

浅析水质分析标准的共性标准

茅海琼 潘双叶 陈钟铨 徐秀丽 杨炳建

浙江省宁波生态环境监测中心, 中国·浙江 宁波 315000

摘要: 以地表水环境质量标准中 109 项分析方法的变化为切入点, 从共性标准的角度提出水质分析标准优化整合的意见。

关键词: 水质; 共性标准; 整合

Discussion on Optimized Integration of Water Quality Analysis Standard

Haiqiong Mao Shuangye Pan Zhongquan Chen Xiuli Xu Bingjian Yang

Zhejiang Ningbo Ecological Environment Monitoring Center, Ningbo, Zhejiang, 315000, China

Abstract: Taking the changes in 109 analysis methods in the surface water environmental quality standards as the starting point, this paper proposes suggestions for optimizing and integrating water quality analysis standards from the perspective of common standards.

Keywords: water quality; common standard; reorganize

1 引言

水质分析包括地表水、地下水、生活污水、工业废水、生活饮用水、大气降水和海水的分析。我站涉及的水质分析多为地表水、大气降水和废水的分析。从标准制订的时间来看, 地表水最早; 从监测频次和点位来看, 地表水最多; 从监测项目来看, 地表水最广泛; 从百姓的关注度来看, 地表水首当其冲。因此, 选择地表水 109 项分析方法标准的变化为切入点探讨标准的优化整合。地下水的监测一般由地质矿产部门完成, 监测站也参与个别项目如阴离子的测定。地表水分析的个别项目涉及生活饮用水的分析方法。目前, 地下水、生活饮用水的分析方法都是 GB 5750—2006^[1] 系列, 质量标准分别是 GB/T 14848—2017^[2] 和 GB 5749—2006 生活饮用水卫生标准。就地下水、生活饮用水的性质而言, 多数项目可以与水质监测标准进行合并, 如高锰酸盐指数、pH 值、金属、阴离子等。目前大气降水属于环境空气的监测项目, 标准为 GB/T 13580—1992^[3], 就大气降水的性质而言, 所有项目都可以合并到水质监测标准中, 如 pH 值、电导率、阳离子、阴离子等。在上岗证考核工作中, 水质分析类别如下描述: 水(含大气降水)和废水, 说明大气降水的分析是归到水和废水而不是气和废气中的(大气降水的采样归到气和废气)。海水监测基本由海洋环境监测站测定, 分析标准多集中在 GB 17378.4—2007 海洋监测规范第 4 部分: 海水分析^[4] 中。由于海水与淡水样品盐分的区别, 为避免对仪器的损害, 不少重金属项目在样品前处理上与地表水有很大差别。但也有些通用的与盐度无关的项目如 pH 值等, 完全可以跟水质标准合并, 增加一个适用范围即可。

废水的监测项目增加了色度、悬浮物等, 测定的干扰

因素更多^[5], 多数项目在样品前处理上更加复杂, 但上述测定方法并无二致。根据 GB/T 13016—2018^[6], 探讨建立更加合理的标准体系, 将基础标准置于较高层次; 将通用技术要求提取出来形成共性标准。尽量扩大标准的适用范围, 使得标准体系结构清晰、合理简化。举例来说, pH 值属于跨行的全国通用标准、COD 属于环保行业通用标准; 新版地表水石油类的测定标准 HJ 970—2018 紫外分光光度法扩大了适用范围, 包括地表水、地下水和海水; 大气降水中的所有项目可以在地表水或水质分析相应项目中增加适用范围。

论文以 GB 3838—2002^[7] 中的 109 项分析标准为切入点, 探讨提取标准中的共性标准, 优化整合水质分析标准的标准体系。现行地表水质量标准已经颁布实施 20 年, 其中罗列的分析标准多已发生变化, 戴秀丽、杨帆、张远等^[8-10] 已发表论文阐述了存在问题和完善方向, 论文根据标准体系构建原则和要求^[6] 中对共性标准的描述, 建议将 109 项方法按共性标准进行整合。新版 GB/T 14848—2017 地下水质量标准后面罗列的分析标准是开放式的, 没有 GB、HJ 号, 说明已经采用了共性标准来描述, 通俗地说, 就是大方法, 这是值得借鉴的。

以地表水质量标准为主要线索的水质分析标准建议优化整合如下:

基本项目中单独分析的无机非金属项目的整合: 5 个(加上其他水质分析的盐度、浊度、色度、电导率、悬浮物、细菌总数、工业废水和生活污水中的石油类为 12 个)。

常规理化指标类: 水温、(盐度、浊度、色度、悬浮物);
电化学类: pH 值、溶解氧(电化学探头法、电导率);
生物类: BOD₅、粪大肠菌群类(细菌总数、叶绿素 a);
红外分光光度法: 石油类(污染水体中)。

小结：水质分析中单独描述的方法并不多且相对简单固定，如水温、外观、pH 值等，完全可以拎出来放在同一个篇幅里单独陈述。例如，水和废水分析标准的开头部分。色度项目在海水和地下水质量标准中都有，预测将来地表水标准会增加色度项目（见表 1）。

表 1 地表水环境质量标准——仪器——项目

序号	项目	规定分析方法	实际分析方法
1	水温	温度计法 GB/T 13195—1991	与标准规定一致 (以下简称为“一致”)
2	pH 值	玻璃电极法 GB/T 6920—1986	电极法 HJ 1147—2020 2021.6.1 实施
3	溶解氧	电化学探头法 GB/T 11912—1989	一致
4	五日生化需氧量	稀释与接种法 GB/T 7488—1987	HJ 505—2009
5	粪大肠菌群	多管发酵法《水和废水监测分析方法（第三版）》，1989	HJ 347.2—2018

2 无机非金属项目的整合：16 个

滴定法：COD_{cr}、COD_{Mn}、溶解氧、氨氮、氯化物；

紫外-可见分光光度法：COD_{cr}、氨氮、总磷、总氮、活性氯、氰化物、阴离子表面活性剂、挥发酚、硫化物、甲醛、石油类（清洁水体中）；

气相分子吸收光谱法（目前是备选方法）：氨氮、硝

酸盐氮、总氮、硫化物；

流动注射法（目前是备选方法）：氰化物、硝酸盐氮、氨氮、总氮、磷酸盐、总磷、COD_{cr}、阴离子表面活性剂等（亚硝酸盐氮）；

离子色谱法：氟化物、氯化物、硫酸盐、硝酸盐（亚硝酸盐、溴化物、磷酸盐、碘化物）。

小结：离子色谱法分析时间短，同时实现分离和分析，一次进样可测多种阴离子，是地表水、地下水和大气降水中阴离子分析的首选方法。COD_{cr} 的测定方法目前有两种，滴定分析法仍是经典的仲裁方法。溶解氧、氨氮、氯化物可以用容量分析来测定，目前已被更先进的方法代替。氨氮的测定方法有四种，其中纳氏试剂比色法和气相分子吸收光谱法是常用的两种，纳氏试剂比色法是仲裁法（见表 2）。

3 金属类项目的整合：26 个

常用的方法为三种：（冷）原子荧光法、原子吸收法和 ICP-MS 法。

ICP-MS 法：铜、铅、锌、镉、铬、镍、砷、硒、铁、锰、锑、铋、铊、钡、钛、银、钴、锡、铍、钼、钒、铝等。

火焰原子吸收分光光度法：钾、钙、钠、镁。

原子荧光法：汞。

冷原子荧光法（吹扫捕集-气相色谱分离，冷原子荧光检测）：甲基汞。

紫外-可见分光光度法：六价铬。

表 2 地表水环境质量标准中容量分析和紫外可见分光光度法分析项目

序号	项目	规定分析方法	实际分析方法
1	高锰酸盐指数	滴定法 GB/T 11892—1989	一致修订中
2	化学需氧量	重铬酸盐法 GB 11914—1989	HJ 828—2017 快速消解分光光度法 HJ/T 399—2007
3	氨氮	纳氏试剂比色法 GB/T 7479—1987	HJ 535—2009
		水杨酸分光光度法 GB/T 7481—1987	HJ 536—2009
		蒸馏-中和滴定法 GB/T 7478—1987	HJ 537—2009 气相分子吸收光谱法 HJ/T 195—2005
4	总磷	钼酸铵分光光度法 GB/T 11893—1989	一致
5	总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法 GB/T 11894—1989	HJ 636—2012 气相分子吸收光谱法 HJ/T 199—2005
6	氰化物	比色法 GB/T 7487—1987	分光光度法 HJ 484—2009 流动注射-分光光度法 HJ 823—2017
7	挥发酚	分光光度法 GB/T 7490—1987	HJ 503-2009
8	阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法 GB/T 7494—1987	一致
9	硫化物	亚甲基蓝分光光度法 GB/T 16489—1996	一致 气相分子吸收光谱法 HJ/T 200—2005
10	甲醛	乙酰丙酮分光光度法 GB/T 13197—1991	HJ 601—2011
11	活性氯	N,N-二乙基对苯二胺（DPD）分光光度法《生活饮用水卫生规范》，2001	HJ 586—2010
12	石油类（清洁水体）	红外分光光度法 GB/T 16488—1996	紫外分光光度法 HJ 970—2018
13	氟化物、硫酸盐、氯化物、硝酸盐	离子色谱法 HJ/T 84—2001	HJ 84—2016

紫外-可见分光光度法、ICP-MS 法：硼（类金属、半金属）。

气质联用法：四乙基铅。

小结：传统的火焰原子吸收法分析 ppm 级金属元素，石墨炉原子吸收法分析 ppb 级元素，缺点是一次只能分析一种元素。ICP-MS 法由于一次能分析多个元素，是目前最常用的 ppb 级金属分析方法，若样品浓度增大到 ppm 级，则多用 ICP-OES 法（见表 3）。

4 有机物项目的整合：58 个

常用的方法为气相、气质联用、液相、液质联用。

VOC：气相、气质联用。

sVOC（含硝基苯类、苯胺类）：气相、气质联用。

有机氯农药：气相。

有机磷农药：气相、气质联用。

苯系物：气质联用、气相、液相。

酞酸酯类：气相、液相。

氨基甲酸酯类农药：液质联用。

微囊藻毒素：液相、液质联用，只做液相色谱法。

特例：黄磷（无机物）气相色谱法。

小结：气相色谱法、气质联用法是过去三十年来常用

表 3 地表水环境质量标准重金属项目

序号	项目	规定分析方法	实际分析方法
1	铜、锌、镉、铅、 硒、砷	铜、锌、铅、镉：原子吸收分光光度法 GB/T 7475—1987 硒：石墨炉原子吸收分光光度法 GB/T 15505—1995 砷：冷原子荧光法《水和废水监测分析方法（第三版）》，1989	电感耦合等离子体质谱法 HJ 700—2014
2	钼、钴、铍、硼、 锑、镍、钨、钒、 钛、铈	钼、钴、镍、钨、钒、铈：无火焰原子吸收分光光度法 锑：氢化原子吸收分光光度法 钛：水杨基荧光酮分光光度法《生活饮用水卫生规范》，2001 铍 石墨炉原子吸收分光光度法 HJ/T 59—2000 硼 姜黄色分光光度法 HJ/T 49-1999	电感耦合等离子体质谱法 HJ 700—2014
3	汞	冷原子荧光法《水和废水监测分析方法（第三版）》，1989	原子荧光法 HJ 694—2014
4	甲基汞	气相色谱法 GB/T 17132—1997	冷原子荧光光谱法 HJ 977—2018
5	铁、锰	火焰原子吸收分光光度法 GB 11911—1989	原子发射光谱法 HJ 776—2015
6	钾、钙、钠、 镁（大气降水 中项目）	原子吸收分光光度法 GB 13580.12—1992 GB 13580.13-1992	一致
7	四乙基铅	二硫腈比色法《生活饮用水卫生规范》，2001	顶空 / 气相色谱 - 质谱法 HJ 959—2018
8	六价铬	二苯酰二肼分光光度法 GB/T 7467—1987	一致，考虑增加原子吸收法或 ICP-MS 法，已有文献报道

表 4 地表水环境质量标准有机物项目

序号	项目	规定分析方法	实际分析方法
1	三氯甲烷、三溴甲烷、二氯甲烷、四氯化碳、 1,2-二氯乙烷、环氧氯丙烷、1,1-二氯乙烯、 1,2-二氯乙烯、氯乙烯、三氯乙烯、四氯 乙烯、氯丁二烯、六氯丁二烯、苯乙烯、苯、 甲苯、二甲苯、乙苯、异丙苯、氯苯、1,2- 二氯苯、1,4-二氯苯、丙烯腈	气相色谱法（含顶空、吹扫捕集）《生活 饮用水卫生规范》，2001	丙烯腈见序号 2 吹扫捕集 / 气相色谱质谱法 HJ 639—2012
2	乙醛、丙烯醛、丙烯酰胺、水合肼、松节油、 苦味酸、丁基黄原酸	前 6 项：气相色谱法 丁基黄原酸：铜试剂亚铜分光光度法《生 活饮用水卫生规范》，2001	乙醛见序号 3 丙烯腈、丙烯醛：吹扫捕集 / 气相色谱法 HJ 806—2016 丙烯酰胺：气相色谱法 HJ 697—2014 水合肼、苦味酸：气相色谱法 GB/T 5750.8—2023 松节油：吹扫捕集 / 气相色谱 - 质谱法 HJ 866—2017 丁基黄原酸：吹扫捕集 / 气相色谱 - 质谱法 HJ 896—2017 HJ 86—2017

续表 4

序号	项目	规定分析方法	实际分析方法
3	三氯乙醛	气相色谱法《生活饮用水卫生规范》，2001	乙醛、三氯乙醛：GB/T 5750.10—2023 其中三氯乙醛只做顶空气相色谱法
4	三氯苯、四氯苯、六氯苯、硝基苯、二硝基苯、2,4-二硝基甲苯、2,4,6-三硝基甲苯、硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯、2,4-二氯苯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、苯胺、联苯胺	前 13 项：气相色谱法（含电子捕获 - 毛细色谱法）《生活饮用水卫生规范》，2001 联苯胺：气相色谱法《水和废水标准检验法（第 15 版）》，1985	氯苯类：气相色谱 - 质谱法 HJ 699—2014 硝基苯类：气相色谱 - 质谱法 HJ 716—2014 酚类：液液萃取 / 气相色谱法 HJ 676—2013 苯胺、联苯胺：液质联用 HJ 1048—2019
5	邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯	邻苯二甲酸二丁酯：液相色谱法 HJ/T 72—2001 邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯：气相色谱法《生活饮用水卫生规范》，2001	一致、两项均用液相色谱法 气相色谱质谱法《水和废水监测分析方法》第四版增补版 国家环境保护总局 2002 年
6	吡啶	气相色谱法 GB/T 14672—1993	顶空气相色谱法 HJ 1072—2019
7	滴滴涕、林丹	气相色谱法 GB/T 7492—1987	一致 增加气相色谱质谱法 HJ 699—2014
8	环氧七氯	气相色谱法《生活饮用水卫生规范》，2001	气相色谱质谱法 HJ 699—2014
9	马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、乐果、敌百虫、敌敌畏	气相色谱法 GB/T 13192—1991	一致 增加气相色谱质谱法 HJ 1189-2021
10	内吸磷、百菌清、溴氰菊酯	气相色谱法《生活饮用水卫生规范》，2001	内吸磷：气相色谱质谱法 HJ 1189-2021 百菌清、溴氰菊酯：气相色谱法 HJ 698—2014
11	甲萘威	高效液相色谱法《生活饮用水卫生规范》，2001	超高效液相色谱 - 三重四级杆质谱法 HJ 827—2017
12	阿特拉津	气相色谱法《水和废水标准检验法（第 15 版）》，1985	高效液相色谱法 HJ 587—2010
13	苯并（a）芘	高效液相色谱法 GB 13198—1991	高效液相色谱法 HJ 478—2009
14	多氯联苯	气相色谱法《水和废水标准检验法（第 15 版）》，1985	气相色谱 - 质谱法 HJ 715—2014
15	微囊藻毒素 -LR	高效液相色谱法《生活饮用水卫生规范》，2001	GB/T 20466—2006 GB/T 5750.8—2023 两法都只做高效液相色谱法
16	黄磷	钼 - 锑 - 抗分光光度法《生活饮用水卫生规范》，2001	气相色谱法 HJ 701—2014

的环境有机物分析方法，随着近年来环境水体中抗生素、氨基甲酸酯类农药、微囊藻毒素等监测的需要，液相色谱法和液质联用法的应用逐渐增多（见表 4）。

综上，地表水分析标准的共性标准除了一仪器一项目的个别项目外，绝大多数项目可以归纳到容量分析、重量分析、光谱分析和色谱分析中去。建立或提取滴定分析法、重量分析法、紫外可见分光光度法、原子吸收分光光度法、荧光光度法、ICP-MS 法、ICP-OES 法、离子色谱法、气相色谱法、液相色谱法、质谱法等共性标准，即通则标准，将它们置于个性标准的上层，可以理顺环境监测标准体系、简化国家标准编写，是现阶段迫切需要解决的问题^[11-14]。事实上，国家标准的通用标准中，已经有不少单独的通则标准，

如工作基准试剂含量测定称量滴定法通则、分析实验用水规格和试验方法、化学试剂分子吸收分光光度法通则、原子吸收光谱分析方法通则、化学试剂离子色谱法测定通则、高效液相色谱法通则和质谱分析方法通则等，但缺少整本通则合集。编写一本适用于生态环境监测领域的共性标准合集即通则合集，将前处理方法、质控方法、注意事项也编进去，将大大简化标准的修制订工作，优化整合现行的重复赘述的标准，理清工作人员的思路。

参考文献：

[1] GB 5750—2006生活饮用水系列检验规范[S].
[2] GB/T 14848—2017地下水质量标准[S].
[3] GB 13580—1992大气降水系列标准[S].

- [4] GB 17378.4—2007海洋监测规范第四部分:海水分析[S].
- [5] GB 8978—1996污水综合排放标准[S].
- [6] GB/T 13016—2018标准体系构建原则和要求[S].
- [7] GB 3838—2002地表水环境质量标准[S].
- [8] 戴秀丽,许燕娟,承燕萍.中国地表水环境质量标准监测体系现状研究及完善建议[J].环境科学与管理,2014,12(39):7-10.
- [9] 杨帆,林中胜,张哲,等.浅析我国地表水与海水环境质量标准存在的问题[J].海洋开发和管理,2018(7):36-41.
- [10] 张远,林佳宁,王慧,等.中国地表水环境质量标准研究[J].环境科学研究,2020(33)11:2523-2528.
- [11] 茅海琼.我国环境监测方法标准编制的现状与展望[J].中国标准化,2019,9(533):110-115.
- [12] 茅海琼,朱丽波,潘双叶,等.我国环境监测标准体系的现状与展望[C]//2020中国环境科学学会科学技术年会论文集(第三卷).
- [13] 史建勋,茅海琼.中国药典标准编排对我国环境监测标准体系的启示[C]//2021中国环境科学学会科学技术年会论文集(第三卷).
- [14] Haiqiong Mao, Shuangye Pan, Huanyin Feng, etc. Discussion on Top-level Design of the Environmental Monitoring Standard System Based on the Changes of 109 Method Standards for Surface Water[J]. Meteorological and Environmental Research,2022,13(2):56-60.

作者简介:茅海琼(1972-),女,中国浙江宁波人,硕士,高级工程师,从事环境监测与质量管理研究。