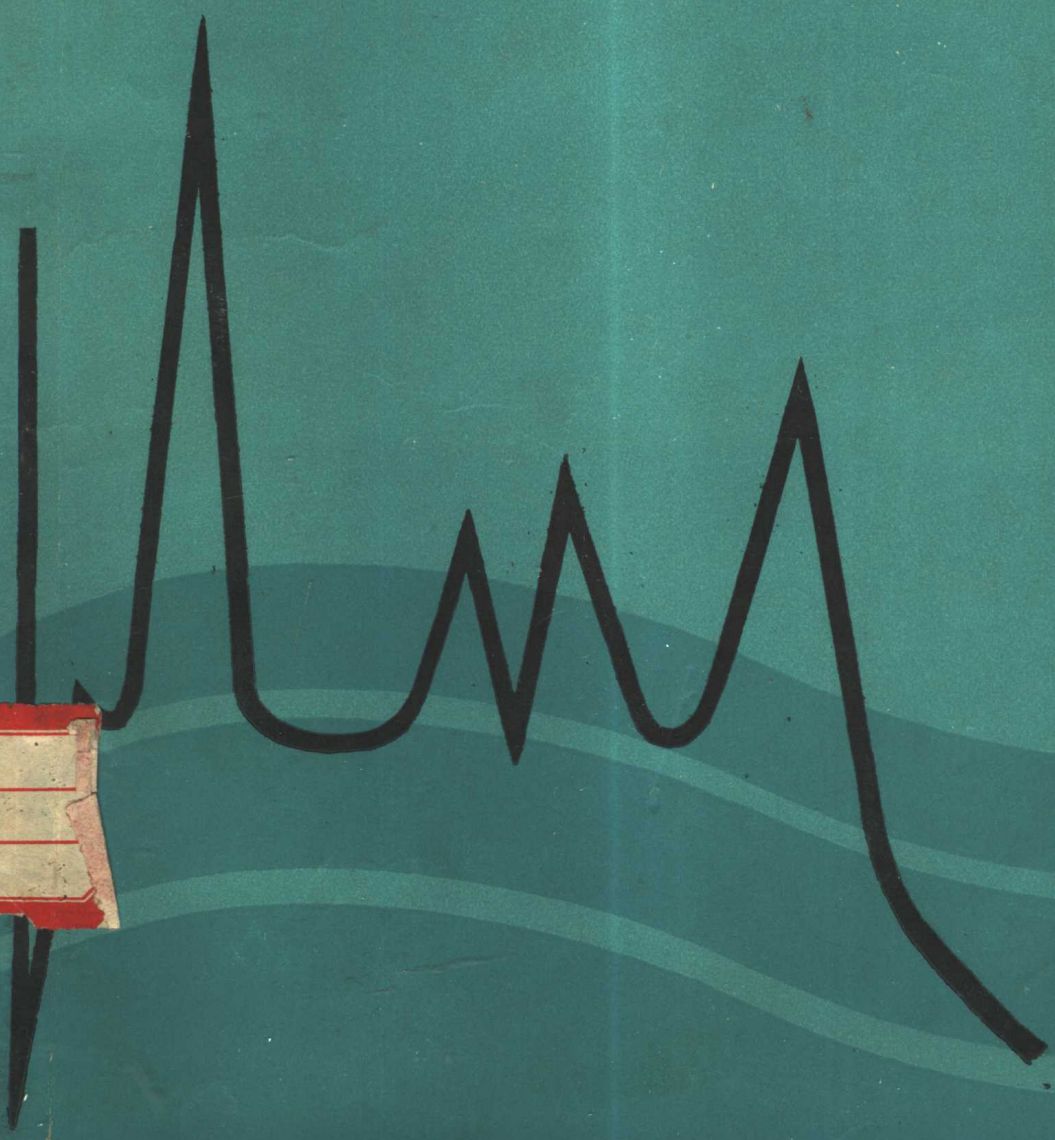
环境监测水质分析基础

都昌杰　褚德生　编著

黑龙江科学技术出版社



环境监测水质分析基础

都昌杰　褚新生　　编著

黑龙江科学技术出版社

一九八五年·哈尔滨

环境监测水质分析基础

都昌杰　褚新生　编　著

黑龙江科学技术出版社出版

（哈尔滨市南岗区建设街35号）

黑龙江新华印刷厂附属厂印刷·黑龙江省新华书店发行

开本 787×1092 毫米 1/16　21.25 印张·字数 470 千

1984 年 12 月第一版·1984 年 12 月第一次印刷

印数：1—9,080

书号：13217·098　　定价：3.55 元

序　　言

从五十年代开始，我国各大工矿企业就开展了环境监测及分析工作。六十年代末至七十年代，各省、市、自治区先后建立了环境保护管理机构和环境保护研究所、监测站等。为了统一监测分析方法，国务院环境保护领导小组办公室（80）国环办字77号文件下发了《环境监测标准分析方法》（试行），国家环境监测总站1981年12月下发了《污染源统一监测分析方法》（征求意见稿），国环办1980年组织有关单位对《环境监测标准分析方法》（试行）进行了历时两年的验证工作，并于1982年11月在嘉兴召开了全国环境监测标准分析方法定稿会议。

为了贯彻落实上述"两个方法"，由都昌杰、褚新生同志针对以上"两个方法"中有关水质分析的135个方法，编写了这本《环境监测水质分析基础》，我们认为本书有以下特点：

（一）本书共分二篇。第二篇"方法图解"是本书的主体。编著者将135个水质分析方法以图解的方式加以归纳、对比，使之脉胳清楚，简单明瞭。他们参照两次全国环境监测标准分析方法验证会议的近200份资料和国内外其他资料，结合本人的实际工作经验，对这些方法做了必要的注解，并根据"定稿会议"精神，以及城乡建设环境保护部环境保护局1983年8月下发的《环境监测分析方法》、1983年8月出版的《污染源统一监测分析方法》，对原方法做了适量的和必要的修改，这些都有利于环保监测分析人员深入理解、掌握这些分析方法。

（二）第一篇基础理论部分，是为第二篇服务的。在第一篇中针对"两个方法"所涉及的基础理论做了较系统的叙述。特别是把理论、环境分析方法要点、基本操作和所需的仪器（国产的）有机地结合在一起进行叙述，富有一定特色，有些章节取材新颖，本书可以作为实际工作人员提高理论水平的自修材料或短训班教材，也可作为大专院校有关专业师生及科研工作者的参考书。

目前国内尚缺少这样一本针对我国环境监测分析方法的理论与方法相结合的综合性参考书，特向读者推荐。

东北农学院教授　　赵梦瑞
东北农学院化学教研室教授　　李　柏
哈尔滨工业大学应用化学系教授　　周　定
东北农学院中心实验室副教授　　孙长青

目　　录

第一篇　环境监测水质分析基础

第二编 环境监测水质分析法

引　　言

一、环境分析和环境监测

人们生活在宇宙之中，对人来说，宇宙就是环境。人类为了生存，在生产和生活活动中，必然向环境排放各种因子（包括各种化学物质以及声、波、光、热、辐射等因子），使人类周围的环境受到影响。当对环境的破坏效应总和（ΣA 破坏），超过环境的自净能力效应的总和（ΣA 自净）时，环境的生态平衡就遭到破坏，也就是我们日常所说的环境受到了污染。污染给人类带来的危害称之为公害。人类为了保护环境，预防、治理污染，需要研究污染物的性质、来源、含量水平及其形态和分布状况，因而便产生了环境分析和环境监测工作，这是环境科学的一个重要组成部分。

环境分析，即环境分析化学，是指以基本化学物质为单位，对样品进行定性和定量分析而言。分析的对象主要是污染源的原生排放物，即以第一代污染物为主，它包括大气、水体、土壤、生物中的各种污染物质。

环境监测，主要是以给环境带来危害的因子作为研究对象。它除了化学物质的测定外，还包括噪声、振动、热能、放射性等物理量的测定。从工作范围来说，环境监测所研究的范围较环境分析更为广泛。

环境分析和环境监测是环境科学研究的基础，也是环保工作中的一个重要组成部分。

环境监测和环境分析有两个主要特点：

1. 由于环境分析与环境监测是以人类活动的大环境作为研究的对象，因而采样点多，采样频率大，样品数目多，工作量大。

2. 采集的样品是大环境中的一部分，是动态平衡的一部分，对时间而言它的稳定性是有条件的，因而要求监测和分析有严格的时间特性。

与这两个特点相适应，监测与分析必须协调配合，统一工作，以便使各单位所得数据可比、可靠，使建立在大量监测数据基础上的结论可信。

1980 年 11 月全国监测站站长会议明确指出，在当前，环境监测是环保科研的重要工作。对环境进行系统和必要的分析和监测，是了解污染情况，预报污染趋势，提供控制污染措施，为国家建设全面规划，合理布局，正确开发和合理利用资源，发展工农业生产，改善人民生活环境提供科学依据。会议还要求各省、自治区环境保护部门要向本地区人民代表大会提交《环境质量报告书》。《报告书》要成为全面反映全国或地区、水系、海域环境质量状况的文件。它是各级政府及时准确地了解和掌握所辖区域内环境质量状况及发展趋势，提供制订保护环境的方针、政策和法令的依据。由于《报告书》的基础是各级监测站的监测数据和资料，因而监测人员提供可比、可靠、可信的数据，是负有政治性和历史性责任的。这就要求有一个全国性的科学的环境监测标准分析

方法。

二、关于我国环境监测标准分析方法

为了获得可比、可靠、可信的环境监测数据，各国根据本国的国情、技术水平、时代特点，选用相应的分析方法。1905年至1983年七十八年间，由美国公共卫生协会、美国自来水协会、水污染控制联合会出版了十六版《水和废水标准检验法》。日本工业用水协会于1958年10月在《工业用水便览》中用了很大的篇幅说明水质试验法，并于1962年重新整理出版了《工厂排水试验法》。苏联、英国、西德也都编有自己国家的水质检验法。

我国的环境监测标准分析方法，由于这项工作开展较晚，正在逐年建立适合我国国情的监测标准分析方法。1978年10月，中国科学院在桂林召开了环境污染分析测试方法第二次科研协作会议，讨论修改了《环境污染分析方法》征求意见稿并由科学出版社出版，名为《环境污染分析方法》。1979年9月，在昆明召开的第三次科研协作会议上初步确定35个项目并在“环境科学丛刊”刊出（1980年5～6期合刊）。1980年5月以国环办字第77号文件的形式正式颁发了《环境监测标准分析方法》(试行)(以下简称《试行》)。1981年12月，受国环办的委托，中国环境监测总站组织编写并下达了《污染源统一监测分析方法》(征求意见稿，以下简称《征求意见稿》)。

1980年1月在北京召开了《环境监测标准分析方法》（试行）验证和修改工作协调会议。根据国环办的指示及会议精神组成总体、项目负责、参加单位三级验证工作体系，对《试行》进行验证。经过全国各省市环监站一年的验证工作，全国环境监测标准分析方法验证工作会议于1981年8月在杭州召开，会议在验证的基础上对《试行》做了全面评价。根据(82)国环科字10号文件，又组织一年承续性验证工作。经过两年的验证，于1982年11月在嘉兴召开了全国环境监测标准分析方法定稿会议。通过两年的验证，经过补充、修正和最后评价，确定了《试行》中水质32个项目、75个方法（删去80年版中5个方法，增加了8个新方法及二个前处理新方法），其中有8个列为试行方法，其余为正式方法，并于1983年8月出版，《环境监测分析方法》(以下简称《方法》)，在全国使用。在《征求意见稿》的基础上，于1983年8月由技术标准出版社出版了《污染源统一监测分析方法》(废水部分，以下简称《污染源方法》)。

第一篇　环境监测水质分析基础

第一章　重量法

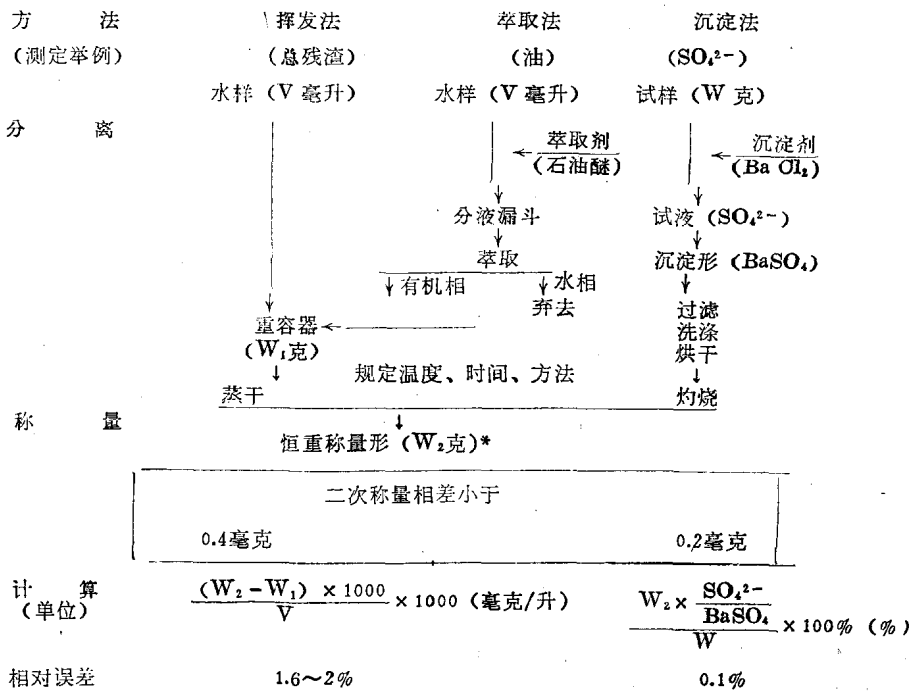
§1　重量分析法概述

重量分析，是将待测组分，经过适当手续（蒸发；萃取；沉淀，过滤，洗涤，干燥，灼燃；电解等）处理后，转化为称量形（即待测组分从样品中分离出后的形式），然后称量其重量并根据物质不灭定律进行计算，确定有关成分的含量。

在《方法》、《试行》、《污染源方法》、《征求意见稿》中，规定残渣（包括总残渣，过滤性残渣，非过滤性残渣——悬浮物）和油两个项目采用重量分析法测定。

一、重量分析法的分类和流程

重量分析法包括分离和称量两个过程。根据分离方法的不同，可分为挥发法、萃取法和沉淀法，其原理和流程如下：



*①恒重一般指连续两次干燥或灼烧后称样称得的重量差不超过 0.2 毫克，在药典（1977 年）中规定为 0.3 毫克，在《方法》《试行》《征求从见稿》中测定残渣（包括悬浮物）、规定为 0.4 毫克。②为简便起见。在日常监测残渣、油时，常以指定条件处理后一次称量进行计算，省去恒重操作。

二、重量分析法的特点

（1）重量分析法是用分析天平直接称量待测组分的称量形（或称量待测组分挥发之后的残余物），因此它不需要基准物质，而且准确度高。在某些精确分析中，常以重量分析结果作为标准，校对其他分析结果的准确度。

(2) 重量分析法所用仪器设备比较简单。如总残渣、过滤性残渣、非过滤性残滤、油的重量法测定只用分析天平和少量常见的玻璃仪器即可完成。

(3) 重量分析法的缺点是操作繁、耗时长、灵敏度较低(不适于测定低含量物质)。如重量法测油，测定一个水样约需2～4个工时；而且其浓度需在10毫克/升以上；而用紫外分光光度法、非分散红外法则可测定0.05～10.0毫克/升样品，并在几分钟内即可完成一个样品的测定。

§2 挥发法和萃取法

一、挥发法

挥发法是将样品加热以使待测组分生成挥发物质逸出，或加热后使样品中非待测组分生成挥发性物质逸出，然后根据称量形重量的增减进行定量。挥发法的关键是调整挥发条件使之与挥发组分的性质相适应。

(1) 吸着水和结晶水的测定

存在于物质中的水分一般有两种形式，其一是非定组成的吸着水，它是物质从空气中所吸附的水，其含量随着空气中的湿度而改变，一般在105～110℃烘1～2小时即可以完全除去；其二是结晶水，在化学式中表现为定组成的水，如$BaCl_2 \cdot 2H_2O$、$CuSO_4 \cdot 5H_2O$。在较高温度下可定量失去结晶水，例如在125℃时，$BaCl_2 \cdot 2H_2O \longrightarrow BaCl_2 + 2H_2O$，故可利用加热的方法来测定吸着水和结晶水。为此，在《试行》《征求意见稿》及《污染源方法》中关于配制氟化钠标液，要求氟化钠于105～110℃烘2小时后，在干燥器中保存备用。

(2) 水样残渣的测定

水样中含有的物质可分为溶解性物质与不溶性物质两类。前者有可溶性无机盐类和某些有机物等，后者有可沉降的物质和悬浮物。如量取一部分水样（50毫升）放于预先恒重的蒸发皿中，蒸发皿置于蒸气浴或水浴上蒸发，近干后移入105℃烘箱中烘1小时，重复烘干冷却，直至恒重，则二重量之差包括水中溶解性物质和不溶性物质的总和，称为总残渣。

如将水样先行用中速定量滤纸(杭州新华造纸厂出品)自然过滤，取其100毫升滤液，置于已恒重的蒸发皿中蒸干、恒重、则二重量之差为水中溶解性物质，称为过滤性残渣。

将水样充分摇振，用量筒迅速量取100毫升水样，并使之全部通过预先恒重的滤纸（或石棉坩埚等），然后将滤纸（或石棉坩埚）及非过滤性物质烘干恒重（条件同总残渣测定），则二重量之差为水中不溶解性的非过滤性物质，称为非过滤性残渣。

(3) 试剂的干燥方法

对性质较稳定，受热不易挥发、氧化、分解、变质的试剂，可在常压下加热干燥。如氟化钠、重铬酸钾、硝酸钾、邻苯二甲酸氢钾、草酸钠等应于105℃烘2小时。对某些吸湿性强或水分不易除去的试剂，可适当提高干燥温度。如氯化钠的干燥失重是在130℃进行。对某些未达到干燥温度即融化的试剂，则应先将其在较低的温度下干燥，除去大部分水分后，再按规定条件干燥。如$Na_2HPO_4 \cdot H_2O$先在60℃以下干燥1小时，

然后在105℃干燥至恒重。

在常压下，长时间受热时易分解的物质，可置减压干燥箱中进行减压加热干燥。

在减压(至残压200mm汞柱以下)的条件下，可降低干燥的温度(通常在60～80℃)。例如氯化铵可预先在真空干燥箱中于40～50℃干燥2～3小时后作基准物配制标液。(在《方法》中推荐在100℃干燥氯化铵)。

对具有升华性、低熔点、受热易分解、氧化或水解的试剂，可放在干燥器中干燥至恒重。如可升华的氯化铵、升汞($HgCl_2$)，受热易分解、氧化的亚硝酸钠等物，是在浓硫酸或五氧化二磷干燥器中干燥至恒重的。使用干燥器时，应注意干燥剂的选择并检查是否已失效。

常用干燥剂和干燥效力如下表：

表一 常用干燥剂效力

干燥剂	$CaCl_2$(粒状)	NaOH	硅胶	KOH(熔融)	AI_2O_3	$CaSO_4$(无水)	H_2SO_4	CaO	$Mg(ClO_4)_2$(无水)	P_2O_5
每升空气中残留水分毫克数	1.5	0.8	3×10^{-2}	2×10^{-3}	5×10^{-3}	3×10^{-3}	3×10^{-3}	2×10^{-3}	5×10^{-4}	2×10^{-5}

P_2O_5吸水能力最强，浓硫酸也是较好的干燥剂。硅胶是最常用的干燥剂，其优点是在常温下与一般化合物不发生反应，经烘干后可反复使用。市售变色硅胶因在硅胶中加有适量氯化钴作指示剂，干燥时呈蓝色，吸水后呈浅红色。吸水硅胶的更新方法是将红色硅胶于130℃干燥数小时至蓝色，冷却后即可再用。

二、萃取法

萃取法是利用被测组分在两种互不相溶的溶剂中形成不同的溶解度，使之从原来的溶剂中定量地转入萃取剂中，然后将萃取剂蒸干，称得其重量（即称量形），从而完成定量测定的一种方法。萃取法的关键是萃取用溶剂的性质和萃取条件。现举例如下：

水中油的测定：油有部分漂浮于水体表面，有部分以乳化状态存在于水体中，有部分吸附于悬浮微粒上，有部分溶于水中。当只测定水中乳化状态的油时，要避开漂浮在表面的油，此时一般取距水面20～50厘米处的水；如果连同油膜一起采样测定水中的油、为防止表层油膜损失，采样玻璃瓶切勿用肥皂水洗，并且在每次萃取前应先用溶剂冲洗采样瓶。在采样瓶外应划一条取样体积标记线（而不另用量器）。其测定操作如下：向在分液漏斗里的水样中加入(1+1)硫酸及氯化钠，分解环烷酸及磺化环烷酸盐。量取25毫升石油醚，冲洗采样瓶后倾入分液漏斗中，充分振摇2分钟，静止分层。把下层水样放入采样瓶中，把上层有机相放入锥形瓶中，再把下层水样移入分液漏斗，用石油醚重复提取2次，然后把三次石油醚提取液装于锥形瓶中。此后，向石油醚提取液加入10～15克无水硫酸钠脱水轻轻摇动到不结块为止，放置0.5～2小时。再后过滤(其滤纸预先用石油醚洗涤)，收集滤液于已知重量的小烧杯中。过滤后还需用石油醚洗涤锥形瓶、无水硫酸钠和滤纸，将洗涤石油醚并入小烧杯中。将小烧杯置于65℃水浴上蒸发近干，置于烘箱中在温度65℃下烘干1小时后，放于干燥器内冷却30分钟，称量至恒重（相差0.4毫克）。

在实际水质监测中，蒸发皿、滤纸的恒重是比较容易做到的，但是蒸发水样后，常常多次恒重也难达到相差0.4毫克，因而，从实际出发，必须放宽准确度的要求，在日常监测中常用称量代替恒重。

在萃取达到平衡时，组分在水相、有机相的浓度分别为$C_{水}$、$C_{有}$。$C_{水}/C_{有}$为一常数，称为分配系数（D），它与组分的数量无关，主要取决于两种溶剂。在没有副反应的简单情况下，D近似等于溶质在有机相和水相中的溶解度之比。在实际工作中，一般至少要求D>10。当分配系数D不高时，即一次萃取不能满足分离或测定的要求，可采用多次连续萃取的方法提高萃取效率。在油的萃取重量法测定中、所得结果因操作方法和溶剂不同而不同，因而要求固定萃取操作方法和条件，同时强调使用一定规格的萃取用有机溶剂。

§3 沉 淀 法

沉淀法是将被测组分与沉淀剂反应生成难溶化合物，经过陈化、过滤、洗涤、干燥或灼烧等过程，得到固定组成的沉淀（即称量形），然后根据称量结果进行计算，求出被测物质含量的一种方法。

一、对沉淀的要求

（1）沉淀物质溶解度要小，即要求沉淀反应必须定量完成，沉淀纯度要高。沉淀因有微量溶解引起的损失和被溶液中其他成分污染而引进的杂质数量不得超过分析天平允许的称量误差，或不超过分析方法所允许的误差。

（2）称量形要组成固定，性质稳定。样品溶液加沉淀剂得沉淀形，经过陈化、过滤、洗涤、灼烧所得的称量形具有固定组成，按分子组成和物质不灭定律便可求出重量分析因数。如Fe^{3+}与NH_4OH作用，其沉淀形为$Fe(OH)_3 \cdot XHO_2$，经高温灼烧后形成定组成的Fe_2O_3。可计算重量分析因数$f_{Fe}=\frac{2M_{Fe}}{MF_{e_2}o_3}$。

（3）沉淀易于进行过滤、洗涤、灼烧等处理。

二、溶解度和溶度积

所谓溶解度是指溶质在溶剂中分散的数量。溶质存在形式可以是分子状态或离子状态。

当水中存在难溶化合物MA时，MA溶解并达到饱和状态后，有下列平衡关系：

$MA（固）\rightleftharpoons MA（水）\rightleftharpoons M^+ + A^-$

如AgCl溶于水中：

$AgCl（固）\rightleftharpoons AgCl（水）\rightleftharpoons Ag^+ + Cl^-$

有些物质可以离子对化合物（M^+A^-）形式存在，如$CaSO_4$；

$CaSO_4（固）\rightleftharpoons Ca^{2+}SO_4^{2-}\rightleftharpoons Ca^{2+} + SO_4^{2-}$

溶液中分子状态或离子对化合物MA（水）的浓度为一常数，称为该物质的固有溶解度或分子溶解度。AgBr、AgI、$AgIO_3$的固有溶解度约占总溶解度的0.1～1%。室温下$HgCl_2$在水中的实际溶解度约为0.25M，而实际存在的Hg^{2+}和Cl^-浓度很低，仅为