

几种水质现场快速检测方法的比较与优化

于立婷¹, 赵振华², 陶海强¹

(1. 河海大学大禹学院, 南京 210098; 2. 河海大学水文水资源与
水利工程科学国家重点实验室, 南京 210098)

摘要: 从准确性、经济性、便携性等角度出发, 对现有几种水质水样中氨氮、硝态氮的现场快速检测方法进行了对比与优化研究。结果表明: 哈希法测试精度相对较高且稳定, 但由于其检测成本高而影响其普及推广使用; 国产电子比色器法检测精度差, 但测试结果变化趋势与国标法一致, 可用于水样的初步筛选; 光度计法的检测精度较高, 且比哈希法更具便携性和经济性, 一定程度上可代替哈希法推广使用。需要指出的是, 在采用哈希法检测氨氮时, 需要结合实际考虑添加掩蔽剂, 而采用该法检测硝态氮时, 则不推荐添加掩蔽剂。

关键词: 水质检测; 氨氮; 硝态氮; 检测方法; 优化

中图分类号: X832 文献标识码: A 文章编号: 1671-1556(2013)03-0073-04

Comparison and Optimization Study of Several Methods of Field Rapid Detection for Water Quality

YU Li-ting¹, ZHAO Zhen-hua², TAO Hai-qiang¹

(1. College of Dayu, Hohai University, Nanjing 210098, China; 2. State Key Laboratory
of Hydrology-water Resources and Hydraulic Engineering, Hohai University, Nanjing 210098, China)

Abstract: This paper compares and optimizes several methods of field rapid detection for ammonia nitrogen and nitrate nitrogen in water and the results show that Hach test has the highest accuracy and stability, but its popularity and application are limited because of its detection cost. The test accuracy of domestic electronic colorimetric method is poor, but its changing trend for different water qualities is consistent with that of the international standard method, so it can be used for the preliminary screening of water samples. The test accuracy of spectrophotometer method in combination with domestic electronic colorimetric agents is good, and it is more economical and portable than Hach method, so it can take the place of Hach method to some extent. In addition, during the ammonia nitrogen inspection process with Hach method, it is needed to add some masking agents into the water samples according to the practice, but it is not recommended to add masking agent for the nitrate nitrogen test.

Key words: water quality detection; ammonia nitrogen; nitrate nitrogen; detection method; optimization

0 引言

受试验设备等条件的限制以及为了提高检测结果的准确度, 水质检测一般选择在实验室中进行, 但在突发性污染事件发生后以及非常态(如震后)条件下, 水质检测任务多、时间紧, 许多情况下不得不进行

水质的现场检测^[1,2]。水质现场快速检测能在最短的时间内提供准确的监测数据, 可为防范污染进一步扩散以及及时采取有效的应对措施提供科学依据。同时, 水质现场快速检测也具有实时、原位、快速等优点, 一定程度上可减少人为扰动和二次干扰的影响。目前国内外已推出了多种针对水质现场快速检测的

收稿日期: 2012-06-14 修回日期: 2013-04-06

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50839002); 国家水体污染控制与治理科技重大专项(2009ZX07317-007); 教育部浅水湖泊实验室开放基金项目(2007KJ003); 中央高校基本科研业务费专项基金项目(2009B17014); 河海大学 2011 年校级重点大学生创新训练计划项目(NJ2011017)

作者简介: 于立婷(1990—), 女, 本科生, 主要研究方向为水文与水资源学。E-mail: ylt1273096000@126.com

仪器和试剂^[3~7]。其中,美国哈希系列产品准确度高、数据获取速度快,但受经济性等因素的影响其应用受到限制^[8];而现有的国产快速检测产品以快速检测试剂盒和便携式分光光度计居多,具有携带方便、价格适中等特点,但大多存在检测结果精度不高的问题。鉴于此,本文从现场快速检测技术所需要解决的准确性、经济性、便携性出发,以南京市内外秦淮河 15 个典型断面水样作为检测对象,对几种水质氨氮及硝态氮的快速检测方法与传统实验室内国标方法进行了系统的对比和初步的优化研究。

1 试验材料与方法

1.1 试验材料

1.1.1 水样

2011 年 7 月,于南京市内外秦淮河选择 15 个典型断面进行了水样的采集。具体采样点位如下:①三汊河口外;②三汊河口内;③汉中门;④下浮桥;⑤文津桥;⑥赛虹桥;⑦凤台桥;⑧雨花桥;⑨玄武湖;⑩珍珠桥;⑪逸仙桥;⑫文正桥;⑬外秦淮河;⑭湿地公园;⑮运河。

以 2.5 L 水样采集器进行水样采集,现场采用便携式水质检测仪(上海三信仪表厂生产,型号 SX751)测定 DO(溶解氧)、pH 值、Eh 值、EC 值(电导率值)、温度和浊度。水样采集后现场加酸使 pH<2,固定后带回实验室,并在 24 h 内测定其基本理化指标。

1.1.2 仪器

试验仪器有:①DR2800 便携式分光光度计,美国哈希公司研制,具有独特的条形码自动识别、自动测定试剂空白、自动读取功能,内置 240 多种测试方法的应用程序^[9];②MR2003 型电子比色器,南京某公司研制,采用标准色阶法,被测管加入显色剂显色,并放入比色器中与标准比色管进行对比,目视比色判断水质参数;③紫外光分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司研制,型号为 UV-1201。

1.1.3 试剂

国标法所使用的试剂可参见《水和废水监测分析方法》(第四版)^[9]的相关规定;哈希仪器法(以下简称哈希法)所用的试剂有矿物质无极稳定剂(23766-26)、聚乙烯醇分散剂(23765-26)、Nitrate 试剂粉包(21061-69);MR2003 型电子比色器法(以下简称比色器法)所用的试剂有氨氮显色剂 1 号、2 号;电子比色器试剂+紫外光分光光度计法(以下简称光度计法)所用试剂同比色器法。

1.2 试验方法

由于在水样的采集过程中加入了硫酸,故试验

前添加 Ba(OH)₂,以屏蔽硫酸根干扰。对于氨氮的测定,420 nm 波长对应纳氏试剂法,697 nm 波长对应水杨酸法。

1.2.1 水质快速检测方法

(1) 哈希法:该法主要用于检测水样中的氨氮和硝态氮。①氨氮的检测:钠氏试剂法,量程 0.02~2.50 mg/L。具体检测方法是:量取 25 mL 样品,同时用量筒量取 25 mL 蒸馏水,作为空白;各滴加 5 滴矿物质无极稳定剂(23766-26),晃动几次混合均匀;再各滴加 4 滴聚乙烯醇分散剂(23765-26),晃动几次混合均匀,显色反应 5 min;将两种溶液分别注入到 10 mL 方形样品试管中,擦净试管外壁,将试管插到 DR2800 便携式分光光度计的试管固定架上,读数,其结果以 NH₃-N(mg/L)表示。②硝态氮的检测:铬还原法,量程 0.1~10.0 mg/L。具体检测方法是:量取 10 mL 样品,加入一包 Nitrate 试剂粉包(21061-69),摇晃,显色反应 1 min,期间不断用力摇晃样品池;显色反应 5 min 后测量硝态氮,另取一份 10 mL 样品为空白,将示数置零,换入加入试剂的试样,读数,其结果以 NO₃⁻-N(mg/L)表示。

(2) 比色器法:该法主要用于检测氨氮。具体检测方法是:量取 5 mL 样品,滴加 1 号显色剂 4 滴,再滴入 2 号显色剂 5 滴,摇晃至充分显色;静置 5 min,选取与显色剂相匹配的标准比色管组插入比色器中比色(量测范围为 0.2~1.2 mg/L,标准比色管标准值间隔为 0.2),读数,其结果以 NH₃-N(mg/L)表示。

(3) 光度计法:该法主要用于检测氨氮。具体检测方法是:利用电子比色器法所提供的试剂进行显色反应,通过紫外光分光光度计完成数据读取,即分别在 697 nm 及 420 nm 波长下读取数据,并通过外标法进行定量。

1.2.2 国标法检测

水质指标分析按照国家《水和废水监测分析方法》^[9]标准中的有关规定进行。其中,氨氮采用水杨酸分光光度计法测定;硝态氮采用酚二磺酸光度计法测定。

2 试验结果与讨论

2.1 研究区水样的理化指标分析

研究区各采样点水样的理化指标值见表 1。

由表 1 可见,不同采样点的水样理化指标空间差异较大:其中,文津桥水样 Eh 值相对于其他测点处于较强还原状态;各测点 pH 值变幅较小,属中性偏碱;运河 EC 值最高,可能与其位于污水处理厂下游、氮含量高、污染严重有关,玄武湖 EC 值最小,其水质

表 1 研究区各采样点水样的理化指标值
Table 1 Values of physical and chemical indexes of water samples in study area

采样点号	位置	Eh 值/ (mV)	pH 值	EC/ ($\mu\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$)	DO/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	温度/ ($^{\circ}\text{C}$)	浊度/ (NTU)
1	三汊河口外	244	7.8	352	4.49	29.2	39.5
2	三汊河口内	261	7.6	341	3.75	29.2	39.2
3	汉口中	248	7.3	454	1.58	29.3	49.4
4	下浮桥	282	7.2	432	2.23	29.7	13.4
5	文津桥	35	7.1	474	0.63	29.4	17.1
6	赛虹桥	78	7.3	598	0.24	28.8	54.9
7	凤台桥	237	7.2	440	1.82	28.8	24.0
8	雨花桥	268	7.2	437	1.69	28.9	23.6
9	玄武湖	245	7.6	276	4.34	29.2	45.6
10	珍珠桥	247	7.2	292	3.36	29.2	18.5
11	逸仙桥	270	7.2	345	1.42	28.9	17.6
12	文正桥	56	7.3	455	0.56	28.8	13.9
13	外秦淮河	228	7.4	420	2.45	29.6	5.09
14	湿地公园	233	7.4	414	2.3	29.5	15.3
15	运粮河	274	7.3	847	4.05	29	33.1

相对较好;各测点 DO 值相对偏差也较大,其中文津桥、文正桥地处秦淮河中段,是旅游点与居民区的集中地,厌氧状态较为严重;对于浊度指标,与水体中浮游植物和悬浮物有关,各测点之间差别较大^[10]。

2.2 水质快速检测法与国标法的比较

2.2.1 快速检测法与国标法对氨氮检测精度的对比

分别采用快速检测法与国标法对 15 个测点的水样进行了氨氮检测,其结果见图 1,快速检测法相对国际法氨氮检测结果的偏差值见表 2。

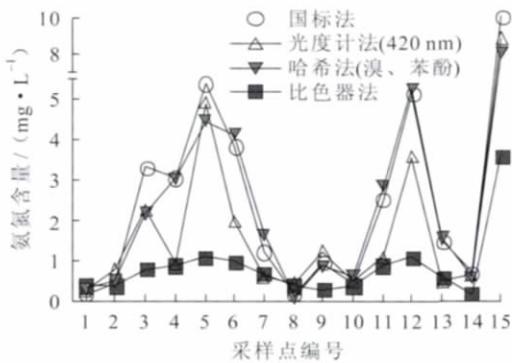


图 1 快速检测法与国标法对 15 个水样氨氮的检测结果

Fig. 1 Comparison of the ammonia detection results of 15 water samples between rapid detection methods and national standard method

表 2 快速检测法相对国标法氨氮检测结果的偏差值(样本总数为 15)

Table 2 Deviation of the results of rapid detection methods and national standard method for ammonia (the total number is 15)

快速检测方法	平均偏差值	偏差值方差
比色器法	0.616 4	0.087 8
光度计法	0.448 6	0.102 1
哈希法	0.202 3	0.033 5

由图 1 和表 2 可以看出:针对水样中氨氮的检测,比色器法测试结果误差较大,平均偏差值达 0.616 4,但不同采样点的相对变化趋势与国标法一致且结果稳定性较好;光度计法平均偏差值为 0.448 6,与国标法响应度和一致性良好;哈希法平均偏差值为 0.202 3,偏差值方差为 0.033 5,准确度最高且稳定性最好。

2.2.2 哈希法与国标法对硝态氮检测精度的对比

分别采用哈希快速检测方法与国标法对 15 个测点的水样进行了硝态氮检测,其结果见图 2,哈希法相对国标法硝态氮检测结果的偏差值见表 3。

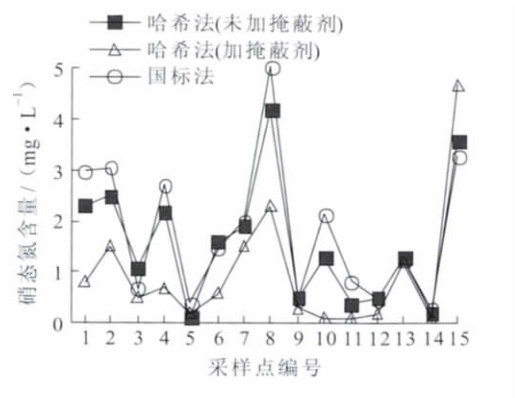


图 2 哈希法与国际法对 15 个水样硝态氮的检测结果

Fig. 2 Comparison of the nitrate detection results of 15 water samples between Hach method and national standard method

表 3 哈希法相对国标法硝态氮检测结果的偏差值

Table 3 Deviation of the results of rapid detection methods and national standard method for nitrate (the total number is 15)

检测方法	平均偏差值	偏差值方差
哈希法(未加掩蔽剂)	0.229 264	0.048 201
哈希法(加掩蔽剂)	0.504 66	0.067 802

由图 2 和表 3 可以看出,掩蔽剂的添加在一定程度上导致哈希法对硝态氮的检测结果准确度降低,说明掩蔽剂的加入会对测试结果产生干扰。

2.3 氨氮快速检测方法的优化

2.3.1 哈希法的优化

采用哈希法检测水样中氨氮含量时,不添加掩蔽剂将会严重影响最终的测试结果,干扰可能来自水样保存时添加的硫酸根离子、亚硫酸根离子以及水中原有的其他一些干扰离子,故加入掩蔽剂溴、苯酚和 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 后在 420 nm 波长下测试,可显著提高其测试的准确度,见表 4。

表 4 哈希法氨氮检测优化结果(mg/L)

Table 4 Optimization results of Hach method for ammonia detection

地点	国标法	哈希法 (697 nm)	哈希法 (420 nm)	哈希法 (加掩蔽剂)
玄武湖	0.975	0.117	0.524	0.88
逸仙桥	2.536	0.365	1.051	2.86
雨花桥	0.195	0.362	0.832	0.1
湿地公园	0.715	0.056	0.266	0.61

2.3.2 光度计法的优化

根据光度计法的原理,利用电子比色器法所提供的试剂进行显色反应后,分别在 420 nm 和 697 nm 两个波长下进行数据的读取。其中,697 nm 波长的标线近似水平直线,无法满足测试要求而被排除;而 420 nm 波长下的检测结果偏差则在可接受范围内,说明电子比色器法所设计的试剂采用的是纳氏试剂法,故其在 420 nm 波长下的检测准确度较高,可在实际应用中推广^[11]。

2.4 试验结果与讨论

通过对几种水质现场快速检测方法的对比与优化,可以看出:

(1) 对于水样氨氮检测的准确度而言,与国标法相比,快速检测方法中的哈希法最优,既保证了现场检测的时效性和快速性,又避免了水样带回实验室过程中产生的误差,一定程度上可提高结果的准确性;但在检测时需要添加掩蔽剂排除如硫酸根、亚硫酸根等离子的干扰^[12],同时哈希仪器及试剂成本是国内快速检测方法的数十倍,造价昂贵,不利于普及使用,氨氮的几种快速检测方法的比较见表 5。

表 5 氨氮的几种快速检测方法比较

Table 5 Comparison of several rapid detection methods for ammonia

检测方法	准确性		检测成本		单个试样 检测用时/ (min)	检测范围/ (mg·L ⁻¹)
	平均 偏差值	排序	设备	试剂 (单个试样)		
比色器法	0.616 4	3	230 元	<1 元	8	0.2~1.2
光度计法	0.448 6	2	1~3 万元	<1 元	14	由标线决定
哈希法	0.202 3	1	6~10 万元	10~30 元	10	0.02~2.50

注:①光度计法的检测范围由标线决定,本试验中所取标线范围为 0~10 mg/L;②电子比色器试剂价格为 5 元/瓶,每瓶总量 15 mL,检测时一个试样试剂用量为 4 或 5 滴。

(2) 比色器法由于是目视读数比色,结果误差较大,平均偏差值达 0.616 4;但该方法对不同点位水样的检测结果变化趋势与国标法一致,且其携带极为方便,检测效率也最高,故可作为快速检测的半定量方法,对不同河段水样的污染严重情况进行初步的排列与筛选,以减少后续精确测量的工作量。

(3) 由于比色器法通过目视比色判断数据大小存在明显的主观性和随机性,因此为了克服该缺陷,设计

了光度计法,该法利用电子比色法试剂显色,采用分光光度计在 420 nm 波长下比色,改进了数据读取环节,使检测结果偏差降至 0.448 6,一定范围内可代替哈希法。此外,相比哈希法而言,该法具有携带方便、利于多地点的水样检测的优点,且可大大降低检测成本。

3 结论与建议

对于水样中氨氮的现场快速检测方法,就准确度而言,推荐使用哈希法;如果考虑检测成本及准确度,则推荐使用光度计法。对于水样中硝态氮的现场快速检测方法,则推荐使用哈希法(不加掩蔽剂)。但值得注意的是,在现场实际测试时,应充分根据测试经验确定是否添加掩蔽剂以及掩蔽剂的添加量,并要考虑 pH 值、溶解氧、氧化还原电位等水样理化指标对测试结果准确度的影响^[13,14]。

参考文献:

- [1] 苏慧,周红,赖先志.水质快速检测方法与国标法在水质检测中的应用比较[J].中国卫生检验杂志,2011,21(5):1123-1126.
 - [2] 冯苍旭,张磊,赵学亮,等.多参数水质快速检测系列仪器研制[A].2008年度中国地质科技新进展和地质找矿新成果资料汇编[C].北京:中国地质学会,2008:74.
 - [3] 李树华,白莉,刘松彦,等.水质分析快速测试方法的研究与技术看新[A].2010中国环境科学学会学术年会论文集(第二卷)[C].北京:中国环境科学学会,2010:2050-2053.
 - [4] 李主恩,范元成,涂诗乐,等.水质现场理化快速检验方法的研究[J].实用预防医学,1995,2(2):116-118.
 - [5] 陈渝阳.基于 ARM 技术的多参数水质快速检测装置[N].中国:发明专利,CN101608998,2009-12-23
 - [6] 王胜智,张平,谢思桃.试纸法及其在水质检测领域的应用研究[J].给水排水,2008,34(S2):216-220.
 - [7] 张磊,任妹娟,史云,等.便携式多参数水质分析仪研制[J].安徽农业科学,2009,37(11):5324-5326.
 - [8] 黄东,杨丽春,王春霞.哈希“移动实验室”仪器检测对比试验[J].治淮,2009,(12):47-48.
 - [9] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法(第四版)[M].北京:中国环境科学出版社,2006:277-283.
 - [10] 石晓丹,阮晓红,邢雅囡,等.苏州平原河网区浅水湖泊冬季浮游植物群落与环境因子的典范对应分析[J].环境科学,2008,29(11):3000-3008.
 - [11] 谢勤美,虞精明.纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮能力验证的体会[J].中国卫生检验杂志,2010,20(7):1816-1818.
 - [12] 陈惠琴,张亚平.提高生活饮用水氨氮检测质量的探讨[J].预防医学文献信息,2002,8(2):192-193.
 - [13] 赵育红,王爱华,潘永丽.水质氨氮测定中出现浑浊的沉淀法处理[J].中国城乡企业卫生,2005,(1):12-12.
 - [14] 龚丽华,韩林伯.提高水质检测结果准确性的探讨[J].热力发电,2009,38(8):52-54.
- 通讯作者:赵振华(1973—),男,副教授,主要从事污染物迁移转化与控制方面的研究。E-mail:zzh4000@126.com