

水质检验中监测的质量控制方法

谈剑宏¹ 杨 惠² 杨文晶³

(江苏省水文水资源勘测局苏州分局, 江苏 苏州 215011)

【摘 要】 水质监测不仅是为了保证环境卫生,同时也是为了保证居民安全用水。在实际工作的开展过程中,水质检验质量会受到多方面因素的控制,导致监测的准确率不高。本文重点通过仪器参数的控制、仪器准确度测试、仪器精密度测试等方面对水质检验中监测质量的控制进行探讨。

【关键词】 水质检验; 监测; 质量控制

中图分类号: TV213.4

文献标志码: A

文章编号: 2096-0131(2017)03-0029-04

Quality control method of monitoring in water quality inspection

TAN Jianhong¹, YANG Hui², YANG Wenjing³

(Jiangsu Hydrology and Water Resources Survey Bureau Suzhou Branch, Suzhou 215011, China)

Abstract: Water quality monitoring not only aims at ensuring environmental health, but also can ensure safe water consumption of residents. Water inspection quality is controlled by factors in many aspects during actual work, thereby leading to low monitoring accuracy. In the paper, the monitoring quality control in water quality inspection is discussed in the paper mainly through instrument parameter control, instrument accuracy test, instrument precision test, etc.

Key words: water quality inspection; monitoring; quality control

水质自动监测站是以分析仪器为核心,运用现代传感技术、自动测量技术、计算机应用技术以及相关专业分析软件和通信网络所组成的综合性的在线自动监测体系。水质自动监测仪具有最佳现场使用效果,可以对水质进行自动、连续监测,数据远程自动传输,随时可以查询到监测水域的水质数据^[1],对于解决现行的水质监测周期长、劳动强度大、数据采集和传输等问题,具有很高的社会效益和经济效益。特别是在供水工程水质监测断面设置水质自动监测站,能够实现在水质发生恶化时,仪器自动报警或相应发出水质污染的预警预报,防患于未然,防止水污染事件的进一步发展,保障安全供水。

但是由于自动监测仪器设备受现场环境条件和自动化控制要求的影响,其监测数据的准确性不如实验室经典化学分析方法,因此在使用之前,需对水质自动监测系统的准确度、精密度、标准曲线检查、检出限、水样比对试验等进行比对测试工作以验证自动监测的可比性及准确性。

1 仪器设备主要参数

龙塘港水质监测站的水质监测参数为 pH 值、温度、溶解氧、电导率、氨氮等,监测仪是 HACH 公司生产的 Hydrolab DS5 水质多功能探头。水质自动监测系统仪器技术参数见表 1。

表1 水质自动监测系统仪器技术参数

序号	项目	仪器型号	测量方法	量程	精度	分辨率
1	水温	Hydrolab DS5 水质多功能探头	传感器法	-5 ~ 50℃	±0.10℃	0.01℃
2	pH值		传感器法	0 ~ 14	±0.2	0.01
3	电导率		传感器法	0 ~ 100ms/cm	±0.001ms/cm	0.0001
4	溶解氧		传感器法	0 ~ 50mg/L	≤20mg/L时为±0.2mg/L; >20mg/L时为±0.6mg/L	0.01mg/L
5	氨氮		传感器法	0 ~ 100mg/(L·N)	±2mg/(L·N)	0.01mg/(L·N)

2 仪器的准确度测试

对水质自动监测站的 pH 值、氨氮项目进行了准确度测试,每个项目连续测试两次,测试结果评价见表2。

表2 各测定仪器准确度测试结果评价

序号	测试项目	测试时间 (年-月-日)	样品真值	不确定度	仪器测试结果	结果 评定
1	pH 值 (无量纲)	2015-09-29	9.18	±0.30	9.37	合格
					9.29	合格
2	氨氮/ (mg/L)	2015-09-29	1.50	±0.042	1.61	合格
					1.66	合格

经测试,pH 值、氨氮项目测定结果均在样品真值范围内,自动测定仪器设备的准确度合格。

3 仪器的精密度测试

对仪器进行校准后,利用国家标准样品(或按规定方法配制的标准溶液,浓度范围为量程的 20% ~ 80%)进行测试,连续测定 7 次,检验仪器的精密度。仪器的精密度以相对标准偏差 RSD 表示, - 10% ≤ RSD ≤ 10% 为合格。相对标准偏差计算公式如下:

$$RSD = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}}{\bar{x}} \times 100\% \quad (1)$$

式中 x_i ——第 i 次测定结果;
 $\bar{x}$ ——7 次测定结果的平均值。

对水质自动监测站的 pH 值、电导率、氨氮项目进行了精密度测试。测试结果评价见表3。

表3 各测定仪器精密度测试结果评价

序号	测试项目	仪器测试结果							RSD/%	结果评价
		1	2	3	4	5	6	7		
1	pH 值(无量纲)	7.61	7.64	7.60	7.61	7.61	7.62	7.61	0.17	合格
2	电导率/(μS/cm)	1374	1376	1379	1378	1376	1379	1380	0.16	合格
3	氨氮/(mg/L)	0.46	0.48	0.49	0.46	0.48	0.47	0.47	2.35	合格

经测试,pH 值、电导率、氨氮项目测定相对标准偏差均小于 10%,各自动测定仪器设备的精密度合格。

4 仪器的标准曲线检查

在仪器规定的测量范围内选择 7 个浓度的标准溶液按样品方式测试,进行记录,采用最小二乘法线性回

归,要求相关系数 $\gamma \geq 0.999$,截距进行 t 检验,与零无显著差异为合格。检查了 pH 值、氨氮两个项目。各监测项目测试数据及结果评价见表4。

经测试,pH 值、氨氮项目仪器标准曲线测试结果相关系数 r 均大于 0.999;截距 t 检验与零无显著性差异。标准曲线检查全部合格。

表4 自动监测仪器标准曲线检查测试结果评价

pH 值	序号	1		2		3	
	标准系列 x	4.00		6.98		9.18	
	仪器响应值 y	4.11		7.16		9.29	
	线性方程	$y = 1.0013x + 0.1243$					
	结果评价	相关系数 r	0.9998	合格	t 检验	截距与零无显著性差异	
	结论	标准曲线检查合格					
氨氮	序号	1		2		3	
	标准系列 $x/(\text{mg/L})$	0		0.5		1	
	仪器响应值 $y/(\text{mg/L})$	0		0.57		1.13	
	线性方程	$y = 1.108x + 0.009$					
	结果评价	相关系数 r	0.9997	合格	t 检验	截距与零无显著性差异	
	结论	标准曲线检查合格					

5 仪器检出限的检验

仪器的检出限采用实际测得的检出限 DL ,将氨氮指数测试结果填入测试结果评价表。实际检出限优于或等同于相关技术条款要求为合格。检测限计算公式如下:

$$DL = \frac{3S_b}{b} \quad (S_b = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}})$$
 (2)

式中: S_b ——空白或配制的低浓度标准溶液的标准偏差,测定次数为 11 次(低浓度溶液按仪器 3 倍检出限浓度配制);

b ——校准曲线的斜率;

x_i ——第 i 次测定结果;

$\bar{x}$ ——11 次测定结果的平均值。

测试数据及结果评价见表 5。

表5 各仪器设备检出限测试结果评价

平行测定频次	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	平均值	标准偏差/%	检出限测定值	仪器检出限	结果评定
测定值氨氮/ (mg/L)	0.33	0.31	0.31	0.32	0.28	0.29	0.3	0.29	0.32	0.34	0.3	0.31	0.018	0.05	0.1	合格

经测试,氨氮项目实际测得的检出限均优于或等于技术要求,检出限检查合格。

6 对比测试实验

6.1 实验原理

实际水样对比试验于上述工作全部完成后进行,对比试验期间,自动监测仪器处于自动运行状态,不进行人为校准、重新设置等^[2]。

本次对比试验对实际水样采用实验室标准分析方法和仪器自动监测系统两种方法同步分析,并对测试数据进行对比分析,评价自动监测仪器测试结果与国

家标准分析方法测定结果的偏差。

自动监测仪器的测定结果与实验室测定结果(均值)进行对比,同一测次二者相对误差 $RE \leq \pm 15\%$ 为合格,同一项目合格率应不小于 90%。相对误差 RE 的计算公式如下:

$$RE = \frac{x_i - x_1}{x_1} \times 100\%$$
 (3)

式中 x_i ——自动监测仪器的测定值(以终端读数为准);

x_1 ——实验室的测定值(两次测定结果平均值)。

6.2 对比测试实验方案

a. 水样采集。对比试验应与自动监测仪器同步

采样,采样位置与自动监测仪器的取样位置尽量保持一致。每次同步采集用于实验室分析用水样时,均取平行双样。

b. 采样、测试频次与比对项目测试方法。按照对比测试方案要求,在仪器自动测试时,同步采集水样并记录仪器测量数据,将实验室数据及自动站测试数据填入水样比对测试结果评价表。

比对项目包括水温、pH 值、电导率、溶解氧、氨氮 5 个项目。各项目实验室分析均按照国家标准分析方法进行,其中温度、pH 值现场采样后同步测量。对水样进行密封保温保存后于 30min 内带到实验室测量氨氮、溶解氧、电导率。水温在现场使用温度计或颠倒温度计测定法进行测定,实验室监测方法编号为 GB/T 13195—1991(《水质水温的测定 温度计或颠倒温度计测定法》);pH 值在现场使用玻璃电极法进行测定,实验室监测方法编号为 GB/T 6920—1986(《水质 pH 值的测定 玻璃电极法》);电导率使用电导仪法进行测定,实验室监测方法编号为 SL 78—1994(《电导率的测定(电导仪法)》);溶解氧使用电极进行测定,实验室监测方法编号为 GB/T 7489—1987(《水质溶解氧的测定 碘量法》);氨氮在实验室使用纳氏试剂分光光度法进行测定,实验室检测方法编号为 HJ 535—2009(《水质氨氮的测定 纳氏试剂分光光度法》)。现场质量控制按《水环境监测规范》(SL 219—98)的规定执行,每个水样均测定平行双样,分光光度法项目做加标回收。

6.3 对比测试实验结果

龙塘港水质自动监测站 pH 值、水温、电导率、溶解氧、氨氮自动监测仪器检测结果和实验室测试结果对比见表 6~表 10。从表 6 可以看出 pH 值在 10:30、10:32、10:34 自动监测的结果分别为 7.41、7.39、7.40,对应的实验室结果为 7.55、7.57、7.58,测定误差范围 -2.38% ~ -1.85%,测试误差低于 15%,合格率达到要求。从表 7 可以看出,水温在 10:30、10:32、10:34 自动监测的结果分别为 33.06℃、33.06℃、33.05℃,实验室结果为 32.8℃、33.0℃、33.0℃,测定误差范围 0.15% ~ -0.79%,测试误差低于 15%^[3]。

从表 8 可以看出电导率在 10:30、10:32、10:34 自动监测的结果分别为 473mS/cm、477mS/cm、473mS/cm,测定误差范围为 -9.85% ~ -9.09%,测试误差低于 15%,合格率达到要求。从表 9 可以看出,溶解氧在 10:30、10:32、10:34 自动监测的结果分别为 4.95mg/L、4.94mg/L、4.92mg/L,实验室结果分别为 4.87mg/L、4.77mg/L、4.71mg/L,测定误差范围为 1.64% ~ 4.46%,测定误差低于 15%,合格率达到规定要求。从表 10 可以看出,氨氮的自动监测结果为 0.69mg/L,实验室

表 6 pH 值自动监测比对实验室测试结果

序 号	日 期 (年-月-日)	时 间 (时:分)	自动 结果	实验室 结果	测定误差/%	合格率
1	2015-08-06	10:30	7.41	7.55	-1.85	100%
2	2015-08-06	10:32	7.39	7.57	-2.38	
3	2015-08-06	10:34	7.40	7.58	-2.38	
测定误差范围/%			-2.38% ~ -1.85%			

表 7 水温自动监测仪器比对实验记录

序 号	日 期 (年-月-日)	时 间 (时 : 分)	自动结 果/℃	实验室 结果/℃	测定误 差/%	合 格 率
1	2015-08-06	10:30	33.06	32.8	0.79	100%
2	2015-08-06	10:32	33.06	33.0	0.18	
3	2015-08-06	10:34	33.05	33.0	0.15	
测定误差范围/%			0.15% ~ -0.79%			

表 8 电导率监测仪器比对实验记录

序 号	日 期 (年-月-日)	时 间 (时:分)	自动结果/ (mS/cm)	实验室结果/ (mS/cm)	测定误 差/%	合格率
1	2015-08-06	10:30	430	473	-9.09	100%
2	2015-08-06	10:32	430	477	-9.85	
3	2015-08-06	10:34	430	473	-9.09	
测定误差范围/%			-9.85% ~ -9.09%			

表 9 溶解氧自动监测仪器比对实验记录

序号	日期 (年-月-日)	时间 (时:分)	自动结果/ (mg/L)	实验室结果/ (mg/L)	测定误差率/%	合格率
1	2015-08-06	10:30	4.95	4.87	1.64	100%
2	2015-08-06	10:32	4.94	4.77	3.56	
3	2015-08-06	10:34	4.92	4.71	4.46	
测定误差范围/%			1.64% ~ 4.46%			

(下转第 41 页)

有限,故设计恢复挺水植物 400m^2 ,浮叶植物 150m^2 ,如



图3所示。



图3 水生植物恢复技术设计

5.3 水生动物恢复

水生动物的放养将充分考虑水生动物物种的配置结构,合理选择放养模式。故根据水体类型建议恢复类型以底栖动物为主,构建平衡稳定的生态系统(水生动物对环境要求较高,本项目建议在水体水质达标后,恢复水生动物系统)。底栖生物的放养种类主要以滤食性的双壳类和刮食性的螺类为主。底栖动物密度以 $20 \sim 40\text{g}/\text{m}^2$ 为宜,螺贝类适宜比为 $3:1$ 。按河道总面积 3460m^2 计算,根据河道类型取密度为 $30\text{g}/\text{m}^2$,故需要投放环棱螺 78kg ,河蚌 26kg 。

6 结 语

滨湖区通过采用生物治理措施进行治理后,取得了良好的水体生物治理效果和生态修复效果,处理效果稳定。工程治理期间水面清澈干净,没有出现浮萍、

(上接第32页)

结果为 $0.70\text{mg}/\text{L}$,测定误差为 1.4% ,小于 15% ,合格率达到要求。

表10 氨氮自动监测仪器比对实验记录

序号	日期 (年-月-日)	时间 (时:分)	自动 结果 (mg/L)	实验室 结果 (mg/L)	测定误 差/ $\%$	合格率
1	2015-10-29	13:30	0.69	0.70	1.4%	100%

7 结 论

综上所述,江苏省苏州市龙塘港水质自动监测系

藻类等漂浮物聚集的情况,消除了河水黑臭的问题,挺水植物和沉水植物生长状态良好,提高了河道的自净能力,达到消除黑臭的设计目标。

参考文献

- [1] 王英才,刘永定,郝宗杰,等.上海市几条黑臭河道治理效果的比较与分析[J].水生生物学报,2009,33(2):355-359.
- [2] 陈伟,叶舜涛,张明旭.苏州河河道曝气复氧探讨[J].给水排水,2001,27(4):7-9.
- [3] 谌伟,李小平,孙从军,等.低强度曝气技术修复河道黑臭水体的可行性研究[J].中国给水排水,2009,25(1):57-59.
- [4] 沙昊雷,章黎笋,陈金媛.常州市白荡浜黑臭水体生态治理与景观修复[J].中国给水排水,2012,(14):165-167.
- [5] 沈士华,朱弘,董铸梁.浙江余杭湿地生态修复现状及技术措施[J].湿地科学与管理,2012,(3):54-56.

统仪器的准确度、精密度、检出限和标准曲线经验收均合格,满足验收测试方案要求;实际水样比对测试结果,水温、pH值、电导率、溶解氧、氨氮5个项目均符合验收测试方案要求,验收合格,监测站水质检验质量可以达到要求。

参考文献

- [1] 李国刚.环境监测质量管理工作指南[M].北京:中国环境科学出版社出版,2010:247-251.
- [2] 环境监测质量管理技术导则:HJ 630—2011[S].北京:环境保护部,2011:5-7.
- [3] 国家环境保护总局.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社,2002:80-81.