

文章编号: 0254 - 5357(2014)03 - 0424 - 07

# 地下水中高锰酸盐指数和硝酸根铵根稳定性研究

杜钰婷<sup>1,2</sup>, 张汉萍<sup>2</sup>, 李海萍<sup>2</sup>, 董薇<sup>2</sup>, 刘文华<sup>2</sup>

(1. 中山大学海洋学院, 广东 广州 510006;

2. 广东省地质实验测试中心, 广东 广州 510080)

**摘要:** 高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)、硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、铵根(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)是判断水体是否受到三氮污染的重要指标。对于测定这三个指标的水样保存方式和时间,地质行业标准和国内外主要国家标准间存在明显差异。地质行业标准规定地下水样品原水室温保存, COD<sub>Mn</sub>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>在3天内测定;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>在20天内测定;国家标准和美国标准推荐样品硫酸酸化,避光或冷藏保存,在2~7天内完成COD<sub>Mn</sub>和NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和1~7天内完成NH<sub>4</sub><sup>+</sup>测试。为了分析各类标准在样品保存要求上的差异对检测结果的影响,确保检测数据能真实地反映水体污染状况,找寻简便的保存方式,本文在广州地区采集地下水,按照地质行业标准与国家标准进行处理和保存,并在不同时间段对三个指标进行测试。分析验证结果表明:地质行业标准与国家标准和美国标准关于水样的保存方法均非常可靠。地质行业标准主要针对静态地下水,保存方法相对宽松;国家标准和美国标准适用范围除了地下水,还包括动态的地表水和废水,采样对象成分更为复杂,更不稳定,更容易受外界影响发生变化,故保存条件高于地质标准。在广州地区,采用原水室温避光保存水样, COD<sub>Mn</sub>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>保存时间可为5天, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>保存时间可为30天;采用酸化水室温保存水样, COD<sub>Mn</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>保存时间可长达30天。这两种方式均比地质行业标准和国家标准推荐的有效时间长,且原水和酸化水室温保存方式相对于冷藏保存方式更为方便。本文提出,如果采集的水样能方便、快速送达实验室,可采用原水保存;如果不能在短时间内送达实验室检测,可采用硫酸酸化保存。

**关键词:** 地下水; 高锰酸盐指数; 硝酸根; 铵根; 稳定性

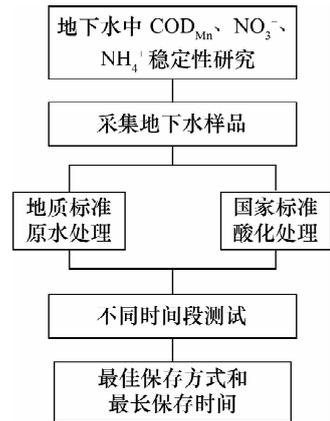
**中图分类号:** P641

**文献标识码:** A

近年来地下水污染问题突出,大中城市地下水源地水质恶化,工业废水被排入地下<sup>[1]</sup>,污染向深部转移,污染物类型从无机向有机转变<sup>[2-3]</sup>,引发了公众对地下水现状的强烈关注和忧虑。为了防治地下水污染,环保部在《全国地下水污染防治规划(2011—2020年)》<sup>[4]</sup>中提出,到2015年,国家应基本掌握全国地下水污染状况。

高锰酸盐指数(COD<sub>Mn</sub>)、硝酸根(NO<sub>3</sub><sup>-</sup>)、铵根(NH<sub>4</sub><sup>+</sup>)是地下水的必测指标,也是判断水体是否受到三氮污染的重要指标。目前承担地下水污染调查和监测项目的地质单位主要依据中国地质调查局发

布的《地下水污染地质调查评价规范》(DD 2008 - 01)<sup>[5]</sup>采集地下水,规定地下水样品中COD<sub>Mn</sub>和NH<sub>4</sub><sup>+</sup>采用原水室温保存,有效期3天;NO<sub>3</sub><sup>-</sup>采用原水或酸化水室温保存,有效期20天。地质实验室普遍使用的地下水检测标准《地下水检验方法》(DZ/T 0064—1993)<sup>[6]</sup>也作了相同的规定。而国家近年来陆续颁布和修订的《生活饮用水标准检验方法 水样的采集和保存》(GB/T 5750. 2—2006)<sup>[7]</sup>、《饮用天然矿泉水检验方法》(GB/T 8538—2008)<sup>[8]</sup>、《水质采样 样品的保存和管理技术规定》(HJ 493—2009)<sup>[9]</sup>和《水和废水监测分析方法》(第四版)<sup>[10]</sup>



收稿日期: 2013 - 09 - 12; 接受日期: 2014 - 03 - 12

作者简介: 杜钰婷, 博士研究生, 主要从事地球化学分析。E-mail: swearagain@126.com。

等国家标准均推荐采用硫酸酸化水样,避光或冷藏保存,在1天内完成 $\text{NH}_4^+$ 测试, $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 和 $\text{NO}_3^-$ 则要求最短1天,最长7天内完成测试。美国标准《Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater》<sup>[11]</sup>同样要求尽快测定或硫酸酸化水样, $\text{NO}_3^-$ 冷藏保存2天, $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NH}_4^+$ 冷藏保存7天。

总的来说, $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 三个常规指标的水样保存方式和保存时间,地质行业标准与国家主要标准之间存在明显差异。地质行业标准采样对象是埋藏的地下水,一般为静态水,水质参数变化慢,故主张采用原水室温保存样品;国内外主要国家标准适用于地表水和地下水,主要考虑了化学成分更易发生变化的动态水,保存方式以酸化水,冷藏保存为主。当今地下水污染日趋严重,水质化学成分越来越复杂,地下水相对简单的保存方式是否继续适用,抑或需向国家标准看齐,作出进一步修订?因此,针对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 三个指标,有必要分析行业标准与国家标准在样品保存要求上的差异对检测结果是否带来影响,确定适合生产型实验室使用的保存方法,并确保检测数据能够真实地反映水体污染状况,这项工作显得尤为重要。

珠三角地区地下水污染调查研究已经表明,三氮污染物是该地区主要的污染物<sup>[12]</sup>。本文在广州地区采集地下水,采用原水和硫酸酸化水两种方式,室温避光保存,采样后按照不同的时间间隔,对 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 三个指标进行测试,探讨它们的最佳保存方式和最长保存时间,从而比较相应标准之间的差异,为广州地区地下水样品采集与保存提供科学依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器

S22PC型分光光度计(上海棱光技术有限公司)。

### 1.2 标准溶液和主要试剂

硝酸根标准溶液 GBW(E) 080264: $\text{NO}_3^-$ 浓度为1000 mg/L。

铵离子标准溶液 GSB04-2831-2011: $\text{NH}_4^+$ 浓度为1000 mg/L。

盐酸、硫酸、氨基磺酸铵、高锰酸钾、草酸钠等试剂均为分析纯,实验用水为去离子水。

### 1.3 实验方法

#### 1.3.1 样品采集

在广州近郊按溶解性总固体总量(TDS)高、低、

中三个水平选择三个采样点采集样品(编号为GZ-1、GZ-2、GZ-3),三个采样点均为浅层民井,采样深度分别为6.6 m、1 m、3.5 m。在样品采集现场测定pH值后,样品送达实验室。

#### 1.3.2 样品的标准加入

在实验室测试样品TDS、 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 各项指标,分析方法参照《地下水检验方法》(DZ/T 0064—1993)。 $\text{TDS}$ 采用105℃烘干法; $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 采用酸高锰酸钾法; $\text{NO}_3^-$ 则将样品适当稀释后,采用紫外分光光度法; $\text{NH}_4^+$ 采用纳氏试剂比色法。四个指标的背景含量测定结果见表1。

从表1可以看出,三个采样点样品的 $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 含量适中, $\text{NO}_3^-$ 含量呈高、低、中趋势,适合试验要求;样品GZ-1、GZ-3的 $\text{NH}_4^+$ 含量较低,不利于稳定性试验的开展。

表1 样品背景含量

样品编号	pH值	浓度(mg/L)			
		TDS	$\text{COD}_{\text{Mn}}$	$\text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+$
GZ-1	6.54	692.00	1.20	140.05	0.12
GZ-2	6.14	327.42	1.84	36.95	8.21
GZ-3	6.70	441.71	1.12	80.64	0.04

为直观地观测各测定项目的稳定性,减少因含量低带来的测量误差,对不满足稳定性试验要求的组分 $\text{NH}_4^+$ 进行人工标准加入。 $\text{NH}_4^+$ 具体加入量见表2。

表2 三个采样点 $\text{NH}_4^+$ 标准加入量

样品编号	$\text{NH}_4^+$ 浓度(mg/L)		
	原样浓度	标准加入浓度	总浓度
GZ-1	0.12	3.75	3.87
GZ-2	8.21	0	8.21
GZ-3	0.04	0.75	0.79

#### 1.3.3 样品的分装与保存

样品在标准加入后,按原水(GZD)和酸化水(GZG)两种保存条件分装,每个样品每种保存条件分装8瓶,共16瓶水样,室温避光保存。具体的保存条件见表3。

#### 1.3.4 样品的测定程序

按采样后第1、2、3、5、7、10、15、30天,共8个时间间隔段,每次新取一瓶酸化水和原水测试,同时,

表3 水样的保存条件

Table 3 The preservation conditions of groundwater samples

测试项目	水样保存条件	采样体积(L)	采样数量(瓶)	采样容器	酸碱加入量(瓶)
COD <sub>Mn</sub>	室温保存,原水(GZD)	1	8	塑料瓶	不加保护剂
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	室温保存,酸化水(GZG)	1	8	塑料瓶	含0.8 mL浓硫酸, pH < 2

开取一瓶新的标准样品进行质量监控。每个水样取三份样品测量,测量结果取其平均值。

## 2 结果与讨论

按1.3.4节所述样品测定程序对地下水样品中COD<sub>Mn</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>进行测定,并参照《地质矿产实验室测试质量管理规范 第6部分:水样分析》(DZ/T 0130.6—2006)<sup>[13]</sup>重复分析方法判断测定结果是否发生了变化。具体做法:把每个项目8天测定结果的最大值和最小值,参照重复分析相对偏差允许限模型:

$$Y = 11.0CX^{-0.28}$$

式中, $Y$ —重复分析相对偏差允许限(%); $X$ —各组分的背景浓度(mg/L); $C$ —重复分析相对偏差允许限系数(COD<sub>Mn</sub>为2.0, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>为1.0)进行重复分析质量判定。相对偏差小于等于相对偏差允许限 $Y$ 时,认为该项目含量30天内没有发生变化;相对偏差大于 $Y$ 时,认为该项目含量30天内发生变化。

### 2.1 地下水中COD<sub>Mn</sub>的稳定性

COD<sub>Mn</sub>是衡量水体受到有机污染物和还原性无机物污染程度的综合指标<sup>[14]</sup>,也是我国评价水环境质量重要指标之一。因COD<sub>Mn</sub>为水体中的易变组分,其保存方式直接影响对水质的正确评价。地质标准采样办法规定实验室采用室温存放的原水3天内测定,与部分国家标准推荐原水保存的有效时间基本一致。另一部分国家标准和美国标准则要求水样酸化冷藏存放,保存7天。

本实验COD<sub>Mn</sub>测试结果( $n=3$ )见表4。从表4数据可知,酸化水保存条件下,相对偏差统计值均小于允许限 $Y$ ,表示三个采样点COD<sub>Mn</sub>在30天内比较稳定,无明显变化。

而原水保存时,采样点GD-1在第10天含量开始升高;采样点GZ-2从第7天开始含量大幅上升,这可能与样品内含肉眼可见物、采样深度较浅有关。在数值统计上,两个采样点的相对偏差远大于 $Y$ 值,表示数据差异较大。采样点GZ-3在第15天含量呈小幅下降趋势。总的来说,保存COD<sub>Mn</sub>的原

水样品,需在5天内完成测试。

综上所述,①按照地质行业规范对原水密封室温保存,COD<sub>Mn</sub>在第3天和第5天测试都可得到准确结果。说明在广州地区,COD<sub>Mn</sub>的保存时间可比地质行业规范要求长2天。原水保存的水样,水质越清洁,COD<sub>Mn</sub>的保存期限越长;水质受到轻度污染,原水COD<sub>Mn</sub>保存期则较短;水质受到严重污染,原水保存的COD<sub>Mn</sub>应尽快测定。故对废水而言,《水和废水监测分析方法》(第四版)认为原水应该冷藏保存,在2天内完成测定是合理的。②按照国家标准将原水硫酸酸化至pH < 2的水样,室温避光保存,在30天内测试,可获得准确数据。室温避光保存相对冷藏来说方便快捷,且本研究的保存时间远长于国内外主要国家标准规定的最长时间(7天)。③按照地质行业规范对原水密封室温保存的水样和按照国家标准将原水硫酸酸化至pH < 2的水样,在前5天的测试数据基本一致,由此可见地质行业规范与国家标准对水样的保存方法均非常可靠,但地质行业规范对水样的保存方法省去了酸化的步骤,对于5天内所测水样来说,操作更为快捷,而经过硫酸酸化至pH < 2的水样保存时间则更为长久。

### 2.2 地下水中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的稳定性

水样中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的保存方式和时间,地质标准采用原水或酸化水保存20天,而主张采用原水保存的国家标准规定在2天内尽快测定,多数的国家标准严格要求,所采水样酸化处理,1天内测定。

NO<sub>3</sub><sup>-</sup>测试结果( $n=3$ )见表5。从表5结果分析可见,6组数据的相对偏差均小于 $Y$ 值,说明NO<sub>3</sub><sup>-</sup>比较稳定,三个水样在硫酸酸化水和原水两种方式中,水样中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>含量均无明显变化。

由此可见,①在广州地区,在室温避光密封保存的条件下,对于NO<sub>3</sub><sup>-</sup>的测定,原水样和酸化水样均可得到准确结果。地质行业规范和国家标准均非常可靠。②原水样和酸化水样第20天测试与第30天测试均可得到准确结果,即广州地区测定NO<sub>3</sub><sup>-</sup>水样可在室温避光密封保存的条件下存放30天。保存时间和方式比地质标准推荐最长时间(20天)更长。

表4 高锰酸盐指数稳定性实验结果

Table 4 Analytical results of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  in the stability test

测试项目	样品编号	$\text{COD}_{\text{Mn}}$ 浓度 (mg/L)								相对偏差 (%)	Y (%)
		第1天	第2天	第3天	第5天	第7天	第10天	第15天	第30天		
$\text{COD}_{\text{Mn}}$	GZG-1	1.25	1.17	1.17	1.17	1.12	1.12	1.12	1.16	5.49	20.91
	GZD-1	1.25	1.19	1.19	1.23	1.09	1.52	3.59	2.24	53.42	20.91
	GZG-2	1.83	1.60	1.68	1.71	1.57	1.69	1.47	1.57	10.91	18.55
	GZD-2	1.81	1.57	1.63	1.63	4.43	5.52	5.47	7.65	65.94	18.55
	GZG-3	1.15	1.04	1.07	1.23	1.13	1.16	1.05	1.07	8.37	21.31
	GZD-3	1.13	1.07	1.03	1.17	1.08	1.13	0.96	0.92	11.96	21.31
	标准样品 GSBZ50025-94 (203132)	3.20	3.28	3.20	3.28	3.28	2.96	2.80	3.20	7.89	15.78
参考值 $3.28 \pm 0.34$											

表5  $\text{NO}_3^-$  稳定性实验结果Table 5 Analytical results of  $\text{NO}_3^-$  in the stability test

测试项目	样品编号	$\text{NO}_3^-$ 浓度 (mg/L)								相对偏差 (%)	Y (%)
		第1天	第2天	第3天	第5天	第7天	第10天	第15天	第30天		
$\text{NO}_3^-$	GZG-1	137.76	145.63	142.06	149.45	145.84	146.76	145.61	142.13	4.07	5.51
	GZD-1	137.36	145.05	142.01	148.88	143.16	144.02	146.34	151.77	4.98	5.51
	GZG-2	34.59	33.51	34.75	33.30	33.76	35.17	34.44	36.63	4.76	8.01
	GZD-2	33.08	32.91	34.65	32.11	32.16	34.38	33.66	37.03	7.12	8.01
	GZG-3	81.25	81.01	80.65	81.34	84.18	83.20	80.37	83.37	2.32	6.44
	GZD-3	80.45	80.33	80.60	82.11	83.87	82.70	79.17	83.11	2.88	6.44
	标准样品 GSBZ50008-88 (200829)	8.93	9.19	9.29	9.01	9.08	8.99	9.10	9.07	1.98	11.79
参考值 $9.00 \pm 0.31$											

室温避光保存相对冷藏来说方便、快捷。因此,我们在实际测试工作中可依据地质标准,简化测定  $\text{NO}_3^-$  水样的处理步骤,延长水样保存时间。

### 2.3 地下水中 $\text{NH}_4^+$ 的稳定性

水样中  $\text{NH}_4^+$  的测定,地质行业标准规定实验室取原水在3天内完成;国家标准一致采用硫酸酸化水样至  $\text{pH} < 2$ ,冷藏保存,1天内完成测试;美国标准则要求尽快测定或硫酸酸化水样,冷藏保存,7天内完成测试。

$\text{NH}_4^+$  的测试结果 ( $n=3$ ) 见表6。从表6数据分析可知,  $\text{NH}_4^+$  在加酸保存条件下,三组数据的相对偏差小于 Y 值,三个采样点30天内含量无明显变化;在原水保存条件下,能有效保存5天。采样7天后,三个水样  $\text{NH}_4^+$  含量均有不同程度下降,相对偏差小于 Y 值,判断数据发生明显改变。三个样品  $\text{NH}_4^+$  突变时间与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  存在一致性。

本次实验结果表明,  $\text{NH}_4^+$  与  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  保存方式和保存时间基本一致:①按照地质行业规范对原水密封室温保存,第3天测试与第5天测试均可得到准确结果。在广州地区,  $\text{NH}_4^+$  的保存时间可比地质行

业规范要求长2天。②按照国家主要标准将原水硫酸酸化至  $\text{pH} < 2$  的水样,室温避光保存,30天内测试,可得准确数据。室温避光保存相对冷藏来说方便、快捷,且保存时间远长于国内外主要国家标准规定的最长时间(7天)。③按照地质行业规范对原水密封室温保存的水样和按照国家标准将原水硫酸酸化至  $\text{pH} < 2$  的水样,在前5天的测试数据基本一致。由此可见地质行业规范和国家标准均非常可靠,但地质行业规范对水样的保存方法省去了酸化的步骤,对于5天内所测水样来说,操作更为快捷,而酸化水样则保存时间更长久。在测试样品数量多,无法在短时间内测定时,可对水样进行酸化,统筹安排测试顺序,既可以保证测试准确度又可提高测试效率。

### 2.4 数据准确性验证

为了减少每天由操作带来的测定误差,进一步确保前7次测定结果的准确性,同时考察样品开瓶后  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  变化情况,在采样后的第27天,对先前已开瓶留存的酸化水和原水样,重新测定了  $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ ,测定结果分别见表7、表8。

表6 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>稳定性实验结果

Table 6 Analytical results of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> in the stability test

测试项目	样品编号	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 浓度 (mg/L)								相对偏差 (%)	Y (%)
		第1天	第2天	第3天	第5天	第7天	第10天	第15天	第30天		
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	GZG-1	3.88	4.06	4.07	3.77	3.93	3.74	3.77	3.84	4.23	15.06
	GZD-1	3.83	3.98	3.96	3.67	3.88	3.25	0.80	0.61	73.42	15.06
	GZG-2	7.91	7.26	7.47	7.54	7.35	7.32	7.40	7.42	4.28	12.20
	GZD-2	7.58	7.36	7.25	7.46	5.12	2.24	2.90	0.29	92.63	12.20
	GZG-3	0.81	0.74	0.74	0.70	0.71	0.79	0.76	0.74	7.28	23.50
	GZD-3	0.80	0.75	0.75	0.67	0.52	0.00	0.00	0.00	100.0	23.50
	标准样品 GBSZ50005-8 (200544)	0.52	0.52	0.52	0.52	0.51	0.53	0.52	0.50	2.91	26.28
	参考值 0.501 ± 0.027										

表7 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>采样后第27天实验结果

Table 7 Analytical results of NO<sub>3</sub><sup>-</sup> for 27 days after collection

测试项目	样品编号	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> 浓度 (mg/L)						
		第1天	第2天	第3天	第5天	第7天	第10天	第15天
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	GZG-1	149.58	148.83	149.88	147.35	145.89	146.33	144.96
	GZD-1	160.55	157.41	160.32	158.07	154.28	157.85	157.63
	GZG-2	34.27	33.60	34.22	33.86	33.28	36.20	33.28
	GZD-2	59.20	59.72	60.24	58.44	58.81	58.59	57.35
	GZG-3	83.83	86.29	85.77	85.13	84.77	83.09	81.85
	GZD-3	85.47	89.95	87.19	85.28	88.34	86.23	84.70

表8 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>采样后第27天实验结果

Table 8 Analytical results of NH<sub>4</sub><sup>+</sup> for 27 days after collection

测试项目	样品编号	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> 浓度 (mg/L)			
		第5天	第7天	第10天	第15天
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	GZG-1	3.72	3.67	3.74	3.77
	GZD-1	0.34	0.34	0.34	0.34
	GZG-2	7.39	7.39	7.32	7.39
	GZD-2	0.00	0.00	0.00	0.00
	GZG-3	0.72	0.76	0.79	0.76
	GZD-3	0.00	0.00	0.00	0.00

三个采样点在酸化水保存条件下, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, 第27天复测结果与每天测试结果基本一致。故当发现 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 测量结果可疑, 需要对样品进行复查时, 30天内采用已开瓶的酸化水, 能获得准确的数据, 可快速地对数据进行复核。

原水保存条件下, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量基本上全变为零; 对于 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, 采样点 GD-1 含量升高了约7%, 采样点 GD-2 增加了近一倍, 而采样点 GD-3 基本上没变化。由此可推断出 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 全部转变为稳定的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。

在广州地区, 加硫酸酸化, 室温保存的地下水样品, 即使开瓶与空气接触过, 在30天内测定 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 两个指标, 仍可获得满意的结果。

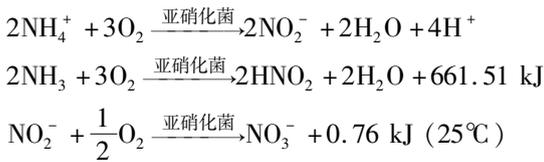
## 2.5 COD<sub>Mn</sub>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的相互关系

上述实验结果可说明, 样品加酸保存, 酸能有效地抑制氮不同价态的转变, 使水中 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 保持在一个相对稳定的状态, 所以 COD<sub>Mn</sub> 亦不发生改变。三个指标能有效保存30天。

原水保存条件下, 水样 GD-1 在第10天 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量降低, 开始向 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 转变, 第15天转化完全, 水中还原性物质增加, COD<sub>Mn</sub> 含量升至峰值, 到第30天, COD<sub>Mn</sub> 略有下降, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量上升, 说明部分 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 已转变为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。水样 GD-2 从第7天至第30天, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 从 5.12 mg/L 降至 0.29 mg/L, 含量直线下降, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 转化为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>, 约在第30天转化完全, 在转化过程中, COD<sub>Mn</sub> 含量一直升高, 第30天达到峰值, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量略有上升, NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 开始向 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 转变。水样 GD-3 的 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量从第7天开始逐渐降至0, COD<sub>Mn</sub> 降低, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 不变, 说明 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 已全部转变成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>。因 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量较低, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 每天的测量误差掩盖了 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 转变为 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 带来的含量变化。

总的来说, 地下水样品, 无论开封与否, COD<sub>Mn</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量均会随着时间的推移发生变化。原水密封保存未开启的样品, 环境相对密闭, 隔绝空气, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 慢慢会被亚硝化菌转变为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> [15-16], NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量降低, 水中还原性物质增加, COD<sub>Mn</sub> 升高, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量不变。而开启过的样品可与空气充分接触, 氧化条件增强, COD<sub>Mn</sub> 和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 含量快速发生变化, NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 直接被亚硝化菌和硝化菌转变为稳定态的 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量增加。因此, 原水在密封保存条件下, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量30天内无明显变化, 但水样开封过后, 尽管 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 本身含量不会发生变化, 但还应考虑 NH<sub>4</sub><sup>+</sup> 和 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 的转变对 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> 含量带来的影响。

氮三态的转化可用下式表示 [17-19]:



### 3 结语

本文通过对地下水样品高锰酸盐指数、铵根、硝酸根三个指标,酸化水和原水室温避光两种保存方式的稳定性研究,结果表明:地质行业标准 DD 2008-01、DZ/T 0064—1993 与国家相关标准及美国标准关于水样的保存方法均非常可靠。地质行业标准主要针对流动性慢的静态地下水,保存方法相对宽松,国家标准和美国标准适用范围除了地下水,还包括动态的地表水和废水,采样对象成分更为复杂,更不稳定,更容易受外界影响发生变化,故保存条件高于地质标准。

地质行业标准主张采用原水保存样品。在广州地区,如果样品采集后,可在 5 天内测定  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NH}_4^+$ ,30 天内测定  $\text{NO}_3^-$ ,参照地质标准用原水室温保存样品,保存条件不影响测定结果。且  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NH}_4^+$  保存时间比地质规范推荐的 3 天, $\text{NO}_3^-$  推荐的 20 天时间都长。当采集的水样能方便、快速送达实验室时,原水室温避光保存相对于酸化水冷藏来说更简便、快捷。

按国家主要标准采用硫酸酸化样品至  $\text{pH} < 2$ ,室温保存,本实验  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$  测定结果 30 天不变。保存时间不仅比国家标准的 1~7 天长,而且室温保存的方式比国家标准的冷藏保存方便。所以,当采样地点路途遥远,或存在不可抗拒原因,水样采集后不能在短时间内送达实验室检测时,可加硫酸保存水样,同样可确保数据的准确性。同时,当测量结果可疑时,30 天内可采用已开瓶或未开瓶的酸化水复查样品。

在广州地区,采用原水和酸化水室温保存地下水样品,测定  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ ,均比地质行业标准和国家标准推荐的有效时间长,保存方式相对冷藏来说更方便。但本实验只对广州地区三个地点进行了采样,水样类型不能代表所有的水样类型,在以后的工作中,应加大采样范围,覆盖广州所有的水样类型,提升本次实验的研究成果。

### 4 参考文献

- [1] 张新钰,辛宝东,王晓红,郭高轩,陆海燕,纪轶群,沈媛媛.我国地下水污染研究进展[J].地球与环境,2011,39(3):415-422.
- [2] 罗兰.我国地下水污染现状与防治对策研究[J].中国地质大学学报(社会科学版),2008,8(2):72-75.
- [3] 高存荣,王俊桃.我国 69 个城市地下水有机污染特征研究[J].地球学报,2011,32(5):581-591.
- [4] 中华人民共和国环境保护部.全国地下水污染防治规划(2011—2020 年)[EB/OL].[http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201111/t20111109\\_219754.htm](http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/bwj/201111/t20111109_219754.htm) [2013-02-20].
- [5] DD 2008-01,地下水污染地质调查评价规范[S].
- [6] DZ/T 0064—1993,地下水检验方法[S].
- [7] GB/T 5750.2—2006,生活饮用水标准检验方法;水样的采集和保存[S].
- [8] GB/T 8538—2008,饮用天然矿泉水检验方法[S].
- [9] HJ 493—2009,水质采样;样品的保存和管理技术规定[S].
- [10] 国家环境保护总局,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,2002:43-47.
- [11] American Public Health Association, American Water Works Association, Water Environment Federation. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater 20<sup>th</sup> [M]. Washington D C: American Public Health Association, 1998:27-34.
- [12] 方玉莹.我国地下水污染现状与地下水污染防治法的完善[D].青岛:中国海洋大学,2011.
- [13] DZ/T 0130—2006,地质矿产实验室测试质量管理规范[S].
- [14] 彭刚华,李桂玲,乔支卫,钟鸿雁,刘跃,魏恩棋,池靖,夏新.水中高锰酸盐指数的质量控制指标研究[J].环境科学与技术,2011,34(增刊):227-230.
- [15] 赵磊,杨小芳.氮元素转化规律在生态环境中的研究进展[J].环境科技,2009,12(增刊):73-75.
- [16] 俞盈,付广义,陈繁忠,盛彦清.水体中三氮转化规律及影响因素研究[J].地球化学,2008,37(6):565-571.
- [17] 赵林,王榕树,林学钰.地下水中氮的表现形式及其污染的微生物控制[J].环境科学学报,1999,19(4):443-447.
- [18] 罗泽娇,靳孟贵.地下水三氮污染的研究进展[J].水文地质工程地质,2002(4):65-69.
- [19] 于乃绣,李宽良,韦漫春,陈达士,叶艳妹.三氮迁移转化过程中的质量不守恒问题及其数值模拟方法途径[J].成都地质学院学报,1993,20(3):108-115.

## Stability Study on $\text{COD}_{\text{Mn}}$ , $\text{NO}_3^-$ , $\text{NH}_4^+$ in Groundwater

DU Yu-ping<sup>1,2</sup>, ZHANG Han-ping<sup>2</sup>, LI Hai-ping<sup>2</sup>, DONG Wei<sup>2</sup>, LIU Wen-Hua<sup>2</sup>

(1. School of Marine Sciences, Sun Yat-sen University, Guangzhou 510006, China;

2. Guangdong Province Research Center for Geoanalysis, Guangzhou 510080, China)

**Abstract:**  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  are important indicators to nitrite, nitrate and ammonia pollution in groundwater. There are significant differences between geological industry standards and national-international standards about the storage ways and time for these three indexes. Geological industry standards prescribed that when samples are stored at room temperature without adding any reagent,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  and  $\text{NH}_4^+$  should be tested in 3 days while  $\text{NO}_3^-$  in 20 days. National and international standards proposed that when samples are kept in dark places or in the refrigerator with addition of sulfuric acid, it is better to detect  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  and  $\text{NO}_3^-$  within 2–7 days while  $\text{NH}_4^+$  within 1–7 days. In order to analyze the differences of the storage condition of the various types of standards about groundwater, and to make sure getting accurate testing results, stability research of  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ,  $\text{NO}_3^-$  and  $\text{NH}_4^+$  in groundwater of Guangzhou Region were studied. Under the two kinds of preservation conditions with adding sulfuric acid and adding nothing in groundwater, testing of the three indexes by using new sealed samples at different time. The results showed that all standard methods about water preservation are reliable. Preservation conditions in geological industry standards that are applied to static groundwater are relatively less critical, while preservation conditions in national and international standards that are available to surface water and waste water, which are more complicated, unstable and changeable, are relative more stringency. In addition, in Guangzhou region, under the condition of keeping samples in dark places,  $\text{COD}_{\text{Mn}}$  and  $\text{NH}_4^+$  could be obtained accurate data both for testing samples with addition of acid for 30 days and without any addition for 5 days. The content of  $\text{NO}_3^-$  was nearly the same under the two kinds of storage conditions in 30 days. Both two methods are more effective than geological industry and national standards, and it is easier to keep samples in dark places than keep in refrigeration. At last, we proposed that groundwater can be stored without any addition when it is easy and quick to take samples back to the laboratory, alternatively, groundwater can be stored with addition of sulfuric acid.

**Key words:** groundwater;  $\text{COD}_{\text{Mn}}$ ;  $\text{NO}_3^-$ ;  $\text{NH}_4^+$ ; stability