

环境监测新方法

艾有年 阎立荣 主编

中国环境科学出版社

环境监测新方法

艾有年 阎立荣 主编

中国环境科学出版社

1992

内 容 简 介

本书介绍了水与废水、大气、土壤、食品等的环境监测新方法。在吸取国内外监测新方法和新技术的基础上，编者对所有方法进行了验证、筛选，从中选取了灵敏度高、准确性好、操作简便的新颖方法编入书中。

本书还介绍了监测数据处理和质量控制，并附有理化检验、数理统计常用表。

本书可供环保、卫生、化工和各工矿企业的环境监测分析人员、科研人员以及大专院校有关师生参考。

环境监测新方法

艾有年 阎立荣 主编

责任编辑 刘大激

中国环境科学出版社出版

北京崇文区东兴隆街69号

三河宏达印刷厂印刷

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1990年10月 第 一 版 开本 787×1092 1/32

1992年9月 第二次印刷 印张 11 1/4

印数 4 201-7 200 字数 262千字

ISBN 7-80010-682-9/X·369

定价：7.00元

前 言

为了使监测分析方法逐步满足环境监督管理工作的要求,更好地为“四化”建设服务,编者经过三年的努力,收集了大量国内外文献资料,作了大量的实验工作,编写了《环境监测新方法》一书。此书的特点一是内容新颖,二是全部方法建立在科学实验的基础上。

本书共分三部分,第一部分是“分析实验室质量控制方法”,以期做到使环境监测数据准确可靠。第二部分是“环境监测新方法”,包括水与废水、大气、土壤、食品等88种灵敏度高、准确性好、操作简便的最新颖的监测方法。编者对每个监测方法的适用范围、线性关系、灵敏度、准确度、精密密度、检出限、共存离子的干扰等都进行了验证,证实这些方法适合我国国情,可靠适用。第三部分是理化检验,数理统计常用表。

本书主编:艾有年、阎立荣

编委:孙晓青、邢大荣、王景德、张文德、胡志芬、
马志东、王东方、郑宏敏、孙 岚

本书作者们怀着极大热忱,付出了很大努力,以求对环境监测工作有所贡献。但由于水平有限,疏漏和不当之处在所难免,望读者批评指正。

编 者

一九九〇年元月

目 录

第一章 实验室分析质量控制	(1)
第一节 天平及其检验	(1)
第二节 容器、量器及其校验方法	(9)
第三节 误差和名词解释	(16)
第四节 数据处理和常用统计方法	(23)
第五节 实验室分析质量控制程序及质量控制图的绘制与 使用	(37)
第六节 标准物质在环境分析中的应用	(44)
第二章 水质监测分析方法	(52)
第一节 铬酸钡法测定水中硫酸盐	(52)
第二节 丁二酮肟比色法测定废水中镍	(54)
第三节 甲醛肟分光光度法测定水和废水中锰	(56)
第四节 阳极溶出伏安法测定水中铜、铅、锌、镉	(59)
第五节 二阶导数光谱法快速测定水和废水中硝酸盐氮	(63)
第六节 铬天菁S、1,10-邻菲罗啉、溴化十六烷基三甲基 铵法测定锰	(66)
第七节 催化光度法测定矿泉水和饮用水中痕量锰	(68)
第八节 结晶紫法测定微量钼	(70)
第九节 氢氧化锆共沉法测定砷	(73)
第十节 离子浮选-分光光度法测定水中极微量的 $\text{NO}_2\text{-N}$	(77)
第十一节 溶剂浮选分光光度法测定微量铜	(79)
第十二节 离子浮选分光光度法测定水中痕量氰化物	(83)
第十三节 气相色谱法测定水中巴豆醛	(85)

第十四节	孔雀绿分光光度法测定铅·····	(88)
第十五节	用〔Co(5-Br-PADAP) ₂ 〕Cl为试剂测定 水中阴离子表面活性剂·····	(91)
第十六节	气相色谱法测定水中乙醛、丙烯醛·····	(93)
第十七节	气相色谱法测定水中碘·····	(97)
第十八节	高灵敏增溶光度法测定银·····	(100)
第十九节	离子浮选-火焰原子吸收分光光度法测定水 中微量镉·····	(102)
第二十节	生活饮用水中总溶解性固体的测定·····	(106)
第二十一节	导数示波极谱法联合测定水中铅、镉·····	(108)
第二十二节	苯基荧光酮-溴化十六烷基吡啶法测定镁·····	(112)
第二十三节	铬天菁S-吸光光度法测定铬(Ⅲ)·····	(114)
第二十四节	气相色谱法测定水中微量氰化物·····	(117)
第二十五节	离子浮选-分光光度法测定水中极微量铬·····	(121)
第二十六节	4-氨基安替比啉比色法测定水中微量芳胺 的研究·····	(124)
第二十七节	铬天菁S-溴化十六烷基三甲铵分光光度法 测定天然水中的痕量铬·····	(126)
第二十八节	萃取-分光光度法测定水中阴离子表面活 性剂(以Ferroin为试剂)·····	(129)
第二十九节	氢氧化镁共沉淀-原子吸收分光光度法测 定水中镉、铅、锌、铜、铁、锰·····	(132)
第三十节	铜-硫代米氏酮-表面活性剂体系显色反应的 研究·····	(135)
第三十一节	丁基黄原酸钾-MIBK萃取-火焰原子吸收 分光光度法测定水中微量银·····	(137)
第三十二节	环境样品中微量铜的比色测定法·····	(140)
第三十三节	双波长分光光度法测定水中亚硝酸盐存在 下的硝酸盐氮·····	(143)
第三十四节	萃取-分光光度法测定水中微量铬(Ⅵ)·····	(145)
第三十五节	紫外分光光度法测定含溴化物水的总氮·····	(146)

第三十六节	改良碱性高锰酸钾滴定法测定水的耗氧量…	(149)
第三十七节	氢氧化镁共沉-分光光度法测定水中铁、 锰……………	(152)
第三十八节	示波极谱法测定水中微量锰……………	(155)
第三十九节	汞定量法测定水中的氯离子……………	(157)
第四十节	离子浮选-分光光度法测定水中痕量铁……………	(159)
第四十一节	水中微量氧化物的比色测定法……………	(162)
第四十二节	曲拉通X-100-硫氰酸钾比色法测定水中铁…	(166)
第四十三节	麝香草酚法测定水中硝酸盐氮……………	(169)
第四十四节	碱性过硫酸钾分解-紫外分光光度法测定 水中总氮……………	(172)
第四十五节	导数分光光度法测定水中汞……………	(173)
第四十六节	PAN比色法测定水中痕量镍……………	(177)
第四十七节	过硫酸钾氧化-钼蓝比色法测定水和废水中 总磷……………	(180)
第四十八节	纸上分光光度法测定水中痕量砷……………	(185)
第四十九节	二阶导数分光光度法快速测定水和废水中 镍、锌、铜……………	(187)
第五十节	以盐酸胍还原天青I催化光度法测定痕量钼…	(191)
第五十一节	火焰原子吸收分光光度法间接测定水中硫 酸盐……………	(194)
第五十二节	测定水中痕量砷的新方法……………	(196)
第五十三节	紫外分光光度法直接测定水中酚……………	(199)
第三章	大气监测分析方法……………	(204)
第一节	阳极溶出伏安法测定空气中微量锰……………	(204)
第二节	示波极谱法测定氮氧化物……………	(207)
第四章	生物及土壤监测分析方法……………	(211)
第一节	聚四氟乙烯高压溶解釜-火焰原子吸收分光光 度法测定土壤和底质中的总铬……………	(211)
第二节	气相色谱法测定微量三丁锡化合物……………	(213)
第三节	火焰原子吸收分光光度法测定尿锌……………	(216)

第四节	格氏作图法测定人发及粮食中的微量氟·····	(219)
第五章	食品监测分析方法·····	(223)
第一节	紫外分光光度法测定油脂的过氧化值·····	(223)
第二节	新催化分光光度法测定痕量亚硝酸根·····	(225)
第三节	5-Br-PADAP分光光度法测定微量锰·····	(228)
第四节	标准加入导数示波极谱法测定白酒中的铅·····	(231)
第五节	火焰原子吸收法测定酒中的锰·····	(233)
第六节	鱼贝类中三丁锡化合物的测定·····	(235)
第七节	白酒中糖的快速测定·····	(238)
第八节	微分电位溶出法直接测定酒中铅·····	(240)
第九节	Triton X-100-苯芴酮分光光度法测定食品中 微量锡·····	(243)
第十节	食品中山梨酸的比色测定·····	(247)
第十一节	木耳增重掺假快速检验法·····	(250)
第十二节	用甲基异丁酮萃取胶束增溶分光光度法测定 食品中的锡·····	(255)
第十三节	用四溴酚酞乙酯钾吸光光度法测定酒中的乙 醇·····	(259)
第十四节	香油掺假检验——Halphen试验方法的改进·····	(263)
第十五节	香油现场快速定量方法·····	(265)
第十六节	1,10-菲啰啉-四碘荧光素萃取光度法测定水、 酒中的微量锰·····	(268)
第十七节	合成食用色素胭脂红示波极谱法测定·····	(272)
第十八节	示波极谱法测定茶叶中微量磷·····	(275)
第十九节	酱油中总氮的简易测定法·····	(277)
第六章	总附表·····	(280)
表 1	元素的国际原子量(1979)、熔点、沸点和密度·····	(280)
表 2	水的离子积 K_w ·····	(287)
表 3	水的密度·····	(288)
表 4	水的沸点·····	(289)
表 5	水的蒸汽压·····	(290)

表 6	元素及其化合物在25℃时的标准电位或克式量电 位.....	(292)
表 7	酸碱指示剂.....	(303)
表 8	氧化还原指示剂.....	(310)
表 9	常用液体试剂的浓度换算表.....	(313)
表10	纯水分级表.....	(313)
表11	普通火焰原子化器的原子吸收浓度范围.....	(313)
表12	水质监测项目和水样处理方法.....	(315)
表13	国际单位制 (SI) 和常用单位的换算.....	(320)
表14	不同容量的纯水与天平砝码平衡质量值和差值表...	(332)
表15	t值表	(335)
表16	F值表	(338)
表17	F值表	(344)

第一章 实验室分析质量控制

第一节 天平及其检验

一、概 述

分析天平在分析实验室中是基本必备的质量计量工具。在开始工作之前,必须熟悉如何正确使用与维护天平,因为称量的准确度对分析结果的正确性有很大影响。

随着科学技术的发展,在称量技术方面,除了传统的“杠杆加刀口”式原理以外,还出现了一些新的衡量原理。目前已经得到应用的有磁悬原理和石英振荡原理。各国还致力于改进原器天平,力求减小各种误差来源,进一步提高称量精度。

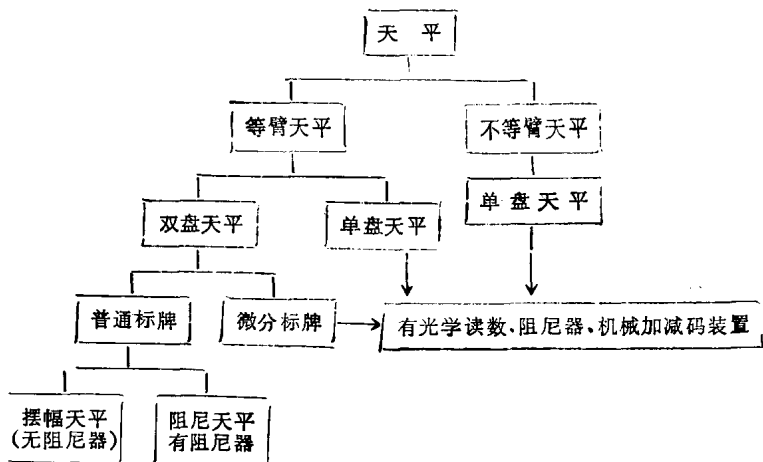
为了加快称量速度,常在精密天平上附设预称机构,把称量分为粗称和精称两个步骤。这样可以减少选择砝码的时间,加快称量过程。但其结构复杂,造价高。

加快称量的另一措施是在天平上引入现代化电子自动控制技术,即利用位移传感器把感到的横梁偏转位移转化为电信号,电信号可以通过电子显示器直接给出示值,这就是电子天平。

我国分析实验室目前使用最广泛的天平是国产双盘阻尼电光分析天平TG328A和TG328B。本节以此为例,介绍天平的计量性能及其常见故障的简单调修等。

二、天平的分类

(一) 按天平的结构特点分类



(二) 按天平的精度分类

天平精度值分类的方法根据国家计量局《天平检定规程 JJG98—72 (试行本)》的规定, 按天平名义分度值与最大载荷的比值分为10级, 见表1-1-1。

表1-1-1 天平精度级别表

精度级别	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
名义分度值与最大载荷之比	1×10^{-7}	2×10^{-7}	5×10^{-7}	1×10^{-6}	2×10^{-6}	5×10^{-6}	1×10^{-5}	2×10^{-5}	5×10^{-5}	1×10^{-4}

这种分类法的特点是只要知道天平的级别和分度值, 就可以知道它的称量; 知道了级别和称量又可算出分度值。

例如, 某实验室使用的天平最大载荷为200g, 分度值为0.1mg, 则表示该天平精度属于三级 (即常称的万分之一天平), 可以准确称量到1g的万分之一。常用的TG328A和TG328B均属此类。

三、天平的检定

(一) 外观检查

1. 天平水平脚的安装应保证天平放置平稳,螺丝与螺母的配合松紧适度,便于调整水平。天平外框应严密,前门边门启闭灵活轻便。砝码、砝码槽、吊耳等有无移位现象。

2. 制动器动作应平稳,不使天平任何部件产生震动,关闭天平时不跳针。托盘举升高度适当,天平关闭时吊耳和称盘弓梁不倾侧。开启天平时不允许横梁发生扭动、摇摆(包括吊耳倾侧和脱耳),以及持续的秤盘摇晃等现象。空载或全载时,各刀刃与刀承均应保持一定宽度的间隙,中刀间隙必须大于两边刀的间隙,以便使两边刀首先承重,保护中间刀口。

3. 微分标牌天平的读数光源应在刀与刀承接触前接通。调零杆运动要灵活,但不能有自动移位现象。

4. 天平各刀的刀刃不得有崩缺、毛刺等缺陷。

(二) 计量性能

天平的不等臂性、示值变动性和灵敏性是它的三项基本计量性能。

1. 不等臂性

根据《天平检定规程JJG98—72(试行本)》的规定,对具有阻尼器的微分标牌电光天平,要求全载等量砝码交换称量的停点偏差应小于3个分度值;使用中的天平,交换两边砝码前后两次停点的偏差应小于9个分度值。

不等臂性产生原因及其调修的方法:(1)刀盒或刀的固定螺钉拧得不紧,使用后发生松动。可将螺钉紧固。(2)温度是造成横梁臂长改变,引起不等臂误差的主要原因。例如两臂的热胀系数不等,受热后臂长的增长不同;或两臂受

热不均使受热的一臂增长，或因刀的各固定螺钉热胀系数不同，受热后迫使刀发生位移，从而改变臂长。因此在使用中应特别注意温度对天平的影响。（3）对于机械结构不良、制造工艺粗糙、技术水平不高等原因造成的不等臂性误差过大，则需请计量部门进行调修。

2. 示值变动性

示值变动性是指天平在相同条件下多次称量同一物体时，测定结果的一致性程度。1~10级天平的示值不变性不得超过一个分度值（0.1mg）。

示值变动的原因及其调修方法：（1）温度的变化常可导致机械结构的改变而产生平衡失调。天平两臂受热不均或天平受外界的不均匀辐射影响都可引起示值变动。（2）天平外罩不严或操作时门未关紧，外部空气陆续进入天平内，使其不易停稳而表现为示值变动。（3）外界震动能引起刀口和刀承的接触状态随着震动频率发生瞬时变化，刀在刀承上颠簸使天平摆动异常而产生示值变动。（4）环境不清洁，刀和刀承上落有灰尘、纤维或其他污物；环境湿度大，在刀与刀承上附上一层水汽，增大刀在刀承上的摩擦阻力。以上均属因环境因素造成的示值变动，应从改善环境条件着手，以保证天平的示值稳定不变。（5）天平的刀口和刀承配置状态不好，当把砝码放在同一秤盘的不同位置进行称量时，会出现明显的“四角误差”。此外刀口和刀承加工精度不高，刀刃有缺损、有毛刺，三个刀刃互不平行，刀或刀盒在横梁上固定不牢而发生微量位移，也都能使示值发生变动。这就需要改变刀与刀承的配置状态，或调换零件，以改善示值的变动性。（6）当使用的游码不落位，示值也会变动，操作时注意务必使游码能准确落位。（7）当因横梁上零部件固定不好影响示值变动时，应仔细地查出松动部件，及时

紧固之。(8)天平的底脚螺丝与螺母配合过松,在外界震动下或进行开关天平、升降托盘、交换砝码等项操作时,施加的外力使天平的水平状态改变,从而引起示值变动。这时应紧固螺丝,调正水平。

3. 灵敏性

天平的灵敏性是指天平能反应出放在称盘上的物体质量改变量的能力。天平所能反应的质量改变量越小,其灵敏性越好,即天平的灵敏度越高。双盘阻尼电光天平的灵敏度是由指针偏斜决定的。使用中的天平,当在秤盘上放置10mg砝码时,指针偏斜的停点反应在微分标牌上的10mg刻度线与投影屏上的标线误差不得大于2个分度值(即 $10 \pm 0.2\text{mg}$ 范围内)。

影响天平灵敏性的原因,就其结构而言,臂长、横梁的质量、重心矩、游码及标尺读数系统对天平的灵敏性都有影响。臂长增加时,天平的灵敏性降低。重心升高、指针加长、光学系统放大倍数扩大都可增加天平的灵敏性。

四、天平的使用与维护

(一) 天平的正确使用

1. 使用前的准备

(1) 检查天平是否水平。如不水平,可旋转天平的底脚螺丝使其处于水平状态。

(2) 仔细检查天平各零部件是否处于正确位置。

(3) 打开天平罩两边的侧门5~10min,使天平内外的温度、湿度平衡,避免因天平罩内、外温度、湿度的差异引起示值变动。5~10min后关好侧门。

(4) 每次启闭天平,使各零部件落在正常位置上,减少天平的变动性。

(5) 调节天平的零点。

2. 使用时的注意事项

(1) 取放砝码和称量物应使用边门，中门仅在调试检修时使用。启闭边门要轻缓，以免天平发生位移。放好称量物和砝码后立刻关闭边门，以减少灰尘和潮气的侵入。

(2) 称量时，开启和关闭天平用力要均匀、缓慢，避免刀口剧烈撞击受损。

(3) 称量物和砝码均应放在盘的中央，以减少天平的摆动。最好能在架盘天平上预先粗称称量物，再在分析天平上称量，以免天平横梁严重偏倾，同时又可加快称量速度。

(4) 腐蚀性气体、吸湿性或挥发性强的物品必须放在密塞的容器内称量。药品不可在天平盘上直接称量，称量物应放在表面玻璃上、称量瓶或坩埚内，药品不得洒溅在天平盘上或天平内。

(5) 天平在开启状态时，不可开关天平罩门，更不可在称盘上取放砝码和药品，以保护刀刃不受损伤。

(6) 不可称量热的或过冷的物品，烘过的物品须在干燥器内放20~30min，使其温度接近天平的温度方可称量。

(7) 读取称量数值后应及时关闭天平。取出砝码及称量物，关闭天平门，切断电源，罩好防尘罩，登记天平使用情况。

(二) 天平的维护

1. 放置地点

(1) 天平室要干燥、通风、明亮、光线柔和，阳光不要直射。

(2) 天平室附近不能有震动源，天平附近不能有热源。

(3) 天平室内尽量避免有明显的气流（如穿堂风、风扇产生的气流等）、有害气体和灰尘进入，温度应保持相对

稳定。若在室内安装分度值为 0.001mg 级的精密天平，则温度应在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ ，湿度要求为 $65 \pm 5\%$ 。

(4) 天平台要平稳，以减震混凝土砌筑为宜。

2. 天平的保养

(1) 天平内保持干燥，将放有变色硅胶的小烧杯放入天平内，及时更换。

(2) 保持天平室及天平罩内清洁。

(3) 天平应有专人保管。

(4) 天平和砝码应设档案，详细记录使用、维修、检定和保养情况。

(5) 天平长期不用或搬动时，必须将天平盘、吊耳、横梁、灯罩、变压器和开关钮等零件小心取下放入专用包装箱内。

(6) 天平在安装、修理和移动位置后均需进行计量性能的检定。检定应由计量部门进行。使用中的天平应按使用的频繁程度进行定期检定。如果在使用中发现空载时的零点或反复称量某物的变动值超过规定，就需进行检定。

五、砝码的正确使用和维护

(一) 砝码使用的注意事项

1. 砝码应用镊子夹取。不能用手直接拿，要选用骨质或塑料护尖的镊子。夹取片码时要夹其卷角或折边部分。质量较大的砝码可用柔软洁净的麂皮，绸布垫着并戴手套拿取。应轻拿轻放，不得互相碰撞。

2. 要防止砝码沾污。用毕砝码后应立即放入砝码盒中的原来位置。

(二) 砝码的保养

1. 要将砝码放在干燥处，防止腐蚀。一、二等天平的砝

码要放在内盛变色硅胶的干燥器内。

2. 砝码必须按使用频繁程度定期送计量部门检定。一般是一年检定一次。

六、常见故障及其调修

分析天平因使用、维护不当出现一些小故障,分析人员应能检查分析故障产生的原因,并进行适当的调修。较大的故障则应请计量部门调修和检定。

(一) 指针摆动阻滞

1. 天平的水平位置未调好,能造成各部件位置不正,互相擦靠,致使横梁不能自由摆动。这时可调解天平底脚螺丝,使天平处于水平状态。

2. 空气阻尼器内,外筒互相擦靠引起横梁摆动异常时,可松动阻尼筒的固定螺钉,将内外阻尼筒的间隙调匀,再拧紧螺钉。

3. 机械加码天平的砝码架弯曲或砝码钩歪斜撞砝码架,也能使横梁摆动不自由。砝码钩歪斜,可调正其固定螺丝。

4. 指针弯曲使微分标牌擦碰放大镜或立柱时,应扳正指针,使微分标牌正好处于放大镜与立柱中间。

(二) 跳针

启闭天平时指针有向前或向后跳动的现象称为跳针。请计量单位检修。

(三) 带针

开始称量时,微分标牌或指针先向一侧明显偏移,然后才回到停点附近作正常摆动的现象叫带针。请计量单位检修。

(四) 光学系统常见故障(电源、插头和导线因素除