

“双一流”高校本科规划教材

# 环境分析 与监测实验

盛梅 蒋晓凤 主编



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“双一流”高校本科规划教材

# 环境分析与监测实验

主编 盛 梅 蒋晓凤

参编 孙贤波 隋 倩  
张 巍 丁思佳



华东理工大学出版社  
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

## 图书在版编目(CIP)数据

环境分析与监测实验/盛梅,蒋晓凤主编. —上海:  
华东理工大学出版社,2022.2  
ISBN 978-7-5628-6799-9

I. ①环… II. ①盛… ②蒋… III. ①环境分析化学  
②环境监测 IV. ①X132②X8

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2022)第 012142 号

## 内 容 提 要

全书共分六章,第一章介绍环境分析与监测实验基础知识,内容包括分析与监测的基本概念、分析与监测方法的分类、样品的采集与处理、样品采集的质量控制与质量保证等;第二章至第六章为实验操作,包括水、大气、土壤、固体废弃物、微生物、物理性污染物分析监测实验及综合研究型实验共 34 个项目。实验内容在相关国家标准方法基础上,融入了现代仪器分析方法,使学生能了解环境分析与监测技术的发展,掌握最佳测试条件的探索过程与研究方法,进而具备一定的独立思考能力和团队协作能力,并不断提高自身的科研能力。

本书可作为高等学校环境工程、环境监测及环境科学等专业的本、专科实验教学用书,也可作为相关专业及环保技术人员的参考用书。

项目统筹 / 吴蒙蒙

责任编辑 / 翟玉清

责任校对 / 张 波

装帧设计 / 徐 蓉

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址:上海市梅陇路 130 号,200237

电话:021-64250306

网址:www.ecustpress.cn

邮箱:zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 广东虎彩云印刷有限公司

开 本 / 787 mm × 1092 mm 1/16

印 张 / 8.75

字 数 / 224 千字

版 次 / 2022 年 2 月第 1 版

印 次 / 2022 年 2 月第 1 次

定 价 / 38.00 元

版权所有 侵权必究

# 前 言

环境分析与监测实验是环境工程、环境监测、环境科学及相关专业的重要基础技术课程。环境分析与监测实验教材在环境类专业人才的培养过程中扮演着非常重要的角色,其编写应根据当前教育改革趋势和环境类学科现状及发展方向,以增强学生的学习兴趣,培养学生的自我学习能力、实践能力和创新能力等为核心指导思想。

本书在编写过程中,紧紧围绕教育部高等学校环境科学与工程类专业教学指导委员会制定的专业建设规范和环境监测核心课程基本内容与要点,以满足新形势下我国环境监测的现状和行业发展需求;始终坚持以目标导向教育(OBE)理念为指引,并结合作者十多年环境分析与监测实验的教学经验,及时更新实验内容,合理安排有层次、有梯度的实验项目,不断对实验课程教学内容进行优化整合;力求突出环境分析与监测实验的规范性和先进性,注重环境监测方法的综合性和实用性,以进一步提升实验教材的系统性和科学性。

本书的主要特点列举如下。

其一,实验项目所监测的污染类别齐全。环境分析监测对象主要有水质、大气、土壤及固体废弃物、微生物及物理性污染物等,其中包含了生活污水中抗生素类药物残留的测定等新型污染物检测及基于无人机技术的区域流域监测等。

其二,实验项目的设置有层次、有梯度。实验项目从易到难,从基础验证型到综合研究型,满足不同学生的学习需求,学生可自由选择,并逐步向开放型实验过渡。

其三,在相关国家标准方法基础上,融入了现代仪器分析方法。例如,借助总有机碳仪、气相色谱法、离子色谱法、石墨炉原子吸收光谱法、液相色谱质谱联用法及无人机技术等,使学生能了解环境监测发展的先进技术和方法,接触环境监测领域的研究前沿,掌握最佳测试条件的探索与研究,提高学生的科研能力。

本书由华东理工大学盛梅、蒋晓凤老师担任主编。各部分的编写人员及分工如下:第一章由蒋晓凤、丁思佳编写;第二章至第六章中,实验1~14、实验16~25及实验28~33由盛梅、蒋晓凤编写,实验15由隋倩编写,实验26、27由孙贤波、丁思佳编写,实验34由张巍编写。全书由盛梅负责统稿、修改定稿。

由于编者水平有限,书中不妥之处在所难免,敬请各位专家和读者批评指正。

编 者

2021年10月

# 目 录 Contents

第一章 环境分析与监测实验基础知识 .....	1
第一节 分析与监测的基本概念 .....	1
第二节 分析与监测方法的分类 .....	3
第三节 水样的采集与保存 .....	4
第四节 大气样品的采集 .....	8
第五节 固体样品的采集 .....	10
第六节 样品采集的质量控制与质量保证 .....	10
第二章 水质分析监测实验 .....	12
实验 1 水中悬浮物的测定 .....	12
实验 2 水体色度的测定 .....	14
实验 3 水中化学需氧量的测定 .....	17
实验 4 水中高锰酸盐指数的测定 .....	21
实验 5 水中游离氯和总氯的测定 .....	24
实验 6 水中溶解氧的测定 .....	27
实验 7 水中生化需氧量的测定 .....	32
实验 8 水中氨氮的测定 .....	37
实验 9 水中总氮的测定 .....	41
实验 10 水中总磷的测定 .....	44
实验 11 水中挥发酚的测定 .....	47
实验 12 水中总有机碳的测定 .....	51
实验 13 水中石油类和动植物油类的测定 .....	54
实验 14 水中苯系物的测定 .....	57
实验 15 生活污水中抗生素类药物残留的测定 .....	60
第三章 大气分析监测实验 .....	64
实验 16 空气中 PM <sub>10</sub> 和 PM <sub>2.5</sub> 的测定 .....	64
实验 17 空气中氮氧化物(一氧化氮和二氧化氮)的测定 .....	67
实验 18 室内空气中甲醛的测定 .....	72
实验 19 空气中二氧化硫的测定 .....	78
实验 20 空气中臭氧的测定 靛蓝二磺酸钠分光光度法 .....	84
实验 21 离子色谱法测定大气降水中的氟、氯、亚硝酸盐、硝酸盐和硫酸盐 .....	88
第四章 土壤及固体废弃物分析监测实验 .....	91
实验 22 火焰原子吸收光谱法测定土壤中的总铬 .....	91



实验 23	离子选择性电极法测定土壤中的水溶性氟化物 .....	95
实验 24	固体废物的腐蚀性测定 .....	98
实验 25	固体废物浸出液中的重金属(镍)含量测定 .....	100
<b>第五章</b>	<b>微生物及物理性污染物分析监测实验 .....</b>	<b>103</b>
实验 26	空气中微生物浓度的测定 .....	103
实验 27	发光细菌法测定工业废水的急性毒性 .....	106
实验 28	环境空气中氨的测定 .....	110
实验 29	微波炉电磁辐射水平的测定与评价 .....	113
实验 30	移动通信基站电磁辐射环境监测方法 .....	115
<b>第六章</b>	<b>综合研究型实验 .....</b>	<b>120</b>
实验 31	校园区域环境噪声的监测与评价 .....	120
实验 32	校园污水站处理效果的监测与评价 .....	124
实验 33	石墨炉原子吸收光谱法测定大气降水中的镉 .....	126
实验 34	基于无人机技术的校园区域空气 PM <sub>2.5</sub> 监测 .....	128
<b>参考文献</b>	.....	<b>131</b>

## 第一节 分析与监测的基本概念

环境样品分析测定后,需要进行数据处理,本章就一些数据处理过程中涉及的基本概念做简单介绍。

### 一、准确度

准确度是一个特定的分析程序所获得的分析结果(单次测量值和重复测量值的平均值)与假定的或公认的真值相符合程度的量度。它是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差的综合指标。准确度用绝对误差和相对误差表示。

检验准确度可采用的方法有以下两种:

- (1) 使用标准物质进行分析测定,测量值与保证值比较求得绝对误差。
- (2) 用加标回收率测定,即在样品中加入标准物质,测定其加标回收率,以确定准确度。加标量一般为样品含量的 0.5~2 倍,但加标后的总浓度不超过该方法的上限浓度值。

### 二、精密度

精密度是在同一操作条件下,重复检测同样的样品,所得结果之间的一致程度,即重复性和再现性,常用标准偏差表示。不同分析方法的重复性和再现性不同,有些方法本身由于操作步骤少而简单,可能出现的操作失误少,结果容易重现。精密度与操作人员的熟练程度及素质有关,经验丰富、态度严谨的分析工作者进行分析时,结果容易重现。

通常用分析标准物质的方法来确定实验室内或实验室间的精密度。

### 三、灵敏度

灵敏度是该方法对单位浓度或单位含量的待测物质变化引起的响应信号值变化的程度。它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或含量之比来描述。在定量分析中,通常用校准曲线的斜率来衡量方法的灵敏度。曲线斜率越大,灵敏度越高。许多分析方法的灵敏度常随实验条件的变化而变化,所以,在选择分析方法时,灵敏度只能作为一个方法评价的参考指标。

### 四、检出限

检出限是指某一方法在给定的置信水平上可以检出被测物质的最小浓度或最小量,即能产生净响应信号的被测物质浓度或量。以浓度表示的检出限称为相对检出限,以质量表示的

检出限则称为绝对检出限。检出限是一个定性的概念,只表明浓度或量的响应信号可以与空白信号相区别。一般在检出限附近不能进行定量分析。

常见方法的检出限规定:分光光度法,扣除空白值后,吸光度为 0.01 时所对应的浓度值为检出限;气相色谱法,检测器产生的响应信号为噪声值的 2 倍时所对应的量为检出限量,或最小检出量与进样量之比为最小检出浓度。

## 五、空白试验

空白试验是指对不含待测物质的样品(空白样品),采用与实际样品相同的分析步骤、试剂和用量进行平行操作的试验。

全程序空白试验是指将试验用水代替实际样品,置于样品容器中并按照与实际样品一致的程序进行测定,包括运至采样现场、暴露于现场环境、装入采样瓶中、保存、运输及所有分析步骤。全程序空白样品应按分析方法中的要求采集,空白测量值应满足分析方法中的要求,一般低于方法的检出限。在水质分析监测实验中,每批次水样均应采集全程序空白样品,与实际水样一起送实验室分析,以判断分析结果的准确性,掌握全过程操作和环境条件对样品的影响。

实验室空白试验是指将试验用水代替实际样品,按照与实际样品一致的分析步骤进行测定。空白样品对被测项目有响应的,至少做 2 个实验室空白,测定结果一般应低于方法的检出限。实验室空白试验值如果偏高,应全面更换试验用水、试剂等,或将器皿重新洗涤并更换试验用水,以消除导致空白试验值偏高的因素,重新进行空白试验。

## 六、校准曲线

校准曲线用以表述待测物质浓度与所测量仪器响应值的函数关系,是取得准确测定结果的基础。校准曲线包括工作曲线(配制标准系列溶液的步骤与样品处理过程完全相同)和标准曲线(配制标准系列溶液时省去了样品的预处理)。

监测中常使用校准曲线的直线范围。根据方法的测量范围配制一系列浓度的标准溶液,系列的浓度值应较均匀地分布在测量范围内,系列点 $\geq 6$ 个(包括零浓度)。

校准曲线的相关系数只舍不入,保留到小数点后出现非 9 的一位。如: 0.999 79 应为 0.999 7。如果小数点后都是 9,那么最多保留四位。

校准曲线测量应按样品测定的相同步骤进行,测得的仪器响应值在扣除零浓度的响应值后,绘制曲线。用线性回归方程计算校准曲线的相关系数、截距和斜率,一般情况下相关系数应 $\geq 0.999$ 。

## 七、有效数字

有效数字用于表示测量数字的有效意义。由有效数字构成的数值,其倒数第二位以前的数字应是可靠的,只有末位数是不确定的。对有效数字的位数不能任意增删。

数字“0”,当它用于指小数点的位置,而与测量的准确度无关时,不是有效数字;但当它用于表示与测量准确程度有关的数值时,即为有效数字。

在记录测量值时,要同时考虑计量器具的精密度和准确度,以及测量仪器本身的读数误差。有效数字可以记录到最小分度值,最多保留一位不确定数字(估计值)。

以实验室常用的计量器具为例:



- (1) 单标线 A 级 25 mL 容量瓶,准确容积为 25.00 mL,有效数字位数为四位。
  - (2) 单标线 A 级 10 mL 移液管,准确容积为 10.00 mL,有效数字位数为四位。
  - (3) 分度移液管或滴定管,读数的有效数字可达到最小分度后一位,保留一位不确定数字。
  - (4) 分光光度计,最小分度值为 0.005,有效数字位数最多只有三位。
- 在一系列操作中,使用多种计量仪器时,有效数字位数以最少的一种计量仪器的位数表示。

## 八、监测结果的表述

表述监测结果时,应采用中华人民共和国法定计量单位。

(1) 水和污水分析,分析结果一般用 mg/L 表示。浓度较小时,用  $\mu\text{g/L}$  表示;浓度较大时,用%(百分数)表示(以“体积分数”或“质量分数”标记)。

(2) 底质分析,分析结果一般用 mg/kg(干基)或  $\mu\text{g/kg}$ (干基)表示。

(3) 气体样品分析,分析结果一般用  $\text{mg/m}^3$  或  $\mu\text{g/m}^3$  表示。

双份平行测定在允许差范围内,结果以平均值表示。

测定结果在检出限(或最小检出浓度)以上时,报实际测得的结果值。当低于方法检出限时,报所使用方法的检出限值。例如,“ $<0.020 \text{ mg/L}$ ”表明某一项目的监测结果小于  $0.020 \text{ mg/L}$ ,而  $0.020 \text{ mg/L}$  是该项监测中所选分析方法的检出限。

## 第二节 分析与监测方法的分类

### 一、选择分析与监测方法的原则

正确选择分析与监测方法,是获得准确数据的关键因素之一。选择分析方法应遵循的原则是:灵敏度和准确度能满足测定要求,方法成熟,操作方便、易于普及,抗干扰能力强。

监测方法的评价与选择原则:同一检验项目均列出国家标准测定方法、行业标准测定方法及参考方法,在国家标准测定方法中同一检验项目如有两个或两个以上检验方法时,各实验室可根据自身的仪器设备等条件选择使用。

### 二、分析与监测方法的分类

我国环境分析与监测方法标准是指为分析与监测环境质量状况和污染源排放行为,规范采样、分析、测定、数据处理等工作而制定的统一要求。环境分析与监测方法具有强制性、规范性,以及严格的制定程序和显著的技术性、时限性,可为环境管理部门制定环保规则和计划提供重要依据。

我国环境分析与监测方法目前有三个层次:国家或行业标准方法、统一分析方法和等效方法。它们相互补充,构成完整的监测分析方法体系。

分析方法首先选用国家标准分析方法、统一分析方法或行业标准方法。某些项目的监测中,尚无标准分析方法和统一分析方法时,可采用 ISO、美国 EPA 和日本 JIS 方法体系中的一些等效分析方法,但应经过验证合格,即其检出限、准确度和精密度应能达到质控要求。

监测因子的分析测试应采用国家颁布的环境质量标准、国家或地方污染物排放标准中规定的相应监测方法。未列入标准的监测因子,分析测试应参照有关标准中规定的监测方法或相应的等效方法。

对于应急监测,由于事故的突发性和复杂性,当颁布的标准监测分析方法不能满足要求时,可等效采用 ISO、美国 EPA 和日本 JIS 方法体系中的相关方法,但须用加标回收、平行双样等指标来检验方法的适用性。

### 第三节 水样的采集与保存

为了能够真实反映水体的质量,除了分析方法标准化和操作程序规范化之外,特别要注意水样的采集和保存。首先,采集的样品要能够代表水体的质量。其次,采样后容易变化的成分应该在现场测定。对需要带回实验室的样品,必须在现场固定,测试之前要妥善保存,确保样品在保存期间不发生明显的物理、化学、生物变化。

采样的地点、时间和采样频率应根据监测目的、水样的类别、水质的均一性、水质的变化、采样的难易程度、所采用的分析方法、有关的环保法规,以及人力、物力等因素综合考虑。

#### 一、环境水样的采集

##### (一) 采样器的选择

水样的采集应尽可能选择符合技术要求的采样器。采样器应有足够的强度,且使用灵活、方便可靠,与水样接触部分应采用惰性材料,如不锈钢、聚四氟乙烯等。水样采样器可以是水桶、瓶等简单的容器采样器,以采集表层水。一般把采样器投入水面下 0.3~0.5 m 处采集,注意不能混入漂浮于水面上的物质。

横式采样器与铅鱼联用,用于水深流急的河流采集。直立式采样器适用于河流、湖泊、水库等水流平缓、深度一定的水样采集,这类装置在下沉过程中,水就从采样器中流过,当到达预定的深度时,容器能够闭合而汲取水样。有机玻璃采水器由筒体、带轴的两个半圆上盖和活动底板等组成,主要用于水生生物样品的采集,也适用于除细菌指标与油类以外的水质样品的采集。自动采样器利用定时关启的电动采样泵抽取水样,或者利用水面与表层水面的水位差产生的压力采样,或者可随流速变化自动按比例采样等。此类采样器适用于采样时间或空间混合体积积分样的采集,但不适用于需要进行油类、pH、溶解氧(DO)、电导率、水温等项目的测定的水样采集。

##### (二) 采样断面、采样点的选择和设置

在选择河流采样断面时,首先应注意它的代表性,通常需要考虑以下情况:① 污染源对水体水质影响较大的河段,一般设置三种断面:控制断面、对照断面和消减断面。② 水质变化小或污染源对水体影响不大的河流,可仅布设一个断面。③ 在流程途中遇有湖泊、水库时,应尽量靠近流入口和流出口设置断面。④ 一些特殊地点或地区,如饮用水源、生态保护区等应视其需要布设断面。⑤ 在大支流或特殊水质的支流汇合之前,靠近汇合点的主流与支流上,以及汇合点的下游(在已充分混合的地点)布设断面。注意应避开死水及回水区,选择河段顺直、河岸稳定、水流平缓、无急流湍流且交通方便处。⑥ 出入国际河流、重要省际河流等水环境敏感水域,在出入本行政区界处应布设断面,做到尽量与水文断面相结合。



监测断面设置的采样垂线以及各条垂线上的采样点应符合表 1-3-1 和表 1-3-2 的规定。

表 1-3-1 水面宽与垂线数

水面宽/m	垂线数	说明
≤50	一条(中泓)	(1) 垂线布设应避开污染带,需测污染带时可另加垂线
50~100	两条(左、右近岸有明显水流处)	
>100	三条(左、中、右)	(2) 若断面水质均匀,则可仅设一条中泓垂线

表 1-3-2 水深与采样点数

水深/m	采样点数	说明
≤5	上层一点(水面下 0.5 m 处)	(1) 水深不足 1 m 的,在 1/2 水深处设采样点 (2) 有充分数据说明垂线上水质均匀者,可适当减少点数
>5~10	上、下层两点(水面下 0.5 m 处与水底上 0.5 m 处)	
>10	上、中、下三层三点(水面下 0.5 m 处,1/2 水深处及水底上 0.5 m 处)	

对于湖泊、水库,可以在其主要入口、中心区、滞留区、饮用水源地、鱼类产卵和游览区等设置采样断面和采样点。峡谷型水库,应在水库上游、中游、近坝区及库尾与主要库湾回水区设置采样断面。湖泊(水库)无明显功能区分的,可采用网格法均匀设网格,大小依其面积而定。湖泊(水库)的采样断面应与断面附近水流方向垂直。

海洋采样断面和采样点的设置,一般近岸较密,远岸较疏;主要入海河口、大型厂矿排污口、渔场和养殖场、重点风景游览区、海上石油开发区较密,对照区较疏。采样点力求形成断面,如断面与岸线垂直,河口区的断面与径流扩散方向一致或垂直,开阔海区纵横面呈网格状,港湾断面视地形、潮流、航道的具体情况布设。重点区域设置采样点,对有污染源的入海河口及港口可加密设置采样点,一般两点之间不超过 500 m。

对于地下水采样布设与采集,在布设地下水采样井之前,应收集本地区有关资料,包括区域自然水文地质单元特征、地下水补给条件、地下水流向及开发利用情况、污染源及污水排放特征、城镇及工业区分布情况、土地利用与水利工程状况等。

对于废水样品的采集,首先要调查生产工艺、废水排放情况,然后按以下原则确定采样点位置。在工厂排污口布点,目的是监测第二类污染物,如悬浮物、硫化物、挥发酚、石油类,以及铜、锌、氟化物、苯胺类等。在车间后的车间设备出口布采样点,目的是监测第一类污染物,如汞、镉、砷、铅和各种有毒的有机物。在废水处理设施的进水处和出水处布点,掌握排水水质情况和废水处理效果。

## 二、采集水样时的注意事项

- (1) 采集时不可搅动水底沉积物。
- (2) 采样点位置要准确,采样时间要按时、准确。

(3) 采样时必须认真填写采样登记表;用签字笔或硬质铅笔在现场做好记录;每个水样瓶上必须贴标签(填写采样点编号、采样日期和时间、测定项目等)。水质采样记录表中一般包括采样现场描述和现场测定项目两部分内容,如水温、pH、DO、电导率、浊度、水样感官指标描述、水文参数、气象参数等。水样采集后塞紧瓶塞,必要时还要密封。



(4) 测定油类的水样,应在水面至水面下 300 mm 处采集柱状水样,并单独采样,全部用于测定。采样瓶(容器)不能用采集的水样冲洗。

(5) 测定 DO、五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)和有机物等项目的水样,必须注满容器,不留空间,并用水封口。要单独采样。

(6) 如果水样中含沉降性固体(如泥沙等),则应分离去除。分离方法是:将所采水样摇匀后倒入 1~2 L 的量筒中,静置 30 min 后,将上层水样移入采样器中,并加入保存剂保存。

(7) 测定湖泊(水库)水化学需氧量(COD<sub>Cr</sub>)、高锰酸盐指数、叶绿素 a、总氮、总磷的水样,将水样静置 30 min 后,用吸管一次或数次移取水样至采样器,吸管进水尖嘴应插至水样表层 50 mm 以下位置,再加保存剂保存。

(8) 测定硫化物、余氯、粪大肠菌群、悬浮物、放射性等项目要单独采样。

(9) 水质采样现场记录项目包括:现场描述(环境、水样感官指标)、水文参数、气象参数(气温、气压、风向、风速、相对湿度)、水温、pH、DO、透明度、电导率、浊度。

### 三、水样的保存

水样采集后,应尽快进行分析。因为放置过久,水样易受到生物、物理和化学因素的影响,致使其物理参数及化学成分发生变化。第一,细菌、藻类和其他生物的作用可改变许多被测指标的浓度,主要反映在 pH、溶解氧、生化需氧量、二氧化碳、碱度、硬度、磷酸盐、硫酸盐、硝酸盐和某些有机化合物的浓度变化上;第二,被测组分被吸附在容器壁上或悬浮颗粒物的表面上,使组分浓度发生变化;第三,某些有机化合物以及某些易挥发组分容易产生挥发损失;第四,被测组分可能会发生氧化还原反应,或者某些会发生沉淀、溶解、聚合等反应,造成浓度发生变化。

应根据不同监测项目的要求,采取适宜的水样保存方法。一般有冷藏或冷冻法、加入化学保护剂法。控制溶液 pH,如测定金属离子的水样常用硝酸酸化至 pH=1~2,以防止重金属水解沉淀,同时防止金属在器壁表面上的吸附,还可以抑制生物的活动。加入氧化剂,如水样中的痕量汞易被还原,引起汞的挥发性损失,加入硝酸-重铬酸钾溶液可使汞维持在高氧化态,汞的稳定性大为改善。加入还原剂,如含余氯的水样能氧化氯离子,使酚类、烃类、苯系物等氯化生成相应的衍生物,为此在采样时应加入适量硫代硫酸钠使其还原,除去余氯的干扰。加入抑制剂,如测定酚类水样时,用磷酸溶液调节 pH,加入硫酸铜以控制苯酚分解菌的活动。

不同检测项目的水样保存技术见表 1-3-3。

表 1-3-3 常用水样保存技术

待测项目	容器类别	保存方法、采样量	保存期
pH	P/G	尽量现场测定,250 mL	12 h
碱度	P/G	0~4℃避光保存,500 mL	12 h
酸度	P/G	0~4℃避光保存,500 mL	30 d
电导率	P/G	尽量现场测定,250 mL	12 h
色度	P/G	尽量现场测定,250 mL	12 h
悬浮物	P/G	0~4℃避光保存,500 mL	14 d
浊度	P/G	尽量现场测定,250 mL	12 h

续表

待测项目	容器类别	保存方法、采样量	保存期
溶解氧(DO)	溶解氧瓶	现场固定,加硫酸锰溶液与碱性碘化钾溶液,0~4℃避光保存,250 mL	24 h
化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> )	G	加硫酸,pH≤2,500 mL	2 d
五日生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	溶解氧瓶	0~4℃避光保存	12 h
高锰酸盐指数	G	加硫酸,pH<2,500 mL	2 d
总有机碳(TOC)	G	0~4℃避光保存,加硫酸,pH≤2	7 d
F <sup>-</sup>	P	0~4℃避光保存	14 d
Cl <sup>-</sup>	P/G	0~4℃避光保存	30 d
Br <sup>-</sup>	P/G	0~4℃避光保存	14 h
I <sup>-</sup>	P/G	加 NaOH,调 pH=12	14 h
硫酸根离子	P/G	0~4℃避光保存	30 d
磷酸根离子	P/G	用 NaOH 或 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 调 pH=7,0.5%三氯甲烷	7 d
总磷	P/G	用 HCl 或 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH≤2	24 h
氨氮	P/G	用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH≤2	24 h
亚硝酸盐氮	P/G	0~4℃避光保存	24 h
硝酸盐氮	P/G	0~4℃避光保存	24 h
凯氏氮	G	0~4℃避光保存	14 d
总氮	P/G	用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH≤2	7 d
硫化物	P/G	1 L 水样加 NaOH 至 pH=9,加入 5%抗坏血酸 5 mL,饱和 EDTA 3 mL,滴加饱和醋酸锌,至胶体产生,常温避光	24 h
总氰化物	P/G	用 NaOH 调 pH≥9	12 h
Be、B、Na、Mg、K、Ca、Mn、Fe、Ni、Cu、Zn、Cd	P	1 L 水样加浓硝酸 10 mL,250 mL	14 d
Cr <sup>6+</sup>	P/G	加 NaOH,调 pH=8~9	14 d
As	P/G	1 L 水样加浓硝酸 10 mL,铜试剂法,加入浓盐酸 2 mL	14 d
Se	P/G	1 L 水样加浓盐酸 2 mL	14 d
Ag	P/G	1 L 水样加浓硝酸 2 mL	14 d
Sb	P/G	加入 0.2%浓硝酸(氢化物法)	14 d
Hg	P/G	加入 0.1%浓盐酸	14 d
Pb	P/G	加入 0.1%浓硝酸	14 d
油类	G	加 HCl,pH≤2,0~4℃避光保存,加入 0.01~0.02 g 抗坏血酸去除残余氯;1 000 mL	7 d
农药类	G	0~4℃避光保存,加入 0.01~0.02 g 抗坏血酸去除残余氯;1 000 mL	24 h
除草剂类			
邻苯二甲酸酯类			



续表

待测项目	容器类别	保存方法、采样量	保存期
挥发性有机物	G	0~4℃避光保存,用1~10 mL HCl,调节 pH≤2,加入 0.01~0.02 g 抗坏血酸去除残余氯; 1 000 mL	12 h
甲醛	G	0~4℃避光保存,加入 0.2~0.5 g/L 硫代硫酸钠除去残余氯	24 h
酚类	G	0~4℃避光保存,用磷酸酸化至 pH≤2,加入 0.01~0.02 g 抗坏血酸去除残余氯; 1 000 mL	24 h
阳离子表面活性剂	P/G	0~4℃避光保存	24 h
微生物	G	0~4℃避光保存,加入 0.2~0.5 g/L 硫代硫酸钠除去残余氯	12 h
生物	P/G	当不能现场测定时,用甲醛固定	12 h

注: P 代表塑料, G 代表玻璃。

## 第四节 大气样品的采集

采集大气(空气)和废气样品的方法可以归纳为直接采样法、富集(浓缩)采样法和综合采样法三类。

### 一、直接采样法

当空气中的被测组分浓度高,或者监测方法灵敏度高时,直接采集少量气样即可满足分析与监测要求。例如,用非色散红外吸收法测定空气中的一氧化碳,用紫外荧光法测定空气中的二氧化硫等都直接用直接采样法,这种方法测得的结果是瞬时浓度或短时间内的平均浓度。常用的采样容器有注射器、塑料袋、采气管、真空瓶等。用这些容器采样,应先用待采气体抽洗容器 2~3 次,保证待采气体样品不被污染,同时保证其不与容器发生吸附或其他化学反应。一般而言,这种方法采集的样品应尽快分析。

(1) 注射器采样: 常用 100 mL 注射器采集有机蒸气样品,采样时先抽取现场气体 2~3 次,然后抽取 100 mL,密封进气口,带回实验室分析。样品存放时间不宜过长,一般应在当天分析完。

(2) 塑料袋采样: 应选择与气样中污染组分既不发生化学变化,也不吸附、不渗漏的塑料袋。常用的有聚四氟乙烯袋、聚乙烯袋及聚酯袋等。为减少对被测组分的吸附,可在塑料袋的内壁衬银、铝等金属膜。采样时,先用二联球打进现场气体冲洗 2~3 次,再充满气样,夹封进气口,带回实验室尽快分析。

(3) 采气管采样: 采气管是两端具有旋塞的管式玻璃容器,其容积为 100~500 mL。采样时,打开两端旋塞,将二联球或抽气泵接在管的一端,迅速抽进比采气管容积大 6~10 倍的待采气体,使采气管中原有气体被完全置换出来,关上两端旋塞,采气体积即为采气管的容积。

(4) 真空瓶采样: 真空瓶是一种用耐压玻璃制成的容积固定的容器,容积为 500~600 mL。采样前,先用抽真空装置将采气瓶(瓶外套有安全保护套)内抽至剩余压力 1.33 kPa,



如瓶内预先装入吸收液,可抽至溶液冒泡为止。采样时,打开瓶塞,待采空气即流入瓶内,关闭旋塞,采样体积为真空采气瓶的容积。如果采气瓶内真空度达不到 1.33 kPa,实际采样体积应根据剩余压力进行计算。

## 二、富集(浓缩)采样法

大气中的污染物质浓度一般都比较低( $10^{-9} \sim 10^{-6}$ 数量级),直接采样法不能满足分析方法检测限的要求,这就需要用富集(浓缩)采样法对空气中的污染物进行浓缩。富集(浓缩)采样一般所用时间比较长,测得结果代表采样时段的平均浓度,更能反映空气污染的真实情况。这类采样方法有溶液吸收法、填充柱阻留法、滤料阻留法、自然积聚法等。

(1) 溶液吸收法: 这种方法是采集空气中气态、蒸气态及某些气溶胶态污染物质的常用方法。采样时,用抽气装置将待测大气或废气以一定流量抽入装有吸收液的吸收瓶(管)内。采样结束后,倒出吸收液进行测定,根据测定结果及采样体积计算大气中污染物的浓度。

溶液吸收法的吸收效率主要取决于吸收速度及气体样品与吸收液的接触面积。

吸收液的选择原则如下: 与被采集的污染物发生化学反应快或对其溶解度大; 污染物被吸收液吸收后,有足够的稳定时间; 污染物被吸收液吸收后,应有利于下一步分析测定; 吸收液毒性小、价格低、易于购买,最好能回收利用。

主要的吸收瓶(管)包括气泡吸收管、冲击式吸收管和多孔玻板吸收瓶。

(2) 填充柱阻留法: 填充柱是用一根长 6~10 cm、内径 3~5 mm 的玻璃管或塑料管,内装颗粒状或纤维状的固体填充剂制成的。填充剂可以用吸附剂或在颗粒状的或纤维状的担体上涂喷某种化学试剂。采样时,当气样以一定流速通过填充柱时,气体中被测组分因吸附、溶解或化学反应等作用而被阻留在填充柱上。填充柱分为吸附型、分配型和反应型三种类型。

吸附型填充柱,这种柱的填充剂是颗粒状固体吸附剂,如活性炭、硅胶、分子筛、高分子多孔微球等,它们都是多孔性物质,表面积大,对气体有较强的吸附能力。

分配型填充柱,这种柱的填充剂是表面涂有高沸点有机溶剂(如异十三烷)的惰性多孔颗粒物(如硅藻土),类似于色谱柱中的固定相,只是有机溶剂(固定液)中配(分配)系数大的组分保留在填充剂上而被富集。

反应型填充柱,这种柱的填充剂由多性多孔颗粒(如石英砂、玻璃微球等)或纤维状物(如滤纸、玻璃棉等)表面涂渍能与被测组分发生化学反应的试剂制成。也可以用能与被测组分发生化学反应的纯金属(如 Au、Ag、Cu 等)丝毛或细粒作填充剂。气样通过填充柱时,被测组分在填充剂表面因发生化学反应而被阻留在填充柱上。采样后,将反应生成物用适宜的溶剂洗脱或加热解吸下来进行分析。

(3) 滤料阻留法: 将过滤材料(滤纸、滤膜等)放在采样夹上,采用抽气装置抽气,空气中的颗粒物被阻留在过滤材料上。称量过滤材料上富集颗粒物的质量,根据采样体积,即可计算出空气中颗粒物的浓度。滤料的采集效率除与自身性质有关外,还与采样速度、颗粒物的大小等因素有关。低速采样以扩散沉降为主,对细小颗粒物的采集效率高; 高速采样以惯性碰撞作用为主,对较大颗粒物的采集效率较高。

(4) 自然积聚法: 这种方法是利用物质的自然重力、空气动力和浓差扩散作用采集空气中的被测物质,如用于自然降尘量、硫酸盐化速率、氟化物等项目的测定时空气样品的采集。采样不需动力设备,简单易行,且采样时间长,测定结果能较好地反映空气污染情况。



### 三、综合采样法

空气中的污染物并不是以单一状态存在的,可采取不同采样方法相结合的综合采样法,将不同状态的污染物同时采集下来。例如,在滤料采样夹后接上液体吸收管或填充柱采样管,颗粒物收集在滤料上,而气体污染物收集在吸收管或填充柱中。又如,无机氟化物以气态( $\text{HF}$ 、 $\text{SiF}_4$ 等)或颗粒态( $\text{NaF}$ 、 $\text{CaF}_2$ 等)存在,两种状态的毒性差别很大,需分别测定。此时,可将两层滤料串联起来采集,第一层用微孔滤膜,采集颗粒态氟化物,第二层用碳酸钠浸渍的滤膜采集气态的氟化物。

## 第五节 固体样品的采集

环境监测中,固体样品主要有固体废物、土壤及水下底泥等。

对于固体废物,常进行监测的是工业有害固体废物、城市固体生活垃圾。有害固体废物中含有病菌、重金属、酸性和碱性物质、易燃易爆物质、放射性物质、因内部的化学反应及生物反应而产生并释放出的大量气体或其他反应产物等,严重影响环境质量。同一类工业有害固体废物中,有害成分相对单一,如果堆放均匀松散或呈粉末状,可在不同部位取少量试样混匀作为分析试样;如果堆放不均匀,为大的块状结构,则需要规范布点,采集样品后按一定比例混合样品作为分析试样。城市固体生活垃圾为多种物质组成的混合物,采样相对复杂。在对城市生活垃圾进行采样时,布点要均匀,不同深度层面上都要布设采样点,不同采样点的采样量应基本相同,最后进行混合,得到待测样品。

土壤样品采集时,应根据具体监测目的,选择采样单元。如果是为了了解工业排放有害气体对土壤的污染状况,则要在污染范围内,以工厂为中心,根据当地气象状况、工厂车间或工业企业在当地的分布情况选择采样单元;如果想了解污水灌溉对土壤的污染状况,则在污水流经的土地面积范围内选择采样单元,在采样单元内均匀布设采样点。对于污染状况的调查,一般采样深度控制在 $0\sim 15\text{ cm}$ 或 $0\sim 20\text{ cm}$ 范围内。

水下底泥样品采集时,一般使用勺、钩类或管状器具,勺和钩类器具适合底泥表层的采样;管状器具适合深层底泥的采样。

固体样品采集后,有时需要粉碎,一般采用机械或人工方法将全部样品逐级粉碎,过 $5\text{ mm}$ 筛网,不可随意丢弃难于粉碎的颗粒。对粉碎后的固体样品进行缩分时,首先将样品置于清洁、平整、不吸水的板面上堆成圆锥体,要求每铲物料自圆锥顶端均匀地散落,反复转堆,至少三周,使样品充分混匀;然后将圆锥顶端轻轻压平,摊开物料后,分成四等份,取两个对角的等份,重复操作数次,直到采集不少于 $1\text{ kg}$ 试样为止。

## 第六节 样品采集的质量控制与质量保证

实验样品数据的可靠性不仅依靠样品预处理和后期的仪器分析质量控制,还要依靠样品采集的质量控制。样品分析前的质量控制与质量保证是十分重要的。

样品采集的质量控制应注意以下几点:



- (1) 具有有关样品采集的文件化程序和相应的统计技术。
- (2) 要加强采样技术管理,严格执行样品采集规范和统一的采样方法。
- (3) 建立并保证切实贯彻执行有关样品采集管理的规章制度。
- (4) 采样人员能掌握和熟练运用采样技术及样品保存、处理和贮运等技术,保证采样质量。
- (5) 建立采样质量保证责任制度和措施,确保样品不变质、不损坏、不混淆,保证其真实性、可靠性、准确性和有代表性。
- (6) 设备、材料空白是指用纯水浸泡采样设备、材料作为样品,这些空白用来检验采样设备、材料的污染状况。质量保证一般采用现场空白、运输空白、现场平行样和现场加标样或质控样及设备、材料空白等方法对采样进行跟踪控制。
- (7) 现场采样质量保证作为质量保证的一部分,它与实验室分析和数据管理共同确保分析数据具有一定的可信度。
- (8) 现场加标样或质控样的数量,一般控制在样品总量的 10%左右,但每批样品不少于两个。
- (9) 采取防污染措施和手段。

样品采集的质量保证包括采样、样品处理、样品运输和样品贮存的质量控制几个方面。质量保证就是要确保采集的样品在空间与时间上具有合理性和代表性,符合真实情况。同时,采样过程的质量保证最根本的是保证样品真实性:既满足时空要求,又保证样品在分析之前不发生物理化学性质的变化。