



# 第十二章

## 环境监测与分析



# 内容：

---

第一节 环境监测过程的质量保证

第二节 水和废水监测与分析

第三节 大气和废气监测与分析

第四节 固体废弃物监测与分析

第五节 噪声监测与测量



# 第一节 环境监测过程的质量保证

## 一、概述

### 1 环境监测的定义：

环境监测是环境科学的一个重要分支学科，通过对影响环境质量因素的代表值的测定，确定环境质量（或污染程度）及其变化趋势。

### 2 过程：

现场调查—监测计划设计—优化布点—样品采集—运送保存—分析测试—数据处理—综合评价等。



# 一、概述

3 目的：

**准确、及时、全面**地反映环境质量现状及发展趋势，  
为环境管理、污染源控制、环境规划等提供科学依据

4 分类：

**水质监测、空气监测、土壤监测、固体废物监测**  
、生物监测、噪声和振动监测、电磁辐射监测、放射  
性监测、热监测、光监测、卫生（病源体、病毒、寄  
生虫等）监测等。





## 二 监测方法的选择

### 1. 水和废水监测与分析方法

#### 1) 选择分析方法的原则

灵敏度能满足定量要求；

方法成熟、准确；操作简便，易于普及；

抗干扰能力好。

**国家标准分析方法：** 环境污染纠纷法定的仲裁方法，也是用于评价其他分析方法的基准方法。

**统一分析方法：** 在使用中积累经验，不断完善，为上升为国家标准方法创造条件。

**等效方法：** 与上述方法的灵敏度、准确度具有可比性



## 2) 监测技术

包括：

采样技术、**测试技术**和数据处理技术。

化学分析方法和仪器分析方法

(1) 化学分析方法

重量法：

通过称量物质的质量来测定被测组分含量的一种方法，常用作残渣、降尘、油类、硫酸盐等的测定。

## 2) 监测技术

滴定分析：

酸碱滴定法（中和法）：指示剂指示终点的到达

络合滴定法：络合反应为基础

（直接滴定，间接滴定、返滴滴定，置换滴定）

氧化还原滴定法：氧化还原反应为基础

高锰酸钾法、重铬酸钾法、碘量法等

沉淀滴定法：以沉淀反应为基础

银量法，测 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$ 、 $\text{Ag}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 、 $\text{SCN}^-$ 等离子

测定水中：

酸度、碱度、COD、DO、硫化物、氰化物



## 2) 监测技术

### (2) 仪器分析方法

分光光度法：

仪器：

紫外—可见分光光度计、红外分光光度计

原理：

朗伯—比尔定律（光的吸收定律）  $A = kbC$

应用：

紫外、可见分光光度计主要用于无机物和有机物含量的测定，红外分光光度计主要用于结构分析





## 2) 监测技术

### 原子吸收分光光度法

分类：火焰原子吸收法与石墨炉原子吸收法。

主要部件：光源、原子化系统、分光系统、检测系统

应用：环境监测主要用于金属元素的测定

### 气相色谱法：

环境监测主要用于低分子有机污染物的测定。

应用：分析气体试样，易挥发或可转化为易挥发的液体和固体（有机物，部分无机物，）

### (3) 生物技术



## 2 . 大气和废气监测方法

分光光度法和气相色谱法，其次是荧光光度法、液相色谱法、原子吸收法等。



# 三监测项目的确定

## 1 水质监测项目的确定：

### 环境水体：

地表水（江、河、湖、库、海水）和地下水

### 水污染源：

生活污水、医院污水及各种废水



## 三监测项目的确定：

1) 地面水监测项目：表12.1 - 2

2) 生活污水监测项目

化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、氨氮、总氮、总磷、阴离子洗涤剂、细菌总数、大肠菌群等

3) 医院污水监测项目

pH、色度、浊度、悬浮物、余氯、化学需氧量、生化需氧量、致病菌、细菌数、大肠菌群等

## 2 大气和废气监测项目的确定

表 12.1-4





## 四 监测点的设置

### 1 地面水采样点的设置

#### 1) 监测断面

**对照断面：**了解流入监测河段前的水体水质状况  
设在河流进入城市或工业区以前的地方，避开各种废水、污水流入或回流处。

**控制断面：**评价、监测污染源对水体水质影响  
设在排污口下游500 - 1000m处

**消减断面：**河流受纳废水和污水后，经稀释扩散和自净作用，使污染物浓度显著下降  
设在城市或工业区最后一个排污口下游1500m外的河段上



# 1 地面水采样点的设置

## 2) 垂线：

水面宽小于50m 时： 一条中泓垂线；

水面宽50—100m时：

在左右近岸有明显水流处各设一条垂线；

水面宽为100—1000m时： 设左、中、右三条垂线，

（中泓、左、右近岸有明显水流处）；

水面宽大于1500m时： 至少要设置5条等距离采样垂线

较宽的河口应酌情增加垂线数。



# 1 地面水采样点的设置

## 3) 点：

水深 5m时：在水面下 0.3 - 0.5m处设一个采样点；

水深5 - 10m时：在水面下0.3-0.5m处和河底以上约0.5m处各设一个采样点；

水深10 - 50m时：3个采样点：水面下0.3 - 0.5m处一点，河底以上约0.5m 处一点，1/2水深处一点；  
深超过50m时，应酌情增加采样点数



## 2 水污染源采样点的设置

1) 工业废水：

- (1) 在车间或车间设备废水排放口设置采样点，  
监测**一类污染物**；
- (2) 在工厂废水总排放口布设采样点，  
监测**二类污染物**；
- (3) 在处理设施进出口分别设置采样点，  
了解废水处理效果。
- (4) 在排污渠道上，采样点应设在渠道较直、水量稳定，上游无污水汇入的地方。





## 2 水污染源采样点的设置

### 2) 生活污水和医院污水

采样点设在污水总排放口。

对污水处理厂，在进、出口分别设置采样点



## 3 大气和废气监测网点的布设

### 1) 布设采样点的原则和要求

- (1) 在监测区域的高、中、低不同污染物浓度的地方；
- (2) 在污染源集中，主导风向明显时，污染源的下风向多布采样点；上风向布少量点为对照
- (3) 污染物超标区要适当增设采样点；  
污染物浓度低的地区，可酌情少设采样点。
- (4) 采样点周围应开阔，采样口水平线与周围建筑物高度的夹角应不大于 $30^\circ$ ，测点周围无局地污染源，避开吸附能力强的建筑物。

交通密集区应设在人行道边缘至少1.5m远处



### 3 大气和废气监测网点的布设

(5) 各采样点的设置条件要尽可能一致或标准化，使监测数据具有可比性；

(6) 采样高度根据监测目的而定：

对人的危害，采样口应离地面1.5 - 2m；

对植物或器物的影响，采样口高度应与植物或器物高度相近。

连连续采样例行监测采样口高度应距地面 3 - 15m ；

屋顶采样，采样口应与基础面有1.5m以上的相对高度，以减小扬尘的影响。

特殊地形地区可视实际情况选择采样高度。



## 3 大气和废气监测网点的布设

2) 采样点数目表12.1 - 7

3) 布点方法

(1) 功能区布点法：

(2) 网格布点法：

(3) 同心圆布点法：

(4) 扇形布点法：

扇形的角度一般为 $45^{\circ}$ 或 $60^{\circ}$ ，不超过 $90^{\circ}$ 。





# 五 采样与样品保存

## 1 水样采集和保存

### 1) 地面水样的采集

(1) 采样前的准备

(2) 采样方法和采样器（或采水器）。

(3) 水样的类型：

**瞬时水样：**

在某一时间和地点从水体中随机采集的分散水样；

**混合水样**（时间混合水样）

在同一采样点于不同时间所采集的瞬时水样的混合水样

**综合水样：**

不同采样点同时采集的各个瞬时水样混合后的样品



# 1 水样采集和保存

## 2) 水污染源样的采集 :

### (1) 采样方法 :

浅水采样: 用容器直接采样

深层水采样: 专制深层采水器

自动采样: 自动采样器

### (2) 废水样类型 :

瞬时废水样

平均废水样 : 周期性等量取样  
周期性按流量取样



# 1 水样采集和保存

## 3) 水样运输和保存

(1) 运输： 密封，防震，保温；

(2) 保存： 硼硅玻璃、石英、聚乙烯和聚四氟乙烯

石英和聚四氟乙烯杂质含量少，水样的运输时间，通常以 24h 作为最大允许时间。

冷藏或冷冻法： 4

加入化学试剂保存法： 加入生物抑制剂；

调节pH值；

加入氧化剂或还原剂

# 1 水样采集和保存

## 4) 水样的预处理

(1) **消解**：用于测定含有机物水样中的无机元素

目的：

破坏有机物，溶解悬浮性固性，将被测元素氧化成单一高价态或转变成易于分离的无机化合物。

消解后的水样应清澈、透明、无沉淀

**湿式消解法：**

单一酸、多元酸、酸与氧化剂，碱等

**干式分解法（干灰化法）：** 高温分解法

水浴蒸干 - 马福炉灼烧（450 - 550）





# 1 水样采集和保存

## (2) 富集与分离：

水样中的欲测组分含量低于分析方法的检测限时，必须进行富集或浓缩；

当有共存干扰组分时，就必须采取分离或掩蔽措施常用的方法：

有过滤、挥发、蒸馏、溶剂萃取、离子交换、吸附、共沉淀、层析、低温浓缩等

## 2 大气样品的采集

### 1) 大气污染物及其存在状态

(1) 定义： 引起大气污染的各种有害物质

(2) **一次污染物**和**二次污染物**：

一次污染物：

直接从各种排放源排入大气的各种气体、蒸气及尘粒。

主要由燃料燃烧产生

二次污染物：

一次污染物进入大气后，由于相互作用或与大气正常组分发生种种化学反应而产生的污染物

毒性往往比一次污染物高

## 2 大气样品的采集

(3) 分子状污染物和颗粒状污染物。

**分子状**污染物：常温常压下以气体分子形式分散在大气中

**颗粒状态**污染物： 飘浮在大气中、粒径大小约在  
0.01-100  $\mu\text{m}$ 之间、由微小液滴或固体微粒  
组成的复杂非均匀体系污染物

颗粒状态污染物按沉降特性分为：

**降尘**：在重力作用下能较快从大气中沉降下来

**总悬浮微粒（TSP）**：粒径在100  $\mu\text{m}$ 以下的微粒

**可吸入颗粒物（飘尘）**：10  $\mu\text{m}$ 以下

能在大气中长期飘浮而不沉降，也称飘尘。

## 2 大气样品的采集

### 2 ) 采样方法

#### (1) 直接采样法：

用于：大气中被测组分浓度较高或监测方法灵敏度高

用具：注射器，塑料袋，采气管，真空瓶

#### (2) 富集（浓缩）采样法

用于：被测组分浓度小或监测方法灵敏度不够

采样时间较长，结果更能反映大气污染的真实情况

分为：

溶液吸收法、固体阻留法、低温冷凝法及自然沉降法





## 2 大气样品的采集

### 3) 采样仪器

收集器： 捕集大气中欲测物质的装置

吸收管（瓶）、柱、滤料采样夹、低温冷凝采样管等

流量计： 测量气体流量的仪器

常用的流量计有孔口流量计、转子流量计和限流孔等

采样动力：注射器、连续抽气筒、双连球等手动采样动力适用于采气量小、无市电供给的情况。

采样时间较长和采样速度要求较大时，需用电动抽气泵常用的有真空泵、刮板泵、薄膜泵及毛进泵等。



## 2 大气样品的采集

---

专用采样装置：

将收集器、流量计、抽气泵及气样预处理、流量调节、自动定时控制等部件组装在一起，就构成专用采样装置

## 2 大气样品的采集

### 4) 大气中污染物浓度的表示方法与气体体积的换算

#### (1) 污染物浓度表示方法

单位体积内所含污染物的质量数： $\text{mg}/\text{m}^3$ ， $\mu\text{g}/\text{m}^3$

对任何状态的污染物都适用。

污染物体积与气样总体积的比值： $\text{ppm}10^{-6}$ ， $\text{ppb}10^{-9}$

仅适用于气态或蒸气态物质

#### (2) 气体体积换算。

规定：25℃，101.325KPa  $PV=nRT$

$$P_1V_1/T_1 = P_2V_2/T_2$$



## 3 固体废物样品的采集和保存

### 1) 固体废物概述

#### (1) 定义：

人们在生产和生活过程中向环境排出的固体废物，生产活动中的固体废弃物称为工业固体废弃物；生活活动中的固体废物称为废圾。

#### (2) 有害固体废弃物：

对人体健康或环境造成危害或产生潜在危害的固体废弃物





## 3 固体废物样品的采集和保存

我国对有害特性的定义：

急性毒性：

能引起大鼠（小鼠）48小时内半数以上死亡，以半致死剂量评定毒性大小。

易燃性：

闪点低于60 的液体，经摩擦或吸湿或自发变化有着火倾向的固体，着火时燃烧剧烈而持续，管理期间会引起危险。

腐蚀性：

浸出液pH 2或pH 12.5的废物



## 3 固体废物样品的采集和保存

反应性：

不稳定，无爆震时能发生剧烈变化；能和水剧烈反应或形成爆炸性混合物或毒性物质；在有引发源或加热时能爆震或爆炸；常温常压下易爆炸；根据其他法规所定义的爆炸品。

放射性：

含天然放射性元素或人工放射性元素的废物

浸出毒性：

浸取液中有一种或一种以上有害成分的浓度超过标准。



## 3 固体废物样品的采集和保存

### (3) 固体废弃物分类

根据性质：

有机废物和无机废物；

按危害状况：

有害废物与一般废物；

按其来源：

工业固体废弃物、农业固体废弃物、城市垃圾



## 3 固体废物样品的采集和保存

### 2) 固体废弃物样品的采集、制备和保存

#### (1) 样品采集

采样工具：

尖头钢锹、钢尖镐（腰斧）、采样铲（采样器）、  
具盖采样桶或内衬塑料的采样袋





## 3 固体废物样品的采集和保存

采样程序：

根据固体废弃物批量大小确定应采的份样数；

表12.1-10

根据固体废弃物的最大粒度（95%以上能通过的最小筛孔尺寸）确定份样量（每份最小质量）；

表12.1-11

根据采样方法，随机采集份样，组成总样，填写采样记录表。



## 3 固体废物样品的采集和保存

采样方法： 3 类

现场采样：

采样间隔 批量 ( t ) / 规定的份样数

采第一个份样时，不准在第一间隔的起点开始，  
可在第一间隔内任意确定

运输车及容器采样：

当车数不多于该批废物规定的份样数时

每车应采份样数 = 规定份样数 / 车数

当车数大于规定的份样数时，按表12.1-12选出所需  
最采样车数，然后从所选车中各随机采集一个份样。



## 3 固体废物样品的采集和保存

### 废渣堆采样法

在渣堆两侧距堆底0.5m 处画第一条横线，然后每隔0.5m划一条横线；

再每隔2m划一条横线的垂线，交点作为采样点  
在每点上从0.5 - 1.0m 深处各随机采样一份。



## 3 固体废物样品的采集和保存

### (2) 样品的制备。

制样工具：

粉碎机（破碎机）、药碾、钢锤、标准套筛、十字分样板、机械缩分器

制样要求：

在制样全过程中，防止样品产生任何化学变化和污染  
湿样品应在室温下自然干燥，达到适于破碎、筛分、缩分的程度；

制备的样品应过筛后（筛孔为5mm），装瓶备用。





## 3 固体废物样品的采集和保存

制样程序：

粉碎：

用机械或人工方法把全部样品逐级破碎，通过5mm筛孔；

粉碎过程中，不可随意丢弃难于破碎的粗粒。

缩分：

四分法，至少3周，直至不少于1kg



## 3 固体废物样品的采集和保存

样品水分的测定：

称取样品20g左右：

测定无机物时在105℃下干燥，恒重至0.1g左右，  
测定水分含量；

测定样品中的有机物时应于60℃下干燥 24h，确  
定水分含量。

固体废弃物测定结果以干样品计算



## 3 固体废物样品的采集和保存

### (3) 样品的保存与记录

制好的样品密封于容器中保存，贴上标签备用。

标签上注明：

编号、废物名称、采样地点、批量、采样人、  
制样人、时间

一般有效保存期为 3 个月



## 六 分析测试误差和监测结果表述

### 1 环境监测对数据质量的要求

- 1) 代表性：样品能反映总体的真实状况
- 2) 完整性：总体规划能切实完成（包括取样、监测等）
- 3) 可比性：同一样品，不同实验室间可互比。

没有特殊情况时，历年同期的数据也可比

- 4) 准确性：测定值与真值的符合程度
- 5) 精密性：测定值有良好的重复性和再现性





## 2 真值

在某一时刻和某一位置或状态下，某量的效应体现出客观值或实际值



## 3 误差及其分类

(1) 系统误差：（可测误差、恒定误差或偏倚）

测量值的总体均值与真值之间的差别

是由测量过程中某些**恒定**因素造成的，有重现性

(2) 随机误差：（偶然误差或不可测误差）

是由测定过程中各种随机因素的共同作用所造成，  
随机误差遵从正态分布规律。

(3) 过失误差：（粗差）

是由测量过程中犯了不应有的错误所造成，明显地  
歪曲测量结果，必须及时改正。



## 4 准确度和精密度

### (1) 准确度：

在特定条件下获得的分析结果与真值之间的符合程度。

由随机误差和系统误差决定，能反映分析结果的可靠性。

### (2) 精密度：

在一特定条件下，重复分析同一样品所得测定值的一致程度。由随机误差决定。



## 5 监测数据的统计处理:

### 1) 误差

绝对误差: 测量值与真值之差, 有正负之分;

相对误差: 绝对误差与真值之比, 常以百分数表示

### 2) 偏差与方差

偏差: 个别测量值与多次测量均值之差

(1) 绝对偏差: 绝对偏差是测定值与均值之差:

(2) 相对偏差: 绝对偏差与均值之比 (百分数)

(3) 平均偏差: 绝对偏差绝对值之和的平均值





## 5 监测数据的统计处理:

(4) 相对平均偏差：平均偏差与均值之比（百分数）

(5) 差方和：(离差平方或平方和) 绝对偏差的平方之和

(6) 样本方差： $s^2$  108页公式

(7) 样本标准偏差： $s$

(8) 样本相对标准偏差：(变异系数)

是样本标准偏差在样本均值中所占的百分数

(9) 极差

一组测量值中最大值与最小值之差，表示误差的范围



## 5 监测数据的统计处理:

### (3) 平均数

包括:

算术均数 (均数) :

几何均数

**中位数** : 一组数据中位次居中者称为中位数。

若 $n$ 为偶数, 居中二个数的算术均数

### (4) 众数 :

一组数据中出现次数最多的一个数据



## 5 监测数据的统计处理:

### 4 ) 数据的修约规则:

四舍六入五成双

### 5 ) 直线回归方程 : 110页公式 例题

### 6 ) 监测结果表述 :

- (1) 用算术均数代表集中趋势 ;
- (2) 用算术均数和标准偏差表示测定结果的精密度 ;
- (3) 用精密度和浓度表示结果

# 七 质最控制方法

- 1 质量控制概述
- 2 质量控制图绘制的基本原理和使用方法
- 3 标准分析方法和环境标准物质

## 1) 标准分析方法：（分析方法标准）

技术标准，是一项文件，是权威机构对某项分析所作的统一规定的技术准则和各方面共同遵守的技术依据，其目的是保证分析结果的**重复性、再现性和准确性**。





## 3 标准分析方法和环境标准物质

### 2) 环境标准物质：

我国的标准物质以 **BW** 为代号。

分为： 国家一级标准物质

二级标准物质（部颁标准物质）

### 3) 环境标准物质在环境监测中的主要用途：

评价监测分析**方法**的准确度和精密度，研究和验证标准方法，发展新的监测方法；

校正并标定监测分析**仪器**，发展新的监测技术；

在协作实验中评价实验室的管理效能和监测**人员**的技术水平，加强实验室提供准确、可靠数据的能力；



### 3 标准分析方法和环境标准物质

把标准物质当作工作标准和监控标准使用；  
通过标准物质的准确度传递系统和追溯系统，可以实现同行间以及实验室间数据的可比性和时间一致性；  
作为相对真值，标准物质可以用作环境监测的技术仲裁依据；  
以一级标准物质作为真值，控制二级标准物质和质量控制样品的制备和定值，也为新类型的标准物质的研制与生产提供保证。



## 第二节 水和废水监测与分析

要求：

重点掌握：悬浮物、溶解氧、化学需氧量、高锰酸盐指数、生化需氧量、氨氮、硫化物、石油类、挥发酚、重金属等主要污染指标的监测原理及测定方法。



# 一 物理性质的检验

## 1 水温

其物理化学性质与水温有密切关系，现场测量进行。

常用仪器：水温计、颠倒温度计和热敏电阻温度计

## 2 颜色的测定

**真色**：指去除悬浮物后水的颜色；

**表色**：没有去除悬浮物的水所具有的颜色。

对于清洁或浊度很低的水，其真色和表色相近；

对于着色很深的工业废水，二者差别较大；

水的色度一般是指**真色**





## 2 颜色的测定

### 1) 铂钴标准比色法

用氯铂酸钾与氯化钴配成标准色列，与水样目视比  
规定：每升水中含1mg铂和0.5mg钴所具有的颜色为1度

### 2) 稀释倍数法

取一定量水样，用蒸馏水稀释到刚好看不到颜色  
以稀释倍数表示水样的色度

### 3) 分光光度法：

用分光光度法求出有色水样的三激励值，查图和  
表，主波长表示水样的色调；以明度表示亮度；  
以纯度表示饱和度（柔和、浅淡等）。

## 3 臭

### 1) 定性描述:

取100ml水样于250ml锥形瓶中，检验人员依靠自己的嗅觉，分别在20℃和煮沸稍待后闻其臭

0	无	无任何味
1	微弱	敏感者才能察觉
2	弱	一般人能察觉
3	明显	可明显察觉
4	强	有明显臭味
5	很强	有强烈恶臭



## 3 臭

### 2) 臭阈值法

水样经无臭水稀释到刚能闻到气味时稀释的倍数。

$$\text{臭阈值} = (A+B) / A$$

A: 水样体积

B: 无臭水体积臭阈值

## 4 残渣

### 1) 总残渣

水和废水在一定的温度下蒸发、烘干后剩余的物质包括总不可滤残渣和总可滤残渣。

### 2) 总可滤残渣

能通过滤器并于103 - 105 烘干至恒重的固体。

### 3) 总不可滤残渣 ( 悬浮物 , SS )

水样过滤后留在过滤器上的固体物质 , 103 - 105 烘至恒重得到的物质

取样量 :

使固体量在50 - 100mg之间



## 5 浊度

1) 定义：水中悬浮物对光线透过时所发生的阻碍程度

2) 分光光度法：

1度：1.25mg 硫酸肼与12.5mg六次甲基四胺/L水中形成的白色聚合物在  $\lambda=680\text{nm}$  下比色测定，产生的浊度

3) 目视比浊法：

1度：1 mg硅藻土在1升水中所产生的混浊程度。

$1\text{度}=1\text{mgSiO}_2/\text{L}$

4) 浊度计测定法

浊度计是依据浑浊液对光进行散射或透射的原理制成的专用仪器，一般用于连续自动测定



## 6 电导率

1) 电导率：长1m, 截面积1m<sup>2</sup>溶液的电导.

单位：S.m<sup>-1</sup> (西门子米<sup>-1</sup>.)

与离解物质总浓度，阴、阳离子含量有关因  
常用于推测水中离子的总浓度或含盐量

2) 测定---各种型号的电导率仪

3) 新鲜蒸馏水的电导率为0.5-2 μS/cm，放置一段时间  
后，吸收CO<sub>2</sub>而变大

25 为标准温度，每升1 电导率增加约2%



## 7 透明度

### 1) 定义：

水样的澄清程度，洁净的水是透明的。

测定透明度的方法有铅字法、塞氏盘法、十字法等。

### 2) 铅字法：

从透明度计的筒口垂直向下观察，刚好能辨出其底部的标准铅字印刷符号时的水柱高度，以cm表示

### 3) 塞氏盘法：

现场测定的方法

将直径 200mm黑白各半的圆盘，沉入水中，以刚好看不到它时的水深（cm）表示。



## 7 透明度

### 4) 十字法：

在内径为30mm，长为0.5m或1.0m的具刻度玻璃筒的底部放一白瓷片，片中部有宽度为1mm的黑色十字和4个直径为1mm的黑点。

将水样倒入筒内，从筒下部放水，直至看到十字而看不到4个黑点为止，以此时水柱高度（cm）表示透明度。





## 二 金属化合物的测定

### 1 汞的测定

#### 1) 冷原子吸收法

适用于各种水体中汞的测定

最低检测浓度为 $0.1 - 0.5 \mu\text{g/L}$

方法原理：

汞原子蒸气对 $253.7\text{nm}$ 的紫外光有选择性吸收  
在一定浓度范围内，吸光度与汞浓度成正比



# 1 汞的测定

水样预处理：

在硫酸 - 硝酸介质中，加入高锰酸钾和过硫酸钾溶液消解水样，过剩的氧化剂在测定前用盐酸羟胺还原。

绘制标准曲线：

依照水样介质条件，配制系列汞标准溶液。

吸取适量汞标准溶液加入氯化亚锡溶液，迅速通入载气，测吸光度，绘制出标准曲线。

水样的测定：

取适量处理好的水样，测定吸光度，标准曲线上查得汞浓度，浓度换算



# 1 汞的测定

## 2) 冷原子荧光法

方法原理：

将水样中的汞离子还原为基态汞原子蒸气，吸收253.7nm的紫外光后，激发而产生特征共振荧光，在一定的测量条件下，荧光强度与汞浓变成正比

方法最低检出浓度： $0.05 \mu\text{g/L}$

测定上限可达 $1 \mu\text{g/L}$ ，且干扰因素少

适用于：地面水、生活污水和工业废水的测定



# 1 汞的测定

## 3) 双硫脲分光光度法

### 方法原理：

水样于95℃，在酸性介质中用高锰酸钾和过硫酸钾消解，将无机汞和有机汞转变为二价汞；

用盐酸羟胺还原过剩的氧化剂，加入双硫脲，与汞离子生成橙色螯合物，三氯甲烷或四氯化碳萃取，用碱溶液洗去过量的双硫脲，于485nm波长处测定吸光度，以标准曲线法定量。

最低检出浓度： $2\mu\text{g/L}$ ，测定上限为  $40\mu\text{g/L}$

适用于：工业废水和受汞污染的地面水的监测。



## 2 镉的测定：

### 1) 原子吸收分光光度法：

原理：

镉的基态原子吸收谱线，光强与镉浓度有定量关系，

$$A = k'C$$

直接吸入火焰原子吸收法：

将试样溶液直接吸入喷雾于火焰中原子化  
用标准曲线法或标准加入法定量。

萃取火焰原子吸收法：

适用于含量较低，需进行富集后测定的水样：

## 2 镉的测定：

离子交换火焰原子吸收法：

用强酸型阳离子交换树脂吸附富集水样中的镉，  
再用酸洗脱后吸入火焰进行原子吸收测定。

石墨炉原子吸收分光光度法：

将清洁水样和标准溶液直接注入石墨炉测定

### 2) 双硫踪分光光度法

原理：

在强碱性介质中，镉离子与双硫踪生成红色螯合物，  
用三氯甲烷萃取分离后，于 518nm 处测其吸光度。

适用于：受镉污染的天然水和废水中



## 3 铅、锌、铜的测定

广泛采用原子吸收分光光度法和分光光度法：

1) 原子吸收分光光度法： 同镉的测定

2) 分光光度法：

双硫腙分光光度法测铅：

在 pH为8.5-9.5的氨性柠檬酸盐-氰化物的还原介质中，铅与双硫腙反应生成红色螯合物，用三氯甲烷（或四氯化碳）萃取后于510nm波长处比色测定。



## 3 铅、锌、铜的测定

### 双硫腙分光光度法测定锌

在pH为4.0 - 5.0的乙酸缓冲介质中，锌离子与双硫腙生成红色螯合物，用四氯化碳或三氯甲烷萃取后，最大吸收波长535nm 处，以四氯化碳做参比，测吸光度用标准曲线法定量。

### 二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法测铜：

在pH为9 - 10的氨性溶液中，铜离子与二乙氨基二硫代甲酸钠作用，生成黄棕色胶体络合物，被四氯化碳或三氯甲烷萃取，最大吸收波长为440nm





## 4 铬的测定

水中铬的测定方法主要有：

二苯碳酰二肼分光光度法：国内外的标准方法

原子吸收分光光度法

硫酸亚铁铵滴定法：适用于含铬量较高的水样

1) 二苯碳酰二肼分光光度法：

六价铬的测定：

原理：

在酸性介质中，六价铬与二苯碳酰二肼（DPC）反应，生成紫红色络合物，于 540nm 波长处进行比色测定

## 4 铬的测定

### 总铬的测定

在酸性溶液中，先将水样中的三价铬用**高锰酸钾**氧化成六价铬，过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解，过量的亚硝酸钠用尿素分解；加二苯碳酰二肼显色（紫红）于 540nm处进行分光光度测定。

清洁地面水可直接用高锰酸钾氧化后测定；  
水样中含大量有机物时，用硝酸—硫酸消解。

## 4 铬的测定

### 2) 硫酸亚铁铵滴定法：

适用于总铬浓度大于 $1\text{mg/L}$ 的废水

原理：

在酸性介质中，以银盐作催化剂，用过硫酸铵将三价铬氧化成六价铬。加少氯化钠并煮沸，除去过量的过硫酸铵和反应中产生的氯气。

以苯基代邻氨基苯甲酸作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，至溶液呈亮绿色。

5 其他金属化合物的测定：表12.2 - 2

P120



## 三 非金属无机物的测定

### 1 酸度和碱度

#### 1) 酸度：

水中所含能与强碱发生中和作用的物质的总量  
包括无机酸、有机、强酸弱碱盐等

酸碱指示剂滴定法：

用标准氢氧化钠溶液滴

电位滴定法：

玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，

被测水样组成原电池，用氢氧化钠溶液滴定，测pH值

适用： 各种水体，不受水样有色、浑浊的限制





# 1 酸度和碱度

## 2 ) 碱度

水中所含能与强酸发生中和作用的物质总量

包括强碱、弱碱、强碱弱酸盐

测定：

酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。



## 2 pH

- 1)  $\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}$  ;
- 2) 天然水的 pH 值多在6 - 9范围  
饮用水pH值要求在 6.5 - 8.5之间 ;
- 3) 测定水的pH值的方法一般为酸度计测定。



## 3 溶解氧的测定

溶解氧：

溶解于水中的分子态氧溶解氧： DO

饱和值： 9ppm

溶解氧是水体自净能力的表示；

是水污染程度（特别是有机物污染）的指标

其含量与大气压力、水温及含盐量等因有关

测定方法

碘量法：可测清洁水

修正的碘量法和氧电极法：受污染的水



### 3 溶解氧的测定 - - 碘量法及其修正法

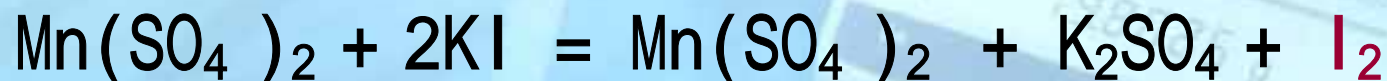
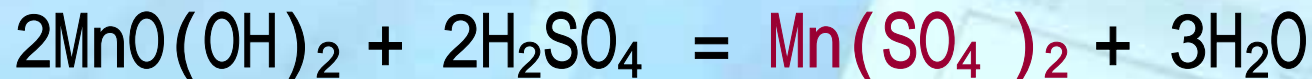
#### 1) 碘量法：

原理： 在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾

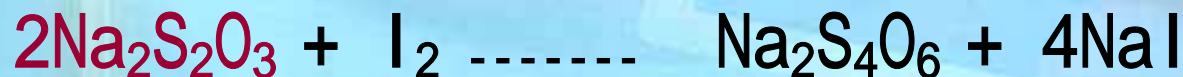
现场水样固定---现场操作：



实验室：



以淀粉为指示剂，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 滴定 $\text{I}_2$ ：



终点时： 蓝色消失





## 3 溶解氧的测定

水样中含有杂质（氧化、还原性物质）会干扰测定

2) 修正的碘量法：

叠氮化钠修正法：

水样中含有**亚硝酸盐**：叠氮化钠将其分解

水样中含有三价铁：氟化钾或磷酸掩蔽

3) 高锰酸钾修正法。

用高锰酸钾氧化亚铁离子，消除干扰，过量的高锰酸钾用草酸钠溶液除去，生成的高价铁离子用氟化钾掩蔽



## 4 氨氮的测定

水中的氨氮：

以游离氨和离子铵形式存在的氮

测定方法：

纳氏试剂分光光度法

水杨酸一次氯酸盐分光光度法

电极法和容量法

## 4 氨氮的测定

### 1) 水样预处理方法

絮凝沉淀法：

加硫酸锌和氢氧化钠，得到氢氧化锌沉淀，过滤除去颜色和浑浊。

蒸馏法：

调节pH值6.0 - 7.4，加氧化镁使之呈微碱性，蒸馏释放出的氨，被吸收于酸中。

## 4 氨氮的测定

### 2) 纳氏试剂分光光度法

水样中加入 $\text{HgI}_2$  和 $\text{KI}$ 的强碱溶液，与水样中的 $\text{NH}_3$ 生成黄色胶态化合物，410 - 425nm范围  
(  $\text{max}=420\text{nm}$ )比色测定





## 4 氨氮的测定

### 3) 水杨酸一次氯酸盐分光光度法

原理：

在亚硝基铁氰化钠存在下，氨与水杨酸和次氯酸反应生成蓝色化合物，最大吸收波长697nm比色定量

### 4) 电极法：氨气敏电极

### 5) 滴定法：适用于水样中的氨氮较高时

原理：

将水样，调节pH在6.0-7.4，加入氯化镁使呈微碱性加热蒸溜，释出的氨用硼酸溶液吸收；以甲基红—亚甲蓝为指示剂，用酸标准溶液滴定

## 5 硫化物的测定

水中的硫化物包括：

溶解性的 $\text{H}_2\text{S}$ ， $\text{HS}^-$ ， $\text{S}^{2-}$ ，酸溶性的金属硫化物，  
及不溶性的硫化物和有机硫化物。

1) 常用的预处理方法：

乙酸锌沉淀—过滤法：

加入 $\text{Zn}^{2+}$ ， $\text{Cd}^{2+}$ 转成 $\text{ZnS}$ 、 $\text{CdS}$ 沉淀，与样品基体分离

酸化—吹气法：

酸性中转化成 $\text{H}_2\text{S}$ 逸出，与样品基体分离

过滤酸化—吹气法

前两种方法的综合，适应于污染更严重的水样。



## 5 硫化物的测定

### 2) 对氨基二甲基苯胺分光光度法

原理：

在含高铁离子的酸性溶液中，硫离子与对氨基二甲基苯胺反应，生成蓝色改亚三液蓝染料，颜色深度与水样中硫离子浓度成正比，于665nm波长处比色定量

### 3) 碘量法

原理：

将硫化锌沉淀用酸溶解后，加入碘化钾，析出硫，用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘



## 5 硫化物的测定

### 4) 电位滴定法

原理：

组成原电池 { 以硫离子选择电极作指示电极  
饱和甘汞电极作参比电极  
被测水样为电解质液

滴定剂： 硝酸铅标准溶液

终点： 电位突跃

（用一阶微分或二阶微分法）

该方法不受色度、浊度的影响。



## 6 氰化物

包括：简单氰化物、络合氰化物和有机氰化物（腈）

### 1) 水样的预处理

水样中加入酒石酸和硝酸锌，调节pH 值为4，加热蒸馏，简单氰化物及部分络合则简单氰化物以HCN形式被蒸馏出来，用氢氧化钠溶液吸收。

取此蒸馏液测得 - - 易释放的氰化物

向水样中加入磷酸和EDTA，在pH<2下加热蒸馏，可将全部简单氰化物和除钴氰络合物外的绝大部分络合氰化物以氰化氢的形式蒸馏出来，用氢氧化钠溶液吸收。 取该蒸馏液测得 - - 总氰化物

## 6 氰化物

### 2) 容量滴定法

原理：

取一定量预蒸馏溶液，调节至pH为11以上

指示剂：试银灵

滴定剂：硝酸银标准溶液  $\text{Ag}(\text{CN})_2^-$

终点：过量的银离子结合试银灵，黄色变橙红色

## 6 氰化物

### 3) 分光光度法

取一定量预蒸馏溶液，调pH至中性，加入氯胺T溶液  
CN<sup>-</sup>被氯胺T氧化生成氯化氰 (CNCl)

异烟酸—吡唑啉酮分光光度法：

加入异烟酸—吡唑啉酮溶液，生成蓝色染料

在638nm波长下，测吸光度

吡啶—巴比妥酸分光光度法：

加入吡啶—巴比妥酸，生成红紫色染料

在580nm波长处，比色定量



## 7 氟化物

- 1) 氟离子选择电极法
- 2) 氟试剂分光光度法

在 $\text{pH} = 4.1$ 的乙酸盐缓冲介质中，氟试剂与氟离子和硝酸镧反应，生成蓝色的三元络合物， $620\text{nm}$  波长处比色定量。



## 8 磷酸盐

磷在水中存在形式：

正磷酸盐、缩合磷酸盐、（焦磷酸盐、偏磷酸盐和多磷酸盐）和有机结合的磷（如磷脂等）

采集的水样立即经 $0.45\ \mu\text{m}$ 微孔滤膜过滤，滤液测定可溶性正磷酸盐

1) 钼锑抗分光光度法 - - 测定正磷酸盐

酸性条件下，正磷酸盐与钼酸盐、酒石酸锑钾反应，生成磷铝杂多酸，被抗坏血酸还原，生成蓝色络合物，于  $700\text{nm}$  波长处测量吸光度

干扰及消除（看书125 - 126页）

## 8 磷酸盐

### 2) 孔雀绿—磷钼杂多酸分光光度法：

用于水中痕量磷的测定，最低检出浓度为 $1\text{ }\mu\text{g/L}$

原理：

在酸性条件下，利用碱性染料孔雀绿与磷钼杂多酸生成绿色离子缔合物，并以聚乙烯醇稳定显色液，直接在水相于 $620\text{nm}$  波长处测量吸光度。



## 四 有机化合物的测定

### 1 化学需氧量 (COD)

指在一定条件下，氧化1L水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量。以氧的mg/L 表示

水中还原性物质包括：

有机物和亚硝酸盐、硫化物、亚铁盐等无机物。

化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度，也作为有机物相对含量的综合指标之一

测定方法：

我国规定 - - - 重铬酸钾法



# 1 化学需氧量 (COD)

## I) 重铬酸钾法

原理：

用过量的重铬酸钾氧化水样中的还原性物质，  
以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，  
根据 $\text{Fe}^{2+}$  用量计算水样中还原性物质消耗氧的量；



$\text{Fe}^{2+}$  + 试亚铁灵  $\rightarrow$  红褐色终点：

蓝绿色  $\rightarrow$  红棕色

但酸性重铬酸钾，芳烃和吡啶难以被氧化





# 1 化学需氧量 (COD)

缺点：

- (1) 测定时间长；
- (2) 试剂价格贵而且有毒性，测定结果再现性差
- (3) 不能同时测较多水样，不能连续自动测定

2) 恒电流库仑滴定法：

以 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 为氧化剂，经消化水解后，剩余 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 用电解产生的 $\text{Fe}^{2+}$ 为库仑滴定剂，进行滴定。



## 2 高锰酸盐指数

### 2) 高锰酸盐指数

在我国新的环境水质标准中，以高锰酸钾溶液为氧化剂测得的化学需氧量（COD）值为高锰酸盐指数。

将酸性重铬酸钾法测得的值称为化学需氧量。

高锰酸钾法尤其适用于评估较清洁或污染不甚严重水体中有机物的相对含量。

原理：

酸性条件下，向水中加入高锰酸钾溶液，在沸水浴中加热30分钟，使有机物被氧化，剩余高锰酸钾以草酸回滴。根据实际消耗的高锰酸钾量计算化学耗氧量。



## 3 生化需氧量 BOD

### 1) 定义：

在有**溶解氧**的条件下，好氧**微生物**在分解水中**有机物**的生物化学氧化过程中所消耗的溶解氧量。

同时亦包括如硫化物、亚铁等还原性无机物质氧化所消耗的氧量，但这部分通常占很小比例。

微生物分解有机物常需要 20d 以上的时间

规定：

20 时5天中消耗氧量， $BOD_5$

单位： $mg \cdot L^{-1}$



## 3 生化需氧量 BOD

2) 水体发生生物化学过程必须具备三个条件：

好氧微生物；

足够的溶解氧；

能被微生物利用的营养物质；

3) 测定 - - 5日培养法（标准稀释法）：

（1）原理：

水样经稀释后，在 $20 \pm 1$  条件下培养5d，求出培养前后水样中溶解氧含量。二者的差值为 $BOD_5$



## 3 生化需氧量 BOD

### (2) 预处理：

较清洁的河水：

$BOD_5$  不超过  $7\text{mg/L}$ ，直接测定；

不含或少含微生物的工业废水：

接种，引入能降解废水中有机物的微生物；

存在难以被一般生活污水中的微生物以正常速度降解的有机物或有剧毒物质时：

引入驯化后的微生物接种



## 3 生化需氧量 BOD

(3) 稀释水：保证培养过程中有充足的溶解氧

稀释程度：

培养中消耗的溶解氧大于  $2\text{mg/L}$ ，剩余溶解氧在  $1\text{mg/L}$  以上。

稀释水的配制：

用蒸馏水配制，先通入经活性炭吸附及水洗处理的空气，曝气2-8h，使水中溶解氧接近饱和，再在20℃下放置数小时。临用前加入少量氯化钙、氯化铁、硫酸镁等营养盐溶液及磷酸盐缓冲溶液，混匀备用。

稀释水的pH值应为  $7.2$ ， $\text{BOD}_5$  应小于  $0.2\text{ mg/L}$



## 3 生化需氧量 BOD

### (4) 接种稀释水：

如水样中无微生物，于稀释水中接种微生物：

在每升稀释水中加入生活污水上层清液1-10ml；

或表层土壤浸出液20-30ml；

或河水、湖水10-100ml；

### (5) 水样稀释倍数：

地面水：测得的高锰酸盐指数乘以系数，表12.2-3

工业废水：由重铬酸钾法测得的COD值分别乘以系数

使用稀释水：0.075、0.15、0.225

使用接种稀释水时：0.075、0.15和0.25

### 3 生化需氧量 BOD

(6) 不经稀释直接培养的水样：

$$BOD_5 = C_1 - C_2 \text{ (mg/L)}$$

$C_1, C_2$  -- 水样在培养前和经5d培养后的溶解氧浓度

(7) 经稀释后培养的水样：

$$BOD_5 = \frac{(C_1 - C_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2} \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$$

$C_1, C_2$  -- 水样在培养前, 后的溶解氧浓度

$B_1, B_2$  --- 稀释水培养前, 后的溶解氧浓度

$f_1$  --- 稀释水在培养液中所占比例

$f_2$  --- 水样在培养液中所占比例





## 3 生化需氧量 BOD

如果2，3个稀释倍数培养的水样消耗的溶解氧大于  
**2mg/L**，剩余溶解氧在**1mg/L**以上，取测定结果的平均值

如果3个稀释倍数培养的水样消耗的溶解氧均在此范围以外，则应调整稀释倍数以后重做。

P129 注意事项及例题

## 4 总需氧量 TOD

### (1) 定义：

水中能被氧化的物质，主要是有机物质在燃烧中变成稳定的氧化物时所需要的氧量，以 $O_2$ 的mg/L表示

### (2) 测定原理：

一定量水样 高温炉内的石英管 900度温度，铂为催化剂 还原物质完全燃烧 测定原料气中氧的减少

(3) TOD值能反映几乎全部有机物质经燃烧后变成 $CO_2$ 、 $H_2O$ 、 $NO$ 、 $SO_2$ 所需要的氧量，比BOD、COD和高锰酸盐指数更接近于理论需氧量值。



## 4 总需氧量 TOD :

(4) 由TOD和TOC的比例关系判断有机物的种类 :

理论值 :  $\text{TOD} = 2.67 \text{ TOC}$

如果 :

$\text{TOD}/\text{TOC} = 2.67$ 左右 , 主要是含碳有机物

$\text{TOD}/\text{TOC} > 4.0$  , 有较大量含S、P的有机物

$\text{TOD}/\text{TOC} < 2.6$  , 可能含大量的硝酸盐和亚硝酸盐  
在高温和催化条件下分解放出氧



## 5 总有机碳 ( TOC )

### 1) 定义：

以碳的含量 ( TOC ) 表示水体中有机物质总量的综合指标。

### 2) TOC的测定

- - - 直接测定：

水样酸化 氮气瀑气 ( 驱除CO<sub>2</sub> ) 红外线气体分析仪测碳含量 ( 不可吹出的有机碳 )





## 5 总有机碳 ( TOC )

- - 间接测定法：

一定量水样 高温炉内的石英管 900-950度温度，铂（或 $\text{Co}_2\text{O}_3$ 或 $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ）为催化剂 无机碳和有机碳全部变为 $\text{CO}_2$  用红外线气体分析仪测碳含量，总碳TC

一定量水样 低温反应管(150 ° C + 磷酸浸泡的玻璃棉) 无机碳转化为 $\text{CO}_2$  测碳含量，无机碳IC

$$\text{TOC} = \text{TC} (\text{总碳}) - \text{IC} (\text{无机碳})$$

## 6 挥发酚

1) 酚：羟基与苯环直接相连的一类物质的总称。

芳香族羟基化合物

根据苯环上羟基数：一元酚、二元酚、三元酚

氢键使酚的沸点都较高

挥发酚：  $tb < 230$

可随水蒸气蒸出，一元酚中除对硝基酚以外

不挥发酚：  $tb > 230$       二元酚

酚蒸汽易由呼吸道吸入引起中毒，损害神经系统和肝肾等脏器。

## 6 挥发酚

我国：酚类指标指的是**挥发性酚**，测定结果均以苯酚表示，只监测挥发酚

### 1) 样品的采集与保存

采集：用内壁光滑的硬质玻璃瓶

保存：用氢氧化钠调  $\text{pH} > 11$  将酚转化为钠盐

降低酚的挥发性，也可抑制微生物的分解

用磷酸调  $\text{pH} = 4$  加入硫酸铜

抑制微生物的活动活动，防止酚被分解，

存于4度，并在24h内分析

## 6 挥发酚

### 2) 水样预处理：

#### 蒸馏法：

将磷酸调 $\text{pH}=4$ 并加入硫酸铜的水样反复蒸馏，收集到与水样等体积的液体。

可消除悬浮物、浑浊度、芳胺、无机还原物、重金属离子等干扰因素的影响。

#### 吸附树脂富集法：

近10年来发展起来的分离富集酚的一种新方法，有吸附容量大、吸附-解吸可逆性好及富集倍率高的特点



## 6 挥发酚

### 3) 溴化容量法

溴酸钾 + 溴化钾 溴

溴 + 酚 三溴苯酚 溴代三溴苯酚

过量的溴 + 碘化钾 游离碘

溴代三溴苯酚 + 碘化钾 游离碘

硫代硫酸钠 + 游离碘 挥发酚含量

溴化

碘游离

碘游离

滴定

## 6 挥发酚

### 4) 4 - 氨基安替比林分光光度法

pH=9.8 - 10.2、铁氰化钾（氧化剂）

4-氨基安替比林 + 酚类化合物 红色安替比林染料  
比色：

水溶液中 max为510 颜色稳定30min

氯仿萃取， max移至460nm 颜色稳定4h，  
并可提高方法的灵敏度



# 7 石油类

## 1) 重量法

硫酸酸化水样    用石油醚萃取矿物油    蒸发除去  
石油醚    称量残渣重    计算矿物油含量

## 2) 非色散红外法

## 3) 紫外分光光度法

p133



## 第三节 大气和废气监测与分析

要求：

重点掌握气态和蒸气态物质的监测原理与监测方法；

颗粒物的测定；

固定污染源监测方法；

### 一 气态和蒸气态污染物质的监测

#### 1 二氧化硫的测定：

$\text{SO}_2$ ： 主要大气污染物之一

大气环境污染例行监测的必测项目



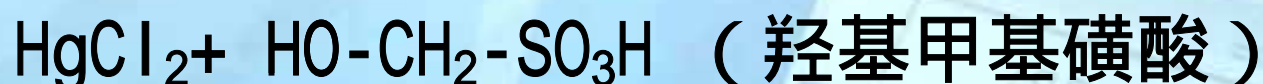


# 1 二氧化硫的测定：

## 盐酸副玫瑰苯胺比色法



(二氯亚硫酸盐络合物)



羟基甲基磺酸+盐酸副玫瑰苯胺(品红)

——**紫色络合物** (  $\lambda_{\text{max}}=575\text{nm}$  )

颜色：取决于溶液的pH值



# 1 二氧化硫的测定：

测定时：

pH为1.5-1.7      max=548nm 红紫色

pH为1.1-1.3      max=575nm 蓝紫色

干扰及消除

氮氧化物：      加入氨基磺酸铵消除其干扰

臭氧：      采样后放置一段时间使其自行分解

锰，铁，铬等： 加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠

四氯汞钾有剧毒，常用甲醛-盐酸副玫瑰苯胺法：

甲醛吸收SO<sub>2</sub>    羟基甲基磺酸加成化合物    加氢氧化钠  
释放SO<sub>2</sub> + 盐酸副玫瑰苯胺    **紫色络合物** ( max=577nm )



# 1 二氧化硫的测定：

## 2) 杜试剂分光光度法

吸收液无毒，样品采集后稳定，但灵敏度较低  
与四氯汞钾溶液吸收—盐酸副玫瑰苯胺分光光度法都被国际标准化组织(ISO)规定为测定SO<sub>2</sub>的标准方法。

原理：

大气中SO<sub>2</sub>被过氧化氢溶液吸收氧化 硫酸 加入过量的高氯酸钡 硫酸钡沉淀 剩余钡离子与杜试剂作用  
杜试剂-钡络合物（紫红色 max=520nm）



# 1 二氧化硫的测定：

## 3) 紫外荧光法：

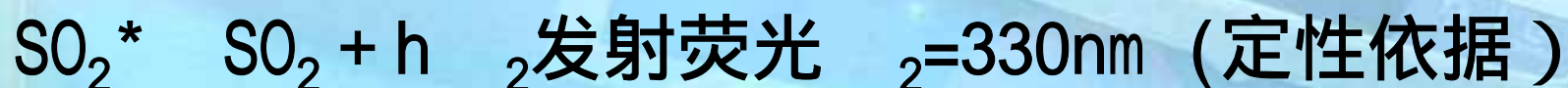
荧光：

某些物质受到紫外光照射时，吸收一定波长的光后，发射出比照射光波长更长的光。

紫外光停止照射时荧光随之很快消失

SO<sub>2</sub>测定原理：

1 = 190 ~ 230nm的紫外光照样品



测量荧光强度，可知大气中SO<sub>2</sub>浓度(定量分析)





## 2氮氧化物的测定

大气中的含氮氧化物：NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、N<sub>3</sub>O<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>等

测定：

1) 盐酸萘乙二胺分光光度法：

三氧化铬氧化管 氧化成NO<sub>2</sub>

对氨基苯磺酸 + 冰醋酸(吸收液) HNO<sub>3</sub> + HNO<sub>2</sub>

HNO<sub>2</sub> + 对氨基苯磺酸 + 盐酸萘乙二胺 (显色剂)

红色偶氮染料 ( max = 540nm )

不通过三氧化铬—石英砂氧化管，测得的是NO<sub>2</sub>；

通过氧化管，测得 NO<sub>x</sub>总量，二者之差为NO的含量

注意：NO<sub>2</sub>不能100%转化成HNO<sub>2</sub>，须考虑转化率(76%)



## 2氮氧化物的测定

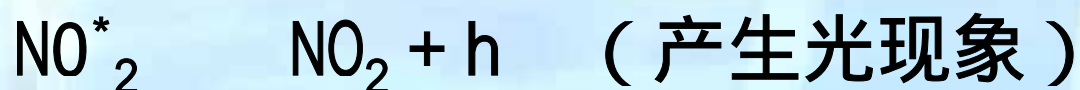
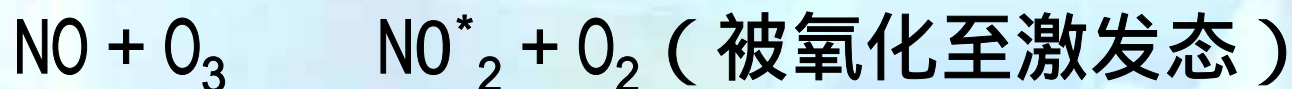
### 2) 化学发光法

原理：

化合物吸收化学能，基态 → 激发态  
激发态 → 基态，以光量子形式释放能量  
利用光强度 ~ 浓度关系，可定量测定：

## 2氮氧化物的测定

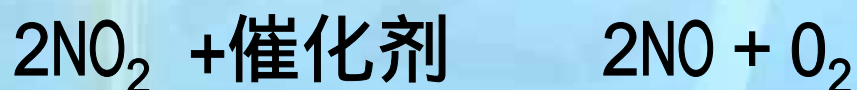
单测NO含量：



测光强可知NO含量

测氮氧化物总量：

将气样通过含炭金或炭钼催化剂的转化装置



再与臭氧接触，利用化学发光法测气样中氮氧化物总量



## 3 CO的测定

大气中主要污染物之一

### 1) 非分散红外吸收法：

空气中 $\text{CO}_2$ 和水蒸气的浓度远大于CO的浓度，三种物质的红外吸收峰接近，会干扰CO的测定。

消除干扰：

测定前用制冷或通过干燥剂的方法可除去水蒸气；  
用窄带光学滤光片或气体滤波室将红外辐射限制在CO吸收的窄带光范围内，消除 $\text{CO}_2$ 的干扰。



### 3 CO的测定

#### 2) 气相色谱法：

大气中的CO、CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub>先经分子筛柱分离，再依次转化为CH<sub>4</sub>



根据保留时间定性，根据峰高定量

#### 3) 汞置换法（间接冷原子吸收法）：



冷原子吸收测汞仪测定汞的含量，换算成CO浓度



## 4 硫酸盐化速率的测定

大气中含硫污染物演变为硫酸雾和硫酸盐雾的速度

### 1) 二氧化铅—重量法

大气中 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、硫酸雾 +  $\text{PbO}_2$  (30天左右) →

$\text{PbSO}_4$  →  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ 处理 → 释放 $\text{SO}_4^{2-}$ , 加入 $\text{BaCl}_2$  →

$\text{BaSO}_4$  称重

以每日在 $100\text{cm}^2\text{PbO}_2$ 面积上所含 $\text{SO}_3$ 毫克数表示



## 4 硫酸盐化速率的测定

### 2) 碱片—重量法：

玻璃纤维滤膜用碳酸钾溶液浸渍，暴露于大气中，大气中的二氧化硫( $\text{SO}_2$ )等与碳酸钾( $\text{K}_2\text{CO}_3$ )反应，生成硫酸盐( $\text{SO}_4^{2-}$ )，一般采样 $30 \pm 2$ 天。

将采样后的碱片放入烧杯加入盐酸使 $\text{CO}_2$ 完全逸出，捣碎碱片加热近沸，用定量滤纸过滤，在样品溶液中加入 $\text{BaCl}_2$ 溶液，得到硫酸钡( $\text{BaSO}_4$ )沉淀，烘干称重

结果：

以每日在 $100\text{cm}^2$ 碱片上所含 $\text{SO}_3$ 毫克数表示



## 4 硫酸盐化速率的测定

### 3) 碱片—铬酸钡分光光度法

采样同碱片—重量法：

采样后的碱片置于弱酸溶液中，加入 $\text{BaCrO}_4$ ，在氨-乙醇溶液中（降低钡盐溶解度）过滤分离沉淀  
分光光度法测定黄色 $\text{CrO}_4^{2-}$ （浓度同 $\text{SO}_4^{2-}$ ）

### 4) 碱片 - 离子色谱法：

采样同碱片—重量法：

碱片浸泡于 $\text{Na}_2\text{CO}_3$  -  $\text{NaHCO}_3$ 溶液，将样品溶液注入离子色谱仪测定





## 二 颗粒物的测定

### 1 TSP 的测定

#### 1) 测定原理

用抽气动力抽取一定体积的空气通过已恒重的滤膜，空气中的悬浮颗粒物被阻留在滤膜上，根据采样前后滤膜质量之差及采样体积，计算TSP的质量浓度。



## 2 $\text{PM}_{10}$ 的测定

粒径小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物称为飘尘

### 1) 重量法

使一定体积的大气通过采样器，将大于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒分离，小于 $10\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒物收集在预先恒重的玻璃纤维滤膜上，根据采样前后滤膜质量之差及采样体积，计算飘尘的浓度。

### 2) 压电晶体振荡法

### 3) 吸收法射线

### 3 降尘的测定

降尘：

大气中自然降落于地面上的颗粒物，粒径多在 $10\mu\text{m}$ 以上

测定方法：

重量法： 集尘缸

集尘采样 剔除小虫、树叶等异物 转移至100ml

烧杯 加热浓缩至10-20ml 转移至恒重的瓷坩埚中蒸干

105  $\pm$  5 烘箱称重



## 三 固定污染源的监测

固定污染源：烟道、烟囱及排气筒等。

排放的废气：固态的烟尘、粉尘及气态、气溶胶态的多种有害物质。

### 1 采样位置和采样点布设

#### 1) 采样位置

在气流分布均匀稳定的平直管段上，避开弯头、变径管、三通管及阀门等易产生涡流的阻力构件

原则：

按照废气流向，将采样断面设在阻力构件下游方向大于6倍管道直径，或上游方向大于3倍管道直径处





# 1 采样位置和采样点布设

## 2) 采样点布设

根据烟道断面的形状、尺寸大小和流速分布情况确定

P140 图

圆形烟道

矩形（或方形）烟道

拱形烟道



## 2 基本状态参数的测定

基本状态常数：

$P$ 、 $V$ 、 $T$ 、 流速、流量、烟气体积

### 3 烟尘浓度和烟气组分

#### 1) 烟尘浓度测定原理

抽一定体积烟气通过捕尘装置，根据质量计算浓度

#### 2) 烟尘组分

主要气体组分：为氮、氧、二氧化碳和水蒸气。

有害组分：一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物和硫化氢

141页表



## 第四节 固体废弃物监测与分析

重点：掌握固体废弃物的：

样品的采集和制备方法；

有害特性监测方法；

生活垃圾特性分析

定义：

人类在生产、加工、流通、消费及生活等过程中提取目的组分后，弃去的固状物质和泥浆状物质。

对环境影响较大的是工业有害固体废物，其产量约占工业固体废物总量的10%，并以3%的年增长发展。



# 一 固体废弃物的有害特性监测

## 1 急性毒性：

能引起大鼠（小鼠）48小时内半数以上死亡，以半致死剂量评定毒性大小

## 2 易燃性：

闪点低于60 的液体，经摩擦或吸湿或自发变化有着火倾向的固体，着火时燃烧剧烈而持续，管理期间会引起危险。

## 3 腐蚀性：

指接触损伤生物生物细胞组织，或腐蚀物体引起危害；浸出液pH 2或pH 12.5的废物。





## 4 反应性试验：

撞击感度：

摩擦感度：

差热分析：

爆炸点测定：

爆炸感度：



## 5 浸出毒性试验：

浸取液中有一种或一种以上有害成分的浓度超过标准  
我国规定的分析项目：

汞、镉、砷、铬、铅、铜、锌、镍、锑、铍、氟化  
物、氰化物、硫化物、硝基苯类化合物

每种样品做两个平行浸出试验；

每瓶浸出液对每个项目做两个平行试验；

取算术平均值



## 二 生活垃圾的特性分析

### 1 垃圾采样和样品处理：

采样：

记录地点、时间、种类、表现特性等

处理：

将样品自然干燥，破碎、筛分、缩分

测定样品水分

### 2 粒度的测定 ----筛分法：

按筛目排列，摇动15分钟转到下一号，称重

计算每一粒度微粒所占百分比



### 3 淀粉的测定：

垃圾在堆肥过程中，借助**淀粉**分析来签定堆肥的腐熟程度，因为垃圾在堆肥过程中形成的淀粉碘化络合物颜色变化与堆肥降解度有关：

深蓝	浅蓝	灰	绿	黄
降解未结束			降解结束	

方法：

堆肥用酒精润湿+高氯酸溶液      过滤      碘反应剂  
加到滤液中      滤液滴到白板上，观察颜色变化





## 4 生物降解度的测定

垃圾中含有大量天然和人工合成的有机物质，有的难以生物降解

室温下对垃圾生物降解适当估计的方法---COD法

称量0.5g烘干碎样 20ml 2mol/L  $K_2Cr_2O_7$ 混匀 加20ml  $H_2SO_4$  摇动12h 加15ml蒸馏水 依次加入10ml  $H_3PO_4$  + 0.2g NaF, 30d指示剂 (N - 苯代邻位氨基酸苯甲酸)

标准 $Fe(NH_4)_2SO_4$  滴定：

棕绿 绿蓝 蓝 绿 (等当点)



## 5 垃圾热值的测定：

-----垃圾焚烧处理的重要指标

高热值 ( $H_o$ )：

垃圾中可燃物质的热值

低热值 ( $H_u$ )：

垃圾燃烧升温时，不可燃烧的惰性物质和水升温要消耗热量，水变为水蒸气也消耗热量，高热值扣除这部分热量后，为低热值。更有意义。

## 6 渗沥水分析

渗沥水：

从生活垃圾接触中渗出来的水溶液，提取或溶出了垃圾组成中的物质。

主要来源于降水，是填埋法的主要污染源

国家、地区、季节的不同，填埋时间的不同，生活垃圾组成和浓度也会变化。

特点：

- 1) 成分不稳定 - - 取决与垃圾的组成；
- 2) 浓度的可变性 - - 取决于填埋时间；
- 3) 组成的特殊性 - - 不同与生活污水的特殊污水



# 英文缩写

- 1 DO: dissolved oxygen 溶解氧
- 2 BOD: biochemical oxygen demand 生化需氧量
- 3 COD: chemical oxygen demand 化学需氧量
- 4 OC: oxygen consumption 耗氧量
- 5 ppb: part per billion 十亿分之一  $10^{-9}$
- 6 ppm: part per million 百万分之一  $10^{-6}$
- 7 ppt: part per trillion 万亿分之一  $10^{-12}$
- 8 SS: suspended solid 悬浮物



## 英文缩写

---

- 9 THC: total hydrogen carbonize 总碳氢化物
- 10 TOC: total organic carbon 总有机碳
- 11 TOD: total oxygen demand 总需氧量
- 12 TON: total organic nitrogen 总有机氮
- 13 TSP: total suspended particulate 总悬浮微粒
- 14 TSS: total suspended solid 悬浮固体总量
- 15 SPM: suspended particulate matter 飘尘