

环境污染物

分析监测



○ 何燧源 主编

环境科学与工程出版中心

化学工业出版社



环境污染物分析监测

何燧源 主编

化学工业出版社

环境科学与工程出版中心

· 北 京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

环境污染物分析监测/何燧源主编. —北京: 化学工业出版社, 2001.4
ISBN 7-5025-3177-7

I. 环… II. 何… III. ①污染物分析 ②环境污染-环境监测 IV. X83

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2001) 第 14571 号

环境污染物分析监测

何燧源 主编

责任编辑: 王秀鸾

责任校对: 陈 静

封面设计: 田彦文

*

化学工业出版社 出版发行
环境科学与工程出版中心

(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)

发行电话: (010) 64918013

<http://www.cip.com.cn>

*

新华书店北京发行所经销

化学工业出版社印刷厂印刷

三河市延风装订厂装订

开本 787×1092 毫米 1/16 印张 24 1/2 字数 613 千字

2001 年 5 月第 1 版 2001 年 5 月北京第 1 次印刷

印 数: 1—4000

ISBN 7-5025-3177-7/X · 80

定 价: 56.00 元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者, 本社发行部负责退换

前 言

环境化学学科中很多研究性课题都需仰仗环境分析监测助力，并将其作为研究问题的先导，所以有关专家习惯于将环境分析监测划归环境化学学科范畴。但实际上，环境分析监测技术还有其更广泛的实践意义和社会意义。

语曰：“板凳要坐十年冷。”初时，我们不揣自身浅薄，曾自拟了一份以环境化学为主题的10年写作计划。实施以来，先后编写出版了《环境化学》(1~3版)、《环境化学计算》和《环境化学分类辞典(汉英俄日词目对照)》。又参编出版了《环境分析与监测》、《环境监测技术》等书，至本书脱稿已是计划的尾声。我们将此书视为环境化学套书内的一种，并将其奉献给读者。

本书选材密切结合环境污染的分析监测实际。内容以分析监测方法为经线，以分析监测对象污染物为纬线交织而成。全书共15章，除绪论外，又可分为三个部分：环境分析技术的质量保证及采样和样品前处理；化学的、光学的、电化学的、色谱学的和自动的分析监测技术；包括污染物形态分析和放射性监测在内的、对于各环境要素中污染物的实用分析监测技术。书末还有8个附录，并列出重要的参考书目。

全书由何燧源主编。参与编写的有何方(7~9、11章和附录)，金云云(3~6章)，何燧源(1、2、10、12~15章)。

承蒙朱明华和张济新两位资深教授在百忙中审阅了全部书稿，为使本书增色付出了有意义的辛勤劳动；在编写过程中还得到本校教材建设资金的资助，在此一并表示衷心感谢。

由于编者水平有限，兼之成稿仓促，书中定有许多错误和疏漏之处，恳请读者批评指正。

编者

于上海华东理工大学，2000年12月

内 容 提 要

本书内容以环境分析监测方法为经线，以分析监测对象污染物为纬线交织而成，选材注重理论结合实践，叙述通俗易懂。

全书共分 15 章，包括：绪论、环境分析技术的质量保证、环境分析监测的取样技术、分析样品的前处理方法、化学分析法、分子吸收光谱分析法、原子吸收和发射光谱法、分子发射光谱法、电位分析法、气相色谱及其与质谱联用法、液相色谱分析法、自动监测技术、环境污染物形态分析、实用环境分析监测技术、环境放射性监测。每章后附有习题，书末附有“英文缩写词汇编”等附录。

本书可供从事环境科学研究人员和环境保护技术人员使用，也可供环境类和化学类专业本科及研究生作为教学用书。

目 录

1 绪论	1	习题	142
1.1 环境分析与环境监测	1	7 原子吸收和发射光谱法	143
1.2 环境分析监测技术的分类	4	7.1 概述	143
1.3 环境分析监测的对象	5	7.2 方法的光谱学原理	144
1.4 环境分析监测的方法	7	7.3 原子吸收法的工作原理	144
2 环境分析技术的质量保证	11	7.4 原子吸收法仪器的分类、结构和构件	150
2.1 概述	11	7.5 原子吸收法测量条件的选定	156
2.2 评定分析技术质量的指标	12	7.6 对原子吸收法的方法评述	159
2.3 实验室内工作的质量保证	22	7.7 原子吸收法在环境分析监测中的应用	164
2.4 实验室工作质量的外部控制	39	7.8 电感耦合等离子体发射光谱法	165
2.5 分析数据处理及结果表述	43	习题	170
习题	47	8 分子发射光谱法	171
3 环境分析监测的取样技术	48	8.1 荧光光度法	171
3.1 概述	48	8.2 化学发光分析法	176
3.2 水和废水的取样和保存	50	习题	182
3.3 空气和废气的取样	60	9 电位分析法	183
3.4 土壤取样	77	9.1 离子选择性电极法	183
习题	81	9.2 电位滴定法	195
4 分析样品的前处理方法	82	习题	196
4.1 概述	82	10 气相色谱及其与质谱联用法	197
4.2 溶解、熔融和烧结法	83	10.1 概述	197
4.3 灰化法	84	10.2 气相色谱法的工作原理	197
4.4 顶空、气提和蒸馏法	87	10.3 气相色谱仪器、装置和构件	203
4.5 萃取法	90	10.4 气相色谱分析条件的选定	209
4.6 吸附法	99	10.5 气相色谱分析方法评述	210
4.7 离子交换法	102	10.6 气相色谱法在环境分析监测中的应用	212
4.8 共沉淀法	104	10.7 气相色谱和质谱联用技术	214
习题	105	习题	226
5 化学分析法	107	11 液相色谱分析法	228
5.1 定性分析法	107	11.1 概述	228
5.2 滴定分析法	111	11.2 高效液相色谱法与气相色谱法的比较	228
习题	123	11.3 高效液相色谱法	228
6 分子吸收光谱分析法	124	11.4 离子色谱和离子排阻色谱分析法	233
6.1 概述	124	11.5 层析法	245
6.2 分光光度法的工作原理	125		
6.3 分光光度计和非分散式分析计	128		
6.4 方法评述	134		
6.5 在环境分析监测中的应用	135		

习题	248	习题	328
12 自动监测技术	249	15 环境放射性监测	329
12.1 概述	249	15.1 概述	329
12.2 现场和在线自动监测	252	15.2 环境中的放射性	332
12.3 流动注射分析法	256	15.3 环境放射性监测实验室	336
12.4 遥测技术	265	15.4 放射性计测仪器	338
习题	272	15.5 环境放射性监测	346
13 环境污染形态分析	273	习题	353
13.1 概述	273	附录	354
13.2 理论计算法	274	附录 1 地表水和各类废水的监测项目	354
13.3 直接测定法	276	附录 2 水体中 129 种优先考虑污染物 (美国, 1989)	356
13.4 分离法	277	附录 3 水体中 68 种优先考虑污染物 (中国, 1989)	359
13.5 综合法	280	附录 4 用于直线回归的计算机程序	360
13.6 干法	280	附录 5 国产环境标准样品目录	361
习题	284	附录 6 用于校验分析结果(水样中离子 平衡)的计算机程序	361
14 实用环境分析监测技术	286	附录 7 用于 Grubbs 检验的计算机程序	363
14.1 空气和废气污染物分析监测	286	附录 8 英文缩写词汇编	365
14.2 水和废水及底质、污泥的分析监测	299	参考书目	383
14.3 土壤、农产品和城市垃圾中 污染物分析	318		
14.4 生物体内污染物测定	324		

1 绪 论

1.1 环境分析与环境监测

环境分析监测技术^①，在内容上包含又相区别又相关联的两部分，即环境分析技术和环境监测技术。两者在技术水平上有高低之分，但在环境保护功能的重要性方面却不相上下。从时间上看，环境分析开展在先，环境监测则是这方面技术的现代发展产物。

1.1.1 环境分析

环境分析是环境分析化学的略称，其主要任务是应用化学分析法和仪器分析法对水、空气、土壤、生物等环境要素中的化学污染物作定性检测(detection)和定量测定(determination或称测量 measurement)，间或还需对出现在环境中的未知污染物作出定性鉴定(identification)，或对于由污染源排放物的浓度或总量水平对照排放标准作定量检定(verification)。从学科归属来看，环境分析是环境化学学科的一个重要分支，环境化学中很多研究性专题(如酸雨、大气光化学烟雾等)都需要环境分析技术提供准确的分析数据，并借此作为研究工作的先导。

在国外，环境分析技术的发生约始于 20 世纪 50 年代，我国则起步于 70 年代。数十年来，由于环境保护事业的迫切需要，作为监视环境质量耳目的分析技术在各国获得了迅速发展。

20 世纪 30~70 年代，一些工业发达国家相继发生严重公害事件，因危害性大而震惊世界的八大公害事件都是由化学污染物引起的。其中有 SO_x (包括 SO_2 、 SO_3)、 NO_x (包括 NO 、 NO_2)、HC (有机烃类) 等引起的化学烟雾事件，汞污染物引起的神经性疾病，镉污染物引起的骨痛病，多氯联苯类化合物引起的肝中毒等。其中四起又是发生在当时处于工业发展途中的日本。进入 80 年代，世界范围内大小公害事件不断发生。典型的例子有印度博帕尔农药厂甲基异氰酸酯溢出事件(1984 年)和苏联切尔诺贝利核电站爆炸事件(1986 年)。前者造成几千人死亡和 20 多万人中毒的严重后果；后一事故则使原苏联及其邻近的各国遭受普遍核污染，很多人因受核辐射而受伤或死亡，各类经济损失不可估量。

在上述情况下，环境分析技术应运而生，并且发展迅速，成为人们鉴别环境是否污染，并判断污染程度的重要手段。在一些突发性化学污染事件始发之时，人们急切需要知道肇事者究为何物，此时环境分析总能以其特有的化学鉴定手段一施其长，使之真相大白。环境分析以间歇采样、现场或实验室分析为主要工作方式，对象是水、空气、土壤、生物诸环境要素中的各种化学污染物。由于环境体系相当复杂，对象物又是为数众多、形态多歧、含量极微并且不断随时间和空间发生质和量的变化，所以环境分析虽源于化学分析和仪器分析，但两者间在技术水平方面毕竟不可同日而语。

图 1-1 所示为环境分析的一般工作程序。其中包括取样、样品前处理和保存、定性和定量

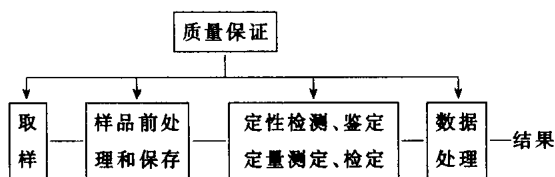


图 1-1 环境分析的一般工作顺序

① 时下很多中文专业书中略称为环境监测技术。

的分析及数据处理四个基本步骤，这四个步骤在为最终获得可信分析结果所表现的重要性方面没有轻重之分。也正因为如此，需对全过程中的每一步骤都提出质量保证要求。

1.1.2 环境监测

1.1.2.1 环境监测的定义

近期，人类社会面临日益复杂和严重的环境污染问题，相应地对环境分析提出了更高的要求。当前该技术已发展成为连续自动监测和用计算机进行控制的实时监测体系，其监测范围不仅由点及面而且扩展到一定的空间范围（甚至全球范围）；在时间上、由间断而连续并延伸为长期监测；其方式则由手动发展到自动的或在线的；而其对象则由单纯的化学物质而遍及各种物理参数（如噪声、振动、电磁波、放射性、热污染等）和生物参数（如生物量测定、细菌鉴定和计数等）。在获取环境信息方面，监测技术已经具备了实时性、连续性、完整性等特点；而它所涉及的学科范围已遍及化学、物理、生物、仪器仪表、自动化、传感器、计算机、遥感遥测等许多方面。由此可以认为环境监测是由多种学科和技术交汇渗透而形成的一门综合性技术。

据查考，在专业文献中最初出现监测（monitoring）一词是在1972年召开人类环境国际会议（斯德哥尔摩会议）之后。目前要为环境监测这一新崛起的环境科学分支从学科角度下一个确切的定义，并明确划定其研究范围是有困难的。至于环境监测技术，我们从文献中查见的几种定义也不很一致。例如，按中国大百科全书环境分册（1983年），定义环境监测技术为“间断或连续地测定环境中污染物的浓度，观察、分析其变化和对环境影响的过程。”美国海洋和大气管理署（1979年）则将其定义为“在时间上连贯地检测某些环境质量影响参数的变化，并随时为环境保护和管理部门提供这方面有意义的信息。”另据有人^①（1986年）援引联合国环境规划理事会所下的定义为：“为了评定现时的和预报日后的环境质量，对于与环境质量相关的一个或多个要素，在时间上和空间上按照预定的方案和具有可比性的方法进行重复观察的过程。”比较这些定义，并从环境监测技术现有的总体内容来看，这几种定义似各有其不完美之处。我们认为，将上列3种定义综合一起或许能得到一个足以反映环境监测技术现状的较完美的定义，并借此提出环境监测工作的一般顺序如图1-2所示。

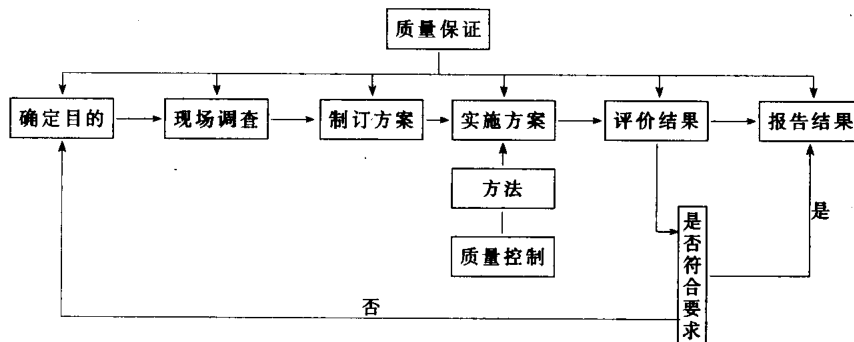


图 1-2 环境监测的一般工作顺序

在完成如图1-2所示工作全过程基础上，即可提出污染扩散模式和规律，为预测、预报和控制污染及治理环境提供依据。

定义的主要作用在于它能为众人讨论和研究问题划定一个范围。实际上，属于形式逻辑范畴的定义尚有其不确定性和保守性，所以对任何发展中的事物都不可能作出一个完美无缺

① E. M. J. Meijers: Environmental monitoring and Assessment. 7 (1986). 158

的定义。还由于环境监测技术是一门实用性很强的技术，所以在考虑某些实际问题时，往往需要我们从实际出发，而不是从定义出发。

目前被广泛使用的“环境监测”一词涵盖着多量的环境分析内容（例如承担大量环境分析任务的政府下属职能机构被普遍称为环境监测站）。通过上述内容了解两者间关系将有助于读者理解本书章节安排及某一段落内行文的文脉。

1.1.2.2 环境监测的功能及其发展动向

目前环境监测的功能早已远远超过以前环境分析的含义范围，它要解决的问题计其大者有：a. 对污染物及其强度作时间和空间方面的追踪，掌握其来源、迁移、分布、反应、转化、影响、归宿等情况及其对环境质量的影响程度，并在此基础上，对环境污染作出预测、预报和预防；b. 了解和评价环境质量的过去、现在和将来，掌握其变化规律；c. 在收集环境背景及趋势数据、积累长期监测资料的基础上，为制订和修订各类环境标准提供依据；d. 在监测污染源并对照控制排放标准的基础上，为环境执法部门提供执法依据。由上列工作内容来看，运用环境监测技术虽不能直接减轻或消除污染，但它是环境保护工作总体中的一个重要环节，在控制污染、保护环境方面起着非常重要的作用。所以环境监测又是一门实用性和社会性非常强的技术。

当前世界各发达国家都对环境监测工作极为重视，不惜斥资巨万、广纳人才、集成最先进的仪器和技术，以求得监测水平的不断提高。但由于监测所面临的体系和对象极为纷繁复杂，所以由极优条件武装起来的监测技术仍有其相对落后的一面。例如对土壤等复杂体系，目前在世界范围内尚未能建立起完善的自动监测系统。至于水和大气等环境体系，真正达到全自动连续水平的监测也只能施技于少数简单的环境参数。由此可见，环境监测技术目前还处于待发展的幼弱状态。估计环境分析技术在监测中占据重要地位的现状在相当长时间内还要继续下去。

我国环境监测工作虽起步较晚，但发展非常迅速。在1978年前仅有一个独立的专业机构，发展至今，遍布全国的各级监测站（所）的总数已逾4000，从业人员6万余。我国现有行政管理型监测网络的整体结构如图1-3所示。

如图所示，各有关部门根据各自环境保护工作的需要而组建了自上而下的纵向监测网络。如环境保护部门建立的从中国环境监测总站—省（自治区、直辖市）—市（地）—县环境监测网络，将全国四级（国家级、省级、市级、县级）环境保护行政主管部门所属的2131个监测站联成网络，再从2131个站优化出178个站组成国家环境质量监测网（简称国控网）。优化站报出的环境质量监测数据被直接输送到中国环境监测总站数据库中。由环境保护部门和其他部门（如农业部、水利部、国家气象局、国家海洋局及各个工业部等）构成的全国性网络整体每年可提供有关环境质量信息数据约3000万个，借此编写环境质量年报、季报、快报、通报和重点污染源的排放动态报告，对于防止和控制环境污染起着重要的积极作用。

从另一角度看，破除行政界限定的各种专业性监测网络也已陆续建立，且初具规模。现已建成的国家级监测网络有空气质量监测网、地表水质量监测网、近岸海域环境监测网、环境噪声监测网、酸雨监测网等。此外，还建成作为全球环境监测系统（GEMS）网点站的中国大气监测点5个（位于沈阳、北京、西安、上海和广州），以及中国地表水监测点四个（位于济南、武汉、肇庆、无锡，分别作为黄河、长江、珠江和太湖监测点）。

从事业的质量来看，我国的监测专业工作已由零星分散的手工分析提高到装备现代化，技术规范，数据处理计算机化的新水平，初步具备了对环境质量的整体状况进行评价的能力。

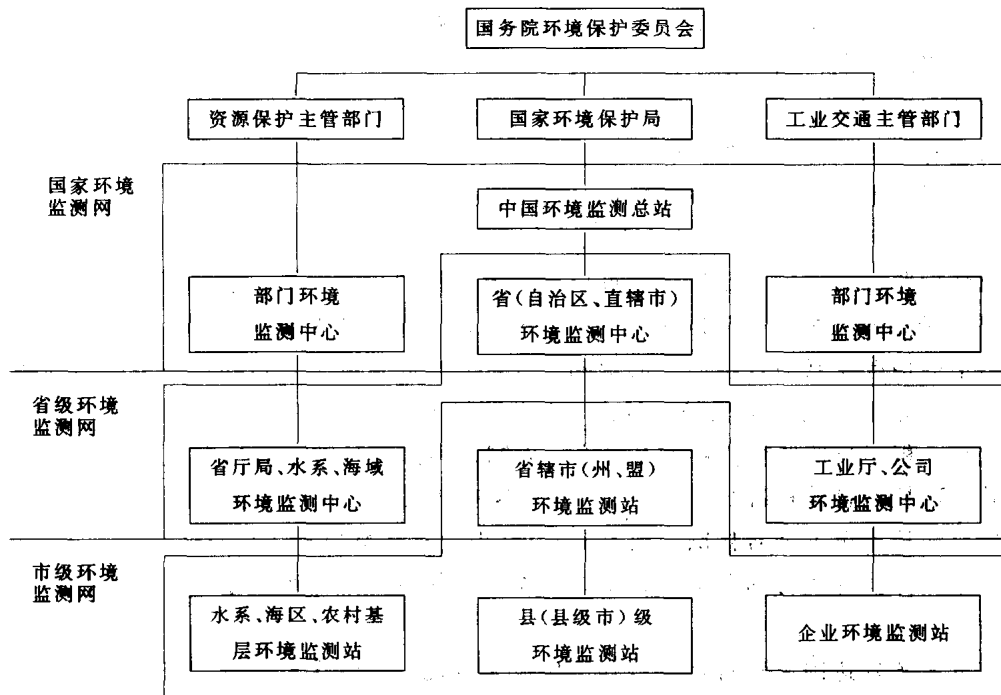


图 1-3 全国环境监测网络示意图

在看到 20 多年来我国在环境监测事业上所取得成绩的同时，我们也应认识到，与先进国家相比，我国的环境监测能力和水平还很低。表现在可监测环境要素数和可监测项目数不够多，监测手段和监测质量保证等方面还相对落后。目前在全国范围内广泛施行的监测要素仅有大气、地表水、重点污染源和噪声四个方面，而诸如生态、固体废弃物、土壤、放射性、振动、电磁波、地面沉降、恶臭等的监测都还没有普遍开展。目前美国有能力作环境监测的项目有 1600 多个，而在我国还不足 200 个。在美国已被确定为标准的监测方法有 900 多种，而我国各种方法总数仅 400 种左右。此外，我国现有的自动化监测系统和大型仪器也大多仰仗国外进口，由于经费不足，管理水平不高等原因，不但数量少，而且能全年正常运行的也只是其中的一部分。

1.2 环境分析监测技术的分类

按照对象、目的、方法或方式的不同，可对环境分析监测（略称监测）技术作不同的分类。

首先，按监测对象不同可分为大气监测、水质监测、土壤监测、生物监测、生态监测、能量监测等。或可分为化学污染物监测、物理污染因素监测和生物污染体监测等。顺便指出，通常所说的生物监测可包含两种意义，一则表示将生物体作为监测对象，即对生物体本身（如水样中大肠菌群总数）或生物体所受物理污染因素影响程度（如放射性剂量）或进入生物体内化学污染物的数量等进行监测；再则表示以生物体作为监测手段，即利用所谓指示生物的机体对某种污染物所特有敏感性、反应性或变异性来判断环境是否发生了污染以及污染的程度。相似地，放射性监测也包含了以放射性作为监测对象和监测手段两种含义。例如，用中子活化法测定化学污染物、用 β 射线源监测大气中粉尘等即属于后一种含义。

按目的不同可将监测技术分为例行的监视性监测；研究性监测；事故性监测；自卫性监测。大量的监测工作是例行性的，如对环境背景参数、环境质量参数的长期连续监测以及对

污染源的控制排放监测等都属此类。研究污染物的发生及其环境行为等所需进行的监测是为研究性监测。事故性监测指的是自然灾害（火山爆发、森林火灾等）发生或人为污染扩散时，为确定污染程度和危及范围等所施行的监测。对此常使用监测船、监测车等作流动监测，或采用遥感遥测等手段。为个人防卫目的而进行的监测是为自卫性监测，例如放射性企业中操作人员佩戴襟章式剂量计，以此作为监测个人辐照剂量的手段。

按方法不同可将监测技术分为化学法；物理法；物理化学法；生物法等（详见 1.4）。由于监测对象组成复杂，对监测要求又越来越高，通常只使用一种方法往往不能解决问题或满足要求，而是需要多种方法结合才能完成实际监测任务。此外，还可将监测方法按权威性或成熟程度的高低分为标准法、参考法和试行法等。

最后，按方式的不同，还可将环境监测技术分为手动的和自动方式的监测；仪器的和简易方式的监测；现场的、实验室的和遥感方式的监测等。

1.3 环境分析监测的对象

1.3.1 环境分析监测的对象和项目

本书内容主要涉及大气^①、水、土壤（也旁及生物体）内化学污染物的分析监测。大气监测的主要对象是正常大气、污染大气和各种大气污染源。对前二者来说，一般在近地面进行监测。由污染源释入大气中的各种污染物因对流、扩散而可能到达距地面的最大高度为 2~3km，所以这一高度区段也可能成为监测对象区。此外，在距地面约 25km 上下的臭氧层中，含有浓度水平很低的臭氧，虽不能将其视为污染物，但这里的臭氧具有重大的环境化学意义，也经常被作为监测的对象。

由国家环保局颁布的《环境监测技术规范（大气和废气部分）》（1986 年）中规定了将大气污染的例行监测点按工作方式分为实验室分析系统和自动监测系统两类。这两类监测点中所需进行的例行监测项目列举在表 1-1 之中。

表 1-1 对大气污染的例行监测项目

分 类	必 测 项 目	选 测 项 目
实验室分析系统	二氧化硫、氮氧化物、总悬浮颗粒物、硫氧化物 灰尘自然沉降量	一氧化碳、可吸入颗粒物、光化学氧化剂、氟化物、铅、汞、苯并[a]芘、总烃、非甲烷烃
自动监测系统	二氧化硫、氮氧化物、总悬浮颗粒物或可吸入颗粒物、一氧化碳	臭氧、总烃

表中列出的化学污染物按其化学形态可分为无机金属化合物和非金属化合物，以及有机化合物 3 类。按其物理形态则可分为气体、蒸气和气溶胶（颗粒物）。

对大气降水需作的监测项目有：pH 值、电导率、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等。

应施以例行监测的大气污染源有两类，即固定污染源（主要是工厂烟囱）和流动污染源（主要是汽车）。对烟囱类固定污染源的例行监测项目主要有烟气的温度、流量、含湿量；烟气中所含 CO_2 及其他有害气体（ CO 、 NO_x 、 SO_x 、 H_2S 等）的浓度；尘粒排放浓度和排放量。对汽车类流动污染源的监测项目主要有 CO 、 HC 、 NO_x 和烟度（柴油车）等。

① 严格地说大气和空气以及相应的大气监测和空气监测的用词意义是有差异的。在某些场合则按照习惯遣词。

水质监测的主要对象是各类天然水、工农业废水、饮用水和生活污水等。对于江湖河海等天然水体，一般可区划为3个断层，即上层（含油、漂浮物等）、中层（含悬浮颗粒和溶解性化学物质等）和下层（沉积物、底泥等）。对于很多污染物对象来说，需要对这3个断层分别进行监测，才有可能针对该水系的环境质量作出全面而又正确的评价。

对水质进行监测的主要项目列举在表1-2之中。

表 1-2 水质监测项目

物理和化学性项目	生物性项目	微生物性项目
浊度、透明度、色度、臭、味、电导率、盐度 pH 值、酸度、碱度 水温 溶解氧值(DO) H ₂ S 非专一性有机化合物(BOD、COD、TOD、TOC) 主要元素(K ⁺ 、Na ⁺ 、Ca ²⁺ 、Mg ²⁺ 、CO ₃ ²⁻ 、Cl ⁻ 、SO ₄ ²⁻) 固体物质(总残渣、过滤性和非过滤性残渣、挥发性残渣和固定残渣) 营养物质(氮、磷、硅等化合物) 金属(铁、镁等) 特定污染物(重金属、有机物、农药、洗涤剂) 放射性(总β计数率等)	植物性、动物性悬浮生物(生物量、物种多样性指数等) 叶绿素 大型植物 腐生指标 生产力研究 底栖动物	细菌总数 大肠菌群总数 粪便大肠菌群数 形成孢子孢子的生物 致病生物 病毒

有关各类地表水、工业废水、生活污水和医院废水的各监测项目，由国家环保局在《环境监测技术规范（地表水和废水部分）》（1986年）中予以规定，可参见本书附录1。

对土壤监测的主要对象有：a. 污水灌溉用地的土壤；b. 工矿企业周围的土壤；c. 施用大量化学农药（包括含有害物质的化肥和废渣肥料）地区的土壤；d. 大量堆集有害工业废渣地区的土壤；e. 城乡居民区的土壤；f. 主要交通干线两侧的土壤等。

对土壤监测的主要项目有：a. 一般项目，有土壤基体组成、水分、pH 值、有机质、灼烧减重、阳离子交换容量等；b. 有害金属，如汞、镉、铬、砷、铅、铜、锌、镍、铍等；c. 有害有机物和农药，如烷基汞、酚类化合物、苯并[a]芘、亚硝胺类化合物、有机氯化物中的滴滴涕、六六六等；d. 其他化学物质，如氟化物、氰化物、硫化物、钡、硼、含氮化合物（亚硝酸盐和硝酸盐）等。

生物材料检测的对象物有植物的根、茎、叶、穗壳、种子及动物的体液、脏器、粪便、毛发、指甲等。其部分检测项目与土壤或水体大致相同。与水质相关的生物监测项目已被列举在表1-2之中。

在我国，以定期现场采样、实验室分析为主要特征的常规监测工作日趋完善。目前，对于水和废水、空气和废气、土壤等各类监测对象的必测、选测项目已发展到近200个。对很多项目的监测制定了全面完整的技术规范，纳入了国家标准的范围。

1.3.2 环境分析监测对象的特点

关于环境分析监测对象的特点可列举如下。

1.3.2.1 体系复杂且项目繁多

实际环境体系大多是流动的非热力学平衡体系，样品中组分复杂而且可能随时发生变化。即使是样品中同一元素，也可能有多种不同的赋存形态（如物理结合形态、化学异构形态、化

合态、价态),要逐一地测定样品中每一组分及每一形态,虽然不无可能,但却是一个既繁难又艰巨的任务,实际上也是行不通的。针对这种情况,监测工作者可按下述原则选定监测项目:a.本着主要与次要相分开、需要与可能相结合的原则来选定监测项目。即对那些毒性大、数量多、环境影响恶劣的对象物作优先监测考虑。如美国环境保护局曾在1978年提出水体中应予以优先考虑的污染物计129种,其中有机物114种(见附录2)。我国于1988年由环境监测总站等单位立题筛选研究水环境中优先污染物,为期仅1年,于1989年2月完成该课题。经选定我国第一批环境优先污染物共14类68种,其中有机毒物56种,占85.3%(见附录3)。对于为数还嫌众多的优先考虑污染物可进一步将那些经国家规定并已具有相应环境标准和已制定标准监测方法者列为必测项目。其余则因地、因时、因经济能力等因素通过筛选确定选测项目。选测项目过多会造成人力、物力浪费,过少则不足以反映环境质量的真实状况;b.以表征一组物质在环境中总数量水平的非专一性参数来代替该组物质的各单一性的监测项目,由此减少监测工作量。例如有关水质监测的某些非专一性参数列举在表1-3中。在进行非专一性参数测定时,特别需要严格控制实验条件,并使之标准化。

1.3.2.2 被测对象微量低浓

由于实际环境体系非常宏大,很多人对污染物的排放又受到严格的规约控制,所以滞留在环境中的污染物通常是微量低浓的,试样中的量值经常为毫克、微克、纳克数量级,浓度数量级相应地为 10^{-6} 、 10^{-9} 甚至 10^{-12} ,这样就大大提高了监测工作的难度。

所以对环境样品一般都需要作预处理,使其中对象组分经浓集后达到分析检出限以上的浓度或量值。

1.3.2.3 被测对象的有害性

环境污染物、特别是那些化学性污染物大多是有害物质。对人、生物或其他有价值物质会产生即时的或潜在的危险,其主要表现有毒性、致癌、致畸、致突变性、可燃性、腐蚀性、爆炸性、耗氧性、氧化性、富营养作用及破坏生态平衡等,这就要求环境监测工作人员具有高度责任感,同时还要求技术本身具有高度准确性。否则,错误的监测结果会直接贻误环境保护和环境治理工作。对监测数据持“宁缺毋滥”的方针是专业监测人员公认的准则。

1.3.2.4 被测对象的易变性

由于环境因素十分复杂,致使大多数化学污染物的环境行为变化多端。研究性监测工作要求掌握污染物在环境介质中的即时行为,这就为监测工作者提出了特殊的更高要求,在很多场合下需要运用自动、在线等实时性监测技术。

表 1-3 水质监测中的某些非专一性参数

物理性项目	化学性项目	生理性项目
过滤性残渣	硬度、盐度和碱度	臭
电导率	COD、BOD、TOC	味
浊度和色度	可萃取有机物量	对鱼类毒性
总 β 放射性计数		

1.4 环境分析监测的方法

目前人们手头所具备的环境分析监测方法和手段是与当代生产力发展水平相关联的。依现状来看,它还袭用了分析化学所用的大部分方法,但同时又要求它具有各种别开生面的新的方法和手段,以适应环境监测对象的种种特殊要求。例如,在很多情况下,要求分析方法具有更高的准确度和灵敏度;对环境样品中所含同一元素要求作进一步细致的形态分析;对河流污染和大气污染要求提供能进行连续自动的、区域范围内的、跟踪式的监测方法;对飘尘监测或土壤本底值的调查中要求提供有效的干式分析方法等。

对于污染物分析监测技术可按使用的方法分为化学法、物理法、物理化学法和生物法。

化学法（主要是滴定分析法）是以化学反应为其工作原理的一类方法。其特点是准确度较高，相对误差一般小于1%；灵敏度较低，仅适用于样品中常量组分的分析；选择性较差，在测定前常需要对样品作繁复的前处理；方法简便，操作快速，所需器具简单，分析费用较低。

物理法和物理化学分析法都是使用仪器进行监测的方法，前者如温度、电导率、噪声、放射性、气溶胶粒度等项目的测定，需要具备专用的仪器和装置。后者又通称仪器分析法，适用于定性和定量分析绝大多数化学物质。这两类方法的优缺点正好与化学法相反，表现在准确度相对较低、灵敏度很高、选择性尚佳以及仪器成本高、维护保养较复杂等。物理化学分析法种类繁多，大体上可分为光学分析法、电化学分析法和色谱分析法3类。光学分析法（表1-4）是利用光源照射试样，在试样中发生光的吸收、反射、透过、折射、散射、衍射等

表 1-4 光学分析法分类

光 吸 收	光发射	光散射
原子吸收分光光度法 ^① 紫外-可见分光光度法 ^① 红外光谱法(包括非分散形) ^① 核磁共振谱法 电子自旋共振谱法 穆斯波尔斯谱法	发射光谱法 火焰光度法 ^① 化学发光法 ^① 荧光光谱法 ^① 磷光光谱法 中子活化法	浊度测定法 ^① 拉曼光谱法

① 环境分析中常用或多用的方法。

效应，或在外来能量激发下使试样中被测物发光，最终以仪器检测器接收到的光的强度与试样中待测组分含量间存在对应的定量关系而进行分析。环境分析中常用的有分光光度法、原子吸收分光光度法、化学发光法、非分散红外法等。特别是紫外-可见分光光度法是环境分析中最广泛应用的方法。原子吸收分光光度法则是对环境样品中痕量金属分析最常用的方法。表

1-4 中列举的其他仪器多数价格昂贵，只有现代化高级实验室才有条件购置。电化学分析法（表1-5）是仪器分析法中的另一个类别。是通过测定试样溶液电化学性质而对其中被测定组分进行定量分析的方法。这些电化学性质系在原电池或电解池内显示出来，包括电导、电位、电流、电量等。环境分析中常用的电化学分析法有电导分析法、离子选择性电极法、阳极溶出伏安法（该方法应用范围在近期有缩减的趋势）等。在表1-5 中列举的各种电化学分析法中，大多可实施自动化分析，很多方法被国家标准所采纳而成为标准法。色谱分析法（图1-4）可用于分析多组分混合物试样。系利用混合物中各组分在两相中溶解-挥发、吸附-脱附或其他亲和作用性能的差异，当作为固定相和流动相的两相作相对运动时，使试样中各待测组分在两

表 1-5 电化学分析法分类

分 析 方 法	测定量(关系)	分 析 方 法	测定量(关系)
电位滴定法 ^① pH 值测定法 ^① 离子选择性电极法 ^①	原 电 池 中 电 动 势 随 被 测 物 浓度变化关系	电重量分析法	电解池中析出物量
定电流电位滴定法 计时电位分析法 伽伐尼电池法 ^①	原 电 池 中 电 动 势 随 时 间 变 化关系	电流滴定法	电解池中待测物浓度与 电流变化关系
极谱法 阳极(阴极)溶出伏安法	电 解 池 中 电 流 随 电 压 变 化 关系	电导滴定法 电导率测定法 ^①	电导池中电阻值
定电位电量法 电量滴定法	电 解 池 中 电 量		

① 环境分析中常用或多用的方法。

相中反复受上述作用而得以分离后进行分析。在环境分析中常用的有气相色谱法、高效液相色谱法(包括离子色谱法)、色谱-质谱联用法等。色谱分析法承担着对大多数有机污染物的分析任务,也是对环境试样中未知污染物作结构分析或形态分析的最有力的工具。在图 1-4 中所显示的各种色谱分析法还仅限于柱色谱,没有将属于简易分析法一类的纸层析和薄层层析等方法(参见 11.5)包括在内。此外,在图中还显示了这些方法的大致适用范围。

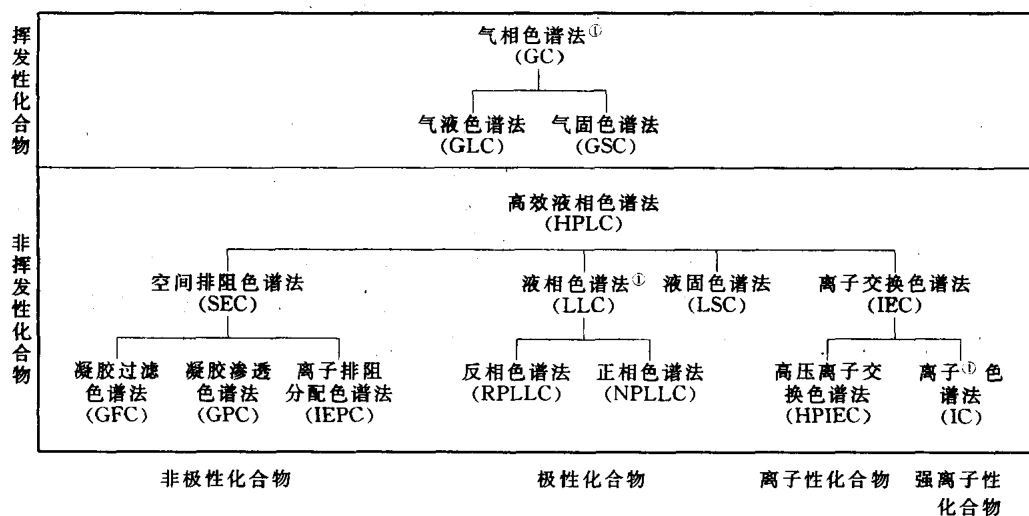


图 1-4 各种色谱法及其适用对象

① 环境分析中常用或多用的方法。

为了解决环境监测中繁难的分析技术问题,近来已越来越多地采用仪器联用的方法。例如气相色谱仪是目前最强力的成分分析仪器,质谱仪是目前最强力的结构分析仪器,将二者合在一起再配上电子计算机组成气相色谱-质谱-计算机联用仪(GC-MS-COM),可用于解决环境监测中有关污染物特别是有机污染物分析的大量疑难问题。表 1-6 列举了环境分析中常用的联用技术。

表 1-6 环境分析中的联用技术

联 用 技 术	应 用 示 例
GC-MS	普遍应用(挥发性化合物,衍生物)
GC-FAAS	石油中的乙基铅化合物,鱼体中汞化合物
GC-FAES	有机锡化合物,甲硅烷化醇类
GC-FAFS	四乙基铅
GC-ETA-AAS	生物中的有机铅,有机砷,有机汞
GC-DCP-AES	石油中的锰化合物
GC-MIP-AES	烷基汞化合物,血液中的铬
GC-ICP-AES	烷基铅,有机硅化合物
HPLC-FAAS	有机铬化合物,铜螯合物,氨基酸络合物
HPLC-FAFC	生物样品中锰的形态,金属的氨基酸络合物
HPLC-ETA-AAS	四烷基铅化合物,有机锡化合物,铜的氨基酸络合物
HPLC-DCP-AES	各种金属螯合物
HPLC-ICP-AES	维生素 B ₁₂ 中的钴,蛋白质中的金属,四烷基铅,铁钼的羰基化合物

注: GC—气相色谱; MS—质谱; HPLC—高效液相色谱; FAAS—火焰原子吸收; FAES—火焰原子发射光谱; FAFS—火焰原子荧光光谱; ETA—电热原子化; AAS—原子吸收光谱; AES—原子发射光谱; DCP—直流等离子体; MIP—微波诱导等离子体; ICP—电感耦合等离子体。

生物监测法是利用生物个体、种群或群落对环境污染及其随时间变化所产生的反应来显示环境污染状况。例如，根据指示植物叶片上出现的伤害症状，可对大气污染作出定性和定量的判断；利用水生生物受到污染物毒害所产生的生理机能（如鱼的血脂活力）变化，测试水质污染状况等。生物监测法具有如下一些优点：能直接反映生态系统受环境污染影响的程度；可以在大区域范围内密集布点和采样分析；技术难度和费用较低。其缺点是因为环境影响因素众多，所以监测精度和专一性较差，需要与物理、化学类监测方法结合起来，方能取得更好结果。

在当前技术水平条件下，对每一环境监测项目都可能提出可供选择的多种不同方法（例如对大气中 SO_2 污染物的测定方法就有 10 多种，包括比色法、电导法、气相色谱法等），对此，监测工作者应根据对象样品的特点（需测哪些项目，可能浓度范围、可能存在的干扰物等）和任务提出者的要求（分析结果的最大容许系统误差和标准偏差、完成任务所需时间等）来选择分析测定方法。考虑方法选择时，当然还要从本实验室现有的技术和装备水平出发，且择先选用现有的标准方法（参见 2.3.2.1）。分析测定方法的选定对于获取准确监测结果是一件举足轻重的事项，必须权衡多方面的因素而后决定。对于一些尚未制定标准的项目来说尤为如此。