

海水中臭氧总残留氧化物三种检测方法的比较研究

王兴国^{1,2}, 张延青¹, 李 贤^{2,3}, 孙国祥^{2,3}, 王顺奎⁴, 于凯松⁴, 刘 鹰^{2,3}

(1. 青岛理工大学, 山东 青岛 266033; 2. 中国科学院 海洋研究所, 山东 青岛 266071; 3. 海洋生态养殖国家地方联合工程实验室, 山东 青岛 266071; 4. 山东东方海洋科技股份有限公司, 山东 烟台, 264003)

摘要: 对臭氧总残留氧化物(TRO)常用3种检测方法(碘化钾-N, N-二乙基-1, 4-苯二胺(KI-DPD)分光光度法、硼酸碘化钾(H₃BO₃-KI)比色法、靛蓝二磺酸钠(IDS)分光光度法)进行了比较研究。结果表明: 在0~0.5 mg/L的TRO浓度范围内, KI-DPD分光光度法和H₃BO₃-KI比色法线性关系良好, 检出限分别为0.040 mg/L和0.034 mg/L, 并且这两种测定方法的准确性和重复性较佳, 相对标准偏差(RSD)均小于5.0%, 低于传统碘量法; 而IDS分光光度法只有在高浓度臭氧海水样品(0.6~1.2 mg/L)检测时, RSD才小于5.0%, 且测定浓度明显低于另外两种方法。故对于海水养殖水体中的TRO检测, KI-DPD分光光度法和H₃BO₃-KI比色法均准确有效, 并且H₃BO₃-KI比色法在检测操作上更为简便快捷。

关键词: 海水; 总残留氧化物; KI-DPD分光光度法; 硼酸碘化钾比色法; 靛蓝二磺酸钠分光光度法
中图分类号: S912 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-3096(2015)12-0021-07
doi: 10.11759/hyqx20150506002

臭氧作为一种强氧化消毒剂, 能有效降低病原菌危害并能净化水质, 在海水鱼虾循环水养殖系统中的应用日益广泛。Tang等^[1]报道, 在大西洋大比目鱼(*Pacific Halibut*)循环海水养殖系统中, 当海水中投加的臭氧浓度达到320~340 mV时, 养殖水体总有机碳降解15%, 亚硝酸盐、水色、悬浮物浓度都有所降低。同时, Schroeder等^[2]研究表明, 在海水循环水养殖系统中投加适量臭氧有助于生物滤器中硝化细菌的生长, 提高了系统的处理效率。在养殖生产应用过程中, 特别在海水循环水养殖系统中, 臭氧投加量是一项重要的控制指标, 投加量太小达不到理想的处理效果, 投加量太大不仅造成浪费, 而且使臭氧副产物(包括溴酸盐、氮氧化物)在养殖水体中大量积累, 从而对养殖对象甚至人体造成毒害^[3]。因此, 采用精确的测量方法及时测定海水养殖水体中臭氧含量, 对指导养殖生产有重要意义。

目前海水中常用臭氧总残留氧化物(TRO)以mg/L(O₃)或mg/L(Cl₂)为单位表示溶解臭氧浓度^[5]。TRO主要包括溴酸盐、氯酸盐、H₂O₂、残留臭氧等。但海水中TRO浓度的检测尚无国家标准方法, 国际上普遍采用的方法包括N, N-二乙基-1, 4-苯二胺(DPD)法^[8]、碘量法^[6]、靛蓝试剂法^[7]。而DPD法中KI-DPD分光光度法应用广泛, 具有重复性高、检出限低等特点^[9]; 碘量法中H₃BO₃-KI比色法操作简便准确度较高^[3]; 靛蓝试剂法中IDS分光光度法具有干

扰小、检测限高等特点^[10]。但在实际应用中, KI-DPD分光光度法、H₃BO₃-KI比色法、IDS分光光度法的重复性和准确度等方面存在较大差异。因此本研究比较了此三种检测方法的重复性、检出限等, 从而确定海水中TRO较理想的检测方法, 为海水循环水养殖系统TRO浓度检测提供有效参考。

1 材料与方法

1.1 实验仪器

HRCF-G3-20 臭氧发生器(烟台豪尔臭氧设备有限公司, 山东烟台); UV-500-OEM 紫外臭氧浓度检测仪(淄博爱迪尔测控技术有限公司, 山东淄博); UV-2000 紫外—可见光分光光度计(尤尼柯仪器有限公司, 中国上海); 500 mL 厌氧瓶; 玻璃注射器; 10 mL、25 mL 具塞比色管。

1.2 实验试剂

实验室用水为超纯水, 所用试剂未特殊说明均

收稿日期: 2015-05-06; 修回日期: 2015-09-15

基金项目: 国家自然科学基金项目(41306152, 31472312, 31402283); 农业部海洋渔业可持续发展重点实验室开放课题(2013-SDMFMA-KF-1); 青岛市创新创业人才计划项目(3-CX-16)

作者简介: 王兴国(1989-), 男, 山东临沂人, 硕士研究生, 研究方向: 水污染控制工程, 电话: 0532-82898031, E-mail: ly09wxg@163.com; 刘鹰(1969-), 男, 通信作者, 研究员, 研究方向: 水产工程及生态学, E-mail: yinliu@qdio.ac.cn

为 AR。

1.2.1 常用试剂

碘酸钾标准溶液, $c(1/6KIO_3)=0.1000 \text{ mol/L}$; 5 g/L 碘化钾(KI)溶液; pH6.0 乙酸缓冲溶液; 0.4% N, N-二乙基-1, 4-苯二胺(DPD)溶液; 0.5% 乙二胺四乙酸二钠(EDTA-2Na)溶液(GR); 溴酸钾标准溶液, $c(1/6KBrO_3)=0.1000 \text{ mol/L}$; 溴酸钾-溴化钾标准溶液, $c(1/6KBrO_3)=0.0100 \text{ mol/L}$; 磷酸-磷酸氢二钠缓冲溶液(pH 为 2.0)

1.2.2 临时配制试剂

a. 臭氧标准储备溶液: 称取 1.0 g KI 溶于水中, 移入 100 mL 容量瓶, 加入 0.1000 mol/L KIO_3 溶液 10.00 mL 及 1.0 mol/L H_2SO_4 溶液 5 mL, 用水稀释至标线, 即为 0.0100 mol/L 碘溶液, 此溶液每毫升相当于含 240 μg 臭氧^[3]。

b. H_3BO_3 -KI 吸收液: 称取 6.2g 硼酸(H_3BO_3), 溶于水后再加入 10.0 gKI 溶解后移入 1000 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

c. 臭氧标准使用溶液(A): 臭氧标准储备溶液(a)用水稀释成含臭氧 10 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。

d. 臭氧标准使用溶液(B): 臭氧标准储备溶液(a)用 H_3BO_3 -KI 吸收液稀释成含臭氧 1.2 $\mu\text{g/mL}$ 的标准使用溶液。

e. 靛蓝二磺酸钠(IDS)标准储备溶液: 称取 0.25 g 用水溶解, 移入 500 mL 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 24 h 后标定^[11]。标定后用磷酸-磷酸氢二钠缓冲溶液稀释成 1.25 $\mu\text{g/mL}$ 的 IDS 标准溶液和 2.5 $\mu\text{g/mL}$ 的 IDS 吸收液。

1.3 实验方法

1.3.1 样品采集

开启精密臭氧发生器(烟台豪尔臭氧设备有限公司)预热 15 min, 待仪器稳定后, 用玻璃注射器量取薄膜式微孔取样器中臭氧, 快速注入装有海水的封闭厌氧瓶(500 mL)中使其充分混合, 40 s 后测定其 TRO 浓度。本实验通过控制臭氧发生器气源流量大小改变注入海水中臭氧浓度大小, 以 UV-500 臭氧浓度检测仪在线检测数值表示投加到海水中初始臭氧浓度。

1.3.2 KI-DPD 分光光度法

标准曲线绘制: 取 7 个 10 mL 比色管, 分别移入吸收液(1.0 mL 乙酸缓冲溶液, 1.0 mL 碘化钾溶液, 1.0 mLDPD 溶液, 1.0 mL EDTA-2Na 溶液), 混匀后分别向各管移入臭氧标准使用溶液(A)0、0.05、0.10、

0.30、0.50、0.70、1.00 mL, 用水稀释至标线。10 min 内用 10 mm 石英比色皿, 以水作参比, 在波长 550 nm 下测定吸光度 A 。以 TRO(mg/L)为纵坐标, 吸光度 A 为横坐标, 绘制标准曲线: $y=4.8048(A-A_0)-0.0041$, $R^2=0.9999$ 。

样品测定: 取 5 mL 水样移入 10 mL 比色管中, 使其与吸收溶液充分混合后用水稀释至标线。按标准曲线操作步骤测量其吸光度 A 。然后另取相同体积水做空白试验, A_0 为其吸光度值。按拟合公式 $y=4.8048(A-A_0)-0.0041$ 计算 TRO 含量。

1.3.3 H_3BO_3 -KI 比色法

标准曲线绘制: 取 6 个 25 mL 棕色容量瓶, 按表 1 移入臭氧标准使用溶液(B)制备标准色列管。摇匀后, 用 10 mm 石英比色皿, 以水为参比, 在波长 350 nm 下测定吸光度 A 。以 TRO(mg/L)为纵坐标, 吸光度 A 为横坐标, 绘制标准曲线 $y=1.8879(A-A_0)-0.0019$, $R^2=0.9999$ 。

表 1 臭氧标准色列管的配制

Tab.1 Preparation of ozone standards concentrations

管号	臭氧标准溶液(mL)	吸收液(mL)	TRO(mg/L)
0	0.00	25.00	0.00
1	5.00	20.00	0.12
2	10.00	15.00	0.48
3	15.00	10.00	0.72
4	20.00	5.00	0.96
5	25.00	0.00	1.20

样品测定: 于 25 mL 比色管中加入 10 mL H_3BO_3 -KI 吸收溶液和 10 mL 待测水样, 震荡后用 H_3BO_3 -KI 吸收液稀释定容标线。10 min 后按标准曲线操作步骤测量其吸光度值 A 。然后另取相同体积水做空白试验, A_0 为其吸光度值。按拟合公式 $y=[1.8879(A-A_0)-0.0019] \times 25/10$ 计算 TRO 含量。

1.3.4 IDS 分光光度法

标准曲线绘制: 取 6 支 10 mL 比色管, 按表 2 制备标准溶液系列用 10 mm 比色皿, 以水为参比, 在 610 nm 波长处测定吸光度值。以臭氧质量浓度为纵坐标, 标准溶液系列中零浓度管的吸光度值 A_0 与各标准管的吸光度值 A 之差为横坐标, 绘制标准曲线: $y=2.7269(A-A_0)-0.004$, $R^2=0.9998$ 。

样品测定: 吸取 IDS 吸收液 5.0 mL 于 10 mL 比色管中, 然后用刻度吸管吸取臭氧水样 5.0 mL, 缓慢加入比色管中同时振荡。待溶液由深蓝色变为浅

蓝色时停止加样, 读取水样的加入量。最后用磷酸-磷酸氢二钠缓冲溶液稀释至标线, 按标准曲线操作步骤测量其吸光值 A 。取相同体积水做空白试验, A_0 为其吸光度值。按拟合公式 $y=1.25-[2.7269(A_0-A)-0.004]$ 计算 TRO 含量。

表 2 臭氧标准溶液系列

Tab.2 Ozone standard solution series

管号	IDS 溶液 (mL)	磷酸-磷酸氢二钠溶液(mL)	TRO (mg/L)
0	10.00	0.00	0.00
1	8.00	2.00	0.25
2	6.00	4.00	0.50
3	4.00	6.00	0.75
4	2.00	8.00	1.00
5	0.00	10.00	1.25

1.4 精密度试验

精密度是指多次重复测定同一量时各测定值之间彼此相符合的程度, 表征测定过程中随机误差的大小。在精密度试验分析时常用 RSD 表示精密度, 当 RSD 不超过 5.0% 时, 符合精密度试验要求, 否则不符合要求^[13]。本实验的海水水样条件为: 水温 15℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)、pH 值 7.55 \pm 0.1、盐度为 27。本实验中, 配制 9 种臭氧浓度的标准海水水样各 5 份, 对于同一浓度水样采用三种检测方法进行分析测定, 从而比较三种检测方法的重复性。

1.5 TRO 浓度与臭氧含量相关性实验

本实验的海水水样条件为: 水温 15℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)、pH 值 7.55 \pm 0.1、盐度为 27。分别配制 17 个在 0.10~1.20 mg/L

范围内的标准臭氧海水水样各 5 份, 用 KI-DPD 分光光度法测定 TRO 浓度, 研究 TRO 浓度与臭氧含量的相关关系。相同条件下分别用 H_3BO_3 -KI 比色法和 IDS 分光光度法测定 TRO 浓度, 研究 TRO 浓度与臭氧含量的相关关系。

1.6 三种方法检测 TRO 浓度比较实验

本实验的海水水样条件为: 水温 15℃ ($\pm 1^\circ\text{C}$)、pH 值 7.55 \pm 0.1、盐度为 27。分别配制 17 个在 0.10~1.20 mg/L 范围内的标准臭氧海水水样各 3 份, 用三种检测方法同时测定同一浓度的标准水样, 研究比较所测 TRO 浓度的差异。

2 结果与讨论

2.1 精密度试验

2.1.1 KI-DPD 分光光度法精密度试验

如表 3 所示, KI-DPD 分光光度法 RSD 分别为 0.69%、0.95%、0.59%、0.80%、1.36%、1.88%、3.80%、4.28%、6.62%。结果表明: 水样浓度在 0.15~1.20 mg/L 范围内 RSD 均小于 5.0%, 其精密度符合要求。当检测浓度小于 0.040 mg/L 时, $RSD > 5.0\%$, 故本方法最低检出限为 0.040 mg/L。

2.1.2 H_3BO_3 -KI 比色法精密度试验

如表 4 所示, H_3BO_3 -KI 比色法 RSD 分别为 1.05%、0.72%、0.66%、1.60%、2.29%、1.55%、0.48%、0.30%、0.36%。结果表明: 水样浓度在 0.10~1.20 mg/L 时, RSD 均小于 5.0%, 其精密度符合要求。当检测浓度小于 0.034 mg/L 时, $RSD > 5.0\%$, 故本方法最低检出限为 0.034 mg/L。

表 3 KI-DPD 分光光度法精密度试验结果

Tab.3 Precision test result of KI-DPD by the spectrophotometric method

测定次数	高浓度(mg/L)			中浓度(mg/L)			低浓度(mg/L)		
	1.200	1.100	1.000	0.550	0.500	0.450	0.200	0.150	0.100
1	0.484	0.420	0.364	0.178	0.163	0.143	0.056	0.051	0.040
2	0.476	0.421	0.366	0.178	0.163	0.143	0.055	0.046	0.040
3	0.481	0.418	0.366	0.181	0.159	0.143	0.060	0.051	0.036
4	0.482	0.428	0.366	0.180	0.164	0.148	0.060	0.050	0.036
5	0.477	0.421	0.362	0.180	0.160	0.148	0.060	0.050	0.036
均值(\bar{x})	0.480	0.422	0.365	0.180	0.162	0.145	0.058	0.050	0.038
标准差(SD)	0.0033	0.0040	0.0021	0.0010	0.0020	0.0027	0.0022	0.0021	0.0025
相对标准偏差(RSD)	0.69%	0.95%	0.59%	0.80%	1.36%	1.88%	3.80%	4.28%	6.62%

注: 相对标准偏差(RSD)=标准差(SD)/均值(\bar{x}) $\times 100\%$, 表示分析测试结果的精密度; 高、中、低浓度分别表示标准臭氧水样浓度, 分别设置三个浓度

表 4 H₃BO₃-KI 比色法精密度试验结果

Tab.4 Precision test results of H₃BO₃-KI by the colorimetry method

测定次数	高浓度(mg/L)			中浓度(mg/L)			低浓度(mg/L)		
	1.200	1.100	1.000	0.550	0.500	0.450	0.200	0.150	0.100
1	0.433	0.395	0.352	0.174	0.154	0.130	0.043	0.039	0.033
2	0.430	0.394	0.354	0.169	0.159	0.135	0.043	0.039	0.034
3	0.430	0.390	0.354	0.174	0.151	0.131	0.043	0.038	0.034
4	0.431	0.391	0.350	0.177	0.155	0.131	0.043	0.039	0.034
5	0.421	0.397	0.350	0.172	0.151	0.131	0.043	0.039	0.034
均值(\bar{x})	0.429	0.394	0.352	0.173	0.154	0.131	0.043	0.039	0.034
标准差(<i>SD</i>)	0.0045	0.0028	0.0023	0.0028	0.0035	0.0020	0.0002	0.0001	0.0001
相对标准偏差(<i>RSD</i>)	1.05%	0.72%	0.66%	1.60%	2.29%	1.55%	0.48%	0.30%	0.36%

注: 相对标准偏差(*RSD*)=标准差(*SD*)/均值(\bar{x})×100%, 表示分析测试结果的精密度; 高、中、低浓度分别表示标准臭氧水样浓度, 分别设置三个浓度

2.1.3 IDS 分光光度法精密度试验

如表 5 所示, IDS 分光光度法 *RSD* 分别为 4.21%、3.04%、4.90%、3.10%、4.21%、4.08%、12.76%、10.30%、12.90%。结果表明: 水样浓度在 0.60~1.20 mg/L 范围时, *RSD* 均小于 5.0%, 其精密度符

合要求; 在中浓度时 *RSD* 均大于 5.0%, 不符合精密度试验要求; 在低浓度试验中其吸光度值与空白值相近, 其浓度几乎为零。当检测浓度小于 0.065 mg/L 时, *RSD*>5.0%, 故本方法最低检出限为 0.065 mg/L。

表 5 IDS 分光光度法精密度试验

Tab.5 Precision test results of the indigo disulfonic acid sodium faded method

测定次数	高浓度(mg/L)			较高浓度(mg/L)			中浓度(mg/L)		
	1.200	1.100	1.000	0.800	0.700	0.600	0.550	0.500	0.450
1	0.154	0.140	0.119	0.088	0.072	0.063	0.065	0.043	0.046
2	0.162	0.130	0.122	0.083	0.067	0.068	0.065	0.043	0.037
3	0.150	0.140	0.121	0.085	0.071	0.068	0.049	0.048	0.038
4	0.166	0.135	0.134	0.088	0.073	0.065	0.054	0.051	0.035
5	0.161	0.138	0.119	0.083	0.066	0.063	0.065	0.054	0.046
均值(\bar{x})	0.159	0.137	0.123	0.085	0.070	0.065	0.059	0.048	0.040
标准差(<i>SD</i>)	0.0067	0.0042	0.006	0.003	0.003	0.003	0.008	0.005	0.005
相对标准偏差(<i>RSD</i>)	4.21%	3.04%	4.90%	3.10%	4.21%	4.08%	12.76%	10.31%	12.90%

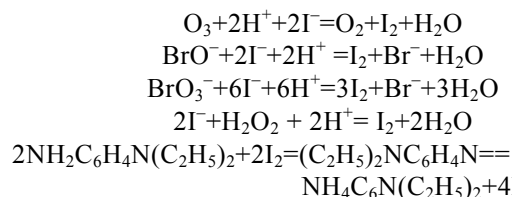
注: 相对标准偏差(*RSD*)=标准差(*SD*)/均值(\bar{x})×100%, 表示分析测试结果的精密度; 高、较高、中浓度分别表示标准臭氧水样浓度, 分别设置三个浓度

在海水中传统碘量法极易受常量离子(Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻)等干扰, 对低臭氧浓度(<0.1 mg/L)测量的误差较大。碘量法属手工滴定操作, 检测的精度与操作者经验有关, 易引起误差^[14], 故其重复性较差, 在管崇武等的研究中, 碘量法 *RSD* 值高达 17.7%^[3]。相比碘量法, 本研究采用的 KI-DPD 分光光度法和 H₃BO₃-KI 比色法在高、低、中标准臭氧海水样品测定中重复性均较好; 而 IDS 分光光度法在中、低标准臭氧海水样品测定中 *RSD* 均大于 10.0%, 重复性较差(图 1)。

KI-DPD 分光光度法和 H₃BO₃-KI 比色法精密度

较优主要有以下两点原因:

(1) KI-DPD 分光光度法基于 TRO 氧化碘化钾生成单质碘, 单质碘进一步氧化 DPD, 最后根据反应体系溶液颜色对光的选择性吸收检测 TRO 浓度, 反应方程式为



利用 DPD 测水中 TRO 时, 只有溶液中存在 I₂

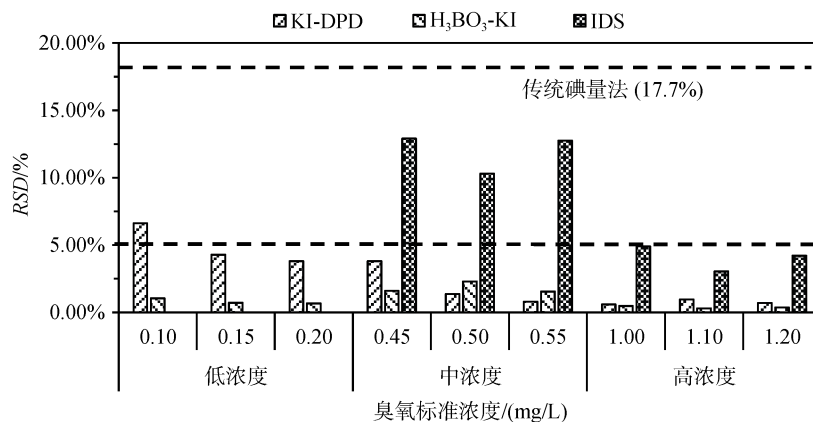


图1 三种检测方法的精密度比较
Fig.1 Comparison of the three precision test methods

的条件下 DPD 的显色反应才能完全^[16]。此法吸收液中加入过量 KI 不仅使 DPD 完全显色,而且剩余 KI 将与水样中具有氧化性的臭氧副产物反应产生碘单质,从而使测定的 TRO 浓度更准确;吸收液中加入 EDTA-2Na,消除了海水中常量离子(Mg²⁺, Ca²⁺, K⁺, SO₄²⁻)对 DPD 的干扰。因此 KI-DPD 分光光度法的测定结果稳定性和重复性较优。

(2) 在弱酸性水溶液中臭氧的稳定性最佳^[17]。在碘量法检测中,需加入强酸将水溶液 pH 值调到 2.0,对其测定结果影响较大。而 H₃BO₃-KI 比色法吸收液 pH 值为 5.1±0.2,呈弱酸性,水中臭氧稳定性最佳,因此 H₃BO₃-KI 比色法的测定结果稳定性和重复性较佳。

IDS 分光光度法是基于臭氧 TRO 可使靛蓝褪色,且褪色程度与 TRO 浓度成正比原理,采用比色法测定液相中 TRO 浓度。但在样品测定中需在 IDS 溶液变为淡蓝色时停止添加样品测定其吸光度值,这一操作节点的控制与操作者经验有关,容易引起误差^[18],从而导致此法的稳定性和重复性较差;在低浓度测定时由于样品中 TRO 含量较低,IDS 溶液几乎不褪色,反应体系溶液对光的选择性吸收几乎无差异,因此 IDS 分光光度法只适用于较高 TRO 测定。

2.2 线性回归模拟方程

如图 2 所示, KI-DPD 分光光度法其线性相关系数 $R^2=0.9894$, 模拟方程 $y=0.3918x-0.023$; H₃BO₃-KI 比色法其线性相关系数 $R^2=0.9926$, 模拟方程 $y=0.3707x-0.0251$; IDS 分光光度法其线性相关系数 $R^2=0.9687$, 模拟方程 $y=0.1431x-0.0232$ 。

2.3 海水中三种检测方法的比较

如图 3 所示,分别用三种检测方法测定水样

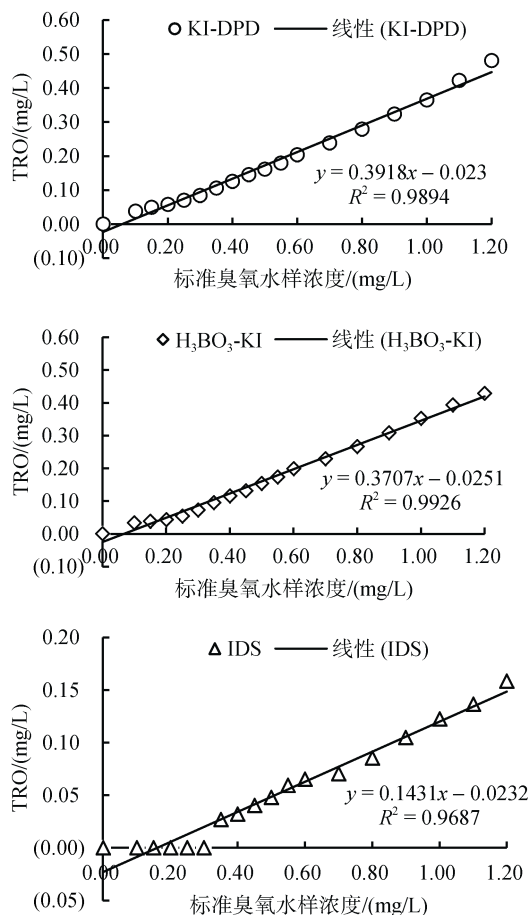


图2 三种检测方法测定 TRO 值与臭氧含量的相关关系
Fig.2 Relationship of the TRO value and ozone content for the three methods

TRO, 其检测值均随着标准臭氧海水水样浓度增大而显现更好的测量精确度。

KI-DPD 法的检测浓度略高于 H₃BO₃-KI 比色法,并且两种方法的测定浓度与标准臭氧浓度成良好的

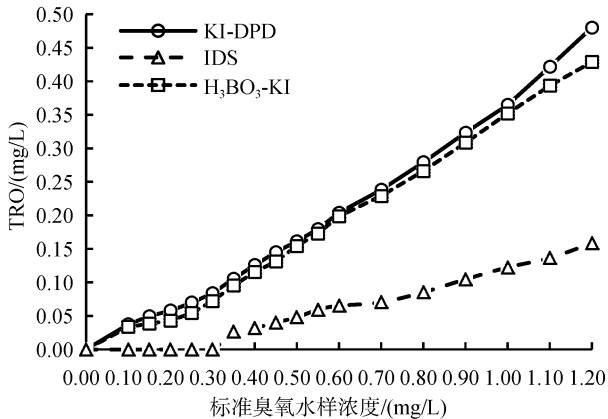


图3 海水中三种臭氧检测方法趋势比较

Fig.3 Comparison of three ozone detection methods in seawater

线性关系,其线性系数分别为 0.989 4 和 0.992 6。在使用同一种臭氧标准液时,试验中两种方法的标准曲线 R^2 值均可达到 0.999 9。另外,此两种方法均使用 KI 试剂作为 TRO 的吸收液,故其增长趋势相似。DPD 法中过量 DPD 试剂具有一定还原性,可与海水中价态较高的臭氧氧化物反应显色^[19],从而增加了检测的 TRO 含量,因此 DPD 法的检测浓度略大于 H_3BO_3 -KI 比色法。在 IDS 分光光度法中使用溴酸钾-溴化钾标准溶液标定 IDS 储备溶液,并确定其中的臭氧当量,但臭氧投加到海水后生成的氧化性物质不能使 IDS 吸收液褪色^[20],导致了 IDS 分光光度法的检测浓度低于另外两种方法。

3 结论

在海水中 TRO 为 0~0.5 mg/L 范围内, KI-DPD 分光光度法和 H_3BO_3 -KI 比色法其线性关系良好,检出限分别为 0.040 mg/L 和 0.034 mg/L。此两种方法准确性、重复性及 RSD 均优于传统碘量法。IDS 分光光度法只有在高浓度臭氧海水样品测定时 RSD 才小于 5.0%。综合分析, KI-DPD 分光光度法和 H_3BO_3 -KI 比色法均可准确、有效地测定出结果,适用于海水中 TRO 测定。

参考文献:

[1] Tango M S, Gagnon G A. Impact of ozonation on water quality in marine recirculation systems [J]. *Aquacultural Engineering*, 2003, 29(3): 125-137.
 [2] Schroeder J P, Klatt S F, Schlachter M, et al. Impact of ozonation and residual ozone-produced oxidants on the nitrification performance of moving-bed biofilters from marine recirculating aquaculture systems[J]. *Aquacul-*

tural Engineering, 2015, 65(3): 27-36.
 [3] 管崇武, 宋红桥. 养殖水体中臭氧浓度检测方法的改进研究[J]. *渔业现代化*, 2011, 38(6): 16-19.
 [4] Brazil B L, Summerfelt S T, Libey G S. Application of ozone to recirculating aquaculture systems[C]//*Successes and Failures in Commercial Recirculating Aquaculture (Conference Proceedings)*. 1996.
 [5] Buchan K A H, Martin-Robichaud D J, Benfey T J. Measurement of dissolved ozone in sea water: a comparison of methods [J]. *Aquacultural Engineering*, 2005, 33(3): 225-231.
 [6] Franson M A. DPD Colorimetric Method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*[M]. American Public Health Association, Washington, DC.1976, 14: 332-333.
 [7] Franson M A. Iodometric method. *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*[M]. American Public Health Association, Washington, DC.1989, 17: 48-51.
 [8] Bader H, Hoigné J. Determination of ozone in water by the indigo method [J]. *Water Research*, 1981, 15(4): 449-4564.
 [9] Grotmol S, Dahl-Paulsen E, Totland G K. Hatchability of eggs from Atlantic cod, turbot and Atlantic halibut after disinfection with ozonated seawater [J]. *Aquaculture*, 2003, 221(1): 245-254.
 [10] 张全忠, 吴潘, 梁斌, 等. 液相中臭氧浓度的检测[J]. *工业水处理*, 2001, 21(4): 30-32.
 [11] HJ 585—2010. 水质游离氯和总氯的测定 N, N-二乙基-1, 4-苯二胺滴定法[S].
 [12] HJ 504—2009. 环境空气.臭氧的测定.靛蓝二磺酸钠分光光度法[S].
 [13] 于振凡. 测量系统和测量方法的准确度标准体系[J]. *世界标准化与质量管理*, 2006, 06: 32-36.
 [14] Gonçalves A A, Gagnon G A. Ozone application in recirculating aquaculture system: an overview [J]. *Ozone: Science & Engineering*, 2011, 33(5): 345-367.
 [15] R G 赖斯美. 臭氧技术及其应用手册[M]. 朱光译. 中国建筑工业出版社, 1991: 206-208.
 [16] 王业耀, 卢醒, 王占生. 消除 DPD 法测定水中臭氧浓度干扰因素的研究 [J]. *化工环保*, 1996(3): 178-181.
 [17] Peleg M. The chemistry of ozone in the treatment of water [J]. *Water Research*, 1976, 10(5): 361-365.
 [18] Christiane Gottschalk, Libra J A, Saupe A, et al.水和废水臭氧氧化—臭氧及其应用指南[M]. 李凤亭, 张冰如, 张善发, 等, 译. 北京: 中国建筑工业出版社, 2004: 64-69.
 [19] Palin A T. Current DPD methods for residual halogen-compounds and ozone in water [J]. *Journal*, 1975, 67: 32-33.
 [20] Razumovskii S D, Zaikov G E. Ozone and its reactions with organic compounds[M]. New York: Elsevier service publishing company INC, 1984: 49-58.

A comparative study of three methods for detecting total residual oxidants in seawater

WANG Xing-guo^{1, 2}, ZHANG Yan-qing¹, LI Xian^{2, 3}, SUN Guo-xiang^{2, 3}, WANG Shun-kui⁴, YU Kai-song⁴, LIU Ying^{2, 3}

(1. Qingdao Technological University, Qingdao 266033, China; 2. Institute of Oceanology, Chinese Academy of Sciences, Qingdao 266071, China; 3. National & Local Joint Engineering Laboratory of Ecological Mariculture, Qingdao 266071, China; 4. Shandong Oriental Oceanal Ocean Sci-Tech Co., Ltd., Yantai 264003, China)

Received: May., 6, 2015

Key words: seawater; total residual oxidants; KI-DPD spectrophotometry method; H₃BO₃-KI colorimetric method; indigo disulfonic acid sodium spectrophotometry method

Abstract: In this study, three relevant methods to detect total residual oxidants (TRO) in seawater were compared; the potassium iodide-N, N-diethyl-p-phenylene diamine (KI-DPD) spectrophotometric method, the boric acid potassium iodide (H₃BO₃-KI) colorimetry method, and the indigo disulfonic acid sodium (IDS) spectrophotometric method. The results showed that when TRO were in the range of 0~0.5mg/L, KI-DPD and H₃BO₃-KI presented good linear relationships and their detection limits were 0.040 mg/L and 0.034 mg/L, respectively. The relative standard deviation (RSD) of these two methods was <5.0%, which was less than the traditional iodine quantity method. However, the RSD of IDS was <5.0% only when the TRO concentration was in the range of 0.6~1.2mg/L. Furthermore, the corresponding IDS concentration was significantly lower than that in the other two methods. Therefore, for TRO detection in seawater, KI-DPD and H₃BO₃-KI are suggested. Moreover, H₃BO₃-KI is easier to operate.

(本文编辑: 康亦兼)