

渔业水质检验方法

《渔业水质标准》编制组

一九八三年四月

2

9

《渔业水质检验方法》说明

随着《渔业水质标准》的颁布试行，我国渔业水质的监测检验工作也不断健全和完善。目前承担渔业水质监测的单位涉及环境保护、卫生、水产、水利、海洋等许多部门，而各单位所采用的检验方法各不相同，往往同一水样，由于采用的方法不同，检验结果也相差悬殊。为了配合《渔业水质标准》的颁布，判断渔业水质的质量，系统的掌握渔业水域污染的动向，提高渔业水质的监测质量，使检验方法更进一步标准化，我部组织编写了《渔业水质检验方法》一文，各地负责渔业水质监测机构和单位统一按本检验方法的规定方法监测。

《渔业水质检验方法》是在原农林部和原国家水产总局组织下，由中国水产科学研究院黄海水产研究所、中国科学院水生生物研究所、中国水产科学研究院长江水产研究所、中国水产科学研究院东海水产研究所、中国水产科学研究院黑龙江水产研究所所组成的《渔业水质标准》编制组编制成的。由中国水产科学研究院黄海水产研究所主编。在编制过程中，曾四次广泛征求意见，进行修改、验证，最后在审定会上定稿。

本方法系编制组在总结近几年国内外科研单位研究成果的基础上，参考了地面水水质监测检验方法等而编写的。同时又考虑当前各地监测机构人力和实验室的装备条件，编审过程中尽量规定那些简便准确、快速的测定方法，以便广泛地推广使用。

《渔业水质标准》中需要化学检验的方法共有三十一项，其中黄磷、五氯酚钠、对硝基氯苯、对氨基苯酚、邻苯二甲酸二丁脂等五项由于检验方法尚不很成熟或所用的仪器尚未解决，未列入《渔业水质检验方法》，有待今后进一步开展检验方法的研究，使之逐步完善。

农牧渔业部

一九八三年五月十三日

目 录

一、实验室的技术条件	1
(一) 纯水的制备	1
1. 蒸馏法	1
2. 离子交换法	1
(二) 试剂	3
(三) 器皿	4
(四) 通风设备	6
二、水样的采集与保存	7
(一) 采样点的设置原则	7
(二) 水样的保存	7
三、数据的处理	11
(一) 有效数字	11
(二) 实验数据的取舍	11
(三) 分析结果的表示	11
四、分析项目	12
(一) pH.....	12
(二) 生化需氧量	17
(三) 溶解氧	19
(四) 汞	21
(五) 镉	24
(六) 铅	29
(七) 总铬	32
(八) 铜	34
(九) 锌	36
(十) 镍	38
(十一) 砷	40
(十二) 氰化物	43
(十三) 硫化物	47
(十四) 氟化物	51
(十五) 挥发性酚	55
(十六) 油 类	58
(十七) 丙烯腈	62

(十八) 丙烯醛	64
(十九) 六六六、滴滴涕	66
(二十) 马拉硫磷	68
(二十一) 苯胺	70
(二十二) 水合肼	72
(二十三) 松节油	74
(二十四) 三氯苯、四氯苯	76

五、附 录

(一) 渔业水质标准	78
(二) 原子量表	87
(三) 常用酸碱溶液	89

一、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、容器、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，使测得结果失去真实性。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。因此在开展分析监测之前，首先要制备出合乎分析要求的纯水。纯水的制备是将原水中的悬浮性杂质，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。因此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。冷凝器和接受器也应由不会被水侵蚀的材料制成。

(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钡，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。

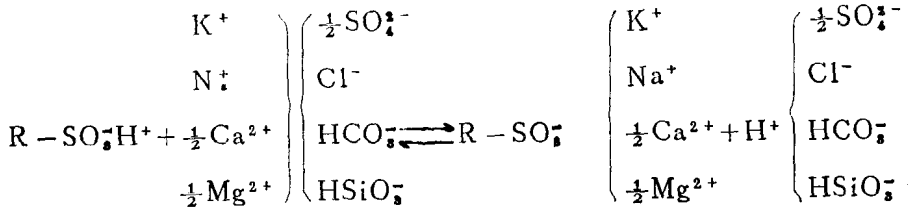
蒸馏水的蒸馏器是多种多样的。为了减少环境污染和热量损失，最近多采用蒸馏器内电阻加热，代替外部电炉、煤气、煤炉加热。采用不沸腾蒸发法，则可进一步确保蒸馏水的纯度。

2 离子交换法制备纯水

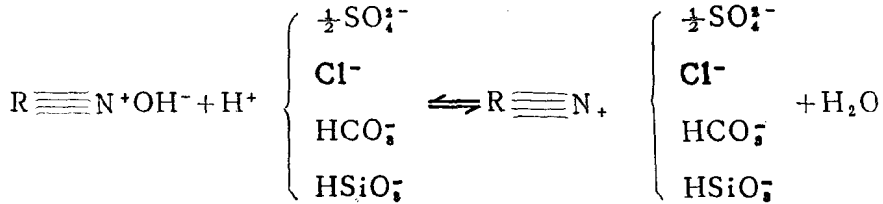
(1) 原理：离子交换法制备无离子水（亦称去离子水）的基本原理，就是利用离子交换树脂中可游离交换的离子与水中同性离子间的离子交换作用，将水中各种离子去除或减少到一定程度。

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 1 小时，最后用蒸馏水洗净），将第一柱装入处理

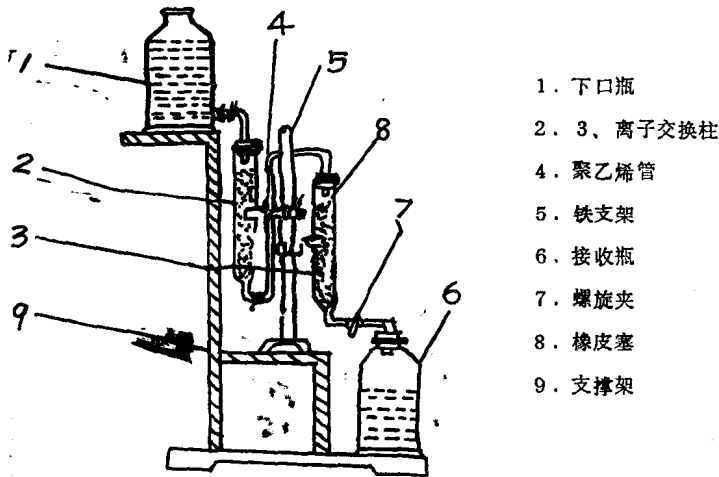


图 1 简易离子交换装置

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的 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。安装好后，打开下口瓶与阳离子交换柱之间的螺旋夹，并启开柱上的橡皮塞使原料水流入第一柱至满后，盖上橡皮塞，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橡皮塞，使水流入第二柱至满。盖上橡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，通过树脂的流速必须均匀，一般实验室流速控制在每四分钟通过相当于树脂体积量的水即可。

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，染料等，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99.95%以上（干燥温度在100℃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%。所含杂质应能用一般方法或灵敏度高的方法检查者。

（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 (Na_2CO_3)

邻苯二甲酸氢钾 [$\text{KHC}_8\text{H}_4(\text{COO})_2$]

草酸钠 (COONa)₂

草 酸 (COOH)₂
 碘酸钾 (KIO₃)
 三氧化二砷 (As₂O₃)
 氯化钠 (NaCl)
 重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇)
 锌 (Zn)
 碳酸钙 (CaCO₃)

3. 基准物质的干燥条件:

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℃干燥1小时
邻苯二甲酸氢钾	105℃干燥至恒重
草 酸 钠	"
碘 酸 钾	110℃ "
三 氧 化 二 砷	"
氯 化 钠	270℃±10℃干燥至恒重
重 铬 酸 钾	120℃干燥至恒重
锌*	氯化钙或硫酸干燥器中24小时
碳 酸 钙*	110℃干燥至恒重

* 中国药典无此规定, 系根据日本工业规格规定

据中国药典(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, 硅胶或硫酸干燥器中冷却达室温, 再于分析天平上称量。

(三) 器 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。一般而言, 试剂瓶及容器最好使用硬质玻璃。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浸蚀性时, 应改用塑料瓶, 聚乙烯或聚四氟乙烯瓶最好, 塑料瓶还具有不易碰破和冻裂的优点。但塑料瓶不宜用作储存测油、酸等有机物的水样。

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

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洗涤干净, 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—硫酸洗液, 有机溶剂等来洗净。

洗液的配制: 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, 并用玻璃棒不停搅拌, 直到总体积约1升为止。这是棕

玻璃容量仪器公差

玻璃仪器类型	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	
	1,000	0.30	
	2,000	0.50	
	移液管	2	0.006
5		0.01	
10		0.02	
25		0.025	
30		0.03	
50		0.05	
100		0.08	
200		0.10	
滴定管*		5	0.01
		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。

色液体，具有强烈的氧化能力。

洗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，以致整个液体变为绿色时，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，洗液就不再具氧化力。

玻璃器皿在用洗液浸泡前，应该先用清水冲洗1—2次，并将器皿上附带的橡皮圈取下，把凡士林等油状物擦去，将水沥干，以免过多地耗费洗液的强度。用洗液浸泡（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，必须把仪器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清洁液。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 6 N 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 6 N 硝酸可保存反复使用。

当器皿内壁吸附金属离子时，玻璃仪器应以 1:1 硝酸—水混合液洗涤，再以常水冲洗及蒸馏水淋洗多次，也可用盐酸或硝酸洗涤，禁止用去污粉擦洗容器内壁，因易使容器内壁损伤。

当使用铂金器皿时，要特别遵守使用规则。

(四) 通风设备

通风设备对于减少操作人员因吸入有毒气体而引起中毒症状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量的清洁的调节空气，而使沾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。也可以考虑与原子吸收分光光度计的排气系统联用，排气量应是可以调节的，否则影响火焰原子化的稳定。一般通风橱的橱窗开启时正面流速应有 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汽凝集，其结构应该使定期的整理工作容易进行，足以防止因沉积物阻塞，并避免急剧弯曲，保证通风正常。

二、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接近的真实值。一般来说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、水库、港湾及海岸带等采样站位设置各不相同。

(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。城市供水点的上游一千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；在30米以下时，可在河流左右两边有代表性的位置布点；河宽10米以内的，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米以内的，可只取表层水样。有时为了追溯污染物质的分布及时空变化，可进行定点连续测定。

湖泊、水库除在入口及出口处布点外，可按面积大小划成2平方公里的方块，每个方块内布一个采样点；水深10米以内，可距水面30—50厘米只取表层水样。水深大于10米时，可同时取表层及底层(距湖底2米)两个水样。

海湾或河口区的设站原则是：近岸较密、远岸较疏；重点区如主要河口，渔场和养殖场，重点工业区、海上平台应较密，深水混合区较疏，力求各邻近调查站位于同一断面上，而且断面与海岸垂直，河口区的断面则与逐流扩散方向平行。

水样采集的方法有自动采样和人工采样，自动采样器是多种多样的，挑选自动采样器要以进样装置、泵速、样品汇集系统，电源动力控制，样品储存系统以及适应特殊采样条件所需附件的工作稳定性进行评定。

人工采样工具，常见的有以下几种〔见图水质采样装置(一)、(二)〕：

(二) 水样的保存

水样保存的目的是尽量减少因存放期间水样变化而造成的损失。实际上，至今还没有任何

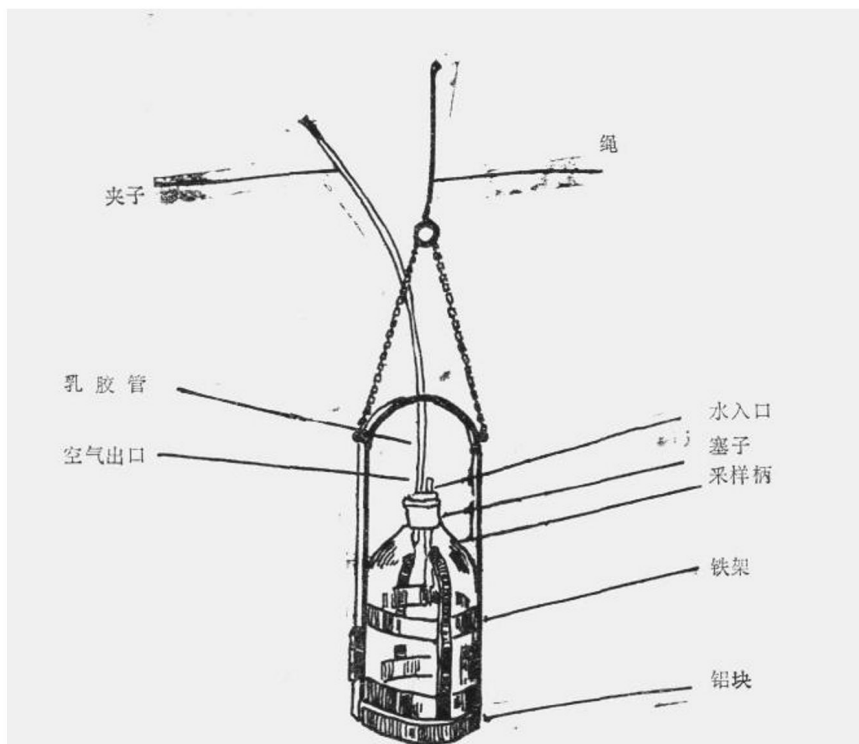


图 水质采样装置(一)

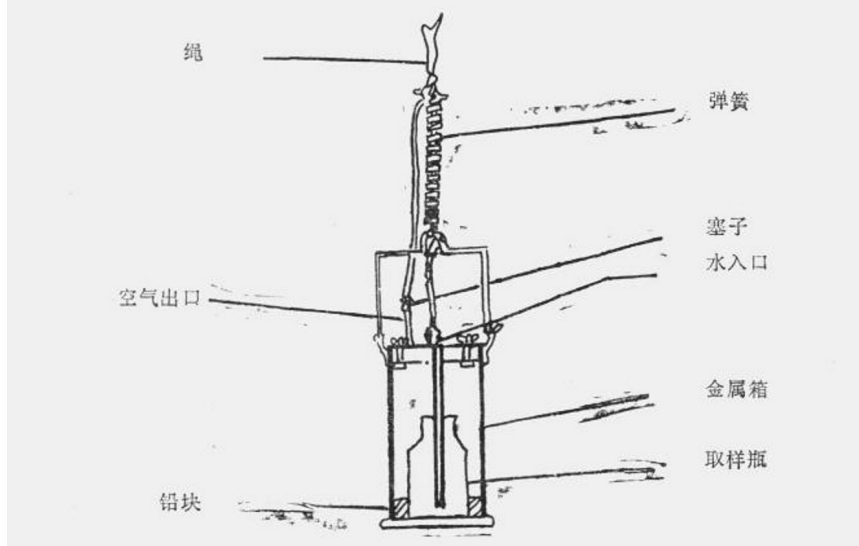


图 水质采样装置(二)

一个保存方法能够完全制止水样物理化学性质的变化。不管样品的性质如何，要想使每个组分都完全稳定还办不到。推荐的保存方法均希望做到：（1）减缓生物作用，（2）减缓化合物或络合物的水解及氧化还原作用，（3）减少组分的挥发。

保存方法多限于：控制溶液的pH，加入化学药品，冷藏和冰冻。表1列出了保存方法的作用原理。为了提供化学分析家参考，特引述《全球环境监测系统水监测操作指南》中有关水样

保存的资料如下(表1)。

表1

测定项目	水样容器塑料(P)或玻璃(G)	保存方法	采样至分析间最大保存时间
温度	现场	测定	
pH	"	"	
电导	"	"	
溶解氧	"	"	
(也可用仪器或湿化学法)			
氯化物	P或G	无	7天
总碱度	G	4℃	24小时
悬浮性固体	P或G	4℃	7天
氨氮以N计	P或G	pH为2	1—7天
氮、硝酸盐+亚硝酸盐以N计	P或G	pH为2	1—7天
5HBOD在20℃	G	4℃	4—24小时
氟化物(以F计)	P	4℃	7天
正磷酸盐(液解反应)	>100μg/1P	4℃	24小时
以P计	<100μg/1G		
大肠菌群	G	4℃	6—24小时
TOC	G	加H ₂ SO ₄	7天
COD	G	加H ₂ SO ₄ pH为2	7天
阴离子洗涤剂	G	加HgCl ₂	24小时
非离子洗涤剂	G	4℃	24小时
透明度	现场	测定	
硫酸盐	P或G	4℃	7天
钙	P	无	7天
镁	P	无	7天
挥发性悬浮固体	P或G	4℃	7天
氮(开氏法,以N计)	P或G	加H ₂ SO ₄ pH为2	24小时
总铬	P或G	加HNO ₃ pH为2	6个月
六价铬	P或G	"	"
镍	P或G	加HNO ₃ pH2 (1—2毫升)	6个月
锌	P或G	"	6个月
铜	P或G	"	"
砷	P或G	"	"

(接上表)

测定项目	水样容器塑料(P)或玻璃(G)	保存方法	采样至分析间最大保存时间
硼	P 或 Gs	〃	6个月
氰化物	P 或 G	冷至4℃ 加NaOH使pH为12	24小时
硅(反应)	只能用P	现场过滤 4℃	7天
铁(总)	P 或 G	加HNO ₃ 使pH为2	6个月
锰	P 或 G	〃	〃
钾	P	〃	〃
钠	P	〃	〃
磷(总)	P 或 G	4℃	24小时
粪便链球菌	G	4℃	6—24小时
叶绿素-a	P 或 G		
浮游植物种类和种类计算	P	Lugds碘用冰醋酸酸化	
初级生产率	同溶解氧一样,保存于无色或暗色瓶		
溶解的二氧化碳	P	4℃	24小时
高锰酸盐值	G	4℃	24小时
硒	P 或 G	加HNO ₃ 使pH为2	6个月
硫化氢	G	加2毫升/IM醋酸锌 +2毫升MNaOH/I	24小时
钡	P 或 G	加HNO ₃ 使pH为2	6个月
酚	只能用G	+1.0gCuSO ₄ /I+ H ₃ PO ₄ 使pH为4 4℃	
锂	P 或 G	加HNO ₃ 使pH为2	6个月
多环芳烃			
1、重金属			
镉	P	加HNO ₃ 使pH为2	6个月
汞	G	加HNO ₃ 使pH为1±0.2	在玻璃瓶中1个月 在塑塑瓶中2周
铅	P	加HNO ₃ 使pH为2	6个月
2、有机氯化物			
DDT	玻璃瓶具有聚四氟乙 烯衬里盖子	无	
DDE	〃	〃	
DDD	〃	〃	
狄氏剂	〃	〃	
六六六	玻璃并具有聚四氟乙 烯衬里盖子	无	
多氯联苯	〃	无	

三、数据的处理

(一) 有效数字

在分析记录结果, 计算和报告时, 要注意有效数字问题。有效数字是表示数字的有效意义。如报告一数据时, 从此数据的最后一位算起, 第二位以上的数应是准确无误的数, 只末位数可疑的, 即只保留一位可疑数字。可疑数以后的数字是无意义的。所以, 在结果报告中只能报告到可疑那位数, 不能列入无意义数。不能随意增加位数。例如35.6毫升, 表示分析者对35是肯定的, 只0.6可疑, 可能是0.4、0.5、0.6、0.7、0.8。分析报告的数字, 只能在方法的灵敏限度以内, 而不应该任意增加位数。如把35.6写成35.600是不对的。但也不应该任意减少位数, 如滴定管读数为23.60毫升, 却写作23.6毫升, 就表示读数过于粗糙。

(二) 实验数据的取舍

在一系列的实验数据中, 常有个别数值偏离平均值较远, 如不舍弃, 将影响平均值的准确。但在主观上欲得实验数据的一致性, 而又无充分理由, 任意舍弃数值是不允许的。如果发现“极端值”是由于已知实验操作中明显的缺陷所造成, 则该数据不应加以保留, 如果偏低较大是由于偶然误差造成, 遇此情况应该继续重复试验, 以便校核。

一般在误差(偏差)具有常态分布且测定值在4个以上时, 可以用下法决定舍弃。

$$\frac{\text{极端值} - \text{平均值 (不包括极端值在内)}}{\text{标准差}} > 3$$

照此判断式计算结果, 如大于3, 则该极端值应舍弃, 否则, 应该保留。

(三) 分析结果的表示

分析结果应用毫克/升(mg/L)表示, 如果浓度小于0.1毫克/升, 应用微克/升($\mu\text{g/L}$)表示就更方便。

符号ppm(百万分之一)是一种重量比值的表示方法, 即1公斤水样中所含被测组分的毫克数。一般均认为体积1升的水样, 其重量为1公斤, 因而习惯上将mg/L与ppm混用, 但要注意当样品密度不为1时的差别, 如对有机溶剂重量与体积的数值就不相同,

在某些分析中用更小的单位[毫微克(ng)]表示, $1 \text{ ng} = 10^{-3} \mu\text{g}$, 即毫微克是微克的千分之一。1毫微克/微升=1克/升。

分析中均取两个或更多的单样进行平行分析。一般多取两个平行样品进行分析, 并用结果的平均值表示; 如两个读数相差较大, 应再取样重做, 然后将两个最接近的单样分析数据之和取其平均值。若单样数据较多, 可遵循数据取舍原则进行处理。

四 分析项目

(一) pH

水溶液pH的确切含义为氢离子以克分子/升表示的活度的负对数。室温22℃纯水的电离常数等于 1×10^{-14} ，氢离子和氢氧离子的活度各等于 1×10^{-7} 克分子/升。故中性水pH为7，pH大于7水呈碱性，pH小于7呈酸性，实用的pH值量程是0至14。天然水pH常受二氧化碳、重碳酸盐、碳酸盐平衡的影响而处于6.5—8.5之间。海水除了碳酸盐外，尚有硼酸盐等缓冲盐类存在，pH变动较淡水小，一般海水pH为8.0至8.2。由于植物活动或水解盐类的变化等原因，都可影响pH值。测量pH值最常用的方法有电位计测定法和比色法，前者较精密不受水色、浊度、氧化剂和还原剂的干扰。如只需要粗略近似测定值，可用简便易行的指示剂比色法。

pH是天然水的化学和生物系统的重要因素。pH改变影响弱酸和弱碱的离解，而且有害物质的毒性决定于电离程度，氰化物对鱼的毒性随pH下降而增加，因为化学平衡趋向氰化氢浓度的增加。硫化物也是如此。与此相反，pH急剧增加会导致氨浓度的增加，pH8.0时的毒性要比pH7.0时大10倍。金属离子从底质或悬浮物中的溶出速率，水中碳酸钙的溶解或沉积等，均与pH有密切关系。渔业水质标准规定淡水pH为6.5—8.5，海水pH为7.0—8.5。

pH电位计法

玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，同时浸入溶液中即成一电池。在25℃下，每变化59.1毫伏就相当于1个pH单位，用高阻抗的伏特计测量电池的电动势，即可获知溶液的pH值，pH计亦即按pH单位来确定分度的一种高阻抗输入的精密伏特计，玻璃电极相对地避免了色度、浊度、游离氯、氧化物质或还原物质以及高盐度的干扰。pH大于10时，因有大量钠离子存在，产生较大的误差。使读数偏低，习惯上称为钠差。克服的方法除了使用特别的低钠差的玻璃电极外，还可以选用与被测溶液的pH相接近的标准缓冲溶液进行校正。

仪 器

pH电位计

试 剂

下列标准溶液均需用新煮沸放冷的蒸馏水配制，且pH值应在5.6至6.0之间。制备硼砂和磷酸盐溶液，必须用新煮沸放冷的水，用此法排出二氧化碳，pH值即可升到6.7和7.3之间。制备的溶液应贮存在聚乙烯瓶或硬质的玻璃瓶中，其有效期为2个月。

1. 0.5M邻苯二甲酸氢钾溶液：称取10.12克预先在 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘2小时的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$)，溶于蒸馏水中，并稀释至1,000毫升。此溶液在 20°C 时pH值为4.00。

2. 0.025M磷酸二氢钾和0.025M磷酸氢二钠溶液：称取3.39克在 $115 \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干2小时的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 和3.53克同样经干燥的磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 溶于蒸馏水中，并稀释至1,000毫升。此溶液在 20°C 时，pH值为6.88。

3. 0.01M硼酸钠溶液：称取3.80克硼酸钠 ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 溶于蒸馏水中，并稀释至1,000毫升。此溶液在 20°C 时pH为9.22。

以上三种标准溶液的pH值随温度稍有变化，精密测定时要加以考虑，详见下表：

不同温度时pH标准液的差异

温 度 ($^\circ\text{C}$)	pH 标准液		
	标准液甲	标准液乙	标准液丙
0	4.00	6.98	9.46
5	4.00	6.95	9.40
10	4.00	6.92	9.33
15	4.00	6.90	9.28
20	4.00	6.88	9.22
25	4.01	6.86	9.18
30	4.02	6.85	9.14
35	4.02	6.84	9.10
40	4.04	6.84	9.07

遇到在测定废水时的极端情况下需用下列缓冲溶液：

草酸盐缓冲溶液：溶解12.610克两个结晶水的草酸氢钾 $\text{KH}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 于水中，并于 25°C 以新煮沸冷却的蒸馏水稀释到1升。此溶液于 20°C 和 25°C 的pH值为1.68。

硼酸钠溶液：溶解19.108克在盛溴化钠干燥器内已保存一个长时期的十个结晶水硼酸钠 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 于水中，于 25°C 稀释到1升，使用新煮沸冷却的蒸馏水。

另配制0.1N氢氧化钠溶液，并以0.1N盐酸用甲基橙作指示剂进行标定。

按下列两溶液的准确体积混合配成缓冲溶液：

4毫升0.1N NaOH + 6毫升 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液——pH9.97

5毫升0.1N NaOH + 5毫升 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液——pH11.08

6毫升0.1N NaOH + 4毫升 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 溶液——pH12.30

(所有pH值都表示在 18°C 时)

步 骤

按照仪器说明书操作。玻璃电极在使用前应预先在蒸馏水中浸泡24小时。测定时一般先用pH标准溶液校正仪器标度。有时电极的响应较慢，故需一边摇动被测溶液，一边观察读数。每次电极移入新测定溶液之前要用蒸馏水冲洗并以滤纸吸干。结果直接从仪器上读取