

河口水质营养盐的自动监测影响因素研究

江伟武, 雷恒毅, 鲍若峪, 吴超羽
(中山大学地球与环境科学学院, 广东 广州 510275)

摘 要: 利用国内首台营养盐连续监测分析仪对光波长、显色时间、样品盐度、显色剂储存时间、测定过程的气泡等影响因素进行分析, 自动分析时这些因素可被控制使结果稳定. 将测定结果与国家标准方法作比较, 表明能较好吻合.

关键词: 营养盐; 自动监测; 影响因素

中图分类号: X832 **文献标识码:** A **文章编号:** 0529-6579 (2001) 02-0128-03

改革开放以来, 广东的经济发展迅速, 但环境污染也有日益加重的趋势, 受工业、农业排水及水产养殖投饵的影响, 水域营养盐大量增加, 近年广东沿岸海域从粤东到粤西已多次出现赤潮, 赤潮产生的毒素会破坏水生生态环境及水产品大量死亡, 1998 年 4—5 月的赤潮即造成粤港两地水产直接经济损失 3.8 亿元. 为预防赤潮及其他污染物的危害, 美国及欧洲均已建立了近海环境自动监测系统. 珠江有 8 大出口, 地处深圳、东莞、广州、中山、珠海等广东经济最发达地区及香港、澳门特别行政区, 水质的好坏与当地经济的发展息息相关, 而江河出海口处于淡水及海水交界处, 是物质交换的主要场所, 对其进行连续自动监测是做好环境保护的必要措施.

为研制一个完整的河口和近海环境自动监测范本, 本课题已成功研制成国内首台营养盐连续监测分析仪, 该仪器符合国外对营养盐监测的系统^[1,2], 而其测定过程的影响因素及可靠性对整个自动监测范本至关重要, 本文对其在实际监测点上应用过程的一些影响因素进行了探讨.

1 监测方法

由四川大学采用自动参比流动分析法研制成适合于实验室使用的营养盐自动分析仪^[3], 经本课题组研制改造成适合于岸基现场测试的地面水 (海水或淡水) 营养盐自动分析仪, 经 863—818 验收小组评定为国内第一台地面水 (海水或淡水) 营养盐自动分析仪.

磷酸盐: 将乙基紫、OP 乳化剂及钼酸铵配成显色剂, 将样品 (或系列标准溶液) 和显色剂分别定量进样后混合均匀, 经定时 (3 min) 反

应显色后于 440 nm 处测吸光度 A , 由计算机处理后储存或传送结果. 检测下限为 0.015 mg/L, 检测上限为 0.60 mg/L, 与国家标准方法 GB 11893—89 基本一致. 若水样浓度低于 0.015 mg/L, 可加标测定.

亚硝酸盐氮: 将对胺基苯磺酰胺和 N-(1-萘基) 乙二胺盐酸盐配成显色剂, 将样品 (或系列标准溶液) 和显色剂分别定量进样后混合均匀, 经定时 (3 min) 反应显色后于 530 nm 处测吸光度, 由计算机处理后储存或传送结果. 检测下限为 0.003 mg/L, 检测上限为 0.20 mg/L, 与国家标准方法 GB 7493—87 一致.

2 各种影响因素分析

2.1 光波长的影响 本仪器采用固定波长的滤光片, 为选择滤光片的波长, 故要作不同光波长对测定的影响, 结果见表 1.

由表 1 看出, 测磷时在入射光 400 ~ 480 nm 的范围内, 显色剂本身的吸光度很小, 标准液显色后的吸光度较稳定, 在 440 nm 时较大, 故后面的实验选择在 440 nm 的波长.

测氮时本方法及国标方法均不在吸收最高峰上, 但吸光度相差不大, 对最终结果无不良影响.

2.2 盐度的影响 江河出海口处于淡水及海水交界处, 其含盐量受河水流量及潮汐的影响, 处于不断变化之中, 因此, 需要知道含盐量对测定的影响, 结果见表 2. 结果表明含盐量在 20% 以下对结果影响小于 2%, 在 25% 以上, 测磷稍为出现负偏差, 测氮稍为出现正偏差. 故当监测点含盐量大于 25% 时, 应在作标准曲线时加入相

* 基金项目: 国家 863 高技术资助项目 (818—09—01)

收稿日期: 2000-07-11; 作者简介: 江伟武 (1962—), 男, 讲师.

应的 NaCl 以补偿含盐引起的误差.

2.3 气泡的影响 在自动进样过程中, 有时会
产生小气泡, 如果在比色池中滞留及积累增大,
会影响测定的稳定性及结果的准确性, 严重时无
法自动测量, 故采用将显色剂真空脱气及在管路
中加装玻璃泡滴液器防止气泡进入管路, 效果良
好.

2.4 显色剂储存时间的影响 由于采用自动监
测, 要求显色剂有一定的稳定性, 而多数磷的监
测方法显色剂储存时间很短, 故显色剂有较长的

储存时间很重要, 将储存不同时间的显色剂在相
同条件下测定比较 (表 3). 表 3 结果表明, 显
色剂在室温 (20~30 ℃) 于棕色瓶中储存 10~
14 d, 对测定结果无影响. 此储存时间能适合于
自动监测.

2.5 显色时间的影响 本方法采用自动进样,
样品与显色剂混合后到测定吸光度时的显色时间
由进样速度控制, 通常比标准方法短, 因此, 需
要知道最短必需显色时间 (表 4).

表 1 光波长对吸光度的影响
Tab 1 Effect of light wavelength on luminosity absorption

项目	λ/ nm						
	400	420	430	440	450	460	480
PO ₄ ³⁻ 显色剂空白 A	0.004	0.005	0.005	0.005	0.005	0.004	0.004
PO ₄ ³⁻ 标准液显色 A	0.111	0.122	0.129	0.132	0.128	0.120	0.114

项目	λ/ nm						
	500	510	520	530	540	550	560
NO ₂ ⁻ 标准液显色 A	0.079	0.109	0.120	0.142	0.154	0.156	0.141

表 2 盐度对吸光度的影响
Tab 2 Effect of salinity on luminosity absorption

项目 含盐量/ ‰	PO ₄ ³⁻							NO ₂ ⁻						
	0.0	5.0	10	15	20	25	30	0.0	5.0	10	15	20	25	30
A	0.132	0.133	0.130	0.134	0.131	0.128	0.125	0.142	0.140	0.143	0.141	0.144	0.146	0.146
相对误差/ ‰	0	0.8	-1.5	1.5	-0.8	-3.0	-5.3	0	-1.4	0.7	-0.7	1.4	2.8	2.8

表 3 储存时间对吸光度的影响
Tab 3 Effect of reagent storage time on luminosity absorption

项目	储存时间/d							
	0	2	4	6	8	10	12	14
A(PO ₄ ³⁻)	0.132	0.133	0.130	0.132	0.130	0.128		
A(NO ₂ ⁻)	0.142	0.143	0.142	0.140	0.143	0.140	0.141	0.139

表 4 显色时间对吸光度的影响
Tab 4 Effect of colour-showing time on luminosity absorption

项目	显色时间/ min													
	0.5	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20
A(PO ₄ ³⁻)	0.048	0.078	0.095	0.105	0.113	0.120	0.124	0.126	0.129	0.130	0.131	0.131	0.132	0.132
A(NO ₂ ⁻)	0.054	0.085	0.107	0.118	0.125	0.130	0.134	0.137	0.139	0.140	0.141	0.142	0.142	0.142

结果表明, 2 min 以内吸光度上升较快, 2
min 后吸光度上升稳定 (2 min 时每 6 s 吸光度上
升 1%), 10 min 后吸光度基本保持不变. 自动

监测仪监测时, 样品与显色剂在反应圈中反应时
间 2~5 min, 由进样速度控制, 仪器采用由计算
机控制的蠕动泵进样, 进样速度误差小于 3%,

则反应时间误差小于 3%，由此引起的吸光度误差小于 0.6%。

3 与国家标准方法的比较

仪器安装于珠江横门出口横门水文站处，该处属简易室内环境，位于江面上，仪器由计算机

控制经管道自动采样。我们于 2000 年 11 月对江水水样进行现场测定及加标测定，同时采用国家标准方法 GB 11893—89 及 GB 7493—87 进行比较，结果见表 5。

表 5 现场测试结果及与国标法比较

Tah 5 Comparison of measured results by automtated nutrient analyzer and standard method

mg/ L

日期	11-14		11-15		11-16		11-17		11-21		11-22		11-23		11-24	
测定项目	PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻		PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻		PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻		PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻		PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻		PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻		PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻		PO ₄ ³⁻ NO ₂ ⁻	
本方法测定	0.042	0.032	0.045	0.028	0.038	0.026	0.041	0.033	0.035	0.032	0.048	0.029	0.050	0.031	0.043	0.035
加标量	0.040	0.030	0.040	0.030	0.040	0.030	0.040	0.030	0.040	0.030	0.040	0.030	0.040	0.030	0.040	0.030
加标后测定	0.083	0.062	0.082	0.057	0.076	0.055	0.084	0.062	0.076	0.063	0.086	0.060	0.088	0.060	0.085	0.036
回收率/%	103	101	93	97	95	98	107	97	103	102	95	104	95	98	105	102
国标法测定	0.044	0.033	0.041	0.027	0.039	0.026	0.045	0.033	0.036	0.033	0.045	0.027	0.050	0.030	0.042	0.027

结果表明，测磷时本方法加标回收率在国家标准方法 GB 11893—89 加标回收率 90%~105% 的范围，与国家标准方法比较相对标准偏差为 4.7%，在国家标准方法规定相对标准偏差小于 13% 的范围，与国家标准方法较好吻合，表明本方法是可靠的。

测氮时本方法加标回收率在国家标准方法 GB 7493—87 加标回收率 96%~104% 的范围，与国家标准方法比较相对标准偏差为 3.7%，在国家标准方法规定相对标准偏差小于 9.3% 的范围，与国家标准方法较好吻合，表明本方法是可靠的。

4 结论

(1) 光波长、显色时间、样品盐度、显色剂储

存时间、测定过程的气泡等影响因素在自动分析时可被控制，使结果稳定。

(2) 将测定结果作加标分析与国家标准方法作比较，表明结果可靠。

参考文献：

[1] CHAURASIA A, VERMA K K. Flow injection analysis of submatratel[J] . Talanta, 1994, 41(8) : 1275.
[2] Anatol K, EWA G. Flow injection analysis of nutritiove salt[J] . Anal Acta, 1995, 302: 283.
[3] 四川大学. 营养盐自动分析仪[P] . 中国专利: ZL00222113. 6. 2000.

Factors Affecting Automatic Monitoring of Nutrient in River Mouth Water

JIANg Wei-wu, LEI Heng-yi, BAO Ruo-yu, WU Chao-yu

(School of Earth and Environment Science, Zhongshan University, Guangzhou 510275, China)

Abstract: Factors affecting the continuous automatic measurement of nutrients with an automated analyzer are analysed. The results show that spectro wavelength, react time, salinity of sample, storage time of reagent are major factors. By properly controlling these factors, the analytical results could be stable and agree well with the data measured with standard methods.

Keywords: affecting factor; automatic monitoring; nutrient