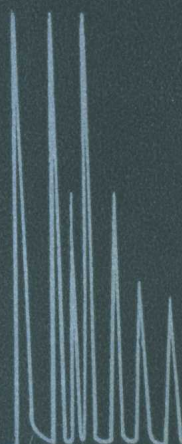


环境监测 技术

〔日〕日色和夫编



中国环境科学出版社

环 境 监 测 技 术

〔日〕 日 色 和 夫 著

程 振 华 王 润 久 译

杨 祯 奎 , 校

中 国 环 境 科 学 出 版 社

内 容 提 要

本书较全面地介绍了当前各种环境监测技术。主要包括分光光度法、原子吸收法、荧光光谱法、发射光谱法、X射线荧光法、气相色谱法、色质联用法、离子选择电极法、采样法、BOD和COD测定法、TOD和TOC测定法、溶剂萃取法、离子交换法、滴定法等。全书内容由浅入深，通俗易懂。所介绍的每种方法均讲述了基本原理、操作要点和注意事项。

可供环境监测人员，工矿企业、医院、卫生防疫站化验人员参考。

〔日〕田色和夫编

わかり易い公害分析・計測基礎講座

環境技術研究会 昭和59年10月1日

环 境 监 测 技 术

程振华 王润久 译

杨祯奎 校

中国环境科学出版社出版（北京西郊白石桥路45号）

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

河北省香河县印刷厂印刷

*

开本：850×1168 1/32 印张：7 1/4 字数：187千字

1985年2月第一版 1985年2月第一次印刷

印数：0001—12,200 定价：1.75元

统一书号：13239·0005

译 者 的 话

随着我国环境监测工作的迅速发展，特别是县一级环境监测站的迅速建立，目前迫切需要一本通俗的环境监测技术方面的书籍。为此，我们翻译了（日）日色和夫编著的《环境监测技术》一书。

该书较全面地介绍了一些主要的环境监测分析方法，以及样品的采集和处理方法。内容由浅入深，通俗易懂。所介绍的每一种方法均讲述了基本原理、操作要点和注意事项。它不仅适用于环境监测部门，也适用于工矿企业、医院、卫生防疫等分析化验部门。还可作为中等专业学校有关专业的参考书。

我们在翻译过程中，结合我国环境监测的具体情况，对原书的个别地方作了一些删节，并对原文中有误的地方作了修正。为了适合我国读者阅读，在翻译过程中对一些地方作了意译。但是，限于我们的专业和外语水平，译文中肯定有一些不妥之处，甚至是错译，请广大读者予以指正。

译 者

1984.11.14

序 言

在解决当今环境污染问题时，首先必须知道污染物的种类、存在形态、浓度及其变化情况。因此，对环境污染物进行监测分析是极其重要的。有关这方面的理论和技术，在各种文献和专著中都作了精辟的论述。但是，这些论述对于那些在该领域理论知识较少的实际工作者来说，往往因内容较深而颇难理解。

本书主要是为从事环境监测实际工作的技术人员和今后将要从事这方面工作的人们而编写的，全书力求通俗易懂。在讲述环境监测的基础理论时注意了深入浅出，在介绍实际操作方法时则力求详尽具体。在这里，我希望本书的出版能使那些与环境监测没有直接关系的人们，也会对这项工作的重要性以及有关知识产生兴趣。

从广义上讲，环境监测应该包括恶臭、噪声、振动等方面的监测，但是这样编写就需要相当庞大的篇幅。为此，本书仍以化学手段的监测技术为主加以叙述。

本书大部分是我自己不顾才疏学浅撰写而成。其中一些专业以外的内容，得到了精通理论和技术同仁的大力协助。在此，谨向他们深表谢意。

至今我还很担心，本书是否真正通俗易懂？还有没有遗漏重点之处？如蒙读者赐教，不胜感谢。

日 色 和 夫

目 录

序 言

第一章 分光光度法..... (1)

第一节 选择与被分析物的离子能产生显色反应的显色剂

第二节 离子与试剂的显色反应化学

第三节 分光光度法的灵敏度

第四节 郎伯一比耳定律

第五节 发色操作

第六节 分光光度计

第七节 分光光度计的操作方法

第八节 分析值的计算

第二章 原子吸收法..... (25)

第一节 原子吸收法的基础理论

第二节 原子吸收分析装置

第三节 原子吸收的操作方法

第四节 原子吸收法的干扰现象

第三章 荧光光度法..... (39)

第一节 什么是荧光现象

第二节 关于荧光现象的重要规则

第三节 试样中其他因素对荧光强度的影响

第四节 荧光光度计

第五节 荧光测定时必须注意的事项

第六节 荧光光度法在环境监测中的应用

第四章 发射光谱分析法..... (49)

第一节 发射光谱分析的原理

第二节 发射光谱分析装置

第三节 试样的配制方法

第四节 光谱定性分析

第五节 光谱定量分析

第五章 X射线荧光分析法..... (64)

第一节 理论

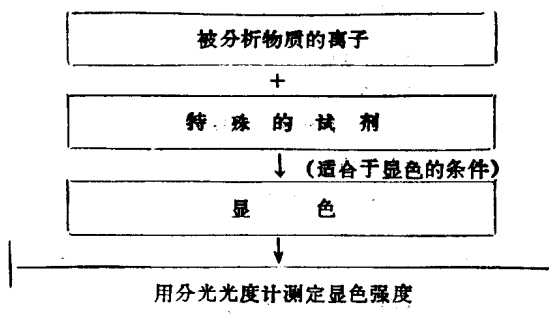
第二节	X射线荧光分析装置	
第三节	定性分析法	
第四节	定量分析	
第六章	气相色谱分析法	(82)
第一节	气相色谱法的概况	
第二节	仪器和操作方法	
第三节	定性分析	
第四节	定量分析	
第七章	气相色谱—质谱联用分析 (GC—MS) 法	(94)
第一节	GC—MS的概况	
第二节	GC—MS的分析举例	
第八章	极谱分析法	(107)
第一节	极谱法的概要	
第二节	直流极谱法	
第三节	交流极谱法	
第四节	方波极谱法	
第五节	微分脉冲极谱法	
第六节	阳极溶出法	
第九章	离子电极法	(125)
第一节	什么是离子选择性电极	
第二节	离子选择性电极的一般测定法	
第三节	离子选择性电极的种类	
第四节	用离子选择性电极测定的是活度而不是浓度	
第五节	离子选择性电极产生的电位	
第六节	如何表示离子选择性电极的选择性	
第七节	离子选择性电极的测定下限	
第八节	使用离子选择性电极时的注意事项	
第十章	采样法	(139)
第一节	环境试样的采样	
第二节	试样的保存	
第三节	关于统计的基础理论	
第十一章	BOD、COD的测定法	(154)
第一节	COD(化学需氧量)	

第二节	BOD(生化需氧量)	
第十二章	TOD、TOC 的测定法	(171)
第一节	TOD(总需氧量)	
第二节	TOC(总有机碳)	
第三节	TOD与TOC的关系	
第十三章	溶剂萃取法	(186)
第一节	物质在水和有机溶剂中的溶解	
第二节	溶剂萃取化学反应	
第三节	溶剂萃取的基本理论	
第四节	关于萃取操作的一般注意事项	
第十四章	离子交换法	(199)
第一节	什么是离子交换树脂	
第二节	离子交换树脂的种类	
第三节	离子交换的基础理论	
第四节	离子交换树脂的操作法	
第十五章	滴定法	(214)
第一节	滴定法的概况	
第二节	滴定法使用的器具	
第三节	滴定所用器具的使用操作方法	
第四节	滴定标准溶液配制方法	
第五节	滴定的操作法	

第一章 分光光度法

分光光度法也称比色法，是目前环境监测中应用极广的一种分析方法。分光光度法是把特殊显色试剂加入到试样中，与被分析物的离子进行显色反应，产生的颜色深浅与被分析物的离子浓度成正比，最后用分光光度计测定颜色的深浅程度。

将此法用图表示如下：



为了使分光光度法更精确，首先要正确地选择与被分析物的离子能进行显色反应的显色剂。其颜色强度必须与被分析物的浓度成正比。除此以外，还有一个重要的条件：正确地操作分光光度计，进行颜色强度的测定。

以下就这些事项按顺序加以叙述。

第一节 选择与被分析物的离子能产生显色反应的显色剂

如，在JIS K 0102—1974的工业废水排放的监测方法中，对

氰的分析可用吡啶—吡啉酮法；对磷的分析可用钼蓝法；对铬的分析可用二苯碳酸二肼法。上述这三种方法的命名都是根据它们与被分析的氰、磷、铬产生显色反应的试剂名称或者生成显色的化合物名称来决定的。

在对氰的分析中，为什么选择吡啶—吡啉酮试剂呢？或者为什么在磷的分析中采用钼蓝法呢？这些都是由许多基础研究的结果所决定的。然而在这些研究中不管判断那种显色试剂是否可用，都必须具备表1-1所示的条件。

表 1-1 分光光度法使用的显色剂所具备的必要条件

- | | |
|-----|---------------|
| (1) | 显色性能强 |
| (2) | 显色稳定 |
| (3) | 只能与待测离子进行显色反应 |
| (4) | 显色反应条件不苛刻 |
| (5) | 来源易得,性质稳定 |
| (6) | 无 毒 |

下面就这些条件加以详细的说明：

1. 选用显色性能强的显色剂。例如，在分析氨时，除次氯酸钠—酚钠盐试剂和奈斯勒试剂外，次氯酸钠—百里（香）酚试剂也被广泛使用。但是，它们与一定量的氨产生的显色强度（可用后面叙述的吸光系数表示）是不同的。若一克分子氨与次氯酸钠—酚钠盐试剂所得到的显色强度为100，那么用奈斯勒试剂得到的显色强度将是50左右，而用次氯酸钠—百里（香）酚试剂的显色强度却约为250。如果从另一个角度来看，产生相同的显色强度所需氨的量是不同的。例如，产生1.0强度的显色，次氯酸钠—酚钠盐试剂需用氨0.1mg；奈斯勒试剂需用氨0.2mg；次氯酸钠—百里（香）酚试剂需用氨0.04mg。因

此, 如果选择显色性能强的试剂, 直至微量氨也可以测定。通常, 称该试剂为高灵敏度试剂。

2. 选择的试剂与待测离子生成的显色化合物, 能在所需要的时间内保持颜色稳定, 决不能忽而变强、忽而变弱。一般在测定显色强度的过程中, 如果只有一个样品, 那么2~3分钟就可测定。但是, 在大多数情况下要测定几个或十个以上的样品。要测完这些样品, 至少需要用30分钟左右的时间。如果在此段时间内有两个浓度相同的样品, 其中一个先测定, 另一个后测定。由于它们的显色强度随时间发生变化, 测定结果肯定不会一致, 在这种情况下分析就不能准确进行。可见, 显色稳定是十分重要的。

3. 如果选择的试剂与被分析离子之外的其它离子也能进行反应, 那么一定要使此反应不能产生相同的颜色。在分析环境中有毒物质的许多情况下, 样品中除了被分析的离子外, 常常还有许多其他离子。这些共存的离子如果与试剂能进行反应, 并且产生相同的颜色, 那么分析结果就偏高于毒物的实际存在量而产生错误的结果。例如, 在分析磷时, 向水样中加进钼酸铵和氯化亚锡试剂, 生成蓝色, 然后测定水样的钼蓝色强度。但是, 如果水样中存在砷, 那么砷与加进的试剂也能反应, 并产生与磷存在时完全一样的蓝色, 由此而测出的磷含量就会比实际值高。因此, 如果在监测磷的试样中同时有大量的砷存在, 就不能用钼蓝法准确测出磷含量, 而必须用适当的方法除去砷后再进行测定。

4. 试剂与被分析离子产生显色反应的条件不能苛刻。如果溶液的pH值、温度等稍有变化就会严重影响显色强度, 那么要想得到准确的分析结果, 就必须严格控制影响显色强度的反应条件, 使之保持不变。这对实际操作是很困难的。

5. 试剂的来源要容易得到, 性质必须稳定。无论试剂的性能

如何优良，如果它的价格非常高，那么在实际分析中就不能大量使用。另外，试剂的纯度要是不高，一方面试剂中的杂质可能干扰显色反应，另一方面这些杂质也可能与试样中的其它组份进行显色反应。此外，试样的批量不同会使纯度有所变化，表面上加进同一量的试剂，实际上添加量已发生变化，从而导致显色强度的改变。如果试剂的性质不稳定，使用前就要考虑是否发生分解，所以必须经常准备新的试剂。同时，试剂溶液如果在保存中发生分解，则在每次使用时必须调节其浓度，这也是很不方便的。

6.除了具备上述条件外，还必须对环境无害。如吡啶之类，应使之不散发出恶臭。诸如此类的条件均要加以考虑。

综上所述，用于分光光度分析的试剂，需要满足很多条件。然而，完全兼备这些条件的试剂在实际上是几乎没有的。例如，广泛应用于氰的定量分析所用的吡啶—吡啶酮试剂虽然可以满足上述的第一个条件—显色强度强，但是它也能与氰以外的亚硝酸根离子等发生反应产生相同的颜色。并且，显色强度随着温度的变化而变化，试剂溶液也容易分解，吡啶又有恶臭味。这些缺点显然不能满足上述条件之二、四、五、六等。

又如，在铁的定量分析中，1, 10—二氮菲试剂与铁离子反应产生的显色化合物的颜色是稳定的，反应条件也不苛刻。而且，试剂本身又极其稳定，来源也容易得到。因此，满足上述二、四、五的条件。然而，将1, 10—二氮菲加以改进后的4, 7—二苯基—1, 10—二氮菲试剂与2, 4, 6—三(2-吡啶)均三嗪(别名TPTZ)试剂相比，就有显色弱以及与镍、钴、铜发生相同颜色显色反应等缺点，因此不能满足上述一、三的条件。

可见，无论JIS法还是许多其它的分析方法，所使用的显色试剂都或多或少地存在着一些不足。要想找到十全十美的试剂是

第一节 选择与被分析物的离子能产生显色反应的显色剂

表 1-2 分光光度法中显色试剂优缺点和摩尔吸光系数

试 剂 名 称	测定离子	主 要 优 点	主 要 缺 点	摩尔吸光系数
奈 斯 勒	铵	显色反应条件不苛刻	和其他物质能进行显色反应	2,200 (425)
次氯酸钠—酚钠盐	铵	与其他物质不易产生显色反应	试剂溶液不稳定	4,800 (625)
磷酸—α-萘胺	亚硝酸	显色强	和其他物质能进行显色反应	41,000 (520)
钼酸铵—氯化亚锡	磷酸	显色强	与砷有显色反应	24,000③ (700)
马 钱 子 碱	硝酸		显色反应条件苛刻	620① (410)
1,2-二羟基萘醌	氟化物	显色比较强	干扰物比较多	9,100 (620)
吡啶—吡啶啉酮	氟	显色强	试剂溶液不稳定	47,000 (620)
硫 氰 酸 汞	氯	试剂溶液稳定	显色弱	1,700 (460)
铬 酸 钼	氯	显色稳定	干扰物多	960 (370)
二乙基氨基酸钼	硫酸	显色比较强	与砷也有显色反应	13,000③ (430)
双 硫 脲	铜	显色强	和其他物质能进行显色反应	93,000③ (530)
2-巯基-2'-羟基-5'-巯基苯酚基苯	锌	显色很稳定	和其他物质能进行显色反应	46,000 (610)
双 硫 脲	铅	显色强	显色不稳定	57,000③ (530)
双 硫 脲	镉	显色强	显色操作条件苛刻	50,000③ (530)
二甲氨基二肼	镍	和其他物质不起显色反应	显色不稳定	16,000④ (470)
亚 硝 基 R 盐	钴	显色比较稳定	和其他物质有显色反应	30,000⑤ (420)
碘 化 钾	铋	和其他物质不起显色反应	显色比较弱	8,000③ (460)

续表

试剂名称	测定离子	主要优点	主要缺点	摩尔吸光系数
双苯磺基	汞	显色强	显色不稳定	40,000 ^③ (500)
过碘酸	锡	干扰物较少	显色不稳定	60,000 (500)
甲醛	锰	和其他物质不起显色反应	显色弱	1,200 (545)
1,10-二氮菲	铁	显色较强	试剂溶液不稳定	11,000 (450)
钼酸铵-氯化亚锡	砷	用纯试剂稳定	显色较弱	10,000 (500)
二乙基二硫代氨基甲酸银	砷	显色强	显色操作条件苛刻	24,000 ^③ (735)
若丹明 B	砷	显色操作条件不苛刻	有吡啶的恶臭味	13,000 (540)
8-羟基喹啉	锑	干扰物少	操作条件苛刻	73,000 ^③ (550)
二苯基醚	铝	显色稳定	和其他物质能进行显色反应	63,000 ^③ (390)
3,3'-二氨基联苯胺	铬	显色强	显色反应条件苛刻	26,000 (530)
邻苯二胺	钼	和其他物质不起显色反应	显色操作条件苛刻	7,900 ^③ (420)
邻苯二胺	钼	显色强	显色操作条件苛刻	16,000 ^③ (335)
硫酸	铜	和其他物质比较不起显色反应	显色操作条件苛刻	17,000 ^③ (470)
亚砷酸钠	碘化物	和其他物质比较不起显色反应	显色操作条件苛刻	18,000 ^③ (400)
亚砷酸钠	碘化物	和其他物质比较不起显色反应	显色弱	440 ^③ (520)
甲基橙	硼	显色强	显色操作条件苛刻	83,000 ^③ (660)

② 用 JIS K 0102 的 (b) 法测得

④ 用 JIS K 0102A 法测得值

① 由于标准曲线是非线性 (曲线), 不能求出正确值

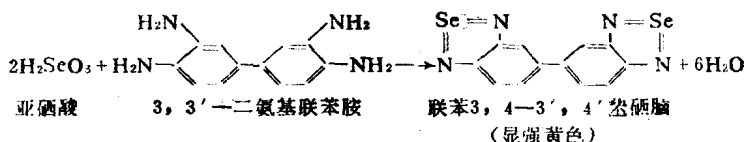
③ 由于包括萃取操作, 所以用有机相的值

⑤ 用 JIS K 0120A 法测得值

很困难的。因此，每当进行分光光度法分析时，必须事先弄清楚所用试剂的缺点，并在分析操作中注意弥补这些缺陷。表1-2归纳了目前被分光光度法广泛应用的显色试剂的主要优缺点。

第二节 离子与试剂的显色反应化学

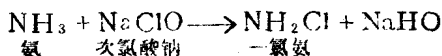
被分析物的离子与显色试剂反应所生成的化合物的颜色，决定于它们之间的结合形式。例如，分析硒所使用的试剂是3,3'-二氨基联苯胺，它们之间进行如下反应。



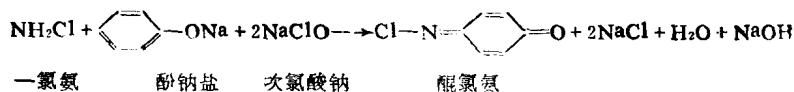
即，二个亚硒酸分子与一个3,3'-二氨基联苯胺分子进行反应，生成一个显强黄色的联苯3,4-3',4'-二苯硒脑分子和六个水分子。由于二个亚硒酸分子能生成一个联苯3,4-3',4'-二苯硒脑分子，所以随着试样中硒含量的增加，产生的联苯3,4-3',4'-二苯硒脑分子也成比例增加，使溶液的颜色强度也有规律地增强。我们只要测定显色的强度，就可以定量分析出硒的含量。

在这个反应过程中，生成的黄色联苯3,4-3',4'-二苯硒脑化合物是由金属硒与试剂3,3'-二氨基联苯胺螯合而成的，因此称为螯合物。

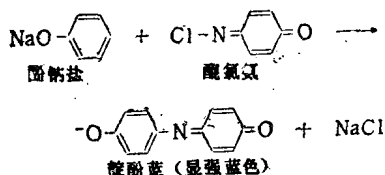
作为另一个显色反应的例子，还有前节所谈及的苯酚法分析水中氨。在试样水溶液中定量加入次氯酸钠和酚钠盐，振荡混合后放置，再测定该溶液的显色强度。此方法的化学反应，首先是氨与次氯酸钠反应生成一氯氨。



然后，一氯氨与酚钠盐、次氯酸钠反应，生成靛氯氨。



最后，生成的一个靛氯氨分子与一个酚钠盐分子反应，生成靛酚蓝。

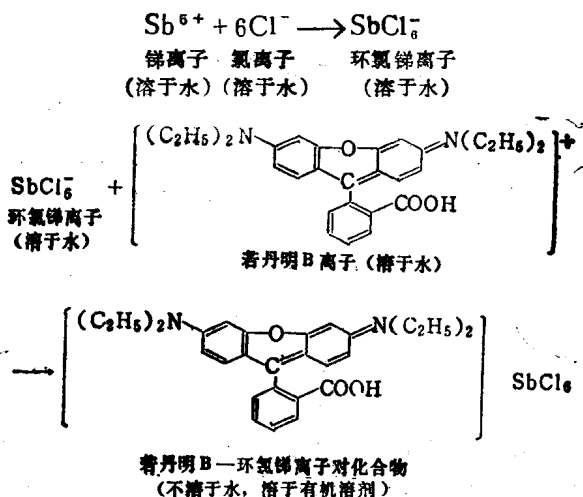


此靛酚蓝显强蓝色，我们测定其强度，便可测出氨的含量。

靛酚蓝是一种色素化合物，而前面所举例子中的金属硒与试剂反应的生成物是与此不同的螯合化合物。

还可以举出采用若丹明B试剂分析锑的例子。但它与前面两个例子又有不同，锑与若丹明B反应不能产生显色化合物。若丹明B本身有很强 的紫色，它与锑（正确地说是环氯锑）结合时，生成物的颜色几乎没有变化，仍然呈紫色。但是，化学性质却大大发生了 变化；若丹明B在水中是可溶的；它与锑结合后的化合物却不溶于水，而溶于有机溶剂。因此，在含锑的水溶液试样中加入若丹明B和异丙酯之类的有机溶剂，待锑与若丹明B反应的生成物溶解于有机溶剂后，就可以被萃取出来，而没有与锑结合的若丹明B则仍留在水相。这样，水溶液试样中的锑含量越高，则与锑结合的若丹明B的量越多，有机溶剂萃取的生成物也就随之越多。也就是说，有机相的紫色强度与水溶液试样中锑的含量成正比。

以上的反应可用化学方程式表示如下：



首先, 锑离子与氯离子反应, 生成环氯锑离子。然后, 一价的环氯锑阴离子与一价的若丹明 B 阳离子反应, 生成若丹明 B 一环氯锑离子对化合物。由于该化合物能被有机溶剂萃取, 所以可以使有机溶剂呈紫色。

因此此化合物是带一个负电荷的环氯锑离子与带一个正电荷的若丹明 B 离子相互吸引, 使电荷中和而生成的, 所以该化合物分子呈电中性。把这种结构复杂的阴、阳离子相互结合而生成的中性化合物称为离子对化合物。

综上所述, 离子与试剂反应而生成的显色化合物可分为: 以分析硒为例的螯合化合物, 以分析氨为例的色素化合物, 以分析锑为例的离子对化合物等三种类型。不属于这三种类型的显色化合物是比较少的。为了充分了解分光光度法, 搞清楚被分析离子与试剂反应生成的显色化合物属于那种类型是极其重要的。