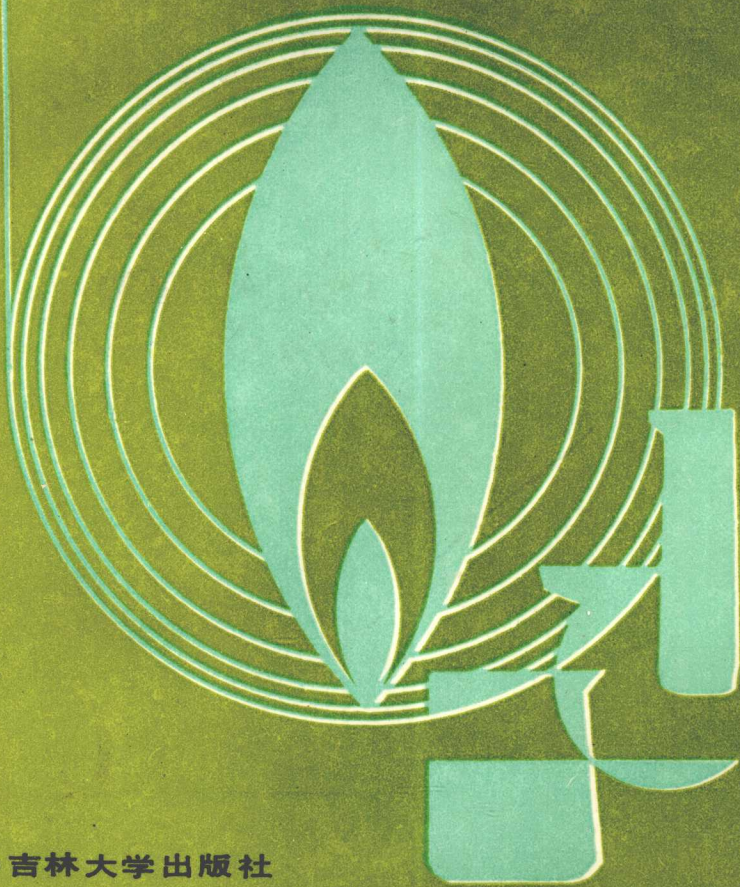


环境分析化学

魏庆昀 编



● 吉林大学出版社

环境分析化学

第三版

中国环境出版社

环境分析化学

魏庆昫 编

吉林大学出版社

环境分析化学

魏庆陶编

责任编辑：陈 铮

封面设计：

吉林大学出版社出版
(长春市东中华路 29 号)

吉林省新华书店发行
吉林农业大学印刷厂印刷

开本：850×1168 毫米 1/32

1993 年 11 月第 1 版

印张：10.75

1993 年 11 月第 1 次印刷

字数：266 千字

印数：1—600 册

ISBN 7-5601-1434-2/0·161

定价：3.50 元

目 录

| | |
|-----------------------------|--------|
| 第一章 绪论 | (1) |
| 1.1 环境分析化学、环境分析和环境监测..... | (1) |
| 1.2 环境分析化学的内容和特点 | (4) |
| 1.3 环境化学分析的目的和作用 | (7) |
| 1.4 环境分析化学的进展和展望 | (8) |
| 第二章 分析方法的构成和性能 | (11) |
| 2.1 分析方法的构成 | (11) |
| 2.2 评价分析方法的标准 | (14) |
| 2.3 分析方法的选择 | (18) |
| 第三章 采样及样品的前处理 | (20) |
| 3.1 环境污染的时间及空间分布 | (20) |
| 3.2 采样点的布设 | (23) |
| 3.3 采样时间及频率 | (29) |
| 3.4 样品的预处理 | (30) |
| 第四章 分离与浓缩方法 | (34) |
| 4.1 利用物质挥发性的浓缩 | (36) |
| 4.2 溶剂萃取法 | (40) |
| 4.3 吸着法 | (52) |
| 4.4 离子交换法 | (58) |
| 4.5 共沉淀法 | (70) |
| 4.6 浮选法 | (75) |
| 4.7 冻结法 | (81) |
| 4.8 色谱法 | (83) |

| | | |
|------------|---------------------------|-------|
| 4.9 | 掩蔽作用 | (95) |
| 第五章 | 常用测定技术 | (101) |
| 5.1 | 荧光光度法 | (101) |
| 5.2 | 化学发光分析法 | (108) |
| 5.3 | X-线分析法 | (117) |
| 5.4 | 离子色谱法 | (127) |
| 5.5 | 气相色谱-质谱分析法 | (137) |
| 5.6 | 流动注射分析(FIA) | (144) |
| 第六章 | 大气污染分析 | (160) |
| 6.1 | 大气污染物 | (160) |
| 6.2 | 大气采样方法 | (163) |
| 6.3 | 气态污染物的测定 | (172) |
| 6.4 | 颗粒状污染物的测定 | (192) |
| 第七章 | 水污染分析 | (207) |
| 7.1 | 水和水污染 | (207) |
| 7.2 | 水样的采集和保存 | (210) |
| 7.3 | 水样的预处理 | (216) |
| 7.4 | 水污染的分析 | (218) |
| 第八章 | 土壤及生物污染分析 | (274) |
| 8.1 | 土壤污染分析 | (274) |
| 8.2 | 生物污染分析 | (287) |
| 第九章 | 环境污染物形态分析 | (298) |
| 9.1 | 水污染物形态分析 | (299) |
| 9.2 | 底质、土壤污染物形态分析 | (312) |
| 9.3 | 大气颗粒状物质的形态分析 | (313) |
| 第十章 | 分析误差和数据的统计处理 | (316) |
| 10.1 | 误差的分类及来源 | (317) |
| 10.2 | 统计值的定义及计算 | (320) |
| 10.3 | 数据处理 | (322) |

| | | |
|------|-----------|-------|
| 10.4 | 方差分析..... | (332) |
| 10.5 | 回归分析..... | (335) |

第一章 绪 论

自本世纪 70 年代以来,环境问题在世界范围内受到了日益普遍的重视;由于它关系到社会和经济发展的全局,人们把它视为现代文明的支柱之一,也把它看成是人类面临的重大挑战.正是以此为契机,以研究人类活动对环境的影响以及对此进行调节和控制为对象的环境科学便应运而生,并得到了飞速的发展.

环境化学分析是研究环境问题的重要手段之一,环境监测数据是制定环境对策的依据.由此可见,环境分析化学的理论和实际意义的重要.

1.1 环境分析化学、环境分析和环境监测

随着工、农业生产的发展、资源开发规模的扩大以及生活水平的提高,各种废弃物,特别是工业废弃物种类和数量不断增加.这些物质的量一旦超过环境的自然净化能力,便造成环境污染.污染物质在环境中累积至一定程度时就会对人类健康、动植物生长以及建筑、文物等产生直接或间接的危害.如果这种危害在相当范围内达到比较严重的程度就成了公害.在人类对环境问题没有充分自觉的情况下,公害曾屡屡发生,并困扰过许多人们.

环境分析化学的发端大抵与著名公害事件的出现紧密相联,所以在很长一段时期里,环境分析差不多成了环境诊断的同义语:土壤工作者希望借助环境分析了解土壤中是否存在不利于作物生长的毒害物质,水产专家希望环境分析帮助解决水

生物出现异常的原因,如此等等.虽然化学分析的方法不能独立地解决这类问题,但还是为回答这些问题提供了有力的线索.

环境分析化学是环境科学与分析化学相互渗透形成的一个新学科.它运用现代分析化学的理论、方法和技术,为解决环境污染物质的种类、形态和数量,为监视环境质量,提供可靠的新的方法.这一观念是以人们对分析化学的内容的理解为基础建立起来的;同样,环境分析化学的工作也可以分成两个部分:

环境物质定性分析:确定存在于环境样品中的毒害元素或污染物质的种类.

环境物质定量分析:测量环境样品中一种或多种污染物质的浓度或含量.

这种划分虽然比较方便,但并不很严密.分析工作者可以方便地确认某种化学物质的存在,却不能顺利地确认其不存在;鉴定总是与所用方法的固有的灵敏度相联系的,通常所说的某种化学物质不存在,只不过表明其浓度或质量小于所用鉴定方法能测出的水平;此水平的高低是由鉴定方法决定的.发展定量和半定量观念,对环境科学研究是具有实际意义的;环境分析化学面临的大量问题是属于定量分析范畴的.

环境分析化学是适应科学研究发展的需要形成的新学科.尽管在分析化学的领域中早有大气分析、水分析等环境物质的分析工作,但却不能说环境分析化学和分析化学一样古老;原有的环境物质分析或者是从研究物质组成的角度、确定组分及其含量,或者是从资源开发利用的角度,判断物质的可用性.但无论从哪一方面看都是和现在理解的环境分析化学有明显差异的.当然,由于新学科形成不久,其规律尚未得到充分揭示、其特征尚未充分表现,因此,在认识论和方法论上,还都需借助其母体学科——分析化学的原则,也是十分自然的.

在化学分析——分析化学的实践中，常有例行检验和质量控制的划分。

通常所说的环境分析，大约相当于前者，即以相同的分析程序对批量试样中单一或多种组分进行测定，依据所得结果对特定问题，诸如局部大气是否受某物质的污染或某块土地重金属含量是否超标之类，做出适当的回答。它以不连续测定、小批量试样和不固定项目为特点。表面看来，这样的工作只要适当地选择采样和分析方法并使之规范化，成为确定的程序，分析便可成为“照方抓药”的简单操作了。实际情况却远非如此，环境试样的复杂多变，常导致一些始料不及的问题的出现。只有恰当地变通原有的程序，才能保证例行分析顺利完成。

环境监测相当于质量控制，它是按规定方法对环境中的几种可以表征环境质量的组分进行定期、定点的测定。以此对环境质量做出判断，对其变化情况进行了解，进而掌握环境质量变化规律。它以在长时期内周期性的测定，多批量试样和大体固定的项目为特征。

可用于环境分析、监测的方法很多，对其使用范围并无严格限制；一个分析程序往往在不同场合下应用。问题在于把握分析程序的精髓，了解其特征，根据实际需要和条件的可能，灵活地加以运用。

所用方法以能简单、快速地获得准确结果为好，因此，用于日常监测的最好还是便于连续、自动测定的方法。在环境普查时大都无需结果十分精确，因此简易分析法和测定累积平均浓度的方法更适合需要。生物监测和免疫试验方法具有许多优越性，可望在今后有广泛应用。

环境分析、监测中常见的重要问题是需要有效的参考标准，作为情况判断的根据。例如，在进行污染调查时单有一块土地的土壤试样的测定结果，并不能准确判断它是否受到污染，有一份未被污染土地的分析结果(背景值)，进行比较的

话, 结论就会更符合实际情况. 再如, 在对环境质量作判断时也需要有环境质量标准作为依据才能得出明晰结果. 此外如标准方法、标准试样等, 对于环境分析、监测都具有决定性的重要意义.

从事环境化学分析时, 了解分析对象, 根据工作目的, 选用适当方法和参考标准, 才能获得准确测量结果并做出合理的结论.

1.2 环境化学分析的内容和特点

人类生活的自然环境按其理、化、生物性质可分为气圈、水圈、地圈和生物圈. 环境分析化学的任务就是以自然环境的上述四个部分为对象, 对其中各种有害物质测定方法进行研究, 并且用这些方法对各个具体试样进行实际测定. 在环境化学研究中常需要了解排放有害物质的污染源的情况, 因此各种废弃物的化学分析也被认为是环境分析的重要部分.

大气污染分析 大气污染物质种类繁多, 它们或以气体或蒸汽形式存在或以颗粒状形式存在. 气体和蒸汽状污染物质中常见的有 SO_2 、 N_2O_x 、 CO 、 O_3 、 HX 、 Hg 以及各种有机物. 颗粒状污染物常测其总量, 有时也测定其化学组成, 如重金属和重有机化合物. 最近颗粒状物质的形态分析也逐渐受到重视.

水污染分析 反映水质污杂状况的综合指标是优先考虑的对象: 溶解氧、化学耗氧量、生化需氧量、电导率以及悬浮物等; 各种毒害物质的测定也占很重要的位置, 如重金属, 特别是汞、各类农药残留量及其它有机物. 为了解污杂物质迁移、转化规律, 河流和湖泊底质的分析也常常是必要的.

土壤污染分析 引起土壤污染的主要原因是废水废渣; 农业施用的农药和化肥也是污染来源. 土壤中重金属和残留农药的测定引人注目.

生物污染分析 生物生长以大气、水和土壤为基本条件，因而当环境受到污染时必然会影响到它们。高等动物通过食物链摄取大量毒害物质受到损害的例子为数不少。生体试样分析对环境研究以及危害调查都是必不可少的。重金属和农药是常见的项目。

为了顺利地进行种类繁多试样中数百种污染物质的分析和监测，常需凭借对各化学分析单元操作的深刻理解和丰富实践经验给现有的方法以灵活的变通或设计新的测定方法。环境分析化学就要对有关采样的理论及实际、试样的保存及处理方法、组分的分离与富集，主要分析方法以及有关测量数据处理的问题做深入的讨论。

湿法分析中常用的分离和富集技术有：利用物质挥发性差别的方法，为蒸馏、气提、顶端空间以及蒸发等，对固体样品有时还利用升华法；利用吸附作用的方法，如担体吸附、共沉淀等；利用相间分配的方法，如液-液萃取等。此外，如冷冻、冷凝以及浮选等方法亦常应用。

在测定方法方面，除经典的化学分析和各种仪器分析方法之外，一些新测试技术，如色谱-质谱联机、离子色谱、激光遥测和各种 X-线技术等也日益广泛地应用于环境分析。目前在光学分析法中，应用最普遍的仍是分光光度法；原子吸收光度法在金属离子测定中发挥了巨大的作用；非火焰原子吸收以其高灵敏度倍受重视，常用于背景值的测定；近年感应耦合等离子炬的应用使原子发射光谱法重振雄风，其特点是灵敏度高且可同时测定多种元素。分子和原子荧光技术日趋成熟；化学发光法也开始进入实用阶段。在电化学分析法中，使用离子选择性电极的电位分析发展迅速；库仑分析和溶出伏安法的应用已纳入标准方法。在色谱分析法中仍以气相色谱法应用最广，气相色谱-质谱在有机污染物探查中发挥了独特的作用；离子色谱法曾在无机阴离子分析中显示其优越性，近来已成功地应用

于金属离子和有机离子性化合物的测定。

环境分析的特点可概括如下：

对象的复杂性 前已提及环境试样包括四个层圈的样品，其中种类又各自不同。以水为例，且不说各种工业废水，单就天然水而言就有海水和陆地水的区别，陆地水中河流和湖泊、温泉和井水均有各自特点。污染物质也为数众多，据统计有近300种物质被列为环境污染物。它们在环境中多以低浓度或极低浓度存在，在环境中极易发生变化，这种变化既有物相的转移又有化学反应。这一切都给环境分析带来很大的困难。

方法的多样性 测定方法需视被测组分特点作恰当的选择，环境分析中正是充分发挥各种测定方法的特长来满足实际工作需要的。例如，在测大气悬浮颗粒状物质时用了重量法；测定化学耗氧量则用了容量法；测定微量组分常用分光光度或原子吸收法；测定有机物常用有高分离能力的色谱技术；作固体形态测定时用X-线衍射分析；区别水中金属离子形态测定时用溶出伏安法或离子选择电极电位法；有机物探查使用气相色谱-质谱联用技术；极低浓度组分的测定就要将有效的富集方法和适当的测定手段结合起来。

技术的综合性 很多现代分析技术本身就是多学科结合的产物。许多分析过程与其它技术相结合可使效果和速率大为提高，例如非火焰原子吸收法的精度可因分析自动化而大大提高；气相色谱-质谱图谱解析可通过计算机处理使效率提高。数理统计方法的应用为评价参数变化提供了简便方法。

成果的社会性 任何其它化学分析的结果都未像环境分析的结果那样受到社会的广泛的注意。政府机关将污染物测定结果公之于社会已成定例；通衢大路常见污染物浓度的显示装置。这还是局部地区的情况，有些则是超越国界的更广泛的问题：氟利昂的集聚造成臭氧减少成了全球性的大问题；切尔诺贝利核事故引起北欧的不安；科威特油井起火使得印度雨水变

黑。所有情况都表明，环境分析信息的传递牵涉社会范围之广。

1.3 环境化学分析的目的和作用

环境科学研究以污染物质的来源、分布、迁移和转化规律为重点，并以此为基础确定污染控制对象、评价环境质量和预测污染趋势，为治理和控制环境污染决策和加强环境管理提供依据。环境分析在其中起着关键的作用。

环境分析最直接的目的是根据法律制定的标准判断环境质量以及排放污染物的浓度或总量，从而为采取相应的措施提供情报。例如，发生环境事故时居民的疏散，排放超标时对排放加以限制或采取处理措施等，如无根据地贸然实行均会造成很大的损失。

其次，环境分析为环境冲击评价提供依据。人类的社会活动常使环境的稳定性和人类生活质量下降。为防患于未然就要在每项事业开始之前对其环境影响进行预评价，再采取必要措施使此项工程不致明显影响环境质量。这需要在确实把握环境污染物的扩散、分布规律和环境现状的基础上，按通用模式经计算作出预测。在这一过程中，环境分析不仅是所需背景材料的唯一来源，在探求污染规律和建立模式过程中环境分析也起着重要作用。

再次，环境分析在研究化学物质在环境中的迁移、转化规律时起着不可缺少的“耳目”作用。环境污染物质在变化过程的各个阶段，不经化学分析就无从解析明白，当然也就谈不到对规律的掌握。有人认为，进行环境试样化学分析的理由之一就是了解化学物质，特别是毒害物质的生物循环。事实上，如众所周知水俣病的正式发现是在1956年，研究者将目光转向汞是1959年，至1962年才确定甲基汞是致病原因。甲基汞分析

方法的进步,使测定多种试样中甲基汞成为可能,从而知道了食品中的汞绝大部分是以甲基汞形式存在的.然而工业排放的汞却是无机汞,于是刺激了无机汞有机化过程的研究,从而解决了无机汞在环境中甲基化的问题.同样,由于生体试样中汞的测定方法的发展,使人们搞清了汞在人体内的代谢和分布情况:无机汞经肠道的吸收量低于50%,而肺可以吸收吸入肺内汞蒸汽的80%;烷基汞经消化道可以被吸收90%以上;芳基汞的行为则类似于无机汞;汞在体内的生物半减期平均为65天,摄取甲基汞在体内达到平衡所需时间约为生物半减期的五倍等.由此我们说,环境分析的发展推动了环境科学研究并不过分.当然也应看到,是环境科学的需要刺激了环境分析化学的发展.

1.4 环境分析化学的进展和展望

近年来,环境化学分析得到了飞跃的发展.新测定技术的应用前面业已谈及,在污染物分析中也取得了令人瞩目的成就.

首先,污染物的形态分析有了很大发展.在研究污染物对生态环境的危害时,认识到不同形态的化合物对生态环境的影响有很大差异:Cr(VI)的毒害大于Cr(III),As(III)的毒害则大于As(V),这是不同价态的化合物性质的差别.而水中Cu²⁺的危害,远大于其腐植酸配合物.有机汞的毒害,远超过Hg²⁺.基于这种需求,近几年价态分析和形态分析的研究十分活跃.

我国环境分析工作者,在有机汞和无机汞的浓缩和鉴定方法的研究中取得了显著的成绩;对砷的价态和形态分析、锡有机化合物的形态鉴别等均做了有成效的工作;在大气颗粒状物质的形态鉴定上也有所成就.

其次，在无机微量组分测定方法的研究中也有很大发展。多种环境试样中无机污染物含量极低，再加对背景值(本底)研究的需要，微量分析技术的开发受到了极大的注意；洁净分析装置的研制、微量组分浓缩技术的研究以及高灵敏度和高选择性测定方法的研究，均取得了显著成就；ppm 和 ppb 级的定量测定方法固不待言，ppt 级污染物的测定方法也已见诸报道。作为测定对象，除 Hg、Cr、As 以及 Cu、Pb、Zn、Cd 等常见污染物之外，Be、B、Se、Mo、Sn 等也成了研究重点。其它，如石棉尘和燃烧飞灰等测定方法的研究也有所进展。在方法上非火焰原子吸收和等离子原子发射光谱的应用使金属元素检出下限进一步降低；离子色谱的应用不仅简化了阴离子的测定手续，也使测定灵敏度得到了提高。

第三，在有机污染物鉴定和测量的研究中也获得了很大的发展。有机污染物在环境中种类多、含量低而又缺少选择性较高的测定方法，近年来，气相色谱和高效液相色谱等分离技术的深入发展和有机物浓缩技术的进步，特别是色谱-质谱联用技术的应用，使微量有机污染物的鉴定和测量成为不太困难的工作。例如，用凝缩捕集-气相色谱分离-质谱鉴定的方法可以鉴定大气中数十种有机污染物；用树脂吸附富集-气质联机的方法也鉴定出水中近 200 种有机污染物。

第四，为适应日常监测的需要，在连续自动测定的研究中也取得了很大的进展。自动化操作可通过两种方式实现：将分析程序分解为单元操作，再用定时装置或微机加以控制，使测量逐步完成；使试样与试剂按顺序及比例混合形成液(或气)流，再用仪器监视其某种特性的变化。

这两种方式在实际中均得到了广泛的应用。我国在一些城市已建立了大气自动监测站，对大气污染常规项目进行连续自动测定；一些水质自动测量装置，则在水处理场以及排放监测中发挥作用。

此外, 简易分析方法的研究也有很大发展. 大气污染物简易测定器和水质检测管(及试纸)的研制和开发已取得不小成绩并有市售品供实际应用; 简易采样器以及简易测定方法的研究也有不少报道. 这对于环境污染状况的普查具有重要意义.

在今后一段时间内, 测定有机组分和无机元素的灵敏、准确的方法的研究仍然是环境分析化学的重点; 荧光、化学发光分析、催化动力学分析方法在深入研究的基础上, 可望在实际分析中得到更广泛的应用. 形态分析的方法还远远满足不了研究工作的需要, 而且现有方法在形态划分上过多地依赖实验条件, 有关此类问题的研究尚待深入; 大气颗粒状物质的形态分析, 特别是有关非破坏性分析技术的应用, 可以说是刚刚起步, 今后将会得到相应的发展. 联用技术, 例如色谱-质谱法在有机物的分析已发挥了巨大作用, 各种现代分离技术与高灵敏度测定方法或分析方法相结合, 将对复杂物质的分析作出更新的贡献. 和过去一样, 简易测定方法、检测器或采样装置的研究还会继续受到注意. 这就有可能使毒害的物质个人曝露量的测量, 成为轻而易举. 最近发展起来的化学计量学, 除数理统计以及资料检索等开始应用于环境分析之外尚未得到广泛的发展, 今后其重要性一定会随计算机应用的普及而得到更快的发展.