

HUANJING WURAN DE FENXI

环境污染的分析

〔加〕 P.D.古尔登 著

化 学 工 业 出 版 社

环境污染的分析

[加] P. D. 古尔登著

包 雷 赵 辉 等译

许征帆 校

LGOK/06

化学工业出版社

当前，人们都很关心环境保护工作，对环境监测的重要性有了新的认识。本书系海登（HEYDEN）国际科学丛书之一，介绍了环境污染的分析技术，包括环境样品的采集及样品中污染物含量的测定方法。全书特别强调了各项分析技术的最新进展。

书中详细叙述了污染环境的各种无机物，有机物，放射性核素和微生物的分析方法，包括化学的、微生物的以及仪器分析的技术，最后一章专门讨论了连续监测的技术，可供本领域中的新手掌握和进行例行的分析。各章所列的大量文献，则提供了有关的背景知识和理论基础，可供进一步研究之用。

本书可供从事环境保护工作的分析人员，研究工作者，有关院校环保专业的教师和学生阅读。



许征帆 校

*

化学工业出版社出版

（北京和平里七区十六号楼）

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₃₂印张8³/₈字数184千字印数1—11,550

1981年5月北京第1版1981年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3270定价0.87元

译 序

当前，环境污染已威胁人类的健康和影响生产的发展，它已成为世界各国人民普遍关心的问题，也是各国政府致力解决的问题。

控制与消除污染，保护人类环境，首先需要了解环境污染的状况和水平，了解它的产生原因和途径，并在此基础上提出控制与改善环境污染的实施方案。环境监测是通过环境污染物质的分析，定量地说明环境污染状况和水平。环境监测数据的质量保证直接依赖于环境污染的分析的水平。因此，环境污染分析是环境监测的基础。环境监测不仅是环境管理和环境治理的重要手段，而且是环境质量评价以及厂矿企业全面质量管理的组成部分。

目前在我国各地虽已逐步建立了环境监测机构，但是，环境污染分析水平还是相当低的，同国外先进水平相比还有很大差距。国外环境监测已向连续、自动和遥控方向发展，并由计算机整理数据和发出环境污染预报，以及时发现和控制污染。推荐翻译此书，希望有助于提高我国的环境污染分析水平。

本书是一本较新的和较全面介绍环境污染分析的专门著作。它的特点是：不仅较详尽地介绍了污染环境的各类物质（包括无机、有机、放射性和微生物等）的化学和仪器分析方法，而且对环境样品的采集及其前处理也都作了介绍。它的内容不仅适用于环境污染分析的新手，而且对从事该项工作的专家概略地了解当前技术的进展亦有裨益。

过祖源

一九八〇年五月

序 言

这套专论丛书的目的是及时传播科学方面当前兴趣所在课题的重要信息。给予各学科间的一些方面以极充分的注意。这套丛书旨在尽可能充分详细地对新的技术、概念和应用加以介绍，使在特定学科方面不是专业的人们去理解学科的内容并应用于他们自己的工作。在每个专论丛书中包括有文献目录可引导读者扩展对此学科的知识以达到某一理想深度。当然，本书在论述的深度方面，同样可作为专家们的简明手册。此书经常地包含有很多科学进展的有精选范围的综合评论，因此受到更广大读者的注视。

本课题及其论述深度当可适合于大学生和工业企业或学院的研究人员使用。丛书的论题范围终将横跨有科学价值的整个领域，并且作者们也将反映其内容的国际性。

要保证人们的活动范围不产生不能接受的恶劣环境质量，就要对监测环境的重要性有广泛的认识，这就指出本系列的早期条目中应包含这一内容的书籍。现在这卷书的内容归纳为：对于空气、土壤、水中污染物采样方法的考虑；对于金属、无机非金属、放射性核素、有机化合物和微生物的分析技术。并以连续监测技术的讨论来结束。

关于鉴别和测定环境污染物的化学和仪器方法，本书的叙述颇为详尽，可使本领域的新手掌握例行分析技术。广泛的文献目录可提供必要的指导，以便扩充基础知识到任何需要的深度。因此，本书对于有兴趣从事环境污染监测或控制的任何人都将是是有价值的。

L. C. 托马斯

前 言

环境中的污染物受到许多不同领域专业人员的关注。生物学家关心着水体、空气和土壤中的物质对植物和动物生存的影响；医务人员关心着我们所吃的食物、饮用的水和呼吸的空气中的物质对健康的影响；工程师们则关心家庭和工业所用的水与空气中化学药品及悬浮物质的影响。立法人员必须决定我们环境中污染物的可以接受的水平，从而使人们享受现代技术的福利。在这些决定中要求科学家们对工业可以排污的“安全”水平作出建议。执法团体关心立法的执行，使“安全”水平不会被超过。

在早期的环境事件中，分析方法是很不灵敏的，在离排放源很近的距离排放至空气和水体中的许多污染物就已无法测出。在这种情况下，合理的水平经常被确定为“零”的水平，意味着现有的分析技术实际上不能测出的水平。近年来，分析的方法学有了很大的进步：例如现在已能测定 10^9 分之一（十亿分之一）含量的金属元素并能鉴别和测定在 10^{12} 分之一（万亿分之一）含量的有机物。

这些用于环境分析的专门技术的发展，往往造成这一领域的神秘色彩。分析工作者必然地要了解这些方法，要了解这些方法的可能性及其局限性。然而这一领域的其它工作人员——他们从事确立采样方法和控制程序，以及根据所得的数据来作出决定——就未必具有同样的详细知识和全面了解。结果，就不能在安排计划之初即提出正确的问题，也不能以最

有效的方式来得到数据。本书的写作意图在于为非分析方面的专家们提供一种手段，使得他们对于环境样品的如何采集和分析，以及特定的污染物可在何等水平上进行测定等方面更为熟悉。

安大略，伯林顿

P. D. 古尔登

1977. 10.

引 言

环境污染分析的著作，首先应当给“污染物”一个正确的定义。“污染物”一词是指改变环境的自然组成的任何一种物质。但是，环境自古以来一直处在变化之中，而且它的自然组成是难于鉴定的。人类在引起这种变化方面起过并将继续起主导作用，因此，为便于讨论起见，污染物一词可以指那些主要由于人类活动而引进环境的物质。

大多数污染物是以散逸至大气或倾卸至水体的方式进入环境的。它们可以是浓稠集中的点污染源，例如从工厂烟囱或污水排出口处排放，也可以是以稀淡分散的形式例如从汽车尾气或在农田迳流中排放。散发至大气的大多数物质都将以颗粒物形式沉降或随雨雪而最终回到大地。污染物质在回归之处，可以被土壤吸收并最后被植物吸收或被淋洗至水系中。

排放至江河、溪流中的污染物流经大河和湖泊再归入海洋。在迁移途中它们可以掺入到底泥，或者也可被水生植物、水生动物等生物代谢而进入食物链。因此，不论在环境中何处采集的样品，尽管可能发生在不同的时间，它们都可代表同样的污染过程。大气和排水样品可用以测定每日或每一瞬间发生着的污染情况。土壤、植物、底泥和湖水等等样品则用来测定较长时期内排放的污染物，事实上常可用以表示过去数日或数年来的污染累积状况。

过去，人们在实践中常将空气污染测定看作是同例如水污染的测定性质不同的领域。但是，由于分析技术变得愈益

尖端（加之，分析仪器变得愈益昂贵），在许多场合下，不论原始样品是空气、水或是底泥，对于一种特定的污染物而言，最后的测定过程都是相同的。由于不同类型样品分析方法上的差别，是在采样技术以及使样品转变为分析所要求的形式时的预处理技术。因此，本书编排上是按特定污染物来叙述测定技术，并在必要时还阐明了如何对各种类型的环境样品用这些测量技术进行处理。

目 录

第一章 采样方法	1
1.1 水	2
1.2 沉积物	3
1.3 鱼	5
1.4 空气	6
1.5 植物	9
1.6 土壤	10
1.7 降水	11
参考文献	11
第二章 金属的测定	12
2.1 原子光谱法	13
2.1.1 原子吸收光谱法	14
2.1.2 原子发射法	25
2.1.3 原子荧光法	28
2.2 分子吸收分光光度法	31
2.3 电化学方法	34
2.3.1 极谱法	34
2.3.2 阳极溶出伏安法	36
2.4 中子活化分析法	37
2.5 X-射线荧光法	44
2.6 最近发展	53
参考文献	53
第三章 金属化合物各论	57
3.1 烷基金属	57
3.1.1 汞	57
3.1.2 铅	68

3.1.3 硒	72
3.1.4 砷	75
3.2 天然水中的金属	78
3.2.1 不稳定金属的测定	79
3.3 络合能力	83
3.3.1 根据分子大小进行的分离	86
参考文献	91
第四章 无机物的分析	93
4.1 引言	93
4.1.1 不连续样品分析器	93
4.1.2 连续流分析器	94
4.2 分析方法	98
4.2.1 硼	98
4.2.2 氯化物	101
4.2.3 溴化物	103
4.2.4 碘化物	105
4.2.5 氟化物	105
4.2.6 氰化物	109
4.2.7 氮的形式	113
4.2.8 磷	125
4.2.9 硅	134
4.2.10 各种形式的硫	136
4.2.11 臭氧-氧化剂	142
4.3 颗粒物	143
4.3.1 石棉	144
参考文献	152
第五章 放射性核素	155
5.1 放射性种类	155
5.2 辐射测量	157
5.2.1 电离探测器	157

5.2.2 闪烁探测器	159
5.2.3 半导体探测器	159
5.3 放射性物质的测定	160
5.4 样品采集和制备	162
5.5 γ 光谱测定法	162
5.6 化学分离	164
5.6.1 氟	165
5.6.2 锶	165
5.6.3 镭	167
5.6.4 铯	171
5.6.5 钡	172
5.6.6 铊	173
5.6.7 碘	174
5.7 放射性核素的来源	175
参考文献	176
第六章 有机物质的测定与鉴别	177
6.1 有机碳	178
6.1.1 生化需氧量	178
6.1.2 化学需氧量	180
6.1.3 可吸附的有机碳	181
6.1.4 总有机碳	182
6.2 表面活性剂	185
6.2.1 阴离子表面活性剂	186
6.2.2 非离子表面活性剂	188
6.3 酚类	190
6.4 丹宁和木质素	192
6.5 氮川三乙酸盐	194
6.6 有机氯农药和多氯联苯	196
6.7 挥发性有机卤代物	199

6.8 有机磷农药	201
6.9 多环芳香族碳氢化合物(多环芳烃)	204
6.10 三嗪类除草剂	206
6.11 氨基甲酸酯类	207
6.12 氯代苯氧型除草剂	209
6.13 色谱法	210
6.13.1 色谱分离	210
6.13.2 气相色谱法	214
6.13.3 液相色谱法	226
6.13.4 薄层和纸色谱	228
参考文献	228
第七章 微生物	231
7.1 细菌	231
7.2 病毒	235
参考文献	237
第八章 连续监测	238
8.1 空气监测	238
8.1.1 氧化剂	239
8.1.2 氮氧化物(和臭氧)	240
8.1.3 二氧化硫和气态硫	241
8.1.4 颗粒物	243
8.1.5 一氧化碳	244
8.1.6 碳氢化合物	245
8.1.7 化学发光	245
8.1.8 火焰化学发光	252
8.1.9 校准	253
8.2 水质监测	253
参考文献	256

第一章 采样方法

当决定要测定部分环境中特定物质的水平时，首先必须阐述清楚为什么要取得这种资料以及如何使用其分析结果。要求得到这些资料的典型目的可包括：为取得背景数据而希望得到许多参数的一般性资料，直至对一种特定污染物的负荷率和排放量定出法定标准。正如其后的讨论中将会了解的那样，在采样分析过程的许多阶段中需对所用方法的细节作出决定。如果对进行的分析项目的基本原理有清楚的了解，就能做出最好的决定。

在某一个具体地点，为了测定河流、空气的污染水平，必须采集样品。而采样点的定位、采样频率、样品体积和使用的分析方法，都取决于分析计划的目的。样品的采取应能对采样地区尽量具有代表性。这一点不仅在取样之时，而且在样品送往试验室分析时都是很重要的。做到这一点经常需要使用某些保存技术。在一项考察环境中污染物浓度的计划中，最重要的工作也许就是确保使用有效的样品保存技术，并保证试验室所得的分析结果确实代表所采样品的情况。对于河流及下水道取样方案的设计，蒙哥马利 (Montgomery) 和哈特 (Hart) 曾进行了极为出色的论述，它也适用于环境中任何一个地区的采样方案。而采集各种环境样品的方法，其完整而详细的内容可见列出的参考文献。下面简要地介绍一些最常用的采集样品的方法。同时也一般地介绍将样品转换成适于分析形式的操作方法。

1104370

1.1 水

从桥上、码头或小船上采取河流或湖泊的样品时，使用的是容量为一至二升的玻璃瓶或聚乙烯瓶。在测得水的深度以后，把瓶子放在系有细绳的金属筐内，投入水中。由调节瓶子下沉水底的速度，就能取得大致是底部与表层之间的混合样品。为了避免在采样过程中搅起沉积物质，瓶子不得接触水底。若要采取一定深度处的样品，最简单的方法是将带塞的瓶子浸没在需要的深度，利用某个装置由拉动另一根细绳将瓶塞拔掉而采得水样。

有一些采样器主要用于海洋采样如努森(Knudson)瓶和范东(Van Dorn)瓶等。它们被束缚在悬于水中的铁丝上，通过一个“传令”系统可以采集特定深度的水样。其它类似的悬浮采样法可以取得一定深度范围内的混合样品，在 ASTM (美国材料试验学会) 标准中^[2]有关于水样采样品的说明。

许多水体当采样时含有悬浮物，如果希望在分析中包括这种物质，并测定其全部成份，则需在采样时往水样中添加适当的防腐剂。如果只测定水样的可溶部分，则当采取样品后先经过滤，和在添加防腐剂之前进行测定。按通常的定义：水样的可溶部分是指能通过0.45微米膜滤器的那一部分物质。

在任何天然水样中，取样时总在进行着化学和生物的变化过程，这些变化将在样品瓶中继续进行。此外，还可能与瓶子发生作用，例如各种离子在瓶壁上的吸附作用。为了减缓或停止这些反应，就往样品中添加防腐剂。并不存在通用的保存方法，最普遍采用的有效技术是将样品的pH降到2以下，并将样品在4℃下冷藏。低的pH能使许多生物活动停

止，并阻止多种阳离子在容器壁上的吸附。有些品种需要特殊的保存系统，例如：

汞：每100毫升样品中添加1毫升 H_2SO_4 和1毫升5%的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 溶液；

酚：每100毫升样品中添加 H_3PO_4 使样品的pH降为4或小于4，再加0.1克的 $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ；

氰化物：加NaOH使样品的pH达到12。

对于许多测定对象如正磷酸盐、亚硫酸盐等，没有适当的化学保存剂，能够做到的最好办法是将样品冷冻在 4°C ，并尽快地进行分析。

因此，取样时就必需根据所要测定的变量，在每个采样点采集几瓶水。所要求的专用保存剂在使用的分析方法说明中给予说明。测定微生物时，希望保持它们活着，因此要添加硫代硫酸钠以破坏有效氯，重金属则用EDTA（乙二胺四乙酸）进行络合。

1.2 沉 积 物

从河床或湖床采样，有各种挖掘机可供使用。它们由带爪的斗组成，爪钩依靠弹簧加载或重量加载开启。采样器用绳子降到河底，铁爪急速关闭以抓取样品。使爪钩关闭的制动力可以是采样器撞到河底的重力或是绳子下降的“钻孔采样器”重力。

有几种挖掘机的结构适用于在小划艇上采样，如埃克曼(Ekman)或庞纳(Ponar)抓斗，可以在科学供应商店买到。这种挖掘机采集的样品体积为一至二升。为了保持样品沉积物的层次结构，就要用空心铁管采样器。其结构是一根管子落到河底插入泥内，取得一个圆柱形的样品。当把采样器提

往水表面时，管子顶端的阀门装置阻止样品不使掉出。如果样品需作细菌研究，由于用其它采样器在这范围内保持无菌条件的困难推荐使用范多塞 (Van Donsel) 和吉尔德雷希 (Geldreich)^[3]所用的抓斗。

有一些抓斗采样器象富兰克林-安德森·彼特森 (Franklin-Anderson·Peterson) 和希比克 (Shipek) 采样器是适于大船上使用的。它们能从湖床采集较大的样品，并且能用保持样品顶端10厘米左右的结构。用在北美五大湖采集沉积物的采样器已由斯莱 (Sly) 作了评论^[4]。沉积物样品不加化学防腐剂，它一经采集就需立即放进一个塑料袋中，并冷冻或贮藏在冰箱内。如果样品不是在采样的当天分析，应立即进行深度冷冻。

对采集到的曾经冷冻保存而已融化的样品进行分析时，需要通过10目粗筛以去除象细枝与石头等大块外来物质。如有必要，样品可以用橡皮塞子挤压通过粗筛。然后将样品放在高速搅拌器〔如韦林 (Waring) 搅拌器〕内处理，使样品均匀化然后取出一部分均匀化的样品进行所要求的各项分析。

因为分析结果很明确要以干重为基础，所以要取出一部分潮湿的均匀化样品，在105℃烘箱中烘干，从干燥失重求得一个转换系数，对样品的其它部分进行分析的结果可按此系数换算成以干重为基础。

对沉积物中无机成份的测定有两种分析方法。如果测定的物质是吸附在矿物颗粒上，就可用酸来萃取沉积物，对所得的溶液进行分析。

这样做不会溶解矿物颗粒，但可溶解吸附其上的金属离子。本方法的基本原理是为了研究有关沉积在底泥中的污染物。这些污染物能在沉积物 and 水的界面上为生物过程所利用