

高等学校试用教材

环境分析与监测

HUANJIING FENXI YU JIANCE
黄秀莲(主编) 张大年 何燧源 编

高等学校试用教材

环境分析与监测

黄秀莲(主编) 张大年 何燧源 编

高等教育出版社

内 容 提 要

环境分析与监测是环境工程、环境监测专业一门重要的必修课程，本书是根据国家教委工科环境工程类教材委员会和环境工程专业教学计划要求编写的。全书共分十一章，分别以大气、水质和土壤为主要监测对象，讲述了样品的采集、保存、分离和富集，主要污染物常用的化学分析法，仪器分析方法原理，简易分析技术与连续自动监测系统，生物监测，噪声监测，环境放射性监测，环境分析监测数据处理和质量控制等知识。

本书可供环境工程专业、环境监测专业作为教学用书，也可供有关专业和环境科学工作者参考使用。

(京) 112号

高等学校试用教材

环境分析与监测

黄秀莲 (主编) 张大年 何燧源 编

高等教育出版社出版
高等教育出版社照排中心照排
新华书店北京发行所发行
北京印刷一厂印装

*

开本787×1092 1/16 印张21.75 字数 540 000

1989年11月第1版 1991年9月第2次印刷

印数1 851—4 960

ISBN7-04-002549-3/K·106

定价6.90元

前 言

由全国环境工程专业教材编审委员会和高教出版社组织编写的《环境分析与监测》一书，是根据教材编审委员会审定的基本要求，总结编者多年教学经验在华东化工学院环境工程专业讲义的基础上，经过修改、补充，重新整理后编写的。

目前，环境污染分析与监测的对象和具体方法很多，为使学生通过学习本门课程较熟练掌握环境分析监测的基本原理和基本技能，我们在编写方法上不是以叙述具体的监测对象和方法为主，而是以环境分析监测的基本理论、基本原理为主线，结合环境污染的实际监测对象，进一步叙述其应用。这样有利于学生融汇贯通，举一反三，为今后从事环境治理、环境质量评价、环境管理等工作打下基础。同时，为扩大本书应用范围，对某些测试方法作了较为详细的编写。

本书共十一章，第十章（生物监测）由张大年执笔，第十一章（环境放射性监测）由何燧源执笔，其余各章均由黄秀莲执笔，并负责全书通稿和附录选编。

本书由高等教育出版社聘请华东化工学院邵令娴教授、张济新副教授进行了认真的审稿，在编写过程中得到邵令娴、宣葆元教授的热情指导，在此表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中不当之处在所难免，敬请读者指正，则不胜感激。

编 者

一九八七年十二月

目 录

第一章 绪论..... (1)	§2-3 分析结果的表示与统计 检验 (21)
§1-1 环境分析监测的作用与 目的 (1)	一、分析结果的表示方法 (21)
一、环境分析与环境监测 (1)	二、分析结果的统计检验 (22)
二、环境监测的作用与目的 (1)	§2-4 回归和相关 (24)
§1-2 环境监测的分类与原则 (2)	一、直线回归方程 (24)
一、环境监测的分类 (2)	二、相关系数 (26)
二、环境监测的原则 (3)	三、回归线的精度与置信区间 (28)
§1-3 环境监测的特点和要求 (4)	§2-5 保证监测数据质量的重 要性 (29)
一、环境监测的特点 (4)	§2-6 分析方法的标准化和规 范化 (29)
二、环境监测的要求 (5)	一、分析方法的选择 (29)
§1-4 主要分析方法简介 (5)	二、分析人员的基本训练 (30)
一、化学分析法 (6)	三、采样和样品的保存 (30)
二、光学分析法 (6)	四、仪器和试剂 (30)
三、电化学分析法 (7)	五、实验室环境条件和容器 (30)
四、色谱分析法 (7)	§2-7 环境标准物质 (31)
五、中子活化分析法 (8)	一、环境标准物质及其作用 (31)
§1-5 环境标准 (10)	二、我国环境标准物质 (32)
一、环境质量标准 (10)	§2-8 分析质量控制 (32)
二、污染源排放标准 (11)	一、实验室内部质量控制 (32)
第二章 监测数据处理和质量保 证 (13)	二、实验室间质量控制 (38)
§2-1 术语解释 (13)	复习题 (43)
一、分析误差 (13)	第三章 样品的采集、分离与富 集 (44)
二、准确度 (14)	§3-1 水样的采集和保存 (44)
三、精密度 (14)	一、采样布点 (44)
四、灵敏度、检测下限和检测上限 (15)	二、水样的采集 (47)
五、测定限 (16)	三、水样的保存 (50)
六、总体和样本 (16)	§3-2 大气污染物的采集 (54)
§2-2 数据整理 (16)	一、污染物在大气中的存在状态 ... (54)
一、有效数字及其计算规则 (16)	二、采样点的布置 (55)
二、离群数据的统计检验 (17)	三、采样时间和频率 (57)
	四、采样方法 (58)

五、采样仪器	(63)	二、应用示例	(104)
六、采样效率	(65)	复习题	(108)
§3-3 土壤样品的采集与制备		第五章 光学分析法	(109)
.....	(67)	§5-1 分光光度法	(109)
一、土壤样品的采集	(67)	一、概述	(109)
二、土壤样品的制备	(69)	二、物质对光的选择性吸收	(110)
§3-4 生物样品的采集和制备		三、光的吸收定律	(111)
.....	(69)	四、分光光度计	(113)
一、污染物在生物体内的分布	(69)	五、显色反应及其条件的选择	(115)
二、植物样品的采集和制备	(70)	六、测量条件的选择	(123)
三、动物样品的收集和制备	(71)	七、应用示例	(124)
§3-5 样品的预处理	(71)	§5-2 原子吸收分光光度法 ...	(128)
一、过滤	(71)	一、原子吸收分光光度法概述及其	
二、灰化处理	(72)	特点	(128)
三、提取	(73)	二、基本原理	(129)
§3-6 试样的分离与富集	(74)	三、原子吸收分光光度计	(132)
一、溶剂萃取分离法	(74)	四、定量分析方法	(138)
二、离子交换分离法	(78)	五、干扰及其抑制	(139)
三、蒸馏	(82)	六、原子吸收分光光度法的应用 ...	(140)
四、吸附	(82)	七、应用示例	(143)
复习题	(83)	§5-3 荧光分析法	(144)
第四章 化学分析法	(84)	一、概述	(144)
§4-1 酸碱滴定法	(84)	二、荧光分析的基本原理	(145)
一、概述	(84)	三、荧光分析的仪器	(147)
二、应用示例	(85)	四、定性和定量分析	(148)
§4-2 氧化还原法	(87)	五、影响荧光测定的主要因素	(149)
一、概述	(87)	六、应用	(150)
二、氧化还原滴定的终点判定和滴		§5-4 化学发光法	(150)
定条件控制	(88)	一、基本原理和特点	(150)
三、应用示例	(89)	二、化学发光法的应用	(152)
§4-3 络合滴定法	(97)	复习题	(156)
一、概述	(97)	第六章 电化学分析法	(157)
二、络合滴定的原理及影响滴定的		§6-1 电导分析法	(157)
主要因素	(97)	一、基本原理	(157)
三、应用示例	(99)	二、电导仪	(159)
§4-4 沉淀滴定法	(101)	三、电导测定在环境分析中的应用	
一、概述	(101)	(160)
二、应用示例	(102)	§6-2 电位分析法	(162)
§4-5 重量分析法	(103)	一、概述	(162)
一、重量分析法分类	(103)	二、电位法测定溶液的 pH 值	(162)

三、离子选择性电极	(164)
四、电位滴定法	(171)
五、电位分析应用示例——水样 pH 值的测定	(172)
§6-3 极谱分析法	(172)
一、极谱分析法的原理	(172)
二、极谱定量分析	(173)
三、极谱法的特点	(175)
四、示波极谱法	(176)
五、溶出伏安法	(177)
复习题	(178)
第七章 色谱分析法	(179)
§7-1 色谱分析简介	(179)
一、柱层析	(179)
二、纸层析	(180)
三、薄层层析法	(181)
§7-2 气相色谱分析法	(183)
一、概述	(183)
二、气相色谱分析理论基础	(185)
三、气相色谱分离条件的选择	(187)
四、气相色谱检测器	(194)
五、气相色谱的定性、定量方法	(201)
六、毛细管色谱简介	(205)
七、标准气的配制	(206)
八、气相色谱法应用示例	(210)
§7-3 高效液相色谱分析	(219)
一、高效液相色谱法的特点	(219)
二、高效液相色谱仪	(220)
三、高效液相色谱的分类及原理	(223)
四、液相色谱法流动相	(226)
五、高效液相色谱分离类型的选择	(227)
六、高效液相色谱应用示例	(228)
§7-4 离子色谱分析法	(230)
一、离子色谱法的特点	(230)
二、离子色谱的基本原理	(231)
三、仪器的基本结构	(235)
四、操作条件的选择	(236)
五、应用示例	(238)

复习题	(241)
第八章 简易分析技术与连续 自动监测系统	(243)
§8-1 简易分析技术	(243)
一、环炉技术	(243)
二、检气管法	(246)
三、试纸比色法	(250)
四、溶液快速法	(251)
§8-2 连续自动监测系统	(251)
一、大气污染连续自动监测系统	(251)
二、水质污染连续自动监测系统	(254)
复习题	(269)
第九章 噪声污染监测	(270)
§9-1 噪声及其危害	(270)
§9-2 声音的物理性质和量度	(270)
一、频率、波长和声速	(270)
二、声功率、声强和声压	(271)
三、声功率级、声强级和声压级	(271)
四、倍频程	(272)
五、多声源噪声级的计算	(273)
§9-3 噪声的物理量与主观听 觉的关系	(274)
一、响度级与等响曲线	(274)
二、计权声级	(276)
三、声级评价	(277)
§9-4 噪声标准	(278)
一、关于听力保护的噪声允许标准	(279)
二、环境噪声允许标准	(280)
三、我国机动车辆允许噪声标准	(281)
§9-5 噪声测量仪器	(281)
一、声级计	(282)
二、频谱分析仪	(282)
§9-6 噪声监测方法	(283)
一、测量要点	(283)
二、测点选择	(284)
三、读数方法与数据处理	(284)
复习题	(288)

第十章 生物监测	(289)	二、水样中各别核素测定(示例) ...	(326)
§10-1 水污染生物监测	(289)	三、大气中各种形态 ¹³¹ I的监测 ...	(327)
一、指示生物	(290)	四、土壤中总 α 、 β 放射性活度测定 (328)
二、生物指数	(294)	五、空间照射量和个人外照射剂量	的测定
三、种类多样性指数	(294)	的测定	(328)
四、生物测试	(296)	复习题	(330)
§10-2 大气污染生物监测 (300)	附录	(331)
一、植物指示器与植物监测器	(301)	附录一 空气污染物三级标准	浓度限值(摘自GB3095
二、指示植物的选择	(304)	-82)	(331)
三、植物反应与污染物浓度的关系 (307)	附录二 大气中十三类有害物	质的排放标准..... (331)
复习题	(308)	附录三 居民区大气中有害物	质最高容许浓度(摘自
第十一章 环境放射性监测	(310)	TJ36-79)	(333)
§11-1 基本概念	(310)	附录四 生活饮用水水质标准 ...	(334)
一、放射性和电离辐射	(310)	附录五 地面水环境质量三级	标准
二、照射量和剂量	(313)	标准	(335)
三、放射性监测	(314)	附录六 农田灌溉水质标准	(336)
§11-2 环境中的放射性	(315)	附录七 渔业水域水质标准	(336)
一、环境中放射性的来源	(315)	附录八 第一类工业“废水”	最高容许排放浓度
二、放射性核素在环境和人体中的	分布 (337)	
分布	(317)	附录九 第二类工业“废水”	最高容许排放浓度
§11-3 放射性监测的方法、	技术和仪器 (337)	
一、方法和技术	(319)	参考文献	(339)
二、仪器	(321)		
§11-4 环境中常见的放射性	物质及剂量的监测		
一、水样的总放射性活度测定	(325)		

第一章 绪 论

§1-1 环境分析监测的作用与目的

一、环境分析与环境监测

环境分析与环境监测是两个既有密切联系又有互相区别的重要概念。环境监测是在环境分析的基础上发展起来的。

随着世界各国经济的发展,大城市和工矿区的不断建立,各种有害物质的排放超过了环境自净能力,从而造成环境污染,产生了危及人类生存的公害问题。为了寻求环境质量变化的原因,人们着手调查研究污染物质的性质、来源、含量及其分布状态,并以基本化学物质为单位进行定性、定量的分析,这就是环境分析。因此,环境分析是环境科学的一个先驱的重要组成部分。环境分析的主要对象是人类因生产活动而排放于环境中的各种污染物质,包括大气、水体、土壤和生物中的各种污染物质。它的分析方式,既可以在现场直接测定,也可以采集样品在实验室中进行,通常以后者居多。这种以不连续操作为特点的环境分析,往往只能分析测定局部的、短时间的、单个的污染物质。

对单个污染物的分析研究是环境科学的重要基础之一,但评价环境质量的好坏,仅对单个污染物短时间的样品分析是不够的,还需要有各种代表环境质量标志的数据。环境监测就是指测定各种代表环境质量标志数据的过程。环境监测的内容要比环境分析广泛得多,既包含化学物质的污染,也包含各种物理因素如噪声、振动、热能、辐射和放射性等污染;既包含直接污染,也包含间接污染。同时要想取得具有代表性的数据就需要在一定区域范围内,对污染物进行长时间的连续监测。这单靠化学分析是难以完成的,还必须应用物理测定技术,测定那些与物理单位(时间、温度、长度、重量等)或物理量(热、光、电、磁等)有关的现象或状态,因而环境监测要求测定装置连续化、自动化。

由上可见,环境分析是环境监测的发展基础,后者较前者包括的范围更广泛,更深刻。在环境监测中除有化学、物理的监测手段外,还有生物监测手段。它是利用各种生物对环境中污染物质的反应,即利用生物在各种污染环境发出的各种信息,作为判断环境污染的一种方法,是环境监测的一个组成部分。

二、环境监测的作用与目的

环境监测是环境科学研究和环境保护的基础。人们长期收集大量的环境监测数据,便可以研究污染物质的来源、分布、迁移和变化的规律,对环境污染趋势作出预测预报;在此基础上开展模拟研究,正确评价环境质量,确定环境污染的控制对象,为研究环境污染的控制对策、

进行环境管理提供科学依据。这样，从环境科学的研究成果，经由环境控制又回输到人类生活、生产活动、自然环境中去，达到改善环境造福人类的目的。

具体地讲，环境监测的主要目的是：

1. 判断环境质量是否符合国家制定的环境质量标准；
2. 判断污染源造成的污染影响——污染物在空间的分布模型，污染浓度最高和问题潜在最严重的区域，确定控制和防治的对策，并评价防治措施的效果；
3. 根据污染物浓度的分布，追踪污染物质的污染路线和污染源；
4. 收集环境背景及其趋势的数据，积累长期监测的资料，为制订或修改环境质量标准提供依据；
5. 研究污染扩散模式，为新污染源对环境的影响进行预断评价提供决策部门参考，并为环境污染的预测预报提供数据资料。

要达到上述目的，环境分析监测必须建立在污染调查的基础上，并有可靠、准确的测定手段和受过训练的专门人才作为保证，才能取得满意的结果。1979年9月我国政府颁布了环境保护法以来，使环境保护工作进入新的里程，推动了环境分析监测技术的发展。但是，从环境保护工作的要求来看，还有差距。因此，掌握和研究先进测试手段，实行监测分析方法的标准化，培训合格的监测分析人员，逐步建立环境监测网络，正确处理监测数据等，已成为我国环境科学和环境保护工作顺利开展的关键所在。

§1-2 环境监测的分类与原则

一、环境监测的分类

环境监测按其性质、方法和对象，可以有各种分类法。

(一) 按监测性质分类

1. 研究监测

它的任务是研究污染物自污染源排出后，其迁移变化的趋势和规律，以及污染物对人体和生物体的危害性质和影响程度。

2. 监视监测

通过建立水质、大气等各种监测网，进行长期不间断的收集数据，评价环境质量，判断是否符合规定的环境标准，监视污染源，确定较广泛地区范围内污染趋势。

3. 特定目的监测

通过流动监测(监测车、监测船等)、空中监测、遥测遥感等手段，以监视发生事故排放污染物危及的范围与扩散趋势，发出警报等。

(二) 按监测对象分类

1. 大气污染监测

它是测定大气中的污染物及其含量。这些污染物质以分子状和粒子状两种形态存在于大气中，分子状污染物的主要监测项目有二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、氟化氢、氰化氢、氧化剂、氨、汞、甲醛、酚、碳氢化合物等。粒子状污染物的监测项目有总悬浮微粒、灰尘自然沉

降量、尘粒的化学组成(铬、铅、砷化物、苯并芘等),以及影响污染扩散的气象因素(风向、风速、气温、气压、雨量、湿度等)和同光化学烟雾形成有关的太阳辐射、能见度等。

2. 水质污染监测

它是监测天然水(被污染或未被污染的江、河、湖、海和地下水)、各种各样的工业排水等水质情况。物理测定的项目有色度、温度、浊度、电导率、残渣和嗅味;金属化合物的测定项目有镉、铬、铜、铅、锌、汞、硬度;非金属无机物的测定项目有砷、氰化物、氟化物、硫化物、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、磷酸盐、溶解氧、pH值;有机化合物的测定项目有化学需氧量、生化需氧量、油、挥发酚、农药、阴离子洗涤剂;水的细菌学检验项目有细菌总数、大肠菌群;并配合进行流量、流速、水深、潮汐、风向、风速等水文、气象项目的测定;有时为了解污染的长期和综合的效果,还需要取水下底泥及水生生物进行分析,以评定水质情况。

3. 土壤污染监测

土壤污染的主要来源是工业废弃物(废水、废渣)、农药、牲畜排泄物、生物残体和大气沉降物等,它们间接的通过农作物危害人体的健康。土壤监测主要项目有镉、铬、汞、铅、锌、苯并芘、有机农药及无机有毒化合物等。

4. 生物污染监测

在生物从大气、水体和土壤中吸取所需营养的过程中,某些有害的污染物也被吸入并积累于体内,从而使动植物的正常生长繁殖受到损害甚至死亡。当人们食用受毒的生物,便会危害人体健康。因此,必须重视生物污染监测。其监测项目视具体情况而定。一般植物中污染测定与土壤监测项目类似,而水生生物中的污染物测定项目则与水体污染有关。

5. 噪声污染监测

随着现代工业和交通运输业的发展,噪声污染日趋严重,直接危害人的身心健康,因此噪声污染的监测和噪声控制愈来愈受到人们的重视。

6. 放射性污染监测

随着科学技术的发展,核武器的频繁试验,核能和放射性同位素的应用日益增加,进入人类环境中的放射性物质也与日俱增。因此,监视与防止放射性污染对人体的危害是十分必要的。

二、环境监测的原则

在环境监测中,为能清楚掌握环境污染状况,便于采取有效的控制措施,必须根据监测手段、设备等条件,坚持按以下原则进行监测。

(一) 应选择最迫切解决的污染物作为监测对象

在确定监测对象时,首先必须根据污染物的毒性、生物可分解性和积累性等方面进行科学评价,加以筛选;其次,对所确定的监测项目应有可靠的监测手段,可获得具有意义的准确结果,有些污染物如多氯联苯、甲基汞等,虽然早该对它们进行监测,但其可靠的监测方法是近几年才有的;此外,监测数据能够作出正确的解释和判断,否则,若无标准可循,又不了解对人类健康的影响,将使监测陷入盲目性。

(二) 坚持优先监测的原则

所谓坚持优先监测是指:污染物毒害的地区范围大、污染趋势上升、对人体健康影响十分

显著的应予以优先考虑。如大气监测中，燃烧和汽车排气是带有世界性范围的污染问题；在水质监测中，对饮用水的硬度、硝酸盐氮、氰化物、汞和细菌总数；工业废水和生活污水中有害物质、生化需氧量、氨氮等项目，上述这些都是应优先予以重视的监测项目。当有把握推测环境中某一污染物的含量远在阈值之下，其影响不会超出地区性，且浓度又有下降趋势时，则可暂不监测，或可间隔较长时间进行监测。

§ 1-3 环境监测的特点和要求

一、环境监测的特点

(一) 监测项目种类繁多

环境监测的对象不仅有基本化学污染物质，还应考虑能量污染因素及污染物不同的价态、状态等问题。如单质汞和化合汞的毒性、无机汞与有机汞的毒性就互不相同，有机汞中以甲基汞毒性为最大，日本曾由于甲基汞引起水俣病；六价铬比三价铬的毒性大 100 倍；飘尘能在大气中长期悬浮随呼吸进入人体，比降尘危害更大，诸如此类项目，都应分别测定。据美国环境保护局 (E. P. A) 规定仅水中就有 129 种列为“优先污染物”。我国《环境保护部分标准资料汇编》统计中 260 多种定为环境污染物质。

造成环境污染的危害，往往是多种污染物联合作用及污染物之间综合效应的结果。各污染物对人或生物体的毒性有的具有相加、相乘作用，有的则为单独或相抵消作用。如苯与二甲苯之间、二氧化硫与氮氧化物间对生物体的毒性作用就等于各污染物毒性的总和；反之当金枪鱼既含有大量甲基汞，又存有硒时，可抑制抵消甲基汞的毒性。又如氮氧化物和一氧化碳之间、二氧化硫和颗粒物间的毒性可超过各个毒性作用的总和，起着相乘作用，而有的混合污染物对机体的毒性作用却互不相关，只具有单独作用。上述这些都是环境监测中不可忽视的因素。

(二) 待测物质变异性大

环境污染物质多数具有变异性大的特点。首先，同排放的污染物性质、状态、浓度及排放情况有关，如燃烧排放在大气中的二氧化硫、一氧化碳及工业排放的铍尘、铅尘、当以分子状态或气溶胶状态高度分散在大气中，能够扩散到很远的地方，甚至在极地也可以找到它们的足迹。相反，汞蒸气因受重力作用，扩散能力较弱，影响范围也比较小。其次，在不同气象条件下，污染物的浓度是随时间、空间而变化的。如大气中同一污染源，在不同的气象条件下，因扩散稀释能力的变化，所造成的地区污染浓度，可相差几倍甚至几十倍；在水体中污染物的浓度同水流运动有关，若分子量小，溶解度大，不易被有机或无机颗粒物吸着的，常被输送到较远的距离；反之，能很快发生变化或被颗粒物吸着的可从水中消失而沉入河底。另外，污染物在环境中可能发生的物理、化学作用及生物分解也是引起待测物变异的重要原因。如硫化氢在有臭氧存在的空气中，能借助雾、烟微粒表面迅速变为二氧化硫，但土壤中 DDT 需经十年之久才减少到原含量的四分之一。由于上述特点，环境监测中选择合适的采样周期和具有代表性的采样地点，发展连续监视系统是非常重要的。

(三) 待测物含量低

环境污染物质，特别是自然本底值的含量极微，属于痕量 (ppm — ppb, 即 10^{-6} — 10^{-9}) 和

超痕量 (ppb — ppt, 即 10^{-9} — 10^{-12}) 分析范围。同时, 监测区域变化大, 从对数十公里的大区域内污染分布进行监测, 到对只有 $1\mu\text{m}$ 大小的气溶胶颗粒化学组成的分析, 显然, 区域变化是极大的, 给监测带来很大的困难。

(四) 待测物的毒性大

污染物的毒性, 是指它侵入机体后与其体液或组织发生化学和物理作用, 在达到一定程度时产生的病理改变。具有剧毒的污染物, 即使痕量存在, 也会危及人或生物的生存。如汞、氰化物就有剧毒; 苯、铅及其化合物具强毒性。对于剧毒、强毒性的污染物在进行环境监测时要十分注意安全防护。

二、环境监测的要求

(一) 准确可靠

监测数据的准确性, 不仅与评价环境质量有关, 而且与环境治理的经济问题也有密切联系, 不准确的测定数据无法评价和保证环境质量, 还会导致浪费资金, 造成的后果反比没有监测数据更坏。

(二) 快速灵敏

为了及时反映环境的污染情况, 以便采取防护措施, 针对环境污染物的浓度往往很低且又随时间而变化的特点, 在监测中要求使用快速、灵敏的测定方法。

(三) 选择性好

通常测试样品含有多种组分, 希望分析方法对被测组分显示特效作用, 而对共存的物质则不起作用, 即选择性要好。选择性好的分析方法可减少预处理要求, 简化操作步骤。但是, 当基体复杂时, 不可避免地会出现干扰效应, 导致测定结果偏高或偏低:

- (1) 当干扰物与被测物具有相同反应时, 会使结果偏高;
- (2) 当干扰物与被测物直接结合, 可使结果偏低;
- (3) 当干扰物与试剂结合, 并抑制或取代被测物与试剂的作用, 也会使结果偏低。

为了排除干扰, 得到正确的测定结果, 一般方法有:

(1) 使用化学反应, 将干扰物转化为无效状态。如把氯化物转化为氯化银沉淀; 用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 还原游离氯成氯化物; 利用盐酸羟胺 ($\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$) 还原 KMnO_4 ; 加入络合剂掩蔽干扰离子。

(2) 调节 pH 值至所测物质反应的范围。如双硫脲可与 20 多种金属离子起络合反应, 如果调节 pH 值, 就可将其大部分分别萃取以消除干扰。

(3) 采用蒸馏、离子交换、有机溶剂萃取、吸附等方法进行分离。参见第三章。

§1-4 主要分析方法简介

随着科学技术的不断发展, 除经典的化学分析, 各种仪器分析为环境分析监测服务外, 一些新的测试手段和技术, 如色谱—质谱联用、激光、中子活化法、遥感遥测技术等也很快被广泛应用于环境污染的监测中。为了及时反映监测对象在取样时的真实情况, 确切掌握环境污染连续变化的状况, 许多小型现场监测仪器和大型自动监测系统也获得迅速的发展。

一、化学分析法

化学分析法是以化学反应为基础，分为重量分析法和容量分析法两类。重量法操作麻烦，对于污染物浓度低的，会产生较大误差，它主要用于大气中总悬浮微粒、降尘量、烟尘、生产性粉尘及废水中悬浮固体、残渣、油类等的测定。容量法具有操作方便、快速、准确度高，应用范围广的特点，但灵敏度不够高，对于测定浓度太低的污染物，也不能得到满意的结果，它主要用于水中的酸碱度、氨氮(NH₃-N)，化学需氧量(COD)、生化需氧量(BOD)、溶解氧(DO)、S²⁻、Cr⁶⁺、氰化物、氯化物、硬度、酚等及废气中铅的测定。

二、光学分析法

光学分析法是以光的吸收、辐射、散射等性质为基础的分析方法，主要有以下几种：

(一) 分光光度法

分光光度法是一种具有仪器简单、容易操作、灵敏度较高、测定成分广等特点的常用分析法。可用于测定金属、非金属、无机和有机化合物等，在国内外的环境监测分析法中占有很大的比重。

(二) 原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法是在待测元素的特征波长下，通过测量样品中待测元素基态原子对辐射吸收的程度，以确定其含量。此法操作简便、迅速、且灵敏度高，是环境中痕量金属污染物测定的主要方法，可测定 70 多种元素，国内外都用作测定重金属的标准分析方法。

(三) 发射光谱分析法

发射光谱分析法是在高压火花或电弧激发下，使原子发射特征光谱，根据各元素特征性的光谱线可作定性分析，而谱线强度可用作定量测定。本法样品用量少、选择性好、不需化学分离便可同时测定多种元素，可用于无机有害物质铬、铅、镉、硒、汞、砷等 20 多种元素的测定。但不宜分析个别试样，且设备复杂，定量条件要求高。近年来已利用一种电感耦合高频等离子体的新光源(简称 ICP 光源)，它是在高频感应电流激发下，产生 16000K 高温，可分析环境样品中 35 种元素，测量范围为 3.5×10^{-8} — 5×10^{-11} g，国内外均有 ICP 光谱测量仪器。

(四) 荧光分析法

荧光分析法分为分子荧光分析和原子荧光分析。当某些物质受到紫外光照射时，可发射出各种颜色和不同强度的可见光，而停止照射时上述可见光亦随之消失，这种光线就称为荧光。一般所观察到的荧光现象，是物质吸收了紫外光后发出的可见光及吸收波长较短的可见光后发出的波长较长的可见光荧光，实际还有紫外光、x 光、红外光荧光。根据分子荧光强度与待测物浓度成正比的关系，即可对待测物进行定量测定。在环境分析中主要用于强致癌物质——苯并芘(简称 Bap)，硒、铍、油、沥青烟等的测定。

原子荧光分析是根据待测元素的原子蒸气在辐射能激发下所产生的荧光发射强度与基态原子数目成正比的关系，通过测量待测元素的原子荧光强度进行定量的，同时还可利用各元素的原子发射不同波长的荧光，进行定性。原子荧光分析对 Zn、Cd、Mg、Ca 等具有很高的灵敏度。

(五) 化学发光法

某些物质在进行化学反应时,吸收反应产生的化学能,导致分子或原子呈激发状态,当它们回到基态时,以光辐射形式释放出能量,在反应物为低浓度时,其发光强度与物质的浓度成正比,利用这个原理测定物质的浓度称为化学发光法,可用于大气中氮氧化物、臭氧,二氧化硫、硫化物及水中 Co^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 等金属离子的测定。

(六) 非分散红外法

非分散红外法不需要将红外线进行分光,目前已利用非分散红外吸收原理制成 CO_2 、 SO_2 、CO 油份等监测仪器。

三、电化学分析法

电化学分析法是利用物质的电化学性质测定其含量。分为电位分析法、电导分析法、库仑分析法等,此外,还有以测量电解过程的电流—电压曲线为基础的伏安法及利用阳极溶出反应测定重金属离子的阳极溶出法。

电位分析法最初用于测定 pH 值,近十年来,由于离子选择电极的迅速发展,电位分析已广泛应用于水质中 F^- 、 CN^- 、 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 、DO 等的监测。

电导分析法用于测定水的电导率,溶解氧及大气中 SO_2 。

库仑分析法用于测定大气中 SO_2 、 NO_x 以及水中 BOD、COD。

阳极溶出法用于测定废水中 Cu、Zn、Cd、Pb 等重金属离子。

四、色谱分析法

色谱分析法分为气相色谱分析和液相色谱分析。液相色谱分析又分为高效液相色谱、离子色谱分析、纸层析、薄层层析及柱层析法。

(一) 气相色谱分析

气相色谱分析是一种新型分离分析技术,具有灵敏度与分离效能高,样品用量少、应用范围广等特点。已成为苯、二甲苯、多氯联苯、多环芳烃、酚类、有机氯农药,有机磷农药等有机污染物的重要分析方法。若能应用气相色谱和质谱联用技术(GC—MS)进行复杂的痕量组分分析,可以取得更为显著效果。

(二) 高效液相色谱

高效液相色谱是一种流动相为液体、采用高压泵、高效固定相和高灵敏度检测器的色谱新技术。可用于测定高沸点、热稳定性差、分子量大的有机物质。如多环芳烃、农药、苯并芘等。

(三) 离子色谱分析

离子色谱分析是 70 年代初发展起来的分离分析新技术。它用离子交换原理进行分离,淋洗液的本底电导用抑制柱扣除,并取通用的电导检测器检定溶液中的离子浓度。这种分析法可同时测定多种阴离子或阳离子。

(四) 纸层析和薄层层析

纸层析是在滤纸上进行的色层分析,用于分离多环芳烃。薄层层析是在均匀铺在玻璃或塑料板上的薄层固定相中进行,用于食品中黄曲霉素 B_1 、作物中对硫磷农药及其代谢物对氧磷等

的测定。

五、中子活化分析法

中子活化分析法是活化分析中应用最多的一种微量元素分析法。当试样被中子照射，待测元素受到中子轰击时，可吸收其中某些中子后发生核反应，释放出 γ 射线和放射性同位素，通过测量放射性同位素的放射性或反应过程发出的 γ 射线强度，便可对待测元素进行定量，测量射线能量和半衰期便可定性。用同一样品可进行多种元素的分析。它是无机元素超痕量分析的有效方法。

上述各种重要分析方法及其特性比较，可参见表1-1。在具体选择环境污染分析方法时，应根据被测物的含量和存在形式、需要与可能、实验室设备条件等因素，并尽可能选用标准统一方法。表1-2列出了测定大气污染物的常用方法及仪器。表1-3列出了测定水质污染物的常用方法和仪器。

表1-1 重要的分析方法及其特性比较

	容量法	比色法	原子吸收	火焰发射光谱	电弧发射光谱	荧光法	x-荧光法	极谱法	质谱法	中子活化
检测限 (g)	$10^{-3} - 10^{-6}$	10^{-6}	$10^{-6} - 10^{-12}$	10^{-6}	10^{-6}	$10^{-6} - 10^{-9}$	10^{-6}	$10^{-6} - 10^{-9}$	10^{-9}	$10^{-6} - 10^{-13}$
准确度	好	中	好	好	差	好	中	中	中	好
精密度	好	中	好	好	差	好	好	好	中	好
分析范围	宽	宽	金属元素	金属元素	金属元素	窄		窄	宽	宽
每次分析元素数目	1	1	1	1	50	1	50	1-4	70	30-50
干扰情况	有	有	有	有	严重	有	有	有	可能有	少
沾污情况	有	有	有	有	有	有	无	有	有	无
分析时间	h	h	min	min	h	h	h	h	min	s-d
最小取样量	1g	1g	50 μ g	20mg	1mg	1g	1g	1g	10 μ g	10mg

表1-2 测定大气污染物的常用方法及仪器

污染物	测 试 方 法 (仪器)
二氧化硫	(1) 盐酸副玫瑰苯胺比色法; (2) 钼试剂比色法; (3) 库仑滴定法; (4) 电导法; (5) 非分散红外分析器; (6) 离子色谱法
氮氧化物	(1) 盐酸萘乙二胺比色法; (2) 化学发光法
硫化氢 ✓	(1) 碘量法; (2) 对氨基二乙基苯胺比色法
氟化物	(1) 氟离子电极法; (2) 氟试剂比色法
一氧化碳	(1) 气相色谱法; (2) 汞置换法; (3) 非分散红外分析器; (4) 银胶比色法
总氧化剂(臭氧)	(1) 碱性碘化钾比色法; (2) 化学发光法
氯	(1) 甲基橙比色法和联邻甲苯胺比色法; (2) 容量法
氯化氢	(1) 比色法; (2) 容量法
硫酸(雾)	铬酸钡比色法
铅	(1) 双硫脲比色法; (2) 原子吸收分光光度法
汞	(1) 冷原子吸收法; (2) 双硫脲比色法
粉尘	重量法
苯并(a)芘	乙酰化纸层析—荧光分光光度法

表1-3 测定水质污染物的常用方法和仪器

污染物	测 试 方 法 (仪器)
悬浮物	重量法
生化需氧量(BOD ₅)	(1) 容量法; (2) BOD 测定仪
化学需氧量(COD)	(1) 容量法; (2) 恒电流库仑法; (3) 比色法
氰化物	(1) 硝酸银滴定法; (2) 比色法; (3) 离子选择电极法
氟化物	(1) 氟试剂比色法; (2) 茜素磺酸铝目视比色法; (3) 离子选择电极法
氨氮(NH ₃ —N)	(1) 纳氏试剂比色法; (2) 苯酚一次氯酸盐比色法; (3) 氨离子选择电极法
硫化物	(1) 碘量法; (2) 对氨基二甲基苯胺比色法