

SHUI HUAN JING HUA XUE YUAN SHU YAN JIU FANG FA

水环境化学元素 研究方法

长江水环境化学元素研究系列专著编辑委员会



湖北科学技术出版社



水环境化学元素 研究方法

长江水环境化学元素研究系列专著编辑委员会
王立军 田笠卿 曾北危 惠嘉玉 等著

湖北科学技术出版社

鄂新登字 03 号

环境化学元素研究方法

长江水环境化学元素研究系列专著编辑委员会

王立军 田笠卿 曾北危 惠嘉玉等著

•

湖北科学技术出版社出版发行 新华书店湖北发行所经销

华中师范大学印刷厂印刷

787×1092 毫米 16开本 14印张 3 插页 303 千字

1992年12月第1版 1992年12月第一次印刷

ISBN 7-5352-0878-9/X·5

印数: 1—1 000 定价: 6.00 元

内 容 简 介

本书较全面、系统地介绍了天然水体各类样品（包括水、悬浮物、沉积物及鱼体）中化学元素的研究、分析和质量保证方法。

全书共分八章，依次介绍了样点布设及样品采集方法；天然水水质参数，微量元素含量及某些重金属化学形态的分析方法；悬浮物、沉积物、鱼体微量元素含量及其地球化学形态的研究分析方法；沉积物年代学研究中有关核素的测定方法；以及各类数据的数理统计方法，并着重介绍了水环境化学元素研究全过程的质量保证、质量控制方法。

本书可供有关科研机构、大专院校及从事环境科学研究及环境调研、监测部门的工作人员参阅。

长江水环境化学元素研究系列专著

编辑委员会

主	任	章 申			
副	主	任	曾北危	田笠卿	张立成
常	委	委			
员					
(按姓氏笔画)			王大生	王立军	王明远
			白先宏	余中盛	汪炳武
			李岫霞	孟 伟	吴忠勇
			徐小清		
委	员		万良碧	王晓蓉	刘嘉麒
			朱百鸣	吴正提	郑远昌
			惠嘉玉	钱杏珍	熊定国
					关淑樵
					罗淑梅
					廖 激

序 言

河湖水体是与人类活动和生活息息相关的陆地水环境系统。河流是水圈最活跃的部分，它像人体血液一样贯穿于整个自然景观机体中，河湖水体和其他历史自然体如土壤、岩石等一样具有一定的化学组成和地球化学特性，它们是水体发生发展过程中化学元素和其水环境条件相互作用的结果。河湖陆地水的化学成分和元素分布等地球化学性状的研究已有相当长的历史，但与岩石、土壤、生物的化学成分和元素分布的研究相比较还是薄弱的领域，其主要原因是河湖水的许多微量元素浓度极低，通常在微克/升，或更低的数量级水平上，研究的难度大。早期研究测得的某些微量元素的浓度，由于当时样品采集、贮运、分析技术的限制，比近期的数据偏高，而且不少微量元素如一些稀有分散元素、稀土元素等研究数据更缺乏，或处于空白状态。天然水中元素的总浓度应是它在水中各种形态的总和，元素的生物效应和生物地球化学迁移转化规律是与它在水环境中赋存的形态紧密相关的。水环境又是一个自然系统，揭示和认识它的地球化学规律，合理开发利用其资源，进行有效地水环境保护，都需要以水—悬浮物—沉积物—水生生物为整体进行系统综合的研究。

长江是中国第一大河，世界第三巨川，水系发育，流域面积辽阔，海拔高差 4 000 多米，自然条件多种多样，区域差异明显，具有丰富多样的地表水类型和较多的水化学类型。长江河源由于极其恶劣的自然环境，使它成为全球大陆中巨大的人为影响甚小的环境背景值研究空白区。这些丰富多采的自然条件为研究探讨水环境化学元素的发生、形成、赋存形态，迁移转化规律及形成与影响因素提供了基础和良好的客观条件。其研究成果丰富了水环境地球化学和化学地理的基本理论，为长江水系乃至其他水系水质资源的开发利用提供了科学依据和研究方法。

长江水系水环境化学元素研究是一项内容极其丰富、科学性、技术条件要求很高的综合性水源保护科学研究。在国家环境保

护局、中国科学院和国家教委的关怀和领导下,组织多学科,发挥多部门的科技优势,群策群力,通力合作,在高质量、高水平圆满完成国家“七五”科技攻关环保专题的任务基础上,充分开发长江水系水环境背景值资料,有效发挥其成果的效益,组织集体编写《长江水环境化学元素研究》系列专著。编写过程中,广泛参考和吸收水环境地球化学的文献资料,特别是近年的新进展和新成果,力求使本系列专著在理论上达到新的水平,在实践中更好地适用。由于本系列专著内容丰富,各册具相对独立性和完整性,将根据完成先后分册出版。《水环境化学元素研究方法》一书是本系列专著中首先出版的第一本。以后将陆续出版《水环境化学元素研究》和《水环境地球化学》等分册。

本系列专著是社会主义大协作的产物,参加工作的有中国科学院的研究所,国家教委的大专院校和国家环保的科研单位 13 个,320 名科技人员。参加本编著的有几十位科技工作者,本系列专著是集体劳动的成果,包含着“长江水系水环境背景值研究”项目的全体科技人员的贡献。在研究过程中还得到长江流域各省、市、自治区的环保部门和有关高校的大力支持,在此一并深表感谢。书中不妥之处和错误在所难免,敬希读者多予指正。

章 申

前 言

随着水环境化学元素研究的深入发展,对研究方法提出了更高的要求。在近代的水环境地球化学等项研究中普遍存在着一些困难问题,如:水环境条件复杂多变,化学元素含量极低,干扰因素多,等等。在此情况下,如何获得关于化学元素的含量及分布特征有代表性的准确可靠的数据和资料是方法学要解决的核心问题。70年代以来,随着仪器分析的应用和推广,水环境中化学元素分析灵敏度及分析速度大大提高,使水环境物质的研究种类及元素项目不断扩大,研究水平也不断提高,积累了丰富的经验和资料。但至目前为止,研究方法的发展还不平衡,对水生生物中微量元素的研究仍缺乏基本的研究方法;对水、沉积物、悬浮物尤其是对过滤水中含量特别低的元素,如稀散、稀土元素等还缺乏灵敏可靠的分析测定方法进行准确测定;另外有一些元素虽已建立了灵敏度较高的分析方法,但由于元素含量低,在采样、保存及分析测试过程中极易污染和损失,仍然不易获得准确、可比的数据。所以为解决这些问题,在改进分析方法的同时,如何进行研究全过程的质量保证及质量控制就成为了当代水环境化学元素研究方法的重要内容。

在长江水环境背景值调研工作中,是以长江水系这样一个庞大的水域作为研究对象的,自然及社会条件复杂多样,含有多种水化学类型,而且在背景区的环境样品中元素含量比一般的天然水环境样品含量更低,研究难度很大。为此,在“七五”的攻关任务中,集中了十多个科研单位、100多名科技人员从方法学角度进行了系统的研究和应用。本书是在此项研究成果的基础上,又广泛地收集和吸收了国内外有关资料编写而成的。书中较系统地介绍了各类水环境物质的样点布设、样品采集和保存、实验室分析测试、数据处理、元素含量特征值表征方法及元素形态分析方法,并着重介绍了研究全过程的质量保证及质量控制方法。其中所介绍的30余种微量元素的分析测试方法,综合地运用了当代先进的分离富集技术,分析测试技术及现代化的仪器设备,大大降低了方法的检测限,提高了分析的准确度与精密度,使之能满足水环境化学元素研究对分析方法的要求。另外,通过大量的实验研究,建立了一套能适用于大型综合性水环境化学元素研究的质量保证体系和一系列简便有效的质控方法。经过长江水系研究的大量实践检验证明这些方法具有普遍的适用性,可广泛用于水环境元素地球化学、水环境化学、化学生态学等项研究及水环境监测。

参加本书编写的还有钱杏珍、戴乐美、于修元、文玉芳、关淑樵、朱百

鸣、刘亚菲、刘玉青、汪炳武、李岫霞、尚乃诚、吴敦虎、罗淑梅、郑建勋、杨芑、胡润伍、姚金玉、徐小清等同志。本书包含了《长江水系水环境背景值研究》实验室工作人员的大量劳动成果。在编写过程中曾得到高鸿、刘静宜、潘秀荣、夏宜琤、王华东、俞汝勤等专家的指导和帮助，全书是由章申、张立成先生审定的，在此一并致谢。

本书涉及面较广，由于作者水平所限，难免存在缺点和问题，敬请读者批评指正。

编 著 者

1991 年 12 月

目 录

序 言	章 申
前 言	编著者
第一章 概 论	(1)
一、水环境化学元素研究方法的意义	(1)
二、水环境化学元素研究方法的设计	(1)
三、水环境化学元素研究方法的要点	(2)
第二章 采样方法	(4)
一、采样断面的布设	(4)
(一) 水、悬浮物、沉积物采样断面的布设	(4)
(二) 水生生物(鱼)采样断面的布设及样品种类的选择	(7)
(三) 长江水系水环境背景值研究中的样点布设	(9)
二、样品的采集	(17)
(一) 水样品的采集及其质量保证	(17)
(二) 悬浮物样品的采集及其质量保证	(20)
(三) 沉积物样品的采集及其质量保证	(21)
(四) 鱼类样品的采集及其质量保证	(22)
第三章 天然水分析方法	(24)
一、天然水中 pH 值的测定	(24)
二、天然水中电导率的测定	(25)
三、天然水中悬浮物的测定	(26)
四、天然水中溶解氧的测定	(27)
五、天然水中化学需氧量(COD)的测定	(28)
六、天然水的氧化还原电位(E_h)测定	(29)
七、天然水中总盐量的测定	(30)
八、天然水中混浊度的测定	(31)
九、天然水中矿化度的测定	(32)
十、天然水中碱度的测定	(33)
十一、天然水中氯离子的测定	(34)
十二、天然水中硫酸根的测定	(35)
十三、天然水中总氮和总磷的测定	(36)
十四、天然水中钾、钠、钙、镁的火焰原子吸收法测定	(38)

十五、天然水中的总硬度测定	(39)
十六、天然水中氟离子的测定	(40)
(一) 离子电极法	(40)
(二) 离子色谱法	(41)
十七、天然水中硒的测定	(42)
(一) 荧光光度法	(42)
(二) 氢化物发生-无色散原子荧光法	(43)
(三) 催化极谱法	(44)
十八、天然水中砷的测定	(45)
(一) Ag·DDC 法	(45)
(二) 氢化物发生-无色散原子荧光法	(46)
(三) 新银盐法	(47)
十九、天然水中汞的测定	(48)
(一) 冷原子无色散原子荧光法	(48)
(二) 巯基棉富集-冷原子荧光法	(49)
(三) 冷原子吸收法	(50)
二十、天然水中铜、铅、锌、镉、钴、钼、镍、铬、铁、锰和钒的无火焰原子 吸收法测定	(52)
二十一、天然水中钒的催化极谱测定	(54)
二十二、天然水中钼的测定	(55)
(一) 催化极谱法	(55)
(二) 萃取光度法	(56)
二十三、天然水中铝、硼、铍、钡、钙、钴、铜、铁、锂、钾、镁、锰、钨、钠、 镍、磷、硅、锶、钛、钒、锌等元素的等离子发射光谱法测定	(57)
(一) 天然水中痕量元素的红外蒸发浓缩	(57)
(二) 等离子发射光谱法的测定	(57)
二十四、天然水中镧、铈、钆、钇、铈、镨、铈、铈、铈、铈、铈、 钪、铈、铈等稀有稀土元素的中子活化法测定	(59)
二十五、天然水中镧、铈、镨、钆、钇、铈、钇、铈、钇、铈、 镨、铈、铈等稀有稀土元素的等离子体发射光谱法测定	(62)
二十六、天然水中铀和钍的分离和测定	(65)
(一) 天然水中铀和钍的分离	(65)
(二) 钍的等离子体发射光谱法测定	(66)
(三) 铀的激光荧光法测定	(67)
二十七、天然水中金属化学形态的测定——阳极溶出法 (ASV) 测定天然水中 铜、铅、镉、锌的化学形态	(68)
第四章 悬浮物和沉积物的分析方法	(71)
一、悬浮物和沉积物中砷的测定	(71)

(一) Ag · DDC 法	(71)
(二) 氢化物发生-无色散原子荧光法	(71)
(三) 新银盐法	(72)
(四) 催化极谱法	(72)
二、悬浮物和沉积物中汞的测定	(74)
(一) 冷原子荧光法	(74)
(二) 冷原子吸收法	(75)
三、悬浮物和沉积物中铜、锌、钴、镍、铁、锰、铬的火焰原子吸收法测定	(75)
四、悬浮物和沉积物中铅和镉的无火焰原子吸收法测定	(76)
五、悬浮物和沉积物中铝、硼、铍、钡、钙、钴、铬、铜、铁、锂、钾、镁、 锰、铝、钠、镍、磷、硅、锶、钛、钒、锌等元素的等离子体发射光谱法 测定	(78)
六、悬浮物和沉积物中稀有和稀土元素测定	(79)
(一) 中子活化法测定镭、钍、铀、钍、钍、铀、钍、钍、钍、钍、钍、钍、钍、 钍、钍、钍	(79)
(二) 等离子体发射光谱法测定镭、钍、钍、钍、钍、钍、钍、钍、钍、钍、钍、钍、 钍、钍、钍、钍、钍、钍	(79)
(三) 铀和钍的测定	(80)
七、悬浮物和沉积物中有机质的测定	(81)
八、沉积物粒度测定 (简易比重法)	(82)
九、湖泊沉积物年代学中有关核素的测定 (γ 能谱测定法)	(85)
(一) ^{210}Pb 比活度的测定	(85)
(二) ^{137}Cs 比活度的测定	(86)
十、沉积物中重金属的形态分析	(87)
第五章 水生生物的分析方法	(89)
一、水生生物中汞的测定	(89)
(一) 无机汞、有机汞及总汞的冷原子吸收法	(89)
(二) 总汞的冷原子荧光法	(92)
二、水生生物中砷、硒的测定	(93)
(一) 砷、硒的氢化物发生-原子吸收法	(93)
(二) 砷的 Ag · DDC 法	(95)
三、鱼骨中氟的离子选择电极法测定	(95)
四、水生生物中铜、铬、锰的石墨炉原子吸收法测定	(96)
五、水生生物中镉和铅的测定	(98)
(一) 镉、铅的平台石墨炉原子吸收法	(98)
(二) 镉和铅的无火焰原子吸收法	(99)
六、水生生物中钴、镍的原子吸收法测定	(101)

七、水生生物中铁、锌、钾、钠和镁的火焰原子吸收法测定·····	(103)
八、水生生物中铝、钙、钴、铜、铁、锂、钾、镁、锰、钼、钠、镍、磷、 硅、锶、钛、钒、锌等元素的等离子体发射光谱法测定·····	(104)
第六章 实验室分析的质量保证 ·····	(106)
一、实验室分析组织管理的质量保证·····	(107)
(一) 实验室分析质控网的建立·····	(107)
(二) 实验室分析质量保证的技术规定和质控实施方案的制定·····	(109)
(三) 分析人员及质控人员的培训·····	(109)
(四) 实验室及分析人员的技术考核制度·····	(109)
二、实验室工作条件的质量保证·····	(109)
(一) 高度洁净实验室的建立·····	(109)
(二) 人为污染因素的防止·····	(110)
(三) 实验用水纯度的控制·····	(110)
(四) 试剂纯度的要求·····	(111)
(五) 标准物质的使用·····	(112)
(六) 稀溶液稳定性的保持·····	(113)
(七) 实验器皿材质的选择·····	(113)
(八) 容器的洗涤及量器的校正·····	(114)
(九) 仪器的校准·····	(114)
三、分析方法的质量保证·····	(114)
(一) 水中 15 个元素分析测试方法的选择及其质量保证 ·····	(115)
(二) 沉积物及悬浮物中 11 种微量元素分析方法的选择及其质量保证 ···	(121)
(三) 水样及沉积物中稀土、稀有元素分析方法的选择及其质量保证····	(124)
(四) 水生生物中 12 种微量元素分析方法的选择及其质量保证 ·····	(126)
第七章 实验室分析的质量控制 ·····	(134)
一、实验室分析质量控制方法·····	(134)
(一) 质量控制基础实验·····	(134)
(二) 实验室分析质量考核·····	(138)
二、环境样品分析中的质量控制·····	(143)
(一) 分析实验记录及数据的整理·····	(143)
(二) 水样品中微量元素分析的质量控制·····	(145)
(三) 沉积物与悬浮物样品中微量元素分析的质量控制·····	(157)
(四) 水样及沉积物样品中稀土、稀有元素分析的质量控制·····	(161)
(五) 水生生物样品分析中的质量控制·····	(164)
三、分析结果的全面审核·····	(173)
(一) 三级审核制度·····	(173)
(二) 审核内容及处理方法·····	(173)
第八章 天然水环境化学元素值的数理统计 ·····	(175)

一、天然水环境化学元素值的数据特性及数理统计方法.....	(175)
(一) 天然水环境化学元素含量值的数据特性.....	(175)
(二) 异常值的处理.....	(176)
(三) 水环境元素值的分布类型检验及不同统计单元的一致性检 验.....	(179)
(四) 长江水系水环境元素天然含量值的表征.....	(182)
二、水环境元素天然含量值数据处理及其表征的研究和探讨.....	(184)
(一) 水环境中元素天然含量值的一般内涵意义.....	(184)
(二) 稳健性概念与水环境元素含量值表征的稳定性.....	(184)
(三) 稳健统计学概念.....	(187)
(四) 稳健估计方法.....	(188)
(五) L-估计的稳健统计方法.....	(190)
(六) 一维分析测试数据的稳健频数分布和稳健密度估计.....	(192)
(七) 不同分布类型的稳健表征.....	(192)
(八) 水环境背景统计单元稳健表征选例.....	(192)
(九) 多元统计分析方法用水环境背景值的相互关系分析及综合表征 初探.....	(192)
三、水环境背景值测试数据的综合分析系统.....	(192)

第一章

概 论

一、水环境化学元素研究方法的意义

研究水环境化学元素，首先要解决方法学问题。它的主要内容是思维方法、设计方法、工作方法、技术方法和数理方法。特别是思维方法和技术方法的高度结合建立起来的科学方法，是保证所得的水环境化学元素具有代表性、可靠性和有效性的一种手段，这个方法必须是可行的或是最佳的方法，否则就不能完成水环境元素含量特征值研究的任务，就不能揭示和认识水环境化学元素的组成、结构及其地球化学特征和分异规律。方法学是解决问题的钥匙，达到目的的手段，研究成功的前提。古语云“工欲善其事，必先利其器”，就充分阐明了方法学的重要意义。

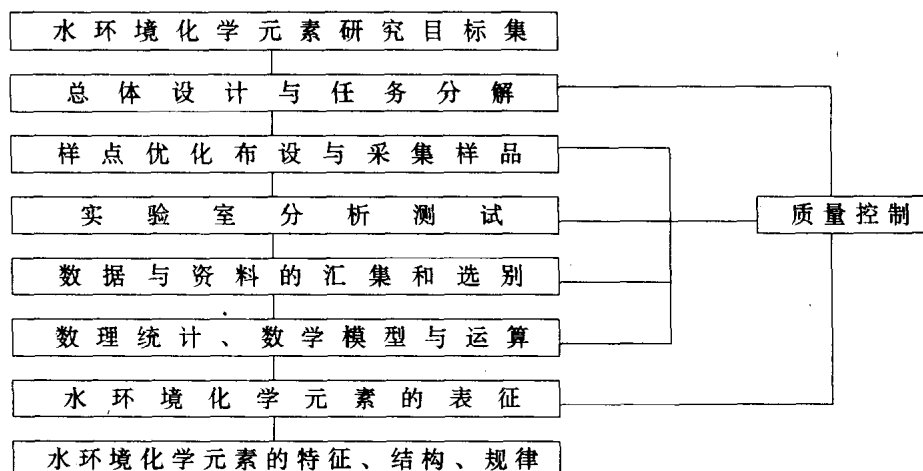
二、水环境化学元素研究方法的设计

本书是以长江水系水环境化学元素研究为主的方法学，由于长江水系流域面积达 180 多万 km^2 ，全长 6 300 多 km，横贯延展 18 个省（市）、地跨几个地带，其自然环境和社会环境的复杂程度是不言而喻的，所以它的水环境是一个因素众多、层次重叠、结构复杂、功能综合的多维多元大系统。因此必须从总体上、层次上、综合上、价值上、策略上、全过程上来全面考虑水环境化学元素的内涵与组成结构、与方法的综合，建立最佳的实用方法、以便投入最少、效益最大、数据可靠、成果有效。

在上述指导思想的原则下，本研究方法的 basic 工作程序主要为：

- (1) 优化布点和合理采样；
- (2) 可靠而有效的分析测试；
- (3) 数据的评估与判别；
- (4) 数理统计与科学计量；
- (5) 水环境化学元素科学表征。

而质量控制和全面质量管理要贯通与控制整个研究工作的全过程。



三、水环境化学元素研究方法的要点

根据以上程序，水环境化学元素研究方法的要点可概括为：

(1) 样点布设，以清洁未受污染的水系为主，遵循水流的运动规律，以及环境水文特征，沿水布设，力求优化可行，确保有效可靠。为了保证样品有一定的区域代表性，还应综合考虑水系的环境单元划分，各单元的流域面积、径流量、长度及有关自然地理要素来合理地分配与布设样点，并适当地考虑资源、人口、城市、交通、社会经济等因素的影响与要求来调整样点布设的格局，使样点布设既具有足够的区域代表性，又在实施上具有可能性和可操作性，并在今后成果的体现上具有策略价值和实用价值。

(2) 野外采样是水环境化学元素研究实质性工作的第一步，也是最重要的实地考察与研究工作。在先期踏勘的工作基础之上，按照野外综合考察的规范要求，根据水环境化学元素研究的特定需要与规定，在优化布设的给定江段选好采样断面，按规定要求采集原水、过滤水、悬浮物、沉积物、水生生物（鱼）等样品，并完善保存、储藏、运输等工作，同时在现场认真做好考察与采样纪录。野外采样工作是成败的关键所在，不可等闲视之。所以研究人员应亲临其境，实际动手，实地考察，动笔记录，以确保野外工作质量的可靠。

(3) 实验室测试是水环境化学元素研究的重要核心工作。从样品的加工，试样的前处理，分析仪器的选择、调试与操作，分析方法的选择、制定与掌握，实验室的洁净条件，试剂的纯度要求，技术队伍的选拔与培训等等，到实验室测试全过程的科学管理与量质传递以及质量控制等，都直接关系到测试数据的准确性和可靠性。为此，必须①选择先进实用的和准确可靠的分析方法；②选择先进的近代分析技术及适用的现代分析仪器；③重视分析方法和技术及仪器的结合，这种“三结合”是解决水环境背景研究中测试难题的最有效办法与手段；④选择的分析方法要认真考察其检测限、空白值、灵敏度、准确度等项指标，择其优者而用之；⑤结合对测试空白值与检测限的指标考核，也是对实验室的室内洁净、试剂纯度以及分析人员素质的考核，它反映了实验总体的素质水平；

⑥在满足空白值、检测限和准确度的前提下,允许并且提倡各种分析方法和分析技术相互比较,可以应用等效性方法进行测试;⑦为确保测试数据的可靠性,严格执行全面质量管理,实施质量控制,保证质量信息的可靠传递与比较。为了保证野外工作与实验室测试工作的一致性与连贯性,提倡野外工作人员与实验室测试人员是同一个工作班子,这样既能加强责任心,又能提高工作的效能、质量与水平。

(4)数据资料的汇集与评判是件非常重要而又相当繁杂的工作,对数据的评判则是难度大、要求高的工作。判别与评估测试数据群集,从中挑出或选判有疑问的数据与离群的异常数据,并非易事,除了运用数理统计的方法之外,更重要的是要善于运用多学科,如地球化学、生物地球化学、环境化学、化学生态学、分析化学、化学计量学等的理论与知识,考虑到地壳、岩石、土壤、水体、沉积物,活质等样品中各种化学元素的丰度的范围和组成,各个化学元素之间的相互比值(如 Zn/Cd , Cu/Zn , Cu/Pb , Mo/V , Hg/Se 等)的规律和范围,如果超出这些范围,就可认为其有疑问,须重新检查和测试。实践证明,运用多学科理论综合判别的方法是评估数据最有效的可靠度的方法。由于这是多学科的高层次协同融合,是边缘学科的理论思维的综合再创造,需要有坚实的理论基础、广博的多学科知识、丰富的实践经验、敏锐的思维和明智的观察,才能奏效。总之,质量控制中对数据群集的可靠性评估与判别是难度很高的工作,要加强全面质量管理,运用行政的、管理的、技术的、数理统计的多种手段和综合方法,抓住主要的科学指标进行有效的考核与考察,重视技术支持与量质传递,使能有效的确保数据质量的可靠性。

(5)水环境化学元素研究的科学表征是水环境化学元素地球化学研究的关键工作。运用数理统计的方法计算出各环境要素中各种化学元素的统计特征值,按不同的分布类型以相应的统计特征值来表征其水环境化学元素的地球化学特征。考虑到现代统计学的发展,运用稳健统计学来表征水环境背景值,对长江水系出现的元素地球化学异常、甚至特异区,可以不参与正常区域的统计,但不可随意剔除,而要认真地、高度地重视这些异常区。因为,水环境化学元素的异常区对于环境和发展来说,也许是最紧要、最敏感、最有风险的地区,对于生态环境和社会经济的发展也许是最有意义、最有价值的区域,在水环境化学元素值表征中应将其突出。