

# 环境监测仪器分析

酒井馨 坂田衛 著  
丛选功 等 译

中国标准出版社

# 环境监测仪器分析

酒井馨 坂田衛 著

丛选功 丛者禹 魏 海

王玉振 丛者唐 译

丛选功 校

中国标准出版社

(京)新登字023号

**环境分析のための機器分析**

酒井馨 坂田衛 著

社団法人 日本环境测定分析协会

1980年1月21日初版

1985年10月28日修订新版

**环境监测仪器分析**

酒井馨 坂田衛 著

丛选功 丛者禹 魏海

王玉振 丛者唐 译

丛选功 校

中国标准出版社出版

(北京复外三里河)

中国标准出版社燕文印刷厂印刷

新华书店首都发行所发行 各地新华书店经售

**版权专有 不得翻印**

\*

开本850×1168 1/32 印张12.25 字数326 000

1992年9月第一版 1992年9月第一次印刷

\*

ISBN7-5066-0666-6/×·011

印数1—5000册 定价10.80元

## 内 容 简 介

本书是一本介绍日本目前普遍采用的环境监测仪器的专著。日本为了强化环境监测和污染调查，对环境监测仪器的自动化和仪器化，制定了一系列规定，同时开发新的监测手段和仪器。日本酒井馨教授和坂田衡先生把这些先进的仪器的构造、工作原理、采样方法、预处理、标准物质的制备及总量控制等都在本书中作了详细的描述，本书在日本作为大学的一本教科书。

本书适用于从事化学分析、环境监测、污染治理的科技人员及环境管理、环境执法和司法人员参考。

# 1985年修订新版前言

1980年1月发行的本书初版，由于被作为设有环境工程系和化学系学科的大学开设环境监测课程的教科书、各种进修机关的环境分析用读本、环境监测人员考试用参考书和环境仪器分析的实际业务手册等而加以利用，使作者受到了莫大的鼓舞和鞭策。

在经过多年研究修改 JIS K 0102《工厂排水实验方法》期间，出自对各种标准法的修改和分析化学进步的关心，当本书于1982年5月修订版问世以后，又荣幸地得到有关方面的广泛利用，使作者感到喜出望外。

特别是在最近，新的本底校正方法的 JIS K 0121《原子吸收分析法通则》，新技术的 JIS K 0114《气相色谱分析通则》，新的吸光光度测定法的 JIS K 0115《吸光光度分析法通则》等与环境分析有密切关系的标准法，都不断地得到了修订。并且，随着《湖泊法》的制定，磷的新分析方法也成为重要的标准法了。同时，我们还认为，与分析化学的进步有关的新的浓缩技术、新的自动分析法（特别是流动注入方式）、新的液相色谱法（特别是离子色谱方式）、新的原子吸收分析法和薄层色谱法等，也都需要加以介绍。

在本修订新版中，我们是以上述各点为中心，对于某些内容都做了追补和修订。如能得到广大读者同过去一样的惠顾，将感到荣幸。

作者

写于1985年10月

# 译者的话

“保护环境和自然资源，防治污染和其他公害”已成为我国的一项基本国策。党和政府十分重视环境保护工作。

环境监测和污染调查，环境影响和环境质量评价，环境管理和污染防治是保护环境和自然资源，防治污染和其他公害的基本环节。环境污染监测分析手段的仪器化和自动化则是上述环节的必要前提和环境监测质量保证的优化条件。为此，我们将日本环境测定分析协会出版的酒井馨、坂田衡先生合著的《环境监测仪器分析》译成中文，供我国广大环保科技工作者和大专院校有关专业师生参考借鉴。

日本国立横滨大学教授，东京都立大学名誉教授，工学博士荒木峻先生对本书作了评介，关于仪器分析的参考书，在日本出版的很多，但象这本由志在环境分析公害检测仪器第一线的专家撰写的书，还是绝无仅有的。

日本所用的环境检测仪器，是通过计量法实施令规定的，以所谓19种法定浓度计为中心的仪器，当然，肯定不会只限于这些。本书鉴于这一情况，除上述十九种外，不仅具体地叙述了包括荧光光度计、质量分析仪、液相色谱仪、发光分光分析仪等在内的各种仪器的构造、工作原理和适用的例子，甚至还谈及了采样方法，预处理方法，标准物质制备方法，总量控制等。因此，这对从事环境监测的科技人员及有志从事这项工作的大专院校的师生来说，可谓是吸取知识，提高监测技术的一部最佳教科书。

在本书的翻译过程中，曾得到了北京市环保局丛美环同志和国营第七七四厂孟静宜同志的大力帮助。特别是，北京市医药总公司总工程师王泽民等同志对本书的出版给予了热情指导和积极支持，在此对他们表示感谢。

因本书所涉及的知识领域广泛，而我们的水平有限，书中难免有错误之点，希望广大读者给予批评指正。

1992年1月

## 前 言

当你通览了环境监测人员国家考试题后，就会发现，每年都有新的日本工业标准（JIS）诞生。在迅速发展的环境科学的各个领域内，对那些尚未被采纳到标准法内的方法的研究，需要具备渊博的知识。特别是在关于浓度计和环境分析的领域方面，这种要求更加迫切。

现实情况是，有几部名著业已问世，而JIS远不能满足形势发展的需要。对于那些考试勉强合格的诸位环境监测工作者来说，今后再不继续勤奋钻研，实在难以胜任肩负的重任。

最近，在理工科大学化学系的学科中，把环境化学的内容列入课程之内的趋势已有所增加。可以经常看到有关环境监测的讲义。

此次根据日本环境协会事务局的建议，试图把本书编写成不仅可作为即将接受国家考试的环境监测工作者，和业已考试合格的环境监测工作者的参考书，还可以作为理工科大学中与环境监测有关课程的教科书。

本书内容大体包罗了浓度计和环境分析。在叙述上，考虑到读者的水平，从仪器分析化学的观点出发，介绍了原理和构造。我们认为特别重要的项目（例如原子吸收法），在分出包括预处理在内的大量篇幅的同时，并与美国的标准方法进行了比较，尽力记述国际上确立的预处理方法、分析方法、标准物质的制备方法、浓度计的进步等。对总量控制和鉴定标准等也作了某些介绍。由于本学科领域具有纯属边缘学科的性质，多余和不到之处在所难免，敬请各位读者批评指正。

本书在编著之际，一些参考书籍对我们帮助很大，仅此表示衷心谢意！由于篇幅有限，有关容量分析和重量分析不作说明了，希望参阅其他著作。



# 目 录

第一章 法定浓度计和应用这些浓度计的标准分析法	
第一节 关于法定浓度计	( 1 )
第二节 检验标准与被测成分浓度计	( 3 )
第三节 在 JIS 中所采用的测定方法	( 4 )
第二章 采样方法、预处理方法及标准物质的制备方法	
第一节 有关大气	( 26 )
第二节 有关水质	( 46 )
第三节 其他环境标准试样	( 70 )
第三章 吸光光度法	( 71 )
第一节 概要	( 71 )
第二节 分光光度计	( 92 )
第三节 比色式浓度计	( 115 )
第四节 紫外线式浓度计	( 122 )
第五节 非分散型红外线式浓度计	( 135 )
第四章 原子吸收分光光度计	( 144 )
第一节 定量分析的基础	( 144 )
第二节 构造	( 147 )
第三节 干扰	( 160 )
第四节 火焰原子吸收法的应用	( 164 )
第五节 无火焰原子吸收法的应用	( 180 )
第五章 火焰光度法	( 184 )
第一节 火焰光度计	( 184 )
第二节 火焰光度检测器	( 187 )

<b>第六章 化学发光式浓度计</b> .....	( 194 )
<b>第一节 概要</b> .....	( 194 )
<b>第二节 氮氧化物分析仪</b> .....	( 195 )
<b>第三节 臭氧分析仪</b> .....	( 199 )
<b>第七章 荧光光度计</b> .....	( 202 )
<b>第一节 荧光分光法概要</b> .....	( 202 )
<b>第二节 紫外线激励-荧光测光法</b> .....	( 205 )
<b>第八章 光散射式浓度计</b> .....	( 208 )
<b>第一节 概要</b> .....	( 208 )
<b>第二节 有关大气的自动分析仪</b> .....	( 209 )
<b>第三节 有关水质的自动分析仪</b> .....	( 211 )
✓ <b>第九章 氢焰离子化式浓度计</b> .....	( 213 )
<b>第一节 概要</b> .....	( 213 )
<b>第二节 碳氢化合物分析仪</b> .....	( 216 )
<b>第十章 接触燃烧式浓度计</b> .....	( 228 )
<b>第十一章 电化学分析式浓度计</b> .....	( 230 )
<b>第一节 概要</b> .....	( 230 )
<b>第二节 电位差式浓度计</b> .....	( 236 )
<b>第三节 电极式离子浓度计</b> .....	( 239 )
<b>第四节 电导率式浓度计</b> .....	( 247 )
<b>第五节 极谱仪</b> .....	( 253 )
<b>第六节 电量式浓度计</b> .....	( 258 )
<b>第七节 定电位电解式浓度计</b> .....	( 264 )
<b>第八节 伽伐尼电池式浓度计</b> .....	( 266 )
<b>第九节 氧化锆式测氧仪</b> .....	( 268 )
<b>第十节 TOD测定仪(总需氧量测定仪)</b> .....	( 269 )
✓ <b>第十二章 气相色谱</b> .....	( 271 )
<b>第一节 色谱法的概况</b> .....	( 271 )
<b>第二节 气相色谱法的分离</b> .....	( 273 )
<b>第三节 保留值</b> .....	( 277 )

第四节	装置	( 280 )
第五节	定性与定量分析	( 296 )
第六节	在JIS及其他方面所采用的例子	( 299 )
第七节	应该注意的几种分析方法	( 302 )
第十三章	质量分析仪	( 305 )
第一节	原理与构造	( 305 )
第二节	分析方法	( 310 )
第三节	新的质量分析技术	( 312 )
第四节	在环境分析上的应用	( 314 )
第十四章	液相色谱仪	( 315 )
第一节	液相色谱法的发展	( 315 )
✓第二节	分离	( 316 )
✓第三节	色谱柱填充剂	( 321 )
✓第四节	分离方式	( 324 )
✓第五节	装置	( 329 )
✓第六节	定性定量分析	( 340 )
✓第七节	离子色谱法( IC )	( 341 )
第八节	HPLC和IC的用途	( 343 )
第十五章	薄层色谱法	( 344 )
第一节	原理和特点	( 344 )
第二节	器具和材料	( 345 )
第三节	屏极的制作	( 348 )
第四节	展开	( 348 )
第五节	定性定量	( 349 )
第六节	TLC在最近的进步	( 350 )
第七节	TLC在环境分析上的应用	( 352 )
第十六章	发光分光分析仪	( 353 )
第一节	发光分光法的原理	( 353 )
第二节	试样的气化	( 354 )
第三节	发光法	( 355 )

第四节	分光分析装置	( 357 )
第五节	在环境分析上的应用	( 358 )
第十七章	磁式浓度计	( 361 )
第十八章	放射式浓度计	( 364 )
第一节	x 射线的概要	( 364 )
第二节	x 射线衍射法	( 367 )
第三节	荧光 x 射线分析法	( 368 )
第四节	Ri 分析仪	( 370 )
第五节	在环境分析上的应用	( 371 )
第十九章	总量控制	( 376 )
第一节	关于大气	( 376 )
第二节	关于水质	( 379 )

# 第一章 法定浓度计和应用 这些浓度计的标准分析法

## 第一节 关于法定浓度计

计量法实施令(1967年第151号政令)及其修订令(1978年第394号政令)所规定的浓度计,有以下6类20种仪器:

### 一、浮秤式浓度计

### 二、电化学分析式浓度计

- (一) 电位差式浓度计
- (二) 电导率式浓度计
- (三) 极谱仪
- (四) 电量式浓度计
- (五) 电极式离子浓度计
- (六) 伽伐尼电池式浓度计
- (七) 接触燃烧式浓度计
- (八) 氢焰离子化式浓度计

### 三、磷式浓度计

### 四、光析式浓度计

- (一) 分光光度计
- (二) 火焰光度计
- (三) 原子吸收分光光度计
- (四) 比色式浓度计(包括光电光度计)
- (五) 光散射式浓度计
- (六) 紫外线式浓度计
- (七) 非分散型红外线式浓度计
- (八) 化学发光式浓度计

## 五、放射线式浓度计

## 六、气相色谱仪

上述作为公害检测仪器使用的浓度计，除浮秤式浓度计外，共19种。其中，放射线式浓度计和磁式浓度计都是最近新出现的。

在仪器分析方面，按照讲义上的说法，通常都是从光分析开始的，而法定浓度计则是从电化学分析方式开始的。从分析化学的分类上看，应当列入别的项目里的接触燃烧式浓度计和氢焰离子化式浓度计也被列到电化学分析中来了。在大学里，仪器分析占据了课程的一大半，其中，属于测定原理方面的东西很多。它是能够与范围极其广泛的公害分析相适应的。

按照第151号政令，无论紫外线式浓度计，还是红外线式浓度计都要采用非分散型的。第394号政令则规定，紫外线式浓度计的非分线型终止使用。至于非分散型与分散型的区别，人们曾提出过各种各样的意见。从公害检测用的一般仪器来说，紫外线式浓度计是分散型占主导地位，红外线式浓度计是非分散型占主导地位。可以说394号政令是向现实情况迈进了一步。

其次，在第394号政令中所追加的放射线式浓度计和磁式浓度计，诚如本文所述的那样，正是在公害检测的重要性提到一定高度的关键时刻作出了恰当的处理。根据1978年5月18日第50号法律，伴随大气污染总量控制的实施，把测定排放量的流量计摆到与噪声测定器和震动测定器同等重要位置上来，这种作法本身就具有深远的意义。水质污染总量控制也是如此。这项规定虽然于1979年6月才刚刚制定出来，但是也同样很快就对这方面的流量计实现了法制化。关于数据处理方式也会是这样，从实现广大地区监测体制合理化这一点出发，今后大概也会给予行政上的制约。

从化学观点出发，仪器分析除以上19种外，还能够把荧光X射线分析装置、液相色谱仪、发光分光分析装置、荧光分光光度计、质量分析仪、气相色谱-质谱仪(GC-MS)、薄层色谱仪等

补充进来。由于监测地区的广泛，激光雷达法、激光拉曼法也引起人们的关注。

## 第二节 检验标准与被测成分浓度计

上述的法定浓度计，根据测量仪器鉴定检查令（1967年第152号政令及其修订令和1978年第394号政令）的规定，可以成为被测成分浓度计的有如下几种：

- 一、电导率式浓度计（溶液电导率式二氧化硫浓度计）
- 二、电极式离子浓度计（玻璃电极式氢离子浓度计）
- 三、紫外线式浓度计（氮氧化物浓度计、二氧化硫浓度计）
- 四、非分散型红外线式浓度计（二氧化硫浓度计、氮氧化物浓度计、一氧化碳浓度计）
- 五、化学发光式浓度计（氮氧化物浓度计）

上述被测成分浓度计，如果没有经过机械电子检查鉴定协会鉴定合格，“证明上的计量”则是无效的。现在的问题是，被测成分浓度计的数量太少，将来恐怕是要增加的，并且包括未来增加的仪器在内，必定还会有《公害测定仪器管理标准》的书籍出版，以便使今后能够大体上遵循这一标准进行管理和鉴定检查工作。

表1-1所列，是被测成分浓度计的检查项目及其标值、检查方法的例子。除表上的合格标准以外，还有以下几种鉴定上的大体目标：

一、鉴定的有效期限：pH计的指示计部分为3年，检测部分为1年，其他浓度计一般约为5年。

（二）鉴定公差：在pH计方面，指示部分最小刻度在0.1pH以下时为0.05pH，除此以外，均为0.1pH。其他浓度计为满刻度的±5%。

三、使用公差：分别为鉴定公差的1.5倍。

表1-2是有关通用物理化学仪器鉴定检查模式的例子。

在表1-1、表1-2中，应当特别注意的是仪表误差。即：“设

想有一部享有绝对可信的浓度计存在，用它所测得的数据同使用被测成分的浓度计所测得的数据之差，称之为仪表误差”。的确，从计量法的观点出发，正是这种享有绝对可信的浓度计存在，才确立了追踪能力。

就长度和频率而言，它与单纯的物理量测定不同。根据分析原理，对各种浓度计来说，强行要求有可以绝对信赖的某种浓度计存在，是不可能的。对于那种存心不良而粗制滥造出来的浓度计，必须予以取缔。通过上述检查模式作出的鉴定，是可以采取强硬对策的。如下面所说的那样，关于所用的化学标准物质的日本工业标准及其供应体制的确立工作正在进行，并且，为了培养使用这些浓度计和标准物质的操作者有能力作出可靠性高的数据来，还实行了环境监测人员的国家考试制度。只有把这三者结为一体，才能真正体现出浓度计存在的意义。

就鉴定检查标准而言，为了达到上述设想，特意采取了构成仪表误差的表达方式，而 JIS B 系列（关于自动检测仪）则是避免使用构成仪表误差的表达方式，只是用指示误差或直线性来表示。两者的实质内容是完全一致的。用零点指示用标准物质和跨度用标准物质求两点时，要求作出连接两点之间的直线标准曲线，再用跨度标准物质  $1/2$  浓度的中间标准物质求出偏离标准曲线的偏移程度，并以此为实验的仪表误差或指示误差，这就是目前的现实状况。如果能有更好的方法出现，那它就属于应该修订的范围之内。

### 第三节 在 JIS 中所采用的测定方法

以上所述的浓度计，是用这种装置本身就完全能够做到连续测定浓度的自动检测仪（通称自动分析仪。具有专用性质的仪器），它是和在实验室里作为日常手动分析而使用的物理和化学仪器（具有通用性质的仪器）这两类仪器混在一起的。就物理化学仪器而言，由于其测定技术的进步，如果向自动化方向发展，也有可能变成自动检测仪。在大气方面，是以自动检测仪为中心；



在水质方面，是以物理化学仪器为中心。如果要用图表来表示，这些装置所采用JIS的方法，有关大气方面可参见表1-3；有关水质方面可参见表1-4。在表1-3上，K系列是有关分析方法的JIS，而B系列是有关自动检测仪的JIS。B系列包括了在K系列中所没有的东西，如氧化剂、碳氢化合物、悬浮颗粒物等，这一点切勿忽略。在K系列中，对烟尘中金属成分的分析方法，包括有较新的分析技术。1977年以后的JIS，由于较新的自动检测仪的出现，需考虑今后还有可能出现新的课题。

表1-4是JIS K 0102所采用的方法和参考法上所采用的方法篇，因为准备另列各种方法的详细表格，这里只是非常简单地提示一下，使读者有一初步了解。表1-4未列入的，关于PCB分析法的JIS K 0093，将在第12章“气相色谱”内加以介绍。