

水质重金属铜镍铅锌汞比色法与溶出伏安法检出限应用 比较与经济性分析

陈 敏 (江苏省计量科学研究院, 江苏 南京 210000)

摘要: 本文对比分析了比色法与溶出伏安法在检测水质中铜、镍、铅、锌、汞等重金属时的灵敏度、适用性和经济性。比色法成本低、操作简便，适合高浓度样品的快速筛查；溶出伏安法检出限更低，适用于低浓度重金属的精准检测。结合典型案例及成本分析，建议根据实际需求选择或组合使用两种方法，以提高检测准确率和实用效益。

关键词: 水质重金属；比色法；溶出伏安法；检出限；经济性

中图分类号: X832

文献标识码: A

文章编号: 1674-5167 (2025) 025-0060-03

Comparison and economic analysis of the detection limits of copper, nickel, lead, zinc and Mercury in Water quality by colorimetric method and stripping voltammetry

Chen Min(Jiangsu Institute of Metrology,Nanjing, Jiangsu 210000,China)

Abstract: This paper comparatively analyzes the sensitivity, applicability and economy of colorimetric method and stripping voltammetry in detecting heavy metals such as copper, nickel, lead, zinc and mercury in water quality. The colorimetric method has low cost and simple operation, and is suitable for the rapid screening of high-concentration samples. The dissolution voltammetry method has a lower detection limit and is suitable for the precise detection of low-concentration heavy metals. Based on typical cases and cost analysis, it is recommended to select or combine the use of the two methods according to actual needs to improve the detection accuracy and practical benefits.

Key words: Heavy Metals in water quality; Colorimetric method; Stripping voltammetry; Detection limit; Economy

水质中的重金属污染，尤其是铜、镍、铅、锌、汞等金属离子，已成为全球环境问题，严重影响水生生态和人类健康。过高浓度的重金属不仅威胁水生生物的生存，还可能通过食物链危害人体健康。因此，准确检测水中重金属的含量对水污染防治和生态保护至关重要。水质重金属检测常用的比色法和溶出伏安法各有优缺点。通过分析两种方法的检出限及其影响因素，在实际应用中的具体情况，选择经济高效的方法。

1 水质重金属检测技术概述

第一，比色法原理。比色法是一种依赖于物质对光线吸收特性来进行其浓度定量分析的检测手段。该理论的核心思想是建立在比尔-朗伯定律 (Beer-Lambert Law) 之上，也即溶质在溶液中对光线的吸收能力与其浓度是正相关的。比尔-朗伯法则的描述：

$$A = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

其中， A 代表吸光度， ε 代表溶质的摩尔吸光系数， c 代表溶质的浓度，而 l 则是光程的长度。通过测量溶液在特定波长下的吸光度，并依据标准曲线与浓度的关系，可以估算水样中的重金属浓度。

第二，溶出伏安法原理。溶出伏安法 (Stripping Voltammetry) 是一种基于电化学原理的重金属检测方法，通过测量电极表面溶解或析出金属离子的电流响

应来定量分析重金属的浓度。其基本原理是利用金属离子在电极表面的还原反应或氧化反应 (图 1)。常见的溶出伏安法包括静态溶出伏安法 (SSV) 和差分脉冲溶出伏安法 (DPASV)。在实际操作中，首先通过电解过程将金属离子还原至电极表面形成金属沉积物，随后通过逐步升高电极电位，使沉积的金属发生溶出，产生的电流与金属浓度成正比。其电流响应公式表示：

$$I = nFAC \cdot v$$

其中， I 为电流， n 为电子转移数， F 为法拉第常数， A 为电极表面积， C 为金属离子浓度， v 为扫描速率。通过测量在电位扫描过程中不同浓度下的电流变化，可精确推算出样品中的金属离子浓度。

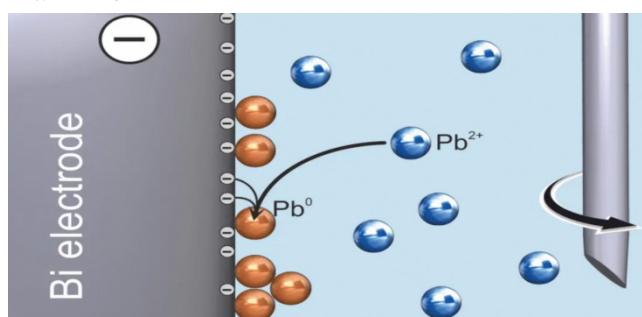


图 1 一种溶出伏安技术原理

2 水质重金属比色法与溶出伏安法的检出限分析

2.1 比色法的检出限与影响因素

比色法的检出限主要是由反应体系中金属离子与试剂的反应效率、样本中可能存在的干扰物，以及仪器的具体参数所决定。首先，金属离子与试剂之间的络合能力是决定检出限的一个核心要素。例如，在某些特定试剂的作用下，某些金属离子能够生成稳定且颜色鲜艳的络合物，而其他金属离子可能生成的络合物颜色较弱，这可能导致其检出限更高。在实际的操作过程中，试剂的浓度、pH值和反应时间等多个因素都有可能对金属离子的络合效果产生影响，进而对最终的吸光度测量结果造成影响。为了提升比色法的灵敏度，选择合适的试剂和优化实验环境是非常关键的。

样品中存在的干扰性物质也是比色法检出限的一个关键影响变量。在复杂的水样样本中，可能会有其他的离子或有机物质与试剂产生不良反应，导致相似的颜色改变，会产生干扰信号，影响对目标金属离子的精确检测。比如，水中的铁、铜、锰等离子有可能与化学试剂发生反应，会干扰目标金属的准确测定，使得比色法在低浓度样本中的效果不准。因此，为了增加比色法的检出限，通常需要在分析之前对样本进行预处理，例如去除干扰物质，或者使用选择性更高的试剂，以降低干扰并提高检测的准确性。

2.2 溶出伏安法的检出限与影响因素

溶出伏安法的检出限主要受电流反应和电极表面金属离子沉积量的影响。该检测方法显示出高度的灵敏性，能在较低的浓度条件下准确识别水质中的重金属成分，通常能达到纳摩尔级的检测下限，检测下限可用下列数学公式描述：

$$C = \frac{I}{nFAv}$$

其中，C代表金属离子的浓度，I代表电流的反应，n代表电子的转移数量，F是法拉第的常数，A代表电极的表面积，而v代表扫描的速率。通过优化参数，可以显著增强检测的灵敏度并降低检出限。

溶出伏安法的检出限受到多个因素的影响，最关键的因素包括电极材料的选择、电解液成分、扫描速度、沉积时间和温度等。首先，电极材料的特性对于金属离子的沉淀效果和溶解反应的敏感性起到决定作用。常用的电极材料有金、铂和玻碳电极，特别是玻碳电极，由于其出色的化学稳定性和较低的背景电流，经常被用于溶出伏安法的水质检测。再者，电解液中的pH值对于金属的溶解能力和电极的反应过程产生明显效果。例如，在酸性环境中，众多的金属离子展现出强烈的还原特性，能迅速在电极的表面沉淀，进

而增加其检出限。

2.3 比较分析两种方法的检出限

在水质重金属检测方面，比色法与溶出伏安法的检出限存在着明显的差异性。比色法具有较高的检测下限，通常在微摩尔到毫摩尔的范围内，这使得它特别适用于高浓度重金属的检测。以铜离子为研究对象，在采用二乙烯三胺四乙酸(EDTA)作为络合剂的比色法测试中，铜离子的检测下限通常设置为 10^{-6} mol/L 。由于存在较高的检测下限，比色法在处理低浓度水样时可能不能提供充分的灵敏度，特别是在背景水质复杂和含有大量干扰物的情况下，这一检出限可能会受到进一步的影响。尽管如此，比色法的一个显著优点是它对设备的需求相对较低，操作过程简单，非常适合进行大规模的筛查和现场的快速检测。

与此对照，溶出伏安法显示出更低的检出限，通常能达到纳摩尔的标准。以铅离子为研究对象，在使用差分脉冲溶出伏安法的情况下，铅的检出限可以降至 10^{-9} mol/L ，使得该方法能准确识别水样中的微量重金属离子。由于其高度灵敏性，溶出伏安法已成为水质检测的首选技术，尤其在检测低浓度污染物的场合。溶出伏安法之所以具有较低的检出限，主要是它具有高度的电化学敏感性和相对较长的金属离子沉积时间。但该方法对实验环境有较高要求，要求高精度的电化学设备及对电解液和扫描速度等关键参数的精确控制，应用范围会受到设备和操作条件的限制。

3 比色法与溶出伏安法的应用案例与讨论

3.1 比色法在水质重金属检测中的应用案例

比色法在水质重金属检测中的应用得到广泛推广，特别是在饮用水、工业废水以及城市污水中对重金属污染的监测。例如，在《长江水域铅污染监测研究》项目中，研究团队使用比色法对长江流域某工业区的水体中铅离子浓度进行监测。该区域的工业废水中铅离子的浓度较高，研究人员采用二乙烯三胺四乙酸(EDTA)作为络合剂，铅与EDTA反应形成黄色络合物，通过可见分光光度计在特定波长下测定吸光度值，推算出水样中的铅离子浓度。其中，铅离子浓度的测量范围为 10^{-6} mol/L 到 10^{-4} mol/L ，比色法的检出限为 10^{-6} mol/L ，满足该地区水质管理和污染控制的要求。

表1 比色法在长江水域铅污染监测中的数据分析

水样类型	测量吸光度 A	计算浓度 C(mol/L)
饮用水样	0.105	1.2×10^{-6}
工业废水样	0.248	3.1×10^{-5}
湖泊水样	0.056	7.8×10^{-7}
地下水样	0.32	4.5×10^{-5}

由表1可知，在长江水域的不同水样中，比色法

能有效测量水样中的铅离子浓度。尤其在工业废水样本中，铅离子浓度较高，且比色法在高浓度范围内仍能提供稳定的检测结果。在此次应用中，比色法展示出在现场快速检测中的高效性和可行性，尽管在低浓度下比色法的检出限较高，但在大部分常见水质检测中已足够使用。

3.2 溶出伏安法在水质重金属检测中的应用案例

溶出伏安法因其高灵敏度和低检出限，已广泛应用于水质重金属检测，特别是在微量重金属离子的定量分析中。例如，在《京杭大运河水质重金属污染监测研究》中，研究人员采用差分脉冲溶出伏安法（DPASV）检测水样中的汞、铅、镉等重金属离子。通过使用铂电极作为工作电极，在水样中对汞离子进行电沉积，再通过逐步升高电极电位，使沉积的汞离子溶出并产生电流信号，进而分析出水中汞的浓度。实验结果显示，使用溶出伏安法能够在低至纳摩尔级浓度下检测水样中的汞离子，汞的检测限为 $3.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ，远低于比色法的检出限。

表 2 溶出伏安法在京杭大运河水质汞污染监测中的数据分析

水样类型	测量电流 I(μA)	计算浓度 C(mol/L)
地表水样	12.5	3.1×10^{-9}
工业废水样	25.3	6.5×10^{-9}
污水处理样	7.8	1.9×10^{-9}

通过该案例，溶出伏安法展示在复杂水质条件下的高灵敏度检测能力。特别是在处理高浓度干扰物质时，溶出伏安法能够提供更为精确的测量结果，且其低检出限使得即便在低浓度污染情况下也能准确识别。该方法已成为水质重金属污染监测中的重要工具，尤其适用于对微量重金属离子的长期监控和环境风险评估。

3.3 应用效果与方法选择建议

在实际应用中，比色法和溶出伏安法各有优势，选择检测方法应综合考虑水样特性、重金属浓度及检测需求。以《长江水域铅污染监测研究》和《京杭大运河水质重金属污染监测研究》为例，比色法适用于高浓度重金属的快速筛查，在污染程度较高的区域表现出良好的效率和经济性；而溶出伏安法则在低浓度、需高灵敏度检测的场合更具优势，检出限可达 $3.2 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ ，适合精密分析。总体来看，比色法适合现场快速检测和大规模筛查，溶出伏安法更适用于精确分析和环境敏感区域。建议根据具体应用场景、目标金属及其浓度范围选择方法，或将两者结合以提升监测效果。

4 检测方法的经济性比较分析

在实际水质监测中，经济性往往决定了检测技术的可推广性与适用范围。就设备投资而言，比色法所需的分光光度计、显色管等设备价格较低，通常为中小型水质实验室所采用，其配套设施要求不高，试剂相对便宜，

且操作简便，对人员技术水平要求较低，培训成本也较低。因此，在基层环境监测站、农村水源地及中小型企业污水排放自检中，比色法因其成本控制优势而被广泛采用。然而，比色法在重复性、灵敏度、抗干扰性方面存在一定局限，且一次性试剂使用频繁，长期运行的试剂消耗成本不可忽视，尤其在高频率检测场景下，日常运行成本会逐渐累积，经济效益显著。

相较之下，溶出伏安法虽然初期投资较高，如电化学工作站、三电极系统及消解设备等均需较高预算，同时对操作人员的专业水平要求也更高，但其在检测灵敏度、选择性、多元素同时分析能力等方面具有明显优势。更重要的是，该法试剂用量少，部分电极材料可重复使用，单位样品检测成本较低，适合用于高通量、多元素并行检测的实验场景，如工业废水监管、饮用水重金属溯源等高标准要求的场所。尤其在大型环境监测机构或科研单位，其自动化检测能力与长期运维成本控制更具经济效益。综合而言，比色法适用于初期投入有限、检测要求不高的常规水质筛查场景，而溶出伏安法则在高标准监测与长期运行中展现出更优的经济性与性价比。

5 结语

通过对比色法和溶出伏安法在水质重金属检测中的应用案例分析，可知两种方法各自的优势与局限。比色法适合高浓度样品的快速筛查，而溶出伏安法则在低浓度、微量重金属的精准检测中表现出色。选择合适的检测方法应综合考虑样品的水质特性、所需灵敏度以及实际操作的便捷性。未来，检测技术日益发展，期望结合这两种方法的优点，为水质重金属污染的监测提供更加经济、高效、可靠的技术手段。

参考文献：

- [1] 蓝月存, 李丽和, 潘艳, 卜秋荣. 阳极溶出伏安法在水质汞在线监测仪中的应用 [J]. 广东化工, 2017 (20):90-91,71.
- [2] 谢琪, 陈勘靖, 李晗, 等. 阳极溶出伏安法便携式重金属分析仪性能测试方法研究 [J]. 计量与测试技术, 2024, 51(4):87-90,94.
- [3] 吴小媚. 功能化银-氧化锌纳米颗粒比色法检测废水中重金属离子 [J]. 中国新技术新产品, 2022(23):132-135.
- [4] 王琳, 邓敏军, 蒋建宏, 李丽和, 卜秋荣. 基于阳极溶出伏安法的水质自动监测仪测定铜、锌的研究 [J]. 化学与生物工程, 2020(8):48-50.

作者简介：

陈敏（1984.03—），汉族，四川成都人，本科，工程师，研究方向：水质监测。