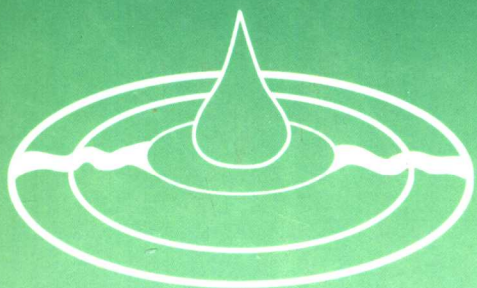


Leo M.L. Nollet 主编



Handbook

of Water Analysis

水分分析手册

袁洪福 褚小立 王艳斌 等译

中国石化出版社

水分分析手册

Leo M.L.Nollet 主编

袁洪福 褚小立 王艳斌 等译
叶常明 袁洪福 等审校

中国石化出版社

内 容 提 要

本书由多位水分析领域的国际知名专家编撰而成,全面讨论了各种水的分析技术。全书涵盖了采样技术、样品保存、样品制备、数据处理以及分析仪器和技术等多方面内容。本书详尽介绍了水的各项参数和污染物的测定,包括水的物理性质、化学参数、感官性质、放射性的测定,水的细菌学和藻类分析以及水中卤素、硫酸盐、亚硫酸盐、硫化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氨、有机氮、磷酸盐、有机污染参数、有机酸、酚类化合物、氰化物、腐殖质、金属、硅和硅酸盐、各种农药、有机磷、多氯联苯、多氯二苯并-对-二噁英、多氯二苯并呋喃、多环芳烃、BTEX 化合物、油脂及石油烃、石棉和表面活性剂的测定。书中含有大量图表、实例和参考文献,对各种水(包括饮用水、自来水、废水和海水等)的分析全过程进行了详细总结,并介绍了许多新型的分析技术。

本书内容丰富,应用范围广泛,既可以作为具体从事水分析工作的科技人员的日常用书,也可供从事分析、环境、化学和化工等方面工作的研究人员参考。

著作权合同登记 图字:01-2001-3970 号

Handbook of Water Analysis

Leo M. L. Nollet 主编

Marcel Dekker, Inc., 270 Madison Avenue, New York, New York 10016

中文版权(2004)为中国石化出版社所有。版权所有,不得翻印。

图书在版编目(CIP)数据

水分析手册/诺尔特(Leo M. L. Nollet)主编;袁洪福等译.
—北京:中国石化出版社,2004
ISBN 7-80164-544-8

I. 水… II. ①诺…②袁… III. 水质分析-手册
IV. O661.1-62

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2004)第 128739 号

中国石化出版社出版发行

地址:北京市东城区安定门外大街 58 号

邮编:100011 电话:(010)84271850

读者服务部电话:(010)84289974

<http://www.sinopec-press.com>

E-mail:press@sinopec.com.cn

北京精美实华图文制作中心排版

北京大地印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

*

787×1092 毫米 16 开本 52 印张 1192 千字

2005 年 6 月第 1 版 2005 年 6 月第 1 次印刷

定价:138.00 元

前 言

《水分析手册》对各种水的分析技术进行讨论, 这些水包括来自冰河、河流、湖泊、运河的淡水和海水, 以及来自泉、沟渠、下水道和小溪的地下水。

每章阐述了水组分的物理性质、化学性质和其他有关性质以及水的采样、清洗、萃取与衍生步骤; 并将仍在使用的传统技术与新开发的技术进行比较; 还为读者指明未来发展趋势。用同样的方式论述了检测方法。另外对各种水(饮用水、自来水、废水和海水)的分析应用进行评述, 并以图、表、例子和参考文献形式对水分析方面的信息进行总结。

因为水是一种优良的溶剂, 它能够溶解许多种物质。为了获得正确的结果与数据, 水分析必须遵循采样方法。采样已成为一个决定检测质量的步骤(第1章)。如果不能直接分析水样, 那么必须对水样进行储藏与保存。水样中的物理、化学和生物作用都可以改变水的化学组成(第2章)。数据的统计处理保证分析结果的可靠性。第3章讨论有关的统计方法。

第4章、第5章和第6章的内容是水的性质(物理、化学和感观性质)和其分析方法。除水的硬度、酸度、碱度、抗氧剂消耗外, 还对水的物理特性如温度、颜色、浊度等以及如何检测溶解氧进行了讨论。

水是许多生物体(包括想要的或不想要的, 有害的或无害的)赖以生存的基本环境。其中部分生物体产生有毒的物质。第8章和第9章讨论细菌和海藻的分析。

人类在消耗大量水的同时又污染了大量的水。从第10章到第36章涉及来自家庭、农业和工业的有害或有毒的物质: 含硫化合物、氨、腈、硝酸盐、有机氨、磷酸盐、有机酸、酚化合物、氰化物、金属、杀虫剂、多氯联苯、二噁英、多环芳烃、混二甲苯(苯、甲苯、乙苯、二甲苯)、油、脂、石油烃、石棉、硅酸盐和表面活性剂。第7章讨论放射性核素新技术和它们在水和环境中可能对健康的危害。

最后一章介绍该书所引用的大部分技术、样品制备、分离和检测方法的详细信息。所讨论的分离技术包括气相色谱、液相色谱、超临界色谱和毛细管电泳。

本书可作为大学生水分析技术的基本教科书。从事水分析的研究生和科学家也可使用。

本书的编写者都是水分析领域的国际知名专家。我对他们付出的辛勤劳动表示感谢！

谨以本书献给我的儿子 Gerrit 和他心爱的女友 Veerle。

Leo M. L. Nollet

撰 稿 人

Elia Alonso-Rodríguez 西班牙 Coruña 大学分析化学系

Jorge S. Alvarado 美国伊利诺州 Argonne 国家实验室环境研究室

David Apraiz 西班牙 LABAQUA

Evaristo Ballesteros Tribaldo 西班牙 Jaén 大学物理化学与分析化学系

Rossiza Belcheva 保加利亚炼油和石油化工研究院分析室

Jean - Yves Bottero 法国 Aix - Marseille CNRS 与大学

Antonio Canals 西班牙 Alicante 大学分析化学系

Alessio Ceccarini 意大利 Pisa 大学化学与工业化学系

Amalia Cerdà 西班牙 Balearic 群岛大学

Victor Cerdà 西班牙 Balearic 群岛大学

Rosa Cidu 意大利 Cagliari 大学地球科学系

Carol Cortada 西班牙 LABAQUA 色谱研究室

Angel Cuesta 西班牙 Alicante 大学分析化学系

Monica Culea 罗马尼亚 NATEX s.r.l.

Antonio Di Corcia 意大利 La Sapienza 大学化学系

Alessandro di Domenico 意大利国家健康研究院

Marcos N. Eberlin 巴西 Campinas 州立大学化学学院

Roger Fuoco 意大利 Pisa 大学化学与工业化学系

Stuart W. Gibb 英国环境研究院

Simion Gocan 罗马尼亚“Babes - Bolyai”大学分析化学系

Elena González - Soto 西班牙 Coruña 大学分析化学系

Payman Hashemi 伊朗 Lorestan 大学化学系

Anna Laura Iamiceli 意大利国家健康研究院

Kazunori Ikebukuro 日本东京大学科学技术研究中心生物技术与生物电子室

Jan Åke Jönsson 瑞典 Lund 大学分析化学系

Shreekant V. Karmarkar 美国威斯康星州 Zellweger Analytics

Isao Karube 日本东京大学科学技术研究中心生物技术与生物电子室

A. A. Khan 印度 Aligarh Muslim 大学 Zakir Husain 工程与技术学院应用化学系

Magnus Knutsson 瑞典 Lund 大学分析化学系

Hilda Ledo de Medina 委内瑞拉 Zulia 大学科学院化学系环境化学实验室

Mathias Liess 德国技术大学动物学研究所

Miren López de Alda - Villaizán 西班牙城市科学研究院化学与环境研究所

Ian D. McKelvie 澳大利亚 Monash 大学化学系水研究中心
Michela Maione 意大利 Urbino 大学化学科学系
Filippo Mangani 意大利 Urbino 大学化学科学系
Maria Anita Mendes 巴西 Campinas 州立大学化学学院
Chris W. Michiels 比利时 Leuven 天主教大学食品与微生物技术系
Juan Carlos Moltó 西班牙 Valencia 大学药学院食品化学与毒理学实验室
Els L. D. Moyson 比利时 Leuven 天主教大学食品与微生物技术系
Geza Nagy 匈牙利 Janus Pannonius 大学普通与物理化学系
Livia Nagy 匈牙利科学院研究小组
Hideaki Nakamura 日本东京大学科学技术研究中心生物技术与生物电子室
Leo M. L. Nollet 比利时 Gent Hogeschool 工业科学系
Maria Teresa Oms 西班牙 Balearic 群岛大学
Pierangela Palma 意大利 Urbino 大学化学科学系
Sigrid Peldszus 加拿大 Waterloo 大学民用工程系
Mónica Pérez 西班牙 LABAQUA
Juhani Peuravuori 芬兰 Turku 大学物理/环境化学系
Kalevi Pihlaja 芬兰 Turku 大学物理/环境化学系
H. S. Rathore 印度 Aligarh Muslim 大学 Zakir Husain 工程与技术学院应用化学系
Darío Prada Rodríguez 西班牙 Coruña 大学分析化学系
Ralf Schulz 德国技术大学动物学研究所
Glen Shaw 澳大利亚昆士兰大学国家环境毒物学研究中心
A - M Siouffi 法国 Aix - Marseille 大学
Maree Smith 澳大利亚昆士兰健康科学服务中心
M. A. Tabatabai 美国衣阿华州立大学农业系
José Luis Todolí 西班牙 Alicante 大学分析化学系
Luigi Turrio - Baldassarri 意大利国家健康研究院
Bieluonwu Augustus Uzoukwu 尼日利亚 Harcourt 港大学纯粹与工业化学系
Ignacio Valor 西班牙 LABAQUA

目

录

1	地表水采样方法	(1)
2	水样的保存方法	(21)
3	数据的统计处理	(24)
4	水的物理性质	(36)
5	化学参数	(46)
6	水的感观性质	(70)
7	用于水分析的放射性分析方法	(93)
8	细菌学分析	(105)
9	藻类分析——生物体和毒素	(130)
10	卤素	(153)
11	硫酸盐、亚硫酸盐和硫化物	(179)
12	硝酸盐和亚硝酸盐的分析	(183)
13	氨	(204)
14	有机氮的测定	(239)
15	磷酸盐	(249)
16	与水的有机污染有关的主要参数和化验	(271)
17	有机酸分析	(284)
18	水中酚类化合物的测定	(317)
19	氰化物	(335)
20	水中的腐殖质	(354)
21	主要金属	(374)
22	重金属	(402)
23	痕量元素：锂，铍，硼，铝，钒，铬，钴，镍，硒， 锇，银，锡，铋，钡和铊	(420)
24	硅和硅酸盐的测定	(441)
25	水中脲类除草剂的分析	(445)
26	水中有机氯杀虫剂的分析	(471)
27	水中氨基甲酸酯类杀虫剂残留物的分析	(491)
28	有机磷酸酯	(526)
29	水中杀菌剂和除草剂残留物的分析	(566)
30	水中多氯联苯(PCBs)的测定方法	(601)
31	水中 PCDDs 和 PCDFs 的测定	(616)
32	多环芳烃	(628)
33	水中 BTEX 化合物的分析	(660)
34	油和脂及石油烃的分析	(691)
35	水中的石棉	(704)
36	表面活性剂的分析	(706)
37	仪器和技术	(723)
	译者后记	

1 地表水采样方法

Mathias Liess, Ralf Schulz

1.1 引言

采样是任何分析过程的第一步，一般也是最重要的一步。采样过程中的错误不可避免地导致以后难以更正的错误^[1~5]。尤其是因为随分析科学实验的进展(包括这本书将要描述的新仪器和较复杂仪器的特点)，采样正在逐渐成为决定检测质量的一个步骤^[6]。

本章主要目的是描述和讨论关于包括湖泊、河流和海域在内的地表水(surface waters)的采样方法。鉴于越加关注环境污染及对其正确描述和监测，采样方面的内容十分重要。而且本章重点与全书注重采样步骤是一致的。由于与常用采集固体样品的方法明显不同，所以本书不包括这部分内容。本章对悬浮颗粒(矿物质或有机沉积物)的采样将作适当和简短的讨论。由于水溶性差的化学品(如许多种类的杀虫剂)及其类似的化学品在悬浮小颗粒与水相之间形成动态分布，因此对悬浮颗粒采样的讨论很重要。

环境水分析的基本问题之一是通常必须选择部分待测水样进行分析，然后根据该水样的质量推断待测水的质量。如果水的质量基本不随时间和空间而变化，那么，这个推断也没有问题。但是很少观察到这种不变的情况，实际上所有水的质量都随着时间和空间而变化。显而易见，需要非常小心地选择采样次数和采样位置。因为增加采样位置数目和增加采样次数将加大测量项目的费用，所以，需要确定将能提供所需信息的最少采样位置和次数。

分析一个物质的全过程由若干步骤组成，包括采样、样品储存、样品制备、测量、结果评价、与标准值或阈值比较，以及结果评估。本章涉及采样策略，样品储存和采样仪器。其他步骤将在以后关于具体化学品种类的章节中介绍。

因为如降解和吸附等性质可以严重影响分析结果，所以本章的第2部分集中介绍采样设计的综合知识，以及关于所采集与分析物质的一些特性。第3部分综述了关于不同生态系统下的采样策略。采样时间和空间的确定取决于被研究生态系统和所要解答的问题。最后，第4部分展示了几种类型的采样设备，并讨论了它们的特性。这部分包括了一般采样方法以及特殊方法，如深水采样和触发控制采样。

1.2 概述与要义

1.2.1 首先考虑的事项

如同下棋，走棋的可能方式很多，采样也存在许多种采样可能性。首先确定被测水的情形，然后根据被研究的生态系统的时空过程，选择合适的采样设计。样品的处理与保存应当适合待测化学品的性质。为了以现有的资源获得必要的信息，应当投入最合适的精力。为达到上述目的，下列事项非常有用(图1-1)。

1.2.2 空间考虑事项

金属工业和食品工业关于材料质量控制的采样一般遵循统计方法，以保证所取相对少量的子样能够代表整体的材料。尽管环境分析采样与上述要求类似，但主要差别是环境污染的空间变动要大得多。必须考虑流动水和海洋生态系统的水流。尤其在湖泊中，分层现象常常

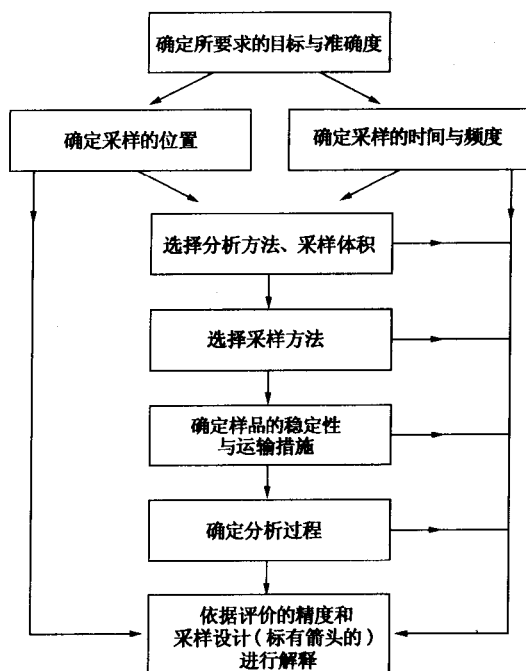


图 1-1 计划与实施采样步骤的最初考虑

匹配。如检测短期内水质变化的峰值浓度，触发控制取样器就很有用。当定量地确定污染负荷时，需要断续采样系统。图 1-2 示意了各种断续采样，对质量控制与 ISO 5667-10 规定的废水取样有着特别重要的意义。其中，时间均衡采样定义为在一定间隔内取相同体积的样品。排放均衡取样定义为取样间隔相同，但各采样的体积与排放量成比例。数量均衡采样（或流量加权取样）是各采样的体积相同，但采样的时间分辨率与排放量成比例。第四种是取决于触发信号（如排放阈值）的触发控制采样，这种采样方法后面将详细讨论（见 1.4.5）。

除单点采样和断续采样外，某些情况下需要连续采样与确定分析值。如对于很复杂的排放污水的质量控制，其组成随时间的变化是不可预测的，而且与某些可能的触发变量（如温度和排放量）不相关。为此，自动采样和在一些情况下自动分析装置就很有用。这种采样一般需要大量时间和较高的费用，而且，并不是在所有情况下总是合算的。

另一种重要的样品为复合样品，即把多个单点样品混合，或从自动采样项目得到的样品。也可将上述断续采样样品混合得到具有各种特点的复合样品。

严重影响着物质的分布（见 1.3.1）。环境采样的位置一定要与所考虑的污染源（如污水排放下游的不同距离）相关。一个基本要求就是详细说明准确的取样点：经向梯度、纬向梯度、深度、水位、到可能污染源的距離和坐标。

1.2.3 时间考虑事项

如果取样环境在不同时间内呈现出不同的变化，如在不同的分钟或小时内的河流系统，或在不同的天或星期内的湖泊等，那么，取样的时间分布方式就很重要。采样项目时间表的制定主要考虑能预期分辨环境变化的事项。政府检测污水流，有必要昼夜连续检测，以确定所控制指标是否达标或超标。

单点采样仅获得整个环境中一个点的情况。好处是所需仪器既简单又不贵。这种结果的说服力和可靠性较低，且很大程度依赖于背景数据以及可获得额外信息。

如果在一个时间段上取许多样品，在很多情况下，须考虑取样的频率与环境预期变化的

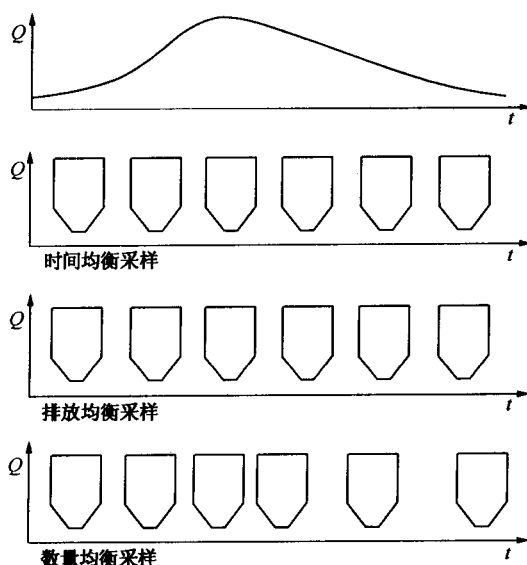


图 1-2 不同类型的断续采样

1.2.4 样品的数目

样品数目当然取决于要提出的问题。如果要从若干样品得到平均浓度,一般要根据以下公式计算所必需的样品数目 N :

$$N = 4 \left(\frac{S}{\bar{x} d} \right)^2$$

式中: S 为所有单点采样样品的算术平均值的标准偏差估计值; $\bar{x}$ 为所有单点采样样品的算术平均值的估计值; d 为结果的允许误差,如 20% ($d = 0.2$)。

如果要定量确定峰浓度,采样数目取决于具体问题。第4章中举了一些例子。

1.2.5 采样体积

采样的体积取决于被分析的元素或物质,取决于它们在样品中的浓度,也取决于所要求的定量检测限。对于重金属分析,通常需要约 100mL 样品。对于有机化学品(如农药)分析,一般需要 1-1 样品。检测来自工业和都市^[7]的暴雨水径流,建议使用 3-1 样品体积采集暴雨首次水流和流量加权的复合样品。Fox^[8]描述了采用已有的便宜和耐用的设备收集、过滤和萃取 20-1 水和悬浮固体样品的装置与程序。他使用这些设备获得若干有机氯物质 ng/L 水平的定量检测限。

1.2.6 储存与保护

对不立即分析的样品必须加以保护,以避免样品采到进一步污染、损失、吸附和不希望发生的变化。因此,采样瓶的设计应使样品尽可能少地发生变化,以达到长期保存。

1.2.6.1 污染

在采样过程中,可能发生不希望的污染,污染来自于外部或被污染的采样设备及保存设备。在无机和有机痕量分析中,必须使用高纯水(经过多次过滤、蒸馏,用离子交换器净化和再蒸馏净化后的水)。在无机痕量分析中,一般使用聚乙烯或聚四氟乙烯瓶,在有机痕量分析中使用玻璃或石英瓶。我们已经熟悉,有机物质可从瓶材料进入样品,与被研究的痕量元素反应,引起系统误差。这样的问题对于检测限低于 $\mu\text{g/g}$ 水平的检测将产生严重的影响。

许多文献推荐,在装样品前,先用样品清洗取样容器 2~3 次。当被研究物质不溶解或易被吸附时,这种方法可能导致误差。当分析痕量有机物质时,建议不使用样品冲洗取样容器^[1]。

经实验研究表明聚四氟乙烯(PTFE)和聚偏氟乙烯(PVDF)的纯度都是变化的,在超痕量分析中常常引起意想不到的污染问题,而全氟烷氧基氟碳(PFA)已经证明原本就比较纯净。因此已经成功地用于酸洗过程中。文献^[9]对这些氟化高聚物作容器和取样器的适用性进行了比较。已发现 PFA 具有最低的毫微级粗糙度,因此看来 PFA 最适合作容器材料。

1.2.6.2 损失

保存中的损失可能来自于生物过程、水解和蒸发。采用下列步骤可以减少或避免上述情况的发生:

酸化至 $\text{pH} = 1.5$: 避免微生物代谢、水解和沉淀。

冷却与冰冻: 抑制细菌活动。

加入复合物质: 抑制蒸发。

UV 辐射(同时加入双氧水): 消除细菌和有机物质,避免络合反应。

待检测的元素或物质常常因蒸发和挥发导致损失。当样品避免与空气接触时(因为它含有溶解气和挥发性物质),应当使样品全部充满采样器和样品瓶。在减压条件下保存汞,蒸发就是一个问题。另外有些元素(如 As、Sb)以氧化物形式挥发, Ti、Cr、Mo 以卤化物形式挥发,或者它们可沿塑料瓶壁进行扩散。对于如烃以及卤代烃等这类有机物,挥发就是一个很具体的问题。

1.2.6.3 吸附

瓶壁对样品的吸附当然使其在水中的浓度降低。与待测物质有关,塑料与石英瓶的吸附性能差,因此常用来保存水溶液样品。一般瓶壁材料随时间有所变化,因此,对待测物质的吸附可能性也增加。对重金属样品作酸化处理可以降低其吸附。

文献[10]描述了选出的有机氯、除虫菊酯和三吡啶杀虫剂在 $0.25\mu\text{g/L}$ 或更低浓度下对玻璃和 PTFE 的亲合力。对有机氯杀虫剂,其吸附行为与辛醇-水分配系数具有很好的相关性。玻璃和 PTFE 不吸附三吡啶,而与二氯二苯基三氯乙烷(DDT)、二氯二苯-二氯乙烯、四氯二苯乙烷、苄氯菊酯、Cypermethrin、菲戊酸盐相比, α -BHC、高丙体六六六、氧桥氯甲桥萘、内氯甲桥萘有弱吸附。为了对这些化合物在玻璃和 PTFE 上的亲合力作量化比较,这些作者计算了吸附常数 K_a (单位面积吸附的杀虫剂量)(见表 1-1)。

表 1-1 Duran 玻璃和 PTFE 容器在和适当浓度范围内的平均 K_a 值(25°C , 48h)^[10]

杀虫剂	Duran 玻璃表面		PTFE 表面	
	K_a/cm	浓度范围/(ng/mL)	K_a/cm	浓度范围/(ng/mL)
α -BHC	0.014(0.007)	0.05	0.036(0.011)	0.01~0.04
高丙体六六六	0.005	0.04~0.12	0.048	0.04~0.07
氧桥氯氧桥萘	0.027(0.009)	0.17~0.19	0.093(0.009)	0.11~0.15
内氯甲桥萘	0.019(0.006)	0.19~0.21	0.059(0.005)	0.12~0.18
DDT	0.87(0.25)	0.04~0.07	2.028(0.116)	0.008~0.04
苄氯菊酯	1.44(0.30)	0.01~0.07	3.32(1.68)	0.001~0.01
Cypermethrin	43.3(16.8)	0.002~0.007	11.61(5.97)	0.002~0.007
菲戊酸盐	8.15(2.48)	0.002~0.03	11.8(3.99)	0.002~0.01

a. 括号内为有关偏差。

$$K_a = (\text{单位面积吸附的杀虫剂量, ng/cm}^2) / (\text{水溶液浓度, ng/mL})$$

例如使用这个公式计算菲戊酸盐在 Duran 玻璃上的吸附如下:一个表面积为 325cm^2 的瓶子盛有 500mL 的菲戊酸盐水溶液。在这种情况下,84% 的菲戊酸盐被吸附到玻璃表面上,仅有 16% 留在水溶液中。因此降低了在水中的浓度(例如,500mL 瓶中的起始浓度为 10ng/L ,48h 后浓度为 1.6ng/L ,即 4.2ng 被吸附, 0.8ng 留在水中)。对高丙体六六六和苄氯菊酯,48h 后,分别有 0.23% 和 96% 被吸附到玻璃壁上。

1.2.6.4 储存建议

即使使用上述保存方法,水样的保存时间不能超过 1 个月,在有些情况下,不能超过 6h ^[11]。表 1-2 列出了对样品的不同测定项目的采样、储存瓶和保护方法。

表 1-2 推荐使用的采样容器材料和样品稳定的程序^[3,11,14,49]

测定项目	容器材料 ^a	最大保存时间 ^b	稳定化程序
碱度	P 或 BG	mi	—
碱离子	P 或 G	d	不可能
碱土离子	P 或 G	mo	加入 HCl 至 pH = 2
砷	P 或 G	mo	每升加入 2mL 6mol/L HCl
铵离子 ^c	P 或 G	mo	冷冻或加入 HCl 至 pH = 2
生物耗氧量	G	mo	如不可避免地存储, 要冷冻
硼	P	mo	不必要
溴化物	P 或 G	mo	不必要
游离的二氧化碳 ^c	BG	mi	如不可避免地存储, 要冷冻
化学耗氧量	G 或 P	mo	如不可避免地存储, 要冷冻
氯化物	P 或 G	mo	不必要
氯 ^c	G	mi	—
铬酸盐	G	mi	—
导电性	P 或 G	d	冷冻
氟化物	P 或 BG	d	加入 NaOH 至 pH = 12, 冷冻
氟化物	P	d	不可能
氯代甲烷	特制玻璃	d	加入 Na ₂ S ₂ O ₃ , 冷冻
硬度	P 或 G	mo	不必要
碘化物	P 或 G	mo	加入 NaOH 至 pH = 12, 冷冻
汞	G	mo	加 K ₂ Cr ₂ O ₇ 和 HNO ₃ 至 pH = 1
金属	P	mo	加入 20mL 5mol/L HCl, 冷冻
硝酸盐 ^c	G 或 P	d	冷冻
亚硝酸盐	G 或 P	h	冷冻
有机氮 ^c	P 或 G	d	加入 H ₂ SO ₄ 至 pH = 2
总氮	P 或 G	d	加入 H ₂ SO ₄ 至 pH = 2
有机杀虫剂	G	mo	萃取后冷冻
氧	G	mi	—
pH 值	P 或 G	h	冷冻
酚类化合物 ^c	P 或 BG	d	加入 H ₃ PO ₄ 至 pH = 4, 冷冻
原位磷 ^c	G	d	冷冻
总磷	G	mo	加入 H ₂ SO ₄ 至 pH = 2
多环芳烃	特制玻璃	d	冷冻
二氧化硅	P	d	冷冻
固体	BG	mo	冷冻
硫酸盐	P 或 G	d	冷冻
硫化物	P 或 BG	d	加入 Zn(CH ₃ COO) ₂ 和 NaOH 至 pH = 12
表面活性剂	BG	d	加入甲醛
总有机碳	G	mo	冷冻
浊度	G	mi	—

a. P = 聚乙烯或相当品, G = 玻璃, BG = 硼化硅酸盐玻璃。

b. mi = 分(立即测量), h = 小时(至几小时), d = 天(至几天), mo = 月(至几月)。这些值指大约储存时间。

c. 尤其不易稳定的测定因子。

对于质量控制和法医化学中使用的分析结果, 必须使用国家标准和国际标准。对于样品采集程序的设计、采样技术、样品的保存与处理, 已经制定了若干国际标准^[12~14]。已经有一本 EPA 采样与分析方法的汇编, 包括了样品保存、样品制备、质量控制和分析仪器^[15]的内容。

1.3 对不同生态系统的采样策略

环境采样使用的策略有很大不同,取决于被研究的生态系统和提出问题的细节。因此,联系研究的目标和涉及的生态系统两方面来描述这些策略。以下将要讨论适合主要生态系统(不流动的水、流动的水和海水环境)的不同采样策略以及其在时空上的尺度。在1.3.4中,将讲述对暴雨径流采样的注意事项,作为城区采样的具体例子。

1.3.1 湖泊与水库

必须经常考虑许多物理的、化学的和生物的过程,因为它们会严重影响水质及其空间分布。在特别需要注意选择采样地点的水体中,不均匀性的来源有:热分层的形成将导致不同深度处水质的变化,外来水流湖泊生态和风导致在纬向和经向上水质不同。在参考文献[1]和[16]中讲述了与选择采样点相关的某些重要题目。必须记住,在湖泊和水库中,浅的或很孤立的湾状部位的水质与其水主体部分有明显不同。

在温带气候,对于具有足够深度的水体,热分层现象是在春季到秋季期间,在水体垂直方向上影响水质变化的重要根源(如图1-3)。测量水中的氧和温度是跟踪这种热分层的一种方便手段,而且这两种指标测量的优点是可以在现场自动和连续测量。

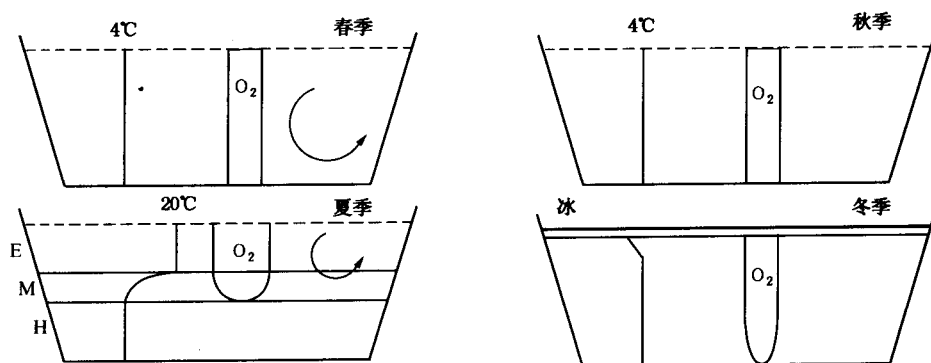


图1-3 温带气候下不同层的中度/富营养湖水中氧气浓度和水温随季节变化情况
(E=表面层, M=变温层, H=均温层)

热分层会延迟各进入湖泊和水库水流的混合。因此,适当考虑空间方位上的变化,必须对来自周边陆地物质的重要源进行采样。

水体表层中藻类的数目对水中营养和其他物质的浓度有显著影响。在藻类旺盛时测量水中营养浓度是不可能的,因为藻类包含了各种营养物。因此,在考虑采样点时,应当考虑藻类分布的营养状态及空间差异。

文献[17]指出,正确采样点的选择可取决于湖泊的深度。各作者比较了一系列湖泊不同的水样采集技术。观察得知,对于深湖,在使用集成管式采样器从最深点的透光层得到的夏季平均营养浓度,与重水体边缘的表面采样得到的浓度之间并没有明显差别。在浅水湖,与其他方法比,集成管采样给出的平均浓度值结果偏高,这是由于未混合的均温层体积增加,使混合均匀的表水层深度减小至比集成管长度还小的缘故。根据国家调查的目的,他们建议从湖泊边沿取样,这样成本最合适。

1.3.2 江河

1.3.2.1 河水的采样位置

在大川和大河取样, 取样位置应当尽可能地在任何流出物或支流在垂直方向和侧向上得到充分混合的断面上。为了避免由于表面膜或遇到底部沉积而引起采样不具代表性, 常常建议采样离开水表面或床层的距离不要少于 30cm^[3]。

文献[18]对简单的表面-抓取采样程序与溪水中常用的断面集成采样技术进行了比较。为了评价两种采样方法的差别, 在 4 个取样点和不同流动条件下针对所选成分分析收集成对样品。溶解组分的浓度并不是始终不同的。但是, 对于悬浮沉积物以及与沉积有关的形态(如磷、铁和镁)的浓度, 表面-抓取采样的结果比断面集成采样方法的明显低。一个采样点的可回收镁总浓度最大中值百分数差别为 60%。在所有分组的取样点中, 对与沉积有关成分浓度的中值平均差别范围为 20%~25%。表面-抓取采样方法对悬浮的沉积物以及与沉积相关组分得到的浓度结果偏低, 因此, 对某些检测目的, 这些数据的使用具有局限性。

当要检验作为特殊用途(如生产饮用水)所提取的河水水质时, 通常, 采样点应当在或靠近提取点。必须说明, 在提取点和处理厂的入口之间的水质发生变化。如果要根据水质控制提取的时间或水量, 一般要在提取点上游处进行辅助采样, 上游采样距提取点的距离应取决于河水到达的时间、有关水质分析的速度和上游决定要素的位置。当然, 做到这些是很困难的。SANDOZ 事故强调了对于饮用水需要早期警报系统, 从此以后, 在莱茵河的适当位置一直放置了在线生物检测仪。

1.3.2.2 流向水质变化的描述

当要评价一条较大的溪流、河流或河盆的水质时, 可能的取样位置数目一般是很大的。因此, 为了使得取样程序可行, 对不同的位置指定不同的取样优先顺序是必要的^[3,16]。这样的考虑与采样频率的问题密切相关。文献[1]描述了一系列关于河流系统采样全局设计的路线。对质量问题敏感位置的识别, 数值和需要做了若干次强调。对关于河流日常评价设置固定位置检测以及选择一些位置进行深入的和短期的调查等问题提出了建议。

经常性的水质检测一般在流域的少数地点进行, 通常集中在流域的出口。这就综合了发生在整个流域的点源和非点源过程的影响。但是, 有效的流域管理需要能够鉴别主要源和主要过程的数据。为了开发澳大利亚东南部 5000km² 流域的综合管理规划提供技术信息, 在稳定的夏季水流条件下进行单点水质采样^[19]。这些低流动条件的较长期间存在, 严重影响河流内生物群体的健康。在 4d 内, 对整个 Latrobe 河流域低流动水质特征进行一次研究。选择了 64 个采样点, 建立能够反映流向水质变化的概貌。包括了所有支流交汇处, 沿主要支流的点和所有的工业排放进入流域处。样品分析项目包括总悬浮固体浓度、pH 值、溶解氧、电导率、浊度、流速和水温。沿着干流和支流汇合处共设 27 个点, 进行过滤取样和非过滤取样, 分析总氮、铵、氧化形态氮、总磷和溶解的活性磷浓度。这些数据用来说明关于建立点源和非点源排放磷、总悬浮固体和总溶解固体物采样方法学的用处。这些方法对系统行为提供若干新的见解, 包括对未知点的排放量、确定江河内的主要悬浮物源, 以及影响水质的生物活动(浮游植物生长)的程度。并对这些采样活动的成本与效益进行了综述。

1.3.2.3 水质随时间的变化

与大河相比, 溪水排放是高度动态的, 主要取决于地方降雨情况和地下水位^[20]。因此可以理解, 溪水水质主要受外来流入的水、营养、沉积物和农药的影响。从上游下来带有沉

积物、营养和杀虫剂的溪水污染, 2/3 是由非点源引起的^[21]。通过土壤过滤引入具有高水溶性物质。低水溶性物质是在暴雨期间通过地表水流物引入的^[22]。杀虫剂的总损失量取决于从杀虫剂施洒到下雨的时间和最大降雨量以及各种土壤参数。因此, 农业流域的溪水特别受随降雨量而引入的主要杀虫剂的影响, 而且这种影响具有不可预测性^[23,24]。

文献[25]报道, 为了测定取样频率对小溪水质评估可靠性的影响, 在春季和秋季, 研究一个耕作盆地(0.12km²)和森林盆地(0.07km²)。在春季的 2 个月和秋季的 3 个月里, 总氮、总磷和悬浮物年负荷的 97%~99% 来自于耕作盆地, 89%~91% 来自于森林盆地。而耕作盆地森林盆地在这两个季节的降雨量占全年的百分数分别为 99% 和 87%。这表明这一年在耕作盆地流域 95% 以上的营养物和雨水冲刷物发生在这 5 个月内, 而在森林盆地流域的约占 90%。因此, 一般代表年平均值的非点源负荷量不能正确地反映非点源负荷对水流水质的影响, 尤其对小溪情况的影响。

还是这些作者^[25]通过改变在这两个地区的取样频率, 计算各种物质负荷所需要的样本数目。如果对氮和磷的样品每月取 2 次, 悬浮物每月取 3 次, 耕作盆地浓度的平均值落在春季全套数据平均值的 $\pm 20\%$ 内。在森林盆地内, 对氮每月取 2 次, 对磷和悬浮物取 4 次。在秋季, 如果对氮和磷每月取 3 次, 对悬浮物取 5 次, 地表水流物的浓度均值在总均值的 $\pm 20\%$ 内。在森林盆地内, 对氮取 1 次, 磷取 5 次和悬浮物取 16 次, 获得了同样的偏差值。

为了测定在耕作分水岭内溪水中微溶物质的峰值浓度, 有必要使用地表水流触发测量方法。在德国北方农业流域内的上游溪水, 对农药(高丙体六六六、乙基对硫磷、菲戊酸盐)进行了详细监测。在降雨之后, 主要农药是通过地表水流进入溪水的, 导致它们在水中和悬浮物中的浓度高(如菲戊酸盐的浓度为 6.2 $\mu\text{g/L}$, 302 $\mu\text{g/kg}$)。这样瞬间性农药污染在农业流域的溪水中是很典型的, 但报道并不多。时间分辨率小到 1h, 用于测定这种与地表水流相关污染物的触发控制采样方法使得这类事件的检测成为可能^[26]。

在监测项目中, 一般负荷误差与排放时间变化和对分析项目不适当的规定有关。通常对传输特性对污染物采样误差和设计的影响考虑得较少。对一条河横断面上的 5 个传输特性的详细检验, 强调理解采样站全套传送和装载制度的重要性, 强调明确定义检测项目最终要求结果, 强调了在实施和评价一个监测项目前, 对为满足具体项目要求规定所需精度的重要性。河流传输特性是: (1) 污染物迁移模式; (2) 短期的时间变化和季节变化; (3) 溶解和微粒污染浓度与排放之间的关系; (4) 根据沉积颗粒大小的负荷分布; (5) 在横断面方位上的变化^[27]。

1.3.2.4 用沉积物考察随时间变化的综合情况

另外值得注意的是流域质量控制的程序, 尽管用于不同目的, 但它包括了从观察水质角度确定了进入河流的最重要的水流^[28]。最终已经建议分析河流沉积物作为勘测河流体系的方便手段, 以确定水质受到特定污染的位置。

1.3.3 江、河口与海域环境

由于这些水体在方位(包括横向和纵向, 还包括在时间上)上存在水质差异, 因此, 参考有关的基本程序选择采样点是很重要的^[16]。文献[2]概括地描述了海水的取样与处理。

一个众所周知的实际问题就是来自考察船的释放物和来自取样设备对采样产生的意外污染。为了最大限度地减少受取样设备和船环境的污染, 设计了一个能收集和过滤 28L 海水的采样设备^[29]。曾用它分析水相和颗粒相中的氯代联苯(CBs)、长效有机氯杀虫剂(OCs)、五

氯酚(PCP)。这个系统很适合收集江、河口处和海岸边的水,这些地方水的 CBs 和 PCP 的浓度超过 15pg/L 检测限。通过分析浓度范围为 pg/L~ng/L 的过滤海水,来估计这些化合物的回收率和萃取与分析的方差。回收率为 66.5%~97.3%,整个方法的变异系数为 7.2%~29.9%。

为减少海岸取样时来自考察船的污染,建议使用能够提供挂采样瓶的可伸缩海杆小船的方法。在吊采样器的绳子中,塑料裹的钢绳的污染可以忽略,凯夫拉纤维和不锈钢绳对某些金属的污染很小^[5]。

江河口处在时间和方位上变化很大,因此对表征江河口的水质是一个挑战性问题。对旧金山海湾若干水质变量(叶绿素 a、悬浮颗粒、盐分)按月进行高分辨率横断面分析,来考察上述问题^[30]。为了估计平均条件,使用上述变量数据,比较了在沿横断面上选采样站的 6 种不同方式。另外,当站点在横断面上均等间隔分布时,比较了 11 种估计横断面均值方差的方法,测定了横断面均值方差与站点数之间的关系。从这些结果得到沿江河口轴线取样的指导规则。另外,由于潮汐引起的各种物质浓度变化也非常重要。低浓度物质的海水与河口和海岸的高污染水混合。使用自动取样器,对物质浓度进行随时间的积分。

文献[31]发表了对分析水样中极性杀虫剂的综述。讨论了不同类型水(如河流、井水、海水)的取样计划与策略。并提到使用现场预浓缩方法(包括在线技术和直接测量技术)替代传统技术。注意到有机物质与极性杀虫剂进行反应的影响。对从水中预浓缩分析物前的各种过滤步骤也进行了综述。

1.3.4 市区

关于市区,对来自工业和都市暴雨形成的水流的取样策略很重要。1990 年美国联邦暴雨水条例规定了对该水的采样程序。这些条例规定当暴雨发生时必须分别取两种样。在暴雨开始的 30min 内,必须收集初始形成水流的水样。还必须取一个对整个暴雨的或至少最初 3h 的流量加权复合水样。

对初始形成水流的水样和流量加权复合水样,必须分析表 1-3 列出的污染物。通常实验分析要求的水样体积取决于被分析对象的具体污染物,因不同应用而变化。如一般规则,对初始水流采集水样和流量加权复合水样,取 3-1 样品体积似乎对大多数应用是足够的^[7]。

表 1-3 美国联邦雨水条例的水分析要求^[7]

污 染 物	工 业		市 区
	初始水流抓取样	流量加权的复合样	流量加权的复合样
油和脂	X		X
pH 值	X		X
生物耗氧量(BOD)	X	X	X
化学耗氧量(COD)	X	X	X
总悬浮物(TSS)	X	X	X
总磷	X	X	X
硝酸盐和亚硝酸盐氮	X	X	X
总凯氏氮	X	X	X
设施流出物导管内的污染物	X	X	