第三篇　环境监测与分析

第一章　环境监测过程的质量保证

环境监测是环境科学中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。环境监测的目的是准确、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。具体可分为：根据环境质量标准，评价环境质量；根据污染特点、分布情况和环境条件，追踪寻找污染源、提供污染变化趋势，为实现监督管理、控制污染提供依据；收集本底数据，积累长期监测资料，为研究环境容量、实施总量控制、目标管理、预测预报环境质量提供数据；为保护人类健康、保护环境、合理使用自然资源、制定环境法规、标准、规划等服务。

环境监测可按其监测目的或监测介质对象进行分类，也可按专业部门进行分类，如气象监测、卫生监测和资源监测等。按监测目的可分为：监视性监测（又称为例行监测或常规监测）、特定目的监测（又称为特例监测，根据特定的目的可分为污染事故监测、仲裁监测、考核验证监测、咨询服务监测）、研究性监测（又称科研监测）。

按监测介质对象分类，可分为水质监测、空气监测、土壤监测、固体废物监测、生物监测、生态监测、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（病原体、病毒、寄生虫等）监测等。

环境监测质量保证是环境监测中十分重要的技术工作和管理工作。质量保证和质量控制，是一种保证监测数据准确可靠的方法，也是科学管理实验室和监测系统的有效措施，它可以保证数据质量，使环境监测建立在可靠的基础之上。

环境监测质量保证是整个监测过程的全面质量管理，包括制订计划、根据需要和可能确定监测指标及数据的质量要求、规定相应的分析监测系统。其内容包括采样、样品预处理、贮存、运输、实验室供应，仪器设备、器皿的选择和校准，试剂、溶剂和基准物质的选用，统一测量方法，质量控制程序，数据的记录和整理，各类人员的要求和技术培训，实验室的清洁度和安全，以及编写有关的文件、指南和手册等。

环境监测质量控制是环境监测质量保证的一部分，它包括实验室内部质量控制和外部质量控制两部分。实验室内部质量控制，是实验室自我控制质量的常规程序，它能反映分析质量稳定性如何，以便及时发现分析中异常情况，随时采取相应的校正措施。其内容包括空白试验、校准曲线核查、仪器设备的定期标定、平行样分析、加标样分析、密码样品分析和编制质量控制图等；外部质量控制通常是由常规监测以外的中心监测站或其他有经验人员来执行，以便对数据质量进行独立评价，各实验室可以从中发现所存在的系统误差等问题，以便及时校正、提高监测质量。常用的方法有分析标准样品以进行实验室之间的评价和分析测量系统的现场评价等。

第一节　监测方法的选择

监测方法包括化学、物理、生物、物理化学、生物化学及生物物理等一切可以表征环境质量的方法。

一、化学、物理方法

对环境样品中污染物的成分分析及其状态与结构的分析，目前，多采用化学分析方法和仪器分析方法。

如重量法常用作残渣、降尘、油类、硫酸盐等的测定。

容量分析被广泛用于水中酸度、碱度、化学需氧量、溶解氧、硫化物、氰化物的测定。

仪器分析是以物理和物理化学方法为基础的分析方法。它包括光谱分析法（可见分光光度法、紫外分光光度法、红外光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、X 射线法、荧光法、化学发光分析法等）、色谱分析法（气相色谱法、高效液相色谱法、薄层色谱法、离子色谱法、色谱－质谱联用技术）、电化学分析法（极谱法、溶出伏安法、电导法、电位法、离子选择电极法、库仑法）、放射分析法（同位素稀释法、中子活化分析法）和流动注射分析法等。仪器分析方法被广泛用于对环境中污染物进行定性和定量的测定。如分光光度法常用于大部分金属、无机非金属的测定；气相色谱法常用于有机物的测定；对于污染物状态和结构的分析常采用紫外光谱、红外光谱、质谱及核磁共振等技术。

二、生物方法

生物方法利用植物和动物在污染环境中所产生的各种反映信息来判断环境质量的方法，这是一种最直接也是一种综合的方法。

生物监测包括生物体内污染物含量的测定、观察生物在环境中受伤害症状、生物的生理生化反应、利用生物群落结构和种类变化等手段来判断环境质量。例如，利用某些对特定污染物敏感的植物或动物（指示生物）在环境中受伤害的症状，可以对空气或水的污染做出定性和定量的判断。

三、监测技术的发展

监测技术的发展较快，许多新技术在监测过程中已得到应用。在无机污染物的监测方面，等离子体发射光谱用于对 20 多种元素的分析；原子荧光光谱用于一切对荧光具有吸收能力的物质；离子色谱技术的应用范围也扩大了。在有毒有害有机污染物的分析方面，GC－MS 用于 VOCS 和 S－VOCS 及氯酚类、有机氯农药、有机磷农药、PAHS、二噁英类、PCBS 类的分析；HPLC 用于分析 PAHS、苯胺类、酞酸酯类、酚类等的分析；IC 法用于 AOX、TOX 的分析；化学发光分析对超痕量物质分析也已应用到环境监测中。利用遥测技术对一个地区、整条河流的污染分布情况进行监测，是以往监测方法很难完成的。

对于区域甚至全球范围的监测和管理，其监测网络及点位的研究、监测分析方法的标准化、连续自动监测系统、数据传送和处理的计算机化的研究应用也是发展很快的。自动、连续监测系统的质量控制与质量保证工作也逐步完善。

在发展大型、自动、连续监测系统的同时，研究小型便携式、简易快速的监测技术也十分重要。例如，在污染突发事故的现场、瞬时造成很大的伤害，但由于空气扩散和水体流动，污染物浓度的变化十分迅速，这时大型固定仪器无法使用，而便携式和快速测定技术就显得十分重要，在野外也同样如此。

第二节　监测项目的确定

监测项目要根据水体被污染情况、水体功能和废（污）水中所含污染物及经济条件等因素确定。随

着科学技术和社会经济的发展，生产、使用化学物质品种不断增加，导致进入水体的污染物质种类繁多，特别是那些持久性有毒有机污染物，如艾氏剂、狄氏剂、DDT、毒杀芬等农药，二噁英类、多氯联苯类、酞酸酯类等雌性激素，以及苯并［a］芘等多环芳烃类等，它们的含量虽然低，但具有致畸、致突变、致癌、引起遗传变异等危害作用，受到世界各国的高度重视，被列为优先监测污染物。下面介绍我国水质标准中的监测项目，这些项目影响范围广，危害大，已建立可靠分析测定方法。

一、地表水监测项目

（一）江河、湖泊、渠道、水库

《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）中，为满足地表水各类使用功能和生态环境质量要求，将监测项目分为基本项目、集中式生活饮用水水源地补充项目和集中式生活饮用水水源地特定项目三类。

基本项目包括：水温、pH、溶解氧、高锰酸盐指数、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总氮（湖、库）、总磷、铜、锌、硒、砷、汞、镉、铅、铬（六价）、氟化物、氰化物、硫化物、挥发酚、石油类、阴离子表面活性剂、粪大肠菌群。

集中式生活饮用水水源地补充项目包括硫酸盐、氯化物、硝酸盐、铁、锰。

集中式生活饮用水水源地特定项目包括：三氯甲烷、四氯化碳、三溴甲烷、二氯甲烷、1，2－二氯乙烷、环氧氯丙烷、氯乙烯、1，1－二氯乙烯、1，2－二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、氯丁二烯、六氯丁二烯、苯乙烯、甲醛、乙醛、丙烯醛、三氯乙醛、苯、甲苯、乙苯、二甲苯、异丙苯、氯苯、1，2－二氯苯、1，4－二氯苯、三氯苯、四氯苯、六氯苯、硝基苯、二硝基苯、2，4－二硝基甲苯、2，4，6－三硝基甲苯、硝基氯苯、2，4－二硝基氯苯、2，4－二氯苯酚、2，4，6－三氯苯酚、五氯酚、苯胺、联苯胺、丙烯酰胺、丙烯腈、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二（2－乙基己基）酯、水合肼、四乙基铅、吡啶、松节油、苦味酸、丁基黄原酸、活性氯、滴滴涕、林丹、环氧七氯、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、乐果、敌敌畏、敌百虫、内吸磷、百菌清、甲萘威、溴氰菊酯、阿特拉津、苯并［a］芘、甲基汞、多氯联苯、微囊藻毒素－LR、黄磷、钼、钴、钡、硼、锑、镍、钒、钛、铊。

（二）海水监测项目

我国海水水质标准（GB 3097—1997）按照海域的不同使用功能和保护目标，将水质分为四类，其监测项目为：水温、漂浮物质、悬浮物质、色、臭、味、pH、溶解氧、化学需氧量、生化需氧量、汞、镉、铅、铬（六价）、总铬、铜、锌、硒、砷、镍、氰化物、硫化物、活性磷酸盐、无机氮、非离子氨、挥发性酚、石油类、六六六、滴滴涕、马拉硫磷、甲基对硫磷、苯并［a］芘、阴离子表面活性剂、大肠菌群、粪大肠菌群、病原体、放射性核素（^{60}Co，^{90}Sr，^{222}Rn，^{134}Cs，^{137}Cs）。

为全面评价地表水水质，还需进行生物学调查和监测，如水生生物群落调查、生产力测定、细菌学检验、毒性及致突变试验等。

二、生活饮用水监测项目

《生活饮用水水质卫生规范》（2001 年）中分为常规检验项目和非常规检验项目。

常规检验项目为：肉眼可见物、色、臭和味、浑浊度、pH、总硬度、铝、铁、锰、铜、锌、挥发酚类、阴离子合成洗涤剂、硫酸盐、氯化物、溶解性总固体、耗氧量、砷、镉、铬（六价）、氰化物、氟化物、铅、汞、硒、硝酸盐、氯仿、四氯化碳、细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群、游离余氯、总 α 放射性、总 β 放射性。

非常规检验项目为：硫化物、钠、锑、钡、铍、硼、钼、镍、银、铊、二氯甲烷、1，2－二氯乙烷、1，1，1－三氯乙烷、氯乙烯、1，1－二氯乙烯、1，2－二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、苯、甲苯、二甲苯、乙苯、苯乙烯、苯并［a］芘、氯苯、1，2－二氯苯、1，4－二氯苯、三氯苯、邻苯二甲酸二

(2-乙基已基）酯、丙烯酰胺、六氯丁二烯、微囊藻毒素-LR、甲草胺、灭草松、叶枯唑、百菌清、滴滴涕、溴氰菊酯、内吸磷、乐果、2，4-D酯和盐类、七氯、七氯环氧化物、六氯苯、六六六、林丹、马拉硫磷、对硫磷、甲基对硫磷、五氯酚、亚氯酸盐、一氯胺、2，4，6-三氯酚、甲醛、三卤甲烷（氯仿、溴仿、二溴一氯甲烷、一溴二氯甲烷）二氯乙酸、三氯乙酸、三氯乙醛、氯化氰。

三、废(污)水监测项目

不同行业排放的废（污）水监测项目有些是相同的，有些是有差别的。适用于矿山开采、有色金属冶炼及加工、焦化、石油化工（包括炼制）、合成洗涤剂、制革、发酵及酿造、纤维、制药、农药等工业及电影洗片、城镇二级污水处理厂、医院等行业的《污水综合排放标准》中将监测项目分为两类。

第一类是在车间或车间处理设施排放口采样测定的污染物，包括总汞、烷基汞、总镉、总铬、六价铬、总砷、总铅、总镍、苯并［a］芘、总铍、总银、总α放射性、总β放射性。

第二类是在排污单位排放口采样测定的污染物，包括pH、色度、悬浮物、生化需氧量、化学需氧量、石油类、动植物油、挥发性酚、总氰化物、硫化物、氨氮、氟化物、磷酸盐、甲醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子表面活性剂、总铜、总锌、总锰、彩色显影剂、显影剂及氧化物总量、磷、有机磷农药、乐果、对硫磷、甲基对硫磷、马拉硫磷、五氯酚及五氯酚钠、可吸附有机卤化物、三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯、苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯、氯苯、邻二氯苯、对二氯苯、对硝基氯苯、2，4-二硝基氯苯、苯酚、间甲酚、2，4-二氯酚、2，4，6-三氯酚、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、丙烯腈、总硒、粪大肠菌群数、总余氯、总有机碳。

另外，还需测量废（污）水排放量；对于排放含有放射性物质的废（污）水，还需测定辐射防护标准要求测定的项目。

第三节　监测点的设置

一、水质监测监测点的布设

(一)地面水监测断面和采样点的设置

1. 设置原则

(1) 在对调查研究结果和有关资料进行综合分析的基础上，根据水体尺度范围，考虑代表性、可控性及经济性等因素，确定断面类型和采样点数量，并不断优化。

(2) 有大量废（污）水排入江河的主要居民区、工业区的上游和下游，支流与干流汇合处，入海河流河口及受潮汐影响河段，国际河流出入国境线出入口，湖泊、水库出入口，应设置监测断面。

(3) 饮用水源地和流经主要风景游览区、自然保护区、与水质有关的地方病发病区、严重水土流失区及地球化学异常区的水域或河段，应设置监测断面。

(4) 监测断面位置避开死水区、回水区、排污口处，尽量选择水流动平稳、水面宽阔、无浅滩的顺直河段。

(5) 监测断面应尽可能与水文测量断面一致，要求有明显岸边标志。

2. 河流监测断面的布设

为评价完整江河水系的水质，需要设置背景断面、对照断面、控制断面和削减断面；对于某一河段，只需设置对照断面、控制断面和削减断面（或过境断面）三种断面，如图3-1-1所示。

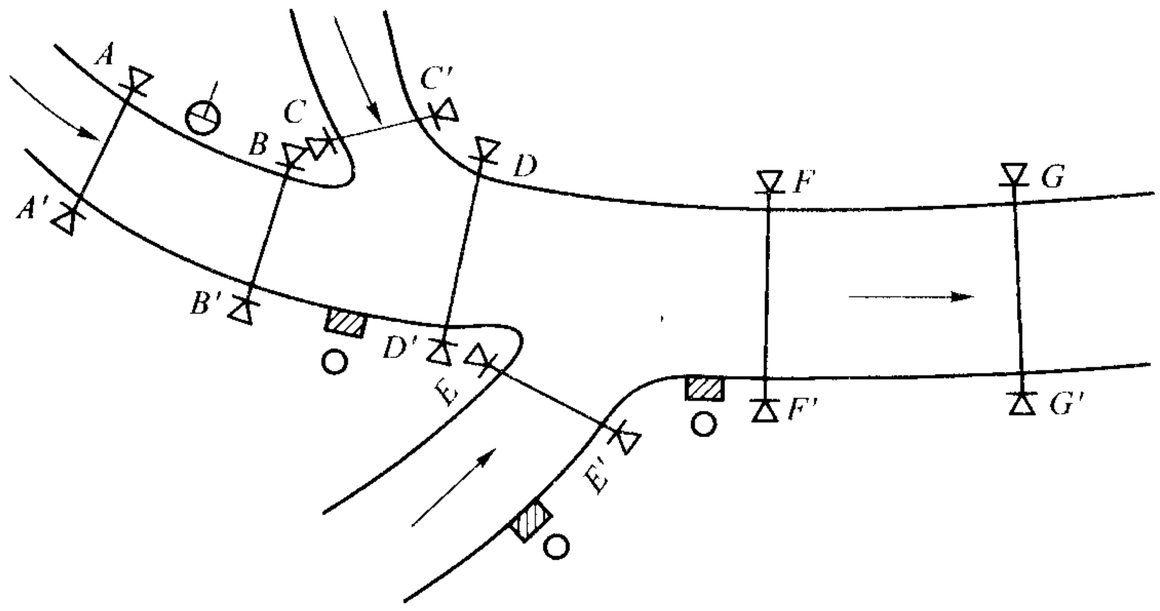


图 3-1-1 河流监测断面设置示意图

→水流方向；自来水厂取水点；○ 污染源；排污口；$A-A'$对照断面；

$B-B'$，$C-C'$，$D-D'$，$E-E'$，$F-F'$控制断面；$G-G'$削减断面

（1）背景断面：设在基本未受人类活动影响的河段，用于评价一完整水系污染程度。

（2）对照断面：为了解流入监测河段前的水体水质状况而设置。这种断面应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。一个河段一般只设一个对照断面。有主要支流时可酌情增加。

（3）控制断面：为评价监测河段两岸污染源对水体水质影响而设置。控制断面的数目应根据城市的工业布局和排污口分布情况而定，设在排污区（口）下游，污水与河水基本混匀处。在流经特殊要求地区（如饮用水源地、风景游览区等）的河段上也应设置控制断面。

（4）削减断面：是指河流受纳废水和污水后，经稀释扩散和自净作用，使污染物浓度显著降低的断面，通常设在城市或工业区最后一个排污口下游 1 500 m 以外的河段上。

另外，有时为特定的环境管理需要，如定量化考核、监视饮用水源和流域污染源限期达标排放等，还要设管理断面。

（二）地下水监测点的布设

由于地质结构复杂，使地下水采样点的布设也变得复杂。地下水一般呈分层流动，侵入地下水的污染物、渗滤液等可沿垂直方向运动，也可沿水平方向运动；同时，各深层地下水（也称承压水）之间也会发生串流现象。因此，布点时不但要掌握污染源分布、类型和污染物扩散条件，还要弄清地下水的分层和流向等情况。通常布设两类采样点，即对照监测井和控制监测井群。监测井可以是新打的，也可利用已有的水井。

对照监测井设在地下水流向的上游不受监测地区污染源影响的地方。

控制监测井设在污染源周围不同位置，特别是地下水流向的下游方向。渗坑、渗井和堆渣区的污染物，在含水层渗透性较大的地方易造成带状污染，此时可沿地下水流向及其垂直方向分别设采样点；在含水层渗透小的地方易造成点状污染，监测井宜设在近污染源处。污灌区等面状污染源易造成块状污染，可采用网格法均匀布点。排污沟等线状污染源，可在其流向两岸适当地段布点。

（三）水污染源监测点的布设

水污染源包括工业废水、城市污水等。水污染源一般经管道或渠、沟排放，截面积比较小，不需设置监测断面，而直接确定采样点位。

1. 工业废水

（1）在车间或车间处理设施的废水排放口设置采样点，监测一类污染物；在工厂废水总排放口布设采样点，监测二类污染物。

（2）已有废水处理设施的工厂，在处理设施的总排放口布设采样点。如需了解废水处理效果，还要在处理设施进口设采样点。

2. 城市污水

（1）城市污水管网的采样点：非居民生活排水支管接入城市污水干管的检查井；城市污水干管的不同位置；污水进入水体的排放口等。

（2）城市污水处理厂：在污水进口和处理后的总排口布设采样点。如需监测各污水处理单元效率，应在各处理设施单元的进、出口分别设采样点。另外，还需设污泥采样点。

二、空气和废气监测监测站(点)的布设

（一）布设采样站（点）的原则和要求

（1）采样点应设在整个监测区域的高、中、低三种不同污染物浓度的地方。

（2）在污染源比较集中、主导风向比较明显的情况下，应将污染源的下风向作为主要监测范围，布设较多的采样点；上风向布设少量点作为对照。

（3）工业较密集的城区和工矿区、人口密度大及污染物超标地区，要适当增设采样点；城市郊区和农村、人口密度小及污染物浓度低的地区，可酌情少设采样点。

（4）采样点的周围应开阔，采样口水平线与周围建筑物高度的夹角应不大于30°。测点周围无局地污染源，并应避开树木及吸附能力较强的建筑物。交通密集区的采样点应设在距人行道边缘至少1.5 m处。

（5）各采样点的设置条件要尽可能一致或标准化，使获得的监测数据具有可比性。

（6）采样高度根据监测目的而定。研究大气污染对人体的危害，采样口应在离地面1.5～2 m处；研究大气污染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。连续采样例行监测采样口高度应距地面3～15 m；若置于屋顶采样，采样口应与基础面有1.5 m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。

（二）采样站（点）数目的确定

在一个监测区域内，采样站（点）设置数目应根据监测范围大小、污染物的空间分布和地形地貌特征、人口分布情况及其密度、经济条件等因素综合考虑确定。

我国对空气环境污染例行监测采样站设置数目主要依据城市人口多少（见表3－1－1），并要求对有自动监测系统的城市以自动监测为主，人工连续采样点辅之；无自动监测系统的城市，以连续采样点为主，辅以单机自动监测，便于解决缺少瞬时值的问题。表中各档测点数中包括一个城市的主导风向上风向的区域背景测点。世界卫生组织（WHO）建议，城市地区空气污染趋势监测站数可参考表3－1－2。

表3－1－1　我国空气环境污染例行监测采样点设置数目

市区人口/万	SO_2，NO_x，TSP	灰尘自然降尘量	硫酸盐化速率
<50	3	≥3	≥6
50～100	4	4～8	6～12
100～200	5	8～11	12～18
200～400	6	12～20	18～30
>400	7	20～30	30～40

表3－1－2　WHO推荐的城市空气自动监测站（点）数目

市区人口/万	可吸入颗粒物	SO_2	NO_x	氧化剂	CO	风向、风速
≤100	2	2	1	1	1	1
100～400	5	5	2	2	2	2
400～800	8	8	4	3	4	2
>800	10	10	5	4	5	3

（三）采样站（点）布设方法

监测区域内的采样站（点）总数确定后，可采用经验法、统计法、模拟法等进行站（点）布设。

经验法是常采用的方法，特别是对尚未建立监测网或监测数据积累少的地区，需要凭借经验确定采样站（点）的位置。其具体方法如下。

1. 功能区布点法

按功能区划分布点法多用于区域性常规监测。先将监测区域划分为工业区、商业区、居住区、工业和居住混合区、交通稠密区、清洁区等，再根据具体污染情况和人力、物力条件，在各功能区设置一定数量的采样点。各功能区的采样点数不要求平均，在污染源集中的工业区和人口较密集的居住区多设采样点。

2. 网格布点法

这种布点法是将监测区域地面划分成若干均匀网状方格，采样点设在两条直线的交点处或方格中心（见图 3－1－2）。网格大小视污染源强度、人口分布及人力、物力条件等确定。若主导风向明显，下风向设点应多一些，一般约占采样点总数的 60%。对于有多个污染源，且污染源分布较均匀的地区，常采用这种布点方法。它能较好地反映污染物的空间分布，如将网格划分得足够小，则将监测结果绘制成污染物浓度空间分布图，对指导城市环境规划和管理具有重要意义。

3. 同心圆布点法

这种方法主要用于多个污染源构成污染群，且大污染源较集中的地区。先找出污染群的中心，以此为圆心在地面上画若干个同心圆，再从圆心作若干条放射线，将放射线与圆周的交点作为采样点（见图 3－1－3）。不同圆周上的采样点数目不一定相等或均匀分布，常年主导风向的下风向比上风向多设一些点。例如，同心圆半径分别取 4 km，10 km，20 km，40 km，从里向外各圆周上分别设 4，8，8，4 个采样点。

4. 扇形布点法

扇形布点法适用于孤立的高架点源，且主导风向明显的地区。以点源所在位置为顶点，主导风向为轴线，在下风向地面上划出一个扇形区作为布点范围。扇形的角度一般为 45°，也可更大些，但不能超过 90°。采样点设在扇形平面内距点源不同距离的若干弧线上（见图 3－1－4）。每条弧线上设 3～4 个采样点，相邻两点与顶点连线的夹角一般取 10°～20°。在上风向应设对照点。

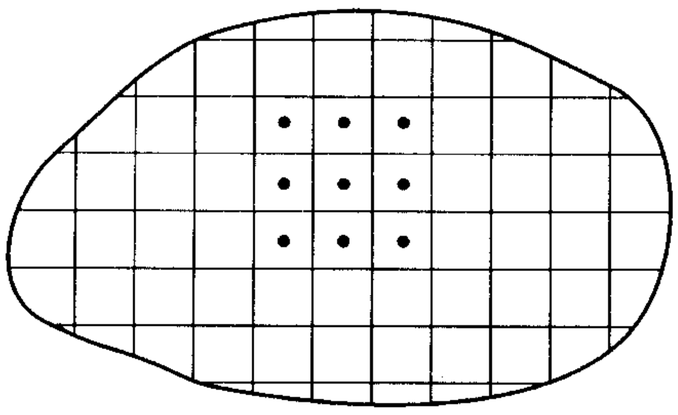


图 3－1－2 网格布点法

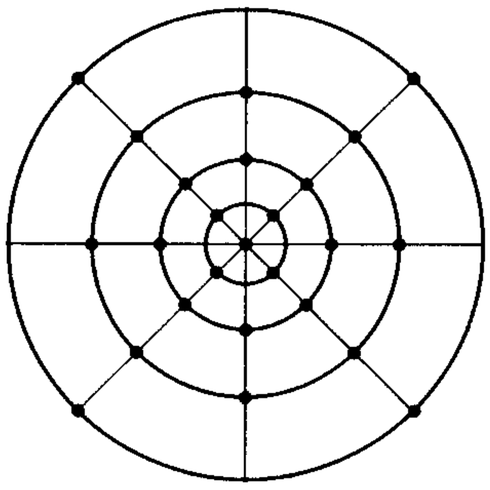


图 3－1－3 同心圆布点法

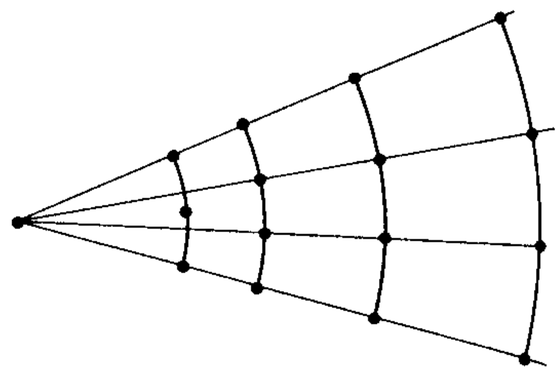


图 3－1－4 扇形布点法

采用同心圆和扇形布点法时，应考虑高架点源排放污染物的扩散特点。在不计污染物本底浓度时，点源脚下的污染物浓度为零，随着距离增加，很快出现浓度最大值，然后按指数规律下降。因此，同心圆或弧线不宜等距离划分，而是靠近最大浓度值的地方密一些，以免漏测最大浓度的位置。至于污染物最大浓度出现的位置，与源高、气象条件和地面状况密切相关。例如，对平坦地面上 50 m 高的烟囱，污染物最大地面浓度出现的位置与气象条件的关系列于表 3－1－3。随着烟囱高度的增加，最大地面浓度出现的位置随之增大，如在大气稳定时，高度为 100 m 的烟囱排放污染物的最大地面浓度出现位置约在烟囱高度的 100 倍处。

表 3－1－3　50 m 高烟囱排放污染物最大地面浓度出现位置与气象条件的关系

大气稳定度	最大地面浓度出现位置（相当于烟囱高度的倍数）
不稳定	5～10
中性	20 左右
稳定	40 以上

在实际工作中，为做到因地制宜，使采样网点布设完善合理，往往采用以一种布点方法为主，兼用其他方法的综合布点法。

统计法适用于已积累了多年监测数据的地区。根据城市空气污染物分布的时间与空间上变化有一定相关性，通过对监测数据的统计处理对现有站（点）进行调整，删除监测信息重复的站（点）。例如，如果监测网中某些站（点）历年取得的监测数据较近似，可以通过类聚分析法将结果相近的站（点）聚为一类，从中选择少数代表性站（点）。

模拟法是根据监测区域污染源的分布、排放特征、气象资料以及应用数学模型预测的污染物时空分布状况设计采样站（点）。

第四节　采样与样品保存

一、采样

（一）地表水样的采集

1. 采样前的准备

采样前，要根据监测项目的性质和采样方法的要求，选择适宜材质的盛水容器和采样器，并清洗干净。此外，还需准备好交通工具。交通工具常使用船只。对采样器具的材质要求化学性能稳定，大小和形状适宜，不吸附欲测组分，容易清洗并可反复使用。

2. 采样方法和采样器（或采水器）

在河流、湖泊、水库、海洋中采样，常乘监测船或采样船、手划船等交通工具到采样点采集，也可涉水和在桥上采集。

采集表层水水样时，可用适当的容器如塑料筒等直接采取。

采集深层水水样时，可用简易采水器、深层采水器、采水泵、自动采水器等。图 3－1－5 为一种简易采水器，将其沉降至所需深度（可从提绳上的标度看出），上提提绳打开瓶塞，待水充满采样瓶后提出。图 3－1－6 是一种用于急流水的采水器，它是将一根长钢管固定在铁框上，管内装一根橡胶管，胶管上部用夹子夹紧，下部与瓶塞上的短玻璃管相连，瓶塞上另有一长玻璃管通至采样瓶近底处；采样前塞紧橡胶塞，然后沿船身垂直伸入要求水深处，打开上部橡胶管夹，水样即沿长玻璃管流入样品瓶中，瓶内空气由短玻璃管沿橡胶管排出。这样采集的水样也可用于测定水中溶解性气体，因为它是与空气隔绝的。还有各种深层采水器和自动采水器，如 HGM—2 型有机玻璃采水器，778 型、806 型自动采水器。图 3－1－7 是一种机械（泵）式采水器，它用泵通过采水管抽吸预定水层的水样。图 3－1－8 为一种废（污）水自动采水器，可以定时将一定量水样分别采入采样容器，也可以采集一个生产周期内的混合水样。

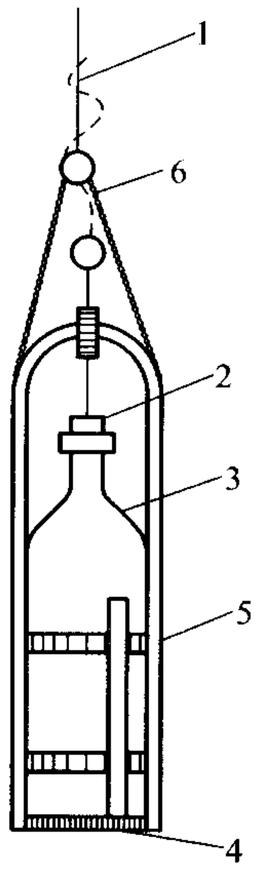


图 3-1-5 简易采水器

1. 绳子；2. 带有软绳的橡胶塞；3. 采样瓶；4. 铅锤；5. 铁框；6. 挂钩

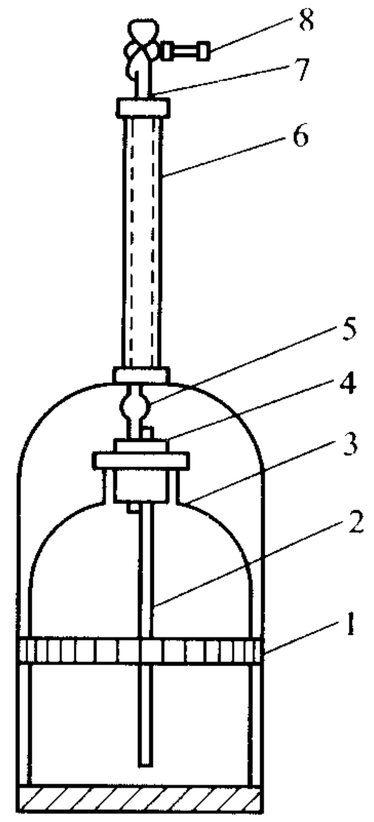


图 3-1-6 急流采水器

1. 铁框；2. 长玻璃管；3. 采样瓶；4. 橡胶塞；5. 短玻璃管；6. 钢管；7. 橡胶管；8. 夹子

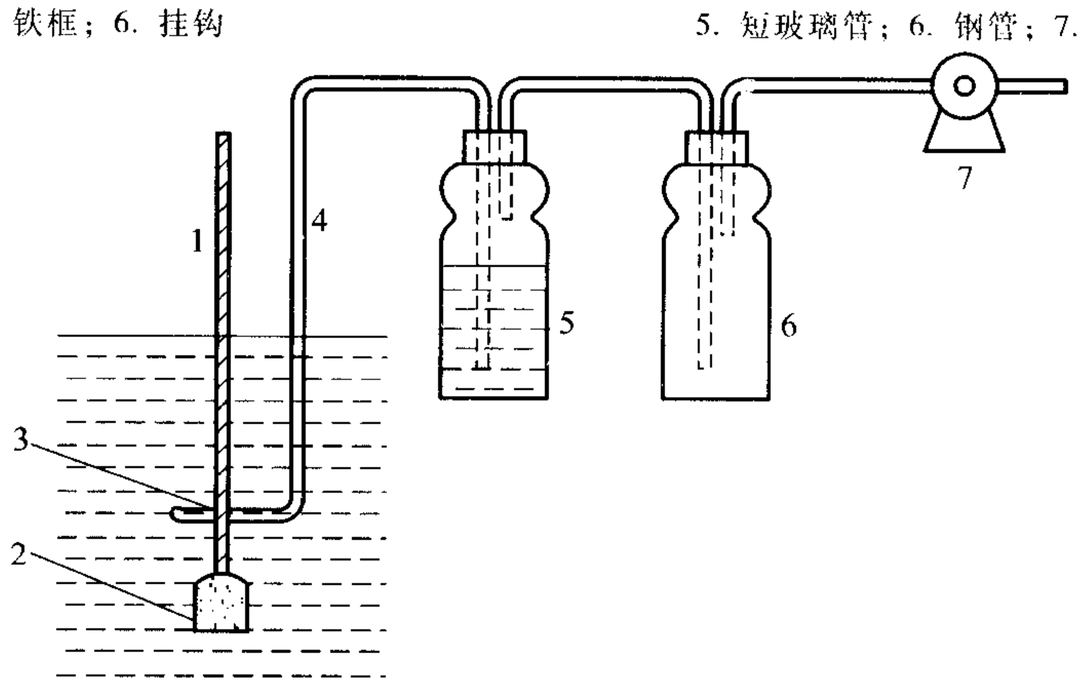


图 3-1-7 机械（泵）式采水器

1. 细绳；2. 重锤；3. 采样头；4. 采样管；5. 采样瓶；6. 安全瓶；7. 泵

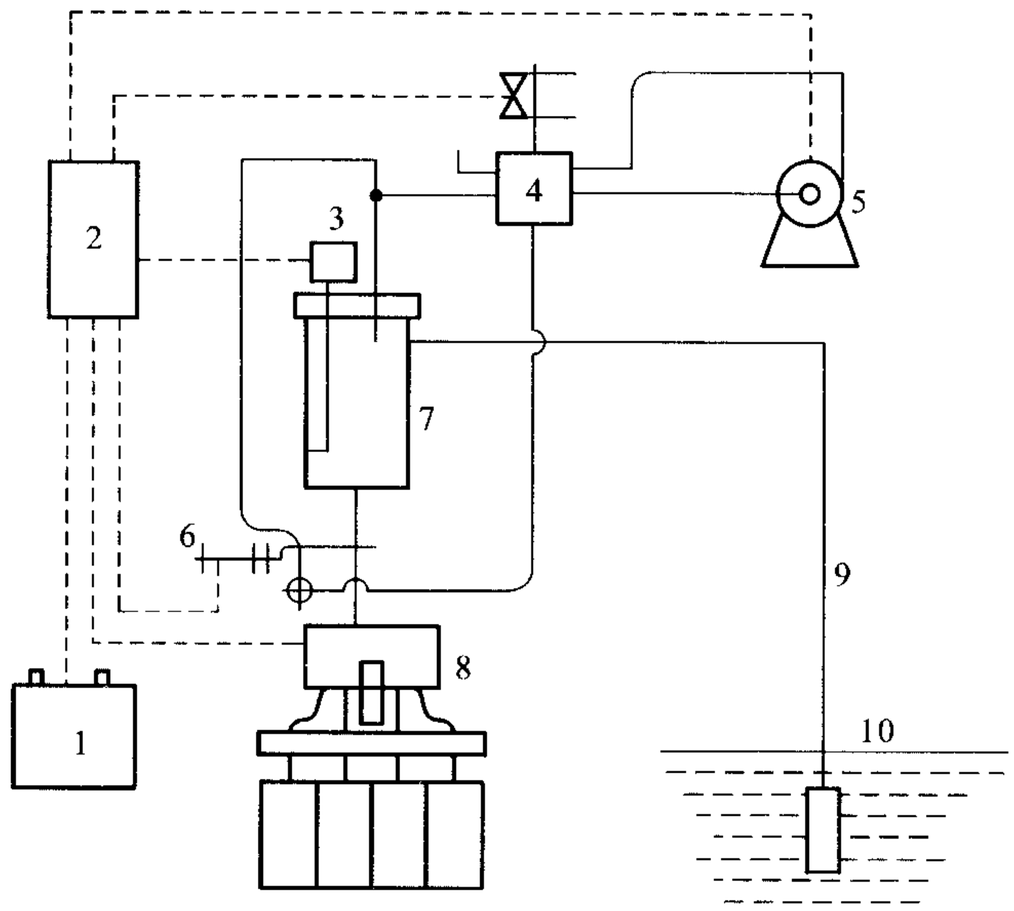


图 3-1-8 废（污）水自动采水器

1. 蓄电池；2. 电子控制箱；3. 传感器；4. 电磁阀；5. 真空泵；6. 夹紧阀；7. 计量瓶；8. 切换器；9. 采水管；10. 废（污）水池

（二）地下水样的采集

1. 井水

从监测井中采集水样常利用抽水机设备。启动后，先放水数分钟，将积留在管道内的陈旧水排出，然后用采样容器（已预先洗净）接取水样。对于无抽水设备的水井，可选择适合的采水器采集水样，如深层采水器、自动采水器等。

2. 泉水、自来水

对于自喷泉水，在涌水口处直接采样。对于不自喷泉水，用采集井水水样的方法采样。

对于自来水，先将水龙头完全打开，将积存在管道内的陈旧水排出后再采样。

地下水的水质比较稳定，一般采集瞬时水样即能有较好的代表性。

（三）废（污）水样的采集

1. 浅层废（污）水

从浅埋排水管、沟道中采样，用采样容器直接采集，也可用长把塑料勺采集。

2. 深层废（污）水

对埋层较深的排水管、沟道，可用深层采水器或固定在负重架内的采样容器，沉入检测井内采样。

3. 自动采样

采用自动采水器可自动采集瞬时水样和混合水样。当废（污）水排放量和水质较稳定时，可采集瞬时水样；当排放量较稳定，水质不稳定时，可采集时间等比例水样；当二者都不稳定时，必须采集流量等比例水样。

二、水样的保存方法

各种水质的水样，从采集到分析测定这段时间内，由于环境条件的改变，微生物新陈代谢活动和化学作用的影响，会引起水样某些物理参数及化学组分的变化，不能及时运输或尽快分析时，则应根据不同监测项目的要求，放在性能稳定的材料制作的容器中，采取适宜的保存措施。

（一）冷藏或冷冻法

冷藏或冷冻的作用是抑制微生物活动，减缓物理挥发和化学反应速率。

（二）加入化学试剂保存法

1. 加入生物抑制剂

如在测定氨氮、硝酸盐氮、化学需氧量的水样中加入 $HgCl_2$，可抑制生物的氧化还原作用；对测定酚的水样，用 H_3PO_4 调至 pH 为 4 时，加入适量 $CuSO_4$，即可抑制苯酚菌的分解活动。

2. 调节 pH

测定金属离子的水样常用 HNO_3 酸化至 pH 为 1～2，既可防止重金属离子水解沉淀，又可避免金属被器壁吸附；测定氰化物或挥发性酚的水样时，加入 NaOH 调至 pH 为 12，使之生成稳定的酚盐等。

3. 加入氧化剂或还原剂

如测定汞的水样需加入 HNO_3（调至 pH＜1）和 $K_2Cr_2O_7$（0.05%），使汞保持高价态；测定硫化物的水样，加入抗坏血酸，可以防止被氧化；测定溶解氧的水样则需加入少量硫酸锰和碘化钾固定溶解氧（还原）等。

应当注意，加入的保存剂不能干扰以后的测定；保存剂的纯度最好是优级纯的，还应做相应的空白试验，对测定结果进行校正。

水样的保存期限与多种因素有关，如组分的稳定性、浓度、水样的污染程度等。表 3－1－4 列出我国现行水样保存方法和保存期。

表 3-1-4 水样保存方法和保存期

测定项目	容器材质	保存方法	保存期	备注
浊度	P或G	4 ℃，暗处	24 h	尽量现场测定
色度	同上	4 ℃	48 h	同上
pH	同上	4 ℃	12 h	同上
电导	同上	4 ℃	24 h	同上
悬浮物	同上	4 ℃，避光	7 d	
碱度	同上	4 ℃	24 h	
酸度	同上	4 ℃	24 h	
高锰酸盐指数	G	加 H_2SO_4，使 pH<2，4 ℃	48 h	
COD	G	加 H_2SO_4，使 pH<2，4 ℃	48 h	
BOD_5	溶解氧瓶（G）	4 ℃，避光	6 h	最长不超过 24 h
DO	同上	加 $MnSO_4$、碱性 KI-NaN_3溶液固定，4 ℃，暗处	24 h	尽量现场测定
TOC	G	加硫酸，使 pH<2，4 ℃	7 d	常温下保存 24 h
氟化物	P	4 ℃，避光	14 d	
氯化物	P或G	同上	30 d	
氰化物	P	加 NaOH，使 pH>12，4 ℃，暗处	24 h	
硫化物	P或G	加 NaOH 和 $Zn(Ac)_2$溶液固定，避光	24 h	
硫酸盐	同上	4 ℃，避光	7 d	
正磷酸盐	P或G	4 ℃	24 h	
总磷	同上	加 H_2SO_4，使 pH≤2	24 h	
氨氮	同上	加 H_2SO_4，使 pH<2，4 ℃	24 h	
亚硝酸盐	同上	4 ℃，避光	24 h	尽快测定
硝酸盐	同上	4 ℃，避光	24 h	
总氮	同上	加 H_2SO_4，使 pH<2，4 ℃	24 h	
铍	同上	加 HNO_3，使 pH<2；污水加至 1%	14 d	
铜、锌、铅、镉	同上	加 HNO_3，使 pH<2；污水加至 1%	14 d	
铬（六价）	同上	加 NaOH 溶液，使 pH8~9	24 h	尽快测定
砷	同上	加 H_2SO_4使 pH<2；污水加至 1%	14 d	
汞	同上	加 HNO_3，使 pH≤1；污水加至 1%	14 d	
硒	同上	4 ℃	24 h	尽快测定
油类	G	加 HCl，使 pH<2，4 ℃	7 d	不加酸，24 h 内测定
挥发性有机物	G	加 HCl，使 pH<2，4 ℃，避光	24 h	
酚类	G	加 H_3PO_4，使 pH<2，加抗坏血酸，4 ℃，避光	24 h	
硝基苯类	G	加 H_2SO_4，使 pH1≈2，4 ℃	24 h	尽快测定
农药类	G	加抗坏血酸除余氯，4 ℃，避光	24 h	
除草剂类	G	同上	24 h	

续表

测定项目	容器材质	保存方法	保存期	备注
阴离子表面活性剂	P或G	4 ℃，避光	24 h	
微生物	G	加 $Na_2S_2O_3$ 溶液除余氯，4 ℃	12 h	
生物	G	用甲醛固定，4 ℃	12 h	
微生物	G	加 $Na_2S_2O_3$ 溶液除余氯，4 ℃	12 h	
生物	G	加甲醛固定，4 ℃	12 h	

注：G为硬质玻璃瓶；P为聚乙烯瓶（桶）。

第五节　分析测试误差和监测结果表述

监测中所得到的许多物理、化学和生物学数据，是描述和评价环境质量的基本依据。由于监测系统的条件限制以及操作人员的技术水平，测试值与真值之间常存在差异；环境污染的流动性、变异性以及与时空因素关系，使某一区域的环境质量由许多因素综合所决定；描述某一河流的环境质量，必须对整条河流按规定布点，以一定频率测定，根据大量数据综合才能表述它的环境质量，所有这一切均需通过统计处理。

一、基本概念

（一）误差和偏差

1. 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称为真值。真值包括如下几种。

(1) 理论真值：例如三角形内角之和等于180°；

(2) 约定真值：由国际计量大会定义的国际单位制，包括基本单位、辅助单位和导出单位。由国际单位制所定义的真值叫约定真值；

(3) 标准器（包括标准物质）的相对真值：高一级标准器的误差为低一级标准器或普通仪器误差的 $\frac{1}{5}$（或$\frac{1}{20}\sim\frac{1}{3}$）时，则可认为前者是后者的相对真值。

2. 误差及其分类

由于被测量的数据形式通常不能以有限位数表示，同时由于认识能力不足和科学技术水平的限制，使测量值与真值不一致，这种矛盾在数值上表现即为误差。任何测量结果都有误差，并存在于一切测量全过程之中。

误差按其性质和产生原因，可分为系统误差、随机误差。

(1) 系统误差：又称可测误差、恒定误差或偏倚（bias），指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，在一定条件下具有重现性，并不因增加测量次数而减少系统误差，它的产生可以是方法、仪器、试剂、恒定的操作人员和恒定的环境所造成。

(2) 随机误差：又称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。

另有过失误差，又称粗差，是由测量过程中犯了不应有的错误所造成，它明显地歪曲测量结果，因而一经发现必须及时改正。

误差的表示方法分绝对误差和相对误差，绝对误差是测量值（x，单一测量值或多次测量的均值）与

真值（x_t）之差，绝对误差有正负之分。

$$\text{绝对误差} = x - x_t$$

相对误差指绝对误差与真值之比（常以百分数表示）：

$$\text{相对误差} = \frac{\text{绝对误差}}{\text{真值}} \times 100\%$$

3. 绝对偏差、相对偏差、平均偏差和相对平均偏差

绝对偏差（d_i）是测定值与均值之差，即：

$$d_i = x_i - \bar{x}$$

相对偏差是绝对偏差与均值之比（常以百分数表示）：

$$\text{相对偏差} = \frac{d_i}{x} \times 100\%$$

平均偏差是绝对偏差绝对值之和的平均值：

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} |d_i|$$

$$= \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \cdots + |d_n|)$$

相对平均偏差是平均偏差与均值之比（常以百分数表示）：

$$\text{相对平均偏差} = \frac{\bar{d}}{x} \times 100\%$$

4. 标准偏差和相对标准偏差

（1）差方和：亦称离差平方或平方和，是指绝对偏差的平方之和，以 S 表示。

$$S = \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$$

（2）样本方差：用 s^2 或 V 表示。

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2$$

$$= \frac{1}{n-1} S$$

（3）样本标准偏差：用 s 或 s_D 表示。

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \bar{x})^2}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{n-1} S}$$

$$= \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

（4）样本相对标准偏差：又称变异系数，是样本标准偏差在样本均值中所占的百分数，记为 C_v。

$$C_v = \frac{s}{\bar{x}} \times 100\%$$

（5）总体方差和总体标准偏差：分别以 σ^2 和 σ 表示。

$$\sigma^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2$$

$$\sigma = \sqrt{\sigma^2}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^{n} (x_i - \mu)^2}$$

$$= \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{N}}{N}}$$

式中：N——总体容量；

μ——总体均值。

(6) 极差：一组测量值中最大值（x_{max}）与最小值（x_{min}）之差，表示误差的范围，以 R 表示。

$$R = x_{max} - x_{min}$$

（二）总体、样本和平均值

1. 总体和个体

研究对象的全体称为总体，其中一个单位叫个体。

2. 样本和样本容量

总体中的一部分叫样本，样本中含有个体的数目叫此样本的容量，记作 n。

3. 平均值

平均值代表一组变量的平均水平或集中趋势，样本观测中大多数测量值是靠近的。

(1) 算术均值：简称均值，最常用的平均值，其定义为：

样本均值：$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}$$

总体均值：$$\mu = \frac{\sum x_i}{n} \quad (n \to \infty)$$

(2) 几何均值：当变量呈等比关系，常需用几何均值，其定义为：

$$\bar{x}_g = (x_1 x_2 \cdots x_n)^{\frac{1}{n}}$$

$$= \lg^{-1}\left(\frac{\sum \lg x_i}{n}\right)$$

计算酸雨 pH 的均值，都是计算雨水中氢离子活度的几何均值。

(3) 中位值：将各数据按大小顺序排列，位于中间的数据即为中位值，若数据的个数为偶数，则取中间两数据的平均值，适用于一组数据的少数呈“偏态”分散在某一侧，使均值受个别极值的影响较大的情况。

(4) 众值：一组数据中出现次数最多的一个数据。

平均值表示集中趋势，当监测数据是正态分布时，其算术均值、中位值和众值三者重合。

【例 3-1-1】 有一氯化物的标准水样，浓度为 110 mg/L，以银量法测定 5 次，其值为 112 mg/L，115 mg/L，114 mg/L，113 mg/L，115 mg/L，求算术均值、几何均值、中位值、绝对误差、相对误差、绝对偏差、平均偏差、极差、样本的差方和、方差、标准偏差和相对标准偏差。

解：算术均值：$\bar{x} = \frac{1}{5}(112 + 115 + 114 + 113 + 115)$ mg/L

$= 113.8$ mg/L

几何均值：$\bar{x}_g = (112 \times 115 \times 114 \times 113 \times 115)^{\frac{1}{5}}$ mg/L

$= 113.8$ mg/L

中位值：114 mg/L

以 x_i 为 112 mg/L，x_1 为 110 mg/L 为例，则：

绝对误差：$x_i - x_1 = (112 - 110)$ mg/L

$= 2$ mg/L

相对误差：$\frac{x - x_1}{x_1} \times 100\%$

绝对偏差：$d_i = x_i - \bar{x}$

$= (112 - 113.8)\ \text{mg/L}$

$= -1.8\ \text{mg/L}$

平均偏差：$\bar{d} = \frac{1}{n}(|112 - 113.8| + |115 - 113.8| + \cdots + |115 - 113.8|)\ \text{mg/L}$

$= 1.04\ \text{mg/L}$

极差：$R = (115 - 112)\,\text{mg/L} = 3\ \text{mg/L}$

样本差方和：$S = [(-1.8)^2 + 1.2^2 + 0.2^2 + (-0.8)^2 + 1.2^2]\,\text{mg/L}$

$= 6.8\ \text{mg/L}$

样本方差：$s^2 = \frac{1}{n-1}S$

$= \frac{1}{4} \times 6.8\ \text{mg/L}$

$= 1.7\ \text{mg/L}$

样本标准偏差：$s = \sqrt{s^2}$

$= 1.3\ \text{mg/L}$

样本相对标准偏差：$C_v = \frac{1.3}{113.8} \times 100\%$

$= 1.1\%$

（三）正态分布

相同条件下对同一样品测定中的随机误差，均遵从正态分布。正态概率密度函数为：

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}}$$

式中：x——由此分布中抽出的随机样本值；

μ——总体均值，是正态分布曲线最高点的横坐标，曲线对 μ 对称；

σ——总体标准偏差，反映了数据的离散程度。

正态分布图如图 3－1－9 所示，从统计学可知，样本落在各区间内的概率如表 3－1－5 所示。

表 3－1－5 正态分布总体的样本落在各区间内的概率

区　　间	落在区间内的概率/%	区　　间	落在区间内的概率/%
$\mu \pm 1.000\ \sigma$	68.26	$\mu \pm 2.000\ \sigma$	95.44
$\mu \pm 1.645\ \sigma$	90.00	$\mu \pm 2.576\ \sigma$	99.00
$\mu \pm 1.960\ \sigma$	95.00	$\mu \pm 3.000\ \sigma$	99.73

正态分布曲线说明：

（1）小误差出现的概率大于大误差，即误差的概率与误差的大小有关。

（2）大小相等，符号相反的正负误差数目近于相等，故曲线对称。

（3）出现大误差的概率很小。

（4）算术均值是可靠的数值。

有些监测数据呈偏态分布，见图 3－1－10。

实际工作中，有些数据本身不呈正态分布，但将数据通过数学转换后可显示正态分布，最常用的转换方式是将数据取对数。若监测数据的对数呈正态分布，称为对数正态分布。例如，大气监测当 SO_2 成颗粒物浓度较低时，其浓度数据经实验证明一般呈对数的正态分布，有些工厂排放废水的浓度数据也呈对数正态分布。

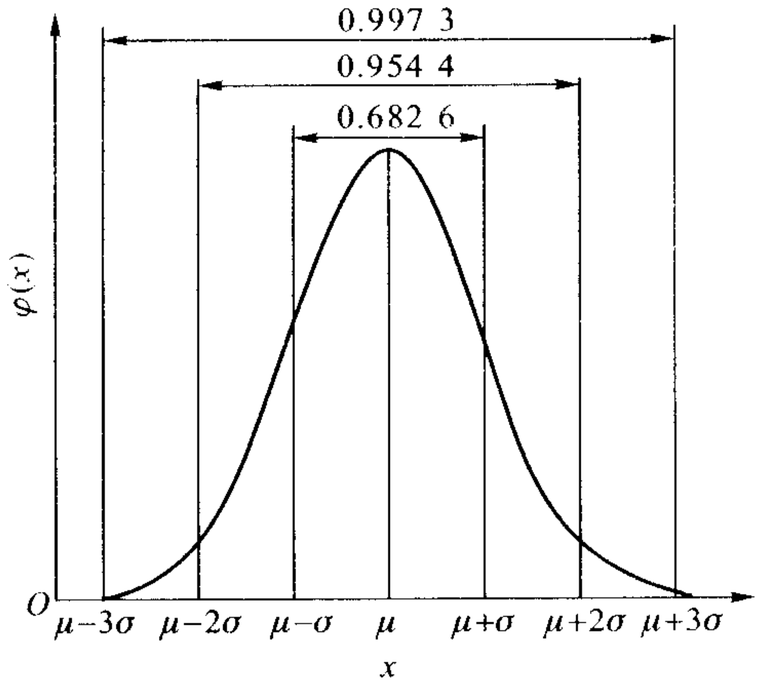


图 3－1－9　正态分布图

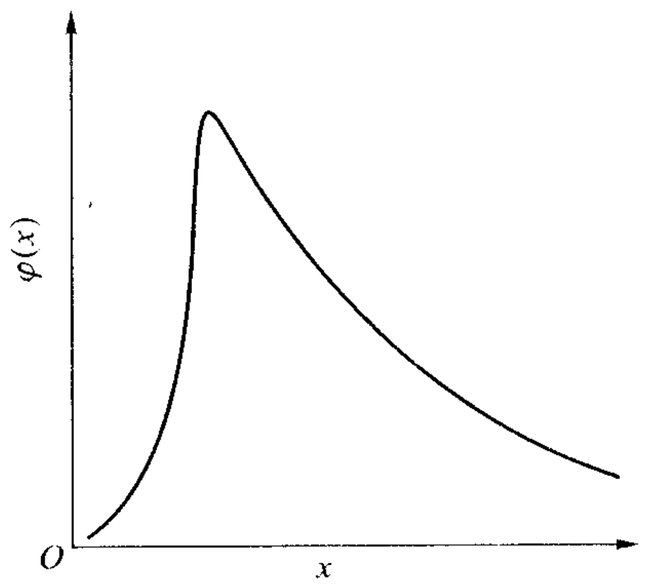


图 3－1－10　偏态分布图

二、数据的处理和结果表述

（一）数据修约规则

各种测量、计算的数据需要修约时，应遵守下列规则：四舍六入五考虑，五后非零则进一，五后皆零视奇偶，五前为偶应舍去，五前为奇则进一。

【例 3－1－2】 将下列数据修约到只保留一位小数：

14.342 6，　14.263 1，　14.250 1，　14.250 0，　14.050 0，　14.150 0

解：按照上述修约规则进行修约。

(1) 修约前　　修约后

14.342 6　　14.3

因保留一位小数，而小数点后第二位数小于、等于 4 者应予舍弃。

(2) 修约前　　修约后

14.263 1　　14.3

小数点后第二位数字大于或等于 6，应予进一。

(3) 修约前　　修约后

14.250 1　　14.3

小数点后第二位数字为 5，但 5 的后面并非全部为零，则进一。

(4) 修约前　　修约后

14.250 0　　14.2

14.050 0　　14.0

14.150 0　　14.2

小数点后第二位数字为 5，其后面皆为零，则视其前一位数字，若为偶数（包括零）则不进，若为奇数则进一。

若拟舍弃的数字为两位以上数字，应按规则一次修约，不得连续多次修约。

【例 3－1－3】 将 15.454 6 修约成整数。

解：正确的做法为：

修约前	修约后
15.454 6	15

不正确的做法为：

修约前	一次修约	二次修约	三次修约	四次修约
15.454 6	15.455	15.46	15.5	16

（二）可疑数据的取舍

与正常数据不是来自同一分布总体，明显歪曲试验结果的测量数据，称为离群数据。可能会歪曲试验结果，但尚未经检验断定其是离群数据的测量数据，称为可疑数据。

在数据处理时，必须剔除离群数据以使测定结果更符合客观实际。正确数据总有一定分散性，如果人为地删去一些误差较大但并非离群的测量数据，由此得到精密度很高的测量结果并不符合客观实际。因此对可疑数据的取舍必须遵循一定的原则。

测量中发现明显的系统误差和过失误差，由此而产生的数据应随时剔除。而可疑数据的取舍应采用统计方法判别，即离群数据的统计检验。检验的方法很多，现介绍最常用的两种。

1. 狄克逊（Dixon）检验法

狄克逊检验法适用于一组测量值的一致性检验和剔除离群值，此法中对最小可疑值和最大可疑值进行检验的公式因样本的容量（n）不同而异，检验方法如下：

（1）将一组测量数据从小到大顺序排列为 x_1，x_2，…，x_n，x_1和 x_n分别为最小可疑值和最大可疑值。

（2）按表 3－1－6 中计算式求 Q 值。

表 3－1－6 狄克逊检验统计量 Q 计算公式

n 值范围	可疑数据为最小值 x_1 时	可疑数据为最大值 x_n 时	n 值范围	可疑数据为最小值 x_1 时	可疑数据为最大值 x_n 时
3～7	$Q=\frac{x_2-x_1}{x_n-x_1}$	$Q=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}$	11～13	$Q=\frac{x_3-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	$Q=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_2}$
8～10	$Q=\frac{x_2-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	$Q=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2}$	14～25	$Q=\frac{x_3-x_1}{x_{n-2}-x_1}$	$Q=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_3}$

（3）根据给定的显著性水平（α）和样本容量（n），从表 3－1－7 查得临界值（Q_a）。

（4）若 $Q\leqslant Q_{0.05}$，则可疑值为正常值；若 $Q_{0.05}<Q\leqslant Q_{0.01}$，则可疑值为偏离值；若 $Q>Q_{0.01}$，则可疑值为离群值。

表 3－1－7 狄克逊检验临界值（Q_a）表

n	显著性水平（α）		n	显著性水平（α）	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	0.941	0.988	15	0.525	0.616
4	0.765	0.889	16	0.507	0.595
5	0.642	0.780	17	0.490	0.577
6	0.560	0.698	18	0.475	0.561
7	0.507	0.637	19	0.462	0.547
8	0.554	0.683	20	0.450	0.535
9	0.512	0.635	21	0.440	0.524
10	0.477	0.597	22	0.430	0.514
11	0.576	0.679	23	0.421	0.505
12	0.546	0.642	24	0.413	0.497
13	0.521	0.615	25	0.406	0.489
14	0.546	0.641			

【例3-1-4】 一组测量值从小到大顺序排列为：14.65，14.90，14.90，14.92，14.95，14.96，15.00，15.01，15.01，15.02。检验最小值14.65和最大值15.02是否为离群值。

解：检验最小值 $x_1=14.65$，由 $n=10$，$x_2=14.90$，$x_{n-1}=15.01$，则：

$$Q=\frac{x_2-x_1}{x_{n-1}-x_1}=\frac{14.90-14.65}{15.01-14.65}=0.69$$

查表3-1-7，当 $n=10$，给定显著性水平 $\alpha=0.01$ 时，$Q_{0.01}=0.597$。即 $Q>Q_{0.01}$，故最小值14.65为离群值，应予剔除。

检验最大值 $x_n=15.02$，则：

$$Q=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2}=\frac{15.02-15.01}{15.02-14.90}=0.083$$

查表3-1-7可知，$Q_{0.05}=0.477$。即 $Q<Q_{0.05}$，故最大值15.02为正常值。

2. 格鲁勃斯（Grubbs）检验法

格鲁勃斯检验法适用于检验多组测量值均值的一致性和剔除多组测量值中的离群均值；也可用于检验一组测量值一致性和剔除一组测量值中的离群值，方法如下。

（1）有 l 组测定值，每组 n 个测定值的均值分别为 $\bar{x}_1$，$\bar{x}_2$，…，$\bar{x}_i$，…，$\bar{x}_l$，其中最大均值记为 $\bar{x}_{max}$，最小均值记为 $\bar{x}_{min}$。

（2）由 n 个均值计算总均值（$\bar{\bar{x}}$）和标准偏差（$s_{\bar{x}}$）：

$$\bar{\bar{x}}=\frac{1}{l}\sum_{i=1}^{l}\bar{x}_i,\qquad s_{\bar{x}}=\sqrt{\frac{1}{l-1}\sum_{i=1}^{l}(\bar{x}_i-\bar{\bar{x}})^2}$$

（3）可疑均值为最大值（$\bar{x}_{max}$）时，按下式计算统计量（T）：

$$T=\frac{\bar{x}_{max}-\bar{\bar{x}}}{s_{\bar{x}}}$$

（4）根据测定值组数和给定的显著性水平（α），从表3-1-8查得临界值（T_a）；

（5）若 $T\leqslant T_{0.05}$，则可疑均值为正常均值；若 $T_{0.05}<T\leqslant T_{0.01}$，则可疑均值为偏离均值；若 $T>T_{0.01}$，则可疑均值为离群均值，应予剔除，即剔除含有该均值的一组数据。

表3-1-8　格鲁勃斯检验临界值（T_a）表

l	显著性水平（α）		l	显著性水平（α）	
	0.05	0.01		0.05	0.01
3	1.153	1.155	15	2.409	2.705
4	1.463	1.492	16	2.443	2.747
5	1.672	1.749	17	2.475	2.785
6	1.822	1.944	18	2.504	2.821
7	1.938	2.097	19	2.532	2.854
8	2.032	2.221	20	2.557	2.884
9	2.110	2.322	21	2.580	2.912
10	2.176	2.410	22	2.603	2.939
11	2.234	2.485	23	2.624	2.963
12	2.285	2.050	24	2.644	2.987
13	2.331	2.607	25	2.663	3.009
14	2.371	2.695			

【例 3-1-5】 10 个实验室分析同一样品，各实验室 5 次测定的平均值按大小顺序为 4.41，4.49，4.50，4.51，4.64，4.75，4.81，4.95，5.01，5.39，检验最大均值 5.39 是否为离群均值。

解：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{10}\sum_{i=1}^{10}\bar{x}_i = 4.746$$

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{1}{10-1}\sum_{i=1}^{10}(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2} = 0.305$$

$$\bar{x}_{max} = 5.39$$

则统计量为

$$T = \frac{x_{max} - \bar{\bar{x}}}{s_{\bar{x}}} = \frac{5.39 - 4.746}{0.305} = 2.11$$

当 $l=10$，给定显著性水平 $\alpha=0.05$ 时，查表 3-1-8 得临界值 $T_{0.05}=2.176$。即 $T<T_{0.05}$，故 5.39 为正常均值，即均值为 5.39 的一组测定值为正常数据。

（三）监测结果的表述

对一个样本某一指标的测定，其结果的表达方式一般有如下几种。

1. 用算术均值（$\bar{x}$）代表集中趋势

测定过程中排除系统误差和过失误差后，只存在随机误差，根据正态分布的原理，当测定次数无限多（$n\to\infty$）时的总体均值（μ）应与真值（x_t）很接近，但实际只能测定有限次数。因此样本的算术均值是代表集中趋势表达监测结果的最常用方式。

2. 用算术均值和标准偏差表示测定结果的精密度（$\bar{x}\pm s$）

算术均值代表集中趋势，标准偏差表示离散程度。算术均值代表性的大小与标准偏差的大小有关，即标准偏差大，算术均值代表性小，反之亦然，故而监测结果常以（$\bar{x}\pm s$）表示。

3. 用（$\bar{x}\pm s$，C_v）表示结果

标准偏差大小还与所测均值水平或测量单位有关。不同水平或单位的测定结果之间，其标准偏差是无法进行比较的，而变异系数是相对值，故可在一定范围内用来比较不同水平或单位测定结果之间的变异程度。例如，用镉试剂法测定镉，当镉含量小于 0.1mg/L 时，最大相对偏差和变异系数分别为 7.3% 和 9.0%。

（四）均值置信区间和“t”值

均值置信区间是考察样本均值（$\bar{x}$）与总体均值（μ）之间的关系，即以样本均值代表总体均值的可靠程度。从正态分布曲线可知，68.26% 的数据在 $\mu\pm\sigma$ 区间之中，95.44% 的数据在 $\mu\pm2\sigma$ 区间之间，…。正态分布理论是从大量数据中列出的。当从同一总体中随机抽取足够量的大小相同的样本，并对它们测定得到一批样本均值，如果原总体是正态分布，则这些样本均值的分布将随样本容量（n）的增大而趋向正态。

标准偏差 s 只表示个体变量值的离散程度，而均值标准偏差 $s_{\bar{x}}$ 是表示样本均值的离散程度。

均值标准偏差的大小与总体标准偏差成正比，与样本容量的平方根成反比。

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

由于总体标准偏差不可知，故只能用样本标准偏差来代替，这样计算所得的均值标准偏差仅为估计值，均值标准偏差的大小反映抽样误差的大小，其数值愈小，则样本均值愈接近总体均值，以样本均值代表总体均值的可靠性就愈大；反之，均值标准偏差愈大，则样本均值的代表性愈不可靠。

样本均值与总体均值之差对均值标准偏差的比值称为 t 值。

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}}$$

整理得：

$$\mu = \bar{x} - t\cdot s_{\bar{x}} = \bar{x} - t\frac{s}{\sqrt{n}}$$

根据正态分布的对称性特点，应写成：

$$\mu = \bar{x} \pm t\frac{s}{\sqrt{n}}$$

式中等号右面的 $\bar{x}$，s 和 n 从测定可得，t 与样本容量（n）和置信度有关，而后者可以直接要求指定，t 值见表 3-1-9。由表可知，当 n 一定，要求置信度愈大则 t 愈大，其结果的数值范围愈大。而置信度一定时，n 愈大 t 值愈小，数值范围愈小。置信水平不是一个单纯的数学问题。置信度过大反而无实用价值。例如100%的置信度，则数值区间为 $[-\infty, +\infty]$，通常采用 90%～95% 置信度（α 为 0.10～0.05）。

【例 3-1-6】 测定某废水中氰化物浓度得到下列数据：$n=4$，$\bar{x}=15.30$ mg/L，$s=0.10$ mg/L，求置信度分别为 90% 和 95% 时的置信区间。

解：自由度 $n'=n-1=3$，置信度为 90% 时，查表得 $t=2.35$，则：

$$\mu = \left(15.30 \pm 2.35 \times \frac{0.10}{\sqrt{4}}\right) \text{ mg/L}$$

$$\approx (15.30 \pm 0.12) \text{ mg/L}$$

即 90% 的可能在 15.18～15.42 mg/L。

同理，置信度为 95% 时，查表得 $t=3.18$，则：

$$\mu = \left(15.30 \pm 3.18 \times \frac{0.10}{\sqrt{4}}\right) \text{ mg/L}$$

$$= (15.30 \pm 0.16) \text{ mg/L}$$

即数值区在 15.14～15.46 mg/L。

表 3-1-9　t 值表

置信度 / t 值 / 自由度（n'）	P（双侧概率）				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
	P（单侧概率）				
	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
1	3.078	6.31	12.71	31.82	63.66
2	1.89	2.92	4.30	6.96	9.92
3	1.64	2.35	3.18	4.54	5.84
4	1.53	2.13	2.78	3.75	4.60
5	1.84	2.02	2.57	3.37	4.03
6	1.44	1.94	2.45	3.14	3.71
7	1.41	1.89	2.37	3.00	3.50
8	1.40	1.84	2.31	2.90	3.36
9	1.38	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.37	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.36	1.80	2.20	2.72	3.11
12	1.36	1.78	2.18	2.68	3.05
13	1.35	1.77	2.16	2.65	3.01
14	1.35	1.76	2.14	2.62	2.98
15	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95

续表

置信度 / t值 / 自由度（n'）	P（双侧概率）				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
	P（单侧概率）				
	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
16	1.34	1.75	2.12	2.58	2.92
17	1.33	1.74	2.11	2.57	2.90
18	1.33	1.73	2.10	2.55	2.88
19	1.33	1.73	2.09	2.54	2.86
20	1.33	1.72	2.09	2.53	2.85
21	1.32	1.72	2.08	2.52	2.83
22	1.32	1.72	2.07	2.51	2.82
23	1.32	1.71	2.07	2.50	2.81
24	1.32	1.71	2.06	2.49	2.80
25	1.32	1.71	2.06	2.49	2.79
26	1.31	1.71	2.06	2.48	2.78
27	1.31	1.70	2.05	2.47	2.77
28	1.31	1.70	2.05	2.47	2.76
29	1.31	1.70	2.05	2.46	2.76
30	1.31	1.70	2.04	2.46	2.75
40	1.30	1.68	2.02	2.42	2.70
60	1.30	1.67	2.00	2.39	2.66
120	1.29	1.66	1.98	2.36	2.62
∞	1.28	1.64	1.96	2.33	2.58

三、测量结果的统计检验

在环境监测中，对所研究的对象往往是不完全了解，甚至是完全不了解，例如，测定值的总体均值是否等于真值，某种方法经过改进，其精密度是否有变化等，这就需要统计检验。下面讨论两均值差别的显著性检验（t 检验）。

相同的样品由不同的分析人员或不同分析方法所测得均值之间差异，在实验室质量考核中，对标准样的实际测定均值与其保证值之间的差异，到底是由抽样误差引起的，还是确实存在本质的差别，可用计算 t 值和查 t 表的方法来判断两均值之差属于抽样误差的概率有多大，即对这些差异进行“显著性检验”，简称“t 检验”，当抽样误差的概率较大时，两均值的差异很可能是抽样误差所致，亦即两均值的差别无显著性意义。如其概率很小，即此差别属于抽样误差的可能性很小，因而差别有显著意义。

t 检验判断的通则如下：

当 $t < t_{0.05(n')}$，即 $P > 0.05$，差别无显著意义；

当 $t_{0.05(n')} \leqslant t < t_{0.01(n')}$，即 $0.01 < P \leqslant 0.05$，差别有显著意义；

当 $t \geqslant t_{0.01(n')}$，即 $P \leqslant 0.01$，差别有非常显著意义。

（一）样本均值与总体总数差别的显著性检验

【例 3-1-7】 某含铁标准物质，已知铁的保证值为 1.06%，对其 10 次测定的平均值为 1.054%，标准偏差为 0.009%，试检验测定结果与保证值之间有无显著性差异。

解： $\mu = 1.06\%$，$\bar{x} = 1.054\%$，$n = 10$，$n' = 10 - 1 = 9$，$s = 0.009\%$，则：

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}}$$

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{1.054\% - 1.06\%}{\frac{0.009\%}{\sqrt{10}}} = -2.11$$

$$|t| = 2.11$$

查表得 $t_{0.05(9)} = 2.26$，则：

$$|t| = 2.11 < 2.26 = t_{0.05(9)}, \qquad P > 0.05$$

即差别无显著意义，测定正常。

（二）两种测定方法的显著性检验

【例 3-1-8】 为比较用双硫腙比色法和冷原子吸收法测定水中的汞含量，由六个合格实验室对同一水样测定，结果如下表所示，问两种测汞方法的可比性如何？

方　法	1	2	3	4	5	6	$\sum$
双硫腙比色法	4.07	3.94	4.21	4.02	3.98	4.08	
冷原子吸收法	4.00	4.04	4.10	3.90	4.04	4.21	
差值 x	0.07	-0.10	0.11	0.12	-0.06	-0.13	0.01
x^2	0.004 9	0.010 0	0.012 1	0.014 4	0.003 6	0.016 9	0.061 9

解：

$$\bar{x} = \frac{0.01}{6} = 0.001\ 7$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$= \sqrt{\frac{0.061\ 9 - \frac{(0.01)^2}{6}}{6-1}}$$

$$= 0.111$$

$$s_{\bar{x}} = \frac{s}{\sqrt{n}} = \frac{0.111}{\sqrt{6}} = 0.045\ 3$$

$$t = \frac{|\bar{x} - 0|}{s_{\bar{x}}} = \frac{0.001\ 7}{0.045\ 3} = 0.037\ 5$$

查表得 $t_{0.05(5)} = 2.57$，则：

$$t = 0.037\ 5 < 2.57 = t_{0.05(5)}, \qquad P > 0.05$$

即差别无显著意义，两种分析方法的可比性很好。

四、直线相关和回归

在环境监测中经常要了解各种参数之间是否有联系，例如，BOD 和 TOC 都是代表水中有机污染的综

个指标，它们之间是否有关？又如在水稻田施农药，水稻叶上农药残留量与施药后天数之间是否有关？下面将介绍怎样判断各参数之间的联系。

（一）相关和直线回归方程

变量之间关系有如下两种主要类型：

1. 确定性关系

例如欧姆定律 $U = IR$，已知三个变量中任意两个就能按公式求第三个。

2. 相关关系

有些变量之间既有关系又无确定性关系，称为相关关系，它们之间的关系式叫回归方程，最简单的直线回归方程为：

$$\bar{y} = ax + b$$

式中 a，b 为常数，当 x 为 x_1 时，实际 y 值在按计算所得 $\bar{y}$ 左右波动。

上述回归方程可根据最小二乘法来建立，即首先测定一系列 x_1，x_2，…，x_n 和相对应的 y_1，y_2，…，y_n，然后按下式求常数 a 和 b。

$$a = \frac{n\sum xy - \sum x \sum y}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

$$b = \frac{\sum x^2 \sum y - \sum x \sum xy}{n\sum x^2 - (\sum x)^2}$$

【例 3－1－9】 用比色法测酚得到下表所列数据，试对吸光度（A）和浓度回归直线方程。

酚浓度/（mg·L^{-1}）	0.005	0.010	0.020	0.030	0.040	0.050
吸光度（A）	0.020	0.046	0.100	0.120	0.140	0.180

解：根据所给数据，作出例题 3－1－9 图。设酚浓度为 x，吸光度为 y，则：

$$\sum x = 0.155,\ \sum y = 0.606,\ n = 6$$

$$\sum x^2 = 0.005\ 52,\ \sum xy = 0.020\ 8$$

$$a = \frac{6 \times 0.020\ 8 - 0.155 \times 0.606}{6 \times 0.005\ 52 - 0.155^2}$$

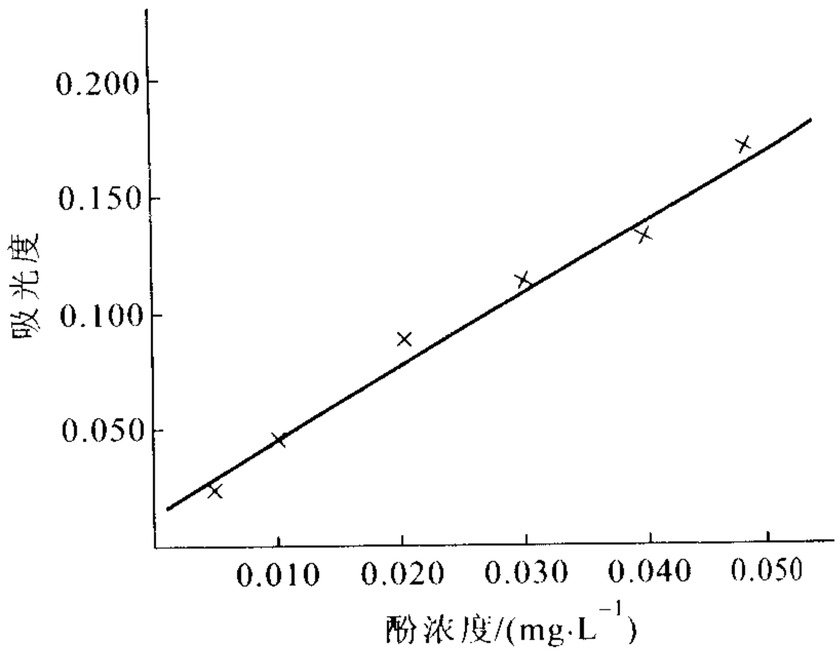
$$= 3.4$$

$$b = \frac{0.005\ 52 \times 0.606 - 0.155 \times 0.020\ 8}{6 \times 0.005\ 52 - 0.155^2}$$

$$= 0.013$$

即方程为：

$$\bar{y} = 3.4x + 0.013$$



例题 3－1－9 图　酚浓度和吸光度关系

（二）相关系数及其显著性检验

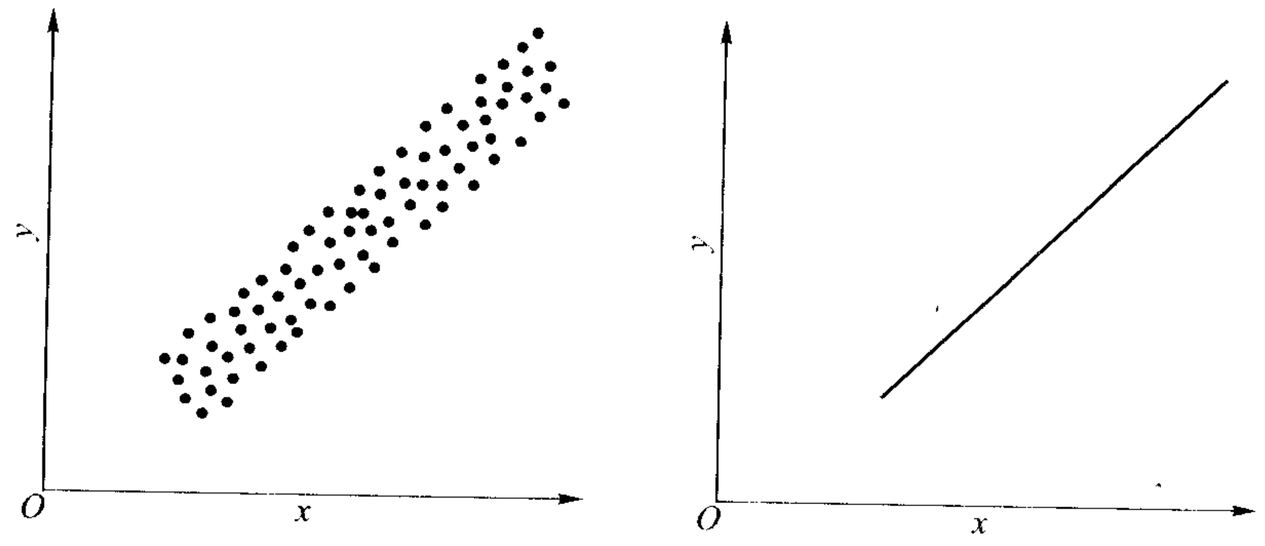
相关系数是表示两个变量之间关系的性质和密切程度的指标，符号为 V，其值在 $-1 \sim +1$。公式为

$$V = \frac{\sum (x - \bar{x})(y - \bar{y})}{\sqrt{\sum (x - \bar{x})^2 \sum (y - \bar{y})^2}}$$

x 与 y 的相关关系有如下几种情况：

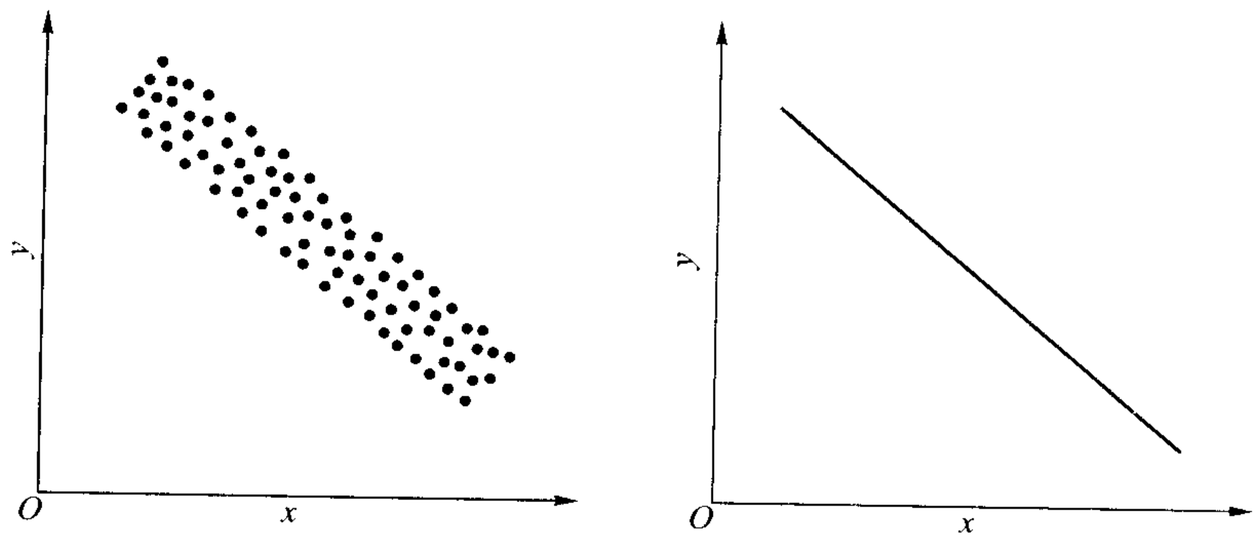
（1）若 x 增大，y 也相应增大，称 x 与 y 呈正相关。此时 $0 < V < 1$，若 $V = 1$，称完全正相关。图 3－1－11 是正相关的两种图形。

（2）若 x 增大，y 相应减小，称 x 与 y 呈负相关。此时，$-1 < V < 0$，当 $V = -1$ 时，称完全负相关。图 3－1－12 是负相关的两种图形。



(a) 正相关 ($0<V<1$)　　(b) 完全正相关 ($V=1$)

图 3－1－11　正相关的两种图形



(a) 负相关 ($-1<V<0$)　　(b) 完全负相关 ($V=-1$)

图 3－1－12　负相关的两种图形

(3) 若 y 与 x 的变化无关，称 x 与 y 不相关。此时 $V=0$。图 3－1－13 是不相关的四种图形。

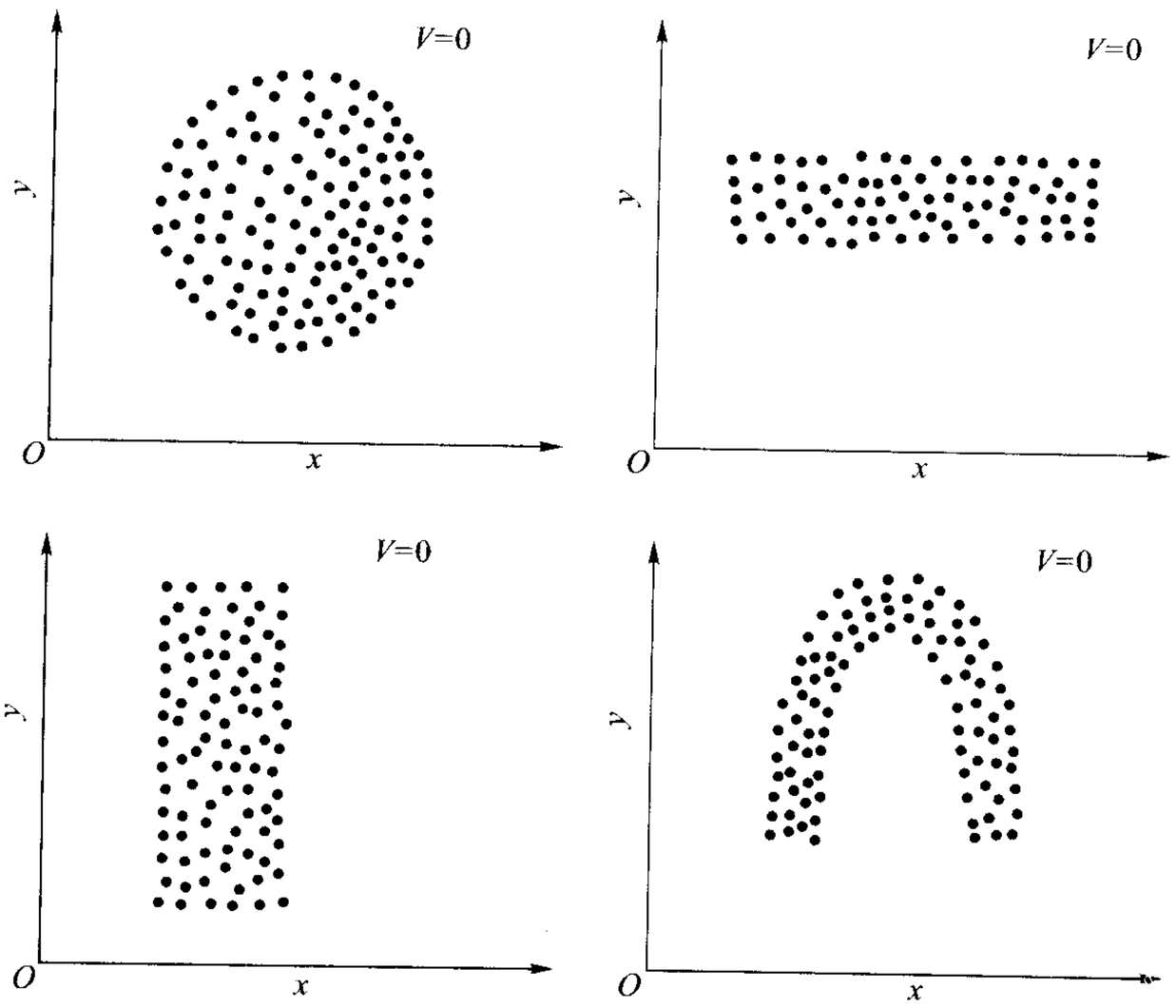


图 3－1－13　四种不相关的图形

若总体中 x 与 y 不相关，在抽样时由于随机误差，可能计算所得 $V\neq 0$。所以应检验 V 值有无显著意义。方法如下：

① 求出 V 值。

② 按 $t=|V|\sqrt{\frac{n-2}{1-V^2}}$，求出 t 值，n 为变量配对数，自由度 $n'=n-2$。

③ 查 t 值表（一般单侧检验）。

若 $t>t_{0.01(n')}$，$P<0.01V$ 有非常显著意义而相关；

若 $t<t_{0.1(n')}$，$P>0.1V$ 关系不显著。

【例 3-1-10】 用 Ag-DDC 法测砷时得到下表所列数据。求其线性关系如何，并做显著性检验。

x/μg	0	0.50	1.00	2.00	3.00	5.00	8.00	10.00
$y(A)$	0	0.014	0.032	0.060	0.094	0.144	0.230	0.300

解： $\sum x=29.50$，　　$\sum y=0.874$

$\bar{x}=\frac{29.50}{8}=3.69$，　　$\bar{y}=\frac{0.874}{8}=0.109$

$$V=\frac{\sum(x-\bar{x})(y-\bar{y})}{\sqrt{\sum(x-\bar{x})^2\sum(y-\bar{y})^2}}$$

$$=0.999\ 3$$

从 $V=0.999\ 3$ 可知 x 与 y 几乎呈完全正相关。

显著性检验：

$$t=|V|\sqrt{\frac{n-2}{1-V^2}}$$

$$=0.999\ 3\sqrt{\frac{8-2}{1-0.999\ 3^2}}$$

$$=65.43$$

因本例是正相关，不会出现负相关，用单侧检验，查表得 $t_{0.01(6)}=3.14$，即：

$$t=65.43>>3.14=t_{0.01(6)}$$

所以相关有非常显著意义。

五、方差分析

方差分析是分析试验数据和测量数据的一种常用的统计方法。环境监测是一个复杂的过程，各种因素的改变都可能对测量结果产生不同程度的影响。方差分析，就是通过分析数据，弄清和研究对象有关的各种因素对该对象是否存在影响以及影响程度和性质。在实验室的质量控制、协作试验、方法标准化以及标准物质的制备工作中，都经常采用方差分析。

（一）方差分析中的统计名词

1. 单因素试验和多因素试验

一项试验中只有一种可改变的因素叫单因素试验；具有两种以上可改变因素的试验称多因素试验。在数理统计中，通常用 A，B 等表示因素，在实际工作中可酌情自定，如不同实验室用 L 表示，不同方法用 M 表示等。

2. 水平

因素在试验中所处的状态称水平。例如，比较使用同一分析方法的五个实验室是否具有相同的准确度，该因素有五个水平；比较三种不同类型的仪器是否存在差异，该因素有三个水平；比较九瓶同种样品是否均匀，该因素有九个水平。在数理统计中，通常用 a，b 等表示因素 A，B 等的水平数。在实际工作

中可酌情自定，如因素 L 的水平数用 l 表示，因素 M 的水平数用 m 表示等。

3. 总变差及总差方和

在一项试验中，全部试验数据往往参差不齐，这一总的差异称为总变差。总变差可以用总差方和（S_T）来表示。S_T可分解为随机作用差方和与水平间差方和。

4. 随机作用差方和

产生总变差的原因中，部分原因是试验过程中各种随机因素的干扰与测量中随机误差的影响，表现为同一水平内试验数据的差异，这种差异用随机作用差方和（S_E）表示。在实际问题中 S_E常代之以具体名称，如平行测定差方和、组内差方和、批内差方和、室内差方和等。

5. 水平间差方和

产生总变差的另一部分原因是来自试验过程中不同因素以及因素所处的不同水平的影响，表现为不同水平试验数据均值之间的差异，这种差异用各因素（包括交互作用）的水平间差方和 S_A，S_B，$S_{A\times B}$等表示，在实际问题中常代之以具体名称，如重复测定差方和、组间差方和、批间差方和、室间差方和等。

6. 交互作用

在多因素试验中，不仅各个因素在起作用，而且各因素间有时能联合起来起作用，这种作用称为交互作用。如因素 A 与 B 的交互作用表示为 A × B。

（二）方差分析的基本思想

（1）将 S_T分解为 S_E和各因素的水平间差方和，并分别给予数量化的表示：

$$S_T = S_A + S_B + S_{A\times B} + \cdots + S_E$$

（2）用水平间差方和的均方（如 V_A）与随机作用差方和（S_E）的均方（V_E）在给定的显著性水平（α）下进行 F 检验，若二者相差不大，表明该因素影响不显著，即该因素各水平无显著差异，若二者相差很大，表明该因素影响显著，即该因素各水平有显著差异。

（三）方差分析的方法步骤

（1）建立假设（H_0）：相应的因素以及交互作用对试验结果无显著影响，即各因素不同水平试验数据总体均值相等。

（2）选取统计量并明确其分布。

（3）给定显著性水平（α）。

（4）查出临界值（F_α）。

（5）列表（或用其他方式）计算有关的统计量。

（6）根据方差分析表做方差分析。

（7）如有必要，对有关参数做进一步估算。

在实际工作中，只需进行上述步骤中的（1），（5），（6），其中（3），（4）的内容已包括在步骤（6）中。为了简化计算，在方差分析中采用编码公式对原始数据（x）做适当变换：

$$x = C\ (X - X_0)$$

通常，X_0取接近原始数据平均值的某个值，C 的取值应使 x 为某个整数。原始数据（x）可由编码数据（X）经译码公式译出：

$$x = C^{-1}X + X_0$$

（四）应用方差分析的条件

方差分析要求试验数据（原始数据或编码数据）必须具备下列条件：

（1）同一水平的数据应遵从正态分布。

（2）各水平试验数据的总体方差都相等，尽管各总体方差通常是未知的。

其中条件（2）尤为重要，因此在一些要求较精密的试验中（如误差分析和标准制定），通常要用样本方差检验总体方差的一致性。（检验方法可采用 Cochran 方差一致性检验。）

环境监测中经常遇到这样的问题，由于某种因素的改变而产生不同组间的数据的差异，通过分析不同组数据之间的差异，可以推断产生差异的原因的影响是否很显著。例如，研究时间、地点、方法、人员、实验室的改变是否导致了不同数据组之间的明显差异。

在一项试验中，全部试验数据之间的差异（分散性）可以用总差方和（S_T）来表示。S_T可以分解为组内差方和（S_E）和组间差方和（S_L）。S_E是S_T中来源于组内数据分散的部分，它往往反映了各种随机因素对组内数据的影响；S_L是S_T中来源于组间数据分散的部分，表现为不同组数据均值之间的差异，反映了所研究因素对组间数据的影响。方差分析就是将S_T分解为S_E和S_L，然后以组间均方与组内均方进行F检验，若检验结果显著，则表明因素对分组的影响是显著的。

【例 3-1-11】 分发统一的含铜 0.100 mg/L 的样品到 6 个实验室（$l=6$），下表为各实验室 5 次（$n=5$）测定值，试分析不同实验室之间是否存在显著差异。

实验室号	1	2	3	4	5	$\bar{x}$	s
1	0.098	0.099	0.098	0.100	0.099	0.098 8	0.000 84
2	0.099	0.101	0.099	0.098	0.097	0.098 8	0.001 48
3	0.101	0.101	0.104	0.101	0.102	0.101 8	0.001 30
4	0.100	0.100	0.097	0.097	0.095	0.097 8	0.002 17
5	0.098	0.098	0.102	0.100	0.100	0.099 6	0.001 67
6	0.098	0.094	0.098	0.098	0.098	0.097 2	0.001 79

解：（1）分别计算组内（6 个实验室内部）数据平均值（$\bar{x}_i$）和标准差（s_i）。

（2）计算各组平均值的标准偏差（s_1）和各组方差的和（s_2）：

$$s_1 = \sqrt{\frac{1}{l-1}\sum_{i=1}^{l}(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}$$

$$= \sqrt{\frac{1}{6-1}\sum_{i=1}^{6}(\bar{x}_i - \bar{\bar{x}})^2}$$

$$= 0.000\ 161$$

$$s_2 = \sum_{i=1}^{l} s_i^2$$

（3）计算组内差方和（S_E）、组间差方和（S_L）及总差方和（S_T）：

$$S_L = (l-1)ns_1^2$$

$$= (6-1)\times 5 \times 0.000\ 161^2$$

$$= 6.48 \times 10^{-7}$$

$$S_E = (n-1)s_2$$

$$= (5-1)\times 1.53 \times 10^{-5}$$

$$= 6.12 \times 10^{-5}$$

$$S_T = S_L + S_E$$

$$= 6.48 \times 10^{-5} + 6.12 \times 10^{-5}$$

$$= 1.26 \times 10^{-4}$$

（4）根据方差分析表做方差分析：

方差来源	差方和	自由度	均方	F	临界值	统计推断
组间（L）	$S_L = 6.48 \times 10^{-7}$	$f_L = l - 1 = 5$	$V_L = \frac{S_L}{f_L} = 1.30 \times 10^{-5}$	$\frac{V_L}{V_E} = 51$	$F_\alpha(f_L, f_E)$	$F > F_\alpha$
组内（E）	$S_E = 6.12 \times 10^{-5}$	$f_E = l(n-1) = 24$	$V_E = \frac{S_E}{f_E} = 2.55 \times 10^{-5}$		$F_{0.01(5,24)} = 39$	组间影响显著
总和（T）	$S_T = 1.26 \times 10^{-4}$					

方差分析表明各实验室间存在着非常显著的差异（例题3－1－11表）。

单因素的不等重复试验及多因素试验的方差分析的分析思想也是类似的，其具体分析步骤可参考有关文献。

例题3－1－11表　1%（0.01）水平的下临界值

F_2（分母）	f_1（分子）										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
1	4 052	5 000	5 403	5 625	5 764	5 859	5 928	5 982	6 023	6 056	6 106
2	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.5	27.3	27.2	27.1
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.89
6	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72
7	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47
8	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67
9	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11
10	10.0	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16
13	9.07	6.70	5.74	5.21	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55
17	8.40	6.11	5.19	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37
19	8.19	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99

续表

F_2（分母）	f_1（分子）										
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.65	2.50
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34
∞	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18

六、模糊聚类分析

模糊数学已在环境科学领域中得到了初步的应用，如在环境评价、环境污染物分类、环境区域划分等方面，用模糊数学方法进行数据处理，均获得了有益的结果。

模糊数学是用数学方法来解决一些模糊问题。所谓模糊问题是指界线不清或隶属关系不明确的问题，而环境质量评价中“污染程度”的界线就是模糊的，人为地用特定的分级标准去评价环境污染程度是不确切的。如评价河流污染时，用内梅罗公式计算总污染指数 pI，把 $pI \leqslant 1$ 作为一级轻污染河水的指标，如果实际情况是 $pI = 1.02$ 则算作二级污染河水，这完全是人为的硬性规定，改用隶属度，则可认为当 $pI = 1.0$ 时，河水隶属于一级的程度达到 100%；而当 $pI = 1.02$ 时，河水隶属于一级的程度只达到 98%，相应地认为该河水隶属于二级水的程度为 2%。采用隶属度的概念来表达客观事物是模糊数学的基点，由此可以去研究众多模糊现象。本节简单介绍环境监测数据的模糊综合评价和聚类分析。

（一）模糊综合评价的基本知识

1. 模糊子集和隶属函数

在集合论中，把具有某种特定属性的对象的全体，称为集合，而集合里所含有的个体，叫做集合中的元素。又把被讨论的全体对象称为论域，以 u 或 v 表示；论域中的元素以相应的 u_i，v_i（$i = 1, 2, \cdots, n$）表示。给定论域 u 中的某一部分元素的全体称为 u 上的一个集合，常以 A，B 表示。在思维中每个概念都有一定的外延与内涵。外延是指适合于某个概念的一切对象，而内涵则是指外延包括的一切对象所具有的本质属性。显然，内涵就是集合的定义，而外延则是组成该集合的所有元素，模糊概念没有明确的内涵和外延。例如清洁和污染等，它们对应的是模糊集合，记为 A，B 等。

一个普通集合 A，元素 x 与 A 的关系只能有 $x \in A$ 或 $x \in A$，这种集合可以用特征函数来表示，即定义：

$$u_A(x) = \begin{cases} 1, & x \in A \\ 0, & x \in A \end{cases}$$

在描述一个模糊集合时，可以在普通集合基础上把特征函数取 {0，1} 两值扩大到 [0，1] 区间上连续取值，这就能借助于经典数学定量地描述模糊集合。取值在 [0，1] 上的模糊集合 A 的特征函数为隶属函数，记为 $u_{\underset{\sim}{A}}(x)$。$u_{\underset{\sim}{A}}(x)$ 的值表示了元素 x 属于模糊集 $\underset{\sim}{A}$ 的程度，$u_{\underset{\sim}{A}}(x) = 0$，表示 $x \in A$；$u_{\underset{\sim}{A}}(x)$ 的值接近 1，表示 x 隶属于的 $\underset{\sim}{A}$ 程度很高。

2. 模糊集的运算

对于一个普通集合的基本运算有并、交、补、包含关系等，但模糊集的基本运算有所不同，由于模糊集用隶属函数来表征，因此可用隶属函数运算来定义模糊集的运算。

（1）若 $u_{\underset{\sim}{A}}(x) = u_{\underset{\sim}{B}}(x)$，则称 $\underset{\sim}{A} = \underset{\sim}{B}$。

（2）若 $u_{\underset{\sim}{A}}(x) = 0$，则称 A 为空模糊集，记作∅，若 $u_{\underset{\sim}{A}}(x) = 1$，则称为 $\underset{\sim}{A}$ 全集。

(3) 若 $u_{\underset{\sim}{B}}(x) \leqslant u_{\underset{\sim}{A}}(x)$，则称 $\underset{\sim}{A}$ 包含 $\underset{\sim}{B}$，记为 $\underset{\sim}{A} \supset \underset{\sim}{B}$。

模糊集的基本运算有并、交、补等。

设有两个模糊集 $\underset{\sim}{A}$，$\underset{\sim}{B}$，它们的并集 $\underset{\sim}{C}$，其隶属函数为：

$$u_{\underset{\sim}{C}}(x) = \max[u_{\underset{\sim}{A}}(x), u_{\underset{\sim}{B}}(x)] = u_{\underset{\sim}{A}}(x) \vee u_{\underset{\sim}{B}}(x)$$

而交集的隶属函数为：

$$u_{\underset{\sim}{C}}(x) = \max[u_{\underset{\sim}{A}}(x), u_{\underset{\sim}{B}}(x)] = u_{\underset{\sim}{A}}(x) \wedge u_{\underset{\sim}{B}}(x)$$

其中，$\vee$，$\wedge$ 分别表示取大值和取小值运算，即将两端较大的和较小的数值作为运算结果。

模糊集 $\underset{\sim}{A}$ 的补集 $\overline{\underset{\sim}{A}}$ 的隶属函数为：

$$\overline{u_{\underset{\sim}{A}}}(x) = 1 - u_{\underset{\sim}{A}}(x)$$

(4) 模糊矩阵运算：模糊矩阵运算与普通矩阵运算不同，模糊矩阵仍用大写字母下加波浪线表示，模糊矩阵的一般形式为：

$$\underset{\sim}{A} = \begin{bmatrix} a_{11} & a_{12} & \cdots & a_{1n} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ a_{m1} & a_{m2} & \cdots & a_{mn} \end{bmatrix} = [a_{ij}]$$

其中 $0 \leqslant a_{ij} \leqslant 1$，$i = 1, 2, \cdots, m$，$j = 1, 2, \cdots, n$。

对于两个模糊矩阵 $\underset{\sim}{A} = [a_{ij}]$ 和 $\underset{\sim}{B} = [b_{ij}]$，若有：

$$C_{ij} = \max[a_{ij}, b_{ij}] = a_{ij} \vee b_{ij}$$

则称 $\underset{\sim}{C} = [C_{ij}]$ 为 $\underset{\sim}{A}$ 和 $\underset{\sim}{B}$ 的并，记为 $\underset{\sim}{C} = \underset{\sim}{A} \cup \underset{\sim}{B}$。

同样，若有：

$$C_{ij} = \min[a_{ij}, b_{ij}] = a_{ij} \wedge b_{ij}$$

则称 $\underset{\sim}{C} = [C_{ij}]$ 为 $\underset{\sim}{A}$ 和 $\underset{\sim}{B}$ 的交，记为 $\underset{\sim}{C} = \underset{\sim}{A} \cap \underset{\sim}{B}$。

若有

$$C_{ij} = \max_k \min[a_{ik}, b_{kj}] = \bigvee_k [a_{ik} \wedge b_{kj}]$$

则称 $\underset{\sim}{C} = [C_{ij}]$ 为 $\underset{\sim}{A}$ 和 $\underset{\sim}{B}$ 的乘积，记为 $\underset{\sim}{C} = \underset{\sim}{A} \cdot \underset{\sim}{B}$。

$\underset{\sim}{A}$ 的补矩阵 $\overline{\underset{\sim}{A}}$ 为：

$$\overline{\underset{\sim}{A}} = [1 - a_{ij}]$$

例如，若有 $\underset{\sim}{A} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.3 \\ 0.4 & 0.8 \end{bmatrix}$，$\underset{\sim}{B} = \begin{bmatrix} 0.8 & 0.5 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}$，则：

$$\underset{\sim}{C} = \underset{\sim}{A} \cup \underset{\sim}{B} = \begin{bmatrix} 0.5 \vee 0.8 & 0.8 \vee 0.5 \\ 0.4 \vee 0.3 & 0.8 \vee 0.7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.8 & 0.5 \\ 0.4 & 0.8 \end{bmatrix}$$

$$\underset{\sim}{C} = \underset{\sim}{A} \cap \underset{\sim}{B} = \begin{bmatrix} 0.5 \wedge 0.8 & 0.3 \wedge 0.5 \\ 0.4 \wedge 0.3 & 0.8 \wedge 0.7 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.3 \\ 0.3 & 0.7 \end{bmatrix}$$

$$\underset{\sim}{C} = \underset{\sim}{A} \cdot \underset{\sim}{B} = \begin{bmatrix} (0.5 \wedge 0.8) \vee (0.3 \wedge 0.3) & (0.5 \wedge 0.5) \vee (0.8 \wedge 0.7) \\ (0.4 \wedge 0.8) \vee (0.8 \wedge 0.3) & (0.4 \wedge 0.5) \vee (0.8 \wedge 0.7) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.5 \\ 0.4 & 0.7 \end{bmatrix}$$

$$\overline{\underset{\sim}{A}} = \begin{bmatrix} 1-0.5 & 1-0.3 \\ 1-0.4 & 1-0.8 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 0.5 & 0.7 \\ 0.6 & 0.2 \end{bmatrix}$$

对于论域 u 上的模糊集 $\underset{\sim}{A}$ 和 $\underset{\sim}{B}$，则称

$$\underset{\sim}{A} \circ \underset{\sim}{B} = \bigvee_{x \in u} [u_{\underset{\sim}{A}}(x) \wedge u_{\underset{\sim}{B}}(x)]$$

和

$$\underset{\sim}{A} \odot \underset{\sim}{B} = \bigwedge_{x \in u} [u_{\underset{\sim}{A}}(x) \vee u_{\underset{\sim}{B}}(x)]$$

分别为 $\underset{\sim}{A}$ 和 $\underset{\sim}{B}$ 的内积和外积。在此基础上，称由下式：

$$N(\underset{\sim}{A}, \underset{\sim}{B}) = \frac{1}{2}[\underset{\sim}{A} \circ \underset{\sim}{B} + (1 - \underset{\sim}{A} \odot \underset{\sim}{B})]$$

所确定的数为 $\underset{\sim}{A}$ 和 $\underset{\sim}{B}$ 的贴近度，记为（$\underset{\sim}{A}$，$\underset{\sim}{B}$），其值是［0，1］上的一个数。

（二）模糊综合评价

已知某污染因子集 $u=\{u_1,u_2,\cdots,u_n\}$，其中，元素 u_i（$i=1$，2，…，n）为影响评价对象的各个因子，通常各因子的重要程度不一样，因此，对每个因子 u_i 赋予一个相应的权值 a_i（$i=1$，2，…，n）构成权重集：

$$\underset{\sim}{A}=(a_1,a_2,\cdots,a_n)$$

且 $\sum_{i=1}^{n} a_i=1 \quad a_i\geqslant 0$，$i=1$，2，…，$n$。

由于元素 a_i 可称为因子 u_i 时“重要”的隶属程度。因此，权重集 $\underset{\sim}{A}$ 为因子集 u 上的一个模糊子集。

又设普通评价集：

$$V=\{V_1,V_2,\cdots,V_m\}$$

元素 V_j（$j=1$，2，…，m）为各种可能的评价结果，可以是模糊的，也可以是非模糊的，但它们对 V 的关系是明确的。

从一个因子 u_i 出发进行评价，以确定评价对象对评价集元素 V_j 的隶属程度 r_{ij}（$j=1$，2，…，m）称为单因子模糊评价。对第 i 个因子 u_i 评价的结果 R_i 称为单因子模糊评价集。

$$\underset{\sim}{R}_i=(r_{i1},r_{i2},\cdots,r_{im})$$

它是 V 上的一个模糊子集，于是可得到相应于每个因子的单因子模糊评价集：

$$\underset{\sim}{R}_1=(r_{11},r_{12},\cdots,r_{1m})$$

$$\underset{\sim}{R}_2=(r_{21},r_{22},\cdots,r_{2m})$$

……

$$\underset{\sim}{R}_n=(r_{n1},r_{n2},\cdots,r_{nm})$$

将各单因子评价集的隶属度为行组成单因子评价矩阵：

$$\underset{\sim}{R}=\begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nm} \end{bmatrix}$$

显然，单因子模糊评价仅反映一个因子对评价对象的影响，而未反映所有因子的综合影响，也就不能得出综合的评价结果。因此，必须综合考虑所有因子的影响，这便是模糊综合评价。综合评价集 $\underset{\sim}{B}$ 是 V 上的模糊子集，可表示为：

$$\underset{\sim}{B}=\underset{\sim}{A}\circ\underset{\sim}{R}=(a_1,\ a_2,\ \cdots,\ a_n)=\begin{bmatrix} r_{11} & r_{12} & \cdots & r_{1m} \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ r_{n1} & r_{n2} & \cdots & r_{nm} \end{bmatrix}=(b_1,\ b_2,\ \cdots,\ b_m)$$

其中，$b_j=\bigvee_{i=1}^{n}(a_i\wedge r_{ij})$（其中 $j=1$，2，…，m）称为评价指标，它是综合考虑所有因子的影响时，评判对象对评价集中第 j 个元素的隶属程度。

显然，$\underset{\sim}{R}$ 的第 i 行表示第 i 个因子影响评价对象取各个评价元素的程度；第 j 列表示所有因子影响评价对象取第 j 个评价元素的程度。因此，每列元素再乘以相应因子的权数 a_i（$i=1$，2，…，n），更为合理地反映所有因素的综合影响。

【例 3-1-12】 应用模糊综合评价法，对某河流水质做现状评价。

解：（1）建立因子集。根据国家水质标准的有关规定，确定水质影响因素共五项，即因子集为：

$$u=\{DO,\ BOD_5,\ OC,\ 酚,\ CN^-\}$$

（2）建立评价集。国家水质标准把河流分为五级，如下表所示（略去单位）。

因子	Ⅰ级水	Ⅱ级水	Ⅲ级水	Ⅳ级水	Ⅴ级水
DO	7.0	5.0	3.0	2.0	1.0
BOD_5	1.5	2.0	3.0	5.0	8.0
OC	2.0	3.0	5.0	8.0	10.0
酚	0.002	0.005	0.01	0.02	0.03
CN^-	0.001	0.002	0.005	0.01	0.02

注：OC 表示高锰酸盐指数。

因此：　　评价集 $V=\{Ⅰ, Ⅱ, Ⅲ, Ⅳ, Ⅴ\}$

(3) 建立隶属函数。水质污染程度是一个模糊概念，水质分级标准也是模糊的，用隶属度来表示分级界线较为合理。例如，根据上表中 DO 的五级标准，做出 DO 对 5 个级别的隶属函数，即：

DO—Ⅰ级水

$$u_Ⅰ(x)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 5)\\ \frac{1}{2}(x-5) & (5<x<7)\\ 1 & (x\geqslant 7)\end{cases}$$

DO—Ⅱ级水

$$u_Ⅱ(x)=\begin{cases}\frac{1}{2}(x-3) & (3<x<5)\\ -\frac{1}{2}(x-7) & (5\leqslant x<7)\\ 0 & (x\leqslant 3,\ x\geqslant 7)\end{cases}$$

DO—Ⅲ级水

$$u_Ⅲ(x)=\begin{cases}x-2 & (2<x<3)\\ -\frac{1}{2}(x-5) & (3\leqslant x<5)\\ 0 & (x\geqslant 5,\ x\leqslant 2)\end{cases}$$

DO—Ⅳ级水

$$u_Ⅳ(x)=\begin{cases}x-1 & (1<x\leqslant 2)\\ -(x-3) & (2\leqslant x<3)\\ 0 & (x\geqslant 3, x\leqslant 1)\end{cases}$$

DO—Ⅴ级水

$$u_Ⅴ(x)=\begin{cases}1 & (x\leqslant 1)\\ -(x-2) & (1<x<2)\\ 0 & (x\geqslant 2)\end{cases}$$

同样，根据 BOD_5 的五级标准，做出 BOD_5 对于 5 个级别的隶属函数，即：

BOD_5—Ⅰ级水

$$u_Ⅰ(x)=\begin{cases}0 & (x>2)\\ -2(x-2) & (1.5<x\leqslant 2)\\ 1 & (x\leqslant 1.5)\end{cases}$$

BOD_5—Ⅱ级水

$$u_Ⅱ(x)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 1.5, x\geqslant 3)\\ 2(x-1.5) & (1.5<x\leqslant 2)\\ -(x-3) & (2<x<3)\end{cases}$$

BOD_5—Ⅲ级水

$$u_{Ⅲ}(x)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 2,x\geqslant 5)\\ x-2 & (2<x\leqslant 3)\\ -\dfrac{1}{2}(x-5) & (3<x<5)\end{cases}$$

BOD_5—Ⅳ级水

$$u_{Ⅳ}(x)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 3,x\geqslant 8)\\ -\dfrac{1}{2}(x-3) & (3<x\leqslant 5)\\ -\dfrac{1}{3}(x-8) & (5<x<8)\end{cases}$$

BOD_5—Ⅴ级水

$$u_{Ⅴ}(x)=\begin{cases}0 & (x\leqslant 5)\\ \dfrac{1}{3}(x-5) & (5<x\leqslant 8)\\ 1 & (x>8)\end{cases}$$

类似地，可做出OC、酚和CN^-的隶属函数。

(4) 单因子模糊评价。将实际监测值，如DO含量2.69 mg/L，BOD_5含量2.5 mg/L代入相应的隶属函数，计算其隶属度为：

DO $u_Ⅰ(2.69)=0$，$u_Ⅱ(2.69)=0$，$u_Ⅲ(2.69)=0.69$，

$u_Ⅳ(2.69)=0.31$，$u_Ⅴ(2.69)=0$

BOD_5 $u_Ⅰ(2.5)=0$，$u_Ⅱ(2.5)=0.5$，$u_Ⅲ(2.5)=0.5$，

$u_Ⅳ(2.5)=0$，$u_Ⅴ(2.5)=0$

类似地计算出OC、酚和CN^-的隶属度。

由此得到单因子评价矩阵$\underset{\sim}{R}$为：

$$\underset{\sim}{R}=\begin{bmatrix}0 & 0 & 0.69 & 0.31 & 0\\ 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0.09 & 0.91 & 0\\ 0 & 0.48 & 0.52 & 0 & 0\\ 0 & 0.33 & 0.67 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

其中，第一行表示因子集u中第一个因子DO对5个级别的隶属度，即水质就DO而言，属于Ⅲ级水的程度为0.69，属于Ⅳ级水的程度为0.31，其余均为0；第一列表示u中5个因子分别对于Ⅰ级水的隶属度。

(5) 建立权重集。由于DO，BOD_5等污染物对水质影响程度不同，因此，对它们应赋予不同的权重a_i。确定权重有许多方法，以污染物的超标情况决定权重较为合理，其计算式为：

$$a_i=\frac{C_i}{s_i}$$

式中：

$$s_i=\frac{1}{n}\sum_{j=1}^{n}s_{ij}$$

a_i，C_i，s_i分别为第i种污染物的权重、浓度实测值和多级浓度标准值的平均值，s_{ij}为第i种污染物第j级的标准值，n为分级别数。

为了进行模糊复合运算，各单因子权重必须归一化，即：

$$Q_i=\frac{\dfrac{C_i}{s_i}}{\sum_{i=1}^{n}\dfrac{C_i}{s_i}}$$

应用上述方法确定，本例的权重 $\underset{\sim}{A}$ 为：

$$\underset{\sim}{A}=(0.3,\ 0.14,\ 0.31,\ 0.13,\ 0.12)$$

(6) 模糊综合评价：

$$\underset{\sim}{B}=A\circ R=(0.3,\ 0.14,\ 0.31,\ 0.13,\ 0.12)\begin{bmatrix}0 & 0 & 0.69 & 0.31 & 0\\ 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0\\ 0 & 0 & 0.09 & 0.91 & 0\\ 0 & 0.48 & 0.52 & 0 & 0\\ 0 & 0.33 & 0.67 & 0 & 0\end{bmatrix}$$

$$=(0,\ 0.14,\ 0.3,\ 0.31,\ 0)$$

对该河流的模糊综合评价只是V上的模糊子集，矩阵中各元素是对应于集合V上的各项的隶属度，即对Ⅰ级水的隶属度为0，对Ⅱ级水为0.14，对Ⅲ级水为0.3，对Ⅳ级水为0.31和对Ⅴ级水为0，由于对Ⅲ级和Ⅳ级水隶属度最大，故该河流水质认为处于Ⅳ级和Ⅲ级之间。

（三）模糊聚类分析

模糊聚类分析是属于多元分析，用数学定量地确定被分类对象之间亲疏关系，从而客观地分型划类。模糊聚类分析方法可以分为两大部分：标定，即在被分类的全体对象之间建立一定的亲疏关系；分类，即以模糊等价关系进行分类。

描述事物的亲疏程度通常有两种途径：一种是把每个样品看成 m 维空间中的一个点，在点与点之间定义某种距离；另一种是用某种相似系数来描述样品间的亲疏关系。

1. 距离和相似系数

设有 n 个样品，x_1，x_2，…，x_n，每个样品都具有 m 个特性指标，用 x_{ij} 表示第 i 个样品的第 j 个指标，于是可得 n 个样品的观测数据矩阵：

$$X=\begin{bmatrix}x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1m}\\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots\\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{nm}\end{bmatrix}$$

其中 n 为样品数，m 为变量（指标）数，记 $x_i=(x_{i1},\ x_{i2},\ \cdots,\ x_{im})$。

为了描述样品之间的接近程度，引入较为广义的距离概念。用 d_{ij} 表示第 i 个样品 x_i 与第 j 个样品 x_j 之间的距离，一般要求 d_{ij} 满足条件：(a) $d_{ij}\geqslant 0$ 且 $d_{ii}=0$；(b) $d_{ij}=d_{ji}$；(c) $d_{ij}\leqslant d_{ik}+d_{kj}$（对一切 i，j）。

常用的距离有如下几种。

(1) 海明距离：

$$d_{ij}=\sum_{k=1}^{m}|x_{ik}-x_{jk}|\quad\begin{pmatrix}i,\ j=1,\ 2,\ \cdots,\ n\\ k=1,\ 2,\ \cdots,\ m\end{pmatrix}\tag{1}$$

(2) 欧氏距离：

$$d_{ij}=\sqrt{\sum_{k=1}^{m}(x_{ik}-x_{jk})^2}\quad\begin{pmatrix}i,j=1,2,\cdots,n\\ k=1,2,\cdots,m\end{pmatrix}\tag{2}$$

(3) 切比雪夫距离：

$$d_{ij}=\max_{1<k\leqslant m}|x_{ik}-x_{jk}|\quad\begin{pmatrix}i,j=1,2,\cdots,n\\ k=1,2,\cdots,m\end{pmatrix}\tag{3}$$

常用的相似系数有如下几种。

(1) 夹角余弦：

$$r_{ij}=\frac{\sum_{k=1}^{m}x_{ik}\cdot x_{jk}}{\sqrt{\sum_{k=1}^{m}x_{ik}^2}\cdot\sqrt{\sum_{k=1}^{m}x_{jk}^2}}\tag{4}$$

（2）相关系数：

$$r_{ij}=\frac{\sum_{k=1}^{m}(x_{ik}-\bar{x}_i)(x_{jk}-\bar{x}_j)}{\sqrt{\sum_{k=1}^{m}(x_{ik}-\bar{x}_i)^2\cdot\sum_{k=1}^{m}(x_{jk}-\bar{x}_j)^2}} \tag{5}$$

式中：$\bar{x}_i$——第 i 个样品各指标值经标准化处理后的平均值。

（3）最大最小法：

$$r_{ij}=\frac{\sum_{k=1}^{m}\min(x_{ik},x_{jk})}{\sum_{k=1}^{m}\max(x_{ik},x_{jk})} \tag{6}$$

（4）绝对值减数法：

$$r_{ij}=\begin{cases}1 & (i=j)\\ 1-c\sum_{k=1}^{m}|x_{ik}-x_{jk}| & (i\neq j)\end{cases} \tag{7}$$

使 c 取值满足 $0\leqslant r_{ij}\leqslant 1$。

在做环境质量分级时，究竟选择上述多种计算式中哪一种为好，不能一概而论，可根据实际情况选取。但是，选取的方法将直接影响分类结果。因而通常的做法是同时选取 n 种方法计算，最后看分类与实际吻合的情况，择优录取。

2. 模糊等价关系

所谓模糊等价关系是指在给定论域 $u=\{u_1, u_2, \cdots, u_n\}$ 上一个模糊关系 $\underset{\sim}{R}$，其相应的矩阵记为 $\underset{\sim}{R}=(r_{ij})_{n\times n}$。如果矩阵满足：自反性，$r_{ii}=1$；对称性，$r_{ij}=r_{ji}$；传递性，$\underset{\sim}{R}\circ\underset{\sim}{R}\subseteq\underset{\sim}{R}$。则称矩阵 $\underset{\sim}{R}$ 是一个模糊等价矩阵，以 $\underset{\sim}{R}^{\#}$ 表示，其相应的关系称为模糊等价关系。

通常应用相似系数或距离方法建立起来的模糊矩阵 $\underset{\sim}{R}$，只能满足自反性和对称性，而不能满足传递性。该方法是做模糊矩阵 $\underset{\sim}{R}$ 的合成运算：$\underset{\sim}{R}\rightarrow\underset{\sim}{R}^2\rightarrow\underset{\sim}{R}^4\rightarrow\cdots\rightarrow\underset{\sim}{R}^{2k}$，当 $\underset{\sim}{R}^{2k}=\underset{\sim}{R}^k$ 时，则 $\underset{\sim}{R}^k$ 便是模糊等价矩阵 $\underset{\sim}{R}^{\#}$。

（四）模糊矩阵的截矩阵

模糊矩阵 $\underset{\sim}{R}=[r_{ij}]$ 的 λ 截矩阵 $\underset{\sim}{R}_\lambda=[r_{ij}^{(\lambda)}]$ 是一个布尔矩阵，其中：

$$r_{ij}^{(\lambda)}{}_{\lambda\in[0,1]}=\begin{cases}1 & (r_{ij}\geqslant\lambda)\\ 0 & (r_{ij}<\lambda)\end{cases}$$

显然，λ 的值不同，其相应的截矩阵亦不同，由此而产生不同的分类数目。

【例 3-1-13】 对某地遭受污染的河流进行水质监测。分别取 5 个截面的水质进行分析，各项监测指标的超标倍数列于下表，试用模糊等价关系进行分类。

超标指标 / 倍数 / 样品（x）	OC	BOD_5	DO	油类
x_1	5	5	3	2
x_2	2	3	4	5
x_3	5	5	2	3
x_4	1	5	3	1
x_5	2	4	5	1

解：写成数据矩阵：

$$x=\begin{bmatrix}5&5&3&2\\2&3&4&5\\5&5&2&3\\1&5&3&1\\2&4&5&1\end{bmatrix}$$

按公式（7）计算模糊相似关系，取 $c=0.1$，得：

$$r_{11}=r_{22}=\cdots=r_{55}=1$$

$$\begin{aligned}r_{12}&=1-0.1(|x_{11}-x_{21}|+|x_{12}-x_{22}|+|x_{13}-x_{23}|+|x_{14}-x_{24}|)\\&=1-0.1(|5-2|+|5-3|+|3-4|+|2-5|)\\&=0.1\end{aligned}$$

同理可得 $r_{13}=0.8$，…，$r_{54}=0.6$。

由此得到模糊相似关系：

$$\underset{\sim}{R}=\begin{bmatrix}1&0.1&0.8&0.5&0.3\\0.1&1&0.1&0.2&0.4\\0.8&0.1&1&0.3&0.1\\0.5&0.2&0.3&1&0.6\\0.3&0.4&0.1&0.6&1\end{bmatrix}$$

显然 $\underset{\sim}{R}$ 满足自反性、对称性，但不满足传递性。

$$\underset{\sim}{R}^2=\underset{\sim}{R}\circ\underset{\sim}{R}=\begin{bmatrix}1&0.3&0.8&0.5&0.5\\0.3&1&0.2&0.4&0.4\\0.8&0.2&1&0.5&0.3\\0.5&0.4&0.5&1&0.6\\0.5&0.4&0.3&0.6&1\end{bmatrix}$$

$$\underset{\sim}{R}^4=\underset{\sim}{R}^2\circ\underset{\sim}{R}^2=\begin{bmatrix}1&0.4&0.8&0.5&0.5\\0.4&1&0.4&0.4&0.4\\0.8&0.4&1&0.5&0.5\\0.5&0.4&0.5&1&0.6\\0.5&0.4&0.5&0.6&1\end{bmatrix}$$

可以验证 $\underset{\sim}{R}^8=\underset{\sim}{R}^4\circ\underset{\sim}{R}^4=\underset{\sim}{R}^4$，故 $\underset{\sim}{R}^4=\underset{\sim}{R}^{\#}$ 为模糊等价关系。若取 $\lambda=0.5$，得：

$$\underset{\sim}{R}_{(\lambda=0.5)}=\begin{bmatrix}1&0&1&1&1\\0&1&0&0&0\\1&0&1&1&1\\1&0&1&1&1\\1&0&1&1&1\end{bmatrix}$$

从而得分类结果：$\{x_1, x_3, x_4, x_5\}$，$\{x_2\}$ 两类，取 $\lambda=0.8$，得：

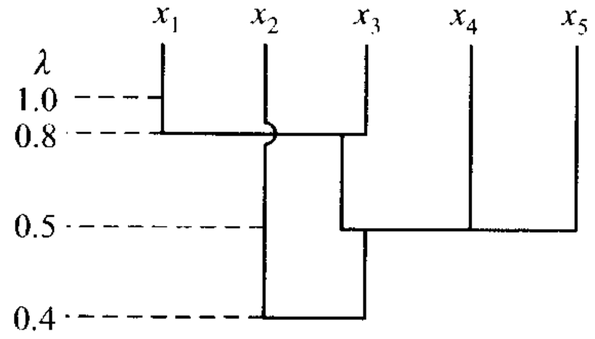
$$\underset{\sim}{R}_{(\lambda=0.8)}=\begin{bmatrix}1&0&1&0&0\\0&1&0&0&0\\1&0&1&0&0\\0&0&0&1&0\\0&0&0&0&1\end{bmatrix}$$

从而得分类结果：$\{x_1, x_3\}$，$\{x_2\}$，$\{x_4\}$，$\{x_5\}$ 四类，取 $\lambda=1$，得：

$$\underset{\sim}{R}_{(\lambda=1)}=\begin{bmatrix}1 & & & & \\ & 1 & & & \\ & & 1 & & \\ & & & 1 & \\ & & & & 1\end{bmatrix}$$

从而得分类结果：$\{x_1\}$，$\{x_2\}$，$\{x_3\}$，$\{x_4\}$，$\{x_5\}$ 五类。

由此得动态聚类图：



第六节 质量控制方法

监测的质量保证从大的方面可分为采样系统和测定系统两部分。实验室质量保证是测定系统中的重要部分，它分为实验室内质量控制和实验室间质量控制，目的是保证测量结果有一定的精密度和准确度。实验室质量保证必须建立在完善的实验室基础工作之上，以下讨论的前提是假定实验室的各种条件和分析人员是符合一定要求的。

一、名词解释

（一）准确度

准确度是用一个特定的分析程序所获得的分析结果（单次测定值和重复测定值的均值）与假定的或公认的真值之间符合程度的度量。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两者的综合指标，并决定其分析结果的可靠性。准确度用绝对误差和相对误差表示。

评价准确度的方法有两种：第一种是用某一方法分析标准物质，据其结果确定准确度；第二种是“加标回收”法，即在样品中加入标准物质，测定其回收率，以确定准确度，多次回收试验还可发现方法的系统误差，这是目前常用而方便的方法，其计算式是：

$$\text{回收率}=\frac{\text{加标试样测定值}-\text{试样测定值}}{\text{加标量}}\times 100\%$$

所以，通常加入标准物质的量应与待测物质的浓度水平接近为宜。

因为加入标准物质量的大小对回收率有影响。

（二）精密度

精密度是指用一特定的分析程序在受控条件下重复分析均一样品所得测定值的一致程度，它反映分析方法或测量系统所存在随机误差的大小。极差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差都可用来表示精密度大小，较常用的是标准偏差。

在讨论精密度时，常要遇到如下一些术语：

1. 平行性

平行性系指在同一实验室中，当分析人员、分析设备和分析时间都相同时，用同一分析方法对同一样品进行双份或多份平行样测定结果之间的符合程度。

2. 重复性

重复性系指在同一实验室内，当分析人员、分析设备和分析时间三因素中至少有一项不相同时，用同一分析方法对同一样品进行的两次或两次以上独立测定结果之间的符合程度。

3. 再现性

再现性系指在不同实验室（分析人员、分析设备甚至分析时间都不相同），用同一分析方法对同一样品进行多次测定结果之间的符合程度。

通常室内精密度是指平行性和重复性的总和；而室间精密度（即再现性），通常用分析标准溶液的方法来确定。

（三）灵敏度

分析方法的灵敏度是指该方法对单位浓度或单位量的待测物质的变化所引起的响应量变化的程度，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量之比来描述，因此常用标准曲线的斜率来度量灵敏度。灵敏度因实验条件而变，标准曲线的直线部分以下式表示：

$$A = kC + a$$

式中：A——仪器的响应量；

C——待测物质的浓度；

a——校准曲线的截距；

k——方法的灵敏度，k 值大，说明方法灵敏度高。

在原子吸收分光光度法中，国际纯粹与应用化学联合会（IUPAC）建议将以浓度表示的“1%吸收灵敏度”叫做特征浓度，而将以绝对量表示的“1%吸收灵敏度”称为特征量。特征浓度或特征量越小，方法的灵敏度越高。

（四）空白试验

空白试验又叫空白测定，是指用蒸馏水代替样品的测定。其所加试剂和操作步骤与试验测定完全相同。空白试验应与样品测定同时进行，样品分析时仪器的响应值（如吸光度、峰高等）不仅是样品中待测物质的分析响应值，还包括所有其他因素，如试剂中杂质、环境及操作进程的沾污等的响应值，这些因素是经常变化的，为了了解它们对样品测定的综合影响，在每次测定时，均做空白试验，空白试验所得的响应值称为空白试验值。对试验用水有一定的要求，即其中待测物质浓度应低于方法的检出限。当空白试验值偏高时，应全面检查空白试验用水、试剂的空白、量器和容器是否沾污、仪器的性能以及环境状况等。

（五）校准曲线

校准曲线是用于描述待测物质的浓度或量与相应的测量仪器的响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线。校准曲线包括“工作曲线”（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤完全相同）和标准曲线（绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品分析步骤相比有所省略，如省略样品的前处理）。

监测中常用校准曲线的直线部分。某一方法的标准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度（或量）的变化范围，称为该方法的线性范围。

（六）检测限

某一分析方法在给定的可靠程度内可以从样品中检测待测物质的最小浓度或最小量。所谓检测是指定性检测，即断定样品中确定存在有浓度高于空白的待测物质。

检测限有几种规定，简述如下：

（1）分光光度法中规定以扣除空白值后，吸光度为 0.01 相对应的浓度值为检测限。

（2）气相色谱法中规定检测器产生的响应信号为噪声值两倍时的量。最小检测浓度是指最小检测量与进样量（体积）之比。

（3）离子选择性电极法规定某一方法的标准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时，其交点所对应的浓度值即为检测限。

（4）《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定，给定置信水平为 95% 时，样品浓度的一次测定值与零浓度样品的一次测定值有显著性差异者，即为检测限（L）。当空白测定次数 n 大于 20 时，则：

$$L = 4.6\sigma_{wb}$$

检测上限是指校准曲线直线部分的最高限点（弯曲点）相应的浓度值。

（七）测定限

测定限分测定下限和测定上限。测定下限是指在测定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最小浓度或量；测定上限是指在限定误差能满足预定要求的前提下，用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最大浓度或量。

最佳测定范围又叫有效测定范围，系指在限定误差能满足预定要求的前提下，特定方法的测定下限到测定上限之间的浓度范围。

方法运用范围是指某一特定方法检测下限至检测上限之间的浓度范围。显然，最佳测定范围应小于方法适用范围。

二、实验室内质量控制

内部质量控制是实验室分析人员对分析质量进行自我控制的过程。一般通过分析和应用某种质量控制图或其他方法来控制分析质量。

（一）质量控制图的绘制及使用

对经常性的分析项目常用控制图来控制质量。质量控制图的基本原理是由 W. A. Shewart 提出的，他指出：每一种方法都存在着变异，都受到时间和空间的影响，即使在理想的条件下获得的一组分析结果，也会存在一定的随机误差。但当某一个结果超出了随机误差的允许范围时，运用数理统计的方法，可以判断这个结果是异常的、不足信的。质量控制图可以起到这种监测的仲裁作用。因此实验室内质量控制图是监测常规分析过程中可能出现的误差，控制分析数据在一定的精密度范围内，保证常规分析数据质量的有效方法。

在实验室工作中每一项分析工作都由许多操作步骤组成，测定结果的可信度受到许多因素的影响，如果对这些步骤、因素都建立质量控制图，这在实际工作中是无法做到的，因此分析工作的质量只能根据最终测量结果来进行判断。

对经常性的分析项目，用控制图来控制质量，编制控制图的基本假设是：测定结果在受控的条件下具有一定的精密度和准确度，并按正态分布。若以一个控制样品，用一种方法，由一个分析人员在一定时间内进行分析，累积一定数据。如这些数据达到规定的精密度、准确度（即处于控制状态），以其结果——分析次序编制控制图。在以后的经常分析过程中，取每份（或多次）平行的控制样品随机地编入环境样品中一起分析，根据控制样品的分析结果，推断环境样品的分析质量。

质量控制图的基本组成见图 3－1－14。

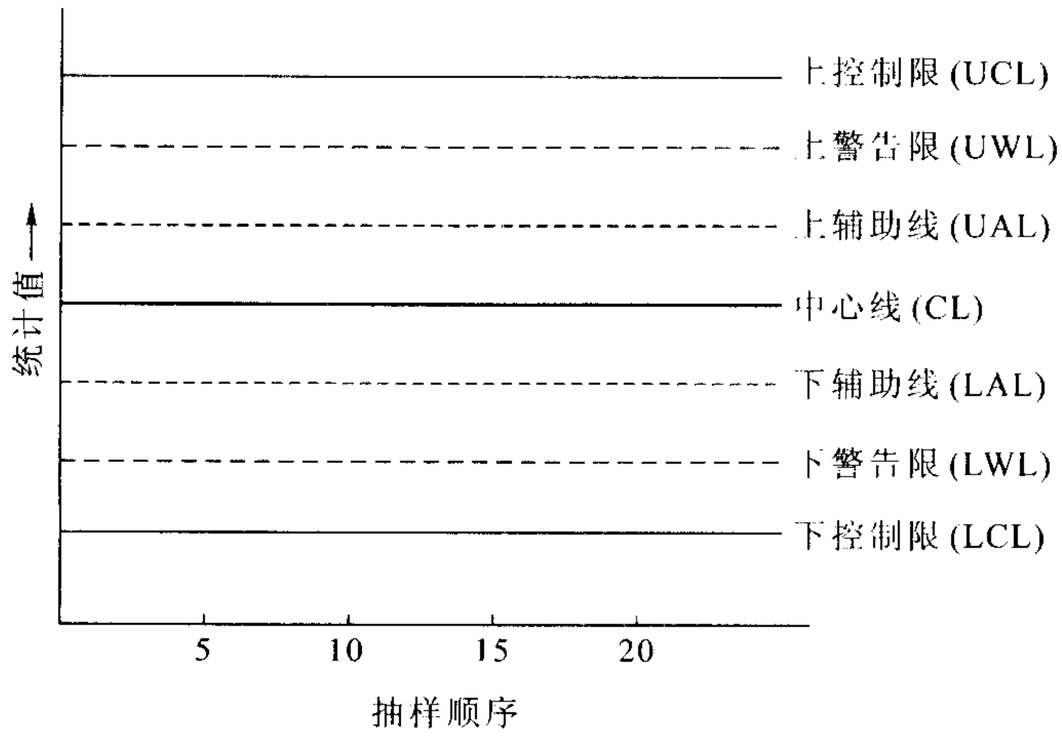


图 3－1－14　质量控制图的基本组成

预期值——即图中的中心线；

目标值——图中上、下警告限之间区域；

实测值的可接受范围——图中上、下控制限之间的区域；

辅助线——上、下各一线，在中心线两侧与上、下警告限之间各一半处。

1. 均值控制图（$\bar{x}$ 图）

控制样品的浓度和组成，使其尽量与环境样品相似，用同一方法在一定时间内（例如每天分析一次平行样）重复测定，至少累积 20 个数据（不可将 20 个重复实验同时进行，或一天分析两次或两次以上），按下列公式计算总均值（$\bar{\bar{x}}$）、标准偏差（s）（此值不得大于标准分析方法中规定的相应浓度水平的标准偏差值）、平均极差（$\bar{R}$）等。

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_i'}{2}, \qquad \bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^{\,2} - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}}$$

$$R_i = |x_i - x_i'|, \qquad \bar{R} = \frac{\sum R_i}{n}$$

以测定顺序为横坐标，相应的测定值为纵坐标作图。同时作有关控制线。

中心线——以总均值估计 $\bar{\bar{x}}$，μ；

上、下控制限——按 $\bar{\bar{x}} \pm 3s$ 值绘制；

上、下警告限——按 $\bar{\bar{x}} \pm 2s$ 值绘制；

上、下辅助线——按 $\bar{\bar{x}} \pm s$ 值绘制。

在绘制控制图时，落在 $\bar{\bar{x}} \pm s$ 范围内的点数应约占总点数的 68%。若少于 50%，则分布不合适，此图不可靠。若连续 7 点位于中心线同一侧，表示数据失控，此图不适用。

控制图绘制后，应标明绘制控制图的有关内容和条件，如测定项目、分析方法、溶液浓度、温度、操作人员和绘制日期等。

均值控制图的使用方法：根据日常工作中该项目的分析频率和分析人员的技术水平，每间隔适当时间，取两份平行的控制样品，随环境样品同时测定，对操作技术较低的人员和测定频率低的项目，每次都应同时测定控制样品，将控制样品的测定结果（$\bar{x}_i$）依次点在控制图上，根据下列规定检验分析过程是否处于控制状态。

（1）如此点在上、下警告限之间区域内，则测定过程处于控制状态，环境样品分析结果有效。

（2）如果此点超出上、下警告限，但仍在上、下控制限之间的区域内，提示分析质量开始变劣，可能存在“失控”倾向，应进行初步检查，并采取相应的校正措施。

（3）若此点落在上、下控制限之外，表示测定过程“失控”，应立即检查原因，予以纠正。环境样品应重新测定。

（4）如遇到 7 点连续上升或下降时（虽然数值在控制范围之内），表示测定有失去控制倾向，应立即查明原因，予以纠正。

（5）即使过程处于控制状态，尚可根据相邻几次测定值的分布趋势，对分析质量可能发生的问题进行初步判断。

当控制样品测定次数累积更多以后，这些结果可以和原始结果一起重新计算总均值、标准偏差，再校正原来的控制图。

【例 3-1-14】 某一铜的控制水样，累积测定 20 个平行样，其结果见例题 3-1-14 表，试作 $\bar{x}$ 控制图。

例题 3－1－14 表 铜控制水样测定结果

序号	$\bar{x}_i$/(mg·L^{-1})	序号	$\bar{x}_i$/(mg·L^{-1})	序号	$\bar{x}_i$/(mg·L^{-1})	序号	$\bar{x}_i$/(mg·L^{-1})	序号	$\bar{x}_i$/(mg·L^{-1})
1	0.251	5	0.235	9	0.262	13	0.263	17	0.225
2	0.250	6	0.240	10	0.234	14	0.300	18	0.250
3	0.250	7	0.260	11	0.229	15	0.262	19	0.256
4	0.263	8	0.290	12	0.250	16	0.270	20	0.250

解：总均值：

$$\bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n}$$

$$= 0.256 \text{ mg/L}$$

标准偏差：

$$s = \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^{\,2} - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}}$$

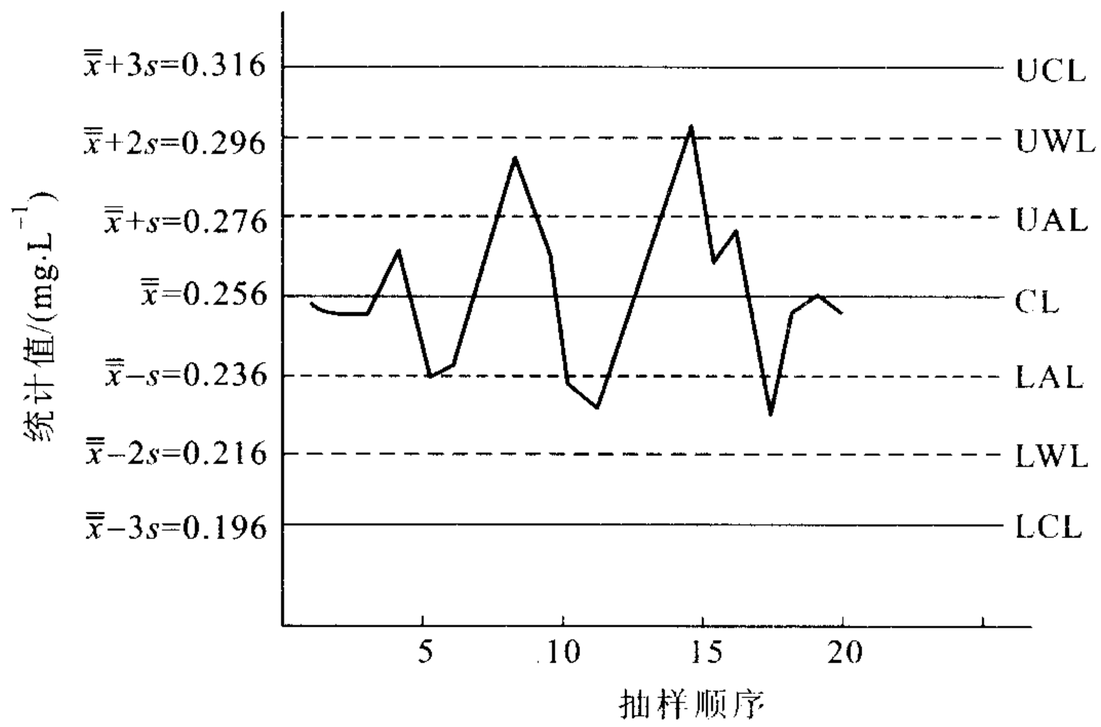
$$= 0.020 \text{ mg/L}$$

$$\bar{\bar{x}} + s = 0.276 \text{ mg/L}, \quad \bar{\bar{x}} - s = 0.236 \text{ mg/L}$$

$$\bar{\bar{x}} + 2s = 0.296 \text{ mg/L}, \quad \bar{\bar{x}} - 2s = 0.216 \text{ mg/L}$$

$$\bar{\bar{x}} + 3s = 0.316 \text{ mg/L}, \quad \bar{\bar{x}} - 3s = 0.196 \text{ mg/L}$$

根据以上数据作例题 3－1－14 图。空白的控制样品即试剂空白，因为空白试验值愈小愈好，所以空白试验值控制图中没有下控制限和下警告限，但仍留有小于 $\bar{x}_b$ 的空白试验值的空间。当实测的空白试验值低于控制基线且逐渐稳步下降时，说明实验水平有所提高，可酌情分次以较小的空白试验值取代较大的空白试验值，重新计算和绘图。



例题 3－1－14 图 均数控制图

【例 3－1－15】 用二乙基二硫代氨基甲酸银 Ag－DDC 法测定砷时，测得空白试验值如例题 3－1－15 表所示。

例题 3－1－15 表　Ag－DDC 法测砷的空白试验值　　单位：mg/L

编号	$\bar{x}_b$	编号	$\bar{x}_b$	编号	$\bar{x}_b$
1	0.006	8	0.010	15	0.010
2	0.006	9	0.012	16	0.005
3	0.010	10	0.015	17	0.005
4	0.015	11	0.015	18	0.012
5	0.011	12	0.015	19	0.012
6	0.010	13	0.012	20	0.005

解：据计算得：

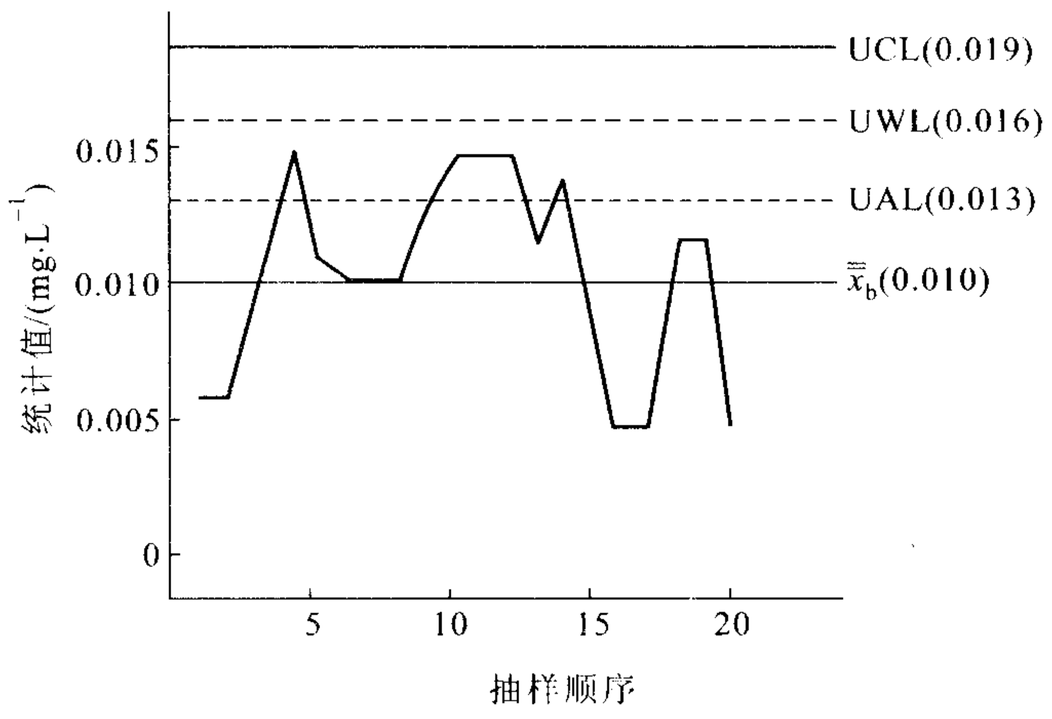
控制基础——$\bar{\bar{x}} = 0.010$ mg/L，标准偏差 $s_b = 0.003$ mg/L；

上控制限——$\bar{\bar{x}}_b + 3s_b = 0.019$ mg/L；

上警告限——$\bar{\bar{x}}_b + 2s_b = 0.016$ mg/L；

上辅助线——$\bar{\bar{x}}_b + s_b = 0.013$ mg/L。

根据表 3－1－12 及计算数值作例题 3－1－15 图，为精密度控制图。



例题 3－1－15 图　空白试验值控制图

准确度控制图是直接以环境样品加标回收率测定值绘制而成的。同理，在至少完成 20 份样品和加标样品测定后，先计算出各次加标回收率（P），再算出 $\bar{P}$ 和加标回收率标准偏差 s_p，由于加标回收率受到加标量大小的影响，因此一般加标量应尽量与样品中待测物含量相近；当样品中待测物含量小于测定下限时，按测定下限的量加标；在任何情况下，加标量不得大于待测物含量的三倍，加标后的测定值不得超出方法的测定上限。

【例 3－1－16】　用双硫腙法测定水中痕量汞，加标量为 0.4 mg/(100 mL)，测得加标回收率如例题 3-1-16表所示，试作准确度控制图。

例题 3－1－16 表　双硫腙法测汞的加标回收率

序号	回收率/%	序号	回收率/%	序号	回收率/%	序号	回收率/%
1	100.3	6	97.5	11	99.2	16	92.5
2	98.2	7	101.0	12	99.2	17	98.1
3	100.8	8	101.0	13	107.4	18	99.4
4	100.8	9	102.5	14	104.5	19	104.0
5	97.5	10	95.0	15	100.0	20	103.0

解：根据监测方法规定相应含汞量水样的加标回收率应为 89% ~111%，上表数据全部合格。

平均加标回收率：$$\overline{P} = \frac{\sum P}{n} = 100.1\%$$

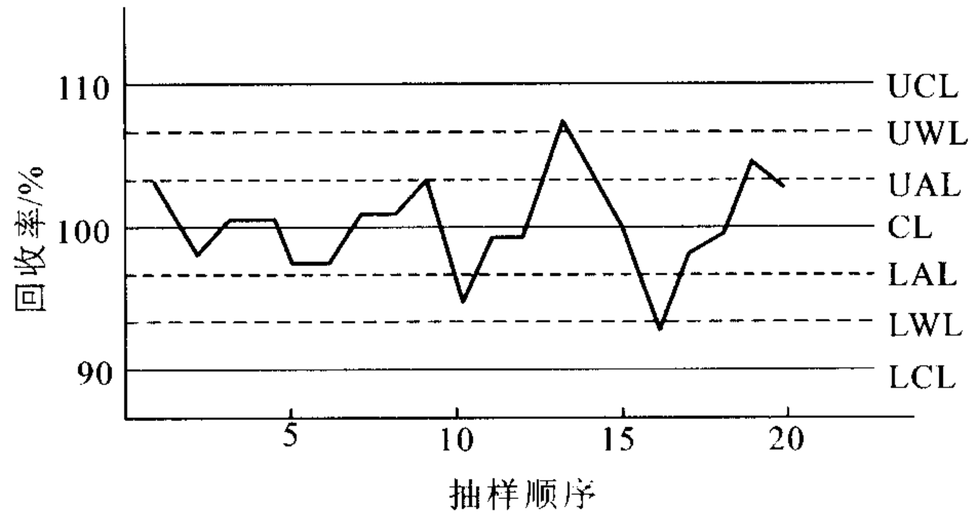
加标回收率标准偏差：$$s_p = 3.34\%$$

上、下辅助线 $\overline{P} \pm s_p$，分别为 103.4% 和 96.8%；

上、下警告限 $\overline{P} \pm 2s_p$，分别为 106.8% 和 93.4%；

上、下控制限 $\overline{P} \pm 3s_p$，分别为 110.1% 和 90.1%。

以此绘制控制例题 3 -1 -16 图，落在 $\overline{P} \pm s_p$ 范围内的点是 15 个，占总数 75%。故此控制图合格。准确度控制图使用方法与前相同。



例题 3 -1 -16 图　准确度控制图

2. 均值 - 极差控制图（$\overline{x} - R$ 图）

有时分析平行样的平均值 $\overline{x}$ 与总均值很接近，但极差较大，显然属质量较差。而采用均值 - 极差控制图就能同时考察均值和极差的变化情况。

$\overline{x} - R$ 控制图包括下述内容：

均值控制部分

中心线——$\overline{\overline{x}}$；

上、下控制限——$\overline{\overline{x}} \pm A_2$；

上、下警告限——$\overline{\overline{x}} \pm \frac{2}{3}A_2\overline{R}$；

上、下辅助线——$\overline{\overline{x}} \pm \frac{1}{3}A_2\overline{R}$。

极差控制图部分

上控制限——D_4；

上警告限——$\overline{R} + \frac{2}{3}(D_4\overline{R} - \overline{R})$；

上辅助线——$\overline{R} + \frac{1}{3}(D_4\overline{R} - \overline{R})$；

下控制限——D_3。

系数 A_2，D_3，D_4 可从下表查出。

系数	2	3	4	5	6	7	8
A_2	1.88	1.02	0.73	0.58	0.48	0.42	0.37
D_3	0	0	0	0	0	0.076	0.136
D_4	3.27	2.58	2.28	2.12	2.00	1.92	1.86

因为极差愈小愈好，故极差控制图部分没有下警告限，但仍有下控制限。在使用过程中，如 R 值稳定下降，以至 $R \approx D_3$（即接近下控制限）；则表明测定精密度已有提高，原质量控制图失效，应根据新的测定值重新计算和各相应统计量，改绘新的 $\bar{x}-R$ 图（图3-1-15）。

$\bar{x}-R$ 图使用原则也一样，只是两者中任一个超出控制限（不包括 R 图部分的下控制限），即认为"失控"，故其灵敏度较单纯的 $\bar{x}$ 图或 R 图高。

【例3-1-17】 用镉试剂法测镉，以浓度为1 mg/L的控制样品每次作两个平行测定。其结果如例题3-1-17表所示，据此计算均值-极差控制图中的各项指标。

解： 根据每次平行样数据 x_i 和 x_i 计算平均值（$\bar{x}$）和极差（R）并填于例题3-1-17表中。

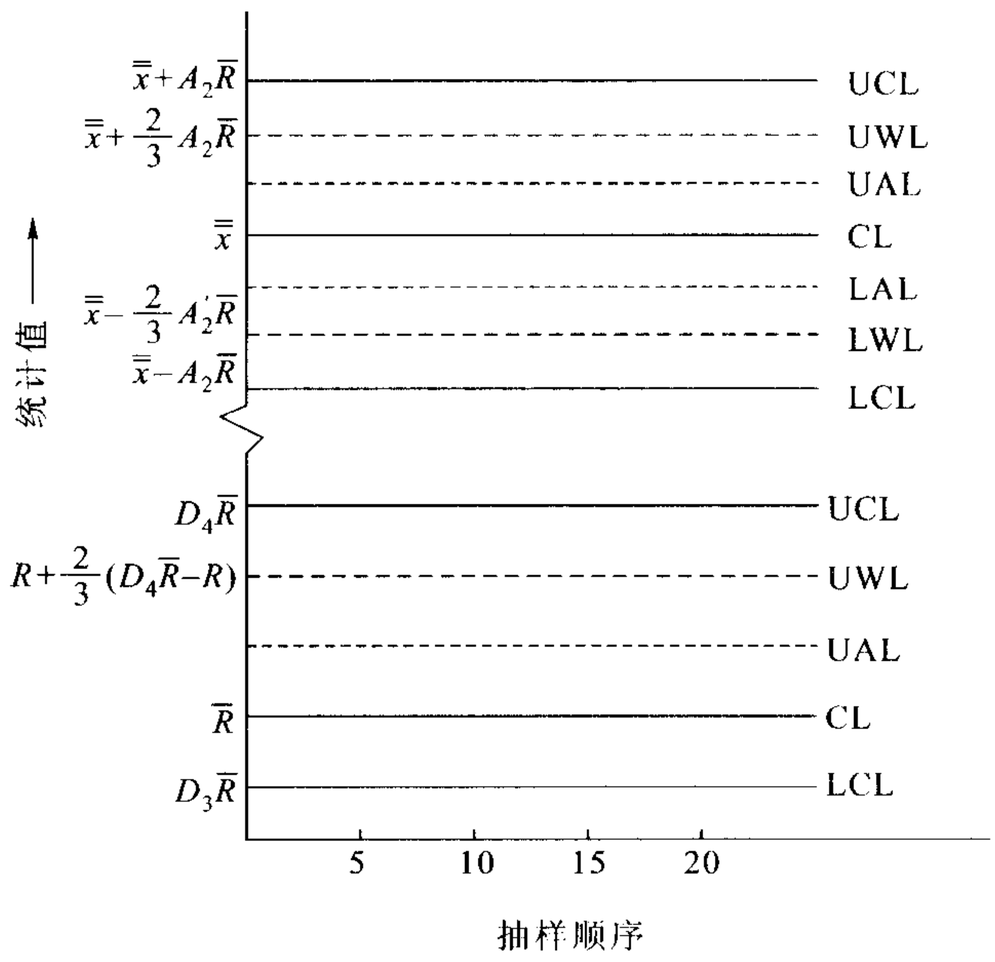


图3-1-15　均值-极差控制图

例题3-1-17表　镉试剂法测镉含量　　单位：mg/L

序号	x_i	x_i'	$\bar{x}$	R_i	序号	x_i	x_i'	$\bar{x}$	R_i
1	1.00	0.96	0.98	0.04	11	1.00	0.98	0.99	0.02
2	0.98	1.00	0.99	0.02	12	0.98	0.96	0.97	0.02
3	0.92	1.00	0.96	0.08	13	0.99	0.96	0.975	0.03
4	0.94	1.02	0.98	0.08	14	1.00	0.95	0.975	0.05
5	0.98	1.00	0.99	0.02	15	0.98	0.96	0.97	0.02
6	0.97	1.00	0.985	0.03	16	1.04	0.95	0.995	0.09
7	0.99	1.05	1.02	0.06	17	1.03	1.00	1.015	0.03
8	0.97	0.99	0.98	0.02	18	0.97	0.99	0.98	0.02
9	1.02	1.00	1.01	0.02	19	1.02	0.94	0.98	0.08
10	0.97	0.95	0.96	0.02	20	1.02	0.94	0.98	0.08

计算总均值：$\bar{\bar{x}}=\dfrac{\sum \bar{x}}{n}=0.98$ mg/L

标准偏差：$s=0.031$ mg/L

变异系数：

$$C_v=\frac{s}{\bar{\bar{x}}}\times 100\%$$

$$=3.16\%$$

平均均差：

$$\bar{R}=\frac{\sum R_i}{n}=0.042$$

镉的监测方法中规定当镉浓度大于 0.1 mg/L 时，$C_v \leqslant 4\%$，故上述数据“合格”。

查表 3－1－14 得 $A_2 = 1.88$，$D_3 = 0$，$D_4 = 3.27$。

均值上、下控制限为 $\bar{\bar{x}} \pm A_2\bar{R}$，分别为 1.06 mg/L 和 0.90 mg/L；

均值上、下警告限为 $\bar{\bar{x}} \pm \frac{2}{3}A_2\bar{R}$，分别为 1.03 mg/L 和 0.93 mg/L；

均值上、下辅助线为 $\bar{\bar{x}} \pm \frac{1}{3}A_2\bar{R}$，分别为 1.006 mg/L 和 0.954 mg/L；

极差上控制限为 $D_4\bar{R} = 0.14$ mg/L；

极差上警告限为 $\bar{R} + \frac{2}{3}(D_4\bar{R} - \bar{R}) = 0.11$ mg/L；

极差上辅助线为 $\bar{R} + \frac{1}{3}(D_4\bar{R} - \bar{R}) = 0.075$ mg/L；

极差下控制限为 $\bar{R}D_3 = 0$。

由于实际上样品浓度是变化的，而 $\bar{x} - R$ 图中 R 值随浓度改变而变化，因此需要绘制一系列不同浓度水平的 R 图。在使用 R 图时最关心的是 R 值是否超出上控制限，故可对每一监测项目绘制一系列各种浓度范围的上控制限表格，把不同浓度范围的上控制限数据处理到最接近的整数（高浓度时）或保留一位小数。这一系列的 R 值称为临界限（R_c），用它作为不同浓度水平的极差控制是很方便实用的。见表 3－1－10。

表 3－1－10 某些项目平行样品测定的临界限（R_c）参考表

项　　目	浓度范围	上控制限（UCL）	临界限（R_c）
BOD_5/（$mg \cdot L^{-1}$）	1 ~ 10	3.4	3.5
	20 ~ 25	6.34	6
	25 ~ 50	10.9	11
	50 ~ 150	21.3	21
	150 ~ 300	36.3	36
	300 ~ 1 000	39.6	40
	1 000 以上	57.9	58
Cr 含量/（$\mu g \cdot L^{-1}$）	5 ~ 10	1.05	1
	10 ~ 25	1.86	2
	25 ~ 50	3.66	4
	50 ~ 150	12.4	12
	150 ~ 500	17.2	17
	500 以上	74.9	25
Cu 含量/（$\mu g \cdot L^{-1}$）	5 ~ 15	3.04	3
	15 ~ 25	4.41	4
	25 ~ 50	4.73	5
	50 ~ 100	7.62	8
	100 ~ 200	9.19	9
	200 以上	14.9	15

实验室内平行双样允许差没有规定的可参照下表：

分析结果所在数量级/($g \cdot L^{-1}$)	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}	10^{-8}	10^{-9}	10^{-10}
相对偏差最大允许值	1%	2.5%	5%	10%	20%	30%	50%

3. 多样控制图

为了适应环境样品浓度多变和避免分析人员对单一浓度质量控制样品的测定值产生“习惯性”误差弊病，可以采用多样控制图。其方法是配制一组浓度不同，但相差不大的控制样品，测定时标准偏差视为常数，绘制控制图时，每次随机取某一浓度控制样品进行测定。在对不同浓度控制样品进行至少 20 次测定以后，计算它们的平均浓度（$\bar{x}$）和标准偏差（s）。按下列各参数绘制图 3－1－16。

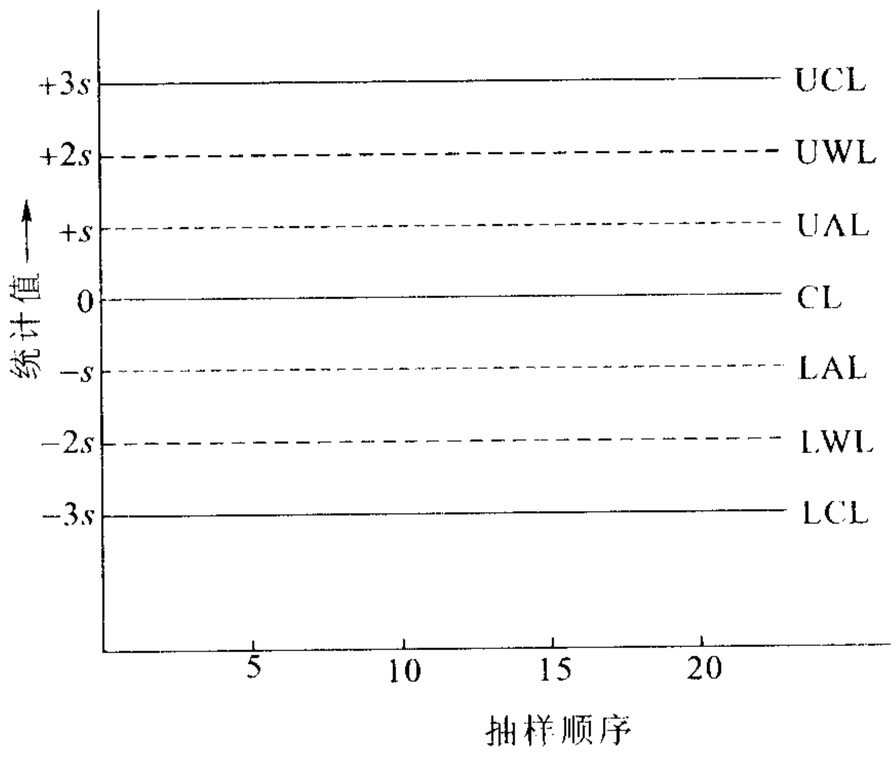


图 3－1－16　多样控制图

以 0 作为中心线；

以 $\pm s$ 作为上、下辅助线；

以 $\pm 2s$ 作为上、下警告限；

以 $\pm 3s$ 作为上、下控制限。

在使用此图时，在环境样品测定的同时，随机取某一浓度的控制样品穿插在其中进行测定。计算其测定值（x_i）与所用控制样品平均浓度（$\bar{x}$）的差值（$|x_i - \bar{x}|$）点入控制图并检验之。

（二）其他质量控制方法

用加标回收率来判断分析的准确度，由于方法简单、结果明确，故而是常用方法。但由于在分析过程中对样品和加标样品的操作完全相同，以致干扰的影响、操作损失或环境污染也很相似，使误差抵消，因而分析方法中某些问题尚难以发现，此时可采用以下方法：

1. 比较实验

对同一样品采用不同的分析方法进行测定，比较结果的符合程度来估计测定准确度。对于难度较大而不易掌握的方法或测定结果有争议的样品，常采用此法，必要时还可以进一步交换操作者，交换仪器设备或两者都交换。将所得结果加以比较，以检查操作稳定性和发现问题。

2. 对照分析

在进行环境样品分析的同时，对标准物质或权威部门制备的合成标准样进行平行分析，将后者的测定结果与已知浓度进行比较，以控制分析准确度。也可以由他人（上级或权威部门）配制（或选用）标准样品，但不告诉操作人员浓度值——密码样，然后由上级或权威部门对结果进行检查，这也是考核人员的一种方法。

三、实验室间质量控制

实验室间质量控制的目的是检查各实验室是否存在系统误差，找出误差来源，提高监测水平，这一工作通常由某一系统的中心实验室、上级机关或权威单位负责。

（一）实验室质量考核

由负责单位根据所要考核项目的具体情况，参考前面所述内容，制订具体实施方案。考核方案一般包括如下内容：

(1) 质量考核测定项目；

(2) 质量考核分析方法；

（3）质量考核参加单位；

（4）质量考核统一程序；

（5）质量考核结果评定。

考核内容有：分析标准样品或统一样品；测定加标样品；测定室内平行，核查检测下限；测定标准系列，检查相关系数和计算回归方程，进行截距检验等。通过质量考核，最后由负责单位综合实验室的数据进行统计处理后做出评价予以公布。各实验室可以从中发现所存在问题并及时纠正。

工作中标准样品或统一样品应逐级向下分发，一级标准由国家环境监测总站将国家计量总局确认的标准物质分发给各省、自治区、直辖市的环境监测中心，作为环境监测质量保证的基准使用。

二级标准由各省、自治区、直辖市的环境监测中心按规定配制并检验证明其浓度参考值、均匀度和稳定性，并经国家环境监测总站确认后，方可分发给各实验室作为质量考核的基准使用。

如果标准样品系列不够完备而有特定用途时，各省、自治区、直辖市在具备合格实验室和合格分析人员条件下，可自行配制所需的统一样品，分发给所属网、站，供质量保证活动使用。

各级标准样品或统一样品均应在规定要求的条件下保存，遇下列情况之一即应报废：①超过稳定期；②失去保存条件；③开封使用后无法或没有即时恢复原封装，而不能继续保存者。

为了减少系统误差，使数据具有可比性，在进行质量控制时，应使用统一的分析方法，首先应从国家（或部门）规定的“标准方法”之中选定。当根据具体情况需选用“标准方法”以外的其他分析方法时，必须有该法与相应“标准方法”对几份样品进行比较实验，按规定判定无显著性差异后，方可选用。

（二）实验室误差测验

在实验室间起支配作用的误差常为系统误差，为检查实验室间是否存在系统误差，它的大小和方向以及对分析结果的可比性是否有显著影响，可不定期地对有关实验室进行误差测验，以发现问题及时纠正。

方法是将两个浓度不同（分别为 x_i，y_i 两者相差约 ±5%），但很类似的样品同时分发给各实验室，分别对其做单次测定。并在规定日期内上报测定结果 x_i，y_i。计算每一浓度的均值和，在方格坐标纸上画出 x_i，x 值的垂直线和 y_i，$\bar{y}$ 值的水平线。将各实验室测定结果（x，y）点在图中。通过零点和、值交点画一直线，结果如图 3－1－17 所示，此图叫双样图，可以根据图形判断实验室存在的误差。

根据随机误差的特点，在各点应分别高于或低于平均值，且随机出现。因此如各实验室间不存在系统误差，则各点应随机分布在四个象限，即大致成一个以代表两均值的直线交点为中心的圆形。如各实验室间存在系统误差，则实验室测定值双双偏高或双双偏低，即测定点分布在“＋＋”或“－－”象限内，形成一个与纵轴方向约成 45°倾斜的椭圆形，根据此椭圆形的长轴与短轴之差及其位置，可估计实验室间系统误差的大小和方向。

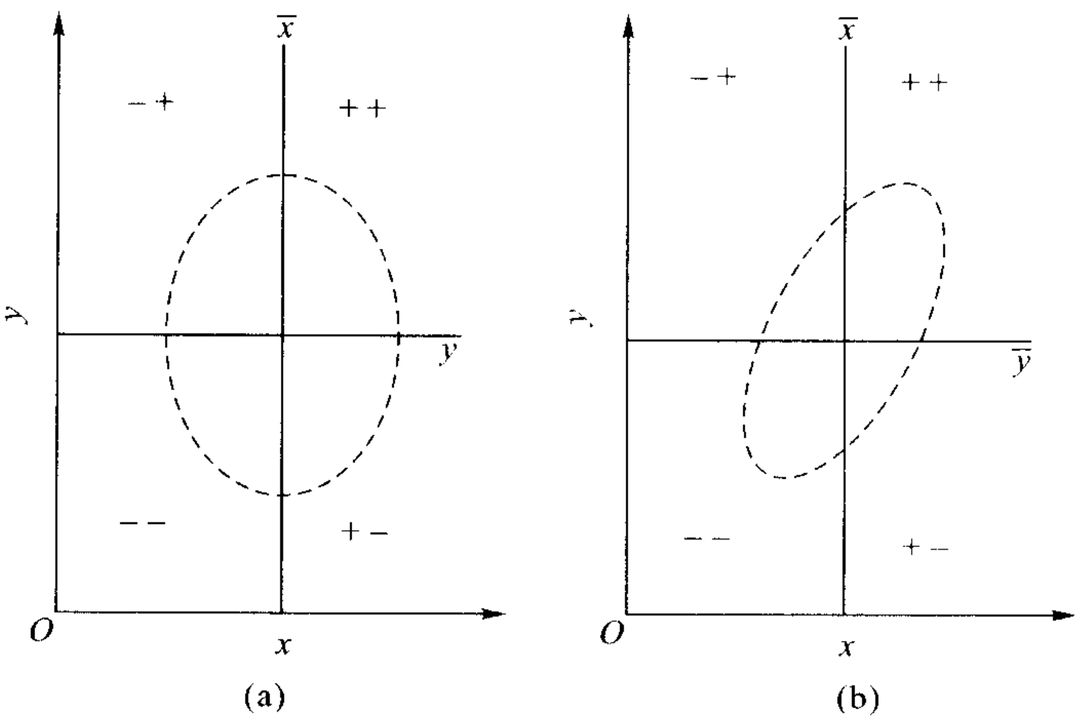


图 3－1－17　双样图

根据各点的分散程度来估计各实验室间的精密度和准确度。

如将数据进一步做误差分析，可更具体了解各实验室间的误差性质。处理的方法如下。

（1）标准差分析。

①将各对数据（x_i，y_i）分别求和值、差值。

和值	差值
$x_1 + y_1 = T_1$	$\lvert x_1 - y_1 \rvert = D_1$
$x_2 + y_2 = T_2$	$\lvert x_2 - y_2 \rvert = D_2$
…	…
$x_n + y_n = T_n$	$\lvert x_n - y_n \rvert = D_n$

②取和值 T_i 计算各实验室数据分布的标准偏差。

$$s = \sqrt{\frac{\sum T_i^2 - \frac{(\sum T_i)^2}{n}}{2\ (n-1)}}$$

式中分母除以 2 是因为 T_i 值中包括两个类似样品的测定结果而含有两倍的误差。

③因为标准偏差可分解为系统标准偏差和随机标准偏差，当两个类似样品测定结果相减使系统标准偏差消除，故可取差值 D_i 计算随机标准偏差：

$$s_r = \sqrt{\frac{\sum D_i^2 - \frac{(\sum D_i)^2}{n}}{2\ (n-1)}}$$

④如 $s = s_r$，即总标准偏差只包含随机标准偏差，表明实验室间不存在系统误差。

（2）方差分析：当 $s_r < s$ 时，需以方差分析进行检验。

①计算 $F = \frac{s^2}{s_r^2}$；

②根据给定显著性水平（0.05）和 s，s_r 自由度（f_1，f_2），查方差分析 F 数值表；

③若 $F \leqslant F_{0.05(f_1,f_2)}$，表明在95%置信水平时，实验室间所存在的系统误差对分析结果的可比性无显著性影响，即各实验室分析结果之间不存在显著性差异；

④如 $F > F_{0.05(f_1,f_2)}$，则实验室间所存在的系统误差将显著影响分析结果的可比性，应找出原因并采取相应的校正措施。

习　题

3-1-1　下列关于设置监测项目的说法，不正确的是：（　　）

A 水质监测项目可依据水体功能和污染源的类型不同而异

B 石油类是饮用水源地监测中必测的项目

C 铅、砷、镉是河流监测中必测的项目

D 优先监测污染物是选择危害大、已建立可靠分析测定方法的项目

3-1-2　关于设置监测断面，以下说法正确的是：（　　）

A 湖泊水库不需设置对照断面、控制断面和削减断面

B 具有判断水体污染程度的参比或提供本底的断面是消解断面

C 在大支流或特殊水质的支流汇合于主流时，应在靠近汇合点的主流上以及汇合点的下游认为已充分混合的地点设置采样断面

D 对照断面应设在基本上未受人类活动影响的河段

3-1-3　以下关于测定水中溶解氧或乳化油的含量的说法，正确的是：（　　）

A 要在水面下 5～10 cm 处采集水样　　B 要在水面下 10～15 cm 处采集水样

C 要在水面下 15～20 cm 处采集水样　　D 要在水面下 20～25 cm 处采集水样

3-1-4 以下关于气态污染物采样方法的说法，正确的是：（　　）

A 转子流量计适用于压力不稳定的测量系统

B 采集气体样品的方法可归纳为直接采样法和富集浓缩采样法两类

C 溶液富集法采样时同步测量大气温度、大气压和湿度是为了校准采样体积

D 空气中气态污染物采样器一般以质量流量计计量

3-1-5 关于颗粒物的采样方法的说法，正确的是：（　　）

A 为了富集大气中的污染物，富集采样时采样时间越长越好

B 测定 PM_{10}，如果测定日平均浓度，样品采集在一张滤膜上

C TSP 是大气中颗粒物的总称

D 如果测定任何一次 PM_{10} 浓度，则每次不需要交换滤膜

3-1-6 以下关于监测点位的布设的说法，正确的是：（　　）

A 工业废水样品应在企业的车间排放口采样

B 监测工业废水中的一类污染物应在排污单位总排口车间或车间处理设施出口处布点采样

C 监测工业废水中的二类污染物应在车间或车间处理设施出口处布点采样

D 要采集到具有代表性的工业废水样品，须在采样前进行调查研究工作，查清废水排出情况、废水性质（成分及浓度）

3-1-7 以下关于大气采样点布设方法的说法，不正确的是：（　　）

A 大气采样点设置的数目与该城市的人口数量有关

B 大气环境质量监测点应设在 50 m 范围内不能有明显的污染源，不能靠近炉、窑和锅炉烟囱

C 大气采样口的高度一般以人的呼吸带 1.2～1.5 m 为准

D 城市区域内的环境空气监测布点，一般只用同心圆法

3-1-8 以下关于地表水监测的说法，不正确的是：（　　）

A 氟化物是必测的项目　　B 硫化物不是必测的项目

C 总硬度是必测的项目　　D 氨氮是必测的项目

3-1-9 以下关于水样的采集的说法，不正确的是：（　　）

A 储存水样的容器都可用盐酸和重铬酸钾洗液洗涤

B 任何玻璃量器不得用烤干法干燥

C 根据采样时间和频率，水样采集类型有瞬时、混合和综合水样

D 采集溶解氧的水样时，要注意避开湍流，水样要平稳地充满溶解氧瓶，不能残留小气泡

3-1-10 以下说法，不正确的是：（　　）

A 采集含油水样的容器应选用广口玻璃瓶

B 液体试剂取用时，可直接从原装试剂瓶内吸取，但不得将多余的试液放回原装试剂瓶内

C 潮汐河全年在丰、枯、平水期采样，每期采样两天

D 采样时不能搅动底部沉积物

3-1-11 以下关于水样的保存方法的说法，正确的是：（　　）

A 测定溶解氧的水样，要带回实验室后再加固定剂

B 保存水样的目的只是减缓生物作用

C 水样采集后，采取一些保存措施，目的是为减少或延缓某些成分的变化

D 测定溶解氧，$MnSO_4$ + KI（碱性）保存剂的作用是抑制生物生长

3-1-12 测定 COD 的水样时，下列说法正确的是：（　　）

A 加 H_2SO_4 至 pH < 2　　B 加 HCl 至 pH < 2

C　加 HNO_3 至 pH < 2　　D　加 H_3PO_4 至 pH < 2

3-1-13　以下关于抑制水样的细菌生长的方法，不正确的是：(　　)

A　可加入氯化汞　　B　可以冷冻　　C　可加入 $CuSO_4$　　D　可加入淀粉

3-1-14　以下说法，不正确的是：(　　)

A　测定 COD 的水样可加入 H_2SO_4 作保存剂　　B　测定总磷的水样可加入 H_2SO_4 作保存剂

C　测定氰化物的水样可加入 H_2SO_4 作保存剂　　D　测定总氮的水样可加入 H_2SO_4 作保存剂

3-1-15　以下关于储存水样的容器的说法，不正确的是：(　　)

A　容器的化学稳定性好，可保证水样的各组分在储存期间不发生变化

B　抗极端温度性能好，抗震性能好，对其大小、形状和容积不要求

C　能严密封口，且易于开启

D　容易清洗，并可反复使用

3-1-16　下列有关水样保存所采用的措施的说法，不正确的是：(　　)

A　选择适当材质容器

B　控制水样的 pH

C　加入化学试剂抑制氧化还原反应和生化作用

D　可采用冷藏或冷冻，目的是降低化学反应速率

3-1-17　以下关于实验室质量保证的说法，不正确的是：(　　)

A　实验室内质量控制是分析人员在工作中进行自我质量控制的方法

B　实验室间质量控制就是实验室质控考核

C　实验室质控考核是实验室间协作实验中常被使用的一种质控方法

D　实验室内质量控制保证测试数据达到精密度与准确度要求的有效方法之一

3-1-18　在监测分析工作中，为减少监测结果的随机误差，下列措施正确的是：(　　)

A　增加浓度点　　B　增加样品用量　　C　增加测定次数　　D　以上都是

3-1-19　以下关于实验室间质量控制的目的的说法，正确的是：(　　)

A　判断工作中的失误　　B　考核分析人员的操作技术

C　检查各参加实验室是否存在系统误差　　D　提高实验室的工作质量

3-1-20　以下关于衡量实验室内测试数据的准确度和精密度的说法，不正确的是：(　　)

A　常用系统误差表示　　B　常用加标回收率表示

C　常用标准偏差表示　　D　常用相对标准偏差表示

第二章　水和废水监测与分析

水是人类社会的宝贵资源，分布于海洋、江、河、湖和地下水、大气水及冰川共同构成的地球水圈中。估计地球上存在的总水量约为 $1.37 \times 10^{18}\ m^3$，其中，海水约占97.3%，淡水仅占2.7%，并且大部分存在于地球南北极的冰川、冰盖及深层地下水中，可利用的淡水资源只是江河、淡水湖和地下水的一部分，总计不到淡水总量的1%。全球年降水量约为 $4 \times 10^{14}\ m^3$，其中1/4降在陆地上。

水是人类赖以生存的主要物质之一，随着世界人口的增长和工农业生产的发展，用水量也在日益增加。我国属于贫水国家，人均占有淡水资源量仅 $2\ 700\ m^3$，低于世界上多数国家。

由于人类的生活和生产活动，大量工业废水、生活污水、农业回流水及其他废弃物往往未经处理就直接排入环境水体，造成水资源污染、水质恶化，使淡水资源更加短缺。水质污染分为化学型污染、物理型污染和生物型污染三种主要类型。水质监测分为环境水体监测和水污染源监测。环境水体包括地表水（江、河、湖、库、海水）和地下水；水污染源包括工业废水、生活污水、医院污水等。

第一节　悬浮物的监测与分析方法原理

地表水中存在悬浮物，使水体浑浊，透明度降低，影响水生生物呼吸和代谢；工业废水和生活污水含大量无机、有机悬浮物，易堵塞管道、污染环境，因此，为必测指标。

水中的残渣分为总残渣、可滤残渣和不可滤残渣三种。它们是表征水中溶解性物质、不溶解性物质含量的指标。

一、总残渣

总残渣是水或污水样在一定的温度下蒸发、烘干后剩余的物质，包括不可滤残渣和可滤残渣。其测定方法是取适量（如50 mL）振荡均匀的水样于称至恒重的蒸发皿中，在蒸汽浴或水浴上蒸干，移入103~105 ℃烘箱内烘至恒重，增加的质量即为总残渣量。计算式如下：

$$\text{总残渣量(mg/L)} = \frac{(m_A - m_B) \times 1\ 000 \times 1\ 000}{V}$$

式中：m_A——总残渣和蒸发皿质量，g；

m_B——蒸发皿质量，g；

V——水样体积，mL。

二、可滤残渣

可滤残渣量是指将过滤后的水样放在称至恒重的蒸发皿内蒸干，再在一定温度下烘至恒重所增加的质量。一般测定103~105 ℃烘干的可滤残渣，但有时要求测定（180±2）℃烘干的可滤残渣。水样在此温度下烘干，可将吸着水全部赶尽，所得结果与化学分析结果所计算的总矿物质含量较接近。计算方法同总残渣。

三、不可滤残渣（悬浮物，SS）

水样经过滤后留在过滤器上的固体物质，于 103 ~ 105 ℃烘至恒重得到的物质量称为不可滤残渣量。它包括不溶于水的泥沙、各种污染物、微生物及难溶无机物等。常用的滤器有滤纸、滤膜、石棉坩埚。由于它们的滤孔大小不一致，故报告结果时应注明。石棉坩埚通常用于过滤酸或碱浓度高的水样。

第二节　溶解氧的监测与分析方法原理

溶解于水中的分子态氧称为溶解氧。水中溶解氧的含量与大气压力、水温及含盐量等因素有关。大气压力下降、水温升高、含盐量增加，都会导致溶解氧含量降低。

清洁地表水溶解氧接近饱和。当有大量藻类繁殖时，溶解氧可能过饱和；当水体受到有机物质、无机还原物质污染时，会使溶解氧含量降低，甚至趋于零，此时厌氧细菌繁殖活跃，水质恶化。水中溶解氧低于3 ~ 4 mg/L 时，许多鱼类呼吸困难，继续减少，则会窒息死亡。一般规定水体中的溶解氧至少在4 mg/L 以上。在废水生化处理过程中，溶解氧也是一项重要控制指标。

测定水中溶解氧的方法有碘量法及其修正法和氧电极法。清洁水可用碘量法测定；受污染的地面水和工业废水必须用修正的碘量法或氧电极法测定。

一、碘量法

在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，水中的溶解氧将二价锰氧化成四价锰，并生成氢氧化物沉淀。加酸后，沉淀溶解，四价锰又可氧化碘离子而释放出与溶解氧量相当的游离碘。以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的碘，可计算出溶解氧含量，反应式如下：

$$MnSO_4 + 2NaOH = Na_2SO_4 + Mn(OH)_2\downarrow$$

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2\downarrow \quad (\text{棕色沉淀})$$

$$MnO(OH)_2 + 2H_2SO_4 = Mn(SO_4)_2 + 3H_2O$$

$$Mn(SO_4)_2 + 2KI = MnSO_4 + K_2SO_4 + I_2$$

$$2Na_2S_2O_3 + I_2 = Na_2S_4O_6 + 2NaI$$

当水中含有氧化性物质、还原性物质及有机物时，会干扰测定，应预先消除并根据不同的干扰物质采用修正的碘量法。

二、修正的碘量法

（一）叠氮化钠修正法

水样中含有亚硝酸盐会干扰碘量法测定溶解氧，可用叠氮化钠将亚硝酸盐分解后再用碘量法测定。分解亚硝酸盐的反应如下：

$$2NaN_3 + H_2SO_4 = 2HN_3 + Na_2SO_4$$

$$HNO_2 + HN_3 = N_2O + N_2 + H_2O$$

亚硝酸盐主要存在于经生化处理的废水和河水中，它能与碘化钾作用释放出游离碘而产生正干扰，即：

$$2HNO_2 + 2KI + H_2SO_4 = K_2SO_4 + 2H_2O + N_2O_2 + I_2$$

如果反应到此为止，引入误差尚不大；但当水样和空气接触时，新溶入的氧将和 N_2O_2 作用，再形成

亚硝酸盐：

$$2N_2O_2 + 2H_2O + O_2 = 4HNO_2$$

如此循环，不断地释放出碘，将会引入相当大的误差。

当水样中三价铁离子含量较高时，干扰测定，可加入氟化钾或用磷酸代替硫酸酸化来消除。

测定结果按下式计算：

$$DO(O_2,\ mg/L) = \frac{c \cdot V \times 8 \times 1\,000}{V_{水}}$$

式中：c——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V——滴定消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

$V_{水}$——水样体积，mL；

8——$\frac{1}{2}O$ 的摩尔质量（g/mol）。

$$溶解氧饱和度 = \frac{水中溶解氧含量}{采样水温和气压下饱和溶解氧含量} \times 100\%$$

应当注意，叠氮化钠是剧毒、易爆试剂，不能将碱性碘化钾－叠氮化钠溶液直接酸化，以免产生有毒的叠氮酸雾。

（二）高锰酸钾修正法

该方法适用于含大量亚铁离子，不含其他还原剂及有机物的水样。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。其他同碘量法。

三、氧电极法

广泛应用的溶解氧电极是聚四氟乙烯薄膜电极。根据其工作原理，分为极谱型和原电池型两种。极谱型氧电极的结构如图 3－2－1 所示。由金阴极、Ag－AgCl 阳极、聚四氟乙烯薄膜、壳体等部分组成。电极腔内充入氯化钾溶液，聚四氟乙烯薄膜将内电解液和被测水样隔开，溶解氧通过薄膜渗透扩散。当两极间加 0.5～0.8V 固定极化电压时，则水样中的溶解氧扩散通过薄膜，并在阴极上还原，产生与氧浓度成正比的扩散电流。电极反应如下：

阴极　　$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$

阳极　　$4Ag + 4Cl^- = 4AgCl + 4e^-$

产生的还原电流 $I_{还}$ 可表示为：

$$I_{还} = K \cdot n \cdot F \cdot A \cdot \frac{p_m}{L} \cdot C_0$$

式中：K——比例常数；

n——电极反应得失电子数；

F——法拉第常数；

A——阴极面积；

p_m——薄膜的渗透系数；

L——薄膜的厚度；

C_0——溶解氧的分压或浓度。

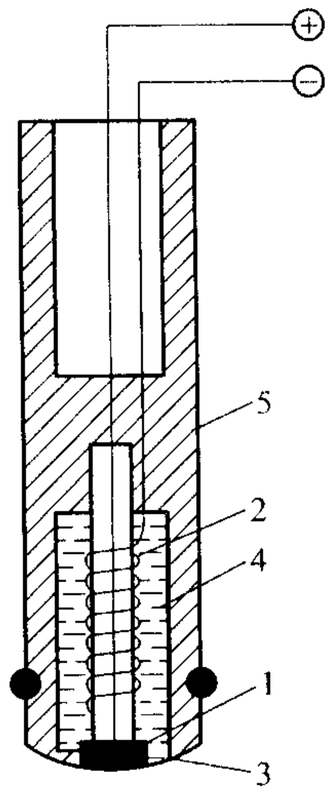


图 3－2－1　溶解氧电极结构

1. 金阴极；2. Ag－AgCl 阳极；3. 聚四氟乙烯薄膜；4. KCl 溶液；5. 壳体

可见，当实验条件固定后，上式除 C_0 外的其他项均为定值，故只要测得还原电流就可以求出水样中溶解氧的浓度。各种溶解氧测定仪就是依据这一原理工作的（见图 3－2－2）。测定时，首先用无氧水样校正零点，再用化学法校准仪器刻度值，最后测定水样，便可直接显示其溶解氧浓度。仪器设有自动或手

动温度补偿装置，补偿由于温度变化造成的测量误差。

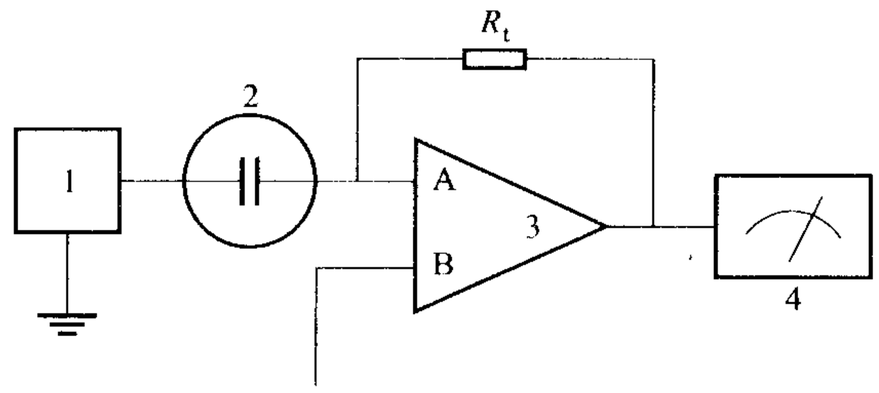


图 3－2－2　溶解氧测定仪原理

1. 极化电压源；2. 溶解氧电极及测量池；3. 运算放大器；4. 指示表

溶解氧电极法测定溶解氧不受水样色度、浊度及化学滴定法中干扰物质的影响；快速简便，适用于现场测定；易于实现自动连续测量。但水样中含藻类、硫化物、碳酸盐、油等物质时，会使薄膜堵塞或损坏，应及时更换薄膜。

第三节　化学需氧量的监测与分析方法原理

化学需氧量是指在一定条件下，氧化 1 L 水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量，以氧含量（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。基于水体被有机物污染是很普遍的现象，该指标也作为有机物相对含量的综合指标之一，但只能反映能被氧化剂氧化的有机污染物。

测定废（污）水的化学需氧量，我国规定用重铬酸钾法。其他方法有库仑滴定法、快速密闭催化消解法、氯气校正法等。

一、重铬酸钾法

在强酸溶液中，用一定量的重铬酸钾氧化水样中的还原性物质，过量的重铬酸钾以试铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴，根据其用量计算水样中还原性物质的需氧量。氧化水样中还原性物质使用带 250 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置，见图 3－2－3。测定过程如下：

取水样 20 mL（原样或经稀释）于锥形瓶中，加入 $HgSO_4$ 0.4 g（消除 Cl^- 干扰），混匀。

再加入 0.25 mol/L $\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7$ 10 mL，沸石数粒，混匀，接上回流装置。自冷凝管上口加入 $Ag_2SO_4-H_2SO_4$ 溶液 30 mL（催化剂），混匀，回流加热 2 h，冷却。自冷凝管上口加入 80 mL 水于反应液中，取下锥形瓶，加试铁灵指示剂 3 滴，用 0.1 mol/L $(NH_4)_2Fe(SO_4)_2$ 标准溶液滴定，终点由蓝绿色变成红棕色。

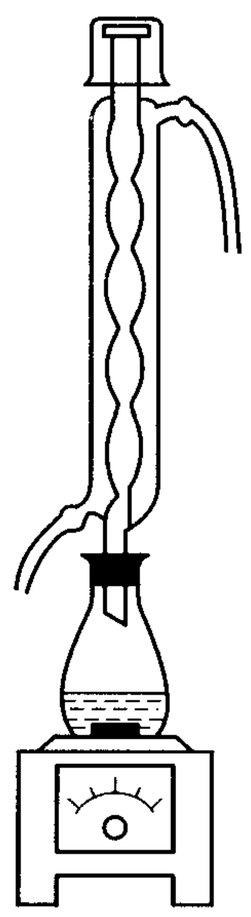


图 3－2－3　氧化回流装置

记录标准溶液用量。再以蒸馏水代替水样，按同法测定试剂空白溶液，记录硫酸亚铁铵标准溶液消耗量，按下式计算 COD_{Cr} 值。

$$COD_{Cr}(O_2,\ mg/L)=\frac{(V_0-V_1)\cdot c\times 8\times 1\,000}{V}$$

式中：V_0——滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，mL；

V_1——滴定水样时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，mL；

V——水样体积，mL；

c——硫酸亚铁铵标准溶液浓度，mol/L；

8——$\frac{1}{2}$O 的摩尔质量（g/mol）。

重铬酸钾氧化性很强，可将大部分有机物氧化；但吡啶不被氧化，芳香族有机化合物不易被氧化；挥发性直链脂肪族化合物、苯等存在于蒸气相，不能与氧化剂液体接触，氧化不明显。氯离子能被重铬酸钾氧化，并与硫酸银作用生成沉淀，可加入适量硫酸汞络合之。

用 0.25 mol/L 重铬酸钾溶液可测定大于 50 mg/L 的 COD 值；用 0.025 mol/L 重铬酸钾溶液可测定 5～50 mg/L 的 COD 值，但准确度较差。

二、库仑滴定法

恒电流库仑滴定法是一种建立在电解基础上的分析方法。其原理为在试液中加入适当物质，以一定强度的恒定电流进行电解，使之在工作电极（阳极或阴极）上电解产生一种试剂（称滴定剂），该试剂与被测物质进行定量反应，反应终点可通过电化学等方法指示。依据电解消耗的电荷量和法拉第电解定律可计算被测物质的含量。法拉第电解定律的数学表达式为

$$m = \frac{I \cdot t}{96\,500} \frac{M}{n}$$

式中：m——电极反应物的质量，g；

I——电解电流，A；

t——电解时间，s；

96 500——法拉第常数，C/mol；

M——电极反应物的摩尔质量，g/mol；

n——每摩尔电极反应物的电子转移数。

库仑滴定式 COD 测定仪的工作原理示于图 3－2－4。由库仑滴定池、电路系统和电磁搅拌器等组成。库仑池由工作电极对、指示电极对及电解液组成，其中，工作电极对为双铂片工作阴极和铂丝辅助阳极（置于充 3 mol/L H_2SO_4，底部具有液络部的玻璃管内），用于电解产生滴定剂；指示电极对为铂片指示电极（正极）和钨棒参比电极（负极，置于充饱和硫酸钾溶液，底部具有液络部的玻璃管中），以其电位的变化指示库仑滴定终点。电解液为 10.2 mol/L 硫酸、重铬酸钾和硫酸铁混合液。电路系统由终点微分电路、电解电流变换电路、电解电流频率变换电路、数字显示逻辑运算电路等组成，用于控制库仑滴定终点，变换和显示电解电流，将电解电流进行频率转换、积分，并根据电解定律进行逻辑运算，直接显示水样的 COD 值。

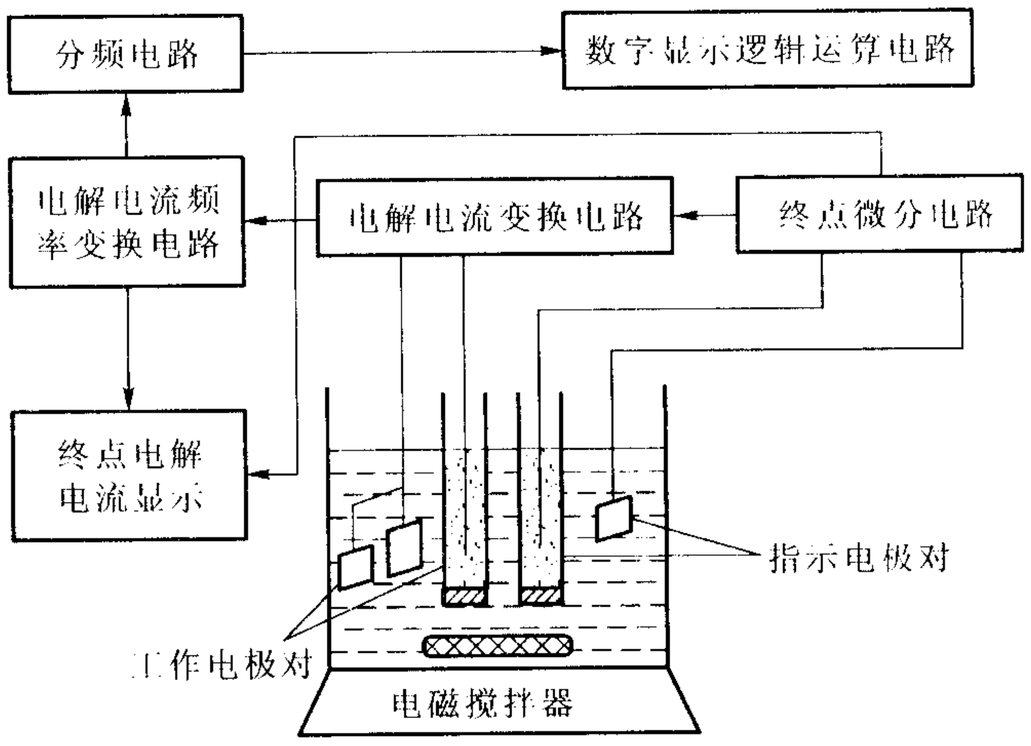


图 3－2－4 库仑滴定式 COD 测定仪工作原理

使用库仑滴定式 COD 测定仪测定水样 COD 值的要点是：在空白溶液（蒸馏水加硫酸）和样品溶液（水样加硫酸）中加入同量的重铬酸钾溶液，分别进行回流消解 15 min，冷却后各加入等量的硫酸铁溶液，于搅拌状态下进行库仑电解滴定，即 Fe^{3+} 在工作阴极上还原为 Fe^{2+}（滴定剂）去滴定（还原）$Cr_2O_7^{2-}$。库仑滴定空白溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 得到的结果为加入重铬酸钾的总氧化量（以 O_2

计）；库仑滴定样品溶液中 $Cr_2O_7^{2-}$ 得到的结果为剩余重铬酸钾的氧化量（以 O_2 计）。设前者需电解时间为 t_0，后者需电解时间为 t，则据法拉第电解定律可得：

$$m = \frac{I(t_0 - t_1)}{96\ 500} \cdot \frac{M}{n}$$

式中：m——被测物质的质量，即水样消耗的重铬酸钾相当于氧的质量，g；

I——电解电流；

M——氧的摩尔质量（32 g/mol）；

n——氧的得失电子数（4）；

96 500——法拉第常数，C/mol。

设水样 COD 值为 C_x（mg/L）；水样体积为 V（mL），则 $m = \frac{V}{1\ 000} \cdot C_x$，代入上式，经整理后得：

$$C_x = \frac{I(t_0 - t_1)}{96\ 500} \times \frac{8\ 000}{V}$$

该方法简便、快速、试剂用量少，不需标定滴定溶液，尤其适合于工业废水的控制分析。当用3 mL 0.05 mol/L重铬酸钾溶液进行标定值测定时，最低检出浓度为 3 mg/L；测定上限为 100 mg/L。但是，只有严格控制消解条件一致和注意经常清洗电极，防止沾污，才能获得较好的重现性。

三、快速密闭催化消解法（滴定法或光度法）

该方法是在经典重铬酸钾－硫酸消解系统中加入助催化剂硫酸铝与钼酸铵，于具密封塞的加热管中，放在165 ℃的恒温加热器内快速消解，消解好的试液用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，同时做空白试验。计算方法同重铬酸钾法。若消解后的试液清亮，可于 600 nm 处用分光光度法测定。

四、氯气校正法

在水样中加入已知量的重铬酸钾标准溶液及硫酸汞溶液、硫酸银－硫酸溶液，于回流吸收装置的插管式锥形瓶中加热至沸并回流 2h，同时从锥形瓶插管通入 N_2，将水样中未络合而被氧化的那部分氯离子生成的氯气从回流冷凝管上口导出，用氢氧化钠溶液吸收；消解好的水样按重铬酸钾法测其 COD，为表观 COD；在吸收液中加入碘化钾，调节 pH 为 2～3，以淀粉为指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定，将其消耗量换算成消耗氧的质量浓度，即为氯离子校正值；表观 COD 与氯离子校正值之差，即为被测水样的实际 COD。

该方法适用于氯离子含量大于 1 000 mg/L、小于 20 000 mg/L 的高氯废水 COD 的测定，检出限为 30 mg/L。

第四节　高锰酸盐指数的监测与分析方法原理

以高锰酸钾溶液为氧化剂测得的化学需氧量，称高锰酸盐指数，以氧含量（mg/L）表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物和在此条件下可被氧化的有机物，均可消耗高锰酸钾。因此，该指数常被作为地表水受有机物和还原性无机物污染程度的综合指标。为避免 Cr(Ⅵ) 的二次污染，日、德等国家也用高锰酸盐作为氧化剂测定废水的化学需氧量，但相应的排放标准也偏严。

按测定溶液的介质不同，分为酸性高锰酸钾法和碱性高锰酸钾法。因为在碱性条件下高锰酸钾的氧化能力比酸性条件下稍弱，此时不能氧化水中的氯离子，故常用于测定氯离子浓度较高的水样。

酸性高锰酸钾法适用于氯离子含量不超过 300 mg/L 的水样。当高锰酸盐指数超过 10 mg/L 时，应少

取水样并经稀释后再测定。其测定过程如下：

取水样 100 mL（原样或经稀释）于锥形瓶中，加入 1∶3H_2SO_4 5 mL 混匀，再加入 0.01 mol/L 高锰酸钾$\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$标准溶液 10.0 mL，沸水浴 30 min。加入 0.010 0 mol/L 草酸钠$\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)$标准溶液 10.00 mL，溶液褪色，用 0.01 mol/L 高锰酸钾$\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)$标准溶液回滴，终点为微红色。

记录高锰酸钾标准溶液消耗量，水样不经稀释时，按下式计算：

$$\text{高锰酸盐指数}(O_2,\ \text{mg/L}) = \frac{[(10+V_1)K-10]\cdot M\times 8\times 1\,000}{100}$$

式中：V_1——滴定水样时消耗高锰酸钾标准溶液的体积，mL；

K——校正系数（每毫升高锰酸钾标准溶液相当于草酸钠标准溶液的体积，mL）；

M——草酸钠$\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)$标准溶液的浓度，mol/L；

8——$\frac{1}{2}O$ 的摩尔质量，g/mol；

100——取水样体积，mL。

水样经稀释时，计算式为：

$$\text{高锰酸盐指数}\ (O_2,\ \text{mg/L}) = \frac{\{[(10+V_1)\cdot K-10]-[(10+V_0)K-10]f\}\cdot M\times 8\times 1\,000}{V_2}$$

式中：V_0——空白试验中高锰酸钾标准溶液消耗量，mL；

V_2——取原水样体积，mL；

f——稀释水样中含稀释水的比值（如 10.0 mL 水样稀释至 100 mL，则 $f=0.90$）；

其他项同水样不经稀释计算式。

化学需氧量（COD_{Cr}）和高锰酸盐指数是采用不同的氧化剂在各自的氧化条件下测定的，难以找出明显的相关关系。一般来说，重铬酸钾法的氧化率可达 90%，而高锰酸钾法的氧化率为 50% 左右，两者均未完全氧化，因而都只是一个相对参考数据。

第五节 生化需氧量的监测与分析方法原理

生化需氧量是指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、亚铁盐等还原性无机物氧化所消耗的氧量，但这部分通常占很小比例。

有机物在微生物作用下，好氧分解大体分两个阶段。第一阶段为含碳物质氧化阶段，主要是含碳有机物氧化为二氧化碳和水；第二阶段为硝化阶段，主要是含氮有机物在硝化菌的作用下分解为亚硝酸盐和硝酸盐。然而这两个阶段并非截然分开，而是各有主次。对生活污水及性质与其接近的工业废水，消化阶段大约在 5～7 天，甚至 10 天以后才显著进行，故目前国内外广泛采用的 20 ℃五天培养法（BOD_5法）测定 BOD 值一般不包括硝化阶段。测定 BOD 的方法还有微生物电极法、库仑法、测压法等。

BOD 是反映水体被有机物污染程度的综合指标，也是研究废水的可生化降解性和生化处理效果，以及生化处理废水工艺设计和动力学研究中的重要参数。

一、五天培养法

五天培养法也称标准稀释法或稀释接种法。其测定原理是：水样经稀释后，在（20 ± 1）℃条件下培养五天，求出培养前后水样中溶解氧含量，二者的差值为 BOD_5。如果水样五日生化需氧量未超过 7 mg/L，则不

必进行稀释，可直接测定。很多较清洁的河水就属于这一类。溶解氧测定方法一般用叠氮化钠修正法。

对于不含或少含微生物的工业废水，如酸性废水、碱性废水、高温废水或经过氯化处理的废水，在测定BOD_5时应进行接种，以引入能降解废水中有机物的微生物。当废水中存在着难被一般生活污水中的微生物以正常速率降解的有机物或有剧毒物质时，应将驯化后的微生物引入水样中进行接种。

对于污染的地面水和大多数工业废水，因含较多的有机物，需要稀释后再培养测定，以保证在培养过程中有充足的溶解氧。其稀释程度应使培养中所消耗的溶解氧大于 2 mg/L，而剩余溶解氧在 1 mg/L 以上。

稀释水一般用蒸馏水配制，先通入经活性炭吸附及水洗处理的空气，曝气 2 ~ 8 h，使水中溶解氧接近饱和，然后再在 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 应为 7.2，BOD_5应小于 0.2 mg/L。

如水样中无微生物，则应于稀释水中接种微生物，即在每升稀释水中加入生活污水上层清液 1 ~ 10 mL，或表层土壤浸出液 20 ~ 30 mL，或河水、湖水 10 ~ 100 mL，这种水称为接种稀释水。为检查接种稀释水的质量及分析人员的操作水平，可将每升含葡萄糖和谷氨酸各 150 mg 的标准溶液，用接种稀释水按1:50 稀释比稀释，与水样同步测定 BOD_5，测得值应为 180 ~ 230 mg/L；否则，应检查原因，予以纠正。

水样稀释倍数可根据实践经验估算。对地表水，由高锰酸盐指数与一定系数乘积求得（见表 3 - 2 - 1）。工业废水稀释倍数由 COD_{Cr}值分别乘以系数 0.075，0.15，0.25 获得。通常同时做三个稀释比的水样。

表 3 - 2 - 1　由高锰酸盐指数估算稀释倍数乘以的系数

高锰酸盐指数/(mg · L^{-1})	系　　数
< 5	—
5 ~ 10	0.2，0.3
10 ~ 20	0.4，0.6
> 20	0.5，0.7，1.0

对不经稀释直接培养的水样，测定结果按下式计算：

$$BOD_5(mg/L) = C_1 - C_2$$

式中：C_1——水样在培养前溶解氧的浓度，mg/L；

C_2——水样经五天培养后，剩余溶解氧浓度，mg/L。

对稀释后培养的水样，测定结果按下式计算：

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

式中：B_1——稀释水（或接种稀释水）在培养前的溶解氧浓度，mg/L；

B_2——稀释水（或接种稀释水）在培养后的溶解氧浓度，mg/L；

f_1——稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占比例；

f_2——水样在培养液中所占比例。

水样含有铜、铅、镉、铬、砷、氰等有毒物质时，对微生物活性有抑制，可使用经驯化微生物接种的稀释水，或提高稀释倍数，以减小毒物的影响。如含少量氯，一般放置 1 ~ 2 h 可自行消散；对游离氯短时间不能消散的水样，可加入亚硫酸钠除去之，加入量由实验确定。

该方法适用于测定 BOD_5大于或等于 2 mg/L，最大不超过 6 000 mg/L 的水样；大于 6 000 mg/L，会因稀释带来更大误差。

二、微生物电极法

微生物电极是一种将微生物技术与电化学检测技术相结合的传感器，其结构如图3 - 2 - 5 所示。主要由溶解氧电极和紧贴其透气膜表面的固定化微生物膜组成。响应 BOD 物质的原理是：当将其插入恒温、

溶解氧浓度一定的不含 BOD 物质的底液时，由于微生物的呼吸活性一定，底液中的溶解氧分子通过微生物膜扩散进入氧电极的速率一定，微生物电极输出一稳态电流；如果将 BOD 物质加入底液中，则该物质的分子与氧分子一起扩散进入微生物膜，因为膜中的微生物对 BOD 物质发生同化作用而耗氧，导致进入氧电极的氧分子减少，即扩散进入的速度降低，使电极输出电流减小，并在几分钟内降至新的稳态值。在适宜的 BOD 物质浓度范围内，电极输出电流降低值与 BOD 物质浓度之间呈线性关系，而 BOD 物质浓度又和 BOD 值之间有定量关系。

微生物膜电极 BOD 测定仪的工作原理示于图 3－2－6。该测定仪由测量池（装有微生物膜电极、鼓气管及被测水样）、恒温水浴、恒电压源、控温器、鼓气泵及信号转换和测量系统组成。恒电压源输出 0.72 V 电压，加于 Ag－AgCl 电极（正极）和金电极（负极）上。黄金电极因被测溶液 BOD 物质浓度不同产生的极化电流变化送至阻抗转换和微电流放大电路，经放大的微电流再送至 A/D 转换电路，或A/V 转换电路，转换后的信号进行数字显示或记录仪记录。仪器经用标准 BOD 物质溶液校准后，可直接显示被测溶液的 BOD 值，并在 20 min 内完成一个水样的测定。该仪器适用于多种易降解废水的 BOD 监测。

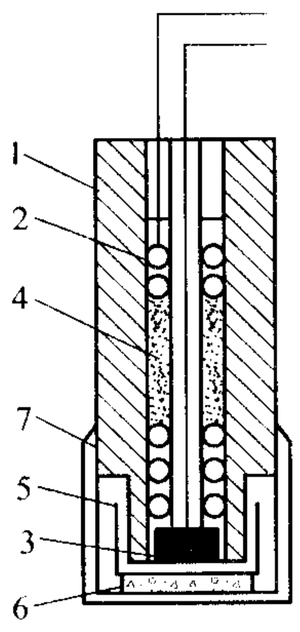


图 3－2－5 微生物电极结构

1. 塑料管；2. Ag－AgCl 电极；3. 金片电极；4. KCl 内充液；5. 聚四氟乙烯薄膜；6. 微生物膜；7. 压帽

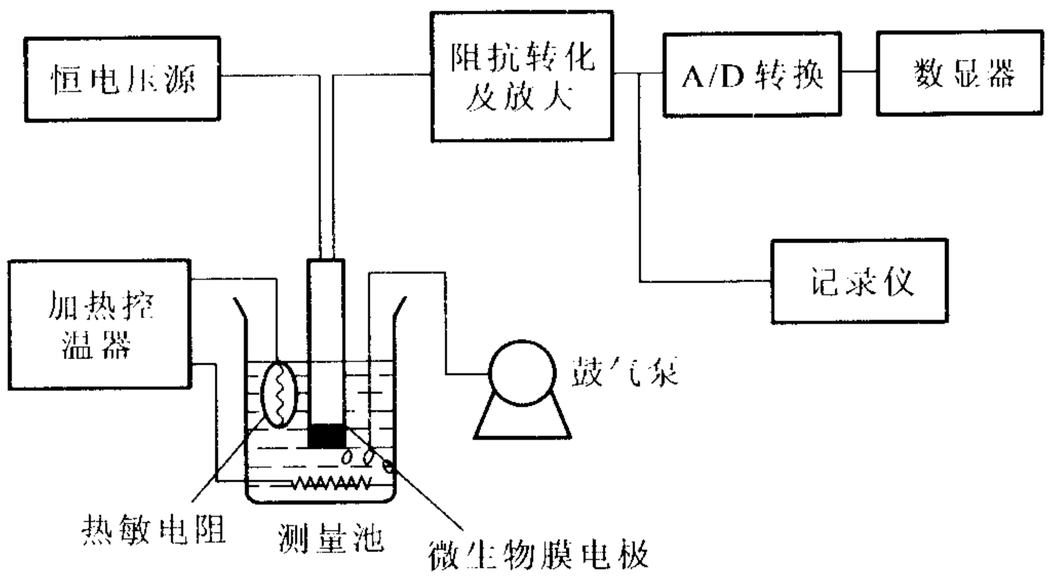


图 3－2－6 微生物膜电极 BOD 测定仪工作原理

三、其他方法

测定 BOD 的方法还有库仑法、测压法、活性污泥曝气降解法等。

库仑法测定原理示于图 3－2－7。密闭培养瓶内的水样在恒温条件下用电磁搅拌器搅拌。当水样中的溶解氧因微生物降解有机物被消耗时，则培养瓶内空间的氧溶解进入水样，生成的二氧化碳从水中逸出，被置于瓶内上部的吸附剂吸收，使瓶内的氧分压和总气压下降。用电极式压力计检出下降量，并转换成电信号，经放大送入继电器电路，接通恒流电源及同步电机，电解瓶内（装有中性硫酸铜溶液和电解电极）便自动电解产生氧气供给培养瓶，待瓶内气压回升至原压力时，继电器断开，电解电极和同步电机停止工作。此过程反复进行，使培养瓶内空间始终保持恒压状态。根据法拉第定律，由恒电流电解所消耗的电荷量便可计算耗氧量。仪器能自动显示测定结果，记录生化需氧量曲线。

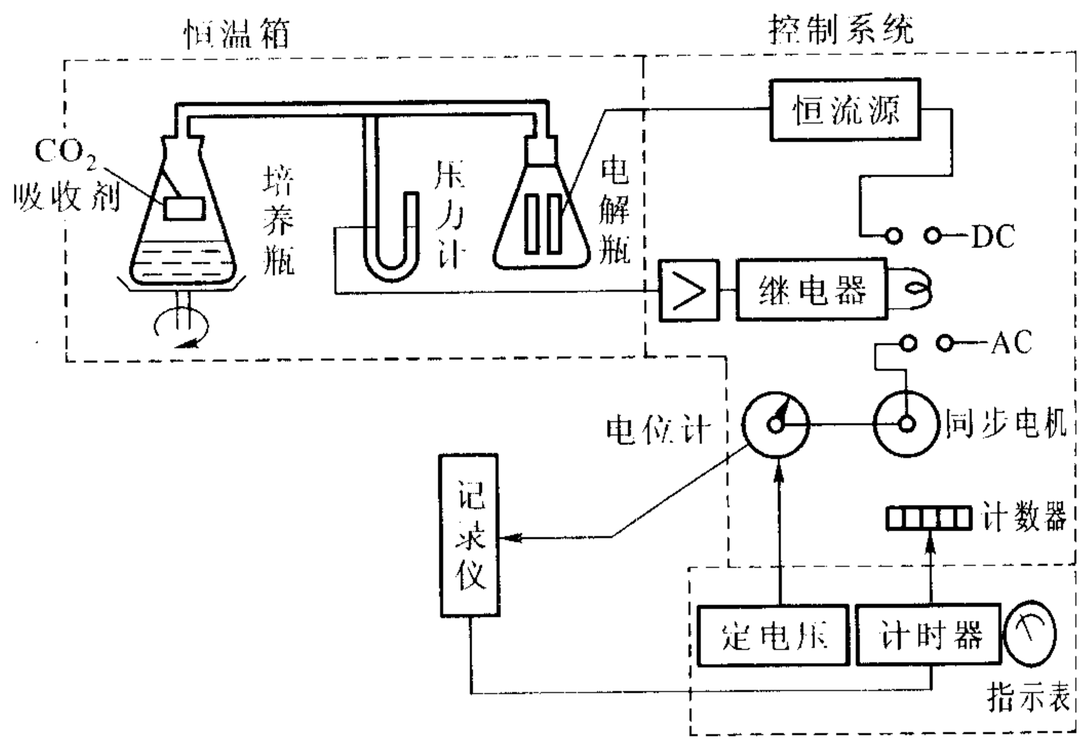


图 3－2－7 库仑法 BOD 测定仪工作原理

测压法的原理是：在密闭培养瓶中，水样中溶解氧由于微生物降解有机物而被消耗，产生与耗氧量相当的 CO_2 被吸收后，使密闭系统的压力降低，用压力计测出此压降，即可求出水样的 BOD 值。在实际测定中，先以标准葡萄糖－谷氨酸溶液的 BOD 值和相应的压差作关系曲线，然后以此曲线校准仪器刻度，便可直接读出水样的 BOD 值。

第六节　氨氮的监测与分析方法原理

水中的氨氮是指以游离氨（或称非离子氨，NH_3）和离子氨（NH_4^+）形式存在的氮，两者的组成比决定于水的 pH。对地面水，常要求测定非离子氨。

水中氨氮主要来源于生活污水中含氮有机物受微生物作用的分解产物，焦化、合成氨等工业废水，以及农田排水等。氨氮含量较高时，对鱼类呈现毒害作用，对人体也有不同程度的危害。

测定水中氨氮的方法有纳氏试剂分光光度法、水杨酸－次氯酸盐分光光度法、气相分子吸收光谱法、电极法和滴定法。两种分光光度法具有灵敏、稳定等特点，但水样有色、浑浊和含钙、镁、铁等金属离子及硫化物、醛和酮类等均干扰测定，需做相应的预处理。电极法通常不需要对水样进行预处理，但再现性和电极寿命尚存在一些问题。气相分子吸收光谱法比较简单，使用专用仪器或原子吸收分光光度计测定均可获得良好效果。滴定法用于氨氮含量较高的水样。

一、纳氏试剂分光光度法

在经絮凝沉淀或蒸馏法预处理的水样中，加入碘化汞和碘化钾的强碱溶液（纳氏试剂），则与氨反应生成黄棕色胶态化合物，此颜色在较宽的波长范围内具有强烈吸收，通常使用 410～425 nm 范围波长光比色定量。反应式如下：

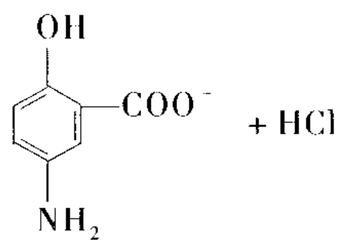
$$2K_2[HgI_4] + 3KOH + NH_3 \longrightarrow \underset{\text{（黄棕色）}}{NH_2Hg_2IO} + 7KI + 2H_2O$$

该方法最低检出浓度为 0.025 mg/L，测定上限为 2 mg/L。采用目视比色法，最低检出浓度为 0.02 mg/L。适用于地表水、地下水和废（污）水中氨氮的测定。

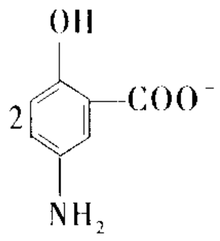
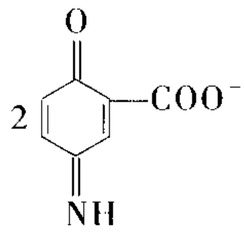
二、水杨酸－次氯酸盐分光光度法

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，于其最大吸收波长 697nm 处比色定量。反应过程如下：

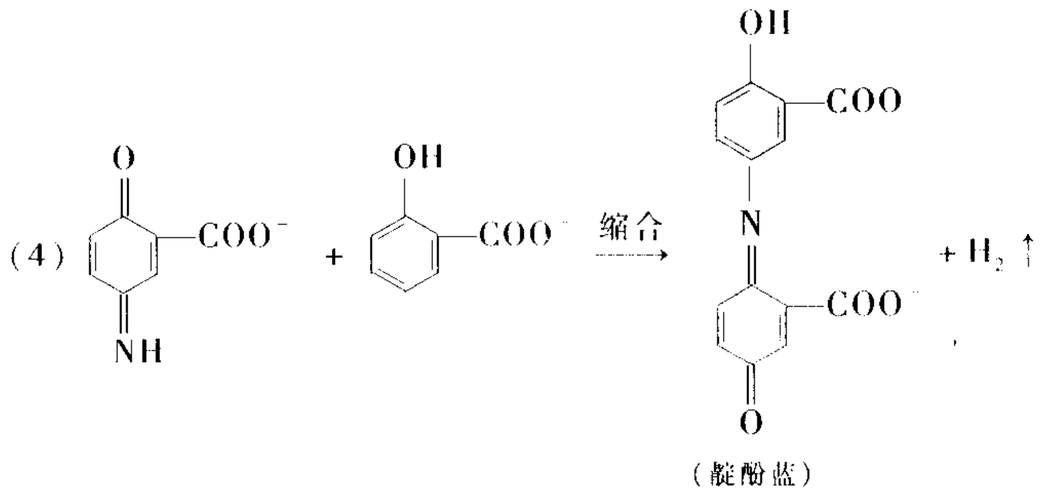
(1) $NH_3 + HOCl \longrightarrow \underset{\text{（氯胺）}}{NH_2Cl} + H_2O$

(2) $NH_2Cl +$  $\longrightarrow$  $+ HCl$

（水杨酸）

(3) 2  $\xrightarrow{\text{氧化}}$ 2  $+ H_2\uparrow$

（氨基水杨酸）　　（醌亚胺）



（靛酚蓝）

该方法测定浓度范围为 0.01 ~ 1 mg/L。

三、气相分子吸收光谱法

水样中加入次溴酸钠，将氨及铵盐氧化成亚硝酸盐，再加入盐酸和乙醇溶液，则亚硝酸盐迅速分解，生成二氧化氮，用空气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管，测量该气体对锌空心阴极灯发射的 213.9 nm 特征波长光的吸光度，以标准曲线法定量。专用气相分子吸收光谱仪安装有微型计算机，经用试剂空白溶液校零和用系列标准溶液绘制标准曲线后，即可根据水样吸光度值及水样体积，自动计算出分析结果。

图 3-2-8 示意出气相分子吸收光谱仪的组成。水样中氨氮在装置 5 中转化成二氧化氮，被由空气泵输送来的净化空气载带入仪器内的吸光管，吸收锌空心阴极发射的特征波长光，其吸光度用光电测量系统测量。可见，如果在原子吸收分光光度计的原子化系统附加吸光管，并配以氨氮转化及气液分离装置，就是一台气相分子吸收光谱仪。

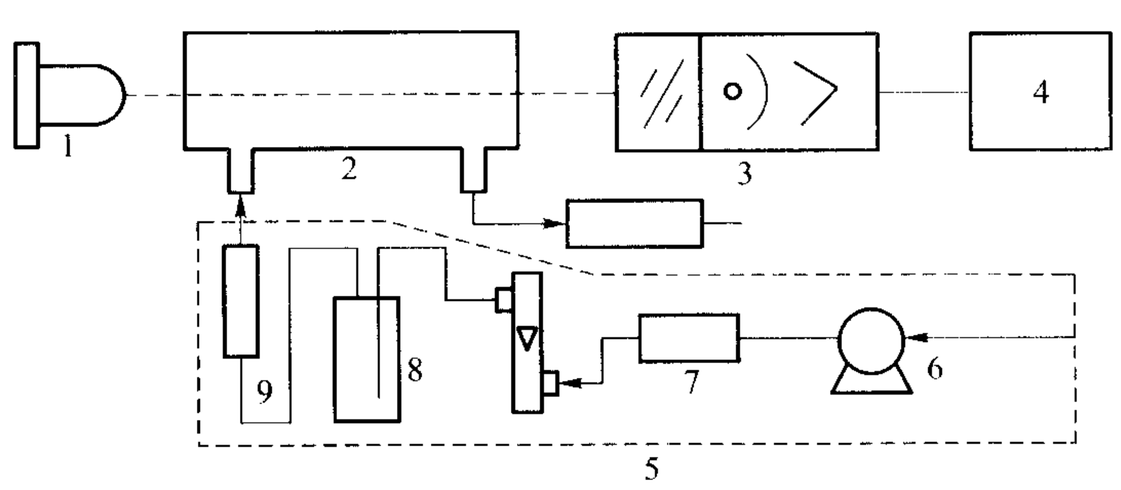


图 3-2-8 气相分子吸收光谱仪组成示意图

1. 空心阴极灯；2. 吸光管；3. 分光及光电测量系统；4. 数据处理系统；
5. 水样中氨氮转化及气液分离装置；6. 空气泵；7. 净化管；8. 反应瓶；9. 干燥管

如果水样中含有亚硝酸盐，应事先测定其含量进行扣除。次溴酸钠可将有机胺氧化成亚硝酸盐，故水样含有有机胺时，先进行蒸馏分离。

该方法最低检出浓度为 0.005 mg/L，测定上限为 100 mg/L。可用于地表水、地下水、海水等水中氨氮的测定。

四、滴定法

取一定体积水样，将其 pH 调至 6.0 ~ 7.4，加入氧化镁使呈微碱性。加热蒸馏，释出的氨用硼酸溶液吸收。取全部吸收液，以甲基红 - 亚甲蓝为指示剂，用硫酸标准溶液滴定至绿色转变成淡紫色，根据硫酸标准溶液消耗量和水样体积计算氨氮含量。

第七节　石油类的监测与分析方法原理

水中的石油类物质来自工业废水和生活污水的污染。工业废水中石油类（各种烃类的混合物）污染物主要来自原油开采、加工及各种炼制油的使用等部门。石油类化合物漂浮在水体表面，影响空气与水体界面间的氧交换；分散于水中的油可被微生物氧化分解，消耗水中的溶解氧，使水质恶化。石油类化合物含芳烃类虽较烷烃类少，但其毒性要大得多。

测定水中石油类物质的方法有重量法、红外分光光度法、非色散红外吸收法、紫外分光光度法、荧光法等。重量法不受油品种限制，是常用的方法，但操作繁琐，灵敏度低；红外分光光度法也不受石油类品种的影响，测定结果能较好地反映水被石油类污染状况；非色散红外吸收法适用于所含油品比吸光系数较接近的水样，油品相差较大，尤其含有芳烃化合物时，测定误差较大；其他方法受油品种影响较大。

一、重量法

以硫酸酸化水样，用石油醚萃取矿物油，然后蒸发除去石油醚，称量残渣质量，计算矿物油含量。

该方法是测定水中可被石油醚萃取的物质总量，石油的密度较大组分中可能含有不被石油醚萃取的物质。另外，蒸发除去溶剂时，使轻质油有明显损失。若废水中动、植物性油脂含量大，需用层析柱分离。适用于测定含油 10 mg/L 以上的水样。

二、红外分光光度法

用四氯化碳萃取水样中的油类物质，测定总萃取物，然后用硅酸镁吸附除去萃取液中的动、植物油等极性物质，测定吸附后滤出液中非极性石油类物质。总萃取物和石油类物质的含量均由波数分别为 2 930 cm^{-1}（CH_2 基团中 C—H 键的伸缩振动）、2 960 cm^{-1}（CH_3 基团中 C—H 键的伸缩振动）和 3 030 cm^{-1}（芳环中 C—H 键的伸缩振动）谱带处的吸光度 $A_{2\,930}$，$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$ 进行计算。动、植物油含量为总萃取物含量与石油类含量之差。

该方法测定要点是：首先用四氯化碳直接萃取或絮凝富集萃取（对石油类物质含量低的水样）水样中的总萃取物，并将萃取液定容后分成两份，一份用于测定总萃取物，另一份经硅酸镁吸附后，用于测定石油类物质。然后，以四氯化碳为溶剂，分别配制一定浓度的正十六烷、2，6，10，14－四甲基十五烷和甲苯溶液，用红外分光光度计分别测量它们在 2 930 cm^{-1}，2 960 cm^{-1}，3 030 cm^{-1} 处的吸光度 $A_{2\,930}$，$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$，由以下通式列联立方程求解，分别求出相应的校正系数 X，Y，Z 和 F。

$$C = X \cdot A_{2\,930} + Y \cdot A_{2\,960} + Z\left(A_{3\,030} - \frac{A_{2\,930}}{F}\right)$$

式中：C——所配溶液中某一物质含量，mg/L；

$A_{2\,930}$，$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$——三种物质溶液各对应波数下的吸光度；

X，Y，Z——吸光度校正系数；

F——脂肪烃对芳香烃影响的校正系数，即正十六烷在 2 930 cm^{-1} 和 3 030 cm^{-1} 处的吸光度之比。

最后，测量水样总萃取物萃取液的吸光度 $A_{1,2\,930}$，$A_{1,2\,960}$，$A_{1,3\,030}$ 和除去动、植物油后的萃取液吸光度 $A_{2,2\,930}$，$A_{2,2\,960}$，$A_{2,3\,030}$ 按照下列三式分别计算水样中的总萃取物含量 C_1（mg/L），石油类物质含量 C_2(mg/L) 和动、植油含量 C_3(mg/L)：

$$C_1 = [X \cdot A_{1,2\,930} + Y \cdot A_{1,2\,960} + Z(A_{1,3\,030} - A_{1,2\,930}/F)] \cdot \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_W \cdot L}$$

$$C_2 = \left[X \cdot A_{2,2\,930} + Y \cdot A_{2,2\,960} + Z\left(A_{2,3\,030} - \frac{A_{2,2\,930}}{F} \right) \right] \cdot \frac{V_0 \cdot D \cdot l}{V_W \cdot L}$$

$$C_3 = C_1 - C_2$$

式中：V_0——萃取水样溶剂定容体积，mL；

V_W——水样体积，mL；

D——萃取液稀释倍数；

l——测定校正系数时所用比色皿光程，cm；

L——测定水样时所用比色皿光程，cm。

本方法适用于各类水中石油类和动、植物油的测定。样品体积为 500 mL，使用光程为 4 cm 的比色皿时，检出限为 0.1 mg/L。

三、非色散红外吸收法

石油类物质的甲基（$—CH_3$）、亚甲基（$—CH_2—$）对近红外区 2 930 cm^{-1}（或 3.4 μm）光有特征吸收，用非色散红外吸收测油仪测定。标准油可采用受污染地点水样的溶剂萃取物。根据我国原油组分特点，也可采用混合石油烃作为标准油，其组成为十六烷:异辛烷:苯的体积比为 65:25:10。

测定时，先用硫酸将水样酸化，加氯化钠破乳化，再用四氯化碳萃取，萃取液经无水硫酸钠层过滤，滤液定容后测定。

所有含甲基、亚甲基的有机物质都将产生干扰。如水样中有动、植物性油脂以及脂肪酸物质应预先将其分离。此外，石油中有些密度较大的组分不溶于四氯化碳，致使测定结果偏低。

第八节 挥发酚的监测与分析方法原理

常用气相色谱法或 4－氨基安替比林分光光度法测定空气中的挥发酚（苯酚、甲酚、二甲酚等）。

气相色谱法测定挥发酚用 GDX—502 采样管吸附采样，二氯甲烷解吸后进样，经液晶 PBOB 色谱柱分离，用火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高（或峰面积）外标法定量。

4－氨基安替比林分光光度法用装有碱性溶液的吸收瓶采样，经水蒸气蒸馏除去干扰物，馏出液中的酚在铁氰化钾存在下，与 4－氨基安替比林反应，生成红色的安替比林染料，于 460 nm 处测其吸光度，以标准曲线法定量。当酚浓度低时，可用二氯甲烷萃取安替比林染料后测定。

第九节 重金属的监测与分析方法原理

水体中的金属元素有些是人体健康必需的常量元素和微量元素，有些是有害于人体健康的，如汞、镉、铬、铅、铜、锌、镍、钡、钒、砷等。受“三废”污染的地面水和工业废水中有害金属化合物的含量往往明显增加。

有害金属侵入人的肌体后，将会使某些酶失去活性而出现不同程度的中毒症状，其毒性大小与金属种类、理化性质、浓度及存在的价态和形态有关。例如，汞、铅、镉、铬（Ⅵ）及其化合物是对人体健康产生长远影响的有害金属；汞、铅、砷、锡等金属的有机化合物比相应的无机化合物毒性要强得多；可溶性金属要比颗粒态金属毒性大；六价铬比三价铬毒性大等。下面介绍几种有害金属的测定。

一、铝

铝是自然界中的常量元素，毒性不大，但过量摄入人体，能干扰磷的代谢，对胃蛋白酶的活性有抑制

3. 测定要点

（1）水样预处理：测定溶解态元素，采样后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，取所需体积滤液，加入硝
消解。测定元素总量，取所需体积均匀水样，用硝酸消解。消解好后，均需定容至原取样体积，并使溶
保持 5% 的硝酸酸度。

（2）配制标准溶液和试剂空白溶液。

（3）测量：调节好仪器工作参数，选两个标准溶液进行两点校正后，依次将试剂空白溶液、水样
入 ICP 焰测定，扣除空白值后的元素测定值即为水样中该元素的浓度。一些元素的测定波长及检出限见
3 -2 -2。

表 3 -2 -2 一些元素的测定波长及检出限

元素	测定波长/nm	检出限/(mg·L^{-1})	元素	测定波长/nm	检出限/(mg·L^{-1})
Al	308.21	0.1	Fe	238.20	0.03
	396.15	0.09		259.94	0.03
As	193.69	0.1	K	766.49	0.5
Ba	233.53	0.004	Mg	279.55	0.002
	455.40	0.003		285.21	0.02
Be	313.04	0.000 3	Mn	257.61	0.001
	234.86	0.005		293.31	0.02
Ca	317.93	0.01	Na	589.59	0.2
	393.37	0.002	Ni	231.60	0.01
Cd	214.44	0.003	Pb	220.35	0.05
	226.50	0.003	Sr	407.77	0.001
Co	238.89	0.005	Ti	334.94	0.005
	228.62	0.005		336.12	0.01
Cr	205.55	0.01	V	311.07	0.01
	267.72	0.01	Zn	213.86	0.006
Cu	324.75	0.01			
	327.39	0.01			

（二）间接火焰原子吸收法

在 pH 4.0 ~ 5.0 的乙酸 - 乙酸钠缓冲介质中及有 α - 吡啶基 - β - 偶氮萘酚（PAN）存在的条件下
Al^{3+} 与 Cu（Ⅱ）- EDTA 发生定量交换，反应式如下：

$$Cu(Ⅱ)-EDTA + PNA + Al^{3+} \longrightarrow Cu(Ⅱ)-PNA + Al(Ⅲ)-EDTA$$

生成物 Cu(Ⅱ) - PAN 可被氯仿萃取，分离后，将水相喷入原子吸收分光光度计的空气 - 乙炔贫燃焰，测
定剩余的铜，从而间接测定铝的含量。

该方法测定浓度范围为 0.1 ~ 0.8 mg/L，可用于地表水、地下水、饮用水及污染较轻的废（污）水中
铝的测定。

二、汞

汞及其化合物属于剧毒物质，主要来源于金属冶炼、仪器仪表制造、颜料、塑料、食盐电解及军工等

作用。我国饮用水限值为 0.2 mg/L。

环境水体中的铝来自冶金、石油加工、造纸、罐头和耐火材料、木材加工、防腐剂生产、纺织等工业排放的废水。

铝的测定方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP－AES），间接火焰原子吸收法和分光光度法等。分光光度法受共存组分铁及碱金属、碱土金属元素干扰。

（一）电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP－AES）

该方法是以电感耦合等离子矩为激发光源的光谱分析方法，具有准确度和精密度高、检出限低、测定快速、线性范围宽、可同时测定多种元素等优点，国外已广泛用于环境样品及岩石、矿物、金属等样品中数十种元素的测定。

1. 方法原理

电感耦合等离子体火炬温度可达 6 000～8 000 K，当将样品由进样器引入雾化器，并被氩载气带入火炬时，则样品中组分被原子化、电离、激发，以光的形式发射出能量。不同元素的原子在激发或电离时，发射不同波长的特征光谱，故根据特征光的波长可进行定性分析；元素的含量不同时，发射特征光的强弱也不同，据此可进行定量分析，其定量关系可用下式表示：

$$I = aC^b$$

式中：I——发射特征谱线的强度；

C——被测元素的浓度；

a——与样品组成、形态及测定条件等有关的系数；

b——自吸系数，$b \leqslant 1$。

2. 仪器装置

仪器由等离子体矩、进样器、分光器、控制和检测系统等组成。等离子体焰矩由高频电发生器和感应圈、矩管、样品引进和供气系统组成（图 3－2－9）。高频电发生器和感应圈提供电磁能量。矩管由三个同心石英管组成，分别通入载气、冷却气、辅助气（均为氩气）；当用高频点火装置发生火花后，形成等离子体焰矩，接受由载气带来的气溶胶样品进行原子化、电离、激发。进样器为利用气流提升和分散样品的雾化器，雾化后的样品送入等离子矩的载气流。分光器由透镜、光栅等组成，用于将各元素发射的特征光按波长依次分开。控制和检测系统由光电转换及测量部件、微型计算机和指示记录器件组成。整机组成见图 3－2－10。

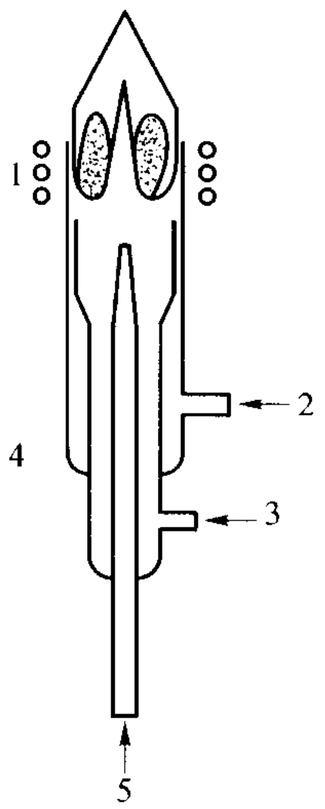


图 3－2－9　电感耦合等离子体焰矩

1. 感应圈；2. 冷却气；3. 辅助气；4. 矩管；5. 试样载气件

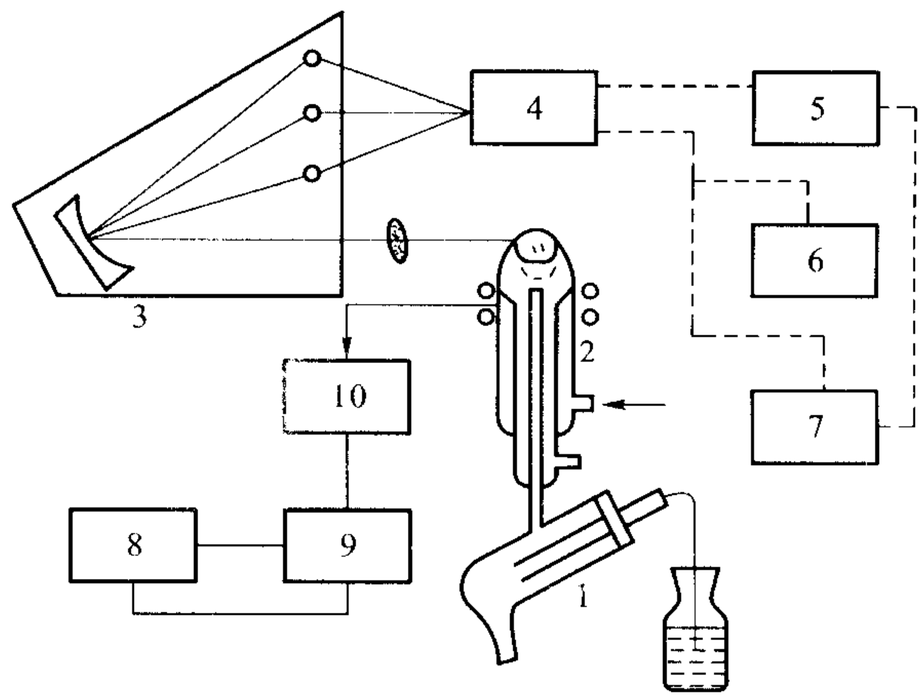


图 3－2－10　电感等离子体发射光谱仪组成

1. 进样器；2. ICP 焰矩；3. 分光器；4. 光电转换及测量部；5. 微型计算机；6. 记录仪；7. 打印机；8. 高频电源；9. 功率探测器；10. 高频整位器

废水　天然水中汞含量一般不超过 0.1 μg/L；我国饮用水标准限值为 0.001 mg/L。

（一）双硫腙分光光度法

1. 分光光度法简介

分光光度法是建立在分子吸收光谱基础上的分析方法。分子吸收光谱上的吸收峰峰值波长、吸收峰数目及形状与物质的分子结构（如价电子结构、键型、官能团等）紧密相关，这是进行定性分析的基础；吸收峰峰值波长处的吸光度与被测物质的浓度之间的关系符合朗伯－比尔定律，即在一定的实验条件下二者呈线性关系，这是定量分析的基础。

分光光度法的应用光区包括紫外光区（10～400 nm），可见光区（400～780 nm）和红外光区（780 nm～300 μm）。在利用分光光度法监测项目中，大多数是将被测物质转变成有色物质，在可见光区测其对特征波长光的吸收实施测定，表 3－2－3 列出物质颜色与吸收光颜色之间的关系。

表 3－2－3　物质颜色与吸收光颜色的关系

物质颜色	吸　收　光	
	颜色	波长/nm
黄绿	紫	400～450
黄	蓝	450～480
橙	绿蓝	480～490
红	蓝绿	490～500
紫红	绿	500～560
紫	黄绿	560～580
蓝	黄	580～600
绿蓝	橙	600～650
蓝绿	红	650～780

分光光度法使用的仪器称为分光光度计，有可见分光光度计、紫外－可见分光光度计和红外分光光度计，它们的基本组成部分大同小异（见图 3－2－11）。紫外、可见分光光度计的光源常用氢灯或氘灯（紫外光区）、钨丝灯（可见光区）；分光系统由棱镜（或光栅）与透镜、狭缝等组成；比色皿由石英材料（紫外光区）或光学玻璃（可见光区）制成；检测器常用光电管或光电倍增管；指示、记录系统有微安表、数字电压表、记录仪、示波器等。红外分光光度计分为色散型和傅里叶变换型，前者的基本组成与紫外-可见分光光度计相同，只是光源、比色皿和检测器的材料不同，并将样品池放在分光系统的前面；后者将光源发射的红外光经迈克尔逊干涉仪变成干涉光，用这种干涉光照射样品，经检测系统获得带有样品信息的干涉图，干涉图用计算机进行傅里叶积分变换，得到吸收光谱。目前生产的分光光度计大多配有微处理机或小型计算机，仪器的操作控制、各种参数和图谱检索等均由计算机完成。

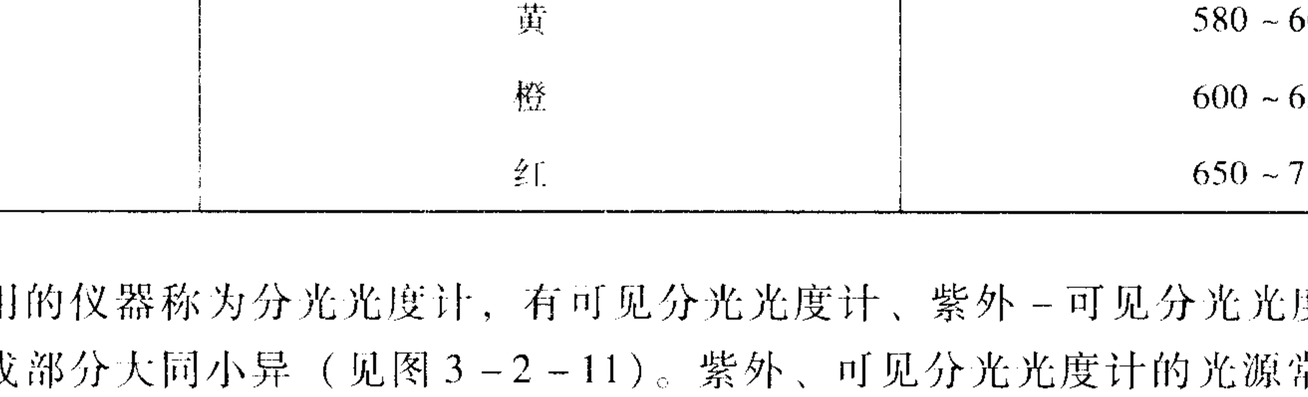
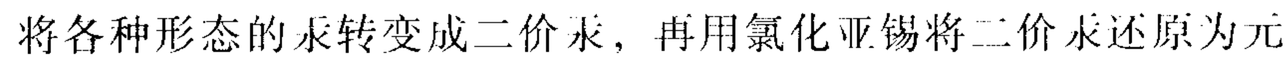


图 3－2－11　分光光度计基本组成部分

1. 光源；2. 分光系统；3. 比色皿架；4. 光电检测及放大装置；5. 指示、记录仪表；6. 稳压电源

2. 汞的测定

水样在酸性介质中于95 ℃用高锰酸钾和过硫酸钾消解，将无机汞和有机汞转化为二价汞后，用盐酸羟胺还原过剩的氧化剂，加入双硫腙溶液，与汞离子反应生成橙色螯合物，用三氯甲烷或四氯化碳萃取，再加入碱溶液洗去萃取液中过量的双硫腙，于485 nm波长处测其吸光度，以标准工作曲线法定量。螯合反应式如下：



该方法适用于工业废水和受汞污染的地表水中汞的测定；测定浓度范围为2～40 μg/L。

该方法对测定条件要求较严格。例如，加盐酸羟胺不能过量；对试剂纯度要求高，特别是双硫腙的纯化，对提高汞螯合物的稳定性和测定准确度极为重要；有色螯合物对光敏感，要求避光或在半暗室内操作等。为消除铜离子等共存金属的干扰，在碱洗脱液中加入1%乙二胺四乙酸二钠盐进行掩蔽。

还应注意，因为汞是极毒物质，测定完毕，应在萃取液中加入浓硫酸，破坏有色螯合物，汞进入水相，用碱溶液将其中和至微碱性，再加硫化钠溶液，使汞沉淀出来予以回收或进行其他处理。有机相经脱酸和脱水后，蒸馏回收三氯甲烷或四氯化碳。

（二）冷原子吸收法

1. 方法原理

水样经消解后，将各种形态的汞转变成二价汞，再用氯化亚锡将二价汞还原为元素汞。利用汞易挥发的特点，在室温下通入空气或氮气流将其汽化，载入冷原子吸收测汞仪，测量对特征波长的吸光度，与汞标准溶液的吸光度进行比较定量。汞原子蒸气对253.7 nm的紫外光有强烈吸收，并在一定浓度范围内，吸光度与浓度成正比。

图3－2－12为一种冷原子吸收测汞仪的工作流程。低压汞灯辐射253.7 nm紫外光，经紫外光滤光片射入吸收池，则部分被样品中还原释放出来的汞蒸气吸收，剩余紫外光经石英透镜聚焦于光电倍增管上，产生的光电流经电子放大系统放大，送入指示表指示或记录仪记录。当指示表刻度用标准样校准后，可直接读出汞浓度。汞蒸气发生气路是：抽气泵将载气（空气或氮气）抽入盛有经预处理的水样和氯化亚锡的还原瓶，在此产生汞蒸气并随载气经装有变色硅胶的U形管除水蒸气后进入吸收池测量吸光度，然后经流量计、脱汞瓶排出。

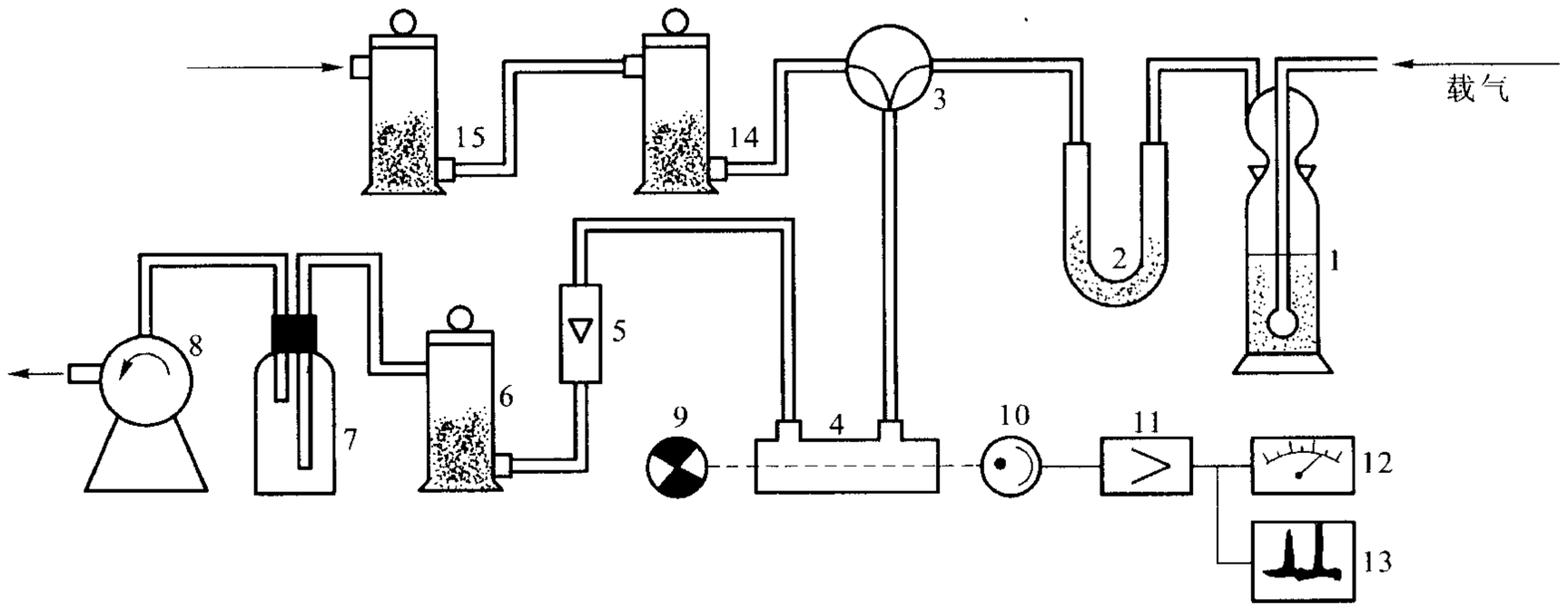


图3－2－12 冷原子吸收测汞仪工作流程

1. 汞还原瓶；2. 硅胶管；3. 三通阀；4. 吸收池；5. 流量计；6，14. 汞吸收瓶；7. 缓冲瓶；8. 抽气泵；9. 汞灯；10. 光电倍增管；11. 放大器；12. 指示表；13. 记录仪；15. 水蒸气吸收瓶

该方法适用于各种水体中汞的测定；在最佳条件下，最低检出浓度可达 0.05 μg/L。

2. 测定要点

（1）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，于近沸或煮沸状态下消解水样。煮沸法对含有机物、悬浮物较多，组成复杂的废水消解效果较近沸法好。对于清洁地面水、地下水及含有机物较少的污水，可以用溴酸钾－溴化钾混合液在酸性介质中于 20 ℃以上室温消解水样。过剩的氧化剂在监测前用盐酸羟胺溶液还原。

（2）空白样品制备：用无汞蒸馏水代替水样，按照水样制备步骤制备空白样品。

（3）绘制标准曲线：按照水样介质条件，配制系列汞标准溶液。分别吸取适量注入还原瓶内，加入氯化亚锡溶液，迅速通入载气，记录指示表最高读数或记录仪记录的峰高。用同法测定空白样品。以扣除空白后的各测量值为纵坐标，相应标准溶液的浓度为横坐标，绘制出标准曲线。

（4）水样测定：取适量处理好的水样于还原瓶中，按照测定标准溶液的方法测其最高读数或峰高，从标准曲线上查得汞的浓度，再乘以水样稀释倍数，即得水样汞的浓度。

（三）冷原子荧光法

该方法是将水样中的汞离子还原为基态汞原子蒸气，吸收 253.7 nm 的紫外光后，被激发而发射特征共振荧光，在一定的测量条件下和较低的浓度范围内，荧光强度与汞浓度成正比。

该方法最低检出浓度为 0.05 μg/L，测定上限可达 1 μg/L，且干扰因素少，适用于地面水、生活污水和工业废水。

冷原子荧光测汞仪的工作原理示于图 3－2－13。它与冷原子吸收测汞仪相比，不同之处在于后者是测量特征紫外光在吸收池中被汞蒸气吸收后的透射光强，而冷原子荧光测汞仪是测量吸收池中的汞原子蒸气吸收特征紫外光被激发后所发射的特征荧光（波长较紫外光长）强度，其光电倍增管必须放在与吸收池相垂直的方向上。

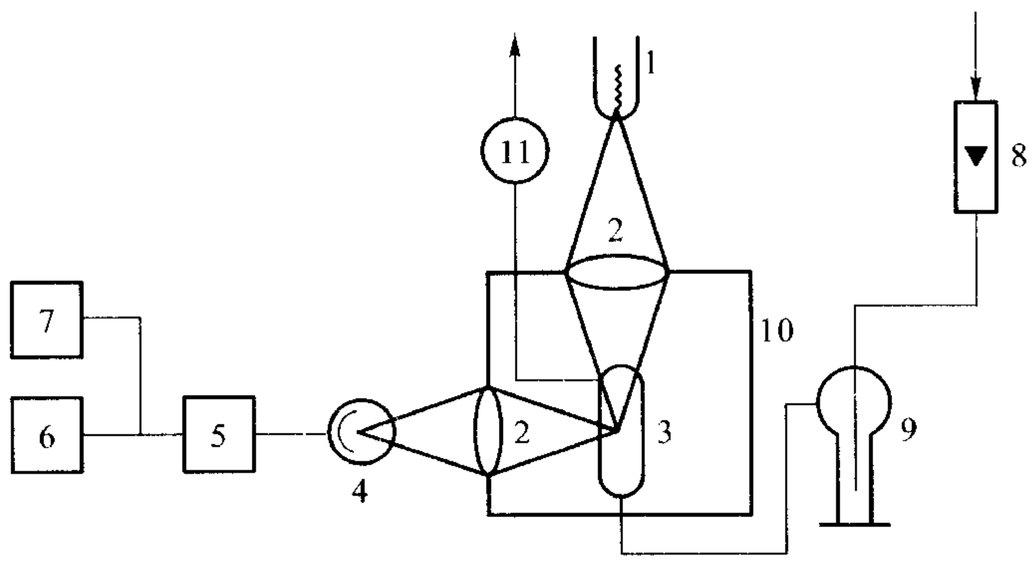


图 3－2－13　冷原子荧光测汞仪工作原理

1. 低压汞灯；2. 石英聚光镜；3. 吸收－激发池；4. 光电倍增管；5. 放大器；
6. 指示表；7. 记录仪；8. 流量计；9. 还原瓶；10. 荧光池（铝材发黑处理）；11. 抽气泵

三、镉

镉属剧毒金属，可在人体的肝、肾等组织中蓄积，造成脏器组织损伤，尤以对肾脏损害最为明显。还会导致骨质疏松，诱发癌症。我国生活饮用水卫生标准规定镉的浓度不能超过 0.005 mg/L。

镉污染主要来源于电镀、采矿、冶炼、颜料、电池等工业排放的废水。

测定镉的主要方法有原子吸收分光光度法、双硫腙分光光度法、阳极溶出伏安法和电感耦合等离子体发射光谱法。

（一）原子吸收分光光度法

原子吸收分光光度法也称原子吸收光谱法，简称原子吸收法。该方法可测定 70 多种元素，具有测定

快速、准确、干扰少、可用同一样品分别测定多种元素等优点。测定废水和受污染的水中镉、铜、铅、锌等元素时，可采用直接吸入火焰原子吸收法；对于含量低的清洁地面水或地下水，用萃取或离子交换法富集后再用火焰原子吸收法测定，也可以用石墨炉原子吸收法测定，后者测定灵敏度高于前者，但基体干扰较火焰原子化法严重。

1. 火焰原子吸收法

（1）方法原理：图 3－2－14 示意出火焰原子吸收分析法的测定过程。将含待测元素的溶液通过原子化系统喷成细雾，随载气进入火焰，并在火焰中解离成基态原子。当空心阴极灯辐射出待测元素的特征波长光通过火焰时，因被火焰中待测元素的基态原子吸收而减弱。在一定实验条件下，特征波长光强的变化与火焰中待测元素基态原子的浓度有定量关系，从而与样品中待测元素的浓度（C）有定量关系，即：

$$A = k'C$$

式中：A——待测元素的吸光度；

k'——与实验条件有关的系数，当实验条件一定时为常数。

可见，只要测得吸光度，就可以求出样品中待测元素的浓度。

（2）原子吸收分光光度计：用作原子吸收分析的仪器称为原子吸收分光光度计或原子吸收光谱仪。它主要由光源、原子化系统、分光系统及检测系统四个主要部分组成（见图 3－2－14）。

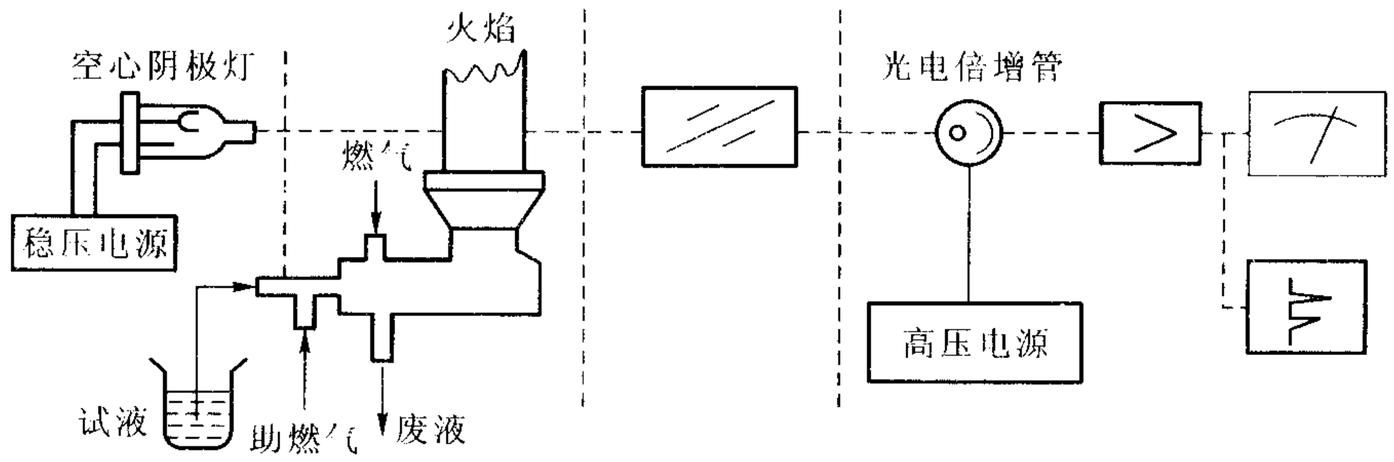


图 3－2－14 原子吸收分析过程示意图

空心阴极灯是原子吸收分光光度计最常用的光源，由一个空心圆筒形阴极和一个阳极组成，阴极由被测元素纯金属或其合金制成。当两极间加上一定电压时，因阴极表面溅射出来的待测金属原子被激发，便发射出特征光。这种特征光谱线宽度窄，干扰少，故称空心阴极灯为锐线光源。

原子化系统是将被测元素转变成原子蒸气的装置，可分为火焰原子化系统和无火焰原子化系统。火焰原子化系统包括喷雾器、雾化室、燃烧器和火焰及气体供给部分。火焰是将样品雾滴蒸发、干燥并经过热解离或还原作用产生大量基态原子的能源，常用的火焰是空气－乙炔火焰。对用空气－乙炔火焰难以解离的元素，如 Al，Be，V，Ti 等，可用氧化亚氮－乙炔火焰（最高温度可达 3 300 K）。常用的无火焰原子化系统是电热高温石墨管原子化器，其原子化效率比火焰原子化器高得多，因此可大大提高测定灵敏度。此外，还有氢化物原子化器等。无火焰原子化法的测定精密度比火焰原子化法差。

分光系统又称单色器，主要由色散元件、凹面镜、狭缝等组成。在原子吸收分光光度计中，分光系统放在原子化系统之后，将被测元素的特征谱线与邻近谱线分开。

检测系统由光电倍增管、放大器、对数转换器、指示器（表头、数显器、记录仪及打印机等）和自动调节、自动校准等部分组成，是将光信号转变成电信号并进行测量的装置。现在生产的中、高档原子吸收分光光度计都配有微型电子计算机，用于控制仪器操作和进行数据处理。

图 3－2－14 示意的是单光束原子吸收分光光度计，另外，还有双光束或多光束原子吸收分光光度计，图 3－2－15 所示为双光束原子吸收分光光度计的工作原理。它与单光束型仪器的主要区别为光源辐射的特征光被旋转斩光器分成参比光束和测量光束，前者不通过火焰，光强不变；后者通过火焰，光强减弱。用半透半反射镜将两束光交替通过分光系统并送入检测系统测量，测定结果是两信号的比值，可大大减小

光源强度变化的影响，克服了单光束型仪器因光源强度变化导致的基线漂移现象。但是，这种仪器结构复杂，外光路能量损失大。

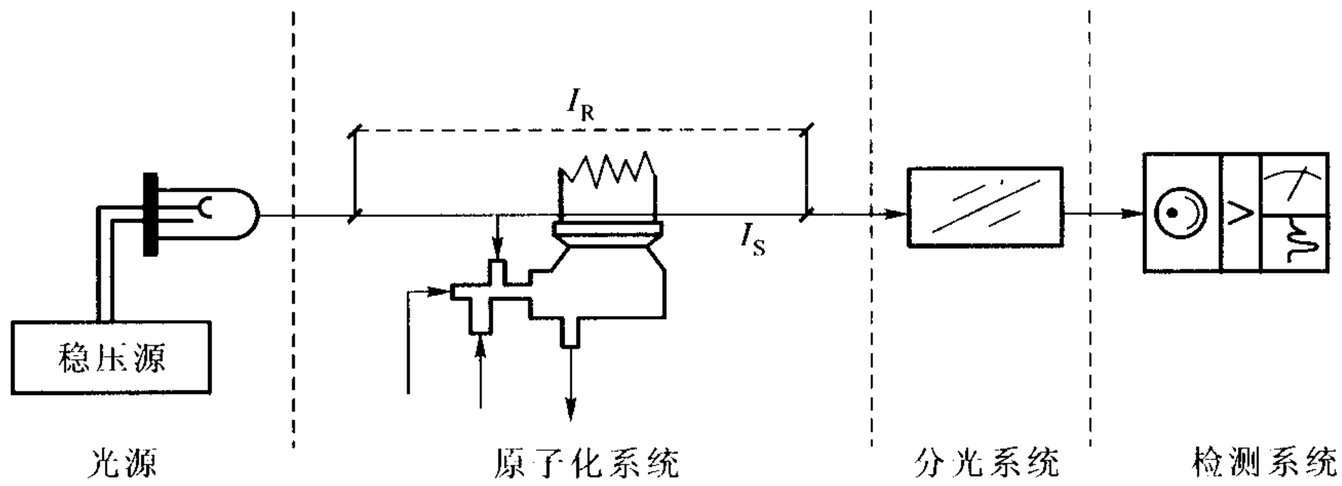


图 3－2－15　双光束原子吸收分光光度计工作原理

I_R. 参比光束；I_S. 测量光束

(3) 定量分析方法：常用的方法主要有标准曲线法和标准加入法。

标准曲线法同分光光度法一样，先配制相同基体的含有不同浓度待测元素的系列标准溶液，分别测其吸光度，以扣除空白值之后的吸光度为纵坐标，对应的标准溶液浓度为横坐标绘制标准曲线。在同样操作条件下测定样品溶液的吸光度，从标准曲线查得样品溶液的浓度。使用该方法时应注意：配制的标准溶液浓度应在吸光度与浓度成线性的范围内；整个分析过程中操作条件应保持不变。

如果样品的基体组成复杂且对测定有明显干扰时，则在标准曲线呈线性关系的浓度范围内，可使用标准加入法。其操作方法是：取四份相同体积的样品溶液，从第二份起按比例加入不同量的待测元素的标准溶液，稀释至一定体积。设样品中待测元素的浓度为 C_x，加入标准溶液后的浓度分别为 C_x+C_0，C_x+2C_0，C_x+4C_0，分别测得吸光度为 A_x，A_1，A_2，A_3。以吸光度 A 对浓度 C 作图，得到一条不通过原点的直线，外延此直线与横坐标交于 C_x，即为样品溶液中待测元素的浓度，见图 3－2－16。为得到较为准确的外推结果，应最少用四个点来作外推曲线；该方法只能消除基体效应的影响，不能消除背景吸收的影响，故应扣除背景值。

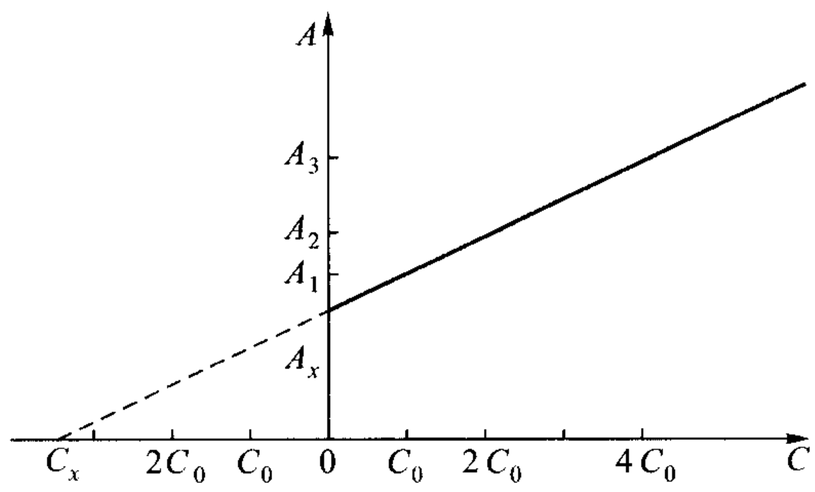


图 3－2－16　标准加入法

(4) 直接吸入火焰原子吸收法（测定镉、铜、铅、锌）：清洁水样可不经预处理直接测定；污染的地面水和废水样需用硝酸或硝酸－高氯酸消解，并进行过滤、定容后，将样品喷雾于火焰中原子化，分别测量各元素对其特征波长光的吸收，用标准曲线法或标准加入法定量。测定条件和方法适用浓度范围列于表 3-2-4。

表 3－2－4　Cd，Cu，Pb，Zn 测定条件及测定浓度范围

元素	分析线波长/nm	火焰类型	测定浓度范围/（$mg \cdot L^{-1}$）
Cd	228.8	乙炔－空气，氧化型	0.05～1
Cu	324.7	乙炔－空气，氧化型	0.05～5
Pb	283.3	乙炔－空气，氧化型	0.2～10
Zn	213.8	乙炔－空气，氧化型	0.05～1

(5) 萃取－火焰原子吸收法（测定微量镉、铜、铅）：本方法适用于含量低、需进行富集后测定的水样。对一般仪器的适用浓度范围为：镉、铜 1～50 μg/L；铅 10～200 μg/L。

清洁水样或经消解的水样中待测金属离子在酸性介质中与吡咯烷二硫代氨基甲酸铵（APDC）生成络

合物，用甲基异丁基甲酮（MIBK）萃取后，喷入火焰进行原子吸收分光光度测定。当水样铁含量较高时，用碘化钾－甲基异丁基甲酮（KI－MIBK）萃取效果更好。操作条件同直接吸入火焰原子吸收法。

（6）流动注射－火焰原子吸收法（测定镉、铜、铅、锌）：流动注射是一种用于需要预处理样品的进样技术，它与分析仪器和电子控制部件相结合，可实现间歇自动监测。该技术与原子吸收分光光度计结合，测定镉、铜、铅、锌原理（见图3－2－17）是：取适量除去悬浮物的水样，用HAc－NaAc缓冲液配制成pH5.7的试液并定容后，借助于蠕动泵以一定流量送入NP多氨基磷酸盐树脂柱，富集Cd^{2+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+} 1～5 min，再切换液路，将1.5 mol/L HNO_3溶液泵入树脂柱，快速洗脱出Cd^{2+}，Cu^{2+}，Pb^{2+}，Zn^{2+}，并随载液喷入原子吸收分光光度计火焰测定吸光度，由记录仪记录瞬时峰高，与在同样条件下测得标准溶液中相应元素的瞬时峰高比较进行定量。方法最低检出浓度为：Cu 2 μg/L，Zn 2 μg/L，Pb 5 μg/L，Cd 2 μg/L。

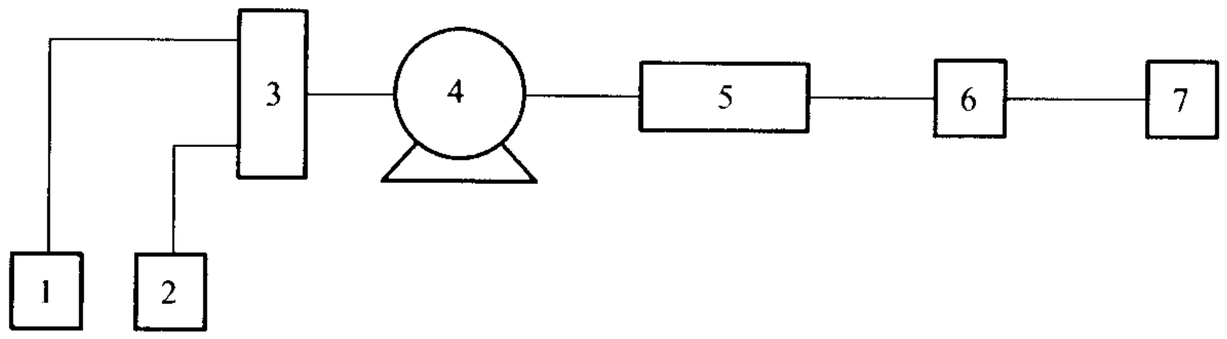


图3－2－17 流动注射－火焰原子吸收法原理

1. 试液；2. 1.5 mol/L HNO_3；3. 切换阀；4. 蠕动泵；5. 树脂柱；6. 火焰原子吸收分光光度计；7. 记录仪

2. 石墨炉原子吸收法（测定镉、铜、铅）

将清洁水样和标准溶液直接注入电热石墨炉内石墨管进行测定。每次进样量10～20 μL（视元素含量而定）。测定时，石墨炉分三阶段加热升温。首先以低温（小电流）干燥样品，使溶剂完全挥发，但以不发生剧烈沸腾为宜，称为干燥阶段；然后用中等电流加热，使样品灰化或炭化（灰化阶段），在此阶段应有足够长的灰化时间和足够高的灰化温度，使样品基体完全蒸发，但又不使被测元素损失；最后用大电流加热，使待测元素迅速原子化（原子化阶段），通常选择最低原子化温度。测定结束后，将温度升至最大允许值并维持一定时间，以除去残留物，消除记忆效应，做好下一次进样的准备。石墨炉的工作条件见表3－2－5。

对组成简单的水样可用直接比较法，每测定10～20个样品应用标准溶液检查仪器读数1～2次。对组成复杂的水样，则宜用标准加入法。

表3－2－5 石墨炉的工作条件

元素	分析线波长/nm	干燥温度(时间)/℃ (s)	灰化温度(时间)/℃ (s)	原子化温度(时间)/℃ (s)	清洗气体	进样体积/μL	适用浓度范围/(μg·L^{-1})
Cd	228.8	110 (30)	350 (30)	1000 (8)	氩	20	0.2～2
Cu	324.7	110 (30)	900 (30)	2500 (8)	氩	20	1～50
Pb	283.3	110 (30)	500 (30)	2200 (8)	氩	20	1～50

（二）双硫腙分光光度法

在强碱性介质中，镉离子与双硫腙反应，生成红色螯合物（反应式形式同汞），用三氯甲烷萃取分离后，于518 nm处测其吸光度，标准曲线法定量。其测定浓度范围为1～60 μg/L。

该方法适用于受镉污染的天然水和废水中镉的测定。水样中含铅20 mg/L，锌30 mg/L，铜40 mg/L，锰和铁4 mg/L，不干扰测定；镁离子浓度达到20 mg/L时，需要多加酒石酸钾钠掩蔽。

（三）阳极溶出伏安法

阳极溶出伏安法是在经典极谱分析法基础上发展起来的一种新方法，可用于多种金属元素的分析，具

有灵敏、准确、快速、在同一样品中可连续测定几种元素等优点。

1. 经典极谱分析原理

极谱分析是一种在特殊电解条件下，根据被测物质在电极上进行氧化还原反应得到的电流－电压关系曲线进行定性、定量分析的方法，其基本装置如图 3－2－18 所示。*E* 为直流电源，*AB* 为均匀滑线电阻，加于电解池（极化池）D 两电极上的电压可借助移动触点 *C* 来调节。V 为伏特计，G 为检流计。电解池中的两个电极，一个是滴汞电极（负极），另一个是汞池电极（正极）或饱和甘汞电极（S. C. E）。滴汞电极是由一支上部连接贮汞瓶 H 的毛细管（内径 0.05 mm）将汞滴有规则地滴入电解池溶液中。因为汞滴表面积小，故电解电流密度大，使汞滴周围液层的被测离子迅速还原，而主体溶液中被测离子向电极表面迁移速度慢，便形成浓差极化，故称滴汞电极为极化电极。汞池或饱和甘汞电极表面积较大，电解电流密度小，不发生浓差极化，电极电位不随外加电压的改变而变化，称为去极化电极。

现以测定镉离子的稀溶液为例说明电流－电压关系曲线（极谱波）的产生过程。将 10^{-4}～10^{-3} mol/L 试液注入电解池，加入 KCl 约达 0.1 mol/L（称支持电解质，用于消除迁移电流），通入氮气除去溶液中的氧。调节汞滴以每 3～4 s 1 滴的速度滴落。在电解液保持静态的条件下，移动触点 *C*，使加于两极电极间的电压逐渐增大，记录不同电压与相应的电流。以电压为横坐标，电流为纵坐标绘制二者的关系曲线，便得到如图 3－2－19 所示的电流－电压曲线。由图可见，在未达到镉离子的分解电压时，只有微小的电流通过检流计（*AB* 部分），该电流称为残余电流。当外加电压达到镉离子分解电压后，镉离子迅速在滴汞电极上还原并与汞结合成汞齐，电解电流急剧上升（*BC* 部分）。当外加电压增加到一定数值后，电流不再随外加电压增加而增大，达到一个极限值（*CD* 部分），此时的电流称为极限电流。极限电流减去残余电流后的电流称为极限扩散电流，它与溶液中镉离子浓度成正比，这是极谱法定量分析的基础。当电流等于极限扩散电流的一半时滴汞电极的电位称为半波电位（$E_{1/2}$），不同物质具有不同的半波电位，这是进行定性分析的依据。

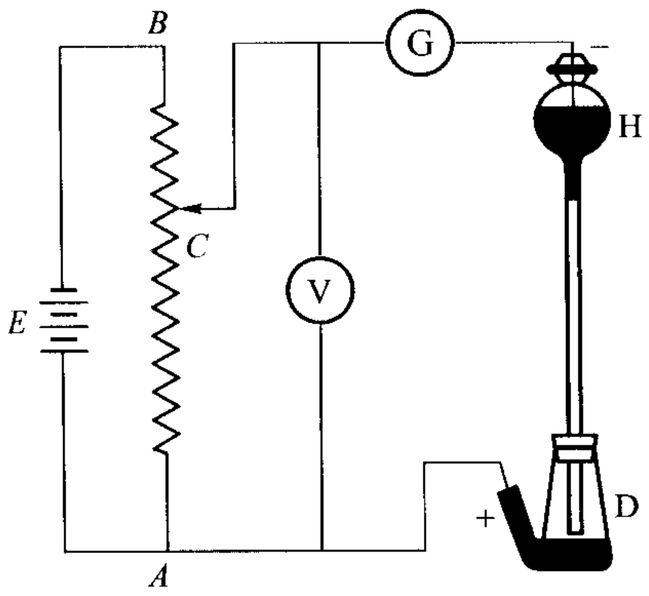


图 3－2－18　极谱分析基本装置

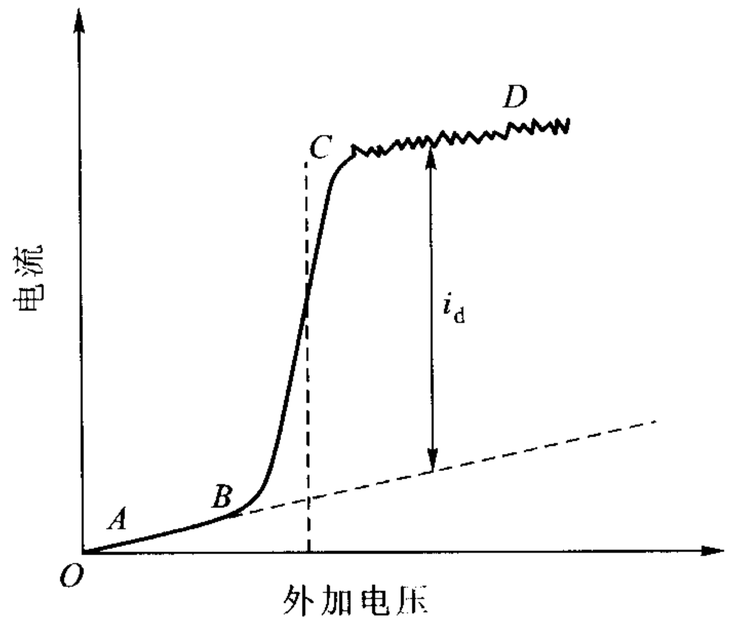


图 3－2－19　极谱波

滴汞电极上的极限扩散电流可用尤考维奇（Ilkovic）公式表示：

$$i_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$$

式中：i_d——平均极限扩散电流，μA；

n——电极反应中电子的转移数；

D——电极上起反应的物质在溶液中的扩散系数，cm^2/s；

m——汞的流量，mg/s；

t——在测量 i_d 的电压时的滴汞周期，s；

c——在电极上发生反应物质的浓度，mmol/L。

当实验条件一定时，n，D，m，t 均为定值，极限扩散电流表达公式可简化成下式：

$$i_d = Kc$$

可见，测量 i_d 后，即可求知 c。在实际工作中，通常只需要测量极谱仪自动绘出的极谱波高，不必测量扩

散电流的绝对值。常用的定量方法有直接比较法、标准曲线法和标准加入法。

2. 阳极溶出伏安法（测定镉铜、铅、锌）

溶出伏安法也称反向溶出极谱法。因为测定金属离子是用阳极溶出反应，故称为阳极溶出伏安法。这种方法是先使待测离子于适宜的条件下在微电极（悬汞电极或汞膜电极）上进行富集，然后再利用改变电极电位的方法将被富集的金属氧化溶出，并记录其伏安曲线。根据溶出峰电位进行定性；根据峰电流大小进行定量。反应过程可表示为：

$$M^{n+} + ne^- + Hg \underset{\text{溶出}}{\overset{\text{富集}}{\rightleftharpoons}} M(Hg)$$

因为电解富集缓慢（1～10 min），而溶出却在瞬间完成（以 50～200 mV/s 的电压扫描速度进行），故使溶出电流大大增加，从而使方法的灵敏度大为提高。用于测定饮用水、地面水和地下水中镉、铜、铅、锌，适用浓度范围为 1～1 000 μg/L；当富集 5 min 时，检测下限可达 0.5 μg/L。测定要点如下。

（1）水样预处理：对含有机质较多的地面水用硝酸－高氯酸消解；比较清洁的水直接取样测定。

（2）标准曲线绘制：分别取不同体积的镉、铜、铅、锌标准溶液，加入支持电解（高氯酸），配制系列标准溶液，依次倾入电解池中，通氮气除氧，在 -1.30 V 极化电压下于悬汞电极上富集 3 min，静置30 s，使富集在悬汞电极表面的金属均匀化；将极化电压均匀地由负向正扫描（速度视浓度水平选择），记录伏安曲线（见图 3－2－20），对峰高分别做空白校正后，绘出峰高－浓度曲线。

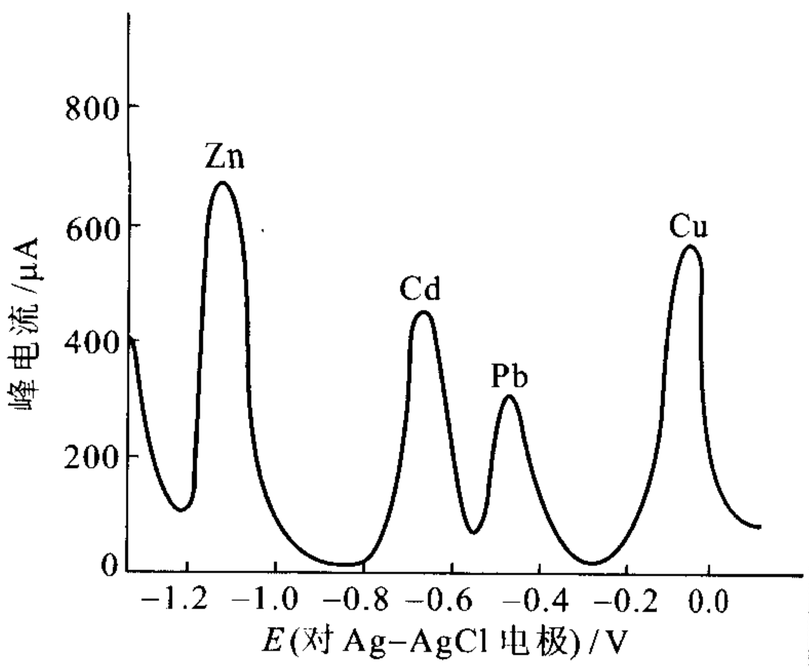


图 3－2－20 阳极溶出伏安曲线

（3）样品测定：取适量水样，在与标准系列溶液相同操作条件下，测量绘制伏安曲线。根据经空白校正后各被测离子峰电流高度，从相应标准曲线上查知并计算其浓度。

当样品成分比较复杂时，可采用标准加入法。

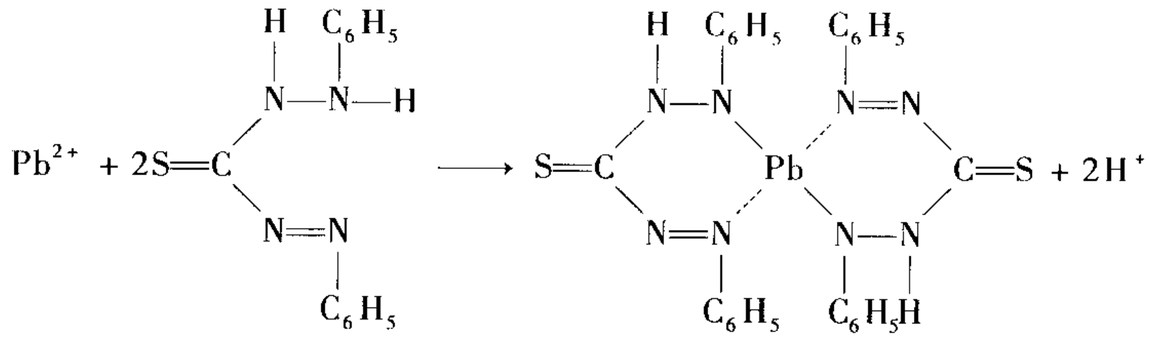
四、铅

铅是可在人体和动植物中蓄积的有毒金属，其主要毒性效应是导致贫血、神经机能失调和肾损伤等。铅对水生生物的安全浓度为 0.16 mg/L。

铅的主要污染源是蓄电池、冶炼、五金、机械、涂料和电镀工业等部门排放的废水。

测定水体中铅的方法与测定镉的方法相同。广泛采用原子吸收分光光度法和双硫腙分光光度法，也可以用阳极溶出伏安法、示波极谱法和电感耦合等离子体发射光谱法。

双硫腙分光光度法基于在 pH8.5～9.5 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）取后于 510 nm 波长处比色测定。其显色反应式为：



测定时，要特别注意器皿、试剂及去离子水是否含痕量铅，这是能否获得准确结果的关键。Bi^{3+}，Sn^{2+} 等干扰测定，可预先在 pH2～3 时用双硫腙三氯甲烷溶液萃取分离。为防止双硫腙被一些氧化物质如 Fe^{3+} 等氧化，在氨性介质中加入了盐酸羟胺。

该方法适用于地面水和废水中痕量铅的测定。当使用 10 mm 比色皿，取水样 100 mL，用 10 mL 双硫

腺三氯甲烷溶液萃取时，最低检测浓度可达 0.01 mg/L，测定上限为 0.3 mg/L。

原子吸收法、阳极溶出伏安法测定铅的方法见镉的测定；电感耦合等离子体发射光谱法测定铅见铝的测定。

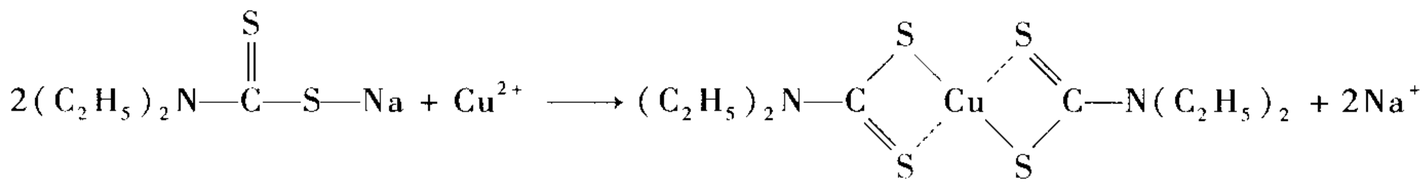
五、铜

铜是人体所必需的微量元素，缺铜会发生贫血、腹泻等病症，但过量摄入铜亦会产生危害。铜对水生生物的危害较大，有人认为铜对鱼类的毒性浓度始于 0.002 mg/L，但一般认为水体含铜 0.01 mg/L 对鱼类是安全的。铜对水生生物的毒性与其形态有关，游离铜离子的毒性比络合态铜大得多。

铜的主要污染源是电镀、五金加工、矿山开采、石油化工和化学工业等部门排放的废水。

测定水中铜的方法主要有原子吸收分光光度法、二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法和新亚铜灵萃取分光光度法，还可以用阳极溶出伏安法、示波极谱法、电感耦合等离子体发射光谱法。

二乙氨基二硫代甲酸钠萃取分光光度法原理基于：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（铜试剂，简写为 DDTC）作用，生成物质的量的比为 1∶2 的黄棕色胶体络合物，即：



该络合物可被四氯化碳或三氯甲烷萃取，其最大吸收波长为 440 nm。在测定条件下，有色络合物可以稳定 1 h，但当水样中含铁、锰、镍、钴和铋等离子时，也与 DDTC 生成有色络合物，干扰铜的测定。除铋外，均可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。铋干扰可以通过加入氰化钠予以消除。

当水样中含铜较高时，可加入明胶、阿拉伯胶等胶体保护剂，在水相中直接进行分光光度测定。

该方法最低检测浓度为 0.01 mg/L，测定上限可达 2.0 mg/L。已用于地面水和工业废水中铜的测定。

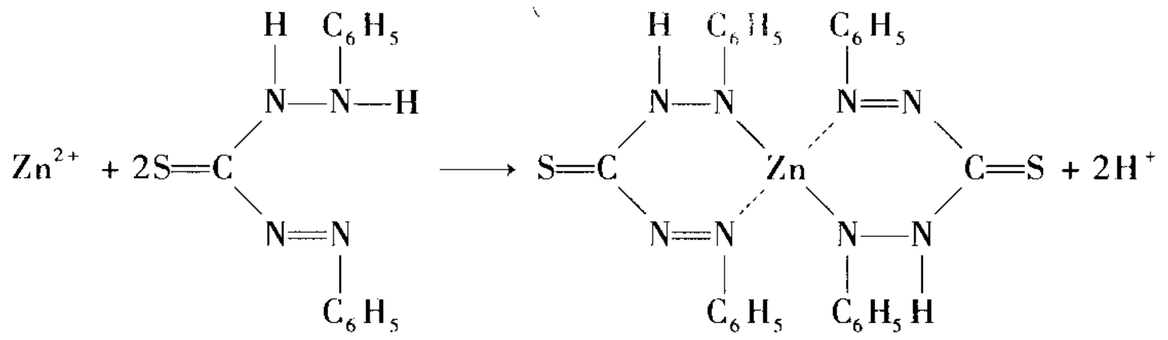
原子吸收法、阳极溶出伏安法测定铜见镉的测定；电感耦合等离子体发射光谱法测定铜见铝的测定。

六、锌

锌也是人体必不可少的有益元素，每升水含数毫克锌对人体和温血动物无害，但对鱼类和其他水生生物影响较大。锌对鱼类的安全浓度约为 0.1 mg/L。此外，锌对水体的自净过程有一定抑制作用。锌的主要污染源是电镀、冶金、颜料及化工等部门排放的废水。

原子吸收分光光度法测定锌，灵敏度较高，干扰少，适用于各种水体。此外，还可选用双硫腙分光光度法，阳极溶出伏安法或示波极谱法、电感耦合等离子体发射光谱法。对于锌含量较高的废（污）水，为了避免高倍稀释引入的误差，可选用双硫腙分光光度法；对于高盐度的废水和海水中微量锌的测定，可选用阳极溶出伏安法或示波极谱法。

双硫腙分光光度法的原理基于：在 pH4.0～5.5 的乙酸缓冲介质中，锌离子与双硫腙反应生成红色螯合物，用四氯化碳或三氯甲烷萃取后，于其最大吸收波长 535 nm 处，以四氯化碳作参比，测其经空白校正后的吸光度，用标准曲线法定量。螯合反应式为：



水中存在少量铋、镉、钴、铜、汞、镍、亚锡等离子均产生干扰，采用硫代硫酸钠掩蔽剂和控制溶液的 pH 来消除。三价铁、余氯和其他氧化剂会使双硫腙变成棕黄色。由于锌普遍存在于环境中，与双硫腙反应又非常灵敏，因此需要特别注意防止污染。

当使用 20 mm 比色皿，样品体积 100 mL 时，锌的最低检出浓度为 0.005 mg/L。适用于测定天然水和轻度污染的地表水中锌。

原子吸收法、阳极溶出伏安法测定铅见镉的测定；电感耦合等离子体发射光谱法测定锌见铅的测定。

七、铬

铬的化合物常见价态有三价和六价。在水体中，六价铬一般以 CrO_4^{2-}，$HCr_2O_7^-$，$Cr_2O_7^{2-}$ 三种阴离子形式存在，受水体 pH、温度、氧化还原物质、有机物等因素影响，三价铬和六价铬化合物可以互相转化。

铬是生物体所必需的微量元素之一。铬的毒性与其存在价态有关，六价铬具有强毒性，为致癌物质，并易被人体吸收而在体内蓄积。通常认为六价铬的毒性比三价铬大 100 倍。但是，对鱼类来说，三价铬化合物的毒性比六价铬大。当水中六价铬浓度达 1 mg/L 时，水呈黄色并有涩味；三价铬浓度达 1 mg/L 时，水的浊度明显增加。陆地天然水中一般不含铬；海水中铬的平均浓度为 0.05 μg/L；饮用水中更低。

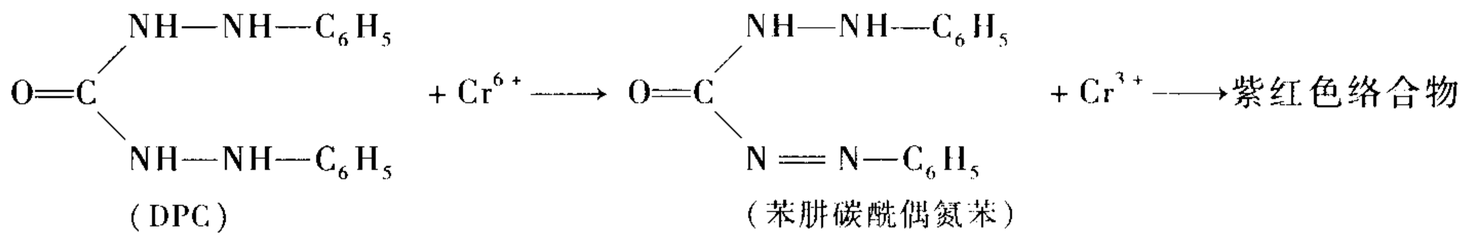
铬的工业污染源主要来自铬矿石加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染等行业的废水。

水中铬的测定方法主要有二苯碳酰二肼分光光度法、火焰原子吸收法、等离子体发射光谱法和硫酸亚铁铵滴定法。分光光度法是国内外的标准方法；滴定法适用于含铬量较高的水样。

（一）二苯碳酰二肼分光光度法

1. 六价铬的测定

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 540 nm 波长处进行比色测定。其反应式为：



该方法最低检出浓度为 0.004 mg/L，使用 10 mm 比色皿，测定上限为 1 mg/L。其测定要点如下。

（1）对于清洁水样可直接测定；对于色度不大的水样，可用以丙酮代替显色剂的空白水样作参比测定；对浑浊、色度较深的水样，以氢氧化锌作共沉淀剂，调节溶液 pH 至 8～9，此时 Cr^{3+}，Fe^{3+}，Cu^{2+} 均形成氢氧化物沉淀，可被过滤除去，与水样中 Cr^{6+} 分离；存在亚硫酸盐、二价铁等还原性物质和次氯酸盐等氧化性物质时，也应采取相应消除干扰措施。

（2）取适量清洁水样或经过预处理的水样，加酸、显色、定容，以水作参比测其吸光度并做空白校正，从标准曲线上查得并计算水样中六价铬含量。

（3）配制系列铬标准溶液，按照水样测定步骤操作。将测得的吸光度经空白校正后，绘制吸光度对六价铬含量的标准曲线。

2. 总铬的测定

在酸性溶液中，首先，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；然后，加入二苯碳酰二肼显色，于 540 nm 处进行分光光度测定。其最低检测浓度同六价铬。

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。

（二）火焰原子吸收法测定总铬

1. 方法原理

将经消解处理的水样喷入空气－乙炔富燃（黄色）火焰、铬的化合物被原子化，于 357.9 nm 波长处测其吸光度，用标准曲线法进行定量。

共存元素的干扰受火焰状态和观测高度的影响大，要特别注意保持仪器工作条件的稳定性。铬的化合物在火焰中易生成难以熔融和原子化的氧化物，可在试液中加入适当的助熔剂和干扰元素的抑制剂，如加

入 NH_4Cl 可增加火焰中的氯离子，使铬生成易于挥发和原子化的氯化物；NH_4Cl 还能抑制 Fe，Co，Ni，V，Al，Pb，Mg 的干扰。

2. 测定要点

（1）使用 $HNO_3-H_2O_2$ 消解水样，加入适量 NH_4Cl 和盐酸后定容。

（2）配制铬标准贮备液、系列铬标准溶液和试剂空白溶液，测量后二者的吸光度，绘制标准曲线。

（3）按相同方法测量试液的吸光度，减去试剂空白吸光度后，从标准曲线上求出铬含量。

该方法适用于地表水和废（污）水中总铬的测定，最佳测定量范围为 0.1～5 mg/L，检测限为 0.03 mg/L。

（三）硫酸亚铁铵滴定法

该方法适用于总铬浓度大于 1 mg/L 的废水。其原理为在酸性介质中，以银盐作催化剂，用过硫酸铵将三价铬氧化成六价格。加少量氯化钠并煮沸，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。其滴定反应式如下：

$$6Fe(NH_4)_2(SO_4)_2+K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4=\!=\!=3Fe_2(SO_4)_3+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+6(NH_4)_2SO_4+7H_2O$$

根据硫酸亚铁铵溶液的浓度和进行试剂空白校正后的用量，可计算出水样中总铬的含量。

八、砷

元素砷毒性极低，而砷的化合物均有剧毒，三价砷化合物比其他砷化物毒性更强。砷化物容易在人体内积累，造成急性或慢性中毒。砷污染主要来源于采矿、冶金、化工、化学制药、农药生产、玻璃、制革等工业废水。

测定水体中砷的方法有新银盐分光光度法、二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法、原子吸收分光光度法、原子荧光法、电感耦合等离子体发射光谱法。

（一）新银盐分光光度法

该方法基于用硼氢化钾在酸性溶液中产生新生态氢，将水样中无机砷还原成砷化氢（AsH_3，即胂）气体，用硝酸－硝酸银－聚乙烯醇－乙醇溶液吸收，则砷化氢将吸收液中的银离子还原成单质胶态银，使溶液呈黄色，其颜色强度与生成氢化物的量成正比。该黄色溶液对 400 nm 光有最大吸收，且吸收峰形对称。以空白吸收液为参比测其吸光度，用标准曲线法测定。显色反应式如下：

$$KBH_4+3H_2O+H^+\longrightarrow H_3BO_3+K^++8[H]$$

$$3[H]+As^{3+}(As^{5+})\longrightarrow AsH_3\uparrow$$

$$AsH_3+6AgNO_3+2H_2O\longrightarrow \underset{\text{（黄色胶态银）}}{6Ag^0}+HAsO_2+6HNO_3$$

图 3－2－21 为砷化氢发生及吸收装置示意图。图中 1 为反应管，水样中的砷化物在此转变成 AsH_3（胂）；2 为 U 形管，装有二甲基甲酰胺（DMF）、乙醇胺、三乙醇胺混合溶剂浸渍的脱脂棉，用以消除锑、铋、锡等元素的干扰；3 为脱胺管，内装吸有无水硫酸钠和硫酸氢钾混合粉的脱脂棉，用于除去有机胺的细沫或蒸气；4 为吸收管，装有吸收液，吸收 AsH_3 并显色。吸收液中的聚乙烯醇是胶态银的良好分散剂，但通入气体时，会产生大量的泡沫，在此加入乙醇作消泡剂。吸收液中加入硝酸，有利于胶态银的稳定。

对于清洁的地下水和地面水，可直接取样进行测定；对于被污染的水，要用盐酸－硝酸－高氯酸消解。水样经调节 pH，加还原剂和掩蔽剂后移入反应管中测定。

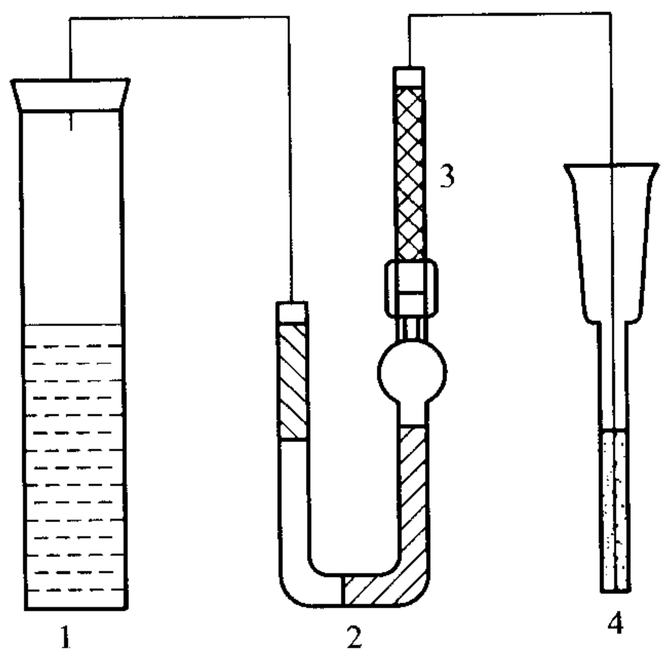


图 3－2－21　砷化氢发生与吸收装置

1. 反应管；2. U 形管；3. 内装吸有无水硫化钠和硫酸氢钾混合粉（9∶1）的脱脂棉耐压聚乙烯管；4. 吸收管

该方法适用于地面水和地下水痕量砷的测定，其检出限为 0.000 4 mg/L，测定上限为 0.012 mg/L。

（二）二乙氨基二硫代甲酸银分光光度法

在碘化钾、酸性氯化亚锡作用下，五价砷被还原为三价砷，并与新生态氢反应，生成气态砷化氢（胂），被吸收于二乙氨基二硫代甲酸银（AgDDC）－三乙醇胺的三氯甲烷溶液中，生成红色的胶体银，在 510 nm 波长处，以三氯甲烷为参比测其经空白校正后的吸光度，用标准曲线法定量。显色反应式如下：

$$H_3AsO_4 + 2KI + 2HCl \longrightarrow H_3AsO_3 + I_2 + 2KCl + H_2O$$

$$I_2 + SnCl_2 + 2HCl \longrightarrow SnCl_4 + 2HI$$

$$H_3AsO_4 + SnCl_2 + 2HCl \longrightarrow H_3AsO_3 + SnCl_4 + H_2O$$

$$H_3AsO_3 + 3Zn + 6HCl \longrightarrow AsH_3\uparrow + 3ZnCl_2 + 3H_2O$$

$$AsH_3 + 6 \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ N-C-SAg \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \\ S \end{matrix} \longrightarrow 6Ag + 3 \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ N-C-SH \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \\ S \end{matrix} + As \left[\begin{matrix} C_2H_5 \\ \diagdown \\ N-C-S \\ \diagup \\ C_2H_5 \end{matrix} \right. \begin{matrix} \\ \\ \\ \\ \\ S \end{matrix} \Big]_3$$

（AgDDC）

清洁水样可直接取样加硫酸后测定；含有机物的水样应用硝酸－硫酸消解。水样中共存锑、铋和硫化物时干扰测定。氯化亚锡和碘化钾的存在可抑制锑、铋的干扰；硫化物可用乙酸铅棉吸收法去除。砷化氢剧毒，整个反应应在通风橱内进行。

该方法最低检测浓度为 0.007 mg/L 砷，测定上限为 0.50 mg/L，适用于地表水和废（污）水。

（三）氢化物发生－原子吸收法

硼氢化钾或硼氢化钠在酸性溶液中产生新生态氢，将水样中的无机砷还原成砷化氢，用 N_2 载入升温至900～1 000 ℃的电热石英管中，则砷化氢被分解，生成砷原子蒸气，对来自砷光源（常用无极放电灯）发射的特征光（193.7 nm）产生吸收。将测得水样中砷的吸光度值与标准溶液的吸光度值比较，确定水样中砷的含量。测定装置如图 3－2－22 所示。可见，该装置就是用氢化物发生器和控温电热石英管作为原子化器的原子吸收分光光度计。

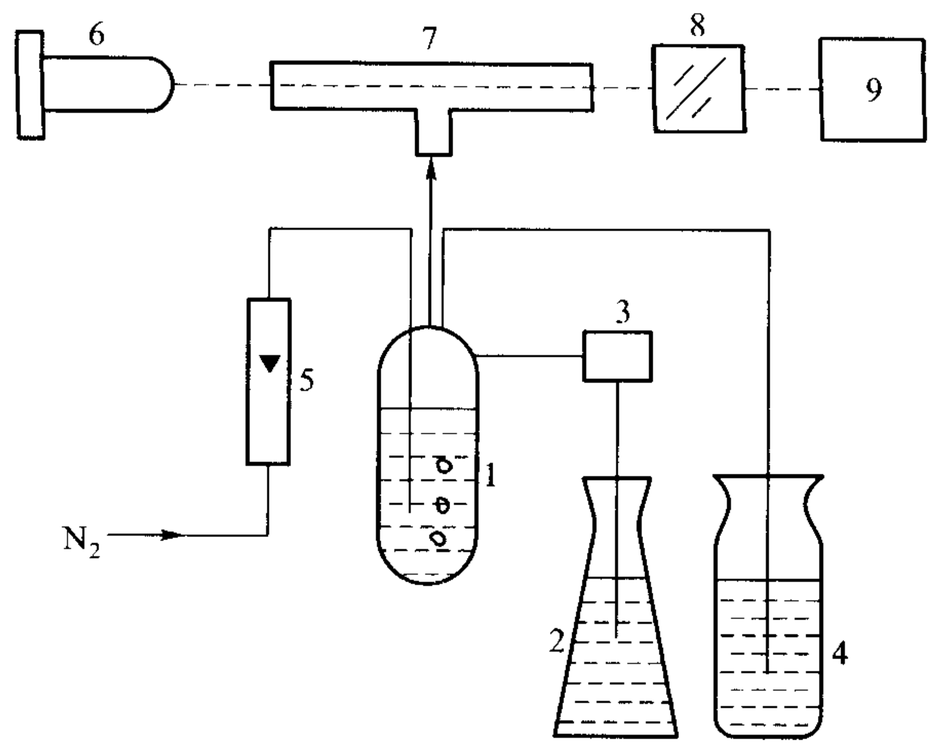


图 3－2－22 氢化物发生－原子吸收测定装置

1. 反应瓶；2. 水样瓶；3. 定量加样器；4. KBH_4 溶液瓶；5. 流量计；6. 砷光源；7. 电热石英管；8. 分光器；9. 检测系统

该方法适用浓度范围为 1.0～12 μg/L；一般装置的检出限为 0.25 μg/L。可用于地下水、地表水和基体不复杂的废（污）水样品中痕量砷的测定。

（四）原子荧光法测定砷、硒、锑、铋

水样经消解处理后，加入硫脲，将砷、锑、铋还原成三价，硒还原成四价。

取适量上述水样于酸性介质中，加入硼氢化钾溶液，三价砷、锑、铋和四价硒分别生成砷化氢、锑化氢、铋化氢和硒化氢，用载气（氩气）导入电热石英管原子化器，在氩氢火焰中原子化，产生的四种原子蒸气分别吸收相应元素空心阴极灯发射的特征光后，被激发而发射原子荧光；在一定实验条件下，荧光强度与水样中的砷、锑、铋和硒含量呈正比关系，可用标准曲线法确定它们在水样中的浓度。

该方法是近年发展起来的新方法，灵敏度高，干扰少，测定简便、快速，适用于地表水和地下水中痕量砷、锑、铋和硒的测定。其检出限为：砷、锑、铋 0.000 1～0.000 2 mg/L，硒 0.000 2～0.000 5 mg/L。

习　题

3-2-1　以下关于水质监测中 SS 的分析原理的说法，不正确的是：（　　）

A 滤料阻留悬浮物颗粒能力大体为：砂芯漏斗 > 滤纸 > 离心 > 滤膜

B 对含悬浮物的样品应分别单独定容，全部用于测定

C 烘干温度和时间对悬浮物的结果有重要影响

D 在 103 ~ 105 ℃烘干的悬浮物，保留结晶水和部分吸着水，碳酸氢盐转化为碳酸盐，有机物逸失很少

3-2-2　水环境分析方法国家标准规定的水质悬浮物的定义，下列说法正确的是：（　　）

A 水样通过孔径为 0.5 μm 的滤膜

B 水样通过孔径为 1.0 μm 的滤膜

C 于 103 ~ 105 ℃烘干至恒重

D 于 113 ~ 115 ℃烘干至恒重

3-2-3　以下关于 DO 的测定原理的说法，不正确的是：（　　）

A 采用碘量法测定水中溶解氧时，水体中含有还原性物质时，可产生正干扰

B 水体中由于藻类的生长，溶解氧可能过饱和

C 水体受有机、无机还原性的物质污染，使溶解氧逐渐降低以至趋于零

D 用高锰酸钾修正法测定水中溶解氧，适合于水样中含大量 Fe^{2+}

3-2-4　以下关于 DO 测定的说法，正确的是：（　　）

A 用高锰酸钾修正法测定水中溶解氧，适合于水样中含大量 Fe^{3+}

B 用叠氮化钠修正法测定水中溶解氧，适合于水样中含大量硝酸盐

C 采用碘量法测定水中溶解氧时，可加入重铬酸钾氧化亚铁离子，消除干扰

D 采用碘量法测定水中溶解氧时，可加入叠氮化钠，使水中亚硝酸盐分解而消除

3-2-5　下列关于 DO 的说法，正确的是：（　　）

A 水体被易于氧化的有机物所污染，水中溶解氧下降

B 水中溶解氧在 3 ~ 4 mg/L 时，鱼类能生存

C 水中溶解氧的浓度与溶解氧饱和百分率相等

D 电化学探头法（膜电极法）适用于溶解氧小于 0.1 mg/L 的水样

3-2-6　以下关于 COD 的说法，正确的是：（　　）

A COD 是指示水体中氧含量的主要污染指标

B COD 是指示水体中含营养物质量的主要污染指标

C COD 是指示水体中含有机物及还原性无机物量的主要污染指标

D COD 是指示水体中含有机物及氧化物量的主要污染指标

3-2-7　以下关于 COD 测定的说法，不正确的是：（　　）

A 测定水中化学需氧量所采用的方法，在化学上称为氧化还原法

B 在 $K_2Cr_2O_7$ 法测定 COD 的回流过程中，若溶液颜色变绿，说明水样的 COD 适中，可继续进行实验

C 水中亚硝酸盐对测定 COD 有干扰，应加氨基磺酸进行消除

D $K_2Cr_2O_7$ 法测定 COD，滴定时，应严格控制溶液的酸度

3-2-8　欲配制 $c\left(\frac{1}{5}KMnO_4\right)=0.1$ mol/L 的高锰酸钾溶液 250 mL，应称取优级纯高锰酸钾（注：$KMnO_4$ 相对分子质量为 157.9）：（　　）

A 3.9 g　　B 0.1 g　　C 0.8 g　　D 0.9 g

3-2-9　配制 $c\left(\frac{1}{2}Na_2C_2O_4\right)=0.100\ 0$ mol/L 的 $Na_2C_2O_4$ 溶液 1 000 mL，应称取经 105 ~ 110 ℃烘干

1 h并冷却的 $Na_2C_2O_4$（注：$Na_2C_2O_4$相对分子质量为 134.1）（　　）

A 6.705 g　　B 13.41 g　　C 0.1 g　　D 26.82 g

3-2-10 以下关于化学需氧量和高锰酸盐指数的说法，正确的是：（　　）

A 是采用不同的氧化剂在各自的氧化条件下测定的

B 一般来说，重铬酸钾法的氧化率可达50%

C 一般来说，高锰酸钾法的氧化率为90%左右

D 化学需氧量可完全氧化

3-2-11 以下关于 BOD_5测定的说法，正确的是：（　　）

A 检查稀释水、接种液或分析质量，可用相同浓度的谷氨酸和葡萄糖溶液，等量混合，作为控制样品

B 稀释水中加入营养物质的目的是为了引入微生物菌种

C 目前，国内外普遍规定于（25 ± 1）℃ 5 天分别测定样品的培养前后的溶解氧，二者之差即为 BOD_5 值

D 稀释水的 BOD_5 不应超过 0.3 mg/L

3-2-12 在测定 BOD_5时，下列应进行接种的废水是：（　　）

A 有机物含量较多的废水　　B 较清洁的河水

C 不含或少含微生物的工业废水　　D 生活污水

3-2-13 下列关于测定 BOD_5说法中，正确的是：（　　）

A 在水样稀释过程中，用带胶板的玻璃棒小心上、下搅匀，搅拌时勿使搅拌棒的胶板露出水面，防止产生气泡

B 在水样稀释过程中，应用带胶板的玻璃棒快速搅拌，使其产生大量气泡，以便有较多的溶解氧

C A 和 B 的搅拌法均不会影响测定的准确性

D 在水样稀释过程中不需搅拌

3-2-14 由下列废水 BOD_5和 COD 的分析结果知更易生化的是：（　　）

A BOD_5 220 mg/L，COD 560 mg/L　　B BOD_5 240 mg/L，COD 560 mg/L

C BOD_5 200 mg/L，COD 560 mg/L　　D BOD_5 180 mg/L，COD 560 mg/L

3-2-15 测定 BOD_5时，稀释水中的溶解氧要求接近饱和，正确的操作是：（　　）

A 应加入浓硫酸，以抑制微生物的生长

B 应加入无机营养盐和缓冲物质，以保证微生物的生长

C 应加入 1 mol/L 氢氧化钠溶液

D 不需加入任何试剂

3-2-16 以下关于氨氮的说法，不正确的是：（　　）

A 通常称的氨氮是指游离态的氨和铵离子

B 非离子氨是指以游离态的氨形式存在的氨

C 水中非离子氨的浓度与水温有很大关系

D 测定氨氮的水样，应储存于聚乙烯瓶或玻璃瓶中，常温下保存

3-2-17 通常称的氨氮是指：（　　）

A 游离态的氨及有机氨化合物

B 游离态的氨和铵离子

C 有机铵化合物、铵离子和游离态的氨

D 仅以游离态的氨形式存在的氨

3-2-18 以下关于用纳氏试剂法测定氨氮的说法，正确的是：（　　）

A 为消除钙、镁等金属离子的干扰，加入酒石酸钾钠掩蔽

B 纳氏试剂应贮存于棕色玻璃瓶中

C 含有硫化物的水样，不需要进行预蒸馏

D HgI_2和KI的碱性溶液与氨氮反应，生成红褐色胶态化合物

3-2-19　配制纳氏试剂时，在搅拌下将二氯化汞溶液分次少量地加入碘化钾溶液中，以下说法正确的是：（　　）

A 加到产生大量朱红色沉淀为止　　B 加到溶液变黄为止

C 加到微量朱红色沉淀不再溶解为止　　D 加到将配好的氯化汞溶液加完为止

3-2-20　用纳氏试剂分光光度法测定氨氮，当水样的浓度超过测定的上限时，以下操作正确的是：（　　）

A 将校准曲线延长，查出氨氮数值　　B 将已显色的溶液稀释后，重新比色

C 适量少取水样，重新显色　　D 使用计算因子

3-2-21　以下关于纳氏试剂分光光度法测定氨氮的说法，不正确的是：（　　）

A 铵离子与纳氏试剂反应生成络合物是在碱性条件

B 测定氨氮的纳氏试剂，配好后应静置1d，再倾出上清液使用

C 在显色前加入酒石酸钾钠的作用是消除金属离子的干扰

D 用纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮，常见的干扰有氢氧化物

3-2-22　在测试某水样氨氮时，取10 mL水样于50 mL比色管中，从校准曲线上查得氨氮为0.018 mg，水样中氨氮含量是：（　　）

A 1.8 mg/L　　B 0.36 mg/L　　C 9 mg/L　　D 0.018 mg

3-2-23　以下关于石油类监测的说法，正确的是：（　　）

A 油采样瓶应做一标记，塑料瓶、玻璃瓶都可以采样油类

B 油类物质要单独采样，不允许在实验室内分样

C 测定油类的样品，可选用任何材质的容器

D 按一般通用洗涤方法洗涤后，还要用萃取剂（如石油醚等）彻底荡洗2～3次后方可采样

3-2-24　当只测定水中乳化状态和溶解性油类物质时，以下说法正确的是：（　　）

A 应避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下10 cm处取样

B 应避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下10～15 cm处取样

C 应避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下20～50 cm处取样

D 应避开漂浮在水体表面的油膜层，在水面下5 cm处取样

第三章　大气和废气监测与分析

大气系指包围在地球周围的气体，其厚度达 1 000 ~ 1 400 km，其中，对人类及生物生存起着重要作用的是近地面约 10 km 内的空气层（对流层）。空气层厚度虽然比大气层厚度小得多，但空气质量却占大气总质量的 95% 左右。在环境科学书籍、资料中，常把“空气”和“大气”作为同义词使用。

清洁干燥的空气主要组分是：氮 78.06%，氧 20.95%，氩 0.93%。这三种气体的总和约占总体积的 99.94%，其余尚有十多种气体总和不足 0.1%。实际空气中含有水蒸气，其浓度因地理位置和气象条件不同而异，干燥地区可低至 0.02%，而暖湿地区可高达 0.46%。

清洁的空气是人类和生物赖以生存的环境要素之一。在通常情况下，每人每日平均吸入 10 ~ 12 m^3 的空气，在 60 ~ 90 m^3 的肺泡面积上进行气体交换，吸收生命所必需的氧气，以维持人体正常生理活动。

随着工业及交通运输等事业的迅速发展，特别是煤和石油的大量使用，将产生的大量有害物质如烟尘、二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、碳氢化合物等排放到空气中，当其浓度超过环境所能允许的极限并持续一定时间后，就会改变空气的正常组成，破坏自然的物理、化学和生态平衡体系，从而危害人们的生活、工作和健康，损害自然资源及财产、器物等，这种情况即被称为空气污染。

第一节　气态和蒸气态污染物质的监测

一、二氧化硫的测定

SO_2 是主要空气污染物之一，为例行监测的必测项目。它来源于煤和石油等燃料的燃烧、含硫矿石的冶炼、硫酸等化工产品生产排放的废气。SO_2 是一种无色、易溶于水、有刺激性气味的气体，能通过呼吸进入气管，对局部组织产生刺激和腐蚀作用，是诱发支气管炎等疾病的原因之一，特别是当它与烟尘等气溶胶共存时，可加重对呼吸道黏膜的损害。

测定空气中 SO_2 常用的方法有分光光度法、紫外荧光法、电导法、库仑滴定法和气相色谱法。其中，紫外荧光法和电导法主要用于自动监测。

（一）分光光度法

1. 四氯汞钾溶液吸收 - 盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

该方法是国内外广泛采用的测定环境空气中 SO_2 的标准方法，具有灵敏度高、选择性好等优点，但吸收液毒性较大。

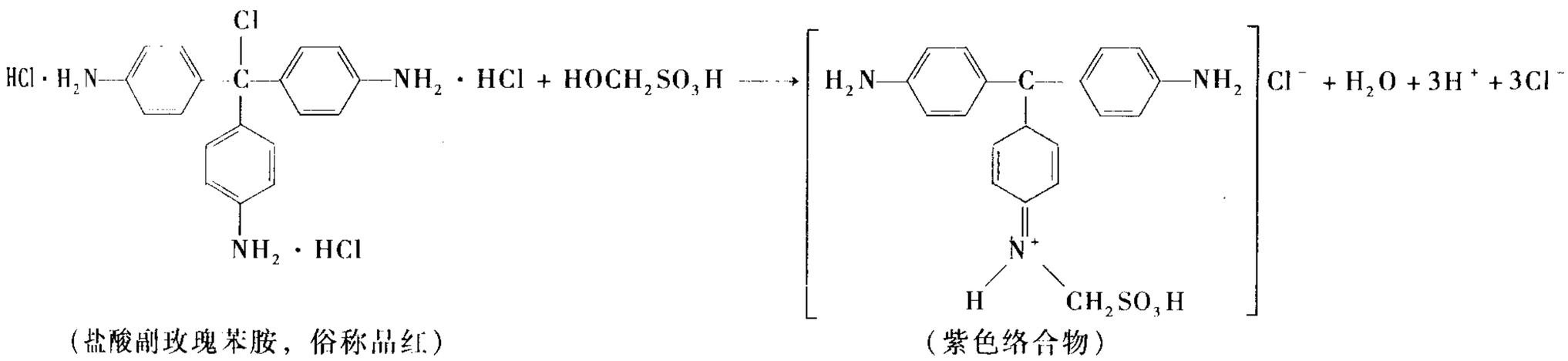
（1）原理：空气中的 SO_2 被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，该络合物再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用，生成紫色络合物，其颜色深浅与 SO_2 含量成正比。反应式如下：

$$HgCl_2 + 2KCl \longrightarrow K_2[HgCl_4]$$

$$[HgCl_4]^{2-} + SO_2 + H_2O \longrightarrow [HgCl_2SO_3]^{2-} + 2H^+ + 2Cl^-$$

$$[HgCl_2SO_3]^{2-} + HCHO + 2H^+ \longrightarrow HgCl_2 + HOCH_2SO_3H$$

（羟基甲基磺酸）



（盐酸副玫瑰苯胺，俗称品红）　　（紫色络合物）

（2）测定要点：有两种操作方法，方法一所用盐酸副玫瑰苯胺显色溶液含磷酸量较方法二少，最终显色溶液 pH 为 1.6 ± 0.1，呈红紫色，最大吸收波长在 548 nm 处，试剂空白值较高，最低检出限为 0.75 μg/25 mL；当采样体积为 30 L 时，最低检出浓度为 0.025 mg/m^3。方法二最终显色溶液 pH 为 1.2 ± 0.1，呈蓝紫色，最大吸收波长在 575 nm 处，试剂空白值较低，最低检出限为 0.40 μg/7.5 mL；当采样体积为 10 L 时，最低检出浓度为 0.04 mg/m^3，灵敏度略低于方法一。

测定时，首先配制好所需试剂，用空气采样器采样，然后按照方法一或方法二要求的条件，用亚硫酸钠标准溶液配制标准色列、试剂空白溶液，并将样品吸收液显色、定容；最后，在最大吸收波长处以蒸馏水作参比，用分光光度计测定标准色列、试剂空白和样品试液的吸光度；以标准色列 SO_2 含量为横坐标，相应吸光度为纵坐标，绘制标准曲线，并计算出计算因子（标准曲线斜率的倒数），按下式计算空气中 SO_2 浓度。

$$C = \frac{(A - A_0) \cdot B_s}{V_0} \cdot \frac{V_t}{V_a}$$

式中：C——空气中 SO_2 浓度，mg/m^3；

A——样品试液的吸光度；

A_0——试剂空白溶液的吸光度；

B_s——计算因子（μg/吸光度）；

V_0——换算成标准状况下的采样体积，L；

V_t——样气吸收液总体积，mL；

V_a——测定时所取样气吸收液体积，L。

（3）注意事项。

① 温度、酸度、显色时间等因素影响显色反应；标准溶液和样品溶液操作条件应保持一致。

② 氮氧化物、臭氧及锰、铁、铬等离子对测定有干扰。采样后放置片刻，臭氧可自行分解；加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠盐可消除或减小某些金属离子的干扰。

2. 甲醛缓冲溶液吸收 - 盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

用甲醛缓冲溶液吸收 - 盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定 SO_2，避免了使用毒性大的四氯汞钾吸收液，在灵敏度、准确度诸方面均可与四氯汞钾溶液吸收法相媲美，且样品采集后相当稳定，但操作条件要求较严格。该方法原理基于：气样中的 SO_2 被甲醛缓冲溶液吸收后，生成稳定的羟基甲磺酸加成化合物，加入氢氧化钠溶液使加成化合物分解，释放出 SO_2 与盐酸副玫瑰苯胺反应，生成紫红色络合物，其最大吸收波长为 577 nm，用分光光度法测定。该方法最低检出限为 0.20 μg/10 mL；当用 10 mL 吸收液采气 10 L 时，最低检出浓度为 0.020 mg/m^3。

3. 钍试剂分光光度法

该方法也是国际标准化组织（ISO）推荐的测定 SO_2 的标准方法。它所用吸收液无毒，采集样品后稳定，但灵敏度较低，所需气样体积大，适合于测定 SO_2 日平均浓度。

方法测定原理基于：空气中 SO_2 用过氧化氢溶液吸收并氧化成硫酸。硫酸根离子与定量加入的过量高氯酸钡反应，生成硫酸钡沉淀，剩余钡离子与钍试剂作用生成紫红色的钍试剂 - 钡络合物，据其颜色深浅，间接进行定量测定。有色络合物最大吸收波长为 520 nm。当用 50 mL 吸收液采气 2 m^3 时，最低检出

浓度为 0.01 mg/m^3。

（二）恒电流库仑滴定法

恒电流库仑滴定法的原理已做介绍，SO_2自动监测仪是根据动态恒电流库仑滴定原理设计的。被测空气经选择性过滤器除去干扰物后，以一定流量连续地被抽入库仑池。库仑池是由铂丝阳极、铂网阴极、活性炭参比电极及碱性碘化钾溶液组成的电解池。若将一恒流电源加于两电解电极上，则电流从阳极流入，经阴极和参比电极流出。因参比电极通过负载和阴极连接，故阴极电位是参比电极电位和负载上电压降之和。此时，两电极上的反应为：

阳极 $$2I^- \longrightarrow I_2 + 2e^-$$

阴极 $$I_2 + 2e^- \longrightarrow 2I^-$$

如果进入库仑池的气样中不含 SO_2，库仑池又无其他反应，则阳极氧化的碘离子和阴极还原的碘相等，即阳极电流等于阴极电流，参比电极无电流输出。如果气样中含 SO_2，则与阳极上产生的碘分子（滴定剂）发生下列反应：

$$SO_2 + I_2 + 2H_2O \longrightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$$

由于该反应的发生，降低了流入阴极的电解液中 I_2的浓度，使阴极电流下降。为维持电极间氧化还原平衡，降低的电流将由参比电极流出：

$$C（氧化态）+ ne^- \longrightarrow C（还原态）$$

气样中 SO_2含量越大，消耗碘越多，导致阴极电流减小而通过参比电极流出的电流越大。当气样以固定流速连续地通入库仑池时，则参比电极电流和 SO_2量间的关系如下：

$$P = \frac{I_R \cdot M}{96\ 500 \cdot n} = 0.000\ 332 I_R$$

式中：P——每秒进入库仑池的 SO_2量，μg/s；

I_R——参比电极电流，μA；

M——SO_2的摩尔质量，64 g/mol；

n——参加反应的每个 SO_2分子的电子转移数，2。

设通入库仑池的气样流量为 F（L/min）；气样中 SO_2浓度为 C（μg/L），则每秒进入库仑池的 SO_2量为：

$$P = \frac{C \cdot F}{60}$$

则：

$$C = \frac{0.000\ 332 I_R \times 60}{F} \approx 0.02 \frac{I_R}{F}$$

若 $F = 0.25$ L/min，则 $C = 0.08 I_R$。

由此可见，参比电极增加 1 μA 电流，相当于气样中 0.08 mg/m^3的 SO_2浓度。将参比电极电流变化放大后，由微安表显示或用记录仪记录被测气体的 SO_2浓度。仪器还设有数据处理系统，对测定结果进行数字显示和打印。

二、氮氧化物的测定

空气中的氮氧化物以一氧化氮、二氧化氮、三氧化二氮、四氧化二氮、五氧化二氮等多种形态存在，其中二氧化氮和一氧化氮是主要存在形态，为通常所指的氮氧化物（NO_x）。它们主要来源于石化燃料高温燃烧和硝酸、化肥等生产排放的废气，以及汽车尾气。

NO 为无色、无臭、微溶于水的气体，在空气中易被氧化成 NO_2。NO_2为棕红色具有强刺激性臭味的气体，毒性比 NO 高四倍，是引起支气管炎、肺损害等疾病的有害物质。空气中 NO，NO_2常用的测定方法有盐酸萘乙二胺分光光度法、化学发光法及库仑原电池法。

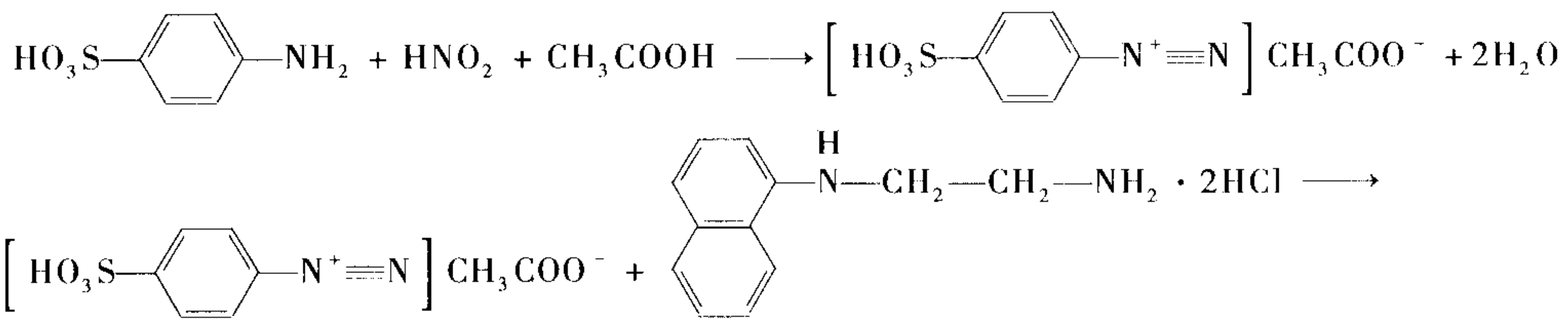
（一）盐酸萘乙二胺分光光度法

该方法采样与显色同时进行，操作简便，灵敏度高，是国内外普遍采用的方法。因为测定 NO_x 或单独测定 NO 时，需要将 NO 氧化成 NO_2，故依据所用氧化剂不同，分为酸性高锰酸钾氧化法和三氧化铬－石英砂氧化法。两种方法显色、定量测定原理是相同的。当采样 4～24 L 时，测定空气中 NO_x 的适宜浓度范围为 0.015～2.0 mg/m^3。

1. 原理

用冰醋酸、对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺配成吸收液采样，空气中的 NO_2 被吸收转变成亚硝酸和硝酸。在冰醋酸存在条件下，亚硝酸与对氨基苯磺酸发生重氮化反应，然后再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，其颜色深浅与气样中 NO_2 浓度成正比，因此，可用分光光度法测定。吸收及显色反应如下：

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$



（玫瑰红色偶氮染料）

由反应式可见，吸收液吸收空气中的 NO_2 后，并不是 100% 地生成亚硝酸，还有一部分生成硝酸，计算结果时需要用 Saltzman 实验系数 f 进行换算。该系数是用 NO_2 标准混合气体进行多次吸收实验测定的平均值，表征在采气过程中被吸收液吸收生成偶氮染料的亚硝酸量与通过采样系统的 NO_2 总量的比值。f 值受空气中 NO_2 的浓度、采样流量、吸收瓶类型、采样效率等因素影响，故测定条件应与实际样品保持一致。

2. 酸性高锰酸钾氧化法

该方法使用空气采样器按图 3－3－1 所示流程采集气样。如果测定空气中 NO_x 的短时间浓度，使用少量吸收液，以 0.4 L/min 流量采气 4～24 L；如果测定 NO_x 的日平均浓度，使用较大量吸收液，以 0.2 L/min 流量采气 288 L。流程中将内装酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶串联在两支内装显色吸收液的多孔筛板吸收瓶之间，可分别测定 NO_2 和 NO 的浓度。

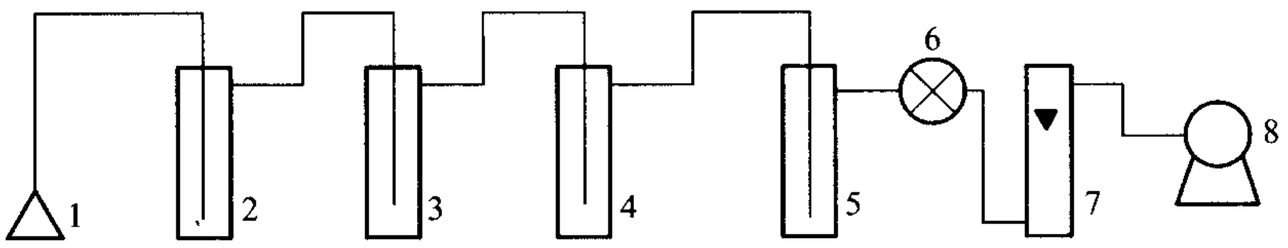


图 3－3－1　空气中 NO_2，NO 和 NO_x 采样流程

1. 空气入口；2. 显色吸收液瓶；3. 酸性高锰酸钾溶液氧化瓶；4. 显色吸收液瓶；5. 干燥瓶；6. 止水夹；7. 流量计；8. 抽气泵

测定时，首先配制亚硝酸盐标准溶液色列和试剂空白溶液，在波长 540～545 nm 处，以蒸馏水为参比测量吸光度。根据标准色列扣除试剂空白后的吸光度和对应的 NO_2 浓度（μg/mL），用最小二乘法计算标准曲线的回归方程。然后，于同一波长处测量样品的吸光度，扣除试剂空白的吸光度后，按以下各式分别计算 NO_2，NO 和 NO_x 的浓度：

$$C_{NO_2} = \frac{(A_1 - A_0 - a) \cdot V \cdot D}{b \cdot f \cdot V_0}$$

$$C_{NO} = \frac{(A_2 - A_0 - a) \cdot V \cdot D}{b \cdot f \cdot k \cdot V_0}$$

$$C_{NO_x} = C_{NO_2} + C_{NO}$$

式中：C_{NO_2}，C_{NO}，C_{NO_x}——分别为空气中 NO_2，NO 和 NO_x 的浓度（以 NO_2 计，mg/m^3）；

A_1，A_2——分别为第一支和第二支吸收瓶中的吸收液采样后的吸光度；

A_0——空白试剂溶液的吸光度；

b，a——分别为回归方程的斜率（吸光度 · mL/μg）和截距；

V，V_0——分别为采样用吸收液体积（mL）和换算为标准状况下的采样体积（L）；

k——NO 氧化为 NO_2 的氧化系数（0.68），表征被氧化为 NO_2 且被吸收液吸收生成偶氮染料的 NO 量与通过采样系统的 NO 总量之比；

D——气样吸收液稀释倍数；

f——Saltzman 实验系数（0.88），当空气中 NO_2 浓度高于 0.720 mg/m^3 时为 0.77。

3. 三氧化铬 - 石英砂氧化法

该方法是在显色吸收液瓶前接一内装三氧化铬 - 石英砂（氧化剂）管，当用空气采样器采样时，气样中的 NO 在氧化管内被氧化成 NO_2，和气样中的 NO_2 一起进入吸收瓶，与吸收液发生吸收、显色反应，于波长 540 ~ 545 nm 处，用标准曲线法进行定量测定，其测定结果为空气中 NO 和 NO_2 的总浓度 C_{NO_x}。采样后的测定步骤和结果计算方法与酸性高锰酸钾法测定 NO_2 浓度相同。

4. 注意事项

（1）吸收液应为无色，宜密闭避光保存；如显微红色，说明已被污染，应检查试剂和蒸馏水的质量。

（2）三氧化铬 - 石英砂氧化管适于相对湿度 30% ~ 70% 条件下使用，发现吸湿板结或变成绿色应立即更换。

（3）空气中 O_3 浓度超过 0.250 mg/m^3 时，会产生正干扰，采样时在吸收瓶入口端串接一段 15 ~ 20 cm 长的硅橡胶管，可排除干扰。

（二）原电池库仑法

该方法与 SO_2 库仑滴定法的不同之处是库仑池不施加直流电压，而依据原电池原理工作，如图 3-3-2 所示。库仑池中有两个电极，一是活性炭阳极，二是铂网阴极，池内充 0.1 mol/L 磷酸盐缓冲溶液（pH = 7）和 0.3 mol/L 碘化钾溶液。当进入库仑池的气样中含有 NO_2 时，则与电解液中的 I^- 反应，将其氧化成 I_2，而生成的 I_2 又立即在铂网阴极上还原为 I^-，便产生微小电流。如果电流效率达 100%，则在一定条件下，微电流大小与气样中 NO_2 浓度成正比，故可根据法拉第电解定律将产生的电流换算成 NO_2 的浓度，直接进行显示和记录。测定总氮氧化物时，需先让气样通过三氧化铬氧化管，将 NO 氧化成 NO_2。图 3-3-3 为这种监测仪的气路系统。

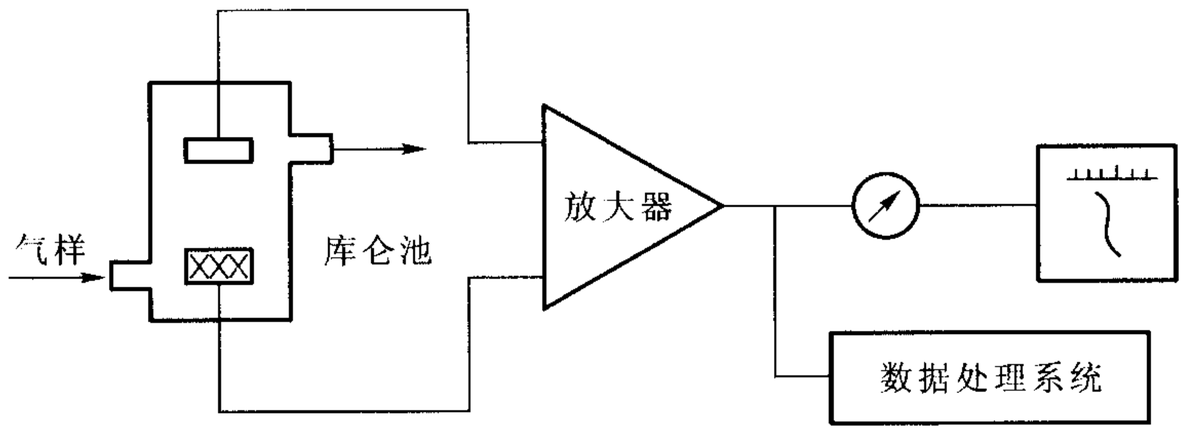


图 3-3-2 原电池库仑法测定 NO_x 原理

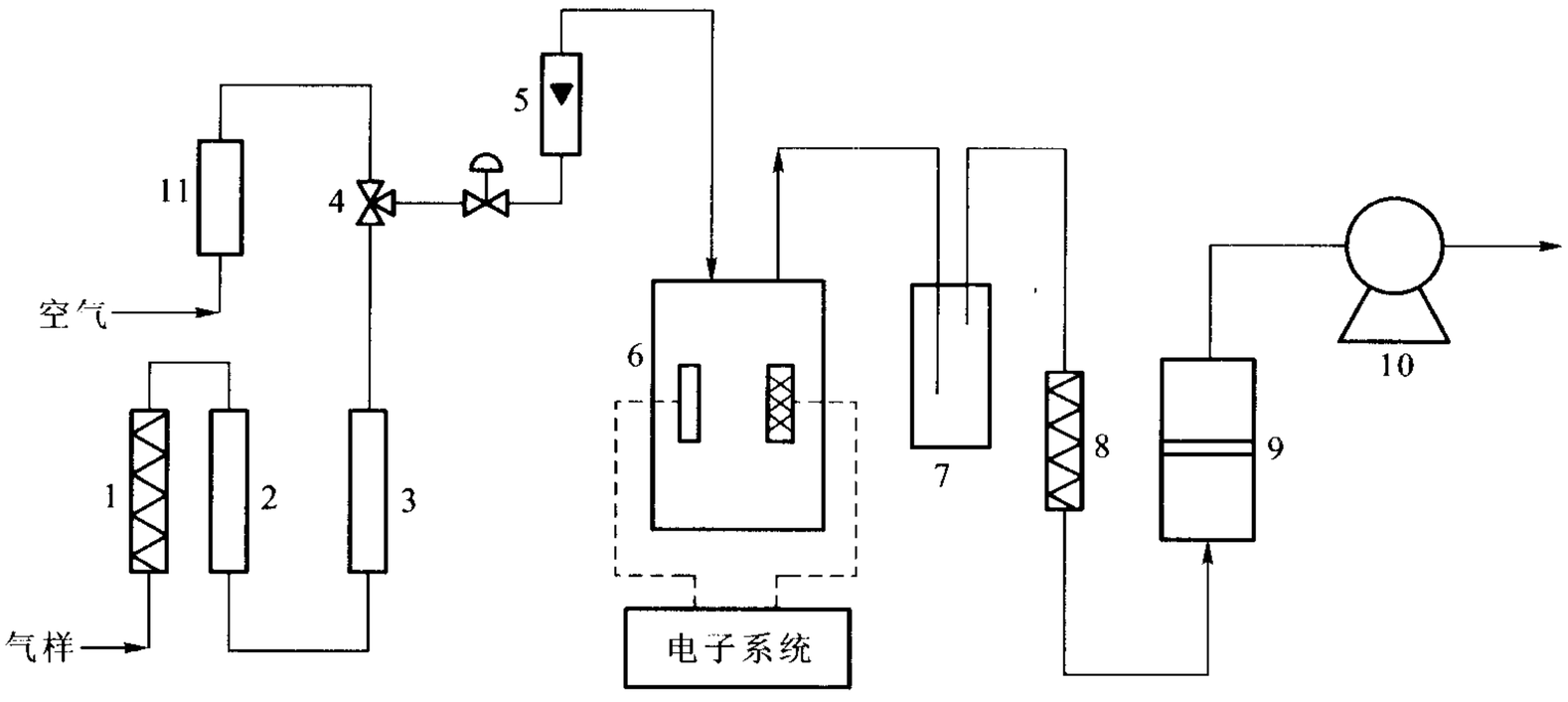


图 3-3-3　原电池库仑法 NO_x 监测仪气路

1，8. 加热器；2. 氧化高银过滤器；3. 三氧化铬氧化管；4. 三通阀；5. 流量计；
6. 库仑池；7. 缓冲瓶；9. 稳流室；10. 抽气泵；11. 活性炭过滤器

该方法的缺点是 NO_2 在水溶液中还发生副反应，造成电流损失 20% ~30% 使测得的电流仅为理论值的70% ~80%。此外，这种仪器连续运行能力较差，维护工作量也较大。

三、一氧化碳的测定

一氧化碳（CO）是空气中主要污染物之一，它主要来自石油、煤炭燃烧不充分的产物和汽车尾气；一些自然灾害如火山爆发、森林火灾等也是其来源之一。

CO 是一种无色、无味的有毒气体，燃烧时呈淡蓝色火焰。它容易与人体血液中的血红蛋白结合，形成碳氧血红蛋白，使血液输送氧的能力降低，造成缺氧症。中毒较轻时，会出现头痛、疲倦、恶心、头晕等感觉；中毒严重时，则会发生心悸亢进、昏睡、窒息而造成死亡。

测定空气中 CO 的方法有非分散红外吸收法、气相色谱法、定电位电解法、汞置换法等。其中，非分散红外吸收法常用于自动监测。

（一）气相色谱法（GC）

用气相色谱法测定空气中 CO 的原理基于空气中的 CO，CO_2 和甲烷经 TDX—01 碳分子筛柱分离后，于氢气流中在镍催化剂［(360 ±10)℃］作用下，CO，CO_2 皆能转化为 CH_4，然后用氢火焰离子化检测器分别测定上述三种物质，其出峰顺序为 CO，CH_4，CO_2，测定流程见图 3-3-4。

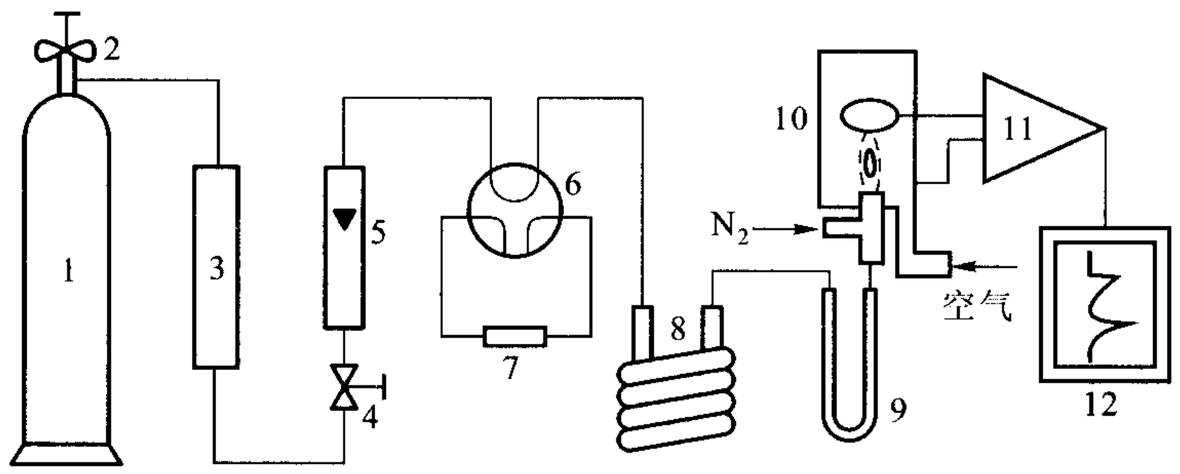


图 3-3-4　色谱法测定 CO 流程

1. 氢气瓶；2. 减压阀；3. 净化管；4. 流量调节阀；5. 流量计；6. 六通阀；
7. 定量管；8. 色谱柱；9. 转化炉；10. FID；11. 放大器；12. 记录仪

测定时，先在预定实验条件下用定量管加入各组分的标准气样，记录色谱峰，测其峰高，按下式计算定量校正值：

$$K = \frac{C_s}{h_s}$$

式中：K——定量校正值，表示每毫米峰高代表的 CO（或 CH_4，CO_2）浓度，mg/m^3；

C_s——标准气样中 CO（或 CH_4，CO_2）浓度，mg/m^3；

h_s——标准气样中 CO（或 CH_4，CO_2）峰高，mm。

在与测定标准气同样条件下测定气样，测量各组分的峰高（h_x），按下式计算 CO（或 CH_4，CO_2）的浓度（C_x）：

$$C_x = h_x \cdot K$$

为保证催化剂的活性，在测定之前，转化炉应在 360 ℃下通气 8 h；氢气和氮气的纯度应高于 99.9%。

当进样量为 1 mL 时，检出限为 0.2 mg/m^3。

（二）汞置换法

汞置换法也称间接冷原子吸收法。该方法基于气样中的 CO 与活性氧化汞在 180～200 ℃发生反应，置换出汞蒸气，输入冷原子吸收测汞仪测定汞的含量，再换算成 CO 浓度。置换反应式如下：

$$CO_{(气)} + HgO_{(固)} \xrightarrow{180 \sim 200\ ℃} Hg_{(蒸气)} + CO_{2(气)}$$

汞置换法 CO 测定仪的工作流程如图 3－3－5 所示。空气经灰尘过滤器、活性炭管、分子筛管及硫酸亚汞硅胶管等净化装置除去尘埃、水蒸气、二氧化硫、丙酮、甲醛、乙烯、乙炔等干扰物质后，通过流量计、六通阀，由定量管取样送入氧化汞反应室，被 CO 置换出的汞蒸气随气流进入测量室，吸收低压汞灯发射的 253.7 nm 紫外光，用光电管、放大器及显示、记录仪表测量吸光度，以实现对 CO 的定量测定。测量后的气体经碘－活性炭吸附管由抽气泵抽出排放。

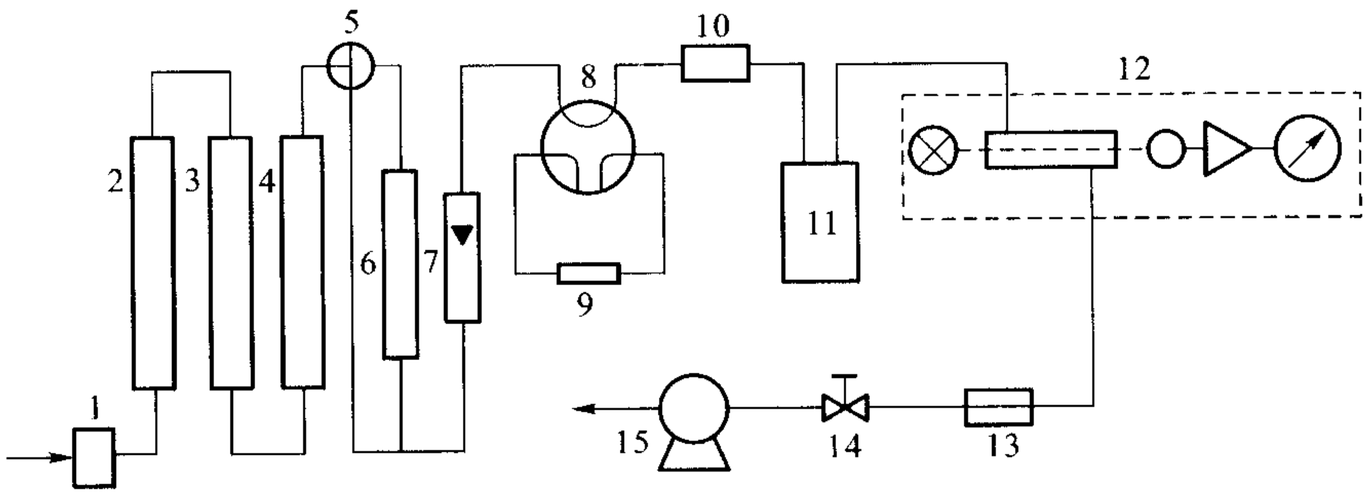


图 3－3－5　汞置换法 CO 测定仪工作流程

1. 灰尘过滤器；2. 活性炭管；3，10. 分子筛管；4. 硫酸亚汞硅胶管；5. 三通旋塞；6. 霍加特氧化管；7. 转子流量计；8. 六通阀；9. 定量管；11. 加热炉及反应室；12. 冷原子吸收测汞仪；13. 限流孔；14. 流量调节阀；15. 抽气泵

空气中的甲烷和氢在净化过程中不能除去，和 CO 一起进入反应室。其中，CH_4在这种条件下不与氧化汞发生反应，而 H_2则与之反应，干扰测定，可在仪器调零时消除。校正零点时，将霍加特氧化管串入气路，将空气中的 CO 氧化为 CO_2后作为零气。

测定时，先将适宜浓度（C_s）的 CO 标准气由定量管进样，测量吸收峰高（h_s）或吸光度（A_s），再用定量管进入气样，测其峰高（h_x）或吸光度（A_x），按下式计算气样中 CO 的浓度（C_x）：

$$C_x = \frac{C_s}{h_s} \cdot h_x$$

该方法检出限为 0.04 mg/m^3。

四、光化学氧化剂的测定

总氧化剂是空气中除氧以外的有氧化性质的物质，一般指能氧化碘化钾析出碘的物质，主要有臭氧、过氧乙酰硝酸酯、氮氧化物等。光化学氧化剂是指除去氮氧化物以外的能氧化碘化钾的物质，二者的关系为

$$\text{光化学氧化剂量} = \text{总氧化剂量} - 0.269 \times \text{氮氧化物量}$$

式中：0.269——NO_2的校正系数，即在采样后 4 ~ 6 h 内，有 26.9% 的 NO_2与碘化钾反应。

因为采样时在吸收管前安装了三氧化铬 - 石英砂氧化管，将 NO 等低价氮氧化物氧化成 NO_2，所以上式中使用空气中 NO_x总浓度。

测定空气中光化学氧化剂常用硼酸碘化钾分光光度法，其原理基于，用硼酸碘化钾吸收液吸收空气中的臭氧及其他氧化剂，吸收反应如下：

$$O_3 + 2I^- + 2H^+ = I_2 + O_2 + H_2O$$

碘离子被氧化析出碘分子的量与臭氧等氧化剂有定量关系，于 352 nm 处测定游离碘的吸光度，与标准色列吸光度比较，可得总氧化剂浓度，扣除 NO_x参加反应的部分后，即为光化学氧化剂的浓度。

实际测定时，以硫酸酸化的碘酸钾（准确称量）- 碘化钾溶液作 O_3标准溶液（以 O_3计）配制标准系列，在 352 nm 波长处以蒸馏水为参比测其吸光度，以吸光度对相应的 O_3浓度绘制标准曲线，或者用最小二乘法建立标准曲线的回归方程。然后，在同样操作条件下测定气样吸收液的吸光度，按下式计算光化学氧化剂的浓度：

$$\text{光化学氧化剂浓度}(O_3, \text{mg/m}^3) = \frac{[(A_1 - A_0) - a]}{b \cdot V_n \cdot K} - 0.269C$$

式中：A_1——气样吸收液的吸光度；

A_0——试剂空白溶液的吸光度；

a——回归方程的截距；

b——标准曲线的斜率（吸光度/μg O_3）；

V_n——标准状况下的采样体积，L；

K——采样吸收效率（%，用相对比较法测定）；

C——同步测定气样中 NO_x 的浓度，NO_2 mg/m^3。

用碘酸钾溶液代替 O_3标准溶液的反应如下：

$$KIO_3 + 5KI + 3H_2SO_4 = 3I_2 + 3K_2SO_4 + 3H_2O$$

当标准曲线不通过原点而与横坐标相交时，表示标准溶液中存在还原性杂质，可加入适量过氧化氢氧化之。

应注意，三氧化铬 - 石英砂氧化管使用前必须通入高浓度 O_3（如 1mL/m^3，可抽入紫外灯下的空气）老化，否则，采样时 O_3损失可达 50% ~ 90%。

该方法检出限为 0.019 mg/L（按与吸光度 0.01 相对应的 O_3浓度计）；当采样 30 L 时，最低检测浓度为 0.006 mg/m^3。

五、臭氧的测定

臭氧是最强的氧化剂之一，它是空气中的氧在太阳紫外线的照射下或受雷击形成的。臭氧具有强烈的刺激性，在紫外线的作用下，参与烃类和 NO_x 的光化学反应。同时，臭氧又是高空大气的正常组分，能强烈吸收紫外光，保护人和生物免受太阳紫外光的辐射。但是，O_3超过一定浓度，对人体和某些植物生长会产生一定危害。近地面层空气中可测到 0.04 ~ 0.1 mg/m^{3}的 O_3。

目前测定空气中 O_3 广泛采用的方法有硼酸碘化钾分光光度法、靛蓝二磺酸钠分光光度法、化学发光法和紫外线吸收法。其中，化学发光法和紫外线吸收法多用于自动监测。

（一）硼酸碘化钾分光光度法

该方法为用含有硫代硫酸钠的硼酸碘化钾溶液作吸收液采样，空气中的 O_3 等氧化剂氧化碘离子为碘分子，而碘分子又立即被硫代硫酸钠还原，剩余硫代硫酸钠加入过量碘标准溶液氧化，剩余碘于 352nm 处以水为参比测定吸光度。同时采集零气（除去 O_3 的空气），并准确加入与采集空气样品相同量的碘标准溶液，氧化剩余的硫代硫酸钠，于 352 nm 测定剩余碘的吸光度，则气样中剩余碘的吸光度减去零气样剩余碘的吸光度即为气样中 O_3 氧化碘化钾生成碘的吸光度。根据标准曲线建立的回归方程，按下式计算气样中 O_3 的浓度：

$$C_{O_3}(\text{mg/L}) = \frac{f \cdot [(A_1 - A_2) - a]}{b \cdot V_n}$$

式中：A_1——总氧化剂样品溶液的吸光度；

A_2——零气样品溶液的吸光度；

F——样品溶液最后体积与系列标准溶液体积之比；

a——回归方程的截距；

b——回归方程的斜率（吸光度/μg O_3）；

V_n——标准状况下的采样体积，L。

SO_2，H_2S 等还原性气体干扰测定，采样时应串接三氧化铬管消除。在氧化管和吸收管之间串联 O_3 过滤器（装有粉状二氧化锰与玻璃纤维滤膜碎片的均匀混合物）同步采集空气样品即为零气样品。采样效率受温度影响，实验表明，25 ℃时采样效率可达 100%，30 ℃达 96.8%。还应注意，样品吸收液和试剂溶液都应放在暗处保存。

该方法检出限和最低检测浓度同总氧化剂的测定方法。

（二）靛蓝二磺酸钠分光光度法

用含有靛蓝二磺酸钠的磷酸盐缓冲溶液作吸收液采集空气样品，则空气中的 O_3 与蓝色的靛蓝二磺酸钠发生等物质的量反应，生成靛红二磺酸钠，使之褪色，于 610 nm 波长处测其吸光度，用标准曲线法定量。

NO_2 产生正干扰；SO_2，H_2S，PAN，HF 分别高于 750 μg/m³，110 μg/m³，1 800 μg/m³，2.5 μg/m³ 时也干扰 O_3 的测定，可根据具体情况采取消除或修正措施。

当采样 5 ~ 30 L 时，方法适用浓度范围为 0.030 ~ 1.200 mg/m³。

六、氟化物的测定

空气中的气态氟化物主要是氟化氢，也可能有少量氟化硅（SiF_4）和氟化碳（CF_4）。含氟粉尘主要是冰晶石（Na_3AlF_6）、萤石（CaF_2）、氟化铝（AlF_3）、氟化钠（NaF）及磷灰石｛$3Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2$｝等。氟化物污染主要来源于铝厂、冰晶石和磷肥厂、用硫酸处理萤石及制造和使用氟化物、氟氢酸等部门排放或逸散的气体和粉尘。氟化物属高毒类物质，由呼吸道进入人体，会引起黏膜刺激、中毒等症状，并能影响各组织和器官的正常生理功能。对于植物的生长也会产生危害，因此，人们已利用某些敏感植物监测空气中的氟化物。

测定空气中氟化物的方法有分光光度法、离子选择电极法等。离子选择电极法具有简便、准确、灵敏和选择性好等优点，是目前广泛采用的方法。

（一）滤膜采样 - 离子选择电极法

用在滤膜夹中装有磷酸氢二钾溶液浸渍的玻璃纤维滤膜或碳酸氢钠 - 甘油溶液浸渍的玻璃纤维滤膜的

采样器采样，则空气中的气态氟化物被吸收固定，尘态氟化物同时被阻留在滤膜上。采样后的滤膜用水或酸浸取后，用氟离子选择电极法测定。

如需要分别测定气态、尘态氟化物时，第一层采样膜用孔径 0.8 μm 经柠檬酸溶液浸渍的纤维素酯微孔膜先阻留尘态氟化物，第二、三层用磷酸氢二钾浸渍过的玻璃纤维滤膜采集气态氟化物。用水浸取滤膜，测定水溶性氟化物；用盐酸溶液浸取，测定酸溶性氟化物；用水蒸气热解法处理采样膜，可测定总氟化物。采样滤膜均应分张测定。

另取未采样的浸取吸收液的滤膜 3～4 张，按照采样滤膜的测定方法测定空白值（取平均值），按下式计算氟化物的含量：

$$\text{氟化物}(\text{F},\ \text{mg/m}^3) = \frac{m_1 + m_2 - 2m_0}{V_n}$$

式中：m_1——上层浸渍膜样品中的氟含量，μg；

m_2——下层浸渍膜样品中的氟含量，μg；

m_0——空白浸渍膜样品中的氟含量，μg/张；

V_n——标准状况下的采样体积，L。

分别采集尘态、气态氟化物样品时，第一层采尘膜经酸浸取后，测得结果为尘态氟化物浓度，计算式如下：

$$\text{酸溶性尘态氟化物}\ (\text{F},\ \text{mg/m}^3) = \frac{m_3 - m_0}{V_n}$$

式中：m_3——第一层采样膜中的氟含量，μg；

m_0——采尘空白膜中平均氟含量，μg。

（二）石灰滤纸采样－氟离子选择电极法

用浸渍氢氧化钙溶液的滤纸采样，则空气中的氟化物与氢氧化钙反应而被固定，用总离子强度调节剂浸取后，以离子选择电极法测定。

该方法将浸渍吸收液的滤纸自然暴露于空气中采样，对比前一种方法，不需要抽气动力，并且由于采样时间长（七天到一个月），测定结果能较好地反映空气中氟化物平均污染水平。按下式计算氟化物含量：

$$\text{氟化物}[\text{F},\ \mu\text{g/(100 cm}^2 \cdot \text{d})] = \frac{m - m_0}{S \cdot n} \times 100$$

式中：m——采样滤纸中氟含量，μg；

m_0——空白石灰滤纸中平均氟含量，μg/张；

S——采样滤纸暴露在空气中的面积，cm^2；

n——样品滤纸采样天数（准确至 0.1 d）。

七、硫酸盐化速率的测定

污染源排放到空气中的 SO_2，H_2S，H_2SO_4 蒸气等含硫污染物，经过一系列氧化演变和反应，最终形成危害更大的硫酸雾和硫酸盐雾，这种演变过程的速度称为硫酸盐化速率。其测定方法有二氧化铅－重量法、碱片－重量法、碱片－离子色谱法和碱片－铬酸钡分光光度法等。

（一）二氧化铅－重量法

1. 原理

空气中的 SO_2、硫酸蒸气、H_2S 等与二氧化铅反应生成硫酸铅，用碳酸钠溶液处理，使硫酸铅转化为碳酸铅，释放出硫酸根离子，再加入 $BaCl_2$ 溶液，生成 $BaSO_4$ 沉淀，用重量法测定，结果以每日在 100 cm^2 二氧化铅面积上所含 SO_3 的质量（mg）表示。最低检出浓度为 0.05［mg SO_3/(100cm^2 PbO_2 · d)］。吸收

反应式如下：

$$SO_2 + PbO_2 \longrightarrow PbSO_4$$

$$H_2S + PbO_2 \longrightarrow PbO + H_2O + S$$

$$PbO_2 + S + O_2 \longrightarrow PbSO_4$$

2. 测定要点

（1）PbO_2采样管制备：在素瓷管上涂一层黄蓍胶乙醇溶液，将适当大小的湿纱布平整地绕贴在素瓷管上，再均匀地刷上一层黄蓍胶乙醇溶液，除去气泡，自然晾至近干后，将 PbO_2与黄蓍胶乙醇溶液研磨制成的糊状物均匀地涂在纱布上，涂布面积约 100 cm^2，晾干，移入干燥器存放。

（2）采样：将 PbO_2采样管固定在百叶箱中，在采样点上放置（30 ± 2）d。注意不要靠近烟囱等污染源；收样时，将 PbO_2采样管放入密闭容器中。

（3）测定：准确测量 PbO_2涂层的面积，将采样管放入烧杯中，用碳酸钠溶液淋湿涂层，洗涤液经搅拌放置后，加热并过滤；滤液加适量盐酸溶液，加热驱尽 CO_2后，滴加 $BaCl_2$溶液，至 $BaSO_4$沉淀完全，用恒重的玻璃砂芯坩埚过滤，并洗涤至滤液中不含氯离子。沉淀于 105 ℃下烘至恒重。同时，用空白采样管按同样操作测定试剂空白值，按下式计算测定结果：

$$\text{硫酸盐化速率}\left[\frac{\text{mg } SO_3}{100\ \text{cm}^2\ PbO_2 \cdot \text{d}}\right] = \frac{m_s - m_0}{S \cdot n} \cdot \frac{M_{SO_3}}{M_{BaSO_4}} \times 100$$

式中：m_s——样品管测得 $BaSO_4$的质量，mg；

m_0——空白管测得 $BaSO_4$的质量，mg；

S——采样管上 PbO_2涂层面积，cm^2；

n——采样天数（准确至 0.1d）；

$\frac{M_{SO_3}}{M_{BaSO_4}}$——$SO_3$与 $BaSO_4$相对分子质量之比值（0.343）。

影响该方法测定结果的因素有：PbO_2的粒度、纯度和表面活性度；PbO_2涂层厚度和表面湿度；含硫污染物的浓度及种类；采样期间的风速、风向及空气温度、湿度等。

（二）碱片 - 重量法

将用碳酸钾溶液浸渍的玻璃纤维滤膜曝露于空气中，碳酸钾与空气中的 SO_2等反应生成硫酸盐，加入 $BaCl_2$溶液将其转化为 $BaSO_4$沉淀，用重量法测定。测定结果表示方法同二氧化铅法；该方法最低检出浓度为$\frac{0.05\ \text{mg } SO_3}{100\ \text{cm}^2\text{碱片} \cdot \text{d}}$。

（三）碱片 - 离子色谱法

该方法用碱片法采样，采样碱片经碳酸钠 - 碳酸氢钠稀溶液浸取后，获得样品溶液，注入离子色谱仪测定。

八、汞的测定

汞属于极度危害毒物，具有易蒸发特性，人吸入后引起中毒，危害神经系统。空气中的汞来源于汞矿开采和冶炼、某些仪表制造、有机合成、染料等工业生产过程排放和逸散的废气和粉尘。其测定方法有分光光度法、冷原子吸收法、冷原子荧光法等；其中，冷原子吸收法和冷原子荧光法应用比较广泛。

（一）金膜富集 - 冷原子吸收法

用金膜微粒富集管在常温下富集空气中的微量汞蒸气，生成金汞齐，将其加热（500 ℃以上）释放出汞，被载气带入冷原子吸收测汞仪，利用汞蒸气对 253.7 nm 光吸收大小，用标准曲线法进行定量。测定流程示于图 3 - 3 - 6。

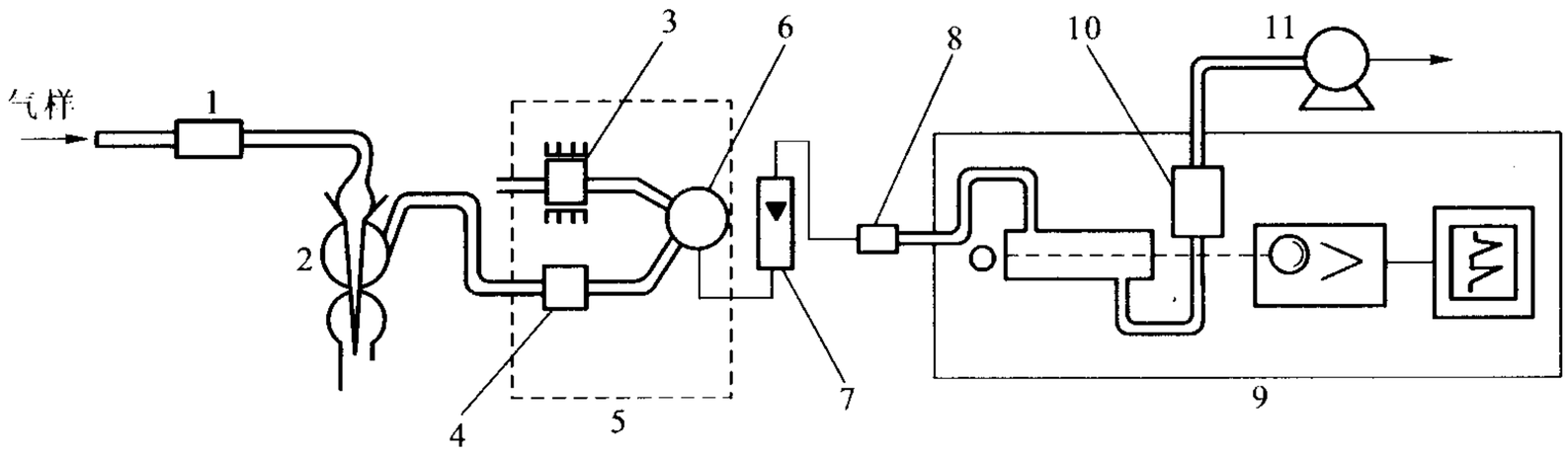


图 3-3-6　金膜富集-冷原子吸收法测汞流程

1. 净化空气用金膜微粒汞富集管；2. 汞蒸气发生瓶；3. 解吸时的富集管；
4. 富集时的富集管，5. 汞富集-解吸器；6. 电磁气路转换阀；7. 流量计；
8. 干燥管；9. 冷原子吸收测汞仪；10. 汞蒸气尾气净化器（装含碘活性炭）；11. 抽气泵

测定时，首先将金膜微粒富集管连接在空气采样器上（口朝下）采样；用氯化汞标准溶液配制标准系列，并依次移入汞蒸气发生瓶内，与富集管连接，向汞蒸气发生瓶中加氯化亚锡溶液，产生的汞蒸气随载气进入富集管被富集；取下富集管，插入解吸管孔，加热解吸出汞蒸气，随载气进入测汞仪测定；以系列标准溶液峰高与相应汞含量绘制标准曲线。然后，将气样富集管插入解吸管孔，加热解吸出汞，带入测汞仪测定，根据其峰高、标准曲线和采气体积计算空气中汞的浓度。

（二）巯基棉富集-冷原子荧光法

在微酸性介质中，用巯基棉富集空气中的汞及其化合物，固定反应如下：

$$Hg^{2+} + 2H{-}SR \rightleftharpoons Hg\begin{matrix}SR\\SR\end{matrix} + 2H^{+}$$

$$CH_3HgCl + H{-}SR \rightleftharpoons CH_3Hg{-}SR + HCl$$

采样后，用 4.0 mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液解吸汞及其化合物，经氯化亚锡还原为金属汞，用冷原子荧光测汞仪测定总汞的浓度。当采样 15 L 时，方法最低检出浓度为 6.6×10^{-6} mg/m^3。

采样管为一内装巯基棉的石英玻璃管，巯基棉由脱脂棉浸泡于硫代乙醇酸、乙酸酐及硫酸混合液中一定时间，经用水洗至中性、抽滤、烘干制得。

该方法可分别测定无机汞、有机汞及总汞，灵敏度高，但操作较复杂，对试剂纯度要求严格。

九、总烃及非甲烷烃的测定

污染环境空气的烃类一般指具有挥发性的碳氢化合物（$C_1\sim C_8$），常用两种方法表示，一种是包括甲烷在内的碳氢化合物，称为总烃（THC），另一种是除甲烷以外的碳氢化合物，称为非甲烷烃（NMHC）。空气中的碳氢化合物主要是甲烷，其浓度范围为 1.5～6 mg/m^3。但当空气严重污染时，甲烷以外的碳氢化合物大量增加。甲烷不参与光化学反应，因此，测定不包括甲烷的碳氢化合物对判断和评价空气污染具有实际意义。

空气中的碳氢化合物主要来自石油炼制、焦化、化工等生产过程中逸散和排放的废气及汽车尾气，局部地区也来自天然气、油田气的逸散。

测定总烃和非甲烷烃的主要方法有：气相色谱法、光电离检测法等。

（一）气相色谱法

其原理基于以氢火焰离子化检测器分别测定气样中的总烃和甲烷烃含量，两者之差即为非甲烷烃含量。

以氮气为载气测定总烃时，总烃峰包括氧峰，即空气中的氧产生正干扰，可采用两种方法消除，一种方法用除碳氢化合物后的空气测定空白值，从总烃中扣除；另一种方法用除碳氢化合物后的空气作载气，在以氮气为稀释气的标准气中加一定体积纯氧气，使配制的标准气样中氧含量与空气样品相近，则氧的干扰可相互抵消。

以氮气为载气测定总烃和非甲烷烃的流程示于图 3－3－7。气相色谱仪中并联了两根色谱柱，一根是不锈钢螺旋空柱，用于测定总烃；另一根是填充 GDX—502 担体的不锈钢柱，用于测定甲烷。除烃净化装置示于图 3－3－8。

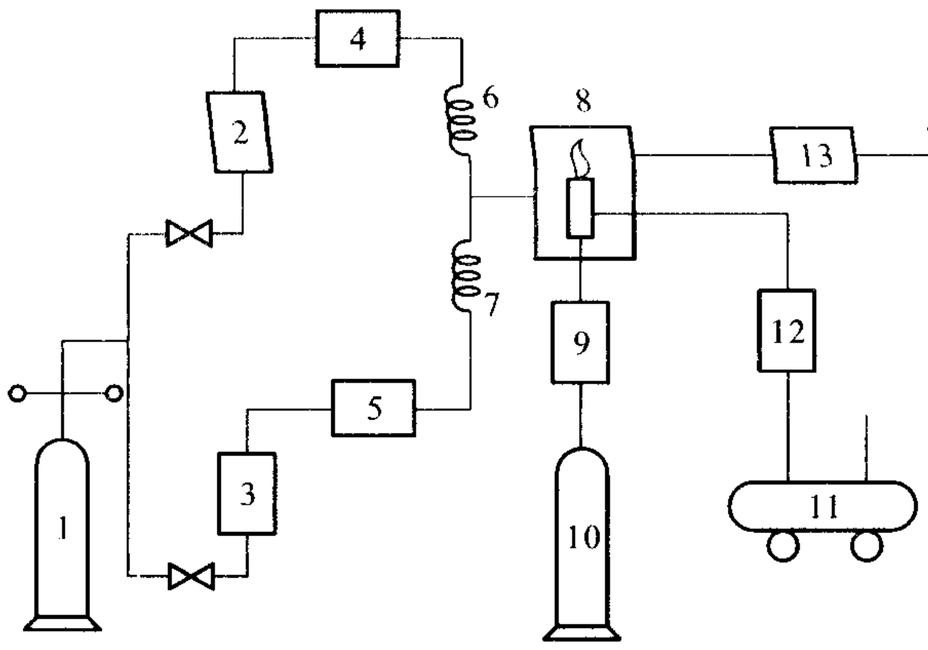


图 3－3－7 色谱法测定总烃流程

1. 氮气瓶；2，3，9，12. 净化器；4，5. 六通阀（带 1 mL 定量管）；6. GDX—502 柱；7. 空柱；8. FID；10. 氢气瓶；11. 空气压缩机；13. 放大器；14. 记录仪

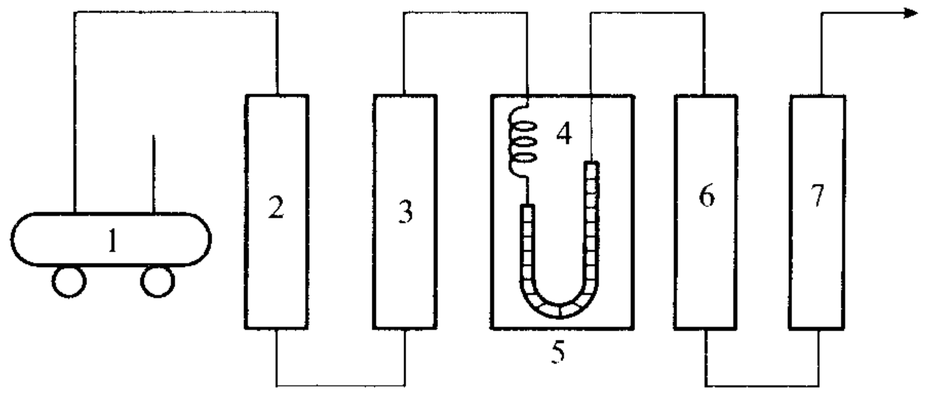


图 3－3－8 除烃净化装置

1. 空压机；2，6. 硅胶及 5A 分子筛管；3. 活性炭管；4. 预热管；5. 高温管式炉（U 形管内装钯－6201 催化剂，炉温 450～500 ℃）；7. 碱石棉管

在选定色谱条件下，将空气样品、甲烷标准气及除烃净化空气依次分别经定量管和六通阀注入，通过色谱仪空柱到达检测器，可分别得到三种气样的色谱峰。设空气样品总烃峰高（包括氧峰）为 h_1；甲烷标准气样峰高为 h_s；除烃净化空气峰高为 h_a。

在相同色谱条件下，将空气样品、甲烷标准气样通过定量管和六通阀分别注入仪器，经 GDX—502 柱分离到达检测器，可依次得到气样中甲烷的峰高（h_m）和甲烷标准气样中甲烷的峰高（h'_s）。按下式计算总烃、甲烷烃和非甲烷烃的浓度：

$$\text{总烃浓度（以 } CH_4\text{ 计，mg/m}^3\text{）} = \frac{h_1 - h_a}{h_s} \cdot C_s$$

$$\text{甲烷浓度（mg/m}^3\text{）} = \frac{h_m}{h'_s} \cdot C_s$$

$$\text{非甲烷烃浓度} = \text{总烃浓度} - \text{甲烷浓度}$$

式中：C_s——甲烷标准气浓度，mg/m^3。

如果用除烃后的净化空气作载气，测定流程如图 3－3－9 所示。带氢火焰离子化检测器的色谱仪内并联的两根色谱柱，一根填充玻璃微球，用于测定总烃；另一根填充 GDX—502 担体，用于测定甲烷。

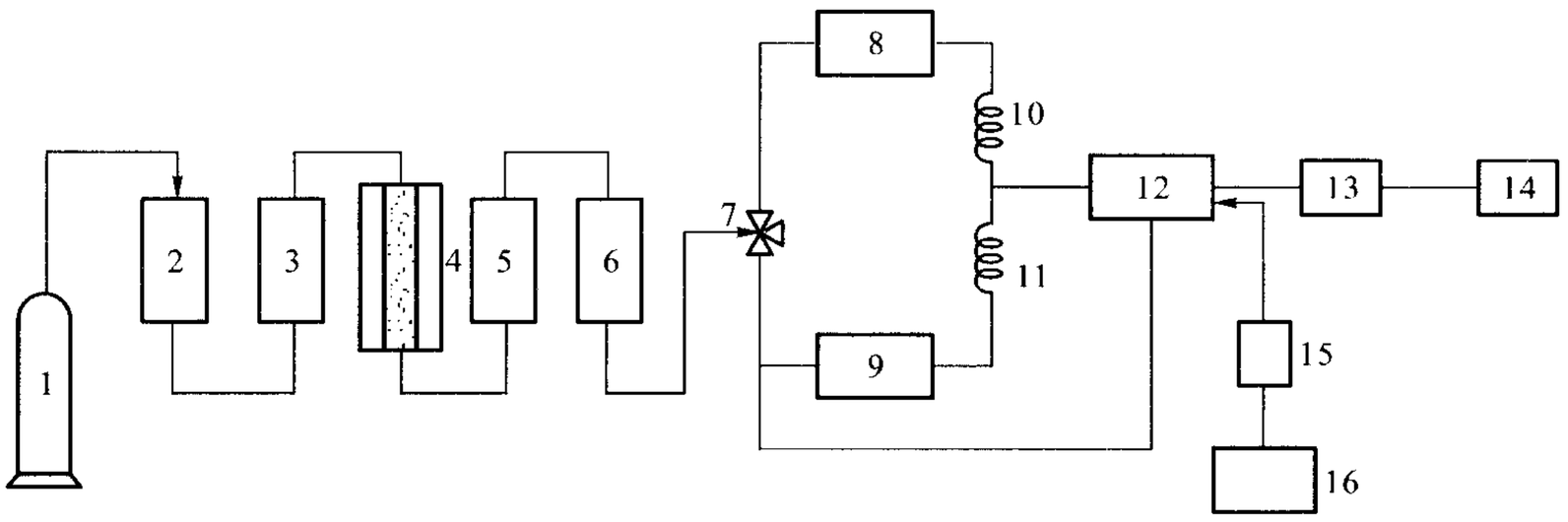


图 3－3－9 用除烃净化空气作载气色谱流程

1. 空气钢瓶；2. 硅胶与 5A 分子筛管；3. 活性炭管；4. 高温管式炉（内有装钯—6201 催化剂的铜管，炉温 450 ℃）；5. 硅胶管；6. 碱石棉管；7. 三通阀；8，9. 六通阀（附 1 mL 定量管）；10. 玻璃微球填充柱；11. GDX—502 填充柱；12. FID；13. 放大器；14. 记录仪；15. 净化器；16. 氢气发生器

测定时，先配制氧含量和空气样品相近的甲烷标准气样，再以除烃净化空气为稀释气配制甲烷标准气系列。然后，将气样及甲烷标气样分别经定量管和六通阀注入色谱仪的玻璃微球柱和 GDX—502 柱，从得到的色谱图上测量总烃峰高和甲烷峰高，按下式计算空气样品中总烃和甲烷的含量：

$$\text{总烃浓度（以甲烷计，mg/m}^3\text{）} = \frac{h_t}{h_{s_1}} \cdot C_s$$

$$\text{甲烷浓度（mg/m}^3\text{）} = \frac{h_m}{h_{s_2}} \cdot C_s$$

式中：h_t——空气样品中总烃的峰高，mm；

h_m——空气样品中甲烷的峰高，mm；

h_{s_1}——甲烷标准气经玻璃微球柱后得到的峰高，mm；

h_{s_2}——甲烷标准气经 GDX—502 柱后得到的峰高，mm；

C_s——甲烷标准气浓度，mg/m^3。

以上两浓度之差即为非甲烷烃浓度。

也可以用色谱法直接测定空气中的非甲烷烃，其原理基于：用填充 GDX—102 和 TDX—01 的吸附采样管采集气样，则非甲烷烃被填充剂吸附，氧不被吸附而除去。采样后，在 240 ℃加热解吸，用载气（N_2）将解吸出来的非甲烷烃带入色谱仪的玻璃微球填充柱分离，进入 FID 检测。该方法用正戊烷蒸气配制标准气，测定结果以正戊烷计。

（二）光电离检测法

有机物分子在紫外光照射下可产生光电离现象，即：

$$RH + h\nu \longrightarrow RH^+ + e^-$$

用光离子化检测器（PID）收集产生的离子流，其大小与进入电离室的有机化合物的质量成正比。

凡是电离能小于紫外辐射能的物质（至少低 0.3 eV）均可被电离测定。光电离检测法通常使用 10.2 eV的紫外光源，此时氧、氮、二氧化碳、水蒸气等不电离，无干扰，CH_4的电离能为 12.98 eV，也不被电离，而 C_4以上的烃大部分可电离，这样可直接测定空气中的非甲烷烃。该方法简单，可进行连续检测。但是，所检测的非甲烷烃是指 C_4以上的烃，而色谱法检测的是 C_2以上的烃。

十、挥发性有机物（VOCs）和甲醛的测定

VOCs 是指室温下饱和蒸气压超过 133.32 Pa 的有机物，如苯、卤代烃、氧烃等。VOCs 和甲醛是人们关注的室内空气污染的主要有机物，具有毒性和刺激性，有的还有致癌作用，主要来自燃料的燃烧、烹调油烟和装饰材料、家具、日用生活化学品释放的蒸气，以及室外污染空气的扩散。这些有机物浓度虽低，但释放时间长，对人体健康潜在性威胁大。

（一）挥发性有机物的测定

测定 VOCs 的方法是：用富集采样法采样，溶剂洗脱或热解吸出被测组分，用气相色谱法测定。常用装有固体吸附剂（活性炭、分子筛、聚氨酯泡沫塑料等）的采样管或个体采样器采样；以二硫化碳作溶剂配制苯、甲苯、二甲苯和氯仿四组分的混合标准溶液系列，作为 VOCs 标准溶液。

测定时，首先在气相色谱最佳条件下分别进样测定标准溶液系列，并根据各组分峰高或峰面积与对应含量绘制标准曲线；然后按照同样条件和方法测定样品溶液中各组分，根据其峰高或峰面积和标准曲线、采气体积计算空气中 VOCs 的浓度。图 3－3－10 为冷冻吸附采样、热解析进样、毛细管色谱法测定流程。

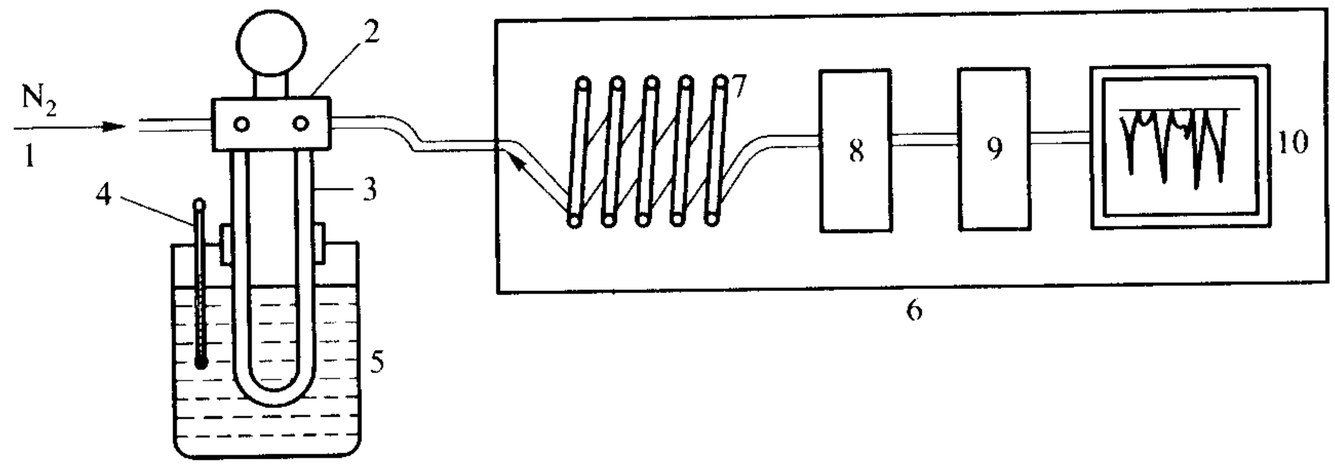


图 3-3-10 热解析进样色谱分析流程

1. 载气；2. 六通阀；3. U 形采样管；4. 温度计；5. 油浴；6. 色谱仪；7. 毛细管色谱柱；8. 氢火焰离子化检测器；9. 放大器；10. 记录仪

（二）甲醛的测定

测定空气中甲醛常用的方法有酚试剂分光光度法、4-氨基-3-联氨-5-巯基三氮杂茂（AHMT）分光光度法、气相色谱法等。

1. 酚试剂分光光度法

方法原理基于：空气中的甲醛与酚试剂［盐酸-3-甲基苯并噻唑胺，$C_6H_4SN(CH_3)C{=}NNH_2 \cdot HCl$，简称 MBTH］反应生成嗪，在高铁离子存在下，嗪与酚试剂的氧化产物反应生成蓝绿色化合物，在波长 630 nm 处用分光光度法测定。采样 10 L 时，最低检出浓度为 0.01 mg/m^3。

测定时，将装有吸收液（酚试剂溶液）的气泡吸收管接在空气采样器上采样；用吸收液配制甲醛标准溶液系列和试剂空白溶液；用分光光度计于 630 nm 波长处测定标准溶液系列、试剂空白溶液和气样吸收液的吸光度；绘制标准曲线，计算空气中甲醛的浓度。

2. 4-氨基-3-联氨-5-巯基三氮杂茂分光光度法

方法原理基于：空气中的甲醛被吸收液吸收后，在碱性溶液中与 AHMT 发生反应，经高碘酸钾氧化形成红色化合物，用分光光度法于 550 nm 波长处测定。其测定过程与其他分光光度法大同小异。当采气 20 L 时，最低检出浓度为 0.03 mg/m^3。

3. 气相色谱法

方法原理基于：空气中的甲醛在酸性条件下被涂有 2，4-二硝基苯肼的 6 201 担体吸附并发生反应，生成稳定的甲醛腙。用二硫化碳洗脱后，经 OV—1 色谱柱分离，用氢火焰离子化检测器测定，对照标准样，以色谱峰高定量。

该方法采气 50 L 时，最低检出浓度为 0.01 mg/m^3。如果使用填充 3% 硅油 OV—17 的红色硅藻土的色谱柱和电子捕获检测器，灵敏度可提高 4～5 倍。

十一、其他污染物质的测定

空气中气态和蒸气态污染物质是多种多样的，由于不同地区排放污染物质种类不尽相同，评价环境空气质量时，往往还需要测定其他污染组分，下面再简要介绍几种有机污染物的测定。

（一）苯系物的测定

苯系物包括苯、甲苯、乙苯、邻二甲苯、对二甲苯、间二甲苯等，可经富集采样，解吸，用气相色谱法测定。常用活性炭吸附或低温冷凝法采样，二硫化碳洗脱或热解吸后进样，经 PEG—6000 柱分离，用氢火焰离子化检测器检测。根据保留时间定性，峰高（或峰面积）外标法定量。

（二）挥发酚的测定

常用气相色谱法或 4-氨基安替比林分光光度法测定空气中的挥发酚（苯酚、甲酚、二甲酚等）。

气相色谱法测定挥发酚用 GDX—502 采样管吸附采样，三氯甲烷解吸后进样，经液晶 PBOB 色谱柱分

离，用火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高（或峰面积）外标法定量。

4－氨基安替比林分光光度法用装有碱性溶液的吸收瓶采样，经水蒸气蒸馏除去干扰物，馏出液中的酚在铁氰化钾存在下，与4－氨基安替比林反应，生成红色的安替比林染料，于460 nm处测其吸光度，以标准曲线法定量。当酚浓度低时，可用三氯甲烷萃取安替比林染料后测定。

（三）甲基对硫磷和敌百虫的测定

甲基对硫磷（甲基1605）是国内广泛应用的杀虫剂，属高毒物质。常用的测定方法有气相色谱法、盐酸萘乙二胺分光光度法，后者干扰因素较多。

气相色谱法用硅胶吸附管采样，丙酮洗脱，DC550和OV—210/chromosorb WHP色谱柱分离，火焰光度检测器测定，据峰高（或峰面积）外标法定量。也可以用酸洗101白色担体采样管采样，乙酸乙酯洗脱，经OV—17shimalite WAW DMCS柱分离，用氢火焰离子化检测器测定。

敌百虫的化学名称为*o*，*o*′－二甲基（2，2，2－三氯－1－羟基乙基）磷酸酯，是一种低毒有机磷杀虫剂，常用硫氰酸汞分光光度法测定。测定原理基于：用内装乙醇溶液的多孔玻璃板吸收管采样，在采样后的吸收液中加入碱溶液，使敌百虫水解，游离出氯离子，再在高氯酸、高氯酸铁和硫氰酸汞存在条件下，使氯离子与硫氰酸汞反应，置换出硫氰酸根离子，并与铁离子生成橙红色的硫氰酸铁，于470 nm处用分光光度法间接测定敌百虫浓度。空气中的氯化氢，颗粒物中的氯化物及水解后生成氯离子的其他有机氯化合物，干扰测定，可另测定在中性水溶液中不经水解样品的氯离子含量，从水解样品测得的总氯离子含量扣除之。

十二、空气污染指数计算

空气污染指数（API）是一种向社会公众公布的反映和评价空气质量状况的指标。它将常规监测的几种主要空气污染物浓度经过处理简化为单一的数值形式，分级表示空气质量和污染程度，具有简明、直观和使用方便的优点。

根据我国城市空气污染的特点，以SO_2，NO_x和TSP作为计算API的暂定项目，并确定API为50，100，200时，分别对应于我国空气质量标准中日均值的一、二、三级标准的污染浓度限值，500则对应于对人体健康产生明显危害的污染水平。API的计算方法是：根据各种污染物的实测浓度和其污染指数分级浓度限值（表3－3－1）计算各污染分指数。当某种污染物浓度（C_i）处于$C_{i,j} \leqslant C_i \leqslant C_{i,j+1}$时，其污染分指数（$I_i$）按下式计算：

$$I_i = \frac{(C_i - C_{i,j})}{(C_{i,j+1} - C_{i,j})}(I_{i,j+1} - I_{i,j}) + I_{ij}$$

式中：C_i，I_i——分别为第i种污染物的浓度值和污染分指数值；

$C_{i,j}$，$I_{i,j}$——分别为第i种污染物在j转折点的浓度极限值和污染分指数值；

$C_{i,j+1}$，$I_{i,j+1}$——分别为第i种污染物在$j+1$转折点的浓度极限值和污染分指数值。

各种污染物的污染分指数中最大者为该城市的API。

表3－3－1　污染指数分级浓度极限值

转折点号	I	TSP	SO_2	NO_x	NO_2	PM_{10}
1	500	1.000	2.620	0.940	0.940	0.600
2	400	0.875	2.100	0.750	0.750	0.500
3	300	0.625	1.600	0.565	0.565	0.420
4	200	0.500	0.250	0.150	0.120	0.250
5	100	0.300	0.150	0.100	0.080	0.150
6	50	0.120	0.050	0.050	0.040	0.050

为克服手工计算慢的缺点，已用 FOXBASE 语言编制 API 计算程序，通过人机对话方式计算并显示 API、I_i、首要污染物、空气质量类别、空气质量描述等。但是，程序运行需建立污染指数分级浓度极限数据库（表 3－1）和数据库结构。

第二节　颗粒物的测定

空气中颗粒物的测定项目有：总悬浮颗粒物浓度、可吸入颗粒物浓度、自然降尘量、颗粒物中化学组分含量等。

一、总悬浮颗粒物（TSP）的测定

测定总悬浮颗粒物，国内外广泛采用滤膜捕集－重量法。原理为用抽气动力抽取一定体积的空气通过已恒重的滤膜，则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，即可计算 TSP 的浓度。滤膜经处理后，可进行化学组分分析。

根据采样流量不同分为大流量、中流量和小流量采样法。大流量（1.1～1.7 m^3/min）采样使用大流量采样器连续采样 24 h，按照下式计算 TSP 浓度：

$$TSP(mg/m^3) = \frac{m}{Q_n \cdot t}$$

式中：m——阻留在滤膜上的 TSP 质量，mg；

Q_n——标准状况下的采样流量，m^3/min；

t——采样时间，min。

采样器在使用期内，每月应将标准孔口流量校准器串接在采样器前，在模拟采样状态下，进行不同采样流量值的校验（图 3－3－11）。依据孔口校准器的标准流量曲线值标定采样器的流量曲线，以便由采样器压力计的压差值（cm）直接得知采气流量。有的采样器设有流量记录器，可自动记录采气流量。

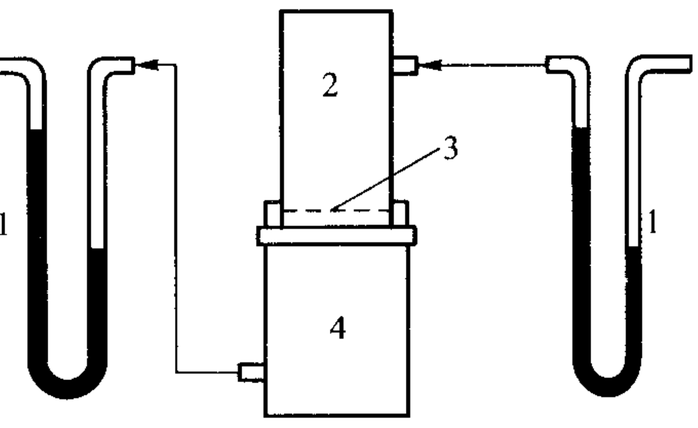


图 3－3－11　采样器流量校准示意图

1. 孔口校准器压力计和采样器压力计；2. 孔口校准器；3. 气阻板；4. 采样器

中流量（50～150 L/min）采样法使用中流量采样器，所用滤膜直径比大流量采样器小，采样和测定方法同大流量法。

二、可吸入颗粒物（PM_{10}）的测定

可吸入颗粒物主要是指透过人的咽喉进入肺部的气管、支气管区和肺泡的那部分颗粒物，具有 D_{50}（质量中值直径）＝10 μm 和上截止点 30 μm 的粒径范围，常用 PM_{10} 符号表示。PM_{10} 对人体健康影响大，是室内外环境空气质量的重要监测指标。

测定 PM_{10} 的方法是：首先用切割粒径 $D = (10 \pm 1)$ μm，δ_g（几何标准差）＝1.5 ±0.1 的切割器将大颗粒物分离，然后用重量法或 β 射线吸收法、压电晶体差频法、光散射法测定。

（一）重量法

根据采样流量不同，分为大流量采样－重量法和小流量采样－重量法。

大流量采样－重量法使用安装有大粒子切割器的大流量采样器采样，将 PM_{10} 收集在已恒重的滤膜上，根据采样前后滤膜质量之差及采气体积，即可计算出 PM_{10} 的质量浓度。采样时，必须将采样头及入口各部件旋紧，防止空气从旁侧进入采样器而导致测定误差；采样后的滤膜需置于干燥器中平衡 24 h，再称量至恒重。

小流量法使用小流量采样，如我国推荐的 13 L/min 采样；采样器流量计一般用皂膜流量计校准；其

他同大流量法。

（二）压电晶体差频法

该方法以石英谐振器为测定 PM_{10} 的传感器，其工作原理示于图 3－3－12。气样经粒子切割器剔除大颗粒物，PM_{10} 颗粒进入测量气室。测量气室是由高压放电针、石英谐振器及电极构成的静电采样器，气样中的 PM_{10} 因高压电晕放电作用而带上负电荷，继之在带正电的石英谐振器电极表面放电并沉积，除尘后的气样流经参比室内的石英谐振器排出。因参比石英谐振器没有集尘作用，当没有气样进入仪器时，两谐振器固有振荡频率相同（$f_{\mathrm{I}}=f_{\mathrm{II}}$），其差值 $\Delta f=f_{\mathrm{I}}-f_{\mathrm{II}}=0$，无信号送入电子处理系统，数显屏幕上显示零。当有气样进入仪器时，则测量石英谐振器因集尘而质量增加，使其振荡频率（f_{I}）降低，两振荡器频率之差（Δf）经信号处理系统转换成 PM_{10} 浓度并在数显屏幕上显示。测量石英谐振器集尘越多，振荡频率（f_{II}）降低也越多，二者之间有线性关系，即：

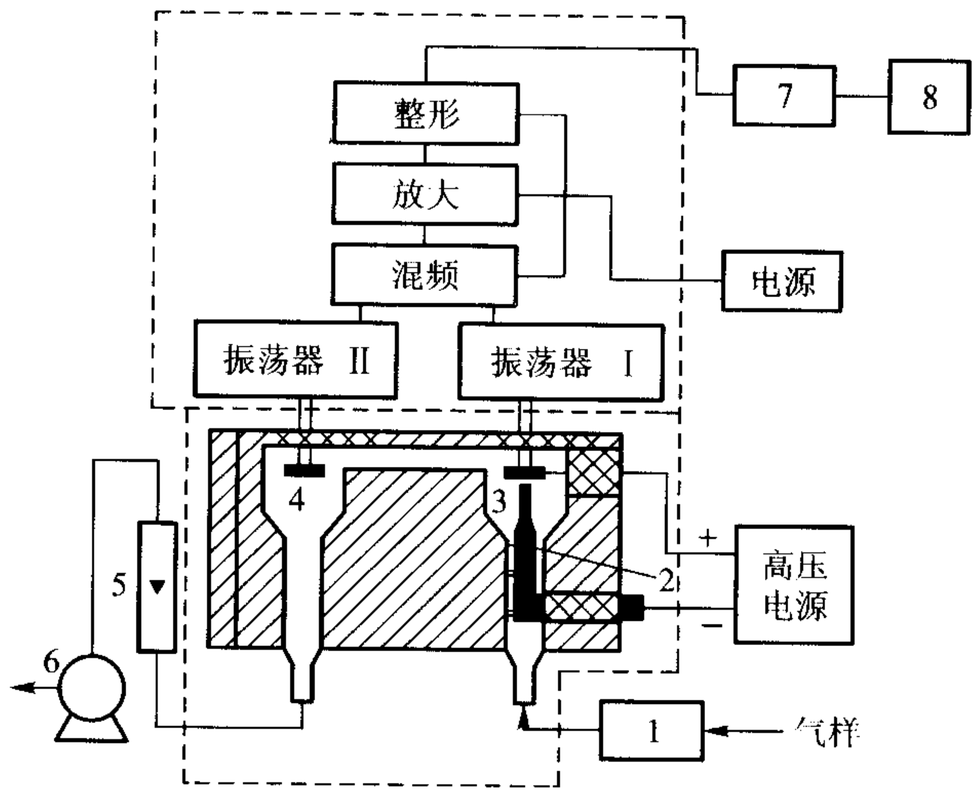


图 3－3－12　石英晶体 PM_{10} 测定仪工作原理

1. 大粒子切割器；2. 放电针；3. 测量石英谐振器；4. 参比石英谐振器；5. 流量计；6. 抽气泵；7. 浓度计算器；8. 显示器

$$\Delta f = K \cdot \Delta m$$

式中：K——由石英晶体特性和温度等因素决定的常数；

Δm——测量石英谐振器质量增值，即采集的 PM_{10} 质量，mg。

设空气中 PM_{10} 浓度为 $C(\mathrm{mg/m^3})$，采气流量为 $Q(\mathrm{m^3/min})$，采样时间为 $t(\mathrm{min})$，则：

$$\Delta m = C \cdot Q \cdot t$$

代入上式得：

$$C = \frac{1}{K} \cdot \frac{\Delta f}{Q \cdot t}$$

因实际测量时 Q，t 值均已固定，故可改写为：

$$C = A \cdot \Delta f$$

可见，通过测量采样后两石英谐振器频率之差（Δf），即可得知 PM_{10} 浓度。当用标准 PM_{10} 浓度气样校正仪器后，即可在显示屏幕上直接显示被测气样的 PM_{10} 浓度。

为保证测量准确度，应定期清洗石英谐振器，已有采用程序控制自动清洗的连续自动石英晶体测尘仪。

（三）光散射法

该方法测定原理基于悬浮颗粒物对光的散射作用，其散射光强度与颗粒物浓度成正比。图 3－3－13 为一种 PM_{10} 监测仪的工作原理。由抽风机以一定流量将空气经入口粒子切割器抽入气室，空气中 PM_{10} 在暗室中检测器的灵敏区（图中斜线部分）与由光源经透镜射出的平行光作用，产生散射光，被与入射光成直角方向的光电转换器接收，经积分、放大后，转换成每分钟脉冲数，再用标准方法校正成质量浓度显示和记录。

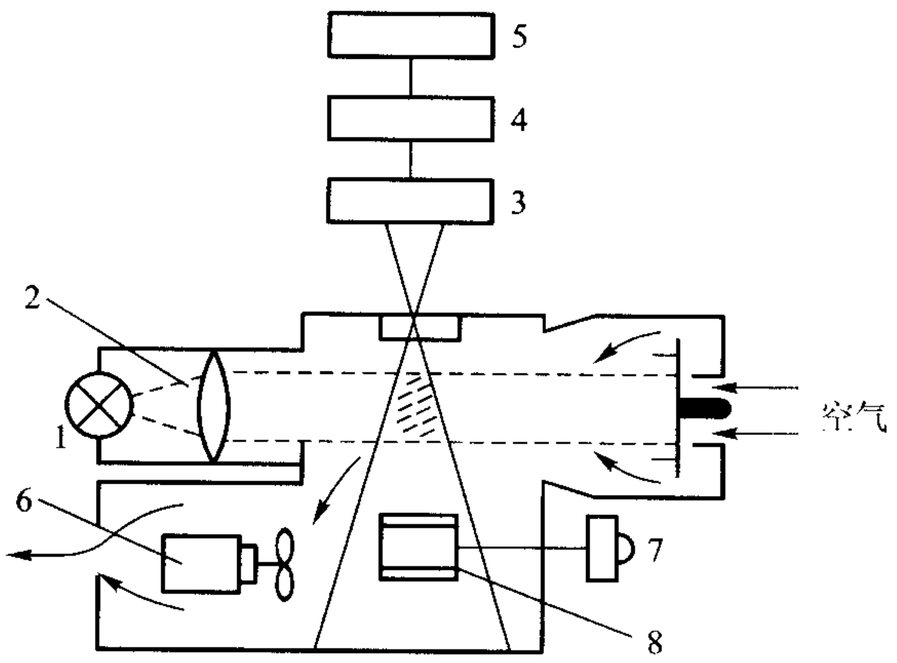


图 3－3－13　光散射法 PM_{10} 监测仪工作原理

1. 光源；2. 透镜；3. 光电转换器；4. 积分电路；5. 计数显示器；6. 抽风机；7. 切换控制板；8. 标准散射板

三、灰尘自然沉降量及其组分的测定

该指标系指在空气环境条件下，单位时间靠重力自然沉降落在单位面积上的颗粒物量（简称降尘）。自然降尘能力主要决定于自身质量和粒度大小，但风力、降水、地形等自然因素也起着一定的作用。因此，把自然降尘和非自然降尘区分开是很困难的。

灰尘自然沉降量用重量法测定。有时还需要测定降尘中的可燃性物质、可溶性和非水溶性物质、灰分以及某些化学组分。

（一）灰尘自然沉降量的测定

测定降尘量首先要按照本章介绍的有关布点原则和采样方法进行布点采样。采样结束后，剔除集尘缸中的树叶、小虫等异物，其余部分定量转移至500 mL烧杯中，加热蒸发浓缩至10～20 mL后，再转移至已恒重的瓷坩埚中，用水冲洗黏附在烧杯壁上的尘粒，并入瓷坩埚中，在电热板上蒸干后，于（105±5）℃烘箱内烘至恒重，按下式计算降尘量：

$$降尘量[t/(km^2 \cdot 30\ d)] = \frac{m_1 - m_0 - m_a}{S \cdot n} \times 30 \times 10^4$$

式中：m_1——降尘瓷坩埚和乙二醇水溶液蒸干并在（105±5）℃恒重后的质量，g；

m_0——在（105±5）℃烘干至恒重的瓷坩埚的质量，g；

m_a——加入的乙二醇水溶液经蒸发和烘干至恒重后的质量，g；

S——集尘缸口的面积，cm^2；

n——采样天数（准确至0.1 d）。

（二）降尘中可燃物的测定

将上述已测降尘总量的瓷坩埚于600 ℃的马福炉内灼烧至恒重，减去经600 ℃灼烧至恒重的该坩埚质量及等量乙二醇水溶液蒸干并经600 ℃灼烧后的质量，即为降尘中可燃物燃烧后剩余残渣量，根据它与降尘总量之差和集尘缸面积、采样天数，便可计算出可燃物量[t/(km² · 30 d)]。

（三）降尘中其他组分的测定

水溶性物质、非水溶性物质、pH及其他组分的分析过程示意于图3－3－14，其结果以[g/(m² · 30 d)]表示。

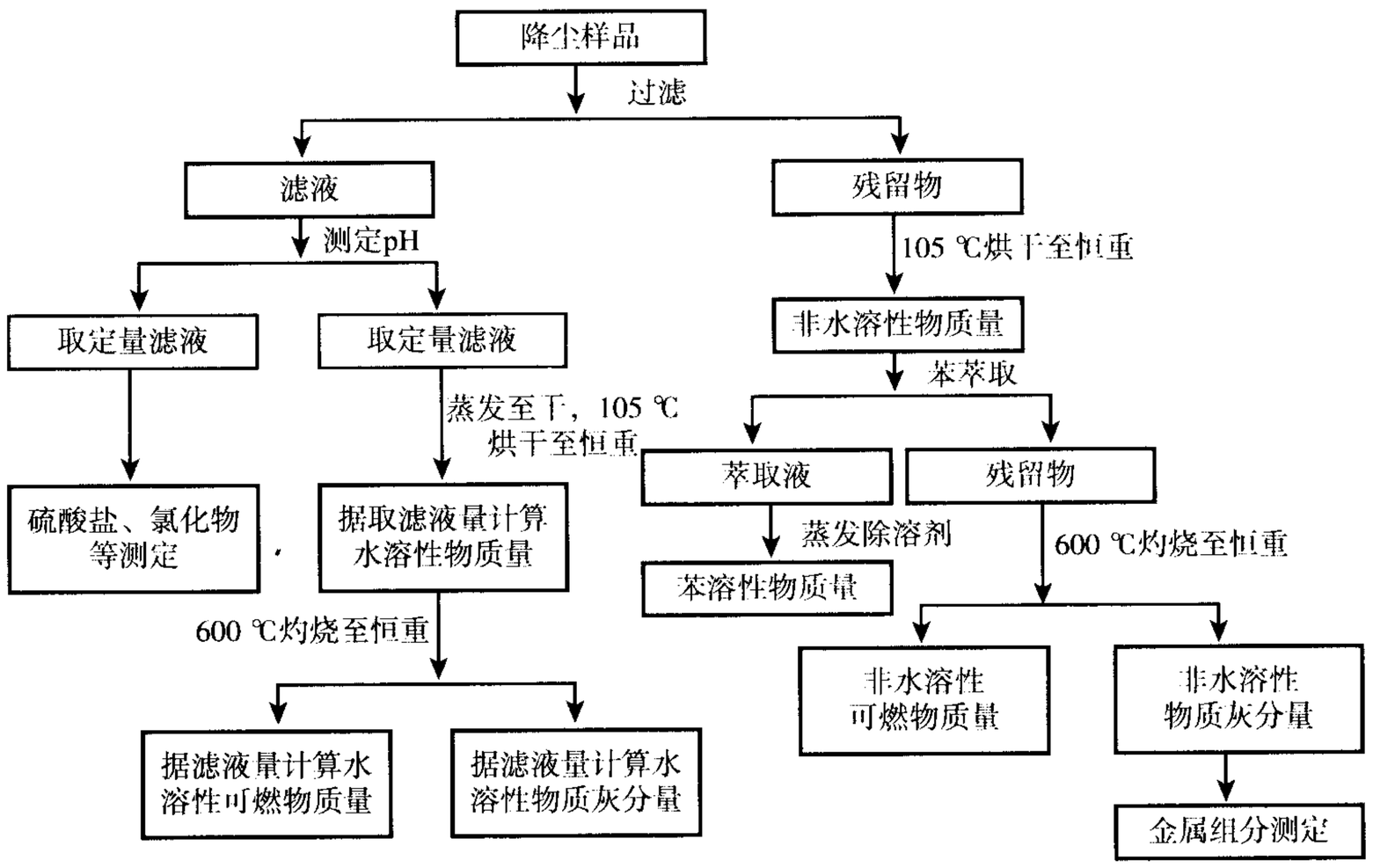


图3－3－14 降尘组分分析过程

可燃物质总量＝水溶性可燃物质量＋非水溶性可燃物质量

灰分总量＝水溶性物质灰分量＋非水溶性物质灰分量

四、总悬浮颗粒物中污染组分的测定

（一）某些金属元素和非金属化合物的测定

颗粒物中常需测定的金属元素和非金属化合物有铍、铬、铅、铁、铜、锌、镉、镍、钴、锑、锰、砷、硒、硫酸盐、硝酸盐、氯化物、五氧化二磷等。它们多以气溶胶形式存在，其测定方法分为不需要样品预处理和需要样品预处理两类。不需样品预处理的方法如中子活化法、X 射线荧光光谱法、等离子体发射光谱法等。这些方法灵敏度高，测定速度快，且不破坏样品，能同时测定多种金属及非金属元素，但所用仪器价格昂贵，普及使用尚有困难。需要对样品进行预处理的方法如分光光度法、原子吸收分光光度法、荧光分光光度法、催化极谱法等，所用仪器价格较低，是目前广泛应用的方法。

1. 样品预处理方法

预处理方法因组分不同而异，常用的方法如下。

（1）湿式分解法：即用酸溶解样品，或将二者共热消解样品。常用的酸有盐酸、硝酸、硫酸、磷酸、高氯酸等。消解样品常用混合酸。

（2）干式灰化法：将样品放在坩埚中，置于马福炉内，在 400 ~ 800 ℃下分解样品，然后用酸溶解灰分，测定金属或非金属元素。为防止高温灰化法导致某些元素的损失，可使用低温灰化法，如高频感应激发氧灰化法等。

（3）水浸取法：用于硫酸盐、硝酸盐、氯化物、六价铬等水溶性物质的测定。

2. 测定方法简介

（1）铍：可用原子吸收分光光度法、桑色素荧光分光光度法或气相色谱法测定。

原子吸收分光光度法测定原理是：用过氯乙烯滤膜采样，经干式灰化法或湿式分解法分解样品并制备成溶液，用高温石墨炉原子吸收分光光度计测定。当将采集 10 m^3 气样的滤膜制备成 10 mL 样品溶液时，最低检出浓度一般可达 3×10^{-10} mg/m^3。

桑色素荧光分光光度法的原理是：将采集在过氯乙烯滤膜上的含铍颗粒物用硝酸、硫酸消解，制备成溶液。在碱性条件下，铍离子与桑色素反应生成络合物，在 430 nm 激发光照射下，产生黄绿色荧光（530 nm），用荧光分光光度计测定荧光强度进行定量。当采气 10 m^3 滤膜制备成 25 mL 样品溶液，取 5 mL 测定时，最低检出浓度为 5×10^{-7} mg/m^3。

气相色谱法基于：采样滤膜用酸消解后，在一定 pH 条件下，以三氟乙酰丙酮萃取生成三氟乙酰丙酮铍，经 SE—30 色谱柱分离，用电子捕获检测器检测，峰高定量。

（2）六价铬：广泛应用分光光度法或原子吸收分光光度法测定。

二苯碳酰二肼分光光度法基于：用热水浸取采样滤膜上的六价铬，在酸性介质中，六价铬与二苯碳酰二肼反应，生成紫色络合物，用分光光度法测定，当采样 30 m^3，取 1/4 张滤膜（直径 8 ~ 10 cm）测定时，最低检出浓度为 4×10^{-5} mg/m^3。

原子吸收分光光度法基于：滤膜上的六价铬用三辛胺、甲基异丁基甲酮络合提取，于 357.9 nm 处用原子吸收分光光度计测定。

（3）铁：用过氯乙烯滤膜采样，经干式灰化法或酸消解法分解样品并制备成样品溶液。在酸性介质中将高价铁还原为亚铁离子，与 4，7 - 二苯基 - 1，10 - 菲咯啉生成红色螯合物，对 535 nm 光有特征吸收，用分光光度法测定。当将采集 8.6 m^3 气样的滤膜制备成 100 mL 样品溶液，取 5 mL 测定时，最低检出浓度为 2.3×10^{-4} mg/m^3。

还可以用原子吸收分光光度法测定颗粒物中的铁。

（4）砷：常用氨基甲酸银分光光度法、新银盐分光光度法或原子吸收分光光度测定。

氨基甲酸盐分光光度法的原理是用聚乙烯氧化吡啶浸渍的滤纸采样，样品用盐酸溶解无机砷化物，加入碘化钾、氯化亚锡和锌粒，将其还原成气态砷化氢，用二乙基二硫代氨基甲酸银 - 三乙醇胺 - 三氯甲烷

吸收，并生成红色胶体银，于 510 nm 处用分光光度法定量。当采样体积为 5 m^3，取 1/2 张采尘滤纸测定时，最低检出浓度可达 1.6×10^{-4} mg/m^3。

新银盐法的原理是按照氨基甲酸银法采样，滤膜用混合酸消解制成样品溶液，加入硼氢化钾（钠），产生新生态氢，将三价及五价砷还原为气态砷化氢，用硝酸－硝酸银－聚乙烯醇－乙醇混合溶液吸收，砷化氢将银离子还原成黄色胶体银，于 400 nm 处用分光光度法测定。

原子吸收分光光度法是用碳酸氢钠甘油溶液浸渍的滤纸采样，混合酸消解，再在还原剂作用下生成 AsH_3，由载气带入石英管原子化器，测定对 193.7 nm 特征波长光的吸收，标准曲线法定量。

（5）硒：测定方法有紫外分光光度法、荧光分光光度法等。前一方法便于推广使用，适合含硒量较高的样品；后一方法灵敏度高，适合含硒量低的样品。

两种方法均用纤维素滤膜采样，样品经硝酸－高氯酸消解制备成样品溶液。在 pH＝2 的酸性介质中，四价硒与 2，3－二氨基萘（DAN）反应生成有色、发射强荧光的 4，5－苯丙苯硒脑，用荧光分光光度计测定。激发光波长 378 nm，发射荧光波长 520 nm。当采样体积为 200 m^3时，最低检出浓度为 5×10^{-5} μg/m^3。

如果用紫外分光光度法测定，需在生成有色 4，5－苯丙苯硒脑后，用环己烷萃取，于 378 nm 处测定，当采气体积为 200 m^3时，最低检出浓度为 5.5×10^{-4} μg/m^3。

（6）铅：测定铅一般用原子吸收分光光度法，也可以用双硫腙分光光度法，但操作繁琐，要求严格。

原子吸收法：用过氯乙烯滤膜采样，采尘滤膜经稀硝酸浸出或硫酸－灰化法制备成样品溶液，用火焰原子化法测定，其特征吸收波长为 283.3 nm。当采样体积 50 m^3，取 1/2 张滤膜测定时，最低检出浓度为 5×10^{-4} mg/m^3（稀硝酸浸取法）、2×10^{-4} mg/m^3（硫酸－灰化法）。

双硫腙分光光度法：将采集颗粒物的过氯乙烯滤膜用三氯甲烷溶解，再用稀硝酸溶解、浸取铅及其化合物。在弱碱性介质中，Pb^{2+} 与双硫腙反应生成红色螯合物，用三氯甲烷萃取后，用分光光度计于 515 nm测定。当采样体积为 25 m^3，取 1/4 张滤膜测定时，最低检出浓度为 8×10^{-5} mg/m^3。

（7）铜、锌、镉、铬、锰、镍：将采集在过氯乙烯滤膜上的颗粒物用硫酸－灰化法消解，制备成样品溶液，用火焰原子化法或石墨原子化法分别测定各元素的浓度。除镉外，其他元素均未见明显干扰。测定镉时，可用碘化钾－甲基异丁酮萃取分离后再测定。如选用石墨炉原子化法测定，可使用氘灯扣除背景，消除干扰。

（二）有机化合物的测定

颗粒物中的有机组分种类多，多数具有毒性，如有机氯和有机磷农药、芳烃类和酯类化合物等。其中，受到普遍重视的是多环芳烃（PHA），如菲、蒽、芘等达几百种，有不少具有致癌作用。3，4－苯并芘（简称苯并［a］芘或 BaP）就是其中一种强致癌物质，它主要来自含碳燃料及有机物热解过程中的产物。煤炭、石油等在无氧加热裂解过程中，产生的烷烃、烯烃等经过脱氢、聚合，可产生一定数量的苯并［a］芘，并吸附在烟气可吸入颗粒物上散布于空气中；香烟烟雾中也含 3，4－苯并芘。

测定苯并［a］芘的主要方法有荧光分光光度法、高压液相色谱法、紫外分光光度法等。在测定之前，需要先进行提取和分离。

1. 多环芳烃的提取

将已采集颗粒物的玻璃纤维滤膜置于索氏提取器内，加入提取剂（环己烷），在水浴上连续加热提取，所得提取液于浓缩器中进行加热减压浓缩后供层析法分离。

还可以用真空充氮升华法提取多环芳烃，其装置示于图 3－3－15。将采尘滤膜放在烧瓶内，连接好各部件，把系统内抽成真空后充入氮气，并反复几次，以除去残留氧。用包着冰的纱布冷却升华管，然后开启电炉加热至 300 ℃，保持半小时，则多环芳烃升华

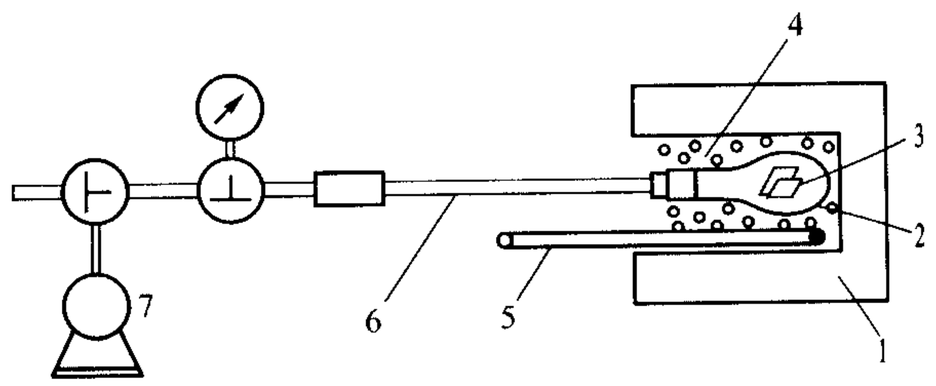


图 3－3－15 真空充氮升华法提取装置

1. 电炉；2. 烧瓶；3. 采尘滤膜；4. 玻璃棉；5. 温度计；6. 升华管；7. 真空泵

并在升华管中冷凝，待冷却后，用注射器喷入溶剂，洗出升华物，供下步分离。

2. 多环芳烃的分离

多环芳烃提取液中包括它们的各种同系物，欲测定某一组分或各组分，必须进行分离，常用的分离方法有纸层析法、薄层层析法等。

(1) 纸层析法：该方法是选用适当的溶剂，在层析滤纸上对各组分进行分离。例如，分离苯并[a]芘时，先将苯、乙酸酐和浓硫酸按一定比例配成混合溶液，用其浸渍滤纸条后，将纸条用水漂洗、晾干，再用无水乙醇浸渍，晾干、压平，制成乙酰化滤纸。将提取和浓缩后的样品溶液点在离滤纸下沿3 cm处，用冷风吹干，挂在层析缸中（见图3-3-16），沿插至缸底的玻璃棒加入甲醇、乙醚和蒸馏水（体积比为4:4:1）配制的展开剂，至滤纸下沿浸入1 cm为止。加盖密封层析缸，放于暗室中进行层析。在此，乙酰化试剂为固定相，展开剂为流动相，样品中的各组分经在两相中进行反复多次分配，按其分配系数大小依次被分开，在滤纸条的不同高度处留下不同组分的斑点。取出滤纸条、晾干，将各斑点剪下，分别用适宜的溶剂将各组分洗脱，即得到样品溶液。

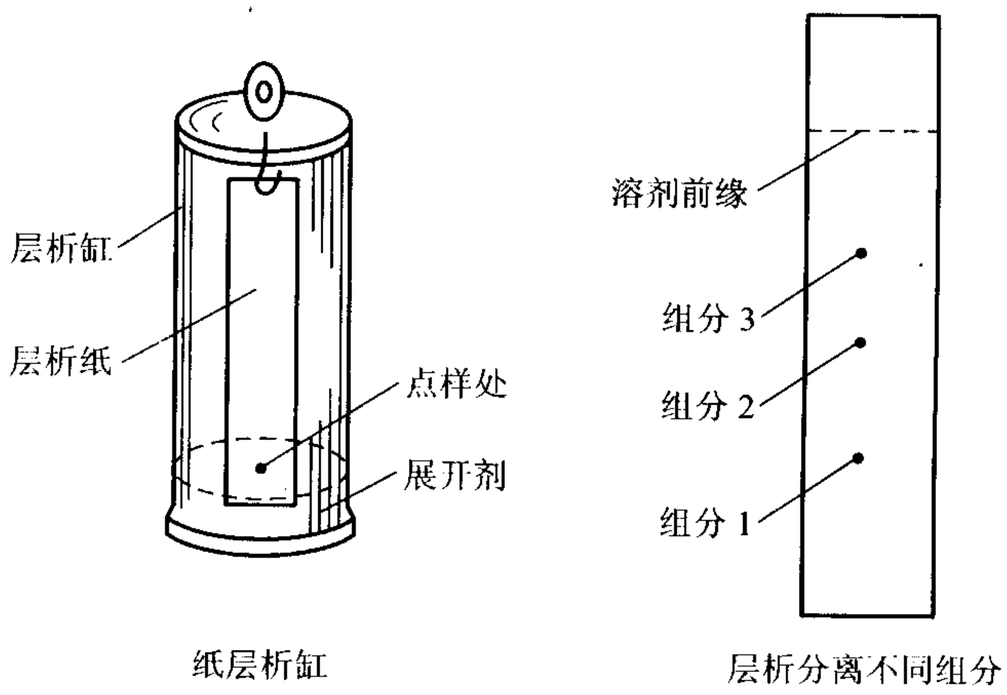


图 3-3-16　纸层析法示意图

(2) 薄层层析法：薄层层析法又称薄板层析法。它是将吸附剂如硅胶、氧化铝等均匀地铺在玻璃板上。用毛细管将样品溶液点在距下沿一定距离处，然后将其以10°~20°的倾斜角放入层析缸中，使点样的一端浸入展开剂中（样点不能浸入），加盖后进行层析。在此，吸附剂是固定相，展开剂是流动相，样点上的各组分经溶解、吸附、再溶解、再吸附多次循环，在层析板不同位置处留下不同组分的斑点。取出层析板，晾干，用小刀刮下各组分斑点，分别用溶剂加热洗脱，即得到各组分的样品溶液。区分同一层析滤纸或层析板上不同斑点所分离的组分有两种比较简单的方法，一种方法是若斑点有颜色或在特定光线照射下显颜色，可根据不同组分的特有颜色辨认；另一种方法是在点样的同时，将被测物质的标准溶液点在与样点相隔一定距离的同一水平线上，则与标样平行移动的斑点就是被测组分的斑点。这种方法不仅能辨认样品中的被测组分，还能对其进行定量测定。

3. 苯并[a]芘的测定

(1) 乙酰化滤纸层析-荧光分光光度法：将采集在玻璃纤维滤膜上的颗粒物中苯并[a]芘及有机溶剂可溶物质在索氏提取器中用环己烷提取，再经浓缩，点于乙酰化滤纸上进行层析分离，所得苯并[a]芘斑点用丙酮洗脱，以荧光分光光度法测定。当采气体积为40 m^3时，该方法最低检出浓度为0.002 μg/100 m^3。

多环芳烃是具有π-π电子共轭体系的分子，当受适宜波长的紫外光照射时，便吸收紫外光而被激发，瞬间又放出能量，发射比入射光波长稍长的荧光。以367 nm波长的光激发苯并[a]芘，测定其在405 nm波长处发射荧光强度F_{405}；因为在402 nm，408 nm发射荧光的其他多环芳烃在405 nm也发射荧光，故需同时测定402 nm，408 nm处的荧光强度（F_{402}，F_{408}），并按以下两式分别计算标准、空白、样品的相对荧光强度（F）和颗粒物中BaP的含量：

$$F = F_{405} - \frac{F_{402} + F_{408}}{2}$$

$$\text{空气中 BaP 含量}(\mu g/m^3) = \frac{F_2 - F_0}{F_1 - F_0} \cdot \frac{m \cdot R}{V_n}$$

式中：F_2——样品斑点洗脱液相对荧光强度；

F_0——空白点洗脱液相对荧光强度；

F_1——标准样斑点洗脱液相对荧光强度；

m——标准斑点中 BaP 量，μg；

R——提取液总量和点样量之比值；

V_n——标准状况下的采样体积，m^3。

也可以将层析分离后的 BaP 斑点直接用荧光分光光度计的薄层扫描仪测定。

（2）高效液相色谱法（HPLC）：高效液相色谱是在气相色谱基础上发展起来的，它与气相色谱的主要差别在于气相色谱的流动相是惰性气体，分离主要取决于组分分子与固定相之间的作用力，而高效液相色谱的流动相是液体，分离过程的实现是组分、流动相和固定相三者间相互作用的结果；高效液相色谱一般可在室温下进行分离，固定相颗粒很细，流动相受到的阻力大，加上本身黏度高，必须用高压泵输送。高效液相色谱法的突出优点是可分离难挥发性、热不稳定性、离子型和相对分子质量大的有机化合物，是分离、分析多环芳烃类化合物的理想方法。

高效液相色谱分析流程示于图 3－3－17。贮液器中的流动相（载液）经脱气和进入混合室混合后，用高压泵打入色谱柱。从进样口（阀）进样，被流动相带入分离柱进行分离。分离后的各组分依次进入检测器，将质量信号转换成电信号，再经放大送入记录仪记录各组分的色谱峰，为提高分离效果和分离速度，常以两种或两种以上极性不同的溶剂作流动相，按照一定程序连续地改变溶剂的配比，使其极性强度按一定规律（线性或阶梯式的）变化，具有这种功能的部件称为梯度洗脱装置。为保护分离柱不被污染，常在分离柱前装一短柱，柱内填料与分离柱一样，但粒径稍大。常用的检测器有紫外吸收、荧光、示差折射率和安培检测器等。紫外吸收检测器（UVD）与紫外－可见分光光度计无异，有固定波长和可变波长两类。荧光检测器（FD）与荧光光度计无异，用紫外光或激光作激发光源。示差折射率检测器（RID）工作原理基于纯流动相的折射率与溶入被测组分的流动相折射率不同，将两者分别引入参比池和测量池，进行折射率比较而检测组分。

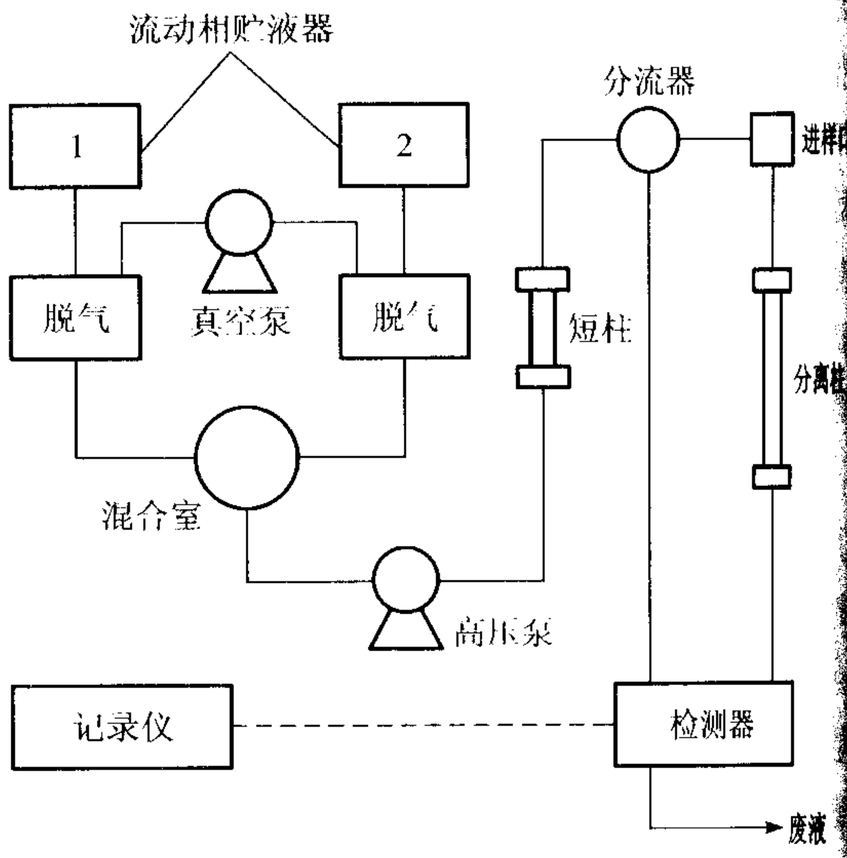


图 3－3－17 高效液相色谱分析流程

测定颗粒物的中 BaP 的方法是将采集在玻璃纤维滤膜上的颗粒物中的 BaP 于索氏提取器内用环己烷连续加热提取（或真空升华提取），提取液应呈淡黄色，若为无色，则需进行浓缩；若呈深黄或棕黄色表示浓度过高，应用环己烷稀释后再注入高压液相色谱仪测定。色谱柱将试液中的 BaP 与其他有机组分分离后，进入荧光检测器测定。荧光检测器使用激发光波长 365 nm，发射光波长 405 nm。根据样品溶液 BaP 峰面积或峰高，标准溶液 BaP 峰面积或峰高及其浓度、标准状况下采样体积，计算颗粒物中 BaP 的含量。当采样体积 40 m^3，提取、浓缩液为 0.5 mL 时，方法最低检测浓度为 2.5×10^{-5} μg/m^3。

第三节 固定污染源监测

一、监测目的和要求

监测目的是：检查排放的废气有害物质含量是否符合国家或地方的排放标准和总量控制标准；评价

化装置及污染防治设施的性能和运行情况，为空气质量评价和管理提供依据。

进行监测时，要求生产设备处于正常运转状态下，对因生产过程而引起排放情况变化的污染源，应根据其变化特点和周期进行系统监测。

监测内容包括废气排放量、污染物质排放浓度及排放速率（kg/h）。

在计算废气排放量和污染物质排放浓度时，都使用标准状况下的干气体体积。

二、采样点的布设

正确地选择采样位置，确定适当的采样点数目，是决定能否获得代表性的废气样品和尽可能地节约人力、物力的一项很重要的工作，应在调查研究基础上，综合分析后确定。

（一）采样位置

采样位置应选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。一般原则是按照废气流向，将采样断面设在阻力构件下游方向大于6倍管道直径处或上游方向大于3倍管道直径处。即使客观条件难以满足要求，采样断面与阻力构件的距离也不应小于管道直径的1.5倍，并适当增加测点数目。采样断面气流流速最好在5 m/s以下。此外，由于水平管道中的气流速度与污染物的浓度分布不如垂直管道中均匀，所以应优先考虑垂直管道。还要考虑方便、安全等因素。

（二）采样点数目

因烟道内同一断面上各点的气流速度和烟尘浓度分布通常是不均匀的，因此，必须按照一定原则进行多点采样。采样点的位置和数目主要根据烟道断面的形状、尺寸大小和流速分布情况确定。

1. 圆形烟道

在选定的采样断面上设两个相互垂直的采样孔。按照图3－3－18所示的方法将烟道断面分成一定数量的同心等面积圆环，沿着两个采样孔中心线设四个采样点。若采样断面上气流速度较均匀，可设一个采样孔，采样点数减半。当烟道直径小于0.3 m，且流速均匀时，可在烟道中心设一个采样点。不同直径圆形烟道的等面积环数、采样点数及采样点距烟道内壁的距离见表3－3－2。

2. 矩形（或方形）烟道

将烟道断面分成一定数目的等面积矩形小块，各小块中心即为采样点位置，见图3－3－19。小矩形的数目可根据烟道断面的面积，按照表3－3－3所列数据确定。

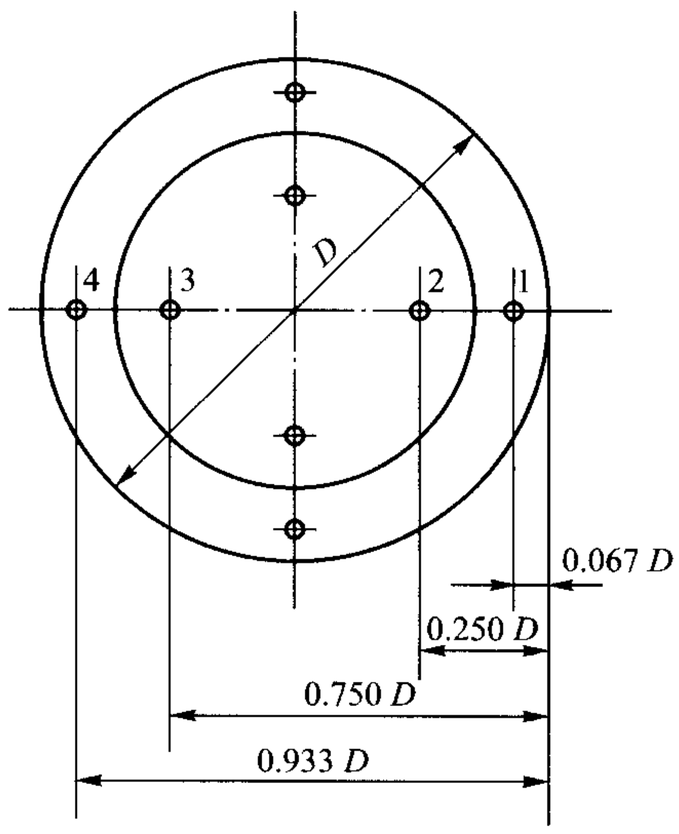


图3－3－18　圆形烟道采样点设置

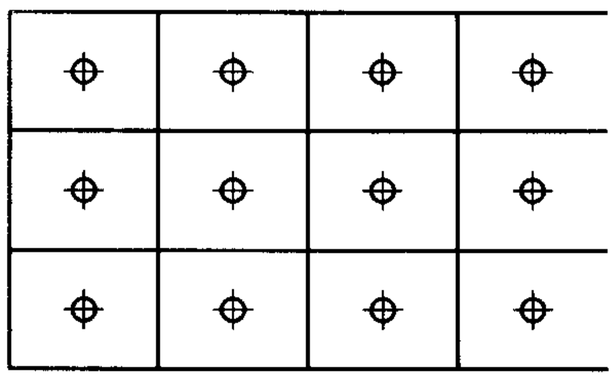


图3－3－19　矩形烟道采样点布设

表 3-3-2 圆形烟道的分环和各测点距烟道内壁的距离

烟道直径/m	分环个数	各测点距烟道内壁的距离（以烟道直径为单位）									
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
<0.6	1	0.146	0.854								
0.6~1.0	2	0.067	0.250	0.750	0.933						
1.0~2.0	3	0.044	0.146	0.296	0.704	0.854	0.956				
2.0~4.0	4	0.033	0.105	0.194	0.323	0.677	0.806	0.895	0.967		
>4.0	5	0.026	0.082	0.146	0.226	0.342	0.658	0.774	0.854	0.918	0.974

表 3-3-3 矩（方）形烟道的分块和测点数

烟道断面积/m^2	等面积小块长边长/m	测点数
0.1~0.5	<0.35	1~4
0.5~1.0	<0.50	4~6
1.0~4.0	<0.67	6~9
4.0~9.0	<0.75	9~16
>9.0	≤1.0	≤20

当水平烟道内积灰时，应从总断面面积中扣除积灰断面面积，按有效面积设置采样点。

在能满足测压管和采样管到达各采样点位置的情况下，尽可能地少开采样孔，一般开两个互成90°的孔。采样孔内径应不小于80 mm，采样孔管长应不大于50 mm。对正压下输送的高温或有毒废气的烟道应采用带有闸板阀的密封采样孔。

三、基本状态参数的测量

烟道排气的体积、温度和压力是烟气的基本状态常数，也是计算烟气流速、颗粒物及有害物质浓度的依据。

（一）温度的测量

对于直径小、温度不高的烟道，可使用长杆水银温度计。测量时，应将温度计水银球部放在靠近烟道中心位置，读数时不要将温度计抽出烟道外。

对于直径大、温度高的烟道，要用热电偶测温毫伏计测量。测温原理是将两根不同的金属导线连成闭合回路，当两接点处于不同温度环境时，便产生热电势，两接点温差越大，热电势越大。如果热电偶一个接点温度保持恒定（称为自由端），则热电偶的热电势大小便完全决定于另一个接点的温度（称为工作端），用毫伏计测出热电偶的热电势，可得知工作端所处的环境温度。测量原理见图3-3-20。根据测温高低，选用不同材料的热电偶。测量800 ℃以下的烟气用镍铬-康铜热电偶；测量1 300 ℃以下烟气用镍铬-镍铝热电偶；测量1 600 ℃以下的烟气用铂-铂铑热电偶。

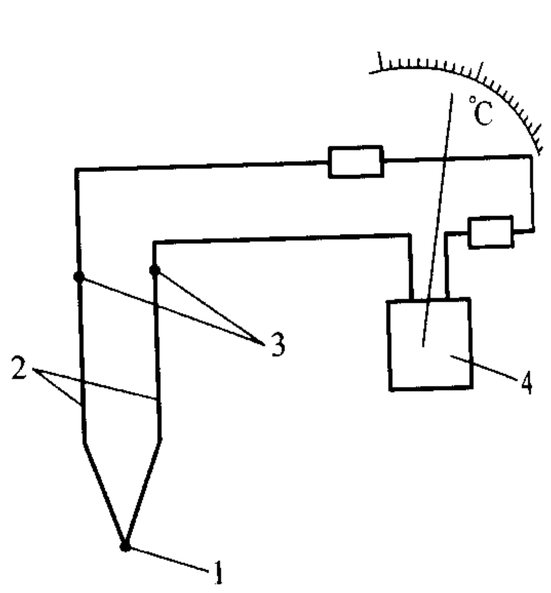


图 3-3-20 热电偶测温原理

1. 工作端；2. 热电偶；3. 自动端；4. 测温毫伏计

所示的连接方法分别测量烟气的动压和静压。其中，使用S形皮托管测量静压时，只用一路测压管，将其测量口插入测点，使测口平面平行于气流方向，出口端与U形压力计一端连接。

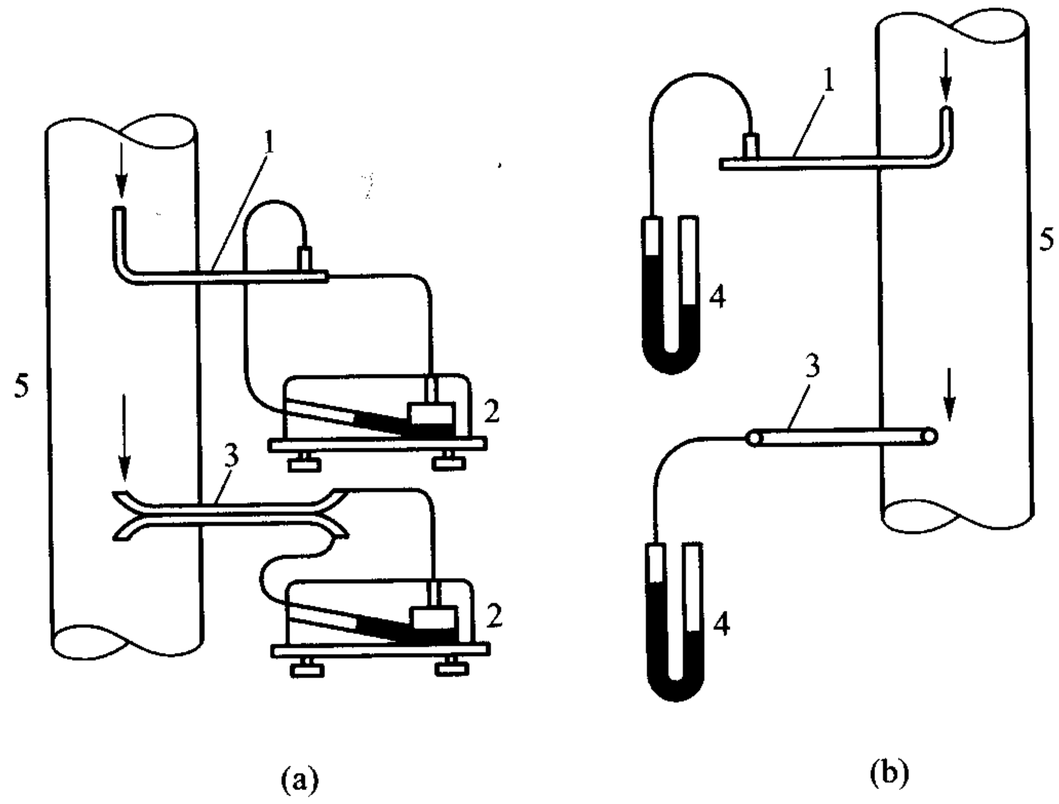


图3-3-24 动压和静压测量方法

1. 标准皮托管；2. 斜管式微压计；3. S形皮托管；4. U形压力计；5. 烟道

（三）流速和流量的计算

在测出烟气的温度、压力等参数后，按下式计算各测点的烟气流速（v_s）：

$$v_s = K_p \cdot \sqrt{\frac{2p_v}{\rho}}$$

式中：v_s——烟气流速，m/s；

K_p——皮托管校正系数；

p_v——烟气动压，Pa；

ρ——烟气密度，kg/m^3。

标准状况下的烟气密度（ρ_n）和测量状态下的烟气密度（ρ_s）分别按下式计算：

$$\rho_n = \frac{M_s}{22.4}$$

$$\rho_s = \rho_n \frac{273}{273 + t_s} \cdot \frac{p_a + p_s}{101\ 325}$$

将ρ_s代入烟气流速（v_s）计算式得下式：

$$v_s = 128.9 K_p \sqrt{\frac{(273 + t_s)\ p_v}{M_s\ (p_a + p_s)}}$$

式中：M_s——烟气的摩尔质量，kg/kmol；

t_s——烟气温度，℃；

p_a——大气压力，Pa；

p_s——烟气静压，Pa。

当干烟气组分与空气近似，烟气露点温度为35～55 ℃，烟气绝对压力为97～103 kPa时，v_s可按下列简化式计算：

$$v_s = 0.077 K_p \cdot \sqrt{273 + t_s} \cdot \sqrt{p_v}$$

烟道断面上各测点烟气平均流速按下式计算：

$$\overline{v_s} = \frac{v_1 + v_2 + \cdots + v_n}{n}$$

或者
$$\overline{v_s} = 128.9K_p \cdot \sqrt{\frac{273 + t_s}{M_s(p_a + p_s)}} \cdot \overline{\sqrt{p_v}}$$

式中：$\overline{v_s}$——烟气平均流速，m/s；

v_1，v_2，…，v_n——断面上各测点烟气流速，m/s；

n——测点数；

$\overline{\sqrt{p_v}}$——各测点动压平方根的平均值。

烟气流量按下式计算：
$$Q_s = 3\ 600\ \overline{v_s} \cdot S$$

式中：Q_s——烟气流量，m^3/h；

S——测定断面面积，m^2。

标准状况下干烟气流量按下式计算：
$$Q_{nd} = Q_s \cdot (1 - X_w) \cdot \frac{p_a + p_s}{101\ 325} \cdot \frac{273}{273 + t_s}$$

式中：Q_{nd}——标准状况下烟气流量，m^3/h；

p_s——烟气静压，Pa；

p_a——大气压力，Pa；

X_w——烟气中水蒸气的体积分数，%。

四、含湿量的测定

与空气相比，烟气中的水蒸气含量较高，变化范围较大，为便于比较，监测方法规定以除去水蒸气后标准状态下的干烟气为基准表示烟气中的有害物质的测定结果。含湿量的测定方法有重量法、冷凝法、干湿球温度计法等。

（一）重量法

从烟道采样点抽取一定体积的烟气，使之通过装有吸收剂的吸收管，则烟气中的水蒸气被吸收剂吸收，吸收管的增重即为所采烟气中的水蒸气质量。其测定装置如图 3－3－25 所示。

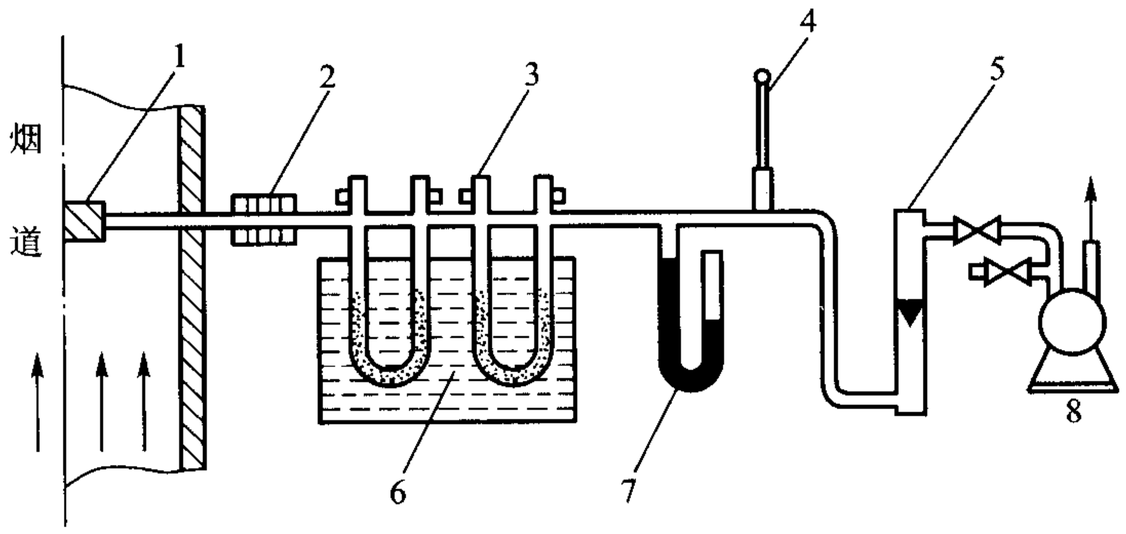


图 3－3－25　重量法测定烟气含湿量装置

1. 过滤器；2. 保温或加热器；3. 吸湿管；4. 温度计；5. 流量计；6. 冷却器；7. 压力计；8. 抽气泵

装置中的过滤器可防止颗粒物进入采样管；保温或加热装置可防止水蒸气冷凝；U 形吸湿管由硬质玻璃制成，常装入的吸湿剂有氯化钙、氧化钙、硅胶、氧化铝、五氧化二磷、过氯酸镁等。

烟气中的含湿量按下式计算：
$$X_w = \frac{1.24G_w}{V_d \cdot \frac{273}{273 + t_r} \cdot \frac{p_a + p_r}{101\ 325} + 1.24G_w} \times 100\%$$

式中：X_w——烟气中水蒸气的体积分数，%；

G_w——吸湿管采样后增重，g；

V_d——测量状况下抽取干烟气体积，L；

t_r——流量计前烟气温度，℃；

p_r——流量计前烟气表压，Pa；

1.24——标准状况下1g水蒸气的体积（L）。

（二）冷凝法

抽取一定体积的烟气，使其通过冷凝器，根据获得的冷凝水量和从冷凝器排出烟气中的饱和水蒸气量计算烟气的含湿量。该方法测定装置是将重量法测定装置中的吸湿管换成专制的冷凝器，其他部分相同。含湿量按下式计算：

$$X_w = \frac{1.24G_w + V_s \cdot \dfrac{p_z}{p_a + p_r} \cdot \dfrac{273}{273 + t_r} \cdot \dfrac{p_a + p_r}{101\ 325}}{1.24G_w + V_s \cdot \dfrac{273}{273 + t_r} \cdot \dfrac{p_a + p_r}{101\ 325}} \times 100\%$$

$$= \frac{461.4\ (273 + t_r)\ G_w + p_z V_s}{461.4\ (273 + t_r)\ G_w + (p_a + p_r)\ V_s} \times 100\%$$

式中：G_w——冷凝器中的冷凝水质量，g；

V_s——测量状态下抽取烟气的体积，L；

p_z——冷凝器出口烟气中饱和水蒸气压，Pa（可根据冷凝器出口气体温度（t_r）从“不同温度下水的饱和蒸气压”表中查知）；

其他项含义同前。

（三）干湿球温度计法

烟气以一定流速通过干湿球温度计，根据干湿球温度计读数及有关压力计算含湿量。

五、烟尘浓度的测定

（一）原理

抽取一定体积烟气通过已知质量的捕尘装置，根据捕尘装置采样前后的质量差和采样体积，计算排气中烟尘浓度。测定排气烟尘浓度必须采用等速采样法，即烟气进入采样嘴的速度应与采样点烟气流速相等。采气流速大于或小于采样点烟气流速都将造成测定误差。图3-3-26示意出不同采样速度下烟尘运动情况。当采样速度（v_n）大于采样点的烟气流速（v_s）时，由于气体分子的惯性小，容易改变方向，而尘粒惯性大，不容易改变方向，所以采样嘴边缘以外的部分气流被抽入采样嘴，而其中的尘粒按原方向前进，不进入采样嘴，从而导致测量结果偏低；当采样速度（v_n）小于采样点的烟气流速（v_s）时，情况正好相反，使测定结果偏高；只有$v_n = v_s$时，气体和烟尘才会按照它们在采样点的实际比例进入采样嘴，采集的烟气样品中烟尘浓度才与烟气实际浓度相同。

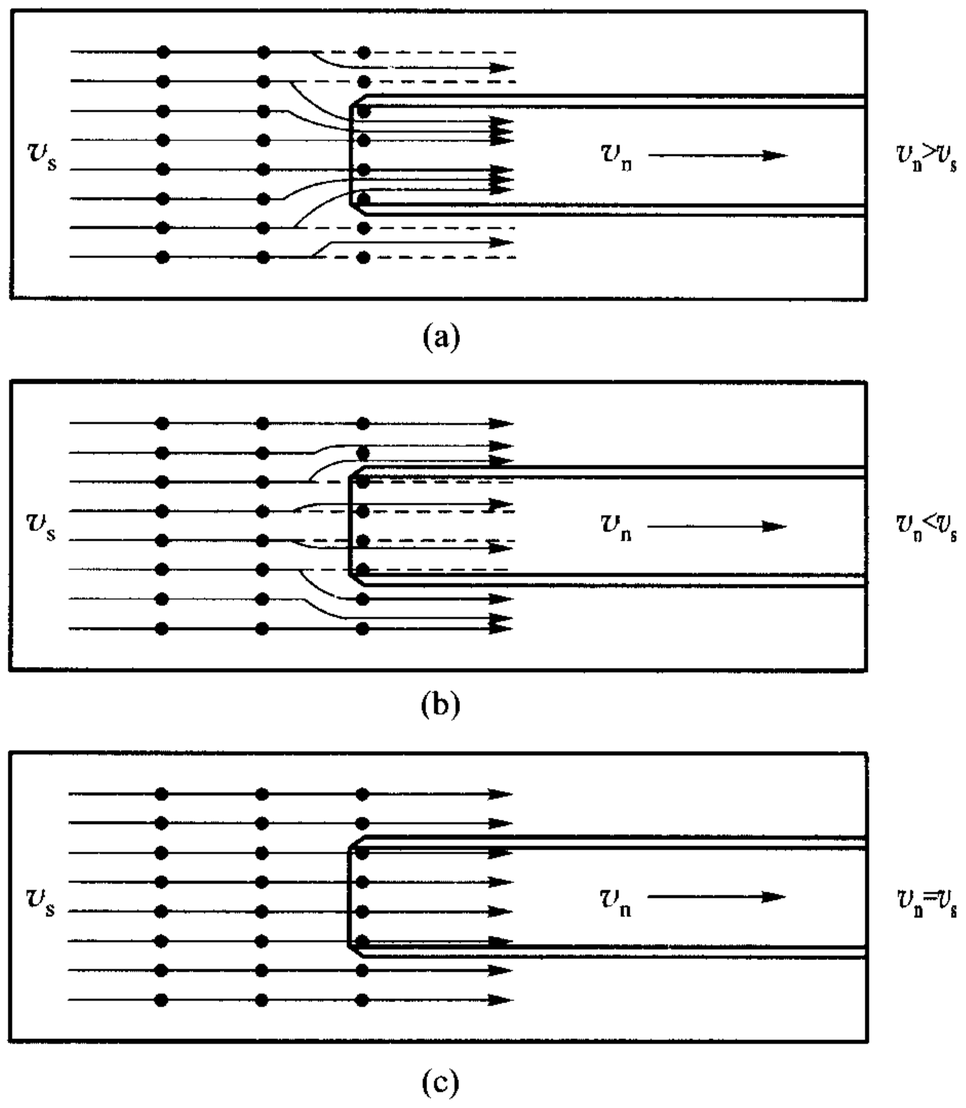


图3-3-26 不同采样速度时烟尘运动状况

（二）采样类型

采样类型分为移动采样、定点采样和间断采样。移动采样是用一个捕集器在已确定的采样点上移动采样，各点采样时间相同，计算出断面上烟尘的平均浓度。定点采样是在每个测点上采一个样，求出断面上烟尘平均浓度，并可了解断面上烟尘浓度变化情况。间断采样适用于有周期性变化的排放源，即根据工况变化情况，分时段采样，求出时间加权平均浓度。

（三）等速采样方法

1. 预测流速（或普通采样管）法

该方法在采样前先测出采样点的烟气温度、压力、含湿量，计算出流速，再结合采样嘴直径计算出等速采样条件下各采样点的采样流量。采样时，通过调节流量调节阀按照计算出的流量采样。在流量计前装有冷凝器和干燥器的等速采样流量按下式计算：

$$Q'_r = 0.000\ 47d^2 \cdot V_s \cdot \left(\frac{p_a + p_s}{273 + t_s}\right) \cdot \left[\frac{M_{sd} \cdot (273 + t_r)}{p_a + p_r}\right]^{\frac{1}{2}} \cdot (1 - X_w)$$

式中：Q'_r——等速采样所需转子流量计指示流量，L/min；

d——采样嘴内径，mm；

V_s——采样点烟气流速，m/s；

p_a——大气压力，Pa；

p_r——转子流量计前烟气的表压，Pa；

p_s——烟气静压，Pa；

t_s——烟气温度，℃；

t_r——转子流量计前烟气温度，℃；

M_{sd}——干烟气的摩尔质量，kg/kmol；

X_w——烟气中水蒸气的体积分数，%。

由于预测流速法测定烟气流速与采样不是同时进行，故仅适用烟气流速比较稳定的污染源。

预测流速法烟尘采样装置如图 3－3－27 所示。常见的采样管有超细玻璃纤维滤筒采样管和刚玉滤筒采样管。它们由采样嘴、滤筒夹及滤筒、连接管组成，见图 3－3－28 及图 3－3－29。采样嘴的形状应以不扰动气口内外气流为原则，为此，其入口角度不应大于 45°，嘴边缘的壁厚不超过 0.2 mm，与采样管连接的一端内径应与连接管内径相同。超细玻璃纤维滤筒适用于 500 ℃以下的烟气。刚玉滤筒由刚玉砂等烧结制成，适用于1 000 ℃以下的烟气。这两种滤筒对 0.5 μm 以上的烟尘捕集效率都在 99.9% 以上。

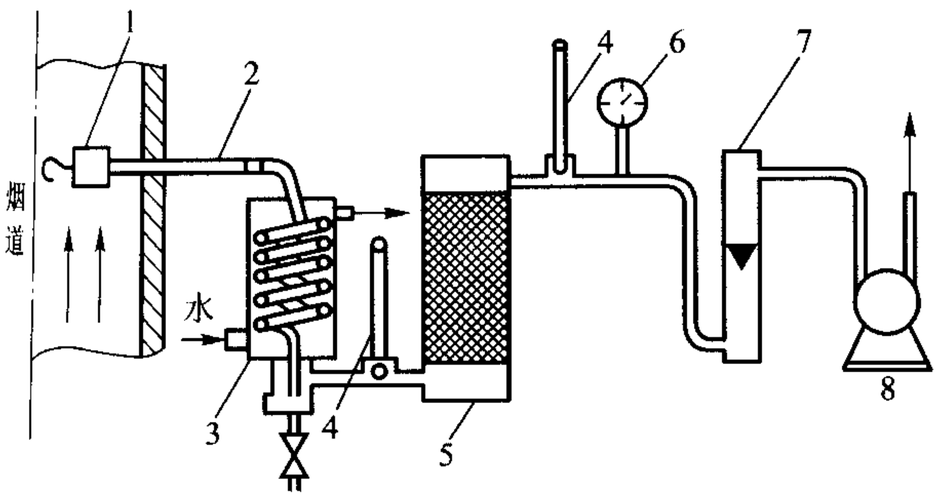


图 3－3－27　预测流速法烟尘采样装置

1，2. 滤筒采样管；3. 冷凝器；4. 温度计；5. 干燥器；6. 压力表；7. 转子流量计；8. 抽气泵

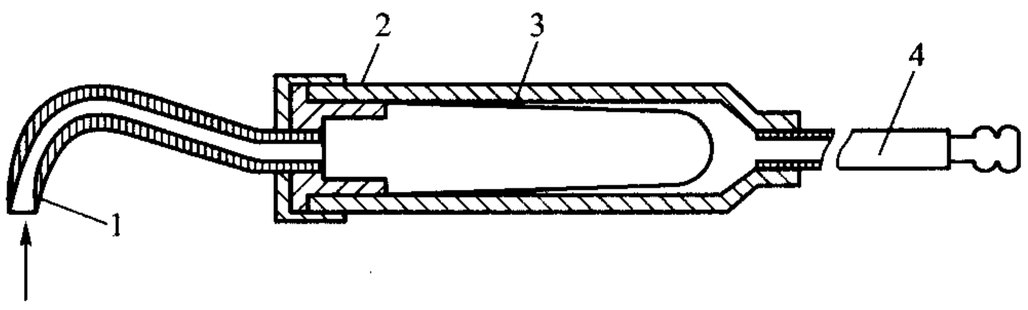


图 3－3－28　玻璃纤维滤筒采样管

1. 采样嘴；2. 滤筒夹；3. 玻璃纤维滤筒；4. 连接管

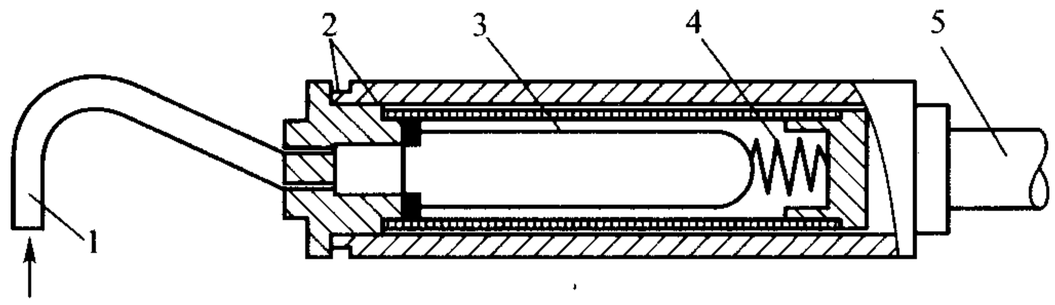


图 3－3－29 刚玉滤筒采样管

1. 采样嘴；2. 密封垫；3. 刚玉滤筒；4. 耐温弹簧；5. 连接管

2. 皮托管平行测速采样法

该方法将采样管、S形皮托管和热电偶温度计固定在一起插入同一采样点，根据预先测得的烟气静压、含湿量和当时测得的动压、温度等参数，结合选用的采样嘴直径，由编有程序的计算器及时算出等速采样流量，迅速调节转子流量计至所要求的读数。此法与预测流速采样法不同之处在于测定流量和采样几乎同时进行，适用于工况易发生变化的烟气。

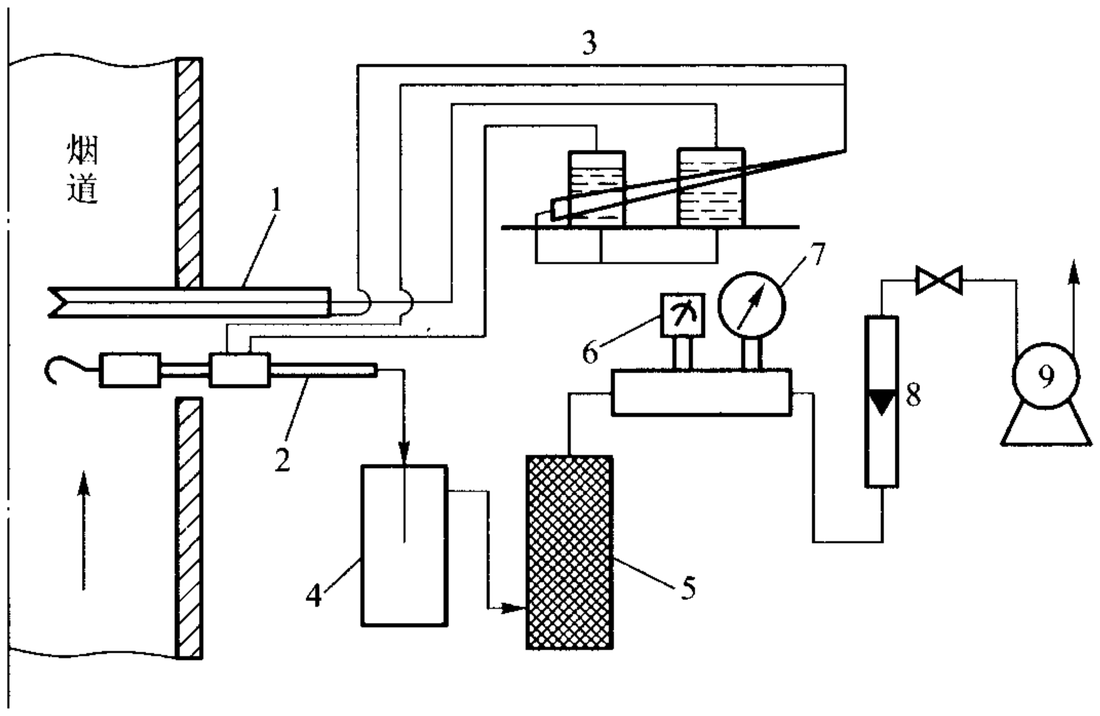


图 3－3－30 动压平衡型等速管法采样装置

1. S形皮托管；2. 等速采样管；3. 双联压力计；4. 冷凝管；
5. 干燥器；6. 温度表；7. 压力计；8. 转子流量计；9. 抽气泵

3. 动态平衡型等速管采样法

该方法利用装置在采样管中的孔板在采样抽气时产生的压差与采样管平行放置的皮托管所测出的烟气动压相等来实现等速采样。当工况发生变化时，通过双联斜管微压计的指示，可及时调整采样流量，随时保持等速采样条件。其采样装置如图3－3－30所示。在等速采样装置中，如装上累积流量计，可直接读出采样总体积。此外，还有静压平衡型采样法等。

（四）烟尘浓度计算

1. 计算出采样滤筒采样前后质量之差（烟尘质量）

2. 计算出标准状况下的采样体积

在采样装置的流量计前装有冷凝器和干燥器的情况下，干烟气的采样体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.27Q' \sqrt{\frac{p_a + p_r}{M_{sd}\ (273 + t_r)}} \cdot t$$

式中：V_{nd} ——标准状况下干烟气体积，L；

Q'——采样流量，L/min；

M_{sd}——烟气气体摩尔质量，kg/kmol；

t_r——转子流量计前气体温度，℃；

t——采样时间，min。

当干烟气的气体摩尔质量近似于空气时，V_{nd}计算式可简化为：

$$V_{nd} = 0.05Q' \sqrt{\frac{p_a + p_r}{273 + t_r}} \cdot t$$

3. 烟尘浓度计算

根据采样类型不同，用不同的公式计算。

移动采样时：

$$C = \frac{m}{V_{nd}} \times 10^6$$

式中：C——烟气中烟尘浓度，mg/m^3；

m——测得烟尘质量，g；

V_{nd}——标准状况下干烟气体积，L。

定点采样时：

$$\overline{C} = \frac{C_1 v_1 S_1 + C_2 v_2 S_2 + \cdots + C_n v_n S_n}{v_1 S_1 + v_2 S_2 + \cdots + v_n S_n}$$

式中：$\overline{C}$——烟气中烟尘平均浓度，mg/m^3；

v_1，v_2，…，v_n——各采样点烟气流速，m/s；

C_1，C_2，…，C_n——各采样点烟气中烟尘浓度，mg/m^3；

S_1，S_2，…，S_n——各采样点所代表的截面积，m^2。

六、烟尘（或气态污染物）排放速率的计算

$$\text{排放速率（kg/h）} = C \cdot Q_{sn} \times 10^{-6}$$

式中：C——烟尘（或气态污染物）的浓度，mg/m^3；

Q_{sn}——标准状况下干烟气流量，m^3/h。

七、烟气组分的测定

烟道排气组分包括主要气体组分和微量有害气体组分。主要气体组分为氮、氧、二氧化碳和水蒸气等。测定这些组分的目的是考察燃料燃烧情况和为烟尘测定提供计算烟气密度、相对分子质量等参数的数据。有害组分为一氧化碳、氮氧化物、硫氧化物和硫化氢等。

（一）样品的采集

由于气态和蒸气态物质分子在烟道内分布比较均匀，不需要多点采样，在靠近烟道中心的任何一点都可采集到具有代表性的气样。同时，气体分子质量极小，可不考虑惯性作用，故也不需要等速采样，其一般采样装置示于图 3－3－31。若需气样量较少时，可使用图 3－3－32 所示装置，即用适当容积的注射器采样，或者在注射器接口处通过双连球将气样压入塑料袋中。如在现场用仪器直接测定，则用抽气泵将气样通过采样管、除湿器抽入分析仪器。因为烟气湿度大、温度高、烟尘及有害气体浓度大，并具有腐蚀性，故在采样管头部装有烟尘滤器，采样管需要加热或保温并且耐腐蚀，防止水蒸气冷凝而导致被测组分损失。

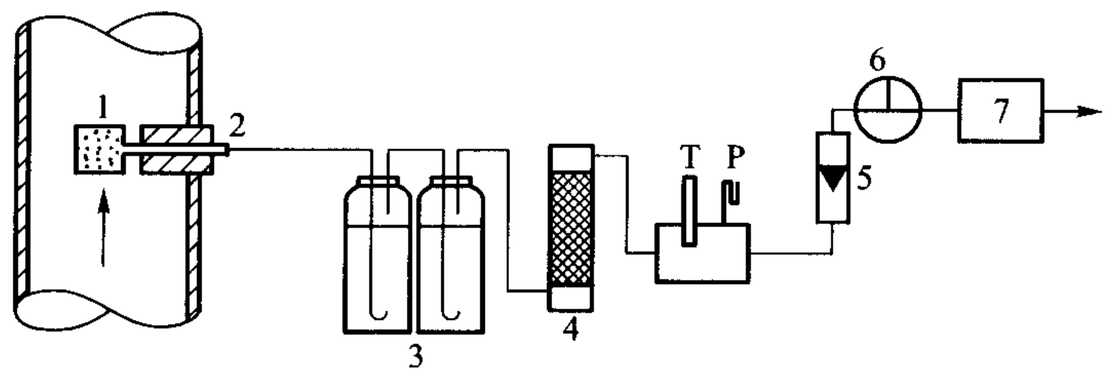


图 3－3－31　吸收法采样装置

1. 滤料；2. 加热（或保温）采样导管；3. 吸收瓶；4. 干燥器；5. 流量计；6. 三通阀；7. 抽气泵

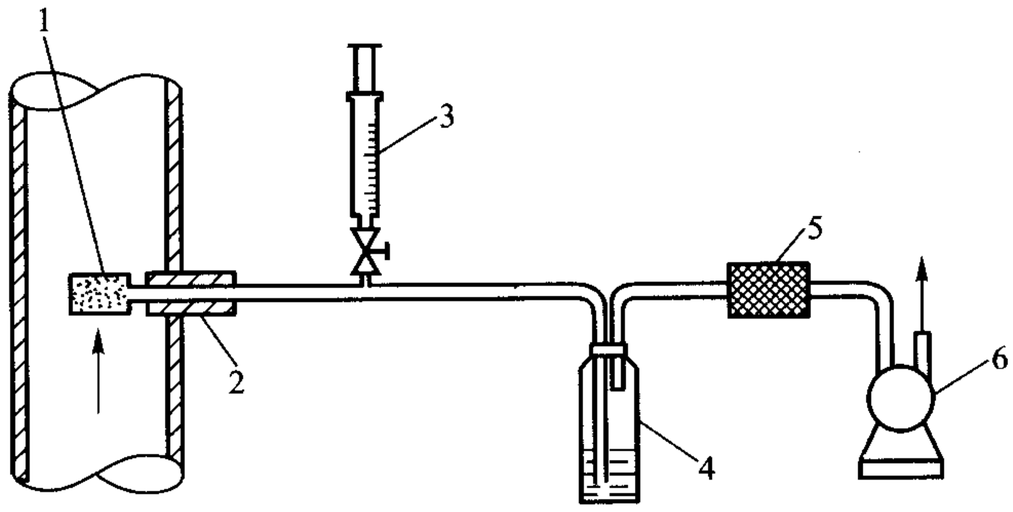


图 3-3-32 注射器采样装置

1. 滤料；2. 加热（或保温）采样导管；
3. 采样注射器；4. 吸收瓶；5. 干燥器；6. 抽气泵

（二）主要组分（CO，CO_2，O_2，N_2）的测定

烟气中的主要组分可采用奥氏气体分析器吸收法和仪器分析法测定。

奥氏气体分析器吸收法的原理基于：用不同的吸收液分别对烟气中各组分逐一进行吸收，根据吸收前、后烟气体积变化，计算各组分在烟气中所占体积分数。

（三）有害组分的测定

对含量较低的有害组分，其测定方法原理大多与空气中气态有害组分相同；对于含量高的组分，多选用化学分析法。

习 题

3-3-1 以下关于甲醛法测定 SO_2 的说法，不正确的是：（ ）

A 显色反应需在酸性溶液中进行

B 标准溶液的标定和稀释应同时进行

C 要求以试剂空白为参比进行比色

D PRA 溶液的纯度对试剂空白液的吸光度影响很大

3-3-2 以下关于甲醛法测定 SO_2 的说法，正确的是：（ ）

A 受重金属的干扰主要以 Fe^{3+} 干扰为严重

B 所用的玻璃器皿，应用铬酸-硫酸混合洗液洗净

C 加入氨磺酸和 CDTA 试剂，目的是消除氮氧化物的干扰

D 用盐酸副玫瑰苯胺显色剂，样品溶液显色后呈黄色

3-3-3 下列关于 SO_2 采集方法的说法，正确的是：（ ）

A 样品经过一段时间的放置，可以自行消除 NO_x 的干扰

B 为减少臭氧对分析的干扰，将样品放置一段时间不可自行分解

C 显色温度对结果影响很大，采样时的温度对测定结果无影响

D 最适宜的采样温度在 23～29 ℃

3-3-4 以下关于盐酸萘乙二胺比色法测定 NO_x 的说法，正确的是：（ ）

A 过氧乙酰硝酸酯对 NO_x 的测定产生负干扰

B 采用波长 577 nm 可见光分析样品

C 可以直接测出大气中的 NO_x 的浓度

D 当 O_3 浓度较高时，会对 NO_x 测定有影响

3-3-5 下列关于盐酸萘乙二胺比色法测定 NO_x 的说法，不正确的是：（ ）

A 温度高，其标准曲线回归方程的斜率高

B 空气中的 SO_2 对测定有负干扰

C 臭氧对测定可产生正干扰

D 空气中的 PAN 对 NO_x 的测定产生负干扰

3-3-6　盐酸萘乙二胺比色法测 NO_x 时，空气中 SO_2 浓度为 NO_x 浓度的（　　）倍时，对 NO_x 的测定无干扰。

A 1　　B 5　　C 10　　D 20

3-3-7　以下用盐酸萘乙二胺分光光度法测定 NO_x 的说法，不正确的是：（　　）

A 吸收液在运输和采样过程中应避光

B 配制标准溶液的亚硝酸钠应预先在干燥器中干燥 4 h 以上

C 若吸光度超过标准曲线的测定上限，应该用吸收液稀释

D 最适宜的采样温度范围为（20 ±4）℃

3-3-8　以下用盐酸萘乙二胺分光光度法测定 NO_x 的说法，正确的是：（　　）

A 当校准曲线的斜率达不到要求时，应重新配制吸收液

B 当校准曲线的截距 a 达不到要求时，应重新配制吸收液亚硝酸钠标准溶液

C 测定 NO_2 时应在 540 nm 处测试吸光度

D 采样前若发现带来的吸收液已呈棕色，说明吸收液受光照或暴露在空气中吸收空气中的 NO_x 所致

3-3-9　以下关于总悬浮颗粒物（TSP）的测定的说法，正确的是：（　　）

A TSP 标准滤膜是通过非连续称 10 次以上若干张空白滤膜方法来制备的

B 通常用快速定量滤纸滤膜

C 用两台或两台以上采样器做平行采样时，间距以 1 ~2 m 为宜

D 分析总悬浮颗粒物滤膜的天平其称量精度应达到 20.01 mg

3-3-10　测定总悬浮颗粒物常采用重量法，采样器采样口抽气速度规定为（　　）m/s。

A 0.20　　B 0.30　　C 0.40　　D 0.50

3-3-11　测定某地大气中的 NO_x 时，用装有 5mL 吸收液的筛板吸收管采样，采样流量为 0.3 L/min，采气时间为 1 h，采样后用比色法测得吸收液中含 4.0 μg NO_x。已知采样点温度为 5 ℃，大气压力为 100 kPa，则气样中 NO_x 的含量为：（　　）。

A 0.222 mg/m^3　　B 0.230 mg/m^3　　C 0. 8 mg/m^3　　D 0.825 mg/m^3

3-3-12　某厂的生产废气中含 SO_2 体积分数为 0.012 2%，则废气中 SO_2 质量浓度为：（　　）。

A 348.6 mg/m^3　　B 0.348 6 mg/m^3　　C 7 808 mg/m^3　　D 7.808 mg/m^3

3-3-13　在环境温度 25℃，大气压力为 98.6 kPa 的现场采集 3 L 气体样品，问换算标准状况（0℃, 101.325 kPa）下的采样体积是：（　　）

A 2.68 L　　B 3.19 L　　C 2.92 L　　D 2.75 L

3-3-14　以下关于可吸入颗粒物（PM_{10}）的测定的说法，正确的是：（　　）

A 为了富集大气中的污染物，富集采样时采样时间越长越好

B 测定 PM_{10}，如果测定日平均浓度，样品采集在一张滤膜上

C 如果测定任何一次 PM_{10} 浓度，则每次不需要交换滤膜

D 采样前将滤膜在干燥器内放 2 h

3-3-15　以下关于烟尘的采样的说法，正确的是：（　　）

A 可以不在一个断面取样，但必须用多点测量，这样才能取得较为准确的数据

B 如果在水平和垂直烟道上都具备采样的情况下，应优先考虑在水平烟道上采样

C 采样断面与弯头等的距离至少是烟道直径的 1.5 倍

D 当圆形烟道的直径小于 0.3 m 时，设一个采样测点

3-3-16 湿球温度计法测定烟气中的含湿量时，烟气以大于（ ）m/s 流速抽气通过干、湿球温度计，并根据干、湿球温度计的读数和测点处的烟气绝对压力确定烟气中的含湿量。

A 1.0 B 1.5 C 2.0 D 2.5

3-3-17 以下关于压力的说法，正确的是：（ ）

A 全压有正负值之分

B 管道内气体的压力比大气压力小时，静压为正

C 动压值有正有负

D 静压值没有正负之分

3-3-18 以下关于压力的测定的说法，正确的是：（ ）

A 通常在风机前吸入式管道中，静压为正

B 通常在风机前吸入式管道中，动压为负

C 管道内气体的压力比大气压力大时，静压为负

D 皮托管有标准皮托管和 S 形皮托管两类

3-3-19 以下关于 S 形皮托管测压的说法，不正确的是：（ ）

A 由于其侧头的结构影响，背向气流测孔测得的静压与实际值有较大的偏差

B 在使用前须用标准皮托管进行校正

C 适用于在尘粒浓度较大的烟尘采样中使用

D S 形皮托管在测定中的误差小于标准皮托管

3-3-20 以下关于标准皮托管的说法，正确的是：（ ）

A 校正系数为 1.2

B 当烟道内尘粒浓度大时，易被堵塞

C 标准皮托管适用的工作环境要求大于 S 形皮托管

D 管嘴要对准气流方向，其偏差不得大于 15°

3-3-21 某烟道内测点动压为 176 Pa，全压为 -2 205 Pa，则静压为：（ ）

A -2 318 Pa B -2 029 Pa C 2 318 Pa D 2 029 Pa

3-3-22 以下关于等速采样法测烟尘浓度的说法，正确的是：（ ）

A 每个测点连续采样时间不得少于 3 min

B 每个测定断面采样次数不少于 1 次

C 等速采样是指烟气在管道中气流分布是等速的

D 其采样嘴直径不得小于 2 mm

3-3-23 以下关于移动采样的说法，正确的是：（ ）

A 移动采样是用几个滤筒在已确定的各采样点上移动采样，各点采样的时间相等

B 移动采样是用一个滤筒在已确定的各采样点上移动采样，要求各点采样时间相同

C 移动采样是用一个滤筒在已确定的各采样点上移动采样，各点采样的时间不等

D 移动采样是用几个滤筒在已确定的各采样点上移动采样，各点采样的时间不等

3-3-24 以下关于移动采样和定点采样的说法，不正确的是：（ ）

A 当烟道断面流速和固态污染物浓度分布不均匀时，通常采用多点采样法

B 当烟道断面流速和固态污染物浓度分布不均匀时，通常采用单点采样法取样

C 移动采样是用一个滤筒在已确定的各采样点上移动采样

D 定点采样是分别在已定的每个采样点上采样，每点采取一个样品

3-3-25 用定电位电解法测定仪测得烟气中 SO_2，NO 体积分数分别为 121×10^{-6} 和 32×10^{-6}，则烟气中 SO_2，NO 的质量浓度分别为：（ ）

A 7 744 mg/m^3 42.9 mg/m^3 B 346 mg/m^3 42.9 mg/m^3

C 346 mg/m^3　960 mg/m^3　　D 7 744 mg/m^3　960 mg/m^3

3-3-26　以下关于烟气采样的说法，不完全正确的是：（　　）

A 当采样速度大于烟道中的气流速度时，测定结果会偏低

B 当采集的烟气中含有腐蚀性气体时，在采样管进口处设置腐蚀性气体的净化装置

C 制备煤样时，只有煤样全部破碎通过对应的筛子后，才能进行缩分

D 锅炉烟尘测试的标准方法中规定，对排放浓度的测试必须在锅炉设计出力70%以上的情况下进行

3-3-27　氧化型空气污染物主要是：（　　）

A NO_x　　B SO_2　　C 颗粒物　　D CO

3-3-28　还原型空气污染的主要污染物是：（　　）

A 碳氢化合物　　B 颗粒物　　C NO_x　　D SO_3

3-3-29　空气污染类型中的氧化型污染物，主要来源是：（　　）

A 燃煤锅炉排放的 CO_2　　B 燃煤锅炉排放的 SO_2

C 燃油锅炉排放的 NO_x　　D 汽车尾气中 CO

3-3-30　24 h 大气 SO_2和 NO_x恒温连续采样仪，选用（　　）方式来控制流量。

A 临界限流孔　　B 转子流量计　　C 湿式流量计　　D 孔口流量计

第四章　固体废弃物监测与分析

固体废物是指在生产、建设、日常生活和其他活动中产生的污染环境的固态、半固态废弃物质。工业固体废物是指在工业、交通等生产活动中产生的固体废物。城市生活垃圾是指在城市日常生活中或者为城市日常生活提供服务的活动中产生的固体废物以及法律、行政法规规定视为城市生活垃圾的固体废物。

被丢弃的非水液体，如废变压器油等由于无法归入废水、废气类，习惯上归在废物类。

第一节　固体废弃物有害特性监测

危险废物是指国家危险废物名录中或者根据国务院环境保护行政主管部门规定的危险废物鉴别标准和鉴别方法认定的具有危险性的废物。工业固体废物中危险废物量约占总量的5%～10%，并以3%的年增长率发展。因此，对危险废物的管理已经成为重要的环境管理问题之一。

我国于1998年公布了“国家危险废物名录”，其中包括47个类别，175种废物来源和约626种常见危害组分或废物名称。凡“国家危险废物名录”中规定的废物直接属于危险废物，其他废物可按下列鉴别标准予以判别。

一种废物是否有害可用下列四点来定义鉴别：①引起或严重导致死亡率增加；②引起各种疾病的增加；③降低对疾病的抵抗力；④在处理、贮存、运送、处置或其他管理不当时，对人体健康或环境会造成现实的或潜在的危害。

由于上述定义没有量值规定，因此在实际使用时往往根据废物具有潜在危害的各种特性及其物理、化学和生物的标准实验方法对其进行定义和分类。危险废物特性包括易燃性、腐蚀性、反应性、放射性、浸出毒性、急性毒性（包括口服毒性、吸入毒性和皮肤吸收毒性），以及其他毒性（包括生物蓄积性、刺激或过敏性、遗传变异性、水生生物毒性和传染性等）。

美国对有害废物的定义和鉴别标准如表3-4-1所示。

我国对有害特性的定义如下。

（1）急性毒性：能引起小鼠（大鼠）在48 h内死亡半数以上者，并参考制定有害物质卫生标准的实验方法，进行半致死剂量（LD_{50}）试验，评定毒性大小。

（2）易燃性：含闪点低于60 ℃的液体，经摩擦或吸湿和自发的变化具有着火倾向的固体，着火时燃烧剧烈而持续，以及在管理期间会引起危险。

（3）腐蚀性：含水废物，或本身不含水但加入定量水后其浸出液的pH≤2或pH≥12.5的废物，或最低温度为55 ℃对钢制品的腐蚀深度大于0.64 cm/a的废物。

表3-4-1　美国对有害废物的定义及鉴别标准

序　号	有害废物的特性及其定义		鉴　别　值
1	易燃性	闪点低于定值；或经过摩擦、吸湿、自发的化学变化有着火的趋势；或在加工、制造过程中发热，在点燃时燃烧剧烈而持续，以致管理期间会引起危险	美国ASTM法，闪点低于60 ℃
2	腐蚀性	对接触部位作用时，使细胞组织、皮肤有可见性破坏或不可治愈的变化；使接触物质发生质变，使容器泄漏	pH大于12.5或小于2的液体；在55.7 ℃以下时对钢制品腐蚀率大于0.64 cm/a

续表

序　号	有害废物的特性及其定义		鉴　别　值
3	反应性	通常情况下不稳定，极易发生剧烈的化学反应，与水猛烈反应，或形成可爆炸性的混合物，或产生有毒的气体、臭气、含有氰化物或硫化物；在常温、常压下即可发生爆炸反应，在加热或有引发源时可爆炸，对热或机械冲击有不稳定性	—
4	放射性	由于核变，而能放出 α，β，γ 射线的废物中放射性同位素量超过最大允许浓度	^{226}Ra 浓度等于或大于 10 μCi/g 废物
5	浸出毒性	在规定的浸出或萃取方法的浸出液中，任何一种污染物的浓度超过标准值。污染物指：镉、汞、砷、铅、铬、硒、银、六氯化苯、甲基氯化物、毒杀芬 2，4－D 和 2，4，5－T 等	美国 EPA/EP 法试验，超过饮用水 100 倍
6	急性毒性	一次投给试验动物的毒性物质，半致死量（LD_{50}）小于规定值的毒性	美国国家安全卫生研究所试验方法口服毒性 $LD_{50} \leqslant 50$ mg/kg 体重；吸入毒性 $LD_{50} \leqslant 2$ mg/L；皮肤吸收毒性 $LD_{50} \leqslant 200$ mg/kg（体重）
7	水生生物毒性	用鱼类试验，常用 96 h 半数（TL_{m96}）受试鱼死亡的浓度值小于定值	$TL_m < 1\ 000 \times 10^{-6}$（96 h）
8	植物毒性	—	半抑制浓度 $TL_{m50} < 1\ 000$ mg/L
9	生物积蓄性	生物体内富集某种元素或化合物达到环境水平以上，试验时呈阳性结果	阳性
10	遗传变异性	由毒物引起的有分裂或减数分裂细胞的脱氧核糖核酸或核糖核酸的分子变化产生致癌、致变、致畸的严重影响	阳性
11	刺激性	使皮肤发炎	使皮肤发炎≥8 级

表 3－4－2　有色金属工业固体废物浸出毒性鉴别标准

序　号	项　　目	浸出液的最高允许浓度/（$mg \cdot L^{-1}$）
1	汞及其无机化合物	0.05（按 Hg 计）
2	镉及其化合物	0.3（按 Cd 计）
3	砷及其无机化合物	1.5（按 As 计）
4	六价铬化合物	1.5（按 Cr^{6+} 计）
5	铅及其无机化合物	3.0（按 Pb 计）
6	铜及其化合物	50（按 Cu 计）
7	锌及其化合物	50（按 Zn 计）
8	镍及其化合物	25（按 Ni 计）
9	铍及其化合物	0.1（按 Be 计）
10	氟化物	50（按 F 计）

（4）反应性：当具有下列特性之一者，①不稳定，在无爆震时就很容易发生剧烈变化；②和水剧烈反应；③能和水形成爆炸性混合物；④和水混合会产生毒性气体、蒸气或烟雾；⑤在有引发源或加热时能爆震或爆炸；⑥在常温、常压下易发生爆炸和爆炸性反应；⑦根据其他法规所定义的爆炸品。

（5）放射性：含有天然放射性元素的废物，比放射性大于 1×10^{-7} Ci/kg 者；含有人工放射性元素的废物或者比放射性（Ci/kg）大于露天水源限制浓度的 10 ~ 100 倍（半衰期 >60 d）者。

（6）浸出毒性：按规定的浸出方法进行浸取，当浸出液中有一种或者一种以上有害成分的浓度超过表 3 -4 -2 所示鉴别标准的物质。

比较表 3 -4 -1，表 3 -4 -2 和中美两国饮用水标准可以看出，美国规定的浸出毒性的判定标准大约为饮用水标准的 100 倍，而我国的标准大约为饮用水标准的 50 倍。两国规定的腐蚀性标准是相同的。

一、急性毒性的初筛试验

有害废物中会有多种有害成分，组分分析难度较大。急性毒性的初筛试验可以简便地鉴别并表达其综合急性毒性，方法如下：

作为毒性试验的动物应该是规定的品种。以体重 18 ~ 24 g 的小白鼠（或 200 ~ 300 g 大白鼠）作为实验动物，若是外购鼠，必须在本单位饲养条件下饲养 7 ~ 10 天，仍活泼健康者方可使用。实验前 8 ~ 12 h 和观察期间禁食。

称取制备好的样品 100 g，置于 500 mL 具磨口玻璃塞的三角瓶中，加入 100 mL（pH 为 5.8 ~ 6.3）水（固液比为 1∶1），振摇 3 min，于室温下静止浸泡 24 h，用中速定量滤纸过滤，滤液留待灌胃用。

灌胃采用 1（或 5）mL 注射器，注射针采用 9（或 12）号，去针头，磨光，弯曲成新月形。对 10 只小白鼠（或大白鼠）进行一次性灌胃，每只灌浸出液 0.50（或 4.80）mL，对灌胃后的小白鼠（或大白鼠）进行中毒症状观察，记录 48 h 内动物死亡数。

二、易燃性的试验方法

鉴别易燃性是测定闪点，闪点较低的液态状废物和燃烧剧烈而持续的非液态状废物，由于摩擦、吸湿、点燃等自发的化学变化会发热、着火，或可能由于它的燃烧引起对人体或环境的危害。

仪器采用闭口闪点测定仪。温度计采用 1 号温度计（-30 ~ +170 ℃）或 2 号温度计（100 ~ 300 ℃）。防护屏采用镀锌铁皮制成，高度 550 ~ 650 mm，宽度以适用为度，屏身内壁漆成黑色。

测定步骤为：按标准要求加热样品至一定温度，停止搅拌，每升高 1 ℃点火一次，至样品上方刚出现蓝色火焰时，立即读出温度计上的温度值，该值即为测定结果。

操作过程的细节可参阅 GB 261—77［石油产品闪点测定法（闭口杯法）］。

三、腐蚀性的试验方法

腐蚀性指通过接触能损伤生物细胞组织或腐蚀物体而引起危害。测定方法一种是测定 pH，另一种是指在 55.7 ℃以下对钢制品的腐蚀率。现介绍 pH 的测定。

仪器采用 pH 计或酸度计，最小刻度单位在 0.1 pH 单位以下。

方法是用与待测样品 pH 相近的标准溶液校正 pH 计，并加以温度补偿。对含水量高、呈流态状的稀泥或浆状物料，可将电极直接插入进行 pH 测量。对黏稠状物料可离心或过滤后，测其液体的 pH，对粉、粒、块状物料，称取制备好的样品 50 g（干基），置于 1L 塑料瓶中，加入新鲜蒸馏水 250 mL，使固液比为 1∶5，加盖密封后，放在振荡机上［振荡频率（110 ± 10）次/min，振幅 40 mm］于室温下，连续振荡 30 min，静置 30 min 后，测上清液的 pH，每种废物取两个平行样品测定其 pH，差值不得大于 0.15，否则

应再取1~2个样品重复进行试验，取中位值报告结果。对于高pH（10以上）或低pH（2以下）的样品，两个平行样品的pH测定结果允许差值不超过0.2，还应报告环境温度、样品来源、粒度级配；试验过程的异常现象；特殊情况下试验条件的改变及原因。

四、反应性的试验方法

测定方法包括：①撞击感度测定；②摩擦感度测定；③差热分析测定；④爆炸点测定；⑤火焰感度测定。具体测定方法见标准。

五、遇水反应性的试验方法

遇水反应性包括：①固体废物与水发生剧烈反应而放出热量，使体系温度升高可用温升实验测定；②与水反应释放出有害气体，如乙炔、硫化氢、砷化氢、氰化氢等。现介绍释放有害气体的装置和步骤。

（一）反应装置

移250 mL高压聚乙烯塑料瓶，另配橡皮塞（将塞打一个6 mm的孔），插入玻璃管，装置如图3-4-1所示。振荡器采用调速往返式水平振荡器、100 mL注射器，配带6号针头。

（二）试验步骤

称取固体废物50 g（干重），置于250 mL的反应容器内，加入25 mL水汽（用1 mol/L HCl调节pH为4），加盖密封后，固定在振荡器上，振荡频率为（110 ± 10）次/min，振荡30 min后停机，静置30 min。用注射器抽气50 mL，注入不同的5 mL吸收液中，测定其氰化氢、硫化氢、砷化氢、乙炔的含量。第n次抽50 mL气体的测量校正值：

$$\text{校正值} = \text{测得值} \times \left(\frac{275\ \text{mL}}{225\ \text{mL}}\right)^{n}$$

式中：225 mL——塑料瓶空间体积；

275 mL——塑料瓶空间体积和注射器体积之和。

有害气体测定方法见标准方法，例如美国EPA标准。

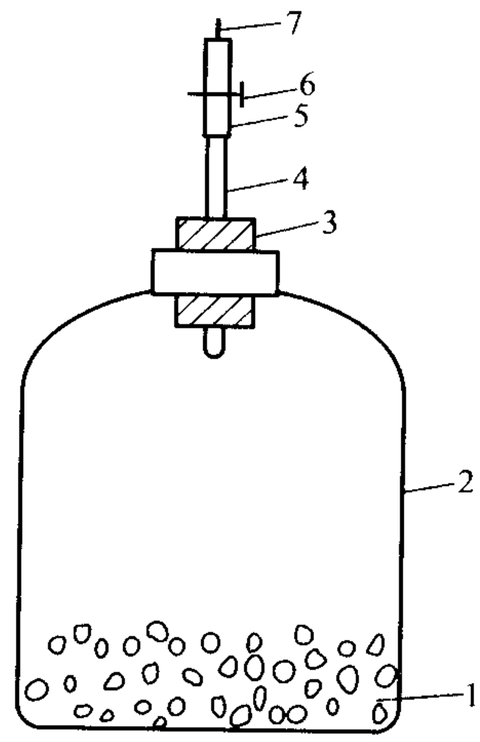


图3-4-1　固体废物反应器

1. 固体废物；2. 250 mL塑料瓶；3. 橡皮塞；4. 玻璃管；5. 乳胶管；6. 止水夹；7. 气体抽气口

六、浸出毒性试验

固体废物受到水的冲淋、浸泡，其中有害成分将会转移到水相而污染地面水、地下水，导致二次污染。

浸出试验采用规定办法浸出水溶液，然后对浸出液进行分析。我国规定的分析项目有：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。

浸出办法如下：

称取100 g（干基）样品（无法采用干基质量的样品则先测水分，加以换算），置于浸出容积为2 L（ϕ130 × 160）具盖广口聚乙烯瓶中，加水1 L（先用氢氧化钠或盐酸调pH至5.8~6.3）。

将瓶子垂直固定在水平往复振荡器上，调节振荡频率为（110 ± 10）次/min，振幅40 mm，在室温下振荡8 h，静止16 h。

通过0.45 μm滤膜过滤，滤液按各分析项目要求进行保护，于合适条件下储存备用。每种样品做两个平行浸出试验，每瓶浸出液对欲测项目平行测定两次，取算术平均值报告结果；对于含水污泥样品，其

滤液也必须同时加以分析并报告结果；试验报告中还应包括被测样品的名称、来源、采集时间、样品粒级配情况、试验过程的异常情况、浸出液的 pH、颜色、乳化和相分层情况；试验过程的环境温度及其动范围、条件改变及其原因。

考虑到样品与浸出容器的相容性，在某些情况下，可用类似形状与容器的玻璃瓶代替聚乙烯瓶。例测定有机成分宜用硬质玻璃容器，对某些特殊类型的固体废物，由于安全及样品采集等方面的原因，无严格按照上述条件进行试验时，可根据实际情况适当改变。浸出液分析项目按有关标准的规定及相应的析方法进行。

第二节 生活垃圾特性分析

一、垃圾采集和样品处理

从不同的垃圾产生地、储存场或堆放场采集有整体代表性的样品，是垃圾特性分析的第一步，也是证数据准确的重要前提。为此，应充分研究垃圾产生地区的基本情况，如居民情况、生活水平、堆放间；还要考虑在收集、运输、储存过程等可能的变化，然后制定周密的采样计划。采样过程必须详细记地点、时间、种类、表现特性等。在记录卡传递过程中，必须有专人签署，便于查核。

二、采样量

采样量通常依据被分析的量、最大粒度和体积来确定各类垃圾样品的最低量。例如，按下式计算：

$$G = 0.06d$$

式中：G——样品质量，kg；

d——垃圾的最大粒度，mm。

样品根据情况进行粉碎、干燥再储存。水分含量、pH、垃圾的质量、体积、容量等应按要求测定记录。

三、垃圾的粒度分级

粒度采用筛分法，按筛目排列，依次连续摇动 15 min，依次转到下一号筛子，然后计算每一粒度微所占的百分比。如果需要在样品干燥后再称量，则需在 70 ℃ 的温度下烘干 24 h，然后再在干燥器中冷后筛分。

四、淀粉的测定

垃圾在堆肥处理过程中，需借助淀粉量分析来鉴定堆肥的腐熟程度。这一分析化验的基础是在堆肥过程中形成了淀粉碘化络合物。这种络合物颜色的变化取决于堆肥的降解度，当堆肥降解尚未结束时，呈蓝色，降解结束时即呈黄色。堆肥颜色的变化过程是深蓝—浅蓝—灰—绿—黄。这种样品分析试验的步骤如下：

（1）将 1 g 堆肥置于 100 mL 烧杯中，滴入几滴酒精使其湿润，再加 20 mL 36% 的高氯酸。

（2）用纹网滤纸（90 号纸）过滤。

（3）加入 20 mL 碘反应剂到滤液中并搅动。

(4) 将几滴滤液滴到白色板上，观察其颜色变化。试剂是碘反应剂，将 2 g 反应剂溶解到 500 mL 水中，再加入 0.08 g 碘，36% 的高氯酸，酒精。

五、生物降解度的测定

垃圾中含有大量天然的和人工合成的有机物质，有的容易生物降解，有的难以生物降解。通过试验已经寻找出一种可以在室温下对垃圾生物降解做出适当估计的 COD 试验方法，即：

(1) 称取 0.5 g 已烘干磨碎的样品于 500 mL 锥形瓶中。

(2) 准确量取 20 mL $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_7\right)=2$ mol/L 重铬酸钾溶液加入样品瓶中并充分混合。

(3) 用另一支量筒量取 20 mL 硫酸加到样品瓶中。

(4) 在室温下将这一混合物放置 12 h 且不断摇动。

(5) 加入大约 15 mL 蒸馏水。

(6) 再依次加入 10 mL 磷酸，0.2 g 氟化钠和 30 滴指示剂，每加入一种试剂后必须混合。

(7) 用标准硫酸亚铁铵溶液滴定，在滴定过程中颜色的变化是从棕绿—绿蓝—蓝—绿，在等当点时出现的是纯绿色。

(8) 用同样的方法在不放样品的情况下做空白试验。

(9) 如果加入指示剂时已出现绿色，则试验必须重做，必须再加 30 mL 重铬酸钾溶液。

(10) 生物降解物质的计算：

$$BDM=\frac{1.28(V_2-V_1)\cdot V\cdot c}{V_2}$$

式中：BDM——生物降解度；

V_1——滴定体积，mL；

V_2——空白试验滴定体积，mL；

V——重铬酸钾的体积，mL；

c——重铬酸钾的浓度。

注意：在以上计算中，假定 1 mL $c\left(\frac{1}{6}K_2Cr_2O_2\right)=1$ mol/L 的 $K_2Cr_2O_7$，将 3 mg 碳氧化成 CO_2，那么在生物降解中碳的总含量大约 47%。

硫酸亚铁铵溶液浓度为 $c\left\{\frac{1}{2}(NH_4)_2Fe(SO_4)_2\cdot 6H_2O\right\}=0.5$ mol/L，指示剂为二苯胺指示剂，配方是小心地将 100 mL 浓硫酸加到 20 mL 蒸馏水中，然后再加入 0.5 g 二苯胺。

六、热值的测定

焚烧是有机类工业有害废物、生活垃圾、部分医院废弃物处理的重要方法，从卫生角度要求医院中病性废弃物、传染性废弃物必须焚烧，发达国家由于生活垃圾分类较好，部分垃圾焚烧可以发电。

热值是废物焚烧处理的重要指标，分高热值（H_0）和低热值（H_n），废物中可燃物燃烧时产生的反应一般以蒸气形式挥发，因此，相当一部分能量不能被利用。所以当垃圾的高热值 H_0 测出后，应扣除水蒸发和燃烧时加热惰性物质所需要的热量，由高热值换算成低热值。显然，低热值在实际工作中意义更大，两者换算公式为：

$$H_n=H_0\left[\frac{100-(I+W)}{100-W_L}\right]\times 5.85W$$

式中：H_n——低热值，kJ/kg；

H_0——高热值，kJ/kg；

I——惰性物质含量，%；

W——垃圾的表面湿度，%；

W_L——剩余的和吸湿性的湿度，%。

通常 W_L对结果的精确性影响不大，因而可以忽略不计。

热值的测定可以用热量计法或热耗法。常用的热量计（氧弹卡）是通常的物理仪器，测定方法可参考仪器说明书，或物理、物理化学书籍。测定废物热值的主要困难是要了解废物的比热值，因为垃圾组分变化范围大，各种组分比热差异很大。所以测定某一垃圾的比热是一复杂过程，而对组分较为简单的（例含油污泥等）就比较容易测定。

习　题

3-4-1 鉴别一种废物是否有害，以下方法最完整的是：（　　）

A 引起或严重导致死亡率增加，引起各种疾病的增加

B 降低对疾病的抵抗力

C 在处理、贮存、运送、处置或其他管理不当时，对人体健康或环境会造成现实的或潜在的危害

D 以上说法全对

3-4-2 以下关于有害固体废弃物的说法，正确的是：（　　）

A 急性毒性的鉴别标准是：废物浸出液按规定量给小白鼠（或大白鼠）灌胃，经过 48 h，死亡2/3以上的废物

B 腐蚀性的鉴别标准是：含水废物或本身不含水，但加入定量水后的浸出液 pH≤2 或 pH≥12的废物

C 通过测定废物的 pH，可用于鉴别废弃物反应性

D 反应性通常指在常温常压下不稳定或在外界条件发生剧烈变化以致产生爆炸或放出有毒有害气体

3-4-3 以下不属于危险废物的是：（　　）

A 废胶片头　　B 焚烧残渣　　C 铁渣　　D 镍渣

3-4-4 以下关于固体废弃物运输车的采样方法的说法，正确的是：（　　）

A 当车多于规定的份样数时，每车应采份样数 = 规定份样数/车数

B 在车中，采样点应均匀分布在车厢的对角线上

C 采样点端点距车角小于 0.5 m

D 表层去掉 50 cm

3-4-5 下列废物属于危险废物的是：（　　）

A 无铅锡渣　　B 废铁屑　　C 铝屑　　D 废电池

3-4-6 以下关于固体废弃物腐蚀性的鉴别标准的说法，正确的是：（　　）

A 含水废物或本身不含水，但加入定量水后的浸出液的 pH≤5.4 或 pH≥12.5 的废物

B 温度为 55 ℃以下时，对钢制品的腐蚀深度大于 0.64 cm/a 的废物

C 温度为 50 ℃以下时，对钢制品的腐蚀深度大于 0.64 cm/a 的废物

D 温度为 55 ℃以下时，对钢制品的腐蚀深度大于 0.74 cm/a 的废物

3-4-7 以下关于固体废弃物爆炸性的有害特性鉴别标准的说法，不完全正确的是：（　　）

A 不稳定，在无爆震时就很容易发生剧烈变化

B 和水混合，会产生毒性气体、蒸气或烟雾

C 在高温、高压下发生爆炸或爆炸性反应是有害特性

D 在有引发源或加热时能爆震或爆炸

3-4-8　一般具有（　　），即可称为有害固体废物。

A 慢性毒性　　B 易爆性　　C 放射性　　D 辐射性

3-4-9　下列不属于我国规定的浸出试验分析项目的是：（　　）

A 汞　　B 铜　　C 亚硝基盐　　D 硫化物

3-4-10　以下关于浸出试验的说法，正确的是：（　　）

A 先用氢氧化钠或盐酸调 pH 至 6.8～7.3

B 将瓶子垂直固定在水平往复振荡器上

C 调节振荡频率为（140±10）次/min，振幅 60 mm，在室温下振荡 8 h

D 通过 0.65 μm 滤膜过滤

3-4-11　以下关于浸出试验的说法，不正确的是：（　　）

A 每种样品做两个平行浸出试验，每瓶浸出液对欲测项目平行测定两次，取算术平均值报告结果

B 对于含水污泥样品，其滤液须同时加以分析并报告结果

C 在任何情况下，不可用类似形状与容器的玻璃瓶代替聚乙烯瓶

D 浸出试验采用规定办法浸出水溶液，然后对浸出液进行分析

3-4-12　以下关于垃圾采集分析的说法，不完全正确的是：（　　）

A 要从不同垃圾产生地、储存场或堆放场采集有整体代表性的样品

B 采样量通常依据被分析的量、最大粒度和体积来确定各类垃圾样品的最低量

C 粒度采用筛分法，如果需要在样品干燥后再称量，则需在 60 ℃的温度下烘干 12 h

D 垃圾在堆肥处理过程中，堆肥颜色的变化过程是深蓝—浅蓝—灰—绿—黄

3-4-13　以下关于焚烧热值的说法，不正确的是：（　　）

A 热值是废物焚烧处理的重要指标，分高热值和低热值

B 热值的测定只能用氧弹卡计

C 从卫生角度要求医院中病理性废弃物、传染性废弃物必须焚烧处置

D 当垃圾的高热值测出后，应扣除水蒸发和燃烧时加热惰性物质所需要的热量，由高热值换算成低热值

第五章　噪声监测与测量

声音的本质是波动。受作用的空气发生振动，当振动频率在 20 ~ 20 000 Hz 时，作用于人的耳鼓膜而产生的感觉称为声音。声源可以是固体也可以是流体（液体和气体）的振动。声音的传媒介质有空气、水和固体，它们分别称为空气声、水声和固体声等。噪声监测主要讨论空气声。

人类是生活在一个声音的环境中，通过声音进行交谈、表达思想感情以及开展各种活动。但有些声音也会给人类带来危害。例如，震耳欲聋的机器声，呼啸而过的飞机声等。这些为人们生活和工作所不需要的声音叫噪声，它是一种物理污染。

第一节　声源测量

噪声测量仪器的测量内容有噪声的强度，主要是声场中的声压，至于声强，声功率的直接测量较麻烦，故较少直接测量，只在研究中使用；其次是测量噪声的特征，即声压的各种频率组成成分。

噪声测量仪器主要有：声级计、声级频谱仪、记录仪、录音机和实时分析仪器等。

一、声级计

声级计，又叫噪声计，是一种按照一定的频率计权和时间计权测量声音的声压级和声级的仪器，是声学测量中最常用的基本仪器。它是一种电子仪器，但又不同于电压表等客观电子仪表。在把声信号转换成电信号时，可以模拟人耳对声波反应速度的时间特性；对高低频有不同灵敏度的频率特性以及不同响度时改变频率特性的强度特性。因此，声级计是一种主观性的电子仪器。

声级计可用于环境噪声、机器噪声、车辆噪声以及其他各种噪声的测量，也可用于电声学、建筑声学等测量。为了使世界各国生产的声级计的测量结果互相可以比较，国际电工委员会（IEC）制定了声级计的有关标准，并推荐各国采用。1979 年 5 月在斯德哥尔摩通过了 IEC 651《声级计》标准，我国有关声级计的国家标准是 GB 3785—83《声级计电、声性能及测试方法》。1984 年国际电工委员会又通过了 IEC804《积分平均声级计》国际标准，我国于 1997 年颁布了 GB/T 17181—1997《积分平均声级计》，它们与 IEC 标准的主要要求是一致的。2002 年国际电工委员会发布了 IEC 61672—2002《声级计》新的国际标准，该标准代替原 IEC 651—1979《声级计》和 IEC 804—1983《积分平均声级计》，我国根据该标准制定了 JJG 188—2002《声级计检定规程》。新的声级计国际标准和国家检定规程与老标准比较做了较大的修改。

（一）声级计的工作原理

声级计的工作原理见图 3 -5 -1。声压由传声器膜片接收后，将声压信号转换成电信号，经前置放大器做阻抗变换后送到输入衰减器，由于表头指示范围一般只有 20 dB，而声音范围变化可高达 140 dB，甚至更高，所以必须使用衰减器来衰减较强的信号。再由输入放大器进行定量放大。放大后的信号由计权网络进行计权，它的设计是模拟人耳对不同频率有不同灵敏度的听觉响应。在计权网络处可外接滤波器，这样可做频谱分析。输出的信号由输出衰减器减到额定值，随即送到输出放大器放大。使信号达到相应的功率输出，输出信号经 RMS 检波后（均方根检波电路）送出有效值电压，推动电表或数字显示器，显示所测的声压级分贝值。

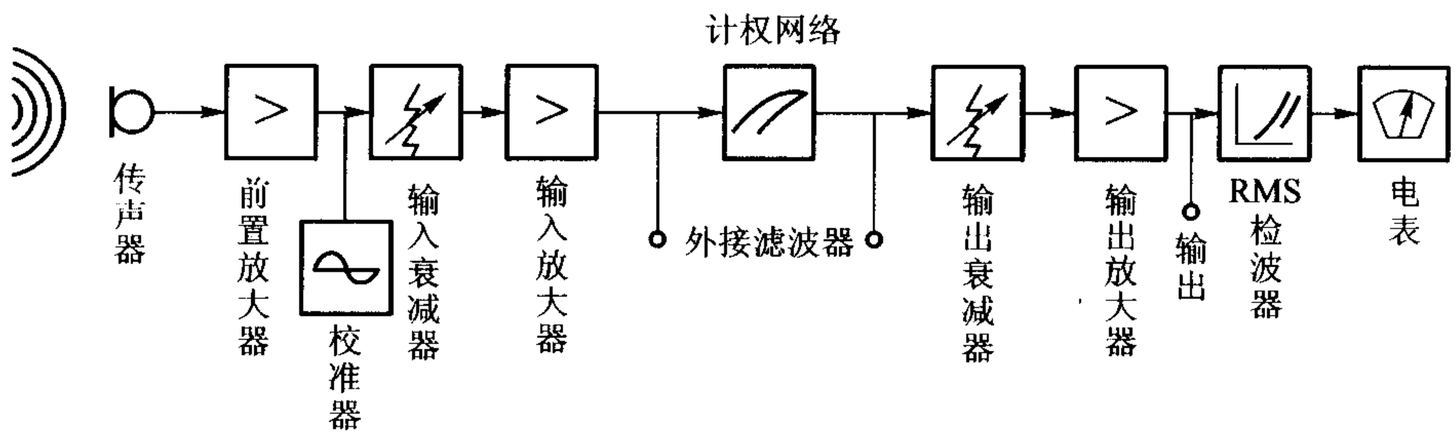


图 3－5－1　声级计工作方框图

（二）声级计的分类

按其精度将声级计分为 1 级和 2 级。两种级别的声级计的各种性能指标具有同样的中心值，仅仅是容许误差不同，而且随着级别数字的增大，容许误差放宽。按体积大小可分为台式声级计、便携式声级计和袖珍式声级计，按其指示方式可分为模拟指示（电表、声级灯）和数字指示声级计。根据 IEC651 标准和国家标准，两种声级计在参考频率、参考入射方向、参考声压级和基准温湿度等条件下，测量的准确度（不考虑测量不确定度）如表 3－5－1 所示。

表 3－5－1　两种声级计测量准确度

声级计级别	1	2
准确度/dB	±0.7	±1.0

仪器上有阻尼开关能反映人耳听觉动态特性，快挡“F”用于测量起伏不大的稳定噪声。如噪声起伏超过 4 dB 可利用慢挡“S”，有的仪器还有读取脉冲噪声的“脉冲”挡。

老式声级计的示值采用表头刻度方式，通常采用由 －5（或 －10）到 0，以及 0 到 10，跨度共 15（或 20）dB。现在使用的声级计一般具有自动加权处理数据的功能。图 3－5－2 是一种新式声级计的外形图。

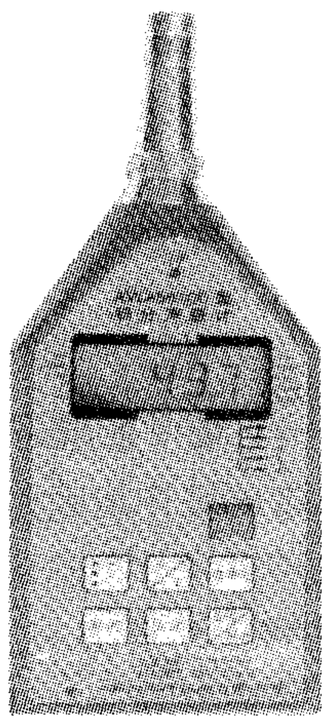


图 3－5－2　AWA5610D 型积分声级计

二、其他噪声测量仪器

（一）声级频谱仪

噪声测量中如需进行频谱分析，通常在精密声级配用倍频程滤波器。根据规定需要使用十挡，即中心频率为　31.5 Hz，63 Hz，125 Hz，250 Hz，500 Hz，1 000 Hz，2 000 Hz，4 000 Hz，8 000 Hz，16 000 Hz。

（二）录音机

有些噪声现场，由于某些原因不能当场进行分析，需要储备噪声信号，然后带回实验室分析，这就需要录音机。供测量用的录音机不同于家用录音机，其性能要求高得多。它要求频率范围宽（一般为 20 ~ 15 000 Hz），失真小（小于 3%），信噪比大（35 dB 以上），此外，还要求频响特性尽可能平直，动态范围大等。

（三）记录仪

记录仪是将测量的噪声声频信号随时间变化记录下来，从而对环境噪声做出准确评价，记录仪能将交变的声谱电信号做对数转换，整流后将噪声的峰值、均方根值（有效值）和平均值表示出来。

（四）实时分析仪

实时分析仪是一种数字式谱线显示仪，能把测量范围的输入信号在短时间内同时反映在一系列信号通道显示屏上，通常用于较高要求的研究、测量。目前使用尚不普遍。

第二节 声环境噪声测量

关于噪声的测量方法，目前国际标准化组织和各国都有测量规范，除了一般方法外，对许多机器设备、车辆、船舶和城市环境等均有相应的测量方法。

一、城市环境噪声监测方法

城市环境噪声监测包括：城市区域环境噪声监测、城市交通噪声监测、城市环境噪声长期监测和城市环境中扰民噪声源的调查测试等。

测量仪器应为精度2型以上的积分式声级计及环境噪声自动监测仪器，其性能符合GB 3785—83《声级计的电、声性能及测试方法》（注：我国已经颁布实施新标准JJG 188—2002《声级计检定规程》）的要求。测量仪器和声校准器应按规定定期检定。

测量应在无雨、无雪的天气条件下进行，风速为5.5 m/s以上时停止测量。测量时传声器加风罩以避免风噪声干扰，同时也可保持传声器清洁。铁路两侧区域环境噪声测量，应避开列车通过的时段。

测量时间分为白天（6:00—22:00时）和夜间（22:00—6:00时）两部分。白天测量一般选在8:00—12:00时或14:00—18:00时，夜间一般选在22:00—5:00时，随着地区和季节不同，上述时间可由当地人民政府按当地习惯和季节变化划定。

在昼间和夜间的规定时间内测得的等效A声级分别称为昼间等效声级L_d或夜间等效声级L_n。昼夜等效声级为昼间和夜间等效声级的能量平均值，用L_{dn}表示，单位为dB。

考虑到噪声在夜间要比昼间更吵人，故计算昼夜等效声级时，需要将夜间等效声级加上10 dB后再计算。如昼间规定为16 h，夜间为8 h，昼夜等效声级为：

$$L_{dn}=10\ \lg\left[\frac{16\times10^{0.1L_d}+8\times10^{0.1(L_n+10)}}{24}\right]$$

（一）城市区域环境噪声监测

城市区域环境噪声普查方法适用于为了解某一类区域或整个城市的总体环境噪声水平，环境噪声污染的时间与空间分布规律而进行的测量。基本方法有网格测量法和定点测量法两种。

1. 网格测量法

将要普查测量的城市某一区域或整个城市划分成多个等大的正方格，网格要完全覆盖住被普查的区域或城市。每一网格中的工厂、道路及非建成区的面积之和不得大于网格面积的50%，否则视为该网格无效。有效网格总数应多于100个。测点布在每一个网格的中心。若网格中心点不宜测量（如为建筑物、厂区内等），应将测点移动到距离中心点最近的可测量位置上进行测量。

应分别在昼间和夜间进行测量。在规定的测量时间内，每次每个测点测量10 min的连续等效A声级（L_{Aeq}）。将全部网格中心测点测得的10 min的连续等效A声级做算术平均运算，所得到的平均值代表一区域或全市的噪声水平。

将测量到的连续等效A声级按5 dB一挡分级（如60～65 dB，65～70 dB，70～75 dB）。用不同的颜色或阴影线表示每一挡等效A声级，绘制在覆盖某一区域或城市的网格上，用于表示区域或城市的噪声污染分布情况。

2. 定点测量法

在标准规定的城市建成区中，优化选取一个或多个能代表某一区域或整个城市建成区环境噪声平均水平的测点，进行24 h连续监测。测量每小时的L_{Aeq}及昼间的L_d和夜间的L_n可按网格测量法的测量方法测量。将每小时测得的连续等效A声级按时间排列，得到24 h的声级变化图形，用于表示某一区域或城

环境噪声的时间分布规律。

（二）城市交通噪声监测

测点应选在两路口之间，道路边人行道上，离车行道的路沿 20 cm 处，此处离路口应大于 50 m，这样该测点的噪声可以代表两路口间的该段道路交通噪声。

为调查道路两侧区域的道路交通噪声分布，垂直道路按噪声传播由近及远方向设测点测量。直到噪声级降到临近道路的功能区（如混合区）的允许标准值为止。

在规定的测量时间段内，各测点每隔 5 s 记一个瞬时 A 声级（慢响应），连续记录 200 个数据，同时记录车流量（辆/h）。

将 200 个数据从小到大排列，第 20 个数为 L_{90}，第 100 个数为 L_{50}，第 180 个数为 L_{10}。并计算 L_{eq}，因为交通噪声基本符合正态分布，故可用：

$$L_{eq} \approx L_{50} + \frac{d^2}{60},\quad d = L_{10} - L_{90}$$

目前使用的积分式声级计大多带有计算 L_{eq} 的功能，可自动将所测数据从大到小排列后计算显示 L_{eq} 的值。

评价量为 L_{eq} 或 L_{10}，将每个测点 L_{10} 按 5 dB 一挡分级（方法同前），以不同颜色或不同阴影线画出每段马路的噪声值，即得到城市交通噪声污染分布图。

全市测量结果应得出全市交通干线 L_{eq}，L_{10}，L_{50}，L_{90} 的平均值（L）和最大值，以及标准偏差，以作为城市间比较。

$$L = \frac{1}{l}\sum_{k=1}^{n} L_k\, l_k$$

式中：l——全市干线总长度，km；

L_k——所测 k 段干线的声级 L_{eq}（或 L_{10}）；

l_k——所测第 k 段干线的长度，km。

【例 3-5-1】 下面是一份噪声测量记录，试计算 L_{10}，L_{50}，L_{90}，L_{eq}，L_{NP}。

环境噪声测量记录

____年____月____日　　____时____分至____时____分

星期____　　测量人____

天气____　　仪器____

地点____路____路交叉口　　计权网络A 挡

噪声源交通噪声，7 辆/min　　快慢挡　慢挡

取样间隔 5 s　　取样总次数100 次

58	62	65	76	80	67	61	69	70	64
65	65	68	66	69	69	68	68	55	60
66	70	62	66	65	70	72	70	73	65
62	60	55	57	59	70	62	68	67	71
68	66	60	58	60	68	63	66	61	62
64	67	64	66	66	58	61	70	70	67
66	68	68	65	69	68	63	69	70	64
68	69	71	74	66	67	68	71	65	66
70	70	70	68	70	62	60	70	62	62
65	66	57	65	58	71	66	67	55	60

L_{10} =　　L_{50} =　　L_{90} =

L_{eq} =

L_{NP} =

解法一

(1) 将测量数据填入下表：

环境噪声（区域、交通）测量数据表

编号		地点		时 分至 时 分
仪器		测量人		
主要噪声来源		干线长 (km) 宽 (m)	车流量	重 辆

L_i		统计数			L_{eq}计算	
十位	个	N_i	$\sum N_i$	累计	L'_i	L_m 略算
50	0					
	1					
	2					
	3					
	4					
	5	下	3	3	60	
	6		0	3	—	
	7	丁	2	5	60	
	8	正	4	9	64	
	9		1	10	59	
60	0	正一	6	16	68	
	1	下	3	19	66	
	2	正下	8	27	71	
	3	丁	2	29	66	
	4	正	4	33	70	
	5	正正	9	42	75	
	6	正正丁	12	54	76.8	
	7	正一	6	60	75	
	8	正正丁	12	72	78.8	
	9	正一	6	78	77	
70	0	正正下	13	91	81	
	1	下	4	95	77	
	2	一	1	96	72	
	3	一	1	97	73	
	4	一	1	98	74	
	5	一	0	98	—	
	6		1	99	76	
	7		0	99	—	
	8		0	99	—	
	9		0	99	—	

续表

十位	个	N_i	$\sum N_i$	累计	L'_i	L_m 略算
80	0	一	1	100	80	
	1					
	2					
	3					
	4					
	5					
	6					
	7					
	8					
	9					

$L_{10}=70$　　$L_{50}=66$　　$L_{90}=59$　　$L_{eq}=$　　$\sigma=$

(2) L_i 为测量的 A 声级瞬时值，N_i 为 L_i 的个数，用划“正”字统计。例如 55 dB（A）出现 3 次，故在该项 N_i 处填“下”；57 dB 出现 2 次，在该项 N_i 处填“丁”，…。然后在 $\sum N_i$ 处分别填“3”，“2”，…。

(3) 累积一项填法为：声级从小往大累积填写，例 55 dB（A）共出现 3 次，故填“3”，56 dB（A）未出现，此处仍填“3”，因为 56 dB（A）以下共出现 3 次，57 dB（A）出现 2 次，累积数填 3 + 2 = 5，以此类推，这样在累积数分别为 10，50，90 处的分贝值分别为 L_{90}，L_{50}，L_{10}，此处为 59，66 和 70。

(4) $L'_i = L_i + 10\ \lg N_i$（用于 L_{eq} 计算过程）：

N_i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	13	17	19	23	29	31
$10\ \lg N_i$	0	3	5	6	7	8	9	9	10	10	10	11	12	13	14	15	16

$L_i = 55$ dB（A）

$N_i = 3$

$L'_i \approx (55 + 5)$ dB $= 60$ dB（A）

L'_i 数值共有（单位为 dB）：60，60，64，59，68，66，71，66，70，75，76.8，75，78.8，77，81，77，72，73，74，76，80。

(5) L_m 略算：将各 L'_i 按噪声叠加原理相加所得数值，方法可用图 3－5－2 声级计或下表。

$L_1 - L_2$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	以上
ΔL	3	2.5	2.1	1.8	1.5	1.2	1.0	0.8	0.6	0.5	0.4	0.3	0.3	0.3	0.2	0	

按上法计算得 $L_m \approx 88.4$ dB

(6) L_{eq} 计算：$L_{eq} = L_m - 10\ \lg\ (\sum N_i)$

区域计算：$L_{eq} = L_m - 20$ dB（100 个数据）

交通噪声：$L_{eq} = L_m - 23$ dB（200 个数据）

本题为 $L_{eq} = (88.4 - 20)$ dB

$= 68.4$ dB

解法二

（1）用唱名法在下面表格统计不同声级出现的频数（上面一行），然后将频数从最高位声级向低位声级累积相加，并填写在相应格内（下面一行）。

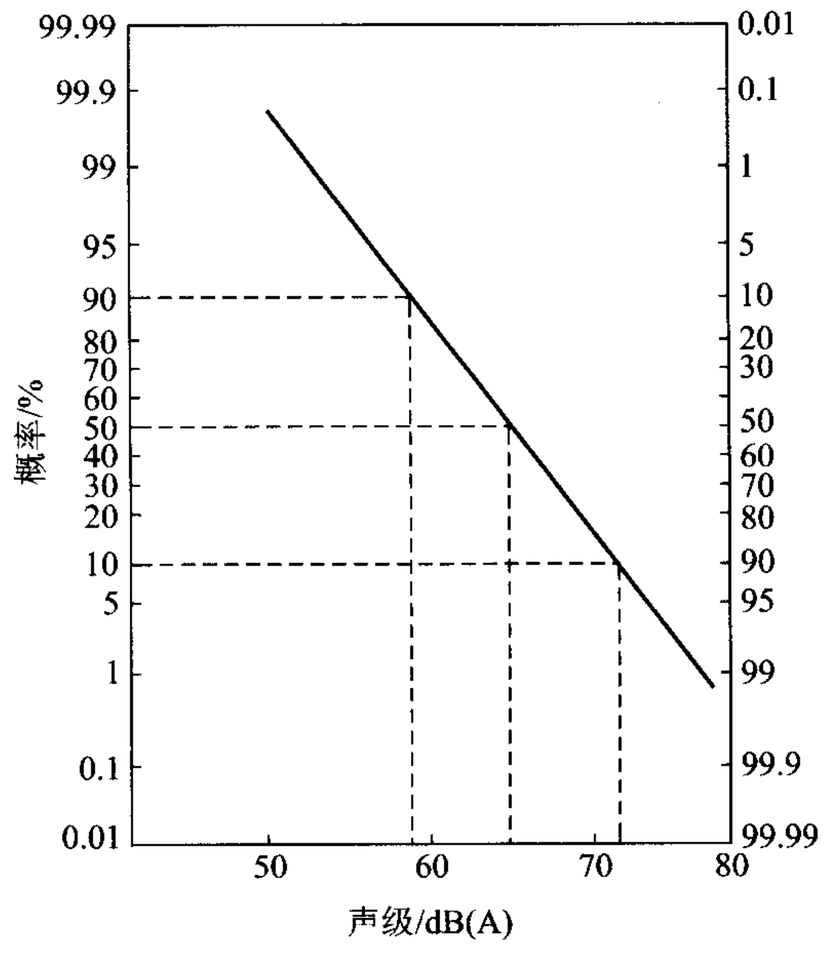
	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
50						3	0	2	4	1
						100	97	97	95	91
60	6	3	8	2	4	9	12	6	12	6
	90	84	81	73	71	67	58	46	40	28
70	13	4	1	1	1	0	1	0	0	0
	22	9	5	4	3	2	2	1	1	1
80	1									
	1									

（2）在正态概率纸上以横坐标为声级，纵坐标为累积百分数（本例测定值为100次累积频数等于累积百分数）画出累积分布曲线图（例题3-5-1图），如符合正态分布（例交通噪声等）应为一直线，从图中可查得相应的L_{10}，L_{50}，L_{90}分别为71 dB（A），66 dB（A），59 dB（A）。

（3）按公式$L_{eq} \approx L_{50} + \frac{d^2}{60}$，$L_{NP} = L_{eq} + d$计算：

$$d = L_{10} - L_{90} = 71 - 59 = 12$$

$$L_{eq} = \left(66 + \frac{12^2}{60}\right)\text{dB} = 68.4\ \text{dB} \qquad L_{NP} = (68.4 + 12)\,\text{dB} = 80.4\ \text{dB}$$



例题3-5-1图　用正态概率纸求L_{10}，L_{50}，L_{90}

二、工业企业噪声监测方法

测量工业企业噪声时，传声器的位置应在操作人员的耳朵位置，但人需离开。

测点选择的原则是：若车间内各处A声级波动小于3 dB，则只需在车间内选择1～3个测点；若车

内各处声级波动大于 3 dB，则应按声级大小，将车间分成若干区域，任意两区域的声级应大于或等于 3 dB，而每个区域内的声级波动必须小于 3 dB，每个区域取 1～3 个测点。这些区域必须包括所有工人为观察或管理生产过程而经常工作、活动的地点和范围。

如为稳态噪声则测量 A 声级，记为 dB（A），如为不稳态噪声，测量等效连续 A 声级或测量不同 A 声级下的暴露时间，计算等效连续 A 声级。测量时使用慢挡，取平均读数。

测量时要注意减少环境因素对测量结果的影响，如应注意避免或减少气流、电磁场、温度和湿度等因素对测量结果的影响。

测量结果记录于表 3－5－2 和表 3－5－3。测量的 A 声级的暴露时间必须填入对应的中心声级下面，以便计算。如 78～82 dB（A）的暴露时间填在中心声级 80 之下，83～87 dB（A）的暴露时间填在中心声级 85 之下。

表 3－5－2　工业企业噪声测量记录表

___厂____车间，厂址____，____年____月____日

测量仪器	名称	型号	校准方法									备注	
车间设备状况	机器名称	型号	功率	运转状态								备注	
				开（台）	停（台）								
设备分布测点示意图													
数据记录	测点	声级/dB		倍频带声压级/dB									
		A	C	31.5	63	125	250	500	1 000	2 000	4 000	8 000	16 000

表 3－5－3　等效连续声级记录表

	测点	中心声级										等效连续声级
		80	85	90	95	100	105	110	115	120	125	
暴露时间/min												
备注												

若车间

三、机动车辆噪声测量方法

机动车辆包括各类型汽车、摩托车、轮式拖拉机等。机动车辆所发出的噪声是流动声源，故影响面很广，在城市环境噪声中以交通运输噪声最突出。

我国机动车辆噪声测量方法（GB 1496—79）和摩托车噪声测量方法（GB 5467—85）简要摘录如下。

（一）车外噪声测量

1. 测量条件

（1）测量场地应平坦而空旷，在测试中心以 50 m 为半径的范围内，不应有大的反射物，如建筑物、围墙等。

（2）测试场地跑道应有 100 m 以上平直、干燥的沥青路面或混凝土路面，路面坡度不超过 0.5%。

（3）本底噪声（包括风噪声）应比所测车辆噪声低 10 dB，并保证测量不被偶然的其他声源所干扰。

（4）为避免风的噪声干扰，可采用防风罩，但应注意防风罩对声级计灵敏度的影响。

（5）声级计附近除读表者外，不应有其他人员，如不可缺少时，则必须在读表者背后。

（6）被测车辆不载重，测量时发动机应处于正常使用温度。若车辆带有其他辅助设备亦是噪声源，测量时是否开动，应按正常使用情况而定。

2. 测量场地及测点位置

（1）测量场地的形式。见示意图 3－5－3 和图 3－5－4。

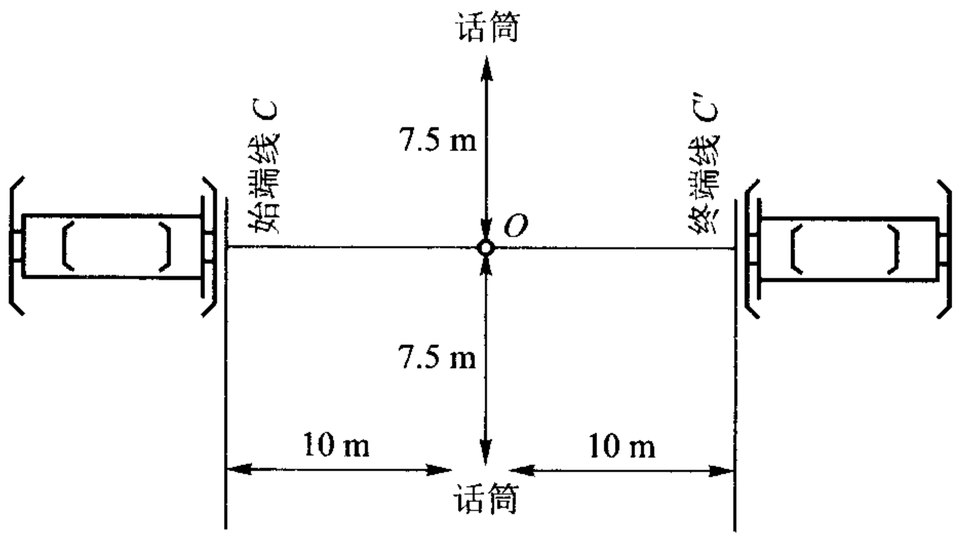


图 3－5－3　车外噪声测量场地示意图

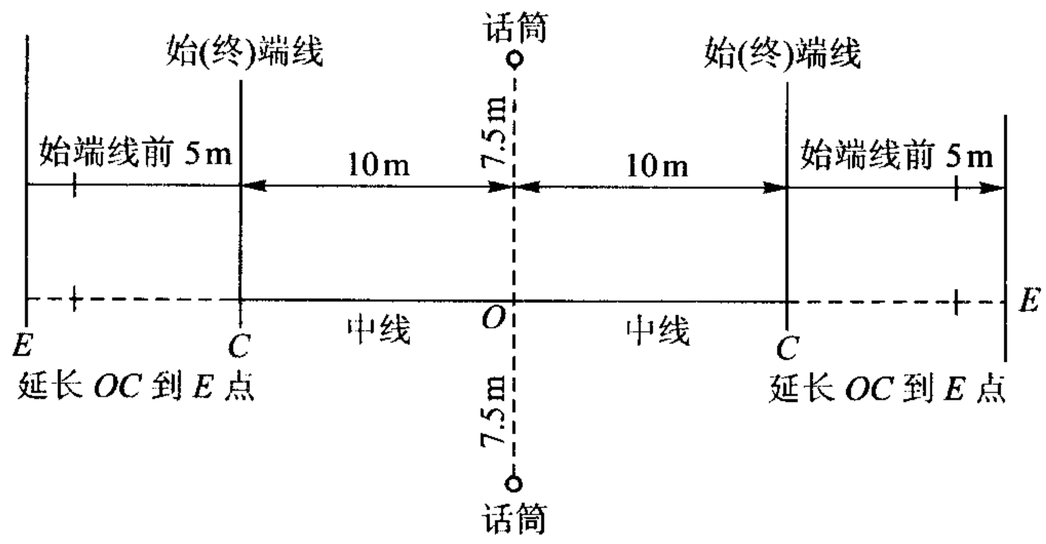


图 3－5－4　摩托车测量场地示意图

（2）测试话筒位于 20 m 跑道中心点 *O* 两侧，各距中线 7.5 m，距地面高度 1.2 m，用三脚架固定，话筒平行于路面，其轴线垂直于车辆行驶方向。

3. 加速行驶，车外噪声测量方法

（1）车辆须按下列规定条件稳定地到达始端线。

行驶挡位：前进挡位为 4 挡以上的车辆用第三挡；挡位为 4 挡或 4 挡以下的用第二挡。

发动机转速为发动机额定转速的3/4。如果此时车速超过50 km/h，那么车辆应以50 km/h的车速稳定地到达始端线。

拖拉机以最高挡位，最高车速的3/4稳定地到达始端线。

对于自动换挡车辆，使用在试验区间加速最快的挡位。

在无转速表时，可以控制车速进入测量区，即以所定挡位所能达到最高车速的3/4稳定地到达始端线。

(2) 从车辆前端到达始端线开始，立即将油门踏板踏到底，直线加速行驶，当车辆后端到达终端线时，立即停止加速。车辆后端不包括拖车以及和拖车联结的部分。

本测量要求被测车辆在后半区域发动机达到最高转速。如果车辆达不到这个要求，可延长*OC*距离为15 m，如仍达不到这个要求，车辆使用挡位要降低一挡。

(3) 声级计用“A”计权网络，“快挡”进行测量，读取车辆驶过时的声级计表示的最大读数。

(4) 同样的测量往返进行两次，车辆同侧两次测量结果之差不应大于2 dB。并把测量结果记入表3-5-4，取每侧两次声级的平均值中最大值即为被测车辆的最大噪声级，若只用一个声级计测量，同样的测量应进行四次，即每侧测量两次。

4. 匀速行驶，车外噪声测量方法

(1) 车辆用直接挡位，油门保持稳定，以50 km/h的车速匀速通过测量区域。拖拉机以最高挡位，最高车速的3/4匀速驶过测量区域。

(2) 声级计用“A”计权网络，“快挡”进行测量，读取车辆驶过时声级计表示的最大读数。

(3) 同样的测量往返进行两次，车辆同侧两次测量结果之差不应大于2 dB。并把测量结果记入表3-5-4，若只用一个声级计测量，同样的测量应进行四次，即每侧测量两次。

表3-5-4　车外噪声测量记录表

测量日期	出厂日期
测量地点	额定载客（重）量
路面状况	发动机额定转数
测量仪器	前进挡数
本底噪声	加速起始发动机转数
车辆牌照号	匀速行驶车速
车辆型号	行驶里程

	测量位置	次数	噪声级/dB（A）	平均值/dB（A）
加速行驶	左侧	1		
		2		
	右侧	1		
		2		
匀速行驶	左侧	1		
		2		
	右侧	1		
		2		

测量人员_____　　驾驶人员_____

车辆最大行驶噪声_____ dB（A）

（二）车内噪声测量

1. 车内噪声测量条件

（1）测量跑道应有足够试验需要的长度，应是平直、干燥的沥青路面或混凝土路面。

（2）测量时风速（指相对于地面）应不大于 20 km/h（即 5.6 m/s）。

（3）测量时车辆门窗应关闭，车内带有其他辅助设备，若是噪声源，测量时是否开动，应按正常使用情况而定。

（4）车内环境噪声必须比所测车内噪声低 10 dB，并保证测量不被偶然的其他声源所干扰。

（5）车内除驾驶和测量人员外，不应有其他人员。

2. 车内噪声测点位置

（1）车内噪声通常在人耳附近布置测点。

（2）驾驶室内噪声测点位置见图 3－5－5。

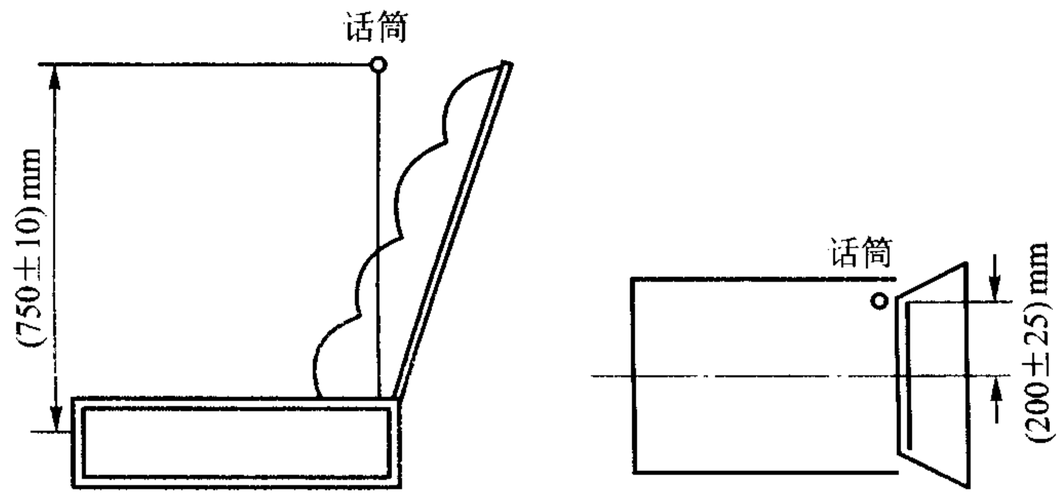


图 3－5－5 驾驶室内噪声测量图

（3）载客车室内噪声测点可选在车厢中部及最后一排座位的中间位置。

3. 测量方法

（1）车辆挂直接挡位，以 50 km/h 以上的不同车速匀速行驶，进行测量。

（2）用声级计“快”挡测量 A，C 计权声级。分别读取表头指针最大读数的平均值，测量结果记入表 3－5－5。

（3）进行车内噪声频谱分析时，应包括中心频率为 31.5 Hz，63 Hz，125 Hz，250 Hz，500 Hz，1 000 Hz，2 000 Hz，4 000 Hz，8 000 Hz 的倍频带。测量结果记入表 3－5－6。

对摩托车需测定排气管后方噪声，方法如下：摩托车发动机采用无负荷运转（即空挡），调整到标定转速的 60% 进行测量。声级计用“A”计权网络，“快”挡进行测量，取声级计最大读数。用平行测量两次以上（摩托车应调向进行）。取其平均值作为被测摩托车的排气管后方噪声测量值。测量数据和结果，按表 3－5－7 填写。

表 3－5－5 车内噪声测量记录表

测量日期		车辆型号			
测量地点		车辆牌照号			
路面状况		额定载客（重）量			
测量仪器		行驶里程			
测点位置		挡位	车速	噪声级/dB	
				A	C
驾驶室					
载客室	中部				
	后部				

表 3-5-6　车内噪声频谱

车速_____km/h

频率/Hz	A	C	31.5	63	125	250	500	1 000	2 000	4 000	8 000
前部											
中部											
后部											
测量人员	驾驶人员										

表 3-5-7　摩托车排气管后方噪声测量记录表

摩托车型号_____车架编号_____发动机编号_____

试验地点_____路面状况_____试验日期____年____月____日

汽油_____润滑油_____混合比_____

大气压_____kPa　　气温____K　　相对湿度____%　　风速____m/s

测试装置_____　　试验员_____　　驾驶员_____

测定序号	本底噪声/dB（A）	噪声级/dB（A）		备　注
		测定值	平均值	

四、机场周围飞机噪声测量方法

机场周围飞机噪声测量方法（GB 9661—1988）包括精密测量和简易测量。精密测量需要做时间函数的频谱分析，简易测量只需经频率计权的测量，现介绍简易测量方法。

测量条件：气候条件为无雨、无雪，地面上 10 m 高处的风速不大于 5 m/s，相对湿度不应超过 90%，不应小于 30%。

传声器位置：测量传声器应安装在开阔平坦的地方，高于此地面 1.2 m，离其他反射壁面 1 m 以上，注意避开高压电线和大型变压器。所有测量都应使传声器膜片基本位于飞机标称飞行航线和测点所确定的平面内，即是掠入射。

在机场的近处应当使用声压型传声器，其频率响应的平直部分要达到 10 kHz。要求测量的飞机噪声级最大值至少超过环境背景噪声级 20 dB，测量结果才被认为可靠。

测量仪器：精度不低于 2 型的声级计或机场噪声监测系统及其他适当仪器。声级计的性能要符合 GB 3785 的规定（注：我国目前已经颁布实施新标准 JJG 188—2002《声级计检定规程》）。

声级计接声级记录器，或用声级计和测量录音机。读 A 声级或 D 声级最大值，记录飞行时间、状态、机型等测量条件。读取一次飞行过程的 A 声级最大值，一般用慢响应；在飞机低空高速通过及离跑道近处的测量点用快响应。当用声级计输出与声级记录器连接时，记录器的笔速对应于声级计上的慢响应为 16 mm/s，快响应为 100 mm/s。在记录纸上要注明所用纸速、飞行时间、状态和机型。没有声级记录器时可用录音机录下飞行信号的时间历程，并在录音带上说明飞行时间、状态、机型等测量条件，然后在实验室进行信号回放分析。测量记录填入表 3-5-8。

表 3-5-8 机场周围飞机噪声测量记录表

测点编号_____ 测点位置_____ 环境背景噪声____ dB

测量日期____年____月____日 监测人____

气象条件：气温____℃ 湿度____% 风向____ 风速____ m/s

测量仪器：名称____ 型号____ 备注____

监测时间	飞行状态起降	飞机型号	L_{Amax}/dB	持续时间/s	L'_{Amax}/ dB	L_{EPN}/dB	备注

注：风速指 10 m 高处风速。

习 题

3-5-1 以下关于噪声的定义的说法，不正确的是：( )

A 噪声污染属于能量污染

B 噪声污染特点是其具有可感受性、瞬时性、局部性

C 环境噪声是指户外和户内各种声音的总称

D 城市环境噪声按来源可分为交通噪声、工业噪声、施工噪声、社会生活噪声、其他噪声

3-5-2 在下列有关建筑噪声的叙述中，不正确的是：( )

A 建筑施工噪声而引起的烦恼，主要是由振动产生的固体声引起

B 因使用铁锤或钢球去撞击而产生冲击性噪声

C 因建筑施工而引起的噪声必须与工厂噪声规定值相同

D 锻压机噪声和打桩机噪声最易引起人们的烦恼

3-5-3 以下关于航空噪声危害大的理由叙述中，不正确的是：( )

A 由于发生在上空，所以危害面积大

B 喷气机的噪声是以金属性的低频成分为主

C 喷气机的声功率为 10 kW 以上，声功率级高达 160 dB 以上

D 因航空噪声是间断的，所以是多次冲击的声音

3-5-4 以下关于噪声性耳聋的叙述中，错误的是：( )

A 因某噪声而引起的暂时性耳聋的程度，对估计因该噪声而引起的永久性耳聋有用

B 为测量耳聋的程度，要进行听力检查

C 使用耳塞是防止噪声性耳聋的一种手段

D 当暴露时间为 8 h，为防噪声性耳聋的噪声容许值为 110 dB

3-5-5 因噪声而使收听清晰度下降问题，同下列现象中最有关系的是：( )

A 干涉 B 掩蔽 C 反射 D 衍射

3-5-6 以下关于各种噪声的说法，不正确的是：( )

A 环境噪声是指户外各种声音的总和

B 本底噪声是指与待测信号无关的噪声

C 背景噪声主要是指电声系统中有用信号以外的电干扰

D 航空噪声是连续的

3-5-7 以下关于噪声的叙述中，不正确的是：( )

A 当某噪声级与背景噪声级之差很小时，则感到很嘈杂

B 对噪声的烦恼程度同噪声级、频率成分、冲击性、持续时间以及发生的频繁度有关

C　由于各人的身心状态不同，对同一噪声信号会有不同的感受

D　为保证睡眠不受影响，室内噪声级最好控制在 40 dB 以下

3-5-8　以下关于声音速度的描述中，错误的是：(　　)

A　声音的速度与频率无关

B　声音在钢铁中的传播速度比在空气中慢

C　声音的波长乘以频率就是声音的速度

D　声音的速度在气温高时变快

3-5-9　在噪声监测中最常使用的声级计计权网络为：(　　)

A　线性　　B　A 计权　　C　B 计权　　D　C 计权

3-5-10　一声压级为 70 dB，另一声压级为 50 dB，则总声压级为：(　　)

A　70 dB　　B　73 dB　　C　90 dB　　D　120 dB

3-5-11　设一人单独说话时声压级为 60 dB，现有 10 人同时说话，则总声压级为：(　　)

A　60 dB　　B　66 dB　　C　70 dB　　D　80 dB

3-5-12　以下关于环境噪声的测量方法，正确的是：(　　)

A　风罩用于减小风致噪声的影响和保护传声器，故户外测量时传声器应加戴风罩

B　无论采用何种方法进行噪声测量，测量前后均需对测量仪器进行校准，测量前后灵敏度相差不得大于 3 dB

C《城市区域环境噪声标准》(GB 3096—93) 所指的交通干线道路两侧区域系指车流量大于 50 辆/h 的道路两侧区域

D　噪声测量应尽量选在远声场中进行

3-5-13　以下关于工厂车间现场噪声的测量方法，错误的是：(　　)

A　测点传声器位置应选在法定厂界内 1 m 处

B　高度大于 1.2 m 的噪声敏感处

C　如厂界有围墙，测点应高于围墙

D　噪声测量时段一般分为昼间和夜间两个时段

3-5-14　GB 3096—93 是指：(　　)

A　工业企业厂界噪声标准　　B　城市区域环境噪声标准

C　建筑施工场界噪声标准　　D　施工噪声标准

3-5-15　以下关于 L_{10}，L_{50}，L_{90}和 L_{eq}描述中，错误的是：(　　)

A　L_{10}在取样时间内有 10% 的时间声级超过此值，相当于噪声的平均峰值

B　L_{50}在取样时间内有 50% 的时间声级超过此值，相当于噪声的平均中值

C　L_{90}在取样时间内有 90% 的时间声级超过此值，相当于噪声的平均峰值

D　L_{eq}某规定时间内声级的能量平均值

3-5-16　以下说法正确的是：(　　)

A　声音高亢的是噪声　　B　声音低沉的是噪声

C　声音无序的是噪声　　D　以上说法都不对

第三篇习题参考答案

3-1-1	B	3-1-2	C	3-1-3	A	3-1-4	B	3-1-5	B	3-1-6	D
3-1-7	D	3-1-8	A	3-1-9	A	3-1-10	B	3-1-11	C	3-1-12	A
3-1-13	D	3-1-14	C	3-1-15	B	3-1-16	D	3-1-17	B	3-1-18	C
3-1-19	C	3-1-20	A								

3-2-1	A	3-2-2	C	3-2-3	A	3-2-4	D	3-2-5	A	3-2-6	C
3-2-7	B	3-2-8	C	3-2-9	A	3-2-10	A	3-2-11	A	3-2-12	C
3-2-13	A	3-2-14	B	3-2-15	B	3-2-16	D	3-2-17	B	3-2-18	A
3-2-19	C	3-2-20	C	3-2-21	D	3-2-22	A	3-2-23	B	3-2-24	C

3-3-1	C	3-3-2	A	3-3-3	D	3-3-4	D	3-3-5	D	3-3-6	C
3-3-7	B	3-3-8	C	3-3-9	A	3-3-10	B	3-3-11	B	3-3-12	A
3-3-13	A	3-3-14	B	3-3-15	D	3-3-16	D	3-3-17	A	3-3-18	D
3-3-19	D	3-3-20	B	3-3-21	A	3-3-22	A	3-3-23	B	3-3-24	B
3-3-25	B	3-3-26	B	3-3-27	A	3-3-28	B	3-3-29	C	3-3-30	A

3-4-1	D	3-4-2	D	3-4-3	C	3-4-4	B	3-4-5	D	3-4-6	B
3-4-7	C	3-4-8	C	3-4-9	C	3-4-10	B	3-4-11	C	3-4-12	C
3-4-13	B										

3-5-1	C	3-5-2	C	3-5-3	B	3-5-4	D	3-5-5	B	3-5-6	D
3-5-7	A	3-5-8	B	3-5-9	B	3-5-10	A	3-5-11	C	3-5-12	A
3-5-13	A	3-5-14	B	3-5-15	C	3-5-16	D				