

国家示范院校重点建设专业

给排水工程技术专业课程改革系列教材

# 水质监测与评价

◎ 主 编 洪 林 肖中新 蒯圣龙  
◎ 副主编 武 丽 高慧慧 张祥霖  
◎ 主 审 满广生 李 杨

2  
8



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

中国环境科学出版社

《水污染控制工程》系列教材之一

# 水质监测与评价

主编 王 强 副主编 王 强 王 强  
编委 王 强 王 强 王 强  
王 强 王 强 王 强

中国环境科学出版社

国家示范院校重点建设专业

给排水工程技术专业课程改革系列教材

# 水质监测与评价

---

- ◎ 主 编 洪 林 肖中新 蒯圣龙
- ◎ 副主编 武 丽 高慧慧 张祥霖
- ◎ 主 审 满广生 李 杨



中国水利水电出版社  
www.waterpub.com.cn

## 内 容 提 要

本教材为国家示范院校重点建设专业——给排水工程技术专业课程系列教材之一，依据国家示范建设专业人才培养方案和课程建设的目标与要求，按照校企专家多次研究讨论后制定的课程标准进行编写。本教材实践性强，内容丰富，包括：水质分析基础，主要水环境监测项目的分析测定，水体监测方案的制定，水样的采集与预处理，水质评价与预测，水质监测报告，综合实践，实验实训等内容。

本教材为给排水工程技术专业的教学用书，也可作为水处理相关专业和工程技术人员的参考用书。

### 图书在版编目（C I P）数据

水质监测与评价 / 洪林, 肖中新, 蒯圣龙主编. --  
北京 : 中国水利水电出版社, 2010.3  
(国家示范院校重点建设专业、给排水工程技术专业  
课程改革系列教材)  
ISBN 978-7-5084-7333-8

I. ①水… II. ①洪… ②肖… ③蒯… III. ①水质监  
测—高等学校—教材②水质分析—高等学校—教材 IV.  
①X832

中国版本图书馆CIP数据核字(2010)第038524号

书 名	国家示范院校重点建设专业 给排水工程技术专业课程系列教材 <b>水质监测与评价</b>
作 者	主 编 洪 林 肖中新 蒯圣龙 副主编 武 丽 高慧慧 张祥霖 主 审 满广生 李 杨
出版发行	中国水利水电出版社 (北京市海淀区玉渊潭南路1号D座 100038) 网址: www.waterpub.com.cn E-mail: sales@waterpub.com.cn 电话: (010) 68367658 (营销中心)
经 售	北京科水图书销售中心(零售) 电话: (010) 88383994、63202643 全国各地新华书店和相关出版物销售网点
排 版	中国水利水电出版社微机排版中心
印 刷	北京瑞斯通印务发展有限公司
规 格	184mm×260mm 16开本 11印张 261千字
版 次	2010年3月第1版 2010年3月第1次印刷
印 数	0001—1500册
定 价	<b>22.00元</b>

凡购买我社图书，如有缺页、倒页、脱页的，本社营销中心负责调换

版权所有·侵权必究

# 前 言

本教材是依据国家示范院校重点建设专业——给排水工程技术专业的人才培养方案和课程建设目标、要求进行编写的。

本专业的课程改革基于工作过程为导向，以项目为载体进行的。人才培养方案和课程重构建设方案由校企等多方面的专家经过多次研讨论证形成。根据课程教学基本要求，按照以学习情境代替学科为框架体系的编排结构，在教材风格上形成理论与实践相结合的鲜明特色。与以往教材对比，本教材本着适度够用的原则精简理论知识，大幅度增加操作实例，着重和突出学生实际能力的培养。

本教材由安徽水利水电职业技术学院洪林、肖中新、蒯圣龙任主编，参与编写工作的有安徽水利水电职业技术学院蒯圣龙（学习项目1、学习项目3），安徽水利水电职业技术学院洪林（学习项目2、学习项目7），阜阳市环境保护局武丽（学习项目4、学习项目6），安徽水利水电职业技术学院高慧慧（学习情境5.1），安徽省环境监测中心肖中新（学习情境5.2），安徽水利水电职业技术学院张祥霖（学习项目8）。本教材由安徽水利水电职业技术学院满广生、李杨任主审。

在本教材编写过程中，有关院校和单位的同行对本书提出了许多宝贵意见，尤其得到了合肥供水集团公司的大力支持，在此一并表示感谢。

限于作者水平，书中难免存在欠妥之处，敬请广大读者批评指正。

编者

2010年1月

# 目 录

## 前言

<b>学习项目 1 水质分析基础</b> .....	1
<b>学习情境 1.1 水质分析方法</b> .....	1
1.1.1 化学分析法 .....	1
1.1.2 仪器分析法 .....	3
<b>学习情境 1.2 数据处理</b> .....	5
1.2.1 监测过程质量保证和质量控制 .....	5
1.2.2 数据处理和常用方法 .....	17
<b>思考题</b> .....	20
<b>学习项目 2 主要水环境监测项目的分析测定</b> .....	21
<b>学习情境 2.1 物理性质的测定</b> .....	21
2.1.1 水温的测定 .....	21
2.1.2 色度的测定 .....	22
2.1.3 残渣的测定 .....	23
2.1.4 浊度的测定 .....	24
2.1.5 电导率的测定 .....	25
<b>学习情境 2.2 金属化合物的测定</b> .....	26
2.2.1 汞的测定 .....	26
2.2.2 镉的测定 .....	27
2.2.3 铅的测定 .....	28
2.2.4 铜的测定 .....	28
2.2.5 锌的测定 .....	29
2.2.6 铬的测定 .....	29
2.2.7 砷的测定 .....	30
2.2.8 其他金属化合物的测定 .....	31
<b>学习情境 2.3 非金属无机化合物的测定</b> .....	31
2.3.1 pH 值的测定 .....	31
2.3.2 溶解氧 (DO) 的测定 .....	32
2.3.3 硫化物的测定 .....	33
2.3.4 含氮化合物的测定 .....	35
2.3.5 氰化物的测定 .....	37
2.3.6 氟化物的测定 .....	38

2.3.7 其他非金属无机污染物的测定	39
<b>学习情境 2.4 有机化合物的测定</b>	39
2.4.1 化学需氧量 (COD)	40
2.4.2 高锰酸盐指数的测定	41
2.4.3 生化需氧量 (BOD) 的测定	41
2.4.4 总有机碳 (TOC)	43
2.4.5 总需氧量 (TOD)	44
2.4.6 挥发酚类的监测	45
2.4.7 矿物油的测定	46
2.4.8 阴离子洗涤剂的监测	46
<b>学习情境 2.5 生物学指标的测定</b>	47
2.5.1 细菌总数的测定	47
2.5.2 总大肠菌群的测定	47
2.5.3 其他细菌的测定	49
<b>学习情境 2.6 底质样品中污染物的测定</b>	49
<b>思考题</b>	49
<b>学习项目 3 水体监测方案的制定</b>	51
<b>学习情境 3.1 地面水监测方案的制定</b>	51
3.1.1 基础资料的收集	51
3.1.2 监测断面和采集点的设置	52
<b>学习情境 3.2 水污染源监测方案的制定</b>	55
3.2.1 采样前的调查研究	55
3.2.2 采样点的设置	55
3.2.3 采样时间和频率的确定	56
<b>学习情境 3.3 地下水水质监测方案的制定</b>	56
3.3.1 调查研究和收集资料	56
3.3.2 采样点的设置	57
3.3.3 采样时间与频率的确定	57
<b>学习情境 3.4 水体监测项目</b>	57
3.4.1 地面水监测项目	58
3.4.2 工业废水监测项目	58
3.4.3 生活污水监测项目	59
3.4.4 医院污水监测项目	59
3.4.5 地下水监测项目	59
<b>思考题</b>	60
<b>学习项目 4 水样的采集与预处理</b>	61
<b>学习情境 4.1 水样的采集与保存</b>	61
4.1.1 认识水样	61

4.1.2	水样的采集前的准备	62
4.1.3	地表水的采样方法	67
4.1.4	地下水采样方法	67
4.1.5	废水或污水的采样方法	67
4.1.6	底质样品的采样方法	68
4.1.7	水样的运输和保存	69
<b>学习情境 4.2</b>	<b>水样的预处理</b>	71
4.2.1	样品的消解	71
4.2.2	样品的分离与富集	73
<b>思考题</b>		78
<b>学习项目 5</b>	<b>水质评价与预测</b>	79
<b>学习情境 5.1</b>	<b>水质评价</b>	79
5.1.1	水质评价概述	79
5.1.2	地表水水质评价	81
5.1.3	水体质量综合评价	87
5.1.4	地下水质量评价	91
<b>学习情境 5.2</b>	<b>水质预测</b>	93
5.2.1	水质预测概述	93
5.2.2	建立数学模型	95
5.2.3	水质预测实践	97
<b>思考题</b>		106
<b>学习项目 6</b>	<b>水质监测报告</b>	107
<b>学习情境 6.1</b>	<b>水环境监测报告的编写原则和内容</b>	107
6.1.1	水环境监测报告编写原则	107
6.1.2	项目监测报告的内容	108
<b>学习情景 6.2</b>	<b>监测报告实例</b>	111
6.2.1	环境项目监测报告	111
6.2.2	环境监测快报	115
6.2.3	环境监测月、季、年报	116
6.2.4	水环境监测报告书	116
<b>思考题</b>		118
<b>学习项目 7</b>	<b>综合实践——自来水厂出厂水、管道水、末梢水水质监测</b>	119
<b>学习情境 7.1</b>	<b>物理感官指标的监测</b>	121
<b>学习情境 7.2</b>	<b>微生物学指标的监测</b>	122
7.2.1	菌落总数测定	122
7.2.2	总大肠杆菌的测定	125
<b>学习情境 7.3</b>	<b>水厂消毒剂指标的监测</b>	127
7.3.1	余氯的监测	127



7.3.2 消毒副产物的监测 .....	129
<b>学习情境 7.4 重金属的测定</b> .....	132
7.4.1 镉、铜、铅的石墨炉原子吸收光谱法测定 .....	132
7.4.2 饮用水及其水源水中 30 种金属元素的 ICP—MS 测定 .....	133
<b>学习情境 7.5 有机化合物监测</b> .....	135
7.5.1 苯系物的测定——固相微萃取—毛细管气相色谱法 .....	135
7.5.2 气象色谱法测定硝基苯 .....	137
<b>思考题</b> .....	138
<b>学习项目 8 实验实训</b> .....	139
任务 8.1 水中铬的测定 .....	139
任务 8.2 废水悬浮固体的测定 .....	141
任务 8.3 五日生化需氧量的测定 .....	142
任务 8.4 化学需氧量的测定 .....	146
任务 8.5 水中酸度的测定 .....	149
任务 8.6 水质总磷的测定钼酸铵分光光度法 .....	151
任务 8.7 水中总氮的测定 .....	154
任务 8.8 水中氧化还原电位的测定 .....	156
任务 8.9 水中总大肠菌群的测定 .....	159
任务 8.10 水中碱度的测定 .....	162
<b>参考文献</b> .....	166

# 学习项目1 水质分析基础

**学习目标：**本项目共分2个学习情境，共4个学习任务，系统地介绍了水质分析中常用的化学方法、仪器分析方法，同时简单介绍了操作过程，在学习情境1.2中阐述了实验数据的处理方法。本项目的学习要达到以下目的：

1. 了解常用的化学分析方法。
2. 能够理解不同分析方法的特点及使用范围。
3. 结合自来水厂日常的监测数据，讲述常用的数据分析内容，掌握数据选取、处理的方法和步骤，掌握数字资料的审核、分组整理、汇总。

## 学习情境1.1 水质分析方法

水质分析就是分析天然水、生活用水、生产用水、生活污水、生产废水等各类水体中含有哪些成分、含量是多少等。它是分析方法、分析技术在水质研究中的应用。

分析化学是专门研究物质化学组成的分析方法及有关理论的一门学科。在分析化学中，根据分析目的的要求，将分析方法分为定性分析和定量分析两大类。定性分析就是鉴定物质有哪些组成成分；定量分析就是测定物质各组成成分的含量。在具体分析工作中，首先必须了解物质的定性组成，即试样的主要成分和主要杂质，必要时要做试样的全分析，然后根据测定要求选择适当的定量分析方法。对于水质分析，一般都事先知道被分析的水样含有什么杂质，工业废水尽管成分复杂，但也可根据生产工艺、所用原材料和产品等情况预测出来。所以，除特殊情况外，水的定性分析较少采用，因此本书主要讨论定量分析的常用分析方法。

根据分析方法的原理及特点，一般将水质分析的定量分析方法分为化学分析和仪器分析两大类。

### 1.1.1 化学分析法

以物质的化学反应为基础的分析方法称为化学分析法。化学分析法历史悠久，是分析化学的基础，也称为经典化学分析法。其主要有滴定分析法和重量分析法。

#### 1. 滴定分析法

滴定分析法又称容量分析法，这种方法是将一种已知准确浓度的试剂溶液滴加到被测物质的溶液中，直到所加的试剂与被测物质按化学计量关系定量反应完为止，再根据试剂溶液的浓度和用量计算被测物质的含量。

已知准确浓度的试剂溶液称为标准溶液（滴定剂），将滴定剂滴加到被测物质溶液中的过程，叫“滴定”。当加入的滴定剂与被测物质正好按化学计量关系定量反应完时，称为滴定的“化学计量点”（理论终点）。

在实际滴定过程中，利用指示剂在“化学计量点”附近发生颜色突变来确定“滴定终点”。由于指示剂并不一定恰好在“化学计量点”时变色，那么“滴定终点”与“化学计



量点”之间可能会存在着一个很小的差别，由此而造成的分析误差称为“滴定误差”，但是如果选择合适的指示剂，该误差是可以忽略的。

滴定分析法常用来测定一些常量组分，即被测组分的含量一般在1%以上，有时也可以测定微量组分。滴定分析法的准确度较高，一般测定时的相对误差在0.2%左右，而且所需的仪器设备简单、操作简便、测定快速。因此在水质分析中被广泛采用，成为水质分析最基本的分析方法之一。

(1) 滴定分析方法的分类。化学分析方法是以前化学反应为基础的，滴定分析是化学分析法中一类重要的分析方法。根据所利用的化学反应类型不同，滴定分析分为四种：

1) 酸碱滴定法。常用强酸、强碱做滴定剂来测定酸、碱以及能与酸、碱发生反应的物质的含量。

2) 配位滴定法。利用配位反应进行滴定的方法，常用乙二胺四乙酸(EDTA)为滴定剂来测定金属离子，最后产物为配合物。

3) 沉淀滴定法。利用沉淀反应进行滴定的方法，这类滴定中有沉底产生，可用以测定 $\text{Ag}^+$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 及卤素等离子。

4) 氧化还原滴定法。利用氧化还原反应进行滴定的方法，其中包括高锰酸钾法、重铬酸钾法和碘量法等，可用于对具有氧化还原性质的物质和某些不具备氧化还原性质的物质进行测定。

(2) 适合滴定分析的化学反应必须具备的条件。为了保证滴定分析的准确度，适合滴定分析的化学反应必须具备以下4个条件：

- 1) 滴定剂和被滴定物质必须按一定的计量关系进行反应。
- 2) 反应要接近完全，即反应的平衡常数要足够大。
- 3) 反应速度要快，只有反应在瞬间完成，才能准确地把握滴定终点。
- 4) 能用比较简单的方法确定滴定终点。

## 2. 基准物质和标准溶液

滴定分析中离不开标准溶液，否则无法计算分析结果。因此，正确地配制标准溶液，准确地标定标准溶液的浓度，妥善地保存标准溶液，对于提高滴定分析的准确度具有重要的意义。

(1) 基准物质。能用于直接配制或标定标准溶液的物质，称为基准物质或标准物质。作为基准物质，应符合下列4个条件：

- 1) 纯度高，杂质的含量应低于滴定分析所允许的误差限度。
- 2) 组成恒定，组成与化学式完全相符，若含结晶水，其含量也应与化学式完全相同。
- 3) 性质稳定，保存时应该稳定，加热干燥时不挥发、不分解，称量时不吸收空气中的水分和二氧化碳。
- 4) 具有较大的摩尔质量，这样称量时相对误差较小。

(2) 常用的基准物质。常用的基准物质主要有纯金属和纯化合物。

用于酸碱滴定的有：十水合碳酸钠( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、硼砂( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )、草酸( $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ )、邻苯二甲酸氢钾( $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ )等。

用于络合滴定的有：金属锌、碳酸钙( $\text{CaCO}_3$ )。

用于沉淀滴定的有：硝酸银、氯化钠。



用于氧化还原滴定的有：重铬酸钾 ( $K_2Cr_2O_7$ )、草酸 ( $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ ) 或草酸钠 ( $Na_2C_2O_4$ )、金属铜以及溴酸钾等。

(3) 标准溶液的配制。标准溶液是指：已知准确浓度的试剂溶液。标准溶液的配制方法如下：

1) 直接法。准确称取一定量的基准物质，用蒸馏水溶解后定量转移到容量瓶中，摇匀后即成准确浓度的标准溶液。

只能用于基准物质，溶液的浓度根据所称基准物质的量和容量瓶的体积计算。

2) 间接法。先用台秤、烧杯、量筒等粗略地称取一定量的物质或量取一定体积的溶液，配制接近所需浓度的溶液。然后用基准物质或另一种标准溶液来测定它的准确浓度。这种测定溶液准确浓度的操作过程称为标定。例如配制 NaOH 标准溶液，可以先配成近似浓度，再用该溶液滴定准确称量的邻苯二甲酸氢钾，根据 NaOH 溶液的用量和邻苯二甲酸氢钾的重量计算出 NaOH 标准溶液的准确浓度。

(4) 标准溶液浓度表示法。

1) 物质的量浓度。物质的量浓度简称浓度，是指单位体积溶液中所含溶质的物质的量。物质的量浓度  $c$  的国际单位为  $mol/m^3$ ，单位名称为摩每立方米。由于该单位太大，在化学中常用的单位符号为  $mol/L$ ，即摩每升。在使用该浓度时也必须指明基本单元，应将代表基本单元的化学符号写在圆括号内。

2) 滴定度。在实际工作中，例如工厂实验室经常需要对大量试样测定其中同一组分的含量。在这种情况下，常用滴定度来表示标准溶液的浓度，这样，对计算待测组分的含量就比较方便，只要把滴定时所用标准溶液的毫升数乘以滴定度，就可得到被测物质的含量。

滴定度是指 1mL 标准溶液相当于被测物质的质量（单位为 g 或 mg），以符号  $T$  表示。

### 3. 重量分析法

重量分析法是通过一系列的操作步骤（如反应、沉淀、过滤、烘干、恒重等）使样品中的待测组分转化为另一种纯粹的、固定化学组成的化合物，再通过称量该化合物的质量从而计算出待测组分的含量。重量分析法一般适合于高含量或中含量组分的测定，准确度比较高，常作为一些测定的仲裁方法，但由于分析过程繁琐、费时间、分析速度较慢，所以在水质常规分析中实际应用不多。

## 1.1.2 仪器分析法

通过使用复杂或特殊的仪器设备测试物质的某些物理或物理化学性质来进行分析的方法叫仪器分析法，也称为物理或物理化学分析法。仪器分析法是从化学分析法发展变化而来的，起步较晚，在某些方面两种分析方法也没有绝对的界限（如：目视比色法、分光光度法，有人把它归类于化学分析，有人归类于仪器分析；有些仪器分析法的样品前期处理仍是化学分析法范畴），但经过近几十年的迅速发展，仪器分析法越来越成熟，确有其独特的地方，有的方法还成为水质分析的最常用方法及标准方法，而取代化学分析法。

### 1. 仪器分析法的种类

关于仪器分析法有多种分类方法，一般都是依据测定方法的原理分为：光学分析法、电化学分析法、色谱分析法及其他分析法。



(1) 光学分析法。光学分析法, 又称光谱分析法, 是以物质的光学光谱性质为基础的分析方法。它又可细分为吸收光谱和发射光谱(也有人根据测定光学性质时物质所呈状态分为原子光谱和分子光谱), 具体的有:

1) 比色法。比较溶液颜色来确定物质含量的分析方法。实际上就是利用分子状态的物质对复合光的综合吸收效果来确定物质的含量。该方法正逐渐被分光光度法取代。

2) 分光光度法。根据物质(分子或原子)对特定波长的光选择性吸收的程度来确定物质含量的分析方法。包括可见紫外分光光度法、红外分光光度法、原子吸收分光光度法。

3) 原子发射光谱法。根据物质中的原子被激发所产生特征光谱的波长及强度进行定性定量分析。

(2) 电化学分析法。电化学分析法是以电化学理论和物质的电化学性质为基础建立起来的分析方法。通常是将试样溶液作为化学电池的一个组成部分, 研究和测量溶液的电物理量(电极电位、电导、电量、电流等), 从而测定被测物的含量。具体分为下列方法:

1) 电位分析法。包括直接电位法、电位滴定法。

2) 电导分析法。包括直接电导法、电导滴定法。

3) 库仑分析法。包括库仑滴定法、控制电位库仑法。

4) 极谱分析法。包括经典极谱法、示波极谱法、阳极溶出极谱法。

(3) 色谱分析法。色谱分析法, 又称层析法, 是根据试样在不同的两相中做相对运动时, 由于不同的物质在两相中分配系数不同, 从而达到分离效果, 然后再用检测器测定各组分含量的分析方法。具体分为以下几种:

1) 气相色谱分析法。流动相为气体, 固定相为固体或液体。

2) 液相色谱分析法。流动相为液体, 固定相为固体或液体。

3) 纸色谱分析法。以纸作载体, 以纸纤维吸附的水分为固定相, 样品点在纸条的一端, 用流动相展开, 从而使样品组分分离, 然后进行定性定量分析。

(4) 其他分析方法。以上三类分析法是应用最广的仪器分析法。随着仪器分析的迅速发展, 又研制出许多新的或有特殊用途的仪器分析方法。如: 质谱分析法、差热分析法、离子探针、核磁共振、电子能谱等。这些分析方法, 由于其用途特殊或仪器价格昂贵, 一般普及率不太高。

## 2. 仪器分析法的特点

一般来说, 相对于化学分析法, 仪器分析法有以下特点:

(1) 灵敏度高。仪器分析法的灵敏度比化学分析法的灵敏度高得多, 其检出量一般都在 ppm(百万分率)、ppb(亿分率)级, 甚至更高。因此, 仪器分析法主要适用于微量成分的测定, 如水中的铬、汞、铅、氰化物等毒理学指标的测定。

由于仪器分析法灵敏度高, 外界因素有较小的变动, 测定结果就会有很大的变化, 导致相对误差较大。所以, 仪器分析法一般不适于常量、高含量分析。不过, 随着科学技术发展, 也生产出了一些灵敏度不是太高, 而自动化程度较高, 用于常量分析的仪器。如自动电位滴定仪, 通过事先调整好仪器, 就可以自动滴定, 不再需要人工判断终点。

(2) 操作简便, 分析速度快。由于仪器分析法的自动化程度较高, 分析过程中的很多步骤由仪器自动完成, 不需要人工参与, 因此, 分析速度快, 适用于批量试样的分析及连



续分析。加上现在的很多仪器都带有自动记录、数字显示、微机技术，可以出测试结果，分析速度进一步加快。不过，一般仪器分析测试前往往需要做许多准备工作，例如仪器的调试和校正、标准曲线的制作等。这对于单个或少数试样的测试来讲，不但分析速度快体现不出来，反而显得复杂繁琐。所以，仪器分析特别适合于批量试样的测定。

(3) 选择性好。色谱法、极谱法、原子吸收光谱法、分光光度法、离子电极法等几乎所有的仪器分析法都具有很好的选择性。只要调整到适当的条件，一些其他的组分一般不干扰，这对于分析组成复杂的试样非常方便。如：水样有颜色时，很难用指示剂测定 pH 值，而用酸度计就很容易测定；测定水样中的铜、锌、铅、铬时，若用原子吸收法测定，不用分离试样，只要选取不同的灯就可以一一测出；若用极谱法测定则更容易，只要选定不同的电位，即可一一测出。

当然，仪器分析法选择性高，也不是说它本身能排除所有的干扰，实际工作中，在试样预处理时也往往采用分离方法、掩蔽手段与之配合。

(4) 仪器设备较复杂，价格昂贵。仪器分析法都需要使用特殊的、专用和成套的仪器设备，许多仪器结构复杂、价格昂贵。仪器设备需要安装调试、校正和维修保养，有的仪器对于使用条件要求较高，有的甚至要求恒温恒湿，有的则要求高纯的气体。正因为这样，使得某些仪器分析方法的普及推广使用受到了一定的限制。此外，仪器分析法对分析测试人员的要求也相应较高，不但具有化学分析知识，而且应了解仪器原理、适用范围、使用要求，掌握操作技能，并有一定的仪器维护保养能力。

随着电子技术的发展，制造仪器的成本降低，仪器的价格也相对下降，仪器的智能化程度也越来越高，使用方法也越来越简单，这对仪器分析的普及非常有利。

尽管仪器分析法有很多的优点，是分析测试的一个发展方向，但是，目前它还不可能完全取代化学分析法。因为，相当一部分仪器分析还需要化学分析方法进行预处理（如：消化、富集、稀释、排除干扰等），同时在建立测定方法的过程中，还需要用经典的化学方法验证、制备标准等，另外，一些大型仪器还无法在基层监测站普及。在实际分析测试工作中，应该根据具体情况和要求选用适当的方法。

考虑到学时的要求及学生可能从事的工作岗位，本书将主要讲解水质分析常用的、基本的分析方法。

## 学习情境 1.2 数 据 处 理

### 1.2.1 监测过程质量保证和质量控制

#### 1. 质量保证和质量控制的意义和内容

在水质监测过程中，由于监测对象复杂，时间、空间分布广泛，污染物质易受物理、化学及生物等因素的影响，待测组分的浓度范围变化大，而且测定结果还与样品采集的时间、空间有关，不易准确测量。因此，水质监测工作是由一系列环节组成，特别是大规模的环境调查中，常需要在同一时间内，许多实验室同时测定，这就要求各个实验室在整个监测过程中提供的数据要有规定的准确性和可比性，否则任一环节出现问题都将直接或间接影响测定结果的准确度。如果没有一个科学的环境监测质量控制程序，对整个监测过程进行规范化管理，由于人员、设备、地域等各种因素的影响，难免出现监测数据差别较



大、不能利用的现象，造成大量人力、物力和财力的浪费。

水质监测质量控制是水质监测中十分重要的技术工作和管理工作。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，使不同操作人员、不同实验室所提供的监测数据建立在可靠、有用的基础之上。水质监测质量控制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。其主要内容有采样、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，统一测定方法，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。

水质监测质量控制主要有实验室内部质量控制和外部质量控制（实验室间质量控制）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，它能反映监测分析过程中质量稳定性情况，以便及时发现分析中出现的异常，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检查各实验室是否存在系统误差，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，增强各实验室监测数据的可比性。实验室间的质量控制应该是在各实验室认真执行了内部质量控制程序的基础上进行。常用的方法有分析标准样品，进行实验室之间的评价和分析测量系统的现场评价等。

监测的质量控制过程是一个环境监测实验室监测水平的重要标志，已经在国内外引起了广泛重视。我国按照国际规范要求，为不断提高技术和管理水平，组成的中国实验室国家认可委员会，大大推动了环境监测质量控制过程。认可委员会的认可内容主要有：检测结果的公正性、质量方针与目标、组织与管理。组织机构、技术委员会、质量监督网、权力委派防止不恰当干扰、保护委托人机密和所有权、比对和能力验证计划等，质量体系、审核与评审。检测样品的代表性、有效性和完整性将直接影响检测结果的准确度，因此必须对抽样过程、样品的接收、流转、贮存、处置以及样品的识别等各个环节实施有效的质量控制。这是在实验室认可中特别强调的内容。

## 2. 质量控制的有关术语

(1) 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量度。它是反应该方法或系统存在的系统误差或偶然误差的综合指标，决定着测定结果的可靠性。准确度用绝对误差或相对误差表示。其评价方法常用加标回收和对照试验检验。

1) 加标回收率试验。在试样中加入一定量的标准物质，同时测定加标试样，并按下式计算回收率（ $P$ ），以确定监测方法的准确度。

$$P = \frac{A - B}{D} \times 100\%$$

式中： $A$  为加标试样测定值； $B$  为试样测定值； $D$  为加标量。

回收率试验简单易行，能综合反映多种因素引起的误差，因此常用来判断某方法是否适合于特定试样的测定。在进行加标回收试验时，应注意以下几个问题：



a. 加标量的用量确定。加标量的多少应考虑样品中待测物质的浓度和加入标准物质的浓度对回收率的影响。通常标准物质的加入量与待测物质浓度水平相等或接近为宜。待测物质浓度较高时,则加标后的总浓度不能超过方法线性范围上限的 90%;如小于检测限,则可按测定下限量加入标准物质。但应注意,在任何条件下,加标量不得大于样品中待测物含量的 3 倍,否则会影响加标回收率的准确性和真实性。

b. 加标量的干扰。样品中某些干扰物对待测物质产生的正干扰或负干扰,有时会相互叠加或抵消,用回收率实验方法不易发现,其回收率也不能得到满意结果。

c. 标准物质与样品中待测物质的形态。加入的标准物质与样品中待测物质的形态应尽可能一致。即使如此,由于基体效应的存在,用加标回收率评价准确度并非全部可靠。所谓基体效应就是,因基体组成不同,使物理、化学性质差异给实际测定带来的误差。

2) 对照试验。对照试验就是用标准物质进行对比试验,或与标准方法进行比较。前者在进行环境样品测定的同时,对标准物质进行测定,将标准物质的测定结果与标准物质的给定值进行比较检验,确定检测方法的准确度。后者用标准方法对同一环境样品进行测定,检验两种方法的测定结果,判断监测方法的准确度。通过对照试验还可判断操作的准确度。对照试验结果的比较,通常采用  $t$  检验法,也称显著性检验。

(2) 精密度。精密度是指用特定的分析程序,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。可用极差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差来表示精密度大小,最常用的是标准偏差。

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),用同一分析方法对一样品进行多次测定结果之间的符合程度。

平行性和重复性代表了实验室内部精密度;再现性反映的是实验室间的精密度,通常用分析标准样品的方法来确定。精密度的评价常用  $F$ -检验法,用于比较不同条件下(不同地点、不同时间、不同分析方法、不同分析人员等)测量的两组数据是否具有相同的精密度。

(3) 灵敏度。分析方法的灵敏度是指某种分析方法在一定条件下被测物质浓度或含量改变一个单位时所引起的测量信号的变化程度。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:  $A$  为仪器的响应;  $C$  为待测物质的浓度;  $a$  为校准曲线的截距;  $k$  为方法的灵敏度,  $k$  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。





(4) 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、环境及操作进程的玷污等的响应值。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,均应作空白试验,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、量器和容器是否玷污、仪器的性能以及环境状况等。

(5) 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)。

检测中常用校准曲线的直线部分。某一方法的校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。

(6) 检测限。检测限是指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。

检测限有如下几种规定:

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) 气相色谱法中规定的最小检测量是指检测器正好能产生与噪声相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质的最小量,通常认为恰能辨别的响应信号最小应为噪声值两倍。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)。当空白测定次数大于 20 时,

$$L = 4.6\delta_{w_0}$$

式中:  $\delta_{w_0}$  为空白平行测定(批内)标准偏差。

(7) 方法适用范围。方法适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。

(8) 测定限。测定限分为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。

(9) 最佳测定范围。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。

### 3. 误差

(1) 真值。在某一时刻和某一状态(或位置)下,某事物的量表现出的客观值(或实