

学校的理想装备

电子图书·学校专集

校园网上的最佳资源

# 环境监测

 **BOOK**  
中国水利出版社

## 前 言

根据 1983 年环境工程专业教材委员会第一次会议精神，由高教出版社组织中国纺织大学奚旦立、北京工业大学刘秀英和西安冶金建筑工程学院郭安然合编《环境监测》教材。该教材是在各校多年使用的自编讲义基础上，根据环境工程专业教学计划，按照 1984 年 4 月制订的《环境监测》教学大纲编写的。全书共分十章：绪论、水质污染监测、大气污染监测、固体废物监测、土壤污染监测、生物污染监测、噪声污染监测、放射性污染监测、监测过程的质量保证、简易监测方法和现代监测技术等，还附有配合教材内容的实验和附录。

本书在内容上注重结合了我国环境监测的现状，力求反映当前国内外的发展趋势，并突出了环境监测的特点（采样、布点、测试方法、数据处理和质量保证等），所述内容较详细，理论与实践并重，并附有较多插图。本书可供高等院校环境工程专业及环境监测专业使用，学时数为 80—120 学时（包括实验），亦可作为环境工作者参考用书。由于全国各类学校的教学情况不尽相同，差异较大，因此，选用者在选用本教材时可按各自特点予以增删。

本书第三、六、十章和实验三（部分）、九、十一、十二、十三、十四、十五由郭安然执笔；第二、五、八章和实验四、五、六、七由刘秀英执笔；第一、四、七、九章和实验一、二、三（部分）、八、十、十六、十七、十八由奚旦立执笔，并负责全文润饰和附录选编。

本书经华东化工学院陆柱教授主审，中国纺织大学方柏容教授、上海环境科学研究所江研因副研究员、上海环境监测中心支克正副总工程师进行了认真地审阅。华东化工学院环境工程系张大年、何燧源和黄秀莲等老师对书稿的内容提出了许多宝贵意见。高等教育出版社张月娥及陈文同志，为本书的出版做了大量工作，付出了辛勤劳动，在此一并致谢。

由于编者水平有限，合编时间仓促，疏漏和错误在所难免，望同行和读者批评、指正。

编 者  
一九八六年八月

## 再 版 前 言

《环境监测》自 1987 年出版以来，得到了许多读者的垂青，并被不少学校选作教材，这是对我们最大的鼓励，同时也对我们提出了更高的要求，鞭策我们在已有的基础上再接再厉，继续前进。

近几年来，我国环境保护事业取得了长足的进展。我国环境科学的发展更为迅速。仅以环境监测来说，无论在内容、范围上，还是在仪器、方法上，以及在规范和法规等各个方面，都发生了重大变化。因此，7 年前编写的《环境监测》在内容上已略显陈旧，不能够反映当前的学科发展水平。为了适应我国环境保护事业和教学发展的需要，我们决定对《环境监测》作一次较大的修订，为读者提供一部新版教科书。

《环境监测》修订版除基本上保持第 1 版总体框架、总体结构，保持和发扬第 1 版的优点、长处外，对书中的陈旧内容和资料进行了更新，并增加了一些新知识、新技术，力求能较完整地反映环境监测的现状，但限于我们的水平，遗漏和不足也是难免的，恳请读者批评指正。

此次修订，第二、三、六、八、十章及部分实验由孙裕生教授执笔，第五章由刘秀英副教授执笔，第一、四、七、九章和部分实验由奚旦立教授执笔，并由奚旦立负责全书统稿。姜佩华参加了第一、四章的编写和整理工作，汪永辉参加了第九章的编写和整理工作。祁建珍、李新参加了第二、八章的编写和整理工作。

华东理工大学张大年教授、成都科技大学张世森教授、同济大学陈若嗽副教授、上海市环境监测中心戴克慧高级工程师等对书稿进行了认真审阅，并提出了许多宝贵意见，在此特致谢意。

编 者  
1994 . 3

## 内 容 提 要

本书是根据全国高等工业学校环境工程类教学指导委员会制订的，由国家教委审批的基本要求编写的。全书共十章，分别介绍水质、大气、固体废物、土壤、噪声和放射性污染物监测，并以污染物为主线较为详细地说明了环境监测的基本原理、技术方法和监测过程中的质量保证，以及简易监测方法和现代监测技术等内容。该书尤其注重理论与实践的结合；并在第 1 版的基础上增加了一些新方法、新技术，使内容能够比较全面地反映出当前学科的发展水平。

本书主要作为高等学校环境工程专业及环境监测专业的教学用书，也可供有关专业及环保技术人员使用。

## 第一章 绪 论

环境监测是环境科学的一个重要分支学科。环境化学、环境物理学、环境地学、环境工程学、环境医学、环境管理学、环境经济学以及环境法学等所有环境科学的分支学科，都需要在了解、评价环境质量及其变化趋势的基础上，才能进行各项研究和制订有关管理、经济的法规。“监测”一词的含义可理解为监视、测定、监控等，因此环境监测就是通过对影响环境质量因素的代表值的测定，确定环境质量（或污染程度）及其变化趋势。随着工业和科学的发展，监测含义的内容也扩展了。由工业污染源的监测逐步发展到对大环境的监测，即监测对象不仅是影响环境质量的污染因子，还延伸到对生物、生态变化的监测。

判断环境质量，仅对某一污染物进行某一地点、某一时刻的分析测定是不够的，必须对各种有关污染因素、环境因素在一定范围、时间、空间内进行测定，分析其综合测定数据，才能对环境质量作出确切评价。因此，环境监测包括对污染物分析测试的化学监测（包括物理化学方法）；对物理（或能量）因子热、声、光、电磁辐射、振动及放射性等强度、能量和状态测试的物理监测；对生物由于环境质量变化所发出的各种反映和信息，如群落、种落的迁移变化、受害症状等测试的生物监测。

环境监测的过程一般为：现场调查— 监测计划设计— 优化布点— 样品采集— 运送保存— 分析测试— 数据处理— 综合评价等。

从信息技术角度看，环境监测是环境信息的捕获— 传递— 解析— 综合的过程。只有在对监测信息进行解析、综合的基础上，才能全面、客观、准确地揭示监测数据的内涵，对环境质量及其变化作出正确的评价。

环境监测的对象包括：反映环境质量变化的各种自然因素；对人类活动与环境有影响的各种人为因素；对环境造成污染危害的各种成分。

## 第一节 环境监测的目的和分类

### 一、环境监测的目的

环境监测的目的是准确、及时、全面地反映环境质量现状及发展趋势，为环境管理、污染源控制、环境规划等提供科学依据。具体可归纳为：

- (1) 根据环境质量标准，评价环境质量。
- (2) 根据污染分布情况，追踪寻找污染源，为实现监督管理、控制污染提供依据。
- (3) 收集本底数据，积累长期监测资料，为研究环境容量、实施总量控制、目标管理、预测预报环境质量提供数据。
- (4) 为保护人类健康、保护环境、合理使用自然资源、制订环境法规、标准、规划等服务。

### 二、环境监测的分类

环境监测可按其监测目的或监测介质对象进行分类，也可按专业部门进行分类，如气象监测、卫生监测和资源监测等。

#### (一) 按监测目的分类

##### 1. 监视性监测（又称为例行监测或常规监测）

对指定的有关项目进行定期的、长时间的监测，以确定环境质量及污染源状况、评价控制措施的效果，衡量环境标准实施情况和环境保护工作的进展。这是监测工作中量最大面最广的工作。

监视性监测包括对污染源的监督监测（污染物浓度、排放总量、污染趋势等）和环境质量监测（所在地区的空气、水质、噪声、固体废物等监督监测）。

##### 2. 特定目的监测（又称为特例监测或应急监测）

根据特定的目的可分为以下四种：

(1) 污染事故监测：在发生污染事故时进行应急监测，以确定污染物扩散方向、速度和危及范围，为控制污染提供依据。这类监测常采用流动监测（车、船等）、简易监测、低空航测、遥感等手段。

(2) 仲裁监测：主要针对污染事故纠纷、环境法执行过程中所产生的矛盾进行监测。仲裁监测应由国家指定的具有权威的部门进行，以提供具有法律责任的数据（公证数据），供执法部门、司法部门仲裁。

(3) 考核验证监测：包括人员考核、方法验证和污染治理项目竣工时的验收监测。

(4) 咨询服务监测：为政府部门、科研机构、生产单位所提供的服务性监测。例如建设新企业应进行环境影响评价，需要按评价要求进行监测。

##### 3. 研究性监测（又称科研监测）

研究性监测是针对特定目的科学研究而进行的高层次的监测。例如环境本底的监测及研究；有毒有害物质对从业人员的影响研究；为监测工作本身服务的科研工作的监测，如统一方法、标准分析方法的研究、标准物质的研制等。这类研究往往要求多学科合作进行。

#### (二) 按监测介质对象分类

可分为水质监测、空气监测、土壤监测、固体废物监测、生物监测、噪声和振动监测、电磁辐射监测、放射性监测、热监测、光监测、卫生（病原体、病毒、寄生虫等）监测等。

## 第二节 环境监测特点和监测技术概述

### 一、环境监测的发展

环境污染虽然自古就有,但环境科学作为一门学科是在二十世纪 50 年代才开始发展起来。最初危害较大的环境污染事件主要是由于化学毒物所造成,因此,对环境样品进行化学分析以确定其组成和含量的环境分析就产生了。由于环境污染物通常处于痕量级(ppm、ppb)甚至更低,并且基体复杂,流动性变异性大,又涉及空间分布及变化,所以对分析的灵敏度、准确度、分辨率和分析速度等提出了很高要求。因此,环境分析实际上是分析化学的发展。这一阶段称之为污染监测阶段或被动监测阶段。

到了 70 年代,随着科学的发展,人们逐渐认识到影响环境质量的因素不仅是化学因素,还有物理因素,例如噪声、光、热、电磁辐射、放射性等。所以用生物(动物、植物)的生态、群落、受害症状等的变化作为判断环境质量的标准更为确切可靠。此外,某一化学毒物的含量仅是影响环境质量的因素之一,环境中各种污染物之间、污染物与其他物质、其他因素之间还存在着相加和拮抗作用。所以环境分析只是环境监测的一部分。环境监测的手段除了化学的、还有物理的、生物的等等。同时,从点污染的监测发展到面污染以及区域性的监测,这一阶段称之为环境监测阶段,也称为主动监测或目的监测阶段。

监测手段和监测范围的扩大,虽然能够说明区域性的环境质量,但由于受采样手段、采样频率、采样数量、分析速度、数据处理速度等限制,仍不能及时地监视环境质量变化,预测变化趋势,更不能根据监测结果发布采取应急措施的指令。80 年代初,发达国家相继建立了自动连续监测系统,并使用了遥感、遥测手段,监测仪器用电子计算机遥控,数据用有线或无线传输的方式送到监测中心控制室,经电子计算机处理,可自动打印成指定的表格,画成污染态势、浓度分布。可以在极短时间内观察到空气、水体污染浓度变化、预测预报未来环境质量。当污染程度接近或超过环境标准时,可发布指令、通告并采取保护措施。这一阶段称为污染防治监测阶段或自动监测阶段。

### 二、环境污染和监测的特点

#### (一) 环境污染的特点

环境污染是各种污染因素本身及其相互作用的结果。同时,环境污染还受社会评价的影响而具有社会性。它的特点可归纳为:

#### 1. 时间分布性

污染物的排放量和污染因素的强度随时间而变化。例如工厂排放污染物的种类和浓度往往随时间而变化的。由于河流的潮汛和丰水期、枯水期的交替,都会使污染物浓度随时间而变化。随着气象条件的改变会造成同一污染物在同一地点的污染浓度相差高达数十倍。交通噪声的强度随着不同时间内车辆流量的变化而变化。

#### 2. 空间分布性

污染物和污染因素进入环境后,随着水和空气的流动而被稀释扩散。不同污染物的稳定性和扩散速度与污染物性质有关,因此,不同空间位置上污染物的浓度和强度分布是不同的。

由上可见,为了正确表述一个地区的环境质量,单靠某一点监测结果是

无法说明的，必须根据污染物的时间、空间分布特点，科学地制订监测计划（包括网、点设置、监测项目、采样频率等），然后对监测数据进行统计分析，才能得到较全面而客观的评述。

### 3. 环境污染与污染物含量（或污染因素强度）的关系

有害物质引起毒害的量与其无害的自然本底值之间存在一界限（放射性和噪声的强度也有同样情况）。所以，污染因素对环境的危害有一阈值。对阈值的研究，是判断环境污染及污染程度的重要依据，也是制订环境标准的科学依据。

### 4. 污染因素的综合效应

环境是一个复杂体系，必须考虑各种因素的综合效应。从传统毒理学观点看，多种污染物同时存在对人或生物体的影响有以下几种情况：单独作用，即当机体中某些器官只是由于混合物中某一组分发生危害，没有因污染物的共同作用而加深危害的，称为污染物的单独作用。相加作用，混合污染物各组分对机体的同一器官的毒害作用彼此相似，且偏向同一方向，当这种作用等于各污染物毒害作用的总和时，称为污染物的相加作用。如大气中二氧化硫和硫酸气溶胶之间、氯和氯化氢之间，当它们在低浓度时，其联合毒害作用即为相加作用，而在高浓度时则不具备相加作用。相乘作用，当混合污染物各组分对机体的毒害作用超过个别毒害作用的总和时，称为相乘作用。如二氧化硫和颗粒物之间、氮氧化物与一氧化碳之间，就存在相乘作用。

拮抗作用，当两种或两种以上污染物对机体的毒害作用彼此抵消一部分或大部分时，称为拮抗作用。如动物试验表明，当食物中有 30ppm 甲基汞，同时又存在 12.5ppm 硒时，就可能抑制甲基汞的毒性。

环境污染还会不同程度地改变某些生态系统的结构和功能。

### 5. 环境污染的社会评价

环境污染的社会评价是与社会制度、文明程度、技术经济发展水平、民族的风俗习惯、哲学、法律等问题有关。有些具有潜在危险的污染因素，因其表现为慢性危害，往往不引起人们注意，而某些现实的、直接感受到的因素容易受到社会重视。如河流被污染程度逐渐增大，人们往往不予注意，而因噪声、烟尘等引起的社会纠纷却很普遍。

#### （二）环境监测的特点

环境监测就其对象、手段、时间和空间的多变性、污染组分的复杂性等，其特点可归纳为：

#### 1. 环境监测的综合性

环境监测的综合性表现在以下几个方面：

（1）监测手段包括化学、物理、生物、物理化学、生物化学及生物物理等一切可以表征环境质量的方法。

（2）监测对象包括空气、水体（江、河、湖、海及地下水）、土壤、固体废物、生物等客体，只有对这些客体进行综合分析，才能确切描述环境质量状况。

（3）对监测数据进行统计处理、综合分析时，需涉及该地区的自然和社会各个方面情况，因此，必须综合考虑才能正确阐明数据的内涵。

#### 2. 环境监测的连续性

由于环境污染具有时空性等特点，因此，只有坚持长期测定，才能从大量的数据中揭示其变化规律，预测其变化趋势，数据越多，预测的准确度就



越高。因此，监测网络、监测点位的选择一定要有科学性，而且一旦监测点位的代表性得到确认，必须长期坚持监测。

### 3. 环境监测的追踪性

环境监测包括监测目的确定、监测计划的制订、采样、样品运送和保存、实验室测定到数据整理等过程，是一个复杂而又有联系的系统，任何一步的差错都将影响最终数据的质量。特别是区域性的大型监测，由于参加人员众多、实验室和仪器的不同，必然会发生技术和管理水平不同。为使监测结果具有一定的准确性，并使数据具有可比性、代表性和完整性。需有一个量值追踪体系予以监督。为此，需要建立环境监测的质量保证体系。

### 三、监测技术概述

监测技术包括采样技术、测试技术和数据处理技术。关于采样以及噪声、放射性等方面的监测技术在后面有关章节中叙述，这里以污染物的测试技术为重点作一概述。

#### (一) 化学、物理技术

对环境样品中污染物的成分分析及其状态与结构的分析，目前，多采用化学分析方法和仪器分析方法。

如重量法常用作残渣、降尘、油类、硫酸盐等的测定。

容量分析被广泛用于水中酸度、碱度、化学需氧量、溶解氧、硫化物、氰化物的测定。

仪器分析是以物理和物理化学方法为基础的分析方法。它包括光谱分析法（可见分光光度法、紫外分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、X-荧光射线分析法、荧光分析法、化学发光分析法等）；色谱分析法（气相色谱法、高效液相色谱法、薄层色谱法、离子色谱法、色谱-质谱联用技术）；电化学分析法（极谱法、溶出伏安法、电导分析法、电位分析法、离子选择电极法、库仑分析法）；放射分析法（同位素稀释法、中子活化分析法）和流动注射分析法等。

目前，仪器分析方法被广泛用于对环境中的污染物进行定性和定量的测定。如分光光度法常用于大部分金属、无机非金属的测定；气相色谱法常用于有机物的测定；对于污染物状态和结构的分析常采用紫外光谱、红外光谱、质谱及核磁共振等技术。

#### (二) 生物技术

这是利用植物和动物在污染环境中所产生的各种反映信息来判断环境质量的方法，这是一种最直接也是一种综合的方法。

生物监测包括生物体内污染物含量的测定；观察生物在环境中受伤害症状；生物的生理生化反应；生物群落结构和种类变化等手段来判断环境质量。例如：利用某些对特定污染物敏感的植物或动物（指示生物）在环境中受伤害的症状，可以对空气或水的污染作出定性和定量的判断。

#### (三) 监测技术的发展

目前监测技术的发展较快，许多新技术在监测过程中已得到应用。如GC-AAS（气相色谱-原子吸收光谱）联用仪，使两项技术互促互补，扬长避短，在研究有机汞、有机铅、有机砷方面表现了优异性能。再如，利用遥测技术对整条河流的污染分布情况进行监测，是以往监测方法很难完成的。

对于区域甚至全球范围的监测和管理，其监测网络及点位的研究、监测分析方法的标准化、连续自动监测系统、数据传送和处理的计算机化的研究、

应用也是发展很快的。

在发展大型、自动、连续监测系统的同时，研究小型便携式、简易快速的监测技术也十分重要。例如，在污染突发事件的现场、瞬时造成很大的伤害，但由于空气扩散和水体流动，污染物浓度的变化十分迅速，这时大型仪器无法使用，而便携式和快速测定技术就显得十分重要，在野外也同样如此。

#### 四、环境优先污染物和优先监测

有毒化学物污染的监测和控制，无疑是环境监测的重点。世界上已知的化学品有 700 万种之多，而进入环境的化学物质已达 10 万种。因此不论从人力、物力、财力或从化学毒物的危害程度和出现频率的实际情况，人们不可能对每一种化学品都进行监测、实行控制，而只能有重点、针对性地对部分污染物进行监测和控制。这就必须确定一个筛选原则，对众多有毒污染物进行分级排队，从中筛选出潜在危害性大，在环境中出现频率高的污染物作为监测和控制对象。这一筛选过程就是数学上的优先过程，经过优先选择的污染物称为环境优先污染物，简称为优先污染物 (Priority Pollutants)。对优先污染物进行的监测称为优先监测。

在初期，人们控制污染是对一些进入环境数量大 (或浓度高)、毒性强的物质如重金属等，其毒性多以急性毒性反映，且数据容易获得。而有机污染物则由于种类多、含量低、分析水平有限，故以综合指标 COD、BOD、TOC 等来反映。但随着生产和科学技术的发展，人们逐渐认识到一批有毒污染物 (其中绝大部分是有机物)，可在极低的浓度下于生物体内累积，对人体健康和环境造成严重的甚至不可逆的影响。许多痕量有毒有机物对综合指标 BOD、COD、TOC 等贡献甚小，但对环境的危害甚大，此时，常用的综合指标已不能反映有机污染状况。这些就是需要优先控制的污染物，它们具有如下特点：难以降解、在环境中有一定残留水平、出现频率较高、具有生物累积性、三致物质、毒性较大以及现代已有检出方法的。

美国是最早开展优先监测的国家。早在 70 年代中期，就在“清洁水法”中明确规定了 129 种优先污染物，它一方面要求排放优先污染物的工厂采用最佳可利用技术 (BAT)，控制点源污染排放。另一方面制订环境质量标准，对各水域实施优先监测。其后又提出了 43 种空气优先污染物名单。

原苏联卫生部于 1975 年公布了水体中有害物质最大允许浓度，其中无机物质 73 种，后又补充了 30 种，共 103 种；有机物 378 种，后又补充了 118 种，共 496 种。实施 10 年后，又补充了 65 种有机物，合计达 664 种之多。在 1975 年所公布的工作环境空气和居民区大气中有害物质最大允许浓度，其中无机物及其混合物 266 种，有机物 856 种，合计达 1122 种之多。

欧洲经济共同体在 1975 年提出的“关于水质的排放标准”的技术报告，列出了所谓“黑名单”和“灰名单”。

表 1-1 中国环境优先污染物黑名单

化学类别	名 称
1. 卤代(烷、烯)烃类	二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、1,1,1-二氯乙烷、1,1,2-三氯乙烷、1,1,2,2-四氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、三溴甲烷
2. 苯系物	苯、甲苯、乙苯、邻-二甲苯、间-二甲苯、对-二甲苯
3. 氯代苯类	氯苯、邻-二氯苯、对-二氯苯、六氯苯
4. 多氯联苯类	多氯联苯
5. 酚类	苯酚、间-甲酚、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、五氯酚、对-硝基酚
6. 硝基苯类	硝基苯、对-硝基甲苯、2,4-二硝基甲苯、三硝基甲苯、对-硝基氯苯、2,4-二硝基氯苯
7. 苯胺类	苯胺、二硝基苯胺、对-硝基苯胺、2,6-二氯硝基苯胺
8. 多环芳烃	萘、荧蒽、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[a]芘、茚并[1,2,3-c,d]芘、苯并[ghi]芘
9. 酞酸酯类	酞酸二甲酯、酞酸二丁酯、酞酸二辛酯
10. 农药	六六六、滴滴涕、滴滴畏、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、除草醚、敌百虫
11. 丙烯腈	丙烯腈
12. 亚硝胺类	N-亚硝基二丙胺、N-亚硝基二正丙胺
13. 氰化物	氰化物
14. 重金属及其化合物	砷及其化合物、铍及其化合物、镉及其化合物、铬及其化合物、铜及其化合物、铅及其化合物、汞及其化合物、镍及其化合物、铊及其化合物

“中国环境优先监测研究”亦已完成，提出了“中国环境优先污染物黑名单”，包括 14 种化学类别共 68 种有毒化学物质，其中有机物占 58 种，见表 1 - 1。表中标有“ ”符号者为推荐近期实施的名单，包括 12 个类别，48 种有毒化学物质，其中有机物占 38 种。

### 第三节 环境标准

环境标准就是为了保护人群健康、防治环境污染、促使生态良性循环，同时又合理利用资源，促进经济发展，依据环境保护法和有关政策，对环境有害成分含量及其排放源规定的限量阈值和技术规范。环境标准是政策、法规的具体体现。

#### 一、环境标准的作用

(1) 环境标准既是环境保护和有关工作的目标，又是环境保护的手段。它是制订环境保护规划和计划的重要依据。

(2) 环境标准是判断环境质量和衡量环保工作优劣的准绳。评价一个地区环境质量的优劣、评价一个企业对环境的影响，只有与环境标准相比较才有意义。

(3) 环境标准是执法的依据。不论是环境问题的诉讼、排污费的收取、污染治理的目标等执法的依据都是环境标准。

(4) 环境标准是组织现代化生产的重要手段和条件。通过实施标准可以制止任意排污，促使企业对污染进行治理和管理；采用先进的无污染、少污染工艺；设备更新；资源和能源的综合利用等。

总之，环境标准是环境管理的技术基础。

#### 二、环境标准的分类和分级

我国环境标准分为：环境质量标准、污染物排放标准(或污染控制标准)、环境基础标准、环境方法标准、环境标准物质标准和环保仪器、设备标准等六类。

环境标准分为国家标准和地方标准两级，其中环境基础标准、环境方法标准和标准物质标准等只有国家标准，并尽可能与国际标准接轨。

##### (一) 环境质量标准

为了保护人类健康、维持生态良性平衡和保障社会物质财富，并考虑技术经济条件、对环境有害物质和因素所作的限制性规定。它是衡量环境质量的依据、环保政策的目标、环境管理的依据、也是制订污染物控制标准的基础。

##### (二) 污染物控制标准

为了实现环境质量目标，结合技术经济条件和环境特点，对排入环境的有害物质或有害因素所作的控制规定。由于我国幅员辽阔，各地情况差别较大，因此不少省市制订了地方排放标准，但应该符合以下两点：国家标准中所没有规定的项目；地方标准应严于国家标准，以起到补充、完善的作用。

##### (三) 环境基础标准

在环境标准化工作范围内，对有指导意义的符号、代号、指南、程序、规范等所作的统一规定，是制订其他环境标准的基础。

##### (四) 环境方法标准

在环境保护工作中以试验、检查、分析、抽样、统计计算为对象制订的标准。

##### (五) 环境标准样品标准

环境标准样品是在环境保护工作中，用来标定仪器、验证测量方法、进行量值传递或质量控制的材料或物质。对这类材料或物质必须达到的要求所

作的规定称谓环境标准样品标准。

#### （六）环保仪器、设备标准

为了保证污染治理设备的效率和环境监测数据的可靠性和可比性，对环境保护仪器、设备的技术要求所作的统一规定。

### 三、制订环境标准的原则

环境标准体现国家技术经济政策。它的制订要充分体现科学性和现实性相统一，才能既保护环境质量的良好状况，又促进国家经济技术的发展。

#### （一）要有充分的科学依据

标准中指标值的确定，要以科学研究的结果为依据，如环境质量标准，要以环境质量基准为基础。所谓环境质量基准，是指经科学试验确定污染物（或因素）对人或生物不产生不良或有害影响的最大剂量或浓度。例如，经研究证实，大气中二氧化硫年平均浓度超过  $0.115\text{mg}/\text{m}^3$  时对人体健康就会产生有害影响，这个浓度值就是大气中二氧化硫的基准。制订监测方法标准要对方法的准确度、精密度、干扰因素及各种方法的比较等进行试验。制订控制标准的技术措施和指标，要考虑它们的成熟程度、可行性及预期效果等。

#### （二）既要技术先进、又要经济合理

基准和标准是两个不同的概念。环境质量基准是由污染物（或因素）与人或生物之间的剂量-反应关系确定的，不考虑社会、经济、技术等人为因素，也不随时间而变化。而环境质量标准是以环境质量基准为依据，考虑社会、经济、技术等因素而制定，并具有法律强制性，它可以根据情况不断修改、补充。

污染控制标准制订的焦点是如何正确处理技术先进和经济合理之间的矛盾，标准要定在最佳实用点上。这里有“最佳实用技术法”（简称 BPT 法）和“最佳可行技术法”（简称 BAT 法）两种。BPT 法是指工艺和技术可靠，从经济条件上国内能够普及的技术。BAT 法是指技术上证明可靠、经济上合理，但属于代表工艺改革和污染治理方向的技术。环境污染从根本上讲是资源、能源的浪费，因此标准应促使工矿企业技术改造，采用少污染、无污染的先进工艺。按照环境功能、企业类型、污染物危害程度、生产技术水平区别对待……这些也应在标准中明确规定或具体反映。

#### （三）与有关标准、规范、制度协调配套

质量标准与排放标准、排放标准与收费标准、国内标准与国际标准之间应该相互协调才能贯彻执行。

#### （四）积极采用或等效采用国际标准

一个国家的标准是反映该国的技术、经济和管理水平。积极采用或等效采用国际标准，是我国重要的技术经济政策，也是技术引进的重要部分，它能了解当前国际先进技术水平和发展趋势。

### 四、水质标准

水是人类重要资源及一切生物生存的基本物质之一，水质污染是环境污染中最主要方面之一。目前我国已经颁布的水质标准主要有：

水环境质量标准：地面水环境质量标准（GB3838-88）；海水水质标准（GB3097-82）；生活饮用水卫生标准（GB5749-85）；渔业水质标准（GB11607-89）；农田灌溉用水水质标准（GB5084-85）等。

排放标准：污水综合排放标准（GB8987-88）；医院污水排放标准（GBJ48-83）和一批工业水污染物排放标准，例：造纸工业水污染物排放标

准（GB3544-83）；甘蔗制糖工业水污染物排放标准（GB3546-83）；石油炼制工业水污染物排放标准（GB3551-83）；纺织染整工业水污染物排放标准（GB4287-92）等。

每一标准的标准号是不变的。标准通常几年修订一次，新标准自然代替老标准。例 GB3838-88 代替 GB3838-83。

#### （一）地面水环境质量标准（GB3838-88）

标准适用于全国江河、湖泊、水库等具有使用功能的地面水域。其目的是保障人体健康、维护生态平衡、保护水资源、控制水污染以及改善地面水质量和促进生产。依据地面水水域使用目的和保护目标将其划分为五类：

Ⅰ类：主要适用于源头水、国家自然保护区。

Ⅱ类：主要适用于集中式生活饮用水水源地一级保护区、珍贵鱼类保护区、鱼虾产卵场等。

Ⅲ类：主要适用于集中式生活饮用水水源地二级保护区，一般鱼类保护区及游泳区。

Ⅳ类：主要适用于一般工业用水及人体非直接接触的娱乐用水区。

Ⅴ类：主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

同一水域兼有多类功能的，依最高功能划分类别。有季节性功能的，可分季划分类别。

地面水环境质量标准见表 1 - 2。

表 1 - 2 地面水环境质量标准（mg/L）

序号	参数	类	类	类	类	类
	基本要求	所有水体不应有非自然原因所导致的下述物质： a. 凡能沉淀而形成令人厌恶的沉积物 b. 漂浮物、诸如碎片、浮渣、油类或其他的一些引起感官不快的物质 c. 产生令人厌恶的色、臭、味或浑浊度的 d. 对人类、动物或植物有损害、毒性或不良生理反应的 e. 易滋生令人厌恶的水生生物的；				
1	水温( )	人为造成的环境水温变化应限制在： 夏季周平均最大温升 1 冬季周平均最大温降 2				
2	pH	6.5-8.5	6-9			
3	硫酸盐 (以SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> 计)	250 以下	250	250	250	250
4	氯化物 (以Cl <sup>-</sup> 计)	250	250	250	250	
5	溶解性铁	0.3	0.3	0.5	0.5	1.0
6	总锰	0.1	0.1	0.1	0.5	1.0
7	总铜	0.01	1.0(渔0.01)	1.0(渔0.01)	1.0	1.0
8	总锌	0.05	1.0(渔0.1)	1.0(渔0.1)	2.0	2.0
9	硝酸盐(以N计)	10	10	20	20	25
10	亚硝酸盐(以N计)	0.06	0.1	0.15	1.0	1.0
11	非离子氨	0.02	0.02	0.2	0.2	
12	凯氏氮	0.5	0.5	1	2	2
13	总磷(以P计)	0.02	0.1(湖、库 0.025)	0.1(湖、库 0.05)	0.2	0.2
14	高锰酸盐指数	2	4	6	8	10
15	溶解氧	饱和度 90%	6	5	3	2
16	化学需氧量(COD <sub>cr</sub> )	15	15	15	20	25
17	生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	3	3	4	6	10
18	氟化物(以F <sup>-</sup> 计)	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
19	硒(四价)	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
20	总砷	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
21	总汞	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
22	总镉	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
23	铬(六价)	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
24	总铅	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
25	总氰化物	0.005	0.05(渔 0.005)	0.2(渔 0.005)	0.2	0.2
26	挥发酚	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
27	石油类 (石油醚萃取)	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
28	阴离子表面活性剂	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
29	总大肠菌群 (个/L)			10000		

注：允许根据地方水域背景值特征做适当调整的项目。  
规定分析检测方法的最低检出限，达不到标准要求。  
试行标准。

标准规定的不同功能水域应执行不同标准值。划分各水域功能，一般不得低于现状功能，排污口所在水域形成的混合区，不得影响鱼类回游通道及邻近功能区水质。渔业水域，由各级渔业行政部门按 GB11607-89《渔业水质标准》监督管理；生活饮用水取水点按 GB5749-85《饮用水卫生标准》监督管理；放射性标准执行国家 GB8703-88《辐射防护规定》。

表中基本要求和水温属于感官性状指标。pH 值、生化需氧量、高锰酸盐指数和化学需氧量是保证水质自净的指标。磷和氮是防止封闭水域富营养化的指标，大肠菌群是细菌学指标，其他属于化学、毒理指标。

### （二）生活饮用水卫生标准（GB5749 - 85）

生活饮用水卫生标准为的是保证水质适于生活饮用，它与人体健康有直接关系。饮用水包括自来水、井水和深井水等。制订标准的原则和方法基本上与地面水环境质量标准相同，所不同的是饮用水不存在自净问题。因此无 BOD、DO 等指标。另外饮用水中某些微量元素（如氟）要有适当的含量。过高过低都可能对人体产生有害影响。

细菌总数是指 1 毫升水样在营养琼脂培养基上，于 37℃ 经 24 小时培养后生长的细菌菌落总数。细菌不一定有害，因此这一指标主要反映微生物情况。

对人体健康有害的病菌很多，如果在标准中一一列出，那么不仅在制订标准，并且在执行标准过程中会带来很多困难，因此在实用上只需选择一种在消毒过程中抗消毒剂能力最强、在环境水域中最常见（即有代表性）、监测方法容易的为代表。大肠菌群是一种需氧及兼性厌氧在 37℃ 生长时能使乳糖发酵，在 24 小时内产酸、产气的革兰氏阴性无芽孢杆菌。有动物生存的有关水域中常见，它对消毒剂的抵抗能力大于伤寒、副伤寒、痢疾杆菌等，通常当它的浓度降低到 13 个每升时，其它病原菌均已被杀死，因此以它作为代表比较合适。标准中 3 个每升是很安全的，但对肝炎病毒不一定有效。

我国饮用水用氯气或漂白粉消毒，游离性余氯是表征消毒效果的指标。接触 30 分钟后游离氯不低于 0.3mg/L，可保证杀灭大肠杆菌和肠道致病菌，但也不应过高，首先它是强氧化剂，直接饮用对人体有害；其次，如果水中含有机物，会生成氯胺、氯酚，前者有毒，后者有强烈臭味，故国外已普遍改用臭氧和二氧化氯作为消毒剂，以避免这些弊病。

标准中规定了执行、监督、水源选择、水质鉴定、卫生防疫、经常管理等内容。生活饮用水水质，不应超过表 1 - 3 所规定的限量。

### （三）污水综合排放标准（GB8978 - 88）

本标准适用于排放污水和废水的一切企、事业单位。按地面水域使用功能要求和污水排放去向，对地面水水域和城市下水道排放的污水分别执行一、二、三级标准。

表 1-3 生活饮用水卫生标准



项	目	标	准
感官性状和 一般化学指标	色	色度不超过 15 度，并不得呈现其他异色	
	浑浊度	不超过 3 度，特殊情况不超过 5 度	
	臭和味	不得有异臭、异味	
	肉眼可见物	不得含有	
	pH	6.5-8.5	
	总硬度(以碳酸钙计)	450	mg/L
	铁	0.3	mg/L
	锰	0.1	mg/L
	铜	1.0	mg/L
	锌	1.0	mg/L
	挥发酚类(以苯酚计)	0.002	mg/L
	阴离子合成洗涤剂	0.3	mg/L
	硫酸盐	250	mg/L
	氯化物	250	mg/L
	溶蚀性总固体	1000	mg/L
毒理学指标	氟化物	1.0	mg/L
	氰化物	0.05	mg/L
	砷	0.05	mg/L
	硒	0.01	mg/L
	汞	0.001	mg/L
	镉	0.01	mg/L
	铬(六价)	0.05	mg/L
	铅	0.05	mg/L
	银	0.05	mg/L
	硝酸盐(以氮计)	20	mg/L
	氯仿	60	μ g/L
	四氯化碳	3	μ g/L
	苯并(a)芘	0.01	μ g/L
	滴滴涕	1	μ g/L
	六六六	5	μ g/L
细菌学指标	细菌总数	100	个/mL
	总大肠菌群	3	个/L
	游离余氯	在与水接触 30min 后应不低于 0.3mg/L。 集中式给水除出厂水应符合上述要求外， 管网末梢水不应低于 0.05mg/L	
放射性指标	总 放射性	0.1	Bq/L
	总 放射性	1	Bq/L

注： 试行标准。

特殊保护的水域，指国家 GB3838 - 88《地面水环境质量标准》、 类

水域，如城镇集中式生活饮用水水源地一级保护区、国家划定的重点风景名胜胜区水体、珍贵鱼类保护区及其他有特殊经济文化价值的水体保护区，以及海水浴场和水产养殖场等水体，不得新建排污口，现有的排污单位由环保部门从严控制，以保护受纳水体水质符合规定用途的水质标准。

重点保护水域，指国家 GB3838 - 88 类水域和《海水水质标准》 类水域，如城镇集中式生活饮用水水源地二级保护区，一般经济渔业水域，重点风景游览区等，对排入本区水域的污水执行一级标准。

一般保护水域，指国家 GB3838 - 88 、 类水域和《海水水质标准》 类水域，如一般工业用水区、景观用水区及农业用水区、港口和海洋开发作业区，排入本区水域的污水执行二级标准。

对排入城镇下水道并进入二级污水处理厂进行生物处理的污水执行三级标准。对排入未设置的二级污水处理厂的城镇下水道的污水，必须根据下水道出水受纳水体的功能执行一级或二级标准。

标准将排放的污染物按其性质分为三类：

第一类污染物：指能在环境或动植物内蓄积，对人体健康产生长远不良影响者，含有此类有害污染物质的污水，不分行业和污水排放方式，也不分受纳水体的功能类别，一律在车间或车间处理设施排出口取样，其最高允许排放浓度必须符合表 1 - 4 的规定。

第二类污染物：指长远影响小于第一类的污染物质，在排污单位排出口取样，其最高允许排放浓度必须符合表 1 - 5 的规定。

表 1 - 4 第一类污染物最高允许排放浓度 (mg/L)

序号	污染物	最高允许排放浓度
1	总 汞	0.05
2	烷基汞	不得检出
3	总 镉	0.1
4	总 铬	1.5
5	六价铬	0.5
6	总 砷	0.5
7	总 铅	1.0
8	总 镍	1.0
9	苯并(a)芘	0.0003

注：烧碱行业（新建、扩建、改建企业）采用 0.005mg/L。

为试行标准，二级、三级标准区暂不考核。

本标准是代替《工业“三废”排放试行标准》GBJ4 - 73。对部分行业，标准采取以单位产品（或单位原料处理）分担排污量的办法，体现了总量控制的特点，并规定了工艺参数指标，使总量控制得以保障。例如，造纸工业在 80 年代初，全国碱回收率只占 25%（发达国家在 95%以上），每年排碱量 80 万吨，仅回收 20 万吨，即每年有 60 万吨烧碱随废水排入环境，这不仅造成江河湖泊严重污染，也是资源和能源的浪费。行业标准要求碱（酸）有效提取率达到 75—90%，降低耗水量 50%以上，对同一行业又分为二级：第一级适用于新建、改建和扩建企业，第二级是指现有企业应达到的标准。这样区别对待符合实际情况，更有利于污染治理和环境管理工作。

表 1-5 第二类污染物最高允许排放浓度(mg/L)

序号	污染物	一级标准		二级标准		三级标准
		新、扩、改	现有	新、扩、改	现有	
1	pH 值	6—9	6—9	6—9	6—9	6—9
2	色度(稀释倍数)	50	80	80	100	—
3	悬浮物	70	100	200	250	400
4	生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	30	60	60	80	300
5	化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> )	100	150	150	200	500
6	石油类	10	15	10	20	30
7	动植物油	20	30	20	40	100
8	挥发酚	0.5	1.0	0.5	1.0	2.0
9	氰化物	0.5	0.5	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	1.0	1.0	1.0	2.0	2.0
11	氨氮	15	25	25	40	—
12	氟化物	10	15	10	15	20
		—	—	20	30	—
13	磷酸盐(以 P 计)	0.5	1.0	1.0	2.0	—
14	甲醛	1.0	2.0	2.0	3.0	—
15	苯胺类	1.0	2.0	2.0	3.0	5.0
16	硝基苯类	2.0	3.0	3.0	5.0	5.0
17	阴离子合成洗涤剂(LAS)	5.0	10	10	15	20
18	铜	0.5	0.5	1.0	1.0	2.0
19	锌	2.0	2.0	4.0	5.0	5.0
20	锰	2.0	5.0	2.0	5.0	5.0

注： 现有火电厂和粘胶纤维工业 ,二级标准 pH 放宽到 9.5。 磷肥工业悬浮物放宽至 300mg/L。

对排入带有二级污水处理厂的城镇下水道的造纸、皮革、食品、洗毛、酿造、发酵、生物制药、肉类加工、纤维板等工业废水，BOD<sub>5</sub> 可放宽至 600mg/L，COD<sub>Cr</sub> 可放宽至 1000mg/L。具体限度还可以与市政部门协商。 为低氟地区(系指水体含氟量<0.5mg/L)，允许排放浓度。 为排入蓄水河流或封闭水域的控制指标。 合成脂肪酸工业新扩改为 5mg/L，现有企业为 7.5mg/L。

## 五、大气标准

我国已颁发的大气标准主要有：大气环境质量标准（GB3095 - 82）；大气污染物最高允许浓度（GB9137 - 88）；居民区大气中有害物质最高允许浓度（TJ36 - 79）；车间空气中有害物质的最高允许浓度（TJ36 - 79）；十三类有害物质的排放标准（GBJ4 - 73）；锅炉烟尘排放标准（GB3841 - 83）；汽车污染物排放标准（GB3842 - 3844 - 83）和一些行业排放标准中有关气体污染物排放限值。

### （一）大气环境质量标准（GB3095 - 82）

大气环境质量标准的制订目的是为控制和改善大气质量，为人民生活和生产创造清洁适宜的环境，防止生态破坏，保护人民健康，促进经济发展。

标准分为三级：

一级标准：为保护自然生态和人群健康，在长期接触情况下，不发生任何危害影响的空气质量要求。

二级标准：为保护人群健康和城市、乡村的动、植物，在长期和短期的情况下，不发生伤害的空气质量要求。

三级标准：为保护人群不发生急、慢性中毒和城市一般动、植物（敏感者除外）能正常生长的空气质量要求。

根据地区的地理、气候、生态、政治、经济和大气污染程度又划分三类地区：

一类区：如国家规定的自然保护区、风景游览区、名胜古迹和疗养地等。

二类区：为城市规划中确定的居民区、商业交通居民混合区、文化区、名胜古迹和广大农村寨。

三类区：为大气污染程度比较重的城镇和工业区以及城市交通枢纽、干线等。

标准规定了一类区一般执行一级标准；二类区一般执行二级标准；三类区一般执行三级标准。标准还规定了监测分析方法，空气污染物三级标准浓度限值见表 1 - 6。

表中“日平均”为任何一日的平均浓度不允许超过的限值。“任何一次”为任何一次采样测定不允许超过的浓度限值。不同污染物“任何一次”采样时间见有关规定；“年日平均”为任何一年的日平均浓度均值不许超过的限值。总悬浮微粒（TSP）系指 100 μm 以下微粒，飘尘系指 10 μm 以下微粒，该项为参考指标。标准中还规定了监测分析方法。

#### （二）保护农作物的大气污染物最高允许浓度标准（GB9137 - 88）

为维护发展生态系统良性循环，保护农作物的正常生长和农畜产品优质高产，特制订了为保护农作物的大气污染物最高允许浓度标准。此标准是大气环境质量标准（GB3095 - 82）的补充，其各项大气污染物浓度限值见表 1 - 7。

表 1 - 6 大气污染物三级标准浓度限值

	浓度限值(mg/m <sup>3</sup> <sub>N</sub> )			
	取值时间	一级标准	二级标准	三级标准
总悬浮微粒	日平均	0.15	0.30	0.50
	任何一次	0.30	1.00	1.50
飘尘	日平均	0.05	0.15	0.25
	任何一次	0.15	0.50	0.70
二氧化硫	年日平均	0.02	0.06	0.10
	日平均	0.05	0.15	0.25
	任何一次	0.15	0.50	0.70
氮氧化物	日平均	0.05	0.10	0.15
	任何一次	0.10	0.15	0.30
一氧化碳	日平均	4.00	4.00	6.00
	任何一次	10.00	10.00	20.00
光化学氧化剂(O <sub>3</sub> )	1小时平均	0.12	0.16	0.20

注：  $\text{mg}/\text{m}^3_{\text{N}}$  为毫克每标准立方米。

表 1-7 保护农作物的大气污染物浓度限值

污 染 物	作物敏 感程度	生长季平 均浓度	日平均 浓度	任何 一次	农 作 物 种 类
二 氧 化 硫	敏感作物	0.05	0.15	0.50	冬小麦、春小麦、大麦、荞麦、大豆、甜菜、芝麻、菠菜、青菜、白菜、莴苣、黄瓜、南瓜、西葫芦、马铃薯、苹果、梨、葡萄、苜蓿、三叶草、鸭茅、黑麦草
	中等敏感作物	0.08	0.25	0.70	水稻、玉米、燕麦、高粱、棉花、烟草、番茄、茄子、胡物萝卜、桃、杏、李、柑桔、樱桃
	抗性作物	0.12	0.30	0.80	蚕豆、油菜、向日葵、甘蓝、芋头、草莓
氟 化 物	敏感作物	1.0	5.0		冬小麦、花生、甘蓝、苹果、梨、桃、杏、李、葡萄、草莓、樱桃、紫花苜蓿、黑麦草、鸭茅
	中等敏感作物	2.0	10.0		大麦、水稻、玉米、高粱、大豆、白菜、芥菜、花椰菜、柑桔、二叶草
	抗性作物	4.5	15.0		向日葵、棉花、茶、茴香、蕃茄、茄子、辣椒、马铃薯

注：“生长季平均浓度”为任何一个生长季的日平均浓度值不许超过的限值。“日平均浓度”为任何一日的平均浓度不许超过的限值。“任何一次”为任何一次采样测定不许超过的浓度限值。二氧化硫浓度单位为  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。氟化物浓度单位为  $\mu\text{g}/(\text{dm}^3 \cdot \text{d})$ 。

### (三) 锅炉烟尘排放标准

锅炉烟尘是我国大气污染的重要原因，为了控制锅炉烟尘污染、改善大气质量、保护人民健康，有关部门制订了适用于生产用、采暖用、生活用锅炉（不适用于电站锅炉）的锅炉烟尘排放标准。其各类区域锅炉烟尘排放标准值见表 1 - 8。

区域 类型	适 用 地 区	标准值	
		最大允许烟尘 浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	最大允许 林格曼黑度级
1	自然保护区、风景游览区、疗养区、 名胜古迹区、重要建筑物周围	200	1
2	市区、郊区、工业区、县以上城镇	400	1
3	其他地区	600	2

锅炉烟囱高度按锅炉总额定出力应符合下表 1 - 9 规定。

表 1 - 9 锅炉烟囱高度规定

锅炉总额定出力(t/h)	<1	1 h<2	2 h<6	6 h<10	10 h<20	20 h<35
烟囱最低高度(m)	20	25	30	35	40	45

在烟囱周围半径 200m 的距离内有建筑物时，烟囱高度一般应高出最高建

筑物 3m 以上。

## 六、固体废物控制标准

为防止农用污泥、建材农用粉煤灰、农药、农用城镇垃圾及有色金属、建材工业固体废物等对土壤、农作物、地面水、地下水的污染，保障农牧渔业生产和人体健康，我国制订了有关固体废物污染物控制标准。如农用污泥中污染物控制标准（GB4284 - 84）、农用粉煤灰中污染物控制标准（GB8173 - 87），农药安全使用标准（GB4285 - 84）、城镇垃圾农用控制标准（GB8172 - 87）及有色金属工业固体废物控制标准（GB5085 - 85）、建材工业废渣放射性限制标准（GB6763 - 86）等。

如在农田中施用城市污水处理厂污泥、城市下水沉淀池污泥、某些有机物生产厂的下水污泥及江、河、湖、水库、塘、沟、渠的沉淀底泥污染物控制标准值如表 1 - 10。

表 1 - 10 农用污泥中污染物控制标准值（mg/kg 干污泥）

项 目	最高允许含量	
	在酸性土壤上 (pH < 6.5)	在中性或碱性 土壤上(pH > 6.5)
镉及其化合物(以 Cd 计)	5	20
汞及其化合物(以 Hg 计)	5	15
铅及其化合物(以 Pb 计)	300	1000
铬其化合物(以 Cr 计)	600	1000
砷及其化合物(以 As 计)	75	75
硼及其化合物(以水溶性 B 计)	150	150
矿物油	3000	3000
苯并(a)芘	3	3
铜及其化合物(以 Cu 计)	250	500
锌及其化合物(以 Zn 计)	500	1000
镍及其化合物(以 Ni 计)	100	200

注： 铬的控制标准适用于一般含六价铬极少的具有农用价值的各种污泥，不适用于含有大量六价铬的工业废渣或某些化工厂的沉积物。 暂作参考标准。

## 七、未列入标准的物质最高允许浓度的估算

化学物质约 700 万种之多，并不断从实验室合成出来。从生态学和保护人类健康来看，新的物质不应任意向环境排放，但要对所有物质制订在环境中（水体和空气等）的排放标准是不可能的。对于那些未列入标准但已证明有害，且在局部范围（例如工厂生产车间）排放浓度和量又比较大的物质，其最高允许浓度，通常可由当地环保部门会同有关工矿企业按下列途径予以处理。

### （一）参考国外标准

工业发达国家，由于环境污染而发生严重社会问题较早，因而研究和制订标准也早，并且一般地讲比较齐全，所以如能在已有的标准中查到，可作为参考。

## (二) 从公式估算

如果在其他国家标准中查不到，则可根据该物质毒理性质数据、物理常数和分子结构特性等，用公式进行估算。这类的公式和研究资料很多，应该指出，同一物质用各种公式计算的结果可能相差很大，各公式均有限制条件，而且标准的制订与科学性、现实性等诸多因素有关，所以用公式计算的结果只能作为参考。

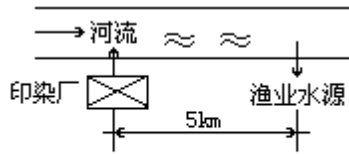
## (三) 直接做毒理试验再估算

当一种物质无任何资料可借鉴，或某种生产废水的残渣成分复杂，难以查清其结构和组成，但又必须知道其毒性大小和控制排放浓度，则可直接做毒性试验，求出半致死浓度 ( $LC_{50}$ ) 或半致死量 ( $LD_{50}$ ) 等，再按有关公式估算。对于组成复杂又难以查明其组成的废水、废渣可选用一综合指标 (如 COD) 作为考核指标。毒理试验的方法见第四章。

### 复习题和习题

1. 环境监测的主要任务是什么？
2. 根据环境污染的特点说明对近代环境监测提出哪些要求？
3. 环境监测和环境分析有何区别？
4. 为什么分光光度法在目前环境监测中还是较常用的方法？它有何特点？发展方向是什么？
5. 试分析我国环保标准体系的特点。
6. 为什么要分别制订环境质量和排放标准？
7. 既然有了国家排放标准，为什么还允许制订和执行地方排放标准？
8. 制订环保标准的原则是什么？是否标准越严越好？
9. 对污染物的排放用浓度控制和总量控制各有什么特点？
10. 有一个燃烧煤粉的电站，排放废气量  $8.5 \times 10^5 \text{m}^3/\text{h}$ ，废气中烟尘浓度  $250 \text{mg}/\text{m}^3$ ， $\text{SO}_2$  浓度  $300 \text{mg}/\text{m}^3$ ，问该电站的排气筒应设多高？
11. 有一个人造纤维厂的车间，排放  $\text{CS}_2$  废气，设车间已建有一个 40m 高的排气筒，每小时排放  $\text{CS}_2$  废气  $14 \text{kg}/\text{h}$ ，现在车间要扩大生产，扩产后  $\text{CS}_2$  排放量将增加到  $20 \text{kg}/\text{h}$ ，问排气筒需加高多少才能满足排放标准？
12. 有一个印染厂 (化纤产品的比例小于 30%) 位于一条河旁边，河道流量为  $1.5 \text{m}^3/\text{s}$  (枯水期)，该厂下游 5km 处是居民饮用水源，兼作渔业水源。该厂废水排入河道后经过 3km 的流动即可与河水完全混合。印染厂每天排放经过生化处理的废水  $1380 \text{m}^3/\text{d}$ ，水质如下：  
pH=7.5， $\text{BOD}_5=80 \text{mg}/\text{L}$ ， $\text{COD}=240 \text{mg}/\text{L}$ ，  
氰化物=0.2mg/L，挥发酚=0.5mg/L，硫化物=0.8mg/L，  
苯胺=1.0mg/L，悬浮物=100mg/L，色度=150°。  
印染厂上游水质如下：  
pH=7.3，水温 < 33℃，  
水面无明显泡沫、油膜及漂浮物，  
天然色度 < 15°，嗅和浊度一级  
 $\text{DO}=5.5 \text{mg}/\text{L}$ ， $\text{BOD}_5=2.6 \text{mg}/\text{L}$ ，  
 $\text{COD}_{\text{Cr}}=5.5 \text{mg}/\text{L}$ ，挥发酚=0.004mg/L，  
氰化物=0.02mg/L，As=0.005mg/L，  
总 Hg=0.0001mg/L，Cd=0.005mg/L，Cu=0.008mg/L，

Cr<sup>6+</sup>=0.015mg/L, Pb=0.04mg/L, 石油类=0.2mg/L,  
 硫化物=0.01mg/L, 大肠菌群=800 个/L。  
 厂区位置如图所示。



厂区位置图

问： 该河流属国家地面水质量标准第几级？

该厂排放的废水是否达到排放标准？

如不考虑水体自净，在下游 3km 处废水和河水混合后的水质是否满足渔业用水水质标准？如不符合则废水处理上应采取什么措施？

附：《纺织染整工业水污染物排放标准》GB4287 - 92 有关规定如下（级，1992 年 7 月 1 日起立项企业）：

项 目	最高允许浓度 (mg/L)
六价铬及其化合物(按 Cr <sup>6+</sup> 3 + )	0.5
铜及其化合物(按 Cu 计)	1.0
pH	6—9
BOD <sup>5</sup>	40
COD <sub>cr</sub>	180
氨氮	25
硫化物	10
苯胺类	2.0
悬浮物	100
色度	80 倍
二氧化氯	0.5



## 第二章 和废水监测

### 第一节 概述

#### 一、水资源及其水质污染

水是人类社会的宝贵资源，分布于由海洋、江、河、湖和地下水、大气水分及冰川共同构成的地球水圈中。据估计，地球上存在的总水量大约为  $1.37 \times 10^9 \text{km}^3$ ，其中，海水约占 97.3%，淡水仅占 2.7%。淡水不但占的比例小，而且大部分存在于地球南北极的冰川、冰盖中，可利用的淡水资源只有河流、淡水湖和地下水的一部分，总计不到总量的 1%。其分布情况见表 2-1。

表 2-1 地球上水量分布比

总水量分布比(%)		淡水量分布比(%)	
海水	97.3	冰盖、冰川	77.2
淡水	2.7	地下水、土壤水	22.4
		湖泊、沼泽	0.35
		大气	0.04
		河流	0.01

水是人类赖以生存的主要物质之一，除供饮用外，更大量的用于生活和工农业生产。随着世界人口的增长及工农业生产的发展，用水量也在日益增加。工业发达国家的用水量几乎每十年翻一番。我国属于贫水国家、人均占有量约  $2.52 \text{km}^3/\text{a}$ （1985 年），低于世界上多数国家。此外，由于人类的生产和生活活动，将大量工业废水、生活污水、农业回流水及其他废弃物未经处理直接排入水体，造成江、河、湖、地下水等水源的污染，引起水质恶化，使水资源显得更加紧张，亦使保护水资源显得更加重要。

水质污染可分为化学型污染、物理型污染和生物型污染三种主要类型。化学型污染系指随废水及其他废弃物排入水体的酸、碱、有机和无机污染物造成的水体污染。物理型污染包括色度和浊度物质污染、悬浮固体污染、热污染和放射性污染。色度和浊度物质来源于植物的叶、根、腐殖质、可溶性矿物质、泥沙及有色废水等；悬浮固体污染是由于生活污水、垃圾和一些工农业生产排放的废物泄入水体或农田水土流失引起的；热污染是由于将高于常温的废水、冷却水排入水体造成的；放射性污染是由于开采、使用放射性物质，进行核试验等过程中产生的废水、沉降物泄入水体造成的。生物型污染是由于将生活污水、医院污水等排入水体，随之引入某些病原微生物造成的。

当污染物进入水体后，首先被大量水稀释，随后进行一系列复杂的物理、化学变化和生物转化。这些变化包括挥发、絮凝、水解、络合、氧化还原及微生物降解等，其结果使污染物浓度降低，并发生质的变化，该过程称为水体自净。但是，当污染物不断地排入，超过水体的自净能力时，就会造成污染物积累，导致水质日趋恶化。

#### 二、水质监测的对象和目的

水质监测可分为环境水体监测和水污染源监测。环境水体包括地表水

(江、河、湖、库、海水)和地下水;水污染源包括生活污水、医院污水及各种废水。对它们进行监测的目的可概括为以下几个方面。

(1)对进入江、河、湖泊、水库、海洋等地表水体的污染物质及渗透到地下水中的污染物质进行经常性的监测,以掌握水质现状及其发展趋势。

(2)对生产过程、生活设施及其他排放源排放的各类废水进行监视性监测,为污染源管理和排污收费提供依据。

(3)对水环境污染事故进行应急监测,为分析判断事故原因、危害及采取对策提供依据。

(4)为国家政府部门制订环境保护法规、标准和规划,全面开展环境保护管理工作提供有关数据和资料。

(5)为开展水环境质量评价、预测预报及进行环境科学研究提供基础数据和手段。

### 三、监测项目

监测项目依据水体功能和污染源的类型不同而异,其数量繁多,但受人力、物力、经费等各种条件的限制,不可能也没有必要一一监测,而应根据实际情况,选择环境标准中要求控制的危害大、影响范围广,并已建立可靠分析测定方法的项目。根据该原则,发达国家相继提出优先监测污染物。例如,美国环境保护局(EPA)在“清洁水法”(CWA)中规定了129种优先监测污染物;前苏联卫生部公布了561种有机污染物在水中的极限允许浓度;我国环境监测总站提出了68种水环境优先监测污染物黑名单。

下面介绍我国《环境监测技术规范》中对地面水和废水规定的监测项目。

#### (一)地面水监测项目(见表2-2)

表2-2 地面水监测项目

	必 测 项 目	选 测 项 目
河 流	水温、pH、悬浮物、总硬度、电导率、溶解氧、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、挥发酚、氰化物、砷、汞、六价铬、铅、镉、石油类等	硫化物、氟化物、氯化物、有机氯农药、有机磷农药、总铬、铜、锌、大肠菌群、总磷、总氮、铀、镭、钍等
饮用水源地	水温、pH、浊度、总硬度、溶解氧、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、挥发酚、氰化物、砷、汞、六价铬、铅、镉、氟化物、细菌总数、大肠菌群等	锰、铜、锌、阴离子洗涤剂、硒、石油类、有机氯农药、有机磷农药、硫酸盐、碳酸盐等
湖泊、水库	水温、pH、悬浮物、总硬度、溶解氧、透明度、总氮、总磷、化学需氧量、五日生化需氧量、挥发酚、氰化物、砷、汞、六价铬、铅、镉等	钾、钠、藻类(优势种)、浮游藻、可溶性固体总量、铜、大肠菌群等
排污河(渠)	根据纳污情况确定	
底 泥	砷、汞、铬、铅、镉、铜等	硫化物、有机氯农药、有机磷农药等

注: 潮汐河流潮汐界内必测项目应增加氯度、总氮、总磷等的测定。

20

#### (二)工业废水监测项目(见表2-3)

表2-3 工业废水监测项目

类 别	监 测 项 目	
黑色金属矿山(包括磁铁矿、赤铁矿、锰矿等)	pH、悬浮物、硫化物、铜、铅、锌、镉、汞、六价铬等	
黑色冶金(包括选矿、烧结、炼焦、炼铁、炼钢、轧钢等)	pH、悬浮物、化学需氧量、硫化物、氟化物、挥发酚、氰化物、石油类、铜、铅、锌、砷、镉、汞等	
选矿药剂	化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、硫化物、挥发酚等	
有色金属矿山及冶炼(包括选矿、烧结、冶炼、电解、精炼等)	pH、悬浮物、化学需氧量、硫化物、氟化物、挥发酚、铜、铅、锌、砷、镉、汞、六价铬等	
火力发电、热电	pH、悬浮物、硫化物、砷、铅、镉、挥发酚、石油类、水温等	
煤矿(包括洗煤)	pH、悬浮物、砷、硫化物等	
焦 化	化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、硫化物、挥发酚、氰化物、石油类、氨氮、苯类、多环芳烃、水温等	
石油开发	pH、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、硫化物、挥发酚、石油类等	
石油炼制	pH、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、硫化物、挥发酚、氰化物、石油类、苯类、多环芳烃等	
化学矿开采	硫铁矿	pH、悬浮物、硫化物、铜、铅、锌、镉、汞、砷、六价铬等
	雄黄矿	pH、悬浮物、硫化物、砷等
	磷 矿	pH、悬浮物、氟化物、硫化物、砷、铅、磷等
	萤石矿	pH、悬浮物、氟化物等
	汞 矿	pH、悬浮物、硫化物、砷、汞等
无机原料	硫 酸	pH(或酸度)、悬浮物、硫化物、氟化物、铜、铅、锌、镉、砷等
	氯 碱	pH(或酸、碱度)、化学需氧量、悬浮物、汞等
	铬 盐	pH(或酸度)、总铬、六价铬等
有机原料	pH(或酸、碱度)、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、挥发酚、氰化物、苯类、硝基苯类、有机氯等	
化 肥	磷 肥	pH(或酸度)、化学需氧量、悬浮物、氟化物、砷、磷等
	氮 肥	化学需氧量、生化需氧量、挥发酚、氰化物、硫化物、砷等
橡 胶	合成橡胶	pH(或酸、碱度)、化学需氧量、生化需氧量、石油类、铜、锌、六价铬、多环芳烃等
	橡胶加工	化学需氧量、生化需氧量、硫化物、六价铬、石油类、苯、多环芳烃等
塑 料	化学需氧量、生化需氧量、硫化物、氟化物、铅、砷、汞、石油类、有机氯、苯类、多环芳烃等	
化 纤	pH、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、铜、锌、石油类等	
农 药	pH、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、硫化物、挥发酚、砷、有机氯、有机磷等	
制 药	pH(或酸、碱度)、化学需氧量、生化需氧量、石油类、硝基苯类、硝基酚类、苯胺类等	
染 料	pH(或酸、碱度)、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、挥发酚、硫化物、苯胺类、硝基苯类等	

### （三）生活污水监测项目

化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、氨氮、总氮、总磷、阴离子洗涤剂、细菌总数、大肠菌群等。

### （四）医院污水监测项目

pH、色度、浊度、悬浮物、余氯、化学需氧量、生化需氧量、致病菌、细菌总数、大肠菌群等。

## 四、水质监测分析方法

正确选择监测分析方法，是获得准确结果的关键因素之一。选择分析方法应遵循的原则是：灵敏度能满足定量要求；方法成熟、准确；操作简便，易于普及；抗干扰能力好。根据上述原则，为使监测数据具有可比性，各国在大量实践的基础上，对各类水体中的不同污染物质都编制了相应的分析方法。这些方法有以下三个层次，它们相互补充，构成完整的监测分析方法体系。

### （一）国家标准分析方法

我国已编制 60 多项包括采样在内的标准分析方法，这是一些比较经典、准确度较高的方法，是环境污染纠纷法定的仲裁方法，也是用于评价其他分析方法的基准方法。

### （二）统一分析方法

有些项目的监测方法尚不够成熟，但这些项目又急需测定，因此经过研究作为统一方法予以推广，在使用中积累经验，不断完善，为上升为国家标准方法创造条件。

### （三）等效方法

与（一）、（二）类方法的灵敏度、准确度具有可比性的分析方法称为等效方法。这类方法可能采用新的技术，应鼓励有条件的单位先用起来，以推动监测技术的进步。但是，新方法必须经过方法验证和对比实验，证明其与标准方法或统一方法是等效的才能使用。

按照监测方法所依据的原理，水质监测常用的方法有化学法、电化学法、原子吸收分光光度法、离子色谱法、气相色谱法、等离子体发射光谱（ICP - AES）法等。其中，化学法（包括重量法、容量滴定法和分光光度法）目前在国内外水质常规监测中还普遍被采用，占各项目测定方法总数的 50% 以上（见表 2 - 4）。各种方法测定的组分列于表 2 - 5。

表 2 - 4 各类分析方法在水质监测中所占比重

方 法	我国水和废水监测分析方法		美国水和废水标准检验法(15版)	
	测定项目数	比例(%)	测定项目数	比例(%)
重量法	73.9	137.0		
容量法	35	19.4	4121.9	
分光光度法	63	35.0	7037.4	
荧光光度法	3	1.7		
原子吸收法	24	13.323	12.3	
火焰光度法	2	1.1	4	2.1
原子荧光法	3	1.7		
电极法	5	2.88	4.3	
极谱法	9	5.0		
离子色谱法	6	3.3		
气相色谱法	11	6.1	6	3.2
液相色谱法	1	0.5		
其 他	11	6.122	11.8	
合 计	180	100	187	100

表 2-5 常用水质监测方法测定项目

方 法	测 定 项 目
重量法	SS、可滤残渣、油类、 $SO_4^{2-}$ 、 $Cl^-$ 、 $Ca^{2+}$ 等
容量法	酸度、碱度、 $CO_2$ 、溶解氧、总硬度、 $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、氨氮、 $Cl^-$ 、 $F^-$ 、 $CN^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $S^{2-}$ 、 $Cl_2$ 、COD、 $BOD_5$ 、挥发酚等
分光光度法	Ag、Al、As、Be、Bi、Be、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Th、U、Zn、氨氮、 $NO_2^-$ -N、 $NO_3^-$ -N、凯氏氮、 $PO_4^{3-}$ 、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、C、 $S^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $BO_3^{2-}$ 、 $SiO_3^{2-}$ 、 $Cl_2$ 、挥发酚、甲醛、三氯乙醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子洗涤剂
荧光分光光度法	Se、Be、U、油类、BaP等
原子吸收法	Ag、Al、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Na、Mg、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Te、Tl、Zn等
氢化物及冷原子吸收法	As、Sb、Bi、Ge、Sn、pb、Se、Te、Hg
原子荧光法	As、Sb、Bi、Se、Hg等
火焰光度法	Li、Na、K、Sr、Ba等
电极法	Eh、pH、DO、 $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $CN^-$ 、 $S^{2-}$ 、 $NO_3^-$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_3$ 等
离子色谱法	$F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $Br^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_3^{2-}$ 、 $SO_4^{2-}$ 、 $H_2PO_4^-$ 、 $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NH_4^+$ 等
气相色谱法	Be、Se、苯系物、挥发性卤代烃、氯苯类、六六六、DDT、有机磷农药类、三氯乙醛、硝基苯类、PCB等
液相色谱法	多环芳烃类
ICP - AES	用于水中基体金属元素、污染重金属以及底质中多种元素的同时测定

## 第二节 水质监测方案的制订

监测方案是一项监测任务的总体构思和设计，制订时必须首先明确监测目的，然后在调查研究的基础上确定监测对象、设计监测网点，合理安排采样时间和采样频率，选定采样方法和分析测定技术，提出监测报告要求，制订质量保证程序、措施和方案的实施计划等。关于监测目的、对象及选择监测方法的原则等问题在第一节中已介绍，下面按照不同水体介绍其他内容。

### 一、地面水质监测方案的制订

#### (一) 基础资料的收集

在制订监测方案之前，应尽可能完备地收集欲监测水体及所在区域的有关资料，主要有：

(1) 水体的水文、气候、地质和地貌资料。如水位、水量、流速及流向的变化；降雨量、蒸发量及历史上的水情；河流的宽度、深度、河床结构及地质状况；湖泊沉积物的特性、间温层分布、等深线等。

(2) 水体沿岸城市分布、工业布局、污染源及其排污情况、城市给排水情况等。

(3) 水体沿岸的资源现状和水资源的用途；饮用水源分布和重点水源保护区；水体流域土地功能及近期使用计划等。

(4) 历年的水质资料等。

#### (二) 监测断面和采样点的设置

在对调查研究结果和有关资料进行综合分析的基础上，根据监测目的和监测项目，并考虑人力、物力等因素确定监测断面和采样点。

##### 1. 监测断面的设置原则

在水域的下列位置应设置监测断面：

(1) 有大量废水排入河流的主要居民区、工业区的上游和下游。

(2) 湖泊、水库、河口的主要入口和出口。

(3) 饮用水源区、水资源集中的水域、主要风景游览区、水上娱乐区及重大水力设施所在地等功能区。

(4) 较大支流汇合口上游和汇合后与干流充分混合处；入海河流的河口处；受潮汐影响的河段和严重水土流失区。

(5) 国际河流出入国境线的出入口处。

(6) 应尽可能与水文测量断面重合，并要求交通方便，有明显岸边标志。

##### 2. 河流监测断面的设置

对于江、河水系或某一河段，要求设置三种断面，即对照断面、控制断面和削减断面，见图 2—1。

(1) 对照断面：为了解流入监测河段前的水体水质状况而设置。这种断面应设在河流进入城市或工业区以前的地方，避开各种废水、污水流入或回流处。一个河段一般只设一个对照断面。有主要支流时可酌情增加。

(2) 控制断面：为评价、监测河段两岸污染源对水体水质影响而设置。控制断面的数目应根据城市的工业布局和排污口分布情况而定。断面的位置与废水排放口的距离应根据主要污染物的迁移、转化规律，河水流量和河道水力学特征确定，一般设在排污口下游 500—1000m 处。因为在排污口下游 500m 横断面上的 1/2 宽度处重金属浓度一般出现高峰值。对特殊要求的地

区，如水产资源区、风景游览区、自然保护区、与水源有关的地方病发病区、严重水土流失区及地球化学异常区等的河段上也应设置控制断面。

(3) 削减断面：是指河流接纳废水和污水后，经稀释扩散和自净作用，使污染物浓度显著下降，其左、中、右三点浓度差异较小的断面，通常设在城市或工业区最后一个排污口下游 1500m 以外的河段上。水量小的小河流应视具体情况而定。

有时为了取得水系和河流的背景监测值，还应设置背景断面。这种断面上的水质要求基本上未受人类活动的影响，应设在清洁河段上。

### 3. 湖泊、水库监测断面的设置

对不同类型的湖泊、水库应区别对待。为此，首先判断湖、库是单一水体还是复杂水体；考虑汇入湖、库的河流数量，水体的径流量、季节变化及动态变化，沿岸污染源分布及污染物扩散与自净规律、生态环境特点等。然后按照前面讲的设置原则确定监测断面的位置：

(1) 在进出湖泊、水库的河流汇合处分别设置监测断面。

(2) 以各功能区（如城市和工厂的排污口、饮用水源、风景游览区、排灌站等）为中心，在其辐射线上设置弧形监测断面。

(3) 在湖库中心，深、浅水区，滞流区，不同鱼类的回游产卵区，水生生物经济区等设置监测断面。

图 2 - 2 为典型的湖、库监测断面设置示意图。

### 4. 采样点位的确定

设置监测断面后，应根据水面的宽度确定断面上的采样垂线，再根据采样垂线的深度确定采样点位置和数目。

对于江、河水系的每个监测断面，当水面宽小于 50m 时，只设一条中泓垂线；水面宽 50—100m 时，在左右近岸有明显水流处各设一条垂线；水面宽为 100—1000m 时，设左、中、右三条垂线（中泓、左、右近岸有明显水流处）；水面宽大于 1500m 时，至少要设置 5 条等距离采样垂线；较宽的河口应酌情增加垂线数。

在一条垂线上，当水深小于或等于 5m 时，只在水面下 0.3—0.5m 处设一个采样点；水深 5—10m 时，在水面下 0.3—0.5m 处和河底以上约 0.5m 处各设一个采样点；水深 10—50m 时，设三个采样点，即水面下 0.3—0.5m 处一点，河底以上约 0.5m 处一点，1/2 水深处一点；水深超过 50m 时，应酌情增加采样点数。

对于湖、库监测断面上采样点位置和数目的确定方法与河流相同。如果存在间温层，应先测定不同水深处的水温、溶解氧等参数，确定成层情况后再确定垂线上采样点的位置，如图 2 - 3 所示。

监测断面和采样点的位置确定后，其所在位置应该有固定而明显的岸边天然标志。如果没有天然标志物，则应设置人工标志物，如竖石柱、打木桩等。每次采样要严格以标志物为准，使采集的样品取自同一位置上，以保证样品的代表性和可比性。

### (三) 采样时间和采样频率的确定

为使采集的水样具有代表性，能够反映水质在时间和空间上的变化规律，必须确定合理的采样时间和采样频率，一般原则是：

(1) 对于较大水系干流和中、小河流全年采样不少于 6 次；采样时间为丰水期、枯水期和平水期，每期采样两次。流经城市工业区、污染较重的河流、游览水域、饮用水源地全年采样不少于 12 次；采样时间为每月一次或视具体情况选定。底泥每年在枯水期采样一次。

(2) 潮汐河流全年在丰、枯、平水期采样，每期采样两天，分别在大潮期和小潮期进行，每次应采集当天涨、退潮水样分别测定。

(3) 排污渠每年采样不少于三次。

(4) 设有专门监测站的湖、库，每月采样 1 次，全年不少于 12 次。其他湖泊、水库全年采样两次，枯、丰水期各 1 次。有废水排入、污染较重的湖、库，应酌情增加采样次数。

(5) 背景断面每年采样 1 次。

#### (四) 采样及监测技术的选择

要根据监测对象的性质、含量范围及测定要求等因素选择适宜的采样、监测方法和技术，其详细内容将在本章以下各节中分别介绍。

#### (五) 结果表达、质量保证及实施计划

水质监测所测得的众多化学、物理以及生物学的监测数据，是描述和评价水环境质量，进行环境管理的基本依据，必须进行科学地计算和处理，并按照要求的形式在监测报告中表达出来。

质量保证概括了保证水质监测数据正确可靠的全部活动和措施。质量保证贯穿监测工作的全过程。详细内容参阅第九章。

实施计划是实施监测方案的具体安排，要切实可行，使各环节工作有序、协调地进行。

## 二、地下水质监测方案的制订

储存在土壤和岩石空隙（孔隙、裂隙、溶隙）中的水统称地下水。地下水埋藏在地层的不同深度，相对地面水而言，其流动性和水质参数的变化比较缓慢。地下水质监测方案的制订过程与地面水基本相同。

### (一) 调查研究和收集资料

(1) 收集、汇总监测区域的水文、地质、气象等方面的有关资料和以往的监测资料。例如，地质图、剖面图、测绘图、水井的成套参数、含水层、地下水补给、径流和流向，以及温度、湿度、降水量等。

(2) 调查监测区域内城市发展、工业分布、资源开发和土地利用情况，尤其是地下工程规模、应用等；了解化肥和农药的施用面积和施用量；查清污水灌溉、排污、纳污和地面水污染现状。

(3) 测量或查知水位、水深，以确定采水器和泵的类型，所需费用和采样程序。

(4) 在完成以上调查的基础上，确定主要污染源和污染物，并根据地区特点与地下水的主要类型把地下水分成若干个水文地质单元。

### (二) 采样点的设置

由于地质结构复杂，使地下水采样点的设置也变得复杂。自监测井采集的水样只代表含水层平行和垂直的一小部分，所以，必须合理地选择采样点。目前，地下水监测以浅层地下水（又称潜水）为主，应尽可能利用各水文地质单元中原有的水井（包括机井）。还可对深层地下水（也称承压水）的各层水质进行监测。孔隙水以第四纪为主；基岩裂隙水以监测泉水为主。

#### 1. 背景值监测点的设置



背景值采样点应设在污染区的外围不受或少受污染的地方。对于新开发区，应在引入污染源之前设背景值监测点。

## 2. 监测井（点）的布设

监测井布点时，应考虑环境水文地质条件、地下水开采情况、污染物的分布和扩散形式，以及区域水化学特征等因素。对于工业区和重点污染源所在地的监测井（点）布设，主要根据污染物在地下水中的扩散形式确定。例如，渗坑、渗井和堆渣区的污染物在含水层渗透性较大的地区易造成条带状污染；污灌区、污养区及缺乏卫生设施的居民区的污水渗透到地下易造成块状污染，此时监测井（点）应设在地下水流向的平行和垂直方向上，以监测污染物在两个方向上的扩散程度。渗坑、渗井和堆渣区的污染物在含水层渗透小的地区易造成点状污染，其监测井（点）应设在距污染源最近的地方。沿河、渠排放的工业废水和生活污水因渗漏可能造成带状污染，此时宜用网状布点法设置监测井。

一般监测井在液面下 0.3—0.5m 处采样。若有间层或多含水层分布，可按具体情况分层采样。

### （三）采样时间和采样频率的确定

（1）每年应在丰水期和枯水期分别采样测定；有条件的地方按地区特点分四季采样；已建立长期观测点的地方可按月采样监测。

（2）通常每一采样期至少采样监测 1 次；对饮用水源监测点，要求每一采样期采样监测两次，其间隔至少 10 天；对有异常情况的井点，应适当增加采样监测次数。

## 三、水污染源监测方案的制订

水污染源包括工业废水源、生活污水源、医院污水源等。在制订监测方案时，首先也要进行调查研究，收集有关资料，查清用水情况、废水或污水的类型、主要污染物及排污去向和排放量，车间、工厂或地区的排污口数量及位置，废水处理情况，是否排入江、河、湖、海，流经区域是否有渗坑等。然后进行综合分析，确定监测项目、监测点位，选定采样时间和频率、采样和监测方法及技术，制订质量保证程序、措施和实施计划等。

### （一）采样点的设置

水污染源一般经管道或渠、沟排放，截面积比较小，不需设置断面，而直接确定采样点位。

#### 1. 工业废水

（1）在车间或车间设备废水排放口设置采样点监测一类污染物。这类污染物主要有汞、镉、砷、铅的无机化合物，六价铬的无机化合物及有机氯化物和强致癌物质等。

（2）在工厂废水总排放口布设采样点监测二类污染物。这类污染物主要有悬浮物、硫化物、挥发酚、氰化物、有机磷化合物、石油类、铜、锌、氟的无机化合物、硝基苯类、苯胺类等。

（3）已有废水处理设施的工厂，在处理设施的排放口布设采样点。为了解废水处理效果，可在进出口分别设置采样点。

（4）在排污渠道上，采样点应设在渠道较直、水量稳定，上游无污水汇入的地方。

#### 2. 生活污水和医院污水

采样点设在污水总排放口。对污水处理厂，应在进、出口分别设置采样

点采样监测。

## （二）采样时间和频率

工业废水的污染物含量和排放量常随工艺条件及开工率的不同而有很大差异，故采样时间、周期和频率的选择是一个较复杂的问题。

一般情况下，可在一个生产周期内每隔半小时或 1 小时采样 1 次，将其混合后测定污染物的平均值。如果取几个生产周期（如 3—5 个周期）的废水样监测，可每隔两小时取样 1 次。对于排污情况复杂，浓度变化大的废水，采样时间间隔要缩短，有时需要 5—10 分钟采样 1 次，这种情况最好使用连续自动采样装置。对于水质和水量变化比较稳定或排放规律性较好的废水，待找出污染物浓度在生产周期内的变化规律后，采样频率可大大降低，如每月采样测定两次。

城市排污管道大多数接纳 10 个以上工厂排放的废水，由于在管道内废水已进行了混合，故在管道出水口，可每隔 1 小时采样 1 次，连续采集 8 小时，也可连续采集 24 小时，然后将其混合制成混合样，测定各污染组分的平均浓度。

我国《环境监测技术规范》中对向国家直接报送数据的废水排放源规定：工业废水每年采样监测 2—4 次；生活污水每年采样监测 2 次，春、夏季各 1 次；医院污水每年采样监测 4 次，每季度 1 次。

## 第三节 水样的采集和保存

### 一、地面水样的采集

#### (一) 采样前的准备

采样前，要根据监测项目的性质和采样方法的要求，选择适宜材质的盛水容器和采样器，并清洗干净，此外，还需准备好交通工具。交通工具常使用船只。对采样器具的材质要求化学性能稳定，大小和形状适宜，不吸附欲测组分，容易清洗并可反复使用。

#### (二) 采样方法和采样器（或采水器）

采集表层水时，可用桶、瓶等容器直接采取。一般将其沉至水面下 0.3—0.5m 处采集。

采集深层水时，可使用如图 2 - 4 所示的带重锤的采样器沉入水中采集。将采样容器沉降至所需深度（可从绳上的标度看出），上提细绳打开瓶塞，待水样充满容器后提出。对于水流急的河段，宜采用图 2 - 5 所示的急流采样器。它是将一根长钢管固定在铁框上，管内装一根橡胶管，其上部用夹子夹紧，下部与瓶塞上的短玻璃管相连，瓶塞上另有一长玻璃管通至采样瓶底部。采样前塞紧橡胶塞，然后沿船身垂直伸入要求水深处，打开上部橡胶管夹，水样即沿长玻璃管流入样品瓶中，瓶内空气由短玻璃管沿橡胶管排出。这样采集的水样也可用于测定水中溶解性气体，因为它是与空气隔绝的。

测定溶解气体（如溶解氧）的水样，常用图 2 - 6 所示的双瓶采样器采集。将采样器沉入要求水深处后，打开上部的橡胶管夹，水样进入小瓶（采样瓶）并将空气驱入大瓶，从连接大瓶短玻璃管的橡胶管排出，直到大瓶中充满水样，提出水面后迅速密封。

此外，还有多种结构较复杂的采样器，例如，深层采水器、电动采水器、自动采水器、连续自动定时采水器等。

#### (三) 水样的类型

##### 1. 瞬时水样

瞬时水样是指在某一时间和地点从水体中随机采集的分散水样。当水体水质稳定，或其组分在相当长的时间或相当大的空间范围内变化不大时，瞬时水样具有很好的代表性；当水体组分及含量随时间和空间变化时，就应隔时、多点采集瞬时样，分别进行分析，摸清水质的变化规律。

##### 2. 混合水样

混合水样是指在同一采样点于不同时间所采集的瞬时水样的混合水样，有时称“时间混合水样”，以与其他混合水样相区别。这种水样在观察平均浓度时非常有用，但不适用于被测组分在贮存过程中发生明显变化的水样。

##### 3. 综合水样

把不同采样点同时采集的各个瞬时水样混合后所得到的样品称综合水样。这种水样在某些情况下更具有实际意义。例如，当为几条废水河、渠建立综合处理厂时，以综合水样取得的水质参数作为设计的依据更为合理。

### 二、废水样品的采集

#### (一) 采样方法

##### 1. 浅水采样

可用容器直接采集，或用聚乙烯塑料长把勺采集。

## 2. 深层水采样

可使用专制的深层采水器采集，也可将聚乙烯筒固定在重架上，沉入要求深度采集。

## 3. 自动采样

采用自动采样器或连续自动定时采样器采集。例如，自动分级采样式采水器，可在一个生产周期内，每隔一定时间将一定量的水样分别采集在不同的容器中；自动混合采样式采水器可定时连续地将定量水样或按流量比采集的水样汇集于一个容器内。

## （二）废水样类型

### 1. 瞬时废水样

对于生产工艺连续、稳定的工厂，所排放废水中的污染组分及浓度变化不大，瞬时水样具有较好的代表性。对于某些特殊情况，如废水中污染物质的平均浓度合格，而高峰排放浓度超标，这时也可间隔适当时间采集瞬时水样，并分别测定，将结果绘制成浓度-时间关系曲线，以得知高峰排放时污染物质的浓度；同时也可计算出平均浓度。

### 2. 平均废水样

由于工业废水的排放量和污染组分的浓度往往随时间起伏较大，为使监测结果具有代表性，需要增大采样和测定频率，但这势必增加工作量，此时比较好的办法是采集平均混合水样或平均比例混合水样。前者系指每隔相同时间采集等量废水样混合而成的水样，适于废水流量比较稳定的情况；后者系指在废水流量不稳定的情况下，在不同时间依照流量大小按比例采集的混合水样。有时需要同时采集几个排污口的废水样，并按比例混合，其监测结果代表采样时的综合排放浓度。

## 三、地下水样的采集

从监测井中采集水样常利用抽水机设备。启动后，先放水数分钟，将积留在管道内的杂质及陈旧水排出，然后用采样容器接取水样。对于无抽水设备的水井，可选择适合的专用采水器采集水样。

对于自喷泉水，可在涌水口处直接采样。

对于自来水，也要先将水龙头完全打开，放水数分钟，排出管道中积存的死水后再采样。

地下水的水质比较稳定，一般采集瞬时水样，即能有较好的代表性。

## 四、底质（沉积物）样品的采集

水、底质和水生生物组成了一个完整的水环境体系。底质能记录给定水环境的污染历史，反映难降解物质的积累情况，以及水体污染的潜在危险。底质的性质对水质、水生生物有着明显的影响，是天然水是否被污染及污染程度的重要标志。所以，底质样品的采集监测是水环境监测的重要组成部分。

底质监测断面的设置原则与水质监测断面相同，其位置应尽可能与水质监测断面相重合，以便于将沉积物的组成及其物理化学性质与水质监测情况进行比较。

由于底质比较稳定，受水文、气象条件影响较小，故采样频率远较水样低，一般每年枯水期采样1次，必要时可在丰水期增采1次。

底质样品采集量视监测项目、目的而定，一般为1-2kg，如样品不易采集或测定项目较少时，可予酌减。

采集表层底质样品一般采用挖式（抓式）采样器或锥式采样器。前者适用于采样量较大的情况，后者适用于采样量少的情况。管式泥芯采样器用于采集柱状样品，以供监测底质中污染物质的垂直分布情况。如果水域水深小于 3m，可将竹竿粗的一端削成尖头斜面，插入床底采样。当水深小于 0.6m 时，可用长柄塑料勺直接采集表层底质。

### 五、流量的测量

在采集水样的同时，还需要测量水体的水位（m）、流速（m/s）、流量（m<sup>3</sup>/s）等水文参数，因为在计算水体污染负荷是否超过环境容量、控制污染源排放量、估价污染控制效果等工作中，都必须知道相应水体的流量。

对于较大的河流，水文部门一般设有水文监测断面，应尽量利用其所测参数。下面介绍小河流、明渠和废水、污水流量的测量方法。

#### （一）流速仪法

对于水深大于 0.05m，流速大于 0.015m/s 的河、渠，可用流速仪测定水流速度，然后按下式计算流量。

$$Q = \bar{v} \cdot S$$

式中：Q——水流量（m<sup>3</sup>/s）；

$\bar{v}$ ——水流断面平均流速（m/s）；

S——水流断面面积（m<sup>2</sup>）。

目前商品流速仪有多种规格，如 LS45 型旋杯式浅水低流速仪，其测速范围为 0.015—0.5m/s，工作水深为 0.05—1.0m；XKC-3 型信控测流仪，其测速范围为 0.1—4.0m/s，工作水深大于 0.1m，等等。

#### （二）浮标法

浮标法是一种粗略测量流速的简易方法。测量时，选择一平直河段，测量该河段 2m 间距内水流横断面的面积，求出平均横断面面积。在上游投入浮标，测量浮标流经确定河段（L）所需时间，重复测量几次，求出所需时间的平均值（t），即可计算出流速（L/t），再按下式计算流量：

$$Q = 60\bar{V} \cdot S$$

式中：Q——水流量（m<sup>3</sup>/min）；

$\bar{v}$ ——水流平均流速（m/s），其值一般取 0.7L/t；

S——水流平均横断面面积（m<sup>2</sup>）。

#### （三）堰板法

这种方法适用于不规则的污水沟、污水渠中水流量的测量。该方法是用三角形或矩形、梯形堰板拦住水流，形成溢流堰，测量堰板前后水头和水位，计算流量。

图 2-7 为用三角堰法测量流量的示意图，流量计算式如下：

$$Q = Kh^{5/2}$$

$$K = 1.354 + \frac{0.004}{h} + (0.14 + \frac{0.2}{\sqrt{D}})(\frac{h}{B} - 0.09)^2$$

式中：Q——水流量（m<sup>3</sup>/s）；

h——过堰水头高度（m）；

K——流量系数；

D——从水流底至堰缘的高度（m）；

B——堰上游水流宽度（m）。

在下述条件下，上式误差  $< \pm 1.4\%$ ：

0.5m B 1.2m  
0.1m D 0.75m  
0.07m h 0.26m

#### (四) 其他方法

用容积法测定污水流量也是一种简便方法。即将污水导入已知容积的容器或污水池、污水箱中，测量流满容器或池、箱的时间，然后用其除受纳容器的体积便可求知流量。

现已生产多种规格的污水流量计，测定流量简便、准确。例如，WML 型污水流量计的测量范围为  $1\text{—}6000\text{m}^3/\text{h}$ ；WMJ - 型污水流量计测量范围为  $10\text{—}400\text{m}^3/\text{h}$  等。此外，还可以用压差法、根据工业用水平衡算法或排水管径大小测量法估算污水流量。

#### 六、水样的运输和保存

各种水质的水样，从采集到分析测定这段时间内，由于环境条件的改变，微生物新陈代谢活动和化学作用的影响，会引起水样某些物理参数及化学组分的变化。为将这些变化降低到最低程度，需要尽可能地缩短运输时间、尽快分析测定和采取必要的保护措施；有些项目必须在采样现场测定。

##### (一) 水样的运输

对采集的每一个水样，都应做好记录，并在采样瓶上贴好标签，运送到实验室。在运输过程中，应注意以下几点：

(1) 要塞紧采样容器器口塞子，必要时用封口胶、石蜡封口（测油类的水样不能用石蜡封口）。

(2) 为避免水样在运输过程中因震动、碰撞导致损失或沾污，最好将样瓶装箱，并用泡沫塑料或纸条挤紧。

(3) 需冷藏的样品，应配备专门的隔热容器，放入致冷剂，将样品瓶置于其中。

(4) 冬季应采取保温措施，以免冻裂样品瓶。

##### (二) 水样的保存

贮存水样的容器可能吸附欲测组分，或者沾污水样，因此要选择性能稳定、杂质含量低的材料制做的容器。常用的容器材质有硼硅玻璃、石英、聚乙烯和聚四氟乙烯。其中，石英和聚四氟乙烯杂质含量少，但价格昂贵，一般常规监测中广泛使用聚乙烯和硼硅玻璃材质的容器。

不能及时运输或尽快分析的水样，则应根据不同监测项目的要求，采取适宜的保存方法。水样的运输时间，通常以 24 小时作为最大允许时间；最长贮存时间一般为：

清洁水样 72h；  
轻污染水样 48h；  
严重污染水样 12h；

保存水样的方法有以下几种：

##### 1. 冷藏或冷冻法

冷藏或冷冻的作用是抑制微生物活动，减缓物理挥发和化学反应速度。

##### 2. 加入化学试剂保存法

(1) 加入生物抑制剂：如在测定氨氮、硝酸盐氮、化学需氧量的水样中加入  $\text{HgCl}_2$ ，可抑制生物的氧化还原作用；对测定酚的水样，用  $\text{H}_3\text{PO}_4$  调至 pH 为 4 时，加入适量  $\text{CuSO}_4$ ，即可抑制苯酚菌的分解活动。

(2) 调节 pH 值：测定金属离子的水样常用  $\text{HNO}_3$  酸化至 pH 为 1—2，既可防止重金属离子水解沉淀，又可避免金属被器壁吸附；测定氰化物或挥发性酚的水样加入  $\text{NaOH}$  调至 pH 为 12 时，使之生成稳定的酚盐等。

(3) 加入氧化剂或还原剂：如测定汞的水样需加入  $\text{HNO}_3$  (至  $\text{pH} < 1$ ) 和  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  (0.05%)，使汞保持高价态；测定硫化物的水样，加入抗坏血酸，可以防止被氧化；测定溶解氧的水样则需加入少量硫酸锰和碘化钾固定溶解氧(还原)等。

应当注意，加入的保存剂不能干扰以后的测定；保存剂的纯度最好是优级纯的，还应作相应的空白试验，对测定结果进行校正。

水样的贮存期限与多种因素有关，如组分的稳定性、浓度、水样的污染程度等。表 2 - 6 列出我国《水质采样》标准中建议的水样保存方法。

表 2—6 常用水样保存技术

项 目	容器类别	保存方法	分析地点	可保存时间	建 议
pH	P 或 G		现场		
酸碱度	P 或 G	2—5 , 暗处	实验室	24h	水样充满容器
嗅	G		实验室	6h	最好现场测定
电导	P 或 G	2-5 冷藏	同上	24h	同上
色度	P 或 G	同上	同上	24h	同上
悬浮物	P 或 G		同上	24h	尽快测 ,最好单独定容采样
浊度	P 或 G		同上	尽快	最好现场测定
余氯	P 或 G	加 NaOH 固定	同上	6h	最好现场测定
二氧化碳	P 或 G		同上		同酸、碱度
DO	G(DO 瓶)	加 $MnSO_4$ -KI, 现场固定, 冷暗处	同上	数小时	最好现场测定
COD	G	2-5 冷藏	同上	尽快	
		加 $H_2SO_4$ 酸化 pH < 2	同上	1 周	
		-20 冷冻	同上	1 月	
BOD <sub>5</sub>	G	2-5 冷藏	同上	尽快	
		-20 冷冻	同上	1 月	
凯氏氮	P 或 G	加 $H_2SO_4$ , pH 2 加 $H_2SO_4$ , pH 2	同上	24h	注意 $H_2SO_4$ 中的 $NH_4^+$ 空白 为阻止硝化菌作用 ,可加杀菌剂 $HgCl_2$ 或 $CHCl_3$
氨氮	P 或 G	2—5 冷藏	同上	24h	有些废水不能保存 应尽快分析
硝酸盐氮	P 或 G	酸化, pH 2 , 2—5 冷藏	同上	24h	同硝酸盐氮
亚硝酸盐氮	P 或 G	2—5 冷藏	同上	尽快	尽快分析
TOC	G	加 $H_2SO_4$ , pH < 2 , 2—5 冷藏	实验室	24h	尽快分析
有机氯农药	G	2—5 冷藏	同上	1 周	
有机磷农药	G	2—5 冷藏	同上	24h	最好现场用有机溶剂萃取
油和脂	G	加 $H_2SO_4$ , pH < 2 , 2—5 冷藏	同上	24h	建议定容采样
阴离子表面活性剂	G	加 $H_2SO_4$ , pH < 2 , 2—5 冷藏	同上	48h	
非离子表面活性剂	G	加 4% 甲醛使含 1% , 充满容, 冷藏	同上	1 月	
砷	P	加 $H_2SO_4$ , pH 为 1—2 ,加 NaOH, pH 为 12	同上同上	数月	生活污水、工业废水用此法
硫化物		每 100mL 水样加 2mol/L $Zn(Ac)_2$ t 1mol/LNaOH 各 2mL , 2—5 冷藏	同上	24h	现场固定



注：P 为聚乙烯容器；G 为玻璃容器；BG 为硼硅玻璃容器。

### （三）水样的过滤或离心分离

如欲测定水样中组分的全量，采样后立即加入保存剂，分析测定时充分摇匀后再取样。如果测定可滤（溶解）态组分的含量，国内外均采用以 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜过滤的方法，这样可以有效地除去藻类和细菌，滤后的水样稳定性好，有利于保存。测定不可过滤的金属时，应保留过滤水样用的滤膜备用。如没有 0.45  $\mu\text{m}$  微孔滤膜，对泥沙型水样可用离心方法处理。含有机质多的水样，可用滤纸或砂芯漏斗过滤。用自然沉降后取上清液测定可滤态组分是不恰当的。

## 第四节 水样的预处理

环境水样的组成是相当复杂的，并且多数污染组分含量低，存在形态各异，所以在分析测定之前，需要进行适当的预处理，以得到欲测组分适于测定方法要求的形态、浓度和消除共存组分干扰的试样体系。下面介绍主要预处理方法。

### 一、水样的消解

当测定含有机物水样中的无机元素时，需进行消解处理。消解处理的目的是破坏有机物，溶解悬浮性固性，将各种价态的欲测元素氧化成单一高价态或转变成易于分离的无机化合物。消解后的水样应清澈、透明、无沉淀。消解水样的方法有湿式消解法和干式分解法（干灰化法）。

#### （一）湿式消解法

##### 1. 硝酸消解法

对于较清洁的水样，可用硝酸消解。其方法要点是：取混匀的水样 50—200mL 于烧杯中，加入 5—10mL 浓硝酸，在电热板上加热煮沸，蒸发至小体积，试液应清澈透明，呈浅色或无色，否则，应补加硝酸继续消解。蒸至近干，取下烧杯，稍冷后加 2% $\text{HNO}_3$ （或  $\text{HCl}$ ）20mL，温热溶解可溶盐。若有沉淀，应过滤，滤液冷至室温后于 50mL 容量瓶中定容，备用。

##### 2. 硝酸-高氯酸消解法

两种酸都是强氧化性酸，联合使用可消解含难氧化有机物的水样。方法要点是：取适量水样于烧杯或锥形瓶中，加 5—10mL 硝酸，在电热板上加热、消解至大部分有机物被分解。取下烧杯，稍冷，加 2—5mL 高氯酸，继续加热至开始冒白烟，如试液呈深色，再补加硝酸，继续加热至冒浓厚白烟将尽（不可蒸至干涸）。取下烧杯冷却，用 2% $\text{HNO}_3$  溶解，如有沉淀，应过滤，滤液冷至室温定容备用。因为高氯酸能与羟基化合物反应生成不稳定的高氯酸酯，有发生爆炸的危险，故先加入硝酸，氧化水样中的羟基化合物，稍冷后再加高氯酸处理。

##### 3. 硝酸-硫酸消解法

两种酸都有较强的氧化能力，其中硝酸沸点低，而硫酸沸点高，二者结合使用，可提高消解温度和消解效果。常用的硝酸与硫酸的比例为 5 : 2。消解时，先将硝酸加入水样中，加热蒸发至小体积，稍冷，再加入硫酸、硝酸，继续加热蒸发至冒大量白烟，冷却，加适量水，温热溶解可溶盐，若有沉淀，应过滤。为提高消解效果，常加入少量过氧化氢。

该方法不适用于处理测定易生成难溶硫酸盐组分（如铅、钡、锶）的水样。

##### 4. 硫酸-磷酸消解法

两种酸的沸点都比较高，其中，硫酸氧化性较强，磷酸能与一些金属离子如  $\text{Fe}^{3+}$  等络合，故二者结合消解水样，有利于测定时消除  $\text{Fe}^{3+}$  等离子的干扰。

##### 5. 硫酸-高锰酸钾消解法

该方法常用于消解测定汞的水样。高锰酸钾是强氧化剂，在中性、碱性、酸性条件下都可以氧化有机物，其氧化产物多为草酸根，但在酸性介质中还可继续氧化。消解要点是：取适量水样，加适量硫酸和 5% 高锰酸钾，混匀

后加热煮沸，冷却，滴加盐酸羟胺溶液破坏过量的高锰酸钾。

#### 6. 多元消解方法

为提高消解效果，在某些情况下需要采用三元以上酸或氧化剂消解体系。例如，处理测总铬的水样时，用硫酸、磷酸和高锰酸钾消解。

#### 7. 碱分解法

当用酸体系消解水样造成易挥发组分损失时，可改用碱分解法，即在水样中加入氢氧化钠和过氧化氢溶液，或者氨水和过氧化氢溶液，加热煮沸至近干，用水或稀碱溶液温热溶解。

#### (二) 干灰化法

干灰化法又称高温分解法。其处理过程是：取适量水样于白瓷或石英蒸发皿中，置于水浴上蒸干，移入马福炉内，于 450—550 灼烧到残渣呈灰白色，使有机物完全分解除去。取出蒸发皿，冷却，用适量 2% $\text{HNO}_3$  (或  $\text{HCl}$ ) 溶解样品灰分，过滤，滤液定容后供测定。

本方法不适用于处理测定易挥发组分 (如砷、汞、镉、硒、锡等) 的水样。

### 二、富集与分离

当水样中的欲测组分含量低于分析方法的检测限时，就必须进行富集或浓缩；当有共存干扰组分时，就必须采取分离或掩蔽措施。富集和分离往往是不可分割、同时进行的。常用的方法有过滤、挥发、蒸馏、溶剂萃取、离子交换、吸附、共沉淀、层析、低温浓缩等，要具体情况选择使用。

#### (一) 挥发和蒸发浓缩

挥发分离法是利用某些污染组分挥发度大，或者将欲测组分转变成易挥发物质，然后用惰性气体带出而达到分离的目的。例如，用冷原子荧光法测定水样中的汞时，先将汞离子用氯化亚锡还原为原子态汞，再利用汞易挥发的性质，通入惰性气体将其带出并送入仪器测定；用分光光度法测定水中的硫化物时，先使之在磷酸介质中生成硫化氢，再用惰性气体载入乙酸锌-乙酸钠溶液吸收，从而达到与母液分离的目的。该吹气分离装置示于图 2 - 8。测定废水中的砷时，将其转变成砷化氢气体 ( $\text{H}_3\text{As}$ )，用吸收液吸收后供分光光度法测定。

蒸发浓缩是指在电热板上或水浴中加热水样，使水分缓慢蒸发，达到缩小水样体积，浓缩欲测组分的目的。该方法无需化学处理，简单易行，尽管存在缓慢、易吸附损失等缺点，但无更适宜的富集方法时仍可采用。据有关资料介绍，用这种方法浓缩饮用水样，可使铬、锂、钴、铜、锰、铅、铁和钡的浓度提高 30 倍。

#### (二) 蒸馏法

蒸馏法是利用水样中各污染组分具有不同的沸点而使其彼此分离的方法。测定水样中的挥发酚、氰化物、氟化物时，均需先在酸性介质中进行预蒸馏分离。在此，蒸馏具有消解、富集和分离三种作用。图 2 - 9 为挥发酚和氰化物蒸馏装置示意图。氟化物可用直接蒸馏装置，也可用水蒸汽蒸馏装置；后者虽然对控温要求较严格，但排除干扰效果好，不易发生暴沸，使用较安全，如图 2 - 10 所示。测定水中的氨氮时，需在微碱性介质中进行预蒸馏分离，图 2 - 11 为蒸馏装置的示意图。

### (三) 溶剂萃取法

#### 1. 原理

溶剂萃取法是基于物质在不同的溶剂相中分配系数不同，而达到组分的富集与分离，在水相-有机相中的分配系数 (K) 用下式表示：

$$K = \frac{\text{有机相中被萃取物浓度}}{\text{水相中被萃取物浓度}}$$

当溶液中某组分的 K 值大时，则容易进入有机相，而 K 值很小的组分仍留在溶液中。

分配系数 (K) 中所指欲分离组分在两相中的存在形式相同，而实际并非如此，故通常用分配比 (D) 表示：

$$D = \frac{[A]_{\text{有机相}}}{[A]_{\text{水相}}}$$

式中：[A]<sub>有机相</sub>——欲分离组分 A 在有机相中各种存在形式的总浓度；  
[A]<sub>水相</sub>——组分 A 在水相中各种存在形式的总浓度。

分配比和分配系数不同，它不是一个常数，而随被萃取物的浓度、溶液的酸度、萃取剂的浓度及萃取温度等条件而变化。只有在简单的萃取体系中，被萃取物质在两相中存在形式相同时，K

才等于 D。分配比反映萃取体系达到平衡时的实际分配情况，具有较大的实用价值。

被萃取物质在两相中的分配还可以用萃取率 (E) 表示，其表达式为：

$$E(\%) = \frac{\text{有机相中被萃取物的量}}{\text{水相和有机相中被萃取物的总量}} \times 100$$

分配比 (D) 和萃取率 (E) 的关系如下：

$$E(\%) = \frac{100D}{D + \frac{V_{\text{水}}}{V_{\text{有机}}}}$$

式中：V<sub>水</sub>——水相的体积；

V<sub>有机</sub>——有机相的体积。

当水相和有机相的体积相同时，二者的关系如图 2 - 12 所示。可见，当 D=1 时，E=100%，一次即可萃取完全；D=100 时，E=99%，一次萃取不完全，需要萃取几次；D=10 时，E=90%，需连续萃取才趋于完全；D=1 时，E=50%，要萃取完全相当困难。

#### 2. 类型

(1) 有机物质的萃取：分散在水相中的有机物质易被有机溶剂萃取，利用此原理可以富集分散在水样中的有机污染物质。例如，用 4-氨基安替比林光度法测定水样中的挥发酚时，当酚含量低于 0.05mg/L，则水样经蒸馏分离后需再用三氯甲烷进行萃取浓缩；用紫外光度法测定水中的油和用气相色谱法测定有机农药 (666、DDT) 时，需先用石油醚萃取等。

(2) 无机物的萃取：由于有机溶剂只能萃取水相中以非离子状态存在的

物质（主要是有机物质），而多数无机物质在水相中均以水合离子状态存在，故无法用有机溶剂直接萃取。为实现用有机溶剂萃取，需先加入一种试剂，使其与水相中的离子态组分相结合，生成一种不带电、易溶于有机溶剂的物质。该试剂与有机相、水相共同构成萃取体系。根据生成可萃取物类型的不同，可分为螯合物萃取体系、离子缔合物萃取体系、三元络合物萃取体系和协同萃取体系等。在环境监测中，螯合物萃取体系用的较多。

螯合物萃取体系是指在水相中加入螯合剂，与被测金属离子生成易溶于有机溶剂的中性螯合物，从而被有机相萃取出来。例如，用分光光度法测定水中的  $\text{Cd}^{2+}$ 、 $\text{Hg}^{2+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Bi}^{2+}$  等，双硫脲（螯合剂）能使上述离子生成难溶于水的螯合物，可用三氯甲烷（或四氯化碳）从水相中萃取后测定，三者构成双硫脲-三氯甲烷-水萃取体系。

#### （四）离子交换法

离子交换是利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应进行分离的方法。离子交换剂可分为无机离子交换剂和有机离子交换剂，目前广泛应用的是有机离子交换剂，即离子交换树脂。

离子交换树脂是可渗透的三维网状高分子聚合物，在网状结构的骨架上含有可电离的、或可被交换的阳离子或阴离子活性基团。

强酸性阳离子树脂含有活性基团  $-\text{SO}_3\text{H}$ 、 $-\text{SO}_3\text{Na}$  等，一般用于富集金属阳离子。

强碱性阴离子交换树脂含有  $-\text{N}(\text{CH}_3)_3+\text{X}^-$  基团，其中  $\text{X}^-$  为  $\text{OH}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  等，能在酸性、碱性和中性溶液中与强酸或弱酸阴离子交换，应用较广泛。

用离子交换树脂进行分离的操作程序如下：

（1）交换柱的制备：如分离阳离子，则选择强酸性阳离子交换树脂。首先将其在稀盐酸中浸泡，以除去杂质并使之溶胀和完全转变成 H 式，然后用蒸馏水洗至中性，装入充满蒸馏水的交换柱中；注意防止气泡进入树脂层。需要其他类型的树脂，均可用相应的溶液处理。如用  $\text{NaCl}$  溶液处理强酸性树脂，可转变成 Na 型；用  $\text{NaOH}$  溶液处理强碱性树脂，可转变成  $\text{OH}$  型等。

（2）交换：将试液以适宜的流速倾入交换柱，则欲分离离子从上到下一层层地发生交换过程。交换完毕，用蒸馏水洗涤，洗下残留的溶液及交换过程中形成酸、碱或盐类等。

（3）洗脱：将洗脱溶液以适宜速度倾入洗净的交换柱，洗下交换在树脂上的离子，达到分离的目的。对阳离子交换树脂，常用盐酸溶液作为洗脱液；对阴离子交换树脂，常用盐酸溶液、氯化钠或氢氧化钠溶液作洗脱液。对于分配系数相近的离子，可用含有机络合剂或有机溶剂的洗脱液，以提高洗脱过程的选择性。

离子交换技术在富集和分离微量或痕量元素方面得到较广泛地应用。例如，测定天然水中  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Cl}^-$  等组分，可取数升水样，让其流过阳离子交换柱，再流过阴离子交换柱，则各组分交换在树脂上。用几十毫升至一百毫升稀盐酸溶液洗脱阳离子，用稀氨液洗脱阴离子，这些组分的浓度能增加数十倍至百倍。又如，废水中的  $\text{Cr}^{3+}$  以阳离子形式存在， $\text{Cr}^{6+}$  以阴离子形式（ $\text{CrO}_4^{2-}$  或  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ）存在，用阳离子交换树脂分离  $\text{Cr}^{3+}$ ，而  $\text{Cr}^{6+}$  不能进行交换，留在流出液中，可测定不同形态的铬。欲分离  $\text{Ni}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$ 、

$\text{Co}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Zn}^{2+}$ ，可加入盐酸将它们转变为络阴离子，让其通过强碱性阴离子交换树脂，则被交换在树脂上，用不同浓度的盐酸溶液洗脱，可达到彼此分离的目的。 $\text{Ni}^{2+}$ 不生成络阴离子，不发生交换，在用  $12\text{mol/LHCl}$  溶液洗脱时，最先流出；接着用  $6\text{mol/LHCl}$  溶液洗脱  $\text{Mn}^{2+}$ ；用  $4\text{mol/LHCl}$  溶液洗脱  $\text{Co}^{2+}$ ；用  $2.5\text{mol/LHCl}$  溶液洗脱  $\text{Cu}^{2+}$ ；用  $0.5\text{mol/LHCl}$  溶液洗脱  $\text{Fe}^{3+}$ ；最后，用  $0.05\text{mol/LHCl}$  溶液洗脱  $\text{Zn}^{2+}$ 。洗脱曲线如图 2-13 所示：

### (五) 共沉淀法

共沉淀系指溶液中一种难溶化合物在形成沉淀过程中，将共存的某些痕量组分一起载带沉淀出来的现象。共沉淀现象在常量分离和分析中是力图避免的，但却是一种分离富集微量组分的手段。例如，在形成硫酸铜沉淀的过程中，可使水样中浓度低至  $0.02\ \mu\text{g/L}$  的  $\text{Hg}^{2+}$  共沉淀出来。

共沉淀的原理基于表面吸附、形成混晶、异电核胶态物质相互作用及包藏等。

#### 1. 利用吸附作用的共沉淀分离

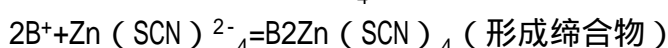
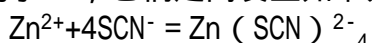
该方法常用的载体有  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Mn}(\text{OH})_2$  及硫化物等。由于它们是表面积大、吸附力强的非晶形胶体沉淀，故吸附和富集效率高。例如，分离含铜溶液中的微量铝，仅加氨水不能使铝以  $\text{Al}(\text{OH})_3$  沉淀析出，若加入适量  $\text{Fe}^{3+}$  和氨水，则利用生成的  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  沉淀作载体，吸附  $\text{Al}(\text{OH})_3$  转入沉淀，与溶液中的  $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^{2+}$  分离；用吸光光度法测定水样中的  $\text{Cr}^{6+}$  时，当水样有色、浑浊、 $\text{Fe}^{3+}$  含量低于  $200\text{mg/L}$  时，可于  $\text{pH}8\text{—}9$  条件下用氢氧化锌作共沉淀剂吸附分离干扰物质。扰物质。

#### 2. 利用生成混晶的共沉淀分离

当欲分离微量组分及沉淀剂组分生成沉淀时，如具有相似的晶格，就可能生成混晶而共同析出。例如，硫酸铅和硫酸锶的晶形相同，如分离水样中的痕量  $\text{Pb}^{2+}$ ，可加入适量  $\text{Sr}^{2+}$  和过量可溶性硫酸盐，则生成  $\text{PbSO}_4\text{-SrSO}_4$  的混晶，将  $\text{Pb}^{2+}$  共沉淀出来。有资料介绍，以  $\text{SrSO}_4$  作载体，可以富集海水中  $10^{-8}$  的  $\text{Cd}^{2+}$ 。

#### 3. 用有机共沉淀剂进行共沉淀分离

有机共沉淀剂的选择性较无机沉淀剂高，得到的沉淀也较纯净，并且通过灼烧可除去有机共沉淀剂，留下欲测元素。例如，在含痕量  $\text{Zn}^{2+}$  的弱酸性溶液中，加入硫氰酸铵和甲基紫，由于甲基紫在溶液中电离成带正电荷的大阳离子  $\text{B}^+$ ，它们之间发生如下共沉淀反应：



$\text{B}_2\text{Zn}(\text{SCN})_4$  与  $\text{BSCN}$  发生共沉淀，因而将痕量  $\text{Zn}^{2+}$  富集于沉淀之中。又如，痕量  $\text{Ni}^{2+}$  与丁二酮肟生成螯合物，分散在溶液中，若加入丁二酮肟二烷酯(难溶于水)的乙醇溶液，则析出固相的丁二酮肟二烷酯，便将丁二酮肟镍螯合物共沉淀出来。丁二酮肟二烷酯只起载体作用，称为惰性共沉淀剂。

### (六) 吸附法

吸附是利用多孔性的固体吸附剂将水样中一种或数种组分吸附于表面，

以达到分离的目的。常用的吸附剂有活性炭、氧化铝、分子筛、大网状树脂等。被吸附富集于吸附剂表面的污染组分，可用有机溶剂或加热解吸出来供测定。例如，国内某单位用国产 DA201 大网状树脂富集海水中 ppb 级有机氯农药，用无水乙醇解吸，石油醚萃取两次，经无水硫酸钠脱水后，用气相色谱电子捕获检测器测定，对农药各种异构体均得到满意地分离，其回收率均在 80% 以上，且重复性好，一次能富集几升甚至几十升海水。

## 第五节 物理性质的检验

### 一、水温

水的物理化学性质与水温有密切关系。水中溶解性气体（如氧、二氧化碳等）的溶解度、水生生物和微生物活动、化学和生物化学反应速度及盐度、pH 值等都受水温变化的影响。

水的温度因水源不同而有很大差异。一般来说，地下水温度比较稳定，通常为 8—12℃；地面水随季节和气候变化较大，大致变化范围为 0—30℃。工业废水的温度因工业类型、生产工艺不同有很大差别。

水温测量应在现场进行。常用的测量仪器有水温计、颠倒温度计和热敏电阻温度计。

#### （一）水温计法

水温计是安装于金属半圆槽壳内的水银温度表，下端连接一金属贮水杯，温度表水银球部悬于杯中，其顶端的槽壳带一圆环，拴以一定长度的绳子。测温范围通常为 -6—41℃，最小分度为 0.2℃。测量时将其插入一定深度的水中，放置 5min 后，迅速提出水面并读数。

#### （二）颠倒温度计法

颠倒温度计用于测量深层水温度，一般装在采水器上使用。它由主温表和辅温表构成。主温表是双端式水银温度计，用于观测水温；辅温表为普通水银温度计，用于观测读取水温时的气温，以校正因环境温度改变而引起的主温表读数的变化。测量时，将其沉入预定深度水层，感温 7min，提出水面后立即读数，并根据主、辅温度表的读数，用海洋常数表进行校正。

水温表和颠倒温度表应定期校核。

### 二、颜色

颜色、浊度、悬浮物等都是反映水体外观的指标。纯水为无色透明，天然水中存在腐殖质、泥土、浮游生物和无机矿物质，使其呈现一定的颜色。工业废水含有染料、生物色素、有色悬浮物等，是环境水体着色的主要来源。有颜色的水可减弱水体的透光性，影响水生生物生长。

水的颜色可分为真色和表色两种。真色是指去除悬浮物后水的颜色；没有去除悬浮物的水所具有的颜色称为表色。对于清洁或浊度很低的水，其真色和表色相近；对于着色很深的工业废水，二者差别较大。水的色度一般是指真色而言。水的颜色常用以下方法测定。

#### （一）铂钴标准比色法

本方法是用氯铂酸钾与氯化钴配成标准色列，再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 度，作为标准色度单位。测定时如果水样浑浊，则应放置澄清，也可用离心法或用孔径 0.45 μm 滤膜过滤去除悬浮物，但不能用滤纸过滤。

该方法适用于较清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水的测定。如果水样中有泥土或其他分散很细的悬浮物，用澄清、离心等方法处理仍不透明时，则测定“表色”。

#### （二）稀释倍数法

该方法适用于受工业废水污染的地面水和工业废水颜色的测定。测定时，首先用文字描述水样颜色的种类和深浅程度，如深蓝色、棕黄色、暗黑色等。然后取一定量水样，用蒸馏水稀释到刚好看不到颜色，根据稀释倍数



表示该水样的色度。

所取水样应无树叶、枯枝等杂物；取样后应尽快测定，否则，于 4 保存并在 48 小时内测定。

### （三）分光光度法

它是用分光光度法求出有色水样的三激励值，然后查图和表，得知水样的色调（红、绿、黄等），以主波长表示；亮度，以明度表示；饱和度（柔和、浅淡等），以纯度表示。近年来，我国某些行业已试用这种方法检验排水水质。

## 三、臭

臭是检验原水和处理水的水质必测项目之一。水中臭主要来源于生活污水和工业废水中的污染物、天然物质的分解或与之有关的微生物活动。由于大多数臭太复杂，可检出浓度又太低，故难以分离和鉴定产臭物质。

无臭无味的水虽然不能保证是安全的，但有利于饮用者对水质的信任。检验臭也是评价水处理效果和追踪污染源的一种手段。测定臭的方法有定性描述法和臭强度近似定量法（臭阈试验）。

### （一）定性描述法

这种检验方法的要点是：取 100mL 水样于 250mL 锥形瓶中，检验人员依靠自己的嗅觉，分别在 20 和煮沸稍冷后闻其臭，用适当的词语描述其臭特征，并按表 2-7 划分的等级报告臭强度。

表 2-7 臭强度等级

等级	强度	说明
0	无	无任何气味
1	微弱	一般饮用者难于察觉，嗅觉敏感者可以察觉
2	弱	一般饮用者刚能察觉
3	明显	已能明显察觉，不加处理，不能饮用
4	强	有很明显的臭味
5	很强	有强烈的恶臭

### （二）臭阈值法

该方法是用无臭水稀释水样，直至闻出最低可辨别臭气的浓度（称“臭阈浓度”），用其表示臭的阈限。水样稀释到刚好闻出臭味时的稀释倍数称为“臭阈值”，即

$$\text{臭阈值} = \frac{\text{水样体积(mL)} + \text{无臭水体积(mL)}}{\text{水样体积(mL)}}$$

检验操作要点：用水样和无臭水在锥形瓶中配制水样稀释系列（稀释倍数不要让检验人员知道），在水浴上加热至  $60 \pm 1$  ；检验人员取出锥形瓶，振荡 2—3 次，去塞，闻其臭气，与无臭水比较，确定刚好闻出臭气的稀释样，计算臭阈值。如水样含余氯，应在脱氯前后各检验一次。

由于检验人员嗅觉敏感性有差异，对同一水样稀释系列的检验结果会不一致，因此，一般选择 5 名以上嗅觉敏感的人员同时检验，取各检臭人员检验结果的几何均值作为代表值。

检臭人员的嗅觉灵敏程度可用邻甲酚或正丁醇测试，嗅觉迟钝者不能入选。在检验前，必须避免外来气味的刺激。

一般用自来水通过颗粒活性炭制取无臭水。自来水中的余氯可用硫代硫酸钠溶液滴定脱除。也可用蒸馏水制取无臭水，但市售蒸馏水和去离子水不能直接作无臭水。

#### 四、残渣

残渣分为总残渣、总可滤残渣和总不可滤残渣三种。它们是表征水中溶解性物质、不溶性物质含量的指标。

##### (一) 总残渣

总残渣是水和废水在一定的温度下蒸发、烘干后剩余的物质，包括总不可滤残渣和总可滤残渣。其测定方法是取适量（如 50mL）振荡均匀的水样于称至恒重的蒸发皿中，在蒸汽浴或水浴上蒸干，移入 103—105 烘箱内烘至恒重，增加的重量即为总残渣。计算式如下：

$$\text{总残渣 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中：A——总残渣和蒸发皿重（g）

B——蒸发皿重（g）；

V——水样体积（mL）。

##### (二) 总可滤残渣

总可滤残渣量是指将过滤后的水样放在称至恒重的蒸发皿内蒸干，再在一定温度下烘至恒重所增加的重量。一般测定 103—105 烘干的总可滤残渣，但有时要求测定  $180 \pm 2$  烘干的总可滤残渣。水样在此温度下烘干，可将吸着水全部赶尽，所得结果与化学分析结果所计算的总矿物质含量较接近。计算方法同总残渣。

##### (三) 总不可滤残渣（悬浮物，SS）

水样经过滤后留在过滤器上的固体物质，于 103—105 烘至恒重得到的物质称为总不可滤残渣量。它包括不溶于水的泥砂、各种污染物、微生物及难溶无机物等。常用的滤器有滤纸、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。

地面水中存在悬浮物，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含大量无机、有机悬浮物，易堵塞管道、污染环境，因此，为必测指标。

#### 五、电导率

水的电导率与其所含无机酸、碱、盐的量有一定关系。当它们的浓度较低时，电导率随浓度的增大而增加，因此，该指标常用于推测水中离子的总浓度或含盐量。不同类型的水有不同的电导率。新鲜蒸馏水的电导率为  $0.5 - 2 \mu\text{S/cm}$ ，但放置一段时间后，因吸收了  $\text{CO}_2$ ，增加到  $2 - 4 \mu\text{S/cm}$ ；超纯水的电导率小于  $0.10 \mu\text{S/cm}$ ；天然水的电导率多在  $50 - 500 \mu\text{S/cm}$  之间，矿化水可达  $500 - 1000 \mu\text{S/cm}$ ；含酸、碱、盐的工业废水电导率往往超过  $10000 \mu\text{S/cm}$ ；海水的电导率约为  $30000 \mu\text{S/cm}$ 。

##### (一) 基本概念

电导（L）是电阻（R）的倒数。在一定条件（温度、压力等）下，导体的电阻除决定于物质的本性外，还与其截面积和长度有关。对截面积为 A，长度为 l 的均匀导体，电阻（R）为：

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

式中： $\rho$ ——电阻率，是长 1cm，截面积为 1cm<sup>2</sup> 导体之电阻，其大小决定于物质的本性。

据上式，导体的电导 (L) 可表示成下式：

$$L = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{A}{l} = K \cdot \frac{1}{Q}$$

式中： $K = \frac{1}{\rho}$ ，称为电导率或比电导；

$Q = \frac{l}{A}$ ，称为电极常数或电导池常数。

对电解质溶液，电导率系指相距 1cm 的两平行电极间充以 1cm<sup>3</sup> 溶液所具有的电导。由上式可见，当已知电极常数 (Q)，并测出溶液电阻 (R) 时，即可求出电导率。

电极常数常选用已知电导率的标准氯化钾溶液测定。不同浓度氯化钾溶液的电导率 (25℃) 列于表 2-8。

溶液的电导率与其温度、电极上的极化现象、电极分布电容等因素有关，仪器上一般都采用了补偿或消除措施。

表 2—8 不同浓度氯化钾溶液的电导率

浓度 (mol/L)	电导率 (μ S/cm)
0.0001	14.94
0.0005	73.90
0.001	147.0
0.005	717.8
0.01	1413
0.02	2767
0.05	6668
0.1	12900

## (二) 电导仪

电导仪由电导池系统和测量仪器组成。电导池是盛放或发送被测溶液的容器。在电导池中，装有电导电极和感温元件等。实验室常用平板形电极，如 260 型电导电极，是将两片面积为 5 × 10mm<sup>2</sup> 的光滑铂片或镀铂黑的铂片熔贴在环形玻璃上而成，极间距离为 6mm。光滑铂电极用于测定低电导的溶液，镀铂黑的铂电极用于测定电导较高的溶液。工业电导仪的电极多用不锈钢或石墨做成筒状或环状；对于强腐蚀性介质电导的测定，可使用非接触式电极。

根据测量电导的原理不同，电导仪可分为平衡电桥式电导仪、电阻分压式电导仪、电流测量式电导仪、电磁诱导式电导仪等。在此介绍前两种电导仪。

### 1. 平衡电桥式电导仪

其原理示于图 2-14。R<sub>x</sub> (电导池) 和 R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub> 组成四个桥臂，当电桥调至平衡时，则下式成立。

$$R_x = R_1 \frac{R_3}{R_2}$$

式中： $R_3$ 、 $R_2$ ——均为标准电阻，称为倍率电阻，其比值可为 0.1、1、10、100，以适应不同测量范围的要求；  
 $R_1$ ——带刻度盘的标准可变电阻。

测量时，调节  $R_1$ ，使电桥输出端 AB 间电压减小至零（由平衡指示器得知），则电桥达到平衡，故从  $R_1$  的刻度盘上可以读出被测溶液的电阻（ $R_x$ ）或电导（ $L_x$ ）。

## 2. 电阻分压法电导仪

其原理示于图 2-15。被测溶液电阻（ $R_x$ ）与分压电阻（ $R_m$ ）串联。接通外加电源后，构成闭合回路，则  $R_m$  上的分压（ $E_m$ ）为：

$$E_m = \frac{R_m E}{R_x + R_m} = \frac{R_m E}{\frac{1}{L_x + R_m}}$$

由上式可知，因为输入电压（ $E$ ）和分压电阻（ $R_m$ ）均为定值，则被测溶液的电阻（ $R_x$ ）或电导（ $L_x$ ）的变化必将引起输出分压（ $E_m$ ）的相应变化，所以通过测量  $E_m$  便可得知  $R_x$  或  $L_x$ 。在实际仪器中，可直接读出测量结果。

这种仪器适用于低浓度、高电阻溶液的测量。实验室广泛使用的 DDS-11 型电导仪和 DDS-11A 型电导率仪就是依据这种原理设计的。

### （三）测定要点

(1) 开启电导仪电源开关，预热几分钟。

(2) 按照仪器使用说明测定电极常数，即于 25℃ 恒温水浴上测定

0.01mol/L 标准氯化钾溶液的电阻（ $R_{KCl}$ ）或电导（ $L_{KCl}$ ），据式  $L = K \cdot \frac{1}{Q}$  计算出电极常数  $Q$ 。因为 25℃ 时 0.01mol/L 标准氯化钾溶液的  $K=1413\mu S/cm$ ，故  $Q=1413R_{KCl}$ 。

(3) 将水样注入已冲洗干净的电导池中，测其电阻（ $R_x$ ）或电导（ $L_x$ ），并同时记录水温。水样的电导率（ $K_x^t$ ）按下式计算：

$$K_x^t = \frac{Q}{R_x} = \frac{1413R_{KCl}}{R_x}$$

如果用电导率仪测定，可直接读出电导率。当测定时水样温度不是 25℃ 时，应用下式换算成 25℃ 时的电导率：

$$K_x^{25} = \frac{K_x^t}{1 + a(t - 25)}$$

式中： $K_x^{25}$ ——水样 25℃ 时的电导率（ $\mu S/cm$ ）；

$K_x^t$ ——水样测定温度下的电导率（ $\mu S/cm$ ）；

$a$  各种离子电导率的平均温度系数，取值  $0.22\left(\frac{1}{1}\right)$ ；

$t$  测定时的水样温度（℃）。

水样采集后应尽快测定。如含有粗大悬浮物质、油和脂，干扰测定，应

过滤或萃取除去。

## 六、浊度

浊度是表现水中悬浮物对光线透过时所发生的阻碍程度。测定浊度的方法有分光光度法、目视比浊法、浊度计法等。

### (一) 分光光度法

#### 1. 方法原理

将一定量的硫酸胍与 6 次甲基四胺聚合，生成白色高分子聚合物，以此作为浊度标准溶液，在一定条件下与水样浊度比较。该方法适用于天然水、饮用水浊度的测定。

#### 2. 测定要点

(1) 将蒸馏水用 0.2 μm 的滤膜过滤，以此作为无浊度水。

(2) 用硫酸胍[(NH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]和 6 次甲基四胺[(CH<sub>2</sub>)<sub>6</sub>N<sub>4</sub>]及无浊度水配制浊度贮备液、浊度标准溶液和系列浊度标准溶液。

(3) 于 680nm 波长处测定系列浊度标准溶液的吸光度 绘制吸光度—浊度标准曲线。

(4) 取适量水样定容，按照测定系列浊度标准溶液方法测其吸光度，并由标准曲线上查出相应浊度，按下式计算水样的浊度：

$$\text{浊度(度)} = \frac{A \cdot V}{V_0}$$

式中：A——经稀释的水样浊度(度)；

V——水样经稀释后的体积(mL)；

V<sub>0</sub>——原水样体积(mL)。

### (二) 目视比浊法

#### 1. 方法原理

将水样与用硅藻土(或白陶土)配制的标准浊度溶液进行比较，以确定水样的浊度。规定 1L 蒸馏水中含 1mg 一定粒度的硅藻土(或白陶土)所产生的浊度为一个浊度单位，简称度。

#### 2. 测定要点

(1) 配制浊度标准贮备液和系列浊度标准溶液(视水样浊度高低确定浊度范围)。

(2) 取与浊度标准溶液等体积的摇匀水样或稀释水样，对照系列浊度标准溶液观察比较，选出与水样产生视觉效果相近的标准溶液，即为水样的浊度。如用稀释水样，则按(一)法中计算式计算水样的浊度。

### (三) 浊度计测定法

浊度计是依据浑浊液对光进行散射或透射的原理制成的测定水体浊度的专用仪器，一般用于水体浊度的连续自动测定。详见第十章。

## 七、透明度

透明度是指水样的澄清程度，洁净的水是透明的。透明度与浊度相反，水中悬浮物和胶体颗粒物越多，其透明度就越低。测定透明度的方法有铅字法、塞氏盘法、十字法等。

### (一) 铅字法

该法为检验人员从透明度计的筒口垂直向下观察，刚好能清楚地辨认出其底部的标准铅字印刷符号时的水柱高度为该水的透明度，并以厘米数表

示。超过 30cm 时为透明水。透明度计是一种长 33cm，内径 2.5cm 的具有刻度的玻璃筒，筒底有一磨光玻璃片。

该方法由于受检验人员的主观影响较大，在保证照明等条件尽可能一致的情况下，应取多次或数人测定结果的平均值。它适用于天然水或处理后的水。

### （二）塞氏盘法

这是一种现场测定透明度的方法。塞氏盘为直径 200mm、黑白各半的圆盘，将其沉入水中，以刚好看不到它时的水深（cm）表示透明度。

### （三）十字法

在内径为 30mm，长为 0.5 或 1.0m 的具刻度玻璃筒的底部放一白瓷片，片中部有宽度为 1mm 的黑色十字和四个直径为 1mm 的黑点。将混匀的水样倒入筒内，从筒下部徐徐放水，直至明显地看到十字，而看不到四个黑点为止，以此时水柱高度（cm）表示透明度。当高度达 1m 以上时即算透明。

## 八、矿化度

矿化度是水化学成分测定的重要指标，用于评价水中总含盐量，是农田灌溉用水适用性评价的主要指标之一。该指标一般只用于天然水。对无污染的水样，测得的矿化度值与该水样在 103—105℃ 时烘干的总可滤残渣量值相近。

矿化度的测定方法有重量法、电导法、阴、阳离子加和法、离子交换法、比重计法等。重量法含意明确，是较简单、通用的方法。

重量法测定原理是取适量经过滤除去悬浮物及沉降物的水样于已称至恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干，加过氧化氢除去有机物并蒸干，移至 105—110℃ 烘箱中烘干至恒重，计算出矿化度（mg/L）。

## 九、氧化还原电位

对一个水体来说，往往存在多种氧化还原电对，构成复杂的氧化还原体系，而其氧化还原电位是多种氧化物质与还原物质发生氧化还原反应的综合结果。这一指标虽然不能作为某种氧化物质与还原物质浓度的指标，但能帮助我们了解水体的电化学特征，分析水体的性质，是一项综合性指标。

水体的氧化还原电位必须在现场测定。其测定方法是以铂电极作指示电极，饱和甘汞电极作参比电极，与水样组成原电池，用晶体管毫伏计或通用 pH 计测定铂电极相对于甘汞电极的氧化还原电位，然后再换算成相对于标准氢电极的氧化还原电位作为报告结果。计算式如下：

$$E_n = E_{ind} + E_{ref}$$

式中： $E_n$ ——水样的氧化还原电位（mV）；

$E_{ind}$ ——测得的氧化还原电位（mV）；

$E_{ref}$ ——测定温度下的饱和甘汞电极的电极电位（mV），可从物

理化学手册或有关资料中查得。

氧化还原电位的测定装置示于图 2-16。

## 第六节 金属化合物的测定

水体中的金属元素有些是人体健康必须的常量元素和微量元素，有些是有害于人体健康的，如汞、镉、铬、铅、铜、锌、镍、钡、钒、砷等。受“三废”污染的地面水和工业废水中有害金属化合物的含量往往明显增加。

有害金属侵入人的肌体后，将会使某些酶失去活性而出现不同程度的中毒症状。其毒性大小与金属种类、理化性质、浓度及存在的价态和形态有关。例如，汞、铅、镉、铬（Ⅵ）及其化合物是对人体健康产生长远影响的有害金属；汞、铅、砷、锡等金属的有机化合物比相应的无机化合物毒性要强得多；可溶性金属要比颗粒态金属毒性大；六价铬比三价铬毒性大等等。

由于金属以不同形态存在时其毒性大小不同，所以可以分别测定可过滤金属、不可过滤金属和金属总量。可过滤态系指能通过孔径  $0.45\ \mu\text{m}$  滤膜的部分；不可过滤态系指不能通过  $0.45\ \mu\text{m}$  微孔滤膜的部分，金属总量是不经过滤的水样经消解后测得的金属含量，应是可过滤金属与不可过滤的金属之和。

测定水体中金属元素广泛采用的方法有分光光度法、原子吸收分光光度法、阳极溶出伏安法及容量法，尤以前两种方法用得最多；容量法用于常量金属的测定。

下面介绍几种代表性的有害金属的测定。

### 一、汞

汞及其化合物属于剧毒物质，特别是有机汞化合物。天然水中含汞极少，一般不超过  $0.1\ \mu\text{g/L}$ 。我国饮用水标准限值为  $0.001\text{mg/L}$ 。

#### （一）冷原子吸收法

该方法适用于各种水体中汞的测定，其最低检测浓度为  $0.1\text{—}0.5\ \mu\text{g/L}$  汞（因仪器灵敏度和采气体积不同而异）。

##### 1. 方法原理

汞原子蒸气对  $253.7\text{nm}$  的紫外光有选择性吸收。在一定浓度范围内，吸光度与汞浓度成正比。

水样经消解后，将各种形态汞转变成二价汞，再用氯化亚锡将二价汞还原为元素汞，用载气将产生的汞蒸气带入测汞仪的吸收池测定吸光度，与汞标准溶液吸光度进行比较定量。

图 2-17 为一种冷原子吸收测汞仪的工作流程。低压汞灯辐射  $253.7\text{nm}$  紫外光，经紫外光滤光片射入吸收池，则部分被试样中还原释放出的汞蒸气吸收，剩余紫外光经石英透镜聚焦于光电倍增管上，产生的光电流经电子放大系统放大，送入指示表指示或记录仪记录。当指示表刻度用标准样校准后，可直接读出汞浓度。汞蒸气发生气路是：抽气泵将载气（空气或氮气）抽入盛有经预处理的水样和氯化亚锡的还原瓶，在此产生汞蒸气并随载气经分子筛瓶除水蒸气后进入吸收池测其吸光度，然后经流量计、脱汞阱（吸收废气中的汞）排出。

##### 2. 测定要点

（1）水样预处理：在硫酸-硝酸介质中，加入高锰酸钾和过硫酸钾溶液消解水样，也可以用溴酸钾-溴化钾混合试剂在酸性介质中于  $20\text{—}30^\circ\text{C}$  以上室温消解水样。过剩的氧化剂在临测定前用盐酸羟胺溶液还原。

(2)绘制标准曲线：依照水样介质条件，配制系列汞标准溶液。分别吸取适量汞标准溶液于还原瓶内，加入氯化亚锡溶液，迅速通入载气，记录表头的最高指示值或记录仪上的峰值。以经过空白校正的各测量值（吸光度）为纵坐标，相应标准溶液的汞浓度为横坐标，绘制出标准曲线。

(3)水样的测定：取适量处理好的水样于还原瓶中，按照标准溶液测定方法测其吸光度，经空白校正后，从标准曲线上查得汞浓度，再乘以样品的稀释倍数，即得水样中汞浓度。

## （二）冷原子荧光法

该方法是将水样中的汞离子还原为基态汞原子蒸气，吸收 253.7nm 的紫外光后，被激发而产生特征共振荧光，在一定的测量条件下和较低的浓度范围内，荧光强度与汞浓度成正比。

方法最低检出浓度为 0.05  $\mu\text{g/L}$ ，测定上限可达 1  $\mu\text{g/L}$ ，且干扰因素少，适用于地面水、生活污水和工业废水的测定。

冷原子荧光测汞仪的工作原理示于图 2-18。它与冷原子吸收测汞仪相比，不同之处在于后者是测定特征紫外光在吸收池中被汞蒸气吸收后的透射光强，而冷原子荧光测定仪是测定吸收池中的汞原子蒸气吸收特征紫外光后被激发后所发射的特征荧光（波长较紫外光长）强度，其光电倍增管必须放在与吸收池相垂直的方向上。关于荧光分析法的基本知识，参阅第三章第三节。

## （三）双硫腙分光光度法

### 1. 方法原理

水样于 95℃，在酸性介质中用高锰酸钾和过硫酸钾消解，将无机汞和有机汞转变为二价汞。

用盐酸羟胺还原过剩的氧化剂，加入双硫腙溶液，与汞离子生成橙色螯合物，用三氯甲烷或四氯化碳萃取，再用碱溶液洗去过量的双硫腙，于 485nm 波长处测定吸光度，以标准曲线法定量。

汞的最低检出浓度为 2  $\mu\text{g/L}$ ，测定上限为 40  $\mu\text{g/L}$ 。方法适用于工业废水和受汞污染的地面水的监测。

### 2. 测定条件控制及消除干扰

该方法对测定条件控制要求较严格。例如，加盐酸羟胺不能过量；对试剂纯度要求高，特别是双硫腙的纯化，对提高双硫腙汞有色螯合物的稳定性和分析准确度极为重要；有色络合物对光敏感，要求避光或在半暗室里操作等。

在酸性介质中测定，常见干扰物主要是铜离子，可在双硫腙洗脱液中加入 1% (m/V) EDTA 二钠盐进行掩蔽。

还应注意，因汞是极毒物质，对双硫腙的三氯甲烷萃取液，应加入硫酸破坏有色螯合物，并与其他杂质一起随水相分离后，加入氢氧化钠溶液中和至微碱性，再于搅拌下加入硫化钠溶液，使汞沉淀完全，沉淀物予以回收或进行其他处理。有机相经除酸和水，蒸馏回收三氯甲烷。

## 二、镉

镉的毒性很强，可在人体的肝、肾等组织中蓄积，造成各脏器组织的损坏，尤以对肾脏损害最为明显。还可以导致骨质疏松和软化。

绝大多数淡水的含镉量低于 1  $\mu\text{g/L}$ ，海水中镉的平均浓度为 0.15  $\mu$



g/L。镉的主要污染源是电镀、采矿、冶炼、染料、电池和化学工业等排放的废水。

测定镉的方法有原子吸收分光光度法、双硫脲分光光度法、阳极溶出伏安法和示波极谱法等。

### (一) 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法也称原子吸收光谱法(AAS)，简称原子吸收法。该方法具有测定快速、干扰少、应用范围广、可在同一试样中分别测定多种元素等特点。测定镉、铜、铅、锌等元素时，可采用直接吸入火焰原子吸收分光光度法(适用于废水和受污染的水)；用萃取或离子交换法富集后吸入火焰原子吸收分光光度法(适用于清洁水)；石墨炉原子吸收分光光度法(适用于清洁水，其测定灵敏度高于前两种方法，但基体干扰较火焰原子化法严重)。

#### 1. 原子吸收分析的原理及仪器

图 2-19 示意出火焰原子吸收分析法的测定过程。将含待测元素的溶液通过原子化系统喷成细雾，随载气进入火焰，并在火焰中解离成基态原子。当空心阴极灯辐射出待测元素的特征波长光通过火焰时，因被火焰中待测元素的基态原子吸收而减弱。在一定实验条件下，特征波长光强的变化与火焰中待测元素基态原子的浓度有定量关系，从而与试样中待测元素的浓度(c)有定量关系，即

$$A=k \cdot c$$

式中：k ——常数；

A——待测元素的吸光度。这说明吸光度与浓度的关系服从比耳定律。因此，测定吸光度就可以求出待测元素的浓度，这是原子吸收分析的定量依据。

用作原子吸收分析的仪器称为原子吸收分光光度计或原子吸收光谱仪。它主要由光源、原子化系统、分光系统及检测系统四个主要部分组成(见图 2-19)。

空心阴极灯是一种低压辉光放电管，包括一个空心圆筒形阴极和一个阳极，阴极由待测元素材料制成。当两极间加上一定电压时，则因阴极表面溅射出来的待测金属原子被激发，便发射出特征光。这种特征光谱线宽度窄，干扰少，故称空心阴极灯为锐线光源。

原子化系统是将待测元素转变成原子蒸气的装置，可分为火焰原子化系统和无火焰原子化系统。火焰原子化系统包括喷雾器、雾化室、燃烧器和火焰及气体供给部分。火焰是将试样雾滴蒸发、干燥并经过热解离或还原作用产生大量基态原子的能源，常用的火焰是空气-乙炔火焰。对用空气-乙炔火焰难以解离的元素，如 Al、Be、V、Ti 等，可用氧化亚氮-乙炔火焰(最高温度可达 3300K)。常用的无火焰原子化系统是电热高温石墨管原子化器，其原子化效率比火焰原子化器高得多，因此可大大提高测定灵敏度。此外，还有氢化物原子化器等。无火焰原子化法的测定精密度比火焰原子化法差。

分光系统又称单色器，主要由色散元件、凹面镜、狭缝等组成。在原子吸收分光光度计中，单色器放在原子化系统之后，将待测元素的特征谱线与邻近谱线分开。

检测系统由光电倍增管、放大器、对数转换器、指示器(表头、数显器、记录仪及打印机等)和自动调节、自动校准等部分组成，是将光信号转变成

电信号并进行测量的装置。

图 2-19 示意的是单光束原子吸收分光光度计，还有双光束或多光束原子吸收分光光度计。图 2-20 为双光束型的示意图。它与单光束型仪器的主要区别为光源辐射的特征光被旋转斩光器分成参比光束和测量光束，前者不通过火焰，光强不变；后者通过火焰，光强减弱。用半透半反射镜将两束光交替通过分光系统并送入检测系统测量，测定结果是两信号的比值，可大大减小光源强度变化的影响，克服了单光束型仪器因光源强度变化导致的基线漂移现象。但是，这种仪器结构复杂，外光路能量损失大，限制了广泛应用。

## 2. 定量分析方法

(1) 标准曲线法：同分光光度法一样，先配制相同基体的含有不同浓度待测元素的系列标准溶液，分别测其吸光度，以扣除空白值之后的吸光度为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标绘

制标准曲线。在同样操作条件下测定试样溶液的吸光度，从标准曲线查得试样溶液的浓度。使用该方法时应注意：配制的标准溶液浓度应在吸光度与浓度成线性的范围内；整个分析过程中操作条件应保持不变。

(2) 标准加入法：如果试样的基体组成复杂且对测定有明显干扰时，则在标准曲线成线性关系的浓度范围内，可使用这种方法测定。

取四份相同体积的试样溶液，从第二份起按比例加入不同量的待测元素的标准溶液，稀释至一定体积。设试样中待测元素的浓度为  $c_x$ ，加入标准溶液后的浓度分别为  $c_x+c_0$ 、 $c_x+2c_0$ 、 $c_x+4c_0$ ，分别测得吸光度为  $A_x$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 。以吸光度  $A$  对浓度  $c$  作图，得到一条不通过原点的直线，外延此直线与横坐标交于  $c_x$ ，即为试样溶液中待测元素的浓度，见图 2-21。为得到较为准确的外推结果，应最少用四个点来作外推曲线；该方法只能消除基体效应的影响，而不能消除背景吸收的影响，故应扣除背景值。

## 3. 直接吸入火焰原子吸收法测定镉（铜、铅、锌）

清洁水样可不经预处理直接测定；污染的地面水和废水需用硝酸或硝酸-高氯酸消解，并进行过滤、定容。将试样溶液直接吸入喷雾于火焰中原子化，测量各元素对其特征光产生的吸收，用标准曲线法或标准加入法定量。测定条件和方法适用浓度范围列于表 2-9。

表 2-9 Cd、Cu、Pb、Zn 测定条件及测定浓度范围

元素	分析线(nm)	火焰类型	测定浓度范围(mg/L)
Cd	228.8	乙炔-空气，氧化型	0.05—1
Cu	324.7	乙炔-空气，氧化型	0.05—5
Pb	283.3	乙炔-空气，氧化型	0.2—10
Zn	213.8	乙炔-空气，氧化型	0.05—1

## 4. 萃取火焰原子吸收法测定微量镉（铜、铅）

本方法适用于含量较低，需进行富集后测定的水样。对一般仪器的适用浓度范围为：镉、铜 1—50  $\mu\text{g/L}$ ；铅 10—200  $\mu\text{g/L}$ 。

清洁水样或经消解的水样中待测金属离子在酸性介质中与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）生成络合物，用甲基异丁基甲酮（MIBK）萃取后吸入火

焰进行原子吸收分光光度测定。当水样中的铁含量较高时，采用碘化钾-甲基异丁基甲酮（KI-MIBK）萃取体系的效果更好。其操作条件同直接吸入原子吸收法。

#### 5. 离子交换火焰原子吸收法测定微量镉（铜、铅）

用强酸型阳离子交换树脂吸附富集水样中的铜、铅、镉，再用酸洗脱后吸入火焰进行原子吸收测定。该方法的最低检出浓度为：铜 0.93 μg/L；铅 1.4 μg/L；镉 0.1 μg/L。

#### 6. 石墨炉原子吸收分光光度法测定痕量镉（铜、铅）

将清洁水样和标准溶液直接注入石墨炉内进行测定。每次进样量 10—20 μL（视元素含量而定）。测定时，石墨炉分三个阶段加热升温。首先以低温（小电流）干燥试样，使溶剂完全挥发，但以不发生剧烈沸腾为宜，称为干燥阶段；然后用中等电流加热，使试样灰化或碳化（灰化阶段），在此阶段应有足够长的灰化时间和足够高的灰化温度，使试样基体完全蒸发，但又不使被测元素损失；最后用大电流加热，使待测元素迅速原子化（原子化阶段），通常选择最低原子化温度。测定结束后，将温度升至最大允许值并维持一定时间，以除去残留物，消除记忆效应，做好下一次进样的准备。石墨炉的工作条件见表 2-10。

对组成简单的水样可用直接比较法，每测定 10—20 个试样应用标准溶液检查仪器读数 1—2 次。对组成复杂的水样，则宜用标准加入法。

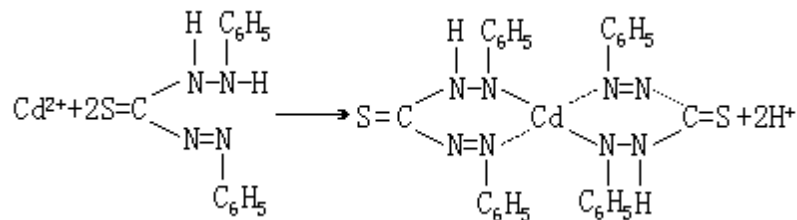
表 2-10 石墨炉工作条件

元素	分析线 (nm)	干燥 ( /s)	灰化 ( /s)	原子化 ( /s)	清洗气体	进样体积 (μL)	适用浓度范围 (μg/L)
Cd	228.8	110	30\350	30\1000	8\氩	20	0.2—2
Cu	324.7	110	30\900	30\2500	8\氩	20	1—50
Pb	283.3	110	30\500	30\2200	8\氩	20	1—50

注：为干燥温度和干燥时间。

#### （二）双硫腙分光光度法

方法基于在强碱性介质中，镉离子与双硫腙生成红色螯合物，用三氯甲烷萃取分离后，于 518nm 处测其吸光度，与标准溶液比较定量。反应式如下：



水样中含铅 20mg/L、锌 30mg/L、铜 40mg/L、锰和铁 4mg/L，不干扰测定，镁离子浓度达 20mg/L 时，需多加酒石酸钾钠掩蔽。

本方法适用于受镉污染的天然水和废水中镉的测定，测定前应对水样进行消解处理。

#### （三）示波极谱及阳极溶出伏安法

##### 1. 极谱分析法的原理

极谱分析是一种在特殊电解条件下的电化学分析方法，是根据电解过程

中得到的电流-电压关系曲线进行定性、定量分析的,其基本装置如图 2-22 所示。E 为直流电源,AB 为滑线电阻,加于电解池(极化池)两电极上的电压可借移动触点 C 来调节。V 为伏特计,G 为检流计。电解池中的两个电极,一是滴汞电极,二是汞池电极或饱和甘汞电极(S.C.E)。滴汞电极(负极)是一支上部连接贮汞瓶(H)的毛细管(内径 0.05mm),将汞滴有规则地滴入电解池(D)溶液中。因为汞滴表面积小,故在电解过程中电流密度较大,使滴汞周围液层的离子浓度与主体溶液中离子浓度相差较大,形成浓差极化,故称滴汞电极为极化电极。汞池电极或饱和甘汞电极表面积较大,电解过程中电流密度较小,不易发生浓差极化,电极电位不随外加电压的改变而变化,称为去极化电极。

现以测定镉离子的稀溶液为例说明电流-电压关系曲线(极谱波)的产生过程。将  $10^{-3}$ — $10^{-4}$ mol/L 试液注入电解池中,加入 KCl 约达 0.1mol/L(称支持电解质,用于消除迁移电流),通入氮气除去溶液中的氧。调节汞滴以每 3—4 秒 1 滴的速度滴落。在电解液保持静态的条件下,移动触点 C,使加于两电极间的电压逐渐增大,记录不同电压与相应的电流。以电压为横坐标,电流为纵坐标绘制二者的关系曲线,便得到如图 2-23 所示的电流-电压曲线。由图可见,在未达到镉离子的分解电压时,只有微小的电流通过检流计(AB 部分),该电流称为残余电流。当外加电压达到镉离子分解电压后,镉离子迅速在滴汞电极上还原并与汞结合成汞齐,电解电流急剧上升(BC 部分)。当外加电压增加到一定数值后,电流不再随外加电压增加而增大,达到一个极限值(CD 部分),此时的电流称为极限电流。极限电流减去残余电流后的电流称为极限扩散电流,它与溶液中镉离子浓度成正比,这是极谱法定量分析的基础。当电流等于极限扩散电流的一半时滴汞电极的电位称为半波电位( $E_{1/2}$ )。不同物质具有不同的半波电位,这是进行定性分析的依据。

滴汞电极上的极限扩散电流可用尤考维奇(Ilkovic)公式表示:

$$i_d = 607nD^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} c$$

式中: $i_d$ —平均极限扩散电流( $\mu A$ );

$n$ —电极反应中电子的转移数;

$D$ —电极上起反应的物质在溶液中的扩散系数( $cm^2/s$ );

$m$ —汞的流速( $mg/s$ );

$t$ —在测量  $i_d$  的电压时的滴汞周期( $s$ );

$c$ —在电极上发生反应物质的浓度( $mmol/L$ )。

当实验条件一定时, $n$ 、 $D$ 、 $m$ 、 $t$  均为定值,极限扩散电流表达式可简化成下式:

$$i_d = KC$$

可见,测定  $i_d$  后,即可求知  $C$ 。在实际工作中,通常只需要测量极谱仪自动绘出的极谱波高,不必测量扩散电流的绝对值。常用的定量方法有直接比较法、标准曲线法和标准加入法。

关于极谱分析的详细内容参见《仪器分析》。

## 2. 示波极谱法测定镉(铜、铅、锌)

上面介绍的极谱分析法,通常称为经典极谱法。该方法最适宜测定的浓

度范围为  $10^{-2}$ — $10^{-5}$ mol/L，欲再提高测定灵敏度和分辨率受到限制。为此，又发展了新的极谱分析方法，如示波极谱法、溶出伏安法、极谱催化波等。

示波极谱法是一种用电子示波器观察极谱电解过程中电流-电压曲线，进行定性、定量分析的方法。图 2-24 为示波极谱仪的工作原理。由于锯齿波脉冲电压发生器产生快速扫描电压代替了经典极谱法中的可变直流电压源，故电流-电压曲线的记录必须用快速跟踪的阴极射线示波器。锯齿波快速扫描电压通过电阻 (R) 加在极谱电解池的两电极上，所产生的电解电流在 (R) 上形成电压降，经垂直放大后，送给垂直偏向板，而加于两极上的电压经水平放大后送给水平偏向板。也就是说，示波器的垂直偏向板代表电流，水平偏向板代表极化电压，故从示波器的荧光屏上就能直接观察电流-电压曲线，如图 2-25 所示。极谱曲线呈现峰状的原因可按滴汞电极在扫描时近似看作固定面积的电极来解释。由于加入扫描电压快，当达到待测离子分解电压时，滴汞电极表面液层中的待测离子瞬间几乎被全部还原，呈现电流迅速上升，但主体溶液中的待测离子还尚未来得及补充时，汞滴滴下，扫描电压又降到起始值，故电解电流下降。当汞滴面积固定，电压扫描速度恒定时，峰值电流 ( $i_p$ ) 与试液中待测离子浓度成正比；当底液组成一定时，与峰值电流相应的滴汞电极电位 ( $E_p$ ) 取决于待测离子的性质，据此，可进行定量及定性分析。

示波极谱法适用于测定工业废水和生活污水中的镉、铜、铅、锌、镍。对于饮用水、地下水和清洁地面水，需经富集后测定。方法的检测下限可达  $10^{-6}$ mol/L。

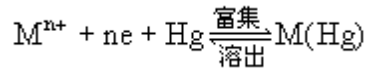
测定时，先对工业废水或生活污水样进行预处理，然后按照仪器操作方法，在氨性支持电解质中测定镉、铜、锌和镍；在盐酸支持电解质中测定铅。用标准曲线法或标准加入法定量。有关测定条件列于表 2-11。

### 3. 阳极溶出伏安法测定镉 (铜、铅、锌)

溶出伏安法也称反向溶出极谱法。因为测定金属离子是用阳极溶出反应，故称为阳极溶出伏安法。这种方法是先使待测离子于适宜的条件下在微电极上进行富集，然后再利用改变电极电位的方法将被富集的金属氧化溶出，并记录其氧化波。根据溶出峰电位进行定性；根据峰电流大小进行定量。其全过程可表示为：

表 2-11 示波极谱法测定镉、铜、锌、镍、铅

测定元素	底液	峰电位(对 SCE)(V)	电极反应
Cd <sup>2+</sup>	1mol/LNH <sub>4</sub> Cl-NH <sub>4</sub> OH	-0.85	Cd(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> +(Hg)+2e <sup>-</sup> cd(Hg)+4NH <sub>3</sub>
Cu <sup>2+</sup>	1mol/LNH <sub>4</sub> Cl-NH <sub>4</sub> OH	-0.55	Cu(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> +(Hg)+2e <sup>-</sup> Cu(Hg)+4NH <sub>3</sub>
Zn <sup>2+</sup>	1mol/LNH <sub>4</sub> Cl-OH <sub>4</sub> OH	-1.35	Zn(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> +(Hg)+2e <sup>-</sup> Zn(Hg)+4NH <sub>3</sub>
Ni <sup>2+</sup>	1mol/LNH <sub>4</sub> Cl-NH <sub>4</sub> OH	-1.10	Ni(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> <sup>2+</sup> +(Hg)+2e <sup>-</sup> Ni(Hg)+4NH <sub>3</sub>
Pb <sup>2+</sup>	1mol/LHCl	-0.44	PbCl <sub>4</sub> <sup>2-</sup> +(Hg)+2e <sup>-</sup> Ph(Hg)+4Cl <sup>-</sup>



因为电解还原富集缓慢（1—10min），而溶出却在瞬间完成（以 50—200mV/s 的电压扫描速度进行），故使溶出电流大为增加，从而使方法的灵敏度大为提高，其检测下限可达  $10^{-12}$ mol/L。

该方法适用于测定饮用水、地面水和地下水中镉、铜、铅、锌，适宜测定范围为 1—1000  $\mu$ g/L；当富集 5 分钟时，检测下限可达 0.5  $\mu$ g/L。测定要点如下：

(1) 将水样调节至近中性。比较清洁的水可直接取样测定；含有机质较多的地面水用硝酸-高氯酸消解。

(2) 标准曲线绘制：分别取一定体积的镉、铜、铅、锌标准溶液于 10mL 比色管中，加 1mL 0.1mol/L 高氯酸（支持电解质），用水稀释至标线，混匀，倾入电解池中。将扫描电压范围选择在 -1.30—+0.05V。通氮气除氧，在 -1.30V 极化电压下于悬汞电极上富集 3 分钟，则试液中部分上述离子被还原富集并结合成汞齐。静置 30 秒，使富集在悬汞电极表面的金属均匀化。将极化电压均匀地由负方向向正方向扫描（速度视浓度水平选择），记录伏安曲线（见图 2-26）。以同法配制并测定其他系列浓度标准溶液的溶出伏安曲线，对峰高分别作空白校正后，绘出标准曲线。

(3) 样品测定：取一定体积水样，加 1mL 同种电解质，用水稀释到 10mL，按与标准溶液相同操作程序测定伏安曲线。根据经空白校正后各被测离子峰电流高度，从标准曲线上查知并计算其浓度。

(4) 当样品成分比较复杂时，可采用标准加入法。其操作如下：准确吸取一定体积水样于电解池中，加 1mL 支持电解质，用水稀释至 10mL，按测定标准溶液的方法测出各组分的峰电流高，然后再加入与样品含量相近的标准溶液，依同法再次进行峰高测定。用下式计算水样浓度（ $c_x$ ）：

$$c_x = \frac{hc_s V_s}{(V + V_s)H - Vh}$$

式中：h——水样峰高（mm）；

H——水样加标准溶液后的峰高（mm）；

$c_s$ ——加入标准溶液的浓度（ $\mu$ g/L）；

$V_s$ ——加入标准溶液的体积（mL）；

V——测定所取水样的体积（mL）。

由于阳极溶出伏安法测定的浓度比较低，应十分注意可能来自环境、器皿、水或试剂的污染。对汞的纯度要求 99.99% 以上。

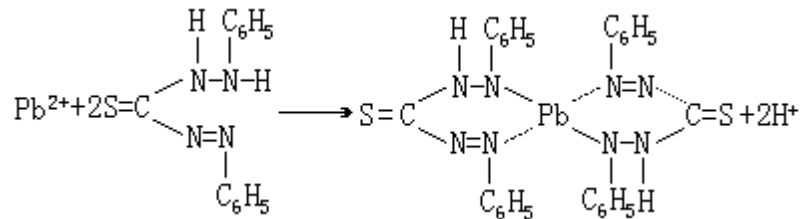
### 三、铅

铅是可在人体和动植物组织中蓄积的有毒金属，其主要毒性效应是导致贫血、神经机能失调和肾损伤等。铅对水生生物的安全浓度为 0.16mg/L。

铅的主要污染源是蓄电池、冶炼、五金、机械、涂料和电镀工业等部门的排放废水。

测定水体中铅的方法与测定镉的方法相同。广泛采用原子吸收分光光度法和双硫脲分光光度法，也可以用阳极溶出伏安法和示波极谱法。

双硫腙分光光度法基于在 pH8.5—9.5 的氨性柠檬酸盐-氰化物的还原介质中，铅与双硫腙反应生成红色螯合物，用三氯甲烷（或四氯化碳）萃取后于 510nm 波长处比色测定。其显色反应式为：



测定时，要特别注意器皿、试剂及去离子水是否含痕量铅，这是能否获得准确结果的关键。Bi<sup>3+</sup>、Sn<sup>2+</sup>等干扰测定，可预先在 pH2—3 时用双硫腙三氯甲烷溶萃取分离。为防止双硫腙被一些氧化物物质如 Fe<sup>3+</sup>等氧化，在氨性介质中加入了盐酸羟胺。

该方法适用于地面水和废水中痕量铅的测定。当使用 10mm 比色皿，取水样 100mL，用 10mL 双硫腙三氯甲烷溶液萃取时，最低检测浓度可达 0.01mg/L，测定上限为 0.3mg/L。

原子吸收等测定铅的方法见镉的测定。

#### 四、铜

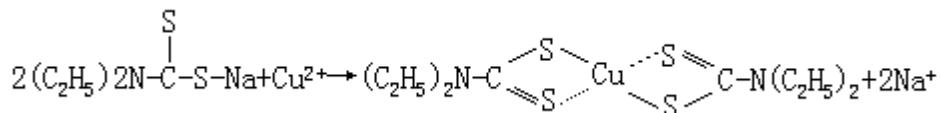
铜是人体所必须的微量元素，缺铜会发生贫血、腹泄等病症，但过量摄入铜亦会产生危害。铜对水生生物的危害较大，有人认为铜对鱼类的毒性浓度始于 0.002mg/L，但一般认为水体含铜 0.01mg/L 对鱼类是安全的。铜对水生生物的毒性与其形态有关，游离铜离子的毒性比络合态铜大得多。

世界范围内，淡水平均含铜 3 μg/L，海水平均含铜 0.25 μg/L。铜的主要污染源是电镀、冶炼、五金加工、矿山开采、石油化工和化学工业等部门排放的废水。

测定水中铜的方法主要有原子吸收分光光度法、二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法和新亚铜灵萃取分光光度法，还可以用阳极溶出伏安法或示波极谱法。关于原子吸收分析法、阳极溶出伏安法和示波极谱法在镉的测定中已介绍过，此处不再赘述。

##### （一）二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法

在 pH 为 9—10 的氨性溶液中，铜离子与二乙氨基二硫代甲酸钠（铜试剂，简称为 DDTC）作用，生成摩尔比为 1:2 的黄棕色胶体络合物，即



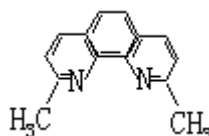
该络合物可被四氯化碳或三氯甲烷萃取，其最大吸收波长为 440nm。在测定条件下，有色络合物可以稳定 1h，但当水样中含铁、锰、镍、钴和铋等离子时，也与 DDTC 生成有色络合物，干扰铜的测定。除铋外，均可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。铋干扰可以通过加入氰化钠予以消除。

当水样中含铜较高时，可加入明胶、阿拉伯胶等胶体保护剂，在水相中直接进行分光光度测定。

方法最低检测浓度为 0.01mg/L，测定上限可达 2.0mg/L。已用于地面水和工业废水中铜的测定。

##### （二）新亚铜灵萃取分光光度法

新亚铜灵的化学名称是 2, 9-二甲基-1, 10-菲啰啉，其结构式为：



将水样中的二价铜离子用盐酸羟胺还原为亚铜离子。在中性或微酸性介质中，亚铜离子与新亚铜灵反应，生成摩尔比为 1:2 的黄色络合物，用三氯甲烷-甲醇混合溶剂萃取，于 457nm 波长处测定吸光度，用标准曲线法进行定量测定。当 25mL 有机相中含铜不超过 0.15mg 时，符合比尔定律。在三氯甲烷-甲醇溶液中，黄色络合物的颜色可稳定数日。

用新亚铜灵测定铜，具有灵敏度高，选择性好等优点。经试验表明，只有铍、大量铬（VI）、锡（IV）等氧化性离子及氰化物、硫化物、有机物对测定有干扰。若在水样中和之前加入盐酸羟胺和柠檬酸钠，则可消除铍的干扰。大量铬（VI）可用亚硫酸盐还原；锡（IV）等氧化性离子可用盐酸羟胺还原。样品通过消解可除去氰化物、硫化物和有机化合物的干扰。

用 10mm 比色皿，该方法最低检出浓度为 0.06mg/L，测定上限为 3mg/L。适用于地面水、生活污水和工业废水中铜的测定。

## 五、锌

锌也是人体必不可少的有益元素，每升水含数毫克锌对人体和温血动物无害，但对鱼类和其他水生生物影响较大。锌对鱼类的安全浓度约为 0.1mg/L。此外，锌对水体的自净过程有一定抑制作用。锌的主要污染源是电镀、冶金、颜料及化工等部门的排放废水。

原子吸收分光光度法测定锌，灵敏度较高，干扰少，适用于各种水体。此外，还可选用双硫腙分光光度法、阳极溶出伏安法或示波极谱法。其中，原子吸收法、伏安法和极谱法在镉的测定中已介绍，下面仅简单介绍双硫腙分光光度测定法。

在 pH4.0—5.5 的乙酸缓冲介质中，锌离子与双硫腙反应生成红色螯合物，用四氯化碳或三氯甲烷萃取后，于其最大吸收波长 535nm 处，以四氯化碳作参比，测其经空白校正后的吸光度，用标准曲线法定量。水中存在少量铋、镉、钴、铜、铅、汞、镍、亚锡等离子均产生干扰，采用硫代硫酸钠掩蔽和控制溶液的 pH 值来消除。这种方法称为混色测定法。如果上述干扰离子含量较大，混色法测定误差大，就需要使用单色法测定。单色法与混色法不同之处在于：将萃取有色螯合物后的有机相先用硫代硫酸钠-乙酸钠-硝酸混合液洗涤除去部分干扰离子，再用新配制的 0.04% 硫化钠洗去过量的双硫腙。

使用该方法时应确保样品不被沾污。为此，必须用无锌玻璃器皿并充分洗净，对试剂进行提纯和使用无锌水。

使用 20mm 比色皿，混色法的最低检测浓度为 0.005mg/L。适用于天然水和轻度污染的地面水中锌的测定。

## 六、铬

铬化合物的常见价态有三价和六价。在水体中，六价铬一般以  $\text{CrO}_4^{2-}$ 、 $\text{HCr}_2\text{O}_7^-$ 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  三种阴离子形式存在，受水体 pH 值、温度、氧化还原物质、有机物等因素的影响，三价铬和六价铬化合物可以互相转化。

铬是生物体所必须的微量元素之一。铬的毒性与其存在价态有关，六价铬具有强毒性，为致癌物质，并易被人体吸收而在体内蓄积。通常认为六价



铬的毒性比三价铬大 100 倍。但是，对鱼类来说，三价铬化合物的毒性比六价铬大。当水中六价铬浓度达 1mg/L 时，水呈黄色并有涩味；三价铬浓度达 1mg/L 时，水的浊度明显增加。陆地天然水中一般不含铬；海水中铬的平均浓度为 0.05 μg/L；饮用水中更低。

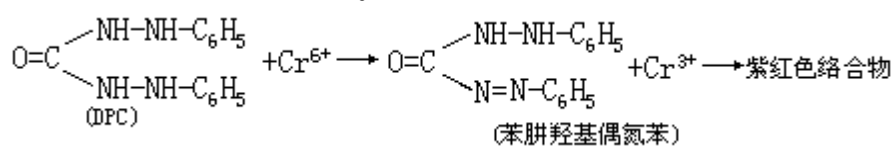
铬的工业污染源主要来自铬矿石加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染、照相材料等行业的废水。铬是水质污染控制的一项重要指标。

水中铬的测定方法主要有二苯碳酰二肼分光光度法、原子吸收分光光度法、硫酸亚铁铵滴定法等。分光光度法是国内外的标准方法；滴定法适用于含铬量较高的水样。

### (一) 二苯碳酰二肼分光光度法

#### 1. 六价铬的测定

在酸性介质中，六价铬与二苯碳酰二肼(DPC)反应，生成紫红色络合物，于 540nm 波长处进行比色测定。其反应式为：



本方法最低检出浓度为 0.004mg/L，使用 10mm 比色皿，测定上限为 1mg/L。其测定要点如下：

(1) 对于清洁水样可直接测定；对于色度不大的水样，可用以丙酮代替显色剂的空白水样作参比测定；对于浑浊、色度较深的水样，以氢氧化锌做共沉淀剂，调节溶液 pH 至 8—9，此时 Cr<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>、Cu<sup>2+</sup>均形成氢氧化物沉淀，可被过滤除去，与水样中的 Cr<sup>6+</sup>分离；存在亚硫酸盐、二价铁等还原性物质和次氯酸盐等氧化性物质时，也应采取相应消除干扰措施。

(2) 取适量清洁水样或经过预处理的水样，加酸、显色、定容，以水作参比测其吸光度并作空白校正，从标准曲线上查得并计算水样中六价铬含量。

(3) 配制系列铬标准溶液，按照水样测定步骤操作。将测得的吸光度经空白校正后，绘制吸光度对六价铬含量的标准曲线

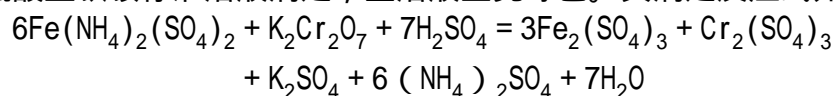
#### 2. 总铬的测定

在酸性溶液中，首先，将水样中的三价铬用高锰酸钾氧化成六价铬，过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解，过量的亚硝酸钠用尿素分解；然后，加入二苯碳酰二肼显色，于 540nm 处进行分光光度测定。其最低检测浓度同六价铬。

清洁地面水可直接用高锰酸钾氧化后测定；水样中含大量有机物时，用硝酸-硫酸消解。

### (二) 硫酸亚铁铵滴定法

本法适用于总铬浓度大于 1mg/L 的废水。其原理为在酸性介质中，以银盐作催化剂，用过硫酸铵将三价铬氧化成六价铬。加少量氯化钠并煮沸，除去过量的过硫酸铵和反应中产生的氯气。以苯基代邻氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，至溶液呈亮绿色。其滴定反应式如下：



根据硫酸亚铁铵溶液的浓度和进行试剂空白校正后的用量，可计算出水样中总铬的含量。

测定铬的方法还有原子吸收分光光度法、极谱法、气相色谱法、中子活化法、化学发光法等。

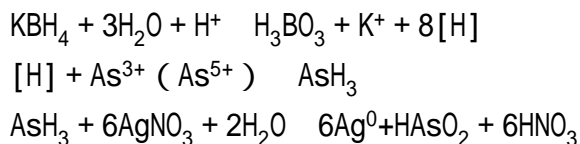
## 七、砷

元素砷毒性极低，而砷的化合物均有剧毒，三价砷化合物比其他砷化合物毒性更强。砷化物容易在人体内积累，造成急性或慢性中毒。砷污染主要来源于采矿、冶金、化工、化学制药、农药生产、玻璃、制革等工业废水。

测定水体中砷的方法有新银盐分光光度法、二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法和原子吸收分光光度法等。

### (一) 新银盐分光光度法

该方法基于用硼氢化钾在酸性溶液中产生新生态氢，将水样中无机砷还原成砷化氢（ $\text{AsH}_3$ ，即砷）气体，以硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇溶液吸收，则砷化氢将吸收液中的银离子还原成单质胶态银，使溶液呈黄色，其颜色强度与生成氢化物的量成正比。该黄色溶液对 400nm 光有最大吸收，且吸收峰形对称。以空白吸收液为参比测其吸光度，用标准曲线法测定。显色反应式如下：



(黄色胶态银)

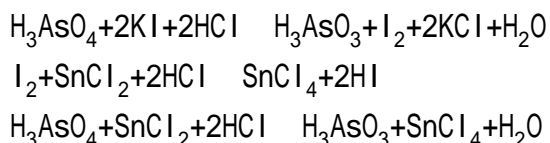
图 2 - 27 为砷化氢发生及吸收装置示意图。图中 1 为反应管，水样中的砷化物在此转变成  $\text{AsH}_3$  (砷)；2 为 U 形管，装有二甲基甲酰胺 (DMF)、乙醇胺、三乙醇胺混合溶剂浸渍的脱脂棉，用以消除锑、铋、锡等元素的干扰；3 为脱胺管，内装吸有无水硫酸钠和硫酸氢钾混合粉的脱脂棉，用于除去有机胺的细沫或蒸气；4 为吸收管，装有吸水液，吸收  $\text{AsH}_3$  并显色。吸收液中的聚乙烯醇是胶态银的良好分散剂，但通入气体时，会产生大量的泡沫，在此加入乙醇作消泡剂。吸收液中加入硝酸，有利于胶态银的稳定。

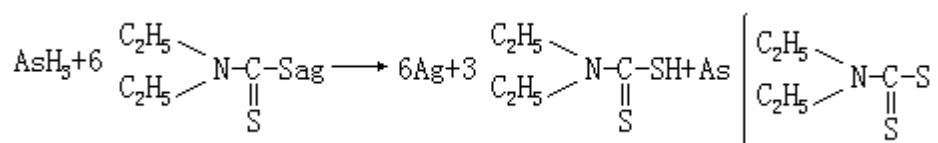
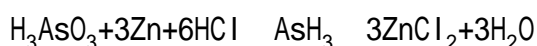
对于清洁的地下水和地面水，可直接取样进行测定；对于被污染的水，要用盐酸-硝酸-高氯酸消解。水样经调节 pH 值，加还原剂和掩蔽剂后移入反应管中测定。

该方法适用于地面水和地下水痕量砷的测定，其最大优点是灵敏度高(但操作条件要求较严格)，其应用范围还在不断扩大。据近期资料介绍，其最低检测限可达 0.16ppb ( $\text{As}^{3+}$ )，并可进行不同形态砷的分析。

### (二) 二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法

在碘化钾、酸性氯化亚锡作用下，五价砷被还原为三价砷，并与新生态氢反应，生成气态砷化氢 (砷)，被吸收于二乙氨基二硫代甲酸银 (AgDDC) -三乙醇胺的三氯甲烷溶液中，生成红色的胶体银，在 510nm 波长处，以三氯甲烷为参比测其经空白校正后的吸光度，用标准曲线法定量。显色反应式如下：





清洁水样可直接取样加硫酸后测定；含有机物的水样应用硝酸-硫酸消解。水样中共存锑、铋和硫化物时干扰测定。氯化亚锡和碘化钾的存在可抑制锑、铋干扰；硫化物可用乙酸铅棉吸收去除。砷化氢剧毒，整个反应应在通风橱内进行。

该方法最低检测浓度为 0.007mg/L 砷，测定上限为 0.50mg/L。

#### 八、其他金属化合物

根据水和废水污染类型和对用水水质的要求不同，有时还需要监测其他金属元素。表 2 - 12 列出某些元素的测定方法，详细内容可查阅《水和废水监测分析方法》和其他水质监测资料。

表 2-12 其他金属化合物的分析方法

元素	危害	分析方法	测定浓度范围
铍	单质及其化合物毒性都极强	(1) 石墨炉原子吸收法 (2) 活性炭吸附-铬天菁 S 分光光度法	0.04 — 4 μg/L 最低 0.1 μg/L
镍	具有致癌性，对水生生物有明显危害。镍盐引起过敏性皮炎	(1) 原子吸收法 (2) 丁二酮肟分光光度法 (3) 示波极谱法	0.01 — 8mg/L 0.1 — 4mg/L 最低 0.06mg/L
硒	生物必需微量元素，但过量能引起中毒。二价态毒性最大，单质态毒性最小	(1) 2,3-二氨基萘荧光法 (2) 3,3-二氨基联苯胺分光光度法 (3) 原子荧光法 (4) 气相色谱法(ECD)	0.15 — 25 μg/L 2.5 — 50 μg/L 0.2 — 10 μg/L 最低 0.2 μg/L
锑	单质态毒性低，氢化物毒性大	(1) 5-Br-PADAP 分光光度法 (2) 原子吸收法	0.05 — 1.2mg/L 0.2 — 40mg/L
钷	既有化学毒性，又有放射性辐射损伤，危害大	钷试剂 分光光度法	0.008 — 3.0mg/L
铀	有放射性辐射损伤；引起急性或慢性中毒	TRPO-5-Br-PADAP 分光光度法	0.0013 — 1.6mg/L
铁	具有低毒性。工业用水含量高时，产品上形成黄斑	(1) 原子吸收法 (2) 邻菲罗啉分光光度法 (3) EDTA 滴定法	0.03 — 5.0mg/L 0.03 — 5.00mg/L 5 — 20mg/L
锰	具有低毒性。工业用水含量高时，产品上形成斑痕	(1) 原子吸收法 (2) 高碘酸钾氧化分光光度法 (3) 甲醛肟分光光度法	0.01 — 3.0mg/L 最低 0.05mg/L 0.01 — 4.0mg/L
钙	人体必需元素，但过高引起肠胃不适。结垢	(1) EDTA 滴定法 (2) 原子吸收法	2 — 100mg/L 0.02 — 5.0mg/L
镁	人体必需元素，过量有导泻和利尿作用。结垢	(1) EDTA 滴定法 (2) 原子吸收法	2 — 100mg/L 0.002 — 0.5mg/L



## 第七节 非金属无机物的测定

### 一、酸度和碱度

#### (一) 酸度

酸度是指水中所含能与强碱发生中和作用的物质的总量。这类物质包括无机酸、有机酸、强酸弱碱盐等。

地面水中，由于溶入二氧化碳或被机械、选矿、电镀、农药、印染、化工等行业排放的含酸废水污染，使水体 pH 值降低，破坏了水生生物和农作物的正常生活及生长条件，造成鱼类死亡，作物受害。所以，酸度是衡量水体水质的一项重要指标。

测定酸度的方法有酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。

##### 1. 酸碱指示剂滴定法

用标准氢氧化钠溶液滴定水样至一定 pH 值，根据其所消耗的量计算酸度。随所用指示剂不同，通常分为两种酸度：一是用酚酞作指示剂（其变色 pH 为 8.3）测得的酸度称为总酸度（酚酞酸度），包括强酸和弱酸；二是用甲基橙作指示剂（变色 pH 约 3.7）测得的酸度称强酸酸度或甲基橙酸度。

酸度的单位在《水和废水监测分析方法》中规定用  $\text{CaCO}_3\text{mg/L}$  表示。

##### 2. 电位滴定法

以 pH 玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，与被测水样组成原电池并接入 pH 计，用氢氧化钠标准溶液滴定至 pH 计指示 4.5 和 8.3，据其相应消耗的氢氧化钠溶液量分别计算两种酸度。

本方法适用于各种水体酸度的测定，不受水样有色、浑浊的限制。测定时应注意温度、搅拌状态、响应时间等因素的影响。

#### (二) 碱度

水的碱度是指水中所含能与强酸发生中和作用的物质总量，包括强碱、弱碱、强碱弱酸盐等。

天然水中的碱度主要是由重碳酸盐、碳酸盐和氢氧化物引起的，其中重碳酸盐是水中碱度的主要形式。引起碱度的污染源主要是造纸、印染、化工、电镀等行业排放的废水及洗涤剂、化肥和农药在使用过程中的流失。

碱度和酸度是判断水质和废水处理控制的重要指标。碱度也常用于评价水体的缓冲能力及金属在其中的溶解性和毒性等。

测定水中碱度的方法和测定酸度一样，有酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。前者是用酸碱指示剂指示滴定终点，后者是用 pH 计指示滴定终点。

水样用标准酸溶液滴定至酚酞指示剂由红色变为无色（pH 8.3）时，所测得的碱度称为酚酞碱度，此时  $\text{OH}^-$  已被中和， $\text{CO}_3^{2-}$  被中和为  $\text{HCO}_3^-$ ；当继续滴定至甲基橙指示剂由桔黄色变为桔红色时（pH 约 4.4），所测得的碱度称为甲基橙碱度，此时水中的  $\text{HCO}_3^-$  也已被中和完，即全部致碱物质都已被强酸中和完，故又称其为总碱度。

设水样以酚酞为指示剂滴定消耗强酸量为 P，继续以甲基橙为指示剂滴定消耗强酸量为 M，二者之和为 T（见图 2 - 28），则测定水的总碱度时，可能出现下列 5 种情况：

1.  $M = 0$ （或  $P = T$ ）

水样对酚酞显红色，呈碱性反应。加入强酸使酚酞变为无色后，再加入

甲基橙即呈红色，故可以推断水样中只含氢氧化物。

$$2. P > M \text{ (或 } P > \frac{1}{2} T \text{)}$$

水样对酚酞显红色，呈碱性。加入强酸至酚酞变为无色后，加入甲基橙显桔黄色，继续加酸至变为红色，但消耗量较用酚酞时少，说明水样中有氢氧化物和碳酸盐共存。

$$3. P = M$$

水样对酚酞显红色，加酸至无色后，加入甲基橙显桔黄色，继续加酸至变为红色，两次消耗酸量相等。因  $\text{OH}^-$  和  $\text{HCO}_3^-$  不能共存，故说明水样中只含碳酸盐。

$$4. P < M \text{ (或 } P < \frac{1}{2} T \text{)}$$

水样对酚酞显红色，加酸至无色后，加入甲基橙为桔黄色，继续加酸至变为红色，但消耗酸量较用酚酞时多，说明水样中是碳酸盐和酸式碳酸盐共存。

$$5. P = 0 \text{ (或 } M = T \text{)}$$

此时水样对酚酞无色 ( $\text{pH} \approx 8.3$ )，对甲基橙显桔黄色，说明只含酸式碳酸盐。

根据使用两种指示剂滴定所消耗的酸量，可分别计算出水中的各种碱度和总碱度，其单位常用  $\text{mg/L}$ 。也可用以  $\text{CaCO}_3$  或  $\text{CaO}$  计的  $\text{mg/L}$  表示。

## 二、pH 值

pH 值是溶液中氢离子活度的负对数，即

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$$

pH 值是最常用的水质指标之一。天然水的 pH 值多在 6—9 范围内；饮用水 pH 值要求在 6.5 - 8.5 之间；某些工业用水的 pH 值必须保持在 7.0—8.5 之间，以防止金属设备和管道被腐蚀。此外，pH 值在废水生化处理，评价有毒物质的毒性等方面也具有指导意义。

pH 值和酸度、碱度既有联系又有区别。pH 值表示水的酸碱性的强弱，而酸度或碱度是水中所含酸或碱物质的含量。同样酸度的溶液，如 0.1mol 盐酸和 0.1mol 乙酸，二者的酸度都是 100mmol/L，但其 pH 值却大不相同。盐酸是强酸，在水中几乎 100% 电离，但 pH 为 1；而乙酸是弱酸，在水中的电离度只有 1.3%，其 pH 为 2.9。

测定水的 pH 值的方法有玻璃电极法和比色法。

比色法基于各种酸碱指示剂在不同 pH 的水溶液中显示不同的颜色，而每种指示剂都有一定的变色范围。将系列已知 pH 值的缓冲溶液加入适当的指示剂制成标准色液并封装在小安瓿瓶内，测定时取与缓冲溶液同量的水样，加入与标准系列相同的指示剂，然后进行比较，以确定水样的 pH 值。

该方法不适用于有色、浑浊或含较高游离氯、氧化剂、还原剂的水样。如果粗略地测定水样 pH 值，可使用 pH 试纸。

玻璃电极法（电位法）测定 pH 值是以 pH 玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，并将二者与被测溶液组成原电池（见图 2-29），其电动势为：

$$E_{\text{电池}} = \varphi_{\text{甘汞}} - \varphi_{\text{玻璃}}$$

式中： $\varphi_{\text{甘汞}}$ ——饱和甘汞电极的电极电位，不随被测溶液中氢离子活度（ $a_{\text{H}^+}$ ）变化，可视为定值；

$\varphi_{\text{玻璃}}$ ——pH 玻璃电极的电极电位，随被测溶液中氢离子活度变化。

$\varphi_{\text{玻璃}}$ 可用能斯特方程式表达，故上式表示为（25 时）

$$E_{\text{电池}} = \varphi_{\text{甘汞}} - (\varphi_0 + 0.0591 \text{ga}_{\text{H}^+}) = K + 0.059 \text{pH}$$

可见，只要测知  $E_{\text{电池}}$ ，就能求出被测溶液 pH。在实际测定中，准确求得 K 值比较困难，故不采用计算方法，而以已知 pH 值的溶液作标准进行校准，用 pH 计直接测出被测溶液 pH。

设 pH 标准溶液和被测溶液的 pH 值分别为  $\text{pH}_s$  和  $\text{pH}_x$ ，其相应原电池的电动势分别为  $E_s$  和  $E_x$ ，则 25 时：

$$E_s = K + 0.059 \text{pH}_s$$

$$E_x = K + 0.059 \text{pH}_x$$

两式相减并移项得：

$$\text{pH}_x = \text{pH}_s + \frac{E_x - E_s}{0.059}$$

可见， $\text{pH}_x$  是以标准溶液的  $\text{pH}_s$  为基准，并通过比较  $E_x$  与  $E_s$  的差值确定的。

25 条件下，二者之差每变化 59mV，则相应变化 1pH。pH 计的种类虽多，操作方法也不尽相同，但都是依据上述原理测定溶液 pH 值的。

pH 玻璃电极的内阻一般高达几十到几百兆欧，所以与之匹配的 pH 计都是高阻抗输入的晶体管毫伏计或电子电位差计。为校正温度对 pH 测定的影响，pH 计上都设有温度补偿装置。为简化操作，使用方便和适于现场使用，已广泛使用复合 pH 电极，制成多种袖珍式和笔式 pH 计。

玻璃电极测定法准确、快速、受水体色度、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及盐度等因素的干扰程度小。

### 三、溶解氧（DO）

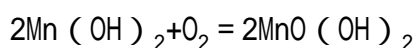
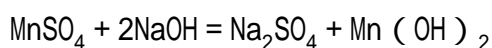
溶解于水中的分子态氧称为溶解氧。水中溶解氧的含量与大气压力、水温及含盐量等因素有关。大气压力下降、水温升高、含盐量增加，都会导致溶解氧含量降低。

清洁地表水溶解氧接近饱和。当有大量藻类繁殖时，溶解氧可能过饱和；当水体受到有机物质、无机还原物质污染时，会使溶解氧含量降低，甚至趋于零，此时厌氧细菌繁殖活跃，水质恶化。水中溶解氧低于 3—4mg/L 时，许多鱼类呼吸困难；继续减少，则会窒息死亡。一般规定水体中的溶解氧至少在 4mg/L 以上。在废水生化处理过程中，溶解氧也是一项重要控制指标。

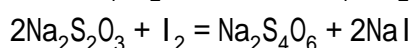
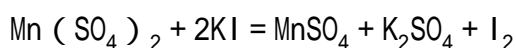
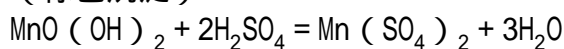
测定水中溶解氧的方法有碘量法及其修正法和氧电极法。清洁水可用碘量法；受污染的地面水和工业废水必须用修正的碘量法或氧电极法。

#### （一）碘量法

在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，水中的溶解氧将二价锰氧化成四价锰，并生成氢氧化物沉淀。加酸后，沉淀溶解，四价锰又可氧化碘离子而释放出与溶解氧量相当的游离碘。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的碘，可计算出溶解氧含量。反应式如下：



(棕色沉淀)

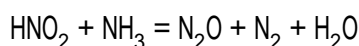
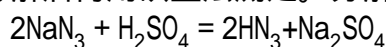


当水中含有氧化性物质、还原性物质及有机物时，会干扰测定，应预先消除并根据不同的干扰物质采用修正的碘量法。

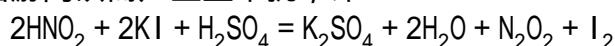
## (二) 修正的碘量法

### 1. 叠氮化钠修正法

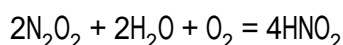
水样中含有亚硝酸盐会干扰碘量法测定溶解氧，可用叠氮化钠将亚硝酸盐分解后再用碘量法测定。分解亚硝酸盐的反应如下：



亚硝酸盐主要存在于经生化处理的废水和河水中，它能与碘化钾作用释出游离碘而产生正干扰，即



如果反应到此为止，引入误差尚不大；但当水样和空气接触时，新溶入的氧将和  $\text{N}_2\text{O}_2$  作用，再形成亚硝酸盐：



如此循环，不断地释放出碘，将会引入相当大的误差。

当水样中三价铁离子含量较高时，干扰测定，可加入氟化钾或用磷酸代替硫酸酸化来消除。

测定结果按下式计算：

$$\text{DO}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{\text{M} \cdot \text{V} \times 8 \times 1000}{\text{V}_{\text{水}}}$$

式中：M—硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L)；

V—滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL)；

$\text{V}_{\text{水}}$ —水样体积 (mL)；

8—氧换算值 (g)。

$$\text{溶解氧饱和度}(\%) = \frac{\text{水中溶解氧含量}}{\text{采样水温和气压下饱和溶解氧含量}} \times 100$$

应当注意，叠氮化钠是剧毒、易爆试剂，不能将碱性碘化钾-叠氮化钠溶液直接酸化，以免产生有毒的叠氮酸雾。

### 2. 高锰酸钾修正法

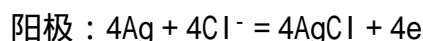
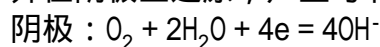
该方法适用于含大量亚铁离子，不含其他还原剂及有机物的水样。用高锰酸钾氧化亚铁离子，消除干扰，过量的高锰酸钾用草酸钠溶液除去，生成的高价铁离子用氟化钾掩蔽。其他同碘量法。

## (三) 氧电极法

广泛应用的溶解氧电极是聚四氟乙烯薄膜电极。根据其工作原理，分为极谱型和原电池型两种。极谱型氧电极的结构如图 2 - 30 所示。由黄金阴极、



银-氯化银阳极、聚四氟乙烯薄膜、壳体等部分组成。电极腔内充入氯化钾溶液，聚四氟乙烯薄膜将内电解液和被测水样隔开，溶解氧通过薄膜渗透扩散。当两极间加上 0.5—0.8V 固定极化电压时，则水样中的溶解氧扩散通过薄膜，并在阴极上还原，产生与氧浓度成正比的扩散电流。电极反应如下：



产生的还原电流  $i_{\text{还}}$  可表示为：

$$i_{\text{还}} = K \cdot n \cdot F \cdot A \cdot \frac{p_m}{L} \cdot c_0$$

式中：K——比例常数；

n——电极反应得失电子数；

F——法拉第常数；

A——阴极面积；

$p_m$ ——薄膜的渗透系数；

L——薄膜的厚度；

$c_0$ ——溶解氧的分压或浓度。

可见，当实验条件固定后，上式除  $c_0$  外的其他项均为定值，故只要测得还原电流就可以求出水样中溶解氧的浓度。各种溶解氧测定仪就是依据这一原理工作的（见图 2 - 31）。测定时，首先用无氧水样校正零点，再用化学法校准仪器刻度值，最后测定水样，便可直接显示其溶解氧浓度。仪器设有自动或手动温度补偿装置，补偿由于温度变化造成的测量误差。

溶解氧电极法测定溶解氧不受水样色度、浊度及化学滴定法中干扰物质的影响；快速简便，适用于现场测定；易于实现自动连续测量。但水样中含藻类、硫化物、碳酸盐、油等物质时，会使薄膜堵塞或损坏，应及时更换薄膜。

#### 四、氰化物

氰化物包括简单氰化物、络合氰化物和有机氰化物（腈）。简单氰化物易溶于水、毒性大；络合氰化物在水体中受 pH 值、水温和光照等影响离解为毒性强的简单氰化物。

氰化物进入人体后，主要与高铁细胞色素氧化酶结合，生成氰化高铁细胞色素氧化酶而失去传递氧的作用，引起组织缺氧窒息。

地面水一般不含氰化物，其主要污染源是电镀、焦化、造气、选矿、洗印、石油化工、有机玻璃制造、农药等工业废水。

测定水体中氰化物的方法有容量滴定法、分光光度法和离子选择电极法。测定之前，通常先将水样在酸性介质中进行蒸馏，把能形成氰化氢的氰化物（全部简单氰化物和部分络合氰化物）蒸出，使之与干扰组分分离。常用的蒸馏方法有以下两种：

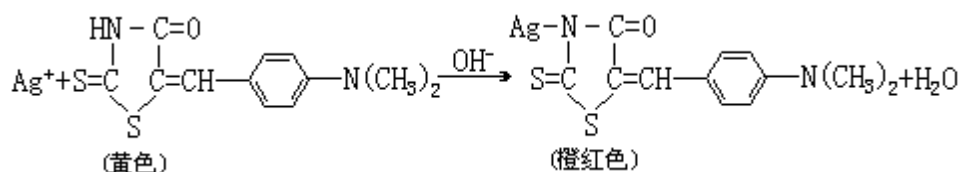
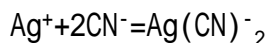
（1）向水样中加入酒石酸和硝酸锌，调节 pH 值为 4，加热蒸馏，则简单氰化物及部分络合氰化物（如  $\text{Zn}(\text{CN})_4^{2-}$ ）以氰化氢形式被蒸馏出来，用氢氧化钠溶液吸收。取此蒸馏液测得的氰化物为易释放的氰化物。

（2）向水样中加入磷酸和 EDTA，在 pH < 2 的条件下加热蒸馏，此时可将全部简单氰化物和除钴氰络合物外的绝大部分络合氰化物以氰化氢的形式

蒸馏出来，用氢氧化钠溶液吸收。取该蒸馏液测得的结果为总氰化物。

### (一) 容量滴定法

取一定量预蒸馏溶液，调节至 pH 为 11 以上，以试银灵作指示剂，用硝酸银标准溶液滴定，则氰离子与银离子生成银氰络合物  $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ ，稍过量的银离子与试银灵反应，使溶液由黄色变为橙红色，即为终点。反应式如下：



根据消耗硝酸银标准溶液体积，按下式计算水样中氰化物浓度

$$\text{氰化物} (\text{CN}^-, \text{mg/L}) = \frac{(V_A - V_B) \cdot c \times 52.04}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \times 1000$$

式中： $V_A$ ——滴定水样消耗硝酸银标准溶液量 (mL)；

$V_B$ ——空白消耗硝酸银标准溶液量 (mL)；

$c$ ——硝酸银标准溶液浓度 (mol/L)；

$V_1$ ——水样体积 (mL)；

$V_2$ ——馏出液总体积 (mL)；

$V_3$ ——测定时所取馏出液体积 (mL)；

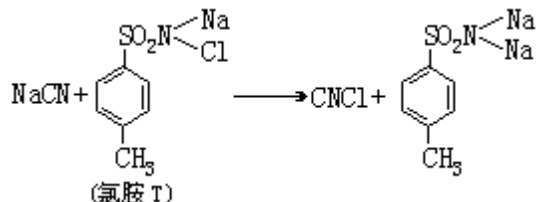
52.04——氰离子 ( $2\text{CN}^-$ ) 的摩尔质量 (g/mol)。

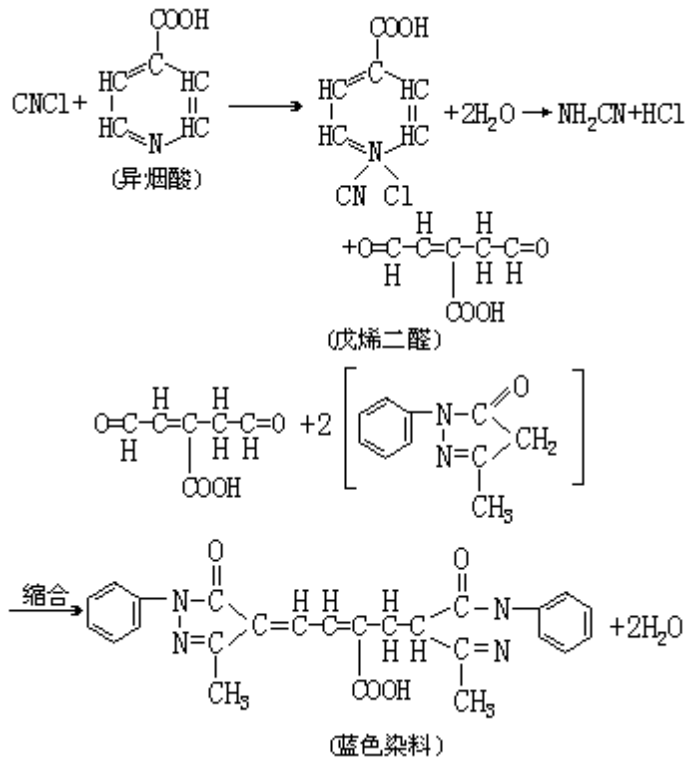
该方法适用于氰化物含量  $> 1\text{mg/L}$  的水样，测定上限为  $100\text{mg/L}$ 。

### (二) 分光光度法

#### 1. 异烟酸—吡唑啉酮分光光度法

取一定量预蒸馏溶液，调节 pH 至中性，加入氯胺 T 溶液，则氰离子被氯胺 T 氧化生成氯化氰 ( $\text{CNCl}$ )；再加入异烟酸-吡唑啉酮溶液，氯化氰与异烟酸作用，经水解生成戊烯二醛，与吡唑啉酮进行缩合反应，生成蓝色染料，在  $638\text{nm}$  波长下，进行吸光度测定，用标准曲线法定量。显色反应式如下：





水样中氰化物浓度按下式计算：

$$\text{氰化物 (CN}^-, \text{ mg/L)} = \frac{m_a - m_b}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2}$$

式中： $m_a$ —从标准曲线上查出的试样的氰化物含量 ( $\mu\text{g}$ )；

$m_b$ —从标准曲线上查出的空白试样的氰化物含量 ( $\mu\text{g}$ )；

$V$ —预蒸馏所取水样的体积 (mL)；

$V_1$ —水样预蒸馏馏出液的体积 (mL)；

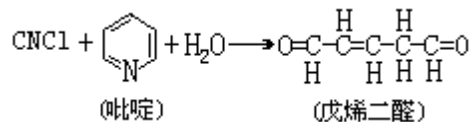
$V_2$ —显色测定所取馏出液的体积 (mL)。

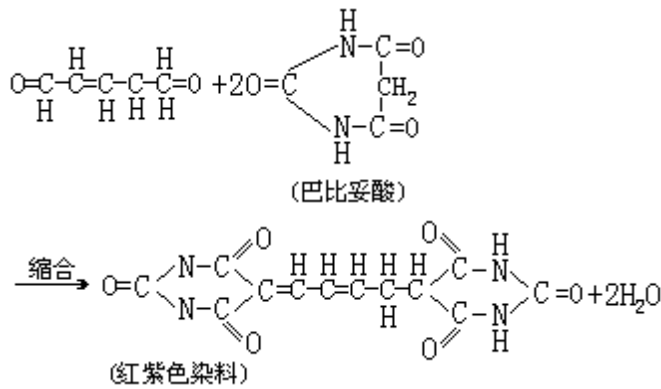
应当注意，当氰化物以 HCN 存在时，易挥发。因此，从加缓冲溶液后，每一步骤都要迅速操作，并随时盖严塞子。当预蒸馏所用氢氧化钠吸收液的浓度较高时，加缓冲溶液前应以酚酞为指示剂，滴加盐酸至红色褪去，并与标准试液氢氧化钠浓度一样。

本方法适用于饮用水、地面水、生活污水和工业废水；其最低检测浓度为 0.004mg/L；测定上限为 0.25mg/LCN<sup>-</sup>

## 2. 吡啶-巴比妥酸分光光度法

取一定量蒸馏馏出液，调节 pH 为中性，氰离子与氯胺 T 反应生成氯化氰，氯化氰与吡啶反应生成戊烯二醛，戊烯二醛再与巴比妥酸发生缩合反应，生成红紫色染料，于 580nm 波长处比色定量。反应式如下：





本方法最低检测浓度为 0.002mg/L；检测上限为 0.45mg/L。

### 五、氟化物

氟是人体必需的微量元素之一，缺氟易患龋齿病。饮用水中含氟的适宜浓度为 0.5—1.0mg/L (F<sup>-</sup>)。当长期饮用含氟量高于 1.5mg/L 的水时，则易患斑齿病。如水中含氟高于 4mg/L 时，则可导致氟骨病。

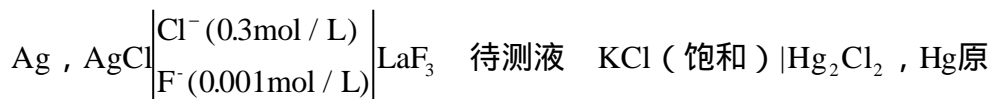
氟化物广泛存在于天然水中。有色冶金、钢铁和铝加工、玻璃、磷肥、电镀、陶瓷、农药等行业排放的废水和含氟矿物废水是氟化物的人为污染源。

测定水中氟化物的主要方法有：氟离子选择电极法、氟试剂分光光度法、茜素磺酸锆目视比色法、离子色谱法和硝酸钍滴定法。以前两种方法应用最为广泛。

对于污染严重的生活污水和工业废水，以及含氟硼酸盐的水均要进行预蒸馏。清洁的地面水、地下水可直接取样测定。

#### (一) 氟离子选择电极法

氟离子选择电极是一种以氟化镧 (LaF<sub>3</sub>) 单晶片为敏感膜的传感器。由于单晶结构对能进入晶格交换的离子有严格地限制，故有良好的选择性。这种电极的结构示于图 2—32。测量时，它与参比电极。被测溶液组成下列原电池：



电池的电动势 (E) 随溶液中氟离子的浓度的变化而改变，即

$$E = K - \frac{2.303RT}{F} \lg F^-$$

式中，K 与内外参比电极，内参比溶液中 F<sup>-</sup> 活度有关，当实验条件一定时为常数。

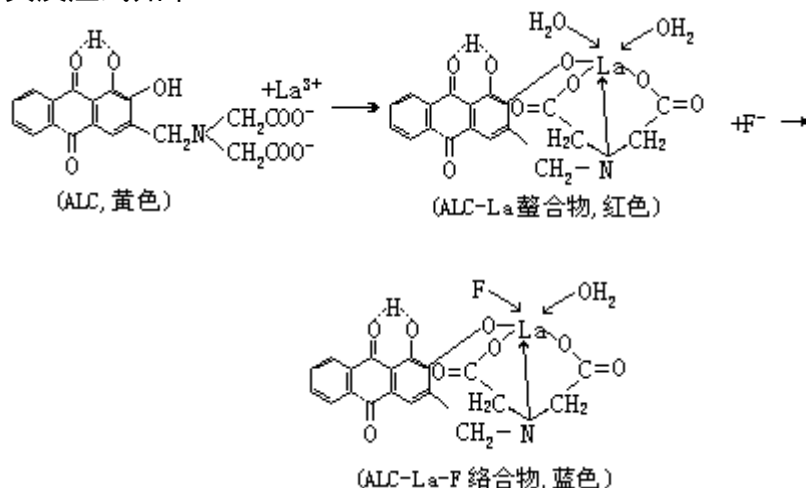
用晶体管毫伏计或电位计测量上述原电池的电动势，并与用氟离子标准溶液测得的电动势相比较，即可求知水样中氟化物的浓度。如果用专用离子计测量，经校准后，可以直接显示被测溶液中 F<sup>-</sup> 的浓度。对基体复杂的样品，宜采用标准加入法。

某些高价阳离子 (如 Al<sup>3+</sup>、Fe<sup>3+</sup>) 及氢离子能与氟离子络合而干扰测定；在碱性溶液中，氢氧根离子浓度大于氟离子浓度的 1/10 时也有干扰，常采用加入总离子强度调节剂 (TISAB) 的方法消除之。TISAB 是一种含有强电解质、络合剂、pH 缓冲剂的溶液，其作用是消除标准溶液与被测溶液的离子强度差异，使离子活度系数保持一致；络合干扰离子，使络合态的氟离子释放出来；缓冲 pH 变化，保持溶液有合适的 pH 范围 (5—8)。

氟离子选择电极法具有测定简便、快速、灵敏、选择性好、可测定浑浊、有色水样等优点。最低检出浓度为 0.05mg/L (以 F<sup>-</sup>计)；测定上限可达 1900mg/L (以 F<sup>-</sup>计)。

### (二) 氟试剂分光光度法

氟试剂即茜素络合剂 (ALC)，化学名称为 1,2-二羟基萘醌-3-甲胺-N,N-二乙酸。在 pH4.1 的乙酸盐缓冲介质中，它与氟离子和硝酸镧反应，生成蓝色的三元络合物，颜色深度与氟离子浓度成正比，于 620nm 波长处比色定量。其反应式如下：



根据反应原理，凡是对 La-ALC-F 三元体系的任何一个组分存在竞争反应的离子，均产生干扰。如 Pb<sup>2+</sup>、Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>、Co<sup>2+</sup>、Cd<sup>2+</sup>等能与 ALC 反应生成红色螯合物；Al<sup>3+</sup>、Be<sup>2+</sup>等与 F<sup>-</sup>生成稳定的络离子；大量 PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>能与 La<sup>3+</sup>反应等。当这些离子超过允许浓度时，水样应进行预蒸馏。

该方法最低检出浓度为 0.05mg/L (F<sup>-</sup>)；测定上限为 1.80mg/L。如果用含有有机胺的醇溶液萃取后测定，检测浓度可低至 5ppb。适用于地面水、地下水和工业废水中氟化物的测定。

### (三) 其他方法

茜素磺酸锆目视比色法基于：在酸性介质中，茜素磺酸钠与锆盐生成红色络合物，当有氟离子存在时，能夺取络合物中的锆离子，生成无色的氟化锆络离子 (ZrF<sub>6</sub>)<sup>2-</sup>，释放出黄色的茜素磺酸钠，根据溶液由红退至黄色的程度不同，与标准色列比较定量。

硝酸钍滴定法基于：在以氯乙酸为缓冲剂，pH 为 3.2 - 3.5 的酸性介质中，以茜素磺酸钠和亚甲蓝作指示剂，用硝酸钍标准溶液滴定氟，当溶液由翠绿色变为灰蓝色，即为终点。根据硝酸钍标准溶液的用量即可算出氟离子的浓度。本法适用于含氟量大于 50mg/L 的废水中氟化物的测定。

离子色谱法的测定原理见含氮化合物的测定。

## 六、含氮化合物

人们对水和废水中关注的几种形态的氮是氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、有机氮和总氮。前四者之间通过生物化学作用可以相互转化。测定各种形态的含氮化合物，有助于评价水体被污染和自净状况。

### (一) 氨氮

水中的氨氮是指以游离氨 (或称非离子氨，NH<sub>3</sub>) 和离子氨 (NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) 形式

存在的氮，两者的组成比决定于水的 pH 值。对地面水，常要求测定非离子氨。

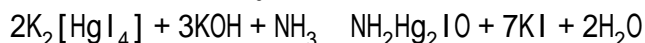
水中氨氮主要来源于生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物，焦化、合成氨等工业废水，以及农田排水等。氨氮含量较高时，对鱼类呈现毒害作用，对人体也有不同程度的危害。

测定水中氨氮的方法有纳氏试剂分光光度法、水杨酸-次氯酸盐分光光度法、电极法和容量法。

水样有色或浑浊及含其他干扰物质影响测定，需进行预处理。对较清洁的水，可采用絮凝沉淀法消除干扰；对污染严重的水或废水应采用蒸馏法。

### 1. 纳氏试剂分光光度法

在水样中加入碘化汞和碘化钾的强碱溶液（纳氏试剂），则与氨反应生成黄棕色胶态化合物，此颜色在较宽的波长范围内具有强烈吸收，通常使用 410—425nm 范围波长光比色定量。反应式如下：

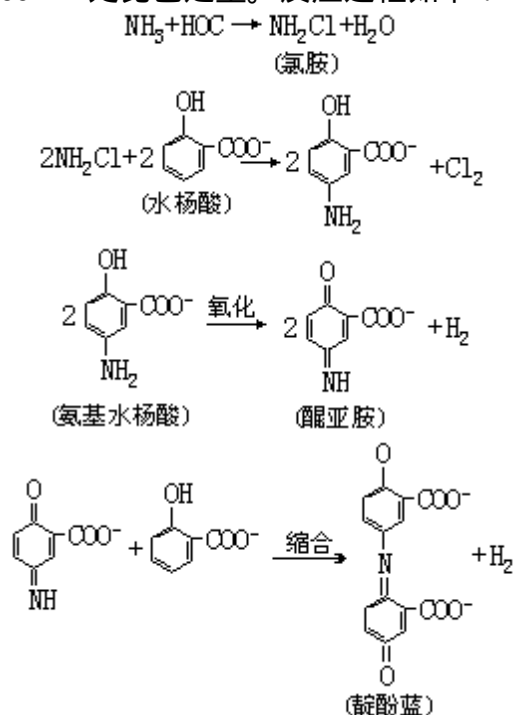


(黄棕色)

本法最低检出浓度为 0.025mg/L；测定上限为 2mg/L。采用目视比色法，最低检出浓度为 0.02mg/L。

### 2. 水杨酸-次氯酸盐分光光度法

在亚硝基铁氰化钠存在下，氨与水杨酸和次氯酸反应生成蓝色化合物，于其最大吸收波长 697nm 处比色定量。反应过程如下：



该法最低检出浓度为 0.01mg/L；测定上限为 1mg/L。

### 3. 电极法

氨气敏电极是一种复合电极。它以平板型 pH 玻璃电极为指示电极，银-氯化银电极为参比电极。将此电极对置于盛有 0.1mol/L 氯化铵内充液的塑料套管中，在管端 pH 电极敏感膜处紧贴一疏水半渗透薄膜（如聚四氟乙烯薄膜），使内充液与外部被测液隔开，并在 pH 电极敏感膜与半透膜间形成一层很薄的液膜。当将其插入 pH 值已调至 11 的水样时，则生成的氨将扩散通过半透膜（水和其他离子不能通过），使氯化铵电解质液膜层内  $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$

的反应向左移动，引起氢离子浓度的变化，由 pH 玻璃电极测定此变化。在恒定的离子强度下，测得的电动势与水样中氨浓度的对数呈线性关系。因此，用高阻抗输入的晶体管毫伏计或 pH 计测其电位值便可确定水样中氨氮的浓度。如果使用专用离子活度计，经用氨氮标准溶液校准后，可直接指示测定结果。

该方法不受水样色度和浊度的影响，水样不必进行预蒸馏；最低检出浓度为 0.03mg/L，测定上限可达 1400mg/L。

#### 4. 滴定法

当水样中的氨氮较高时，可用该方法。取一定量水样，调节 pH 在 6.0—7.4 范围，加入氯化镁使呈微碱性。加热蒸馏，释出的氨用硼酸溶液吸收。取全部吸收液，以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用酸标准溶液滴定。根据酸标准溶液消耗量，按下式计算水样中氨氮含量：

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{(V_1 - V_2) \times M \times 14 \times 1000}{V}$$

式中： $V_1$ ——滴定水样消耗酸溶液体积 (mL)；

$V_2$ ——空白试验消耗酸溶液体积 (mL)；

M——酸标准溶液浓度 (mol/L)；

V——水样体积 (mL)；

14——氨氮 (N) 摩尔质量 (g/mol)。

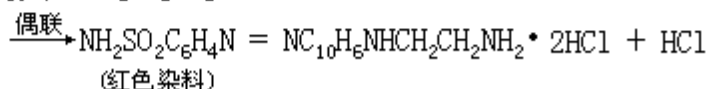
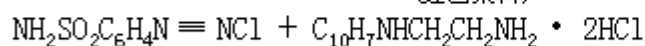
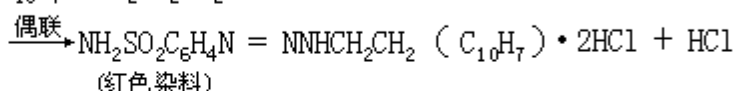
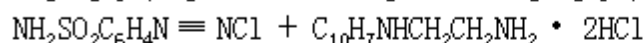
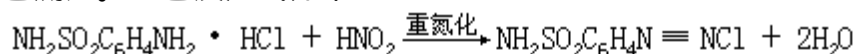
#### (二) 亚硝酸盐氮

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，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致癌性的亚硝胺类物质。亚硝酸盐很不稳定，一般天然水中含量不会超过 0.1mg/L。

测定水体中的亚硝酸盐氮常用 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法和离子色谱法等。

##### 1. N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法

在 pH 值为  $1.8 \pm 0.3$  的酸性介质中，亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺反应，生成重氮盐，再与 N-(1-萘基)-乙二胺偶联生成红色染料，于 540nm 处进行比色测定。显色反应式如下：



氯胺、氯、硫代硫酸盐、聚磷酸钠和高铁离子有明显干扰；水样有色或浑浊，可加氢氧化铝悬浮液并过滤消除之。

方法最低检出浓度为 0.003mg/L；测定上限为 0.20mg/L。

## 2. 离子色谱法

离子色谱法 (IC) 是利用离子交换原理, 连续对共存多种阴离子或阳离子进行分离、定性和定量的方法, 其分析系统由输液泵、进样阀、分离柱、抑制柱和电导检测装置等组成 (见图 2-33)。分析阳离子时, 分离柱为低容量的阳离子交换树脂, 用盐酸溶液作淋洗液。注入样品溶液后, 被测离子随淋洗液进入分离柱, 基于各种阳离子对低容量阳离子交换树脂的亲合力不同而彼此分开, 在不同时间内随盐酸淋洗液进入抑制柱, 在此盐酸被强碱性树脂中和, 变成低电导的去离子水, 使待测阴离子得以依次进入电导池被测定。分析阴离子时, 分离柱用低容量的阴离子交换树脂, 抑制柱用强酸性阳离子交换树脂, 淋洗液用氢氧化钠溶液或碳酸钠与碳酸氢钠的混合溶液。淋洗液载带试液在分离柱中将待测阴离子分离后, 进入抑制柱被中和或抑制变成低电导的去离子水或碳酸, 使待测阴离子得以依次进入电导池被测定。

用离子色谱法测定水样中  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  的色谱图示于图 2-34。在此, 分离柱选用  $R-N^+HCO_3^-$  型阴离子交换树脂, 抑制柱选用  $RSO_3H$  型阳离子交换树脂, 以  $0.0024\text{mol/L}$  碳酸钠与  $0.0031\text{mol/L}$  碳酸氢钠混合溶液为淋洗液。分离柱和抑制柱上的交换反应如下:

分离柱:  $R-N^+HCO_3^- + Na^+X^- \rightleftharpoons R-N^+X^- + NaHCO_3$  ( $X^- = F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ )

抑制柱:  $RSO_3^-H^+ + NaHCO_3 \rightleftharpoons RSO_3^-Na^+ + H_2CO_3$

$2RSO_3^-H^+ + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2RSO_3^-Na^+ + H_2CO_3$

$Na^+X^- + RSO_3^-H^+ \rightleftharpoons RSO_3^-Na^+ + HX$

由柱上的反应可见, 淋洗液 (背景溶液) 转变成低电导的碳酸, 而在抑制柱中待测离子以盐的形式转换为等当量的酸, 分别进入电导池中测定。根据测得的各离子的峰高或峰面积与混合标准溶液的相应峰高或峰面积比较, 即可得知水样中各种离子的浓度。

### (三) 硝酸盐氮

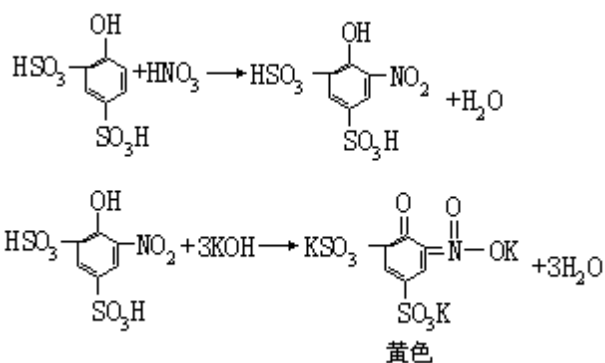
硝酸盐是在有氧环境中最稳定的含氮化合物, 也是含氮有机化合物经无机化作用最终阶段的分解产物。清洁的地面水硝酸盐氮 ( $NO_3^- - N$ ) 含量较低, 受污染水体和一些深层地下水中 ( $NO_3^- - N$ ) 含量较高。制革、酸洗废水, 某些生化处理设施的出水及农田排水中含大量硝酸盐。人体摄入硝酸盐后, 经肠道中微生物作用转变成亚硝酸盐而呈现毒性作用。

水中硝酸盐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、紫外分光光度法和离子选择电极法等。

#### 1. 酚二磺酸分光光度法

硝酸盐在无水存在情况下与酚二磺酸反应, 生成硝基二磺酸酚, 于碱性溶液中又生成黄色的硝基酚二磺酸三钾盐, 其反应式为:





于 410nm 处测其吸光度，并与标准溶液比色定量。也可以用 NaOH 或 NH<sub>4</sub>OH 碱液，但显色灵敏度不同，不能随意互用。

水样中共存氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时，产生干扰，应作适当的前处理。如加入硫酸银溶液，使氯化物生成沉淀，过滤除去之；滴加高锰酸钾溶液，使亚硝酸盐氧化为硝酸盐，最后从硝酸盐氮测定结果中减去亚硝酸盐氮量等。水样浑浊、有色时，可加入少量氢氧化铝悬浮液，吸附、过滤除去。

该方法测定浓度范围大，显色稳定，适用于测定饮用水、地下水和清洁地面水中的硝酸盐氮。最低检出浓度为 0.02mg/L；测定上限为 2.0mg/L。

#### 2. 镉柱还原法

在一定条件下，将水样通过镉还原柱（铜-镉、汞-镉或海棉状镉），使硝酸盐还原为亚硝酸盐，然后以 N-(1-萘基)-乙二胺分光光度法测定。由测得的总亚硝酸盐氮减去不经还原水样所含亚硝酸盐氮即为硝酸盐氮含量。

该方法适用于测定硝酸盐氮含量较低的饮用水、清洁地面水和地下水。测定范围为 0.01—0.4mg/L。但应注意，镉柱的还原效果受多因素影响，应经常校正。

#### 3. 戴氏合金法

在热碱性介质中，水样中的硝酸盐被戴氏合金（含 50%Cu、45%Al、5%Zn）还原为氨，经蒸馏，馏出液以硼酸溶液吸收后，用纳氏试剂分光光度法测定。含量较高时用酸碱滴定法测定。水样中含氨及铵盐、亚硝酸盐干扰测定。氨及铵盐可在加戴氏合金前，于碱性介质中先蒸出；亚硝酸盐可在酸性条件下加入氨基磺酸，使之反应除去。

该方法操作较繁琐，适用于测定硝酸盐氮大于 2mg/L 的水样。其最大优点是可以测定带深色的严重污染的水及含大量有机物或无机盐的废水中的硝酸盐氮。

#### 4. 紫外分光光度法

方法原理基于：硝酸根离子对 220nm 波长光有特征吸收，与其标准溶液对该波长光的吸收程度比较定量。因为溶解性有机物在 220nm 处也有吸收，故根据实践，一般引入一个经验校正值。该校正值为在 275nm 处（硝酸根离子在此没有吸收）测得吸光度的二倍。在 220nm 处的吸光度减去经验校正值即为净硝酸根离子的吸光度。这种经验校正值大小与有机物的性质和浓度有关，不宜分析对有机物吸光度需作准确校正的样品。

该方法适用于清洁地表水和未受明显污染的地下水中硝酸盐氮的测定，其最低检出浓度为 0.08mg/L；测定上限为 4mg/L。方法简便、快速，但对含有机物、表面活性剂、亚硝酸盐、六价铬、溴化物、碳酸氢盐和碳酸盐的水

样，需进行预处理。如用氢氧化铝絮凝共沉淀和大孔中性吸附树脂可除去浊度、高价铁、六价铬和大部分常见有机物。

#### (四) 凯氏氮

凯氏氮是指以基耶达 (Kjeldahl) 法测得的含氮量。它包括氨氮和在此条件下能转化为铵盐而被测定的有机氮化合物。此类有机氮化合物主要有蛋白质、氨基酸、肽、胨、核酸、尿素以及合成的氮为负三价形态的有机氮化合物，但不包括叠氮化合物，硝基化合物等。由于一般水中存在的有机氮化合物多为前者，故可用凯氏氮与氨氮的差值表示有机氮含量。

凯氏氮的测定要点是取适量水样于凯氏烧瓶中，加入浓硫酸和催化剂 ( $K_2SO_4$ )，加热消解，将有机氮转变成氨氮，然后在碱性介质中蒸馏出氨，用硼酸溶液吸收，以分光光度法或滴定法测定氨氮含量，即为水样中的凯氏氮。凯氏定氮装置见本章第四节图 2-11。

当要直接测定有机氮时，可将水样先进行预蒸馏除去氨氮，再以凯氏法测定。

#### (五) 总氮

水体总氮含量也是衡量水质的重要指标之一。其测定方法，一般采用分别测定有机氮和无机氮化合物 (氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮) 后进行加和的方法。也可以用过硫酸钾氧化-紫外分光光度法测定。该方法的原理是在水样中加入碱性过硫酸钾溶液，于过热水蒸气中将大部分有机氮化合物及氨氮、亚硝酸盐氧化成硝酸盐，用前面介绍的紫外分光光度法测定硝酸盐氮含量，即为总氮含量。

### 七、硫化物

地下水 (特别是温泉水) 及生活污水常含有硫化物，其中一部分是在厌氧条件下，由于微生物的作用，使硫酸盐还原或含硫有机物分解而产生的。焦化、造气、选矿、造纸、印染、制革等工业废水中亦含有硫化物。

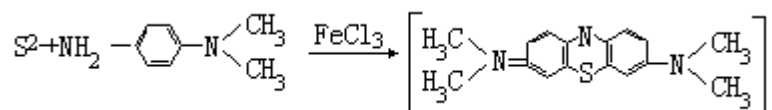
水中硫化物包括溶解性的  $H_2S$ 、 $HS^-$  和  $S^{2-}$ ，酸溶性的金属硫化物，以及不溶性的硫化物和有机硫化物。通常所测定的硫化物系指溶解性的及酸溶性的硫化物。硫化氢毒性很大，可危害细胞色素、氧化酶，造成细胞组织缺氧，甚至危及生命；它还腐蚀金属设备和管道，并可被微生物氧化成硫酸，加剧腐蚀性，因此，是水体污染的重要指标。

测定水中硫化物的方法有对氨基二甲基苯胺分光光度法、碘量法、电位滴定法、离子色谱法、极谱法、库仑滴定法、比浊法等，以前三种方法应用较广泛。

水样有色，含悬浮物、某些还原性物质 (如亚硫酸盐、硫代硫酸钠等) 及溶解的有机物均对碘量法或光度法测定有干扰，需进行预处理。常用的预处理方法有乙酸锌沉淀-过滤法、酸化-吹气法或过滤-酸化-吹气法，视水样具体状况选择。

#### (一) 对氨基二甲基苯胺分光光度法

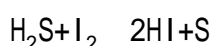
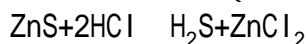
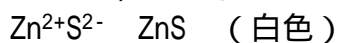
在含高铁离子的酸性溶液中，硫离子与对氨基二甲基苯胺反应，生成蓝色的亚甲蓝染料，颜色深度与水样中硫离子浓度成正比，于 665nm 波长处比色定量。反应式如下：



方法最低检出浓度为 0.02mg/L ( $S^{2-}$ ) ;测定上限为 0.8mg/L。

### (二) 碘量法

适用于测定硫化物含量大于 1mg/L 的水样。其原理基于水样中的硫化物与乙酸锌生成白色硫化锌沉淀，将其用酸溶解后，加入过量碘溶液，则碘与硫化物反应析出硫，用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘，根据硫代硫酸钠溶液消耗量，间接计算硫化物的含量。反应式如下：



$I_2 + 2Na_2S_2O_3 \rightarrow Na_2S_4O_6 + 2NaI$  测定结果按下式计算：

$$\text{硫化物}(S^{2-}, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 16.03 \times 1000}{V}$$

式中： $V_0$ ——空白试验硫代硫酸钠标准溶液用量 (mL)；

$V_1$ ——滴定水样消耗硫代硫酸钠标准溶液量 (mL)；

$V$ ——水样体积 (mL)；

$c$ ——硫代硫酸钠标准溶液浓度 (mol/L)；

16.03——硫离子 ( $1/2S^{2-}$ ) 摩尔质量 (g/mol)。

### (三) 电位滴定法

以疏离子选择电极作指示电极，双盐桥饱和甘汞电极作参比电极，与被测水样组成原电池。用硝酸铅标准溶液滴定硫离子，生成硫化铅沉淀 ( $Pb^{2+} + S^{2-} = PbS$ )。用晶体管毫伏计或酸度计测量原电池电动势的变化，根据滴定终点电位突跃，求出硝酸铅标准溶液用量(用一阶微分或二阶微分法)，即可计算出水样中疏离子的含量。

该方法不受色度、浊度的影响。但硫离子易被氧化，常加入抗氧缓冲溶液 (SAOB) 予以保护。SAOB 溶液中含有水杨酸和抗坏血酸。水杨酸能与  $Fe^{3+}$ 、 $Fe^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Zn^{2+}$ 、 $Cr^{3+}$  等多种金属离子生成稳定的络合物；抗坏血酸能还原  $Ag^+$ 、 $Hg^{2+}$  等，消除它们的干扰。该方法适宜测定硫离子浓度范围为  $10^{-1} - 10^{-3} \text{mol/L}$ ；最低检出浓度为 0.2mg/L。

## 八、其他非金属无机物

根据水体类型和对水质要求不同，还可能要求测定其他非金属无机物，如氯化物、碘化物、硫酸盐、二氧化硅、含磷化合物、余氯、硼等。关于它们的监测分析方法，可参阅有关水质分析参考书。

## 第八节 有机化合物的测定

水体中的污染物质除无机化合物外，还含有大量的有机物质，它们是以毒性和使水体溶解氧减少的形式对生态系统产生影响。已经查明，绝大多数致癌物质是有毒的有机物质，所以有机物污染指标是水质十分重要的指标。

水中所含有机物种类繁多，难以一一分别测定各种组分的定量数值，目前多测定与水中有机物相当的需氧量来间接表征有机物的含量（如 COD、BOD 等），或者某一类有机污染物（如酚类、油类、苯系物、有机磷农药等）。但是，上述指标并不能确切反映许多痕量危害性大的有机物污染状况和危害，因此，随着环境科学研究和分析测试技术的发展，必将大大加强对有毒有机物污染的监测和防治。

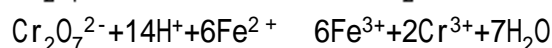
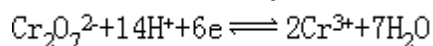
### 一、化学需氧量（COD）

化学需氧量是指水样在一定条件下，氧化 1 升水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量，以氧的 mg/L 表示。水中还原性物质包括有机物和亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等无机物。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度。基于水体被有机物污染是很普遍的现象，该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一。

对废水化学需氧量的测定，我国规定用重铬酸钾法，也可以用与其测定结果一致的库仑滴定法。

#### （一）重铬酸钾法（ $COD_{Cr}$ ）

在强酸性溶液中，用重铬酸钾氧化水样中的还原性物质，过量的重铬酸钾以试铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，根据其用量计算水样中还原性物质消耗氧的量。反应式如下：



测定过程见图 2 - 35。

水样 20mL（原样或经稀释）于锥形瓶中

HgSO<sub>4</sub> 0.4g（消除 Cl<sup>-</sup> 干扰）

混匀

0.25mol/L（1/6K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>）100mL

沸石数粒

混匀，接上回流装置

自冷凝管上口加入 Ag<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 溶液 30mL（催化剂）

混匀

回流加热 2h

冷却

自冷凝管上口加入 80mL 水于反应液中

取下锥形瓶

加试铁灵指示剂 3 滴

用 0.1mol/L（NH<sub>4</sub>）<sub>2</sub>Fe（SO<sub>4</sub>）<sub>2</sub> 标液滴定，终点由蓝绿色变成红棕色。

图 2 - 35 COD<sub>cr</sub> 测定过程

重铬酸钾氧化性很强，可将大部分有机物氧化，但吡啶不被氧化，芳香族有机物不易被氧化；挥发性直链脂肪组化合物、苯等存在于蒸气相，不能与氧化剂液体接触，氧化不明显。氯离子能被重铬酸钾氧化，并与硫酸银作用生成沉淀，可加入适量硫酸汞络合之。

测定结果按下式计算：

$$\text{COD}_{\text{cr}} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 8 \times 1000}{V}$$

式中： $V_0$ ——滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积 (mL)；

$V_1$ ——滴定水样消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积 (mL)；

$V$ ——水样体积 (mL)；

$c$ ——硫酸亚铁铵标准溶液浓度 (mol/L)；

8——氧 (1/20) 的摩尔质量 (g/mol)。

用 0.25mol/L 的重铬酸钾溶液可测定大于 50mg/L 的 COD 值；用 0.025mol/L 重铬酸钾溶液可测定 5—50mg/L 的 COD 值，但准确度较差。

### (二) 恒电流库仑滴定法

恒电流库仑滴定法是一种建立在电解基础上的分析方法。其原理为在试液中加入适当物质，以一定强度的恒定电流进行电解，使之在工作电极（阳极或阴极）上电解产生一种试剂（称滴定剂），该试剂与被测物质进行定量反应，反应终点可通过电化学等方法指示。依据电解消耗的电量和法拉第电解定律可计算被测物质的含量。法拉第电解定律的数学表达式为：

$$W = \frac{I \cdot t \cdot M}{96500 \cdot n}$$

式中： $W$ ——电极反应物的质量 (g)；

$I$ ——电解电流 (A)；

$t$ ——电解时间 (s)；

96500——法拉第常数 (C)；

$M$ ——电极反应物的摩尔质量 (g)；

$n$ ——每克分子反应物的电子转移数。

库仑式 COD 测定仪的工作原理示于图 2 - 36。由库仑滴定池、电路系统和电磁搅拌器等组成。库仑池由工作电极对、指示电极对及电解液组成，其中，工作电极对为双铂片工作阴极和铂丝辅助阳极（置于充 3mol/LH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>，底部具有液络部的玻璃管内），用于电解产生滴定剂；指示电极对为铂片指示电极（正极）和钨棒参比电极（负极，置于充饱和硫酸钾溶液，底部具有液络部的玻璃管中），以其电位的变化指示库仑滴定终点。电解液为 10.2mol/L 硫酸、重铬酸钾和硫酸铁混合液。电路系统由终点微分电路、电解电流变换电路、频率变换积分电路、数字显示逻辑运算电路等组成，用于控制库仑滴定终点，变换和显示电解电流，将电解电流进行频率转换、积分，并根据电解定律进行逻辑运算，直接显示水样的 COD 值。

使用库仑式 COD 测定仪测定水样 COD 值的要点是：在空白溶液（蒸馏水加硫酸）和样品溶液（水样加硫酸）中加入同量的重铬酸钾溶液，分别进行回流消解 15 分钟，冷却后各加入等量的硫酸铁溶液，于搅拌状态下进行库仑

电解滴定，即  $\text{Fe}^{3+}$  在工作阴极上还原为  $\text{Fe}^{2+}$  ( 滴定剂 ) 去滴定 ( 还原 )  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 。库仑滴定空白溶液中  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  得到的结果为加入重铬酸钾的总氧化量 ( 以  $\text{O}_2$  计 )；库仑滴定样品溶液中  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  得到的结果为剩余重铬酸钾的氧化量 ( 以  $\text{O}_2$  计 )。设前者需电解时间为  $t_0$ ，后者需  $t$ ，则据法拉第电解定律可得：

$$W = \frac{I(t_0 - t)}{96500} \cdot \frac{M}{n}$$

式中：W——被测物质的重量，即水样消耗的重铬酸钾相当于氧的克数；

I——电解电流；

M——氧的分子量 ( 32 )；

n——氧的得失电子数 ( 4 )；

96500——法拉第常数。

设水样COD值为  $c_x$  ( mg/L )；水样体积为  $V$  ( mL )，则  $W = \frac{V}{1000} \cdot c_x$ ，

代入上式，经整理后得：

$$c_x = \frac{I(t_0 - t)}{96500} \times \frac{8000}{V}$$

本方法简便、快速、试剂用量少，不需标定滴定溶液，尤其适合于工业废水的控制分析。当用 3mL 0.05mol/L 重铬酸钾溶液进行标定值测定时，最低检出浓度为 3mg/L；测定上限为 100mg/L。但是，只有严格控制消解条件一致和注意经常清洗电极，防止沾污，才能获得较好的重现性。

## 二、高锰酸盐指数

以高锰酸钾溶液为氧化剂测得的化学耗氧量，以前称为锰法化学耗氧量。我国新的环境水质标准中，已将该值改称高锰酸盐指数，而仅将酸性重铬酸钾法测得的值称为化学需氧量。国际标准化组织 ( ISO ) 建议高锰酸钾法仅限于测定地表水、饮用水和生活污水。

按测定溶液的介质不同，分为酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法。因为在碱性条件下高锰酸钾的氧化能力比酸性条件下稍弱，此时不能氧化水中的氯离子，故常用于测定含氯离子浓度较高的水样。

酸性高锰酸钾法适用于氯离子含量不超过 300mg/L 的水样。当高锰酸盐指数超过 5mg/L 时，应少取水样并经稀释后再测定。其测定过程如图 2 - 37 所示。

测定结果按下式计算：

### 1. 水样不经稀释

$$\text{高锰酸盐指数 ( } \text{O}_2 \text{ , mg/L )} = \frac{[(10 + V_1)K - 10] \cdot M \times 8 \times 1000}{100}$$

式中： $V_1$ ——滴定水样消耗高锰酸钾标液量 ( mL )；

K——校正系数 ( 每毫升高锰酸钾标液相当于草酸钠标液的毫升数 )；

M——草酸钠标液 (  $1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$  ) 浓度 ( mol/L )；

8——氧 (  $1/2\text{O}$  ) 的摩尔质量 ( g/mol )；

100——取水样体积 ( mL )。

### 2. 水样经稀释

$$\text{高锰酸盐指数}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{\{[(10 + V_1) \cdot K - 10] - [(10 + V_0)K - 10]f\} \cdot M \times 8 \times 1000}{V_2}$$

式中： $V_0$ ——空白试验中高锰酸钾标液消耗量（mL）；

$V_2$ ——分取水样体积（mL）；

$f$ ——稀释水样中含稀释水的比值（如 10.0mL 水样稀释至 100mL，则  $f=0.90$ ）；

其他项同水样不经稀释计算式。

化学需氧量（ $\text{COD}_{\text{Cr}}$ ）和高锰酸盐指数是采用不同的氧化剂在各自的氧化条件下测定的，难以找出明显的相关关系。一般来说，重铬酸钾法的氧化率可达 90%，而高锰酸钾法的氧化率为 50% 左右，两者均未达完全氧化，因而都只是一个相对参考数据。

### 三、生化需氧量（BOD）

生化需氧量是指在有溶解氧的条件下，好氧微生物在分解水中有机物的生物化学氧化过程中所消耗的溶解氧量。同时亦包括如硫化物、亚铁等还原性无机物质氧化所消耗的氧量，但这部分通常占很小比例。

有机物在微生物作用下好氧分解大体上分两个阶段。第一阶段称为含碳物质氧化阶段，主要是含碳有机物氧化为二氧化碳和水；第二阶段称为硝化阶段，主要是含氮有机化合物在硝化菌的作用下分解为亚硝酸盐和硝酸盐。然而这两个阶段并非截然分开，而是各有主次。对生活污水及性质与其接近的工业废水，硝化阶段大约在 5—7 日，甚至 10 日以后才显著进行，故目前国内外广泛采用的 20 五天培养法（ $\text{BOD}_5$  法）测定 BOD 值一般不包括硝化阶段。

BOD 是反映水体被有机物污染程度的综合指标，也是研究废水的可生化降解性和生化处理效果，以及生化处理废水工艺设计和动力学研究中的重要参数。

#### （一）五天培养法（20℃）

也称标准稀释法。其测定原理是水样经稀释后，在  $20 \pm 1$ ℃ 条件下培养 5 天，求出培养前后水样中溶解氧含量，二者的差值为  $\text{BOD}_5$ 。如果水样五日生化需氧量未超过 7mg/L，则不必进行稀释，可直接测定。很多较清洁的河水就属于这一类水。

对于不含或少含微生物的工业废水，如酸性废水、碱性废水、高温废水或经过氯化处理的废水，在测定  $\text{BOD}_5$  时应进行接种，以引入能降解废水中有机物的微生物。当废水中存在着难被一般生活污水中的微生物以正常速度降解的有机物或有剧毒物质时，应将驯化后的微生物引入水样中进行接种。

##### 1. 稀释水

对于污染的地面水和大多数工业废水，因含较多的有机物，需要稀释后再培养测定，以保证在培养过程中有充足的溶解氧。其稀释程度应使培养中所消耗的溶解氧大于 2mg/L，而剩余溶解氧在 1mg/L 以上。

稀释水一般用蒸馏水配制，先通入经活性炭吸附及水洗处理的空气，曝气 2—8h，使水中溶解氧接近饱和，然后再在 20℃ 下放置数小时。临用前加入少量氯化钙、氯化铁、硫酸镁等营养盐溶液及磷酸盐缓冲溶液，混匀备用。

稀释水的 pH 值应为 7.2，BOD<sub>5</sub> 应小于 0.2mg/L。

如水样中无微生物，则应于稀释水中接种微生物，即在每升稀释水中加入生活污水上层清液 1—10mL，或表层土壤浸出液 20—30mL，或河水、湖水 10—100mL。这种水称为接种稀释水。

为检查稀释水和接种液的质量，以及化验人员的操作水平，将每升含葡萄糖和谷氨酸各 150mg 的标准溶液以 1 : 50 稀释比稀释后，与水样同步测定 BOD<sub>5</sub>，测得值应在 180—230mg/L 之间，否则，应检查原因，予以纠正。

## 2. 水样稀释倍数

水样稀释倍数应根据实践经验进行估算。表 2 - 13 列出地面水稀释倍数估算方法。

工业废水的稀释倍数由 COD<sub>Cr</sub> 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.25 获得。通常同时作三个稀释比的水样。

表 2 - 13 由高锰酸盐指数估算稀释倍数乘以的系数

高锰酸盐指数 (mg/L)	系 数
<5	—
5—10	0.2、0.3
10—20	0.4、0.6
> 20	0.5、0.7、1.0

## 3. 测定结果计算

对不经稀释直接培养的水样：

$$BOD_5 (\text{mg/L}) = c_1 - c_2$$

式中：c<sub>1</sub>——水样在培养前溶解氧的浓度 (mg/L)；

c<sub>2</sub>——水样经 5 天培养后，剩余溶解氧浓度 (mg/L)。

对稀释后培养的水样：

$$BOD_5 (\text{mg/L}) = \frac{(c_1 - c_2) - (B_1 - B_2) \cdot f_1}{f_2}$$

式中：B<sub>1</sub>——稀释水 (或接种稀释水) 在培养前的溶解氧的浓度 (mg/L)；

B<sub>2</sub>——稀释水 (或接种稀释水) 在培养后的溶解氧的浓度 (mg/L)；

f<sub>1</sub>——稀释水 (或接种稀释水) 在培养液中所占比例；

f<sub>2</sub>——水样在培养液中所占比例。

水样含有铜、铅、锌、镉、铬、砷、氰等有毒物质时，对微生物活性有抑制，可使用经驯化微生物接种的稀释水，或提高稀释倍数，以减小毒物的影响。如含少量氯，一般放置 1—2h 可自行消失；对游离氯短时间不能消散的水样，可加入亚硫酸钠除去之，加入量由实验确定。

本方法适用于测定 BOD<sub>5</sub> 大于或等于 2mg/L，最大不超过 6000mg/L 的水样；大于 6000mg/L，会因稀释带来更大误差。

### (二) 其他方法

#### 1. 检压库仑式 BOD 测定仪

检压库仑式 BOD 测定仪的原理示于图 2 - 38。装在培养瓶中的水样用电



磁搅拌器进行搅拌。当水样中的溶解氧因微生物降解有机物被消耗时，则培养瓶内空间中的氧溶解进入水样，生成的二氧化碳从水中逸出被置于瓶内的吸附剂吸收，使瓶内的氧分压和总气压下降。用电极式压力计检出下降量，并转换成电信号，经放大送入继电器电路接通恒流电源及同步电机，电解瓶内（装有中性硫酸铜溶液和电解电极）便自动电解产生氧气供给培养瓶，待瓶内气压回升至原压力时，继电器断开，电解电极和同步电机停止工作。此过程反复进行使培养瓶内空间始终保持恒压状态。根据法拉第定律，由恒电流电解所消耗的电量便可计算耗氧量。仪器能自动显示测定结果，记录生化需氧量曲线。

## 2. 测压法

在密闭培养瓶中，水样中溶解氧由于微生物降解有机物而被消耗，产生与耗氧量相当的  $\text{CO}_2$  被吸收后，使密闭系统的压力降低，用压力计测出此压力降，即可求出水样的 BOD 值。在实际测定中，先以标准葡萄糖-谷氨酸溶液的 BOD 值和相应的压差作关系曲线，然后以此曲线校准仪器刻度，便可直接读出水样的 BOD 值。

## 3. 微生物电极法

微生物电极是一种将微生物技术与电化学检测技术相结合的传感器，其结构如图 2 - 39 所示。主要由溶解氧电极和紧贴其透气膜表面的固定化微生物膜组成。响应 BOD 物质的原理是当将其插入恒温、溶解氧浓度一定、不含 BOD 物质的底液时，由于微生物的呼吸活性一定，底液中的溶解氧分子通过微生物膜扩散进入氧电极的速率一定，微生物电极输出一稳态电流；如果将 BOD 物质加入底液中，则该物质的分子与氧分子一起扩散进入微生物膜，因为膜中的微生物对 BOD 物质发生同化作用而耗氧，导致进入氧电极的氧分子减少，即扩散进入的速率降低，使电极输出电流减少，并在几分钟内降至新的稳态值。在适宜的 BOD 物质浓度范围内，电极输出电流降低值与 BOD 物质浓度之间呈线性关系，而 BOD 物质浓度又和 BOD 值之间有定量关系。

微生物膜电极 BOD 测定仪的工作原理示于图 2 - 40。该测定仪由测量池（装有微生物膜电极、鼓气管及被测水样）、恒温水浴、恒电压源、控温器、鼓气泵及信号转换和测量系统组成。恒电压源输出 0.72V 电压，加于 Ag-AgCl 电极（正极）和黄金电极（负极）上。黄金电极因被测溶液 BOD 物质浓度不同产生的极化电流变化送至阻抗转换和微电流放大电路 2 - 40 微生物膜电极 BOD 测定仪工作原理路，经放大的微电流再送至 A—D 转换电路，或 A—V 转换电路，转换后的信号进行数字显示或记录仪记录。仪器经用标准 BOD 物质溶液校准后，可直接显示被测溶液的 BOD 值，并在 20min 内完成一个水样的测定。该仪器适用于多种易降解废水的 BOD 监测。

除上述测定方法外，还有活性污泥法、相关估算法等。

## 四、总有机碳（TOC）

总有机碳是以碳的含量表示水体中有机物质总量的综合指标。由于 TOC 的测定采用燃烧法，因此能将有机物全部氧化，它比  $\text{BOD}_5$  或 COD 更能反映有机物的总量。

目前广泛应用的测定 TOC 的方法是燃烧氧化-非色散红外吸收法。其测定原理是：将一定量水样注入高温炉内的石英管，在 900—950 温度下，以铂和三氧化钨或三氧化二铬为催化剂，使有机物燃烧裂解转化为二氧化碳，然后用红外线气体分析仪测定 CO<sub>2</sub> 含量，从而确定水样中碳的含量。因为在高温下，水样中的碳酸盐也分解产生二氧化碳，故上面测得的为水样中的总碳（TC）。为获得有机碳含量，可采用两种方法：一是将水样预先酸化，通入氮气曝气，驱除各种碳酸盐分解生成的二氧化碳后再注入仪器测定。另一种方法是使用高温炉和低温炉皆有的 TOC 测定仪。将同一等量水样分别注入高温炉（900）和低温炉（150），则水样中的有机碳和无机碳均转化为 CO<sub>2</sub>，而低温炉的石英管中装有磷酸浸渍的玻璃棉，能使无机碳酸盐在 150 分解为 CO<sub>2</sub>，有机物却不能被分解氧化。将高、低温炉中生成的 CO<sub>2</sub> 依次导入非色散红外气体分析仪，分别测得总碳（TC）和无机碳（IC），二者之差即为总有机碳（TOC）。测定流程见图 2 - 41。该方法最低检出浓度为 0.5mg/L。

### 五、总需氧量（TOD）

总需氧量是指水中能被氧化的物质，主要是有机物质在燃烧中变成稳定的氧化物时所需要的氧量，结果以 O<sub>2</sub> 的 mg/L 表示。

用 TOD 测定仪测定 TOD 的原理是将一定量水样注入装有铂催化剂的石英燃烧管，通入含已知氧浓度的载气（氮气）作为原料气，则水样中的还原性物质在 900 下被瞬间燃烧氧化。测定燃烧前后原料气中氧浓度的减少量，便可求得水样的总需氧量值。

TOD 值能反映几乎全部有机物质经燃烧后变成 CO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO、SO<sub>2</sub>...所需要的氧量。它比 BOD、COD 和高锰酸盐指数更接近于理论需氧量值。但它们之间也没有固定的相关关系。有的研究者指出，BOD<sub>5</sub>/TOD=0.1—0.6；COD/TOD=0.5-0.9，具体比值取决于废水的性质。

TOD 和 TOC 的比例关系可粗略判断有机物的种类。对于含碳化合物，因为一个碳原子消耗氧原子 2.67，即 O<sub>3</sub>/C=2.67，因此从理论上说，TOD=2.67TOC。若某水样的 TOD/TOC 为 2.67 左右，可认为主要是含碳有机物；若 TOD/TOC > 4.0，则应考虑水中有较大量含 S、P 的有机物存在；若 TOD/TOC < 2.6，就应考虑水样中硝酸盐和亚硝酸盐可能含量较大，它们在高温和催化条件下分解放出氧，使 TOD 测定呈现负误差。

### 六、挥发酚类

根据酚类能否与水蒸气一起蒸出，分为挥发酚与不挥发酚。通常认为沸点在 230 以下的为挥发酚（属一元酚），而沸点在 230 以上的为不挥发酚。

酚属高毒物质，人体摄入一定量会出现急性中毒症状；长期饮用被酚污染的水，可引起头昏、骚痒、贫血及神经系统障碍。当水中含酚大于 5mg/L 时，就会使鱼中毒死亡。

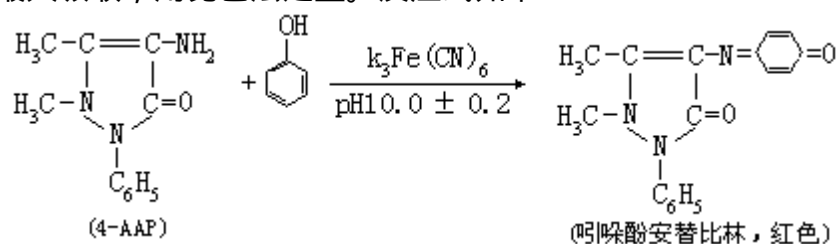
酚的主要污染源是炼油、焦化、煤气发生站，木材防腐及某些化工（如酚醛树脂）等工业废水。

酚的主要分析方法有容量法、分光光度法、色谱法等。目前各国普遍采用的是 4-氨基安替吡林分光光度法；高浓度含酚废水可采用溴化容量法。无论溴化容量法还是分光光度法，当水样中存在氧化剂、还原剂、油类及某些

金属离子时，均应设法消除并进行预蒸馏。如对游离氯加入硫酸亚铁还原；对硫化物加入硫酸铜使之沉淀，或者在酸性条件下使其以硫化氢形式逸出；对油类用有机溶剂萃取除去等。蒸馏的作用有二，一是分离出挥发酚，二是消除颜色、浑浊和金属离子等的干扰。

#### (一) 4-氨基安替比林分光光度法

酚类化合物于 pH10.0 ± 0.2 的介质中，在铁氰化钾的存在下，与 4-氨基安替比林 (4-AAP) 反应，生成橙红色的吡啶酚安替比林染料，在 510nm 波长处有最大吸收，用比色法定量。反应式如下：

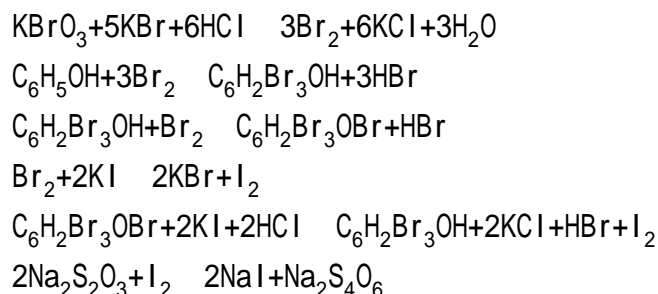


显色反应受酚环上取代基的种类、位置、数目等影响，如对位被烷基、芳香基、酯、硝基、苯酰、亚硝基或醛基取代，而邻位未被取代的酚类，与 4-氨基安替比林不产生显色反应。这是因为上述基团阻止酚类氧化成醌型结构所致，但对位被卤素、磺酸、羟基或甲氧基所取代的酚类与 4-氨基安替比林发生显色反应。邻位硝基酚和间位硝基酚与 4-氨基安替比林发生的反应又不相同，前者反应无色，后者反应有点颜色。所以本法测定的酚类不是总酚，而仅仅是与 4-氨基安替比林显色的酚，并以苯酚为标准，结果以苯酚计算含量。

用 20mm 比色皿测定，方法最低检出浓度为 0.1mg/L。如果显色后用三氯甲烷萃取，于 460nm 波长处测定，其最低检出浓度可达 0.002mg/L；测定上限为 0.12mg/L。此外，在直接光度法中，有色络合物不够稳定，应立即测定；氯仿萃取法有色络合物可稳定 3 小时。

#### (二) 溴化滴定法

在含过量溴（由溴酸钾和溴化钾产生）的溶液中，酚与溴反应生成三溴酚，并进一步生成溴代三溴酚。剩余的溴与碘化钾作用释放出游离碘。与此同时，溴代三溴酚也与碘化钾反应置换出游离碘。用硫代硫酸钠标准溶液滴定释出的游离碘，并根据其消耗量，计算出以苯酚计的挥发酚含量。反应式如下：



结果按下式计算：

$$\text{挥发酚 (以苯酚计, mg/L)} = \frac{(V_1 - V_2)c \times 15.68 \times 1000}{V}$$

式中：V<sub>1</sub>——空白（以蒸馏水代替水样，加同体积溴酸钾-溴化钾溶液）试验滴定时硫代硫酸钠标液用量（mL）；

$V_2$ ——水样滴定时硫代硫酸钠标液用量 (mL) ;

$c$ ——硫代硫酸钠标液的浓度 (mol/L) ;

$V$ ——水样体积 (mL) ;

15.68——苯酚 ( $1/6C_6H_5OH$ ) 摩尔质量 (g/mol) 。

## 七、矿物油

水中的矿物油来自工业废水和生活污水。工业废水中石油类 (各种烃类的混合物) 污染物主要来自原油开采、加工及各种炼制油的使用部门。矿物油漂浮在水体表面, 影响空气与水体界面间的氧交换; 分散于水中的油可被微生物氧化分解, 消耗水中的溶解氧, 使水质恶化。矿物油中还含有毒性大的芳烃类。

测定矿物油的方法有重量法、非色散红外法、紫外分光光度法、荧光法、比浊法等。

### (一) 重量法

重量法是常用的方法, 它不受油品种的限制, 但操作繁琐, 灵敏度低, 只适用于测定 10mg/L 以上的含油水样。

方法测定原理是以硫酸酸化水样, 用石油醚萃取矿物油, 然后蒸发除去石油醚, 称量残渣重, 计算矿物油含量。

该法是指水中可被石油醚萃取的物质总量, 可能含有较重的石油成分不能被萃取。蒸发除去溶剂时, 也会造成轻质油的损失。

### (二) 非色散红外法

本法系利用石油类物质的甲基 ( $-CH_3$ )、亚甲基 ( $-CH_2-$ ) 在近红外区 ( $3.4\mu m$ ) 有特征吸收, 作为测定水样中油含量的基础。标准油可采用受污染地点水中石油醚萃取物。根据我国原油组分特点, 也可采用混合石油烃作为标准油, 其组成为: 十六烷 异辛烷 苯=65 25 10 (V/V)。

测定时, 先用硫酸将水样酸化, 加氯化钠破乳化, 再用三氯三氟乙烷萃取, 萃取液经无水硫酸钠层过滤、定容, 注入红外分析仪测其含量。

所有含甲基、亚甲基的有机物质都将产生干扰。如水样中有动、植物性油脂以及脂肪酸物质应预先将其分离。此外, 石油中有些较重的组分不溶于三氯三氟乙烷, 致使测定结果偏低。

### (三) 紫外分光光度法

石油及其产品在紫外光区有特征吸收。带有苯环的芳香族化合物的主要吸收波长为 250—260nm; 带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215—230nm。一般原油的两个吸收峰波长为 225nm 和 254nm; 轻质油及炼油厂的油品可选 225nm。

水样用硫酸酸化, 加氯化钠破乳化, 然后用石油醚萃取, 脱水, 定容后测定。标准油用受污染地点水样石油醚萃取物。

不同油品特征吸收峰不同, 如难以确定测定波长时, 可用标准油样在波长 215—300nm 之间的吸收光谱, 采用其最大吸收峰的位置。一般在 220—225nm 之间。

## 八、其他有机污染物质

根据水体污染的不同情况, 常常还需要测定阴离子洗涤剂、有机磷农药、有机氯农药、苯系物、氯苯类化合物、苯并 (a) 芘、多环芳烃、甲醛、三氯乙醛、苯胺类、硝基苯类等。这些物质除阴离子洗涤剂外, 其他均为主要环

境优先污染物，其监测方法多用气相色谱法和分光光度法。对于大分子量的多环芳烃、苯并(a)芘等要用液相色谱法或荧光分光光度法。其详细内容参阅本教材后附的有关水质分析方面的文献。

## 第九节 水质污染生物监测

水环境中存在着大量的水生生物群落，各类水生生物之间及水生生物与其赖以生存的水环境之间存在着互相依存又互相制约的密切关系。当水体受到污染而使水环境条件改变时，各种不同的水生生物由于对环境的要求和适应能力不同而产生不同的反应，据此了解污染对水生生物的直接危害，判断水体污染的类型和程度。

利用水生生物来监测研究水体污染状况的方法较多，如生物群落法、生产力测定法、残毒测定法、急性毒性试验、细菌学检验等。

我国水环境生物监测技术规范中，对采样断面布设原则和方法、监测方法都作了规定。其中对河流、湖泊、水库等淡水环境的生物监测项目、频率等要求列于表 2-14。

水生生物监测断面和采样点的布设，也应在对监测区域的自然环境和社会环境进行调查研究的基础上，遵循断面要有代表性，尽可能与化学监测断面相一致，并考虑水环境的整体性、监测工作的连续性和经济性等原则。对于河流，应根据其流经区域的长度，至少设上（对照）、中（污染）、下游（观察）三个断面；采样点数视水面宽、水深、生物分布特点等确定。对于湖泊、水库，一般应在入湖（库）区、中心区、出口区、最深水区、清洁区等处设监测断面。

### 一、生物群落法

#### （一）指示生物

生物群落中生活着各种水生生物，如浮游生物、着生生物、底栖动物、鱼类和细菌等。由于它们的群落结构、种类和数量的变化能反映水质污染状况，故称之为指示生物。

浮游生物是指悬浮在水体中的生物，它们多数个体小，游泳能力弱或完全没有游泳能力，过

表 2 - 14 河、湖、库淡水生物监测项目及频率

项 目		适用范围	监测频率
名 称	必(选)测		
浮游植物	必 测	湖泊、水库	每年不少于两次 同上 同上 同上 同上 同上
	选 测	河流	
浮游动物	选 测	河流、湖泊、水库	
着生生物	必 测	河流	
	选 测	湖泊、水库	
底栖动物	必 测	河流、湖泊、水库	
水生维管束植物	选 测	河流、湖泊、水库	
叶绿素 a 测定 黑白瓶测氧	必 测	湖泊、水库	每年不少于两次 同上 同上
	选 测	河流	
	选 测	湖泊、水库	
残 毒	部分必测	河流、湖泊、水库、池塘等	参照《地表水监测技术规范》执行
细菌总数	必 测	饮用水、水源水、地面水、废水	参照《地表水监测技术规范》执行
总大肠菌群	必 测	饮用水、水源水、地面水、废水	同上
粪大肠菌群	选 测	同上	同上
沙门氏菌	选 测	同上	同上
粪链球菌	选 测	同上	同上
鱼类、溞类、藻类 毒性试验 Ames 试验 紫露草微核技术 核技术 蚕豆根尘微核技术 鱼类 SCE 技术	选 测	污染源	根据污染源监测需要确定  同上 同上 同上 同上 同上
		同上	
	选 测	同上	
		同上	
	选 测	同上	
		同上	
	选 测	同上	

注： 根据本地区水环境特征确定必测项目。

着随波逐流的生活。浮游生物可分为浮游动物和浮游植物两大类。在淡水中，浮游动物主要由原生动物、轮虫、枝角类和桡足类组成。浮游植物主要是藻类，它们以单细胞、群体或丝状体的形式出现。浮游生物是水生食物链的基础，在水生生态系统中占有重要地位，其中多种对环境变化反应很敏感，可作为水质的指示生物。所以，在水污染调查中，常被列为主要研究对象之一。

着生生物（即周丛生物）是指附着于长期浸没水中的各种基质（植物、动物、石头、人工）表面上的有机体群落。它包括许多生物类别，如细菌、真菌、藻类、原生动物、轮虫、甲壳动物、线虫、寡毛虫类、软体动物、昆

虫幼虫，甚至鱼卵和幼鱼等。近年来，着生生物的研究日益受到重视，其中主要因素是由于其可以指示水体的污染程度，对河流水质评价效果尤佳。在监测工作中，多用人工基质法。

底栖动物是栖息在水体底部淤泥内、石块或砾石表面及其间隙中，以及附着在水生植物之间的肉眼可见的水生无脊椎动物。一般认为其体长超过2mm，不能通过40目分样筛，所以称为底栖大型无脊椎动物。它们广泛分布在江、河、湖、水库、海洋和其他各种小水体中，包括水生昆虫、大型甲壳类、软体动物、环节动物、圆形动物、扁形动物等许多动物门类。底栖动物的移动能力差，故在正常环境下比较稳定的水体中，种类比较多，每个种的个体数量适当，群落结构稳定。当水体受到污染后，其群落结构便发生变化。严重的有机污染和毒物的存在，会使多数较为敏感的种类和不适应缺氧的种类逐渐消失，而仅保留耐污染种类，成为优势种类。应用底栖动物对污染水体进行监测和评价，已被各国广泛应用。

在水生食物链中，鱼类代表着最高营养水平。凡能改变浮游和大型无脊椎动物生态平衡的水质因素，也能改变鱼类种群。同时，由于鱼类和无脊椎动物的生理特点不同，某些污染物对低等生物可能不引起明显变化，但鱼类却可能受到影响。因此，鱼类的状况能够全面反映水体的总体质量。进行鱼类生物调查对评价水质具有重要意义。

## （二）监测方法

按照规定的采样、检验和计数方法获得各生物类群的种类和数量的数据后，如何评价水污染状况，目前尚无统一的方法，下面介绍几种比较有代表性的方法。

### 1. 污水生物系统 (saprobie system) 法

该方法将受有机物污染的河流按其污染程度和自净过程划分为几个互相连续的污染带，每一带生存着各自独特的生物（指示生物），据此评价水质状况。1960年，Hyness绘制了污水排入河流后有机污染物浓度变化情况和生态模式图（见图2-42）。在此基础上，经过许多专家增补和修改，使该方法得到较广泛地应用。

根据河流的污染程度，通常将其划分为四个污染带，即多污带，a-中污带，β-中污带和寡污带。各污染带水体内存在特有的生物种群，其生物学、化学特征列于表2-15。

污水生物系统法注重用某些生物种群评价水体污染状况，需要熟练的生物学分类知识，工作量大，耗时多，并且有指示生物出现异常情况的现象，故给准确判断带来一定困难。环境生物学者根据生物种群结构变化与水体污染关系的研究成果，提出了生物指数法。

表2-15 污水系统生物学、化学特征



项 目	多 污 带	-中污带	-中污带	寡污带
化学过程	因还原和分解显著而产生腐败现象	水和底泥里出现氧化过程	氧化过程更强烈	因氧化使无机化达到矿化阶段
溶解氧	没有或极微量	少 量	较 多	很 多
BOD	很 高	高	较 低	低
硫化氢的生成	具有强烈的硫化氢臭味	没有强烈硫化氢臭味	无	无
水中有机物	蛋白质、多肽等高分子物质大量存在	高分子化合物分解产生氨基酸、氢等	大部分有机物已完成无机化过程	有机物全分解
底泥	常有黑色硫化铁存在，呈黑色	硫化铁氧化成氢氧化铁，底泥不呈黑色	有 Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 存在	大部分氧化
水中细菌	大量存在，每毫升可达 100 万个以上	细菌较多，每毫升在 10 万个以上	数量减少，每毫升在 10 万个以下	数量少，每毫升在 100 个以下
栖息生物的生态学特征	动物都是细菌摄食者且耐受 pH 强烈变化，有耐嫌气性生物，对硫化氢、氨等有强烈的抗性	摄食细菌动物占优势，肉食性动物增加，对溶氧和 pH 变化表现出高度适应性，对氨大体上有抗性，对硫化氢抗性较弱	对溶氧和 pH 变化耐性较差，并且不能长时间耐腐败性毒物	对 pH 和溶氧变化耐性很弱，特别是对腐败性毒物如硫化氢等耐性很差
植 物	硅藻、绿藻、接合藻及高等植物没有出现	出现蓝藻、绿藻、接合藻、硅藻等	出现多种类的硅藻、绿藻、接合藻，是鼓藻的主要分布区	水中藻类少，但着生藻类较多
动 物	以微型动物为主，原生动物居优势	仍以微型动物占大多数	多种多样	多种多样
原生动 物	有变形虫、纤毛虫，但无太阳虫、双鞭毛虫、吸管虫等出现	仍然没有双鞭毛虫，但逐渐出现太阳虫、吸管虫等	太阳虫、吸管虫中耐污性差的种类出现，双鞭毛虫也出现	鞭毛虫、纤毛虫中有少量出现
后生动物	有轮虫、蠕形动物、昆虫幼虫出现，水螅、淡水海绵、苔藓动物，小型甲壳，鱼类没有出现	没有淡水海绵、苔藓动物，有贝类、甲壳类、昆虫出现	淡水海绵、苔藓、水螅、贝类、小型甲壳类、两栖类、鱼类均有出现	昆虫幼虫很多，其他各种动物逐渐出现

## 2. 生物指数 (biotic index) 法

生物指数是指运用数学公式反映生物种群或群落结构的变化，以评价环境质量的数值。

贝克 (Beek) 1955 年首先提出一个简易地计算生物指数的方法。他将调查发现的底栖动物分成 A 和 B 两大类，A 为敏感种类，在污染状况下从未发现；B 为耐污种类，是在污染状况下才出现的动物。在此基础上，按下式计算生物指数：

$$\text{生物指数 (BI)} = 2nA + nB$$

式中：n——底栖大型无脊椎动物的种类。当 BI 值为 0 时，属严重污染区域；BI 值为 1—6 时为中等有机物污染区域；BI 值为 10—40 时为清洁水区。

1974 年，津田松苗在对贝克指数进行多次修改的基础上，提出不限于在采集点采集，而是在拟评价或监测的河段把各种底栖大型无脊椎动物尽量采到，再用贝克公式计算，所得数值与水质的关系为：BI > 30 为清洁水区；BI=15—29 为较清洁水区；BI=6—14 为不清洁水区；BI=0—5 为极不清洁水区。

沙农-威尔姆 (Shannon-Wilhm) 根据对底栖大型无脊椎动物调查结果，提出用种类多样性指数评价水质。该指数的特点是能定量反映生物群落结构的种类、数量及群落中种类组成比例变化的信息。在清洁的环境中，通常生物种类极其多样，但由于竞争，各种生物又仅以有限的数量存在，且相互制约而维持着生态平衡。当水体受到污染后，不能适应的生物或者死亡淘汰，或者逃离；能够适应的生物生存下来。由于竞争生物的减少，使生存下来的少数生物种类的个体数大大增加。这种清洁水域中生物种类多，每一种的个体数少，而污染水域中生物种类少，每一种的个体数大大增加的规律是建立种类多样性指数式的基础。沙农提出的种类多样性指数计算式如下：

$$\bar{d} = -\sum_{i=1}^s \frac{n_i}{N} \log_2 \frac{n_i}{N}$$

式中： $\bar{d}$ ——种类多样性指数；

N——单位面积样品中收集到的各类动物的总个数；

$n_i$ ——单位面积样品中第 i 种动物的个数；

S——收集到的动物种类数。

上式表明动物种类越多， $\bar{d}$  值越大，水质越好；反之，种类越少， $\bar{d}$  值越小，水体污染越严重。威尔姆对美国十几条河流进行了调查，总结出  $\bar{d}$  值与水样污染程度的关系如下：

$\bar{d}$ 值	污染状况
< 1.0	严重污染
1.0—3.0	中等污染
> 3.0	清洁

我国曾对蓟运河中底栖大型无脊椎动物进行调查，结果表明基本上与沙农公式的计算相符合。

用作计算生物指数的生物除底栖大型无脊椎动物外，也有用浮游藻类的，如硅藻指数：

$$\text{硅藻指数} = \frac{2A + B - 2C}{A + B - C} \times 100$$

式中：A——不耐污染的种类数；

B——对有机物耐污力强的种类数；

C——在污染水域内独有的种类数。

威尔姆对能耐受污染的 20 属藻类分别给予不同的污染指数值 (见表 2-16)。根据水样中出现的藻类计算总污染指数。如总污染指数大于 20 为严重污染，15—19 为中污染，低于 15 为轻污染。

## 二、细菌学检验法

细菌能在各种不同的自然环境中生长。地表水、地下水，甚至雨水和雪水都含有多种细菌。当

表 2 - 16 威尔姆给予的藻类污染指数值

属 名	污 染 指 数	属 名	污 染 指 数
组囊藻 Anacystis	1	微芒藻 Micractinium	1
纤维藻 Ankistrodesmus	2	舟形藻 Navicula	3
衣 藻 Chlamydomonas	4	菱形藻 Nitzschia	3
小球藻 Chlorella	3	颤 藻 Oscillatoria	5
新月藻 Closterium	1	实球藻 Pandorina	1
小环藻 Cyclotella	1	席 藻 Phormidium	1
裸 藻 Euglena	5	扁裸藻 Phacus	2
异极藻 Comphonema	1	栅 藻 Scenedesmus	4
鳞孔藻 Lepocinclis	1	毛 枝 藻 Stigeoclonium	2
直链藻 Melosira	1	针杆藻 Synedra	2

水体受到人畜粪便、生活污水或某些工农业废水污染时，细菌大量增加。因此，水的细菌学检验，特别是肠道细菌的检验，在卫生学上具有重要的意义。但是，直接检验水中各种病原菌，方法较复杂，有的难度大，且结果也不能保证绝对安全。所以，在实际工作中，经常以检验细菌总数，特别是检验作为粪便污染的指示细菌，来间接判断水的卫生学质量。

#### (一) 水样的采集

采集细菌学检验用水样，必须严格按照无菌操作要求进行；防止在运输过程中被污染，并应迅速进行检验。一般从采样到检验不宜超过 2 小时；在 10℃ 以下冷藏保存不得超过 6 小时。采样方法如下：

(1) 采集自来水样，首先用酒精灯灼烧水龙头灭菌或用 70% 的酒精消毒，然后放水 3 分钟，再采集约为采样瓶容积的 80% 左右的水量。

(2) 采集江、河、湖、库等水样，可将采样瓶沉入水面下 10—15cm 处，瓶口朝水流上游方向，使水样灌入瓶内。需要采集一定深度的水样时，用采水器采集。

#### (二) 细菌总数的测定

细菌总数是指 1mL 水样在营养琼脂培养基中，于 37℃ 经 24 小时培养后，所生长的细菌菌落的总数。它是判断饮用水、水源水、地表水等污染程度的标志。其主要测定程序如下：

(1) 用作细菌检验的器皿、培养基等均需按方法要求进行灭菌，以保证所检出的细菌皆属被测水样所有。

(2) 制备营养琼脂培养基。

(3) 以无菌操作方法用 1mL 灭菌吸管吸取混合均匀的水样（或稀释水样）注入灭菌平皿中，倾注约 15mL 已融化并冷却到 45℃ 左右的营养琼脂培养基，并旋摇平皿使其混合均匀。每个水样应做两份，还应另用一个平皿只倾注营养琼脂培养基作空白对照。待琼脂培养基冷却凝固后，翻转平皿，置于 37℃ 恒温箱内培养 24 小时，然后进行菌落计数。

(4) 用肉眼或借助放大镜观察，对平皿中的菌落进行计数，求出 1mL 水样中的平均菌落数。报告菌落计数时，若菌落数在 100 以内，按实有数字

报告；若大于 100 时，采用两位有效数字，用 10 的指数来表示。例如，菌落总数为 37750 个/mL，记作  $3.8 \times 10^4$  个/mL。

### （三）总大肠菌群的测定

粪便中存在有大量的大肠菌群细菌，其在水体中存活时间和对氯的抵抗力等与肠道致病菌，如沙门氏菌、志贺氏菌等相似，因此将总大肠菌群作为粪便污染的指示菌是合适的。但在某些水质条件下，大肠菌群细菌在水中能自行繁殖。

总大肠菌群是指那些能在 35、48 小时之内使乳糖发酵产酸、产气、需氧及兼性厌氧的、革兰氏阴性的无芽孢杆菌，以每升水样中所含有的大肠菌群的数目表示。

总大肠菌群的检验方法有发酵法和滤膜法。发酵法可用于各种水样（包括底泥），但操作较繁琐，费时间。滤膜法操作简便、快速，但不适用于浑浊水样。因为这种水样常会把滤膜堵塞，异物也可能干扰菌种生长。

#### 1. 多管发酵法

多管发酵法是根据大肠菌群细菌能发酵乳糖、产酸产气以及具备革兰氏染色阴性、无芽孢、呈杆状等特性进行检验的。其检验程序如下：

（1）配制培养基：检验大肠菌群需用多种培养基，有乳糖蛋白胨培养液、三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液、品红亚硫酸钠培养基、伊红美蓝培养基。

（2）初步发酵试验：该试验基于大肠菌群能分解乳糖生成二氧化碳等气体的特征，而水体中某些细菌不具备此特点。但是，能产酸、产气的绝非仅属于大肠菌群，故还需进行复发酵试验予以证实。初步发酵试验方法是在灭菌操作条件下，分别取不同量水样于数支装有三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液或乳糖蛋白胨培养液的试管中（内有倒管），得到不同稀释度的水样培养液，于 37℃ 恒温培养 24 小时。

（3）平板分离：水样经初步发酵试验培养 24 小时后，将产酸、产气及只产酸的发酵管分别接种于品红亚硫酸钠培养基或伊红美蓝培养基上，于 37℃ 恒温培养 24 小时，挑选出符合下列特征的菌落，取菌落的一小部分进行涂片、革兰氏染色、镜检。

品红亚硫酸钠培养基上的菌落：紫红色，具有金属光泽的菌落；深红色，不带或略带金属光泽的菌落；淡红色，中心色较深的菌落。

伊红美蓝培养基上的菌落：深紫黑色，具有金属光泽的菌落；紫黑色，不带或略带金属光泽的菌落；淡紫红色，中心色较深的菌落。

（4）复发酵试验：上述涂片镜检的菌落如为革兰氏阴性无芽孢杆菌，则取该菌落的另一部分再接种于装有乳糖蛋白胨培养液的试管（内有倒管）中，每管可接种分离自同一初发酵管的最典型菌落 1—3 个，于 37℃ 恒温培养 24 小时，有产酸产气者，即证实有大肠菌群存在。

（5）大肠菌群计数：根据证实有大肠菌群存在的阳性管数，查总大肠菌群数检数表（略），报告每升水样中的总大肠菌群数。

对不同类型的水，视其总大肠菌群数的多少，用不同稀释度的水样试验，以便获得较准确的结果。

总大肠菌群数检验流程归纳于图 2 - 43。

#### 2. 滤膜法

将水样注入已灭菌、放有微孔滤膜（孔径  $0.45 \mu\text{m}$ ）的滤器中，经抽滤，细菌被截留在膜上，将该滤膜贴于品红亚硫酸钠培养基上，37℃ 恒温培养 24

小时，对符合发酵法所述特征的菌落进行涂片、革兰氏染色和镜检。凡属革兰氏阴性无芽孢杆菌者，再接种于乳糖蛋白胨培养液或乳糖蛋白胨半固体培养基中，在 37℃ 恒温条件下，前者经 24 小时培养产酸产气者，或后者经 6—8 小时培养产气者，则判定为总大肠菌群阳性。

由滤膜上生长的大肠菌群菌落总数和所取过滤水样量，按下式计算 1 升水中总大肠菌群数：

$$\text{总大肠菌群数} / \text{L} = \frac{\text{所计数的大肠杆菌菌落数} \times 1000}{\text{过滤水样量 (mL)}}$$

#### (四) 其他细菌的测定

为区别存在于自然环境中的大肠菌群细菌和存在于温血动物肠道内的大肠菌群细菌，可将培养温度提高到 44.5℃，在此条件下仍能生长并发酵乳糖产酸产气者，称为粪大肠菌群。粪大肠菌群也用多管发酵法或滤膜法测定。

沙门氏菌属是常常存在于污水中的病原微生物，也是引起水传播疾病的重要来源。由于其含量很低，测定时需先用滤膜法浓缩水样，然后进行培养和平板分离，最后，再进行生物化学和血清学鉴定，确定一定体积水样中是否存在沙门氏细菌。

链球菌（通称粪链球菌）也是粪便污染的指示菌。这种菌进入水体后，在水中不再自行繁殖，这是它作为粪便污染指示菌的优点。此外，由于人粪便中大肠菌群数多于粪链球菌，而动物粪便中粪链球菌多于粪大肠菌群，因此，在水质检验时，根据这两种菌菌数的比值不同，可以推测粪便污染的来源。当该比值大于 4 时，则认为污染主要来自人粪；如此比值小于或等于 0.7，则认为污染主要来自温血动物；如比值小于 4 而大于 2，则为混合污染，但以人粪为主；如比值小于或等于 2，而大于或等于 1，则难以判定污染来源。粪链球菌数的测定也采用多管发酵法或滤膜法。

### 三、水生生物毒性试验

进行水生生物毒性试验可用鱼类、溞类、藻类等，其中以鱼类毒性试验应用较广泛。

鱼类对水环境的变化反应十分灵敏，当水体中的污染物达到一定浓度或强度时，就会引起一系列中毒反应。例如，行为异常、生理功能紊乱、组织细胞病变，直至死亡。鱼类毒性试验的主要目的是寻找某种毒物或工业废水对鱼类的半致死浓度与安全浓度，为制订水质标准和废水排放标准提供科学依据；测试水体的污染程度；检查废水处理效果和水质标准的执行情况。有时鱼类毒性试验也用于一些特殊目的，如比较不同化学物质毒性的高低，测试不同种类鱼对毒物的相对敏感性，测试环境因素对废水毒性的影响等。这种试验可以在实验室内进行，也可以在现场进行。

根据试验水所含毒物浓度的高低和暴露时间的长短，毒性试验可分为急性试验和慢性试验。急性试验是一种使受试鱼种在短时间内显示中毒反应或死亡的毒性试验。所用毒物浓度高，持续时间短，一般是 4 天或 7—10 天。其目的是在短时间内获得毒物或废水对鱼类的致死浓度范围，为进一步进行试验研究提供必要的资料。慢性试验是指在实验室中进行的低毒物浓度、长时间的毒性试验，以观察毒物与生物反应之间的关系，验证急性毒性试验结果，估算安全浓度或最大容许浓度。慢性试验更接近于自然环境的真实情况。

毒性试验方法可分为静水式试验和流水式试验两大类。前者适用于测定

和评价由相对稳定、挥发性小，且不过量耗氧的物质所造成的毒性，所需设备简单，毒物及稀释水消耗量少，但鱼类的代谢产物积累在试验水内，毒物浓度会因被代谢产物、器壁吸附等而降低。实际工作中，常采取每隔一定时间换一次试验水的方法。流水式试验方法是连续不断地更新试验用水，适用于 BOD 负荷高、毒物挥发性大或不稳定的水样。试验过程中溶解氧含量充足，毒物浓度稳定，可将代谢产物连续排出，实验条件更接近于鱼类所习惯的自然生活条件。但是，这种方法需要较复杂的设备，试验水消耗量大。中、长期的慢性试验一般都采用流水式试验法。关于鱼类毒性试验操作及试验结果的处理和表达参阅第四章。

#### 四、其他方法

用生物监测水体污染程度和毒性的方法还有水生植物生产力的测定、生物体内残毒的测定、致突变试验等。

生产力的测定是通过测定水生植物中叶绿素含量、光合作用能力、固氮能力等指标的变化来反映水体的污染状况。例如，浮游植物、附表植物、大型植物等含叶绿素的植物，通过光合作用将  $\text{CO}_2$  转变成多种有机化合物并释放出氧气，是水生食物链上的初级生产者。当水体被污染后，水生植物的这种生产能力则会发生变化。

水生生物对污染物质具有积累和放大作用，用理化检验方法测定它们体内的有害物质（残毒）的含量和分布情况，可研究水体中污染物的积累、分布和转移规律。

致突变试验是利用生物对环境中致癌、致畸、致突变物质等诱变剂进行检测的一种方法。例如，Ames 试验是利用鼠伤寒沙门氏菌的组氨酸营养缺陷型菌株发生回复突变的性能来检测被检物质是否具有突变性。

## 第十节 底质监测

底质是矿物、岩石、土壤的自然侵蚀产物，生物活动及降解有机质等过程的产物，污水排出物和河（湖）床母质等随水流迁移而沉积在水体底部的堆积物质的统称。一般不包括工厂废水沉积物及废水处理厂污泥。底质是水体的重要组成部分。

### 一、底质监测的意义及采样方法

见本章第三节“水样的采集和保存”。

### 二、底质样品的制备和分解

底质样品送交实验室后，应尽快处理和分析，如放置时间较长，应放于-20—-40 的冷冻柜中保存。在处理过程中应尽量避免沾污和污染物损失。

#### （一）制备

##### 1. 脱水

底质中含有大量水分，必须用适当的方法除去，不可直接在日光下曝晒或高温烘干。常用脱水方法有：在阴凉、通风处自然风干（适于待测组分较稳定的样品）；离心分离（适于待测组分易挥发或易发生变化的样品）；真空冷冻干燥（适用于各种类型样品，特别是测定对光、热、空气不稳定组分的样品）；无水硫酸钠脱水（适于测定油类等有机污染物的样品）。

##### 2. 筛分

将脱水干燥后的底质样品平铺于硬质白纸板上，用玻璃棒等压散（勿破坏自然粒径）。剔除砾石及动植物残体等杂物，使其通过 20 目筛。筛下样品用四分法缩分至所需量。用玛瑙研钵（或玛瑙碎样机）研磨至全部通过 80—200 目筛，装入棕色广口瓶中，贴上标签备用。但测定汞、砷等易挥发元素及低价铁、硫化物等时，不能用碎样机粉碎，且仅通过 80 目筛。测定金属元素的试样，使用尼龙材质网筛；测定有机物的试样，使用铜材质网筛。

对于用管式泥芯采样器采集的柱状样品，尽量不要使分层状态破坏，经干燥后，用不锈钢小刀刮去样柱表层，然后按上述表层底质方法处理。如欲了解各沉积阶段污染物质的成分和含量变化，可沿横断面截取不同部位样品分别处理和测定。

#### （二）分解

底质样品的分解方法随监测目的和监测项目不同而异，常用的分解方法有以下几种。

##### 1. 硝酸-氢氟酸-高氯酸（或王水-氢氟酸-高氯酸）分解法

该方法也称全量分解法，适用于测定底质中元素含量水平及随时间变化和空间分布的样品分解。其分解过程是称取一定量样品于聚四氟乙烯烧杯中，加硝酸（或王水）在低温电热板上加热分解有机质。取下稍冷，加适量氢氟酸煮沸（或加高氯酸继续加热分解并蒸发至约剩 0.5mL 残液）。再取下冷却，加入适量高氯酸，继续加热分解并蒸发至近干（或加氢氟酸加热挥发除硅后，再加少量高氯酸蒸发至近干）。最后，用 1% 硝酸煮沸溶解残渣，定容，备用。这样处理得到的试液可测定全量 Cu、Pb、Zn、Cd、Ni、Cr 等。

##### 2. 硝酸分解法

该方法能溶解出由于水解和悬浮物吸附而沉淀的大部分重金属，适用于了解底质受污染的状况。其分解过程是称取一定量样品于 50mL 硼硅玻璃管中，加几粒沸石和适量浓硝酸，徐徐加热至沸并回流 15 分钟，取下冷却，定

容，静置过夜，取上清液分析测定。

### 3. 水浸取法

称取适量样品，置于磨口锥形瓶中，加水，密塞，放在振荡器上振摇 4 小时，静置，用干滤纸过滤，滤液供分析测定。该方法适用于了解底质中重金属向水体释放情况的样品分解。

### 4. 有机溶剂提取法

该方法用于处理测定有机污染组分的底质样品，如测定 666、DDT 等。提取方法见第六章。

## 三、污染物质的测定

底质中需测定的污染物质视水体污染来源而定。一般测定总汞、有机汞、铜、铅、锌、镉、镍、铬、砷化物、硫化物、有机氯农药、有机质等。

总汞常用冷原子吸收法或冷原子荧光法测定。铜、铅、锌、镉、镍、铬常用原子吸收分光光度法测定。砷化物一般用二乙氨基二硫代甲酸银 (AgDDC) 或新银盐分光光度法测定。硫化物多用对氨基二甲基苯胺分光光度法测定，当含量大于 1mg/L 时，用碘量法测定。这些方法在本章第六节和第七节已经介绍。

底质中有机氯农药(六六六、DDT)一般用气相色谱法(电子捕获检测器)测定，测定原理和方法见第三章和第六章。

底质中有机质含量用重铬酸钾容量法测定。其测定原理为在加热的条件下，以过量  $K_2Cr_2O_7 - H_2SO_4$  溶液氧化底质中的有机碳，过量的  $K_2Cr_2O_7$  用  $FeSO_4$  标准溶液滴定。根据  $K_2Cr_2O_7$  消耗量计算有机碳含量，再乘上一个经验系数，即为有机质含量。如果有有机碳的氧化效率达不到 100%，还要乘上一个校正系数。计算式如下：

$$\text{有机质}(\%) = \frac{(V_0 - V) \cdot c \times 0.003 \times 1.724 \times 1.08}{W} \times 100$$

式中： $V_0$ ——用灼烧过的土壤代替底质样品进行空白试验消耗的  $FeSO_4$  标准

溶液体积 (mL)；

$V$ ——滴定底质样品溶液消耗  $FeSO_4$  标准溶液体积 (mL)；

$c$ —— $FeSO_4$  标准溶液浓度 (mol/L)；

0.003——碳在反应中的毫克摩尔 ( $\frac{1}{4}C$ , g)；

1.724——将有机碳换算为有机质的经验系数；

1.08——有机碳氧化率 (90%) 校正系数；

$W$ ——风干底质样品重 (g)。

测定底质中其他污染物质时，均以  $105 \pm 2$  烘干样品为基准表示测定结果，故底质脱水后，需测定含水量。



## 第十一节 活性污泥性质的测定

活性污泥法处理污水是一种好氧生物处理方法。由于这种方法具有高净化能力，是目前工作效率最高的人工生物处理法，因而得到广泛地应用。

处理污水效果好的活性污泥应具有颗粒松散，易于吸附和氧化有机物的性能，且经曝气后澄清时，泥水能迅速分离，这就要求活性污泥有良好的混凝和沉降性能。在污水处理过程中，常通过控制污泥沉降比和污泥体积指数两项指标来获取最佳效果。

### 一、活性污泥中的微生物

活性污泥是微生物群体及它们所吸附的有机物质和无机物质的总称。微生物群体主要包括细菌、原生动物和藻类等。其中，细菌和原生动物是主要的两大类。

#### (一) 细菌

细菌是单细胞生物，如球菌、杆菌和螺旋菌等。它们在活性污泥中种类多、数量大、体积微小，具有强的吸附和分解有机物的能力，在污水处理中起着关键作用。

在活性污泥培养的初期，细菌大量游离在污水中，但随着污泥的逐步形成，逐渐集合成较大的群体，如菌胶团、丝状菌等。

##### 1. 菌胶团

菌胶团是细菌及其分泌的胶质物质组成的细小颗粒，是活性污泥的主体，污泥的吸附性能、氧化分解能力及凝聚沉降等性能均与菌胶团有关。菌胶团有球形、分枝状、蘑菇形、垂丝形等（见图 2 - 44）。

##### 2. 球衣细菌

这种细菌对碳素营养需求量较大，常因有大量碳水化合物的存在，使它们过快地繁殖引起污泥膨胀，故分解有机物的能力强（见图 2 - 45）。

白硫细菌（见图 2 - 46）能分解含硫化合物；硫丝细菌（见图 2 - 47）是一种常见丝状细菌，大量繁殖时可使污泥松散，甚至引起污泥膨胀。

#### (二) 原生动物

原生动物为单细胞动物，体积小，结构复杂。在污水处理中，一般将有机物摄入食胞器官加以分解。活性污泥中常见的原生动物有钟虫类、轮虫类、鞭毛虫类、游动纤毛虫类等，它们都具有净化污水的能力。部分钟虫和轮虫的形状见图 2 - 48 和图 2 - 49。

#### (三) 藻类

藻类是一种单细胞和多细胞的微小植物，细胞内的叶绿素能进行光合作用，利用光能将空气中吸收的  $\text{CO}_2$  合成细胞物质，并放出氧气，增加了水中的溶解氧，对污水中有机物质的分解氧化有重要意义。

### 二、活性污泥性质的测定

#### (一) 污泥沉降比

将混匀的曝气池活性污泥混合液迅速倒进 1000mL 量筒中至满刻度，静置 30 分钟，则沉降污泥与所取混合液之体积比为污泥沉降比（%），又称污泥

沉降体积 ( $SV_{30}$ )，以 mL/L 表示。因为污泥沉降 30 分钟后，一般可达到或接近最大密度，所以普遍以此时间作为该指标测定的标准时间。也可以 15min 为准。

### (二) 污泥浓度

1 升曝气池污泥混合液所含干污泥的重量称为污泥浓度。用重量法测定，以 g/L 或 mg/L 表示。该指标也称为悬浮物浓度 (MLSS)。

### (三) 污泥体积指数 (SVI)

污泥体积指数简称污泥指数 (SI)，系指曝气池污泥混合液经 30min 沉降后，1g 干污泥所占的体积 (以 mL 计)。计算式如下：

$$SVI = \frac{\text{混合液经 30min 污泥沉降体积 (mL/L)}}{\text{混合液污泥浓度 (g/L)}}$$

污泥指数反映活性污泥的松散程度和凝聚、沉降性能。污泥指数过低，说明泥粒细小、紧密，无机物多，缺乏活性和吸附能力；指数过高，说明污泥将要膨胀，或已膨胀，污泥不易沉淀，影响对污水的处理效果。对于一般城市污水，在正常情况下，污泥指数控制在 50—150 为宜。对有机物含量高的工业废水，污泥指数可能远超过上列数值。

## 复习题和习题

1. 简要说明监测各类水体水质的主要目的和确定监测项目的原则。
2. 怎样制订地面水体水质的监测方案？以河流为例，说明如何设置监测断面和采样点？
3. 对于工业废水排放源，怎样布设采样点和采集代表性的水样？
4. 解释下列术语，说明各适用于什么情况？  
瞬时水样；混合水样；综合水样；平均混合水样；平均比例混合水样。
5. 水样有哪几种保存方法？试举几个实例说明怎样根据被测物质的性质选用不同的保存方法。
6. 水样在分析测定之前，为什么进行预处理？预处理包括哪些内容？
7. 现有一废水样品，经初步分析，含有微量汞、铜、铅和痕量酚，欲测定这些组分的含量，试设计一个预处理方案。
8. 25 时， $Br_2$  在  $CCl_4$  和水中的分配比为 29.0，试问：(1) 水溶液中的  $Br_2$  用等体积的  $CCl_4$  萃取；(2) 水溶液中的  $Br_2$  用 1/2 体积  $CCl_4$  萃取；其萃取率各为多少？
9. 怎样用萃取法从水样中分离富集欲测有机污染物质和无机污染物质？各举一实例。
10. 简要说明用离子交换法分离和富集水样中阳离子和阴离子的原理，各举一个实例。
11. 何谓真色和表色？怎样根据水质污染情况选择适宜的测定颜色的方法？为什么？
12. 说明测定水体下列指标的意义，怎样测定？  
臭；浊度；矿化度；氧化还原电位。
13. 说明用平衡电桥法和电阻分压法测量水样电导率的原理。水样的电导率和其含盐量有何关系？

14. 冷原子吸收法和冷原子荧光法测定水样中汞，在原理、测定流程和仪器方面有何主要相同和不同之处？

15. 用原子吸收分光光度法测定金属化合物的原理是什么？用方块图示意其测定流程。

16. 用标准加入法测定某水样中的镉，取四份等量水样，分别加入不同量镉标准溶液（加入量见下表），稀释至 50mL，依次用火焰原子吸收法测定，测得吸光度列于下表，求该水样中镉的含量。

编号	水样量 (mL)	加入镉标准溶液(10 $\mu$ g/mL)mL 数	吸光度
1	20	0	0.042
2	20	1	0.080
3	20	2	0.116
4	20	3	0.190

17. 试列出用火焰原子吸收分光光度法测定水样中镉、铜、铅、锌的要点。它们之间是否会相互干扰？为什么？

18. 试比较用双硫脲分光光度法测定水样中铅、镉、锌的原理、显色条件等有何异、同之处？为减小测定误差，应严格控制哪些因素？

19. 简述经典极谱法、阳极溶出伏安法测定水样中金属化合物的原理。解释阳极溶出伏安法测定铜、铅、镉、锌的电极过程。

20. 比较用二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法和新亚铜灵萃取分光光度法测定水样中铜的原理和特点。

21. 怎样用分光光度法测定水样中的六价铬和总铬？

22. 试比较分光光度法和原子吸收分光光度法的原理、仪器主要组成部分及测定对象的主要不同之处？

23. 解释下列术语的含意：

酸度；pH 值；电位法测定 pH 值；酚酞碱度；总碱度。

24. 现有四个水样，各取 100mL，分别用 0.0200mol/L ( $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ) 滴定，结果列于下表，试判断水样中各在何种碱度？各为多少（以  $\text{CaCO}_3$ mg/L 表示）。

水 样	滴定消耗 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 溶液体积 (mL)	
	以酚酞为指示剂 (P)	以甲基橙为指示剂 (T)
A	10.00	15.50
B	14.00	38.60
C	8.20	8.40
D	0	12.70

25. 怎样采集测定溶解氧的水样？说明电极法和碘量法测定溶解氧的原理。怎样消除干扰？两种方法各有什么优缺点？

26. 简要说明用异烟酸-吡唑啉酮分光光度法测定水样中氰化物的原理和测定要点。

27. 用方块图示意测定水样中  $\text{F}^-$  的装置，说明其测定原理。为何在测定

溶液中加入总离子强度调节剂 (TISAB) ? 用何种方法测定可以不加 TISAB , 为什么 ?

28. 水体中各种含氮化合物是怎样相互转化的? 测定各种形态的含氮化合物对评价水体污染和自净状况有何意义?

29. 简要列出用纳氏试剂分光光度法测定污染较重的废水中氨氮的要点。如改用氨气敏电极法测定, 是否可以简化测定手续? 为什么?

30. 欲测定某水样中的亚硝酸盐氮和硝酸盐氮, 试选择适宜的测定方法, 列出测定要点。

31. 试以测定水样中  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_2^-$ 、 $PO_4^{3-}$ 、 $Br^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  为例, 说明离子色谱分析法的原理。

32. 说明碘量法和分光光度法测定水中硫化物的原理, 怎样消除干扰? 各适用于什么情况?

33. 阐述下列水质指标的含意; 对一种水体来说, 它们之间在数量上是否有一定的关系? 为什么?

COD、BOD、TOD、TOC。

34. 根据重铬酸钾法和库仑滴定法测定 COD 的原理, 分析两种方法的联系、区别和影响测定准确度的因素。

35. 高锰酸盐指数和化学需氧量在应用上和测定方法上有何区别? 二者在数量上有何关系? 为什么?

36. 说明测定水样  $BOD_5$  的原理, 怎样估算水样的稀释倍数? 怎样应用和配制稀释水和接种稀释水?

37. 下表所列数据为某水样  $BOD_5$  测定结果, 试计算每种稀释倍数水样的耗氧率和  $BOD_5$  值。

编号	稀释倍数	取水样体积 (mL)	$Na_2S_2O_3$ 标准溶液浓度 (mol/L)	$Na_2S_2O_3$ 标液用量 (mL)	
				当天	五天
A	50	100	0.0125	9.16	4.33
B	40	100	0.0125	9.12	3.10
空白	0	100	0.0125	9.25	8.76

38. 若配制理论 COD 值为 500mg/L 的葡萄糖和苯二甲酸氢钾溶液各 1 升, 需分别称取多少克?

39. 环境监测中测定的挥发酚类包括哪些酚? 怎样用分光光度法和溴化滴定法测定? 其测定结果如何表示?

40. 怎样用重量法和紫外分光光度法测定水中的矿物油? 影响其测定准确度的因素有哪些?

41. 有哪些水生生物可作为生物群落法监测水污染的指示生物? 其依据是什么?

42. 简要说明用污水生物系统法测定河水水质污染程度的原理。

43. 贝克指数法、津田松苗指数法、种类多样性指数法评价水质优劣的原理有何相同和不同? 各有何优缺点?

44. 对水体进行细菌学检验有何意义? 对饮用水、水源水、地面水常检验哪些细菌?

45. 简要说明用多管发酵法和滤膜法测定总大肠菌群数的程序, 怎样表示测定结果?

46. 测定底质有何意义? 采样后怎样进行制备? 常用哪些分解样品的方法? 各适用于什么情况?

47. 怎样测定污泥沉降比和污泥体积指数? 测定它们对控制活性污泥的性能有何意义?

## 第三章 大气和废气监测

### 第一节 大气污染基本知识

#### 一、大气、空气和大气污染

大气系指包围在地球周围的气体，其厚度达 1000—1400km，其中，对人类及生物生存起着重要作用的是近地面约 10km 内的气体层（对流层），常称这层气体为空气层。可见，空气的范围比大气范围小的多，但空气层的质量却占大气总质量的 95% 左右。在环境污染领域中，“空气”和“大气”常作为同义词使用。本章也不再予以细分。

大气是由多种物质组成的混合物。清洁干燥的空气主要组分是：氮 78.06%、氧 20.95%、氩 0.93%。这三种气体的总和约占总体积的 99.94%，其余尚有十多种气体总和不足 0.1%。干燥的空气不包括水蒸气，而实际空气中水蒸气是重要组成部分，其浓度随地理位置和气象条件不同而异，干燥地区可低至 0.02%，而暖湿地区可高达 0.46%。

清洁的空气是人类和生物赖以生存的环境要素之一。在通常情况下，每人每日平均吸入 10—12m<sup>3</sup> 的空气，在 60—90m<sup>2</sup> 的肺泡面积上进行气体交换，吸收生命所必须的氧气，以维持人体正常生理活动。

随着工业及交通运输等事业的迅速发展，特别是煤和石油的大量使用，将产生的大量有害物质和烟尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、碳氢化合物等排放到大气中，当其浓度超过环境所能允许的极限并持续一定时间后，就会改变大气特别是空气的正常组成，破坏自然的物理、化学和生态平衡体系，从而危害人们的生活、工作和健康，损害自然资源及财产、器物等。这种情况即被称为大气污染或空气污染。

#### 二、大气污染对人和生物的危害

大气污染对人体健康的危害可分为急性作用和慢性作用。急性作用是指人体受到污染的空气侵袭后，在短时间内即表现出不适或中毒症状的现象。历史上曾发生过数起急性危害事件，例如，伦敦烟雾事件，造成空气中二氧化硫高达 3.5mg/m<sup>3</sup>，总悬浮颗粒物达 4.5mg/m<sup>3</sup>，一周雾期内伦敦地区死亡 4703 人；洛杉矶光化学烟雾事件是由于空气中碳氢化合物和氮氧化物急剧增加，受强烈阳光照射，发生一系列光化学反应，形成臭氧、过氧乙酰硝酸酯（PAN）和醛类等强氧化剂烟雾造成的，致使许多人喉头发炎，鼻、眼受刺激红肿，并有不同程度的头痛。慢性作用是指人体在低污染物浓度的空气长期作用下产生的慢性危害。这种危害往往不易引人注意，而且难于鉴别，其危害途径是污染物与呼吸道粘膜接触；主要症状是眼、鼻粘膜刺激、慢性支气管炎、哮喘、肺癌及因生理机能障碍而加重高血压心脏病的病情。实践证明，美、日、英等工业发达国家近 30 年来患呼吸道疾病人数和死亡率不断增加，就是这种慢性危害的结果。此外，随着工业、交通运输等事业的发展，空气中致癌物质的种类和数量也在不断增加。根据动物试验结果，能确定有致癌作用的物质达数十种，如某些多环芳香烃和脂肪烃，砷、镍、镉等金属。近年世界各国肺癌发病率和死亡率明显上升，特别是工业发达国家增长尤其快，而且城市高于农村；虽然肺癌的病因至今不完全清楚，但大量事实说明空气污染是重要致病因素之一，且空气污染程度与居民肺癌死亡率之间呈一定正相关关系。

大气污染对动物的危害与对人体的危害情况相似。对植物的危害可分为急性、慢性和不可见三种。急性危害可导致作物产量显著降低，甚至枯死，常根据受害初期叶片上出现变色斑点来判断慢性危害会影响植物的正常发育，但大多数症状不明显，难以判断。不可见危害只造成植物生理上的障碍，使植物的生长在一定程度上受到抑制，但从外观上一般看不出症状。欲判断大气污染对植物造成的慢性和不可见危害情况，需采用植物生产力测定、受害叶片内污染物的分析等方法。

### 三、大气污染物及其存在状态

大气污染物的种类不下数千种，已发现有危害作用而被人们注意到的有一百多种，其中大部分是有机物。依据大气污染物的形成过程，可将其分为一次污染物和二次污染物。

一次污染物是直接来自各种污染源排放到大气中的有害物质。常见的主要有二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、碳氢化合物、颗粒性物质等。颗粒性物质中包含苯并(a)芘等强致癌物质、有毒重金属、多种有机和无机化合物等。

二次污染物是一次污染物在大气中相互作用或它们与大气中的正常组分发生反应所产生的新污染物。这些新污染物与一次污染物的化学、物理性质完全不同，多为气溶胶，具有颗粒小、毒性一般比一次污染物大等特点。常见的二次污染物有硫酸盐、硝酸盐、臭氧、醛类（乙醛和丙烯醛等）、过氧乙酰硝酸酯（PAN）等。

大气中的污染物质的存在状态是由其自身的理化性质及形成过程决定的；气象条件也起一定的作用。一般将它们分为分子状态污染物和粒子状态污染物两类。

#### （一）分子状态污染物

某些物质如二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、氯化氢、氯气、臭氧等沸点都很低，在常温、常压下以气体分子形式分散于大气中。还有些物质如苯、苯酚等，虽然在常温、常压下是液体或固体，但因其挥发性强，故能以蒸气态进入大气中。

无论是气体分子还是蒸气分子，都具有运动速度较大、扩散快、在大气中分布比较均匀的特点。它们的扩散情况与自身的比重有关，比重大者向下沉降，如汞蒸气等；比重小者向上飘浮，并受气象条件的影响，可随气流扩散到很远的地方。

#### （二）粒子状态污染物

粒子状态污染物（或颗粒物）是分散在大气中的微小液体和固体颗粒，粒径多在 $0.01\text{—}100\ \mu\text{m}$ 之间，是一个复杂的非均匀体系。通常根据颗粒物在重力作用下的沉降特性将其分为降尘和飘尘。粒径大于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒物能较快地沉降到地面上，称为降尘；粒径小于 $10\ \mu\text{m}$ 的颗粒物可长期飘浮在大气中，称为飘尘。

飘尘具有胶体性质，故又称气溶胶，它易随呼吸进入人体肺脏，在肺泡内积累，并可进入血液输往全身，对人体健康危害大，因此也称可吸入颗粒物（IP）。通常所说的烟（Smoke）、雾（Fog）、灰尘（Dust）也是用来描述飘尘存在形式的。

某些固体物质在高温下由于蒸发或升华作用变成气体逸散于大气中，遇冷后又凝聚成微小的固体颗粒悬浮于大气中构成烟。例如，高温熔融的铅、锌，可迅速挥发并氧化成氧化铅和氧化锌的微小固体颗粒。烟的粒径一般在

0.01—1  $\mu\text{m}$  之间。

雾是由悬浮在大气中微小液滴构成的气溶胶。按其形成方式可分为分散型气溶胶和凝聚型气溶胶。常温状态下的液体，由于飞溅、喷射等原因被雾化而形成微小雾滴分散在大气中，构成分散型气溶胶。液体因加热变成蒸气逸散到大气中，遇冷后又凝集成微小液滴形成凝聚型气溶胶。雾的粒径一般在 10  $\mu\text{m}$  以下。

通常所说的烟雾是烟和雾同时构成的固、液混合态气溶胶，如硫酸烟雾、光化学烟雾等。硫酸烟雾主要是由燃煤产生的高浓度二氧化硫和煤烟形成的，而二氧化硫经氧化剂、紫外光等因素的作用被氧化成三氧化硫，三氧化硫与水蒸气结合形成硫酸烟雾。当汽车污染源排放到大气中的氮氧化物、一氧化碳、碳氢化合物达到一定浓度后，在强烈阳光照射下，经发生一系列光化学反应，形成臭氧、PAN 和醛类等物质悬浮于大气中而构成光化学烟雾。

尘是分散在大气中的固体微粒，如交通车辆行驶时所带起的扬尘，粉碎固体物料时所产生的粉尘。燃煤烟气中的含碳颗粒物等。

大气中各种颗粒物大小的界限很难截然划分，为便于说明它们相对分布情况，人为地规定了一些界限。见图 3 - 1。

#### 四、大气污染物的时空分布特点

与其他环境要素中的污染物质相比较，大气中的污染物质具有随时间、空间变化大的特点。了解该特点，对于获得正确反映大气污染实况的监测结果有重要意义。

大气污染物的时空分布及其浓度与污染物排放源的分布、排放量及地形、地貌、气象等条件密切相关。

气象条件如风向、风速、大气湍流、大气稳定度总在不停地改变，故污染物的稀释与扩散情况也不断地变化。同一污染源对同一地点在不同时间所造成的地面空气污染浓度往往相差数倍至数十倍；同一时间不同地点也相差甚大。一次污染物和二次污染物浓度在一天之内也不断地变化。一次污染物因受逆温层及气温、气压等限制，清晨和黄昏浓度较高，中午较低；二次污染物如光化学烟雾，因在阳光照射下才能形成，故中午浓度较高，清晨和夜晚浓度低。风速大，大气不稳定，则污染物稀释扩散速度快，浓度变化也快；反之，稀释扩散慢，浓度变化也慢。

污染源的类型、排放规律及污染物的性质不同，其空间分布特点也不同。图 3 - 2 是我国北方某城市大气中  $\text{SO}_2$  浓度的时间分布曲线。由图可见，因污染源排放规律的变化，导致空气中  $\text{SO}_2$  浓度随时间变化情况。在一年内，1、2、11、12 月属采暖期， $\text{SO}_2$  浓度比其他几个月高；在一天之内，6—10 时和 18—21 时为供热高峰时间，空气中  $\text{SO}_2$  浓度比其他时间高。一个点污染源（如烟窗）或线污染源（如交通道路）排放的污染物可形成一个较小的污染气团或污染线。局部地方污染浓度变化较大，涉及范围较小的污染，称为小尺度空间污染或局地污染。大量地面小污染源，如工业区炉窑、分散供热锅炉及千家万户的炊炉，则会给一个城市或一个地区形成面污染源，使地面空气中污染物浓度比较均匀，并随气象条件变化有较强的规律性。这种面源所造成的污染称中尺度空间污染或区域污染。就污染物自身性质而言，质量轻的分子态或气溶胶态污染物高度分散在大气中，易被扩散和稀释，随时空变化快；



质量较重的尘、汞蒸气等，扩散能力差，影响范围较小。

为反映污染物浓度随时间变化，在大气污染监测中提出时间分辨率的概念，要求在规定的时间内反映出污染物浓度变化。例如，了解污染物对人体的急性危害，要求分辨率为 3min；了解化学烟雾对呼吸道的刺激反应，要求分辨率为 10min。在《大气环境质量标准》中，要求测定污染物的瞬时最大浓度及日平均、月平均、年平均浓度，也是为了反映污染物随时间变化情况。

## 五、大气污染源

大气污染源可分为自然源和人为源两种。自然污染源是由于自然现象造成的，如火山爆发时喷射出大量粉尘、二氧化硫气体等；森林火灾产生大量二氧化碳、碳氢化合物、热辐射等。人为污染源是由于人类的生产和生活活动造成的，是大气污染的主要来源，主要有：

### （一）工业企业排放的废气

在工业企业排放的废气中，排放量最大的是以煤和石油为燃料，在燃烧过程中排放的粉尘、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等，其次是工业生产过程中排放的多种有机和无机污染物质。表 3 - 1 列出各类工业企业向大气中排放的主要污染物。

表 3-1 各类工业企业向大气排放的主要污染物

部门	企业类别	排 出 主 要 污 染 物
电力	火力发电厂	烟尘、SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、CO、苯并芘等
冶金	钢铁厂	烟尘、SO <sub>2</sub> 、CO、氧化铁尘、氧化锰尘、锰尘等
	有色金属冶炼厂	粉尘(Cu、Cd、Pb、Zn等重金属)、SO <sub>2</sub> 等
	焦化厂	烟尘、SO <sub>2</sub> 、CO、H <sub>2</sub> S、酚、苯、萘、烃类等
化工	石油化工厂	SO <sub>2</sub> 、H <sub>2</sub> S、NO <sub>x</sub> 、氰化物、氯化物、烃类等
	氮肥厂	烟尘、NO <sub>x</sub> 、CO、NH <sub>3</sub> 、硫酸气溶胶等
	磷肥厂	烟尘、氟化氢、硫酸气溶胶等
	氯碱厂	氯气、氯化氢、汞蒸气等
	化学纤维厂	烟尘、H <sub>2</sub> S、NH <sub>3</sub> 、CS <sub>2</sub> 、甲醇、丙酮等
	硫酸厂	SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、砷化物等
	合成橡胶厂	烯炔类、丙烯腈、二氯乙烷、二氯乙醚、乙硫醇、氯化甲烷等
	农药厂	砷化物、汞蒸气、氯气、农药等
	冰晶石厂	氟化氢等
机械	机械加工厂	烟尘等
	造纸厂	烟尘、硫醇、H <sub>2</sub> S等
	灯泡厂	烟尘、汞蒸气等
	仪表厂	汞蒸气、氰化物等
建材	水泥厂	水泥尘、烟尘等

### （二）家庭炉灶与取暖设备排放的废气

这类污染源数量大、分布广、排放高度低，排放的气体不易扩散，在气象条件不利的时候往往会造成严重的大气污染，是低空大气污染不可忽视的

污染源，排气中的主要污染物是烟尘、SO<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>等。

### (三) 汽车排放的废气

在交通运输工具中，汽车数量最大，排放的污染物最多，并且集中在城市，故对大气环境特别是城市大气环境影响大。在一些发达国家，汽车排气已成为一个严重的大气污染源。如美国的大气污染 80%来自汽车的排气；光化学烟雾在洛杉矶屡有发生就是汽车排气中的污染物与适宜的气象条件相结合的产物。表 3 - 2 列出有代表性的汽车排气中的化学组分。

表 3 - 2 有代表性的汽车排气的化学组分

项 目	空 档	加 速	定 速	减 速
碳氢化合物(己烷计, ppm)	300 — 1000	300 — 800	250 — 550	3000 — 12000
乙 炔(ppm)	710	170	178	1096
醛(ppm)	15	27	34	199
氮氧化物(NO <sub>2</sub> 计, ppm)	10 — 50	1000 — 4000	1000 — 3000	5 — 50
一氧化碳(%)	4.9	1.8	1.7	3.4
二氧化碳(%)	10.2	12.1	12.4	6.0
氧 气(%)	1.8	1.5	1.7	8.1
排气量(L/min)	142 — 708	1133 — 5660	708 — 1699	142 — 703
排气温度(消音器入口, °F)	300 — 600	900 — 1300	800 — 1100	400 — 800
未燃燃料(己烷计)占供应燃料的重量(%)	2.88	2.12	1.95	18.0

注：摘自《环境保护实用数据手册》，p104，机械工业出版社，1990。

## 第二节 大气污染监测方案的制订

制订大气污染监测方案的程序同制订水质监测方案一样，首先要根据监测目的进行调查研究，收集必要的基础资料，然后经过综合分析，确定监测项目，设计布点网络，选定采样频率、采样方法和监测技术，建立质量保证程序和措施，提出监测结果报告要求及进度计划等。

我国制订的《环境监测技术规范》（大气和废气部分）中，规定了大气环境污染监测与污染源监测的目的、布点原则、监测项目、采样方法和监测技术等。下面结合该规范关于大气污染监测方案的基本内容予以展开介绍。

### 一、监测目的

（1）通过对大气环境中主要污染物质进行定期或连续地监测，判断大气质量是否符合国家制订的大气质量标准，并为编写大气环境质量状况评价报告提供数据。

（2）为研究大气质量的变化规律和发展趋势，开展大气污染的预测预报工作提供依据。

（3）为政府部门执行有关环境保护法规，开展环境质量管理、环境科学研究及修订大气环境质量标准提供基础资料和依据。

### 二、有关资料的收集

#### （一）污染源分布及排放情况

通过调查，将监测区域内的污染源类型、数量、位置、排放的主要污染物及排放量一一弄清楚，同时还应了解所用原料、燃料及消耗量。注意将由高烟囱排放的较大污染源与由低烟囱排放的小污染源区别开来。因为小污染源的排放高度低，对周围地区地面大气中污染物浓度影响比大型工业污染源大。另外，对于交通运输污染较重和有石油化工企业的地区，应区别一次污染物和由于光化学反应产生的二次污染物。因为二次污染物是在大气中形成的，其高浓度可能在远离污染源的地方，在布设监测点时应加以考虑。

#### （二）气象资料

污染物在大气中的扩散、输送和一系列的物理、化学变化在很大程度上取决于当时当地的气象条件。因此，要收集监测区域的风向、风速、气温、气压、降水量、日照时间、相对湿度、温度的垂直梯度和逆温层底部高度等资料。

#### （三）地形资料

地形对当地的风向、风速和大气稳定情况等有影响，因此，是设置监测网点应当考虑的重要因素。例如，工业区建在河谷地区时，出现逆温层的可能性大；位于丘陵地区的城市，市区内大气污染物的浓度梯度会相当大；位于海边的城市会受海、陆风的影响，而位于山区的城市会受山谷风的影响等。为掌握污染物的实际分布状况，监测区域的地形越复杂，要求布设监测点越多。

#### （四）土地利用和功能分区情况

监测区域内土地利用情况及功能区划分也是设置监测网点应考虑的重要因素之一。不同功能区的污染状况是不同的，如工业区、商业区、混合区、居民区等。还可以按照建筑物的密度、有无绿化地带等作进一步分类。

#### （五）人口分布及人群健康情况

环境保护的目的是维护自然环境的生态平衡，保护人群的健康，因此，

掌握监测区域的人口分布、居民和动植物受大气污染危害情况及流行性疾病等资料，对制订监测方案、分析判断监测结果是有益的。

此外，对于监测区域以往的大气监测资料等也应尽量收集，供制订监测方案参考。

### 三、监测项目

存在于大气中的污染物质多种多样，应根据优先监测的原则，选择那些危害大、涉及范围广、已建立成熟的测定方法，并有标准可比的项目进行监测。美国提出 43 种空气优先监测污染物；苏联在《居民区大气中有害物质的最大允许浓度》中规定了 131 种有害物质的限值；我国在《居住区大气中有害物质最高容许浓度》中规定了 34 种有害物质的限值。对于大气环境污染例行监测项目，各国大同小异，表 3 - 3 和表 3 - 4 列出我国《环境监测技术规范》中规定的例行监测项目。

表 3 - 3 连续采样实验室分析项目

必 测 项 目	选 测 项 目
二氧化硫、氮氧化物、总悬浮颗粒物、硫酸盐化速率、灰尘自然降尘量	一氧化碳、飘尘、光化学氧化剂、氟化物、铅、汞、苯并(a)芘、总烃及非甲烷烃

注：凡有条件测定飘尘的测点，应尽可能地测定飘尘浓度。测定飘尘的测点，可以不测总悬浮颗粒物，但在报表中要注明。

表 3 - 4 大气环境自动监测系统监测项目

必 测 项 目	选 测 项 目
二氧化硫、氮氧化物、总悬浮颗粒物或飘尘、一氧化碳	臭氧、总碳氢化合物

### 四、监测网点的布设

监测网点的布设方法有经验法、统计法和模式法等。在一般监测工作中，常用经验法。（一）布设采样点的原则和要求

（1）采样点应设在整个监测区域的高、中、低三种不同污染物浓度的地方。

（2）在污染源比较集中，主导风向比较明显的情况下，应将污染源的下风向作为主要监测范围，布设较多的采样点；上风向布设少量点作为对照。

（3）工业较密集的城区和工矿区，人口密度及污染物超标地区，要适当增设采样点；城市郊区和农村，人口密度小及污染物浓度低的地区，可酌情少设采样点。

（4）采样点的周围应开阔，采样口水平线与周围建筑物高度的夹角应不大于 30°。测点周围无局地污染源，并应避开树木及吸附能力较强的建筑物。交通密集区的采样点应设在距人行道边缘至少 1.5m 远处。

（5）各采样点的设置条件要尽可能一致或标准化，使获得的监测数据具有可比性。

（6）采样高度根据监测目的而定。研究大气污染对人体的危害，采样口应在离地面 1.5—2m 处；研究大气污染对植物或器物的影响，采样口高度应

与植物或器物高度相近。连续采样例行监测采样口高度应距地面 3—15m；若置于屋顶采样，采样口应与基础面有 1.5m 以上的相对高度，以减小扬尘的影响。特殊地形地区可视实际情况选择采样高度。

### (二) 采样点数目

在一个监测区域内，采样点设置数目是与经济投资和精度要求相应的一个效益函数，应根据监测范围大小、污染物的空间分布特征、人口分布及密度、气象、地形及经济条件等因素综合考虑确定。世界卫生组织 (WHO) 和世界气象组织 (WMO) 提出按城市人口多少设置城市大气地面自动监测站 (点) 的数目 (见表 3 - 5)。我国对大气环境污染例行监测采样点规定的设置数目列于表 3 - 6。

表 3-5 WHO 和 WMO 推荐的城市大气自动监测站 (点) 数目

市区人口(万人)	飘尘	SO <sub>2</sub>	NO <sub>x</sub>	氧化剂	CO	风向、风速
100	2	2	1	1	1	1
100—400	5	5	2	2	2	2
400—800	8	8	4	3	4	2
>800	10	10	5	4	5	3

表 3 - 6 我国大气环境污染例行监测采样点设置数目

市区人口(万人)	SO <sub>2</sub> 、NO <sub>x</sub> 、TSP	灰尘自然降尘量	硫酸盐化速率
< 50	3	3	6
50—100	4	4—8	6—12
100—200	5	8—11	12—18
200—400	6	12—20	18—30
>400	7	20—30	30—40

### (三) 布点方法

#### 1. 功能区布点法

按功能区划分布点法多用于区域性常规监测。先将监测区域划分为工业区、商业区、居住区、工业和居住混合区、交通稠密区、清洁区等，再根据具体污染情况和人力、物力条件，在各功能区设置一定数量的采样点。各功能区的采样点数不要求平均，一般在污染较集中的工业区和人口较密集的居住区多设采样点。

#### 2. 网格布点法

这种布点法是将监测区域地面划分成若干均匀网状方格，采样点设在两条直线的交点处或方格中心 (见图 3 - 3)。网格大小视污染源强度、人口分布及人力、物力条件等确定。若主导风向明显，下风向设点应多一些，一般约占采样点总数的 60%。对于有多个污染源，且污染源分布较均匀的地区，常采用这种布点方法。它能较好地反映污染物的空间分布；如将网格划分的足够小，则将监测结果绘制成污染物浓度空间分布图，对指导城市环境规划和管理具有重要意义。

#### 3. 同心圆布点法

这种方法主要用于多个污染源构成污染群，且大污染源较集中的地区。

先找出污染群的中心，以此为圆心在地面上画若干个同心圆，再从圆心作若干条放射线，将放射线与圆周的交点作为采样点（见图 3 - 4）。不同圆周上的采样点数目不一定相等或均匀分布，常年主导风向的下风向比上风向多设一些点。例如，同心圆半径分别取 4、10、20、40km，从里向外各圆周上分别设 4、8、8、4 个采样点。

#### 4. 扇形布点法

扇形布点法适用于孤立的高架点源，且主导风向明显的地区。以点源所在位置为顶点，主导风向为轴线，在下风向地面上划出一个扇形区作为布点范围。扇形的角度一般为 45°，也可更大些，但不能超过 90°。采样点设在扇形平面内距点源不同距离的若干弧线上（见图 3 - 5）。每条弧线上设 3—4 个采样点，相邻两点与顶点连线的夹角一般取 10—20°。在上风向应设对照点。

采用同心圆和扇形布点法时，应考虑高架点源排放污染物的扩散特点。在不计污染物本底浓度时，点源脚下的污染物浓度为零，随着距离增加，很快出现浓度最大值，然后按指数规律下降。因此，同心圆或弧线不宜等距离划分，而是靠近最大浓度值的地方密一些，以免漏测最大浓度的位置。至于污染物最大浓度出现的位置，与源高、气象条件和地面状况密切相关。例如，对平坦地面上 50m 高的烟囱，污染物最大地面浓度出现的位置与气象条件的关系列于表 3 - 7。随着烟囱高度的增加，最大地面浓度出现的位置随之增大，如在大气稳定时，高度为 100m 烟囱排放污染物的最大地面浓度出现位置约在烟囱高度的 100 倍处。

表 3 - 7 50m 高烟囱排放污染物最大地面浓度出现位置与气象条件的关系

大气稳定度	最大浓度出现位置(相当于烟囱高度的倍数)
不稳定	5 - 10
中性	20 左右
稳定	40 以上

在实际工作中，为做到因地制宜，使采样网点布置的完善合理，往往采用以一种布点方法为主，兼用其他方法的综合布点法。

#### 五、采样时间和采样频率

采样时间系指每次采样从开始到结束所经历的时间，也称采样时段。采样频率系指在一定时间范围内的采样次数。这两个参数要根据监测目的、污染物分布特征及人力物力等因素决定。

采样时间短，试样缺乏代表性，监测结果不能反映污染物浓度随时间的变化，仅适用于事故性污染、初步调查等情况的应急监测。为增加采样时间，目前采用两种办法，一是增加采样频率，即每隔一定时间采样测定一次，取多个试样测定结果的平均值为代表值。例如，在一个季度内，每六天或每个月采样一天，而一天内又间隔等时间采样测定一次（如在 2、8、14、20 时采样分别测定），求出日平均、月平均和季度平均监测结果。这种方法适用于

受人力、物力限制而进行人工采样测定的情况，是目前进行大气污染常规监测、环境质量评价现状监测等广泛采用的方法。若采样频率安排合理、适当，积累足够多的数据，则具有较好的代表性。

第二种增加采样时间的办法是使用自动采样仪器进行连续自动采样，若再配用污染组分连续或间歇自动监测仪器，其监测结果能很好地反应污染物浓度的变化，得到任何一段时间（如 1 小时、1 天、1 个月、1 个季度或 1 年）的代表值（平均值），这是最佳采样和测定方式。显然，连续自动采样监测频率可以选的很高，采样时间很长，如一些发达国家为监测空气质量的长期变化趋势，要求计算年平均值的积累采样时间在 6000 小时以上。我国监测技术规范对大气污染例行监测规定的采样时间和采样频率列于表 3 - 8。

表 3 - 8 采样时间和采样频率

监测项目	采样时间和频率
二氧化硫	隔日采样，每天连续采 $24 \pm 0.5$ 小时，每月 14—16 天，每年 12 个月
氮氧化物	同二氧化硫
总悬浮颗粒物	隔双日采样，每天连续采 $24 \pm 0.5$ 小时，每月 5—6 天，每年 12 个月
灰尘自然降尘量	每月采样 $30 \pm 2$ 天，每年 12 个月
硫酸盐化速率	每月采样 $30 \pm 2$ 天，每年 12 个月

在《大气环境质量标准》中，要求测定日平均浓度和最大一次浓度。若采用人工采样测定，应满足下列要求：

- （1）应在采样点受污染最严重的时期采样测定。
- （2）最高日平均浓度全年至少监测 20 天；最大一次浓度样品不得少于 25 个。
- （3）每日监测次数不少于 3 次。

#### 六、采样方法和仪器

根据大气污染物的存在状态、浓度、物理化学性质及监测方法不同，要求选用不同的采样方法和仪器，对于这部分内容将在下一节作较详细地介绍。

#### 七、监测方法

在大气污染监测中，目前应用最多的方法还属分光光度法和气相色谱法。和水质监测一样，为获得准确和具有可比性的监测结果，监测方法应尽量统一和规范化，为此，许多国家根据国际标准化组织（ISO）推荐的方法，结合自己国情制定出本国的大气污染监测方法。我国的《空气和废气监测分析方法》（1990 年版）包括 80 个监测项目，149 个监测方法，并将这些方法分为国标、推荐和试行三类，是目前我国大气环境污染监测的统一方法。本章以后几节将陆续介绍典型大气污染物的监测方法和监测仪器。

### 第三节 大气样品的采集方法和采样仪器

采集大气（空气）样品的方法可归纳为直接采样法和富集（浓缩）采样法两类。

#### 一、直接采样法

当大气中的被测组分浓度较高，或者监测方法灵敏度高时，从大气中直接采集少量气样即可满足监测分析要求。例如，用非色散红外吸收法测定空气中的一氧化碳；用紫外荧光法测定空气中的二氧化硫等都用直接采样法。这种方法测得的结果是瞬时浓度或短时间内的平均浓度，能较快地测知结果。常用的采样容器有注射器、塑料袋、真空瓶（管）等。

##### （一）注射器采样

常用 100mL 注射器采集有机蒸气样品。采样时，先用现场气体抽洗 2—3 次，然后抽取 100mL，密封进气口，带回实验室分析。样品存放时间不宜长，一般应当天分析完。

##### （二）塑料袋采样

应选择与样气中污染组分既不发生化学反应，也不吸附、不渗漏的塑料袋。常用的有聚四氟乙烯袋、聚乙烯袋及聚酯袋等。为减小对被测组分的吸附，可在袋的内壁衬银、铝等金属膜。采样时，先用二联球打进现场气体冲洗 2—3 次，再充满样气，夹封进气口，带回尽快分析。

##### （三）采气管采样

采气管是两端具有旋塞的管式玻璃容器，其容积为 100—500mL（见图 3-6）。采样时，打开两端旋塞，将二联球或抽气泵接在管的一端，迅速抽进比采气管容积大 6—10 倍的欲采气体，使采气管中原有气体被完全置换出，关上两端旋塞，采气体积即为采气管的容积。

##### （四）真空瓶采样

真空瓶是一种用耐压玻璃制成的固定容器，容积为 500—1000mL（见图 3-7）。采样前，先用抽真空装置（图 3-8）将采气瓶（瓶外套有安全保护套）内抽至剩余压力达 1.33kPa 左右；如瓶内预先装入吸水液，可抽至溶液冒泡为止，关闭旋塞。采样时，打开旋塞，被采空气即充入瓶内，关闭旋塞，则采样体积为真空采气瓶的容积。如果采气瓶内真空度达不到 1.33kPa，实际采样体积应根据剩余压力进行计算。

当用闭口压力计测量剩余压力时，现场状态下的采样体积按下式计算：

$$V = V_0 \cdot \frac{P - P_B}{P}$$

式中：V——现场状态下的采样体积（L）；

$V_0$ ——真空采气瓶容积（L）；

P——大气压力（kPa）；

$P_B$ ——闭管压力计读数（kPa）。

当用开管压力计测量采气瓶内的剩余压力时，现场状态下的采样体积按下式计算：

$$V = V_0 \cdot \frac{P_K}{P}$$



式中： $P_k$ ——开管压力计读数（kPa）；

其余符号意义和单位同前式。

## 二、富集（浓缩）采样法

大气中的污染物质浓度一般都比较低（ppm—ppb 数量级），直接采样法往往不能满足分析方法检测限的要求，故需要用富集采样法对大气中的污染物质进行浓缩。富集采样时间一般比较长，测得结果代表采样时段的平均浓度，更能反映大气污染的真实情况。这种采样方法有溶液吸收法、固体阻留法、低温冷凝法及自然沉降法等。

### （一）溶液吸收法

该方法是采集大气中气态、蒸气态及某些气溶胶态污染物质的常用方法。采样时，用抽气装置将欲测空气以一定流量抽入装有吸收液的吸收管（瓶）。采样结束后，倒出吸收液进行测定，根据测得结果及采样体积计算大气中污染物的浓度。

溶液吸收法的吸收效率主要决定于吸收速度和样气与吸收液的接触面积。

欲提高吸收速度，必须根据被吸收污染物的性质选择效能好的吸收液。常用的吸收液有水、水溶液和有机溶剂等。按照它们的吸收原理可分为两种类型，一种是气体分子溶解于溶液中的物理作用，如用水吸收大气中的氯化氢、甲醛；用 5% 的甲醇吸收有机农药；用 10% 乙醇吸收硝基苯等。另一种吸收原理是基于发生化学反应。例如，用氢氧化钠溶液吸收大气中的硫化氢基于中和反应；用四氯汞钾溶液吸收  $SO_2$  基于络合反应等。理论和实践证明，伴有化学反应的吸收溶液的吸收速度比单靠溶解作用的吸收液吸收速度快的多。因此，除采集溶解度非常大的气态物质外，一般都选用伴有化学反应的吸收液。吸收液的选择原则是：

（1）与被采集的物质发生化学反应快或对其溶解度大。

（2）污染物质被吸收液吸收后，要有足够的稳定时间，以满足分析测定所需时间的要求。

（3）污染物质被吸收后，应有利于下一步分析测定，最好能直接用于测定。

（4）吸收液毒性小、价格低、易于购买，且尽可能回收利用。

增大被采气体与吸收液接触面积的有效措施是选用结构适宜的吸收管（瓶）。下面介绍几种常用吸收管（图 3 - 9）。

#### 1. 气泡吸收管

这种吸收管可装 5—10mL 吸收液，采样流量为 0.5—2.0L/min，适用于采集气态和蒸气态物质。对于气溶胶态物质，因不能像气态分子那样快速扩散到气液界面上，故吸收效率差。

#### 2. 冲击式吸收管

这种吸收管有小型（装 5—10mL 吸收液，采样流量为 3.0L/min）和大型（装 50—100mL 吸收液，采样流量为 30L/min）两种规格，适宜采集气溶胶态物质。因为该吸收管的进气管喷嘴孔径小，距瓶底又很近，当被采气样快

速从喷嘴喷出冲向管底时，则气溶胶颗粒因惯性作用冲击到管底被分散，从而易被吸收液吸收。冲击式吸收管不适合采集气态和蒸气态物质，因为气体分子的惯性小，在快速抽气情况下，容易随空气一起跑掉。

### 3. 多孔筛板吸收管（瓶）

该吸收管可装 5—10mL 吸收液，采样流量为 0.1—1.0L/min。吸收瓶有小型（装 10—30mL 吸收液，采样流量为 0.5—2.0L/min）和大型（装 50—100mL 吸收液，采样流量 30L/min）两种。气样通过吸收管（瓶）的筛板后，被分散成很小的气泡，且阻留时间长，大大增加了气液接触面积，从而提高了吸收效果。它们除适合采集气态和蒸气态物质外，也能采集气溶胶态物质。

## （二）填充柱阻留法

填充柱是用一根长 6—10cm、内径 3 - 5mm 的玻璃管或塑料管，内装颗粒状填充剂制成。采样时，让气样以一定流速通过填充柱，则欲测组分因吸附、溶解或化学反应等作用被阻留在填充剂上，达到浓缩采样的目的。采样后，通过解吸或溶剂洗脱，使被测组分从填充剂上释放出来进行测定。根据填充剂阻留作用的原理，可分为吸附型、分配型和反应型三种类型。

### 1. 吸附型填充柱

这种柱的填充剂是颗粒状固体吸附剂，如活性炭、硅胶、分子筛、高分子多孔微球等。它们都是多孔性物质，比表面积大，对气体和蒸气有较强的吸附能力。有两种表面吸附作用，一种是由于分子间引力引起的物理吸附，吸附力较弱；另一种是由于剩余价键力引起的化学吸附，吸附力较强。极性吸附剂如硅胶等，对极性化合物有较强的吸附能力；非极性吸附剂如活性炭等，对非极性化合物有较强的吸附能力。一般说来，吸附能力越强，采样效率越高，但这往往会给解吸带来困难。因此，在选择吸附剂时，既要考虑吸附效率，又要考虑易于解吸。

### 2. 分配型填充柱

这种填充柱的填充剂是表面涂高沸点有机溶剂（如异十三烷）的惰性多孔颗粒物（如硅藻土），类似于气液色谱柱中的固定相，只是有机溶剂的用量比色谱固定相大。当被采集气样通过填充柱时，在有机溶剂（固定液）中分配系数大的组分保留在填充剂上而被富集。例如，大气中的有机氯农药（六六六、DDT 等）和多氯联苯（PCB）多以蒸气或气溶胶态存在，用溶液吸收法采样效率低，但用涂渍 5% 甘油的硅酸铝载体填充剂采样，采集效率可达 90—100%。

### 3. 反应型填充柱

这种柱的填充剂是由惰性多孔颗粒物（如石英砂、玻璃微球等）或纤维状物（如滤纸、玻璃棉等）表面涂渍能与被测组分发生化学反应的试剂制成。也可以用能和被测组分发生化学反应的纯金属（如 Au、Ag、Cu 等）丝毛或细粒作填充剂。气样通过填充柱时，被测组分在填充剂表面因发生化学反应而被阻留。采样后，将反应产物用适宜溶剂洗脱或加热吹气解吸下来进行分析。例如，空气中的微量氨可用装有涂渍硫酸的石英砂填充柱富集。采样后，用水洗脱下来测定之。反应型填充柱采样量和采样速度都比较大，富集物稳定，对气态、蒸气态和气溶胶态物质都有较高的富集效率，是大气污染监测中具有广阔发展前景的富集方法。

## （三）滤料阻留法

该方法是将过滤材料（滤纸、滤膜等）放在采样夹上（见图 3 - 10），

用抽气装置抽气，则空气中的颗粒物被阻留在过滤材料上，称量过滤材料上富集的颗粒物质量，根据采样体积，即可计算出空气中颗粒物的浓度。

滤料采集空气中气溶胶颗粒物基于直接阻截、惯性碰撞、扩散沉降、静电引力和重力沉降等作用。有的滤料以阻截作用为主，有的滤料以静电引力作用为主，还有的几种作用同时发生。滤料的采集效率除与自身性质有关外，还与采样速度、颗粒物的大小等因素有关。低速采样，以扩散沉降为主，对细小颗粒物的采集效率高；高速采样，以惯性碰撞作用为主，对较大颗粒物的采集效率高。空气中的大小颗粒物是同时并存的，当采样速度一定时，就可能使一部分粒径小的颗粒物采集效率偏低。此外，在采样过程中，还可能发生颗粒物从滤料上弹回或吹走现象，特别是采样速度大的情况下，颗粒大、质量重的粒子易发生弹回现象；颗粒小的粒子易穿过滤料被吹走，这些情况都是造成采集效率偏低的原因。

常用的滤料有纤维状滤料，如滤纸、玻璃纤维滤膜、过氯乙烯滤膜等；筛孔状滤料，如微孔滤膜、核孔滤膜、银薄膜等。

滤纸由纯净的植物纤维素浆制成，因有许多粗细不等的天然纤维素相重叠在一起，形成大小和形状都不规则的孔隙，但孔隙较少，通气阻力大，适用于金属尘粒的采集。因滤纸的吸水性较强，不利于用重量法测定颗粒性物质。玻璃纤维滤膜由超细玻璃纤维制成，具有较小的不规则孔隙，其优点是耐高温、耐腐蚀、吸湿性小、通气阻力小，采集效率高，常用于采集大气中的飘尘，并可用溶剂提取采集在它上面的有害组分进行分析。过氯乙烯滤膜、聚苯乙烯滤膜由合成纤维制成，通气阻力是目前滤膜中最小的，并可用有机溶剂溶成透明溶液，进行颗粒物分散度及颗粒物中化学组分的分析。微孔滤膜是硝酸（或醋酸）纤维素等基质交联成的筛孔状膜，孔径细小、均匀，根据需要可选择不同孔径膜，如采集气溶胶常用孔径  $0.8\ \mu\text{m}$  的膜。这种膜重量轻，金属杂质含量极微，溶于多种有机溶剂，尤其适用于采集分析金属的气溶胶。核孔滤膜是将聚碳酸酯薄膜覆盖在铀箔上，用中子流轰击，使铀核分裂产生的碎片穿过薄膜形成微孔，再经化学腐蚀处理制成。这种膜薄而光滑，机械强度高，孔径均匀，不亲水，适用于精密的重量分析，但因微孔呈圆柱状，采样效率较微孔滤膜低。银薄膜由微细的银粒烧结制成，具有与微孔滤膜相似的结构。它能耐 400 高温，抗化学腐蚀性强，适用于采集酸、碱气溶胶及含煤焦油、沥青等挥发性有机物的气样。

选择滤膜时，应根据采样目的，选择采样效率高、性能稳定、空白值低、易于处理和利于采样后分析测定的滤膜。

#### （四）低温冷凝法

大气中某些沸点比较低的气态污染物质，如烯烃类、醛类等，在常温下用固体填充剂等方法富集效果不好，而低温冷凝法可提高采集效率。

低温冷凝采样法是将 U 形或蛇形采样管插入冷阱（见图 3 - 11）中，当大气流经采样管时，被测组分因冷凝而凝结在采样管底部。如用气相色谱法测定，可将采样管与仪器进气口连接，移去冷阱，在常温或加热情况下气化，进入仪器测定。

致冷方法有致冷剂法和半导体致冷器法。表 3 - 9 列举出常用致冷剂。

低温冷凝采样法具有效果好、采样量大、利于组分稳定等优点，但空气中的水蒸气、二氧化碳，甚至氧也会同时冷凝下来，在气化时，这些组分也

会气化，增大了气体总体积，从而降低浓缩效果，甚至干扰测定。为此，应在采样管的进气端装置选择性过滤器（内装过氯酸镁、碱石棉、氯化钙等），以除去空气中的水蒸气和二氧化碳等。但所用干燥剂和净化剂不能与被测组分发生作用，以免引起被测组分损失。

### （五）自然积集法

这种方法是利用物质的自然重力、空气动力和浓差扩散作用采集大气中的被测物质，如自然降尘量、硫酸盐化速率、氟化物等大气样品的采集。这种采样方法不需要动力设备，简单易行，且采样时间长，测定结果能较好地反映大气污染情况。下面举两个实例。

表 3-9 常用致冷剂

名 称	致冷温度( )	名 称	致冷温度( )
冰	0	干冰	-78.5
冰-食盐	-4	液氮-甲醇	-94
干冰-二氯乙烯	-60	液氮-乙醇	-117
干冰-乙醇	-72	液氧	-183
干冰-乙醚	-77	液氮	-196
干冰-丙酮	78.5		

#### 1. 降尘试样采集

采集大气中降尘的方法分为湿法和干法两种，其中，湿法应用更为普遍。

湿法采样是在一定大小的圆筒形玻璃（或塑料、瓷、不锈钢）缸中加入一定量的水，放置在距地面 5—15m 高，附近无高大建筑物及局部污染源的地方（如空旷的屋顶上），采样口距基础面 1.5m 以上，以避免顶面扬尘的影响。我国集尘缸的尺寸为内径 15cm、高 30cm，一般加水 1500—3000mL（视蒸发量和降雨量而定），夏季需加入少量硫酸铜溶液，以抑制微生物及藻类的生长；冰冻季节需加入适量乙醇或乙二醇，以免结冰。采样时间为  $30 \pm 2$  天，多雨季节注意及时更换集尘缸，防止水满溢出。

干法采样一般使用标准集尘器（见图 3-12）。夏季也需加除藻剂。我国干法采样用的集尘缸示于图 3-13，在缸底放入塑料圆环，圆环上再放置塑料筛板。

#### 2. 硫酸盐化速率试样的采集

排放到大气中的二氧化硫、硫化氢、硫酸蒸气等含硫污染物，经过一系列氧化演变和反应，最终形成危害更大的硫酸雾和硫酸盐雾的过程称为硫酸盐化速率。常用的采样方法有二氧化铅法和碱片法。

二氧化铅采样法是将涂有二氧化铅糊状物的纱布绕贴在素瓷管上，制成二氧化铅采样管，将其放置在采样点上，则大气中的二氧化硫、硫酸雾等与二氧化铅反应生成硫酸铅。碱片法是将用碳酸钾溶液浸渍过的玻璃纤维滤膜置于采样点上，则大气中的二氧化硫、硫酸雾等与碳酸盐反应生成硫酸盐而被采集。

### 三、采样仪器

### (一) 组成部分

用于大气污染监测的采样仪器主要由收集器、流量计和采样动力三部分组成，如图 3 - 14 所

#### 1. 收集器

收集器是捕集大气中欲测物质的装置。前面介绍的气体吸收管（瓶）、填充柱、滤料采样夹、低温冷凝采样管等都是收集器。要根据被捕集物质的存在状态、理化性质等选用适宜的收集器。

#### 2. 流量计

流量计是测量气体流量的仪器，而流量是计算采集气样体积必知的参数。常用的流量计有孔口流量计（图 3 - 15）、转子流量计（图 3 - 16）和限流孔等。

孔口流量计有隔板式和毛细管式两种。当气体通过隔板或毛细管小孔时，因阻力而产生压力差；气体流量越大，阻力越大，产生的压力差也越大，由下部的 U 形管两侧的液柱差，可直接读出气体的流量。

转子流量计由一个上粗下细的锥形玻璃管和一个金属制转子组成。当气体由玻璃管下端进入时，由于转子下端的环形孔隙截面积大于转子上端的环形孔隙截面积，所以转子下端气体的流速小于上端的流速，下端的压力大于上端的压力，使转子上升，直到上、下两端压力差与转子的重量相等时，转子停止不动。气体流量越大，转子升得越高，可直接从转子上沿位置读出流量。当空气湿度大时，需在进气口前连接一个干燥管，否则，转子吸附水分后重量增加，影响测量结果。

限流孔实际上是一根长度一定的毛细管，如果两端维持足够的压力差，则通过限流孔的气流就能保持恒定，此时的流量称临界状态下的流量，其大小取决于毛细管孔径的大小。使用不同孔径的毛细管，可获得不同的流量。这种流量计使用方便，价格便宜，被广泛用于大气采样器和自动监测仪器上控制流量。限流孔可以用注射器针头代替。使用中要防止限流孔被堵塞。

流量计在使用前应进行校准，以保证刻度值的准确性。校正方法是将皂膜流量计或标准流量计串接在采样系统中，以皂膜流量计或标准流量计的读数标定被校流量计。

#### 3. 采样动力

采样动力应根据所需采样流量、采样体积、所用收集器及采样点的条件进行选择。一般应选择重量轻、体积小、抽气动力大、流量稳定、连续运行能力强及噪声小的采样动力。

注射器、连续抽气筒、双连球等手动采样动力适用于采气量小、无市电供给的情况。对于采样时间较长和采样速度要求较大的场合，需要使用电动抽气泵。常用的有真空泵、刮板泵、薄膜泵及电磁泵等。

真空泵和刮板泵抽气速度较大，可作为采集大气中颗粒物的动力。

薄膜泵是一种轻便的抽气泵，其构造如图 3 - 17 所示。用微电机通过偏心轮带动夹持在泵体上的橡皮膜进行抽气。当电机转动时，橡皮膜就不断地上下移动。橡皮膜上移时，空气经进气活门吸入，出气活门关闭；橡皮膜下移时，进气活门关闭，空气由出气活门排出，其采气流量为 0.5—3.0L/min，

适用于阻力不大的收集器（如吸收管）采气。

电磁泵是一种将电磁能量直接转换成被输送流体能量的小型抽气泵，其工作原理示于图 3 - 18。由于电磁力的作用，振动杆带动橡皮泵室作往复振动，不断地开启和关闭泵室内的膜瓣，使泵室内造成一定的真空或压力，从而达到抽吸和压送气体的作用。电磁泵的工作动力不用电机，克服了电机电刷易磨损、发热等缺点，可长时间运转，其采气流量为 0.5—1.0L/min，可装配在抽气阻力不大的采样器和某些自动监测仪器上。

## （二）专用采样装置

将收集器、流量计、抽气泵及气样预处理、流量调节、自动定时控制等部件组装在一起，就构成专用采样装置。有多种型号的商品大气采样器出售，按其用途可分为大气采样器、颗粒物采样器和个体采样器。

### 1. 大气采样器

用于采集大气中气态和蒸气态物质，采样流量为 0.5—2.0L/min。其工作原理如图 3 - 19 和图 3 - 20 所示。商品仪器如 GS - 3 型、QG - B 型、DK - 2A 型、DQ - 3B 型等大气采样器。它们都是便携式的，一般可用交、直流两种电源。

颗粒物采样器有总悬浮颗粒物（TSP）采样器和飘尘采样器。

（1）总悬浮颗粒物采样器：这种采样器按其采气流量大小分为大流量（1.1—1.7m<sup>3</sup>/min）和中流量（50—150L/min）两种类型。

大流量采样器的结构如图 3 - 21 所示。由滤料采样夹、抽气风机、流量记录仪、计时器及控制系统、壳体等组成。滤料夹可安装 20 × 25cm<sup>2</sup> 的玻璃纤维滤膜，以 1.1—1.7m<sup>3</sup>/min 流量采样 8—24 小时。当采气量达 1500—2000m<sup>3</sup> 时，样品滤膜可用于测定颗粒物中的金属、无机盐及有机污染物等组分。商品仪器有 ZC - 1000G 型、DCQ-1 型、SH-1 型等大流量 TSP 采样器。

中流量采样器由采样夹、流量计、采样管及采样泵等组成（见图 3 - 22）。这种采样器的工作原理与大流量采样器相似，只是采样夹面积和采样流量比大流量采样器小。我国规定采样夹有效直径为 80mm 或 100mm。当用有效直径 80mm 滤膜采样时，采气流量控制在 7.2—9.6m<sup>3</sup>/h；用 100mm 滤膜采样时，流量控制在 11.3—15m<sup>3</sup>/h。商品仪器有 KB - 120E 型、ZC - 150 型、TSPM - 1 型、NA - 1 型等。

（2）飘尘采样器：采集飘尘（可吸入尘）广泛使用大流量采样器。在连续自动监测仪器中，可采用静电捕集法、射线法或光散射法直接测定飘尘浓度。但不论哪种采样器都装有分离大于 10 μm 颗粒物的装置（称为分尘器或切割器）。分尘器有旋风式、向心式、多层薄板式、撞击式等多种。它们又分为二级式和多级式。前者用于采集 10 μm 以下的颗粒物，后者可分级采集不同粒径的颗粒物，用于测定颗粒物的粒度分布。

二级旋风分尘器的工作原理如图 3 - 23 所示。空气以高速度沿 180° 渐开线进入分尘器的圆筒内，形成旋转气流，在离心力的作用下，将颗粒物甩到筒壁上并继续向下运动，粗颗粒在不断地与筒壁撞击中失去前进的能量而落入大颗粒物收集器内，细颗粒随气流沿气体排出管上升，被过滤器的滤膜捕集，从而将粗、细颗粒物分开。分尘器必须用标准粒子发生器制备的标准粒子进行校准后方可使用。

向心式分尘器原理如图 3 - 24 所示。当气流从小孔高速喷出时，因所携带的颗粒物大小不同，惯性也不同，颗粒质量越大，惯性越大。不同粒径的颗粒各有一定的运动轨线，其中，质量较大的颗粒运动轨线接近中心轴线，最后进入锥形收集器被底部的滤膜收集；小颗粒物惯性小，离中心轴线较远，偏离锥形收集器入口，随气流进入下一级。第二级的喷嘴直径和锥形收集器的入口孔径变小，二者之间距离缩短，使小一些的颗粒物被收集。第三级的喷嘴直径和锥形收集器的入口孔径又比第二级小，其间距离更短，所收集的颗粒更细。如此经过多级分离，剩下的极细颗粒到达最底部，被夹持的滤膜收集。图 3 - 25 为三级向心式分尘器的示意图。

撞击式采样器的工作原理如图 3 - 26 所示。当含颗粒物气体以一定速度由喷嘴喷出后，颗粒

获得一定的动能并且有一定的惯性。在同一喷射速度下，粒径越大，惯性越大，因此，气流从第一级喷嘴喷出后，惯性大的大颗粒难于改变运动方向，与第一块捕集板碰撞被沉积下来，而惯性较小的颗粒则随气流绕过第一块捕集板进入第二级喷嘴。因第二级喷嘴较第一级小，故喷出颗粒动能增加，速度增大，其中惯性较大的颗粒与第二块捕集板碰撞而被沉积，而惯性较小的颗粒继续向下级运动。如此一级一级地进行下去，则气流中的颗粒由大到小地被分开，沉积在不同的捕集板上。最末级捕集板用玻璃纤维滤膜代替，捕集更小的颗粒。这种采样器可以设计为 3—6 级，也有 8 级的，称为多级撞击式采样器。单喷嘴多级撞击式采样器采样面积有限，不宜长时间连续采样，否则会因捕集板上堆积颗粒过多而造成损失。多级多喷嘴撞击式采样器捕集面积大，应用较普遍的一种称为安德森采样器，由八级组成，每级 200—400 个喷嘴，最后一级也是用纤维滤膜代替捕集板捕集小颗粒物。安德森采样器捕集颗粒物粒径范围为 0.34—11  $\mu\text{m}$ 。

(3) 个体剂量器：近年来，为研究大气污染物对人体健康的危害，已研制出多种个体剂量器，其特点是体积小、重量轻，便于携带在人体上，可以随人的活动连续地采样，经分析测定得出污染物的时间加权平均浓度，以反映人体实际吸入的污染物质。这种剂量器有扩散式、渗透式等，但都只能采集挥发性较大的气态和蒸气态物质。

扩散式剂量器由外壳、扩散层和收集剂三部分组成，其工作原理是空气通过剂量器外壳通气孔进入扩散层，则被收集组分分子也随之通过扩散层到达收集剂表面被吸附或吸收。收集剂为吸附剂、化学试剂浸渍的惰性颗粒物或滤膜等。如用吗啡啉浸渍的滤膜可采集大气中的  $\text{SO}_2$  等。

渗透式剂量器由外壳、渗透膜和收集剂组成。渗透膜为有机合成薄膜，如硅酮膜等。收集剂一般用吸收液或固体吸附剂，装在具有渗透膜的盒内，

气体分子通过渗透膜到达收集剂被收集。如大气中的  $\text{H}_2\text{S}$  通过二甲基硅酮膜渗透到含有乙二胺四乙酸二钠的  $0.2\text{mol/L}$  氢氧化钠溶液而被吸收。

#### 四、采样效率

一个采样方法或一种采样器的采样效率是指在规定的采样条件（如采样流量、污染物浓度范围、采样时间等）下所采集到的污染物质占其总量的百分数。由于污染物的存在状态不同，评价方法也不同。

##### （一）采集气态和蒸气态污染物质效率的评价方法

##### 1. 绝对比较法

精确配制一个已知浓度为  $c_0$  的标准气体，用所选用的采样方法采集，测定被采集的污染物浓度（ $c_1$ ），其采样效率（ $K$ ）为：

$$K = \frac{c_1}{c_0} \times 100\%$$

用这种方法评价采样效率虽然比较理想，但因配制已知浓度的标准气有一定困难，往往在实际应用时受到限制。

##### 2. 相对比较法

配制一个恒定的但不要求知道待测污染物准确浓度的气体样品，用 2—3 个采样管串联起来采集所配制的样品。采样结束后，分别测定各采样管中污染物的浓度，其采样效率（ $K$ ）为：

$$K = \frac{c_1}{c_1 + c_2 + c_3} \times 100\%$$

式中： $c_1$ 、 $c_2$ 、 $c_3$ ——分别为第一、第二和第三个采样管中污染物的实测浓度。

第二、第三管的污染物浓度所占比例越小，采样效率越高。一般要求  $K$  值在 90% 以上。采样效率过低时，应更换采样管、吸收剂或降低抽气速度。

##### （二）采集颗粒物效率的评价方法

对颗粒物的采集效率有两种表示方法。一种是用采集颗粒数效率表示，即所采集到的颗粒物粒数占总颗粒数的百分数。另一种是质量采样效率，即所采集到的颗粒物质量占颗粒物总质量的百分数。只有全部颗粒物的大小相同时，这两种采样效率在数值上才相等。但是，实际上这种情况是不存在的，而粒径几微米以下的小颗粒物的颗粒数总是占大部分，而按质量计算却只占很小部分，故质量采样效率总是大于颗粒采样效率。在大气监测评价中，评价采集颗粒物方法的采样效率多用质量采样效率表示。

评价采集颗粒物方法的效率与评价采集气态和蒸气态物质采样效率的方法有很大不同。一则配制已知颗粒物浓度的气体在技术上比配制气态和蒸气态物质标准气体要复杂的多，而且颗粒物粒度范围很大，很难在实验室模拟现场存在的气溶胶各种状态。二则滤料采样就像滤筛一样，能漏过第一张滤料的细小颗粒物，也有可能漏过第二张或第三张滤料，因此用相对比较法评价颗粒物的采样效率就有困难。

鉴于以上情况，评价滤料采样法效率一般用另一个已知采样效率高的方法同时采样，或串联在它的后面进行比较得出。对颗粒采样效率的测定，常用一个灵敏度很高的颗粒计数器测量进入滤料前后的空气中的颗粒数来计算。

#### 五、采样记录



采样记录与实验室分析测定记录同等重要。在实际工作中，不重视采样记录，往往会导致由于采样记录不完整而使一大批监测数据无法统计而报废。因此，必须给予高度重视。采样记录的内容有：所采集样品被测污染物的名称及编号；采样地点和采样时间；采样流量、采样体积及采样时的温度和大气压力；采样仪器、吸收液及采样时天气状况及周围情况；采样者、审核者姓名。

## 六、大气中污染物浓度表示方法与气体体积换算

### (一) 污染物浓度表示方法

大气中污染物浓度有两种表示方法，一种是单位体积内所含污染物的质量数，另一种是污染物体积与气样总体积的比值，根据污染物的存在状态选择使用。

#### 1. 单位体积内所含污染物的质量数

单位体积内所含污染物质量的单位常用  $\text{mg}/\text{m}^3$  或  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这种表示方法对任何状态的污染物都适用。我国大气质量标准中日平均、时平均及任何一次污染物浓度所用单位为  $\text{mg}/\text{m}^3$  (标)，系指标准状态下单位空气体积中污染物的质量。

#### 2. 污染物体积与气样总体积的比值

污染物体积与气样总体积比值的单位为 ppm、或 ppb。ppm 系指在 100 万体积空气中含有害气体或蒸气的体积数；ppb 是 ppm 的 1/1000。显然，这种表示方法仅适用于气态或蒸气态物质。

两种单位可以相互换算，其换算式如下：

$$c_p = \frac{22.4}{M} \cdot c$$

式中： $c_p$ ——以 ppm 表示的气体浓度；

$c$ ——以  $\text{mg}/\text{m}^3$  表示的气体浓度；

$M$ ——污染物质的分子量；(g)

22.4——标准状态下 (0℃, 101.325kPa) 气体的摩尔体积 (L)。

对于大气悬浮颗粒物中的组分，可用单位质量悬浮颗粒物中所含某组分的质量数表示，即  $\mu\text{g}/\text{g}$  或  $\text{ng}/\text{g}$  (相当于 ppm 和 ppb)。

### (二) 气体体积换算

气体的体积受温度和大气压力的影响，为使计算出的浓度具有可比性，需要将现场状态下的体积换算成标准状态下的体积。根据气体状态方程，换算式如下：

$$V_0 = V_t \cdot \frac{273}{273+t} \cdot \frac{P}{101.325}$$

式中： $V_0$ ——标准状态下的采样体积 (L 或  $\text{m}^3$ )；

$V_t$ ——现场状态下的采样体积 (L 或  $\text{m}^3$ )；

$t$ ——采样时的温度 (℃)

$P$ ——采样时的大气压力 (kPa)

美国、日本和世界卫生组织开展的全球环境监测系统采用的是参比状态 (25℃, 101.325kPa)；此状态下的气体摩尔体积为 24.5，进行数据比较时应注意。

[例]测定某采样点大气中的  $\text{NO}_x$  时，用装有 5mL 吸收液的筛板式吸收管

采样，采样流量为 0.30L/min，采样时间为 1h，采样后用分光光度法测定并计算得知全部吸收液中含 2.0 μgNO<sub>x</sub>。已知采样点的温度为 5℃，大气压力为 100kPa，求气样中 NO<sub>x</sub> 的含量。

解：（1）求采样体积 V<sub>t</sub> 和 V<sub>0</sub>

$$V_t = 0.30 \times 60 = 18 \text{ (L)}$$

$$V_0 = 18 \times \frac{273}{273+5} \times \frac{100}{101.325} = 17.445 \text{ (L)}$$

（2）求 NO<sub>x</sub> 的含量（以 NO<sub>2</sub> 计）

用 mg/m<sup>3</sup> 表示时：

$$\text{NO}_2 \text{ (mg/m}^3\text{)} = \frac{2.0 \times 10^{-3}}{17.445 \times 10^{-3}} = 0.11$$

用 ppm 表示时：

$$\text{NO}_2 \text{ (ppm)} = \frac{\frac{2.0 \times 10^{-6}}{46} \times 22.4}{17.445} \times 10^6 = 0.056$$

式中：46——NO<sub>2</sub> 物的摩尔质量（g）。

## 第四节 气态和蒸气态污染物质的测定

### 一、二氧化硫的测定

SO<sub>2</sub>是主要大气污染物之一，为大气环境污染例行监测的必测项目。它来源于煤和石油等燃料的燃烧、含硫矿石的冶炼、硫酸等化工产品生产排放的废气。SO<sub>2</sub>是一种无色、易溶于水、有刺激性气味的气体，能通过呼吸进入气管，对局部组织产生刺激和腐蚀作用，是诱发支气管炎等疾病的原因之一，特别是当它与烟尘等气溶胶共存时，可加重对呼吸道粘膜的损害。SO<sub>2</sub>的味阈值是0.3ppm，达30—40ppm时，人呼吸感到困难。

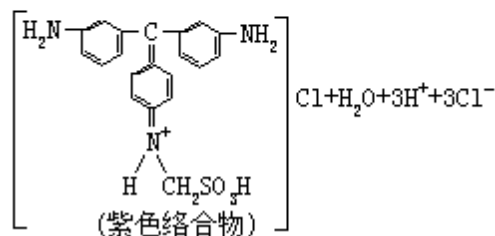
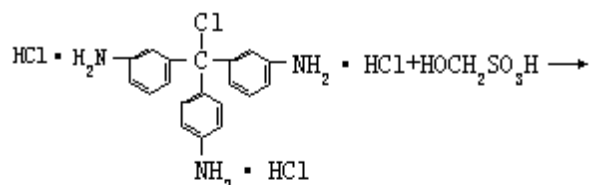
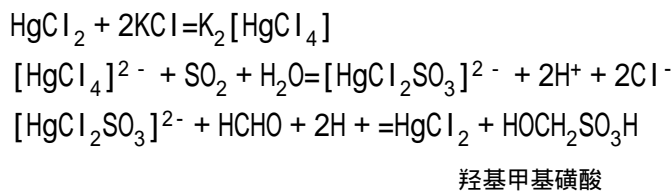
测定SO<sub>2</sub>常用的方法有分光光度法、紫外荧光法、电导法、库仑滴定法、火焰光度法等。

#### (一) 四氯汞钾溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

该方法是国内外广泛采用的测定环境空气中SO<sub>2</sub>的方法，具有灵敏度高、选择性好等优点，但吸收液毒性较大。

##### 1. 原理

用氯化钾和氯化汞配制成四氯汞钾吸收液，气样中的二氧化硫用该溶液吸收，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，该络合物再与甲醛和盐酸副玫瑰苯胺作用，生成紫色络合物，其颜色深浅与SO<sub>2</sub>含量成正比，用分光光度法测定。反应式如下：



##### 2. 测定

有两种操作方法。方法一所用盐酸副玫瑰苯胺显色溶液含磷酸量较方法二少，最终显色pH值为1.6±0.1，显色后溶液呈红紫色，最大吸收波长在548nm处，试剂空白值较高，最低检出限为0.75μg/25mL；当采样体积为30L时，最低检出浓度为0.025mg/m<sup>3</sup>。方法二最终显色pH值为1.2±0.1，显色后溶液呈蓝紫色，最大吸收波长在575nm处，试剂空白值较低，最低检出限为0.40μg/7.5mL；当采样体积为10L时，最低检出浓度为0.04mg/m<sup>3</sup>，灵敏

度略低于方法一。

方法测定要点：先用亚硫酸钠标准溶液配制标准色列，在最大吸收波长处以蒸馏水为参比测定吸光度，用经试剂空白修正后的吸光度对  $\text{SO}_2$  含量绘制标准曲线。然后，以同样方法测定显色后的样品溶液，经试剂空白修正后，按下式计算样气中  $\text{SO}_2$  的含量：

$$\text{SO}_2(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_n} \cdot \frac{V_t}{V_a}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中  $\text{SO}_2$  含量 ( $\mu\text{g}$ )，由标准曲线查知；

$V_t$ ——样品溶液总体积 (mL)；

$V_a$ ——测定时所取样品溶液体积 (mL)；

$V_n$ ——标准状态下的采样体积 (L)。

### 3. 注意事项

(1) 温度、酸度、显色时间等因素影响显色反应；标准溶液和试样溶液操作条件应保持一致。

(2) 氮氧化物、臭氧及锰、铁、铬等离子对测定有干扰。采样后放置片刻，臭氧可自行分解；加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠盐可消除或减小某些金属离子的干扰。

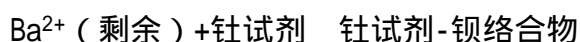
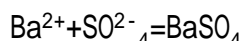
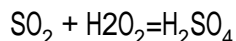
用甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定  $\text{SO}_2$ ，避免了使用毒性大的四氯汞钾吸收液，在灵敏度、准确度诸方面均可与四氯汞钾溶液吸收法相媲美，且样品采集后相当稳定，但操作条件要求较严格。该方法原理基于：气样中的  $\text{SO}_2$  被甲醛缓冲溶液吸收后，生成稳定的羟基甲磺酸加成化合物，加入氢氧化钠溶液使加成化合物分解，释放出  $\text{SO}_2$  与盐酸副玫瑰苯胺反应，生成紫红色络合物，其最大吸收波长为 577nm，用分光光度法测定。该方法最低检出限为  $0.20 \mu\text{g}/10\text{mL}$ ；当用 10mL 吸收液采气 10L 时，最低检出浓度为  $0.020\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### (二) 钼试剂分光光度法

该方法所用吸收液无毒，样品采集后相当稳定，但灵敏度较低，所需采样体积大，适合于测定  $\text{SO}_2$  日平均浓度。它与四氯汞钾溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法都被国际标准化组织 (ISO) 规定为测定  $\text{SO}_2$  标准方法。

#### 1. 原理

大气中的  $\text{SO}_2$  用过氧化氢溶液吸收并氧化为硫酸。硫酸根离子与过量的高氯酸钡反应，生成硫酸钡沉淀，剩余钡离子与钼试剂作用生成钼试剂-钡络合物 (紫红色)。根据颜色深浅，间接进行定量测定。其反应过程如下：



有色络合物最大吸收波长为 520nm。该方法最低检出限为  $0.4 \mu\text{g}/\text{mL}$ ；当用 50mL 吸收液采样  $2\text{m}^3$  时，最低检出浓度为  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 测定

(1) 标准曲线的绘制：吸取不同量硫酸标准溶液，各加入一定量高氯酸钡-乙醇溶液，再加钼试剂溶液显色，得到标准色列。以蒸馏水代替标准溶液，

用同法配制试剂空白溶液，于 520nm 处，以水作参比，测其吸光度并调至 0.700。于相同波长处，以试剂空白溶液作参比，测定标准色列的吸光度，以吸光度对 SO<sub>2</sub> 浓度绘制标准曲线。

(2) 将采样后的吸收液定容(同标准色列定容体积)，按照上述方法测定吸光度，从标准曲线上查知相当 SO<sub>2</sub> 浓度(c)，按下式计算大气中的 SO<sub>2</sub> 浓度：

$$\text{SO}_2(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{c \cdot V_t}{V_n}$$

式中：V<sub>t</sub>——样品溶液总体积(mL)；

V<sub>n</sub>——标准状态下的采样体积(L)。

### 3. 注意事项

(1) 高氯酸钡-乙醇溶液及钍试剂溶液加入量必须准确。

(2) 钍试剂能与多种金属离子(如钙、镁、铁、铝等)络合，采样装置前应安装颗粒物过滤器。所用玻璃器皿需用去离子水充分淋洗。

### (三) 紫外荧光法

荧光通常是指某些物质受到紫外光照射时，各自吸收了一定波长的光之后，发射出比照射光波长长的光，而当紫外光停止照射后，这种光也随之很快消失。当然，荧光现象不限于紫外光区，还有 X 荧光、红外荧光等。利用测荧光波长和荧光强度建立起来的定性、定量方法称为荧光分析法。

#### 1. 原理

荧光通常发生于具有 π-π 电子共轭体系的分子中，如果将激发荧光的光源用单色器分光后照射这种物质，测定每一种波长的激发光所发射的荧光波长及其强度，以荧光强度对激发光波长或荧光波长作图，便得到荧光激发光谱或荧光发射光谱(简称荧光光谱)。不同物质的分子结构不同，其激发光谱和发射光谱不同，这是进行定性分析的依据。最直接的荧光定性分析方法是将待分析物质的荧光发射光谱与预期化合物的荧光发射光谱相比较，方法简便并能取得较好的效果。在一定的条件下，物质发射的荧光强度与其浓度之间有一定的关系，这是进行定量分析的依据。

含被测物质的溶液被入射光(I<sub>0</sub>)激发后，可以在溶液的各个方向观测到荧光强度(F)。但由于激发光源能量的一部分透过溶液，故在透射方向观测荧光是不适宜的。一般在与激发光源发射光垂直的方向观测，如图 3-27 所示。

根据比耳定律，透过光的比例为：

$$\frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon bc}$$

式中：I<sub>0</sub>——入射光(激发光)强度；

I——透过光强度；

c——被测物质的浓度；

ε——被测物质摩尔吸光系数；

b——透过液层厚度。

被吸收和散射等光的比例为：

$$1 - \frac{I}{I_0} = 1 - 10^{-\epsilon bc}$$

即

$$I_0 - I = I_0(1 - 10^{-\epsilon bc})$$

总发射荧光强度( F )与试样吸收的激发光的光量子数和荧光量子效率(  $\Phi_F$  为荧光物质吸收激发光后所发射的荧光量子数与吸收的激发光量子数之比 )成正比 :

$$F = \Phi_F(I_0 - I) = I_0 \Phi_F(1 - 10^{-\epsilon bc})$$

将上式括号内的指数项展开可得 :

$$F = I_0 \Phi_F [2.3\epsilon bc - \frac{(-2.3\epsilon bc)^2}{2!} + \frac{(-2.3\epsilon bc)^3}{3!} - \dots]$$

对于很稀的溶液, 被吸收的激发光不到 2%,  $bc$  很小, 上式中括号内第二项后各项可忽略不计, 则简化为 :

$$F = 2.3\Phi_F \epsilon bc I_0$$

对于一定的荧光物质, 当测定条件确定后, 上式中的  $\Phi_F$ 、 $I_0$ 、 $b$  均为常数, 故又可简化为 :

$$F = kc$$

即荧光强度与荧光物质浓度呈线性关系。荧光强度和浓度的线性关系仅限于很稀的溶液。

影响荧光强度的因素有: 激发光照射时间、溶液温度和 pH 值、溶剂种类及伴生的各种散射光等。

## 2. 荧光计和荧光分光光度计

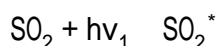
用于荧光分析的仪器有目视荧光计、光电荧光计和荧光分光光度计等。它们由光源、滤光片或单色器、样品池及检测系统等部分组成。光电荧光计以高压汞灯为激发光源、滤光片为色散元件, 光电池为检测器, 将荧光强度转换成光电流, 用微电流表测定。结构比较简单, 用于测定微量荧光物质可得到满意的结果。

如果对荧光物质进行定性研究或选择定量分析的适宜波长, 则需要使用荧光分光光度计, 其结构示于图 3 - 28。它以氙灯作光源(在 250—600nm 有很强连续发射, 峰值约在 470nm 处), 棱镜或光栅为色散元件, 光电倍增管为检测器。荧光信号通过光电倍增管转换为电信号, 经放大后进行显示和记录; 也可以送入数据处理系统经处理后进行数显、打印等。双光束自动扫描荧光分光光度计可以自动扫描记录荧光激发光谱和发射光谱。

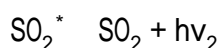
## 3. 大气中 SO<sub>2</sub> 的测定

紫外荧光法测定大气中的 SO<sub>2</sub>, 具有选择性好、不消耗化学试剂、适用于连续自动监测等特点, 已被世界卫生组织在全球监测系统中采用。目前广泛用于大气环境地面自动监测系统中。

用波长 190—230nm 紫外光照射大气样品, 则 SO<sub>2</sub> 吸收紫外光被激发至激发态, 即



激发态 SO<sub>2</sub>\* 不稳定, 瞬间返回基态, 发射出波峰为 330nm 的荧光, 即



发射荧光强度和  $\text{SO}_2$  浓度成正比，用光电倍增管及电子测量系统测量荧光强度，即可得知大气中  $\text{SO}_2$  的浓度。

荧光法测定  $\text{SO}_2$  的主要干扰物质是水分和芳香烃化合物。水的影响一方面是由于  $\text{SO}_2$  可溶于水造成损失，另一方面由于  $\text{SO}_2$  遇水产生荧光猝灭而造成负误差，可用半透膜渗透法或反应室加热法除去水的干扰。芳香烃化合物在 190—230nm 紫外光激发下也能发射荧光造成正误差，可用装有特殊吸附剂的过滤器预先除去。

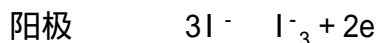
紫外荧光  $\text{SO}_2$  监测仪由气路系统及荧光计两部分组成。如图 3 - 29 和图 3 - 30 所示。大气试样经除尘过滤器后通过采样阀进入渗透膜除水器、除烃器到达荧光反应室，反应后的干燥气体经流量计测定流量后排出。气样流速为 1.5L/min。荧光计脉冲紫外光源发射脉冲紫外光经激发光滤光片（光谱中心 220nm）进入反应室， $\text{SO}_2$  分子在此被激发产生荧光，经发射光滤光片（光谱中心 330nm）投射到光电倍增管上，将光信号转换成电信号，经电子放大系统处理后直接显示浓度读数。

该仪器操作简便。开启电源预热 30min，待稳定后通入零气，调节零点，然后通入  $\text{SO}_2$  标准气，调节指示标准气浓度值，继之通入零气清洗气路，待仪器指零后即可采样测定。如果采用微机控制，可进行连续自动监测，其最低检测浓度可达 1ppb。

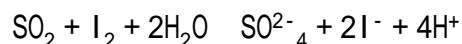
#### （四）其他监测方法

##### 1. 恒电流库仑滴定法

这种方法的原理在第二章已作介绍，依据该原理设计的  $\text{SO}_2$  自动监测仪工作原理示于图 3 - 31。发送池是由铂丝阳极、铂网阴极、活性炭参比电极及 0.3mol/L 碱性碘化钾溶液组成的库仑（电解）池。若将一恒流电源加于两电解电极上，则电流从阳极流入，经阴极和参比电极流出。因参比电极通过负载电阻和阴极连接，故阴极电位是参比电极电位和负载上的电压降之和。此时两电极上的反应为：



如果进入库仑池的气样中不含  $\text{SO}_2$ ，库仑池又无其他反应，则阳极氧化的碘离子和阴极还原的碘离子相等，即阳极电流等于阴极电流，参比电极无电流输出。如果气样中含  $\text{SO}_2$ ，则与溶液中的碘发生下列反应：



由于该反应的发生，降低了流入阴极的电解液中  $\text{I}_2$  的浓度，使阴极电流下降。为维持电极间氧化还原平衡，降低的电流将由参比电极流出：



气样中  $\text{SO}_2$  含量越大，消耗碘越多，导致阴极电流减小而通过参比电极流出的电流越大。当气样以固定流速连续地通入库仑池时，则参比电极电流和  $\text{SO}_2$  量间的关系如下：

$$P = \frac{I_R \cdot M}{96500 \cdot n} = 0.000332I_R$$

式中：P——每秒进入库仑池的 SO<sub>2</sub> 量 ( μg/s ) ；

I<sub>R</sub>——参比电极电流 ( μA ) ；

M——SO<sub>2</sub> 分子量 ( 64 ) ；

n——参加反应的每个 SO<sub>2</sub> 分子的电子变化数。

设通入库仑池的气样流量为 F ( L/min ) ；气样中 SO<sub>2</sub> 浓度为 c ( μg/L ) ，  
则每秒进入库仑池的 SO<sub>2</sub> 量为：

$$P = \frac{c \cdot F}{60}$$

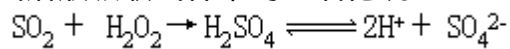
$$\text{则 } c = \frac{0.000332I_R \cdot 60}{F} \approx 0.02 \frac{I_R}{F}$$

若 F=0.25L/min，则 c=0.08I<sub>R</sub>。

由此可见，参比电极增加 1 μA 电流，相当于气样中 0.08mg/m<sup>3</sup> 的 SO<sub>2</sub> 浓度。  
将参比电极电流变化放大后，由微安表显示或用记录仪记录被测气体的 SO<sub>2</sub>  
浓度。仪器还设有数据处理系统，对测定结果进行数字显示和打印。

## 2. 溶液电导法

用酸性过氧化氢溶液吸收气样中的二氧化硫：



所生成的硫酸，使吸收液电导率增加，其增加值决定于气样中 SO<sub>2</sub> 含量，故  
通过测量吸收液吸收 SO<sub>2</sub> 前后电导率的变化，就可以得知气样中 SO<sub>2</sub> 的浓度。

电导式 SO<sub>2</sub> 自动监测仪有间歇式和连续式两种类型。间歇式测量结果为  
采样时段的平均浓度；连续式测量结果为不同时间的瞬时值。这种仪器的工作  
原理如图 3 - 32 所示。它有两个电导池，一个是参比池，用于测定空白吸  
收液的电导率 ( K<sub>1</sub> ) ，另一个是测量池，用于测定吸收 SO<sub>2</sub> 后

的吸收液电导率 ( K<sub>2</sub> ) ，而空白吸收液的电导率在一定温度下是恒定的，因  
此，通过测量电路测知两种电导液电导率差值 ( K<sub>2</sub>—K<sub>1</sub> ) ，便可得到任一  
时刻气样中的 SO<sub>2</sub> 浓度。也可以通过比例运算放大电路测量 K<sub>2</sub>/K<sub>1</sub> 来实现对  
SO<sub>2</sub> 浓度的测定。当然，仪器使用前需用标准 SO<sub>2</sub> 气体或标准硫酸溶液标定。

电导测量法的仪器结构比较简单，但易受温度变化、共存气体 ( 如 CO<sub>2</sub>、  
NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、H<sub>3</sub>S 等 ) 的干扰，并需定期补充吸收液。

## 二、氮氧化物 ( NO<sub>x</sub> ) 的测定

氮的氧化物有一氧化氮、二氧化氮、三氧化二氮、四氧化三氮和五氧化  
二氮等多种形式。大气中的氮氧化物主要以一氧化氮 ( NO ) 和二氧化氮 ( NO<sub>2</sub> )  
形式存在。它们主要来源于石化燃料高温燃烧和硝酸、化肥等生产排放的废  
气，以及汽车排气。

一氧化氮为无色、无臭、微溶于水的气体，在大气中易被氧化为 NO<sub>2</sub>。



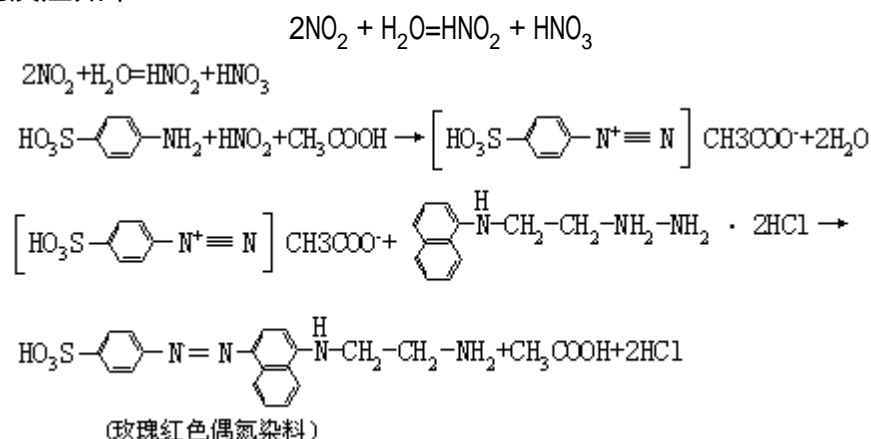
NO<sub>2</sub>为棕红色气体，具有强刺激性臭味，是引起支气管炎等呼吸道疾病的有害物质。大气中的NO和NO<sub>2</sub>可以分别测定，也可以测定二者的总量。常用的测定方法有盐酸萘乙二胺分光光度法、化学发光法及恒电流库仑滴定法等。

### (一) 盐酸萘乙二胺分光光度法

该方法采样和显色同时进行，操作简便，灵敏度高，是国内外普遍采用的方法。根据采样时间不同分为两种情况，一是吸收液用量少，适于短时间采样，检出限为0.05 μg/5mL(按与吸光度0.01相对应的亚硝酸根含量计)；当采样体积为6L时，最低检出浓度(以NO<sub>2</sub>计)为0.01mg/m<sup>3</sup>。二是吸收液用量大，适于24h连续采样，测定大气中NO<sub>x</sub>的日平均浓度，其检出限为0.25 μg/25mL；当24h采气量为288L时，最低检出浓度(以NO<sub>2</sub>计)为0.002mg/m<sup>3</sup>。

#### 1. 原理

用冰乙酸、对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺配成吸收液采样，大气中的NO<sub>2</sub>被吸收转变成亚硝酸和硝酸，在冰乙酸存在条件下，亚硝酸与对氨基苯磺酸发生重氮化反应，然后再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，其颜色深浅与气样中NO<sub>2</sub>浓度成正比，因此，可用分光光度法进行测定。吸收及显色反应如下：



NO不与吸收液发生反应，测定NO<sub>x</sub>总量时，必须先使气样通过三氧化二铬-砂子氧化管，将NO氧化成NO<sub>2</sub>后，再通入吸收液进行吸收和显色。由此可见，不通过三氧化二铬-砂子氧化管，测得的是NO<sub>2</sub>含量；通过氧化管，测得的是NO<sub>x</sub>总量，二者之差为NO的含量。

用吸收液吸收大气中的NO<sub>2</sub>，并不是100%的生成亚硝酸，还有一部分生成硝酸。用标准SO<sub>2</sub>气体实验测知，NO<sub>2</sub>(气) → NO<sub>2</sub><sup>-</sup>(液)的转换系数为0.76，因此在计算结果时需除以该系数。

#### 2. 测定

(1) 标准曲线的绘制：用亚硝酸钠标准溶液配制系列标准溶液，各加入等量吸收液显色、定容，制成标准色列，于540nm处测其吸光度及试剂空白溶液的吸光度，以经试剂空白修正后的标准色列的吸光度对亚硝酸根含量绘制标准曲线，或计算出单位吸光度相应的NO<sub>2</sub>微克数(B<sub>s</sub>)。

(2) 试样溶液的测定：按照绘制标准曲线的条件和方法测定采样后的样

品溶液吸光度，按下式计算气样中  $\text{NO}_x$  的含量：

$$\text{NO}_x (\text{NO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(A - A_0) \cdot B_s}{0.76 \cdot V_n}$$

式中：A——试样溶液的吸光度；

$A_0$ ——试剂空白溶液的吸光度；

$V_n$ ——换算至标准状态下的采样体积 (L)。

### 3. 注意事项

(1) 吸收液应为无色，如显微红色，说明已被亚硝酸根污染，应检查试剂和蒸馏水的质量。

(2) 吸收液长时间暴露在空气中或受日光照射，也会显色，使空白值增高，应密闭避光保存。

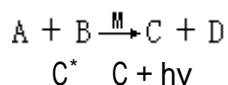
(3) 氧化管适于相对湿度 30—70% 条件下使用，应经常注意是否吸湿引起板结或变成绿色而失效。

### (二) 化学发光法

#### 1. 原理

某些化合物分子吸收化学能后，被激发到激发态，再由激发态返回至基态时，以光量子的形式释放出能量，这种化学反应称为化学发光反应，利用测量化学发光强度对物质进行分析测定的方法称为化学发光分析法。

化学发光现象通常出现在放热化学反应中，包括激发和发光两个过程，即



式中：A 和 B——反应物；

$C^*$ ——激发态产物；

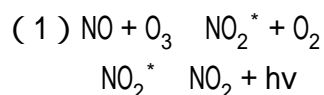
D——其余产物；

M——参预反应的第三种物质；

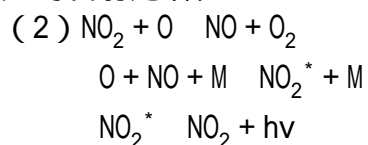
h——普朗克常数；

$\nu$ ——发射光子的频率。

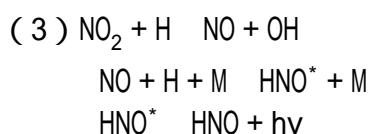
化学发光反应可在液相、气相、固相中进行。液相化学发光多用于天然水、工业废水中有害物质的测定。例如，鲁米诺 (3-氨基邻苯二甲酰环胍) 与过氧化氢在  $\text{C}^{2+}$ 、 $\text{Fe}^{2+}$ 、 $\text{Cu}^{2+}$ 、 $\text{Mn}^{2+}$  等金属离子催化下发生化学发光反应，当鲁米诺与过氧化氢过量时，发光强度与金属离子的浓度成正比，可用于测定痕量金属离子。气相化学发光反应主要用于大气中  $\text{NO}_x$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{O}_3$  等气态有害物质的测定。例如， $\text{NO}_x$  可利用下列几种化学发光反应测定。



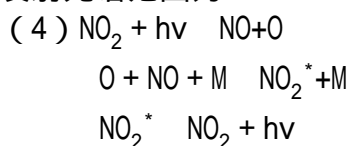
该反应的发射光谱在 600 - 3200nm 范围内，最大发射波长为 1200nm。



反应发射光谱在 400—1400nm 范围内，峰值波长为 600nm。



反应发射光谱范围为 600—700nm。



反应发射光谱范围为 400—1400nm。

在第一种发光反应中，以臭氧为反应剂；在第二、三种反应中，需要用原子氧或原子氢；第四种反应需要特殊光源照射。鉴于臭氧容易制备，使用方便，故目前广泛利用第一种发光反应测定大气中的  $\text{NO}_x$ 。反应产物的发光强度可用下式表示：

$$I = K \cdot \frac{[\text{NO}] \cdot [\text{O}_3]}{[\text{M}]}$$

式中：I——发光强度；

$[\text{NO}]$ 、 $[\text{O}_3]$ ——分别为 NO 和  $\text{O}_3$  的浓度；

M——参予反应的第三种物质浓度，该反应用空气；

K——与化学发光反应温度有关的常数。

如果  $\text{O}_3$  是过量的，而 M 也是恒定的，所以发光强度与 NO 浓度成正比，这是定量分析的依据。但是，测定  $\text{NO}_x$  总浓度时，需预先将  $\text{NO}_2$  转换为 NO。

化学发光分析法的特点是：灵敏度高，可达 ppb 级，甚至更低；选择性好，对于多种污染物质共存的大气，通过化学发光反应和发光波长的选择，可不经分离有效地进行测定；线性范围宽，通常可达 5—6 个数量级。为此，在环境监测、生化分析等领域得到较广泛地应用。

## 2. 化学发光 $\text{NO}_x$ 监测仪

以  $\text{O}_3$  为反应剂的氮氧化物监测仪可以测定大气中 NO、 $\text{NO}_2$  及其总浓度。

我国生产的这种仪器有 GSH-202 型、BF-8840 型等，前者的测量范围为 0—8mg/m<sup>3</sup>，最小检测浓度为 20 μg/m<sup>3</sup>。其工作原理如图 3-33 所示。汽车排气分析用的  $\text{NO}_x$  监测仪与大气  $\text{NO}_x$  监测仪大同小异，不过不需要很高的灵敏度。

由图可见，气路分为两部分，一是  $\text{O}_3$  发生气路，即氧气经电磁阀、膜片阀、流量计进入  $\text{O}_3$  发生器，在紫外光照射或无声放电等作用下，产生数百 ppm 的  $\text{O}_3$  送入反应室。二是气样经尘埃过滤器进入转换器，将  $\text{NO}_2$  转换成 NO，再通过三通电磁阀、流量计到达反应室。气样中的 NO 与  $\text{O}_3$  在反应室中发生化学发光反应，产生的光量子经反应室端面上的滤光片获得特征波长光射到光电倍增管上，将光信号转换成与气样中  $\text{NO}_2$  浓度成正比的电信号，经放大和信号处理后，送入指示，记录仪表显示和记录测定结果。反应后的气体由泵抽出排放。还可以通过三通电磁阀抽入零气校正仪器的零点。

## (三) 原电池库仑滴定法

这种方法与  $\text{SO}_2$  库仑滴定测定法不同之处是库仑池不施加直流电压，而依据原电池原理工作，如图 3 - 34 所示。库仑池中有两个电极，一是活性炭阳极，二是铂网阴极，池内充 0.1mol/L 磷酸盐缓冲溶液(pH=7)和 0.3mol/L 碘化钾溶液。当进入库仑池的气样中含有  $\text{NO}_2$  时，则与电解液中的  $\text{I}^-$  反应，将其氧化成  $\text{I}_2$ ，而生成的  $\text{I}_2$  又立即在铂网阴极上还原为  $\text{I}^-$ ，便产生微小电流。如果电流效率达 100%，则在一定条件下，微电流大小与气样中  $\text{NO}_2$  浓度成正比，故可根据法拉第电解定律将产生的电流换算成  $\text{NO}_2$  的浓度，直接进行显示和记录。测定总氮氧化物时，需先让气样通过三氧化铬氧化管，将  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$ 。图 3 - 35 为  $\text{NO}_x$  自动监测仪的气路系统。

该方法的缺点是  $\text{NO}_2$  流经水溶液时发生歧化反应，造成电流损失，使得测得的电流仅为理论值的 70%。此外，这种仪器的维护量较大，连续运行能力差，使应用受到限制。

### 三、一氧化碳的测定

一氧化碳(CO)是大气中主要污染物之一，它主要来自石油、煤炭燃烧不充分的产物和汽车排气；一些自然灾害如火山爆发、森林火灾等也是来源之一。

CO 是一种无色、无味的有毒气体，燃烧时呈淡蓝色火焰。它容易与人体血液中的血红蛋白结合，形成碳氧血红蛋白，使血液输送氧的能力降低，造成缺氧症。中毒较轻时，会出现头痛、疲倦、恶心、头晕等感觉；中毒严重时，则会发生心悸亢进、昏睡、窒息而造成死亡。

测定大气中 CO 的方法有非分散红外吸收法、气相色谱法、定电位电解法、间接冷原子吸收法等。

#### (一) 非分散红外吸收法

这种方法被广泛用于  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NH}_3$  等气态污染物质的监测，具有测定简便、快速、不破坏被测物质和能连续自动监测等优点。

##### 1. 原理

当  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$  等气态分子受到红外辐射(1—25  $\mu\text{m}$ )照射时，将吸收各自特征波长的红外光，引起分子振动能级和转动能级的跃迁，产生振动-转动吸收光谱，即红外吸收光谱。在一定气态物质浓度范围内，吸收光谱的峰值(吸光度)与气态物质浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律，因此，测其吸光度即可确定气态物质的浓度。

CO 的红外吸收峰在 4.5  $\mu\text{m}$  附近， $\text{CO}_2$  在 4.3  $\mu\text{m}$  附近，水蒸气在 3  $\mu\text{m}$  和 6  $\mu\text{m}$  附近。因为空气中  $\text{CO}_2$  和水蒸气的浓度远大于 CO 的浓度，故干扰 CO 的测定。在测定前用致冷或通过干燥剂的方法可除去水蒸气；用窄带光学滤光片或气体滤波室将红外辐射限制在 CO 吸收的窄带光范围内，可消除  $\text{CO}_2$  的干扰。

##### 2. 非分散红外吸收法 CO 监测仪

非分散红外吸收法 CO 监测仪的工作原理示于图 3 - 36。从红外光源发射出能量相等的两束平行光，被同步电机 M 带动的切光片交替切断。然后，一路通过滤波室(内充 CO 和水蒸气，用以消除干扰光)、参比室(内充不吸收红外光的气体，如氮气)射入检测室，这束光称为参比光束，其 CO 特征吸收

波长光强度不变。另一束光称为测量光束，通过滤波室、测量室射入检测室。由于测量室内有气样通过，则气样中的 CO 吸收了部分特征波长的红外光，使射入检测室的光束强度减弱，且 CO 含量越高，光强减弱越多。检测室用一金属薄膜（厚 5—10 μm）分隔为上、下两室，均充等浓度 CO 气体，在金属薄膜一侧还固定一圆形金属片，距薄膜 0.05—0.08mm，二者组成一个电容器。这种检测器称为电容检测器或薄膜微音器。由于射入检测室的参比光束强度大于测量光束强度，使两室中气体的温度产生差异，导致下室中的气体膨胀压力大于上室，使金属薄膜偏向固定金属片一方，从而改变了电容器两极间的距离，也就改变了电容量，由其变化值即可得出气样中 CO 的浓度值。采用电子技术将电容量变化转变成电流变化，经放大及信号处理后，由指示表和记录仪显示和记录测量结果。

测量时，先通入纯氮气进行零点校正，再用标准 CO 气体校正，最后通入气样，便可直接显示、记录气样中 CO 浓度（c），以 ppm 计。按下式将其换算成标准状态下的质量浓度（mg/m<sup>3</sup>）：

$$CO (mg/m^3) = 1.25c$$

式中：1.25——标准状态下由 ppm 换算成 mg/m<sup>3</sup> 的换算系数。

我国生产的非分散红外吸收 CO 监测仪有多种型号和规格，分别用于大气和废气的监测，最低检出限达 0.1ppm。

## （二）气相色谱法

色谱分析法又称层析分析法，是一种分离测定多组分混合物的极其有效的分析方法。它基于不同物质在相对运动的两相中具有不同的分配系数，当这些物质随流动相移动时，就在两相之间进行反复多次分配，使原来分配系数只有微小差异的各组分得到很好地分离，依次送入检测器测定，达到分离、分析各组分的目的。

色谱法的分类方法很多，常按两相所处的状态来分。用气体作为流动相时，称为气相色谱；用液体作为流动相时，称为液相色谱或液体色谱。

### 1. 气相色谱流程

气相色谱法是使用气相色谱仪来实现对多组分混合物分离和分析的，其流程见图 3 - 37。载气由高压钢瓶供给，经减压、干燥、净化和测量流量后进入气化室，携带由气化室进样口注入并迅速气化为蒸气的试样进入色谱柱（内装固定相），经分离后的各组分依次进入检测器，将浓度或质量信号转换成电信号，经阻抗转化和放大，送入记录仪记录色谱峰。

### 2. 色谱流出曲线

当载气载带着各组分依次通过检测器时，检测器响应信号随时间变化曲线称为色谱流出曲线，也称色谱图，如图 3 - 38 所示。如果分离完全，每个色谱峰代表一种组分。根据色谱峰出峰时间可进行定性分析；根据色谱峰高或峰面积可进行定量分析。

### 3. 色谱分离条件的选择

色谱柱分离条件的选择包括色谱柱内径及柱长、固定相、气化温度及柱温、载气及其流速、进样时间和进样量等条件的选择。

色谱柱内径越小，柱效越高，一般为 2—6mm。增加柱长可提高柱效，但分析时间增长，一般在 0.5—6m 之间选择。

固定相是色谱柱的填充剂，可分为气固色谱固定相和气液色谱固定相。前者为活性吸附剂，如活性炭、硅胶、分子筛、高分子微球等，主要用于分离  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  及四个碳以下的气态烃。气液固定相是在担体（或称载体）的表面涂一层固定液制成。担体是一种化学惰性的多孔固体颗粒，分为硅藻土担体（如 6201、101 担体）和非硅藻土担体（如玻璃微球）两大类。固定液为高沸点有机化合物，分为极性、中等极性、非极性、及氢键型四类，常依据相似相溶规律选择，即固定液与被分离组分的化学结构及极性相似，分子间的作用力强，选择性高。非极性物质一般选用非极性固定液，二者之间的作用力主要是色散力，各组分按照沸点由低到高的顺序流出；如极性与非极性组分共存，则具有相同沸点的极性组分先流出。强极性物质选用强极性固定液，两种分子间以定向力为主，各组分按极性由小到大顺序流出。能形成氢键的物质选用氢键型固定液，各组分按照与固定液分子形成氢键能力大小顺序流出，形成氢键力小的组分先流出。对于复杂混合物，可选用混合型固定液。

提高色谱柱温度，可加速气相和液相的传质过程，缩短分离时间，但过高将会降低固定液的选择性，增加其挥发流失，一般选择近似等于试样中各组分的平均沸点或稍低温度。

气化温度应以能将试样迅速气化而不分解为准，一般高于色谱柱温度 30—70 。

载气应根据所用检测器类型，对柱效能的影响等因素选择。如对热导检测器，应选氢气或氦气；对氢火焰离子化检测器，一般选氮气。载气流速小，宜选用分子量较大和扩散系数小的载气，如氮气和氦气，反之，应选用分子量小、扩散系数大的载气，如氢气，以提高柱效。载气最佳流速需要通过实验确定。

色谱分析要求进样时间在 1 秒钟内完成，否则，将造成色谱峰扩张，甚至改变峰形。进样量应控制在峰高或峰面积与进样量成正比范围内。液体试样一般为 0.5—5  $\mu\text{L}$ ；气样一般为 0.1—10mL。

#### 4. 检测器

气相色谱分析常用的检测器有：热导检测器、氢火焰离子化检测器、电子捕获检测器和火焰光度检测器。对检测器的要求是：灵敏度高、检测度（反映噪音大小和灵敏度的综合指标）低、响应快、线性范围宽。

（1）热导检测器（TCD）：这种检测器是一个热导池，基于不同组分具有不同的热导系数来实现对各组分的测定。热导池是在不锈钢块上钻四个对称的孔，各孔中均装入一根长短和阻值相等的热敏丝（与池体绝缘）。让一对通孔流过纯载气，另一对通孔流过携带试样蒸气的载气。将四根阻丝接成桥路，通纯载气的一对称参比臂，另一对称测量臂，如图 3-39 所示。电桥置于恒温室中并通以恒定电流。当两臂都通入纯载气并保持桥路电流、池体温度、载气流速等操作条件恒定时，则电流流经四臂阻丝所产生的热量恒定，由热传导方式从热丝上带走的热量也恒定，两臂中热丝温度和电阻相等，电桥处于平衡状态（ $R_1 \cdot R_4 = R_2 \cdot R_3$ ），无信号输出。当进样后，试样中组分在色谱柱中分离后进入测量臂，由于组分和载气组成的二元气体的热导系数和纯载气的热导系数不同，引起通过测量臂气体导热能力改变，致使热丝温度

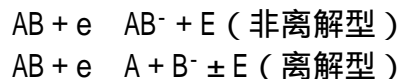
发生变化，从而引起  $R_1$  和  $R_4$  变化，电桥失去平衡 ( $R_1 \cdot R_4 \neq R_2 \cdot R_3$ )，有信号输出，其大小与组分浓度成正比。

(2) 氢火焰离子化检测器 (FID)：这种检测器是使被测组分离子化，离解成正、负离子，经收集汇成离子流，通过对离子流的测量进行定量分析。其结构及测量原理示于图 3-40。该检测器由氢氧火焰和置于火焰上、下方的圆筒状收集极及圆环发射极、测量电路等组成。两电极间加 200—300V 电压。未进样时，氢氧焰中生成 H、O、OH、 $O_2H$  及一些被激发的变体，但它们在电场中不被收集，故不产生电信号。当试样组分随载气进入火焰时，就被离子化形成正离子和电子，在直流电场的作用下，各自向极性相反的电极移动形成电流，该电流强度为  $10^{-8}$ — $10^{-13}A$ ，需经高阻 (R) 产生电压降，再放大后送入记录仪记录。

(3) 电子捕获检测器 (ECD)：这是一种分析痕量电负性 (亲电子) 有机化合物很有效的检测器。它对卤素、硫、氧、硝基、羰基、氰基、共轭双键体系、有机金属化合物等有高响应值，对烷烃、烯烃、炔烃等的响应值很小。检测器的结构及测量原理如图 3-41 所示。它的内腔中有不锈钢棒阳极、阴极和贴在阴极壁上的放射源 ( $^3H$  或  $^{63}Ni$ )，在两极间施加直流或脉冲电压。当载气 (氩或氮) 进入内腔时，受到放射源发射的  $\beta$  粒子轰击被离子化，形成次级电子和正离子：



在电场作用下，正离子和电子分别向阴极和阳极移动形成基流 (背景电流)。当电负性物质 (AB) 进入检测器时，立即捕获自由电子。捕获机理分为两类：



电负性物质捕获电子的结果使基流下降，在记录仪上得到倒峰。在一定浓度范围内，响应值与电负性物质浓度成比例。电负性物质生成的负离子与载气电离产生的正离子复合生成中性分子，随载气流出检测器。

## 5. 定量分析方法

(1) 标准曲线法 (外标法)：用被测组分纯物质配制系列不同浓度溶液，分别定量进样，记录不同浓度溶液的色谱图，测出峰面积，用峰面积对相应的浓度作图，应得到一条直线，即标准曲线。有时也可用峰高代替峰面积，作峰高-浓度标准曲线。在同样条件下，进同量被测试样，测出峰面积或峰高，从标准曲线上查知试样中待测组分的含量。

(2) 内标法：选择一种试样中不存在，其色谱峰位于被测组分色谱峰附近的纯物质作为内标物，以固定量 (接近被测组分量) 加入标准溶液和试样溶液中，分别定量进样，记录色谱峰，以被测组分峰面积与内标物峰面积的比值对相应浓度作图，得到标准曲线。根据试样中被测与内标两种物质峰面积的比值，从标准曲线上查知被测组分浓度。这种方法可抵消因实验条件和进样量变化带来的误差。

(3) 归一化法：外标法和内标法适用于试样中各组分不能全部出峰，或

多组分中只测量一种或几种组分的情况。如果试样中各组分都能出峰，并要求定量，则使用归一化方法比较简单。设试样中各组分的重量分别为  $W_1$ 、 $W_2$ 、...、 $W_n$ ，则各组分的百分含量 ( $P_i$ ) 按照下式计算：

$$P_i(\%) = \frac{W_i}{W_1 + W_2 + \dots + W_n} \times 100$$

各组分的重量 ( $W_i$ ) 可由重量校正因子 ( $f_w$ ) 和峰面积 ( $A_i$ ) 求得，即

$$P_i(\%) = \frac{A_i f_{w(i)}}{A_1 f_{w(1)} + A_2 f_{w(2)} + \dots + A_n f_{w(n)}} \times 100$$

$f_w$  可由文献查知，也可通过实验测定。校正因子分为绝对校正因子和相对校正因子。绝对校正因子是单位峰面积代表某组分的量，既不易准确测定，又无法直接应用，故常用相对校正因子，它是被测组分与某种标准物质绝对校正因子的比值。常用的标准物质是苯（用于 TCD）和正庚烷（用于 FID）。当物质以重量作单位时，称为重量校正因子 ( $f_w$ )，据其含意，按下式计算：

$$f_w = \frac{f'_{w(i)}}{f'_{w(s)}} = \frac{A_s \cdot W_i}{A_i \cdot W_s}$$

式中： $f'_{w(i)}$ 、 $f'_{w(s)}$ ——分别为被测和标准物质的绝对校正因子；

$W_s$ 、 $A_s$ ——分别为标准物质的重量和峰面积。

### 6. 一氧化碳的测定

大气中的 CO、CO<sub>2</sub> 和甲烷经 TDX-01 碳分子筛柱分离后，于氢气流中在镍催化剂（360 ± 10）作用下，CO、CO<sub>2</sub> 皆能转化为 CH<sub>4</sub>，然后用氢火焰离子化检测器分别测定上述三种物质，其出峰顺序为：CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>，测定流程见图 3 - 42。

测定时，先在预定实验条件下用定量管加入各组分的标准气样，测其峰高，按下式算定量校正值：

$$K = \frac{c_s}{h_s}$$

式中： $K$ ——定量校正值，表示每 mm 峰高代表的 CO（或 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>）浓度（mg/m<sup>3</sup>）；

$c_s$ ——标准气样中 CO（或 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>）浓度（mg/m<sup>3</sup>）；

$h_s$ ——标准气样中 CO（或 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>）峰高（mm）。

在与测定标准气同样条件下测定气样，测量各组分的峰高 ( $h_x$ )，按下式计算 CO（或 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>）的浓度 ( $c_x$ )

$$c_x = h_x \cdot K$$

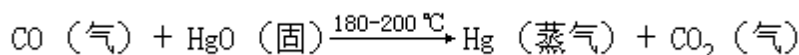
为保证催化剂的活性，在测定之前，转化炉应在 360 下通气 8h；氢气和氮气的纯度应高于 99.9%。

当进样量为 2ml 时，对 CO 的检测限为 0.2mg/m<sup>3</sup>。

### （三）汞置换法

汞置换法也称间接冷原子吸收法。该方法基于气样中的 CO 与活性氧化汞在 180—200 发生反应，置换出汞蒸气，带入冷原子吸收测汞仪测定汞的含量，再换算成 CO 浓度。置换反应式如下：





汞置换法 CO 测定仪的工作流程如图 3-43 所示。空气经灰尘过滤器、活性炭管、分子筛管及硫酸亚汞硅胶管等净化装置除去尘埃、水蒸气、二氧化硫、丙酮、甲醛、乙烯、乙炔等干扰物质后，通过流量计、六通阀，由定量管取样送入氧化汞反应室，被 CO 置换出的汞蒸气随气流进入测量室，吸收低压汞灯发射的 253.7nm 紫外光，用光电管、放大器及显示、记录仪表测量吸光度，以实现 CO 的定量测定。测量后的气体经碘-活性炭吸附管由抽气泵抽出排放。

空气中的甲烷和氢在净化过程中不能除去，和 CO 一起进入反应室。其中，CH<sub>4</sub> 在这种条件下不与氧化汞发生反应，而 H<sub>2</sub> 则与之反应，干扰测定，可在仪器调零时消除。校正零点时，将霍加特氧化管串入气路，将空气中的 CO 氧化为 CO<sub>2</sub> 后作为零气。

测定时，先将适宜浓度 (c<sub>s</sub>) 的 CO 标准气由定量管进样，测量吸收峰高 (h<sub>x</sub>) 或吸光度 (A<sub>x</sub>)，再用定量管进入气样，测其峰高 (h<sub>s</sub>) 或吸光度 (A<sub>x</sub>)，按下式计算气样中 CO 的浓度 (c<sub>x</sub>)

$$c_x = \frac{c_s}{h_s} \cdot h_x$$

该方法检出限为 0.04mg/m<sup>3</sup>。

#### 四、光化学氧化剂和臭氧的测定

光化学氧化剂是总氧化剂的主要组成部分，是与形成光化学烟雾有关的污染物质。

总氧化剂是指大气中能氧化碘化钾析出碘的物质，主要包括臭氧、过氧乙酰硝酸酯和氮氧化物等。光化学氧化剂是指除去 NO<sub>2</sub> 以外的能氧化碘化钾的氧化剂，二者的关系为：

$$\text{光化学氧化剂} = \text{总氧化剂} - 0.269 \times \text{氮氧化物}$$

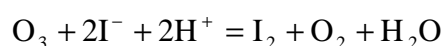
式中 0.269 为 NO<sub>2</sub> 的校正系数，即在采样后 4—6h 内，有 26.9% 的 NO<sub>2</sub> 与碘化钾反应。因为采样时在吸收管前安装了三氧化铬-石英砂氧化管，将 NO 等低价氮氧化物氧化成 NO<sub>2</sub>，所以式中使用大气中 NO<sub>x</sub> 总浓度。

臭氧是最强的氧化剂之一，它是大气中的氧在太阳紫外线的照射下或受雷击形成的。臭氧具有强烈的刺激性，在紫外线的作用下，参与烃类和 NO<sub>x</sub> 的光化学反应。同时，臭氧又是高空大气的正常组分，能强烈吸收紫外光，保护人和生物免受太阳紫外光的辐射。

##### (一) 光化学氧化剂的测定

光化学氧化剂的测定过程是先用硼酸碘化钾分光光度法测定气样中的总氧化剂浓度，再扣除 NO<sub>x</sub> 参加反应的浓度。方法灵敏、简易可行，检出限为 0.19 μgO<sub>3</sub>/10mL (按与 0.01 吸光度相对应的 O<sub>3</sub> 浓度计)；当采样体积 30L 时，最低检出浓度为 0.006mg/m<sup>3</sup>。

硼酸碘化钾吸收液吸收 O<sub>3</sub> 等氧化剂的反应如下：



可见，反应置换出碘，与  $O_3$  有定量关系，故于 352nm 下比色测定碘的浓度可得知  $O_3$  的浓度。

实际测定时，以硫酸酸化的碘酸钾（准确称量）-碘化钾溶液作  $O_3$  标准溶液（以  $O_3$  计）配制标准系列，在 352nm 波长处以蒸馏水为参比测其吸光度，以吸光度对相应的  $O_3$  浓度绘制标准曲线，或者用最小二乘法建立标准曲线的回归方程式。然后，在同样操作条件下测定气样吸收液的吸光度，按下式计算光化学氧化剂的浓度：

$$\text{光化学氧化剂} (O_3, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{[(A_1 - A_0) - a]}{b \cdot V_n \cdot K} - 0.269c$$

式中： $A_1$ ——气样吸收液的吸光度；

$A_0$ ——试剂空白溶液的吸光度；

$a$ ——回归方程式的截距；

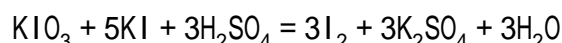
$b$ ——标准曲线的斜率（吸光度/ $\mu\text{g}O_3$ ）；

$V_n$ ——标准状态下的采样体积（L）；

$K$ ——采样吸收效率（%）；

$c$ ——同步测定气样中  $NO_x$  的浓度（ $NO_2, \text{mg}/\text{m}^3$ ）。

用碘酸钾溶液代替  $O_3$  标准溶液的反应如下：



当标准曲线不通过原点而与横坐标相交时，表示标准溶液中存在还原性杂质，可加入适量过氧化氢氧化之。

吸收效率（ $K$ ）的测定方法：用两支构型基本相同的吸收管串联采样，设吸收效率不随  $O_3$  浓度改变，进气中  $O_3$  浓度为  $c$ ，第一吸收管中  $O_3$  浓度为  $c_1$ ，吸光度为  $A_1$ ；第二吸收管中分别为  $c_2$  及  $A_2$ ，则：

$$c_1 = c \cdot K$$

$$c_2 = (c - c_1) \cdot K$$

两式相减得：

$$K(\%) = \frac{c_1 - c_2}{c_1} \times 100$$

因为  $O_3$  浓度与其吸光度成正比，因此

$$K(\%) = \frac{A_1 - A_2}{A_1 - A_0} \times 100$$

还应注意，三氧化铬-石英砂氧化管在使用前，必须通入高浓度  $O_3$ （如 1ppm）老化，否则，采样时  $O_3$  损失可达 50—90%

## （二）臭氧的测定

$O_3$  的测定方法有吸光光度法、化学发光法、紫外线吸收法等。

### 1. 硼酸碘化钾分光光度法 145

该方法为用含有硫代硫酸钠的硼酸碘化钾溶液作吸收液采样，大气中的  $O_3$  等氧化剂氧化碘离子为碘分子，而碘分子又立即被硫代硫酸钠还原，剩余硫代硫酸钠加入过量碘标准溶液氧化，剩余碘于 352nm 处以水为参比测定吸

光度。同时采集零气（除去 O<sub>3</sub> 的空气），并准确加入与采集大气样品相同量的碘标准溶液，氧化剩余的硫代硫酸钠，于 352nm 测定剩余碘的吸光度，则气样中剩余碘的吸光度减去零气样剩余碘的吸光度即为气样中 O<sub>3</sub> 氧化碘化钾生成碘的吸光度。根据标准曲线建立的回归方程式，按下式计算气样中 O<sub>3</sub> 的浓度：

$$O_3(\text{mg/L}) = \frac{f \cdot [(A_1 - A_2) - a]}{b \cdot V_n}$$

式中：A<sub>1</sub>——总氧化剂样品溶液的吸光度；

A<sub>2</sub>——零气样品溶液的吸光度；

f——样品溶液最后体积与系列标准溶液体积之比；

a——回归方程式的截距；

b——回归方程式的斜率（吸光度 / μgO<sub>3</sub>）；

V<sub>n</sub>——标准状态下的采样体积（L）。

SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等还原性气体干扰测定，采样时应串接三氧化铬管消除。在氧化管和吸收管之间串联 O<sub>3</sub> 过滤器（装有粉状二氧化锰与玻璃纤维滤膜碎片）同步采集大气样品即为零气样品。采样效率受温度影响，实验表明，25℃ 时采样效率可达 100%，30℃ 达 96.8%。还应注意，样品吸收液和试剂溶液都应放在暗处保存。

本方法检出限和最低检出浓度同总氧化剂的测定方法。

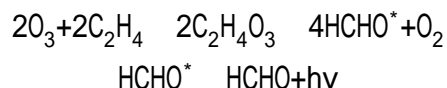
## 2. 化学发光法

测定臭氧的化学发光法有三种，即罗丹明 B 法、一氧化氮法和乙烯法。

罗丹明 B (C<sub>28</sub>H<sub>31</sub>Cl) 是一种比较好的化学发光试剂。将大气样品通入焦性没食子酸-罗丹明 B 乙醇溶液，则焦性没食子酸被 O<sub>3</sub> 氧化，产生受激中间体，并迅速与罗丹明 B 作用，使罗丹明 B 被激发而发光。发光峰值波长为 584nm；发光强度与 O<sub>3</sub> 浓度成正比；测定 O<sub>3</sub> 浓度范围为 3—140ppm。共存 NO<sub>x</sub>、SO<sub>2</sub> 等组分不干扰测定。

一氧化氮法是利用 NO 与 O<sub>3</sub> 接触发生化学发光反应原理建立的。发光峰值波长为 1200nm，测定 O<sub>3</sub> 浓度范围为 0.001—50ppm。该反应主要用于测定 NO。

乙烯法是较通用的方法，1971 年就被美国环境保护局确定为测定大气中 O<sub>3</sub> 浓度的标准方法。该方法原理基于 O<sub>3</sub> 能与乙烯发生均相化学发光反应，即气样中 O<sub>3</sub> 与过量乙烯反应，生成激发态甲醛，而激发态甲醛瞬间回至基态，放出光子，波长范围为 300—600nm，峰值波长 435nm。发光强度与 O<sub>3</sub> 浓度成正比，其反应式如下：



上述反应对 O<sub>3</sub> 是特效的，SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub> 等共存不干扰测定；测定 O<sub>3</sub> 浓度线性范围为 0.01—200ppm。

乙烯法化学发光 O<sub>3</sub> 监测仪的工作原理示于图 3-44。测定过程中需通入四种气体，反应气乙烯由钢瓶供给，经稳压、稳流后进入反应室；空气 A 经活

性炭过滤器净化后作为零气抽入反应室，供调节仪器零点。空气 B 经过滤净化进入标准  $O_3$  发生器，产生标准浓度的  $O_3$  进入反应室校准仪器刻度。测量时，将三通阀旋至测量档，样气经粉尘过滤器吸入反应室与乙烯发生化学发光反应，其发射光经滤光片滤光投至光电倍增管上，将光信号转换成电信号，经阻抗转换和放大后，送入显示和记录仪表显示，记录测量结果。反应后的废气经抽气泵、流量计进入催化燃烧装置，将废气中剩余乙烯烧掉后排出。

为降低光电倍增管的暗电流和噪音，提高仪器的稳定性，还安装了半导体致冷器，使光电倍增管在较低的温度下工作。

化学发光法  $O_3$  分析仪一般设有多档量程范围，如 0—0.25，0—0.5，0—1.0，0—2.0mg/m<sup>3</sup> 等。最低检出浓度为 0.005mg/m<sup>3</sup>，响应时间小于 1min。主要缺点是使用易燃、易爆的乙烯（爆炸极限 2.7—36%），因此，要特别注意乙烯高压容器的漏气。

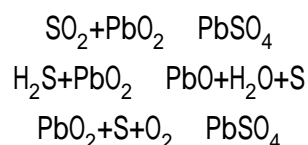
## 五、硫酸盐化速率的测定

硫酸盐化速率是指大气中含硫污染物演变为硫酸雾和硫酸盐雾的速度。其测定方法有二氧化铅-重量法、碱片-重量法、碱片-铬酸钡分光光度法、碱片-离子色谱法。

### （一）二氧化铅-重量法

#### 1. 原理

大气中的  $SO_2$ 、硫酸雾、 $H_2S$  等与二氧化铅反应生成硫酸铅，用碳酸钠溶液处理，使硫酸铅转化为碳酸铅，释放出硫酸根离子，再加入  $BaCl_2$  溶液，生成  $BaSO_4$  沉淀，用重量法测定，结果以每日在 100cm<sup>2</sup> 二氧化铅面积上所含  $SO_3$  的毫克数表示。最低检出浓度为 0.05[mg $SO_3$  / (100cm<sup>2</sup>PbO<sub>2</sub> · d)]。吸收反应式如下：



#### 2. 测定要点

（1） $PbO_2$  采样管制备：在素瓷管上涂一层黄蓍胶乙醇溶液，将适当大小的湿纱布平整地绕贴在素瓷管上，再均匀地刷上一层黄蓍胶乙醇溶液，除去气泡，自然晾至近干后，将  $PbO_2$  与黄蓍胶乙醇溶液研磨制成的糊状物均匀地涂在纱布上，涂布面积约 100cm<sup>2</sup>，晾干，移入干燥器存放。

（2）采样：将  $PbO_2$  采样管固定在百叶箱中，在采样点上放置  $30 \pm 2d$ 。注意不要靠近烟囱等污染源；收样时，将  $PbO_2$  采样管放入密闭容器中。

（3）测定：准确测量  $PbO_2$  涂层的面积，将采样管放入烧杯中，用碳酸钠溶液淋湿涂层，用镊子取下纱布，并用碳酸钠溶液冲净瓷管，取出。搅拌洗涤液、盖好、放置 2—3h 或过夜。将烧杯在沸水浴上加热至近沸，保持 30min，稍冷，用倾斜法过滤并洗涤，获得样品滤液。在滤液中加入甲基橙指示剂，滴加盐酸至呈红色并稍过量。在沸水浴上加热，驱尽  $CO_2$ ，滴加  $BaCl_2$  溶液至沉淀完全，再加热 30min，冷却、放置 2h 后，用恒重的  $G_4$  玻璃砂芯坩埚抽气过滤，洗涤至滤液中无氯离子为止。将坩埚于 105—110℃ 烘箱中烘至

恒重。同时，将两支保存在干燥器内的空白采样管按同法操作，测其空白值，按下式计算测定结果：

$$\text{硫酸盐化速率}[\text{SO}_3\text{mg}/(100\text{cm}^2\text{PbO}_2 \cdot \text{d})] = \frac{(W_s - W_0)}{S \cdot n} \cdot \frac{\text{SO}_3}{\text{BaSO}_4} \times 100$$

式中： $W_s$ ——样品管测得  $\text{BaSO}_4$  的重量 (mg)；

$W_0$ ——空白管测得  $\text{BaSO}_4$  的重量 (mg)；

$S$ ——采样管上  $\text{PbO}_2$  涂层面积 ( $\text{cm}^2$ )；

$n$ ——采样天数，准确至 0.1d；

$\frac{\text{SO}_3}{\text{BaSO}_4}$ —— $\text{SO}_3$ 与 $\text{BaSO}_4$ 分子量之比值 (0.343)。

影响该方法测定结果的因素有： $\text{PbO}_2$  的粒度、纯度和表面活性度； $\text{PbO}_2$  涂层厚度和表面湿度；含硫污染物的浓度及种类；采样期间的风速、风向及空气温度、湿度等。

#### (二) 碱片-重量法

将用碳酸钾溶液浸渍的玻璃纤维滤膜暴露于大气中，碳酸钾与空气中的  $\text{SO}_2$  等反应生成硫酸盐，加入  $\text{BaCl}_2$  溶液将其转化为  $\text{BaSO}_4$  沉淀，用重量法测定。测定结果表示方法同二氧化铅法；方法最低检出浓度为  $0.05\text{mgSO}_3/ (100\text{cm}^2 \text{碱片} \cdot \text{d})$ 。

测定时，先制备碱片并烘干，放入塑料皿（滤膜毛面向上，用塑料垫圈压好边缘），携至现场采样点，固定在特制的塑料皿支架上，采样  $30 \pm 2\text{d}$ 。将采样后的碱片置于烧杯内，加盐酸使  $\text{CO}_2$  完全逸出，捣碎碱片并加热近沸，用定量滤纸过滤，即得到样品溶液，加入  $\text{BaCl}_2$  溶液，获得  $\text{BaSO}_4$  沉淀，烘干、称重，计算方法同  $\text{PbO}_2$  法。

#### (三) 碱片-铬酸钡分光光度法

采样方法同碱片-重量法。在弱酸性溶液中，采样碱片中的硫酸根离子与铬酸钡悬浊液发生下列交换反应：



在氨-乙醇溶液（降低硫酸钡和铬酸钡的溶解度）中，分离除去硫酸钡及过量铬酸钡，反应释放出的黄色铬酸根离子浓度与硫酸根浓度成正比，故可根据颜色深浅，用分光光度法间接测定硫酸根的浓度。在可见光区，其最大吸收波长为  $420\text{nm}$ ；在紫外光区，最大吸收波长为  $372\text{nm}$ 。方法最低检出浓度为  $0.03\text{mgSO}_3/ (100\text{cm}^2 \text{碱片} \cdot \text{d})$ 。

#### (四) 碱片-离子色谱法

该方法用碱片法采样，采样碱片经碳酸钠-碳酸氢钠稀溶液浸取后，获得样品溶液，注入离子色谱仪测定。方法最低检出浓度为  $0.03\text{mgSO}_3/ (100\text{cm}^2 \text{碱片} \cdot \text{d})$ 。离子色谱分析法原理见第二章。

### 六、总烃及非甲烷烃的测定

总碳氢化合物常以两种方法表示，一种是包括甲烷在内的碳氢化合物，称为总烃 (THC)，另一种是除甲烷以外的碳氢化合物，称为非甲烷烃 (NMHC)。大气中的碳氢化合物主要是甲烷，其浓度范围为  $2-8\text{ppm}$ 。但当大气严重污染时，大量增加甲烷以外的碳氢化合物。甲烷不参予光化学反应，因此，测

定不包括甲烷的碳氢化合物对判断和评价大气污染具有实际意义。

大气中的碳氢化合物主要来自石油炼制、焦化、化工等生产过程中逸散和排放的气体及汽车排气，局部地区也来自天然气、油田气的逸散。对大气造成污染的一般是具有挥发性的碳氢化合物，它们是形成光化学烟雾的主要物质之一。

测定总烃和非甲烷烃的主要方法有：气相色谱法、光电离检测法等。

#### (一) 气相色谱法

其原理基于以氢火焰离子化检测器分别测定气样中的总烃和甲烷烃含量，两者之差即为非甲烷烃含量。

以氮气为载气测定总烃时，总烃峰包括氧峰，即大气中的氧产生正干扰，可采用两种方法消除，一种方法用除碳氢化合物后的空气测定空白值，从总烃中扣除；另一种方法用除碳氢化合物后的空气作载气，在以氮气为稀释气的标准气中加一定体积纯氧气，使配制的标准气样中氧含量与大气样品相近，则氧的干扰可相互抵消。

以氮气为载气测定总烃和非甲烷烃的流程示于图 3 - 45。气相色谱仪中并联了两根色谱柱，一根是不锈钢螺旋空柱，用于测定总烃；另一根是填充 GDX-502 担体的不锈钢柱，用于测定甲烷。除烃净化装置示于图 3 - 46。

在选定色谱条件下，将大气试样，甲烷标准气及除烃净化空气依次分别经定量管和六通阀注入，通过色谱仪空柱到达检测器，可分别得到三种气样的色谱峰。设大气试样总烃峰高(包括氧峰)为  $h_t$ ；甲烷标准气样峰高为  $h_s$ ；除烃净化空气峰高为  $h_a$ 。

在相同色谱条件下，将大气试样、甲烷标准气样通过定量管和六通阀分别注入仪器，经 GDX-502 柱分离到达检测器，可依次得到气样中甲烷的峰高 ( $h_m$ ) 和甲烷标准气样中甲烷的峰高 ( $h'_s$ )。按下式计算总烃、甲烷烃和非甲烷烃的含量：

$$\text{总烃 (以CH}_4\text{计, mg/m}^3\text{)} = \frac{h_t - h_a}{h_s} \cdot c_s$$

$$\text{甲烷 (mg/m}^3\text{)} = \frac{h_m}{h'_s} \cdot c_s$$

非甲烷烃浓度=总烃浓度-甲烷浓度

式中： $c_s$ ——甲烷标准气浓度 ( $\text{mg/m}^3$ )

如果用除烃后的净化空气作载气，测定流程如图 3 - 47 所示。带离子化检测器的色谱仪内并联的两根色谱柱，一根填充玻璃微球，用于测定总烃；另一根填充 GDX-502 担体，用于测定甲烷。

测定时，先配制氧含量和大气样品相近的甲烷标准气样，再以除烃净化空气为稀释气配制甲烷标准气系列。然后，将气样及甲烷标气样分别经定量管和六通阀注入色谱仪的玻璃微球柱和 GDX-502 柱，从得到的色谱图上测量总烃峰高和甲烷峰高，按下式计算大气样品中总烃和甲烷的浓度：

$$\text{总烃 (以甲烷计, mg/m}^3\text{)} = \frac{h_t}{h_{s1}} \cdot c_s$$

$$\text{甲烷 (mg/m}^3\text{)} = \frac{h_m}{h_{s2}} \cdot c_s$$

式中： $h_t$ ——大气试样中总烃的峰高 (mm)；

$h_m$ ——大气试样中甲烷的峰高 (mm)；

$h_{s1}$ ——甲烷标准气经玻璃微球柱后得到的峰高 (mm)；

$h_{s2}$ ——甲烷标准气经 GDX-502 柱后得到的峰高 (mm)；

$c_s$ ——甲烷标准气浓度 (mg/m<sup>3</sup>)。

以上两浓度之差即为非甲烷烃浓度。

也可以用色谱法直接测定大气中的非甲烷烃，其原理基于为用填充 GDX-102 和 TDX-01 的吸附采样管采集气样，则非甲烷烃被填充剂吸附，氧不被吸附而除去。采样后，在 240℃ 加热解吸，用载气 (N<sub>2</sub>) 将解吸出来的非甲烷烃带入色谱仪的玻璃微球填充柱分离，进入 FID 检测。该方法用正戊烷蒸气配制标准气，测定结果以正戊烷计。

## (二) 光电离 (PID) 检测法

有机化合物分子在紫外光照射下可产生光电离现象，即



用 PID 离子检测器收集产生的离子流，其大小与进入电离室的有机化合物的质量成正比。

凡是电离能小于 PID 紫外辐射能的物质 (至少低 0.3eV) 均可被电离测定。PID 光电离检测法通常使用 10.2eV 的紫外光源，此时氧、氮、二氧化碳、水蒸气等不电离，无干扰，CH<sub>4</sub> 的电离能为 12.98eV，也不被电离，而 C<sub>4</sub> 以上的烃大部分可电离，这样可直接测定大气中的非甲烷烃。该方法简单，可进行连续监测。但是，所检测的非甲烷烃是指 C<sub>4</sub> 以上的烃，而色谱法检测的是 C<sub>4</sub> 以上的烃。

## 七、氟化物的测定

大气中的气态氟化物主要是氟化氢，也可能有少量氟比硅 (SiF<sub>4</sub>) 和氟化碳 (CF<sub>4</sub>)。含氟粉尘主要是冰晶石 (Na<sub>3</sub>AlF<sub>6</sub>)、萤石 (CaF<sub>2</sub>)、氟化铝 (AlF<sub>3</sub>)、氟化钠 (NaF) 及磷灰石 [3Ca<sub>3</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub> · CaF<sub>2</sub>] 等。氟化物污染主要来源于铝厂、冰晶石和磷肥厂、用硫酸处理萤石及制造和使用氟化物、氟氢酸等部门排放或逸散的气体和粉尘。氟化物属高毒类物质，由呼吸道进入人体，会引起粘膜刺激、中毒等症状，并能影响各组织和器官的正常生理功能。对于植物的生长也会产生危害，因此，人们已利用某些敏感植物监测大气中的氟化物。

测定大气中氟化物的方法有吸光光度法、滤膜 (或滤纸) 采样-氟离子选择电极法等。目前广泛采用后一种方法。

### (一) 滤膜采样-氟离子选择电极法

用磷酸氢二钾溶液浸渍的玻璃纤维滤膜或碳酸氢钠-甘油溶液浸渍的玻璃纤维滤膜采样，则大气中的气态氟化物被吸收固定，尘态氟化物同时被阻留在滤膜上。采样后的滤膜用水或酸浸取后，用氟离子选择电极法测定。

如需要分别测定气态、尘态氟化物时，第一层采样膜用孔径  $0.8\mu\text{m}$  经柠檬酸溶液浸渍的纤维素酯微孔膜先阻留尘态氟化物，第二、三层用磷酸氢二钾浸渍过的玻璃纤维滤膜采集气态氟化物。用水浸取滤膜，测定水溶性氟化物；用盐酸溶液浸取，测定酸溶性氟化物；用水蒸气热解法处理采样膜，可测定总氟化物。采样滤膜均应分张测定。

另取未采样的浸取吸收液的滤膜 3—4 张，按照采样滤膜的测定方法测定空白值（取平均值），按下式计算氟化物的含量：

$$\text{氟化物 (F, mg/m}^3\text{)} = \frac{W_1 + W_2 - 2W_0}{V_n}$$

式中： $W_1$ ——上层浸渍膜样品中的氟含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$W_2$ ——下层浸渍膜样品中的氟含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$W_0$ ——空白浸渍膜平均氟含量（ $\mu\text{g/张}$ ）；

$V_n$ ——标准状态下的采样体积（L）

分别采集尘态、气态氟化物样品时，第一层采尘膜经酸浸取后，测得结果为尘态氟化物浓度，计算式如下：

$$\text{酸溶性尘态氟化物 (F, mg/m}^3\text{)} = \frac{W_3 - W'_0}{V_n}$$

式中： $W_3$ ——第一层采样膜中的氟含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$W'_0$ ——采尘空白膜中平均含氟量（ $\mu\text{g}$ ）。

### （二）石灰滤纸采样-氟离子选择电极法

用浸渍氢氧化钙溶液的滤纸采样，则大气中的氟化物与氢氧化钙反应而被固定，用总离子强度调节剂浸取后，以离子选择电极法测定。

该方法将浸渍吸收液的滤纸自然暴露于大气中采样，对比前一种方法，不需要抽气动力，并且由于采样时间长（七天到一个月），测定结果能较好地反映大气中氟化物平均污染水平。按下式计算氟化物含量：

$$\text{氟化物 [F, } \mu\text{g}/(100\text{cm}^2 \cdot \text{d})] = \frac{W - W_0}{S \cdot n} \times 100$$

式中： $W$ ——采样滤纸中氟含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$W_0$ ——空白石灰滤纸中平均氟含量（ $\mu\text{g/张}$ ）；

$S$ ——采样滤纸暴露在空气中的面积（ $\text{cm}^2$ ）；

$n$ ——样品滤纸采样天数，准确至 0.1d。

## 八、汞的测定

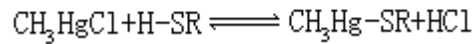
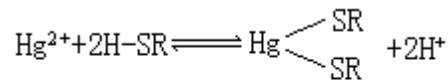
汞具有较大的挥发性，属极度危害毒物，人吸入后引起中毒、危害神经系统等症状。它来源于汞矿开采和冶炼、某些仪表制造、有机合成化工等生产过程排放和逸散的废气和粉尘。

大气中汞的测定方法有吸光光度法、冷原子吸收分光光度法、冷原子荧光分光光度法、中子活化法等。其中，冷原子吸收法和冷原子荧光法应用比较广泛，下面介绍这两种方法。

### （一）巯基棉富集-冷原子荧光分光光度法

在微酸性介质中，用巯基棉富集大气中的汞及其化合物，固定反应如下：





采样后，用 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液解吸汞及其化合物，经氯化亚锡还原为金属汞，用冷原子荧光测汞仪测定总汞的浓度。当采样 15L 时，方法最低检出浓度为  $6.6 \times 10^{-6} \text{mg/m}^3$ 。

采样管为一内装巯基棉的石英玻璃管，巯基棉由脱脂棉浸泡于硫代乙醇酸、乙酸酐及硫酸混合液中一定时间，经水洗至中性、抽滤、烘干制得。冷原子荧光测汞仪的工作原理见第二章。

该方法可分别测定无机汞、有机汞及总汞，灵敏度高，但操作较复杂，对试剂纯度要求严格。

### (二) 金膜富集-冷原子吸收分光光度法

采用金膜微粒富集管在常温下富集大气中的微量汞蒸气，生成金汞齐，再加热释放出汞，被载气带入冷原子吸收测汞仪，根据汞蒸气对 253.7nm 光吸收大小，用标准曲线法进行定量。该方法只能测定汞蒸气，测定流程见图 3-48。

测定要点如下：

(1) 将金膜微粒富集管连接在空气采样器上，使其处于垂直位置（口朝下）采样。

(2) 用氯化汞标准溶液配制标准系列，依次移入汞蒸气发生瓶内，与汞富集管连接，向汞蒸气发生瓶中加氯化亚锡溶液，产生的汞蒸气随载气进入富集管被富集。取下富集管，插入解吸孔内加热解吸出汞蒸气，带入测汞仪测定。以系列标准溶液峰高对相应汞含量作图，即得到标准曲线。

(3) 将气样富集管插入解吸孔内，加热解吸汞，随载气进入测汞仪测定，根据峰高从标准曲线上查知汞含量。按下式计算气样中汞的浓度：

$$\text{Hg} (\text{mg} / \text{m}^3) = \frac{W}{V_n}$$

式中：W——气样富集管中测得的汞含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$V_n$ ——标准状态下的采样体积（L）。

## 九、其他污染物质的测定

大气中气态和蒸气态污染物质是多种多样的，以上只介绍了八种常见物质的测定方法。由于不同地区污染类型和排放污染物种类不尽相同，在评价大气环境质量时，往往还需要测定其他污染组分，表 3-10 列出部分其他污染物质的监测方法，这些方法的详细内容可查阅本书最后所附有关大气污染监测参考文献。

表 3-10 部分其他气态污染物质监测方法

污染物质	来源	监测方法	最低检出浓度 (mg/m <sup>3</sup> )
氨	化肥、焦化等工业生产、氮肥使用等排放和逸散气体；含氮有机物腐败、分解	(1) 纳氏试剂分光光度法 (2) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法	采样 20L, 0.03 采样 20L, 0.007
硫化氢	石油化工、焦化、合成纤维及煤气生产中排放和逸散气体；氨基酸腐败分解；火山气等	亚甲基蓝分光光度法	采样 60L, 0.001
硫酸雾	硫酸生产、磷肥、冶金、炼油、化工等大量使用硫酸等工业排放废气及烟气	乙二醇分光光度法	采样 4000L, $5 \times 10^{-4}$
二硫化碳	二硫化碳、人造纤维及某些化工产品生产等逸散和排放气体	(1) 乙二醇分光光度法 (2) 气相色谱法	采样 30L, 0.03 0.033
五氧化二磷	火药、磷肥、染料等工业生产排放和逸散气体	抗坏血酸-钼蓝分光光度法	采样 75L, 0.01
氯	食盐电解、制药、农药、塑料、氯碱、造纸等工业生产中排放和逸散气体	甲基橙分光光度法	采样 20L, 0.025
氯化氢	盐酸、漂白粉、农药、染料、塑料、橡胶等工业生产中排放和逸散气体	(1) 硫氰酸汞分光光度法 (2) 离子色谱法	采样 250L, 0.006 采样 60L, 0.003
芳香烃 (苯系物)	苯系物、树脂、油漆、橡胶、农药、洗涤剂、纤维素等工业生产中排放和逸散气体	气相色谱法	采样 100L, 苯 0.005 ; 甲苯 0.004 ; 二甲苯 及乙苯均为 0.010
酚类化合物	炼油、焦化、石油化工、有机合成等工业生产中排放和逸散气体；汽车排气	(1) 4-氨基安替比林分光光度法 (2) 气相色谱法	采样 300L, 0.001 采 样 840L, 样品溶液 10mL, 进样 1 $\mu$ L, 0.012
甲基对硫磷 (甲基 E605)	甲基对硫磷生产及用作杀虫剂过程中排放和逸散气体	(1) 气相色谱法 (2) 盐酸萘乙二胺分光光度法	采样 60L, 解吸液 5.00mL, 进样 5.00 $\mu$ L, $1.7 \times 10^{-3}$ ; 采样 60L, 0.008
敌百虫	敌百虫生产及用作杀虫剂过程中排放和逸散气体	硫氰酸汞分光光度法	采样体积 60L, 吸收 液 5.00mL, 取 2.00mL 测定, 0.067

## 第五节 颗粒物的测定

大气中颗粒物质的测定项目有：总悬浮颗粒物的测定、可吸入颗粒物（飘尘）浓度及粒度分布的测定、自然降尘量的测定、颗粒物中化学组分的测定。

### 一、总悬浮颗粒物（TSP）的测定

测定原理为用抽气动力抽取一定体积的空气通过已恒重的滤膜，则空气中的悬浮颗粒物被阻留在滤膜上，根据采样前后滤膜重量之差及采样体积，即可计算 TSP 的质量浓度。滤膜经处理后，可进行化学组分分析。

根据采样流量不同，分为大流量采样法和中流量采样法（见本章第二节）。大流量采样（1.1—1.7m<sup>3</sup>/min）使用大流量采样器连续采样 24h，按下式计算 TSP 浓度：

$$\text{TSP} (\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{Q_n \cdot t}$$

式中：W——阻留在滤膜上的 TSP 重量（mg）；

$Q_n$ ——标准状态下的采样流量（m<sup>3</sup>/min）；

t——采样时间（min）。

按照技术规范要求，每月应用孔板校准器或标准流量计对采样器流量进行校准。孔板校准器是一段内径 7.6cm，长 15.9cm 的金属管，在距离管进气口 5.1cm 处有一测压口，另一端用螺母与采样器入口相接，在接口处可通过密封垫圈装入不同规格的气阻板。校准连接图如图 3 - 49 所示，校正步骤如下：

（1）在大流量采样器滤膜夹上装一张清洁的玻璃纤维滤膜。开启电源，运转 10min。

（2）取下滤膜，安装连接板和经校准的孔板校准器。在连接板和孔板校准器间接上气阻板。

（3）将两支 U 型压力计分别接在图 3 - 49 的两个测压口。

（4）启动采样器，分别读取稳定后两支压力计的压差值。换接其他号的气阻板，按同法测定相应的压差值。

（5）根据孔板校准器压差值，查其校准时绘制的流量曲线，获得流量（ $Q_1$ ），再据校准现场大气温度和压力，将其修正到现场状态下的流量（ $Q_2$ ），即

$$Q_2 = Q_1 \cdot \sqrt{\frac{T_2 \cdot P_1}{T_1 \cdot P_2}}$$

式中： $Q_1$ ——由孔板校准曲线查得的流量（m<sup>3</sup>/min）；

$Q_2$ ——校准流量（m<sup>3</sup>/min）；

$T_1$ ——校准孔板校准器时的大气绝对温度（K）；

$P_1$ ——校准孔板校准器时的大气压力（kPa）；

$T_2$ ——现场校准时的大气绝对温度（K）；

$P_2$ ——现场校准时的大气压力（kPa）。

（6）以用不同气阻板时采样器压差值对相应的校准流量（ $Q_2$ ）作图，用曲线板通过各校准点画一条平滑的曲线。采样时，由采样器压差值便可从该曲线上查知校准流量。

有的流量计设有流量记录器，可直接记录采气流量。

还应注意，每张玻璃纤维滤膜在使用前均需用光照检查，不得使用有针孔或任何缺陷的滤膜采样。

中流量采样法使用中流量采样器（50—150L/min）（见本章第二节），所用滤膜直径较大流量法小，采样和测定方法同大流量法。

## 二、可吸入尘（飘尘，IP）的测定

粒径小于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物称为飘尘。测定飘尘的方法有重量法、压电晶体振荡法、射线吸收法及光散射法等。

### （一）重量法

根据采样流量不同，分为大流量采样重量法和小流量采样重量法。

大流量法使用带有  $10\mu\text{m}$  以上颗粒物切割器的大流量采样器采样（见本章第二节）。使一定体积的大气通过采样器，先将粒径大于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物分离出去，小于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物被收集在预先恒重的滤膜上，根据采样前后滤膜重量之差及采样体积，即可计算出飘尘的浓度。使用时，应注意定期清扫切割器内的颗粒物；采样时必须将采样头及入口各部件旋紧，以免空气从旁侧进入采样器造成测定误差。

小流量法使用小流量采样器，如我国推荐使用  $13\text{L}/\text{min}$ 。使一定体积的空气通过具有分离和捕集装置的采样器，首先将粒径大于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物阻留在撞击档板的入口档板内，飘尘则通过入口档板被捕集在预先恒重的玻璃纤维滤膜上，根据采样前后的滤膜重量及采样体积计算飘尘的浓度。滤膜还可供进行化学组分分析。采样器流量计一般用皂膜流量计校准，其他同大流量法。

### （二）压电晶体振荡法

这种方法以石英谐振器为测定飘尘的传感器，其工作原理示于图 3-50。气样经粒子切割器剔除粒径大于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物，小于  $10\mu\text{m}$  的飘尘进入测量气室。测量气室内有高压放电针、石英谐振器及电极构成的静电采样器，气样中的飘尘因高压电晕放电作用而带上负电荷，继之在带正电的石英谐振器电极表面放电并沉积，除尘后的气样流经参比室内的石英谐振器排出。因参比石英谐振器没有集尘作用，当没有气样进入仪器时，两谐振器固有振荡频率相同（ $f = f_0$ ），其差值  $f = f - f_0 = 0$ ，无信号送入电子处理系统，数显屏幕上显示零。当有气样进入仪器时，则测量石英谐振器因集尘而质量增加，使其振荡频率（ $f$ ）降低，两振荡器频率之差（ $\Delta f$ ）经信号处理系统转换成飘尘浓度并在数显屏幕上显示。测量石英谐振器集尘越多，振荡频率（ $f$ ）降低也越多，二者具有线性关系，即

$$f = K \cdot M$$

式中：K——由石英晶体特性和温度等因素决定的常数；

M——测量石英晶体质量增值，即采集的飘尘质量（mg）。

设大气中飘尘浓度为  $c$ （ $\text{mg}/\text{m}^3$ ），采样流量为  $Q$ （ $\text{m}^3/\text{min}$ ），采样时间为  $t$ （min），则：

$$M = c \cdot Q \cdot t$$

代入上式得：

$$c = \frac{1}{K} \cdot \frac{\Delta f}{Q \cdot t}$$

因实际测量时 Q、t 值均已固定，故可改写为：

$$c = A \cdot f$$

可见，通过测量采样后两石英谐振器频率之差（ $f$ ），即可得知飘尘浓度。当用标准飘尘浓度气样校正仪器后，即可在显示屏幕上直接显示被测气样的飘尘浓度。

为保证测量准确度，应定期清洗石英谐振器，已有采用程序控制自动清洗的连续自动石英晶体测尘仪。

### （三）射线吸收法

该测量方法的原理基于：将射线通过特定物质后，其强度衰减程度与所透过的物质质量有关，而与物质的物理、化学性质无关。射线飘尘测定仪的工作原理如图 3-51 所示。它是通过测定清洁滤带（未采尘）和采尘滤带（已采尘）对射线吸收程度的差异来测定采尘量的。因采集含尘大气的体积是已知的，故可得知大气中含尘浓度。

设同强度的射线分别穿过清洁滤带和采尘滤带后的强度为  $N_0$ （计数）和  $N$ （计数），则二者关系为：

$$N = N_0^{-K \cdot \Delta m}$$

式中： $K$ ——质量吸收系数（ $\text{cm}^2/\text{mg}$ ）；

$m$ ——滤带单位面积上尘的质量（ $\text{mg}/\text{cm}^2$ ）。

上式经变换可写成如下形式：

$$\Delta m = \frac{1}{K} \ln \frac{N_0}{N}$$

设滤带采尘部分的面积为  $S$ ，采气体积为  $V$ ，则大气中含尘浓度（ $c$ ）为：

$$c = \frac{\Delta m \cdot S}{V} = \frac{S}{V \cdot K} \ln \frac{N_0}{N}$$

上式说明当仪器工作条件选定后，气样含尘浓度只决定于射线穿过清洁滤带和采尘滤带后的两次计数值。

射线源可用  $^{14}\text{C}$ 、 $^{60}\text{Co}$  等；检测器采用计数管，对放射性脉冲进行计数，反映射线的强度。

为研究飘尘的物理化学性质、形成机理及飘尘粒径对人体健康危害的关系，需要测定飘尘粒径分布。粒径分布有两种表示方法，一种是不同粒径的数目分布，另一种是不同粒径的重量浓度分布。前者用光散射式粒子计数器测定，后者用根据撞击捕集原理制成的采样器分级捕集不同粒径范围的颗粒物，再用重量法测定。这种方法设备较简单，应用比较广泛，所用采样器称多级喷射撞击式或安德森采样器（见本章第二节）。

### 三、自然降尘的测定

自然降尘简称降尘，系指大气中自然降落于地面上的颗粒物，其粒径多在  $10\mu\text{m}$  以上。自然降尘的能力虽主要决定于自身重量及粒度大小，但风力、降水、地形等自然因素也起着一定的作用，把自然降尘和非自然降尘区分开是很困难的。降尘是大气污染的参考性指标。

在降尘的测定中，除测定降尘量外，有时还需测定降尘中的可燃性物质、

水溶性物质、非水溶性物质、灰分以及某些化学组分如硫酸盐、硝酸盐、氯化物、焦油等。通过这些物质的测定，可以分析判断污染因子、污染范围和程度等。

#### (一) 自然降尘量的测定

测定降尘量首先要按照本章第二、三节介绍的有关布点原则和采样方法进行布点采样。采样结束后，剔除集尘器中的树叶、小虫等异物，其余部分定量转移至 1000mL 烧杯中，加热蒸发浓缩至 10—20mL 后，再转移至已恒重的磁坩埚中，用水冲洗粘附在烧杯壁上的尘粒，并入瓷坩埚中，在电热板上蒸干后，于  $105 \pm 5$  烘箱内烘至恒重，按下式计算降尘量。

$$\text{降尘量}[\text{t}/(\text{km}^2 \cdot \text{月})] = \frac{W_1 - W_0 - W_a}{S \cdot n} \times 30 \times 104$$

式中： $W_1$ ——降尘和瓷坩埚的重量 (g)；

$W_0$ ——瓷坩埚的重量 (g)；

$W_a$ ——加入的硫酸铜溶液经蒸发和烘干后的重量 (g)；

$S$ ——集尘缸口的面积 ( $\text{cm}^2$ )；

$n$ ——采样天数 (精确到 0.1d)。

#### (二) 其他物质的测定

水溶性物质、非水溶性物质、pH 值及其他组分的分析过程示意于图 3 - 52，其结果以  $[\text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{月})]$  表示。

### 四、总悬浮颗粒物中主要组分的测定

#### (一) 某些金属元素和非金属化合物的测定

颗粒物中常需测定的金属元素和非金属化合物有铍、铬、铅、铁、铜、锌、镉、镍、钴、锑、锰、砷、硒、硫酸根、硝酸根、氯化物等。它们之中多数含量很低，需选择灵敏度高的方法测定。

##### 1. 样品预处理方法

预处理方法因组分不同而异，常用的方法有：

(1) 湿式分解法：即用酸溶解样品，或将二者共热消解样品。常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸等。消解试样常用混合酸 (见第二章)。

(2) 干式灰化法：将样品放在坩埚中，置于马福炉内，在 400—800 下分解样品，然后用酸溶解灰分测定金属或非金属元素。为防止高温灰化法导致某些元素的损失，可使用低温灰化法，如高频感应激发氧灰化法等，将在第六章中介绍。

(3) 水浸取法：用于硫酸盐、硝酸盐、氯化物、六价铬等水溶性物质的测定。

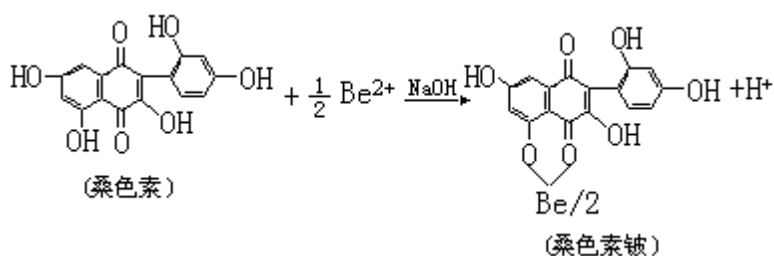
##### 2. 测定方法简介

(1) 铍：可用原子吸收分光光度法或桑色素荧光分光光度法测定。

原子吸收法测定原理是：用过氯乙烯滤膜采样，经干灰法或湿法分解样品并制备成溶液，用高温石墨炉原子吸收分光光度计测定。当将采集  $10\text{m}^3$  气样的滤膜制备成 10mL 样品溶液时，最低检出浓度一般可达  $3 \times 10^{-10}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

桑色素荧光分析法的原理是：将采集在过氯乙烯滤膜上的含铍颗粒物用硝酸、硫酸消解，制备成溶液。在碱性条件下，铍离子与桑色素反应生成络合物，在 430nm 激发光照射下，产生黄绿色荧光 (530nm)，用荧光分光光度

计测定荧光强度进行定量。化学反应式如下：



如将采气  $10\text{m}^3$  滤膜制备成  $25\text{mL}$  样品溶液，取  $5\text{mL}$  测定时，最低检出浓度为  $5 \times 10^{-7}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 六价铬：空气中的六价铬主要呈气溶胶态存在。用玻璃纤维滤膜采样后，用热水浸取，加入酸性二苯碳酰二肼，则六价铬氧化二苯碳酰二肼，生成可溶性的紫红色化合物，用分光光度法测定。当采样  $30\text{m}^3$ ，取  $1/4$  张滤膜（直径  $8-10\text{cm}$ ）测定时，最低检出浓度为  $4 \times 10^{-5}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(3) 铁：用过滤乙烯滤膜采样，经干灰法或酸消解法分解样品并制备成样品溶液。在酸性介质中将高价铁还原为亚铁离子，与 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉生成红色螯合物，对  $535\text{nm}$  光有特征吸收，用分光光度法测定。当将采集  $8.6\text{m}^3$  气样的滤膜制备成  $100\text{mL}$  样品溶液，取  $5\text{mL}$  测定时，最低检出浓度为  $2.3 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

还可以用原子吸收分光光度法测定颗粒物中的铁。

(4) 砷：测定砷化物常用氨基甲酸银分光光度法、新银盐分光光度法和原子吸收分光光度法。

氨基甲酸银分光光度法的原理是用聚乙烯氧化吡啶浸渍的滤纸采样，样品用盐酸溶解无机砷化物，加入碘化钾、氯化亚锡和锌粒，将其还原成气态砷化氢，用二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷吸收，生成红色胶体银，于  $510\text{nm}$  处用分光光度法定量。当采样体积为  $5\text{m}^3$ ，取  $1/2$  张采尘滤纸测定时，最低检出浓度可达  $1.6 \times 10^{-4}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

新银盐法的原理是按照氨基甲酸银法采样，滤膜用混合酸消解制成样品溶液，加入硼氢化钾（钠），产生新生态氢，将三价及五价砷还原为气态砷化氢，用硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇混合溶液吸收，砷化氢将银离子还原成黄色胶体银，于  $400\text{nm}$  处用分光光度法测定。

原子吸收法是按照新银盐法采样，对滤膜进行预处理，将砷化物还原为砷化氢后，用载气直接载入原子吸收分光光度计测定。

(5) 硒：测定方法有紫外分光光度法、荧光分光光度法等。前一方法便于推广使用，适合含硒量较高的样品；后一方法灵敏度高，适合含硒量低的样品。

两种方法均用纤维素滤膜采样，样品经硝酸-高氯酸消解制备成样品溶液。在  $\text{pH}=2$  的酸性介质中，四价硒与 2,3-二氨基萘（DAN）反应生成有色、发射强荧光的 4,5-苯并苯硒脑，用荧光分光光度计测定。激发光波长  $378\text{nm}$ ，发射荧光波长  $520\text{nm}$ 。当采样体积为  $200\text{m}^3$  时，最低检出浓度为  $5 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

如果用紫外分光光度法测定，需在生成有色 4,5-苯并苯硒脑后，用环己烷萃取，于  $378\text{nm}$  处测定。当采气体积为  $200\text{m}^3$  时，最低检出浓度为  $5.5 \times 10^{-4} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(6) 铅：测定铅一般用原子吸收分光光度法，也可以用双硫脲分光光度

法，但操作繁琐，要求严格。

原子吸收法：用过氯乙烯滤膜采样，采尘滤膜经稀硝酸浸出或硫酸-灰化法制备成样品溶液，用火焰原子化法测定，其特征吸收波长为 283.3nm。当采样体积 50m<sup>3</sup>，取 1/2 张滤膜测定时，最低检出浓度为 5 × 10<sup>-4</sup>mg/m<sup>3</sup>（稀硝酸浸取法）、2 × 10<sup>-4</sup>mg/m<sup>3</sup>（硫酸-灰化法）。

双硫脲分光光度法：将采集颗粒物的过氯乙烯滤膜用三氯甲烷溶解，再用稀硝酸溶解、萃取铅及其化合物。在弱碱性介质中，Pb<sup>2+</sup>与双硫脲反应生成红色螯合物，用三氯甲烷萃取后，用分光光度计于 510nm 测定。当采样体积为 25m<sup>3</sup>，取 1/4 张滤膜测定时，最低检出浓度为 8 × 10<sup>-5</sup>mg/m<sup>3</sup>。

(7) 铜、锌、镉、铬、锰、镍：将采集在过氯乙烯滤膜上的颗粒物用硫酸-灰化法消解，制备成样品溶液，用火焰原子化法或石墨原子化法分别测定各元素的浓度。除镉外，其他元素均未见明显干扰。测定镉时，可用碘化钾-甲基异丁酮萃取分离后再测定。如选用石墨炉原子化法测定，可使用氘灯扣除背景，消除干扰。各元素测定的适宜浓度范围见表 3 - 11（采气 10m<sup>3</sup>，样品制备后定容 10mL）。原子吸收分光光度计的工作条件见表 3 - 12。

表 3 - 11 火焰原子吸收法测定各元素的浓度范围

元 素	Cu	Zn	Cd	Cr	Mn	Ni
测定范围(μg/m <sup>3</sup> )	0.2—8	0.3—3	0.05—0.5	0.4—5	0.2—5	0.5—5

注：经 KI - MIB 萃取测定。

因为纤维素滤膜中含微量元素，故测定上述元素时都应取同批号、等面积空白滤膜测其空白值，在计算浓度时减去。

### (二) 有机化合物的测定

颗粒物中的有机组分很复杂，但受到普遍重视的是多环芳烃，如葱、菲、芘等，其中不少物质具有致癌作用。例如，3,4-苯并芘（简称苯并(a)芘或 BaP）就是环境中普遍存在的一种强致癌物质，为目前颗粒物中主要测定的有机化合物，在此仅介绍这种物质的测定。

BaP 主要来自含碳燃料及有机物热解过程。煤炭、石油等在无氧加热裂解过程中，产生的烷烃、烯烃等经过脱氢、聚合，可产生一定数量的苯并(a)芘，并吸附在烟气飘尘上散布于大气中；香烟烟雾中也含 3,4-苯并芘。

表 3 - 12 火焰原子吸收分光光度计工作条件

元素	波长(nm)	通带宽度(nm)	灯电流(μA)	火焰类型	线性范围(ppm)
Cd	228.8	0.7	2	贫火焰	0.2—1
Cr	257.9	0.7	20	富火焰	0.5—5
Cu	324.7	0.7	6	贫火焰	0.5—8
Mn	279.5	0.2	6	贫火焰	0.5—6
Ni	232.0	0.2	12	中性焰	0.5—5
Zn	213.9	0.7	15	贫火焰	0.2—3

测定苯并(a)芘的主要方法有荧光分光光度法、高压液相色谱法、紫外分光光度法等。在测定之前，需要先进行提取和分离。



### 1. 多环芳烃的提取方法

颗粒物中的多环芳烃常用索氏提取器提取，其提取原理将在第六章介绍。提取苯并(a)芘选用环己烷为提取剂，将提取器置于 $98 \pm 1$ 的水浴锅中连续回流提取8h。根据提取液颜色深浅，取全部或将其定容后取适量于K-D浓缩器中，在70—75的水浴上减压浓缩至近干。浓缩管用苯洗两次，每次3—4滴，继续浓缩至0.05mL，供下一步进行纸层析分离。

还可以用真空充氮升华法提取多环芳烃，其装置示于图3-53。将采尘滤膜放在烧瓶内，连接好各部件，把系统内抽成真空后充入氮气，并反复几次，以除去残留氧。用包着冰的纱布冷却升华管，然后开启电炉加热至300，保持0.5h，则多环芳烃升华并在升华管中冷凝，待冷却后，用注射器喷入溶剂，洗出升华物，供下步分离。

### 2. 多环芳烃的分离

多环芳烃提取液中包括它们的各种同系物，欲测定某一组分或各组分，必须进行分离，常用的分离方法有纸层析法、薄层层析法等。

(1) 纸层析法：该方法是选用适当的溶剂，在层析滤纸上对各组分进行分离。例如，分离苯并(a)芘时，先将苯、乙酸酐和浓硫酸按一定比例配成混合溶液，用其浸渍滤纸条后，将纸条用水漂洗、晾干，再用无水乙醇浸渍，晾干、压平，制成乙酰化滤纸。将提取浓缩后的样品溶液点在离滤纸下沿3cm处，用冷风吹干，挂在层析缸中（见图3-54），沿插至缸底的玻璃棒加入甲醇、乙醚和蒸馏水（体积比为4:4:1）配制的展开剂，至滤纸下沿浸入1cm为止。加盖密封层析缸，放于暗室中进行层析。在此，乙酰化试剂为固定相，展开剂为流动相，试样中的各组分经在两相中进行反复多次分配，按其分配系数大小依次被分开，在滤纸条的不同高度处留下不同组分的斑点。取出滤纸条、晾干，将各斑点剪下，分别用适当溶剂溶解各组分，即得到样品溶液。

(2) 薄层层析法：薄层层析法又称薄板层析法。它是将吸附剂如硅胶、氧化铝等均匀地铺在玻璃板上。用毛细管将样品溶液点在距下沿一定距离处，然后将其以 $10^\circ - 20^\circ$ 的倾斜角放入层析缸中，使点样的一端浸入展开剂中（样点不能浸入），加盖后进行层析。在此，吸附剂是固定相，展开剂是流动相，样点上的各组分经溶解、吸附、再溶解、再吸附多次循环，在层析板不同位置处留下不同组分的斑点。取出层析板，晾干，用小刀刮下各组分斑点，分别用溶剂加热洗脱，即得到各组分的样品溶液。区分同一样品溶液。区分同一样品溶液或层析板上不同斑点所分离的组分有两种比较简单的方法，一是若斑点有颜色或在特定光线照射下显颜色，可根据不同组分的特有颜色辨认；另一种方法是在点样的同时，将被测物质的标准溶液点在与样点相隔一定距离的同一水平线上，则与标样平行移动的斑点就是被测组分的斑点。这种方法不仅能辨认试样中的被测组分，还能对其进行定量测定。

### 3. 苯并(a)芘的测定

(1) 乙酰化滤纸层析-荧光分光光度法：将采集在玻璃纤维滤膜上的颗粒物中苯并(a)芘及有机溶剂可溶物质在索氏提取器中用环己烷提取，再经浓缩，点于乙酰化滤纸上进行层析分离，所得苯并(a)芘斑点用丙酮洗脱，以荧光分光光度法测定。当采气体积为 $40\text{m}^3$ 时，该方法最低检出浓度为0.002

$\mu\text{g}/100\text{m}^3$ 。

多环芳烃是具有  $\pi$ —电子共轭体系的分子，当受适宜波长的紫外光照射时，便吸收紫外光而被激发，瞬间又放出能量，发射比入射光波长稍长的荧光。以 383nm 波长的光激发苯并(a)芘，测定其在 402、405、408nm 波长处发射荧光强度 ( $F_{402}$ 、 $F_{405}$ 、 $F_{408}$ )，用以下两式分别计算标准和样品的相对荧光强度 ( $F$ ) 及大气颗粒物中 BaP 的含量。

$$F = F_{405} - \frac{F_{402} + F_{408}}{2}$$

$$\text{大气中BaP}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{F_2 - F_0}{F_1 - F_0} \cdot \frac{M \cdot R}{V_n}$$

式中： $F_2$ ——样品斑点洗脱液相对荧光强度；

$F_0$ ——空白点洗脱液相对荧光强度；

$F_1$ ——标准样斑点洗脱液相对荧光强度；

$M$ ——标准样斑点中 BaP 量 ( $\mu\text{g}$ )；

$R$ ——提取液总量和点样量之比；

$V_n$ ——标准状态下的采样体积 ( $\text{m}^3$ )。

(2) 高压液相色谱法：高压液相色谱 (HPLC) 是在气相色谱基础上发展起来的，所用流动相是液体。当流经色谱柱时，受到的阻力大，需要用高压泵输送，故得此名。这种方法的突出优点是可分离、分析沸点高、热稳定性差、分子量大于 400 的有机化合物，并具有分离效能好、灵敏度高、测定速度快等特点，是分离、分析芳香烃类化合物的理想方法。

典型高压液相色谱流程示于图 3 - 55。流动相贮槽中的载液经脱气、在混合槽混合后，用高压泵打入色谱柱。试液从进样口注入载液系统，带入色谱柱进行分离。分离后的各组分依次进入检测器，将质量信号转换成电信号，再经放大送入记录仪记录各组分的色谱峰。

为提高分离效果和分离速度，常以两种或两种以上极性不同的溶剂作流动相，按照一定程序连续地改变溶剂的配比，使其极性强度按一定规律（线性的或阶梯式的）变化。具有这种功能的部件称为梯度洗脱装置。高压液相色谱法常使用的检测器有紫外-可见吸光光度检测器、示差折光检测器、荧光检测器等。

测定颗粒物中 BaP 的方法是将采集在玻璃纤维滤膜上的颗粒物中的 BaP 于索氏提取器内用环己烷连续加热提取，提取液应呈淡黄色，若为无色，则需进行浓缩；若呈深黄或棕黄色，表示浓度过高，应用环己烷稀释后再注入高压液相色谱仪测定。色谱柱将试液中的 BaP 与其他有机组分分离后，进入荧光检测器测定。荧光检测器使用激发光波长 340nm（或 363nm），发射光波长 452nm（或 435nm）。根据样品溶液中 BaP 峰面积，BaP 标准峰面积及其浓度、标准状态下的采样体积计算大气颗粒物中 BaP 的含量。当采气体积  $40\text{m}^3$ ，提取浓缩液为 0.5mL 时，方法最低检出浓度可达  $2.5 \times 10^{-5} \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

## 第六节 大气降水监测

大气降水监测的目的是了解在降雨（雪）过程中从大气中沉降到地球表面的沉降物的主要组成、性质及有关组分的含量，为分析大气污染状况和提出控制污染途径、方法提供基础资料和依据。特别是酸雨对土壤、森林和湖泊等生态系统的潜在危害及对器物、材料的腐蚀作用，在科学界和社会上已引起极大地关注，为此，各国都加强了降水监测工作。

### 一、 布设采样点的原则

#### （一） 采样点数目

降水采样点的设置数目应视区域具体情况确定。我国技术规范中规定，人口 50 万以上的城市布三个采样点，50 万以下的城市布两个点。采样点位置要兼顾城市、农村或清洁对照区。

#### （二） 采样地点的选择

采样点设置位置应考虑区域的环境特点，如地形、气象、工农业分布等。采样点应尽可能避开排放酸、碱物质和粉尘的局地污染源、主要街道交通污染源的影响，四周应无遮挡雨、雪的高大树木或建筑物。

### 二、 样品的采集

#### （一） 采样器

（1） 采集雨水使用聚乙烯塑料桶或玻璃缸，其上口直径为 20cm，高为 20cm，也可采用自动采样器。图 3 - 56 是一种分段连续自动采集雨水的采样器。将足够数量的容积相同的采水瓶并行排列，当第一个瓶子装满后，则自动关闭，雨水继续流入第二、第三个瓶子等。例如，在一次性降雨中，每 1mm 降雨量收集 100mL 雨水，共收集三瓶，以后的雨水再收集在一起。

（2） 采集雪水用上口径为 40cm 以上的聚乙烯塑料容器。

#### （二） 采样方法

（1） 每次降雨（雪）开始，立即将清洁的采样器放置在预定的采样点支架上，采集全过程（开始到结束）雨（雪）样。如遇连续几天降雨（雪），每天上午 8 时开始，连续采集 24h 为一次样。

（2） 采样器应高于基础面 1.2m 以上。

（3） 样品采集后，应贴上标签，编好号，记录采样地点、日期、采样起止时间、雨量等。

降雨起止时间、降雨量、降雨强度等可使用自动雨量计测量。这类仪器由降雨量或降雨强度传感器、变换器（变为脉冲信号）、记录仪等组成。

#### （三） 水样的保存

由于降水中含有尘埃颗粒物、微生物等微粒，所以除测定 pH 值和电导率的降水样不过滤外，测定金属和非金属离子的水样均需用孔径 0.45 μm 的滤膜过滤。

降水中的化学组分含量一般都很低，易发生物理变化（如挥发、吸收空气中 SO<sub>2</sub> 等）、化学变化和生物作用，故采样后应尽快测定，如需要保存，一般不主张添加保存剂，而密封后放于冰箱中。保存容器和保存时间见表 3 - 13。

表 3—13 降水样品保存方法

测定项目	保存容器	保存方法	保存时间
电导率	聚乙烯塑料瓶	冰箱	尽快测定
pH 值	聚乙烯塑料瓶	冰箱	尽快测定
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	尽快测定
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	尽快测定
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	尽快测定
F <sup>-</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	一个月内测定
Cl <sup>-</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	一个月内测定
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	一个月内测定
K <sup>+</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	一个月内测定
Na <sup>+</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	一个月内测定
Ca <sup>2+</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	一个月内测定
Mg <sup>2+</sup>	聚乙烯塑料瓶	冰箱	一个月内测定

### 三、降水中组分的测定

#### (一) 测定项目

监测项目应根据监测目的确定。我国环境监测技术规范中对大气降水例行监测要求测定项目如下：

级测点为：pH 值、电导率、K<sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>。每月测定不少于一次，每月选一个或几个随机降水样品分析上述十个项目。

省、市监测网络中的 、 级测点视实际需要和可能决定测定项目。

#### (二) 测定方法

十个项目的测定方法与“水和废水监测”中这些项目的测定方法相同，在此仅作简单联系。

##### 1. pH 值的测定

pH 值测定是酸雨调查最重要的项目。清洁的雨水一般被 CO<sub>2</sub> 饱和，pH 值在 5.6—5.7 之间，雨水的 pH 值小于该值时即为酸雨。常用测定方法为 pH 玻璃电极法。

##### 2. 电导率的测定

雨水的电导率大体上与降水中所含离子的浓度成正比，测定雨水的电导率能够快速地推测雨水中溶解物质总量。一般用电导率仪或电导仪测定。

##### 3. 硫酸根的测定

降水中的 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 主要来自气溶胶和颗粒物中可溶性硫酸盐及气态 SO<sub>2</sub> 经催化氧化形成的硫酸雾，其一般浓度范围为几 mg/L—100mg/L。该指标用于反映大气被含硫化合物污染状况。其测定方法有铬酸钡-二苯碳酰二肼分光光度法、硫酸钡比浊法、离子色谱法等。

大气中 NO<sub>2</sub> 和颗粒物中的可溶性硝酸盐进入降水中形成 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>，其浓度一般在几 mg/L 以内，出现数十 mg/L 的情况较少见。该指标可反映大气被氮氧化物污染状况，也是导致降水 pH 值降低的因素之一。测定方法有镉柱还原-偶氮染料分光光度法、紫外分光光度法及离子色谱法等。

### 5. 氯离子的测定

氯离子是衡量大气中氯化氢导致降水 pH 值降低的标志,也是判断海盐粒子影响的标志,其浓度一般在几 mg/L 以内,但有时高达几十 mg/L。测定方法有硫氰酸汞-高铁分光光度法、离子色谱法等。离子色谱法可以连续测定降水中的  $F^-$ 、 $Cl^-$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等。

### 6. 铵离子的测定

大气中的氨进入降水中形成铵离子,它们能中和酸雾,对抑制酸雨是有利的。然而,其随降水进入河流、湖泊后,会导致水富营养化。大气中氨的浓度冬天较低、夏天较高,一般在几 mg/L 以下。其测定方法常用钠氏试剂分光光度法或次氯酸钠-水杨酸分光光度法。

### 7. 钾、钠、钙、镁等离子的测定

降水中  $K^+$ 、 $Na^+$  的浓度一般在几 mg/L 以下,常用空气-乙炔(贫焰)原子吸收分光光度法测定。

$Ca^{2+}$  是降水中的主要阳离子之一,其浓度一般在几至数十 mg/L,它对降水中酸性物质起着重要的中和作用。测定方法有原子吸收分光光度法、络合滴定法、偶氮氯膦 分光光度法等。

$Mg^{2+}$  在降水中的含量一般在几 mg/L 以下,常用原子吸收分光光度法测定。

已有连续测定降水电导率、水温、pH 值及  $K^+$ 、 $Na^+$ 、 $NO_3^-$  等离子的自动监测仪。

## 第七节 污染源监测

污染源包括固定污染源和流动污染源。固定污染源系指烟道、烟囱及排气筒等。它们排放的废气中既包含固态的烟尘和粉尘，也包含气态和气溶胶态的多种有害物质。流动污染源系指汽车、柴油机车等交通运输工具，其排放废气中也含有烟尘和某些有害物质。两种污染源都是大气污染物的主要来源。

### 一、固定污染源监测

#### (一) 监测目的和要求

对污染源进行监测的目的是检查污染源排放废气中的有害物质是否符合排放标准的要求；评价净化装置的性能和运行情况及污染防治措施的效果；为大气质量管理与评价提供依据。

对污染源进行监测时的要求是生产设备处于正常运转状态下；对因生产过程而引起排放情况变化的污染源，应根据其变化的特点和周期进行系统监测；当测定工业锅炉烟尘浓度时，锅炉应在稳定的负荷下运转，不能低于额定负荷的 85%。对于手烧炉，测定时间不得少于两个加煤周期。

污染源监测的内容包括：排放废气中有害物质的浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )；有害物质的排放量 ( $\text{kg}/\text{h}$ )；废气排放量 ( $\text{m}^3/\text{h}$ )。

在有害物质排放浓度和废气排放量的计算中，都采用现行监测方法中推荐的标准状态（温度为 0℃，大气压力为 101.3kPa 或 760mmHg 柱）下的干气体表示。

#### (二) 采样位置和采样点布设

正确地选择采样位置，确定适当的采样点数目，是决定能否获得代表性的废气样品和尽可能地节约人力、物力的一项很重要的工作。地节约人力、物力的一项很重要的工作。

##### 1. 采样位置

采样位置应选在气流分布均匀稳定的平直管段上，避开弯头、变径管、三通管及阀门等易产生涡流的阻力构件。一般原则是按照废气流向，将采样断面设在阻力构件下游方向大于 6 倍管道直径处或上游方向大于 3 倍管道直径处。即使客观条件难于满足要求，采样断面与阻力构件的距离也不应小于管道直径的 1.5 倍，并适当增加测点数目。采样断面气流流速最好在 5m/s 以下。此外，由于水平管道中的气流速度与污染物的浓度分布不如垂直管道中均匀，所以应优先考虑垂直管道。还要考虑方便、安全等因素。

##### 2. 采样点数目

因烟道内同一断面上各点的气流速度和烟尘浓度分布通常是不均匀的，因此，必须按照一定原则进行多点采样。采样点的位置和数目主要根据烟道断面的形状、尺寸大小和流速分布情况确定。

(1) 圆形烟道：在选定的采样断面上设两个相互垂直的采样孔。按照图 3 - 57 所示的方法将烟道断面分成一定数量的同心等面积圆环，沿着两个采样孔中心线设四个采样点。若采样断面上气流速度较均匀，可设一个采样孔，采样点数减半。当烟道直径小于 0.3m，且流速均匀时，可在烟道中心设一个采样点。不同直径圆形烟道的等面积环数、采样点数及采样点距烟道内壁的距离见表 3 - 14。

表 3 - 14 圆形烟道的分环和各点距烟道内壁的距离

烟道直径 (m)	分环数 (个)	各测点距烟道内壁的距离(以烟道直径为单位)									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
< 0.5	1	0.146	0.853								
0.5—1	2	0.067	0.250	0.750	0.933						
1—2	3	0.044	0.146	0.294	0.706	0.853	0.956				
2—3	4	0.033	0.105	0.195	0.321	0.679	0.805	0.895	0.967		
3—5	5	0.022	0.082	0.145	0.227	0.344	0.656	0.773	0.855	0.918	0.978

(2) 矩形(或方形)烟道：将烟道断面分成一定数目的等面积矩形小块，各小块中心即为采样点位置，见图 3 - 58。小矩形的数目可根据烟道断面的面积，按照表 3 - 15 所列数据确定。矩形小面积一般不应超过 0.6m<sup>2</sup>。

表 3 - 15 矩形烟道的分块和测点数

烟道断面积(m <sup>2</sup> )	等面积小块数	测 点 数
0—1	2 × 2	4
1—3	3 × 3	9
3—7	4 × 4	16
7—16	5 × 5	25
16—28	6 × 6	36

(3) 拱形烟道：因这种烟道的上部为半圆形，下部为矩形，故可分别按圆形和矩形烟道的布点方法确定采样点的位置及数目，见图 3 - 59。

当水平烟道内积灰时，应将积灰部分的面积从断面内扣除，按有效面积设置采样点。

在能满足测压管和采样管达到各采样点位置的情况下，要尽可能地少开采样孔。一般开两个互成 90° 的孔，最多开四个。采样孔的直径应不小于 75mm。当采集有毒或高温烟气，且采样点处烟气呈正压时，采样孔应设置防喷装置。

### (三) 基本状态参数的测定

烟气的体积、温度和压力是烟气的基本状态常数，也是计算烟气流速、烟尘及有害物质浓度的依据。其中，烟气体积由采样流量和采样时间的乘积求得，而采样流量由测点烟道断面乘以烟气流速得到，流速又由烟气压力和温度计算得知，下面介绍温度和压力的测量。

#### 1. 温度的测量

对于直径小、温度不高的烟道，可使用长杆水银温度计。测量时，应将温度计球部放在靠近烟道中心位置，读数时不要将温度计抽出烟道外。

对于直径大、温度高的烟道，要用热电偶测温毫伏计测量。测温原理是将两根不同的金属导线连成闭合回路，当两接点处于不同温度环境时，便产

生热电势，两接点温差越大，热电势越大。如果热电偶一个接点温度保持恒定（称为自由端），则热电偶的热电势大小便完全决定于另一个接点的温度（称为工作端），用毫伏计测出热电偶的热电势，可得知工作端所处的环境温度。测量原理见图 3 - 60。

根据测温高低，选用不同材料的热电偶。测量 800 以下的烟气用镍铬-康铜热电偶；测量 1300 以下烟气用镍铬-镍铝热电偶；测量 1600 以下的烟气用铂-铂铑热电偶。

## 2. 压力的测量

烟气的压力分为全压（ $P_t$ ）、静压（ $P_s$ ）和动压（ $P_v$ ）。静压是单位体积气体所具有的势能，表现为气体在各个方向上作用于器壁的压力。动压是单位体积气体具有的动能，是使气体流动的压力。全压是气体在管道中流动具有的总能量。在管道中任意一点上，三者的关系为： $P_t = P_s + P_v$ ，所以只要测出三项中任意两项，即可求出第三项。测量烟气压力常用测压管和压力计。

（1）测压管：常用的测压管有两种，即标准皮托管和 S 型皮托管。

标准皮托管的结构见图 3 - 61。它是一根弯成 90° 的双层同心圆管，其开口端与内管相通，用来测量全压；在靠近管头的外管壁上开有一圈小孔，用来测量静压。标准皮托管具有较高的测量精度，其校正系数近似等于 1，但测孔很小，如果烟气中烟尘浓度大，易被堵塞，因此只适用于含尘量少的烟气。

S 型皮托管由两根相同的金属管并联组成（见图 3 - 62），其测量端有两个大小相等、方向相反的开口，测量烟气压力时，一个开口面向气流，接受气流的全压，另一个开口背向气流，接受气流的静压。由于气体绕流的影响，测得的静压比实际值小，因此，在使用前必须用标准皮托管进行校正。因开口较大，适用于测烟尘含量较高的烟气。

（2）压力计：常用的压力计有 U 形压力计和斜管式微压计。

U 形压力计是一个内装工作液体的 U 形玻璃管。常用的工作液体有水、乙醇、汞，视被测压力范围选用。使用时，将两端或一端与测压系统连接，测得压力（ $P$ ）用下式计算：

$$P = \rho \cdot g \cdot h$$

式中： $\rho$ ——工作液体的密度（ $\text{kg}/\text{m}^3$ ）

$g$ ——重力加速度（ $\text{m}/\text{s}^2$ ）；

$h$ ——两液面高度差（ $\text{m}$ ）。

上式中的压力为 Pa，但在实际工作中，常用毫米汞柱表示压力，这样， $P = \rho \cdot h$ 。U 形压力计的误差可达 1—2mm 水柱，不适宜测量微小压力。

倾斜式微压计构造如图 3 - 63 所示。由一截面积（ $F$ ）较大的容器和一截面积（ $f$ ）很小的玻璃管组成，内装工作溶液，玻璃管上的刻度表示压力读数。测压时，将微压计容器开口与测压系统中压力较高的一端相连，斜管与压力较低的一端相连，作用在两个液面上的压力差使液柱沿斜管上升，测得压力（ $P$ ）按下式计算：



$$P = L \cdot \left( \sin\alpha + \frac{f}{F} \right) \cdot \rho \cdot g$$

$$P = L \cdot K$$

式中：L——斜管内液柱长度（m）；

——斜管与水平面夹角（度）；

f——斜管截面积（mm<sup>2</sup>）；

F——容器截面积（mm<sup>2</sup>）；

——工作液密度（kg/m<sup>3</sup>），常用乙醇（ $\rho = 0.81$ ）；

K——修正系数，等于  $\left( \sin\alpha + \frac{f}{F} \right) \cdot \rho \cdot g$ 。以mm水柱表示压力的压

力计的修正系数一般为 0.1、0.2、0.3、0.6 等，用于测量 150mm 水柱以下的压力。

（3）测定方法：先把仪器调整到水平状态，检查液柱内是否有气泡，并将液面调至零点。然后，将皮托管与压力计连接，把测压管的测压口伸进烟道内测点上，并对准气流方向，从 U 形压力计上读出液面差，或从微压计上读出斜管液柱长度，按相应公式计算测得压力。图 3 - 64 为标准皮托管与 U 形压力计测量烟气压力的连接方法。图 3 - 65 为标准皮托管和 S 型皮托管与倾斜式微压计测量烟气压力的连接方法。

### 3. 流速和流量的计算

在测出烟气的温度、压力等参数后，按下式计算各测点的烟气流速（ $v_s$ ）：

$$v_s = K_p \cdot \sqrt{\frac{2P_v}{\rho}}$$

或

$$v_s = K_p \cdot \sqrt{2P_v} \cdot \sqrt{\frac{R_s \cdot T_s}{B_s}}$$

$v_s$ ——烟气流速（m/s）；

式中： $K_p$ ——皮托管校正系数；

$P_v$ ——烟气动压（Pa）；

——烟气密度（kg/m<sup>3</sup>）；

$R_s$ ——烟气气体常数[J/（kg·K）]；

$T_s$ ——烟气绝对温度（K）；

$B_s$ ——烟气绝对压力（Pa）。

当烟气动压以 mm 水柱表示，绝对压力以 mmHg 柱表示时，上式写成如下形式：

$$v_s = K_p \cdot \sqrt{\frac{2g \cdot H_d}{\rho}} = K_p \cdot \sqrt{2g \cdot H_d} \cdot \sqrt{\frac{R_s \cdot T_s}{B_s}}$$

式中： $g$ ——重力加速度（m/s<sup>2</sup>）；

$H_d$ ——以 mm 水柱表示的烟气动压；

其他符号含意同上式。

干烟气的气体常数 ( $R_{sd}$ ) 可根据其组分及各组分的气体常数按下式计算：

$$R_{sd} = \frac{1}{\frac{X_{O_2}}{R_{O_2}} + \frac{X_{CO}}{R_{CO}} + \frac{X_{CO_2}}{R_{CO_2}} + \frac{X_{N_2}}{R_{N_2}}}$$

式中： $R_{sd}$ ——干烟气气体常数 [ $J / (kg \cdot K)$ ]；

$R_{O_2}$ 、 $R_{CO}$ 、 $R_{CO_2}$ 、 $R_{N_2}$ ——分别为干烟气中  $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$  的气体常数，其值分别为 259.8、296.9、189.0 和 296.9。当压力单位以 mmHg 柱表示时，则分别为 1.95、2.23、1.42 和 2.23；

$X_{O_2}$ 、 $X_{CO}$ 、 $X_{CO_2}$ 、 $X_{N_2}$ ——分别为干烟气中  $O_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $N_2$  的体积百分含量。

湿烟气的气体常数  $R_{sw}$  按下式计算：

$$R_{sw} = \frac{1}{\frac{X_{O_2}}{R_{O_2}} + \frac{X_{CO}}{R_{CO}} + \frac{X_{CO_2}}{R_{CO_2}} + \frac{X_{N_2}}{R_{N_2}} \cdot (1 - X_{sw}) + \frac{X_{sw}}{R_{H_2O}}}$$

式中： $R_{sw}$ ——湿烟气的气体常数 [ $J / (kg \cdot K)$ ]；

$R_{H_2O}$ ——水蒸气的气体常数 [ $J / (kg \cdot K)$ ]，等于 461.4，当压力单位用 mmHg 时，等于 3.46；

$X_{sw}$ ——湿烟气中水蒸气的体积百分含量。

当干烟气组分与空气近似，露点温度在 35—55 之间，烟气绝对压力在 100—102.6kPa 之间时，烟气流速计算式可简化为下列形式：

$$v_s = 0.077K_p \cdot \sqrt{P_v} \cdot \sqrt{273 + t_s}$$

当烟气动压单位用 mm 水柱时，则为：

$$v_s = 0.24K_p \cdot \sqrt{H_d} \cdot \sqrt{273 + t_s}$$

环境监测技术规范中的“烟气流速计算表”就是用该公式计算出来的，在测得烟气动压 ( $H_d$ ) 和温度 ( $t_s$ ) 后，可从表中即可查知  $v_s$ 。

烟道断面上各采样点烟气平均流速计算式如下：

$$\bar{v}_s = \frac{v_1 + v_2 + \dots + v_n}{n}$$

或

$$\bar{v}_s = K_p \cdot \sqrt{\frac{2R_s \cdot T_s}{B_s}} \cdot \sqrt{P_v}$$

式中： $\bar{v}_s$ ——烟气平均流速 (m/s)；

$v_1$ 、 $v_2$ ...、 $v_n$ ——断面上各测点烟气流速 (m/s)；

$n$ ——测点数；

$\sqrt{P_v}$ ——烟气动压方根平均值。

测量状态下的烟气流量按下式计算：

$$Q_s = 3600\bar{v}_s \cdot S$$

式中： $Q_s$ ——烟气流量（ $m^3/h$ ）；

$S$ ——测点烟道横截面面积（ $m^2$ ）。

标准状态下干烟气流量按下式计算：

$$Q_{nd} = Q \cdot (1 - X_{sw}) \cdot \frac{B_a + P_s}{101325} \cdot \frac{273}{273 + t_s}$$

式中： $Q_{nd}$ ——标准状态下烟气流量（ $m^3/h$ ）；

$P_s$ ——烟气静压（Pa）；

$B_s$ ——大气压力（Pa）。

当压力以 mmHg 柱为单位代入上式时，公式形式不变。

#### （四）含湿量的测定

与大气相比，烟气中的水蒸气含量较高，变化范围较大，为便于比较，监测方法规定以除去水蒸气后标准状态下的干烟气为基准表示烟气中有害物质的测定结果。含湿量的测定方法有重量法、冷凝法、干湿球法等。

##### 1. 重量法

从烟道采样点抽取一定体积的烟气，使之通过装有吸收剂的吸收管，则烟气中的水蒸气被吸收剂吸收，吸收管的增重即为所采烟气中的水蒸气重量。其测定装置如图 3 - 66 所示。

装置中的过滤器可防止烟尘进入采样管；保温或加热装置可防止水蒸气冷凝，U 形吸收管由硬质玻璃制，常装入的吸收剂有氯化钙、氧化钙、硅胶、氧化铝、五氧化二磷、过氯酸镁等。

烟气中的含湿量按下式计算：

$$X_w = \frac{1.24G_w}{V_d \cdot \frac{273}{273 + t_r} \cdot \frac{P_A + P_r}{101.3} + 1.24G_w} \times 100\%$$

式中： $X_w$ ——烟气中水蒸气的体积百分含量；

$G_w$ ——吸湿管采样后增重（g）；

$V_d$ ——测量状态下抽取干烟气体积（L）；

$t_r$ ——流量计前烟气温度（ $^{\circ}C$ ）；

$P_A$ ——大气压力（kPa）；

$P_r$ ——流量计前烟气表压（kPa）；

1.24——标准状态下 1g 水蒸气的体积（L）。

##### 2. 冷凝法

抽取一定体积的烟气，使其通过冷凝器，根据获得的冷凝水量和从冷凝器排出烟气中的饱和水蒸气量计算烟气的含湿量。该方法测定装置是将重量法测定装置中的吸湿管换成专制的冷凝器，其他部分相同。含湿量按下式计算：

$$X_w = \frac{1.24G_w + V_s \cdot \frac{P_z}{P_A + P_r} \cdot \frac{273}{273 + t_r} \cdot \frac{P_A + P_r}{101.3}}{1.24G_w \cdot V_s \cdot \frac{273}{273 + t_r} \cdot \frac{P_A + P_r}{101.3}} \times 100\%$$

式中： $G_w$ ——冷凝器中的冷凝水量（g）；

$V_s$ ——测量状态下抽取烟气的体积（L）；

$P_z$ ——冷凝器出口烟气中饱和水蒸气压（kPa），可根据冷凝器出口气体温度（ $t_r$ ）可从“不同温度下水的饱和蒸气压”表中查知；

其他项含意同前式。

### 3. 干湿球温度计法

烟气以一定流速通过干湿球温度计，根据干湿球温度计读数及有关压力计算烟气含湿量。

#### （五）烟尘浓度的测定

抽取一定体积烟气通过已知重量的捕尘装置，根据捕尘装置采样前后的重量差和采样体积计算烟尘的浓度。

#### 1. 等速采样法

测定烟气烟尘浓度必须采用等速采样法，即烟气进入采样嘴的速度应与采样点烟气流速相等。采气流速大于或小于采样点烟气流速都将造成测定误差。图 3 - 67 示意出不同采样速度下尘粒运动状况。当采样速度（ $v_n$ ）大于采样点的烟气流速（ $v_s$ ）时，由于气体分子的惯性小，容易改变方向，而尘粒惯性大，不容易改变方向，所以采样嘴边缘以外的部分气流被抽入采样嘴，而其中的尘粒按原方向前进，不进入采样嘴，从而导致测量结果偏低；当采样速度（ $v_n$ ）小于采样点烟气流速（ $v_s$ ）时，情况正好相反，使测定结果偏高；只有  $v_n = v_s$  时，气体和尘粒才会按照它们在采样点的实际比例进入采样嘴，采集的烟气样品中烟尘浓度才与烟气实际浓度相同。

（1）预测流速法：这种方法是在采样前先测出采样点的烟气温度、压力、含湿量，计算出烟气流速，再结合采样嘴直径计算出等速采样条件下各采样点的采样流量。采样时，通过调节流量调节阀按照计算出的流量采样。在流量计前装有冷凝器和干燥器的等速采样流量按下式计算：

$$Q'_r = 0.043d^2 \cdot v_s \cdot \left(\frac{P_A + P_s}{T_s}\right) \cdot \left[\frac{T_r}{R_{sd}(R_A + P_r)}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - X_w)$$

式中： $Q'_r$ ——等速采样所需转子流量计指示流量（L/min）；

$d$ ——采样嘴内径（mm）；

$v_s$ ——采样点烟气流速（m/s）；

$P_A$ ——大气压力（Pa）；

$P_r$ ——转子流量计前烟气的表压（Pa）；

$T_s$ ——采样点烟气的温度（K）；

$T_r$ ——流量计前烟气的温度（K）；

$R_{sd}$ ——干烟气的气体常数[J/（kg·K）]；

$X_w$ ——烟气含湿量（体积%）。

当干烟气组分和干空气近似时，上式简化为：

$$Q_r' = 0.00254d^2 \cdot v_s \cdot \left(\frac{P_A + P_s}{T_s}\right) \cdot \left(\frac{T_r}{P_A + P_r}\right)^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - X_w)$$

由于预测流量法测定烟气流速与采样不是同时进行，故仅适用烟气流速比较稳定的污染源。

（2）平行采样法：该方法是将 S 型皮托管和采样管固定在一起插入采样点处，当与皮托管相连的微压计指示出动压后，利用预先绘制的皮托管动压和等速采样流量关系计算图立即算出等速采样流量，及时调整流速进行采样。等速采样流量的计算与预测流速法相同。平行采样法与预测流速法不同之处在于测定流速和采样几乎同时进行，减小了由于烟气流速改变而带来的采样误差。

（3）等速管法（或压力平衡法）：这种方法用特制的压力平衡型等速采样管采样。例如，动压平衡型等速采样管是利用装置在采样管上的孔板差压与皮托管指示的采样点烟气动压相平衡来实现等速采样。该方法不需要预先测出烟气流速、状态参数和计算等速采样流量，而通过调节压力即可进行等速采样，不但操作简便，而且能跟踪烟气速度变化，随时保持等速采样条件，采样精度高于预测流速法，但适应性不如预测流速法。

## 2. 移动采样和定点采样

（1）移动采样：为测定烟道断面上烟气中烟尘的平均浓度，用同一个尘粒捕集器在已确定的各采样点上移动采样，在各点的采样时间相同，这是目前普遍采用的方法。

（2）定点采样：为了解烟道内烟尘的分布状况和确定烟尘的平均浓度，分别在断面上每个采样点采样，即每个采样点采集一个样品。

## 3. 采样装置

采样装置由采样管、捕集器、流量计、抽气泵等组成。

（1）预测流速法（或普通型采样管法）：预测流速法烟尘采样装置如图 3 - 68 所示。常见的采样管有超细玻璃纤维滤筒采样管和刚玉滤筒采样管。它们由采样嘴、滤筒夹及滤筒、连接管组成，见图 3 - 69 及图 3 - 70。采样嘴的形状应以不扰动气口内外气流为原则，为此，其入口角度呈小于 30° 的锐角，嘴边缘的壁厚不超过 0.2mm，与采样管连接的一端内径应与连接管内径相同。为适应不同采样流量，采样嘴内径通常有 6、8、10 和 12mm 等几种。超细玻璃纤维滤筒适用于 500 以下的烟气，对 0.5 μm 以上的尘粒捕集效率在 99.9% 以上。硅酸铝材质滤筒可承受 1000 高温，其他性能与玻璃纤维滤筒基本相同。刚玉滤筒由氧化铝粉制成，适用于 850 以下的烟气，对 0.5 μm 以上的尘粒捕集效率也在 99.9% 以上。为防止烟气的腐蚀，采样嘴和采样管均为不锈钢材质。冷凝器和干燥器用于冷凝和吸收烟气中的水蒸气，以保护流量计和抽气泵不受水蒸气及腐蚀性组分的作用，并简化测定结果的计算。温度计、流量计和压力计用来获得计算测定结果所需参数。

（2）动压平衡型等速管法：其采样装置如图 3 - 71 所示。将滤筒采样管与 S 型皮托管平行放置，在滤筒采样管的滤筒夹后装有测量流速的孔板，用以控制等速采样。

此外，还有静压平衡型烟尘采样系统、无动力尘粒采样系统等采样装置。

#### 4. 含尘浓度计算

(1) 按重量测定法要求，计算滤筒采样前后重量之差  $G$  (烟尘重量)。

(2) 计算出标准状态下的采样体积：在采样装置的流量计前装有冷凝器和干燥器的情况下 (见图 3 - 68)，按下式计算：

$$V_{nd} = 0.003Q' \sqrt{\frac{R_{sd}(P_A + P_r)}{T_r}} \cdot \tau$$

当干烟气的组成与干空气近似时， $V_{nd}$  计算式可简化为：

$$V_{nd} = 0.050Q' \sqrt{\frac{P_A + P_r}{T_r}} \cdot \tau$$

式中： $V_{nd}$ ——标准状态下干烟气的采样体积 (L)；

$Q_r$ ——等速采样流量应达到的读数 (L/min)；

——采样时间 (min)；

其他项含意同前。

(3) 烟尘浓度的计算：根据采样方法不同，分别按下列不同公式计算：

$$\text{移动采样时} \quad c = \frac{G}{V_{nd}} \times 10^6$$

式中： $c$ ——烟气中烟尘浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )；

$G$ ——测得烟尘重量 (g)；

$V_{nd}$ ——标准状态下干烟气体积

$$\text{定点采样时} \quad \bar{c} = \frac{c_1 v_1 S_1 + c_2 v_2 S_2 + \dots + c_n v_n S_n}{v_1 S_1 + v_2 S_2 + \dots + v_n S_n}$$

式中： $\bar{c}$ ——烟气中烟尘平均浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )；

$v_1$ 、 $v_2$ 、...、 $v_n$ ——各采样点烟气流速 (m/s)；

$c_1$ 、 $c_2$ 、...、 $c_n$ ——各采样点烟气中烟尘浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )；

$S_1$ 、 $S_2$ 、...、 $S_n$ ——各采样点所代表的截面积 ( $\text{m}^2$ )。

#### (六) 烟气组分的测定

烟气组分包括主要气体组分和微量有害气体组分。主要气体组分为氮、氧、二氧化碳和水蒸气等。测定这些组分的目的是考察燃料燃烧情况和为烟尘测定提供计算烟气气体常数的数据。有害组分为一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物和硫化氢等。

##### 1. 烟气样品的采集

由于气态和蒸气态物质分子在烟道内分布比较均匀，不需要多点采样，只要在靠近烟道中心的任何一点都可采集到具有代表性的气样。同时，气体分子质量极小，可不考虑惯性作用，故也不需要等速采样，其一般采样装置示于图 3 - 72。若需气样量较少时，可使用图 3 - 73 所示装置，即用适当容积的注射器采样，或者在注射器接口处通过双连球将气样压入塑料袋中。

烟气采样装置与大气采样装置基本相同；不同之处是因为烟道气温度高、湿度大、烟尘及有害气体浓度大并具有腐蚀性，故在采样管头部装有烟

尘过滤器（滤料），采样管需要加热或保温，以防止水蒸气冷凝而引起被测组分损失。采样管多采用不锈钢材料制作。

此外，还有烟气自动采样装置，用于烟气组分连续自动监测仪中，对烟气组分进行连续自动监测。

## 2. 烟气主要组分的测定

烟气中的主要组分可采用奥氏气体分析器吸收法和仪器分析法测定。

奥氏气体分析器吸收法的原理基于：用适当的吸收液吸收烟气中的欲测组分，通过测定吸收前后气样的体积变化计算欲测组分的含量。例如，用氢氧化钾溶液吸收  $\text{CO}_2$ ；用焦性没食子酸溶液吸收  $\text{O}_2$ ；用氯化亚铜氨溶液吸收  $\text{CO}$  等；还有的带有燃烧法测  $\text{H}_2$  装置。依次吸收  $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{CO}$  后，剩余气体主要是  $\text{N}_2$ 。

用仪器分析法可分别测定烟气中的组分，其准确度比奥氏气体吸收法高。例如，用红外线气体分析仪或热导式分析仪测定  $\text{CO}_2$ ；用磁氧分析仪或氧化锆氧量分析仪（测高温烟气）测定  $\text{O}_2$  等。

## 3. 烟气中有害组分的测定

烟气中有害组分的测定方法视其含量而定。当含量较低时，可选用本章第二节介绍的大气中分子态污染物质的测定方法；含量较高时，多选用化学分析法。表 3 - 16 列出《空气和废气监测分析方法》中推荐的部分有害组分的测定方法。

表 3 - 16 烟气中有害组分测定方法

组 分	测 定 方 法	测 定 范 围
一氧化碳	奥氏气体分析器吸收法 红外线气体分析法 检气管法	> 0.5% (体积比) 0 — 1000ppm > 20mg/m <sup>3</sup>
二氧化硫	碘量法 甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法 定电位电解法	140 — 5700mg/m <sup>3</sup> 2.5 — 500mg/m <sup>3</sup> 5 — 2000ppm
氮氧化物	中和滴定法 二磺酸酚分光光度法 盐酸萘乙二胺分光光度法	> 2000mg/m <sup>3</sup> 20-2000mg/m <sup>3</sup> 2 — 500mg/m <sup>3</sup>
硫化氢	碘量法(用于仅含 H <sub>2</sub> S 的废气) 亚甲基蓝分光光度法	>3mg/m <sup>3</sup> 0.01 — 10mg/m <sup>3</sup>
二硫化碳	碘量法 乙二胺分光光度法	> 30mg/m <sup>3</sup> 3 — 60mg/m <sup>3</sup>
汞	冷原子吸收分光光度法 双硫脲分光光度法	0.01 — 30mg/m <sup>3</sup> 0.01 — 100mg/m <sup>3</sup>
氯	碘量法 甲基橙分光光度法	> 35mg/m <sup>3</sup> 3 — 200mg/m <sup>3</sup>
氯化氢	硝酸银容量法 硫氰酸汞分光光度法 离子色谱法	> 40mg/m <sup>3</sup> 0.5 — 65mg/m <sup>3</sup> 25 — 1000mg/m <sup>3</sup>
氰化氢	异烟酸-吡唑啉酮分光光度法	0.05 — 100mg/m <sup>3</sup>
光 气	碘量法 紫外分光光度法	50 — 2500mg/m <sup>3</sup> 0.5 — 50mg/m <sup>3</sup>
苯(苯系物等)	气相色谱法	4 — 1000mg/m <sup>3</sup>
挥发酚	4-氨基安替比林分光光度法	0.5 — 50mg/m <sup>3</sup>
有机硫化物 (硫醇、硫醚)	气相色谱法	硫醇类：2 — 300mg/m <sup>3</sup> 硫醚类：1 — 200mg/m <sup>3</sup>
氟化物	硝酸钍容量法 离子选择电极法 氟试剂分光光度法	> 1% 1 — 1000mg/m <sup>3</sup> 0.1 — 50mg/m <sup>3</sup>
沥青烟	紫外分光光度法	5 — 700mg/m <sup>3</sup>
硫酸雾	偶氮胂 容量法 铬酸钡分光光度法 离子色谱法	>60mg/m <sup>3</sup> 5 — 120mg/m <sup>3</sup> 0.3 — 500mg/m <sup>3</sup>
铬酸雾	二苯碳酰二肼分光光度法	2 — 100mg/m <sup>3</sup>
铅	原子吸收分光光度法 双硫脲分光光度法 络合滴定法	0.05 — 50mg/m <sup>3</sup> 0.01 — 25mg/m <sup>3</sup> > 20mg/m <sup>3</sup>
铍	羊毛铬花菁 R 分光光度法 铍试剂 分光光度法 原子吸收分光光度法(石墨护法)	0.01 — 20mg/m <sup>3</sup> 0.01 — 10mg/m <sup>3</sup> 0.003 — 3 μg/m <sup>3</sup>



#### 4. 烟尘中有害组分的测定

测定烟尘（包括气溶胶）中的有害组分时，先用烟尘采样装置将烟尘捕集在滤筒上，再用适当的预处理方法将被测组分浸取出来制备成溶液供测定。例如，烟气中硫酸雾和铬酸雾的测定，先将其采集在玻璃纤维滤筒上，再用水浸取后测定；铅、铍等烟尘捕集后用酸浸取出来测定等。

如果测定烟尘和气体中有害组分的总量，应在烟尘采样系统中串接捕集气态组分的吸收瓶，然后将二者合并，经处理制备成样品溶液测定。例如，烟气中氟化物总量的测定，将烟尘和吸收液于酸溶液中加热蒸馏分离后测定；用玻璃纤维滤筒和冲击式吸收瓶串联采集气溶胶态和蒸气态沥青烟，用有机溶剂提取后测定。

有关组分的测定方法见表 3 - 16。

### 二、流动污染源监测

汽车排气是石油体系燃料在内燃机内燃烧后的产物，含有  $\text{NO}_x$ 、碳氢化合物、CO 等有害组分，是污染大气环境的主要流动污染源。

汽车排气中污染物的含量与其行驶状态有关，空转、加速、匀速、减速等行驶状态下排气中污染物含量均应测定。下面将我国《环境监测技术规范》中规定的测定项目作一简单介绍。

#### （一）汽车怠速 CO、碳氢化合物的测定

该指标适用于新型、新生产、在用及进口汽油车怠速工况下由排气管排出的废气中 CO 和碳氢化合物浓度的测定。

##### 1. 怠速工况的条件

发动机旋转；离合器处于结合位置；油门踏板与手油门位于松开位置；安装机械式或半自动式变速器时，变速杆应位于空档位置；当安装自动变速器时，选择器应在停车或空档位置；阻风门全开。

##### 2. 测定方法

根据 CO 和碳氢化合物对红外光有特征吸收的原理，一般采用非色散红外气体分析仪对其进行测定。已有专用分析仪器，如国产 MEXA - 324F 型汽车排气分析仪，可以直接显示测定结果，其中，CO 以体积百分含量表示，碳氢化合物以 ppm（体积比）表示。关于非色散红外气体分析仪的工作原理在本章第三节中已介绍。

测定时，先将汽车发动机由怠速加速至中等转速，维持 5s 以上，再降至怠速状态，插入取样管（深度不少于 300mm）测定，读取最大指示值。若为多个排气管，应取各排气管测定值的算术平均值。

##### 3. 排放标准（GB3842 - 83）：

见表 3 - 17。

表 3 - 17 汽油车怠速污染物排放标准

项 目	类 别	限 值
CO	新生产车	5 %
	在用车	6 %
	进口车	4.5 %
HC	新生产车	2500ppm
	在用车	3000ppm
	进口车	1000ppm

注：（碳氢化合物）浓度以正己烷计

## （二）汽油车排气中 $\text{NO}_x$ 的测定

在汽车尾气排气管处用取样管将废气引出（用采样泵），经冰浴（冷凝除水）、玻璃棉过滤器（除油尘），抽取到 100mL 注射器中，然后将抽取的气样经氧化管注入冰乙酸-对氨基苯磺酸-盐酸萘乙二胺吸收显色液，显色后用分光光度法测定，测定方法同大气中  $\text{NO}_x$  的测定。

## （三）柴油车排气烟度的测定

由汽车柴油机或柴油车排出的黑烟含有多种颗粒物，其组分复杂，但主要是炭的聚合物（占 85% 以上），还有少量氧、氢、灰分和多环芳烃化合物等。为防止烟尘对环境的污染，国家制定出一系列排气烟度的排放标准。例如，柴油车自由加速烟度排放标准（GB3843 - 83）中规定：新生产车和进口车限值  $5.0R_b$ ；在用车限值  $6.0R_b$ 。汽车柴油机全负荷烟度排放标准（GB3844 - 83）中规定：新柴油机、进口车柴油机限值  $4.0R_b$ ；在用车柴油机限值  $4.5R_b$ 。

烟度的含意是使一定体积排气透过一定面积的滤纸后，滤纸被染黑的程度，用波许单位（ $R_b$ ）表示。

### 1. 测定原理

用一只活塞式抽气泵在规定的时间内从柴油机排气管中抽取一定体积的排气，让其通过一定面积白色滤纸，排气中的炭粒就附着在滤纸上，将滤纸染黑，然后用光电测量装置测量染黑滤纸的吸光度，以吸光度大小表示烟度大小。规定洁白滤纸的烟度为零，全黑滤纸的烟度为 10。滤纸式烟度计烟度刻度计算式为：

$$R_b = 10 \times \left(1 - \frac{I}{I_0}\right)$$

式中： $R_b$ ——波许烟度单位；

$I$ ——被测烟样滤纸反射光强度；

$I_0$ ——洁白滤纸反射光强度。

由于滤纸的质量会直接影响烟度测定结果，所以要求滤纸色泽洁白，纤维及微孔均匀，机械强度和通气性良好，以保证烟气中的炭粒能均匀地分布在滤纸上，提高测定精度。

### 2. 波许烟度计

这种烟度计的整体工作原理如图 3-74 所示。当抽气泵活塞受脚踏开关的控制而上行时，排气管中的排气依次通过取样探头、取样软管及一定面积的滤纸被抽入抽气泵，排气中的黑烟被阻留在滤纸上，然后用步进电机（或手控）将已抽取黑烟的滤纸送到光电检测系统测量，由仪表直接指示烟度值。规程中要求按照一定时间间隔测量三次，取其平均值。

波许烟度计的光电检测系统示于图 3-75。采集烟样后的滤纸经光源照射，则部分光被滤纸上的炭粒吸收，另一部分被滤纸反射给环形硒光电池，产生相应的光电流，送入测量仪表测量。

## 第八节 大气污染生物监测法

生物监测法是通过生物（动物、植物及微生物）在环境中的分布、生长、发育状况及生理生化指标和生态系统的变化来研究环境污染情况，测定污染物毒性的一类监测方法。对比理化监测方法，这种方法具有特定的优点。例如，可以确切反映污染因子对人和生物的危害及环境污染的综合影响；有些生物对特定污染物很敏感，在危害人体之前可起到“早期诊断”作用；对污染物具有富集作用等。当然，这种方法也有其固有的局限性。例如，对污染因子的敏感性随生活在污染环境中的时间的增长而降低，专一性差，用来进行定量测定困难，费时等。

监测大气污染的生物可以用动物，也可以用植物，但由于动物的管理比较困难，目前尚未形成比较完整的监测方法，而植物分布范围广、容易管理，当遭受污染物侵袭时，有不少种植物显示明显受害症状，因此广泛用于大气污染监测。下面介绍这种方法。

### 一、植物在污染环境中的受害症状

大气污染物通过叶面上进行气体交换的气孔或孔隙进入植物体内，侵袭细胞组织，并发生一系列生化反应，从而使植物组织遭受破坏，呈现受害症状。这些症状虽然随污染物的种类、浓度以及受害植物的品种、曝露时间不同而有差异，但具有某些共同特点，如叶绿素被破坏，叶细胞组织脱水，进而发生叶面失去光泽，出现不同颜色（灰白色、黄色或褐色）的斑点，叶片脱落，甚至全株枯死等异常现象。

#### （一）SO<sub>2</sub> 污染的危害症状

当空气中的 SO<sub>2</sub> 浓度较高时，就会使一些植物的叶脉间产生不整齐的变色斑块（俗称烟斑），如图 3-76 所示。当植物受到 SO<sub>2</sub> 污染时，一般其叶脉间叶肉最先出现淡棕红色斑点，经过一系列的颜色变化，最后出现漂白斑点，危害严重时叶片边缘及叶肉全部枯黄，仅留叶脉仍为绿色。当用显微镜观察产生烟斑叶子的切片时，可以看到最初的危害只在栅栏组织细胞处出现，危害加重则罹及海绵组织的细胞和表皮组织细胞。当受害细胞的叶绿素被破坏改变颜色时，原生质从细胞分离出来，从而使细胞干燥枯萎，见图 3-77。在叶片外部观察时，可观察到烟斑部分逐渐枯萎变薄，最后枯死。

硫酸雾危害症状则为叶片边缘光滑。受害较轻时，叶面上呈现分散的浅黄色透光斑点；受害严重时则成孔洞，这是由于硫酸雾以细雾状水滴附着于叶片上所致。圆点或孔洞大小不一，直径多在 1mm 左右，见图 3-78。

#### （二）NO<sub>x</sub> 污染时危害症状

NO<sub>x</sub> 对植物构成危害的浓度要大于 SO<sub>2</sub> 等污染物。一般很少出现 NO<sub>x</sub> 浓度达到能直接伤害植物的程度，但它往往与 O<sub>3</sub> 或 SO<sub>2</sub> 混合在一起显示危害症状，首先在叶片上出现密集的深绿色水浸蚀斑痕，随后这种斑痕逐渐变成淡黄色或青铜色。损伤部位主要出现在较大的叶脉之间，但也会沿叶缘发展。

#### （三）氟化物污染的危害症状

一般植物对氟化物气体很敏感，其危害特点是先在植物的特定部位呈现

伤斑，例如，单子叶植物和针叶树的叶尖，双子叶植物和阔叶植物的叶缘等。开始这些部位发生萎黄，然后颜色转深形成棕色斑块，在发生萎黄组织与正常组织之间有一条明显分界线，随着受害程度的加重，黄斑向叶片中部及靠近叶柄部分发展，最后，使叶片大部分枯黄，仅叶主脉下部及叶柄附近仍保持绿色，如图 3-79 所示。可见，龙爪柳的叶片尖端及前半部的两侧边缘都产生黄斑；箭杆杨的叶片边缘部位产生破损，并沿边缘出现大片黄白斑块，仅叶片中央仍为绿色；洋槐受害后，叶片的上半部边缘黄萎而卷曲。

#### （四）其他污染物的危害症状

植物的成熟叶片对  $O_3$  的危害最敏感，故通常总是在老龄叶片上发现危害症状。首先，栅栏组织细胞受害，然后叶肉受害。如出现细小点状烟斑，则是急性伤害的标志，这是栅栏细胞坏死所致。这种烟斑呈银灰色或褐色，并随叶龄增长逐渐脱色，还可以连成一片，变成大片的块斑，使叶子退绿脱落。植物长时间暴露于低浓度  $O_3$  中，许多叶片上会出现大片浅褐色或古铜色斑，常导致叶片退绿和脱落。

过氧乙酰硝酸酯是大气中的二次污染物，对植物的伤害经常发生在幼龄叶片的尖部及敏感老龄叶片的基部，并随所处环境温度的增高而加重伤害程度。

在以植物作为探测器监测污染物时，应注意以下影响其受害程度的因素：

（1）在污染源下风向的植物受害程度比上风向的植物重，并且受害植株往往呈带状或扇形分布。

（2）植物受害程度随离污染源距离增大而减轻，即使在同一植株上，面向污染源一侧的枝叶比背向污染源一侧受害明显。无建筑物等屏障阻挡处的植物比有屏障阻挡处的植物受害程度重。

（3）对大多数植物来说，成熟叶片及老龄叶片较新长出的嫩叶容易受害。

（4）植物受到两种或两种以上有害物质同时作用时，受危害程度可能具有相加、相减或相乘等协同作用。

### 二、大气污染指示植物的选择

指示植物在受到污染物的侵袭后，应有明显地显示，包括明显的伤害症状、生长和形态的变化、果实或种子的变化及生产力或产量的变化等。

指示植物可选择一年生草本植物、多年生木本植物及地衣、苔藓等。下面介绍一些常见污染物的指示植物，在这些植物中，有的能同时显示几种污染物的危害，这就是本节开始所说的“专一性”差的表现。

#### （一） $SO_2$ 污染指示植物

据资料介绍，对  $SO_2$  敏感的植物已有几十种之多，如紫花苜蓿、棉株、元麦、大麦、小麦、大豆、芝麻、荞麦、辣椒、菠菜、胡萝卜、烟草、百日菊、麦杆菊、红花鼠尾草、玫瑰、中国石竹、苹果树、雪松、马尾松、白杨、白桦、合欢、杜仲、腊梅等。

紫花苜蓿对  $SO_2$  很敏感，有试验表明，当将它于  $SO_2$  浓度为 1.2ppm 的环境中暴露 1h，就会显示可见受害症状；若在 20ppm 浓度下，只需暴露 10min，叶面上就会出现灰白色斑点。

## （二）氟化物污染指示植物

对氟化物危害比较敏感的指示植物有唐菖蒲、金荞麦、葡萄、玉簪、杏梅、榆树叶、郁金香、山桃树、金丝桃树、慈竹、池柏、南洋楹等。

唐菖蒲对氟化物最为敏感，当它暴露在 10ppb 氟化氢环境中，20h 后就会出现可见伤害症状。

## （三）NO<sub>2</sub> 污染指示植物

对 NO<sub>2</sub> 污染较敏感的植物有烟草、番茄、秋海棠、向日葵、菠菜等。烟草在 3ppmNO<sub>2</sub> 环境中经 4—8h 即可显示受害症状，25ppm 浓度下经 7 小时可使番茄的叶子变白。

## （四）其他污染物质的指示植物

O<sub>3</sub> 的指示植物有烟草、矮牵牛花、马唐、花生、马铃薯、洋葱、萝卜、丁香、牡丹等。

Cl<sub>2</sub> 的指示植物有白菜、菠菜、韭菜、葱、番茄、菜豆、繁缕、向日葵、木棉、落叶松等。

氨的指示植物有紫藤、小叶女贞、杨树、悬铃木、杜仲、枫树、刺槐、棉株、芥菜等。

过氧乙酰硝酸酯（PAN）的指示植物有繁缕、早熟禾、矮牵牛花等。

## 三、监测方法

### （一）盆栽植物监测法

先将指示植物在没有污染的环境中盆栽培植，待生长到适宜大小时，移至监测点，观测它们受害症状和程度。例如，用唐菖蒲监测大气中的氟化物，先在非污染区将其球茎栽培在直径 20cm、高 10cm 的花盆中，待长出 3—4 片叶后，移至污染区，放在污染源的主导风向下风侧不同距离（如 5、50、300、500、1150、1350m）处，定期观察受害情况。几天之后，如发现部分监测点上的唐菖蒲叶片尖端和边缘产生淡棕黄色片状伤斑，且伤斑部位与正常组织之间有一明显界线，说明这些地方已受到严重污染。根据预先试验获得的氟化物浓度与伤害程度关系，即可估计出大气中氟化物的浓度。如果一周后，除最远的监测点外，都发现了唐菖蒲不同程度的受害症状，说明该地区的污染范围至少达 1150m。

利用紫露草微核监测技术可以测定大气、水体等中的三致（致癌、致畸、致突变）物质，目前国外已被广泛应用，我国也已推荐作为生物监测方法之一。紫露草是一种多年生草本植物，单子叶、鸭趾草科、紫露草属，可以盆栽，也可以地栽。用于监测三致物质的原理是它的花粉母细胞在减数分裂过程中的染色体受到污染物攻击和破坏后，在四分体中形成微核，以微核增加的数量作为判断污染程度的指标。测定时，选择紫露草开花盛期的幼期花序，随机采栽一定数量的花枝条（枝长 6—8cm，带有两片叶子，每个花枝上有十个以上花蕾，顶端开第一朵花），插入盛有清洁自来水的杯子中，移到监测点上，经一定时间后，进行固定处理，切下适龄花蕾，剥出花粉并轻压成片，在显微镜下观察形成的微核（呈圆形或椭圆形）数量。

图 3 - 80 为植物监测器。该监测器由 A、B 两室组成，A 室为测量室，B 室为对照室。将同样大小的指示植物分别放入两室，用气泵将污染空气以相同流量分别打入 A、B 室的导管，并在通往 B 室的管路中串接一活性炭净化器，以获得净化空气。待通入足够量的污染空气后，即可根据 A 室内指示植物出

现的症状和预先确定的与污染物浓度的相关关系或变色色阶估算空气中的污染物浓度。

## (二) 现场调查法

现场调查法选择监测区域现有植物作为大气污染的指示植物。该方法需先通过调查和试验，确定现场生长的植物对有害气体的抗性等级，将其分为敏感植物、抗性中等植物和抗性较强植物三类。如果敏感植物叶部出现受害症状，表明大气已受到轻度污染；如果抗性中等的植物出现部分受害症状，表明大气已受到中度污染；当抗性中等植物出现明显受害症状，有些抗性较强的植物也出现部分受害症状时，则表明已造成严重污染。同时，根据植物叶片呈现的受害症状和受害面积百分数，可以判断主要污染物和污染程度。

### 1. 植物群落调查法

调查现场植物群落中各种植物受害症状和程度，估测大气污染情况。表 3-18 为排放 SO<sub>2</sub> 的化工厂附近植物群落的调查结果。可见，对 SO<sub>2</sub> 抗性强的一些植物如构树、马齿苋等也受到危害，表明该厂附近的大气已受到严重污染。

表 3-18 排放 SO<sub>2</sub> 的某化工厂附近植物群落受害情况

植 物	受害情况
悬铃木、加拿大白杨	80—100%叶片受害，甚至脱落
桧柏、丝瓜	叶片有明显大块伤斑，部分植株枯死
向日葵、葱、玉米、菊、牵牛花	50%左右叶面积受害，叶片脉间有点、块状伤斑
月季、蔷薇、枸杞、香椿、乌桕	30%左右叶面积受害，叶脉间有轻度点、块状伤斑
葡萄、金银花、构树、马齿苋	10%左右叶面积受害，叶片上有轻度点状斑
广玉兰、大叶黄杨、栀子花、腊梅	无明显症状

### 2. 调查地衣和苔藓法

地衣和苔藓是低等植物，分布广泛，但对某些污染物反应敏感。例如，SO<sub>2</sub> 的年平均浓度在 0.015—0.105ppm 范围内就可以使地衣绝迹；浓度达 0.017ppm 时，大多数苔藓植物便不能生存。

调查树干上的地衣和苔藓适于大气污染监测。当知道树干上的地衣和苔藓的种类与数量后，就可以估计大气污染程度。在工业城市中，通常距市中心越近，地衣的种类越少，重污染区内一般仅有少数壳状地衣分布，随着污染程度的减轻，便出现枝状地衣；在轻污染区，叶状地衣数量最多。日本学者调查了东京周围苔藓的分布，根据发现的 21 种苔藓分布状况，将该地区分成五个带，各带的大气污染程度不同，如将这些结果绘制在地图上，便得到大气污染分布图。

对于没有适当的树木或石壁观察地衣和苔藓的地方，可以进行人工栽培并放在苔藓监测器中进行监测。苔藓监测器的组成和测定原理与前面介绍的指示植物监测器（图 3-80）相同，只是可以更小型化。

### 3. 调查树木的年轮

剖析树木的年轮，可以了解所在地区大气污染的历史。在气候正常、未曾遭受污染的年份树木的年轮宽，而大气污染严重或气候条件恶劣的年份树

木的年轮窄。还可以用 x 射线法对年轮材质进行测定，判断其污染情况，污染严重的年份木质比重小，正常年份的年轮木质比重大，它们对 x 射线的吸收程度不同。

### （三）其他监测法

还可以用生产力测定法、指示植物中污染物质含量测定法等来监测大气污染。生产力测定法是利用测定指示植物在污染的大气环境中进行光合作用等生理指标的变化来反映污染状况，如植物进行光合作用产生氧能力的测定；叶绿素 a 的测定等。植物中污染物含量的测定是利用理化监测方法测定植物吸收积累的污染物量来判断污染情况。



## 第九节 标准气体的配制

在大气和废气监测中，标准气体如同标准溶液、标准物质那样重要，是检验监测方法、分析仪器、监测技术及进行质量控制的依据。

### 一、标准气体的制取

制取标准气体的方法因物质的性质不同而异。对于挥发性较强的液态物质，可利用其挥发作用制取；不能用挥发法制取的可使用化学反应法制取，但制取的气体常含有杂质，需用适当的方法加以净化。表 3-19 列出常见有害气体的制取方法。

上述方法制取的标准气通常收集到钢瓶、玻璃容器、或塑料袋等容器中保存，因其浓度比较大，称为原料气，使用时需进行稀释配制，商品标准气都稀释成多种浓度出售。

表 3-19 常见有害气体的制取方法

气 体	制 取 方 法	杂 质	杂质去除方法
CO	HCOOH 滴入浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 中，加热	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 、HCOOH	用 NaOH 溶液洗，再用水洗
CO <sub>2</sub>	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 中滴加 HCl	HCl	用水洗
NO	滴 40% NaNO <sub>2</sub> 溶液于 30% FeSO <sub>4</sub> 的 1 : 7 的 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 溶液中	NO <sub>2</sub>	用 20%NaOH 溶液洗
NO <sub>2</sub>	(1)浓 H <sub>2</sub> SO <sub>2</sub> 滴入浓 NaNO <sub>2</sub> 溶液中 (2)Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 加热分解(360 — 370 )	NO	(1)与 O <sub>2</sub> 混合，氧化成 NO <sub>2</sub> (2)Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 在 O <sub>2</sub> 中加热
SO <sub>2</sub>	浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 滴入 Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 溶液中	SO <sub>3</sub>	用浓 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 洗
H <sub>2</sub> S	加 20%HCl 于 Na <sub>2</sub> S 或 FeS 中	HCl	用水洗
H <sub>3</sub> As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 加锌及 HCl	HCl、H <sub>2</sub>	用 NaOH 溶液及水洗，但 H <sub>2</sub> 不能除去
HCl	浓盐酸蒸发或 1 + 1HCl 通气	—	—
HF	滴数滴 HF 于塑料容器中，放置数日蒸发	—	—
HCN	浓 KCN 溶液加 1 + 1H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ，加热	NH <sub>3</sub>	用 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 洗
Cl <sub>2</sub>	KMnO <sub>4</sub> 加浓 HCl	HCl	用水洗
Br <sub>2</sub>	纯 Br <sub>2</sub> 溶液挥发或饱和 Br <sub>2</sub> 水通气挥发	—	—
NH <sub>2</sub>	氨水挥发	—	—
甲醛	福尔马林溶液挥发	—	—

### 二、标准气体配制方法

用原料气配制低浓度标准气的方法有静态配气法和动态配气法。

#### (一) 静态配气法

静态配气法是把一定量的气态或蒸气态的原料气加入已知容积的容器中，再充入稀释气体，混匀制得。标准气的浓度根据加入原料气和稀释气量及容器容积计算得知。这种配气法的优点是设备简单、操作容易，但因有些气体化学性质较活泼，长时间与容器壁接触可能发生化学反应，同时，容器壁也有吸附作用，故会造成配制气体浓度不准确或其浓度随放置时间而变

化，特别是配制低浓度标准气，常引起较大的误差。对活泼性较差且用量不大的标准气，用该方法配制较简便。

常用静态配气方法有：注射器配气法、配气瓶配气法、塑料袋配气法及高压钢瓶配气法等。

### 1. 注射器配气法

配制少量标准气时，用 100mL 注射器吸取原料气，再经数次稀释制得。例如，用 100mL 注射器取 10mL 纯度 99.99% 的 CO 气体，用净化空气稀释至 100mL，摇动注射器中的聚四氟乙烯薄片，使之混合均匀后，排出 90mL，剩余 10mL 混合气再用净化空气稀释至 100mL，如此连续稀释六次，最后获得 CO 浓度为 1ppm 的标准气。

### 2. 配气瓶配气法

(1) 常压配气：将 20L 玻璃瓶洗净、烘干，精确标定容积后，将瓶内抽成负压，用净化空气冲洗几次，再排净抽成负压，注入原料气或原料液，充净化空气至大气压力，充分摇动混匀。用原料气配制标准气的装置示于图 3-81。标准气浓度用下式计算：

$$c = \frac{V \cdot b}{V_c} \times 10^3$$

式中：c——配得标准气的浓度 (ppm)；  
V——加入原料气的体积 (mL)；  
b——原料气的纯度 (%)；  
V<sub>c</sub>——配气瓶容积 (L)。

当用挥发液体配气时，应取一支带细长毛细管的薄壁玻璃小安瓿瓶，洗净、烘干、称重，再稍加热，立即将安瓿瓶毛细管插入挥发液体中，则挥发液体被吸入安瓿瓶，取出并迅速熔封毛细管口，冷却，称重后放入配气瓶内。将配气瓶内抽成负压，摇动打破安瓿瓶，则液体挥发；向配气瓶充入净化空气至大气压力、混匀。这种方法配气装置见图 3-82。所配标准气浓度按下式计算：

$$c = \frac{22.4 \cdot (1 + \frac{t}{273}) \cdot \frac{W_2 - W_1}{M} \cdot b}{V_c} \times 10^6$$

式中：c——所配标准气浓度 (ppm)；  
W<sub>1</sub>、W<sub>2</sub>——分别为空安瓿瓶和加挥发性液体后的安瓿瓶重 (g)；

b——挥发性液体纯度 (%)；  
M——挥发性液体的分子量；  
V<sub>c</sub>——配气瓶的容积 (L)；  
t——配气时气体的温度 ( )。

如果已知易挥发性液体密度，可用注射器取定量液体注入抽成真空的配气瓶中，待液体挥发后，再充入净化空气至大气压力，混匀，按下式计算所配气体浓度：

$$c = \frac{22.4 \cdot (1 + \frac{t}{273}) \cdot \frac{\rho \cdot V_i}{M} \cdot b}{V_c} \times 10^6$$

式中： $\rho$ ——挥发液体的密度（g/mL）；  
 $V_i$ ——所取挥发液体体积（mL）；

其他项含意同前式。

使用配气瓶进行常压配气的主要问题是标准气使用过程中，空气将由进气口进入瓶中，使原气体被稀释而导致浓度降低。当进入的空气与原气体能迅速混合时，则用掉 10% 标准气后，剩余标准气的浓度约降低 5%，故常压配气取气量不能太大。为减小标准气在使用过程中的浓度变化，可将几个同浓度气体的配气瓶串联使用。例如，将五个同容积配气瓶串联使用时，当取气量为一个配气瓶容积的三倍时，标准气浓度改变 5%，故可使取气量增加。

（2）正压法：所配标准气略高于一个大气压，其配气装置如图 3-83 所示。配气瓶由耐压玻璃制成，预先校准容积。配气时，将瓶中气体抽出，用净化空气冲洗三次，充入近于大气压力的净化空气，再用注射器注入所需体积的原料气，继续向配气瓶内充入净化空气达一定压力（如绝对压力 133kPa），放置 1h 后即可使用。所配标准气浓度按下式计算：

$$c = \frac{V_i \cdot b \cdot P_0}{(P_0 + P') \cdot V_c} \times 10^3$$

式中： $c$ ——所配标准气浓度（ppm）；  
 $V_i$ ——注入原料气体积（mL）；  
 $b$ ——原料气纯度（%）；  
 $P_0$ ——大气压力（kPa）；  
 $P'$ ——所配标准气压力（由 U 型压力计 mm 汞柱换算为 kPa）；  
 $V_c$ ——配气瓶容积（L）。

（3）高压配气：用钢瓶作容器配制具有较高压力的标准气体。按配气计量方法不同分为压力配气法、流量配气法、体积配气法和重量配气法，其中以重量配气法最准确，被广泛应用。该方法应用高负荷精密天平称量装入钢瓶中的气体组分重量，求出相应的体积和配气总体积，计算出标准气的浓度。

## （二）动态配气法

对于标准气用量较大或通标准气时间较长的试验工作，静态配气法不能满足要求，需要用动态配气法。这种方法使已知浓度的原料气与稀释气按恒定比例连续不断地进入混合器混合，从而可以连续不断地配制并供给一定浓度的标准气，两股气流的流量比即稀释倍数，根据稀释倍数计算出标准气的浓度。

动态配气法不但能提供大量标准气，而且可通过调节原料气和稀释气的流量比获得所需浓度的标准气，尤其适用于配制低浓度的标准气。但是，这种方法所用仪器设备较静态配气法复杂，不适合配制高浓度的标准气。下面介绍几种常用动态配气方法。

### 1. 连续稀释法

图 3-84 为以高压钢瓶为气源的连续配气装置。将原料气以恒定小流量送入混合器，被较大的净化空气稀释，用流量计准确测量两种气体的流量，

用下式计算所配标准气的浓度。

$$c = c_0 \cdot \frac{Q_0}{Q + Q_0}$$

式中： $c_0$ ——原料气浓度（ppm）；

$Q_0$ ——原料气流量（mL/min）；

$Q$ ——稀释气流量（mL/min）。

## 2. 负压喷射法

负压喷射配气原理示于图 3-85。当稀释气流  $F$  以  $Q$  (L/min) 的速度进入固定喷管 A，再从狭窄的喷口处向外放空时，造成毛细管 B 的左端压力  $P'$  低于  $P_0$ ，此时 B 管处于负压状态。容器 D 内压力为大气压，装有已知浓度  $c_0$  的原料气，它通过毛细管 R 与 B 管相连。由于 B 管两端有压力差，使原料气以  $Q_0$  (mL/min) 速度从容器 D 经毛细管 R 从 B 管左端喷出，混合于稀释气流中，经充分混合，配成一定浓度的标准气，其浓度按下式计算：

$$c = \frac{Q_0 \cdot c_0}{Q} \times 10^3$$

## 3. 渗透管法

渗透管是动态配气法用的一种原料气气源，主要由装原料液的小容器和渗透膜组成。小容器由耐腐蚀和耐一定压力的惰性材料制做，渗透膜用聚四氟乙烯塑料制成帽状，套在小容器的颈部，其厚度小于 1mm。图 3-86 为  $SO_2$  渗透管的结构。它的塑料帽薄壁部分是渗透面，气体分子在其蒸气压作用下，通过渗透面向外扩散，单位时间内的渗透量称为渗透率（ $q$ ），即

$$q = -D \cdot A \cdot \frac{P}{L}$$

式中： $D$ ——气体分子渗透系数；

$A$ ——渗透面面积；

$P$ ——原料液饱和蒸气压；

$L$ ——渗透膜厚度。

负号表示气体分压从管内到管外是减小的。对特定渗透管而言， $D$ 、 $A$ 、 $L$  均为固定值，故渗透率仅与原料液的饱和蒸气压有关。当温度一定时，原料液的饱和蒸气压也是一定的，因此，渗透率不变。改变原料液温度，即改变饱和蒸气压，或者改变稀释气体的流量，可以配制不同浓度的标准气。

渗透管的渗透率用重量法测定。将渗透管放在小干燥瓶中，瓶底装有干燥剂（硅胶、氯化钙等）和吸收剂（酸性气体用 NaOH，碱性气体用硼酸）。渗透管与干燥剂和吸收剂之间用带孔隔板分开，并在干燥瓶中插一根精密温度计。将装有渗透管的干燥瓶放在恒温水浴中，温度控制在  $25 \pm 0.1$  或  $30 \pm 0.1$ ，经过一定时间后，定期用精密天平快速称量渗透管的重量，两次称量之差为渗透量，用下式计算渗透率：

$$q = \frac{W_1 - W_2}{t_2 - t_1} \times 10^3$$

式中：q——渗透率（ $\mu\text{g}/\text{min}$ ）；

$W_1$ 、 $W_2$ ——分别为时间  $t_1$  和  $t_2$  时的渗透管重量（mg）。

测定一系列渗透量，分别计算渗透率，取其平均值。

测得渗透管的渗透率后，用图 3 - 87 所示配气装置配制所需浓度的标准气体，并用下式计算其浓度：

$$c = \frac{q}{Q_1 + Q_2}$$

式中：c——标准气体的浓度（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）；

$Q_1$ 、 $Q_2$ ——分别为 A 气路和 B 气路中气体流量（L/min）。

渗透管法对于配制低浓度的标准气是一种较精确的方法，凡是易挥发的液体和能被冷冻或压缩成液态的气体都可以用该方法配制标准气，还可以将互不反应的不同组分的渗透管放在同一气体发生器中配制多组分混合标准气。

动态配气方法还有气体扩散法、饱和蒸气压法、电解法等。

## 复习题和习题

1. 大气中的污染物以哪些形态存在？它们是怎样产生的？
2. 大气中污染物的分布有何特点？掌握它们的分布特点对进行监测有何意义？
3. 简要说明制订大气环境污染监测方案的程序和主要内容。
4. 我国《环境监测技术规范》对大气环境污染例行监测要求测定哪些项目？为什么要求测定这些项目？
5. 举例说明怎样根据监测目的和监测区域的实际情况选择布点方法。
6. 说明采样时间和采样频率对获得具有代表性的监测结果有何意义？
7. 直接采样法和富集采样法各适用于什么情况？怎样提高溶液吸收法的富集效率？
8. 填充柱阻留法和滤料阻挡法各适用于采集何种污染物质？其富集原理有什么不同？
9. 已知某采样点的温度为 27℃，大气压力为 100kPa。现用溶液吸收法采样测定  $\text{SO}_2$  的日平均浓度，每隔 4h 采样一次，共采集 6 次，每次采 30min，采样流量 0.5L/min。将 6 次气样的吸收液定容至 50.00mL，取 10.00mL 用分光光度法测知含  $\text{SO}_2$  2.5  $\mu\text{g}$ ，求该采样点大气在标准状态下的  $\text{SO}_2$  日平均浓度（以  $\text{mg}/\text{m}^3$  和 ppm 表示）。
10. 说明大气采样器的基本组成部分及各部分的作用。
11. 怎样用重量法测定大气中总悬浮颗粒物和飘尘？为提高测定准确度，应该注意控制哪些因素？
12. 怎样用相对比较法测定气态和蒸气态物质的采样效率？如何提高采样效率？
13. 简述四氯汞钾溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法与甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定  $\text{SO}_2$  原理的异同之处。怎样提高测定准确度？

14. 说明紫外荧光法测定大气中  $\text{SO}_2$  的原理。荧光分光光度计和分光光度计有何主要不同？

15. 简要说明盐酸萘乙二胺分光光度法测定大气中  $\text{NO}_x$  的原理和测定过程，分析影响测定准确度的因素。

16. 用方块图示意化学发光法  $\text{NO}_x$  测定仪测定大气中  $\text{NO}_x$  的流程，说明其测定原理。

17. 说明非色散红外吸收 CO 分析仪的基本组成部分及用于测定大气中 CO 的原理。

18. 根据气相色谱分析流程，说明进行定量分析的原理和特点，怎样用该方法测定大气中的 CO？

19. 什么是总氧化剂和光化学氧化剂？怎样测定它们的含量？

20. 怎样用气相色谱法测定大气中的总烃和非甲烷烃？分别测定它们有何意义？

21. 压电晶体振荡法和 射线吸收法测定飘尘的原理是什么？哪些因素影响其测定准确度？

22. 以荧光法测定总悬浮颗粒物中苯并(a)芘为例，说明测定多环芳烃的几个主要步骤及其原理。

23. 高压液相色谱分析法与气相色谱分析法有何主要异同之处？前者有何优点？

24. 为什么要进行降水监测？一般测定哪些项目？为什么测定这些项目？

25. 在烟道气监测中，怎样选择采样位置和确定采样点的数目？

26. 用校正系数为 0.85 的 S 型皮托管测得某烟道内烟气动压为 8.5mm 水柱，静压为 -10mmHg 柱，烟气温度  $t_s=250$  。如果烟气气体常数  $R_s=1.98\text{mmHg} \cdot \text{m}^3/(\text{kg} \cdot \text{K})$ ，求烟气的流速。

27. 设某烟道的断面面积为  $1.5\text{m}^2$ ，测得烟气平均流速  $\bar{v} = 16.6\text{m/s}$ ，烟气温度  $t_s=127$ ，烟气静压  $P_s=-10\text{mmHg}$  柱，大气压力  $P_A=755\text{mm}$  汞柱，烟气中水蒸气体积百分比  $X_{\text{sw}}=20\%$ ，求标准状态下的干烟气流流量。

28. 以方块图示意重量法测定烟气含湿量的原理，怎样计算其体积百分含量？

29. 测定烟气中烟尘的采样方法和测定气态和蒸气态组分的采样方法有何不同？为什么？

30. 对汽车和柴油机车排气中主要测定哪些有害物质？其测定方法原理是什么？

31. 用指示植物监测大气污染的依据是什么？举两个实例说明之。这种方法有何优点和局限性？

32. 怎样用盆栽指示植物法和现场调查法监测大气污染物？何谓植物监测器？

33. 在环境监测中，标准气体有何作用？静态配气法和动态配气法的原理是什么？各有什么优缺点？

34. 用容积为 20L 的配气瓶进行常压配气，如果  $\text{SO}_2$  原料气的纯度为 50% (V/V)，欲配制 50ppm 的  $\text{SO}_2$  标准气，需要加入多少原料气？

35. 简要说明钢瓶气源连续稀释法和渗透管配气法进行动态配气的原理。怎样计算所配气体的浓度？

## 第四章 固体废物监测

固体废物是指被丢弃的固体和泥状物质，包括从废水、废气中分离出来的固体颗粒，简称废物。被丢弃的非水液体，如废变压器油等由于无法归入废水、废气类，固习惯上归在废物类。

固体废物主要来源于人类的生产和消费活动。它的分类方法很多：按化学性质可分为有机废物和无机废物；按形状可分为固体和泥状的；按它的危害状况可分为有害废物和一般废物；按来源可分为矿业固体废物、工业固体废物、城市垃圾（包括下水道污泥）、农业废物和放射性固体废物等。在固体废物中对环境影响最大的是工业有害固体废物和城市垃圾。



## 第一节 工业有害固体废物的定义和分类

工业有害固体废物产出量约占工业固体废物总量的 10%，并以 3% 的年增长率发展。因此，对工业有害固体废物的管理已经成为人们关注的主要环境问题之一。

鉴别一种废物是否有害可用下列四点不良后果来定义：引起或严重导致死亡率增加；引起各种疾病的增加；降低对疾病的抵抗力；在处理、贮存、运送、处置或其他管理不当时，对人体健康或环境会造成现实的或潜在的危害。

由于上述定义没有量值规定，因此在实际使用时人们往往根据废物具有潜在危害的各种特性及其物理、化学和生物的标准实验方法对其进行定义和分类。有害固体废物特性包括易燃性、腐蚀性、反应性、放射性、浸出毒性、急性毒性（包括口服毒性、吸入毒性和皮肤吸收毒性），以及其他毒性（包括生物蓄积性、刺激或过敏性、遗传变异性、水生生物毒性和传染性等）。

美国对有害废物的定义和鉴别标准如表 4-1 所示。

我国对有害特性的定义如下：

（1）急性毒性：能引起小鼠（大鼠）在 48h 内死亡半数以上者，并参考制定有害物质卫生标准的实验方法，进行半致死剂量（ $LD_{50}$ ）试验，评定毒性大小。

（2）易燃性：含闪点低于 60 的液体，经摩擦或吸湿和自发的变化具有着火倾向的固体，着火时燃烧剧烈而持续，以及在管理期间会引起危险。

（3）腐蚀性：含水废物，或本身不含水但加入定量水后其浸出液的 pH 2 或 pH 12.5 的废物，或最低温度为 55 对钢制品的腐蚀深度大于 0.64cm/a 的废物。

（4）反应性：当具有下列特性之一者 不稳定，在无爆震时就很容易发生剧烈变化；和水剧烈反应；能和水形成爆炸性混合物；和水混合会产生毒性气体、蒸汽或烟雾；在有引发源或加热时能爆震或爆炸；在常温、常压下易发生爆炸和爆炸性反应；根据其他法规所定义的爆炸品。

（5）放射性：含有天然放射性元素的废物，比放射性大于  $1 \times 10^{-7} \text{Ci/kg}$  者；含有人工放射性元素的废物或者比放射性（ $\text{Ci/kg}$ ）大于露天水源限制浓度的 10—100 倍（半衰期  $> 60\text{d}$ ）者。

（6）浸出毒性：按规定的浸出方法进行浸取，当浸出液中有一种或者一种以上有害成分的浓度超过表 4-2 所示鉴别标准的物质。

表 4-1 美国对有害废物的定义及鉴别标准

序号	有害废物的特性及其定义		鉴别值
1	易燃性	闪点低于定值；或经过摩擦、吸湿、自发的化学变化有着火的趋势；或在加工、制造过程中发热，在点燃时燃烧剧烈而持续，以致管理期间会引起危险	美国 ASTM 法，闪点低于 60
2	腐蚀性	对接触部位作用时，使细胞组织、皮肤有可见性破坏或不可治愈的变化；使接触物质发生质变，使容器泄漏	pH > 12.5，或 < 2 的液体；在 55.7℃ 以下时对钢制品腐蚀率大于 0.64cm/a
3	反应性	通常情况下不稳定，极易发生剧烈的化学反应，与水猛烈反应，或形成可爆炸性的混合物，或产生有毒的气体，臭气，含有氰化物或硫化物；在常温、常压下即可发生爆炸反应，在加热或有引发源时可爆炸，对热或机械冲击有不稳定性	
4	放射性	由于核变，而能放出 $\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 射线的废物中放射性同位素量超过最大允许浓度	226Ra 浓度等于或大于 10 $\mu$ Ci/g 废物性
5	浸出毒性	在规定的浸出或萃取方法的浸出液中，任何一种污染物的浓度超过标准值。污染物指：镉、汞、砷、铅、铬、硒、银、六氯化苯、甲基氯化物、毒杀芬 2，4-D 和 2，4，5-T 等性	美国 EPA/EP 法试验，超过饮用水 100 倍
6	急性毒性	一次投给试验动物的毒性物质，半致死量 ( $LD_{50}$ ) 小于规定值的毒性	美国国家安全卫生研究所试验方法口服毒性 $LD_{50}$ 50mg/kg 体重；吸入毒性 $LD_{50}$ 2mg/L；皮肤吸收毒性 $LD_{50}$ 200mg/kg 体重
7	水生生物毒性	用鱼类试验，常用 96h 半数 ( $TL_{m96}$ ) 受试鱼死亡的浓度值小于定值	$TL_m < 1000\text{ppm}(96\text{h})$
8	植物毒性		半抑制浓度 $TL_{m50} < 1000\text{mg/L}$
9	生物积蓄性	生物体内富集某种元素或化合物达到环境水平以上，试验时呈阳性结果	阳性
10	遗传变异性	由毒物引起的有分裂或减数分裂细胞的脱氧核糖核酸或核糖核酸的分子变化产生致癌、致变、致畸的严重影响	阳性
11	刺激性	使皮肤发炎	使皮肤发炎 8 级

表 4-2 有色金属工业固体废物浸出毒性鉴别标准

序号	项 目	浸出液的最高允许浓度(mg/L)
1	汞及其无机化合物	0.05(按 Hg 计)
2	镉及其化合物	0.3(按 Cd 计)
3	砷及其无机化合物	1.5(按 As 计)
4	六价铬化合物	1.5(按 Cr <sup>6+</sup> 计)
5	铅及其无机化合物	3.0(按 Pb 计)
6	铜及其化合物	50(按 Cu 计)
7	锌及其化合物	50(按 Zn 计)
8	镍及其化合物	25(按 Ni 计)
9	铍及其化合物	0.1(按 Be 计)
10	氟化物	50(按 F 计)

注：我国目前尚没有统一的有害废物鉴别标准，只是在《有色金属工业固体废物污染控制标准》中对浸出毒性等作了初步的规定。

比较表 4-1、表 4-2 和中美两国饮用水标准可以看出，美国规定的浸出毒性的判定标准大约为饮用水标准的 100 倍，而我国的标准大约为饮用水标准的 50 倍。两国规定的腐蚀性标准是相同的。

## 第二节 固体废物样品的采集和制备

固体废物的监测包括：采样计划的设计和实施、分析方法、质量保证等方面，各国都有具体规定。例：美国环境保护局固体废物办公室根据资源回收法（RCRA）编写的“固体废物试验分析评价手册”（U. S. EPA, Test Methods for Evaluating Solid Waste）较为全面地论述采样计划的设计和实施；质量控制；方法选择；金属分析方法；有机物分析方法；综合指标实验方法；物理性质测定方法；有害废物的特性，法规定义和可燃性、腐蚀性、反应性、浸出毒性的试验方法；地下水、土地处理监测和废物焚烧监测等。我国于1986年颁发了《工业固体废物有害特性试验与监测分析方法》（试行）。

为了使采集样品具有代表性，在采集之前要调查研究生产工艺过程、废物类型、排放数量、堆积历史、危害程度和综合利用情况。如采集有害物质则应根据其有害特性采取相应的安全措施。

### 一、样品的采集

#### （一）采样工具

固体废物的采样工具包括：尖头钢锹；钢尖镐（腰斧）；采样铲（采样器）；具盖采样桶或内衬塑料的采样袋。

#### （二）采样程序

（1）根据固体废物批量大小确定应采的份样（由一批废物中的一个点或一个部位，按规定量取出的样品）个数。

（2）根据固体废物的最大粒度（95%以上能通过的最小筛孔尺寸）确定份样量。

（3）根据采样方法，随机采集份样，组成总样（如图4-1所示），并认真填写采样记录表。

#### （三）份样数

按表4-3确定应采份样个数。

表4-3 批量大小与最少份样数

批量大小 (单位：液体 1kL/固体 1t)	最少份样个数
<5	5
5—10	10
50—100	15
100—500	20
500—1000	25
1000—5000	30
>5000	35

（四）份样量按表4-4确定每个份样应采的最小重量。所采的每个份样量应大致相等，其相对误差不大于20%。表中要求的采样铲容量为保证一次在一个地点或部位能取到足够数量的份样量。

表4-4 份样量和采样铲容量

最大粒度(mm)	最小份样重量(kg)	采样铲容量(mL)
> 150	30	
100—150	15	16000
50—100	5	7000
40—50	3	1700
20—40	2	800
10—20	1	300
< 10	0.5	125

液态的废物的份样量以不小于 100mL 的采样瓶(或采样器)所盛量为宜。

#### (五) 采样方法

##### 1. 现场采样

在生产现场采样, 首先应确定样品的批量, 然后按下式计算出采样间隔, 进行流动间隔采样。

$$\text{采样间隔} = \frac{\text{批量}(t)}{\text{规定的份样数}}$$

注意事项: 采第一个份样时, 不准在第一间隔的起点开始, 可在第一间隔内任意确定。

2. 运输车及容器采样: 在运输一批固体废物时, 当车数不多于该批废物规定的份样数时, 每车应采份样数按下式计算。当车数多于规定的份样数时, 按表 4-5 选出所需最少的采样车数, 然后从所选车中各随机采集一个份样。

$$\text{每车应采份样数} = \frac{\text{规定份样数}}{\text{车数}}$$

(小数应进为整数)

在车中, 采样点应均匀分布在车厢的对角线上(如图 4-2 所示), 端点距车角应大于 0.5m, 表层去掉 30cm。

对于一批若干容器盛装的废物, 按表 4-5 选取最少容器数, 并且每个容器中均随机采两个样品。

表 4-5 所需最少的采样车数表

车数(容器)	所需最少采样车数
< 10	5
10—25	10
25—50	20
50—100	30
> 100	50

注意事项: 当把一个容器作为一个批量时, 就按表 4-3 中规定的最少份样数的 1/2 确定; 当把 2—10 个容器作为一个批量时, 就按下式确定最少容器数。

$$\text{最少容器数} = \frac{\text{表4-3中规定的最少份样数}}{\text{容器数}}$$

### 3. 废渣堆采样法

在渣堆两侧距堆底 0.5m 处画第一条横线，然后每隔 0.5m 划一条横线；再每隔 2m 划一条横线的垂线，其交点做为采样点。按表 4-3 确定的份样数，确定采样点数，在每点上从 0.5—1.0m 深处各随机采样一份（如图 4-3 所示）。

## 二、样品的制备

### （一）制样工具

制样工具包括粉碎机（破碎机）；药碾；钢锤；标准套筛；十字分样板；机械缩分器。

### （二）制样要求

（1）在制样全过程中，应防止样品产生任何化学变化和污染。若制样过程中，可能对样品的性质产生显著影响，则应尽量保持原来状态。

（2）湿样品应在室温下自然干燥，使其达到适于破碎、筛分、缩分的程度。

（3）制备的样品应过筛后（筛孔为 5mm），装瓶备用。

### （三）制样程序

#### 1. 粉碎

用机械或人工方法把全部样品逐级破碎，通过 5mm 筛孔。粉碎过程中，不可随意丢弃难于破碎的粗粒。

#### 2. 缩分

将样品于清洁、平整不吸水的板面上堆成圆锥型，每铲物料自圆锥顶端落下，使均匀地沿锥尖散落，不可使圆锥中心错位。反复转堆，至少三周，使其充分混合。然后将圆锥顶端轻轻压平，摊开物料后，用十字板自上压下，分成四等份，取两个对角的等份，重复操作数次，直至不少于 1kg 试样为止。在进行各项有害特性鉴别试验前，可根据要求的样品量进一步进行缩分。

## 三、样品水分的测定

称取样品 20g 左右，测定无机物时可在 105℃ 下干燥，恒重至 ±0.1g，测定水分含量。

测定样品中的有机物时应于 60℃ 下干燥 24h，确定水分含量。固体废物测定结果以干样品计算，当污染物含量小于 0.1% 时以 mg/kg 表示，含量大于 0.1% 时则以百分含量表示，并说明是水溶性或总量。

## 四、样品的保存

制好的样品密封于容器中保存（容器应对样品不产生吸附、不使样品变质），贴上标签备用。标签上应注明：编号、废物名称、采样地点、批量、采样人、制样人、时间。特殊样品，可采取冷冻或充惰性气体等方法保存。

制备好的样品，一般有效保存期为三个月，易变质的试样不受此限制。

最后，填好采样记录表（见表 4-6）一式三份，分别存于有关部门。

表 4-6 采样记录表

样品登记号		样品名称	
采样地点		采样数量	
采样时间		废物所属单位名称	
采样现场简述			
废物产生过程简述			
样品可能含有的主要有害成分			
样品保存方式及注意事项			
样品采集人及接受人			
备注	负责人签字		

### 第三节 有害特性的监测方法

#### 一、急性毒性的初筛试验

有害废物中会有多种有害成分，组分分析难度较大。急性毒性的初筛试验可以简便地鉴别并表达其综合急性毒性，方法如下：

以体重 18—24g 的小白鼠（或 200—300g 大白鼠）作为实验动物，若是外购鼠，必须在本单位饲养条件下饲养 7—10 天，仍活泼健康者方可使用。实验前 8—12h 和观察期间禁食。

称取制备好的样品 100g，置于 500mL 具磨口玻璃塞的三角瓶中，加入 100mL（pH 为 5.8—6.3）水（固液比为 1：1），振摇 3min 于室温下静止浸泡 24h，用中速定量滤纸过滤，滤液留待灌胃用。

灌胃采用 1（或 5）mL 注射器，注射针采用 9（或 12）号，去针头，磨光，弯曲成新月形。对 10 只小白鼠（或大白鼠）进行一次性灌胃，每只灌浸出液 0.50（或 4.80）mL，对灌胃后的小白鼠（或大白鼠）进行中毒症状观察，记录 48h 内动物死亡数。

#### 二、易燃性的试验方法

鉴别易燃性是测定闪点，闪点较低的液态状废物和燃烧剧烈而持续的非液态状废物，由于摩擦、吸湿、点燃等自发的化学变化会发热、着火，或可能由于它的燃烧引起对人体或环境的危害。

仪器采用闭口闪点测定仪。温度计采用 1 号温度计（-30—+170）或 2 号温度计（100—300）。防护屏采用镀锌铁皮制成，高度 550—650mm，宽度以适用为度，屏身内壁漆成黑色。

测定步骤为：按标准要求加热试样至一定温度，停止搅拌，每升高 1 点火一次，至试样上方刚出现蓝色火焰时，立即读出温度计上的温度值，该值即为测定结果。

操作过程的细节可参阅 GB261-77[石油产品闪点测定法（闭口杯法）]。

#### 三、腐蚀性的试验方法

腐蚀性指通过接触能损伤生物细胞组织、或腐蚀物体而引起危害。测定方法一种是测定 pH 值，另一种是指在 55.7 以下对钢制品的腐蚀率。现介绍 pH 值的测定。

仪器采用 pH 计或酸度计，最小刻度单位在 0.1pH 单位以下。

方法是用与待测样品 pH 值相近的标准溶液校正 pH 计，并加以温度补偿。对含水量高、呈流态状的稀泥或浆状物料，可将电极直接插入进行 pH 值测量。对粘稠状物料可离心或过滤后，测其液体的 pH 值，对粉、粒、块状物料，称取制备好的样品 50g（干基），置于 1L 塑料瓶中，加入新鲜蒸馏水 250mL，使固液比为 1：5，加盖密封后，放在振荡机上（振荡频率  $110 \pm 10$  次/min，振幅 40mm）于室温下，连续振荡 30min，静置 30min 后，测上清液的 pH 值，每种废物取两个平行样品测定其 pH 值，差值不得大于 0.15，否则应再取 1—2 个样品重复进行试验，取中位值报告结果。对于高 pH 值（10 以上）或低 pH 值（2 以下）的样品，两个平行样品的 pH 值测定结果允许差值不超过 0.2，还应报告环境温度、样品来源、粒度级配；试验过程的异常现象；特殊情况下试验条件的改变及原因。

#### 四、反应性的试验方法

测定方法包括 撞击感度测定； 摩擦感度测定； 差热分析测定；



爆炸点测定； 火焰感度测定等五种，具体测定方法见标准。

### 五、浸出毒性试验

固体废物受到水的冲淋、浸泡，其中有害成分将会转移到水相而污染地面水、地下水，导致二次污染。

浸出试验采用规定办法浸出水溶液，然后对浸出液进行分析。我国规定的分析项目有：汞、镉、砷、铬、铅、铜、锌、镍、锑、铍、氟化物、氰化物、硫化物、硝基苯类化合物。

浸出办法如下：

称取 100g（干基）试样（无法采用干基重量的样品则先测水分加以换算），置于浸出容积为 2L（130×160）具盖广口聚乙烯瓶中，加水 1L（先用氢氧化钠或盐酸调 pH 至 5.8—6.3）。

将瓶子垂直固定在水平往复振荡器上，调节振荡频率为  $110 \pm 10$  次/min，振幅 40mm，在室温下振荡 8h，静止 16h。

通过 0.45  $\mu\text{m}$  滤膜过滤。滤液按各分析项目要求进行保护，于合适条件下储存备用。每种样品做两个平行浸出试验，每瓶浸出液对欲测项目平行测定两次，取算术平均值报告结果；对于含水污泥样品，其滤液也必须同时加以分析并报告结果；试验报告中还应包括被测样品的名称、来源、采集时间、样品粒度级配情况、试验过程的异常情况、浸出液的 pH 值、颜色、乳化和相分层情况；试验过程的环境温度及其波动范围、条件改变及其原因。

考虑到试样与浸出容器的相容性，在某些情况下，可用类似形状与容器的玻璃瓶代替聚乙烯瓶。例如测定有机成分宜用硬质玻璃容器，对某些特殊类型的固体废物，由于安全及样品采集等方面的原因，无法严格按照上述条件进行试验时，可根据实际情况适当改变。浸出液分析项目按有关标准的规定及相应的分析方法进行。

## 第四节 生活垃圾的特性分析

### 一、城市垃圾及其分类

城市是人口密集的地方，也是工业、经济和技术集中的地方。由于人口、经济和生活水平的发展，城市垃圾产量迅速增长，成分也日趋庞杂，污染问题已经成为世界性城市环境公害之一。1985年我国城市垃圾产量为  $5188 \times 10^4$  吨，并正以 10% 的速度增长。因此，对城市垃圾处理技术的研究是十分现实的问题。

城市垃圾是指城市居民在日常生活中抛弃的固体垃圾，它主要包括：生活垃圾、零散垃圾、医院垃圾、市场垃圾、建筑垃圾和街道扫集物等，其中医院垃圾（特别是带有病原体的）和建筑垃圾应予单独处理，其他通常由环卫部门集中处理，一般称为生活垃圾。

生活垃圾是一种由多种物质组成的异质混合物。它通包括：废品类：废金属、废玻璃、废塑料橡皮、废纤维类、废纸类和砖瓦类。厨房类：饮食废物、蔬菜废物、肉类和肉骨，我国部分城市厨房燃料用煤、煤制品、木炭的燃余物，灰土类。

生活垃圾处理的方法大致有焚烧（包括热解、气化）、卫生填埋和堆肥。不同的方法其监测的重点和项目也不一样。例如焚烧，垃圾的热值是决定性参数，而堆肥需测定生物降解度、堆肥的腐熟程度。至于填埋，渗沥水分析和堆场周围的苍蝇密度等则成为监测的主要项目。

### 二、生活垃圾特性分析

#### 1. 垃圾采样和样品处理

从不同的垃圾产生地、储存场或堆放场采集有整体代表性的样品，是垃圾特性分析的第一步，也是保证数据准确的重要前提。为此，应充分研究垃圾产出地区的基本情况，如居民情况、生活水平、堆放时间，还要考虑在收集、运输、储存过程等可能的变化，然后制订周密的采样计划，采样过程必须详细记录地点、时间、种类、外观特性等，在记录卡传递过程，必须有专人签署，便于查核。

采样量通常依据被分析的量、最大粒度和体积来确定各类垃圾样品的最低量。例如，前联邦德国按下式计算：

$$G=0.06d$$

式中：G——样品重量（kg）；

d——垃圾的最大粒度（mm）。

样品根据情况进行粉碎、干燥再储存。其水分含量、pH 值、垃圾的重量、体积、容量等应按要求测定、记录。

#### 2. 粒度的测定

粒度的测定采用筛分法，按筛目排列，依次连续摇动 15 分钟，转到下一号筛子，然后计算每一粒度微粒所占百分比。如果需要在试样干燥后再称重，则需在 70℃ 烘 24 小时，然后再在干燥中冷却后筛分。

#### 3. 淀粉的测定

垃圾在堆肥处理过程中，需借助淀粉量分析来鉴定堆肥的腐熟程度。该分析化验的基础，是利用垃圾在堆肥过程中形成的淀粉碘化络合物的颜色变化与堆肥降解度的关系，当堆肥降解尚未结束时，淀粉碘化络合物呈蓝色，当降解结束即呈黄色。堆肥颜色的变化过程是深蓝 浅蓝 灰 绿 黄。分

析试验的步骤是：将 1g 堆肥置于 100mL 烧杯中，滴入几滴酒精使其湿润，再加 20mL 36% 的高氯酸；用纹网滤纸（90 号纸）过滤；加入 20mL 碘反应剂到滤液中并搅动；将几滴滤液滴到白色板上，观察其颜色变化。试剂是：碘反应剂：将 2g 反应剂溶解到 500mL 水中，再加入 0.08g I<sub>2</sub>；36% 的高氯酸；酒精。

垃圾中含有大量天然的和人工合成的有机物质，有的容易生物降解、有的难以生物降解。目前，通过试验已经寻找出一种可以在室温下对垃圾生物降解作出适当估计的 COD 试验方法。其分析步骤是：称取 0.5g 已烘干磨碎试样于 500mL 锥形瓶中；准确量取 20mL  $\frac{1}{6}(\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 2\text{mol/L}$  重铬酸钾溶液加

入试样瓶中并充分混合；用另一支吸管量取 20mL 硫酸加到试样瓶中；在室温下将这一混合物放置 12 小时且不断摇动；加入大约 15mL 蒸馏水；再依次加入 10mL 磷酸、0.2g 氟化钠和 30 滴指示剂，每加入一种试剂后必须混合；用标准硫酸亚铁铵溶液滴定，在滴定过程中颜色的变化是从棕绿绿蓝 蓝 绿，在等当点时出现的是纯绿色；用同样的方法在不放试样的情况下做空白试验；如果加入指示剂时已出现绿色，则试验必须重做，必须再加 30mL 重铬酸钾溶液；生物降解物质的计算：

$$\text{BDM} = \frac{(b-a)Vc(1.28)}{b}$$

式中：BDM——生物降解度；

a——试样滴定体积（mL）；

b——空白试验滴定体积（mL）；

V——重铬酸钾的体积（mL）；

c——重铬酸钾的浓度

#### 5. 垃圾热值的测定

热值是垃圾焚烧处理的重要指标。

热值分高热值（H<sub>0</sub>）和低位热值（H<sub>u</sub>）垃圾中可燃物质的热值为高热值。

但实际上垃圾中总含有一定量不可燃的惰性物质和水。当燃烧升温时这些惰性物质和水要消耗热量，同时燃烧过程中产生的水也以水蒸汽形式挥发而消耗热量。所以实际的热值要低很多，这一热值称为低位热值。显然低位热值的实际意义更大。

两者换算公式为：

$$H_u = H_0 \left[ \frac{100 - (I + W)}{100 - W_L} \right] \times 5.85W$$

式中：H<sub>u</sub>——低位热值（kJ/kg）；

H<sub>0</sub>——高热值（kJ/kg）；

I——惰性物质含量（%）；

W——垃圾的表面湿度（%）；

W<sub>L</sub>——剩余的和吸湿性的湿度（%）。

通常 W<sub>L</sub> 对结果的精确性影响不大，因而可以不计。

热值的测定方法有量热计法和热耗法。前者困难是要了解比热值，因为垃圾组分变化范围大，其中塑料和纸类比热差异大。热耗大约同干物质的有

机物所占比例相关联，所以能在垃圾的热耗和高热值之间建立相关性。

### 三、渗沥水分析

渗沥水是指从生活垃圾接触中渗出来的水溶液，它提取或溶出了垃圾组成中的物质。由于渗沥水中的水量主要来源于降水，所以在生活垃圾三大处理方法中，渗沥水是填埋处理中最主要的污染源。合理的堆肥处理一般不会产生渗沥水，焚烧和气化处理也不产生渗沥水，只有露天堆肥，裸露堆场可能产生渗沥水。

渗沥水的特性决定于它的组成和浓度。由于不同国家、不同地区、不同季节的生活垃圾组分变化很大，并且随着填埋时间的不同，渗沥水组分和浓度也会变化。因此，它的特点是：成分的不稳定性，主要取决于垃圾的组成；浓度的可变性，主要取决于填埋时间；组成的特殊性，渗沥水是不同于生活污水的特殊污水。例如，一般生活污水中，有机物质主要是蛋白质（40—60%），碳水化合物（25—50%）以及脂肪、油类（10%）。但在渗沥水中几乎不含油类，因为生活垃圾具有吸收和保持油类的能力，在数量上至少达到 2.5g/kg 干废物。此外，渗沥水中几乎没有氰化物、金属铬和金属汞等水质必测项目。

渗沥水分析项目各种资料上大体相近，典型的有下列几项：pH 值、COD、BOD、脂肪酸、氨氮、氯、钠、镁、钾、钙、铁和锌，没有细菌学项目的原因是在厌氧的填埋场，不存在各类致病菌和肠道菌。但实际情况要复杂得多，因此近年来已增加了这类项目。

我国根据实际情况，由上海环境卫生设计研究所起草，建设部标准定额研究所提出的‘渗沥水理化分析和细菌学检验方法’内容包括：色度、总固体、总溶解性固体与总悬浮性固体、硫酸盐、氨态氮、凯氏氮、氯化物、总磷、pH 值、COD、BOD、钾、钠、细菌总数、总大肠菌群等并将逐步补充完善。垃圾堆物周围易滋生苍蝇、蚊子等各种有害生物，测定苍蝇密度是最具代表性项目。

## 第五节 有害物质的毒理学研究方法

环境质量的恶化，不管起因是由于物质因素，还是由于能量因素，测定这些因素的量或其他理化数据是环境监测的重要内容。但是单凭理化数据，是难以对环境质量作出准确评价的。因为环境是一个复杂体系，污染物种类繁多又含量多变，各种污染因素之间存在拮抗和加成作用。环境综合质量很难以各污染物个别影响来评价。利用生物在该环境中的反应，确定环境的综合质量，无疑是理想的和重要的手段。生物监测包括对生物体内污染物的测定、生态学评价法、生理生化评价法和细菌学评价法等，其中环境毒理学研究方法是通过对实验动物进行毒性实验，确定污染物的毒性和剂量的关系，找出毒性作用的阈剂量（或阈浓度），为制订该物质在环境中的最高允许浓度提供资料；为防治污染提供科学依据；也是判断环境质量的一种方法。例如，有些有机合成化工厂，其排放废水成分复杂，有微量的原料、溶剂、中间体和产品等，它们性质又不稳定，因此要分别测定这些物质和确定主要有害因素往往是很困难，甚至实际上难以做到。但如果用鱼类做毒性实验，并指定一个反映这些污染物的综合指标（例化学需氧量），那么确定该废水的毒性和剂量是比较容易实现的。

### 一、实验动物的选择及毒性试验分类

#### （一）实验动物的选择

实验动物的选择应根据不同要求来决定。同时还要考虑动物的来源、经济价值和饲养管理等方面的因素。国内外常用的动物有小鼠、大鼠、兔、豚鼠、猫、狗和猴等。鱼类有鲢鱼、草鱼和金鱼等。金鱼对某些毒物较敏感，特别是室内饲养方便，鱼苗易得，为国内外所普遍采用。

不同的动物对毒物反应并不一致。例如，苯在家兔身上所产生的血象变化和在人很相似（白细胞减少及造血器官发育不全），而在狗身上却出现完全不同的反应（白细胞增多及脾脏淋巴结增殖）；又如，苯胺及其衍生物的毒性作用可导致变性血红蛋白出现，它在豚鼠、猫和狗身上可引起与人相类似的变化，但在家兔身上却不容易引起变性血红蛋白的出现，而对小白鼠则完全不产生变性血红蛋白。要判断某物质在环境中的最高允许浓度，除了根据它的毒性外，还要考虑感官性状、稳定性以及自净过程（地面水）等因素。另外，根据实验动物所得到的毒性大小、安全浓度和半致死浓度等数据也不能直接推断到人体，还要进行流行病学调查研究才能反映人体受影响情况。当然，实验动物的毒性试验无疑是极为重要的。

#### （二）毒性试验分类

毒性试验可分为急性毒性试验、亚急性毒性试验、慢性毒性试验和终生试验等。

##### 1. 急性毒性试验

一次（或几次）投给实验动物较大剂量的化合物，观察在短期内（一般24小时到二周以内）中毒反应。

急性毒性试验由于变化因子少，时间短、经济以及容易试验，所以被广泛采用。

##### 2. 亚急性毒性试验

一般用半致死剂量的1/5—1/20，每天投毒，连续半个月到三个月左右，主要了解该毒性有否积蓄作用和耐受性。

### 3. 慢性毒性试验

用较低剂量进行三个月到一年的投毒，观察病理、生理、生化反应以及寻找中毒诊断指标，并为制订最大允许浓度提供科学依据。

(三) 污染物的毒性作用剂量 污染物的毒性作用剂量可用下列方式表示 (见表 4-9)。

表 4-9 污染物的毒性和剂量关系

无害量	中毒量		致死量	
↑ 最大 安全 量	↑ 最大 耐 受 量	↑ 最 小 致 死 量	↑ 半 数 致 死 量	↑ 绝 对 致 死 量

由表 4-9 可以看出，污染物的毒性和剂量关系可用下列指标区分：半数致死量（浓度），简称  $LD_{50}$ ，如气体用浓度简称  $LC_{50}$ ；最小致死量（浓度），简称 MLD (MLC)；绝对致死量（浓度），简称  $LD_{100}$  ( $LC_{100}$ )；最大耐受量（浓度），简称 MTD (MTC)。

半数致死量（浓度）是评价毒物毒性的主要指标之一。由于其他毒性指标波动较大，所以评价相对毒性常以半数致死量（浓度）为依据。在鱼类、水生植物、植物毒性试验中采用半数存活浓度（或中间忍受限度，半数忍受限度等，简称  $TL_m$ ）。

半数致死量的计算方法很多，这里介绍一种简便方法——曲线法，这是根据一般毒物的死亡曲线多为“S”形而提出来的。取若干组（每组至少 10 只）实验动物进行实验，在试验条件下，有一组全部存活，一组全部死亡，其他各组有不同的死亡率，以横坐标表示投毒剂量，纵坐标为死亡率。根据试验结果在图上作点，连点成曲线，在纵座标死亡率 50% 处引出一水平线交于曲线，于交点作一垂线交于横座标，其所指剂量（浓度）即为半数致死量（浓度）。见图 4-5。

举例说明：将表 4-7 的死亡率与投毒剂量绘成曲线，如图 4-5 所示，得到半致死量为 39mg/kg，根据表 4-8 急性毒性分级表可以判断该物质为高毒。

表 4-7 某化合物小鼠一次灌胃死亡情况

剂量 (mg/kg)	5	15	25	35	45	55	65
动物数	10	10	10	10	10	10	10
存活数	10	9	8	6	3	1	0
死亡数	0	1	2	4	7	9	10
死亡率 (%)	0	10	20	40	70	90	100

表 4-8 急性毒性分级表

等级	名称	小鼠一次口服的半数致死量(mg/kg)	小鼠一次吸入2小时的半数致死浓度(ppm)	家兔一次皮肤涂毒的半数致死量(mg/kg)
1	剧毒	< 10	< 50	< 10
2	高毒	11—100	51—500	11—50
3	中等毒性	101—1000	501 - 5000	51—500
4	低毒	1001—10000	5001 - 50000	501—5000
5	微毒	> 10000	> 50000	> 5000

按染毒方式不同，毒性试验可分为吸入染毒、皮肤染毒，经口投毒及注入投毒等。

## 二、吸入毒性试验

对于气体或挥发性液体，通常是经呼吸道侵入机体而引起中毒。因此，在研究车间和环境空气中有害物质的毒性以及最高允许浓度需要用吸入毒性试验。

### （一）吸入染毒法的种类

吸入染毒法主要有静态染毒法和动态染毒法两种。此外，还有单个口罩吸入法、喷雾染毒法和现场模拟染毒法等。

#### 1. 动态染毒法

将实验动物放在染毒柜内，连续不断地将由受检毒物和新鲜空气配制成一定浓度的混合气体通入染毒柜，并排出等量的污染空气，形成一个稳定的、动态平衡染毒环境。此法常用于慢性毒性试验。

#### 2. 静态染毒法

在一个密闭容器（或称染毒柜）内，加入一定量受检物（气体或挥发性液体），使均匀分布在染毒柜，经呼吸道侵入实验动物体内，由于静态染毒是在密闭容器内进行，实验动物呼吸过程消耗氧，并排出二氧化碳，使染毒柜内氧的含量随染毒时间的延长而降低，故而只适宜做急性毒性试验。在吸入染毒期间，要求氧的含量不低于 19%，二氧化碳含量不超过 1.7%。所以，10 只小鼠的染毒柜的容积需要 60L。染毒柜一般分为柜体、发毒装置和气体混匀装置等三部分。柜体要有出入口、毒物加入孔、气体采样孔和气体混匀装置的孔口。图 4 - 6 是有机玻璃制造的染毒柜，容积为 60L，发毒装置随毒物的物理性质而异，最常用的方法是将挥发性的受检物滴在纱布条、滤纸上或放在表面皿内，再用电风吹，使其挥发并均匀分布。对于气体毒物，可在染毒柜两端接两个橡皮囊，一个空的，一个加入毒气，按计算实验浓度压入染毒柜，为一个橡皮囊即鼓起，再压回橡皮囊，如此反复多次，即可混匀。也可直接将毒气按计算压入，借电风扇混匀。

### （二）吸入染毒法的注意事项

实验动物应挑选健康、成年并同龄的动物，雌雄各半。以小白鼠为例，选用年龄为两个月，体重为 20g 左右，太大、太小均不适宜。每组 10 只，取若干组用不同浓度进行试验，要求一组在试验条件下全部存活，一组全部死亡，其他各组有不同的死亡率，然后求出半数致死浓度（ $LC_{50}$ ），对未死动物取出后继续观察 7—14 天。了解恢复或发展状况，对死亡动物（必要时对未死动物）做病理形态学检验。

### 三、口服毒性试验

对非气态毒物，可用经消化道染毒方法。

#### (一) 口服染毒法的种类

口服染毒法可分为灌胃法和饲喂法两种。

##### 1. 饲喂法

将毒物混入动物饲料或饮水中，为保证使动物吃完，一般在早上将毒物混在少量动物喜欢吃的饲料中，待吃完后再继续喂饲料和水。饲喂法符合自然生理条件，但剂量较难控制得精确。

##### 2. 灌胃法

此法是将毒物配制成一定浓度的液体或糊状物。对于水溶性物质可用水配制，粉状物用淀粉糊调匀。所用注射器的针头是用较粗的 8 号或 9 号针头，将针头磨成光滑的椭圆形，并使之微弯曲。灌胃时用左手捉住小白鼠，尽量使之成垂直体位（图 4 - 7）。右手持已吸取毒物的注射器及针头导管，使针头导管弯曲面向腹侧，从口腔正中沿咽后壁慢慢插入，切勿偏斜。如遇有阻力应稍向后退再徐徐前进。一般插入 2.5—4.0cm 即可达胃内。

#### (二) 注意事项

灌胃法中将注射器向外抽气时，如无气体抽出说明已在胃中，即可将试验液推入小白鼠胃内，然后将针头拔出。如注射器抽出大量气泡说明已进入肺脏或气管，应拔出重插。如果注入后迅速死亡，很可能是穿入胸腔或肺内。小白鼠一次灌胃注入量为体重的 2—3%，最好不超过 0.5mL（以 1g/mL 计）。

### 四、鱼类毒性实验

在自然水域中，鱼类如能正常生活，说明水体比较清洁；当有毒工业废水排入水体，常常引起大批鱼的死亡或消失（回避）。因此，鱼类毒性实验是检测成分复杂的工业废水和废渣浸出液的综合毒性的有效方法。

#### (一) 实验鱼的选择和驯养

实验用鱼以金鱼最适宜，实验用鱼必须是无病、健康的，其外观是行动活泼、体色发亮、鱼鳍完整舒展，逆水性强，食欲强，并无任何鱼病，鱼的大小和品种都可能对毒物敏感度不同，因此同一实验中要求选用同一批同属、同种和同龄的金鱼，体长（不包括尾部）约 3cm，最大鱼的体长不超过最小鱼体长的一倍半。新选来的鱼必须经过驯养，使它适应新的环境才能进行实验。一般是在与实验条件相似的生活条件下（水温、水质等）驯养一周或 10 天以上，实验前四天最好不发生死亡现象。正式实验的前一天应停止喂食。因为喂食会增加鱼的呼吸代谢和排泄物，影响实验液的毒性。

#### (二) 实验准备

每种实验浓度为一组，每组至少 10 尾鱼。为便于观察，容器用玻璃缸，容积 10L（以 10 尾鱼计）左右，以保证每升水中鱼重不超过 2g。

##### 1. 实验液中溶解氧

温水鱼不小于 4mg/L，冷水鱼不小于 5mg/L。如试验液中含有大量耗氧物质时，为防止因缺氧引起死亡，应采取措施。可采用更换实验液，采用恒流装置等。最好不要采用人工曝气法。

##### 2. 实验液中的温度

一般温度高毒性大。所以通常以对鱼类生存适宜的温度进行实验。冷水鱼的适宜温度在 12—18℃，温水鱼的适宜温度在 20—28℃，同一实验中温度



变化为  $\pm 2$  。

### 3. 实验液中的 pH

pH 值对鱼类生存有影响，通常控制在 6.7—8.5 之间。

实验和驯养用水是未受污染的河水和湖水。如用自来水必须经过人工曝气或自然曝气三天以上，以赶走余氯和增加溶解氧，蒸馏水与实际差距太大，不宜作实验用水。

## (三) 实验步骤

### 1. 预试验 (探索性试验)

为保证正式实验顺利进行，必须先进行探索性试验，以观察现象，确定实验的浓度范围。选用的浓度范围可大一些，每组鱼的尾数可少一些。观察 24 小时 (或 48 小时) 鱼类中毒的反应和死亡情况，找出不发生死亡、全部死亡和部分死亡的浓度。

### 2. 实验浓度设计和毒性判定

合理设计实验浓度，对实验的成功和精确有很大影响。通常选 7 个浓度 (至少 5 个)，浓度间取等对数间距，例如：100、5.6、3.2、1.8、1.0 (对数间距 0.25) 或 10.0、7.9、6.3、5.0、4.0、3.6、2.5、2.0、1.6、1.26、1.0 (对数间距 0.1)。上面数值可用百分体积或 mg/L 表示。需要时也可用 10 的指数来乘或除，这些数值在对数纸上等距离的。另设一对照组，对照组在实验期间鱼死亡超过 10%，则整个实验结果不能采用。

实验开始的前 8 小时应连续观察，随时记录。如正常，开始实验，做第 24 小时，48 小时和 96 小时的观察记录。实验过程发现特异变化应随时记录，根据鱼的死亡情况、中毒症状判断毒物或工业废水毒性大小。如毒物的饱和溶液或所试工业废水在 96 小时内不引起实验鱼的死亡时，可以认为毒性不显著。

鱼类毒性实验的  $TL_m$ ，是反映毒物或工业废水对鱼类生存影响的重要排标， $TL_m$  值的计算要求必须有使实验鱼存活半数以上和半数以下的各浓度。在半对数纸上用直线内插法推导，方法是以对数坐标 (纵坐标) 表示试样浓度，用算术坐标 (横坐标) 表示实验鱼的存活百分数，然后将实验结果标在图上。并将 50% 存活率上下二点连成直线，直线与 50% 存活直线相交，再从交点引一垂线至浓度坐标，即为  $TL_m$  值。根据 24、48、96 小时的实验数据，可分别得到  $24TL_m$ 、 $48TL_m$  和  $96TL_m$ 。按表 4-9 实验数据作图 4-8 即得  $24TL_m$  为 6.7mg/L， $48TL_m$  为 4.7mg/L， $96TL_m$  为 3.56mg/L。

表 4-9 某毒物实验结果

毒物浓度(mg/L)	每组鱼数(尾)	试验鱼成活数		
		24(h)	48(h)	96(h)
10.0	0	0	0	0
7.5	10	3	0	0
5.6	10	8	2	1
4.2	10	9	7	2
3.2	10	10	9	7
2.4	10	10	10	9
对照组	10	10	10	10

### 3. 鱼类毒性实验结果的实际应用

鱼类毒性实验的重要目的是推导毒物的安全浓度。用  $TL_m$  推导安全浓度的公式有多种，下面介绍二种公式：

$$(1) \text{安全浓度} = \frac{48TL_m \times 0.3}{(24TL_m / 48TL_m)^2}$$

$$(2) \text{安全浓度} = 48TL_m \times 0.1$$

按公式推导得到鱼类生存安全浓度后，要进一步做验证实验，特别是具有挥发性和不稳定性毒物或废水，应当用恒流装置进行长时间的验证实验，96 小时内不发生死亡或中毒的浓度往往不能代表鱼类长期生活在被污染水体的安全或无毒浓度。

验证实验是以推导所得的安全浓度水溶液饲养实验鱼一个月或几个月，并设对照组进行比较，如发现中毒症状，则应降低浓度再实验。

鱼类毒性实验所得安全浓度可为制订该物质在水中最高允许浓度的依据之一，也可作为管理工业废水（成分复杂）排放的一种检定方法。在河流、湖泊或海岸受污染时，可以通过各工厂废水的鱼类毒性实验结果找出主要污染源。鱼类毒性实验也可作为废水处理效果的鉴定指标，即根据废水处理前后的毒性改变，确定处理效果。

生物毒性实验在环境监测、环境管理和卫生评价等许多方面所显示的优点将会得到广泛的应用和发展。

### 五、固体废物的渗漏模型试验

固体废物长期堆放可能通过渗漏污染地下水和周围土地，应进行渗漏模型试验。按图 4 - 9 把通过 0.5mm 孔径筛的固体废物装入玻璃柱内，在上面玻璃瓶中加入雨水或蒸馏水以 12mL/min 的速度通过管柱下端的玻璃棉流入锥形瓶内，每隔一定时间测定渗漏液中有害物质的含量，然后画出时间-渗漏水中有毒物浓度曲线。这一试验对研究废物堆场对周围环境影响有一定作用。

### 复习题和习题

1. 什么叫有害工业固体废物？其主要判别依据有哪些？

2. 如何采集固体废物样品？采集后应作怎样处理才能保存？为什么固体废物采样量与粒度有关？
3. 固体废物的 pH 值测定要注意哪些方面？
4. 什么叫急性毒性试验？为什么这是测定化学物质毒性的常用方法？
5. 以急性毒性试验为例，简述化学毒物最高允许浓度的实验求证方法。
6. 鱼类毒性试验在判别水体污染情况有何优点？
7. 进行工业废渣渗漏试验，对工业废渣的处置有何现实意义？
8. 生活垃圾有何特性，其监测指标主要是哪一些？
9. 试述生活垃圾的处置方式，及其监测的重点。
10. 试述高热值、低热值的定义和它们之间的关系。

## 第五章 土壤污染监测

土壤是指陆地地表具有肥力并能生长植物的疏松表层。它介于大气圈、岩石圈、水圈和生物圈之间，是环境中特有的组成部分。

土壤是植物生长的基地，是动物、人类赖以生存的物质基础，因此，土壤质量的优劣直接影响人类的生产、生活和发展。但由于近些年人们不合理地施用农药、进行污水灌溉等致使各类污染物质通过多种渠道进入土壤。当污染物进入土壤的数量超过土壤自净能力时，将导致土壤质量下降，甚至恶化，影响土壤的生产能力。此外，通过地下渗漏、地表径流还将污染地下水和地表水。

## 第一节 土壤组成和土壤背景值

### 一、土壤组成

众所周知，地球的表面是岩石圈。地球表层的岩石经过风化作用，逐渐破坏成疏松的、大小不等的矿物颗粒（称母质）。土壤是在母质、生物、气候、地形、时间等多种成土因素综合作用下形成和演变而成的。

土壤的组成相当复杂，总体说来，是由矿物质、动植物残体腐解产生的有机物质、水分和空气等固、液、气三相组成的。

#### （一）土壤矿物质

##### 1. 土壤矿物质的矿物组成

土壤矿物质是组成土壤的基本物质，约占土壤固体部分总重量的 90% 以上，有土壤骨骼之称。土壤矿物质的组成和性质直接影响土壤的物理性质、化学性质。土壤矿物质是植物营养元素的重要供给源，按其成因可分为原生矿物质和次生矿物质。

（1）原生矿物质：它是各种岩石经受不同程度的物理风化，仍遗留在土壤中的一类矿物，其原来的化学组成没有改变。土壤中最重要原生矿物有硅酸盐类矿物、氟化物类矿物、硫化物类矿物和磷酸盐类矿物。由其组成知，原生矿物质既是构成土壤的骨骼，又是植物营养源。

（2）次生矿物质：次生矿物质大多是由原生矿物质经风化后形成的新矿物。它包括各种简单盐类，如碳酸盐、硫酸盐、氯化物等。次生粘土矿物大多为各种铝硅酸盐和铁硅酸盐，如高岭土、蒙脱土、多水高岭土和伊利石等。土壤中很多重要的物理、化学性质和物理、化学过程都与所含粘土矿物质的种类和数量有关。次生矿物中的简单盐类呈水溶性，易被淋失。

##### 2. 土壤矿物质的化学组成

土壤矿物质元素的相对含量与地球表面岩石圈元素的平均含量及其化学组成相似。岩石圈和土壤中的某些元素及其化合物含量见表 5 - 1。土壤中氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁八大元素含量约占 96% 以上，其余诸元素含量甚微，低于十万分之几甚至百万分之几，统称为微量元素。

##### 3. 土壤机械组成

土壤是由不同粒级的土壤颗粒组成的。土壤粒径的大小影响着土壤对污染物的吸附和解吸能力。例如，大多数农药在粘土中累积量大于砂土，而且在粘土中结合紧密不易解吸。

表 5-1 岩石圈和土壤的主要化学组成（重量%）

元素	岩石圈	土壤	氧化物	岩石圈	土壤
O	47.2	49.0	SiO <sub>2</sub>	61.28	64.17
Si	33.0	27.6	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15.34	12.86
Al	8.8	7.13	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.29	6.58
Fe	5.1	3.8	CaO	4.96	1.17
Ca	3.6	1.37	MgO	3.90	0.91
Na	2.64	0.63	K <sub>2</sub> O	3.06	0.95
K	2.6	1.36	Na <sub>2</sub> O	3.44	0.58
Mg	2.1	0.6	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0.29	0.11
Ti	0.6	0.46	TiO <sub>2</sub>	0.78	1.25
S	0.09	0.085			
Mn	0.09	0.085			
P	0.08	0.08			
N	0.01	0.1			
Cu	0.01	0.002			
Zn	0.005	0.005			

注：岩石圈、土壤中氧化物含量摘自严健汉等编，环境土壤学，P41。

土壤机械组成的分类是以土壤中各粒级含量的相对百分比作为标准。国际制采用三级分类法，即根据砂粒(0.02—2mm)、粉砂粒(0.002—0.02mm)和粘粒(<0.002mm)在土壤中的相对含量，将土壤分成砂土、壤土、粘壤土、粘土四大类和十二级，见表5-2。近年来，我国土壤科学工作者拟定出我国土壤质地的分类标准，将土壤质地分为三组十一种，见表5-3。

表5-2 国际制土壤质地分类

质地分类	各级土粒(重量%)			
	质地名称	粘粒 (<0.002mm)	粉砂粒 (0.002—0.02mm)	砂粒 (0.02—2mm)
砂土类	砂土及壤质砂土	0—15	0—15	85—100
壤土类	砂质壤土	0—15	0—45	55—85
	壤土	0—15	35—45	40—55
	粉砂质壤土	0—15	45—100	0—55
粘壤土类	砂质粘壤土	15—25	0—30	55—85
	粘壤土	15—25	20—45	30—55
	粉砂质粘壤土	15—25	45—85	0—40
粘土类	砂质粘土	25—45	0—20	55—75
	壤质粘土	25—45	0—45	10—55
	粉砂质粘土	25—45	45—75	0—30
	粘土	45—65	0—35	0—55
	重粘土	65—100	0—35	0—35

表 5 - 3 我国土壤质地分类

质地组	质地名称	颗粒组成(%)		
		砂粒 (0.0—1mm)	粗粉粒 (0.01—0.05mm)	粘粒 (<0.001mm)
砂土	粗砂土	>70	—	<30
	细砂土	60—70	—	
	面砂土	50—60	—	
壤土	砂粉土	>20	>40	>30
	粉土	<20	>40	
	粉壤土	>20	<40	
	粘壤土	<20	<40	
粘土	砂粘土	>50	—	30—35 35—40 >40
	粉粘土	—	—	
	壤粘土	—	—	
	粘土	—	—	>40

## (二) 土壤有机质

土壤有机质也是土壤形成的重要基础，它与土壤矿物质共同构成土壤的固相部分。土壤有机质绝大部分集中于土壤表层。在表层(0—15或0—20cm)土壤有机质一般只占土壤干重量的0.5—3%，我国大多数土壤中有有机质含量在1—5%之间。土壤有机质主要来自各种植物的茎秆、根茬、落叶、土壤中的动物残骸以及施入土壤的有机肥料等。这些有机物质在物理、化学、生物等因素的作用下，形成一种新的性质相当稳定而复杂的有机化合物，称为土壤有机质，它主要以腐殖质为主。腐殖质可以认为是由两种主要类型的物质(或基团)组成的。第一类属未完全分解的植物和动物残骸，包括含氮和不含氮的有机物；第二类为腐殖质。腐殖质是具有多种功能团、芳香族结构及酸性的高分子化合物，其呈黑色或暗棕色胶体状，主要含有胡敏酸和富里酸。胡敏酸是两性有机胶体，通常情况带负电荷，在土壤中可吸附重金属如 $Mn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Fe^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 等离子。

土壤有机质能改善土壤的物理、化学和生物学性状。腐殖质作为土壤有机胶体来说，具有吸收性能、土壤缓冲性能以及与土壤重金属的络合性能等，这些性能对土壤结构、土壤性质和土壤质量都有重大影响。如腐殖质对重金属的吸附、络合、离子交换等作用，可使土壤中某些重金属沉积。据报导，腐殖质能强烈地吸附土壤中 $Hg^{2+}$ 、 $Cu^{2+}$ 、 $Pb^{2+}$ 、 $Sn^{2+}$ 等离子。又如，腐殖质对有机磷和有机氯等农药有极强的吸附作用。剖析土壤对农药的吸附作用得知，它可降低农药的蒸发量，减少农药被水淋洗渗入地下量，从而减少了对大气和水源的污染。另外，在一定条件下，土壤还具有净化解毒作用。但这种净化作用是极不稳定的。

## (三) 土壤水和空气

### 1. 土壤水

土壤水是土壤中各种形态水分的总称，为土壤的重要组成部分。它对土壤中物质的转化过程和土壤形成过程起着决定作用。土壤水非指纯水而言，

而实际是含有复杂溶质的稀溶液，因此，通常将土壤水及其所含溶质称为土壤溶液。土壤溶液是植物生长所需水分和养分的主要供给源。

土壤水的来源有大气降水、降雪和地表径流，若地下水位接近地表面（约2—3m），则地下水亦是土壤水来源之一。在研究土壤污染问题时，必须十分关注废水、污水灌溉农田的利弊问题。合理污灌能提供水源、肥源、促进农业增产增收，并可减少地表水体的污染负荷和污水处理负荷。但是，不当的污水灌溉可导致土壤-作物系统的污染，危害人体健康。众所周知，日本富山县神通川流域引含镉废水污灌，使土壤、作物受到严重的镉污染，造成举世闻名的“骨痛病”事件。我国某些地区引用未经处理的废水或污水灌溉，造成土壤质量恶化，使作物减产和急性中毒事件也屡有发生。因此，必须加强对污水灌溉方式和灌溉量的科学指导和严格管理，达到化害为利的目的。

## 2. 土壤空气

土壤空气是存在于土壤中气体的总称。它是土壤的重要组成之一。土壤空气存在于未被土壤水分占据的土壤空隙中。土壤空气组成与土壤本身特性相关，也与季节、土壤水分、土壤深度等条件相关，如在排水良好的土壤中，土壤空气主要来源于大气，其组分与大气基本相同，以氮、氧和二氧化碳为主，而在排水不良的土壤中氧含量下降，二氧化碳含量增加。土壤空气含氧量比大气少，而二氧化碳含量高于大气。土壤空气中还含有经土壤生物化学作用所产生的特殊气体如甲烷、硫化氢、氢气、氮氧化物等。此外，土壤空气中也经常含有大气中的污染物质。

## 二、土壤背景值

土壤背景值又称土壤本底值。它代表一定环境单元中的一个统计量的特征值。背景值这一概念最早是地质学家在应用地球化学探矿过程中引出的。背景值指在各区域正常地质地理条件和地球化学条件下元素在各类自然体（岩石、风化产物、土壤、沉积物、天然水、近地大气等）中的正常含量。在环境科学中，土壤背景值是指在未受或少受人类活动影响下，尚未受或少受污染和破坏的土壤中元素的含量。当今，由于人类活动的长期积累和现代工农业的高速发展，使自然环境的化学成分和含量水平发生了明显的变化，要想寻找一个绝对未受污染的土壤环境是十分困难的，因此土壤环境背景值实际上是一个相对概念。

有关背景值的调查研究，近几十年来国内外做了大量工作。美国首先于1961年由地质调查局在美国大陆本土上开展背景值的调研工作，1984年发表了“美国大陆土壤及其他地表物质中的元素浓度”的专项报告，并于1988年完成了全国土壤背景值的研究，前后共分析近50个元素。日本在1978—1984年也开展了全国范围的表土和底土背景值的调研，测定了Cu、Pb、Zn、Cd、Cr、Mn、Ni、As 8种元素，并提出了背景值的表达方法。

我国土壤环境背景值的研究始于70年代中期，首先由中国科学院土壤研究所等单位开展了部分城市及地区（北京、南京、广州等）的土壤背景值调查研究。1982年国家把环境背景值调查研究列入“六五”重点科技攻关项目，在松辽平原、湘江谷地开展了土壤环境背景值研究。1986年再次将土壤环境背景值研究列为“七五”重点科技攻关课题，研究范围包括除台湾省以外的30个省、市、自治区的所有土壤类型，分析元素达60多个（见表5-4），并于1990年出版了《中国土壤元素背景值》专著。该书对开展我国环境保护、环境监测、环境规划、环境评价、土壤环境标准以及地方病等多方面的科学



研究提供了重要的科学依据。

土壤元素背景值的常用表达方法有下列几种：用土壤样品平均值 ( $\bar{x}$ ) 表示；用平均值加减一个或两个标准偏差 (S) 表示 ( $\bar{x} \pm S$ ,  $\bar{x} \pm 2S$ )；用几何平均值 (M) 加减一个标准偏差 (D) 表示 ( $M \pm D$ )。我国土壤元素背景值的表达方法是：对元素测定值呈正态分布或近似正态分布的元素，用算术平均值 ( $\bar{x}$ ) 表示数据分布的集中趋势，用算术均值标准偏差 (S) 表示数据的分散度，用  $\bar{x} \pm 2s$  表示 95% 置信度数据的范围值。

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

式中： $\bar{x}$ ——土壤中某污染物的背景值；

$x_i$ ——土壤中某污染物的实测值；

n——土样数量。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum (x_i - \bar{x})^2}$$

或

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

对元素测定值呈对数正态或近似对数正态分布的元素，用几何平均值 (M) 表示数据分布的集中趋势，用几何标准偏差 (D) 表示数据分散度，

用  $\frac{M}{D^2 - MD^2}$  表示 95% 置信度数据的范围值。

$$M = \sqrt[n]{x_1 \cdot x_2 \cdots x_n}$$

$$D = \sqrt{\frac{\sum (\lg x_i)^2 - \frac{(\sum \lg x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

式中：M——土壤中某污染物的背景值；

$x_i$ ——土壤中某污染物的实测值；

n——土样数量。

表 5 - 4 全国土壤(A层)背景值(μg/kg)

元素	算术		几何		95%置信度 范围值	元素	算术		几何		95%置信度 范围值
	均值	标准差	均值	标准差			均值	标准差	均值	标准差	
As	11.2	7.86	9.2	1.91	2.5—33.5	K	1.86	0.463	1.79	1.342	0.94—2.97
Cd	0.097	0.079	0.074	2.118	0.017—0.333	Ag	0.132	0.098	0.105	1.973	0.027—0.409
Co	12.7	6.40	11.2	1.67	4.0—31.2	Be	1.95	0.731	1.82	1.466	0.85—3.91
Cr	61.0	31.07	53.9	1.67	19.3—150.2	Mg	0.78	0.433	0.63	2.080	0.02—1.64
Cu	22.6	11.41	20.0	1.66	7.3—55.1	Ca	1.54	1.633	0.71	4.409	0.01—4.80
F	478	197.7	440	1.50	191—1012	Ba	469	134.7	450	1.30	251—809
Hg	0.065	0.080	0.040	2.602	0.006—0.272	B	47.8	32.55	38.7	1.98	9.9—151.3
Mn	583	362.8	482	1.90	130—1786	Al	6.62	1.626	6.41	1.307	3.37—9.87
Ni	26.9	14.36	23.4	1.74	7.7—71.0	Ge	1.70	0.30	1.70	1.19	1.20—2.40
Pb	26.0	12.37	23.6	1.54	10.0—56.1	Sn	2.60	1.54	2.30	1.71	0.80—6.70
Se	0.290	0.255	0.215	2.146	0.047—0.993	Sb	1.21	0.676	1.06	1.676	0.38—2.98
V	82.4	32.68	76.4	1.48	34.8—168.2	Bi	0.37	0.211	0.32	1.674	0.12—0.88
Zn	74.2	32.78	67.7	1.54	28.4—161.1	Mo	2.0	2.54	1.20	2.86	0.10—9.60
Li	32.5	15.48	29.1	1.62	11.1—76.4	I	3.76	4.443	2.38	2.485	0.39—14.71
Na	1.02	0.626	0.68	3.186	0.01—2.27	Fe	2.94	0.984	2.73	1.602	1.05—4.84

注：本表摘自中国环境监测总站编，《中国土壤元素背景值》，P87

A层指土壤表层或耕层。

## 第二节 土壤污染物的测定

环境是个整体，污染物进入哪一部分都会影响整个环境。因此，土壤监测必须与大气、水体和生物监测相结合才能全面和客观地反映实际。土壤监测中确定土壤中优先监测物的依据是国际学术联合会环境问题科学委员会（SCOPE）提出的“世界环境监测系统”草案，该草案规定，空气、水源、土壤以及生物界中的物质都应与人群健康联系起来。土壤中优先监测物有以下两类：

第一类：汞、铅、镉，DDT 及其代谢产物与分解产物，多氯联苯（PCB）；

第二类：石油产品，DDT 以外的长效性有机氯、四氯化碳醋酸衍生物、氯化脂肪族，砷、锌、硒、铬、镍、锰、钒，有机磷化合物及其他活性物质（抗菌素、激素、致畸性物质、催畸性物质和诱变物质）等。

我国土壤常规监测项目中，金属化合物有镉、铬、铜、汞、铅、锌；非金属无机化合物有砷、氰化物、氟化物、硫化物等；有机化合物有苯并（a）芘、三氯乙醛、油类、挥发酚、DDT、六六六等。

由于土壤监测属痕量分析范畴，加之土壤环境的不均一性，故土壤监测结果的准确性是个十分令人关注的问题。土壤监测与大气、水质监测不同，大气、水体皆为流体，污染物进入后较易混合，在一定范围内污染物分布比较均匀，相对来说较易采集具有代表性的样品。土壤是固、气、液三相组成的分散体系，呈不均一状态，污染物进入土壤后流动、迁移、混合都较困难，如当污灌水流经农田时，污染物在各点的分布差别较大，即使多点采样，所收集的样品也往往具有局限性。由此可见，土壤监测中采样误差，对监测结果的影响往往大于分析误差。为使所采集的样品具有代表性，监测结果能表征土壤客观情况，应把采样误差降至最低。在实施监测方案时，首先必须对监测地区进行调查。主要调研的内容包括：

（1）地区的自然条件：包括母质、地形、植被、水文、气候等；

（2）地区的农业生产情况：包括土地利用、作物生长与产量情况，水利及肥料、农药使用情况等；

（3）地区的土壤性状：土壤类型及性状特征等；

（4）地区污染历史及现状。

通过以上调查，选择一定量的采样单元，布设采样点。

### 一、土壤样品采集

#### （一）污染土壤样品采集

##### 1. 采样点布设

在调查研究基础上，选择一定数量能代表被调查地区的地块作为采样单元（0.13—0.2 公顷），在每个采样单元中，布设一定数量的采样点。同时选择对照采样单元布设采样点。

为减少土壤空间分布不均一性的影响，在一个采样单元内，应在不同方位上进行多点采样，并且均匀混合成为具有代表性的土壤样品。

对于大气污染物引起的土壤污染，采样点布设应以污染源为中心，并根据当地的风向、风速及污染强度系数等选择在某一方位或某几个方位上进行。采样点的数量和间距依调查目的和条件而定，通常，在近污染源处采样点间距小些，在远离污染源处间距大些。对照点应设在远离污染源，不受其影响的地方。由城市污水或被污染的河水灌溉农田引起的土壤污染，采样点

应根据灌水流的路径和距离等考虑。总之，采样点的布设既应尽量照顾到土壤的全面情况，又要视污染情况和监测目的而定。下面介绍几种常用采样布点方法，见图 5 - 1 (a、b、c、d)。

(1) 对角线布点法 (见图 5 - 1 (a))：该法适用于面积小、地势平坦的污水灌溉或受污染河水灌溉的田块。布点方法是由田块进水口向对角线引一斜线，将此对角线三等分，在每等分的中间设一采样点，即每一田块设三个采样点。根据调查目的、田块面积和地形等条件可做变动，多划分几个等分段，适当增加采样点。图中记号“x”作为采样点。

(2) 梅花形布点法 (见图 5 - 1 (b))：该法适用于面积较小、地势平坦、土壤较均匀的田块，中心点设在两对角线相交处，一般设 5—10 个采样点。

(3) 棋盘式布点法 (见图 5 - 1 (c))：这种布点方法适用于中等面积、地势平坦、地形完整开阔、但土壤较不均匀的田块，一般设 10 个以上采样点。此法也适用于受固体废物污染的土壤，因为固体废物分布不均匀，应设 20 个以上采样点。

(4) 蛇形布点法 (见图 5 - 1 (d))：这种布点方法适用于面积较大，地势不很平坦，土壤不够均匀的田块。布设采样点数目较多。

## 2. 采样深度

采样深度视监测目的而定。如果只是一般了解土壤污染状况，只需取 0—15cm 或 0—20cm 表层 (或耕层) 土壤。使用土铲采样。如要了解土壤污染深度，则应按土壤剖面层次分层采样。土壤剖面指地面向下的垂直土体的切面。在垂直切面上可观察到与地面大致平行的若干层具有不同颜色、性状的土层。典型的自然土壤剖面分为 A 层 (表层，腐殖质淋溶层)、B 层 (亚层，淀积层)、C 层 (风化母岩层、母质层) 和底岩层，见图 5 - 2。采集土壤剖面样品时，需在特定采样地点挖掘一个 1 × 1.5m 左右的长方形土坑，深度约在 2m 以内，一般要求达到母质或潜水处即可，见图 5 - 3a。根据土壤剖面颜色、结构、质地、松紧度、温度、植物根系分布等划分土层，并进行仔细观察，将剖面形态、特征自上而下逐一记录。随后在各层最典型的中部自下而上逐层采样，在各层内分别用小土铲切取一片片土壤样，每个图 5-2 土壤剖面土层示意图采样点的取土深度和取样量应一致。根据监测目的和要求可获得分层试样或混合样。用于重金属分析的样品，应将和金属采样器接触部分的土样弃去。

## 3. 采样时间

为了解土壤污染状况，可随时采集样品进行测定。如需同时掌握在土壤上生长的作物受污染状况，可依季节变化或作物收获期采集。一年中在同一地点采样两次进行对照。

## 4. 采样量

由上述方法所得土壤样品一般是多样点均量混合而成，取土量往往较大，而一般只需要 1—2kg 即可，因此对所得混合样需反复按四分法弃取，最后留下所需的土量，装入塑料袋或布袋内。

## 5. 采样注意事项

(1) 采样点不能设在田边、沟边、路边或肥堆边；

(2) 将现场采样点的具体情况，如土壤剖面形态特征等做详细记录；  
(3) 现场填写标签两张（地点、土壤深度、日期、采样人姓名），一张放入样品袋内，一张扎在样品口袋上。

## (二) 土壤背景值样品采集

### 1. 布点原则

(1) 采集土壤背景值样品时，应首先确定采样单元。采样单元的划分应根据研究目的、研究范围及实际工作所具有的条件等综合因素确定。我国各省、自治区土壤背景值研究中，采样单元以土类和成土母质类型为主，因为不同类型的土类母质其元素组成和含量相差较大。

(2) 不在水土流失严重或表土被破坏处设置采样点。

(2) 不在水土流失严重或表土被破坏处设置采样点。

(3) 采样点远离铁路、公路至少 300m 以上。

(4) 选择土壤类型特征明显的地点挖掘土壤剖面，要求剖面发育完整、层次较清楚且无侵入体。

(5) 在耕地上采样，应了解作物种植及农药使用情况，选择不施或少施农药、肥料的地块作为采样单元，以尽量减少人为活动的影响。

### 2. 样品采集

(1) 在每个采样点均需挖掘土壤剖面进行采样。我国环境背景值研究协作组推荐，剖面规格一般为长 1.5m、宽 0.8m、深 1.0m，每个剖面采集 A、B、C 三层土样。过渡层（AB、BC）一般不采样，见图 5 - 3、图 5 - 4。当地下水位较高时，挖至地下水出露时止。现场记录实际采样深度，如 0—20、50—65、80—100cm。在各层次典型中心部位自下而上采样，切忌混淆层次、混合采样。

(2) 在山地土壤土层薄的地区，B 层发育不完整时，只采 A、C 层样。

(3) 干旱地区剖面发育不完整的土壤，采集表层（0—20cm）、中土层（50cm）和底土层（100cm）附近的样品。

### 3. 采样点数的确定

通常，采样点的数目与所研究地区范围的大小、研究任务所设定的精密程度等因素有关。在全国土壤背景值调查研究中，为使布点更趋合理，采样点数依据统计学原则确定，即在所选定的置信水平下，与所测项目测量值的标准差、要求达到的精度相关。每个采样单元采样点位数可按下式估算：

$$n = \frac{t^2 \cdot s^2}{d^2}$$

式中：n——每个采样单元中所设最少采样点位数；

t——置信因子（当置信水平 95% 时，t 取值 1.96）；

s——样本相对标准差；

d——允许偏差（若抽样精度不低于 80% 时，d 取值 0.2）。

## 二、土壤样品制备与保存

### (一) 土样的风干

除测定游离挥发酚、铵态氮、硝态氮、低价铁等不稳定项目需要新鲜土样外，多数项目需用风干土样。因为风干土样较易混合均匀，重复性、准确性都比较好。

从野外采集的土壤样品运到实验室后，为避免受微生物的作用引起发霉变质，应立即将全部样品倒在塑料薄膜上或瓷盘内进行风干。当达半干状态时把土块压碎，除去石块、残根等杂物后铺成薄层，经常翻动，在阴凉处使其慢慢风干，切忌阳光直接曝晒。样品风干处应防止酸、碱等气体及灰尘的污染。

### （二）磨碎与过筛

进行物理分析时，取风干样品 100—200g，放在木板上用圆木棍碾碎，经反复处理使土样全部通过 2mm 孔径的筛子，将土样混均储于广口瓶内，作为土壤颗粒分析及物理性质测定。1927 年国际土壤学会规定通过 2mm 孔径的土壤用作物理分析，通过 1mm 或 0.5mm 孔径的土壤用作化学分析。

作化学分析时，根据分析项目不同而对土壤颗粒细度有不同要求。土壤监测中，称样误差主要取决于样品混合的均匀程度和样品颗粒的粗细程度，即使对于一个混合均匀的土样，由于土粒的大小不同，其化学成分也不同，因此，称样量会对分析结果的准确与否产生较大影响。一般常根据所测组分及称样量决定样品细度。分析有机质、全氮项目，应取一部分已过 2mm 筛的土样，用玛瑙研钵继续研细，使其全部通过 60 号筛（0.25mm）。用原子吸收光度法（AAS 法）测 Cd、Cu、Ni 等重金属时，土样必须全部通过 100 号筛（尼龙筛）。研磨过筛后的样品混匀、装瓶、贴标签、编号、储存。

网筛规格有两种表达方法，一种以筛孔直径的大小表示，如孔径为 2mm、1mm、0.5mm；另一种以每英寸长度上的孔数来表示，如每英寸长度上有 40 孔为 40 目筛（或称 40 号筛），每英寸有 80 孔为 80 号筛等。孔数愈多，孔径愈小。

### （三）土样保存

一般土壤样品需保存半年至一年，以备必要时查核之用。环境监测中用以进行质量控制的标准土样或对照土样则需常期妥善保存。储存样品应尽量避免日光、潮湿、高温和酸碱气体等的影响。

玻璃材质容器是常用的优质贮器，聚乙烯塑料容器也属美国环保局推荐容器之一，该类贮器性能良好、价格便宜且不易破损。

将风干土样、沉积物或标准土样等贮存于洁净的玻璃或聚乙烯容器之内。在常温、阴凉、干燥、避阳光、密封（石腊涂封）条件下保存 30 个月是可行的。

## 三、土壤样品测定

### （一）测定方法

土壤污染监测所用方法与水质、大气监测方法类同。常用方法有：重量法适用于测土壤水分；容量法适用于浸出物中含量较高的成分测定，如  $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$  等；分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光分光光度法、等离子体发射光谱法适用于重金属如 Cu、Cd、Cr、Pb、Hg、Zn 等组分的测定；气相色谱法适用于有机氯、有机磷及有机汞等农药的测定，见表 5 - 6。

### （二）土壤样品溶解

溶解土壤样品有两类方法：一类为碱熔法，常用的有碳酸钠碱熔法和偏硼酸锂（ $\text{LiBO}_2$ ）熔融法。碱熔法的特点是分解样品完全，缺点是：添加了大量可溶性盐，易引进污染物质；有些重金属如 Cd、Cr 等在高温熔融易损失（如  $> 450^\circ\text{C}$  易挥发损失）；在原子吸收和等离子体发射光谱仪的喷燃器上，有

时会有盐结晶析出并导致火焰的分子吸收，使结果偏高；另一类是酸溶法，测定土壤中重金属时常选用各种酸及混合酸进行土壤样品的消化。消化的作用是：破坏、除去土壤中的有机物；溶解固体物质；将各种形态的金属变为同一种可测态。为了加速土壤中被测物质的溶解，除使用混合酸外，还可在酸性溶液中加入其他氧化剂或还原剂。下面介绍几种常用酸（见表 5 - 5），混合酸及土壤消化方法。

表 5—5 几种常用酸的性质和适用范围

酸	浓度 (mol/L)	沸点 ( )	性 质	适用范围
盐酸	11.9	108	强酸，对金属离子有络合性	常用酸之一
硫酸	17.8	338	强酸，具有强氧化性，沸点高，其盐类多不溶于水	常使用其混合酸，用以破坏样品中有机物
硝酸	15.8	121	强酸，具有强氧化性，硝酸盐类易溶于水	用于破坏样品中有机物
高氯酸	11.6	203	强酸，沸点高，遇有机物，蒸干易爆炸	常用其混合酸，用于破坏样品中有机物
磷酸	14.6	213	中强酸，沸点高，是较好的惰性溶剂	其混合酸能消除铁等干扰离子

注：参见中国环境监测，V01.7，No1.P9，1991。

(1) 王水 (HCl - HNO<sub>3</sub>)：1 体积 HNO<sub>3</sub> 和 3 体积 HCl 的混合物。可用于消化测定 Pb、Cu、Zn 等组分的土壤样品。

(2) HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>：由于 HNO<sub>3</sub> 氧化性强，H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 具氧化性且沸点高，故用该混合酸消化效果较好。用此混合酸处理土样时，应先将样品润湿，再加 HNO<sub>3</sub> 消化，最后加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>。若先加 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时，因其吸水性强易引起碳化，样品一旦碳化后则不易溶解。另须注意在加热加速溶解时，开始低温，然后逐渐升温，避免因崩溅引起损失。消化过程中如发现溶液呈棕色时，可再加些 HNO<sub>3</sub> 增加氧化作用，至溶液清亮止。

(3) HNO<sub>3</sub>-HClO<sub>4</sub>：使用 HClO<sub>4</sub> 时，因其遇大量有机物反应剧烈，易发生爆炸和崩溅，尤以加热更甚。通常先用 HNO<sub>3</sub> 处理至一定程度后，冷却，再加 HClO<sub>4</sub>，缓慢加热，以保证操作安全。样品消化时必须在通风橱内进行，且应定期清洗通风橱，避免因长期使用 HClO<sub>4</sub> 引起爆炸。切忌将 HClO<sub>4</sub> 蒸干，因无水 HClO<sub>4</sub> 会爆炸。

(4) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>：这两种酸的沸点都较高。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 具有氧化性、H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 具有络合性，能消除 Fe 等离子干扰。

表 5 - 6 为土样中某些金属、非金属组分的消化、测试方法。

### (三) 土壤监测实例

土壤监测结果规定用 mg/kg (烘干土) 表示。

#### 1. 土壤含水量测定

无论采用新鲜或风干样品，都需测定土壤含水量，以便计算土壤中各种

成分按烘干土为基准时的测定结果。

测定方法：用百分之一精度的天平称取土样 20—30g，置于铝盒中，在 105℃ 下烘（4—5h）至恒重。按下式计算水分重量占烘干土重的百分数：

$$H_2O\% = \frac{(\text{风干土重} - \text{烘干土重})}{\text{烘干土重}} \times 100$$

表 5 - 6 土壤样品某些金属、非金属组分的溶解、测定方法

元 素	溶解方法	测定方法	最低检出限 ( $\mu\text{g}/\text{kg}$ )
As	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$ 消化	二乙基二硫代氨基甲酸银比色法	0.5
Cd	$\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化	石墨炉原子吸收法	0.002
Cr	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-H}_3\text{PO}_4$ 消化	二苯碳酰二肼比色法	0.25
	$\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化	原子吸收法	2.5
Cu	$\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_3$ 消化	原子吸收法	1.0
	$\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化	原子吸收法	1.0
Hg	$\text{H}_2\text{SO}_4\text{-KMnO}_4$ 消化	冷原子吸收法	0.007
	$\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-V}_2\text{O}_5$ 消化	冷原子吸收法	0.002
Mn	$\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化	原子吸收法	5.0
Pb	$\text{HCl-HNO}_3\text{-HClO}_4$ 消化	原子吸收法	1.0
	$\text{HNO}_3\text{-HF-HClO}_4$ 消化	石墨炉原子吸收法	1.0
氟化物	$\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-Na}_2\text{O}_2$ 熔融法	$\text{F}^-$ 选择电极法	5.0
氰化物	$\text{Zn}(\text{AC})_2\text{-酒石酸}$ 蒸馏分离法	异烟酸—吡啶啉 酮分光光度法	0.05
硫化物	盐酸蒸馏分离法	对氨基二甲基苯胺比色法	2.0
有机氯农药 (DDT、六六六)	石油醚-丙酮萃取分离法	气相色谱法（电子捕获检测器）	40
有机磷农药	三氯甲烷萃取分离法	气相色谱法（氮、磷检测器）	40

## 2. 土壤中锌、铜、镉的测定——AAS 法

（1）标准溶液制备：制备各种重金属标准溶液推荐使用光谱纯试剂；用于溶解土样的各种酸皆选用高纯或光谱纯级；稀释用水为蒸馏去离子水。使用浓度低于 0.1mg/mL 的标准溶液时，应于临用前配制或稀释。标准溶液在保存期间，若有混浊或沉淀生成时须重新配制。某些主要元素标准溶液的配制方法见表 5-7。

表 5-7 主要元素标准溶液配制方法



元素	化合物	重量(g)	制备方法 (1000mg/L)
As	As <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.3203	溶于少量 20%NaOH 溶液中, 加 2mLH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 用水定容至 1L。
Cd	Cd	1.0000	溶于 50mL(1+1)HNO <sub>3</sub> 溶液中, 用水定容至 1L
	CdO	1.423	同上法
Cr	Cr	1.0000	在温烈条件下, 溶于 50ml(1+1)HCl, 冷却后, 用水定容至 1L
	K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	2.8290	用水溶解, 加 20mLHNO <sub>3</sub> , 用水定容至 1L
Cu	Cu	1.0000	在微热条件下, 溶于 50ml(1+1)HNO <sub>3</sub> 中, 冷却, 用水定容至 1L
	CuO	1.2518	同上法
Pb	Pb	1.0000	溶于 50mL(1+1)HNO <sub>3</sub> 溶液中, 用水定容至 1L
	Pb(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.5990	用水溶解, 加 10mLHNO <sub>3</sub> , 用水定容至 1L
Mn	Mn	1.0000	溶于 50mL(1+1)HNO <sub>3</sub> 溶液中, 用水定容至 1L
Hg	HgCl <sub>2</sub>	1.3535	用 0.05%K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> -5%HNO <sub>3</sub> 固定溶液解, 开用该固定液稀至 1L
	Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.6631	同上法
Zn	Zn	1.0000	溶于 40mL(1+1)HCl 溶液中, 用水定容至 1L
	Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	4.5506	水溶解后, 用水定容至 1L

注： 主要摘自美国 EPA 水分析部分，原子吸收测定方法。

(2) 土样预处理：称取 0.5—1g 土样于聚四氟乙烯坩锅中，用少许水润湿，加入 HCl 在电热板上加热消化（< 450℃，防止 Cd 挥发），加入 HNO<sub>3</sub> 继续加热，再加入 HF 加热分解 SiO<sub>2</sub> 及胶态硅酸盐。最后加入 HClO<sub>4</sub> 加热（< 200℃）蒸至近干。冷却、用稀 HNO<sub>3</sub> 浸取残渣、定容。同时作全程序空白实验。

(3) Cu、Zn、Cd 标准系列混合溶液的配制：各元素标准工作溶液是通过逐次稀释其标准贮备液而得。Cu、Zn、Cd 三元素适宜测定的浓度范围见表 5-8。标准系列混合液各元素的浓度范围应在表 5-8 中所列出的浓度范围内。

注意：配制标准系列溶液时，所用酸和试剂的量应与待测液中所含酸和试剂的数量相等，以减少背景吸收所产生的影响。

(4) 采用 AAS 法测定 Cu、Zn、Cd：测定工作参数见表 5-8。

表 5-8 Cu、Zn、Cd 工作参数

	Cu	Zn	Cd
适测浓度范围(μg/mL)	0.2—10	0.05—2	0.05—2
灵敏度 (μg/mL)	0.1	0.02	0.025
检出限 (μg/mL)	0.01	0.005	0.002
波长 (nm)	324.7	213.9	228.8
空气-乙炔火焰条件	氧化型	氧化型	氧化型

注：摘自美国 EPA (1974)。不同仪器其灵敏度和检出限有差异。

(5) 结果计算：

$$\text{镉或铜、锌 (mg/kg)} = \frac{M}{W}$$

式中：M——自标准曲线中查得镉（铜、锌）含量（ $\mu\text{g}$ ）；

W——称量土样干重量。

### 3. 土壤中铬的测定——二苯碳酰二肼分光光度法

（1）标准曲线绘制：用铬标准工作溶液配制标准系列，测吸光值，绘制标准曲线。

（2）土样消化：称取土样 0.5—2g 于聚四氟乙烯坩埚中，加水润湿，加  $\text{HNO}_3$  及  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ，待剧烈反应停止后，置于电热板上加热至冒白烟。冷却、加入  $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HF}$  继续加热至冒浓白烟除尽  $\text{HF}$ ，加水浸取，定容。同时进行全程序试剂空白实验。

（3）显色与测定：在酸性介质中加  $\text{KMnO}_4$  将  $\text{Cr}^{3+}$  氧化为  $\text{Cr}^{6+}$ ，并用  $\text{NaN}_3$  除去过量  $\text{KMnO}_4$ 。加二苯碳酰二肼显色剂，于波长 54nm 处比色测定。

（4）结果计算

$$\text{铬 (mg/kg)} = \frac{M}{W}$$

式中：M——从标准曲线中查得铬含量（ $\mu\text{g}$ ）；

W——称量土样干重量（g）

## 复习题和习题

1. 简述土壤主要组成。
2. 土壤污染有何特点？当土壤受到镉污染后，试考虑不同形态的镉、土壤 pH、土壤氧化还原条件对土壤污染程度有何影响？
3. 何谓土壤背景值？
4. 如何布点采集污染土壤样品？
5. 如何布点采集背景值样品？
6. 如何制备土壤样品？制备过程中应注意哪些问题？
7. 如何选择土样贮存器？
8. 分析比较土样各种酸式消化法的特点，有哪些注意事项？消化过程中各种酸起何作用？
9. 试设计土壤样品中 Hg、As 的测定方案，要求：
  - （1）查阅测定方法，进行方法比较；
  - （2）选择测定方法，拟出测定方案。
10. 原子吸收光度法测土壤中 Cd 含量有几种定量方法？哪种方法更适用？

## 第六章 生物污染监测

在自然界中，生物和其生存环境之间存在着相互影响、相互制约、相互依存的密切关系，保持着相对的生态平衡。当环境受自然因素或人为因素的影响发生改变时，生物就会随之发生各种变化，生态平衡也会受到破坏。随着现代工农业的飞速发展，三废大量排放，农药和化肥使用量迅速增加，使大气、水体、土壤受到污染，而生物在从这些环境要素中摄取营养物质和水分的同时，也摄入了污染物质，并在体内蓄积，因此受到不同程度的污染和危害。进行生物污染监测的目的是通过对生物体内有害物质的检测，及时掌握和判断生物被污染的情况和程度，以采取措施保护和改善生物的生存环境。这对促进和维持生态平衡，保护人体健康具有十分重要的意义。生物污染的监测方法与水体、土壤污染的监测方法大同小异，本章重点介绍有差异的内容。

## 第一节 污染物在生物体内的分布

污染物质可通过不同的途径进入生物体内，并在体内进行传输、积累和转化，它们在各部位的分布是不均匀的。掌握这些情况，对正确采集样品，选择适宜的监测方法和获得可靠的结果是十分重要的。

### 一、生物污染的途径

生物受污染的途径主要有表面附着、生物吸收和生物积累三种形式。

#### （一）表面附着

表面附着是指污染物附着在生物体表面的现象。例如，施用农药或大气中的粉尘降落时，部分农药或粉尘以物理的方式粘附在植物表面上，其附着量与作物的表面积大小、表面性质及污染物的性质、状态有关。表面积大、表面粗糙、有绒毛的作物附着量比表面积小、表面光滑的作物大；作物对粘度大的污染物、乳剂比对粘度小的污染物、粉剂附着量大。

附着在作物表面上的污染物，可因蒸发、风吹或随雨水流失而脱离作物表面。脂溶性或内吸传导性农药，可渗入作物表面的腊质层或组织内部，被吸收、输导分布到植株汁液中。这些农药在外界条件和体内酶的作用下逐渐降解、消失，但稳定性农药的这种分解、消失速度缓慢，直到作物收获时往往还有一定的残留量。试验结果表明，作物上残留农药量的减少通常与施药后的间隔时间呈指数函数关系。

#### （二）生物吸收

大气、水体和土壤中的污染物，可经生物体各器官的主动吸收和被动吸收进入生物体。

主动吸收即代谢吸收，是指细胞利用生物特有的代谢作用所产生的能量而进行的吸收作用。细胞利用这种吸收能把浓度差逆向的外界物质引入细胞内。如水生植物和水生动物将水体中的污染物质吸收，并成百倍、千倍甚至数万倍地浓缩，就是靠这种代谢吸收。

被动吸收即物理吸收，这是一种依靠外液与原生质的浓度差，通过溶质的扩散作用而实现的吸收过程，不需要供应能量。此时，溶质的分子或离子借分子扩散运动由浓度高的外液通过生物膜流向浓度低的原生质，直至浓度达到均一为止。

##### 1. 植物吸收

大气中的气体污染物或粉尘污染物，可以通过植物叶面的气孔吸收，经细胞间隙抵达导管，而后运转至其他部位。例如，气态氟化物，主要通过植物叶面上的气孔进入叶肉组织，首先溶解在细胞壁的水分中，一部分被叶肉细胞吸收，大部分则沿纤维管束组织运输，在叶尖和叶缘中积累，使叶尖和叶缘组织坏死。

植物通过根系从土壤或水体中吸收污染物，其吸收量与污染物的含量、土壤类型及作物品种等因素有关。污染物含量高，作物吸收的就多；作物在沙质土壤中的吸收率比在其他土质中的吸收率要高；作物对丙体六六六（林丹）的吸收率比其他农药高；块根类作物比茎叶类作物吸收率高；水生作物的吸收率比陆生作物高。

##### 2. 动物吸收

环境中的污染物质，可以通过呼吸道、消化道和皮肤吸收等途径进入动物肌体。

空气中的气态毒物或悬浮颗粒物质，经呼吸道进入人体。从鼻、咽、腔至肺泡整个呼吸道部分，由于结构不同，对污染物的吸收情况也不同，越入深部，面积越大，停留时间越长，吸入量越大。肺部具有丰富的毛细血管网，吸入毒物速度极快，仅次于静脉注射。毒物能否随空气进入肺泡，与其颗粒大小及水溶性有关。直径不超过  $3\mu\text{m}$  的颗粒物质能到达肺泡，而直径大于  $10\mu\text{m}$  的颗粒物质大部分被粘附在呼吸道、气管和支气管粘膜上。水溶性较大的污染物，如氯气、二氧化硫等，被上呼吸道粘膜所溶解而刺激上呼吸道，极少进入肺泡。水溶性较小的气态物质，如二氧化氮等，则绝大部分能到达肺泡。

水和土壤中的污染物质主要通过饮用水和食物摄入，经消化道被吸收。由呼吸道吸入并沉积在呼吸道表面上的有害物质，也可以咽到消化道，再被吸收进入肌体。整个呼吸道都有吸收作用，但以小肠较为重要。

皮肤是保护肌体的有效屏障，但具有脂溶性的物质，如四乙基铅、有机汞化合物、有机锡化合物等，可以通过皮肤吸收后进入动物肌体。

## 二、污染物在生物体内的分布和蓄积

污染物质通过各种途径进入生物体后，传输分布到肌体的不同部位，并在体内进行蓄积。

### (一) 污染物在植物体内的分布

污染物被植物吸收后，在植物体内各部位的分布规律与吸收污染物的途径、作物品种、污染物的性质等因素有关。

从土壤和水体中吸收污染物的植物，一般分布规律和残留含量的顺序是：根 > 茎 > 叶 > 穗 > 壳 > 种子。表 6-1 列出某研究单位应用放射性同位素  $^{115}\text{Cd}$  对水稻进行试验结果。由表可见，若将整个植株分为地上和根系两大部分，则根系部分的含镉量占整个植株含镉量的 84.8%，而地上部分(包括茎、叶、穗、米)含镉量的总和只占 15.2%。表 6-2 列出某农业大学应用放射性  $^{14}\text{C}$  标记的六六六对水稻进行试验，测得的各部位农药残留量，反映了同样的分布规律，并且在抽穗后施药，稻壳中的残留量明显增加，这主要是由于施药时稻壳直接受到六六六污染。

表 6-1 成熟期水稻各部位中的含镉量

植株部位		放射性计数 (脉冲/min · 1g 干样)	含 镉 量		
			( $\mu\text{g}/1\text{g}$ 干样)	(%)	%
地上部分	叶、叶鞘	148	0.67	3.5	15.2
	茎 杆	375	1.70	9.0	
	穗 轴	44	0.20	1.1	
	穗 壳	37	0.16	0.8	
	糙 米	35	0.15	0.8	
根系部分		3540	16.12	84.8	84.8

表 6-2 水稻各部位  $^{14}\text{C}$ -六六六残留量及残留比

施药时期	<sup>14</sup> C-六六六残留量(ppm)					<sup>14</sup> C-六六六残留比		
	稻草	稻壳	糙米	白米	米糠	稻草/稻壳	稻壳/糙米	米糠/白米
孕穗期	2.4	0.40	0.12	0.071	0.66	6.0	3.3	9.3
抽穗期	2.6	0.81	0.17	0.083	0.91	3.2	4.7	10.9
孕、抽穗期施二次	3.8	1.35	0.25	0.123	1.44	2.8	5.4	11.6

试验表明，作物的种类不同，对污染物质的吸收残留量分布也有不符合上述规律的。例如，在被镉污染的土壤上种植的萝卜和胡萝卜，其块根部分的含镉量低于顶叶部分。

残留分布情况也与污染物质的性质有关。表 6-3 列举不同农药在水果中残留量分布试验结果。可见，渗透性小的 P, P'-DDT、敌菌丹、狄氏剂等，95%以上残留在果皮部分，向果肉内渗透量很少。而西维因、倍硫磷向果肉内的渗透量分别达 78%和 30%。

表 6-3 水果中残留农药的分布

农药	果实	残留量(%)	
		果皮	果肉
P, P'-DDT	苹果	97	3
西维因	苹果	22	78
敌菌丹	苹果	97	3
倍硫磷	桃子	70	30
异狄氏剂	柿子	96	4
杀螟松	葡萄	98	2
乐果	桔子	85	15

表 6-4 氟污染区蔬菜不同部位的含氟量(ppm)

品种	叶片	根	茎	果实
番茄	149	32.0	19.5	2.5
茄子	107	31.0	9.0	3.8
黄瓜	110	50.0	33.0	3.6
菜豆	164	18.7	7.3	17.0
菠菜	57.0	3.8	-	-
青萝卜	34.0	2.4	-	-
胡萝卜	63.0	2.4	-	-

植物从大气中吸收污染物后，在植物体内的残留量常以叶部分布最多。表 6-4 列出使用放射性 <sup>18</sup>F 对蔬菜进行试验的结果。

## (二) 污染物在动物体内的分布

动物吸收污染物质后，主要通过血液和淋巴系统传输到全身各组织发生危害。按照污染物性质和进入动物组织的类型不同，大体有以下五种分布规

律：

(1) 能溶解于体液的物质，如钠、钾、锂、氟、氯、溴等离子，在体内分布比较均匀。

(2) 镧、铈、钍等三价和四价阳离子，水解后生成胶体，主要蓄积于肝或其他网状内皮系统。

(3) 与骨骼亲和性较强的物质，如铅、钙、钡、锶、镭、铍等二价阳离子在骨骼中含量较高。

(4) 对某一种器官具有特殊亲和性的物质，则在该种器官中蓄积较多。如碘对甲状腺，汞、铀对肾脏有特殊亲和性。

(5) 脂溶性物质，如有机氯化物（六六六、 DDT 等），易蓄积于动物体内的脂肪中。

上述五种分布类型之间彼此交叉，比较复杂。往往一种污染物对某一种器官有特殊亲和作用，但同时也分布于其他器官。例如，铅离子除分布在骨骼中外，也分布于肝、肾中；砷除分布于肾、肝、骨骼中外，也分布于皮肤、毛发、指甲中。同一种元素，由于价态和存在形态不同，在体内蓄积的部位也有差异。水溶性汞离子很少进入脑组织，但烷基汞不易分解，呈脂溶性，可通过脑屏障进入脑组织。表 6-5 列举一些金属与类金属在动物及人体内的主要分布部位。

表 6-5 一些金属、类金属在动物及人体内的主要分布部位

元 素	主要分布部位	元 素	主要分布部位
镉	肾、肝、主动脉	铬	肝、肺、皮肤
铅	骨、主动脉、肝、肾、头发	钴	肝、肾
汞	肾、脂肪、毛发	锌	肌肉、肝、肾
铍、钡	骨、肺	锡	心、肠、肺
铈	骨、肝、毛发	铝、钛	肺
砷	肝、脾、肾、头发	钒	体脂
铜	肝、骨、肌肉	铯	随钾分布
钼	肝	铷	肌肉、肝

试验结果说明，有机氯农药如 DDT、六六六，在禽畜体内的分布均以脂肪组织中含量最高；鸡蛋中积累的六六六、蛋黄中的含量远比蛋白中高。表 6-6 为某研究单位对同一猪体内各器官中脂肪及农药含量测定结果，数据表明影响各器官对六六六、DDT 富集能力的主导因素是各器官中脂肪含量的高低。

表 6-6 猪体内各器官中脂肪及农药的含量

器官或组织	脂肪含量 (%)	六六六 (ppm)	DDT (ppm)	器官或组织	脂肪含量 (%)	六六六 (ppm)	DDT (ppm)
板油	94.0	5.740	6.020	肝	3.4	0.108	0.244
肥膘	91.8	6.643	7.490	肌肉	3.3	0.186	0.113
舌头	7.5	0.550	0.430	肾	2.5	0.059	0.031
皮	4.9	0.268	0.279	心	2.3	0.023	0.034
心(混合)	4.0	0.116	0.159	肠	2.0	0.037	0.032
胃	3.8	0.123	0.120				

### 三、污染物在动物体内的转化与排泄

有机污染物质进入动物体后，除很少一部分水溶性强、分子量小的毒物可以原形排出外，绝大部分都要经过某种酶的代谢（或转化），从而改变其毒性，增强其水溶性而易于排泄。肝脏、肾脏、胃、肠等器官对各种毒物都有生物转化功能，其中以肝脏最为重要。对污染物的代谢过程可分为两步：第二步进行氧化、还原和水解。这一代谢过程主要与混合功能氧化酶系有关，它具有对多种外源性物质（包括化学致癌物质、药物、杀虫剂等）和内源物质（激素、脂肪酸等）的催化作用，使这些物质羟基化、去甲基化、脱氨基化、氧化等；第二步发生结合反应，一般通过一步或两步反应，就可能使原属活性物质转化为惰性物质或解除其毒性，但也有转化为比原物质活性更强而增加其毒性的情况。例如，1605（农药）在体内被氧化成 1600，其毒性增大。

无机污染物质，包括金属和非金属污染物，进入动物体后，一部分参加生化代谢过程，转化为化学形态和结构不同的化合物，如金属的甲基化和脱甲基化反应，发生络合反应等；也有一部分直接蓄积于细胞各部分。

各种污染物质经转化后，有的将排出体外。其排泄途径主要通过肾脏、消化道和呼吸道，也有少量随汗液、乳汁、唾液等分泌液排出，还有的在皮肤的新陈代谢过程中到达毛发而离开肌体。有毒物质在排泄过程中，可在排出的器官造成继发性损害，成为中毒表现的一部分。



## 第二节 生物样品的采集和制备

进行生物污染监测和对其他环境样品监测大同小异，首先也要根据监测目的和监测对象的特点，在调查研究的基础上，制订监测方案，确定布点和采样方法、采样时间和频率，采集具有代表性的样品，选择适宜的样品制备、处理和分析测定方法。生物样品种类繁多，下面介绍动、植物样品的采集和制备方法。

### 一、植物样品的采集和制备

#### (一) 植物样品的采集

##### 1. 样品的代表性、典型性和适时性

采集的植物样品要具有代表性、典型性和适时性。

代表性系指采集代表一定范围污染情况的植株为样品。这就要求对污染源的分佈、污染类型、植物的特征、地形地貌、灌溉出入口等因素进行综合考虑，选择合适的地段作为采样区，再在采样区内划分若干小区，采用适宜的方法布点，确定代表性的植株。不要采集田埂、地边及距田埂地边 2 米以内的植株。

典型性系指所采集的植株部位要能充分反映通过监测所要了解的情况。根据要求分别采集植株的不同部位，如根、茎、叶、果实，不能将各部位样品随意混合。

适时性系指在植物不同生长发育阶段，施药、施肥前后，适时采样监测，以掌握不同时期的污染状况和对植物生长的影响。

##### 2. 布点方法

在划分好的采样小区内，常采用梅花形布点法或交叉间隔布点法确定代表性的植株，见图 6 - 1 (⊗为采样点)。

##### 3. 采样方法

采集样品的工具有小铲、枝剪、剪刀、布袋或聚乙烯袋、标签、细绳、登记表(见表 6 - 7)、记录簿等。

在每个采样小区内的采样点上，采集 5—10 处的植株混合组成一个代表样品。根据要求，按照植株的根、茎、叶、果、种子等不同部位分别采集，或整株采集后带回实验室再按部位分开处理。

应根据分析项目数量、样品制备处理要求，重复测定次数等需要，采集足够数量的样品。一般样品经制备后，至少有 20—50g 干重样品。新鲜样品可按含 80—90% 的水分计算所需样品量。

表 6 - 7 植物样品采集登记表

采样日期	样品编号	样品名称	采样地点	采样部位	土壤类别	物候期	污灌情况			分析项目	分析部位	采样人
							次数	成分	浓度			

若采集根系部位样品，应尽量保持根部的完整。对一般旱作物，在抖掉

附在根上的泥土时，注意不要损失根毛；如采集水稻根系，在抖掉附着泥土后，应立即用清水洗净。根系样品带回实验后，及时用清水洗（不能浸泡），再用纱布拭干。如果采集果树样品，要注意树龄、株型、生长势、载果数量和果实着生的部位及方向。如要进行新鲜样品分析，则在采集后用清洁、潮湿的纱布包住或装入塑料袋，以免水分蒸发而萎缩。对水生植物，如浮萍、藻类等，应采集全株。从污染严重的河、塘中捞取的样品，需用清水洗净，挑去其他水草、小螺等杂物。

采好的样品装入布袋或聚乙烯塑料袋，贴好标签，注明编号、采样地点、植物种类、分析项目，并填写采样登记表。

样品带回实验室后，如测定新鲜样品，应立即处理和分析。当天不能分析完的样品，暂时放于冰箱中保存，其保存时间的长短，视污染物的性质及在生物体内的转化特点和分析测定要求而定。如果测定干样品，则将鲜样放在干燥通风处晾干或于鼓风干燥箱中烘干。

## （二）植物样品的制备

从现场带回来的植物样品称为原始样品。要根据分析项目的要求，按植物特性用不同方法进行选取。例如，果实、块根、块茎、瓜类样品，洗净后切成四块或八块，据需要量各取每块的 1/8 或 1/16 混合成平均样。粮食、种子等经充分混匀后，平摊于清洁的玻璃板或木板上，用多点取样或四分法多次选取，得到缩分后的平均样。最后，对各个平均样品加工处理，制成分析样品。

### 1. 鲜样的制备

测定植物内容易挥发、转化或降解的污染物质，如酚、氰、亚硝酸盐等；测定营养成分如维生素、氨基酸、糖、植物碱等，以及多汁的瓜、果、蔬菜样品，应使用新鲜样品。鲜样的制备方法如下：

（1）将样品用清水、去离子水洗净，晾干或拭干。

（2）将晾干的鲜样切碎、混匀，称取 100g 于电动高速组织捣碎机的捣碎杯中，加适量蒸馏水或去离子水，开动捣碎机捣碎 1—2min，制成匀浆。对含水量大的样品，如熟透的西红柿等，捣碎时可以不加水；对含水量少的样品，可以多加水。

（3）对于含纤维多或较硬的样品，如禾木科植物的根、茎杆、叶子等，可用不锈钢刀或剪刀切（剪）成小片或小块，混匀后在研钵中加石英砂研磨。

### 2. 干样的制备

分析植物中稳定的污染物，如某些金属元素和非金属元素、有机农药等，一般用风干样品，这种样品的制备方法如下：

（1）将洗净的植物鲜样尽快放在干燥通风处风干（茎杆样品可以劈开）。如果遇到阴雨天或潮湿气候，可放在 40—60℃ 鼓风干燥箱中烘干，以免发霉腐烂，并减少化学和生物变化。

（2）将风干或烘干的样品去除灰尘、杂物、用剪刀剪碎（或先剪碎再烘干），再用磨碎机磨碎。谷类作物的种子样品如稻谷等，应先脱壳再粉碎。

（3）将粉碎好的样品过筛。一般要求通过 1mm 筛孔即可，有的分析项目要求通过 0.25mm 的筛孔。制备好的样品贮存于磨口玻璃广口瓶或聚乙烯广口瓶中备用。

（4）对于测定某些金属含量的样品，应注意避免受金属器械和筛子等污染。因此，最好用玛瑙研钵磨碎，尼龙筛过筛，聚乙烯瓶保存。

### （三）分析结果的表示

植物样品中污染物质的分析结果常以干重为基础表示（mg/kg·干重），以便比较各样品某一成分含量的高低。因此，还需要测定样品的含水量，对分析结果进行换算。含水量常用重量法测定，即称取一定量新鲜样品或风干样品，于 100—105℃ 烘干至恒重，由其失重计算含水量。对含水量高的蔬菜、水果等，以鲜重表示计算结果为好。

### 二、动物样品的采集和制备

动物的尿液、血液、唾液、胃液、乳液、粪便、毛发、指甲、骨骼和脏器等均可作为检验环境污染物的样品。

#### （一）尿液

绝大多数毒物及其代谢产物主要由肾脏经膀胱、尿道随尿液排出。尿液收集方便，因此，尿检在医学临床检验中应用较广泛。尿液中的排泄物一般早晨浓度较高，可一次收集，也可以收集 8h 或 24h 的尿样，测定结果为收集时间内尿液中污染物的平均含量。采集尿液的器具要先用稀硝酸浸泡洗净，再依次用自来水、蒸馏水清洗，烘干备用。

#### （二）血液

检验血液中的金属毒物及非金属毒物，如微量铅、汞、氟化物、酚等，对判断动物受危害情况具有重要意义。一般用注射器抽取 10mL 血样于洗净的玻璃试管中，盖好、冷藏备用。有时需加入抗凝剂，如二溴酸盐等。

#### （三）毛发和指甲

蓄积在毛发和指甲中的污染物质残留时间较长，即使已脱离与污染物接触或停止摄入污染食物，血液和尿液中污染物含量已下降，而在毛发和指甲中仍容易检出。头发中的汞、砷等含量较高，样品容易采集和保存，故在医学和环境分析中应用较广泛。人发样品一般采集 2—5g，男性采集枕部发，女性原则上采集短发。采样后，用中性洗涤剂洗涤，去离子水冲洗，最后用乙醚或丙酮洗净，室温下充分晾干后保存备用。

#### （四）组织和脏器

采用动物的组织和脏器作为检验样品，对调查研究环境污染物在肌体内的分布、蓄积、毒性和环境毒理学等方面的研究都有一定的意义。但是，组织和脏器的部位复杂，且柔软、易破裂混合，因此取样操作要细心。

以肝为检验样品时，应剥取被膜，取右叶的前上方表面下几公分纤维组织丰富的部位作样品。检验肾时，剥去被膜，分别取皮质和髓质部分作样品，避免在皮质与髓质结合处采样。其他如心、肺、等部位组织，根据需要，都可作为检验样品。

检验较大的个体动物受污染情况时，可在躯干的各部位切取肌肉片制成混合样。

采集组织和脏器样品后，应放在组织捣碎机中捣碎、混匀，制成浆状鲜样备用。

#### （五）水产食品

水产品如鱼、虾、贝类等是人们常吃的食物，也是水污染物进入人体的途径之一。

样品从监测区域内水产品产地或最初集中地采集。一般采集产量高、分布范围广的水产品，所采品种尽可能齐全，以较客观地反映水产食品的被污染水平。

从对人体的直接影响考虑，一般只取水产品的可食部分进行检测。对于鱼类，先按种类和大小分类，取其代表性的尾数（如大鱼 3—5 条，小鱼 10—30 条），洗净后沥去水分，去除鱼鳞、鳍、内脏、皮、骨等，分别取每条鱼的厚肉制成混合样，切碎、混匀，或用组织捣碎机捣碎成糊状，立即分析或贮存于样品瓶中，置于冰箱内备用。对于虾类，将原样品用水洗净，剥去虾头，甲壳、肠腺，分别取虾肉捣碎制成混合样；对于毛虾，先检出原样中的杂草、砂石、小鱼等异物，晾至表面水分刚尽，取整虾捣碎制成混合样。贝类或甲壳类，先用水冲洗去除泥沙，沥干，再剥去外壳，取可食部分制成混合样，并捣碎、混匀，制成浆状鲜样备用。对于海藻类如海带，选取数条洗净，沿中央筋剪开，各取其半，剪碎混匀制成混合样，按四分法缩分至 100—200g 备用。

### 第三节 生物样品的预处理

由于生物样品中含有大量有机物（母质），且所含有害物质一般都在痕量和超痕量级范围，因此测定前必须对样品进行分解，对欲测组分进行富集和分离，或对干扰组分进行掩蔽等。这些工作属于预处理。

#### 一、消解和灰化

测定生物样品中的微量金属和非金属元素时，通常都要将其大量有机物基体分解，使欲测组分转变成简单的无机化合物或单质（如汞），然后进行测定。分解有机物的方法有湿法消解和干法灰化。这两种方法的基本内容在第二章已介绍，此处仅结合生物样品的分解略述之。

##### （一）湿法消解

湿法消解生物样品常用的消解试剂体系有：硝酸-高氯酸、硝酸-硫酸、硫酸-过氧化氢、硫酸-高锰酸钾、硝酸-硫酸-五氧化二钒等。

对于含大量有机物的生物样品，特别是脂肪和纤维素含量高的样品，如肉、脂肪、面粉、稻米、秸秆等，加热消解时易产生大量泡沫，容易造成被测组分的损失。若先加硝酸，在常温下放置 24h 后再消解，可大大减少泡沫的产生。在某些情况下，可以加入防起泡剂（见表 6-8）。

表 6-8 蒸发及湿法消解样品用的防起泡剂

样品种类	处理方法	防起泡剂
尿	蒸发	正丁醇、硅油
生物样品	硝酸-硫酸分解	辛醇
生物样品	硫酸-过氧化氢分解	月桂酸
生物体液	盐酸-高锰酸钾分解	硅油
血	凯氏法分解后加碱蒸馏	胆甾醇
肉	凯氏法分解后加碱蒸馏	矿物油

采用硝酸-硫酸消解法，能分解各种有机物，但对吡啶及其衍生物（如烟碱）、毒杀芬等分解不完全。样品中的卤素在消解过程中可完全损失，汞、砷、硒等有一定程度的损失。

硝酸-高氯酸消解生物样品是破坏有机物比较有效的方法，但要严格按照操作程序，防止发生爆炸。

硝酸-过氧化氢消解法应用也比较普遍，有人用该方法消解生物样品测定氮、磷、钾、硼、砷、氟等元素。

高锰酸钾是一种强氧化剂，在中性、碱性和酸性条件下都可以分解有机物。测定生物样品中汞时，用 1:1 硫酸和硝酸混合液加高锰酸钾，于 60℃ 保温分解鱼、肉样品；用 5% 高锰酸钾的硝酸溶液于 85℃ 回流消解食品和尿液；用硫酸加过量高锰酸钾分解尿样等，都可获得满意的效果。

测定动物组织、饲料中的汞，使用加五氧化二钒的硝酸和硫酸混合液催化氧化，温度可达 190℃，能破坏甲基汞，使汞全部转化为无机汞。

生物样品中氮的测定，沿用凯氏消解法，即在样品中加浓硫酸消解，使有机氮转化为铵盐。为提高消解温度，加速消解过程，可在消解液中加入硫酸铜、硒粉或硫酸汞等催化剂。加硫酸钾对提高消解温度也可起到较好的效果。以—NH<sub>2</sub>及=NH 形态存在的有机氮化合物，用硫酸、硝酸加催化剂消解的

效果是好的，但杂环、N—N 键及硝态氮和亚硝态氮不能定量转化为铵盐，可加入还原剂如葡萄糖、苯甲酸、水杨酸、硫代硫酸钠等，使消解过程中发生一系列复杂氧化还原反应，则能将硝态氮还原为氨。

用过硫酸盐（强氧化剂）和银盐（催化剂）分解尿液等样品中的有机物可获得较好的效果。

近年来，应用增压溶样法分解有机物样品和难分解的无机物样品有所发展。该方法将生物样品放入外包不锈钢壳的聚四氟乙烯坩埚内，加入混合酸或氢氟酸，在 140—160℃ 保温 2—6h，即可将有机物分解，获得清亮的样品溶液。随着聚四氟乙烯加工技术的提高，外面不用钢壳保护，已开始推广应用。

## （二）灰化法

灰化法分解生物样品不使用或少使用化学试剂，并可处理较大称量的样品，故有利于提高测定微量元素的准确度。但是，因为灰化温度一般为 450—550℃，不宜处理测定易挥发组分的样品。此外，灰化所用时间也较长。

根据样品种类和待测组分的性质不同，选用不同材料的坩埚和灰化温度。常用的有石英、铂、银、镍、铁、瓷、聚四氟乙烯等材质的坩埚。部分生物和食品样品的灰化温度列于表 6-9。

表 6-9 部分生物和食品样品的灰化温度

样 品	重量(g)	灰化温度( )	样 品	重量(g)	灰化温度( )
谷 物	—	600	蜂 蜜	5—10	600
面粉及制品	3—5	550	核 桃	5—10	525
淀 粉	—	800	牛 奶	5	500
水果汁	25	525	干 酪	1	550
茶 叶	5—10	525	骨 胶	5	525
可可制品	2—5	600	肉	3—7	550

通常灰化生物样品不加其他试剂，但为促进分解，抑制某些元素挥发损失，常加适量辅助灰化剂，如加入硝酸和硝酸盐，可加速样品的氧化，疏松灰分，利于空气流通；加入硫酸和硫酸盐，可减少氯化物的挥发损失；加入碱金属或碱土金属的氧化物、氢氧化物或碳酸盐、醋酸盐，可防止氟、氯、砷等的挥发损失；加入镁盐，可防止某些待测组分和坩埚材料发生化学反应，抑制磷酸盐形成玻璃状熔融物包裹未灰化的样品颗粒等。但是，用碳酸盐作辅助灰化剂时，会造成汞和铊的全部损失，硒、砷和碘有相当程度的损失，氟化物、氯化物、溴化物有少量损失。表 6-10 列举出测定某些生物样品中氟，用干灰法分解样品加入的辅助灰化剂和控制条件。

表 6-10 干灰法处理测氟生物样品的辅助灰化剂

样 品	重量(g)	辅助灰化剂	条 件
蔬菜、块茎、面粉	10—20	—	12h, 550, 镍坩锅
植 物	5—10	10mLNaOH 溶液 (670g/L)	2h, 550, 镍坩锅
植 物	1	5mLNa <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 溶液 (5%)	650—700, 镍坩锅
植 物	1	0.1gCa(OH) <sub>2</sub> +0.2gNH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub>	2h, 600
植 物	5—25	用 5% 醋酸镁溶液润湿	约 500
植 物	5—10	加 Ca(OH) <sub>2</sub> 溶液使呈碱性	1h, 450—500, 镍坩锅
鱼、蛋白质	0.5—1	20mLCa(OH) <sub>2</sub> 悬浮液(1mol/L)	16h, 550, 铂坩锅
食 物	150	1.5gMgO	570, 镍坩锅

样品灰化完全后，经稀硝酸或盐酸溶解供分析测定。如酸溶液不能将其完全溶解时，则需要将残渣加稀盐酸煮沸，过滤，然后再将残渣用碱融法灰化。也可以将残渣用氢氟酸处理，蒸干后用稀酸溶解供测定。

随着低温灰化技术的发展，使测定生物样品中易挥发元素，如砷、汞、硒、氟等取得很好的效果。高频电场激发氧灰化技术是用高频电场激发氧气产生激发态氧原子处理样品，一般在 150 以下就可使样品完全灰化，其装置见图 6-2。氧瓶燃烧法也是一种简易低温灰化方法（见图 6-3）。该方法将样品包在无灰滤纸中，滤纸包钩挂在绕结于磨口瓶塞的铂丝上，瓶内放入适当吸收液（如测氟用 0.1mol/LNaOH 溶液；测汞用硫酸-高锰酸钾溶液等），并预先充入氧气。将滤纸点燃后，迅速插入瓶内，盖严瓶塞，使样品燃烧灰化。待燃烧尽，摇动瓶内溶液，使燃烧产物溶解于吸收液，吸收液供测定。

氧弹法可用于灰化测定汞、硫、砷、氟、硒、硼、氘和 <sup>14</sup>碳等组分的生物样品。将样品研成粉末并压成片，放入样品杯，装在有铂内衬的氧弹内（50—300mL，内有吸收液），旋紧盖，充入纯氧气，用电火花引发样品燃烧，燃烧产物被吸收液吸收后供测定。表 6-11 列举了部分生物样品灰化实例。

表 6-11 氧弹法灰化生物样品实例

样 品	重量(g)	待测元素	燃烧辅助剂	O <sub>2</sub> (atm)	吸收剂
胱氨酸	0.1—1	S	25mgNH <sub>4</sub> NO <sub>3</sub> +萘烷	30	10mLH <sub>2</sub> O
亚麻子油	2	P	—	30—40	30 - 40mLH <sub>2</sub> O
食物	0.5—1	As	—	20—30	—
植物	0.1—0.2	Se	—	30	10—15mLH <sub>2</sub> O
稻谷、油类	1	Hg	—	25	40mL1mol/LHNO <sub>3</sub>
食物	3—4	Pb	—	30	10mLH <sub>2</sub> O

## 二、提取和浓缩

测定生物样品中的农药、石油烃、酚等有机污染物时，需要用溶剂将欲测组分从样品中提取出来，提取效率的高低直接影响测定结果的准确度。如果存在杂质干扰和待测组分浓度低于分析方法的最低检测浓度问题，还要进行净化和浓缩。

随着近代分析技术的发展，对环境样品中的污染物已从单独分析发展到多种污染物连续分析。因此，在进行污染物的提取、净化和浓缩时，应考虑到多种污染物连续分析的需要。

### （一）提取方法

提取生物样品中有机污染物的方法应根据样品的特点，待测组分的性质、存在形态和数量，以及分析方法等因素选择。常用的提取方法有：振荡浸取法、组织捣碎提取法和脂肪提取器提取法。

#### 1. 振荡浸取法

蔬菜、水果、粮食等样品都可使用这种方法。将切碎的生物样品置于容器中，加入适当的溶剂，放在振荡器上振荡浸取一定时间，滤出溶剂后，用新溶剂洗涤样品滤残或再浸取一次，合并浸取液，供分析或进行分离、富集用。

#### 2. 组织捣碎提取

取定量切碎的生物样品，放入组织捣碎杯中，加入适当的提取剂，快速捣碎 3—5min，过滤，滤渣重复提取一次，合并滤液备用。该方法提取效果较好，应用较多，特别是从动植物组织中提取有机污染物质比较方便。

#### 3. 脂肪提取器提取

索格斯列特(Soxxhlet)式脂肪提取器，简称索氏提取器或脂肪提取器(见图 6-4)，常用于提取生物、土壤样品中的农药、石油类、苯并(a)芘等有机污染物质。其提取方法是：将制备好的生物样品放入滤纸筒中或用滤纸包紧，置于提取筒内；在蒸馏烧瓶中加入适当的溶剂，连接好回流装置，并在水浴上加热，则溶剂蒸气经侧管进入冷凝器，凝集的溶剂滴入提取筒，对样品进行浸泡提取。当提取筒内溶剂液面超过虹吸管的顶部时，就自动流回蒸馏瓶内，如此重复进行。因为样品总是与纯溶剂接触，所以提取效率高，且溶剂用量小，提取液中被提取物的浓度大，有利于下一步分析测定。但该方法费时，常用作研究其他提取方法的对照比较方法。

#### 4. 直接球磨提取法

该方法用己烷作提取剂，直接将样品在球磨机中粉碎和提取，可用于提取小麦、大麦、燕麦等粮食中的有机氯及有机磷农药。由于不用极性溶剂提取，可以避免以后费时的洗涤和液-液萃取操作，是一种快速提取方法。提取用的仪器是一个 50mL 的不锈钢管，钢管内放两个小钢球，放入 1—5g 样品，加 2—8g 无水硫酸钠，20mL 己烷，将钢管盖紧，放在 350r/min 的摇转机上，粉碎提取 30min 即可，回收率和重现性都比较好。

选择提取剂应考虑样品中欲测有机污染物的性质和存在形式，因为生物样品中有机污染物一般含量都很低，故要求用高纯度的溶剂。例如，测定农药残留量，一般要求所用溶剂中杂质含量在 10g 以下。普通溶剂应进行纯化处理。

此外，提取剂还应根据“相似相溶”原理选择。如对于极性小的有机氯农药、多氯联苯等，用极性小的己烷、石油醚等提取；而对于极性较强的有机磷农药和强极性的含氧除草剂等，原则上要选用强极性溶剂提取，如二氯甲烷、三氯甲烷、丙酮等。

一般认为提取剂的沸点在 45—80 之间为宜。沸点太低，容易挥发；沸点太高，不易浓缩富集，而且在浓缩时会易挥发或热稳定性差的污染物损



失。

其他，如溶剂的毒性、价格以及对检测器是否有干扰等也是应考虑的因素。

为提高提取效果，可选用单一溶剂，也可用混合溶剂。常用的提取剂有：正己烷、石油醚、乙腈、丙酮、苯、二氯甲烷、三氯甲烷、二甲基甲酰胺等。常用的混合溶剂体系有：正己烷(或石油醚)-丙酮、乙腈-水、正己烷(或石油醚)-乙醚、正己烷(或石油醚)-异丙醇、正己烷(或石油醚)-二氯甲烷、甲醇-三氯甲烷、正己烷(或石油醚)-乙腈、正己烷(或石油醚)-甲醇、三氯甲烷-乙酸乙酯等。

对于含多种复杂组分样品的系统分析，还可用多种溶剂分别进行多次提取。

## (二) 分离

用提取剂从生物样品中提取欲测组分的同时，不可避免地会将其他相关组分提取出来。例如，用石油醚等提取有机氯农药时，也将脂肪、蜡质、色素等一起提取出来。因此，在测定之前，还必须将上述杂质分离出去。常用的分离方法有：液-液萃取法、层析法、磺化法、低温冷冻法、吹蒸法、液上空间法等。

### 1. 液-液萃取法

液-液萃取法是依据有机物组分在不同溶剂中分配系数的差异来实现分离的(见第二章)。例如，农药与脂肪、蜡质、色素等一起被提取后，加入一种极性溶剂(如乙腈)振摇，由于农药的极性比脂肪、蜡质、色素要大一些，故可被乙腈萃取。经几次萃取，农药几乎完全可以与脂肪等杂质分离，达到净化的目的。农药残留量分析中的液-液萃取多属用极性溶剂从非极性溶剂中提取，为表示这种萃取方法的效果，引入了  $p$  值的概念。所谓  $p$  值是指在体积相等的两种互不相溶的溶剂中分配达平衡时某种农药存在于非极性溶剂中的份数。相应的该农药存在于极性溶剂中的份数用  $q$  值表示。显然， $p+q=1$ 。根据分配系数的概念，该情况下分配系数  $K$  可表示为如下形式：

$$K = \frac{p}{q}$$

若  $p$  值等于 0.70，表明等体积分配达到平衡时，有 70% 的农药存在于非极性溶剂中，其余 30% 存在于极性溶剂中。可见， $p$  值越小，存在于极性溶剂中的农药越多，越有利于用极性溶剂从非极性溶剂中萃取农药。表 6-12 列出几种常用农药在两种溶剂体系中的  $p$  值。用极性溶剂等体积多次萃取非极性溶剂中的农药，其萃取份数可用下式计算：

$$E_{\text{非}} = P^n$$

$$E_{\text{极}} = 1 - P^n$$

式中： $E_{\text{非}}$ ——非极性溶剂中农药的份数；

$E_{\text{极}}$ ——极性溶剂中农药的份数；

$n$ ——萃取次数。

如果用非极性溶剂多次等体积提取极性溶剂中的农药，其萃取份数计算式如下：

$$E_{\text{极}} = (1-p)^n$$

$$E_{\text{非}} = 1 - (1-p)^n$$

在实际工作中，有时用极性溶剂多次不等体积萃取非极性溶剂中的农药，此时按下式计算萃取率：

$$E_{\text{非}} = \left( \frac{ap}{ap - p + 1} \right)^n$$

式中：a—溶剂体积比值，即  $a = \frac{\text{非极性溶剂体积}}{\text{极性溶剂体积}}$ 。

## 2. 层析法

层析法分为柱层析法、薄层层析法、纸层析法等。其中，柱层析法在处理生物样品中用的较多。这种方法的原理是将生物样品的提取液通过装有吸附剂的层析柱，则提取物被吸附在吸附剂上，但由于不同物质与吸附剂之间的吸附力大小不同，当用适当的溶剂淋洗时，则按照一定的顺序被淋洗出来，吸附力小的组分先流出，吸附力大的组分后流出，使它们彼此得以分离。

吸附剂分为无机吸附剂和有机吸附剂。常用的无机吸附剂有硅酸镁、氧化铝、活性炭、硅藻土等；有机吸附剂有纤维素、高分子微球、网状树脂等。

用经活化的硅酸镁制备的层析柱是分离农药常用的净化柱。表 6-13 列出以乙醚-石油醚混合液为淋洗溶剂的硅酸镁层析柱分离各种农药的情况。说明淋洗液的极性依次增大，淋洗下来的农药极性也依次增大。

## 3. 磺化法和皂化法

磺化法是利用提取液中的脂肪、腊质等干扰物质能与浓硫酸发生磺化反应，生成极性很强的磺酸基化合物，随硫酸层分离，而达到与提取液中农药分离的目的。然后，经洗去残留的硫酸、脱

表 6-12 几种常用农药的 p 值(25.5 ± 0.5)

农 药	溶 剂 体 系	
	正己烷-乙醇	异辛烷-二甲基甲酰胺
r-六六六	0.12	0.052
地亚农	0.28	0.018
七氯	0.55	0.21
甲基对硫磷	0.022	0.012
马拉硫磷	0.042	0.015
艾氏剂	0.73	0.38
对硫磷	0.044	0.029
灭菌丹	0.066	0.015
狄氏剂	0.33	0.12
p, p -DDE	0.56	0.16
o, p -DDT	0.47	0.11
p, p -DDT	0.38	0.084
西维因	0.02	0.02
增效醚	0.20	0.11

表 6-13 硅酸镁-乙醚-石油醚层析体系分离农药

吸附剂	淋洗溶液	能分离出来的农药
	6%乙醚-石油醚	艾氏剂、六六六各种异构体、p, p'-DDT、o,p-DDT、p, p'-DDD、p, p'-DDE、七氯、多氯联苯等
硅酸镁	15%乙醚-石油醚	狄氏剂、异狄氏剂、地亚农、杀螟硫磷、对硫磷、苯硫磷等
	50%乙醚-石油醚	强碱农药，如马拉硫磷等

水，得到纯化的提取液。该方法常用于有机氯农药的净化，对于易被酸分解或与之起反应的有机磷、氨基甲酸酯类农药，则不适用。

皂化法是利用油脂等能与强碱发生皂化反应，生成脂肪酸盐而将其分离的方法。例如，用石油醚提取粮食中的石油烃，同时也将油脂提取出来，如在提取液中加入氢氧化钾-乙醇溶液，油脂与之反应生成脂肪酸钾盐进入水相，而石油烃仍留在石油醚中。

#### 4. 低温冷冻法

该方法基于不同物质在同一溶剂中的溶解度随温度不同而不同的原理进行彼此分离的。例如，将用丙酮提取生物样品中农药的提取液置于-70℃的冰-丙酮冷阱中，则由于脂肪和腊质的溶解度大大降低而沉淀析出，农药仍留在丙酮中。经过滤除去沉淀，获得经净化的提取液。这种方法的最大优点是有机化合物在净化过程中不发生变化，并且有良好的分离效果。

#### 5. 吹蒸法和液上空间法

吹蒸法又称气提法，即用气体将溶解在溶液中的挥发性物质分离出来，适用于一些易挥发农药和挥发油的分离。该方法的操作过程是用乙酸乙酯提取生物样品中的农药，取相当于2g样品的提取液1mL，分四次注入Storherr管，该管内填充玻璃棉、砂子等，一般加热到180—250℃，并以600mL/min流速吹入氮气。每次进样后吹3min，最后再用250μL乙酸乙酯吹洗一次。经这样处理后，提取液中的脂肪、腊质、色素等高沸点杂质仍留在Storherr管中，农药则被氮气流携带，经聚四氟乙烯冷螺旋管收集于玻璃管中，达到分离的目的。方法快速、简便，净化一个样品约需20min。

液上空间法是根据气液平衡分配的原理与气相色谱相结合，用于生物样品中挥发性组分的分离和测定技术。将样品提取液移入密闭容器中，稍提高容器的温度，经平衡一定时间后，抽取提取液上空的气体注入色谱仪分析。如果改用吹气和疏水性吸附剂富集，再经洗脱后进行色谱分析，则检测限还可降低，但必须选择合适的吸附剂、吸附和解吸条件及气提速度。

### (三) 浓缩

生物样品的提取液经过分离净化后，其中的污染物浓度往往仍达不到分析方法的要求，这就需要进行浓缩。常用的浓缩方法有：蒸馏或减压蒸馏法、K-D浓缩器浓缩法、蒸发法等。其中，K-D浓缩器法是浓缩有机污染物的常用方法。

K-D浓缩器是一种高效浓缩仪器。早期的仪器在常压下浓缩，近些年加上了毛细管，可进行减压浓缩，提高了浓缩速度。生物样品中的农药、苯并(a)芘等极毒、致癌性有机污染物含量都很低，其提取液经净化分离后，都可以用这种方法浓缩。为防止待测物损失或分解，加热K-D浓缩器的水浴温度一般控制在50℃以下，最高不超过80℃。特别要注意不能把提取液蒸干。

若需进一步浓缩，需用微温蒸发。如用改进后的微型 Snyder 柱再浓缩，可将提取液浓缩至 0.1—0.2mL。

## 第四节 污染物的测定方法

生物样品经过预处理后，即可进行污染物的测定。因为生物体中的污染物质含量一般在痕量或超痕量级，故需要用高灵敏度的分析仪器和分析方法。

### 一、常用的分析方法

#### (一) 光谱分析法

用于测定生物样品中污染物质的光谱分析法有可见-紫外分光光度法、红外分光光度法、荧光分光光度法、原子吸收分光光度法、发射光谱分析法、X射线荧光分析法等。这些方法中的大部分在前面有关章节中已作介绍，在此仅介绍在生物污染监测中的应用。

可见-紫外分光光度法已用于测定多种农药(如有机氯、有机磷和有机硫农药)，含汞、砷、铜和酚类杀虫剂，芳香烃、共轭双键等不饱和烃，以及某些重金属(如铬、镉、铅等)和非金属(如氟、氰等)化合物等。

红外分光光度法是鉴别有机污染物结构的有力工具，并可对其进行定量测定。

原子吸收分光光度法适用于镉、汞、铅、铜、锌、镍、铬等有害金属元素的定量测定，具有快速、灵敏的优点。

发射光谱法适用于对多种金属元素进行定性和定量分析，特别是等离子体发射光谱法(ICP-AES)，可对样品中多种微量元素进行同时分析测定。

X射线荧光光谱分析也是环境分析中近代分析技术之一，适用于生物样品中多元素的分析，特别是对硫、磷等轻元素很容易测定，而其他光谱法则比较困难。

#### (二) 色谱分析法

色谱分析法是对有机污染物进行分离检测的重要手段，包括薄层层析法、气相色谱法、高压液相色谱法等。

薄层层析法是应用层析板对有机污染物进行分离、显色和检测的简便方法，可对多种农药进行定性和半定量分析。如果与薄层扫描仪联用或洗脱后进一步分析，则可进行定量测定。

气相色谱法由于配有多种检测器，提高了选择性和灵敏度，广泛用于粮食等生物样品中烃类、酚类、苯和硝基苯、胺类、多氯联苯及有机氯、有机磷农药等有机污染物的测定。如果气相色谱仪中的填充柱换成分离能力更强的毛细管柱，就可以进行毛细管色谱分析。该方法特别适用于环境样品中多种有机污染物的测定，如食品、蔬菜中多种有机磷农药的测定。

高压液相色谱法是环境样品中复杂有机物分析不可缺少的手段，特别适用于分子量大于300、热稳定性差和离子型化合物的分析。应用于粮食、蔬菜等中的多环芳烃、酚类、异腈酸酯类和取代酯类、苯氧乙酸类等农药的测定可收到良好效果，具有灵敏度和分离效能高、选择性好等优点。

#### (三) 电化学分析法

示波极谱法、用极溶出伏安法等近代极谱技术可用于测定生物样品中的农药残留量和某些重金属元素。离子选择电极法可用于测定某些金属和非金属污染物。

#### (四) 放射分析法

放射分析法在环境污染研究和污染物分析中具有独特的作用。例如，欲

了解污染物在生物体内的代谢途径和降解过程，不能应用上述分析方法，只能用放射性同位素进行示踪模拟试验。用中子活化法测定含汞、锌、铜、砷、铅、溴等农药残留量及某些有害金属污染物，具有灵敏、特效、不破坏试样等优点。

#### （五）联合检测技术

目前应用较多的联用技术有气相色谱-质谱（GC-MS）、气相色谱-傅立叶变换红外光谱（GC-FTIR）、液相色谱-质谱（LC-MS）等。这种分析技术能将组分复杂的样品同时得到分离和鉴定，并可进行定量测定。其方法灵敏、快速、可靠，是对环境样品中有机污染物进行系统分析的理想手段。

### 二、测定实例

#### （一）粮食作物中几种有害金属及类金属元素测定

粮食作物中铜、锌、镉、铅、铬、汞、砷的测定方法列于表 6-14。

表 6-14 粮食中几种有害金属元素的测定方法

元素	预处理方法	分析方法	测定方法原理	仪器
铜	(1)HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>3</sub> 湿法消解	(1)原子吸收分 光光度法	试液中铜在空气-乙炔火焰或石墨炉 中原子化,用铜空心阴极灯于 324.75nm测吸光度,标准曲线法定量	原子吸收分 光光度计
	(2)490 干灰 化,残渣用 HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 处理	(2)阳极溶出伏 安法	试液中铜在镀汞膜固体电极上富集, 记录溶出曲线,以峰高定量	笔录式极谱 仪或示波极 谱仪
	(3)同(2)	(3)双乙醛草酰 二脲分光光度法	Cu <sup>2+</sup> 与双乙醛草酰二脲生成紫色络合 物,于540nm测吸光度,标准曲线法 定量	分光光度计
锌	(1)HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 湿法消解	(1)原子吸收分 光光度法	试液中锌在空气-乙炔火焰或石墨炉 中原子化,用锌空心阴极灯于 213.86nm测吸光度,标准曲线法定量	原子吸收分 光 光度计
	(2)490 干灰 化,残渣用 HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 处理	(2)阳极溶出伏 安法	与铜相同	与铜相同
	(3)同(2)	(3)双硫脲分光 光度法	在pH4.0-5.5介质中,Zn <sup>2+</sup> 与双硫 脲生成红色络合物,用CCl <sub>4</sub> 萃取,测 吸光度(535nm),标准曲线法定量	分光光度计
镉	(1)HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 湿法消解	(1)原子吸收分 光光度法	试液中Cd <sup>2+</sup> 在pH4.2-4.5与APDC 生成络合物,用MIBK萃取,在空气- 乙炔火焰或石墨炉中原子化,用镉空 心阴极灯于228.80nm测吸光度	原子吸收分 光光度计
	(2)490 干灰 化,残渣用 HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 处理	(2)阳极溶出伏 安法	与铜相同	与铜相同
	(3)同(2)	(3)双硫脲分光 光度法	在碱性介质中,Cd <sup>2+</sup> 与双硫脲生成紫 红色络合物,用CCl <sub>4</sub> 或CHCl <sub>3</sub> 萃取, 于518nm测吸光度,标准曲线法定量	分光光度计
铅	(1)HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 湿法消解	(1)原子吸收分 光光度法	试液中Pb <sup>2+</sup> 用APDC-MIBK络合萃取, 火焰或石墨炉法原子化,铅空心阴极 灯于283.3nm测吸光度	原子吸收分 光光度计
	(2)490 干灰 化,残渣用 HNO <sub>3</sub> -HClO <sub>4</sub> 处理	(2)阳极溶出伏 安法	与铜相同	与铜相同
	(3)同(2)	(3)双硫脲分光 光度法	在pH8.6-9.2介质中,Pb <sup>2+</sup> 与双硫 脲生成红色络合物,用苯萃取,于 520nm测吸光度,标准曲线法定量	分光光度计
汞	HNO <sub>3</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - V <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 消解	冷原子吸收法	在1mol/LH <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 介质中,Hg <sup>2+</sup> 用SnCl <sub>2</sub> 还原为基态汞原子,以惰性载气将汞 蒸气带入吸收池,于253.7nm测吸光 度	冷原子吸收 测汞仪

## (二) 植物中氟化物的测定

测定植物中的氟化物可用氟试剂分光光度法或离子选择电极法（原理见第二章）。样品预处理方法有干灰法和浸提法。

干灰法用碳酸钠作为氟的固定剂，在 500—600℃ 灰化，残渣洗出后，加入浓  $H_2SO_4$ ，用水蒸气蒸馏法蒸馏（温度控制在  $137 \pm 2^\circ C$ ），收集馏出液，加入氟试剂显色，于 620nm 处测定吸光度，对照标准溶液定量。也可以用离子选择电极法测定。

浸提法是将制备好的样品用 0.05mol/L 硝酸浸取，再用 0.1mol/L 氢氧化钠溶液继续浸取，使样品中的氟转入浸取液中。以柠檬酸溶液作离子强度调节缓冲剂，用氟离子选择电极在 pH5—6 范围直接测定。这种方法不能测定难溶氟化物和有机氟化物。

## (三) 鱼组织中有有机汞和无机汞的测定

### 1. 巯基棉富集-冷原子吸收测定法

该方法可以分别测定样品中的有机汞和无机汞，其测定要点如下：

称取适量制备好的鱼组织样品，加 1mol/L 盐酸浸提出有机汞和无机汞化合物。将提取液的 pH 值调至 3，用巯基棉富集两种形态的汞，然后用 2mol/L 盐酸洗脱有机汞化合物，再用氯化钠饱和的 6mol/L 盐酸洗脱无机汞，分别收集并用冷原子吸收法测定。

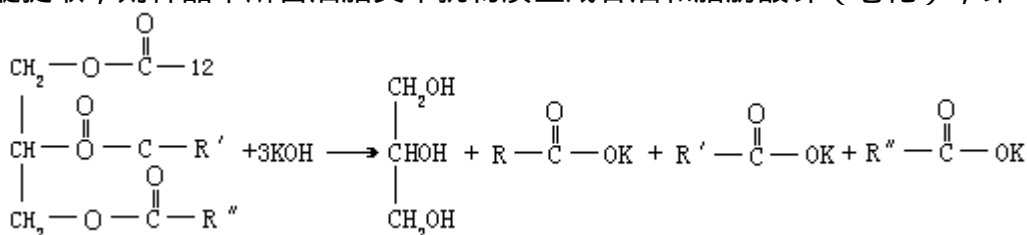
### 2. 气相色谱法测定甲基汞

鱼组织中的有机汞化合物和无机汞化合物用 1mol/L 盐酸提取后，用巯基棉富集和盐酸溶液洗脱，并用苯萃取，洗脱液中的甲基汞，用无水硫酸钠除去有机相中的残留水分，最后，用气相色谱法（ECD）测定甲基汞的含量。

## (四) 粮食中石油烃的测定

测定粮食中石油烃的方法有重量法、非色散红外线吸收-紫外分光光度法等。当其含量大于 100ppm 时，一般采用重量法，小于 100ppm 时用非色散红外线吸收-紫外分光光度法。非色散红外吸收-紫外分光光度法测定要点如下：

(1) 称取适量粮食样品，在索氏提取器中用氢氧化钾-乙醇皂化和石油醚提取，则样品中所含油脂类干扰物质生成甘油和脂肪酸钾（皂化），即



皂化产物易溶于水，进入水相，而石油烃不能被皂化，仍留在石油醚（有机相）中。

(2) 将石油醚提取液通过已用纯石油醚洗过的无水硫酸钠和活性氧化铝（吸附剂）分离柱，用适量石油醚洗脱吸附在分离柱上的烷烃和环烷烃，收集于烧杯中，经浓缩、烘干，备作红外吸收法测定。用适量苯-环己烷继续洗脱分离柱上的芳香烃，收集于烧杯中，经浓缩、烘干，备作紫外分光光度法测定。

(3) 将烷烃、环烷烃浓缩产物用四氯化碳溶解，在非色散红外线吸收分



析仪上以四氯化碳为参比液，测其对  $3.4\ \mu\text{m}$  特征光的吸收，对烷烃进行定量测定。用己烷溶解芳香烃浓缩产物，以己烷为参比液，在紫外分光光度计上于  $256\text{nm}$  处测其吸光度，对芳香烃进行定量测定。

#### (五) 有机氯农药的测定

测定生物样品中有机氯农药，一般经过提取、纯化、浓缩和测定四步。

提取，可用石油醚在索氏脂肪提取器中进行，也可以用振荡法浸取，此时样品中的农药、脂肪类等均提取到有机相中。纯化是用加浓硫酸的方法除去有机相中的脂肪类、有机磷农药及不饱和烃等干扰物质，因为这些杂质与浓硫酸的反应产物溶于水相。所得石油醚提取液经洗涤、无水亚硫酸钠脱水后，如果有机氯农药的浓度不能满足分析方法要求，还要进行浓缩，即蒸发有机溶剂。得到适于测定的试样后，用色谱法 (ECD) 测定，可测得有机氯农药各种异构体 (p,p'-DDE、o,p'-DDE、p,p'-DDD、o,p'-DDD、p,p'-DDT、o,p'-DDT) 的总含量。

#### (六) 作物中苯并 (a) 芘的测定

米、小麦、玉米等作物中苯并 (a) 芘通常采用荧光分光光度法测定。其测定要点是称取适量经制备的样品，放入脂肪提取器中，加入石油醚 (或正己烷) 与氢氧化钾-乙醇溶液进行皂化和提取，其中，油脂等杂质被皂化而进入水相，苯并 (a) 芘等非皂化物仍留在有机相中，用二甲基亚砜液相分配提取或用氧化铝填充柱层析纯化 (以纯苯洗脱)。将提取液或洗脱液移入 K-D 浓缩器中，加热浓缩至  $0.05\text{mL}$ ，点于乙酰化纸上进行层析分离，所得苯并 (a) 芘斑点用丙酮洗脱，于荧光分光光度计上在激发波长  $367\text{nm}$ ，荧光发射波长  $402$ 、 $405$ 、 $408\text{nm}$  处分别测定洗脱液的荧光强度，计算苯并 (a) 芘的相对荧光强度，对照标准苯并 (a) 芘样品的相对荧光强度计算出作物中苯并 (a) 芘的含量 (见第四章)。

### 复习题和习题

1. 生物是怎样被污染的？进行生物污染监测有何重要意义？
2. 简要说明污染物质进入动、植物体后，主要有哪些分布和蓄积规律？了解这些规律对监测工作有何重要意义？
3. 怎样采集植物样品和根据监测项目的特点进行制备？
4. 一般从动物的哪些部位采样？为什么从这些部位采样？
5. 欲分别测定生物样品中的无机污染物质和有机污染物质，各自选用哪些预处理方法 (概括方法要点)？
6. 用脂肪提取器提取生物样品中有机污染组分与其他提取方法相比，有何优、缺点？
7. 查 25 时西维因在异丙烷-二甲基甲酰胺中的  $p$  值，计算用等体积的二甲基甲酰胺萃取多少次可以达到 99.9% 的萃取率？
8. 怎样用原子吸收分光光度法测定粮食中的铅和镉？
9. 怎样用氟离子选择电极法测定植物样品中的总含氟量？
10. 怎样用气相色谱法测定生物样品中的有机氯农药？
11. 用非色散红外线吸收-紫外分光光度法测定粮食中石油烃的原理是什么？

## 第七章 噪声监测

在工业生产过程中，噪声污染和水污染、空气污染、固体废物污染等一样是当代主要的环境污染之一。但噪声与后者不同，它是物理污染（或称能量污染）。一般情况下它并不致命，且与声源同时产生同时消失，噪声源分布很广，较难集中处理。由于噪声渗透到人们生产和生活的各个领域，且能够直接感觉到它的干扰，不象物质污染那样只有产生后果才受到注意，所以噪声往往是受到抱怨和控告最多的环境污染。

## 第一节 声音和噪声

声音的本质是波动。受作用的空气发生振动，当振动频率在 20—20000Hz 时，作用于人的耳鼓膜而产生的感觉称为声音。声源可以是固体、也可以是流体（液体和气体）的振动。声音的传媒介质有空气、水和固体，它们分别称为空气声、水声和固体声等。噪声监测主要讨论空气声。

人类是生活在一个声音的环境中，通过声音进行交谈、表达思想感情以及开展各种活动。但有些声音也会给人类带来危害。例如，振耳欲聋的机器声，呼啸而过的飞机声等。这些为人们生活和工作所不需要的声音叫噪声，从物理现象判断，一切无规律的或随机的声信号叫噪声；噪声的判断还与人们的主观感觉和心理因素有关，即一切不希望存在的干扰声都叫噪声，例如，在某些时候，某些情绪条件下音乐也可能是噪声。

噪声干扰人们的睡眠和工作，强噪声会使人听力损失。这种损失是累积性的，在强噪声下工作一天，只要噪声不是过强（120 分贝以上），事后只产生暂时性的听力损失，经过休息可以恢复；但如果长期在强噪声下工作，每天虽可以恢复，经过一段时间后，就会产生永久性的听力损失，过强的噪声还能杀伤人体。

环境噪声的来源有四种：一是交通噪声，包括汽车、火车和飞机等所产生的噪声；二是工厂噪声，如鼓风机、汽轮机，织布机和冲床等所产生的噪声；三是建筑施工噪声，象打桩机、挖土机和混凝土搅拌机等发出的声音；四是社会生活噪声，例如，高音喇叭，收录机等发出的过强声音。

## 第二节 声音的物理特性和量度

### 一、声音的发生、频率、波长和声速

当物体在空气中振动，使周围空气发生疏、密交替变化并向外传递，且这种振动频率在 20—20000Hz 之间，人耳可以感觉，称为可听声，简称声音。频率低于 20Hz 的叫次声，高于 20000Hz 的叫超声，它们作用到人的听觉器官时不引起声音的感觉，所以不能听到。

声源在一秒钟内振动的次数叫频率，记作  $f$ 。单位为 Hz。

振动一次所经历的时间叫周期，记作  $T$ ，单位为 s。显然，频率和周期互为倒数，即  $T=1/f$ 。

沿声波传播方向，振动一个周期所传播的距离，或在波形上相位相同的相邻两点间的距离称作波长，记为  $\lambda$ ，单位为 m。

一秒时间内声波传播的距离叫声波速度，简称声速，记作  $c$ ，单位为 m/s。频率、波长和声速三者的关系是：

$$c = f \lambda$$

声速与传播声音的媒质和温度有关。在空气中，声速 ( $c$ ) 和温度 ( $t$ ) 的关系可简写为：

$$c=331.4+0.607t$$

常温下，声速约为 345m/s。

### 二、声功率、声强和声压

#### (一) 声功率 ( $W$ )

声功率是指单位时间内，声波通过垂直于传播方向某指定面积的声能量。在噪声监测中，声功率是指声源总声功率。单位为 W。

#### (二) 声强 ( $I$ )

声强是指单位时间内，声波通过垂直于声波传播方向单位面积的声能量。单位为  $W/m^2$ 。

#### (三) 声压 ( $P$ )

声压是由于声波的存在而引起的压力增值。声波是空气分子有指向、有节律的运动。声压单位为 Pa。声波在空气中传播时形成压缩和稀疏交替变化，所以压力增值是正负交替的。但通常讲的声压是取均方根值，叫有效声压，故实际上总是正值，对于球面波和平面波，声压与声强的关系是：

$$I = \frac{P^2}{\rho c}$$

式中： $\rho$ ——空气密度，如以标准大气压与 20℃ 时的空气密度和声速代入，得到  $\rho \cdot c=408$  国际单位值，也叫瑞利。称为空气对声波的特性阻抗。

### 三、分贝、声功率级、声强级和声压级

人们日常生活中遇到的声音，若以声压值表示，由于变化范围非常大，可以达六个数量级以上，同时由于人体听觉对声信号强弱刺激反应不是线性的，而是成对数比例关系。所以采用分贝来表达声学量值。

所谓分贝是指两个相同的物理量（例  $A_1$  和  $A_0$ ）之比取以 10 为底的对数并乘以 10（或 20）。

$$N = 10 \lg \frac{A_1}{A_0}$$

分贝符号为“dB”，它是无量纲的。在噪声测量中是很重要的参量。式中  $A_0$  是基准量（或参考量）， $A$  是被量度量。被量度量和基准量之比取对数，这对数值称为被量度量的“级”。亦即用对数标度时，所得到的是比值，它代表被量度量比基准量高出多少“级”。

#### (二) 声功率级

$$L_w = 10 \lg \frac{W}{W_0}$$

式中： $L_w$ ——声功率级（dB）；

$W$ ——声功率（W）；

$W_0$ ——基准声功率，为  $10^{-12}W$ 。

#### (三) 声强级

$$L_I = 10 \lg \frac{I}{I_0}$$

式中： $L_I$ ——声强级（dB）；

$I$ ——声强（W/m<sup>2</sup>）；

$I_0$ ——基准声强，为  $10^{-12}$ /m<sup>2</sup>。

#### (四) 声压级

$$L_p = 10 \lg \frac{P^2}{P_0^2} = 20 \lg \frac{P}{P_0}$$

式中： $L_p$ ——声压级（dB）；

$P$ ——声压（Pa）；

$P_0$ ——基准声压，为  $2 \times 10^{-5}$ Pa，该值是对 1000Hz 声音人耳刚能听到的最低声压。

### 四、噪声的叠加和相减

#### (一) 噪声的叠加

两个以上独立声源作用于某一点，产生噪声的叠加。

声能量是可以代数相加的，设两个声源的声功率分别为  $W_1$  和  $W_2$ ，那么总声功率  $W_{总} = W_1 + W_2$ 。而两个声源在某点的声强为  $I_1$  和  $I_2$  时，叠加后的总声强  $I_{总} = I_1 + I_2$ 。但声压不能直接相加。

由于

$$I_1 = \frac{P_1^2}{\rho c} \quad I_2 = \frac{P_2^2}{\rho c}$$

故

$$P_{总} = \sqrt{P_1^2 + P_2^2}$$

又

$$(P_1 / P_0)^2 = 10^{L_{P1}/10} \quad (P_2 / P_0)^2 = 10^{L_{P2}/10}$$

故总声压级：

$$\begin{aligned} L_p &= 10 \lg \frac{P_1^2 + P_2^2}{P_0^2} \\ &= 10 \lg (10^{L_{P1}/10} + 10^{L_{P2}/10}) \end{aligned}$$

如  $L_{P1} = L_{P2}$ ，即两个声源的声压级相等，则总声压级：

$$L_p = L_{P_1} + 10\lg 2$$

$$L_{P_1} + 3 \text{ (dB)}$$

也就是说，作用于某一点的两个声源声压级相等，其合成的总声压级比一个声源的声压级增加 3dB。当声压级不相等时，按上式计算较麻烦。可以利用图7 - 1查曲线值来计算。方法是：设 $L_{P_1} > L_{P_2}$ ，以  $L_{P_1} - L_{P_2}$  值按图查得  $L_p$ ，则总声压级 $L_{P_{\text{总}}} = L_{P_1} + L_p$ 。

[例]两声源作用于某一点的声压级分别为 $L_{P_1} = 96\text{dB}$ 、 $L_{P_2} = 93\text{dB}$ 。由于 $L_{P_1} - L_{P_2} = 3\text{dB}$ ，查曲线得  $L_p = 1.8\text{dB}$ ，因此 $L_{P_{\text{总}}} = 96 + 1.8 = 97.8\text{dB}$

由图可知，两个噪声相加，总声压级不会比其中任一个大 3 分贝以上；而两个声压级相差 10 分贝以上时，叠加增量可忽略不计。

掌握了两个声源的叠加，就可以推广到多声源的叠加，只需逐次两两叠加即可，而与叠加次序无关。

例如，有八个声源作用于一点，声压级分别为 70、75、82、90、93、95、100dB，它们合成的总声压级可以任意次序查图 7 - 1 的曲线两两叠加而得。任选两种叠加次序如下：

应该指出，根据波的叠加原理，若是两个相同频率的单频声源叠加，会产生干涉现象，即需考虑叠加点各自的相位，不过这种情况在环境噪声中几乎不会遇到。

## (二) 噪声的相减

噪声测量中经常碰到如何扣除背景噪声问题，这就是噪声相减的问题。通常是指噪声源的声级比背景噪声高，但由于后者的存在使测量读数增高，需要减去背景噪声。图 7 - 2 为背景噪声修正曲线，使用方法见下列。

[例]为测定某车间中一台机器的噪声大小，从声级计上测得声级为 104dB，当机器停止工作，测得背景噪声为 100dB，求该机器噪声的实际大小。

解：由题可知 104dB 是指机器噪声和背景噪声之和 ( $L_p$ )，而背景噪声是 100dB ( $L_{P_1}$ )。

$L_p - L_{P_1} = 4\text{dB}$ ，从图 7 - 2 中可查得相应之  $L_p = 2.2\text{dB}$ ，因此该机器的实际噪声声级 $L_{P_2}$ 为： $L_{P_2} = L_p - L_{P_1} = 101.8\text{dB}$ 。

### 第三节 噪声的物理量和主观听觉的关系

从噪声的定义可知：它包括客观的物理现象（声波）和主观感觉两个方面。但最后判别噪声的是人耳。所以确定噪声的物理量和主观听觉的关系十分重要。不过这种关系相当复杂，因为主观感觉牵涉到复杂的生理机构和心理因素。这类工作是用统计方法在实验基础上进行研究的。

#### 一、响度和响度级

##### 1. 响度 (N)

人的听觉与声音的频率有非常密切的关系，一般来说两个声压相等而频率不相同的纯音听起来是不一样的。响度是人耳判别声音由轻到响的强度等级概念，它不仅取决于声音的强度（如声压级），还与它的频率及波形有关。响度的单位叫“宋”，1宋的定义为声压级为40dB，频率为1000Hz，且来自听者正前方的平面波形的强度。如果另一个声音听起来比这个大n倍，即声音的响度为n宋。

##### 2. 响度级 ( $L_N$ )

响度级的概念也是建立在两个声音的主观比较上的。定义1000Hz纯音声压级的分贝值为响度级的数值，任何其他频率的声音，当调节1000Hz纯音的强度使之与这声音一样响时，则这1000Hz纯音的声压级分贝值就定为这一声音的响度级值。响度级的单位叫“方”。

利用与基准声音比较的方法，可以得到人耳听觉频率范围内一系列响度相等的声压级与频率的关系曲线，即等响曲线（见图7-3），该曲线为国际标准化组织所采用，所以又称ISO等响曲线。

图7-3中同一曲线上不同频率的声音，听起来感觉一样响，而声压级是不同的。从曲线形状可知，人耳对1000—4000Hz的声音最敏感。对低于或高于这一频率范围的声音，灵敏度随频率的降低或升高而下降。例如，一个声压级为80dB的20Hz纯音，它的响度级只有20方，因为它与20dB的1000Hz纯音位于同一条曲线上，同理，与它们一样响的1万赫纯音声压级为30分贝。

3. 响度与响度级的关系：根据大量实验得到，响度级每改变10方，响度加倍或减半。例如，响度级30方时响度为0.5宋；响度级40方时响度为1宋；响度级为50方时响度为2宋，以此类推。它们的关系可用下列数学式表示：

$$N = 2 \left( \frac{L_N - 40}{10} \right)$$

或 
$$L_N = 40 + 33 \lg N$$

响度级的合成不能直接相加，而响度可以相加。例如：两个不同频率而都具有60方的声音，合成后的响度级不是60+60=120（方），而是先将响度级换算成响度进行合成，然后再换算成响度级。本例中60方相当于响度4宋，所以两个声音响度合成为4+4=8（宋），而8宋按数学计算可知为70方，因此两个响度级为60方的声音合成后的总响度级为70方。

#### 二、计权声级

上面所讨论的是指纯音（或狭频带信号）的声压级和主观听觉之间的关系，但实际上声源所发射的声音几乎都包含很广的频率范围。为了能用仪器直接反映人的主观响度感觉的评价量，有关人员在噪声测量仪器——声级计

中设计了一种特殊滤波器，叫计权网络。通过计权网络测得的声压级，已不再是客观物理量的声压级，而叫计权声压级或计权声级，简称声级。通用的有 A、B、C 和 D 计权声级。

A 计权声级是模拟人耳对 55dB 以下低强度噪声的频率特性；B 计权声级是模拟 55dB 到 85dB 的中等强度噪声的频率特性；C 计权声级是模拟高强度噪声的频率特性；D 计权声级是对噪声参量的模拟，专用于飞机噪声的测量。计权网络是一种特殊滤波器，当含有各种频率的声波通过时，它对不同频率成分的衰减是不一样的。A、B、C 计权网络的主要差别是在于对低频成分衰减程度，A 衰减最多，B 其次，C 最少。A、B、C、D 计权的特性曲线见图 7-4，其中 A、B、C 三条曲线分别近似于 40 方、70 方和 100 方三条等响曲线的倒转。由于计权曲线的频率特性是以 1000Hz 为参考计算衰减的，因此以上曲线均重合于 1000Hz，后来实践证明，A 计权声级表征人耳主观听觉较好，故近年来 B 和 C 计权声级较少应用。A 计权声级以  $L_{pA}$  或  $L_A$  表示，其单位用 dB(A) 表示。

### 三、等效连续声级、噪声污染级和昼夜等效声级

#### (一) 等效连续声级

A 计权声级能够较好地反映人耳对噪声的强度与频率的主观感觉，因此对一个连续的稳态噪声，它是一种较好的评价方法，但对一个起伏的或不连续的噪声，A 计权声级就显得不合适了。例如，交通噪声随车辆流量和种类而变化；又如，一台机器工作时其声级是稳定的，但由于它是间歇地工作，与另一台声级相同但连续工作的机器对人的影响就不一样。因此提出了一个用噪声能量按时间平均方法来评价噪声对人影响的问题，即等效连续声级，符号“ $L_{eq}$ ”或“ $L_{aeq \cdot T}$ ”。它是用一个相同时间内声能与之相等的连续稳定的 A 声级来表示该段时间内的噪声的大小。例如，有两台声级为 85dB 的机器，第一台连续工作 8 小时，第二台间歇工作，其有效工作时间之和为 4 小时。显然作用于操作工人的平均能量是前者比后者大一倍，即大 3dB。因此，等效连续声级反映在声级不稳定的情况下，人实际所接受的噪声能量的大小，它是一个用来表达随时间变化的噪声的等效量。

$$L_{Aeq \cdot T} = 10 \lg \left[ \frac{1}{T} \int_0^T 10^{0.1 L_{pA}} dt \right]$$

式中： $L_{pA}$ ——某时刻 t 的瞬时 A 声级 (dB)；

T——规定的测量时间 (s)。

如果数据符合正态分布，其累积分布在正态概率纸上为一直线，则可用下面近似公式计算：

$$L_{aeq \cdot T} = L_{50} + d^2/60, \quad d = L_{10} - L_{90}$$

其中  $L_{10}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{90}$  为累积百分声级，其定义是：

$L_{10}$ ——测定时间内，10% 的时间超过的噪声级，相当于噪声的平均峰值。

$L_{50}$ ——测量时间内，50% 的时间超过的噪声级，相当于噪声的平均值。

$L_{90}$ ——测量时间内，90% 的时间超过的噪声级，相当于噪声的背景值。

累积百分声级  $L_{10}$ 、 $L_{50}$  和  $L_{90}$  的计算方法有两种：其一是在正态概率纸上



画出累积分布曲线，然后从图中求得；另一种简便方法是将测定的一组数据（例如 100 个），从大到小排列，第 10 个数据即为  $L_{10}$ ，第 50 个数据为  $L_{50}$ ，第 90 个数据即为  $L_{90}$ 。

### （二）噪声污染级

许多非稳态噪声的实践表明，涨落的噪声所引起人的烦恼程度比等能量的稳态噪声要大，并且与噪声暴露的变化率和平均强度有关。经试验证明，在等效连续声级的基础上加上一项表示噪声变化幅度的量，更能反映实际污染程度。用这种噪声污染级评价航空或道路的交通噪声比较恰当。故噪声污染级 ( $L_{NP}$ ) 公式为：

$$L_{NP} = L_{eq} + K$$

式中： $K$ ——常数，对交通和飞机噪声取值 2.56；  
——测定过程中瞬时声级的标准偏差。

$$= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\bar{L}_{PA} - L_{PA_i})^2}$$

式中： $L_{PA_i}$ ——测得第  $i$  个瞬时 A 声级；

$\bar{L}_{PA}$ ——所测声级的算术平均值，即  $\bar{L}_{PA} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n L_{PA_i}$ ；

$n$ ——测得总数

对于许多重要的公共噪声，噪声污染级也可写成

$$L_{NP} = L_{eq} + d$$

$$\text{或 } L_{NP} = L_{50} + d^2/60 + d$$

式中： $d = L_{10} - L_{90}$

### （三）昼夜等效声级

考虑到夜间噪声具有更大的烦扰程度，故提出一个新的评价指标——昼夜等效声级（也称日夜平均声级），符号“ $L_{dn}$ ”。它是表达社会噪声——昼夜间的变化情况，表达式为：

$$L_{dn} = 10 \lg \left[ \frac{16 \times 10^{0.1L_d} + 8 \times 10^{0.1(L_n+10)}}{24} \right]$$

式中： $L_d$ ——白天的等效声级，时间是从 6:00—22:00，共 16 个小时；

$L_n$ ——夜间的等效声级，时间是从 22:00 至第二天的 6:00，共 8 个小时。

昼间和夜间的时间，可依地区和季节不同而稍有变更。

为了表明夜间噪声对人的烦扰更大，故计算夜间等效声级这一项时应加上 10dB 的计权。

为了表征噪声的物理量和主观听觉的关系，除了上述评价指标外，还有语言干扰级 (SIL)，感觉噪声级 (PNL)，交通噪声指数 ( $TN_1$ ) 和噪声次数指数 ( $NN_1$ ) 等。

## 四、噪声的频谱分析

一般声源所发出的声音，不会是单一频率的纯音，而是由许许多多不同频率，不同强度的纯音组合而成。将噪声的强度（声压级）按频率顺序展开，使噪声的强度成为频率的函数，并考查其波形，叫做噪声的频率分析（或频

谱分析)。研究噪声的频谱分析很重要,它能深入了解噪声声源的特性,帮助寻找主要的噪声污染源,并为噪声控制提供依据。

频谱分析的方法是使噪声信号通过一定带宽的滤波器,通带越窄,频率展开越详细;反之通带越宽,展开越粗略。以频率为横坐标,相应的强度(例声压级)为纵坐标作图。经过滤波后各通带对应的声压级的包络线(即轮廓)叫噪声谱。图7-5是一实测的噪声频谱图。

滤波器有等带宽滤波器、等百分比带宽滤波器和等比带宽滤波器。等带宽滤波器是指任何频段上的滤波,通带都是固定的频率间隔,即含有相等的频率数;等百分比带宽滤波器具有固定的中心频率百分数间隔,故它所含的频率数随滤波通带的频率升高而增加,例如,等百分比为3%的滤波器,100Hz的通带为 $100 \pm 3\text{Hz}$ ,1000Hz的通带为 $1000 \pm 30\text{Hz}$ ,而10000Hz的通带为 $10000 \pm 300\text{Hz}$ 。噪声监测中所用的滤波器是等比带宽滤波器,它是指滤波器的上、下截止频率( $f_2$ 和 $f_1$ )之比以2为底的对数为某一常数,常用的有倍频程滤波器和1/3倍频程滤波器等。它们的具体定义是:

$$1\text{倍频程} : \log_2 \frac{f_2}{f_1} = 1$$

$$1/3\text{倍频程} : \log_2 \frac{f_2}{f_1} = \frac{1}{3}$$

$$\text{其通式为} : f_2 / f_1 = 2^n$$

1倍频程常简称为倍频程,在音乐上称为一个八度,是最常用的。表7-1列出了1倍频程滤波器最常用的中心频率值( $f_m$ )以及上、下截止频率。这是经国际标准化认定并作为各国滤波器产品的标准值。

表7-1 常用1倍频程滤波器的中心频率和截止频率

中心频率 $f_m$ (Hz)	上截止频率 $f_2$ (Hz)	下截止频率 $f_1$ (Hz)	中心频率 $f_m$ (Hz)	上截止频率 $f_2$ (Hz)	下截止频率 $f_1$ (Hz)
31.5	44.5473	22.2737	1000	1414.20	707.100
63	89.0946	44.5473	2000	2828.40	1414.20
125	176.775	88.3875	4000	5656.80	2828.40
250	353.550	176.775	8000	11313.6	5656.80
500	707.100	353.550	16000	22627.2	11313.6

中心频率( $f_m$ )的定义是:

$$f_m = \sqrt{f_2 \cdot f_1}$$

## 第四节 噪声测量仪器

噪声测量仪器的测量内容有噪声的强度，主要是声场中的声压，至于声强，声功率的直接测量较麻烦，故较少直接测量；其次是测量噪声的特征，即声压的各种频率组成成分。

噪声测量仪器主要有：声级计、声频频谱仪、记录仪、录音机和实时分析仪器。

### 一、声级计

声级计是最基本的噪声测量仪器，它是一种电子仪器，但又不同于电压表等客观电子仪表。在把声信号转换成电信号时，可以模拟人耳对声波反应速度的时间特性；对高低频有不同灵敏度的频率特性以及不同响度时改变频率特性的强度特性。因此，声级计是一种主观性的电子仪器。

#### （一）声级计的工作原理

见图 7 - 6。声压由传声器膜片接收后，将声压信号转换成电信号，经前置放大器作阻抗变换后送到输入衰减器，由于表头指示范围一般只有 20dB，而声音范围变化可高达 140dB，甚至更高，所以必须使用衰减器来衰减较强的信号。再由输入放大器进行定量放大。放大后的信号由计权网络进行计权，它的设计是模拟人耳对不同频率有不同灵敏度的听觉响应。在计权网络处可外接滤波器，这样可做频谱分析。输出的信号由输出衰减器减到额定值，随即送到输出放大器放大。使信号达到相应的功率输出，输出信号经 RMS 检波后（均方根检波电路）送出有效值电压，推动电表，显示所测的声压级分贝值。

#### （二）声级计的分类

声级计整机灵敏度是指在标准条件下测量 1000Hz 纯音所表现出的精度。根据该精度声级计可分为两类：一类是普通声级计，它对传声器要求不太高。动态范围和频响平直范围较狭，一般不与带通滤波器相联用；另一类是精密声级计，其传声器要求频响宽，灵敏度高，长期稳定性好，且能与各种带通滤波器配合使用，放大器输出可直接和电平计录器、录音机相联接，可将噪声讯号显示或贮存起来。如将精密声级计的传声器取下，换以输入转换器并接加速度计就成为振动计可作振动测量。就成为振动计可作振动测量。

近年来有人又将声级计分为四类，即 0 型、1 型、2 型和 3 型。它们的精度分别为  $\pm 0.4\text{dB}$ 、 $\pm 0.7\text{dB}$ 、 $\pm 1.0\text{dB}$  和  $\pm 1.5\text{dB}$ 。

仪器上有阻尼开关能反映人耳听觉动态特性，快挡“F”用于测量起伏不大的稳定噪声。如噪声起伏超过 4dB 可利用慢挡“S”，有的仪器还有读取脉冲噪声的“脉冲”档。

声级计的示值表头刻度方式，通常采用由 -5(或 -10)到 0，以及 0 到 10，跨度共 15(或 20) dB。图 7 - 7 是一种普通声级计的外形图。

### 二、其他噪声测量仪器

#### （一）声级频谱仪

噪声测量中如需进行频谱分析，通常在精密声级配用倍频程滤波器。根据规定需要使用十档，即中心频率为 31.5、63、125、250、500、1K、2K、

4K、8K、16K。

### （二）录音机

有些噪声现场，由于某些原因不能当场进行分析，需要储备噪声信号，然后带回实验室分析，这就需要录音机。供测量用的录音机不同于家用录音机，其性能要求高得多。它要求频率范围宽（一般为 20—15 000）Hz，失真小（小于 3%），信噪比大（35dB 以上），此外，还要求频响特性尽可能平直，动态范围大等。

### （三）记录仪

记录仪是将测量的噪声声频信号随时间变化记录下来，从而对环境噪声作出准确评价，记录仪能将交变的声谱电信号作对数转换，整流后将噪声的峰值，均方根值（有效值）和平均值表示出来。

### （四）实时分析仪

实时分析仪是一种数字式谱线显示器，能把测量范围的输入信号在短时间内同时反映在一系列信号通道示屏上，通常用于较高要求的研究、测量。目前使用尚不普遍。

## 第五节 噪声标准

噪声对人的影响与声源的物理特性、暴露时间和个体差异等因素有关。所以噪声标准的制订是在大量实验基础上进行统计分析的，主要考虑因素是保护听力、噪声对人体健康的影响、人们对噪声的主观烦恼度和目前的经济、技术条件等方面。对不同的场所和时间分别加以限制。即同时考虑标准的科学性、先进性和现实性。

从保护听力而言，一般认为每天 8 小时长期工作在 80dB 以下听力不会损失，而声级分别为 85dB 和 90dB 环境中工作 30 年，根据国际标准化组织（ISO）的调查，耳聋的可能性分别为 8%和 18%。在声级 70dB 环境中，谈话就感到困难。而干扰睡眠和休息的噪声级阈值白天为 50dB，夜间为 45dB，我国提出环境噪声允许范围见表 7 - 2。

表 7 - 2 我国环境噪声允许范围(单位：dB)

人的活动	最高值	理想值
体力劳动(保护听力)	90	70
脑力劳动(保证语言清晰度)	60	40
睡眠	50	30

表 7 - 3 一天不同时间对基数的修正值  
(单位：dB)

时间	修正值
白天	0
晚上	-5
夜间	-10至-15

表 7 - 4 不同地区对基数的修正值  
(单位：dB)

地区	修正值
农村、医院、休养区	0
市郊、交通量和很少的地区	+5
城市居住区	+10
居住、工商业、交通混合区	+15
城市中心(商业区)	+20
工业区(重工业)	+25

表 7-5 室内噪声受室外噪声影响的修正值(单位：dB)

窗 户 状 况	修 正 值
开 窗	-10
关闭的单层窗	-15
关闭的双层窗或不能开的窗	-20

表 7-6 城市各类区域环境噪声标准值  
[单位：等效声级  $L_{eq}$  · dB (A) ]

适用区域	昼 间	夜 间
特殊住宅区	45	35
居民、文教区	50	40
一类混合区	55	45
商业中心区、二类混合区	60	50
工业集中区	65	55
交通干线道路两侧	70	60

环境噪声标准制订的依据是环境基本噪声。各国大都参考 ISO 推荐的基数（例如睡眠为 30dB，根据不同时间、不同地区和室内噪声受室外噪声影响的修正值以及本国具体情况来制订（见表 7 - 3、表 7 - 4 和表 7 - 5）。我国城市区域环境噪声标准（GB3096 - 82）摘录于表 7 - 6。

表中“特殊住宅区”是指特别需要安静的住宅区；“居民、文教区”是指纯居民区和文教、机关区；“一类混合区”是指一般商业与居民混合区；“二类混合区”是指工业、商业、少量交通与居民混合区；“商业中心区”是指商业集中的繁华地区；“工业集中区”是指在一个城市或区域内规划明确确定的工业区；“交通干线道路两侧”是指车辆流量每小时 100 辆以上的道路两侧。

上述标准值指户外允许噪声级，测量点选在受影响的居住或工作建筑物外 1m，传声器高于地面 1.2m 以上的噪声影响敏感处（例如窗外 1m 处）。如必须在室内测量，则标准值应低于所在区域 10dB (A)。夜间频繁出现的噪声（如风机等），其峰值不准超过标准值 10dB (A)，夜间偶尔出现的噪声（如短促鸣笛声）其峰值不准超过标准值 15dB (A)。我国工业企业噪声标准见表 7 - 7 和表 7 - 8。

表 7 - 7 新建、扩建、改建企业标准

每个工作日接触噪声时间(h)	允许标准 [dB(A)]
8	85
4	88
2	91
1	94
最高不得超过 115	

表 7 - 8 现有企业暂行标准

每个工作日接触噪声时间(h)	允许标准 [dB(A)]
8	90
4	93
2	96
1	99
最高不得超过 115	

由于接触噪声时间与允许声级相联系，故而定义实际噪声暴露时间（ $T_{实}$ ）除以容许暴露时间（ $T$ ）之比为噪声剂量（ $D$ ）：

$$D = \frac{T_{实}}{T}$$

如果噪声剂量大于 1，则在场工作人员所接受的噪声已超过安全标准。通常每天所接受的噪声往往不是某一固定声级，这时噪声剂量应按具体声级和相应的暴露时间进行计算，即：

$$D = \frac{T_{实1}}{T_1} + \frac{T_{实2}}{T_2} + \dots$$

[例]某工人在车床上工作，8 小时定额生产 140 个零件，每个零件加工 2 分钟，车床工作时声级为 93dB(A)，试计算噪声剂量（ $D$ ），并以现有企业标准评价是否超过安全标准？

解：总暴露时间为  $T_{实} = 2 \text{ 分钟} \times 140 = 280 \text{ 分钟}$

即 4.67 小时

从表 7 - 8 可知： $T = 4$  小时，故

$$D = \frac{4.67}{4} \approx 1.17$$

结论是工作噪声环境已超过噪声安全标准。我国机动车辆允许噪声标准见表 7 - 9。

表 7 - 9 机动车辆允许噪声标准

车 辆 种 类		85 年以前生产的车辆 dB(A)	85 年以后生产的车辆 dB(A)
载重汽车	8t 载重量<15t	92	89
	3.5t 载重量<8t	90	86
	载重量<3.5t	89	84
公共汽车	总重量 4t 以上	89	86
	总重量 4t 以下	88	83
轿 车		84	82
摩 托 车		90	84
轮式拖拉机		91	86

注：1. 各类机动车辆加速行驶车外最大噪声级应不超过表 7 - 9 的标准。

2. 表中所列各类机动车辆的改型车也应符合标准, 轻型越野车按其公路载重量使用标准。

机场周围飞机噪声标准 (GB9660 - 88) 标准值见表 7 - 10。

表 7 - 10 机场周围飞机噪声标准 (dB)

适用区域	标准值
一类区域	70
二类区域	75

“一类区域”指特殊住宅区, 居住、文教区; “二类区域”指除一类区域以外的生活区。

内河船舶噪声级规定 (GB5980 - 86) 的标准值见表 7 - 11 和 7 - 12。

表 7 - 11 船舶分类

类别	划分说明		备注
	船长(两柱间长)(m)	航行时间(h)	
	>75	>24	
	>75	12—24	
	30—75	>12	
	<30		只考虑船长
		<12	只考虑航行时间

表 7 - 12 各类船舶不同舱室噪声级最大限制值 (dB)

部 位		限制值 $L_{PA}$		
机舱区	有人值班机舱主机操纵处	90		
	有控制室的或无人的机舱	110		
	机舱控制室	75	78	
	工作间	90		
驾驶区	驾驶室	65	70	70
	报务室	65	70	—
起居室	卧室	60	65	70
	医务室	60	65	—
	办公室、休息室等舱室	65	70	75
	厨房	80	85	85

注: 机舱内任一测点的噪声级不得大于 110dB。

客舱参照执行。

海洋船舶噪声级规定 (GB5979 - 86) 的标准值见表 7 - 13。

表 7 - 13 海洋船舶各舱室噪声级最大限制值 (dB)



部 位		限 制 值 $L_{PA}$	
机 舱 区	有人值班机舱主机操纵处	90	
	有控制室的或无人的机舱	110	
	机舱控制室	75	
	工 作 间	85	
驾 驶 区	驾驶室	65	
	桥楼两翼	70	
	海图室	65	
	报务室	60	
起 居 区	卧室	60	
	医务室、病房	60	
	办公室、休息室、接待室等舱室	65	
	厨 房	机械设备和专用风机不工作	70
		机械设备和专用风机正常工作	80

注：机舱内任一测点的噪声级不得大于 110dB。

客舱参照执行

在测定城市噪声污染分布情况后可在城市地图上用不同颜色或阴影线表示的噪声带画每一噪声带代表一个噪声等级，每级相差 5dB。各等级的颜色和阴影线规定见表 7 - 14。

表 7 - 14 各噪声带颜色和阴影线表示规定

噪 声 带	颜 色	阴 影 线
35dB 以下	浅绿色	小点，低密度
36 — 40dB	绿 色	中点，中密度
41 — 45dB	深绿色	大点，高密度
46 — 50dB	黄 色	垂直线、低密度
51 — 55dB	褐 色	垂直线，中密度
56 — 60dB	橙 色	垂直线，高密度
61 — 65dB	朱红色	叉线，低密度
66 — 70dB	洋红色	叉线，中密度
71 — 75dB	紫红色	交叉线，高密度
76 — 80dB	蓝 色	宽条垂直线
81 — 85dB	深蓝色	全 黑

## 第六节 噪声监测

关于噪声的测量方法，目前国际标准化组织和各国都有测量规范，除了一般方法外，对许多机器设备，车辆、船舶和城市环境等均有相应的测量方法。

### 一、城市环境噪声监测方法

城市环境噪声监测包括：城市区域环境噪声监测、城市交通噪声监测、城市环境噪声长期监测和城市环境中扰民噪声源的调查测试等。

基本测量仪器为精密声级计或普通声级计。仪器使用前应按规定进行校准，检查电池电压，测量后要求复校一次，前后灵敏度不大于 2dB，如有条件也可使用录音机记录器等。

#### (一) 城市区域环境噪声监测

将要普查测量的城市划分成等距离网格（例如 500m × 500m），测量点设在每个网格中心，若中心点的位置不宜测量（如房顶、污沟、禁区等），可移到旁边能够测量的位置。网格数不应少于

测量时一般应选在无雨、无雪时（特殊情况例外），声级计应加风罩以避免风噪声干扰，同时也可保持传声器清洁。四级以上大风天气应停止测量。

声级计可以手持或固定在三角架上，传声器离地面高 1.2m。如果仪器放在车内，则要求传声器伸出车外一定距离，尽量避免车体反射的影响，与地面距离仍保持 1.2m 左右。如固定在车顶上要加以注明，手持声级计应使人体与传声器距离 0.5m 以上。

测量的量是一定时间间隔（通常为 5 秒）的 A 声级瞬时值，动态特性选择慢响应。

测量时间分为白天（6：00—22：00 时）和夜间（22：00—6：00 时）两部分。白天测量一般选在 8：00—12：00 时或 14：00—18：00 时，夜间一般选在 22：00—5：00 时，随着地区和季节不同，上述时间可以稍作变动。

按上述规定在每一个测量点，连续读取 100 个数据（当噪声涨落较大时应取 200 个数据）代表该点的噪声分布，白天和夜间分别测量，测量的同时要判断和记录周围声学环境，如主要噪声来源等。

由于环境噪声是随时间而起伏的无规噪声，因此测量数据用统计值或等效声级表示，即将测定数据按本章第三节有关公式计算  $L_{10}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{90}$ 、 $L_{eq}$  的算术平均值（ $L$ ）和最大值以及标准偏差（ $\sigma$ ），把全市网点值列表，以使各城市之间比较，测量结果也可以用区域噪声污染图来表示。以  $L_{eq}$  值每 5 分贝为一等级（如 56—61；61—65；66—70；...），白天和夜间可分别绘制，也可以绘制昼夜等效声级图。

#### (二) 城市交通噪声监测

在每两个交通路口之间的交通线上选择一个测点，测点在马路边人行道上，离马路 20cm，这样的点可代表两个路口之间的该段道路的交通噪声。

测量时每隔 5 秒记一个瞬时 A 声级（慢响应），连续记录 200 个数据。测量的同时记录交通流量（机动车）。

将 200 个数据从小到大排列，第 20 个数为  $L_{90}$ ，第 100 个数为  $L_{50}$ ，第 180 个数为  $L_{10}$ 。并计算  $L_{eq}$ ，因为交通噪声基本符合正态分布，故可用：

$$L_{eq} \approx L_{50} + \frac{d^2}{60}, \quad d = L_{10} - L_{90}$$

评价量为  $L_{eq}$  或  $L_{10}$ ，将每个测点  $L_{10}$  按 5dB 一档分级（方法同前），以不同颜色或不同阴影线画出每段马路的噪声值，即得到城市交通噪声污染分布图。

全市测量结果应得出全市交通干线  $L_{eq}$ 、 $L_{10}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{90}$  的平均值（ $L$ ）和最大值，以及标准偏差，以作为城市间比较。

$$L = \frac{1}{l} \sum_{k=1}^n L_k l_k$$

式中： $l$ ——全市干线总长度（km）；  
 $L_k$ ——所测  $K$  段干线的声级  $L_{eq}$ （或  $L_{10}$ ）；  
 $l_k$ ——所测第  $K$  段干线的长度（km）。

[例] 下面是一份噪声测量记录，试计算  $L_{10}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{90}$ 、 $L_{eq}$ 、 $L_{NP}$ 。

环境噪声测量记录									
__年__月__日					__时__分—__时__分				
星期__					测量人__				
天气__					仪器__				
地点__路__路交叉口					计权网络 <u>A 挡</u>				
噪声源 <u>交通噪声 7 辆/分</u>					快慢挡 <u>慢挡</u>				
取样间隔 <u>5 秒</u>					取样总次数 <u>100 次</u>				
58	62	65	76	80	67	61	69	70	64
65	65	68	66	69	69	68	68	55	60
66	70	62	66	65	70	72	70	73	65
62	60	55	57	59	70	62	68	67	71
68	66	60	58	60	68	63	66	61	62
64	67	64	66	66	58	61	70	70	67
66	68	68	65	69	68	63	69	70	64
68	69	71	74	66	67	68	71	65	66
70	70	70	68	70	62	60	70	62	62
65	66	57	65	58	71	66	67	55	60
$L_{10} =$			$L_{50} =$			$L_{90} =$			
$L_{eq} =$									
$L_{NP} =$									

解法一：

1. 将测量数据填入下表

环境噪声（区域、交通）测量数据表

年 月 日

编 号		地 点		时 分 至 时 分		
仪 器		测 量 人				
主要噪声来源		干 线 长 (km)		宽 (m)	车流量	重轻 辆
$L_i$		统 计 数			$L_{ep}$ 计算	
十位	个数	$N_i$	$N_i$	累 计	$L'_i$	$L_m$ 略算
50	0					
	1					
	2					
	3					
	4					
	5	下	3	3	60	
	6		0	3	—	
	7	下	2	5	60	
	8	下下	4	9	64	
	9		1	10	59	
60	0	正下	6	16	68	
	1	下	3	19	66	
	2	正下	8	27	71	
	3	下	2	29	66	
	4	下下	4	33	70	
	5	正下下	9	42	75	
	6	正正下	12	54	76.8	
	7	正下	6	60	75	
	8	正正下	12	72	78.8	
	9	正下	6	78	77	
70	0	正正下	13	91	81	
	1	下下	4	95	77	
	2		1	96	72	
	3		1	97	73	
	4		1	98	74	
	5		0	98	/	
	6		1	99	76	
	7		0	99	/	
	8		0	99	/	
	9		0	99	/	
80	0		1	100	80	
	1					
	2					
	3					
	4					
	5					

$$L_{10}=70 \quad L_{50}=66 \quad L_{eq} = \quad =$$

2.  $L_i$  为测量的 A 声级瞬时值,  $N_i$  为  $L_i$  的个数, 用划“正”字统计。例如 55dB (A) 出现 3 次, 故在该项  $N_i$  处填“下”; 57dB (A) 出现 2 次, 在该项  $N_i$  处填“丁”……。然后在  $N_i$  处分别填“3”和“2”……。

3. 累计一项填法为, 声级从小往大累计填写, 例 55dB (A) 共出现 3 次, 故填“3”, 56dB (A) 未出现, 此处仍填“3”, 因为 56dB (A) 以下共出现 3 次, 57dB (A) 出现 2 次, 故累计数填 3 + 2 = 5, 以此类推。这样在累计数分别为 10、50、90 处的分贝值分别为  $L_{90}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{10}$ , 此处为 59、66 和 70。

$$4. L'_i = L_i + 10 \lg N_i \quad (\text{用于 } L_{eq} \text{ 计算过程})$$

$N_i$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	17	19	23	29	31
$10 \lg N_i$	0	3	5	6	7	8	9	9	10	10	10	11	12	13	14	15	16

$$L_i = 55 \text{dB (A)}$$

$$N_i = 3$$

$$L'_i = 55 + 5 = 60 \text{dB (A)}$$

$L'_i$  数值共有: 60、60、64、59、68、66、71、66、70、75、76.8、75、78.8、77、81、77、72、73、74、76、80。

5.  $L_m$  略算: 将各  $L'_i$ 。按噪声叠加原理相加所得数值, 方法可用图 7 - 1 或下表。

$L_1 - L_2$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	以上
L	3	2.5	2.1	1.8	1.5	1.2	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0	

按上法计算得  $L_m = 88.4 \text{dB}$

$$6. L_{eq} \text{ 计算: } L_{eq} = L_m - 10 \lg N_i$$

$$\text{区域计算: } L_{eq} = L_m - 20 \quad (\text{100 个数据})$$

$$\text{交通噪声: } L_{eq} = L_m - 23 \quad (\text{200 个数据})$$

$$\text{本题为 } L_{eq} = 88.4 - 20$$

$$= 68.4 \quad (\text{dB})$$

解法二:

1. 用唱名法在下面表格统计不同声级出现的频数 (上面一行), 然后将频数从最高位声级向低位声级累计相加, 并填写在相应格内 (下面一行)。

	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50						3	0	2	4	1
						100	97	97	95	91
60	6	3	8	2	4	9	12	6	12	6
	90	84	81	73	71	67	58	46	40	28
70	13	4	1	1	1	0	1	0	0	0
	22	9	5	4	3	2	2	1	1	
80	1									
	1									

2. 在正态概率纸上以横坐标为声级，纵坐标为累积百分数（本例测定值为 100 次累积频数等于累积百分数）画出累积分布曲线图（图 1），如符合正态分布（例交通噪声等）应为一一直线，从图中可查得相应的  $L_{10}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{90}$ ，分别为 71、66、59dB (A)。

$$3. \text{按公式: } L_{eq} = L_{50} + \frac{d^2}{60} \quad L_{NP} = L_{eq} + d \text{ 计算}$$

$$d = L_{10} - L_{90} = 71 - 59 = 12$$

$$L_{eq} = 66 + \frac{12^2}{60} = 68.4 \text{ (dB)} \quad L_{NP} = 68.4 + 12 = 80.4 \text{ (dB)}$$

## 二、工业企业噪声监测方法

测量工业企业噪声时，传声器的位置应在操作人员的耳朵位置，但人需离开。

测点选择的原则是：若车间内各处 A 声级波动小于 3dB，则只需在车间内选择 1—3 个测点；若车间内各处声级波动大于 3dB，则应按声级大小，将车间分成若干区域，任意两区域的声级应大于或等于 3dB，而每个区域内的声级波动必须小于 3dB，每个区域取 1—3 个测点。这些区域必须包括所有工人为观察或管理生产过程而经常工作、活动的地点和范围。

如为稳态噪声则测量 A 声级，记为 dB (A)，如为不稳态噪声，测量等效连续 A 声级或测量不同 A 声级下的暴露时间，计算等效连续 A 声级。测量时使用慢挡，取平均读数。

测量时要注意减少环境因素对测量结果的影响，如应注意避免或减少气流、电磁场、温度和湿度等因素对测量结果的影响。

测量结果记录于表 7 - 15 和表 7 - 16。在表 7 - 16 中，测量的 A 声级的暴露时间必须填入对应的中心声级下面，以便计算。如 78—82dB (A) 的暴露时间填在中心声级 80 之下，83—87dB (A) 的暴露时间填在中心声级 85 之下。

表 7 - 15 工业企业噪声测量记录表

\_\_\_\_\_厂\_\_\_\_\_车间，厂址\_\_\_\_\_，\_\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日

测量仪器	名称	型号	校准方法										备注
车间设备状况	机器名称	型号	功率	运转状态		备注							
				开(台)	停(台)								
设备分布测点示意图													
	测点	声级(dB)		倍频带声压级 (dB)									
数据记录		A	C	31.5	63	125	250	500	1K	2K	4K	8K	16K

表 7-16 等效连续声级记录表

	测点	中心声级										等效连续声级	
		80	85	90	95	100	105	110	115	120	125		
暴露时间 (min)													
备注													

### 三、机动车辆噪声测量方法

机动车辆包括各类型汽车、摩托车、轮式拖拉机等。机动车辆所发出的噪声是流动声源，故影响面很广，在城市环境噪声中以交通运输噪声最突出。

我国机动车辆噪声测量方法（GB1496 - 79）和摩托车噪声测量方法（GB5467 - 85）简要摘录如下：

#### （一）车外噪声测量

##### 1. 测量条件

（1）测量场地应平坦而空旷，在测试中心以 50m 为半径的范围内，不应

有大的反射物，如建筑物、围墙等；

(2) 测试场地跑道应有 100m 以上平直、干燥的沥青路面或混凝土路面，路面坡度不超过 0.5%；

(3) 本底噪声（包括风噪声）应比所测车辆噪声低 10dB，并保证测量不被偶然的其它声源所干扰；

(4) 为避免风的噪声干扰，可采用防风罩，但应注意防风罩对声级计灵敏度的影响；

(5) 声级计附近除读表者外，不应有其他人员，如不可缺少时，则必须在读表者背后；

(6) 被测车辆不载重。测量时发动机应处于正常使用温度。若车辆带有其他辅助设备亦是噪声源，测量时是否开动，应按正常使用情况而定。

## 2. 测量场地及测点位置

(1) 测量场地的形式，见示意图 7 - 8 和图 7 - 9。

(2) 测试话筒位于 20m 跑道中心点 O 两侧，各距中线 7.5m，距地面高度 1.2m，用三角架固定，话筒平行于路面，其轴线垂直于车辆行驶方向。

## 3. 加速行驶，车外噪声测量方法

(1) 车辆须按下列规定条件稳定地到达始端线：

行驶挡位：前进挡位为 4 挡以上的车辆用第三挡；挡位为 4 挡或 4 挡以下的用第二挡；

发动机转速为发动机额定转速的 3/4。如果此时车速超过 50km/h，那么车辆应以 50km/h 的车速稳定地到达始端线；

拖拉机以最高挡位，最高车速的 3/4 稳定地到达始端线；

对于自动换挡车辆，使用在试验区间加速最快的挡位；

在无转速表时，可以控制车速进入测量区，即以所定挡位所能达到最高车速的 3/4 稳定地到达始端线。

(2) 从车辆前端到达始端线开始，立即将油门踏板踏到底，直线加速行驶，当车辆后端到达终端线时，立即停止加速。车辆后端不包括拖车以及和拖车联结的部分。

本测量要求被测车辆在后半区域发动机达到最高转速。如果车辆达不到这个要求，可延长 OC 距离为 15m，如仍达不到这个要求，车辆使用挡位要降低一档。

(3) 声级计用“ A ”计权网络，“快挡”进行测量，读取车辆驶过时的声级计表示的最大读数。

(4) 同样的测量往返进行二次，车辆同侧两次测量结果之差不应大于 2dB。并把测量结果记入表 7 - 17，取每侧二次声级的平均值中最大值即为被测车辆的最大噪声级，若只用一个声级计测量，同样的测量应进行四次，即每侧测量二次。

## 4. 匀速行驶，车外噪声测量方法

(1) 车辆用直接挡位，油门保持稳定，以 50km/h 的车速匀速通过测量区域。拖拉机以最高挡位，最高车速的 3/4 匀速驶过测量区域；

(2) 声级计用“ A ”计权网络，“快挡”进行测量，读取车辆驶过时声级计表示的最大读数；

(3) 同样的测量往返进行二次，车辆同侧两次测量结果之差不应大于



2dB。并把测量结果记入表 7 - 17，若只用一个声级计测量，同样的测量应进行四次，即每侧测量二次。

## (二) 车内噪声测量

### 1. 车内噪声测量条件

(1) 测量跑道应有足够试验需要的长度。应是平直、干燥的沥青路面或混凝土路面；

(2) 测量时风速（指相对于地面）应不大于 20km/h（即 5.6m/s）；

(3) 测量时车辆门窗应关闭。车内带有其他辅助设备，若是噪声源，测量时是否开动，应按正常使用情况而定；

(4) 车内环境噪声必须比所测车内噪声低 10dB，并保证测量不被偶然的其它声源所干扰；

(5) 车内除驾驶和测量人员外，不应有其他人员。

### 2. 车内噪声测点位置

(1) 车内噪声通常在人耳附近布置测点；

(2) 驾驶室内噪声测点位置见图 7 - 10。

(3) 载客车室内噪声测点可选在车厢中部及最后一排座位的中间位置。

### 3. 测量方法

(1) 车辆挂直接挡位，以 50km/h 以上的不同车速匀速行驶，进行测量；

(2) 用声级计“快”挡测量 A、C 计权声级。分别读取表头指针最大读数的平均值，测量结果记入表 7 - 18；

(3) 进行车内噪声频谱分析时，应包括中心频率为 31.5、63、125、250、500、1000、2000、4000、8000Hz 的倍频带。测量结果记入表 7 - 19。

对摩托车需测定排气管后方噪声，方法如下：摩托车发动机采用无负荷运转（即空挡），调整到标定转速的 60% 进行测量。声级计用“A”计权网络，“快”挡进行测量，取声级计最大读数。用平行测量二次以上（摩托车应调向进行）。取其平均值作为被测摩托车的排气管后方噪声测量值。测量数据和结果，按表 7 - 20 填写。

表 7-17 车外噪声测量记录表

测量日期	出厂日期
测量地点	额定载客(重)量
路面状况	发动机额定转数
测量仪器	前进挡数
本底噪声	加速起始发动机转数
车辆牌照号	匀速行驶车速
车辆型号	行驶里程

加速 行驶	测量位置	次数	噪声级 dB(A)	平均值 dB(A)
	左 侧		1	
2				
右 侧		1		
		2		
匀速 行驶	左 侧	1		
		2		
右 侧		1		
		2		

测量人员\_\_\_\_\_ 驾驶人员\_\_\_\_\_

车辆最大行驶噪声\_\_\_\_\_ dB(A)

表 7-18 车内噪声测量记录表

测量日期	车辆型号
测量地点	车辆牌照号
路面状况	额定载客(重)量
测量仪器	行驶里程

测 点 位 置	挡 位	车 速	噪 声 级(dB)	
			A	C
驾驶室				
载客室	中 部			
	后 部			

表 7-19 车内噪声频谱 车速\_\_\_\_\_km/h

频率	A	C	31.5	63	125	250	500	1K	2K	4K	8K
前 部											
中 部											
后 部											
测量人员	驾驶人员										

表 7-20 摩托车排气管后方噪声测量记录表

摩托车型号\_\_\_\_\_车架编号\_\_\_\_\_发动机编号\_\_\_\_\_

试验地点\_\_\_\_\_路面状况\_\_\_\_\_试验日期\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日

汽 油\_\_\_\_\_润滑油\_\_\_\_\_混合比\_\_\_\_\_

大气压\_\_\_\_\_kPa 气温\_\_\_\_\_K 相对湿度\_\_\_\_\_% 风速\_\_\_\_\_m/s

测试装置\_\_\_\_\_ 试验员\_\_\_\_\_ 驾驶员\_\_\_\_\_

测定序号	本底噪声 dB(A)	噪声级, dB(A)		备 注
		测定值	平均值	

#### 四、机场周围飞机噪声测量方法

机场周围飞机噪声测量方法 (GB9661 - 88) 包括精密测量和简易测量。精密测量需要作时间函数的频谱分析, 简易测量只需经频率计权的测量, 现介绍简易测量方法。

测量条件: 气候条件为无雨、无雪, 地面上 10m 高处的风速不大于 5m/s, 相对湿度不应超过 90%, 不应小于 30%。

传声器位置: 测量传声器应安装在开阔平坦的地方, 高于此地面 1.2m, 离其他反射壁面 1m 以上, 注意避开高压电线和大型变压器。所有测量都应使传声器膜片基本位于飞机标称飞行航线和测点所确定的平面内, 即是掠入射。

在机场的近处应当使用声压型传声器, 其频率响应的平直部分要达到 10kHz。要求测量的飞机噪声级最大值至少超过环境背景噪声级 20dB, 测量结果才被认为可靠。

表 7 - 21 机场周围飞机噪声测量记录表

测点编号\_\_\_\_\_ 测点位置\_\_\_\_\_ 环境背景噪声\_\_dB

测量日期\_\_\_\_年\_\_\_\_月\_\_\_\_日 监测人\_\_\_\_\_

气象条件: 气温\_\_\_\_ 湿度\_\_\_\_% 风向\_\_\_\_ 风速\_\_\_\_m/s

测量仪器: 名称\_\_\_\_\_ 型号\_\_\_\_\_ 备注\_\_\_\_\_

监测时间 时分秒	飞行状态 起降	飞机型号	$L_{Amax}$ (dB)	持续时间 (s)	$L'_{Amax}$ (dB)	$L_{EPN}$ (dB)	备 注

注: 风速指 10m 高处风速。

测量仪器：精度不低于 2 型的声级计或机场噪声监测系统及其他适当仪器。声级计的性能要符合 GB3785 的规定。测量录音机及其他仪器的性能参照 IEC561 有关规定。

声级计接声级记录器，或用声级计和测量录音机。读 A 声级或 D 声级最大值，记录飞行时间、状态、机型等测量条件。读取一次飞行过程的 A 声级最大值，一般用慢响应；在飞机低空高速通过及离跑道近处的测量点用快响应。当用声级计输出与声级记录器连接时，记录器的笔速对应于声级计上的慢响应为 16mm/s，快响应为 100mm/s。在记录纸上要注明所用纸速、飞行时间、状态和机型。没有声级记录器时可用录音机录下飞行信号的时间历程，并在录音带上说明飞行时间、状态、机型等测量条件，然后在实验室进行信号回放分析。测量记录填入表 7 - 21。

### 复习题和习题

1. 什么叫噪声？
2. 环境噪声有哪一些？
3. “分贝”是计量噪声的一种物理量，这种讲法对吗？
4. 用“分贝”表示声学量有什么好处？
5. 在声压测量中，为什么不采用平均声压，而是采用有效声压？
6. 环境噪声、本底噪声和背景噪声三者如何区分？
7. 什么叫计权声级？它在噪声测量中有何作用？
8. 等响曲线是如何绘制的？响度级、频率和声压级三者之间有何关系？
9. 什么叫等效连续声级  $L_{eq}$ ？什么叫噪声污染级  $L_{NP}$ ？
10. 什么叫频谱分析？它在噪声监测中有何意义？
11. 试述简单声级计的结构原理。为什么在噪声测量中普遍采用电容传声器？
12. 声级计的基本性能是什么？
13. 噪声相加和相减应如何进行？
14. 使用声级计的步骤是什么？
15. 三个声源作用于某一点的声压级分别为 65dB、68dB 和 71dB，求同时作用于这一点的总声压级为多少？
16. 有一车间在 8 小时工作时间内，有 1 小时声压级为 80dB (A)，2 小时为 85dB (A)，2 小时为 90dB (A)，3 小时为 95dB (A)，问这种环境是否超过 8 小时 90dB (A) 的劳动防护卫生标准？
17. 如何着手测量车间噪声？
18. 某工人工作的条件是每小时 4 次暴露于 102dB (A)，时间为 6 分钟；4 次暴露于 106dB (A)，时间为 0.75 分钟，问为了保证工人安全，每天工作时间应低于几小时？（提示：按美国噪声声级——允许暴露时间表，考虑噪声剂量。）
19. 测得某地交通噪声数据如下表所示：求  $L_{10}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{90}$ 、 $L_{eq}$ 、 $L_{NP}$  和  $L_{Aeq}$ 。并绘制时间-声级图。

环境噪声测量记录

\_\_\_\_年\_\_月\_\_日

\_\_\_\_时\_\_分至\_\_\_\_时\_\_分

星期\_\_\_\_

测量人\_\_\_\_

天气\_\_\_\_

仪器\_\_\_\_

地点\_\_\_\_路\_\_\_\_路交叉口

计权网络 A 挡

噪声源 交通噪声 8 辆/分

快慢挡 慢挡

取样间隔 5s

取样总数 200 次

71	72	64	65	67	66	69	68	70	73	73	70	78	69	68	67	67	72	74	80
76	77	66	85	65	67	68	73	68	70	71	72	70	67	75	67	68	65	80	77
74	73	70	68	82	85	66	67	68	69	73	82	70	77	69	70	74	68	80	68
60	64	67	78	82	69	63	71	72	66	67	67	70	68	71	71	70	70	57	62
68	72	64	68	67	72	74	72	75	67	64	62	57	59	61	72	64	70	69	73
70	68	62	60	62	70	65	68	63	64	66	69	66	68	68	60	63	72	72	69
68	70	70	67	71	70	65	71	72	66	70	71	73	76	68	69	70	73	80	72
72	72	72	70	72	64	62	72	64	68	67	68	59	67	60	73	68	69	59	72
73	70	69	74	80	68	73	67	67	68	66	67	65	68	75	67	64	66	70	77
80	77	70	68	68	72	65	69	68	66	67	75	67	65	69	68	78	70	72	75

$L_{10} =$	$L_{50} =$	$L_{90} =$
$L_{eq} =$	$L_{NP} =$	$=$

## 第八章 环境放射性监测

环境放射性监测是环境保护工作中的一项重要任务，尤其在当今世界，原子能工业迅速发展，核武器爆炸、核事故屡有发生，放射性物质在医学、国防、航天、科研、民用等领域的应用不断扩大，有可能使环境中的放射性水平高于天然本底值，甚至超过规定标准，构成放射性污染，危害人体和生物，为此，有必要对环境中的放射性物质进行经常性的检测和监督。

## 第一节 基础知识

### 一、放射性

#### (一) 放射性核衰变

原子是由原子核和围绕原子核按一定能级运行的电子所组成。原子核由质子和中子组成，它们又称为核子。有些原子核是不稳定的，能自发地改变核结构，这种现象称核衰变。在核衰变过程中总是放射出具有一定动能的带电或不带电的粒子，即  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  射线，这种现象称为放射性。例如，核素  $^{226}\text{Ra}$  和  $^{60}\text{Co}$  的衰变可用图 8 - 1 表示。图中数字分别标明了核衰变过程的半衰期 ( $T_{1/2}$ )、分枝衰变的强度百分数和以百万电子伏特 (MeV) 为单位的发射粒子能量。

天然不稳定核素能自发放出射线的特性称为“天然放射性”；通过核反应由人工制造出来的核素的放射性称为“人工放射性”。

决定放射性核素性质的基本要素是放射性衰变类型、放射性活度和半衰期。

#### (二) 放射性衰变的类型

##### 1. $\alpha$ 衰变

$\alpha$  衰变是不稳定重核 (一般原子序大于 82) 自发放出  $^4\text{He}$  核 ( $\alpha$  粒子) 的过程。如  $^{226}\text{Ra}$  的  $\alpha$  衰变可写成：



不同核素所放出的  $\alpha$  粒子的动能不等，一般在 2—8MeV 范围内。 $^{222}\text{Rn}$ 、 $^{218}\text{Po}$ 、 $^{210}\text{Po}$  等核素在衰变时放出单能  $\alpha$  射线； $^{231}\text{Pa}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{212}\text{Bi}$  等核素在衰变时放出几种能量不同的  $\alpha$  射线和能量较低的  $\beta$  射线。图 8 - 1 所示的  $^{226}\text{Ra}$  衰变有两种方式 (分枝衰变)，第一种方式是  $^{226}\text{Ra}$  放射出 4.777MeV 的  $\alpha$  粒子后变成基态的  $^{222}\text{Rn}$ ，这种方式的几率占 94.3%；另一种方式是  $^{226}\text{Ra}$  放射出 4.589MeV 的  $\alpha$  粒子后变成激发态的  $^{222}\text{Rn}$ ，然后很快地跃迁至基态  $^{222}\text{Rn}$  并放射出 0.188MeV 的  $\gamma$  射线，这种衰变方式的几率占 5.7%。

$\alpha$  粒子的质量大，速度小，照射物质时易使其原子、分子发生电离或激发，但穿透能力小，只能穿过皮肤的角质层。

##### 2. $\beta$ 衰变

$\beta$  衰变是放射性核素放射  $\beta$  粒子 (即快速电子) 的过程，它是原子核内质子和中子发生互变的结果。 $\beta$  衰变可分为负  $\beta$  衰变、正  $\beta$  衰变和电子俘获三种类型。

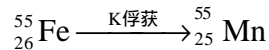
(1)  $\beta^-$  衰变： $\beta^-$  衰变是核素中的中子转变为质子并放出一个  $\beta^-$  粒子和中微子的过程。 $\beta^-$  粒子实际上是带一个单位负电荷的电子。许多  $\beta^-$  衰变的放射性核素只发射  $\beta^-$  粒子，不伴随其他的射线，如  $^{14}_6\text{C}$ 、 $^{32}_{15}\text{P}$ 、 $^{90}_{38}\text{Cs}$  等，但更多  $\beta^-$  衰变的核素常常伴有  $\gamma$  射线，如  $^{60}\text{Co}$  衰变时，除放射出  $\beta^-$  粒子外，还放射两种  $\gamma$  射线。

$\beta^-$  射线的电子速度比  $\alpha$  射线高 10 倍以上，其穿透能力较强，在空气中能穿透几米至几十米才被吸收；与物质作用时可使其原子电离，也能灼伤皮肤。

(2)  $\beta^+$  衰变：核素中质子转变为中子并发射正电子和中微子的过程。

(3) 电子俘获：不稳定的原子核俘获一个核外电子，使核中的质子转变

成中子并放出一个中微子的过程。因靠近原子核的 K 层电子被俘获的几率远大于其他壳层电子，故这种衰变又称为 K 电子俘获。例如：



当 K 壳层电子被俘获后，该壳层产生空位，则更高能级的电子可来填充空位，同时放射特征 x 射线。

### 3. 衰变

射线是原子核从较高能级跃迁到较低能级或者基态时所放射的电磁辐射。这种跃迁对原子核的原子序和原子质量数都没影响，所以称为同质异能跃迁。某些不稳定的核素经过  $\alpha$  或  $\beta$  衰变后仍处于高能状态，很快（约  $10^{-13}$  秒）再发射出  $\gamma$  射线而达稳定态。

射线是一种波长很短的电磁波（约为  $0.007\text{—}0.1\text{nm}$ ），故穿透能力极强，它与物质作用时产生光电效应、康普顿效应、电子对生成效应等。

#### （三）放射性活度和半衰期

##### 1. 放射性活度（强度）

放射性活度系指单位时间内发生核衰变的数目。可表示为：

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

式中：A——放射性活度（ $\text{s}^{-1}$ ）。活度单位的专门名称为贝可，用符号 Bq 表示。1Bq=1 $\text{s}^{-1}$ 。

N——某时刻的核素数；

t——时间（s）；

$\lambda$ ——衰变常数，表示放射性核素在单位时间内的衰变几率。

##### 2. 半衰期

当放射性的核素因衰变而减少到原来的一半时所需的时间称为半衰期（ $T_{1/2}$ ）。衰变常数（ $\lambda$ ）与半衰期有下列关系：

$$T_{1/2} = \frac{0.693}{\lambda}$$

半衰期是放射性核素的基本特性之一，不同核素  $T_{1/2}$  不同。如  ${}_{84}^{212}\text{Po}$  的  $T_{1/2} = 3.0 \times 10^{-7}$  年，而  ${}_{92}^{238}\text{U}$  的  $T_{1/2} = 4.5 \times 10^9$  年。因为放射性核素每一个核的衰变并非同时发生，而是有先有后，所以对一些  $T_{1/2}$  长的核素，一旦发生核污染，要通过衰变令其自行消失，需时是十分长久的。例如， ${}_{38}^{90}\text{Sr}$  的  $T_{1/2} = 29$  年，一定质量的  ${}_{38}^{90}\text{Sr}$  衰变掉 99.9% 所需时间可由下式算出：

$$\lambda = \frac{0.693}{T_{1/2}} = 2.39 \times 10^{-2} \text{ (a}^{-1}\text{)}$$

$$A = -\frac{dN}{dt} = \lambda N$$

则

$$N = N_0 e^{-\lambda t}$$

$$\lg \frac{N_0}{N} = \frac{\lambda \cdot t}{2.303}$$

$$t = 2.303 \times \frac{1}{2.39 \times 10^{-2}} \times \lg \frac{1}{0.001} = 289(\text{a})$$



#### (四) 核反应

所谓核反应，是指用快速粒子打击靶核而给出新核（核产物）和另一粒子的过程。进行核反应的方法主要有：用快速中子轰击发生核反应；吸收慢中子的核反应；用带电粒子轰击发生核反应；用高能光子照射发生核反应等。其中，最重要的是重核裂变反应，如可作为裂变材料的  $^{235}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{232}\text{U}$  被装载在反应堆或原子弹中，经热中子轰击后释放出大量原子能，其本身同时裂成各种碎片（ $^{131}\text{I}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  等）。

#### 二、照射量和剂量

照射量和剂量都是表征放射性粒子与物质作用后产生的效应及其量度的术语。

##### (一) 照射量

照射量被定义为：

$$X = \frac{dQ}{dm}$$

式中： $dQ$ ——或  $x$  射线在空气中完全被阻止时，引起质量为  $dm$  的某一体积元的空气电离所产生的带电粒子（正的或负的）的总电量值（C）。

$X$ ——照射量，它的 SI 单位为 C/kg，与它暂时并用的专用单位是伦琴（R），简称伦。

$$1\text{R} = 2.58 \times 10^{-4}\text{C/kg}$$

伦琴单位的定义是凡 1 伦琴 或  $x$  射线照射  $1\text{cm}^3$  标准状况下（0 和  $101.325\text{kPa}$ ）的空气，能引起空气电离而产生 1 静电单位正电荷和 1 静电单位负电荷的带电粒子。这一单位仅适用于  $\gamma$  和  $x$  射线透过空气介质的情况，不能用于其他类型的辐射和介质。

##### (二) 吸收剂量

它用于表示在电离辐射与物质发生相互作用时单位质量的物质吸收电离辐射能量大小的物理量。其定义用下式表示：

$$D = \frac{d\bar{E}_D}{dm}$$

式中： $D$ ——吸收剂量；

$d\bar{E}_D$ ——电离辐射给予质量为  $dm$  的物质的平均能量。

吸收剂量的 SI 单位为 J/kg，单位的专门名称为戈瑞，简称戈，用符号 Gy 表示。

$$1\text{Gy} = 1\text{J/kg}$$

与戈瑞暂时并用的专用单位是拉德（rad）

$$1\text{rad} = 10^{-2}\text{Gy}$$

吸收剂量单位可适用于内照射和外照射。现已广泛应用于放射生物学、辐射化学、辐射防护等学科。

吸收剂量有时用吸收剂量率（P）来表示。它定义为单位时间内的吸收剂量，即

$$P = \frac{dD}{dt}$$

其单位为 Gy/s 或 rad/s。

##### (三) 剂量当量

剂量当量（H）定义为：在生物机体组织内所考虑的一个体积单元上吸收

剂量、品质因数和所有修正因素的乘积，即

$$H=DQN$$

式中：D——吸收剂量（Gy）；

Q——品质因素，其值决定于导致电离粒子的初始动能、种类及照射类型等（见表 8 - 1）；

N——所有其他修正因素的乘积。

表 8 - 1 中，外照射是指宇宙射线及地面上天然放射性核素发射的  $\alpha$  和  $\beta$  射线对人体的照射。内照射是指通过呼吸和消化系统进入人体内部的放射性核素造成的照射。

剂量当量（H）的 SI 单位为 J/kg；单位的专门名称为希沃特（Sv）。

$$1\text{Sv}=1\text{J/kg}$$

与希沃特暂时并用的专用单位是雷姆（rem）

$$1\text{rem}=10^{-2}\text{Sv}$$

应用剂量当量来描述人体所受各种电离辐射的危害程度，可以表达不同种类的射线在不同能量及不同照射条件下所引起生物效应的差异。在计算剂量当量时，也就必须预先指定这些条件。对  $\alpha$  粒子或  $\beta$  射线来说，以雷姆为单位的剂量当量和以拉德为单位的剂量在数值上是相等的。

表 8-1 品质因数与照射类型、射线种类的关系

照射类型	射线种类	品质因素
外照射	$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $x$ 、 $e$	1
	热中子及能量小于 0.005MeV 的中能中子	3
	中能中子 (0.02MeV)	5
	中能中子 (0.1MeV)	8
	快中子 (0.5—10MeV)	10
	重反冲核	20
内照射	$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $x$ 、 $e$ 、 $\mu$	1
	$\alpha$ 、 $\beta$ 、 $\gamma$ 、 $x$ 、 $e$ 、 $\mu$	10
	裂变碎片、 $\alpha$ 发射中的反冲核	20

单位时间内的剂量当量称为剂量当量率。其单位为 Sv/s 或 rem/s。此外，还有累积剂量、最大容许剂量、致死剂量等。

## 第二节 环境中的放射性

### 一、环境中放射性的来源

环境中的放射性来源于天然的和人为的放射性核素。下面简单作一介绍。

#### (一) 天然放射性的来源

##### 1. 宇宙射线及其引生的放射性核素

宇宙射线是一种从宇宙空间射到地面来的射线，由初级宇宙射线和次级宇宙射线组成。初级宇宙射线指从宇宙空间射到地球大气层的高能辐射，主要成份为质子（83—89%）、 $\alpha$ 粒子（10—15%）及原子序 $Z \leq 3$ 的轻核和高能电子（1—2%），这种射线能量很高，可达 $10^{20}$ MeV以上。次级宇宙射线是初级宇宙射线进入大气层后与空气中的原子核相互碰撞，引起核反应并产生一系列其他粒子，通过这些粒子自身转变或进一步与周围物质发生作用，就形成次级宇宙射线。在海平面上所观察到的次级宇宙射线由介子（约70%）、核子和电子（约30%）组成。其强度在不同纬度和海拔高度有所不同。

由宇宙射线与大气层、土壤、水中的核素发生反应产生的放射性核素约有20余种，其中具有代表性的有 $^{14}\text{N}(n, T)^{12}\text{C}$ 反应产生的氚， $^{14}\text{N}(n, P)^{14}\text{C}$ 反应产生的 $^{14}\text{C}$ 。天然性的氚，有1/4是由宇宙射线中的中子与 $^{14}\text{N}$ 作用产生的，其余的是大气中原子核被宇宙射线中的高能粒子击碎后形成的。天然存在的 $^{14}\text{C}$ 是宇宙射线中的中子和天然存在的 $^{14}\text{N}$ 作用得到的核反应产物。

多数天然放射性核素在地球起源时就存在于地壳之中，经过天长日久的地质年代，母体和子体之间已达到放射性平衡，从而建立了放射性核素的系列。这种系列有三个（见图8-2），即铀系，其母体是 $^{238}\text{U}$ ；钍系，其母体是 $^{235}\text{U}$ ；釷系，其母体是 $^{232}\text{Th}$ 。这些母体具有极长的半衰期；每一系列中都含有放射性气体Rn核素，且末端都是稳定的Pb核素。

##### 3. 自然界中单独存在的核素

这类核素约有20种，如存在于人体中的 $^{40}\text{K}$ （ $T_{1/2}=1.26 \times 10^9$ 年）。它们的特点是具有极长的半衰期，其中最长者 $^{209}\text{Bi}$ ， $T_{1/2}$ 大于 $2 \times 10^{18}$ 年，而 $^{40}\text{K}$ 是其中半衰期最短的。它们的另一个特点是强度极弱，只有采用极灵敏的检测技术才能发现它们。

#### (二) 人为放射性污染的来源

引起环境放射性污染的主要来源是生产和应用放射性物质的单位所排出的放射性废物，以及核武器爆炸、核事故等产生的放射性物质。

##### 1. 核试验及航天事故

包括大气层核试验、地下核爆炸冒顶事故及外层空间核动力航具事故等。其核裂变产物包括200多种放射性核素，如 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{239}\text{Pu}$ 等，还有核爆炸过程中产生的中子与大气、土壤、建筑材料中的核素发生核反应形成的中子活化产物，如 $^3\text{H}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{32}\text{P}$ 、 $^{42}\text{K}$ 、 $^{55}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Fe}$ 、 $^{56}\text{Mn}$ 等，以及剩余未起反应的核素如 $^{235}\text{U}$ 、 $^{239}\text{Po}$ 等。

核爆炸（尤其大气层里的核爆炸）后形成高温（上百万度）火球，使其中的裂变碎片及卷进火球的尘埃等变为蒸汽，在随火球膨胀和上升过程中，因与大气混合和热辐射损失，温度逐降低，便

凝结成微粒或附着在其他尘粒上而形成放射性沉降物(气溶胶)。粒径  $> 0.1\text{mm}$  的沉降粒子在核爆炸后一天内即可在当地降落；粒径  $< 25\ \mu\text{m}$  的气溶胶粒子，可长期飘浮在大气中，称为放射性尘埃。放射性尘埃在大气平流层的滞留时间一般认为在 0.3—3a 之间，主要放射性核素是长寿命的  $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{137}\text{Cs}$  和  $^{14}\text{C}$  等。对流层中的气溶胶粒子沉降时间由几天到几个月，并可被雨、雪、雾从大气中除去，污染水体和土壤。对流层中的裂变产物含大量半衰期为数日至数十日的核素，如  $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{95}\text{Zr}$ 、 $^{131}\text{I}$ 、 $^{40}\text{Ba}$  等。

## 2. 核工业

包括原子能反应堆、原子能电站、核动力舰艇等。它们在运行过程中排放含各种核裂变产物的三废排放物；特别是发生事故时，将会有大量放射性物质泄漏到环境中去，造成严重污染事故。如英国温茨凯制铀厂反应堆事故，美国三哩岛和苏联切尔诺贝利核电站事故等。

## 3. 工农业、医学、科研等部门的排放废物

这些部门使用放射性核素日益广泛，其排放废物也是主要的人为污染源之一。例如，医学上使用  $^{60}\text{Co}$ 、 $^{131}\text{I}$  等放射性核素已达几十种；发光钟表工业应用放射性同位素作长期的光激发源；科研部门利用放射性同位素进行示踪试验等。

## 4. 放射性矿的开采和利用

在稀土金属和其他共生金属矿开采、提炼过程中，其三废排放物中含有铀、钍、钷等放射性核素，将造成所在局部地区的污染。

## 二、放射性核素在环境中的分布

### (一) 在土壤和岩石中的分布

土壤和岩石中天然放射性核素的含量变动很大，主要决定于岩石层的性质及土壤的类型。某些天然放射性核素在土壤和岩石中含量的估计值列于表 8 - 2。

表 8 - 2 土壤、岩石中天然放射性核素的含量(Bq/g)

核 素	土 壤	岩 石
$^{40}\text{K}$	$2.96 \times 10^{-2} - 8.88 \times 10^{-2}$	$8.14 \times 10^{-2} - 8.14 \times 10^{-1}$
$^{226}\text{Ra}$	$3.7 \times 10^{-3} - 7.03 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-2} - 4.81 \times 10^{-2}$
$^{232}\text{Th}$	$7.4 \times 10^{-4} - 5.55 \times 10^{-2}$	$3.7 \times 10^{-3} - 4.81 \times 10^{-2}$
$^{238}\text{U}$	$1.11 \times 10^{-3} - 2.22 \times 10^{-2}$	$1.48 \times 10^{-2} - 4.81 \times 10^{-2}$

注：本表摘自俞誉福等编，《环境污染与人体健康》，复旦大学出版社，1985。

### (二) 在水体中的分布

海水中的天然放射性核素主要是  $^{40}\text{K}$ 、 $^{87}\text{Rb}$  和铀系元素。其含量与所处地理区域、流动状态、淡水和淤泥入海情况等因素有关。淡水中天然放射性核素的含量与所接触的岩石、水文地质、大气交换及自身理化性质等因素有关。一般地下水所含放射性核素高于地面水，且铀、钍的含量变化较大。表 8 - 3 列出各类淡水中  $^{226}\text{Ra}$  及其子体产物的含量。

### (三) 在大气中的分布

大多数放射性核素均可出现在大气中，但主要是氡的同位素（特别是  $^{222}\text{Rn}$ ），它是镭的衰变产物，能从含镭的岩石、土壤、水体和建筑材料中逸散到大气，其衰变产物是金属元素，极易附着于气溶胶颗粒上。

表 8—3 各类淡水中  $^{226}\text{Ra}$  及其子代产物的含量 (Bq/L)

核素	矿泉及深井水	地下水	地面水	雨水
$^{226}\text{Ra}$	$3.7 \times 10^{-2} - 3.7 \times 10^{-1}$	$<3.7 \times 10^{-2}$	$<3.7 \times 10^{-2}$	—
$^{222}\text{Rn}$	$3.7 \times 10^2 - 3.7 \times 10^3$	3.7—37	$3.7 \times 10^{-1}$	$3.7 \times 10 - 3.7 \times 10^3$
$^{210}\text{Pb}$	$<3.7 \times 10^{-3}$	$<3.7 \times 10^{-3}$	$<1.85 \times 10^{-2}$	$1.85 \times 10^{-2} - 1.11 \times 10^{-1}$
$^{210}\text{Po}$	$7.4 \times 10^{-4}$	$3.7 \times 10^{-4}$	—	$1.85 \times 10^{-2}$

注：本表摘自胡名操主编，《环境保护实用数据手册》，机械工业出版社，1990。

大气中氡的浓度与气象条件有关，日出前浓度最高，日中较低，二者间可相差十倍以上。一般情况下，陆地和海洋上的近地面大气中氡的浓度分别在  $1.11 \times 10^{-3} - 9.6 \times 10^{-3}$  和  $1.9 \times 10^{-5} - 2.2 \times 10^{-3}$  Bq/L 范围。

#### (四) 在动植物组织中的分布

任何动植物组织中都含有一些天然放射性核素，主要有  $^{40}\text{K}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{14}\text{C}$ 、 $^{210}\text{Pb}$  和  $^{210}\text{Po}$  等，其含量与这些核素参与环境和生物体之间发生的物质交换过程有关，如植物与土壤、水、肥料中的核素含量有关；动物与饲料、饮水中的核素含量有关。

#### 三、人体中的放射性核素及其危害

放射性核素可通过呼吸道吸入消化道摄入、皮肤或粘膜侵入等三种途径进入人体并在体内蓄积（见图 8 - 3）。通常，每人每年从环境中受到的放射性辐射总剂量不超过 2 毫希沃特，其中，天然放射性本底辐射占 50% 以上，其余是人为放射性污染引起的辐射，见表 8 - 4。

表 8 - 4 人均接受环境中各种电离

辐射源	1970 年	估计到 2000 年
天然本底	1.1	1.1
医疗剂量	0.74	0.88
核试验尘埃	0.04	0.05
职业照射	0.008	0.009
核电站辐射	0.004	0.005
其他	0.027	0.011
总计	1.919	2.055

注：本表摘自俞誉福等编，《环境污染与人体健康》，复旦大学出版社，1985。

、 、 射线照射人体后，常引起肌体细胞分子、原子电离（称电离辐射），使组织的某些大分子结构被破坏，如使蛋白质及核糖核酸或脱氧核糖核酸分子链断裂等而造成组织破坏。

人体一次或短期内接受大剂量照射，将引起急性辐射损伤。如核爆炸、核反应堆事故等造成的损伤。

全身大剂量外照射会严重伤害人体的各组织、器官和系统，轻者出现发病症状，重者造成死亡。例如，全身吸收剂量达 5 戈瑞时，1—2 小时内即出现恶心、呕吐、腹泻等症状，一周后出现咽炎、体温上升、迅速消瘦等症状，

第二周就会死亡，且死亡率 100%，此为致死剂量。当吸收剂量为 4 戈瑞时，数小时后出现呕吐，两周内毛发脱落，体温上升，三周内出现紫斑，咽喉感染，四周后有 50% 受照射者死亡，存活者六个月后才能恢复健康，此为半致死剂量。如吸收剂量为 2 戈瑞时，经过大约一周的潜伏期，出现毛发脱落、厌食等症状。吸收剂量为 1 戈瑞时，将有 20—25% 的受照射者发生呕吐等轻度急性放射病症状。0.5 戈瑞的剂量可使人体血象发生轻度变化。

辐射损伤还会产生远期效应、躯体效应和遗传效应。远期效应系指急性照射后若干时间或较低剂量照射后数月或数年才发生病变。躯体效应指导致受照射者发生白血病、白内障、癌症及寿命缩短等损伤效应。遗传效应指在下一代或几代后才显示损伤效应。

### 第三节 放射性防护标准

自然环境中的宇宙射线和天然放射性物质构成的辐射称为天然放射性本底，它是判定环境是否受到放射性污染的基准。为防止放射性污染对人体的辐射损伤，保护环境，各国都制订了放射性防护标准。下面介绍我国《放射防护规定》中的部分标准和其他一些国家的部分标准。

#### 一、我国《放射防护规定》中的部分标准

(一) 职业性放射性工作人员和居民每年限制剂量当量 (见表 8 - 5)。

表 8-5 工作人员、居民年最大容许剂量当量

受照射部位		职业性放射性工作人员 的年最大容许 剂量当量(Sv)	放射性工作场所、 相邻及附近地区工 作人员和居民的年 最大容许剂量当量 (Sv)	广大居民年最大 容许剂量当量 (Sv)
器官分类	器官名称			
第一类	全身、性腺、红骨髓、 眼晶体	$5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$	$5 \times 10^{-4}$
第二类	皮肤、骨、甲状腺	$3.0 \times 10^{-1}$	$3 \times 10^{-2}$	$1 \times 10^{-2}$
第三类	手、前臂、足踝	$7.5 \times 10^{-1}$	$7.5 \times 10^{-2}$	$2.5 \times 10^{-2}$
第四类	其他器官	$1.5 \times 10^{-1}$	$1.5 \times 10^{-2}$	$5 \times 10^{-3}$

注：表内所列数值均指内、外照射的总剂量当量，不包括天然本底照射和医疗照射。

16 岁以下人员甲状腺的限制剂量当量为  $1.5 \times 10^{-2} \text{Sv/a}$

(二) 露天水源中限制浓度和放射性工作场所空气中最大容许浓度

表 8 - 6 为与环境关系密切的部分放射性核素的限制浓度和最大容许浓度。

表 8 - 6 放射性同位素在露天水源中的限制浓度  
和放射性工作场所空气中的最大容许浓度

放射性同位素		露天水源中限制浓度 (Bq/L)	放射性工作场所空气中的最大容许浓度 (Bq/L)
名称	符号		
氚	$^3\text{H}$	$1.1 \times 10^4$	$1.9 \times 10^2$
铍	$^7\text{Be}$	$1.9 \times 10^4$	$3.7 \times 10$
碳	$^{14}\text{C}$	$3.7 \times 10^3$	$1.5 \times 10^2$
硫	$^{35}\text{S}$	$2.6 \times 10^2$	$1.1 \times 10$
磷	$^{32}\text{P}$	$1.9 \times 10^2$	2.6
氩	$^{41}\text{Ar}$	—	$7.4 \times 10$
钾	$^{42}\text{K}$	$2.2 \times 10^2$	3.7
铁	$^{55}\text{Fe}$	$7.4 \times 10^3$	$3.3 \times 10$
钴	$^{60}\text{Co}$	$3.7 \times 10^2$	$3.3 \times 10^{-1}$
镍	$^{59}\text{Ni}$	$1.1 \times 10^3$	$1.9 \times 10$
锌	$^{65}\text{Zn}$	$3.7 \times 10^2$	2.2
氪	$^{85}\text{Kr}$	—	$3.7 \times 10^2$
锶	$^{90}\text{Sr}$	2.6	$3.7 \times 10^{-2}$
碘	$^{131}\text{I}$	$2.2 \times 10$	$3.3 \times 10^{-1}$
氙	$^{131}\text{Xe}$	—	$3.7 \times 10^2$
铯	$^{137}\text{Cs}$	$3.7 \times 10$	$3.7 \times 10^{-1}$
氡	$^{220}\text{Rn}$	—	$1.1 \times 10$
	$^{222}\text{Rn}$	—	1.1
镭	$^{226}\text{Ra}$	1.1	$1.1 \times 10^{-3}$
铀	$^{235}\text{U}$	$3.7 \times 10$	$3.7 \times 10^{-3}$
钍	$^{232}\text{Th}$	$3.7 \times 10^{-1}$	$7.4 \times 10^{-3}$

注：露天水源的限制浓度值是为广大居民规定的，其他人员也适用此标准。放射性工作场所空气中的最大容许浓度值是职业放射性工作人员规定的，工作时间每周按 40h 计算。

矿井下 Rn 的最大容许浓度为 3.7Bq/L，但  $^{222}\text{Rn}$  子体或  $^{220}\text{Rn}$  子体的潜能值不得大于  $4 \times 10^4 \text{MeV/L}$ 。

放射性同位素在放射性工作场所以外地区空气中的限制浓度，按表 8 - 6 放射性工作场所空气中的最大容许浓度乘以表 8 - 7 所列比值控制。

表 8 - 7 比值控制

放射性同位素	比值	
	放射性工作场所 相邻及附近地区	广大居民区
$^3\text{H}$ 、 $^{35}\text{S}$ 、 $^{41}\text{Ar}$ 、 $^{85}\text{Kr}$ 、 $^{131}\text{Xe}$	1/30	1/300
$^{14}\text{C}$ 、 $^{55}\text{Fe}$ 、 $^{59}\text{Ni}$ 、 $^{65}\text{Zn}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{226}\text{Ra}$	1/30	1/200
其他同位素	1/30	1/100

## 二、其他国家和机构发布的有关环境放射性标准

其他国家和机构发布的有关环境放射性标准见表 8 - 8。

表 8 - 8 国外有关环境放射性标准



发布单位	公众成员 (Sv/a)	广大居民 (Sv/a)	发布时间
ICRP	50	不推荐具体数据	1977 年
美国	50	17	1971 年
联邦德国	在监测区内：儿童 15 ， 成人 50	由核设施排出的放射性物质产生的 剂量应尽可能少，最高不超过 0.1 ， 对甲状腺不超过 0.3	1977
前苏联	居民的有限部分 50	不推荐具体数据，要求在所有情况 下，必须采取尽量降低居民所受剂量 及受照人数，减少废物量	1978 年

注： 公众成员系指居民中的个人

## 第四节 放射性测量实验室和检测仪器

由于放射性监测的对象是放射性物质，为保证操作人员的安全，防止污染环境，对实验室有特殊的设计要求，并需要制订严格的操作规程。测量放射性需要使用专门仪器。本节对以上两方面内容作简单介绍。

### 一、放射性测量实验室

放射性测量实验室分为两个部分，一是放射化学实验室，二是放射性计测实验室。

#### (一) 放射化学实验室

放射性样品的处理一般应在放射化学实验室内进行。为得到准确的监测结果和考虑操作安全问题，该实验室内应符合以下要求： 墙壁、门窗、天花板等要涂刷耐酸油漆，电灯和电线应装在墙壁内； 有良好的通风设施，大多数处理样品操作应在通风橱内进行，通风马达应装在管道外； 地面及各种家具面要用光平材料制作，操作台面上应铺塑料布； 洗涤池最好不要有尖角，放水用足踏式龙头，下水管道尽量少用弯头和接头等。此外，实验室工作人员应养成整洁、小心的优良工作习惯，工作时穿戴防护服、手套、口罩，佩戴个人剂量监测仪等；操作放射性物质时用夹子、镊子、盘子、铅玻璃屏等器具，工作完毕后立即清洗所用器具并放在固定地点，还需洗手和淋浴；实验室必须经常打扫和整理，配置有专用放射性废物桶和废液缸。对放射源要有严格管理制度，实验室工作人员要定期进行体格检查。

上述要求的宽严程度也随实际操作放射性水平的高低而异。对操作具有微量放射性的环境类样品的实验室，上列各项措施中有些可以省略或修改。

#### (二) 放射性计测实验室

放射性计测实验室装备有灵敏度高、选择性和稳定性好的放射性计量仪器和装置。设计实验室时，特别要考虑放射性本底问题。实验室内放射性本底来源于宇宙射线、地面和建筑材料甚至测量用屏蔽材料中所含的微量放射性物质，以及邻近放射化学实验室的放射性沾污等。对于消除或降低本底的影响，常采用两种措施，一是根据其来源采取相应措施，使之降到最小程度，二是通过数据处理，对测量结果进行修正。此外，对实验室供电电压和频率要求十分稳定，各种电子仪器应有良好接地线和进行有效的电磁屏蔽；室内最好保持恒温。

### 二、放射性检测仪器

放射性检测仪器种类多，需根据监测目的、试样形态、射线类型、强度及能量等因素进行选择。表 8 - 9 列举了不同类型的常用放射性检测器。

放射性测量仪器检测放射性的基本原理基于射线与物质间相互作用所产生的各种效应，包括电离、发光、热效应、化学效应和能产生次级粒子的核反应等。最常用的检测器有三类，即电离型检测器、闪烁检测器和半导体检测器。

#### (一) 电离型检测器

电离型检测器是利用射线通过气体介质时，使气体发生电离的原理制成的探测器。应用气体电离原理的检测器有电流电离室、正比计数管和盖革计数管（GM 管）三种。电流电离室是测量由于电离作用而产生的电离电流，适用于测量强放射性；正比计数管和盖革计数管则是测量由每

表 8-9 各种常用放射性检测器

射线种类	检测器	特点
	闪烁检测器 正比计数管 半导体检测器 电流电离室	检测灵敏度低，探测面积大 检测效率高，技术要求高 本底小，灵敏度高，探测面积小 测较大放射性活度
	正比计数管 盖革计数管 闪烁检测器 半导体检测器	检测效率较高，装置体积较大 检测效率较高，装置体积较大 检测效率较低，本底小 探测面积小，装置体积小
	闪烁检测器 半导体检测器	检测效率高，能量分辨能力强 能量分辨能力强，装置体积小

入射粒子引起电离作用而产生的脉冲式电压变化，从而对入射粒子逐个计数，适于测量弱放射性。以上三种检测器之所以有不同的工作状态和不同的功能，主要是因为对它们施加的工作电压不同，从而引起电离过程不同。

### 1. 电流电离室

这种检测器用来研究由带电粒子所引起的总电离效应，也就是测量辐射强度及其随时间的变化。由于这种检测器对任何电离都有响应，所以不能用于甄别射线类型。

图 8 - 4 是电流电离室工作原理示意图。

A、B 是两块平行的金属板，加于两板间的电压为  $V_{AB}$ （可变），室内充空气或其他气体。当有射线进入电离室时，则气体电离产生的正离子和电子在外加电场作用下，分别向异极移动，电阻（R）上即有电流通过。电流与电压的关系如图 8 - 5 所示。开始时，随电压增大电流不断上升，待电离产生的离子全部被收集后，相应的电流达饱和值，如进一步有限地增加电压，则电流不再增加，达饱和电流时对应的电压称为饱和电压，饱和电压范围（BC 段）称为电流电离室的工作区。

由于电离电流很微小（通常在  $10^{-12}A$  左右或更小），所以需要高倍数的电流放大器放大后才能测量。

### 2. 正比计数管

这种检测器在图 8 - 5 所示的电流-电压关系曲线中的正比区（CD 段）工作。在此，电离电流突破饱和值，随电压增加继续增大。这是由于在这样的工作电压下，能使初级电离产生的电子在收集极附近高度加速，并在前进中与气体碰撞，使之发生次级电离，而次级电子又可能再发生三级电离，如此形成“电子雪崩”，使电流放大倍数达  $10^4$  左右。由于输出脉冲大小正比于入射粒子的初始电离能，故定名为正比计数管。

正比计数管内充甲烷（或氩气）和碳氢化合物气体，充气压力同大气压；两极间电压根据充气的性质选定。这种计数管普遍用于  $\alpha$  和  $\beta$  粒子计数，具有性能稳定、本底响应低等优点。因为给出的脉冲幅度正比于初级致电离粒子在管中所消耗的能量，所以还可用于能谱测定，但要求的条件是初级粒子必须将它的全部能量损耗在计数管的气体之内。由于这个原因，它大多用于

低能 射线的能谱测量和鉴定放射性核素用的 射线的能谱测定。

### 3. 盖革 (GM) 计数管

盖革计数管是目前应用最广泛的放射性检测器，它被普遍地用于检测射线和 射线强度。这种计数器对进入灵敏区域的粒子有效计数率接近 100%；它的另一个特点是，对不同射线都给出大小相同的脉冲（参见图 8 - 5 中 GM 计数管工作区段 EF 线的形状），因此不能用于区别不同的射线。

常见的盖革计数管如图 8 - 6 所示。在一密闭玻璃管中间固定一条细丝作为阳极，管内壁涂一层导电物质或另放进一金属圆筒作为阴极，管内充约 1/5 大气压的惰性气体和少量猝灭气体（如乙醇、二乙醚、溴等），猝灭气体的作用是防止计数管在一次放电后发生连续放电。

图 8 - 7 是用盖革计数管测量射线强度的装置示意图。为减小本底计数和达到防护目的，一般将计数管放在铅或生铁制成的屏蔽室中，其他部件装配在一个仪器外壳内，合称定标器。

## (二) 闪烁检测器

闪烁检测器是利用射线与物质作用发生闪光的仪器。它具有一个受带电粒子作用后其内部原子或分子被激发而发射光子的闪烁体。当射线照在闪光体上时，便发射出荧光光子，并且利用光导和反光材料等将大部分光子收集在光电倍增管的光阴极上。光子在灵敏阴极上打出光电子，经过倍增放大后在阳极上产生电压脉冲，此脉冲还是很小的，需再经电子线路放大和处理后记录下来。图 8 - 8 是这种检测器测量装置的工作原理。

闪烁体的材料可用 ZnS, NaI, 蒽、芪等无机和有机物质，其性能列于表 8 - 9 中。探测 粒子时，通常用 ZnS 粉末；探测 射线时，可选用密度大、能量转化率高，可做成体积较大并且透明的 NaI (T1) 晶体；蒽等有机材料发光持续时间短，可用于高速计数和测量短寿命核素的半衰期。

闪烁检测器以其高灵敏度和高计数率的优点而被用于测量 、 、 辐射强度。由于它对不同能量的射线具有很高的分辨率，所以可用测量能谱的方法鉴别放射性核素。这种仪器还可以测量照射量和吸收剂量。

表 8 - 9 主要闪烁材料性能

物质	密度 (g/cm <sup>3</sup> )	最大发光波长 (nm)	对 射线的相对脉冲高度	闪光持续时间 (× 10 <sup>-8</sup> s)
ZnS(Ag)粉	4.10	450	200	4—10
NaI(T1)	3.67	420	210	30
蒽	1.25	440	100	3
芪	1.15	410	60	0.4—0.8
液体闪烁液	0.86	350—450	40—60	0.2—0.8
塑料闪烁体	1.06	350—450	28—48	0.3—0.5

注： Ag、T1 是激活剂。

## (三) 半导体检测器

半导体检测器的工作原理与电离型检测器相似，但其检测元件是固态半导体。当放射性粒子射入这种元件后，产生电子-空穴对，电子和空穴受外加电场的作用，分别向两极运动，并被电极所收集，从而产生脉冲电流，再经放大后，由多道分析器或计数器记录。如图 8-9 所示。

半导体检测器可用作测量  $\alpha$ 、 $\beta$  和  $\gamma$  辐射。与前两类检测器相比，在半导体元件中产生电子-空穴所需能量要小的多。例如，对硅型半导体是 3.6eV，对锗型半导体是 2.8eV，而对 NaI 闪烁探测器来说，从其中发出一个光电子平均需能量 3000eV，也就是说，在同样外加能量下，半导体中生成电子-空穴对数比闪烁探测器中生成的光电子数多近 1000 倍。因此，前者输出脉冲电流大小的统计涨落比较小，对外来射线有很好的分辨率，适于作能谱分析。其缺点是由于制造工艺等方面的原因，检测灵敏区范围较小。但因为元件体积很小，较容易实现对组织中某点进行吸收剂量测定。

硅半导体检测器可用于  $\alpha$  计数和测定  $\alpha$  能谱及  $\beta$  能谱。对  $\gamma$  射线一般采用锗半导体作检测元件，因为它的原子序较大，对  $\gamma$  射线吸收效果更好。在锗半导体单晶中渗入锂制成锂漂移型锗半导体元件，具有更优良的检测性能。因渗入的锂不取代晶格中的原有原子，而是夹杂其间，从而大大增大了锗的电阻率，使其在探测  $\gamma$  射线时有较大的灵敏区域。应用锂漂移型半导体元件时，因为锂在室温下容易逃逸，所以要在液氮致冷（-196℃）条件下工作。

## 第五节 放射性监测

### 一、监测对象及内容

放射性监测按照监测对象可分为：现场监测，即对放射性物质生产或应用单位内部工作区域所作的监测；个人剂量监测，即对放射性专业工作人员或公众作内照射和外照射的剂量监测；环境监测，即对放射性生产和应用单位外部环境，包括空气、水体、土壤、生物、固体废物等所作的监测。

在环境监测中，主要测定的放射性核素为：放射性核素，即 $^{239}\text{Pu}$ 、 $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{224}\text{Ra}$ 、 $^{222}\text{Rn}$ 、 $^{210}\text{Po}$ 、 $^{222}\text{Th}$ 、 $^{234}\text{U}$ 和 $^{235}\text{U}$ ；放射性核素，即 $^3\text{H}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{89}\text{Sr}$ 、 $^{134}\text{Cs}$ 、 $^{137}\text{Cs}$ 、 $^{131}\text{I}$ 和 $^{60}\text{Co}$ 。这些核素在环境中出现的可能性较大，其毒性也较大。

对放射性核素具体测量的内容有：放射源强度，半衰期，射线种类及能量；环境和人体中放射性物质含量、放射性强度、空间照射量或电离辐射剂量。

### 二、放射性监测方法

环境放射性监测方法有定期监测和连续监测。定期监测的一般步骤是采样、样品预处理、样品总放射性或放射性核素的测定；连续监测是在现场安装放射性自动监测仪器，实现采样、预处理和测定自动化。

对环境样品进行放射性测量和对非放射性环境样品监测过程一样，也是经过样品采集、样品前处理和选择适宜方法、仪器测定三个过程。

#### (一) 样品采集

##### 1. 放射性沉降物的采集

沉降物包括干沉降物和湿沉降物，主要来源于大气层核爆炸所产生的放射性尘埃，小部分来源于人工放射性微粒。

对于放射性干沉降物样品可用水盘法、粘纸法、高罐法采集。水盘法是用不锈钢或聚乙烯塑料制圆形水盘采集沉降物，盘内装有适量稀酸，沉降物过少的地区再酌加数毫克硝酸铯或氯化铯载体。将水盘置于采样点暴露24h，应始终保持盘底有水。采集的样品经浓缩、灰化等处理后，作总放射性测量。粘纸法系用涂一层粘性油（松香加蓖麻油等）的滤纸贴在圆形盘底部（涂油面向外），放在采样点暴露24h，然后再将粘纸灰化，进行总放射性测量。也可以用蘸有三氯甲烷等有机溶剂的滤纸擦拭落有沉降物的刚性固体表面（如道路、门窗、地板等），以采集沉降物。高罐法系用一不锈钢或聚乙烯圆柱形罐暴露于空气中采集沉降物。因罐壁高，故不必放水，可用于长时间收集沉降物。

湿沉降物系指随雨（雪）降落的沉降物。其采集方法除上述方法外，常用一种能同时对雨水中核素进行浓集的采样器，如图8-10所示。这种采样器由一个承接漏斗和一根离子交换柱组成。交换柱上下层分别装有阳离子交换树脂和阴离子交换树脂，欲收集核素被离子交换树脂吸附浓集后，再进行洗脱，收集洗脱液进一步作放射性核素分离。也可以将树脂从柱中取出，经烘干、灰化后制成干样品作总放射性测量。

##### 2. 放射性气溶胶的采集

放射性气溶胶包括核爆炸产生的裂变产物，各种来源于人工放射性物质以及氡、钍射气的衰变子体等天然放射性物质。这种样品的采集常用滤料阻留采样法，其原理与大气中颗粒物的采集相同。

对于被  $^3\text{H}$  污染的空气，因其在空气中主要存在形态是  $\text{HTO}$ ，所以除吸附法外，还常用冷阱法收集空气中的水蒸气作为试样。

### 3. 其他类型样品的采集

对于水体、土壤、生物样品的采集、制备和保存方法与非放射性样品所用的方法没有大的差异，在此不再重述。

## (二) 样品预处理

对样品进行预处理的目的是将样品处理成适于测量的状态，将样品的欲测核素转变成适于测量的形态并进行浓集，以及去除干扰核素。

常用的样品预处理方法有衰变法、有机溶剂溶解法、蒸馏法、灰化法、溶剂萃取法、离子交换法、共沉淀法、电化学法等。

### 1. 衰变法

采样后，将其放置一段时间，让样品中一些短寿命的非欲测核素衰变除去，然后再进行放射性测量。例如，测定大气中气溶胶的总  $\alpha$  和总  $\beta$  放射性时常用这种方法，即用过滤法采样后，放置 4—5 小时，使短寿命的氡、钍子体衰变除去。

### 2. 共沉淀法

用一般化学沉淀法分离环境样品中放射性核素，因核素含量很低，达不到溶度积，故不能达到分离目的，但如果加入毫克数量级与欲分离放射性核素性质相近的非放射性元素载体，则由于二者之间发生同晶共沉淀或吸附共沉淀作用，载体将放射性核素载带下来，达到分离和富集的目的。例如，用  $^{59}\text{Co}$  作载体共沉淀  $^{60}\text{Co}$ ，则发生同晶共沉淀；用新沉淀出来的水合二氧化锰作载体沉淀水样中的钷，则二者间发生吸附共沉淀。这种分离富集方法具有简便，实验条件容易满足等优点。

### 3. 灰化法

对蒸干的水样或固体样品，可在瓷坩埚内于 500 马弗炉中灰化，冷却后称重，再转入测量盘中铺成薄层检测其放射性。

### 4. 电化学法

该方法是通过电解将放射性核素沉积在阴极上，或以氧化物形式沉积在阳极上。如  $\text{Ag}^+$ 、 $\text{Bi}^{2+}$ 、 $\text{Pb}^{2+}$  等可以金属形式沉积在阴极； $\text{Pb}^{2+}$ 、 $\text{Co}^{2+}$  可以氧化物的形式沉积在阳极。其优点是分离核素的纯度高。

如果使放射性核素沉积在惰性金属片电极上，可直接进行放射性测量；如将其沉积在惰性金属丝电极上，可先将沉积物溶出，再制备成样品源。

### 5. 其他预处理方法

蒸馏法、有机溶剂溶解法、溶剂萃取法、离子交换法的原理和操作与非放射物质没有本质差别，在此不再介绍。

环境样品经用上述方法分解和对欲测放射性核素分离、浓集、纯化后，有的已成为可供放射性测量的样品源，有的尚需用蒸发、悬浮、过滤等方法将其制备成适于测量要求状态（液态、气态、固态）的样品源。蒸发法系指将样品溶液移入测量盘或承托片上，在红外灯下徐徐蒸干，制成固态薄层样品源；悬浮法系将沉淀形式的样品用水或适当有机溶剂进行混悬，再移入测量盘用红外灯徐徐蒸干。过滤法是将待测沉淀抽滤到已称重的滤纸上，用有机溶剂洗涤后，将沉淀连同滤纸一起移入测量盘中，置于干燥器内干燥后进行测量。还可以用电解法制备无载体的  $\alpha$  或  $\beta$  辐射体的样品源；用活性炭等

吸附剂浓集放射性惰性气体，再进行热解吸并将其导入电离室或正比计数管等探测器内测量；将低能辐射体的液体试样与液体闪烁剂混合制成液体源，置于闪烁瓶中测量等。

### (三) 环境中放射性监测

#### 1. 水样的总放射性活度的测定

水体中常见辐射粒子的核素有  $^{226}\text{Ra}$ 、 $^{222}\text{Rn}$  及其衰变产物等。目前公认的水样总放射性浓度是  $0.1\text{Bq/L}$ ，当大于此值时，就应对辐射粒子的核素进行鉴定和测量，确定主要的放射性核素，判断水质污染情况。

测定水样总放射性活度的方法是：取一定体积水样，过滤除去固体物质，滤液加硫酸酸化，蒸发至干，在不超过  $350^\circ\text{C}$  温度下灰化。将灰化后的样品移入测量盘中并铺成均匀薄层，用闪烁检测器测量。在测量样品之前，先测量空测量盘的本底值和已知活度的标准样品。测定标准样品（标准源）的目的是确定探测器的计数效率，以计算样品源的相对放射性活度，即比放射性活度。标准源最好是欲测核素，并且二者强度相差不大。如果没有相同核素的标准源，可选用放射同一种粒子而能量相近的其他核素。测量总放射性活度的标准源常选择硝酸铀酰。水样的总比放射性活度 ( $Q_a$ ) 用下式计算：

$$Q_a = \frac{n_c - n_b}{n_s \cdot V}$$

式中： $Q_a$ ——比放射性活度 ( $\text{Bq 铀/L}$ )；

$n_c$ ——用闪烁检测器测量水样得到的计数率 (计数/min)；

$n_b$ ——空测量盘的本底计数率 (计数/min)；

$n_s$ ——根据标准源的活度计数率计算出的检测器的计数率 [计数 / ( $\text{Bq} \cdot \text{min}$ ) ]；

$V$ ——所取水样体积 (L)。

#### 2. 水样的总放射性活度测量

水样总放射性活度测量步骤基本上与总放射性活度测量相同，但检测器用低本底的盖革计数管，且以含  $^{40}\text{K}$  的化合物作标准源。

水样中的射线常来自  $^{40}\text{K}$ 、 $^{90}\text{Sr}$ 、 $^{129}\text{I}$  等核素的衰变，其目前公认的安全水平为  $1\text{Bq/L}$ 。 $^{40}\text{K}$  标准源可用天然钾的化合物 (如氯化钾或碳酸钾) 制备。天然钾化合物中含  $0.0119\%$  的  $^{40}\text{K}$ ，比放射性活度约为  $1 \times 10^7\text{Bq/g}$ ，发射率为  $28.3$  粒子 / ( $\text{g} \cdot \text{s}$ ) 和  $3.3$  射线 / ( $\text{g} \cdot \text{s}$ )。用  $\text{KCl}$  制备标准源的方法是：取经研细过筛的分析纯  $\text{KCl}$  试剂于  $120\text{—}130^\circ\text{C}$  烘干  $2\text{h}$ ，置于干燥器内冷却。准确称取与样品源同样重量的  $\text{KCl}$  标准源，在测量盘中铺成中等厚度层，用计数管测定。

#### 3. 土壤中总放射性活度的测量

土壤中总放射性活度的测量方法是：在采样点选定的范围内，沿直线每隔一定距离采集一份土壤样品，共采集  $4\text{—}5$  份。采样时用取土器或小刀取  $10 \times 10\text{cm}^2$ 、深  $1\text{cm}$  的表土。除去土壤中的石块、草类等杂物，在实验室内晾干或烘干，移至干净的平板上压碎，铺成  $1\text{—}2\text{cm}$  厚方块，用四分法反复缩分，直到剩余  $200\text{—}300\text{g}$  土样，再于  $500^\circ\text{C}$  灼烧，待冷却后研细、过筛备用。称取适量制备好的土样放于测量盘中，铺成均匀的样品层，用相应的探测器分别测量和比放射性活度 (测放射性的样品层应厚于测放射



性的样品层)。比放射性活度 ( $Q_a$ ) 和 比放射性活度 ( $Q$ ) 分别用以下两式计算：

$$Q_a = \frac{(n_c - n_b) \times 10^6}{60 \cdot \varepsilon \cdot s \cdot l \cdot F}$$

式中： $Q$  —— 比放射性活度 (Bq/kg 干土)

$Q$  —— 比放射性活度 (Bq/kg 干土)；

$n_c$  —— 样品 放射性总计数率 (计数/min)；

$n_b$  —— 本底计数率 (计数/min)；

—— 检测器计数效率 (计数/Bq · min)；

$s$  —— 样品面积 (cm<sup>2</sup>)；

$l$  —— 样品厚度 (mg/cm<sup>2</sup>)；

$F$  —— 自吸收校正因子，对较厚的样品一般取 0.5；

$n$  —— 样品 放射性总计数率 (计数/min)；

$n_{KCl}$  —— 氯化钾标准源的计数率 (计数/min)；

$1.48 \times 10^4$  —— 1kg 氯化钾所含 <sup>40</sup>K 的 放射性的贝可数。

#### 4. 大气中氡的测定

<sup>222</sup>Rn 是 <sup>226</sup>Ra 的衰变产物，为一种放射性惰性气体。它与空气作用时，能使之电离，因而可用电离型探测器通过测量电离电流测定其浓度；也可用闪烁探测器记录由氡衰变时所放出的 粒子计算其含量。

前一种方法要点时是：用由干燥管、活性炭吸附管及抽气动力组成的采样器以一定流量采集空气样品，则气样中的 <sup>222</sup>Rn 被活性炭吸附浓集。将吸附氡的活性炭吸附管置于解吸炉中，于 350 进行解吸，并将解吸出来的氡导入电离室，因 <sup>222</sup>Rn 与空气分子作用而使其电离，用经过 <sup>226</sup>Ra 标准源校准的静电计测量产生的电离电流(格)，按下式计算空气中 <sup>222</sup>Rn 的含量 ( $A_{Rn}$ )：

$$A_{Rn} = \frac{K \cdot (J_c - J_b)}{V} \cdot f$$

式中： $A_{Rn}$  —— 空气中 <sup>222</sup>Rn 的含量 (Bq/L)；

$J_b$  —— 电离室本底电离电流 (格/min)；

$J_c$  —— 引入 <sup>222</sup>Rn 后的总电离电流 (格/min)；

$V$  —— 采气体积 (L)；

$K$  —— 检测仪器格值 (Bq · min/格)；

$f$  —— 换算系数，据 <sup>222</sup>Rn 导入电离室后静置时间而定，可查表得知。

#### 5. 大气中各种形态 <sup>131</sup>I 的测定

碘的同位素很多，除 <sup>127</sup>I 是天然存在的稳定性同位素外，其余都是放射性同位素。<sup>131</sup>I 是裂变产物之一，它的裂变产额较高，半衰期较短，可作为反应堆中核燃料元件包壳是否保持完整状态的环境监测指标，也可以作为核爆炸后有无新鲜裂变产物的信号。

大气中的 <sup>131</sup>I 呈元素，化合物等各种化学形态和蒸气，气溶胶等不同状态，因此采样方法各不相同，图 8 - 11 为一种能收集各种形态 <sup>131</sup>I 的采样器的示意图。该采样器由粒子过滤器、元素碘吸附器，次碘酸吸附器、甲基碘吸附器和炭吸附床组成。对例行环境监测，可在低流速下连续采样一周或一

周以上，然后用 谱仪定量测定各种化学形态的  $^{131}\text{I}$ 。

#### (四) 个人外照射剂量

个人外照射剂量用佩戴在身体适当部位的个人剂量计测量，这是一种能对放射性辐射进行累积剂量的小型、轻便、容易使用的仪器。常用的个人剂量计有袖珍电离室、胶片剂量计、热释光体和荧光玻璃。

#### 复习题和习题

1. 放射性核衰变有哪几种形式？各有什么特征？
2. 什么是放射性活度、半衰期、照射量和剂量？它们的单位及其物理意义是什么？
3. 造成环境放射性污染的原因有哪些？放射性污染对人体产生哪些危害作用？图 8 - 11 各种形态碘的采样器
4.  $^{42}\text{K}$  是一种 放射源，其半衰期为 12.36h，计算 2h、30h 和 60h 后残留的百分率。
5. 常用于测量放射性的检测器有哪几种？分别说明其工作原理和适用范围。
6. 测定某一受  $^{210}\text{Po}$  放射性污染的试样，由盖革计数管测得的计数率为 256 次/秒，经过 276 天后再测，其计数率为 64 次/秒，求  $^{210}\text{Po}$  的半衰期；问再过 270 天后的计数率应为多少？
7. 怎样测定水样中总 比放射性活度？
8. 怎样测定土壤中总 比放射性活度和总 比放射性活度？
9. 试比较放射性环境样品的采集方法与非放射性环境样品的采集方法有何不同之处？

## 第九章 监测过程的质量保证

### 第一节 质量保证的意义和内容

环境监测对象成分复杂，时间、空间量级上分布广泛，且随机多变，不易准确测量。特别是在区域性、国际间大规模的环境调查中，常需要在同一时间内，由许多实验室同时参加、同步测定。这就要求各个实验室从采样到结果所提供的数据有规定的准确性和可比性，以便作出正确的结论。如果没有一个科学的环境监测质量保证程序，由于人员的技术水平、仪器设备、地域等差异，难免出现调查资料互相矛盾、数据不能利用的现象，造成大量人力、物力和财力的浪费。

环境监测质量保证是环境监测中十分重要的技术工作和管理工作。质量保证和质量控制，是一种保证监测数据准确可靠的方法，也是科学管理实验室和监测系统的有效措施，它可以保证数据质量，使环境监测建立在可靠的基础之上。

环境监测质量保证是整个监测过程的全面质量管理，包括制订计划；根据需求和可能确定监测指标及数据的质量要求；规定相应的分析监测系统。其内容包括采样、样品预处理、贮存、运输、实验室供应，仪器设备、器皿的选择和校准，试剂、溶剂和基准物质的选用，统一测量方法，质量控制程序，数据的记录和整理，各类人员的要求和技术培训，实验室的清洁度和安全，以及编写有关的文件、指南和手册等。

环境监测质量控制是环境监测质量保证的一个部分，它包括实验室内部质量控制和外部质量控制两个部分。实验室内部质量控制，是实验室自我控制质量的常规程序，它能反映分析质量稳定性如何，以便及时发现分析中异常情况，随时采取相应的校正措施。其内容包括空白试验、校准曲线核查、仪器设备的定期标定、平行样分析、加标样分析、密码样品分析和编制质量控制图等；外部质量控制通常是由常规监测以外的中心监测站或其他有经验人员来执行，以便对数据质量进行独立评价，各实验室可以从中发现所存在的系统误差等问题，以便及时校正、提高监测质量。常用的方法有分析标准样品以进行实验室之间的评价和分析测量系统的现场评价等。

一个实验室或一个国家是否开展质量保证活动是表明该实验室或国家环境监测水平的重要标志。这一工作在国内外已引起广泛重视，环境标准物质的研制也有很大发展。如美国在水、空气、固体废物监测等方面规定了质量保证的一系列程序，制订了相应的文件。1979年5月颁布了推行质量保证的文件，为此成立了“质量保证管理系统”（QAMS），并由其所属的“研究与发展办公室”（ORD）负责指导实施。环保局文件规定凡属其管辖、资助、委托和数据为其使用的监测活动，都要执行规定的质量保证程序。同时美国环保局对从事空气监测活动所用监测仪器的质量控制十分重视，明文规定所有生产厂家必须向环保局申报，生产的监测仪器必须与统一的标准分析方法等效，并通过严格的一致性测试及性能参数的测试，经审核获准并发给认可号之后用户方可采用。例如二氧化硫的测定，规定的标准分析方法为盐酸副玫瑰苯胺法，各厂家生产的二氧化硫监测仪，必须与该法进行连续24h的一致性测试。测试规定有低浓度档（0.020—0.050ppm），二者差值不大于0.020ppm；中等浓度档（0.100—0.150ppm），差值不大于0.030ppm；和高

浓度档(0.400—0.500ppm)，差值不大于0.040ppm三级。同时还规定对仪器必须进行各种性能参数的测试。

此外，美国环保局对从事州和地方空气质量监测系统工作的机构都规定了最低限度的质量保证项目计划，并鼓励这些机构不断努力完善和扩展现行的质量保证程序。

对于无人值守连续自动监测系统质量控制工作将是系统运行成败的关键。因此正常运行过程中最低限度的质量保证工作，应包括下面一些内容：

网络的总体设计。

具体采样点选择。

子站的结构设计。

采样系统选择。

分析方法。

监测仪器选择。

设备装置的安装和布局。

标准的可追踪性。

标准工作。

监测仪器日常零点、跨度值的检查与调节。

(11) 零点、跨度飘移控制限的规定以及相应的数据修正工作。

(12) 监测仪器单点和多点标准频次的规定和控制性检查。

(13) 预防性和弥补性的维护工作。

(14) 数据处理方法及数据有效性的鉴别。

(15) 监测数据精密度、准确度和完整性、代表性及可比性的检验。

(16) 有关质量控制的文件及文件管理。

最低限度的质量保证程序中核心部分是监测仪器的校准、标准和修正。任何一个无人值守连续自动监测系统都必须建立一套质量保证程序。它应该包括两个性质不同却又同等重要的功能。其一是通过对监测仪器给出数据的精度和准确度来评价数据的质量。其二是通过一些修正性的活动来控制和改进数据的质量。这两个功能对整个系统的监测数据形成了一个控制环节。评价给出数据质量在什么时候变得不可接受，从而必须增强控制性活动，直到数据质量变得可接受为止。系统执行质量保证计划的最终目的在于：

提供可满足监测目的且合乎质量要求的数据。

将由于仪器故障及各种干扰影响导致数据的损失降至最低限度。

确保系统提供的监测数据有效、准确、可靠且具有可比性。

我国环境监测质量保证工作已全面开展，并逐步走上规范化。

样品的采集和保存等内容已在本书有关的章节中说明，实验室分析操作技术等内容可参阅有关分析化学书籍，本章着重讨论标准分析方法、环境标准物质、实验室质量控制等内容。

## 第二节 监测实验室基础

实验室是获得监测结果的关键部门，要使监测质量达到规定水平，必须要有合格的实验室和合格的分析操作人员。具体地讲包括仪器的正确使用和定期校正；玻璃仪器的选用和校正；化学试剂和溶剂的选用；溶液的配制和标定、试剂的提纯；实验室的清洁度和安全工作；分析人员的操作技术和分离操作技术等。

仪器和玻璃量器是为分析结果提供原始测量数据的设备。它的选择视监测项目的要求和实验室条件而定。仪器和量器的正确使用、定期维护和校准是保证监测质量、延长使用寿命的重要工作，也是反映操作人员技术素质的重要方面。

### 一、实验用水

水是最常用的溶剂，配制试剂、标准物质、洗涤均需大量使用。它对分析质量有着广泛和根本的影响，对于不同用途需要不同质量的水。市售蒸馏水或去离子水必须经检验合格才能使用。实验室中应配备相应的提纯装置。纯水的分级见表 9 - 1。

表 9 - 1 纯水分级表

级别	电阻率(25℃) M $\cdot$ cm	制水设备	用途
特	>16	混合床离子交换柱。0.45 微米滤膜。亚沸蒸馏器	配制标准水样
1	10—16	混合床离子交换柱。石英蒸馏器	配制分析超痕量(ppb)级物质用的试液
2	2—10	双级复合床或混合床离子交换柱	配制分析痕量(ppb—ppm 级)物质用的试液
3	0.5—2	单级复合床离子交换柱	配制分析 ppm 级以上含量物质用的试液
4	<0.5	金属或玻璃蒸馏器	配制测定有机物(如 COD、BOD <sub>5</sub> 等)用的试液

### (一) 蒸馏水

蒸馏水的质量因蒸馏器的材料与结构而异，水中常含有可溶性气体和挥发性物质。下面分别介绍几种不同蒸馏器及其所得蒸馏水的质量：

#### 1. 金属蒸馏器

金属蒸馏器内壁为纯铜、黄铜、青铜，也有镀纯锡的。用这种蒸馏器所获得的蒸馏水含有微量金属杂质，如含 Cu<sup>2+</sup>约 10—200ppm，电阻率小于 0.1M $\cdot$ cm (25℃)，只适用于清洗容器和配制一般试液。

#### 2. 玻璃蒸馏器

玻璃蒸馏器由含低碱高硅硼酸盐的“硬质玻璃”制成，二氧化硅约占 80%。经蒸馏所得的水中含痕量金属，如含 5ppb Cu<sup>2+</sup>，还可能有微量玻璃溶出物如硼、砷等。其电阻率约 0.5M $\cdot$ cm。适用配制一般定量分析试液，不宜用于配制分析重金属或痕量非金属试液。

### 3. 石英蒸馏器

石英蒸馏器含二氧化硅 99.9% 以上。所得蒸馏水仅含痕量金属杂质，不含玻璃溶出物。电阻率约为  $2-3\text{M} \cdot \text{cm}$ 。特别适用于配制对痕量非金属进行分析的试液。

### 4. 亚沸蒸馏器

它是由石英制成的自动补液蒸馏装置（见图 9 - 1）。其热源功率很小，使水在沸点以下缓慢蒸发，故而不存在雾滴污染问题。所得蒸馏水几乎不含金属杂质（超痕量）。适用于配制除可溶性气体和挥发性物质以外的各种物质的痕量分析用试液。亚沸蒸馏器常作为最终的纯水器与其他纯水装置（如离子交换纯水器等）联用，所得纯水的电阻率高达  $16\text{M} \cdot \text{cm}$  以上。但应注意保存，一旦接触空气，在不到 5 分钟内可迅速降至  $2\text{M} \cdot \text{cm}$ 。

#### （二）去离子水

去离子水是用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂以一定型式组合进行水处理。去离子水含金属杂质极少，适于配制痕量金属分析用的试液，因它含有微量树脂浸出物和树脂崩解微粒，所以不适于配制有机分析试液。通常用自来水作为原水时，由于自来水含有一定余氯，能氧化破坏树脂使之很难再生，因此进入交换器前必须充分曝气。自然曝气夏季约需一天，冬季需三天以上，如急用可煮沸、搅拌、充气，并冷却后使用。湖水、河水和塘水作为原水应仿照自来水先作沉淀、过滤等净化处理。含有大量矿物质，硬度很高的井水应先经蒸馏或电渗析等步骤去除大量无机盐，以延长树脂使用周期。

#### （三）特殊要求的纯水

在分析某些指标时，对分析过程中所用的纯水中这些指标的含量应愈低愈好，这就提出某些特殊要求的纯水以及制取方法。

##### 1. 无氯水

加入亚硫酸钠等还原剂将水中余氯还原为氯离子，以邻联甲苯胺检查不显黄色。用附有缓冲球的全玻璃蒸馏器（以下各项的蒸馏同此）进行蒸馏制得。

##### 2. 无氨水

加入硫酸至  $\text{pH} < 2$ ，使水中各种形态的氨或胺均转变成不挥发的盐类，收集馏出液即得，但应注意避免实验室空气中存在的氨重新污染。

##### 3. 无二氧化碳水

（1）煮沸法：将蒸馏水或去离子水煮沸至少 10 分钟（水多时），或使水量蒸发 10% 以上（水少时），加盖放冷即得。

（2）曝气法：用惰性气体或纯氮通入蒸馏水或去离子水至饱和即得。

制得的无二氧化碳水应贮于以附有碱石灰管的橡皮塞盖严的瓶中。

##### 4. 无铅（重金属）水

用氢型强酸性阳离子交换树脂处理原水即得。所用贮水器事先应用  $6\text{mol/L}$  硝酸溶液浸泡过夜再用无铅水洗净。

##### 5. 无砷水

一般蒸馏水和去离子水均能达到基本无砷的要求。应避免使用软质玻璃制成的蒸馏器、贮水瓶和树脂管。进行痕量砷分析时，必须使用石英蒸馏器、石英贮水瓶、聚乙烯的树脂管。

##### 6. 无酚水

（1）加碱蒸馏法：加氢氧化钠至水的  $\text{pH}$  值  $> 11$ ，使水中的酚生成不挥

发的酚钠后蒸馏即得；也可同时加入少量高锰酸钾溶液至水呈深红色后进行蒸馏。

(2) 活性炭吸附法：将粒状活性炭在 150—170 烘烤两小时以上进行活化，放在干燥器内冷至室温。装入预先盛有少量水（避免炭粒间存留气泡）的层析柱中，使蒸馏水或去离子水缓慢通过柱床。其流速视柱容大小而定，一般每分钟以不超过 100mL 为宜。开始流出的水（略多于装柱时预先加入的水量）需再次返回柱中，然后正式收集。此柱所能净化的水量，一般约为所用炭粒表观容积的一千倍。

### 7. 不含有机物的蒸馏水

加入少量高锰酸钾碱性溶液，使水呈紫红色，进行蒸馏即得。若蒸馏过程中红色褪去应补加高锰酸钾。

## 二、试剂与试液

实验室中所用试剂、试液应根据实际需要，合理选用相应规格的试剂，按规定浓度和需要量正确配制。试剂和配好的试液需按规定要求妥善保存，注意空气、温度、光、杂质等影响。另外要注意保存时间，一般浓溶液稳定性较好，稀溶液稳定性较差。通常，较稳定的试剂，其  $10^{-3}\text{mol/L}$  溶液可贮存一个月以上， $10^{-4}\text{mol/L}$  溶液只能贮存一周，而  $10^{-5}\text{mol/L}$  溶液需当日配制，故许多试液常配成浓的贮存液，临用时稀释成所需浓度。配制溶液均需注明配制日期和配制人员，以备查核追溯。由于各种原因，有时需对试剂进行提纯和精制，以保证分析质量。

一般化学试剂分为三级，其规格见表 9 - 2。

一级试剂用于精密的分析工作，在环境分析中用于配制标准溶液；二级试剂常用于配制定量分析中普通试液。如无注明环境监测所用试剂均应为二级或二级以上；三级试剂只能用于配制半定量、定性分析中试液和清洁液等。

表 9 - 2 化学试剂的规格

级 别	名 称	代 号	标志颜色	某些国家通用 等级和符号	俄罗斯的等级和符号
一级品	保证试剂、优级纯	G · R	绿色	G · R	化学纯 x ·
二级品	分析试剂、分析纯	A · R	红色	A · R	分析纯 . .
三级品	化学纯	C · P	蓝色	C · P	纯

质量高于一级品的高纯试剂（超纯试剂）目前国际上也无统一的规格，常以“9”的数目表示产品的纯度。在规格栏中标以 4 个 9，5 个 9，6 个 9...

4 个 9 表示纯度为 99.99%，杂质总含量不大于  $1 \times 10^{-2}\%$ 。

5 个 9 表示纯度为 99.999%，杂质总含量不大于  $1 \times 10^{-3}\%$ 。

6 个 9 表示纯度为 99.9999%，杂质总含量不大于  $1 \times 10^{-4}\%$ ，依此类推。

其他表示方法有：高纯物质（E · P）；基准试剂；pH 基准缓冲物质；色谱纯试剂（G · C）；实验试剂（L · R）；指示剂（Ind）；生化试剂（B · R）；生物染色剂（B · S）和特殊专用试剂等。

## 三、实验室的环境条件

实验室空气中如含有固体、液体的气溶胶和污染气体，对痕量分析和超痕量分析会导致较大误差。例如，在一般通风柜中蒸发 200g 溶剂，可得 6mg

残留物，若在清洁空气中蒸发可降至 0.08mg。因此痕量和超痕量分析及某些高灵敏度的仪器，应在超净实验室中进行或使用。超净实验室中空气清洁度常采用 100 号。这种清洁度是根据悬浮固体颗粒的大小和数量多少分类的。具体见表 9 - 3。

要达到清洁度为 100 号标准；空气进口必须用高效过滤器过滤。高效过滤器效率为 85—95%。对直径为 0.5—5.0  $\mu\text{m}$  颗粒的过滤效率为 85%，对直径大于 5.0  $\mu\text{m}$  颗粒的过滤效率为 95%。超净实验室一般较小，约 12 $\text{m}^2$ ，并有缓冲室，四壁涂环氧树脂油漆，桌面用聚四氟乙烯或聚乙烯膜，地板用整块塑料地板，门窗密闭，采用空调、室内略带正压，通风柜用层流。

表 9-3 空气清洁度的分类

清洁度分类	工作面上最大污染颗粒数(颗粒/ $\text{m}^2$ )	颗粒直径( $\mu\text{m}$ )	清洁度分类	工作面上最大污染颗粒数(颗粒/ $\text{m}^2$ )	颗粒直径( $\mu\text{m}$ )
100	100	0.5	100000	100000	0.5
	0	5.0		700	5.0
10000	10000	0.5			
	65	5.0			

没有超净实验室条件的可采用相应措施。例如，样品的预处理、蒸干、消化等操作最好在专门的毒气柜内进行，并与一般实验室、仪器室分开。几种分析同时进行时应注意防止相互交叉污染。实验的环境清洁也可采用一些简易装置来达到目的。如蒸发采用图 9 - 2 的简易装置，在氮气流中蒸发也能获得较好的效果。

#### 四、实验室的管理及岗位责任制

监测质量的保证是以一系列完善的管理制度为基础的。严格执行科学的管理制度是评定一个实验室的重要依据。

##### (一) 对监测分析人员的要求

(1) 环境监测分析人员应具有相当于中专以上的文化水平，经培训、考试合格，方能承担监测分析工作。

(2) 熟练地掌握本岗位的监测分析技术，对承担的监测项目要做到理解原理、操作正确、严守规程、准确无误。

(3) 接受新项目前，应在测试工作中达到规定的各种质量控制实验要求，才能进行项目的监测。

(4) 认真做好分析测试前的各项技术准备工作，实验用水、试剂、标准溶液、器皿、仪器等均应符合要求，方能进行分析测试。

(5) 负责填报监测分析结果，做到书写清晰、记录完整、校对严格、实事求是。

(6) 及时地完成分析测试后的实验室清理工作，做到现场环境整洁，工作交接清楚，做好安全检查。

(7) 树立高尚的科研和实验道德，热爱本职工作，钻研科学技术，培养科学作风，谦虚谨慎，遵守劳动纪律，搞好团结协作。

##### (二) 对监测质量保证人员的要求。



环境监测站内要有质量保证归口管辖部门或指定专人（专职或兼职）负责监测质量保证工作。监测质量保证人员应熟悉质量保证的内容、程序和方法，了解监测环节中的技术关键，具有有关的数理统计知识，协助监测站的技术负责人员进行以下各项工作：

（1）负责监督和检查环境监测质量保证各项内容的实施情况。

（2）按隶属关系定期组织实验室内及实验室间分析质量控制工作，向上级单位报告质量保证工作执行情况，并接受上级单位的有关工作部署、安排组织实施。

（3）组织有关的技术培训和技术交流，帮助解决所辖站有关质量保证方面的技术问题。

### （三）实验室安全制度

（1）实验室内需设各种必备的安全设施（通风橱、防尘罩、排气管道及消防灭火器材等），并应定期检查，保证随时可供使用。使用电、气、水、火时，应按有关使用规则进行操作，保证安全。

（2）实验室内各种仪器、器皿应有规定的放置处所，不得任意堆放，以免错拿错用，造成事故。

（3）进入实验室应严格遵守实验室规章制度，尤其是使用易燃、易爆和剧毒试剂时，必须遵照有关规定进行操作。实验室内不得吸烟、会客、喧哗、吃零食或私用电器等。

（4）下班时要有专人负责检查实验室的门、窗、水、电、煤气等，切实关好，不得疏忽大意。

（5）实验室的消防器材应定期检查，妥善保管，不得随意挪用。一旦实验室发生意外事故时，应迅速切断电源、火源，立即采取有效措施，随时处理，并上报有关领导。

### （四）药品使用管理制度

（1）实验室使用的化学试剂应有专人负责发管，分类存放，定期检查使用和管理情况。

（2）易燃、易爆物品应存放在阴凉通风的地方，并有相应安全保障措施。易燃、易爆试剂要随用随领，不得在实验室内大量积存。保存在实验室内的大量易燃品和危险品应严格控制、加强管理。

（3）剧毒试剂应有专人负责管理，加双锁存放，批准使用，两人共同称量，登记用量。

（4）取用化学试剂的器皿（如药匙、量杯等）必须分开，每种试剂用一件器皿，至少洗净后再用，不得混用。

（5）使用氰化物时，切实注意安全，不在酸性条件下使用，并严防溅洒沾污。氰化物废液必须经处理再倒入下水道，并用大量流水冲稀。其他剧毒试液也应注意经适当转化处理后再行清洗排放。

（6）使用有机溶剂和挥发性强的试剂的操作应在通风良好的地方或在通风橱内进行。任何情况下，都不允许用明火直接加热有机溶剂。

（7）稀释浓酸试剂时，应按规定要求操作和贮存。

### （五）仪器使用管理制度

（1）各种精密贵重仪器以及贵重器皿（如铂器皿和玛瑙研钵等）要有专人管理，分别登记造册、建卡立档。仪器档案应包括仪器说明书、验收和调试记录、仪器的各种初始参数，定期保养维修、检定、校准以及使用情况的

登记记录等。

(2) 精密仪器的安装、调试、使用和保养维修均应严格遵照仪器说明书的要求。上机人员应该考核。考核合格方可上机操作。

(3) 使用仪器前应先检查仪器是否正常。仪器发生故障时，应立即查清原因，排除故障后方可继续使用，严禁仪器带病运转。

(4) 仪器用完之后，应将各部件恢复到所要求的位置，及时做好清理工作，盖好防尘罩。

(5) 仪器的附属设备应妥善安放，并经常进行安全检查。

#### (六) 样品管理制度

(1) 由于环境样品的特殊性，要求样品的采集、运送和保存等各环节都必须严格遵守有关规定，以保证其真实性和代表性。

(2) 监测站的技术负责人应和采样人员、测试人员共同议定详细的工作计划，周密地安排采样和实验室测试间的衔接、协调，以保证自采样开始至结果报出的全过程中，样品都具有合格的代表性。

(3) 样品容器除一般情况外的特殊处理，应由实验室负责进行。对于需在现场进行处理的样品，应注明处理方法和注意事项，所需试剂和仪器应准备好，同时提供给采样人员。对采样有特殊要求时，应对采样人员进行培训。

(4) 样品容器的材质要符合监测分析的要求，容器应密塞、不渗不漏。

(5) 样品的登记、验收和保存要按以下规定执行：

采好的样品应及时贴好样品标签，填写好采样记录。将样品连同样品登记表、送样单在规定的时间内送交指定的实验室。填写样品标签和采样记录需使用防水墨汁，严寒季节圆珠笔不宜使用时，可用铅笔填写。使用时，可用铅笔填写。

如需对采集的样品进行分装，分样的容器应和样品容器材质相同，并填写同样的样品标签，注明“分样”字样。同时对“空白”和“副样”也都要分别注明。

实验室应有专人负责样品的登记、验收，其内容如下：样品名称和编号；样品采集点的详细地址和现场特征；样品的采集方式，是定时样、不定时样还是混合样；监测分析项目；样品保存所用的保存剂的名称、浓度和用量；样品的包装、保管状况；采样日期和时间；采样人、送样人及登记验收人签名。

样品验收过程中，如发现编号错乱、标签缺损、字迹不清、监测项目不明、规格不符、数量不足以及采样不合要求者，可拒收并建议补采样品。如无法补采或重采，应经有关领导批准方可收样，完成测试后，应在报告中注明。

样品应按规定方法妥善保存，并在规定时间内安排测试，不得无故拖延。

采样记录，样品登记表，送样单和现场测试的原始记录应完整、齐全、清晰，并与实验室测试记录汇总保存。

### 第三节 监测数据的统计处理和结果表述

监测中所得到的许多物理、化学和生物学数据，是描述和评价环境质量的基本依据。由于监测系统的条件限制以及操作人员的技术水平，测试值与真值之间常存在差异；环境污染的流动性、变异性以及与时空因素关系，使某一区域的环境质量由许多因素综合所决定；描述某一河流的环境质量，必须对整条河流按规定布点，以一定频率测定，根据大量数据综合才能表述它的环境质量，所有这一切均需通过统计处理。

#### 一、基本概念

##### (一) 误差和偏差

##### 1. 真值 ( $x_t$ ) :

在某一时刻和某一位置或状态下，某量的效应体现出客观值或实际值称为真值。真值包括：

(1) 理论真值：例如三角形内角之和等于  $180^\circ$  ；

(2) 约定真值：由国际计量大会定义的国际单位制，包括基本单位、辅助单位和导出单位。由国际单位制所定义的真值叫约定真值；

(3) 标准器（包括标准物质）的相对真值：高一级标准器的误差为低一级标准器或普通仪器误差的  $1/5$ （或  $1/3—1/20$ ）时，则可认为前者是后者的相对真值。

##### 2. 误差及其分类

由于被测量的数据形式通常不能以有限位数表示，同时由于认识能力不足和科学技术水平的限制，使测量值与真值不一致，这种矛盾在数值上表现即为误差。任何测量结果都有误差，并存在于一切测量全过程之中。

误差按其性质和产生原因，可分为系统误差、随机误差和过失误差。

(1) 系统误差：又称可测误差、恒定误差或偏倚（bias）。指测量值的总体均值与真值之间的差别，是由测量过程中某些恒定因素造成的，在一定条件下具有重现性，并不因增加测量次数而减少系统误差，它的产生可以是方法、仪器、试剂、恒定的操作人员和恒定的环境所造成。

(2) 随机误差：又称偶然误差或不可测误差。是由测定过程中各种随机因素的共同作用所造成，随机误差遵从正态分布规律。

(3) 过失误差：又称粗差。是由测量过程中犯了不应有的错误所造成，它明显地歪曲测量结果，因而一经发现必须及时改正。

(4) 误差的表示方法：分绝对误差和相对误差。绝对误差是测量值 ( $x$ ，单一测量值或多次测量的均值) 与真值 ( $x_t$ ) 之差，绝对值有正负之分。

$$\text{绝对误差} = x - x_t$$

相对误差指绝对误差与真值之比（常以百分数表示）：

$$\text{相对误差} = \frac{x - x_t}{x_t} \times 100\%$$

##### 3. 偏差

个别测量值 ( $x_i$ ) 与多次测量均值 ( $\bar{x}$ ) 之偏离叫偏差，它分绝对偏差、相对偏差、平均偏差、相对平均偏差和标准偏差等。

绝对偏差 ( $d$ ) 是测定值与均值之差，即

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

相对偏差是绝对偏差与均值之比（常以百分数表示）：

$$\text{相对偏差} = \frac{d}{\bar{x}} \times 100\%$$

平均偏差是绝对偏差绝对值之和的平均值：

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

$$= \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|)$$

相对平均偏差是平均偏差与均值之比（常以百分数表示）：

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{\bar{x}} \times 100\%$$

#### 4. 标准偏差和相对标准偏差

(1) 差方和：亦称离差平方或平方和。是指绝对偏差的平方之和，以  $S$  表示

$$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

(2) 样本方差用  $s^2$  或  $V$  表示

$$\begin{aligned} s^2 &= \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \\ &= \frac{1}{n-1} S \end{aligned}$$

(3) 样本标准偏差用  $s$  或  $s_D$  表示

$$\begin{aligned} s &= \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{n-1} S} \\ &= \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}} \end{aligned}$$

(4) 样本相对标准偏差：又称变异系数，是样本标准偏差在样本均值中所占的百分数，记为  $C_v$ 。

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

(5) 总体方差和总体标准偏差分别以  $\sigma^2$  和  $\sigma$  表示：

$$\begin{aligned}\sigma^2 &= \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2 \\ \sigma &= \sqrt{\sigma^2} \\ &= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2} \\ &= \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N}}\end{aligned}$$

式中：N——总体容量；

$\mu$ ——总体均值。

(6) 极差：一组测量值中最大值 ( $x_{\max}$ ) 与最小值 ( $x_{\min}$ ) 之差，表示误差的范围，以 R 表示

$$R = x_{\max} - x_{\min}$$

## (二) 总体、样本和平均数

### 1. 总体和个体

研究对象的全体称为总体，其中一个单位叫个体。

### 2. 样本和样本容量

总体中的一部分叫样本，样本中含有个体的数目叫此样本的容量，记作  $n$ 。

### 3. 平均数

平均数代表一组变量的平均水平或集中趋势，样本观测中大多数测量值靠近

(1) 算术均数：简称均数，最常用的平均数，其定义为：

$$\text{样本均数 } \bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

$$\text{总体均数 } \mu = \frac{\sum x_i}{n}$$

(2) 几何均数：当变量呈等比关系，常需用几何均数，其定义为：

$$\begin{aligned}\bar{x}_g &= (x_1 x_2 \dots x_n)^{\frac{1}{n}} \\ &= \lg^{-1} \left( \frac{\sum \lg x_i}{n} \right)\end{aligned}$$

计算酸雨 pH 值的均数，都是计算雨水中氢离子活度的几何均数。

(3) 中位数：将各数据按大小顺序排列，位于中间的数据即为中位数，若为偶数取中间两数的平均值，适用于一组数据的少数呈“偏态”分散在某一侧，使均数受个别极数的影响较大。

(4) 众数：一组数据中出现次数最多的一个数据。

平均数表示集中趋势，当监测数据是正态分布时，其算术均数、中位数和众数三者重合。

[例] 有一氯化物的标准水样，浓度为 110mg/L，以银量法测定 5 次，其值为 112、115、114、113、115mg/L，求：算术均数、几何均数、中位数、绝对误差、相对误差、绝对偏差、平均偏差、极差、样本的差方和、方差、标准偏差和相对标准偏差。

$$\begin{aligned} \text{解：算术均数 } \bar{x} &= \frac{1}{5} (112 + 115 + 114 + 113 + 115) \\ &= 113.8 \text{ (mg/L)} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{几何均数 } \bar{x}_g &= (112 \times 115 \times 114 \times 113 \times 115)^{\frac{1}{5}} \\ &= 113.8 \text{ (mg/L)} \end{aligned}$$

中位数 114 (mg/L)

绝对误差  $x_i - x_t = 112 - 110$

$$= 2 \text{ (mg/L)}$$

(以  $x_i$  为 112mg/L,  $x_t$  为 110mg/L 为例)

$$\text{相对误差 } \frac{2}{110} \times 100\% = 1.8\%$$

绝对偏差  $d_i = x_i - \bar{x}$

$$= 112 - 113.8$$

$$= -1.8 \text{ (mg/L)}$$

平均偏差  $\bar{d} = (|112 - 113.8| + |115 - 113.8| + \dots + |115 - 113.8|)$

$$= 1.04 \text{ (mg/L)}$$

极差  $R = 115 - 112 = 3 \text{ (mg/L)}$

样本差方和  $S = (-0.8)^2 + (1.2)^2 + (0.2)^2 + (-0.8)^2$

$$+ (1.2)^2$$

$$= 6.80 \text{ (mg/L)}$$

$$\text{样本方差 } S^2 = \frac{1}{n-1} S$$

$$= \frac{1}{4} \times 6.80$$

$$= 1.70 \text{ (mg/L)}$$

样本标准偏差  $s = \sqrt{s^2}$

$$= 1.3 \text{ (mg/L)}$$

样本相对标准偏差  $C_v = \frac{1.3}{113.8} \times 100\%$

$$= 1.1\%$$

### (三) 正态分布

相同条件下对同一样品测定中的随机误差, 均遵从正态分布。正态分布曲线见图 9 - 3。正态概率密度函数为:

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

式中:  $x$ ——由此分布中抽出的随机样本值;

$\mu$ ——总体均值, 是曲线最高点的横坐标, 曲线对  $\mu$  对称;

$\sigma$ ——总体标准偏差, 反映了数据的离散程度。

从统计学知道, 样本落在下列区间内的概率如表 9 - 4 所示。

表 9 - 4 正态分布总体的样本落在下列区间内的概率

区 间	落在区间内的概率(%)	区 间	落在区间内的概率(%)
$\mu \pm 1.000$	68.26	$\mu \pm 2.000$	95.44
$\mu \pm 1.645$	90.00	$\mu \pm 2.576$	99.00
$\mu \pm 1.960$	95.00	$\mu \pm 3.000$	99.73297

正态分布曲线说明：

- (1) 小误差出现的概率大于大误差，即误差的概率与误差的大小有关。
- (2) 大小相等，符号相反的正负误差数目近于相等，故曲线对称。
- (3) 出现大误差的概率很小。
- (4) 算术均值是可靠的数值。

有些监测数据呈偏态分布见图 9 - 4。

实际工作中，有些数据本身不呈正态分布，但将数据通过数学转换后可显示正态分布，最常用的转换方式是将数据取对数。若监测数据的对数呈正态分布，称为对数正态分布。例如，大气监测当  $\text{SO}_2$  成颗粒物浓度较低时，数据经实验证明一般呈对数的正态分布，有些工厂排放废水的浓度数据也呈对数正态分布。

## 二、数据的处理和结果表述

### (一) 数据修约规则

各种测量、计算的数据需要修约时，应遵守下列规则：四舍六入五考虑，五后非零则进一，五后皆零视奇偶，五前为偶应舍去，五前为奇则进一。

[例]将下列数据修约到只保留一位小数：

14.3426、14.2631、14.2501、14.2500、14.0500、14.1500

解：按照上述修约规则

#### (1) 修约前修约后

因保留一位小数，而小数点后第二位数小于、等于 4 者应予舍弃。

#### (2) 修约前          修约后

14.2631      14.3

小数点后第二位数字大于或等于 6，应予进一。

#### (3) 修约前          修约后

14.2501      14.3

小数点后第二位数字为 5，但 5 的右面并非全部为零，则进一。

#### (4) 修约前          修约后

14.2500      14.2

14.0500      14.0

14.1500      14.2

小数点后第二位数字为 5，其右面皆为零，则视左面一位数字，若为偶数（包括零）则不进，若为奇数则进一。若拟舍弃的数字为两位以上数字，应按规则一次修约，不得连续多次修约。

[例]将 15.4546 修约成整数

正确的做法

修约前          修约后

15.4546	15			
不正确的做法				
修约前	一次修约	二次修约	三次修约	四次修约
15.4546	15.455	15.46	15.5	16

(二) 可疑数据的取舍

与正常数据不是来自同一分布总体，明显歪曲试验结果的测量数据，称为离群数据。可能会歪曲试验结果，但尚未经检验断定其是离群数据的测量数据，称为可疑数据。

在数据处理时，必须剔除离群数据以使测定结果更符合客观实际。正确数据总有一定分散性，如果人为地删去一些误差较大但并非离群的测量数据，由此得到精密度很高的测量结果并不符合客观实际。因此对可疑数据的取舍必须遵循一定的原则。

测量中发现明显的系统误差和过失误差，由此而产生的数据应随时剔除。而可疑数据的取舍应采用统计方法判别，即离群数据的统计检验。检验的方法很多，现介绍最常用的两种。

1. 狄克逊 (Dixon) 检验法

此法适用于一组测量值的一致性检验和剔除离群值，本法中对最小可疑值和最大可疑值进行检验的公式因样本的容量(n)不同而异，检验方法如下：

(1) 将一组测量数据从小到大顺序排列为  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ， $x_1$  和  $x_n$  分别为最小可疑值和最大可疑值；

(2) 按表 9 - 5 计算式求 Q 值；

表 9 - 5 狄克逊检验统计量 Q 计算公式

n 值范围	可疑数据为最小值 $x_1$ 时	可疑数据为最大值 $x_n$ 时	n 值范围	可疑数据为最小值 $x_1$ 时	可疑数据为最大值 $x_n$ 时
3—7	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	11—13	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_n - 1 - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$
8—10	$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	14—25	$Q = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$	$Q = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$

(3) 根据给定的显著性水平 ( ) 和样本容量 (n)，从表 9 - 6 查得临界值 ( $Q_a$ )；

(4) 若  $Q < Q_{0.05}$  则可疑值为正常值；

若  $Q_{0.05} < Q < Q_{0.01}$  则可疑值为偏离值；

若  $Q > Q_{0.01}$  则可疑值为离群值。

表 9 - 6 狄克逊检验临界值 ( $Q_a$ ) 表



n	显著性水平(a)		n	显著性水平(a)	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	0.941	0.988	15	0.525	0.616
4	0.765	0.889	16	0.507	0.595
5	0.642	0.780	17	0.490	0.577
6	0.560	0.698	18	0.475	0.561
7	0.507	0.637	19	0.462	0.547
8	0.554	0.683	20	0.450	0.535
9	0.512	0.635	21	0.440	0.524
10	0.477	0.597	22	0.430	0.514
11	0.576	0.679	23	0.421	0.505
12	0.546	0.642	24	0.413	0.497
13	0.521	0.615	25	0.406	0.489
14	0.546	0.641			

[例]一组测量值从小到大顺序排列为：14.65、14.90、14.90、14.92、14.95、14.96、15.00、15.01、15.01、15.02。检验最小值 14.65 和最大值 15.02 是否为离群值？

解：检验最小值  $x_1=14.65$ ， $n=10$ ， $x_2=14.90$ ， $x_{n-1}=15.01$

$$Q = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1} = \frac{14.90 - 14.65}{15.01 - 14.65} = 0.69$$

查表 9-6，当  $n=10$ ，给定显著性水平  $\alpha=0.01$  时  $Q_{0.01}=0.597$ 。

$Q > Q_{0.01}$ ，故最小值 14.65 为离群值应予剔除。

检验最大值  $x_n=15.02$

$$Q = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2} = \frac{15.02 - 15.01}{15.02 - 14.90} = 0.083$$

查表 9-6 可知， $Q_{0.05}=0.477$ 。

$Q < Q_{0.05}$ ，故最大值 15.02 为正常值。

## 2. 格鲁勃斯 (Grubbs) 检验法

此法适用于检验多组测量值均值的一致性和剔除多组测量值中的离群均值；也可用于检验一组测量值一致性和剔除一组测量值中的离群值，方法如下：

(1) 有  $l$  组测定值，每组  $n$  个测定值的均值分别为  $\bar{x}_1$ 、 $\bar{x}_2$ 、 $\dots$ 、 $\bar{x}_i$ 、 $\dots$ 、 $\bar{x}_l$ ，其中最大均值记为  $\bar{x}_{\max}$ ，最小均值记为  $\bar{x}_{\min}$ ；

(2) 由  $n$  个均值计算总均值 ( $\bar{x}$ ) 和标准偏差 ( $s_x$ )：

$$\bar{x} = \frac{1}{l} \sum_{i=1}^l \bar{x}_i \quad s_x = \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}$$

(3) 可疑均值为最大值 ( $\bar{x}_{\max}$ ) 时，按下式计算统计量 ( $T$ )：

$$T = \frac{\bar{x} - \bar{x}_{\min}}{S_{\bar{x}}}$$

(4) 根据测定值组数和给定的显著性水平( )，从表 9-7 查得临界值(T)；

(5) 若  $T < T_{0.05}$ ，则可疑均值为正常均值；

若  $T_{0.05} < T < T_{0.01}$ ，则可疑均值为偏离均值；

若  $T > T_{0.01}$ ，则可疑均值为离群均值，应予剔除，即剔除含有该均值的一组数据。

表 9-7 格鲁勃斯检验临界值 ( $T_a$ ) 表

l	显著性水平		l	显著性水平	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	1.153	1.155	15	2.409	2.705
4	1.463	1.492	16	2.443	2.747
5	1.672	1.749	17	2.475	2.785
6	1.822	1.944	18	2.504	2.821
7	1.938	2.097	19	2.532	2.854
8	2.032	2.221	20	2.557	2.884
9	2.110	2.322	21	2.580	2.912
10	2.176	2.410	22	2.603	2.939
11	2.234	2.485	23	2.624	2.963
12	2.285	2.050	24	2.644	2.987
13	2.331	2.607	25	2.663	3.009
14	2.371	2.695			

[例]10 个实验室分析同一样品，各实验室 5 次测定的平均值按大小顺序为：4.41、4.49、4.50、4.51、4.644.75、4.81、4.95、5.01、5.39，检验最大均值 5.39 是否为离群均值？

解： $\bar{x} = \frac{1}{10} \sum_{i=1}^{10} \bar{x}_i = 4.746$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{10-1} \sum_{i=1}^{10} (\bar{x}_i - \bar{x})^2} = 0.305$$

$$\bar{x}_{\max} = 5.39$$

则统计量

$$T = \frac{\bar{x}_{\max} - \bar{x}}{s_{\bar{x}}} = \frac{5.39 - 4.746}{0.305} = 2.11$$

当  $l=10$ ，给定显著性水平  $\alpha=0.05$  时，查表 9-7 得临界值  $T_{0.05}=2.176$ 。

因  $T < T_{0.05}$ ，故 5.39 为正常均值，即均值为 5.39 的一组测定值为正常数据。

(三) 监测结果的表述

对一个试样某一指标的测定，其结果表达方式一般有如下几种：

1. 用算术均数 ( $\bar{x}$ ) 代表集中趋势

测定过程中排除系统误差和过失误差后，只存在随机误差，根据正态分布的原理，当测定次数无限多 ( $n \rightarrow \infty$ ) 时的总体均值 ( $\mu$ ) 应与真值 ( $x_t$ ) 很接近，但实际只能测定有限次数。因此样本的算术均数是代表集中趋势表达监测结果的最常用方式。

2. 用算术均数和标准偏差表示测定结果的精密度 ( $\bar{x} \pm s$ )

算术均值代表集中趋势，标准偏差表示离散程度。算术均值代表性的大小与标准偏差的大小有关，即标准偏差大，算术均数代表性小，反之亦然，故而监测结果常以 ( $\bar{x} \pm s$ ) 表示；

3. 用 ( $\bar{x} \pm s, C_v$ ) 表示结果

标准偏差大小还与所测均数水平或测量单位有关。不同水平或单位的测定结果之间，其标准偏差是无法进行比较的，而变异系数是相对值，故可在一定范围内用来比较不同水平或单位测定结果之间的变异程度。例如，用镉试剂法测定镉，当镉含量小于 0.1mg/L 时，最大相对偏差和变异系数分别为 7.3% 和 9.0%。

(四) 均数置信区间和“t”值

均数置信区间是考察样本均数 ( $\bar{x}$ ) 与总体均数 ( $\mu$ ) 之间的关系，即以样本均数代表总体均数的可靠程度。从正态分布曲线可知，68.26% 的数据在  $\mu \pm 1s$  区间之中，95.44% 的数据在  $\mu \pm 2s$  区间之间...。正态分布理论是从大量数据中列出的。当从同一总体中随机抽取足够量的大小相同的样本，并对它们测定得到一批样本均数，如果原总体是正态分布，则这些样本均数的分布将随样本容量 ( $n$ ) 的增大而趋向正态。

样本均数的均数符号为  $\bar{x}$ ；样本均数的标准偏差符号为  $s_{\bar{x}}$ 。标准偏差

( $s$ ) 只表示个体变量值的离散程度，而均数标准偏差是表示样本均数的离散程度。

均数标准偏差的大小与总体标准偏差成正比，与样本含量的平方根成反比。

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

由于总体标准偏差不可知，故只能用样本标准偏差来代替，这样计算所得的均数标准偏差仅为估计值，均数标准偏差的大小反映抽样误差的大小，其数值愈小则样本均数愈接近总体均数，以样本均数代表总体均数的可靠性就愈大；反之，均数标准偏差愈大，则样本均数的代表性愈不可靠。

样本均数与总体均数之差对均数标准差的比值称为 t 值。

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}}$$

$$\text{移项} \mu = \bar{x} - t \cdot s_{\bar{x}} = \bar{x} - t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

根据正态分布的对称性特点，应写成

$$\mu = \bar{x} \pm t \frac{s}{\sqrt{n}}$$

式中右面的 $\bar{x}$ 、 $s$ 和 $n$ 从测定可得， $t$ 与样本容量( $n$ )和置信度有关，而后者可以直接要求指定。 $t$ 值见表9-8。由表可知，当 $n$ 一定，要求置信度愈大则 $t$ 愈大，其结果的数值范围愈大。而置信度一定时， $n$ 愈大 $t$ 值愈小，数值范围愈小。置信水平不是一个单纯的数学问题。置信度过大反而无实用价值。例如100%的置信度，则数值区间为 $[-\quad, +\quad]$ ，通常采用90—95%置信度(0.10—0.05)。

[例]测定某废水中氰化物浓度得到下列数据： $n=4$ ， $\bar{x}=15.30\text{mg/L}$ ， $s=0.10$ ，求置信度分别为90%和95%时的置信区间。

解： $n - 1 = 3$

置信度为90%时，查表得 $t=2.35$ ，

$$\mu = 15.30 \pm 2.35 \frac{0.10}{\sqrt{4}}$$

$$\approx 15.30 \pm 0.12(\text{mg/L})$$

即90%的可能在15.18-15.42mg/L之间。

表9-8  $t$ 值表

自由度(n )	P(双侧概率)				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
1	3.078	6.31	12.71	31.82	63.66
2	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92
3	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84
4	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60
5	1.84	2.02	2.57	3.37	4.03
6	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.41	1.89	2.37	3.00	3.50
8	1.40	1.84	2.31	2.90	3.36
9	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.36	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.36	1.78	2.18	2.68	3.05
13	1.35	1.77	2.16	2.65	3.01
14	1.35	1.76	2.14	2.62	2.98
15	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95
16	1.34	1.75	2.12	2.58	2.92
17	1.33	1.74	2.11	2.57	2.90
18	1.33	1.73	2.10	2.55	2.88
19	1.33	1.73	2.09	2.54	2.86
20	1.33	1.72	2.09	2.53	2.85
21	1.32	1.72	2.08	2.52	2.83
22	1.32	1.72	2.07	2.51	2.82
23	1.32	1.71	2.07	2.50	2.81
24	1.32	1.71	2.06	2.49	2.80
25	1.32	1.71	2.06	2.49	2.79
26	1.31	1.71	2.06	2.48	2.78
27	1.31	1.70	2.05	2.47	2.77
28	1.31	1.70	2.05	2.47	2.76
29	1.31	1.70	2.05	2.46	2.76
30	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75
40	1.30	1.68	2.02	2.42	2.70
60	1.30	1.67	2.00	2.39	2.66
120	1.29	1.66	1.98	2.36	2.62
	1.28	1.64	1.96	2.33	2.58
自由度(n )	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
	P(单侧概率)				

同理：置信度为 95%时，查表得  $t=3.18$

$$\begin{aligned}\mu &= 15.30 \pm 3.18 \frac{0.10}{\sqrt{4}} \\ &= 15.30 \pm 0.16(\text{mg/L})\end{aligned}$$

即数值区在 15.14 - 15.46mg/L 之间。

### 三、测量结果的统计检验

在环境监测中，对所研究的对象往往是不完全了解，甚至是完全不了解，例如，测定值的总体均值是否等于真值？某种方法经过改进，其精密度是否有变化等等，这就需要统计检验。下面讨论两均数差别的显著性检验（t 检验）。

相同的试样由不同的分析人员或不同分析方法所测得均数之间差异；在实验室质量考核中，对标准样的实际测定均值与其保证值之间的差异，到底是由抽样误差引起的，还是确实存在本质的差别，可用计算 t 值和查 t 表的方法来判断两均数之差是属于抽样误差的概率有多大，即对这些差异进行“显著性检验”，简称“t 检验”，当抽样误差的概率较大时，两均数的差异很可能是抽样误差所致，亦即两均数的差别无显著性意义；如其概率很小，即此差别属于抽样误差的可能性很小，因而差别有显著意义。

t 检验判断的通则是：

当  $t < t_{0.05(n)}$ ，即  $P > 0.05$ ，差别无显著意义；

当  $t_{0.05(n)} < t < t_{0.01(n)}$ ，即  $0.01 < P < 0.05$ ，差别有显著意义；

当  $t > t_{0.01(n)}$ ，即  $P < 0.01$ ，差别有非常显著意义。

（一）样本均数与总体总数差别的显著性检验[例]某含铁标准物质，已知铁的保证值为 1.06%，对其 10 次测定的平均值为 1.054%，标准偏差为 0.009 检验测定结果与保证值之间有无显著性差异。

解：  $\mu = 1.06\%$      $\bar{x} = 1.054\%$      $n = 10$

$n - 1 = 10 - 1 = 9$      $s = 0.009\%$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{1.054\% - 1.06\%}{0.009\% / \sqrt{10}} = -2.11$$

$$|t| = 2.11$$

查  $t_{0.05(9)} = 2.262$

$|t| = 2.11 < 2.262 = t_{0.05(9)}$      $P > 0.05$

即差别无显著意义，测定正常。

### （二）两种测定方法的显著性检验

[例]为比较用双硫脲比色法和冷原子吸收法测定水中的汞含量，由六个合格实验室对同一水样测定，结果如下表所示，问两种测汞方法的可比性如何？

方 法	1	2	3	4	5	6	
双硫脲比色法	4.07	3.94	4.21	4.02	3.98	4.08	
冷原子吸收法	4.00	4.04	4.10	3.90	4.04	4.21	
差数 x	0.07	-0.10	0.11	0.12	-0.06	-0.13	0.01
x <sup>2</sup>	0.0049	0.0100	0.0121	0.0144	0.0036	0.0169	0.0619

$$\text{解: } \bar{x} = \frac{0.01}{6} = 0.017$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.0619 - \frac{(0.01)^2}{6}}{6-1}}$$

$$= 0.111$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.111}{\sqrt{6}} = 0.0453$$

$$t = \frac{|\bar{x} - 0|}{s_{\bar{x}}} = \frac{0.0017}{0.0453} = 0.0375$$

查表得  $t_{0.05(6)} = 2.57$

$$t = 0.0375 < 2.57 = t_{0.05(6)} \quad P > 0.05$$

差别无显著意义，即两种分析方法的可比性很好

#### 四、直线相关和回归

在环境监测中经常要了解各种参数之间是否有联系，例如，BOD 和 TOC 都是代表水中有机污染的综合指标，它们之间是否有关？又如在水稻田施农药，水稻叶上农药残留量与施药后天数之间是否有关？下面将介绍怎样判断各参数之间的联系。

##### (一) 相关和直线回归方程

变量之间关系有两种主要类型：

##### 1. 确定性关系

例如欧姆定律  $V=IR$ ，已知三个变量中任意两个就能按公式求第三个量。

##### 2. 相关关系

有些变量之间既有关系又无确定性关系，称为相关关系，它们之间的关系式叫回归方程式，最简单的直线回归方程为：

$$\bar{y} = ax + b$$

式中 a、b 为常数，当 x 为  $x_1$  时，实际 y 值在按计算所得  $\bar{y}$  左右波动。

上述回归方程可根据最小二乘法来建立。即首先测定一系列  $x_1$ 、 $x_2$ 、…、 $x_n$  和相对应的  $y_1$ 、 $y_2$ 、…、 $y_n$ ，然后按下式求常数 a 和 b。

$$a = \frac{n \sum xy - \sum x \sum y}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n \sum x^2 - (\sum x)^2}$$

[例]用比色法测酚得到下表所列数据，试对吸光度(A)和浓度(c)回归直线方程。

酚浓度(mg/L)	0.005	0	0.020	0.030	0.040	0.050
吸光度(A)	0.020	0.046	0.100	0.120	0.140	0.180

解：设酚浓度为 x，吸光度为 y

$$x=0.155 \quad y=0.606 \quad n=6$$

$$x^2=0.00552 \quad xy=0.0208$$

$$a = \frac{6 \times 0.0208 - 0.155 \times 0.606}{6 \times 0.00552 - (0.155)^2}$$

$$= 3.4$$

$$b = \frac{0.00552 \times 0.606 - 0.155 \times 0.0208}{6 \times 0.00552 - (0.155)^2}$$

$$= 0.013$$

方程为  $\bar{y} = 3.4x + 0.013$

根据数据和公式，作图 9-5，图中直线是按公式所作，记号“x”是按实测数据所画之点。

## (二) 相关系数及其显著性检验

相关系数是表示两个变量之间关系的性质和密切程度的指标，符号为  $v$ ，其值在 -1 到 +1 之间。公式为：

$$v = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

x 与 y 的相关关系有如下几种情况：

(1) 若 x 增大，y 也相应增大，称 x 与 y 呈正相关。此时  $0 < v < 1$ ，若  $v=1$ ，称完全正相关。图 9-6 是正相关的两种图形。

(2) 若 x 增大，y 相应减小，称 x 与 y 呈负相关。此时， $-1 < v < 0$ ，当  $v=-1$  时，称完全负相关。图 9-7 是负相关的两种图形。

(3) 若 y 与 x 的变化无关，称 x 与 y 不相关。此时  $v=0$ 。图 9-8 是不相关的四种图形。

若总体中 x 与 y 不相关，在抽样时由于偶然误差，可能计算所得  $v \neq 0$ 。所以应检验 v 值有无显著意义，方法如下：

求出 v 值。

按求出  $t = |v| \sqrt{\frac{n-2}{1-v^2}}$ ，求出 t 值，n 为变量配对数，自由度  $n - 2$ 。

查 t 值表（一般单侧检验）。



若  $t > t_{0.01(n')}$   $P < 0.01$  有非常显著意义而相关；

若  $t < t_{0.1(n')}$   $P > 0.1$  关系不显著。

[例] 用 Ag-DDC 法测砷时得到下表所列数据。求其线性关系如何，并作显著性检验。

X(μg)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00	8.00	10.00
y(A)	0	0.014	0.032	0.060	0.094	0.144	0.230	0.300

解：  $\bar{x} = 29.50$        $\bar{y} = 0.874$

$$\bar{x} = \frac{29.50}{8} \quad \bar{y} = \frac{0.874}{8}$$

$$= 0.109$$

$$= 3069$$

$$v = \frac{\sum(x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum(x - \bar{x})^2 \sum(y - \bar{y})^2}}$$
$$= 0.9993$$

从  $v=0.9993$  可知  $x$  与  $y$  几乎成完全正相关。

显著性检验：

$$t = |v| \sqrt{\frac{n-2}{1-v^2}}$$
$$= 0.9993 \sqrt{\frac{8-2}{1-(0.9993)^2}}$$
$$= 65.42$$

因本例是正相关，不会出现负相关，用单侧检验，查表得  $t_{0.01(6)}$  单侧=3.14

所以相关有非常显著意义。

## 五、方差分析

方差分析是分析试验数据和测量数据的一种常用的统计方法。环境监测是一个复杂的过程，各种因素的改变都可能对测量结果产生不同程度的影响。方差分析，就是通过分析数据，弄清和研究对象有关的各个因素对该对象是否存在影响以及影响程度和性质。在实验室的质量控制、协作试验、方法标准化以及标准物质的制备工作中，都经常采用方差分析。

### (一) 方差分析中的统计名词

#### 1. 单因素试验和多因素试验

一项试验中只有一种可改变的因素叫单因素试验；具有两种以上可改变因素的试验称多因素试验。在数理统计中，通常用 A、B 等表示因素，在实际工作中可酌情自定，如不同实验室用 L 表示，不同方法用 M 表示等。

#### 2. 水平

因素在试验中所处的状态称水平。例如，比较使用同一分析方法的五个实验室是否具有相同的准确度，该因素有五个水平；比较三种不同类型的仪器是否存在差异，该因素有三个水平；比较九瓶同种样品是否均匀，该因素

有九个水平。在数理统计中，通常用 a、b 等表示因素 A、B 等的水平数。在实际工作中可酌情自定，如因素 L 的水平数用 l 表示，因素 M 的水平数用 m 表示等。

### 3. 总变差及总差方和

在一项试验中，全部试验数据往往参差不齐，这一总的差异称为总变差。总变差可以用总差方和 ( $S_T$ ) 来表示。 $S_T$  可分解为随机作用差方和与水平间差方和。

### 4. 随机作用差方和

产生总变差的原因中，部分原因是试验过程中各种随机因素的干扰与测量中随机误差的影响，表现为同一水平内试验数据的差异，这种差异用随机作用差方和 ( $S_E$ ) 表示。在实际问题中  $S_E$  常代之以具体名称，如平行测定差方和、组内差方和、批内差方和、室内差方和等。

### 5. 水平间差方和

产生总变差的另一部分原因是来自试验过程中不同因素以及因素所处的不同水平的影响，表现为不同水平试验数据均值之间的差异，这种差异用各因素（包括交互作用）的水平间差方和  $S_A$ 、 $S_B$ 、 $S_{A \times B}$  等表示，在实际问题中常代之以具体名称，如重复测定差方和、组间差方和、批间差方和、室间差方和等。

在多因素试验中，不仅各个因素在起作用，而且各因素间有时能联合起来起作用，这种作用称为交互作用。如因素 A 与 B 的交互作用表示为  $A \times B$ 。

#### (二) 方差分析的基本思想

(1) 将  $S_T$  分解为  $S_E$  和各因素的水平间差方和，并分别给予数量化的表示：

$$S_T = S_A + S_B + S_{A \times B} + \dots + S_E$$

(2) 用水平间差方和的均方(如  $V_A$ )与随机作用差方和( $S_E$ )的均方( $V_E$ )在给定的显著性水平( )下进行 F 检验，若二者相差不大，表明该因素影响不显著，即该因素各水平无显著差异，若二者相差很大，表明该因素影响显著，即该因素各水平有显著差异。

#### (三) 方差分析的方法步骤

(1) 建立假设 ( $H_0$ )。相应的因素以及交互作用对试验结果无显著影响，即各因素不同水平试验数据总体均值相等。

(2) 选取统计量并明确其分布。

(3) 给定显著性水平( )。

(4) 查出临界值 ( $F_a$ )。

(5) 列表(或用其他方式)计算有关的统计量。

(6) 根据方差分析表作方差分析。

(7) 如有必要，对有关参数作进一步估算。

在实际工作中，只需进行上述步骤中的 1、5、6，3、4 的内容已包括在步骤 6 中。为了简化计算，在方差分析中采用编码公式对原始数据 ( $x$ ) 作适当变换：

$$x = c(x - x_0)$$

通常， $x_0$  取接近原始数据平均值的某个值，c 的取值应使 x 为某个整数。

原始数据 (x) 可由编码数据 (X) 经译码公式译出：

$$x=c^{-1}X+X_0$$

(四) 应用方差分析的条件

方差分析要求试验数据 (原始数据或编码数据) 必须具备下列条件：

(1) 同一水平的数据应遵从正态分布。

(2) 各水平试验数据的总体方差都相等，尽管各总体方差通常是未知的。

其中条件 2 尤为重要，因此在一些要求较精密的试验中 (如误差分析和标准制定)，通常要用样本方差检验总体方差的一致性。(检验方法可采用 Cochran 方差一致性检验。)

环境监测中经常遇到这样的问题，由于某种因素的改变而产生不同组间的数据的差异，通过分析不同组数据之间的差异，可以推断产生差异的原因的影响是否很显著。例如，研究时间、地点、方法、人员、实验室的改变是否导致了不同数据组之间的明显差异。

在一项试验中，全部试验数据之间的差异(分散性)可以用总差方和( $S_T$ )来表示。 $S_T$ 可以分解为组内差方和( $S_E$ )和组间差方和( $S_L$ )。 $S_E$ 是 $S_T$ 中来源于组内数据分散的部分，它往往反映了各种随机因素对组内数据的影响； $S_L$ 是 $S_T$ 中来源于组间数据分散的部分，表现为不同组数据均值之间的差异，反映了所研究因素对组间数据的影响。方差分析就是将 $S_T$ 分解为 $S_E$ 和 $S_L$ ，然后以组间均方与组内均方进行 F 检验，若检验结果显著，则表明因素对分组的影响是显著的。

[例] 分发统一的含铜 0.100mg/L 的样品到 6 个实验室 (l=6)，下表为各实验室 5 次 (n=5) 测定值，试分析不同实验室之间是否存在显著差异。

实验室号	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	s
1	0.098	0.099	0.098	0.100	0.099	0.0988	0.00084
2	0.099	0.101	0.099	0.098	0.097	0.0988	0.00148
3	0.101	0.101	0.104	0.101	0.102	0.1018	0.00130
4	0.100	0.100	0.097	0.097	0.095	0.0978	0.00217
5	0.098	0.098	0.102	0.100	0.100	0.0996	0.00167
6	0.098	0.094	0.098	0.098	0.098	0.0972	0.00179

解： 分别计算组内 (6个实验室内部) 数据的平均值 ( $\bar{x}_i$ ) 和标准偏差 ( $s_i$ )

计算各组平均值的标准偏差 ( $s_1$ ) 和 各组方差的和 ( $s_2$ )

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{l-1} \sum_{i=1}^l (\bar{x}_i - \bar{x})^2}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{6-1} \sum_{i=1}^6 (\bar{x}_i - \bar{x})^2}$$

$$= 0.000161$$

$$s_2 = \sum_{i=1}^l s_i^2$$

$$= \sum_{i=1}^6 s_i^2$$

$$= 1.53 \times 10^{-5}$$

计算组内差方和 ( $S_E$ ) 组间差方和 ( $S_L$ ) 及总差方和  $S_T$

$$S_L = (l-1)ns_1^2$$

$$= (6-1) \times 5 \times 0.000161^2$$

$$= 6.48 \times 10^{-7}$$

$$S_E = (n-1)s_2^2$$

$$= (5-1) \times 1.53 \times 10^{-5}$$

$$= 6.12 \times 10^{-5}$$

$$S_T = S_L + S_E$$

$$= 6.48 \times 10^{-7} + 6.12 \times 10^{-5}$$

$$= 1.26 \times 10^{-4}$$

根据方差分析表作方差分析

方差分析表

方差来源	差方和	自由度	均方	F	临界值	统计推断
组间(L)	$S_L = 6.48 \times 10^{-5}$	$f_L = l-1 = 5$	$V_L = \frac{S_L}{f_L} = 1.30 \times 10^{-5}$	$\frac{V_L}{V_E} = 5.1$	$F_a(f_L, f_E)$	$F > F_a$
组内(E)	$S_E = 6.12 \times 10^{-5}$	$f_E = l(n-1) = 24$	$V_E = \frac{S_E}{f_E} = 2.55 \times 10^{-5}$		$F_{0.01(5,24)} = 39$	组间影响显著
总和(T)	$S_T = 1.26 \times 10^{-4}$					

方差分析表明各实验室间存在着非常显著的差异。

单因素的不等重复试验及多因素试验的方差分析的分析思想也是类似的，其具体分析步骤可参考有关文献。

表 9-9 1% (0.01) 水平的下临界值

F <sub>2</sub> (分母)	f <sub>1</sub> (分子)										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
1	4052	5000	5403	5625	5764	5859	5928	5982	6023	6056	6106
2	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.89
6	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72
7	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47
8	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67
9	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11
10	10.0	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55
17	8.40	6.11	5.19	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37
19	8.19	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.65	2.50
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34
	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18

## 六、模糊聚类分析

模糊数学已在环境科学领域中得到了初步的应用，如在环境评价、环境污染物分类、环境区域划分等方面，用模糊数学方法进行数据处理，均获得了有益的结果。

模糊数学是用数学方法来解决一些模糊问题。所谓模糊问题是指界线不清或隶属关系不明确的问题，而环境质量评价中“污染程度”的界线就是模糊的，人为地用特定的分级标准去评价环境污染程度是不确切的。如评价河流污染时，用内梅罗公式计算总污染指数  $pl$  值，把  $pl = 1$  作为一级轻污染河水的指标，如果实际情况是  $pl=1.02$  则算作二级污染河水，这完全是人为的

硬性规定，改用隶属度，则可认为当  $\mu=1.0$  时，河水隶属于一级的程度达到 100%；而当  $\mu=1.02$  时，河水隶属于一级的程度只达到 98%，相应地认为该河水隶属于二级水的程度为 2%。采用隶属度的概念来表达客观事物是模糊数学的基点，由此可以去研究众多模糊现象。本节简单介绍环境监测数据的模糊综合评价和聚类分析。

### (一) 模糊综合评价的基本知识

#### 1. 模糊子集和隶属函数

在集合论中，把具有某种特定属性的对象的全体，称为集合，而集合里所含有的个体，叫做集合中的元素。又把被讨论的全体对象称为论域，以  $u$  或  $v$  表示；论域中的元素以相应的  $u_i, v_i (i=1, 2, \dots, n)$  表示。给定论域  $u$  中的某一部分元素的全体称为  $u$  上的一个集合，常以  $A, B$  表示。在思维中每个概念都有一定的外延与内涵。外延是指适合于某个概念的一切对象，而内涵则是指外延包括的一切对象所具有的本质属性。显然，内涵就是集合的定义，而外延则是组成该集合的所有元素，模糊概念没有明确的内涵和外延。例如清洁和污染等，它们对应的是模糊集合。记为  $A, B$  等。

一个普通集合  $A$ ，元素  $x$  与  $A$  的关系只能有  $x \in A$  或  $x \notin A$ ，这种集合可以用特征函数来刻画，即定义：

$$u_A(x) = \begin{cases} 1, & x \in A \\ 0, & x \notin A \end{cases}$$

在描述一个模糊集合时，可以在普通集合基础上把特征函数取  $\{0, 1\}$  两值扩大到  $[0, 1]$  区间上连续取值，这就能借助于经典数学定量地描述模糊集合。取值在  $[0, 1]$  上的模糊集合  $A$  的特征函数为隶属函数，记为  $u_A(x)$ 。

$u_A(x)$  的值表示了元素  $x$  属于模糊集  $A$  的程度， $u_A(x) = 0$ ，表示  $x \notin A$ ；

$u_A(x)$  的值接近 1，表示  $x$  隶属于  $A$  的程度很高。

#### 2. 模糊集的运算

对于一个普通集合的基本运算有：并、交、补、包含关系等，但模糊集的基本运算有所不同，由于模糊集用隶属函数来表征，因此可用隶属函数运算来定义模糊集的运算。

(1) 若  $u_A(x) = u_B(x)$ ，则称  $A = B$ 。

(2) 若  $u_A(x) = 0$ ，则称  $A$  为空模糊集，记作  $\emptyset$ ，若  $u_A(x) = 1$ ，则称  $A$  为全集。

(3) 若  $u_B(x) \leq u_A(x)$ ，则称  $A$  包含  $B$ ，记为  $A \supset B$ 。

模糊集的基本运算有并、交、补等。

设有两个模糊集  $A, B$ ，它们的并集  $C$ ，其隶属函数为：

$$u_C(x) = \max[u_A(x), u_B(x)] = u_A(x) \vee u_B(x)$$

而交集的隶属函数为

$$u_C(x) = \min[u_A(x), u_B(x)] = u_A(x) \wedge u_B(x)$$

其中， $\vee$ 、 $\wedge$  分别表示取大值和取小值运算，即将两端较大的和较小的数值作为运算结果。

模糊集  $\tilde{A}$  的补集  $\overline{\tilde{A}}$  的隶属函数为：

$$u_{\overline{\tilde{A}}}(x) = 1 - u_{\tilde{A}}(x)$$

### (3) 模糊矩阵运算

模糊矩阵运算与普通矩阵运算不同，模糊矩阵仍用大写字母下加波浪线表示，模糊矩阵的一般形式为：

$$\tilde{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{bmatrix} = [a_{ij}]$$

其中  $0 \leq a_{ij} \leq 1$ ,  $i=1, 2, \dots, m$ ,  $j=1, 2, \dots, n$

对于两个模糊矩阵  $\tilde{A}=[a_{ij}]$  和  $\tilde{B}=[b_{ij}]$  若有

$$c_{ij} = \max[a_{ij}, b_{ij}] = a_{ij} \vee b_{ij}$$

则称  $\tilde{C}=[c_{ij}]$  为  $\tilde{A}$  和  $\tilde{B}$  的并，记为  $\tilde{C} = \tilde{A} \cup \tilde{B}$

同样，若有

$$c_{ij} = \min[a_{ij}, b_{ij}] = a_{ij} \wedge b_{ij}$$

则称  $\tilde{C}=[c_{ij}]$  为  $\tilde{A}$  和  $\tilde{B}$  的交，记为  $\tilde{C} = \tilde{A} \cap \tilde{B}$

若有  $c_{ij} = \max_k \min[a_{ik}, b_{kj}] = \bigvee_k [a_{ik} \wedge b_{kj}]$

则称  $\tilde{C}=[c_{ij}]$  为  $\tilde{A} \cdot \tilde{B}$  的乘积，记为  $\tilde{C} = \tilde{A} \cdot \tilde{B}$

$\tilde{A}$  的补矩阵  $\overline{\tilde{A}}$  为

$$\overline{\tilde{A}} = [1 - a_{ij}]$$

例如，若有  $\tilde{A} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.3 \\ 0.4 & 0.8 \end{bmatrix}$   $\tilde{B} = \begin{bmatrix} 0.8 & 0.5 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}$

$$\text{则 } \tilde{C} = \tilde{A} \vee \tilde{B} = \begin{bmatrix} 0.5 \vee 0.8 & 0.8 \vee 0.5 \\ 0.4 \vee 0.3 & 0.8 \vee 0.7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.8 & 0.5 \\ 0.4 & 0.8 \end{bmatrix}$$

$$\tilde{C} = \tilde{A} \wedge \tilde{B} = \begin{bmatrix} 0.5 \wedge 0.8 & 0.3 \wedge 0.5 \\ 0.4 \wedge 0.3 & 0.8 \wedge 0.7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.3 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}$$

$$\tilde{C} = \tilde{A} \cdot \tilde{B} = \begin{bmatrix} (0.5 \wedge 0.8) \vee (0.3 \wedge 0.3) & (0.5 \wedge 0.5) \vee (0.8 \wedge 0.7) \\ (0.4 \wedge 0.8) \vee (0.8 \wedge 0.3) & (0.4 \wedge 0.5) \vee (0.8 \wedge 0.7) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 0.7 \end{bmatrix}$$

$$\overline{\tilde{A}} = \begin{bmatrix} 1 - 0.5 & 1 - 0.3 \\ 1 - 0.4 & 1 - 0.8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.7 \\ 0.6 & 0.2 \end{bmatrix}$$

对于论域  $u$  上的模糊集  $\tilde{A}$  和  $\tilde{B}$ ，则称

$$\tilde{A} \circ \tilde{B} = \bigvee_{x \in u} [u_{\tilde{A}}(x) \wedge u_{\tilde{B}}(x)]$$

$$\text{和 } \tilde{A} \cdot \tilde{B} = \bigwedge_{x \in u} [u_{\tilde{A}}(x) \vee u_{\tilde{B}}(x)]$$

分别为  $\tilde{A}$  和  $\tilde{B}$  的内积和外积。在此基础上，我们称由下式

$$N(\tilde{A}, \tilde{B}) = \frac{1}{2}[\tilde{A} \circ \tilde{B} + (1 - \tilde{A} \circ \tilde{B})]$$

所确定的数为  $\tilde{A}$  和  $\tilde{B}$  的贴近度，记为  $(\tilde{A}, \tilde{B})$ ，其值是  $[0, 1]$  上的一个数。

## (二) 模糊综合评价

已知某污染因子集  $u = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$

其中，元素  $u_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ) 为影响评价对象的各个因子，通常各因子的重要程度不一样，因此，对每个因子  $u_i$  赋于一个相应的权值构成权重集

$$\tilde{A} = (a_1, a_2, \dots, a_n)$$

$$\text{且 } \sum_{i=1}^n a_i = 1 \quad a_i \geq 0 \quad i = 1, 2, \dots, n$$

由于元素  $a_i$  可称为因子  $u_i$  时“重要”的隶属程度。因此，权重集  $\tilde{A}$  为因子集  $u$  上的一个模糊子集。

又设普通评价集

$$V = \{V_1, V_2, \dots, V_m\}$$

元素  $V_j$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) 为各种可能的评价结果，可以是模糊的，也可以是非模糊的，但它们对  $V$  的关系是明确的。

从一个因子  $u_i$  出发进行评价，以确定评价对象对评价集元素  $V_j$  的隶属程度  $r_{ij}$  ( $j=1, 2, \dots, m$ ) 称为单因子模糊评价。对第  $i$  个因子  $u_i$  评价的结果  $R_i$  称为单因子模糊评价集。

$$R_i = (r_{i1}, r_{i2}, \dots, r_{im})$$

它是  $V$  上的一个模糊子集，于是可得到相应于每个因子的单因子模糊评价集：

$$R_1 = (r_{11}, r_{12}, \dots, r_{1m})$$

$$R_2 = (r_{21}, r_{22}, \dots, r_{2m})$$

⋮

$$R_n = (r_{n1}, r_{n2}, \dots, r_{nm})$$

将各单因子评价集的隶属度为行组成单因子评价矩阵

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & r_{nm} \end{bmatrix}$$

显然，单因子模糊评价仅反映一个因子对评价对象的影响，而未反映所有因子的综合影响，也就不能得出综合的评价结果。因此，必须综合考虑所有因子的影响，这便是模糊综合评价。综合评价集  $B$  是  $V$  上的模糊子集，可表示为：

$$\tilde{B} = \tilde{A} \circ \tilde{R} = (a_1, a_2, \dots, a_n) \begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \dots & r_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ r_{n1} & r_{n2} & \dots & r_{nm} \end{bmatrix} = (b_1, b_2, \dots, b_m)$$



其中,  $b_j = \bigvee_{i=1}^n (a_i \wedge r_{ij})$   $j=1, 2, \dots, m$ 称为评价指标,它是综合考虑所有因子的影响时,评判对象对评价集中第  $j$  个元素的隶属程度。

显然,  $R$  的第  $i$  行表示第  $i$  个因子影响评价对象取各个评价元素的程度;第  $j$  列表示所有因子影响评价对象取第  $j$  个评价元素的程度。因此,每列元素再乘以相应因子的权数  $a_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ),更为合理地反映所有因素的综合影响。

[例]应用模糊综合评价法,对某河流水质作现状评价。

解:(1)建立因子集。根据国家水质标准的有关规定,确定水质影响因素共五项,即因子集为

$$u = \{ DO, BOD_5, OC, \text{酚}, CN \}$$

(2)建立评价集。国家水质标准把河流分为五级,如下表。因此,评价集  $V = \{ \quad, \quad, \quad, \quad, \quad \}$

因子	级水	级水	级水	级水	级水
DO	7.0	5.0	3.0	2.0	1.0
BOD <sub>5</sub>	1.5	2.0	3.0	5.0	8.0
OC	2.0	3.0	5.0	8.0	10.0
酚	0.002	0.005	0.01	0.02	0.03
CN	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02

注:OC表示高锰酸盐指数

(3)建立隶属函数。水质污染程度是一个模糊概念,水质分级标准也是模糊的,用隶属度来划分分级界线较为合理。例如,根据上表中DO的五级标准,作出DO对5个级别的隶属函数,即

DO— 级水

$$u(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 5 \\ \frac{1}{2}(x-5) & 5 < x < 7 \\ 1 & x \geq 7 \end{cases}$$

DO— 级水

$$u(x) = \begin{cases} \frac{1}{2}(x-3) & 3 < x < 5 \\ -\frac{1}{2}(x-7) & 5 \leq x < 7 \\ 0 & x \leq 3, x \geq 7 \end{cases}$$

DO— 级水

$$u(x) = \begin{cases} x-2 & 2 < x < 3 \\ -\frac{1}{2}(x-5) & 3 \leq x < 5 \\ 0 & x \geq 5, x \leq 2 \end{cases}$$

DO— 级水

$$u_N(x) = \begin{cases} x-1 & 1 < x \leq 2 \\ -(x-3) & 2 \leq x < 3 \\ 0 & x \geq 3, x \leq 1 \end{cases}$$

DO— 级水

$$u_V(x) = \begin{cases} 1 & x \leq 1 \\ -(x-2) & 1 < x < 2 \\ 0 & x \geq 2 \end{cases}$$

同样，根据  $BOD_5$  的五级标准，作出  $BOD_5$  对于 5 个级别的隶属函数，即

$BOD_5$ — 级水

$$u(x) = \begin{cases} 0 & x > 2 \\ -2(x-2) & 15 < x \leq 2 \\ 1 & x \leq 15 \end{cases}$$

$BOD_5$ — 级水

$$u(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 1.5, x \geq 3 \\ 2(x-1.5) & 1.5 < x \leq 2 \\ -(x-3) & 2 < x < 3 \end{cases}$$

$BOD_5$ — 级水

$$u(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 2, x \geq 5 \\ x-2 & 2 < x \leq 3 \\ -\frac{1}{2}(x-5) & 3 < x < 5 \end{cases}$$

$BOD_5$ — 级水

$$u_N(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 3, x \geq 8 \\ -\frac{1}{2}(x-3) & 3 < x \leq 5 \\ -\frac{1}{3}(x-8) & 5 < x < 8 \end{cases}$$

$BOD_5$ — 级水

$$u_V(x) = \begin{cases} 0 & x \leq 5 \\ \frac{1}{3}(x-5) & 5 < x \leq 8 \\ 1 & x > 8 \end{cases}$$

类似地，作出 OC、酚和 CN 的隶属函数（略）。

(4) 单因子模糊评价。将实际监测值，如  $D0=2.69\text{mg/L}$ ， $BOD_5=2.5\text{mg/L}$

代入相应的隶属函数，计算其隶属度为

$$D0 \quad u(2.69)=0, u(2.69)=0, u(2.69)=0.69,$$

$$u(2.69)=0.31, u_V(2.69)=0$$

$$BOD_5 \quad u(2.5)=0, u(2.5)=0.5, u(2.5)=0.5,$$

$$u(2.5)=0, u_V(2.5)=0$$

类似地计算出 OC、酚和 CN 的隶属度。

由此得到单因子评价矩阵  $R$  为

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.69 & 0.31 & 0 \\ 0 & 0.05 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.09 & 0.91 & 0 \\ 0 & 0.48 & 0.52 & 0 & 0 \\ 0 & 0.33 & 0.67 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

其中，第一行表示因子集  $u$  中第一个因子  $D0$  对 5 个级别的隶属度，即水质就  $D0$  而言，属于 级水的程度为 0.69，属于 级水的程度为 0.31，其余均为 0；第一列表示  $u$  中 5 个因子分别对于 级水的隶属度。

(5) 建立权重集。由于  $D0$ 、 $BOD_5$  等污染物对水质影响程度不同，因此，对它们应赋予不同的权重  $a_i$ 。确定权重有许多方法，以污染物的超标情况决定权重较为合理，其计算式为

$$a_i = \frac{c_i}{s_i}$$

式中

$$s_i = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n s_{ij}$$

$a_i$ 、 $c_i$ 、 $s_i$  分别为第  $i$  种污染物的权重、浓度实测值和多级浓度标准值的平均值， $s_{ij}$  为第  $i$  种污染物第  $j$  级的标准值， $n$  为分级别数。

为了进行模糊复合运算，各单因子权重必须归一化，即

$$Q_i = \frac{c_i / s_i}{\sum_{i=1}^n c_i / s_i}$$

应用上述方法确定，本例的权重集  $A$  为：

$$\tilde{A} = (0.3, 0.14, 0.31, 0.13, 0.12)$$

(6) 模糊综合评价

$$\tilde{B} = A \circ R = (0.3, 0.14, 0.31, 0.13, 0.12) \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0.69 & 0.31 & 0 \\ 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.09 & 0.91 & 0 \\ 0 & 0.48 & 0.52 & 0 & 0 \\ 0 & 0.33 & 0.67 & 0 & 0 \end{bmatrix}$$

$$= (0, 0.14, 0.3, 0.31, 0)$$

对该河流的模糊综合评价只是 上的模糊子集，矩阵  $\tilde{B}$  中各元素是对应于集合 上的各项的隶属度，即对 级水的隶属度为 0，对 级水为 0.14，对 级水为 0.3，对 级水为 0.31 和对 级水为 0，由于对 级和 级水隶属度最大，故该河流水质认为处于 级和 级之间。

### (三) 模糊聚类分析

模糊聚类分析是属于多元分析，用数学定量地确定被分类对象之间亲疏关系，从而客观地分型划类。模糊聚类分析方法可以分为两大部分：标定，即在被分类的全体对象之间建立一定的亲疏关系；分类，即以模糊等价关系进行分类。

描述事物的亲疏程度通常有两种途径：一是把每个样品看成  $m$  维空间中的一个点，在点与点之间定义某种距离；另一种是用某种相似系数来描述样品间的亲疏关系。

#### 1. 距离和相似系数

设有  $n$  个样品， $x_1, x_2, \dots, x_n$ ，每个样品都具有  $m$  个特性指标，用  $x_{ij}$  表示第  $i$  个样品的第  $j$  个指标，于是可得  $n$  个样品的观测数据矩阵

$$X = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \dots & x_{1m} \\ \dots & \dots & \dots & \dots \\ x_{n1} & x_{n2} & \dots & x_{nm} \end{bmatrix}$$

其中  $n$  为样品数， $m$  为变量（指标）数，记  $x_i = (x_{i1}, x_{i2}, \dots, x_{im})$ 。

为了刻划样品之间的接近程度，我们引入较为广义的距离概念。用  $d_{ij}$  表示第  $i$  个样品  $x_i$  与第  $j$  个样品  $x_j$  之间的距离，一般要求  $d_{ij}$  满足条件：(a)  $d_{ij} \geq 0$  且  $d_{ii} = 0$ ；(b)  $d_{ij} = d_{ji}$ ，(c)  $d_{ii} \leq d_{ik} + d_{kj}$ （对一切  $i, j$ ）。

常用的距离有：

#### (1) 海明距离

$$d_{ij} = \sum_{k=1}^m |x_{ik} - x_{jk}| \quad \left( \begin{array}{l} i, j = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, m \end{array} \right) \quad (1)$$

#### (2) 欧氏距离

$$d_{ij} = \sqrt{\sum_{k=1}^m (x_{ik} - x_{jk})^2} \quad \left( \begin{array}{l} i, j = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, m \end{array} \right) \quad (2)$$

#### (3) 切比雪夫距离

$$d_{ij} = \max_{1 \leq k \leq m} |x_{ik} - x_{jk}| \quad \left( \begin{array}{l} i, j = 1, 2, \dots, n \\ k = 1, 2, \dots, m \end{array} \right) \quad (3)$$

常用的相似系数有：

(1) 夹角余弦

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m X_{ik} \cdot X_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^m X_{ik}^2} \cdot \sqrt{\sum_{k=1}^m X_{jk}^2}} \quad (4)$$

(2) 相关系数

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m (X_{ik} - \bar{X}_i)(X_{jk} - \bar{X}_j)}{\sqrt{\sum_{k=1}^m (X_{ik} - \bar{X}_i)^2} \cdot \sqrt{\sum_{k=1}^m (X_{jk} - \bar{X}_j)^2}} \quad (5)$$

式中： $\bar{X}_i$ ——第  $i$  个样品各指标值经标准化处理后的平均值。

(3) 最大最小法

$$r_{ij} = \frac{\sum_{k=1}^m \min(x_{ik}, x_{jk})}{\sum_{k=1}^m \max(x_{ik}, x_{jk})} \quad (6)$$

(4) 绝对值减数法

$$r_{ij} = \begin{cases} 1 & i = j \\ 1 - c \sum_{k=1}^m |x_{ik} - x_{jk}| & i \neq j \end{cases} \quad (7)$$

使  $c$  取值满足  $0 < r_{ij} < 1$

在作环境质量分级时，究竟选择上述多种计算式中哪一种为好，不能一概而论，可根据实际情况选取。但是，选取的方法将直接影响分类结果。因而通常的做法是同时选取  $n$  种方法计算，最后看分类与实际吻合的情况，择优录取。

2. 模糊等价关系

所谓模糊等价关系是指在给定论域  $u = \{u_1, u_2, \dots, u_n\}$  上一个模糊关系  $\tilde{R}$ ，其相应的矩阵记为  $\tilde{R} = (r_{ij})_{n \times n}$ ，如果矩阵满足：自反性， $r_{ij} = 1$ ；对称性， $r_{ij} = r_{ji}$ ；传递性， $\tilde{R} \circ \tilde{R} \subseteq \tilde{R}$ 。则称矩阵  $\tilde{R}$  是一个模糊等价矩阵，以  $\tilde{R}^\#$  表示，其相应的关系称为模糊等价关系。

通常应用相似系数或距离方法建立起来的模糊矩阵  $\tilde{R}$ ，只能满足自反性和对称性，而不能满足传递性。该方法是作模糊矩阵  $\tilde{R}$  的合成运算： $\tilde{R} \circ \tilde{R}^2 \circ \tilde{R}^4 \dots \tilde{R}^{2k}$ ，当  $\tilde{R}^{2k} = \tilde{R}^k$  时，则  $\tilde{R}^k$  便是模糊等价矩阵  $\tilde{R}^\#$ 。

(三) 模糊矩阵的截矩阵

模糊矩阵  $\tilde{R} = [r_{ij}]$  的  $\lambda$ -截矩阵  $\tilde{R}_\lambda = [r_{ij}^{(\lambda)}]$  是一个布尔矩阵，其中

显然， $\lambda$  的值不同，其相应的截矩阵亦不同，由此而产生不同的分类数目。

[例] 对某地遭受污染的河流进行水质监测。分别取 5 个截面的水质进行分析，各项监测指标的超标倍数列于下表，试用模糊等价关系进行分类。

超标倍数 样品(x)	指标			
	OC	BOD <sub>5</sub>	DO	油类
x <sub>1</sub>	5	5	3	2
x <sub>2</sub>	2	3	4	5
x <sub>3</sub>	5	5	2	3
x <sub>4</sub>	1	5	3	1
x <sub>5</sub>	2	4	5	1

解：写成数据矩阵

$$x = \begin{bmatrix} 5 & 5 & 3 & 2 \\ 2 & 3 & 4 & 5 \\ 5 & 5 & 2 & 3 \\ 1 & 5 & 3 & 1 \\ 2 & 4 & 5 & 1 \end{bmatrix}$$

按公式(7)计算模糊相似关系，取  $c=0.1$  得

$$r_{11}=r_{22}=\dots=r_{55}=1$$

$$\begin{aligned} r_{12} &= 1 - 0.1 ( |x_{11} - x_{21}| + |x_{12} - x_{22}| + |x_{13} - x_{23}| + |x_{14} - x_{24}| ) \\ &= 1 - 0.1 ( |5 - 2| + |5 - 3| + |3 - 4| + |2 - 5| ) \\ &= 0.1 \end{aligned}$$

同理可得  $r_{13}=0.8, \dots, r_{54}=0.6$

由此得到模糊相似关系

$$\tilde{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0.1 & 0.8 & 0.5 & 0.3 \\ 0.1 & 1 & 0.1 & 0.2 & 0.4 \\ 0.8 & 0.1 & 1 & 0.3 & 0.1 \\ 0.5 & 0.2 & 0.3 & 1 & 0.6 \\ 0.3 & 0.4 & 0.1 & 0.6 & 1 \end{bmatrix}$$

显然  $\tilde{R}$  满足自反性、对称性，但不满足传递性。

$$\tilde{R}^2 = \tilde{R} \circ \tilde{R} = \begin{bmatrix} 1 & 0.3 & 0.8 & 0.5 & 0.5 \\ 0.3 & 1 & 0.2 & 0.4 & 0.4 \\ 0.8 & 0.2 & 1 & 0.5 & 0.3 \\ 0.5 & 0.4 & 0.5 & 1 & 0.6 \\ 0.5 & 0.4 & 0.3 & 0.6 & 1 \end{bmatrix}$$

$$\tilde{R}^4 = \tilde{R}^2 \circ \tilde{R}^2 = \begin{bmatrix} 1 & 0.4 & 0.8 & 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 1 & 0.4 & 0.4 & 0.4 \\ 0.8 & 0.4 & 1 & 0.5 & 0.5 \\ 0.5 & 0.4 & 0.5 & 1 & 0.6 \\ 0.5 & 0.4 & 0.5 & 0.6 & 1 \end{bmatrix}$$

可以验证  $\tilde{R}^8 = \tilde{R}^4$ ，故  $\tilde{R}^4 = \tilde{R}^\#$  为模糊等价关系。若取  $\lambda = 0.5$  得：

$$R_{\sim(\lambda=0.5)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \\ 1 & 0 & 1 & 1 & 1 \end{bmatrix}$$

从而得分类结果： $\{x_1, x_3, x_4, x_5\}$ ， $\{x_2\}$  两类取  $\lambda = 0.8$  得：

$$R_{\sim(\lambda=0.8)} = \begin{bmatrix} 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 & 0 & 0 \\ 1 & 0 & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

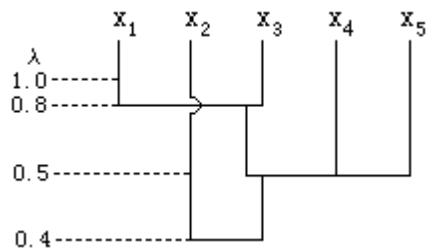
从而得分类结果： $\{x_1, x_3\}$ ， $\{x_2\}$ ， $\{x_4\}$ ， $\{x_5\}$  四类

取  $\lambda = 1$  得：

$$R_{\sim(\lambda=1)} = \begin{bmatrix} 1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1 \end{bmatrix}$$

从而得分类结果： $\{x_1\}$ ， $\{x_2\}$ ， $\{x_3\}$ ， $\{x_4\}$ ， $\{x_5\}$  四类

由此得动态聚类图



## 第四节 实验室质量保证

监测的质量保证从大的方面可分为采样系统和测定系统两部分。实验室质量保证是测定系统中的重要部分，它分为实验室内质量控制和实验室间质量控制，目的是保证测量结果有一定的精密度和准确度。实验室质量保证必须建立在完善的实验室基础工作之上，以下讨论的前提是假定实验室的各种条件和分析人员是符合一定要求的。

### 一、名词解释

#### (一) 准确度

准确度是用一个特定的分析程序所获得的分析结果（单次测定值和重复测定值的均值）与假定的或公认的真值之间符合程度的度量。它是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差两者的综合指标，并决定其分析结果的可靠性。准确度用绝对误差和相对误差表示。

评价准确度的方法有两种：第一种是用某一方法分析标准物质，据其结果确定准确度；第二种是“加标回收”法，即在样品中加入标准物质，测定其回收率，以确定准确度，多次回收试验还可发现方法的系统误差，这是目前常用而方便的方法，其计算式是：

$$\text{回收率} = \frac{\text{加标试样测定值} - \text{试样测定值}}{\text{加标量}} \times \%$$

所以，通常加入标准物质的量应与待测物质的浓度水平接近为宜。

因为加入标准物质质量的大小对回收率有影响。

#### (二) 精密度

精密度是指用一特定的分析程序在受控条件下重复分析均一样品所得测定值的一致程度，它反映分析方法或测量系统所存在随机误差的大小。极差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差都可用来表示精密度大小，较常用的是标准偏差。

在讨论精密度时，常要遇到如下一些术语：

##### 1. 平行性

平行性系指在同一实验室中，当分析人员、分析设备和分析时间都相同时，用同一分析方法对同一样品进行双份或多份平行样测定结果之间的符合程度。

##### 2. 重复性

重复性系指在同一实验室内，当分析人员、分析设备和分析时间三因素中至少有一项不相同，用同一分析方法对同一样品进行的两次或两次以上独立测定结果之间的符合程度。

##### 3. 再现性

再现性系指在不同实验室（分析人员、分析设备、甚至分析时间都不相同），用同一分析方法对同一样品进行多次测定结果之间的符合程度。

通常室内精密度是指平行性和重复性的总和；而室间精密度（即再现性），通常用分析标准溶液的方法来确定。

#### (三) 灵敏度

分析方法的灵敏度是指该方法对单位浓度或单位量的待测物质的变化所引起的响应量变化的程度，它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述，因此常用标准曲线的斜率来度量灵敏度。灵



敏度因实验条件而变。标准曲线的直线部分以下式表示：

$$A = kc+a$$

式中：A——仪器的响应量；

c——待测物质的浓度；

a——校准曲线的截距；

k——方法的灵敏度，k 值大，说明方法灵敏度高。

在原子吸收分光光度法中，国际理论与应用化学联合会（IUPAC）建议将以浓度表示的“1%吸收灵敏度”叫做特征浓度，而将以绝对量表示的“1%吸收灵敏度”称为特征量。特征浓度或特征量越小，方法的灵敏度越高。

#### （四）空白试验

空白试验又叫空白测定。是指用蒸馏水代替试样的测定。其所加试剂和操作步骤与试验测定完全相同。空白试验应与试样测定同时进行，试样分析时仪器的响应值（如吸光度、峰高等）不仅是试样中待测物质的分析响应值，还包括所有其他因素，如试剂中杂质、环境及操作进程的沾污等的响应值，这些因素是经常变化的，为了了解它们对试样测定的综合影响，在每次测定时，均作空白试验，空白试验所得的响应值称为空白试验值。对试验用水有一定的要求，即其中待测物质浓度应低于方法的检出限。当空白试验值偏高时，应全面检查空白试验用水、试剂的空白、量器和容器是否沾污、仪器的性能以及环境状况等。

#### （五）校准曲线

校准曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应的测量仪器的响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线。校准曲线包括“工作曲线”（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤完全相同）和标准曲线（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤相比有所省略。如省略样品的前处理）。

监测中常用校准曲线的直线部分。某一方法的标准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度（或量）的变化范围，称为该方法的线性范围。

#### （六）检测限

某一分析方法在给定的可靠程度内可以从样品中检测待测物质的最小浓度或最小量。所谓检测是指定性检测，即断定样品中确定存在有浓度高于空白的待测物质。

检测限有几种规定，简述如下：

（1）分光光度法中规定以扣除空白值后，吸光度为 0.01 相对应的浓度值为检测限。

（2）气相色谱法中规定检测器产生的响应信号为噪声值两倍时的量。最小检测浓度是指最小检测量与进样量（体积）之比。

（3）离子选择性电极法规定某一方法的标准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点所对应的浓度值即为检测限。

（4）《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定，给定置信水平为 95% 时，样品浓度的一次测定值与零浓度样品的一次测定值有显著性差异者，即为检测限（L）。当空白测定次数 n 大于 20 时，

$$L=4.6 \sigma_{wb}$$

式中：——空白平行测定（批内）标准偏差。

检测上限是指校准曲线直线部分的最高限点（弯曲点）相应的浓度值。

### （七）测定限

测定限分测定下限和测定上限。测定下限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最小浓度或量；测定上限是指在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最大浓度或量。

最佳测定范围又叫有效测定范围，系指在限定误差能满足预定要求的前提下，特定方法的测定下限到测定上限之间的浓度范围。

方法运用范围是指某一特定方法检测下限至检测上限之间的浓度范围。显然，最佳测定范围应小于方法适用范围。

## 二、实验室内质量控制

内部质量控制是实验室分析人员对分析质量进行自我控制的过程。一般通过分析和应用某种质量控制图或其他方法来控制分析质量。

### （一）质量控制图的绘制及使用

对经常性的分析项目常用控制图来控制质量。质量控制图的基本原理由 W.A. Shewart 提出的，他指出：每一个方法都存在着变异，都受到时间和空间的影响，即使在理想的条件下获得的一组分析结果，也会存在一定的随机误差。但当某一个结果超出了随机误差的允许范围时，运用数理统计的方法，可以判断这个结果是异常的、不足信的。质量控制图可以起到这种监测的仲裁作用。因此实验室内质量控制图是监测常规分析过程中可能出现误差，控制分析数据在一定的精密度范围内，保证常规分析数据质量的有效方法。

在实验室工作中每一项分析工作都由许多操作步骤组成，测定结果的可信度受到许多因素的影响，如果对这些步骤、因素都建立质量控制图，这在实际工作中是无法做到的，因此分析工作的质量只能根据最终测量结果来进行判断。

对经常性的分析项目，用控制图来控制质量，编制控制图的基本假设是：测定结果在受控的条件下具有一定的精密度和准确度，并按正态分布。若以一个控制样品，用一种方法，由一个分析人员在一定时间内进行分析，累积一定数据。如这些数据达到规定的精密度、准确度（即处于控制状态），以其结果——分析次序编制控制图。在以后的经常分析过程中，取每份（或多次）平行的控制样品随机地编入环境样品中一起分析，根据控制样品的分析结果，推断环境样品的分析质量。

质量控制图的基本组成见图 9 - 9。

预期值——即图中的中心线；

目标值——图中上、下警告限之间区域；

实测值的可接受范围——图中上、下控制限之间的区域；

辅助线——上、下各一线，在中心线两侧与上、下警告限之间各一半处。

#### 1. 均数控制图（ $\bar{x}$ 图）

控制样品的浓度和组成，使其尽量与环境样品相似，用同一方法在一定时间内（例如每天分析一次平行样）重复测定，至少累积 20 个数据（不可将 20 个重复实验同时进行，或一天分析二次或二次以上），按下列公式计算总均值（ $\bar{\bar{x}}$ ）、标准偏差（s）（此值不得大于标准分析方法中规定的相应浓度水平的标准偏差值）、平均极差（ $\bar{R}$ ）等。

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_i'}{2} \quad \bar{x} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$R_i = |x_i - x_i'| \quad \bar{R} = \frac{\sum R_i}{n}$$

以测定顺序为横坐标，相应的测定值为纵坐标作图。同时作有关控制线。

中心线——以总均数  $\bar{x}$  估计  $\mu$ ；

上、下控制限——按  $\bar{x} \pm 3s$  值绘制；

上、下警告限——按  $\bar{x} \pm 2s$  值绘制；

上、下辅助线——按  $\bar{x} \pm s$  值绘制。

在绘制控制图时，落在  $\bar{x} \pm s$  范围内的点数应约占总点数的 68%。若少于 50%，则分布不合适，此图不可靠。若连续 7 点位于中心线同一侧，表示数据失控，此图不适用。

控制图绘制后，应标明绘制控制图的有关内容和条件，如测定项目、分析方法、溶液浓度、温度、操作人员和绘制日期等。

均数控制图的使用方法：根据日常工作中该项目的分析频率和分析人员的技术水平，每间隔适当时间，取两份平行的控制样品，随环境样品同时测定，对操作技术较低的人员和测定频率低的项目，每次都应同时测定控制样品，将控制样品的测定结果 ( $\bar{x}_i$ ) 依次点在控制图上，根据下列 323 规定检验分析过程是否处于控制状态。

(1) 如此点在上、下警告限之间区域内，则测定过程处于控制状态，环境样品分析结果有效；

(2) 如果此点超出上、下警告限，但仍在上下控制限之间的区域内，提示分析质量开始变劣，可能存在“失控”倾向，应进行初步检查，并采取相应的校正措施；

(3) 若此点落在上、下控制限之外，表示测定过程“失控”，应立即检查原因，予以纠正。环境样品应重新测定；

(4) 如遇到 7 点连续上升或下降时（虽然数值在控制范围之内），表示测定有失去控制倾向，应立即查明原因，予以纠正；

(5) 即使过程处于控制状态，尚可相邻几次测定值的分布趋势，对分析质量可能发生的问题进行初步判断。

当控制样品测定次数累积更多以后，这些结果可以和原始结果一起重新计算总均值、标准偏差，再校正原来的控制图。

[例] 某一铜的控制水样，累积测定 20 个平行样，其结果见表 9-11，试作  $\bar{x}$  控制图。

表 9-11 铜控制水样测定结果

序号	$\bar{x}_i$ (mg/L)	序号	$\bar{x}_i$ (mg/L)	序号	$\bar{x}_i$ (mg/L)	序号	$\bar{x}_i$ (mg/L)	序号	$\bar{x}_i$ (mg/L)
1	0.251	5	0.235	9	0.262	13	0.263	17	0.225
2	0.250	6	0.240	10	0.234	14	0.300	18	0.250
3	0.250	7	0.260	11	0.229	15	0.262	19	0.256
4	0.263	8	0.290	12	0.250	16	0.270	20	0.250

解：总均值  $\bar{x} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n}$   
 $= 0.256(\text{mg/L})$

标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$= 0.020(\text{mg/L})$$

$$\begin{aligned} \bar{x} + s &= 0.276\text{mg/L} & \bar{x} - s &= 0.236\text{mg/L} \\ \bar{x} + 2s &= 0.296\text{mg/L} & \bar{x} - 2s &= 0.216\text{mg/L} \\ \bar{x} + 3s &= 0.316\text{mg/L} & \bar{x} - 3s &= 0.196\text{mg/L} \end{aligned}$$

根据以上数据作图 9 - 10。

空白试验值控制图。空白的控制样品即试剂空白。因为空白试验值愈小愈好，所以空白试验值控制图中没有下控制限和下警告限，但仍留有小于  $\bar{x}_b$  的空白试验值的空间。当实测的空白试验值低于控制基线且逐渐稳步下降时，说明实验水平有所提高，可酌情分次以较小的空白试验值取代较大的空白试验值，重新计算和绘图。

[例]用二乙基二硫代氨基甲酸银 Ag - DDC 法测定砷时，测得空白试验值如表 9 - 12。

表 9-12 Ag-DDC 法测砷的空白试验值(单位：mg/L)

编号	$\bar{x}_b$	编号	$\bar{x}_b$	编号	$\bar{x}_b$
1	0.006	8	0.010	15	0.010
2	0.006	9	0.012	16	0.005
3	0.010	10	0.015	17	0.005
4	0.015	11	0.015	18	0.012
5	0.011	12	0.015	19	0.012
6	0.010	13	0.012	20	0.005

解：据计算得

控制基础—— $\bar{x}_b = 0.010$ ；标准偏差  $s_b = 0.003$ ；

上控制限—— $\bar{x}_b + 3s_b = 0.019$ ；

上警告限—— $\bar{x}_b + 2s_b = 0.016$ ；

上辅助线—— $\bar{x}_b + s_b = 0.013$ 。

根据表 9 - 12 及计算数值作图 ( 图 9 - 11 )。

以上为精密度控制图

准确度控制图。准确度控制图是直接以环境样品加标回收率测定值绘制而成的。同理，在至少完成 20 份样品和加标样品测定后，先计算出各次加标回收率 ( P )，再算出  $\bar{P}$  和加标回收率标准偏差  $s_p$ ，由于加标回收率受到加标量大小的影响，因此一般加标量应尽量与样品中待测物质含量相近；当样品中待测物含量小于测定下限时，按测定下限的量加标；在任何情况下，加标量不得大于待测物含量的三倍，加标后的测定值不得超出方法的测定上限。

[例]用双硫腙法测定水中痕量汞，加标量为 0.4mg/100mL，测得加标回收率如表 9 - 13，试作准确度控制图。

表 9-13 双硫腙法测汞的加标回收率

序号	回收率(%)	序号	回收率(%)	序号	回收率(%)	序号	回收率(%)
1	100.3	6	97.5	11	99.2	16	92.5
2	98.2	7	101.0	12	99.2	17	98.1
3	100.8	8	101.0	13	107.4	18	99.4
4	100.8	9	102.5	14	104.5	19	104.0
5	97.5	10	95.0	15	100.0	20	103.0

解：根据监测方法规定相应含汞量水样的加标回收率应为 89—111%，上表数据全部合格。

$$\text{平均加标回收率 } \bar{P} = \frac{P}{n}$$

$$= 100.1\%$$

加标回收率标准偏差  $s_p = 3.34\%$

上、下辅助线  $\bar{P} \pm s_p$  分别为 103.4% 和 96.8%；

上、下警告限  $\bar{P} \pm 2s_p$ ，分别为 106.8% 和 93.4%；

上、下控制限  $\bar{P} \pm 3s_p$ 。分别为 110.1% 和 90.1%。

以此画成控制图 9 - 12，落在  $\bar{P} \pm s_p$  范围内的点是 15 个，占总数 75%。故此控制图合格。准确度控制图使用方法与前相同。

## 2. 均数-极差控制图 ( $\bar{x}$ -R 图 )

有时分析平行样的平均值  $\bar{x}$  与总均值很接近，但极差较大，显然属质量较差。而采用均数-极差控制图就能同时考察均数和极差的变化情况。

$\bar{x}$ -R 控制图包括下述内容：

均数控制部分

中心线—— $\bar{\bar{x}}$ ；

上、下控制限—— $\bar{x} \pm A_2 \bar{R}$ ；

上、下警告限—— $\bar{x} \pm \frac{2}{3} A_2 \bar{R}$ ；

上、下辅助线—— $\bar{x} \pm \frac{1}{3} A_2 \bar{R}$ 。

极差控制图部分

上控制限—— $D_4 \bar{R}$ ；

上警告限—— $\bar{R} + \frac{2}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R})$ ；

上辅助线—— $\bar{R} + \frac{1}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R})$ ；

下控制限—— $D_3 \bar{R}$ 。

系数  $A_2$ 、 $D_3$ 、 $D_4$  可从表 9 - 14 查出。

表 9-14 控制图系数表（每次测 n 个平行样）

系数	2	3	4	5	6	7	8
$A_2$	1.88	1.02	0.73	0.58	0.48	0.42	0.37
$D_3$	0	0	0	0	0	0.076	0.136
$D_4$	3.27	2.58	2.28	2.12	2.00	1.92	1.86

因为极差愈小愈好，故极差控制图部分没有下警告限，但仍有下控制限。在使用过程中，如 R 值稳定下降，以至  $R < D_3 \bar{R}$ （即接近下控制限）；则表明测定精密度已有提高，原质量控制图失效，应根据新的测定值重新计算  $\bar{x}$ 、 $\bar{R}$  和各相应统计量，改绘新的  $\bar{x}$ -R 图（图 9 - 13）。

$\bar{x}$ -R 图使用原则也一样，只是两者中任一个超出控制限（不包括 R 图部分的下控制限），即认为“失控”，故其灵敏度较单纯的  $\bar{x}$  图或 R 图高。

[例]用镉试剂法测镉。以浓度为 1mg/L 的控制样品每次作两个平行测定。其结果如表 9 - 15，据此绘制均数-极差控制图。

解：根据每次平行样数据  $x_i$  和  $x_i'$ ，计算平均值 ( $\bar{x}$ ) 和极差 (R) 并填入表 9 - 15。

表 9-15 镉试剂法测镉含量（单位：mg/L）

序号	$x_i$	$x_i'$	$\bar{x}$	$R_i$	序号	$x_i$	$x_i'$	$\bar{x}$	$R_i$
1	1.00	0.96	0.98	0.04	11	1.00	0.98	0.99	0.02
2	0.98	1.00	0.99	0.02	12	0.98	0.96	0.97	0.02
3	0.92	1.00	0.96	0.08	13	0.99	0.96	0.975	0.03
4	0.94	1.02	0.98	0.08	14	1.00	0.95	0.975	0.05
5	0.98	1.00	0.99	0.02	15	0.98	0.96	0.97	0.02
6	0.97	1.00	0.985	0.03	16	1.04	0.95	0.995	0.09
7	0.99	1.05	1.02	0.06	17	1.03	1.00	1.015	0.03
8	0.97	0.99	0.98	0.02	18	0.97	0.99	0.98	0.02
9	1.02	1.00	1.01	0.02	19	1.02	0.94	0.98	0.08
10	0.97	0.95	0.96	0.02	20	1.02	0.94	0.98	0.08

$$\text{计算总均数 } \bar{x} = \frac{\sum x}{n} = 0.98$$

$$\text{标准偏差 } s = 0.031$$

$$\begin{aligned} \text{变异系数 } C_v &= \frac{s}{\bar{x}} \times 100\% \\ &= 3.16\% \end{aligned}$$

$$\text{平均均差 } \bar{R} = \frac{\sum R_i}{n} = 0.042$$

镉的监测方法中规定当镉浓度大于 0.1mg/L 时,  $C_v$  4% ,故上述数据“合格”。

$$\text{均数上、下控制限为 } \bar{x} \pm A_2 \bar{R}, \text{ 分别为 } 1.06 \text{ 和 } 0.90;$$

$$\text{均数上、下警告限为: } \bar{x} \pm \frac{2}{3} A_2 \bar{R}, \text{ 分别为 } 1.03 \text{ 和 } 0.93;$$

$$\text{均数上、下辅助线为 } \bar{x} \pm \frac{1}{3} A_2 \bar{R}, \text{ 分别为 } 1.006 \text{ 和 } 0.954;$$

$$\text{极差上控制限为 } D_4 \bar{R} = 0.14$$

$$\text{极差上警告限为 } \bar{R} + \frac{2}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R}) = 0.11;$$

$$\text{极差上辅助线为 } \bar{R} + \frac{1}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R}) = 0.075;$$

$$\text{极差下控制限为 } D_3 \bar{R} = 0$$

据此绘成均数-极差控制图 9 - 14。

由于实际上样品浓度是变化的, 而  $\bar{x}$ -R 图中 R 值随浓度改变而变化, 因此需要绘制一系列不同浓度水平的 R 图。在使用 R 图时最关心的是 R 值是否超出上控制限, 故可对每一监测项目绘制一系列各种浓度范围的上控制限表格, 把不同浓度范围的上控制限数据处理到最接近的整数 (高浓度时) 或保留一位小数。这一系列的 R 值称为临界限 ( $R_c$ ), 用它作为不同浓度水平的

极差控制是很方便实用的。见表 9 - 16。

表 9-16 某些项目平行样品测定的临界限 ( $R_c$ ) 参考表

项目	浓度范围	上控制限(UCL)	临界限( $R_c$ )
BOD <sub>5</sub> (mg/L)	1<c<10	3.4	3.5
	20<c<25	6.34	6
	25<c<50	10.9	11
	50<c<150	21.3	21
	150<c<300	36.3	36
	300<c<1000	39.6	40
	1000 以上	57.9	58
Cr ( $\mu$ g/L)	5<c<10	1.05	1
	10<c<25	1.86	2
	25<c<50	3.66	4
	50<c<150	12.4	12
	150<c<500	17.2	17
	500 以上	74.9	25
Cu ( $\mu$ g/L)	5<c<15	3.04	3
	15<c<25	4.41	4
	25<c<50	4.73	5
	50<c<100	7.62	8
	100<c<200	9.19	9
	200 以上	14.9	15

实验室内平行双样允许差没有规定的可参照下表：

分析结果所在数量级 (单位：g/L)	10 <sup>-4</sup>	10 <sup>-5</sup>	10 <sup>-6</sup>	10 <sup>-7</sup>	10 <sup>-8</sup>	10 <sup>-9</sup>	10 <sup>-10</sup>
相对偏差最大允许值	1 %	2.5 %	5 %	10 %	20 %	30 %	50 %

### 3. 多样控制图

为了适应环境样品浓度多变，和避免分析人员对单一浓度质量控制样品的测定值产生“习惯性”误差弊病，可以采用多样控制图。其方法是配制一组浓度不同，但相差不大的控制样品，测定时标准偏差视作为常数，绘制控制图时，每次随机取某一浓度控制样品进行测定。在对不同浓度控制样品进行至少 20 次测定以后，计算它们的平均浓度 ( $\bar{x}$ ) 和标准偏差 (s)。按下列各参数绘制图 9 - 15。

以 0 作为中心线；

以  $\pm s$  作为上下辅助线；

以  $\pm 2s$  作为上下警告限；

以  $\pm 3s$  作为上下控制限。

在使用此图时，在环境样品测定的同时，随机取某一浓度的控制样品穿



插在其中进行测定。计算其测定值 ( $x_i$ ) 与所用控制样品平均浓度 ( $\bar{x}$ ) 的差值 ( $|x_i - \bar{x}|$ ) 点入控制图并检验之。

## (二) 其他质量控制方法

用加标回收率来判断分析的准确度, 由于方法简单、结果明确, 故而是常用方法。但由于在分析过程中对样品和加标样品的操作完全相同, 以致干扰的影响、操作损失或环境污染也很相似, 使误差抵消, 因而分析方法中某些问题尚难以发现, 此时可采用以下方法:

### 1. 比较实验

对同一样品采用不同的分析方法进行测定, 比较结果的符合程度来估计测定准确度。对于难度较大而不易掌握的方法或测定结果有争议的样品, 常采用此法, 必要时还可以进一步交换操作者, 交换仪器设备或两者都交换。将所得结果加以比较, 以检查操作稳定性和发现问题。

### 2. 对照分析

在进行环境样品分析的同时, 对标准物质或权威部门制备的合成标准样进行平行分析, 将后者的测定结果与已知浓度进行比较, 以控制分析准确度。也可以由他人(上级或权威部门)配制(或选用)标准样品, 但不告诉操作人员浓度值——密码样, 然后由上级或权威部门对结果进行检查, 这也是考核人员的一种方法。

## 三、实验室间质量控制

实验室间质量控制的目的是检查各实验室是否存在系统误差, 找出误差来源, 提高监测水平, 这一工作通常由某一系统的中心实验室、上级机关或权威单位负责。

### (一) 实验室质量考核

由负责单位根据所要考核项目的具体情况, 参考前面所述内容, 制订具体实施方案。考核方案一般包括如下内容:

- (1) 质量考核测定项目;
- (2) 质量考核分析方法;
- (3) 质量考核参加单位;
- (4) 质量考核统一程序;
- (5) 质量考核结果评定。

考核内容有: 分析标准样品或统一样品; 测定加标样品; 测定空白平行, 核查检测下限; 测定标准系列, 检查相关系数和计算回归方程, 进行截距检验等。通过质量考核, 最后由负责单位综合实验室的数据进行统计处理后作出评价予以公布。各实验室可以从中发现所存在问题并及时纠正。

工作中标准样品或统一样品应逐级向下分发, 一级标准由国家环境监测总站将国家计量总局确认的标准物质分发给各省、自治区、直辖市的环境监测中心, 作为环境监测质量保证的基准使用。

二级标准由各省、自治区、直辖市的环境监测中心按规定配制并检验证明其浓度参考值、均匀度和稳定性, 并经国家环境监测总站确认后, 方可分发给各实验室作为质量考核的基准使用。

如果标准样品系列不够完备而有特定用途时, 各省、自治区、直辖市在具备合格实验室和合格分析人员条件下, 可自行配制所需的统一样品, 分发给所属网、站, 供质量保证活动使用。

各级标准样品或统一样品均应在规定要求的条件下保存，遇下列情况之一即应报废：超过稳定期；失去保存条件；开封使用后无法或没有即时恢复原封装，而不能继续保存者。

为了减少系统误差，使数据具有可比性，在进行质量控制时，应使用统一的分析方法，首先应从国家（或部门）规定的“标准方法”之中选定。当根据具体情况需选用“标准方法”以外的其他分析方法时，必须有该法与相应“标准方法”对几份样品进行比较实验，按规定判定无显著性差异后，方可选用。

## （二）实验室误差测验

在实验室间起支配作用的误差常为系统误差，为检查实验室间是否存在系统误差，它的大小和方向以及对分析结果的可比性是否有显著影响，可不定期地对有关实验室进行误差测验，以发现问题及时纠正。

方法是将两个浓度不同（分别为  $x_i$ 、 $y_i$  两者相差约  $\pm 5\%$ ），但很类似的样品同时分发给各实验室，分别对其作单次测定。并在规定日期内上报测定结果  $x_i$ 、 $y_i$ 。计算每一浓度的均值  $\bar{x}$  和  $\bar{y}$ ，在方格坐标纸上画出  $x_i$ 、 $\bar{y}$  值的垂直线和  $y_i$ 、 $\bar{x}$  值的水平线。将各实验室测定结果  $(x, y)$  点在图中。通过零点和  $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$  值交点画一直线，结果如图 9 - 16 所示，此图叫双样图，可以根据图形判断实验室存在的误差。

根据随机误差的特点，在各点应分别高于或低于平均值，且随机出现。因此如各实验室间不存在系统误差，则各点应随机分布在四个象限，即大致成一个以代表两均值的直线交点为中心的圆形，如图 9 - 16 (a) 所示。如各实验室间存在系统误差，则实验室测定值双双偏高或双双偏低，即测定点分布在++或--象限内，形成一个与纵轴方向约成 45 度倾斜的椭圆形，如图 9 - 15 (b) 所示，根据此椭圆形的长轴与矩轴之差及其位置，可估计实验室间系统误差的大小和方向。

根据各点的分散程度来估计各实验室间的精密度和准确度。

如将数据进一步作误差分析，可更具体了解各实验室间的误差性质。处理的方法有：

### （1）标准差分析

将各对数据  $(x_i, y_i)$  分别求和值、差值

和值      差值

$$x_1+y_1=T_1 \quad |x_1-y_1|=D_1$$

$$x_2+y_2=T_2 \quad |x_2-y_2|=D_2$$

.....

$$x_n+y_n=T_n \quad |x_n-y_n|=D_n$$

取和值  $T_i$  计算各实验室数据分布的标准偏差

$$s = \sqrt{\frac{T_i^2 - \frac{(T_i)^2}{n}}{2(n-1)}}$$

式中分母除以 2 是因为  $T_i$  值中包括两个类似样品的测定结果而含有两倍

的误差。

因为标准偏差可分解为系统标准偏差和随机标准偏差，当两个类似样品测定结果相减使系统标准偏差消除，故可取差值  $D_i$  计算随机标准偏差：

$$s_r = \sqrt{\frac{D_i^2 - \frac{(\sum D_i)^2}{n}}{2(n-1)}}$$

如  $s = s_r$ ，即总标准偏差只包含随机标准偏差，表明实验室间不存在系统误差。

(2) 方差分析：当  $s_r < s$  时需以方差分析进行检验：

$$\text{计算 } F = \frac{s^2}{s_r^2} ;$$

根据给定显著性水平 (0.05) 和  $s$ 、 $s_r$  自由度 ( $f_1$ 、 $f_2$ )，查方差分析 F 数值表；

若  $F < F_{0.05(f_1, f_2)}$ ，表明在 95% 置信水平时，实验室间所存在的系统误差对分析结果的可比性无显著性影响，即各实验室分析结果之间不存在显著性差异；

如  $F > F_{0.05(f_1, f_2)}$ ，则实验室间所存在的系统误差将显著影响分析结果的可比性，应找出原因并采取相应的校正措施。

## 第五节 标准分析方法和分析方法标准化

### 一、标准分析方法

一个项目的测定往往有多种可供选择的分析方法，这些方法的灵敏度不同，对仪器和操作的要求不同；而且由于方法的原理不同，干扰因素也不同，甚至其结果的表示涵义也不尽相同。当采用不同方法测定同一项目时就会产生结果不可比的问题，因此有必要进行分析方法标准化活动。标准方法的选定首先要达到所要求的检出限度，其次能提供足够小的随机和系统误差，同时对各种环境样品能得到相近的准确度和精密度，当然也要考虑技术、仪器的现实条件和推广的可能性。

标准分析方法又称分析方法标准，是技术标准中的一种，它是一项文件，是权威机构对某项分析所作的统一规定的技术准则和各方面共同遵守的技术依据，它必须满足以下条件：

- (1) 按照规定的程序编制。
- (2) 按照规定的格式编写。
- (3) 方法的成熟性得到公认。通过协作试验，确定了方法的误差范围。
- (4) 由权威机构审批和发布。

编制和推行标准分析方法的目的是为了保证分析结果的重复性、再现性和准确性，不但要求同一实验室的分析人员分析同一样品的结果要一致，而且要求不同实验室的分析人员分析同一样品的结果也要一致。

### 二、分析方法标准化

标准是标准化活动的结果，标准化工作是一项具有高度政策性、经济性、技术性、严密性和连续性的工作，开展这项工作必须建立严密的组织机构。由于这些机构所从事工作的特殊性，要求它们的职能和权限必须受到标准化条例的约束。

我国标准化工作的组织管理系统如图 9 - 17 所示。

国外标准化工作一般程序是：

- (1) 由一个专家委员会根据需要选择方法，确定准确度、精密度和检测限指标。
- (2) 专家委员会指定一个任务组（通常是有关的中央实验室负责）。任务组负责设计实验方案，编写详细的实验程序，制备和分发实验样品和标准物质。
- (3) 任务组负责抽选 6—10 个参加实验室。其任务是熟悉任务组提供的实验步骤和样品，并按任务要求进行测定，将测定结果写出报告，交给任务组。
- (4) 任务组整理各实验室报告，如果各项指标均达到设计要求，则上报权威机构出版公布；如达不到预定指标，需修正实验方案，重做实验，直到达到预定指标为止。

国外标准化工作组织机构见图 9 - 18 所示。

### 三、监测实验室间的协作试验

协作试验是指为了一个特定的目的和按照预定的程序所进行的合作研究活动。协作试验可用于分析方法标准化、标准物质浓度定值、实验室间分析

结果争议的仲裁和分析人员技术评定等工作。

分析方法标准化协作试验的目的，是为了确定拟作为标准的分析方法在实际应用的条件下可以达到的精密度和准确度，制定实际应用中分析误差的允许界限，以作为方法选择、质量控制和分析结果仲裁的依据。

进行协作试验预先要制定一个合理的试验方案。并应注意下列因素：

#### 1. 实验室的选择

参加协作试验的实验室要选择在地域和技术上有代表性，并具备参加协作试验的基本条件。如分析人员、分析设备等，避免选择技术太高和太低的实验室，实验室数目以多为好，一般要求5个以上。

#### 2. 分析方法

选择成熟和比较成熟的方法，方法应能满足确定的分析目的，并已写成了较严谨的文件。

#### 3. 分析人员

参加协作试验的实验室应指定具有中等技术水平的分析人员参加工作，分析人员应对被估价的方法具有实际经验。

#### 4. 实验设备

参加的实验室要尽可能用已有的可互换的同等设备。各种量器、仪器等按规定校准，如同一实验有两人以上参加，除专用设备外，其他常用设备（如天平、玻璃器皿和分光光度计等）不得共用。

#### 5. 样品的类型和含量

样品基体应有代表性，在整个试验期间必须均匀稳定。

由于精密度往往与样品中被测物质浓度水平有关，一般至少要包括高、中、低三种浓度。如要确定精密度随浓度变化的回归方程，且至少要使用5种不同浓度的样品。

只向参加实验室分送必需的样品量，不得多余，样品中待测物质含量不应恰为整数或一系列有规则的数，作为商品或浓度值已为人们知道的标准物质不宜作为方法标准化协作试验或考核人员的样品，使用密码样品可避免“习惯性”偏差。

#### 6. 分析时间和测定次数

同一名分析人员至少要在两个不同的时间进行同一样品的重复分析。一次平行测定的平行样数目不得少于两个。每个实验室对每种含量的样品的总测定次数不应少于6次。

#### 7. 协作试验中质量控制

在正式分析以前要分发类型相似的已知样，让分析人员进行操作练习，取得必要的经验，以检查和消除实验室的系统误差。

协作试验设计不同，数据处理的方法也不尽相同。以方法标准化为例，一般计算步骤是：

- (1) 整理原始数据，汇总成便于计算的表格；
- (2) 核查数据并进行离群值检验；
- (3) 计算精密度，并进行精密度与含量之间相关性检验；
- (4) 计算允许差；
- (5) 计算准确度。

## 第六节 环境标准物质

### 一、环境标准物质及其分类

#### (一) 环境计量

环境计量是定量地描述环境中有害物质或物理量在不同介质中的分布及浓度(或强度)的一种计量系统。环境计量包括环境化学计量和环境物理计量两大类。

环境化学计量是以测定大气、水体、土壤以及人和生物中有害物质为中心的化学物质测量系统；环境物理计量是以测定噪声、振动、电磁波、放射性、热污染等为中心的物理计量系统，有关计量项目在前述各章已有叙述。

#### (二) 基体和基体效应

在环境样品中，各种污染物的含量一般在 ppm 或 ppb 级水平，而大量存在的其他物质则称为基体。

目前环境监测中所用的测定方法绝大多数是相对分析法，即将基准试剂或标准溶液与待测样品在相同条件下进行比较测定的一种方法。这种用“纯物质”配成的标准溶液与实际环境样品间的基体差异很大。由于基体组成不同，因物理、化学性质差异而给实际测定中带来的误差，叫做基体效应。

#### (三) 环境标准物质

环境标准物质是标准物质中的一类。不同国家、不同机构对标准物质有不同的名称，而且至今仍没有被普遍接受的定义。

国际标准化组织(ISO)将标准物质(Reference Material 简称作 RM)定义为这种物质具有一种或数种已被充分确定的性质，这些性质可以用作校准仪器或验证测量方法。RM 可以传递不同地点之间的测量数据(包括物理的、化学的、生物的或技术的)。RM 可以是纯的，也可以是混合的气体、液体或固体，甚至是简单的人造物体。在一批 RM 发放前，应确定其给定的一种或数种性质，以及足够的稳定性。通常在规定的 uncertainty 范围内，适当小量的 RM 样品应该具备完整的 RM 的性质。ISO 还定义了具有证书的标准物质(Certified Reference Material 简称 CRM)这类标准物质应带有证书，在证书中应具备有关的特性值，使用和保存方法及有效期。证书由国家权威计量单位发给。

美国国家标准局(NBS)定义的标准物质称为标准参考物质(简称 SRM)，是由 NBS 鉴定发行的，其中具有鉴定证书的也称 CRM。标准物质的定值由下述 3 种方法之一获得：一种已知准确度的标准方法；两种以上独立可靠的方法；一种专门设立的实验室协作网。SRM 主要用于：帮助发展标准方法；校正测量系统；保证质量控制程序的长期完善。

我国的标准物质以 BW 为代号，分为国家一级标准物质，和二级标准物质(部颁标准物质)，国家一级标准物质应具备以下条件：

- (1) 用绝对测量法或两种以上不同原理的准确、可靠的测量方法进行定值。此外，亦可在多个实验室中分别使用准确可靠的方法进行协作定值；
- (2) 定值的准确度应具有国内最高水平；
- (3) 应具有国家统一编号的标准物质证书；
- (4) 稳定时间应在一年以上；
- (5) 应保证其均匀度在定值的精密度范围内；
- (6) 应具有规定的合格的包装形式。

作为标准物质中的一类，环境标准物质除具备上述性质外，还应具备：

- (1) 是由环境样品直接制备或人工模拟环境样品制备的混合物；
- (2) 具有一定的环境基体代表性。

美国是最早研制环境标准物质的国家。1964年首次制备成供环境样品和生物样品分析用的标准物质——甘蓝粉。在这一研究中，由29个实验室采用11种方法测定了甘蓝粉中的40余种元素的含量。1986年底，美国研制的环境、生物和临床的SRM已达百余种，包括各种气体、液体和固体。目前，日本、前苏联等国及一些国际组织和机构（如国际原子能组织），也都开展了制备各种环境标准物质的工作。

我国环境标准物质的研制工作始于70年代末，目前已有气体、水和固体的多种环境标准物质。

在环境监测中应根据分析方法和被测样品的具体情况运用适当的标准物质。在选择标准物质时应考虑以下原则：

- (1) 对标准物质基体组成的选择：标准物质的基体组成与被测样品的组成越接近越好，这样可以消除方法基体效应引入的系统误差；
- (2) 标准物质准确度水平的选择：标准物质的准确度应比被测样品预期达到的准确度高3—10倍；
- (3) 标准物质浓度水平的选择：分析方法的精密度是被测样品浓度的函数，所以要选择浓度水平适当的标准物质；
- (4) 取样量的考虑：取样量不得小于标准物质证书中规定的最小取样量。

环境标准物质可以广泛地应用于环境监测，主要用于：

- (1) 评价监测分析方法的准确度和精密度，研究和验证标准方法，发展新的监测方法；
- (2) 校正并标定监测分析仪器，发展新的监测技术；
- (3) 在协作实验中用于评价实验室的管理效能和监测人员的技术水平，从而加强实验室提供准确、可靠数据的能力；
- (4) 把标准物质当作工作标准和监控标准使用；
- (5) 通过标准物质的准确度传递系统和追溯系统，可以实现国际同行间、国内同行间以及实验室间数据的可比性和时间上的一致性；
- (6) 作为相对真值，标准物质可以用作环境监测的技术仲裁依据；
- (7) 以一级标准物质作为真值，控制二级标准物质和质量控制样品的制备和定值，也可以为新类型的标准物质的研制与生产提供保证。

表9-17、9-18、9-19分别为美国 and 我国部分标准物质。

表9—17 美国两种环境标准物质的组成

元素	煤飘尘 SRM1633 含量 ppm		分析方法	果叶 SRM1571 含量 ppm		分析方法
	确定值	不确定值		确定值	不确定值	
Fe				300	± 20	A、D、F、I
Mn	493	± 7	A、F、L	91	± 24	A、F
Na				82	± 6	B、F
Pb	20	± 4	C、I	45	± 3	D、G、I
Sr				37	± 1	C
B				33	± 3	C、H、N
Zn	210	± 20	A、F	25	± 3	A、D、F、N
Cu	128	± 5	A、D、M	12	± 1	B、F、N
Rb				12	± 1	R、C、F
As	61	± 6	F、G	10	± 2	A、F、I、K
Sb				2.9	± 0.3	F、I
Cr	131	± 2	A、C、F、I	2.6	± 0.3	C、F
Ni	98	± 3	A、C、I	1.3	± 0.2	D、F、I
Mo				0.3	± 0.1	C、F
Hg	0.14	± 0.01	A、F	0.155	± 0.015	A、D、F
Cd	14.5	± 0.06	A、D、I、F	0.11	± 0.01	A、F、I
Se	9.4	± 0.5	D、F	0.08	± 0.01	D、F
Th				0.064	± 0.006	C
U	11.6	± 0.2	F、H	0.09	± 0.005	C、F、H
Be				0.027	± 0.010	A、J

注：A 为原子吸收光谱法；B 为火焰发射光谱法；C 为同位素稀释质谱法；D 为同位素稀释火花源质谱法；E 为同位素稀释热发射质谱法；F 为中子活化法；G 为光子活化法；H 为核示踪技术；I 为极谱法；J 为荧光光度法；K 为分光光度法；L 为光度法；M 为比色法；N 为发射光谱法。

表 9—18 我国气体标准物质



	名 称	编 号	标准浓度	不确定度
标 准 气 体	氮中甲烷	BW0101	10—1000 $\mu\text{mol/mol}$	1 %
	氮中一氧化碳	BW0106	10—1000	1 %
	氮中二氧化碳	BW0111	10—1000	1 %
	氮中二氧化硫	BW0116	300—3000	1.5 %
	空气中甲烷	BW0121	1—100	1 %
	氮中一氧化氮	BW0122	50—2000	1 %
	氮中氧	BW0123	21 %	0.1 %
	氮中二氧化碳	BW0124	1 %	0.5 %
	空气中一氧化碳	BW0125	5—50	1 %
	氮中丙烷		研 制 中	
渗 透 管	二氧化硫	BW0201	渗透率 0.37—1.4 $\mu\text{g}$	min
	二氧化氮	BW0202	( 25 ) 0.3—2.0	1 %
	硫化氢 BW0203	0.1—1.0	1 %	
	氨 BW0204	0.1—1.0	2 %	
	氯 BW0205	0.25—2.0	2 %	
	氟化氢 BW0206	0.1—1.0	2 %	
	臭氧发生器	BW0207	60—800ppb(V/V)	2 %
扩 散 管	苯	BW0801	扩散率 30 ° 16—20 $\mu\text{g/min}$	
	正戊烷	BW0802	25 ° 18—20	1 %

#### (四) 环境监测的质量控制样品

标准物质由于研制的周期长、难度高、工作量大，致使标准物质价格昂贵。这些都给标准物质的研制、使用和推广带来一定的困难。美国 NBS 在制备 SRM1577 (果叶) 时，仅分析工作就花费了 6 个人整整一年的时间和 38 万美元的资金，此外环境监测的种类繁多，基体变化大，组成复杂，在很多情况下也难以找到与实际样品在浓度、基体和结构状态上都很相近的标准物质。

表 9 - 19 我国土壤标准样品

标 准 名 称	标 准 号	发布日期	实施日期
土壤 ESS - 1 标准样品	GSBZ500011—87	1987.10.4	1987.10.4
土壤 ESS - 2 标准样品	GSBZ500012—87	1987.10.4	1987.10.4
土壤 ESS - 3 标准样品	GSBZ500013—87	1987.10.4	1987.10.4
土壤 ESS - 4 标准样品	GSBZ500014—87	1987.10.4	1987.10.4

另一方面，某些监测实验室试图依靠标准物质达到满意的准确度，然而收效并不大。这往往是因为该实验室的精密度没有经过测定，或者虽经测定，但精密度太低，致使监测实验室不能从使用标准物质上取得实质性的收益。因此，监测实验室应该在已经处于质量控制状态下再使用标准物质。

使用质量控制样品是解决上述问题的有效办法。

质量控制样品对每个实验室的质量控制能够起到质量保证的作用。质量控制样品可以检查校准曲线、技术方法、仪器、分析人员等方面的工作。

质量控制样品的每个测量参数都应该有准确已知的浓度；样品可以是多参数的，能够进行多种项目的分析；样品具有一定的均匀性，稳定期应在一年以上；应防止样品从贮存容器中蒸发和泄漏。在设计质量控制样品时应考虑实际样品的浓度范围，如废水排放的高浓度和降水中的低浓度；方法的检出限；排放许可证或标准中规定的界限等。

目前，质量控制样品多数是由人工合成的。它所具有的“真值”是由经过准确计算得到的。这一点与合成标准物质的定值不同。合成标准物质的定值是根据实际测定的结果，由统计处理完成的。而质量控制样品在制备后要委托一些实验室检验样品制备的准确性，如果实测结果与制备值的允许误差范围不能吻合，必须舍弃这批样品，而不能采用测定值来修正真值的作法。检验真值所采取的方法与常规监测实际样品测定的方法是一致的。因此，在质量控制样品的使用说明中都指明该样品适用的方法。这一点也是与标准物质不同的。这就决定了质量控制样品主要是用于控制精密度的，而传递和控制监测准确度则应以标准物质为基准。

质量控制样品多按照浓样品包装，而在实际使用时由使用者按规定稀释。但近年来也开展了研制不经稀释的直接使用样品。表 9 - 20 为我国水质标准样品。

表 9—20 我国部分水质标准样品

标准名称	标准号
水质——COD 标准样品	GSBZ500001-87
水质——BOD 标准样品	GSBZ500002-87
水质——酚标准样品	GSBZ500003-87
水质——砷标准样品	GSBZ500004-87
水质——氨氮标准样品	GSBZ500005-87
水质——亚硝酸盐标准样品	GSBZ500006-87
水质——硬度标准样品	GSBZ500007-87
水质——硝酸盐标准样品	GSBZ500008-87
水质——铜、铅、锌、镉、镍铬混合标准样品	GSBZ500009-87
水质——氯、氟、硫酸根混合标准样品	GSBZ500010-87

## 二、标准物质的制备和定值

### (一) 标准物质制备的一般过程

固体标准物质的制备大致可以分为采样、粉碎、混匀和分装等几步。图 9 - 19 是我国环境标准物质——河流沉积物的制备流程。固体标准物质通常是直接采用环境样品制备的。已被选作标准物质的环境样品有飞灰、河流沉积物、土壤、煤；植物的叶、根、茎、种籽；动物的内脏、肌肉、血、尿、毛发、骨骼等。

多数环境的液体和气体样品很不稳定，组成的动态变化大，所以液体和气体的标准物质是用人工模拟天然样品的组成制备的，如美国的 SRM1643a

(水中 19 种痕量元素)就是根据天然港口淡水中各种元素的浓度,准确称量多种化学试剂经过准确稀释制成的。

## (二)稳定性和均匀性的研究和检验

均匀是标准物质第一位和最根本的要求,是保证标准物质具有空间一致性的前提,对固体样品尤其如此。均匀性是一个相对的概念。首先,绝对的均匀是不可能实现的。若样品的不均匀度远远小于分析中的误差,就可以认为样品是均匀的。样品的均匀性又是有针对性的,因为不同组分在样品中的分布是很不同的。有些组分很难达到均匀,例固体样品,对这类组分的均匀性检查是检验工作的重点。

取量的大小也是与均匀度有关的因素。为保证样品的均匀,标准物质证书中通常要规定最小取样量。因为当取样量减少到一定限度以下时,样品的不均匀度将急剧增加。

均匀性的检验可以分为分装前的检验和分装后的检验。分装前的检验又包括混匀过程中的检查和混匀后的检查。

稳定性是标准物质的另一重要性质,是使标准物质具有时间一致性的前提。与固体标准物质相比,液体和气体物质的均匀性容易实现,但保持稳定则困难得多。

标准物质的稳定性受温度、湿度、光照等环境条件的影响。微生物的活动也会导致样品组成的改变,因此很多标准物质封装后都要采用辐射灭菌或高温灭菌措施。选择适当的储存容器,加入适当的稳定剂,都可能大大改善标准物质的稳定性。

稳定性检验采用跟踪检验的办法。制备后定期检查组分是否随时间的推移而改变,以及变化的程度能否满足标准物质不确定度允许限的要求。

均匀性和稳定性的检验通常采用高精密度的测定方法,以便发现标准物质在时间、空间分布中的微小差异。

## (三)标准物质的分析与定值

目前,环境标准物质的定值多采用多种分析方法,由多个实验室的协作试验来完成。制备环境标准物质是一项技术性很强,准确度要求很高,工作环境和人员操作技能都要有较高的水平,工作量大,制备成本很高的工作。这也是标准物质种类增加较慢、价格昂贵的主要原因。

在准确分析的基础上,标准物质的定值多采用数理统计的办法。目前,我国的环境标准物质多按如下的步骤来处理数据:

(1)对一组实验数据,按 Grubbs 检验法弃去原始数据中的离群值后,求得该组数据的均值、标准偏差和相对标准偏差;

(2)对某一元素由不同实验室和不同方法的各自测量均值视为一组等精密度测量值。采用 Grubbs 检验法弃去离群值后,求得总平均值及标准偏差;

(3)用总平均值表示该元素的定值结果,用标准偏差的 2 倍 ( $2s$ ) 表示测量的单次不确定度,以  $2s$  除以总平均值表示相对不确定度。

## 第七节 环境监测管理

### 一、环境监测管理的内容和原则

环境监测管理是以环境监测质量、效率为中心对环境监测系统整体进行全过程的科学管理。环境监测管理的具体内容包括：监测标准的管理、监测点位的管理、采样技术的管理、样品运贮保存管理、监测方法的管理、监测数据的管理、监测质量管理、监测综合管理和监测网络管理等。总的可归结为四方面管理即：监测技术管理、监测计划管理和监测网络管理，最后服务于环境监督管理。监测技术管理的内容很多，核心内容是环境监测质量保证。作为一个完整的质量保证归宿（即质量保证的目的）是应保证监测数据具有如下五方面的质量特征：

- (1) 准确性：测量值与真值的一致程度。
- (2) 精密性：均一样品重复测定多次的符合程度。339
- (3) 完整性：取得有效益监测数据的总额满足预期计划要求的程度。
- (4) 代表性：监测样品在空间和时间分布上的代表程度。
- (5) 可比性：在监测方法、环境条件、数据表达方式等可比条件下所获数据的一致程度。

环境监测管理原则是：

- (1) 实用原则：监测不是目的，是手段，监测数据不是越多越好，而是实用；监测手段不是越现代化越好，而是准确、可靠、实用。
- (2) 经济原则：确定监测技术路线和技术装备，要经过技术经济论证，进行费用-效益分析。

为达到上述目的，环境监测质量保证系统应该控制的要点见图 9 - 20。监测全过程的质控要点见表 9 - 21。

表 9-21 环境监测全过程质控要点

监测系统过程	质 控 要 点
布点系统	1. 监测目标系统的控制 2. 监测点位点数的优化控制 <span style="float: right; font-size: 2em;">}</span> 控制空间代表性及可比性
采样系统	1. 采样次数和采样频率优化 2. 采集工具方法的统一规范化 <span style="float: right; font-size: 2em;">}</span> 控制时间代表性及可比性
运贮系统	1. 样品的运输过程控制 2. 样品固定保存控制 <span style="float: right; font-size: 2em;">}</span> 控制可靠性和代表性
分析测试系统	1. 分析方法准确度、精密性、检测范围控制 2. 分析人员素质及实验室间质量的控制 <span style="float: right; font-size: 2em;">}</span> 控制准确性、精密性可靠性、可比性
数据处理系统	1. 数据整理、处理及精度检验控制 2. 数据分布、分类管理制度的控制 <span style="float: right; font-size: 2em;">}</span> 控制可靠性、可比性、完整性、科学性
综合评价系统	1. 信息量的控制 2. 成果表达控制 3. 结论完整性、透彻性及对策控制 <span style="float: right; font-size: 2em;">}</span> 控制真实性、完整性、科学性、适用性

## 二、监测的档案文件管理

为了保证环境监测的质量，以及技术的完整性和追溯性，应对监测全过程的一切文件（包括从任务来源、制订计划、布点、采样、分析...数据处理等）应按严格制度予以记录存档。同时对所累积的资料、数据进行整理建立数据库。环境监测是环境信息的捕获、传递、解析、综合的过程。环境信息是各种环境质量状况的情报和数据的总称。自然界的资源有三种，即再生资源（如动植物资源）、非再生资源（如金属、非金属、矿产等）及信息资源。而后者的重要性正越来越被重视。因此档案文件的管理，资料、信息、整理、分析是监测管理的重要内容。

对于自动监测站，除了数据库外，档案内容应包括：

- （1）仪器设备的生产厂家、购置和验收记录；
- （2）流量标准的传递和追踪记录文件；
- （3）气体标准的传递和追踪记录文件；
- （4）监测仪器的多点线性校准表格；
- （5）运行监测仪器零点和跨度漂移的例行检查报表；
- （6）监测仪器的审核数据报告；
- （7）运行监测仪器的例行检查记录；
- （8）监测子站和仪器设施的预防性维护文件；
- （9）仪器设备检修登记卡。

## 第八节 质量保证检查单和环境质量图

### 一、质量保证检查单

监测结果是由采样人员、分析人员以及负责汇集、整理、分析和解释数据的人员共同协作的产物。在大规模的工作中，往往有许多非全时工作人员和志愿人员参加，诸如采样、样品的保存和运输、试剂的配制等工作，这些人员的工作能力是非常重要的。除了进行培训外，工作中采用质量保证检查单是一项有效的措施。检查单是根据监测中各个步骤列出的表格，工作人员在工作过程中及时填写，连同样品、分析数据一起交给负责汇集、整理的人员进行处理。

以美国依阿华州环境质量部 (DEQ) 制订的质量保证检查单为例，空气监测中大容量采样器采样检查单是由四部分组成：采样器的维护与布置；过滤介质的鉴定、制备和分析；标定；样品的核实、计算与报告。表 9 - 22，表 9 - 23 是其中的两种。

表 9 - 22 DEQ 大容量采样器采样检查单  
(滤纸鉴定、制备与分析部分)

---

调制处理环境的类型\_\_干燥柜\_\_空调室

- 1.平衡时间\_\_小时
- 2.平衡时间的长短是否一致：是\_\_否\_\_。
- 3.是否规定有允许的最短平衡时间：是\_\_否\_\_，若是，规定时间为\_\_小时
- 4.分析天平室有无温度、湿度控制：温度：有\_\_无\_\_。湿度：有\_\_无\_\_。
- 5.如果使用空调室，相对湿度\_\_，温度范围\_\_到\_\_，温度\_\_
- 6.如果使用干燥柜，为进行可能的更换，多长时间检查一次干燥剂\_\_

关键因素：颗粒物的吸水性是不同的，美国环境保护局的研究结果表明，相对湿度为 80 % 时，其重量可增加 15 %；相对湿度高于 55 % 时，湿度与重量之间有指数关系。滤纸应在相对湿度低于 50 % 的环境内平衡。

---

表 9 - 23 DEQ 气体鼓泡采样检查单  
(样品制备部分)

---

1. 制备吸收剂所用全部化学试剂是否均为 ACS 试剂纯或更纯的试剂：是\_\_否\_\_，所用蒸馏水是否符合制备吸收剂的要求：是\_\_否\_\_，若否，请予解释。

主要因素：这些试剂影响所得吸收剂的质量

2. 制备吸收剂是否采用了美国《联邦记录》上的参考手续：是\_\_否\_\_。若否，请予解释有何困难。

主要因素：《联邦记录》规定了制备吸收剂时拟采用的手续，因此偏离这些手续时必须提出充分证据，说明这种偏离是正当的

3. 吸收剂在使用前储存了多久\_\_月

主要因素：吸收剂一般可稳定 6 个月，因此储存时间不应超过 6 个月

4. 吸收剂制备以后是否检查过 pH 值：是\_\_否\_\_。若是，其可用范围如何质量控制点，当 pH 值小于 3 或大于 5 时，吸收剂是不可用的。它说明制备过程中存在着问题 5. 说明吸收瓶是通过什么途径送到工作人员手中的

主要因素：吸收瓶运输过程中必须防止溢流、破碎或温度过高

---

注：ACS 为美国化学会。

质量保证检查单上的条目是根据对数据质量的影响区分的，每一条目代表下述一种类型的影响。

关键因素：它总是影响着采样结果，并且是不可补救的。

主要因素：它很可能对采样结果有不利影响，但并不总是不可补救的。

次要因素：它通常对数据没有影响，只是作为一种好的习惯作法。

除了这三项代表影响性质的因素以外，检查单上还有某些细目，例如，质量控制点，特别列出这些细目是要说明，对这些细目必须按规定进行质量控制检查。

按规定，分析实验室不仅负责收集与分析样品以及把准确的数据传递给管理部门，而且还负责提供前述各项质量保证措施。这种检查单不仅可用来记录质量保证计划的有效性，而且能把工作人员和管理人员的注意力集中在那些可能存在着的薄弱环节上。检查单把质量控制因素规定并区分为关键因素、主要因素和次要因素。当条件有限不能马上改善全部不足之处时，这种规定和区分是很有价值的。

美国出版的《美国环境保护局质量保证指南》、美国环境保护局空气污染训练班的《质量保证培训教程》、DEQ 的《大容量和气体鼓泡采样器操作人员工作参考手册》等对此均有系统和详细的规定。

## 二、环境质量图

用不同的符号、线条或颜色来表示各种环境要素的质量或各种环境单元的综合质量的分布特征和变化规律的图称为环境质量图。环境质量图既是环境质量研究的成果，又是环境质量评价结果的表示方法。好的环境质量图不但可以节省大量的文字说明，而且具有直观、可以量度和对比等优点，有助于了解环境质量在空间上的分布原因和在时间上的发展趋向。这对进行环境规划和制订环境保护措施都有一定的意义。

环境质量图有多种分类法，按所表示的环境质量评价项目可分为单项环境质量图、单要素环境质量图和综合环境质量图等；按区域可分为城市环境质量图、工矿区环境质量图、农业区域环境质量图、旅游区域环境质量图和自然区域环境质量图；按时间可分为历史环境质量图、现状环境质量图和环

境质量变化趋势图等；按编制环境质量图的方法不同，又分为定位图、等值线图、分级统计图和网格图等。下面将重点介绍几种：

#### 1. 等值线图

在一个区域内，根据一定密度测点的测定资料，用内插法画出等值线。这种图可以表示在空间分布上连续的和渐变的环境质量，一般用来表示大气、海、湖和土壤中各种污染物的分布（图 9 - 21）。

#### 2. 点的环境质量表示法

在确定的测点上，用不同形状或不同颜色的符号表示各种环境要素及与之有关的事物（图 9 - 22）。

#### 3. 区域的环境质量表示法

将规定的范围，如一个间段、一个水域、一个行政区域或功能区域的某种环境要素质量、综合质量，以及可以反映环境质量的综合等级，用各种不同的符号、线条或颜色表示出来，可以清楚地看到环境质量空间变化（图 9 - 23）。

4. 时间变化图用图来表示各种污染物含量在时间上变化（如日变化、季节变化等），（图 9 - 24）。

5. 相对频率图当污染物浓度变化较大，常以相对频率表示某一种浓度出现机会的多少（图 9 - 25）。

6. 累积图污染物在不同生物体内的累积量。在同一生物体内各部位累积量可以毒物累积图表示（图 9 - 26）。

#### 7. 过程线图

在环境调查中，常需研究污染物的自净过程。如污染物从排出口随着水域距离增加的浓度变化规律。图 9 - 27 表示酚在某水域的自净过程。

#### 8. 相关图

相关图有很多种，如污染物含量与人体健康相关图；污染物浓度变化与环境要素间的相关图（图 9 - 28）；污染物不同形态相关图（图 9 - 30）；一次污染物与二次污染物相关图（图 9 - 29）；氨氮浓度和河水黑臭天数的关系图（图 9 - 31）。

#### 9. 类型分区法

又称底质法。在一个区域范围内，按环境特征分区，并用不同的晕线或颜色将各分区的环境质量特征显示出来。这种方法常用于绘制环境功能分区图、环境规划图等（图 9 - 32）。



## 10. 网格表示法

把被评价的区域分成许多正方形（或矩形）网格，用不同的晕线或颜色将各种环境要素按评定级别在每个网格中算出，或在网格中注明数值，城市环境质量评价图常用此法。（图 9 - 33）。

此外，还可以根据实际情况设计和绘制各种形式环境质量图。例如，对城市大气中总悬浮颗粒的测定表明，数值不呈正态分布，需经对数转换方可近似成正态分布。但对较清洁的城市测定表明，即使数值经过对数转换也不呈正态分布，此时用一种统计参数（如 $\bar{x}$ ）来表示环境质量就有局限性。如采用多个参数表示在同一图上就比较清楚，方法是将测定数据经统计处理列出  $P_{20}$ 、 $P_{50}$ 、 $P_{80}$ 、 $P_{90}$ 、 $P_{95}$ 、 $\bar{x}$  和  $\bar{x}_g$ （ $P_{20}$ ——数值从小到大排列，占测定数据 20% 的数值， $P_{50}$ 、 $P_{80}$ 、 $P_{90}$ 、 $P_{95}$  定义以此类推），然后作图，图 9 - 34 是某城市中工业区、商业区、居民区和对照区总悬浮颗粒浓度图。

在《环境质量报告书》编写技术规定（试行）中对编图图式作了规定以便全国统一图式见图 9 - 35。

## 复习题和习题

1. 为什么在环境监测中要开展质量保证工作？它包括哪些内容？
2. 为什么在环境监测中必须采用国家规定的标准方法？并严格按规范操作？
3. 监测过程的质量保证和质量控制有何关系？
4. 采用质量控制技术后就能提高分析质量，这种讲法是否妥当？
5. 什么叫基体效应？为什么在环境监测中必须考虑基体效应的影响？如何消除
6. 标准物质具有哪些特点？用途是什么？
7. 标准物质和质量控制水样有何区别？
8. 实验室质量控制的意义、内容和方法。
9. 监测实验室间协作试验的目的是什么？
10. 何谓准确度？何谓精密度？怎样表示？它们在监测质量管理中有何作用？
11. 灵敏度、检测度和测定限有何不同？
12. 试述监测误差产生的原因及减少的办法？
13. 何谓监测质量控制图？它起什么作用？
14. 在实验室质量控制前，应作哪些基础工作？如何作？
15. 监测实验室应建立哪些管理制度？为什么？
16. 测定某河流酚的含量如下：0.060、0.104、0.116、0.136、0.146、0.190、0.222、0.344、0.066、0.114、0.122、0.138、0.150、0.202、0.263。  
求：数值范围、超标率（以地面水质量标准为依据）；画频数分布图；求  $\bar{x}$ 、 $\bar{x}_g$ 、 $\bar{x}_{\pm s}$ 、 $Cv$ ；若  $t=90\%$ ，求  $\mu$ 。
17. 分别位于某河流上、下游的两个实验室同时测定各自所在河段水中氟

化物。为此，用浓度为 100ppb 的标准液（单批标准差为 1.67ppb）分别测定，得  $\bar{x}_1=94.34\text{ppb}$ ， $s_1=1.81\text{ppb}$ ， $\bar{x}_2=100.16\text{ppb}$ ， $s_2=1.49\text{ppb}$ ，若最大允许差为 5% 的情况下，这两个实验室分析结果有否显著性差别？

18. 某工厂污水处理站的  $\text{BOD}_5$  和  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的原始数据如下表所示

序号	进水		出水		序号	进水		出水	
	$\text{BOD}_5$ (mgL)	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ (mgL)	$\text{BOD}_5$ (mgL)	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ (mgL)		$\text{BOD}_5$ (mgL)	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ (mgL)	$\text{BOD}_5$ (mgL)	$\text{COD}_{\text{Cr}}$ (mgL)
1	233	546	49	151	13	218	511	75	191
2	230	538	63	173	14	237	540	67	190
3	222	490	61	165	15	147	336	39	117
4	162	385	47	118	16	129	286	28	87
5	252	561	61	171	17	181	409	50	114
6	198	448	48	121	18	181	410	40	113
7	216	504	48	125	19	167	398	50	114
8	212	469	49	134	20	204	466	4	119
9	264	560	63	167	21	192	419	39	135
10	205	456	44	136	22	212	474	39	120
11	180	427	51	136	23	169	402	47	135
12	212	518	77	220					

求：进水和出水的相关性，如相关，分别求回归方程，并以相关关系作显著性检验（ $t=90\%$ ）。

对进水和出水相关性的差异进行分析。

19. 用某浓度为 42mg/L 的质量控制水样，每天分析一次平行样，共获得 20 个数据（吸光度 A）顺序为：0.301、0.303、0.304、0.300、0.305、0.300、0.300、0.312、0.308、0.304、0.305、0.313、0.308、0.309、0.313、0.306、0.312、0.309，试作  $\bar{x}$  控制图，并说明在进行质量控制时如何使用此图。

20. 浓度为 0.05mg/L 的铅标准液，每天分析平行样一次，连续 20 次，数值如下：

序号	吸光度 (A)				序号	吸光度 (A)			
	平行样 1#	平行样 2#	$\bar{x}$	R		平行样 1#	平行样 2#	$\bar{x}$	R
1	0.117	0.120			11	0.120	0.120		
2	0.118	0.112			12	0.126	0.124		
3	0.117	0.116			13	0.123	0.127		
4	0.122	0.127			14	0.120	0.118		
5	0.125	0.123			15	0.128	0.113		
6	0.126	0.114			16	0.122	0.130		
7	0.120	0.125			17	0.120	0.122		
8	0.120	0.124			18	0.123	0.123		
9	0.125	0.118			19	0.127			
					20	0.126	0.128		

求作 图

## 第十章 连续自动监测技术与简易监测方法

环境中污染物质的浓度和分布是随时间、空间、气象条件及污染源排放情况等因素的变化而不断改变的，定点、定时人工采样测定结果不能确切反映污染物质的动态变化，及时提供污染现状和预测发展趋势。为了及时获得污染物质在环境中的动态变化信息，正确评价污染状况，并为研究污染物扩散、转移和转化规律提供依据，必须采用和发展连续自动监测技术。

一些工业发达国家饱尝了环境污染的危害，50年代后期开始建立区域性监测网络，进行定点、定时人工采样监测，但是，这种方式从时间和空间分辨率上仍不能适应要求，故随着科学技术的发展，一些先进国家相继转入自动监测阶段，发展环境污染连续自动监测系统。例如，美国1964年在纽约首先建立起大气污染自动监测网络，1958年开始对俄亥俄河水质进行自动监测，到70年代已建立1300多个水质自动监测站。日本到1965年全国已建立了172个大气污染自动监测站，他们还于70年代开始用卫星、激光雷达对大气污染进行遥测。英国、德国、荷兰、瑞典等在同期也都开展了自动监测工作。我国80年代在北京、上海、青岛等15个城市建立起地面大气自动监测站，以后又在黄浦江、天津引滦济津河段及吉化、宝钢、武钢等大型企业的供排水系统建立了水质连续自动监测系统，使这项工作有了较快地发展。

采用精密的分析仪器和自动监测仪器测定环境中的污染物质，具有准确、灵敏、选择性或分辨率好等优点，但这些仪器的结构一般比较复杂，价格昂贵，有些精密仪器工作条件要求较高，维护量大，并需安装在固定实验室中，因而难于普及应用，特别是不适宜于生产现场、野外和广大农村、边远地区应急监测，这就需要在发展精密仪器和自动监测技术的同时，积极开发和发展操作简便、测定快速、价格低廉、便于携带、能满足一定灵敏度和准确度要求的简易监测方法和仪器，促进环境监测工作的广泛开展。

## 第一节 大气污染连续自动监测系统

大气污染连续自动监测系统的任务是对空气中的污染物进行连续自动的监测，获得连续的瞬时大气污染信息，提供大气污染物的时间 - 浓度变化曲线，各类平均值与频数分配统计资料，为掌握大气污染特征及变化发展趋势，分析气象因素与大气污染的关系，评价环境大气质量提供基础数据。同时，通过连续瞬时监测，还可以掌握大气污染事故发生时大气污染状况及气象条件，为分析污染事故提供第一手资料，并为验证大气污染物扩散模式、管理大气环境质量提供依据。

### 一、大气污染连续自动监测系统的组成

大气污染连续自动监测系统由一个中心站、若干个子站和信息传输系统组成，如图 10 - 1 所示。

中心站设有功能齐全的计算机系统和无线电台，其主要任务是向各子站发送各种工作指令；管理子站的工作；定时收集各子站的监测数据并进行处理；打印各种报表，绘制各种图形。同时，为满足检索和调用数据的需要，还能将各种数据存贮在磁盘上，建立数据库。当发现污染物浓度超标时，立即发出遥控指令，如指令排放污染物的单位减少排放量，通知居民引起警惕，或者采取必要的措施等。

子站按其任务不同可分为两种，一种是为评价地区整体的大气污染状况设置的，装备有大气污染连续自动监测仪（包括校准仪器），气象参数测量仪和一台环境微机；另一种是为掌握污染源排放污染物浓度等参数变化情况而设置的，装备有烟气污染组分监测仪和气象参数测量仪。环境微机及时采集大气污染监测仪等仪器的测量数据，将其进行处理和存贮，并通过有线或无线信息传输系统传输到中心站，或记入子站磁带机，或由打印机打印。

### 二、子站布设及监测项目

#### （一）子站的布设

自动监测系统中各子站的布点方法和设置数目决定于监测目的，监测网覆盖区域面积、人口数量及分布，污染程度、气象条件和地形地貌等因素，可用经验法、统计法、模式法、综合优化法等方法确定。经验法是常用的方法、包括功能区划分法，几何图形法、人口数量法等。这些方法在第三章已作介绍。统计法是依据城市空气污染因子的变化在时间与空间上的相关关系，运用相关原理设计布点方案的方法。模式法是用建立污染扩散模式，预测某种条件下污染物分布情况，并结合监测目的进行布点的方法。综合优化法是考虑以上方法依据的主要因素，按照一定程序进行综合，比较和优化，最后确定布点方案。例如，先用网格布点法经统计法优化后得出一批点位，再与计算机按模式法计算得出的另一批点位比较、综合和优化，获得最佳方案。这种方法近年来在国内外已较普遍地采用。

子站位置的选择应满足以下条件：

（1）代表性：系指所获得的数据能反映一定地区范围空气污染物的浓度水平及其波动范围，其周围应无污染源、高大建筑物、树木等干扰。

（2）可比性：系指各子站的各种工作条件如测定方法、仪器、采样参数等应尽可能标准化、统一化，使其获得的数据彼此可比。（3）满足仪器设备正常运转所需其他物质条件。如仪器长期运转；有足够的电力供应；有保暖

和散热设施，便于维修等。

## (二) 监测项目

各国大气污染自动监测系统的监测项目基本相同，有二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、总悬浮颗粒物或飘尘、臭氧、硫化氢、总碳氢化合物、甲烷、非甲烷烃及气象参数等。我国《环境监测技术规范》中，将地面大气自动监测系统的监测点分为 Ⅰ类测点和 Ⅱ类测点。Ⅰ类测点数据按要求进国家环境数据库，Ⅱ类测点数据由各省、市管理。Ⅰ类测点除测定气温、湿度、大气压，风向、风速等五项气象参数外，规定测定的污染因子列于表 10 - 1。Ⅱ类测点的测定项目可根据具体情况确定。

表 10-1 Ⅰ类测定监测项目

必测项目	选测项目
二氧化硫	臭 氧
氮氧化物	总碳氢化合物
总悬浮颗粒物或飘尘	
一氧化碳	

## 三、子站内的仪器装备

子站内设有自动采样和预处理系统、污染物自动监测仪器及其校准设备、气象测量仪器、环境微机及信息传输系统等。图 10 - 2 为青岛市地面大气自动监测系统子站装备的仪器设备框图。图 10 - 3 为荷兰飞利浦地面大气监测站的仪器装备框图。

采样系统可采用集中采样和单机分别采样两种方式。集中采样是在每一子站设一总采气管，由引风机将大气样品吸入，各仪器的采样管均从这一采样管中分别采样，但总悬浮颗粒物或可吸入尘应单独采样。单独采样系指各监测仪器分别用采样泵采集大气样品。实际工作中，多将这两种方式结合使用。

校准系统包括校正污染监测仪器零点、量程的零气源和标准气气源（如标准气发生器、标准气钢瓶）、校准流量计等。在环境微机和控制器的控制下，每隔一定时间（如 8 小时或 24 小时）依次将零点气和标准气输入各监测仪器进行校准。校准完毕，环境微机给出零值和跨度值报告。

## 四、大气污染自动监测仪器

大气污染自动监测仪器是获得准确污染信息的关键设备，必须具备连续运转能力强、灵敏准确、可靠。表 10 - 2 列出美国、日本和我国采用的主要监测方法和监测仪器。

表 10—2 美、日、中大气污染自动监测仪器比较

国别	项目	测定方法	监测仪器及性能
美国	SO <sub>2</sub>	脉冲紫外荧光法	脉冲紫外荧光 SO <sub>2</sub> 分析仪, 0—5, 0—10ppm
	CO	相关红外吸收法	相关红外 CO 分析仪, 0 - 50, 0—100ppm
	NO <sub>x</sub>	化学发光法	化学发光 NO <sub>x</sub> 分析仪, 0—10ppm
	O <sub>3</sub>	紫外光度法	紫外光度 O <sub>3</sub> 分析仪, 0—10ppm
	总烃	气相色谱法(FID)	气相色谱仪
	飘尘	射线吸收法	射线飘尘监测仪
	TSP	大容量滤尘称重法	大容量采样 TSP 测定仪(非自动)
日本	SO <sub>2</sub>	紫外荧光法	紫外荧光 SO <sub>2</sub> 分析仪, 0—5ppm, 0—1000ppb
	CO	非色散红外吸收法	非色散红外 CO 分析仪, 0—100, 0—200ppm
	NO <sub>x</sub>	化学发光法	化学发光 NO <sub>x</sub> 分析仪, 0—2ppm
	O <sub>3</sub>	紫外光度法	紫外光度 O <sub>3</sub> 分析仪, 0—2ppm
	总烃	气相色谱法(FID)	气相色谱仪
	飘尘	射线吸收法	射线飘尘监测仪, 0—1000 μg/m <sup>3</sup>
	TSP	大容量滤尘称重法	大容量采样 TSP 测定仪(非自动)
中国	SO <sub>2</sub>	紫外荧光法	紫外荧光 SO <sub>2</sub> 分析仪, 0—10ppm
	CO	非色散红外吸收法	非色散红外 CO 分析仪, 0—30ppm
	NO <sub>x</sub>	化学发光法	化学发光法 NO <sub>x</sub> 分析仪, 0—10ppm
	O <sub>3</sub>	紫外光度法	紫外光度 O <sub>3</sub> 分析仪, 0—10ppm
	总烃	气相色谱法(FID)	气相色谱仪
	飘尘	射线吸收法	射线飘尘监测仪, 5—1000 μg/m <sup>3</sup>
	TSP	大容量滤尘称重法	大容量采样 TSP 测定仪(非自动)

### (一) 二氧化硫监测仪

用于连续或间歇自动测定大气中 SO<sub>2</sub> 的监测仪器以紫外荧光监测仪应用最为广泛, 其他还有恒电流库仑滴定式 SO<sub>2</sub> 监测仪, 电导式 SO<sub>2</sub> 监测仪, 火焰光度法硫化物监测仪及比色法硫化物监测仪。前三种仪器在第三章第三节已作介绍, 下面再对其他两种监测仪器作一简单介绍。

#### 1. 火焰光度法硫化物自动监测仪

这种仪器是以光谱仪中的火焰光度检测器为信号转换装置设计的仪器, 其工作原理示于图 10 - 4。抽气泵 1 将气样抽入火焰光度检测器 2 的富氢火焰中, 则二氧化硫还原为硫原子, 并在适宜温度下被激发, 激发态的硫原子瞬间跃至基态, 发射出 300—394nm 的特征窄带紫外光, 经干涉滤光片 3 选择 394nm 峰值光, 用光电倍增管 4 将光信号变成电信号, 送入电子放大系统 7 放大, 再转换成电压信号送至记录仪显示和记录。由于发光强度与激发态硫原子浓度成比例, 而在一定条件下, 被激发的硫原子浓度与气样中硫化物浓度的平方成正比, 因而发光强度与气样中硫化物浓度的平方成正比, 故通过测量电信号的大小可得知气样中含硫化合物的浓度。硫化氢等其他硫化物均有响应, 测量时应设法排除。

#### 2. 比色法二氧化硫监测仪

该仪器将二氧化硫的比色测定方法实现了自动化。它采用程序控制自动采样装置和自动加液计量装置，依次量取吸收液，采集定量气样，加入显色剂和进行比色测定。

#### (二) 氮氧化物监测仪

连续或间断自动测定大气中  $\text{NO}_x$  的仪器以化学发光法  $\text{NO}_x$  自动监测仪应用最多，其他还有恒电流库仑滴定法  $\text{NO}_x$  自动监测仪，比色法  $\text{NO}_x$  自动监测仪。前两种仪器见第三章第三节，比色法监测仪的工作原理示于图 10 - 5。仪器采用程序控制，间歇式的自动测定大气中的  $\text{NO}_x$ 。启动程序控制器后，输液泵首先将吸收 - 显色液打入吸收显色瓶，并由液面检测器控制取 30mL；接着，气样经过滤器、流量计被抽进吸收 - 显色液瓶， $\text{NO}_2$  被吸收并与显色剂发生显色反应。吸收  $\text{NO}_2$  后的气样再抽入盛有  $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{KMnO}_4$  溶液的  $\text{NO}$  氧化瓶，将  $\text{NO}$  氧化成  $\text{NO}_2$  后，进入另一吸收显色液瓶并发生显色反应。最后，将两种已显色的溶液分别导入比色计的测量池测量吸光度，便可分别测知  $\text{NO}_2$  和  $\text{NO}$  的浓度。一个测定周期完成后，按程序控制进行清洗后，再开始第二个测定周期。仪器定期自动打入标准溶液进行校准。显示记录器直接显示、记录  $\text{NO}_x$  的浓度值。

#### (三) 一氧化碳监测仪

测定大气中  $\text{CO}$  的连续或间歇式的自动监测仪除第三章介绍的应用最广的非色散红外  $\text{CO}$  分析仪外，还有电导式  $\text{CO}$  自动分析仪。其原理是将一定流量欲测气体和一定流量及浓度的氢氧化钠溶液在通过反应管的流程中发生反应（气样中的  $\text{CO}$  先氧化成  $\text{CO}_2$ ），利用两对电极分别测量反应前后电导液的电导率，由其差值确定气样中  $\text{CO}$  的浓度。反应后的电导液用离子交换树脂再生，从而达到循环使用，连续测定的目的。

#### (四) 臭氧监测仪

连续或间歇自动测定大气中臭氧的仪器除第三章介绍的化学发光法  $\text{O}_3$  分析仪外，还有紫外吸收式  $\text{O}_3$  分析仪，其原理基于  $\text{O}_3$  对 254nm 附近的紫外光有特征吸收，根据吸光度确定气样中  $\text{O}_3$  的浓度。为防止背景气中其他成分的干扰，仪器每 10 秒钟完成一个循环，交替地测量环境空气和除  $\text{O}_3$  后的无  $\text{O}_3$  空气，以校准仪器零点，获得消除背景干扰后的  $\text{O}_3$  浓度。仪器还定期输入标准气进行量程校准。图 10 - 6 是这种仪器的工作原理图。

#### (五) 总碳氢化合物监测仪

测定大气中总碳氢化合物的仪器是气相色谱仪（见第三章）。间歇式总烃自动测定仪的工作原理示于图 10 - 7。在程序控制器的控制下，周期性地自动采样、测定、进行数据处理和显示，并定期校准零点和量程。鼓泡器用于精密控制气体流量；灭火报警器是为实现无人操作设置的自动切断氢源区的保险装置。如测定非甲烷烃，需取与测总烃同量气样，经二氧化碳、水分及甲烷以外的碳氢化合物预处理装置，测出甲烷含量，则总烃与甲烷含量之差即为非甲烷烃含量。

#### (六) 硫化氢监测仪



自动测定大气中硫化氢的仪器有非色散红外  $\text{H}_2\text{S}$  自动分析仪、紫外荧光  $\text{H}_2\text{S}$  分析仪及恒电流库仑滴定式  $\text{H}_2\text{S}$  分析仪。

紫外荧光  $\text{H}_2\text{S}$  分析仪的工作原理基于：先将气样中的  $\text{H}_2\text{S}$  用氧化剂氧化成  $\text{SO}_2$ ，再用紫外荧光  $\text{SO}_2$  分析仪测定。其工作原理示于图 10 - 8。美国莫尼特公司生产的 ML8780 型荧光  $\text{H}_2\text{S}$  分析仪滞后时间 30s，响应时间(95%)  $\gamma$ min，测量范围 0—0.25、0—0.5、0—1.0、0—2.0、0—5.0ppm。

### (七) 飘尘监测仪

连续自动测定大气飘尘的仪器有压电石英晶体飘尘测定仪、射线飘尘测定仪和光散射飘尘浓度计。前两种仪器在第三章第四节中已作介绍。光散射飘尘浓度计的设计原理是将一束平行可见光通过含有飘尘的大气，由于光线受到粒子的阻挡而发生光散射现象，其散射光强的变化与飘尘粒子的浓度呈定量关系，因此，当仪器用标样标定后，即可直接显示飘尘浓度值。但是，散射光受粒径和粒子种类的影响，会给仪器的标定带来困难。

### 五、气象观测仪器

大气污染状况与气象条件有着密切关系，因此，在进行污染物质监测的同时，往往还要进行气象观测，气象观测包括两部分，即地面常规气象观测和梯度观测。前者是对地面的气象要素进行观测，其观测项目有风向、风速、温度、湿度、气压、太阳辐射、雨量等。梯度观测是在一定高度气层内观测温度、风向、风速等随高度的变化情况。

大、中城市一般都设置了气象塔，可以连续观测各种气象参数，为分析大气污染趋势，研究污染物扩散迁移规律等提供了基础数据。但是，气象部门的资料不是为大气污染监测而收集的，并且观测站往往设在远离城市的郊外。为取得所监测地区的主要气象数据，一般大气监测系统的各子站内都安装有风向、风速、气压、温度、湿度及太阳辐射等参数的自动观测仪器。

### 六、大气污染监测车

大气污染监测车是装备有大气污染自动监测仪器，气象参数观测仪器，计算机数据处理系统及其他辅助设备的汽车。它是一种流动监测站，也是大气环境自动监测系统的补充，可以随时开到污染事故现场或可疑点采样测定，以便及时掌握污染情况，采取有效措施。

我国生产的大气污染监测车装备的监测仪器有  $\text{SO}_2$  自动监测仪， $\text{NO}_x$  自动监测仪， $\text{O}_3$  自动监测仪，CO 自动监测仪和空气质量专用色谱仪(可测定总烃、甲烷、乙烯、乙炔及 CO)；测量风向、风速、温度、湿度的小型气象仪；用于进行程序控制，数据处理的电子计算机及结果显示、记录、打印仪器；辅助设备有标准气源及载气源，采样管及风机、配电系统等。

除大气污染监测车外，还有污染源监测车，只是装备的监测仪器有所不同。

## 第二节 水污染连续自动监测系统

水质污染连续自动监测一般要比大气污染连续自动监测困难，这是因为水环境中的污染物种类更多，成分更复杂，从而导致基体干扰严重，通常都要进行化学前处理，而且污染物的含量往往是痕量的，要求建立可行的提取、分离、富集和痕量分析方法，所有这些均为连续自动监测技术带来一系列困难。根据目前水质污染连续自动监测技术的发展，首先连续自动监测那些能反应水质污染的综合指标项目，然后再逐步增加其他污染物项目。

### 一、水污染连续自动监测系统的组成

与大气污染连续自动监测系统类似，水污染连续自动监测系统也由一个监测中心站、若干个固定监测站（子站）和信息、数据传递系统组成。中心站的任务与大气污染连续自动监测系统相同。

各子站装备有采水设备、水质污染监测仪器及附属设备，水文、气象参数测量仪器，微型计算机及无线电台。其任务是对设定水质参数进行连续或间断自动监测，并将测得数据作必要处理；接受中心站的指令；将监测数据作短期贮存，并按中心站的调令，通过无线电传递系统传递给中心站。

采水设备由网状过滤器、泵、送水管道和高位贮水槽等组成，通常配备两套，以便在一套停止工作进行清洗时自动开启备用的一套。采水泵常使用潜水泵和吸水泵，前者因浸入水中而易被腐蚀，故寿命较短，但适用于送水管道较长的情况；吸水泵不存在腐蚀问题，适合长期使用。采水设备在微机控制下可自动进行定期清洗。清洗方式可用压缩空气压缩喷射清洁水、超声波或化学试剂清洗，视具体情况选择或结合使用。水样通过传感器的方式有两种，一种是直接浸入式，即把传感器直接浸入被测水体中；另一种是用泵把被测水抽送到检测槽，传感器在检测槽内进行检测。由于后一种方式适合于需进行预处理的项目测定，并能保证水样通过传感器时有一定的流速，所以目前几乎都采用这种方式。

### 二、子站布设及监测项目

对水污染连续自动监测系统各子站的布设，首先也要调查研究，收集水文、气象、地质和地貌、污染源分布及污染现状、水体功能、重点水源保护区等基础资料，然后经过综合分析，确定各子站的位置，设置代表性的监测断面和监测点。关于监测断面和监测点的设置原则和方法与第二章“水和废水监测”中介绍的原则和方法基本相同。

目前许多国家都建立了以监测水质一般指标和某些特定污染指标为基础的水污染连续自动监测系统。图 10 - 9 为该系统的子站自动监测水质一般指标体系的示意图。表 10 - 3 列出监测系统可进行连续或间断自动监测的项目及其测定方法。需与水质指标同步测量的水文、气象参数有水位、流速、潮汐、风向、风速、气温、湿度、日照量、降水量等。

水污染连续自动监测系统不仅用于环境水域如河流，湖泊等，也应用于大型企业的给排水水质监测。

水污染连续自动监测系统目前存在的主要问题是监测仪器长期运转的可靠性尚差；经常发生传感器沾污、采水器、样品流路堵塞等故障。

表 10-3 水污染可连续自动监测的项目及方法

	项 目	监 测 方 法
一 般 指 标	水 温	铂电阻法或热敏电阻法
	pH 值	电位法 (pH 玻璃电极法)
	一般电导率	电导法
	浊 度	光散射法
	溶解氧	隔膜电极法 (电位法或极谱法)
综 合 指 标 单 项 污 染 指 标	高锰酸盐指数	电位滴定法
	总需氧量 (TOD)	电位法
	总有机碳 (TOC)	非色散红外吸收法或紫外吸收法
	生化需氧量 (BOD)	微生物膜电极法 (用于污水)
	氟离子	离子选择电极法
	氯离子	离子选择电极法
	氰离子	离子选择电极法
	氨 氮	离子选择电极法
	六价铬	比色法
	苯 酚	比色法或紫外吸收法

### 三、水污染连续自动监测仪器

#### (一) 水温监测仪

测量水温一般用感温元件如铂电阻、热敏电阻做传感器。将感温元件浸入被测水中并接入平衡电桥的一个臂上；当水温变化时，感温元件的电阻随之变化，则电桥平衡状态被破坏，有电压讯号输出，根据感温元件电阻变化值与电桥输出电压变化值的定量关系实现对水温的测量。图 10 - 10 为水温自动测量原理图。

#### (二) 电导率监测仪

溶液电导率的测量原理和测量方法在水质污染监测中已作介绍。在连续自动监测中，常用自动平衡电桥法电导率仪和电流测量法电导率仪测定。后者采用了运算放大电路，可使读数和电导率呈线性关系，近年来应用日趋广泛，其工作原理如图 10 - 11 所示。

由图可见，运算放大器 4 有两个输入端，其中 A 为反相输入端，B 为同相输入端，它有很高的开环放大倍数。如果把放大器输出电压通过反馈电阻  $R_f$  向输入端 A 引入深度负反馈，则运算放大器就变成电流放大器，此时流过  $R_f$  的电流  $I_2$  等于流过电导池（电阻为  $R_x$ ，电导为  $L_x$ ）的电流  $I_1$ ，即

$$\frac{V_0}{R_x} = \frac{V_c}{R_f}$$

$$L_x = \frac{1}{R_x} = \frac{V_c}{V_0} \cdot \frac{1}{R_f}$$

式中  $V_0$  和  $V_c$  分别为输入和输出电压。当  $V_0$  和  $R_f$  恒定时，则溶液的电导 ( $L_x$ ) 正比于输出电压 ( $V_c$ )。反馈电阻  $R_f$  即为仪器的量程电阻，可根据被测溶液的电导来选择其值。另外，还可将振荡电源制成多档可调电压供测定选择，以减小极化作用的影响。

### (三) pH 监测仪

图 10 - 12 为水体 pH 连续自动测定原理图。它由复合式 pH 玻璃电极、温度自动补偿电极、电极夹、电线连接箱、专用电缆、放大指示系统及小型计算机等组成。为防止电极长期浸泡于水中表面沾附污物，在电极夹上带有超声波清洗装置，定时自动清洗电极。

### (四) 溶解氧监测仪

在水污染连续自动监测系统中，广泛采用隔膜电极法测定水中溶解氧(见第二章)。有两种隔膜电极，一种是原电池式隔膜电极，另一种是极谱式隔膜电极，由于后者使用中性内充溶液，维护较简便，适用于自动监测系统中，图 10 - 13 为其测定原理图。电极可安装在流通式发送池中，也可浸入于搅动的水样(如曝气池)中。该仪器设有清洗装置，定期自动清洗沾附在电极上的污物。

### (五) 浊度监测仪

图 10 - 14 为表面散射式浊度监测仪工作原理。被测水经阀 1 进入消泡槽，去除水样中的气泡后，由槽底经阀 2 进入测量槽，再由槽顶溢流流出。测量槽顶经特别设计，使溢流水保持稳定，从而形成稳定的水面。从光源射入溢流水面的光束被水样中的颗粒物散射，其散射光被安装在测量槽上部的光电池接收，转化为光电流。同时，通过光导纤维装置导入一部分光源光作为参比光束输入到另一光电池(图中未画出)，两光电池产生的光电流送入运算放大器运算，并转换成与水样浊度呈线性关系的电讯号，用电表指示或记录仪记录。仪器零点可用通过过滤器水样进行校正，量程可用标准溶液或标准散射板进行校正。光电元件、运算放大器应装于恒温器中，以避免温度变化带来的影响。测量槽内污物可采用超声波清洗装置定期自动清洗。

### (六) COD 监测仪和高锰酸盐指数监测仪

这类仪器是将化学测定方法程序化，仪器化和自动化。如在第二章介绍的恒电流库仑滴定式 COD 测定仪，将测定 COD 实现半自动化。也有资料报导比色式和电位滴定式 COD 或高锰酸盐指数自动测定仪，可实现间歇自动测定。图 10-15 示意出根据电位滴定法原理设计的间歇式高锰酸盐指数自动监测仪工作原理。在程序控制器的控制下，依次将水样，硝酸银溶液，硫酸溶液和 0.005mol/L 高锰酸钾溶液经自动计量后送入置于 100℃ 恒温水浴中的反应槽内，待反应 30min 后，自动加入 0.0125mol/L 草酸钠溶液，将残留的高锰酸钾还原，过量草酸钠溶液再用 0.005mol/L 高锰酸钾溶液自动滴定，到达滴定终点时，指示电极系统(铂电极和甘汞电极)发出控制信号，滴定剂停止加入。数据处理系统经过运算将水样消耗的标准高锰酸钾溶液量转换成电信号，并直接显示或记录高锰酸钾指数。测定过程一结束，反应液从反应槽自动排出继之用清洗水自动清洗几次，将整机恢复至初始状态，再进行下一个周期测定。每一测定周期需 1 小时。这

类仪器测定程序比较复杂，需自动计量多种试剂和自动滴定，故连续运行能力差，限制了其在实际工作中应用。

### (七) BOD 监测仪

第二章介绍的恒电流库仑滴定式 BOD 测定仪和检压式 BOD 测定仪都是半自动测定仪器，其所需测定时间并没有比化学方法缩短。近年来研制成的微生物膜式 BOD 快速测定仪，可在 30min 内完成一次测定，其工作原理示于图 10-16。该仪器由液体输送系统，传感器系统、信号测量系统及程序控制，数据处理系统等组成。整机在程序控制器的控制下，按以下步骤工作：

(1) 将中性磷酸盐缓冲溶液用定量泵以一定流量打入微生膜传感器下端的发送池，发送池置于 30℃ 恒温水浴中。因缓冲溶液不含 BOD 物质，故传感器输出信号为一稳态值（原理参见第二章）。

(2) 将水样以恒定流量（小于缓冲溶液流量的 1/10）打入缓冲溶液中，与其混合后进入发送池。因此时的溶液含有 BOD 物质，使传感器输出信号减小，其减小值与 BOD 物质的浓度有定量关系，经电子系统运算，直接显示 BOD 值。

(3) 一次测定结束后，将清洗水打入发送池，清洗输液管路和发送池。清洗完毕，再自动开始第二个测定周期。

根据程序设定要求，每隔一定时间打入 BOD 标准溶液校准仪器。

### (八) TOC 监测仪

TOC 自动监测仪是根据非色散红外吸收法原理设计的，有单通道和双通道两种类型。图 10-17 是单通道型仪器的流程图。用定量泵连续采集水样并送入混合槽，在混合槽内与以恒定流量输送来的稀盐酸溶液混合，使水样 pH 达 2—3，则碳酸盐分解为  $\text{CO}_2$ ，经除气槽随鼓入的氮气排出。已除去无机碳化合物的水样和氧气一起进入 850—950℃ 的燃烧炉（装有催化剂），则水样中的有机碳转化为  $\text{CO}_2$ ，经除湿后，用非色散红外分析仪测定。用邻苯二甲酸氢钾作标准物质定期自动对仪器进行校正。

图 10-18 为双通道型 TOC 自动测定仪的工作原理图（说明参阅第二章）。

### (九) UV（紫外）吸收监测仪

由于溶解于水中的不饱和烃和芳香族化合物等有机物对 254nm 附近的光有强烈吸收，而对可见光吸收甚微；水中的无机物对紫外光的吸收也甚微。因此，对特定水域或废水，可根据其对紫外光的吸光度大小来反映被有机物污染的程度，并与 BOD、COD、TOC、TOD 有较好的相关性。该方法操作简便，易于实现自动测定。

图 10-19 是一种单光程双波长 UV 吸收自动测定仪的工作原理示意图。由低压汞灯发出约 90% 的 254nm 紫外光束，通过水样发送池后，聚焦并射到与光轴成 45° 角的半透射半反射镜上，将其分成两束，一束经紫外光滤光片得到 254nm 的紫外光（测量光束），射到光电转换器上，将光信号转换成电信号，它反映了水中有机物对 254nm 光的吸收和水中悬浮粒子对该波长光吸收及散射而衰减的程度。另一束光成 90° 角反射，经可见光滤光片滤去紫外光（参比光束）射到另一光电转换器上，将光信号转换成电信号，它反映水中悬浮粒子对参比光束（可见光）吸收和散射后的衰减程度。假设悬浮粒子对紫外光的吸收和散射与对可见光的吸收和散射近似相等，则两束光的电信号经差分放大器作减法运算后，其输出信号即为水样中有机物对 254nm 紫外光

的吸光度，消除了悬浮粒子对测定的影响。仪器可直接显示有机物浓度。

#### (十) TOD 监测仪

TOD 自动监测仪的工作原理如图 10-20 所示。将含有一定浓度氧的载气（如氮气）连续地通过燃烧反应室，当将水样间歇或连续地定量打入反应室时，在 900 和铂催化剂的作用下，水样中的有机物和其他还原物质瞬间完全氧化，消耗了载气中的氧，导致载气中氧浓度的降低，其降低量用氧化锆氧量检测器测定。当用已知 TOD 的标准溶液校正仪器后，便可直接显示水样的 TOD 值。氧化锆氧量检测器是一种高温固体电解质浓差电池，其参比半电池由多孔铂电极和已知含氧量的参比气体组成；测量半电池由多孔铂电极和被测气体组成，中间用氧化锆固体电解质连接，则在高温条件下构成浓差电池，其电动势取决于待测气体中的氧浓度。所需载气用纯氮气通过置于恒温室中的渗氧装置（用硅酮橡胶管从空气中渗透氧于载气流中）获得。

#### (十一) 无机化合物监测仪

无机化合物如氨氮、氟化物、氰化物、金属离子等可用离子选择电极或比色法进行连续或间歇自动测定。下面举两个实例

图 10-21 为镉离子浓度测定仪的工作原理图。定量泵 1 抽取水样经过滤器、高位槽送入混合槽，在此与由定量泵 2 输送来的掩蔽剂-调节剂混合，将水样调至保持要求的离子强度和 pH 值。然后流入测量槽测定后排出。测量槽中安装有镉离子选择电极和甘汞电极，将镉离子浓度转换成电信号，经放大、运算等处理后，送指示表或记录仪显示记录。在程序控制器的控制下，定期用标准溶液校正仪器，用机械式电极清洗器清洗电极及喷射清洁水清洗过滤器和测量槽。

图 10-22 为比色式氰离子浓度自动监测仪的工作原理。用定量泵将被测水样和试剂 A（氯氨溶液）、B（吡唑啉酮溶液）、C（异烟酸溶液）各以一定流量连续输入蛇形反应管，水样中的氰离

子在反应管内与上述三种试剂发生反应，生成红紫色化合物，送至流通式比色槽进行比色测定。从光源发射出一定强度的光，经透镜系统获得平行光束，照射在比色槽上，其透过光分别通过 700nm 和 540nm 滤光片，得到两束不同波长的光，其中，700nm 光强度不随氰离子浓度变化，以此作参比光束；540nm 光为有色氰化物的特征吸收光，强度随水样中氰离子浓度变化。两束光分别照射在配对的两个光电池上，产生的两个光电流送入运算放大器进行运算和放大后，由显示和记录仪表直接显示和记录镉离子浓度值。

#### 四、水质污染监测船

水质污染监测船是一种水上流动的水质分析实验室，它用船作运载工具，装上必要的监测仪器、相关设备和实验材料，可以灵活地开到需要监测的水域进行监测工作，以弥补固定监测站的不足；可以方便地追踪寻找污染源，进行污染物扩散，迁移规律的研究；可以在大水域范围内进行物理、化学、生物、底质和水文等参数的综合测量，取得多方面的数据。

在水质污染监测船上，一般装备有水体、底质、浮游生物等采样系统或工具，固定监测站和水质分析实验室中必备的分析仪器、化学试剂、玻璃仪

器及材料，水文、气象参数测量仪器及其他辅助设备和设施，如标准源、烘箱、冰箱、实验台、通风及生活设施等。有的还备有浸入式多参数水质监测仪，可以垂直放入水体不同深度同时测量 pH 值、水温、溶解氧、电导率、氧化还原电位和浊度等参数。

我国设计制造的长清号水质污染监测船早已用于长江等水系的水质监测。船上装备有 pH 计、电导率仪、溶解氧测定仪、氧化还原电位测定仪、浊度测定仪、水中油测定仪、总有机碳测定仪、总需氧量测定仪，氟、氯、氰、铵等离子活度计及分光光度计、原子吸收分光光度计、气相色谱仪、化学分析法仪器，水文、气象观测仪器及相关辅助设备和设施等，能够较全面地分析监测水体有关物理参数及污染物组分，综合进行底质，水生生物等项目的考察和测量。

### 第三节 遥感监测技术

遥感监测就是用仪器对一段距离以外的目标物或现象进行观测，是一种不直接接触目标物或现象而能收集信息，对其进行识别、分析、判断的更高自动化程度的监测手段。它最重要的作用是不需要采样而直接可以进行区域性的跟踪测量，快速进行污染源的定点定位，污染范围的核定、大气生态效应、污染物在水体、大气中的分布、扩散等变化，从而获得全面的综合信息。

对环境污染进行遥感监测的主要方法有摄影、红外扫描、相关光谱和激光雷达探测。

#### 一、摄影遥感技术

摄影机是一种遥感装置，将其安装在飞机、卫星上对目标物进行拍照摄影，可以对土地利用、植被、水体、大气污染状况等进行监测。其原理基于上述目标物或现象对电磁波的反射特性有差异，用感光胶片感光记录就会得到不同颜色或色调的照片。图 10-23 是电磁波受表层土壤（灰棕色）、植物（绿色）和水层反射的情况。

由图可见，水的反射能力是最弱的。当地表水挟带大量粘土颗粒进入河道后，由于天然水与颗粒物反射电磁波能力的差异，在摄影底片上未污染区与污染区之间呈现很强的黑白反差。正常的绿色植物在彩色红外照片上呈鲜红色，而受污染的植物内部结构、叶绿素和水分含量将发生不同程度的变化，在红彩照片上呈现浅红、紫色或灰绿色等不同情况。含有不同污染物质的水体，其密度、透明度、颜色、热辐射等有差异，即使是同一污染物质，由于浓度不同，导致水体反射波谱的变化反映在遥感影像上也有差异。缺氧水其色调呈黑色或暗色；水温升高改变了水的密度和粘度，彩片上呈现淡色调异常；海面被石油污染的彩片上色调变化明显等。在大气监测中，根据颗粒物对电磁波的反射、散射特性，采用摄影遥感技术可对其分布、浓度进行监测。

感光胶片乳胶所能感光的电磁波波长范围约在  $0.3\text{—}0.9\mu\text{m}$ ，其中包括近紫外，可见和近红外光区，所以在无外来辐射源的情况下，照相摄影技术一般可在白天借助于天然光源施行。

航空、卫星摄影是在高空飞行状态下进行的。为获得清晰的图像，必须采用影像移动补偿技术，最简单的方法是在曝光时移动胶片，使胶片与影像同步移动。还可以将照相摄影装置设计成扫描系统，在系统中有一旋转镜面指向目标物并接受其射来的电磁辐射能，将接收到的能量送给光电倍增管产生相应的电脉冲，该信号再被调制成电子束，转换成可被摄影胶片感光的发光点，从而得到扫描所及区域的影像。

用不同波长范围的感光胶片-滤光镜组成的多波段摄影系统，用不同镜头感应不同波段的电磁波，可同时对同空间的同一目标物进行拍摄，获得一组遥感像片，借以判定不同种类的污染物。例如，天然水和油膜在  $0.30\text{—}0.45\mu\text{m}$  紫外光波段对电磁波反射能力差别很大，使用对此波段选择性感应的镜头摄得的照片油水界线明显，可判断油膜污染范围。漂浮在水中的绿藻和蓝绿藻在另一波段处也有类同情况，可选择另一相应波段的镜头摄影，借以判断两种藻类的生成区域。

#### 二、红外扫描遥测技术

红外扫描技术系指采用一定的方式将接受到的监测对象的红外辐射能转



换成电信号或其他形式的能量，然后加以测量，获知红外辐射能的波长和强度，借以判断污染物种类及其含量。

地球可被视为一个黑体，平均温度约  $300^{\circ}\text{K}$ ，其表面所发射的电磁波波长在  $4\text{—}30\ \mu\text{m}$  范围内，介于中红外 ( $1.5\text{—}5.5\ \mu\text{m}$ ) 和远红外 ( $5.5\text{—}1000\ \mu\text{m}$ ) 区域。这一波长范围的电磁波在由地球表面向外发射过程中，首先被低层大气中的水蒸气、二氧化碳、氧等组分吸收，只剩下  $4.0\text{—}5.5\ \mu\text{m}$  和  $8\text{—}14\ \mu\text{m}$  光可透过“大气窗”射向高层空间，所以遥测热红外电磁波范围就在这两个波段。因为地球连续地发射红外线，所以这类遥测系统可以日夜监测。

普通黑白全色胶片和红外胶片对上述红外光区电磁波均不能感应，所以需用特殊感光材料制成的检测元件，如半导体光敏元件。当热红外扫描仪的旋转镜头对准受检目标物表面扫描时，镜面将传来的辐射能反射聚焦在光敏元件上，光敏元件随受照光量不同，引起阻值变化，从而导致传导电流的变化。让此电流流过具有恒定电阻的灯泡时，则灯泡发光明暗度随电流大小变化，变化的光度又使照相胶片产生不同程度的曝光，这样便可得到能反映被检目标物情况的影像。这种影像还可以通过阴极射线管的屏幕得以显示，或进一步由计算机处理后以直方图的图象形式输出。图 10-24 为热红外扫描系统工作过程示意图。

各种受检目标物具有不同的温度，其辐射能量随之不同；温度愈高，辐射功率越强，辐射峰值的波长越短。测量扫描过程中获得各辐射能的差异便可鉴别不同的物体。例如，利用其遥测水域，可以获得水体热分布图象。如果同时再利用观测船测量两个以上不同点的表面水温，并与热分布图象比较，便可得到温度分布图，确定热污染区域。同理，可用于探测发现海洋水面石油污染范围、森林火灾等。

### 三、相关光谱遥测技术

相关光谱技术是基于物质分子对光吸收的原理并辅以相关技术的遥测方法。在吸收光谱技术基础上配合相关技术是为了排除测定中非受检组分的干扰。这种技术采用的吸收光为紫外光和可见光，故可利用自然光做光源。在一些特殊场合，也可采用人工光源。其测定过程是：自然光源由上而下透过受检大气层后，使之相继进入望远镜和分光器，随后穿过由一排狭缝组成的与待测气体分子吸收光谱相匹配的相关器，则从相关器透射出的光之光谱图正好相应于受检气体分子的特征吸收光谱，加以测量后，便可推知其含量。相关器是根据某一特定污染物质吸收光谱的某一吸收带（如  $\text{SO}_2$  选择  $300\text{nm}$  左右），预先复制出的刻有一组狭缝的光谱型板，狭缝的宽度和间距与真实的吸收光谱波峰和波谷所在波长模拟对应，这样可从这组狭缝射出受检物质分子的吸收光谱（见图 10-25）。因此，在相关技术中使用的是成对的吸收光，每对吸收光波长都是邻近的，且所选波长要使其通过受检对象时分别发生强吸收和弱吸收，这有利于提高检测灵敏度。

图 10-26 是相关光谱分析仪整体系统示意图。相关器装在一个可旋转的盘上，通过旋转将相关器两组件之一轮换地插入光路，分别测定透过光。将这种仪器装备在汽车或飞机上，即可大范围遥测大气污染物及其分布情况。也可以装在烟囱里侧，在其对面安装一个人工光源，用以测定烟道气中的污染物。

相关光谱技术的实用对象目前还只限于一氧化氮、二氧化氮和二氧化硫；如对他们同时进行连续测定时，在系统中需装置三套相关器。监测这三

种污染组分的实际工作波长范围是： $\text{SO}_2$  为 250—310nm；NO 为 195—230nm； $\text{NO}_2$  为 420—450nm。

#### 四、激光雷达遥测技术

激光具有单色性好、方向性强和能量集中等优点，由激光原理制作的传感器灵敏度高、分辨率好、分析速度快，所以自 70 年代初以来，运用激光对大气污染和水体污染进行遥测的技术和仪器发展很快。

激光雷达遥测环境污染物质是利用测定激光与监测对象作用后发生散射、发射、吸收等现象来实现的。例如，激光射入低层大气后，将会与大气中的颗粒物作用，因颗粒物粒径大于或等于激光波长、故光波在这些质点上发生米氏散射。据此原理，将激光雷达装置的望远镜瞄准由烟囱口冒出的烟气，对发射后经米氏散射折返并聚焦到光电倍增管窗口的激光作强度检测，就可对烟气中的烟尘量作出实时性遥测。当射向大气的激光束与气态分子相遇时，则可能发生另外两种分子散射作用而产生折返信号，一种是散射光频率与入射光频率相同的雷利散射，这种散射占绝大部分；另一种是约占 1% 以下的散射光频率与入射光频率相差很小的拉曼散射。应用拉曼散射原理制作的激光雷达可用于遥测大气中  $\text{SO}_2$ 、NO、CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  和  $\text{CH}_4$  等污染组分。因为不同组分都有各自的特定拉曼散射光谱，借此可进行定性分析；拉曼散射光的强度又与相应组分的浓度成正比，借此又可作定量分析。因为拉曼散射信号较弱，所以这种装置只适用于近距离（数百米范围内）或高浓度污染物的监测。图 10-27 是拉曼激光雷达系统示意图。发射系统将波长为  $\lambda_0$ （相应频率为  $f_0$ ）的激光脉冲发射出去，当遇到各种污染组分时，则分别产生与这些气体组分相对应的拉曼频移散射信号（ $f_1$ 、 $f_2$ 、...、 $f_n$ ）。这些信号连同无频移的雷利和米氏散射信号（ $f_0$ ）一起返回发射点，经接收望远镜收集后，通过分光装置分出各种频率的返回光波，并用相应的光电检测器检测，再经电子及数据处理系统得到各种污染气体组分的定性和定量监测结果。

激光荧光技术是利用某些污染物分子受到激光照射时被激发而产生共振荧光，测量荧光的波长，可作为定性分析的依据；测量荧光的强度可作为定量分析的依据。如一种红外激光—荧光遥测仪可监测大气中的 NO、 $\text{NO}_2$ 、CO、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$  等污染组分。还有一种紫外荧光—激光遥测仪可监大气中的 HO·自由基浓度，也可以监测水体中有机物污染和藻类大量繁殖情况等。

利用激光单色性好的特点，也可以用简单的光吸收法监测大气中污染物浓度。例如，曾用长光程吸收法测定了大气中 HO·自由基的浓度。将波长为 307.9951nm，光束宽度小于 0.002nm 的激光束射入大气，测其经过 10km 射程被 HO·自由基吸收衰减后的强度变化，便可推算出大气中 HO·自由基的浓度。还有一种差分吸收激光雷达监测仪，以其高灵敏度及可进行距离分辨测量等优点已成功地用于遥测大气中  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{O}_3$  等分子态污染物的浓度。这种仪器使用了两个波长不同而又相近的激光光源，它们交替或同时沿着同一大气途径传输，被测污染物分子对其中一束光产生强烈吸收，而对波长相近的另一束光基本没有吸收。同时，气体分子和气溶胶颗粒物对这两束光具有基本相同的散射能力（因光受颗粒物散射的截面大小主要由光的波长决定），因

此两束激光的被散射返回波的强度差仅由被测分子对它们具有不同吸收能力决定，根据这两束反射光的强度差就能确定被测污染物在大气中的浓度；分析这两束光强随时间变化而导致的检测信号变化，就可以进行分子浓度随距离变化的分辨测定。

## 第四节 简易监测方法

### 一、简易比色法

用视力比较试样溶液或采样后的试纸与标准色列的颜色深度，以确定欲测组分含量的方法称为简易比色法。它是环境监测中常用的简单、快速的分析方法，常用的有溶液比色法和试纸比色法。

#### (一) 溶液比色法

该方法是将一系列不同浓度待测物质的标准溶液分别置于质料相同，高度、直径和壁厚一致的平底比色管（纳氏比色管）中，加入显色剂并稀释至刻度，经混合、显色后制成标准色列（或称标准色阶）。然后取一定体积试样，用与标准色列相同方法和条件显色，再用目视方法与标准色列比较，确定试样中被测物质的浓度，该方法操作和所用仪器简单，并且由于比色管长，液层厚度高，特别适用于浓度很低或颜色很浅的溶液的比色测定。

在水质分析中，较清洁的地面水和地下水色度的测定、pH 值的测定及某些金属离子和非金属离子的测定可采用此方法。在大气污染监测中，使待测空气通过具有对待测物质吸收兼显色作用的吸收液，则待测物质与显色剂迅速发生显色反应，由其颜色的深度与标准色列比较进行定量。表 10-4 为用溶液比色法测定几种大气污染物时所用试剂及颜色变化。

表 10—4 溶液比色法测定大气污染物所用试剂及颜色变化

被测物质	所用主要试剂	颜色变化
氮氧化物	对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺	无色 玫瑰红色
二氧化硫	品红、甲醛、硫酸	无色 紫色
硫化氢	硝酸盐、淀粉、硫酸	无色 黄褐色
氟化氢	硝酸锆、茜素磺酸钠	紫色 黄色
氨	氯化汞、碘化钾、氢氧化钠	红色 棕色
苯	甲醛、硫酸	无色 橙色

#### (二) 试纸比色法

常用的试纸比色法有两种，一种是将被测水样或气样作用于被试剂浸泡的滤纸，使试样中的待测物质与试纸上的试剂发生化学反应而产生颜色变化，与标准色列比较定量；另一种方法是先将被测水样或气样通过空白滤纸，使被测物质吸附或阻留在滤纸上，然后在滤纸上滴加或喷洒显色剂，据显色后颜色的深浅与标准色列比较定量。前者适用于能与试剂迅速反应的物质，如大气中硫化氢、汞等气态和蒸气态有害物质及水样的 pH 值等；后者适用于显色反应较慢的物质和大气中的气溶胶。表 10-5 列出一些试纸比色法的显色剂和颜色变化。

表 10—5 几种污染物质的比色试纸

被测物质	试纸比色试剂	颜色变化
一氧化碳	氯化钯	白色 黑色
二氧化硫	亚硝基五氰络铁酸钠+硫酸锌	浅玫瑰色 砖红色
二氧化氮	邻甲联苯胺(或联苯胺)	白色 黄色
光 气	(1)二甲基苯胺+对二甲氨基苯甲醛+邻苯二甲酸二乙酯	白色 蓝色
	(2)硝基苯甲基吡啶+苯胺	白色 砖红色
硫化氢	醋酸铅	白色 褐色
氯化氢	对二甲氨基偶氮苯肿酸	棕色 红色
氯化氢	甲基橙	黄色 红色
臭氧	邻甲联苯胺	白色 蓝色
汞	碘化亚铜	奶黄色 玫瑰红色
铅	玫瑰红酸钠	白色 红色
二氧化锰	p, p-四甲基二胺基二苯甲烷+过碘酸钾	紫色 蓝色

试纸比色法是以滤纸为介质进行化学反应的，滤纸的质量如致密性、均匀性、吸附能力及厚度等均影响测定结果的准确度，应选择纸质均匀、厚度和阻力适中的滤纸，一般使用层析用纸，也可用致密、均匀的定量滤纸。滤纸本身含有微量杂质，可能会对测定产生干扰，使用前应经过处理除去杂质。如测铅的滤纸要预先用稀硝酸除去其本身所含微量铅。

试纸比色法简便、快速便于携带，但测定误差大，只能作为一种半定量方法。

### (三) 人工标准色列

上述两种简易比色法都要求预先制备好标准色列，但标准溶液制成的标准色列管携带不方便，长时间放置会退色，故不便于保存和现场使用。因此常常使用人工标准溶液或人工标准色板来代替，称为人工标准色列。

人工标准色列是按照溶液或试纸与被测物质反应所呈现的颜色，用不易退色的试剂或有色塑料制成的对应于不同被测物质浓度的色阶。前者为溶液型色列，后者为固体型色列。

制备溶液型色列的物质有无机物和有机物。无机物常用稳定的盐类溶液，如黄色可用氯化铁、铬酸钾；蓝色用硫酸铜；红色用氯化钴；绿色用硫酸镍等。将其一种或几种按不同比例混合配成所需不同颜色和深度的有色溶液，熔封在玻璃管中。有机物一般用各种酸碱指示剂，通过调整 pH 值或不同指示剂溶液按适当比例混合调配成所要求的颜色。

固体型色列可用明胶，硝化纤维素，有机玻璃等作原料，用适当溶剂溶解成液体后加入不同颜色和不同量的染料，按照标准色列颜色要求调配成色阶，倾入适合的模具中，再将溶剂挥发掉，制成人工比色柱或比色板。

### 二、检气管法

检气管是将用适当试剂浸泡过的多孔颗粒状载体填充于玻璃管中制成，当被测气体以一定流速通过此管时，被测组分与试剂发生显色反应，根据生成有色化合物的颜色深度或填充柱的变色长度确定被测气体的浓度。

检气管法适用于测定空气中的气态或蒸气态物质，但不适合测定形成气溶胶的物质。该方法具有现场使用简便、测定快速、便于携带并有一定准确

度等优点。每种检气管有一定测定范围、采气体积、抽气速度和使用期限，需严格按照规定操作才能保证测定准确度。

### （一）载体的选择与处理

载体的作用是将试剂吸附于它的表面，保证流过气体中被测物质迅速与试剂发生显色反应。为此，载体应具备下列性质：化学惰性；质地牢固又能被破碎成一定大小的颗粒；呈白色、多孔性或表面粗糙，以便于观察显色情况。常用的载体有硅胶、素陶瓷、活性氧化铝等。当需要表面积较大的载体时，可选用粗孔或中孔硅胶；如需表面积较小的载体，选用素陶瓷。它们的处理方法如下：

#### 1. 硅胶

市售硅胶含有各种无机和有机物杂质，需处理去除。其处理方法是先进行破碎过筛，选取 40—60、60—80、80—100 目的颗粒，将其分别置于带回流装置的烧瓶中，加 1:1 硫酸-硝酸混合液至硅胶面以上 1—2cm，在沸水浴上回流 8—16 小时，冷却后倾去酸液，洗去余酸，再用沸蒸馏水浸泡、抽滤、洗涤，至浸泡过夜的蒸馏水 pH 在 5 以上和不含硫酸根离子为止（用氯化钡检验）。洗好的硅胶先在 110℃ 烘箱中烘干，使用前再视需要在指定温度下活化，冷却后装瓶备用。

#### 2. 素陶瓷

将洁白素陶瓷片破碎，筛选 40—60、60—80、80—100 目的颗粒，分别在烧杯中用自来水搅拌洗涤，吸去上层浑浊液，继续洗涤至无浑浊后，再以蒸馏水洗至无氯离子为止。若陶瓷上粘有油污等，需用 1:1 硫酸-硝酸混合酸在沸水浴上处理 2—3 小时，再洗至无硫酸根为止。洗净的陶瓷颗粒用抽滤法滤去残留水，于 110℃ 烘干，冷却后装瓶备用。

### （二）检气管的制备

#### 1. 试剂和载体粒度的选择

供制备填充载体的化学试剂（称指示剂）应与待测物质显色反应灵敏，这就要求一方面尽量选择灵敏度高，选择性好的指示剂，另一方面需要控制试剂的用量和载体的粒度。增加试剂量可使变色柱长度缩短或颜色加深，而载体颗粒大，则抽气阻力小，变色柱增长，但界限不清楚；颗粒小，则抽气阻力大，变色柱长度缩短，但界限清楚。因此，应通过试验选择粒度大小合适的载体。此外，为防止指示剂吸收水分而变质，消除干扰物质对测定的干扰，还可以加入适当的保护剂。

先将试剂配成一定浓度的溶液，再将适量载体置于溶液中，不断地进行搅拌，使载体表面上均匀地吸附一层试剂溶液，然后，在适当的温度（视试剂性质而定）下，用蒸发或减压蒸发的方法除去溶剂。载体在试剂中浸泡时间、烘干温度等均应通过试验选择确定。

#### 3. 检气管的玻璃管及封装

用于制备检气管的玻璃管径要均匀，长度要一致。一般内径为 2.5—2.6mm，长度为 120—180mm。玻璃管用清洗液浸泡、洗净、烘干，将一端熔封，并用玻璃棉或其他塑料纤维塞紧，装入制备好的载体。填装时不断用小木棒轻轻敲打管壁，使填充物压紧，防止管内形成气体通道而使变色界限不清，造成测定误差。填充后，用玻璃棉塞紧，在氧化焰上快速熔封。

### （三）检气管的标定

#### 1. 浓度标尺法

这种方法适用于对管径相同的检气管进行标定。任意选择 5—10 支新制成的检气管，用注射器分别抽取规定体积的 5—7 种不同浓度的标准气样，按规定速度分别推进或抽入检气管中，反应显色后测量各管的变色柱长度，一般每种浓度重复作几次，取其平均值。以浓度对变色柱长度绘制标准曲线，见图 10-28。根据标准曲线取整数浓度的变色柱长度制成浓度标尺（见图 10-29），供现场使用。

## 2. 标准浓度表法

大批量生产玻璃管时，严格要求管径一致是困难的，但管径不同会出现装入相同量的指示剂填充物而显色柱长度不等的情况，此时要用标准浓度表法进行标定。

用标准浓度表法标定的步骤是首先从同批检气管中抽取粗、中、细管径的检气管各 10 支，根据其中指示剂填充物最长（OL）和最短（O L）的管画成如图 10-30 所示的四边形框，然后对每一种浓度的标准气分别取粗细不同的三支检气管进行抽气显色实验，将显色后的各管按指示剂填充物长度与图 10-30 中 LL 和 OO 上下横线比齐，并将变色柱长度画下，得到三个点，连接

三点成一条横线，交于两侧直线上，这条直线就代表了一种浓度。用同法作出 5—6 条不同浓度的横线。按浓度与变色柱长度的关系，取左右两侧（OL 和 O L）上的交点（ $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$ 、 $l_4$ 、 $l_5$  及  $l_1$ 、 $l_2$ 、 $l_3$ 、 $l_4$ 、 $l_5$ ），画出两条如图 10-31 所示的标准曲线，再据此标准曲线，取整数浓度的变色柱长度画成标准浓度表，见图 10-32。

用于现场测定时，按规定的抽气速度及体积抽取气体试样，显色后，将检气管内指示剂填充颗粒物全长与 OO 和 LL 比齐，读取变色柱长度，从标准浓度表上查得气样的浓度。当实际测定时温度与标定时温度不一致时，可能会影响变色柱的长度，必要时应进行校正。

目前已有如图 10-33 所示的商品检气管，在出厂前，根据标定结果，将待测气体的浓度标在管上，使用时只要按照要求的抽气速度和进样体积进行操作，显色后可直接读出浓度，极为方精度也较高。

### （四）检气管的抽气装置

最常用的抽气装置是 100mL 注射器。需要抽取较大体积的气样时，在注射器和检气管之间接一个三通活塞，通过切换活塞，可分次抽取 100mL 以上的气样。还可以用抽气泵自动采样，如真空活塞抽气泵等。

在测定样品时，最好使用与标定时相同类型的抽气装置，以减少误差。

目前已制出数十种有害气体的检气管，可用于测定大气和作业环境空气中有毒、有害气体，也可以测定废水中挥发性的有害物质，如将废水中的游离氰在酸性介质中转换为挥发性氢氰酸，用抽气装置抽出并带入检气管显色测定。表 10-6 列出部分常用的检气管。

表 10-6 常用检气管

检气管	检出限 (mg/m <sup>3</sup> )	抽气量 (mL)	抽气速度 (mL/s)	颜色变化	试 剂	测定 方法
一氧化碳	1ppm	450—500	1.5-1.7	黄 绿 蓝	硫酸钡、钼酸铵、硫酸、硅胶	比色
一氧化碳	25	100	1.5	白 绿	发烟硫酸、五氧化二碘、硅胶	比长度
二氧化碳	400	100	0.5	蓝 白	百里酚酞、氢氧化钠、氧化铝	比长度
二氧化硫	10	400	1	棕黄 红	亚硝基铁氰化钠、氯化锌、 乌洛托品、陶瓷	比长度
硫化氢	0.5ppm	100	1	白 褐	乙酸铅、氯化钡、陶瓷	比长度
氯	0.1ppm	100	1	灰白 橙黄	光素、溴化钾、碳酸钾、 百里酚蓝、乙醇、硫酸、硅胶	比长度
氢	0.2ppm	1000	0.8	桔黄 灰蓝 消退	氢氧化钾、硅胶	比长度
氧化氮	10	100	1	白 绿	百里酚蓝、乙醇、硫酸、硅胶	比长度
氰化氢	0.1ppm	100	2	白 蓝绿	联邻甲苯胺、硅胶	比长度
砷化氢	0.5 μg	还原气化后测定		白 黑紫	联邻甲苯胺、硫酸铜、硅胶	比长度
汞	0.1	500	1.7	灰黄 淡橙	三氯化金、硅胶	比长度
乙烯	0.01ppm	50	1.7	淡黄 深蓝	硫酸钡、钼酸铵、硅胶	比色
苯	0.1ppm	100	1	白 紫褐	发烟硫酸、多聚甲醛、硅胶	比长度

### 三、环炉技术

环炉技术是将水样滴于圆形滤纸的中央，以适当的溶剂冲洗滤纸中央的微量试样，借助于滤纸的毛细管效应，利用冲洗过程中可能发生沉淀、萃取或离子交换等作用，将试样中的待测组分选择性地洗出，并通过环炉仪加热而浓集在外圈，然后用适当的显色试剂进行显色，从而达到分离和测定的目的。这是一种特殊类型的点滴分析，具有设备简单，成本低廉，便于携带，并有较高灵敏度和一定准确度等优点，已成功地用于冶金、地质、生化、临床、法医及环境污染方面的分析检测。

#### (一) 基本原理

环炉技术是利用纸上层析作用对欲测组分进行分离、浓缩和定性、定量的过程。

点于滤纸上的试样中各组分，由于在冲洗液（流动相）中的迁移速度不同而彼此分开，也可以利用沉淀物质在不同溶剂中溶解度的差异进行分离。例如，当把含有  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  的试样滴在滤纸中心，用氨水冲洗时， $\text{Fe}^{3+}$  生成氢氧化铁沉淀留在湿斑上，而  $\text{Cu}^{2+}$  生成可溶性铜氨络离子随流动相向外迁移，当  $\text{Cu}^{2+}$  和  $\text{Fe}^{3+}$  分离后，再将滤纸放在浓氯化氢气体中熏，使其重新成为离子状态，继之用亚铁氰化钾溶液喷雾显色，则处于中心位置的  $\text{Fe}^{3+}$  生成  $\text{Fe}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$  蓝色沉淀，而迁移在外圈上的  $\text{Cu}^{2+}$  生成  $\text{Cu}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$  红棕色沉淀。其分离过程示意于图 10-34。

将一定体积的试样滴在滤纸上形成圆斑，经冲洗使被分离组分洗到一定



直径的圆环上，比圆斑的面积缩小了若干倍，所以可达到浓缩的目的。组分彼此分离后，就可以根据各自的显色反应特征作定性分析；比较试样圆环与标准系列圆环的颜色深度确定待测组分的含量。

环炉是环炉法使用的主要仪器，它分为电热式金属质环炉和玻璃环炉两种，均有商品生产。图 10-35 和图 10-36 为两种环炉的结构示意图。

金属质环炉主要由金属质炉体（内绕电炉丝）、铜质辅环、微量移液管、照明灯、温度计等组成。辅环 2 用于控制测定操作时所得圆环大小；微量移液管 4 通过导管 3 对准加热炉圆孔的中心，用于点样和加冲洗液；照明灯 6 用于帮助观察样品或溶液在滤纸上的流动情况。

玻璃环炉主要由炉体、加热烧瓶、冷凝器和保温箱等构成。由加热瓶 1 沸腾上升来的蒸汽将炉体 2 加热。当蒸汽升至冷凝器后被冷却又回到加热瓶。辅环 5 是放滤纸的地方，支架 6 用作托扶毛细冲洗管。

### （二）环炉技术在环境监测中的应用

环炉技术在环境监测中的应用日趋广泛，据有关资料报导，目前能用环炉法分析大气和水体中三十余种污染物质。例如，大气中二氧化硫、氮氧化物、硫酸雾、氯化氢、氟化氢和氯气等的测定；大气和水体中铅、汞、铜、镉、锌、镉、锰、铁、钴、镍、钒、锑、铝、银、硒、砷、氰化物、硫化物、硫酸盐、亚硝酸盐、硝酸盐、磷酸盐、氯化物、氟化物、钙、镁、咖啡碱和放射性核素  $^{90}\text{Sr}$  等的测定。下面介绍用该方法测定空气中微量铅的操作。

把滤纸放在加热环炉上，加温至  $95^\circ\text{C}$ ，将  $1\ \mu\text{L}$  铅标准溶液 ( $0.1\ \mu\text{g}/\mu\text{L}$ ) 滴于滤纸中心，加入  $15\ \mu\text{L}$  15% 乙酸铵溶液（用无铅氨水调节  $\text{pH}=8$ ）， $15\ \mu\text{L}$  15% 硫氰酸钠水溶液，然后用  $15\ \mu\text{L}$  蒸馏水和  $15\ \mu\text{L}$  1.5% 的氰化钠溶液洗涤，最后用蒸馏水将铅全部冲洗至圆环上。干燥后取下滤纸，用 0.05% 双硫腙四氯化碳溶液喷洒显色，置于红外灯下烘干。以同样方法制备 2、4、6、8、 $10\ \mu\text{L}$  标准溶液的标准环。

#### 2. 样品的测定步骤

用直径为 14mm 的滤膜采集空气中的痕量铅，共采集三个气样。用打孔器切下滤膜上吸附颗粒物的部分，加 1 滴丙酮湿润后紧贴在环炉滤纸的中央，使之与滤纸粘接。将此滤纸放在加热的环炉上，加 1 滴 2% 硝酸，烘干后按制备标准系列的步骤进行分离和显色，出现紫红色圆环表示含铅，据其颜色深度进行定量。

#### 3. 计算

测定数据如表 10-7 所列，则空气中铅的含量为：

$$\frac{2+4+10}{10+20+40} \times 0.1 = 0.0229(\mu\text{g}/\text{L})$$

表 10-7 环炉法测定空气中铅的结果示例

未知样色环		标准样色环	
环号	采样体积(L)	初步推断	第二次推断
1	10	2—4 $\mu\text{L}$	2 $\mu\text{L}$ (标准液)
2	20	4—6 $\mu\text{L}$	4 $\mu\text{L}$ (标准液)
3	40	8—10 $\mu\text{L}$	10 $\mu\text{L}$ (标准液)

## 复习题和习题

1. 何谓环境质量自动监测系统？连续自动监测环境中的污染物质较定时采集瞬时试样监测有何优点？

2. 简要说明大气环境自动监测系统组成部分及各部分的功能。

3. 在地面大气自动监测站内，一般装备哪几种污染组分自动监测仪？说明其工作原理和运行方式。

4. 从组成部分、功能、装备等方面比较大气环境质量自动监测系统与水环境质量自动监测系统的相同和不同之处。为什么水环境质量连续自动监测目前多限于一般指标的测定？

5. 说明下列仪器对水质进行间歇或连续自动监测的原理。

溶解氧监测仪；浊度监测仪；高锰酸盐指数监测仪；单通道 TOC 监测仪；UV 吸收监测仪。

6. 举例说明摄影遥感监测的原理，试与红外扫描遥测的原理比较之。

7. 激光雷达遥测技术有哪几种类型？它们遥测环境污染的依据是什么？

8. 用检气管测定气态或蒸气态污染物质的原理是什么？怎样制备和标定检气管？

9. 用  $H_2S$  检气管测定某作业环境空气中  $H_2S$  浓度、对该批检气管的标定数据如下：

标准 $H_2S$ 气体的浓度 (每 200mL 中含 $H_2S$ 量)	变色柱长度 (mm)
0.4 $\mu g$	1.0
0.8 $\mu g$	1.9
1.0 $\mu g$	2.4
1.6 $\mu g$	3.9
2.0 $\mu g$	4.8

测定时，抽取作业环境空气 200mL，显色后变色柱长度为 3.1mm，求该环境空气中  $H_2S$  浓度（以  $mg/m^3$  和 ppm 表示）。

10. 说明用环炉技术对水样中欲测污染组分进行分离、浓缩和测定的原理。

## 实验部分

### 实验一 废水悬浮固体和浊度的测定

#### 一、悬浮固体的测定

##### 原理

悬浮固体系指剩留在滤料上并于 103—105 烘至恒重的固体。测定的方法是将水样通过滤料后，烘干固体残留物及滤料，将所称重量减去滤料重量，即为悬浮固体（总不可滤残渣）。

##### 仪器

1. 烘箱。
2. 分析天平。
3. 干燥器。
4. 孔径为 0.45 μm 滤膜及相应的滤器或中速定量滤纸。
5. 玻璃漏斗。
6. 内径为 30—50mm 称量瓶。

##### 测定步骤

1. 将滤膜放在称量瓶中，打开瓶盖，在 103—105 烘干 2h，取出冷却后盖好瓶盖称重，直至恒重（两次称量相差不超过 0.0005g）。

2. 去除漂浮物后振荡水样，量取均匀适量水样（使悬浮物大于 2.5mg），通过上面称至恒重的滤膜过滤；用蒸馏水洗残渣 3—5 次。如样品中含油脂，用 10mL 石油醚分两次淋洗残渣。

3. 小心取下滤膜，放入原称量瓶内，在 103—105 烘箱中，打开瓶盖烘 2h，冷却后盖好盖称重，直至恒重为止。

##### 计算

$$\text{悬浮固体 (mg/L)} = \frac{(A - B) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中：A——悬浮固体+滤膜及称量瓶重（g）；

B——滤膜及称量瓶重（g）；

V——水样体积（mL）。

##### 注意事项：

1. 树叶、木棒、水草等杂质应先从水中除去。
2. 废水粘度高时，可加 2—4 倍蒸馏水稀释，振荡均匀，待沉淀物下降后再过滤。
3. 也可采用石棉坩埚进行过滤。

#### 二、浊度

浊度是表现水中悬浮物对光线透过时所发生的阻碍程度。水中含有泥土、粉砂、微细有机物、无机物、浮游动物和其他微生物等悬浮物和胶体物都可使水样呈现浊度。水的浊度大小不仅和水中存在颗粒物含量有关，而且和其粒径大小、形状、颗粒表面对光散射特性有密切关系。

将水样和硅藻土（或白陶土）配制的浊度标准液进行比较。相当于 1mg 一定粘度的硅藻土（白陶土）在 1000mL 水中所产生的浊度，称为 1 度。

##### 仪器

1. 100mL 具塞比色管。
2. 1L 容量瓶。
3. 750mL 具塞无色玻璃瓶，玻璃质量和直径均需一致。
4. 1L 量筒。

#### 试剂

##### 浊度标准液

(1)称取 10g 通过 0.1mm 筛孔 (150 目) 的硅藻土，于研钵中加入少许蒸馏水调成糊状并研细，移至 1000mL 量筒中，加水至刻度。充分搅拌，静置 24h，用虹吸法仔细将上层 800mL 悬浮液移至第二个 1000mL 量筒中。向第二个量筒内加水至 1000mL，充分搅拌后再静置 24h。

虹吸出上层含较细颗粒的 800mL 悬浮液，弃去。下部沉积物加水稀释至 1000mL。充分搅拌后贮于具塞玻璃瓶中，作为浊度原液。其中含硅藻土颗粒直径大约为 400  $\mu\text{m}$  左右。

取上述悬浊液 50mL 置于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干。于 105 烘箱内烘 2h，置于干燥器中冷却 30min，称重。重复以上操作，即，烘 1h，冷却，称重，直至恒重。求出每毫升悬浊液中含硅藻土的重量 (mg)。

(2)吸取含 250mg 硅藻土的悬浊液，置于 1000mL 容量瓶中，加水至刻度，摇匀。此溶液浊度为 250 度。

(3)吸取浊度为 250 度的标准液 100mL 置于 250mL 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液浊度为 100 度的标准液。

于上述原液和各标准液中加入 1g 氯化汞，以防菌类生长。

##### 测定步骤

###### 1. 浊度低于 10 度的水样

(1)吸取浊度为 100 度的标准液 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0 及 10.0mL 于 100mL 比色管中，加水稀释至标线，混匀。其浊度依次为 0、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0、7.0、8.0、9.0、10.0 度的标准液。

(2)取 100mL 摇匀水样置于 100mL 比色管中，与浊度标准液进行比较。可在黑色底板上，由上往下垂直观察。

###### 2. 浊度为 10 度以上的水样

(1)吸取浊度为 250 度的标准液 0、10、20、30、40、50、60、70、80、90 及 100mL 置于 250mL 的容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。即得浊度为 0、10、20、30、40、50、60、70、80、90 和 100 度的标准液，移入成套的 250mL 具塞玻璃瓶中，每瓶加入 1g 氯化汞，以防菌类生长，密塞保存。

(2)取 250mL 摇匀水样，置于成套的 250mL 具塞玻璃瓶中，瓶后放一有黑线的白纸作为判别标志，从瓶前向后观察，根据目标清晰程度，选出与水样产生视觉效果相近的标准液，记下其浊度值。

(3)水样浊度超过 100 度时，用水稀释后测定。

计算同上。

## 实验二 颜色的测定

天然和轻度污染水可用铂钴比色法测定色度，对工业有色废水常用稀释倍数法辅以文字描述。

### 一、铂钴比色法

水是无色透明的，当水中存在某些物质时，会表现出一定的颜色。溶解性的有机物，部分无机离子和有色悬浮微粒均可使水着色。

pH 值对色度有较大的影响，在测定色度的同时，应测量溶液的 pH 值。

#### 原理

用氯铂酸钾与氯化钴配成标准色列，与水样进行目视比色。每升水中含有 1mg 铂和 0.5mg 钴时所具有的颜色，称为 1 度，作为标准色度单位。

如水样浑浊，则放置澄清，亦可用离心法或用孔径为 0.45 μm 滤膜过滤以去除悬浮物，但不能用滤纸过滤，因滤纸可吸附部分溶解于水的颜色。

#### 仪器和试剂

1. 50mL 具塞比色管，其刻线高度应一致。

2. 铂钴标准溶液：称取 1.246g 氯铂酸钾 ( $K_2PtCl_6$ ) (相当于 500mg 铂) 及 1.000g 氯化钴 ( $CoCl_2 \cdot 6H_2O$ ) (相当于 250mg 钴)，溶于 100mL 水中，加 100mL 盐酸，用水定容至 1000mL。此溶液色度为 500 度，保存在密塞玻璃瓶中，存放暗处。

#### 测定步骤

1. 标准色列的配制：向 50mL 比色管中加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00、6.00 及 7.00mL 铂钴标准溶液，用水稀释至标线，混匀。各管的色度依次为 0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60 和 70 度。密塞保存。

#### 2. 水样的测定

(1) 分取 50.0mL 澄清透明水样于比色管中，如水样色度较大，可酌情少取水样，用水稀释至 50.0mL。

(2) 将水样与标准色列进行目视比较。观察时，可将比色管置于白瓷板或白纸上，使光线从管底部向上透过液柱，目光自管口垂直向下观察，记下与水样色度相同的铂钴标准色列的色度。

#### 计算

$$\text{色度(度)} = \frac{A \times 50}{B}$$

式中：A——稀释后水样相当于铂钴标准色列的色度；

B——水样的体积 (mL)。

#### 注意事项

1. 可用重铬酸钾代替氯铂酸钾配制标准色列。方法是：称取 0.0437g 重铬酸钾和 1.000g 硫酸钴 ( $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ )，溶于少量水中，加入 0.50mL 硫酸，用水稀释至 500mL。此溶液的色度为 500 度。不宜久存。

2. 如果样品中有泥土或其他分散很细的悬浮物，虽经预处理而得不到透明水样时，则只测其表色。

### 二、稀释倍数法

### 原理

将有色工业废水用无色水稀释到接近无色时，记录稀释倍数，以此表示该水样的色度。并辅以用文字描述颜色性质，如深蓝色、棕黄色等。

### 仪器

50mL 具塞比色管，其标线高度要一致。

### 测定步骤

(1) 取 100—150mL 澄清水样置烧杯中，以白色瓷板为背景，观察并描述其颜色种类。

(2) 分取澄清的水样，用水稀释成不同倍数，分取 50mL 分别置于 50mL 比色管中，管底部衬一白瓷板，由上向下观察稀释后水样的颜色，并与蒸馏水相比较，直至刚好看不出颜色，记录此时的稀释倍数。

### 注意事项

如测定水样的真色，应放置澄清取上清液，或用离心法去除悬浮物后测定；如测定水样的表色，待水样中的大颗粒悬浮物沉降后，取上清液测定。

## 实验三 氨氮的测定

氨氮的测定方法，通常有纳氏比色法、苯酚-次氯酸盐（或水杨酸-次氯酸盐）比色法和电极法等。纳氏试剂比色法具有操作简便、灵敏等特点，但钙、镁、铁等金属离子、硫化物、醛、酮类，以及水中色度和混浊等干扰测定，需要相应的预处理。苯酚-次氯酸盐比色法灵敏、稳定等优点，干扰情况和消除方法同纳氏试剂比色法。电极法通常不需要对水样进行预处理和具测量范围宽等优点。氨氮含量较高时，可采用蒸馏-酸滴定法。

### 一、纳氏试剂比色法

#### 原理

碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物，其色度与氨氮含量成正比，通常可在波长 410—425nm 范围内测其吸光度，计算其含量。

本法最低检出浓度为 0.025mg/L（光度法），测定上限为 2mg/L。采用目视比色法，最低检出浓度为 0.02mg/L。水样作适当的预处理后，本法可适用于地面水、地下水、工业废水和生活污水。

#### 仪器

1. 带氮球的定氮蒸馏装置：500mL 凯氏烧瓶、氮球、直形冷凝管，如图所示。
2. 分光光度计。
3. pH 计。

#### 试剂

配制试剂用水均应为无氨水。

1. 无氨水。可选用下列方法之一进行制备：
  - （1）蒸馏法：每升蒸馏水中加 0.1mL 硫酸，在全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去 50mL 初馏液，接取其余馏出液于具塞磨口的玻璃瓶中，密塞保存。
  - （2）离子交换法：使蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂柱。
2. 1mol/L 盐酸溶液。
3. 1mol/L 氢氧化钠溶液。
4. 轻质氧化镁（MgO）：将氧化镁在 500℃ 下加热，以除去碳酸盐。
5. 0.05% 溴百里酚蓝指示液（pH6.0—7.6）。
6. 防沫剂：如石蜡碎片。
7. 吸收液：硼酸溶液：称取 20g 硼酸溶于水，稀释至 1L。 0.01mol/L 硫酸溶液。
8. 纳氏试剂。可选择下列方法之一制备：
  - （1）称取 20g 碘化钾溶于约 25mL 水中，边搅拌边分次少量加入二氧化汞（ $\text{HgCl}_2$ ）结晶粉末（约 10g），至出现朱红色沉淀不易溶解时，改为滴加饱和二氧化汞溶液，并充分搅拌，当出现微量朱红色沉淀不再溶解时，停止滴加氯化汞溶液。
  - 另称取 60g 氢氧化钾溶于水，并稀释至 250mL，冷却至室温后，将上述溶液徐徐注入氢氧化钾溶液中，用水稀释至 400mL，混匀。静置过夜，将上清液移入聚乙烯瓶中，密塞保存。
  - （2）称取 16g 氢氧化钠，溶于 50mL 水中，充分冷却至室温。

另称取 7g 碘化钾和碘化汞 (HgI<sub>2</sub>) 溶于水, 然后将此溶液在搅拌下徐徐注入氢氧化钠溶液中。用水稀释至 100mL, 贮于聚乙烯瓶中, 密塞保存。

9. 酒石酸钾钠溶液: 称取 50g 酒石酸钾钠 (KNaC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>O<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O) 溶于 100mL 水中, 加热煮沸以除去氨, 放冷, 定容至 100mL。

10. 铵标准贮备溶液: 称取 3.819g 经 100 °C 干燥过的氯化铵 (NH<sub>4</sub>Cl) 溶于水中, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 氨氮。

11. 铵标准使用溶液: 移取 5.00mL 铵标准贮备液于 500mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 0.010mg 氨氮。

### 测定步骤

1. 水样预处理: 取 250mL 水样 (如氨氮含量较高, 可取适量并加水至 250mL, 使氨氮含量不超过 2.5mg), 移入凯氏烧瓶中, 加数滴溴百里酚蓝指示液, 用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调节至 pH7 左右。加入 0.25g 轻质氧化镁和数粒玻璃珠, 立即连接氮球和冷凝管, 导管下端插入吸收液液面下。加热蒸馏, 至馏出液达 200mL 时, 停止蒸馏。定容至 250mL。

采用酸滴定法或纳氏比色法时, 以 50mL 硼酸溶液为吸收液; 采用水杨酸-次氯酸盐比色法时, 改用 50mL 0.01mol/L 硫酸溶液为吸收液。

2. 标准曲线的绘制: 吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.0mL 铵标准使用液于 50mL 比色管中, 加水至标线, 加 1.0mL 酒石酸钾钠溶液, 混匀。加 1.5mL 纳氏试剂, 混匀。放置 10min 后, 在波长 420nm 处, 用光程 20mm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度。

由测得的吸光度, 减去零浓度空白管的吸光度后, 得到校正吸光度, 绘制以氨氮含量 (mg) 对校正吸光度的标准曲线。

### 3. 水样的测定

(1) 分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样 (使氨氮含量不超过 0.1mg), 加入 50mL 比色管中, 稀释至标线, 加 0.1mL 酒石酸钾钠溶液。

(2) 分取适量经蒸馏预处理后的馏出液, 加入 50mL 比色管中, 加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸, 稀释至标线。加 1.5mL 纳氏试剂, 混匀。放置 10min 后, 同标准曲线步骤测量吸光度。

4. 空白试验: 以无氨水代替水样, 作全程序空白测定。

### 计算

由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后, 从标准曲线上查得氨氮含量 (mg)。

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中: m——由校准曲线查得的氨氮量 (mg);

V——水样体积 (mL)。

### 注意事项

1. 纳氏试剂中碘化汞与碘化钾的比例, 对显色反应的灵敏度有较大影响。静置后生成的沉淀应除去。

2. 滤纸中常含痕量铵盐, 使用时注意用无氨水洗涤。所用玻璃器皿应避免实验室空气中氨的沾污。

## 二、滴定法

### 原理



滴定法仅适用于已进行蒸馏预处理的水样。调节水样至 pH 在 6.0—7.4 范围，加入氧化镁使呈微碱性。加热蒸馏，释出的氨被吸收入硼酸溶液中，以甲基红-亚甲蓝为指示剂，用酸标准溶液滴定馏出液中的铵。

当水样中含有在此条件下，可被蒸馏出并在滴定时能与酸反应的物质，如挥发性胺类等，则将使测定结果偏高。

#### 试剂

1. 混合指示液：称取 200mg 甲基红溶于 100mL95%乙醇，另称取 100mg 亚甲蓝溶于 50mL95%乙醇，以两份甲基红溶液与一份亚甲蓝溶液混合后备用。混合液一个月配制一次。

2. 硫酸标准溶液 ( $c_{1/2H_2SO_4} = 0.020\text{mol/L}$ )：分取 5.6mL (1+9) 硫酸溶液于 1000mL 容量瓶中，稀释至标线，混匀。按下列操作进行标定。

称取 180 干燥 2h 的基准试剂级无水碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 约 0.5g (称准至 0.0001g)，溶于新煮沸放冷的水中，移入 500mL 容量瓶中，加 25mL 水，加 1 滴 0.05% 甲基橙指示液，用硫酸溶液滴定至淡橙红色止。记录用量，用下式计算硫酸溶液的浓度。

$$c_{1/2H_2SO_4} (\text{mol/L}) = \frac{W \times 1000}{V \times 52.995} \times \frac{25}{500}$$

式中：W——碳酸钠的重量 (g)；

V——消耗硫酸溶液的体积 (mL)。

3. 0.05% 甲基橙指示液。

#### 测定步骤

1. 水样预处理：同纳氏比色法。

2. 水样的测定：向硼酸溶液吸收的、经预处理后的水样中，加 2 滴混合指示液，用 0.020mol/L 硫酸溶液滴定至绿色转变成淡紫色止，记录硫酸溶液的用量。

3. 空白试验：以无氨水代替水样，同水样全程序步骤进行测定。

#### 计算

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = \frac{(A - B) \times M \times 14 \times 1000}{V}$$

式中：A——滴定水样时消耗硫酸溶液体积 (mL)；

B——空白试验消耗硫酸溶液体积 (mL)；

M——硫酸溶液浓度 (mol/L)；

V——水样体积 (mL)；

14——氨氮 (N) 摩尔质量。

### 三、电极法

#### 原理

氨气敏电极为-复合电极，以 pH 玻璃电极为指示电极，银-氯化银电极为参比电极。此电极对置于盛有 0.1mol/L 氯化铵内充液的塑料套管中，管端部紧贴指示电极敏感膜处装有疏水半渗透薄膜，使内电解液与外部试液隔开，半透膜与 pH 玻璃电极间有一层很薄的液膜。当水样中加入强碱溶液将 pH 提高到 11 以上，使铵盐转化为氨，生成的氨由于扩散作用而通过半透膜 (水和其他离子则不能通过)，使氯化铵电解质液膜层内  $NH_4^+ \rightleftharpoons NH_3 + H^+$  的反应向左移动，引起氢离子浓度改变，由 pH 玻璃电极测得其变化。在恒定的离

子强度下，测得的电动势与水样中氨氮浓度的对数呈一定的线性关系。由此，可从测得的电位值确定样品中氨氮的含量。

挥发性胺产生正干扰；汞和银因同氨络合力强而有干扰；高浓度溶解离子影响测定。

该方法可用于测定饮用水、地面水、生活污水及工业废水中氨氮的含量。色度和浊度对测定没有影响，水样不必进行预蒸馏。标准溶液和水样的温度应相同，含有溶解物质的总浓度也要大致相同。

该方法的最低检出浓度为 0.03mg/L 氨氮；测定上限为 1400mg/L 氨氮。

#### 仪器

1. 离子活度计或带扩展毫伏的 pH 计。
2. 氨气敏电极。
3. 电磁搅拌器。

#### 试剂

所有试剂均用无氨水配制。

1. 铵标准贮备液：同纳氏试剂比色法试剂 10。
2. 100、10、1.0、0.1mg/L 的铵标准使用液：用铵标准贮备液稀释配制。
3. 电极内充液：0.1mol/L 氯化铵溶液。
4. 5mol/L 氢氧化钠（内含 EDTA 二钠盐 0.5mol/L）混合溶液。

#### 测定步骤

1. 仪器和电极的准备：按使用说明书进行，调试仪器。
2. 标准曲线的绘制：吸取 10.00mL 浓度为 0.1、1.0、10、100、1000mg/L 的铵标准溶液于 25mL 小烧杯中，浸入电极后加入 1.0mL 氢氧化钠溶液，在搅拌下，读取稳定的电位值（1min 内变化不超过 1mV 时，即可读数）。在半对数坐标线上绘制 E-Igc 的标准曲线。
3. 水样的测定：吸取 10.00mL 水样，以下步骤与标准曲线绘制相同。由测得的电位值，在标准曲线上直接查得水样中的氨氮含量（mg/L）。

#### 注意事项

1. 绘制标准曲线时，可以根据水样中氨氮含量，自行取舍三或四个标准点。
2. 实验过程中，应避免由于搅拌器发热而引起被测溶液温度上升，影响电位值的测定。
3. 当水样酸性较大时，应先用碱液调至中性后，再加离子强度调节液进行测定。
4. 水样不要加氯化汞保存。
5. 搅拌速度应适当，不可使其形成涡流，避免在电极处产生气泡。
6. 水样中盐类含量过高时，将影响测定结果。必要时，应在标准溶液中加入相同量的盐类以消除误差。

## 实验四 水中氟化物的测定（氟离子选择电极法）

### 原理

将氟离子选择电极和外参比电极（如甘汞电极）浸入欲测含氟溶液，构成原电池。该原电池的电动势与氟离子活度的对数呈线性关系，故通过测量电极与已知 $F^-$ 浓度溶液组成的原电池电动势和电极与待测 $F^-$ 浓度溶液组成原电池的电动势，即可计算出待测水样中 $F^-$ 浓度。常用定量方法是标准曲线法和标准加入法。

对于污染严重的生活污水和工业废水，以及含氟硼酸盐的水样均要进行预蒸馏。

### 仪器

1. 氟离子选择性电极。
2. 饱和甘汞电极或银-氯化银电极。
3. 离子活度计或 pH 计，精确到 0.1mV。
4. 磁力搅拌器、聚乙烯或聚四氟乙烯包裹的搅拌子。
5. 聚乙烯杯：100mL，150mL。
6. 其他通常用的实验室设备。

### 试剂

所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

1. 氟化物标准贮备液：称取 0.2210g 基准氟化钠（NaF）（预先于 105—110 烘干 2h，或者于 500—650 烘干约 40min，冷却），用水溶解后转入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。贮存在聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含氟离子 100  $\mu$ g。

2. 氟化物标准溶液：用无分度吸管吸取氟化钠标准贮备液 10.00mL，注入 100mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。此溶液每毫升含氟离子 10  $\mu$ g。

3. 乙酸钠溶液：称取 15g 乙酸钠（ $CH_3COONa$ ）溶于水，并稀释至 100mL。

4. 总离子强度调节缓冲溶液（TISAB）：称取 58.8g 二水合柠檬酸钠和 85g 硝酸钠，加水溶解，用盐酸调节 pH 至 5—6，转入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。

5. 2mol/L 盐酸溶液。

### 测定步骤

#### 1. 仪器准备和操作

按照所用测量仪器和电极使用说明，首先接好线路，将各开关置于“关”的位置，开启电源开关，预热 15min，以后操作按说明书要求进行。测定前，试液应达到室温，并与标准溶液温度一致（温差不得超过  $\pm 1$  ）。。

2. 标准曲线绘制：用无分度吸管取 1.00、3.00、5.00、10.00、20.00mL 氟化物标准溶液，分别置于 5 只 50mL 容量瓶中，加入 10mL 总离子强度调节缓冲溶液，用水稀释至标线，摇匀。分别移入 100mL 聚乙烯杯中，各放入一只塑料搅拌子，按浓度由低到高的顺序，依次插入电极，连续搅拌溶液，读取搅拌状态下的稳态电位值（E）。在每次测量之前，都要用水将电极冲洗净，并用滤纸吸去水分。在半对数坐标纸上绘制 E- $\lg C_{F^-}$ -标准曲线，浓度标于对数分格上，最低浓度标于横坐标的起点线上。

3. 水样测定：用无分度吸液管吸取适量水样，置于 50mL 容量瓶中，用乙

酸钠或盐酸溶液调节至近中性，加入 10mL 总离子强度调节缓冲溶液，用水稀释至标线，摇匀。将其移入 100mL 聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌子，插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌下读取电位值 ( $E_x$ )。在每次测量之前，都要用水充分洗涤电极，并用滤纸吸去水分。根据测得的毫伏数，由标准曲线上查得氟化物的含量。

4. 空白试验：用蒸馏水代替水样，按测定样品的条件和步骤进行测定。

当水样组成复杂或成分不明时，宜采用一次标准加入法，以便减小基体的影响。其操作是：先按步骤 2 测定出试液的电位值 ( $E_1$ )，然后向试液中加入一定量（与试液中氟的含量相近）的氟化物标准液，在不断搅拌下读取稳态电位值 ( $E_2$ )。

### 计算

1. 标准曲线法：根据从标准曲线上查知稀释水样的浓度和稀释倍数即可计算水样中氟化物含量 (mg/L)。

2. 标准加入法

$$c_x = \frac{c_s \cdot V_s}{V_x + V_s} \left( 10^{\frac{\Delta E}{S}} - \frac{V_x}{V_x + V_s} \right)^{-1}$$

式中： $c_x$ ——水样中氟化物 ( $F^-$ ) 浓度 (mg/L)；

$V_x$ ——水样体积 (mL)；

$c_s$ —— $F^-$  标准溶液的浓度 (mg/L)；

$V_s$ ——加入  $F^-$  标准溶液的体积 (mL)；

$E$ ——等于  $E_1 - E_2$  (对阴离子选择性电极)，其中， $E_1$  为测得水样试液的电位值 (mV)， $E_2$  为试液中加入标准溶液后测得的电位值 (mV)；

$S$ ——氟离子选择性电极实测斜率。

如果  $V_s \ll V_x$ ，则上式可简化为：

$$c_x = \frac{c_s \cdot V_s}{V_x} \left( 10^{\frac{\Delta E}{S}} - 1 \right)^{-1}$$

### 注意事项

1. 电极用后应用水充分冲洗干净，并用滤纸吸去水分，放在空气中，或者放在稀的氟化物标准溶液中。如果短时间不再使用，应洗净，吸去水分，套上保护电极敏感部位的保护帽。电极使用前仍应洗净，并吸去水分。

2. 如果试液中氟化物含量低，则应从测定值中扣除空白试验值。

3. 不得用手指触摸电极的敏感膜；如果电极膜表面被有机物等沾污，必须先清洗干净后才能使用。

4. 一次标准加入法所加入标准溶液的浓度 ( $c_s$ )，应比试液浓度 ( $c_x$ )

高 10—100 倍，加入的体积为试液的  $\frac{1}{10}$ — $\frac{1}{100}$ ，以使体系的 TISAB 浓度变化不大。

## 实验五 水中铬的测定

### 原理

在酸性溶液中，六价铬离子与二苯碳酰二肼反应，生成紫红色化合物，其最大吸收波长为 540nm，吸光度与浓度的关系符合比尔定律。如果测定总铬，需先用高锰酸钾将水样中的三价铬氧化为六价，再用本法测定。

### 一、六价铬的测定

#### 仪器

1. 分光光度计，比色皿（1cm、3cm）。
2. 50mL 具塞比色管，移液管，容量瓶等。

#### 试剂

1. 丙酮。
2. (1+1) 硫酸。
3. (1+1) 磷酸。
4. 0.2% (m/V) 氢氧化钠溶液。
5. 氢氧化锌共沉淀剂：称取硫酸锌 ( $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 8g，溶于 100mL 水中；称取氢氧化钠 2.4g，溶于 120mL 水中。将以上两溶液混合。
6. 4% (m/V) 高锰酸钾溶液。
7. 铬标准贮备液：称取于 120℃ 干燥 2h 的重铬酸钾（优级纯）0.2829g，用水溶解，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。每毫升贮备液含 0.100  $\mu$ g 六价铬。
8. 铬标准使用液：吸取 5.00mL 铬标准贮备液于 500mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。每毫升标准使用液含 1.00  $\mu$ g 六价铬。使用当天配制。
9. 20% (m/V) 尿素溶液。
10. 2% (m/V) 亚硝酸钠溶液。
11. 二苯碳酰二肼溶液：称取二苯碳酰二肼（简称 DPC,  $C_{13}H_{14}N_4O$ ）0.2g，溶于 50mL 丙酮中，加水稀释至 100mL，摇匀，贮于棕色瓶内，置于冰箱中保存。颜色变深后不能再用。

#### 测定步骤

##### 1. 水样预处理

- (1) 对不含悬浮物、低色度的清洁地面水，可直接进行测定。
- (2) 如果水样有色但不深，可进行色度校正。即另取一份试样，加入除显色剂以外的各种试剂，以 2mL 丙酮代替显色剂，用此溶液为测定试样溶液吸光度的参比溶液。
- (3) 对浑浊、色度较深的水样，应加入氢氧化锌共沉淀剂并进行过滤处理。
- (4) 水样中存在次氯酸盐等氧化性物质时，干扰测定，可加入尿素和亚硝酸钠消除。
- (5) 水样中存在低价铁、亚硫酸盐、硫化物等还原性物质时，可将  $Cr^{6+}$  还原为  $Cr^{3+}$ ，此时，调节水样 pH 值至 8，加入显色剂溶液，放置 5min 后再酸化显色，并以同法作标准曲线。

2. 标准曲线的绘制：取 9 支 50mL 比色管，依次加入 0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00 和 10.00mL 铬标准使用液，用水稀释至标线，加入

1+1 硫酸 0.5mL 和 1+1 磷酸 0.5mL，摇匀。加入 2mL 显色剂溶液，摇匀。5—10min 后，于 540nm 波长处，用 1cm 或 3cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度并作空白校正。以吸光度为纵坐标，相应六价铬含量为横坐标绘出标准曲线。

3. 水样的测定：取适量（含  $\text{Cr}^{6+}$  少于  $50\mu\text{g}$ ）无色透明或经预处理的水样于 50mL 比色管中，用水稀释至标线，测定方法同标准溶液。进行空白校正后根据所测吸光度从标准曲线上查得  $\text{Cr}^{6+}$  含量。

计算

$$\text{Cr}^{6+} (\text{mg/L}) = \frac{m}{V}$$

式中： $m$ ——从标准曲线上查得的  $\text{Cr}^{6+}$  量（ $\mu\text{g}$ ）；

$V$ ——水样的体积（mL）。

## 二、总铬的测定

### 仪器

同  $\text{Cr}^{6+}$  测定。

### 试剂

1. 硝酸；硫酸；三氯甲烷。

2. 1+1 氢氧化铵溶液。

3. 5%（m/V）铜铁试剂：称取铜铁试剂  $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4]$  5g，溶于冰冷水中并稀释至 100mL。临用时现配。

（4）其他试剂同六价铬的测定试剂 1、2、5—10。

### 测定步骤

#### 1. 水样预处理

（1）一般清洁地面水可直接用高锰酸钾氧化后测定。

（2）对含大量有机物的水样，需进行消解处理。即取 50mL 或适量（含铬少于  $50\mu\text{g}$ ）水样，置于 150mL 烧杯中，加入 5mL 硝酸和 3mL 硫酸，加热蒸发至冒白烟。如溶液仍有色，再加入 5mL 硝酸，重复上述操作，至溶液清澈，冷却。用水稀释至 10mL，用氢氧化铵溶液中和至 pH1—2，移入 50mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀，供测定。

（3）如果水样中钼、钒、铁、铜等含量较大，先用铜铁试剂-三氯甲烷萃取除去，然后再进行消解处理。

2. 高锰酸钾氧化三价铬：取 50.0mL 或适量（铬含量少于  $50\mu\text{g}$ ）清洁水样或经预处理的水样（如不到 50.0mL，用水补充至 50.0mL）于 150mL 锥形瓶中，用氢氧化铵和硫酸溶液调至中性，加入几粒玻璃珠，加入 1+1 硫酸和 1+1 磷酸各 0.5mL，摇匀。加入 4% 高锰酸钾溶液 2 滴，如紫色消退，则继续滴加高锰酸钾溶液至保持紫红色。加热煮沸至溶液剩约 20mL。冷却后，加入 1mL 20% 的尿素溶液，摇匀。用滴管加 2% 亚硝酸钠溶液，每加一滴充分摇匀，至紫色刚好消失。稍停片刻，待溶液内气泡逸尽，转移至 50mL 比色管中，稀释至标线，供测定。

标准曲线的绘制、水样的测定和计算同六价铬的测定。

### 注意事项

1. 用于测定铬的玻璃器皿不应用重铬酸钾洗液洗涤。

2.  $\text{Cr}^{6+}$  与显色剂的显色反应一般控制酸度在 0.05—0.3mol/L（ $1/2\text{H}_2\text{SO}_4$ ）范围，以 0.2mol/L 时显色最好。显色前，水样应调至中性。显

色温度和放置时间对显色有影响，在 15 时，5—15min 颜色即可稳定。

(3) 如测定清洁地面水样，显色剂可按以下方法配制：溶解 0.2g 二苯碳酰肼于 100mL95%的乙醇中，边搅拌边加入 1 + 9 硫酸 400mL。该溶液在冰箱中可存放一个月。用此显色剂，在显色时直接加入 2.5mL 即可，不必再加酸。但加入显色剂后，要立即摇匀，以免  $\text{Cr}^{6+}$  可能被乙酸还原。

## 实验六 化学需氧量的测定

### 一、重铬酸钾法 (COD<sub>Cr</sub>)

#### 原理

在强酸性溶液中，准确加入过量的重铬酸钾标准溶液，加热回流，将水样中还原性物质（主要是有机物）氧化，过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，根据所消耗的重铬酸钾标准溶液量计算水样化学需氧量。

#### 仪器

1. 500mL 全玻璃回流装置。
2. 加热装置（电炉）。
3. 25mL 或 50mL 酸式滴定管、锥形瓶、移液管、容量瓶等。

#### 试剂

1. 重铬酸钾标准溶液 ( $c_{1/6K_2Cr_2O_7} = 0.2500\text{mol/L}$ )；称取预先在120烘干 2h 的基准或优质纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中，移入 1000mL 容量瓶，稀释至标线，摇匀。
2. 试亚铁灵指示液：称取 1.485g 邻菲罗啉 ( $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ )、0.695g 硫酸亚铁 ( $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 溶于水中，稀释至 100mL，贮于棕色瓶内。

3. 硫酸亚铁铵标准溶液 [ $c_{(NH_4)_2Fe(SO_4)_2 \cdot 6H_2O} = 0.1\text{mol/L}$ ]：称取 39.5g 硫酸亚铁铵溶于水中，边搅拌边缓慢加入 20mL 浓硫酸，冷却后移入 1000mL 容量瓶中，加水稀释至标线，摇匀。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法：准确吸取 10.00mL 重铬酸钾标准溶液于 500mL 锥形瓶中，加水稀释至 110mL 左右，缓慢加入 30mL 浓硫酸，混匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示液（约 0.15mL），用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

$$c = \frac{0.2500 \cdot 10.00}{V}$$

式中：c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 (mol/L)；

V——硫酸亚铁铵标准溶液的用量 (mL)。

4. 硫酸-硫酸银溶液：于 500mL 浓硫酸中加入 5g 硫酸银。放置 1—2d，不时摇动使其溶解。

5. 硫酸汞：结晶或粉末。

#### 测定步骤

1. 取 20.00mL 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00mL）置于 250mL 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10.00mL 重铬酸钾标准溶液及数粒小玻璃珠或沸石，连接磨口回流冷凝管，从冷凝管上口慢慢地加入 30mL 硫酸-硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，加热回流 2h（自开始沸腾时计时）。

对于化学需氧量高的废水样，可先取上述操作所需体积 1/10 的废水样和试剂于 15 × 150mm 硬质玻璃试管中，摇匀，加热后观察是否成绿色。如溶液显绿色，再适当减少废水取样量，直至溶液不变绿色为止，从而确定废水样分析时应取用的体积。稀释时，所取废水样量不得少于 5mL，如果化学需氧量很高，则废水样应多次稀释。废水中氯离子含量超过 30mg/L 时，应先把



0.4g 硫酸汞加入回流锥形瓶中，再加 20.00mL 废水（或适量废水稀释至 20.00mL），摇匀。

2. 冷却后，用 90mL 水冲洗冷凝管壁，取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140mL，否则因酸度太大，滴定终点不明显。

3. 溶液再度冷却后，加 3 滴试亚铁灵指示液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

4. 测定水样的同时，取 20.00mL 重蒸馏水，按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

#### 计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 8 \times 1000}{V}$$

式中：c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度（mol/L）；

$V_0$ ——滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量（mL）；

$V_1$ ——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量（mL）；

V——水样的体积（mL）；

8——氧（1/20）摩尔质量（g/mol）。

#### 注意事项

1. 使用 0.4g 硫酸汞络合氯离子的最高量可达 40mg，如取用 20.00mL 水样，即最高可络合 2000mg/L 氯离子浓度的水样。若氯离子的浓度较低，也可少加硫酸汞，使保持硫酸汞：氯离子=10：1（W/W）。若出现少量氯化汞沉淀，并不影响测定。

2. 水样取用体积可在 10.00—50.00mL 范围内，但试剂用量及浓度需按下表进行相应调整，也可得到满意的结果。

水样取用量和试剂用量表

水样体积 (mL)	0.2500mol/L $\text{K}_2\text{CrO}_7$ 溶液 (mL)	$\text{HgSO}_4 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ 溶液 (mL)	$\text{HgSO}_4$ (g)	$[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$ (mol/L)	滴定前总体积 (mL)
10.0	5.0	15	0.2	0.050	70
20.0	10.0	30	0.4	0.100	140
30.0	15.0	45	0.6	0.150	210
40.0	20.0	60	0.8	0.200	280
50.0	25.0	75	1.0	0.250	350

3. 对于化学需氧量小于 50mg/L 的水样，应改用 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液。回滴时用 0.01mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。

4. 水样加热回流后，溶液中重铬酸钾剩余量应为加入量的 1/5—4/5 为宜。

5. 用邻苯二甲酸氢钾标准溶液检查试剂的质量和操作技术时，由于每克邻苯二甲酸氢钾的理论  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  为 1.176g，所以溶解 0.4251g 邻苯二甲酸氢钾（ $\text{HOOC}_6\text{H}_4\text{COOK}$ ）于重蒸馏水中，转入 1000mL 容量瓶，用重蒸馏水稀释至标线，使之成为 500mg/L 的  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  标准溶液。用时新配。

6.  $\text{COD}_{\text{Cr}}$  的测定结果应保留三位有效数字。

7. 每次实验时，应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液进行标定，室温较高时尤其注意其浓度的变化。

## 二、库仑滴定法

### 原理

水样以重铬酸钾为氧化剂，在  $10.2\text{mol/L}$  硫酸介质中回流氧化后，过量的重铬酸钾用电解产生的亚铁离子作为库仑滴定剂，进行库仑滴定。根据电解产生亚铁离子所消耗的电量、按照法拉第定律计算水样 COD 值，即

$$\text{COD}_{\text{Cr}} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{Q_s - Q_m}{96500} \times \frac{8000}{V}$$

式中： $Q_s$ ——标定与加入水样中相同量重铬酸钾溶液所消耗的电量；

$Q_m$ ——水样中过量重铬酸钾所消耗的电量；

$V$ ——水样的体积 (mL)。

此法简便、快速、试剂用量少，简化了用标准溶液标定标准滴定溶液的步骤，缩短了回流时间，尤适合工矿企业的工业废水控制分析。但由于其氧化条件与 (一) 法不完全一致，必要时，应与 (一) 法测定结果进行核对。

### 仪器

1. 化学需氧量测定仪。

2. 滴定池：150mL 锥形瓶。

3. 电极：发生电极面积为  $780\text{mm}^2$  铂片。对电极用铂丝做成，置于底部为垂熔玻璃的玻璃管 (内充  $3\text{mol/L}$  的硫酸) 中。指示电极面积为  $300\text{mm}^2$  铂片。参比电极为直径 1mm 钨丝，也置于底部为垂熔玻璃的玻璃管 (内充饱和硫酸钾溶液) 中。

4. 电磁搅拌器、搅拌子。

5. 回流装置：34#标准磨口 150mL 锥形瓶的回流装置，回流冷凝管长度为 120mm。

6. 电炉 (300W)。

7. 定时钟。

### 试剂

1. 重蒸馏水：于蒸馏水中加入少许高锰酸钾进行重蒸馏。

2. 重铬酸钾溶液 ( $c_{1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7} = 0.050\text{mol/L}$ )：称取 2.5g 重铬酸钾溶于 1000mL 重蒸馏水中，摇匀备用。

3. 硫酸-硫酸银溶液：于 500mL 浓硫酸中加入 5g 硫酸银，使其溶解。摇匀。

4. 硫酸铁溶液 ( $c_{\frac{1}{2}\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3} = 1\text{mol/L}$ )：称取 200g 硫酸铁溶于 1000mL

重蒸馏水中，混匀。若有沉淀物，需过滤除去。

5. 硫酸汞溶液：称取 4g 硫酸汞置于 50mL 烧杯中，加入 20mL  $3\text{mol/L}$  的硫酸，稍加热使其溶解，移入滴瓶中。

### 测定步骤

1. 标定值的测定

(1) 吸取 12.00mL 重蒸馏水置于锥形瓶中，加 1.00mL  $0.050\text{mol/L}$  重铬酸钾溶液，慢慢加入 17mL 硫酸-硫酸银溶液，混匀。放入 2—3 粒玻璃珠，加

热回流。

(2) 回流 15min 后，停止加热，用隔热板将锥形瓶与电炉隔开，稍冷，由冷凝管上端加入 33mL 重蒸馏水。

(3) 取下锥形瓶，置于冷水浴中冷却，加 7mL 1mol/L 硫酸铁溶液，摇匀，继续冷却至室温。

(4) 放入搅拌子，插入电极，开动搅拌器，按下标定开关，进行库仑滴定。仪器自动控制终点并显示重铬酸钾相对应的 COD 标定值。将此值存入仪器的拨码盘中。

## 2. 水样的测定

(1) COD 值小于 20mg/L 的水样：准确吸取 10.00mL 水样置于锥形瓶中，加入 1—2 滴硫酸汞溶液及 1.00mL 0.050mol/L 重铬酸钾溶液，加入 17mL 硫酸-硫酸银溶液，混匀。加 2—3 粒玻璃珠，加热回流，以下操作按照“标定值的测定(2)、(3)”进行。放入搅拌子，插入电极并开动搅拌器，按下测定开关，进行库仑滴定，仪器直接显示水样的 COD 值。

如果水样氯离子含量较高，可以少取水样，用重蒸馏水稀释至 10mL，测得该水样的 COD

为：

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{10}{V} \times \text{COD}$$

式中：V——水样的体积 (mL)；

COD——仪器 COD 读数 (mg/L)。

(2) COD 值大于 20mg/L 的水样：吸取 10.00mL 重蒸馏水置于锥形瓶中，加入 1—2 滴硫酸汞溶液和 3.00mL 0.050mol/L 重铬酸钾溶液，慢慢加入 17mL 硫酸-硫酸银溶液，混匀。放入 2—3 粒玻璃珠，加热回流。以下操作按“标定值的测定(2)、(3)、(4)”进行标定。准确吸取 10.00mL 水样（或酌量少取，加水至 10mL）置于锥形瓶中，加入 1—2 滴硫酸汞溶液及 0.050mol/L 重铬酸钾溶液 3.00mL，再加 17mL 硫酸-硫酸银溶液，混匀，加入 2—3 粒玻璃珠，加热回流。以下操作按 COD 小于 20mg/L 的水样测定步骤进行。

## 注意事项

1. 对于浑浊及悬浮物较多的水样，要特别注意取样的均匀性，否则会带来较大的误差。

2. 当铂电极沾污时，可将其浸入 2mol/L 氨水中浸洗片刻，然后用重蒸馏水洗净。

3. 切勿用去离子水配制试剂和稀释水样。

4. 对于不同型号的 COD 测定仪，应按照仪器使用说明书进行操作。

## 实验七 五日生化需氧量的测定

### 原理

生化需氧量是指在规定条件下，微生物分解存在于水中的某些可氧化物质，主要是有机物质所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。分别测定水样培养前的溶解氧含量和在  $20 \pm 1$  培养五天后的溶解氧含量，二者之差即为五日生化过程所消耗的氧量 ( $BOD_5$ )。

对于某些地面水及大多数工业废水、生活污水，因含较多的有机物，需要稀释后再培养测定，以降低其浓度，保证降解过程在有足够溶解氧的条件下进行。其具体水样稀释倍数可借助于高锰酸钾指数或化学需氧量 ( $COD_{Cr}$ ) 推算。

对于不含或少含微生物的工业废水，在测定  $BOD_5$  时应进行接种，以引入能分解废水中有机物的微生物。当废水中存在难于被一般生活污水中的微生物以正常速度降解的有机物或含有剧毒物质时，应接种经过驯化的微生物。

### 仪器

1. 恒温培养箱。
2. 5—20L 细口玻璃瓶。
3. 1000—2000mL 量筒。
4. 玻璃搅棒：棒长应比所用量筒高度长 20cm。在棒的底端固定一个直径比量筒直径略小，并带有几个小孔的硬橡胶板。
5. 溶解氧瓶：200—300mL，带有磨口玻璃塞并具有供水封用的钟形口。
6. 虹吸管：供分取水样和添加稀释水用。

### 试剂

1. 磷酸盐缓冲溶液：将 8.5g 磷酸二氢钾 ( $KH_2PO_4$ )，21.75g 磷酸氢二钾 ( $K_2HPO_4$ )，33.4g 磷酸氢二钠 ( $Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$ ) 和 1.7g 氯化铵 ( $NH_4Cl$ ) 溶于水，稀释至 1000mL。此溶液的 pH 应为 7.2。
2. 硫酸镁溶液：将 22.5g 硫酸镁 ( $MgSO_4 \cdot 7H_2O$ ) 溶于水，稀释至 1000mL。
3. 氯化钙溶液：将 27.5g 无水氯化钙溶于水，稀释至 1000mL。
4. 氯化铁溶液：将 0.25g 氯化铁 ( $FeCl_3 \cdot 6H_2O$ ) 溶于水，稀释至 1000mL。
5. 盐酸溶液 (0.5mol/L)：将 40mL ( $\rho = 1.18g/mL$ ) 盐酸溶于水，稀释至 100mL。
6. 氢氧化钠溶液 (0.5mol/L)：将 20g 氢氧化钠溶于水，稀释至 1000mL。
7. 亚硫酸钠溶液 ( $1/2Na_2SO_3 = 0.025mol/L$ )：将 1.575g 亚硫酸钠溶于水，稀释至 1000mL。此溶液不稳定，需每天配制。
8. 葡萄糖-谷氨酸标准溶液：将葡萄糖 ( $C_6H_{12}O_6$ ) 和谷氨酸 ( $HOOC-CH_2-CH_2-CHNH_2-COOH$ ) 在 103 干燥 1h 后，各称取 150mg 溶于水，移入 1000mL 容量瓶内并稀释至标线，混合均匀。此标准溶液临用前配制。
9. 稀释水：在 5—20L 玻璃瓶内装入一定量的水，控制水温在 20 左右。然后用无油空气压缩机或薄膜泵，将此水暴气 2—8h，使水中的溶解氧接近于饱和，也可以鼓入适量纯氧。瓶口盖以两层经洗涤晾干的纱布，置于 20 培养箱中放置数小时，使水中溶解氧含量达 8mg/L 左右。临用前于每升水中加入氯化钙溶液、氯化铁溶液、硫酸镁溶液、磷酸盐缓冲溶液各 1mL，并混

合均匀。

稀释水的 pH 值应为 7.2，其 BOD<sub>5</sub> 应小于 0.2mg/L。

10. 接种液：可选用以下任一方法，以获得适用的接种液。

(1) 城市污水，一般采用生活污水，在室温下放置一昼夜，取上层清液供用。

(2) 表层土壤浸出液，取 100g 花园土壤或植物生长土壤，加入 1L 水，混合并静置 10min，取上清液供用。

(3) 用含城市污水的河水或湖水。

(4) 污水处理厂的出水。

(5) 当分析含有难于降解物质的废水时，在排污口下游 3—8km 处取水样做为废水的驯化接种液。如无此种水源，可取中和或经适当稀释后的废水进行连续暴气、每天加入少量该种废水，同时加入适量表层土壤或生活污水，使能适应该种废水的微生物大量繁殖。当水中出现大量絮状物，或检查其化学需氧量的降低值出现突变时，表明适用的微生物已进行繁殖，可用做接种液。一般驯化过程需要 3—8d。

11. 接种稀释水：取适量接种液，加于稀释水中，混匀。每升稀释水中接种液加入量生活污水为 1—10mL；表层土壤浸出液为 20—30mL；河水、湖水为 10—100mL。

接种稀释水的 pH 值应为 7.2，BOD<sub>5</sub> 值以在 0.3—1.0mg/L 之间为宜。接种稀释水配制后应立即使用。

### 测定步骤

#### 1. 水样的预处理

(1) 水样的 pH 值若超出 6.5—7.5 范围时，可用盐酸或氢氧化钠稀溶液调节至近于 7，但用量不要超过水样体积的 0.5%。若水样的酸度或碱度很高，可改用高浓度的碱或酸液进行中和。

(2) 水样中含有铜、铅、锌、镉、铬、砷、氰等有毒物质时，可使用经驯化的微生物接种液的稀释水进行稀释，或增大稀释倍数，以减小毒物的浓度。

(3) 含有少量游离氯的水样，一般放置 1—2h，游离氯即可消失。对于游离氯在短时间不能消散的水样，可加入亚硫酸钠溶液，以除去之。其加入量的计算方法是：取中和好的水样 100mL，加入 1+1 乙酸 10mL，10% (m/V) 碘化钾溶液 1mL，混匀。以淀粉溶液为指示剂，用亚硫酸钠标准溶液滴定游离碘。根据亚硫酸钠标准溶液消耗的体积及其浓度，计算水样中所需加亚硫酸钠溶液的量。

(4) 从水温较低的水域中采集的水样，可遇到含有过饱和溶解氧，此时应将水样迅速升温至 20℃ 左右，充分振摇，以赶出过饱和的溶解氧。

从水温较高的水域或废水排放口取得的水样，则应迅速使其冷却至 20℃ 左右，并充分振摇，使与空气中氧分压接近平衡。

#### 2. 水样的测定

(1) 不经稀释水样的测定：溶解氧含量较高、有机物含量较少的地面水，可不经稀释，而直接以虹吸法将约 200mL 的混匀水样转移至两个溶解氧瓶内，转移过程中应注意不使其产生气泡。以同样的操作使两个溶解氧瓶充满水样，加塞水封。

立即测定其中一瓶溶解氧。将另一瓶放入培养箱中，在  $20 \pm 1$  培养 5d 后。测其溶解氧。

## (2) 需经稀释水样的测定

稀释倍数的确定：地面水可由测得的高锰酸盐指数乘以适当的系数求出稀释倍数（见下表）。

高锰酸盐指数 (mg/L)	系数
< 5	—
5—10	0.2、0.3
10—20	0.4、0.6
> 20	0.5、0.7、1.0

工业废水可由重铬酸钾法测得的 COD 值确定。通常需作三个稀释比，即使用稀释水时，由 COD 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.225，即获得三个稀释倍数；使用接种稀释水时，则分别乘以 0.075、0.15 和 0.25，获得三个稀释倍数。

稀释倍数确定后按下法之一测定水样。

一般稀释法：按照选定的稀释比例，用虹吸法沿筒壁先引入部分稀释水（或接种稀释水）于 1000mL 量筒中，加入需要量的均匀水样，再引入稀释水（或接种稀释水）至 800mL，用带胶板的玻璃棒小心上下搅匀。搅拌时勿使搅棒的胶板露出水面，防止产生气泡。

按不经稀释水样的测定步骤，进行装瓶，测定当天溶解氧和培养 5d 后的溶解氧含量。

另取两个溶解氧瓶，用虹吸法装满稀释水（或接种稀释水）作为空白，分别测定 5d 前、后的溶解氧含量。

直接稀释法：直接稀释法是在溶解氧瓶内直接稀释。在已知两个容积相同（其差小于 1mL）的溶解氧瓶内，用虹吸法加入部分稀释水（或接种稀释水），再加入根据瓶容积和稀释比例计算出的水样量，然后引入稀释水（或接种稀释水）至刚好充满，加塞，勿留气泡于瓶内。其余操作与上述稀释法相同。

在  $BOD_5$  测定中，一般采用叠氮化钠改良法测定溶解氧。如遇干扰物质，应根据具体情况采用其他测定法。溶解氧的测定方法附后。

### 计算

#### 1. 不经稀释直接培养的水样

$$BOD_5 \text{ (mg/L)} = c_1 - c_2$$

式中： $c_1$ ——水样在培养前的溶解氧浓度 (mg/L)；

$c_2$ ——水样经 5d 培养后，剩余溶解氧浓度 (mg/L)。

#### 2. 经稀释后培养的水样

$$BOD_5 \text{ (mg/L)} = \frac{(c_1 - c_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2}$$

式中： $B_1$ ——稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧浓度 (mg/L)；

$B_2$ ——稀释水（或接种稀释水）在培养后的溶解氧浓度 (mg/L)；

$f_1$ ——稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占比例；

$f_2$ ——水样在培养液中所占比例。

### 注意事项

1. 测定一般水样的  $BOD_5$  时，硝化作用很不明显或根本不发生。但对于生物处理池出水，则含有大量硝化细菌。因此，在测定  $BOD_5$  时也包括了部分含氮化合物的需氧量。对于这种水样，如只需测定有机物的需氧量，应加入硝化抑制剂，如丙稀基硫脲（ATU， $C_4H_2N_2S$ ）等。

2. 在两个或三个稀释比的样品中，凡消耗溶解氧大于  $2mg/L$  和剩余溶解氧大于  $1mg/L$  都有效，计算结果时，应取平均值。

3. 为检查稀释水和接种液的质量，以及化验人员的操作技术，可将  $20mL$  葡萄糖-谷氨酸标准溶液用接种稀释水稀释至  $1000mL$ ，测其  $BOD_5$ ，其结果应在  $180—230mg/L$  之间。否则，应检查接种液、稀释水或操作技术是否存在问题。

附：碘量法测定水中溶解氧

### 原理

水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，水中溶解氧将低价锰氧化成高价锰，生成四价锰的氢氧化物棕色沉淀。加酸后，氢氧化物沉淀溶解，并与碘离子反应而释放出游离碘。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的碘，据滴定溶液消耗量计算溶解氧含量。

### 试剂

1. 硫酸锰溶液：称取  $480g$  硫酸锰（ $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ ）溶于水，用水稀释至  $1000mL$ 。此溶液加至酸化过的碘化钾溶液中，遇淀粉不得产生蓝色。

2. 碱性碘化钾溶液：称取  $500g$  氢氧化钠溶解于  $300—400mL$  水中；另称取  $150g$  碘化钾溶于  $200mL$  水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两溶液合并，混匀，用水稀释至  $1000mL$ 。如有沉淀，则放置过夜后，倾出上层清液，贮于棕色瓶中，用橡皮塞塞紧，避光保存。此溶液酸化后，遇淀粉应不呈蓝色。

3.  $1+5$  硫酸溶液。

4.  $1\%$ （ $m/V$ ）淀粉溶液：称取  $1g$  可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的水稀释至  $100mL$ 。冷却后，加入  $0.1g$  水杨酸或  $0.4g$  氯化锌防腐。

5.  $0.02500mol/L$ （ $1/6K_2Cr_2O_7$ ）重铬酸钾标准溶液：称取于  $105—110$  烘干  $2h$ ，并冷却的重铬酸钾  $1.2258g$ ，溶于水，移入  $1000mL$  容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

6. 硫代硫酸钠溶液：称取  $6.2g$  硫代硫酸钠（ $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ ）溶于煮沸放冷的水中，加  $0.2g$  碳酸钠，用水稀释至  $1000mL$ ，贮于棕色瓶中，使用前用  $0.02500mol/L$  重铬酸钾标准溶液标定。

7. 硫酸， $\rho = 1.84$ 。

### 测定步骤

1. 溶解氧的固定：用吸液管插入溶解氧瓶的液面下，加入  $1mL$  硫酸锰溶液， $2mL$  碱性碘化钾溶液，盖好瓶塞，颠倒混合数次，静置。一般在取样现场固定。

2. 打开瓶塞，立即用吸管插入液面下加入  $2.0mL$  硫酸。盖好瓶塞，颠倒混合摇匀，至沉淀物全部溶解，放于暗处静置  $5min$ 。

3. 吸取 100.00mL 上述溶液于 250mL 锥形瓶中,用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色,加入 1mL 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚好退去,记录硫代硫酸钠溶液用量。

计算

$$\text{溶解氧} (\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{M \cdot V \times 8 \times 1000}{100}$$

式中：M——硫代硫酸钠标准溶液的浓度 (mol/L)；

V——滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积 (mL)。

注意事项

1. 当水样中含有亚硝酸盐时会干扰测定,可加入叠氮化钠使水中的亚硝酸盐分解而消除干扰。其加入方法是预先将叠氮化钠加入碱性碘化钾溶液中。

2. 如水样中含  $\text{Fe}^{3+}$  达 100—200mg/L 时,可加入 1mL40% 氟化钾溶液消除干扰。

3. 如水样中含氧化性物质 (如游离氯等),应预先加入相当量的硫代硫酸钠去除。



## 实验八 废水中酚类的测定

酚类的分析方法很多，各国普遍采用的为 4-氨基安替比林光度法，高浓度含酚废水可采用溴化容量法，此法尤适于车间排放口或未经处理的总排污口废水。气相色谱法则可以测定各别组分的酚。

### 一、4-氨基安替比林分光光度法

#### 原理

酚类化合物于 pH10.0±0.2 介质中，在铁氰化钾存在下，与 4-氨基安替比林反应，生成橙红色的吡啶酚安替比林染料，其水溶液在 510nm 波长处有最大吸收。

用光程长为 20mm 比色皿测量时，酚的最低检出浓度为 0.1mg/L。

#### 仪器

1. 500mL 全玻璃蒸馏器。
2. 分光光度计。

#### 试剂

实验用水应为无酚水。

1. 无酚水：于 1L 水中加入 0.2g 经 200 活化 0.5h 的活性炭粉末，充分振摇后，放置过夜。用双层中速滤纸过滤，或加氢氧化钠使水呈强碱性，并滴加高锰酸钾溶液至紫红色，移入蒸馏瓶中加热蒸馏，收集馏出液备用。

注：无酚水应贮于玻璃瓶中，取用时应避免与橡胶制品（橡皮塞或乳胶管）接触。

2. 硫酸铜溶液：称取 50g 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水，稀释至 500mL。

3. 磷酸溶液：量取 50mL 磷酸（ $\rho_{20} = 1.69\text{g/mL}$ ），用水稀释至 500mL。

4. 甲基橙指示液：称取 0.05g 甲基橙溶于 100mL 水中。

5. 苯酚标准贮备液：称取 1.00g 无色苯酚（ $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ ）溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，稀释至标线。至冰箱内保存，至少稳定一个月。

#### 标定方法：

（1）吸 10.00mL 酚贮备液于 250mL 碘量瓶中，加水稀释至 100mL，加 10.0mL 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液，立即加入 5mL 盐酸，盖好瓶塞，轻轻摇匀，于暗处放置 10min。加入 1g 碘化钾，密塞，再轻轻摇匀，放置暗处 5min。用 0.0125mol/L 硫代硫酸钠标准滴定溶液滴定至淡黄色，加入 1mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录用量。

（2）同时以水代替苯酚贮备液作空白试验，记录硫代硫酸钠标准滴定溶液用量。

（3）苯酚贮备液浓度由下式计算：

$$\text{苯酚 (mg/mL)} = \frac{(V_1 - V_2)c \times 15.68}{V}$$

式中： $V_1$ ——空白试验中硫代硫酸钠标准滴定溶液用量（mL）；

$V_2$ ——滴定苯酚贮备液时，硫代硫酸钠标准滴定溶液用量（mL）；

$V$ ——取用苯酚贮备液体积（mL）；

$c$ ——硫代硫酸钠标准滴定溶液浓度（mol/L）；

15.68—— $1/6\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$  摩尔质量（g/mol）。

6. 苯酚标准中间液：取适量苯酚贮备液，用水稀释至每毫升含 0.010mg

苯酚。使用时当天配制。

7. 溴酸钾 - 溴化钾标准参考溶液 ( $c_1 / 6_{\text{KBrO}_3} = 0.1 \text{ mol/L}$ ) : 称取 2.784g 溴酸钾 ( $\text{KBrO}_3$ ) 溶于水, 加入 10g 溴化钾 ( $\text{KBr}$ ), 使其溶解, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。

8. 碘酸钾标准参考溶液 ( $c_{1/6\text{KIO}_3} = 0.0125 \text{ mol/L}$ ) : 称取预先经 180 烘干的碘酸钾 0.4458g 溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 稀释至标线。

9. 硫代硫酸钠标准溶液。 ( $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = 0.0125 \text{ mol/L}$ ) : 称取 3.1g 硫代硫酸钠溶于煮沸放冷的水中, 加入 0.2g 碳酸钠, 稀释至 1000mL, 临用前, 用碘酸钾溶液标定。

标定方法: 取 10.00mL 碘酸钾溶液置 250mL 碘量瓶中, 加水稀释至 1000mL, 加 1g 碘化钾, 再加 5mL (1+5) 硫酸, 加塞, 轻轻摇匀。置暗处放置 5min, 用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色, 加 1mL 淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚褪去为止, 记录硫代硫酸钠溶液用量。按下式计算硫代硫酸钠溶液浓度 ( $\text{mol/L}$ ) :

$$c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}} = \frac{0.0125 \times V_4}{V_3}$$

式中:  $V_3$ ——硫代硫酸钠标准溶液消耗量 (mL) ;

$V_4$ ——移取碘酸钾标准参考溶液量 (mL) ;

0.0125——碘酸钾标准参考溶液浓度 ( $\text{mol/L}$ ) 。

10. 淀粉溶液 : 称取 1g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 加沸水至 100mL, 冷后, 置冰箱内保存。

11. 缓冲溶液 (pH 约为 10) : 称取 20g 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) 溶于 100mL 氨水中, 加塞, 置冰箱中保存。

注: 应避免氨挥发所引起 pH 值的改变, 注意在低温下保存和取用后立即加塞盖严, 并根据使用情况适量配制。

12. 2% (m/V) 4-氨基安替比林溶液: 称取 4-氨基安替比林 ( $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ) 2g 溶于水, 稀释至 100mL, 置于冰箱中保存。可使用一周。

注: 固体试剂易潮解、氧化, 宜保存在干燥器中。

13. 8% (m/V) 铁氰化钾溶液: 称取 8g 铁氰化钾  $\{\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]\}$  溶于水, 稀释至 100mL, 置于冰箱内保存。可使用一周。

### 测定步骤

#### 1. 水样预处理

(1) 量取 250mL 水样置蒸馏瓶中, 加数粒小玻璃珠以防暴沸, 再加二滴甲基橙指示液, 用磷酸溶液调节至 pH4 (溶液呈橙红色), 加 5.0mL 硫酸铜溶液 (如采样时已加过硫酸铜, 则补加适量。)

如加入硫酸铜溶液后产生较多量的黑色硫化铜沉淀, 则应摇匀后放置片刻, 待沉淀后, 再滴加硫酸铜溶液, 至不再产生沉淀为止。

(2) 连接冷凝器, 加热蒸馏, 至蒸馏出约 225mL 时, 停止加热, 放冷。向蒸馏瓶中加入 25mL 水, 继续蒸馏至馏出液为 250mL 为止。

蒸馏过程中, 如发现甲基橙的红色褪去, 应在蒸馏结束后, 再加 1 滴甲基橙指示液。如发现蒸馏后残液不呈酸性, 则应重新取样, 增加磷酸加入量, 进行蒸馏。

2. 标准曲线的绘制 :于一组 8 支 50mL 比色管中 ,分别加入 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00、10.00、12.50mL 酚标准中间液 ,加水至 50mL 标线。加 0.5mL 缓冲溶液 ,混匀 ,此时 pH 值为  $10.0 \pm 0.2$  ,加 4-氨基安替比林溶液 1.0mL ,混匀。再加 1.0mL 铁氰化钾溶液 ,充分混匀后 ,放置 10min 立即于 510nm 波长 ,用光程为 20mm 比色皿 ,以水为参比 ,测量吸光度。经空白校正后 ,绘制吸光度对苯酚含量 (mg) 的标准曲线。

3. 水样的测定 :分取适量的馏出液放入 50mL 比色管中 ,稀释至 50mL 标线。用与绘制标准曲线相同步骤测定吸光度 ,最后减去空白试验所得吸光度。

4. 空白试验 :以水代替水样 ,经蒸馏后 ,按水样测定步骤进行测定 ,以其结果作为水样测定的空白校正值。

#### 计算

$$\text{挥发酚 (以苯酚计, mg/L)} = \frac{m}{V} \times 1000$$

式中 :m——由水样的校正吸光度 ,从标准曲线上查得的苯酚含量 (mg) ;

V——移取馏出液体积 (mL)。

#### 注意事项

如水样含挥发酚较高 ,移取适量水样并加至 250mL 进行蒸馏 ,则在计算时应乘以稀释倍数。

#### 二、气相色谱法

本法能适用于含酚浓度 1mg/L 以上的废水中简单酚类组分的分析 ,其中难分离的异构体及多元酚的分析 ,可以通过选择其他固定液或配合衍生化技术得以解决。

#### 仪器

气相色谱仪。

#### 试剂

1. 载气 :高纯度的氮气。
2. 氢气 :高纯度的氢气。
3. 水 :要求无酚高纯水 ,可用离子交换树脂及活性炭处理 ,在色谱仪上检查无杂质峰。

4. 酚类化合物 :要求高纯度的基准 ,可采用重蒸馏、重结晶或制备色谱等方法纯制。根据测试要求 ,可准备下列标准物质 :酚、邻二甲酚、对二甲酚、邻二氯酚、间二氯酚、对二氯酚等 1—5 种二氯酚 ,1—6 种二甲酚等。

#### 色谱条件

1. 固定液 :5%聚乙二醇+1%对苯二甲酸 (减尾剂)。
2. 担体 :101 酸洗硅烷化白色担体 ,或 Chromosorb W (酸洗、硅烷化) ,60—80 目。
3. 色谱柱 :柱长 1.2—3m ,内径 3—4mm。
4. 柱温 :114—118 。
5. 检测器 :氢火焰检测器 ,温度 250 。
6. 气化温度 :300 。
7. 载气 :N<sub>2</sub> 流速 20—30mL/min。
8. 氢气 :流速 25—30mL/min。
9. 空气 :流速 500mL/min。
10. 记录纸速度 :300—400mm/h。

## 测定步骤

1. 标准溶液的配制：配单一标准溶液及混合标准溶液，先配制每种组分的浓度为 1000.0mg/L，然后再稀释配成 100.0、10.0、1.0mg/L 三种浓度；混合标准溶液中各组分的浓度。分别为 100.0、10.0、1.0mg/L。

2. 色谱柱的处理：在 180—190 的条件下，（通载气 20—40mL/min）预处理 16—20 小时。

3. 保留时间的测定：在相同的色谱条件下。分别将单一组分标准溶液注入，测定每种组分的保留时间，并求出每种组分对苯酚的相对保留时间（以苯酚为 1），以此作出定性的依据。

4. 响应值的测定：在相同的浓度范围和相同色谱条件下，测出每种组分的色谱峰面积，然后求出每种组分的响应值及每组分对苯酚响应值比率，公式如下：

$$\text{响应值} = \frac{\text{某组分的浓度 (mg/L)}}{\text{某组分的峰面积 (mm}^2\text{)}}$$

$$\text{响应值比率} = \frac{\text{某组分的浓度 (mg/L)}}{\text{某组分的峰面积 (mm}^2\text{)}} / \frac{\text{苯酚浓度}}{\text{苯酚峰面积}}$$

5. 水样的测定：根据预先选择好的进样量及色谱仪的灵敏度范围，重复注入试样三次，求得每种组分的平均峰面积。

计算：

$$c_i (\text{mg/L}) = A_i \times \frac{c_{\text{酚}}}{A_{\text{酚}}} \times K_i$$

式中： $c_i$ ——待测组分 i 的浓度 (mg/L)；

$A_i$ ——待测组分 i 的峰面积 (mm<sup>2</sup>)；

$c_{\text{酚}}$ ——苯酚的浓度 (mg/L)；

$A_{\text{酚}}$ ——苯酚的峰面积 (mm<sup>2</sup>)；

$K_i$ ——组分 i 的响应值比率。

## 实验九 水中总大肠菌群的测定（多管发酵法）

### 原理

总大肠菌群可用多管发酵法或滤膜法检验。多管发酵法的原理是根据大肠菌群细菌能发酵乳糖、产酸产气以及具备革兰氏染色阴性，无芽孢，呈杆状等有关特性，通过三个步骤进行检验求得水样中的总大肠菌群数。试验结果以最可能数（most probable number），简称 MPN 表示。

### 仪器

1. 高压蒸气灭菌器。
2. 恒温培养箱、冰箱。
3. 生物显微镜、载玻片。
4. 酒精灯、镍铬丝接种棒。
5. 培养皿（直径 100mm）、试管（5×150mm），吸管（1、5、10mL）、烧杯（200、500、2000mL）、锥形瓶（500、1000mL）、采样瓶。

### 培养基及染色剂的制备：

1. 乳糖蛋白胨培养液：将 10g 蛋白胨、3g 牛肉膏、5g 乳糖和 5g 氯化钠加热溶解于 1000mL 蒸馏水中，调节溶液 pH 为 7.2—7.4，再加入 1.6% 溴甲酚紫乙醇溶液 1mL，充分混匀，分装于试管中，于 121 高压灭菌器中灭菌 15min，贮存于冷暗处备用。

2. 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液：按上述乳糖蛋白胨培养液的制备方法配制。除蒸馏水外，各组分用量增加至三倍。

### 3. 品红亚硫酸钠培养基

（1）贮备培养基的制备：于 2000mL 烧杯中，先将 20—30g 琼脂加到 900mL 蒸馏水中，加热溶解，然后加入 3.5g 磷酸氢二钾及 10g 蛋白胨，混匀，使其溶解，再用蒸馏水补充到 1000mL，调节溶液 pH 至 7.2—7.4。趁热用脱脂棉或绒布过滤，再加 10g 乳糖，混匀，定量分装于 250 或 500mL 锥形瓶内，置于高压灭菌器中，在 121 灭菌 15min，贮存于冷暗处备用。

（2）平皿培养基的制备：将上法制备的贮备培养基加热融化。根据锥形瓶内培养基的容量，用灭菌吸管按比例吸取一定量的 5% 碱性品红乙醇溶液，置于灭菌试管中；再按比例称取无水亚硫酸钠，置于另一灭菌空试管内，加灭菌水少许使其溶解，再置于沸水浴中煮沸 10min（灭菌）。用灭菌吸管吸取已灭菌的亚硫酸钠溶液，滴加于碱性品红乙醇溶液内至深红色再退至淡红色为止（不宜加多）。将此混合液全部加入已融化的贮备培养基内，并充分混匀（防止产生气泡）。立即将此培养基适量（约 15mL）倾入已灭菌的平皿内，待冷却凝固后，置于冰箱内备用，但保存时间不宜超过两周。如培养基已由淡红色变成深红色，则不能再用。

### 4. 伊红美蓝培养基

（1）贮备培养基的制备：于 2000mL 烧杯中，先将 20—30g 琼脂加到 900mL 蒸馏水中，加热溶解。再加入 2g 磷酸二氢钾及 10g 蛋白胨，混合使之溶解，用蒸馏水补充至 1000mL，调节溶液 pH 值至 7.2—7.4。趁热用脱脂棉或绒布过滤，再加入 10g 乳糖，混匀后定量分装于 250 或 500mL 锥形瓶内，于 121 高压灭菌 15min，贮于冷暗处备用。

（2）平皿培养基的制备：将上述制备的贮备培养基融化。根据锥形瓶内培养基的容量，用灭菌吸管按比例分别吸取一定量已灭菌的 2% 伊红水溶液

(0.4g 伊红溶于 20mL 水中)和一定量已灭菌的 0.5%美蓝水溶液(0.065g 美蓝溶于 13mL 水中),加入已融化的贮备培养基内,并充分混匀(防止产生气泡),立即将此培养基适量倾入已灭菌的空平皿内,待冷却凝固后,置于冰箱内备用。

#### 5. 革兰氏染色剂

(1) 结晶紫染色液:将 20mL 结晶紫乙醇饱和溶液(称取 4—8g 结晶紫溶于 100mL95%乙醇中)和 80mL1%草酸铵溶液混合、过滤。该溶液放置过久会产生沉淀,不能再用。

(2) 助染剂:将 1g 碘与 2g 碘化钾混合后,加入少许蒸馏水,充分振荡,待完全溶解后,用蒸馏水补充至 300mL。此溶液两周内有效。当溶液由棕黄色变为淡黄色时应弃去。为易于贮备,可将上述碘与碘化钾溶于 30mL 蒸馏水中,临用前再加水稀释。

(3) 脱色剂:95%乙醇。

(4) 复染剂:将 0.25g 沙黄加到 10mL95%乙醇中,待完全溶解后,加 90mL 蒸馏水。

#### 测定步骤

##### 1. 生活饮用水

(1) 初发酵试验:在两个装有已灭菌的 50mL 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液的大试管或烧瓶中(内有倒管),以无菌操作各加入已充分混匀的水样 100mL。在 10 支装有已灭菌的 5mL 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液的试管中(内有倒管),以无菌操作加入充分混匀的水样 10mL,混匀后置于 37℃ 恒温箱内培养 24h。

(2) 平板分离:上述各发酵管经培养 24h 后,将产酸、产气及只产酸的发酵管分别接种于伊红美蓝培养基或品红亚硫酸钠培养基上,置于 37℃ 恒温箱内培养 24h,挑选符合下列特征的菌落。

伊红美蓝培养基上:深紫黑色,具有金属光泽的菌落;紫黑色,不带或略带金属光泽的菌落;淡紫红色,中心色较深的菌落。

品红亚硫酸钠培养基上:紫红色,具有金属光泽的菌落;深红色,不带或略带金属光泽的菌落;淡红色,中心色较深的菌落。(3) 取有上述特征的群落进行革兰氏染色

用已培养 18—24h 的培养物涂片,涂层要薄。

将涂片在火焰上加温固定,待冷却后滴加结晶紫溶液,1min 后用水洗去。

滴加助染剂,1min 后用水洗去。

滴加脱色剂,摇动玻片,直至无紫色脱落为止(约 20—30s),用水洗去。

滴加复染剂,1min 后用水洗去,晾干、镜检,呈紫色者为革兰氏阳性菌,呈红色者为阴性菌。

4. 复发酵试验:上述涂片镜检的菌落如为革兰氏阴性无芽孢的杆菌,则挑选该菌落的另一部分接种于装有普通浓度乳糖蛋白胨培养液的试管中(内有倒管),每管可接种分离自同一初发酵管(瓶)的最典型菌落 1—3 个,然后置于 37℃ 恒温箱中培养 24h,有产酸、产气者(不论倒管内气体多少皆作为产气论),即证实有大肠菌群存在。根据证实有大肠菌群存在的阳性管(瓶)数查后附表 1“大肠菌群检数表”,报告每升水样中的大肠菌群数。

## 2. 水源水

(1) 于各装有 5mL 三倍浓缩乳糖蛋白胨培养液的 5 个试管中 (内有倒管), 分别加入 10mL 水样; 于各装有 10mL 乳糖蛋白胨培养液的 5 个试管中 (内有倒管), 分别加入 1mL 水样; 再于各装有 10mL 乳糖蛋白胨培养液的 5 个试管中 (内有倒管), 分别加入 1mL 1:10 稀释的水样。共计 15 管, 三个稀释度。将各管充分混匀, 置于 37℃ 恒温箱内培养 24h。

(2) 平板分离和复发酵试验的检验步骤同“生活饮用水检验方法”。

(3) 根据证实总大肠菌群存在的阳性管数, 查后附表 2“最可能数 (MPN) 表”, 即求得每 100mL 水样中存在的总大肠菌群数。我国目前系以 1L 为报告单位, 故 MPN 值再乘以 10, 即为 1L 水样中的总大肠菌群数。

例如, 某水样接种 10mL 的 5 管均为阳性; 接种 1mL 的 5 管中有 2 管为阳性; 接种 1:10 的水样 1mL 的 5 管均为阴性。从最可能数 (MPN) 表中查检验结果 5-2-0, 得知 100mL 水样中的总大肠菌群数为 49 个, 故 1L 水样中的总大肠菌群数为  $49 \times 10 = 490$  个。

对污染严重的地表水和废水, 初发酵试验的接种水样应作 1:10、1:100、1:1000 或更高倍数的稀释, 检验步骤同“水源水”检验方法。

如果接种的水样量不是 10mL、1mL 和 0.1mL, 而是较低或较高的三个浓度的水样量, 也可查表求得 MPN 指数, 再经下面公式换算成每 100mL 的 MPN 值。

$$\text{MPN值} = \text{MPN指数} \times \frac{10 (\text{mL})}{\text{接种量最大的一管 (mL)}}$$

表 1 大肠菌群检数表

接种水样总量 300mL (100mL 2 份, 10mL 10 份)

10mL 水量的阳性管数	100mL 水量的阳性瓶数		
	0	1	2
	1L 水样中大肠菌群数	1L 水样中大肠菌群数	1L 水样中大肠菌群数
0	< 3	4	11
1	3	8	18
2	7	13	27
3	11 18	38	
4	14	24	52
5	18	30	70
6	22	36	92
7	27	43	120
8	31	51	161
9	36	60	230
10	40	69	>230

表 2 最可能数 (MPN) 表

(接种 5 份 10mL 水样、5 份 1mL 水样、5 份 0.1mL 水样时, 不同阳性及阴性情况下 100mL 水样中细菌数的最可能数和 95% 可信限值)

出现阳性份数			每 100mL 水样 中细菌数的最 可能数	95%可信限值		出现阳性份数			每 100mL 水 样中细菌数 的最可能数	95%可信限值	
10mL 管	1mL 管	0.1mL 管		下限	上限	10mL 管	1mL 管	0.1mL 管		下限	上限
0	0	0	< 2			4	2	1	26	9	78
0	0	1	2	< 0.5	7	4	3	0	27	9	80
0	1	0	2	< 0.5	7	4	3	1	33	11	93
0	2	0	4	< 0.5	11	4	4	0	34	12	93
1	0	0	2	< 0.5	7	5	0	0	23	7	70
1	0	1	4	< 0.5	11	5	0	1	34	11	89
1	1	0	4	< 0.5	15	5	0	2	43	15	110
1	1	1	6	< 0.5	15	5	1	0	33	11	93
1	2	0	6	< 0.5	15	5	1	1	46	16	120
2	0	0	5	< 0.5	13	5	1	2	63	21	150
2	0	1	7	1	17	5	2	0	49	17	130
2	1	0	7	1	17	5	2	1	70	23	170
2	1	1	9	2	21	5	2	2	94	28	220
2	2	0	9	2	21	5	3	0	79	25	190
2	3	0	12	3	28	5	3	1	110	31	250
3	0	0	8	1	19	5	3	2	140	37	310
3	0	1	11	2	25	5	3	3	180	44	500
3	1	0	11	2	25	5	4	0	130	35	300
3	1	1	14	4	34	5	4	1	170	43	190
3	2	0	14	4	34	5	4	2	220	57	700
3	2	1	17	5	46	5	4	3	280	90	850
3	3	0	17	5	46	5	4	4	350	120	1000
4	0	0	13	3	31	5	5	0	240	68	750
4	0	1	17	5	46	5	5	1	350	120	1000
4	1	0	17	5	46	5	5	2	540	180	1400
4	1	1	21	7	63	5	5	3	920	300	3200
4	1	2	26	9	78	5	5	4	1600	640	5800
4	2	0	22	7	67	5	5	5	2400		



## 实验十 污水中油的测定

### 一、重量法

#### 原理

以硫酸酸化水样，用石油醚萃取矿物油，蒸除石油醚后，称其重量。

此法测定的是酸化样品中可被石油醚萃取的、且在试验过程中不挥发的物质总量。溶剂去除时，使得轻质油有明显损失。由于石油醚对油有选择地溶解，因此，石油的较重成分中可能含有不为溶剂萃取的物质。

#### 仪器

1. 分析天平。
2. 恒温箱。
3. 恒温水浴锅。
4. 1000mL 分液漏斗。
5. 干燥器。
6. 直径 11cm 中速定性滤纸。

#### 试剂

1. 石油醚：将石油醚（沸程 30—60）重蒸馏后使用。100mL 石油醚的蒸干残渣不应大于 0.2mg。
2. 无水硫酸钠：在 300 马福炉中烘 1h，冷却后装瓶备用。
3. 1+1 硫酸。
4. 氯化钠。

#### 测定步骤

1. 在采集瓶上作一容量记号后（以便以后测量水样体积），将所收集的大约 1L 已经酸化（ $\text{pH} < 2$ ）水样，全部转移至分液漏斗中，加入氯化钠，其量约为水样量的 8%。用 25mL 石油醚洗涤采样瓶并转入分液漏斗中，充分摇匀 3min，静置分层并将水层放入原采样瓶内，石油醚层转入 100mL 锥形瓶中。用石油醚重复萃取水样两次，每次用量 25mL，合并三次萃取液于锥形瓶中。

2. 向石油醚萃取液中加入适量无水硫酸钠（加入至不再结块为止），加盖后，放置 0.5h 以上，以便脱水。

3. 用预先以石油醚洗涤过的定性滤纸过滤，收集滤液于 100mL 已烘干至恒重的烧杯中，用少量石油醚洗涤锥形瓶、硫酸钠和滤纸，洗涤液并入烧杯中。

4. 将烧杯置于  $65 \pm 5$  水浴上，蒸出石油醚。近于后再置于  $65 \pm 5$  恒温箱内烘干 1h，然后放入干燥器中冷却 30min，称量。

#### 计算

$$\text{油}(\text{mg/L}) = \frac{(W_1 - W_2) \times 10^6}{V}$$

式中： $W_1$ ——烧杯加油总重量（g）；

$W_2$ ——烧杯重量（g）；

$V$ ——水样体积（mL）。

#### 注意事项

1. 分液漏斗的活塞不要涂凡士林。

2. 测定废水中石油类时，若含有大量动、植物性油脂，应取内径 20mm，长 300mm 一端呈漏斗状的硬质玻璃管，填装 100mm 厚活性层析氧化铝（在 150—160℃ 活化 4h，未完全冷却前装好柱），然后用 10mL 石油醚清洗。将石油醚萃取液通过层析柱，除去动、植物性油脂，收集流出液于恒重的烧杯中。

3. 采样瓶应为清洁玻璃瓶，用洗涤剂清洗干净（不要用肥皂）。应定容采样，并将水样全部移入分液漏斗测定，以减少油附着于容器壁上引起的误差。

## 二、紫外分光光度法

### 原理

石油及其产品在紫外光区有特征吸收，带有苯环的芳香族化合物，主要吸收波长为 250—260nm；带有共轭双键的化合物主要吸收波长为 215—230nm。一般原油的两个主要吸收波长为 225 及 254nm。石油产品中，如燃料油、润滑油等的吸收峰与原油相近。因此，波长的选择应视实际情况而定，原油和重质油可选 254nm，而轻质油及炼油厂的油品可选 225nm。

标准油采用受污染地点水样中的石油醚萃取物。如有困难可采用 15 号机油、20 号重柴油或环保部门批准的标准油。

水样加入 1—5 倍含油量的苯酚，对测定结果无干扰，动、植物性油脂的干扰作用比红外线法小。用塑桶采集或保存水样，会引起测定结果偏低。

### 仪器

1. 分光光度计（具 215—256nm 波长），10nm 石英比色皿。
2. 1000mL 分液漏斗。
3. 50mL 容量瓶。
4. G<sub>3</sub> 型 25mL 玻璃砂芯漏斗。

### 试剂

1. 标准油：用经脱芳烃并重蒸馏过的 30—60 石油醚，从待测水样中萃取油品，经无水硫酸钠脱水后过滤。将滤液置于 65 ± 5℃ 水浴上蒸出石油醚，然后置于 65 ± 5℃ 恒温箱内赶尽残留的石油醚，即得标准油品。

2. 标准油贮备溶液：准确称取标准油品 0.100g 溶于石油醚中，移入 100mL 容量瓶内，稀释至标线，贮于冰箱中。此溶液每毫升含 1.00mg 油。

3. 标准油使用溶液：临用前把上述标准油贮备液用石油醚稀释 10 倍，此液每毫升含 0.10mg 油。

4. 无水硫酸钠：在 300℃ 下烘 1h，冷却后装瓶备用。

5. 石油醚（60—90 馏分）。

脱芳烃石油醚：将 60—100 目粗孔微球硅胶和 70—120 目中性层析氧化铝（在 150—160℃ 活化 4h），在未完全冷却前装入内径 25mm（其他规格也可）高 750mm 的玻璃柱中。下层硅胶高 600mm，上面覆盖 50mm 厚的氧化铝，将 60—90 石油醚通过此柱以脱除芳烃。收集石油醚于细口瓶中，以水为参比，在 225nm 处测定处理过的石油醚，其透光率不应小于 80%。

10. 1+1 硫酸。

11. 氯化钠。

### 测定步骤

1. 向 7 个 50mL 容量瓶中，分别加入 0、2.00、4.00、8.00、12.00、20.00 和 25.00mL 标准油使用溶液，用石油醚（60—90 馏分）稀释至标线。在选定波长处，用 10mm 石英比色皿，以石油醚为参比测定吸光度，经空白校正后，绘

制标准曲线。

2. 将已测量体积的水样，仔细移入 1000mL 分液漏斗中，加入 1+1 硫酸 5mL 酸化（若采样时已酸化，则不需加酸）。加入氯化钠，其量约为水量的 2%（m/V）。用 20mL 石油醚（60—90 馏分）清洗采样瓶后，移入分液漏斗中。充分振摇 3min，静置使之分层，将水层移入采样瓶内。

3. 将石油醚萃取液通过内铺约 5mm 厚度无水硫酸钠层的砂芯漏斗，滤入 50mL 容量瓶内。

4. 将水层移回分液漏斗内，用 20mL 石油醚重复萃取一次，同上操作。然后用 10mL 石油醚洗涤漏斗，其洗涤液均收集于同一容量瓶内，并用石油醚稀释至标线。

5. 在选定的波长处，用 10mm 石英比色皿，以石油醚为参比，测量其吸光度。

6. 取水样相同体积的纯水，与水样同样操作，进行空白试验，测量吸光度。

7. 由水样测得的吸光度，减去空白试验的吸光度后，从标准曲线上查出相应的油含量。

计算

$$\text{油}(\text{mg/L}) = \frac{m \times 1000}{V}$$

式中：m——从标准曲线中查出相应油的量（mg）；

V——水样体积（mL）。

**注意事项**

1. 不同油品的特征吸收峰不同，如难以确定测定的波长时，可向 50mL 容量瓶中移入标准油使用溶液 20—25mL，用石油醚稀释至标线，在波长为 215—300nm 间，用 10mm 石英比色皿测得吸收光谱图（以吸光度为纵坐标，波长为横坐标的吸光度曲线），得到最大吸收峰的位置。一般在 220—225nm。

2. 使用的器皿应避免有机物污染。

3. 水样及空白测定所使用的石油醚应为同一批号，否则会由于空白值不同而产生误差。

4. 如石油醚纯度较低，或缺乏脱芳烃条件，亦可采用己烷作萃取剂。把己烷进行重蒸馏后使用，或用水洗涤 3 次，以除去水溶性杂质。以水作参比，于波长 225nm 处测定，其透光率应大于 80%方可使用。

## 实验十一 大气中总悬浮颗粒物的测定（重量法）

### 原理

用重量法测定大气中总悬浮颗粒物的方法一般分为大流量（1.1—1.7m<sup>3</sup>/min）和中流量（0.05—0.15m<sup>3</sup>/min）采样法。其原理基于：抽取一定体积的空气，使之通过已恒重的滤膜，则悬浮微粒被阻留在滤膜上，根据采样前后滤膜重量之差及采气体积，即可计算总悬浮颗粒物的质量浓度。

本实验采用中流量采样法测定。

### 仪器

1. 中流量采样器：流量 50—150L/min，滤膜直径 8—10cm。
2. 流量校准装置：经过罗茨流量计校准的孔口校准器。
3. 气压计。
4. 滤膜：超细玻璃纤维滤膜或聚氯乙烯滤膜。
5. 滤膜贮存袋及贮存盒。
6. 分析天平：感量 0.1mg。

### 测定步骤

1. 采样器的流量校准：采样器每月用孔口校准器进行流量校准。

2. 采样（1）每张滤膜使用前均需用光照检查，不得使用有针孔或有任何缺陷的滤膜采样；（2）迅速称重，在平衡室内已平衡 24h 的滤膜，读数准确至 0.1mg，记下滤膜的编号和重量，将其平展地放在光滑洁净的纸袋内，然后贮存于盒内备用。天平放置在平衡室内，平衡室温度在 20—25℃ 之间，温度变化小于 ±3℃，相对湿度小于 50%，湿度变化小于 5%；

（3）将已恒重的滤膜用小镊子取出，“毛”面向上，平放在采样夹的网托上，拧紧采样夹，按照规定的流量采样；

（4）采样 5min 后和采样结束前 5min，各记录一次 U 型压力计压差值，读数准至 1mm。若有流量记录器，则直接记录流量。测定日平均浓度一般从 8:00 开始采样至第二天 8:00 结束。若污染严重，可用几张滤膜分段采样，合并计算日平均浓度；

（5）采样后，用镊子小心取下滤膜，使采样“毛”面朝内，以采样有效面积的长边为中线对叠好，放回表面光滑的纸袋并贮于盒内。将有关参数及现场温度、大气压力等记录填写在表 1 中。

表 1 总悬浮颗粒物采样记录

\_\_\_\_\_市（县）\_\_\_\_\_监测点

月,日	时间	采样温度 (K)	采样气压 (kPa)	采样器 编号	滤膜 编号	压差值(cm 水柱)			流量(m <sup>3</sup> min)		备注
						开始	结束	平均	Q <sub>2</sub>	Q <sub>n</sub>	

3. 样品测定：将采样后的滤膜在平衡室内平衡 24h，迅速称重，结果及有关参数记录于表 2 中。

表 2 总悬浮颗粒物浓度测定记录

\_\_\_\_\_市(县)\_\_\_\_\_监测点

月,日	时间	滤膜 编号	流量 $Q_n$ 积 ( $m^3$ )	采样体 ( $m^3/min$ )	滤膜重量(g)			总悬浮颗粒 物浓度( $mg/m^3$ )
					采样前	采样后	样品重	

分析者\_\_\_\_\_审核者\_\_\_\_\_

### 计算

$$\text{总悬浮颗粒物 (TSP, } mg/m^3) = \frac{W}{Q_n \cdot t}$$

式中：W——采集在滤膜上的总悬浮颗粒物质量 (mg)；

t——采样时间 (min)；

$Q_n$ ——标准状态下的采样流量 ( $m^3/min$ )，按下式计算：

$$\begin{aligned} Q_n &= Q_2 \sqrt{\frac{T_3 \cdot P_2}{T_2 \cdot P_3}} \times \frac{273 \times P_3}{101.3 \times T_3} \\ &= Q_2 \sqrt{\frac{P_2 \cdot P_3}{T_2 \cdot T_3}} \times \frac{273}{101.3} \\ &= 2.69 \times Q_2 \sqrt{\frac{P_2 \cdot P_3}{T_2 \cdot T_3}} \end{aligned}$$

式中： $Q_2$ ——现场采样流量 ( $m^3/min$ )；

$P_2$ ——采样器现场校准时大气压力 (kPa)；

$P_3$ ——采样时大气压力 (kPa)；

$T_2$ ——采样器现场校准时空气温度 (K)；

$T_3$ ——采样时的空气温度 (K)。

若  $T_3$ 、 $P_3$  与采样器校准时的  $T_2$ 、 $P_2$  相近，可用  $T_2$ 、 $P_2$  代之。

### 注意事项

1. 滤膜称重时的质量控制：取清洁滤膜若干张，在平衡室内平衡 24h，称重。每张滤膜称 10 次以上，则每张滤膜的平均值为该张滤膜的原始质量，此为“标准滤膜”。每次称清洁或样品滤膜的同时，称量两张“标准滤膜”，若称出的重量在原始重量  $\pm 5mg$  范围内，则认为该批样品滤膜称量合格，否则应检查称量环境是否符合要求，并重新称量该批样品滤膜。

2. 要经常检查采样头是否漏气。当滤膜上颗粒物与四周白边之间的界线逐渐模糊，则表明应更换面板密封垫。

3. 称量不带衬纸的聚氯乙烯滤膜时，在取放滤膜时，用金属镊子触一下天平盘，以消除静电的影响。

## 实验十二 大气中二氧化硫的测定（盐酸副玫瑰苯胺分光光度法）

### 原理

大气中的二氧化硫被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，此络合物再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺发生反应，生成紫红色的络合物，据其颜色深浅，用分光光度法测定。按照所用的盐酸副玫瑰苯胺使用液含磷酸多少，分为两种操作方法。方法一：含磷酸量少，最后溶液的 pH 值为  $1.6 \pm 0.1$ ；方法二：含磷酸量多，最后溶液的 pH 值为  $1.2 \pm 0.1$ ，是我国暂选为环境监测系统的标准方法。

本实验采用方法二测定。

### 仪器

1. 多孔玻板吸收管（用于短时间采样）；多孔玻板吸收瓶（用于 24h 采样）。
2. 空气采样器：流量 0—1L/min。
3. 分光光度计。

### 试剂

1. 0.04mol/L 四氯汞钾吸收液：称取 10.9g 氯化汞 ( $\text{HgCl}_2$ )、6.0g 氯化钾和 0.070g 乙二胺四乙酸二钠盐 (EDTA— $\text{Na}_2$ )，溶解于水，稀释至 1000mL。此溶液在密闭容器中贮存，可稳定 6 个月。如发现有沉淀，不能再用。

2. 2.0g/L 甲醛溶液：量取 36—38% 甲醛溶液 1.1mL，用水稀释至 200mL，临用现配。

3. 6.0g/L 氨基磺酸铵溶液：称取 0.60g 氨基磺酸铵 ( $\text{H}_2\text{NSO}_3\text{NH}_4$ )，溶解于 100mL 水中，临用现配。

4. 碘贮备液 ( $c_{1/2\text{I}_2} = 0.10\text{mol/L}$ )：称取 12.7g 碘于烧杯中，加入 40g 碘化钾和 25mL 水，搅拌至全部溶解后，用水稀释至 1000mL，贮于棕色试剂瓶中。

5. 碘使用液 ( $c_{1/2\text{I}_2} = 0.010\text{mol/L}$ )：量取 50mL 碘贮备液，用水稀释至 500mL，贮于棕色试剂瓶中。

6. 2g/L 淀粉指示剂：称取 0.20g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 100mL 沸水中，继续煮沸直至溶液澄清，冷却后贮于试剂瓶中。

7. 碘酸钾标准溶液 ( $c_{1/6\text{KIO}_3} = 0.1000\text{mol/L}$ )：称取 3.5668g 碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$ ，优级纯，110℃ 烘干 2h)，溶解于水，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。

8. 盐酸溶液 ( $c_{\text{HCl}} = 1.2\text{mol/L}$ )：量取 100mL 浓盐酸，用水稀释至 1000mL。

9. 硫代硫酸钠贮备液 ( $c_{\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3} = 0.1\text{mol/L}$ )：称取 25g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，溶解于 1000mL 新煮沸并已冷却的水中，加 0.20g 无水碳酸钠，贮于棕色瓶中，放置一周后标定其浓度。若溶液呈现浑浊时，应该过滤。

标定方法：吸取碘酸钾标准溶液 25.00mL，置于 250mL 碘量瓶中，加 70mL 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾，振荡至完全溶解后，再加 1.2mol/L 盐酸溶液 10.0mL，立即盖好瓶塞，混匀。在暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加淀粉指示剂 5mL，继续滴定至蓝色刚好消失。按下

式计算硫代硫酸钠溶液的浓度：

$$C = \frac{25.00 \times 0.1000}{V}$$

式中：c——硫代硫酸钠溶液浓度（mol/L）；

V——消耗硫代硫酸钠溶液的体积（mL）。

10. 硫代硫酸钠标准溶液：取 50.00mL 硫代硫酸钠贮备液于 500mL 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线，计算其准确浓度。

11. 亚硫酸钠标准溶液：称取 0.20g 亚硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ）及 0.010g 乙二胺四乙酸二钠，将其溶解于 200mL 新煮沸并已冷却的水中，轻轻摇匀（避免振荡，以防充氧）。放置 2—3h 后标定。此溶液每毫升相当于含 320—400  $\mu\text{g}$  二氧化硫。

标定方法：取四个 250mL 碘量瓶（ $A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$ ），分别加入 0.010mol/L 碘溶液 50.00mL。在  $A_1$ 、 $A_2$  瓶内各加 25mL 水，在  $B_1$  瓶内加入 25.00mL 亚硫酸钠标准溶液，盖好瓶塞。立即吸取 2.00mL 亚硫酸钠标准溶液于已加有 40—50mL 四氯汞钾溶液的 100mL 容量瓶中，使其生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物。再吸取 25.00mL 亚硫酸钠标准溶液于  $B_2$  瓶内，盖好瓶塞。然后用四氯汞钾吸收液将 100mL 容量瓶中的溶液稀释至标线。

$A_1$ 、 $A_2$ 、 $B_1$ 、 $B_2$  四瓶于暗处放置 5min 后，用 0.01mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加 5mL 淀粉指示剂，继续滴定至蓝色刚好退去。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液体积之差应不大于 0.05mL。

所配 100mL 容量瓶中的亚硫酸钠标准溶液相当于二氧化硫的浓度由下式计算：

$$\text{SO}_2 (\mu\text{g} / \text{mL}) = \frac{(V_0 - V) \times c \times 32.02 \times 1000}{25.00} \times \frac{2.00}{100}$$

式中： $V_0$ ——滴定 A 瓶时所用硫代硫酸钠标准溶液体积的平均值（mL）；

V——滴定 B 瓶时所用硫代硫酸钠标准溶液体积的平均值（mL）；

c——硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度（mol/L）；

32.02——相当于 1mmol/L 硫代硫酸钠溶液的二氧化硫（ $1/2\text{SO}_2$ ）的质量（mg）。

根据以上计算的二氧化硫标准溶液的浓度，再用四氯汞钾吸收液稀释成每毫升含 2.0  $\mu\text{g}$  二氧化硫的标准溶液，此溶液用于绘制标准曲线，在冰箱中存放，可稳定 20 天。

12. 0.2% 盐酸副玫瑰苯胺（PRA，即对品红）贮备液：称取 0.20g 经提纯的盐酸副玫瑰苯胺，溶解于 100mL，1.0mol/L 盐酸溶液中。

13. 磷酸溶液（ $c_{\text{H}_3\text{PO}_4} = 3\text{mol} / \text{L}$ ：量取 41mL 85% 浓磷酸，用水稀释至 200mL。

14. 0.016% 盐酸副玫瑰苯胺使用液：吸取 0.2% 盐酸副玫瑰苯胺贮备液 20.00mL 于 250mL 容量瓶中，加 3mol/L 磷酸溶液 200mL，用水稀释至标线。至少放置 24h 方可使用。存于暗处，可稳定 9 个月。

#### 测定步骤

1. 标准曲线的绘制：取 8 支 10mL 具塞比色管，按下表所列参数配制标准色列。

	色 列 管 编 号								
	0	1	2	3	4	5	6	7	
2.0 μg/mL 亚硫酸钠标准溶液(mL)	0	0.60	1.00	1.40	1.60	1.80	2.20	2.70	
四氯汞钾吸收液(mL)	5.00	4.40	4.00	3.60	3.40	3.20	2.80	2.30	
二氧化硫含量(μg)	0	1.2	2.0	2.8	3.2	3.6	4.4	5.4	

在以上各管中加入 6.0g/L 氨基磺酸铵溶液 0.50mL，摇匀。再加 2.0g/L 甲醛溶液 0.50mL 及 0.016%盐酸副玫瑰苯胺使用液 1.50mL，摇匀。当室温为 15—20 时，显色 30min；室温为 20—25 时，显色 20min；室温为 25—30 时，显色 15min。用 1cm 比色皿，于 575nm 波长处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对二氧化硫含量(μg)绘制标准曲线，或用最小二乘法计算出回归方程式。

## 2. 采样

(1) 短时间采样：用内装 5mL 四氯汞钾吸收液的多孔玻璃吸收管以 0.5L/min 流量采样 10—20L。

(2) 24h 采样：测定 24h 平均浓度时，用内装 50mL 吸收液的多孔玻璃板吸收瓶以 0.2L/min 流量，10—16 恒温采样。

3. 样品测定：样品浑浊时，应离心分离除去。采样后样品放置 20min，以使臭氧分解。

(1) 短时间样品：将吸收管中的吸收液全部移入 10mL 具塞比色管内，用少量水洗涤吸收管，洗涤液并入具塞比色管中，使总体积为 5mL。加 6g/L 氨基磺酸铵溶液 0.50mL，摇匀，放置 10min，以除去氮氧化物的干扰。以下步骤同标准曲线的绘制。

(2) 24h 样品：将采集样品后的吸收液移入 50mL 容量瓶中，用少量水洗涤吸收瓶，洗涤液并入容量瓶中，使溶液总体积为 50.0mL，摇匀。吸取适量样品溶液置于 10mL 具塞比色管中，用吸收液定容为 5.00mL。以下步骤同短时间样品测定。

## 计算

$$\text{二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_n} \times \frac{V_t}{V_a}$$

式中：W——测定时所取样品溶液中二氧化硫含量(μg，由标准曲线查知)；

$V_t$ ——样品溶液总体积(mL)；

$V_a$ ——测定时所取样品溶液体积(mL)；

$V_n$ ——标准状态下的采样体积(L)。

## 注意事项

1. 温度对显色影响较大，温度越高，空白值越大。温度高时显色快，褪色也快，最好用恒温水浴控制显色温度。

2. 对品红试剂必须提纯后方可使用，否则，其中所含杂质会引起试剂空白值增高，使方法灵敏度降低。已有经提纯合格的 0.2%对品红溶液出售。

3. 六价铬能使紫红色络合物褪色，产生负干扰，故应避免用硫酸-铬酸洗液洗涤所用玻璃器皿，若已用此洗液洗过，则需用(1+1)盐酸溶液浸洗，再用水充分洗涤。



4.用过的具塞比色管及比色皿应及时用酸洗涤，否则红色难于洗净。具塞比色管用（1+4）盐酸溶液洗涤，比色皿用（1+4）盐酸加1/3体积乙醇混合液洗涤。

5.四氯汞钾溶液为剧毒试剂，使用时应小心，如溅到皮肤上，立即用水冲洗。使用过的废液要集中回收处理，以免污染环境。

## 实验十三 大气中氮氧化物的测定（盐酸萘乙二胺分光光度法）

### 原理

大气中的氮氧化物主要是一氧化氮和二氧化氮。在测定氮氧化物浓度时，应先用三氧化铬将一氧化氮氧化成二氧化氮。

二氧化氮被吸收液吸收后，生成亚硝酸和硝酸，其中，亚硝酸与对氨基苯磺酸发生重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，据其颜色深浅，用分光光度法定量。因为  $\text{NO}_2$ （气）转变为  $\text{NO}_2^-$ （液）的转换系数为 0.76，故在计算结果时应除以 0.76。

### 仪器

1. 多孔玻板吸收管。
2. 双球玻璃管（内装三氧化铬-砂子）。
3. 空气采样器：流量范围 0—1L/ min。
4. 分光光度计。

### 试剂

所有试剂均用不含亚硝酸根的重蒸馏水配制。其检验方法是：所配制的吸收液对 540nm 光的吸光度不超过 0.005。

1. 吸收液：称取 5.0g 对氨基苯磺酸，置于 1000mL 容量瓶中，加入 50mL 冰乙酸和 900mL 水的混合溶液，盖塞振摇使其完全溶解，继之加入 0.050g 盐酸萘乙二胺，溶解后，用水稀释至标线，此为吸收原液，贮于棕色瓶中，在冰箱内可保存两个月。保存时应密封瓶口，防止空气与吸收液接触。

采样时，按 4 份吸收原液与 1 份水的比例混合配成采样用吸收液。

2. 三氧化铬-砂子氧化管：筛取 20—40 目海砂（或河砂），用（1+2）的盐酸溶液浸泡一夜，用水洗至中性，烘干。将三氧化铬与砂子按重量比（1+20）混合，加少量水调匀，放在红外灯下或烘箱内于 105℃ 烘干，烘干过程中应搅拌几次。制备好的三氧化铬-砂子应是松散的，若粘在一起，说明三氧化铬比例太大，可适当增加一些砂子，重新制备。称取约 8g 三氧化铬-砂子装入双球玻璃管内，两端用少量脱脂棉塞好，用乳胶管或塑料管制的小帽将氧化管两端密封，备用。采样时将氧化管与吸收管用一小段乳胶管相接。

3. 亚硝酸钠标准贮备液：称取 0.1500g 粒状亚硝酸钠（ $\text{NaNO}_2$ ，预先在干燥器内放置 24h 以上），溶解于水，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含  $100.0 \mu\text{gNO}_2^-$ ，贮于棕色瓶内，冰箱中保存，可稳定三个月。

4. 亚硝酸钠标准溶液：吸取贮备液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含  $5.0 \mu\text{gNO}_2^-$ 。

### 测定步骤

1. 标准曲线的绘制：取 7 支 10ml 具塞比色管，按下表所列数据配制标准色列。

亚硝酸钠标准色列

管 号	0	1	2	3	4	5	6
亚硝酸钠标准溶液(mL)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
吸收原液(mL)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
水(mL)	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40
NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> 含量(μg)	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

以上溶液摇匀，避开阳光直射放置 15min，在 540nm 波长处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的标准溶液中 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> 含量 (μg) 为横坐标，绘制标准曲线。

2. 采样 将一支内装 5.00mL 吸收液的多孔玻板吸收管进气口接三氧化铬-砂子氧化管，并使管口略微向下倾斜，以免当湿空气将三氧化铬弄湿时污染后面的吸收液。将吸收管的出气口与空气采样器相连接。以 0.2—0.3L/min 的流量避光采样至吸收液呈微红色为止，记下采样时间，密封好采样管，带回实验室，当日测定。若吸收液不变色，应延长采样时间，采样量应不少于 6L。在采样的同时，应测定采样现场的温度和大气压力，并作好记录。

3. 样品的测定：采样后，放置 15min，将样品溶液移入 1cm 比色皿中，按绘制标准曲线的方法和条件测定试剂空白溶液和样品溶液的吸光度。若样品溶液的吸光度超过标准曲线的测定上限，可用吸收液稀释后再测定吸光度。计算结果时应乘以稀释倍数。

#### 计算

$$\text{氮氧化物 (NO}_2, \text{ mg/m}^3) = \frac{(A - A_0) \cdot \frac{1}{b}}{0.76V_n}$$

式中：A——样品溶液的吸光度；

A<sub>0</sub>——试剂空白溶液的吸光度；

$\frac{1}{b}$ ——标准曲线斜率的倒数，即单位吸光度对应的 NO<sub>2</sub> 的毫克数；

V<sub>n</sub>——标准状态下的采样体积 (L)；

0.76——NO<sub>2</sub> (气) 转换为 NO<sub>2</sub><sup>-</sup> (液) 的系数。

#### 注意事项

1. 吸收液应避光，且不能长时间暴露在空气中，以防止光照使吸收液显色或吸收空气中的氮氧化物而使试剂空白值增高。

2. 氧化管适于在相对湿度为 30—70% 时使用。当空气相对湿度大于 70% 时，应勤换氧化管；小于 30% 时，则在使用前，用经过水面的潮湿空气通过氧化管，平衡 1h。在使用过程中，应经常注意氧化管是否吸湿引起板结，或者变成绿色。若板结会使采样系统阻力增大，影响流量；若变成绿色，表示氧化管已失效。

3. 亚硝酸钠 (固体) 应密封保存，防止空气及湿气侵入。部分氧化成硝酸钠或呈粉末状的试剂都不能用直接法配制标准溶液。若无颗粒状亚硝酸钠试剂，可用高锰酸钾容量法标定出亚硝酸钠贮备溶液的准确浓度后，再稀释为含 5.0 μg/mL 亚硝酸根的标准溶液。

4. 溶液若呈黄棕色，表明吸收液已受三氧化铬污染，该样品应报废。

5. 绘制标准曲线，向各管中加亚硝酸钠标准使用溶液时，都应以均匀、缓慢的速度加入。

## 实验十四 大气中一氧化碳的测定 (非色散红外吸收法)

### 原理

一氧化碳对以  $4.5\ \mu\text{m}$  为中心波段的红外辐射具有选择性吸收,在一定的浓度范围内,其吸光度与一氧化碳浓度呈线性关系,故根据气样的吸光度可确定一氧化碳的浓度。

水蒸气,悬浮颗粒物干扰一氧化碳的测定。测定时,气样需经硅胶、无水氯化钙过滤管除去水蒸气,经玻璃纤维滤膜除去颗粒物。

### 仪器

- 1.非色散红外一氧化碳分析仪。
- 2.记录仪:0—10mV。
- 3.聚乙烯塑料采气袋、铝箔采气袋或衬铝塑料采气袋。
- 4.弹簧夹。
- 5.双联球。

### 试剂

- 1.高纯氮气:99.99%。
- 2.变色硅胶。
- 3.无水氯化钙。
- 4.霍加拉特管。
- 5.一氧化碳标准气。

### 采样

用双联球将现场空气抽入采气袋内,洗3—4次,采气500mL,夹紧进气口。

### 测定步骤

1.启动和调零:开启电源开关,稳定1—2h,将高纯氮气连接在仪器进气口,通入氮气校准仪器零点。也可以用经霍加拉特管(加热至90—100℃)净化后的空气调零。

2.校准仪器:将一氧化碳标准气连接在仪器进气口,使仪表指针指示满刻度的95%。重复2—3次。

3.样品测定:将采气袋连接在仪器进气口,则样气被抽入仪器中,由指示表直接指示出一氧化碳的浓度(ppm)。

### 计算

$$\text{CO}(\text{mg}/\text{m}^3) = 1.25c$$

式中:c——实测空气中一氧化碳浓度(ppm);

1.25——一氧化碳浓度从ppm换算为标准状态下质量浓度( $\text{mg}/\text{m}^3$ )的换算系数。

### 注意事项

1.仪器启动后,必须预热,稳定一定时间再进行测定。仪器具体操作按仪器说明书规定进行。

2.空气样品应经硅胶干燥,玻璃纤维滤膜过滤后再进入仪器,以消除水蒸气和颗粒物的干扰。

3.仪器接上记录仪,将空气连续抽入仪器,可连续监测空气中一氧化碳浓度的变化。

## 实验十五 土壤中镉的测定（原子吸收分光光度法）

### 原理

土壤样品用  $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{HClO}_4$  或  $\text{HCl}$ - $\text{HNO}_3$ -HF- $\text{HClO}_4$  混酸体系消化后，将消化液直接喷入空气-乙炔火焰。在火焰中形成的 Cd 基态原子蒸汽对光源发射的特征电磁辐射产生吸收。测得试液吸光度扣除全程序空白吸光度，从标准曲线查得 Cd 含量。计算土壤中 Cd 含量。

该方法适用于高背景土壤（必要时消除基体元素干扰）和受污染土壤中 Cd 的测定。方法检出限范围为 0.05—2mgCd/kg。

### 仪器

1. 原子吸收分光光度计，空气-乙炔火焰原子化器，镉空心阴极灯。

2. 仪器工作条件

测定波长 228.8nm

通带宽度 1.3nm

灯电流 7.5mA

火焰类型空气-乙炔，氧化型，蓝色火焰

### 试剂

1. 盐酸：特级纯。

2. 硝酸：特级纯。

3. 氢氟酸：优级纯。

4. 高氯酸：优级纯。

5. 镉标准贮备液：称取 0.5000g 金属镉粉（光谱纯），溶于 25mL (1+5)  $\text{HNO}_3$ （微热溶解）。冷却，移入 500mL 容量瓶中，用蒸馏去离子水稀释并定容。此溶液每毫升含 1.0mg 镉。

6. 镉标准使用液：吸取 10.0mL 镉标准贮备液于 100mL 容量瓶中，用水稀至标线，摇匀备用。吸取 5.0mL 稀释后的标液于另一 100mL 容量瓶中，用水稀至标线即得每毫升含 5  $\mu\text{g}$  镉的标准使用液。

### 测定步骤

1. 土样试液的制备：称取 0.5—1.000g 土样于 25mL 聚四氟乙烯坩埚中，用少许水润湿，加入 10mL  $\text{HCl}$ ，在电热板上加热（ $< 450^\circ\text{C}$ ）消解 2 小时，然后加入 15mL  $\text{HNO}_3$ ，继续加热至溶解物剩余约 5mL 时，再加入 5mL HF 并加热分解除去硅化合物，最后加入 5mL  $\text{HClO}_4$  加热至消解物呈淡黄色时，打开盖，蒸至近干。取下冷却，加入 (1+5)  $\text{HNO}_3$  1mL 微热溶解残渣，移入 50mL 容量瓶中，定容。同时进行全程序试剂空白实验。

2. 标准曲线的绘制：吸取镉标准使用液 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00mL 分别于 6 个 50mL 容量瓶中，用 0.2%  $\text{HNO}_3$  溶液定容、摇匀。此标准系列分别含镉 0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40  $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。测其吸光度，绘制标准曲线。

### 3. 样品测定

(1) 标准曲线法：按绘制标准曲线条件测定试样溶液的吸光度，扣除全程序空白吸光度，从标准曲线上查得镉含量。

$$\text{镉} (\text{mg}/\text{kg}) = \frac{m}{W}$$

式中： $m$ ——从标准曲线上查得镉含量（ $\mu\text{g}$ ）；

$W$ ——称量土样干重量（ $\text{g}$ ）。

（2）标准加入法：取试样溶液 5.0mL 分别于 4 个 10mL 容量瓶中，依次分别加入镉标准使用液（ $5.0\mu\text{g}/\text{mL}$ ）0、0.50、1.00、1.50mL，用 0.2% $\text{HNO}_3$  溶液定容，设试样溶液镉浓度为  $c_x$ ，加标后试样浓度分别为  $c_x+0$ 、 $c_x+c_s$ 、 $c_x+2c_s$ 、 $c_x+3c_s$ ，测得之吸光度分别为  $A_x$ 、 $A_1$ 、 $A_2$ 、 $A_3$ 。绘制 A - C 图（见图 1）。由图知，所得曲线不通过原点，其截距所反映的吸光度正是试液中待测镉离子浓度的响应。外延曲线与横坐标相交，原点与交点的距离，即为待测镉离子的浓度。结果计算方法同上。

#### 注意事项

1. 土样消化过程中，最后除  $\text{HClO}_4$  时必须防止将溶液蒸干涸，不慎蒸干时 Fe、Al 盐可能形成难溶的氧化物而包藏镉，使结果偏低。注意无水  $\text{HClO}_4$  会爆炸！

2. 镉的测定波长为 228.8nm，该分析线处于紫外光区，易受光散射和分子吸收的干扰，特别是在 220.0—270.0nm 之间，NaCl 有强烈的分子吸收，覆盖了 228.8nm 线。另外，Ca、Mg 的分子吸收和光散射也十分强。这些因素皆可造成镉的表观吸光度增大。为消除基体干扰，可在测量体系中加入适量基体改进剂，如在标准系列溶液和试样中分别加入  $0.5\text{gLa}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 。此法适用于测定土壤中含镉量较高和受镉污染土壤中的镉含量。

3. 高氯酸的纯度对空白值的影响很大，直接关系到测定结果的准确度，因此必须注意全过程空白值的扣除，并尽量减少加入量以降低空白值。

## 实验十六 头发中含汞量的测定

### 原理

汞是常温下唯一的液态金属，且有较大的蒸气压测汞仪利用汞蒸气对光源发射的 253.7nm 谱线具有特征吸收来测定汞的含量。

### 仪器

1. F-732 测汞仪（或其他型号测汞仪）。
2. 25mL 容量瓶。
3. 50mL 烧杯（配表面皿）和 1mL、5mL 刻度吸管。
4. 100mL 锥形瓶。

### 试剂

1. 浓硫酸（分析纯）。
2. 5%KMnO<sub>4</sub>（分析纯）。
3. 10%盐酸羟胺：称 10g 盐酸羟胺(NH<sub>2</sub>OH·HCl)溶于蒸馏水中稀至 100mL，以 2.5L/min 的流量通氮气或干净空气 30min，以驱除微量汞。
4. 10%氯化亚锡：称 10g 氯化亚锡(SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)溶于 10mL 浓硫酸中，加蒸馏水至 100mL。同上法通氮或干净空气驱除微量汞，加几粒金属锡，密塞保存。

5. 汞标准贮备液：称取 0.1354g 氯化汞，溶于含有 0.05%重铬酸钾的（5+95）硝酸溶液中，转移到 1000mL 容量瓶中并稀释至标线，此液每毫升含 100.0 μg 汞。

6. 汞标准液：临用时将贮备液用含有 0.05%重铬酸钾的（5+95）硝酸稀至每毫升含 0.05 μg 汞的标准液。

### 测定步骤

1. 发样预处理：将发样用 50 中性洗涤剂水溶液洗 15min，然后用乙醚浸洗 5min。上述过程目的是去除油脂污染物。将洗净的发样在空气中晾干，用不锈钢剪剪成 3mm 长，保存备用。

2. 发样消化：准确称取 30—50mg 洗净的干燥发样于 50mL 烧杯中，加入 5%KMnO<sub>4</sub> 8mL，小心加浓硫酸 5mL，盖上表面皿。小心加热至发样完全消化，如消化过程中紫红色消失应立即滴加 KMnO<sub>4</sub>。冷却后，滴加盐酸羟胺至紫红色刚消失，以除去过量的 KMnO<sub>4</sub>，所得溶液不应有黑色残留物或发样。稍静置（去氯气），转移到 25mL 容量瓶稀释至标线，立即测定。

### 3. 标准曲线绘制

（1）在 7 个 100mL 锥形瓶中分别加入汞标准液 0、0.50、1.00、2.00、3.00、4.00 及 5.00mL（即 0、0.025、0.05、0.10、0.15、0.20 及 0.25 μg 汞）。各加蒸馏水至 50mL，再加 2mLH<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 和 2mL5%KM-nO<sub>4</sub> 煮沸 10min（加玻璃珠防崩沸），冷却后滴加盐酸羟胺至紫红色消失，转移到 25mL 容量瓶，稀至标线立即测定。

（2）按规定调好测汞仪（见图），将标准液和样品液分别倒入 25mL 翻泡瓶，加 2mL10%氯化亚锡，迅速塞紧瓶塞，开动仪器，待指针达最高点，记录吸收值，其测定次序应按浓度从小到大进行。

以标准溶液系列作吸收值-微克数的标准曲线。



## 计算

$$\text{发汞含量} (\mu\text{g/g或ppm}) = \frac{\text{查标准曲线所得汞微克数}}{\text{发样克数}}$$

按统计规律求出本班级同学发汞平均含量，最高含量，最低含量。

附：F-732 测汞仪使用方法

1. 将仪器平放在工作台上，用塑料软管连接翻泡瓶，注意“出气”与“进气”，接通 220V、50Hz 交流电源。

2. 把“粗调”、“细调”、“校零”旋钮依次按逆时针方面旋到最小位置，将“光路切换开关”按到“校正”位置，开启电源开关。预热 20min 左右，使汞灯发光稳定。

3. 预热完毕后，开启泵开关，把“光路切换开关”按到“测定”位置，按顺时针方面依次调节“粗调”、“细调”旋钮，使读数指示器指针指在透光率 100%处，接着再把“光路切换开关”按到“校正”位置（此时玻片移入光路），调节“校零”旋钮使指针指在透光率 0%处，再把“光路切换开关”按到“测定”位置，略等片刻，调节“粗调”、“细调”旋钮，使指针在 100%处，按上述步骤反复调节数次，仪器即可工作。

4. 仪器工作时，“光路切换开关”应在“测定”位置，“读数指示器”指针应在 100%处，这时可把已经处理好的被测溶液移入翻泡瓶内，再加入还原剂，迅速盖紧瓶塞。并观察读数指示器指针的最大值。

5. 读数后，倒掉翻泡瓶内的溶液，并进行清洗，略等片刻，待泵将管道内的残余气体吸尽，读数指示器指针应返回 100%处，如稍有出入可调节“细调”旋钮使之返回 100%处。

6. 如需外接记录仪，可直接将记录仪接到仪器背后标有“记录仪”的插口上，此时电表已断开，数据即由记录仪上反映出来。

## 实验十七 环境噪声监测

### 测量条件

1. 天气条件要求在无雨无雪的时间，声级计应保持传声器膜片清洁，风力在三级以上必须加风罩（以避免风噪声干扰），五级以上大风应停止测量。
2. 使用仪器是 PSJ-2 型声级计或其他普通声级计，原理见教材，使用方法参看附录。
3. 手持仪器测量，传声器要求距离地面 1.2m。

### 测定步骤

1. 将学校（或某一地区）划分为  $25 \times 25\text{m}$  的网格，测量点选在每个网格的中心，若中心点的位置不宜测量，可移到旁边能够测量的位置。
2. 每组三人配置一台声级计，顺序到各网点测量，时间从 8:00—17:00，每一网格至少测量四次，时间间隔尽可能相同。
3. 读数方式用慢挡，每隔 5 秒读一个瞬时 A 声级，连续读取 200 个数据。读数同时要判断和记录附近主要噪声来源（如交通噪声、施工噪声、工厂或车间噪声、锅炉噪声...）和天气条件。

### 数据处理

环境噪声是随时间而起伏的无规律噪声，因此测量结果一般用统计值或等效声级来表示，本实验用等效声级表示。

将各网点每一次的测量数据（200 个）顺序排列找出  $L_{10}$ 、 $L_{50}$ 、 $L_{90}$ ，求出等效声级  $L_{eq}$ ，再将该网点一整天的各次  $L_{eq}$  值求出算术平均值，作为该网点的环境噪声评价量。

以 5dB 为一等级，用不同颜色或阴影线绘制学校（或某一地区）噪声污染图

噪声带	颜色	阴影线
35dB 以下	浅绿色	小点，低密度
36—40dB	绿色	中点，中密度
41—45dB	深绿色	大点，高密度
46—50dB	黄色	垂直线，低密度
51—55dB	褐色	垂直线，中密度
56—60dB	橙色	垂直线，高密度
61—65dB	朱红色	交叉线，低密度
66—70dB	洋红色	交叉线，中密度
71—75dB	紫红色	交叉线，高密度
76—80dB	蓝色	宽条垂直线
81—85dB	深蓝色	全黑

### 附：PSJ-2 型声级计使用方法

1. 按下电源按键（ON），接通电源，预热半分钟，使整机进入稳定的工作状态。
2. 电池校准：分贝拨盘可在任意位置，按下电池（BAT）按键，当表针指示超过表面所标的“BAT”刻度时，表示机内电池电能充足，整机可正常工作，

否则需要更换电池。

3. 整机灵敏度校准：先将分贝拨盘于 90dB 位置，然后按下校准“CAL”和“A”（或“C”按键）这时指针应有指示，用起子放入灵敏度校正孔进行调节，使表针指在“CAL”刻度上，此时整机灵敏度正常，可进行测量使用。

4. 分贝（dB）拨盘的使用与读数法：转动分贝拨盘选择测量量程，读数时应将量程数加上表针指示数，如：当分贝拨盘（dB）选择在 90 挡，而表针指示为 4dB 时，则实际读数为  $90+4=94$ （dB）；若指针指示为 -5dB 时，则读数应为  $90-5=85$ （dB）。

5. +10dB 按钮的使用，在测试中当有瞬时大讯号出现时，为了能快速正确地进行读数，可按下+10dB 按钮，此时应按分贝拨盘和表针指示的读数再加上 10dB 作读数。如再按下+10dB 按钮后，表针指示仍超过满度，则应将分贝拨盘转动至更高一挡再进行读数。

6. 表面刻度：有 0.5dB 与 1dB 二种分度刻度。0 刻度以上指示为正值，长刻度为 1dB 的分度；短刻度为 0.5dB 的分度，0 刻度以下为负值，长刻度为 5dB 的分度，短刻度为 1dB 的分度。

7. 计权网络：本机的计权网络有 A、C 二挡，当按下 A 或 C 时，则表示测量的计权网络为 A 或 C，当不按按键时，整机不反应测试结果。

8. 表头阻尼开关：当开关处于“F”位置时，表示表头为“快”的阻尼状态；当开关在“S”位置时，表示表头为“慢”的阻尼状态。

9. 输出插口：可将测出的电信号送至示波器，记录仪等仪器。

## 实验十八 工业废渣渗漏模型试验

### 原理

实验采用模拟的手段，在玻璃管内填装经粉碎的固体废渣，以一定的流速滴加蒸馏水，从测定渗漏水中有害物质的流出时间和浓度变化规律，推断固体废物在堆放时的渗漏情况和危害程度。

### 实验装置

1. 色层柱（ $25\text{mm}$ ， $1300\text{mm}$ ）一支。
2.  $1000\text{mL}$  带活塞试剂瓶一只。
3.  $500\text{mL}$  锥形瓶一只。

按第四章图 4—6 装配好渗漏模型试验装置。

### 实验步骤

将去除草木、砖石等异物的含镉工业废渣置于阴凉通风处，使之风干。压碎后，用四分法缩分，然后通过  $0.5\text{mm}$  孔径的筛，制备样品量约  $1000\text{g}$ ，装入色层柱，约高  $200\text{mm}$ 。试剂瓶中装蒸馏水，以  $4.5\text{mL}/\text{min}$  的速度通过色层柱流入锥形瓶，待滤液收集至  $400\text{mL}$  时，关闭活塞，摇匀滤液，取适量样品按水中镉的分析方法，测定镉的浓度。同时测定废渣中镉含量。

根据测定结果推算，如果这种废渣堆放在河边土地上，可能产生什么后果？这类废渣应如何处置？

本实验也可根据实际情况测定铬、锌等。

