

# 渔业水质检验方法

( 第 二 稿 )

《 渔业水质标准 》 编制组

一九八二年 一 月

# 目 录

一、前 言	1
二、实验室的技术条件	3
(一) 纯水的制备	3
1. 蒸馏法	3
2. 离子交换法	4
(二) 试 剂	7
(三) 器 皿	9
(四) 通风设备	12
三、水样的采集与保存	13
(一) 采样点的设置原则	13
(二) 水样的保存	15
四、数据的处理	19
(一) 有效数字	19
(二) 实验数据的取舍	19
(三) 分析结果的表示	20
五、分析项目	21
(一) pH	21
(二) 生化需氧量	29

(三) 溶解氧	33
(四) 汞	37
(五) 铜	40
(六) 铅	49
(七) 总铬	54
(八) 铜	57
(九) 锌	61
(十) 镍	65
(十一) 砷	68
(十二) 氰化物	73
(十三) 硫化物	80
(十四) 氟化物	87
(十五) 挥发性酚	93
(十六) 油类	98
(十七) 丙烯腈	103
(十八) 丙烯醛	106
(十九) 六六六、滴滴涕	108
(二十) 马拉硫磷	111
(二十一) 苯胺	114
(二十二) 水合肼	116

(三) 松节油	119
(四) 三氯苯、四氯苯	121
六、附录	124
(一) 渔业水质标准	124
(二) 原子量表	136
(三) 常用酸碱溶液	139

# 渔业水质检验法

## 一、前言

制定水质环境的 PH、溶解氧、重金属及杀虫药标准，使符合饮用、渔业、灌溉、发电或其它预期的用水条件是合理利用水资源的必要措施。渔业水质标准已经由国家批准颁布了，至于判断那些水域水质适合鱼虾贝藻类正常生长和繁殖，而那些又不呢？需要分析实验室提供水质中有关组分的浓度特征，另一方面作为渔业环境保护掌握区域污染水平和控制水污染的有效途径。鉴定处理厂流出水的质量，受纳水体负荷的影响需要依靠国内许多实验室报告可靠的实验数据。《渔业水质检验法》旨在提高各实验室测定结果的准确度。提高分析数据的准确度取决于对各被测指标选择适当的分析方法和用这些方法的人的化学水平对方法完全的应用和正确的分析判断，而《渔业水质检验法》只能做到前者，即根据渔业水质标准所规定的指标，推荐有较高适应性的分析方法，包括分析步骤、读数校正、结果计算作较详细的规定，以便使一个稍具化学分析知识的分析者也能按规定检验法获得可信的数据。

提高渔业水质测定的准确度的目的还在于正确反映渔业水质的实际情况，除了要求应用的方法达到要求的检出限，随机误差和系统误差压缩到最低限度之外，还必须强调采集样品和保存样品符合整个分析精度的要求。不难设想不适当的采样贮存和延迟分析，尤其测定不稳定的指标，均会从根本上歪曲了分析结果的真实性和准确性。必须强调指出在许多情况下，含糊的或不正确的分析数据，导致错误的判断和损失，比没有数据更坏。因此样品的采集

和保存应视为《渔业水质检验法》的重要组成部分。

渔业水质检验法所推荐的方法首先考虑方法本身的准确性、精密性、灵敏度，其次再考虑到快速简便，设备条件。要求负担渔业水质检验的实验室对某些测定项目使用统一的分析方法。然而，由于现代科学技术水平的进步，或实验室人员的个人爱好，统一方法可以改进或完全更换。众所周知，即使具有相当权威的分析方法或经过全面评定的方法也存在着消除不常见物质的干扰和提高灵敏度等方面的改进。但也要区别测定项目的性质，区别稳定的测定指标，和不稳定的指标。如悬浮物、BOD、溶解氧的分析结果受所用的分析方法影响很大。对这些测定项目需极力要求所有担负渔业水质检验的实验室使用相同的分析方法。另一方面即使是测定稳定的指标要改变分析方法时要注意到个人确定的方法能否完成实验设计的要求任务，对那些尚未验证的问题及时作出充分的评定，充分的重复测定，收集更换方法前后交替阶段两种方法测定数据，以保证变换方法后测定结果的连续可比性。诚然，由于样品及时送到实验室有困难，须在野外或现场操作，捕捉环境水质的变化特性，有时须要采用野外快速的测定方法以获得近似结果，在这种情况下应当将使用的方法详细记录，以便进一步核对。

总之，编制《渔业水质检验法》是希望达到分析质量控制的目的，而真正达到分析质量控制尚有许多工作要做，实验室内和实验室之间的校正比较，统一分发标准溶液和真实样品校正各种偏差的误差和分析质量，实验设计的评价等。渔业水质检验法只做到分析质量控制的第一步推荐适当的分析方法。

## 二、实验室的技术条件

实验室的技术条件是保证测定精度的重要前提，分析家必须时时刻刻注意分析过程的用具、器皿，蒸馏水纯度，试剂是否符合分析项目的要求。任一环节的疏忽都会引入误差，使测定结果失去真实性。一个实验室没有纯净的蒸馏水或带有杂质，或试剂保存不当而受到沾污，测定的方法再精密，也不能获得可信的结果。

### (一) 纯水的制备

纯水是分析工作中必不可少的条件之一。因在开始分析测定之前，首先要制备出合乎分析要求的纯水。纯水的制备是将水中的悬浮性杂质，可溶性和非可溶性杂质全部除净的水处理方法。

制备纯水的方法很多，通常多用蒸馏法，离子交换树脂法，电渗析法，这里只介绍前二种方法。

#### 1. 蒸馏法

用蒸馏法纯化水的机理是利用杂质不和水蒸气一同蒸发而达到水与杂质分离的效果。因可将水中的杂质分作不挥发性杂质和挥发性杂质两类。

1. 不挥发性杂质：大多数是无机盐、碱和某些有机化合物。把水蒸馏可除去不挥发性杂质，在这种情况下不应发生被水蒸气带走液沫的现象。冷凝口和接受口也应由不会被水浸蚀的材料制成。

2. 挥发性杂质：包括溶解在水中的气体，多种酸、有机

物及完全或部分转入馏出液中的某些盐的分解产物。有机物可用氧化法除去，使有机物氧化生成二氧化碳和水。通常是加高锰酸钾与水煮沸。

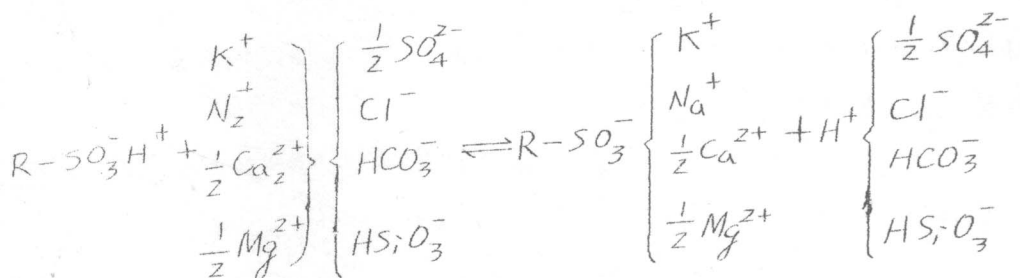
挥发酸和溶解在水中的酸性气体，可加入溶解于水后变成碱的物质如氧化银、过氧化钠等使水中的硝酸、二氧化碳、二氧化硫和硫化氢等在蒸馏之前与之化合。有氨和胺存在，可加入铬酸酐或磷酸酐与之化合。

蒸馏水的蒸馏口是多种多样的。为了减少环境污染和热损失，最近多采用蒸馏口内电阻加热，代替外部电炉、煤气、煤炉加热。采用不沸腾蒸发法，则可进一步确保蒸馏水的纯度。

## 2. 离子交换法制备纯水

原理：离子交换法制备无离子水（亦称去离子水）的基本原理，就是利用离子交换树脂中可游离交换的离子与水中同性离子间的离子交换作用将水中各种离子去除或减少到一定程度。

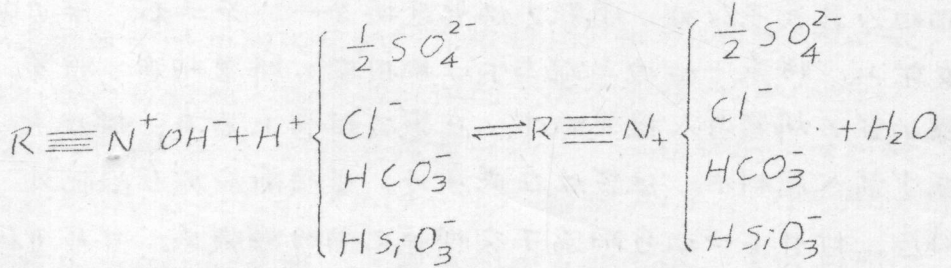
以单级复床为例，假定原水中含有  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$  等阳离子和  $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $HCO_3^-$ 、 $HSiO_3^-$  等阴离子，当原水通过磺酸型阳离子交换树脂时，水中的阳离子被树脂所吸附，树脂上可交换的阳离子  $H^+$  被置换到水中，并和水中的阴离子组成相应的无机酸，其反应式如下：



含有无机酸的水再通过季胺型阴离子交换树脂层时，水中的



阴离子被树脂吸附，树脂上的可交换阴离子  $OH^-$  被置换到水中，并与水中的  $H^+$  离子结合成水。其反应式如下：



通过上述的离子交换过程，即可制得纯度较高的无离子水。

2. 装置和操作：实验室常用的简易离子交换装置如图1。

如装置图所示，采用玻璃或有机玻璃制成的离子交换柱两支（直径与长的比例约为1:10），将下端缩口处装上瓷片或玻璃球（均用酸和碱分别煮沸处理过），并铺上一层玻璃棉，上端装上插有玻璃管的橡皮塞（预先用2N氢氧化钠煮沸处理两小时，以尽量除去其中硫、有机质等杂质，最好再用1N盐酸煮沸处理

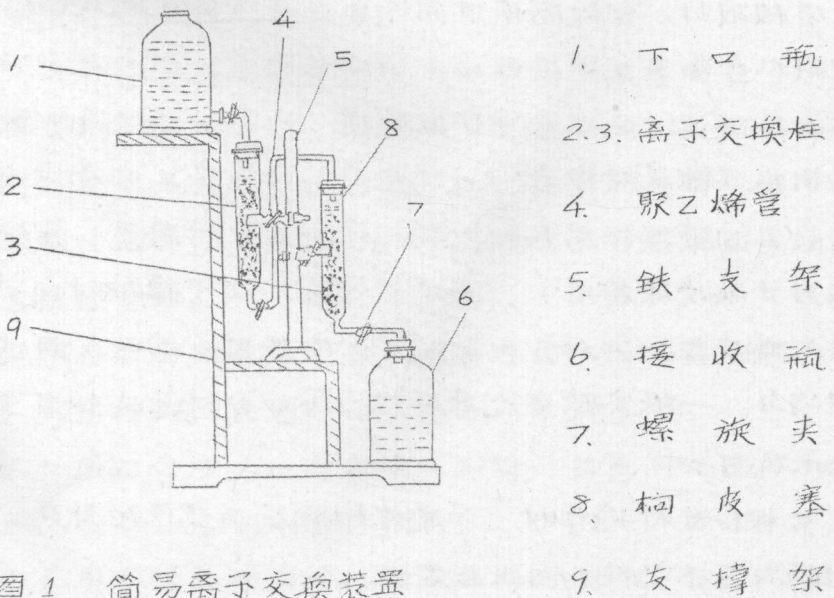


图1 简易离子交换装置

1小时，最后用蒸馏水洗净），将第一柱装入处理好的阳离子交换树脂约为管长的  $2/3$  处，于第二柱装入处理好的阴离子交换树脂约为管长  $2/3$  处，用聚乙烯管连接第一、第二柱，并安装在铁支架上，将第一柱的上端与下口瓶用聚乙烯管相连，将第二柱下端的聚乙烯管导入接受瓶中，在聚乙烯管上皆有一螺旋夹，下口瓶中装入原料水，位置放在最高处，接受瓶应放在最低处。拆卸好后，打开下口瓶与阳离子交换柱之间的螺旋夹，并启开柱上的桐皮塞使原料水流入第一柱至满后，盖上桐皮塞，打开第一柱与第二柱间的螺旋夹，并启开阴离子交换柱上的桐皮塞使水流入第二柱至满，盖上桐皮塞并打开接受瓶上的螺旋夹以一定的流速使交换水流入接受瓶中，已交换的水需经水质检查合格后，方可使用。

由于离子交换树脂（除特殊制造的交联网孔直径较大的树脂外）不能除去细菌、高分子有机质和一些非离子性杂质，制备纯水时所用的原料水最好用蒸馏水。自来水（虽然含有较多的离子性杂质）也可以做为原料水，因为自来水已经过氯化处理，高分子有机质被破坏，但树脂使用寿命周期要短些，再生期将缩短。

原料水在离子交换柱内通过树脂的流速，对离子交换影响是比较大的，流速过低，离子扩散缓慢，影响交换速度，而且由于交换后出水不能及时排去，可能会产生逆反应，因而出水水质较差（所以在间歇操作后初期收集的交换水水质较差，需经水质检查合格后才能收集备用），而流速过高，由于接触时间过短，影响离子交换反应的进行，也使出水水质较差。因此，通过树脂流速必须均匀，一般实验室流速控制约每四分钟通过相当于树脂体积的水即可。

在装柱和进行操作时，不要使树脂层有空气泡存在，否则会影影响树脂的离子交换和再生反应。

## (二) 试剂

试剂的规格：

测定项目中所用的化学试剂系根据国产试剂规格分为四级：一级试剂称为优级纯，或叫保证试剂，英文名称为 Guaranteed Reagents 简称 G. R.，用于高精度分析。二级试剂为分析纯，英文名称为 Analytical Reagents，简称 A. R.，作一般分析或要求较高的分析时使用。三级试剂称为化学纯，英文名称为 Chemical pure 简称 C. P.，作一般要求较低的分析用。四级试剂称为实验试剂，英文名称为 Laboratory Reagents，简称 L. R.，纯度较低，分析中很少使用。在配制洗液等时，也有使用工业品级试剂，此外尚有其它特殊规格试剂，如特纯、超纯、光谱纯、色谱纯以及指示剂，试剂等均根据国产品规格要求。如一时找不到合格的分析试剂时，可将化学纯或实验试剂经重结晶或蒸馏提纯。

基准物质是用来标定标准溶液浓度的纯净物质。

### 1. 基准物质的条件：

① 基准物质的纯度应该达到干燥后，其含量在 99.9% 以上（干燥温度在  $100^{\circ}\text{C}$  以下，含量达 99.90% 以上）。一般作标准溶液的试剂规格有基准物质和试剂一级。杂质的含量应该少到可以忽略，不超过 0.01 - 0.02%。所含杂质应能够用一般方法或灵敏度高方法检查者。

② 保存时应稳定不变。不被空气氧化，保存时组成恒定。

③ 容易得到，且易制备，精制，干燥。

④ 物质组成应与化学式完全相符，若含有结晶水的物质，则结晶水的含量也应与化学式相符。

⑤ 应具有较高的当量，因为这样可以减少称量的相对误差。

## 2. 标定常用标准溶液的基准物质:

碳酸钠 ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

邻苯二甲酸氢钾 [ $\text{KHC}_6\text{H}_4(\text{COO})_2$ ]

草酸钠 ( $\text{COONa}$ )<sub>2</sub>

草酸 ( $\text{COOH}$ )<sub>2</sub>

碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$ )

三氧化二砷 ( $\text{As}_2\text{O}_3$ )

氯化钠 ( $\text{NaCl}$ )

重铬酸钾 ( $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ )

锌 ( $\text{Zn}$ )

碳酸钙 ( $\text{CaCO}_3$ )

## 3. 基准物质的干燥条件:

按中国药典 (1963年版) 规定, 取基准物质 1-5 克按规定温度条件下干燥后, 放在新鲜的氯化钙、硅胶或硫酸干燥皿中冷却至室温, 再于分析天平上称量。

### 常用基准物质的干燥条件

基准物质	中国药典规定温度
碳酸钠	270°C 干燥 1 小时
邻苯二甲酸氢钾	105°C 干燥至恒重
草酸钠	" "
碘酸钾	110°C " "
三氧化二砷	" "
氯化钠	270°C ± 10°C 干燥至恒重
重铬酸钾	120°C 干燥至恒重
锌*	氯化钙或硫酸干燥皿中 24 小时
碳酸钙*	110°C 干燥至恒重

\* 中国药典未有规定, 系根据日本工业规格规定

### (三) 四 皿

测定中所需器皿应根据要求选择，本书所需器皿在各项目中均已注明规格要求。一般而论，试剂瓶及容量瓶最好用硬质玻璃。一般软质玻璃（即普通玻璃）有较强的吸附力，并有钠等离子溶入水中。当所储试剂或水样对玻璃有侵蚀性时，应改用塑料瓶，聚乙烯或聚四氟乙烯瓶最好，塑料瓶还有不被砸破和冻裂的优点。但塑料瓶不宜用作储存测油、酸等有机物的水样。

用作标准容量的容量瓶为滴定管，容量瓶或移液管等，最好经过标定，并按要求使用。

### 玻璃容量仪公差

玻璃仪口类型	容量 (毫升)	误差限度 (毫升)
刻 度 瓶	25	0.03
	50	0.05
	100	0.08
	200	0.10
	250	0.11
	300	0.12
	500	0.15
	1000	0.30
	2000	0.50
移 液 管	2	0.006
	5	0.01
	10	0.02

(接上表)

玻璃器皿类型	容量 (毫升)	误差限度 (毫升)
	25	0.025
	30	0.03
	50	0.05
	100	0.08
	200	0.10
	滴定管*	5
10		0.02
30		0.03
50		0.05
100		0.10

注 \*系总的或部分容量的误差限度,实际上是分段检查。

在进行测定时,所用器皿须经彻底清洗干净。水样瓶每用一次,都先要彻底洗净。器皿的洁净是取得良好结果的基本保证。特别是进行微量成份分析时,器皿的污染往往会造成意想不到的误差。因此每次使用后都应注意立即清洗干净,以备下次再用。

清洗方法可以根据情况,采用合成洗涤剂,重铬酸钾-硫酸洗瓶液,有机溶剂等来洗净。

洗瓶液的配制:于2升硬质烧杯中放入100克工业用重铬酸钾或重铬酸钠配成水的饱和溶液,再把浓硫酸徐徐倒入溶液内,并用玻璃棒不断搅拌,直到总体积约1升为止,这是棕色液体,具有强烈的氧化能力。

洗瓶液经过相当时间的反复使用后，所含的硫酸浓度和重铬酸盐的氧化能力不断下降，因此作用的能力会逐渐减退；此时可加入适量的浓硫酸来帮助恢复酸的强度，如果使用过久，或受到强烈的还原性物质污染，以致在个液体变为绿色时，则其中绝大部分的高价铬化合物已被还原成为低价的硫酸铬。在这种情况下，洗瓶液就不再具氧化力。

玻璃器皿在用洗瓶液浸泡前，应该先用清水冲洗1-2次，并将器皿上附带的桐皮圈取下，把凡士林等油状物抹去，将水沥干，以免过多地耗费洗液的强度。用洗瓶液浸泡（最好浸泡过夜至少经15分钟）过的器皿，要先用自来水冲洗，然后用少量蒸馏水多次彻底洗净。

玻璃容量仪器特别是滴定管，应以下列的混合液充分洗涤。混合液为30克氢氧化钠，4克六偏磷酸钠、0.8克磷酸三钠及1升水。烷基磺酸钠或其他皂类表面活性剂的水溶液在某些情况下也很有效。用这些溶液和刷子刷洗。分析者要注意，当分析铬时，必须把器皿上沾的微量铬酸盐洗净。有些资料介绍用无铬合剂代替重铬酸盐洗液。硫酸及发烟硝酸混合液更有效，但使用时要注意安全。油脂层或油污可以用丙酮或热氢氧化钠溶液浸洗，有时氢氧化钾的酒精溶液洗除油脂也收到好效果。

采用中性洗衣粉洗涤玻璃器皿可以取得很好的洗涤效果，并且使用方便，不腐蚀衣物。但最好再用6N硝酸浸泡片刻，然后再用自来水充分洗净，继以少量蒸馏水冲洗数次。用过的6N硝酸可保存反复使用。

当器皿内壁吸附金属离子时，玻璃器皿应以1:1硝酸-水混合液洗涤，再以常水洗及蒸馏水淋洗多次，也可用盐酸或硝酸洗涤，禁止用去污粉擦洗器皿内壁，因易使器皿内壁损伤。

当使用铂金器皿时，要特别遵守使用规则。

#### (四) 通风设备

通风设备对于减少因吸入有毒气体而引起不舒服和危险是极其重要的。一般说，通风设备应该供给工作人员以足够数目的、清洁的调节空气，而作业污物的浓度保持在公认的可以长期暴露限度以下，普通这只能同时在产生沾污物质的污染源处加以控制，最好能够选择安全的环境条件和操作方法，才能有效地实现，然而如果无法避免有毒或刺激气体、烟、雾或尘埃产生，那就必须采用机械方法，如隔离、包围、特殊的通风等来控制刺激性和毒性物质的散布。

局部的排气设备能够防止污染物分散，因而必须装置在沾污物发生的地方，产生刺激或有毒气体的操作过程，往往应该在效能正常的通风橱内进行，如硫化氢、硫酸、硝酸、氢氟酸，特别是用酸消解时都必须在通风系统良好的通风橱里操作，通风橱的大小视工作量而定，通风橱愈大排气能力应愈强，也可以考虑与反子吸收剂量计计的排气系统联用，排气量应可调节，否则影响火焰反子化的稳定，一般通风橱的橱窗开启时正气流速应有100英尺/分（线性）。通风橱应用耐腐蚀，不燃烧，并且没有吸收性的材料，特别通风管道还需避免蒸气凝集，其结构应该依定期的在理工作容易进行足以防止因沉积物阻塞，并避免急剧弯曲保证通风正常。



### 三、水样的采集与保存

为获得水环境的真实数据首先考虑到采样的代表性，要注意水域的长度、宽度、深度，所要研究或调查水域的范围，也要了解测定参数的复杂程度，调查周期、样品数量、采样的频率、样品的类型（一次性或混合样）和收集的方法。这是水域调查研究非常至关重要的一环。水质具有其自身变化特征，严格地讲水环境中其物理、化学、生物的特性是不断变化着，我们可以根据规划的目标和实验设计的要求尽量得到特定目的的接近的真实值。一般来讲水质变化分为随机变化，如暴雨事故的溢出，气候突变、海啸、风暴潮等这都是预想不到的自然或人为因素引起的改变。另一种是周期变化如有规律的周日变化，降水、生物生长给予水环境有规则的起伏波动形成周年变化，诸此因素都应当在采样时作周密的设计。

采样的地点应着重设在水质急剧变化的空间，同时也要在人们活动所涉及的地方。当然采样地点在很大程度上与调查研究的目标紧密相关。江河、湖泊、野水库、港湾及海洋带等采样站位置各不相同。

#### (一) 采样点的设置原则

流经城市的河流至少应在城市的上游、中游和下游各设一个断面。城市供水点的上游1千米处至少设一个采样点。

为追溯污染源，可在支流入河口前10米处布点。

河面宽度30米以上时，可于左、中、右布设三个采样点，30米以下在河流左右两边有代表性的位置布点，河宽10米以内可只在河流中心主流线上布一个采样点。

河流深度超过3米时，各断面的上下层布置两个采样点，3