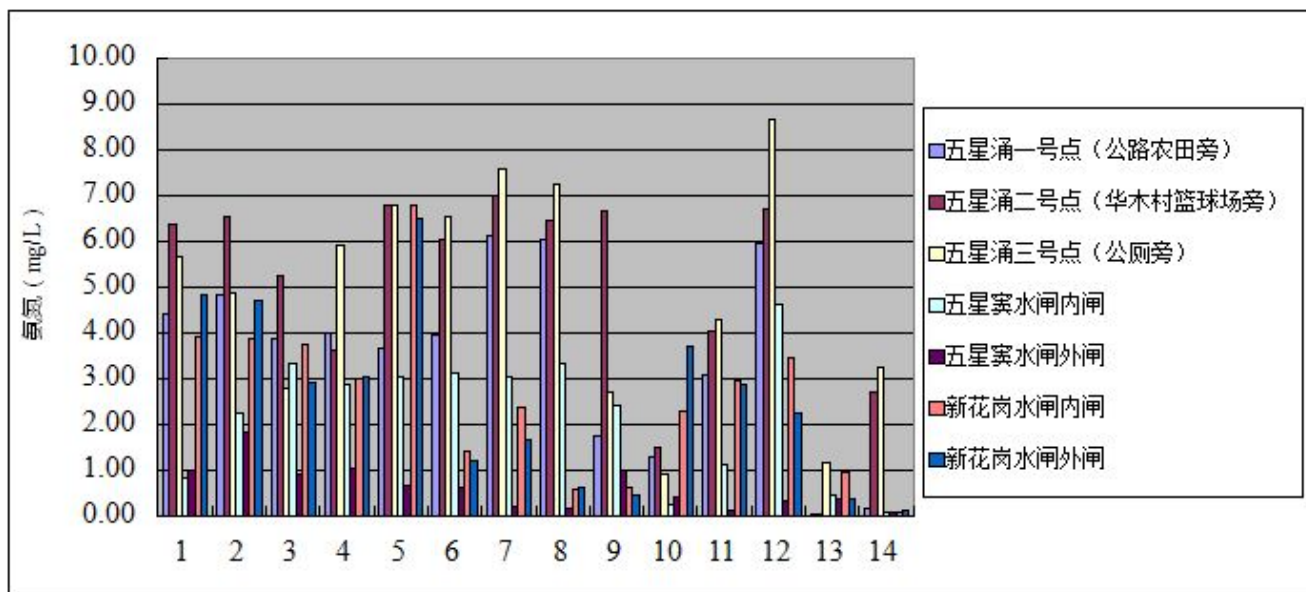


图 2.2 上游监测点氨氮浓度及变化趋势比较图 (2)

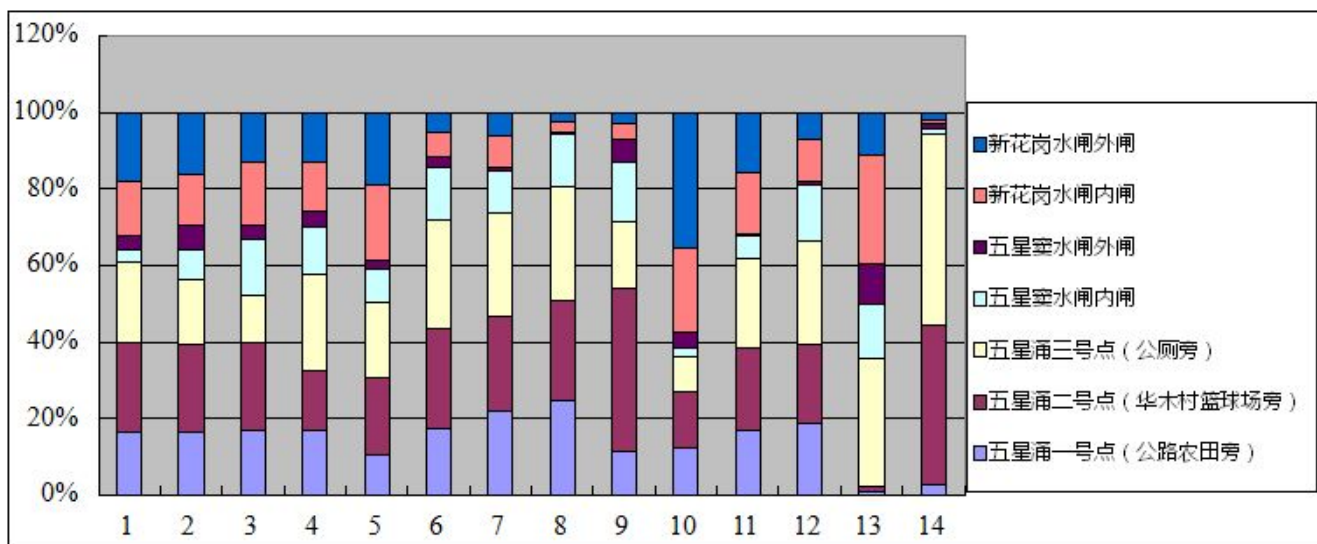


图 2.3 上游监测点氨氮浓度百分比堆积柱形图

由图 2.1~图 2.3 可见：

(1) 6月前枯水期期间，受上游水闸排污影响，各监测点氨氮浓度较高，除五星窦外闸一直保持在 $<2\text{mg/L}$ 以外，所有监测点均超出 GB3838-2002 劣 V 类标准，五星涌三号点在 5 月甚至达到  $8.65\text{mg/L}$ ；6 月后佛山进入雨季，东平河水位整体上涨，各水闸均停止排污，因此监测点氨氮浓度整体下降。

(2) 五星涌一号点、三号点氨氮浓度变化规律有明显一致性，且浓度占比长期保持在 20% 以上，可见该河涌监测点附近枯水期长期排放污水，附近水域受污染程度较高，由于监测点靠近工厂和居民楼，有可能为工业污水和生活污水混合排

污造成。

(3) 五星窰内闸及外闸浓度占比较低, 在 5%~10%不等, 且河涌水由内闸流向外闸后, 氨氮浓度也明显降低, 说明污水经河涌流向内闸再到外闸期间, 受水体自净作用影响, 绝大部分氨氮已被氧化成硝酸盐氮。

(4) 新花岗内闸及外闸浓度变化规律有明显一致性, 且两者浓度非常相近, 说明新花岗内河涌排污点可能与水闸距离较远, 水体自净作用在流经内闸前已基本完成。

### 2.2.2. COD<sub>Mn</sub>

高锰酸盐指数是反映水体有机和无机可氧化物质, 主要为有机物, 如碳水化合物、蛋白质、油脂、氨基酸、脂肪酸、酯类、腐殖质等污染物的常用指标, 它们主要来源于动植物的分解及生活污水和工业废水的排放。当水体被有机及无机物污染后, 高锰酸盐指数浓度升高, 是用来评价水体受有机物污染状况的综合指标之一。

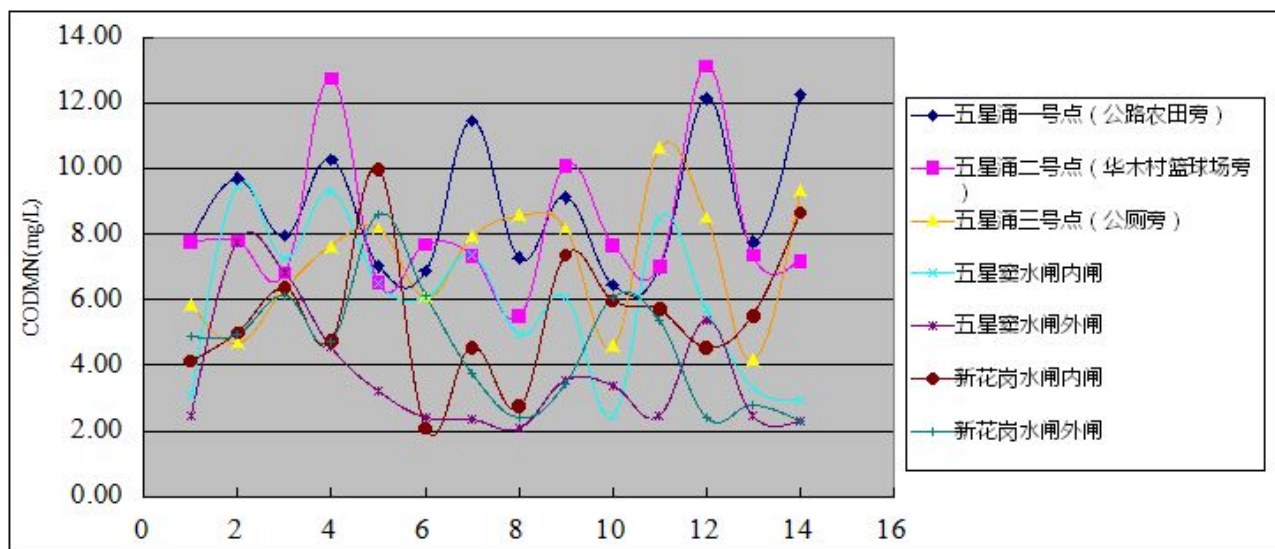


图 2.4 上游监测点 COD<sub>Mn</sub> 浓度及变化趋势比较图

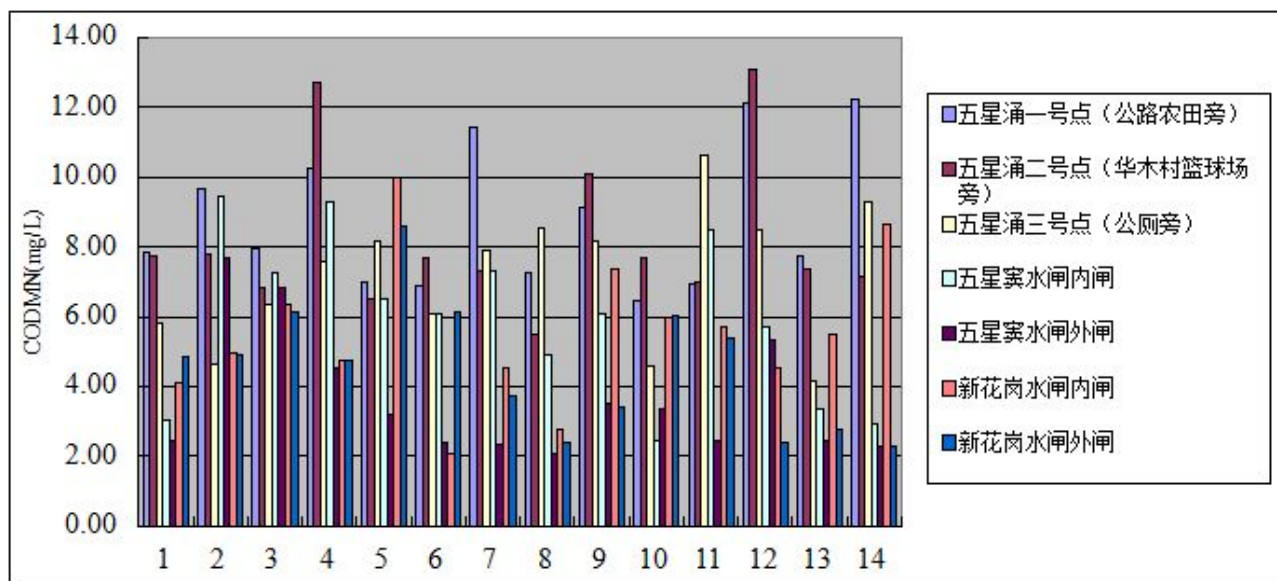


图 2.5 上游监测点 CODMn 浓度及变化趋势比较图

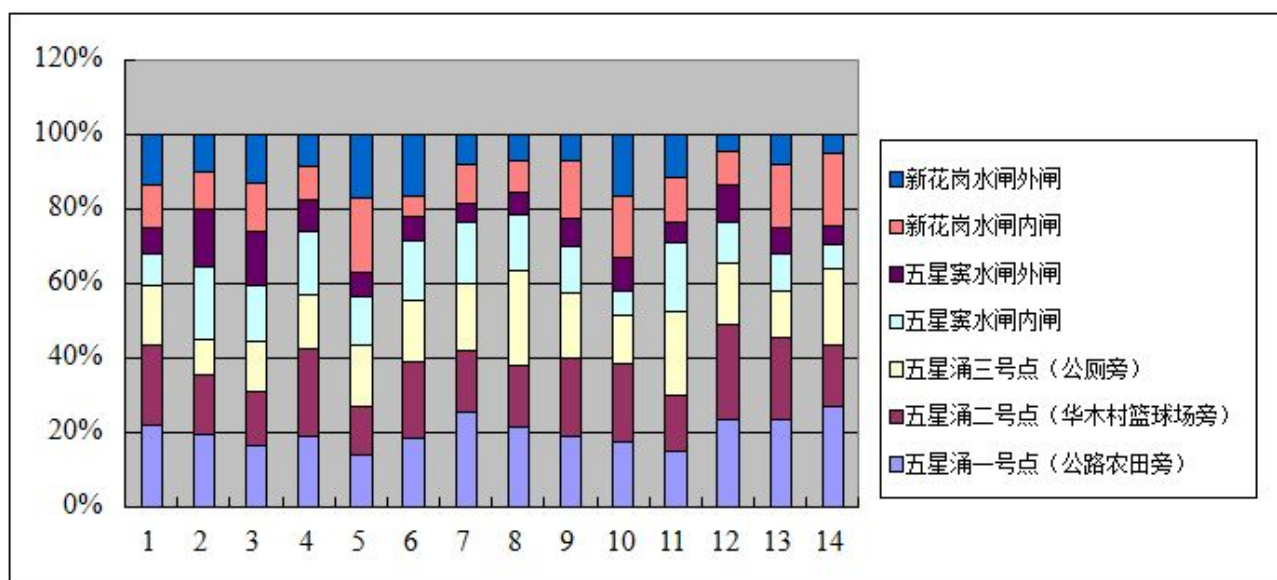


图 2.6 上游监测点 CODMn 浓度百分比堆积柱形图

由图 2.4~图 2.6 可见：

(1)所有监测点在上半年高锰酸盐指数都没有超出 15mg/L,均在 GB3838-2002V 类标准以内;其中五星水闸外闸除 1 月 29 日及 2 月 8 日两次略微超出 6mg/L 外,其余检测结果均符合 II 类标准;除五星涌一号点、二号点、五星水闸外闸外,其余监测点检测结果均落在 2mg/L~10mg/L 之间,符合 IV 类标准限值;五星涌二号点受内河涌排污影响,偶有超出 IV 类的情况。

(2)五星涌一号点在枯水期仅有 3 次超出 10mg/L,但从 6 月底开始,受温度、湿度、P、N 浓度变化等各方面因素影响,水体中藻类迅速增长,水体色度整体

变绿，富营养化逐渐严重。6月底到7月初的3次检测结果分别为12.24mg/L、12.55mg/L、15.37mg/L。可见步入雨季后，五星涌一号点的 $\text{COD}_{\text{MN}}$ 浓度因为水藻过度生长的缘故，以较快增加速度升高。

(3)结合图2.1~图2.3可见，各河涌氨氮和 $\text{COD}_{\text{MN}}$ 浓度变化趋势没有明显关联，但观察图2.3和图2.6浓度占比堆积图可以发现，通常一个指标浓度占比较低时，另一个指标占比也比较低。

### 2.2.3. 溶解氧

溶解氧通常来源于水中溶解氧未饱和时，大气中的氧气向水体渗入，或水中植物通过光合作用释放出的氧，因此水中的溶解氧会由于空气里氧气的溶入及绿色水生植物的光合作用而得到不断补充。但当水体受到有机物污染，耗氧严重，溶解氧得不到及时补充，水生植物大量死亡，水体中的厌氧菌将迅速繁殖，使水体变黑、发臭。因此，溶解氧值是研究水自净能力的一种依据。

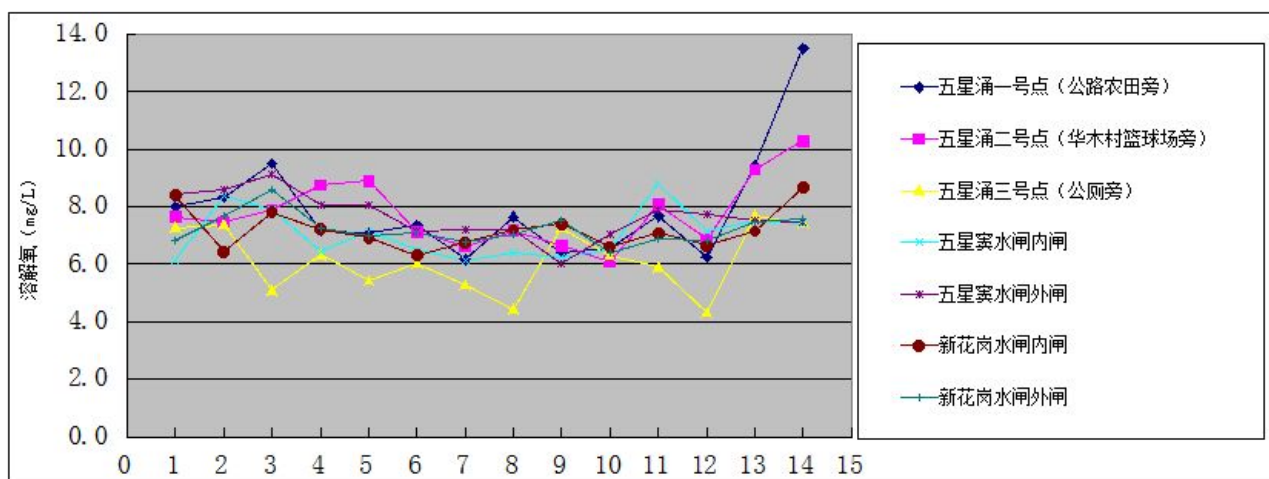


图 2.7 上游监测点溶解氧浓度及变化趋势比较图

观察上图可以发现，除五星涌三号点外，其余各监测点溶解氧含量均 $>6\text{mg/L}$ ，符合GB3838-2002II类水标准；五星涌一号点从6月底开始逐渐增长，6月底到7月中的4次检测结果分别为9.5mg/L、13.5mg/L、10.6mg/L、15.96mg/L。结合五星涌一号点水体外观变化及 $\text{COD}_{\text{MN}}$ 浓度变化趋势，证实该点溶解氧已到达过饱和状态，浮游藻类大量繁殖，形成水华，水体富营养化严重。

### 2.2.4. pH

pH是水质的一个重要指标，能十分直观地反映水质的变化。比如藻类的活力、二氧化碳的存在状态等，都可以通过pH的大小和日变化量推断是否在正常范围

以内。

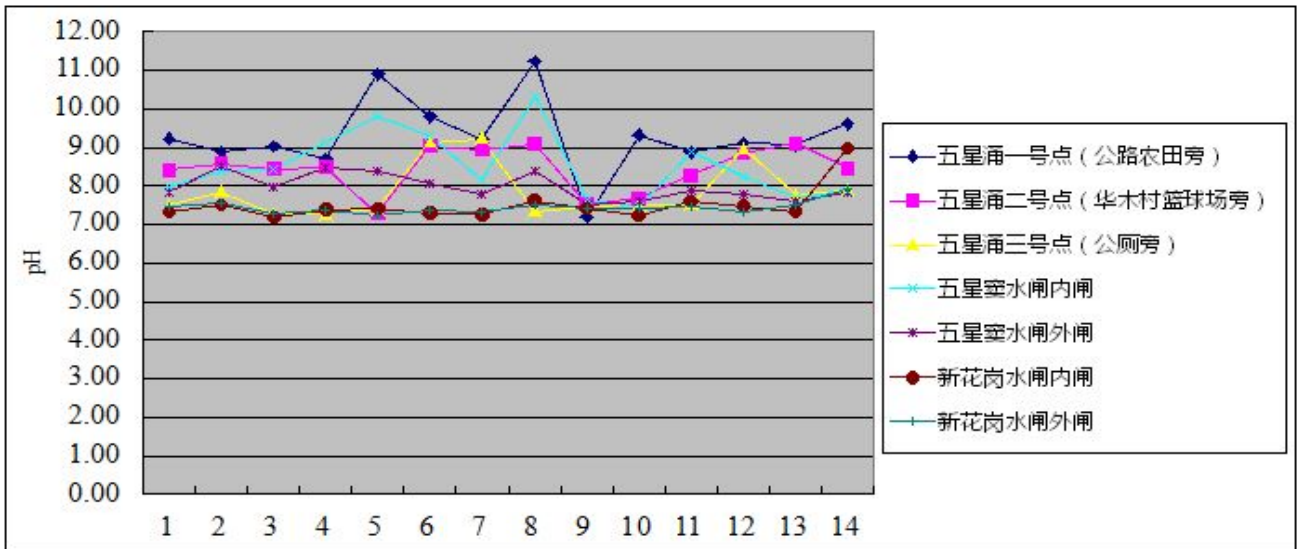


图 2.8 上游监测点 pH 变化趋势比较图

根据 GB3838-2002 地表水环境质量标准限值，I~V 类水的 pH 值都应在 6~9 范围内。除五星涌一点以外，各监测点的检测结果均在该范围以内；五星涌一号点经常超出最高限，14 次检测平均值为 9.30，最高值达到 11.23。这说明该点日间水生藻类等浮游植物通过光合作用消耗大量游离  $\text{CO}_2$ ，导致水体中  $\text{OH}^-$  大量积聚，使 pH 长期保持非常高的碱性水平。这也是五星涌一号点水体受污染，自净能力减弱，水生植物过度生长，水体富营养化的另一表现。

### 2.2.5. 浑浊度

浑浊度是水体物理性状指标之一，它表征水中悬浮物质等阻碍光线透过的程度，通常用来判断水体的清澈程度。

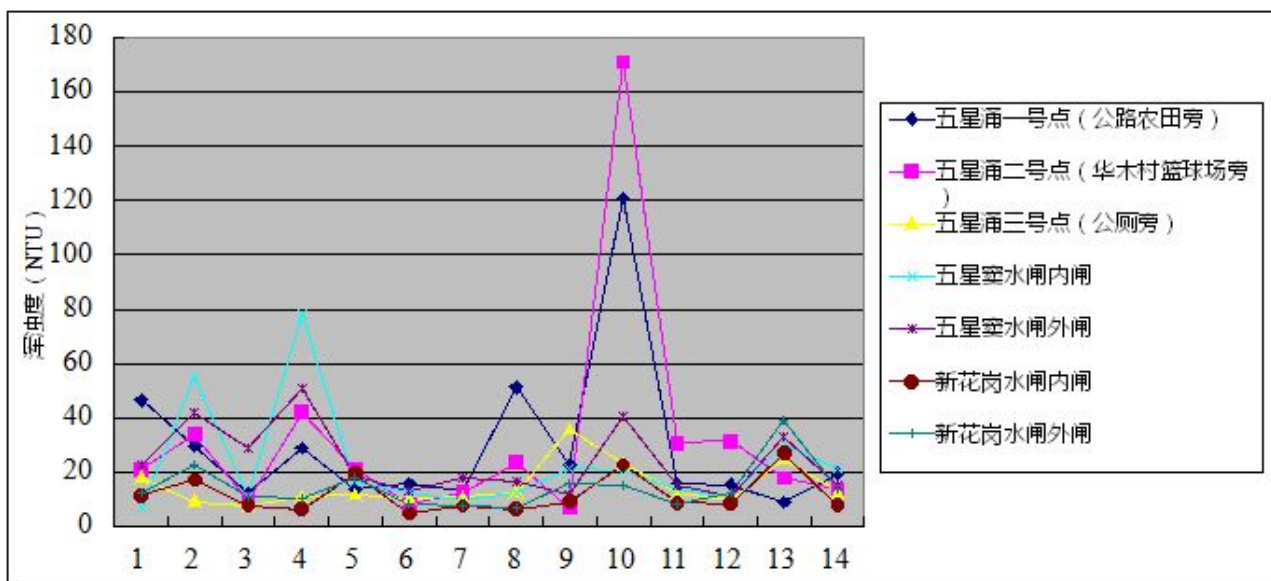


图 2.9 上游监测点浑浊度变化趋势比较图

观察图 2.9 可以发现，所有河涌监测点浑浊度均保持在 10~80NTU 之间，5 月份部分监测点浑浊度突然升高，这是由于 5 月降雨量突然增大，东平河整体流速加快，水底泥沙被反冲至河涌表面，导致水体变浑浊。待流速稳定后，浑浊度随即下降。

### 2.2.6. 挥发酚

挥发酚含量主要反映了能与水蒸气共同蒸出的有毒物质的多少，主要来源为化工行业或含有合成氨的工业废水。

观察到目前为止的 20 余组监测数据，发现所有监测点挥发酚检测浓度均小于仪器最低检出限，即 $<0.002\text{mg/L}$ ，可以认为本年度枯水期及雨季初期间，各监测河涌不含或仅含有极微量挥发酚。

## 3. 结论与展望

东平河禅城段紫洞水厂上游河涌水监测及污染物普查工作，到目前为止已开展半年有余，截止至 6 月 30 日，总共对 7 个内河涌污染物监测点及吸水口上游原水进行 20 次水源巡查及水质检测，可以得出结论：

1) 2018 年上半年枯水期及雨季初期期间，东平河禅城段水厂吸水口附近水域水质总体稳定，水体感官性指标良好，没有发生大规模突发性水源污染，重点理化指标除偶尔略微超出限值以外，均符合 GB3838-2002 地表水环境质量标准 II 类标准，水体环境相对安全。

2) 各内河涌水闸主要污染物均为氨氮和  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ，所有河涌水监测点中，除

五星窠水闸外闸总体指标相对较好外，其余监测点都有较严重的有机污染物污染。五星涌一号点、二号点从雨季开始逐渐出现 pH 数值及溶解氧含量较高、 $\text{COD}_{\text{Mn}} > 10\text{mg/L}$ 、水体呈浅绿色等情况，是水体自净能力减弱，水体富营养化的表现。其余涌监测点虽没有出现水体富营养化现象，但  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、氨氮等指标都居高不下。

3) 1~5 月枯水期期间，东平河水位较低，新花岗水闸多次开闸排污，导致水闸附近河涌水体有油污、泡沫、发黑发臭的现象；6 月后佛山连降多场暴雨，东平河水位骤升，新花岗等水闸停止排污，水闸附近水质的感官指标有明显改善。

4) 吸水口附近水质在上半年没有受水闸排污的冲击，没有遭受如油污、挥发酚等污染物的突发性水源污染。

往后，为保障禅城区水源水环境和城镇供水安全，将继续对河涌水进行监测，保持东平河水源巡查和特征污染物检测的频率，强化与环保局、上下游水司等相关部门在水源保护和监测方面的联动，为水源污染作预警和技术支持工作。

## 参考文献

- [1]李琴，钟巍，黄仁德等.2007 年-2016 年广州市水源水中氨氮季节变化分析[J].中国卫生检验杂志,2018,28(8):986-988.
- [2]孙伯寅，董国庆，张荣.支持向量机在水源水化学耗氧量预测中的应用[J].环境与健康杂志,2016,33(6):544-547.
- [3]杨诚，赵梦，蔡宙.水源水突发性氨氮污染应急处理技术[J].净水技术,2017,36(S2):25-29,135.
- [4]中华人民共和国卫生部.GB5749-2006.生活饮用水卫生标准[S].中国标准出版社,2007.
- [5]何潇，罗建中，蔡宗岳.微污染水源水中氨氮的危害与现代处理技术[J].工业水处理,2017,37(4):6-11.
- [6]Barbieri E, Doi S A. Acute toxicity of ammonia on juvenile cobia according to the salinity [J]. Aquaculture International, 2012, 20 (2): 373-382.
- [7]Sudhakar O, Rani P N, Venugopal G, et al. Algal indices as indicators of eutrophication of Freshwater Lake [J]. Pollution Research, 2012, 31 (4): 697-700.



# 顶空固相微萃取-气相色谱-串联三重四级杆质谱法测定水中7种嗅味物质

吴斌, 韩燕飞

珠海水务环境控股集团有限公司水质监测研究中心

**摘要:** 利用自动化的顶空固相微萃取装置, 结合气相色谱-串联三重四级杆质谱法(气质法), 建立了水中7种嗅味物质同步检测方法。萃取样品体积为10 mL, 萃取温度65°C, 萃取平衡时间3 min, 萃取30 min, 解吸时间2 min。采用Agilent 7000D串联三重四级杆气质联用仪多重反应监测(MRM)的扫描模式测定。该方法检测7种典型痕量嗅味物质的灵敏度高、回收率良好, 浓度范围0-200 ng/L线性关系较高, 回归系数均较好( $R^2 > 0.99$ )。MRM模式可降低噪音, 而自动固相微萃取模式大幅降低传统萃取方法的复杂性, 为嗅味的检测提供了更好的方法。

**关键词:** 顶空固相微萃取; 嗅味物质; 气相色谱-串联三重四级杆质谱; 饮用水

Detection of seven taste and odor compounds in drinking water by headspace solid phase micro-extraction combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry

Bin Wu, Yanfei Han

(Zhuhai Water Environment Holding Group Co., Ltd.)

Abstract Applied automation headspace solid phase micro-extraction combined with gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry, this study constructed a method to synchronously detect seven taste and odor compounds in drinking water. The extraction sample volume was 10 mL, extraction time and temperature was 30 min and 65°C, respectively, preheating time was 3 min and desorption time of 2 min prior to the analysis. Multiple reaction monitor (MRM) mode was applied by using Agilent 7000D gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry (GC-MS-MS). This method exhibited high responsibility and recovery, which had a good linear relation in the range of 1-200 ng/L, and the linear coefficient was all

higher than 0.99. The automatic solid phase micro extraction mode was applied to detect taste and odor compounds, which significantly reduced the complexity of traditional extraction method.

Key words: Headspace solid phase micro extraction; Taste and odor compounds; Gas chromatography-triple quadrupole mass spectrometry; Drinking water

随着生活水平的提高,人们对饮用水质量的要求也不断提高。饮用水中的嗅味不仅影响水的使用性,还会损害人体健康。《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)已明确将嗅和味列入出厂水、管网水的必测项目<sup>[1]</sup>。在我国嗅味物质影响水质的问题十分突出,然而其低嗅阈值,低浓度的特点使得检测方法的建立成为该类研究的难点与限制性因素。要解决饮用水嗅味问题,首先必须对嗅味物质的种类、浓度进行准确、有效地评价,这就要求建立具有高分辨率和灵敏度的嗅味物质分析检测方法<sup>[2]</sup>。

国内外常用的水体嗅味物质分析方法可归纳为两种:即感官分析法和仪器分析法。感官分析法主要包括嗅味等级描述法(FRA),嗅阈值法(TON),和嗅味层次分析法(FPA)。《生活饮用水标准检验方法》(GB 5750-2006)采用嗅味等级描述法<sup>[3]</sup>。然而,传统的感官分析法难以对异臭异味的物质进行定量,因此需要使用仪器分析法定量检测水中的嗅味物质。仪器分析法检测水中的嗅味物质关键在于前处理,常见的前处理方法有固相萃取<sup>[4]</sup>、液液萃取<sup>[5]</sup>、吹扫捕集<sup>[6]</sup>、闭环捕集<sup>[7]</sup>等,然后结合气相色谱-质谱联用进行分析。这些方法虽然能将嗅味物质的检测限提高到ng/L级,但在预处理过程中经常出现操作繁琐、富集率低、灵敏度不高、易受基体干扰等缺点,因此需要一种操作简单、重复性好、精密度高的测定方法。

顶空固相微萃取(HSPME)是目前使用最为广泛的富集浓缩方法,该方法将萃取纤维暴露在水样的上空,通过加热及溶液的盐离子效应,使样品中的嗅味物质溶出并吸附于萃取纤维上,然后对吸附在萃取纤维上的嗅味物质进行热解吸,并进行检测。顶空固相微萃取因其操作简单、无需溶剂,在水中嗅味物质检测中得到越来越广泛的应用。顶空固相微萃取克服了其它方法浪费大量有机溶剂、耗时、选择性差等缺点,具有操作时间短、样品量少、重现性好、效率高、能同时完成分离和浓缩等优点<sup>[8]</sup>。

由于基体干扰, 气质联用方法对于复杂的环境样品和生物样品容易产生误判。在 GC-MS-MS 的多重反应监测 (MRM) 模式下, MS1 (一级质谱) 选择特定质荷比的离子在碰撞池中生成碎片离子, 选择 2 个或更多特定的碎片离子通过 MS2 (二级质谱), MRM 就是选择通过二级质谱的离子进行定性和定量。通常情况下出现与两次选择完全相同的同重干扰的机会微乎其微, 因此, MRM 模式可除去大多数化学噪音, 定性更加可靠, 定量也更加准确<sup>[9]</sup>。

本文利用操作简单、无需有机溶剂的自动化顶空固相微萃取装置, 结合无干扰、高灵敏的气相色谱-串联三重四级杆质谱联用仪, 建立了操作简单、快捷的方法同时高灵敏地检测水中 7 种臭味物质, 并用于实际水样的监测。

## 1 材料与方法

### 1.1 仪器

Agilent 7890B 气相色谱仪, Agilent 7000D 串联三重四级杆质谱仪, 离子源为 EI (电子轰击) 源, 瑞士 CTC/RTC 自动进样器。

### 1.2 试剂

甲醇 (色谱纯), 实验用水为超纯水 ( $\geq 18.2 \text{ M}\Omega$ ), 氯化钠 (分析纯),  $\text{N}_2$ 、He 纯度均为 99.999%。

### 1.3 标准物质

1. 三甲基三硫醚; 2. 2-异丙基-3 甲氧基吡嗪; 3. 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪; 4. 2-甲基异茨醇; 5. 癸醛; 6. 2,4,6-三氯苯甲醚; 7. 土臭素; NB1. 4-溴氟苯; NB2. 1,4-二氯苯- $\text{d}_4$ 。

### 1.4 分析条件

#### 1.4.1 气相色谱条件

色谱柱 DB-624 色谱柱 (30 m x 250  $\mu\text{m}$  x 0.25  $\mu\text{m}$ ); 进样口温度 240 $^{\circ}\text{C}$ , 恒流模式, 分流比 20:1; 载气: 氦气, 流速 1 mL/min; 升温程序: 起始柱温 30 $^{\circ}\text{C}$  (5 min), 以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 100 $^{\circ}\text{C}$  (1 min), 再以 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 160 $^{\circ}\text{C}$  (2 min), 再以 30 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  升至 250 $^{\circ}\text{C}$  (0.667 min), 共 26 min。

#### 1.4.2 质谱条件

离子源温度 250 $^{\circ}\text{C}$ , 电子能量 70 eV, 增益 (gain 设为 10), 四级杆温度 200 $^{\circ}\text{C}$ , 传输线温度 280 $^{\circ}\text{C}$ , 溶剂延迟 1min。

### 1.4.3 自动顶空固相微萃取条件

选用 DVB/Carboxen/PDMS 涂层纤维头，纤维头在使用前按说明书要求进行老化。量取 10 ml 水样于顶空萃取瓶中，加入 3 g 经过 450℃ 煅烧的 NaCl，用硅橡胶垫的瓶盖密封，置于 65℃ 萃取平衡 3 min，恒温萃取 30 min，萃取后将萃取头置于 250℃ 的 GC 进样口下解吸 2 min。

### 1.5 实验步骤

利用气相色谱-串联三重四级杆质谱，依次对未知的化合物进行母离子扫描 (MS1 Scan)，子离子扫描，多重反应监测 (MRM)。

#### 1.5.1 母离子扫描

在选定的最佳分析条件下运行一个全扫描方法，扫描离子质量范围为 35~250 得到该物质的特征一级质谱图，选择丰度高的 1 个或多个特征离子作为该化合物的母离子。

#### 1.5.2 子离子扫描

选定母离子，编辑子离子的扫描条件，优化碰撞电压 (Collision energy)，得到该物质的特征二级质谱，选择丰度高的 2 个或以上特征离子作为子离子。

#### 1.5.3 多重反应监测

通过实验室的筛选，选定 7 种标准物质及 2 种内标物质的母离子和子离子，设定的 MRM 条件见表 1。

表 1 MRM 条件设定

编号	化合物名称	缩写	母离子 (m/z)	子离子 (m/z)	碰撞 能 (eV)
1	二甲基三硫醚	DMTS	125.9	79	15
				45	20
2	2-异丙基-3-甲氧基吡 嗪	IPMP	152	137.1	10
				124	5
3	2-异丁基-3-甲氧基吡	IBMP	124	94	10

	嗪		81	10
			95	67.1
4	2-甲基异茨醇	2-MIB	95	55
			107	91.1
5	癸醛	Decanal	112	54.9
			83	5
6	2,4,6-三氯苯甲醚	TCA	194.8	166.9
			209.9	194.8
7	土臭素	GSM	112	97.1
			83	10
NB1	4-溴氟苯	BFB	176	95
			174	95
NB2	1,4-二氯苯-d <sub>4</sub>	1,4-dichlorobenzene-d <sub>4</sub>	150	115
			78	25

## 2 结果

### 2.1 MRM 模式测定结果

以色谱纯甲醇为溶剂配制 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪、2-异丁基-3-甲氧基吡嗪、2-甲基异茨醇、2,4,6-三氯苯甲醚、土臭素各为 5.0 μg/L；二甲基三硫醚为 40.0 μg/L；癸醛为 25.0 μg/L 的混合标液。根据 7 种标准物质及 2 种内标物质的特征离子，设定 MRM 模式扫描，利用以上混合标液配制稀释 200 倍，加入内标物质 4-溴氟苯，1,4-二氯苯-d<sub>4</sub> 为 50 ng/L。采用 MRM 模式扫描后，峰形良好，基本没有基体杂峰出现，各物质有很好的分离效果，结果如图 1 所示。

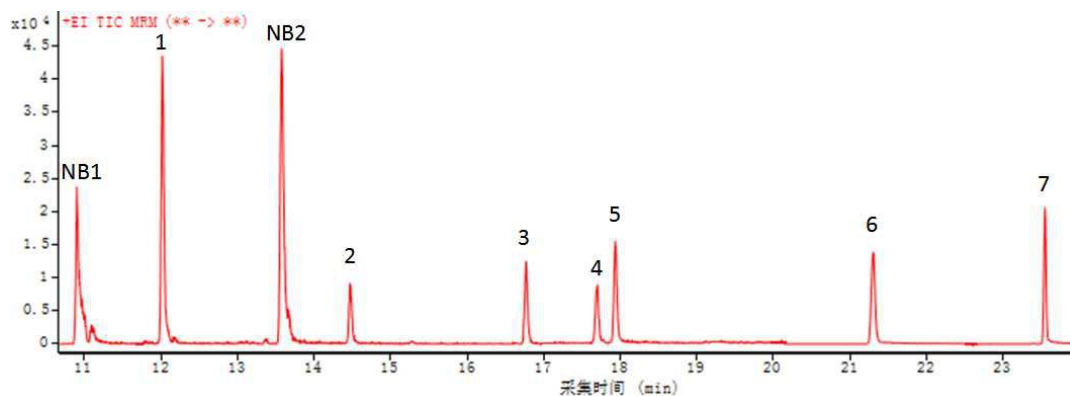


图 1 MRM 条件下的总离子流图 (1. 二甲基三硫醚; 2. 2-异丙基-3-甲氧基吡嗪; 3. 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪; 4. 2-甲基异茨醇; 5. 癸醛; 6. 2,4,6-三氯苯甲醚; 7. 土臭素; NB1. 4-溴氟苯; NB2. 1,4-二氯苯-d<sub>4</sub>)

## 2.2 标准曲线的绘制

使用以上 7 种嗅味物质的混合标液配制成 1、2、5、10、20、50、100、200 ng/L 的标准系列溶液, 并加入 50 ng/L 的 2 种内标物质 4-溴氟苯, 1,4-二氯苯-d<sub>4</sub>, 依次进样, 采用 MRM 模式扫描, GC-QQQ 定量软件分析, 以相对响应值  $y$  与其相对浓度  $x$  绘制标准曲线, 结果如图 2 所示, 表明该检测方法具有良好的线性。

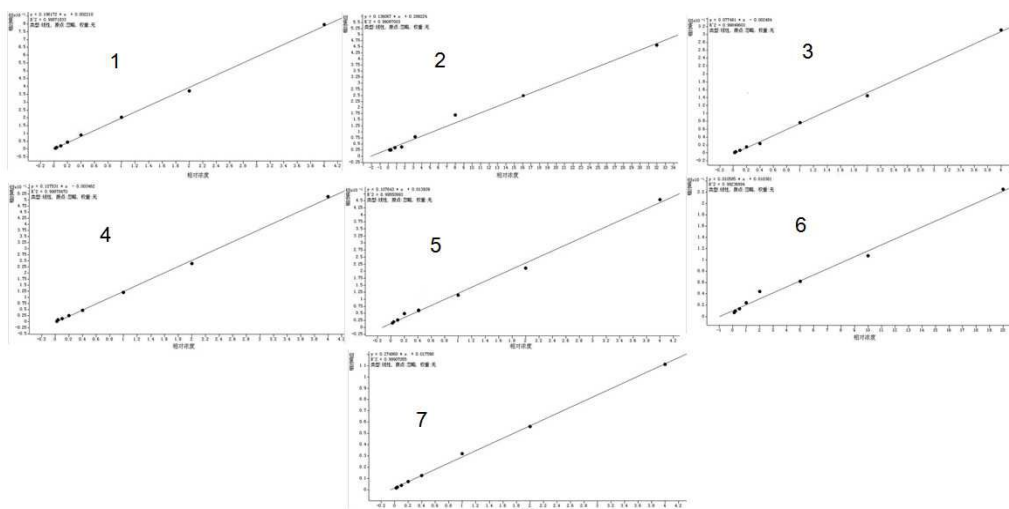


图 2 目标物质的标准曲线

对色谱峰进行定量, 分别得到 7 种嗅味物质检测方法的线性回归方程、相关系数及检测限 (以倍信噪比=3 计算) 等参数, 如表 2 所示。

表 2 嗅味物质检测的标准曲线和检测限

Tab.2 Linear relationship and MDL of seven taste and odor compounds

标准物质	保留时间(min)	线性范围/(ng/L)	回归方程	相关系数 R <sup>2</sup>	检测限/(ng/L)
二甲基三硫醚	12.018	8~1600	y=0.1361x+0.2862	0.9909	1.86
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	14.476	1~200	y=0.0775x-0.0025	0.9985	0.81
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	16.770	1~200	y=0.1275x-0.0035	0.9988	0.54
2-甲基异茨醇	17.687	1~200	y=0.1076x+0.0139	0.9955	0.85
癸醛	17.940	5~1000	y=0.0106x+0.0104	0.9924	1.64
2,4,6-三氯苯甲醚	21.302	1~200	y=0.2749x+0.0176	0.9991	0.91
土臭素	23.552	1~200	y=0.1962x+0.0022	0.9987	0.84

### 2.3 实际水样检测、精密度和加标回收率

以珠海市水库水为实际水样，加入 10 ng/L 的 7 种嗅味物质混合标液进行加标回收分析，加标前后的总离子色谱图如图 3 所示，结果表明该方法能准确的测量实际水样。

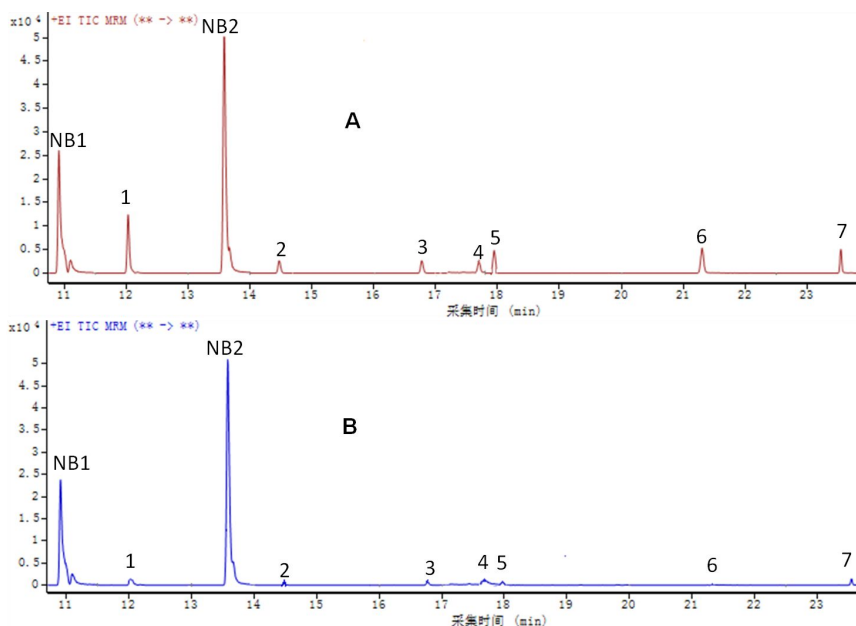


图 3. 实际水样 (B) 及实际水样加入 10 ng/L 嗅味物质混合标液 (A) 的总离子色谱图。

重复 7 次测定该方法的精密度和加标回收率, 表 3 中结果表明, 该方法同时测量 7 种嗅味物质具有良好的精密度和实际水样加标回收率。在 1~200 ng/L 范围内呈良好的线性关系, 检出限低, 回收率良好, 说明该方法和仪器用于实际水样的检测可信度高。

表 3 实际水样加标回收率和相对标准偏差 (n=7)

Tab.3 The recovery and RSD of real sample (n=7)

标准物质	水样实测值/(ng/L)	加入量/(ng/L)	检测值/(ng/L)	回收率/%	RSD/%
二甲基三硫醚	未检出	80	76.84	96.05	2.36
2-异丙基-3-甲氧基吡嗪	1.51	10	11.87	103.60	6.22
2-异丁基-3-甲氧基吡嗪	1.05	10	10.69	96.40	5.08



吡嗪					
2-甲基异茨醇	3.88	10	13.06	91.80	9.12
癸醛	未检出	50	51.33	102.66	6.62
2,4,6-三氯苯甲醚	未检出	10	9.72	97.2	5.08
土臭素	1.09	10	12.15	110.60	4.69

### 3 结论

利用顶空固相微萃取-气质质联用构建了同时监测水中7种臭味物质的方法,采用简单、环保且易于操作的自动化顶空萃取装置,条件控制精确,重现性高,增强了定量分析臭味物质的能力,为臭味物质检测与研究过程中遇到的大量样品测定提供可行方法。同时结合无干扰、高灵敏的气相色谱-串联三重四级杆质谱联用仪,实现了对复杂的环境样品和生物样品的应用。

### 参考文献

- [1] 金银龙,陈昌杰,陈西平,等.GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》.[S]. 北京:中国标准出版社,2007.
- [2] 辛晓东,王明泉,赵清华,孙韶华,贾瑞宝.饮用水臭味物质检测与控制技术研究进展[J]. 中国给水排水,2013,29(14),13-15.
- [3] 孟晓情.饮用水中臭味问题研究综述[J]. 净水技术,2016,35(2):16-18.
- [4] Sun W, Jia R, Gao B. Simultaneous analysis of five taste and odor compounds in surface water using solid-phase extraction and gas chromatography-mass spectrometry [J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2012, 6(1): 66-74.
- [5] 付杰,张丽君,张占恩.分散液液微萃取-气相色谱-质谱法测定水样中4种臭味物质[J].理化检验:化学分册,2013,3:602-604.
- [6] 刘小华,叶英,袁宁,等.吹扫捕集法结合三重四极杆气质联用仪测定水中5种臭味物质含量[J].环境化学,2014,6(6):1056-1058.

- [7] Deng X, Liang G, Chen J, et al. Simultaneous determination of eight common odors in natural water body using automatic purge and trap coupled to gas chromatography with mass spectrometry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2011, 1218(24): 3791-3798.
- [8] Nakamura S, Daishima S. Simultaneous determination of 22 volatile organic compounds, methyl- tert -butyl ether, 1,4-dioxane, 2-methylisoborneol and geosmin in water by headspace solid phase microextraction-gas chromatography-mass spectrometry[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2005, 548(1): 79-85.
- [9] 徐迎春, 宁文吉, 王颖, 等. 气质法测定水中三氯杀螨醇及7种拟除虫菊酯类农药残留[J]. *现代预防医学*, 2010, 37(20): 3910-3911.

## 原水突发性 pH 骤降的应急处理

谭剑荣, 梁晓燕

(佛山水业集团高明供水有限公司, 广东 528500)

**摘要:** 针对一次佛山杨梅水厂原水受台风“艾云尼”影响 pH 值突发性骤降事故, 介绍了杨梅水厂采取的应急处理措施。探讨了聚合氯化铝和三氯化铁两种混凝剂在低 pH 值中原水的混凝效果, 以此作为处理同类突发事故的参考。

**关键词:** 低 pH 值; 应急处理; 聚合氯化铝; 三氯化铁; 混凝

Emergency Treatment of Sudden Low pH Value in Source Water

TAN Jian-rong, LIANG Xiao-yan

(Foshan Water Group Gaoming Water Supply Co.Ltd.Foshan 528500)

**Abstract:** Taking a sudden drop of pH value in source water of Foshan Yangmei Waterworks affected by typhoon " Ewiniar ", the emergency treatment measures adopted by the Yangmei Waterworks were introduced. The coagulation effect of two coagulants, polyaluminium chloride and ferric chloride, in the low pH value source water was discussed .The conclusions provide reference for dealing with similar pollution incidents.

**Key words:** low pH value; emergency treatment; polyaluminium chloride; ferric chloride; coagulation

### 1. 事件背景

佛山市高明区杨梅水厂位于高明区中部的杨和镇, 以三亩石水库水及其附近支流作为水源, 日供水能力为 5 万立方米, 供水范围主要为高明的中部地区。

2018 年 6 月 7 日晚至 6 月 8 日早上, 第四号台风“艾云尼”登陆广东, 佛山地区普降暴雨, 高明杨和片区积雨量达到 313.5 毫米, 受此影响, 杨梅水厂上游引水渠出现多处垮塌, 连夜暴雨除了冲刷山体、河床带来地质灾害, 还冲刷沿

途鱼塘养殖场，导致大量泥土、砂石、垃圾冲入河道。由于该水厂制水是利用重力流的方式进行取水，进入预处理池的水质和水量波动较大，导致杨梅水厂出现制水困难，并于6月8日15时停止制水。

## 2. 原水水质状况概述

台风过后，水厂吸水口原水的水质特征为：水体黄浊，浊度大幅上升，6月8日12时至9日19日期间，平均浊度为1381NTU，峰值高达2400NTU，其后浊度下降，9日20时至10日白天期间，平均浊度为394NTU；另外由于连场暴雨冲刷，土壤中的腐殖质、养殖废水、生活污水等流入水体，原水pH下降明显，6月8日至10日期间，平均pH为5.53。

## 3. 应急处理方案及运行效果

### 3.1 应急处理方案

杨梅水厂采用的混凝剂为聚合氯化铝，以往烧杯实验和生产实践中，均得出最佳适用pH范围为6.5-8，原水的pH超出该适用范围，导致无法顺利混凝。为此，化验人员根据实际情况，抽取上游原水和预处理池原水进行了一系列的烧杯试验，确定应急处理方法。

(1) 采用石灰乳调节原水pH以及使用聚合氯化铝作混凝剂进行处理，相关参数如下：

试验原水浊度为1400NTU，pH值为5.20；聚合氯化铝中氧化铝含量为6.0%；聚合氯化铝投加量经前期实验后，确定为90 $\mu$ l/L；石灰乳溶液为杨梅水厂石灰饱和液投加系统配制，系统稀释度为0.01%；烧杯试验仪器型号为ZR4-6混凝试验搅拌机，沉降试验程序见表1。

表1 混凝沉降实验程序

段号	转速/ (r·min <sup>-1</sup> )	时间/s
1	300	60
2	120	600
3	60	600

4 水样静置 600

以下为烧杯试验结果数据:

表 2 不同 pH 条件下, 聚合氯化铝沉淀效果比较

编号	1	2	3	4	5	6
石灰乳投加量 ( $\mu\text{l/L}$ )	60	70	80	100	120	150
投加后 pH	7.3	7.73	7.66	8.03	8.52	9.14
聚合氯化铝投加量 ( $\mu\text{l/L}$ )	90					
混凝搅拌后 pH 值	5.99	6.22	6.31	6.5	6.68	7.29
混凝搅拌后浊度 (NTU)	无法混凝	无法混凝	无法混凝	78.6	18.8	0.75

按照以往烧杯试验数据, 将原水 pH 值调节到 7-8 后, 原水便能顺利混凝。但本次试验中, 原水无法产生矾花, 不能顺利混凝。由表 2 可以看出, 投加聚合氯化铝混凝搅拌后的 pH 变化较大, 编号 1, 2, 3 号烧杯混凝后的 pH 均低于 6.5, 超出了聚合氯化铝的适用 pH 范围。这是由于聚合氯化铝的水解作用<sup>[1]</sup>影响了原水的 pH 值。为印证推测, 单独进行了原水投加聚合氯化铝后的 pH 变化试验。投加前原水 pH 为 5.25, 在投加聚合氯化铝后, pH 降至 4.30。因此为保证投加聚合氯化铝后的原水 pH 能达到混凝需求, 需保证投加聚合氯化铝前的原水 pH 调节至 9。

(2) 集团公司技发部在本次应急事件的反馈中提及铁盐絮凝剂在偏酸性水体下絮凝效果比铝盐要好。针对于此, 进行了相关的烧杯试验, 相关参数如下:

试验原水浊度为 1400NTU, pH 值为 5.35; 三氯化铁浓度为 4.0%, 烧杯试验仪器及沉降试验程序不变。

表 3 三氯化铁不同投加量沉淀效果比较

编号	1	2	3	4	5
三氯化铁投加量 ( $\mu\text{l/L}$ )	160	170	180	190	200
混凝后 pH	4.53	4.5	4.46	4.43	4.2
混凝搅拌后浊度 (NTU)	13.1	28.9	11.4	8.3	6.79

由表 3 数据可知, 三氯化铁在低 pH 的情况下, 仍能进行有效混凝, 效果较为良好, 混凝后浊度比使用聚合氯化铝混凝后的浊度高。并且由于三氯化铁的腐

蚀性比铝盐强，原液的存储和稀释稳定性差，难以长期存放<sup>[2]</sup>，杨梅水厂没有合适的投加设备，所以是否采用三氯化铁作为应急混凝剂使用仍需进一步生产试验验证。

根据上述烧杯混凝试验结果，应急处理小组决定使用石灰乳调节原水 pH 以及使用聚合氯化铝作混凝剂进行应急处理。应急处理方案为在前池投加石灰乳溶液，调节原水 pH 值至 9，并且尽量延长石灰乳与原水的混合时间，以确保投加碱铝时原水 pH 的稳定性。

### 3.2 应急处理实施要点及工艺流程

在本次应急处理中，需将杨梅水厂石灰饱和液投加系统的石灰乳投加点通过软管连接，前移至预处理池 30 米的地方，延长石灰乳与原水的混合时间，使其充分混合，令调节后的原水 pH 值更稳定，便于测量。其余工艺则按照原处理工艺运行，本次应急处理净水工艺图如下：

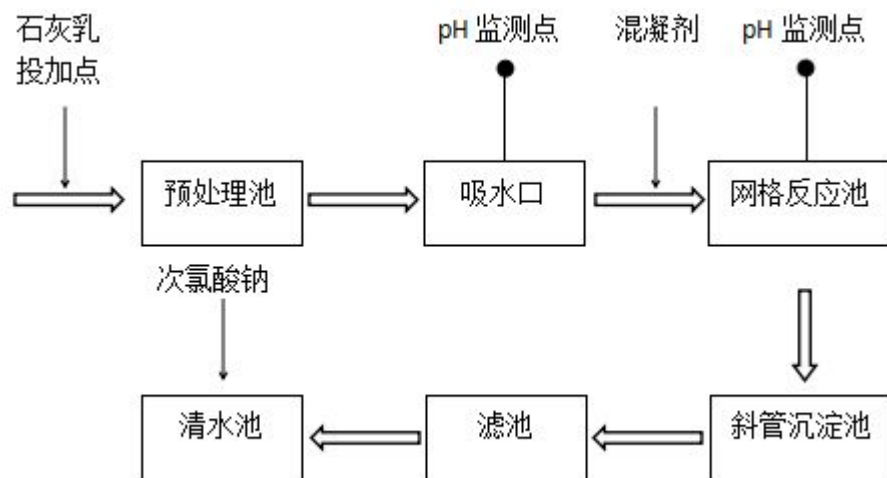


图 1 杨梅水厂应急处理净水工艺流程图

该次杨梅水厂应急处理工艺运行控制参数为：

(1) 在恢复制水期间，确保处理水流量控制在 500-1000m<sup>3</sup>/h，保证高浊度原水在反应池及斜管沉淀池的沉淀效果。

(2) 吸水口监测 pH 点的原水 pH 需控制在 8.5-9.0 之间。

(3) 反应池监测 pH 点的原水 pH 需控制在 7.0-8.0 之间。

### 3.3 应急处理进程及运行效果

引水渠垮塌的三处地方于 6 月 9 日 17 时 30 分清堵完成，水源水流量趋于稳定，具备恢复制水条件。6 月 9 日 21 时，水厂工作人员开始在临时投加点投加石灰乳，各 pH 监测点开始监测 pH，打开吸水口进水阀和反应池末段排泥阀，开始进行生产调试。6 月 10 日 1 时 45 分，原水水质趋于稳定，pH 为 5.8，沉淀池沉淀效果良好。经过近两小时观察，反应池沉淀效果保持良好，水厂工作人员于 6 月 10 日 4 时关闭反应池排泥阀，开始恢复制水。6 月 10 日 6 时，杨梅水厂开始恢复正常供水，出厂水浊度为 0.22NTU，pH 为 7.19，水质状况良好。

此后，随着原水水质逐渐恢复正常，杨梅水厂于 6 月 11 日停止应急处理措施，恢复正常生产。

## 4. 结论与建议

混凝过程中存在着多种复杂的影响因素，pH 值为其中较为重要的参数，特别在以偏酸性水库水作为水源的杨梅水厂来说，更是如此。一旦原水 pH 值超出混凝剂的适用 pH 范围，将严重影响日常制水生产。通过这次原水 pH 值突发性骤降事故处理，对于原水 pH 骤降的处理有以下建议：

(1) 本次“艾云尼”台风致使杨梅水厂制水困难的突发事件中，在公司各部门的通力合作下，响应及时，处置迅速得当，使影响降到最低，保障了居民的生活用水。采取的措施有效可行是本次应急事件的关键所在。

(2) 在本次应急处理过程中发现，大量暴雨冲刷后的水源水水质变动较大，若采用人工监测，劳动强度大，效率低，在一定程度上影响生产恢复。建议进一步完善原水水质在线监测体系，进行实时数据采集，根据水质变化，对投加方式和投药量作出有效的调整。

(3) 制定 pH 骤降相关的应急处理方案，及时将本次应急处理采取的措施编写简易流程，以此作为处理同类突发事件的参考和根据，使往后遇到同类型事件时能尽快采取有效措施。

**参考文献:**

- [1]张悦, 张晓健, 陈超, 王欢, 张素霞.城市供水系统应急净水技术指导手册[M].北京: 中国建筑工业出版社, 2009: 37.
- [2]刘明华.混凝剂和混凝技术[M].北京: 化学工业出版社, 2011: 35.



## 高效液相色谱-串联质谱直接进样测定水中6种有机物

麦永乐 东莞市东江检测有限公司

**摘要:**直接进样使用超高效液相色谱-串联质谱测定水中6种有机物(灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威)。该检测方法可同时测定水样中上述6种有机化合物的浓度,水样前处理简单,减少实验人员的劳动强度,提高检测效率,同时方法的有机溶剂使用量较小,有利于保护环境和实验人员身体健康,加标回收率在86.9%~111.7%之间,相对标准偏差在4.0%~10.6%之间,检测方法的精密度和加标回收率均令人满意。

**关键词:**直接进样,灭草松,2,4-滴,莠去津,微囊藻毒素-LR,呋喃丹,甲萘威,超高效液相色谱-串联质谱

灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威均为我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749-2006)<sup>[1]</sup>内的指标项目,并配套了相关的检测方法<sup>[2]</sup>。其中灭草松和2,4-滴样品采用液液萃取气相色谱法检测,莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威样品均采用液相色谱法检测,除微囊藻毒素-LR使用固相萃取法外均使用液液萃取法。虽然美国《EPA》<sup>[3]</sup>及2013年发布的《水质灭草松、莠去津和2,4-滴的测定 固相萃取-高效液相色谱法》<sup>[4]</sup>中灭草松,2,4-滴,莠去津采用了固相萃取-高效液相色谱法进行检测,同时陈锋<sup>[5]</sup>、薛罡<sup>[6]</sup>等也建立了灭草松、2,4-滴及微囊藻毒素的固相萃取-高效液相色谱法,但固相萃取仍需大量的水样进行富集,前处理的费用较高,程序繁琐;刘健明等<sup>[7]</sup>建立了直接进样检测呋喃丹、甲萘威的液相色谱方法,但其仍为柱后衍生法,柱后反应产生的干扰较大,干扰还有可能来源于污染,且流动相及衍生剂的配制繁琐,工作量大,试剂的使用量大。张凌云<sup>[8]</sup>、巢猛<sup>[9]</sup>等建立了呋喃丹的固相萃取-高效液相色谱法,虽不再使用柱后衍生法,但因灵敏度问题,仍需大量的水样进行固相萃取富集后,再进行检测,工作量仍较大。本文研究建立了一种直接进样一次检测水样中6种有机物的超高效液相色谱-串联质谱方法,在保证可靠性及灵敏度的前提下,进一步简化了前处理程序,减少了实验人员的劳动强度,大大缩短了检测时间,提高了工作效率,同时方法的有机溶剂使用量较小,有利于保护环境和实

验人员身体健康,能够满足我国饮用水卫生标准的限量要求,并能应用于饮用水及地表水的水样分析。

## 1 试验材料与仪器

### 1.1 试验试剂

灭草松标准溶液: 100mg/L,农业部环境保护监测所

2.4-滴标准溶液: 100mg/L,农业部环境保护监测所

莠去津标准溶液: 100mg/L,农业部环境保护监测所

微囊藻毒素-LR 标准溶液: 50mg/L,北京坛墨质检科技有限公司

呋喃丹标准溶液: 100mg/L,农业部环境保护监测所

甲萘威标准溶液: 100mg/L,农业部环境保护监测所

纯水: 超纯水

乙腈: 美国 fisher, 色谱纯

甲醇: 美国 fisher, 色谱纯

甲酸: 科密欧, 色谱纯

抗坏血酸: 天津大茂化学试剂厂, 分析纯

### 1.2 试验仪器

Waters Xevo TQD 超高效液相色谱-串联质谱仪(美国 Waters 公司): 配电喷雾离子源(ESI)

0.2 μm 水系针式过滤器: 天津市津腾实验设备有限公司

0.2 μm 有机系针式过滤器: 天津市津腾实验设备有限公司

其他实验室常用仪器设备。

## 2 试验方法

### 2.1 样品前处理

取 1mL 样品, 直接使用 0.2 μm 针式滤膜进行过滤, 装于样品瓶中, 待分析。若样品中含氯, 则应往样品中加入适量的抗坏血酸以去除氯对灭草松、2.4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威检测的影响。

### 2.2 色谱-质谱条件

#### 2.2.1 色谱条件

色谱柱: ACQUITY Hss T3 C18 色谱柱 (1.8 μm, 2.1mm×50mm)

柱温：40℃

进样体积：10 μL

流动相：流速 0.3mL/min，A 为超纯水（含 0.1%的甲酸），B 为乙腈，梯度洗脱，梯度见表 1：

表 1 梯度洗脱程序

时间 (min)	流速 (mL/min)	A%	B%	
	0.3	90	10	6
0.50	0.3	90	10	6
2.50	0.3	10	90	6
3.00	0.3	90	10	6
4.00	0.3	90	10	6

### 2.2.2 质谱条件

离子源：电喷雾离子源

检测方式：多反应监测

毛细管电压：3.0kV

离子源温度：150℃

锥孔反吹气流速：50L/h

脱溶剂气温度：480℃

脱溶剂气流速：1000L/h

锥孔反吹气及脱溶剂气均为高纯氮气，碰撞气为高纯氩气，锥孔电压、反应离子对、碰撞能量、离子化模式及保留时间见表 2：

表2 各种化合物的锥孔电压、反应离子对、碰撞能量、离子化模式及保留时间

化合物	离子化模式	母离子(m/z)	定量离子(m/z)	定性离子(m/z)	碰撞能量(ev)	锥孔电压(V)	保留时间(min)
灭草松	ESI-	238.96	196.90	132.11	46	20	2.31
2.4-滴	ESI-	218.87	160.87	124.87	20	10	2.38
莠去津	ESI+	216.00	173.93	95.89	40	18	2.35
呋喃丹	ESI+	222.01	164.99	122.92	22	12	2.28
甲萘威	ESI+	201.92	144.97	126.95	16	14	2.33
微囊藻毒素-LR	ESI+	995.71	135.00	213.10	72	80	2.23

### 2.3 标准曲线的制备

分别准确吸取适量的灭草松、2.4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威标准溶液于 100mL 容量瓶中，用纯水定容至刻度，摇匀，得到混合标准使用液，该混合标准使用液中各物质的浓度均为 100  $\mu$ g/L。使用上述混合标准使用液配制混合标准溶液系列，混合标准溶液系列浓度见表 3。

表3 各种化合物的曲线点浓度

项目	浓度 1 ( $\mu$ g/L)	浓度 2 ( $\mu$ g/L)	浓度 3 ( $\mu$ g/L)	浓度 4 ( $\mu$ g/L)	浓度 5 ( $\mu$ g/L)	浓度 6 ( $\mu$ g/L)
灭草松	0.1	1	4	6	8	10
2.4-滴	0.1	1	4	6	8	10
莠去津	0.1	1	4	6	8	10
呋喃丹	0.1	1	4	6	8	10
甲萘威	0.1	1	4	6	8	10
微囊藻毒素-LR	0.1	1	4	6	8	10

使用 Waters 高效液相色谱-串联质谱仪，依据 2.2 所述方法测定上述混合标

准溶液系列的峰面积响应值，以峰面积响应值作为纵坐标，混合标准溶液系列的浓度作为横坐标，绘制标准曲线。灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威浓度为  $6 \mu\text{g/L}$  时的质谱图见图 1。

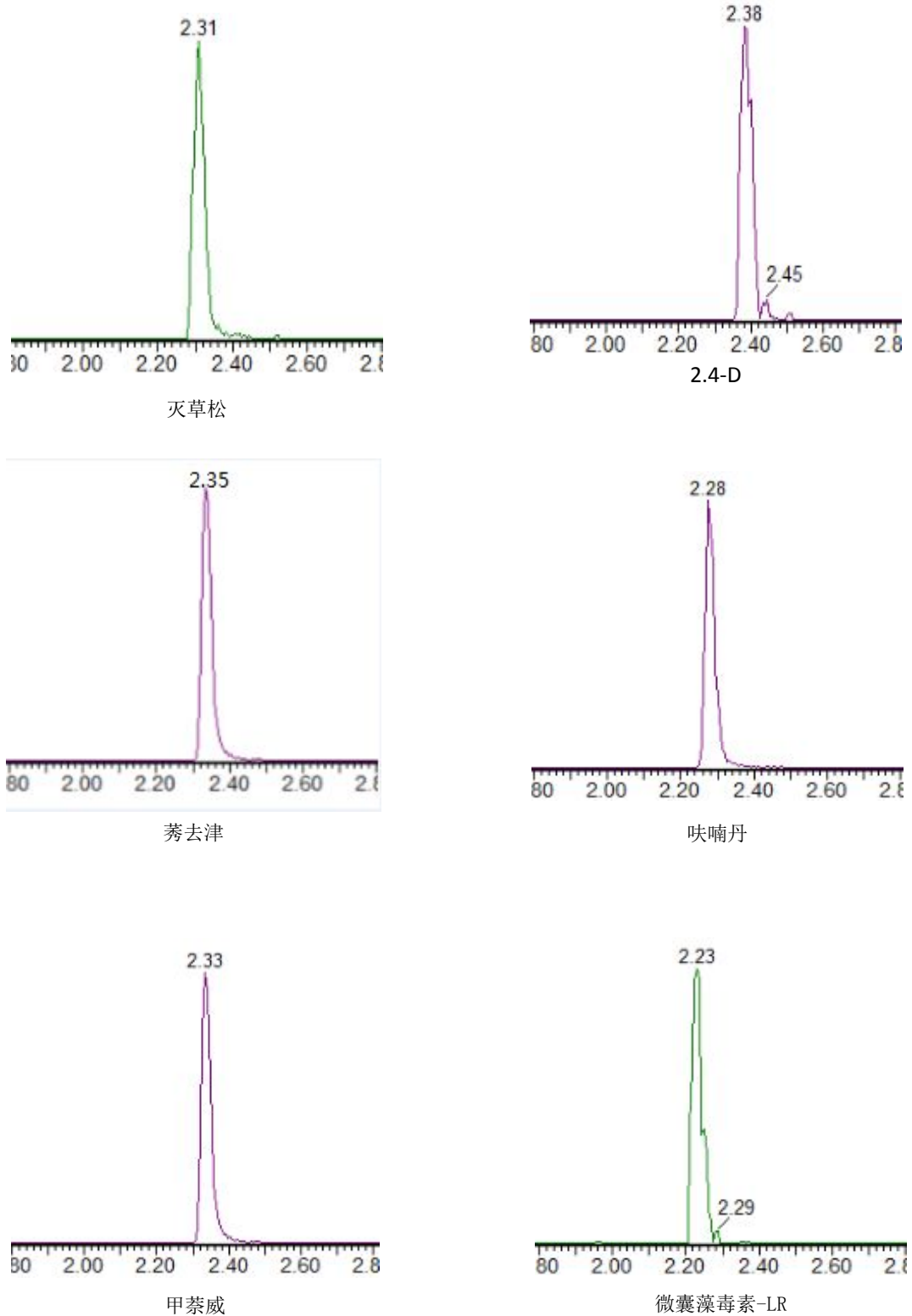


图 1 各种化合物  $6 \mu\text{g/L}$  时的质谱图

### 3 结果与讨论

#### 3.1 色谱柱的选择

分别选择使用 ACQUITY Hss T3 C18 色谱柱 (1.8  $\mu\text{m}$ , 2.1mm $\times$ 50mm) 和 ACQUITY BEH C18 色谱柱 (1.8  $\mu\text{m}$ , 2.1mm $\times$ 50mm) 对 10  $\mu\text{g/L}$  的混合标准溶液进行检测, 结果发现使用 ACQUITY Hss T3 C18 色谱柱时微囊藻毒素-LR 的响应值比较大, 且峰形较好, 灭草松、2,4-滴、莠去津、呋喃丹、甲萘威的响应值及峰开没有较大的区别, 因此本方法选用 ACQUITY Hss T3 C18 色谱柱进行样品分析。

#### 3.2 针式滤膜的选择

以纯水配制一个灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威浓度均为 5.00  $\mu\text{g/L}$  的试液, 使用 0.2  $\mu\text{m}$  有机系针式滤膜, 对试液进行过滤后装入 3 个样品瓶中, 同时使用 0.2  $\mu\text{m}$  水系的针式滤膜对试液进行过滤后装入 3 个样品瓶中, 依据 2.2 所述方法对 6 个样品瓶时的样品进行分析。结果发现使用两种滤膜进行过滤后的样品所检测出的加标回收率均在 88.2%~106.4% 内, 检测结果都非常满意, 可说明两种滤膜均适用于本检测方法。因水系的针式滤膜的过滤速度比有机系的针式滤膜快, 为提高工作效率, 因此本方法选用水系的针式滤膜进行样品的前处理。

#### 3.3 流动相与离子源模式的选择

流动相是高效液相色谱-串联质谱分析中一项重要的参数, 应兼顾分离效果及各组分进入质谱前的离子化效率, 以获得最佳的分辨率和最高的灵敏度。实验发现, 莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹及甲萘威适合在正离子模式下进行检测, 灭草松和 2,4-滴适合在负离子模式下进行检测。此时流动相就面临加酸或加碱 (加入 0.1% 甲酸或加入 0.1% 的氨水) 的情况, 经过实验对比, 莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹及甲萘威在以 0.1% 的氨水为流动相时, 会出现明显的离子抑制现象, 使其灵敏度大幅度降低, 无法满足检测要求, 但灭草松和 2,4-滴在以 0.1% 甲酸溶液为流动相时, 其灵敏度依然能够满足检测要求, 因此选用含 0.1% 甲酸的纯水与乙腈作为流动相进行检测。

#### 3.4 标准曲线及检出限

依据 2.2 的方法分析, 分别以灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、

呋喃丹、甲萘威的浓度 ( $\mu\text{g/L}$ ) 作为 X 轴, 峰面积响应值作为 Y 轴制作标准曲线图, 得到线性回归方程、线性范围及相关系数。从下表可知, 各化合物都有良好的线性关系, 相关系数均在 0.995 以上。以基线噪声的 3 倍所对应待测物的浓度作为方法的检出限, 基线噪声的 10 倍所对应待测物的浓度作为方法的检测限均远低于我国相关标准的限量要求。各物质的标准曲线方程, 其相关系数, 线性范围及检出限见表 4。

表 4 各化合物的标准曲线、相关系数、检出限及检测限:

项目	标准曲线	相关系数	线性范围 ( $\mu\text{g/L}$ )	检出限 ( $\mu\text{g/L}$ )	检测限 ( $\mu\text{g/L}$ )	限值 ( $\mu\text{g/L}$ )
灭草松	$156.634 \cdot X - 0.782$ 499	0.9985	0.10-10.0 0	0.04	0.10	300
2.4-滴	$80.5015 \cdot X - 17.23$ 57	0.9982	0.10-10.0 0	0.05	0.12	30
莠去津	$3820.59 \cdot X + 335.4$ 5	0.9995	0.10-10.0 0	0.02	0.10	2
呋喃丹	$4015.98 \cdot X + 779.5$ 54	0.9992	0.10-10.0 0	0.04	0.10	7
甲萘威	$1201.51 \cdot X + 189.5$ 35	0.9993	0.10-10.0 0	0.03	0.10	50
微囊藻毒素 -LR	$42.5944 \cdot X - 5.855$ 81	0.9952	0.10-10.0 0	0.08	0.20	1

### 3.5 定量分析

含量的表示方法: 按以下公式计算水样中灭草松、2.4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威的浓度, 结果以微克每升 ( $\mu\text{g/L}$ ) 表示。

$$C = \frac{C_i \times V_i}{V}$$

式中:

C——水样中灭草松、2.4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威的

质量浓度，单位为  $\mu\text{g/L}$ ；

$C_i$ ——在标准曲线上查出的灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威的质量浓度，单位为  $\mu\text{g/L}$ ；

$V_i$ ——在标准曲线上标准点的体积，mL；

$C$ ——水样的体积，mL。

### 3.6 方法的精密度与准确度

按 2.1 以某地方水源水及出厂水为加标基质，分别加入高、中、低三种不同浓度的标准溶液使样品中灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威的浓度分别为  $8\mu\text{g/L}$ 、 $6\mu\text{g/L}$  及  $2\mu\text{g/L}$ ，进行加标回收试验，试验重复测定 7 次，测定结果取平均值，加标回收率和相对标准偏差 (RSD) 结果见表 9。

### 3.7 样品分析

按 2.1 样品前处理方法对某地方水源水的 5 个取水点水样和相对应的 5 间水厂出厂水水样进行分析，结果显示全部样品均未检出灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威。

表 9 加标回收试验 (n=7)

化合物名称	加标浓度( $\mu\text{g/L}$ )	出厂水		水源水	
		回收率 (%)	RSD(%)	回收率 (%)	RSD(%)
灭草松	2.00	93.3	9.4	89.3	5.3
	5.00	87.9	4.1	101.6	6.4
	8.00	111.7	5.8	89.4	4.6
2,4-滴	2.00	91.9	4.9	93.2	8.6
	5.00	99.2	7.4	86.9	6.7
	8.00	88.1	4.4	103.0	5.2
莠去津	2.00	111.7	5.2	115.2	9.3
	5.00	97.2	4.0	101.2	6.8
	8.00	94.2	9.7	99.5	4.9
呋喃丹	2.00	87.6	4.7	87.9	8.4
	5.00	95.0	10.6	93.6	6.3



	8.00	91.4	7.9	95.8	7.2
甲萘威	2.00	93.3	8.1	110.6	7.2
	5.00	88.6	4.4	96.4	6.9
	8.00	93.2	4.8	98.3	6.4
微囊藻毒素-LR	2.00	102.4	9.8	89.5	6.2
	5.00	94.6	8.6	93.1	7.8
	8.00	89.2	7.4	88.4	5.6

#### 4 结论

采用高效液相色谱-串联质谱法建立了灭草松、2,4-滴、莠去津、微囊藻毒素-LR、呋喃丹、甲萘威的测定方法。该检测方法能在4分钟内同时测定水样中上述6种有机化合物,减少实验人员的劳动强度,极大地缩短了分析所需的时间,提高了工作效率,较生活饮用水卫生标准的检测方法节省时间与人的优点,且有机溶剂使用量小,有利于保护环境和实验人员身体健康。检测方法试验所得的标准曲线方程相关系数为0.9952~0.9995,线性良好,加标水样的加标回收率在86.9%~111.7%之间,相对标准偏差在4.0%~10.6%之间,方法精密度和加标回收率令人满意,完全能够满足我国饮用水卫生标准的限量要求,适用于饮用水及地表水的分析检测。

#### 参考文献:

- [1] GB 5749-2006, 生活饮用水卫生标准[S].
- [2] GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准[S].
- [3] EPA METHOD 555, DETERMINATION OF CHLORINATED ACIDS IN WATER BY HIGH PERFORMANCE LIQUID CHROMATOGRAPHY WITH A PHOTODIODE ARRAY ULTRAVIOLET DETECTOR.
- [4] DB44/T 1153-2013, 水质 灭草松、莠去津和 2,4-滴的测定 固相萃取-高效液相色谱法[S].
- [5] 陈锋,蔡少杰,李庆云,刘丽仪.高效液相色谱法测定水中酸性除草剂灭草松和 2, 4-滴[J].分析试验室, 2008.27 (增刊): 286-288.
- [6] 薛罡,杨林,龚清杰,闵浩.高效液相色谱法测定水中微囊藻毒素[J].中国给水排

水,2009.25 (22) :90-92.

[7] 刘健明,莫婉湫,陈明.柱后衍生-高效液相色谱法测定水中呋喃丹和甲萘威[J].理化检验:化学分册,2011,47 (5) :580-582.

[8]张凌云,徐荣,刘波,卢益新.固相萃取-高效液相色谱法测定水中呋喃丹[J].城镇供水,2008.04 (1): 59-61

[9]巢猛,陈明,刘建明.水中呋喃丹的固相萃取-高效液相色谱测定法[J].环境与健康杂志,2008,25 (2) :153-154

## 供水管网水质调查分析与探讨

韩燕飞, 温才裕

(珠海水务环境控股集团有限公司)

**摘要:** 为掌握珠海 s 片区供水管网水质状况, 选取一定数量具有代表性取样点进行现场采样检测分析。检测结果表明, 在供水管网长期稳定运行状态下, 绝大部分水质指标均能满足国家标准要求。但是, 由于管网结构问题, 存在死水问题, 容易引起水质不达标。另外, 管材对供水水质影响存在差异性, 早期敷设的无内衬灰口铸铁管余氯衰减幅度很大, 容易引起水质不达标。老旧管网内防腐层剥落、结垢也会影响水质。调查结果为 s 片区供水水质保障计划提供依据。

**关键词:** 供水管网、水质

Investigation And Analysis Of Water Quality Of Water Supply Network in s District

Yanfei Han, CaiYu Wen

(Zhuhai Water Environment Holding Group Co., Ltd.)

**Abstract:** To master the water quality of water supply network in s District, the water quality monitoring data of some representative sampling points were analysed.

According to the sampling results, for the long-term stable operation of the water supply network, most of the water quality indicators can meet the national standards. However, the network structure problem causes stagnant water points which leads the disqualification of the water quality. The influence of pipe material on water quality is different. Large decay of residual chlorine in old gray cast iron pipe, and the old pipe network affects the water quality. The survey results provide the basis for the water quality guarantee plan of s district.

**Key words:** water supply network、water quality

### 一 前言

原水经过水处理工艺单元处理后其出厂水水质都能满足国家水质标准的要求, 自来水水厂的全年水质综合合格率基本能达到99%以上。但是, 目前国内用户水质问题投诉仍频发, 主要原因是因为水体由水厂供应至用户水龙头处需要经

过复杂、漫长的供水管网。而水体在供水管网的输送过程中，水体本身、水体与管壁之间会发生一系列复杂的物理化学及生物作用。再加上由于管网结构本身存在的问题引起二次污染，最终导致供水水质的恶化。据文献记载<sup>[1]-[3]</sup>，水流经过供水管网及二次供水系统后，用户水龙头处水质相较于出厂水，其合格率下降约0.88%、平均浊度增加0.30NTU，细菌总数增加约为4倍，大肠杆菌仅为90%左右合格率。人们对饮用水关注度越来越高，如何保证饮用水在经过供水管网输配过程后能保证其水质达标，确保用户用水安全优质，将成为水质保障技术的研究重点。本文通过对s片区供水管网水质追踪调查，分析管网水质现状及存在的问题并提出改进的措施。

## 二 s 片区供水管网水质调查实施安排

为掌握s片区供水管网水质状况及可能存在的水质问题区域，沿着水流方向选取具有代表性的主管取样点、支管末端和用户末端；

管网水质调查采取现场采样调查，水质采样点布设100个，连续三天采样。

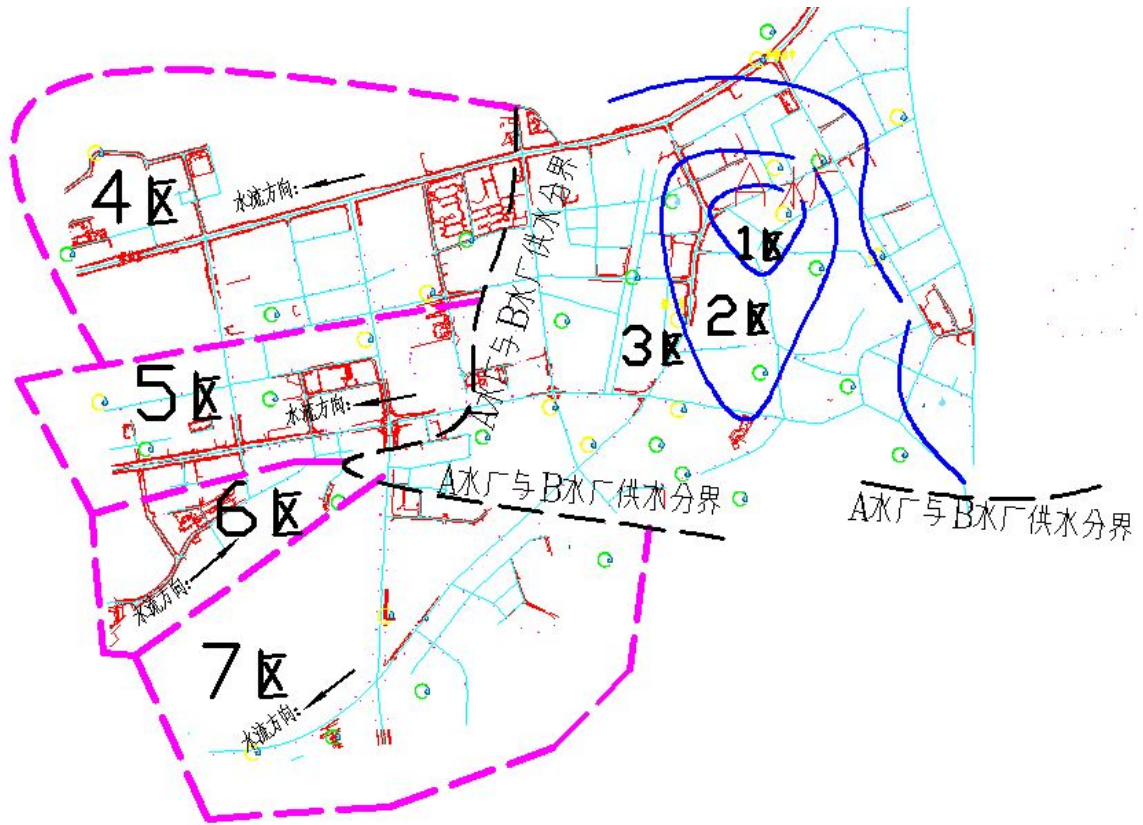
表一 供水管网采样点布设

序号	出厂水	主管	支管	末梢		合计
				支管末梢	用户末梢	
数量	2	15	6	55	22	100
所占比例	2%	15%	6%	77%		100%

## 三 调查结果分析总结

### 3.1 近似单水源供给供水管网区域划分

s 片区管网供水来自于 A 水厂和 B 水厂，属多水源补给供水，且供水管网呈环状供水。为有效整理和分析数据，在结合本片区管网水力分界点、水流方向和现有管网主干管布置情况，将管网系统划分成近似单水源供给管网区域，分别为 A 水厂供水区域、B 水厂供水区域。并以此为基础做数据分析。近似单水源供给管网区域划分如下图所示。



图一 近似单水源供给管网区域划分图

其中，A 水厂供水区域是以 A 水厂为中心，通过环状管网向周围辐射供水。根据环状管网等压线又可以把该供水区域划分为1、2、3共三个区域。

B 水厂对 s 片区的供水范围主要由四条主管构成，结合主管覆盖位置及范围，将其供水区域分为4、5、6、7共4个区域。

### 3.2 管网水质结果分析

#### 3.2.1 余氯检测结果及分析

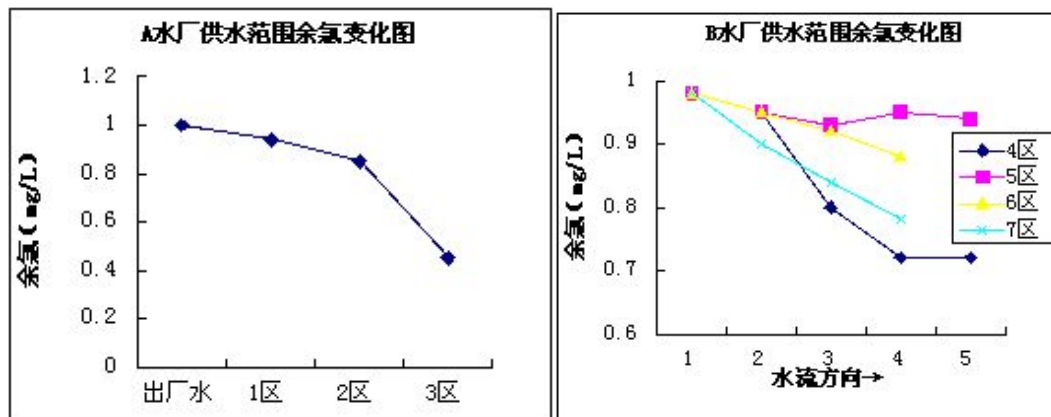


图2 s 片区余氯变化图

① 从图2可以看出，总体趋势而言，余氯在配水管网中随水流走向逐渐衰减。

② 余氯与管网的水力工况如水的流速、流量、停留时间和离水厂距离有关，管网水的流速流量大、离水厂距离短，则水力停留时间短，余氯消耗少，余氯衰减减小；反之，余氯衰减快。在管网末端，特别是管网死水区，水力工况极差，水中几乎没有余氯。

③ 对于小区内管网，存在用水流量小，水力停留时间长，余氯随时间的衰减速率大。

④ 早期敷设的无内衬灰口铸铁管、PVC、镀锌钢管，是本片区余氯衰减幅度最大的主要管段。在同样的水力工况下，球墨铸铁管中余氯衰减速率最小，钢管其次，最大是灰口铸铁管。

### 3.2.2 浊度检测结果及分析

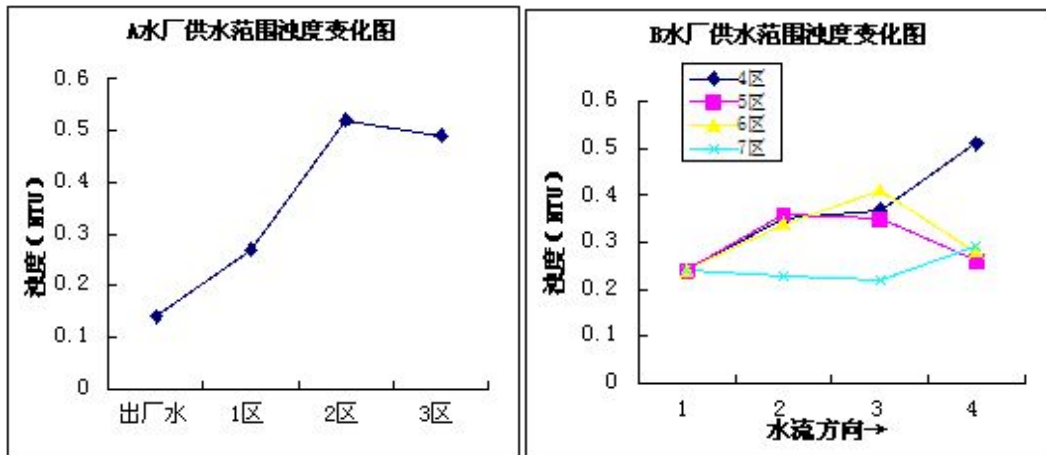


图3 s 片区浊度变化图

① 总体趋势而言，浊度在配水管网中随水流走向逐渐升高，局部地方又会有所降低，其原因是主要是水力工况与管道属性综合作用的结果。

② 水力工况的变化使管网水中的颗粒物存在“悬浮-沉淀-再悬浮”的过程，用水量大，流速快，水流对管壁的冲刷作用明显，增加水体浊度；用水量小，流速慢，悬浮颗粒物的沉降作用明显，导致水体浊度降低；至管网末端区域，管网水停留时间的延长，水与管壁的化学反应充分，致使浊度再次升高。

③ 管道属性是影响浊度变化的另一因素，尤其是早期敷设的无内衬灰口铸铁管、钢管、镀锌钢管等，由于水体对管壁的冲刷导致腐蚀物脱落，造成浊度升高。

④ 对于总水表后的管网，相对市政管网，水力状况受用户用水规律变化的影响钢管、镀锌钢管等，都会促使用水末端浊度的升高。

### 3.2.3 pH 值检测结果及分析

s 片区管网中 pH 变化不大,不同采样点中 pH 值与出厂水中 pH 值基本一致。说明在一定流速和停留时间下影响管网中 pH 值主要因素是出厂水中的 pH 值,供水管网影响极小。

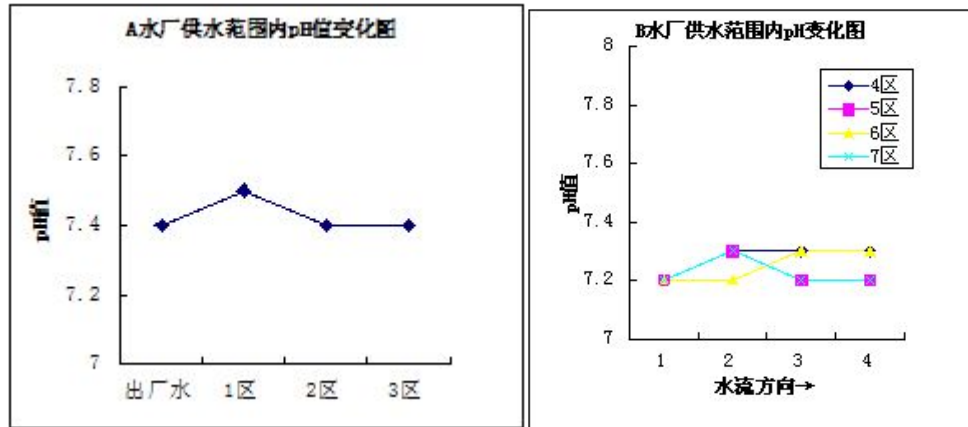


图4 s 片区 pH 值变化图

### 3.2.4 铁检测结果及分析

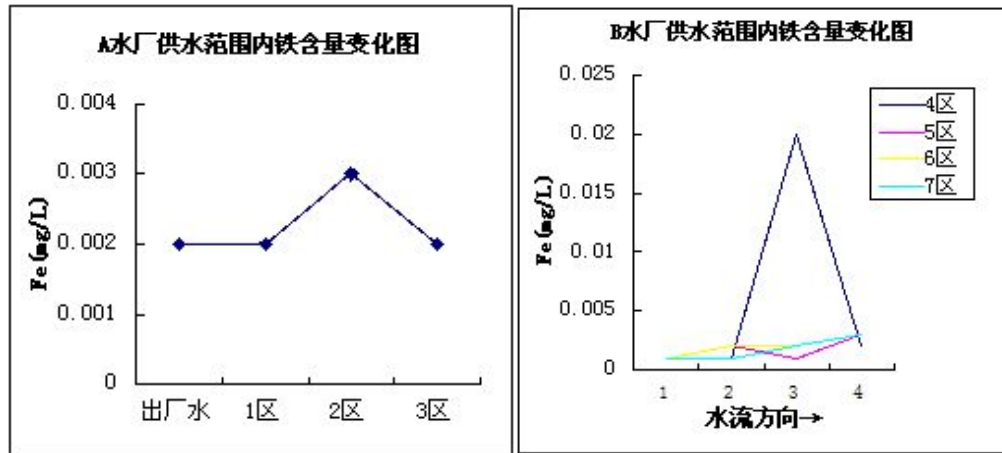


图5 s 片区 Fe 含量变化图

① 铁离子含量随水流方向变化并不明显,但是存在个别采样点铁离子含量明显升高现象。

② 铁离子含量高的采样点浊度都偏高,余氯偏低甚至不合格。结果表明管网

水的铁离子浓度和浊度与余氯呈显著负相关。

③ 影响管网水中的铁离子浓度的因素包括管道属性（腐蚀情况等）、水质条件（pH、碱度等）、水力条件（流速等）等。

④ 管道属性是影响管网水中的铁离子浓度的主要因素，尤其是早期敷设的易被腐蚀的灰口铸铁管、钢管、镀锌钢管。

⑤ 水力条件也是管网水中的铁离子浓度影响因素，水的流速快，水力停留时间短不易产生红水问题；反之，水中的铁离子浓度会快速升高。管网末端，因水的流速慢，水力停留时间长，造成管网水中的铁离子浓度快速升高。

### 3.3 归纳总结

除了水厂出厂水质控制以外，管网水质与管网布置、水力分布、管道材料、已使用年限息息相关，要做好水质调查，必须先熟悉上述资料。

除了个别末梢（死水区）水质不合格以外，s片区供水管网水质基本都是符合要求的。

总体趋势而言，余氯在配水管网中随水流走向逐渐衰减，浊度在配水管网中随水流走向逐渐升高，PH值和铁受配水管网影响极小。

## 四 存在问题及改善管网水质的建议措施

结合本次水质调查的数据统计和分析，罗列出存在的问题，并提出改善管网水质的建议措施。

### 4.1 存在的问题

①管网配套阀门井渗水、积水普遍。如果是排泥阀关不严，会形成水质污染点。

②局部管网建设未形成环状供水，造成出现死水区，容易引起水质不达标。

③给水管网建设规模大于实际用水需求，增加了水在管网中的停留时间，容易引起水质不达标。

④早期敷设的无内衬灰口铸铁管、PVC、镀锌钢管，余氯衰减幅度很大，容易引起水质不达标。老旧管网内防腐层剥落、结垢也会影响水质。

### 4.2 改善管网水质的建议措施

①管网应分片分区定期冲洗。

②老旧管网，尤其是灰口铸铁管等不符合现行使用要求的管材，需要有计划



的更换。

③现有管网的钢制管道和铸铁管的内防腐的翻新。

④管网建设的规划，形成环状供水，避免出现死水区。另外，给水管网规模应与用水需求相匹配，减少水在管网中的停留时间。

⑤管网水质分布是动态变化的，不是一成不变的。随着社会的发展，城市化进程加快及市政管网配套建设均会影响到管网水质已有规律的变化，管网水质调查分析应设定一个基本年限或者一定条件，定期开展，才能做到及时掌握。

## 五 结论

s 片区各项水质指标绝大部分能满足国家标准要求。由于管网结构问题，存在死水问题，容易引起水质不达标。另外，管材对供水水质影响存在差异性，早期敷设的无内衬灰口铸铁管余氯衰减幅度很大，容易引起水质不达标。老旧管网内防腐层剥落、结垢也会影响水质。调查结果为 s 片区供水水质保障计划提供依据。

## 参考文献

- [1] 陈寅, 陈国光. 上海城市供水管网水质的调查分析[J]. 中国给水排水, 2002, 18(7): 32-34.
- [2] 何维华, 齐宇. 国内部分城市供水管网水质调研分析[J]. 给水排水, 1993, 19(11): 15-19.
- [3] 岳舜琳. 城市供水水质问题[J]. 中国给水排水, 1997 (S1): 35-38.
- [4] 李戴伟. N 新区供水管网水质分析与改善方案研究[D]. 哈尔滨工业大学, 2017.

# 关于提高供水行业微生物检测项目结果准确度的技术改进 探讨

王惠婷 陈丽芬 黄戈冬

(国家城市供水水质监测网广州监测站 广州市自来水公司水质部 广东广州 510160)

**摘要:**随着微生物样品的大幅度增加以及实验室管理对微生物检测项目的要求不断提高,我们在提高工作效率的同时,需要确保检测结果的准确可靠,所以我们从消毒采样瓶的包装方式、消毒效果的监控、无菌检测环境的监控方面进行了一系列技术改进,来提高工作效率及检测结果准确度。

**关键词:**供水 微生物检测 结果准确度

## 一、进行技术改进的必要性

水中微生物检测项目的结果对于评价水质清洁度和给水净化效果具有非常重要的意义,近年来随着微生物检测项目送检量的大幅度增加以及实验室管理对微生物检测项目的要求不断提高,我们一方面需要提高工作效率,另一方面需要确保检测结果的准确可靠,所以我们采取了一系列的技术手段来提高工作效率及检测结果准确度。

## 二、采取的技术手段

### 2.1 微生物采样瓶的改进

一个洁净无菌的微生物采样瓶是这样来的:1)用自来水和洗涤剂洗干净,再用自来水彻底清洗后用10%盐酸浸泡过夜,再依次用自来水、纯净水洗净、晾干;2)向瓶中加入一滴4g/L硫代硫酸钠溶液,盖上盖子,用干净的纸或纱布包扎瓶口,置电热烘箱中160℃~180℃灭菌维持1~2h。

经过反复验证,我们在这个过程中改进了一个步骤,增加了两个手段以提高效率和确保灭菌有效性。

以前微生物采样瓶的包裹方式是:首先用两层干净的纱布包住瓶口,上面再覆盖一层胶布,然后用棉线缠绕包扎瓶口。(见图1)

现在微生物采样瓶的包裹方式是:用一层干净的牛皮纸套上硅胶橡筋,灭菌

完毕在牛皮纸上贴上使用有效期以作标识（灭菌2周内），同时在灭菌的时候于烘箱中放置化学指示条以指示灭菌效果是否符合要求。（见图2、图3）除此以外，每批次的灭菌采样瓶还需要进行无菌检测，在采样瓶内加入无菌水进行检测，通过多种方法确保采样瓶灭菌有效。



图 1

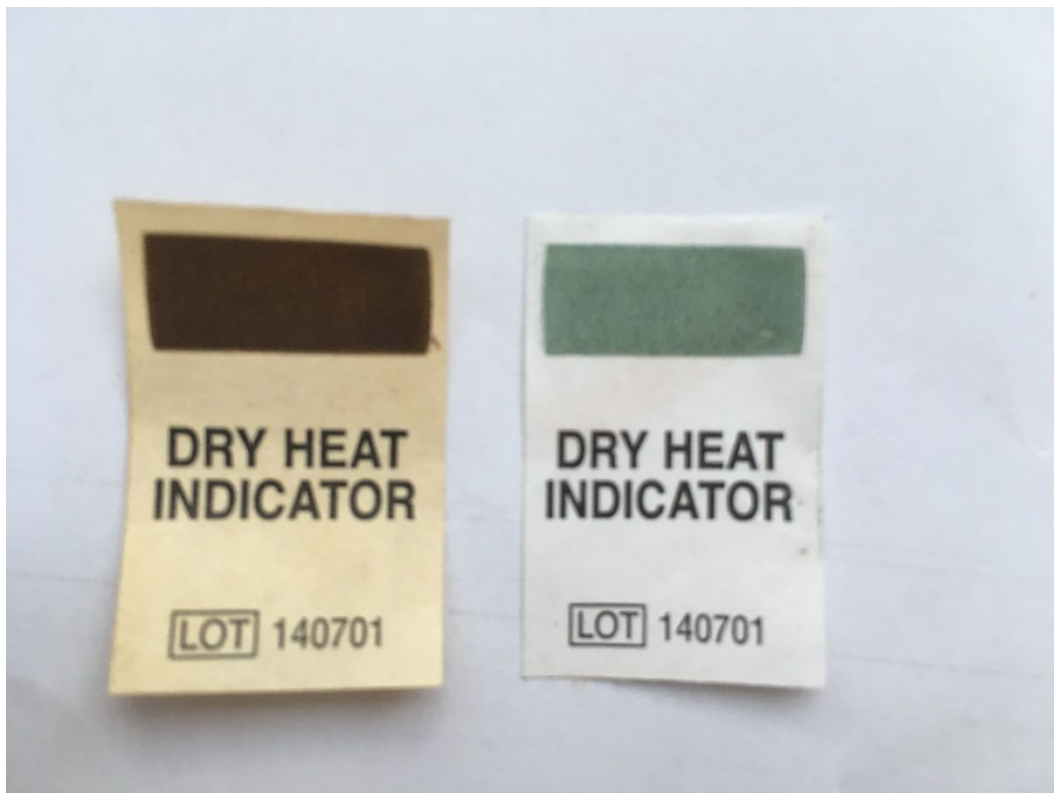


图 2



图3 灭菌的时候贴附化学指示条于瓶上指示灭菌效果

干热灭菌化学指示条，通过灭菌前后的颜色改变以指示灭菌时间和灭菌温度是否达到要求。如图4所示，右边是灭菌前的，显示青绿色，左边是灭菌后，显示黑褐色。这个指示条在灭菌完成后贴附于烘箱的使用记录本，用于证实本次灭菌的效果。（见图5）



广州自来水公司水质监测站  
(广州市供水水质监测河广州监测站)

**仪器使用登记表**

	仪器名称	电热干燥箱	仪器编号
开机 时间	主要操作	仪器情况	方法项目
10.10	检测 (✓) 维护 ( )	正常 (✓) 故障 ( )	采样瓶消毒
	检测 ( ) 维护 ( )	正常 ( ) 故障 ( )	
	检测 ( ) 维护 ( )	正常 ( ) 故障 ( )	
	检测 ( ) 维护 ( )	正常 ( ) 故障 ( )	

图 4 灭菌指示条灭菌前后颜色对比

图 5 仪器使用登记表上详细记录了灭菌的时间、方法项目（采样瓶消毒）、使用人、以及灭菌效果（灭菌指示条）。

## 2.2 对无菌间进行环境质控

1) 过程空白：在检测菌落总数时，打开一个空白培养皿，时间段为从第一个样品到最后一个样品检测的全过程，然后倾入 15mL 营养琼脂培养基，与样品同时进行培养，每工作日一次。

2) 环境监测：在无菌室消毒完毕后，取 3~5 个空白培养皿倾入 15mL 营养琼脂培养基，在无人条件下，在室内各个区域（兼顾工作区域和普通区域）各摆放一个，打开皿盖 30min 后，在 36℃±1℃、48h 条件培养，每周进行一次。

3) 质控要求：工作区域为 100 级洁净度级别区域，要求菌落总数 ≤ 1CFU；普通区域为 10000 级洁净度级别区域，要求菌落总数 ≤ 3CFU。

### 2.3 每年一次使用定量标准菌株进行内部考核

定量标准菌株是一个包含了数量精确的微生物个体的菌株，检测技术人员通过检测定量标准菌株从而对检测分析过程进行有效监控，实验室可根据技术人员的检测结果比对菌株真值从而对分析质量进行内部控制。



图6 定量标准菌株

<b>Certificate of Analysis</b>			
<b>Wastewater Coliform CRM</b>			
Catalog Number: MIC-WWCOL		Expiration: 10/31/18	
Lot Number: 040717		Matrix: Gel Solid	
Manufacture Date: 04/07/17		Storage: -10°C to -20°C	
Certified Date: 04/20/17		Hazards: Infectious	
<b>Must store at -10°C to -20°C. Activity, uncertainty, and stability are based on this storage temperature.</b>			
This certified reference material (CRM) is packaged in a 2 mL airtight HDPE tube. The sample consists of 3 small, colored, circular disks on top of the cotton plug. The colored beads under the cotton plug are dessicants and are not for analysis. This CRM must be analyzed in its entirety for certified activity/reference values and associated uncertainty to be applicable.			
<u>Analyte</u>	<u>Certification Method</u>	<u>Activity</u> (MPN or CFU/100 mL)	<u>Limits</u> (MPN or CFU/100 mL)
Total Coliform	(1) SM 9223B, IDEXX Colilert®, Quanti-Tray® 2000	1330 ± 156	271 - 6600
Fecal Coliform	(2) IDEXX Colilert-18® Quanti-Tray® 2000	122 ± 15	21 - 774
E. Coli	(3) SM 9223B, IDEXX Colilert®, Quanti-Tray® 2000	842 ± 105	185 - 4070
Total Coliform	(4) SM 9222B	1220 ± 153	415 - 2960
Fecal Coliform	(5) SM 9222D	333 ± 42	58 - 2150
E. Coli	(6) SM 9222I	1040 ± 130	262 - 5250
<b>Certified Activity and Acceptance Limits:</b> Certified activity is based on internal analysis with $n \geq 10$ after hydration in 100			

图7 定量标准菌株的真值

### 三、小结

3.1 微生物采样瓶的改进大大提高了包裹的效率及安全性，特别是采样人员外出采样的时候不再需要双手操作捆绑棉线，只需单手套入橡筋便可完成包裹，既降低了瓶盖污染的风险又提高了操作效率；另外有效期的标识和灭菌指示条的使用，使得采样瓶的使用更加规范及可控，在给用户采水的时候更能让用户感到我们的专业及可靠。

3.2 对无菌间进行环境质控就是从环境方面确保检测结果的准确性，无菌间在检测期间有人员走动、有样品运送，空气污染就是其中的重点，通过环境质控，我们就可以确保检测过程中无菌间内不同区域的洁净度是符合要求的，环境因素是不会影响检测结果的。

3.3 每年一次使用定量标准菌株进行内部考核，作为检验全过程的监控，从培养基配制、标样检测、培养温度、培养时间等方面进行监控，以保证技术人员的检测技术是符合要求的，结果是准确可靠的。

3.4 通过这些技术手段更有效地排除了设备、环境、人员、物料等影响因素，更好地确保了检测数据的准确和有效，从提高工作效率、降低污染可能性、提高数

据准确率等方面起到了极大的作用。

**参考文献:**

- [1]GB/T5750.2-2006.生活饮用水标准检验方法 水样的采集与保存[S].
- [2]GB/T5750.12-2006.生活饮用水标准检验方法 微生物指标[S].
- [3]CNAS-CL01: 2018 检测和校准实验室能力认可准则 [S].
- [4]CNAS-CL01-A001 检测和校准实验室能力认可准则 在微生物检测领域的应用说明[S].
- [5]GB/T16294-1996.医药工业洁净室（区）沉降菌的测试方法[S].

作者通联：020-81730320



## 聚合氯化铝中六价铬的石墨炉原子吸收光谱测定法

莫婉湫<sup>2</sup>, 何卓鹏, 周淑迎

东莞市东江水务有限公司水质监测站, 广东 东莞 523000

**摘要:** 目的 建立聚合氯化铝中六价铬含量测定的石墨炉原子吸收光谱法。方法 以氢氧化钠沉淀聚合氯化铝样品中大量的铝离子以及部分杂质离子, 沸水浴加热使六价铬充分游离, 用磷酸调 pH 中性后趁热抽滤以减少沉淀对六价铬的吸附。选择波长 357.9 nm, 狭缝 0.2 nm, 灯电流 7.0 mA, 以 1%抗坏血酸为基体改进剂, 用石墨炉原子吸收光谱法进行测定。结果 在 0.010~0.050 mg/L 线性范围内, 该方法所得六价铬的回归方程为  $y=0.01576x+0.03244$ ,  $r=0.9995$ 。该方法的检出限为 0.8  $\mu\text{g/L}$ , 平均加标回收率为 92.0%~96.7%, 相对标准偏差 ( $n=6$ ) 为 2.98%~3.90%。结论 该方法所用试剂简单, 操作容易, 解决了测定聚合氯化铝中六价铬存在的加标回收率不理想的问题。

**关键词:** 聚合氯化铝; 六价铬; 石墨炉原子吸收

中图分类号: O 657.31 文献标识码: A

Determination of hexavalent chromium in polyaluminium chloride by graphite  
furnace atomic absorption spectrometry

MO Wan-qiu, HE Zhuo-peng, ZHOU Shu-ying

Water Quality Monitoring Station of Dongjiang Shuiwu Co.Ltd, Dongguan,  
Guangdong 523000, China

**Abstract:** Objective To establish a graphite furnace atomic absorption spectrometry method for the determination of hexavalent chromium in polyaluminium chloride (PAC). Methods Various aluminum ions and some impurity ions in sample were precipitated with sodium hydroxide. Hexavalent chromium is fully dissociated by boiling bath heating. Regulation of pH to neutral by phosphoric acid. The sample needs hot filtration to reduce precipitation adsorption of hexavalent chromium. With wavelength 357.9 nm, slit 0.2 nm, lamp current 7.0 mA, and 1%

作者简介: 莫婉湫 (1985-), 女, 工程师, 从事水质检测研究。

ascorbic acid as matrix modifier, carried out the determination by graphite furnace atomic absorption spectrometry. Results The linear ranges of hexavalent chromium was observed from 0.010 to 0.050 mg/L. The linear equation was  $y=0.01576x+0.03244$  ( $r=0.9992$ ). The detection limit was  $0.8\ \mu\text{g/L}$  and the average rates of recovery ranged from 92.0% to 96.7%. RSDs were between 2.98% to 3.90%. Conclusion The method established in the present paper is easy to operate and the chemical reagents used in this method is simple. It solves the problem that the recovery rate of hexavalent chromium in polyaluminium chloride is unsatisfactory.

Key words: Polyaluminium chloride; Hexavalent chromium; Graphite furnace atomic absorption

聚合氯化铝 (PAC) 是 20 世纪 60 年代后期正式投入工业生产应用的一种新型无机高分子混凝剂, 其优点包括形成絮凝体速度快, 絮凝体大而密实, 沉降性能好; 投加量比无机盐类混凝剂低; 对原水水质适应性好; 最佳混凝 pH 范围较宽, 最佳投量范围宽; 盐基度高, 对设备的腐蚀程度小等<sup>[1]</sup>。因此, 聚合氯化铝被广泛应用于生活饮用水的净化处理, 且控制其有毒物质含量显得尤为重要。皮肤接触六价铬可导致过敏及遗传性基因缺陷, 吸入接触六价铬可致癌; 故六价铬对环境有持久危险性, 其毒性是三价铬数十至数百倍<sup>[2]</sup>。由于六价铬的毒性较强, 我国 GB 5749—2006《生活饮用水卫生标准》规定, 饮用水中六价铬的浓度限值为  $0.05\ \text{mg/L}$ 。《生活饮用水化学处理剂卫生安全评价规范》(2001) 规定, 饮用水化学处理剂带入饮用水中的有毒物质是 GB5749 中规定的物质时, 该物质的容许限值不得大于相应规定限值的 10%。同时, GB 15892—2009《生活饮用水用聚氯化铝》也规定, 生活饮用水用聚合氯化铝中六价铬的质量分数不能超过 0.0005% (以氧化铝含量为 10% 的聚氯化铝计算)。目前, 聚合氯化铝中六价铬的测定方法主要包括硫酸-二苯碳酰二肼分光光度法和氨水-原子吸收光谱法, 但这些方法均存在回收率不理想的问题。本研究建立了聚合氯化铝中六价铬含量测定的氢氧化钠-石墨炉原子吸收光谱法, 解决了实验室测定聚合氯化铝中六价铬加标回收率不理想的问题, 为净水厂生产安全、合格的饮用水提供了技术保障。

## 1 材料与amp;方法

1.1 主要仪器与试剂 AA240 型原子吸收光谱仪 (安捷伦科技有限公司), 铬空

心阴极灯（安捷伦科技有限公司），HWS-28型电热恒温水浴锅（上海一恒科学仪器有限公司），抽滤装置（天津市津腾实验设备有限公司）。

固体聚合氯化铝（氧化铝含量29%，洛阳市誉龙净水材料有限公司），液体聚合氯化铝（氧化铝含量10%，东莞市华清净水科技有限公司），六价铬标准溶液（100 μg/ml，中国计量科学研究院），氢氧化钠（分析纯，台山市粤侨试剂塑料有限公司），酚酞（分析纯，天津市福晨化学试剂厂），磷酸（优级纯，天津市科密欧化学试剂有限公司），硝酸（优级纯，广州化学试剂厂）。实验用水为纯水。

1.2 仪器条件 检测波长为357.9 nm，灯电流为7.0 mA，狭缝宽度为0.2 nm，塞曼扣背景，氩气流速0.3 L/min，样品进样量为10 μl，基体改进剂进样量为3 μl。石墨炉参数：干燥温度120 °C，升温45 s，保持10 s；灰化温度1000 °C，升温5 s，保持3 s；原子化温度2600 °C，升温0.8 s，保持2 s；净化温度2600 °C，保持2 s。

1.3 标准曲线的绘制 准确量取1 ml的100 mg/L六价铬标准溶液至100 ml容量瓶中，用1%硝酸定容，得到1.0 mg/L的六价铬标准使用液。分别准确量取适量的六价铬标准使用液，用1%硝酸稀释，配制成0.01、0.02、0.03、0.04、0.05 mg/L的六价铬标准溶液系列溶液。以质量浓度（x）对吸光度（y）绘制标准曲线。

1.4 样品预处理和测定 准确称取1 g固体聚合氯化铝或3 g液体聚合氯化铝于400 ml烧杯中（精确至0.001 g），加200 ml蒸馏水充分溶解，用280 g/L氢氧化钠溶液约2.5 ml边加边搅拌调pH至强碱性，在沸水浴中加热约80 min，取出稍冷，加1滴1 g/L酚酞指示剂，用磷酸溶液（1+3）调至红色消失，此时溶液呈中性至弱碱性，继续在沸水浴中加热约10 min，趁热用抽滤机进行抽滤以减少沉淀对六价铬的吸附，用煮沸的蒸馏水反复洗涤烧杯和滤渣，滤液冷却后转移到200 ml容量瓶中，用蒸馏水定容至刻度，混匀，待测。

在设定的光谱条件下，以1%抗坏血酸（进样量为3 μl）为基体改进剂，进行石墨炉原子吸收光谱分析。如试样的质量浓度超出线性范围，应稀释处理后再进行测定，同时，做空白试验。

## 2 结果与讨论

2.1 六价铬的化学性质 六价铬在水中的主要存在形式为铬酸盐。在正常pH下的天然水中，六价铬和三价铬可互相转化；在酸性条件下，六价铬极易被还原成

三价铬，因此，液体样品不能加酸保存，应调节 pH 值接近中性（7~9），且尽快测定<sup>[3]</sup>。在水溶液中，六价铬与三价铬存在如下平衡： $\text{CrO}_4^{2-} + 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{Cr}(\text{OH})_3 + 5\text{OH}^-$ 。由此可见，在碱性或中性条件下处理样品可以限制六价铬转化成三价铬。

2.2 氢氧化铝的化学性质 向样品中加入氢氧化钠会使溶液中的铝离子形成氢氧化铝沉淀；而过量的  $\text{OH}^-$  则使溶液呈强碱性。由于氢氧化铝是两性物质，在强碱溶液中转化为  $\text{AlO}_2^-$ ，离子反应式： $\text{Al}(\text{OH})_3 + \text{OH}^- = \text{AlO}_2^- + 2\text{H}_2\text{O}$ ，沉淀的溶解使六价铬能够充分游离出来。

2.3 加热时间的控制 样品在加入氢氧化钠后生成的沉淀对六价铬的吸附是一个放热过程，所以提高溶液温度可以减少此吸附<sup>[4]</sup>。加氢氧化钠溶液后，加热时间对六价铬回收率的影响见图 1。水浴加热时间控制在 60~120 min 之内，其加标回收率超过 80%；当加热时间为 80 min 时，加标回收率达到最高值，说明 80 min 的加热时间能让六价铬从絮状沉淀中充分游离。因此，本试验选择水浴时间为 80 min。

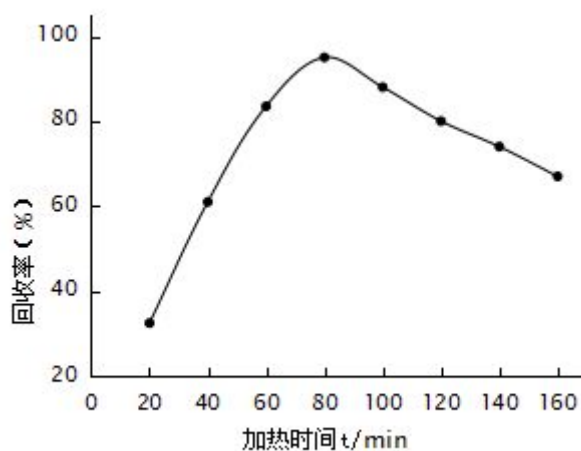


图 1 加热时间对六价铬回收率的影响

用磷酸溶液调节 pH 值至中性后，需再加热以提高试样溶液的温度，减少沉淀对六价铬的吸附。第二次加热时间对六价铬回收率的影响见图 2。当第二次加热时间为 10 min 时，加标回收率达到最高值，说明 10 min 的再加热时间可以有效降低沉淀对六价铬的吸附。因此，本试验选择第二次加热时间为 10 min。

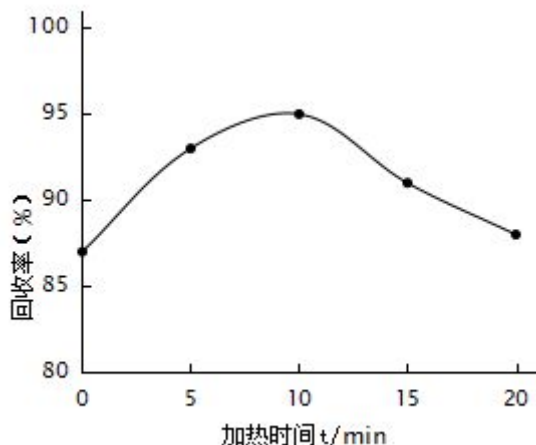


图2 第二次加热时间对六价铬回收率的影响

2.4 指示剂的选择 分别考察了不同指示剂对六价铬回收率的影响, 结果见表1。由表1可见, 以酚酞为指示剂, 其加标回收率较高, 且RSD较小, 说明该指示条件下六价铬不容易被吸附, 因此, 选用酚酞为指示剂调节试样溶液的pH值。

表1 指示剂对六价铬回收率的影响 (n=6)

指示剂	平均回收率(%)	RSD(%)
溴百里酚蓝	82.2	5.89
酚红	87.5	5.15
酚酞	96.5	3.75

2.5 不同称样量的影响 分别考察了不同称样量对六价铬回收率的影响, 结果表明固体样品(氧化铝含量29%)超过2g或液体样品(氧化铝含量10%)超过6g, 六价铬的加标回收率明显降低。其原因是称样量加大后形成的氢氧化铝絮状沉淀增多, 容易对六价铬进行吸附。

2.6 过滤方式的选择 用滤纸进行自然过滤, 由于氢氧化铝絮状沉淀较多, 过滤速度较慢, 同时由于过滤过程中温度的下降, 絮状沉淀对六价铬的吸附增加, 导致回收率不理想。本试验用抽滤的方式进行快速过滤, 在抽滤前用热水浸泡漏斗以减少抽滤过程的温度下降。同时, 不同直径的布氏漏斗对加标回收率影响较大, 用直径50mm的布氏漏斗抽滤, 加标回收率为48.5%~65.0%; 用直径120mm的布氏漏斗抽滤, 加标回收率为91.0%~102.0%, 分析原因是由于直径较少的抽

滤漏斗，在滤纸上形成的沉淀厚度较大，容易对六价铬进行吸附。因此，本试验选择直径 120 mm 的布氏漏斗进行抽滤。

2.7 基体改进剂 虽然通过吸附共沉淀除去了样品中绝大部分金属离子的干扰，但由于聚合氯化铝的成分比较复杂，用原子吸收光谱法进行测定时容易形成干扰。本试验研究了磷酸二氢铵和抗坏血酸作为基体改进剂对测定的影响，结果显示，加入 1%磷酸二氢铵，其加标回收率偏低；而加入 1%的抗坏血酸，加标回收率较高，且 RSD 也较高。因此，本试验选用 1%的抗坏血酸为基体改进剂。见表 2。

表 2 基体改进剂的影响 (n=6)

基体改进剂	平均回收率(%)	RSD(%)
不加基体改进剂	85.0	5.47
1%磷酸二氢铵	76.3	7.01
1%抗坏血酸	96.5	3.75

2.8 共存元素的干扰 考虑到大部分金属元素可以与氢氧化钠形成氢氧化物沉淀，为了排除氢氧化物沉淀对六价铬测定的影响，本试验考察了锌、铜、锰、镍、银、钛、镉、铅、砷和铍九种金属元素的干扰。结果显示：在含 20  $\mu\text{g/L}$  六价铬的聚合氯化铝样品中，100 倍的锌，40 倍的铜，20 倍的锰、镍、银、钛和 4 倍的镉、铅、铍对测定均不产生干扰，相对误差 $\leq\pm 5\%$ 。

2.9 线性范围与、回归方程和检出限 在 0.010~0.050 mg/L 线性范围内，该方法所得六价铬的回归方程为  $y=0.015\ 76x+0.032\ 44$ ， $r=0.999\ 5$ 。取空白样品进行 11 次平行测定，以 3 倍信噪比计算，方法的检出限为 0.8  $\mu\text{g/L}$ 。

若取 3g 液体聚合氯化铝进行测定，六价铬的最低检出质量分数为 0.000005%；若取 1g 固体聚合氯化铝进行测定，六价铬的最低检出质量分数为 0.000006%。

聚合氯化铝中六价铬的质量分数  $w$  的计算  $w = \frac{c \times V \times 10}{m \times 10^6 \times w_1} \times 100$  公式为：

其中： $w$  为六价铬的质量分数 (%)， $c$  为试样溶液中六价铬的含量 ( $\mu\text{g/L}$ )， $V$  为试样溶液的定容体积 (L)； $w_1$  为聚合氯化铝的氧化铝含量 (%)， $m$  为试

样的称样量 (g)。

2.10 加标回收率试验 向聚合氯化铝中分别加入 10、20、30  $\mu\text{g/L}$  的六价铬标准溶液进行加标回收试验, 平行测定 6 次, 结果见表 3。该方法所得六价铬的平均回收率为 92.0%~96.7%, RSD 为 2.98%~3.90%。

表 3 聚合氯化铝中六价铬的石墨炉原子吸收光谱测定法的加标回收试验结果  
(n=6)

本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值( $\bar{x}\pm s$ , $\mu\text{g/L}$ )	平均回收率 (%)	RSD (%)
18.5	10	9.6 $\pm$ 0.36	96.5	3.75
18.5	20	18.4 $\pm$ 0.72	92.0	3.90
18.5	30	29.0 $\pm$ 0.87	96.7	2.98

2.11 实际样品的测定 应用该方法对三个生产厂家的聚合氯化铝样品进行六价铬含量测定, 结果见表 4。三个样品均有检出六价铬, 其中, C 样品六价铬的质量分数达到 0.000 310%, 接近国标限值 (0.000 5%)。

表 4 3 种聚合氯化铝样品中六价铬含量的测定结果

样品	类型	六价铬的质量分数 (%)
A	液体	0.000230
B	液体	0.000125
C	固体	0.000310

### 3 小结

本研究建立了聚合氯化铝中六价铬含量测定的氢氧化钠-石墨炉原子吸收光谱法。该方法操作简单, 精密度和加标回收率均较好, 解决了实验室测定聚合氯化铝中六价铬存在的加标回收率不理想的问题, 为净水厂选用安全、合格的净水材料提供了技术保障。

**参考文献:**

- [1] 李圭白, 张杰. 水质工程学 [M]. 2 版. 北京: 中国建筑工业出版社, 2013: 68-69.
- [2] 张子栋. 六价铬毒性作用及其影响因素[J]. 生物技术世界, 2013(8): 71.
- [3] 李维, 张桂芝. 吸附共沉淀分离测定聚合氯化铝中六价铬[J]. 中国卫生检验杂志, 2015, 11 (15): 1333.
- [4] 冯建成. 定量化学分析[M]. 成都: 成都科技大学出版社, 1992: 232-234.



## 离子色谱-质谱法测定生活饮用水中的灭草松和 2,4-滴

温才裕, 吴杰

珠海水务环境控股集团有限公司水质监测研究中心

**摘要:** 建立离子色谱-质谱法对生活饮用水中的 2,4-滴和灭草松的测量方法。结果表明, 两种有机物在相应浓度范围内有良好的线性关系, 相关系数都大于 0.998, 方法检测限为 0.0027mg/L 和 0.0028mg/L, 回收率为 100.97%~101.13%, 相对标准偏差为 4.16%~4.27%。该法具有灵敏度高, 精密度好, 样品只需过滤后直接测定, 操作简便、快速, 干扰离子少, 适用于生活饮用水中的 2,4-滴和灭草松的检测分析。

**关键词:** 离子色谱-质谱法; 2,4-滴; 灭草松; 饮用水

Determination of 2,4-D and Bentazone in drinking water by ion chromatography mass spectrometry

Abstract: A measuring method was established for the determination of 2,4 -D and Bentazone in drinking water by ion chromatography mass spectrometry (IC-MS). The results showed that that there existed good linearities for the solvent residues in the respective concentration ranges with their correlation coefficients greater than 0.998. The detection limits were 0.0027mg/L and 0.0028mg/L, The recoveries were in the range of 100.97% ~101.13% with relative standard deviations(RSDS) of 4.16% ~4.27%. The method has high sensitivity and good precision. The sample can be measured directly after filtration, and the operation is simple and fast with strong anti-interference, and is suitable for the determination of 2,4 -D and Bentazone in drinking water.

Key words: IC-MS; 2,4 -D; Bentazone; drinking water

在现代农业生产中，农药发挥着极其重要的作用，由于它的滥用使大气、土壤和水源都受到了不同程度的污染。自然水源中的农药主要来自于农田施药、雨水对土壤的冲刷和农药生产厂家的废水排放，因此农药残留的分析检测一直是我国研究的热点。2,4-滴(2,4-D)和灭草松作为常用的农作物除草剂，具有高效、快速、经济、简便、低毒、易分解等优点，但其对人畜会有一定的毒副作用。我国新颁布的《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006中规定，2,4-滴和灭草松的卫生标准分别为0.03, 0.3 mg/L[1]。因此，对饮用水中的2,4-滴和灭草松的定时监测，具有十分重要的意义。2,4-滴常用的检测方法有薄层扫描法[2]、气相色谱法[3]、高效液相色谱法[4]、LC-MS-MS法[5]等；灭草松常用的检测方法有气相色谱法[6]、液相色谱法[7]和色谱-质谱联用法[8]等。使用气相色谱测定2,4-滴和灭草松，需要先为水样萃取，后衍生化浓缩，再用气相色谱仪检测，此方法采用液液萃取时间长，萃取溶剂用量大，纯度要求高，严重影响环境，长期如此对操作人员的身体健康危害性很大；使用LC-MS/MS法因设备硬件及使用成本限制，应用并不普遍，因而以上方法的应用受到限制。

本文基于2,4-滴和灭草松均为有机离子[9]、水溶性强[10]的特点，采用AS16分析柱，配合使用抑制型电导检测器，微量体积进样，通过KOH淋洗液梯度在线洗脱，离子色谱-质谱电导检测同时进行，不需要前处理，可直接对样品进行定量分析，从而实现对2种除草剂的快速准确的监测，方法简便、快速，灵敏度高，可以为检测人员提供更快更好的检测手段。

## 材料与实验

### 1.1 仪器与试剂

仪器：THERMO ICS-2100离子色谱仪，MSQ Plus质谱仪，CR-ATC淋洗液自动发生器，AS-DV自动进样器（以上产品均购买于美国Thermo Fisher Scientific），Milli-Q超纯水系统。

试剂：2,4-滴（中国计量科学研究院），灭草松（美国Accustandard），KOH(分析纯)(广州化学试剂厂)。

## 1.2 实验部分

### 1.2.1 色谱条件

IonPac AS16分析柱(2mm×250mm)及IonPac AG16保护柱(2mm×50mm, 美国Thermo Fisher Scientific); ASRS-500型阴离子抑制器(2 mm, 美国Thermo Fisher Scientific)。抑制电流: 70mA; 检测池温度: 35℃; 流速: 0.25 mL/min; 进样量: 100 μL。

### 1.2.2 质谱条件

质谱分析是在四级杆质谱仪上进行的, 带有加热的电喷雾电离(H-ESI)探测器。所使用的MS条件如表1所示。

表1 质谱条件

质谱模式	ESI
锥孔电压	75V
探头温度	450℃
扫描停留时间	0.20s
SIM	161.0,239.0 m/z

### 1.2.3 标准曲线的绘制

配制2,4-滴和灭草松标准储备液, 分别取10 mg原液用超纯水稀释, 定容至100ml容量瓶中, 此储备液浓度均为0.1mg/ml, 避光储存于4℃冰箱内。分别准确吸取相应的体积标准使用液于7个25ml比色皿中, 定容。依次注入进样系统中, 定性采用保留时间, 定量采用峰面积, 绘制标准曲线。

### 1.2.4 样品处理

2,4-滴和灭草松等除草剂类有机化合物由于在含氯水中会降解[11], 故依据《生活饮用水标准检验方法》GB5750-2006中要求, 可将样品采集后置于聚丙烯瓶中, 加入5mg/L 的硫代硫酸钠溶液混匀以消除余氯的影响, 并储存于4℃避光环境中。

## 结果与讨论

### 2.1 离子色谱分析法

如图1, 2,4-滴和灭草松在离子色谱柱AG16柱有很好的保留峰, AG16柱具有交换容量大, 疏水性弱, 是分析多电荷阴离子和易极化离子的最好选择, 而且具有使离子出峰时间提前并有良好的峰形可以提高检测限, 兼容淋洗液pH范围广。离子色谱法是离子或离子化化合物的首选分离技术, 因此在这个研究中, 它被选为2,4-滴和灭草松干扰分离的研究。色谱分离的目的是为了达到从普通阴离子中获得足够的色谱分辨率, 并有一个短的运行时间来提高方法的处理能力。分析物在30.0min内洗脱, 完整的运行时间是35.0min, 这使得它允许强保留的离子在下次样品进样前在柱子上冲洗掉并且有充足的时间返回初始平衡条件, 这在确保分析水样中的离子时, 有很好的分离状态。

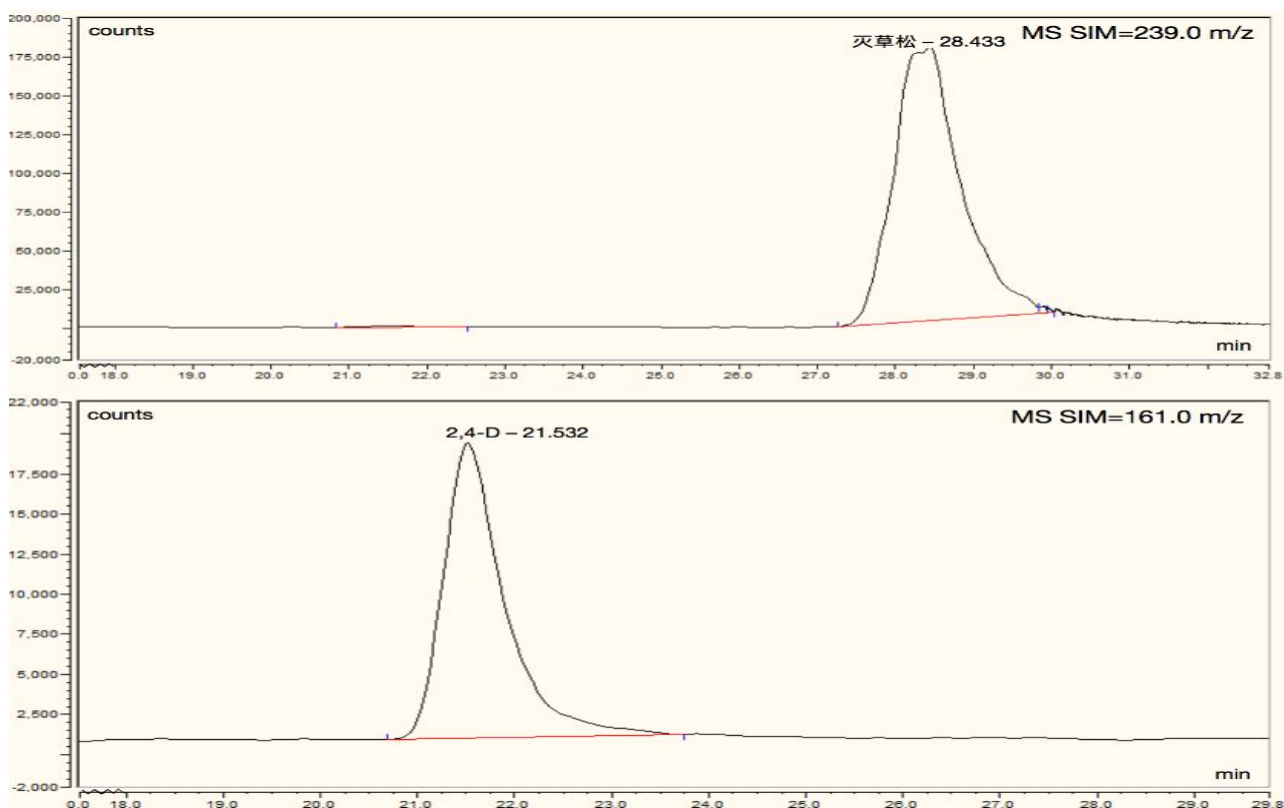


图1 2,4-滴和灭草松SIM模式色谱图

## 2.2 质谱分析法

本研究的目的是开发一种选择性的、高灵敏度的方法，直接分析环境水样中含2,4-滴和灭草松的微量含量。质谱仪基于m/z的固有选择性，在SIM模式下的操作则增加了灵敏度。在IC-MS条件下，2,4-滴和灭草松在ESI模式具有较强的信号。质谱的电离参数各自独立优化，依次是锥孔电压，针电压和探针温度。

## 2.3 线性范围和检出限

在本研究中，2,4-滴和灭草松分别在0~200 μg/L和0~400 μg/L线性范围内呈良好的线性关系，检出限分别为0.0027 mg/L和0.0028 mg/L，详见表2。

表2 2, 4-D 和灭草松的标准曲线和检测限

名称	线性范围 (mg/L)	标准曲线	相关系数	检测限 (mg/L)
2,4-滴	0.0050~0.2000	Y=0.0010x+0.0008	R=1.0000	0.0027
灭草松	0.0100~0.4000	Y=0.0009x+0.0055	R=0.9980	0.0028

## 2.4 方法精密度和加标回收率

以生活饮用水为样品，本底值未检测出，然后分别添加定容浓度为0.02 mg/L的2,4-滴和灭草松标准溶液，重复测定6次，计算出其加标回收率和精密度，结果见表3。本法的加标回收率在100.97%~101.13%之间，RSD在4.16%~4.27%之间。

表3 2,4-滴和灭草松回收率和精密度

化合物	水样测定值	加标量 (mg/L)	加标平均测定 值 (mg/L)	平均回收率 /%	RSD/%
2,4-滴	ND	0.0200	0.0208	101.13	4.16
灭草松	ND	0.0200	0.0207	100.97	4.27

ND代表未检出。

## 结论

本研究采用了免试剂离子色谱-质谱法同时测定生活饮用水中的2,4-滴和灭草松的残留量,该法具有高灵敏度,高精密度,样品只需过滤后直接测定,操作简便、快速,干扰离子少,省去了复杂的预处理和衍生的麻烦,方法检测限分别为0.0027mg/L和0.0028mg/L,加标回收率为100.97%~101.13%,相对标准偏差在4.16%~4.27%之间,完全符合《生活饮用水卫生标准》GB 5749-2006规定的2,4-滴和灭草松的卫生标准的要求,可用于生活饮用水中的2,4-滴和灭草松的测定。

## 参考文献:

- [1]GB 5749-2006《生活饮用水卫生标准》[S].北京:中国标准出版社,2006.
- [2] 李金旭,赵晓亮,铁雅文,等.薄层扫描法分离和测定苯氧乙酸和2,4-二氯苯氧乙酸[J].分析化学,1999,27(10):1240.
- [3] GB/T5750.9-2006《生活饮用水标准检验方法》[S].北京:中国标准出版社,2007,366-368.
- [4] D' Archivio A, Fanelli M, Mazzeo P, et al. Comparison of different sorbents for multiresidue solid-phase extraction of 16 pesticides from groundwater coupled with high-performance liquid chromatography[J]. Talanta, 2007,71(1):25-30.
- [5] 古珑,许泓,林安清,等.液相色谱-质谱-质谱法检测环布中残留2,4-滴和2,4-滴丙酸[J].现代仪器,2004,5:52-55
- [6] 韩见龙,汤均.气相色谱法测定水中灭草松[J].中国卫生检验杂志,2003,13(3):308-310.
- [7] Hogendoorn E,Brinkman U, Zoonen P.Coupled-column reversed-phase liquid chromatography-UV analyser for the determination of polar pesticides in water[J]. Journal of Chromatography A,1993,644(2):307-314.
- [8] Jeannot R, Sabik H, Sauvard E, et al. Application of liquid chromatography with mass spectrometry combined with photodiode array detection and tandem mass spectrometry for monitoring pesticides in surface waters [J]. Journal of Chromatography A,2000,879(1):51-71.

- [9] 苏宇亮,吴杰,方黎.离子色谱法同时分析水中 2,4-滴、草甘膦和灭草酸[J].净化技术,2008,27(3):51-52,64.
- [10] 李祥平,奇剑英,陈永亨.离子色谱法测定环境水体中的卤乙酸和草甘膦[J].应用化学,2009,4(3):447-450.
- [11] 王莹,魏慧珠,马颖,等.离子色谱法测定水源水和生活饮用水中的草甘膦[J].供水技术,2012,6(1):53-55

## 南方某市水源臭味物质识别及分布研究

荣超<sup>1</sup>, 韩小波<sup>2</sup>, 张金松<sup>1,2</sup>, 于建伟<sup>3</sup>, 苏命<sup>3</sup>

(1. 哈尔滨工业大学深圳研究生院, 深圳 518000; 2. 深圳市水务(集团)有限公司, 深圳 518000; 3. 中国科学院生态环境研究中心, 北京 100000)

(2.

**摘要:**用臭味层次分析法(FPA)、全二维气相色谱飞行时间质谱(GC×GC-TOFMS)结合臭味活性值(OAV)表征,对以SZ、SY、TG水库为代表的南方某市主要水源的臭味类型和臭味物质进行筛查识别。确定主要臭味类型为土霉味,主要土霉味物质为二甲基异茨醇(2-MIB)和土臭素(GSM)。利用优化后的顶空固相微萃取气相色谱质谱(HS-SPME-GC/MS)对三座主要水源中2-MIB和GSM进行为期一年的检测分析,SY和TG两水库中的2-MIB平均含量分别为48.06 ng/L和41.41 ng/L,但SZ水库未检测出。SZ、SY、TG三水库中GSM平均含量分别为2.55 ng/L, 4.89 ng/L、4.30 ng/L,在2-MIB和GSM两种臭味物质中,2-MIB对水源土霉味贡献更大,为主要土霉味物质。

**关键词:** 饮用水; 臭味; 二甲基异茨醇; 土臭素

### Recognition of Odor Compounds and their Distribution in Water Sources in a Southern China City

RONG Chao<sup>1</sup>, HAN Xiaobo<sup>2</sup>, ZHANG Jinsong<sup>1,2</sup>, YU Jianwei<sup>3</sup>, SU Ming<sup>3</sup>

(1. Harbin Institute of Technology Shenzhen Graduate School, Shenzhen 518000; 2. Shenzhen Water Affairs (Group) Co., Ltd., Shenzhen 518000; 3. Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100000)

**Abstract:** Flavor profile analysis(FPA), comprehensive two-dimensional gas chromatography-time of flight mass spectrometry(GC×GC-TOFMS) and odor activity value(OAV) were used to recognize the main odor compounds of SZ,SY,TG reservoirs, the main water sources in a city of southern China. The main odor is earthy-musty and the main earthy-musty odorants are 2-methylisoborneol(2-MIB) and geosmin(GSM). Headspace solid phase micro-extraction coupled with gas chromatography mass spectrometry (HS-SPME-GC/MS) was used to detect 2-MIB



and GSM in three reservoirs for one year. The average contents of 2-MIB in SY and TG was 48.06 ng/L and 41.41 ng/L, respectively, while no 2-MIB was detected in SZ. The average content of GSM was 2.55 ng/L, 4.89 ng/L and 4.30 ng/L, respectively. 2-MIB is considered to be one of the main earthy-musty odorants.

Keywords: drinking water; taste and odor; 2-MIB; GSM

## 1. 引言

嗅味作为饮用水标准的一项感官指标，是用户衡量饮用水品质的重要参考。饮用水异嗅异味的存在，可能对居民的生活质量和供水企业的形象产生较大的影响<sup>[1]</sup>。

水中的嗅味种类按照嗅味轮状图法可以分为3类13种，包括嗅觉异味8种，味觉异味4种和鼻异感1种。饮用水中发生的嗅味问题多指嗅觉异味，包括土霉味、鱼腥味、氯味/臭氧味、腐败味/沼泽味/硫味、甘草味/木材味、水果味/花香味、药味、化学品味<sup>[2,3]</sup>。饮用水中的嗅味问题成因复杂，水源中天然存在的矿物质盐类、溶解性气体、藻类等微生物的代谢增殖以及工业废水、生活污水的排放，化肥农药的使用，都会产生一定的嗅味问题<sup>[4-6]</sup>。

嗅味层次分析法（FPA）是一种重要的嗅味感官评价方法，该方法最早应用于美国食品行业，后来逐步被欧美等国列为水质分析的标准方法<sup>[7]</sup>。该方法与传统的嗅阈值法和嗅味等级描述法相比，不仅可以对水中嗅味的种类和强度进行分析，且具有一定的定性、定量分析的作用。近年来，FPA法在国内的应用逐渐增多。陈国光等<sup>[8]</sup>应用FPA法对上海市水体中的土霉味物质二甲基异茨醇（2-MIB）和腥臭味物质二甲基三硫进行分析，其嗅阈值分别为1.69 ng/L和24.4 ng/L。于建伟等<sup>[9]</sup>证明FPA小组经嗅阈值及强度训练后，检测二甲基异茨醇和次氯酸钠的嗅阈值可分别达到4.82 ng/L和0.03 mg/L，同时检测出的嗅味强度与嗅味物质浓度间的关系符合Weber-Fechner Law关系式（ $R^2$ 分别为0.97、0.99）。

当前在嗅味物质定量检测方面，主要依靠气相色谱质谱联用（GC/MS）与各种预处理方式相结合<sup>[10-12]</sup>。但由于传统的GC/MS为一维色谱，其在灵敏度和分辨率方面存在局限性，不能对原水中的复杂组分进行有效分离和识别。而全二维气相色谱飞行时间质谱（GC×GC-TOFMS）为二维色谱分析，利用两个不同固

定相的色谱柱串联,实现正交分离<sup>[13,14]</sup>。其灵敏度高、分辨率好,在复杂组分分析方面具有优势,在水源嗅味物质筛查方面已经有了成功的应用<sup>[15-17]</sup>。

SZ、SY、TG 三座水库为南方某市主要水源,近年来 SY 和 TG 两水库存在季节性藻类爆发和嗅味问题。由于对两水库中的主要致嗅物质认识不足,导致在嗅味发生时,水厂需要耗费大量的时间对嗅物质进行筛查分析,极大影响了应急处置的时效,引起用户较多投诉。针对上述问题,笔者以水质较好的 SZ 水库为对照,首次利用 FPA 和 GC×GC-TOFMS 对三座水库中的致嗅物质进行识别,并利用优化后的 HS-SPME-GC/MS 对主要致嗅物质进行为期一年的监测,以确定主要致嗅物质及其分布变化规律。

## 2. 试验材料和方法

### 2.1 样品采集与保存

分别于 2016 年 10 月、2017 年 5 月和 2017 年 9 月对三座水库取样,进行 FPA 感官评价和 GC×GC-TOFMS 嗅味物质筛查分析。在 2017 年 5 月份采样时,部分区域用户投诉饮用水存在不同程度的土霉味。

从 2016 年 10 月到 2017 年 9 月对三座水库取样,利用优化后的 HS-SPME-GC/MS 对两种土霉味物质 2-MIB 和 GSM 进行定量检测。采样频率为 2016 年 10 月到 2017 年 3 月一月一次,2017 年 3 月到 2017 年 9 月一周一次,遇不利天气顺延,期间共采集有效样品 18 次。

三座水库的采样点均位于各水库的取水口,水下 0.5m 处。水样采集后装于采样箱中冷藏运输,于实验室尽快完成分析。

### 2.2 试验材料与仪器

(1) 全二维气相色谱飞行时间质谱 (Pegasus-4D, LECO, USA), 第一维色谱柱为 Rxi-5silv (30 m×0.25 mm×0.25 μm, Restek, USA); 第二维色谱柱为 RXI-17 (1.79 m×0.1 mm×0.1 μm, Restek, USA)。

(2) 气相色谱质谱联用仪 (7890B/5977A, Agilent, USA), GC 毛细管柱为 HP-5 ms (30 m×250 μm×0.25 μm, Agilent, USA)。

(3) 固相微萃取手柄 (57330-U, Supelco, USA); 固相微萃取纤维 (57348-U, Supelco, USA)。

(4) 嗅味物质标准品 (纯度>95%) 购于 Sigma-Aldrich (USA); 其他药品购于北京化学试剂公司 (Beijing Chemicals Ltd., China), 其中 NaCl 和 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 使用前于 450°C 烘烤 2 h, 以去除水分和有机物。

### 2.3 嗅味层次分析法 (FPA)

FPA 嗅味评价小组由四名成员构成, 成员均经嗅觉筛选后确定, 并按照标准培训程序对小组成员进行 40 h 以上培训<sup>[9]</sup>。嗅味强度采用七级表述法, 分别是: 1-阈值, 2、4-轻度, 6、8-中等, 10、12-重度。水样闻测时, 使用 500 mL 具塞锥形瓶, 内装 250 mL 水样, 置于 45°C 恒温水浴锅内加热。闻测时, 单手握紧锥形瓶底部, 轻轻摇晃水样, 用另一只手打开玻璃瓶盖闻测。闻测后, 认真记录水样的味道种类及强度, 经 FPA 评价小组统一评价后记录相应结果。

### 2.4 全二维气相色谱时间飞行质谱 (GC×GC-TOFMS)

(1) 水样预处理 采用液液萃取法进行浓缩预处理, 具体步骤如下: 水样经过 1.2 μm 的玻璃纤维膜 (GF/C) 过滤后, 取 500 mL 于液液萃取瓶中, 加入 50 mL 二氯甲烷与 15 g 氯化钠, 震荡 10 min 后分液。再加入 25 mL 二氯甲烷萃取一次。往萃取液中加入过量的无水硫酸钠进行脱水处理, 然后转移至平底烧瓶中, 在 30°C、500 mbar 负压条件下旋蒸至 2 mL 左右, 最后氮吹定容至 100 μL, 总浓缩倍数为 5000 倍, 分析前样品置于 -20°C 冰箱中保存。

(2) 仪器分析 进样量为 1 μL, 采用不分流模式, 进样口温度为 250°C, 载气为高纯氦气, 流速为 1.0 mL/min。一维色谱柱升温程序为: 40°C 保持 0.2 min, 以 4°C/min 升温速度升至 280°C, 最后 280°C 条件下保持 5 min。二维色谱柱升温程序为: 45°C 保持 0.2 min, 以 5°C/min 升至 285°C, 保持 5 min。质谱检测器为全扫描模式 (m/z 50-500), 数据采集速率为 100 spectra/s。采用外标法进行定量。

## 2.5 顶空固相微萃取气相色谱质谱联用 (HS-SPME-GC/MS)

(1) 水样预处理 水样采用顶空固相微萃取法进行浓缩预处理, 初次使用的萃取纤维按照说明于 GC 进样口在 270℃ 条件下老化 30 min。使用后的萃取纤维应于 250℃ 条件下老化 5 min, 以去除残留的臭味化合物。具体步骤如下: 在 40 mL 棕色顶空瓶中加入 8 g 烘干后的氯化钠, 然后加入 25 mL 待测水样, 再加入 20 μL 50 μg/L 的 2-异丁基-3-甲氧基吡嗪 (IBMP) 作内标物。控制萃取温度为 65℃, 控制磁力搅拌速度为 1000 r/min, 插入萃取纤维头, 顶空萃取 30 min 后, 立刻将萃取纤维头插入 GC 进样口解吸 3 min, 以完成进样。在萃取过程中要注意保护萃取纤维头, 防止发生损伤。

(2) 仪器分析 载气为高纯氦气, 采用恒流模式, 不分流进样。设定进样口温度为 250℃, 控制载气流量为 0.8 mL/min。升温程序为: 初始温度 40℃, 保持 5 min, 以 15℃/min 升至 150℃, 再以 20℃/min 升至 250℃, 保持 2 min。质谱电子能量为 70 eV, 电子倍增电压为 984 V。传输线温度为 280℃, 离子源温度为 230℃。利用 SIM 模式进行定量, 定量离子为 2-MIB: 95; GSM: 112; IBMP: 124。

## 2.6 臭味物质 OAV 评价

臭味活性值 (Odor Activity Value, OAV), 其定义为臭味物质浓度与该物质嗅阈值的比值, 同时考虑了水中臭味物质浓度和臭味物质嗅阈值对臭味察觉的影响。当前该方法在食品领域中的臭味物质评价方面有了广泛的应用<sup>[18-20]</sup>。当某种臭味物质 OAV>1 时, 表示该物质对臭味有较大贡献; 当 OAV<1 时, 表示其对臭味贡献较小。OAV 计算公式如下:

$$OAV = \frac{C}{OTC}$$

式中: OAV——臭味活性值;

C——臭味物质浓度 (ng/L);

OTC——臭味物质阈值 (ng/L)。

### 3. 结果与分析

#### 3.1 三水库 FPA 感官评价分析

三座水库 3 次水样 FPA 检测结果如表 1 所示。

表 1 水库三次水样 FPA 检测结果

水库	2016 年 10 月	2017 年 5 月	2017 年 9 月
SZ 水库	土霉味 3, 腐败味 4	土霉味 3, 腐败味 3	土霉味 3, 腐败味 4
SY 水库	土霉味 5, 草腥味 6	土霉味 7, 草腥味 7	土霉味 4, 草腥味 3
TG 水库	土霉味 6, 腐败味 5	土霉味 7, 腐败味 5	土霉味 6, 腐败味 3

由表 1 可知, 在三座水库水样 3 次 FPA 检测中, SZ 水库主要嗅味类型为土霉味和腐败味; SY 水库主要嗅味类型为土霉味和草腥味; TG 水库主要嗅味类型为土霉味和腐败味。

SZ 水库土霉味和腐败味均为轻度, 在该强度条件下, 一般人群无法有效察觉。SY 水库土霉味和草腥味强度较高, 尤其是在 2017 年 5 月突发饮用水嗅味问题时明显升高, 达到中等强度。TG 水库土霉味强度高于腐败味, 在嗅味发生期间, 其土霉味强度较另外两次检测也有明显升高, 而腐败味强度变化不明显。

#### 3.2 三水库 54 种嗅味物质筛查

利用 GC×GC-TOFMS 同时对水库中的 54 种常见嗅味物质进行筛查识别。SZ、SY、TG 三座水库检出嗅味物质分别见表 2、表 3 和表 4。

由表 2 SZ 水库检测结果可知, 在 SZ 水库中共检出嗅味物质 10 种, 其中土霉味物质 1 种、芳香物质 2 种、草腥味物质 1 种、其他腥臭味物质 3 种、药味物质 2 种、苦杏仁味物质 1 种。对于特征土霉味物质, 只检出了 GSM, 未检测到 2-MIB, 且 GSM 三次检测平均浓度只有 2.49 ng/L, 小于其嗅阈值 4 ng/L。

表 2 SZ 水库三次嗅味物质筛查结果

序号	嗅味物质	嗅味类型	嗅阈值 (OTC)	采样日期及检测结果 (ng/L)		
				2016-10	2017-5	2017-9

序号	臭味物质	臭味类型	嗅阈值 (OTC) ng/L	采样日期及检测结果 (ng/L)		
				2016-10	2017-5	2017-9
1	土臭素	土霉味	4	2.04	4.21	1.21
2	$\beta$ -柠檬醛	芳香味	n.a.	5.75	9.11	5.86
3	四甲基吡嗪	芳香味	2600	1.33	1.11	1.07
4	1,4-二氯苯	苦杏仁味	4500	1.11	0	1.32
5	2-甲基酚	药味	14730	2.86	2.46	2.03
6	3-甲基酚	药味	12890	5.52	4.97	4.03
7	戊硫醇	腥臭味	n.a.	5.58	6.73	5.65
8	噻唑	腥臭味	n.a.	8.25	8.75	9.02
9	二甲二硫醚	草腥味、 腐败味	30	8.48	3.21	6.79
10	吡啶	腥臭味	1180	33.06	45.72	37.09

注：na.表示在文献中没有查到该物质的嗅阈值

由表3 SY 水库检测结果可知，在 SY 水库中共检出臭味物质 12 种，其中土霉味物质 2 种、芳香味物质 2 种、草腥味物质 1 种、其他腥臭味物质 3 种、药味物质 2 种、化学试剂味物质 1 种、薄荷油味物质 1 种。特征土霉味物质 2-MIB 和 GSM 均有检出，其三次检测的平均含量分别为 36.95 ng/L 和 5.54 ng/L，均已超过其嗅阈值（2-MIB 10 ng/L、GSM 4 ng/L），会产生较强的土霉味。在 2017 年 5 月突发臭味问题时，2-MIB 和 GSM 含量均明显升高。

表 3 SY 水库三次臭味物质筛查结果

序号	臭味物质	臭味类型	嗅阈值 (OTC) ng/L	采样日期及检测结果 (ng/L)		
				2016-10	2017-5	2017-9
1	二甲基异茨醇	土霉味	10	35.85	52.87	22.13
2	土臭素	土霉味	4	1.65	7.98	6.99

序号	臭味物质	臭味类型	嗅阈值 (OTC) ng/L	采样日期及检测结果 (ng/L)		
				2016-10	2017-5	2017-9
3	$\beta$ -柠檬醛	芳香味	n.a.	24.47	26.42	23.32
4	四甲基吡嗪	芳香味	2600	1.18	1.23	1.54
5	对二甲苯	化学试剂味	n.a.	6.15	5.95	3.21
6	2-甲基酚	药味	14730	9.17	8.93	9.24
7	3-甲基酚	药味	12890	4.20	5.32	3.79
8	戊硫醇	腥臭味	n.a.	6.95	7.32	7.57
9	噻唑	腥臭味	n.a.	20.9	21.35	22.09
10	二甲基二硫醚	草腥味、 腐败味	30	0.34	0	0.56
11	吡啶	腥臭味	1180	22.95	24.63	21.89
12	桉油精	薄荷油味	n.a.	1.82	2.01	1.53

注：na.表示在文献中没有查到该物质的嗅阈值

由表4 TG 水库检测结果可知，在 TG 水库中共检出臭味物质 10 种，其中土霉味物质 2 种、芳香味物质 2 种、腥臭味物质 3 种、药味物质 2 种、薄荷油味物质 1 种。TG 水库中土霉味物质 2-MIB 和 GSM 平均浓度分别为 43.60 ng/L 和 5.46 ng/L，也已经超过其嗅阈值，会产生较强的土霉味。与 SY 水库相似，在突发饮用水臭味问题期间，2-MIB 和 GSM 含量均明显升高。

表 4 TG 水库三次臭味物质筛查结果

序号	臭味物质	臭味类型	嗅阈值 (OTC) ng/L	采样日期及检测结果 (ng/L)		
				2016-10	2017-5	2017-9
1	二甲基异茨醇	土霉味	10	24.37	69.18	37.24
2	土臭素	土霉味	4	4.13	7.72	4.53

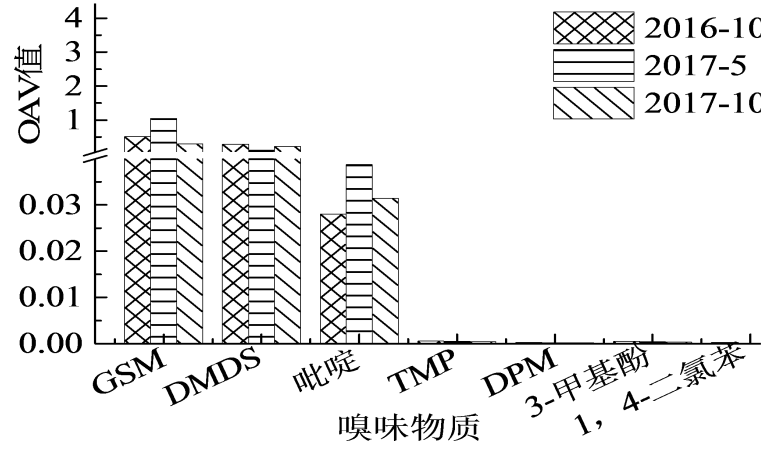
序号	臭味物质	臭味类型	嗅阈值 (OTC) ng/L	采样日期及检测结果 (ng/L)		
				2016-10	2017-5	2017-9
3	$\beta$ -柠檬醛	芳香味	n.a.	15.28	15.13	7.03
4	四甲基吡嗪	芳香味	2600	0.83	0.98	1.03
5	2-甲基酚	药味	14730	1.03	1.15	1.32
6	3-甲基酚	药味	12890	3.11	3.22	3.17
7	戊硫醇	腥臭味	n.a.	5.97	6.46	6.67
8	噻唑	腥臭味	n.a.	15.54	17.64	16.83
9	吡啶	腥臭味	1180	27.2	29.91	27.03
10	桉油精	薄荷油 味	n.a.	2.79	1.89	1.68

注：na.表示在文献中没有查到该物质的嗅阈值

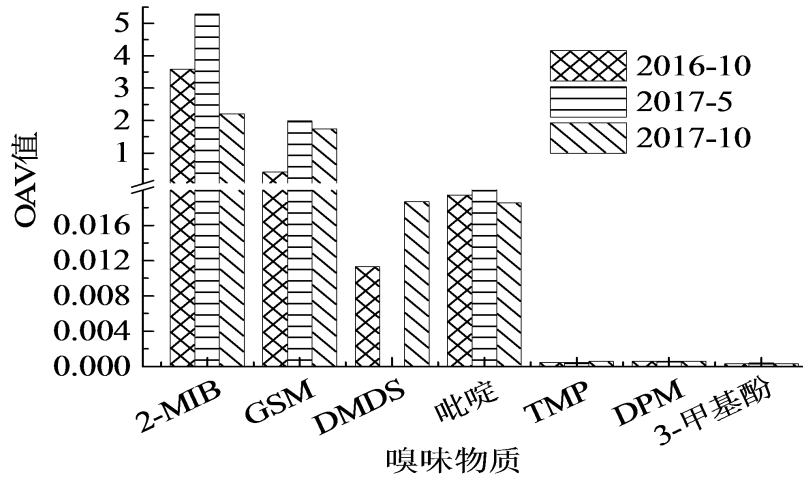
同时，在三座水库中检出了不同浓度的其他臭味物质，虽然其绝含量较高，但仍远低于其对应的嗅阈值。通过计算各臭味物质的活性值（OAV），对各臭味物质对水中臭味的贡献做进一步表征，三座水库主要臭味物质的 OAV 值如图 1 所示。

在三座水库中，除 SZ 水库的四甲基吡嗪（DMDS）外，除特征土霉味物质 2-MIB 和 GSM 之外的其他臭味物质 OAV 值远小于 1，表明此类物质对水中臭味强度基本没有贡献。但由于同种臭味类型物质的协同作用，故仍旧会产生一定的臭味问题。在 SZ 水库三次检测中，除 2017 年 5 月 GSM 的 OAV 大于 1 外，其他物质及其他时间内，OAV 值均远小于 1，这说明 SZ 水库整体臭味强度较低。对于 SY 水库和 TG 水库，其 2-MIB 和 GSM 的 OAV 均大于 1，说明这两种物质对水库中土霉味具有较大的贡献。在 2017 年 5 月突发饮用水臭味期间，在三座水库中 2-MIB 和 GSM 的 OAV 值较另外两次检测均有明显升高，基本确定水源中 2-MIB 和 GSM 的异常增高，是导致饮用水土霉味问题的主要原因。

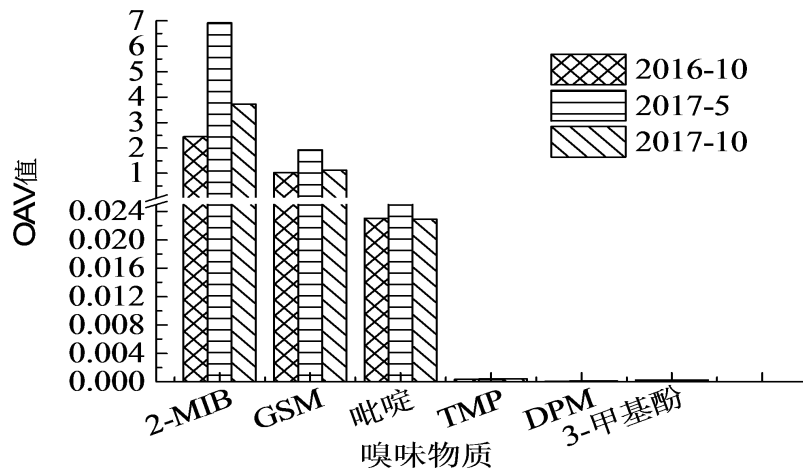




a) SZ 水库臭味物质 OAV 值



b) SY 水库臭味物质 OAV 值

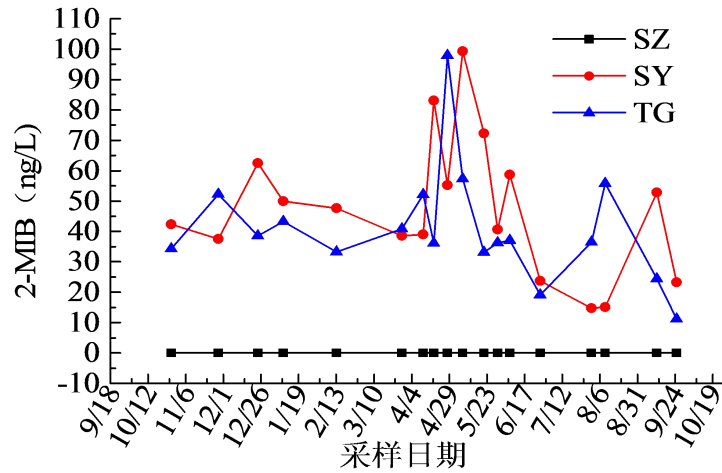


c) TG 水库臭味物质 OAV 值

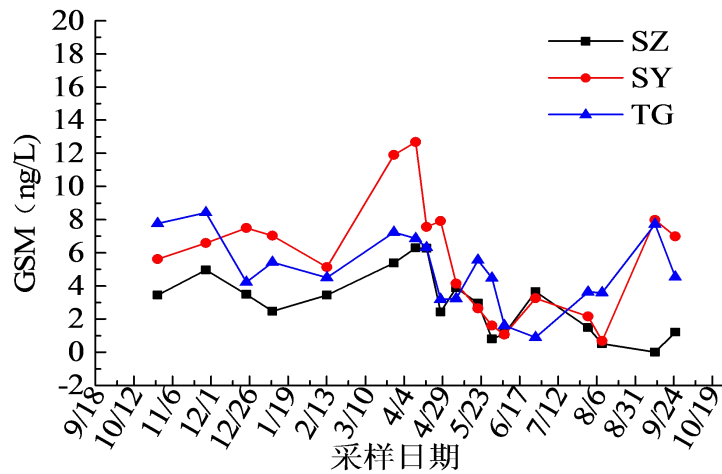
图1 三座水库臭味物质 OAV 值

### 3.3 三水库 2-MIB 和 GSM 分布变化

为研究三座水库中 2-MIB 和 GSM 的年际分布变化情况，利用优化后的 HS-SPME-GC/MS 方法对三座水库中 2-MIB 和 GSM 进行为期一年监测。三座水库中 2-MIB 和 GSM 含量年际变化如图 2 所示，平均含量如图 3 所示。



a) 2-MIB 年际变化图



b) GSM 年际变化图

图 2 三座水库 2-MIB 和 GSM 年际变化图

由图 2 a) 可以看出，在监测周期内，2-MIB 在 SY 水库和 TG 水库中有检出，在 SZ 水库中未检出。在 SY 和 TG 两水库中，2-MIB 含量随季节变化波动较大，SY 水库最低浓度为 14.75 ng/L，最高浓度为 99.25 ng/L，TG 水库其最低浓度为 11.21 ng/L，最高含量达 97.71 ng/L。由图 2 b) 可以看出，GSM 在三座水库均有

检出，三座水库中 GSM 含量较低，最高浓度为 SY 水库的 12.69 ng/L。且从全年来看，三座水库中 GSM 变化趋势相近，浓度相差较小。

由图 3 可知，SY 和 TG 水库中 2-MIB 平均含量分别为 48.06 ng/L、41.41 ng/L，已经超过国标推荐限值 10 ng/L，对水中土霉味贡献极大。而三座水库中 GSM 平均含量分别为 2.55 ng/L、4.89 ng/L、4.30 ng/L，低于国标推荐限值 10 ng/L。同时，计算三座水库历次检测 2-MIB 和 GSM 的 OAV 值，如图 4 所示

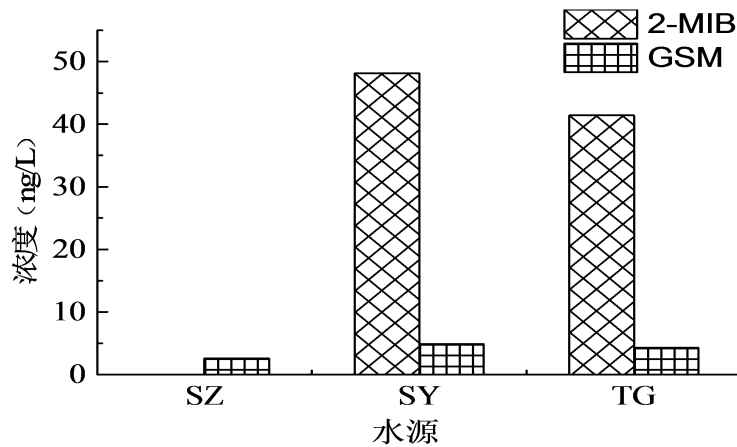
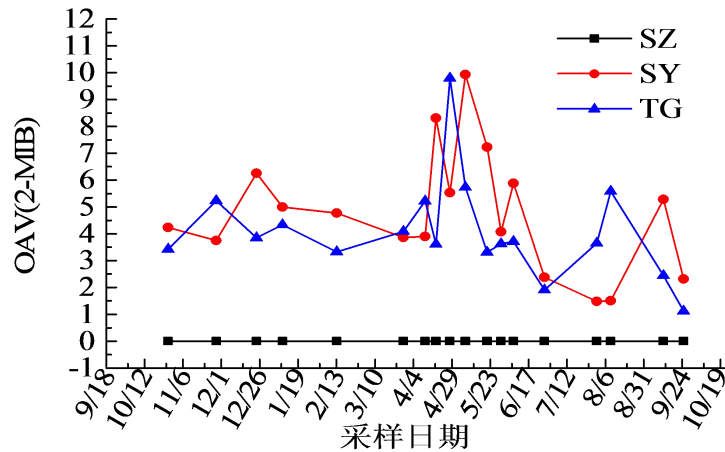
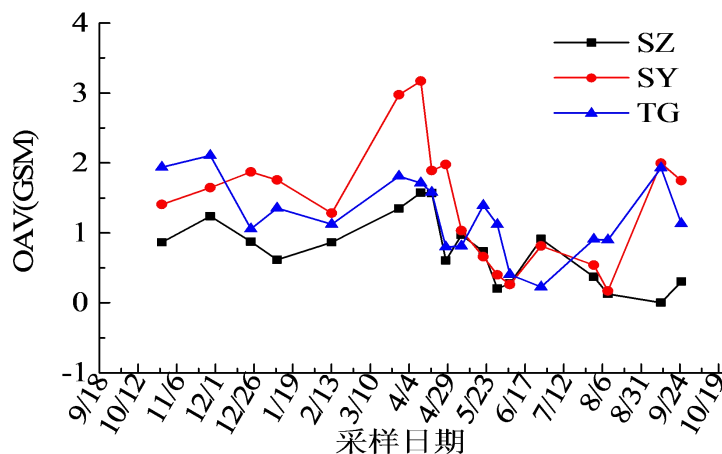


图 3 三座水库 2-MIB 和 GSM 年际平均含量图



a) 三水库 2-MIB OAV 年际变化



b) 三水库 GSM OAV 年际变化

图4 三座水库 2-MIB 和 GSM 的 OAV 年际变化图

由图 4 a) 可知, 在 SY 水和 TG 两水库的历次采样中, 2-MIB 的 OAV 值均大于 1, 且 OAV 最大值接近 10, 对水库土霉味有较大贡献。由图 4 b) 可知, 三座水库中 GSM 的 OAV 值变化趋势相近, 但 SY 和 TG 两水库的 OAV 值与 SZ 水库相比较高。全年 GSM 的 OAV 值较低, 对水中土霉味有一定贡献, 但与 2-MIB 相比, 相差较大。由此可见, 在 2-MIB 和 GSM 两嗅味化合物中, 2-MIB 是该地区饮用水土霉味的主要来源, 应作为重点研究对象。

#### 4. 结论

(1) FPA 评价表明, 三座水库中的主要嗅味类型为土霉味、腐败味和草腥味, 其中土霉味在三座水库均有检出。SZ 水库 FPA 嗅味强度为轻度, SY 和 TG 两水库土霉味强度为中度, 且在嗅味发生期间, 土霉味强度明显升高。土霉味为该地区主要嗅味类型。

(2) GC×GC-TOFMS 检测结果表明, 三座水库中除检测到特征土霉味物质 2-MIB 和 GSM 外, 还检测到部分腥臭味物质和草腥味物质, 但此类物质的 OAV 值远小于 1, 对原水嗅味贡献较小。

(3) 三座水库 2-MIB 和 GSM 监测表明, SZ、SY 和 TG 三水库中 GSM 的平均含量分别为 2.55 ng/L, 4.89 ng/L、4.30 ng/L。SY 和 TG 两水库中的 2-MIB 平均含量分别为 48.06 ng/L、41.41 ng/L, SZ 水库未检出。2-MIB 的 OAV 值远高于 GSM 的 OAV 值, 在 2-MIB 和 GSM 中, 2-MIB 为该地区主要的土霉味物质。

致谢

本研究由水体污染控制与治理科技重大专项（2015ZX07406001）资助。

### 参考文献

[1] Webber M A, Atherton P, Newcombe G. Taste and odour and public perceptions: what do our customers really think about their drinking water?[J]. JOURNAL OF WATER SUPPLY RESEARCH AND TECHNOLOGY-AQUA. 2015, 64(7): 802-811.

[2] Suffet I H, Khiari D, Bruchet A. The drinking water taste and odor wheel for the millennium: Beyond geosmin and 2-methylisoborneol[J]. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY. 1999, 40(6): 1-13.

[3] Suffet I H, Rosenfeld P. The anatomy of odour wheels for odours of drinking water, wastewater, compost and the urban environment[J]. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2007, 55(5): 335-344.

[4] Jéttner F. Elimination of terpenoid odorous compounds by slow sand and river bank filtration of the Ruhr River, germany[J]. Water Science & Technology. 1995, 31(11): 211-217.

[5] Schriks M, Heringa M B, Mm V D K, et al. Toxicological relevance of emerging contaminants for drinking water quality.[J]. Water Research. 2010, 44(2): 461-476.

[6] Guo Q, Li X, Yu J, et al. Comprehensive two-dimensional gas chromatography with time-of-flight mass spectrometry for screening of potent swampy/septic odor causing compounds in two drinking water sources of China[J]. Analytical Methods. 2015, 7(6): 2458-2468.

[7] Morran J, Marchesan M. Taste and odour testing: how valuable is training?[J]. Water Sci Technol. 2004, 49(9): 69-74.

[8] 陈国光, 蔡云龙, 杨一琼. 臭味层次分析法在上海市饮用水中的应用[J]. 给水排水. 2011(03): 9-13.

[9] 于建伟, 郭召海, 杨敏, 等. 臭味层次分析法对饮用水中臭味的识别[J]. 中

国给水排水. 2007(08): 79-83.

[10] Wu D, Duirk S E. Quantitative analysis of earthy and musty odors in drinking water sources impacted by wastewater and algal derived contaminants[J]. CHEMOSPHERE. 2013, 91(11): 1495-1501.

[11] Wright E, Daurie H, Gagnon G A. Development and validation of an SPE-GC-MS/MS taste and odour method for analysis in surface water[J]. INTERNATIONAL JOURNAL OF ENVIRONMENTAL ANALYTICAL CHEMISTRY. 2014, 94(13): 1302-1316.

[12] Bauld T, Teasdale P, Stratton H, et al. A fast stir bar sorptive extraction method for the analysis of geosmin and 2-methylisoborneol in source and drinking water[J]. WATER SCIENCE AND TECHNOLOGY. 2007, 55(5): 59-67.

[13] Amador-Muñoz O, Marriott P J. Quantification in comprehensive two-dimensional gas chromatography and a model of quantification based on selected summed modulated peaks[J]. Journal of Chromatography A. 2008, 1184(1-2): 323.

[14] Dallüge J, Beens J, Brinkman U A. Comprehensive two-dimensional gas chromatography: a powerful and versatile analytical tool[J]. Journal of Chromatography A. 2003, 1000(1-2): 69.

[15] Guo Q, Yu J, Yang K, et al. Identification of complex septic odorants in Huangpu River source water by combining the data from gas chromatography-olfactometry and comprehensive two-dimensional gas chromatography using retention indices.[J]. Science of the Total Environment Science of the Total Environment. 2016, 556: 36-44.

[16] Mahmoud M A A, Buettner A. Characterisation of aroma-active and off-odour compounds in German rainbow trout (*Oncorhynchus mykiss*). Part I: Case of aquaculture water from earthen-ponds farming[J]. Food Chemistry. 2016, 210: 623-630.

[17] Sulej-Suchomska A M, Polkowska Z, Chmiel T, et al. Solid phase microextraction-comprehensive two-dimensional gas chromatography-time-of-flight mass spectrometry: a new tool for determining PAHs in airport runoff water

samples[J]. ANALYTICAL METHODS. 2016, 8(22): 4509-4520.

[18] Benkwitz F, Nicolau L, Lund C, et al. Evaluation of Key Odorants in Sauvignon Blanc Wines Using Three Different Methodologies[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry. 2012, 60(25): 6293-6302.

[19] Burdack-Freitag A, Schieberle P. Characterization of the key odorants in raw Italian hazelnuts ( *Corylus avellana* L. var. Tonda Romana) and roasted hazelnut paste by means of molecular sensory science[J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry. 2012, 60(20): 5057.

[20] Averbeck M, Schieberle P H. Characterisation of the key aroma compounds in a freshly reconstituted orange juice from concentrate[J]. European Food Research & Technology. 2009, 229(4): 611-622.

## 气相色谱法测定水中松节油的方法比较

刘晓颖 张丰

(东莞市东江水务有限公司, 广东 东莞 523000)

**摘 要:**建立了液液萃取气相色谱法和顶空气相色谱法测定水中松节油。液液萃取气相色谱法用二氯甲烷萃取, 浓缩后进行色谱分离分析, 方法检出限为  $1.0 \mu\text{g/L}$ , 加标回收率为 73.0%~96.8%, 相对标准偏差为 4.15%~5.00%。顶空气相色谱法方法检出限为  $0.8 \mu\text{g/L}$ , 加标回收率为 90.0%~110.5%, 相对标准偏差为 3.98%~5.98%。

**关键词:** 松节油, 液液萃取, 顶空, 气相色谱法

松节油是一种天然精油, 具有挥发性, 是以萜烯为主的萜烯混合液, 其主要成分为 $\alpha$ -萜烯, 对呼吸道、皮肤有刺激性, 可引起过敏性皮炎; 松节油广泛应用于涂料, 合成樟脑, 松油醇, 合成香料, 医药, 合成树脂, 有机化工等方面, 由此产生的工业废水污染环境水体, 或其在储运或生产过程中的意外泄漏等也会造成环境污染, 加强对松节油的监测具有重要意义。

《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)中规定了松节油在集中式生活饮用水地表水的标准限值为  $0.2\text{mg/L}$ <sup>[1]</sup>。《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》(GB/T 5750.8-2006)气相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的松节油中, 使用二硫化碳作萃取溶剂, 二硫化碳毒性较大, 有刺激性气味, 污染环境, 损害人体健康<sup>[2]</sup>。笔者使用溶解能力强和毒性低的二氯甲烷代替二硫化碳作萃取溶剂<sup>[3]</sup>, 改进液液萃取气相色谱法。相对液液萃取法, 顶空-气相色谱法具有操作简单, 减少劳动强度和有机溶剂对人体的伤害等优点<sup>[4]</sup>, 因而建立了顶空气相色谱法测定水中松节油。

### 1 材料与仪器

#### 1.1 试验试剂

松节油标准溶液:  $500\text{mg/L}$ , AccuStandard; 二氯甲烷: 美国 fisher, 色谱纯; 纯水: 超纯水; 氯化钠: 广州化学试剂厂, 分析纯; 抗坏血酸: 天津大茂化学试剂厂, 分析纯。



## 1.2 试验仪器

安捷伦 7890A 气相色谱仪(配 FID 检测器),安捷伦 G1888 顶空自动进样器,色谱柱为 HP-INNOWAX 毛细管色谱柱: 30m×0.32mm(内径)×0.25μm(膜厚); 氮吹仪; 其他实验室常用仪器设备。

## 2 试验方法

### 2.1 样品的采集与保存

采样前,向样品瓶中加入抗坏血酸,每 200ml 样品需加入 0.01~0.02g 的抗坏血酸。用 1000mL 硬质玻璃瓶采集水样,取水至刚好满瓶,密封。水样采集后可在 4℃ 下保存,在 24h 内尽快处理。

### 2.2 样品前处理

2.2.1 液液萃取:从样品瓶中取 250mL 水样于 500mL 分液漏斗中。加入 2.5g 氯化钠混匀,用 10.0mL 二氯甲烷萃取,充分震荡 4min,静置分层,收集有机相。按此法再用 5.0mL 二氯甲烷萃取一次,收集两次萃取液合并于比色管中,氮吹定容至 1.0mL。

2.2.2 顶空:加入 3g 氯化钠于顶空瓶中,再从样品瓶中取 10mL 水样于顶空瓶中,马上密封,摇匀。

### 2.3 标准曲线的制备

#### 2.3.1 液液萃取气相色谱法标准曲线配制

分别吸取 50, 100, 150, 200, 250, 300μL 松节油标准溶液(500mg/L)至 10mL 容量瓶中,以二氯甲烷稀释成浓度为 2.5, 5.0, 7.5, 10.0, 12.5, 15.0mg/L 的标准系列。使用气相色谱仪,以 2.4 所述方法测定其峰面积响应值,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

#### 2.3.2 顶空气相色谱法标准曲线配制

准确吸取 100μL 松节油标准溶液(500mg/L)于 10mL 容量瓶中,用甲醇定容至刻度线,配制成浓度为 5mg/L 的标准使用液;分别吸取 20, 40, 60, 80, 100, 120μL 上述标准使用液至 10mL 容量瓶中,以纯水稀释成浓度为 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05, 0.06mg/L 的标准系列。使用气相色谱仪,以 2.4 所述方法测定其峰面积响应值,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线。

### 2.4 仪器条件

2.4.1 顶空条件：顶空瓶平衡温度 65℃，定量环温度 75℃，传输线温度 85℃；加热平衡时间为 15min。

2.4.2 色谱柱柱温：60℃（保持 0min） $\xrightarrow{5^{\circ}\text{C}/\text{min}}$ 80℃（保持 1min）。

2.4.3 载气：使用高纯氮气作为载气，流速设定为 1mL/min。

2.4.4 进样口温度：180℃。

2.4.5 进样方式：不分流进样（液液萃取）；分流进样（顶空），分流比为 10:1。

2.4.6 进样量：5.0 $\mu\text{L}$ （液液萃取）；1mL（顶空）。

2.4.7 检测器：FID，检测器温度设定为 180℃，氢气流量为 40mL/min，空气流量为 340mL/min，使用高纯氮气作为尾吹气体，尾吹气体流量为 25mL/min。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 顶空条件的优化

##### 3.1.1 氯化钠用量

向水样中加入一定量的氯化钠，可以有效提高方法的灵敏度。向 10mL 含 0.005mg/L，0.010mg/L 和 0.040mg/L 松节油的样品中，加入 0g，2g，3g 和 4g 氯化钠进行比较试验，依照 2.4 仪器条件进行分析，测定其峰面积，探究盐析效应对松节油峰面积响应值的影响。结果见表 1：

表 1 不同氯化钠含量对不同浓度松节油峰面积响应值的影响

氯化钠 \ 浓度	0.005mg/L	0.01mg/L	0.04mg/L
	峰面积/pA*s	峰面积/pA*s	峰面积/pA*s
0g	0.39	1.2	5.2
2g	0.96	2.9	11.2
3g	1.2	3.9	12.4
4g	1.1	3.9	12.3

结果表明，随着氯化钠加入量的增加，松节油的峰面积响应值增大；在氯化钠的加入量达到 3g 后，松节油的峰面积响应值趋向稳定；故选择氯化钠加入量为 3g。

#### 3.2 标准色谱图

液液萃取法采用液体进样，松节油浓度为 10.0mg/L,保留时间为 4.076min,标准色谱图如图（1）所示。

顶空进样法，松节油浓度为0.1000mg/L，保留时间为3.945min，标准色谱图如图（2）所示。

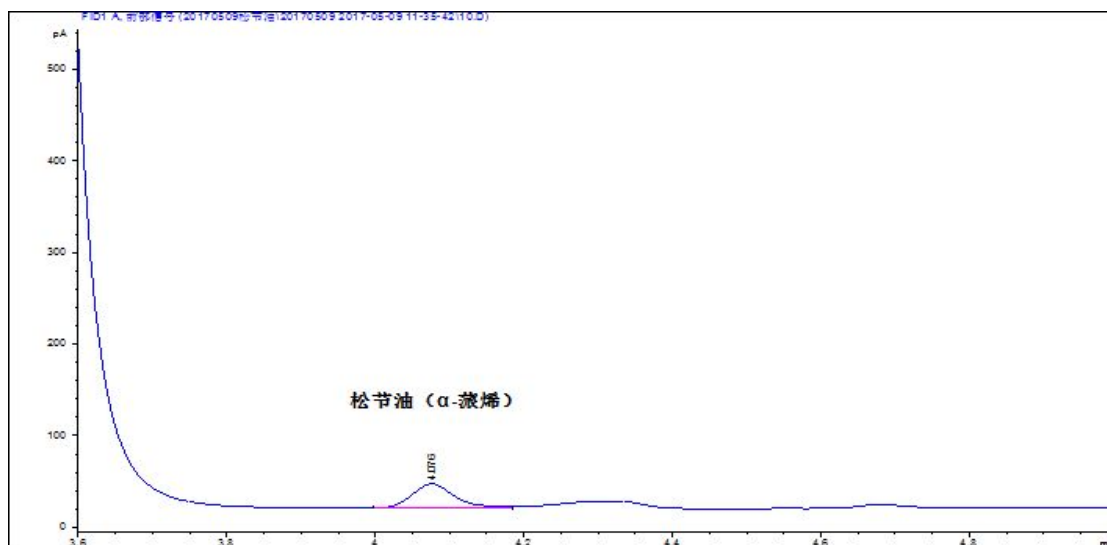


图1 10mg/L 松节油的标准色谱图

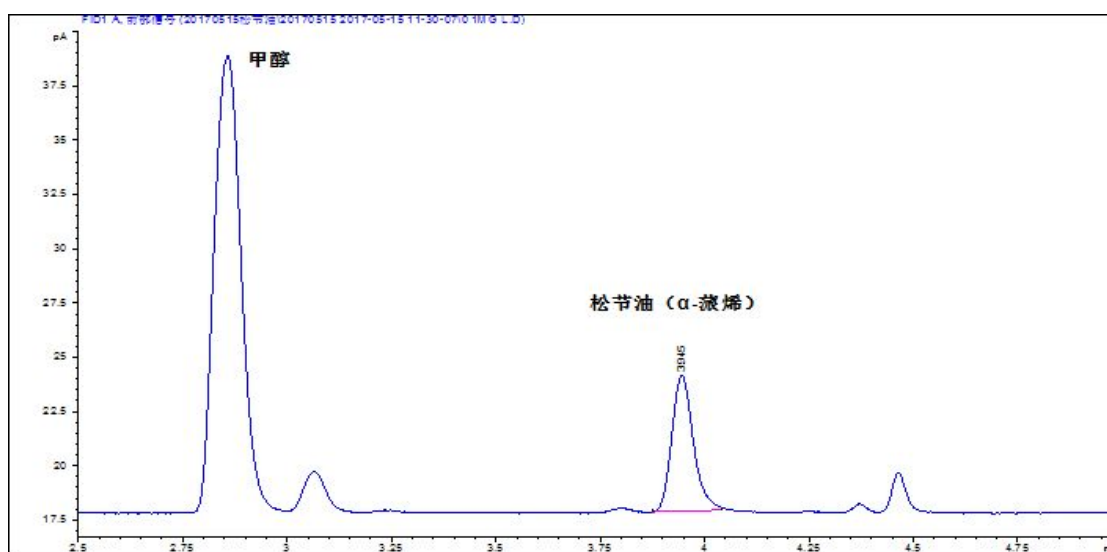


图2 0.1000mg/L 松节油的标准色谱图

### 3.3 标准曲线

依据2.4的方法进行分析，分别以松节油的浓度（mg/L）作为X轴，峰面积响应值作为Y轴制作标准曲线图。

3.3.1 液液萃取-气相色谱法标准曲线，如图（3）所示。在浓度为2.5~15.0mg/L的范围内，松节油在FID检测器上的响应值与浓度之间有良好的线性关系。其中曲线方程为： $F(x)=10.1501831x+2.110751$ ，其中F(x)为峰面积，x为浓度，相关系数R=0.99930。

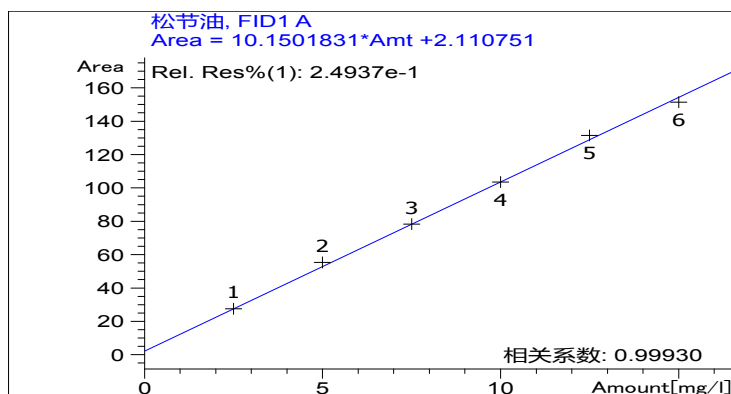


图3 松节油的标准曲线图

3.3.2 顶空-气相色谱法标准曲线，如图（4）所示。在浓度为 0.01~0.06mg/L 的范围内，松节油在 FID 检测器上的响应值与浓度之间有良好的线性关系。其中曲线方程为： $F(x)=435.239249x-1.1275277$ ，其中  $F(x)$  为峰面积， $x$  为浓度，相关系数  $R=0.99575$ 。

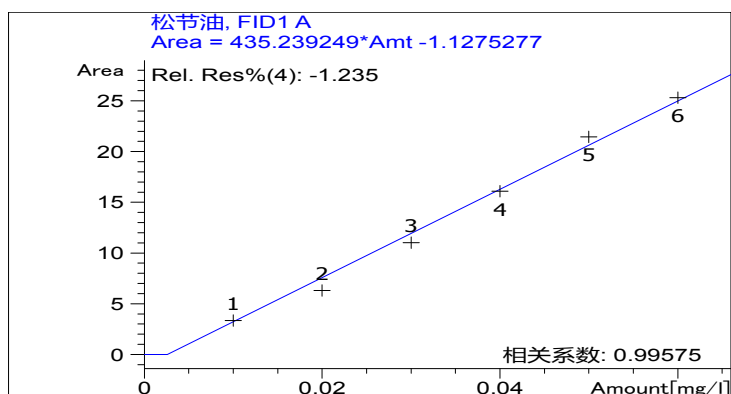


图4 松节油的标准曲线图

### 3.4 检出限和测定下限

按照样品分析的全部步骤，对浓度值为估计方法检出限值 2~5 倍的样品进行测定，估算方法检出限。计算公式如下：

$$\text{方法检出限} = t_{(n-1, 0.99)} \times S$$

其中：“t”表示 99% 可信度和采用  $n-1$  自由度的 t 分布，7 次重复测量时  $t=3.143$ ；“S”表示重复测定 7 次的标准偏差。

以 4 倍方法检出限作为测定下限<sup>[5]</sup>。

#### 3.4.1 液液萃取气相色谱法检出限和测定下限

按试验方法对不含松节油的空白样品进行加标回收试验，加标量为  $2.0\mu\text{g/L}$ ，重复 7 次，结果见表 2。

表2 液液萃取气相色谱法检出限和测定下限 浓度单位:  $\mu\text{g/L}$ 

方法	松节油						
加标值	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
测定值	1.4	1.5	1.8	2.1	2.2	1.9	2.0
标准偏差	0.299						
方法检出限	1.0						
测定下限	4.0						

计算出方法检出限为  $1.0\mu\text{g/L}$ , 符合单一组分样品浓度在 1~10 倍方法检出限的范围内。故方法检出限为  $1.0\mu\text{g/L}$ , 测定下限为  $4.0\mu\text{g/L}$ , 满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)对松节油限值的要求。

### 3.4.2 顶空-气相色谱法检出限和测定下限

按试验方法对不含松节油的空白样品进行加标回收试验, 加标量为  $5.0\mu\text{g/L}$ , 重复 7 次, 结果见表 3。

表3 顶空-气相色谱法检出限和测定下限 浓度单位:  $\mu\text{g/L}$ 

检测项目	松节油						
加标值	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
测定值	5.4	5.7	5.2	5.4	5.1	5.8	5.5
标准偏差	0.251						
方法检出限	0.8						
测定下限	3.2						

计算出方法检出限为  $0.8\mu\text{g/L}$ , 符合单一组分样品浓度在 1~10 倍方法检出限的范围内。故方法检出限为  $0.8\mu\text{g/L}$ , 测定下限为  $3.2\mu\text{g/L}$ , 满足《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)对松节油限值的要求。

### 3.5 方法的精密度与准确度

以南方某地水源水为实际样品, 按试验方法对其进行测定, 实际样品中未检出松节油。对该样品进行浓度略高于测定下限的加标, 并以此为本底进行加标量为  $20.0\mu\text{g/L}$  和  $50.0\mu\text{g/L}$  的二次加标回收试验, 重复 6 次, 计算加标回收率与相对标准偏差 (RSD)。其中, 加标回收率的计算公式为: 加标回收率=(加标样品测定值-样品本底值)/加标值 $\times 100\%$ 。液液萃取气相色谱法结果见表 4, 顶空气相

色谱法结果见表5。

表4 液液萃取加标回收试验 (n=6)

本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD (%)	加标回收率 (%)					
				1	2	3	4	5	6
4.8	20.0	20.4	4.15	83.0	83.0	77.5	76.5	74.5	73.0
4.8	50.0	50.1	5.00	96.8	94.4	92.2	90.4	85.0	84.4

表5 顶空加标回收试验 (n=6)

本底值 ( $\mu\text{g/L}$ )	加标量 ( $\mu\text{g/L}$ )	测定值均值 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD (%)	加标回收率 (%)					
				1	2	3	4	5	6
5.4	20.0	26.6	3.98	110.5	109.5	109.0	108.5	101.5	97.5
5.4	50.0	55.8	5.98	107.4	106.8	104.2	98.6	97.6	90.0

#### 4 结论

液液萃取气相色谱法和顶空气相色谱法测定水中松节油标准曲线线性良好，方法检出限相当，精密度和加标回收率均能满足检测水中松节油的要求。相对液液萃取法，顶空气相色谱法测定生活饮用水中松节油加标回收率有所提高；顶空操作简单，减少劳动强度，提高检测效率，减少有机溶剂对人体的伤害，避免溶剂造成污染，是高效、环保、经济的前处理方法。

#### 参考文献:

- [1] 国家环境保护总局, 国家质量监督检验检疫总局. GB/T3838-2002 地表水环境质量标准[S].北京: 中国环境科学出版社, 2002.
- [2] 宁梅.固相萃取-气相色谱法测定水中松节油[J].环境保护与循环经济, 2014, 34(7):59-61
- [3] 杨丽莉, 王丽媛, 胡恩宇, 等.水中松节油气象色谱的测定方法研究[J].中国环境监测站, 2009,25(1): 37-40.
- [4] 郭维超.顶空-气相色谱法测定地表水中松节油[J].环境监测管理与技术,2015,27 (5) :52-54.
- [5] 环境保护部.HJ/T 168-2010 环境监测分析方法标准修订技术导则[S].北京: 中国环境科学出版社, 2010.

作者简介：刘晓颖(1991-), 女, 广东广州人, 本科, 主要从事水质监测与分析工作,

[邮箱 470910237@qq.com](mailto:470910237@qq.com)

联系地址：广东省东莞市东城区鳌峙塘工业区第六水厂，邮编：523000

# 色谱技术在水质检测中的应用

叶伍友

(惠州市水质检测综合服务有限公司, 广东惠州 516003)

**摘要:** 色谱技术的出现对水质检测工作的发展具有重要作用。本文介绍了气相色谱和液相色谱的工作原理, 概述了色谱技术对乙腈、卤代乙酸类化合物、百菌清和溴氰菊酯、多环芳烃、阿特拉津及碘化物的测定方法和注意事项等内容, 最后进行了总结和展望, 以期为我国水体中相关污染物的检测提供技术参考。

**关键词:** 水质 检测 气相色谱 液相色谱

## 引言

色谱法又叫做层析法, 是利用样品在流动相和固定相中不断分配的性质实现分离提纯, 从而达到定性定量分析的一种分析方法。色谱法按两相状态不同可分为液相色谱(LC)和气相色谱(GC)。液相色谱以液体作为流动相, 对一些大分子、高沸点、热不稳定化合物及离子型无机化合物有良好的分析效果, 气相色谱以气体作为流动相, 对于沸点低、热稳定较好的中小分子化合物有良好的分析效果。近些年, 色谱技术由于其分离效能高、选择性好、灵敏度高、分析速度快等优点而被广泛应用于医疗、环保和生命科学等领域<sup>[1]</sup>。本文概述了色谱技术在水质检测过程中的原理及应用, 以期为我国水质检测工作的进步与发展提供理论参考。

## 1 气相色谱原理及应用

### 1.1 工作原理

物质会在两相之间发生溶解和挥发的分配过程, 分配达到平衡时, 物质在固定相中的浓度和在流动相中的浓度之比是个常数, 叫分配系数。气相色谱就是利用不同物质在两相间的分配系数不同而达到分离的目的, 而后再进入检测器进行信号放大, 从而实现定性定量分析。具体流程见下图:





图1 气相色谱工作系统

## 1.2 水质检测应用

### (1) 乙腈检测

乙腈是一种无色液体，极易挥发，有类似于醚的特殊气味，由于具有优良的溶剂性能，能溶解多种有机、无机和气体物质，因此常被用在化学化工领域。近些年来由于一些使用乙腈的化工厂没有对其废液废水进行处理排放，造成乙腈危害生态环境的现象时有发生<sup>[2]</sup>。水质中乙腈的检测可以采用直接进样-气相色谱法，该方法是将采集的试样用水相针式过滤器过滤至2ml样品瓶中。进样体积为1.0ul，进样口温度为220℃，采用不分流进样，不分流进样时间为0.75min，柱箱温度设置在50℃，柱流量选择5.0ml/min，检测器温度为330℃，氢气流量为3.5ml/min，空气流量为80ml/min。采用本方法时乙腈的检出限为0.04mg/L，测定下限为0.16mg/L。采用本方法测定需要注意采样和分析容器不应含有铬，即使含有痕量铬的器皿都会与乙腈发生络合反应，影响测试结果。

### (2) 卤代乙酸类化合物检测

水质检测中的一氯乙酸、一溴乙酸、二氯乙酸、三氯乙酸、二溴乙酸、三溴乙酸等卤代乙酸类化合物可用气相色谱法检测。测定的主要根据是在酸性条件下(pH<0.5)，用甲基叔丁基醚萃取水样，萃取液用硫酸酸化的甲醇溶液衍生，从而使卤代乙酸类化合物形成卤代乙酸甲酯，而后进行气相色谱分离，最后用电子捕获检测器(ECD)测定。对于测定过程中的干扰，可以先将水样调节成碱性(pH>12)，用正己烷萃取一次。采用本方法的取样量为40ml时，检出限为2ug/L，测定下限为8ug/L。

### (3) 百菌清和溴氰菊酯检测

百菌清和溴氰菊酯作为广谱杀菌剂、杀虫剂，在农业生产防治病虫害等方面利用较广，这类物质首先经过药物喷洒进入土壤环境，而后随着雨水淋溶、地表径流等进入水体中，水体中的这类物质可用气相色谱法检测。主要原理是将样品

中的百菌清和溴氰菊酯用正己烷萃取，萃取液用无水硫酸钠脱水、浓缩、定容，而后用气相色谱-电子捕获检测器（ECD）分离、检测。在色谱分析时，推荐的进样口温度为 250℃，色谱柱流速为 1.0ml/min，采用分流进样，分流比设置为 5:1，进样体积为 1.0ul，检测器温度设置为 320℃。当样品量为 100ml 时，百菌清和溴氰菊酯的检出限分别为 0.07ug/L 和 0.40ug/L，测定下限分别为 0.28 ug/L 和 1.60 ug/L。

## 2 液相色谱原理及应用

### 2.1 工作原理

液相色谱可依据吸附、分配、筛析、亲和、离子交换等多种原理进行样品的分离。液相色谱的液相可以为离子型、非极性、弱极性、极性溶液，固定相种类繁多。高效液相色谱法是在经典色谱法基础上发展而来的，按分离机制的不同，主要包括液固吸附色谱法、液液分配色谱法、离子交换色谱法、离子对色谱法及分子排阻色谱法，其工作系统如下。



图 2 液相色谱工作系统

### 2.2 水质检测应用

#### (1) 多环芳烃检测

多环芳烃（PAHs）如菲、萘、芘等化合物可以采用高效液相色谱法进行检测。对饮用水、地下水、地表水、工业废水及生活污水中的多环芳烃可以采用液液萃取，而对于清洁水样中的多环芳烃可以使用固相萃取法。液液萃取法主要是用正己烷或二氯甲烷对多环芳烃进行萃取，萃取液经硅胶或佛罗里硅土柱净化，再用正己烷和二氯甲烷混合溶液洗脱，洗脱液浓缩后，进行检测。固相萃取法主要是用固相萃取技术富集水中的多环芳烃，用二氯甲烷洗脱，洗脱液浓缩后进行检测。液液萃取样品体积为 1L 时，检出限为 0.002~0.016 ug/L，测定下限为 0.008~0.064 ug/L。固相萃取法富集的样品为 10L 时，检出限为 0.0004~0.0016 ug/L，测定下限为 0.0016~0.0064 ug/L。

#### (2) 阿特拉津检测

阿特拉津作为除草剂，水溶性较大，易被雨水淋洗至较深层。目前阿特拉津作为致癌物及内分泌干扰物，已被列为环境优先控制污染物<sup>[3]</sup>。水体中阿特拉津

的检测可采用高效液相色谱法检测。该方法的原理主要是用二氯甲烷对水体中的阿特拉津进行萃取，用无水硫酸钠对萃取液进行干燥脱水，而后用浓缩器浓缩至近干，用甲醇定容，最后通过高效液相色谱仪进行测定，测定过程中样品浓缩后萃取液浓缩至近干时，应该立刻定容，以免造成阿特拉津的损失。当样品取样体积为 100ml 时，此方法的检出限为 0.08 ug/L，检测下限为 0.32 ug/L。

### (3) 碘化物测定

地下水和地表水中的碘化物可以采用液相色谱中的离子色谱法进行检测。在检测过程中，样品首先随淋洗液进入阴离子分离柱，分离出碘离子，而后用电导检测器进行检测。在测定开始前，对于未知浓度的样品，可以先将试样稀释 100 倍进行分析，再根据分析结果选择合适的稀释倍数重新测定。检测过程中的一些金属离子如  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$  等可能会起到干扰作用，此时可以采用阳离子交换柱去除干扰，而样品中含有表面活性剂、油脂等大分子物质时，可以选择 C18 等固相萃取柱消除干扰。采用该方法当进样体积为 250ul 时，检出限为 0.002mg/L，测定下限为 0.008mg/L。

## 3 总结

色谱技术的出现促进了水质检测工作的发展，由于色谱技术的检测能力强大且检测效果良好，很多利用气相色谱和液相色谱的水质检测技术被列为国家标准。近几年来气相色谱-质谱联用、高效液相色谱-质谱联用技术也迅猛发展，在检测一些如苯氧羧酸类除草剂、硝基苯类化合物等方面具有重要应用。

## 参考文献

- [1] 马颖.高效液相色谱技术及在水质检测方面的应用[D].天津:天津大学,2009.
- [2] 景德武.乙腈对自然水域的污染及氰化物毒性的消解试验[J].黑龙江水产,2008,(2): 19-23.
- [3] 王岙, 李鱼, 徐自力.高效液相色谱法测定水体中的阿特拉津[J].生态环境,2006,15(6): 1160-1164.

《科学技术创新》

2017-3-16

# 自来水厂原水中铁锰的分析与处理

曾爱民

韶关市自来水公司

**摘 要：**水库水、地下水等原水因季节性变化，在水质呈弱酸性时（通常  $\text{pH} \leq 6.8$ ），水中溶解的铁、锰，一般以低价的二价铁、二价锰形态存在。当二价铁离子、二价锰离子的浓度临近或超过国家标准时，可能出现滤前水或滤后水并无异常的颜色，但经消毒处理后，管网用户会发现水质呈黄色，或呈棕褐色，且浊度、色度伴随超标情况，严重时影响感官及危害身体的健康，此时须采取必要的方法除去铁、锰。要除去水库水、地下水等原水中的铁、锰，就必须将二价铁氧化为三价铁、二价锰氧化为四价的二氧化锰，经絮凝、沉淀及过滤等工艺进行处理。

**关键词：**电极电位 歧化反应 有效氯

仪器设备 6联搅拌机 原子吸收分光光度计 二氧化氯仪 pH计 浊度仪 色度色列

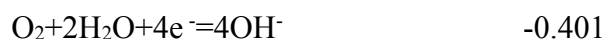
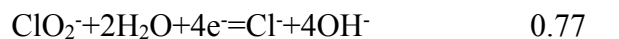
## 一. 理论基础

### 1. 在酸性溶液中标准电极电位（半反应）

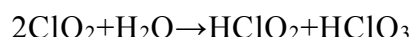
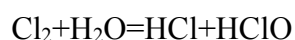
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	0.771
$\text{MnO}_4^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.69
$\text{MnO}_4^- + 8\text{H}^+ + 5\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$	1.51
$\text{MnO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Mn}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$2\text{ClO}^- + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$	1.63
$\text{HClO} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	1.229

### 2. 在碱性溶液中标准电极电位（半反应）

$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e}^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	-0.56
$\text{MnO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.6
$\text{MnO}_4^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^- = \text{MnO}_2 + 4\text{OH}^-$	0.60
$\text{ClO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- = \text{ClO}^- + 2\text{OH}^-$	0.66



### 3. 两个歧化反应



铁的化合价有 0 价、+2 价、+3 价和+6 价，其中+2 价和+3 价较常见，+6 价少见。

二价铁离子呈淡绿色，在碱性溶液中易被氧化成三价铁离子；三价铁离子的颜色随水解程度的增大而由黄色经橙色变到棕色；纯净的三价铁离子为淡紫色。

铁本身不具有毒性，当摄入过量或误服过量的铁制剂时也可能导致铁中毒。

锰的化合价有 0 价、+2 价、+3 价、+4 价、+5 价、+6 价和+7 价。其中以+2 价（ $\text{Mn}^{2+}$ 的化合物）、+4 价（二氧化锰，为天然矿物）和+7 价（高锰酸盐，如  $\text{KMnO}_4$ ）、+6 价（锰酸盐，如  $\text{K}_2\text{MnO}_4$ ）为稳定的氧化态。

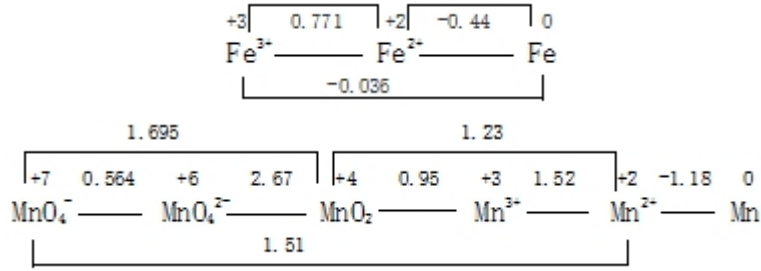
在酸性溶液中，二价锰离子呈无色，较稳定，不容易被氧化和还原。 $\text{K}_2\text{MnO}_4$  和  $\text{MnO}_2$  有强氧化性。

在碱性溶液中，二价锰易被氧化为褐色的  $\text{MnO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ （水合二氧化锰）沉淀，水中微量的溶解氧也能将其氧化；在弱酸性、中性或碱性溶液中， $\text{K}_2\text{MnO}_4$  与还原剂反应生成褐色的水合二氧化锰沉淀。

锰是正常机体必需的微量元素之一，它构成体内若干种有重要生理作用的酶，正常每天从食物中摄入锰 3-9 毫克；锰中毒通常只限于采矿和精炼矿石的人，长期接触锰可引起类似帕金森综合征那样的神经症状。

## 二. 理论分析

### 1. 酸性或弱酸性条件下



①投加氧化剂  $\text{KMnO}_4$  或  $\text{NaClO}$  或  $\text{O}_2$ ，能将二价铁氧化为三价铁，形成  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀去除 Fe。

②投加氧化剂  $\text{KMnO}_4$  或  $\text{NaClO}$ ，可将二价铁氧化为三价铁、二价锰氧化为四价的二氧化锰，形成沉淀去除 Fe、Mn。特别要控制好反应物的量及酸碱度， $\text{KMnO}_4$  过量可导至水质颜色变红，且会引入 Mn，酸度低三价铁沉淀不完全。

③可见，在酸性条件下，暴气投加空气中的  $\text{O}_2$  是不能去除  $\text{Mn}^{2+}$ ；投加  $\text{KMnO}_4$  或  $\text{NaClO}$  去除铁锰的效果和条件都不理想，故此法不宜采用。

### 2. 碱性或弱碱性条件下

①投加氧化剂  $\text{KMnO}_4$  或  $\text{NaClO}_2$  或  $\text{NaClO}$ ，它们都能很好地将二价铁氧化为三价铁、二价锰氧化为四价锰，形成难溶的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  和难溶的  $\text{MnO}_2$  沉淀而去除。同样， $\text{KMnO}_4$  过量可导至水质颜色变红，且会引入 Mn，不建议使用  $\text{KMnO}_4$ 。

②在碱性中，暴气投加空气中的  $\text{O}_2$  虽可除去  $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ ，但反应时间较长，效果不理想，不符水厂的生产工艺，不建议采用。

③液氯（包括  $\text{Cl}_2$ ）、二氧化氯（ $\text{ClO}_2$ ）在水中发生歧化反应后分别生成的  $\text{ClO}^-$  和  $\text{ClO}_2^-$ ，它们与  $\text{NaClO}_2$ 、 $\text{NaClO}$  有类似的处理效果。

3. 以上分析得出：在碱性条件下，选择液氯（包括  $\text{Cl}_2$ ）、二氧化氯（ $\text{ClO}_2$ ）、 $\text{NaClO}_2$  和  $\text{NaClO}$  都可有效去除铁、锰，达到水质净化的目的。

### 三. 操作试验

下面将原水水样投加  $\text{NaClO}_2$  的试验数据进行比对。原水水样各指标数据见表 1

表 1

指标 样品	检验项目					
	肉眼可见物	色度（度）	pH	浑浊度（NTU）	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)
						)

原水水样	微量悬浮物	15	6.7	6.88	0.17	0.20
------	-------	----	-----	------	------	------

试验过程如下:

1. 加入适量氢氧化钠调节原水 pH 值约为 7.3-7.5 之间;
2. 分别在 1#、2#、3#、4#、5#、6# 的原水水样中加入  $\text{NaClO}_2$ , 对应的有效氯浓度为: 0.10 mg/l、0.20 mg/l、0.30 mg/l、0.40 mg/l、0.50 mg/l、0.60 mg/l。  
(有效氯的计算  $\text{NaClO}_2: 4/90.5 \times 35.5 = 1.57$ )
3. 反应一段时间后, 在每个试验烧杯中加入 1.5ml 净水剂聚合氯化铝。聚合氯化铝的配制浓度是: 10 mg/ml。
4. 搅拌试验模拟水厂工艺调节搅拌程序, 经混合、反应、絮凝、沉淀及过滤等程序, 搅拌完成后测得的相关数据如下。见表 2 (过滤前)、见表 3 (过滤后)

表 2 (过滤前)

指标 样品	检验项目					
	有效氯(mg/l)	色度(度)	pH	浑浊度(NTU)	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)
1#	<0.02	25	7.3	26.3	0.12	0.19
2#	<0.02	30	7.3	28.5	0.09	0.18
3#	0.03	25	7.3	22.3	0.05	0.11
4#	0.05	25	7.2	18.2	0.04	0.062
5#	0.13	15	7.2	8.64	0.03	0.033
6#	0.20	15	7.2	5.32	0.03	0.025

表 3 (过滤后)

指标 样品	检验项目					
	有效氯(mg/l)	色度(度)	pH	浑浊度(NTU)	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)
1#	<0.02	15	7.3	1.76	0.09	0.17
2#	<0.02	10	7.3	1.56	0.07	0.15

3#	0.02	10	7.3	1.13	0.03	0.091
4#	0.04	5	7.2	0.86	0.02	0.048
5#	0.12	<5	7.2	0.45	<0.02	0.019
6#	0.19	<5	7.2	0.38	<0.02	0.016

5. 从表2和表3的实验数据看出：随着有效氯浓度的增加，铁、锰的检测浓度从1#-5#将逐渐下降，当有效氯浓度调到5#-6#时，铁、锰浓度变化不大，表明反应趋于平衡，各项水质指标均符合标准范围。

#### 四. 实际应用

根据实验数据分析，我们对某水厂进行现场投加试验。见表4

表4

指标 样品	检验项目					
	有效氯(mg/l)	色度(度)	pH	浑浊度(NTU)	Fe(mg/l)	Mn(mg/l)
原水水样	/	15	6.7	6.88	0.17	0.20
调节 pH	/	/	7.4	/	/	/
出厂水1 (加入有效氯浓度 0.50 mg/l)	0.11	5	7.2	0.48	<0.02	0.021
出厂水2 (加入有效氯浓度 0.55 mg/l)	0.15	<5	7.2	0.43	<0.02	0.019
出厂水3 (加入有	0.18	<5	7.2	0.40	<0.02	0.018



效氯浓度 0.60 mg/l)						
-----------------------	--	--	--	--	--	--

投加方法:

1. 加入适量氢氧化钠调节原水的 pH 值约为 7.4。
2. 在原水进水口处加入二氧化氯，加入后水中有效氯浓度约为 0.50-0.55mg/l。
3. 反应一段时间后，加入净水剂聚合氯化铝混凝沉淀（投加量按原水 15Kg/千吨计），经沉淀后，检测滤前水的有效氯浓度约为 0.15mg/l，pH 值约为 7.2，色度约为 15-20 度，较为合适。
4. 经过滤后，检测出厂水的有效氯浓度约 0.14mg/l，pH 值约为 7.2，色度 ≤ 5 度，浊度 < 1.00NTU 以下，水质达标，出厂水无需再加入消毒剂，处理效果好。

注：1 和 2 项可以同一投加点同时进行投加；根据不同的水质情况有效氯投加量可作相应的调整（有效氯的计算  $\text{ClO}_2: 5/67.5 \times 35.5 = 2.63$ ）。

按以上方法对原水进行处理后的各项水质指标均符合《生活饮用水卫生标准》GB/T 5749-2006 的要求，铁、锰的去除率可达到 90%。

## 五. 结果与讨论

采用原水加入二氧化氯氧化法去除铁和锰：其一，基本不改变水厂原有的工艺流程；其二，不会带入其它污染物（但要注意氯酸盐和亚氯酸盐浓度的变化）；其三，处理后的水不需要再进行调节 pH 值等指标；其四，处理后的出厂水，如果有效氯浓度符合出厂要求，可不再加入消毒剂。此方法操作简单、运行稳定、效果良好，可处理 10 万吨/日的净水厂。

目前，处理铁、锰的方法很多，但必须强调，各种处理方法均有其特点和

不足之处。我们必须根据原水水质的特点，分析各检测组分的性质、组成和含量，结合实际情况，选用合适的处理方法。

### 参考文献

- ① 华中师范大学李俊义主编，分析化学第二版，986
- ② 试验方法中所用制剂及制品的制备，GB/ 603
- ③ “科普中国”百科科学

## 深圳市原水水质风险分析

甘静 蔡倩 刘岳峰 李悦

(深圳市水务(集团)有限公司, 深圳, 518031)

**摘要:** 为了掌握原水水质风险, 提高深圳市供水安全保障, 对深圳市具有代表性的供水水源地历史数据进行统计, 开展水源水质筛查检测, 并结合近几年原水水质异常事件的调查分析, 明确深圳市原水水质风险指标与风险等级, 提升原水水质预警与管控能力。

**关键词:** 水质安全; 原水水质; 风险分析

### Risk Analysis of Raw Water Quality in Shenzhen

Gan Jing, Cai Qian, Liu Yuefeng, Li Yue

Shenzhen Water (Group) Co., Ltd.

**Abstract:** The risk of raw water quality was analyzed to improve the safety of drinking water in Shenzhen. The historical data of typical water source of Shenzhen was collected and a statistical analysis method was used to investigate the risk of raw water. The abnormal water quality events in recent years were also reviewed and considered in the risk analysis of raw water. The results of this work confirm the risk parameters and risk level of raw water. This can improve the early warning ability of water quality and enhance the management and control of raw water.

**Key words:** Water Quality Safety, Raw Water Quality, Risk Analysis

深圳是一个水资源短缺的城市, 主要靠境外调水满足城市供水的需求。深圳市的供水水源主要由东深供水工程、东部供水工程引入深圳境内水库后再向水厂供应, 引水量占供水总量的 80%以上, 本地分散式中小型水库作为备用和补充水源。受东江上游来水污染、本地污染、气候等因素的影响, 原水存在水质不稳定及季节性原水水质突变等问题。为提高深圳市供水水源安全保障, 在源头进行水质风险管控, 本研究从深圳市原水实际情况出发, 以数据分析为基础, 以《地表水环境质量标准》为依据, 以检测方法为手段, 力求掌握深圳原水水质风险。研

究的主要内容包括主要水源水库历史数据统计、突发性污染事件调查分析、原水水质全面筛查检测，最后通过风险指标及预警限值的确定，明确原水水质风险指标与风险等级。

## 1 近五年原水检测数据的分析

选取了深圳市三座主要水库近五年的数据进行分析，检测项目为《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)表1、表2的29个项目，以及2-MIB、土臭素等其它需要重点关注的项目，检测频率为每个月一次。采用《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)II类水质标准，利用单因子分析法、水质指数法、标准限值比较法进行分析，较为全面的反映出原水水质风险的情况。

### 1.1 单因子评价法

单因子评价法即对单个项目超标次数进行分析统计。该方法具有原理简单、直观的优点，直接反映水源水质状况与评价标准之间的关系，是我国饮用水源水质评价的主要方法<sup>[1]</sup>。按照《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)II类标准的限值要求，对深圳本地主要水源近五年的水质指标进行了分析，单个水质指标超标情况如下表所示。

表1 近五年原水水质超标情况

水 源	指 标	标准值	样本数	超标次数	超标率
A 水库	总氮	≤0.5(mg/L)	59	59	100%
	总磷	≤0.1(mg/L)	59	25	42%
	石油类	≤0.05(mg/L)	59	2	3%
	锰	≤0.1(mg/L)	59	2	3%
B 水库	总氮	≤0.5(mg/L)	60	60	100%
	总磷	≤0.1(mg/L)	60	6	10%
	粪大肠菌群	≤2000(个/L)	60	4	7%

水源	指标	标准值	样本数	超标次数	超标率
C 水库	锰	≤0.1(mg/L)	60	2	3%
	总氮	≤0.5(mg/L)	46	46	100%
	总磷	≤0.1(mg/L)	46	6	12%
	粪大肠菌群				
	群	≤2000(个/L)	46	5	11%
	铁	≤0.3(mg/L)	46	1	2%
	锰	≤0.1(mg/L)	46	2	4%
		≤0.01(mg/L)			
	铅	)	46	2	4%
		≤0.05(mg/L)			
	石油类	)	46	1	2%

从表 1 来看,深圳主要水源总体上除总氮、总磷经常性超标外,粪大肠菌群、铁、锰、铅、石油类等指标偶有超标,且各水库超标的污染物指标不同。

## 1.2 水质指数评价法

水质指数评价法是对水质监测数据进行整理和分析,对水体污染状况进行评价的过程。以《地表水环境质量标准》(GB3838—2002)为基础,将参与评价的项目分为三类(表 2):① 对人体危害程度严重且经水厂处理后难以消除的污染指标;② 经自来水厂处理后出水水质能够达标的污染指标;③ 除第一类、第二类以外的其它参加评价的污染指标。将项目的检测值带入该评价方法的计算公式,得到一个水质指数 WQI,并按表 3 评价水源地水质状况<sup>[2]</sup>。水质指数法的优点是综合考虑了多种污染物对整体水质的影响,能够对整体水质作出定性和定量评价,计算过程简单、可靠。

表 2 评价指标分类表

分类	评价指标
第一类(7项)	砷、汞、镉、铬(六价)、硒、铅、氰化物

第二类(6项)	pH值、溶解氧、高锰酸盐指数、五日生化需氧量、氨氮、粪大肠菌群
第三类(14项)	总磷、氟化物、挥发酚、石油类、硫酸盐、总氮、氯化物、铁、锰、硝酸盐氮、铜、锌、阴离子表面活性剂、硫化物

水质指数的计算分三个步骤:

(1) 单项指数 ( $I_i$ ): 计算方法为: 当实测值  $C_i$  处于  $C_{iok} \leq C_i < C_{iok+1}$  时, 单项指数

$$I_i = \left( \frac{C_i - C_{iok}}{C_{iok+1} - C_{iok}} \right) \times 20 + I_{iok}$$

式中:  $C_i$ :  $i$  项评价项目的实测浓度。

$C_{iok}$ :  $i$  项评价项目的  $k$  级标准浓度。

$C_{iok+1}$ :  $i$  项评价项目的  $k+1$  级标准浓度。

$I_{iok}$ :  $i$  项评价项目的  $k$  级指数值。

(2) 分类指数 ( $I_L$ ): 在单项指数的基础上计算分类指数。

① 对第一类项目 ( $I_I$ ) 取单项指数最高者为该类的分类指数, 即:  $I_I = (I_{I1})_{\max}$

② 对第二、三类项目 ( $I_{II}$ 、 $I_{III}$ ) 均取各单项指数和的均值。即:

$$I_{II} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i (n=1,2,\dots,4)$$

$$I_{III} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n I_i (n=1,2,\dots,4)$$

(3) 水源地水质指数 (WQI): 水源地水质指数取上述三类分类指数中的最高者, 即:  $WQI = (I_L)_{\max}$

表3 水质指数评价 WQI 对应表

水质评价	优	良	尚好	较差	差	极差
WQI	$\leq 20$	21~40	41~60	61~80	81~100	$> 100$

通过利用水质指数法的计算, 得出近五年三座主要水库原水的水质指数及对应的水质评价结果, 见表4。

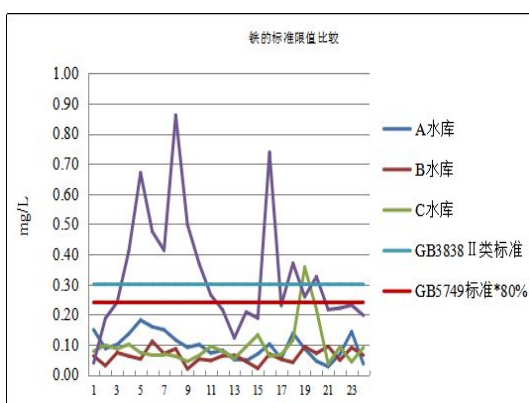
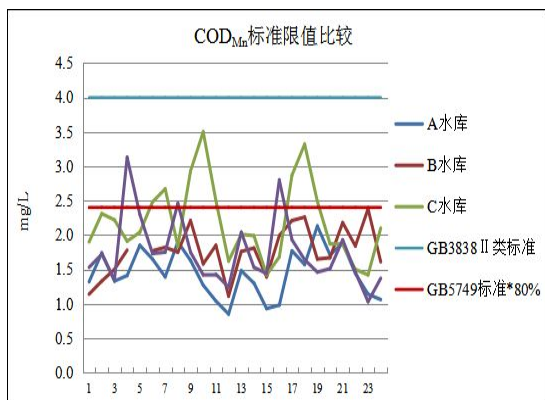
表4 深圳主要原水水质评价结果

	年份	水质指数	水质评价	主要污染物
A 水库	2010	22	良	总氮、总磷
	2011	20	优	总氮、总磷
	2012	22	良	总氮、总磷、六价铬
	2013	24	良	总氮、总磷、六价铬、铁
	2014	22	良	总氮、总磷、六价铬
B 水库	2010	20	优	总氮、粪大肠菌群、总磷
	2011	16	优	总氮、总磷、耗氧量
	2012	19	优	总氮、粪大肠菌群、总磷
	2013	21	良	总氮、粪大肠菌群、总磷
	2014	20	优	总氮、粪大肠菌群、总磷
C 水库	2011	18	优	总氮、总磷、粪大肠菌群、耗氧量
	2012	21	良	总氮、总磷、粪大肠菌群
	2013	23	良	总氮、总磷、耗氧量
	2014	21	良	总氮、总磷、铁、锰

从表 2 可以看出，B 水库近五年水质以优为主，主要污染物为总氮、总磷、粪大肠菌群。A 水库和 C 水库近五年水质以良为主，两者的主要污染物略有不同，A 水库为总氮、总磷和六价铬，C 水库为总氮、总磷、粪大肠菌群、铁、锰等。总体来看，近五年深圳饮用水水源水质总体优良，但是总氮、总磷、粪大肠菌群数等含量较高，反映出水源水受到一定的农业生产和人类活动的污染。

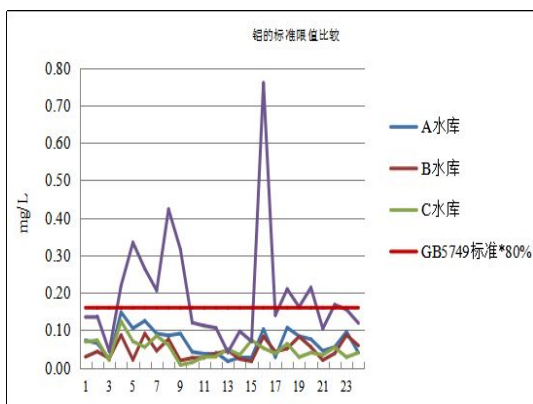
### 1.3 标准限值比较法

标准限值比较法是对近两年的原水检测数据进行分析，并与出厂水标准 GB5749-2006 指标限值的 80% 做比较，筛选出存在超标风险的指标。图 1-图 5 是采用标准限值比较法筛选出的存在超标风险的指标，分别是  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、铁、锰、铝、铅。

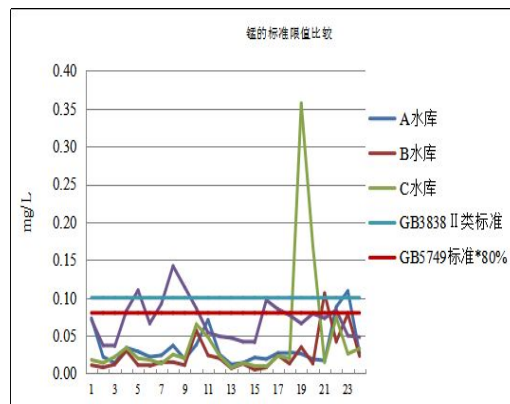


A COD<sub>Mn</sub>

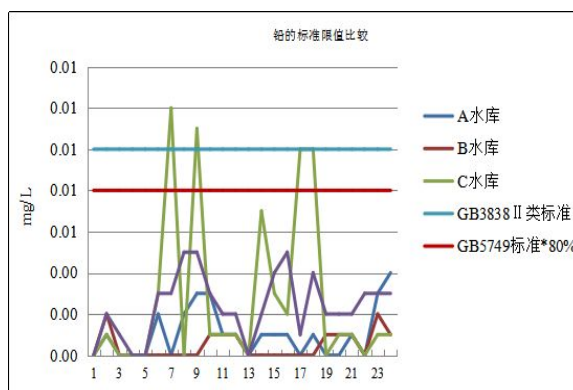
B 铁



C 铝



D 锰





## E 铅

图 5 超标风险指标的标准限值比较

## 2 近年原水水质突发事件分析

除原水例行监测中的污染物之外，水源地突发性水污染事件发生频率高，给饮用水安全造成了极大的风险隐患，因此对近几年原水水质突发的典型事件进行了调研分析。

### 2.1 B 水库藻类、2-MIB 异常升高

2014 年 4 月南山片区个别管网点嗅味指标异常，通过对 B 水库原水、水厂出水及周边管网水加强监测，判断为 B 水库原水致嗅物质藻类及 2-MIB 异常引起，原水中 2-MIB 达到 0.00188mg/L，超过 2-MIB 嗅阈值。

### 2.2 B 水库锰异常升高

2014 年 5 月，B 水库原水锰异常升高，引发多宗供水片区管网用户黄水投诉。通过对水库原水加强监测及分层监测，B 水库原水中锰含量最高值达 0.277mg/L，C 水库最高值达 0.357 mg/L。

### 2.3 抗生素检测

2014 年 12 月，央视报道南京自来水中检出抗生素，个别媒体提出珠江等河流也不同程度检出抗生素，此事件在网络上发酵并引发热议。通过对 A、B 水库、C 水库原水及对应水厂出厂水抗生素项目的加强监测，结果均为未检出。但仍不能完全排除水中抗生素存在的风险，后续仍需对其进行持续监测，充分掌控原水中抗生素风险。

### 2.4 D 水库原水碘化物异常升高

2015 年 10 月，由于龙华片区某水厂启用本地的 D 水库原水，引发该厂供水片区多起嗅味投诉。通过加强监测，判断此次嗅味事件为 D 水库原水碘化物异常升高，导致出厂水产生碘代消毒副产物所致。加强监测中得到原水中碘化物最高值达 0.125mg/L。

### 2.5 其它

暴雨引发原水浊度异常升高至 400NTU 以上， $COD_{Mn}$  达 4.0mg/L 以上，铝、铁锰含量飙升；原水藻类爆发引发 pH 升高达 9.0 以上等。

### 3 本地主要供水水源水质筛查分析

原水例行监测的污染物项目有限，为了充分了解原水水质存在的风险，2015-2016年共对本地主要供水水源水质进行了四次全面的检测筛查，检测项目主要包括《地表水环境质量标准》GB3838-2002中的表1、表2和表3部分项目，及存在超标风险的指标2-MIB、土臭素、藻类等项目，共120多项。针对筛查的项目，分别对一般理化指标、金属指标、微生物指标、农药类指标及有机污染物等指标进行了定量分析，部分筛查检测项目及其浓度范围见表5和表6。

表5 一般理化指标、金属指标及生物类指标浓度范围

一般理化 指标	浓度范围 (mg/L)	金属指 标	浓度范 围 (mg/L)	生物类 指标	浓度范围
亚硝酸盐 氮	0.014-0.0 29	铬 (六价)	0.011-0. 026	枝角类	50-100 (个 /L)
总磷	0.06-0.16	镍	<0.001	桡足类	100-900 (个 /L)
总氮	1.5-2.4	铊	<1×10 <sup>-5</sup>	隐孢子虫	0 (个/10L)
硝酸盐 (以N计)	1.18-1.33	钼	<0.001	贾第鞭毛虫	0 (个/10L)
氰化物	<0.002	硼	0.015-0. 021	粪大肠菌群 数	10-150 (个 /L)
硫化物	<0.02	铍	<1×10 <sup>-5</sup> - 2.1×10 <sup>-5</sup>	藻类	3.1×10 <sup>6</sup> -1.2× 10 <sup>8</sup> (个/L)
氨氮 (以N计)	0.17-0.22	钡	0.018-0. 019	大肠埃希氏 菌	4-64 (CUF/mL)
氯化物	5.76-9.22	铈	<0.001	细菌总数	2400-5200 (CUF/mL)
硫酸盐	8.13-13.0 9	银	<0.001		

表6 有机污染物及农药类指标浓度范围

有机污染物	浓度范围 (mg/L)	农药类	浓度范围 (mg/L)	有机污染物	浓度范围 (mg/L)
2, 4, 6-三硝基甲苯	<0.005	呋喃丹	<0.0007	氯丁二烯	0.0004
2, 4-二硝基甲苯	<0.005	草甘膦	<0.010	乙醛	0.02
二硝基苯	<0.005	敌敌畏	<0.0001	丙烯醛	0.02
硝基苯	<0.005	毒死蜱	<0.001		
硝基氯苯	<0.005	莠去津 (阿特拉津)	<0.002	异丙苯	0.0004
三氯甲烷	<0.005	五氯酚	<0.0002	三氯苯	0.0004
2, 4-二硝基氯苯	<0.001	对硫磷	<0.0001	四氯苯	$4 \times 10^{-6}$

由筛查结果可以看出，一般理化指标、金属类指标及微生物指标除总氮、总磷超标，藻类最高达  $1.2 \times 10^8$  个/L 外，其他农药类指标、有机污染物指标等对照地表水环境质量和生活饮用水卫生标准，其检测的浓度都远低于标准，环境激素类邻苯二甲酸二乙酯检测结果为 0.0006-0.001mg/L，其他未检出。原水水质筛查的结果与近五年历史检测数据的分析结果基本一致。

#### 4 本地水源水质风险指标及预警限值的确定

选取深圳市代表性的水库原水作为主要研究对象，对其近五年的原水数据进行分析，总结近几年有记录的原水水质异常事件，并结合原水水质的全面筛查结果，总结得出易引发水质问题的风险指标，采用“调查问卷表及专家评分表”的方法对风险指标的超预警可能性/频率、结果严重性进行分析判定，见表 7。根据以上两个因素的得分高低，确定了不同等级的水质风险指标，将 2-MIB、嗅和味、锰、藻类 4 个指标列为 I 级风险指标，氨氮、总磷、铁等 16 个指标列为 II 级风

险指标，抗生素类及碘化物列为关注风险指标。结合《生活饮用水卫生标准》及近几年水质情况，对风险指标的预警值、预警时间及监测措施进行了明确的规定，初步明确深圳原水水质风险指标与风险等级，如表8所示。当水质风险指标达到预警值时，应根据集团公司相关应急程序处理。

表7 水质风险指标等级评分标准

分值	超预警可能性/频率	结果严重性
1分	不可能/2年以上	不重要或没有影响
2分	不太可能/每年	轻微短期影响
3分	可预见的/每月	中等感官影响
4分	非常可能/每周	长期健康影响
5分	几乎确定/每日	灾难性健康影响

表8 深圳原水水质风险指标与风险等级表

分级	序号	指 标	GB3838 II类标准值	超预警可能性/频率	结果严重性	风险等级	预警值	预警时间	监控措施
I级 风险 指标	1	2-MIB (ng/L)	—	3	4	很高	≥30	4-9月	每周一次跟踪监测、水库原水切换
	2	嗅和味 (级)	—	3	4	很高	≥异味3级	全年	每周一次跟踪监测、原水切换
	3	锰 (mg/L)	≤0.1	3	4	很高	≥0.1	4-11月	每周一次跟踪监测、原水切换

分级	序号	指 标	GB3838 II类标准值	超预警可能性/频率	结果严重性	风险等级	预警值	预警时间	监控措施
	4	藻类 (个/L)	—	4	4	很高	$\geq 10^8$	4-9月	每周一次跟踪监测、水库原水切换
II级 风险 指标	5	氨氮 (mg/L)	$\leq 0.5$	2	3	高	$\geq 0.5$	全年	加强监测、原水切换
	6	总磷(mg/L)	$\leq 0.1$	4	2	高	$\geq 0.4$	全年	加强监测
	7	铁 (mg/L)	$\leq 0.3$	3	2	高	$\geq 0.3$	4-11月	每周一次跟踪监测
	8	铅 (mg/L)	$\leq 0.01$	2	3	高	$\geq 0.01$	全年	加强监测
	9	铝 (mg/L)	—	2	3	高	$\geq 0.2$	全年	加强监测
	10	铊 (mg/L)	$\leq 0.0001$	2	3	高	$\geq 0.0001$	全年	加强监测
	11	六价铬(mg/L)	$\leq 0.05$	2	3	高	$\geq 0.05$	全年	加强监测
	12	桡足类浮游动物 (个/100L)	—	2	3	高	$\geq 1000$	全年	加强监测
	13	粪大肠菌群	$\leq 2000$	3	2	高	$\geq 2000$	全年	加强监测

分级	序号	指 标	GB3838 II类标准值	超预警可能性/频率	结果严重性	风险等级	预警值	预警时间	监控措施
		(个/L)							
	14	石油类 (mg/L)	≤0.05	2	2	低	≥0.05	全年	加强监测
	15	浊度 (NTU)	—	2	2	低	≥30NTU	雨季或者原水切换	加强监测、原水切换
	16	pH	6-9	3	2	低	低于 6.5 或高于 8.5	全年	加强监测、原水切换
	17	溶解氧 (mg/L)	≥6	2	2	低	≤5.0	全年	加强监测、原水切换
	18	高锰酸盐指数 (mg/L)	≤4	1	3	低	≥3.0	全年	加强监测、原水切换
	19	总氮(mg/L)	≤0.5	5	1	低	≥2	全年	加强监测
	20	土臭素(ng/L)	—	1	4	低	≥30	4-9月	每周一次跟踪监测
新型风险	21	抗生素类 (ng/L)	—	1	4	低	异常变化	全年	加强监测

分级	序号	指 标	GB3838 II类标准值	超预警可能性/频率	结果严重性	风险等级	预警值	预警时间	监控措施
指标	22	碘化物 (mg/L)	—	1	4	低	≥0.1	全年（长岭陂水库）	加强监测、水库原水切换

## 5 原水水质风险库的动态更新与完善

在大数据基础上建立深圳市原特区内原水水质风险库以后，我们继续开展水源水质筛查与数据分析工作，不断动态更新原水水质风险库。2016年在前期筛查的基础上增加了双酚A、壬基酚、邻苯二甲酸二乙酯等环境激素类指标，筛查结果显示总氮、总磷出现超标，其他检测的浓度低于地表水II类标准限值；环境激素类邻苯二甲酸二乙酯检测结果为0.0006-0.001mg/L，其他未检出。

2016年在深圳本地二级供水企业中推进原水水质风险库的建设工作，提升深圳市的原水水质预警及管控能力。目前各企业都已完成该项工作，对各个企业的原水风险库进行总结汇总，形成了集团原水水质风险库。

## 5 结论

通过综合多种水质分析方法的水质评价结果，结合原水全面筛查检测及分析、调研典型原水水质突发事件，初步确定深圳市的原水水质风险污染物为藻类、2-MIB、土臭素、锰等22个指标，并明确了其风险等级，提出预警与监控措施。

原水水质风险情况，应结合不同时期、不同检测频次的数据持续进行动态筛查与更新，确保对新兴和变化的风险指标实时掌控，以提升深圳市的水质预警及管控能力，指导水厂调整工艺，保障出厂水水质安全性。

### 参考文献

1. 仇茂龙.国内外水源地水质评价标准与评价方法的比较.中国水利水电科学研究院学报[J],2013(11):178-179.
2. 广东省环境保护局,广东省水利厅.广东省城市集中式饮用水源地水资源质量监测、评价和发布方案[R]. 2002.



## 水中氯酚类化合物的吹扫捕集气相色谱检测方法

陈剑宁

(惠州市水质检测综合服务有限公司, 广东惠州 516003)

**摘要:** 建立了同时测定水中2-氯酚, 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的吹扫捕集气相色谱法, 该方法无需萃取衍生, 能够在18分钟内有效分离和快速检测水中4种氯酚类化合物。在该色谱条件下, 其RSD<9.3%, 加标回收率为93.1%~108.9%, 4种氯酚类化合物的测定下限均满足GB 5749—2006和GB 3838—2002的检测要求。

**关键字:** 氯酚类化合物 吹扫捕集 ECD检测器

氯酚类化合物是环境中重要的污染物, 其中2-氯酚, 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚已被我国列为水体中优先控制污染物。《生活饮用水卫生标准》(GB5749-2006)对2,4,6-三氯酚和五氯酚均提出检测要求, 《地表水环境质量标准》(GB3838-2002)更对2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚提出检测要求。因此, 寻求一种有效实用的检测方法准确、简单、快捷地检出氯酚类物质, 是分析工作者关注的焦点。

目前, 氯酚类检测主要为液液萃取衍生化气相色谱法和顶空固相微萃取气相色谱法。前者的缺点是步数多、费时, 需要大量价格昂贵并对健康有害的高纯有机溶剂, 但精密度和回收率却不理想。后者因进样前要耗费大量时间使用固相微萃取头进行萃取, 且许多实验室并未配置顶空固相微萃取而无法广泛使用。鉴于此, 本文利用吹扫捕集-气相色谱法对种氯酚类化合物进行分析, 力图寻求一种省时省力、经济实用、切实有效的方法检测氯酚类化合物。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Agilent 7890A (系列号CN10902161), 具有ECD检测器;

Tekmar 9800 吹扫捕集浓缩仪(系列号: US09030004);

捕集管: VOCARB3000;

载气: 高纯氮气;

试剂：标准样品为2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚,浓度均为10 $\mu$ g/mL，溶剂为甲醇，均购至美国AccuStandard。盐酸：分析纯。

## 1.2 色谱条件

DB-5ms 毛细管柱(30m $\times$ 0.32mm; 0.25 $\mu$ m); 进样口温度: 260 $^{\circ}$ C; 进样方式: 无分流进样; ECD 检测器温度: 280 $^{\circ}$ C; 载气流速: 2mL / min; 尾吹流量: 60mL/min; 柱温: 起始温度 40 $^{\circ}$ C, 保持 3.0min; 以 40 $^{\circ}$ C/min 升温至 100 $^{\circ}$ C, 保持 0.5min; 以 10 $^{\circ}$ C/min 升温至 230 $^{\circ}$ C;

## 1.3 标准系列浓度溶液的配制

取 100mL 容量瓶, 分别吸取 2-氯酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚的标准物质, 使用无待测组分的超纯水配置含有这 4 种物质的标准系列, 以制作工作曲线。其配置的浓度见表 1。

表 1 各组分浓度的标准系列浓度

氯 酚	标准系列浓度(单位 $\mu$ g/L)					
	2-氯 酚	0.0 0	2.0 0	4.0 0	8.0 0	10. 00
2,4- 二氯 酚	0.0 0	1.0 0	2.0 0	4.0 0	8.0 0	10. 00
2,4,6- 三氯 酚	0.0 0	0.2 0	0.5 0	1.0 0	2.0 0	5.0 0
五氯 酚	0.0 0	0.2 0	0.5 0	1.0 0	2.0 0	5.0 0

## 2 结果与分析

### 2.1 工作曲线、保留时间、方法检出限和测定下限

按照上述色谱条件设置好气相色谱仪, 当基线稳定后开始进样, 取 25mL 水

样注入吹扫捕集浓缩仪，其色谱图如图1所示。

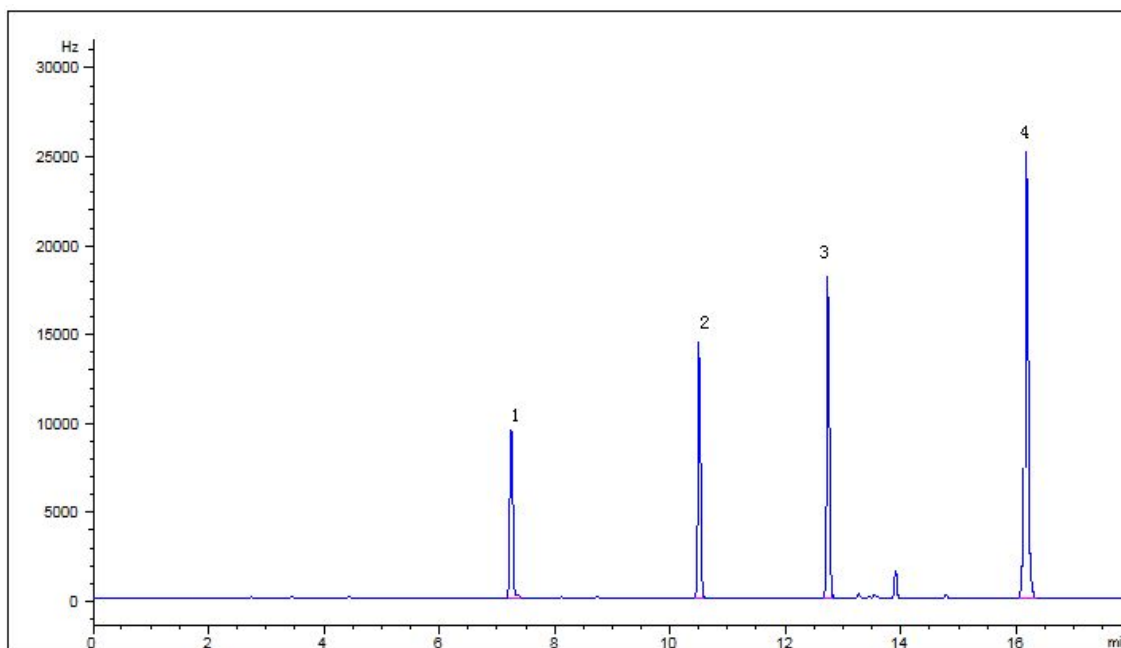


图1 4种氯酚类化合物的标准色谱图

1—2-氯酚; 2—2,4-二氯酚; 3—2,4,6-三氯苯酚; 4—五氯酚

按色谱条件测定2-氯酚, 2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚和五氯酚混合标准系列, 采用外标法定量, 求的工作曲线及相关系数。以仪器的2倍信噪比表示方法检出限, 以仪器的4倍检出限表示方法的测定下限。各组分的工作曲线、保留时间、相关系数、检出限和测定下限见表2。

表2 各组分的工作曲线、保留时间、相关系数、检出限和测定下限

氯酚	2-氯酚	2,4-二氯酚	2,4,6-三氯酚	五氯酚
工作曲线	$Y=126.61-$ 4.79	$y=215.17+$ 6.51	$y=4877.21x-2$ 97.96	$y=7807.31-24$ 6.49
保留时间 (min)	7.530	10.504	12.705	16.237
相关系数	0.9960	0.9956	0.9912	0.9939
检出限	0.20	0.10	0.01	0.005

( $\mu\text{g/L}$ )				
测定下限 ( $\mu\text{g/L}$ )	0.80	0.40	0.04	0.02

由图 1 和表 2 可知, 4 种氯酚类化合物均有良好的分离效果、较宽的线性范围、较好的线性及较高的灵敏度。

## 2.2 方法的精密度与准确度

用该方法测定含有该 4 种组分的高、中、低混合标样, 重复测定 6 次, 计算相对标准偏差 RSD 和平均回收率, 结果见表 3。

表 3 方法的精密度和准确度

组分	低浓度标样			中浓度标样			高浓度标样		
	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD( %)	平均 回收 率(%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD( %)	平均回 收率 (%)	浓度 ( $\mu\text{g/L}$ )	RSD( %)	平均回 收率 (%)
2-氯酚	1.50	6.8	108.9	5.00	7.3	102.4	10.00	6.1	98.1
2,4-二氯 酚	0.80	8.7	103.5	5.00	8.3	97.9	10.00	3.6	107.4
2,4,6-三氯 酚	0.08	4.2	99.2	2.00	3.7	110.4	5.00	3.1	106.5
五氯酚	0.04	9.3	93.1	2.00	6.5	107.4	5.00	2.2	102.9

由表3可知,该方法的RSD<9.3%,加标回收率为93.1%~108.9%,表明该方法具有良好的准确度和精密度,可准确测定水中4种氯酚类化合物的浓度

### 3 结论

实验结果表明,该方法能够在18分钟内快速、方便地测定水中4种氯酚类化合物,可直接用水样进样。省去了传统方法中多步、费时的衍生化和萃取的步骤,具有简便、快捷、高效的特点,能够满足《生活饮用水卫生标准》和《地表水环境质量标准》对氯酚类化合物的检测要求。

### 参考文献:

- [1] GB 5749—2006 《生活饮用水卫生标准》[s]
- [2] GB/T5750.8—2006 《生活饮用水标准检验方法 有机物指标》[s]
- [3] GB 3838—2002 《地表水环境质量标准》[s]

---

姓名: 陈剑宁

电话: 15976212908

E-mail: goodidea\_c@126.com

地址: 广东省惠州市江北云山东路27号小区3楼惠州市水质检测综合服务有限公司

## 铜试剂亚铜分光光度法测定水中的丁基黄原酸

刘林斌 马自伟 陈明 吴佳宁 曾东宝

(东莞市东江水务有限公司, 广东 东莞 523112)

**摘要:**铜试剂亚铜分光光度法是检测水中丁基黄原酸最常用的方法之一。实际操作中,该方法重现性差、加标回收率低,较难掌握。在参考国家标准的基础上,通过大量的实验,分析了影响实验的一些因素,改进了国标方法。方法改进后,标准曲线线性良好,检出限低,回收实验结果较为理想,标准偏差小,精密度好,准确度高,且该方法具有方便、投资少的优点,可应用于生活饮用水(氯消毒)及其水源水中丁基黄原酸的分析。

**关键词:**丁基黄原酸;铜试剂;水;分光光度法

Spectrophotometry of Butyl Xanthate in Water with Copper Reagent

LIU Lin-bin, MA Zi-wei, CHEN Ming, WU Jia-ning, ZENG Dong-bao

(Dongguan Dongjiang ShuiWu Co.,Ltd.,Guangdong Dongguan 523112,China)

**Abstract:** Copper reagent spectrophotometry was one of the most common methods for the detection of butyl xanthate in water. In practice, the reproducibility of this method was poor, and the recovery rate was low, which was difficult to master. On the basis of referring to the national standards, through a large number of experiments, some factors affecting the experiment were analyzed, and the national standard method was improved. After the method was improved, the standard curve was good, the detection limit was low, the recovery experiment result was ideal, the standard deviation was small, the precision was good, the accuracy was high, and the method had the advantages of convenience and low investment. This method can be applied to the analysis of butyl xanthate in drinking water (chlorine disinfection) and its source water.

Key words: Butyl Xanthate; Copper Reagent; Water; Spectrophotometry

丁基黄原酸盐(钾盐或钠盐), 俗称“黄药”, 是一种捕获能力较强的浮选药剂、橡胶硫化促进剂, 广泛应用于各种有色金属硫化矿的混合浮选中。在浮选的过程中, 有少部分随废水排入地面水, 对环境造成污染, 它在废水中的浓度每升可高达几十毫克<sup>[1,2]</sup>。

目前, 丁基黄原酸的测定方法中, 主要有铜试剂亚铜分光光度法<sup>[3]</sup>、离子色谱电导检测法<sup>[4,5]</sup>、离子选择电极法<sup>[6]</sup>、萃取比色法<sup>[7]</sup>等。离子色谱电导法需要配有离子色谱仪, 设备投资较大; 电极法测定引起干扰的因素比较多, 成分复杂, 常受样品的 pH、水温、电极的响应时间等影响; 萃取比色法过程比较繁琐, 条件苛刻, 使用有毒有害的有机溶剂, 危害操作人员身心健康, 并对环境造成二次污染, 不利于实际工作开展<sup>[4]</sup>。铜试剂亚铜分光光度法具有方便、投资少的优点, 可应用于生活饮用水(氯消毒)及其水源水中丁基黄原酸的分析。但是, 在实际操作中, 该方法重现性差、加标回收率低。因此, 对该方法系统的研究和改进, 具有重要的实际应用意义。

## 1 试验部分

### 1.1 主要仪器与试剂

#### 1.1.1 主要仪器及器皿

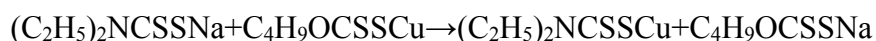
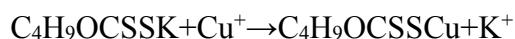
UV-2600 型紫外可见分光光度计(日本岛津公司)、MMV-1000W 型分液漏斗振荡器(日本 Eyla 公司)、LXY-IIIB 型低速大容量多管离心机(上海安亭科学仪器厂)、ORION STAR A211 型数显酸度计(赛默飞世尔科技有限公司)、1000mL 分液漏斗、10mL 具塞比色管、3cm 具塞比色皿。

#### 1.1.2 试剂

环己烷(分析纯)、铜试剂(二乙基二硫代氨基甲酸钠, 简称 DDTC)、盐酸羟胺(分析纯)、乙酸-乙酸钠缓冲溶液(pH5.2)、硫酸铜溶液(0.3497g/L)、丁基黄原酸标准使用液(10.00mg/L)、氢氧化钠溶液(4g/L)、盐酸溶液(0.8%)、纯水。

## 1.2 方法原理

在 pH5.2 的盐酸羟胺还原体系中，将铜离子还原成亚铜离子。水样中的丁基黄原酸与亚铜离子生成黄原酸亚铜后，被环己烷萃取。黄原酸亚铜再与铜试剂作用，生成橙黄色的铜试剂亚铜，比色定量<sup>[3]</sup>。反应方程式如下：



## 1.3 样品预处理

采样后用氢氧化钠溶液(4g/L)或盐酸溶液(0.8%)调 pH 至 5~6。若水样 S<sup>2-</sup>浓度小于 0.1μg/L，可直接取水样测定。若 S<sup>2-</sup>浓度大于等于 0.1μg/L，则需进行氯化处理，使游离氯为 0.5mg/L，即可消除 S<sup>2-</sup>的干扰。经氯化处理的样品，应同时做试剂空白<sup>[3]</sup>。

## 1.4 试验方法

取 1000mL 分液漏斗，加入 1.25g 盐酸羟胺及 500mL 纯水，振荡使盐酸羟胺完全溶解。准确加入丁基黄原酸标准使用液 4.00mL，摇匀后迅速加入 5.0mL 乙酸-乙酸钠缓冲溶液、5.0mL 硫酸铜溶液、10.0mL 环己烷，摇匀后放气。

立即振荡摇 4min，放置使分层。分去水层，加 10mL pH5.2 的纯水洗涤分液漏斗，振荡 30s，静置分层。弃去水层。

用滤纸吸收分液漏斗下管口残留的水分，将环己烷放入 10mL 具塞比色管中，管内预先加入少量 DDTC 和 1 滴纯水，充分振荡比色管(此时应剩余少量 DDTC 未溶解)。

于 436nm 波长，用 3cm 比色皿，以环己烷做参比，测定标准的吸光度。



## 2 结果与讨论

### 2.1 标准使用液加入顺序

取两个 1000mL 分液漏斗，加药顺序如下：向分液漏斗 A 中先加入 300mL 纯水及 1.25g 盐酸羟胺，振荡使盐酸羟胺完全溶解，准确加入 4.00mL 丁基黄原酸标准使用液，加纯水至 500mL，其余处理同试验方法。向分液漏斗 B 中先加入 1.25g 盐酸羟胺及 500mL 纯水，振荡使盐酸羟胺完全溶解，准确加入 4.00mL 丁基黄原酸标准使用液，其余处理同试验方法。试验结果见表 1。

表 1 标准使用液加入不同顺序的吸光度

分液漏斗	A	B
吸光度 A	0.573	0.637

由表 1 可以看出，分液漏斗 A 所对应的吸光度比分液漏斗 B 的降低了有 10.0%，说明用纯水定容至 500mL 的过程中，由于要加约 200mL 的纯水，需要一定的时间一直打开分液漏斗盖，而丁基黄原酸不稳定，导致吸光度最终降低了。为了防止丁基黄原酸的损失，采用分液漏斗 B 的加入顺序，并且后续加药的时候要迅速，加完后要立即盖上盖子。

### 2.2 静置时间

按试验方法加完标准后，分别静置一定时间再进行后续的操作，试验结果见表 2。

表 2 不同静置时间的吸光度

t/min	0	2	5	10	20	30	40	50
吸光度 A	0.619	0.563	0.526	0.345	0.209	0.165	0.132	0.071

由表 2 可以清楚地看到，吸光度随着静置时间的增加而迅速降低。由于丁基黄原酸的不稳定性，当静置时间达到 2min 时，吸光度已经降低了 9% 左右。而静置时间达到 50min 时，吸光度降低了甚至高达 88.5%，故加完标液摇匀后就要马上开始加入乙酸-乙酸钠缓冲溶液，不能静置等待。

### 2.3 振荡时间

按试验方法加完环己烷后，分别振荡一定时间再进行后续的操作，试验结果见表3。

表3 不同振荡时间的吸光度

t/min	0	1	2	3	4	5	6
吸光度 A	0.249	0.519	0.623	0.651	0.662	0.643	0.618

试验结果表明，振荡4min时萃取率最好，吸光度达到最大值。4min前由于在萃取的过程中，振荡不够充分，环己烷和黄原酸亚铜未达到良好的接触导致吸光度偏低。而超过4min后吸光度逐渐下降，因为黄原酸亚铜在pH5.2时会逐渐分解所致。故选择振荡4min作为最佳振荡时间。

### 2.4 洗涤分液漏斗次数

按试验方法分去水层后，加10mLpH5.2的纯水洗涤分液漏斗数次，试验结果见图1。

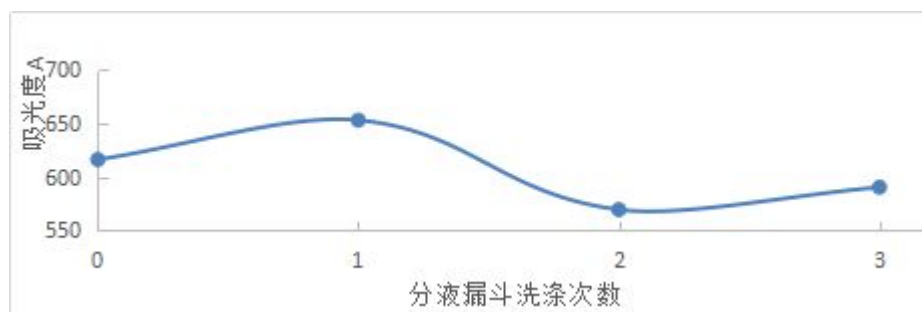


图1 不同洗涤次数的吸光度

由图1可以看到，洗涤次数不同，吸光度也不断地变化。洗涤1次比洗涤0次大，因为洗涤1次后，残留在分液漏斗壁上的黄原酸亚铜被冲洗下来，使吸光度增大。而洗涤2次反而比洗涤1次吸光度低，因为环己烷易挥发，频繁打开分液漏斗盖，黄原酸亚铜随着环己烷一起挥发走了。而洗涤3次比洗涤2次吸光度高，由于洗涤3次可以彻底把残留在分液漏斗上的黄原酸亚铜冲洗下来。为了防止环己烷挥发，而又尽可能把残留在分液漏斗上的黄原酸亚铜冲洗下来，建议选择加10mLpH5.2的纯水洗涤分液漏斗1次。

## 2.5 环己烷脱水

萃取完成弃去水层后,仍然会有少量水残留在分液漏斗下管处,这会影响到后面的显色反应。目前,常用的去除残留水分的方法有三种:在分液漏斗颈内塞入少量脱脂棉;将环己烷通过无水硫酸钠柱子;用滤纸吸收。塞入脱脂棉的话,脱脂棉的使用量要控制好,太多的话环己烷很难流下来,太少的话又不能完全把水除掉。同时,要尽量选择洁净干燥的脱脂棉,避免污染环己烷。无水硫酸钠柱子也要注意填充的高度和密度,填充得太高太密,环己烷不容易流下来,太低太疏的话又起不到除水的效果。同时,无水硫酸钠使用前要在 $550^{\circ}\text{C}$ 下加热4h。用滤纸吸收方便、快捷,故选用滤纸直接吸收分液漏斗颈内残留的水分<sup>[8]</sup>。

## 2.6 显色时间

按试验方法充分振荡比色管后立即测定,然后分别放置一定时间再分别测定,试验结果见图2。

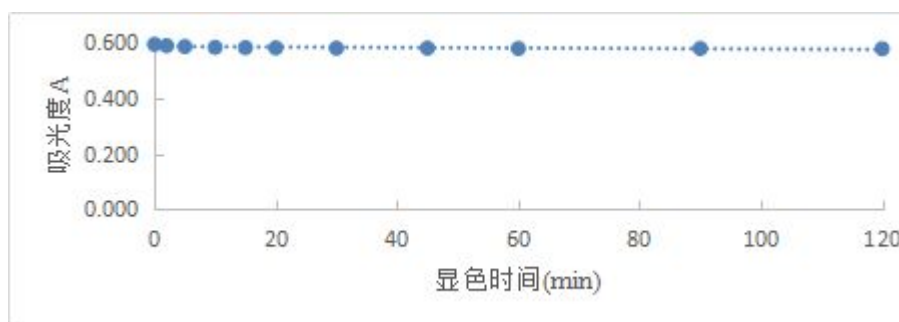


图2 不同显色时间的吸光度结果

根据试验结果,随着显色时间的增加,吸光度变化不大。所以120min内,显色时间对实验的影响不大,但为了实现快速分析,当充分振荡比色管后就马上进行测定吸光度。

## 3 结果验证

### 3.1 标准曲线

向1000mL分液漏斗中分别加入0.00、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00和5.00mL丁基黄原酸标准使用液,按试验方法来处理并测定。根据实验数据绘制吸光度A

和丁基黄原酸浓度 C 的标准曲线, 如图 3 所示。

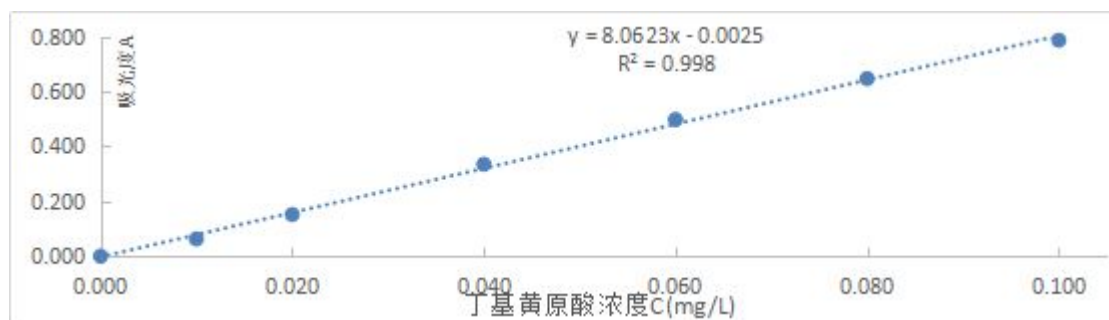


图 3 按试验方法做的标准曲线

由图 3 可得, 标准曲线的回归方程为:  $Y=8.0623X-0.0025$ , 线性相关系数  $r=0.9990$ , 说明标准曲线线性良好。

### 3.2 方法检出限及测定下限

国家标准规定, 分光光度法是以吸光度(扣除空白)为 0.010 相对应的浓度值为检出限<sup>[9]</sup>。测定下限(最低检测质量), 在分光光度计法中系按净吸光度 0.02 所对应的含量或质量浓度<sup>[9]</sup>。把  $A=0.010$  及  $A=0.02$  代入曲线方程中, 算出 C 约为 0.002mg/L 及 0.003mg/L。因此, 在取样量为 500mL 时, 本法检出限为 0.002mg/L, 测定下限为 0.003mg/L。

### 3.3 实际样品测定、准确度及精密度

#### 3.3.1 生活饮用水(氯消毒)

从方法原理可知, 盐酸羟胺的作用有两个, 一是消除水样中可能存在的氧化性物质的干扰, 二是把铜离子还原为亚铜离子。由于氯消毒生活饮用水中含有游离余氯, 游离余氯具有强氧化性, 会消耗体系中的盐酸羟胺。分别加入 1.25g 和 2.50g 盐酸羟胺, 按试验方法, 在生活饮用水中分别加入高浓度和低浓度的标准溶液做回收实验, 结果见表 4。

表 4 饮用水的加标回收率结果

盐酸羟胺加入	本底值	加标量	测定值	加标回收
1.25	<0.003	0.080	0.061	76.2
2.50	<0.003	0.080	0.073	91.2
1.25	<0.003	0.020	0.016	80.0

2.50                  <0.003                  0.020                  0.020                  100.0

由表4可以看到, 盐酸羟胺加入量由原来的1.25g增加到2.50g, 会大大提高出厂水的加标回收率。故在做氯消毒出厂水时, 盐酸羟胺加入量为2.50g, 其它按照试验方法。按此方法做的出厂水加标回收率在91.2%~100.0%之间, 说明改进后的试验方法检测氯消毒出厂水准确度较高。

### 3.3.2 水源水

由于水源水的成分复杂, 通常色度和浊度都会比较大, 这会对显色结果的读取产生较大的干扰。因此在水源水测定的过程中, 需要测定不加显色剂(铜试剂)的被测溶液作校正值来做该样品的背景校正, 从而消除色度的影响。为消除浊度的影响, 可以进行抽滤或者离心10min。取水源水摇匀后分为两份, 一份抽滤, 另一份离心10min。按试验方法, 在水源水中分别加入高浓度和低浓度的标准溶液做回收实验, 结果见表5。

表5 水源水的加标回收率结果

措施	本底校正值 /(mg/L)	本底值 /(mg/L)	加标量 /(mg/L)	测定校正值 /(mg/L)	测定值 /(mg/L)	加标回收率/%
抽滤	0.005	0.006	0.080	0.006	0.043	46.2
离心 10min	0.004	0.005	0.080	0.005	0.084	98.8
抽滤	0.005	0.006	0.020	0.004	0.010	30.0
离心 10min	0.004	0.005	0.020	0.003	0.022	95.0

这里, 加标回收率的计算方法为:

$$\text{加标回收率} = \frac{(\text{测定值} - \text{测定校正值}) - (\text{本底值} - \text{本底校正值})}{\text{加标量}} \times 100\%$$

由表5可以看到, 离心10min更为有效的消除浊度对显色反应的影响。故在做水源水时, 先离心10min, 同时测定不加铜试剂的被测溶液作校正值来做该样品的背景校正。按试验方法测定的测定值减去校正值, 才是该水样丁基黄原酸的实际浓度。按照此方法做的水源水加标回收率在95.0%~98.8%之间, 说明改进后

的试验方法检测水源水准确度较高。

### 3.3.3 准确度与精密度试验

取 500mL 生活饮用水(氯消毒), 加入 2.50g 盐酸羟胺。加入标准溶液使丁基黄原酸浓度为 0.080mg/L。按试验方法, 各测定 7 次, 数据见表 6。

表 6 饮用水准确度与精密度试验结果

序号	1	2	3	4	5	6	7
饮用水测定值 /(mg/L)	<0.003						
加标量/(mg/L)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	0	0	0	0	0	0	0
加标后测定值 /(mg/L)	0.07	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07
	6	7	2	9	1	0	4
回收率/%	95.0	96.2	102. 5	98.8	101. 2	100. 0	92.5
标准偏差/%	3.6						
相对标准偏差/%	3.7						

取 1000mL 水源水, 加入标准溶液使丁基黄原酸浓度为 0.080mg/L。离心 10min 后平均分成两份, 一份不加铜试剂作校正值, 另一份加铜试剂作测定值, 按试验方法, 各测定 7 次, 数据见表 7。

表 7 水源水准确度与精密度试验结果

序号	1	2	3	4	5	6	7
水源水校正值 /(mg/L)	0.004						
水源水测定值 /(mg/L)	0.005						
加标量/(mg/L)	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08	0.08
	0	0	0	0	0	0	0
加标后校正值	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00

/(mg/L)	5	4	5	5	4	5	5
加标后测定值	0.08	0.07	0.08	0.07	0.08	0.08	0.07
/(mg/L)	4	9	2	9	5	3	7
回收率/%	98.8	93.8	96.2	92.5	101.2	97.5	90.0
标准偏差/%				3.9			
相对标准偏差				4.0			
/%							

由此可以看到,生活饮用水及水源水的标准偏差数值都较小,说明数据较为密集,分散程度小。相对标准偏差均小于5%,说明试验方法的精密度较好。加标回收率结果在90.0%~102.5%之间,反映了改进后的试验方法准确度较高。

从3.1、3.2及3.3可以看到,改进后的试验方法标准曲线线性良好,检出限低,回收实验结果较为理想,标准偏差小,精密度好,准确度高,可应用于生活饮用水(氯消毒)及其水源水中丁基黄原酸的分析。

#### 4 结论

(1)通过比对实验及分析原因,静置时间、标准使用液加入顺序、振荡时间、洗涤分液漏斗次数、环己烷脱水方式是影响实验结果的一些因素。120min内,显色时间对实验影响不大。

(2)改进后的方法为:取1000mL分液漏斗,加入1.25g盐酸羟胺及500mL纯水,振荡使盐酸羟胺完全溶解。准确加入丁基黄原酸标准使用液(检测水样时无需加入标液),摇匀后迅速加入5.0mL乙酸-乙酸钠缓冲溶液、5.0mL硫酸铜溶液、10.0mL环己烷,摇匀后放气。立即振荡摇4min,放置使分层。分去水层,加10mLpH5.2的纯水洗涤分液漏斗,振荡30s,静置分层。弃去水层。用滤纸吸收分液漏斗下管口残留的水分,将环己烷放入10mL具塞比色管中,管内预先加入少量DDTC和1滴纯水,充分振荡比色管(此时应剩余少量DDTC未溶解)。于436nm波长,用3cm比色皿,以环己烷做参比,测定标准(或者水样)的吸光度。

(3)检测氯消毒生活饮用水时,需要把盐酸羟胺的加入量增大到2.50g;检测

水源水时,要先离心 10min,同时测定不加铜试剂的被测溶液作校正值来做该样品的背景校正,按试验方法测定的测定值减去校正值,才是该水样丁基黄原酸的实际浓度。

(4)方法改进后,标准曲线线性良好,检出限低,回收实验结果较为理想,标准偏差小,精密度好,准确度高,且该方法具有方便、投资少的优点,可应用于生活饮用水(氯消毒)及其水源水中丁基黄原酸的分析。

#### 参考文献:

- [1] 李延才, 邹本崇.污水中丁基黄原酸盐提取方法的探讨-pH 对测定的影响[J].数理医学杂志,2000,13 (4):351-351
- [2] 孙步旭,陈玉柱,杨子毅,李慧.铜试剂亚铜分光光度法测定水中的丁基黄原酸[J].仪器仪表与分析监测,2003(1):39-41
- [3] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5750.8-2006 生活饮用水标准检验方法有机物指标[S].北京:中国标准出版社,2007:86-87
- [4] 方黎,黄洪波,吴杰,苏宇亮.离子色谱法检测地表水中丁基黄原酸[J].现代科学仪器,2011(2):72-73
- [5] 吴红星.离子色谱法检测废水中丁基黄原酸[J].污染防治技术,2013,26(3):70-72
- [6] 俞永庆.离子选择电极测定选矿“废水”中的微量丁基黄原酸盐[J].化学通报,1982,148(3):20-21
- [7] 贺心然,王晶,展卫红,曹雷,任妍冰.水中丁基黄原酸的测定[J].内蒙古环境科学,2008,20(5):91-94
- [8] 朱红霞,许秀艳,于建钊,郑晓燕,于海斌,腾恩江.铜试剂亚铜分光光度法测定丁基黄原酸方法的探讨[J].光谱实验室.2013,30(1):341-348
- [9] 中华人民共和国卫生部,中国国家标准化管理委员会.GB/T 5750.3-2006 生活饮用水标准检验方法水质分析质量控制[S].北京:中国标准出版社,2007:2-4

第一作者简介:刘林斌(1983-),男,广东省东莞人,工程师,主要从事水质检测和实验室质控管理,邮箱:229264053@qq.com,联系电话:13538404487。



## 夏季原水 pH 异常升高导致出厂水余铝含量升高

应对措施

王旭晨, 汪琳, 徐凤州, 苏宇亮

珠海水务环境控股集团有限公司水质监测研究中心

**摘要:** 某水厂进入夏季以来, 出厂水余铝含量上升, 最高达到 0.26mg/L。超过 GB 5749-2006 规定的 0.2mg/L 的限值。分析余铝含量上升的原因并通过高锰酸钾预氧化, HCA 助凝, 盐酸预处理, 二氧化碳曝气预处理, 氯化铁复配混凝多种措施降低余铝含量。研究结果表明: 余铝含量升高与原水 pH 升高有直接关系, 氯化铁复配混凝除铝效果最明显, 铝去除率达到 80%。

**关键词:** 余铝含量; pH; 强化混凝;

### The Countermeasures of Increased Residual Aluminum in Water Leading by Abnormal pH in Summer Raw Water

**Abstract:** Since a water plant has entered the summer, the residual aluminum content in the factory has increased continuously, reaching the highest level of 0.26mg/L, which has exceeded the 0.2mg/L limit specified in GB 5749-2006. Analyze the reasons for the increase of residual Aluminum content, and use various measures to reduce the residual Aluminum content such as potassium Permanganate pre oxidation, HCA coagulation, hydrochloric acid pretreatment, carbon dioxide aeration pretreatment, ferric chloride compound coagulation. It turns out that the increase of residual Aluminum content is directly related to the increase of pH in raw water. The effect of ferric chloride compound coagulating on aluminum removal is the most obvious, which can reach to 80%.

**Key words:** Residual Aluminum; pH; Enhanced coagulation;

## 引言

某水厂主要生产工艺为：原水→原水加氯→平流絮凝反应池→V形快速滤池→加氯消毒→清水池。自2018年6月末到7月该地区持续高温少雨，导致原水pH和出厂水余铝含量升高。出厂水余铝含量最高达到0.26mg/L，超过GB 5749-2006规定的0.2mg/L的限值。有报道出厂水余铝含量与原水pH，温度，水中未知有机物有关系<sup>[1]</sup>。故通过烧杯实验，模拟该水厂生产，考查多种前处理方式对沉后水余铝浓度的影响，分析余铝含量升高的主要原因，针对该地区实际情况寻求可行性强，除铝效果显著的方案，对降低出厂水余铝含量保证供水安全起到指导作用。

## 1. 实验仪器及试剂

### 1.1 实验仪器：

混凝搅拌机，ZR4-6，深圳市中润水工业技术发展有限责任公司；pH计，S220，瑞士梅特勒-托利多公司；浊度仪，2100N，美国哈希公司；分光光度计，752，上海菁华科技仪器有限公司。

### 1.2 实验试剂：

聚合氯化铝铁（市售）、盐酸（优级纯）、氢氧化钠（优级纯）、HCA（市售）、FeCl<sub>3</sub>（分析纯）、高锰酸钾（分析纯）、二氧化碳气体（食品级）、GB/T 5750-2006中铬天青分光光度法检验铝相关试剂、GB/T 5750-2006中二氮杂菲分光光度法检验铁相关试剂。

## 2. 实验部分：

取水源水，用氢氧化钠调节水源水pH在8.5±0.2（此pH为余铝含量升高期间水原水pH范围），经检验，原水铝含量皆小于0.01mg/L。用六联混凝搅拌机模拟水厂生产，以固定的混凝搅拌程序开展相关实验，混凝剂使用同一批水厂生产用Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>含量为10%的聚合氯化铝铁，统一以24kg/1000m<sup>3</sup>的投加量，混凝搅拌程序为：300r/min，2min；180r/min，3min；80r/min，5min；静置20min取上清液检测相关项目。

分别做了预处理预氧化对余铝含量的影响，助凝剂对余铝含量的影响，pH对余铝含量的影响，两种混凝剂复配混凝对余铝含量的影响四个方面的实验。

## 2.1 水源水加高锰酸钾预氧化对余铝含量的影响

该水厂提供情况：原水水库有若干鱼塘，怀疑余铝含量高与鱼塘排进该水库的养鱼水有关。鱼塘水如果有一些未知有机化合物会与聚合铝形成配位化合物，而形成小分子铝，而使余铝含量升高<sup>[2]</sup>。有研究表明，强氧化剂高锰酸钾作为预处理剂，可以氧化水中有机物及部分溶解态有机物<sup>[3]</sup>，对余铝含量有降低的作用，生成的二氧化锰亦有助凝作用。且高锰酸钾的投加用于实际生产中可行性高。

取水源水。加高锰酸钾后检验水样 pH，混凝实验结束取上清液测浊度并用铬天青分光光度法检验铝，结果见表 2-1：

表 2-1 水源水加高锰酸钾实验数据：

高锰酸钾加入量 (mg/L)	0	0.2	0.4	0.8	1	1.5
pH	8.63	8.68	8.70	8.71	8.71	8.71
混凝搅拌后浊度 (NTU)	1.70	1.66	1.54	1.36	1.23	1.13
铝含量 (mg/L)	0.123	0.122	0.122	0.087	0.084	0.074
铝除去率 (%)	/	1.1	0.8	29.3	31.5	40.0

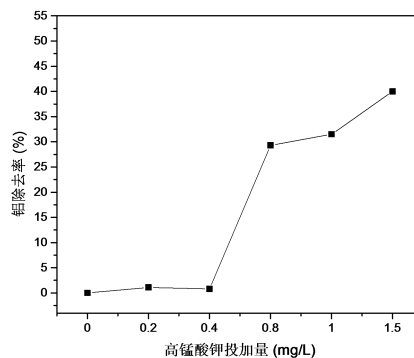


图 2-1.高锰酸钾投加量与铝除去率趋势图

加高锰酸钾预处理后，源水的 pH 有微上升，随投加量增加 pH 趋于平稳，混凝搅拌后浊度随高锰酸钾投加量增加，沉后水浊度逐渐下降，投加量在 0.8mg/L 时沉后水铝含量明显降低，但是在此投加量下，沉后水颜色太深，不适合实际生产，有锰含量过高的可能。故投加高锰酸钾预处理降低铝含量不适合实际生产。

## 2.2 水源水加 HCA 对余铝含量的影响

有机高分子助凝剂聚二甲基二丙烯基氯化铵（HCA），其含有强阳离子活性吸附基团，具有正电荷密度高，水溶性好，高效无毒，被广泛应用于饮用水处理中<sup>[4]</sup>。通过添加 HCA 为助凝剂，强化混凝，来达到降低余铝含量的目的。

取水源水，加 HCA 后检验水样 pH，混凝实验结束取上清液测浊度并用铬天青分光光度法检验铝，结果见表 2-2：

表 2-2 水源水加 HCA 实验数据：

HCA 加入量(mg/L)	0	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5
pH	8.55	8.61	8.65	8.63	8.68	8.69
混凝搅拌后浊度 (NTU)	0.845	0.761	0.682	0.591	0.465	0.784
铝含量 (mg/L)	0.135	0.124	0.115	0.106	0.108	0.117
铝除去率 (%)	/	8.4	14.8	21.5	20.2	13.5

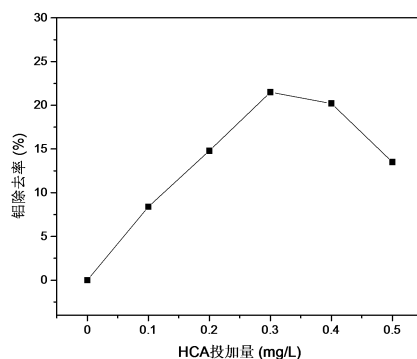


图 2-2 投加 HCA 量与铝除去率趋势图

随着 HCA 投加量增大，浊度和余铝含量都有先降后升的趋势，在 HCA 添加量为 0.3mg/L~0.4mg/L 之间除铝和除浊达到最佳效果。用 HCA 助凝有除铝的效果，因为 HCA 对悬浮胶体颗粒和含有负电荷基团的水溶性物质通过电性中和和吸附架桥等作用使之脱稳，实验结果表明，HCA 有强化混凝作用，但是效果最佳的铝除去率只有 21.5%，除铝效果并不明显。

## 2.3 pH对余铝含量的影响

### 2.3.1 盐酸调节水源水pH对余铝含量的影响

通过查阅文献和相关书籍，pH对余铝含量的影响很大<sup>[5]</sup>，pH偏低会造成水中铝以 $Al^{3+}$ 的溶解态存在，如果pH偏高，会使铝以 $AlO_2^-$ 的溶解态存在，造成水中铝含量升高。也有相关文献报道，如果pH持续升高，聚合铝的水解形态会从胶体铝及中高聚合度的铝，逐渐转化成低聚合度铝，铝单体及溶解铝转化，导致常规工艺难以除去铝。

取水源水，用0.0257mol/L盐酸标准溶液调节水样pH，后检验水样pH，混凝实验结束取上清液用铬天青分光光度法检验铝，结果见表2-3：

表2-3 水源水投加盐酸实验数据：

盐酸加入量 (mL)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
pH	8.25	8.22	8.07	7.92	7.57	7.52	7.11	7.08	7.05	6.94
铝含量 (mg/L)	0.09	0.07	0.05	0.05	0.04	0.04	0.04	0.03	0.03	0.02
铝除去率(%)	/	25.5	41.8	46.9	55.1	56.1	50.0	61.2	69.4	70.4

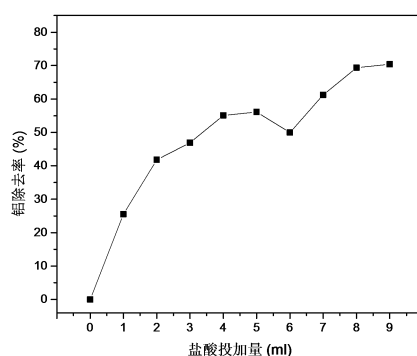


图2-3 pH与铝除去率趋势图

根据试验结果表明， $pH \leq 8.0$ 时，出厂水的铝含量有较明显的下降，在7.00左右，水中铝含量比较低。因此可以初步断定，出厂水的铝含量升高与原水pH有着较大的关系。根据其他水司的经验以及相关文献<sup>[5]</sup>报道：pH是影响出厂水

铝含量的重要因素,当pH>8.0时,出厂水铝含量易出现超标的情况。当沉后水 pH > 7.6, 出厂水的余铝含量含量上升更为明显。控制原水的 pH 直接影响着出厂水的铝含量。但是盐酸投加在生产中实现较困难。

### 2.3.2 二氧化碳曝气调节水源水 pH 对余铝含量的影响

调节原水的 pH 常用的方法为 CO<sub>2</sub> 曝气法,其他水司也有采用两种水源互兑实现调节 pH 的目的<sup>[6]</sup>。

取水源水。将二氧化碳气体充入医用氧气袋中,通过氧气袋的气体调节阀,向 1L 水样中,以恒定的流量通入二氧化碳气体 0s, 2s, 4s, 6s, 8s, 10s, 用排水法测得此时间通入的气体大约体积为 0ml, 16ml, 32ml, 48ml, 64ml, 80ml, 测此调节后的水源水 pH, 混凝实验结束取上清液测浊度并用铬天青分光光度法检验铝。结果见表 2-4:

表 2-4 原水二氧化碳曝气实验数据:

二氧化碳通入量 (ml)	0	16	32	48	64	80
pH	8.51	7.75	7.62	7.58	7.44	7.29
混凝搅拌后浊度 (NTU)	0.974	0.954	0.574	0.754	0.633	0.448
铝含量 (mg/L)	0.123	0.092	0.077	0.074	0.069	0.065
铝除去率 (%)	/	24.8	37.3	39.4	43.7	46.5

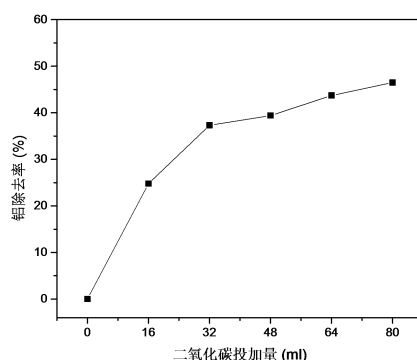


图 2-4 二氧化碳通入量与铝除去率变化图

向原水通入二氧化碳, pH 明显降低, 铝含量相应也大幅度降低, 降铝原理与盐酸调节水源 pH 降低余铝含量原理相同, 但是二氧化碳曝气装置可以加在常

规工艺处理中，可行性强。

#### 2.4 水源水加聚合氯化铝铁-氯化铁复配混凝剂对余铝含量的影响

前节实验结果表明 pH 对余铝含量影响很大，寻找即能降低原水 pH 又能强化混凝的方案，氯化铁是典型的铁系混凝剂，其与聚合氯化铝铁相比，能够生成更结实更重的矾花而达到更好的混凝效果，但是单独投加氯化铁，达到同样的混凝效果成本高于聚合氯化铝铁，且投加量增大有造成出厂水铁含量上升和黄水的可能。但是氯化铁水解呈酸性，能够明显降低原水 pH，与聚合氯化铝铁复配使用能有效强化混凝。

取水源水。加氯化铁后检验水样 pH 和色度，混凝实验结束取上清液测浊度和色度，用铬天青分光光度法检验铝，用二氮杂菲分光光度法检验铁，结果见表 2-5:

表 2-5 水源水加氯化铁实验数据:

氯化铁加入量 (mg/L)	0	10	15	20	25	30
pH	8.56	7.63	7.45	7.30	7.12	6.93
混凝搅拌前色度 (度)	10	45	50	60	70	70
混凝搅拌后浊度 (NTU)	0.621	0.474	0.441	0.421	0.275	0.265
铝含量 (mg/L)	0.1162	0.0371	0.0240	0.0224	0.0222	0.0290
混凝搅拌后色度 (度)	5	5	5	5	5	5
铁含量 (mg/L)	0.08	0.11	0.09	0.11	0.13	0.19
铝除去率 (%)	/	68.1	79.3	80.7	80.9	75.0

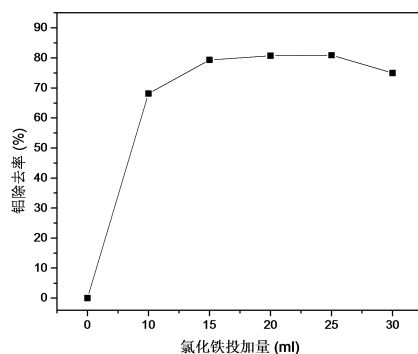


图 2-5 氯化铁投加量与铝去除率变化趋势

通过实验，聚合氯化铝铁-氯化铁复配混凝对铝的去除效果明显，通过与氯化铁的复配投加，既降低了原水的 pH，又能强化混凝效果。氯化铁投加在 15mg/L 左右时，原水的 pH 能从 8.55 降到 7.45，根据相关资料表明，此 pH 接近聚合氯化铝铁最佳混凝 pH，降铝效果最佳，铝的去除率接近 80%。铁残留量能控制在 0.1mg/L 左右，浊度和色度也非常低。且现有工艺上投加氯化铁可行性强。

## 2.5 几种除铝方案效果最佳实验组纵向对比

表 2-6 几种方法除铝效果对比：

实验组	高锰酸钾预氧化	HCA 作助凝剂	盐酸预处理	二氧化碳曝气	氯化铁复配混凝剂
最佳投加量	1.5mg/L	0.3mg/L	9ml 盐酸 (0.0257mol/L)	80ml	15mg/L
铝去除率	40%	21.5%	70.4%	46.5%	79.3%
缺点	水样颜色太深	除铝效果不明显	实际应用难实现	实际应用性差	/

由表 2-6，总结了几种除铝方案中除铝效果最佳的实验组做对比，HCA 做助凝剂最佳铝去除率只有 21.5%；高锰酸钾预氧化最佳除铝率虽然达到 40%，但是水样颜色太深；盐酸预处理和二氧化碳曝气都降低了原水的 pH，最佳去除率达到 70.4%和 46.5%，但是两个方案是现在应用上都有困难；氯化铁复配混凝剂即降低 pH 又起到强化混凝的作用，有效降低与铝含量，且可以与现有混凝剂直接混合投加，实际应用性强，铝去除率达到 79.3%。



### 3. 实验结论

该水厂6~7月份出厂水容易出现铝含量超标的主要原因是水源水pH持续超过8以上,加之气温升高,导致混凝过程中,颗粒铝向溶解铝大量转化,常规处理工艺难以除去溶解铝,使该水厂出厂水余铝含量升高。通过多种方案除铝,研究结果表明:

高锰酸钾预氧化虽然对除铝有效果,但是作用显著的投加量使得水样颜色加深,故没有实际意义;

HCA作助凝剂可以有效降低沉后水浊度,但是除铝效果不明显;

盐酸预处理和二氧化碳曝气预处理都是通过降低原水pH达到了明显的除铝效果,但是实际生产中投加盐酸或者投加其他酸难以实现。二氧化碳曝气降低原水pH在其他水司有使用的案例,但是需要在生产流程上添置专门的设备,无法短期内实现;

氯化铁与聚合氯化铝铁复配混凝,氯化铁水解显酸性,降低了原水的pH,且氯化铁与聚合氯化铝铁又能强化混凝,有效除铝除浊,在氯化铁投加15mg/L时,浊度,色度,铁含量均在理想范围内,铝的除去率接近80%。且生产中可以直接溶解投加,可行性强。

#### 参考文献:

- [1] 王志红,崔福义,郑学书等. 混凝沉淀中影响铝除去的因素[J]. 中国给水排水,2001,17(10):5~8.
- [2] 董秉直,曹达文,范瑾初. 铝盐和铁盐去除有机物的特点比较[J]. 中国给水排水,2003,19(13):69~70.
- [3] 李暮,孙贤波,刘勇弟等. 印染废水生化出水高锰酸钾强化混凝深度处理溶解性有机物的去除特征[J]. 环境化学,2012,31(12):1878~1885.
- [4] 张华梁,贾霞珍,胡建坤. HCA做助凝剂在生产中的应用 [J]. 城镇供水,2001,05(1):3~6.
- [5] 漆文光. 常规处理工艺中铝含量变化的影响因素与控制方法[J]. 供水技术,2011,5(2): 39~41.
- [6] 刘锦荣,肖帆,刘小东等. 小型水厂原水pH值异常升高的应对策略[J]. 中国给水排水,2016,32(17): 48~50.

# 纤维素气凝胶对水中染料污染及有机溶剂的吸附处理探究

包伟琪 惠州市水质检测综合服务有限公司

(联系地址: 广东省惠州市惠城区江北远山东路 27 号惠州市水质检测综合服务有限公司给 15019807574)

**摘要:** 以可再生、可生物降解的有机资源纤维素和离子液体为原料制成的纤维素气凝胶, 探讨了该新型材料对水中罗丹明 6G 的吸附性能及水中其他有机溶剂污染物的吸附研究。

**Abstract:** Made of renewable and biodegradable cellulose and the ionic liquid, cellulose aerogel is researched about its absorption of rhodamine 6G and other organic solvents in water.

**关键词:** 染料、有机溶剂、污染处理、吸附、纤维素气凝胶

许多纺织品、皮革、造纸、塑料等工业废水中会含有各种合成染料。其中, 活性染料在有氧条件下难以消除且易分解为致癌芳香胺类物质, 对水中生物有毒性。另外, 活性染料由于有高水溶性<sup>[1]</sup>, 用化学混凝法很难将其去除。因此, 从废水中除去染料成为重要的环境问题。在现有的技术中, 吸附是能大规模除去染料的同时有再生、回收吸附剂的潜力的高效、高应用的技术。许多研究在寻找适合的吸附剂以降低染料在水溶液中的含量<sup>[2]</sup>。利用纤维素材料吸附染料成为现在备受关注的方面。海洋漏油清理一直是一项富有挑战的任务。现有的方法可以分为三种: 收集水面上的油; 利用分散剂促进与水混合的油进行自然降解; 原地焚烧漏油。其中, 收集漏油一直是人们的优先选择。为了加强油的回收, 纤维素材料作为一种可再生的污水处理材料引起了广泛的关注。

纤维素气凝胶是以纤维素分子为骨架构成纳米多孔网络结构且孔隙中充满气态分散介质的轻质纳米固体材料。本文分别选择微晶纤维素和溶解浆纤维素为原料, 溶解在氯化-1-丁基-3-甲基咪唑 ([BMIM]Cl) 离子液体中, 用乙醇进行再生浴 (凝固浴), 得到纤维素水凝胶, 然后通过冷冻干燥制得纤维素气凝胶如图 1 所示, 理论上探究了纤维素气凝胶对水中有机溶剂的吸附性能, 特别是对水中

油等污染物的吸附能力研究。



图 1 纤维素气凝胶

Figure 1 Cellulose aerogel

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

表 1-1 实验主要仪器

Table 1-1 Experimental instruments

仪器和设备	规格型号	生产厂家
分析天平	AL204	美国 METTLER TOLEDO 集团
水浴恒温振荡器	THZ-82	金坛市富华仪器有限公司
紫外可见光分光光度计	TU-1810SPC	北京普析通用仪器有限公司

表 1-2 实验主要原料和规格

Table 1-2 Experimental raw materials

药品和试剂	规格	生产厂家
罗丹明 6G	高级纯 98%	阿拉丁试剂有限公司
环己烷	分析纯 AR	广东光华化学厂有限公司
甲苯	分析纯 AR	衡阳市凯信化工试剂有限公司
汽油	97 号	中国石化集团公司
液体石蜡	分析纯 AR	天津市大茂化学试剂厂
植物油	——	山东鲁花集团有限公司
四氯化碳	分析纯 AR	天津市富宁精细化工有限公司

### 1.2 罗丹明 6G 标准曲线的测定

配置 100mg/L 的罗丹明 6G 标准使用溶液, 再分别吸取 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00 mL 罗丹明 6G 标准使用液于 100.00mL 容量瓶中, 用纯水定容至刻度线, 制成浓度分别为 0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00mg/L 共 10 个浓度点进行测试标准曲线。

### 1.3 热力学分析测试

分别配置浓度为 5、10、15、20、25、30mg/L 的罗丹明 6G 标准溶液, 取 10mL 上述各标准溶液分别加入 25mL 锥形瓶中, 加入 6%溶解浆纤维素气凝胶 0.1g 与锥形瓶中。然后把锥形瓶放入水浴恒温振荡器中, 在 30℃、100rpm 下震荡 24h。最后用紫外分光光度就测试吸附后溶液的吸光度。在水浴温度为 35℃、40℃下平行做上述实验。吸附平衡时染料吸附量  $q_e$  (mg/g) 可由公式 1-1 计算:

$$q_e = \frac{V(C_0 - C_e)}{m} \quad (1-1)$$

式中,  $C_0$  (mg/L) 是溶液初始浓度,  $C_e$  (mg/L) 是平衡时溶液浓度,  $V$  (L) 是溶液总体积,  $m$  (g) 是吸附剂质量。

### 1.4 动力学分析测试

取 10mg/L 的罗丹明 6G 溶液与 25mL 锥形瓶中, 分别加入 0.1g 微晶纤维素气凝胶和溶解浆纤维素气凝胶。然后放入水浴恒温振荡器中, 在 25℃、100rpm 下震荡。分别依次在 10、20、30、45、60、120、240、480、600min 时取脱色后溶液进行吸光度测定。

### 1.5 纤维素气凝胶吸附有机溶剂测试

分别取 10mL 的环己烷、甲苯、汽油、液体石蜡、植物油。四氯化碳于 25mL 锥形瓶中, 加入 0.1g 溶解浆纤维素气凝胶,。然后放入水浴恒温振荡器中, 在 25℃、100rpm 下震荡 24h 后, 分别称量各个气凝胶吸附后的重量, 由公式 1-2 计算出吸附量  $C$  ( $\text{cm}^3/\text{cm}^3$ )。

$$C = \frac{(m_g - m_0) \times \rho_1}{m_0 - \rho_0} \quad (1-2)$$

其中,  $m_g$  (g) 为平衡时气凝胶的质量,  $m_0$  (g) 为气凝胶的初始质量,  $\rho_1$  ( $\text{f}/\text{cm}^3$ ) 为溶液密度,  $\rho_0$  ( $\text{g}/\text{cm}^3$ ) 为气凝胶密度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 罗丹明 6G 吸附原理分析

在纤维素气凝胶内部存在着大量的羟基,罗丹明 6G 的氯离子和这些羟基进行氢键结合。聚集在纤维素分子周围的大量负电荷对罗丹明 6G 中的 N<sup>+</sup>有强大的吸引作用。纤维素气凝胶凭借其特殊的多孔三维网络结构,使罗丹明 6G 分子进入其内部结构并将其吸附在网络骨架的表面。

### 2.2 罗丹明 6G 标准曲线分析

通过紫外分光光度计扫描罗丹明 6G 的吸收峰,测得其最大波长为 528nm。分别测试罗丹明 6G 浓度点的标准溶液曲线,得到罗丹明 6G 溶液的标准曲线,如图 2 所示。

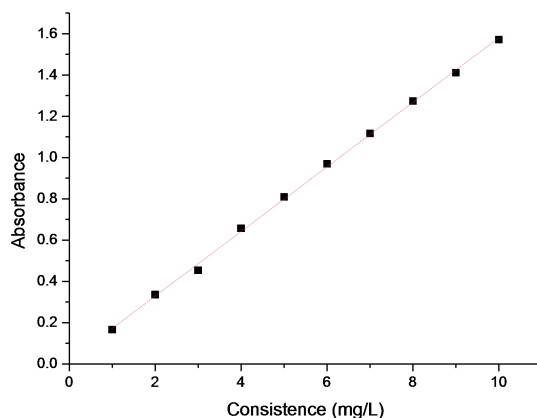


图 2 罗丹明 6G 标准曲线图

Figure 2 Standard curve of Rhodamine 6G

### 2.3 吸附等温线分析

罗丹明 6G 的吸附等温线由在 30、35 和 40℃ 时用 10mL 含量为 5-25mg/L 的染料溶液在吸附剂气凝胶用量为 0.1g 吸附 24 小时来测定。以平衡浓度为横坐标,吸附量为纵坐标,得到吸附等温线如图 3。

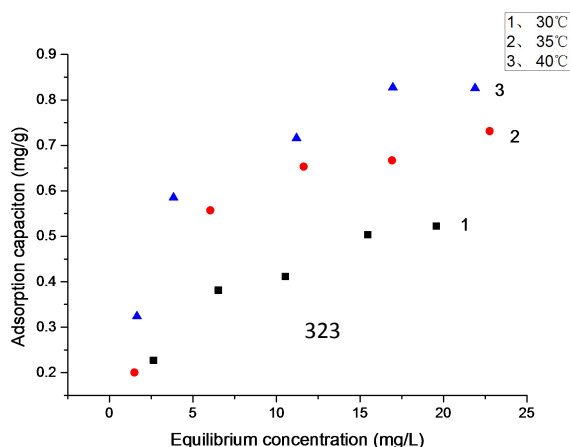


图3 纤维素气凝胶的吸附等温线

Figure 3 Adsorption isotherms of DMCC aerogel

从图3中可以看到罗丹明6G的吸附量随温度的增加而增大,说明这是一个吸热过程。在本实验中讨论的两个符合这个过程的方程,Langmuir和Freundlich等温方程,同时罗丹明6G的吸附等温数据将符合Langmuir和Freundlich等温模型。线性Langmuir吸附等温方程2-1<sup>[3]</sup>如下所示:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2-1)$$

其中,  $q_e$  (mg/g)是平衡吸附量,  $C_e$  (mg/L)是平衡时溶液浓度,  $q_0$  (mg/g)是吸附剂表面单层最大吸附量,  $b$  (L/mg)是有关吸附热量的Langmuir常数。当  $C_e/q_e$  为纵坐标,  $C_e$  为横坐标时得到的数据可线性拟合,  $q_0$  和常数  $b$  可以通过斜率和截距计算得到。

表2-1中显示了  $q_0$  与  $b$  的值,  $b$  值越大吸附能力越强,  $b$  值随温度的增加而增大,说明溶解浆纤维素气凝胶对罗丹明6G的吸附量随温度的增加而增大,吸附能力随温度增大而增强。这一结果表明罗丹明6G结合位点的亲和性随温度的增加而增大。实验测得的平衡吸附量( $q_e$ )小于最大吸附量( $q_0$ ),这很有可能是因为在实验的条件下一些空余活跃的吸附位点未发生吸附。

表2-1 Langmuir等温吸附参数

Table 2-1 Langmuir isotherm parameters

Temperature (°C)	Langmuir constants		
	R <sup>2</sup>	q <sub>0</sub> (mg/g)	b (L/mg)
30	0.9908	0.6579	0.1935
35	0.9901	0.8618	0.2390
40	0.9973	0.9403	0.3740

Langmuir吸附等温方程最主要的性质可以通过吸附分离因子  $R_L$  的无量纲常数表示,  $R_L$  可由以下方程2-2<sup>[4]</sup>计算且可决定吸附过程中的吸附等温线形状和倾向性。

$$R_L = \frac{1}{(1+bC_0)} \quad (2-2)$$

其中,  $b$  是Langmuir常数,  $C_0$  是染料初始浓度 (mg/L),  $R_L$  的值说明等温吸附类型。当  $R_L > 1$  时, 等温吸附为非优惠型吸附; 当  $R_L = 1$  时, 等温吸附为线性; 当

$0 < R_L < 1$  时, 等温吸附为优惠型吸附; 当  $R_L = 0$  时, 等温吸附为不可逆型。通过计算, 所有  $R_L$  的值均在 0.9901—0.9990 范围内, 说明吸附过程是优惠吸附类型。Freundlich 吸附等温模型适用于多层和多相吸附过程。它的线性化形公式<sup>[5]</sup>2-3 如下:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (2-3)$$

其中,  $q_e$  和  $C_e$  与上述 Langmuir 等温吸附方程(3-3)中的定义相同。Freundlich 常数  $K_f$  ( $\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1}$ ) 与气凝胶的吸附量有关, 且  $1/n$  是另一个有关于表面多相性的常数。当以  $\log q_e$  为纵坐标、 $\log C_e$  为横坐标时进行线性拟合分析。

线性相关系数均大于 0.9。因此, Freundlich 模型与实验数据相符。 $1/n$  和  $K$  常数可由斜率和截距计算得到。见下表 2-2:

[7] 表 2-2 Freundlich 等温吸附参数

[8] Table 2-2 Freundlich isotherm parameters

Temperature (°C)	Freundlich constants		
	$R^2$	$K_f (\text{mg}^{1-(1/n)} \text{L}^{1/n} \text{g}^{-1})$	$1/n$ (Dimensionless)
30	0.9677	0.1594	0.4134
35	0.9142	0.1885	0.4724
40	0.9137	0.3089	0.3436

结果表明  $K_f$  随温度的增加而增大, 说明吸附量随温度的增加而增大。如果  $n$  小于 1, 则为化学吸附, 否则为物理吸附。所有的  $n$  值均大于 1, 说明罗丹明 6G 的吸附为物理吸附。 $1/n$  值越小表明吸附剂表面越大的不均匀性。由表 2-2 中可以看出当温度为 40°C 时, 溶解浆纤维素气凝胶的表面不均匀性最大。 $1/n$  的值在 0 到 1 之间说明吸附过程为优惠型吸附。

总之, Langmuir 和 Freundlich 模型所有的  $R^2$  值都超过 0.9, 说明这两种模型符合实验结果。然而, 这些吸附等温方程的适用性是由其计算的相关系数决定的。可以看出 Langmuir 模型 ( $R^2$  大于 0.98) 比 Freundlich 模型 ( $R^2$  大于 0.9) 在纤维素气凝胶吸附罗丹明 6G 上有更好的适用性。

## 2.4 吸附热力学分析

从在不同温度下得到的 Langmuir 参数  $b$  中, 可以估算出热力学参数。热力学参数如吸附能量等可以由 langmuir 方程得到。Langmuir 常数  $b$  与吸附热焓有关。因此, 热力学参数包括自由能变( $\Delta G^\circ$ )、焓变( $\Delta H^\circ$ )和熵变( $\Delta S^\circ$ )用以下方程 2-4、2-5 计算:

$$-\Delta G_{ads}^\circ = RT \ln(b) \quad (2-4)$$

$$\ln b = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2-5)$$

其中,  $\Delta G^\circ$  是自由能变( $J \cdot mol^{-1}$ ),  $T$  是吸附温度(K),  $R$  是通用气体常数( $8.314 J \cdot K^{-1} / mol$ ),  $b$  是 Langmuir 常数。得到表 2-3。

[9] 表 2-3 平衡常数与热力学参数表

[10] Table 2-3 Equilibrium constants and thermodynamic parameters

Sample	Temperature (K)	$b \times 10^{-3}$ (L/mol)	$\Delta G$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (kJ/mol K)	$\Delta H$ (kJ/mol)
DMCC	303.15	92.6884	-28.8257		
aerogel	308.15	114.4834	-29.8422	0.2649	51.5651
	313.15	179.1497	-31.4923		

[11]

$\Delta G^\circ$  的负值说明纤维素气凝胶吸附罗丹明 6G 的可行性和自发性。纤维素气凝胶吸附的标准焓变( $\Delta H$ )是正数, 说明吸附过程在本质上是吸热过程。吸附时温度的增加可能归因于两个因素: 一是对吸附有效的表面活跃位点的数量增加; 二是随温度的增加, 被吸附物的越来越脱溶剂化和吸附剂周围的边界层厚度的减少, 导致被吸附物在边界层的传质阻力减小。在较高温度时, 在吸附剂内孔中溶质扩散的可能性、吸附剂对罗丹明 6G 的亲合性会增大。由于扩散是一个吸热过程, 在较高温度时吸附会更多。因此, 染料在外部质量运输过程中的扩散速率随温度的增加而增大。以上结论可由吸附的各种热力学参数证实。 $\Delta S^\circ$  的值为正数说明在实验条件下染料吸附过程中固体—溶液界面的混乱度增加。伴随着一些吸附剂和被吸附物结构变化的吸附过程增加了固体—溶液界面的无序性和吸附剂对罗丹明 6G 的亲合性。因此, 吸附过程中的熵变可以忽略不计。

## 2.5 吸附动力学分析



纤维素气凝胶可以完成被吸附物质通过分子扩散到吸附剂微粒的表面,溶剂通过微孔运动从表面进入到内部,被吸附到吸附剂微粒内部的活性位上的三个连续的物质运输步骤。以吸附时间为横坐标,吸附量为纵坐标,做罗丹明 6G 的吸附量随时间的变化曲线,如图 4 所示。

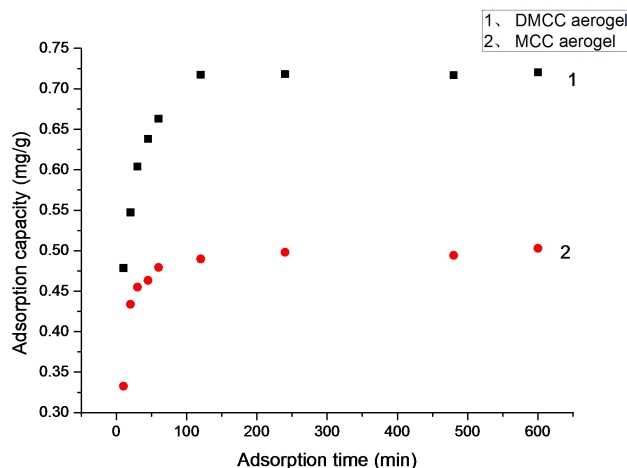


图 4 罗丹明 6G 的脱色随时间变化的曲线

Figure 4 The influence curve of time on the adsorption of Rhodamine 6G

纤维素气凝胶对罗丹明 6G 的吸附能力随时间变化也如同物质传输步骤一样分为三个过程:第一阶段是罗丹明 6G 分子随着溶液快速扩散到纤维素气凝胶表面,并被表面的分子吸附,微晶纤维素气凝胶是在 0-20min 阶段,溶解浆纤维素气凝胶是在 0-30min 阶段,在此时间段内吸附率迅速升高;第二阶段是罗丹明 6G 分子随着溶液进入到纤维素气凝胶的多孔网络中,并被网络结构内部的分子吸附,且快速达到饱和状态,微晶纤维素气凝胶是在 20-60min 阶段,溶解浆纤维素气凝胶是在 30-120min 阶段;第三阶段是吸附容量已经达到平衡,微晶纤维素气凝胶是在 60min 以后,溶解浆纤维素气凝胶是在 120min 以后。其原理在理论上与多孔吸附剂的液相吸附原理相符合[31]。微晶纤维素气凝胶经过 60min,溶解浆纤维素气凝胶经过 120min,吸附基本达到平衡,如此快速达到吸附平衡也说明它们的吸附过程都为物理吸附。

由一级动力学模型可知,吸附速率常数取决于 Lagergren 和 Svenska 提出的拟一级动力学方程<sup>[6]</sup>2-6。

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad (2-6)$$

其中,  $q_e$  和  $q_t$  分别是在平衡时和任意时间染料的吸附量 (mg/g),  $k_1$  为吸附速率常数(L/min)。速率常数的值  $k_1$ , 平衡吸附能力  $q_e$ , 相关系数  $R^2$  是由以  $\log\frac{q_e - q_t}{q_e}$  为纵坐标,  $t$  为横坐标的线型拟合计算得到的。

动力学数据可进一步由拟二级动力学模型<sup>[7]</sup>来分析。若拟二级动力学模型可行, 则以  $t/q_t$  为纵坐标,  $t$  为横坐标拟合线性关系。拟二级动力学模型由以下方程 2-7 表示:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2-7)$$

其中, 平衡吸附能力  $q_e$  和二阶常数  $k_2$  (g/mg min) 可以由以  $t/q_t$  为纵坐标,  $t$  为横坐标拟合直线的斜率和截距得到。

由表 2-4 可知, 拟二级吸附速率方程的线性相关系数比一级吸附速率方程的线性相关系数高, 且由拟二级速率方程计算得出的平衡吸附容量  $q_e$  (cal) 与实验所得的平衡吸附容量  $q_e$  (exp) 较为接近, 说明纤维素气凝胶对罗丹明 6G 的吸附符合拟二级动力学模型。

表 2-4 拟一级和拟二级吸附吸附速率常数

Table 2-4 Pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption rate constants

Aerogel	First-order kinetic model				Second-order kinetic model		
	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_1$ (L/min) $\times 10^{-3}$	$q_e$ (cal) (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg min)	$q_e$ (cal) (mg/g)	$R^2$
MCC	0.5045	5.5272	0.0569	0.7685	0.5406	0.5032	0.9999
DMCC	0.7223	7.5999	0.0931	0.7089	0.2675	0.7269	0.9999

上述罗丹明 6G 的吸附步骤可概括为: 颗粒外部扩散(膜扩散)阶段、孔隙扩散阶段和吸附反应阶段。根据动力学吸附理论, 吸附速率主要由第一阶段或第二阶段或两者共同控制, 其中速度最慢的一步控制着吸附过程的速度。

粒子内扩散模型方程<sup>[8]</sup> 2-8 为

$$\lg(1-F_2) = -Kt/2.303 \quad (2-8)$$

液膜扩散模型<sup>[9]</sup>2-9 方程为

$$\ln(1-F) = -Kt \quad (2-9)$$

其中  $F=q_t/q_e$ ,  $K$  为速率常数。分别将  $-\lg(1-F^2)$  和  $\ln(1-F)$  对时间  $t$  进行线性拟合, 得到下表 2-5:

表 2-5 扩散模型速率常数

Table 2-5 Diffusion model rate constants

Sample	Liquid film diffusion		Intraparticle diffusion	
	K	R <sup>2</sup>	K	R <sup>2</sup>
MCC aerogel	0.0340	0.8501	0.0314	0.8702
DMCC aerogel	0.0281	0.9821	0.0254	0.9878

表 2-5 显示, 溶解浆纤维素气凝胶的  $-\lg(1-F^2)$  和  $-\ln(1-F)$  与  $t$  线性关系较好, 而微晶纤维素气凝胶则较差, 但由于所有拟合直线均未通过原点, 表明颗粒内扩散和液膜扩散过程对罗丹明 6G 在纤维素气凝胶上的吸附过程都有影响, 吸附过程受两者联合控制。

## 2.6 对有机溶剂吸附分析

本实验用 0.1g 6% 的溶解浆纤维素气凝胶, 吸附非极性有机溶剂, 所得吸附倍率如表 2-7 所示。

表 2-7 有机溶剂吸附参数

Table 2-7 Adsorption parameters of organic solvent

吸附溶剂	溶剂密度(g/cm <sup>3</sup> )	吸附重量倍率(%)	吸附体积量(cm <sup>3</sup> /cm <sup>3</sup> )
环己烷	0.78	378.48	0.2766
甲苯	0.87	491.87	0.3352
汽油	0.737	270.37	0.2098
石蜡油	0.75	337.49	0.2574
植物油	1.60	498.34	0.3167
四氯化碳	0.90	937.19	0.3350

当把纤维素气凝胶浸入有机溶剂中, 其吸附有机溶剂的速度很快, 当气凝胶一接触有机溶剂时, 气凝胶立刻变得较为透明, 当吸附 24h 后纤维素气凝胶逐渐变硬。称量吸附 24h 后的气凝胶质量, 通过密度可计算吸附体积量。从以上数据

可知,最大吸附量可达纤维素气凝胶质量的10倍。

### 3 结论

本实过对纤维素气凝胶材料处理水中有机溶剂污染进行了理论研究,通过对吸附处理手段的热力学和动力学实验,研究了使用该材料对水中有机染料污染处理的可能性。纤维素气凝胶通过离子内扩散和液膜扩散的放热优惠型吸附对水中染料有良好的吸附作用,同时对其他有机溶剂也有良好的吸附处理作用。可进一步研究该种材料在水污染处理中的实际应用。

### 参考文献

- [1] D. Peterson, J. Shore (Eds.). Colorants and auxiliaries: organic chemistry and application properties[R]. BTTG-Shirley, Manchester, 1990, 32-72.
- [2] L. C. Morais, O. M. Freitas, E. P. Goncalves, L. T. Vasconcelos, G. C. Beca. Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption of eucalyptus bark: variables that define the process[J]. Water Res, 33(1999): 979-998.
- [3] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum[J]. Am. Chem. Soc, 40(1918): 1361-1403.
- [4] N. Sakkayawong, P. Thiravetyan, W. Nakbanpote. Adsorption mechanism of synthetic reactive dye wastewater by chitosan[J]. Colloid Interface Sci, 286(2005), 36-42.
- [5] H. M. F. Freundlich. Over the adsorption in solution[J]. Phys. Chem, 57(1906): 385-471.
- [6] S. Lagergren, K. Svenska. About the theory of so-called adsorption of soluble substances[J]. Handlinger, 24(1898): 1-39.
- [7] G. McKay, Y. S. Ho. Pseudo-second order model for sorption process[J]. Process. Biochem, 34(1999): 441-465.
- [8] 马红梅,朱志良,张荣华. 弱碱性环氧阴离子交换树脂去除水中铜的动力学研究[J]. 离子交换与吸附, 2006, 22(6): 519-526.
- [9] 刘秀芝,肖玲. 邻氨基苯酚改性壳聚糖树脂的制备及吸附性能的研究[J].

离子交换与吸附, 2002, 18(5): 399-402.

## 饮用水中三溴甲烷的检测研究分析

肇庆市肇水水务发展有限公司 李莹辉

**摘要:**通过对吹脱捕集-气相色谱-质谱法与顶空进样-气相色谱-质谱法测定水中三溴甲烷进行比较分析,从而建立一种简便、快速、高响应值的测定水中三溴甲烷的方法。

**关键词:**三溴甲烷;吹脱捕集-气相色谱-质谱法;顶空进样-气相色谱-质谱法

饮用水消毒副产物(DBPs)是指在对饮用水消毒的过程中,水中的各类有机物与消毒剂发生反应生成的化合物,包括卤代烃、甲醛、溴酸盐等。饮用水中的卤代烃具有挥发性,一般通过呼吸、皮肤接触和消化道进入人体,对人体造成危害。饮用水中的挥发性卤代烃一般是由于腐殖质等天然有机物进入水源水,水源水中的有机物经过水厂用液态氯进行水处理后会产生挥发性卤代烃。挥发性卤代烃包括三氯甲烷,四氯化碳,三溴甲烷等。本次实验选择水中三溴甲烷为研究对象。

三溴甲烷在生活饮用水卫生标准(GB/T 5750-2006)的检验方法有吹脱捕集-气相色谱-质谱法与顶空进样-气相色谱-质谱法。[1]本实验通过比较两种方法测定水中三溴甲烷的优越性,从而建立一种简便、快速、高响应值的测定水中三溴甲烷的方法。

### 1 试剂、仪器

#### 1.1 试剂

三溴甲烷储备溶液(1.00 mg/mL): GSW(E)082848;

三溴甲烷标准使用溶液(1.00 mg/L);

三溴甲烷质控样品 336805 (85.2±10.1 mg/L): GSB 07-1982-2005;

纯水:新鲜去离子水,色谱检测无三溴甲烷组分;

抗坏血酸。

#### 1.2 仪器

CTC 自动进样器(配备顶空进样针);

气密性注射器: 5 ml;

样品瓶: 40 ml, 棕色玻璃瓶附螺旋盖及聚四氟乙烯垫片;

顶空瓶：20 ml，透明玻璃瓶附螺旋盖及聚四氟乙烯垫片；

棕色容量瓶：100 ml；

吹扫捕集系统：TELEDYNE TEKMAR；

气相色谱-质谱仪：Agilent Technologies 5975C ；

气相色谱柱：DB-624 柱（30 m×0.25 mm）。

## 2 实验步骤

### 2.1 仪器条件：

#### 2.1.1 吹脱捕集系统条件：

吹脱温度：室温；吹脱时间：8min；解吸温度 250℃；解吸时间：2min；烘烤温度：270℃；烘烤时间：3min；毛细管界面冷却温度：-150℃；气体流速：高纯水氮气（99.99%），流量为 40 mL/min。

#### 2.1.2 吹脱捕集方法气相色谱仪条件：

DB-624 柱：35 °C（3 min）→（6°C/min）→160 °C（0.5min）→（20°C/min）→210 °C（1 min）；载气：氦气（纯度 99.99%以上），流量 1.0 mL/min。

#### 2.1.3 顶空进样方法气相色谱仪条件：

DB-624 柱：50°C（1 min）→（25°C/min）→210°C（0.5min）；

载气：氦气（纯度 99.99%以上），流量 1.0 mL/min。

#### 2.1.4 质谱仪操作条件：

离子源：EI；离子源温度：180℃；接口温度：230℃；离子化能量：70 eV；扫描范围：35 amu~300 amu；扫描时间：0.45s；回扫时间：0.05s。

### 2.2 三溴甲烷测定方法：

#### 2.2.1 吹脱捕集-气相色谱-质谱法：

##### 2.2.1.1 标准系列的配制：

取 10 个干净的 100 mL 容量瓶，编好号码，分别加入 0.00 mL、0.40mL、0.80mL、1.60mL、2.40mL、3.20mL、4.80mL、6.40mL、8.00mL、9.60mL 三溴甲烷标准使用溶液(1.00 mg/L)，加纯水至 70~80mL，再加入抗坏血酸 0.03~0.05g，再定容至 100 mL，摇匀静置。再在空气中不含卤代烷烃等有机气体的实验室，将样品倾倒至 40mL 棕色样品瓶中，密封待测。该标准系列中三溴甲烷的浓度为 0.0、4.0、8.0、16.0、24.0、32.0、48.0、64.0、80.0、96.0  $\mu$ g/L。

#### 2.2.1.2 质控样品的配制:

取1个干净的10 mL容量瓶,吸取1 mL三溴甲烷质控样品,用纯水定容。该溶液A为质控储备溶液。再另取1个干净的200 mL容量瓶,吸取1 mL溶液A,用纯水定容,该溶液B为吹脱捕集-气相色谱-质谱法待测用。

#### 2.2.1.3 样品的检测:

用5 mL的气密性注射器吸取5 mL样品,注入吹脱捕集系统,用吹脱捕集-气相色谱-质谱法检测,绘制浓度标准曲线,计算出样品B中三溴甲烷的含量。

### 2.2.2 顶空进样气相色谱-质谱法:

#### 2.2.2.1 标准系列的配制:

取10个干净的25 mL容量瓶,编好号码,分别加入0.00 mL、0.25 mL、0.50 mL、1.00 mL、1.50 mL、2.00 mL、3.00 mL、4.00 mL、5.00 mL、6.00 mL三溴甲烷标准使用溶液(1.00 mg/L),加纯水至10~15 mL再加入抗坏血酸0.03~0.05 g,再定容至25 mL,摇匀静置。再在空气中不含卤代烷烃等有机气体的实验室,吸取10.0 mL样品倾倒至20 mL顶空瓶中,密封待测。该标准系列中三溴甲烷的浓度为0.0、10.0、20.0、40.0、60.0、80.0、120.0、160.0、200.0、240.0  $\mu\text{g/L}$ 。

#### 2.2.2.2 质控样品的配制:

取1个干净的10 mL容量瓶,吸取1 mL三溴甲烷质控样品,用纯水定容。该溶液A为质控储备溶液。再另取1个干净的100 mL容量瓶,吸取1 mL溶液A,用纯水定容,该溶液C为顶空进样-气相色谱-质谱法待测用。在空气中不含卤代烷烃等有机气体的实验室,吸取10.0 mL样品倾倒至20 mL顶空瓶中,密封待测。

#### 2.2.2.3 样品的检测:

在CTC自动进样器的恒温加热槽中,以450 rpm震荡速度,孵化温度40°C,孵化样品60 min。样品测定时,抽取顶空瓶内液上空间气体检测,用顶空进样针吸取250  $\mu\text{L}$ 气体注入检测器,用顶空进样-气相色谱-质谱法检测,绘制浓度标准曲线,计算出样品C中三溴甲烷的含量。

## 3 结果分析

### 3.1 三溴甲烷的浓度标准曲线

吹脱捕集-气相色谱-质谱法得到的三溴甲烷的标准曲线如图1所示,顶空进



样-气相色谱-质谱法得到的三溴甲烷的标准曲线如图2所示。

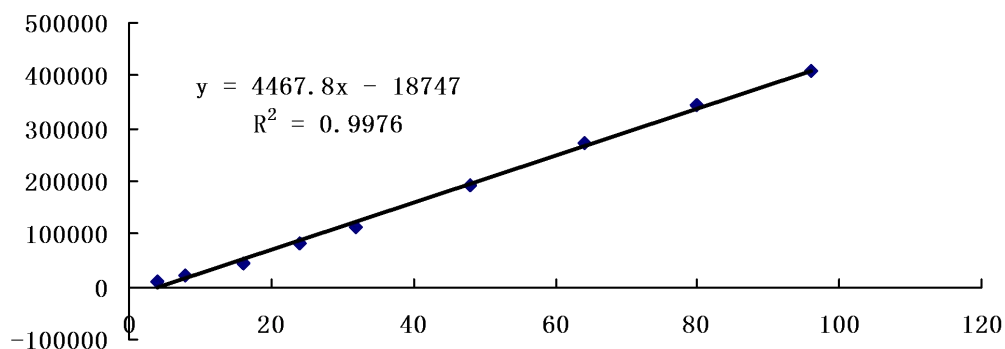


图1 吹脱捕集-气相色谱-质谱法 三溴甲烷的标准曲线

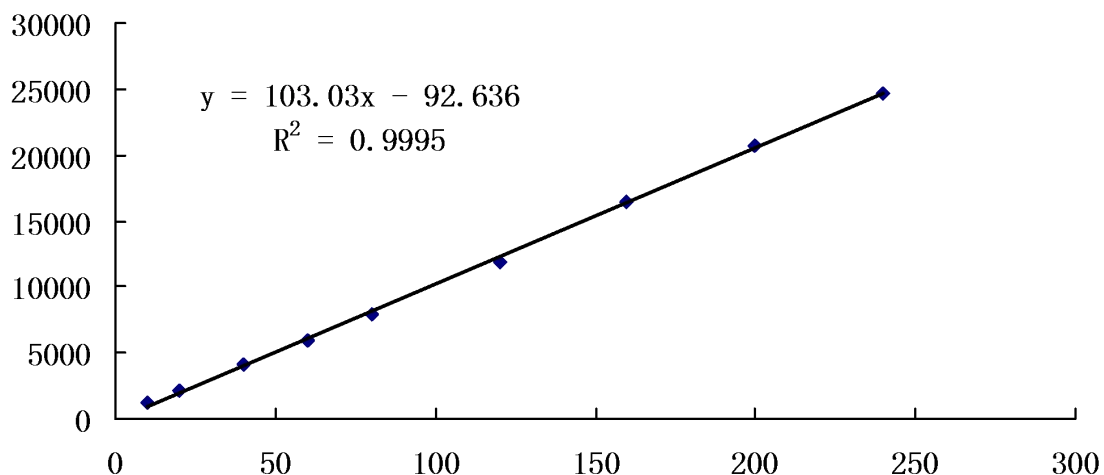


图2 顶空进样-气相色谱-质谱法 三溴甲烷的标准曲线

### 3.2 三溴甲烷的精密度

分别用吹脱捕集-气相色谱-质谱法与顶空进样-气相色谱-质谱法对质控样品336805连续检测5次，通过结果浓度计算出三溴甲烷的RSD分别为1.41%和0.77%。这两个方法精密度高，效果令人满意。结果见表1和表2。

表1 吹脱捕集-气相色谱-质谱法 三溴甲烷的精密度

序号	响应值	平均值	RSD/%
1	169846		
2	175680		
3	170589	172583	1.41
4	174256		

5 172542

表2 顶空进样-气相色谱-质谱法 三溴甲烷的精密度

序号	响应值	平均值	RSD/%
1	9172		
2	9060		
3	9011	9065	0.77
4	9086		
5	8995		

### 3.3 质控结果及不确定度分析

分别用吹脱捕集-气相色谱-质谱法与顶空进样-气相色谱-质谱法对质控样品 336805 连续检测 5 次,测定质控样品 336805 中三溴甲烷的含量,通过计算得到检测结果与质控真值比较,结果落在不确定度范围内。结果见下表 3。

分析方法	检测结果	质控真值	不确定度
吹脱捕集-气相色谱-质谱法	85.6	85.2	10.1
顶空进样-气相色谱-质谱法	88.9	85.2	10.1

## 4 结论

通过上述一系列实验,两种方法测定饮用水中三溴甲烷,线性关系都较好,分别达到 0.9976 和 0.9995;精密度高,相对标准偏差分别为 1.44%和 0.77%;准确度高,通过检测质控样品,检测结果都落在不确定范围内。

吹脱捕集-气相色谱-质谱法检测水中三溴甲烷时,吹脱捕集装置容易出现漏气故障而导致样品量减少,从而导致吹脱捕集效果偏低。而且手动进样,误差出现几率增大。顶空进样-气相色谱-质谱法检测水中三溴甲烷时,精确度高,缺点就是孵化时间较长导致分析时间延长,时效性差。通过综合分析,吹脱捕集-气相色谱-质谱法更适合实际检测水中三溴甲烷的工作。

### 参考文献:

[1]GB/T 5750.6-2006 生活饮用水标准检验方法消毒副产物部分[S]

## 次氯酸钠检测方法的改进及检测废液的处理

邬美晴 董玉莲 陈诚 苏兆斌

(广州市自来水公司, 广东 广州 510160)

**摘要:** 通过改进《次氯酸钠》GB/T19106-2013 中去除次氯酸根的预处理方法, 有效提高了测定次氯酸钠中游离碱、铁、重金属、砷含量的检测效率。通过向测定完重金属的含硫化氢的废液中加入适量氢氧化钠溶液和次氯酸钠样品, 完全去除了废液中的挥发性剧毒物质硫化氢。改进后的预处理方法、废液的无害化处理方法均操作简便, 试剂易得, 对自来水厂化验室、检测中心有较高的参考价值。  
**关键词:** 次氯酸钠; 预处理; 游离碱; 铁; 重金属; 砷; 硫化氢; 废液处理

近年来, 出于公众安全的考虑, 国内越来越多的自来水厂采用了安全性较高、投加设备简单的次氯酸钠消毒方式代替液氯消毒方式。由于次氯酸钠有效成分的不稳定性, 自来水厂不能存量太多, 故进货批次多, 检测频繁, 因此迫切需要提高次氯酸钠各项指标的检测效率。同时, 依据《次氯酸钠》GB/T19106-2013 测定次氯酸钠中重金属含量的过程中会产生含挥发性有毒物质硫化氢的废液。为了保护检测人员健康与环境安全, 需要及时无害化处理此有毒废液。本文针对这些情况进行了相关研究, 并给出了简便有效的应对方法, 对自来水厂化验室、检测中心有较高的参考价值。

### 1 现有检测方法存在问题的分析

#### 1.1 国家标准方法

目前自来水厂检测和评价次氯酸钠性能指标都是依据《次氯酸钠》GB/T19106-2013。该标准规定了次氯酸钠五个项目(有效氯、游离碱、铁、重金属、砷)的技术要求和测定方法。其中游离碱、铁、重金属、砷四个项目的测定方法都要求分别取一定试样滴加过氧化氢溶液以去除次氯酸根的干扰, 并以不使得淀粉-碘化钾试纸变蓝为滴定终点判断依据。但实际操作中, 过氧化氢与次氯酸根进行反应产生的氧气, 要完全逸出反应液, 需要等待 30 分钟以上。若氧气没有释放完, 就进行后面的滴定或显示操作, 残留的氧气会引起干扰。同时反复使用淀粉-碘化钾试纸判断是否达到终点, 操作繁琐, 且损耗试样中目标物,

使得检测结果偏低。

次氯酸钠的重金属含量测定完后，比色管中都有硫化氢。硫化氢是无色、剧毒、酸性、臭味气体。即使是微量，也会损害检测人员健康，危害环境安全。标准中没有提供该硫化氢废液的处理办法。

## 1.2 非标准方法

冯进祥等在次氯酸钠游离碱的测定中，使用碘化钾代替过氧化氢来还原次氯酸根，将淀粉指示剂直接加入试样溶液中，以溶液变蓝为判断次氯酸根刚好全部被消除的终点。但同时冯进祥等也在结论中指出该法在实际操作中，对还原“终点”的判断较为方便，所以用于常规分析较为可行，却不能用于仲裁分析。<sup>[1]</sup>

孙伟等在次氯酸钠游离碱的测定中，称取试样 1.00 g（精确至 0.01 g），滴加“1+1”过氧化氢溶液 1 滴管（一般不需续加），摇至不冒气泡为止，加两三滴中性红指示剂，用 0.1 mol/L 盐酸标准溶液滴定，由黄色变至红色为终点。孙伟等指出酚酞不宜作有过氧化氢参与的酸碱指示剂，因过氧化氢对它的碱色有氧化作用，能褪至无色或乳白色，故使用了中性红指示剂代替酚酞指示剂。孙伟等改进的方法较 HG/T2498-93 中的次氯酸钠游离碱测定方法准确、快速、实用，且重复性极高。<sup>[2]</sup>

孙艳丽等，采用了简易连续滴定法的改进版，测定次氯酸钠中游离碱含量。在测定完有效氯含量溶液中，滴加 3 滴溴甲酚氯-甲基红指示剂，用氢氧化钠标准滴定溶液滴定至绿色为终点，记下消耗氢氧化钠标准滴定溶液的体积。为了消除硫代硫酸钠标准溶液引入的碱，需在使用前测定每批硫代硫酸钠标准滴定溶液的含碱量，然后在计算样品游离碱含量时进行扣除。同时孙艳丽等也指出此方法相对于 GB 19106—2013《次氯酸钠》简单迅速，但考虑到所用标准滴定溶液较多（3 种），由此游离碱含量检测带来的不确定度较大，不适用于产品出厂分析，但考虑其检测及生产的便捷性可用于中控分析参考使用。<sup>[3]</sup>

黎继群等基于《次氯酸钠化工标准》HG/T2498-1993，参照 GB4348.3—84《工业用氢氧化钠》中铁含量的测定 邻菲罗琳光度法，改进了次氯酸钠铁含量的检测方法。其中对次氯酸根的去法仍旧是加双氧水至样品没有气泡冒出为止。<sup>[4]</sup>《次氯酸钠化工标准》HG/T2498-1993 已作废，由《次氯酸钠》GB/T19106-2013 代替。

综上所述，这些改进方法虽然提高了检测效率，但偏离国家标准大，不适用于自来水厂对供货商提供的次氯酸钠产品做质量验收的仲裁分析。

## 2 改进后的检测方法

基于《次氯酸钠》GB/T19106-2013，改进了预处理方法，有效提高次氯酸钠中游离碱、铁、重金属、砷含的检测效率。

### 2.1 方法提要

首先测定次氯酸钠溶液的有效氯含量。然后称取约 20 毫升次氯酸钠样品，计算出消耗完其中所有次氯酸根所需的 30%过氧化氢用量，再准确加入定量过氧化氢，使其与次氯酸根等量反应，然后用纯水稀释定容至 500mL，用于游离碱、铁、重金属、砷含量的测定。游离碱、铁、重金属、砷含量的测定步骤中均去除“滴加过氧化氢溶液至不含次氯酸根为止（不使淀粉-碘化钾试纸变蓝）”步骤。

### 2.2 去除次氯酸根所需 30%过氧化氢体积的计算

去除 20mL 样品中全部次氯酸根所需 30%过氧化氢溶液的体积，以 V 计，数值以 mL 表示，按式（1）计算：

$$V = \frac{m\omega_1 M_2}{30\% \times M_1 \rho} = 2.83m\omega_1$$

(1)

式中 V——去除 20mL 样品中全部次氯酸根所需 30%过氧化氢溶液的体积的数值，单位为毫升（mL）；

m——20mL 样品的质量的数值，单位为克（g）；

$\omega_1$ ——样品中有效氯以氯（Cl）的质量分数的数值，单位为百分数，（%）；

$M_1$ ——氯（Cl）的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_1=35.453$ ）；

$M_2$ ——过氧化氢的摩尔质量的数值，单位为克每摩尔（g/mol）（ $M_2=34.01$ ）；

$\rho$ ——30%过氧化氢溶液的密度的数值，单位为克每毫升（g/mL）（ $\rho=1.11$ ）；

### 2.3 预处理分析步骤

称取约 20 毫升次氯酸钠样品，置于内装约 50mL 水并已称量（精确到 0.01g）的 250mL 烧杯中，称量（精确到 0.01g），滴加 30%过氧化氢溶液，滴加同时用玻璃棒搅拌，加快反应，加快生成的氧气尽快逸出，共计加入 1.1.2 中计算出的体积。然后，不时搅拌，待肉眼看不到任何气泡为止，此段时间约 15min。此时，

使用淀粉-碘化钾试纸试，确认一次，试纸不变蓝即可。然后全部移入 500mL 容量瓶中，用纯水稀释至刻度，摇匀。此制备后溶液，用于游离碱含量、铁含量、重金属含量、砷含量的测定。

游离碱含量、铁含量、重金属含量、砷含量的测定步骤中均去除“滴加过氧化氢溶液至不含次氯酸根为止（不使淀粉-碘化钾试纸变蓝）”步骤。

对于只需测定有效氯、游离碱含量的样品，则依据国标操作，定容至 500mL 后，在游离碱含量的测定步骤中，定量加入 1/10 的 1.1.2 中计算出的体积的 30% 过氧化氢溶液，只需使用淀粉-碘化钾试纸确认一次。

#### 2.4 改进后预处理方法与国标方法的测定结果比对

对有效氯为 5%~10%的用于消毒、杀菌及水处理的 4 个次氯酸钠溶液样品及其加标样进行了检测。分别采用改进后的预处理方法和完全依据国标方法检测。测定结果对比如下。

表 1 改进后预处理方法与国标方法的测定结果比对表

加标情况	样品序号	有效氯测定结果, %	游离碱, %			铁, %			重金属, %			砷, %		
			改进后	国标方法	两法测定结果差值	改进后	国标方法	两法测定结果差值	改进后	国标方法	两法测定结果差值	改进后	国标方法	两法测定结果差值
无加标	1	10.2	0.38	0.39	-0.01	<0.001	<0.001	0.000	<0.001	<0.001	0.000	<0.0001	<0.0001	0.0000
	2	8.1	0.31	0.32	-0.01	<0.001	<0.001	0.000	<0.001	<0.001	0.000	<0.0001	<0.0001	0.0000
	3	5.4	0.28	0.28	0.00	<0.001	<0.001	0.000	<0.001	<0.001	0.000	<0.0001	<0.0001	0.0000
	4	5.1	0.23	0.23	0.00	<0.001	<0.001	0.000	<0.001	<0.001	0.000	<0.0001	<0.0001	0.0000
去除次氯	1 的铁加标样	10.2	——	——	——	0.005	0.005	0.000	——	——	——	——	——	——

酸根 后加 标	3 的铁 加标 样	5.4	—	—	—	0.005	0.005	0.000	—	—	—	—	—	—
	1 的重 金属 加标 样	10.2	—	—	—	—	—	—	0.001	0.001	0.000	—	—	—
	3 的重 金属 加标 样	5.4	—	—	—	—	—	—	0.001	0.001	0.000	—	—	—
	1 的砷 加标 样	10.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001	0.0001	0.0000
	3 的砷 加标 样	5.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001	0.0001	0.0000
	1 的铁 加标 样	10.2	—	—	—	0.005	0.005	0.000	—	—	—	—	—	—
去除 次氯 酸根 前，制 备溶 液 A 时加 标。	3 的铁 加标 样	5.4	—	—	—	0.005	0.005	0.000	—	—	—	—	—	—
	1 的重 金属 加标 样	10.2	—	—	—	—	—	—	0.001	0.001	0.000	—	—	—
	3 的重	5.4	—	—	—	—	—	—	0.001	0.001	0.000	—	—	—

金属 加标 样														
1 的砷 加标 样	10.2	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001	0.0001	0.0000
3 的砷 加标 样	5.4	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0001	0.0001	0.0000

如表 1，对于游离碱含量，改进后预处理方法与国标方法的测定结果差在 0.00~0.04%，不大于《次氯酸钠》GB/T19106-2013 5.4.6 中规定的游离碱平行测定结果之差的绝对值不大于 0.04%。

对于铁含量，改进后预处理方法与国标方法的测定结果差均为 0.000 或完全一致，小于《次氯酸钠》GB/T19106-2013 5.5.6 中规定的铁含量平行测定结果之差的绝对值不大于 0.001%。

对于重金属、砷含量，改进后预处理方法与国标方法的测定结果均完全一致。

## 2.5 改进后的预处理方法的优势

如 1.1 中所述，现行次氯酸钠国标检测方法中游离碱含量、铁含量、重金属含量、砷含量四个项目需分别进行去除次氯酸根的操作。改进后的预处理方法，把去除次氯酸根的步骤提前到溶液制备阶段，这四个项目无需分别处理，节省了 3/4 的预处理时间。

同时通过计算，精确加入适量 30%过氧化氢溶液，无需反复用淀粉-碘化钾试纸试验判断终点，只需试验确认一次；无需配制 1+5 过氧化氢溶液，直接使用商售 30%过氧化氢溶液原液，节省了检测人工和材料成本。同时由于自来水厂采购的次氯酸钠来源稳定，到货时的次氯酸钠的密度、有效氯含量基本不变，计算好的 30%过氧化氢溶液用量可以沿用，无需反复计算。有效氯含量有变化时，使用 2.2 中公式（1）也能快速得到过氧化氢溶液的准确加入量。

改进后的预处理方法，较 1.2 中所述的非标准方法，基于国家标准，原理不



变，试剂和步骤仅有极小改动，且实验结果表明，改进后与国标方法的测定结果完全一致，故改进后的方法适用于做仲裁分析方法。

### 3 次氯酸钠检测废液的无害化处理

#### 3.1 含硫化氢的废液的来源

次氯酸钠的重金属含量测定完后，比色管中都有硫化氢。

硫化氢是无色、剧毒、酸性气体。有一种特殊的臭鸡蛋味，嗅觉阈值：0.00041ppm，即使是低浓度的硫化氢，也会损伤人的嗅觉。浓度高时反而没有气味（因为高浓度的硫化氢可以麻痹嗅觉神经）。用鼻子作为检测这种气体的手段是致命的。<sup>[5]</sup>

#### 3.2 无害化处理方法

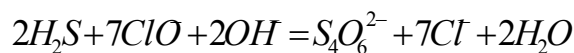
测定完重金属含量后，向每支比色管中加入 240g/L 氢氧化钠溶液 2mL，加入次氯酸钠样品 V mL ( $V=0.027/\omega_1$ 。10%的次氯酸钠样品加 0.3mL，5%的次氯酸钠样品加 0.6mL。)加入后，迅速盖上塞子，上下翻转几次，摇匀后，静置 10min 后，倒掉废液，再清洗器皿。

以上操作均需在通风橱中操作。

注： $\omega_1$ ——样品中有效氯以氯(Cl)的质量分数的数值，单位为百分数，(%)。

#### 3.3 处理方法的原理

向含硫化氢的废液中加入次氯酸钠溶液，硫化氢会被大量的次氯酸根氧化成亚硫酸根。反应式如下：



2 滴 (0.10mL~0.15mL) 的 125g/L 硫化钠溶液 (《次氯酸钠》GB/T19106-2013 5.6.2.5)，在酸介质中生成硫化氢，硫化氢在碱性条件下被次氯酸钠氧化成亚硫酸根，当量反应，需要有效氯为 10%的次氯酸钠样品 0.3mL，有效氯为 5%的次氯酸钠样品 0.6mL。

次氯酸钠溶液加少了，硫化氢只被氧化成单质硫。单质硫不稳定，不能直接倒入水池。

#### 3.4 硫化氢废液的处理方法的优势

该处理方法，将硫化氢完全转变成无毒无害物质，可以作为普通实验室废液

排放。有效减少了对环境的污染，降低了实验室人员职业健康的风险。

使用检测剩余的次氯酸钠样品和廉价易得的氢氧化钠来处理废液，同时操作简单、处理时间，几乎不增加实验室的检测成本。

#### 4 结论

(1) 根据次氯酸钠溶液样品的有效氯含量，计算出去除 20 毫升次氯酸钠样品中所有次氯酸根所需当量的 30%过氧化氢用量，再准确加入定量过氧化氢，稀释定容至 500mL，用于游离碱含量、铁含量、重金属含量、砷含量的测定。可省去游离碱含量、铁含量、重金属含量、砷含量的测定步骤中均“滴加过氧化氢溶液至不含次氯酸根为止（不使淀粉-碘化钾试纸变蓝）”的繁琐且易引入负误差的步骤。改进的预处理方法的测定结果与国标方法测定结果完全一致。改进后的方法偏离国标极小，可以用做仲裁分析。

(2) 定量向测定完重金属的含硫化氢的废液中加入氢氧化钠溶液和次氯酸钠样品，将挥发性剧毒物质硫化氢完全转变成无毒无害物质。有效减少了对环境的污染，降低了实验室人员职业健康的风险。废液处理方法操作简便，试剂易得，处理成本极低。

#### 参考文献：

- [1]冯进祥. 次氯酸钠溶液中游离碱含量的测定[J]. 氯碱工业, 2004, (5):36-38.
- [2]孙伟. 次氯酸钠溶液中游离碱含量测定的改进[J]. 中国氯碱, 2008(10): 33-34.
- [3]孙艳丽. 次氯酸钠分析方法研究[J]. 中国氯碱, 2015(5): 28-30.
- [4]黎继群. 次氯酸钠溶液中铁含量分析方法的商榷[J]. 中国氯碱, 2000(7): 38-40.
- [5]王秋建. 硫化氢防护培训教材[M]: 北京: 中国石化出版社, 2009

作者简介：邬美晴（1982— ），女，本科，工程师，主要从事水质检测、水处理剂检测与评价工作。

E-mail: 243572789@qq.com

收稿日期：

## 通过实验室认可举措 提升水质检测机构能力与管理全过程

中山坦洲自来水有限公司 邹立强

**摘要：**水质检测工作对供水安全管理日益重要，本文主要介绍中山坦洲自来水有限公司水质检测中心通过实验室认可实施，规范实验室活动，提高管理水平，提升技术能力，保证了水质检测工作质量，也为确保坦洲镇生活饮用水的质量和安提供技术保障。

**关键词：**实验室认可、提升管理水平、提升技术能力

2018年1月26日，中山坦洲自来水有限公司水质检测中心通过中国合格评定国家认可委员会（CNAS）的评定，成为国家认可实验室，共取得化学和微生物检测领域（生活饮用水、地表水、水处理剂）中76项参数项目的CNAS认可。

获得认可，表明坦洲水司水质检测中心在硬件设施、管理水平和技术能力等方面均已达到国际认可准则要求，出具的相关检测报告允许使用CNAS认可标识、ILAC-MRA/CNAS标识，具有国际权威性和互认性。

在创建国家认可实验室过程中，水质检测中心建立质量管理文件体系和规范的管理组织，同时，通过质量监督、内部审核、管理评审等方式发现实验室活动各环节存在的问题，及时分析改进，采取措施整改，切实提升水质检测中心的管理与技术能力。

### 一、健全体制、规范管理，提升管理效能

建立科学健全的管理体系，是实验室有效开展工作的前提和保证。水质检测中心充分理解CNAS/CL01:2006《检测和校准实验室能力认可准则》的要求，编制质量管理体系文件由四个层次组成：《质量手册》、《程序文件》、《作业指导书》以及计划、记录等，其中有34份管理程序，24份管理作业书，还有大量质量与技术记录，内容涵盖CNAS/CL01:2006《检测和校准实验室能力认可准则》25个管理要素。

水质检测中心通过两年多运行与改进，确保从用户委托、样品的接收、样品处置、样品检测、原始记录到报告的编制，各阶段的工作都能够充分按照管理体系文件的要求严格受控并有序进行，对人、机、物、法、环、抽样、溯源、

报告等环节进行严格控制，使水质检测中心的管理效能得到全面提升。

## 二、加强培训，提升员工业务能力

为提高检验人员的理论和业务水平，水质检测中心经常组织全体人员集中学习和公开研讨，大家相互交流、启发，取得了较好的培训效果。

水质检测中心通过内部培训，及时将管理体系与要求向全体员工宣贯，使每一位员工都充分认识到检测报告的质量是实验室质量环上各个过程有效控制的结果，使员工自觉参与，主动参与实验室认可活动。

水质检测中心还制定外部培训计划，主要是国家认监委技术研究所、北京列伯实验室认可技术交流中心等组织的培训，如实验室认可内审员、不确定度、检测质量过程控制等培训。2017年度共委派8人次参加6项专题外部培训，培训计划完成率为100%，在职人员培训率为100%。

通过培训与交流，使员工业务能力得到提高，使检测工作更加规范，也提升员工的能力及自信心。

## 三、注重量值溯源，提升检测数据的可比性

水质检测中心注重检测项目的溯源，中心专门制定检测量值溯源程序，并严格执行。

根据CNAS-CL01-G002《测量结果的计量溯源性要求》，溯源方式有三：a) 具备能力的校准实验室提供的校准；b) 具备能力的标准物质生产者提供并声明计量溯源至SI的有证标准物质的标准值；c) SI单位的直接复现，并通过直接或间接与国家或国际标准比对来保证。

水质检测中心每年制定设备定期检定/校准计划，还规定用于检测的并对检测结果的准确性或有效性有显著影响的所有仪器设备，在投入使用之前必须进行检定/校准。为保证仪器设备溯源的有效性，中心对外部校准服务的有效性进行评估，选择通过CNAS认可的量值溯源机构。其次，中心要求计量检定机构出具的检定/校准证书应包含满足CNAS-CL01对量值溯源要求的信息。

	仪器名称	生产厂家	器具数量	备注
1	电热烘箱	Thermo Fisher	1	
2	酸度计	THERMO. USA	1	
3	紫外-可见分光光度计	北京莱伯泰科仪器有限公司	1	
4	浊度仪	HACH(美国)	2	
5	数字式电导率仪	THERMO. USA	1	
6	电子天平(赛多利斯)	赛多利斯科学仪器(北京)有限公司	2	
7	双道原子荧光光度计	北京吉天仪器有限公司	1	
8	气相色谱仪	Thermo	1	
9	原子吸收光度计	Thermo Fisher	1	
10	电热恒温水浴锅	上海一恒科学仪器有限公司	2	
11	隔水式培养箱	上海浦东跃欣科学仪器厂	2	
12	热空气消毒器	Thermo electron copporation	1	
13	卧式圆形压力蒸汽灭菌器	WS-280	1	
14	水银温度计	-	3	
15	电子滴定仪	BRAND	5	
16	移液枪	Thermo	11	
17	容量瓶		70	
18	移液管		1	
19	砝码		2	
20	压力表		12	
21	密度计		4	

另一方面,水质检测中心检测项目的赋值,校准曲线制作,及设备期间核查等实验室质量活动都采用有证标准物,确保所检参数的量值能溯源到国家计量中心。

#### 四、积极参加能力验证，提升技术能力

能力验证是利用实验室间比对来确定实验室能力的活动，一般有国际比对、实验室间比对等。水质检测中心充分认识到能力验证对提高实验室水平的重要性，每年积极参加北京中实国金国际实验室能力验证研究有限公司、环境保护部标准样品研究所、爱德士等能力验证机构举办的能力验证，2016、2017年这两年，共30多项次，其中26项参数取得了满意的结果，有6项参数结果有问题，水质检测中心对有问题项目进行有效整改。

2016年，参加法国SUEZ集团总部举办清洁水样国际间实验室比对测试，水质检测中心参加15项检测参数比对，其中铜、铁、硝酸盐、游离余氯等11项检测参数优异，Z总体平均值0.68，被SUEZ集团总部评为参考实验室。

通过参加能力验证及化实验室间比对，锻炼检验团队，促进水质检测中心提升技术能力。

#### 五、结语

获得国家认可实验室资格，并不是认可活动的终结，而是契机，是全面建设制度化、规范化水质检测中心的新起点，水质检测中心将一如既往坚持“公正、严谨、科学、及时、准确”的质量方针，积极改进，不断完善，提高检测能力，为安全供水保驾护航！

#### 参考文献：

- 1、《水质检验中心实验室认可及检验质量管理》，作者：杜俐，《净水技术》2009 28（5）。
- 2、《积极推进实验室管理体系认可，提高实验室管理水平》，作者陈伟、庞祥彬、赵衍芳，《科技风》2016年11月。