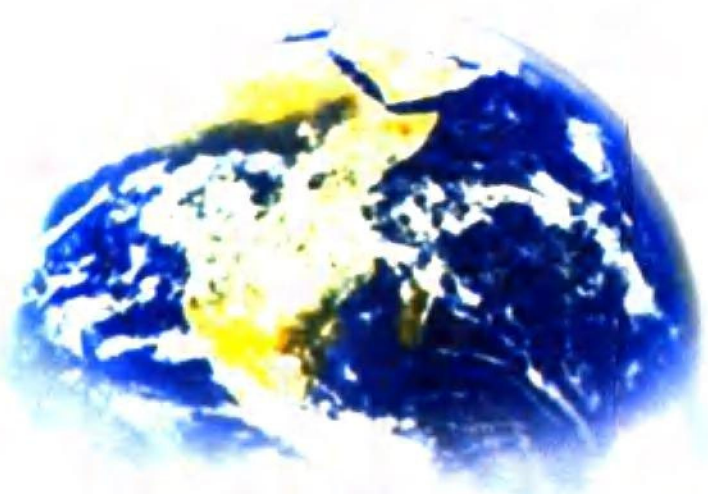


环境保护知识丛书



环境污染物监测

(第二版)

陈尚芹 编著
冶金工业出版社

环境污染物监测
(第二版)

冶金工业出版社



全国“星火计划”丛书

环境保护知识丛书

环境污染物监测

(第二版)

陈尚芹 编著

北 京
冶金工业出版社

1999

内 容 提 要

全书共分五章,内容包括环境污染物监测的技术准备、环境污染物样品的采集及处理、非金属污染物的监测、有机污染物的监测和金属污染物的监测。在监测方法上,着重介绍了易于操作、不需用特殊仪器的化学分析方法。

本书可供从事环境保护管理工作、环保监测人员、环保科技人员及大专院校有关专业的师生参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境污染物监测/陈尚芹编著. —2版. —北京:冶金工业出版社, 1999. 1
(环境保护知识丛书)
ISBN 7-5024-2283-8

I. 环… II. 陈… III. 环境监测 IV. X83

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 28045 号

出版人 卿启云 (北京沙滩嵩祝院北巷 39 号, 邮编 100009)

责任编辑 王之光 美术编辑 熊晓梅 责任校对 朱 翔 责任印制 李玉山
北京梨园彩印厂印刷; 冶金工业出版社发行; 各地新华书店经销

1999 年 1 月第 2 版, 1999 年 1 月第 2 次印刷

850mm×1168mm 1/32; 4. 625 印张; 123 千字; 137 页; 5401-9400 册

10. 00 元

(本社图书如有印装质量问题, 本社发行部负责退换)

《全国“星火计划”丛书》编委会

顾问：杨 浚

主任：韩德乾

第一副主任：谢绍明

副主任：王恒璧、周 谊

常务副主任：罗见龙

委员(以姓氏笔画为序)：

向华明 米景九 达 杰 (执行)

刘新明 应曰珽 (执行) 陈春福

张志强 (执行) 张崇高 金 涛

金耀明 (执行) 赵汝霖 俞福良

柴淑敏 徐 骏 高承增 蔡盛林

序

经党中央、国务院批准实施的“星火计划”，其目的是把科学技术引向农村，以振兴农村经济，促进农村经济结构的改革，意义深远。

实施“星火计划”的目标之一是，在农村知识青年中培训一批技术骨干和乡镇企业骨干，使之掌握一、二门先进的适用技术或基本的乡镇企业管理知识。为此，亟需出版《全国“星火计划”丛书》，以保证教学质量。

中国出版工作者协会科技出版工作委员会主动提出愿意组织全国各科技出版社共同协作出版《全国“星火计划”丛书》，为“星火计划”服务。据此，国家科委决定委托中国出版工作者协会科技出版工作委员会组织出版《全国“星火计划”丛书》，并要求出版物科学性、针对性强，覆盖面广，理论联系实际，文字通俗易懂。

愿《全国“星火计划”丛书》的出版能促进科技的“星火”在广大农村逐渐形成“燎原”之势。同时，我们也希望广大读者对《全国“星火计划”丛书》的不足之处乃至缺点、错误提出批评和建议，以便不断改进提高。

《全国“星火计划”丛书》编委会

1987年4月28日

第二版前言

环境问题与资源、人口问题已被国际社会公认为是影响 21 世纪可持续发展的三大关键问题。随着二十几年来我国经济的高速发展和人民生活水平的不断提高，污染物排放量迅速增加，环境污染已成为制约我国经济与社会的进一步发展及人民生活与健康水平进一步提高的重大因素。我国早将保护环境确定为一项基本国策，并制订了经济建设、城乡建设和环境建设同步规划、同步实施、同步发展，实现经济效益、社会效益和环境效益相统一的方针。近年来，我国人民的环境意识普遍提高，保护、治理、改善环境的重要性已得到全社会的共识，环保工作者更是责无旁贷。因此，广大环保管理工作、环保技术人员和技术工人，以及社会各界人士有必要进一步了解学习和掌握环境保护的基础知识和基本技能，本丛书正是为适应这一需要而编写的。

本丛书第一版出版于 80 年代，出版后受到了广泛好评。由于近几年来环保理论与技术又有了新的发展，有关法规与标准也有所修改，为此，我们对丛书作了必要的修订。本丛书属于技术普及性读物，在内容上力求做到理论与技术相结合，理论与实际相结合，并重在实际应用，尽可能回答生产实践中经常遇到的种种问题；在编写风格上，则尽可能做到语言简练，深入浅出，概念明确，内容翔实。全套丛书包括八个方面：环境工程入门、工业烟气净化、除尘装置与运行管理、工业废水处理、固体废物的处理与利用、工业噪声与振动控制、环境污染物监测，以及环境监测仪器使用与维护。

参加本丛书编写与再版修订工作的有（以姓氏笔画为序）：王檣、台炳华、张殿印、陈康、陈尚芹、易洪佑、徐世勤、黄西谋、崔志澂、梁泽斌、董保澍。丛书由张殿印、陈康总编。

1998 年 8 月

目 录

第一章 环境污染物监测的技术准备	(1)
第一节 分析器皿	(1)
一、常用分析器皿的选择及使用	(1)
二、分析器皿的洗涤及洗液的配制	(3)
三、常用容量器皿的使用与校准	(4)
四、分析用滤纸	(6)
第二节 分析用水及其制备	(7)
一、蒸馏水	(7)
二、去离子水	(7)
第三节 试剂	(10)
一、试剂的分类	(10)
二、试剂的使用及保管	(10)
第四节 溶液的浓度及配制	(11)
一、溶液的浓度	(11)
二、溶液的配制与标定	(13)
三、溶液的贮存	(14)
第五节 环境污染物监测的可靠性	(14)
一、监测的数据处理	(14)
二、监测质量评价	(16)
第二章 环境污染物样品的采集及处理	(19)
第一节 气体中污染物的监测	(20)
一、气体中的污染物	(20)
二、气体中污染物的监测	(21)
第二节 气体中污染物的采集及状态参数的确定	(22)
一、采样位置及参数的选定	(22)
二、气体中污染物的采集	(33)

第三节	有害气体的测定	(36)
第四节	粉尘的测定	(42)
一、	环境大气中的粉尘	(42)
二、	作业环境中的粉尘	(44)
第五节	水体中污染物的采集与处理	(46)
一、	水质监测	(46)
二、	水体中污染物试样的采集	(47)
三、	水样的保存和预处理	(49)
第六节	水样物理性质的测定	(53)
一、	水温	(53)
二、	色度	(53)
三、	嗅	(54)
四、	味	(54)
五、	悬浮物	(55)
六、	浊度	(56)
七、	电导率	(56)
八、	pH 值	(56)
第三章	非金属污染物的监测	(57)
第一节	氟化物	(57)
一、	气体中氟化物的测定	(57)
二、	水中氟化物的测定	(62)
三、	固样中氟化物的测定	(62)
第二节	氯化物	(63)
一、	气体中氯化物的测定	(63)
二、	水中氯化物的测定	(70)
第三节	氮氧化物	(71)
第四节	一氧化碳	(73)
第五节	硫化物	(76)
一、	气体中硫化物的测定	(76)
二、	水中硫化物的测定	(87)

第六节 氰化物	(90)
一、水中氰化物的测定	(91)
二、气体中氰化物的测定	(95)
第七节 砷化物	(95)
一、气体中砷化物的测定	(95)
二、水中砷化物的测定	(97)
第八节 溶解氧	(98)
第四章 有机污染物的监测	(102)
第一节 酚	(102)
一、水中酚的测定	(102)
二、气体中酚的测定	(106)
第二节 油	(106)
一、水中油分的测定	(107)
二、气体中油的测定	(110)
第三节 沥青挥发物	(111)
第四节 化学需氧量	(114)
第五节 生化需氧量	(119)
第五章 金属污染物的监测	(123)
第一节 汞	(123)
一、水中汞的测定	(123)
二、气体中汞的测定	(126)
第二节 铅	(126)
一、气体中铅的测定	(127)
二、水中铅的测定	(129)
第三节 铬	(129)
一、水中铬的测定	(129)
二、气体中铬的测定	(132)
第四节 镉	(133)
一、水中镉的测定	(133)
二、气体中镉的测定	(137)

第一章 环境污染物监测的技术准备

环境污染物的监测是测定环境中污染物代表值的过程。代表值的测定受多种因素的影响。由于污染物本身的状态、价态变化大，分析时干扰因素多，污染物含量甚微等，因此除对测定点的选择、监测项目的选定、采样时间、采样方法、分析方法及数据处理等问题都需要认真对待外，还应对环境污染物的分析技术提出更高的要求。为保证污染物监测工作顺利进行，以得到准确的分析结果，污染物监测前的技术准备是很重要的。

第一节 分析器皿

一、常用分析器皿的选择及使用

常用分析器皿的选择根据用途及要求而定。一般而论，常用分析器皿泛指玻璃器皿、陶瓷器皿、塑料器皿和金属器皿。

(一) 玻璃器皿

玻璃分软质玻璃即普通玻璃、硬质玻璃和石英玻璃。

普通玻璃含有可溶性硅酸盐，化学抗蚀力差，有较强的吸附力，热膨胀系数大，温度突变易破裂。因此普通玻璃制成的器皿一般只作稀酸、稀碱溶液滴定用。

硬质玻璃含可溶性杂质较少，热膨胀系数小，便于加热处理。硬质玻璃器皿宜作一般化学常量元素分析用。

石英玻璃主要成分是二氧化硅，化学抗蚀力强，热膨胀系数极小，熔点高，但因价格昂贵，石英器皿一般作微量元素分析用。

(二) 陶瓷器皿

陶瓷器皿是用质量较好的氧化铝高温焙烧而成。物理性能和抗化学腐蚀力都优于玻璃器皿，但碱试剂不能放入瓷质器皿中高温灼烧或熔融，否则腐蚀严重。氢氟酸对陶瓷器皿也产生腐蚀。陶

瓷器皿加热到 1200℃ 仍无质量变化, 因此常用作重量法时的称量容器。

大批量使用陶瓷器皿时, 为了防止出错混乱, 可用 500g/L 三氯化铁溶液在陶瓷器皿上作记号, 任其自然干燥或烘干, 直至记号牢固为止。

(三) 塑料器皿

塑料器皿一般由聚乙烯、聚苯乙烯、聚氯乙烯、聚四氟乙烯几种材质制成。塑料器皿对氟化物和碱性溶液的抗腐蚀力较强, 当溶液或试样对玻璃器皿有侵蚀时, 应改用塑料器皿, 尤其是对钾、钠和微量元素的分析, 应用塑料器皿。但塑料器皿不宜贮存测定油、酸和有机物的试样。

(四) 金属器皿

金属器皿在分析工作中多为坩埚。坩埚分铁坩埚、镍坩埚、银坩埚和铂坩埚。

1. 铁坩埚

铁坩埚不易受过氧化钠侵蚀, 而且价廉, 所以用过氧化钠熔样时, 常用铁坩埚。

铁坩埚在使用之前, 最好进行表面钝化处理。处理后的铁坩埚可当镍坩埚使用。其处理方法是先用稀盐酸把铁坩埚洗净, 再用细砂纸擦净表面, 放入 5% 稀硫酸和 5% 稀硝酸中浸泡几分钟, 洗净、烘干, 置于马弗炉中在 300~400℃ 灼烧 10min 即可。

2. 镍坩埚

镍在空气中灼烧易氧化而不能达到恒重, 所以镍坩埚不适于灼烧称量沉淀。但镍坩埚能抗碱性物质腐蚀, 碱性熔剂如氢氧化钠、碳酸钠、碳酸氢钠、硝酸钾等, 可在镍坩埚中熔融。但过氧化钠对它有腐蚀作用。含硫碱性熔剂如硫酸氢钾、过硫酸钾等不能用镍坩埚熔融。熔融状的锡、铅、锌等金属盐类能与镍坩埚作用使其变脆。汞盐和硼砂不可在镍坩埚内灼烧。

新镍坩埚使用前, 最好在 700℃ 灼烧 3~4min, 除去油污并使其表面生成氧化膜, 以延长使用寿命。每次熔样时, 温度不宜超

过 700℃。

3. 银坩埚

银熔点低，银坩埚灼烧温度不能超过 750℃。银极易与硫生成硫化物，所以含硫试样和含硫熔剂不能用银坩埚熔融。

4. 铂坩埚

铂熔点高 (1770℃)，在空气中灼烧不起变化，能抗碱金属碳酸盐及氟化氢的腐蚀，所以铂坩埚可用于多种条件的试样熔解、灼烧和称量。

铂坩埚加热、灼烧时，不能在还原焰或在带有碳的低温焰中加热，以免生成脆弱的碳化铂而使坩埚损坏。铂坩埚在电炉中加热时，应垫上灼烧除去碳的石棉板，取出时，应放在陶瓷或石英三角架上，坩埚钳应包铂头。

铂坩埚不能加热或灼烧易被还原的金属化合物如铅、锌、锡、锑、铋等的氧化物及盐，不能熔融固体碱金属氧化物、过氧化物、氢氧化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氰化物、氧化钡、碳酸钠、硫代硫酸钠及硫的混合物。

铂坩埚应保持内外光亮、清洁，用后应用盐酸 (1+1) 洗涤。铂坩埚长久灼烧后，表面会无光泽或出现重结晶现象，可用去污粉轻轻擦去表面结晶。

铂坩埚质地较软，使用时用力应轻，以免发生形变。

二、分析器皿的洗涤及洗液的配制

(一) 器皿的洗涤

无论用物理方法或化学方法分析试样，都需用器皿贮放试剂或样品。洁净的分析器皿，是保证得到正确分析结果的条件之一。

清洁器皿的表面，在水自然流下后，器皿壁上均匀润湿而不沾水滴。器皿较脏而不能擦洗清洁时，可用碱性洗液或重铬酸钾-硫酸洗液处理。器皿洗净后，让其自行滴干，不得用抹布擦干，如需干燥，可放入烘箱烘干。

(二) 洗液的配制及使用

常用的洗液有以下几种：

(1) 强酸氧化剂洗液，是用重铬酸钾和浓硫酸配制而成。浓度一般为 5%~10%。

重铬酸钾在酸性溶液中有很强的氧化力，所以洗涤效果较好，对玻璃器皿浸蚀作用小。新配制的洗液为红褐色，用久后变成黑绿色，此时洗液已无氧化能力，原因是有部分 Cr^{6+} 变成 Cr^{3+} 。

高锰酸钾可使失效的洗液恢复其原来的效力。处理方法是：加热失效的洗液，慢慢加入研碎的高锰酸钾，直至颜色变成棕黄色为止。静置除去沉淀，其效力近似新配洗液。

器皿在用洗液清洗之前，应尽量洗净有机物，因为少量的有机物可使大量的洗液变绿。盛洗液的容器应加盖，避免硫酸吸水而减弱洗涤能力。

(2) 碱性洗液，用于洗涤油污器皿，用此种洗液最好采用长时间 (24h) 浸泡或浸煮。常用的碱性洗液浓度一般为 50g/L，有碳酸钠 (纯碱) 液、碳酸氢钠 (小苏打) 液、磷酸钠液、磷酸氢二钠液等。

(3) 工业用盐酸，用于洗涤高锰酸钾及氧化铁污渍。

(4) 工业用硝酸，用于洗涤铅、铜、银盐类及碳酸钡污渍。

(5) 四氯化碳溶液用于洗涤石蜡污渍。

(6) 汽油、甲苯、二甲苯、丙酮、酒精、三氯甲烷等有机溶剂，用以洗涤油脂较多的污渍。

三、常用容量器皿的使用与校准

(一) 常用容量器皿的使用

在化学分析中，作为定容用的容量器皿多指滴定管、移液管、容量瓶等。

1. 滴定管

滴定管可分为酸式和碱式两种。酸式滴定管下端有一玻璃活塞，碱式滴定管下端有一段内塞有玻璃珠的橡皮管。酸式滴定管内不能装碱溶液，因为玻璃活塞易被碱液腐蚀粘住而不能转动。凡是能与橡皮管作用的溶液 (如高锰酸钾、碘、硝酸银等溶液) 不能装在碱式滴定管中。不稳定的溶液，最好装在棕色滴定管中。

滴定管是装标准溶液的。在整个分析过程中，要求标准溶液的浓度保持不变，因此在装入标准溶液前，应先用待装的标准溶液将滴定管洗涤几次。标准溶液不得经过其他器皿，应直接倒入滴定管内，溶液装好后应排出管内空气，以免滴定过程中有气泡逸出，影响测量准确度。

滴定读数时，应将滴定管垂直地夹在滴定管夹上或手持滴定管上端，使其自然垂直，待溶液稳定后，视线与液面保持水平，读取与弯月面下缘最低点相切的刻度。滴定刚开始时，速度可以稍快些，但溶液不能成流水状从滴定管放出。临近终点时，滴定速度应减慢，并注意观察标准溶液滴落点的颜色变化，以免超过终点。

滴定管的规格有：

微量滴定管 1、2、5、10mL。

常量滴定管 20、25、50、100mL。

2. 移液管

移液管又称吸管，用于准确量取一定体积溶液。常用的移液管有刻度直管式和单标胖肚式。后者量取较前者准确。

移液管的规格有 0.1、0.2、0.5、1.0、5、10、15、20、25、50、100mL。

3. 容量瓶

容量瓶又叫量瓶，作配制标准溶液和定容试验用。

容量瓶不能直接用明火加热，水浴加热时不能骤冷骤热，容量瓶不能放在烘箱中烘烤。

容量瓶的规格有 5、10、25、50、100、150、250、500、1000、2000mL。

(二) 容量器皿的校准

容量器皿的容积与所标示的并不完全相符，在准确度要求较高的分析工作中，应对使用容量器皿的实际容量进行校准。

1. 滴定管的校准

向待校滴定管加入蒸馏水至标线零处，记录水的温度。然后

由滴定管放出 10mL 水（不必恰为 10mL，但相差不得大于 $\pm 0.1\text{mL}$ ）倒入预称量的容量为 50mL 的具塞锥形瓶中，称出质量（准确到 0.01g），两次质量之差即为放出水的质量。用同样方法称量滴定管中 10~20mL，20~30mL 刻度间的水的质量，以试验温度时水的密度除每次称得的水的质量，即可得到相当于滴定管各部分容积的实际毫升数。

2. 容量瓶、移液管的校准

把待校容量瓶洗净倒置在瓶架上，待干燥后称重。用蒸馏水准确地装满容量瓶至标线，并记录水的温度，附在瓶颈内壁的水滴用滤纸吸干，塞上瓶盖，擦干瓶外壁，称重，两次质量差即为瓶中水的质量，所得值除以水的密度，就得容量瓶的实际容积。

称量时的准确度与容量瓶的大小相称，即校准 250mL 容量瓶时应称至 0.01g，校准 1000mL 容量瓶时只需称至 0.05g。

移液管的校准可按上述方法进行。

四、分析用滤纸

滤纸分为定性、定量两种。定量滤纸灰分很少，适于精密定量分析；定性滤纸灰分较多，只作一般定性分析和分离用，不能用于重量分析。

滤纸的分类、用途及性能如表 1-1 所示。

表 1-1 滤纸的性能及规格

类 别	定 量 滤 纸					
直径/cm	7	9	11	12.5	15	18
灰分/ g · 张 ⁻¹	3.5×10^{-5}	5.5×10^{-5}	8.5×10^{-5}	1.0×10^{-4}	1.5×10^{-4}	2.2×10^{-4}
滤速/s · (100mL) ⁻¹	60~100		100~160		160~200	200~240
滤速区别	快速		中速		慢速	慢速
盒上包带 标 志	白		蓝		红	橙
实用例	Fe(OH) ₃ Al(OH) ₃		H ₂ SiO ₃ CaC ₂ O ₄		BaSO ₄	

续表 1-1

类 别	定 性 滤 纸			
滤速/s · (100mL) ⁻¹	60~100	100~160	160~200	200~240
滤速区别	快速	中速	慢速	慢速
盒上包带 标 志	白	蓝	红	橙

第二节 分析用水及其制备

分析工作中必不可少的一项重要条件是具备符合要求的纯水。

纯水是把原水（指江、河、湖、井水）中的悬浮物、可溶性和不可溶性杂质部分或全部去除的水。纯水的制备通常用蒸馏法或离子交换树脂法。

一、蒸馏水

蒸馏水是把原水用蒸馏器蒸馏、冷凝得到的水。由于绝大部分矿物质在蒸馏时不挥发，所以蒸馏水中含杂质比原水少，水质较纯净，而且制备操作简单，但产量低，成本高。

蒸馏水按其原水的蒸馏次数分为一次蒸馏水和重馏水。在洗涤要求不太严格的器皿或作定性工业分析时，可用一次蒸馏水。洗涤洁净度要求严格的器皿或作精密的定量分析时，要求用二次蒸馏水即重馏水。蒸馏水重蒸时，可在每升水中投入 50mL 碱性高锰酸钾溶液（8g 高锰酸钾、30g 氢氧化钾溶于水并稀释至 1L），这样在加热过程中，有机物以挥发气体或不凝气体与蒸馏水分离。蒸馏时取其中间馏分使用。

二、去离子水

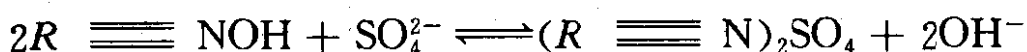
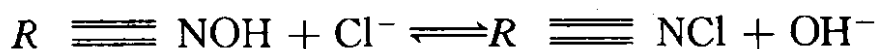
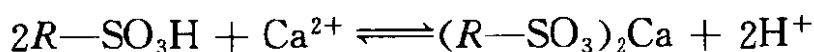
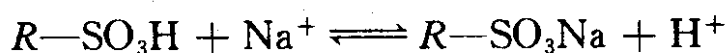
用离子交换法制得的纯水称为去离子水或离子交换水。

（一）去离子水的制备原理

去离子水是用离子交换剂把原水中的阴阳离子去掉制成的纯水。离子交换剂是一种高分子有机聚合物，也叫离子交换树脂，具

有网状结构。网状结构骨架上,有许多可以电离能交换的基团。离子交换反应就是这种能被交换的基团与水中离子相互交换的过程。

去离子水的处理方法是:将原水,通过阴、阳离子交换树脂,水中的阳、阴离子杂质分别被离子交换树脂吸住,流出的水就是去掉了各种杂质离子的离子交换水。离子交换树脂交换基中的 H^+ (阳离子交换树脂 $R-SO_3H^+$)和 OH^- (阴离子交换树脂 $R \equiv N^+OH^-$)能与水中杂质离子交换,使交换基的 H^+ 与 OH^- 结合为 H_2O ,其反应为



式中 R 代表树脂骨架的一部分。从反应式可看出,当 H^+ 或 OH^- 浓度增加到一定程度时,反应向相反方向进行,离子交换树脂就需要再生了。

(二) 离子交换树脂的选择

离子交换树脂一般应选择交换容量大的。交换容量越大,同体积树脂交换的离子越多,在一定的交换周期内所制取的水量越多。树脂的选择应根据水质处理的要求而定。在同性树脂中,弱性(弱酸、弱碱)树脂比强性(强酸、强碱)树脂交换容量大。

(三) 新树脂的处理

新树脂常常混有一些有机杂质(如磺酸、胺类)和无机杂质(如钙、镁、铝、铜、铁、铅),其离子型式也不尽符合制水要求,应处理后才能使用。

新树脂应在空气中风干(避免烘烤,高温会使树脂交换基团受到破坏)。应筛分因机械破损而粒度小于50目的树脂,以免堵塞交换柱。然后将新树脂用低于 $40^\circ C$ 的水反复漂洗,去除色素、水溶性杂质、灰尘,洗至上清液无色澄清。再用纯水浸泡4h。阳离子再用5%盐酸浸泡4h,其间适当搅拌,将盐酸溶液排尽后,用