

海洋水质基本参数监测技术

水色

- ◆ 水的颜色分为**表色**和**真色**。
- ◆ 真色指去除悬浮物后的水的颜色，没有去除悬浮物的水具有的颜色称为表色。
- ◆ 对于清洁或浊度很低的水真色和表色相近，对于着色深的工业废水或污水，真色和表色差别较大。
- ◆ 水的色度一般是指真色。

测定方法

- ◆ **铂钴标准比色法**：该方法用氯铂酸钾与氧化钴配成标准色列，与水样进行目视比色确定水样的色度。规定每升水中含1mg铂和0.5mg钴所具有的颜色为1个色度单位，称为1度。通常用重铬酸钾代替氯铂酸钾，用硫酸钴代替氯化钴，配制标准色列。该方法适用于清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水的色度测定。
- ◆ **稀释倍数法**：该方法适用于受工业废水污水污染的地表水和工业废水色度的测定。首先进行文字表述；然后取一定量水样，用蒸馏水稀释至刚好看不到颜色，以稀释倍数表示该水样的色度，单位倍。

透明度

- ◆ 水的透明度是指水的清澈程度。
- ◆ 由于水的透明度是由悬浮物的多少所决定，因此透明度基本上可以表征水样中悬浮物含量的多少。
- ◆ 洁净的水是透明的，水中存在悬浮物和胶体物质时，透明度降低。
- ◆ 湖泊水库、海洋水等常要求测定透明度。

测定方法

- ◆ **铅字法**：该方法用透明度计测定。透明度计是一个长33cm，内径2.5cm，并具有刻度的无色玻璃圆筒，筒底有一磨光玻璃片和放水侧管。测定时，将摇匀的水样倒入筒内，从筒口垂直向下观察，并缓慢由放水侧管放水，直至刚好看清底部的标准铅字印刷符号，则筒中水柱高度即为被测水样的透明度，读数估计至0.5cm。水位超过30cm时为透明水样。



透明度

塞氏盘法:

- ◆ 这是一种现场测定透明度的方法。
- ◆ 塞氏盘为直径200 mm的白铁片圆板，板面从中心平分为四个部分，黑白相间，中心穿一带铅锤的铅丝，上面条一用“cm” (厘米)标记的细绳。
- ◆ 测定时，将塞氏盘平放在水中，逐渐下沉，至刚好看不到盘面的白色时，记录其深度(以cm为单位)，即为被测水样的透明度。



pH 测量

pH 值:

- ◆ 海水pH值是测量海水酸碱度的一种标志，它是溶液中氢离子活度的负对数 $pH = -\lg a_{H^+}$ 。
- ◆ 海水一般呈弱碱性，是海水酸碱度的一种标志。海水的pH值大于7，所以海水呈弱碱性。
- ◆ 海水pH值因季节和区域的不同而不同：夏季时，由于增温和强烈的光合作用，使上层海水中二氧化碳含量和氢离子浓度下降，于是pH值上升，即碱性增强；冬季时则相反，pH值下降。

测量方法:

- ◆ 海水pH值的测定方法为pH计法(玻璃电极法)。
- ◆ 测定步骤：先将玻璃-甘汞电极插入pH标准缓冲溶液，校正pH计的读数，然后插入待测水样中，读取pH值。
- ◆ 该方法适用于大洋和近岸海水pH值的测定。

国外发展现状

对于水中溶解氧(DO)的现场测量主要分为**化学法**和**光学法**两种方法。根据这两种方法设计的现场测量传感器已经在海洋生态环境监测中得以应用。

- 美国哈希HACH公司的HQ30d53便携式荧光溶解氧仪LDO;
- 挪威Aanderaa生产的OXYGEN OPTODE系列;
- 加拿大RBR生产的RBRviruoso溶解氧;
- 德国WTW生产的FDO系列;
- 新西兰Zebra生产的D-Optp。

国内发展现状：国内研制溶解氧测量仪器的代表

- 国家海洋技术中心
- 厦门大学
- 国家海洋局第一海洋研究所

- ◆ 国家海洋技术中心研制的溶解氧传感器采用**膜法测量**，性能稳定，测量准确，目前已集成到CSS3-1型多参数水质仪上，在海洋现场多种监测平台上得到应用。
- ◆ 厦门大学研发了**荧光猝灭测量**海水溶解氧含量，但未见相关仪器用于海洋监测。
- ◆ 自然资源部第一海洋研究所研制的**光纤溶解氧仪**，应用**光猝灭法**测量溶解氧原理研发光学溶解氧传感器样机，其测定范围为0.05 ~ 20mg/L，准确度为 $\pm 0.02\text{mg/L}$ 。

生化耗氧量

- ◆ **生化耗氧量**或**生物耗氧量**又称**生化需氧量** (Biochemical oxygen demand, **BOD**) 是水体中的好氧微生物在一定温度下将水中有机物分解成无机质, 这一特定时间内的氧化过程中所需要的溶解氧量, 是表示**水中有机物等需氧污染物质含量**的一个综合指标。
- ◆ 它说明水中有机物出于微生物的生化作用进行氧化分解, 使之无机化或气体化时所消耗水中溶解氧的总数量。**其值越高, 说明水中有机污染物质越多, 污染也就越严重。**
- ◆ 污水中各种有机物得到完全氧化分解的时间, 总共约需一百天, 为了缩短检测时间, 一般生化需氧量以被检验的水样在20°C下, 五天内的耗氧量为代表, 称其为**五日生化需氧量**, 简称**BOD₅**, 对生活污水来说, 它约等于完全氧化分解耗氧量的70%。

微生物电极法

- ◆ 测定水中生化需氧量的微生物传感器是由氧电极和微生物菌膜构成，其原理是当含有饱和溶解氧的样品进入流通池中与微生物传感器接触，样品中溶解性可生化降解的有机物受到微生物菌膜中菌种的作用，而消耗一定量的氧，使扩散到氧电极表面上氧的质量减少。当样品中可生化降解的有机物向菌膜扩散速度（质量）达到恒定时，此时扩散到氧电极表面上氧的质量也达到恒定，因此产生一个恒定电流。由于恒定电流的差值与氧的减少量存在定量关系，据此可换算出样品中生化需氧量。
- ◆ 测定水和污水中生化需氧量的微生物传感器快速测定法。该标准规定的生物化学需氧量是指水和污水中溶解性可生化降解的有机物在微生物作用下所消耗溶解氧的量。

化学需氧量

- ◆ **化学需氧量COD** (Chemical Oxygen Demand, COD) 是以化学方法测量水样中需要被氧化的还原性物质的量。
- ◆ 废水、废水处理厂出水和受污染的水中, 能被强氧化剂氧化的物质 (一般为有机物) 的氧当量。
- ◆ 在河流污染和工业废水性质的研究以及废水处理厂的运行管理中, **它是一个重要的而且能较快测定的有机物污染参数**, 常以符号COD表示。
- ◆ 它反映了水中受还原性物质污染的程度。该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一。
- ◆ **化学需氧量越大, 说明水体受有机物的污染越严重。**

测量方法

- ◆ 一般测量化学需氧量所用的氧化剂为**高锰酸钾**或**重铬酸钾**，使用不同的氧化剂得出的数值也不同，因此需要注明检测方法。
- ◆ 为了统一具有可比性，各国都有一定的监测标准。
- ◆ 根据所加强氧化剂的不同，分别称为重铬酸钾耗氧量（习惯上称为化学需氧量，chemical oxygen demand，简称cod）和高锰酸钾耗氧量（习惯上称为耗氧量，oxygen consumption，简称oc，也称为高锰酸盐指数）。

氨氮

- 氨氮是指以氨或铵离子形式存在的化合氮，即水中以游离氨 (NH_3) 和铵离子 (NH_4^+) 形式存在的氮。
- 氨氮是水体中的营养素，可导致水富营养化现象产生，是水体中的主要耗氧污染物，对鱼类及某些水生生物有毒害。

测定方法：

- ◆ 纳氏试剂分光光度法：测定氨氮范围：0.025-2mg/L；
- ◆ 水杨酸-次氯酸盐分光光度法：测定氨氮范围：0.01-1mg/L；
- ◆ 气相分子吸收光谱法；
- ◆ 离子选择电极法：不需要对样品进行预处理，但电极寿命是障碍。
- ◆ 滴定法：适合测定氨氮含量较高的水样。

亚硝酸盐氮

- 亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^- - \text{N}$)是氮循环的中间产物，在氧和微生物的作用下，亚硝酸盐可被氧化成硝酸盐；在缺氧条件下也可被还原为氨。
- 亚硝酸盐进入人体后，可将低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，使之失去输送氧的能力，还可与仲胺类反应生成具有致癌性的亚硝胺类物质。
- 亚硝酸盐很不稳定，天然水中含量一般不会超过0.1 mg/L。

测定方法：

- ◆ 离子色谱法
- ◆ 气相分子吸收光谱法
- ◆ N - (1-萘基)乙二胺分光光度法

硝酸盐氮

- ◆ 硝酸盐是在有氧环境中最稳定的含氮化合物，也是含氮有机物经无机化作用最终阶段的分解产物。
- ◆ 清洁的地表水中硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)含量较低，受污染水体和深层地下水中硝酸盐氮含量较高。
- ◆ 制革、酸洗废水,某些生化处理设施的出水及农田排水中常含大量硝酸盐。
- ◆ 人体摄入硝酸盐后，经肠道中微生物作用转化成亚硝酸盐而呈现毒性作用。

测定方法：

- ◆ 水中硝酸盐氮的测定方法有酚二磺酸分光光度法、镉柱还原法、戴氏合金还原法、离子色谱法、紫外分光光度法、离子选择电极法和气相分子吸收光谱法等。
- ◆ 酚二磺酸分光光度法显色稳定，测定范围较宽；紫外分光光度法和离子选择电极法可进行快速在线测定；镉柱还原法和戴氏合金还原法操作比较复杂，应用较少。

硅酸盐

- ◆ 海水中硅酸盐是海洋生物生长所必需的营养物质之一，其含量的高低对整个海洋生态环境有着巨大影响。
- ◆ 若海水中硅酸盐含量太低，会使硅藻等浮游生物的生长受到抑制，导致海洋初级生产力降低；若含量太高，会导致水体呈现富营养化，从而引发严重的环境问题—赤潮，对海洋生态环境造成严重的破坏。
- ◆ 海水中硅酸盐的含量成为海洋生态环境监测的重要参数，对正确评价海洋生态环境具有重要的指导意义。

测定方法：

- ◆ 流动注射光度法：可溶性硅酸盐在酸性介质中与铂酸盐、抗坏血酸反应生成一种蓝色的化合物，该化合物在波长880nm处具有最大吸收，将标准空白、硅标准系列溶液和海水样品，按右图所示流路进行吸光度测定，由吸光度值及工作曲线即可求得海水样品中可溶性硅酸盐的含量。

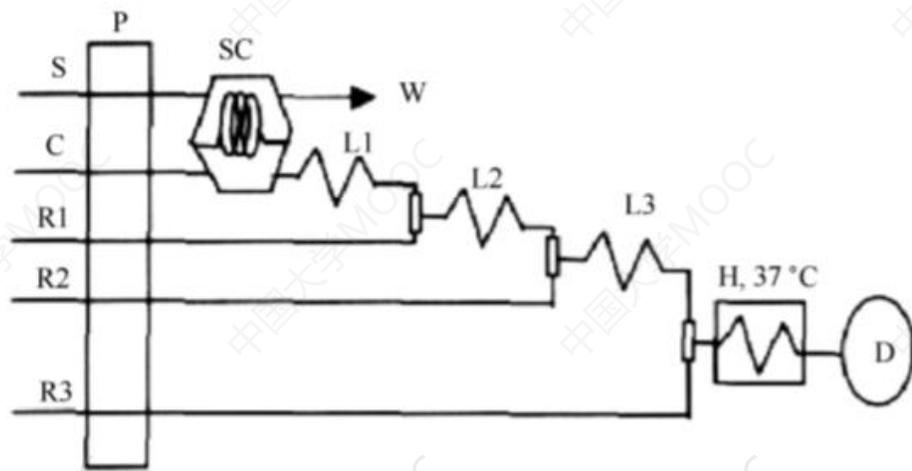


图 7-2 可溶性硅酸盐测定流路

P: 蠕动泵; S: 样品; C: 载流; R1: 显色剂; R2: 草酸; R3: 抗坏血酸; SC: 采样环;
L1-L3: 混合圈; H: 加热装置; W: 排废; D: 检测器

活性磷酸盐

- ◆ 活性磷为海洋浮游植物生长所必须的物质基础，磷的生物可利用性直接影响海洋的初级生产力水平。
- ◆ 磷在特定的海洋环境中还可能限制固氮作用，成为限制海洋初级生产力的重要因素，海水中磷酸盐含量的测定也是海洋污染调查的重要指标之一。
- ◆ 农业和工业废水中磷的过度排放导致河口和近岸海水富营养化，引起浮游植物异常繁殖，造成“赤潮”现象。
- ◆ 海水中磷的准确测定对深入研究生物地球化学过程及海洋环境保护具有重要理论和实验意义。

测定方法：

- ◆ 对活性磷酸盐的测定方法包括“离子色谱法”和“分光光度法”。
- ◆ 离子色谱法由于受到使用仪器条件限制，只能在环境条件较好的实验室进行，并且测试费用较高。
- ◆ 分光光度法中的“磷钼蓝法”由于仪器要求简单，操作简便快捷、显色稳定、成本低，适用于现场测定；是环境监测中应用最普遍的磷分析方法。

叶绿素

- ◆ 叶绿素是海洋自动监测站中的必测因子，也是考察赤潮发生的重要指标之一。
- ◆ 叶绿素是植物光合作用中的重要光合色素，通过测定浮游植物叶绿素a，可以掌握水体的初级生产力状况和富营养化水平。
- ◆ 因此，叶绿素不仅是海洋生态调查中必不可少的调查项目，而且是测量最频繁的生化参数之一。

测定方法：

- ◆ 测定水体中的叶绿素的方法有：分光光度法、高效液相色谱法(HPLC)、遥感法、荧光法等。
- ◆ 叶绿素的测定采用分光光度法，为使比对结果更具有可比性，通常分析叶绿素时测定叶绿素a、b、c值。以丙酮溶液提取浮游植物色素，依次在664nm、647nm、630nm波长下测定吸光度，分别测定叶绿素a、b、c的含量。

悬浮物

- 水样经过滤后留在过滤器上的固体物质，于 $103\text{ }^{\circ}\text{C} \sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重后得到的物质称为悬浮物。
- 它包括不溶于水的泥沙和各种污染物、微生物及难溶无机物等。
- 常用的过滤器有滤纸、滤膜、石棉坩埚。由于它们的滤孔大小不一致，故报告结果时应注明。
- 石棉坩埚通常用于过滤酸或碱浓度高的水样。
- 地表水中存在悬浮物，使水体浑浊，透明度降低，影响水生生物呼吸和代谢；工业废水和生活污水中含大量无机、有机悬浮物，易堵塞管道、污染环境。

溶解无机碳

- 海水中的溶解无机碳 (DIC, 有时也叫作海水中总 CO_2) 包括海水中溶解的 CO_2 、 H_2CO_3 、 HCO_3^- 以及 CO_3^{2-} , 一般DIC可占海水中总碳 (包括有机碳, 如石油烃、油类等) 的95%以上。
- DIC中又以 HCO_3^- 离子为主, 可占85%以上, CO_3^{2-} 次之, 可达9%左右, 其余为溶解的 CO_2 和 H_2CO_3 。
- 目前测定海水中DIC的主要方法是恒电流库仑滴定法和红外 CO_2 分析法, 国际上较公认的是恒电流库仑滴定法。

感谢你的聆听!