

进口与国产设备对水质 NH_4^+ 和 NO_3^- 监测效果分析

沈仕洲^{1,2}, 张克强^{1,2}, 王淑茹², 杨子龙², 王凤^{1,2*}

(1. 农业部环境保护科研监测所, 天津 300191;

2. 农业部大理农业环境科学观测实验站, 云南 大理 671004)

摘要:通过对国产和进口 NH_4^+ 、 NO_3^- 检测探头技术性能指标的测试,分析国产和进口水质 NH_4^+ 和 NO_3^- 监测设备技术性能,确定其适应范围。比较两种仪器对单一纯溶液、复合溶液,以及多种实际水样的准确性和稳定性测试结果,得知两种仪器测定标准溶液及实际水样中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的标准值、实测值都具有较好的一致性,测量结果稳定性较好。国产仪器在 $\geq 500 \text{ mg/L}$ 的 NO_3^- 条件下误差较大,需稀释后测定,在其他常规质量浓度范围内完全可代替进口仪器,两种仪器均可用于不同环境水体的水质监测。

关键词: NH_4^+ ; NO_3^- ; 监测设备; 水质分析

中图分类号: X853

文献标志码: B

文章编号: 1006-2009(2019)02-0069-03

Research on Imported and Domestic Equipments for NH_4^+ and NO_3^- Monitoring in Water

SHEN Shi-zhou^{1,2}, ZHANG Ke-qiang^{1,2}, WANG Shu-ru², YANG Zi-long², WANG Feng^{1,2*}

(1. Agro-Environmental Protection Institute, Ministry of Agriculture, Tianjin 300191, China;

2. Scientific Observing and Experimental Station of Dali, Ministry of Agriculture, Dali, Yunnan 671004, China)

Abstract: The technical functions of domestic and imported NH_4^+ / NO_3^- monitoring equipments and their adapting scope were developed by testing the technical performance indexes of NH_4^+ / NO_3^- detection probe. Comparing the accuracy and stability of the two equipments in applying to single standard solution, multi-standard solution and practical samples, the results were consistent and stable. Domestic equipment had relatively large relative deviation when $\text{NO}_3^- \geq 500 \text{ mg/L}$, dilution was needed before measuring, while in conventional mass concentration range, it could replace imported equipment. Both equipments could be applied to different water environment.

Key words: NH_4^+ ; NO_3^- ; Monitoring equipment; Water quality

铵态氮(NH_4^+)和硝态氮(NO_3^-)是我国环境水质监测中的重要指标^[1-5]。目前针对水中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的监测多采用人工采样实验室分析的方法^[6],该方法具有一定局限性,受采样时间、取样间隔、分析时间、样品保存方式等限制而不能实现连续监测^[7-8],最终只能得到某个时刻的测定值,无法反映样品的真实值^[9]。引进德国 SEBA 公司的水质在线监测设备可实现水质的实时监测,并将结果通过网络实时传输到终端。国产雷磁也有类似实验室水质 NH_4^+ 和 NO_3^- 测试电极探头,为了解

进口和国产监测探头技术性能指标,分别对 NH_4^+ 和 NO_3^- 单一纯溶液、混合溶液,以及实际水样做试验比对,考察两种仪器的准确性和稳定性。

收稿日期:2018-02-22;修订日期:2019-01-06

基金项目:农业部“九四八”基金资助项目(2014-S4);中央级公益性科研院所基本科研业务费专项基金资助项目(22060302008033)

作者简介:沈仕洲(1990—),男,云南临沧人,助理研究员,在读博士,主要从事农业面源污染监测与防治工作。

*通信作者:王凤 E-mail: wangfeng_530@163.com

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

国产仪器:雷磁生产(仅用于实验室速测), NO_3^- 电极型号为 PNO₃-1-01, NH_4^+ 电极型号为 Best Lab 972122。进口仪器:SEBA 生产(可用于实验室速测,也可安放在野外实时监测), NO_3^- 电极型号为 SN4356, NH_4^+ 电极型号为 SN4356。

单一纯溶液、复合溶液的 NH_4^+ 和 NO_3^- 均由 NH_4Cl 和 KNO_3 配制而成,质量浓度梯度均为 0.500 mg/L、1.00 mg/L、5.00 mg/L、15.0 mg/L、50.0 mg/L、100 mg/L、200 mg/L、500 mg/L、1 000 mg/L。实际水样采自农业部大理农业环境科学观测实验站内。

1.2 测试方法

SEBA 仪器和雷磁仪器测试均为电极法,参考《水和废水监测分析方法》(第四版)中的国标法, NH_4^+ 测定采用纳氏试剂比色法, NO_3^- 测定采用双波长比色法。数据运用 SPSS 20.0 统计分析。

2 结果与分析

2.1 仪器在测定单一溶液时的技术性能

用上述两种仪器分别测定 KNO_3 纯溶液(0.500 mg/L ~ 1 000 mg/L),结果表明,在单一 NO_3^- 纯溶液中,随着溶液质量浓度的增加,雷磁仪器测定误差增大,且随着溶液质量浓度增加低估程度越大。SEBA 仪器的平均相对误差为 10.88%,在 0.500 mg/L ~ 5.00 mg/L 范围内误差较大,该范围内平均相对误差为 -58.81%,低估了实际值;在 15.0 mg/L ~ 1 000 mg/L 范围内准确性较好,平均相对误差为 13.09%。雷磁仪器平均相对误差为 7.9%,0.5 mg/L ~ 200 mg/L 低质量浓度范围内准确性较好,平均相对误差为 4.25%,略高于实际值;在高质量浓度范围(500 mg/L ~ 1 000 mg/L)内准确性较差,平均相对误差 -50.40%,低估了实际值。

SEBA 仪器和雷磁仪器的 RSD 分别为 2.79%、5.58%,说明都具有较好的稳定性,SEBA 仪器的稳定性总体优于雷磁仪器。SEBA 仪器在 1.00 mg/L ~ 5.00 mg/L 低质量浓度溶液中稳定性相对较差,雷磁仪器在 < 5.00 mg/L 的低质量浓度溶液中稳定性相对较差。两种仪器测定 15.0 mg/L ~ 1.00 g/L 高质量浓度溶液的稳定性都相对较好。

用上述两种仪器与标准方法分别测定 NH_4Cl 纯溶液,结果表明,在单一 NH_4^+ 纯溶液中,两种仪器测定值与标准方法测定的结果吻合度均较高。SEBA 仪器平均相对误差 -7.21%,在 0.500 mg/L 低质量浓度范围内的准确性较低,平均相对误差为 -60.41%,严重低估了实际值;在 1.00 mg/L ~ 1 000 mg/L 范围内的准确性较高,平均相对误差为 -0.56%。雷磁仪器平均相对误差为 3.85%,变化特征与 SEBA 仪器相似,在 0.500 mg/L ~ 1.00 mg/L 低质量浓度范围内准确性较低,平均相对误差为 15.7%;在 5.00 mg/L ~ 1 000 mg/L 高质量浓度范围内准确性较高,平均相对误差为 0.56%。

SEBA 仪器的 RSD 为 0.39%,雷磁仪器的 RSD 为 0.10%,都具有较好的稳定性。雷磁仪器的稳定性总体优于 SEBA 仪器,且两种仪器均在 < 1.00 mg/L 低质量浓度范围内稳定性较差,在 5.00 mg/L ~ 1 000 mg/L 高质量浓度范围内稳定性较好。

2.2 仪器在测定复合溶液时的技术性能

用上述两种仪器与标准方法分别测定 KNO_3 和 NH_4Cl 复合溶液中 NO_3^- ,结果表明,随着 NO_3^- 质量浓度的增加,雷磁仪器测定值低估增大,且低估程度越来越大。SEBA 仪器平均相对误差 15.03%,在 0.500 mg/L ~ 5.00 mg/L 低质量浓度范围内准确性较低,平均相对误差为 51.45%,严重高估了实际值;在 15.0 mg/L ~ 1 000 mg/L 高质量浓度范围内准确性较好,平均相对误差为 -3.18%。雷磁仪器相对误差为 31.37%,除测定 200 mg/L 外,相对误差均高于 20%,准确性较低;当溶液质量浓度低于 200 mg/L 时高估了实际值,当溶液质量浓度高于 200 mg/L 时低估了实际值。

SEBA 仪器的 RSD 为 1.38%,雷磁仪器的 RSD 为 2.74%,都具有较好的稳定性,SEBA 仪器的稳定性总体优于雷磁仪器。SEBA 仪器在 1.00 mg/L ~ 15.0 mg/L 范围内稳定性较差,在其他质量浓度范围内稳定性较好;雷磁仪器在 0.500 mg/L ~ 200 mg/L 范围内稳定性较差,在 500 mg/L ~ 1 000 mg/L 范围内稳定性较好。

用上述两种仪器与标准方法分别测定 KNO_3 和 NH_4Cl 复合溶液中 NH_4^+ ,结果表明, NH_4^+ 测定值与标准方法测定的结果吻合较好,仅在 1 000 mg/L 高质量浓度 NH_4^+ 条件下,SEBA 仪器测定值低估于实际值。SEBA 仪器平均相对误差

-0.34%, 雷磁仪器相对误差为 6.52%, 两种仪器相对误差在所有测定质量浓度下都较为平均。

SEBA 仪器的 RSD 为 0.68%, 雷磁仪器的 RSD 为 0.17%, 都具有较好的稳定性, 而雷磁仪器的稳定性总体优于 SEBA 仪器。

2.3 仪器在测定实际水样时的技术性能

用上述两种仪器和标准方法测定 10 个水样中

的 NO_3^- 和 NH_4^+ , 结果见表 1。由表 1 可知, NO_3^- 在 1.00 mg/L ~ 20.0 mg/L 范围内, SEBA 仪器和雷磁仪器均能够反映相应的质量浓度变化趋势。两种设备都是在高质量浓度范围内误差较大。SEBA 仪器的 RSD 为 1.97%, 雷磁仪器的 RSD 为 2.73%, 都具有较好的稳定性, SEBA 仪器的稳定性总体优于国产雷磁仪器。

表 1 实际水样中 NO_3^- 和 NH_4^+ 的两种仪器测定结果比对

仪器名称	测定参数	自来水	饮用地下水	牛场地下水	灌溉沟水	污水沟水	池塘水	田面水	生活污水	牛场废水	猪场废水
SEBA	NO_3^- 相对误差	-16.32	-74.91	-40.48	-11.59	-22.95	-34.98	-4.80	-45.06	-19.48	94.73
	NO_3^- RSD	2.47	1.48	1.22	2.49	3.78	2.29	2.07	0.30	2.65	0.99
	NH_4^+ 相对误差	56.81	-59.32	-52.39	28.70	-11.84	46.29	-24.58	-4.83	-3.86	-4.77
	NH_4^+ RSD	0.32	0.33	0.78	2.44	0.98	0.39	1.76	0.37	0.56	0.45
雷磁	NO_3^- 相对误差	69.62	-52.07	-12.66	65.55	12.18	16.57	28.72	-21.95	-40.91	154.08
	NO_3^- RSD	2.30	2.30	1.32	2.30	2.30	4.74	3.50	2.30	2.68	3.54
	NH_4^+ 相对误差	253.30	-54.33	-40.46	-31.19	-30.96	16.21	36.35	-3.72	-7.17	-1.77
	NH_4^+ RSD	0.02	0.19	0.68	0.04	2.04	0.20	0.16	0.24	0.45	0.34

由表 1 可知, NH_4^+ 在 0 mg/L ~ 1 000 mg/L 范围内, SEBA 仪器和雷磁仪器均能够很好地反映质量浓度变化趋势。两种设备都是在低质量浓度范围内误差较大, 高质量浓度范围内准确性较好。SEBA 仪器的 RSD 为 0.84%, 雷磁仪器的 RSD 为 0.44%, 都具有较好的稳定性, 雷磁仪器的稳定性总体优于 SEBA 仪器。

3 结语

用进口 SEBA 仪器与国产雷磁仪器测定单一溶液、复合溶液和实际水样中 NH_4^+ 和 NO_3^- , 获得大量数据, 测试过程基本涵盖自然条件下水样 NH_4^+ 和 NO_3^- 的质量浓度范围, 具有广泛的代表性。结果表明, 国产和进口仪器测定结果稳定性较好, 测量值与标准值间具有一致性, 有相关性和可比性。国产仪器在 ≥ 500 mg/L 的 NO_3^- 条件下误差较大, 需稀释后测定, 在其他常规质量浓度范围内完全可代替进口仪器, 两种仪器均可用于不同环境水体的水质监测中。两种仪器相比主要差异在于仪器中的探头, 国产仪器探头稳定性相对较差, 适用浓度范围也较小, 需要进一步改进。与进口仪

器相比, 国产仪器缺乏校准环节, 准确率自然有所下降。为了保证准确率, 雷磁仪器应增加定期校准环节。

[参考文献]

- [1] 王楠, 毛亮, 黄海波, 等. 上海都市农业村域地表水非点源氮素的时空分异特征[J]. 环境科学, 2012, 33(3): 802-809.
- [2] 陶伟. 地表水中氨氮监测的质量控制[J]. 城市地理, 2014(20): 302.
- [3] 陈家军, 杨卫国, 尹涓, 等. 水质在线监测系统及其应用[J]. 现代仪器与医疗, 2007, 13(6): 62-67.
- [4] 全为民, 严力蛟. 农业面源污染对水体富营养化的影响及其防治措施[J]. 生态学报, 2002, 22(3): 291-299.
- [5] 黄杰华, 侯化明, 梁鸿, 等. HACH 氨氮水质自动监测分析仪进口试剂国产化配方研究[J]. 环境监测管理与技术, 2017, 29(4): 69-71.
- [6] 陈亮. 地表水中氨氮监测的质量控制[J]. 现代农业科技, 2006(17): 218.
- [7] 洪正庵, 徐立红, 刘方. 在线自动监测与手工分析地表水总氮的可比性研究[J]. 中国环境监测, 2007, 23(6): 18-20.
- [8] 王伯光, 吴嘉, 刘慧璇, 等. 水质总磷总氮在线自动监测技术的研究[J]. 环境科学与技术, 2008, 31(3): 59-63.
- [9] 张江龙. 浅析水质自动监测站水样的比对误差来源[J]. 环境监测管理与技术, 2005, 17(6): 44.