

闽江口水域

污染调查检验方法汇编

福建省环境保护领导小组办公室
福建省环境保护监测站

一九七八年 二月

前 言

根据福建省革命委员会闽革(1975)综字172号文件的要求,我们于一九七五年十一月至一九七七年五月开展了闽江口水域污染调查。在总结这次调查的工作中,同时将这次调查中现行采用的桥测方法汇总成册,以做为会后开展污染调查桥测工作的参考。

汇编中的桥测方法都是由承担桥测项目的各单位提供的。水质部分中的pH值、氨度、氨氮、硫化物、氰化物和酚的桥测方法是由厦门大学海系提供的;汞、镉、铅、总铬、铜和锌的桥测方法是由福州大学化学系提供的;砷的桥测方法是由福建医科大学卫生学教研室提供的;溶解氧、五日生化需氧量、化学耗氧量、六六六、油类的桥测方法是由福建省环境保护监测站提供的;细菌总数和大肠菌值的桥测方法是由福州市卫生防疫站提供的。底质部分的全部项目的桥测方法是由省环境保护监测站提供的。水生物部分中的汞、总铬、镉和酚的桥测方法是由厦门水产学院加工系提供的;砷、铜和铅是由厦门大学海洋系提供的。

以上各单位所提供的桥测方法又都是目前国内的现行方法,在采用前也都经过了一番的验证,并对其中的某些方法做了一定改进。这些改进的方法还有待于在今后工作中进一步验证、提高和完善。值得说明的是,在这次汇编中,我们除了对一些计量单位、符号的表示方法加以统一及对其中的一些重要数值

进行校对外，对于各单位所提供的桥测方法在汇总时原则上都不作任何修改、又作了一般校对。在两年工作中有的项目曾采用两种方法测定的，则把两种方法一齐编入。

水域污染调查的桥测，对我们还是一项新的工作。由于受到水平、条件和时间的限制，在桥验方法及汇编中，必然会存在不少缺点和错误，我们恳切希望有关单位给予提出批评和指正。

闽江口水域污染调查协作组

一九七七年九月

目 录

第一部分：样品的采集和处理	1
一、水质样品的采集和处理	1
二、底质样品的采集和处理	2
三、水生物样品的采集和处理	2
第二部分：检 验 方 法	3
水 质	3
一、PH值：电位法	3
二、氯度：改进摩尔硝酸银滴定法	4
三、溶解氧：碘量法	8
四、五日生化需氧量：碘量法	10
五、化学耗氧量：碱性高锰酸钾容量法	10
六、氨氮：纳氏目视比色法	12
七、细菌群落数：	13
八、大肠菌类指数：	17
九、硫化物：N-N对氨基二乙基苯胺分光光度法	20
十、氰化物：吡啶联苯胺分光光度法	22
十一、酚类：4-氨基安替比林分光光度法	24
十二、油类：紫外分光光度法	27
十三、六六六：I. 薄层层析法	29
II. 气相色谱法	34
十四、砷：二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	36
十五、汞：汽液平衡鼓气汞蒸汽测定仪法	39
十六、铬：二苯胺基脲分光光度法	41

七、铜：二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 ----- 44

六、锌：双硫腺萃取分光光度法 ----- 47

五、铅：双硫腺萃取分光光度法 ----- 50

四、锡：双硫腺萃取分光光度法 ----- 54

三、铅、锡：悬汞电极阳极溶出伏安连续测定法 ----- 56

底 质 ----- 61

重、水份：重量法 ----- 61

重、硫化物 N-N对氨基二乙基苯胺分光光度法 ----- 62

重、油类：紫外线分光光度法 ----- 65

重、有机质：重酸钾氧化法 ----- 66

重、砷：二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 ----- 71

重、汞：汞蒸气测定法(590汞测另仪) ----- 73

重、铜：二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 ----- 76

水 生 物 ----- 78

重、酚：4-氨基安替比林分光光度法 ----- 78

重、砷：二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 ----- 83

重、铬：二苯胺基脲分光光度法 ----- 89

重、铅：双硫腺萃取分光光度法 ----- 97

重、铜：二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法 ----- 103

重、汞：汞蒸汽测定法(732型汞测定仪) ----- 106

第三部分： 附 录 ----- 112

一、 卫生标准 ----- 112

1、 地面水卫生标准 ----- 112

2、 渔业用水卫生标准 ----- 114

第一部分 样品的采集和贮存

一、水样的采集和贮存：

1、采集：1—17号站位，使用塑料吊桶采取表层水；
18—24号站位，使用有机玻璃采水口，分表、底两层采水，以供溶解氧，PH、五日生化需氧量，油类的测定，其他项目的水样均使用手摇水泵采集。

2、贮存：

(1) PH水样：取50毫升水样加2滴0.5%氯化高汞固定。

(2) 溶解氧：水样从采样口注入250毫升磨口瓶中时，必须在采样口放水口上接一橡皮管，将橡皮管的另一端插入瓶底（如用吊桶采水，用虹吸法），使水缓缓流入直到灌满溢出为止，盖紧瓶塞瓶内不能有空气泡。

用移液管插入水样中，加1毫升硫酸锰、1毫升碱性碘化钾溶液，盖紧瓶塞，颠倒水样瓶，使其混合完全。

(3) 氰化物水样：每升水样加1毫升50%氢氧化钠。

(4) 硫化物水样：每升水样加5毫升20%醋酸锌溶液，并用4%氢氧化钠调到PH 8—9。

(5) 氨氮水样：① 每升水样加入50%酚2毫升。

② 每升水样加2毫升1:3硫酸

(6) 油类水样：每升水样加1:3硫酸2毫升。

(7) 重金属水样：每升水样加1:1硫酸2毫升。

(8) 细菌水样：用消毒过的500毫升采样瓶装水密封

冷冻送桥。

3、采样瓶除油类，溶解氧、用玻璃瓶外，均用聚乙烯瓶，油类瓶宜先用石油醚清洗过。

二、底质样品的采集和处理：

1、用大洋张口面积 $0.025 M^2$ 采泥网采集表层底泥，装于塑料袋立即送桥。

2、硫化物、油类样品取湿样立即分析。

其余土样放于搪瓷盘，自然凉干，研磨至使全部通过 80 目呢龙筛，装入广口瓶，以备分析。

3、在分析的同时，测定湿样及风干过筛的土样水份含量，结果以干土计算。

三、水生物采样与处理

1、样品采集：

在调查水域内采集经济鱼、贝、藻，甲壳类，并作现场记录，并能保证可食部分二公斤以上，供分析取样，（大鱼要三条）

2、样品鉴别：

在鉴别时尽可能鉴别到种或属、名称、学名年令等，并作记录如下表，

采样地点	日期	编号	名称	学名	条数	长度	重量	年令
地区地点								

3、样品处理：

(1) 取样：

a、鱼类：a. 洗去外表污泥沙，用干净纱布擦干。b. 去皮、内脏、头、尾骨。后取出净肉半公斤捣细、捣碎混匀装瓶，（或装袋）编号。

b. 甲壳：a. 洗去外表污泥沙、用纱布擦干。b. 去壳、头、尾、取净肉半公斤，用捣碎机搅碎后、装瓶、编号。

c. 贝类：去壳后取肉半公斤（包括体内水份）捣碎后装瓶编号。

d. 藻类：a. 洗去外部表污泥沙，用纱布擦干。b. 用剪刀剁细半公斤混匀、装瓶、编号。

(2) 保芷：将处理后的 样品在冰箱内于 -5°C 左右保芷。

第二部分 价 验 方 法

水 质

一、PH值（电位法）

(一) 测定用的仪器

- 1、玻璃电极
- 2、甘汞电极
- 3、pH计
- 4、温度计

5. 塑料洗瓶。

(二) 测定步骤

1. 观察和记录测定时的室温，同时检验水样的温度，当水样温度与室温基本一致时便可开始测定。

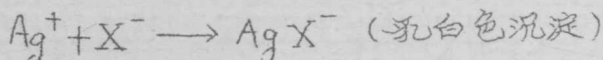
2. 每批水样测定之前都应以前标准缓冲溶液进行定位，定位后，不得更动定位位置，否则必须重新定位。

3. 定位后，取出电极，先用蒸馏水冲洗，再用海水浸洗数分钟，用小滤纸片吸干表面的水珠，然后插入待测的水样瓶中进行测定。

二、氯度测定：（改进摩尔硝酸银滴定法）

(一) 原理：

硝酸银滴定法以荧光黄钠盐为指示剂，滴定反应如下：



反应式中X为 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 。当滴定稍微超过等当点时，沉淀表面吸附了过量的 Ag^+ 离子，再吸附荧光黄阴离子，因此沉淀发生了颜色变化，即由浅^乳红色突变为玫瑰红色，指示终点。

(二) 主要仪器

1. 海水移液管， 15 毫升 1支
2. 氯度滴定管： 1支
3. 电磁搅拌机： 360转/分 1台
4. 玻璃转子： 10根
5. 烧 杯：
6. 自动加液瓶： 2毫升 1个

(三) 试剂

1. 硝酸银标准溶液: 称取 37.1 克硝酸银于 1 升蒸馏水中。在暗色试剂瓶中剧烈摇晃、直到硝酸银结晶全部溶解。于阴暗处放置四、五天后方可使用。

2. 萤光黄钠盐淀粉指示剂。

① 0.1% 萤光黄钠盐溶液: 称取 0.1 克萤光黄, 溶于 10 毫升 0.1N 氢氧化钠溶液 (0.4 克二级氢氧化钠溶于 100 毫升蒸馏水中) 用 pH 试纸指示, 以 0.1N 硝酸溶液 (1 毫升二级浓硝酸, 加蒸馏水至 40 毫升) 中和, 然后用蒸馏水稀释至 100 毫升, 盛于暗色瓶中。

② 1% 淀粉溶液: 称取一般可溶性淀粉 25 克, 先用少量蒸馏水调成糊状, 倾入 250 毫升沸水中, 再煮至沸, 冷却至室温。

以上 12.5 毫升 0.1% 萤光黄钠盐溶液与 250 毫升 1% 淀粉溶液混和, 再加入 0.25 克三级苯甲酸钠以防止淀粉受霉菌作用而腐败, 盛于自动加液瓶中。如溶液呈絮状胶体、应予倒弃换新配溶液。

③ 标准海水: 国际标准海水或中国标准海水。

(四) 测定步骤

1. 打开标准硝酸^银试剂瓶的固定夹板, 剧烈晃动试剂瓶数分钟, 使瓶中溶液混合均匀, 重新将试剂瓶固定好。

2. 排出滴^定管中硝酸溶液, 如发现内壁沾挂水珠, 应重新洗净。

3. 用标准硝酸^银溶液充满滴定管, 然后排空, 再重复此步骤两次后, 让标准硝酸^银溶液充满滴定管, 关闭滴定活

塞和加液活塞后，液面应达到滴定管零点，此时管中不得有气泡。用小滤纸片揩擦滴定管尖外部附着的多余溶液。

4、摇匀水样瓶，打开瓶塞，让水样洗滴液管两次后。移取同一水样二份，分别放入两个烧杯中。如标准海水应移取三份。分别放入三个烧杯中，塞好水样瓶。

5、每一烧杯水样加入2毫升荧光黄钠盐指示剂和一根转子。

6、放一烧杯水样在电研搅拌口上，打开搅拌开关，注意勿让转子碰击杯壁。

7、打开滴定活塞，开始滴定，先让硝酸银标准溶液尽快地加入，当试液局部显现乳红色时，可减慢滴定速度，让溶液混合好即褪色后，再加第二滴。

8、接近终点时，试液呈浅乳红色，用蒸馏水淋洗烧杯内壁。如试液褪色，再滴定到出现浅乳红色，此时，小心控制滴定活塞，每次滴加应小于1滴或半滴，用玻璃棒挑取送入试液中，当溶液自浅乳红色突变到乳玫瑰色时，即为终点。

9、关闭搅拌口开关，让视线与溶液弯月面底部同水平读取滴定读数，准至0.01，估计到0.005，立即将数据填入记录表中。

10、打开滴定管加液活塞，让硝酸银溶液注满滴定管，移开烧杯，让烧杯边沿轻碰滴定管尖一下。

11、取另一烧杯水样，重复上述测定步骤，两次读数相差不应超过0.025，否则必须重复。

此后每一水样的测定步骤应从④—⑪反复进行，而每次实验的第一次测定，则应从①—⑪。每次实验都应标定硝酸银溶液。即用硝酸银标准溶液滴定标准海水，如整天连续滴定，一

每经6小时标定一次。并记录好标准海水的氯度值及室温。

硝酸银标准溶液浓度的调节

硝酸银标准溶液的浓度标定，按测定步骤进行，所得滴定管读数为 A_0 ，标准海水的氯度值 N 同 A_0 的差值，即为 α 。

$$\alpha = N - A_0$$

同一标准海水平行三份测定结果，可求得 α 的平均值。 α 值可正可负，例如：

$$N - A_0 = \alpha$$

$$\begin{array}{r} 19.385 - 19.365 + 0.020 \\ 19.360 \quad 0.025 \\ 19.355 \quad 0.030 \end{array}$$

$$\text{平均} + 0.025$$

标定测得 α 平均值在 -0.150 到 $+0.145$ 之间，此硝酸银溶液可使用，否则必须调节 AgNO_3 浓度。如 α 值低于 -0.150 ，表明此硝酸银溶液太稀，应向硝酸银溶液加添一定量的硝酸银结晶；如果 α 值超过 $+0.145$ ，表明硝酸银溶液太浓，应添加一定量的蒸馏水。

硝酸银溶液调节后，应重新标定。

(五) 分析结果计算：

根据《海水分析化学》（陈国璋著）一书的海水氯度查表计算： $\text{Cl} \% = a + K$

a 为滴定海水样品时硝酸银用值。

K 为从表中查到的滴定校正值。

为了从表中查到滴定校正值，必须先计算出 α 值：

$$\alpha = N - A$$

N 为标准海水的氯度 (Cl‰) 值。

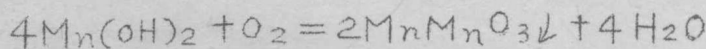
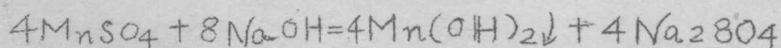
A 为滴定标准海水时滴定管读数

从表中 α 值栏找出滴定管读数 a 值, 可查出相应的 K 值根据公式可求出氯度。

三、溶解氧的测定法 (碘量法)

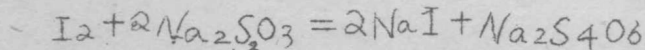
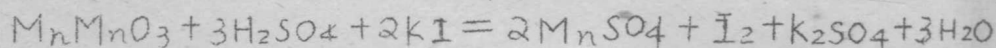
(一) 原理:

水样. 加入硫酸锰溶液及碘化钾氢氧化钠溶液, 硫酸锰和氢氧化钠生成氢氧化锰沉淀, 随即被海水中所含有的溶解氧氧化为四价锰化合物的褐色沉淀:



褐色沉淀

继续加硫酸酸化, 四价锰化合物即被碘离子还原而析出与溶解氧相当的碘, 然后用淀粉作指示剂, 用硫代硫酸钾标准溶液滴定:



(二) 仪器

1. 溶解氧瓶
2. 碘量瓶
3. 滴定管、25 毫升

(三) 试剂:

1. 浓硫酸: 化学纯、比重 1.84.
2. 硫酸锰溶液: 称取 480 克硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 或 400 克 ($\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 或 400 克氯化锰 ($\text{MnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)

溶于蒸馏水中，过滤后稀释至1000毫升

3. 碱性碘化钾溶液，称取500克分析纯氢氧化钠，溶于300~400毫升蒸馏水中。称150克分析纯碘化钾溶于200毫升蒸馏水中。将以上两种溶液合并，加蒸馏水稀释至1000毫升，静置24小时使碳酸钠下沉，倾出上层澄清液备用。

4. 0.1000N硫代硫酸钠标准液，称25克分析纯硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于煮沸放冷的蒸馏水中，稀释至1000毫升 加入0.4克氢氧化钠或0.2克碳酸钠(无水) 硫代硫酸钠用重铬酸钾法标定。

5. 0.0100N 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液，用0.1000N 的 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准液稀释。

6. 淀粉溶液，称取2克可溶性淀粉，溶于少量蒸馏水中，调成糊状，再加煮沸蒸馏水200毫升，

(四) 测定步骤：

1. 打开水样瓶塞，迅速用移液管浸入液面下加入1毫升硫酸锰溶液，盖紧摇匀同上法再加入碱性碘化钾溶液1毫升，盖紧摇匀。

2. 同上法加入1ml 浓硫酸，让沉淀溶解，摇匀，用100毫升胖肚吸管吸出100毫升于三角烧瓶中，用0.0100N 硫代硫酸钠进行滴定，以淀粉为指示剂。

(五) 计算：

$$\begin{aligned} \text{溶解氧(毫克/升)} &= \frac{V \times 0.01 \times \frac{16}{2000} \times 1000 \times 1000}{100} \\ &= V \times 0.8 \end{aligned}$$

V-----为硫代硫酸钠滴定的毫升数。

四、五日生化需氧量 (碘量法)

(一) 原理：测定样品培养前的溶解氧和 20°C 培养 5 天后的溶解氧，二者之差即为生化过程所消耗的氧。

(二) 试剂：试剂同溶解氧。

(三) 测定步骤：

把已采集的水样放入 $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ 的培养箱中；关闭培养箱的门，防止外界空气大量进入而影响内部温度变化，并每天检查两次培养箱的温度及添加封口水。从开始养的时间起，经过 5 个整昼夜后，取出测定溶解氧的全量。

(四) 计算：

五日生化需氧量 = 当天溶解氧 - 培养 5 天后溶解氧

五、化学耗氧量 (碱性高锰酸钾容量法)

(一) 原理：水样在碱性的条件下，加入定量的高锰酸钾溶液，准确煮沸 10 分钟，高锰酸钾氧化水中还原物质后，多余的高锰酸钾，以过量的草酸在硫酸酸性条件下还原，再以高锰酸钾滴定至终点。

(二) 试剂：

1. 0.1000 N 草酸钠溶液：精确称取在 180°C 烘至恒重的草酸钠 (分析纯) 6.700 克于一升容量瓶中溶解后，加水至刻度。

2. 0.0100 N 草酸钠溶液：取 0.1000 N 草酸钠溶液精确稀释 10 倍，贮于棕色瓶中。

3. 0.1 N 高锰酸钾溶液：称取 3.3 克高锰酸钾于三角烧瓶中，加水一升溶解后煮沸 15 分钟，待冷后定容，静置两日以上，用石棉过滤或倾出上清液于棕色瓶中，按下法标定

其当量浓度；

精确吸取 25 毫升 0.1000 N 草酸钠溶液于 250 毫升三角烧瓶中，加水 100 毫升，加硫酸（1.84）3.5 毫升，摇匀后，于水浴上加热至 70°C ，以 0.1 N 高锰酸钾溶液滴至终点，记录用另（V）重复数次，取误差最小值平均，按下式计算其当量浓度。

$$N_{\text{KMnO}_4} = \frac{0.1 \times 25}{V_{\text{KMnO}_4}}$$

4. 0.0100 N 高锰酸钾溶液：根据高锰酸钾溶液标定的浓度，精确稀释至 0.0100 N。

5. 1 = 3 硫酸：

6. 50% 氢氧化钠溶液：称取 50 克分析纯氢氧化钠，溶于蒸馏水中，稀释至 100 毫升。

(三) 测定步骤：

1. 吸取 100 毫升水样于 250 毫升三角烧瓶中，（或选另水样用蒸馏水稀释至 100 毫升）加 0.5 毫升 50% 氢氧化钠溶液，及 10.00 毫升 0.0100 N 高锰酸钾溶液。

2. 在电炉上加热，准确煮沸 10 分钟，

3. 取下三角烧瓶，冷却至 $75^{\circ}\text{C} - 85^{\circ}\text{C}$ 用 10 毫升移液 迅速加入 10.00 毫升 0.0100 N 草酸溶液，5 毫升 1 = 3 硫酸溶液，振荡均匀。黄色褪去后、立即用 0.0100 N 高锰酸钾滴定至淡红色为止。记录用另 V 测。

4. 空白测定：取 100 毫升蒸馏水于三角烧瓶中，以下操作步骤同水样测定，可做数次，取平均值 V 空，

(四) 计算：

$$\text{耗氧量}(\text{O}_2 \text{ 毫克/升}) = \frac{(V_{\text{测}} - V_{\text{空}}) \times 0.08 \times 1000}{V_{\text{样}}}$$

六、氨 氣 (納氏目視比色法)

(一) 原理:

氨或銨鹽與納氏試劑作用生成黃色至桔紅色碘化汞銨的絡合物, 其與氨氣含量成正比。

(二) 儀器: 比色管 50 毫升。

(三) 試劑:

1. 無氨蒸餾水: 每升蒸餾水中加入化學純濃硫酸 2 毫升及少量化學純高錳酸鉀, 再行蒸餾。或用離子交換水。

2. 氯化銨標準溶液: 將 A.R 的氯化銨置于稱量瓶中在 100°C 下烘乾 1 小時。稱取烘乾的 NH_4Cl 3.819 克, 溶于少量無氨蒸餾水中, 移入 1 升的容量瓶中, 用無氨蒸餾水稀釋至刻度, 充分搖勻。即為 1 毫升 = 1.0 毫克氨氣。

取上述溶液再稀釋 100 倍, 即為 1.0 毫升 = 0.01 毫克氨氣。

3. 20% NaOH 溶液: 稱取 A.R 的 NaOH 20g 溶于無氨蒸餾水中, 用無氨蒸餾水稀釋至 100 毫升。

4. 50% 酸石碳酸鉀鈉溶液: 稱取 A.R 的酸石碳酸鉀鈉 50g 溶于無氨蒸餾水中, 用無氨蒸餾水稀釋至 100 毫升。

5. 納氏試劑: 溶昇 6 克氯化高汞 (A.R) 于 50 毫升溫的無氨蒸餾水中, 加入碘化鉀溶液 (溶昇 7.4 克 A.R 的 KI 于 50 毫升無氨蒸餾水中) 使其沉淀。傾出沉淀上面的清液, 然后用冷的無氨蒸餾水將沉淀洗滌三次。加入碘化鉀溶液 (溶昇 5 克碘化鉀于少量無氨蒸餾水中), 再加入氫氧化鈉 (將 20g 的氫氧化鈉溶于少量無氨蒸餾水中), 並將此溶液稀釋至 100 毫升。溶液置于暗處保存 2—3 星期, 让其澄清后用虹吸管小心吸出清液, 貯存于用橡皮塞蓋緊的棕色試劑瓶中。