“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

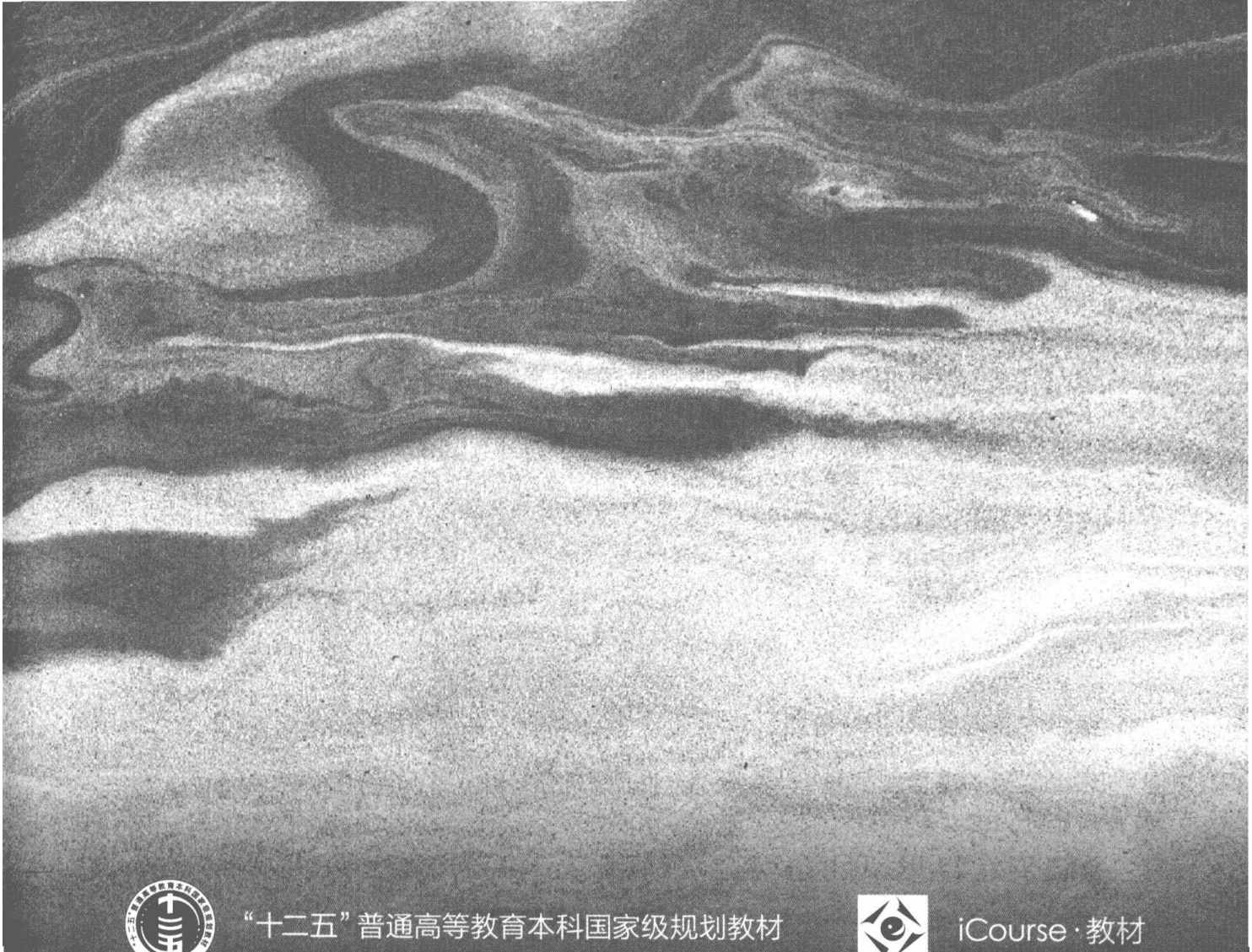
iCourse·教材

环境监测

（第六版）

奚旦立　主编

中国教育出版传媒集团
高等教育出版社



“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材

iCourse·教材

环境监测

（第六版）

奚旦立　主编

王晓辉　康天放　马春燕　陈玲　葛飞　编

中国教育出版传媒集团

高等教育出版社·北京

内容提要

本书第五版为“十二五”普通高等教育本科国家级规划教材。本次修订保留了《环境监测》(第五版)的基本框架，根据学科发展进行了必要的调整、修改与补充。

全书共十章，分别为：绪论、水和废水监测、空气和废气监测、固体废物监测、土壤质量监测、环境污染生物监测、物理性污染监测、遥感监测、环境污染自动监测、环境监测管理和质量保证。本书配套大量数字资源，读者可以登录数字资源配套网站拓展学习，还可以登录爱课程网学习国家级精品资源共享课“环境监测”和中国大学 MOOC“环境监测”。

本书主要作为高等学校环境科学与工程类专业的教学用书，也可供环境保护及相关专业技术人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

环境监测 / 奚旦立主编. --6 版. --北京:高等教育出版社,2024.4

ISBN 978-7-04-061624-8

Ⅰ.①环… Ⅱ.①奚… Ⅲ.①环境监测-高等学校-教材 Ⅳ.①X83

中国国家版本馆 CIP 数据核字(2024)第 029102 号

Huanjing Jiance

策划编辑 陈正雄　责任编辑 宋明玥 陈正雄　封面设计 王 洋　版式设计 马 云
责任绘图 黄云燕　责任校对 吕红颖　责任印制 高 峰

出版发行 高等教育出版社
社　　址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
印　　刷 北京市艺辉印刷有限公司
开　　本 787mm×1092mm 1/16
印　　张 29.25
字　　数 700 千字
购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598

网　　址 http://www.hep.edu.cn
http://www.hep.com.cn
网上订购 http://www.hepmall.com.cn
http://www.hepmall.com
http://www.hepmall.cn
版　　次 1987 年 5 月第 1 版
2024 年 4 月第 6 版
印　　次 2024 年 9 月第 2 次印刷
定　　价 63.00 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题，请到所购图书销售部门联系调换
版权所有 侵权必究
物 料 号 61624-00

新形态教材网使用说明

环境监测
（第六版）

奚旦立　主编

1 计算机访问https://abooks.hep.com.cn/61624，或手机扫描下方二维码，访问新形态教材网小程序。

2 注册并登录，进入“个人中心”，点击“绑定防伪码”。

3 输入教材封底的防伪码（20位密码，刮开涂层可见），或通过新形态教材网小程序扫描封底防伪码，完成课程绑定。

4 在“个人中心”→“我的图书”中选择本书，开始学习。

环境监测（第六版）

作者 奚旦立 主编

出版单位 高等教育出版社

出版时间 2024-04-30

ISBN 978-7-04-061624-8

开始学习　收藏

“环境监测”是环境科学与工程类专业的专业核心课程之一。

本数字课程资源基于东华大学环境科学与工程学院奚旦立教授与团队主持建设的国家级精品课程、国家级精品资源共享课，以及中国大学MOOC“环境监测”同名课程。数字课程内容系统全面，体现了环境监测的新进展，教学适宜性好；与教材衔接配套，包括教学录像、电子教案、拓展图片等，涉及水、气、土、固、生物、物理性污染等不同污染介质和类型，另有从监测方法维度体现新发展的遥感监测、自动监测，以及保证环境监测质量的实验室建设、管理、数理方法等。

本数字课程适合于环境科学与工程类专业的师生与教材配合使用，也有助于学生开展自学或拓展学习。

课程绑定后一年为数字课程使用有效期。受硬件限制，部分内容无法在手机端显示，请按提示通过计算机访问学习。

如有使用问题，请直接在页面点击答疑图标进行问题咨询。

MOOC宣传片　重点精讲　电子教案

本书与爱课程网（http://www.icourses.cn/）中国大学MOOC“环境监测”（东华大学马春燕、奚旦立等主讲）和国家级精品资源共享课“环境监测”（东华大学奚旦立主讲）配套。

https://abooks.hep.com.cn/61624

第六版前言

《环境监测》是环境类教材中使用量较大、关注度较高的一本教材，是许多高校教师经常交流、不断完善、集体编写的结果。为了体现环境监测科学技术的不断发展，本教材也每隔一段时间予以修订完善。

本次教材的修订充分遵循了生态文明思想的要求，从更高的视角和要求深入教材的编写工作。不仅从内容上进行了全面的更新和拓展，也在形式上进行了改造和完善，使教材更加贴合时代的需求，更具前瞻性和实用性。本次修订从以下两个方面着手。

第一，近年来，环境科学发展迅速，从关注环境质量的变化到关心生态环境的维护和研究，层面的提高使其内涵也不断更新、发展。从更高的层面上关注全球气候变暖、关心全人类的生存环境，显然内容更广和更深入，所关注的影响环境的物质也在不断更新和完善，这就促使环境监测的指标范围扩大、内容更新，相应的技术和手段不断发展，作为教材必须予以体现。

第二，本次修订延续第五版教材的特点，继续做好纸质教材与数字资源的配套。中国大学 MOOC(http://www.icourses.cn/imooc/)上东华大学环境监测在线开放课程，以及本教材的教学视频、电子教案、实验案例等也将根据本次修订，进行相应的更新。

本教材第一章、第三章和第十章由东华大学马春燕、奚旦立执笔；第二章第一节至第四节、第六章由同济大学陈玲、郭美婷执笔；第二章第五节至第九节、第九章由河北科技大学王晓辉执笔；第四章、第五章由北京工业大学康天放执笔；第七章由湘潭大学许银、葛飞执笔；第八章由东华大学陈燕执笔。东华大学徐晨烨、沈忱思等参与了部分工作。奚旦立、马春燕对全书进行了统稿。

自第五版以来，除了参与编写的五校老师，编者们也收到了不少高校老师、同学来函提出宝贵的意见和建议，特此表示感谢。高等教育出版社陈正雄编审和宋明玥编辑渊博的专业知识、丰富的编辑经验和一丝不苟的工作精神，也是本教材能顺利出版的重要支撑。对他们的辛勤付出，在此致以诚挚的谢意！

编　者

2023 年 3 月

第五版前言

《环境监测》从1987年第一版出版至今已有30年了！承广大师生关爱，教材在得到较高认可度的同时，也收到许多意见和建议，使教材内容不断完善、形式不断丰富。近年来，由于我国环境保护力度的加强，国家不仅进一步完善了监测项目，新增加了许多监测的形式和方法，而且随着互联网的迅速发展，也实现了环境监测信息、技术的快速传播。新的形势对教学工作提出了新的要求和挑战。

为了更加广泛地吸取全国各地、各类高等学校环境监测课程的教学经验，融合各类学校特点，主编决定扩大第五版编写学校和人员，以适应多层次的需求。在统一严格要求和规范下，编写学校增加了同济大学和湘潭大学。本次修订保留了原有结构和形式，并根据学科发展和教学需要对各章内容进行了更新。

与本教材相配套的东华大学环境监测在线开放课程首期已于2017年10月31日在中国大学MOOC(http://www.icourses.cn/imooc/)上线。在此基础上，为更好地服务读者，本教材以纸质教材为中心，以互联网为载体，将纸质教材与数字资源充分融合，成为一本一体化设计的新形态教材。数字资源包含教学视频、电子教案、实验案例和插图等板块。在提升课程教学效果的同时，极大地丰富了知识的呈现形式，拓展了教材内容，也为学生的学习提供了思考与探索的空间。

本教材第一章、第三章、第十章由东华大学马春燕、奚旦立执笔；第二章第一节至第四节、第六章由同济大学陈玲、郭美婷执笔；第二章第五节至第九节、第九章由河北科技大学王晓辉执笔；第四章、第五章由北京工业大学康天放执笔；第七章由湘潭大学许银、葛飞执笔；第八章由东华大学陈燕执笔。朱玮、盛樱子、曹婉利参与了部分工作。奚旦立、马春燕对全书进行了统稿。

孙裕生教授对书稿进行了认真细致的审阅，并提出了许多宝贵意见。高等教育出版社的陈文编审和陈正雄副编审对本教材的出版做了大量辛勤工作，在此一并致谢！

祈望本教材对使用者有所裨益！

编　者

2018年9月28日

第四版前言

《环境监测》1987年出版第一版、1995年出版第二版(修订版)、2004年出版第三版,到如今的第四版已有24年的时间。本书从第一版到第四版在内容、形式上均根据科学的发展规律和社会的需求不断进行调整和完善。在2008年12月,由高等教育出版社和教育部高等学校环境科学与工程教学指导委员会组织召开的全国高等学校环境监测课程研讨会上,全国环境监测课程教师就如何提高环境监测教学质量和适应环境监测的实际发展需求进行了深入讨论,提出了许多意见和建议,为《环境监测》(第四版)的修订打下了坚实的基础。

本次修订后的教材由课程教材、实验教材、电子教案三部分组成。

《环境监测》(第四版)以适应我国现代环境监测实践、管理需要为主,同时反映学科发展和国内外研究进展。在课程教材中,结合近年来我国颁布的环境监测方法标准,分别对相关内容进行了修改;为了突出现场监测和应急监测在今后环境监测研究技术中的地位,将突发性环境污染事故应急监测单独立章;将原有的噪声监测、放射性污染监测与新增的光污染监测归入"物理性污染监测"。

《环境监测实验教程》以《环境监测》(第四版)为基础,内容包括单因子监测实验、综合实验及设计实验等。

《环境监测电子教案》与《环境监测》(第四版)内容相配套,以PPT形式编写,以方便教师备课;并增加了突发性环境污染事故应急监测课件、废水和废气污染源的自动监测系统介绍录像等多媒体资料。

《环境监测》(第四版)第一、三、七、八、十章由奚旦立、马春燕执笔,第二、六、九章由孙裕生、王晓辉执笔,第四、五章由康天放执笔。

希望使用本教材的教师和同学对本教材提出宝贵意见,并与我们交流心得体会,做到资源共享、优势互补,从而提高"环境监测"课程的教学质量。

编　者

2010年3月18日

第三版前言

《环境监测》第一版于1987年出版，第二版（修订版）于1995年出版，至今已在全国高等学校环境工程和环境科学专业使用了18年，得到了教师和学生的认可。他们的支持和鼓励鞭策着我们对教材进行不断的完善，以适应学科的发展与教学的需要。

本次修订在保持第二版编写体系的基础上，以国家现行标准、法规、监测技术和方法为依据，对其进行更新和完善。加强了环境样品预处理、水和废水、空气和废气中有毒有机物的监测、生物监测和环境污染监测仪器方面的内容，以及ICP-AES、GC-MS等近代分析技术、室内空气监测、生活垃圾监测、生态监测、振动测量、环境监测实验室的认可和计量认证/审查认可、工厂企业环境自动监测系统、突发性环境污染事故的应急监测、综合实验等。本书力求全面、系统地反映环境监测技术的现状及发展，充分体现国内外环境监测的新成果。

为了进一步满足教学需要，本书还将配套出版电子教案，对教材中的重点、难点作进一步的阐述，并提供更多的背景资料。

《环境监测》（第三版）共十章。第二、三、八章，第六、十章的部分章节和实验四、七、八、十一、十二、十三由孙裕生教授执笔，王晓辉老师参与了部分工作；第五章由刘秀英老师执笔，孙裕生、奚旦立教授修改；第一、四、七、九章，第十章第六节，第六章第四节及实验一、二、三、五、六、九、十、十四、十五、十六、十七由奚旦立教授执笔，李燕、邹海燕、李浩、高春梅、马春燕和沈佳璐等参与了部分工作。奚旦立、孙裕生教授对全书进行了统稿。

清华大学顾夏声院士为《环境监测》（第三版）作序，东华大学和河北科技大学环境科学与工程学院也给予了大力的支持。此外，编写过程还参考了一些相关书籍（已在书后参考文献中列出），高等教育出版社陈文、张月娥老师对本书的策划和编辑做了大量工作。在此一并表示衷心的感谢。

由于编者水平有限，书中错误和不妥之处在所难免，敬请广大读者指正。

编　者

2004年3月10日

第二版前言

《环境监测》自1987年出版以来，得到了许多读者的垂青，并被不少学校选作教材，这是对我们最大的鼓励，同时也对我们提出了更高的要求，鞭策我们在已有的基础上再接再厉，继续前进。

近几年来，我国环境保护事业取得了长足的进展。我国环境科学的发展更为迅速。仅从环境监测来说，无论在内容、范围上，还是在仪器、方法上，以及在规范和法规等各个方面，都发生了重大变化。因此，7年前编写的《环境监测》在内容上已略显陈旧，不能反映当前的学科发展水平。为了适应我国环境保护事业和教学发展的需要，我们决定对《环境监测》做一次较大的修订，为读者提供一部新版教科书。

《环境监测》第二版（修订版）除基本上保持第一版总体框架和结构，保持和发扬第一版的优点、长处外，对书中的陈旧内容和资料进行了更新，并增加了一些新知识、新技术，力求能较完整地反映环境监测的现状，但限于我们的水平，遗漏和不足也是难免的，恳请读者批评指正。

此次修订，第二、三、六、八、十章和部分实验由孙裕生教授执笔，第五章由刘秀英副教授执笔，第一、四、七、九章和部分实验由奚旦立教授执笔，并由奚旦立负责全书统稿。姜佩华参与了第一、四章的编写和整理工作，汪永辉参与了第九章的编写和整理工作，祁建珍、李新参与了第二、八章的编写和整理工作。

华东理工大学张大年教授、成都科技大学张世森教授、同济大学陈若暾副教授、上海市环境监测中心戴克慧高级工程师等对书稿进行了认真审阅，并提出了许多宝贵意见，在此特致谢意。

编　者

1994年3月

第一版前言

根据1983年环境工程类专业教材委员会第一次会议精神，由高等教育出版社组织中国纺织大学（现为东华大学）奚旦立、北京工业大学刘秀英和西安冶金建筑工程学院（现为西安建筑科技大学）郭安然合编《环境监测》教材。该教材是在各校多年使用的自编讲义基础上，根据环境工程专业教学计划，按照1984年4月修订的《环境监测教学大纲》编写的。全书共分十章：绪论、水质污染监测、大气污染监测、固体废物监测、土壤污染监测、生物污染监测、噪声污染监测、放射性污染监测、监测过程的质量保证、简易监测方法和现代监测技术等，还附有配合教材内容的实验和附录。

本教材在内容上注重结合我国环境监测的现状，力求反映当前国内外环境监测的发展趋势，并突出了环境监测的特点（采样、布点、测试方法、数据处理和质量保证等），所述内容较详细，理论与实践并重，并附有较多插图。本教材可供高等学校环境工程专业及环境监测专业使用，学时数为80~120学时（包括实验），亦可作为环境工作者参考用书。由于全国各类学校的教学情况不尽相同，差异较大，因此，选用者在选用本教材时可按各自特点予以侧重。

本书第三、六、十章和实验三（部分）、九、十一、十二、十三、十四、十五由郭安然执笔；第二、五、八章和实验四、五、六、七由刘秀英执笔；第一、四、七、九章和实验一、二、三（部分）、八、十、十六、十七、十八由奚旦立执笔，并负责全文润饰和附录选编。

本书经华东化工学院（现为华东理工大学）陆柱教授主审，中国纺织大学方柏容教授、上海环境科学研究所江研因副研究员、上海环境监测中心支克正副总工程师进行了认真的审阅。华东化工学院环境工程系张大年、何燧源和黄秀莲等老师对书稿的内容提出了许多宝贵意见。高等教育出版社张月娥及陈文老师为本书的出版做了大量工作，付出了辛勤劳动，在此一并致谢。

由于编者水平有限，合编时间仓促，疏漏和错误在所难免，请广大读者批评指正。

编　者

1986年8月

目　录

第一章　绪论 …… 1

第一节　环境监测的目的和分类 …… 1
一、环境监测的目的 …… 1
二、环境监测的分类 …… 2
第二节　环境监测的特点和监测技术概述 …… 3
一、环境监测的发展 …… 3
二、环境污染和环境监测的特点 …… 4
三、监测技术概述 …… 5
四、优先控制污染物和优先监测 …… 6
第三节　环境标准 …… 10
一、中国生态环境标准体系 …… 10
二、标准和技术法规的关系 …… 12
三、水质标准 …… 13
四、空气和废气标准 …… 26
五、土壤环境质量与固体废物控制标准 …… 29
六、未列入标准的物质最高允许浓度的估算 …… 29
思考题和习题 …… 30

第二章　水和废水监测 …… 31

第一节　水污染与水质监测 …… 31
一、水体与水污染 …… 31
二、水质监测指标 …… 31
三、水环境监测规范和标准分析方法 …… 34
第二节　水质监测方案制订 …… 36
一、地表水监测方案制订 …… 36
二、地下水监测方案制订 …… 40
三、水污染源监测方案制订 …… 40
第三节　水样采集和保存 …… 41
一、水样类型 …… 41
二、地表水样采集 …… 42

三、地下水样采集 …… 45
四、废(污)水样采集 …… 45
五、流量测量 …… 46
六、水样运输和保存 …… 47
第四节 水样预处理 …… 48
一、水样的消解 …… 49
二、分离与富集 …… 50
第五节 物理指标检验 …… 54
一、水温 …… 54
二、臭和味 …… 55
三、色度 …… 56
四、浊度 …… 57
五、透明度 …… 58
六、固体物 …… 58
七、矿化度 …… 59
八、电导率 …… 59
第六节 金属化合物的测定 …… 60
一、汞 …… 60
二、镉 …… 66
三、铅 …… 70
四、铜 …… 71
五、锌 …… 71
六、铬 …… 72
七、铝 …… 73
八、砷 …… 75
九、其他金属化合物 …… 76
第七节 非金属无机物的测定 …… 77
一、酸度和碱度 …… 77
二、pH …… 78
三、溶解氧 …… 80
四、氰化物 …… 82
五、氟化物 …… 84
六、含氮化合物 …… 88
七、硫化物 …… 94
八、含磷化合物 …… 97
九、其他非金属无机物 …… 97
第八节 有机污染物的测定 …… 98
一、综合指标和类别指标 …… 98

二、特定有机污染物 …… 112
第九节 底质和活性污泥性质测定 …… 124
一、底质 …… 124
二、活性污泥 …… 127
思考题和习题 …… 128

第三章 空气和废气监测 …… 131

第一节 空气污染基本知识 …… 131
一、大气、空气及其污染 …… 131
二、空气污染源 …… 131
三、空气中的污染物及其存在状态 …… 132
四、空气中污染物的时空分布特点 …… 134
五、空气中污染物的浓度表示方法 …… 134
第二节 空气质量监测方案制订 …… 135
一、监测目的 …… 135
二、调研及资料收集 …… 136
三、监测站(点)的布设 …… 136
四、采样频率和采样时间 …… 139
五、采样方法、监测方法和质量保证 …… 140
第三节 空气样品的采集方法和采样器 …… 140
一、直接采样法 …… 140
二、富集(浓缩)采样法 …… 141
三、采样器 …… 145
四、采样效率 …… 149
五、采样记录 …… 150
第四节 气态和蒸气态污染物的测定 …… 150
一、二氧化硫的测定 …… 150
二、氮氧化物的测定 …… 153
三、一氧化碳的测定 …… 155
四、臭氧和光化学氧化剂的测定 …… 158
五、挥发性有机物的测定 …… 160
六、甲醛的测定 …… 161
七、氟化物的测定 …… 161
八、硫酸盐化速率的测定 …… 163
九、总烃及非甲烷总烃的测定 …… 164
十、其他污染物的测定 …… 166
第五节 颗粒物的测定 …… 167

一、可吸入颗粒物和细颗粒物的测定 …… 167
二、总悬浮颗粒物的测定 …… 168
三、降尘量及其组分的测定 …… 168
四、颗粒物中化学组分的测定 …… 169
第六节 空气质量指数 …… 174
一、空气质量指数的定义与分级 …… 174
二、空气质量分指数的分级依据 …… 174
三、空气质量指数的计算方法 …… 175
第七节 酸沉降监测 …… 175
一、湿沉降 …… 176
二、干沉降 …… 178
第八节 室内环境空气质量监测 …… 179
一、采样点布设 …… 179
二、采样方法和采样装置 …… 179
三、测定方法 …… 180
第九节 污染源监测 …… 181
一、固定污染源监测 …… 181
二、流动污染源监测 …… 194
思考题和习题 …… 197

第四章 固体废物监测 …… 199

第一节 固体废物概述 …… 199
一、固体废物的定义和分类 …… 199
二、危险废物的定义和鉴别 …… 199
第二节 固体废物样品的采集和制备 …… 200
一、样品的采集 …… 201
二、样品的制备 …… 205
三、样品水分的测定 …… 205
四、样品 pH 的测定 …… 205
五、样品的保存 …… 206
第三节 危险特性的监测方法 …… 207
一、急性毒性的初筛试验 …… 207
二、易燃性的试验方法 …… 207
三、腐蚀性的试验方法 …… 207
四、反应性的试验方法 …… 208
五、遇水反应性的试验方法 …… 208
六、浸出毒性试验 …… 208

第四节 生活垃圾监测 …… 209
一、生活垃圾及其分类 …… 209
二、生活垃圾特性分析 …… 210
三、渗滤液分析 …… 211
四、渗滤试验 …… 212
第五节 有害物质的毒理学研究方法 …… 214
一、实验动物的选择及毒性试验分类 …… 214
二、吸入染毒试验 …… 216
三、口服毒性试验 …… 217
四、鱼类毒性试验 …… 217
思考题和习题 …… 218

第五章 土壤质量监测 …… 219

第一节 土壤基本知识 …… 219
一、土壤组成 …… 219
二、土壤的基本性质 …… 221
三、土壤背景值 …… 222
四、土壤污染 …… 223
五、土壤环境质量标准 …… 223
第二节 土壤环境质量监测方案 …… 225
一、监测目的 …… 225
二、资料收集 …… 226
三、监测项目与监测频率 …… 226
四、采样点布设 …… 227
五、样品采集 …… 228
六、样品保存 …… 229
七、监测方法 …… 229
八、土壤监测质量控制 …… 231
九、土壤环境质量评价 …… 231
第三节 土壤样品的采集、加工与管理 …… 232
一、土壤样品的采集 …… 232
二、土壤样品的加工与管理 …… 233
第四节 土壤样品的预处理 …… 235
一、土壤样品分解法 …… 235
二、土壤样品提取法 …… 236
三、净化和浓缩 …… 236
第五节 土壤污染物的测定 …… 236

一、土壤水分 …… 236
二、pH …… 237
三、可溶性盐分 …… 237
四、金属化合物 …… 237
五、有机物 …… 241
思考题和习题 …… 243

第六章 环境污染生物监测 …… 245

第一节 水环境污染生物监测 …… 245
一、监测目的、样品采集和监测项目 …… 245
二、监测方法 …… 247
第二节 空气污染生物监测 …… 263
一、利用植物监测 …… 264
二、利用动物监测 …… 267
三、利用微生物监测 …… 268
第三节 土壤污染生物监测 …… 268
一、土壤污染的植物监测 …… 268
二、土壤污染的动物监测 …… 271
三、土壤污染的微生物监测 …… 277
第四节 生态监测 …… 277
一、生态监测的定义 …… 277
二、生态监测的类型及内容 …… 278
三、生态监测的任务和特点 …… 279
四、生态监测方案及技术路线 …… 280
五、生态监测指标体系 …… 281
六、生态指标监测方法 …… 284
七、生态监测技术 …… 284
思考题和习题 …… 285

第七章 物理性污染监测 …… 287

第一节 噪声与振动污染监测 …… 287
一、噪声污染监测 …… 287
二、振动污染监测 …… 306
第二节 核和电磁辐射监测 …… 308
一、基础知识 …… 308
二、环境中的放射性和辐射 …… 313

三、核辐射与电磁辐射防护标准 …… 317
四、放射性测量实验室和检测器 …… 320
五、放射性监测 …… 325
六、电磁辐射监测 …… 329
第三节　光和热污染监测 …… 330
一、光污染监测 …… 330
二、热污染监测 …… 331
思考题和习题 …… 332

第八章　遥感监测 …… 334

第一节　遥感基础 …… 334
一、遥感的定义、组成和分类 …… 334
二、遥感的原理与应用 …… 335
第二节　大气环境遥感监测 …… 336
一、大气臭氧 …… 337
二、大气颗粒物 …… 337
三、大气有害气体 …… 337
第三节　水环境遥感监测 …… 338
一、水环境的特点 …… 338
二、水资源 …… 340
三、水污染 …… 341
第四节　生态环境遥感监测 …… 345
一、生态环境遥感原理 …… 345
二、生态环境遥感监测的应用 …… 345
三、土地利用监测 …… 346
四、植被遥感监测 …… 348
第五节　“3S”在环境监测中的应用 …… 352
一、“3S”技术简介 …… 352
二、利用“3S”技术开展环境监测 …… 353
思考题和习题 …… 354

第九章　环境污染自动监测 …… 355

第一节　环境空气质量连续自动监测系统 …… 355
一、环境空气质量连续自动监测系统的组成与功能 …… 355
二、子站布设及监测项目 …… 356
三、子站内的仪器装备 …… 356

四、环境空气质量自动监测仪器 …… 357
五、气象观测 …… 365
第二节 地表水水质自动监测系统 …… 365
一、地表水水质自动监测系统的组成与功能 …… 365
二、水质自动监测站的布设及装备 …… 366
三、监测项目与监测方法 …… 367
四、水质自动监测仪器 …… 369
五、水质监测船 …… 373
六、近岸海域水质自动监测系统 …… 374
第三节 环境噪声自动监测系统 …… 375
一、环境噪声自动监测系统的组成与功能 …… 375
二、环境噪声监测点布设 …… 375
第四节 污染源在线监测系统 …… 376
一、水污染源在线监测系统 …… 376
二、烟气连续排放监测系统 …… 377
三、固定污染源废气中非甲烷总烃排放连续监测 …… 381
第五节 生态环境监测网 …… 383
一、生态环境监测网管理与组成 …… 383
二、国家大气环境监测网 …… 384
三、国家地表水质量监测网 …… 384
四、其他国家生态环境质量监测网 …… 385
五、污染源监测网 …… 386
六、生态环境监测信息网 …… 386
第六节 环境应急监测 …… 387
一、突发环境事件应急监测的定义及流程 …… 387
二、应急监测的内容及方案 …… 387
三、应急监测报告 …… 390
四、应急监测仪器设备 …… 390
第七节 快速监测 …… 390
一、简易比色法 …… 390
二、试剂盒法 …… 392
三、气体检测管法 …… 393
四、便携式检测仪 …… 394
思考题和习题 …… 396

第十章　环境监测管理和质量保证 …… 397

第一节　环境监测管理 …… 397
一、主要环境监测管理制度 …… 397
二、环境监测管理的内容和原则 …… 398
第二节　质量保证的意义和内容 …… 400
第三节　实验室认可和计量认证/审查认可概述 …… 400
一、中国实验室国家认可制度 …… 400
二、计量认证/审查认可 …… 401
三、实验室认可与计量认证/审查认可(验收)的关系及其发展 …… 403
第四节　监测实验室基础 …… 404
一、实验用水 …… 404
二、试剂与试液 …… 405
三、实验室的环境条件 …… 406
四、实验室的管理及岗位责任制 …… 406
第五节　监测数据的结果表述和统计检验 …… 409
一、数据的处理和结果表述 …… 409
二、测量结果的统计检验 …… 416
第六节　实验室质量保证 …… 417
一、名词解释 …… 417
二、实验室内质量控制 …… 419
三、实验室间质量控制 …… 428
第七节　标准分析方法和分析方法标准化 …… 430
一、标准分析方法 …… 430
二、分析方法标准化 …… 431
三、监测实验室间的协作试验 …… 432
第八节　环境标准物质/样品 …… 433
一、基体和基体效应 …… 433
二、标准物质/样品定义及其区别 …… 434
三、环境标准样品的应用 …… 435
第九节　质量保证检查单和环境质量图 …… 435
一、质量保证检查单 …… 435
二、环境质量图 …… 437
思考题和习题 …… 443

参考文献 …… 445

第一章 绪 论

环境监测是环境科学的一个重要分支学科。环境化学、环境物理学、环境地学、环境工程学、环境医学、环境管理学、环境经济学及环境法学等所有环境科学的分支学科，都需要在了解、评价环境质量及其变化趋势的基础上，才能进行各项研究和制定有关的管理、经济法规。环境监测数据是客观评价环境质量状况、反映污染治理成效、实施环境管理与决策的基本依据。生态环境监测是生态环境保护工作的“顶梁柱”和生态文明建设的重要支撑。

“监测”一词可理解为监视、测定等，环境监测就是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。判断环境质量，仅对某一污染物进行某一地点、某一时刻的分析测定是不够的，必须对各种有关污染因素、环境因素在一定范围、时间、空间内进行测定，分析其综合测定数据，才能对环境质量做出确切评价。因此，环境监测包括对污染物分析测试的化学监测（包括物理化学方法）；对物理（或能量）因子热、声、光、电磁辐射、振动及放射性等强度、能量和状态测试的物理监测；对生物由于环境质量变化所发出的各种反应和信息，如受害症状、生长发育、形态变化等测试的生物监测；对区域群落、种群的迁移变化进行观测的生态监测。

随着科技创新和进步，特别是国产卫星的快速发展，天地一体化的生态遥感监测系统逐渐建立和完善，环境监测的立体化、自动化和智能化水平显著提高。环境监测的范围得到了拓展，由小范围的、特定时间的环境质量和污染源监测发展到对重点关注区域，如重要生态功能区、自然保护区等大范围、全天候监测。

从信息技术角度看，环境监测是环境信息的捕获、传递、解析和综合的过程。只有在对监测信息进行解析、综合的基础上，才能全面、客观、准确地揭示监测数据的内涵，对环境质量及其变化做出正确的评价。近年来，监测信息传输网络和大数据平台的发展和建设，使监测大数据的关联分析成为可能，这可为生态环境保护决策、管理和执法提供科学有效的数据支持。

环境监测作为环境科学中的重要基础学科，也是一门理论和实践并重的应用学科。在学习过程中，只有与实习实践相结合，才能掌握和应用，真正成为生态文明建设中践行工匠精神的“一线哨兵”。

第一节 环境监测的目的和分类

一、环境监测的目的

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、环境规划及环境质量的预测等提供科学依据。具体可归纳为：

（1）根据环境质量标准，评价环境质量。

微视频 1-1

（2）根据污染特点、分布情况和环境条件，追踪污染源、研究和预测污染变化趋势，为实现监督管理、控制污染提供依据。

（3）收集环境本底数据，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。

（4）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。

二、环境监测的分类

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。我国环境保护部（现为生态环境部）2007 年颁布《环境监测管理办法》（39 号令），规定县级以上环境保护部门环境监测活动的管理职责是：① 环境质量监测；② 污染源监督性监测；③ 突发环境污染事件应急监测；④ 为环境状况调查和评价等环境管理活动提供监测数据的其他环境监测活动。

（一）按监测目的分类

1. 监视性监测（又称为例行监测或常规监测）

对指定的有关项目进行定期的、长时间的监测，以确定环境质量及污染源状况、评价控制措施的效果，衡量环境标准实施情况和环境保护工作的进展。这是监测工作中量最大、面最广的工作。

监视性监测包括对污染源的监督监测（污染物浓度、排放总量、污染趋势等）和环境质量监测（所在地区的空气、水质、噪声及固体废物等监督监测）。

2. 特定目的监测（又称为特例监测）

根据特定的目的，环境监测可分为：

（1）污染事故监测：在发生污染事故，特别是突发性环境污染事故时进行应急监测，往往需要在最短的时间内确定污染物的种类；对环境和人类的危害；污染因子扩散方向、速度和危及范围；控制的方式、方法；为控制和消除污染提供依据，供管理者决策。这类监测常采用流动监测（车、船等）、简易监测、低空航测、遥感等手段。

（2）仲裁监测：主要针对污染事故纠纷、环境法律执行过程中产生的矛盾进行监测。仲裁监测应由国家指定的具有质量认证资质的部门来执行，以提供具有法律责任的数据（公证数据），供执法部门、司法部门仲裁。

（3）考核验证监测：包括对环境监测技术人员和环境保护工作人员的业务考核、上岗培训考核；环境监测方法验证和污染治理项目竣工时的验收监测等。

（4）咨询服务监测：为政府部门、科研机构、生产单位提供的服务性监测。例如，建设新企业进行环境影响评价时，需要按评价要求进行监测；政府或单位开发某地区时，该地区环境质量是否符合开发要求，以及项目与相邻地区环境相容性等，可通过咨询服务监测工作获得参考意见。

3. 研究性监测（又称为科研监测）

研究性监测是针对特定目的的科学研究而进行的监测。例如，对环境本底的监测及研究，对有毒有害物质对从业人员影响的研究，对新的污染因子监测方法的研究，对痕量甚至超痕量污染物的分析方法的研究，对复杂样品、干扰严重样品的监测方法的研究，环境质量

的变化和预测，为监测工作本身服务的科研工作的监测，如对统一方法、标准分析方法的研究和对标准物质的研制等。这类研究往往要求多学科合作进行。

（二）按监测介质对象分类

按监测介质对象分类，环境监测可分为水质监测、空气或废气监测、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、光监测及卫生（病原体、病毒、寄生虫等）监测等。

第二节　环境监测的特点和监测技术概述

一、环境监测的发展

1. 被动监测

环境污染虽然自古就有，但环境科学作为一门学科是在20世纪50年代才开始发展起来的。最初危害较大的环境污染事件主要是由化学毒物造成的，因此，对环境样品进行化学分析以确定其组成和含量的环境分析就产生了。由于环境污染物通常处于痕量级（mg/kg、μg/g）甚至更低，并且基体复杂，流动性、变异性大，又涉及空间分布与变化，所以对分析的灵敏度、准确度、分辨率和分析速度等提出了很高要求。因此，环境分析实际上促进了分析化学的发展。这一阶段称为污染监测阶段或被动监测阶段。

微视频 1-2

2. 主动监测

随着科学的发展，到了20世纪后期，人们逐渐认识到影响环境质量的因素不仅是化学因素，还有物理因素（包括噪声、振动、光、热、电磁辐射、放射性等）、生物因素等，所以用生物（动物、植物）的生态、群落、受害症状等的变化作为判断环境质量的标准更为确切可靠，从生物监测向生态监测发展，即在时间和空间上对特定区域范围内生态系统或生态系统组合体的类型、结构和功能及其组合要素进行系统的观测和测定，以了解、评价和预测人类活动对生态系统的影响，为合理利用自然资源、改善生态环境提供科学依据。此外，某一化学毒物的含量仅是影响环境质量的因素之一，环境中各种污染物之间、污染物与其他物质、其他因素之间还存在着协同作用、相加作用、独立作用和拮抗作用等，所以环境分析只是环境监测的一部分。环境监测的手段除了化学手段，还有物理、生物等手段。同时，从点污染的监测发展到面污染及区域性的立体监测，这一阶段称为环境监测阶段，也称为主动监测或目的监测阶段。

3. 自动监测

随着监测技术的发展和监测范围的扩大，整体监测质量有了提高，但由于受采样手段、采样频率、采样数量、分析速度、数据处理速度等限制，仍不能及时地监视环境质量变化，预测变化趋势，更不能根据监测结果发布采取应急措施的指令。20世纪70年代开始，发达国家相继建立了连续自动监测系统，在地区布设网点或在重点污染源布设监测点，进行在线监测，并使用了遥感、遥测手段，监测仪器用计算机遥控，数据用有线或无线传输的方式送到监测中心控制室，经计算机处理，可自动打印成指定的表格，画成污染态势、浓度分布图，可以在极短时间内观察到空气、水体污染浓度变化，预测预报未来环境质量。当污染程度接近或

超过环境标准时，可发布指令、通告并采取环保措施。这一阶段称为污染防治监测阶段或自动监测阶段。

4. 遥感监测

近年来随着国产卫星的快速发展，遥感技术在环境监测领域的应用越来越广泛。遥感监测具有范围大、信息量多、效率高、受地面条件限制小等优点，从而被应用于宏观生态环境要素的监测，我国亦建成天基卫星、空基遥感、航空无人机、移动监测车和地面观测五种手段为一体的“五基”协同生态环境立体遥感监测体系。实现了环境监测由点向面、静态向动态、平面向立体发展，进一步提升了我国生态环境管理精细化、信息化、智慧化水平。

二、环境污染和环境监测的特点

（一）环境污染的特点

环境污染是各种污染因子本身及其相互作用的结果。同时，环境污染还受社会评价的影响而具有社会性。它的特点可归纳为：

1. 时间分布性

污染物的排放量和污染因子的排放强度随时间而变化。例如，工厂排放污染物的种类和浓度往往随时间而变化；河流的潮汛和丰水期、枯水期的交替，都会使污染物浓度随时间而变化。随着气象条件的改变，同一污染物在同一地点的污染浓度可相差数十倍。交通噪声的强度随着不同时间内车辆流量的变化而变化。

2. 空间分布性

污染物和污染因子进入环境后，随着水和空气的流动而被稀释扩散。不同污染物的稳定性和扩散速度与污染物性质有关，因此，不同空间位置上污染物的浓度和强度分布是不同的。为了正确表述一个地区的环境质量，单靠某一点监测结果是不完整的，必须根据污染物的时间、空间分布特点，科学地制订监测方案（包括监测网、点布设，监测项目和采样频率设计等），然后对监测所获得的数据进行统计分析，才能得到较全面而客观的反映。

3. 环境污染与污染物含量（或污染因子强度）的关系

有害物质引起毒害的量与其无害的自然本底值之间存在一定的界限。所以，污染因子对环境的危害有一个阈值。对阈值的研究，是判断环境污染及污染程度的重要依据，也是制定环境标准的科学依据。

4. 污染因子的综合效应

环境是一个由生物（动物、植物、微生物）和非生物组成的复杂体系，必须考虑各种因素的综合效应。以传统毒理学观点分析，多种污染物同时存在对人或生物体的影响有以下几种情况：① 独立作用，即当机体中某些器官只是由于混合物中某一组分发生危害，没有因污染物的共同作用而加深危害的，称为污染物的独立作用。② 相加作用，混合污染物各组分对机体的同一器官的毒害作用彼此相似，且偏向同一方向，当这种作用等于各污染物毒害作用的总和时，称为污染的相加作用。如大气中二氧化硫和硫酸气溶胶之间、氯和氯化氢之间，当它们在低浓度时，其联合毒害作用即为相加作用，而在高浓度时则不具备相加作用。③ 协同作用，当混合污染物各组分对机体的毒害作用超过个别毒害作用的总和时，称为协同作用。如二氧化硫和颗粒物之间、氮氧化物与一氧化碳之间，就存在协同作用。④ 拮抗作用，当两种或两种以上污染物对机体的毒害作用彼此抵消一部分或大部分时，称为拮抗作

用。如动物试验表明，当食物中有 30 μg/L 甲基汞，同时又存在 12.5 μg/L 硒时，就可能抑制甲基汞的毒性。

环境污染还会改变生态系统的结构和功能。

5. 环境污染的社会评价

环境污染的社会评价与社会制度、文明程度、技术经济发展水平、民族风俗习惯、哲学、法律等问题有关。有些具有潜在危险的污染因素，因其表现为慢性危害，往往不会引起人们注意，而某些现实的、直接感受到的因素容易受到社会重视。如一条水质良好的河流，其被污染过程是长期的，在此过程中人们往往不予注意，而因噪声、烟尘等引起的社会纠纷却很普遍。

（二）环境监测的特点

环境监测就其对象、手段、时间和空间的多变性、污染组分的复杂性等，其特点可归纳为综合性、连续性、可追溯性等方面。

1. 环境监测的综合性

环境监测的综合性表现在以下几个方面：

（1）监测手段包括化学、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。

（2）监测对象包括空气、废气、水体（江、河、湖、海及地下水）、废（污）水、土壤、固体废物、生物等客体，只有对这些客体进行综合分析，才能确切描述环境质量状况。

（3）对监测数据进行统计处理、综合分析时，需涉及该地区的自然和社会各个方面情况，因此，必须综合考虑才能正确阐明数据的内涵。

2. 环境监测的连续性

由于环境污染具有时间、空间分布性等特点，只有坚持长期测定，才能从大量的数据中揭示其变化规律，预测其变化趋势，数据样本越多，预测的准确度就越高。因此，监测网络、监测点位的选择一定要科学、合理，而且一旦监测点位的代表性得到确认，必须长期坚持监测，以保证前后数据的可比性。

3. 环境监测的可追溯性

环境监测包括监测目的的确定、监测计划的制订、采样、样品运送和保存、实验室测定和数据整理等过程，是一个复杂而又有联系的系统，任何一步的差错都将影响最终数据的质量。特别是区域性的大型监测，由于参加人员众多、实验室和仪器的不同，必然会存在技术和管理水平不同。为使监测结果具有一定的准确性，并使数据具有可比性、代表性和完整性，需有一个量值追溯体系予以监督。为此，需要建立环境监测的质量保证体系。

三、监测技术概述

监测技术包括采样技术、测试技术和数据处理技术。关于采样及噪声、放射性等方面的监测技术在后面有关章节中叙述，这里以污染物的测试技术为重点进行概述。

（一）化学、物理技术

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

微视频 1-3

分析方法和仪器分析方法。

如重量法常用于残渣、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、硫化物及氰化物等的测定。

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、红外吸收光谱法、原子吸收光谱法、原子发射光谱法、X 射线荧光分析法、荧光分析法、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、电导分析法、电位分析法、离子选择电极法、库仑分析法);放射分析法(同位素稀释法、中子活化分析法、核磁共振波谱法)和流动注射分析法等。仪器分析方法被广泛用于环境污染物的定性和定量测定。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;对于污染物定性和结构的分析常采用紫外分光光度法、红外吸收光谱法、质谱法及核磁共振波谱法等技术。

(二) 生物技术

利用植物和动物在污染环境中所产生的各种反应信息来判断环境质量的方法,这是一种最直接,也是反映环境综合质量的方法。

生物监测通过测定生物体内污染物含量,观察生物在环境中受伤害所表现的症状、生物的生理生化反应、生物群落结构和种类变化等,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,电感耦合等离子体质谱法用于对 65 种元素的分析;原子荧光光谱法用于一切对荧光具有吸收能力的物质的分析;离子色谱法(IC)用于阴、阳离子的分析。在有毒有害有机污染物的分析方面,气相色谱-质谱联用技术(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 和 POPs 的分析;高效液相色谱法(HPLC)用于 PAHs、苯胺类、邻苯二甲酸酯类、酚类等的分析;离子色谱法用于 AOX、TOX 的分析;化学发光分析法分析超痕量物质也已应用到环境监测中。利用遥感技术对一个地区、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和应用也发展很快。连续自动监测系统(包括在线监测)的质量控制与质量保证工作也已逐步完善。

在发展大型、连续自动监测系统的同时,研究小型便携式、简易快速的监测技术也十分重要。例如,在突发污染事故的现场,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,这时大型固定仪器由于采样、分析时间较长,无法适应现场急需,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。

四、优先控制污染物和优先监测

对有毒有害化学污染物的监测和控制,无疑是环境监测的重点。截至 2021 年年初,美国化学文摘社(CAS)注册的化学物质已达到 1.76 亿种,而且还在以每天 8 000~10 000 种

的速度增加。目前，全世界在使用的化学品或化学品的混合物已达 35 万种。我国在 2013 年发布的《中国现有化学物质名录》中统计的化学物质约 45 000 种，且新化学物质种类以每年几十种的速度在增长，化学品潜在暴露风险在逐年增加。因此，不论从人力、物力、财力，还是从化学品的危害程度和出现频率的实际情况上看，人们都无法对每一种化学品进行监测、实行控制，而只能有重点、有针对性地对固有危害属性较大，环境中可能长期存在的并可能对环境和人体健康造成较大风险的化学品进行监测和控制，这些化学品被称为优先控制污染物，对这些污染物的监测称为优先监测。

对优先控制污染物的研究始于美国。美国根据污染物的监测频率、污染物的毒性和人群的潜在暴露量进行评价，筛选出优先控制污染物。1977 年，美国国家环境保护局颁布了《清洁水法》，明确了优先监测的污染物名单，包括 65 类共 129 种有毒物质，并且在 1981 年移除了 3 种化学性质不符的污染物，目前共有 126 种优先控制污染物。此外，专门规定饮用水使用的《安全饮用水法》授权美国国家环境保护局以保护健康和可得的技术为基础制定并发布基于健康的国家标准。到 2006 年 1 月，美国国家环境保护局公布了 87 种水污染物的标准，该法案也禁止在新的饮用水系统中使用铅管和铅焊锡。

日本政府在 1973 年颁布了《化学物质审查规制法》，对化学品进行严格控制管理。2005 年，日本发布《筛选优先监测化学物质的试验及判断标准》，根据微生物、鱼类、哺乳类、藻类、细菌突变等相关试验结果，将新化学物质和现有化学物质分成第一类、第二类或第三类监督物质，以及第一类或第二类特定化学物质（环境白皮书）。此外，日本于 1997 年开始实施污染物排放和转移登记项目，采用部分排序理论和随机线性外推法对污染物进行排序。

我国在中国环境监测总站的组织下，通过了综合国内外优先控制污染物筛选程序及方法，在 1989 年 4 月公布了《水中优先控制污染物黑名单》（以下简称为“黑名单”），其中包括 14 种化学类别共 68 种优先控制污染物。“黑名单”对我国不断加强的污染源监测及环境监测项目的增补提供了科学依据，直接服务于环境管理。

近 30 年来，随着化学品的种类不断增加，为了评估有毒有害化学品在生态环境中的风险状况，我国的优先控制污染物名单也在不断更新。环境保护部（现为生态环境部）分别于 2017 年 12 月和 2020 年 11 月分两批发布了《优先控制化学品名录》。第一批包括有机物 18 类、金属化合物 4 类，第二批包括有机物 16 类、非金属无机化合物 1 类、金属化合物 1 类。对《优先控制化学品名录》中的 40 类化学品实施环境风险管控，并落实相关管控措施要求。作为管控的基础，相关的监测方法也已基本完备。

除了已明确的优先控制污染物，仍有部分排放到环境中的具有生物毒性、环境持久性、生物累积性等特征，对生态环境或者人体健康存在较大风险，但尚未纳入管理或者现有管理措施不足的有毒有害化学物质，称为“新污染物”。目前，国内外关注的新污染物超过 20 类，每一类又包含数十或上百种化学物质，种类繁多。其中最受关注的新污染物主要包括国际公约管控的持久性有机污染物（persistent organic pollutants，POPs）、内分泌干扰物（endocrine disrupting chemicals，EDCs）、抗生素等。

2022 年 12 月，生态环境部会同有关部门印发了《重点管控新污染物清单（2023 年版）》，自 2023 年 3 月 1 日起实施。清单中包括了 4 类 14 种重点管控新污染物的名称、对应的化学文摘社登记号（CAS 号）及其主要环境风险管控措施。重点管控新污染物清单及其分类具体见表 1-1。

表 1-1 重点管控新污染物清单及其分类

编号	新污染物名称	CAS 号	分类
一	全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟(PFOS 类)	例如： 1763-23-1 307-35-7 2795-39-3 29457-72-5 29081-56-9 70225-14-8 56773-42-3 251099-16-8	《关于持久性有机污染物的斯德哥尔摩公约》明确的持久性有机污染物(POPs)
二	全氟辛酸及其盐类和相关化合物(PFOA 类)①	—	
三	十溴二苯醚	1163-19-5	
四	短链氯化石蜡②	例如： 85535-84-8 68920-70-7 71011-12-6 85536-22-7 85681-73-8 108171-26-2	
五	六氯丁二烯	87-68-3	
六	五氯苯酚及其盐类和酯类	87-86-5 131-52-2 27735-64-4 3772-94-9 1825-21-4	
七	三氯杀螨醇	115-32-2 10606-46-9	
八	全氟己基磺酸及其盐类和其相关化合物(PFHxS 类)③	—	
九	得克隆及其顺式异构体和反式异构体	13560-89-9 135821-03-3 135821-74-8	
十	二氯甲烷	75-09-2	已列入有毒有害大气污染物名录或有毒有害水污染物名录、需实施重点管控的新污染物
十一	三氯甲烷	67-66-3	

续表

编号	新污染物名称	CAS 号	分类
十二	壬基酚	25154-52-3 84852-15-3	社会高度关注的环境内分泌干扰物
十三	抗生素	—	国内外高关注的抗生素类物质
十四	六溴环十二烷	25637-99-4 3194-55-6 134237-50-6 134237-51-7 134237-52-8	已淘汰的持久性有机物
	氯丹	57-74-9	
	灭蚁灵	2385-85-5	
	六氯苯	118-74-1	
	滴滴涕	50-29-3	
	α-六氯环已烷	319-84-6	
	β-六氯环已烷	319-85-7	
	林丹	58-89-9	
	硫丹原药及其相关异构体	115-29-7 959-98-8 33213-65-9 1031-07-8	
	多氯联苯	—	

注：① PFOA 类是指：(i) 全氟辛酸(335-67-1)，包括其任何支链异构体；(ii) 全氟辛酸盐类；(iii) 全氟辛酸相关化合物，即会降解为全氟辛酸的任何物质，包括含有直链或支链全氟基团且以其中(C_7F_{15})C 部分作为结构要素之一的任何物质(包括盐类和聚合物)。下列化合物不列为全氟辛酸相关化合物：(i) C_8F_{17}—X，其中 X=F，Cl，Br；(ii) $CF_3[CF_2]_n$—R'涵盖的含氟聚合物，其中 R'=任何基团，$n>16$；(iii) 具有≥8 个全氟化碳原子的全氟烷基羧酸和膦酸(包括其盐类、脂类、卤化物和酸酐)；(iv) 具有≥9 个全氟化碳原子的全氟烷烃磺酸(包括其盐类、脂类、卤化物和酸酐)；(v) 全氟辛基磺酸及其盐类和全氟辛基磺酰氟。

② 短链氯化石蜡是指链长 C_{10}至 C_{13}的直链氯化碳氢化合物，且氯含量按质量计超过 48%，其在混合物中的浓度按质量计大于或等于 1%。

③ PFHxS 类是指：(i) 全氟己基磺酸(355-46-4)，包括支链异构体；(ii) 全氟己基磺酸盐类；(iii) 全氟己基磺酸相关化合物，是结构成分中含有 $C_6F_{13}SO_2$—且可能降解为全氟己基磺酸的任何物质。

对新污染物的监测，是掌握这些化学物质在环境中的存在情况，从而科学评估其环境风险的重要手段。目前我国对于新污染物的监测标准方法已具备一定基础，正在逐步健全。如少数持久性有机污染物已发布相关监测标准方法，抗生素、内分泌干扰物、全氟化合物等部分新污染物也已有公认的、成熟的监测方法，其标准化过程也在积极进行。

第三节 环境标准

微视频 1-4

微视频 1-5

标准化和标准的实施是现代社会的重要标志。所谓标准化，按国际标准化组织（ISO）的定义是："为了所有有关方面的利益，特别是为了促进最佳的全面经济效果，并适当考虑产品使用条件与安全要求，在所有有关方面的协作下，进行有秩序的特定活动，制定并实施各项规则的过程"。而标准则是"经公认的权威机构批准的一项特定标准化工作成果"，它通常以一项文件，并规定一整套必须满足的条件或基本单位来表示。

生态环境标准是标准中的一类，目的是防止生态环境污染，维护生态平衡，保护人群健康，对生态环境保护工作中需要统一的各项技术规范和技术要求所做的规定。生态环境标准是政策、法规的具体体现，是生态环境管理的技术基础。

一、中国生态环境标准体系

中国生态环境标准体系分为：国家生态环境保护标准和地方生态环境保护标准，其体系构成见图 1-1。

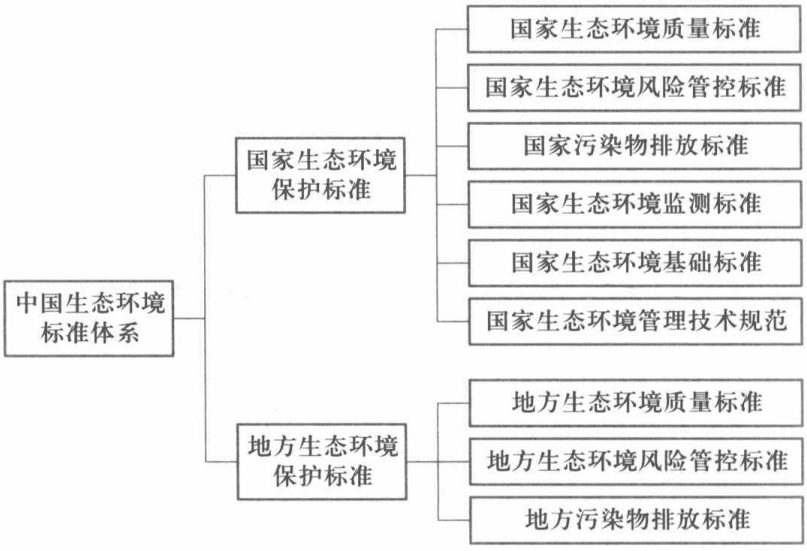


图 1-1 中国生态环境标准体系

（一）国家生态环境保护标准

国家生态环境保护标准包括：国家生态环境质量标准、国家生态环境风险管控标准、国家污染物排放标准、国家生态环境监测标准、国家生态环境基础标准和国家生态环境管理技术规范等六类。

1. 国家生态环境质量标准

制定国家生态环境质量标准的目的是保护生态环境，保障公众健康，增进民生福祉，促进经济社会可持续发展，是对环境中有害物质和因素所做的限制性规定。它是衡量环境质量的依据、环保政策的目标、环境管理的依据，也是制定污染物控制标准的基础。

2. 国家生态环境风险管控标准

目前我国的生态环境风险管控标准主要是土壤污染风险管控标准，以及法律法规规定的其他生态环境风险管控标准。它是开展生态环境风险管理的技术依据。

3. 国家污染物排放标准

根据国家生态环境质量标准，以及采用的污染控制技术，并考虑经济承受能力，对排入环境的有害物质和产生污染的各种因素所做的限制性规定，一般也称为污染物控制标准。

污染物排放标准包括大气污染物排放标准、水污染物排放标准、固体废物污染控制标准、环境噪声排放标准和放射性污染防治标准等。

大气和水污染物排放标准，根据适用对象分为行业型、综合型、通用型、流域（海域）或者区域型污染物排放标准。

行业型污染物排放标准适用于特定行业或者产品污染源的排放控制；综合型污染物排放标准适用于行业型污染物排放标准适用范围以外的其他行业污染源的排放控制；通用型污染物排放标准适用于跨行业通用生产工艺、设备、操作过程或者特定污染物、特定排放方式的排放控制；流域（海域）或者区域型污染物排放标准适用于特定流域（海域）或者区域范围内的污染源排放控制。

4. 国家生态环境监测标准

制定生态环境监测标准的目的是监测生态环境质量和污染物排放情况，开展达标评定和风险筛查与管控，规范布点采样、分析测试、监测仪器、卫星遥感影像质量、量值传递、质量控制、数据处理等监测技术要求。

生态环境监测标准包括生态环境监测技术规范、生态环境监测分析方法标准、生态环境监测仪器及系统技术要求、生态环境标准样品等。

生态环境监测技术规范包括监测方案制定、布点采样、监测项目与分析方法、数据分析与报告、监测质量保证与质量控制等内容。生态环境监测分析方法标准包括试剂材料、仪器与设备、样品、测定操作步骤、结果表示等内容。生态环境监测仪器及系统技术要求包括测定范围、性能要求、检验方法、操作说明及校验等内容。

5. 国家生态环境基础标准

生态环境基础标准是为统一规范生态环境标准的制定技术工作和生态环境管理工作中具有通用指导意义的技术要求而制定的，主要包括生态环境标准制订技术导则，生态环境通用术语、图形符号、编码和代号（代码）及其相应的编制规则等。

6. 国家生态环境管理技术规范

生态环境管理技术规范是为规范各类生态环境保护管理工作的技术要求而制定的，主要包括大气、水、海洋、土壤、固体废物、化学品、核与辐射安全、声与振动、自然生态、应对气候变化等领域的管理技术指南、导则、规程、规范等。

（二）地方生态环境保护标准

中国幅员辽阔，自然条件、环境基本状况、经济基础、产业分布、主要污染因子差异较大，有时一项标准很难覆盖和适应全国。制定地方生态环境保护标准是对国家生态环境标准的补充和完善。但应注意，地方标准制定权限为省、自治区、直辖市人民政府所有。地方生态环境保护标准包括：地方生态环境质量标准、地方生态环境风险管控标准和地方污染物排放标准。地方标准通常增加国家标准中未做规定的污染物项目，或制定“严于”国家排放标准

中的污染物浓度限值。所以,国家生态环境保护标准与地方生态环境保护标准的关系在执行方面,地方生态环境保护标准优先于国家生态环境保护标准。

(三) 各类污染物排放标准的实施原则

随着我国各类标准的不断建立、补充和完善,可能出现地方污染物排放标准、国家行业型污染物排放标准、国家综合型污染物排放标准等内容交叉、重叠的现象。其实施原则为:

1. 地方污染物排放标准优先于国家污染物排放标准;地方污染物排放标准未规定的项目,应当执行国家污染物排放标准的相关规定。

2. 同属国家污染物排放标准的,行业型污染物排放标准优先于综合型和通用型污染物排放标准;行业型或者综合型污染物排放标准未规定的项目,应当执行通用型污染物排放标准的相关规定。

3. 同属地方污染物排放标准的,流域(海域)或者区域型污染物排放标准优先于行业型污染物排放标准,行业型污染物排放标准优先于综合型和通用型污染物排放标准。流域(海域)或者区域型污染物排放标准未规定的项目,应当执行行业型或者综合型污染物排放标准的相关规定;流域(海域)或者区域型、行业型或者综合型污染物排放标准均未规定的项目,应当执行通用型污染物排放标准的相关规定。

二、标准和技术法规的关系

目前中国生态环境标准分为强制性生态环境标准和推荐性生态环境标准。生态环境质量标准和污染物排放标准及法律、法规规定必须执行的其他标准为强制性生态环境标准。强制性生态环境标准必须严格执行,超标即违法。强制性生态环境标准以外的生态环境标准属于推荐性生态环境标准。国家鼓励采用推荐性生态环境标准。如果推荐性生态环境标准被强制性生态环境标准采用,也必须强制执行。

加入世界贸易组织(WTO)以后,WTO/TBT(技术性贸易壁垒协定)关于标准的定义与我国的定义有很大不同。WTO/TBT 的定义如下所述。

标准(standard):由公认机构批准,供通用或反复使用,为产品或相关加工和生产方法制定规则、指南或特性的非强制执行文件。标准也可以包括或专门规定用于产品、加工或生产方法的术语、符号、包装、标志或标签要求。

技术法规(technical regulation):强制执行的规定产品特性或其有关加工和生产方法,包括适用的管理规定的文件。技术法规也可以包括或专门规定用于产品、加工或生产方法的术语、符号、包装、标志或标签要求。

由上述定义可见,标准属于非强制性的,不归属于国家立法体系,只规定有关产品特性,或工艺和生产方法必须遵守的技术要求,但不规定行政管理要求,是各方(生产、销售、消费、使用、研究检测、政府等)利益协商一致的结果。

而生态环境技术法规的目标是:国家安全要求,防止欺诈行为,保护人体健康和安全,保护动、植物的生命和健康,以及保护生态环境。

将生态环境质量标准和污染物排放标准表述为“强制性标准”并纳入标准化管理体系的做法,混淆了依法具有强制效力的技术法规与自愿采用的标准之间的界限,不利于利用非关税贸易壁垒措施在国际贸易和市场管制工作中维护国家权益,不利于防止国外污染生态环境的产品和技术向国内转移。

技术法规和标准之间的关系见表 1-2。

表 1-2　技术法规和标准之间的关系

项目	技术法规	标准
法律属性	强制性	自愿性
执行保障	政府行为	市场行为
制定主体	政府部门或立法机构	所属领域的技术专家
发布主体	政府部门或立法机构	标准化机构
内容	技术规定+行政管理规定	技术规定
体例	法律语言+技术专业语言	技术专业语言
制定准则	不一定与各方达成一致	各方协商一致
体系	法律法规体系的组成部分	技术性文件
罚则	不符合标准不准进入市场	不符合标准也可以进入市场
时效性	随时制定、随时取消	有效期内持续有效
对贸易影响	大于标准和合格评定程序	不及技术法规的作用
针对性	可对单一产品制定	所属领域具有普遍性

在加入 WTO 的谈判中，中国代表承诺，中国将按照 TBT 的含义使用“技术法规”和“标准”的表述。

三、水质标准

微视频 1-6

水是人类重要资源及一切生物生存的基本物质之一，水质污染是环境污染中最主要方面之一。目前我国已经颁布的水质标准主要有以下几种。

水环境质量标准：《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）、《海水水质标准》（GB 3097—1997）、《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）、《渔业水质标准》（GB 11607—89）、《农田灌溉水质标准》（GB 5084—2021）。

污染物排放标准：《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）和一系列行业水污染物排放标准，例如，《合成氨工业水污染物排放标准》（GB 13458—2013）、《纺织染整工业水污染物排放标准》（GB 4287—2012）、《钢铁工业水污染物排放标准》（GB 13456—2012）等。

近年来，我国也陆续颁布了一些综合规定该工业的生产过程中水污染物和大气污染物排放限值的行业排放标准，例如，《石油炼制工业污染物排放标准》（GB 31570—2015）、《无机化学工业污染物排放标准》（GB 31573—2015）、《炼焦化学工业污染物排放标准》（GB 16171—2012）等。

根据技术、经济及社会发展情况，标准通常几年修订一次。但每个标准的标准号通常是不变的，仅改变发布年份，新标准自然代替老标准。例如，GB 3838—2002 代替 GB 3838—

88。水环境质量标准和污染物排放标准一般多配套测定方法标准，便于执行。

（一）《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）

标准适用于全国领域内江河、湖泊、运河、渠道、水库等具有使用功能的地表水水域。具有特定功能的水域，执行相应的专业用水水质标准。其目的是保障人体健康、维护生态平衡、保护水资源、控制水污染，以及改善地表水质量和促进生产。依据地表水水域环境功能和保护目标，按功能高低依次划分为五类：

Ⅰ类 主要适用于源头水、国家自然保护区；

Ⅱ类 主要适用于集中式生活饮用水地表水源地一级保护区、珍稀水生生物栖息地、鱼虾类产卵场、仔稚幼鱼的索饵场等；

Ⅲ类 主要适用于集中式生活饮用水地表水源地二级保护区、鱼虾类越冬场、洄游通道、水产养殖区等渔业水域及游泳区；

Ⅳ类 主要适用于一般工业用水区及人体非直接接触的娱乐用水区；

Ⅴ类 主要适用于农业用水区及一般景观要求水域。

对应地表水上述五类水域功能，将地表水环境质量标准基本项目标准值分为五类，不同功能类别分别执行相应类别的标准值。水域功能类别高的标准值严于水域功能类别低的标准值。同一水域兼有多类使用功能的，执行最高功能类别对应的标准值。

《地表水环境质量标准》中的相关项目标准限值见表1-3，表1-4和表1-5。

表1-3 《地表水环境质量标准》基本项目标准限值 单位：mg/L

序号	项目		Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
1	水温/℃		人为造成的环境水温变化应限制在： 周平均最大温升≤1 周平均最大温降≤2				
2	pH（量纲为1）		6~9				
3	溶解氧	≥	饱和率90%（或7.5）	6	5	3	2
4	高锰酸盐指数	≤	2	4	6	10	15
5	化学需氧量（COD）	≤	15	15	20	30	40
6	五日生化需氧量（BOD_5）	≤	3	3	4	6	10
7	氨氮（NH_3-N）	≤	0.15	0.5	1.0	1.5	2.0
8	总磷（以P计）	≤	0.02（湖、库0.01）	0.1（湖、库0.025）	0.2（湖、库0.05）	0.3（湖、库0.1）	0.4（湖、库0.2）
9	总氮（湖、库，以N计）	≤	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0
10	铜	≤	0.01	1.0	1.0	1.0	1.0

续表

序号	项目		Ⅰ类	Ⅱ类	Ⅲ类	Ⅳ类	Ⅴ类
11	锌	≤	0.05	1.0	1.0	2.0	2.0
12	氟化物(以 F^- 计)	≤	1.0	1.0	1.0	1.5	1.5
13	硒	≤	0.01	0.01	0.01	0.02	0.02
14	砷	≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
15	汞	≤	0.000 05	0.000 05	0.000 1	0.001	0.001
16	镉	≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
17	六价铬	≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
18	铅	≤	0.01	0.01	0.05	0.05	0.1
19	氰化物	≤	0.005	0.05	0.2	0.2	0.2
20	挥发酚	≤	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
21	石油类	≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
22	阴离子表面活性剂	≤	0.2	0.2	0.2	0.3	0.3
23	硫化物	≤	0.05	0.1	0.2	0.5	1.0
24	粪大肠菌群/(个·L^{-1})	≤	200	2 000	10 000	20 000	40 000

表 1-4　集中式生活饮用水地表水源地补充项目标准限值　　单位:mg/L

序号	项目	标准值
1	硫酸盐(以 SO_4^{2-} 计)	250
2	氯化物(以 Cl^- 计)	250
3	硝酸盐(以 N 计)	10
4	铁	0.3
5	锰	0.1

表 1-5　集中式生活饮用水地表水源地特定项目标准限值　　单位:mg/L

序号	项目	标准值	序号	项目	标准值
1	三氯甲烷	0.06	6	环氧氯丙烷	0.02
2	四氯化碳	0.002	7	氯乙烯	0.005
3	三溴甲烷	0.1	8	1,1-二氯乙烯	0.03
4	二氯甲烷	0.02	9	1,2-二氯乙烯	0.05
5	1,2-二氯乙烷	0.03	10	三氯乙烯	0.07

续表

序号	项目	标准值	序号	项目	标准值
11	四氯乙烯	0.04	41	丙烯酰胺	0.000 5
12	氯丁二烯	0.002	42	丙烯腈	0.1
13	六氯丁二烯	0.000 6	43	邻苯二甲酸二丁酯	0.003
14	苯乙烯	0.02	44	邻苯二甲酸二(2-乙基己基)酯	0.008
15	甲醛	0.9	45	水合肼	0.01
16	乙醛	0.05	46	四乙基铅	0.000 1
17	丙烯醛	0.1	47	吡啶	0.2
18	三氯乙醛	0.01	48	松节油	0.2
19	苯	0.01	49	苦味酸	0.5
20	甲苯	0.7	50	丁基黄原酸	0.005
21	乙苯	0.3	51	活性氯	0.01
22	二甲苯①	0.5	52	滴滴涕	0.001
23	异丙苯	0.25	53	林丹	0.002
24	氯苯	0.3	54	环氧七氯	0.000 2
25	1,2-二氯苯	1.0	55	对硫磷	0.003
26	1,4-二氯苯	0.3	56	甲基对硫磷	0.002
27	三氯苯②	0.02	57	马拉硫磷	0.05
28	四氯苯③	0.02	58	乐果	0.08
29	六氯苯	0.05	59	敌敌畏	0.05
30	硝基苯	0.017	60	敌百虫	0.05
31	二硝基苯④	0.5	61	内吸磷	0.03
32	2,4-二硝基甲苯	0.000 3	62	百菌清	0.01
33	2,4,6-三硝基甲苯	0.5	63	甲萘威	0.05
34	硝基氯苯⑤	0.05	64	溴氰菊酯	0.02
35	2,4-二硝基氯苯	0.5	65	阿特拉津	0.003
36	2,4-二氯酚	0.093	66	苯并(*a*)芘	2.8×10^{-6}
37	2,4,6-三氯酚	0.2	67	甲基汞	1.0×10^{-6}
38	五氯酚	0.009	68	多氯联苯⑥	2.0×10^{-5}
39	苯胺	0.1	69	微囊藻毒素-LR	0.001
40	联苯胺	0.000 2	70	黄磷	0.003

续表

序号	项目	标准值	序号	项目	标准值
71	钼	0.07	76	镍	0.02
72	钴	1.0	77	钡	0.7
73	铍	0.002	78	钒	0.05
74	硼	0.5	79	钛	0.1
75	锑	0.005	80	铊	0.000 1

注：① 二甲苯：指对二甲苯、间二甲苯、邻二甲苯。

② 三氯苯：指 1,2,3-三氯苯、1,2,4-三氯苯、1,3,5-三氯苯。

③ 四氯苯：指 1,2,3,4-四氯苯、1,2,3,5-四氯苯、1,2,4,5-四氯苯。

④ 二硝基苯：指对二硝基苯、间二硝基苯、邻二硝基苯。

⑤ 硝基氯苯：指对硝基氯苯、间硝基氯苯、邻硝基氯苯。

⑥ 多氯联苯：指 PCB-1016、PCB-1221、PCB-1232、PCB-1242、PCB-1248、PCB-1254、PCB-1260。

表 1-3 中水温属于感官性状指标，pH、五日生化需氧量、高锰酸盐指数和化学需氧量是保证水质自净的指标。总磷和总氮是防止封闭水域富营养化的指标，粪大肠菌群是细菌学指标，其他属于化学、毒理学指标。

（二）《海水水质标准》（GB 3097—1997）

标准适用于中华人民共和国管辖的海域，见表 1-6。

按照海域的不同使用功能和保护目标，海水水质分为四类：

第一类　适用于海洋渔业水域，海上自然保护区和珍稀濒危海洋生物保护区。

第二类　适用于水产养殖区，海水浴场，人体直接接触海水的海上运动或娱乐区，以及与人类食用直接有关的工业用水区。

第三类　适用于一般工业用水区，滨海风景旅游区。

第四类　适用于海洋港口水域，海洋开发作业区。

表 1-6　《海水水质标准》　　单位：mg/L

序号	项目	第一类	第二类	第三类	第四类
1	漂浮物质	海面不得出现油膜、浮沫和其他漂浮物质			海面无明显油膜、浮沫和其他漂浮物质
2	色、臭、味	海水不得有异色、异臭、异味			海水不得有令人厌恶和感到不快的色、臭、味
3	悬浮物质	人为增加的量　≤10		人为增加的量≤100	人为增加的量≤150
4	大肠菌群/(个·L^{-1})　≤	10 000 供人生食的贝类增养殖水质　≤700			—
5	粪大肠菌群/(个·L^{-1})　≤	2 000 供人生食的贝类增养殖水质　≤140			—

续表

序号	项目	第一类	第二类	第三类	第四类
6	病原体	供人生食的贝类养殖水质不得含有病原体			
7	水温/℃	人为造成的海水温升夏季不超过当时当地1 ℃,其他季节不超过2 ℃		人为造成的海水温升不超过当时当地4 ℃	
8	pH	7.8~8.5 同时不超出该海域正常变动范围的0.2 pH单位		6.8~8.8 同时不超出该海域正常变动范围的0.5 pH单位	
9	溶解氧 >	6	5	4	3
10	化学需氧量(COD) ≤	2	3	4	5
11	五日生化需氧量(BOD_5) ≤	1	3	4	5
12	无机氮(以N计) ≤	0.20	0.30	0.40	0.50
13	非离子氨(以N计) ≤	0.020			
14	活性磷酸盐(以P计) ≤	0.015	0.030		0.045
15	汞 ≤	0.000 05	0.000 2		0.000 5
16	镉 ≤	0.001	0.005	0.010	
17	铅 ≤	0.001	0.005	0.010	0.050
18	六价铬 ≤	0.005	0.010	0.020	0.050
19	总铬 ≤	0.05	0.10	0.20	0.50
20	砷 ≤	0.020	0.030	0.050	
21	铜 ≤	0.005	0.010	0.050	
22	锌 ≤	0.020	0.050	0.10	0.50
23	硒 ≤	0.010	0.020		0.050
24	镍 ≤	0.005	0.010	0.020	0.050
25	氰化物 ≤	0.005		0.10	0.20
26	硫化物(以S计) ≤	0.02	0.05	0.10	0.25
27	挥发酚 ≤	0.005		0.010	0.050
28	石油类 ≤	0.05		0.30	0.50
29	六六六 ≤	0.001	0.002	0.003	0.005
30	滴滴涕 ≤	0.000 05	0.000 1		
31	马拉硫磷 ≤	0.000 5	0.001		

续表

序号	项目		第一类	第二类	第三类	第四类
32	甲基对硫磷　≤		0.000 5	0.001		
33	苯并(*a*)芘/(μg·L^{-1})　≤		0.002 5			
34	阴离子表面活性剂(以 LAS 计)		0.03	0.10		
35	放射性核素(Bq/L)	^{60}Co	0.03			
		^{90}Sr	4			
		^{106}Rn	0.2			
		^{134}Cs	0.6			
		^{137}Cs	0.7			

(三)《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)

污水综合排放标准是为了保证环境水体质量,对排放污水的一切企、事业单位所做的规定。这里可以是浓度控制,也可以是总量控制。前者执行方便,后者是基于受纳水体的功能和实际,得到允许总量,再予分配的方法,它更科学,但实际执行较困难。发达国家大多采用排污许可证和行业排放标准相结合的方法,这是以总量控制为基础的双重控制,排污许可证规定了在有效期内向指定受纳水体排放限定的污染物种类和数量,实际是以总量为基础,而行业排放标准则是根据各行业特点所制定的,符合生产实际。这种方法需要以大量的基础研究为前提,例如,美国有超过 100 个行业排放标准,每个行业下还有很多子类。2016 年国务院办公厅印发《控制污染物排放许可制实施方案》(国办发〔2016〕81 号),明确了排污许可制度改革的顶层设计和总体思路。环境保护部(现为生态环境部)自 2017 年陆续颁布了钢铁工业、汽车制造业、水泥工业等重点行业的排污许可证申请与核发技术规范,将行业污染物排放浓度和总量控制相结合,落实相关措施和企业主体责任,逐步与国际接轨。

《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)适用于排放污水的一切企、事业单位,按地表水域使用功能要求和污水排放去向,分别执行一、二、三级标准。本标准将排放的污染物按其性质及控制方式分为两类。

第一类污染物,不分行业和污水排放方式,也不分受纳水体的功能类别,一律在车间或车间处理设施排放口采样,其最高允许排放浓度必须符合表 1-7 的规定。第一类污染物是指能在环境或动、植物体内积累,对人体健康产生长远不良影响的污染物。

表 1-7　第一类污染物最高允许排放浓度　　单位:mg/L

序号	污染物	最高允许排放浓度
1	总汞	0.05
2	烷基汞	不得检出
3	总镉	0.1
4	总铬	1.5
5	六价铬	0.5

续表

序号	污染物	最高允许排放浓度
6	总砷	0.5
7	总铅	1.0
8	总镍	1.0
9	苯并(*a*)芘	0.000 03
10	总铍	0.005
11	总银	0.5
12	总 α 放射性	1 Bq/L
13	总 β 放射性	10 Bq/L

第二类污染物,指长远影响小于第一类的污染物,在排污单位的排放口采样,其最高允许排放浓度按表 1-8 中的规定执行。对第二类污染物区分 1997 年 12 月 31 日前和 1998 年 1 月 1 日后建设的单位并分别执行不同标准值;同时有 29 个行业的行业标准纳入本标准(最高允许排水量、最高允许排放浓度)。

表 1-8 第二类污染物最高允许排放浓度

(1998 年 1 月 1 日后建设的单位) 单位:mg/L

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
1	pH(量纲为 1)	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
2	色度(稀释倍数)	一切排污单位	50	80	—
3	悬浮物(SS)	采矿、选矿、选煤工业	70	300	—
		脉金选矿	70	400	—
		边远地区砂金选矿	70	800	—
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	70	150	400
4	五日生化需氧量(BOD_5)	甘蔗制糖、苎麻脱胶、湿法纤维板、染料、洗毛工业	20	60	600
		甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业	20	100	600
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	20	30	300
5	化学需氧量(COD)	甜菜制糖、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	100	200	1 000

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
5	化学需氧量(COD)	味精、酒精、医药原料药、生物制药、苎麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1 000
		石油化工工业(包括石油炼制)	60	120	500
		城镇二级污水处理厂	60	120	—
		其他排污单位	100	150	500
6	石油类	一切排污单位	5	10	20
7	动植物油	一切排污单位	10	15	100
8	挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0
9	总氰化物	一切排污单位	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	一切排污单位	1.0	1.0	1.0
11	氨氮	医药原料药、染料、石油化工工业	15	50	—
		其他排污单位	15	25	—
12	氟化物	黄磷工业	10	15	20
		低氟地区(水体含氟量<0.5 mg/L)	10	20	30
		其他排污单位	10	10	20
13	磷酸盐(以P计)	一切排污单位	0.5	1.0	—
14	甲醛	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
15	苯胺类	一切排污单位	1.0	2.0	5.0
16	硝基苯类	一切排污单位	2.0	3.0	5.0
17	阴离子表面活性剂(LAS)	一切排污单位	5.0	10	20
18	总铜	一切排污单位	0.5	1.0	2.0
19	总锌	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
20	总锰	合成脂肪酸工业	2.0	5.0	5.0
		其他排污单位	2.0	2.0	5.0

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
21	彩色显影剂	电影洗片	1.0	2.0	3.0
22	显影剂及氧化物总量	电影洗片	3.0	3.0	6.0
23	元素磷	一切排污单位	0.1	0.1	0.3
24	有机磷农药（以P计）	一切排污单位	不得检出	0.5	0.5
25	乐果	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
26	对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
27	甲基对硫磷	一切排污单位	不得检出	1.0	2.0
28	马拉硫磷	一切排污单位	不得检出	5.0	10
29	五氯酚及五氯酚钠（以五氯酚计）	一切排污单位	5.0	8.0	10
30	可吸附有机卤化物（AOX）（以Cl计）	一切排污单位	1.0	5.0	8.0
31	三氯甲烷	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
32	四氯化碳	一切排污单位	0.03	0.06	0.5
33	三氯乙烯	一切排污单位	0.3	0.6	1.0
34	四氯乙烯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
35	苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
36	甲苯	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
37	乙苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
38	邻二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
39	对二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
40	间二甲苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
41	氯苯	一切排污单位	0.2	0.4	1.0
42	邻二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
43	对二氯苯	一切排污单位	0.4	0.6	1.0
44	对硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0
45	2,4-二硝基氯苯	一切排污单位	0.5	1.0	5.0

续表

序号	污染物	适用范围	一级标准	二级标准	三级标准
46	苯酚	一切排污单位	0.3	0.4	1.0
47	间甲酚	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
48	2,4-二氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
49	2,4,6-三氯酚	一切排污单位	0.6	0.8	1.0
50	邻苯二甲酸二丁酯	一切排污单位	0.2	0.4	2.0
51	邻苯二甲酸二辛酯	一切排污单位	0.3	0.6	2.0
52	丙烯腈	一切排污单位	2.0	5.0	5.0
53	总硒	一切排污单位	0.1	0.2	0.5
54	粪大肠菌群	医院①、兽医院及医疗机构含病原体污水	500 个/L	1 000 个/L	5 000 个/L
		传染病、结核病医院污水	100 个/L	500 个/L	1 000 个/L
55	总余氯(采用氯化消毒的医院污水)	医院①、兽医院及医疗机构含病原体污水	<0.5②	>3(接触时间≥1 h)	>2(接触时间≥1 h)
		传染病、结核病医院污水	<0.5②	>6.5(接触时间≥1.5 h)	>5(接触时间≥1.5 h)
56	总有机碳(TOC)	合成脂肪酸工业	20	40	—
		苎麻脱胶工业	20	60	—
		其他排污单位	20	30	—

注:其他排污单位是指除在该控制项目中所列行业以外的一切排污单位。

① 指 50 个床位以上的医院。

② 指加氯消毒后须进行脱氯处理,达到本标准。

(四) 行业型水污染物排放标准

依据相关法律法规,为保护环境和防治污染,同时促进各个行业的工艺和污染治理技术的进步和发展,针对各个行业生产过程中的特征污染物,制定各行业的水污染物排放标准。标准根据排污单位水污染物排放去向,分为直接排放和间接排放。直接向环境排放水污染物的行为为直接排放,向公共污水处理系统排放水污染物的行为为间接排放。根据时间节点和现有企业、新建企业的不同情况,规定水污染物排放浓度限值。若排污单位位于国土开发密度已经较高、环境承载能力开始减弱,或环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重环境污染问题而需要采取特别保护措施的地区,即环境敏感区,标准中也规定了水污染物的特别排放浓度限值。若行业污染物涉及《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)中规定的 13 项第一类污染物,则同样要求其在车间或生产设施废水排放口采样。

以《电子工业水污染物排放标准》(GB 39731—2020)为例,标准规定了电子工业的水污染物排放控制要求、监测要求和监督管理要求。表 1-9 为电子工业水污染物排放限值及其他污染控制要求,表 1-10 为单位电子产品基准排水量。表 1-11 为综合毒性控制项目,作为指导性指标,要求电子工业污水集中处理设施排放的废水自 2024 年 1 月 1 日起进行监测。

表 1-9 电子工业水污染物排放限值 单位：mg/L（pH 除外）

序号	污染物项目	排放限值												污染物排放监控位置
		直接排放						间接排放[①]						
		电子专用材料	电子元件	印制电路板	半导体器件	显示器件及光电子器件	电子终端产品	电子专用材料	电子元件	印制电路板	半导体器件	显示器件及光电子器件	电子终端产品	
1	pH（量纲为 1）	6~9						6~9						企业废水总排放口
2	悬浮物（SS）	70						400						
3	石油类	5.0						20						
4	化学需氧量（COD_{Cr}）	100						500						
5	总有机碳（TOC）	30						200						
6	氨氮	25						45						
7	总氮	35						70						
8	总磷	1.0						8.0						
9	阴离子表面活性剂（LAS）	5.0						20						
10	总氰化物	0.5						1.0						
11	硫化物	—	—	1.0	1.0	—	—	—	—	1.0	1.0	—	—	
12	氟化物	10					—	20					—	
13	总铜	0.5					0.5[②]	2.0					2.0[②]	
14	总锌	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1.5[②]	1.5	1.5	—	1.5	1.5	1.5[②]	
15	总铅	0.2					0.2[②]	0.2					0.2[②]	车间或生产设施排放口
16	总镉	0.05	0.05	—	0.05	—	0.05[②]	0.05	0.05	—	0.05	—	0.05[②]	
17	总铬	1.0	1.0	—	1.0	—	1.0[②]	1.0	1.0	—	1.0	—	1.0[②]	
18	六价铬	0.2	0.2	—	0.2	—	0.2[②]	0.2	0.2	—	0.2	—	0.2[②]	

续表

序号	污染物项目	排放限值												污染物排放监控位置
		直接排放						间接排放①						
		电子专用材料	电子元件	印制电路板	半导体器件	显示器件及光电子器件	电子终端产品	电子专用材料	电子元件	印制电路板	半导体器件	显示器件及光电子器件	电子终端产品	
19	总砷	0.5	0.5	—	0.5	0.5	—	0.5	0.5	—	0.5	0.5	—	车间或生产设施排放口
20	总镍	0.5					0.5②	0.5					0.5②	
21	总银	0.3					0.3②	0.3					0.3②	

注：① 当企业废水排向城镇污水集中处理设施时，执行本表规定的间接排放限值。

当企业废水排向电子工业污水集中处理设施时，第1—14项指标可协商确定间接排放限值，未协商的执行本表规定的间接排放限值。如果企业含总铅、总镉、总铬、六价铬、总砷、总镍、总银中任一种污染物的污水，实行分类收集、专管专送和分质集中预处理，且在企业出口端和电子工业污水集中处理设施入口端均对水质及水量进行监测，则第15—21项指标可协商确定间接排放限值，未协商的执行本表规定的间接排放限值；电子工业污水集中处理设施的分质集中预处理单元出口执行本表规定的排放限值。

当企业废水排向其他污水集中处理设施时，第1~8项指标可协商确定间接排放限值，未协商的指标以及第9—21项指标执行本表规定的间接排放限值。

② 适用于有电镀、化学镀工艺的电子终端产品生产企业。

表1-10　单位电子产品基准排水量

序号	适用企业	产品规格	单位	单位电子产品基准排水量	排水量计量位置
1	电子专用材料	硅单晶材料、压电晶体材料、蓝宝石基片	m^3/t(产品)	2 200	与污染物排放监控位置一致
		电子铜箔	m^3/t(产品)	100	
		铝电解电容器电极箔	m^3/m^2	0.15	
		含电镀工艺的钕铁硼磁性材料	m^3/t(产品)	100	
		其他	m^3/t(产品)	5.0	
2	电子元件	压电晶体元器件	m^3/万只产品	3.5	
		其他	m^3/万只产品	0.2	
3	印制电路板①	单面板	m^3/m^2	0.22	
		双面板	m^3/m^2	0.78	
		多层板[(2+n)层]	m^3/m^2	(0.78+0.39n)	
		高密度互连(HDI)板[(2+n)层]	m^3/m^2	(0.85+0.59n)	
		集成电路(IC)封装载板	m^3/m^2	5.0	

续表

序号	适用企业	产品规格		单位	单位电子产品基准排水量	排水量计量位置
4	半导体器件	6英寸及以下芯片		m^3/片	3.2	与污染物排放监控位置一致
		8英寸芯片		m^3/片	6.0	
		12英寸芯片	掩膜层数35层及以下	m^3/片	11	
			掩膜层数35层以上		20	
		封装产品	传统封装产品	m^3/千块产品	2.0	
			圆片级封装产品	m^3/片	11	
		分立器件		m^3/万块产品	3.5	
5	显示器件及光电子器件	薄膜晶体管液晶显示器件（TFT-LCD）②		m^3/m^2（以彩膜玻璃基板或阵列玻璃基板投入面积较大的计）	0.36 m③/3.5④/6.2⑤	
		有源矩阵有机发光二极管显示器件（AMOLED）		m^3/m^2（以阵列玻璃基板投入面积计）	12	
		发光二极管（LED）		m^3/万粒	0.5	
6	电子终端产品	含电镀工艺的计算机及其他电子设备		m^3/m^2（镀件镀层）	0.2	

注：① 表中数值为刚性印制电路板的基准排水量，挠性印制电路板和刚挠结合印制电路板的基准排水量，按本表所列数值增加35%执行。表中 n 为正整数，$2+n$ 为印制电路板层数，如对于6层的多层板，n 为4；HDI板层数包含芯板；刚挠板层数以刚性或挠性的最多层数计算。

② 表中数值对应的工艺过程包括阵列-彩膜-成盒-模块。

③ 本限值对应6代以上a-Si-TFT-LCD和Oxide-TFT-LCD生产企业，m 为正整数，代表光刻次数。

④ 本限值对应6代及以下a-Si-TFT-LCD生产企业。

⑤ 本限值对应6代及以下LTPS-TFT-LCD生产企业。

表1-11 综合毒性控制项目

序号	控制项目名称	排放水平参考值	监测位置
1	斑马鱼卵急性毒性①	≤6	企业废水总排放口

注：① 以最低无效应稀释倍数来表征，在26±1 ℃的条件下培养48 h，不少于90%的斑马鱼卵存活时水样的最低稀释倍数。

四、空气和废气标准

我国已颁发的空气环境质量标准主要有：《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）、《室内空气质量标准》（GB/T 18883—2022）、《乘用车内空气质量评价指南》（GB/T 27630—

2011)。

污染物排放标准分为固定源污染物排放标准和移动源污染物排放标准。固定源污染物排放标准主要规定了各个行业生产过程中排放的大气污染物的浓度限值和排放量,如《印刷工业大气污染物排放标准》(GB 41616—2022)、《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271—2014)、《水泥工业大气污染物排放标准》(GB 4915—2013)等。移动源污染物排放标准规定了交通工具排放的大气污染物的浓度限值和测量方法,如《轻型汽车污染物排放限值及测量方法》(中国第六阶段)(GB 18352.6—2016)、《油品运输大气污染物排放标准》(GB 20951—2020)、《汽油车污染物排放限值及测量方法(双怠速法及简易工况法)》(GB 18285—2018)等。

(一)《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)

《环境空气质量标准》的制定目的是控制和改善空气质量,为人民生活和生产创造清洁适宜的环境,防止生态破坏,保护人民健康,促进经济发展。

环境空气功能区分为两类:一类区为自然保护区、风景名胜区和其他需要特殊保护的区域;二类区为居住区、商业交通居民混合区、文化区、工业区和农村地区。

标准的浓度限值分为两级,一类区适用一级浓度限值,二类区适用二级浓度限值。标准将环境空气污染物分为基本项目和其他项目两类,基本项目在全国范围内实施,其他项目由国务院环境保护行政主管部门或者省级人民政府根据实际情况,确定具体实施方式。一、二类环境空气功能区基本项目浓度限值见表 1-12 和其他项目浓度限值表 1-13。

表 1-12　环境空气污染物基本项目浓度限值

序号	污染物项目	平均时间	浓度限值		单位
			一级	二级	
1	二氧化硫(SO_2)	年平均	20	60	μg/m³
		24 h 平均	50	150	
		1 h 平均	150	500	
2	二氧化氮(NO_2)	年平均	40	40	
		24 h 平均	80	80	
		1 h 平均	200	200	
3	一氧化碳(CO)	24 h 平均	4	4	mg/m³
		1 h 平均	10	10	
4	臭氧(O_3)	日最大 8 h 平均	100	160	μg/m³
		1 h 平均	160	200	
5	颗粒物(粒径≤10 μm)	年平均	40	70	
		24 h 平均	50	150	
6	颗粒物(粒径≤2.5 μm)	年平均	15	35	
		24 h 平均	35	75	

表 1-13 环境空气污染物其他项目浓度限值

序号	污染物项目	平均时间	浓度限值		单位
			一级	二级	
1	总悬浮颗粒物(TSP)	年平均	80	200	μg/m³
		24 h 平均	120	300	
2	氮氧化物(NO_x)	年平均	50	50	
		24 h 平均	100	100	
		1 h 平均	250	250	
3	铅(Pb)	年平均	0.5	0.5	
		季平均	1	1	
4	苯并(*a*)芘	年平均	0.001	0.001	
		24 h 平均	0.002 5	0.002 5	

(二) 固定源污染物排放标准

工业企业在生产过程中排放的大气污染物根据排放形式,又分为有组织排放和无组织排放,固定源污染物排放标准主要规定了有组织排放的大气污染物的排放浓度限值。

以《锅炉大气污染物排放标准》(GB 13271—2014)为例,标准规定了以燃煤、燃油和燃气为燃料的单台出力 65 t/h 及以下蒸汽锅炉,各种容量的热水锅炉及有机热载体锅炉,各种容量的层燃炉、抛煤机炉的排放浓度限值。

2014 年 7 月 1 日前在用锅炉,执行表 1-14 规定的大气污染物排放浓度限值,2014 年 7 月 1 日起,新建锅炉执行表 1-15 规定的大气污染物排放浓度限值,位于国土开发密度较高,环境承载能力开始减弱,或者大气环境容量较小、生态环境脆弱,容易发生严重大气环境污染问题而需要严格控制大气污染物排放地区的锅炉,执行表 1-16 规定的大气污染物特别排放浓度限值。

表 1-14 在用锅炉大气污染物排放浓度限值 单位:mg/m³

污染物项目	限值			污染物排放监控位置
	燃煤锅炉	燃油锅炉	燃气锅炉	
颗粒物	80	60	30	烟囱或烟道
二氧化硫	400 550①	300	100	
氮氧化物	400	400	400	
汞及其化合物	0.05	—	—	
烟气黑度(林格曼黑度,级)	≤1			烟囱排放口

注:① 位于广西壮族自治区、重庆市、四川省和贵州省的燃煤锅炉执行该限值。

表 1-15　新建锅炉大气污染物排放浓度限值　　单位：mg/m^3

污染物项目	限值			污染物排放监控位置
	燃煤锅炉	燃油锅炉	燃气锅炉	
颗粒物	50	30	20	烟囱或烟道
二氧化硫	300	200	50	
氮氧化物	300	250	200	
汞及其化合物	0.05	—	—	
烟气黑度（林格曼黑度，级）[a]	≤1			烟囱排放口

表 1-16　重点地区锅炉大气污染物特别排放浓度限值　　单位：mg/m^3

污染物项目	限值			污染物排放监控位置
	燃煤锅炉	燃油锅炉	燃气锅炉	
颗粒物	30	30	20	烟囱或烟道
二氧化硫	200	100	50	
氮氧化物	200	200	150	
汞及其化合物	0.05	—	—	
烟气黑度（林格曼黑度，级）	≤1			烟囱排放口

五、土壤环境质量与固体废物控制标准

为保护土壤，加强土壤环境监管，管控土壤污染风险，管控污染地块对人体健康的风险，保证农产品质量安全、农作物正常生长和土壤生态环境，我国制定了有关土壤环境质量与固体废物控制标准。其中主要标准有《土壤环境质量　农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）、《土壤环境质量　建设用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 36600—2018）、《一般工业固体废物贮存和填埋污染控制标准》（GB 18599—2020）、《危险废物贮存污染控制标准》（GB 18597—2023）等。

六、未列入标准的物质最高允许浓度的估算

化学物质种类繁多，并不断在实验室合成出来。从生态学和保护人类健康来看，新的物质不应任意向环境排放，但要对所有物质制定在环境中（水体和空气等）的排放标准是不可能的。对于那些未列入标准但已证明有害，且在局部范围（如工厂生产车间）排放浓度和量又比较大的物质，其最高允许浓度，通常可由当地生态环境部门会同有关工矿企业按下列途径予以处理。

（一）参考国外标准

发达国家较早由于环境污染而发生严重社会问题，因而研究和制定标准也早，并且一般也比较齐全，如能在已有的标准中查到，可作为参考。

（二）从公式估算

如果在其他国家标准中查不到，则可根据该物质毒理性质数据、物理常数和分子结构特性等，用公式进行估算。这类的公式和研究资料很多，应该指出，同一物质用各种公式计算的结果可能相差很大，各公式均有限制条件，而且标准的制定与科学性、现实性等诸多因素有关，所以用公式计算的结果只能作为参考。

（三）直接做毒理试验再估算

当一种物质无任何资料可借鉴，或某种生产废水的残渣成分复杂，难以查清其结构和组成，但又必须知道其毒性大小和控制排放浓度，则可直接做毒性试验，求出半数致死浓度（lethal concentration 50%，LC_{50}）或半数致死量（lethal dose 50%，LD_{50}）等，再按有关公式估算。对于组成复杂又难以查明其具体成分的废水、废渣，可选用综合指标（如 COD）作为考核指标。

思考题和习题

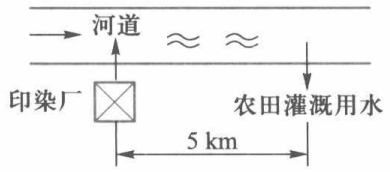
1. 环境监测的主要任务是什么？
2. 根据环境污染的特点说明对近代环境监测提出的要求。
3. 环境监测和环境分析有何区别？
4. 为什么分光光度法在目前环境监测中还是较常用的方法？它有何特点？发展方向是什么？
5. 试分析我国生态环境标准体系的特点。
6. 为什么要分别制定生态环境质量标准和污染物排放标准？
7. 既然有了国家污染物排放标准，为什么还允许制定和执行地方污染物排放标准？
8. 为什么要制定更多的行业型污染物排放标准？
9. 对污染物排放的浓度控制和总量控制各有什么特点？
10. 有一个印染厂位于一条河旁边，河道流量为 1.5 m^3/s（枯水期），该厂下游 5 km 处是居民饮用水源，兼作渔业水源。该厂废水排入河道后经过 3 km 的流动即可与河水完全混合。印染厂每天排放经过处理后的废水 2 000 m^3/d，水质如下：

pH = 7.5，BOD_5 = 20 mg/L，COD = 80 mg/L，氨氮 = 11 mg/L，硫化物 = 0.4 mg/L，苯胺 = 0.5 mg/L，悬浮物 = 60 mg/L。

印染厂上游水质如下：

pH = 7.3，水温<33 ℃，水面无明显泡沫、油膜及漂浮物，DO = 4.5 mg/L，BOD_5 = 2.6 mg/L，COD = 5.5 mg/L，挥发酚 = 0.004 mg/L，氨氮 = 0.8 mg/L，As = 0.005 mg/L，总 Hg = 0.000 1 mg/L，Cd = 0.005 mg/L，Cu = 0.008 mg/L，六价铬 = 0.03 mg/L，Pb = 0.04 mg/L，石油类 = 0.2 mg/L，硫化物 = 0.01 mg/L，大肠菌群 = 800 个/L。

厂区位置如图所示：



厂区位置图

问：① 该河道属于《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）中的第几类？

② 该厂排放的废水是否达到排放标准？

③ 如不考虑水体自净，在下游 5 km 处废水和河水混合后的水质是否满足《农田灌溉水质标准》（GB 5084—2021）？

第二章　水和废水监测

第一节　水污染与水质监测

一、水体与水污染

水是地球上分布最广的物质之一。地球上总共有 1.36×10^9 km^3的水，其中海水约占地球总水量的97.3%，淡水只占总水量的2.7%，而淡水资源中冰山、冰川水占77.2%，地下水和土壤水占22.4%，湖泊、沼泽水占0.35%，河水占0.01%，大气中水占0.04%。人类可利用的淡水资源只有河流、淡水湖和地下水的一部分，总计不到淡水总量的1%。我国水资源总量为2.8万亿 m^3，其中地表水2.7万亿 m^3，地下水0.1万亿 m^3；但人均水资源占有量仅为2 100 m^3，为世界人均水资源占有量的1/4，属于贫水国家，因此，保护水资源不受污染就显得更为重要。

水是人类赖以生存、生活和生产的重要物质之一。水体是水的集合体，包括地球表面上的各种水体，如海洋、河流、湖泊、沼泽、水库，以及埋在土壤、岩石空隙中的地下水等。随着人口的不断增长和工农业的快速发展，全球用水量也一直在增加。人类生活和生产活动会产生大量的生活污水和工业废水，其未经处理或处理不完善而排入天然水体，在一定程度上造成江、河、湖(库)、海洋，以及地下水等的污染。

依据污染的性质，水污染主要分为化学型污染、物理型污染和生物型污染。化学型污染是指排入水体的无机物和有机物造成的水体污染，如水中酸碱度发生变化或水中含有某种有毒化学物质等。物理型污染是指水的浑浊度、温度和颜色发生改变，水面的漂浮油膜及水中含有的放射性物质增加等物理因素造成的水体污染，如热污染源将高于常温的废水排入水体，植物的叶、根及其腐殖质进入水体会造成水体的色度和浑浊度急剧增大。生物型污染是指未经处理的生活污水、医院污水等排入水体，引入某些细菌和污水微生物等造成的水体污染。

一定量的污染物进入水体后，经稀释及一系列复杂的化学、物理和生物作用，浓度逐步下降，并通过水体“自净功能”使水质得到改善。但当污染物累积排入，其浓度超过水体的环境容量时，水体“自净功能”衰退或丧失，水质将急剧恶化。判断水体是否受到污染及受污染程度，可有针对性和持续性地监测水体中污染物的种类、各类污染物的浓度，掌握其变化趋势，以科学地做出水质评价。

二、水质监测指标

水质监测对象十分广泛，包括未被污染和已被污染的天然水(江、河、湖、海和地下水等)及各种各样的污水、工业排水等。首先应该选择具有广泛代表性的、综合性较强的水质

监测指标，如浑浊度、pH、悬浮物、化学需氧量和生化需氧量等；其次再根据具体情况选择有针对性的监测指标。例如，在进行饮用水及其水源地水质监测时，应优先考虑选择与人体健康密切相关的水质指标，包括水温、色度、浑浊度、臭和味、溶解固体物、氨氮、亚硝酸盐、硝酸盐、酸碱度、硬度、铁、锰等进行物理检验和化学分析，必要时还要增加生物学指标，以及剧毒和“三致”有毒物质等特殊指标，以确保人们能获得安全的生活饮用水。因此，在选择水质监测项目时，一般优先考虑：

（1）国家或地方的水环境质量标准和水污染物排放标准中要求控制的监测指标。

（2）可根据水体环境保护功能的划分或水污染源特征，增加特征污染监测指标。

（3）对于突发性环境污染事故或特殊污染，应重点监测进入水体的污染物，并实行连续跟踪监测，掌握污染程度及其变化趋势。

（4）对持久性有机污染物（persistent organic pollutants，POPs），持久性有毒物质（persistent toxics，PTs），持久性、生物积累性有毒物质（persistent bioaccumulative toxics，PBTs）等进行特殊重点监测。

下面重点介绍国家或地方的水环境质量标准和水污染物排放标准中要求控制的监测项目（指标）。

（一）地表水监测项目

1. 江、河、湖、库、渠

在《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）及《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2—2022）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和选测项目。

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、总磷、铜、锌、硒、砷、汞、镉、铅、六价铬、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。

选测项目因地表水类型不同而有差别。河流的选测项目为总有机碳、甲基汞，湖泊、水库的选测项目为总有机碳、甲基汞、硝酸盐、亚硝酸盐，其他项目根据纳污情况由各级相关环境保护主管部门确定。

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），以及对底质中的污染物进行监测。

另外，还需要测定污染物通量、水文参数和气象参数等。

2. 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，其监测项目主要为：水温、漂浮物、悬浮物、色、臭、味、pH、溶解氧、化学需氧量、五日生化需氧量、汞、镉、铅、六价铬、总铬、铜、锌、硒、砷、镍、氰化物、硫化物、活性磷酸盐、无机氮、非离子态氨、挥发酚、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、^{106}Rn、^{134}Cs、^{137}Cs）。

（二）地下水水质监测项目

为保护和合理开发地下水资源，防止和控制地下水污染，保障人民饮用水安全，促进工农业发展，2017 年 10 月 14 日我国颁布了《地下水质量标准》（GB/T 14848—2017）并于 2018 年 5 月 1 日开始实施，代替已沿用 24 年的《地下水质量标准》（GB/T 14848—1993）。

在新版标准中，水质监测项目共计93项，其中常规监测项目39项，非常规监测项目54项。常规监测项目中包括感官性状和一般化学指标20项，即色（度）、臭和味、肉眼可见物、浑浊度、pH、挥发酚、氨氮、总硬度、溶解性固体、铁、锰、铜、锌、铝、钠、耗氧量、硫酸盐、氯化物、硫化物和阴离子合成洗涤剂；毒理学项目15项，即氟化物、碘化物、硝酸盐、亚硝酸盐、氰化物、砷、硒、汞、六价铬、铅、镉、三氯甲烷、四氯化碳、苯和甲苯；微生物指标2项，即总大肠菌群和菌落总数；放射性指标2项，即总α放射性和总β放射性。非常规监测项目54项均为毒理学指标，在总共69种毒理学指标中无机物项目20项、有机物项目49项，所确定的分类限值充分考虑了人体健康基准和风险。

（三）生活饮用水与集中式饮用水水源地的水质指标

我国生活饮用水与集中式饮用水水源地水质标准所设水质指标有高度一致性，均有常规（必测）项目和扩展指标。

《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）中的水质指标共计97项，其中微生物指标5项，饮用水消毒剂指标4项，毒理指标中有无机物指标21项、有机物指标44项，感官性状和一般化学指标21项，放射性指标2项。在借鉴欧盟、美国、俄罗斯和日本等国饮用水标准并充分考虑我国实际情况的基础上，我国已实现了与国际标准的接轨。

饮用水常规项目共43项，分别是：总大肠菌群、大肠埃希氏菌、菌落总数（以上3项为微生物指标）；砷、镉、六价铬、铅、汞、氰化物、氟化物、硝酸盐、三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷、三卤甲烷（三氯甲烷、一氯二溴甲烷、二氯一溴甲烷、三溴甲烷的总和）、二氯乙酸、三氯乙酸、溴酸盐、亚氯酸盐、氯酸盐（以上18项为毒理指标）；色度、浑浊度、臭和味、肉眼可见物、pH、铝、铁、锰、铜、锌、氯化物、硫酸盐、溶解性总固体、总硬度、高锰酸盐指数、氨（以上16项为感官性状和一般化学指标）；总α放射性、总β放射性（以上2项为放射性指标）；游离氯、总氯、臭氧、二氧化氯（以上4项为饮用水消毒指标）。水质扩展指标共54项，分别是：贾第鞭毛虫、隐孢子虫（以上2项为微生物指标）；锑、钡、铍、硼、钼、镍、银、铊、硒、高氯酸盐、二氯甲烷、1,2-二氯乙烷、四氯化碳、氯乙烯、1,1-二氯乙烯、1,2-二氯乙烯、三氯乙烯、四氯乙烯、六氯丁二烯、苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、氯苯、1,4-二氯苯、三氯苯、六氯苯、七氯、马拉硫磷、乐果、灭草松、百菌清、呋喃丹、毒死蜱、草甘膦、敌敌畏、莠去津、溴氰菊酯、2,4-滴、乙草胺、五氯酚、2,4,6-三氯酚、苯并（*a*）芘、邻苯二甲酸二（2-乙基己基）酯、丙烯酰胺、环氧氯丙烷、微囊藻毒素-LR（以上47项为毒理指标）；钠、挥发酚类、阴离子合成洗涤剂、2-甲基异莰醇、土臭素（以上5项为感官性状和一般化学指标）。

集中式饮用水水源地的选择，是依据城市远期和近期规划，历年来的水质、水文、水文地质、环境影响评价资料，取水点及附近地区的卫生状况和地方病等因素，从卫生、环保、水资源、技术等多方面进行综合评价，并经当地卫生行政部门水源水质监测和卫生学评价合格后，方可作为水源地。目前水源地监测指标共计110项，其中增加了与水体运输过程、农业面源污染等相关的项目，如苯系物、硝基苯类和农药等；与生活饮用水水质指标最大的不同在于水源地水质项目中无消毒剂指标和微生物指标。

水源地常规监测指标共30项，分别是：水温、pH、溶解氧、悬浮物、高锰酸盐指数、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、总磷、总氮、铜、锌、氟化物、铁、锰、硒、砷、汞、镉、六价铬、铅、氰化物、挥发酚、石油类、阴离子表面活性剂、硫化物、硫酸盐、氯化物、硝酸盐和粪大肠菌群。非常规监测指标共80项，分别是：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、邻二氯苯、对二氯苯、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、2,4-二氯酚、2,4,6-三氯酚、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、铍、硼、锑、镍、钡、钒、钛、铊。

(四) 废(污)水及排污总量监测项目

废(污)水排放企业类型不同,生产工艺不同,其排放的污染物差异很大。《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)按照污水排放去向,分年限规定了69种污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量。将排放的污染物按其性质及控制方式分为两类,第一类污染物,指能在环境或动植物内蓄积,对人体健康产生长远不良影响的污染物,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。含有第一类污染物的污水或废水,不分行业和污水排放方式,也不分受纳水体的功能类别,一律在车间或车间处理设施排放口采样。第二类污染物,指长远影响小于第一类的污染物,在排污单位排放口采样,包括pH、色度、悬浮物、五日生化需氧量、化学需氧量、石油类、动植物油、挥发酚、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、单质磷、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、总余氯和有机碳。

依据国家综合排放标准与国家行业排放标准不交叉执行的原则,造纸工业、船舶工业、海洋石油开发工业、纺织染整工业、肉类加工工业、合成氨工业、钢铁工业、航天推进剂、兵器工业、磷肥工业、烧碱和聚氯乙烯工业等执行相应的行业标准,其他水污染物排放均执行《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)。

我国不仅对废(污)水污染物排放设定了严格的排放浓度限值,而且在2002年12月首次颁布的《水污染物排放总量监测技术规范》(HJ/T 92—2002)中,对COD、石油类、氨氮、氰化物、六价铬、汞、铅、镉和砷等提出了“浓度控制+流量控制”的“双控”要求。与一般水质监测方法相比,实施污染物总量控制时必须考虑对废(污)水排放流量进行测量,同时建立实时在线监测系统。2019年《污水监测技术规范》(HJ 91.1—2019)颁布,进一步规范了监测过程的各个环节。

三、水环境监测规范和标准分析方法

正确选用监测规范和分析方法是获得准确测试结果的关键所在。为使采样技术具有一致性和分析数据具有可比性,在大量研究和应用基础上,我国相继颁布了水环境监测规范、分析方法标准(详见生态环境部科技标准网、水利部科技标准网),为获取水环境样品和可

靠数据提供了技术支撑，同时为环境执法及环境污染纠纷处理提供了科学依据。

（1）水环境监测规范

水环境监测规范是对获取水环境样品各环节而制定的技术规范，如《污水监测技术规范》（HJ 91.1—2019）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2—2022）和《近岸海域环境监测技术规范 第七部分 入海河流监测》（HJ 442.7—2020）均规定了开展水环境监测过程中的点位布设、样品采集、保存、运输、现场测试、实验室分析和质量控制等各环节的技术要求。

（2）水环境分析标准方法

对于特定水质监测项目，选择分析方法的基本原则为：方法灵敏度和准确度能满足定量要求，标准方法成熟、易于操作且抗干扰能力强，以及试剂无毒或毒性低等。

与标准方法在灵敏度、准确度、精密度方面具有可比性的分析方法称为等效方法。这类方法通常是新方法和新技术，经过与标准方法验证和实验对比等效方可使用。水质监测常用分析方法列于表2-1。

表2-1　水质监测常用分析方法

方法名称	监测项目举例
重量法	悬浮物、可滤残渣、矿化度、油类、SO_4^{2-}、Cl^-、Ca^{2+}等
容量法	酸度、碱度、溶解氧、总硬度、Ca^{2+}、Mg^{2+}、NH_4^+-N、Cl^-、F^-、CN^-、SO_4^{2-}、S^{2-}、Cl_2、COD、BOD_5、高锰酸盐指数、挥发酚、挥发酸等
分光光度法	Ag、Al、As、Be、Bi、Ba、Cd、Co、Cr、Cu、Hg、Fe、Mn、Ni、Pb、Sb、Se、Th、U、Zn、NH_4^+-N、NO_2^--N、NO_3^--N、凯氏氮、PO_4^{3-}、F^-、Cl^-、S^{2-}、SO_4^{2-}、BO_3^{3-}、SiO_3^{2-}、Cl_2、挥发酚、甲醛、三氯乙醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子表面活性剂等
荧光光谱法	Hg、As、Se、Be、油类、苯并（a）芘等
原子吸收光谱法	Ag、Al、Ba、Be、Bi、Ca、Cd、Co、Cr、Cu、Fe、Hg、K、Mg、Mn、Na、Ni、Pb、Sb、Se、Sn、Te、Zn等
氢化物及冷原子吸收光谱法	As、Sb、Bi、Ge、Sn、Pb、Se、Te、Hg等
火焰光度法	Li、Na、K、Sr、Ba等
电极法	pH、DO、F^-、Cl^-、CN^-、S^{2-}、NO_3^-、K^+、Na^+、NH_3、Eh等
非色散红外吸收法	总有机碳、石油类、动植物油类等
离子色谱法	F^-、Cl^-、Br^-、NO_2^-、NO_3^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}、PO_4^{3-}、K^+、Na^+、NH_4^+等
气相色谱法	苯系物、挥发性卤代烃、氯苯类、BHC、DDT、有机磷农药类、三氯乙醛、硝基苯类等
高效液相色谱法	多环芳烃类、醛类、苯胺类、氯酚类、苯并（a）芘、邻苯二甲酸酯类等

续表

方法名称	监测项目举例
电感耦合等离子体原子发射光谱法	K、Na、Ca、Mg、Ba、Be、Pb、Zn、Ni、Cd、Co、Fe、Cr、Mn、V、Al、As 等
气相分子吸收光谱法	NO_2^-、NO_3^-、氨氮、凯氏氮、总氮等
气相色谱-质谱法	挥发性有机物、半挥发性有机物、苯系物、氯酚类、邻苯二甲酸酯类、有机氯农药、多环芳烃、二噁英类、多氯联苯等
比色法和比浊法	I^-、F^-、色度、浊度等
生物监测法	浮游生物、着生生物、底栖动物、鱼类生物调查、细菌总数、总大肠菌群、粪大肠菌群、沙门氏菌属、粪肠球菌、生物毒性试验、Ames 试验等

近年来，水中痕量有机物的色谱分析及其质谱联用法快速成为水质标准分析方法，在监测项目分析方法中所占比例越来越高。而生物监测和毒性检测方法也逐渐在水质监测中发挥作用，如《近岸海域环境监测技术规范》(HJ 442—2020)，规定了全国近岸海域的海洋水质监测、海洋沉积物质量监测、海洋生物监测、潮间带生态监测、海洋生物体污染物残留量监测。物理、化学和生物项目同步监测，能全面地反映江、河、湖、海的水体质量。

第二节 水质监测方案制订

监测方案是完成一项监测任务的技术路线总体设计，在明确监测目的和实地调查基础上，确定监测项目，布设监测网点，合理安排采样时间和采样频率，选定采样方法和分析测定方法，并提出监测报告要求，制订质量控制和保证措施及实施细则等。

一、地表水监测方案制订

(一) 资料收集和实地调查

1. 资料收集

在制订监测方案之前，应全面收集目标监测水体及所在区域的相关资料，主要有：

(1) 水体的水文、气候、地质和地貌等自然背景资料。如水位、水量、流速及流向的变化；降水量、蒸发量及历史上的水情；河流的宽度、深度、河床结构及地质状况；湖泊沉积物的特性、间温层分布、等深线等。

(2) 水体沿岸城市分布、人口分布、工业布局、污染源及其排污情况等。

(3) 水体沿岸资源情况和水资源用途，饮用水源分布和重点水源保护区等。

(4) 地面径流污水排放、雨污水分流情况，以及水体流域土地功能、农田灌溉排水、农药和化肥施用情况等。

(5) 历年水质监测资料等。

2. 实地调查

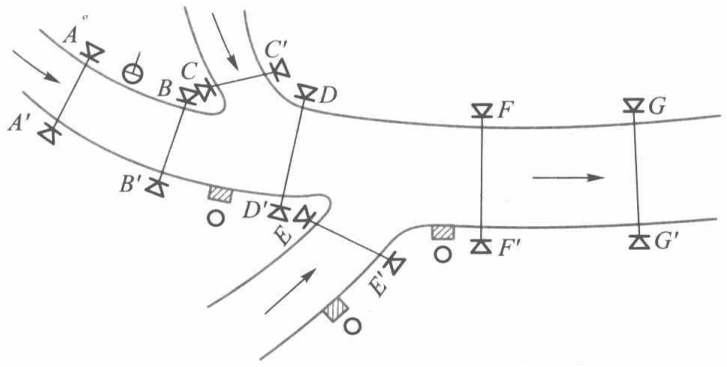
在基础资料收集基础上，要进行目标水体的实地调查，更全面地了解和掌握水体，以及周边

环境信息的动态及其变化趋势。当目标水体为饮用水源时，应开展一定范围的公众调查，必要时还要进行流行病学的调查，并与历史数据和文献资料信息综合分析，为科学制订监测方案提供重要依据。

（二）监测断面布设

1. 河流监测断面布设

为评价完整江、河水系的水质，需要布设背景断面、对照断面（入境断面）、控制断面和消减断面；对流经某一区域的某一河段，只需布设对照断面（入境断面）、控制断面和消减断面，如图 2-1 所示。



→：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；$G—G'$：消减断面。

图 2-1　河流监测断面布设示意图

（1）背景断面：设在基本上未受人类活动影响的河段，以反映水系未受污染时的背景状态。

（2）对照断面（入境断面）：为了解流入监测河段前的水质状况而布设。这种断面应布设在水系进入某行政区域但尚未受到本区域人类活动影响处，一个监测河段一般只设一个对照断面（入境断面）。

（3）控制断面：为评价水体沿岸污染源对水质的影响而布设。一般布设在排污口下游废（污）水与江、河水基本混合均匀处。对调查范围内的重点保护水域（饮用水水源地、渔业养殖区和地球化学异常区等）、水文站附近等，都应增加布设控制断面。此外，还应考虑对纳污量的控制程度。

（4）消减断面：纳污河流水中污染物经稀释扩散、自净作用后，在其浓度显著下降处布设的监测断面。该断面处左、中、右三点浓度应无明显差异。

当河流为潮汐河流时，应根据潮汐河流“双向流动”的水文特征，将对照断面（图 2-1 中 $A—A'$）移到上游更远位置，即设在潮区界以上；控制断面应设在排污口上、下两侧；而潮汐河流的消减断面，一般应设在河流靠近入海口处。

潮汐河流监测断面应布设在水面退平时可采集到地表水（盐度小于 2‰）样品处，当河流水量减少，长期在水面退平时不能采集到地表水（盐度小于 2‰）样品时应调整断面。

2. 湖泊、水库监测垂线（或断面）布设

湖泊、水库通常只布设监测垂线，情况复杂时可参照河流的有关原则布设监测断面。

（1）在湖泊、水库的不同水域，如进水区、出水区、深水区、浅水区、湖心区和岸边区，按水体类别和功能布设监测垂线。

(2) 受污染影响较大的重要湖泊、水库,应在污染物扩散途径上布设控制断面。

(3) 以湖泊、水库的各功能区为中心,如饮用水源、排污口、风景游览区、渔业作业区、水生生物经济区和环境敏感区等,在其辐射线上布设弧形监测断面。

3. 近岸海域监测断面布设

(1) 近岸海域空间尺度大,一般采用网格法布设监测断面,可依据海域范围和受污染影响的情况确定网格密度;

(2) 海洋环境功能区采用收敛型集束式(近似扇形)法布设监测断面,并以经纬度表示。

(三) 采样点确定

1. 地表水采样点确定

地表水监测断面布设后,应根据各水面宽度合理布设监测断面上的采样垂线,据此处水深可进一步确定采样点位置和数量。对于江、河水系,表 2-2 和表 2-3 列出了江、河水面宽度与采样垂线数和采样深度的确定关系。

表 2-2 采样垂线数的确定

水面宽度	采样垂线数	说明
<50 m	一条(中泓)	1. 采样垂线布设应避开污染带,要监测污染带应另加采样垂线; 2. 确能证明该监测断面水质均匀时,可仅设中泓采样垂线; 3. 凡要在该监测断面计算污染物通量时,必须按本表布设采样垂线。
50~100 m	二条(近左、右岸有明显水流处)	
>100 m	三条(左、中、右各一条)	

表 2-3 采样垂线上的采样点数的确定

水深	采样点数	说明
<5 m	上层一点	1. 上层指水面以下 0.5 m 处;水深不到 0.5 m 时,在水深 1/2 处; 2. 下层指水底以上 0.5 m 处; 3. 中层指水深 1/2 处; 4. 封冻时在冰下 0.5 m 处;水深不到 0.5 m 时,在水深 1/2 处; 5. 凡要在该监测断面计算污染物通量时,必须按本表布设采样点。
5~10 m	上、下两层共两点	
>10 m	上、中、下三层共三点	

因湖泊、水库水体可能存在分层现象,水质不均匀,所以应先对不同水深处的水温和溶解氧等参数进行测定,掌握水质随深度、温度的变化规律。若水体有温度分层现象,可根据温度分层与采样点的关系,确定采样垂线上采样点的数量及位置。若水深>10 m 时,除在水面以下 0.5 m 处,水底以上 0.5 m 处采样外,还要在每一温度分层 1/2 处设置采样点。

近岸海域的采样点需要根据水深分层来确定。如水深 50~100 m,在水面以下 0.5 m、10 m、50 m 和水底以上 0.5 m 处设采样点,同时要设置明显的标志物,或采用 GPS 准确定位。

2. 饮用水源水质生物监测采样垂线(点)的确定

当饮用水源受到污染而发生水质改变时,可以根据水生生物的反应,对水体污染程度做出判断,这已成为饮用水源保护区不可或缺的水质监测内容。实施饮用水源地水质生物监

测的程序与一般水质监测程序基本相同，此处重点介绍在饮用水源各级保护区布设生物监测采样垂线（点）应遵循的原则：

（1）根据各类水生生物生长与分布的特点布设采样垂线（点）。

（2）在饮用水源各级保护区交界处水域，应布设采样垂线（点），并与水质监测采样垂线尽可能一致。

（3）根据实地勘查或调查掌握的信息，确定各代表性水域采样垂线（点）布设的密度与数量。

（4）在对浮游生物、微生物进行监测时，采样点布设要求如下：

① 当水深小于 3 m、水体混合均匀、透光可达到水底层时，在水面以下 0.5 m 处布设采样点。

② 当水深为 3~10 m，水体混合较为均匀、透光不能达到水底层时，分别在水面以下和水底以上 0.5 m 处布设采样点。

③ 当水深大于 10 m 时，在透光层或温跃层以上的水层，分别在水面以下 0.5 m 和最大透光深度处布设采样点，另在水底以上 0.5 m 处布设采样点。

④ 为了解和掌握水体中浮游生物、微生物的垂向分布，可每隔 1.0 m 水深布设采样点。

对底栖动物、着生生物和水生维管植物进行监测时，在每条采样垂线上布设一个采样点。采集鱼类样品时，应按鱼类的食性和栖息特点，如肉食性、杂食性和草食性，表层栖息和底层栖息等在监测水域范围内采集。

（四）采样时间和采样频率

依据不同的水体功能、水文要素和污染源、污染物排放等实际情况，采样时间和采样频率应能反映水质在时间和空间上的变化特征并具有较好的代表性。力求以最小的采样频率，取得最有代表性的样品。确定采样时间和采样频率的基本原则如下：

（1）背景断面每年采样 1 次；较大河流、湖泊、水库上的监测断面，逢单月采样 1 次，全年 6 次，采样时间可设在丰水期、枯水期和平水期，每期采样 2 次；底泥每年在枯水期采样1 次。

（2）饮用水源地、各行政区交界断面中要重点控制的监测断面每月至少采样 1 次，全年不少于 12 次。

（3）受潮汐影响的监测断面分别在大、小潮期采样，每次采集涨、退潮水样分别测定。涨潮水样应在监测断面处水面涨平时采样，退潮水样应在水面退平时采样。

（4）属于国家监控的监测断面（或垂线），每月采样 1 次，一般在每月 5—10 日采样。

（5）海水水质常规监测，一般每年只开展 1 次监测，监测时间应在 2—9 月。对陆域重点污染排放源（包括工业源、畜牧业源、生活源和集中式污染治理设施排放口、市政污水排放口等）的监测，参照《水污染物排放总量监测技术规范》（HJ/T 92—2002）和《污水监测技术规范》（HJ 91.1—2019）的相关规定确定采样时间和采样频率。

（6）对饮用水源保护区的生物监测：

① 生物群落监测周期为 3~5 年 1 次，在周期监测年度内，监测频率为每季度 1 次；水体卫生学指标（如细菌总数、总大肠菌群数、粪大肠菌群数和大肠埃希氏菌等）与水质指标的监测频率相同；水体初级生产力监测每年不得少于 2 次；生物体污染物残留量监测每年 1 次。

② 采样时间：同一类群的生物样品采集时间（季节、月份）应尽量保持一致；浮游生物样品的采集时间以上午 8:00—10:00 为宜。除特殊情况之外，生物体污染物残留量测定的生物样品应在秋、冬季采集。

二、地下水监测方案制订

储存在土壤和岩石空隙（孔隙、裂隙、溶隙）中的水统称为地下水。地下水具有流动缓慢、水质参数相对稳定的基本特征。《地下水环境监测技术规范》（HJ 164—2020）对地下水监测网点布设、环境监测井建设与管理、样品采样、样品管理、监测项目和检测方法、实验室分析，以及监测数据的处理和质量保证等环节都做了明确规定。

（一）资料收集和实地调查

（1）收集、汇总监测区域内的水文、地质方面的资料和以往的监测资料，包括地质图、剖面图、测绘图、水井资料和地下水质类型，以及作为地下水补给水源的地理分布及其水文特征、地下水径流和排泄方向等。

（2）调查区域内城市发展规划、工业布局、地下水资源开发和土地利用等情况；了解化肥和农药的施用面积与施用量；查清污水灌溉、排污、纳污及地表水的污染现状；

（3）基于前期的监测资料，确定污染源类型和监测项目。

（4）对地下水位和水深进行实际测量，明确采水器和采水泵的类型、所需费用，确定水文地质单元划分和采样程序。

（二）采样井布设

通过对基础资料、实地测量结果的综合分析，应根据饮用水地下水源监测要求和监测项目、水质的均一性、水质分析方法、环境标准法规，以及人力、物力等因素综合考虑，布设采样井并确定采样深度。一般布设两类采样井，用于背景值监测和污染监测；必要时可构建合理的采样井监测网络。

（1）全面掌握地下水资源质量状况，根据地下水类型分区与开采强度分区，以主要开采层为主布设，兼顾深层和自流地下水。区域地下水监测点布设可参见《区域地下水质监测网设计规范》（DZ/T 0308—2017）相应要求。

（2）采样井布设密度为主要供水区（饮用水水源区）密，一般地区稀；城区密，农村稀；污染严重区（如污水灌溉区、垃圾堆积处、垃圾填埋场地区及地下水回灌区等）密，非污染区稀；并尽量与现有地下水水位观测井网相结合。

（3）作为地下水主要补给来源的地区，可在垂直于地下水流的上游方向，布设一个至多个背景值监测井。

（三）采样时间和采样频率

背景值监测井每年采样一次，而作为饮用水集中供水水源的地下水监测井要求每月采样一次；对于污染调查与控制监测井也要求每月采样一次，而特设监测井按设置目的与要求确定采样时间和采样频率。对有异常情况的监测井，应及时增加采样频率。

三、水污染源监测方案制订

水污染源包括工业废水、生活污水和医院污水等。在制订水污染源监测方案时，同样需要进行资料收集和现场调查，掌握排放废（污）水的类型、主要污染物及其排水去向（江、河、

湖等水体）和排放总量；调查相应的排污口位置和数量，有无废（污）水处理设施等。《污水监测技术规范》（HJ 91.1—2019）规定了污水手工监测的监测方案制订，采样点位，监测采样，样品保存、运输和交接，监测项目与分析方法，监测数据处理，质量保证与质量控制等技术要求。

（一）采样点的布设

1. 工业废水和医院污水

（1）在车间或车间处理设施的排放口布设采样点，监测项目为第一类污染物；在单位的总排放口布设采样点，监测项目为第二类污染物。两类污染物定义见本章第一节。

（2）在对工业企业内部监测时，废水的采样点布设与生产工艺有关，通常选择在工厂的总排放口、车间或工段排放口，以及有关工序的排水点；为考察工业废水或医院污水处理设施的处理效果，应对该设施的进水、出水同时取样；经医院污水处理设施产生的出水，在排放前还要求进行特殊预处理，达标后方可排放。

2. 生活污水

对城市污水处理厂，采样点布设在污水进口和处理后排放进入受纳水体的总排放口处；为评价污水处理的效果，可在污水处理厂进水、各处理单元出水，以及总排放口处布设采样点。

（二）采样时间和采样频率

在我国的《污水综合排放标准》（GB 8978—1996）、《水污染物排放总量监测技术规范》（HJ/T 92—2002）、《污水监测技术规范》（HJ 91.1—2019）中，对采样时间和采样频率均提出了明确的要求：

（1）水质比较稳定的废（污）水的采样按生产周期确定监测频率，生产周期在 8 h 以内的，每 2 h 采样一次；生产周期大于 8 h 的，每 4 h 采样一次；其他污水采样，每 24 h 不少于 2 次。

（2）废水排放含有第一类污染物的单位，废水污染物浓度和废水流量应同步监测，并尽可能实现同步连续在线监测。

（3）对重点污染源每年至少进行 4 次总量控制监督性监测（每个季度 1 次）；一般污染源每年进行 2~4 次（上、下半年各 1~2 次）监督性监测。

第三节　水样采集和保存

水样采集和保存是水质分析的重要环节。水样采集和保存的主要原则是：① 水样必须具有足够的代表性；② 水样必须避免受到任何可能引入的污染。

一、水样类型

1. 瞬时水样

瞬时水样是指在某一时间和地点从水体中［天然水体或废（污）水排放口］随机采集的不连续水样，适用于采集水质比较稳定的水样。当水质随时间发生变化时，则需要按适当的时间间隔采集多个瞬时水样，并绘制浓度-时间关系曲线，掌握水质随时间的变化规律。

2. 混合水样

混合水样是指某一时段内，在同一采样点以相等时间间隔采集等体积的多个水样，经混

合均匀后得到的水样。此采样方式适用于流量较稳定(变化小于20%)但水中污染物浓度随时间变化的水体。混合水样是采集的多个水样的混合样,提供水质监测项目的平均值。

3. 综合水样

综合水样是指在不同采样点同时采集的各个瞬时水样混合后所得到的水样,也可为特定采样点分别采集的不同深度水样经混合后得到的水样,也常需要把代表断面上各采样点或几个废(污)水排放口采集的水样按流量比例混合,获得反映流量比例的综合水样的平均结果。综合水样是获得监测项目平均浓度的重要方式。

需要注意的是:石油类、五日生化需氧量、溶解氧、硫化物、悬浮物、粪大肠菌群、叶绿素a等要求单独采样的指标,依据标准分析方法中的要求进行采样。

二、地表水样采集

(一) 采样前的准备

采样前,首先要根据监测内容和监测项目的规定要求,选择材质化学稳定性好的采样器和盛水容器,使用前必须仔细地清洗。还需要准备好交通工具(如船只等),确定采样体积和现场用保护性试剂。

盛水容器材质的稳定性顺序为:聚四氟乙烯>聚乙烯>石英玻璃>硼硅玻璃。通常,塑料容器(聚四氟乙烯、聚乙烯等材质)常用作测定金属、放射性元素和其他无机物的盛水容器;玻璃容器常用作测定有机物和生物类等的盛水容器。针对不同的监测项目,盛水容器材质和采样量的确定依据见表2-4。

表2-4 盛水容器、采样量与监测项目的关系

监测项目	盛水容器①	保存方法	保存期	采样量/mL②
温度	G	现场测定	—	—
浊度	G、P	尽量现场测定	12 h	250
色度	G、P	尽量现场测定	12 h	250
pH	G、P	尽量现场测定	12 h	250
电导率	G、P	尽量现场测定	12 h	250
悬浮物	G、P	低温(1~5 ℃)避光保存	14 d	500
硬度	G、P	低温(1~5 ℃)避光保存	7 d	250
碱度	G、P	低温(1~5 ℃)避光保存	12 h	500
酸度	G、P	低温(1~5 ℃)避光保存	12 h	500
COD_{Cr}③	G	加入H_2SO_4酸化至pH≤2	2 d	500
高锰酸盐指数③	G	加入H_2SO_4酸化至pH≤2,低温(1~5 ℃)冷藏,尽快分析	2 d	500
DO	溶解氧瓶	加入$MnSO_4$+KI现场固定,避光保存	24 h	250
$BOD_5$③	溶解氧瓶	低温(1~5 ℃)避光保存	12 h	250

续表

监测项目	盛水容器	保存方法	保存期	采样量/mL
TOC③	G	加入 H_2SO_4酸化至 pH≤2	7 d	250
F^-	P	低温(1~5 ℃)避光保存	14 d	250
Cl^-	G、P		30 d	250
Br^-	G、P		14 h	250
I^-	G、P	加入 NaOH 调 pH=12,低温(0~4 ℃)冷藏	14 h	250
余氯	G、P	加入 NaOH 固定	6 h	250
SO_4^{2-}	G、P	低温(1~5 ℃)避光保存	30 d	250
PO_4^{3-}③	G、P	加入 NaOH 或 H_2SO_4调 pH=7,$CHCl_3$ 0.5%	7 d	250
总磷③	G、P	加入 HCl 或 H_2SO_4酸化至 pH≤2	24 h	250
氨氮	G、P	加入 H_2SO_4酸化至 pH≤2	24 h	250
NO_2^--N	G、P	低温(1~5 ℃)避光保存	24 h	250
NO_3^--N③	G、P	低温(1~5 ℃)避光保存	24 h	250
总氮③	G、P	加入浓 H_2SO_4 酸化至 pH<2	7 d	250
硫化物	G、P	加入 NaOH 调 pH=9;加入 5%抗坏血酸、饱和 EDTA 试剂,滴加饱和 $Zn(AC)_2$至胶体产生,常温蔽光保存	24 h	250
总氰化物	G、P	加入 NaOH 调 pH≥12	24 h	250
Mg、Ca	G、P	加入浓 HNO_3酸化至 pH<2	14 d	250
B、K、Na	P			
Be、Mn、Fe、Pb、Ni、Ag、Cd	G、P	加入浓 HNO_3酸化至 pH<2	14 d	250
Cu、Zn	P	加入浓 HNO_3酸化至 pH<2	14 d	250
Cr(VI)	P	加入 NaOH 调 pH=8~9	24 h	250
总 Cr	G、P	加入浓 HNO_3酸化至 pH<2	14 d	250
As	G、P	加入浓 HNO_3或浓 HCl 酸化至 pH<2	14 d	250
Se、Sb	G、P	加入 HCl 酸化至 pH<2	14 d	250
Hg	G、P	加入 HCl 酸化至 pH<2	14 d	250
硅酸盐	P	酸化滤液至 pH<2,低温(1~5 ℃)保存	24 h	250
总硅	P	—	数月	250
油类	G	加入浓 HCl 酸化至 pH<2	7 d	500

续表

监测项目	盛水容器	保存方法	保存期	采样量/mL
农药类 除草剂类 邻苯二甲酸酯类	G	加入抗坏血酸 0.01～0.02 g 除去残余氯，低温（1～5 ℃）避光保存	24 h	1 000
挥发性有机物	G	用（1+10）HCl 调至 pH=2，加入 0.01～0.02 g 抗坏血酸除去残余氯，低温（1～5 ℃）避光保存	12 h	1 000
甲醛	G	加入 0.2～0.5 g/L 硫代硫酸钠除去残余氯，低温（1～5 ℃）避光保存	24 h	250
酚类	G	用 H_3PO_4 调至 pH=2，用 0.01～0.02 g 抗坏血酸除去残余氯，低温（1～5 ℃）避光保存	24 h	1 000
阴离子表面活性剂	G、P	加入 H_2SO_4 酸化至 pH≤2，低温（1～5 ℃）保存	48 h	250
非离子表面活性剂	G	加入 4%甲醛使其含量达 1%，充满容器，冷藏保存	30 d	
微生物	灭菌容器	加入硫代硫酸钠至 0.2～0.5 g/L 除去残余物，4 ℃保存	尽快	—④
生物	G、P	不能现场测定时用甲醛固定	12 h	—

注：① G 为硬质玻璃瓶；P 为聚乙烯瓶（桶）。

② 为单项样品的最少采样量。

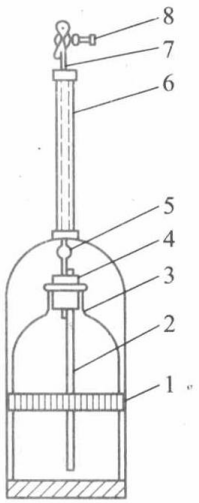
③ 指标也可以用塑料瓶存放，在-20 ℃条件下冷冻保存 1 个月。

④ 微生物及生物指标的最少采样量取决于待分析的指标的数量及类型，具体可参考《水质　样品的保存和管理技术规定》（HJ 493—2009）。

（二）采样方法

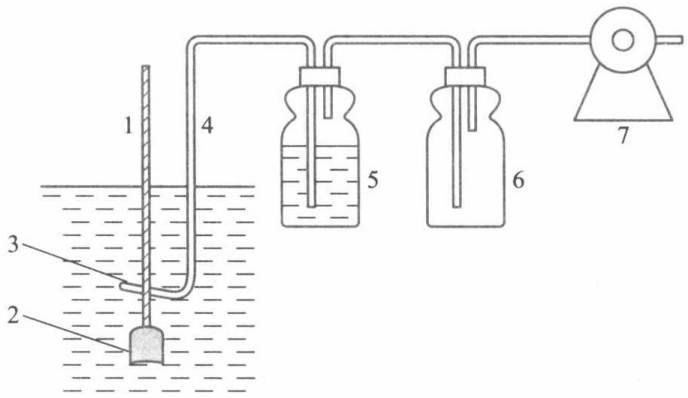
在采集地表水样时，通常采集瞬时水样；遇有重要支流的河段，则需要采集混合水样或综合水样。地表水表层水的采集，可借助船只、桥梁、索道或涉水等方式，可用直立式或有机玻璃采样器。对于水流湍急的开阔河段或湖泊（水库），建议采用急流采样器（图 2-2）。急流采样器将一根长钢管固定在带重锤的铁框上，管内装有一根橡胶管，橡胶管上部用夹子夹紧，下部与瓶塞上的短玻璃管相连，瓶塞上另有一根长玻璃管通至采样瓶近底处。采样前塞紧橡胶塞，然后垂直沉入要求的水深处，打开橡胶管上部的夹子，水即沿长玻璃管流入采样瓶中，瓶内空气由短玻璃管沿橡胶管排出。采集的水样因与空气隔绝，可用于水中溶解性气体的测定。

采集水样量大时，可借助采样泵采集水样，图 2-3 是一种机械（泵）式自动采样器，它用泵通过采样管抽吸预定水层的水样。



1. 带重锤的铁框；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 2-2　急流采样器



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 2-3　机械（泵）式自动采样器

采样时，应注意避开水面上的漂浮物；正式采样前要用水样冲洗采样器 2~3 次，洗涤废水不能直接倒入水体中，以避免搅起水中悬浮物或沉积物；采集测定油类指标的水样时，要避开水面上的浮油，在水面以下 5~10 cm 处采集水样。

三、地下水样采集

地下水可分为上层滞水、潜水和承压水。上层滞水的水质与地表水的水质基本相同；潜水通过包气带直接与大气圈、水圈相通，因此潜水水质和水量具有季节性变化；而承压水地质条件不同于潜水，受水文、气象因素和季节变化直接影响小，水质不易受人为活动污染。

（一）监测井采样

专用的地下水监测井，井口比较窄（5~10 cm），但井管深度视监测要求不等（1~20 m），多采用抽水设备和贝勒管等采样方式。开始采集水样前，先将井中滞留的水排出，待新水更替之后再采集有代表性的水样；采样过程中采样器放下与提升时动作要轻，避免搅动井水及底部沉积物。

样品采集一般按照挥发性有机物（VOCs）、半挥发性有机物（SVOCs）、稳定有机物及微生物样品、重金属和普通无机物的顺序采集。并按照《地块土壤和地下水中挥发性有机物采样技术导则》（HJ 1019—2019）相关要求，控制出水口流速。

（二）泉水、自来水

对于自喷泉水，可在涌水口处直接采集水样；采集不自喷泉水时，可采用监测井的水样采集方法。

采集自来水龙头水样时，应先将水龙头完全打开，放水 3~5 min，使积留在水管中的陈旧水排出，再采集水样。

四、废（污）水样采集

废（污）水的采样种类和采样方法取决于生产工艺、排污规律和监测目的。由于工业废

水大多是流量和浓度都随时间变化的非稳态流体，可根据能反映其变化并具有代表性的采样要求，采集合适的水样（瞬时水样、混合水样、综合水样等）。

（一）浅层废（污）水

以沟渠形式向水体排放废（污）水时，应设适当的围堰，可用长柄采水勺从堰溢流中直接采样。在排污管道或渠道中采样时，应在液体流动的部位采集水样。

（二）深层废（污）水

适用于废水或污水处理池中的水样采集，可使用专用的深层采样器采集。

（三）自动采样

自动采样器有瞬时自动混合采样器和定时自动分配混合采样器之分。前者可在一个生产周期内，将按时间间隔采集的多个水样混合，也可将按流量比采集的水样混合，结果以平均值形式表达；后者则可连续自动定时采集水样，并分配于不同的容器中，可获得监测指标浓度与时间的关系，为研究水质随时间的变化趋势提供保证。

五、流量测量

为了掌握水体的受纳负荷是否超过环境容量和污染控制效果，必须进行排放废（污）水浓度的测定和流量（或流速）的同步测量。《水污染物排放总量监测技术规范》（HJ/T 92—2002）对排放污水的流量测量原则和测量方法进行了规范。

（一）地表水流量测量

对于较大的河流，水利部门都设有水文测量断面，应尽可能利用此断面。若监测河段无水文测量断面，则应选择一个水文参数比较稳定，流量具有代表性的断面作为测量断面。下面介绍两种常用的流量测量方法。

1. 流速-面积法

该方法首先将测量断面分成若干个小断面，测出每个小断面的面积和平均流速，计算出相应的流量，再将各小断面的流量累加，即为断面上的水流量，用下式计算：

$$q_V = A_1\bar{v}_1 + A_2\bar{v}_2 + \cdots + A_n\bar{v}_n \tag{2-1}$$

式中：q_V——水流量，m^3/s；

$\bar{v}_1, \cdots, \bar{v}_n$——各小断面上水的平均流速，m/s；

$A_1, \cdots, A_n$——各小断面面积，m^2。

一般用流速仪测量流速。流速仪有多种规格，测量时，选择适宜量程范围的流速仪，放到规定的水深处，按照仪器说明书要求操作。

2. 浮标法

浮标法是一种粗略测量小型河、渠中水流量的简易方法。测量时，选择一平直河段，测量该河段不小于 10 m 间距内起点、中点和终点三个过水断面面积，求出平均断面面积。在流动河水上游中央投入浮标，测量浮标流经确定间距（L）河段所需时间，重复测量几次，求出所需时间的平均值（$\bar{t}$），即可计算出浮标平均流速（$L/\bar{t}$），再按下式计算流量：

$$q_V = K\bar{v}\bar{A} \tag{2-2}$$

式中：q_V——水流量，m^3/s；

$\bar{v}$——浮标平均流速，m/s，等于 $L/\bar{t}$；

$\bar{A}$——平均断面面积，m^2；

K——浮标系数，与空气阻力、断面上流速分布的均匀性有关，一般需用流速仪对照标定，其范围为 0.84～0.90。

（二）废（污）水流量测量

1. 流量计法

商品污水流量计有许多种类型，按照它们的使用场合，可分为测量具有自由水面的敞开水路用流量计和测量充满水的管道用流量计两类。第一类如堰式流量计、水槽流量计等，是依据堰板上游水位或用巴赛槽截流形成临界射流状态时的水位，与水流量有一定的关系，通过用超声波式或静电式、测压式等水位计测量水位而得知流量。第二类如电磁流量计、压差式流量计等，是依据废（污）水流经磁场所产生的感应电动势大小或插入管道中的节流板前后流体的压差，与水流量有一定的关系，通过测量感应电动势或流体的压差而得知流量。

2. 容积法

将废（污）水导入已知容积的容器或污水池中，测量流满容器或污水池的时间，然后用其除受纳容器或污水池的容积，即可计算出流量。该方法简单易行，适用于测量污水流量较小的连续或间歇排放的废（污）水。

3. 溢流堰法

这种方法适用于不规则的污水沟、渠中的水流量测量。该方法是用三角形或矩形、梯形堰板拦住水流，形成溢流堰，测量堰板前、后水头和水位，计算流量。如果安装液位计，可连续自动测量液位。图 2-4 为用三角堰法测量流量的示意图，流量计算式如下：

$$q_V = Kh^{5/2} \tag{2-3}$$

$$K = 1.354 + \frac{0.004}{h} + \left(0.14 + \frac{0.2}{\sqrt{D}}\right)\left(\frac{h}{B} - 0.09\right)^2 \tag{2-4}$$

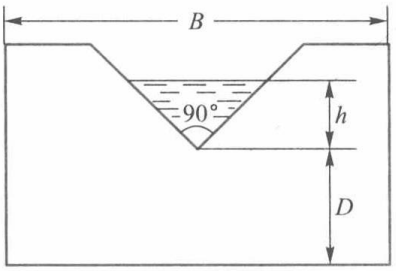


图 2-4　用三角堰法测量流量的示意图

式中：q_V——水流量，m^3/s；

h——过堰水头，m；

K——流量系数；

D——从水流底至堰缘的高度，m；

B——堰上游水流宽度，m。

在下述条件下，上式误差<±1.4%：

$$0.5\ m \leqslant B \leqslant 1.2\ m,\ 0.1\ m \leqslant D \leqslant 0.75\ m,\ 0.07\ m \leqslant h \leqslant 0.26\ m,\ K = \frac{B}{3}$$

六、水样运输和保存

（一）水样运输

从采样地到实验室有一定距离，在各种水质的水样运送到实验室这段时间里，水质可能会发生变化。为使这些变化降到最低程度，水样的运输时间一般以 24 h 为最大允许时间，并应尽可能地缩短运输时间。同时采取如下措施：

（1）盛水容器应做好标记并妥善包装，特别是采样瓶颈部和瓶塞，在冷藏（需要时节）或保温（冬季）运输过程中不应破损或丢失。

（2）为避免盛水容器在运输过程中因震动、碰撞而破损，最好将采样瓶装箱，并采用泡沫塑料减震和防止碰撞。

（二）水样保存方法

采集水样后，可在现场监测的项目要求在现场测定，如水中溶解氧、温度、电导率、pH等。但由于各种条件所限（如仪器、场地等），大多数监测项目需及时送往实验室测定。有时因人力、时间不足，还需在实验室内存放一段时间后才能分析。为降低水样中待测成分的变化程度或减缓变化的速率，应采取适宜的保护措施，延长水样的保质期。可采取的保护性措施有：

1. 冷藏或冷冻保存法

低温能抑制微生物的活动，减缓物理挥发和化学反应速率。

2. 加入化学试剂保存法

在水样中加入合适的保存试剂，能够抑制微生物活动，减缓氧化还原反应速率。化学试剂可以在采样后立即加入，也可以在水样分样时分瓶分别加入。

（1）加入生物抑制剂：在水样中加入适量的生物抑制剂可以抑制微生物作用。如对于测定苯酚的水样，用 H_3PO_4 调节水样的 pH 为 4，并加入适量 $CuSO_4$ 时，可抑制苯酚菌的分解活动。

（2）调节 pH：加入酸或碱调节水样的 pH，可使一些处于不稳定态的待测组分转变成稳定态。如测定水样中的金属离子，常加酸调节水样 $pH \leqslant 2$，防止金属离子水解沉淀或被容器壁吸附。测定氰化物的水样用 NaOH 调节 $pH \geqslant 11$，其使生成稳定的钠盐。

（3）加入氧化剂或还原剂：在水样中该类试剂可以阻止或减缓某些组分发生氧化还原反应。如在水样中加入抗坏血酸可防止硫化物被氧化；在测定溶解氧的水样中加入少量硫酸锰和碘化钾试剂可改变 O_2 的存在形态，使其不易逸失。

值得注意的是，在水样中加入任何试剂都不应对后续的分析测试工作带来影响。加入的保存试剂最好是优级纯试剂。当添加试剂相互有干扰时，建议分瓶采样、分别加入保存剂。水样的保存方法见表 2-4。

（三）水样过滤和离心分离

浑浊的水样会导致监测分析数据的波动。通常用孔径为 0.45 μm 的滤膜过滤分离水中溶解态与颗粒态物质，采用自然沉降取上清液测定溶解态物质是不妥当的；用孔径为 0.2 μm 的滤膜可以除去细菌。含泥沙较多的水样可用离心法分离，含有机物多的水样可用中速定量滤纸过滤。如果要测定全组分含量，应在采样后立即加入保存剂，分析时充分摇匀后取样进行测定。

第四节 水样预处理

环境水样或废（污）水样品中污染物种类多，组成十分复杂，通常包含了几十种甚至几百种组分，而各组分的浓度差异很大，一种物质往往以多种形态存在。因此，水样需要进行预处理，以获得满足分析方法要求的形态和浓度的待测组分，并最大限度地分离干扰性物质。评价预处理方法的主要原则是：去除干扰性物质的能力和待测组分的回收率。

一、水样的消解

当测定环境水样或废(污)水样品中的无机元素时,需要进行消解预处理,以破坏有机物、溶解悬浮物,并将各种价态的待测元素氧化成单一高价态或转变成易于分离的无机物。常用的消解方法有湿式消解法、干灰化法和微波消解法。

(一) 湿式消解法

在进行水样消解时,应根据水样的类型及测定方法选择消解方法。最常使用的一元酸为硝酸,采用多元酸的目的是提高消解温度、加快氧化速率和改善消解效果。

1. 硝酸消解法

对于较清洁的水样,可用硝酸消解。其方法要点是:取混匀的水样 50~200 mL 于锥形瓶中,加入 5~10 mL 浓硝酸,在电热板上控温(95±5)℃加热煮沸,并蒸发至小体积,试液应清澈透明,呈浅色或无色,否则,应补加少许浓硝酸继续消解。蒸至近干时,取下锥形瓶,稍冷却后加入质量分数为 2% 的 HNO_3 溶液 20 mL,温热溶解可溶盐。若有沉淀,应过滤,滤液冷却至室温后于 50 mL 容量瓶中定容,待分析测定。

当废(污)水样中有机物含量较高时,可添加过氧化氢彻底破坏有机物,提升硝酸消解的效果。

2. 硝酸-硫酸消解法

硝酸-硫酸混合酸是应用最为广泛的消解体系。两种酸都具有很强的氧化能力,联合使用可大幅提高消解温度和消解效率。常用的浓硝酸与浓硫酸的体积比为 5∶2,最高消解温度可达 220 ℃。

消解时,通常先将浓硝酸加入待消解样品中,加热蒸发至小体积,稍冷却后再加入浓硫酸、浓硝酸,继续加热蒸发至冒大量白烟,稍冷却后加入质量分数为 2% 的 HNO_3 溶液,温热溶解可溶盐。若有沉淀,应过滤,滤液冷却至室温后定容,待分析测定。

欲测定水样中存在易与硫酸反应生成难溶硫酸盐的元素(铅、钡或锶)时,可改用硝酸-盐酸混合酸体系。

3. 硝酸-高氯酸消解法

使用硝酸-高氯酸消解体系,可显著提升难降解有机物的消解效果。方法要点是:取适量水样于锥形瓶中,加入 5~10 mL 浓硝酸,在电热板上加热,消解至大部分有机物被分解。取下锥形瓶稍冷却后,加入 2~5 mL 高氯酸,继续加热至开始冒白烟,如试液呈深色,则再补加浓硝酸,继续加热至浓厚白烟将尽(不可蒸干),取下锥形瓶,稍冷却后再加入质量分数为 2% 的 HNO_3 溶液溶解可溶盐。若有沉淀,则应过滤,滤液冷却至室温后定容,待分析测定。

因为高氯酸能与羟基化合物反应生成不稳定的高氯酸酯,有发生爆炸的危险,故在消解时应先加入浓硝酸,氧化水样中的羟基化合物,稍冷却后再加入高氯酸。

4. 硝酸-氢氟酸消解法

氢氟酸能与水样中的硅酸盐和硅胶态物质发生反应,生成四氟化硅而挥发分离,消除其干扰。但氢氟酸也能与玻璃发生反应,消解时应使用聚四氟乙烯材质的烧杯。

5. 硫酸-高锰酸钾消解法

硫酸-高锰酸钾消解法主要用于测定含 Hg 水样的消解。高锰酸钾是强氧化剂,在酸性、中性或碱性条件下均可氧化分解有机物,多形成草酸盐氧化产物。但在酸性条件下,高

锰酸钾氧化分解有机物的能力更强。消解要点是:取适量水样,加入适量浓硫酸和质量浓度为 50 g/L 的高锰酸钾溶液,混合均匀后控制温度在(95±5)℃煮沸,直至消解液蒸发至近干,冷却后滴加盐酸羟胺溶液分解过量的高锰酸钾。

6. 多元消解法

对于基体比较复杂的水样,为提高消解效果,需要使用三种及以上混合酸(氧化剂)消解体系。如测定废水全元素时,需要用盐酸-硫酸-高锰酸钾三元体系消解。

7. 碱分解法

遇到采用酸消解法不易彻底消除干扰物质或会造成某些挥发性组分损失的水样,可改用碱分解法。其方法要点是:在水样中加入适量氢氧化钠-过氧化氢混合溶液,或加入氨水-过氧化氢混合溶液,加热煮沸至近干,稍冷却后加入去离子水或稀碱溶液,温热溶解可溶盐。若有沉淀,则应过滤,滤液冷却至室温后转移至 50 mL 容量瓶,定容,待分析测定。

(二) 干灰化法

干灰化法又称干式分解法或高温分解法。多用于固态样品如沉积物、底泥等底质及土壤样品的消解。

操作过程是:取适量水样于白瓷或石英蒸发皿中,在水浴上蒸干后移入马弗炉内,于 450~550 ℃灼烧到残渣呈灰白色,使有机物完全除去。取出蒸发皿稍冷却后,用适量质量分数为 2%的 HNO_3(或 HCl)溶液溶解样品灰分,溶解液经过滤、定容后,待分析测定。

(三) 微波消解法

微波消解是将高压消解和微波快速加热相结合的一项消解新技术。其原理是以水样和消解酸的混合液为发热体,从内部对样品进行激烈搅拌、充分混合和快速加热,显著提高了样品的分解速率,缩短了消解时间,提高了热氧化效率。在微波消解过程中,水样处于密闭容器中,也避免了待测元素的损失和可能造成的污染。在《水质 金属总量的消解 微波消解法》(HJ 678—2013)中,消解步骤分为三步:

(1) 取 25 mL 水样于消解罐中,先加入适量过氧化氢,再根据待测元素加入适量消解液 1(5 mL 浓硝酸)或消解液 2(4 mL 浓硝酸-1 mL 浓盐酸混合液),置于通风橱中观察溶液,待氧化反应平稳后加盖旋紧;

(2) 将消解罐放在微波消解仪中,按推荐的升温程序(即 10 min 升温至 180 ℃并保持 15 min)进行消解;

(3) 微波程序运行结束后,将消解罐取出并置于通风橱内冷却至室温,放气开盖,转移消解液至 50 mL 容量瓶中,定容备用。

二、分离与富集

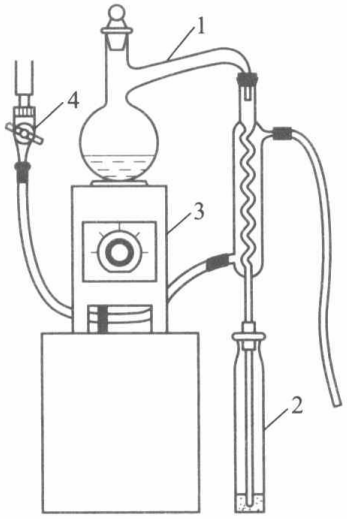
当存在共存组分干扰时,可以采取分离或掩蔽措施;当水样中成分复杂,干扰因素多,而待测组分含量低于分析方法的测定下限时,就必须进行待测组分的富集。分离与富集通常是同步进行的,常用方法有过滤、气提、顶空、蒸馏、萃取、离子交换、吸附、共沉淀和层析等,要根据具体情况选择使用。

(一) 蒸馏法和顶空法

1. 蒸馏法

蒸馏法是基于气-液平衡原理,利用各组分的沸点及蒸气压的不同达到分离目的。

在加热时水样中易挥发的组分富集在蒸气相，通过冷凝，进入馏出液或吸收液中，从而得到富集。蒸馏主要有常压蒸馏和减压蒸馏两类。常压蒸馏适用于沸点为 40～150 ℃的化合物的分离。测定水样中的挥发酚、氰化物（见图 2-5）和氨氮等，均采用常压蒸馏方法。



1. 500 mL 全玻璃蒸馏器；2. 接收瓶；3. 电炉；4. 冷凝水调节阀。

图 2-5　挥发酚和氰化物蒸馏装置

2. 顶空法

顶空法是在一个密闭容器中加入适量水样，在一定温度下水样中易挥发性物质[（挥发性无机物（VICs）和挥发性有机物（VOCs）]进入顶部气相，当容器内气液两相达到平衡时，气相中的组分能反映水样中挥发性物质的组成。依据待测组分在两相中的分配系数 K 和两相体积比 β 及可实测得到的待测组分在气相中的平衡浓度 $[X]_G$，水样中原始浓度 $[X]_L^0$ 可由下式计算得到：

$$K=\frac{[X]_G}{[X]_L}$$

$$\beta=\frac{V_G}{V_L}$$

$$[X]_L^0=(1/K+\beta)\cdot[X]_G \tag{2-5}$$

式中：$[X]_G$、$[X]_L$——平衡状态下待测组分 X 在气相和液相中的浓度；

V_G、V_L——气相和液相的体积；

K 值大小与待测挥发性物质的物理化学性质和实验温度有关，可通过标准样品在相同条件下测得。

对于复杂水样中易挥发性物质的分析，顶空法是十分有效的预处理方法。

（二）萃取法

1. 溶剂萃取法

溶剂萃取法也称液-液萃取法，是基于物质在互不相溶的溶剂中分配系数不同，进行组分的分离与富集。在水相-有机相中的分配系数（K）可用分配定律表示：

$$K=\frac{[X]_{有}}{[X]_{水}} \tag{2-6}$$

由于待分离的组分往往在两相中（或者在某一相中）存在副反应，如水相中可能发生离解、络合作用等，有机相中可能发生聚合作用等，导致组分在两相中的存在形式有所不同。因此，采用一个新的参数——“分配比”，来描述溶质在两相中的分配。分配比的定义为：溶质在有机相中的各种存在形态的总浓度 $c_{有}$ 与水相中各种形态的总浓度 $c_{水}$ 之比，用 D 表示。

$$D=\frac{c_{有}}{c_{水}} \tag{2-7}$$

D 值越大，表示被萃取物质转入有机相的数量越多（当两相体积相等时），萃取就越完全。在萃取分离中，一般要求分配比在 10 以上。分配比反映萃取体系达到平衡时的实际分配情况，具有较大的实用价值。

被萃取物质在两相中的分配也可以用萃取率（E）表示，即

$$E=\frac{\text{被萃取物质在有机相中的总量}}{\text{被萃取物质总量}}\times 100\% \tag{2-8}$$

E 与分配比的关系为：

$$E=\frac{c_{有}V_{有}}{c_{有}V_{有}+c_{水}V_{水}}\times 100\%$$

$$=\frac{D}{D+\dfrac{V_{水}}{V_{有}}}\times 100\% \tag{2-9}$$

当用等体积有机溶剂萃取时（$V_{水}=V_{有}$）：

$$E=\frac{D}{1+D}\times 100\% \tag{2-10}$$

若要求 E 大于 90%，则 D 必须大于 9。增加萃取的次数，可提高萃取率，但将增大萃取操作的工作量，在很多情况下是不现实的。

当用萃取法分离两种物质时，分离系数用来表示它们的分离效果。其定义为：两种溶质在有机相和水相中的分配比之比，用 β_D 来表示。

如果在同一体系中有两种溶质 A 和 B，它们的分配比分别为 D_A 和 D_B，分离系数即可用下式表达：

$$\beta_D=\frac{D_A}{D_B}=\frac{\dfrac{[A]_{有}}{[A]_{水}}}{\dfrac{[B]_{有}}{[B]_{水}}}=\frac{\dfrac{[A]_{有}}{[B]_{有}}}{\dfrac{[A]_{水}}{[B]_{水}}} \tag{2-11}$$

β_D 越大，表示分离得越完全，即萃取的选择性越高。在痕量组分分离富集中，希望 β_D 越大越好；同时，D_A 不要太小，因为若 D_A 太小，则意味着需要大量的有机溶剂才能将显著量的该物质萃取到有机相中。

溶剂萃取法在圆形或梨形分液漏斗中进行，要把待测物质从溶液中完全萃取出来，通常萃取一次是不够的，必须重复萃取多次。利用分配定律的关系，可以算出经过萃取后化合物的剩余量。实际应用时，萃取次数视预期效果而定。溶剂萃取法在水中石油类、阿特拉津等有机物提取中发挥了重要作用。

2. 固相萃取法

固相萃取法也称液-固萃聚法，基于液-固相色谱理论，采用选择性吸附、选择性洗脱的方式对水样进行富集、分离和净化，是一种液、固两相的萃取过程。常用的方法是让水样通过固体吸附剂，吸附待测物质，再选用适当强度的溶剂冲去共吸附的杂质，随后用少量溶剂迅速洗脱待测物质，从而达到快速分离净化与浓缩待测物质的目的。

固相萃取法的五个步骤如图 2-6 所示。其中(a)根据欲富集的水样量及保留目标物的性质选择吸附柱并确定吸附剂类型及用量；(b)对选取的萃取柱进行条件化，即通过适当的有机溶剂进行活化，再通过去离子水进行条件化；(c)过水样；(d)对萃取柱进行样品纯化，即洗脱某些非目标物，这时所选用的溶剂主要与非目标物的性质有关；(e)用 1~5 mL 目标物洗脱剂进行洗脱，收集洗脱液待分析。

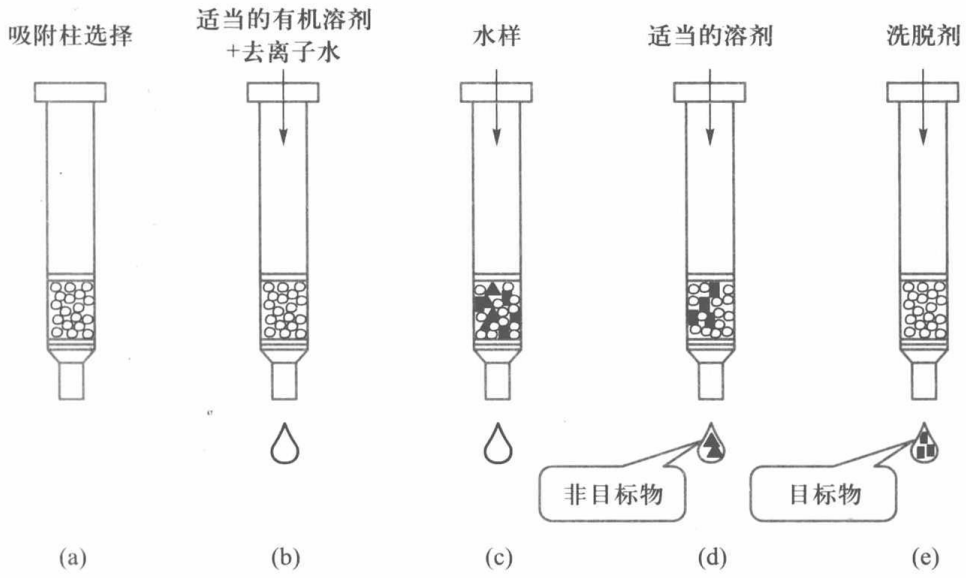


图 2-6　固相萃取的基本步骤

(a) 吸附柱选择;(b) 萃取柱条件化;(c) 过水样;(d) 萃取柱纯化;(e) 目标物洗脱

影响固相萃取效率的因素主要有吸附剂类型及用量、洗脱剂性质、样品体积及组分、流速等,关键影响因素是吸附剂和洗脱剂。根据吸附机理不同,固相萃取吸附剂主要有正相、反相、离子交换型和抗体键合吸附剂等。当然,固相萃取法也可选择性吸附干扰物质,而让待测物质流出实现分离。我国近几年颁布的标准分析方法中开始使用固相萃取法来分离、富集水样中的痕量有机物,如水中痕量酚类化合物、硝基苯类化合物等。

3. 固相微萃取法

固相微萃取法是以固相萃取为基础发展起来的水样预处理方法。其基本原理与固相萃取类似,包括吸附和解吸两步。核心技术在于其吸附剂固定在萃取头部表面(见图 2-7),可直接放入水中萃取和富集待测物质,又可替代色谱进样针将吸附的待测有机物直接进行色谱分析,解吸过程则借助气相色谱的热解吸或液相色谱的流动相洗脱完成。整个萃取过程无须有机溶剂,便于在采样现场使用,特别适用于水样中有机物的分离与富集。

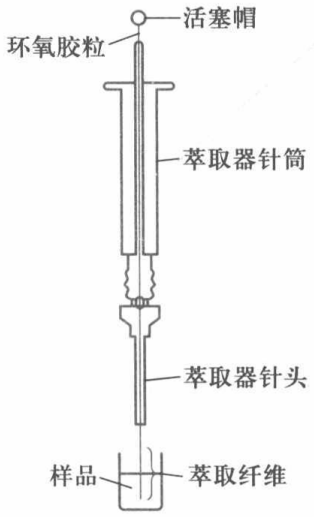


图 2-7　固相微萃取装置

(三) 离子交换法

离子交换法是用离子交换树脂交换分离和富集水样中目标离子的预处理方法。离子交换树脂是一种带有交换离子的活性基团,具有网状结构与不溶性的球形高分子颗粒物,分为阳离子交换树脂和阴离子交换树脂,前者利用氢离子交换水中阳离子(如 Na^+、Ca^{2+}、Al^{3+} 等),后者则以氢氧根离子交换水中阴离子(如 Cl^-、NO_2^-和 NO_3^-等)。

将阳、阴离子交换树脂分装入不同体积的离子交换柱中,制备成阴离子交换柱和阳离子交换柱。预处理时,含待分离物质的水样由交换柱顶部加入,在交换柱内发生交换吸附后,可用洗脱剂连续流过交换柱,使交换吸附的待测离子从交换柱中解吸出来,达到分离与富集不同离子的目的。离子交换法的关键在于选择合适的离子交换剂和洗脱剂。

交换剂中交换基团的性质、交联度、粒度和交换容量对交换过程有重要影响。

也可以将阳、阴离子交换树脂均匀混合装入同一个离子交换柱，实现水样中杂质离子同步去除，这也是离子交换法的重要应用。

（四）共沉淀法

沉淀分离法是基于溶度积原理、利用沉淀反应进行分离的方法。共沉淀是指溶液中一种难溶化合物在形成沉淀过程中，将共存的某些痕量组分一起载带沉淀出来的现象。共沉淀现象是一种分离和富集微量组分的手段。共沉淀的机理是基于吸附、生成混晶、异电荷胶体物质相互作用等。

1. 利用吸附作用的共沉淀分离

该方法常用的无机载体有 $Fe(OH)_3$、$Al(OH)_3$、$Ga(OH)_3$、$MnO(OH)_2$、$Mg(OH)_2$及 H_2S 等。它们是表面积大、吸附力强的非晶形胶体沉淀，因此吸附和富集效率高。例如，用分光光度法测定水样中的六价铬时，当水样有色度、浑浊，且 Fe^{3+}浓度低于 200 mg/L 时，可在 pH 为 8~9 的条件下，用 $Zn(OH)_2$作共沉淀剂吸附分离干扰物质。

2. 利用生成混晶的共沉淀分离

当待分离微量组分及沉淀剂组分生成沉淀时，如具有相似的晶格，就可能生成混晶而共同析出。例如，硫酸铅和硫酸锶的晶形相同，如分离水样中的痕量 Pb^{2+}，可加入适量 Sr^{2+}和过量可溶性硫酸盐，则生成 $PbSO_4$-$SrSO_4$混晶，将 Pb^{2+}共沉淀出来。

3. 利用有机共沉淀剂进行共沉淀分离

有机共沉淀剂的选择性较无机沉淀剂高，得到的沉淀也比较纯净，并且通过灼烧可除去有机共沉淀剂，留下待测元素。例如，痕量 Ni^{2+}与丁二酮肟生成螯合物分散在溶液中，若加入丁二酮肟二烷酯（难溶于水）的乙醇溶液，则析出固体的丁二酮肟二烷酯，便将丁二酮肟镍螯合物共沉淀出来。丁二酮肟二烷酯只起载体作用，称为惰性共沉淀剂。

第五节 物理指标检验

一、水温

水的物理化学性质与水温有密切关系，如密度、黏度、含盐量、pH、气体的溶解度、化学和生物化学反应速率，以及生物活动等都受水温的影响。水温的测量对水体自净、热污染判断及水处理过程的运转控制等都具有重要的意义。

水温因水源不同而有很大差异。地下水的温度比较稳定，通常为 8~12 ℃；地表水的温度随季节和气候变化较大，变化范围为 0~30 ℃；工业废水的温度因工业类型、生产工艺不同而有很大差别。

应在现场测量水温，常用的测量仪器有水温计、颠倒温度计和热敏电阻温度计。各种温度计应定期校核。

（一）水温计法

水温计是安装于金属半圆槽壳内的水银温度计，下端连接一个金属储水杯，其水银球部悬于杯中，其顶端的槽壳带一个圆环，拴有一定长度的绳子。测温范围通常为-6~41 ℃，最小分度为 0.2 ℃。测量时将其插入预定深度的水中，放置 5 min 后，迅速提出水面并读数。

（二）颠倒温度计法

颠倒温度计（闭式）用于测量深层水温度，一般装在采水器上使用。它由主温表和辅温表组装在厚壁玻璃套管内构成。主温表是双端式水银温度计，用于测量水温；辅温表为普通水银温度计，用于校正因环境温度改变而引起的主温表读数变化。测量时，将装有颠倒温度计的采水器沉入预定深度处，感温 10 min 后，由“水锤”打开采水器的“撞击开关”，使采水器完成颠倒动作，提出水面，立即读取主温表、辅温表的读数，经校正后获得实际水温。

二、臭和味

清洁的地表水、地下水和生活饮用水都要求不得有异臭、异味，而被污染的水往往会有异臭、异味。水中异臭和异味主要来源于工业废水和生活污水中的污染物、天然物质的分解或与之有关的微生物活动、消毒剂残留等。

无臭无味的水虽然不能保证不含污染物，但有利于使用者对水质的信任，也是人类对水的美学评价的感官指标。其主要测定方法有定性描述法和臭阈值法。

（一）定性描述法

取 100 mL 水样于 250 mL 锥形瓶中，检验人员依靠自己的嗅觉，分别在 20 ℃ 和煮沸稍冷后闻其气味，用适当的词语描述臭特征，如芳香、氯气、硫化氢、泥土、霉烂等气味或没有任何气味，并按表 2-5 划分的臭强度等级报告臭强度。

表 2-5　臭强度等级

等级	强度	说明
0	无	无任何气味
1	微弱	一般人难以察觉，嗅觉灵敏者可以察觉
2	弱	一般人刚能察觉
3	明显	已能明显察觉
4	强	有显著的臭味
5	很强	有强烈的恶臭或异味

只有清洁的水或已确认经口接触对人体健康无害的水样才能进行味的检验。其检验方法是分别取少量 20 ℃ 和煮沸冷却后的水样放入口中，尝其味道，用适当词语（酸、甜、咸、苦、涩等）描述，并参照表 2-5 的等级记录味的强度。

（二）臭阈值法

用无臭水稀释水样，当稀释到刚能闻出臭味时的稀释倍数称为臭阈值，即

$$\text{臭阈值(TON)}=\frac{\text{水样体积}+\text{无臭水体积}}{\text{水样体积}} \tag{2-12}$$

检验操作要点：用水样和无臭水在具塞锥形瓶中配制系列稀释水样，在水浴上加热至（60±1）℃；取下锥形瓶，振荡 2~3 次，去塞，闻其气味，与无臭水比较，确定刚能闻出臭味的稀释水样，计算臭阈值。如水样含余氯，应在脱氯前后各检验一次。

由于不同检验人员对臭的敏感程度有差异，检验结果会不一致，因此，一般选择 5 名以

上嗅觉灵敏的检验人员同时检验，取其检验结果的几何平均值作为代表值。此外，要求检臭人员在检臭前避免外来气味的刺激。

一般用自来水通过颗粒状活性炭吸附制取无臭水；自来水中含余氯时，用硫代硫酸钠溶液滴定脱除。也可将蒸馏水煮沸除臭后作无臭水。

三、色度

色度、浊度、透明度、悬浮物都是水质的外观指标。纯水无色透明，天然水中含有泥土、有机质、无机矿物质、浮游生物等，往往呈现一定的颜色。工业废水含有染料、生物色素、有色悬浮物等，是环境水体着色的主要来源。有颜色的水减弱水的透光性，影响水生生物生长和观赏价值。

水的颜色是指其改变透射可见光光谱组成的光学性质，分为表色和真色。真色指去除悬浮物后水的颜色，没有去除悬浮物的水具有的颜色称为表色。清洁或浊度很低的水，真色和表色相近，着色深的工业废水或污水，真色和表色差别较大。天然水和饮用水的色度一般是指真色，生活污水和工业废水的色度是经过沉降 15 min 的原始样品上清液测定的表观颜色。

（一）铂钴标准比色法

该方法用氯铂酸钾与氯化钴配成标准色列，与水样进行目视比色确定水样的色度。规定每升水中含 1 mg 铂和 0.5 mg 钴所具有的颜色为 1 个色度单位，称为 1 度。因氯铂酸钾价格贵，故可用重铬酸钾代替氯铂酸钾，用硫酸钴代替氯化钴，配制标准色列。如果水样浑浊，应放置澄清，也可用离心法或用孔径 0.45 μm 的滤膜过滤除去悬浮物，但不能用滤纸过滤。

因配制的标准色列为黄色，所以该法仅适于清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水的色度测定。如果水样中有泥土或其他分散很细的悬浮物，用澄清、离心等方法处理仍不透明时，则测定表色。

（二）稀释倍数法

方法的原理是：将试样稀释至与水相比无视觉感官区别，用稀释的倍数表达颜色的强度，单位为倍。该方法适用于生活污水和工业废水色度的测定。

首先测定水样的色度，制备试样（将水样倒入量筒并静置 15 min，上层非沉降部分作为试样进行测定），取该试样于具塞比色管中，垂直向下观察液柱，用文字描述试样的颜色特征和透明度，如深蓝色、棕黄色、暗黑色等；然后用去离子水或纯水对制备好的试样稀释至与纯水无视觉感官区别，其稀释倍数即为水样的色度。

稀释分两步进行，第一步是初级稀释，即采用逐级稀释，每次稀释 10 倍的方法，直到刚好与水无法区别为止，记录稀释次数 n。第二步是自然倍数稀释，即取第 $n-1$ 次初级稀释的试样，由小到大逐级按自然倍数（2 倍，3 倍，…，9 倍）进行稀释，每稀释 1 次，混匀后按目视比色方法观察，直到刚好与水无法区别时停止稀释，记录稀释倍数 D_1。

测试结果以稀释倍数值表示，同时，报告试样的颜色特征和色度。水样的稀释倍数 D 可按下式计算：

$$D = D_1 \times 10^{(n-1)} \tag{2-13}$$

式中：D——样品稀释倍数，倍；

n——初级稀释次数；

D_1——稀释倍数，倍。

测定时应注意：检测人员必须视力正常，具备能准确分辨色彩的能力；实验房间墙体的颜色应为白色，光线充足，检测人员应穿着白色实验服；所取水样应无树叶、枯枝等杂物，4 ℃以下冷藏、避光保存，24 h 内测定。

四、浊度

浊度是反映水中的不溶性物质对光线透过时阻碍程度的指标，通常仅用于天然水、饮用水和部分工业用水，而废(污)水中不溶性物质含量高，一般要求测定悬浮物。测定浊度的方法有目视比浊法、分光光度法、浊度仪法等。

(一) 目视比浊法

方法原理基于：将水样与用精制的硅藻土(或白陶土)配制的系列浊度标准溶液进行比较，来确定水样的浊度。规定 1 000 mL 水中含 1 mg 一定粒度的硅藻土所产生的浊度为一个浊度单位，简称度。

测定时，首先用通过 0.1 mm(150 目)孔径筛，并经烘干的硅藻土和蒸馏水配制浊度标准储备液，再视水样浊度高低，用浊度标准储备液和具塞比色管或具塞无色玻璃瓶配制系列浊度标准溶液，最后，取与系列浊度标准溶液等体积的摇匀水样或稀释水样，置于与标准系列同规格的比色管中，与系列浊度标准溶液比较，选出与水样产生视觉效果相近的标准溶液，即为水样的浊度。如用稀释水样，则测得浊度应再乘以稀释倍数。

浊度高低不仅与水中的不溶性物质含量、浓度有关，而且与不溶性物质颗粒大小、形状、光散射特性及水样放置时间、水温、pH 等有关。

(二) 分光光度法

方法原理基于：以甲臜聚合物(由硫酸肼和六亚甲基四胺反应而成)配制浊度标准溶液，用分光光度计于 680 nm 波长处测其吸光度，与在同样条件下测定水样的吸光度比较，得知其浊度。该方法适用于天然水、饮用水浊度的测定，其浊度单位称为散射浊度单位(NTU)。

测定时，首先取质量浓度为 10 mg/mL 的硫酸肼[$(NH_2)_2 \cdot H_2SO_4$]溶液和质量浓度为 100 mg/mL 的六亚甲基四胺溶液各 5.00 mL 于 100 mL 容量瓶中，混匀，于(25±3)℃下反应 24 h，冷却后用无浊度水稀释至标线，制得浊度为 400 NTU 的储备液；再用甲臜标准储备液配制系列浊度标准溶液(浊度范围视水样浊度大小而定)，用分光光度计于 680 nm 波长处，以无浊度水作参比，测定系列浊度标准溶液的吸光度，绘制标准曲线；最后，按照测定系列浊度标准溶液方法测定摇匀水样的吸光度，并由标准曲线上查得相应浊度。

(三) 浊度仪法

浊度仪是通过测量水样对一定波长光的透射或散射强度而实现浊度测定的专用仪器，有透射光式浊度仪、散射光式浊度仪和透射光-散射光式浊度仪。

透射光式浊度仪测定原理同分光光度法，其连续自动测量式采用双光束(测量光束与参比光束)，以消除光源强度等条件变化带来的影响。

散射光式浊度仪测定原理基于：当光射入水样时，构成浊度的颗粒物对光发生散射，散射光强度与水样的浊度成正比。按照测量散射光位置不同，这类仪器有两种形式：一种是在与入射光垂直的方向上测量，如根据 ISO 7027：1999 国际标准设计的便携式浊度

计,以发射高强度 860±30 nm 波长的 LED 为光源,将光电传感器放在与发射光垂直的位置上,用微型计算机进行数据处理,可进行自检和直接读出水样的浊度值;另一种是测量水样表面上的散射光,称为表面散射式浊度仪(见第九章)。

透射光-散射光式浊度仪基于同时测量透射光和散射光强度,根据其比值测定浊度。用这种仪器测定浊度,受水样色度影响小。

浊度仪使用甲臜聚合物配制浊度标准溶液,测得结果的浊度单位为 NTU。

五、透明度

洁净的水是透明的,水中存在悬浮物、胶体物质、有色物质和藻类时,会使其透明度降低。湖泊、水库、海洋水等常要求测定透明度。测定透明度常用铅字法、塞氏盘法和十字法等。

(一) 铅字法

该方法用透明度计测定。透明度计是一种长 33 cm、内径 2.5 cm,并具有刻度的无色玻璃圆筒,筒底有磨光玻璃片和放水侧管。测定时,将摇匀的水样倒入筒内,从筒口垂直向下观察,并缓慢由放水口放水,直至刚好能看清底部的标准铅字印刷符号,则筒中水柱高度(以 cm 为单位)即为被测水样的透明度,读数估计至 0.5 cm。水位超过 30 cm 时为透明水样。

该方法受检验人员的主观因素影响较大,在保证照明等条件相同的条件下,最好取多次或多人测定结果的平均值。

(二) 塞氏盘法

这是一种现场测定透明度的方法。塞氏盘为直径 200 mm 的白铁片圆板,板面从中心平分为四个部分,黑白相间,中心穿一条带铅锤的铅丝,上面系一段用“cm”(厘米)标记的细绳。

测定时,将塞氏盘平放入水中,逐渐下沉,到刚好看不到盘面的白色时,记录其深度(以 cm 为单位),即为被测水的透明度。

六、固体物

水中的固体物分为总固体物(又称总残渣)、溶解固体物(又称可滤残渣)和悬浮物(又称不可滤残渣)三种。它们是表征水中溶解性物质及不溶性物质含量的指标。

(一) 总固体物

总固体物是指水样在一定温度下蒸发、烘干后剩余的物质,包括溶解固体物和悬浮物。其测定方法是:取一定体积(如 50 mL)振荡均匀的水样(其中含 10~200 mg 固体为宜)于称至恒重的蒸发皿中,在蒸汽浴或水浴上蒸干,移入 103~105 ℃烘箱内烘干至恒重,此时蒸发皿中的剩余物质即为总固体物。计算式如下:

$$\rho(\text{总固体物})(\text{mg/L}) = \frac{(m_A - m_B) \times 1\,000 \times 1\,000}{V} \tag{2-14}$$

式中:m_A——总固体物和蒸发皿总质量,g;

m_B——蒸发皿质量,g;

V——水样体积,mL。

（二）溶解固体物

溶解固体物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时蒸发皿中的剩余物质。一般测定 103～105 ℃烘干的溶解固体物；但有时要求测定(180±2)℃烘干的溶解固体物，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。计算方法同总固体物。

（三）悬浮物

水样经过滤后留在过滤器上的固体物质，于 103～105 ℃烘干至恒重后得到的物质称为悬浮物(suspended solid，SS)。它包括不溶于水的泥沙和各种污染物、微生物及难溶无机物等。常用的过滤器有滤纸、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。

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，悬浮物是水和废水监测中的必测指标。

七、矿化度

矿化度是水化学成分测定的重要指标，用于评价水中总含盐量，是农田灌溉用水适用性评价的主要指标之一。该指标一般只用于天然水。对于无污染的水样，测得的矿化度与该水样在 103～105 ℃时烘干的溶解固体物量相近。

矿化度的测定方法有重量法，电导法，阴、阳离子加和法，离子交换法，比重计法等。重量法含义明确，是较简单、通用的方法。

重量法测定原理是取适量经过滤除去悬浮物及沉降物的水样于已称至恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干，加过氧化氢除去有机物并蒸干，移至 105～110 ℃烘箱中烘干至恒重，计算出矿化度(以 mg/L 为单位)。

八、电导率

水的电导率与其所含无机酸、碱、盐的量及水的温度有一定的关系。当无机物的浓度较低时，电导率随浓度的增大而增加，因此，该指标常用于推测水中离子的总浓度或含盐量，是水质自动监测的五个参数之一。不同类型的水有不同的电导率，如新鲜蒸馏水的电导率为 0.5～2 μS/cm，放置一段时间后，因吸收了 CO_2，则增加到 2～4 μS/cm；超纯水的电导率小于 0.10 μS/cm；天然水的电导率多在 50～500 μS/cm，矿化水可达 500～1 000 μS/cm；含酸、碱、盐的工业废水的电导率往往超过 10 000 μS/cm；海水的电导率约为 30 000 μS/cm。

（一）基本概念

电解质溶液也遵守欧姆定律，其电导(G)是电阻(R)的倒数，电导率(或比电导，κ)是电阻率(ρ)的倒数，故电导率是指相距 1 cm 的两平行金属板电极间充以 1 cm^3 电解质溶液所具有的电导。电导率与电导和电极几何尺寸间的关系为：

$$\kappa = G \cdot Q \tag{2-15}$$

式中：$Q = \dfrac{l}{A}$——电极常数或电导池常数，其中 l 为两平行金属板电极间距，A 为金属板电极面积。

电极常数一般用测定已知电导率的标准氯化钾溶液的电导，再代入上式的方法求得。不同浓度氯化钾溶液的电导率可从物理化学手册中查到。

（二）电导率的测定

水的电导率常用电导仪测定，首先测定标准氯化钾溶液的电导，求得电极常数，然后测定水样的电导率。

电导率测定受溶液温度、电极极化现象及电极分布电容等因素影响，电导仪上一般都采用了补偿或消除措施，经校正后可以直接读出水样的电导率。

电导仪是测定溶液电导或电导率的专用仪器，由电导池系统和测量仪器组成。根据测量电导的原理不同，电导仪分为平衡电桥式、电阻分压式、电流测量式、电磁诱导式等类型。现在多使用电阻分压式、电流测量式等直读式电导仪。电阻分压式电导仪的工作原理示于图 2-8。被测溶液电阻 R_x 与分压电阻 R_m 串联，接通外加电源后，构成闭合回路，则 R_m 上的分压 U_m 为：

$$U_m=\frac{R_m U}{R_x+R_m}=\frac{R_m U}{\frac{1}{G_x}+R_m} \tag{2-16}$$

由上式可知，因为输入电压 U 和分压电阻 R_m 均为定值，故被测溶液的电阻 R_x 或电导 G_x 变化必将导致输出电压 U_m 的变化。可见，通过测量 U_m 便可知 R_x 或 G_x。

电导仪有便携型、实验室型和在线测量型，还有能测定电导率、pH、溶解氧、浊度和含盐量的多功能型。

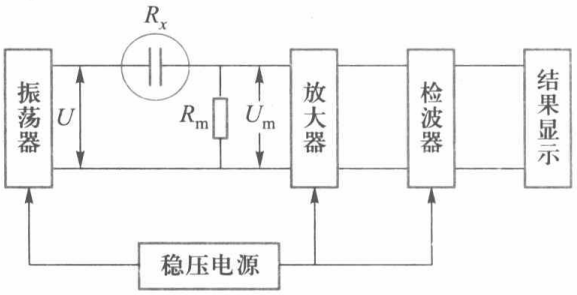


图 2-8 电阻分压式电导仪的工作原理

第六节 金属化合物的测定

水体中的金属元素有些是人体健康所必需的常量元素和微量元素，如铁、锰、铜、锌、钙、镁等；有些是有害于人体健康的，如汞、镉、铬、铅、铜、锌、镍、钡、钒、砷（类金属）等。有些金属元素在人体内的含量过高或过低都会引起疾病。受“三废”污染的地表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、六价铬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大；可溶性金属比颗粒态金属毒性大；六价铬比三价铬毒性大等。

生态环境部在《关于进一步加强重金属污染防控的意见》中明确提出“十四五”期间，重点防控的重金属污染物是铅、汞、镉、铬、砷、铊和锑，并对铅、汞、镉、铬和砷五种重点重金属污染物排放量实施总量控制，加强重金属污染监管、监测。

一、汞

汞及其化合物属于剧毒物质，是我国重点管控的五种重金属之一，主要来源于金属冶炼、仪器仪表制造、颜料、塑料、食盐电解及军工等工业废水。天然水中汞含量一般不超过

0.1 μg/L；我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定的限值为 0.001 mg/L。

汞的测定方法有双硫腙分光光度法(GB 7469—87)、原子荧光光谱法(HJ 694—2014)、冷原子吸收光谱法(HJ 597—2011)和冷原子荧光光谱法(HJ/T 341—2007)。双硫腙分光光度法是测定多种金属离子的标准方法，但对测定条件要求严格，操作较烦琐；其他三种方法是测定水中微量、痕量汞的特效方法，测定简便，干扰因素少，灵敏度较高；原子荧光光谱法(AFS)还可以测定水样中的砷、硒、锑、铋。

(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，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。

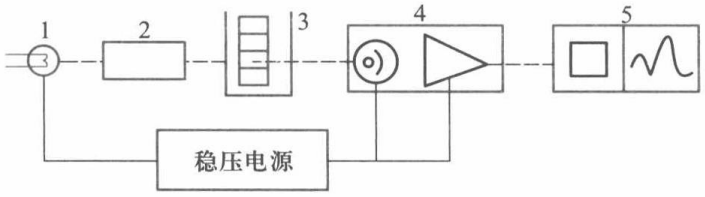
分光光度法的应用光区包括紫外光区(10~400 nm)、可见光区(400~780 nm)和红外光区(780 nm~300 μm)。物质对紫外或红外光区产生的特征吸收光谱常用于物质的定性分析，而对可见光区的吸收常用于定量分析。在用该法检测时，往往将被测物质转变成有色物质，测其对特征光的吸光度，与标准物质的吸光度比较，确定被测物质含量。表 2-6 列出了物质颜色与吸收光颜色的关系。

表 2-6　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，分为可见分光光度计、紫外-可见分光光度计和红外分光光度计，它们的基本组成大同小异(见图 2-9)。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、记录系统由检流计、数字显示、计算机自动控制和数据处理部分组成。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，并将吸收池放在分光系统的前面；后者将光源发射的红外线经迈

克尔逊干涉仪变成干涉光,用这种干涉光照射样品,经检测器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都配有数据处理单元和计算机控制系统,仪器的操作控制、数据处理和图谱检索等均由计算机完成。

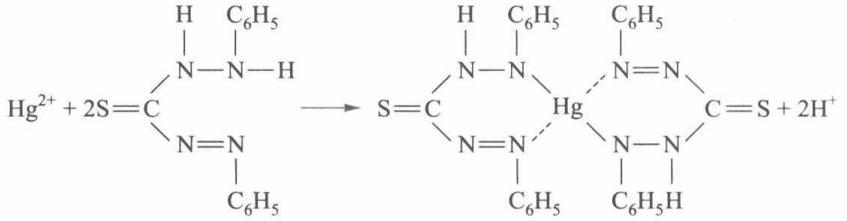


1. 光源;2. 分光系统;3. 吸收池;4. 检测器及放大装置;5. 数据处理及控制系统。

图 2-9 分光光度计的基本组成

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(氧化剂)溶液消解,将无机汞和有机汞转化为二价汞后,用盐酸羟胺溶液还原过剩的氧化剂,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,再加入碱洗脱液洗去萃取液中过量的双硫腙,于 485 nm 波长处测其吸光度,以标准曲线法定量。螯合反应式如下:



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,特别是双硫腙的纯度,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 10 g/L EDTA 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。

该方法适用于工业废水和受汞污染的地表水,测定质量浓度范围为 2~40 μg/L。

(二) 原子荧光光谱法

1. 方法原理

水样经消解处理后,砷、锑、铋、硒和汞在酸性硼氢化钾(或硼氢化钠)还原作用下分别生成砷化氢、锑化氢、铋化氢、硒化氢和汞原子,用载气(氩气)导入电热石英管原子化器,氢化物在氩氢火焰中形成基态原子,其基态原子和汞原子分别吸收相应元素灯发射的特征光后被激发产生原子荧光,在一定实验条件下,荧光强度与水样中的待测元素(砷、锑、铋、硒和汞)含量成正比,用标准曲线法测定。

该方法灵敏度高,干扰少,测定简便、快速,适用于地表水、地下水和废(污)水中汞、砷、锑、铋和硒的溶解态和总量的测定。汞的检出限为 0.04 μg/L,测定下限为 0.16 μg/L;砷的检出限为 0.3 μg/L,测定下限为 1.2 μg/L;锑和铋的检出限为 0.2 μg/L,测定下限为 0.8 μg/L。

2. 测定要点

(1) 水样预处理:取一定量测汞水样于具塞比色管中,加入硝酸-盐酸溶液,加塞混匀,

在沸水浴中加热消解，冷却，定容待测。测定砷、锑、铋和硒的水样则采用硝酸-高氯酸-盐酸溶液用电热板加热消解。

（2）空白样品制备：用无汞蒸馏水代替水样，按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（砷、锑、铋、硒）标准溶液，调整仪器各参数至最佳状态，以盐酸溶液为载液，硼氢化钾溶液为还原剂，测定标准系列的原子荧光强度，用同样方法测定空白样品。以扣除空白后的各荧光值为纵坐标，标准溶液的浓度为横坐标，绘制标准曲线。每批样品均应绘制标准曲线，且相关系数 $\gamma \geqslant 0.995$。

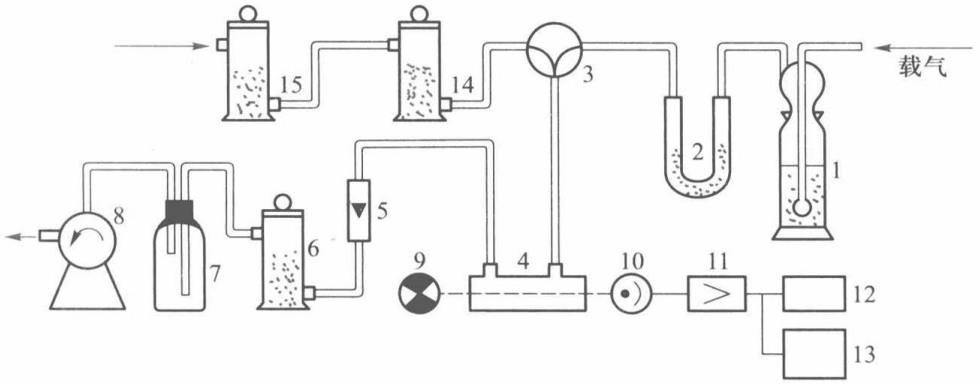
（4）水样测定：按标准曲线同样的条件和方法测定水样，从标准曲线上查得汞的浓度，再乘以水样稀释倍数，即得水样汞的浓度。同时测定平行样和加标回收率。

（三）冷原子吸收光谱法

1. 方法原理

水样经消解后，各种形态的汞转变成二价汞，用氯化亚锡将二价汞还原为单质汞。利用汞易挥发的特点，在室温下通入空气或氮气将其载入冷原子吸收测汞仪，测量对特征光（253.7 nm）的吸光度，与汞标准溶液的吸光度进行比较定量。在一定浓度范围内，吸光度与浓度成正比，以标准曲线法定量。

图 2-10 为一种冷原子吸收测汞仪的工作原理。低压汞灯辐射 253.7 nm 紫外线，经紫外滤光片射入吸收池，部分紫外线被样品中还原释放出来的汞蒸气吸收，剩余紫外线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品校准后，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、汞吸收瓶排出。



1. 汞还原瓶；2. U 形管；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. 低压汞灯；10. 光电倍增管；
11. 电子放大系统；12. 结果显示；13. 打印机；15. 水蒸气吸收瓶。

图 2-10　冷原子吸收测汞仪的工作原理

该方法适用于各种水体中汞的测定；当取样量为 100 mL 时，检出限为 0.02 μg/L，测定下限为 0.08 μg/L。

2. 测定要点

（1）水样预处理：可采用高锰酸钾-过硫酸钾和溴酸钾-溴化钾消解法及微波消解法。

高锰酸钾-过硫酸钾和溴酸钾-溴化钾消解法：取一定量摇匀后的样品于锥形瓶中，依次

加入一定体积浓硫酸、硝酸溶液、高锰酸钾溶液，摇匀，再加入过硫酸钾溶液，于近沸或煮沸状态消解。对于地表水、地下水及含有机物较少的废（污）水也可以用溴酸钾-溴化钾混合液在硫酸介质中于 20 ℃以上室温消解水样。过剩的氧化剂在临测定前用盐酸羟胺溶液还原。

微波消解法：取一定量摇匀后的样品于微波消解罐中，依次加入浓硝酸和浓盐酸混匀、加塞，室温静置一定时间后放入微波消解仪中，按一定程序升温消解，冷却、定容后待测。

（2）空白样品制备：用无汞蒸馏水代替水样，按水样制备步骤制备空白样品。

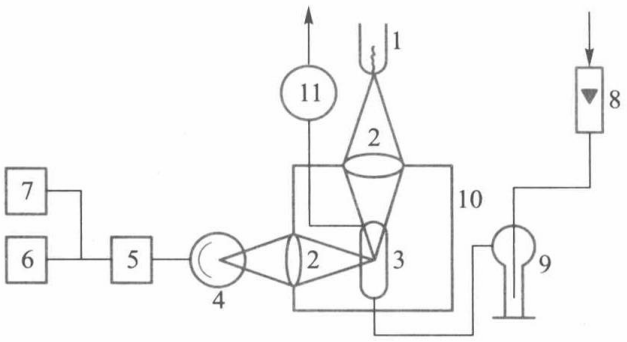
（3）绘制标准曲线：按照水样介质条件，配制系列汞标准溶液，依次加入反应装置（还原瓶）内，再加入氯化亚锡溶液，迅速通入载气，记录指示表最高读数。用同样方法测定空白样品。以扣除空白后的各测量值为纵坐标，标准溶液的浓度为横坐标，绘制标准曲线。每批样品均应绘制标准曲线，且相关系数 $\gamma \geqslant 0.999$。

（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，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。同时测定平行样和加标回收率。

（四）冷原子荧光光谱法

该方法是将水样中的汞离子用氯化亚锡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。方法检出限为 0.001 5 μg/L，测定下限为 0.006 μg/L，且干扰因素少，适用于地表水、地下水及氯离子含量较低的水样。

冷原子荧光测汞仪的工作原理示于图 2-11。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线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线被激发后所发射的特征荧光（波长较紫外线长）强度，光电倍增管必须放在与吸收池相垂直的方向上。用高纯氩气或氮气作为载气。



1. 低压汞灯；2. 石英聚光镜；3. 吸收池；4. 光电倍增管；5. 电子放大系统；
6. 数据处理及显示；7. 打印机；8. 流量计；9. 汞还原瓶；10. 荧光池（铝材发黑处理）；11. 抽气泵。

图 2-11 冷原子荧光测汞仪的工作原理

（五）烷基汞的测定

汞在环境中主要以单质汞、无机汞（化合物）和有机汞（化合物）的形态存在，其毒性与其在环境中的化学形态密切相关，有机汞的毒性远大于单质汞和无机汞，对其进行形态分析具有重要意义。有机汞主要有甲基汞、乙基汞、二甲基汞、二乙基汞、丙基汞和苯基汞等烷基汞，我国在《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）中规定甲基汞的限值为 1.0 ng/L，烷基汞作为

第一类污染物，在《污水综合排放标准》(GB 8978—1996)、《城镇污水处理厂污染物排放标准》(GB 18918—2002)和部分涉汞行业和地方废水排放标准中均要求“不得检出”。由于二甲基汞和二乙基汞在环境中不稳定，烷基汞主要指甲基汞和乙基汞。烷基汞的分析方法主要有：气相色谱法、高效液相色谱法，原子荧光光谱法及其联用技术等。如吹扫捕集-气相色谱-冷原子荧光光谱法、液相色谱-原子荧光光谱法两种联用技术均可测定各种水样中的甲基汞和乙基汞。

液相色谱-原子荧光光谱法的原理是：试样中的甲基汞和乙基汞经二氯甲烷萃取后，用L-半胱氨酸-乙酸铵反萃取，反萃取液中的甲基汞和乙基汞与L-半胱氨酸的配合物经液相色谱分离后，在紫外线的照射下，两种配合物被氧化剂氧化，将有机态的汞转化为二价汞离子，二价汞离子被还原剂还原为汞原子，在汞空心阴极灯照射下，汞原子发射出特征波长的荧光，其荧光强度与汞的含量成正比。根据保留时间定性，外标法定量。本方法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和海水中甲基汞和乙基汞的测定。当取样体积为1 L，反萃取液体积为3.0 mL，进样体积为100 μL时，方法检出限为0.08~0.1 ng/L，测定下限为0.32~0.4 ng/L。测定过程如下：

① 试样的制备：取1 L样品于2 L分液漏斗，加入30 g氯化钠，溶解后摇匀，用40 mL氯甲烷萃取，静置，待两相分层后，收集有机相于锥形瓶中。再分别用25 mL氯甲烷萃取2次，将3次萃取所得有机相合并于锥形瓶中，向锥形瓶中加入无水硫酸钠至呈流沙状。将有机相转移至125 mL分液漏斗，再用少量二氯甲烷冲洗锥形瓶后合并至分液漏斗中。用3 mL L-半胱氨酸-乙酸铵反萃取，静置，待两相分层后弃去有机相，水相经滤膜过滤后，置于样品瓶中待测。相同步骤制备空白试样。

② 标准曲线的绘制：取适量混合标准使用液，用反萃取液稀释，配制至少5个浓度点的标准系列，甲基汞和乙基汞的质量浓度分别为0.00 μg/L、0.200 μg/L、0.500 μg/L、1.00 μg/L、2.00 μg/L、5.00 μg/L、10.0 μg/L(此为参考浓度)，由低浓度到高浓度依次测定标准系列溶液，以甲基汞和乙基汞的质量浓度为横坐标，对应的色谱峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。

③ 试样测定：按照与标准曲线相同的条件测定待测试样和空白试样(如果试样中甲基汞或乙基汞的浓度超出标准曲线的上限，则应减少取样量或用反萃取液稀释试样后重新测定)，甲基汞和乙基汞的标准色谱图见图2-12。

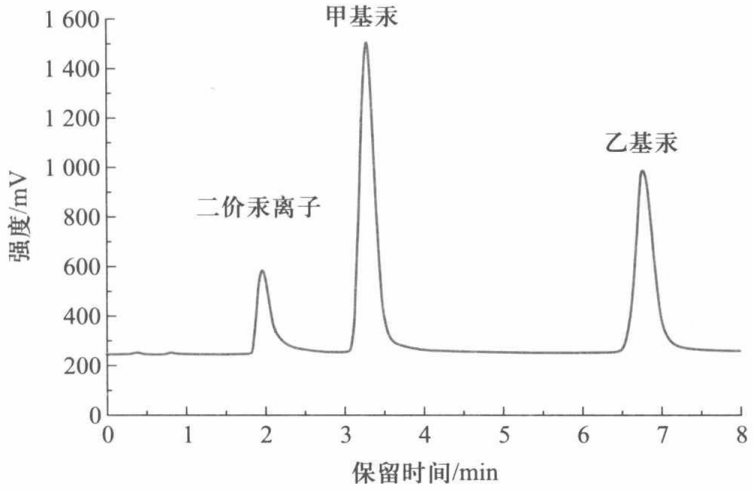


图2-12　甲基汞和乙基汞的标准色谱图(ρ=5.00 μg/L)

根据试样中目标化合物与标准系列溶液中目标化合物的保留时间定性，测得甲基汞和乙基汞的色谱峰面积，扣除空白后由标准曲线得到试样中甲基汞和乙基汞的质量浓度，再根据样品的体积计算样品中甲基汞和乙基汞的质量浓度。计算公式为

$$\rho_i = \frac{\rho_{si} \times V_1}{V} \tag{2-17}$$

式中：ρ_i——试样中甲基汞或乙基汞的质量浓度，ng/L；

ρ_{si}——由标准曲线得到的试样中甲基汞或乙基汞的质量浓度，μg/L；

V_1——反萃取液体积，mL；

V——试样的体积，L。

液相色谱-原子荧光光谱联用仪，由液相色谱系统、在线紫外消解装置及原子荧光光谱仪组成。参考测试条件如下：

液相色谱系统：流动相（1.2 g L-半胱氨酸+0.62 g 乙酸铵用水溶解后转移至 1 000 mL 容量瓶中，再加 80 mL 甲醇后用水定容至标线，滤膜过滤）；等度分离；流速：1.0 mL/min；柱温：30 ℃；进样体积：100 μL。色谱柱：填料粒径为 5 μm，柱长为 15 cm，内径为 4.6 mm 的 C18 反相色谱柱

原子荧光光谱仪：开启仪器，按照仪器操作说明书要求调节仪器至最佳工作状态，开启在线紫外消解装置，将载流（1∶19 盐酸）、还原剂（碱性硼氢化钾溶液）和氧化剂（碱性过硫酸钾溶液）泵管插入相应的试剂瓶中，预热稳定后，进样分析。参考测量条件见表 2-7。

表 2-7 原子荧光光谱仪参考测量条件

负高压/V	灯电流/mA	原子化温度/℃	载气流速/（mL·min^{-1}）	屏蔽气流速/（mL·min^{-1}）	积分方式
280~320	30~50	200	300~500	500~900	峰面积

二、镉

镉属于剧毒金属，可在人体的肝、肾等组织中积累，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》（GB 5749—2022）中镉的限值为 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光谱法、双硫腙分光光度法（GB 7471—87）、阳极溶出伏安法和电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）。

（一）原子吸收光谱法

原子吸收光谱法（atomic absorption spectroscopy，AAS）也称原子吸收分光光度法，简称原子吸收法。该方法是基于待测元素的基态原子对该元素的特征谱线的吸收程度而进行定量分析的方法，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（污）水中镉、铜、铅、锌等元素时，可采用直接吸入火焰原子吸收光谱法；对于含量低的清洁地表水或地下水，用萃取或离子交换法富集后再用火焰原子吸收光谱法测定；也可以用石墨炉原子吸收光谱法测定，其测定灵敏度高于火焰原子吸收光谱法，但基体干扰较火焰原子吸收光谱法严重。

1. 火焰原子吸收光谱法

（1）方法原理：图 2-13 示意火焰原子吸收光谱法（FAAS）的测定过程。将含待测元素的样品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光通过火焰时，特征光强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，故只要测得吸光度就可求得待测元素的浓度。

（2）原子吸收分光光度计：用作原子吸收光谱法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部分组成（见图 2-13）。

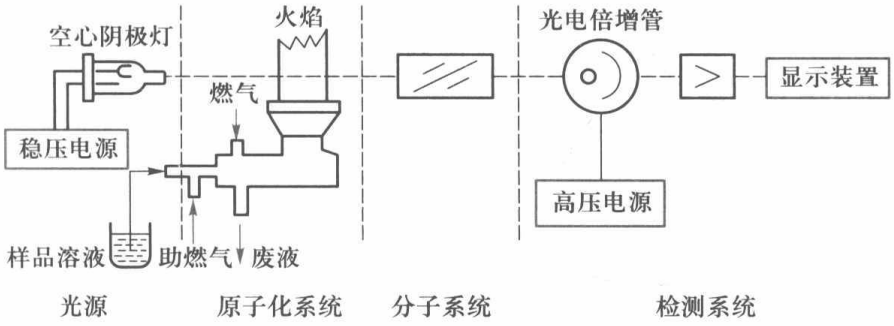


图 2-13　火焰原子吸收光谱法的测定过程

空心阴极灯是原子吸收分光光度计最常用的光源，由封闭于玻璃灯壳内的空心圆筒形阴极和阳极组成，阴极由被测元素纯金属或其合金制成，阳极由钛或钽、锆等金属制成；灯内充入氖气或氩气。当两极间加上一定电压时，阴极表面溅射出来的待测金属原子被激发，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雾化器、混合室、燃烧器及气体供给部分。雾化器的作用是将试液雾化，形成微米级的气溶胶。混合室的作用是使燃气、助燃气和雾化的样品充分混合。燃烧器的作用是使燃气燃烧产生高温火焰，火焰将试样雾滴蒸发、干燥并经过热解离或还原作用产生大量基态原子，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系统，其原子化效率比火焰原子化系统高得多，因此可大大提高测定灵敏度。此外，还有氢化物原子化器等。

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，用于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、显示装置（数据显示及打印机等）和计算机控制系统（工作站）等部分组成，是将光信号转变成电信号并进行测量的装置。中、高档原子吸收分光光度计都配有装有数据处理及控制软件（工作站）的计算机，用于控制仪器操作和进行数据处理。

（3）定量分析方法：用原子吸收光谱法测定水样中的金属时，首先要对样品进行消解预处理，使水样澄清、透明，再用仪器测定。常用的定量分析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呈线性关系的范围内；在整个分析过程中操作条件保持不变。

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：分取若干份（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，并稀释至相同体积。设待测元素的浓度为 ρ_x，加入标准溶液后的浓度分别为 $\rho_x+\rho_0$、$\rho_x+2\rho_0$、$\rho_x+4\rho_0$；分别测得吸光度为 A_x、A_1、A_2、A_3。以吸光度 A 对浓度 ρ 作图，得到一条不通过原点的直线，延长此直线与横坐标交于 ρ_x，即为样品溶液中待测元素的浓度，见图2-14。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。

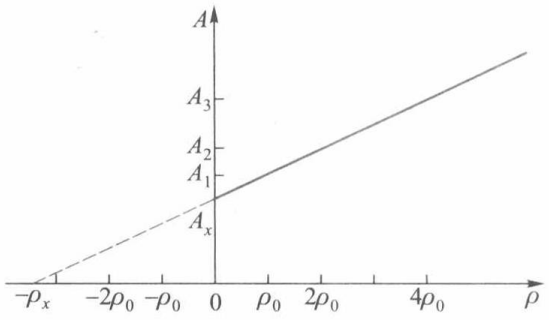


图 2-14 标准加入法

（4）直接吸入火焰原子吸收光谱法测定镉、铜、铅、锌：清洁水样可不经预处理直接测定；污染的地表水和废水样需用硝酸或硝酸-高氯酸消解，并在过滤、定容后，将样品喷入火焰中进行原子化，分别测量各元素对其特征光的吸收，用标准曲线法或标准加入法定量。测定条件和适用质量浓度范围列于表2-8。

表 2-8 Cd、Cu、Pb、Zn 测定条件和适用质量浓度范围

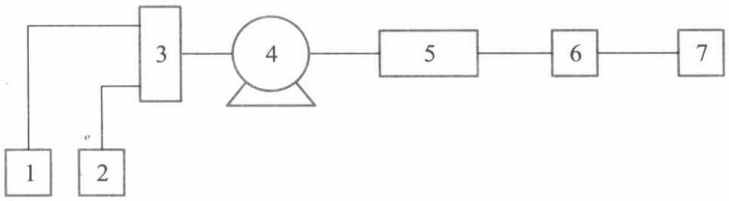
元素	特征光波长/nm	火焰类型	适用质量浓度范围/($mg \cdot L^{-1}$)
Cd	228.8	乙炔-空气，氧化型	0.05~1
Cu	324.7	乙炔-空气，氧化型	0.05~5
Pb	283.3	乙炔-空气，氧化型	0.2~10
Zn	213.8	乙炔-空气，氧化型	0.05~1

（5）溶剂萃取-火焰原子吸收光谱法测定微量镉、铜、铅：适用于镉、铜、铅含量低，需进行富集后测定的水样。用一般原子吸收分光光度计测定，适用质量浓度范围：镉、铜为1~50 μg/L；铅为10~200 μg/L。

测定时，将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）反应生成配合物，用甲基异丁基酮（MIBK）萃取后，喷入火焰进行吸光度的测定。当水样中铁含量较高时，用碘化钾-甲基异丁基酮（KI-MIBK）萃取效果更好。操作条件与直接吸入火焰原子吸收光谱法相同。

（6）流动注射-火焰原子吸收光谱法测定镉、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、锌的原理（见图2-15）是：取适量除去悬浮物的水样，用 HAc-NaAc 缓冲液配制成 pH 为 5.7 的样品溶液并定容后，借助蠕动泵以一定流量送

入 NP 多胺基磷酸盐树脂柱，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 Cu^{2+}、Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cd^{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。方法最低检出质量浓度：Cu 为 2 μg/L，Zn 为 2 μg/L，Pb 为 5 μg/L，Cd 为 2 μg/L。



1. 样品溶液；2. 1.5 mol/L HNO_3 溶液；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. 打印机。

图 2-15　流动注射-火焰原子吸收光谱法的原理

2. 石墨炉原子吸收光谱法测定镉（铜、铅）

将清洁水样和标准溶液直接注入电热石墨炉内的石墨管中进行测定。每次进样量 10～20 μL（视元素含量而定）。测定时，石墨炉分三个阶段加热升温。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，使试样灰化或炭化（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，使试样基体完全蒸发，但又不使待测元素损失；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 2-9。

表 2-9　石墨炉的工作条件

元素	特征光波长/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	适用质量浓度范围/（μg·L^{-1}）
Cd	228.8	110(30)	350(30)	1 000(8)	氩	20	0.2～2
Cu	324.7	110(30)	900(30)	2 500(8)	氩	20	1～50
Pb	283.3	110(30)	500(30)	2 200(8)	氩	20	1～50

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。

（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 波长处测其吸光度，用标准曲线法定量。其测定质量浓度范围为 1～60 μg/L，适用于受镉污染的地表水和废水中镉的测定。

（三）阳极溶出伏安法测定镉（铜、铅、锌）

溶出伏安法是一种将富集和测定结合在一起的电化学分析方法，它把恒电位电解和溶出伏安结合在一个电极上进行，因为被测金属离子在阳极上发生溶出反应，故称为阳

极溶出伏安法。这种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。

这种方法是先使待测离子于适宜的条件下（一定电位下）电解富集到一个微电极（悬汞电极或汞膜电极）上，在阴极上生成汞齐，然后再利用等速改变电极电位的方法将被富集的金属氧化溶出进入溶液，并记录其伏安曲线。根据溶出峰电位进行定性分析；根据峰电流大小进行定量分析。反应过程可表示为：

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

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 的电压扫描速率进行），故溶出电流大大增加，使方法的灵敏度大大提高。用于测定饮用水、地表水和地下水中镉、铜、铅、锌，适用质量浓度范围为 1~1 000 μg/L；当富集 5 min 时，测定下限可达 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表水用硝酸-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，加入支持电解质（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（速率视浓度水平选择），记录伏安曲线（见图2-16），对峰电流分别做空白较正后，绘出峰电流-浓度标准曲线。

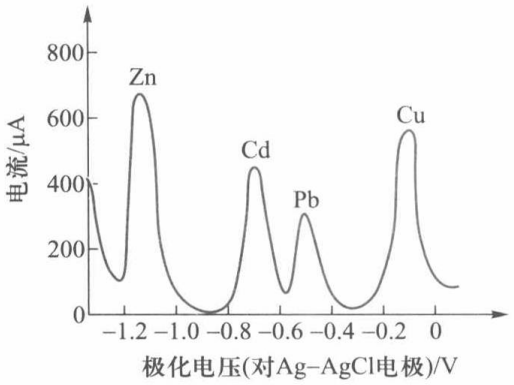


图 2-16 伏安曲线

（3）样品测定：取适量水样，在与系列标准溶液相同的操作条件下，测量、绘制伏安曲线。根据经空白校正后的各被测离子峰电流，从相应标准曲线上查知并计算其浓度。当样品组分比较复杂时，可采用标准加入法。

三、铅

铅是可在人体和动、植物体中积累的有毒金属，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、涂料和电镀等工业部门排放的废水。

测定水体中铅的方法与测定镉的方法相同，广泛采用原子吸收光谱法和双硫腙分光光度法，也可以用阳极溶出伏安法和电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）。

双硫腙分光光度法基于在 pH 为 8.5~9.5 的氨性柠檬酸盐-氰化物还原介质中，铅与双硫腙反应生成红色螯合物（显色反应式形式同汞），用三氯甲烷（或四氯化碳）萃取后于 510 nm 波长处测定吸光度。

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 pH 为 2~3 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，需在氨性介质中加入盐酸羟胺。

该方法适用于对地表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 双硫腙三氯甲烷溶液萃取时，最低检出质量浓度为 0.01 mg/L，测定上限为 0.3 mg/L。

原子吸收光谱法、阳极溶出伏安法测定铅见镉的测定；ICP-AES 法测定铅见铝的测定。

四、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，其毒性大小与形态有关。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光谱法、二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法（HJ 485—2009）和 2,9-二甲基-1,10-菲啰啉分光光度法（HJ 486—2009），还可以用阳极溶出伏安法和 ICP-AES 法等。

二乙基二硫代氨基甲酸钠分光光度法的原理基于：在 pH 为 8~10 的氨性溶液中，铜离子与二乙基二硫代氨基甲酸钠（铜试剂，简写为 DDTC）作用，生成摩尔比为 1∶2 的黄棕色胶体配合物，即

$$2(C_2H_5)_2N-\overset{\overset{S}{\|}}{C}-S-Na + Cu^{2+} \longrightarrow (C_2H_5)_2N-C\begin{matrix}S\\ \diagup\\ \diagdown\\ S\end{matrix}Cu\begin{matrix}S\\ \diagup\\ \diagdown\\ S\end{matrix}C-N(C_2H_5)_2 + 2Na^+$$

该配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，有色配合物可以稳定 1 h，但当水样中含铁、锰、镍、钴和铋等离子时，也与 DDTC 生成有色配合物，干扰铜的测定，均可用 EDTA 和柠檬酸铵掩蔽消除。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法测定。使用 20 mm 比色皿，萃取用样品体积为 50 mL，方法检出限为 0.010 mg/L，测定下限为 0.040 mg/L；使用 10 mm 比色皿，萃取用样品体积为 10 mL，测定上限为 6.00 mg/L。该方法适用于各种水体中铜的测定。

原子吸收光谱法、阳极溶出伏安法测定铜见镉的测定；ICP-AES 法测定铜见铝的测定。

五、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、颜料及化学化工等工业部门排放的废水。

原子吸收光谱法测定锌，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、ICP-AES 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；对于高含盐量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 pH 为 4~5 的乙酸缓冲溶液中，锌离子与双硫腙反应生成红色螯合物（显色反应式形式同汞），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。

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和控

制溶液 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，需要特别注意防止污染。

当使用 20 mm 比色皿，取水样 100 mL 时，锌的最低检出质量浓度为 0.005 mg/L。该方法适用于测定天然水和轻度污染的地表水中的锌。

原子吸收光谱法、阳极溶出伏安法测定铅见镉的测定；ICP-AES 法测定锌见铝的测定。

六、铬

铬的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、氧化还原性质、有机物等因素影响，三价铬和六价铬化合物可以互相转化。

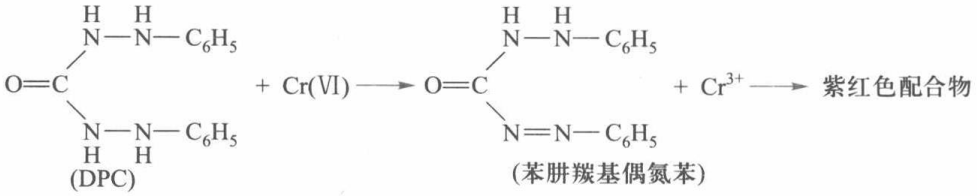
铬是生物体所必需的微量元素之一。铬的毒性与其存在价态有关，六价铬具有强毒性，为致癌物质，并易被人体吸收而在体内积累。通常认为六价铬的毒性比三价铬大 100 倍，但是，对鱼类来说，三价铬的毒性比六价铬大。当水中六价铬质量浓度达 1 mg/L 时，水呈黄色并有涩味；三价铬质量浓度达 1 mg/L 时，水的浊度明显增加。铬的工业污染源主要来自铬矿石加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染等行业的废水。

水中铬的测定方法主要有二苯碳酰二肼分光光度法、火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)和硫酸亚铁铵滴定法。二苯碳酰二肼分光光度法是国内外普遍采用的标准方法；硫酸亚铁铵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，生成紫红色配合物，于 540 nm 波长处用分光光度法测定。其反应式为：



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(Ⅵ)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，也应采取相应措施消除干扰。方法最低检出质量浓度为 0.004 mg/L。

依据上述反应原理，采用流动注射分析仪可实现地表水、地下水和生活污水中六价铬的流动注射分析。

2. 总铬的测定

在酸性溶液中，首先用高锰酸钾将水样中的三价铬氧化成六价铬，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 波长处用分光光度法测定。方法最低检出浓度同六价铬。

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

（二）火焰原子吸收光谱法测定总铬

该方法的测定原理基于：将经消解处理的样品喷入富燃性空气-乙炔火焰（黄色），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。方法检出限为 0.03 mg/L，测定下限为 0.12 mg/L；适用于地表水和废水中总铬的测定。

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于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。

（三）硫酸亚铁铵滴定法测定总铬

该方法适用于总铬质量浓度大于 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；加入少量氯化钠并煮沸，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：

$$6(NH_4)_2Fe(SO_4)_2+K_2Cr_2O_7+7H_2SO_4=\!=\!=3Fe_2(SO_4)_3+Cr_2(SO_4)_3+K_2SO_4+6(NH_4)_2SO_4+7H_2O$$

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。

七、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作用。对洁净水中铝的含量，世界卫生组织（WHO）的控制值为 0.2 mg/L；我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）中的限值也为此值。

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）（HJ 776—2015）、间接火焰原子吸收光谱法和分光光度法等。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

电感耦合等离子体原子发射光谱法（inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry，ICP-AES）是以电感耦合等离子体焰矩为激发光源的发射光谱分析方法，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，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

电感耦合等离子体焰矩温度可达 6 000~8 000 K，当将试样由进样器引入雾化器，并被氩载气带入焰矩时，试样中的组分被原子化、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，发射出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，发射特征光的强度也不同，据此可进行定量分析，其定量关系可用下式表示：

$$I=aC^b \tag{2-18}$$

式中：I——发射特征光的强度；

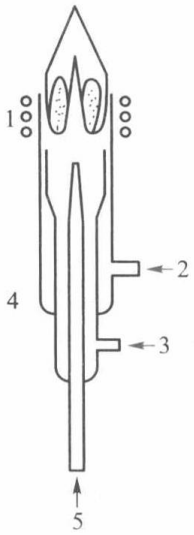
C——被测元素的浓度；

a——与试样组成、形态及测定条件等有关的系数；

b——自吸收系数，$b \leqslant 1$。

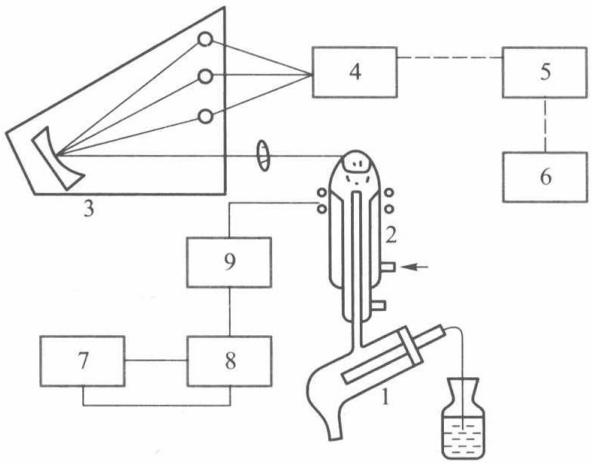
2. 仪器装置

电感耦合等离子体原子发射光谱仪由电感耦合等离子体焰矩、进样器、分光器（单色器）、控制和检测系统等组成。电感耦合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 2-17）。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）；当用高频点火装置产生火花后，形成电感耦合等离子体焰矩，对由载气带来的气溶胶试样进行原子化、电离、激发。进样器为利用气流提升和分散样品的雾化器，雾化后的样品送入电感耦合等离子体焰矩的载气流。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、信号处理系统（工作站）及打印机组成。整机组成见图 2-18。



1. 感应圈；2. 冷却气；3. 辅助气；4. 矩管；5. 载气。

图 2-17 电感耦合等离子体焰矩



1. 进样器；2. 电感耦合等离子体焰矩；3. 分光器；4. 光电转换及测量部件；5. 信号处理系统及计算机；6. 打印机；7. 高频电发生器；8. 功率探测器；9. 高频整位器。

图 2-18 电感耦合等离子体原子发射光谱仪的整机组成

3. 测定要点

（1）水样预处理：如果测定溶解态元素，则采样后立即用 0.45 μm 滤膜过滤，取所需体积滤液，加入浓硝酸消解。如果测定元素总量，则取所需体积均匀水样，用硝酸消解。消解完成后，均需定容至原取样体积，并使溶液保持 1%（体积分数）的硝酸酸度。按与试样相同的步骤制备空白试样。

（2）标准曲线的绘制：根据样品浓度范围配制标准溶液和试剂空白溶液，调节好仪器工作参数，依次将试剂空白溶液和所配标准溶液喷入电感耦合等离子体焰矩测定发射光谱强度，以发射光谱强度为纵坐标，元素质量浓度为横坐标，绘制元素的标准曲线。

（3）测定：在与标准曲线相同条件下测得水样的发射光谱强度，并由标准曲线获得水样中元素的含量。扣除空白值后即为水样中该元素的含量。若样品中待测元素浓度超出标准曲线范围，则样品稀释后重新测定。

该方法能够测定各类水体中银、铝、砷、硼、钡、铍、铋、钙、镉、钴、铬、铜、铁、钾、锂、镁、锰、钼、钠、镍、磷、铅、硫、锑、硒、硅、锡、锶、钛、钒、锌、锆等32种元素。检出限为0.009~0.1 mg/L，测定下限为0.036~0.39 mg/L。

（二）间接火焰原子吸收光谱法

在pH为4~5的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中及有α-吡啶偶氮-β-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：

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

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。

该方法测定的质量浓度范围为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。

八、砷

单质砷毒性极低，而砷的化合物均有剧毒，三价砷化合物比其他砷化合物毒性更强，内服0.1 g三氧化二砷（俗称砒霜）即可致死。砷化合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、玻璃、制革等工业废水。

测定水中砷的方法有硼氢化钾-硝酸银分光光度法（GB 11900—89）、二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法（GB 7485—87）、氢化物发生-原子吸收光谱法、原子荧光光谱法（HJ 694—2014）（见汞的测定）、ICP-AES法。

（一）硼氢化钾-硝酸银分光光度法

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体银，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：

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

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

$$AsH_3+6AgNO_3+2H_2O\longrightarrow 6Ag^0+HAsO_2+6HNO_3$$

（黄色胶体银）

图2-19为砷化氢发生与吸收装置示意图。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体银的良好

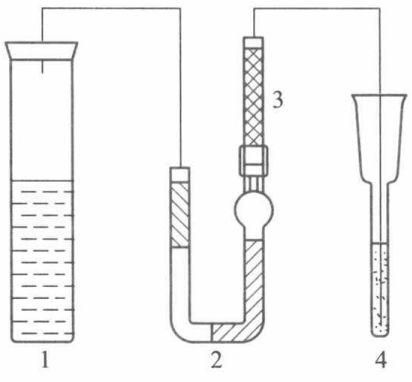


图2-19　砷化氢发生与吸收装置

分散剂，但通入气体时，会产生大量的泡沫，为此加入乙醇作消泡剂。吸收液中加入硝酸，有利于胶体银的稳定。

对于清洁的地下水和地表水，可直接取样进行显色测定；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处理。

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

（二）二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法

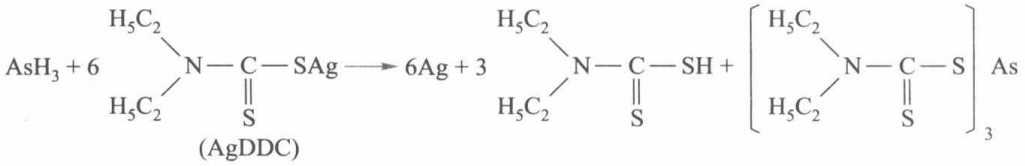
在碘化钾、酸性氯化亚锡作用下，五价砷被还原为三价砷，并与新生态氢反应，生成气态砷化氢（胂），气态砷化氢被二乙基二硫代氨基甲酸银（AgDDC）-三乙醇胺的三氯甲烷溶液吸收，生成红色的胶体银，在 510 nm 波长处，以三氯甲烷为参比测其经空白校正后的吸光度，用标准曲线法定量。显色反应式如下：

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

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

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

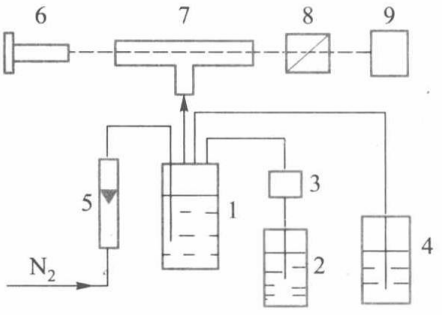
$$H_3AsO_3+3Zn+6HCl \longrightarrow AsH_3\uparrow+3ZnCl_2+3H_2O$$



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。方法最低检出质量浓度为 0.007 mg/L，测定上限为 0.50 mg/L，适用于对地表水和废（污）水中砷的测定。

（三）氢化物发生-原子吸收光谱法

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（波长为 193.7 nm）产生吸收。将测得水样中砷的吸光度与标准溶液的吸光度比较，确定水样中砷的含量。测定装置如图 2-20 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。



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

图 2-20 氢化物发生-原子吸收光谱法的测定装置

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

九、其他金属化合物

根据水和废水污染类型和对用水水质要求的不同，有时还需要监测其他金属元素，如

铍、镍、铊、硒、锑、铁、锰、钙、镁、钡、钍、铀等，其测定方法可查阅《水和废水监测分析方法》（第四版）和其他水质监测资料。

随着检测技术的发展和仪器装备水平的提高，当需要同时测定样品中的多种金属元素时，可选择电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES，见铝的测定）和电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）。

ICP-MS 法可同时检测地表水、地下水、生活污水、低浓度工业废水中的 65 种（银、铝、砷、金、硼、钡、铍、铋、钙、镉、铈、钴、铬、铯、铜、镝、铒、铕、铁、镓、钆、锗、铪、钬、铟、铱、钾、镧、锂、镥、镁、锰、钼、钠、铌、钕、镍、磷、铅、钯、镨、铂、铷、铼、铑、钌、锑、钪、硒、钐、锡、锶、铽、碲、钍、钛、铊、铥、铀、钒、钨、钇、镱、锌、锆）元素。该方法的检测原理是：经消解处理的样品由载气带入雾化系统进行雾化后，以气溶胶形式进入等离子体的轴向通道，在高温和惰性气体中被充分蒸发、解离、原子化和电离，转化成的带正电荷的离子经离子采集系统进入质谱仪，根据元素的质谱图或特征离子进行定性分析；在一定浓度范围内，元素质量数所对应的信号响应值与其浓度成正比，用内标法进行定量分析。

第七节　非金属无机物的测定

一、酸度和碱度

（一）酸度

酸度是指水中所含能与强碱发生中和作用的物质总量，包括无机酸、有机酸、强酸弱碱盐等。地表水由于溶入二氧化碳或被机械、选矿、电镀、农药、印染、化工等行业排放的含酸废水污染，使水体 pH 降低，破坏了水生生物和农作物的正常生活及生长条件，造成鱼类死亡，作物受害。所以，酸度是衡量水体水质的一项重要指标。测定酸度的方法有酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。

1. 酸碱指示剂滴定法

用标准氢氧化钠溶液滴定水样至一定 pH，根据其所消耗的氢氧化钠溶液量计算酸度。随所用指示剂不同，酸度通常分为两种：一是用酚酞作指示剂（其变色 pH 为 8.3），测得的酸度称为总酸度（酚酞酸度），包括强酸和弱酸；二是用甲基橙作指示剂（变色 pH 约为 3.7），测得的酸度称为强酸酸度或甲基橙酸度。酸度单位用 mg/L（以 $CaCO_3$ 或 CaO 计）表示。

2. 电位滴定法

以 pH 玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，与被测水样组成原电池并接入 pH 计，用氢氧化钠标准溶液滴至 pH 计指示 3.7 和 8.3，据其相应消耗的氢氧化钠标准溶液体积，分别计算两种酸度。

本方法适用于各种水体酸度的测定，不受水样有色、浑浊的限制。测定时应注意温度、搅拌状态、响应时间等因素的影响。

（二）碱度

水的碱度是指水中所含能与强酸发生中和作用的物质总量，包括强碱、弱碱、强碱弱酸盐等。天然水中的碱度主要是由碳酸氢盐、碳酸盐和氢氧化物造成的，其中碳酸氢盐是水中

碱度的主要形式。引起碱度的污染源主要是造纸、印染、化工、电镀等行业排放的废水及洗涤剂、化肥和农药在使用过程中的流失。在藻类繁盛的地表水中，藻类吸收游离态和化合态的二氧化碳，使碱度增大。

碱度和酸度是判断水质和废(污)水处理控制的重要指标。碱度也常用于评价水体的缓冲能力及金属化合物的溶解性和毒性等。

测定水样碱度的方法和测定酸度一样，有酸碱指示剂滴定法和电位滴定法。前者用酸碱指示剂的颜色变化指示滴定终点，后者用滴定过程中 pH 的变化指示滴定终点。

水样用标准酸溶液滴定至酚酞指示剂由红色变为无色(pH 为 8.3)时，所测得的碱度称为酚酞碱度，此时 OH^- 已被中和，CO_3^{2-} 被中和为 HCO_3^-；当继续滴定至甲基橙指示剂由橘黄色变为橘红色时(pH 约为 4.4)，测得的碱度称为甲基橙碱度，此时水中的 HCO_3^- 也已被完全中和，即全部致碱物质都已被强酸中和，故又称其为总碱度。

设水样以酚酞为指示剂滴定消耗强酸量为 P，继续以甲基橙为指示剂滴定消耗强酸量为 M，二者之和为 T，则测定水的总碱度时，可能出现下列 5 种情况：

(1) $M=0$(或 $P=T$)：水样对酚酞显红色，呈碱性。加入强酸使酚酞变为无色后，再加入甲基橙即呈橘红色，故可以推断水样中只含氢氧化物。

(2) $P>M$(或 $P>\frac{1}{2}T$)：水样对酚酞显红色，呈碱性。加入强酸至酚酞变为无色后，再加入甲基橙显橘黄色，继续加酸变为橘红色，但消耗量较用酚酞滴定时少，说明水样中有氢氧化物和碳酸盐共存。

(3) $P=M$：水样对酚酞显红色，加酸至无色后，再加入甲基橙显橘黄色，继续加酸至变为橘红色，两次消耗酸量相等。因 OH^- 和 HCO_3^- 不能共存，故说明水样中只含碳酸盐。

(4) $P<M$(或 $P<\frac{1}{2}T$)：水样对酚酞显红色，加酸至无色后，再加入甲基橙显橘黄色，继续加酸至变为橘红色，但消耗酸量较用酚酞时多，说明水样中碳酸盐和重碳酸盐共存。

(5) $P=0$(或 $M=T$)：水样对酚酞不显色(PH≤8.3)，对甲基橙显橘黄色，说明只含碳酸氢盐。

根据使用两种指示剂滴定所消耗的酸量，可分别计算出水中的酚酞碱度和甲基橙碱度(总碱度)，其单位用 mg/L(以 $CaCO_3$ 或 CaO 计)表示。

二、pH

pH 是最常用的水质指标之一。天然水的 pH 多为 6~9；饮用水 pH 要求为 6.5~8.5；工业用水的 pH 必须保持在 7.0~8.5，以防止金属设备和管道被腐蚀。此外，pH 在废水生化处理、评价有毒物质的毒性等方面也具用指导意义。

pH 和酸度、碱度既有联系又有区别。pH 表示水的酸碱性强弱，而酸度或碱度是水中所含酸性或碱性物质的含量。同样酸度的溶液，如 1 L 0.1 mol/L 盐酸和 1 L 0.1 mol/L 乙酸，二者的酸度都是 100 mmol/L，但其 pH 却大不相同。盐酸是强酸，在水中几乎 100%电离，pH 为 1；而乙酸是弱酸，在水中的电离度只有 1.3%，其 pH 为 2.9。

测定 pH 的方法有比色法和电极法(电位法)(HJ 1147—2020)，还有在电极法基础上发展起来的差分电极法。

（1）比色法：比色法基于各种酸碱指示剂在不同 pH 水溶液中显示不同的颜色，而每种指示剂都有一定的变色范围。将系列已知 pH 的缓冲溶液加入适当的指示剂制成 pH 标准色液并封装在小安瓿瓶内，测定时取与 pH 标准色液同量的水样，加入与 pH 标准色液相同的指示剂，然后进行比较，确定水样的 pH。

比色法不适用于有色、浑浊和含较高浓度游离氯、氧化剂、还原剂的水样。如果粗略地测定水样 pH，可使用 pH 试纸。

（2）电极法：电极法（电位法）测定 pH 是以氢离子选择性电极（也称玻璃电极）为指示电极，饱和甘汞电极或银-氯化银电极为参比电极，插入被测溶液组成原电池（见图 2-21），其电动势（$E_{电池}$）为：

$$E_{电池}=\varphi_{甘汞}-\varphi_{玻璃} \tag{2-19}$$

式中：$\varphi_{甘汞}$——饱和甘汞电极的电极电位，不随被测溶液中氢离子活度变化，可视为定值；

$\varphi_{玻璃}$——pH 玻璃电极的电极电位，随被测溶液中氢离子活度变化。

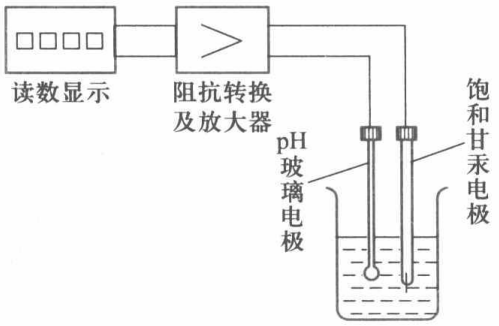


图 2-21　电极法测定 pH 原理

$\varphi_{玻璃}$可用能斯特方程表达，故上式表示为：

$$E_{电池}=\varphi_{甘汞}-\left(\varphi_0+\frac{2.303RT}{F}\lg a_{H^+}\right)=E_0-\frac{2.303RT}{F}\mathrm{pH} \tag{2-20}$$

可见，只要测得 $E_{电池}$，就能求出被测溶液 pH。在实际工作中，准确求得 E_0值比较困难，故不采用计算方法，而用已知 pH 的溶液作标准进行校准，用酸度计直接测出被测溶液 pH。设 pH 标准溶液和被测溶液的 pH 分别为 pH_s和 pH_x，其相应原电池的电动势分别为 E_s和 E_x，则 25 ℃时：

$$E_s=E_0+0.059\mathrm{pH}_s \tag{2-21}$$

$$E_x=E_0+0.059\mathrm{pH}_x \tag{2-22}$$

两式相减并移项得

$$\mathrm{pH}_x=\mathrm{pH}_s+\frac{E_x-E_s}{0.059} \tag{2-23}$$

可见，pH_x是以标准溶液的 pH_s为基准，并通过比较 E_x与 E_s的差值确定的。25 ℃时，电池的电动势之差每变化 59 mV，溶液的 pH 就变化 1 个 pH 单位，酸度计（pH 计）就是按上述原理设计的。

测定 pH 时，首先对电极进行活化和校准。常采用两点校准法，即根据样品 pH 大小选择两种 pH 相差约 3 个 pH 单位的校准用标准缓冲溶液，样品 pH 尽量在两种标准缓冲溶液 pH 范围之间，常用的 pH 标准缓冲溶液为：25 ℃时，0.05 mol/L 邻苯二甲酸氢钾（pH 为 4.003），0.025 mol/L 磷酸二氢钾+0.025 mol/L 磷酸氢二钠（pH 为 6.864），0.01 mol/L 硼砂（pH 为 9.182）。校准时先用中性（或弱酸、弱碱）标准缓冲溶液，再用酸性或碱性标准缓冲溶液校准。方法是：将电极浸入第一个标准缓冲溶液，待读数稳定后，调节仪器示值与标准缓冲溶液的 pH 一致。用蒸馏水冲洗电极并用纸吸去表面水分，再将电极浸入第二个标准缓冲溶液中，读数稳定后，调节仪器示值与标准缓冲溶液的 pH 一致。重复操作，待仪器的示值与标准缓冲溶液的 pH 之差≤0.05 个 pH 单位后再进行水样测试。进行样品测试时，

将样品沿杯壁倒入烧杯，立即将校准好的电极浸入样品，酸度计显示器上的读数即为待测样品的 pH。测定结果保留小数点后 1 位，并注明样品测定时的温度。当测量结果超出测量范围(0~14)时，以“强酸，超出测量范围”或“强碱，超出测量范围”表示。

测定时应注意：溶液的 pH 与温度有关，可通过 pH 计上的温度补偿进行校正。常见的温度补偿方式有手动温度补偿和自动温度补偿。手动温度补偿是用温度计测量并记录样品温度，将标准缓冲溶液的温度调节至与样品温度相一致，校准时，将酸度计的温度补偿设定至样品实际温度上，标准缓冲溶液的 pH 设定为样品实际温度下的 pH，样品测定结果(仪器示值)为样品实际温度下的 pH。自动温度补偿无须将标准缓冲溶液与样品调节至同一温度。校准时，电极自带的温度探头可自动测量标准缓冲溶液的温度，标准缓冲溶液的 pH 自动设定为该温度下的 pH，测定样品时，自动测量样品实际温度并对电极斜率进行补偿，测定结果(仪器示值)为样品实际温度下的 pH。现场测定时必须使用带有自动温度补偿功能的仪器。

为简化操作，使用方便和适于现场使用，将玻璃电极和参比电极组装于一体的复合 pH 电极已广泛应用，并制成多种袖珍式和笔式 pH 计。

电极法准确、快速，受水体色度、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及盐度等因素的干扰程度小，适于各种水体 pH 的测定。

三、溶解氧

溶解于水中的分子态氧称为溶解氧(dissolved oxygen，DO)。水中溶解氧的含量与大气压、水温及含盐量等因素有关。大气压下降、水温升高、含盐量增加，都会导致溶解氧含量降低。清洁地表水溶解氧含量接近饱和。当有大量藻类繁殖时，溶解氧可过饱和；当水体受到有机物、无机还原性物质污染时，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 mg/L 时，许多鱼类呼吸困难；继续减少溶解氧含量，许多鱼类会窒息死亡。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。

采集测定溶解氧的水样时，水样应充满容器并在现场加入溶解氧固定剂(硫酸锰和碱性碘化钾溶液)，以避免运输和保存过程中的损失。

测定水中溶解氧的方法有碘量法(GB 7489—87)、修正的碘量法、电化学探头(氧电极)法(HJ 506—2009)、荧光光谱法等。清洁水可用碘量法；受污染的地表水和工业废水必须用修正的碘量法或电化学探头法。

(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，并生成棕色的氢氧化物沉淀。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：

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

$$2Mn(OH)_2 + O_2 = 2MnO(OH)_2\downarrow$$

(棕色沉淀)

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

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

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

测定结果按下式计算：

$$DO(O_2,mg/L)=\frac{c\cdot V\times 8\times 1\ 000}{V_{水}} \tag{2-24}$$

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——氧（1/4O_2）的摩尔质量，g/mol。

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

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

1. 叠氮化钠修正法

水样中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（污）水和河水中，它能与碘化钾反应释放出 I_2 而产生正干扰，使测定结果偏高，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，将会引入相当大的正误差。

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。

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。

2. 高锰酸钾修正法

该方法适用于含亚铁盐高的水样，借助高锰酸钾在酸性介质中的强氧化性，将亚铁盐、亚硝酸盐及有机物氧化，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，生成的硝酸盐不干扰测定，其他同碘量法。

（三）电化学探头（氧电极）法

广泛应用于测定溶解氧的电化学探头（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 2-22 所示。极谱型氧电极由黄金阴极、银-氯化银阳极、聚四氟乙烯薄膜、壳体等组成。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。当两极间加上 0.5~0.8 V 固定

极化电压时，水样中的溶解氧扩散通过薄膜，并在黄金阴极上还原，产生与氧浓度成正比的扩散电流。电极反应如下：

阴极：$O_2+2H_2O+4e^- \longrightarrow 4OH^-$

阳极：$4Ag+4Cl^- \longrightarrow 4AgCl+4e^-$

产生的还原电流 I_d 可表示为：

$$I_d = K \cdot n \cdot F \cdot A \cdot \frac{p_m}{L} \cdot \rho_0 \tag{2-25}$$

式中：K——比例常数；

n——电极反应得失电子数；

F——法拉第常数；

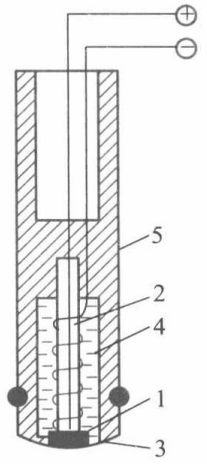
A——阴极面积；

p_m——薄膜的渗透系数；

L——薄膜的厚度；

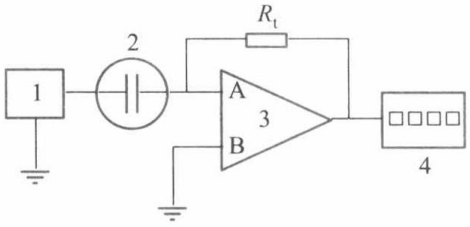
ρ_0——溶解氧的质量浓度或分压。

可见，当实验条件固定后，上式除 ρ_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的溶解氧。各种溶解氧测定仪就是依据这一原理工作的（见图 2-23）。测定时，首先用无氧水样校正零点，再用化学法校正仪器量程，最后测定水样，便可直接显示溶解氧量。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；测定精度要求高时，需要进行含盐量和大气压校正。



1. 黄金阴极；2. 银-氯化银阳极；
3. 聚四氟乙烯薄膜；4. 氯化钾溶液；5. 壳体。

图 2-22 极谱型氧电极的结构



1. 极化电压源；2. 溶解氧电极及测量池；
3. 运算放大器；4. 显示器。

图 2-23 溶解氧测定仪的工作原理

氧电极法适用于地表水、地下水、生活污水、工业废水和盐水中溶解氧的测定，不受色度、浊度等影响，快速简便，可用于现场和连续自动测定。但水样含氯、二氧化硫、硫化氢、氨、溴、碘等也可通过膜扩散，干扰测定；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。有的氧电极上装有自动清洗装置。

四、氰化物

氰化物包括简单氰化物、络合氰化物和有机氰化物（腈）。简单氰化物易溶于水、毒

性大；络合氰化物在水体中受 pH、水温和光照等影响离解为毒性大的简单氰化物。氰化物进入人体后，主要与高铁细胞色素氧化酶结合，生成氰化高铁细胞色素氧化酶而使其失去传递氧的作用，引起组织缺氧窒息。地表水一般不含氰化物，其主要污染源是金矿开采、冶炼、电镀、焦化、造气、选矿、有机化工、有机玻璃制造等工业废水。

水中氰化物的测定方法有硝酸银滴定法、异烟酸-吡唑啉酮分光光度法、异烟酸-巴比妥酸分光光度法、吡啶-巴比妥酸分光光度法（HJ 484—2009）；真空检测管-电子比色法（HJ 659—2013）；流动注射-分光光度法（HJ 823—2017）。硝酸银滴定法适用于高浓度水样；真空检测管-电子比色法是一种适用于污染事故现场应急监测的快速检测方法；流动注射-分光光度法适用于水样的自动检测；异烟酸-巴比妥酸分光光度法和异烟酸-吡唑啉酮分光光度法灵敏度高，是广泛应用的方法。

测定氰化物的水样应在现场加氢氧化钠固定，并在 24 h 内测定；测定前采用在酸性介质中蒸馏的方法预处理水样，把能转变为氰化氢的氰化物蒸出，用氢氧化钠溶液吸收，使之与干扰组分分离。根据蒸馏介质酸度不同，分为以下两种情况。

（1）向水样中加入酒石酸和硝酸锌，调节 pH 为 4，加热蒸馏，则简单氰化物及部分络合氰化物（如$[Zn(CN)_4]^{2-}$）以氰化氢形式被蒸馏出来，用氢氧化钠溶液吸收，取该吸收液测得的结果为易释放的氰化物。

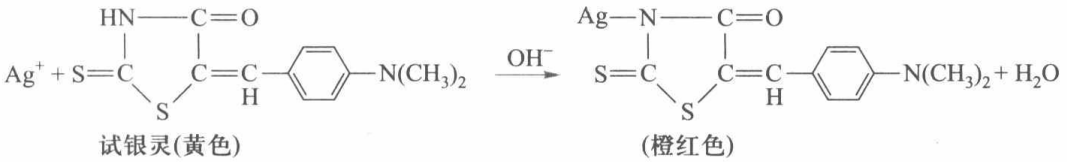
（2）向水样中加入磷酸和 EDTA，在 pH<2 的条件下加热蒸馏，此时可将全部简单氰化物和除钴氰络合物以外的绝大部分络合氰化物以氰化氢的形式蒸馏出来，用氢氧化钠溶液吸收，取该吸收液测得的结果为总氰化物。

样品中存在活性氯等氧化剂、亚硝酸根离子、硫化物干扰测定，可在蒸馏前分别加亚硫酸钠、氨基磺酸、碳酸镉或碳酸铅排除干扰。

（一）硝酸银滴定法

取一定体积水样吸收液，调节 pH 至 11 以上，以试银灵作指示剂，用硝酸银标准溶液滴定，则氰离子与银离子生成银氰络合物$[Ag(CN)_2]^-$，稍过量的银离子与试银灵反应，使溶液由黄色变为橙红色，即为终点。反应式如下：

$$Ag^+ + 2CN^- = [Ag(CN)_2]^-$$



试银灵（黄色）　　（橙红色）

另取与水样预蒸馏液同体积的空白试验吸收液，按水样测定方法进行空白试验。根据二者消耗硝酸银标准溶液体积，按下式计算水样中氰化物的质量浓度：

$$\rho(\text{氰化物})(CN^-, \text{mg/L}) = \frac{(V_A - V_B) \cdot c \times 52.04}{V_1} \times \frac{V_2}{V_3} \times 1\,000 \qquad (2\text{-}26)$$

式中：V_A——滴定水样吸收液消耗硝酸银标准溶液体积，mL；

V_B——滴定空白试验吸收液消耗硝酸银标准溶液体积，mL；

c——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

V_1——水样体积，mL；

V_2——水样吸收液总体积，mL；

V_3——测定时所取水样吸收液体积，mL；

52.04——氰离子($2CN^-$)的摩尔质量，g/mol。

该方法适用于氰化物含量大于 1 mg/L 的地表水和废(污)水，测定上限为 100 mg/L。

(二) 分光光度法

1. 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法

取一定体积水样吸收液，调节 pH 至中性，加入氯胺-T 溶液，则氰离子被氯胺-T 氧化生成氯化氰(CNCl)；再加入异烟酸-吡唑啉酮溶液，氯化氰与异烟酸作用，经水解生成戊烯二醛，与吡唑啉酮进行缩合反应，生成蓝色染料，在 638 nm 波长下，进行吸光度测定，用标准曲线法定量。

水样中氰化物的质量浓度按下式计算：

$$\rho(\text{氰化物})(CN^-,\text{mg/L}) = \frac{m_a - m_b}{V} \cdot \frac{V_1}{V_2} \tag{2-27}$$

式中：m_a——从标准曲线上查出的水样中氰化物质量，μg；

m_b——从标准曲线上查出的空白样品中氰化物质量，μg；

V——水样的体积，mL；

V_1——水样吸收液的体积，mL；

V_2——测定时所取水样吸收液的体积，mL。

应当注意，当氰化物以 HCN 存在时，易挥发。因此，从加入缓冲溶液后，每一步骤都要迅速操作，并随时盖严塞子。当吸收液的浓度较高时，加缓冲溶液前应以酚酞为指示剂，滴加盐酸溶液至红色褪去。

该方法适用于各种水体中氰化物的测定，检出限为 0.004 mg/L，测定范围为 0.016~0.25 mg/L(以 CN^-计)。

2. 异烟酸-巴比妥酸分光光度法

在弱酸性条件下，水样中的氰化物与氯胺-T 作用生成氯化氰；氯化氰与异烟酸作用，其生成物经水解生成戊烯二醛；戊烯二醛再与巴比妥酸作用生成紫蓝色染料；在一定浓度范围内，颜色深度与氰化物含量成正比，在分光光度计上于 600 nm 波长处测量吸光度，与系列标准溶液的吸光度比较确定水样中氰化物的含量。该方法检出限为 0.001 mg/L，测定范围为 0.004~0.45 mg/L，适用于地表水、生活污水和工业废水中氰化物的测定。

(三) 真空检测管-电子比色法

将封存有反应试剂的真空玻璃检测管在水样中折断，样品自动定量吸入管中，样品中的待测物与管中的试剂快速反应生成有色化合物，其色度值与待测物含量成正比，将事先测得的色度信号与待测物浓度之间的标准曲线存储于电子比色计，可直接读出水样中待测物含量。检测不同物质的检测管中封存的试剂不同，氰化物检测管中的试剂为有机酮类和碳酸钠。

该方法适用于各种水体中氰化物、氟化物、硫化物、二价锰、六价铬、镍、氨氮、苯胺、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、磷酸盐及 COD 等污染物的快速分析和应急监测。

五、氟化物

氟是人体必需的微量元素之一，缺氟易患龋齿病；长期摄入过量氟，会导致骨质疏松、骨

骼变形。饮用水中氟的适宜浓度为0.5~1.0 mg/L(F^-)。氟化物广泛存在于天然水中。有色冶金、钢铁和铝加工、玻璃、磷肥、电镀、陶瓷、农药等行业排放的废水和含氟矿物废水是氟化物的主要来源。

测定水中氟化物的方法有:离子色谱法(HJ 84—2016)、氟离子选择电极法(GB 7484—87)、氟试剂分光光度法(HJ 488—2009)、茜素磺酸锆目视比色法(HJ 487—2009)和硝酸钍滴定法。离子色谱法被国内外普遍应用,方法简便、测定快速、干扰较小;氟离子选择电极法的选择性好,适用浓度范围宽,可测定浑浊、有颜色的水样;氟化物含量大于5 mg/L时,用硝酸钍滴定法。

对于污染严重的生活污水和工业废水,以及含氟硼酸盐的水均要进行预蒸馏(见第四节)。清洁的地表水、地下水、饮用水可直接取样测定。

(一) 离子色谱法

1. 方法原理

离子色谱法(ion chromatography,IC)是利用离子交换原理,连续对共存多种阴离子或阳离子进行分离后,导入检测装置进行定性分析和定量测定的方法,其测定仪器称为离子色谱仪,由洗提液储罐、输液泵、进样阀、分离柱、抑制柱、电导测量装置和数据处理及控制系统(操作软件、计算机及附件)等组成。图2-24为其典型分析流程。分离柱内填充低容量离子交换树脂,由于液体流过时阻力大,故需使用高压输液泵;抑制柱内填充另一类型高容量离子交换树脂,其作用是削减洗提液造成的本底电导和提高被测组分的电导。测量装置除用电导检测器外,还有紫外-可见分光光度型、荧光光谱型和安培型等检测器;用非电导检测器一般不需使用抑制柱;数据处理及控制系统包括计算机和相应控制软件(工作站)及所需附件等。

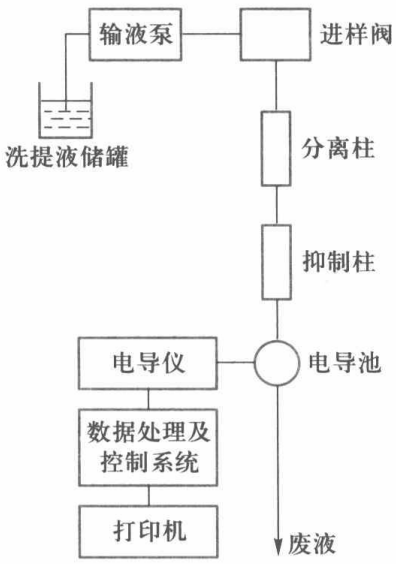


图2-24　离子色谱典型分析流程

分析阴离子时,分离柱填充低容量阴离子交换树脂,抑制柱填充强酸性阳离子交换树脂,洗提液用氢氧化钠稀溶液或碳酸钠-碳酸氢钠溶液。当将水样注入洗提液并流经分离柱时,基于不同阴离子对低容量阴离子交换树脂的亲和力不同而彼此分开,在不同时间随洗提液进入抑制柱,转换成高电导型酸,而洗提液被中和转换为低电导的水或碳酸,使水样中的阴离子得以依次进入电导测量装置测定,根据电导峰的峰高(或峰面积),与混合标准溶液相应阴离子的峰高(或峰面积)比较,即可求知水样中各阴离子的浓度。

分析阳离子时,分离柱填充阳离子交换树脂,抑制柱填充强碱性阴离子交换树脂,洗提液用稀酸溶液(硝酸),同样原理可同时检测水样中可溶性阳离子,如Li^+、Na^+、NH_4^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}等。

2. F^-、Cl^-、NO_2^-、PO_4^{3-}、Br^-、NO_3^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}8种阴离子的测定

用离子色谱法测定水样中F^-、Cl^-、NO_2^-、HPO_4^{2-}、Br^-、NO_3^-、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}的色谱图示于图2-25(以氢氧化物体系为流动相,磷酸盐以PO_4^{3-}形式存在;以碳酸盐体系为流动相,磷酸盐以

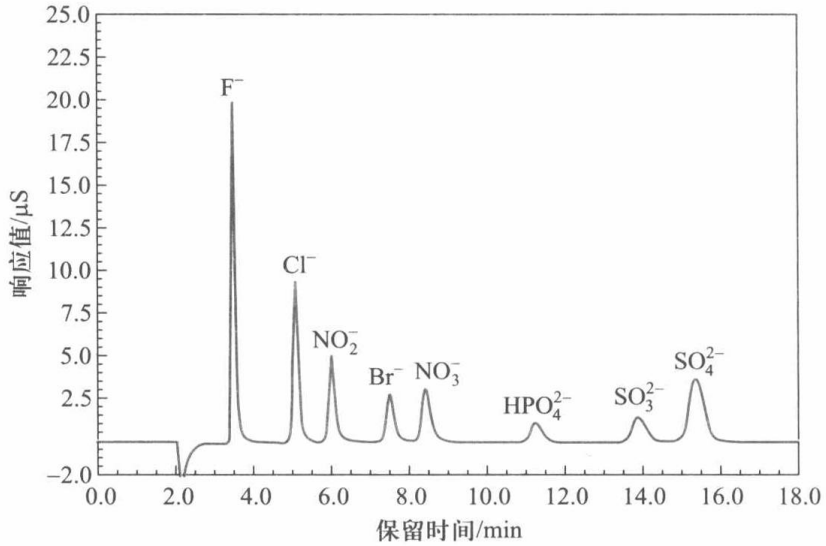


图 2-25 8 种阴离子标准溶液的离子色谱图(碳酸盐体系 1)

HPO_4^{2-}形式存在)。在此,分离柱选用 $R—N^+HCO_3^-$型阴离子交换树脂,抑制柱选用 $RSO_3^-H^+$型阳离子交换树脂,以碳酸盐和碳酸氢盐溶液(Ⅰ:6.0 mmol/L 碳酸钠+5.0 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液;Ⅱ:3.2 mmol/L 碳酸钠+1.0 mmol/L 碳酸氢钠混合溶液)为洗提液(也可选用氢氧化物洗提液)。分离柱和抑制柱中的交换反应如下:

分离柱:$R—N^+HCO_3^- + Na^+X \rightleftharpoons R—N^+X^- + NaHCO_3$($X = F^-、Cl^-、NO_2^-、1/3PO_4^{3-}、Br^-、NO_3^-、1/2SO_3^{2-}、1/2SO_4^{2-}$)

抑制柱:$RSO_3^-H^+ + NaHCO_3 \rightleftharpoons RSO_3^-Na^+ + H_2CO_3$

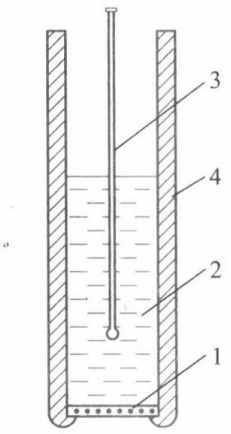
$2RSO_3^-H^+ + Na_2CO_3 \rightleftharpoons 2RSO_3^-Na^+ + H_2CO_3$

$Na^+X^- + RSO_3^-H^+ \rightleftharpoons RSO_3^-Na^+ + H^+X^-$

水样采集后应经 0.45 μm 微孔滤膜过滤后测定;对于污染严重的水样,可在分离柱前安装预处理柱,去除所含疏水性化合物(RP 柱或 C_{18}柱)、重金属离子和过渡金属离子(H 柱或 Na 柱)等干扰物质;对保留时间相近的两种阴离子,当其浓度相差较大而影响低浓度离子的测定时,可通过稀释、调节流速、改变碳酸钠和碳酸氢钠浓度比例,或选用氢氧化物洗提等方式消除和减少干扰;当选用碳酸钠和碳酸氢钠洗提液,水负峰干扰 F^-的测定时,可在样品与标准溶液中分别加入适量相同浓度和等体积的洗提液。以实验用水代替样品,按相同步骤制备实验室空白样品。方法适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中无机阴离子的测定。

(二) 氟离子选择电极法

氟离子选择电极是一种以氟化镧(LaF_3)单晶片为敏感膜的传感器。由于单晶结构对能进入晶格交换的离子有严格的限制,故有良好的选择性。这种电极的结构示于图 2-26。测定时,它与外参比电极、被测溶液组成下列原电池:



1. LaF_3单晶片;2. 内参比溶液(0.3 mol/L Cl^-,0.001 mol/L F^-);3. Ag-AgCl(内参比)电极;4. 电极管。

图 2-26 氟离子选择电极的结构

Ag | AgCl | Cl^-(0.3 mol/L),F^-(0.001 mol/L) | LaF_3 ‖ 被测溶液 ‖ KCl(饱和)溶液 | Hg_2Cl_2 | Hg

原电池的电动势(E)随溶液中氟离子的活度(α_{F^-})的变化而改变,即

$$E = K - S\lg\alpha_{F^-} \tag{2-28}$$

式中:K——与内、外参比电极和内参比溶液中 F^- 活度有关,当实验条件一定时为常数;

S——氟离子选择电极斜率,25 ℃时为 0.059 V。

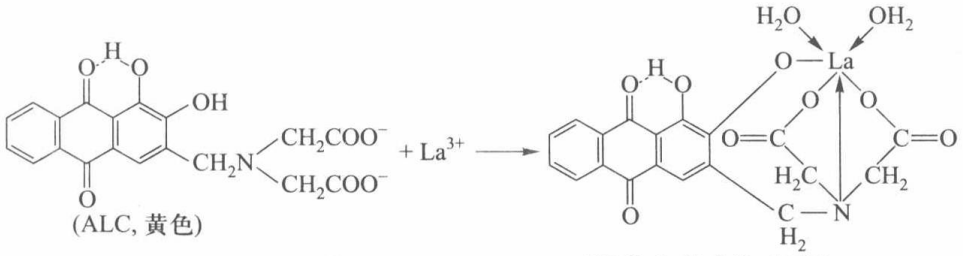
用电子毫伏计或电位计测量上述原电池的电动势,与用氟离子标准溶液测得的电动势相比较,即可求知水样中氟化物的浓度。如果用专用离子计测量,经校准后,可直接显示被测溶液中 F^- 的浓度。对基体复杂的水样,宜采用标准加入法。

某些高价阳离子(如 Al^{3+}、Fe^{3+})及氢离子能与氟离子络合而干扰测定;在碱性溶液中,氢氧根离子浓度大于氟离子浓度的 1/10 时也有干扰,常采用加入总离子强度调节剂(TISAB)的方法消除。TISAB 是一种含有强电解质、络合剂、pH 缓冲剂的溶液,其作用是:消除标准溶液与被测溶液的离子强度差异,使二者离子活度系数保持一致;络合干扰离子,使络合态的氟离子释放出来;缓冲 pH 的变化,保持溶液有合适的 pH 范围(5~8)。

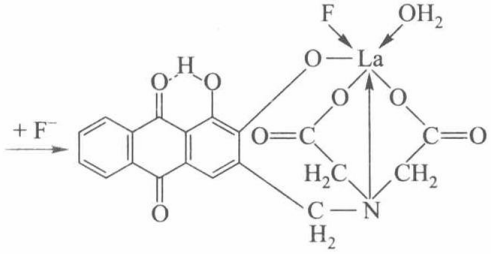
该方法最低检出质量浓度为 0.05 mg/L(以 F^- 计);测定上限可达 1 900 mg/L(以 F^- 计)。适用于各种水中氟化物的测定。

(三) 氟试剂分光光度法

氟试剂即茜素络合剂(ALC),在 pH 为 4.1 的乙酸盐缓冲溶液中,能与氟离子和硝酸镧反应,生成蓝色的三元络合物,颜色深度与氟离子浓度成正比,于 620 nm 波长处测定吸光度,用标准曲线法定量。反应式如下:



(ALC, 黄色)　　(ALC–La络合物, 红色)



(ALC–La–F三元络合物, 蓝色)

根据反应原理,凡是对 ALC-La-F 三元络合物的任何一个组分存在竞争反应的离子,均产生干扰,如 Pb^{2+}、Zn^{2+}、Cu^{2+}、Co^{2+}、Cd^{2+} 等能与 ALC 反应生成红色络合物;Al^{3+}、Be^{2+} 等与 F^- 生成稳定的络合离子;大量 PO_4^{3-}、SO_4^{2-} 能与 La^{3+} 反应等。当这些离子超过允许浓度时,水样应进行预蒸馏。

该方法最低检出质量浓度为 0.02 mg/L(F^-);测定下限为 0.08 mg/L。如果用含有胺的醇溶液萃取后测定,最低检出质量浓度可低至 5 μg/L。该方法适用于各种水体中氟化物

的测定。

（四）其他方法

茜素磺酸锆目视比色法：在酸性介质中，茜素磺酸钠与锆盐生成红色络合物，当有氟离子存在时，能夺取络合物中的锆离子，生成无色的氟化锆络离子$[ZrF_6]^{2-}$，释放出黄色的茜素磺酸钠，根据溶液由红色褪至黄色的程度不同，与标准色列比较定量。

硝酸钍滴定法：基于在以氯乙酸为缓冲剂，pH 为 3.2～3.5 的酸性介质中，以茜素磺酸钠和亚甲基蓝作指示剂，用硝酸钍标准溶液滴定氟离子，当溶液由翠绿色变为灰蓝色，即为终点。根据硝酸钍标准溶液的用量和水样体积即可计算出氟离子的浓度。该方法适用于含氟量大于 5 mg/L 的废（污）水中氟化物的测定。

六、含氮化合物

人们关注的水和废（污）水中的几种形态的氮是氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、有机氮和总氮。前四者之间通过生物化学作用可以相互转化。测定各种形态的含氮化合物，有助于评价水体被污染和自净状况。地表水中氮、磷物质超标时，微生物大量繁殖，浮游植物生长旺盛，出现富营养化状态。

（一）氨氮

水中的氨氮指以游离氨（又称非离子氨，NH_3）和离子态氨（NH_4^+）形式存在的氮，两者的组成比取决于水的 pH。地表水、地下水、生活污水、合成氨等工业废水要求测定氨氮。

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和焦化、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（HJ/T 195—2005）、离子选择电极法、蒸馏-中和滴定法、连续流动-水杨酸分光光度法和流动注射-水杨酸分光光度法。前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，须做相应的预处理。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。离子选择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。蒸馏-中和滴定法用于氨氮含量较高的水样。连续流动-水杨酸分光光度法和流动注射-水杨酸分光光度法灵敏度高、分析速度快、试剂消耗量少，适用于大量样品的成批分析，但需要专用仪器（连续流动分析仪和流动注射分析仪）。

采集的水样贮存于聚乙烯或硬质玻璃瓶中，用硫酸调节水样 pH≤2，2～5 ℃保存。水样中存在余氯，钙、镁等金属离子，浑浊或有颜色时干扰测定，可用预蒸馏法或絮凝沉淀法处理水样。

1. 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体化合物，在 420 nm 波长处，用 2 cm 比色皿；以水作参比，测量吸光度，同时测试剂空白，用标准曲线法定量。反应式如下：

$$2K_2[HgI_4]+3KOH+NH_3 \longrightarrow NH_2Hg_2IO+7KI+2H_2O$$

（黄棕色）

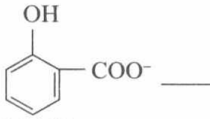
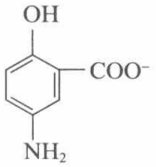
该方法检出限为 0.025 mg/L，测定下限为 0.10 mg/L，测定上限为 2.0 mg/L，适用于各种水样中氨氮的测定。

2. 水杨酸-次氯酸盐分光光度法

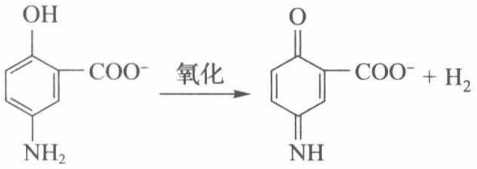
在碱性介质（pH = 11.7）和亚硝基铁氰化钠存在的情况下，水中的氨、铵离子与次氯酸反应生成氯胺，氯胺与水杨酸盐反应生成氨基水杨酸，氨基水杨酸经氧化、缩合生成蓝色化合物，于 697 nm 波长处，用 10 mm 或 30 mm 比色皿，以水为参比，测量吸光度，用标准曲线法定量。反应式如下：

（1）$NH_3 + HOCl \longrightarrow NH_2Cl + H_2O$

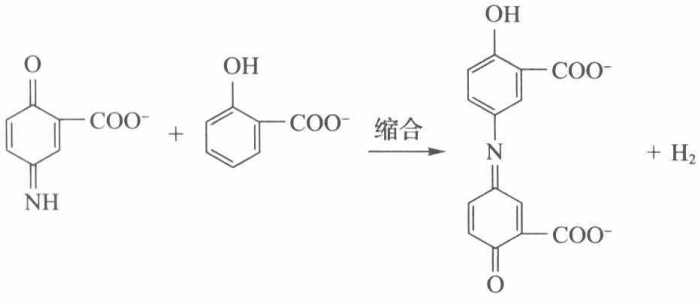
（氯胺）

（2）$2NH_2Cl + 2$  $\longrightarrow 2$  $+ Cl_2$

（水杨酸）

（3） 

（氨基水杨酸）　（醌亚胺）

（4） 

（蓝色化合物）

当使用 30 mm 比色皿时，该方法测定质量浓度范围为 0.016～0.25 mg/L，适用于各种水体中氨氮的测定。

3. 气相分子吸收光谱法

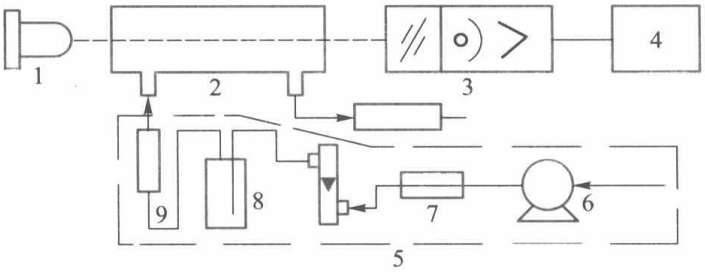
取经预处理的水样于质量分数为 2%～3%的酸性介质中，加入无水乙醇煮沸除去亚硝酸盐等干扰，用次溴酸钠将氨及铵盐氧化成亚硝酸盐，再在 0.15～0.3 mol/L 柠檬酸介质中和有乙醇（催化剂）存在的条件下，将亚硝酸盐迅速分解，生成二氧化氮，用净化空气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管，测量该气体对锌空心阴极灯发射的 213.9 nm 特征光的吸光度，以标准曲线法定量。气相分子吸收光谱仪安装有微型计算机，经用试剂空白溶液校正零点和用系列标准溶液绘制标准曲线后，即可根据水样吸光度值及水样体积，自动计算出分析结果。

图 2-27 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吸光管 2，吸收锌空心阴极灯发射的特征光，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。

对含 I^-、$S_2O_3^{2-}$、SCN^- 或可被次溴酸盐氧化成亚硝酸盐的含胺水样，应先进行蒸馏分离。该方法测定范围为 0.080～100 mg/L，适用于各种水体中氨氮的测定。

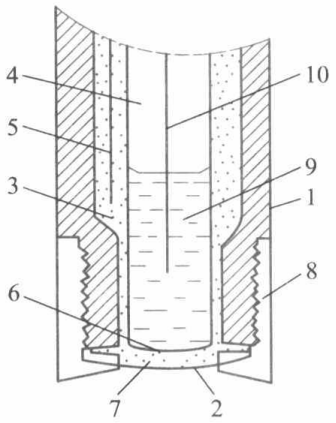
4. 离子选择电极法

该方法是一种以氨气敏电极为传感器的电位分析法。氨气敏电极由透气膜、pH 电极、Ag-AgCl 参比电极和内参比溶液等组成，见图 2-28。



1. 锌空心阴极灯；2. 吸光管；3. 分光及光电测量系统；4. 数据处理系统；5. 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。

图 2-27 气相分子吸收光谱仪的组成示意图



1. 电极管；2. 透气膜；3. 内参比溶液（0.1 mol/L NH_4Cl 溶液）；4. pH 电极；5. Ag-AgCl 参比电极；6. pH 电极敏感膜；7. 内参比溶液薄层；8. 可卸电极帽；9. pH 电极内参比溶液；10. pH 电极内参比电极。

图 2-28 氨气敏电极

透气膜是由聚四氟乙烯类材料制成的对 NH_3 分子具有选择性的薄膜，紧贴于 pH 电极敏感膜上，使内参比溶液（0.1 mol/L NH_4Cl 溶液）与外部溶液隔开。当溶液中的 NH_4^+ 通过调节 pH 转化为 NH_3 时，NH_3 通过透气膜扩散进入透气膜与 pH 电极敏感膜之间的薄层液膜，发生下列反应：

$$NH_3+H_2O \rightleftharpoons NH_4^+ + OH^-$$

反应平衡常数（K）为

$$K=\frac{[NH_4^+][OH^-]}{[NH_3]}$$

由于内参比溶液中氯化铵的浓度较大，可认为 $[NH_4^+]$ 不变，上式可写为

$$[NH_3]=\frac{[OH^-]}{K}$$

可见，通过用 pH 电极测定内参比溶液 pH 的变化，并与标准溶液 pH 的变化比较，便可间接测定水样中氨氮的浓度。该方法常用于水样中氨氮的自动监测。

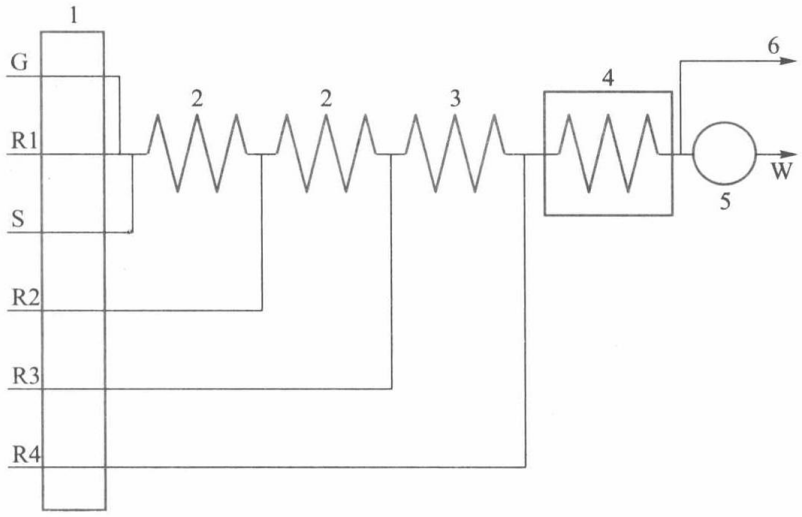
5. 蒸馏-中和滴定法

取一定体积水样，将其 pH 调至 6.0～7.4，加入氧化镁使其呈微碱性。加热蒸馏，释放出的氨用硼酸溶液吸收。取全部吸收液，以甲基红-亚甲基蓝为指示剂，用盐酸标准溶液滴定至绿色转变成淡紫色，根据盐酸标准溶液消耗量和水样体积计算氨氮含量（以 N 计）。

6. 连续流动-水杨酸分光光度法

方法原理是：在碱性介质中，样品中的氨、铵离子与二氯异氰尿酸钠溶液释放出来的次氯酸根反应生成氯胺。在 40 ℃ 和亚硝基铁氰化钾存在的情况下，氯胺与水杨酸盐反应生成蓝绿色化合物，于 660 nm 波长处测定吸光度。

连续流动分析仪的工作原理是：样品和试剂在蠕动泵的推动下进入化学反应模块，在密闭的管路中连续流动，被气泡按一定间隔规律地隔开，并按特定的顺序和比例混合、反应，显色完全后进入流动检测池测定吸光度，其工作流程见图 2-29。



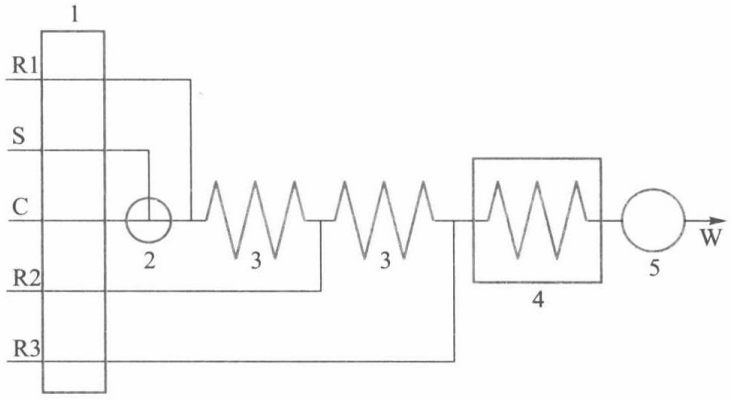
1. 蠕动泵；2. 混合圈；3. 混合反应圈；4. 加热池（圈）（40 ℃）；
5. 流动检测池（光程 30 mm，检测波长 660 nm）；6. 除气泡装置；S. 样品（0.60 mL/min）；
G. 空气；W. 废液；R1. 缓冲溶液（pH 为 5.2，0.60 mL/min）；R2. 水杨酸钠溶液（0.32 mL/min）；
R3. 亚硝基铁氰化钾溶液（0.16 mL/min）；R4. 二氯异氰尿酸钠溶液（0.32 mL/min）。

图 2-29　连续流动-水杨酸分光光度法测定氨氮流程

7. 流动注射-水杨酸分光光度法

方法原理是：在碱性介质中，样品中的氨、铵离子与次氯酸根反应生成氯胺。在 60 ℃和亚硝基铁氰化钾存在的情况下，氯胺与水杨酸盐反应生成蓝绿色化合物，于 660 nm 波处长测定吸光度。

流动注射分析仪的工作原理是：在封闭管路中，将一定体积的试样注入连续流动的载液中，样品和试剂在化学反应模块中按规定的顺序和比例混合、反应，在非完全反应的条件下，进入流动检测池测定吸光度，其工作流程见图 2-30。



1. 蠕动泵；2. 注入泵；3. 混合反应圈；4. 加热池（圈）（60 ℃）；5. 流动检测池（光程 10 mm，检测波长 660 nm）；
R1. 缓冲溶液；R2. 显色剂；R3. 次氯酸钠溶液；S. 样品；C. 载液；W. 废液。

图 2-30　流动注射-水杨酸分光光度法测定氨氮流程

（二）亚硝酸盐氮

亚硝酸盐氮（NO_2^--N）是氮循环的中间产物，在氧和微生物的作用下，可被氧化成硝酸盐；在缺氧条件下也可被还原为氨。亚硝酸盐进入人体后，可将低铁血红蛋白氧化成高铁血红蛋白，使之失去输送氧的能力，还可与仲胺类反应生成具致癌性的亚硝胺类物质。亚硝酸盐很不稳定，天然水中含量一般不会超过 0.1 mg/L。

水中亚硝酸盐氮常用的测定方法有离子色谱法（HJ 84—2016）、气相分子吸收光谱法和 N-（1-萘基）-乙二胺分光光度法（GB 7493—87）。前两种方法简便、快速，干扰较少；分光光度法灵敏度较高，选择性较好。

1. N-（1-萘基）-乙二胺分光光度法

在 pH 为 1.8±0.3 的磷酸介质中，亚硝酸根离子与对氨基苯磺酰胺反应，生成重氮盐，再与 N-（1-萘基）-乙二胺盐酸盐偶联生成红色染料，于 540 nm 波长处进行吸光度测定。显色反应式如下：

$$NH_2SO_2C_6H_4NH_2 \cdot HCl+HNO_2 \xrightarrow{\text{重氮化}} NH_2SO_2C_6H_4N \equiv NCl+2H_2O$$

$$NH_2SO_2C_6H_4N \equiv NCl+C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$$

$$\xrightarrow{\text{偶联}} NH_2SO_2C_6H_4N = NNHCH_2CH_2NH(C_{10}H_7) \cdot 2HCl+HCl$$

（红色染料）

$$NH_2SO_2C_6H_4N \equiv NCl+C_{10}H_7NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl$$

$$\xrightarrow{\text{偶联}} NH_2SO_2C_6H_4N = NC_{10}H_6NHCH_2CH_2NH_2 \cdot 2HCl+HCl$$

（红色染料）

该方法最低检出质量浓度为 0.003 mg/L；测定上限为 0.20 mg/L，适用于各种水体中亚硝酸盐氮的测定。

2. 离子色谱法

参见氟化物测定方法。

3. 气相分子吸收光谱法

在 0.15~0.3 mol/L 柠檬酸介质中，加入无水乙醇，将水样中亚硝酸盐迅速分解，生成二氧化氮，用净化空气载入气相分子吸收光谱仪，测其对特征光的吸光度，与标准溶液的吸光度比较定量。

使用锌空心阴极灯于 213.9 nm 波长处测定，方法测定范围为 0.012~10 mg/L；在波长 279.5 nm 处测定，测定上限可达 500 mg/L。该方法适用的水质类型同氨氮。

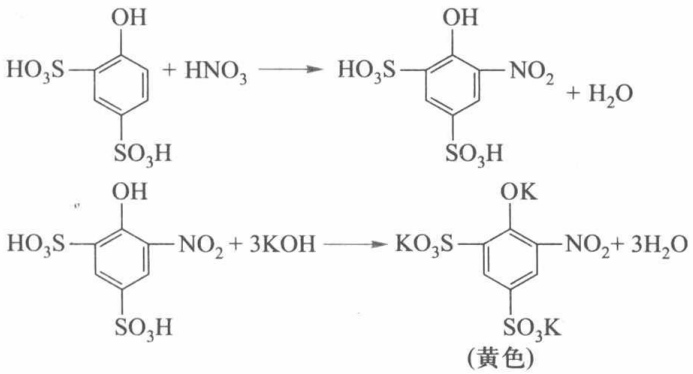
（三）硝酸盐氮

硝酸盐是在有氧环境中最稳定的含氮化合物，也是含氮有机物经无机化作用最终阶段的分解产物。清洁的地表水中硝酸盐氮（NO_3^--N）含量较低，受污染水体和一些深层地下水中含量较高。制革、酸洗废水，某些生化处理设施的出水及农田排水中常含大量硝酸盐。人体摄入硝酸盐后，经肠道中微生物作用转化成亚硝酸盐而呈现毒性作用。

水中硝酸盐氮的测定方法有酚二磺酸分光光度法（GB 7480—87）、紫外分光光度法（HJ/T 346—2007）、气相分子吸收光谱法（HJ/T 198—2005）、离子色谱法（HJ 84—2016）和离子选择电极法等。

1. 酚二磺酸分光光度法

硝酸盐在无水存在情况下与酚二磺酸反应，生成硝基二磺酸酚，于碱性溶液中又生成黄色的硝基酚二磺酸三钾盐，于 410 nm 波长处测其吸光度，与标准溶液吸光度比较定量。其反应式为：



测定时，准确取一定体积水样于蒸发皿，调 pH 至 8，水浴上蒸干；加酚二磺酸试剂，用玻璃棒研磨使试剂与蒸发皿上残渣充分接触，放置 10 min 后加入水；在搅拌下加入氨水，使溶液呈现最深颜色，将溶液移入比色管中，加水定容后测定吸光度。

水样中共存氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时，产生干扰，应做适当的预处理。如加入硫酸银溶液，使氯化物生成沉淀，过滤除去；滴加高锰酸钾溶液，使亚硝酸盐氧化为硝酸盐，最后从硝酸盐氮测定结果中减去亚硝酸盐氮量等。水样浑浊、有色时，可加入少量氢氧化铝悬浮液，吸附、过滤除去。

该方法适用于测定饮用水、地下水和清洁地表水中的硝酸盐氮，最低检出质量浓度为 0.02 mg/L，测定上限为 2.0 mg/L。

2. 紫外分光光度法

方法原理：硝酸根离子对 220 nm 波长光有特征吸收，而溶解性有机物在 220 nm 处也有吸收，故根据实践，一般引入一个经验校正值。该经验校正值为在 275 nm 波长处（硝酸根离子在此波长处没有吸收）测得吸光度的两倍。在 220 nm 处的吸光度减去经验校正值即为硝酸根离子的净吸光度。即：$A_{NO_3^-}=A_{220}-2A_{275}$。该经验校正值大小与有机物的性质和浓度有关。当 $A_{275}/A_{220}<20\%$ 时（越小越好），硝酸根离子的净吸光度与硝酸根离子浓度的关系符合朗伯-比尔定律；当 $A_{275}/A_{220}\geqslant 20\%$ 时，水样必须进行预处理。水样中的有机物、浊度、亚硝酸盐、碳酸盐和 Fe^{3+}、Cr(Ⅵ) 对测定有干扰，需要进行预处理，可以用氢氧化铝絮凝共沉淀和大孔吸附树脂处理。

该方法适用于清洁地表水和未受明显污染的地下水中硝酸盐氮的测定。方法快速、简便，检出限为 0.08 mg/L，测定范围为 0.32~4 mg/L。

3. 气相分子吸收光谱法

水样中的硝酸盐在 2.5 mol/L 的盐酸介质中，于 (70±2)℃ 下，被三氯化钛快速还原分解，生成一氧化氮气体，被净化空气载入气相分子吸收光谱仪的吸光管中，测量其对镉空心阴极灯发射的 214.4 nm 特征光的吸光度，与硝酸盐氮标准溶液的吸光度比较，确定水样中硝酸盐氮含量。

NO_2^-、SO_3^{2-} 及 $S_2O_3^{2-}$ 会产生明显干扰。NO_2^- 可在加酸前用氨基磺酸还原成 N_2 除去；SO_3^{2-} 及

$S_2O_3^{2-}$可用氧化剂将其氧化成SO_4^{2-}；如含挥发性有机物，可用活性炭吸附除去。该方法最低检出质量浓度为0.006 mg/L，测定上限为10 mg/L。适用于各种水体中硝酸盐氮的测定。

离子色谱法参见氟化物的测定。离子选择电极法多用于在线自动监测。

（四）凯氏氮

凯氏氮（Kjeldahl nitrogen）是指用凯氏法测得的含氮量。它包括氨氮和在此条件下能转化为铵盐而被测定的有机氮。此类有机氮化合物主要有蛋白质、氨基酸、肽、胨、核酸、尿素，以及合成的氮为负三价形态的有机氮化合物，但不包括叠氮化合物、硝基化合物等。由于一般水中存在的有机氮化合物多为前者，故可用凯氏氮与氨氮的差值表示有机氮含量。

测定分两步。首先，取适量水样于凯氏烧瓶中，加入浓硫酸、硫酸汞溶液（催化剂）和硫酸钾（提高消解温度），加热消解，将有机氮转变成硫酸氢铵；然后在碱性介质中蒸馏出氨，用硼酸溶液吸收，以分光光度法或滴定法测定氨氮含量，即为水样中的凯氏氮含量。直接测定有机氮时，可将水样先进行预蒸馏除去氨氮，再用凯氏法测定。

凯氏氮还可以用气相分子吸收光谱法测定（HJ/T 196—2005）。方法原理为：将水样中的游离氨、铵盐和有机氮转变成铵盐，用次溴酸盐将其氧化成亚硝酸盐，用测定亚硝酸盐氮的方法测定。

凯氏氮在评价湖泊、水库等水体的富营养化时，是一个有意义的指标。

（五）总氮

总氮（total nitrogen，TN）是各种形态氮的总和。测定方法有碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法、气相分子吸收光谱法、连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法和流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法。还可以采用将各种形态氮加和的方法求得。

碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法和气相分子吸收光谱法：在120~124 ℃的碱性过硫酸钾溶液中，将水样中氨、铵盐、亚硝酸盐及大部分有机氮化合物氧化成硝酸盐后，采用紫外分光光度法和气相分子吸收光谱法测定硝酸盐氮。两种方法的测定范围分别为0.2~7 mg/L和0.2~100 mg/L。也可以采用离子色谱法测定硝酸盐氮。

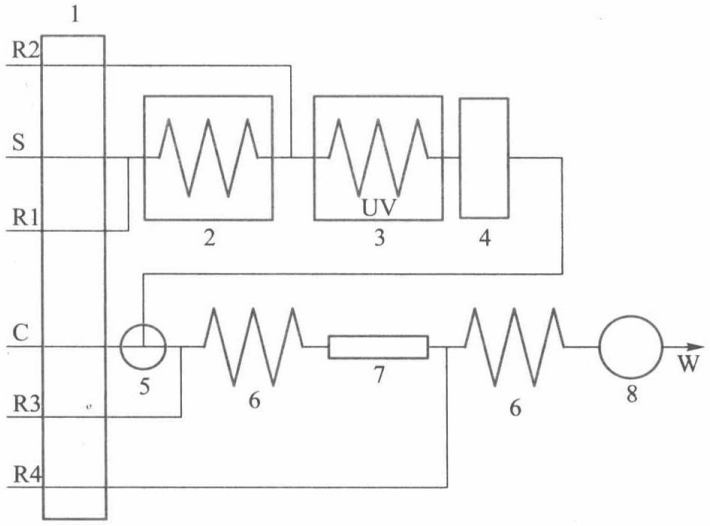
连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法和流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法：在碱性介质中，在加热和紫外线的照射下，用过硫酸钾将水样中的含氮化合物先氧化为硝酸盐，再经镉柱还原为亚硝酸盐，然后再用盐酸萘乙二胺分光光度法测定亚硝酸盐氮。两种方法有所不同，一是加热温度，二是所用仪器分别为连续流动分析仪和流动注射分析仪。两种方法的测定范围分别为0.16~10 mg/L和0.12~10 mg/L。

流动注射分析仪和连续流动分析仪的工作原理见氨氮测定，其工作流程分别见图2-31和图2-32。

七、硫化物

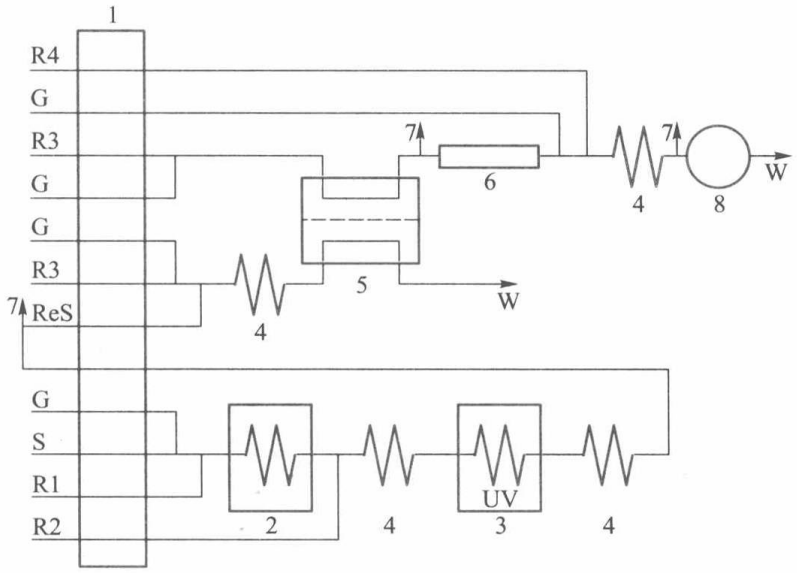
地下水（特别是温泉水）及生活污水常含有硫化物，其中一部分是在厌氧条件下，由于微生物的作用，使硫酸盐还原或含硫有机物分解而产生的。焦化、造气、选矿、造纸、印染、制革等工业废水中亦含有硫化物。

水体中硫化物包含溶解性的H_2S、HS^-和S^{2-}，酸溶性的金属硫化物，以及不溶性的硫化物和有机硫化物。通常所测定的硫化物是溶解性的及酸溶性的硫化物。硫化氢毒性很大，可破坏细胞色素氧化酶，造成细胞组织缺氧，甚至危及生命；它还腐蚀金属设备和管道，并可



1. 蠕动泵；2. 加热池（95 ℃）；3. 紫外消解装置；4. 除气泡装置；5. 注入阀；6. 混合反应圈；7. 镉柱；8. 流动检测池（光程 10 mm，检测波长 540 nm）；R1. 消解溶液；R2. 四硼酸钠缓冲溶液；R3. 氯化铵缓冲溶液；R4. 显色剂；C. 载液；S. 样品；W. 废液。

图 2-31　流动注射-盐酸萘乙二胺分光光度法测定总氮流程



1. 蠕动泵；2. 加热池（107~110 ℃）；3. 紫外消解装置；4. 混合反应圈；5. 透析器（单元）；6. 镉柱；7. 除气泡装置；8. 流动检测池（光程 30 mm，检测波长 540 nm）；R1. 过硫酸钾溶液（0.32 mL/min）；R2. 四硼酸钠缓冲溶液（0.42 mL/min）；R3. 氯化铵缓冲溶液（0.80 mL/min、1.40 mL/min）；R4. 显色剂（0.23 mL/min）；S. 样品（1.00 mL/min）；ReS. 二次进样（0.32 mL/min）；G. 空气；W. 废液。

图 2-32　连续流动-盐酸萘乙二胺分光光度法测定总氮流程

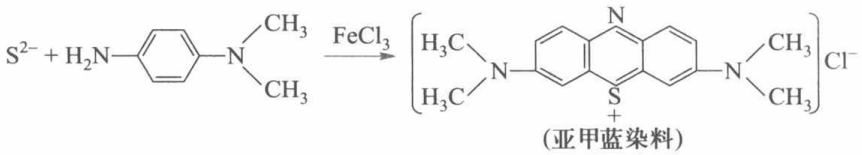
被微生物氧化成硫酸，加剧腐蚀性。因此，硫化氢是水体污染的重要指标。

测定水中硫化物的主要方法有亚甲蓝分光光度法、流动注射-亚甲蓝分光光度法、碘量法、气相分子吸收光谱法、直接吸收分光光度法等。目前常用亚甲蓝分光光度法和碘量法。

水样有色，含悬浮物、某些还原物质（如 SO_3^{2-}、$S_2O_3^{2-}$、SCN^-、NO_3^-、I^-、NO_2^-、CN^-）和部分重金属离子对测定有干扰，需进行预处理。常用的预处理方法有“酸化-吹气-吸收”法和“酸化-蒸馏-吸收”法。现场采集的样品中依次加入乙酸锌、氢氧化钠和抗氧化剂溶液固定，并充满采样瓶。

（一）亚甲蓝分光光度法及流动注射-亚甲蓝分光光度法

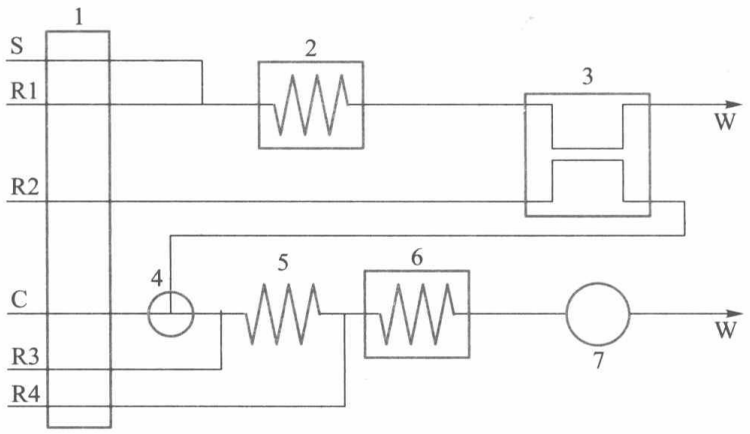
样品中的硫化物经酸化、加热氮吹或蒸馏后，产生的硫化氢用氢氧化钠溶液吸收，生成的硫离子在硫酸铁铵酸性溶液中与 N,N-二甲基对苯二胺反应，生成亚甲蓝，于 665 nm 波长处测定其吸光度，硫化物含量与吸光度成正比，采用标准曲线法定量。反应式如下：



（亚甲蓝染料）

当取样体积为 200 mL，使用 10 mm 光程比色皿时，方法检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

依据上述反应原理，采用流动注射分析仪可实现硫化物的流动注射分析，如图 2-33 所示。



1. 蠕动泵；2. 加热池（65 ℃）；3. 扩散池；4. 注入阀；5. 混合反应圈；6. 加热池（30 ℃）；7. 流动检测池（光程 10 mm，检测波长 660 nm）；R1. 磷酸溶液；R2. 氢氧化钠溶液；R3. N,N-二甲基对苯二胺溶液；R4. 三氯化铁溶液；C. 载液（氢氧化钠溶液）；S. 样品；W. 废液。

图 2-33 流动注射-亚甲蓝分光光度法测定硫化物流程

（二）碘量法

该方法适用于测定硫化物含量大于 1 mg/L 的水样。其原理基于：在酸性条件下，样品中加入过量的碘溶液，则碘与硫化物反应析出硫，用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘，根据硫代硫酸钠溶液消耗量和水样体积，按下式计算测定结果：

$$\rho(\text{硫化物})(S^{2-},\text{mg/L})=\frac{(V_0-V_1)\cdot c\times 16.03\times 1\,000}{V} \tag{2-29}$$

式中：V_0——空白试验消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

V_1——滴定水样消耗硫代硫酸钠标准溶液体积，mL；

V——水样体积，mL；

c——硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

16.03——硫离子（$1/2S^{2-}$）摩尔质量，g/mol。

（三）气相分子吸收光谱法

在水样中加入磷酸，将硫化物转化为 H_2S 气体，用净化空气载入气相分子吸收光谱仪

的吸光管内，测量对 202.6 nm 或 228.8 nm 波长光的吸光度，与标准溶液的吸光度比较，确定水样中硫化物浓度。对于基体复杂、干扰组分多的水样，可采用快速沉淀、过滤与吹气分离双重处理方法消除干扰。

该方法使用 202.6 nm 波长测定时，测定范围为 0.005～10 mg/L，适用于各种水体的硫化物测定。

八、含磷化合物

在天然水和废（污）水中，磷主要以各种磷酸盐、缩聚磷酸盐和有机磷化合物（如农药、磷脂等）形式存在，也存在于腐殖质颗粒和水生生物中，其主要来源于化肥、冶炼、合成洗涤剂等行业的废水和生活污水、农田排水等。磷是生物生长的必需元素之一，但水体中磷含量过高，会导致富营养化，使水质恶化，因此，磷的含量是各种水体的重要监测指标，这些指标包括：总磷（TP）、溶解性总磷、溶解性正磷酸盐、单质磷和有机磷。

测定总磷、溶解性总磷和溶解性正磷酸盐的水样可按图 2-34 所示流程预处理后分别测定。溶解性正磷酸盐的测定方法有离子色谱法、钼酸铵分光光度法、连续流动-钼酸铵分光光度法、流动注射-钼酸铵分光光度法、ICP-AES 和 ICP-MS（详见本章第六节）。总磷、溶解性总磷需先将样品用过硫酸钾或硝酸-高氯酸钾消解，将各种形态的磷转变为溶解性正磷酸盐后再用上述方法测定，磷酸盐的含量均以 mg/L（以 P 计）表示。有机磷多采用气相或液相色谱法测定（见本章第八节）。

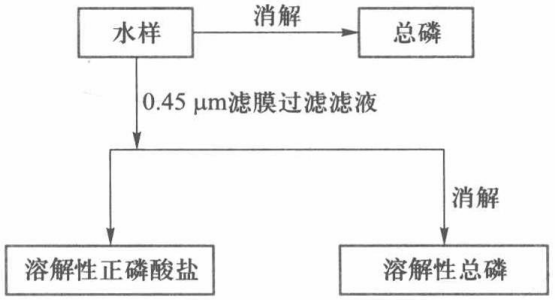


图 2-34　测定水样中各种形式磷的预处理流程

（一）钼酸铵分光光度法

该方法也称钼锑抗（或磷钼蓝）分光光度法，其原理是：在酸性条件下，溶解性正磷酸盐与钼酸铵、酒石酸锑氧钾[$K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O$]反应，生成磷钼杂多酸，再被抗坏血酸还原，生成蓝色络合物（磷钼蓝），于 700 nm 波长处测量吸光度，用标准曲线法定量。该方法最低检出质量浓度为 0.01 mg/L，测定上限为 0.6 mg/L，适用于地表水和废水磷的测定。

依据上述显色反应，采用流动注射分析仪或连续流动分析仪可实现磷酸盐和总磷的流动注射分析或连续流动分析。

（二）孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法

在酸性条件下，溶解性正磷酸盐与钼酸铵反应生成淡黄色的磷钼杂多酸，再与碱性染料孔雀绿反应生成绿色离子缔合物，并以聚乙烯醇稳定显色液，于 620 nm 波长处测量吸光度，用标准曲线法定量。该方法检出限为 1 μg/L，测定范围为 0～0.3 mg/L；用于江河、湖泊等地表水及地下水中痕量磷的测定。

离子色谱法测定磷参见氟化物的测定。

九、其他非金属无机物

根据地表水、地下水、废（污）水类型和对其水质要求不同，还可能要求测定其他非金属

无机物，如氯化物、碘化物、硫酸盐、余氯、硼、二氧化硅等。它们的监测分析方法可查阅本书所附相关参考文献。

第八节 有机污染物的测定

水体中除含有无机污染物外，还含有大量的有机污染物，它们以毒性和使水中溶解氧减少的形式对生态系统产生影响，危害人体健康。已经查明，绝大多数致癌物质是有毒有机物，所以，有机污染物指标是一类评价水体污染状况的极为重要的指标。

水体中有机污染物的种类繁多、组成复杂，结构和性质千差万别，在大多数情况下很难一一分辨，逐个测定，因此，目前多以化学需氧量（COD）、生化需氧量（BOD），总有机碳（TOC）等综合指标，或挥发酚类、油类、硝基苯类等类别指标，来表征有机污染物含量。但是，许多痕量有毒有机物对上述指标贡献极小，其危害或潜在威胁却很大，因此，在某些条件下，综合指标并不能充分反映有机污染状况，而需要对痕量有毒有机物逐一测定。随着分析测试技术和分析仪器的不断发展和完善，越来越多的危害大、影响面宽的有机污染物可以被逐一测定。如我国的《水和废水监测分析方法》（第四版）中涉及有机污染物300余种，与第三版（涉及有机污染物57种）相比，有了大幅度增加；美国的《水和废水标准检验方法》（AWWA 10084—2005）中列举了400多项污染指标的检测方法，其中，可测定的有机污染指标占近一半，重点是有毒有机物。

一、综合指标和类别指标

（一）化学需氧量

化学需氧量（chemical oxygen demand，COD）是指在一定条件下，经重铬酸钾氧化处理时，水样中的溶解性物质和悬浮物所消耗的重铬酸盐相对应的氧的质量浓度[以mg(O_2)/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。由于水体被有机物污染是很普遍的现象，该指标也作为有机污染物相对含量的综合指标之一，但只能反映能被重铬酸钾氧化的有机污染物。

测定化学需氧量的标准方法有重铬酸钾法、氯气校正法、快速消解分光光度法（HJ/T 399—2007）、恒电流库仑滴定法等。

1. 重铬酸钾法

原理：在水样中加入已知量的重铬酸钾溶液，在强酸介质中以银盐（Ag_2SO_4）作催化剂氧化水样中的还原性物质（氧化回流装置见图2-35），经沸腾回流后，剩余的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵标准溶液回滴至溶液由蓝绿色变为红棕色即为终点，记录标准溶液消耗体积；再以蒸馏水作空白溶液，按同样方法测定空白溶液消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，根据水样实际消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积计算化学需氧量。氧化有机物、回滴过量重铬酸钾反应式和化学需氧量计算式如下：

$$2Cr_2O_7^{2-}+16H^++3C(\text{代表有机物})\longrightarrow 4Cr^{3+}+8H_2O+3CO_2$$

$$Cr_2O_7^{2-}+14H^++6Fe^{2+}\longrightarrow 6Fe^{3+}+2Cr^{3+}+7H_2O$$

图2-35 氧化回流装置

$$COD_{Cr}(O_2,mg/L)=\frac{(V_0-V_1)\cdot c\times 8\times 1\,000}{V} \tag{2-30}$$

式中：V_0——滴定空白溶液消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL；

V_1——滴定水样消耗硫酸亚铁铵标准溶液体积，mL；

V——水样体积，mL；

c——硫酸亚铁铵标准溶液浓度，mol/L；

8——氧（$1/4O_2$）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，但吡啶和芳香烃不易被氧化；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，对测定产生干扰，可加入硫酸汞溶液消除。经回流后，氯离子可与硫酸汞结合成可溶性的氯汞络合物，硫酸汞溶液的用量根据水样中氯离子的含量按质量比 $m[HgSO_4]:m[Cl^-]\geqslant 20:1$ 的比例加入，氯离子的含量可用硝酸银滴定法估算，也可根据水样的电导率或含盐量进行换算。

用 0.25 mol/L 的重铬酸钾溶液可测定 COD 大于 50 mg/L 的水样；用 0.025 mol/L 的重铬酸钾溶液可测定 COD 为 5~50 mg/L 的水样。

化学需氧量是一个条件指标，会受氧化剂的浓度、反应液的酸度、温度、反应时间及催化剂等条件影响，为保证准确度和精密度应严格控制测定流程。每批样品应做 2 个空白样品和 10%的平行样品，并同时测定一个标准样品或质量控制样品，其结果应在保证值范围内。

该方法可用于地表水和废（污）水 COD 的测定，当取样体积为 10 mL 时，检出限为 4 mg/L，测定下限为 16 mg/L。未经稀释水样测定上限为 700 mg/L，超过此限时须稀释后测定。水样稀释后氯化物浓度仍大于 1 000 mg/L 时，应采用氯气校正法测定。

2. 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瓶中加热至沸腾并回流 2 h，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，结果为表观 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，即为氯离子影响校正值。表观 COD 值与氯离子影响校正值之差，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。

3. 快速消解分光光度法

该方法与经典重铬酸钾法消解水样的方法相同，但水样和试剂用量比经典重铬酸钾法少得多。该方法将水样和消解液置于具密封塞的消解管中，放在（165±2）℃的恒温加热器内快速消解，消解后的水样用分光光度法测定。对 COD 为 100~1 000 mg/L 的水样，在（600±20）nm 波长处测定重铬酸钾被还原产生的 Cr^{3+} 的吸光度，水样的 COD 与 Cr^{3+} 的吸光度成正比；对 COD 为 25~250 mg/L 的水样，在（440±20）nm 波长处测定未被还原的 Cr（Ⅵ）和已被还原产生的 Cr^{3+} 两种铬离子的总吸光度，水样中的 COD 与 Cr（Ⅵ）吸光度的减少值和 Cr^{3+} 的吸光度增加值成正比，与总吸光度的减少值成正比，故可根据测得水样的吸光度和按照同样方法测定系列标准溶液绘制的标准曲线计算出 COD。

该方法将消解时间由经典重铬酸钾法的 120 min 缩短到 15 min，试剂用量少，适合大批量样品的测定。市场上有多种这类快速 COD 测定仪出售。

4. 恒电流库仑滴定法

恒电流库仑滴定法是建立在电解基础上的分析方法。其原理基于：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。依据电解消耗的电量和法拉第电解定律计算被测物质的含量。法拉第电解定律的数学表达式为：

$$m=\frac{I\cdot t}{96\ 500}\frac{M}{n} \tag{2-31}$$

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——1 mol 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 2-36，主要由库仑滴定池、电路系统和电磁搅拌器等组成。库仑滴定池由工作电极对、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（置于内充 3 mol/L H_2SO_4溶液，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），置于内充饱和硫酸钾溶液，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，并根据法拉第电解定律进行逻辑运算，直接显示水样的 COD。

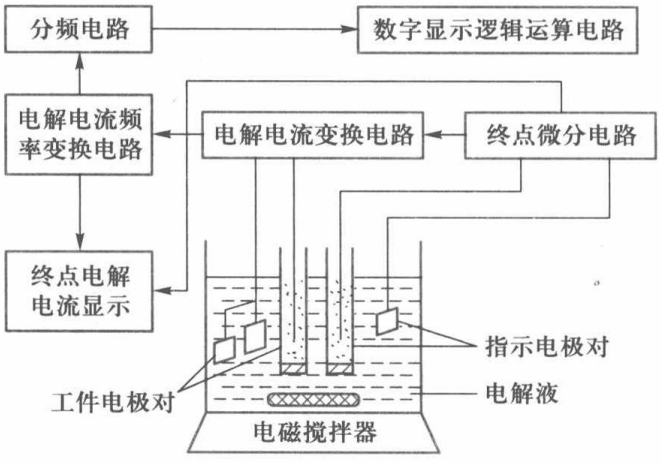


图 2-36 库仑滴定式 COD 测定仪的工作原理

用库仑滴定式 COD 测定仪测定水样 COD 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）中加入等量的重铬酸钾溶液，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_1，则据法拉第电解定律可得

$$m=\frac{I(t_0-t_1)}{96\ 500}\cdot\frac{M}{n} \tag{2-32}$$

式中：m——被测物质的质量，即水样消耗的重铬酸钾相当于氧（O_2）的质量，g；

I——电解电流，A；

M——氧的摩尔质量，32 g/mol；

n——氧的电子转移数，4；

96 500——法拉第常数，C/mol。

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

$$\rho=\frac{I(t_0-t_1)}{96\ 500}\times\frac{8\ 000}{V} \tag{2-33}$$

本方法简便、快速、试剂用量少，不需标定滴定剂，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，最低检出质量浓度为 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，才能获得较好的再现性。

（二）高锰酸盐指数

在一定条件下，用高锰酸钾氧化水中的某些有机物及还原性无机物，由消耗的高锰酸钾量计算相当的氧量，称为高锰酸盐指数（I_{Mn}），以氧的质量浓度（单位为 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，均消耗高锰酸钾。因此，该指数常被作为表征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，日本、德国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较严格。

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质量浓度不超过 300 mg/L 的水样。当高锰酸盐指数超过 10 mg/L 时，少取水样并经稀释后再测定。

酸性高锰酸盐法测定高锰酸盐指数的过程是：

① 水样的测定：取水样 100.0 mL（原样或经稀释样）于锥形瓶中，加入 5 mL（1+3）H_2SO_4、10.0 mL 0.01 mol/L 高锰酸钾标准溶液（1/5 $KMnO_4$），混匀，于沸水浴上加热 30 min，加入 10.00 mL 0.010 0 mol/L 草酸钠标准溶液（1/2 $Na_2C_2O_4$），溶液褪色，用 0.01 mol/L 高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠，溶液由无色变为粉红色即为终点，记录高锰酸钾标准溶液消耗体积 V_1。

当高锰酸盐指数超过 10 mg/L 时，少取水样并经稀释后再测定，100.0 mL 水样中原样的体积为 V_3。

② 空白的测定：取 100.0 mL 蒸馏水代替样品，采用与样品相同的方法测定，记录回滴的高锰酸钾标准溶液消耗体积 V_0。

③ 高锰酸钾标准溶液的标定：向空白试验滴定后的溶液中加入 10.00 mL 0.010 0 mol/L 草酸钠标准溶液，必要时加热到 80 ℃，用高锰酸钾标准溶液继续滴定至刚出现粉红色并在 30 s 内不褪色，记录高锰酸钾标准溶液消耗体积 V_2。

按下式计算测定结果。

水样不稀释时：

$$\text{高锰酸盐指数}(O_2,\text{mg/L})=\frac{[(10.00+V_1)K-10.00]\times M\times 8\times 1\,000}{100.0} \tag{2-34}$$

式中：V_1——回滴草酸钠消耗高锰酸钾标准溶液（1/5 $KMnO_4$）体积，mL；

K——校正系数[单位体积（以 mL 计）高锰酸钾标准溶液（1/5 $KMnO_4$）相当于草酸钠标准溶液（1/2 $Na_2C_2O_4$）的体积（以 mL 计）]，$K=\frac{10}{V_2}$；

M——草酸钠标准溶液（1/2 $Na_2C_2O_4$）浓度，mol/L；

8——氧（1/4 O_2）的摩尔质量，g/mol；

100——取水样体积，mL。

水样经稀释时：

$$\text{高锰酸盐指数}(O_2,\text{mg/L})=\frac{\{[(10.00+V_1)K-10.00]-[(10.00+V_0)K-10.00]f\}\times M\times 8\times 1\,000}{V_3} \tag{2-35}$$

式中：V_0——空白试验中消耗高锰酸钾标准溶液（1/5 $KMnO_4$）体积，mL；

V_3——取原水样体积，mL；

f——稀释水样中含稀释水的比例（如 10.00 mL 水样稀释至 100.0 mL，则 $f=0.90$）；

其他项同水样不稀释时的计算式。

碱性高锰酸钾法测定高锰酸盐指数的过程与酸性高锰酸钾法基本一样，只不过在加热反应之前将溶液用氢氧化钠溶液调至碱性，在加热反应之后加入硫酸酸化，再按酸性高锰酸钾法测定。

化学需氧量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，两者均未将水样中还原性物质完全氧化，因而都只是一个相对参考数据。

（三）生化需氧量

生化需氧量（BOD）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。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。

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，硝化阶段一般为 5~7 d，甚至 10 d 以后才显著进行。测定 BOD 的方法有：稀释与接种法（五日培养法，BOD_5 法）（HJ 505—2009）、微生物电极法

(HJ/T 86—2002)、压差法、库仑滴定法、相关计算法等。

1. 稀释与接种法

五日培养法的测定原理是:将水样或稀释水样充满溶解氧瓶,密闭后在暗处于(20±1)℃条件下培养 5 d±4 h 或(2+5)d±4 h[先在 0~4 ℃暗处培养 2 d ,接着在(20±1)℃暗处培养 5 d],分别测定培养前后水样中溶解氧的质量浓度,根据二者的差值计算每升水样消耗溶解氧量,即为 BOD_5。如果水样的 BOD_5大于 6 mg/L,则需进行适当稀释后再测定(稀释与接种法),否则可直接测定(非稀释法)(如较清洁的河水)。溶解氧测定方法一般用叠氮化钠修正法或氧电极法。

对于不含微生物或含微生物很少的工业废水,如酸性废水、碱性废水、高温废水、冷冻保存废水或经过氯化处理的废水,需要进行接种,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;若水样含有硝化细菌,则应加入适量丙烯基硫脲溶液,以抑制硝化反应。对于污染的地表水和多数工业废水,因含有机物较多,故需要稀释后再测定,以保证在培养过程中有充足的溶解氧;水样稀释程度应使五日培养中所消耗的溶解氧大于 2 mg/L,而剩余溶解氧在 2 mg/L 以上。

稀释水:一般用蒸馏水配制,将其于(20±1)℃曝气,使水中溶解氧接近饱和,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。稀释水的最佳 pH 为 7.2,BOD_5应小于 0.2 mg/L。

接种液:接种液可用接种微生物用的制剂按说明书配制,也可以用未受工业废水污染的生活污水、污水处理厂出水、含有城镇污水的河水或湖水;对含难降解物质的水样,可在排污口下游取水样作为废水的驯化接种液等。

接种稀释水:如水样中无微生物,则应在稀释水中加入适量的接种液。加入接种液后的稀释水称为接种稀释水。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,测得值应在 180~230 mg/L;否则,应检查原因,予以纠正。

(1) 非稀释法:包括非稀释不接种法和非稀释接种法。前者是水样直接培养后测定,后者是水样加入接种液经培养后测定,同时作空白水样(每升稀释水中加入与样品中相同量的接种液,需要时每升样品中加入 2 mL 丙烯基硫脲硝化抑制剂)。测定结果按下式计算:

$$BOD_5(mg/L)=\rho_1-\rho_2(非稀释不接种法) \tag{2-36}$$

$$BOD_5(mg/L)=(\rho_1-\rho_2)-(\rho_3-\rho_4)(非稀释接种法) \tag{2-37}$$

式中:ρ_1——水样(或接种水样)在培养前溶解氧的质量浓度,mg/L;

ρ_2——水样(或接种水样)经五日培养后,剩余溶解氧的质量浓度,mg/L;

ρ_3——空白水样(以稀释水代替水样与接种液配制而成)在培养前溶解氧的质量浓度,mg/L;

ρ_4——空白水样(以稀释水代替水样与接种液配制而成)在培养后溶解氧的质量浓度,mg/L。

(2) 稀释法:包括稀释不接种法和稀释接种法。前者是水样用稀释水稀释和培养后测定,后者是水样用接种稀释水稀释和培养后测定,测定结果按下式计算:

$$BOD_5(mg/L)=\frac{(\rho_1-\rho_2)-(\rho_3-\rho_4)\times f_1}{f_2} \tag{2-38}$$

式中：ρ_3——空白水样（以稀释水代替水样，再加入与水样测定时相同量的稀释水或接种稀释水配制而成）在培养前溶解氧的质量浓度，mg/L；

ρ_4——空白水样（以稀释水代替水样，再加入与水样测定时相同量的稀释水或接种稀释水配制而成）在培养后溶解氧的质量浓度，mg/L；

f_1——稀释水（或接种稀释水）在培养液中所占的比例；

f_2——原水样在培养液中所占的比例。

水样稀释倍数可根据 TOC、I_{Mn}或 COD_{Cr}，按表 2-10 列出的 BOD_5与 TOC、I_{Mn}或 COD_{Cr}的比值 R 估计 BOD_5期望值（与水样类型有关）。由表 2-10 选择适当 R 值，按下式计算 BOD_5的期望值：

$$\rho=R\cdot Y \tag{2-39}$$

式中：ρ——BOD_5期望值，mg/L；

Y——TOC、I_{Mn}、COD_{Cr}，mg/L。

由算出的 BOD_5期望值，按表 2-11 确定水样的稀释倍数。当不能准确地选择稀释倍数时，一个水样可做 2~3 个不同的稀释倍数。

表 2-10 典型的 R 值

水样类型	BOD_5/TOC	BOD_5/I_{Mn}	BOD_5/COD_{Cr}
未处理废水	1.2~2.8	1.2~1.5	0.35~0.65
生化处理废水	0.3~1.0	0.5~1.2	0.20~0.35

表 2-11 BOD_5测定的水样稀释倍数

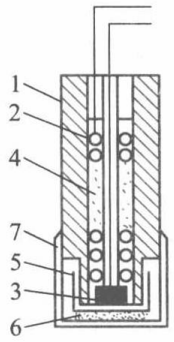
BOD_5期望值/($mg\cdot L^{-1}$)	稀释倍数	水样类型
6~12	2	河水、生物净化的生活污水
10~30	5	河水、生物净化的生活污水
20~60	10	生物净化的生活污水
40~120	20	澄清的生活污水或轻度污染的工业废水
100~300	50	轻度污染的工业废水或原生活污水
200~600	100	轻度污染的工业废水或原生活污水
400~1 200	200	重度污染的工业废水或原生活污水
1 000~3 000	500	重度污染的工业废水
2 000~6 000	1 000	重度污染的工业废水

水样含铜、铅、镉、铬、砷、氰等有毒物质时，对微生物活性有抑制，可使用经过驯化的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，加入量由实验确定；水样含大量藻类时，BOD_5偏高，要求测定精度较高时，宜用滤膜过滤。

该方法适用于地表水、生活污水和工业废水；检出限为 0.5 mg/L，测定下限为 2 mg/L；非稀释法测定上限为 6 mg/L，稀释法测定上限为 6 000 mg/L。

2. 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 2-37 所示，主要由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，微生物电极输出稳态电流；如果将 BOD 物质加入底液中，则该物质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，即氧分子扩散进入氧电极的速率降低，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 之间有定量关系，故根据电流降低值便可得知被测水样的 BOD。



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

图 2-37　微生物电极结构

微生物电极 BOD 测定仪的工作原理示于图 2-38。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、加热控温器、鼓气泵、A/D 转换器和测量系统组成。恒电压源输出 0.72 V 电压，加于Ag-AgCl 电极（正极）和黄金电极（负极）上。黄金电极因被测水样 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 转换器或 I/V 转换器，转换后的信号进入数字显示器显示或记录仪记录。仪器经标准 BOD 物质溶液校准后，可直接显示被测溶液的 BOD，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（污）水的 BOD 测定。

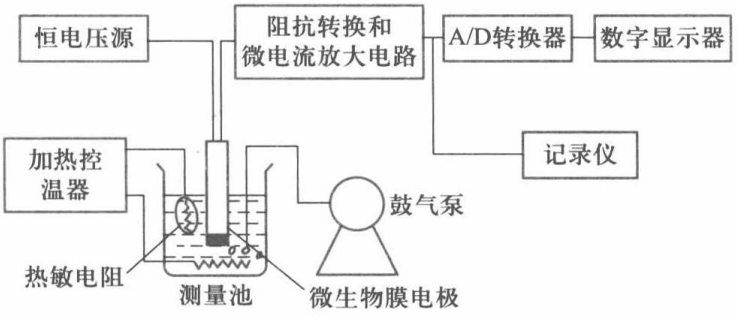


图 2-38　微生物电极 BOD 测定仪的工作原理

3. 压差法

压差法测定原理是：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。在实际测定中，先以标准葡萄糖-谷氨酸溶液的 BOD 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。目前市场上有此类仪器出售。

（四）总有机碳

总有机碳（total organic carbon，TOC）是指水体中溶解性和悬浮性有机物含碳的总量，是以

含碳量[mg(C)/L]表示水体中有机物总量的综合指标。TOC 的测定采用燃烧法,因此能将有机物全部氧化,它比 BOD_5 或 COD 更能反映有机物的总量。

目前广泛应用的测定 TOC 的方法有燃烧氧化-非色散红外吸收法和湿法氧化-非色散红外吸收法,前者流程简单、再现性好、灵敏度高,用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中总有机碳(TOC)的测定,方法检出限为 0.1 mg/L,测定下限为 0.5 mg/L,国内外 TOC 测定仪普遍采用此方法;后者用于连续自动监测中(见第九章)。

燃烧氧化-非色散红外吸收法测定原理:将一定量的水样注入高温炉内的石英管,在 900~950 ℃温度下,以铂和三氧化钴或三氧化二铬为催化剂,使有机物燃烧裂解转化为二氧化碳,然后用非色散红外气体分析仪测定 CO_2 含量,通过预先绘制的标准曲线确定水样中碳的含量。

由于在高温下,水样中的碳酸盐也分解产生二氧化碳,故上面测得的为水样中的总碳(TC)。所以,应将水样中的无机碳(碳酸盐,IC)扣除。按照无机碳的去除方法不同,TOC 的测定分为直接法和差减法。水样中挥发性有机物较少而无机碳含量高时,宜用直接法;水样中挥发性有机物含量高时,宜用差减法。

1. 直接法

首先将水样酸化至 pH<2,通入氮气(或氧气)曝气,使无机碳转化为 CO_2 并被吹脱而去除,再将水样注入高温燃烧管,由预先绘制的 TC 标准曲线可直接测得 TOC。由于酸化曝气过程中水样中的易挥发有机物也会被吹出(此部分有机物的含碳量称为可吹扫有机碳,POC),所以,此法测得 TOC 值实际为不可吹扫有机碳(NPOC)。

2. 差减法

该方法使用高温炉和低温炉皆有的 TOC 测定仪。将同一等量水样分别注入高温炉(900 ℃)和低温炉(150 ℃),高温炉水样中的有机碳和无机碳均转化为 CO_2,而低温炉的石英管中装有磷酸浸渍的玻璃棉,能使无机碳在 150 ℃分解为 CO_2,有机碳却不能被分解氧化。将高、低温炉中生成的 CO_2 依次导入非色散红外气体分析仪,分别由绘制的 TC 和 IC 标准曲线测得总碳(TC)和无机碳(IC),二者之差即为总有机碳(TOC),测定流程示于图 2-39。差减法适用于测定 IC 比 TOC 低的水样。

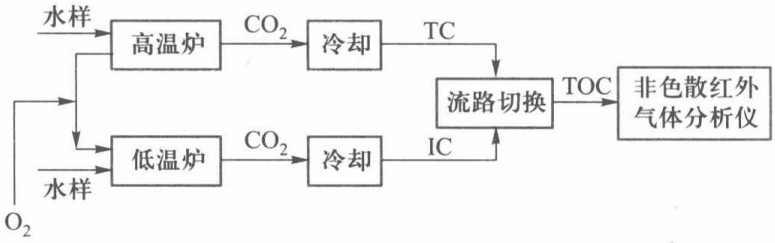


图 2-39 TOC 测定仪的测定流程

反映水中有机物含量的综合指标还有总需氧量(total oxygen demand,TOD)、活性炭吸附-三氯甲烷萃取物(CCE)和紫外吸收值(UVA)等。其中,TOD 能反映几乎全部有机物燃烧需要的氧量,其测定方法是:将一定量水样注入燃烧管,通入含已知氧浓度的载气(氮气),水样中的还原性物质在高温下瞬间燃烧氧化,用氧量测定仪测定燃烧前后载气中氧浓度减少量,计算水样的 TOD。紫外吸收值测定见第九章。

(五) 挥发酚

根据酚类物质能否与水蒸气一起蒸出,分为挥发酚与不挥发酚。通常认为沸点在 230 ℃

以下的为挥发酚(属于一元酚),而沸点在 230 ℃以上的为不挥发酚。

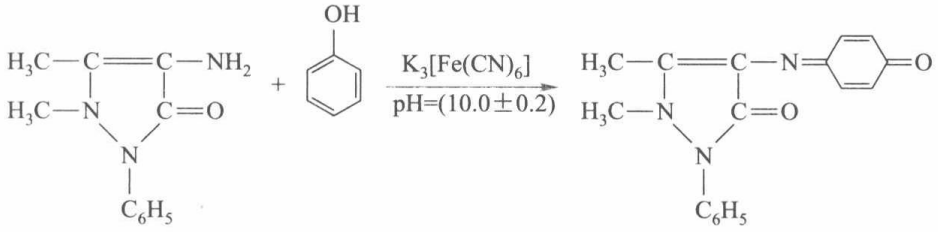
酚属于高毒物质,人体摄入一定量会出现急性中毒症状;长期饮用被酚污染的水,可引起头昏、瘙痒、贫血及神经系统障碍。当水中含酚大于 5 mg/L 时,就会使鱼中毒死亡。酚的主要污染源是炼油、焦化、煤气发生站、木材防腐及某些化工(如酚醛树脂)等工业废水。

酚的主要测定方法有溴化滴定法、4-氨基安替比林分光光度法(HJ 503—2009)、流动注射-4-氨基安替比林分光光度法、色谱法等。4-氨基安替比林分光光度法是国内外普遍采用的方法;溴化滴定法用于高浓度含酚废水。

测定挥发酚的样品采集后应及时加磷酸酸化至 pH 约 4.0,并加适量硫酸铜以抑制微生物对酚类的生物氧化作用;当水样中存在氧化剂、还原剂、油类及某些金属离子时,对溴化滴定法和分光光度法均产生干扰,应设法消除并进行预蒸馏。如对游离氯加入硫酸亚铁还原;对硫化物加入硫酸铜使之沉淀,或者在酸性条件下使其以硫化氢形式逸出;对油类用有机溶剂萃取除去等。蒸馏的作用有二,一是分离出挥发酚,二是消除颜色、浑浊和金属离子等的干扰。

1. 4-氨基安替比林分光光度法及流动注射-4-氨基安替比林分光光度法

4-氨基安替比林分光光度法的原理是:将蒸馏收集液中酚类化合物置于 pH 为 10.0±0.2 的介质中,在铁氰化钾的存在下,与 4-氨基安替比林(4-AAP)反应,生成橙红色的吲哚酚安替比林染料,在 510 nm 波长处有最大吸收,用分光光度法测定;如果用三氯甲烷萃取,则在 460 nm 波长处测定,用标准曲线法定量。显色反应式如下:



(4-AAP)　　(吲哚酚安替比林,橙红色)

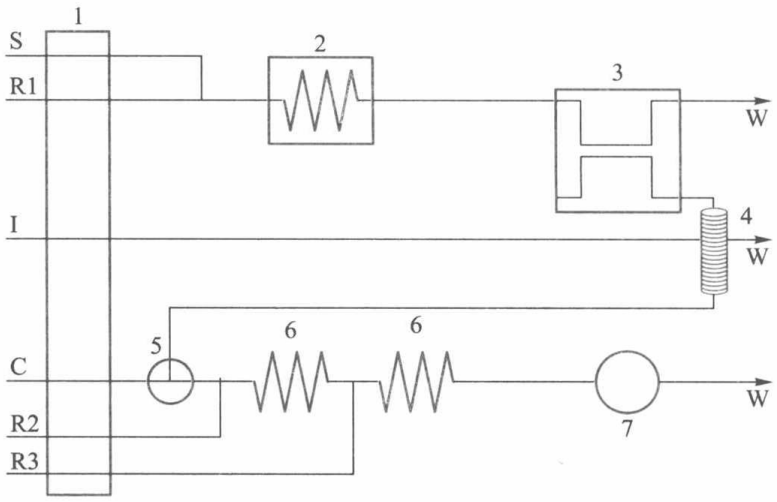
显色反应受苯环上取代基的种类、位置、数目等影响,如对位被烷基、芳香基、酯基、硝基、苯酰基、亚硝基或醛基取代,而邻位未被取代的酚类,与 4-氨基安替比林不产生显色反应;这是因为上述基团阻止酚类氧化成醌型结构,但对位被卤素、磺酸、羟基或甲氧基所取代的酚类与 4-氨基安替比林发生显色反应。邻硝基酚和间硝基酚与 4-氨基安替比林发生的反应又不相同,前者反应无色,后者反应有颜色。所以本法测定的酚类不是总酚,而仅仅是与 4-氨基安替比林反应显色的酚,并以苯酚为标准,结果以苯酚计算含量。

地表水、地下水、饮用水宜用三氯甲烷萃取分光光度法,萃取后用 30 mm 比色皿测定,检出限为 0.000 3 mg/L,测定范围为 0.001~0.04 mg/L。工业废水和生活污水经蒸馏分离后直接显色测定,检出限为 0.01 mg/L,测定范围为 0.042~2.50 mg/L。

依据上述反应原理,采用流动注射分析仪可实现挥发酚的流动注射分析,在酸性条件下,样品通过(160±2)℃在线蒸馏中释放出酚,蒸出的酚类化合物被流动的载液带入化学反应模块中,于弱碱性介质中,与显色剂发生显色反应,进入流动检测池,于 500 nm 处进行吸光度检测,其工作流程如图 2-40 所示。

2. 溴化滴定法

原理:取一定体积蒸馏液于碘量瓶中,加入过量溴酸钾-溴化钾标准溶液,酚与溴反应



1. 蠕动泵;2. 加热池(160 ℃);3. 相分离装置;4. 冷凝器反应环;5. 注入阀;6. 反应环;7. 流动检测池(光程 10 mm,检测波长 100 nm);R1. 磷酸溶液;R2. 铁氰化钾缓冲溶液;R3. 4-氨基安替比林溶液;C. 载液(实验用水);I. 冰水(0~4 ℃);S. 样品;W. 废液。

图 2-40 流动注射-4-氨基安替比林分光光度法测定挥发酚的工作流程

生成三溴酚,并进一步生成溴代三溴酚。剩余的溴与碘化钾作用释放出游离碘。与此同时,溴代三溴酚也与碘化钾反应置换出游离碘。用硫代硫酸钠标准溶液滴定释放出的游离碘,并根据其消耗量,计算出以苯酚计的挥发酚含量。反应式如下:

$$KBrO_3+5KBr+6HCl \longrightarrow 3Br_2+6KCl+3H_2O$$

$$C_6H_5OH+3Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OH+3HBr$$

$$C_6H_2Br_3OH+Br_2 \longrightarrow C_6H_2Br_3OBr+HBr$$

$$Br_2+2KI \longrightarrow 2KBr+I_2$$

$$C_6H_2Br_3OBr+2KI+2HCl \longrightarrow C_6H_2Br_3OH+2KCl+HBr+I_2$$

$$2Na_2S_2O_3+I_2 \longrightarrow 2NaI+Na_2S_4O_6$$

测定结果按下式计算:

$$\rho(\text{挥发酚})(\text{以苯酚计,mg/L})=\frac{(V_1-V_2)\times c\times 15.68\times 1\,000}{V} \tag{2-40}$$

式中:V_1——空白(以蒸馏水代替水样,加同体积溴酸钾-溴化钾溶液)试验滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

V_2——水样滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积,mL;

c——硫代硫酸钠标准溶液的浓度,mol/L;

V——水样体积,mL;

15.68——苯酚(1/6 C_6H_5OH)的摩尔质量,g/mol。

该方法适用于含高浓度挥发酚的工业废水,检出限为 0.1 mg/L,测定范围为 0.4~45 mg/L。质量浓度高于标准测定上限的样品,可适当稀释后进行测定。

上述两种方法是对水样中具有挥发性的酚类有机物总量的测定,对样品中每个单一酚类有机物的定性、定量最有效的方法是色谱法和色谱-质谱法,如液液萃取/气相色谱法(HJ 676—2013)和气相色谱-质谱法(HJ 744—2015)均可用于各种水体样品中酚类有机物的测定。

（六）油类

水中的油类物质可分为石油类和动、植物油两大类，石油类（各种烃类的混合物）主要来自原油开采、加工、运输及炼制油使用等行业排放废水；动、植物油主要来自动、植物及海洋生物加工等行业的废水和生活污水，其主要成分是各种三酰甘油和低级脂肪酸酯等。油类化合物漂浮在水体表面并形成油膜，影响空气与水体间的氧交换；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。石油类中含芳香烃类化合物虽然较烷烃类少，但其毒性要大得多。

测定水中油类物质的方法有重量法、红外分光光度法（HJ 637—2018）、非色散红外吸收法、紫外分光光度法、荧光光谱法等。重量法不受油类品种的限制，是常用的方法，但操作烦琐，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的状况，已成为国家标准方法；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，当油品相差较大，尤其含有芳香烃类化合物时，测定误差较大；其他方法受油类品种影响较大。

测定油类的水样应单独采集，采样前应先破坏水面的油膜，使用专门采样器，在水面下 30 cm 处采集柱状水样，样品瓶不能用采集的水样荡洗。

1. 重量法

以硫酸酸化水样，用石油醚萃取石油类物质，然后蒸发除去石油醚，称量残渣质量，计算石油类含量。方法是测定水中可被石油醚萃取的物质总量，石油的较重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，轻质油有明显损失。若废（污）水中动、植物油含量大，则需用层析柱分离。该方法适用于测定含油 10 mg/L 以上的水样。

2. 红外分光光度法

总油类是指在规定的条件（pH≤2）下，能被四氯乙烯萃取且在波数为 2 930 cm^{-1}、2 960 cm^{-1} 和 3 030 cm^{-1} 处有特征吸收的物质，能被四氯乙烯萃取且不被硅酸镁吸附的物质为石油类，能被四氯乙烯萃取且能被硅酸镁吸附的物质为动、植物油。

方法原理是：水样在 pH≤2 条件下用四氯乙烯萃取后测定油类；将萃取液用硅酸镁吸附去除动、植物油等极性物质后，测定石油类。油类和石油类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}（芳香环中 C—H 键的伸缩振动）处的吸光度 $A_{2\,930}$、$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$，根据校正系数进行计算。动、植物油含量为油类与石油类含量之差。

测定过程包括：样品采集与试样制备、校正系数的测定和样品测定。

① 样品采集与试样制备：按规范要求采集约 500 mL 水样，加入盐酸酸化至 pH≤2，24 h 内测定或 0~4 ℃冰箱保存。

油类试样制备：水样转入分液漏斗，用 50 mL 四氯乙烯萃取，萃取液转入比色管并定容，可测油类。水相全部转入量筒测量样品体积并记录。

石油类试样制备：取 25 mL 萃取液于装有 5 g 硅酸镁的三角瓶振荡，静置，过滤（或适量萃取液过硅酸镁吸附柱）。收集滤液并定容，用于测定石油类。

空白试样制备：实验用水用盐酸酸化至 pH≤2，按与试样制备相同步骤制备空白试样。

② 校正系数的测定：以四氯乙烯为溶剂，分别配制正十六烷（20.0 mg/L）、异辛烷（20.0 mg/L）和苯（100 mg/L）标准溶液，以四氯乙烯为参比，4 cm 石英比色皿，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} 波数处的吸光度 $A_{2\,930}$、$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$。

将三种标准溶液在上述波数处的吸光度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：

$$\rho = X \cdot A_{2\,930} + Y \cdot A_{2\,960} + Z \cdot \left(A_{3\,030} - \frac{A_{2\,930}}{F} \right) \tag{2-41}$$

式中：ρ——四氯乙烯中油类物质的浓度，mg/L；

$A_{2\,930}$、$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$——三种标准溶液各对应波数处的吸光度；

X——与—CH_2—基团中 C—H 键吸光度对应的系数，mg/(L · 吸光度)；

Y——与—CH_3—基团中 C—H 键吸光度对应的系数，mg/(L · 吸光度)；

Z——与芳香环中 C—H 键吸光度对应的系数，mg/(L · 吸光度)；

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

由正十六烷标准溶液测得的吸光度，计算得 $F = \dfrac{A_{2\,930}(H)}{A_{3\,030}(H)}$

正十六烷和异辛烷标准溶液中不含芳香烃，$A_{3\,030} - \dfrac{A_{2\,930}}{F} = 0$，则有

$$\rho(H) = X \cdot A_{2\,930}(H) + Y \cdot A_{2\,960}(H) \tag{2-42}$$

$$\rho(I) = X \cdot A_{2\,930}(I) + Y \cdot A_{2\,960}(I) \tag{2-43}$$

解方程得到 X 和 Y 值。将苯标准溶液的吸光度和计算的 X、Y、F 代入式(2-39)：$\rho(B) = X \cdot A_{2\,930}(B) + Y \cdot A_{2\,930}(B) + Z \cdot \left[A_{3\,030}(B) - \dfrac{A_{2\,930}(B)}{F} \right]$，计算得到 Z。

以上算式中 $\rho(H)$、$\rho(I)$、$\rho(B)$ 分别为正十六烷、异辛烷、苯标准溶液的浓度(mg/L)；$A_{2\,930}(H)$、$A_{2\,960}(H)$、$A_{3\,030}(H)$；$A_{2\,930}(I)$、$A_{2\,960}(I)$、$A_{3\,030}(I)$；$A_{2\,930}(B)$、$A_{2\,960}(B)$、$A_{3\,030}(B)$ 分别是三种标准溶液在对应波数处的吸光度。

若使用的红外分光光度计或红外测油仪在仪器出厂时已设定校正系数，则可不用再测，但需要在样品测定时用标准溶液对校正系数进行检验，测定值与标准值的相对误差超过 10%应重新测定。

③ 样品测定：以四氯乙烯为参比，用 4 cm 石英比色皿，分别测定水样和空白试样的萃取液、经硅酸镁吸附后的萃取液于 2 930 cm^{-1}、2 960 cm^{-1}、3 030 cm^{-1} 波数处的吸光度 $A_{2\,930}$、$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$。

④ 结果计算：按公式(2-44)计算水样中油类和石油类的浓度，按公式(2-45)计算动、植物油浓度。

$$\rho = \left[X \cdot A_{2\,930} + Y \cdot A_{2\,960} + Z \cdot \left(A_{3\,030} - \frac{A_{2\,930}}{F} \right) \right] \cdot \frac{V_0 \cdot D}{V_W} - \rho_0 \tag{2-44}$$

式中：ρ——试样中油类或石油类的浓度，mg/L；

ρ_0——空白试样中油类或石油类的浓度，mg/L；

X、Y、Z、F——测得的校正系数，mg/(L · 吸光度)；

$A_{2\,930}$、$A_{2\,960}$ 和 $A_{3\,030}$——各对应波数处测得的吸光度；

V_0——萃取溶剂的体积，mL；

V_W——样品体积，mL；

D——稀释倍数。

$$\rho(\text{动、植物油})=\rho(\text{油类})-\rho(\text{石油类}) \tag{2-45}$$

式中：ρ(动、植物油)——试样中动、植物油的浓度，mg/L；

ρ(油类)——试样中油类的浓度，mg/L；

ρ(石油类)——试样中石油类的浓度，mg/L。

本方法适用于工业废水和污水中油类、石油类和动、植物油的测定。样品体积为 500 mL，萃取液体积为 50mL，使用光程 4 cm 的石英比色皿时，检出限为 0.06 mg/L，测定下限为 0.24 mg/L。

3. 紫外分光光度法

石油及其产品在紫外光区有特征吸收，利用石油类物质对紫外光的吸收可测定水样中石油类的含量。其测定原理为：在 pH≤2 的条件下，样品中的石油类物质被正己烷萃取，萃取液经无水硫酸钠脱水，再经硅酸镁吸附除去动、植物油等极性物质后，于 225 nm 波长处测定吸光度，石油类含量与吸光度符合朗伯-比尔定律，采用标准曲线法定量。当取样体积为 500 mL，萃取液体积为 25 mL，采用 2 cm 石英比色皿时，方法的检出限为 0.01 mg/L，测定下限为 0.04 mg/L。

测定要点如下：

① 样品采集与试样制备：按规范要求采集 500 mL 样品，加入盐酸酸化至 pH≤2，将样品全部转移至分液漏斗，量取 25.0 mL 正己烷洗涤采样瓶后全部转移至分液漏斗中，充分振摇，静置分层后，将下层水相全部转移至量筒，测量样品体积并记录；将上层萃取液转移至已加入 3 g 无水硫酸钠的锥形瓶中，盖紧瓶塞，振摇数次，静置。若无水硫酸钠全部结块，则需补加无水硫酸钠直至不再结块；继续向萃取液中加入 3 g 硅酸镁，置于振荡器上振荡 20 min，静置沉淀。在玻璃漏斗底部垫上少量玻璃棉过滤，滤液待测。以实验用水代替样品，加入盐酸酸化至 pH≤2，按上述步骤制备空白试样。

② 标准曲线的绘制：正己烷体系适用于紫外分光光度法测定的标样配制标准系列溶液，在波长 225 nm 处，使用 2 cm 石英比色皿，以正己烷作参比，测定吸光度。以石油类浓度(mg/L)为横坐标，以相应的吸光度为纵坐标，建立标准曲线。

③ 样品测定及结果计算：按照与标准曲线相同的步骤测定试样和空白试样的吸光度(当试样吸光度大于标准曲线最高点时，用正己烷稀释试样后测定)。按公式(2-46)计算水样石油类的浓度。

$$\rho=\frac{(A-A_0-a)\times V_1}{b\times V} \tag{2-46}$$

式中：ρ——水样中石油类的浓度，mg/L；

A——试样的吸光度；

A_0——空白试样的吸光度；

a——标准曲线截距；

b——标准曲线截距；

V_1——萃取液体积，mL；

V——水样体积，mL。

紫外分光光度法灵敏度高，设备普及率高，操作简便，易于推广，与上述红外分光光度法相比，紫外分光光度法检出限低，适用于地表水、地下水和海水中石油类的测定。

4. 非色散红外吸收法

石油类物质的甲基(—CH_3)、亚甲基(—CH_2—)对近红外光区波数为 2 930 cm^{-1}(或波长为 3.4 μm)的光有特征吸收,用非色散红外吸收(non-dispersive infrared,NDIR)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:V(正十六烷):V(异辛烷):V(苯)= 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、亚甲基的有机物都产生干扰。如水样中有动、植物油及脂肪酸,则应预先将其分离。此外,石油中有些较重的组分不溶于四氯化碳,致使测定结果偏低。

该方法适用于各种水体中石油类和动、植物油的测定。取水样体积 0.5~0.6 L 时,测定范围为 0.02~1 000 mg/L.

二、特定有机污染物

特定有机污染物主要是指那些毒性大、蓄积性强、难降解、被列为优先控制污染物的有机物,其品种多,含量低,目前普遍采用色谱法和色谱-质谱联用技术测定。我国近几年陆续颁布了许多特定有机物的标准测定方法,需要时可查阅相关国家标准。下面介绍几种这类物质的测定。

(一) 挥发性卤代烃

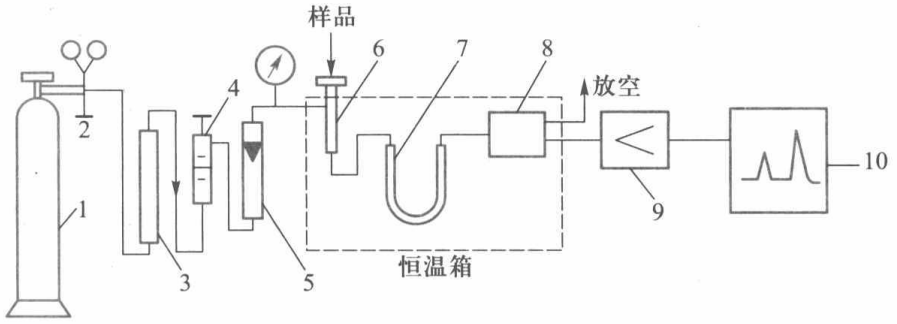
挥发性卤代烃主要指三卤甲烷(即三氯甲烷、一溴二氯甲烷、二溴一氯甲烷、三溴甲烷)及四氯化碳等,广泛应用于化工、医药及实验室,其废水排入环境而污染水体,生活饮用水氯化消毒过程中也产生三氯甲烷。各种卤代烃均有特殊气味和毒性,可通过皮肤接触、呼吸或饮食进入人体,对人体产生危害,因此,在地表水、生活饮用水等各类水质标准中也提出了限值要求。其中二氯甲烷、三氯甲烷、六氯丁二烯等被列入国家《重点管控新污染物清单(2023 年版)》,成为水质监测的重点。测定水中挥发性卤代烃的方法主要有:顶空气相色谱法(HJ 620—2011)和气相色谱-质谱法(GC-MS)。

1. 气相色谱法原理和仪器

色谱法又称层析法,是一种分离测定多组分混合物的极其有效的分析方法。它基于不同物质在相对运动的两相中具有不同的分配系数,当这些物质随流动相移动时,就在两相之间进行反复多次分配,使原来分配系数只有微小差异的各组分得到很好地分离,依次送入检测器测定,达到分离、分析各组分的目的。

色谱法的分类方法很多,常按两相所处的状态来分。用气体(称为载气)作为流动相时,称为气相色谱法(gas chromatography,GC);用液体作为流动相时,称为液相色谱法(liquid chromatography,LC)或液体色谱法。

(1) 气相色谱法测定流程:气相色谱法使用气相色谱仪来实现对多组分混合物的分离和分析。气相色谱仪一般由载气系统、进样系统、分离系统(色谱柱)、检测系统(检测器和数据处理及控制系统)及温度控制系统组成,其测定流程见图 2-41。载气由高压钢瓶或气体发生器供给,经减压、干燥、净化和测量流量后进入汽化室,携带由汽化室进样口注入并迅速汽化为蒸汽的样品进入色谱柱(内装固定相),经分离后的各组分依次(按沸点或极性顺序)进入检测器,将浓度或质量信号转换成电信号,经阻抗转换及放大器,送入记录系统记下信号随时间的变化曲线,通过数据处理及控制系统(色谱工作站)实现信号的采集、处理和仪器工作状态的控制。



1. 载气钢瓶；2. 减压阀；3. 干燥净化管；4. 稳压阀；5. 流量计；
6. 汽化室；7. 色谱柱；8. 检测器；9. 阻抗转换及放大器；10. 数据处理及控制系统（计算机+工作站）。

图 2-41　气相色谱法的测定流程

（2）色谱流出曲线：当载气载带着各组分依次通过检测器时，记录系统记录的检测器响应信号随时间变化的峰形曲线称为色谱流出曲线，也称色谱图，如图 2-42 所示。如果分离完全，每个色谱峰代表一种组分。当色谱柱只有载气通过时，检测器通过记录仪输出的相应信号称为基线；色谱峰的最高点与基线之间的距离称为峰高；每个色谱峰与基线之间包含的面积称为峰面积；从进样到柱后出现浓度极大点所用的时间为该组分的保留时间，保留时间与物质的性质和色谱仪操作条件有关，是色谱定性分析的依据；色谱峰高或峰面积的大小与每个组分的浓度或含量有关，是色谱定量分析的依据。

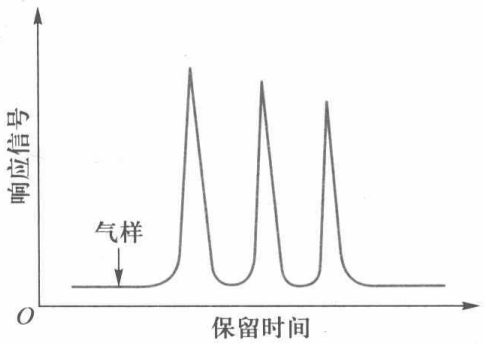


图 2-42　色谱流出曲线

（3）色谱分离条件的选择：影响色谱分离的主要因素包括色谱柱固定相、柱长及内径，柱温、汽化室和检测器温度，载气及其流速，进样时间和进样量等。

色谱柱分为填充柱和空心毛细管柱两类。填充柱由不锈钢或玻璃制成，内径 2～4 mm，长度 1～10 m；空心毛细管柱由石英或玻璃制成，内径 0.2～0.5 mm，长度 30～300 m，盘成螺旋状。色谱柱内径越小，柱效越高；增加柱长可提高柱效，但分析时间增加。

固定相是色谱柱的填充剂，可分为气固色谱固定相和气液色谱固定相。气固色谱固定相为活性吸附剂，如活性炭、硅胶、分子筛、高分子微球等，主要用于分离 CH_4、CO、SO_2、H_2S 及四碳以下的气态烃。气液色谱固定相是在担体（或称载体）表面涂一层固定液制成的。担体是一种化学惰性的多孔固体颗粒，分为硅藻土担体（如 6201、101 担体）和非硅藻土担体（如玻璃微球）两大类。固定液为高沸点有机物，分为极性、中等极性、非极性及氢键型四类，常依据相似相溶规律选择，即固定液与被分离组分的化学结构及极性相似，分子间的作用力强，选择性高。非极性物质一般选用非极性固定液，二者之间的作用力主要是色散力，各组分按照沸点由低到高的顺序流出；如极性与非极性组分共存，则具有相同沸点的极性组分先流出。强极性物质选用强极性固定液，两种分子间以定向力为主，各组分按极性由小到大顺序流出。能形成氢键的物质选用氢键型固定液，各组分按照与固定液分子形成氢键能力大小顺序流出，形成氢键能力小的组分先流出。对于复杂混合物，可选用混合型固定液。

提高色谱柱温度，可加速待测组分在气相和液相的传质过程，缩短分离时间，但柱温过

高将会降低固定液的选择性，增加其挥发流失，使组分分离效果变差，一般选择近似等于样品中各组分的平均沸点或稍低的温度。当待测组分为沸点范围很宽的混合物时，可采用程序升温的方法，使低、高沸点的组分都能得到良好分离。

汽化温度以能将样品迅速汽化而不分解为宜，一般高于色谱柱温度 50~100 ℃。

载气应根据所用检测器类型、对柱效的影响等因素选择。如对热导检测器，应选择氢气、氩气或氦气；对火焰离子化检测器，一般选择氮气。载气流速小，宜选用分子量较大和扩散系数小的载气，如氮气和氩气，反之，应选用分子量小和扩散系数大的载气，如氢气，以提高柱效。载气最佳流速需要通过实验确定。

色谱分析要求进样时间在 1 s 内，否则，将造成色谱峰扩张，甚至改变峰形，降低分离度；进样量应控制在峰高或峰面积与进样量成正比的范围内，液体样品一般为 0.5~5 μL；气体样品一般为 0.1~10 mL。

(4) 检测器：气相色谱仪常用的检测器有热导检测器、火焰离子化检测器、电子捕获检测器和火焰光度检测器。对检测器的要求为灵敏度高、检出限(反映噪声大小和灵敏度的综合指标)低，响应快、线性范围宽。

热导检测器(thermal conductivity detector，TCD)：这种检测器是一个热导池，基于不同组分具有不同的热导系数来实现对各组分的测定。热导池是在不锈钢块上钻四个对称的孔，各孔中均装有一根长短和阻值相等的热敏丝(与池体绝缘)。让一对通孔流过纯载气，另一对通孔流过携带样品蒸汽的载气。将四根热敏丝接成桥路，流过纯载气的一对称为参比臂，另一对称为测量臂，如图 2-43 所示。电桥置于恒温室中并通以恒定电流。当两臂都通入纯载气并保持桥路电流、池体温度、载气流速等操作条件恒定时，电流流经四臂热敏丝所产生的热量恒定，由热传导方式从热敏丝上带走的热量也恒定，两臂中热敏丝温度和电阻相等，电桥处于平衡状态($R_1 \cdot R_4 = R_2 \cdot R_3$)，无信号输出。当进样后，样品中组分在色谱柱中分离后进入测量臂，由于组分和载气组成的二元气体的热导系数和纯载气的热导系数不同，引起通过测量臂气体的导热能力改变，致使热敏丝温度发生变化，从而引起 R_1 和 R_4 变化，电桥失去平衡($R_1 \cdot R_4 \neq R_2 \cdot R_3$)，有信号输出，其大小与组分浓度成正比。

火焰离子化检测器(flame ionization detector，FID)：这种检测器是使被测组分离子化，离解成阳离子和阴离子，经收集汇成离子流，通过对离子流的测量进行定量分析，其测量原理示于图 2-44。

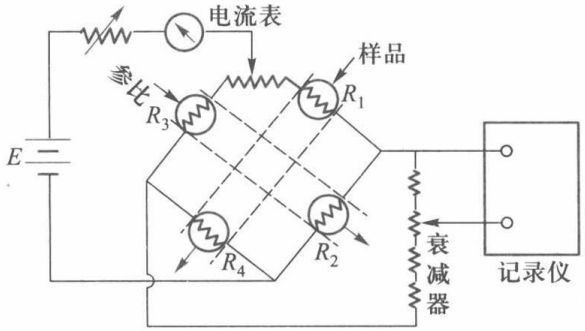
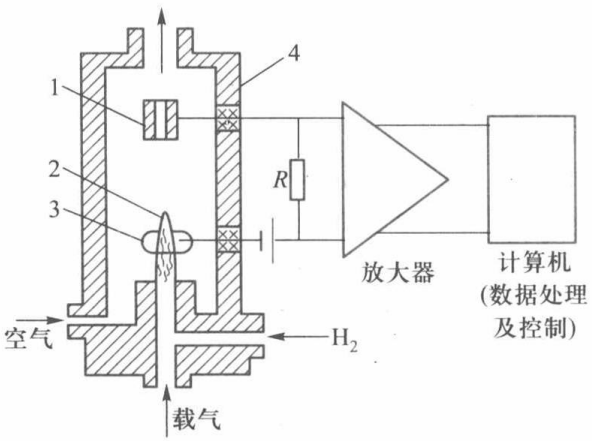


图 2-43 热导检测器的测量原理



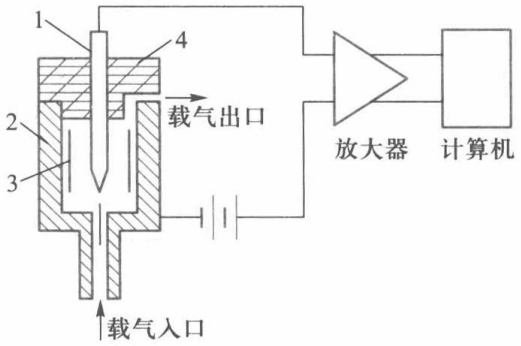
1. 收集极；2. 氢火焰；3. 发射极；4. 离子室。

图 2-44 火焰离子化检测器的测量原理

该检测器由氢火焰和置于火焰上、下方的圆筒状收集极和圆环状发射极，以及测量电路等组成。

两电极间加 200~300 V 电压。未进样时，氢氧火焰生成 H·、O·、HO·、HO_2·及一些被激发的变体，但它们在电场中不被收集，故不产生电信号。当样品组分随载气进入火焰时，就被离子化成阳离子和电子，在直流电场的作用下，各自向极性相反的电极移动形成电流，该电流为 10^{-13}~10^{-8} A，需流经高电阻（R）产生电压降，经放大后送入数据处理系统，记录色谱图并进行分析。FID 比 TCD 的灵敏度高 10^2~10^4 倍，对大多数有机物有很高的灵敏度，应用广泛。

电子捕获检测器（electron capture detector，ECD）：这是一种分析痕量电负性（亲电子）有机物很有效的检测器。它对卤素、硫、氧、硝基、羰基、氰基、共轭双键体系、有机金属化合物等有高响应值，对烷烃、烯烃、炔烃等的响应值很小，是一种选择性检测器。电子捕获检测器的测量原理如图 2-45 所示。它的内腔中有不锈钢棒阳极、阴极和贴在阴极壁上的 β 放射源（^3H 或 ^{63}Ni），在两极间施加直流或脉冲电压。当载气（氩或氮）进入内腔时，受到放射源发射的 β 粒子（初级电子）轰击而被离子化，形成次级电子和阳离子：



1. 阳极；2. 阴极；3. β 放射源；4. 聚四氟乙烯。

图 2-45　电子捕获检测器的测量原理

$$N_2+\beta \longrightarrow N_2^+ + e^-$$

在电场作用下，阳离子和电子分别向阴极、阳极移动形成基流（背景电流）。当电负性物质 AB 进入检测器时，立即捕获自由电子，生成稳定的阴离子，阴离子与载气阳离子复合成中性化合物：

$$AB^- + N_2^+ \rightleftharpoons AB + N_2$$

其结果使基流下降，产生负信号而形成负峰。电负性组分的浓度越大，负峰越大；组分中电负性元素的电负性越强，捕获电子的能力越强，负峰（检测器的信号）也越大。

火焰光度检测器（flame photometric detector，FPD）：这是一种对含硫或磷的化合物有高灵敏度的选择性检测器，在测定环境样品中残留农药及其他含硫、磷化合物和气态硫化物中应用广泛。测定原理基于：含硫、磷的化合物在富氢火焰中燃烧时，含硫化合物能发射最大波长为 394 nm 的特征光；含磷化合物能发射最大波长为 526 nm 的特征光；用光电倍增管转换成电信号，经微电流放大器放大后，送至记录系统。

（5）定性、定量分析：色谱法有多种定性、定量分析方法。

定性分析：常采用保留时间、加入纯物质增加峰高或与质谱联用等方法。其中最常用、最简便、最可靠的方法就是保留时间法，即用待测组分的标准纯物质，在同样条件下进样，记录每一组分的保留时间，当某一纯物质的保留时间与未知样品中某色谱峰的保留时间相同时，可初步确定该未知峰所代表的组分。

定量分析：常用的定量分析方法有标准曲线法、内标法和归一化法。

① 标准曲线法（外标法）：用待测组分纯物质配制系列标准溶液，分别定量进样，记录不同浓度溶液的色谱图，测出峰面积，用峰面积对相应的浓度作图，得到一条直线，即标准曲线。有时也可用峰高代替峰面积，作峰高-浓度标准曲线。在同样条件下测定样品，根据其

峰面积或峰高及标准曲线计算出样品中待测组分的含量。

② 内标法：选择一种样品中不存在，且其色谱峰位于待测组分色谱峰附近的纯物质作为内标物，以固定量（接近待测组分量）加入标准溶液和样品溶液中，分别定量进样，记录色谱峰，以待测组分峰面积（或峰高）与内标物峰面积（或峰高）的比值对相应浓度作图，得到标准曲线。根据样品中待测组分与内标物峰面积（或峰高）的比值，从标准曲线上查知待测组分浓度。这种方法可抵消因实验条件和进样量变化带来的误差。

③ 归一化法：标准曲线法（外标法）和内标法适用于样品中各组分不能全部出峰，或多组分中只测量一种或几种组分的情况。如果样品中各组分都能出峰，并要求定量，则使用归一化方法比较简单。设样品中各组分的质量分别为 m_1、m_2、…、m_n，则各组分的质量分数（w_i）按照下式计算：

$$w_i(\%)=\frac{m_i}{m_1+m_2+\cdots+m_n}\times 100 \tag{2-47}$$

各组分的质量分数（w_i）可由质量校正因子（f_m）和峰面积（A_i）求得，即

$$w_i(\%)=\frac{A_i f_{m(i)}}{A_1 f_{m(1)}+A_2 f_{m(2)}+\cdots+A_n f_{m(n)}}\times 100 \tag{2-48}$$

f_m可由文献查知，也可通过实验测定。

校正因子分为绝对校正因子和相对校正因子。绝对校正因子是单位峰面积代表某组分的含量，既不易准确测定，又无法直接应用，故常用相对校正因子。相对校正因子是待测组分与某种标准物质的绝对校正因子的比值，常用的标准物质是苯（用于 TCD）和正庚烷（用于 FID）。当物质的含量以质量表示时，称为质量校正因子（f_m），据其含意，按下式计算：

$$f_m=\frac{f'_{m(i)}}{f'_{m(s)}}=\frac{A_s\cdot m_i}{A_i\cdot m_s} \tag{2-49}$$

式中：$f'_{m(i)}$、$f'_{m(s)}$——待测组分和标准物质的绝对校正因子；

m_i、m_s——待测组分和标准物质的质量；

A_i、A_s——待测组分和标准物质的峰面积。

2. 顶空气相色谱法测定挥发性卤代烃

顶空气相色谱法的原理基于：用顶空法预处理水样（见本章第四节），将水样置于密封的顶空瓶中，在一定温度下经一定时间的平衡，水中挥发性卤代烃逸散至上部空间，并在气液两相中达到动态平衡，此时，挥发性卤代烃在气相中的浓度与它在液相中的浓度成正比，取适量液上空间气样，用带有电子捕获检测器的气相色谱仪测定，标准曲线法定量。该方法可测定各种水体中的挥发性卤代烃。14 种挥发性卤代烃的标准色谱图见图 2-46。

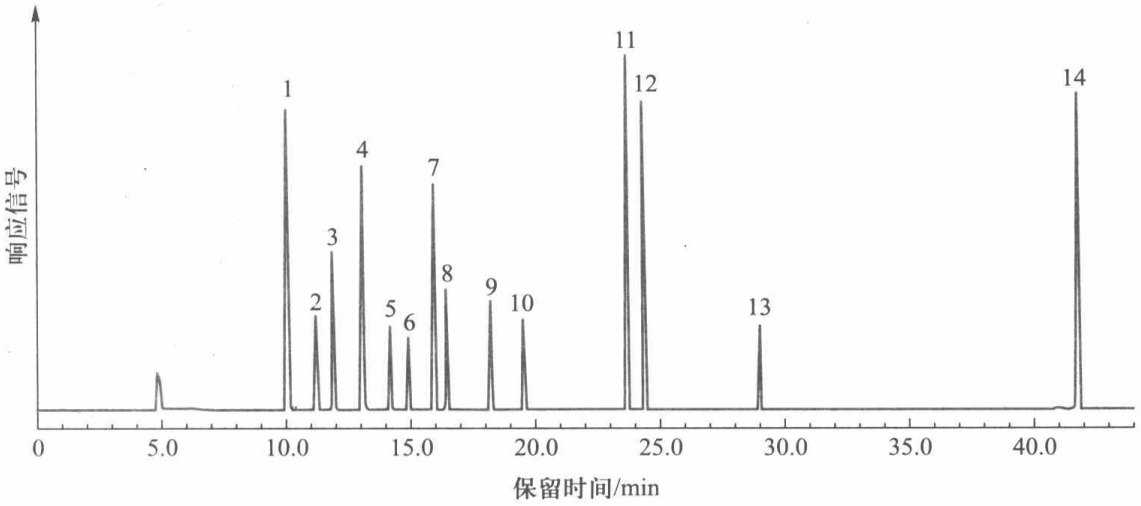
按照下列色谱条件测定，14 种卤代烃的检出限为 0.02~6.13 μg/L，测定下限为 0.08~24.5 μg/L。

顶空瓶：22 mL；

取样体积：100 mL；

顶空进样条件：顶空瓶加热温度 60 ℃、平衡时间 30 min、进样针温度 65 ℃；

色谱柱：60 m×0.25 mm 石英毛细管柱，内壁涂渍 1.4 μm 厚 6%氰丙基苯基-94%二甲基硅氧烷固定相；



1. 1,1-二氯乙烯;2. 二氯甲烷;3. 反式-1,2-二氯乙烯;4. 氯丁二烯;5. 顺式-1,2-二氯乙烯;6. 三氯甲烷;7. 四氯化碳;8. 1,2-二氯乙烷;9. 三氯乙烯;10. 一溴二氯甲烷;11. 四氯乙烯;12. 二溴一氯甲烷;13. 三溴甲烷;14. 六氯丁二烯。

图 2-46　14 种挥发性卤代烃的标准色谱图

柱温程序:40 ℃(保持 5 min)→8 ℃/min 升温→ 100 ℃→6 ℃/min 升温→200 ℃(保持10 min);

汽化室:220 ℃;

检测器:320 ℃;

载气(高纯 N_2)流量:1 mL/min;

尾吹气:30 mL/min;

分流比:20∶1。

(二) 烷基酚类化合物及双酚 A

烷基酚(alkylphenols,APs)是一类由酚烷基化的产物,一般用来表示丙基酚、丁基酚、戊基酚、庚基酚、辛基酚、壬基酚、癸基酚及相关的长链烷基酚(LCAP)。APs 是一类典型的内分泌干扰物,具有毒性、生物积累性、明显的环境雌激素活性和持久性,其中壬基酚和辛基酚被列入联合国环境规划署(UNEP)制定的持久性有毒化学污染物清单和美国国家环境保护局列的 70 种激素干扰素化学物质,以及我国的《重点管控新污染物清单(2023 年版)》。双酚 A(bisphenol A,BPA)也是近几年从食品包装材料中新发现的一种破坏内分泌的化学物质,是环境监测中优先监测的污染物。目前常用的检测方法有:气相色谱法、气相色谱-质谱法、液相色谱法和液相色谱-质谱法。气相色谱或者气相色谱-质谱分析时需要提前对化合物进行衍生化,过程复杂,耗时长;液相色谱-质谱仪器昂贵,操作复杂,维护保养成本高。目前常用的测定方法是固相萃取-液相色谱法。

1. 高效液相色谱法原理

高效液相色谱法(high performance liquid chromatography,HPLC)是在气相色谱法基础上发展起来的,气相色谱的基本理论及定性、定量方法也基本适用于高效液相色谱,采用光谱类检测器时,还可以借助目标化合物的光谱信息进行定性分析。两种方法的主要差别是流动相和操作条件。气相色谱的流动相是惰性气体,只起运载作用,组分分离取决于各组分分子与固

定相之间的作用力;高效液相色谱的流动相是液体,与组分之间有一定亲和力,可通过改变流动相的性质、极性、pH 等条件来提高分析的选择性;液相色谱的固定相颗粒很细,黏度大,故柱内压降很大,需要用高压泵输送流动相;高效液相色谱适用于分离沸点高、极性强、热稳定性差、分子量大和离子型的化合物,分析对象范围比气相色谱要宽得多。本章第七节介绍的离子色谱法就是液相色谱的一类方法。

高效液相色谱仪主要由输液系统、进样系统、分离系统(色谱柱)、检测器、记录及辅助系统组成,其分析流程是:样品通过进样器注入由高压泵输送来的流动相,随流动相(载液)进入色谱柱,将样品中各组分分离,依次进入检测器,由记录仪记录相应的信号。可见,高效液相色谱线与离子色谱仪的组成大同小异。图 2-47 是一种用计算机控制分析操作参数的高效液相色谱仪组成示意图。计算机用于控制:流动相的梯度控制(①),即通过改变流动相中不同溶剂组成比例,使流动相的极性、离子强度或 pH 按线性或阶梯变化,以提高分离效果;流动相输出流量控制(②、③);进样量控制(④、⑤);分离柱箱及色谱柱的温度控制(⑥、⑦);检测器测量及输出(⑧);数据处理(⑨);结果打印和绘图(⑩)。还可以对缺液、泄漏、超温等异常状态进行报警等。

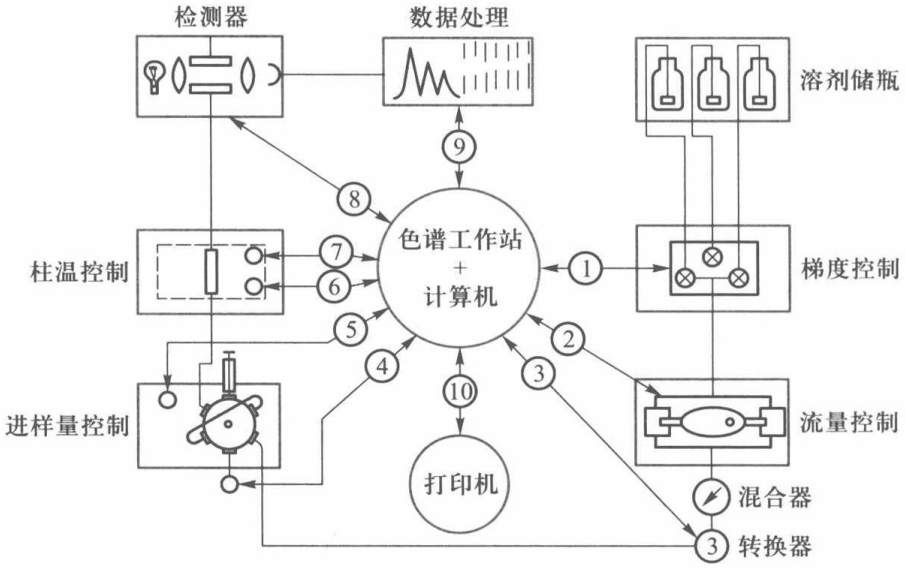


图 2-47 一种用计算机控制分析操作参数的高效液相色谱仪组成示意图

高效液相色谱法分析条件的选择包括色谱柱、流动相和检测器等。常用的色谱柱为柱长 10~30 cm,内径 3~6 mm 的不锈钢柱,柱内装填固定相,固定相和流动相需根据样品中欲分离组分的分子量、溶解度和极性等性质选择。若被分离的组分是极性的,则应采用正向色谱柱,即流动相的极性要小于柱内固定相的极性;反之,则应采用反向色谱柱,即流动相的极性要大于柱内固定相的极性,水质监测中常用反相色谱柱。常用的流动相有水、甲醇、乙腈、二氯甲烷等,为了改善分离效果、缩短分析周期,经常需要通过改变流动相的组成或配比来改变流动相的离子强度、pH 或极性,这种流动相配比连续变化的方式称为梯度洗脱,其作用与气相色谱的程序升温类似。

高效液相色谱常用的检测器有紫外吸收检测器(UVD)、荧光检测器(FD)、示差折光检测器(RID)和电导检测器(ECD)。其中,UVD、FD、ECD 属于选择型检测器,对不同组分的

物质响应差别很大，只能选择性地检测某些类型的物质。RID 属于通用型检测器，对大多数物质的响应相差不大。选择何种检测器，要由待测组分的性质确定，一般选用紫外吸收检测器或荧光检测器。

2. 水样中烷基酚类化合物和双酚 A 的测定

方法原理是：水中的烷基酚类化合物和双酚 A 在酸性条件下，经固相萃取富集、净化，用甲醇和二氯甲烷洗脱、浓缩后使用具有荧光检测器的高效液相色谱仪测定，根据保留时间定性，外标法定量。本标准适用于地表水、地下水、生活污水和工业废水中烷基酚类化合物和双酚 A 的测定，当取样体积为 200 mL，试样的定容体积为 1.0 mL，进样体积为 30 μL 时，方法检出限为 0.04～0.06 μg/L，测定下限为 0.16～0.24 μg/L。

测定时，水样应先采用液液萃取法或固相萃取法预处理，然后再用高效液相色谱法测定。主要过程如下：

① 样品采集与保存：按规范采集的样品用盐酸调节 pH 为 1～2，应充满棕色采样瓶并加盖密封，4 ℃以下冷藏、避光保存。

② 试样及空白试样制备：

第一步是过滤。将一定体积的水样和全程序空白样品用石英滤膜过滤，过滤后的石英滤膜放于玻璃管中，用 5 mL 乙腈超声提取 10 min，超声提取液经石英滤膜过滤后收集至浓缩瓶中，过滤后的样品需全部转移至量筒，准确记录体积，并全部用于固相萃取。

第二步是萃取。将过滤后的样品以一定流速通过依次用等体积的正己烷、二氯甲烷、甲醇和实验用水活化过的固相萃取柱，上样结束后，用甲醇溶液淋洗固相萃取柱，去除杂质，然后用氮气吹干固相萃取柱，再以一定流速分别用 2 mL 甲醇和 5 mL 二氯甲烷洗脱，收集洗脱液至浓缩瓶中；将石英滤膜的提取液和固相萃取的洗脱液合并后，用氮吹仪或其他性能相当的浓缩装置浓缩到 1 mL 以下，加入 3 mL 乙腈，再浓缩至约 1 mL，将溶剂完全置换为乙腈后，用乙腈定容至 1.0 mL，过滤后待测。

用实验用水代替样品，按照与上述相同的步骤制备实验室空白试样。

③ 标准曲线的建立：移取一定量的烷基酚类化合物和双酚 A 标准溶液，用乙腈溶液逐级稀释，配制至少 5 个浓度点的标准系列，各组分浓度分别为 0.00 μg/L、20.0 μg/L、50.0 μg/L、100 μg/L、500 μg/L、1 000 μg/L（此为参考浓度），按照参考色谱条件，依次由低浓度到高浓度进样，以目标化合物浓度为横坐标，以峰面积（或峰高）为纵坐标，建立标准曲线。

④ 试样的测定：将制备好的试样和空白试样按照与标准曲线相同的测量条件进行测定。当试样浓度超出标准曲线浓度范围时，适当稀释后测定。根据样品中目标化合物与标准系列中目标化合物的保留时间进行定性，记录目标化合物的峰面积（或峰高），由标准曲线计算各目标化合物的浓度（μg/L），再由下式计算样品中各目标化合物的浓度：

$$\rho=\frac{\rho_1\times V_1}{V}\times D \tag{2-50}$$

式中：ρ——样品中目标化合物的浓度，μg/L；

ρ_1——由标准曲线计算所得目标化合物的浓度，μg/L；

V_1——试样的定容体积，mL；

V——取样体积，mL；

D——试样的稀释倍数。

参考色谱条件为：

色谱柱：填料粒径为 5 μm，柱长为 25 cm，内径为 4.6 mm 的 C18 反相色谱柱，或其他等效色谱柱；柱温：40 ℃；进样体积：30 μL。

浓缩装置：氮吹仪或其他性能相当的浓缩装置。

固相萃取柱：250 mg/6 mL，聚丙烯或者玻璃材质，填料为苯乙烯和二乙烯苯共聚物，固相萃取柱；固相萃取装置：手动或自动，流速可调节。

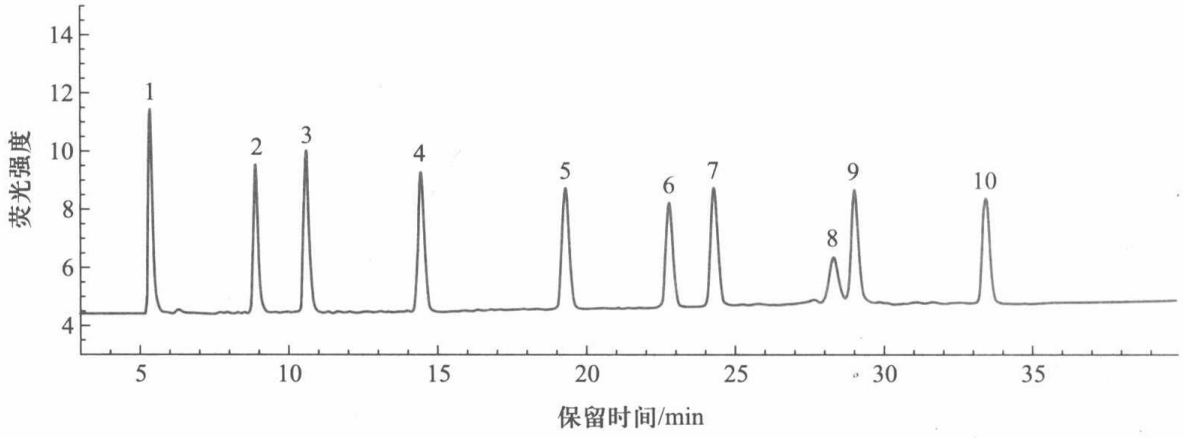
流动相：乙腈和实验用水按表 2-12 程序梯度洗脱，柱温：40 ℃；进样体积：30 μL；流速：1.0 mL/min；荧光检测器：激发光波长 117 nm，发射光波长 315 nm。

参考色谱条件下烷基酚类化合物和双酚 A 标准色谱图如图 2-48。

表 2-12 梯度洗脱程序

时间/min	乙腈/%	实验用水/%
0.0	50	50
15.0	60	40
35.0	84	16
40.0	90	10
41.0	50	50
45.0	50	50

注：35.0~41.0 min 为色谱柱清洗时间，还可根据实际样品复杂程度调整；41.0~45.0 min 为色谱柱平衡时间。



1. 双酚 A；2. 4-叔丁基苯酚；3. 4-丁基苯酚；4. 4-戊基苯酚；5. 4-己基苯酚；6. 4-叔辛基苯酚；7. 4-庚基苯酚；8. 4-支链壬基苯酚；9. 4-辛基苯酚；10. 4-壬基苯酚。

图 2-48 烷基酚类化合物和双酚 A 标准色谱图（ρ=250 μg/L）

（三）农药

农药是农业上用于防治病虫害及调节植物生长的化学药剂，种类繁多。主要有：有机氯、有机磷、有机氮、有机硫、氨基甲酸酯、拟除虫菊酯、酚类化合物、酰胺类化合物、醚类化合

物、杂环类、苯甲酸类、有机金属化合物类等，它们都是有机合成农药。农药流失到环境中，将造成严重的环境污染，对生态环境和人体健康造成危害。因此，国家对农药的使用和排放制定了严格标准，农药的监测也是环境监测的重点。环境样品中农药的检测主要包括样品预处理和仪器检测两部分，样品预处理主要有液-液萃取、固相萃取、加速溶剂萃取法等方法（见本章第四节），仪器检测主要采用气相色谱法和高效液相色谱法及在此基础上发展的气相色谱-质谱联用技术等。

1. 气相色谱-质谱联用技术简介

气相色谱法对多组分混合物具有高效分离性能，质谱法具有优越的结构鉴定和灵敏、准确的定量能力，将两者结合起来，用计算机控制操作条件，处理和解析获得的信息，使之成为复杂环境样品中微量和痕量组分强有力的定性、定量方法。

气相色谱-质谱联用仪工作原理：气相色谱-质谱联用仪的组成如图 2-49 所示，由气相色谱仪、分子分离器、质谱仪和计算机四部分组成。气相色谱仪用于分离样品中的组分，一般采用毛细管柱和程序升温方式，以提高分离效果。分子分离器也称接口，是连接气相色谱仪和质谱仪的重要部件，其作用是将气相色谱仪的出口气流压力（约 100 Pa）与质谱仪要求的真空状态压力相匹配，并分离除去气相色谱仪的载气和浓集被分离的组分，然后各组分依次进入质谱仪分析测定。质谱仪一般由进样系统、离子源、离子质量分析器、离子扫描部件、总离子流检测器和记录系统，以及离子运动空间所需的真空系统组成。由接口送来的样品气体分子，通过进样系统进入一定真空度下的离子化室，在离子源的作用下，转化为分子离子，具有较高能量的、不稳定的分子离子再进一步按照各个化合物自身特有的规律碎裂（断键及重排）成一系列碎片离子，所形成的离子流约有 10% 被总离子流检测器接受后，在气相色谱仪的记录仪上记录下来，每个组分的总离子流信号就相当于色谱图中的一个峰，是定量分析的依据。离子化室射出的大部分（约 90%）离子流进入离子质量分析器；离子质量分析器是某种类型的电磁场装置，离子在电磁场作用下，按其质量与电荷量比（称为质荷比，m/z）的大小，依次被电子倍增器接收，经放大器放大，用记录仪记录质谱图（棒图），作为对化合物分子进行定性分析的依据。主要离子源有电子轰击型（EI）、化学电离型（CI）、场致电离型（FI）等，以 EI 型最常用；质量分析仪主要有四级杆、离子阱和飞行时间；目前的气相色谱-质谱联用仪均配置功能强大的计算机控制和数据处理系统（工作站），可实现仪器操作参数的控制及检测数据的采集、显示、存储和处理（谱图在线比对、定性、定量分析、结果输出等）。

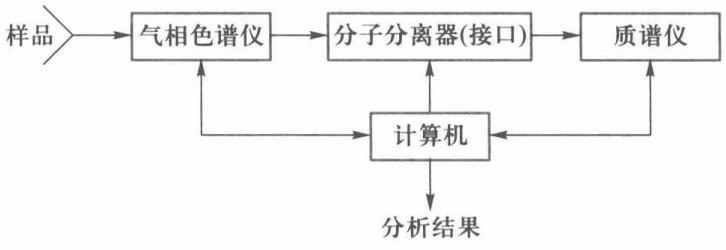


图 2-49　气相色谱-质谱联用仪的组成

2. 气相色谱-质谱法测定水体中有机磷农药

水样中有机磷农药经三氯甲烷萃取、浓缩、定容后，用气相色谱分离，质谱检测。通过保

留时间和特征离子丰度比进行定性,内标法定量。水样中的敌百虫经碱解转化为敌敌畏后进行测定。该方法可测定地表水、地下水、海水、生活污水和工业废水中敌敌畏、乐果、甲基对硫磷、毒死蜱、马拉硫磷、对硫磷、溴硫磷、敌百虫等 28 种有机磷农药。当地表水、地下水和海水取样量为 1 L,定容体积为 1.0 mL 时,检出限为 0.3~0.6 μg/L,测定下限为 1.2~2.4 μg/L;当生活污水和工业废水取样量为 100 mL,定容体积为 1.0 mL 时,方法检出限为 4~7 μg/L,测定下限为 16~28 μg/L。测定方法如下:

① 水样采集:按规范采集的水样,调节 pH 至 5~8 并转移至棕色样品瓶中,4 ℃冷藏、避光运输,及时分析。

② 试样的制备:包括萃取-浓缩-净化。

萃取:取一定体积水样至分液漏斗,加入 10.0 μL 替代物标准贮备液(磷酸三丁酯-d_{27},1 000 μg/mL),混匀。加入 3%的氯化钠,振荡至完全溶解后,加入 25 mL 三氯甲烷,振摇,静置分层,将萃取液转移至锥形瓶。重复萃取两次,合并萃取液,同时保留水层待测敌百虫。

浓缩:萃取液经无水硫酸钠脱水后收集于浓缩瓶中,通过 KD 浓缩器或其他浓缩装置浓缩至 1.0 mL 左右,再加入 3~5 mL 丙酮-正己烷混合溶液(1∶1)荡洗浓缩瓶,继续浓缩至萃取液体积小于 0.5 mL,用丙酮-正己烷混合溶液定容至 1.0 mL,加入 5.0 μL 内标标准贮备液(萘-d_8、苊-d_{10}、菲-d_{10}和䓛-d_{12},ρ=2 000 μg/mL),待测。

净化:三氯甲烷萃取液颜色较深时,应对萃取液进行净化。方法是:预先用 5 mL 丙酮-正己烷混合溶液活化石墨化炭黑小柱,将三氯甲烷萃取液浓缩至 1.0 mL 左右,将萃取液加入活化后的石墨化炭黑小柱中,接着用 10 mL 丙酮-正己烷混合溶液洗脱,收集全部洗脱液于浓缩瓶中,按上述方法浓缩,定容、加内标标准贮备液,待测。

敌百虫试样的制备:将萃取后收集的水相用氢氧化钠溶液调节 pH 至 9~10,倒入锥形瓶中,盖好瓶盖,置于 50 ℃水浴锅中将试样中的敌百虫碱解成敌敌畏,不断摇动锥形瓶。15 min 后取出锥形瓶,冷却至室温,用硫酸溶液调节 pH 至 5~6 后,将此溶液转移至分液漏斗中,按原水样同样方法进行萃取和浓缩。

空白试样的制备:以实验用水代替水样,按照与试样制备相同的步骤制备空白试样。

③ 标准曲线的建立:用微量注射器分别取适量有机磷农药标准使用液(ρ=50.0 μg/mL)和替代物标准使用液(ρ=50.0 μg/mL),用丙酮-正己烷混合溶液(1∶1)配制浓度分别为 1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、5.0 μg/mL 和 10.0 μg/mL 的溶液;用微量注射器分别取适量有机磷农药标准贮备液(ρ=2 000.0 μg/mL)和替代物标准贮备液(ρ=1 000 μg/mL),用丙酮-正己烷混合溶液配制浓度分别为 50.0 μg/mL 和 100 μg/mL 的溶液。此标准曲线系列浓度为 1.0 μg/mL、2.0 μg/mL、5.0 μg/mL、10.0 μg/mL、50.0 μg/mL 和 100 μg/mL。向标准曲线中各浓度点溶液加入适量内标标准贮备液(萘-d_8、苊-d_{10}、菲-d_{10}和䓛-d_{12},ρ=2 000 μg/mL),使内标化合物的浓度为 10.0 μg/mL。

在标准曲线进样前,用微量注射器移取浓度为 10.0 μg/mL 的有机磷农药溶液 1.0 μL 注射到气相色谱仪,重复上述操作两次。再用微量注射器依次移取标准系列溶液(从低浓度到高浓度)各 1.0 μL 注射到气相色谱仪。依次测定并记录标准系列目标物及相对应内标的保留时间、目标离子和辅助离子的峰面积。以质量浓度为横坐标,目标物和相对应内标

的峰面积比为纵坐标，用最小二乘法绘制标准曲线。

④ 样品测定：分别取制备好的待测试样、敌百虫试样和空白试样，按照与绘制标准曲线相同的仪器分析条件进行测定。以全扫描方式采集数据，得到目标物和相对应内标的保留时间、辅助离子和目标离子的峰面积。

以目标物相对保留时间（RRT）、辅助离子和目标离子丰度比（Q）定性。样品中目标物的相对保留时间与最新标准曲线中该化合物的平均相对保留时间值应≤±0.06。

用目标物和相对应内标的峰面积比从标准曲线上查出试样中目标物浓度 ρ_{ex}，样品中目标物的质量浓度按下式计算：

$$\rho=\frac{\rho_{ex}\times V_2}{V_1} \tag{2-51}$$

式中：ρ——样品中目标物（或替代物）的质量浓度，μg/L；

ρ_{ex}——试样中目标物（或替代物）的质量浓度，μg/mL；

V_2——试样体积，mL；

V_1——样品体积，L。

样品中敌百虫的质量浓度 $\rho_{敌百虫}$ 按照公式（2-52）进行计算。

$$\rho_{敌百虫}=\frac{\rho_{敌敌畏}\times V_2}{V_1\times 0.86} \tag{2-52}$$

式中：$\rho_{敌百虫}$——样品中敌百虫的质量浓度，μg/L；

$\rho_{敌敌畏}$——碱解试样中敌敌畏的质量浓度，μg/mL；

V_2——试样体积，mL；

V_1——样品体积，L；

0.86——敌敌畏与敌百虫的分子量之比。

测定参考条件：

气相色谱-质谱仪（电子轰击离子源）；KD 浓缩器；石墨化炭黑小柱：250 mg/3 mL。

气相色谱参考条件：

色谱柱：30 m×0.25 mm×0.25 μm 毛细管柱，固定相为 50%苯基/50%聚甲基硅氧烷。

柱温（升温程序）：40 ℃（4 min）→10 ℃/min 升温→270 ℃（12 min）

进样口：温度 220 ℃，不分流；载气：氦气；柱流量：1.0 mL/min（恒流）；

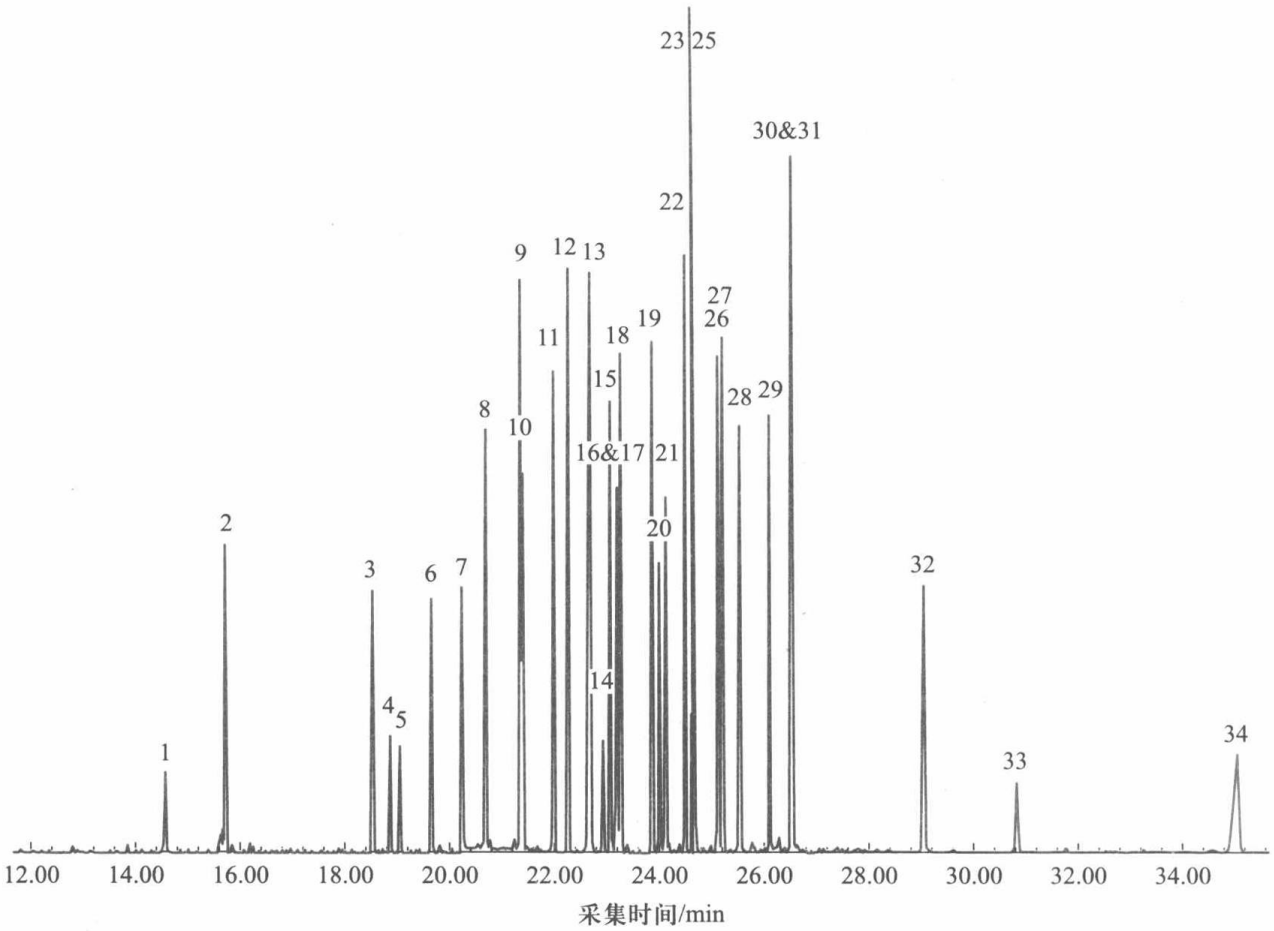
质谱参考条件：

传输线温度：270 ℃；离子源温度：230 ℃；离子源电子能量：70 eV；数据采集方式：全扫描；扫描质量范围：35~500 u。

注意：不同样品、不同型号的气相色谱-质谱仪最佳测试条件会有所差异，应按仪器说明进行设定。

参考条件下 28 种有机磷农药混合标准样品的总离子色谱图见图 2-50。

对水中其他痕量有机物的测定，如苯、甲苯、乙苯、二甲苯、苯乙烯、氯苯、二氯苯、硝基苯，六六六、滴滴涕等农药，以及多环芳烃、挥发性有机物、微囊藻毒素等，我国近几年又陆续颁布了不少气相色谱和液相色谱及其联用技术的标准方法，需要时可查阅相关国家标准。



1. 萘-d_8;2. 敌敌畏;3. (*E*)-速灭磷;4. (*Z*)-速灭磷;5. 苊-d_{10};6. 磷酸三丁酯-d_{27};7. 内吸磷;8. 灭线磷;9. 治螟磷;10. 甲拌磷;11. 特丁硫磷;12. 二嗪磷;13. 地虫硫磷;14. 菲-d_{10};15. 异稻瘟净;16. 乐果;17. (*E*)-磷胺;18. 氯唑磷;19. 甲基毒死蜱;20. (*Z*)-磷胺;21. 甲基对硫磷;22. 毒死蜱;23. 杀螟硫磷;24. 马拉硫磷;25. 对硫磷;26. 溴硫磷;27. 甲基异柳磷;28. 水胺硫磷;29. 稻丰散;30. 丙溴磷;31. 苯线磷;32. 三唑磷;33. 菌-d_{12};34. 蝇毒磷。

图 2-50 有机磷农药混合标准样品总离子色谱图(ρ=100 μg/mL)

第九节 底质和活性污泥性质测定

一、底质

底质指江、河、湖、库、海等水体底部表层的沉积物,它是矿物、岩石、土壤的自然侵蚀和废(污)水排出物沉积,以及生物活动,物质之间物理、化学反应等过程的产物。水体、底质和生物组成了完整的水环境体系。

通过沉积物监测,可以了解水体污染现状,追溯水环境污染历史,研究污染物的沉积、迁移、转化规律和对水生生物,特别是底栖生物的影响,并为评价水体质量、预测水质变化趋势和沉积污染物对水体的潜在危险提供依据。

(一) 采样点布设和样品采集

底质监测断面的位置应与水质监测断面重合,采样点在水质采样点垂线的正下方,以便与水质监测情况进行比较;当正下方无法采样时,可略做移动。湖(库)底质采样点一般应

设在主要河流及污染源排水进入后与湖(库)水混合均匀处。采样点应避开底质沉积不稳定、易受搅动和表层水草茂盛之处。

由于底质受水文、气象条件影响较小,比较稳定,一般每年枯水期采样测定 1 次,必要时可在丰水期增采 1 次。

沉积物采样量视监测项目、目的而定,通常为 1~2 kg,一次采样量不够时,可在采样点周围采集,并将样品混匀。样品中的砾石,贝壳,动、植物残体等杂质应予以剔除。

在较深水域采集表层沉积物,采样量较大时,一般用掘式采泥器(图 2-51);采样量较少时,宜用锥式或钻式采泥器。采集供测定污染物垂直分布情况的底质样品,用管式泥芯采样器采集柱状样品。在浅水或干涸河段,用长柄塑料勺或金属铲采集即可。样品尽量沥去水分,装入玻璃瓶或塑料袋内,贴好标签,填写好采样记录表。

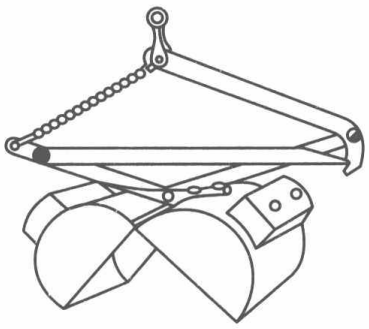


图 2-51　掘式采泥器

沉积物采样一般与水质采样同时或紧接进行,样品保存与运输方法和水样相同。

(二) 样品的预处理

沉积物样品送交实验室后,应尽快处理和分析,如放置时间较长,应放于-40~-20 ℃的冷冻柜中保存。在处理过程中应尽量避免沾污和污染物损失。

1. 制备

(1) 脱水:沉积物中含有大量水分,必须用适当的方法除去,不可直接在日光下曝晒或高温烘干。常用脱水方法有:在阴凉、通风处自然风干(适于待测组分稳定的样品);离心分离(适于待测组分易挥发或易发生变化的样品);真空冷冻干燥(适用于各种类型样品,特别是测定对光、热、空气不稳定组分的样品);无水硫酸钠脱水(适用于测定油类等有机污染物的样品)。沉积物脱水后,需测定含水量,以获得计算沉积物中各种成分时以干样为基准的测定值。

(2) 筛分:将脱水干燥后的沉积物样品平铺于硬质白纸板上,用玻璃棒等压散(勿破坏自然粒径)。剔除砾石及动、植物残体等杂物,使其通过 20 目筛。筛下样品用四分法缩分至所需量,用玛瑙研钵(或玛瑙碎样机)研磨至全部通过 80~200 目筛,装入棕色广口瓶中,贴上标签备用。但测定汞、砷等易挥发元素及低价铁、硫化物等时,不能用碎样机粉碎,且仅通过 80 目筛。测定金属元素的试样,使用尼龙材质网筛;测定有机物的试样,使用铜材质网筛。

对于柱状样品,尽量不要碰坏分层状态,经干燥后,用不锈钢小刀刮去样柱表层后,按上述表层底质方法处理。如欲了解各沉积层污染物的成分和含量变化,则应分层切割,分别制备样品。

2. 分解或浸取

沉积物样品的分解方法随监测目的和监测项目不同而异,常用的分解或浸取方法有以下几种。

(1) 硝酸-氢氟酸-高氯酸(或王水-氢氟酸-高氯酸)分解:该方法也称全量分解法。其分解过程是:称取一定量样品于聚四氟乙烯烧杯中,加硝酸(或王水)在低温电热板上加热分解有机质;取下稍冷,加适量氢氟酸煮沸(或加高氯酸继续加热分解并蒸发至约剩 0.5 mL 残液);再取下冷却,加入适量高氯酸,继续加热并蒸发至近干(或加氢氟酸加热挥发除硅

后,再加少量高氯酸蒸发至近干)。用质量分数为1%的硝酸煮沸溶解残渣,定容备用。这样处理得到的样品溶液可测定全量Cu、Pb、Zn、Cd、Ni等。测定Cr宜用硝酸-氢氟酸-硫酸体系分解。

(2)硝酸分解法:该方法能溶解出由于水解和悬浮物吸附而沉淀的大部分重金属,适用于了解底质受污染的状况。其分解过程是:称取一定量样品于50 mL硼硅材质的玻璃管中,加几粒沸石和适量浓硝酸,徐徐加热至沸腾并回流15 min,取下冷却、定容,静置过夜,取上清液分析测定。

还可以用硫酸-硝酸-高锰酸钾法、硝酸-硫酸-五氧化二钒法、微波酸分解法、高压釜酸分解法等分解沉积物样品。

(3)水浸取法:称取适量样品,置于磨口锥形瓶中,加水,密封,放在振荡器上振荡4 h,静置过夜,用滤纸过滤,滤液供分析测定。该方法适用于了解底质中重金属向水体释放情况的样品的分解。

(三)有机污染物的提取

(1)索氏提取器提取法:该方法用有机溶剂提取沉积物、污泥、土壤等固体样品中的非挥发性和半挥发性有机物,详见第六章。

(2)超声波萃取法:该方法以超声波为能源,在液体介质中产生大量看不到的微泡,微泡迅速膨胀、破裂,促使萃取剂与样品基体密切接触,并渗入内部,将欲分离组分迅速提取出来。这种方法适用于从沉积物、污泥、土壤等固体样品中提取非挥发性和半挥发性有机物。该方法已成为国家标准方法(HJ 911—2017)。

(3)超临界流体提取法:该方法与通常的液-液萃取或液-固萃取的原理相同,所不同的是以超临界流体为萃取剂,从组分复杂的样品中把需要的物质分离出来。超临界流体是介于气体、液体之间的一种既非气体又非液体的介质,是在物质的温度和压力超过其临界点时的状态,其特点是:密度与液体相近,故与溶质分子的作用力强,易溶解其他物质;黏度小,接近于气体,故传质速率快;表面张力小,容易渗透进入固体颗粒,能保持较大的流速,并可通过调节其压力、温度、流速和加入溶剂来控制萃取能力。由于这些特点,超临界流体提取法能够使萃取过程高效、快速地完成,已用于沉积物、污泥、土壤、空气颗粒物、生物组织等固体样品中农药、多环芳烃、多氯联苯、石油烃、酚类、胺等有机污染物的提取。

超临界流体萃取剂的选择随萃取对象不同而异,萃取低极性和非极性化合物,多选用临界值相对较低、化学性质不活泼和无毒的二氧化碳作为超临界流体萃取剂。对于极性较强的化合物,通常选用氨或氧化亚氮作为超临界流体萃取剂。市场上有不同类型的超临界流体萃取仪供选用。这种方法还能与其他仪器分析方法联用,如超临界流体萃取-气相色谱法(SFE-GC)、超临界流体萃取-超临界流体色谱法(SFE-SFC)、超临界流体萃取-高效液相色谱法(SFE-HPLC)等,集分离、测定于一体。

(4)微波辅助提取法(MAE):该方法是利用微波能量,快速和有选择地提取沉积物、土壤、生物等固体或半固体中欲分离组分的方法。其方法是:将粉碎的样品与合适的溶剂充分混合,放入微波炉的样品穴内进行微波照射,由于溶剂和样品中的组分吸收微波能量,加速组分的溶出和溶剂对它们进行选择性地提取。溶剂的选择很重要,提取极性组分用甲醇、水等极性溶剂;提取非极性组分用正己烷等非极性溶剂;有时用混合溶剂比单一溶剂可获得更理想的效果。该方法具有快速、高效、可同时处理多个样品等优点。

（5）加压流体萃取法（PLE）：其原理是将处理后的沉积物或土壤样品加入密闭容器，选择合适的有机溶剂，在较高温度（50~200 ℃）和压力（10.3~20.6 MPa）下，使处于液态的有机溶剂与样品充分接触，将样品中的有机物快速提取到有机溶剂中，整个过程可通过由溶剂瓶、泵、气路、加温炉、不锈钢萃取池和收集瓶等构成的加速溶剂萃取仪（ASE）完成。这是一种全新的处理固体和半固体样品的方法，可代替索氏提取器提取法、超声波萃取法、手工振荡法及其他萃取方法。

从沉积物、污泥等提取出来的样品溶液，有时还需要净化或浓缩才能满足分析方法的要求，其净化或浓缩方法参阅第六章生物样品预处理的相关方法。

（四）污染物的测定

沉积物中的污染物也分为金属化合物、非金属无机物和有机物，其具体测定项目应与相应水质监测项目相对应。通常测定镉、铅、锌、铜、铬、砷、无机汞、有机汞、硫化物、氰化物、氟化物等金属、非金属无机污染物，以及酚、多氯联苯、有机氯农药、有机磷农药、多环芳烃、总有机卤化物等有机污染物。

当测定金属和非金属无机物时，根据监测项目选择分解或浸取方法处理样品，所得样品溶液选用水质监测项目中同样的监测方法测定。

当测定有机物时，选择适宜的方法提取样品中欲测组分后，用废（污）水监测或土壤监测项目中同样的监测方法测定。

二、活性污泥

活性污泥法处理废（污）水是一种好氧生物处理法。由于这种方法具有高净化能力，是目前工作效率最高的人工生物处理法，因而得到广泛的应用。

处理废（污）水效果好的活性污泥应具有颗粒松散、易于吸附和氧化有机物的性能，且经曝气后澄清时，泥水能迅速分离，这就要求活性污泥有良好的混凝和沉降性能。在污水处理过程中，常通过控制污泥沉降比和污泥容积指数等指标来获取最佳处理效果。

（一）活性污泥中的微生物

活性污泥是微生物群体及它们所吸附的有机物和无机物的总称。微生物群体主要包括细菌、原生动物和藻类等。其中，细菌和原生动物是主要的两大类。

1. 细菌

细菌是单细胞生物，如球菌、杆菌和螺旋菌等。它们在活性污泥中种类多、数量大、体积微小，吸附和分解有机物的能力强，在废（污）水处理中起着关键作用。在活性污泥培养的初期，细菌大量游离于废（污）水中，但随着活性污泥的逐步形成，细菌逐渐集合成较大的群体，如菌胶团等。

（1）菌胶团：菌胶团是细菌及其分泌的胶质物质组成的细小颗粒，是活性污泥的主体，污泥的吸附性能、氧化分解能力，以及凝聚、沉降等性能均与菌胶团有关；菌胶团有球形、分枝状、蘑菇形、垂丝形等。

（2）球衣细菌：这种菌对碳素营养需求量较大，故分解有机物的能力强，常因有大量糖类存在，过快地繁殖引起污泥膨胀。

（3）其他细菌：白硫细菌，能分解含硫化合物；丝硫细菌，是一种常见的丝状细菌，大量繁殖时可使污泥松散，甚至引起污泥膨胀。

2. 原生动物

原生动物为单细胞动物，体积小，结构复杂。在废（污）水处理中，原生动物一般将有机物摄入细胞器加以分解。活性污泥中常见的原生动物有钟虫类、轮虫类、鞭毛虫类、游动纤毛虫类等，它们都具有净化废（污）水的能力。

3. 藻类

藻类是一种单细胞和多细胞的微小植物，细胞内的叶绿素能进行光合作用，利用光能将从空气中吸收的二氧化碳合成细胞物质，并释放出氧气，增加了水中的溶解氧，对废（污）水中有机物的分解氧化有重要意义。

（二）活性污泥性质的测定

1. 污泥沉降比

将混匀的曝气池活性污泥混合液迅速倒入 1 000 mL 量筒中至满刻度，静置 30 min，则沉降污泥与所取活性污泥混合液体积之比为污泥沉降比（SV）。正常的活性污泥沉降 30 min 后，一般可达到或接近最大密度，所以普遍以此时间作为该指标测定的标准时间；也可以 15 min 为准。污泥沉降比大致反映了反应器中的污泥量，可用于控制污泥排放；它的变化还可以及时反映污泥膨胀等异常情况。

2. 污泥浓度

1 L 曝气池活性污泥混合液所含干污泥的质量称为污泥浓度（MLSS），它是衡量反应器中活性污泥数量多少的指标，用重量法测定，以 g/L 或 mg/L 为单位表示。

挥发性污泥浓度，也称悬浮物浓度（MLVSS），是指 1 L 曝气池活性污泥混合液所含挥发性悬浮物的质量，以 mg/L 为单位表示，能比较确切地反映反应器中微生物的数量。

3. 污泥容积指数

污泥容积指数（SVI）简称污泥指数（SI），是指曝气池活性污泥混合液经 30 min 沉降后，1 g 干污泥所占的体积（以 mL 计）。计算式如下：

$$\mathrm{SVI(mL/g)}=\frac{\text{混合液经 30 min 沉降后干污泥体积(mL/L)}}{\text{混合液污泥浓度(g/L)}} \tag{2-53}$$

污泥容积指数反映活性污泥的松散程度和凝聚、沉降性能。污泥容积指数过低，说明泥粒细小、紧密，无机物多，缺乏活性和吸附能力；污泥容积指数过高，说明污泥将要膨胀，或已经膨胀，污泥不易沉降，影响对废（污）水的处理效果。对于一般生活污水，在正常情况下，污泥容积指数控制在 50～150 mL/g 为宜。对有机物含量高的废（污）水，污泥容积指数可能远超过上述值。

4. 污泥界面

测量污泥界面能够有效地掌握污泥沉降性能，精确控制污泥回流量，特别是当二沉池负荷过载时，可以早期提供警报，以便及时采取对策，已广泛用于废（污）水处理厂连续自动监测。该指标可用超声波法、射线法、光吸收法等方法测量。

思考题和习题

1. 简要说明监测各类水体水质的主要目的和确定监测项目的原则。
2. 怎样制订地表水监测方案？以河流为例，说明如何设置监测断面和采样点。

3. 对于工业废水排放源，怎样布设采样点？怎样测量污染物排放总量？

4. 水样有哪几种保存方法？试举几个实例说明怎样根据被测物质的性质选用不同的保存方法。

5. 水样在分析测定之前，为什么要进行预处理？预处理包括哪些内容？

6. 现有一个废水样品，经初步分析，含有微量汞、铜、铅的化合物和痕量酚，欲测定这些组分的含量，试设计一个预处理方案。

7. 25 ℃时，Br_2在CCl_4和水中的分配比 D 为 29.0，试问：① 水溶液中的Br_2用等体积的CCl_4萃取，② 水溶液中的Br_2用 1/2 水溶液体积的CCl_4萃取，其萃取率各为多少？

8. 怎样用萃取法从水样中分离、富集欲测有机污染物和无机污染物？各举一实例。

9. 简要说明用离子交换法分离、富集水样中阳离子和阴离子的原理，各举一实例。

10. 说明浊度、透明度、色度的含义及区别。

11. 何为真色？何为表色？

12. 水样的总固体物、溶解固体物和悬浮物有何区别？

13. 说明水样电导率的测定原理。水样的电导率与其含盐量有何关系？

14. 简要说明 ICP-AES 法测定金属元素的原理；用方块图示意其测定流程。该方法有何优点？

15. 冷原子吸收光谱法和冷原子荧光光谱法测定水样中的汞，在原理和仪器方面有何主要相同和不同之处？

16. 说明用原子吸收光谱法测定金属化合物的原理，用方块图示意其测定流程。其定量方法有几种？

17. 用标准加入法测定某水样中的镉，取四份等体积的水样，分别加入不同体积的镉标准溶液（加入体积见下表），稀释至 50 mL，依次用火焰原子吸收光谱法测定，测得吸光度列于下表，求该水样中镉的含量。

编号	水样体积/mL	加入镉标准溶液(10 μg/mL)的体积/mL	吸光度
1	20	0	0.042
2	20	1	0.080
3	20	2	0.116
4	20	4	0.190

18. 石墨炉原子吸收光谱法与火焰原子吸收光谱法有何不同之处？两种方法各有何优、缺点？

19. 简述阳极溶出伏安法测定水样中金属化合物的原理；解释阳极溶出伏安法测定铜、铅、镉、锌的过程。

20. 怎样用分光光度法测定水样中的六价铬和总铬？

21. 试比较分光光度法和原子吸收光谱法的原理、仪器的主要组成部分及测定对象的主要不同之处。

22. 简述原子荧光法测定砷的原理。

23. 简述用电极法测定溶液 pH 的原理和步骤。为什么要对电极进行校正？

24. 怎样采集和测定溶解氧的水样？说明氧电极法和碘量法测定溶解氧的原理。两种方法各有什么优、缺点？说明什么情况下应采用叠氮化钠修正法测定。

25. 用离子色谱仪分析水样中的阴离子时，宜选用何种检测器、分离柱、抑制柱和洗提液？为什么？

26. 用方块图示意氟离子选择电极法测定水样中 F^- 的装置，说明其测定原理。为何在测定溶液中加入总离子强度缓冲剂（TISAB）？用何种方法测定可以不加 TISAB，为什么？

27. 简述水样中氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、凯氏氮和总氮的测定方法和原理。

28. 下表列出二级污水处理厂含氮污水处理过程中各种形态的含氮化合物的分析数据，试计算总氮和有机氮的去除率。

形态	进水质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	出水质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	形态	进水质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)	出水质量浓度/($mg \cdot L^{-1}$)
凯氏氮	40	9	NO_2^--N	0	4
NH_4^+-N	30	8.2	NO_3^--N	0	20

29. 分析比较碘量法、分光光度法和间接火焰原子吸收光谱法测定水中硫化物的优、缺点。

30. 如何测定水样中总磷的含量?

31. 简述 COD、BOD、TOC 的含意;对同一种水样来说,它们之间在数量上是否有一定的关系?为什么?

32. 说明重铬酸钾法测定 COD 的原理和步骤,加入各种试剂的作用,影响测定准确度的因素有哪些。

33. 高锰酸盐指数和化学需氧量在应用对象上有何区别?二者在数量上有何关系?为什么?

34. 下表所列数据为某水样 BOD_5 测定结果,试计算每种稀释倍数水样的耗氧率和 BOD_5。

编号	稀释倍数	取水样体积/mL	$Na_2S_2O_3$ 标准溶液浓度/($mol \cdot L^{-1}$)	$Na_2S_2O_3$ 标准溶液用量/mL	
				当天	五天
A	50	100	0.012 5	9.16	4.33
B	40	100	0.012 5	9.12	3.10
空白	0	100	0.012 5	9.25	8.76

35. 用稀释法测定 BOD_5 时,对稀释水有何要求?如何选择稀释倍数?

36. 如何测定水中的挥发酚?

37. 比较重量法、红外分光光度法和紫外分光光度法测定水中石油类物质的原理和优、缺点。

38. 用方块图示意气相色谱分析的流程,简述分析含多组分有机物的原理;欲获得良好的分析结果,应选择和控制哪些因素或条件?

39. 用方块图示意顶空气相色谱法测定水样中挥发性卤代烃的程序,为什么选择电子捕获检测器?

40. 试说明气相色谱法和高效液相色谱法有何相同和不同之处。

41. 简述 GC-MS 法分析含多组分有机污染物水样的原理。

42. 测定沉积物有何意义?采样后怎样进行样品制备?制备好的沉积物样品怎样根据监测项目选择预处理方法?

43. 怎样测定污泥沉降比和污泥容积指数?测定它们对控制活性污泥的性能有何意义?

44. 某化肥厂主要生产液氨、硝酸铵和尿素,生产废水经处理后连续外排,欲在总排放口监测出水水质,试制订监测方案(包括监测项目、采样方法、水样保存方法和监测方法)。

45. 现欲对某宾馆的污水排放实施污染物总量控制监测,宾馆污水的主要来源是餐饮和盥洗,试制订监测方案(包括总量监测项目、采样时间和采样频率、水样类型、样品容器和保存方法等)。

第三章　空气和废气监测

第一节　空气污染基本知识

一、大气、空气及其污染

大气是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。在环境科学相关书籍、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体积分数是：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，其体积总和不足 0.1%。实际空气中含有水蒸气，其含量因地理位置和气象条件不同而异，干燥地区可低至 0.02%（体积分数），而暖湿地区可高达 0.46%。

清洁的空气是人类和其他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，在面积为 60～90 m^2 的肺泡上进行气体交换，吸收生命所必需的氧气，以维持人体正常的生理活动。

随着过去几十年中工业及交通运输业等的迅速发展，特别是化石燃料，如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、烃类等排放到空气中，当其浓度超过环境所允许的极限浓度并持续一定时间后，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。

二、空气污染源

空气污染源可分为自然源和人为源两种。自然源是由自然现象造成的，如火山喷发时喷射出大量粉尘、二氧化硫气体等；森林火灾产生大量二氧化碳、烃类、热辐射等。人为源是由人类的生产和生活活动造成的，是空气污染的主要来源，主要有以下几种。

（一）工业企业排放的废气

在工业企业排放的废气中，排放量最大的是以煤和石油为燃料，在燃烧过程中排放的粉尘、SO_2、NO_x、CO、CO_2 等，其次是工业生产过程中排放的多种有机污染物和无机污染物，其中挥发性有机物（VOCs）作为形成细颗粒物（$PM_{2.5}$）和臭氧等的重要前体物，也已被纳入我国大气的总量控制指标。表 3-1 列出了各类工业企业向空气中排放的主要污染物。

表 3-1 各类工业企业向空气中排放的主要污染物

类别	排放主要污染物
火力发电厂	烟尘、SO_2、NO_x、汞及其化合物等
聚氯乙烯企业	颗粒物、SO_2、NO_x、氯化氢、氯乙烯、二氯乙烷、二噁英类等
无机化学工业	颗粒物、SO_2、NO_x、砷及其化合物、铅及其化合物、汞及其化合物、镉及其化合物等
石油化学工业	颗粒物、SO_2、NO_x、非甲烷烃、氯化氢、氟化氢、溴化氢、氯气等
水泥工业	颗粒物、SO_2、NO_x、氟化物、汞及其化合物、氨等
炼铁工业	颗粒物、SO_2、NO_x等
炼钢工业	颗粒物、氟化物、二噁英类等
合成树脂工业	非甲烷烃、颗粒物、苯乙烯、丙烯腈、酚类、醛类等
橡胶制品工业	颗粒物、氨、甲苯及二甲苯、非甲烷烃等
硫酸工业	SO_2、硫酸雾、颗粒物等
炼焦化学工业	颗粒物、SO_2、NO_x、苯并(*a*)芘、氰化氢、苯、酚类化合物等
电池工业	硫酸雾、铅及其化合物、汞及其化合物、镉及其化合物、镍及其化合物、沥青烟、氟化物、氯化氢等
电子玻璃工业	颗粒物、SO_2、氯化氢、氟化物、铅及其化合物、砷及其化合物、锑及其化合物等

(二) 交通运输工具排放的废气

这主要是交通车辆、轮船、飞机排出的废气。其中,汽车数量最大,并且集中在城市,故对空气质量特别是城市空气质量影响大,是一种严重的空气污染源,其排放的主要污染物有烃类、一氧化碳、氮氧化物等。

(三) 室内空气污染源

随着人们生活水平、现代化水平的提高,加之信息技术的飞速发展,人们在室内活动的时间越来越长,据估计,现代人,特别是生活在城市中的人,80%以上的时间是在室内度过的。因此,近年来对建筑物室内空气质量(IAQ)的监测及评估在国内外引起广泛重视。据测量,室内污染物的浓度高于室外污染物浓度的 2~5 倍。室内空气污染直接威胁着人们的身体健康,流行病学调查表明:室内空气污染将提高急、慢性呼吸系统障碍疾病的发病率,特别是使肺结核、鼻炎、咽喉炎、肺癌、白血病等疾病的发病率、死亡率上升,导致社会劳动生产效率降低。

室内空气污染的来源有:化学建材和装饰材料中的油漆;胶合板、内墙涂料、刨花板中含有的挥发性有机物,如甲醛、苯、甲苯、三氯甲烷等有毒物质;大理石、地砖、瓷砖中的放射性物质排放的氡气及其子体;烹饪、吸烟等室内燃烧所产生的油、烟污染物;人群密集且通风不良的封闭室内高浓度的 CO_2;空气中的霉菌、真菌和病毒等。

三、空气中的污染物及其存在状态

空气中的污染物不下数千种,已发现有危害作用而被人们注意到的有 100 多种。我国《大气污染物综合排放标准》(GB 16297—1996)规定了 33 种污染物的排放限值。

根据污染物的形成过程，可将其分为一次污染物和二次污染物。

一次污染物是直接从各种污染源排放到空气中的有害物质。常见的主要有二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、烃类、颗粒物等。颗粒物中包含苯并(*a*)芘等强致癌物质、有毒重金属、多种有机物和无机物等。

二次污染物是一次污染物在空气中相互作用或它们与空气中的正常组分发生反应所产生的新污染物。这些新污染物与一次污染物的化学、物理性质完全不同，多为气溶胶，具有颗粒小、毒性一般比一次污染物大等特点。常见的二次污染物有硫酸盐、硝酸盐、臭氧、醛类(乙醛和丙烯醛等)、过氧乙酰硝酸酯(PAN)等。

空气中污染物的存在状态是由其自身的理化性质及形成过程决定的，气象条件也起一定的作用，一般将空气中的污染物分为分子状态污染物和气溶胶状污染物两类。

(一) 分子状态污染物

某些物质如二氧化硫、氮氧化物、一氧化碳、氯化氢、氯气、臭氧等沸点都很低，在常温、常压下以气体分子形式分散于空气中。还有些物质如苯、苯酚等，虽然在常温、常压下是液体或固体，但因其挥发性强，故能以蒸气形式进入空气中。

无论是气体分子还是蒸气分子，都具有运动速度较大、扩散快、在空气中分布比较均匀的特点。它们的扩散情况与自身的相对密度有关，相对密度大者向下沉降，如汞蒸气等；相对密度小者向上飘浮，并受气象条件的影响，可随气流扩散到很远的地方。

(二) 气溶胶状污染物

气溶胶由空气中的气体介质与悬浮在其中的粒子组成，是一个复杂的非均匀体系。

粒子是分散在空气中的微小液体或固体颗粒，根据其空气动力学直径和沉降性能进行划分，对人体的危害程度主要取决于粒子直径的大小与化学成分，具体划分及特性见表 3-2。目前我国环境空气质量标准中关于颗粒物的基本项目是 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$。

表 3-2　气溶胶种类划分及特性

空气动力学直径/μm	名称	特性
>100	降尘	靠自身的质量即可较快沉降到地面上
≤100	总悬浮颗粒物(TSP)	长期漂浮于空气中
≤10	可吸入颗粒物(PM_{10})	可被人体吸入，通常沉积在呼吸道
≤2.5	细颗粒物($PM_{2.5}$)	可深入细支气管和肺泡，进入肺泡后，直接影响肺的通气功能，使机体容易处在缺氧状态
≤1.0	可入肺颗粒物(PM_1)	在大气中停留时间长、输送距离远，可进入肺泡血液，对人体健康影响极大

通常所说的烟、雾、灰尘都是用来表述颗粒物存在形式的。某些固体物质在高温下由于蒸发或升华作用变成气体逸散于空气中，遇冷后又凝聚成微小的固体颗粒物悬浮于空气中构成烟。例如，高温熔融的铅、锌，可迅速挥发并氧化成氧化铅和氧化锌的微小固体颗粒物。烟的粒径一般为 0.01～1 μm。

雾是由悬浮在空气中微小液滴构成的气溶胶。按其形成方式可分为分散型气溶胶和凝聚型气溶胶。常温状态下的液体，由于飞溅、喷射等原因被雾化而形成微小雾滴分散在空气

中，构成分散型气溶胶。液体因加热变成蒸气逸散到空气中，遇冷后又凝集成微小液滴形成凝聚型气溶胶。雾的粒径一般在 10 μm 以下。

通常所说的烟雾是烟和雾同时构成的固、液混合态气溶胶，如硫酸烟雾、光化学烟雾等。硫酸烟雾主要是由燃煤产生的高浓度二氧化硫和煤烟形成的，而二氧化硫经氧化剂、紫外线等因素的作用被氧化成三氧化硫，三氧化硫与水蒸气结合形成硫酸烟雾。当空气中的氮氧化物、一氧化碳、烃类达到一定浓度后，在强烈阳光照射下，经一系列光化学反应，形成臭氧、PAN 和醛类等物质悬浮于空气中而构成光化学烟雾。

尘是分散在空气中的固体颗粒物，如交通车辆行驶时所带起的扬尘、粉碎固体物料时所产生的粉尘、燃煤烟气中的含碳颗粒物等。

四、空气中污染物的时空分布特点

与其他环境要素中的污染物相比较，空气中的污染物具有随时间、空间变化大的特点。了解该特点，对于获得能正确反映空气污染实际状况的监测结果有重要意义。

空气污染物的时空分布及其浓度与污染物排放源的分布、排放量及地形、地貌、气象等条件密切相关。

气象条件如风向、风速、大气湍流、大气稳定度等，总在不停地改变，故污染物的稀释与扩散情况也在不断地变化。同一污染源对同一地点在不同时间所造成的地面空气污染浓度往往相差数倍至数十倍，同一时间不同地点也相差甚大。一次污染物和二次污染物的浓度在一天之内也不断地变化。一次污染物因受逆温层及气温、气压等限制，清晨和黄昏浓度较高，中午浓度较低；二次污染物如光化学烟雾，因在阳光照射下才能形成，故中午浓度较高，清晨和夜晚浓度低。风速大，大气不稳定，则污染物稀释扩散速度快，浓度变化也快；反之，稀释扩散速度慢，浓度变化也慢。

污染源的类型、排放规律及污染物的性质不同，其时空分布特点也不同。例如，我国北方城市空气中 SO_2 浓度的变化规律是：在一年内，1 月、2 月、11 月、12 月属于采暖期，SO_2 浓度比其他月份高；在一天内，6:00—10:00 和 18:00—21:00 为供热高峰时段，SO_2 浓度比其他时段高。点污染源或线污染源排放的污染物浓度变化较快，涉及范围较小；大量地面点污染源（如工业区炉窑、分散供热锅炉等）构成的面污染源排放的污染物浓度分布比较均匀，并随气象条件变化有较强的变化规律。就污染物的性质而言，质量较小的分子态或气溶胶态污染物高度分散在空气中，易扩散和稀释，随时空变化快；质量较大的尘、汞蒸气等，扩散能力差，影响范围较小。

为反映污染物浓度随时间的变化，在空气污染监测中提出时间分辨率的概念，要求在规定的时间内反映出污染物的浓度变化。例如，了解污染物对人体的急性危害，要求分辨率为 3 min；了解光化学烟雾对呼吸道的刺激反应，要求分辨率为 10 min。在《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）中，要求测定污染物的 1 h 平均浓度及日平均、季平均、年平均浓度，也是为了反映污染物随时间的变化情况。

五、空气中污染物的浓度表示方法

空气中污染物浓度有两种表示方法，即质量浓度和体积分数，根据污染物存在状态选择使用。

（一）质量浓度

质量浓度是指单位体积空气中所含污染物的质量，常用 mg/m^3 或 $\mu g/m^3$ 为单位表示。这种表示方法对任何状态的污染物都适用。

（二）体积分数

体积分数是指单位体积空气中含污染气体或蒸气的体积，常用 mL/m^3 或 $\mu L/m^3$ 为单位表示。显然这种表示方法仅适用于气态或蒸气态物质，它不受空气温度和压力变化的影响。

对于气态或蒸气态物质，为使计算出的质量浓度具有可比性，我国、美国、日本和世界卫生组织空气质量标准中采用参比状态（25 ℃，101.325 kPa）时的体积。非参比状态下的气体体积可用理想气体状态方程换算成参比状态下的体积，换算式如下：

$$V_r = V_t \cdot \frac{298.15}{273.15+t} \cdot \frac{p}{101.325} \tag{3-1}$$

式中：V_r——参比状态下的采样体积，L 或 m^3；

V_t——现场状态下的采样体积，L 或 m^3；

t——采样时的温度，℃；

p——采样时的大气压，kPa。

两种浓度的表示方法可按下式进行换算：

$$\varphi = \frac{24.5}{M} \cdot \rho \tag{3-2}$$

式中：φ——参比状态下气体的体积分数，mL/m^3；

ρ——参比状态下气体质量浓度，mg/m^3；

M——气体的摩尔质量，g/mol；

24.5——参比状态下气体的摩尔体积，L/mol。

第二节　空气质量监测方案制订

制订空气质量监测方案的程序同制订水和废水监测方案一样，首先要根据监测目的进行调查研究，收集相关的资料，然后经过综合分析，确定监测项目，布设监测点，选定采样频率、采样方法和监测技术，建立质量保证程序和措施，提出进度安排计划和对监测结果报告的要求等。下面结合我国现行技术规范，对监测方案的基本内容展开介绍。

一、监测目的

（1）通过对环境空气中主要污染物进行定期或连续地监测，判断空气质量是否符合《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）或环境规划目标的要求，为空气质量状况评价提供依据。

（2）为研究空气质量的变化规律和发展趋势，开展空气污染的预测预报，以及研究污染物迁移转化情况提供基础资料。

（3）为政府生态环境部门执行环境保护法规，开展空气质量管理及修订空气质量标准提供依据和基础资料。

二、调研及资料收集

(一) 污染源分布及排放情况

通过调查,将监测区域内的污染源类型、数量、位置、排放的主要污染物及排放量调查清楚,同时还应了解所用原料、燃料及消耗量。注意将由高烟囱排放的较大污染源与由低烟囱排放的小污染源区别开来。因为小污染源的排放高度低,对周围地区地面空气中污染物浓度影响比高烟囱排放源大。另外,对于交通运输污染较重和有石油化工企业的地区,应区别一次污染物和由于光化学反应产生的二次污染物。因为二次污染物是在大气中形成的,其高浓度可能在远离污染源的地方,在布设监测点时应加以考虑。

(二) 气象资料

污染物在空气中的扩散、迁移和一系列的物理、化学变化在很大程度上取决于当时当地的气象条件。因此,要收集监测区域的风向、风速、气温、气压、降水量、日照时间、相对湿度、温度垂直梯度和逆温层底部高度等资料。

(三) 地形资料

地形对当地的风向、风速和大气稳定情况等有影响,因此,是设置监测网点应当考虑的重要因素。例如,工业区建在河谷地区时,出现逆温层的可能性大;位于丘陵地区的城市,市区内空气污染物的浓度梯度会相当大;位于海边的城市会受海、陆风的影响,而位于山区的城市会受山谷风的影响等。为掌握污染物的实际分布状况,监测区域的地形越复杂,要求布设监测点越多。

(四) 土地利用和功能分区情况

监测区域内土地利用及功能区划分情况也是设置监测网点应考虑的重要因素之一。不同功能区的污染状况是不同的,如工业区、商业区、混合区、居民区等。还可以按照建筑物的密度、有无绿化地带等做进一步分类。

(五) 人口分布及人群健康情况

环境保护的目的是维护自然环境的生态平衡,保护人群的健康,因此,掌握监测区域的人口分布,居民和动、植物受空气污染的危害情况及流行性疾病等资料,对制订监测方案、分析判断监测结果是有益的。

此外,对于监测区域以往的空气监测资料等也应尽量收集,供制订监测方案参考。

三、监测站(点)的布设

(一) 监测站(点)的分类

环境空气质量评价监测点根据监测目的不同,可分为城市点、区域点、背景点、污染监控点和路边交通点。

(1) 城市点

为了监测城市建成区的空气质量整体状况和变化趋势而设置的监测点,其设置的最少数量根据城市建成区面积和人口数量确定,其代表性范围一般为半径 500~4 000 m。

(2) 区域点

为了监测区域范围空气质量状况和污染物区域传输及影响范围而设置的监测点,其代表性范围一般为半径几十千米。

（3）背景点

为了监测国家或大区域范围的环境空气质量本底水平而设置的监测点，其代表性范围一般为半径 100 km 以上。

（4）污染监控点

为了监测本地区主要固定污染源及工业园区污染源聚集区对当地环境空气质量的影响而设置的监测点，其代表性范围一般为半径 100～500 m，如考虑较高的点源对地面浓度的影响时，也可将范围扩大到半径 500～4 000 m。

（5）路边交通点

为了监测道路交通污染源对环境空气质量影响而设置的监测点，其代表性范围为日常生活和活动场所中受道路交通污染源排放影响的道路两旁及其附近区域。

（二）监测项目

对于城市点的监测，根据国家《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）规定，将监测项目分为基本项目和其他项目。其中基本项目在全国范围内实施，其他项目由国务院生态环境行政主管部门或省级人民政府根据实际情况，确定具体实施方案。

区域点和背景点的监测除了基本项目外，由国务院生态环境行政主管部门根据国家环境管理需求和点位实际情况增加其他特征监测项目，具体监测项目见表 3-3。

表 3-3　空气污染物监测项目

监测类型	监测项目
基本项目	二氧化硫（SO_2）、二氧化氮（NO_2）、一氧化碳（CO）、臭氧（O_3）、可吸入颗粒物（PM_{10}）、细颗粒物（$PM_{2.5}$）
其他项目	总悬浮颗粒物（TSP）、氮氧化物（NO_x）、铅（Pb）、苯并（a）芘（BaP）
其他特征项目	湿沉降：降雨量、pH、电导率、氯离子、硝酸根离子、硫酸根离子、钙离子、镁离子、钾离子、钠离子、铵离子等
	有机物：挥发性有机物（VOCs）、持久性有机污染物（POPs）等
	温室气体：二氧化碳（CO_2）、甲烷（CH_4）、氧化亚氮（N_2O）、六氟化硫（SF_6）、氢氟烃（HFCs）、全氟化碳（PFCs）
	颗粒物主要物理化学特性：颗粒物数浓度谱分布、$PM_{2.5}$ 或 PM_{10} 中的有机碳、元素碳、硫酸盐、硝酸盐、氯盐、钾盐、钙盐、钠盐、镁盐、铵盐等

污染监控点和路边交通点可根据监测目的及针对污染源的排放特征，由地方生态环境行政主管部门确定监测项目。

（三）监测站（点）的布设原则

（1）代表性

监测点要能客观反映一定空间范围内的环境空气质量水平和变化规律，客观评价城市、区域环境空气状况，以及污染源对环境空气质量的影响。

（2）可比性

要求各个监测点获取的数据具有可比性，因此同类型监测点设置条件尽可能一致。

(3) 整体性

设置城市点时,应考虑城市自然地理、气象等综合环境因素,以及工业布局、人口分布等社会特点,在布局上反映城市主要功能区和主要大气污染源的空气质量现状及变化趋势。

(4) 前瞻性

结合城乡建设规划考虑监测点的布设,使确定的监测点能兼顾未来城乡空间格局变化趋势。

(5) 稳定性

监测点位置一经确定,原则上不应变更,以保证监测资料的连续性和可比性。

(四) 监测站(点)的布设要求

(1) 城市点

布设覆盖全部城市建成区,并相对均匀分布。采用城市加密网格实测或模式模拟计算的方法,加密网格的每个网格一般不大于 2 km×2 km,在每个网格中心或网格线的交点上设置监测点,模式模拟计算是通过污染物扩散、迁移及转化规律,预测污染分布状况而寻找合理的监测点。

(2) 区域点和背景点

区域点和背景点应远离城市建成区和主要污染源,原则上应分别离开城市建成区和主要污染源 20 km 和 50 km 以上;区域点应根据我国的大气环流特征设置在区域大气环流路径上,反映区域大气本底状况,并反映区域间和区域内污染物输送的相互影响;背景点设置在不受人为活动影响的清洁地区,反映国家尺度空气质量本底水平;应考虑海拔高度,在山区应位于局部高点,在平缓地区应保存在开阔地带的相对高地。

(3) 污染监控点

原则上应设置在固定污染源对环境质量产生明显影响及污染物浓度高的地区。布设在源的主导风向和污染最重季节的主导风向下风向的最大落地浓度区内;如果是固定污染源较多且比较集中的工业园区,布设在主导风向和污染最重季节的主导风向下风向的工业园区边界,兼顾排放强度最大的污染源及污染项目的最大落地浓度。

(4) 路边交通点

一般设置在行车道下风侧,根据车流量的大小、车道两侧的地形、建筑物的分布情况等确定位置,采样口距道路边缘距离不得超过 20 m。

(五) 监测站(点)的布设数量

(1) 城市点

城市点的最少监测点数根据建成区城市人口、面积确定,具体见表 3-4。当建成区城市人口和面积确定的最少监测点数不同时,取两者中较大值。

(2) 区域点和背景点

区域点和背景点的数量由国家生态环境行政主管部门根据国家规划设置,其中区域点还应兼顾区域面积和人口因素,各地方可根据环境管理的需要,申请增加区域点数量。

(3) 污染监控点和路边交通点

由地方生态环境行政主管部门组织各地环境监测机构根据本地区环境管理的需要确定布设数量。

表 3-4　城市点设置数量要求

建成区城市人口/万人	建成区面积/km^2	最少监测点数
<25	<20	1
25~50	20~50	2
50~100	50~100	4
100~200	100~200	6
200~300	200~400	8
>300	>400	按每 50~60 km^2 建成区面积设 1 个监测点，并且不少于 10 个点

四、采样频率和采样时间

采样频率是指在一个时段内的采样次数；采样时间是指单个样品采集的时间间隔。二者要根据监测目的、污染物分布特征、分析方法灵敏度等因素确定。例如，为监测空气质量的长期变化趋势，连续或间歇自动采样测定为最佳方式；突发性污染事故等应急监测要求快速测定，采样时间尽量短。表 3-5 列出《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)对污染物监测数据的统计有效性规定。

表 3-5　污染物监测数据的统计有效性规定

污染物项目	平均时间	数据的统计有效性规定
二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)、可吸入颗粒物(PM_{10})、细颗粒物($PM_{2.5}$)、氮氧化物(NO_x)	年平均	每年至少有 324 个日平均值，每月至少有 27 个日平均值(二月至少有 25 个日平均值)
二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)、一氧化碳(CO)、可吸入颗粒物(PM_{10})、细颗粒物($PM_{2.5}$)、氮氧化物(NO_x)	24 h 平均	每日至少有 20 个小时平均值或采样时间
臭氧(O_3)	8 h 平均	每 8 个小时至少有 6 个小时平均值
二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)、一氧化碳(CO)、臭氧(O_3)、氮氧化物(NO_x)	1 h 平均	每小时至少有 45 min 的采样时间
总悬浮颗粒物(TSP)、苯并(*a*)芘(B*a*P)、铅(Pb)	年平均	每年至少有分布均匀的 60 个日平均值 每月至少有分布均匀的 5 个日平均值
铅(Pb)	季平均	每季至少有分布均匀的 15 个日平均值 每月至少有分布均匀的 5 个日平均值
总悬浮颗粒物(TSP)、苯并(*a*)芘(B*a*P)、铅(Pb)	24 h 平均	每日应有 24 h 的采样时间

五、采样方法、监测方法和质量保证

采集空气样品的方法和仪器要根据空气中污染物的存在状态、浓度、物理化学性质及所用监测方法选择，在各种污染物的监测方法中都规定了相应的采样方法，将在下一节介绍。

和水质监测一样，为获得准确和具有可比性的监测结果，应采用规范化的监测方法。目前，监测空气污染物应用最多的两种方法是分光光度法和气相色谱法，其次是荧光光谱法、液相色谱法、原子吸收光谱法等。但是，随着分析技术的发展，对一些含量低、难分离、危害大的有机污染物，越来越多地采用仪器联用方法进行测定，如气相色谱-质谱(GC-MS)、液相色谱-质谱(LC-MS)、气相色谱-傅里叶变换红外光谱(GC-FTIR)等联用技术。后面第四、五、六节将介绍典型空气污染物的监测方法。

监测过程质量保证程序、方法和措施参阅第十章。

第三节 空气样品的采集方法和采样器

采集空气样品的方法可归纳为直接采样法和富集(浓缩)采样法两类。

一、直接采样法

当空气中的待测组分浓度较高，或者监测方法灵敏度高时，直接采集少量气样即可满足监测分析要求。直接采样法适用于一氧化碳、挥发性有机物、总烃等污染物的样品采集。这种方法测得的结果是瞬时浓度或短时间内的平均浓度，能较快地测知结果。常用的采样容器有注射器、气袋、真空罐(瓶)等。

(一) 注射器采样

常用50 mL或100 mL带有惰性密封头的玻璃或塑料注射器。采样前，先用现场气体抽洗3~5次，然后抽取一定体积的气样，密封进气口后，将注射器进口朝下、垂直放置，使注射器的内压略大于大气压。

采样后注射器应迅速放入运输箱内，并保持垂直状态运送。样品保温并避光保存，采样后尽快分析。

(二) 气袋采样

气袋适用于采集化学性质稳定、不与气袋发生化学反应的低沸点气态污染物。常用材质有聚四氟乙烯、聚乙烯、聚氯乙烯和金属衬里(铝箔)等。

采样方式可分为真空负压法和正压注入法。真空负压法采样系统由进气管、气袋、真空箱、阀门和抽气泵等部分组成；正压注入法用双联球、注射器、正压泵等器具通过连接管将气样直接注入气袋。

采样前，先用现场气体清洗气袋3~5次，再充满气样。采样后迅速密封进气口，放入运输箱，防止阳光直射。当环境温差较大时，应采取保温措施，并在最短时间内送至实验室分析。

(三) 真空罐(瓶)采样

真空罐常用金属材质，且内表面经过惰性处理，真空瓶常用硬质玻璃材质，采样系统常配有进气阀门和真空压力表。

采样前，真空罐（瓶）应清洗或加热清洗3~5次，根据不同气样采样要求抽真空，如采集挥发性有机物样品时，要求将真空罐抽真空至小于10 Pa。每批次真空罐（瓶）应进行空白测定。采样用的辅助物品也应经过清洗，密封带到现场，或者事先在洁净环境中安装好，密封进气口后带到现场。

采样分为瞬时采样和恒流采样两种方式。瞬时采样时，在真空罐进气口处加过滤器。打开采样阀门进行采样，待真空罐内压力与周围压力一致后，关闭阀门，用密封帽密封。恒流采样时，需在过滤器前安装限流阀。打开采样阀门进行恒流采样，在设定的恒定流量所对应的采样时间达到后，关闭阀门，用密封帽密封。样品常温保存，尽快分析。

二、富集(浓缩)采样法

空气中的污染物浓度一般都在 $\mu g/m^3 \sim mg/m^3$ 数量级，直接采样法往往不能满足分析方法检出限的要求，故需要用富集采样法对空气中的污染物进行浓缩。富集采样时间一般比较长，测得结果代表采样时段的平均浓度，更能反映空气污染的真实情况。这类采样方法有溶液吸收法、填充柱阻留法、滤膜采样法、滤膜-吸附剂联用采样法及被动采样法等。

（一）溶液吸收法

该方法是采集空气中气态、蒸气态及某些气溶胶态污染物的常用方法。采样时，用抽气装置将欲测空气以一定流量抽入装有吸收液的吸收管（瓶）。采样结束后，倒出吸收液进行测定，根据测得结果及采样体积计算空气中污染物的浓度。

溶液吸收法的吸收效率主要取决于吸收速率和气样与吸收液的接触面积。

欲提高吸收速率，必须根据被吸收污染物的性质选择效能好的吸收液。常用的吸收液有水、水溶液和有机溶剂等。按照它们的吸收原理可分为两种类型，一种是气体分子溶解于溶液中的物理作用，如用水吸收空气中的氯化氢、甲醛；用体积分数为5%的甲醇溶液吸收有机农药；用体积分数为10%的乙醇溶液吸收硝基苯等。另一种吸收原理是基于发生化学反应。例如，用氢氧化钠溶液吸收空气中的硫化氢是基于中和反应；用四氯汞钾溶液吸收二氧化硫是基于络合反应等。理论和实践证明，伴有化学反应的吸收液的吸收速率比单靠溶解作用的吸收液吸收速率快得多。因此，除采集溶解度非常大的气态物质外，一般都选用伴有化学反应的吸收液。吸收液的选择原则是：

（1）与被采集的污染物发生化学反应快或对其溶解度大。

（2）污染物被吸收液吸收后，要有足够的稳定时间，以满足分析测定所需时间的要求。

（3）污染物被吸收后，应有利于下一步分析测定，最好能直接用于测定。

（4）吸收液毒性小、价格低、易于购买，最好能回收利用。

增大被采气体与吸收液接触面积的有效措施是选用结构适宜的吸收管（瓶）。下面介绍几种常用的气体吸收管（瓶）（图3-1）。

1. 气泡吸收管

这种吸收管可装5~10 mL吸收液，采样流量为0.5~2.0 L/min，适用于采集气态和蒸气态物质。对于气溶胶态物质，因不能像气态分子那样快速扩散到气液界面上，故吸收效率差。

2. 冲击式吸收管

这种吸收管有小型（装5~10 mL吸收液，采样流量为3.0 L/min）和大型（装50~100 mL吸收液，采样流量为30 L/min）两种规格，适宜采集气溶胶态物质。因为该吸收管的进气管

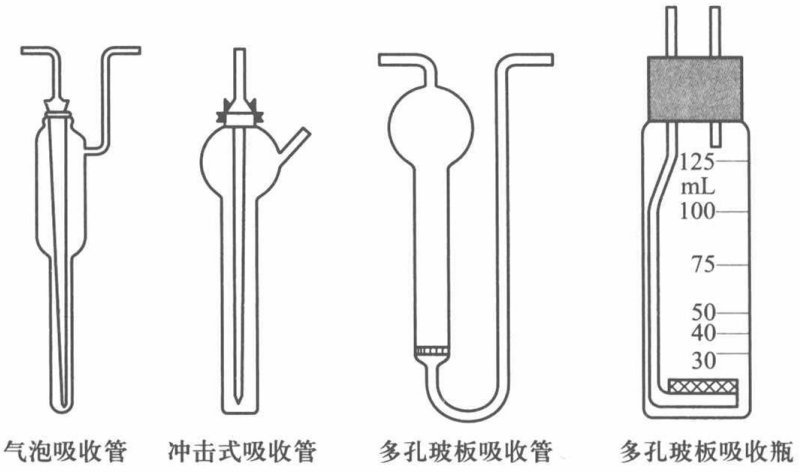


图 3-1 气体吸收管(瓶)

喷嘴孔径小,距瓶底又很近,当被采气样快速从喷嘴喷出冲向管底时,则气溶胶颗粒因惯性作用冲击到管底被分散,从而易被吸收液吸收。冲击式吸收管不适合采集气态和蒸气态物质,因为气体分子的惯性小,在快速抽气情况下,容易被空气带走。

3. 多孔玻板吸收管(瓶)

吸收管可装 5~10 mL 吸收液,采样流量为 0.1~1.0 L/min。吸收瓶有小型(装 10~30 mL 吸收液,采样流量为 0.5~2.0 L/min)和大型(装 50~100 mL 吸收液,采样流量为 30 L/min)两种规格。气样通过吸收管(瓶)的多孔玻板后,被分散成很小的气泡,且阻留时间长,大大增加了气液接触面积,从而提高了吸收效率。多孔玻板吸收管(瓶)除适合采集气态和蒸气态物质外,也能采集气溶胶态物质。

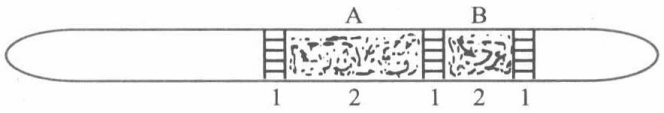
采样前需正确连接采样系统,注意多孔玻板吸收管(瓶)的进气方向不可接反,防止倒吸。采样中应观察采样流量的波动和吸收液的变化,出现异常时及时停止采样,查找原因。采样结束后,将样品密封装入样品箱,样品箱再次密封后尽快送至实验室分析。

(二) 填充柱阻留法

填充柱是用一根长 6~10 cm、内径 3~5 mm 的普通玻璃管、石英管或不锈钢管,内装颗粒状或纤维状填充剂制成的。采样时,让气样以一定流速通过填充柱,待测组分因吸附、溶解或化学反应等作用被阻留在填充剂上,达到浓缩采样的目的。采样后,通过解吸或溶剂洗脱,使待测组分从填充剂上释放出来进行测定。根据填充剂阻留作用的原理,可分为吸附型、分配型和反应型三种类型。

1. 吸附型填充柱

吸附型填充柱适用于汞、挥发性有机物等气态污染物的样品采集。常见的固体吸附剂有活性炭、硅胶和有机高分子等吸附材料。它们都是多孔性物质,比表面积大,对气体和蒸气有较强的吸附能力。有两种表面吸附作用,一种是由于分子间引力引起的物理吸附,吸附力较弱;另一种是由于剩余价键力引起的化学吸附,吸附力较强。极性吸附剂如硅胶等,对极性化合物有较强的吸附能力;非极性吸附剂如活性炭等,对非极性化合物有较强的吸附能力。一般说来,吸附能力越强,采样效率越高,但这往往会给解吸带来困难。因此,在选择吸附剂时,既要考虑吸附效率,又要考虑易于解吸。分段填充活性炭吸附管见图 3-2,高分子材料吸附管见图 3-3。



1. 玻璃棉；2. 活性炭；A. 100 mg 活性炭；B. 50 mg 活性炭。

图 3-2　分段填充活性炭吸附管示意图

1. 不锈钢网/滤膜；2. 弹簧片；A. 固体吸附剂。

图 3-3　高分子材料吸附管示意图

2. 分配型填充柱

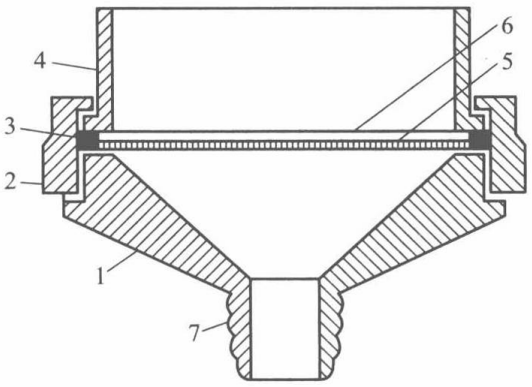
这种填充柱的填充剂是表面涂高沸点有机溶剂（如异十三烷）的惰性多孔颗粒物（如硅藻土），类似于气相、液相色谱柱中的固定相，只是有机溶剂的用量比色谱固定相大。当被采集气样通过填充柱时，在有机溶剂（固定液）中分配系数大的组分保留在填充剂上而被富集。例如，空气中的有机氯农药（六六六、滴滴涕等）和多氯联苯（PCBs）多以蒸气或气溶胶态存在，用溶液吸收法采样效率低，但用涂渍 5% 甘油的硅酸铝载体填充剂采样，采样效率可达 90%～100%。

3. 反应型填充柱

这种填充柱的填充剂是由惰性多孔颗粒物（如石英砂、玻璃微球等）或纤维状物（如滤纸、玻璃棉等）表面涂渍能与待测组分发生化学反应的试剂制成的，也可以用能和待测组分发生化学反应的纯金属（如 Au、Ag、Cu 等）丝毛或细粒作填充剂。气样通过填充柱时，待测组分在填充剂表面因发生化学反应而被阻留。采样后，将反应产物用适宜溶剂洗脱或加热吹气解吸下来进行分析。例如，空气中的微量氨可用装有涂渍硫酸的石英砂填充柱富集。采样后，用水洗脱后测定。反应型填充柱采样量和采样速率都比较大，富集物稳定，对气态、蒸气态和气溶胶态物质都有较高的富集效率。

（三）滤膜采样法

滤膜采样法适用于总悬浮颗粒物、可吸入颗粒物、细颗粒物等大气颗粒物的质量浓度监测及分析，以及颗粒物中重金属、苯并（*a*）芘、氟化物（小时和日均浓度）等污染物的样品采集。该方法采用的采样夹见图 3-4，通过抽气装置抽气采样，使空气中的颗粒物被阻留在滤膜上。称量过滤材料上富集的颗粒物质量，根据采样体积，即可计算出空气中颗粒物的浓度。



1. 底座；2. 紧固圈；3. 密封圈；4. 接座圈；5. 支撑网；6. 滤膜；7. 抽气装置接口。

图 3-4　颗粒物采样夹

滤膜采集空气中气溶胶颗粒物基于直接阻截、惯性碰撞、扩散沉降、静电引力和重力沉降等作用。滤膜的采样效率除与自身性质有关外，还与采样速率、颗粒物的大小等因素有关。低速采

样,以扩散沉降为主,对细小颗粒物的采样效率高;高速采样,以惯性碰撞作用为主,对较大颗粒物的采样效率高。空气中的大小颗粒物是同时存在的,当采样速率一定时,就可能使一部分粒径小的颗粒物采样效率偏低。此外,在采样过程中,还可能发生颗粒物从滤料上弹回或吹走现象,特别是在采样速率大的情况下,粒径大、质量大的颗粒物易发生弹回现象;粒径小的颗粒物易穿过滤膜被吹走,这些情况都是造成采样效率偏低的原因。

常用的滤料有纤维状滤料,如玻璃纤维滤膜、聚氯乙烯合成纤维膜等;筛孔状滤料,如微孔滤膜、核孔滤膜、银薄膜等。玻璃纤维滤膜吸湿性小,耐高温,耐腐蚀,通气阻力小,采样效率高,常用于采集悬浮颗粒物,但其机械强度差,某些元素含量较高。聚氯乙烯或聚苯乙烯等合成纤维膜通气阻力小,并可用有机溶剂溶解成透明溶液,便于进行颗粒物分散度及颗粒物中化学组分的分析。微孔滤膜是由硝酸(或乙酸)纤维素制成的多孔性薄膜,孔径细小、均匀,质量小,金属杂质含量极微,溶于多种有机溶剂,尤其适用于采集分析金属的气溶胶。核孔滤膜是将聚碳酸酯薄膜覆盖在铀箔上,用中子流轰击,使铀核分裂产生的碎片穿过薄膜形成微孔,再经化学腐蚀处理制成。这种膜薄而光滑,机械强度好,孔径均匀,不亲水,适用于精密的重量分析,但因微孔呈圆柱状,采样效率较微孔滤膜低。银薄膜由微细的银粒烧结制成,具有与微孔滤膜相似的结构,它能耐 400 ℃高温,抗化学腐蚀性强,适用于采集酸、碱气溶胶及含煤焦油、沥青等挥发性有机物的气样。

(四) 滤膜-吸附剂联合采样法

该方法适用于多环芳烃类等半挥发性有机物的样品采集。将滤膜采样夹与装填吸附剂的采样筒串联进行采样。滤膜使用超细玻璃滤膜或石英纤维滤膜,采样前需在 400 ℃灼烧 4 h 以上。常用吸附剂为聚氨基甲酸酯泡沫、大孔树脂,或者两种吸附剂的组合。采样后采样筒需在 4 ℃以下的环境保存,如果样品不能在 24 h 内分析,则滤膜和吸附剂应密封后放入 4 ℃冷藏箱内保存,防止有机物的分解。

(五) 被动采样法

这种方法是利用物质的自然重力、空气动力和浓差扩散作用采集空气中的待测组分,适用于降尘、硫酸盐化速率、氟化物(长期)等空气样品的采集。采样不需动力设备,简单易行,且采样时间长,测定结果能较好地反映空气污染情况。

1. 降尘样品采集

采集空气中降尘的方法分为湿法和干法两种,其中,湿法应用更为普遍。

湿式采样法采用内径为 15 cm、高为 30 cm 的圆柱形集尘缸,集尘缸材质为有机玻璃、玻璃或陶瓷,要求缸底平整,内壁光滑。在集尘缸内加入 120 mL 乙二醇水溶液,干旱、蒸发量大的地区可适当增加乙二醇水溶液的加入量。将集尘缸放置于离地面 8~15 m 的高度,附近无高大建筑物及局部污染源的地方,一般为建筑物的屋顶。若采样点周围半径 300~500 m 的建筑物平均高度在 25 m 以上,则集尘缸高度可设置在 20~30 m。集尘缸口离基础面距离应大于 1 m,避免基础面扬尘的影响。在林区、公园等鸟类聚集处布设点位时,在不影响人体安全和样品采集的前提下,通过声波、光波、加装防鸟装置等方式驱鸟。

2. 硫酸盐化速率样品的采集

硫酸盐化速率常用的采样方法为碱片法。将用碳酸钾溶液浸渍过的玻璃纤维滤膜(碱片)置于采样点上,环境空气中的二氧化硫、硫化氢、硫酸雾等与浸渍在滤膜上的碳酸钾反应生成硫酸盐而被固定。采样时间为 7~30 d,对于要求获得月平均浓度的样品,采样时间应不少于 15 d。

3. 氟化物样品采集

该方法是利用浸渍在滤纸上的氢氧化钙与空气中的氟化物(氟化氢、四氟化硅等)反应,使氟化物被固定。采样后的滤纸用总离子强度调节缓冲液浸提后,以氟离子选择电极法测定氟化物的含量。采样时间要求与硫酸盐化速率相同。

三、采样器

(一) 组成部分

空气污染物监测多采用动力采样法,其采样器主要由收集器、流量计和采样动力三部分组成。

1. 收集器

收集器是捕集空气中欲测污染物的装置。前面介绍的气体吸收管(瓶)、填充柱、滤膜等都是收集器,需根据被采集物质的存在状态、理化性质等选用。

2. 流量计

流量计是测量气体流量的仪器,而流量是计算采气体积的参数。常用的流量计有皂膜流量计、孔口流量计、转子流量计、临界孔稳流器和湿式流量计。

皂膜流量计(图 3-5)是一根标有体积刻度的玻璃管,管的下端有一个支管和装满肥皂水的橡皮球,当挤压橡皮球时,肥皂水液面上升,由支管进来的气体便吹起皂膜,并在玻璃管内缓慢上升,准确记录通过一定体积气体所需时间,即可得知流量。这种流量计常用于校正其他流量计,在很宽的流量范围内,误差皆小于 1%。

孔口流量计(图 3-6)有隔板式和毛细管式两种。当气体通过隔板或毛细管小孔时,因阻力而产生压力差;气体流量越大,阻力越大,产生的压力差也越大,由下部的 U 形管两侧的液柱差可直接读出气体的流量。孔口流量计常用于空气采样器的流量标准。

转子流量计(图 3-7)由一个上粗下细的锥形玻璃管和一个金属制转子组成。当气体由玻璃管下端进入时,由于转子下端的环形孔隙截面积大于转子上端的环形孔隙截面积,所以转子下端气体的流速小于上端的流速,下端的压力大于上端的压力,使转子上升,直到上、下两端压力差与转子所受重力相等时,转子停止不动。气体流量越大,转子升得越高,可直接从转子上沿位置读出流量。当空气湿度大时,需在进气口前连接一个干燥管,否则,转子吸附水分后质量增加,影响测量结果。

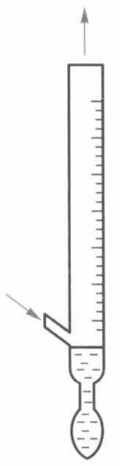
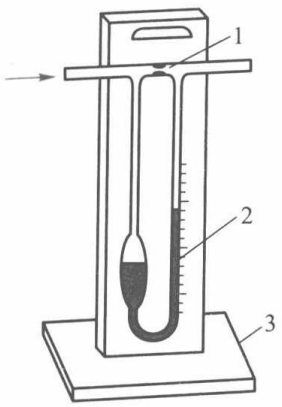
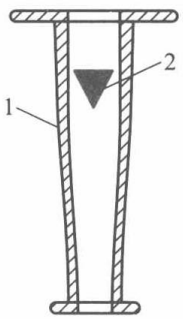


图 3-5　皂膜流量计



1. 隔板;2. 液柱;3. 支架。

图 3-6　孔口流量计



1. 锥形玻璃管;2. 转子。

图 3-7　转子流量计

临界孔稳流器是一根长度一定的毛细管，当空气流通过毛细孔时，如果两端维持足够的压力差，则通过小孔的气流就能保持恒定，此时为临界状态流量，其大小取决于毛细管孔径大小。这种流量计使用方便，广泛用于空气采样器和自动监测仪器上的控制流量。临界孔可以用注射器针头代替，其前面应加除尘过滤器，防止小孔被堵塞。

3. 采样动力

采样动力为抽气装置，要根据所需采样流量、收集器类型及采样点的条件进行选择，并要求其抽气流量稳定、连续运行能力强、噪声小和能满足抽气速率要求。

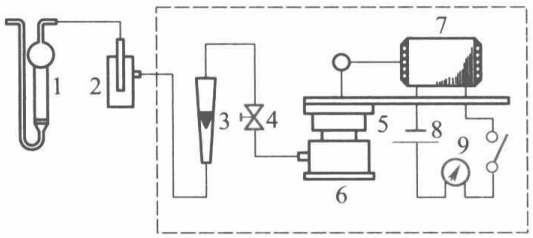
注射器、连续抽气筒、双联球等手动采样动力适用于采气量小、无市电供给的情况。对于采样时间较长和采样速率要求较大的场合，需要使用电动抽气泵，如薄膜泵、电磁泵、刮板泵及真空泵等。

（二）专用采样器

将收集器、流量计、采样动力及气样预处理、流量调节、自动定时控制等部件组装在一起，就构成专用采样器。有多种型号的商品空气采样器出售，按其用途可分为空气采样器、颗粒物采样器和个体采样器。

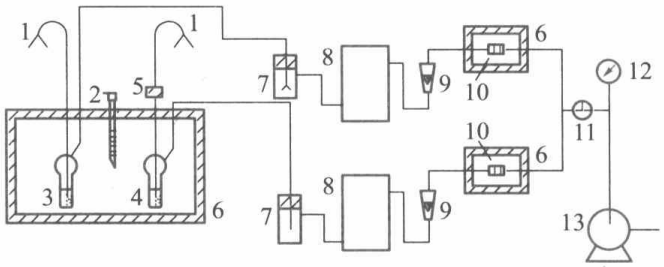
1. 空气采样器

空气采样器用于采集空气中气态和蒸气态物质，采样流量为 0.5~2.0 L/min，一般可用交、直流两种电源供电，其工作原理如图 3-8（携带式）和图 3-9（恒温恒流式）所示。



1. 吸收管；2. 滤水阱；3. 转子流量计；4. 流量调节阀；5. 抽气泵；6. 稳流器；7. 电动机；8. 电源；9. 定时器。

图 3-8 携带式空气采样器工作原理



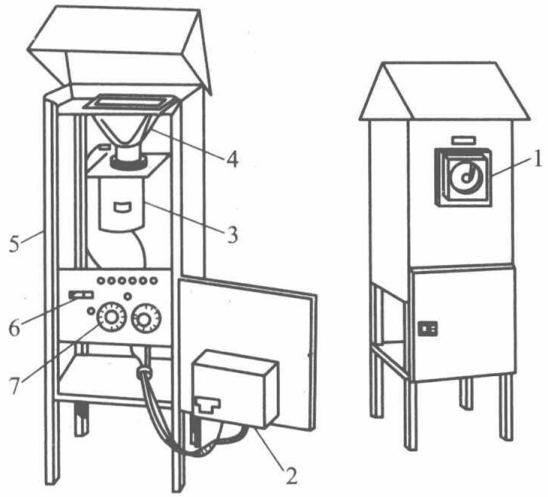
1. 进气口；2. 温度计；3. 二氧化硫吸收瓶；4. 氮氧化物吸收瓶；5. 三氧化铬-石英砂氧化管；6. 恒温装置；7. 滤水阱；8. 干燥器；9. 转子流量计；10. 尘过滤膜及限流孔；11. 三通阀；12. 真空表；13. 泵。

图 3-9 恒温恒流式空气采样器工作原理

2. 颗粒物采样器

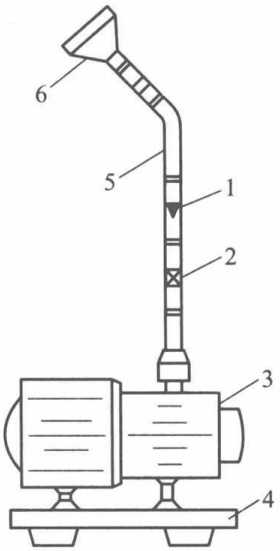
颗粒物采样器有总悬浮颗粒物（TSP）采样器、细颗粒物（$PM_{2.5}$）采样器和可吸入颗粒物（PM_{10}）采样器。

采样器流量一般情况下分为大流量（1.05 m^3/min）、中流量（100 L/min）、小流量（16.67 L/min）三种类型。采样器由切割器、滤膜夹、流量测量及控制部件、抽气泵组成。大流量和中流量 TSP 采样器结构分别如图 3-10 和图 3-11 所示。



1. 流量记录仪；2. 流量控制器；3. 抽气风机；4. 滤料采样夹；5. 壳体；6. 工作计时器；7. 工作计时器的程序控制器。

图 3-10　大流量 TSP 采样器的结构



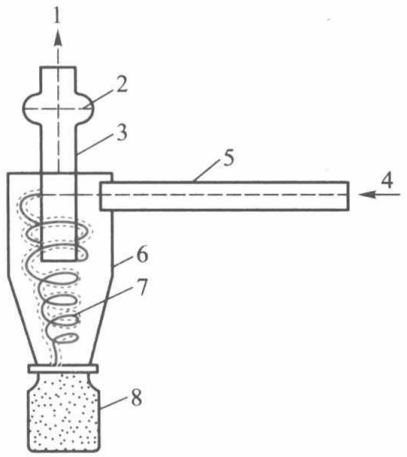
1. 流量计；2. 调节阀；3. 采样泵；4. 减振器；5. 采样管；6. 采样头。

图 3-11　中流量 TSP 采样器的结构

切割器又称分尘器，用于分离规定粒径的颗粒物，如 10 μm 或 2.5 μm。切割器有旋风式、向心式、撞击式等多种。

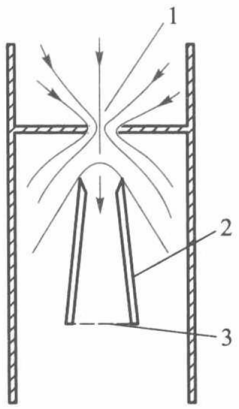
旋风切割器的工作原理如图 3-12 所示。高速空气沿 180°渐开线进入切割器的圆筒内，形成旋转气流，在离心力的作用下，将颗粒物甩到筒壁上并继续向下运动，粗颗粒物在不断与筒壁撞击中失去前进的能量而落入大颗粒物收集器内，细颗粒物随气流沿气体排出管上升，被过滤器的滤膜捕集，从而将粗、细颗粒物分开。

向心式切割器的工作原理如图 3-13 所示。当气流从小孔高速喷出时，因所携带的颗粒物大小不同，惯性也不同，颗粒物质量越大，惯性越大。不同粒径的颗粒物各有一定的运动轨迹，其中，质量较大的颗粒物运动轨迹接近中心轴线，最后进入锥形收集器被底部的滤膜收集；小颗粒物惯性小，离中心轴线较远，偏离锥形收集器入口，随气流进入下一级。第二级的气流喷孔直径和锥形收集器的入口孔径变小，二者之间距离缩短，使小一些的颗粒物被



1. 空气出口；2. 滤膜；3. 气体排出管；4. 空气入口；5. 气体导管；6. 圆筒体；7. 旋转气流轨线；8. 大颗粒物收集器。

图 3-12　旋风切割器的工作原理

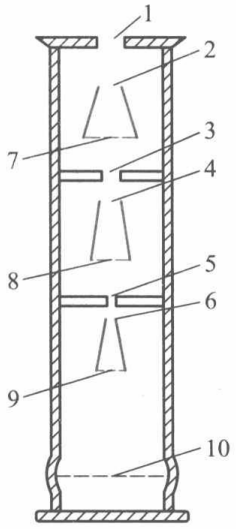


1. 气流喷孔；2. 锥形收集器；3. 滤膜。

图 3-13　向心式切割器的工作原理

收集。第三级的气流喷孔直径和锥形收集器的入口孔径又比第二级小，其间距离更短，所收集的颗粒物更细。如此经过多级分离，剩下的极细颗粒物到达最底部，被夹持的滤膜收集。图 3-14 为三级向心式切割器的工作原理。

撞击式切割器的工作原理如图 3-15 所示。当含颗粒物的气体以一定速度由喷孔喷出后，颗粒物获得一定的动能并且有一定的惯性。在同一喷射速度下，粒径（质量）越大，惯性越大，因此，气流从第一级喷孔喷出后，惯性大的大颗粒物难以改变运动方向，与第一级捕集板碰撞被沉积下来，而惯性较小的小颗粒物则随气流绕过第一级捕集板进入第二级喷孔。因第二级喷孔较第一级小，故喷出颗粒物动能增加，速度增大，其中惯性较大的颗粒物与第二级捕集板碰撞而沉积，而惯性较小的颗粒物继续向下级运动。如此一级一级地进行下去，则气流中的颗粒物由大到小地被分开，沉积在不同的捕集板上，最末级捕集板用玻璃纤维滤膜代替，捕集更小的颗粒物。这种采样器可以设计为三级到六级，也有八级的，称为多级撞击式采样器。单喷孔多级撞击式采样器采样面积有限，不宜长时间连续采样，否则会因捕集板上堆积颗粒物过多而造成损失。多级多喷孔撞击式采样器捕集面积大，应用较普遍的一种称为安德森采样器，由八级组成，每级 200～400 个喷孔，最后一级也是用纤维滤膜代替捕集板捕集小颗粒物。



1、3、5. 气流喷孔；2、4、6. 锥形收集器；7、8、9、10. 滤膜。

图 3-14 三级向心式切割器的工作原理

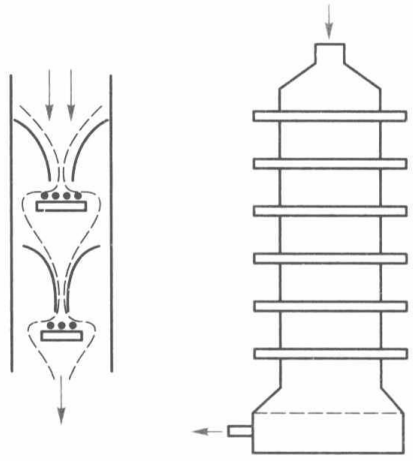


图 3-15 撞击式切割器的工作原理

（a）撞击捕集原理；（b）六级撞击式采样器

采样器必须用标准粒子发生器制备的标准粒子进行校准，在一定采样流量时，采样器中切割器的切割性能要求见表 3-6，其中 D_{a50} 是指切割器对颗粒物的捕集效率为 50% 时所对应的粒子动力学当量直径，σ_g 是指捕集效率的几何标准差，是 D_{a16} 与 D_{a50} 的比值或者 D_{a50} 与 D_{a84} 的比值。这两个比值代表的 σ_g 都应符合表 3-6 中的要求。

表 3-6 颗粒物粒径切割器的切割性能要求

切割性能	PM_{10}	$PM_{2.5}$
$D_{a50}/\mu m$	10±0.5	2.5±0.2
σ_g	1.5±0.1	1.2±0.1

3. 个体采样器

个体采样器主要用于研究空气污染物对人体健康的危害。其特点是体积小、质量小，佩戴在人体上可以随人的活动连续地采样，反映人体实际吸入的污染物量。扩散法采样器由外壳、扩散层和收集剂三部分组成，其工作原理是空气通过采样器外壳通气孔进入扩散层，则被收集组分分子也随之通过扩散层到达收集剂表面被吸附或吸收。收集剂为吸附剂、化学试剂浸渍的惰性颗粒物或滤膜，如用吗啡啉浸渍的滤膜可采集大气中的 SO_2 等。渗透法采样器由外壳、渗透膜和收集剂组成。渗透膜为有机合成薄膜，如硅酮膜等；收集剂一般用吸收液或固体吸附剂，装在具有渗透膜的盒内，气体分子通过渗透膜到达收集剂被收集，如空气中的 H_2S 通过二甲基硅酮膜渗透到含有乙二胺四乙酸二钠的 0.2 mol/L 氢氧化钠溶液而被吸收。

四、采样效率

采样方法或采样器的采样效率是指在规定的采样条件（如采样流量、污染物浓度范围、采样时间等）下所采集到的污染物量占其总量的百分数。由于污染物的存在状态不同，评价方法也不同。

（一）采集气态和蒸气态污染物效率的评价方法

1. 绝对比较法

精确配制一个已知浓度为 c_0 的标准气，用所选用的采样方法采集，测定被采集的污染物浓度（c_1），其采样效率（K）为：

$$K=\frac{c_1}{c_0}\times 100\% \tag{3-3}$$

用这种方法评价采样效率虽然比较理想，但因配制已知浓度的标准气有一定困难，往往在实际应用时受到限制。

2. 相对比较法

在没有标准气的情况下，可在采样系统中串联安装两个相同的装有吸收液的吸收管（瓶），进行正常采样后测定两个吸收管（瓶）中的污染物浓度以评价吸收效率。具体操作为：

将两个吸收管（瓶）分别标记为 1 号和 2 号吸收管（瓶）。设 1 号和 2 号吸收管（瓶）的吸收效率分别为 K_1 和 K_2。

第一次测定时，使气样先通过 1 号吸收管（瓶）再进入 2 号吸收管（瓶），采样后测定出 1 号和 2 号吸收管（瓶）中样品浓度分别为 M_1 和 M_2；计算比值：

$$A=\frac{M_2}{M_1} \tag{3-4}$$

第二次测定时，将 1 号和 2 号吸收管（瓶）对调，使气样先通过 2 号吸收管（瓶）再进入 1 号吸收管（瓶），采样后测定出 1 号和 2 号吸收管（瓶）中样品浓度分别为 N_1 和 N_2；计算比值：

$$B=\frac{N_1}{N_2} \tag{3-5}$$

两次测定、计算结束后，分别计算 1 号和 2 号吸收管（瓶）的吸收效率 K_1 和 K_2。

$$K_1=\frac{1-A\times B}{1+A}\times 100\% \tag{3-6}$$

$$K_2=\frac{1-A\times B}{1+B}\times 100\% \tag{3-7}$$

在实际测定中，样品浓度 M 和 N 也可直接用仪器测定的吸光度值代替。

（二）采集颗粒物效率的评价方法

对颗粒物的采样效率有两种表示方法：一种是用颗粒数采样效率表示，即所采集到的颗粒物粒数占总颗粒物粒数的百分数；另一种是用质量采样效率表示，即所采集到的颗粒物质量占颗粒物总质量的百分数。只有全部颗粒物的大小和质量相同时，这两种采样效率在数值上才相等，但是，实际上这种情况是不存在的，而粒径几微米以下的小颗粒物的颗粒数总是占大部分，而按质量计算却只占很小部分，故质量采样效率总是大于颗粒数采样效率。在空气监测中，评价采集颗粒物方法的采样效率多用质量采样效率表示。

评价采集颗粒物方法的效率与评价采集气态和蒸气态物质采样效率的方法有很大不同。一是配制已知颗粒物浓度的气体在技术上比配制气态和蒸气态物质标准气体要复杂得多，而且颗粒物粒径范围很大，很难在实验室模拟现场存在的气溶胶的各种状态。二是滤料采样就像滤筛一样，能漏过第一张滤料的细小颗粒物，也有可能会漏过第二张或第三张滤料，因此用相对比较法评价颗粒物的采样效率就有困难。为此，评价滤膜的采样效率一般用另一个已知采样效率高的方法同时采样，或串联在它的后面采样，然后进行比较得知。

五、采样记录

采样记录与实验室分析测定记录同等重要。不重视采样记录，往往会导致一大批监测数据无法统计而报废。采样记录的内容有：被测污染物的名称及编号，采样器及编号，采样地点和采样时间，采样流量和采样体积，采样时的温度、相对湿度、气压、风速和主导风向等。

第四节 气态和蒸气态污染物的测定

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、紫外荧光光谱法、电导法、定电位电解法和气相色谱法。其中，紫外荧光光谱法和电导法主要用于自动监测，将在第九章中介绍。下面介绍其他方法。

（一）分光光度法

1. 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法

用甲醛吸收-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。

（1）原理：气样中的 SO_2 被甲醛缓冲溶液吸收后，生成稳定的羟基甲基磺酸加成化合物，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。

（2）测定要点：配制不同浓度的亚硫酸钠标准溶液，加入 0.5 mL 氨基磺酸钠溶液和 0.5 mL 氢氧化钠溶液，混匀后，将试液迅速地全部倒入 1.00 mL 盐酸副玫瑰苯胺显色液中，立即加塞混匀并放入恒温水浴中显色后，在波长 577 nm 处，用 10 mm 比色皿，以水为参比测定吸光度。显色温度与室温之差不应超过 3 ℃，具体见表 3-7。以 SO_2 含量（μg）为横坐标、空白校正后的吸光度为纵坐标，绘制校准曲线。对于短时间采集的样品，将吸收管中的样品溶液移入 10 mL 比色管中，用少量甲醛吸收液洗涤吸收管，洗液并入比色管中并稀释至标线。加入 0.5 mL 氨基磺酸钠溶液，混匀，放置 10 min 以除去氮氧化物的干扰。再加入 0.5 mL 氢氧化钠溶液后将试液迅速地全部倒入盛有盐酸副玫瑰苯胺显色液的另一支 10 mL 比色管中，显色与测定同校准曲线的绘制。测定空气中 SO_2 的检出限为 0.007 mg/m^3，测定下限为 0.028 mg/m^3，测定上限为 0.667 mg/m^3。

表 3-7　SO_2 测定显色温度与显色时间

显色温度/℃	10	15	20	25	30
显色时间/min	40	25	20	15	5
稳定时间/min	35	25	20	15	10
试剂空白溶液吸光度（A_0）	0.030	0.035	0.040	0.050	0.060

对于连续 24 h 采集的样品，将吸收瓶中样品移入 50 mL 容量瓶中，用少量甲醛吸收液洗涤吸收瓶后再倒入容量瓶中，并用吸收液稀释至标线。吸取适当体积的试样于 10 mL 比色管中，再用吸收液稀释至标线，后续操作同短时间采集样品。测定空气中 SO_2 的检出限为 0.004 mg/m^3，测定下限为 0.014 mg/m^3，测定上限为 0.347 mg/m^3。

用分光光度计测定由亚硫酸钠标准溶液配制的标准色列、试剂空白溶液和样品溶液的吸光度，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，并计算出斜率和截距，按下式计算空气中 SO_2 质量浓度：

$$\rho=\frac{A-A_0-a}{b\times V_r}\times\frac{V_t}{V_a} \tag{3-8}$$

式中：ρ——空气中 SO_2 的质量浓度，mg/m^3；

A——样品溶液的吸光度；

A_0——试剂空白溶液的吸光度；

a——标准曲线的截距（一般要求小于 0.005）；

b——标准曲线的斜率，μg^{-1}；

V_t——样品溶液的总体积，mL；

V_a——测定时所取样品溶液的体积，mL；

V_r——换算成参比状态下（101.325 kPa，298.15 K）的采样体积，L。

(3) 注意事项:在测定过程中,主要干扰物为氮氧化物、臭氧和某些重金属元素。可利用氨基磺酸钠来消除氮氧化物的干扰;样品放置一段时间后臭氧可自行分解;利用磷酸及环己二胺四乙酸二钠盐来消除或减少某些重金属离子的干扰,当样品溶液中的二价锰离子浓度达到 1 μg/mL 时,会对样品的吸光度产生干扰。

2. 四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法

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,生成紫红色络合物,在 575 nm 处测量吸光度。当使用 5 mL 吸收液,采样体积为 30 L 时,测定空气中 SO_2 的检出限为 0.005 mg/m^3,测定下限为 0.020 mg/m^3,测定上限为 0.18 mg/m^3。当使用 50 mL 吸收液,采样体积为 288 L 时,测定空气中 SO_2 的检出限为 0.005 mg/m^3,测定下限为 0.020 mg/m^3,测定上限为 0.19 mg/m^3。该方法具有灵敏度高、选择性好等优点,但吸收液毒性较大。

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,最低检出质量浓度为 0.01 mg/m^3。

(二) 定电位电解法

1. 原理

定电位电解法是一种建立在电解基础上的监测方法,其传感器为一个由工作电极(W)、对电极(C)、参比电极(R)及电解液组成的电解池(三电极传感器)。当在工作电极上施加一个大于被测物质氧化还原电位的电压时,被测物质在电极上发生氧化反应或还原反应,如 SO_2、NO_2、NO 的标准氧化还原电位如下:

$$SO_2+2H_2O \xlongequal{} SO_4^{2-}+4H^++2e^- \quad \varphi^\theta=-0.17\ V$$

$$NO_2+H_2O \xlongequal{} NO_3^-+2H^++e^- \quad \varphi^\theta=-0.80\ V$$

$$NO+2H_2O \xlongequal{} NO_3^-+4H^++3e^- \quad \varphi^\theta=-0.96\ V$$

可见,当工作电极电位介于 SO_2 和 NO_2 标准氧化还原电位之间时,扩散到电极表面的 SO_2 选择性地发生氧化反应,同时在对电极上发生 O_2 还原反应:

$$O_2+4H^++4e^- \xlongequal{} 2H_2O$$

总反应为:$2SO_2+O_2+2H_2O \xlongequal{} 2H_2SO_4$

工作电极是由具有催化活性的高纯度金属(如铂)粉末涂覆在透气憎水膜上构成的。气样中的 SO_2 通过透气憎水膜进入电解池后,在工作电极上迅速发生氧化反应,所产生的极限扩散电流与 SO_2 浓度的关系服从菲克扩散定律:

$$I_l=\frac{n\cdot F\cdot A\cdot D\cdot c}{\delta} \tag{3-9}$$

式中:I_l——极限扩散电流;

n——被测物质转移电子数,SO_2 为 2;

F——法拉第常数(96 500 C/mol)；

A——透气憎水膜面积，cm^2；

D——气体扩散系数，cm^2/s；

δ——透气憎水膜厚度，cm；

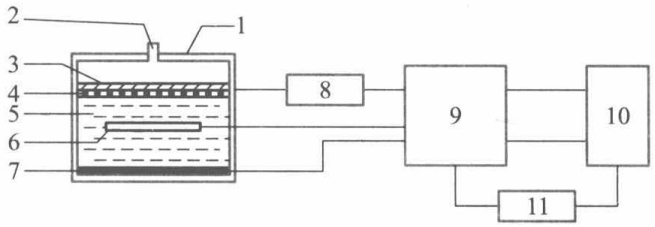
c——被测气体浓度，mol/mL。

在一定的工作条件下，n、F、A、D、δ 均为常数，电化学反应产生的极限扩散电流 I_l 与被测 SO_2 浓度 c 成正比。

定电位电解法检出限为 3 mg/m^3，测定下限为 12 mg/m^3，常用于固定污染源废气中 SO_2 的测定。

2. 定电位电解 SO_2 分析仪

定电位电解 SO_2 分析仪由定电位电解传感器、恒电位源、信号处理及显示、记录系统组成(见图 3-16)。



1. 定电位电解传感器；2. 进气口；3. 透气膜；4. 工作电极(W)；5. 电解质溶液；6. 参比电极(R)；7. 对电极(c)；8. 恒电位源；9. 信号处理系统；10. 显示、记录系统；11. 稳压电源。

图 3-16　定电位电解 SO_2 分析仪

定电位电解传感器将被测气体中 SO_2 浓度信号转换成电流信号，经信号处理系统进行 I/V 转换、放大等处理后，送入显示、记录系统指示测定结果。恒电位源和参比电极是为了向传感器工作电极提供稳定的电极电位，这是保证被测物质单一在工作电极上发生电化学反应的关键因素。为消除干扰因素的影响，还可以采取在传感器上安装适宜的过滤器等措施。用该仪器测定时，也要先用零气和 SO_2 标准气分别调零和进行量程校正。

二、氮氧化物的测定

空气中的氮氧化物以一氧化氮(NO)、二氧化氮(NO_2)、三氧化二氮(N_2O_3)、四氧化二氮(N_2O_4)、五氧化二氮(N_2O_5)等多种形态存在，其中 NO_2 和 NO 是主要存在形态，为通常所指的氮氧化物(NO_x)。它们主要来源于化石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 4 倍，是引起支气管炎、肺损害等疾病的有害物质。目前 NO_2 为我国环境空气质量标准中的基本监测项目之一，NO_x 为其他监测项目之一。

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、化学发光分析法及原电池库仑滴定法等，其中化学发光分析法为自动监测方法，将在第九章中详细介绍。

(一) 盐酸萘乙二胺分光光度法

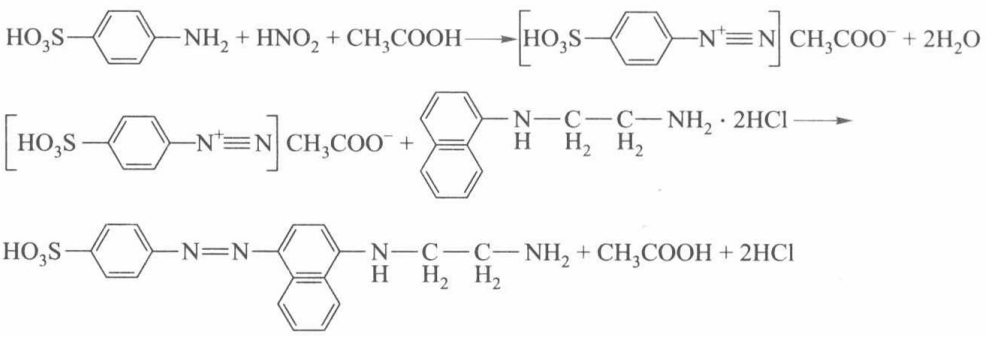
该方法采样与显色同时进行，操作简便，灵敏度高，可直接测定空气中的 NO_2，是国内外普遍

采用的方法。测定 NO_x 或单独测定 NO 时，需要将 NO 氧化成 NO_2，主要采用高锰酸钾氧化法。当吸收液体积为 10 mL，采样 24 L 时，NO_x（以 NO_2 计）的最低检出质量浓度为 0.005 mg/m^3。

1. 原理

用无水乙酸、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。在无水乙酸存在条件下，亚硝酸与对氨基苯磺酸首先发生重氮化反应，然后再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，其在波长 540 nm 处的吸光度与气样中 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：

$$2NO_2 + H_2O = HNO_2 + HNO_3$$

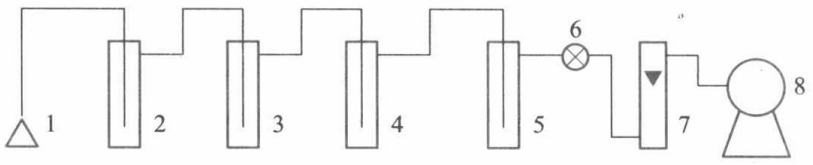


(玫瑰红色偶氮染料)

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. 酸性高锰酸钾溶液氧化法

该方法使用空气采样器按图 3-17 所示流程采集气样。如果测定空气中 NO_x 的短时间浓度，则使用 10.0 mL 吸收液和 5~10 mL 酸性高锰酸钾溶液，以 0.4 L/min 流量采气 4~24 L；如果测定 NO_x 的日平均浓度，则使用 25.0 mL 或 50.0 mL 吸收液和 50 mL 酸性高锰酸钾溶液，以 0.2 L/min 流量采气 288 L。流程中酸性高锰酸钾溶液氧化瓶串联在两支内装显色吸收液的多孔玻板吸收瓶之间，可分别测定 NO_2 和 NO 的浓度。使用棕色吸收瓶或者采样过程中吸收瓶外罩黑色避光罩。采样的同时，将装有吸收液的吸收瓶放置于采样现场，作为现场空白。采样后在暗处放置 20 min，当室温在 20 ℃以下时，放置 40 min 以上再进行吸光度的测定。



1. 空气入口；2. 显色吸收瓶；3. 酸性高锰酸钾溶液氧化瓶；4. 显色吸收瓶；5. 干燥瓶；6. 止水夹；7. 流量计；8. 抽气泵。

图 3-17 空气中 NO_2、NO 和 NO_x 采样流程

测定时，首先配制亚硝酸盐标准溶液色列和试剂空白溶液，同样于暗处放置 20 min，当室温在 20 ℃以下时，放置 40 min 以上，在波长 540 nm 处，用 10 mm 比色皿，以蒸馏水为参

比测量吸光度。根据标准色列扣除试剂空白溶液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:

$$\rho_{NO_2}=\frac{(A_1-A_0-a)\cdot V\cdot D}{b\cdot f\cdot V_r} \tag{3-10}$$

$$\rho_{NO}=\frac{(A_2-A_0-a)\cdot V\cdot D}{b\cdot f\cdot k\cdot V_r} \tag{3-11}$$

$$\rho_{NO_x}=\rho_{NO_2}+\rho_{NO} \tag{3-12}$$

式中:ρ_{NO_2}、ρ_{NO}、ρ_{NO_x}——空气中 NO_2、NO 和 NO_x 的浓度(以 NO_2 计),mg/m^3;

A_1、A_2——第一支和第二支显色吸收瓶中的吸收液采样后的吸光度;

A_0——试剂空白溶液的吸光度;

a、b——标准曲线的截距和斜率(mL/μg);

V、V_r——采样用吸收液体积(mL)和换算为参比状态下的采样体积(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. 注意事项

(1) 当空气中 SO_2 浓度为 NO_x 浓度的 30 倍时,NO_2 的测定结果偏低。

(2) 当空气中含有过氧乙酰硝酸酯(PAN)时,NO_2 的测定结果偏高。

(3) 当空气中臭氧质量浓度超过 0.25 mg/m^3 时,NO_2 的测定结果偏低。采样时在采样瓶入口端串联长 15~20 cm 的硅胶管,可排除干扰。

(二) 原电池库仑滴定法

这种方法与常规库仑滴定法的不同之处是库仑滴定池不施加直流电压,而依据原电池原理工作,如图 3-18 所示。库仑滴定池中有两个电极,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。当进入库仑滴定池的气样中含有 NO_2 时,NO_2 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 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-石英砂氧化管,将 NO 氧化成 NO_2。图 3-19 为这种监测仪的气路系统。

该方法的缺点是 NO_2 在水溶液中还发生副反应,造成 20%~30%的微电流损失,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喷发、森林火灾等也是来源之一。

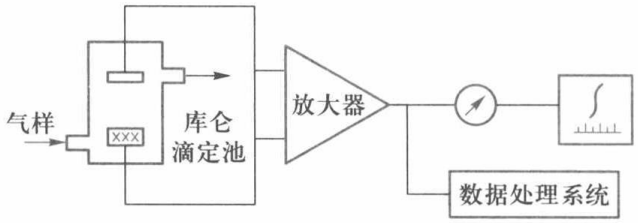
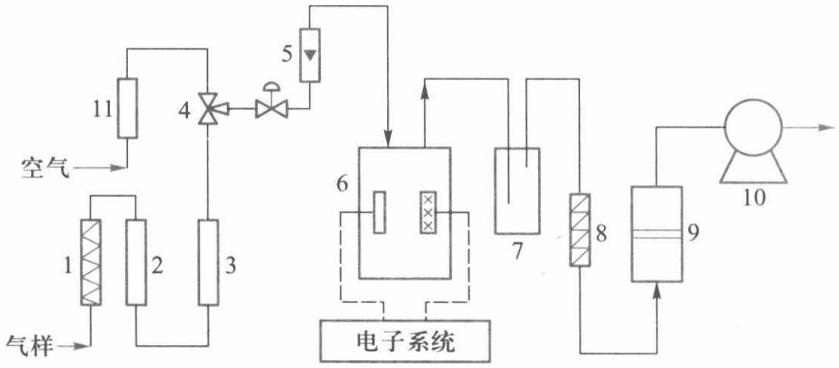


图 3-18 原电池库仑滴定法测定 NO_x 原理



1、8. 加热器;2. 过氧化银过滤器;3. 三氧化铬-石英砂氧化管;4. 三通阀;5. 流量计;
6. 库仑滴定池;7. 缓冲瓶;9. 稳流室;10. 抽气泵;11. 活性炭过滤器。

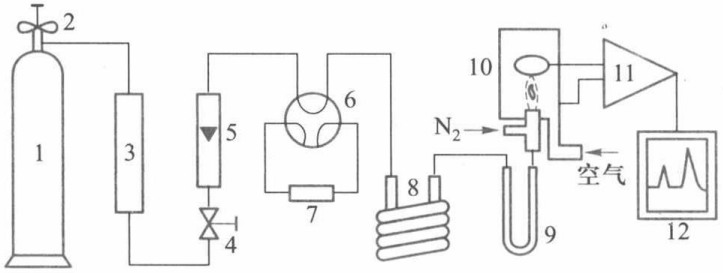
图 3-19 原电池库仑滴定法 NO_x 监测仪气路系统

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,降低血液输送氧的能力,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、昏睡、窒息甚至造成死亡。

测定空气中 CO 的方法有非色散红外吸收法、气相色谱法、定电位电解法、汞置换法等。其中,非色散红外吸收法常用于自动监测,在第九章中介绍。

(一) 气相色谱法

气相色谱法(GC)的原理在第二章第八节已做介绍。用该方法测定空气中 CO 的原理为:空气中的 CO、CO_2 和 CH_4 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 3-20。



1. 氢气钢瓶;2. 减压阀;3. 干燥净化管;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. 火焰离子化检测器;11. 放大器;12. 记录仪。

图 3-20 气相色谱法测定空气中 CO 的流程

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，记录色谱峰，测其峰高，按下式计算定量校正值：

$$K=\frac{\rho_s}{h_s} \tag{3-13}$$

式中：K——定量校正值，表示每毫米峰高代表的 CO（或 CH_4、CO_2）的质量浓度，mg/m^3；

ρ_s——标准气中 CO（或 CH_4、CO_2）的质量浓度，mg/m^3；

h_s——标准气中 CO（或 CH_4、CO_2）的峰高，mm。

在与测定标准气同样的条件下测定气样，测量各组分的峰高（h_x），按下式计算 CO（或 CH_4、CO_2）的质量浓度（ρ_x）：

$$\rho_x=h_x \cdot K \tag{3-14}$$

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%。

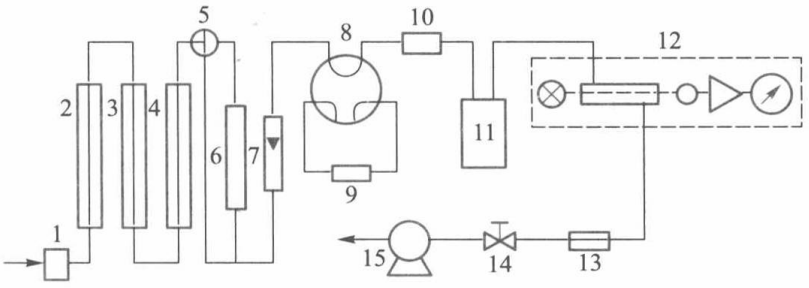
当进样量为 1 mL 时，检出限为 0.2 mg/m^3。

（二）汞置换法

汞置换法也称间接冷原子吸收光谱法。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，带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：

$$CO(气)+HgO(固)\xrightarrow{180\sim200\ ℃}Hg(蒸气)+CO_2(气)$$

汞置换法 CO 测定仪的工作流程如图 3-21 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 紫外线，用光电倍增管、放大器及显示、记录仪表测出吸光度，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。



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. 三通阀；6. 霍加拉特氧化管；7. 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。

图 3-21　汞置换法 CO 测定仪的工作流程

空气中的 CH_4 和 H_2 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，将霍加拉特氧化管串入气路，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（ρ_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（ρ_s）

$$\rho_x = \frac{\rho_s}{h_s} \cdot h_x \tag{3-15}$$

该方法检出限为 0.04 mg/m^3。

四、臭氧和光化学氧化剂的测定

臭氧是氧化性最强的氧化剂之一，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，能强烈吸收紫外线，保护人和生物免受太阳紫外线的辐射。但是，臭氧超过一定浓度，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 的臭氧。

目前测定空气中臭氧广泛采用的方法有靛蓝二磺酸钠分光光度法、硼酸碘化钾分光光度法、化学发光分析法和紫外吸收法。其中，化学发光分析法和紫外吸收法多用于自动监测，将在第九章中介绍。

（一）靛蓝二磺酸钠分光光度法测定臭氧

1. 原理

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，则空气中的臭氧与蓝色的靛蓝二磺酸钠发生等摩尔反应，生成靛红二磺酸钠，使之褪色，根据蓝色减退的程度定量空气中的臭氧浓度。当采样体积为 30 L 时，臭氧的检出限为 0.010 mg/m^3，测定下限为 0.040 mg/m^3，吸收液质量浓度为 2.5 μg/mL 或 5.0 μg/mL 时，测定上限分别为 0.50 mg/m^3 或者 1.00 mg/m^3。

2. 测定要点

装有靛蓝二磺酸钠吸收液的多孔玻板吸收管，需罩黑色避光套，以 0.5 L/min 的流速采气 5～30 L，同时设置两个现场空白样品，当吸收液褪色约 60%时，立即停止采样。

用靛蓝二磺酸钠标准溶液和磷酸盐缓冲溶液配制已知臭氧浓度的标准色列，用 20 mm 比色皿，用水作参比，在 610 nm 波长下测定吸光度，以零浓度的吸光度与各标准管吸光度之差为纵坐标，臭氧质量浓度为横坐标，绘制标准曲线。

采样后的吸收管入气口接尖嘴玻璃管，在出气口用洗耳球加压，使吸收液通过尖嘴，移入容量瓶中，再用水洗涤吸收管、容量瓶定容后，按照与标准色列相同的方法，进行吸光度的测定。臭氧浓度计算式如下：

$$\rho(O_3) = \frac{(A_0 - A - a) \times V}{b \times V_r} \tag{3-16}$$

式中：ρ——空气中臭氧的质量浓度，mg/m^3；

A——样品溶液的吸光度；

A_0——现场空白样品的吸光度平均值；

a——标准曲线的截距；

b——标准曲线的斜率；

V——样品溶液的总体积，mL；

V_r——换算成参比状态下（101.325 kPa，298.15 K）的采样体积，L。

空气中 SO_2、H_2S、PAN、HF 分别高于 750 μg/m³、110 μg/m³、1 800 μg/m³、2.5 μg/m³ 时干扰臭氧的测定，可根据具体情况采取消除或修正措施。

（二）硼酸碘化钾分光光度法测定光化学氧化剂

总氧化剂是空气中除氧以外的那些表现有氧化性的物质，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：

$$\text{光化学氧化剂} = \text{总氧化剂} - 0.269 \times \text{氮氧化物}$$

式中：0.269——NO_2 的校正系数，即在采样后 4～6 h，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，其原理为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 波长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）-碘化钾溶液作臭氧标准溶液（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，以吸光度对相应的臭氧浓度绘制标准曲线，或者用最小二乘法建立标准曲线的回归方程式。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：

$$\rho(\text{光化学氧化剂})(O_3, \text{mg/m}^3) = \frac{(A_1 - A_0) - a}{b \cdot V_n \cdot K} - 0.269\rho \qquad (3\text{-}17)$$

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——标准曲线的截距；

b——标准曲线的斜率，μg^{-1}（以 O_3 计）；

V_n——标准状态下的采样体积，L；

K——采样吸收效率（用相对比较法测定），%；

ρ——同步测定气样中 NO_x 的质量浓度（以 NO_2 计），mg/m³。

用碘酸钾溶液代替臭氧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。

应注意，三氧化铬-石英砂氧化管使用前必须通入高浓度臭氧（如 1 mL/m³，可抽取紫外灯下的空气）老化，否则，采样时臭氧损失可达 50%～90%。

本方法检出限为 0.019 mg/L（按与吸光度 0.01 相对应的臭氧质量浓度计）；当采样 30 L 时，最低检出质量浓度为 0.006 mg/m³。

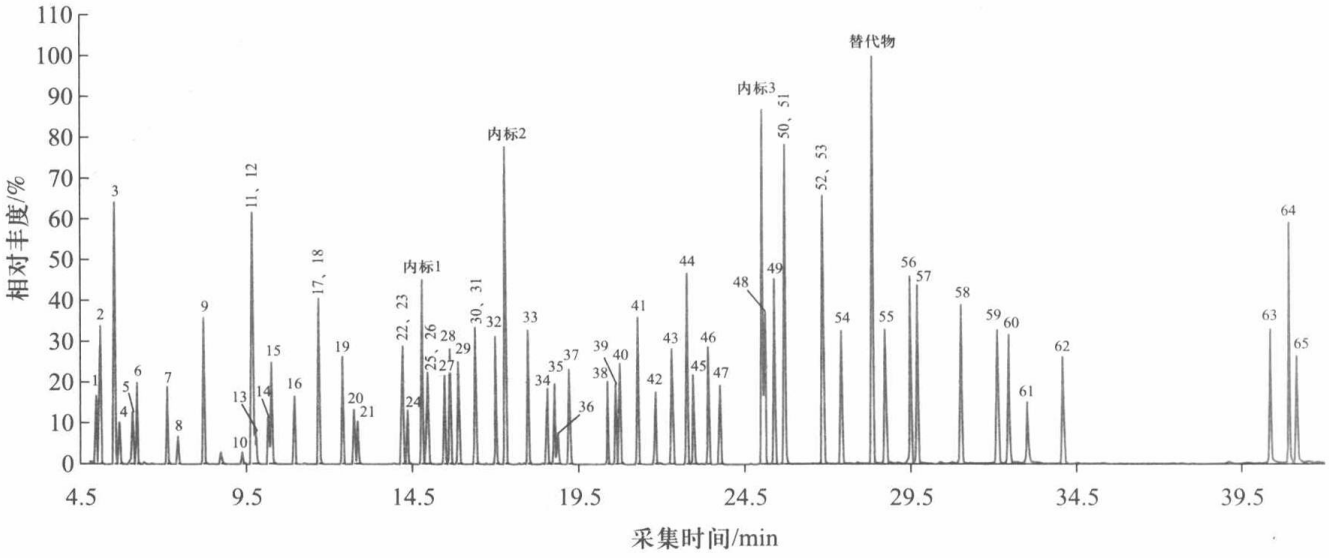
五、挥发性有机物的测定

空气中的挥发性有机物(VOCs)是形成 $PM_{2.5}$ 和臭氧等二次污染物的重要前体物,控制 VOCs 的排放,可加强 $PM_{2.5}$ 和臭氧的协同控制,对实现减污降碳协同增效、促进生态环境质量持续改善有重要意义。

世界卫生组织对 VOCs 的定义为熔点低于室温,而沸点在 50~260 ℃的有机物。从生态环境角度,VOCs 主要考虑能参加大气光化学反应,即产生危害的有机物。美国国家环境保护局(USEPA)对 VOCs 的定义为除一氧化碳、二氧化碳、碳酸、金属碳化物、金属碳酸盐和碳酸铵外,任何参加大气光化学反应的含碳化合物。我国相关标准中也明确了 VOCs 是参与大气光化学反应的有机物。

空气中的 VOCs 采用罐采样/气相色谱-质谱法测定。该方法可测定环境空气中丙烯、二氟二氯甲烷、氯苯、萘等 65 种 VOCs。

采用内壁经惰性化处理的真空不锈钢采样罐采集空气样品,经浓缩、热解析后,通过氦气的载气流,气样进入气相色谱分离后,用质谱进行检测。目标物的总离子流色谱图见图 3-22。



1. 丙烯;2. 二氟二氯甲烷;3. 1,1,2,2-四氟-1,2-二氯乙烷;4. 一氯甲烷;5. 氯乙烯;6. 1,3-1 丁二烯;7. 一溴甲烷;8. 氯乙烷;9. 一氟三氯甲烷;10. 丙烯醛;11. 1,2,2-三氟-1,1,2-三氯乙烷;12. 1,1-二氯乙烯;13. 丙酮;14. 异丙醇;15. 二硫化碳;16. 二氯甲烷;17. 顺-1,2-二氯乙烯;18. 甲基叔丁基醚;19. 正己烷;20. 1,1-二氯乙烷;21. 乙酸乙烯酯;22. 2-丁酮;23. 反-1,2-二氯乙烯;24. 乙酸乙酯;内标 1. 一溴一氯甲烷;25. 四氢呋喃;26. 三氯甲烷(氯仿);27. 1,1,1-三氯乙烷;28. 环己烷;29. 四氯化碳;30. 苯;31. 1,2-二氯乙烷;32. 正庚烷;内标 2. 1,4-二氟苯;33. 三氯乙烯;34. 1,2-二氯丙烷;35. 甲基丙烯酸甲酯;36. 1,4-二噁烷;37. 一溴二氯甲烷;38. 顺-1,3-二氯丙烯;39. 二甲基二硫醚;40. 4-甲基-2-戊酮;41. 甲苯;42. 反-1,3-二氯丙烯;43. 1,1,2-三氯乙烷;44. 四氯乙烯;45. 2-己酮;46. 二溴一氯甲烷;47. 1,2-二溴乙烷;内标 3. 氯苯-d_5;48. 氯苯;49. 乙苯;50. 对二甲苯;51. 间二甲苯;52. 邻二甲苯;53. 苯乙烯;54. 三溴甲烷(溴仿);替代物. 4-溴氟苯;55. 1,1,2,2-四氯乙烷;56. 对乙基甲苯;57. 1,3,5-三甲苯;58. 1,2,4-三甲苯;59. 间二氯苯;60. 对二氯苯;61. 氯代甲苯;62. 邻二氯苯;63. 1,2,4-三氯苯;64. 六氯丁二烯;65. 萘。

图 3-22 65 种挥发性有机物及内标物的总离子色谱图

六、甲醛的测定

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。

测定空气中甲醛常用的方法有酚试剂分光光度法、乙酰丙酮分光光度法、4-氨基-3-联氨-5-巯基-三氮杂茂(AHMT)分光光度法、气相色谱法、离子色谱法等。

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[3-甲基-2-苯并噻唑啉酮腙盐酸盐，$C_6H_4SN(CH_3)C=NNH_2 \cdot HCl$，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 630 nm 波长处用分光光度法测定。采样 10 L 时，最低检出质量浓度为 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。

此方法主要适用于公共场所空气中甲醛的测定。

2. 乙酰丙酮分光光度法

方法原理基于：空气中的甲醛被水吸收后，在 pH 为 6 的乙酸-乙酸铵缓冲溶液中与乙酰丙酮发生反应，在沸水浴条件下，迅速生成稳定的黄色化合物，用分光光度法于 413 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 0.5~10.0 L 时，测定范围为 0.5~800 mg/m^3。

此方法主要适用于环境空气和工业废气中甲醛的测定。

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 6201 担体吸附并发生脱水反应，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，最低检出质量浓度为 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。

4. 离子色谱法

方法原理基于：空气中的甲醛经活性炭富集后，在碱性介质中，用过氧化氢氧化成甲酸。用具有电导检测器的离子色谱仪测定。根据甲酸的峰高间接测定甲醛浓度。离子色谱仪工作原理见第二章。

七、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[$Ca_5(PO_4)_3(F,Cl,OH)$]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、氢氟酸等部门排放或逸散的气体和粉尘。氟化物属于高毒类物质，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-氟离子选择电极法

用在滤膜夹中装有磷酸氢二钾溶液浸渍的乙酸-硝酸纤维微孔滤膜或纤维素滤膜的采样器采样，则空气中的气态氟化物被吸收固定，颗粒态氟化物同时被阻留在滤膜上。采样后的滤膜用盐酸浸取后，用氟离子选择电极法测定。

如需要分别测定气态、颗粒态氟化物时，第一层采样滤膜用经柠檬酸溶液浸渍的纤维素滤膜先阻留颗粒态氟化物，第二、三层用磷酸氢二钾溶液浸渍过的乙酸-硝酸纤维微孔滤膜采集气态氟化物。用水浸取滤膜，测定水溶性氟化物；用盐酸溶液浸取滤膜，测定酸溶性氟化物；用水蒸气热解法或者超声波方法处理滤膜，可测定总氟化物。采样滤膜均应分张测定。离子选择电极测定方法见第二章。

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质量浓度：

$$\rho(\text{氟化物})(\text{F},\text{mg/m}^3)=\frac{m_1+m_2-2m_0}{V_s} \tag{3-18}$$

式中：m_1——第一层采样滤膜中的氟含量，μg；

m_2——第二、三层采样滤膜中的氟含量，μg；

m_0——空白滤膜中的平均氟含量，μg；

V_s——标准状态下的采样体积，L。

分别采集颗粒态、气态氟化物样品时，第一层采样滤膜经酸浸取后，测得结果为酸溶性颗粒态氟化物浓度，计算式如下：

$$\rho(\text{酸溶性颗粒态氟化物})(\text{F},\text{mg/m}^3)=\frac{m_3-m_0}{V_s} \tag{3-19}$$

式中：m_3——第一层采样滤膜中的氟含量，μg；

m_0——空白滤膜中的平均氟含量，μg。

（二）石灰滤纸-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，以氟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，不需要采样动力，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的平均污染。按下式计算氟化物含量：

$$\text{氟化物}[\text{F},\mu\text{g}/(\text{dm}^2\cdot\text{d})]=\frac{m-m_0}{A\cdot t} \tag{3-20}$$

式中：m——采样石灰滤纸中的氟含量，μg；

m_0——空白石灰滤纸中的平均氟含量，μg；

A——采样石灰滤纸暴露在空气中的面积，dm^2；

t——石灰滤纸采样时间，准确至0.1 d。

八、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、H_2S、H_2SO_4 蒸气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 的毫克数表示。最低检出浓度为 0.05 [$mg(SO_3)/(dm^2 \cdot d)$]。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；采样后，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，用碳酸钠溶液淋洗涂层，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：

$$\text{硫酸盐化速率}[SO_3, mg/(dm^2 \cdot d)] = \frac{(m-m_0)}{A \cdot t} \cdot \frac{M(SO_3)}{M(BaSO_4)} \times 100 \qquad (3-21)$$

式中：m——样品 PbO_2 采样管测得 $BaSO_4$ 的质量，mg；

m_0——空白 PbO_2 采样管测得 $BaSO_4$ 的质量，mg；

A——PbO_2 采样管上 PbO_2 涂层面积，cm^2；

t——采样时间，准确至 0.1 d；

$\frac{M(SO_3)}{M(BaSO_4)}$——$SO_3$ 与 $BaSO_4$ 分子量之比，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，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暴露于空气中，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—重量法；方法最低检出浓度为 0.05 mg(SO_3)/[dm^2(碱片)·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。离子色谱测定原理见第二章。

九、总烃及非甲烷总烃的测定

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~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，称为非甲烷总烃(NMHC)。空气中的烃类主要是甲烷，其质量浓度约为 1.5 mg/m^3。但当空气严重污染时，甲烷以外的烃类大量增加。甲烷不参与光化学反应，因此，测定非甲烷总烃对判断和评价空气污染具有实际意义。

空气中的烃类主要来自石油炼制、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。

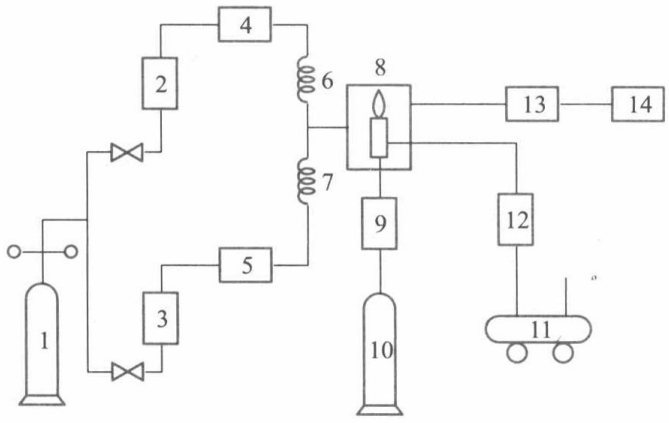
测定总烃和非甲烷总烃的主要方法有：气相色谱法、光电离检测法等。

(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总烃含量。

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：一种方法用除烃后的空气测定空白值，从总烃中扣除；另一种方法用除烃后的空气作载气，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。

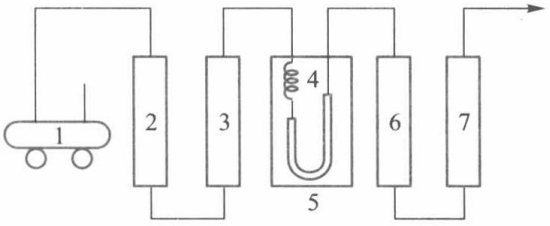
以氮气为载气测定总烃和非甲烷总烃的流程示于图 3-23。气相色谱仪中并联了两根色谱柱，一根是不锈钢螺旋空柱，用于测定总烃；另一根是填充 GDX-502 载体的不锈钢柱，用于测定甲烷。除烃净化装置示于图 3-24。



1. 氮气钢瓶；2、3、9、12. 净化器；4、5. 六通阀(带 1 mL 定量管)；6. 填充 GDX-502 载体的不锈钢柱；7. 空柱；8. 火焰离子化检测器；10. 氢气钢瓶；11. 空气压缩机；13. 放大器；14. 记录仪。

图 3-23 气相色谱法测定总烃和非甲烷总烃的流程

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经定量管和六通阀注入，通过气相色谱仪的空柱到达检测器，可分别得到三种气样的色谱峰。设空气样品总烃峰



1. 空气压缩机；2、6. 硅胶管及 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。

图 3-24　除烃净化装置

高（包括氧峰）为 h_t；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、甲烷标准气通过定量管和六通阀分别注入仪器，经 GDX-502 填充柱分离到达检测器，可依次得到空气样品中甲烷的峰高（h_m）和甲烷标准气样中甲烷的峰高（h'_s）。按下式计算总烃、甲烷和非甲烷总烃的浓度：

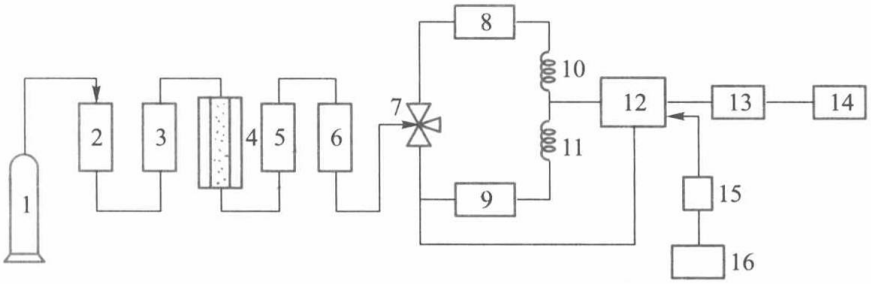
$$\text{总烃（以甲烷计，mg/m}^3\text{）}=\frac{h_t-h_a}{h_s}\cdot\rho_s \tag{3-22}$$

$$\text{甲烷（mg/m}^3\text{）}=\frac{h_m}{h'_s}\cdot\rho_s \tag{3-23}$$

$$\text{非甲烷总烃浓度（以碳计，mg/m}^3\text{）}=\text{（总烃浓度-甲烷浓度）}\times\frac{12}{16} \tag{3-24}$$

式中：ρ_s——甲烷标准气浓度，mg/m^3。

如果用除烃净化空气作载气，测定流程如图 3-25 所示。带火焰离子化检测器的气相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 载体，用于测定甲烷。



1. 空气钢瓶；2. 硅胶管与 5A 分子筛管；3. 活性炭管；4. 高温管式炉（内装钯-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（带 1 mL 定量管）；10. 玻璃微球填充柱；11. GDX-502 填充柱；12. 火焰离子化检测器；13. 放大器；14. 记录仪；15. 净化器；16. 氢气发生器。

图 3-25　用除烃净化空气作载气的气相色谱测定流程

测定时，先配制氧含量和空气样品相近的甲烷标准气，再以除烃净化空气为稀释气配制甲烷标准气系列。然后，将空气样品及甲烷标准气分别经定量管和六通阀注入气相色谱仪的玻璃微球填充柱和 GDX-502 填充柱，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质量浓度：

$$\text{总烃（以甲烷计，mg/m}^3\text{）}=\frac{h_t}{h_{s1}}\cdot\rho_s \tag{3-25}$$

$$甲烷(mg/m^3)=\frac{h_m}{h_{s2}}\cdot\rho_s \tag{3-26}$$

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_{s1}——甲烷标准气经玻璃微球填充柱后得到的峰高，mm；

h_{s2}——甲烷标准气经 GDX-502 填充柱后得到的峰高，mm；

ρ_s——甲烷标准气浓度，mg/m^3。

以上两浓度之差即为非甲烷总烃浓度。

也可以用气相色谱法直接测定空气中的非甲烷总烃，其原理基于：用填充 GDX-502 和 TDX-01 的吸附采样管采集气样，则非甲烷总烃被填充剂吸附，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总烃带入气相色谱仪的玻璃微球填充柱分离，进入火焰离子化检测器检测。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

有机物分子在紫外线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[①])均可被电离测定。光电离检测法通常使用 10.2 eV 的紫外线光源，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总烃。该方法简单，可进行连续监测。但是，所检测的非甲烷总烃是指 C_4 以上的烃，而气相色谱法检测的是 C_2 以上的烃。

十、其他污染物的测定

空气中气态和蒸气态污染物是多种多样的，由于不同地区排放污染物种类不尽相同，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，用火焰离子化检测器检测。根据保留时间定性，根据峰高(或峰面积)利用标准曲线法定量。

(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，根据保留时间定性，根据峰高(或峰面积)利用标准曲线法定量。

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

① $1\ eV \approx 1.602\times10^{-19}\ J$。

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波长处测其吸光度，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）有机氯农药的测定

空气中有机氯农药主要来自农药的生产、使用及农田表层土壤的释放。具有高稳定性的有机氯农药能够进入大气对流层，通过大气输送的方式传播到很远的地方，使污染区域不断扩大。常用的测定方法有气相色谱法和高分辨气相色谱-高分辨质谱（HRGC-HRMS）法。

气相色谱法采用大流量采样器将空气颗粒物和气相中的有机氯农药采集到石英/玻璃纤维滤膜和聚氨酯泡沫上，用乙醚-正己烷混合溶剂提取，提取液经浓缩、净化后，用石英毛细管色谱柱分离后，用电子捕获检测器检测。

高分辨气相色谱-高分辨质谱法的采样同气相色谱法，采样结束后在滤膜和聚氨酯泡沫上加入同位素标记的提取内标，用正己烷-二氯甲烷混合溶剂提取，提取液经浓缩、净化后，加入同位素标记的进样内标，采用高分辨气相色谱-高分辨质谱分离检测，根据保留时间和监测离子丰度比定性，采用同位素稀释法定量。

（四）二噁英类的测定

二噁英类（dioxins）是多氯代二苯并对二噁英（PCDDs）和多氯代二苯并呋喃（PCDFs）的统称，共有210种同类物。二噁英类是一类非常稳定的亲脂性化合物，其分解温度大于700 ℃，极难溶于水，可溶于大部分有机溶剂，因此二噁英类容易在生物体内积累。作为环境内分泌干扰物，二噁英类不仅可以引起免疫系统损害和生殖障碍，还被认为具有很强的致癌性。

二噁英类的测定是利用滤膜和吸附材料对环境空气或废气中的二噁英类进行采样，采集的样品加入^{13}C标记或^{37}Cl标记化合物作为内标，分别对滤膜和吸附材料进行处理得到样品提取液，再经过净化和浓缩转化为最终分析样品溶液，用高分辨气相色谱-高分辨质谱法进行定性和定量的分析。

第五节　颗粒物的测定

空气中颗粒物的测定项目有：可吸入颗粒物（PM_{10}）、细颗粒物（$PM_{2.5}$）、总悬浮颗粒物（TSP）、降尘量及其组分、颗粒物中化学组分含量等。

一、可吸入颗粒物和细颗粒物的测定

测定PM_{10}和$PM_{2.5}$的方法是：首先用符合规定要求的切割器将采集的颗粒物按粒径分离，然后用重量法、β射线吸收法、微量振荡天平法测定。本节主要介绍用于手工监测的重量法，其余方法用于自动监测，将在第九章中详细介绍。

采样前的准备工作包括切割器的清洗、环境温度和大气压的测定、采样器的气密性检查、采样流量检查、滤膜检查并经恒温恒湿平衡处理24 h以上至恒重后称重。

采样时，用无锯齿镊子将滤膜放入洁净的滤膜夹内，并注意滤膜毛面应朝向进气方向。采样结束后，用镊子将滤膜放入滤膜保存盒中，尽快进行恒温恒湿平衡处理，确保采样前后平衡条件一致，平衡后进行称重计算，计算公式为：

$$\rho=\frac{w_2-w_1}{V}\times 1\ 000 \tag{3-27}$$

式中：ρ——PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量浓度，$\mu g/m^3$；

w_1、w_2——采样前、后滤膜的质量，mg；

V——实际采样体积，m^3。

二、总悬浮颗粒物的测定

测定总悬浮颗粒物（total suspended particulate，TSP），国内外广泛采用滤膜捕集-重量法。原理为用采样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。滤膜经处理后，可进行化学组分分析。

根据采样流量不同，采样分为大流量和中流量采样法。大流量采样使用大流量采样器连续采样 24 h，按照下式计算 TSP：

$$TSP(mg/m^3)=\frac{W}{Q_n \cdot t} \tag{3-28}$$

式中：W——阻留在滤膜上的 TSP 质量，mg；

Q_n——实际采样流量，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。依据标准孔口流量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（液位差，以 cm 为单位）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。

三、降尘量及其组分的测定

降尘量是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质量（简称降尘）。自然降尘量主要取决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。

降尘量用重量法测定。有时还需要测定降尘中的可燃物、水溶性和非水溶性物质、灰分，以及某些化学组分。

（一）降尘量的测定

测定降尘量首先要按照本章第二、三节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）℃烘箱内烘干至恒重，按下式计算降尘量：

$$降尘量[t/(km^2 \cdot 30\ d)]=\frac{m_1-m_0-m_a}{A \cdot t}\times 30\times 10^4 \tag{3-29}$$

式中：m_1——降尘瓷坩埚和乙二醇水溶液蒸干并在（105±5）℃烘干至恒重后的质量，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；

A——集尘缸的面积，cm^2；

t——采样时间，精确到 0.1 d。

（二）降尘中可燃物的测定

将上述已测降尘量的瓷坩埚于600 ℃的马弗炉内灼烧至恒重，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，根据它与降尘量之差和集尘缸面积、采样时间，便可计算出可燃物量[t/(km^2 · 30 d)]。

（三）降尘中其他组分的测定

水溶性物质、非水溶性物质及其他组分的分析过程示意于图3-26，其结果以g/(m^2 · 30 d)为单位表示。

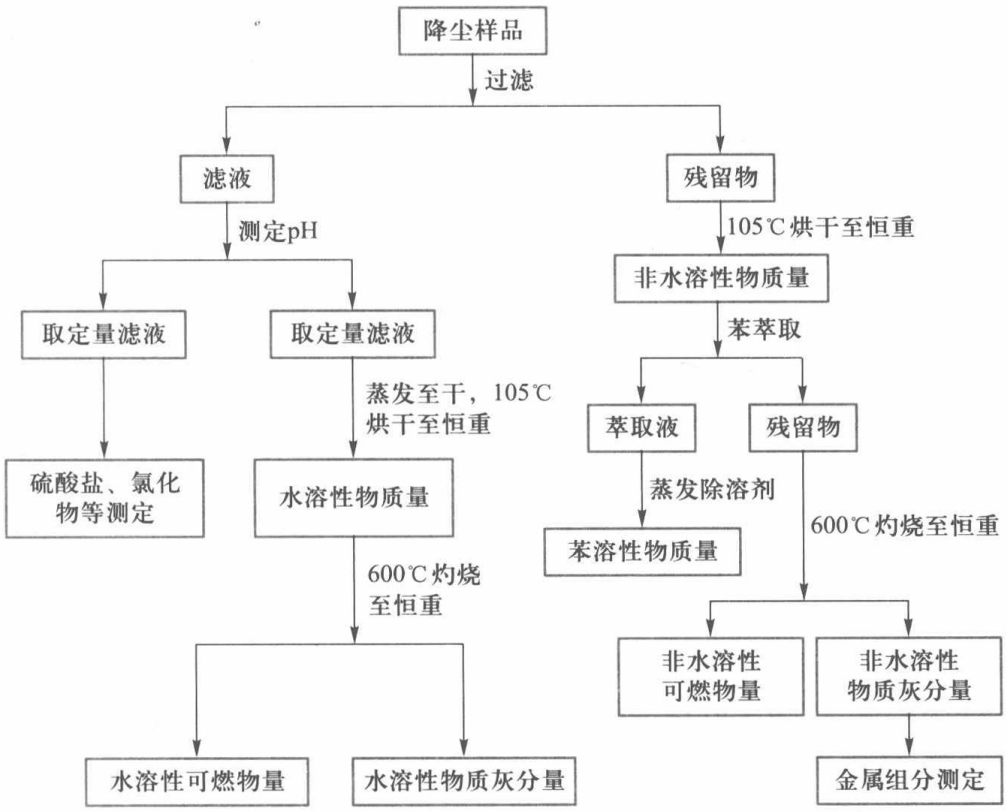


图3-26　降尘组分的分析过程

可燃物总量=水溶性可燃物量+非水溶性可燃物量

灰分总量=水溶性物质灰分量+非水溶性物质灰分量

四、颗粒物中化学组分的测定

（一）水溶性阴阳离子的测定

颗粒物中常需测定的水溶性阴阳离子，多以气溶胶形式存在，目前可通过离子色谱法进行测定的阴离子为F^-、Cl^-、Br^-、NO_2^-、NO_3^-、PO_4^{3-}、SO_3^{2-}、SO_4^{2-}，阳离子为Li^+、Na^+、NH_4^+、K^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}。

采集颗粒物样品后，以去离子水超声提取，阴离子用阴离子色谱柱分离，阳离子用阳离子色谱柱分离，用抑制型或非抑制型电导检测器检测，根据保留时间定性，根据峰高或峰面积标准曲线定量。

（二）金属元素的测定

金属元素的测定方法分为不需要样品预处理和需要样品预处理两类。不需要样品预处

理的方法如中子活化法和X射线荧光光谱法。这些方法灵敏度高,测定速度快,且不破坏试样,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、荧光光谱法、催化极谱分析法、等离子体发射光谱法等,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

样品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。消解试样常用混合酸(见第二章)。

(2) 干式灰化法:将样品放在坩埚中,置于马弗炉内,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:可用原子吸收光谱法、桑色素荧光光谱法或气相色谱法测定。

原子吸收光谱法测定原理:用过氯乙烯滤膜采样,经干式灰化法或湿式消解法分解样品并制成样品溶液,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,最低检出质量浓度一般可达3×10^{-10} mg/m^3。

桑色素荧光光谱法测定原理:将采集在过氯乙烯滤膜上的含铍颗粒物用硝酸-硫酸消解,制成样品溶液。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的滤膜制成25 mL样品溶液,取5 mL测定时,最低检出质量浓度为5×10^{-7} mg/m^3。

气相色谱法测定原理: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,以峰高定量。

(2) 六价铬:广泛应用分光光度法或原子吸收光谱法测定。

二苯碳酰二肼分光光度法测定原理: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,当采样体积为30 m^3,取1/4张滤膜(直径8~10 cm)测定时,最低检出质量浓度为4×10^{-5} mg/m^3。

原子吸收光谱法测定原理:滤膜上的六价铬用三辛胺、甲基异丁基酮络合提取,于357.9 nm波长处用原子吸收分光光度计测定。

(3) 铁:用过氯乙烯滤膜采样,经干式灰化法或湿式消解法分解样品并制成样品溶液。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-菲咯啉生成红色络合物,对535 nm波长有特征吸收,用分光光度法测定。当将采集8.6 m^3气样的滤膜制成100 mL样品溶液,取5 mL测定时,最低检出质量浓度为2.3×10^{-4} mg/m^3。

还可以用原子吸收光谱法测定颗粒物中的铁。

(4) 砷:常用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法、硼氢化钾-硝酸银分光光度法或原子吸收光谱法测定。

二乙基二硫代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530 nm波长处用分光光度法定量。

当采样体积为 5 m^3，取 1/2 张采样滤纸测定时，最低检出质量浓度可达 1.6×10^{-4} mg/m^3。

硼氢化钾-硝酸银分光光度法的原理是：按照二乙基二硫代氨基甲酸银法采样，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 波长处用分光光度法测定。

原子吸收光谱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砷化氢，由载气带入石英管原子化器，测定对 193.7 nm 特征光的吸收，用标准曲线法定量。

（5）硒：测定方法有紫外分光光度法、荧光光谱法等。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。

两种方法均用纤维滤膜采样，样品经硝酸-高氯酸消解制成样品溶液。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-苯并苤硒脑，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，最低检出质量浓度为 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-苯并苤硒脑后，用环己烷萃取，于 378 nm 处测定，当采气体积为 200 m^3 时，最低检出质量浓度为 5.5×10^{-4} μg/m^3。

（6）铅：测定铅一般用原子吸收光谱法，也可以用双硫腙分光光度法，但操作烦琐，要求严格。

原子吸收光谱法：用过氯乙烯滤膜采样，采样滤膜经稀硝酸浸取或硫酸-干式灰化法制成样品溶液，用火焰原子吸收光谱法测定，其特征吸收波长为 283.3 nm。当采样体积为 50 m^3，取 1/2 张滤膜测定时，最低检出质量浓度为 5×10^{-4} mg/m^3（稀硝酸浸取法）、2×10^{-4} mg/m^3（硫酸-干式灰化法）。

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络合物，用三氯甲烷萃取后，用分光光度计于 515 nm 波长处测定。当采样体积为 25 m^3，取 1/4 张滤膜测定时，最低检出质量浓度为 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-干式灰化法消解，制备成样品溶液，用火焰原子吸收光谱法或石墨炉原子吸收光谱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-甲基异丁基酮萃取分离后再测定。如选用石墨炉原子吸收光谱法测定，可使用氘灯扣除背景值，消除干扰。

（三）有机物的测定

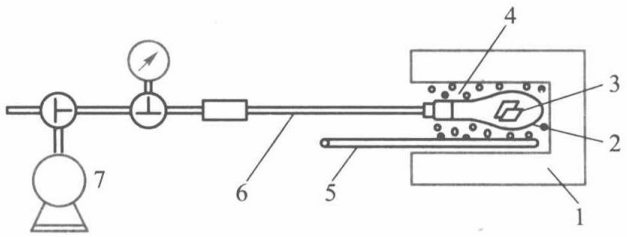
颗粒物中的有机组分种类多，多数具有毒性，如有机氯和有机磷农药、芳香烃类和酯类化合物等。其中，受到普遍重视的是多环芳烃（PAHs），如菲、蒽、芘等达几百种，有不少具有致癌作用。3,4-苯并芘[简称苯并（*a*）芘或 B*a*P]就是其中一种强致癌物质，它主要来自含碳燃料及有机物热解过程中的产物。煤炭、石油等在无氧加热裂解过程中，产生的烷烃、烯烃等经过脱氢、聚合，可产生一定数量的苯并（*a*）芘，并吸附在烟气中的可吸入颗粒物上散布于空气中；香烟烟雾中也含苯并（*a*）芘。

测定苯并（*a*）芘的主要方法有荧光光谱法、高效液相色谱法、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 3-27。将采样滤膜放在烧瓶内，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。



1. 电炉；2. 烧瓶；3. 采样滤膜；4. 玻璃棉；5. 温度计；6. 升华管；7. 真空泵。

图 3-27 真空充氮升华法提取装置

2. 多环芳烃的分离

多环芳烃提取液中包含它们的各种同系物，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，将滤纸条用水漂洗、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乙酰化滤纸下沿 3 cm 处，用冷风吹干，挂在层析缸中（见图 3-28），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，至乙酰化滤纸下沿浸入 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反复多次分配，按其分配系数大小依次被分开，在乙酰化滤纸的不同高度处留下不同组分的斑点。取出乙酰化滤纸、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。

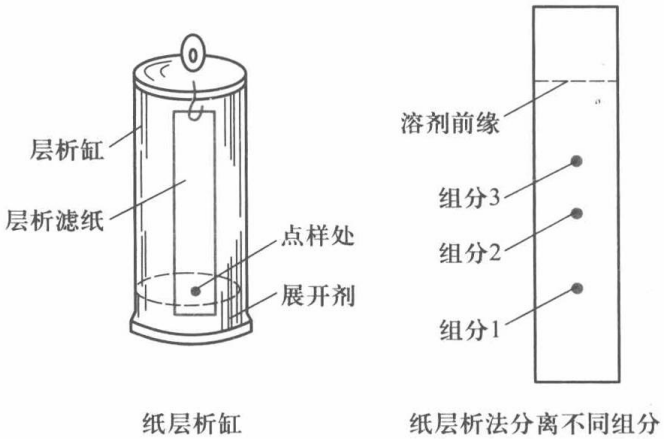


图 3-28 纸层析法示意图

（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：一种是若斑点有颜色或在特定光线照射下显色，则可根据不同组分的特有颜色辨认；另一种是在点样的同时，将被测组分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-荧光光谱法：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，以荧光光谱法测定。当采气体积为 40 m^3 时，该方法最低检出质量浓度为 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线照射时，便吸收紫外线而被激发，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 波长处发射荧光的其他多环芳烃在 405 nm 波长处也发射荧光，故需同时测定 402 nm、408 nm 波长处的荧光强度（F_{402}、F_{408}），并按以下两式分别计算标准样品、空白样品、待测样品的相对荧光强度（*F*）和颗粒物中 B*a*P 的质量浓度：

$$f = F_{405} - \frac{F_{402} + F_{408}}{2} \tag{3-30}$$

$$\text{空气中 BaP}(\mu g/m^3) = \frac{f_2 - f_0}{f_1 - f_0} \cdot \frac{m \cdot R}{V_s} \tag{3-31}$$

式中：f_2——待测样品斑点洗脱液相对荧光强度；

f_0——空白样品斑点洗脱液相对荧光强度；

f_1——标准样品斑点洗脱液相对荧光强度；

m——标准样品斑点中 B*a*P 的质量，μg；

R——提取液总量和点样量的比值；

V_s——标准状态下的采样体积，m^3。

也可以将层析分离后的 B*a*P 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）：测定颗粒物中 B*a*P 的方法是将采集在玻璃纤维滤膜上的颗粒物中的 B*a*P 在乙腈或二氯甲烷中，用超声提取，再将离心后的上清液注入高效液相色谱仪测定。采用 ODS-C18 色谱柱将样品溶液中的 B*a*P 与其他有机组分分离后，进入荧光检测器测定。荧光检测器使用波长 305 nm 的激发光，波长 430 nm 的发射光。根据样品溶液 B*a*P 峰面积或峰高，标准溶液 B*a*P 峰面积或峰高及其质量浓度，标准状态下的采样体积，计算颗粒物中 B*a*P 的含量。当采样体积为 1 512 m^3（标准状态），取 1/10 滤膜，用 5.0 mL 乙腈提取时，方法最低检出质量浓度可低至 0.3 ng/m^3。

第六节 空气质量指数

一、空气质量指数的定义与分级

空气质量指数(air quality index, AQI)是指将空气质量标准中的六项基本监测项目 SO_2、NO_2、CO、O_3、PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 浓度依据适当的分级浓度限值对其进行等标化,计算得到简单的无量纲指数,并通过分级,直观、简明、定量地描述环境污染的程度,向公众提供健康指引。空气质量指数分级划分见表 3-8。

表 3-8 空气质量指数分级划分

空气质量指数	空气质量指数级别	空气质量指数类别及表示颜色		对健康影响情况	建议采取的措施
0~50	一级	优	绿色	空气质量令人满意,基本无空气污染	各类人群可正常活动
51~100	二级	良	黄色	空气质量可接受,但某些污染物可能对极少数异常敏感人群健康有较弱影响	极少数异常敏感人群应减少户外活动
101~150	三级	轻度污染	橙色	易感人群症状有轻度加剧,健康人群出现刺激症状	儿童、老年人及心脏病、呼吸系统疾病患者应减少长时间、高强度的户外锻炼
151~200	四级	中度污染	红色	进一步加剧易感人群症状,可能对健康人群心脏、呼吸系统有影响	儿童、老年人及心脏病、呼吸系统疾病患者避免长时间、高强度的户外锻炼,一般人群适量减少户外活动
201~300	五级	重度污染	紫色	心脏病和肺病患者症状加剧,运动耐受力降低,健康人群普遍出现症状	儿童、老年人及心脏病、肺病患者留在室内,停止户外活动,一般人群减少户外活动
>300	六级	严重污染	橘红色	健康人群耐受力降低,有明显强烈症状,提前出现某些疾病	儿童、老年人及患者应留在室内,避免体力消耗,一般人群应避免户外活动

二、空气质量分指数的分级依据

将单项污染物的空气质量指数称为某污染物的空气质量分指数(IAQI)。

根据《环境空气质量标准》(GB 3095—2012)的相关内容,分别规定了 SO_2、NO_2、CO 的 24 h 和 1 h 平均浓度限值,PM_{10}、$PM_{2.5}$ 的 24 h 平均浓度限值,以及 O_3 的 1 h 滑动平均浓度限值和 8 h 滑动平均浓度限值。空气质量分指数及对应的污染物项目浓度限值见表 3-9。

表 3-9　空气质量分指数及对应的污染物项目浓度限值

空气质量分指数(IAQI)		0	50	100	150	200	300	400	500
污染物项目浓度限值	二氧化硫(SO_2)24 h 平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)	0	50	150	475	800	1 600	2 100	2 620
	二氧化硫(SO_2)1 h 平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)①	0	150	500	650	800	②	②	②
	二氧化氮(NO_2)24 h 平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)	0	40	80	180	280	565	750	940
	二氧化氮(NO_2)1 h 平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)①	0	100	200	700	1 200	2 340	3 090	3 840
	PM_{10} 24 h 平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)	0	50	150	250	350	420	500	600
	一氧化碳(CO)24 h 平均/($mg \cdot m^{-3}$)	0	2	4	14	24	36	48	60
	一氧化碳(CO)1 h 平均/($mg \cdot m^{-3}$)①	0	5	10	35	60	90	120	150
	臭氧(O_3)1 h 滑动平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)	0	160	200	300	400	800	1 000	1 200
	臭氧(O_3)8 h 滑动平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)	0	100	160	215	265	800	③	③
	$PM_{2.5}$ 24 h 平均/($\mu g \cdot m^{-3}$)	0	35	75	115	150	250	350	500

注：① 二氧化硫(SO_2)、二氧化氮(NO_2)和一氧化碳(CO)的 1 h 平均浓度限值仅用于实时报，在日报中需使用相应污染物的 24 h 平均浓度限值。

② 二氧化硫(SO_2)1 h 平均浓度值高于 800 $\mu g/m^3$的，不再进行其空气质量分指数计算，二氧化硫(SO_2)空气质量分指数按 24 h 平均浓度值计算的分指数报告。

③ 臭氧(O_3)8 h 滑动平均浓度值高于 800 $\mu g/m^3$的，不再进行其空气质量分指数计算，臭氧(O_3)空气质量分指数按 1 h 滑动平均浓度值计算的分指数报告。

三、空气质量指数的计算方法

首先根据各种污染物的实测浓度及其分指数分级浓度限值(表 3-9)计算各项空气质量分指数。当某种污染物实测质量浓度(C_p)处于两个浓度限值之间时，其空气质量分指数(IAQI)按下式计算：

$$IAQI_p = \frac{IAQI_{Hi} - IAQI_{Lo}}{BP_{Hi} - BP_{Lo}}(C_p - BP_{Lo}) + IAQI_{Lo} \tag{3-32}$$

式中：$IAQI_p$——污染物 p 的空气质量分指数；

C_p——污染物 p 的实测质量浓度值；

BP_{Hi}，BP_{Lo}——分别为表 3-9 中与 C_p 相近的污染物 p 的浓度限值的高位值与低位值；

$IAQI_{Hi}$，$IAQI_{Lo}$——分别为表 3-9 中与 BP_{Hi}，BP_{Lo}对应的空气质量分指数。

计算得到各项污染物的空气质量分指数后，AQI 为各项空气质量分指数中的最大值，即

$$AQI = \max\{IAQI_1, IAQI_2, IAQI_3, \cdots, IAQI_n\} \tag{3-33}$$

当 AQI 大于 50 时，IAQI 最大的污染物为首要污染物。

根据表 3-9 的限值，IAQI 大于 100，即超过了空气质量标准的二类标准浓度限值，属于超标污染物。

第七节　酸沉降监测

空气中的污染物可通过降水或气流作用沉降到地面，从而对土壤、森林、湖泊等生态系统造成潜在危害，其中酸性物质的沉降导致的酸雨是目前世界普遍关注的环境问题之一。

因此通过对酸沉降的监测可了解降落到地面的酸性沉降物的主要组成，以及某些污染组分的性质和含量，可为分析和控制空气污染提供依据。

酸性污染物通过雨、雪、雾或者冰雹等在高空中吸收后落到地面的沉降过程称为湿沉降，而当降水的 pH 小于 5.6 时，又称为酸雨。在不发生降水的情况下，酸性污染物在大气中通过重力、颗粒物吸附等作用由大气沉降到地面的过程称为干沉降。本节按照湿沉降及干沉降监测分别介绍。

一、湿沉降

（一）采样点布设

采样点设置数目应视研究目的和区域具体情况确定。我国规定，对于常规监测，人口 50 万以上的城市布三个采样点，50 万以下的城市布两个采样点。采样点位的选择应有代表性，要考虑到点位附近土地使用情况基本不变。还应考虑点位周围地形特征、土地使用特征及气象状况（如年降水量和主导风向）。以下为具体要求：

（1）受局部气象条件影响大的区域不应设置采样点，如山谷、山顶等。

（2）若所在地存在污染源，采样点不得被其所影响。

（3）不适宜在受地热影响大的火山区域、温泉区域及受农业和畜牧业影响大的草原和牧场等地设置采样点。

（4）采样点不得被人类活动、工厂、商业、自然资源开发等因素影响，并与大污染源应保证 20 km 以上距离，局部污染源保证 1 km 以上距离，与主要人口居住区、主要公路、机场等保证 50 km 以上距离。

（5）采样点的区域应具有适合安放采样器的优势条件，便于采样操作进行及设备维修。

（二）样品采集

1. 采样器

自动采样器：主要组成部分为接雨（雪）器、防尘盖、雨传感器、样品容器等。防尘盖用于遮挡接雨（雪）器但在下雨（雪）时会自动打开，采样器应满足相应设计条件才可被应用，例如：① 防尘盖须在降水开始 1 min 内打开，在降水结束后 5 min 内关闭；② 合理设计采样器外观；③ 样品容积足够大以防止因降水量过大而导致样品溢出；④ 采样器对电源适应性强且在极端天气下可正常工作。

手动采样器：若采样点无自动采样器则采用手动采样。手动采样器的构成为一个接雨（雪）的聚乙烯塑料漏斗、一个放漏斗的架子、一个样品容器。

2. 采样时间及频率

下雨时，每 24 h 采样一次。若一天中有几次降雨（雪）过程，可合并为一个样品测定；若遇连续几天降雨（雪），则将上午 9 时至次日上午 9 时的降雨（雪）视为一个样品。

3. 样品采集步骤

（1）将接雨（雪）器洗净并晾干安装在自动采样器上，若采样地区连续多日未有降水，则 3~5 d 将自动采样器清洗一次。如采用手动采样，则需将接雨（雪）器清洗好并在室内进行密闭保存，降水发生前再放置于采样点处；若将接雨（雪）器放置在采样点处 2 h 后也未有降水事件发生，则需重新清洗接雨（雪）器并保存用于下一次采样。

（2）降水事件结束，需将样品容器取下，并称取去除样品容器质量的样品质量，将其与同步监测的降水量进行比较。

（3）测定一部分样品电导率（EC）和 pH，剩余样品过滤后放置冰箱保存，以备分析离子组分。若采集到的样品量少于 50 g，则只需测定 EC 和 pH。从样品采集到分析的存放时间不宜过长，一般为 10 d 左右，不超过 15 d。

（4）以上步骤完成后，清洗接雨（雪）器和样品容器并晾干，以便下一次采样使用。

另外，若采样点与实验室距离太远，则需在采样点附近搭建小型实验室以便于实验进行。

（三）样品组分的测定

1. 测定项目

测定项目一般为：EC、pH、NO_3^-、F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、Na^+、K^+、NH_4^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}、降水量等，每逢降水事件发生务必测定 EC、pH 两项指标，同时记录此次降水量；对于其他指标的测定，一般在当月有降水发生时，国家酸雨检测网监测点会对全部离子项目进行测定，若实验室条件有限也应在每月至少选择一个或者几个降水量较大时，进行全部项目的测定。各个实验室也可以根据实际情况选测：Br^-、HCO_3^-、$HCOO^-$、CH_3COO^-、NO_2^-、SO_3^{2-}、PO_4^{3-}等。

2. 测定方法

（1）pH 的测定

pH 的测定是酸雨调查最重要的项目。清洁的雨水一般被 CO_2 饱和，pH 为 5.6～5.7，雨水的 pH 小于该值时即为酸雨。常用测定 pH 的方法为玻璃电极法。

（2）电导率的测定

雨水的电导率大体上与降水中所含离子的浓度成正比，测定雨水的电导率能够快速地推测雨水中溶解性物质总量。一般用电导率仪或电导仪测定。

（3）硫酸根的测定

降水中的 SO_4^{2-} 主要来自气溶胶和颗粒物中可溶性硫酸盐及气态 SO_2 经催化氧化形成的硫酸雾，其一般浓度范围为几毫克每升至 100 mg/L。该指标用于反映空气被含硫化合物污染的状况。其测定方法有铬酸钡-二苯碳酰二肼分光光度法、硫酸钡比浊法、离子色谱法等。

（4）亚硝酸根和硝酸根的测定

降水中的 NO_2^- 和 NO_3^- 来源于空气中的 NO_x，是导致降水 pH 降低的原因之一。其测定方法有离子色谱法、盐酸萘乙二胺分光光度法、紫外分光光度法等。

（5）氟离子的测定

降水中 F^- 的含量是反映局部地区氟污染的指标，其测定方法有离子选择电极法、离子色谱法和氟试剂分光光度法等。

（6）氯离子的测定

氯离子是衡量空气中的氯化氢导致降水 pH 降低和判断海盐粒子影响的标志，测定方法有硫氰酸汞-高铁分光光度法、离子色谱法等。离子色谱法可以连续测定降水中的 F^-、Cl^-、NO_3^-、SO_4^{2-}等。

（7）铵离子的测定

空气中的氨进入降水中形成铵离子，它们能中和酸雾，对抑制酸雨是有利的。然而，其随降水进入河流、湖泊后，增加了水中营养组分。测定 NH_4^+ 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、离子色谱法等。

（8）钾、钠、钙、镁离子的测定

降水中 K^+、Na^+ 的浓度一般为几毫克每升，常用原子吸收光谱法、离子色谱法测定。

Ca^{2+}是降水中的主要阳离子之一，其浓度一般为几毫克每升至数十毫克每升，它对降水中酸性物质起着重要的中和作用。测定方法有原子吸收光谱法、络合滴定法、偶氮氯膦Ⅲ分光光度法等。

Mg^{2+}在降水中的浓度一般为几毫克每升，常用原子吸收光谱法测定。

二、干沉降

（一）采样点布设

参照湿沉降。

（二）样品采集

1. 采样设备及方法

采用多层滤膜法采集干沉降样品，图 3-29 为多层滤膜结构示意图。将事先处理过的四层滤膜安装在采样头上，抽气泵作为采样动力，使空气自下而上通过这四层滤膜。

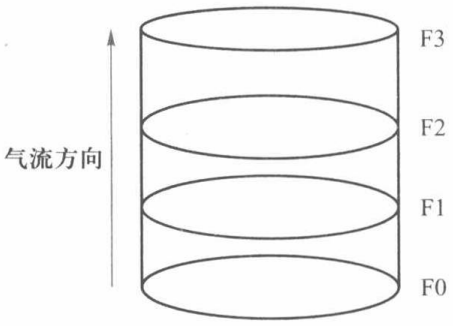


图 3-29 多层滤膜结构示意图

图中 F0 为聚四氟乙烯膜，孔径为 0.8 μm，用于采集空气中的气溶胶；F1 为聚酰胺膜，孔径为 0.45 μm，用于采集空气中的气态 HNO_3及部分 SO_2、气态 HCl、NH_3；F2 为用碳酸钾或碳酸钠处理后的纤维膜，用于采集剩余的 SO_2、气态 HCl；F3 为用磷酸等处理后的纤维膜，用于采集剩余的 NH_3。

采样流量通常为 1 L/min，采样时间为一周；如果采样点污染物的浓度太低，也可以将采样流量定为 2 L/min。也可采样一天，但流量需为 15 L/min 左右。

2. 采样时间及频率

由于干沉降存在设备成本及操作难度较大的问题，需要根据当地实际情况进行项目测定，若采样点附近存在空气自动监测站，便可直接利用其测定的数据，除此之外，测定频率、质量控制及其他相关要求也要根据实际情况确定，通常连续每周一次进行气态 HNO_3、NH_3、HCl、气溶胶等项目的采样测定。

3. 样品的保存

将样品装在聚乙烯滤膜盒中，并放置在冰箱中保持温度在 3~5 ℃，以备后续分析操作。

（三）样品组分的测定

1. 测定项目

滤膜层数不同，测定的项目也不同，各层滤膜具体测定项目见表 3-10。

表 3-10 各层滤膜上截留样品的监测项目

滤膜	监测项目
F0	NO_3^-、F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、Na^+、K^+、NH_4^+、Ca^{2+}、Mg^{2+}
F1	NO_3^-、F^-、Cl^-、SO_4^{2-}、NH_4^+
F2	Cl^-、SO_4^{2-}
F3	NH_4^+

2. 测定方法

参照湿沉降。

第八节　室内环境空气质量监测

室内环境是指工作、生活及其他活动所处的相对封闭的空间，包括住宅、办公室、学校教室、医院、娱乐等室内活动场所，室内环境空气质量与人体健康密切相关。室内空气质量主要关注有毒有害污染因子指标和舒适性指标两大类，目前我国规定并有参考值的室内空气质量监测项目分为物理、化学、生物和放射性参数。其中，物理性参数包括温度、相对湿度、风速、新风量等，主要针对夏季开空调和冬季采暖期时门窗紧闭的情况；化学性参数包括 O_3、NH_3、CO、SO_2、NO_2、甲醛、苯、甲苯、二甲苯、$PM_{2.5}$、PM_{10}、CO_2、苯并(*a*)芘、总挥发性有机物(TVOC)、三氯乙烯、四氯乙烯等；生物性参数为细菌总数；放射性参数为氡(^{222}Rn)。

一、采样点布设

采样点的位置与数量根据室内面积与现场情况确定，原则上要能正确反映污染物的污染程度。一般面积与数量的关系如表 3-11 所示。

表 3-11　室内环境空气质量监测布点数量

面积/m^2	<25	25~50(不含)	50~100(不含)	≥100
采样点数量	1	2~3	3~5	至少 5

具体布点时应按对角线或者梅花形均匀布点，避开通风口和热源，距墙壁大于 0.5 m，距门窗大于1 m。布点高度与人的呼吸带高度一致，一般为 0.5~1.5 m，也可根据特征人群的高矮(如幼儿园)，或者使用功能，以及人群在室内立、坐或卧时间的长短，增加 0.3~0.6 m 相对高度的采样。

采样应在对外门窗、空气净化设备及新风系统关闭 12 h 后进行，并在采样时仍保持关闭。若室内采用集中空调，空调应正常运转。物理性指标和室内氡累积(固体核径迹测量方法)的测量，以及其他未能满足前述要求情况下的测量，应在房屋正常使用状态下进行。

二、采样方法和采样装置

根据污染物在室内环境空气中的存在状态，选择合适的采样方法和采样装置。

(一) 采样方法

采样方法主要有筛选法和累积法。筛选法宜采样 45 min。如使用直读仪器，采样间隔时间为 10~15 min，每个点位至少监测 4 次，最终结果以时间加权平均值表示。特殊情况(如氡)下，按照不同测定方法要求，采样至少 24 h(连续测量方法)或采样 2~7 d(活性炭盒测量方法)。累积法按年平均、24 h 平均、8 h 平均的要求，根据测定方法的不同，可连续或间隔采样，间隔采样的最终结果以时间加权平均值表示。氡采用固体核径迹测量方法采样。

指标要求采用年平均和 8 h 平均的指标，在测定方法允许的情况下，可先进行筛选法采样，若检验结果符合指标要求，可直接评价；若不符合，应按累积法采样。苯并(*a*)芘、

$PM_{2.5}$、PM_{10} 等采用 24 h 平均的指标因测定方法限制，无法采用筛选法，需直接采用累积法。

（二）采样装置

根据各类指标在室内环境空气中的存在状态，选择合适的仪器设备。仪器设备的噪声一般应小于 50 dB(A)，如噪声过大，应通过安装消音盒等方式减少室内噪声。

室内环境空气样品的采样器类似于本章第三节所述的空气采样装置，如气袋可用于采集一氧化碳和二氧化碳。气泡吸收管或多孔玻板吸收管，可用于采集二氧化硫、二氧化氮、氨气等气态或气溶胶态污染物。固体吸附管，可用于采集总挥发性有机物、甲醛、苯、二甲苯等有机物。滤膜采集颗粒物和苯并(*a*)芘等。

对于细菌总数项目的采样，采用撞击式空气微生物采样器。通过抽气动力作用，使空气通过狭缝或小孔而产生高速气流，使悬浮在空气中的带菌粒子撞击到营养琼脂平板上。

三、测定方法

室内环境空气质量中的物理性参数，往往在现场直接测定，具体的测定方法见表 3-12。

表 3-12 室内环境空气质量物理性参数的测定方法

物理性参数	测定方法/测量仪器
温度	玻璃温度计、数字温度计
相对湿度(RH)	干湿球湿度计、氯化锂露点式湿度计、电容式数字湿度计
风速	热电式电风速计
新风量	示踪气体法/袖珍或轻便型气体浓度测定仪

新风量需要用到无色、无味、使用浓度无毒、安全、环境本底浓度低、易采样、易分析的示踪气体，常用的示踪气体有一氧化碳、二氧化碳、六氟化硫、一氧化氮、八氟环丁烷和三氟溴甲烷。测定时在室内通入适量示踪气体后，将气源移至室外，同时采用摇摆扇搅动空气 3~5 min，使示踪气体分布均匀，打开测量仪器，在室内中心点记录示踪气体浓度，计算出室内的新风量和换气次数。

换气次数计算见下式：

$$A=\frac{\ln(c_1-c_0)-\ln(c_t-c_0)}{t} \tag{3-34}$$

式中：A——换气次数，单位时间内由室外进入室内的空气总量与该室内空气总量之比；

c_0——示踪气体的环境本底浓度，mg/m^3或%；

c_1——测量开始时示踪气体浓度，mg/m^3或%；

c_t——时间为 t 时示踪气体浓度，mg/m^3或%；

t——测定时间，h。

新风量的计算见下式：

$$Q=\frac{A\times V}{P} \tag{3-35}$$

式中：Q——新风量，单位时间内每人平均占有由室外进入室内的空气量，$m^3/(人\cdot h)$；

A——换气次数；

V——室内空气体积，m^3；

P——取设计人流量与实际最大人流量两个数中的高值，人。

室内环境空气中细菌总数采用撞击法将空气中的带菌粒子撞击到营养琼脂平板后，将平板倒置于(36±1)℃的恒温箱中，培养 48 h，计数菌落数，并根据采样器的流量和采样时间，换算成单位体积空气中的菌落数。

室内环境空气中氡水平的测定有四种常用测量方法，即固体核径迹法、活性炭盒法、脉冲电离室法、静电收集法，其适用范围见表 3-13。

表 3-13　室内环境空气中氡的测量方法和适用范围

测量方法	采样方式	推荐采样或测量时间	探测下限	适用范围
固体核径迹法	累积	30 d~1a	至少可达 5 Bq/m^3	获得空气中氡的平均浓度值，适用于职业或公众照射的剂量评价，居民所受氡照射量的普查等
活性炭盒法	累积	3~7 d	至少可达 6 Bq/m^3	获得空气中氡的平均浓度值，适用于居民所住房屋的筛查等
脉冲电离室法	瞬时	4 h~1 d	至少可达 5 Bq/m^3	快速获得空气中氡浓度值，适用于居民所住房屋的筛查等
	连续	2~7 d		获得空气中氡浓度的变化，适用于职业或公众照射的剂量评价等
静电收集法	瞬时	4 h~1 d	至少可达 5 Bq/m^3	快速获得空气中氡浓度值，适用于居民所住房屋的筛查等
	连续	2~7 d		获得空气中氡浓度的变化，适用于职业或公众照射的剂量评价等

其他室内环境空气中气态和蒸气态污染物的手工监测方法见本章第四节，自动监测方法见第九章第一节；颗粒物的手工监测方法见本章第五节，自动监测方法见第九章第一节。

第九节　污染源监测

空气污染源包括固定污染源和流动污染源。固定污染源又分为有组织排放源和无组织排放源。有组织排放源指烟道、烟囱及排气筒等。无组织排放源指设在露天环境中的无组织排放设施或无组织排放的车间、工棚等。它们排放的废气中既含有固态的烟尘和粉尘，也含有气态和气溶胶态的多种有害物质。流动污染源指汽车、火车、飞机、轮船等交通运输工具排放的废气，含有一氧化碳、氮氧化物、烃类、烟尘等。

一、固定污染源监测

(一) 监测目的和要求

监测目的：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；评价净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。

在计算废气排放量和污染物排放浓度时，都使用标准状态下的干气体体积。

（二）采样点的布设

正确地选择监测断面，确定适当的采样点数目，是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，应在调查研究的基础上，综合分析后确定。

1. 监测断面

监测断面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，将监测断面设在阻力构件下游方向≥4倍管道直径处或上游方向≥2倍管道直径处。对于矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$，式中 A、B 为边长。即使客观条件难以满足要求，也应尽可能选择气流稳定，废气分布相对均匀的监测断面，且断面无紊流，断面上各测点的流速相对均方差≤0.15，监测断面气流流速最好在 5 m/s 以上。此外，由于水平管道中的气流流速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。

2. 采样点数目

烟道内同一断面上各测点的气流流速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。采样孔的位置、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。采样孔内径应不小于 80 mm，采样孔管长应不大于 50 mm。

（1）圆形烟道：对于圆形竖直烟道，当直径≤1 m 时，在一条轴线上采样监测，至少设置 1 个采样孔；当直径为 1~3.5 m 时，在两条相互垂直的轴向上采样，设置相互垂直的 2 个采样孔；当直径大于 3.5 m 时，由于采样杆长度有限，需要设置相互垂直的 4 个采样孔。对于圆形水平烟道，当直径≤3.5 m 时，至少在侧面水平位置设置 1 个采样孔；当直径>3.5 m 时，至少在两侧水平对称的位置设置 2 个采样孔。按照图 3-30 所示的方法将烟道断面分成一定数量的同心等面积圆环，采样点设置在各环等面积中心线与呈垂直相交的两条直径线的交点上。若监测断面上气流流速较均匀，可设一个采样孔，采样点数减半。当烟道直径小于 0.3 m，且气流流速均匀时，可在烟道中心设一个采样点。不同直径圆形烟道的等面积圆环数、测量直径数及采样点数见表 3-14，原则上测点不超过 20 个。采样点距烟道内壁的距离见表 3-15。图 3-30 为圆形烟道采样点距烟道内壁距离示意图。

表 3-14 不同直径圆形烟道的等面积圆环数、测量直径数及采样点数

烟道直径/m	等面积圆环数	测量直径数	采样点数
<0.3			1
0.3~0.6	1~2	1~2	2~8
0.6~1.0	2~3	1~2	4~12
1.0~2.0	3~4	1~2	6~16
2.0~4.0	4~5	1~2	8~20
>4.0	5	1~2	10~20

表 3-15　采样点距烟道内壁的距离(以烟道直径 d 计)

采样点号	等面积圆环数				
	1	2	3	4	5
1	0.146	0.067	0.044	0.033	0.026
2	0.854	0.250	0.146	0.105	0.082
3		0.750	0.296	0.194	0.146
4		0.933	0.704	0.323	0.226
5			0.854	0.677	0.342
6			0.956	0.806	0.658
7				0.895	0.774
8				0.967	0.854
9					0.918
10					0.974

(2) 矩形烟道: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,采样孔设置在成一条直线的几个测点的延长线上,见图 3-31。对于竖直矩形烟道,当长或宽≤3.5 m 时,至少在长边一侧设置 1 排采样孔;当长或宽均>3.5 m 时,至少在长边两侧各设置 1 排采样孔。对于水平矩形烟道,当宽≤3.5 m 时,至少在单侧设置 1 排采样孔;当宽>3.5 m 时,至少在烟道两侧各设置 1 排采样孔。矩形小块的数目可根据烟道断面面积,按照表 3-16 所列数据确定。

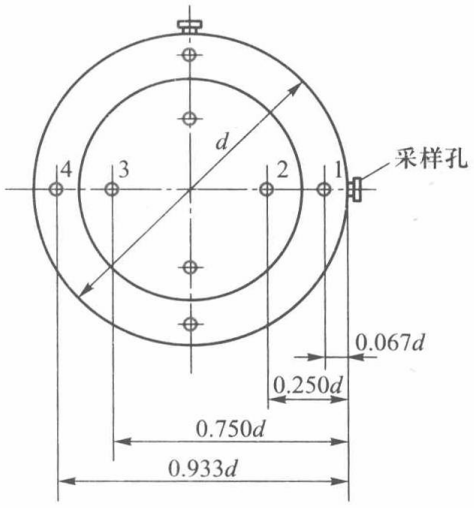


图 3-30　圆形烟道采样点距烟道内壁距离示意图

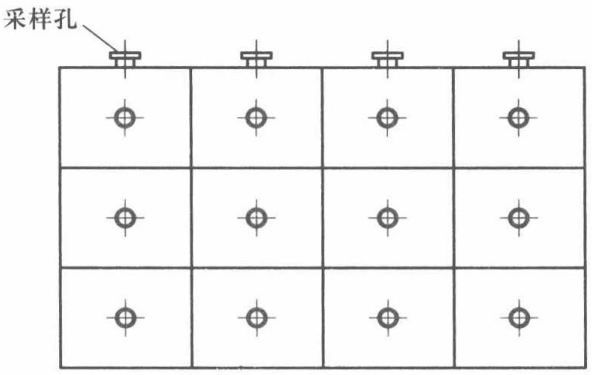


图 3-31　矩形烟道采样点布设

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,对正压下输送高温或有毒废气的烟道应采用带有闸板阀的密封采样孔。

表 3-16 矩形烟道的分块和采样点数

烟道断面面积/m^2	等面积矩形小块长边长/m	采样点数
<0.1	<0.32	1
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	16~20

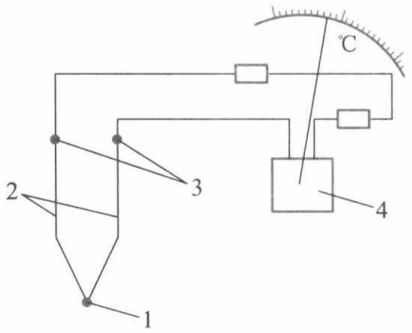
（三）基本状态参数的测量

烟道排气的体积、温度和压力是废气的基本状态常数，也是计算废气流速、颗粒物及有害物质浓度的依据。

1. 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。

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取决于另一个接点（称为工作端）的温度，用测温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。测温原理见图 3-32。根据测温高低，选用不同材料的热电偶。测量 800 ℃以下的废气用镍铬-康铜热电偶；测量 1 300 ℃以下的废气用镍铬-镍铝热电偶；测量 1 600 ℃以下的废气用铂-铂铑热电偶。



1. 工作端；2. 热电偶；
3. 自由端；4. 测温毫伏计。

图 3-32 热电偶测温原理

2. 压力的测量

废气的压力分为全压（p_t）、静压（p_s）和动压（p_v）。静压是单位体积气体具有的势能，表现为气体在各个方向上作用于器壁的压力。动压是单位体积气体具有的动能，是使气体流动的压力。全压是气体在管道中流动具有的总能量。在管道中任意一点上，三者的关系为：$p_t=p_s+p_v$，所以只要测出三项中任意两项，即可求出第三项。测量废气压力常用测压管和压力计。

（1）测压管：常用的测压管有标准皮托管和 S 形皮托管。

标准皮托管的结构见图 3-33。它是一根弯成 90°的双层同心圆管，前端呈半圆形，前方有一个测孔与内管相通，用来测量全压；在靠近前端的外管壁上开有一个圈小孔，通至后端的侧出口，用来测量静压。标准皮托管具有较高的测量精度，但测孔很小，当废气中颗粒物浓度大时，易被堵塞，适用于测量颗粒物含量少的废气。

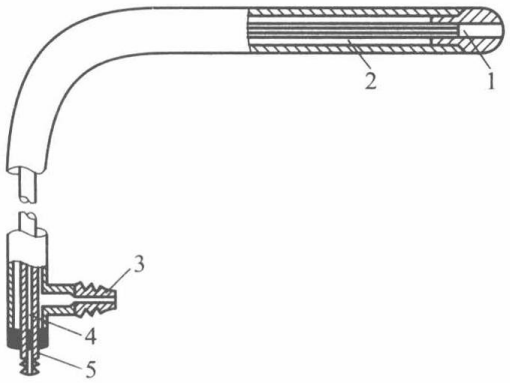
S 形皮托管由两根相同的金属管并联组成（见图 3-34），其测量端有两个大小相等、方

向相反的开口，测量废气压力时，一个开口面向气流，接受气流的全压，另一个开口背向气流，接受气流的静压。由于气体绕流的影响，测得的静压比实际值小，因此，在使用前必须用标准皮托管进行校正。因开口较大，适用于测量颗粒物含量较高的废气。

（2）压力计：常用的压力计有U形压力计和斜管式微压计。

U形压力计是一个内装工作液体的U形玻璃管。常用的工作液体有水、乙醇、汞，视被测压力范围选用。U形压力计用于测量废气的全压和静压。

斜管式微压计（图3-35）由一个截面积较大的容器和一个截面积很小的玻璃管组成，内装工作液体，玻璃管上有刻度，以指示压力读数。测压时，将微压计容器开口与测压系统压力较高的一端连接，斜管（玻璃管）与压力较低的一端连接，则作用在两液面上的压力差使液柱沿斜管上升，指示出所测压力。斜管上的压力刻度是由斜管内液柱长度、斜管截面积、斜管与水平面夹角及容器截面积、工作液体密度等参数计算得到的。这种微压计用于测量废气动压。



1. 全压测孔；2. 静压测孔；3. 静压管接口；4. 全压管；5. 全压管接口。

图3-33　标准皮托管

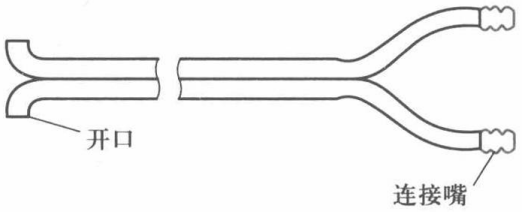
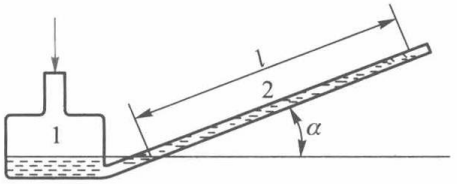


图3-34　S形皮托管



1. 容器；2. 玻璃管。

图3-35　斜管式微压计

（3）测量方法：先检查压力计液柱内有无气泡，微压计和皮托管是否漏气，然后按照图3-36(a)和图3-36(b)所示的连接方法分别测量废气的动压和静压。其中，使用S形皮托管测量静压时，只用一路测压管，将其开口插入测点，使开口平面平行于气流方向，出口端与U形压力计一端连接。

3. 流速和流量的计算

在测出废气的温度、压力等参数后，按下式计算各采样点的废气流速（v_s）：

$$v_s = K_p \cdot \sqrt{\frac{2p_v}{\rho}} \tag{3-36}$$

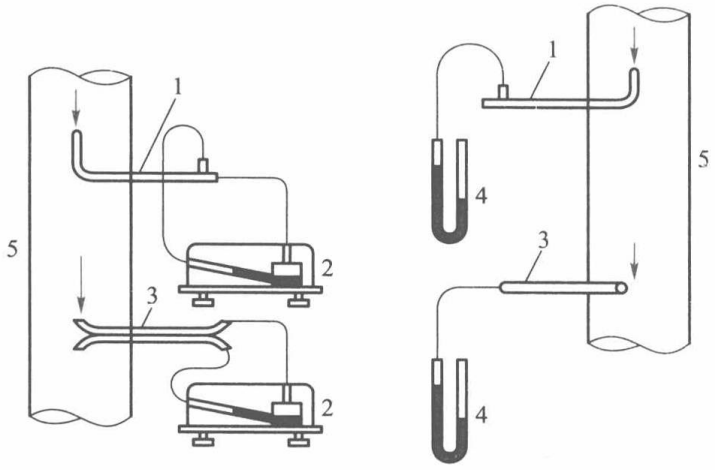
式中：v_s——废气流速，m/s；

K_p——皮托管校正系数；

p_v——废气动压，Pa；

ρ——废气密度，kg/m^3。

标准状态下的废气密度（ρ_n）和测量状态下的废气密度（ρ_s）分别按下式计算：



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。

图 3-36 动压和静压的测量方法

$$\rho_n = \frac{M_s}{22.4} \tag{3-37}$$

$$\rho_s = \rho_n \frac{273}{273+t_s} \cdot \frac{p_a+p_s}{101\ 325} \tag{3-38}$$

将 ρ_s 代入废气流速(v_s)计算式得下式:

$$v_s = 128.9K_p\sqrt{\frac{(273+t_s)p_v}{M_s(p_a+p_s)}} \tag{3-39}$$

式中:M_s——废气的摩尔质量,kg/kmol;

t_s——废气温度,℃;

p_a——大气压,Pa;

p_s——废气静压,Pa。

当干废气组分与空气近似,废气露点为 35~55 ℃,废气绝对压力为 97~103 kPa 时,v_s 可按下列简化式计算:

$$v_s = 0.077K_p \cdot \sqrt{273+t_s} \cdot \sqrt{p_v} \tag{3-40}$$

烟道断面上各测点废气平均流速按下式计算:

$$\overline{v_s} = \frac{v_1+v_2+\cdots+v_n}{n} \tag{3-41}$$

或

$$\overline{v_s} = 128.9K_p \cdot \sqrt{\frac{273+t_s}{M_s(p_a+p_s)}} \cdot \overline{\sqrt{p_v}} \tag{3-42}$$

式中: $\overline{v_s}$——废气平均流速,m/s;

v_1、v_2、…、v_n——断面上各采样点废气流速,m/s;

n——采样点数;

$\overline{\sqrt{p_v}}$——各采样点动压平方根的平均值。

废气流量按下式计算：

$$q_{v,s}=3\ 600\ \overline{v_s}\cdot A \tag{3-43}$$

式中：$q_{v,s}$——废气流量，m^3/h；

A——测量断面面积，m^2。

标准状态下干废气流量按下式计算：

$$q_{v,nd}=q_s(1-X_w)\cdot\frac{p_a+p_s}{101\ 325}\cdot\frac{273}{273+t_s} \tag{3-44}$$

式中：$q_{v,nd}$——标准状态下废气流量，m^3/h；

p_s——废气静压，Pa；

p_a——大气压，Pa；

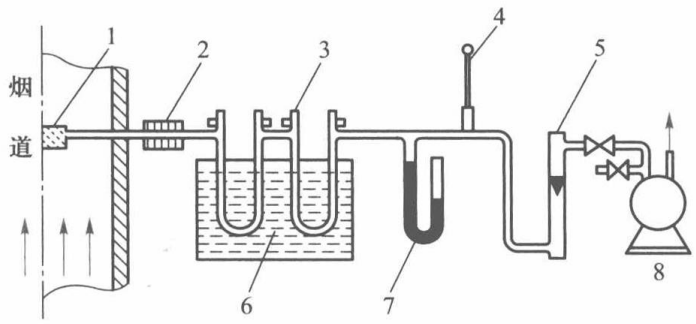
X_w——废气含湿量（体积分数），%。

（四）含湿量的测定

与空气相比，废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废气为基准表示废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、干湿球温度计法和阻容法等。

1. 重量法

从烟道采样点抽取一定体积的废气，使之通过装有吸收剂的吸收管，则废气中的水蒸气被吸收剂吸收，吸收管增加的质量即为所采废气中水蒸气的质量。其测定装置如图 3-37 所示。



1. 过滤器；2. 保温或加热器；3. 吸收管；4. 温度计；
5. 流量计；6. 冷却器；7. 压力计；8. 抽气泵。

图 3-37　重量法测定废气含湿量的装置

装置中的过滤器可防止颗粒物进入吸收管；保温或加热器可防止水蒸气冷凝；吸收管由硬质玻璃制成，常装入的吸收剂有氯化钙、氧化钙、硅胶、氧化铝、五氧化二磷、过氯酸镁等。

废气中的含湿量按下式计算：

$$X_w=\frac{1.24m_w}{V_d\cdot\dfrac{273}{273+t_r}\cdot\dfrac{p_a+p_r}{101\ 325}+1.24m_w}\times100\% \tag{3-45}$$

式中：X_w——废气含湿量（体积分数），%；

m_w——吸收管采样后增加的质量，g；

V_d——测量状态下抽取干废气体积，L；

t_r——流量计前废气温度，℃；

p_r——流量计前废气表压，Pa；

1.24——标准状态下 1 g 水蒸气的体积，L/g。

2. 冷凝法

抽取一定体积的废气，使其通过冷凝器，根据获得的冷凝水量和从冷凝器排出废气中的饱和水蒸气量计算废气的含湿量。该方法测定装置是将重量法测定装置中的吸收管换成专用的冷凝器，其他部分相同。含湿量按下式计算：

$$X_w=\frac{1.24m_w+V_s\cdot\dfrac{p_z}{p_a+p_r}\cdot\dfrac{273}{273+t_r}\cdot\dfrac{p_a+p_r}{101\ 325}}{1.24m_w+V_s\cdot\dfrac{273}{273+t_r}\cdot\dfrac{p_a+p_r}{101\ 325}}\times100\% \tag{3-46}$$

$$X_w=\frac{460.2(273+t_r)m_w+p_zV_s}{460.2(273+t_r)m_w+(p_a+p_r)V_s}\times100\% \tag{3-47}$$

式中：m_w——冷凝器中的冷凝水质量，g；

V_s——测量状况下抽取废气的体积，L；

p_z——冷凝器出口废气中水的饱和蒸气压，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的相关数据表中查得；

其他项含义同前。

3. 干湿球温度计法

废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。

4. 阻容法

废气中的水分子渗透扩散至电容湿敏元件引起阻抗变化，根据湿度和阻容值的函数关系，计算得出废气湿度。

（五）颗粒物浓度的测定

1. 原理

抽取一定体积废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，计算颗粒物浓度。测定颗粒物浓度必须采用等速采样法，即采样速度（废气进入采样嘴的流速）应与采样点废气流速相等。采样流速大于或小于采样点废气流速都将造成测定误差。图 3-38 示意出不同采样速度下颗粒物的运动情况。当采样速度（v_n）大于采样点的废气流速（v_s）时，由于气体分子的惯性小，容易改变方向，而颗粒物惯性大，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，而其中的颗粒物按原方向前进，

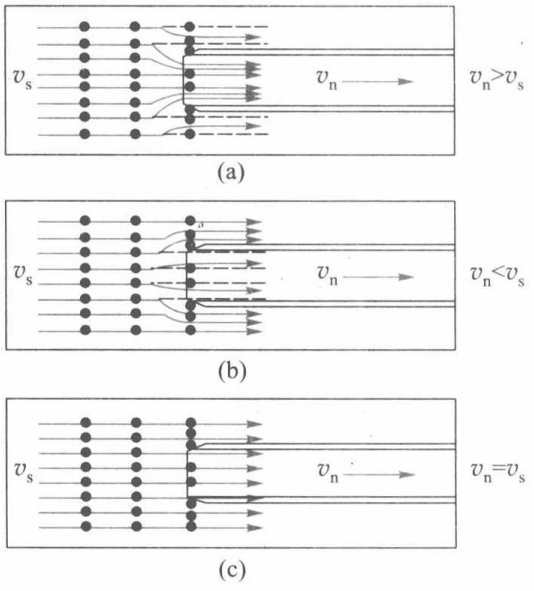


图 3-38 不同采样速度下颗粒物的运动状况

不进入采样嘴，从而导致测量结果偏低；当采样速度（v_n）小于采样点的废气流速（v_s）时，情况正好相反，测定结果偏高；只有 $v_n=v_s$ 时，气体和颗粒物才会按照它们在采样点的实际比例进入采样嘴，采集的废气样品中颗粒物浓度才与废气中的实际颗粒物浓度相同。

2. 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，计算出断面上颗粒物的平均浓度。定点采样是在每个测点上采一个样，求出断面上颗粒物平均浓度，并可了解断面上颗粒物浓度变化情况。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。

3. 等速采样法

（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废气的温度、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：

$$q'_{V,r}=0.000\ 47d^2\cdot v_s\cdot\left(\frac{p_a+p_s}{273+t_s}\right)\cdot\left[\frac{M_d\cdot(273+t_r)}{p_a+p_r}\right]^{\frac{1}{2}}\cdot(1-X_w) \tag{3-48}$$

式中：$q'_{V,r}$——等速采样所用转子流量计的指示流量，L/min；

d——采样嘴内径，mm；

v_s——采样点废气流速，m/s；

p_a——大气压，Pa；

p_r——转子流量计前废气的表压，Pa；

p_s——废气静压，Pa；

t_s——废气温度，℃；

t_r——转子流量计前废气温度，℃；

M_d——干废气的摩尔质量，kg/kmol；

X_w——废气含湿量（体积分数），%。

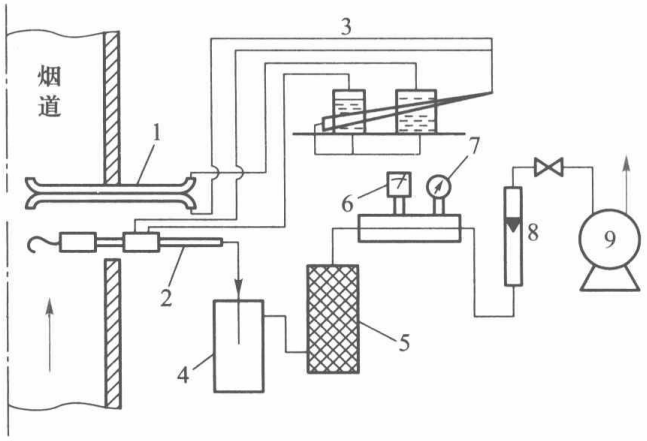
由于预测流速法测定废气流速与采样不是同时进行的，故仅适用于废气流速比较稳定的污染源。

（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，根据预先测得废气的静压、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。此法与预测流速法的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废气。

（3）动压平衡型等速管采样法：该方法利用装置在等速采样管中的孔板在采样抽气时产生的压差与等速采样管平行放置的 S 形皮托管所测出的废气动压相等来实现等速采样。当工况发生变化时，通过双联斜管式微压计的指示，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 3-39 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。

4. 采样和测定方法

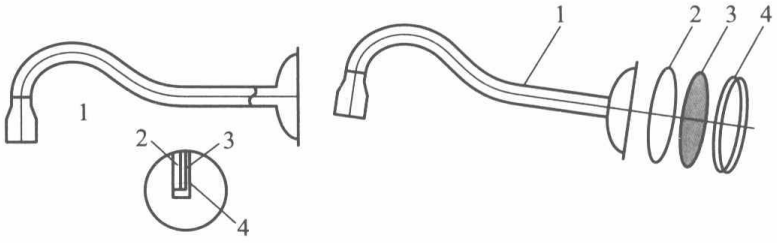
固定污染源排气中颗粒物用滤料阻留采集后重量法测定，按照滤料的不同，分为滤膜采集和滤筒采集。



1. S形皮托管;2. 等速采样管;3. 双联斜管式微压计;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。

图 3-39 动压平衡型等速管采样法采样装置

当废气中颗粒物浓度小于等于 20 mg/m^{3}时,选用石英材质或聚四氟乙烯材质的滤膜捕集颗粒物,滤膜直径为(47±0.25)mm,对直径为 0.3 μm 的标准粒子的捕集效率应大于99.5%,对直径为 0.6 μm 的标准粒子的捕集效率应大于 99.9%,在最大采样温度下应保持热稳定,避免质量损失。常见的滤膜采样头结构如图 3-40 所示。将滤膜采样头、S 型皮托管、测温元件组合成采样管,插入烟道的采样孔中利用等速采样原理进行采样,根据滤膜上捕集的颗粒物量与同时抽取的废气体积,计算颗粒物浓度。



1. 前弯管;2. 滤膜(φ47);3. 不锈钢托网(φ47);4. 密封铝圈。

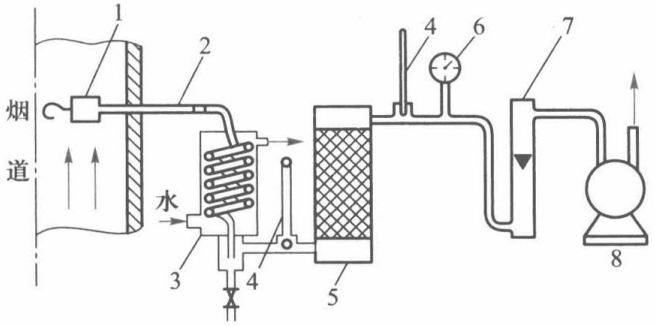
图 3-40 滤膜采样头结构图

当废气中颗粒物浓度大于 20 mg/m^{3}且不超过 50 mg/m^{3}时,除了可用滤膜采样外,也可采用滤筒采样。预测流速法颗粒物采样装置如图 3-41 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 3-42 及图 3-43。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 ℃以下的废气。刚玉滤筒由刚玉砂等烧结制成,适用于 1 000 ℃以下的废气。这两种滤筒对 0.5 μm 以上的颗粒物捕集效率都在 99.9%以上。

5. 颗粒物浓度计算

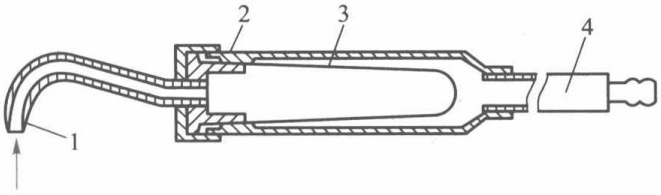
(1) 计算出采样滤筒采样前后质量之差 m(颗粒物质量)。

(2) 计算出标准状态下的采样体积:在采样装置的流量计前装有冷凝器和干燥器的情况下,干废气的采样体积按下式计算:



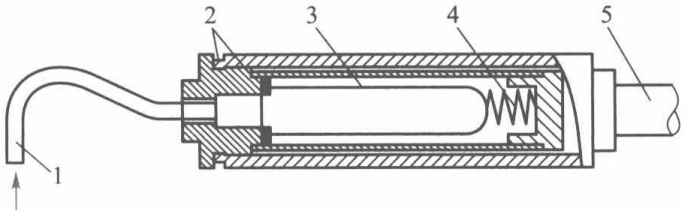
1、2. 滤筒采样管；3. 冷凝器；4. 温度计；
5. 干燥器；6. 压力表；7. 转子流量计；8. 抽气泵。

图 3-41　预测流速法颗粒物采样装置



1. 采样嘴；2. 滤筒夹；3. 超细玻璃纤维滤筒；4. 连接管。

图 3-42　超细玻璃纤维滤筒采样管



1. 采样嘴；2. 密封垫；3. 刚玉滤筒；4. 耐温弹簧；5. 连接管。

图 3-43　刚玉滤筒采样管

$$V_{nd}=0.27q'_V\sqrt{\frac{p_a+p_r}{M_d(273+t_r)}}\cdot t \tag{3-49}$$

式中：V_{nd}——标准状态下干废气的采样体积，L；

q'_V——采样流量，L/min；

M_d——干废气气体分子的摩尔质量，kg/kmol；

t_r——转子流量计前气体温度，℃；

t——采样时间，min。

当干废气气体分子的摩尔质量近似于空气的平均摩尔质量时，V_{nd}计算式可简化为：

$$V_{nd}=0.05q'_V\sqrt{\frac{p_a+p_r}{273+t_r}}\cdot t \tag{3-50}$$

（3）颗粒物浓度计算：根据采样类型不同，用不同的公式计算。

移动采样时，

$$\rho=\frac{m}{V_{nd}}\times10^6 \tag{3-51}$$

式中：ρ——废气中颗粒物质量浓度，mg/m^3；

m——测得颗粒物质量，g；

V_{nd}——标准状态下干废气的采样体积，L。

定点采样时，

$$\bar{\rho}=\frac{\rho_1 v_1 A_1+\rho_2 v_2 A_2+\cdots+\rho_n v_n A_n}{v_1 A_1+v_2 A_2+\cdots+v_n A_n} \tag{3-52}$$

式中：$\bar{\rho}$——废气中颗粒物平均质量浓度，mg/m^3；

v_1、v_2、…、v_n——各采样点废气流速，m/s；

ρ_1、ρ_2、…、ρ_n——各采样点废气中颗粒物质量浓度，mg/m^3；

A_1、A_2、…、A_n——各采样点所代表的断面面积，m^2。

（六）颗粒物（或气态污染物）排放速率的计算

$$\text{排放速率}(kg/h)=\rho \cdot q_{V,nd} \cdot 10^{-6} \tag{3-53}$$

式中：ρ——颗粒物（或气态污染物）的质量浓度，mg/m^3；

$q_{V,nd}$——标准状态下干废气流量，m^3/h。

（七）烟气黑度的测定

烟气黑度是一种用视觉方法监测废气中排放的有害物质情况的指标。尽管难以确定这一指标与废气中有害物质含量之间的精确对应关系，也不能取代污染物排放量和排放浓度的实际监测，但其测定方法简便易行，成本低廉，适合反映燃煤类废气中有害物质的排放情况。测定烟气黑度的主要方法有：林格曼黑度图法、林格曼望远镜法、光电测烟仪法等。

1. 林格曼黑度图法

该方法是把林格曼黑度图放在适当的位置上，将图上的黑度与废气的黑度（不透光度）相比较，凭人的视觉对废气的黑度进行评价（见图 3-44）。

我国使用的林格曼黑度图如图 3-45 所示。它由 6 个不同黑度的小块（14 cm×21 cm）组成，除全白与全黑分别代表林格曼黑度 0 级和 5 级外，其余 4 块是在白色背景底上画上不同宽度的黑色条格，根据黑色条格在整个小块中面积的百分数来确定级别，黑色条格的面积占 20%为1 级，占 40%为 2 级，占 60%为 3 级，占 80%为 4 级。

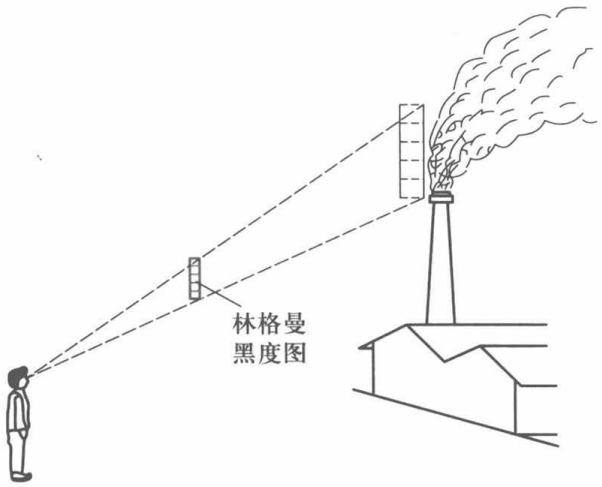


图 3-44 用林格曼黑度图观测废气

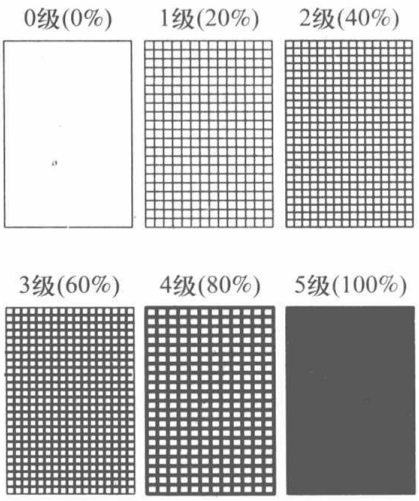


图 3-45 林格曼黑度图

测定应在白天进行。观测刚离开烟囱、黑度最大部位的废气。每分钟观测 4 次，每次观测约 15 s，连续观测烟气黑度的时间不少于 30 min。在 30 min 内，如果出现 2 级林格曼黑度的累计时间超过 2 min，则烟气黑度计为 2 级；如果出现 3 级林格曼黑度的累计时间超过 2 min，则烟气黑度计为 3 级；如果出现 4 级林格曼黑度的累计时间超过 2 min，则烟气黑度计为 4 级；如果出现超过 4 级林格曼黑度，则烟气黑度计为 5 级。如果烟气黑度介于两个林格曼黑度级别之间，则可估计一个 0.5 级或 0.25 级林格曼黑度。

采用林格曼黑度图监测烟气黑度的结果取决于观测者的判断能力，其观测到的黑度读数也与空气的均匀性、亮度，风速，烟囱的大小和形状，以及观测时照射光线的角度有关。

2. 林格曼望远镜法

将标准林格曼黑度图缩制在望远镜分划板的一侧，面积占分划板视场面积约 1/3，利用林格曼望远镜在适当位置观测烟气，将观测到的烟气黑度与内置的林格曼黑度图比较，确定烟气黑度等级。

该方法对观测条件的要求和计算烟气黑度级别的方法同林格曼黑度图法。

3. 光电测烟仪法

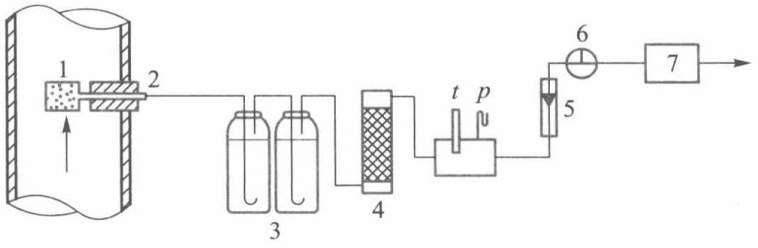
该方法是利用测烟仪内的光学系统搜集废气的图像，把废气的透光率与仪器内安装的标准黑度板的透光率（标准黑度板的透光率是根据林格曼黑度分级定义确定的）比较，经光学系统处理后，用光电检测系统把光信号转换成电信号，自动显示和打印废气的林格曼黑度级别。利用这种仪器测定烟气黑度，可以排除观测者视觉因素的影响。

（八）废气组分的测定

废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颗粒物测定提供计算废气密度、分子量等参数的数据。微量有害气体组分为氮氧化物、硫氧化物和硫化氢等。

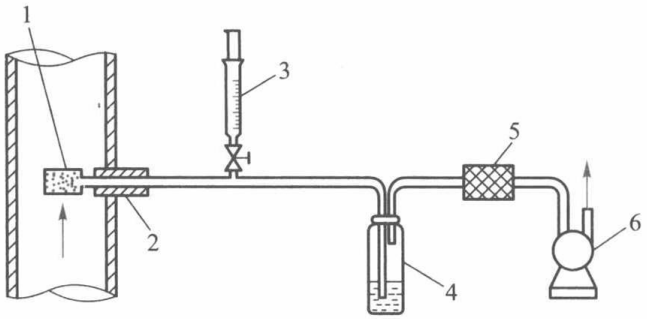
1. 样品的采集

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 3-46。若需气样量较少时，可使用图 3-47 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。因为废气湿度大、温度高、颗粒物及有害气体浓度大，并具有腐蚀性，故在采样管头部装有颗粒物过滤器，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。



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 3-46　吸收法采样装置



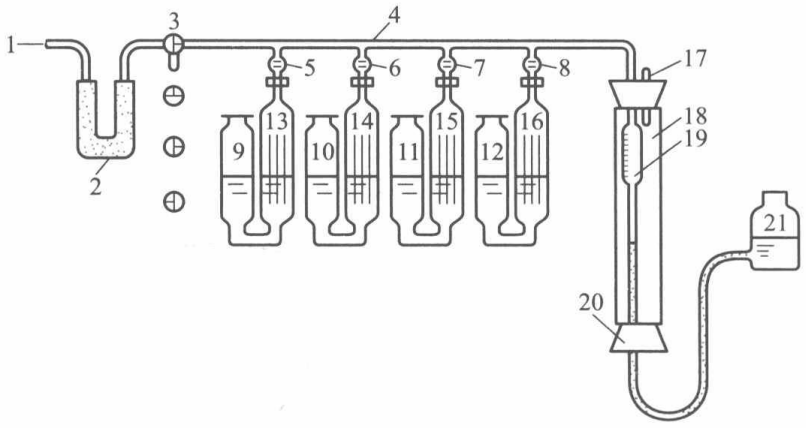
1. 滤料;2. 加热(或保温)采样导管;3. 采样注射器;
4. 吸收瓶;5. 干燥器;6. 抽气泵。

图 3-47 注射器采样装置

2. 主要气体组分(CO、CO_2、O_2、N_2)的测定

废气中的主要气体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废气中各组分逐一进行吸收,根据吸收前、后烟气体积变化,计算各组分在废气中所占体积分数。奥氏气体分析器见图 3-48,其中用氢氧化钾溶液作为 CO_2 的吸收液,焦性没食子酸溶液作为 O_2 的吸收液,氯化铵溶液作为 CO 的吸收液。由于焦性没食子酸吸收液既能吸收 O_2 也能吸收 CO_2,因此必须按 CO_2、O_2、CO 吸收顺序操作。当废气中 CO 含量低于 0.5%时,不宜用此法。



1. 进气管;2. 干燥管;3. 三通阀;4. 梳形管;5~8. 旋塞;9~12. 缓冲瓶;
13~16. 吸收瓶;17. 温度计;18. 水套管;19. 量气管;20. 胶塞;21. 水准瓶。

图 3-48 奥氏气体分析器

仪器分析法如用定电位电解分析仪或非色散红外气体分析仪测定 CO,用氧化锆氧分析仪或磁氧分析仪、膜电极式氧分析仪测定 O_2 的含量等。

3. 微量有害气体组分的测定

对含量较低的有害气体组分,其测定方法原理大多与空气中气态有害组分相同。

二、流动污染源监测

汽车、火车、飞机、轮船等排放的废气主要是化石燃料燃烧释放的尾气,特别是汽车,数量大,排放的有害气体是造成空气污染的主要原因之一。废气中主要含有一氧化碳、氮氧化

物、烃类、颗粒物和少许二氧化硫、醛类、苯并(*a*)芘等有害物质。近年来,我国积极制订和颁布了一系列大气移动污染源的排放限值,如轻型汽车、轻便摩托车、船舶、轻型混合动力电动汽车等。

我国的轻型汽车自2018年1月1日起全面实施第五阶段排放限值。自2020年7月1日起全面实施第六阶段排放限值。

目前我国规定的轻型汽车是指最大总质量不超过3 500 kg的载客汽车或者载货汽车。

对于装点燃式发动机或压燃式发动机的轻型汽车,根据燃料不同,规定了不同型式试验下的排放污染物的核准及测定方法。不同类型轻型汽车在型式核准时要求进行的试验项目见表3-17。

表3-17　不同类型轻型汽车在型式核准时要求进行的试验项目

型式核准试验项目	装点燃式发动机的轻型汽车(包括HEV)			装压燃式发动机的轻型汽车(包括HEV)
	汽油车	两用燃料车	单一气体燃料车	
Ⅰ型-气态污染物	进行	进行(试验两种燃料)	进行	进行
Ⅰ型-颗粒物质量①	进行	进行(只试验汽油)	不进行	进行
Ⅰ型-粒子数量	不进行	不进行	不进行	进行
Ⅱ型-双怠速	进行	进行(试验两种燃料)	进行	不进行
Ⅱ型-自由加速烟度	不进行	不进行	不进行	进行
Ⅲ型	进行	进行(只试验汽油)	进行	不进行
Ⅳ型	进行	进行(只试验汽油)	不进行	不进行
Ⅴ型	进行	进行(只试验汽油)	进行	进行
Ⅵ型	进行	进行(只试验汽油)	不进行	不进行
OBD系统	进行	进行	进行	进行

注:① 对于装点燃式发动机的轻型汽车,颗粒物质量测量仅适用于装缸内直喷发动机的汽车。

其中:Ⅰ型试验指常温下冷起动后排气污染物排放试验;Ⅱ型试验指对装点燃式发动机的轻型汽车测定双怠速的一氧化碳(CO)、总烃(THC)和高怠速的过量空气系数(λ值),对装压燃式发动机的轻型汽车测定自由加速烟度;Ⅲ型试验指曲轴箱污染物排放试验;Ⅳ型试验指蒸发污染物排放试验;Ⅴ型试验指污染控制装置耐久性试验;Ⅵ型试验指低温下冷起动后排气中CO和THC排放试验;OBD系统指排放控制用车载诊断系统。汽车制造厂在型式核准时,提交满足相关技术要求规定的型式试验测试值,经型式核准主管部门批准并颁发核准证书。

目前对Ⅰ型和Ⅵ型试验排放限值有明确规定,对Ⅰ型试验排气污染物的采样和测定方法如下。

(一) 气体排放物的测定

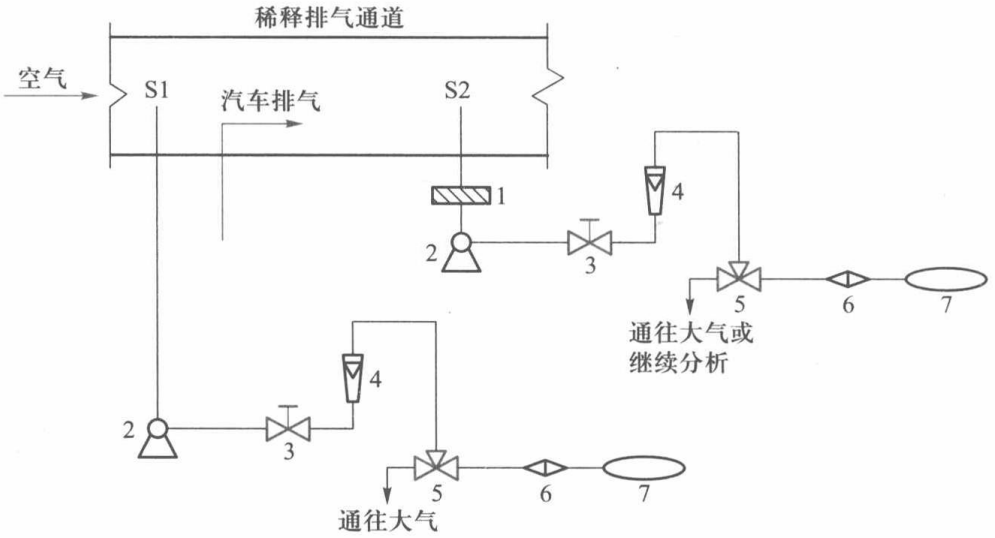
1. 采样系统要求

将汽车放置在带有负荷和惯量模拟的底盘测功机上,进行采样测定。汽车排气是经过

环境空气连续稀释后采样的，因此需采集稀释排气和空气样品，进行后续分析。样气的浓度按照空气中的污染物含量进行修正。

可利用采气袋进行采样，采气袋的材料对混合污染气体浓度的改变要求在取样结束后20 min内，不得大于±2%。

如果车辆安装了尾气处理装置，则稀释排气应在处理装置的下游、抽气装置的上游采样；流速的变化不得超过平均值的±2%；采样流量不得低于5 L/min，并且不得超过稀释排气量的0.2%。稀释空气的采样口应靠近环境空气的进口，以恒定流量采样，其采样流量应与稀释排气的采样流量接近。轻型汽车Ⅰ型试验采样系统示意图见图3-49。



1. 颗粒过滤器；2. 泵；3. 流量控制器；4. 流量计；5. 快速动作阀；
6. 密封快速接头元件；7. 采样袋；S1. 空气采样口；S2. 汽车尾气采样口。

图3-49 轻型汽车Ⅰ型试验采样系统

2. 测定方法

气体污染物的测定方法采用仪器分析为主，具体见表3-18。

表3-18 轻型汽车尾气中气体污染物的测定方法

气体污染物	分析仪器	备注
一氧化碳(CO)和二氧化碳(CO_2)	非色散红外吸收(NDIR)型CO和CO_2分析仪	
总烃(THC)	氢火焰离子化检测器型THC分析仪	针对点燃式发动机 用丙烷气体标定，以碳原子(C_1)当量表示
总烃(THC)	加热式氢火焰离子化检测器型THC分析仪	针对压燃式发动机 其检测器、阀、管道等加热至(463±10)K，用丙烷气体标定，以碳原子(C_1)当量表示

续表

气体污染物	分析仪器	备注
甲烷(CH_4)	气相色谱(GC)+氢火焰离子化检测器型 CH_4 分析仪	用甲烷气体标定,以碳原子(C_1)当量表示
氮氧化物(NO_x)	化学发光分析(CLD)法或非扩散紫外线谐振吸收(NDUVR)型 NO_x 分析仪	需带有 NO_x-NO 转化器

(二) 颗粒物的测定

颗粒物的采样装置应包括采样探头、颗粒物导管、过滤器、采样泵,以及流量调节器和测量单元。采样点设置在稀释通道中,从均匀的空气/排气混合气中进行采样。采样流量应与总稀释流量成比例,误差在±5%以内。在气样进入过滤器前,设置粒径切割器,以采集不同粒径的颗粒物。样品收集在过滤器内的单一滤纸上,采用带有碳氟化合物涂层的玻璃纤维滤纸或以碳氟化合物为基体的薄膜滤纸。对滤纸在采样前后的称重条件要求为:温度保持在(22±3)℃,相对湿度保持在(45±8)%,露点保持在(9.5±3)℃。

思考题和习题

1. 空气中的污染物以哪几种形态存在?了解它们的存在形态对监测工作有何意义?

2. 已知处于 100.30 kPa、10 ℃状况下的空气中 SO_2 的体积分数为 2×10^{-6},试换算成标准状态下以 mg/m^3 为单位表示的质量浓度。

3. 简要说明制订空气污染监测方案的程序和主要内容。

4. 进行空气质量常规监测时,怎样结合监测区域实际情况,选择和优化布点方法?

5. 说明采样时间和采样频率对获得具有代表性的结果有何意义。

6. 直接采样法和富集采样法各适用于什么情况?怎样提高溶液吸收法的采样效率?

7. 说明空气采样器的基本组成部分和各部分的作用。影响采样效率的因素有哪些?

8. 已知某采样点的气温为 27 ℃,大气压力为 100.00 kPa。用溶液吸收法采样测定空气中 SO_2 日平均浓度,每隔 4 h 采样一次,共采集 6 次,每次采集 45 min,采样流量为 0.5 L/min。将 6 次采样的吸收液定容至 50.00 mL,取 10.00 mL 测知含 SO_2 2.5 μg,求该采样点空气在标准状态下的 SO_2 日平均浓度。

9. 简述四氯汞钾溶液吸收-副玫瑰苯胺分光光度法与甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法测定 SO_2 原理的异同之处。影响方法测定准确度的因素有哪些?

10. 简述用盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中 NO_x 的原理。用简图示意怎样用酸性高锰酸钾溶液氧化法测定 NO_2、NO 和 NO_x。

11. 以方块图示意用气相色谱仪测定 CO 的流程,说明其定量测定原理。

12. 怎样用气相色谱法测定空气中的总烃和非甲烷总烃?分别测定它们有何意义?

13. 为什么室内要测定挥发性有机物(VOCs)和甲醛？根据用气相色谱法测定 VOCs 的流程，说明其定量测定原理。

14. 某地区的 $PM_{2.5}$ 日平均值为 60 μg/m³，SO_2 日平均值为 137 μg/m³，NO_2 日平均值为69 μg/m³，请计算该三项污染物的 IAQI，并判断首要污染物是哪种。

15. 以荧光光谱法测定 TSP 中苯并(*a*)芘为例，说明测定多环芳烃的几个主要步骤及其原理。

16. 高效液相色谱法与气相色谱法有何主要异同之处？前者有何优点？

17. 在烟道气监测中，对采样点的位置有何要求？根据什么原则确定采样点数？

18. 设某烟道断面面积为 1.5 m²，测得烟气平均流速 $\bar{v}$ = 16.6 m/s，烟气温度 t_s = 127 ℃，烟气静压 p_s = −1 333 Pa，大气压 p_a = 100 658 Pa，烟气含湿量 X_w = 20%，求标准状态下的烟气流量。

19. 以方块图示意用重量法测定烟气含湿量的流程，说明计算其体积分数的原理。

20. 测定颗粒物的采样方法和测定气态或蒸气态组分的采样方法有何不同？为什么？

第四章　固体废物监测

第一节　固体废物概述

一、固体废物的定义和分类

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。

固体废物主要来源于人类的生产和消费活动。它的分类方法很多：按化学性质可分为有机废物和无机废物，按形状可分为固体废物和泥状废物，按危害状况可分为危险废物（亦称有害废物）和一般废物，按来源可分为工业固体废物、矿业固体废物、生活垃圾（包括下水道污泥）、电子废物、农业固体废物和放射性固体废物等。

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。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，习惯上归在固体废物类。

在固体废物中，对环境影响最大的是工业固体废物和生活垃圾。

二、危险废物的定义和鉴别

危险废物是指在《国家危险废物名录》中，或根据国务院生态环境主管部门规定的危险废物鉴别标准认定的具有危险性的废物。工业固体废物中危险废物量占总量的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2021年公布了新版《国家危险废物名录》，其中包括31个类别和467种危险废物。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鉴别。

一种废物是否对人类和环境造成危害可用下列四点来鉴别：① 是否引起或严重导致人类和动、植物死亡率增加；② 是否引起各种疾病的增加；③ 是否降低对疾病的抵抗力；④ 在储存、运输、处理、处置或其他管理不当时，是否会对人体健康或环境造成现实或潜在的危害。

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、化学和生物的标准试验方法对其进行定义和分类。危险特性包括易燃性、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（包括生物积累性、刺激性或过敏性、遗传变异性、水生生物毒性和传染性等）。其中放射性废物虽然具有危险特性，但是不在危险废物管理范围内，应按照《中华人民共和国放

射性污染防治法》进行管理。

我国对危险废物的危险特性的鉴别如下：

（1）急性毒性。当固体废物具备下列条件之一时，则具有急性毒性：① 可使青年白鼠口服后，14 d 内固体 $LD_{50} \leqslant 200$ mg/kg，液体 $LD_{50} \leqslant 500$ mg/kg；② 使白兔的裸露皮肤持续接触 24 h 后，14 d 内 $LD_{50} \leqslant 1\,000$ mg/kg；③ 使青年白鼠连续吸入 1 h 的蒸汽、烟雾或者粉尘后，14 d 内 $LC_{50} \leqslant 10$ mg/L。

（2）易燃性。对于不同形态的固体废物，其易燃性鉴别如下：① 在 20 ℃、101.3 kPa 状态下，在与空气的混合物中体积分数≤13%时可点燃的气体，或者在该状态下，不论易燃下限如何，与空气混合后，易燃范围的易燃上限与易燃下限之差≥12%的气体；② 闪点温度低于 60 ℃的液体、液体混合物或者含有固体物质的液体；③ 在标准状态下因摩擦或自发性燃烧而起火，经点燃后能剧烈而持续地燃烧并产生危害的固态废物。

（3）腐蚀性。含水固体废物，或本身不含水但加入定量水后其浸出液的pH≤2 或pH≥12.5 的固体废物，或在 55 ℃条件下对 20 号钢材每年的腐蚀速率≥6.35 mm 的固体废物。

（4）反应性。当固体废物具有下列特性之一时，则具有反应性：① 具有爆炸性；② 与水或酸接触产生易燃气体或有毒气体；③ 废弃氧化剂或有机过氧化物。

（5）浸出毒性。按规定的浸出方法进行浸取，所得浸出液中有一种或者一种以上有害成分的质量浓度超过表 4-1 所示鉴别标准的固体废物。

表 4-1 中国危险废物浸出毒性鉴别标准（GB 5085.3—2007）（节选）

序号	项目	浸出液的最高允许质量浓度/（$mg \cdot L^{-1}$）
1	汞（以总汞计）	0.1
2	镉（以总镉计）	1
3	砷（以总砷计）	5
4	铬（以六价铬计）	5
5	铅（以总铅计）	5
6	铜（以总铜计）	100
7	锌（以总锌计）	100
8	镍（以总镍计）	5
9	铍（以总铍计）	0.02
10	无机氟化物（不包括氟化钙）	100

第二节 固体废物样品的采集和制备

为了使采集的样品具有代表性，在采集样品之前要调查研究生产工艺流程、废物类型、排放数量、堆积历史、危害程度和综合利用情况。如采集危险废物，则应根据危险特性采取相应的安全措施。

一、样品的采集

（一）采样工具

固体废物的采样工具包括：尖头钢锹、钢尖镐（腰斧）、采样铲（采样器）、具盖采样桶或内衬塑料的采样袋。

（二）采样方案的制订

采样前应当先进行采样方案的设计，内容包括：采样目的、背景调查和现场踏勘、采样程序、安全措施、质量控制、采样记录和报告等。

1. 采样目的

采样的具体目的根据固体废物监测的目的来确定，固体废物的监测目的主要有：鉴别固体废物的特性并对其进行分类，进行固体废物环境污染监测，为综合利用或处置固体废物提供依据；污染环境事故调查分析和应急监测；科学研究或环境影响评价等。

2. 背景调查和现场踏勘

进行现场踏勘时，应着重了解工业固体废物的以下几个方面：

（1）生产单位或处置单位。

（2）种类、形态、数量和特性（物理特性和化学特性）。

（3）实验及分析的误差和要求。

（4）环境污染、监测分析的历史资料。

（5）产生、堆存、综合利用及现场和周围情况，了解现场和周围环境。

3. 采样程序

（1）批量是构成一批固体废物的质量，而份样是指用采样器一次操作由一批固体废物中的一个点或部位按规定质量取出的样品，应根据固体废物批量确定应采的份样数。

（2）根据固体废物的最大粒度（95%以上能通过的最小筛孔尺寸）确定份样量。

（3）根据采样方法，随机采集份样，组成总样（图 4-1），并认真填写采样记录表。

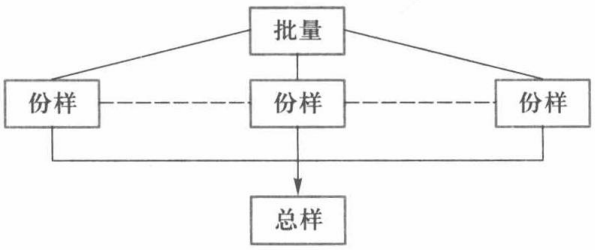


图 4-1　采样程序示意图

（三）份样数

当已知份样间的标准偏差和允许误差时，可按下式计算份样数：

$$n \geqslant \left(\frac{ts}{\delta}\right)^2 \tag{4-1}$$

式中：n——份样数；

s——份样间的标准偏差；

δ——采样允许误差；

t——选定置信度下的 t 值（见表 10-9）。

由于公式中的 n 和 t 是相关的，计算时，先取 n 为$+\infty$，在指定的置信度下从 t 值表中查出相应的 t 值，代入公式计算出 n 的初值。再用 n 的初值在指定置信度下查出相应的 t 值，将 t 值再代入公式计算下一个 n 值，如此不断迭代，直至算得的 n 值不变为止，此 n 值即为必要的份样数。

当份样间的标准偏差或允许误差未知时，可根据批量按表 4-2 确定应采份样数。

表 4-2 批量与最少份样数

批量大小	最少份样数	批量大小	最少份样数
<1	5	≥100	30
≥1	10	≥500	40
≥5	15	≥1 000	50
≥30	20	≥5 000	60
≥50	25	≥10 000	80

注：固体单位为 t；液体单位为 m^3。

（四）份样量

份样量是指构成一个份样的固体废物的质量。一般情况下，样品多一些才有代表性，因此，份样量不能少于某一限度。份样量达到一定限度之后，再增加质量也不能显著提高采样的准确度。份样量取决于固体废物的粒度，固体废物的粒度越大，均匀性就越差，份样量就应越多。最小份样量大致与固体废物的最大粒径的 α 次方成正比，与固体废物的不均匀程度成正比。可按切乔特公式计算最小份样量：

$$m \geqslant K \cdot d_{max}^{\alpha} \tag{4-2}$$

式中：m——最小份样量，kg；

d_{max}——固体废物的最大粒径，mm；

K——缩分系数；

α——经验常数。

K 和 α 根据固体废物的均匀程度和易碎程度而定，固体废物越不均匀，K 值越大，一般情况下，推荐 $K=0.06$，$\alpha=1$。

液态固体废物的份样量以不小于 100 mL 的采样瓶（或采样器）容量为准。也可以按表 4-3 确定最小份样量。每个份样量应大致相等，其相对误差不大于 20%。表中要求的采样铲容量为保证一次在一个地点或部位能取到足够的份样量。

表 4-3 最小份样量和采样铲容量

最大粒度/mm	最小份样量/kg	采样铲容量/mL
>150	30	—
100~150	15	16 000
50~100	5	7 000
40~50	3	1 700
20~40	2	800
10~20	1	300
<10	0.5	125

（五）采样点

应按以下原则确定采样点：

（1）对于堆存、运输中的固态工业固体废物和大池（坑、塘）中的液态工业固体废物，可按对角线、梅花形、棋盘式、蛇形等布点法确定采样点，参见图 5-1。

（2）对于粉末状、小颗粒状的工业固体废物，可按垂直方向、一定深度的部位等布点法确定采样点。

（3）对于运输车及容器内的固体废物，按表 4-4 选取所需最少采样车数（容器数），可按上部（表面下相当于总体积的 1/6 深处）、中部（表面下相当于总体积的 1/2 深处）、下部（表面下相当于总体积的 5/6 深处）确定采样点。

表 4-4　所需最少采样车数（容器数）的确定

运输车数（容器数）	所需最少采样车数（容器数）
<10	5
10~25	10
25~50	20
50~100	30
>100	50

（4）在运输一批固体废物时，当运输车数不多于该批废物的规定份样数时，每车应采份样数按下式计算：

$$\text{每车应采份样数（小数应进为整数）}=\frac{\text{规定份样数}}{\text{运输车数}}$$

当运输车数多于规定份样数时，按表 4-4 确定所需最少采样车数，从所选车中随机采集一个份样。

在运输车厢中布设采样点时，采样点应均匀分布在车厢的对角线上（如图 4-2所示），端点距车厢角应大于 0.5 m，表层去掉 30 cm。

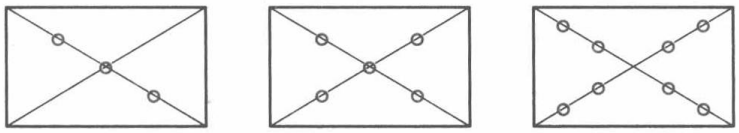


图 4-2　运输车厢中的采样点布设

（5）在废物堆布设采样点时，在废物堆两侧距堆底边缘 0.5 m 处画第一条横线，然后每隔 0.5 m 画一条横线；每隔 2 m 画一条横线的垂线，其交点作为采样点。按表 4-2 确定的份样数确定采样点数，在每点上 0.5~1.0 m 深度处各随机采样一份（如图 4-3 所示）。

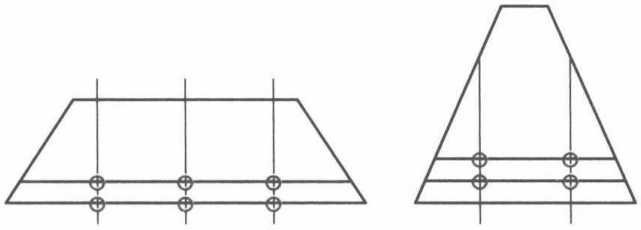


图 4-3　废物堆中采样点的布设

（六）采样方法

1. 简单随机采样法

对一批固体废物了解很少，且采集的份样较分散也不影响分析结果时，可对其不做任何处理，也不进行分类和排队，而是按照其原来的状况从中随机采集份样。

（1）抽签法：先对所有采集份样的部位进行编号，同时将代表采集份样部位的号码写在纸片上，掺和均匀后，从中随机抽取纸片，抽中号码代表的部位就是采集份样的部位。此法只适宜在采样点不多时使用。

（2）随机数字表示法：先对所采份样的部位进行编号，有多少部位就编多少号，最大编号是几位数字就使用随机数表的几栏（或几行），并把这几栏（或行）合在一起使用，从随机数表的任意一栏或任意一行数字开始数，碰到小于或等于最大编号的数字就记下来，碰到已抽过的数字就舍弃，直至抽够份样数为止，抽到的号码就是采集份样的部位。

2. 系统采样法

在生产现场按一定顺序排列或以运送带、管道等形式连续排出的固体废物，应先确定废物的批量，然后按一定的质量或时间间隔采集一个份样，份样间的间隔可根据表 4-2 规定的份样数或按公式计算出的份样数及实际批量按下式计算：

$$T \leqslant \frac{Q}{n} \text{或 } T' \leqslant \frac{60Q}{G \cdot n} \tag{4-3}$$

式中：T——采样质量间隔，t；

Q——批量，t；

n——份样数，按公式计算或根据表 4-2 确定；

T'——采样时间间隔，min；

G——废物每小时排出量，t/h。

采集第一个份样时，不可在第一个间隔的起点开始，而是在第一个间隔内随机确定。在生产现场采样，可按下式计算采样间隔：

$$\text{采样间隔} \leqslant \frac{\text{批量(t)}}{\text{规定份样数}}$$

在运送带上或落口处采样，须截取废物流的全截面。所采份样的粒度比例应符合采样间隔或采样部位的粒度比例，所得大样的粒度比例应与整批废物流的粒度分布大致相符。

3. 分层采样法

根据对一批废物已有的认识，将其按照有关的标志分为若干层，然后在每层中随机采集份样。一批废物分次排出或某生产工艺过程的废物间歇排出时，可分 n 层采样，根据每层的质量，按比例采集份样。同时应注意粒度比例，使每层所采份样的粒度比例与该层废物粒度分布大致相符。第 i 层所采份样数 n_i 按下式计算：

$$n_i = \frac{n \cdot m_i}{Q} \tag{4-4}$$

式中：n_i——第 i 层所采份样数；

n——按公式计算出的份样数或表 4-2 中规定的份样数；

m_i——第 i 层废物的质量，t；

Q——批量，t。

4. 两阶段采样法

简单随机采样、系统采样、分层采样都是一次就直接从一批废物中采集份样，称为单阶段采样。当一批废物由许多桶、箱、袋等盛装时，由于各容器所处位置比较分散，所以要分阶段采样。首先从一批废物总容器件数 N_0 中随机抽取 N_1 件容器，然后再从 N_1 件的每件容器中采 n 个份样。

推荐当 $N_0 \leq 6$ 时，取 $N_1 = N_0$；当 $N_0 > 6$ 时，N_1 按下式计算（小数进为整数）：

$$N_1 \geq 3 \times \sqrt[3]{N_0} \tag{4-5}$$

推荐第二阶段的份样数 $n \geq 3$，即 N_1 件容器中的每件容器均随机采上、中、下最少 3 个份样。

二、样品的制备

（一）制样工具

制样工具包括粉碎机（破碎机）、药碾、钢锤、标准套筛、十字分样板、机械缩分器。

（二）制样要求

（1）在制样全过程中，应防止样品产生任何化学变化和污染。若制样过程可能对样品的性质产生显著影响，则应尽量保持样品原来的状态。

（2）湿样品应在室温下自然干燥，使其达到适于破碎、筛分、缩分的程度。

（3）制备的样品应过筛后（筛孔为 5 mm），装瓶备用。

（三）制样程序

1. 粉碎

用机械或人工方法把全部样品逐级破碎，通过 5 mm 孔径筛。粉碎过程中，不可随意丢弃难以破碎的粗粒。

2. 缩分

将样品于清洁、平整、不吸水的板面上用小铲堆成圆锥形，每铲物料自圆锥顶端落下，使其均匀地沿锥尖散落，不可使圆锥中心错位。反复转堆，至少三周，使其充分混合。然后将圆锥顶端轻轻压平，摊开物料后，用十字板自上压下，分成四等份，取两个对角的等份，重复操作数次，直至取到约 1 kg 样品为止。在进行各项危险特性鉴别试验前，可根据要求的样品量进一步进行缩分。

三、样品水分的测定

常见固体废物中水分和干物质含量的测定一般可以采用重量法，称量的质量均精确至 0.01 g。称取固体废物样品 25～50 g，置于已称重的具盖容器中，称量总质量，然后放入烘箱中，打开容器盖，于（105±5）℃干燥至恒重。盖上容器盖，置于干燥器中，冷却后再称量带盖容器和烘干样品的总质量。分别计算样品中水分和干物质的质量分数，以百分数表示，测定结果保留至整数位，当测定结果小于 1%时，以“<1%”表述。本方法不适用于挥发性有机物含量高、易燃易爆的固体废物样品中水分和干物质含量的测定。

四、样品 pH 的测定

样品 pH 的测定见本章第三节“三、腐蚀性的试验方法”。由于固体废物的不均匀性，测

定时应将各点样品分别测定，测定结果以实际测定的 pH 范围表示，而不是通过计算混合样品的平均 pH 表示。由于样品中的二氧化碳含量会影响 pH，并且二氧化碳达到平衡的过程极为迅速，所以采样后必须立即测定。

五、样品的保存

制备好的样品密封于容器中保存（容器应对样品不产生吸附，不使样品变质），贴上标签备用。标签上应注明：编号、废物名称、采样地点、批量、采样人、制样人、时间。对于特殊样品，可采取冷冻或充入惰性气体等方法保存。制备好的样品，一般有效保存期为一个月，易变质的样品应该酌情及时测定。最后，填好采样记录表（见表 4-5），一式三份，分别存于有关部门。

表 4-5 采样记录表

样品登记号		样品名称	
采样地点		采样数量	
采样时间		废物所属单位名称	
采样现场简述			
废物产生过程简述			
样品可能含有的主要有害成分			
样品保存方式及注意事项			
样品采集人及接收人			
备注		负责人签字	

第三节　危险特性的监测方法

一、急性毒性的初筛试验

危险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。以质量 18～24 g 的小白鼠（或 200～300 g 的大白鼠）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 d，仍活泼健康者方可使用。试验前 8～12 h 和观察期间禁食。

称取制备好的样品 100 g，置于 500 mL 具磨口玻璃塞的锥形瓶中，加入 100 mL 水（pH 为 5.8～6.3）（固液质量比为 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 mL（或 5 mL）注射器，注射针采用 9 号（或 12 号），去针尖，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，每只灌滤液 0.50 mL（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 内的死亡数。

二、易燃性的试验方法

鉴别易燃性指测定闪点，闪点是在标准大气压（101.325 kPa）下，液体表面上方释放出的易燃蒸气与空气完全混合后，可以被火焰或火花点燃的最低温度。闪点较低的液态固体废物和燃烧剧烈而持续的非液态固体废物，由于摩擦、吸湿、点燃等自发的变化会发热、着火，或可能由于它的燃烧引起对人体或环境的危害。

采用闭口闪点测定仪测定闪点。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，宽度应适于使用，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，立即读取温度计上的读数，该值即为测定结果。

操作过程的细节可参阅《闪点的测定　宾斯基-马丁闭口杯法》（GB/T 261—2021）。

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。测定方法有两种：一种是测定 pH，另一种是测定在 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，最小分度值在 0.1 以下。

该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、呈流体状的稀泥或浆状物料，可将电极直接插入进行 pH 的测量；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 1 L 塑料瓶中，加入新鲜蒸馏水 250 mL，使固液质量比为 1∶5，加盖密封后，放在振荡器上［振荡频率为（110±10）次/min，振幅为 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 个样品重复试验，取中位数报告结果。对于高 pH（10 以上）或低 pH（2 以下）的样品，两个平行样品的 pH 测定结果允许误差值不超过 0.2，还应报告环境温度、样品来源、粒度级配，试验过程中出现的异常现象，特殊情况下试验条件的改变及原因等。

四、反应性的试验方法

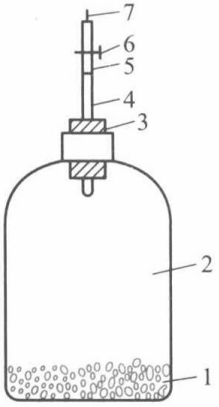
测定方法包括：① 撞击感度测定；② 摩擦感度测定；③ 差热分析测定；④ 爆炸点测定；⑤ 火焰感度测定，具体测定方法见相关标准。

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，可用温升试验测定；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反应装置和试验步骤。

1. 反应装置

用 250 mL 高压聚乙烯塑料瓶，另配橡胶塞（将橡胶塞打一个 6 mm 的孔），插入玻璃管，装置如图 4-4 所示。试验过程中使用振荡器（采用调速往返式水平振荡器），100 mL 注射器，并配有 6 号针头。



1. 固体废物；2. 250 mL 塑料瓶；3. 橡胶塞；4. 玻璃管；5. 乳胶管；6. 止水夹；7. 气体抽气口。

图 4-4 固体废物反应装置

2. 试验步骤

称取固体废物 50 g（干物质），置于 250 mL 的反应容器（塑料瓶）内，加入 25 mL 水（用 1 mol/L HCl 溶液调节 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，静置 10 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 气体的校正值：

$$\text{校正值(mg/L)} = \text{测得值} \times \left(\frac{275}{225}\right)^{n} \qquad (4\text{-}6)$$

式中：225——塑料瓶空间体积，mL；

275——塑料瓶空间体积和注射器体积之和，mL。

有害气体测定方法见相关的标准方法，如美国国家环境保护局（USEPA）标准。

六、浸出毒性试验

固体废物受到水的冲淋、浸泡，其中的有害成分将会转移到水相而污染地表水、地下水，导致二次污染。

浸出毒性试验采用规定方法浸出水溶液，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。

浸出方法如下：

称取 100 g（干基）样品（无法称取干基质量的样品则先测定水分含量加以换算），置于

容积为2 L(ϕ130 mm×160 mm)的具盖广口聚乙烯瓶中,加水1 L(先用氢氧化钠溶液或盐酸溶液调pH至5.8~6.3)。

将广口聚乙烯瓶垂直固定在往返式水平振荡器上,调节振荡频率为(110±10)次/min,振幅为40 mm,在室温下振荡8 h,静置16 h。

浸出液通过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毒性试验,每瓶滤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、样品粒度级配情况,试验过程中出现的异常情况,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波动范围、条件改变及其原因。

考虑到样品与浸出容器的相溶性,在某些情况下,可用类似形状与容积的玻璃瓶代替聚乙烯瓶。例如,测定有机成分宜用硬质玻璃容器。对于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,无法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分析方法进行。

第四节　生活垃圾监测

一、生活垃圾及其分类

1. 生活垃圾的概念

生活垃圾是指城镇居民在日常生活中抛弃的固体垃圾,主要包括:(日常)生活垃圾、医院垃圾、市场垃圾、建筑垃圾和街道扫集物等,其中医院垃圾(特别是带有病原体的垃圾)和建筑垃圾应予单独处理,其他的垃圾通常由环卫部门集中处理,一般统称为生活垃圾。

2. 生活垃圾的分类

生活垃圾是一种由多种物质组成的异质混合物,包括:

(1) 废品类:包括废金属、废玻璃、废塑料、废橡胶、废纤维类、废纸类和废砖瓦类等。

(2) 厨房类(亦称厨房垃圾):包括饮食废物、蔬菜废物、肉类和肉骨,以及我国部分城市厨房所产生的燃料用煤、煤制品、木炭的燃余物等。

(3) 灰土类:包括修建、清理时的土、煤、灰渣。

世界各国的城市规模、人口、经济水平、消费方式、自然条件等差异很大,导致生活垃圾的产量和质量存在明显差别,并且不断地变化。生活垃圾是一种极不均匀、种类各异的异质混合物,若居民能自觉地将其分类堆放,则会更有利于生活垃圾作为资源回收。

3. 处置方法

生活垃圾的处置方法大致有焚烧(包括热解、气化)、(卫生)填埋和堆肥。不同的方法监测的重点和项目也不一样。例如,对于焚烧来说,垃圾的热值是决定性参数;而堆肥需测定生物降解度、堆肥的腐熟程度;至于填埋,渗滤液分析和堆场周围的蝇类滋生密度等成为主要项目。

二、生活垃圾特性分析

1. 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，也是保证数据准确的重要前提。为此，应充分研究垃圾产生地的基本情况，如居民情况、生活水平、垃圾堆放时间；还要考虑在收集、运输、储存等过程中可能的变化，然后制订周密的采样计划。采样过程必须详细记录地点、时间、种类、表观特性等。在记录卡传递过程中，必须有专人签署，便于核查。

2. 垃圾的粒度分级

粒度分级采用筛分法，按筛目排列，依次连续摇动 15 min，转到下一号筛子，然后计算各粒度颗粒物所占的比例。如果需要在样品干燥后再称量，则需在 70 ℃下烘干 24 h，然后再在干燥器中冷却后筛分。

3. 淀粉的测定

垃圾在堆肥过程中，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（即堆肥的腐熟程度），堆肥降解尚未结束时呈蓝色，堆肥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。这种样品分析实验的步骤是：

（1）将 1 g 堆肥置于 100 mL 烧杯中，滴入几滴乙醇使其湿润，再加 20 mL 质量分数为 36% 的高氯酸。

（2）用纹网滤纸（90 号）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。

碘反应剂是将 2 g 碘化钾溶解到 500 mL 水中，再加入 0.08 g 碘制成的。

4. 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，有的容易被生物降解，有的难以被生物降解。通过实验已经寻找出一种可以在室温下对垃圾生物降解作出适当估计的 COD 实验方法，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 $c(1/6K_2Cr_2O_7)=2$ mol/L 的重铬酸钾溶液加入锥形瓶中并充分混合。

（3）用另一个量筒量取 20 mL 硫酸加到锥形瓶中。

（4）在室温下放置 12 h 且不断摇动。

（5）加入约 15 mL 蒸馏水。

（6）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匀。

（7）用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，在滴定过程中颜色的变化是棕绿—绿蓝—蓝—绿，在化学计量点时出现的是纯绿色。

（8）用同样的方法在不加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，则实验必须重做，必须再加 30 mL 重铬酸钾溶液。

（10）生物降解度的计算：

$$\mathrm{BDM}=\frac{1.28(V_2-V_1)\cdot V\cdot c}{V_2} \tag{4-7}$$

式中：BDM——生物降解度；

V_1——滴定样品消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，mL；

V_2——空白试验滴定消耗硫酸亚铁铵标准溶液的体积，mL；

V——加入重铬酸钾溶液的体积，mL；

c——重铬酸钾溶液的浓度，mol/L；

1.28——折合系数。

注意：在以上计算中，假定 1 mL $c(1/6K_2Cr_2O_7)=1$ 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质量分数大约为 47%。

硫酸亚铁铵标准溶液浓度为 $c\{1/2[(NH_4)_2Fe(SO_4)_2]\}=0.5$ mol/L，指示剂为二苯胺，该指示剂的配制方法是：小心地将 100 mL 浓硫酸缓慢加到 20 mL 蒸馏水中，然后再加入 0.5 g 二苯胺。

5. 热值的测定

焚烧是有机工业固体废物、生活垃圾、部分医院垃圾处置的重要方法，从卫生角度要求医院中病理性垃圾、传染性垃圾必须焚烧，一些发达国家由于生活垃圾分类较好，部分垃圾焚烧可以发电。

热值是垃圾焚烧处置的重要指标，分高热值（H_0）和低热值（H_n），垃圾中可燃物燃烧时产生的反应水一般以水蒸气形式挥发，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：

$$H_n=H_0\left[\frac{100-(w_1+W)}{100-W_L}\right]\times 5.85W \tag{4-8}$$

式中：H_n——低热值，kJ/kg；

H_0——高热值，kJ/kg；

w_1——惰性物质含量（质量分数），%；

W——垃圾的表面湿度，%；

W_L——垃圾焚烧后剩余的和吸湿后的湿度，%。

通常 W_L 对结果的准确性影响不大，因而可以忽略不计。

热值的测定可以用热量计法或热耗法。氧弹式热量计是常用的物理仪器，测定方法可参考仪器说明书或物理、物理化学书籍。测定垃圾热值的主要困难是要了解垃圾的比热容，因为垃圾组分变化范围大，各种组分比热容差异很大，所以测定某一垃圾的比热容是一个复杂过程，而对组分较为简单的垃圾（如含油污泥等）就比较容易测定。

三、渗滤液分析

渗滤液主要来源于生活垃圾填埋场，在填埋初期，由于地下水和地表水的流入、雨水的渗入及垃圾本身的分解会产生大量的污水，该污水称为垃圾渗滤液。由于渗滤液中的水主要来源于垃圾自身和降水，因此渗滤液的产生量与垃圾的堆放时间有关，在生活垃圾的三大主要处置方法中，渗滤液是填埋处置中最主要的污染源。合理的堆肥处置一般不会产生渗

滤液，热解和气化也不产生，只有露天堆肥、裸露堆场，以及垃圾中转站可能产生。

1. 渗滤液的特性

渗滤液的特性取决于它的组成和浓度。由于不同国家、不同地区、不同季节的生活垃圾组分变化很大，并且随着填埋时间的不同，渗滤液组分和浓度也会变化。因此它的特点是：

（1）成分的不稳定性：主要取决于垃圾组成。

（2）浓度的可变性：主要取决于填埋时间。

（3）组成的特殊性：垃圾中存在的物质在渗滤液中不一定存在；一般废水中含有的污染物在渗滤液中不一定有，如油类、氰化物、铬和汞等，这些特点影响着监测项目。

（4）渗滤液是不同于生活污水的特殊污水。例如，在一般生活污水中，有机物主要是蛋白质（质量分数为 40%～60%）、糖类（质量分数为 25%～50%），以及脂肪、油类（质量分数为 10%），但在渗滤液中几乎不含油类，因为生活垃圾具有吸收和保持油类的能力；氰化物是地表水监测中的必测项目，但在填埋处理的生活垃圾中，各种氰化物转化为氢氰酸，并生成复杂的氰化物，以致在渗滤液中很少测到氰化物的存在；金属铬在填埋场内因有机物的存在被还原为三价铬，从而在中性条件下被沉淀为不溶性的氢氧化物，所以在渗滤液中不易测到金属铬；汞则在填埋场的厌氧条件下生成不溶性的硫化物而被截留。因此渗滤液中几乎不含上述物质。

2. 渗滤液的分析项目

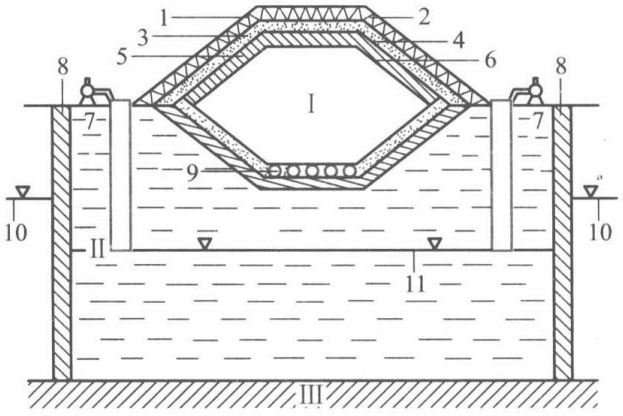
渗滤液分析项目在各种资料中大体相近，我国《生活垃圾填埋场污染控制标准》（GB 16889—2008）中对于水污染物的监测项目包括：色度、化学需氧量、生化需氧量、悬浮物、总氮、氨氮、总磷、粪大肠菌群数、总汞、总镉、总铬、六价铬、总砷、总铅。参照水质监测方法进行测定。

四、渗滤试验

工业固体废物和生活垃圾在堆放过程中由于雨水的冲淋和自身的原因，可能通过渗滤而污染周围土地和地下水，因此对渗滤液的测定是很重要的。

1. 固体废物堆场渗滤液采样点的选择

正规设计的固体废物堆场（简称废物堆场）通常设有渗滤液渠道和集水井，采集比较方便。典型安全填埋场也设有渗滤液采样点，见图 4-5。

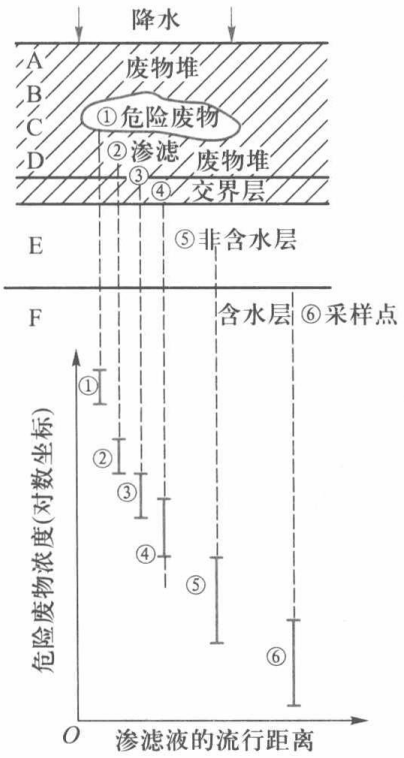


Ⅰ. 废物堆；Ⅱ. 可渗透性土壤；Ⅲ. 非渗透性土壤

1. 表层植被；2. 土壤；3. 黏土层；4. 双层有机内衬；5. 沙质土；6. 单层有机内衬；7. 渗滤液抽汲泵（采样点）；8. 膨润土浆；9. 渗滤液收集管；10. 正常地下水位；11. 堆场内地下水位。

图 4-5 典型安全填埋场示意图及渗滤液采样点

一般废物堆场，渗滤液采样困难，只能根据实际情况予以采样。图 4-6 是废物堆场中危险废物衰减图，其中①~⑥为研究渗滤过程的采样点。



A. 水的扩散、产生渗滤液；B. 最初的渗滤过程；C. 吸附、pH 效应、生物降解、沉淀等；
D. 过滤、析出沉淀等；E. 析出沉淀、离子交换、吸附、生物降解等；F. 与 E 作用类似，另有稀释作用
① 废物堆场中危险废物浓度；② 最初渗滤液中危险废物浓度；③ 流离废物堆场前危险废物浓度；
④ 流离废物堆场后危险废物浓度；⑤ 流离非含水层前危险废物浓度；⑥ 含水层中采样点处危险废物浓度

图 4-6　废物堆场中危险废物衰减图

2. 渗滤试验

渗滤液可取自废物堆场，但在研究工作中，特别是研究拟议中的废物堆场可能对地下水和周围环境产生的影响时，可采用渗滤试验的方法。

（1）工业固体废物渗滤模型：工业固体废物渗滤可采用如图 4-7 所示的装置。固体废物先经粉碎后通过 0.5 mm 孔径筛，然后装入玻璃管柱内，在上面玻璃瓶中加入雨水或蒸馏水以12 mL/min 的流速通过玻璃管柱下端的玻璃棉流入锥形瓶内，然后测定渗滤液中的有害物质含量。

（2）生活垃圾渗滤柱：图 4-8 是某环境卫生设计科研所提出的生活垃圾渗滤柱，用以研究生活垃圾渗滤液的产生过程和组成变化。渗滤柱的壳体由钢板制成，总容积为 0.339 m^3，柱底铺有碎石层，体积为 0.014 m^3，柱上部再铺碎石层和黏土层，体积为 0.056 m^3，柱内装垃圾的有效容积为 0.269 m^3。黏土和碎石应采自所研究场地，碎石直径一般为 1~3 mm。

试验时，添水量应根据当地降水量确定。例如，我国某县年平均降水量为1 074.4 mm，日平均降水量为 2.943 6 mm，由于柱的直径为 600 mm，柱的底面积乘以日平均降水量即为日添水量，因此渗滤柱日添水量为 832 mL，可以 1 周添水一次，即添水 5 824 mL。

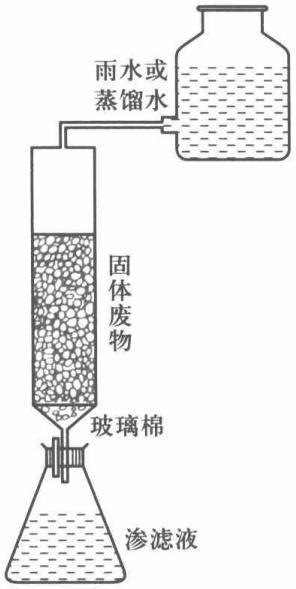


图 4-7 工业固体废物渗滤装置

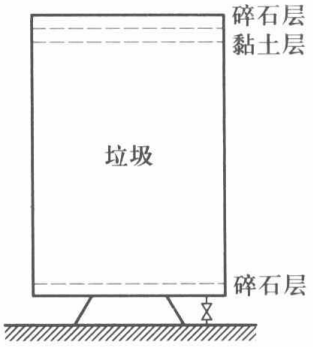


图 4-8 生活垃圾渗滤柱

第五节 有害物质的毒理学研究方法

环境质量的恶化，不管起因是物质因素，还是能量因素，测定这些因素的量或其他理化数据是环境监测的重要内容。但是单凭理化数据，是难以对环境质量做出准确评价的。因为环境是一个复杂的体系，污染物种类繁多且含量多变，各种污染因素之间存在拮抗和相加、协同作用。环境综合质量很难以各污染物个别影响来评价。利用生物在该环境中的反应，确定环境的综合质量，无疑是理想的和重要的手段。本节仅介绍环境毒理学的研究方法，它通过用实验动物对污染物进行毒性试验，确定污染物的毒性和剂量的关系，找出毒性作用的阈剂量（或阈浓度），不仅可以为制定该物质在环境中的最高允许浓度提供资料，而且可以为判断环境质量和防治污染提供科学依据。例如，有些有机合成化工厂，其排放废水成分复杂，有微量的原料、溶剂、中间体和产品等，它们性质又不稳定，因此，要分别测定这些物质和确定主要有害因素往往很困难，甚至不能做到。但如果用鱼类做毒性试验，并指定一个反映这些污染物的综合指标（如化学需氧量），那么确定该废水的毒性和剂量是比较容易实现的。

一、实验动物的选择及毒性试验分类

（一）实验动物的选择

实验动物的选择应根据不同的要求来决定，同时还要考虑动物的来源、经济价值和饲养管理等方面的因素。国内外常用的动物有小鼠、大鼠、兔、豚鼠、猫、狗等。鱼类有鲢、草鱼和金鱼等。金鱼对某些毒物较敏感，特别是室内饲养方便，鱼苗易得，为国内外所普遍采用。需要指出的是，实验动物必须标准化，因为不同品种、年龄、性别、生长条件的动物对毒物的敏感程度是不同的。

不同的动物对毒物的反应并不一致。例如，苯在家兔身上所产生的血象变化和人很相似（白细胞减少及造血器官发育不全），而在狗身上却出现完全不同的反应（白细胞增多及

脾淋巴结节增殖)。又如,苯胺及其衍生物的毒性作用可导致变性血红蛋白出现,它在豚鼠、猫和狗身上可引起与人类似的变化,但在家兔身上却不容易引起变性血红蛋白的出现,而对小白鼠则完全不产生变性血红蛋白。要判断某种物质在环境中的最高允许浓度,除了根据它的毒性外,还要考虑感官性状、稳定性及自净过程(地表水)等因素。另外,根据对实验动物的毒性试验所得到的毒物的毒性大小、安全浓度和半数致死浓度等数据也不能直接推断到人体,还要进行流行病学调查研究才能反映人体受影响情况。当然,实验动物的毒性试验无疑是极为重要的。

(二) 毒性试验分类

毒性试验可分为急性毒性试验、亚急性毒性试验、慢性毒性试验和终生毒性试验等。

1. 急性毒性试验

一次(或几次)投给实验动物较大剂量的毒物,观察其在短期内(一般为 24 h 到两周)的中毒反应。

急性毒性试验由于变化因子少、时间短、经济及操作容易,所以被广泛采用。

2. 亚急性毒性试验

一般用半数致死量的 1/20~1/5,每天投毒,连续半个月到三个月左右,主要了解该毒物毒性是否有积累作用和耐受性。

3. 慢性毒性试验

用较低剂量进行三个月到一年的投毒,观察病理、生理、生化反应,寻找中毒诊断指标,并为制定最大允许浓度提供科学依据。

(三) 污染物的毒性作用剂量

污染物的毒性作用剂量可用下列方式表示(见图 4-9)。

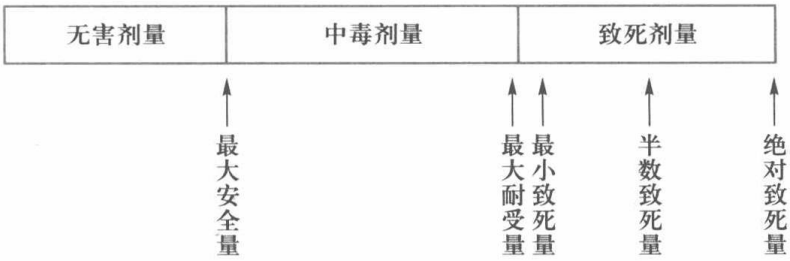


图 4-9　污染物的毒性作用剂量

由图 4-9 可以看出,污染物的毒性和剂量关系可用下列指标区分:半数致死量(浓度),简称 LD_{50}(LC_{50});最小致死量(浓度),简称 MLD(MLC);绝对致死量(浓度),简称 LD_{100}(LC_{100});最大耐受量(浓度),简称 MTD(MTC)。

半数致死量(浓度)是评价毒物毒性的主要指标之一。由于其他毒性指标波动较大,所以评价相对毒性常以半数致死量(浓度)为依据。在鱼类、水生植物、植物毒性试验中也可采用半数存活浓度(或中间耐受限度、半数耐受限度等,简称 TL_m)。

半数致死量的计算方法很多,这里介绍一种简便方法——曲线法,它是根据一般毒物的死亡曲线多为"S"形而提出来的。取若干组(每组至少 10 只)实验动物进行试验,在试验条件下,有一组全部存活,一组全部死亡,其他各组有不同的死亡率,以横坐标表示投毒剂量,纵坐标表示死亡率。根据试验结果在图上作点,连成曲线,在纵坐标死亡率 50%处引出一条水平

线交于曲线，于交点作水平线的垂线交于横坐标，其所对应的剂量（浓度）即为半数致死量（浓度）。举例说明：将表 4-6 中的死亡率与投毒剂量绘成曲线，得到半数致死量为 39 mg/kg，根据表 4-7 急性毒性分级表可以判断该物质为高毒。

表 4-6 用某毒物给小鼠一次灌胃中毒死亡情况

投毒剂量/(mg·kg^{-1})	5	15	25	35	45	55	65
实验动物数	10	10	10	10	10	10	10
存活数	10	9	8	6	3	1	0
死亡数	0	1	2	4	7	9	10
死亡率/%	0	10	20	40	70	90	100

表 4-7 急性毒性分级表

等级	名称	小鼠一次灌胃的半数致死量/(mg·kg^{-1})	小鼠一次吸入 2 h 的半数致死浓度/(mg·kg^{-1})	家兔一次皮肤涂毒的半数致死量/(mg·kg^{-1})
1	剧毒	<10	<50	<10
2	高毒	11~100	51~500	11~50
3	中等毒性	101~1 000	501~5 000	51~500
4	低毒	1 001~10 000	5 001~50 000	501~5 000
5	微毒	>10 000	>50 000	>5 000

按染毒方式不同，毒性试验可分为吸入染毒试验、皮肤染毒试验、口服毒性试验及注入投毒试验等。

二、吸入染毒试验

对于气体或挥发性液体，通常是经呼吸道侵入机体而引起中毒的。因此，在研究车间和环境空气中有害物质的毒性及最高允许浓度时，需要用吸入染毒试验。

（一）吸入染毒法的种类

吸入染毒法主要有动态染毒法和静态染毒法两种。此外，还有单个口罩吸入法、喷雾染毒法和现场模拟染毒法等。

1. 动态染毒法

将实验动物放在染毒柜内，连续不断地将由受检毒物和新鲜空气配制成一定浓度的混合气体通入染毒柜，并排出等量的污染空气，形成一个稳定的、动态平衡的染毒环境。此法常用于慢性毒性试验。

2. 静态染毒法

在一个密闭容器（或称染毒柜）内，加入一定量受检毒物（气体或挥发性液体），使其均匀分布在染毒柜，经呼吸道侵入实验动物体内，由于静态染毒法是在密闭容器内进行的，实验动物呼吸过程消耗氧，并排出二氧化碳，使染毒柜内氧的含量随染毒时间的延长而降低，故只适宜做急性毒性试验。在吸入染毒期间，要求氧的含量不低于 19%（体积分数），二氧

化碳含量不超过 1.7%(体积分数)。所以,10 只小鼠的染毒柜的容积需要 60 L。染毒柜一般分为柜体、发毒装置和气体混匀装置三部分。柜体要有出入口、毒物加入孔、气体采样孔和气体混匀装置的孔口。发毒装置随毒物的物理性质而异,最常用的方法是将挥发性的受检毒物滴在纱布条、滤纸上或放在表面皿内,再用电吹风吹,使其挥发并均匀分布。对于气态毒物,可在染毒柜两端接两个橡皮囊,一个是空的,另一个加入毒气。按计算浓度将毒气橡皮囊中的毒气压入染毒柜,空橡皮囊即鼓起,再压回原橡皮囊,如此反复多次,即可混匀。也可直接将毒气按计算浓度压入,借电风扇混匀。

(二) 吸入染毒法的注意事项

实验动物应挑选健康、成年并同龄的动物,雌雄各半。以小鼠为例,应选用年龄为两个月,质量为 20 g 左右的小鼠,太大、太小均不适宜。每组 10 只,取若干组用不同浓度进行试验,要求一组在试验条件下全部存活,一组全部死亡,其他各组有不同的死亡率,然后求出半数致死浓度(LC_{50}),对未死动物取出后继续观察 7~14 d,了解其恢复或发展状况,对死亡动物(必要时对未死动物)做病理形态学检验。

三、口服毒性试验

对于非气态毒物,可采用经消化管染毒的口服毒性试验进行测定。

(一) 口服染毒法的种类

口服染毒法可分为饲喂法和灌胃法两种。

1. 饲喂法

将毒物混入动物饲料或饮用水中,为保证动物吃完,一般在早上将毒物混在少量动物喜欢吃的饲料中,待吃完后再继续喂饲料和水。饲喂法符合自然生理条件,但剂量较难控制精确。

2. 灌胃法

此法是将毒物配制成一定浓度的液体或糊状物。对于水溶性物质可用水配制,粉状物用淀粉糊调匀。所用注射器的针头是较粗的 8 号或 9 号针头,将针头磨成光滑的椭圆形,并使之微弯曲。灌胃时用左手捉住小鼠,尽量使之成垂直体位。右手持已吸取毒物的注射器及针头导管,使针头导管弯曲面向腹侧,从口腔正中沿咽喉壁慢慢插入,切勿偏斜。如遇阻力应稍向后退再缓缓前进。一般插入 2.5~4.0 cm 即可达胃内。

(二) 注意事项

灌胃法中将注射器向外抽气时,如无气体抽出说明已在胃中,即可将试验液推入小鼠胃内,然后将针头拔出。如注射器抽出大量气泡说明已进入肺或气管,应拔出重插。如果注入后小鼠迅速死亡,很可能是穿入胸腔或肺内所致。小鼠一次灌胃注入量为其质量的 2%~3%,最好不超过 0.5 mL(以 1 g/mL 计)。

四、鱼类毒性试验

在自然水域中,鱼类如能正常生活,说明水体比较清洁;有毒工业废水排入水体后,常常引起大批鱼的死亡或消失(回避)。因此,鱼类毒性试验是检测成分复杂的工业废水和废物浸出液的综合毒性的有效方法,有关试验方法见第六章。

思考题和习题

1. 什么是危险废物？其主要判别依据有哪些？

2. 如何采集固体废物样品？采样后应怎样处理才能保存？为什么固体废物采样量与粒度有关？

3. 固体废物的 pH 测定要注意哪些方面？

4. 生活垃圾有何特性？其监测指标主要有哪些？

5. 试述生活垃圾的处置方式及其监测的重点。

6. 试述高热值、低热值的定义和它们之间的关系。

7. 什么叫急性毒性的初筛试验？为什么这是测定化学物质毒性的常用方法？

8. 进行工业固体废物渗滤试验，对工业固体废物的处置有何现实意义？

9. 生活垃圾热值测定对其处置有何作用？

10. 什么叫渗滤液？说明其主要来源和主要成分，为什么垃圾堆场年限不同，渗滤液的产生量和成分也不同？

11. 举例说明毒理学试验对评价固体废物毒性的意义。如何利用其结果估算排放的最高允许浓度？

第五章　土壤质量监测

土壤是指陆地地表具有肥力并能生长植物的疏松表层。介于大气圈、岩石圈、水圈和生物圈之间，厚度在 2 m 左右。土壤是人类环境的重要组成部分，其质量优劣直接影响人类的生产、生活和社会发展。

第一节　土壤基本知识

一、土壤组成

土壤是地球表层的岩石经过生物圈、大气圈和水圈长期的综合影响演变而成的。由于各种成土因素，诸如母岩、生物、气候、地形、时间和人类生产活动等综合作用的不同，形成了多种类型的土壤。

土壤是由固、液、气三相物质构成的复杂体系。土壤固相包括矿物质、有机质和生物。在固相物质之间为形状和大小不同的孔隙，孔隙中存在水分和空气。

（一）土壤矿物质

土壤矿物质是岩石经物理风化和化学风化作用形成的，占土壤固相部分总质量的 90% 以上，是土壤的骨骼和植物营养元素的重要供给源，按其成因可分为原生矿物质和次生矿物质两类。

1. 原生矿物质

原生矿物质是岩石经过物理风化作用被破碎形成的碎屑，其原来的化学组成没有改变。这类矿物质主要有硅酸盐类矿物、氧化物类矿物、硫化物类矿物和磷酸盐类矿物。

2. 次生矿物质

次生矿物质是原生矿物质经过化学风化后形成的新的矿物质，其化学组成和晶体结构均有所改变。这类矿物质包括简单盐类（如碳酸盐、硫酸盐、氯化物等）、三氧化物类和次生铝硅酸盐类。次生铝硅酸盐类是构成土壤黏粒的主要成分，故又称为黏土矿物，如高岭石、蒙脱石和伊利石等；三氧化物类如针铁矿（$Fe_2O_3 \cdot H_2O$）、褐铁矿（$2Fe_2O_3 \cdot 3H_2O$）、三水铝石（$Al_2O_3 \cdot 3H_2O$）等，它们是硅酸盐类矿物彻底风化的产物。

土壤矿物质所含主体元素是氧、硅、铝、铁、钙、钠、钾、镁等，其质量分数约为 96%，其他元素含量多在 0.1%（质量分数）以下，甚至低至十亿分之几，属于微量、痕量元素。

土壤矿物质颗粒（土粒）的形状和大小多种多样，其粒径从几微米到几厘米，差别很大。不同粒径的土粒的成分和物理化学性质有很大差异，如对污染物的吸附、解吸和迁移、转化能力，以及有效含水量和保水保温能力等。为了研究方便，常按粒径大小将土粒分为若干类，称为粒级；同级土粒的成分和性质基本一致，表 5-1 为我国土粒分级标准。

表 5-1 我国土粒分级标准

土粒名称		粒径/mm	土粒名称		粒径/mm
石块		>10	粉粒	粗粉粒	0.01~0.05
石砾	粗砾	3~10		细粉粒	0.005~0.01
	细砾	1~3			
沙砾	粗沙砾	0.25~1	黏粒	粗黏粒	0.001~0.005
	细沙砾	0.05~0.25		细黏粒	<0.001

自然界中任何一种土壤,都是由粒径不同的土粒按不同的比例组合而成的,按照土壤中各粒级土粒含量的相对比例或质量分数分类,称为土壤质地分类。表 5-2 列出了国际制土壤质地分类。

表 5-2 国际制土壤质地分类

土壤质地分类		各级土粒(质量分数/%)		
类别	土壤质地名称	黏粒 (<0.002 mm)	粉沙粒 (0.002~0.02 mm)	沙粒 (0.02~2 mm)
沙土类	沙土及壤质沙土	0~15	0~15	85~100
壤土类	沙质壤土	0~15	0~15	55~85
	壤土	0~15	30~45	40~55
	粉沙质壤土	0~15	45~100	0~55
黏壤土类	沙质黏壤土	15~25	0~30	55~85
	黏壤土	15~25	20~45	30~55
	粉沙质黏壤土	15~25	45~85	0~40
黏土类	沙质黏土	25~45	0~20	55~75
	壤质黏土	25~45	0~45	10~55
	粉沙质黏土	25~45	45~75	0~30
	黏土	45~65	0~55	0~55
	重黏土	65~100	0~35	0~35

(二) 土壤有机质

土壤有机质是土壤中有机物的总称,由进入土壤的植物、动物、微生物残体及施入土壤的有机肥料经分解转化逐渐形成,通常可分为非腐殖质和腐殖质两类。非腐殖质包括糖类化合物(如淀粉、纤维素等)、含氮有机物及有机磷、有机硫化合物,一般占土壤有机质总量的 10%~15%(质量分数)。腐殖质是植物残体中稳定性较强的木质素及其类似物,在微生物作用下,部分被氧化形成的一类特殊的高分子聚合物,具有苯环结构,苯环周围连有多种官能团,如羧基、羟基、甲氧基及氨基等,使之具有表面吸附、离子交换、络合、缓冲、氧化还原作用及生理活性等性能。土壤有机质一般占土壤固相物质总质量的 5%左右,对土壤的物

理、化学和生物学性状有较大的影响。

（三）土壤生物

土壤中生活着微生物（细菌、真菌、放线菌、藻类等）及动物（原生动物、蚯蚓、线虫类等），不但是土壤有机质的重要来源，更重要的是它们对进入土壤的有机污染物的降解及无机污染物（如重金属）的形态转化起着主导作用，是土壤净化功能的主要贡献者。

（四）土壤溶液

土壤溶液是土壤水分及其所含溶质的总称，存在于土壤孔隙中，它们既是植物和土壤生物的营养来源，又是土壤中各种物理、化学反应和微生物作用的介质，是影响土壤性质及污染物迁移、转化的重要因素。

土壤溶液中的水来源于大气降水、地表径流和农田灌溉，若地下水位接近地面，则也是土壤溶液中水的来源之一。土壤溶液中的溶质包括可溶性无机盐、可溶性有机物、无机胶体及可溶性气体等。

（五）土壤空气

土壤空气存在于未被水分占据的土壤孔隙中，来源于大气、生物化学反应和化学反应产生的气体（如甲烷、硫化氢、氢气、氮氧化物、二氧化碳等）。土壤空气组成与土壤本身特性相关，也与季节、土壤水分、土壤深度等条件相关，如在排水良好的土壤中，土壤空气主要来源于大气，其组分与大气基本相同，以氮、氧和二氧化碳为主；而在排水不良的土壤中氧含量下降，二氧化碳含量增加，土壤空气含氧量比大气少，而二氧化碳含量高于大气。

二、土壤的基本性质

（一）吸附性

土壤的吸附性与土壤中存在的胶体物质密切相关。土壤胶体包括无机胶体（如黏土矿物和铁、铝、硅等水合氧化物）、有机胶体（主要是腐殖质及少量的生物活动产生的有机物）、有机无机复合胶体。由于土壤胶体具有巨大的比表面积，胶粒带有电荷，分散在水中时界面上产生双电层等性能，使其对有机污染物（如有机磷、有机氯农药等）和无机污染物（如Hg^{2+}、Pb^{2+}、Cu^{2+}、Cd^{2+}等重金属离子）有极强的吸附能力或离子交换吸附能力。

（二）酸碱性

土壤的酸碱性是土壤的重要理化性质之一，是土壤在形成过程中受生物、气候、地质、水文等因素综合作用的结果。土壤的酸碱度可以划分为九级：pH<4.5 为极强酸性土，pH 4.5~5.5 为强酸性土，pH 5.6~6.0 为酸性土，pH 6.1~6.5 为弱酸性土，pH 6.6~7.0 为中性土，pH 7.1~7.5 为弱碱性土，pH 7.6~8.5 为碱性土，pH 8.6~9.5 为强碱性土，pH>9.5 为极强碱性土。我国土壤的 pH 大多为 4.5~8.5，并呈“东南酸、西北碱”的规律。土壤的酸碱性直接或间接地影响着污染物在土壤中的迁移转化。

根据氢离子的存在形式，土壤酸度分为活性酸度和潜性酸度两类。活性酸度又称有效酸度，是指土壤溶液中游离氢离子浓度反映的酸度，通常用 pH 表示。潜性酸度是指土壤胶体吸附的可交换氢离子和铝离子经离子交换作用后所产生的酸度。如土壤中施入中性钾肥（KCl）后，溶液中的钾离子与土壤胶体上的氢离子和铝离子发生交换反应，产生盐酸和三氯化铝。土壤潜性酸度常用 100 g 烘干土壤中氢离子的物质的量表示。土壤碱度主要来自土壤中钙、镁、钠、钾的碳酸氢盐、碳酸盐及土壤胶体上交换性钠离子的水解作用。

（三）氧化还原性

土壤中存在着多种氧化性和还原性无机物及有机物，使其具有氧化性和还原性。土壤中的游离氧和高价金属离子、硝酸根等是主要的氧化剂，土壤有机质及其在厌氧条件下形成的分解产物和低价金属离子是主要的还原剂。土壤环境的氧化作用或还原作用通过发生氧化反应或还原反应表现出来，故可以用氧化还原电位（E_h）来衡量。因为土壤中氧化性和还原性物质的组成十分复杂，计算 E_h 很困难，所以主要用实测的氧化还原电位衡量。通常当 E_h>300 mV 时，氧化体系起主导作用，土壤处于氧化状态；当 E_h<300 mV 时，还原体系起主导作用，土壤处于还原状态。

三、土壤背景值

土壤背景值又称土壤本底值。它是指在未受人类社会行为干扰（污染）和破坏时，土壤成分的组成和各组分（元素）的含量。当今，由于人类活动的长期影响和工农业的高速发展，土壤环境的化学成分和含量水平发生了明显的变化，要想寻找绝对未受污染的土壤环境是十分困难的，因此，土壤背景值实际上是一个相对的概念。

近几十年来，世界各国都进行了环境背景值的调查和研究工作。我国在第七个五年计划期间，将“中国土壤环境背景值研究”作为国家重点科技攻关课题，完成了 30 个省、直辖市、自治区的 41 个土壤类型、60 多种元素的分析测定，并出版了《中国土壤元素背景值》专著，表 5-3 摘录了该专著中表层土壤部分元素的背景值。

表 5-3 土壤（A 层[1]）部分元素的背景值 单位：μg/kg

元素	算术平均值	标准偏差	几何平均值	几何标准偏差	95%置信度范围值	元素	算术平均值	标准偏差	几何平均值	几何标准偏差	95%置信度范围值
As	11.2	7.86	9.2	1.91	2.5~33.5	K	1.86	0.463	1.79	1.342	0.94~2.97
Cd	0.097	0.079	0.074	2.118	0.017~0.333	Ag	0.132	0.098	0.105	1.973	0.027~0.409
Co	12.7	6.40	11.2	1.67	4.0~31.2	Be	1.95	0.731	1.82	1.466	0.85~3.91
Cr	61.0	31.07	53.9	1.67	19.3~150.2	Mg	0.78	0.433	0.63	2.080	0.02~1.64
Cu	22.6	11.41	20.0	1.66	7.3~55.1	Ca	1.54	1.633	0.71	4.409	0.01~4.80
F	478	197.7	440	1.50	191~1 012	Ba	469	134.7	450	1.30	251~809
Hg	0.065	0.080	0.040	2.602	0.006~0.272	B	47.8	32.55	38.7	1.98	9.9~151.3
Mn	583	362.8	482	1.90	130~1 786	Al	6.62	1.626	6.41	1.307	3.37~9.87
Ni	26.9	14.36	23.4	1.74	7.7~71.0	Ge	1.70	0.30	1.70	1.19	1.20~2.40
Pb	26.0	12.37	23.6	1.54	10.0~56.1	Sn	2.60	1.54	2.30	1.71	0.80~6.70
Se	0.290	0.255	0.215	2.146	0.047~0.993	Sb	1.21	0.676	1.06	1.676	0.38~2.98
V	82.4	32.68	76.4	1.48	34.8~168.2	Bi	0.37	0.211	0.32	1.674	0.12~0.88
Zn	74.2	32.78	67.7	1.54	28.4~161.1	Mo	2.0	2.54	1.20	2.86	0.10~9.60
Li	32.5	15.48	29.1	1.62	11.1~76.4	I	3.76	4.443	2.38	2.485	0.39~14.71
Na	1.02	0.626	0.68	3.186	0.01~2.27	Fe	2.94	0.984	2.73	1.602	1.05~4.84

注：本表摘自中国环境监测总站主编的《中国土壤元素背景值》，第 87 页。

① A 层指土壤表层或耕层。

土壤背景值的常用表达方法有以下几种：用土壤样品算术平均值（$\bar{x}$）表示，用算术平均值加减一个或两个标准偏差（s）表示（$\bar{x}\pm s$ 或 $\bar{x}\pm 2s$），用几何平均值（$\bar{x}_g$）加减一个几何标准偏差（s_g）表示（$\bar{x}_g \pm s_g$）。我国土壤背景值的表达方法是：元素测定值呈正态分布或近似正态分布时，用算术平均值（$\bar{x}$）表示数据分布的集中趋势，用标准偏差（s）表示数据的分散度，用算术平均值加减两个标准偏差（$\bar{x}\pm 2s$）表示95%置信度数据的范围值；当元素测定值呈对数正态分布或近似对数正态分布时，用几何平均值（$\bar{x}_g$）表示数据分布的集中趋势，用几何标准偏差（s_g）表示数据的分散度，用$\frac{\bar{x}_g}{s_g^2-\bar{x}_g s_g^2}$表示95%置信度数据的范围值。

土壤背景值是环境保护和环境科学的基础数据，是研究污染物在土壤中迁移转化和进行土壤质量评价与预测的重要依据。

四、土壤污染

由于自然原因和人为原因，各类污染物通过多种渠道进入土壤环境。土壤环境依靠自身的组成和性能，对进入土壤的污染物有一定的缓冲、净化能力，但当进入土壤的污染物质量和速率超过了土壤能承受的容量和土壤的净化速率时，就破坏了土壤环境的自然动态平衡，使污染物的积累逐渐占据优势，引起土壤的组成、结构、性状改变，功能失调，质量下降，导致土壤污染。土壤污染不仅使其肥力下降，还可能成为二次污染源，污染水体、大气、生物，进而通过食物链危害人体健康。

土壤环境污染的自然源来自矿物风化后的自然扩散、火山喷发后降落的火山灰等。人为源是土壤污染的主要污染源，包括不合理地使用农药、化肥，废（污）水灌溉，使用不符合标准的污泥，生活垃圾和工业固体废物等的随意堆放或填埋，以及大气沉降物等。

土壤中污染物种类多，但以化学污染物最为普遍和严重，也存在生物类污染物和放射性污染物。化学污染物如重金属、硫化物、氟化物、农药等，生物类污染物主要是病原体，放射性污染物主要是^{90}Sr、^{137}Cs等。

近年来，我国各地区、各部门积极采取措施，在土壤污染防治方面进行探索和实践，取得了一定成效。但是由于我国经济发展方式总体粗放，产业结构和布局仍不尽合理，污染物排放总量较大，土壤作为大部分污染物的最终受体，其环境质量受到显著影响，部分地区污染较为严重，为此，2016年5月28日，国务院印发了《土壤污染防治行动计划》。这一计划的发布是我国土壤修复事业的重要事件，它为之后我国的土壤污染防治工作制定了工作目标，例如，统一规划、整合优化土壤环境质量监测点位，2017年年底前，完成土壤环境质量国控监测点位设置，建成国家土壤环境质量监测网络；出台农药包装废弃物回收处理、工矿用地土壤环境管理、废弃农膜回收利用等部门规章。到2020年，完善土壤污染防治法律法规体系，全国土壤污染加重趋势得到初步遏制，土壤环境质量总体保持稳定，农用地和建设用地土壤环境安全得到基本保障，受污染耕地安全利用率达到90%左右，污染地块安全利用率达到90%以上。

五、土壤环境质量标准

土壤环境质量标准规定了土壤中污染物的最高允许含量或范围，是判断土壤环境质量的依据，我国颁布的这类标准有：《土壤环境质量　农用地土壤污染风险管控标准（试行）》

(GB 15618—2018)和《土壤环境质量 建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)等。

《土壤环境质量 农用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 15618—2018)中将土壤污染风险分为筛选值和管制值。当污染物含量小于或等于筛选值时,说明农产品质量安全、农作物生长或土壤生态环境的风险低;若超过该值,则可能存在风险,应当加强土壤环境监测和农产品协同监测,原则上应当采取安全利用措施。当污染物含量超过管制值,则食用农产品不符合安全标准,农用地土壤污染风险高,原则上应当采取严格管控措施。农用地土壤污染风险筛选值基本项目(表 5-4)为必测项目,其他项目(表 5-5)由地方生态环境主管部门根据本地区土壤污染特点和环境管理需求进行选择。农用地土壤污染风险管制值见表 5-6。

表 5-4 农用地土壤污染风险筛选值基本项目 单位:mg/kg

序号	污染物项目[①②]		风险筛选值			
			pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	镉	水田	0.3	0.4	0.6	0.8
		其他	0.3	0.3	0.3	0.6
2	汞	水田	0.5	0.5	0.6	1.0
		其他	1.3	1.8	2.4	3.4
3	砷	水田	30	30	25	20
		其他	40	40	30	25
4	铅	水田	80	100	140	240
		其他	70	90	120	170
5	铬	水田	250	250	300	350
		其他	150	150	200	250
6	铜	果园	150	150	200	200
		其他	50	50	100	100
7	镍		60	70	100	190
8	锌		200	200	250	300

注:① 重金属和类金属砷均按元素总量计。

② 对于水旱轮作地,采用其中较严格的风险筛选值。

表 5-5 农用地土壤污染风险筛选值其他项目 单位:mg/kg

序号	污染物项目	风险筛选值
1	六六六总量[①]	0.10
2	滴滴涕总量[②]	0.10
3	苯并(a)芘	0.55

注:① 六六六总量为 α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六四种异构体的含量总和。

② 滴滴涕总量为 *p*,*p*′-滴滴伊,*p*,*p*′-滴滴滴,*o*,*p*′-滴滴涕、*p*,*p*′-滴滴涕四种衍生物的含量总和。

表 5-6　农用地土壤污染风险管制值　　单位：mg/kg

序号	污染物项目	风险管制值			
		pH≤5.5	5.5<pH≤6.5	6.5<pH≤7.5	pH>7.5
1	镉	1.5	2.0	3.0	4.0
2	汞	2.0	2.5	4.0	6.0
3	砷	200	150	120	100
4	铅	400	500	700	1 000
5	铬	800	850	1 000	1 300

《土壤环境质量　建设用地土壤污染风险管控标准(试行)》(GB 36600—2018)规定了保护人体健康的建设用地土壤污染风险筛选值和管制值,以及监测、实施与监督要求。该标准适用于建设用地土壤污染风险筛查和风险管制。

建设用地是指建造建筑物、构筑物的用地,包括城乡住宅和公共设施用地、工矿用地、交通水利设施用地、旅游用地、军事设施用地等。

在特定的土壤利用方式下,建设用地土壤中污染物含量等于或低于建设用地土壤污染风险筛选值时,对人体健康的风险可以忽略;超过该值时,对人体健康可能存在风险,应当开展进一步的详细调查和风险评估,确定具体的污染范围和风险水平。在特定的土地利用方式下,建设用地土壤中污染物含量超过建设用地土壤污染风险管制值时,对人体健康通常存在不可接受的风险,应当采取风险管控或修复措施。

第二节　土壤环境质量监测方案

制订土壤环境质量监测方案和制订水环境质量监测方案及空气质量监测方案类似,首先要根据监测目的进行调查研究,收集相关资料,在综合分析的基础上,合理布设采样点,确定监测项目和采样方法,选择监测方法,建立质量保证程序和措施,提出监测数据处理要求,并安排实施计划。

一、监测目的

监测土壤环境质量的目的是判断土壤是否被污染及污染状况,并预测发展变化趋势。土壤监测的四种主要类型包括区域环境背景土壤监测、农田土壤监测、建设项目土壤环境评价监测和土壤污染事故监测。

1. 区域环境背景土壤监测

区域环境背景土壤监测的目的是考察区域内不受或未明显受现代工业污染与破坏的土壤原来固有的化学组成和元素含量水平。但目前已经很难找到不受人类活动和污染影响的土壤,只能去找影响尽可能少的土壤。确定这些元素的背景值水平和变化,了解元素的丰缺和供应状况,为保护土壤生态环境、合理施用微量元素及防治地方病提供依据。

2. 农田土壤监测

农田土壤监测的目的是考察用于种植各种粮食作物、蔬菜、水果、纤维和糖料作物、油料

作物及农区森林、花卉、药材、草料等作物的农用地土壤质量，评价农用地土壤污染是否存在影响食用农产品质量安全、农作物生长的风险。

3. 建设项目土壤环境评价监测

建设项目土壤环境评价监测的目的是考察城乡住宅和公共设施用地、工矿用地、交通水利设施用地、旅游用地和军事设施用地等土壤质量，评价建设用地土壤污染是否存在影响居住、工作人群健康的风险，加强建设用地土壤环境监管，保障人居环境安全。

4. 土壤污染事故监测

由于废气、废水、废物、污泥对土壤造成了污染，或者使土壤结构与性质发生了明显的变化，或者对作物造成了伤害，需要调查分析主要污染物，确定污染的来源、范围和程度，为行政主管部门采取对策提供科学依据。

二、资料收集

广泛地收集相关资料，包括自然环境和社会环境方面的资料，有利于科学、优化采样点的布设和后续监测工作。具体包括以下内容：

（1）收集包括监测区域交通图、土壤图、地质图、大比例尺地形图等资料；

（2）收集包括监测区域土类、成土母质等土壤信息资料；

（3）收集工程建设或生产过程对土壤造成影响的环境研究资料；

（4）收集造成土壤污染事故的主要污染物的毒性、稳定性，以及如何消除等资料；

（5）收集土壤历史资料和相应的法律（法规）；

（6）收集监测区域工农业生产及排污、污灌、化肥农药施用情况资料；

（7）收集监测区域气候资料（温度、降水量和蒸发量）、水文资料；

（8）收集监测区域遥感与土壤利用及其演变过程方面的资料等。

三、监测项目与监测频率

土壤监测项目根据监测目的确定，分为必测项目、特定项目和选测项目，监测频率与其对应。必测项目是指《土壤环境质量　农用地土壤污染风险管控标准（试行）》（GB 15618—2018）中所要求控制的污染物；特定项目是根据当地环境污染状况，确认在土壤中积累较多、对环境危害较大、影响范围广、毒性较强的污染物，或者污染事故对土壤环境造成严重不良影响的物质，具体项目由各地自行确定；选测项目包括新纳入的在土壤中积累较少的污染物，由于环境污染导致土壤性状发生改变的土壤性状指标及生态环境指标等，由各地自行选择测定。具体监测项目与监测频率见表 5-7。必测项目可按当地实际适当降低监测频率，但不可低于每 5 年 1 次，选测项目可按当地实际适当提高监测频率。

表 5-7　土壤监测项目与监测频率

项目类别	监测项目	监测频率
必测项目	pH、镉、铬、汞、砷、铅、铜、锌、镍	每 3 年 1 次 农田在夏收或秋收后采样
特定项目（污染事故）	特征项目	及时采样，根据污染物变化趋势决定监测频率

续表

项目类别		监测项目	监测频率
选测项目	影响产量项目	含盐量、硼、氟、氮、磷、钾等	每3年1次 农田在夏收或秋收后采样
	污水灌溉项目	氰化物、六价铬、挥发酚、烷基汞、苯并(*a*)芘、有机质、硫化物、石油类等	
	POPs与高毒类农药	苯、挥发性卤代烃、有机磷农药、PCBs、PAHs等	
	其他项目	六六六、滴滴涕、结合态铝(酸雨区)、硒、钒、氧化稀土总量、钼、铁、锰、镁、钙、钠、铝、放射性比活度等	

四、采样点布设

(一) 布设原则

土壤环境是一个开放的缓冲动力学体系,与外环境之间不断地进行物质和能量交换,但又具有物质和能量相对稳定和分布均匀性差的特点。为使布设的采样点具有代表性和典型性,应遵循下列原则:

(1) 合理划分采样单元。在进行土壤监测时,往往监测面积较大,需要划分若干个采样单元,同时在不受污染源影响的地方选择对照采样单元。同一采样单元的差别应尽可能缩小。土壤质量监测或土壤污染监测,可按照土壤接纳污染物的途径(如大气污染、农灌污染、综合污染等),参考土壤类型、农作物种类、耕作制度等因素,划分采样单元。背景值调查一般按照土壤类型和成土母质划分采样单元,因为不同类型的土壤和成土母质的元素组成和含量相差较大。

(2) 对于土壤污染监测,坚持"哪里有污染就在哪里布点",并根据技术水平和财力条件,优先布设在那些污染严重、影响农业生产活动的地方。

(3) 采样点不能设在田边、沟边、路边、堆肥周边及水土流失严重或表层土被破坏处。

(二) 采样点数量

土壤监测布设采样点的数量要根据监测目的、区域范围及其环境状况等因素确定。监测区域大、区域环境状况复杂,布设采样点数就要多;监测区域小,其环境状况差异小,布设采样点数就少。一般要求每个采样单元最少设3个采样点。

在"中国土壤环境背景值研究"工作中,采用统计学方法确定采样点数,即在选定的置信水平下,采样点数取决于所测项目的变异程度和要求达到的精度。每个采样单元布设的最少采样点数可按下式估算:

$$n=\left(\frac{CV\cdot t}{d}\right)^2 \tag{5-1}$$

式中:n——每个采样单元布设的最少采样点数;

CV——样本的相对标准偏差,即变异系数;

t——置信因子,当置信水平为95%时,t取1.96;

d——允许偏差，当规定抽样精度不低于80%时，d 取0.2。

多个采样单元的总采样点数为每个采样单元分别计算出的采样点数之和。

（三）采样点布设方法

1. 对角线布点法

该方法适用于面积较小、地势平坦的废（污）水灌溉或污染河水灌溉的田块。由田块进水口引一条对角线，在对角线上至少分5等份，以等分点为采样点，如图5-1（a）所示。若土壤差异性大，可增加采样点。

2. 梅花形布点法

该方法适用于面积较小、地势平坦、土壤物质和污染程度较均匀的地块。中心点设在地块两条对角线交点处，一般设5~10个采样点，如图5-1（b）所示。

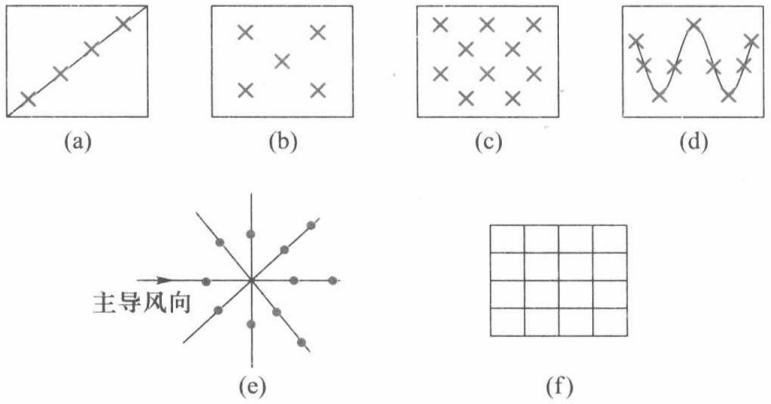


图5-1 土壤采样点布设方法

3. 棋盘式布点法

这种布点方法适用于中等面积、地势平坦、地形完整开阔，但土壤较不均匀的地块，一般设10个或10个以上采样点，如图5-1（c）所示。此法也适用于受固体废物污染的土壤，因为固体废物分布不均匀，此时应设20个以上采样点。

4. 蛇形布点法

这种布点方法适用于面积较大、地势不很平坦、土壤不够均匀的地块。布设采样点数目较多，如图5-1（d）所示。

5. 放射状布点法

该方法适用于大气污染型土壤。以大气污染源为中心，向周围画射线，在射线上布设采样点。在主导风向的下风向适当增加采样点之间的距离和采样点数量，如图5-1（e）所示。

6. 网格布点法

该方法适用于地形平缓的地块。将地块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的中心，如图5-1（f）所示。农用化学物质污染型土壤、土壤背景值调查常用这种方法。

五、样品采集

样品采集一般分为前期采样、正式采样和补充采样三个阶段进行。

前期采样：根据背景资料与现场考察结果，采集一定数量的样品分析测定，用于初步验证污

染物空间分布差异性和判断土壤污染程度，为制订监测方案提供依据，前期采样可与现场调查同时进行。

正式采样：按照监测方案，实施现场采样。

补充采样：正式采样测试后，发现布设的样点没有满足总体设计需要，则要进行增设采样点补充采样。

面积较小的土壤污染调查和突然性土壤污染事故调查可直接采样。

不同监测目的，如区域环境背景土壤监测、农田土壤监测、建设项目土壤环境评价监测和污染事故土壤监测的具体采样方法见本章第三节。

六、样品保存

对于易分解或易挥发等不稳定组分的样品要采取低温保存的运输方法，并尽快送到实验室分析测试。测试项目需要新鲜样品的土样，采集后用可密封的聚乙烯或玻璃容器在 4 ℃以下避光保存，样品要充满容器。避免用含有待测组分或对测试有干扰的材料制成的容器盛装保存样品，测定有机污染物用的土壤样品要选用玻璃容器保存。具体保存条件见表 5-8。

分析取用后的剩余样品一般保留半年，预留样品一般保留 2 年。特殊、珍稀、仲裁、有争议样品一般要永久保存。

表 5-8　新鲜样品的保存条件和保存时间

测试项目	容器材质	温度/℃	可保存时间/d	备注
金属（汞和六价铬除外）	聚乙烯、玻璃	<4	180	
汞	玻璃	<4	28	
砷	聚乙烯、玻璃	<4	180	
六价铬	聚乙烯、玻璃	<4	1	
氰化物	聚乙烯、玻璃	<4	2	
挥发性有机物	玻璃（棕色）	<4	7	采样瓶装满装实并密封
半挥发性有机物	玻璃（棕色）	<4	10	采样瓶装满装实并密封
难挥发性有机物	玻璃（棕色）	<4	14	

七、监测方法

监测方法包括土壤样品预处理和分析测定方法两部分。土壤样品预处理在第四节介绍。分析测定方法常用原子吸收光谱法、分光光度法、原子荧光光谱法、气相色谱法、液相色谱法、电化学法及化学分析法等。电感耦合等离子体原子发射光谱法（ICP-AES）、电感耦合等离子体质谱法（ICP-MS）、气相色谱-质谱法（GC-MS）、液相色谱-质谱法（LC-MS）、X射线荧光光谱法及中子活化法等近代分析方法在土壤监测中也已应用。选择分析方法的原则也是遵循标准方法、权威部门规定或推荐的方法、自选等效方法的先后顺序。表 5-9 列出了部分土壤环境质量监测项目的分析测定方法。

表 5-9 部分土壤环境质量监测项目的分析测定方法

监测项目		分析测定方法	方法来源
必测项目	镉	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141—1997
		KI-MIBK 萃取火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17140—1997
	总汞	原子荧光法	GB/T 22105.1—2008
		催化热解-冷原子吸收分光光度法	HJ 923—2017
	总砷	王水提取-电感耦合等离子体质谱法	HJ 803—2016
		硼氢化钾-硝酸银分光光度法	GB/T 17135—1997
		原子荧光法	GB/T 22105.2—2008
	铜	火焰原子吸收分光光度法	GB/T 17138—1997
	铅	石墨炉原子吸收分光光度法	GB/T 17141—1997
		火焰原子吸收分光光度法	HJ 491—2019
	总铬	火焰原子吸收分光光度法	HJ 491—2019
		二苯碳酰二肼分光光度法	NY/T 1121.12—2006
	锌	火焰原子吸收分光光度法	HJ 491—2019
	镍	火焰原子吸收分光光度法	HJ 491—2019
	pH	电位法	HJ 962—2018
选测项目	铁、锰	火焰原子吸收光谱法	①
	总钾	火焰原子吸收光谱法	②
	有机质	重铬酸钾法	NY/T 1121.6—2006
	总氮	自动定氮仪法	NY/T 1121.24—2012
	有效磷	钼锑抗分光光度法	NY/T 1121.7—2014
	总磷	钼锑抗分光光度法	NY/T 88—1988
	总硒	氢化物发生-原子荧光光谱法	NY/T 1104—2006
	有效硼	甲亚胺分光光度法	NY/T 1121.8—2006
	总硼	亚甲基蓝分光光度法	②
	氟化物	离子选择电极法	GB/T 22104—2008
	氯化物	硝酸银滴定法	NY/T 1121.17—2006
	有效钼	示波极谱法	NY/T 1121.9—2023
	矿物油	分子筛吸附-油分浓度仪法	NY/T 395—2012
	六六六	气相色谱法	HJ 921—2017
	滴滴涕	气相色谱法	HJ 921—2017
	苯并(*a*)芘	气相色谱-质谱法	HJ 805—2016
	水分	重量法	NY/T 52—1987
	水溶性盐总量	重量法	NY/T 1121.16—2006

注：① 生态环境部《土壤环境监测分析方法》编委会.土壤环境监测分析方法[M].北京：中国环境出版集团，2019.

② 中国环境监测总站.土壤元素的近代分析方法[M].北京：中国环境科学出版社，1992.

八、土壤监测质量控制

土壤监测的质量控制包括实验用分析仪器、量器、试剂、标准物质及监测人员基本素质的质量保证，实验室内部质量控制，实验室间质量控制，监测结果的数据处理要求等，这些内容参阅第十章。

九、土壤环境质量评价

土壤监测项目的监测结果是依据国家土壤环境质量标准评价被监测土壤质量的基本数据，其评价方法是：运用评价参数进行单项污染物污染状况评价、区域综合污染状况评价和划定土壤质量等级。

（一）评价参数

用于评价土壤环境质量的参数有土壤单项污染指数、土壤综合污染指数、土壤污染积累指数、土壤污染物超标倍数、土壤污染样本超标率、土壤污染面积超标率、土壤污染物分担率及土壤污染分级标准等。它们的计算方法如下：

$$\text{土壤单项污染指数}=\frac{\text{污染物实测值}}{\text{污染物质量标准值}}$$

$$\text{土壤综合污染指数}=\sqrt{\frac{(\text{平均单项污染指数})^2+(\text{最大单项污染指数})^2}{2}}$$

$$\text{土壤污染积累指数}=\frac{\text{污染物实测值}}{\text{污染物背景值}}$$

$$\text{土壤污染物超标倍数}=\frac{\text{污染物实测值}-\text{污染物质量标准值}}{\text{污染物质量标准值}}$$

$$\text{土壤污染样本超标率}(\%)=\frac{\text{超标样本总数}}{\text{监测样本总数}}\times 100$$

$$\text{土壤污染面积超标率}(\%)=\frac{\text{超标点面积之和}}{\text{监测总面积}}\times 100$$

$$\text{土壤污染物分担率}(\%)=\frac{\text{某项污染指数}}{\text{各项污染指数之和}}\times 100$$

（二）评价方法

土壤环境质量评价一般以土壤单项污染指数为主，但当区域内土壤质量作为一个整体与区域外土壤质量比较时，或一个区域内土壤质量在不同历史阶段比较时，应用土壤综合污染指数评价。土壤综合污染指数全面反映了各污染物对土壤的不同作用，同时又突出了高浓度污染物对土壤环境质量的影响，适用于评价土壤环境的质量等级，表 5-10 为《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166—2004）划定的土壤污染分级标准。

表 5-10　土壤污染分级标准

土壤级别	土壤综合污染指数（$P_{综}$）	污染等级
1	$P_{综}\leq 0.7$	清洁（安全）
2	$0.7<P_{综}\leq 1.0$	尚清洁（警戒线）

续表

土壤级别	土壤综合污染指数($P_{综}$)	污染等级
3	$1.0<P_{综}\leqslant 2.0$	轻度污染
4	$2.0<P_{综}\leqslant 3.0$	中度污染
5	$P_{综}>3.0$	重度污染

第三节 土壤样品的采集、加工与管理

一、土壤样品的采集

采集土壤样品包括根据监测目的和监测项目确定样品类型,进行物质、技术和组织准备,现场踏勘及实施采样等工作。

(一) 土壤样品的类型、采样深度及采样量

1. 混合样品

如果只是一般地了解土壤污染状况,对于种植一般农作物的耕地,则只需采集 0~20 cm 耕作层土壤;对于种植果林类农作物的耕地,则采集 0~60 cm 耕作层土壤。将在一个采样单元内各采样点采集的土样混合均匀制成混合样,组成混合样的采样点数通常为 5~20 个。混合样量往往较大,需要用四分法弃取,最后留下 1~2 kg,装入样品袋。

2. 剖面样品

如果要了解土壤污染深度,则应按土壤剖面层次分层采样。土壤剖面指地面向下的垂直土体的切面。在垂直切面上可观察到与地面大致平行的若干层具有不同颜色、性状的土层。

典型的自然土壤剖面分为 A 层(表层、腐殖质淋溶层)、B 层(亚层、淀积层)、C 层(风化母岩层、母质层)和底岩层,见图 5-2。采集土壤剖面样品时,需在特定采样点挖掘一个 1 m×1.5 m 左右的长方形土坑,深度在 2 m 以内,一般要求达到母质层或地下水潜水层即可,见图 5-3。

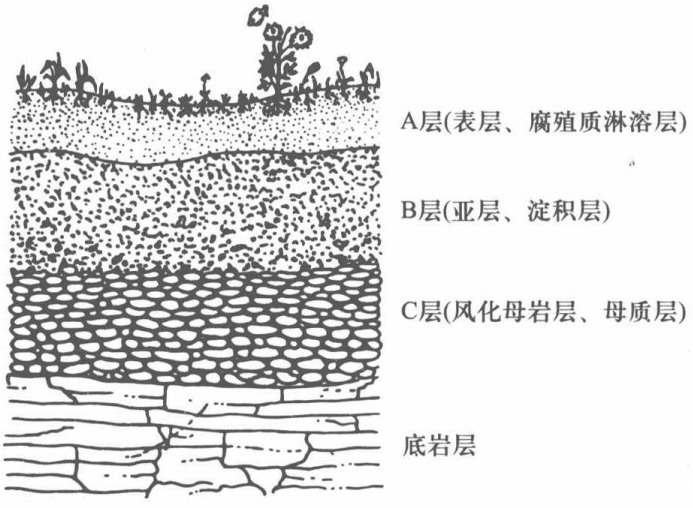


图 5-2 典型的自然土壤剖面

盐碱地地下水位较高，应取样至地下水位层；山地土层薄，可取样至风化母岩层。根据土壤剖面颜色、结构、质地、疏松度、温度、植物根系分布等划分土层，并进行仔细观察，将剖面形态、特征自上而下逐一记录。随后在各层最典型的中部自下而上逐层用小土铲切取一片片土样，每个采样点的取样深度和取样量应一致。将同层土样混合均匀，各取 1 kg 土样，分别装入样品袋。土壤剖面采样点不得选在土类和母质交错分布的边缘地带或土壤剖面受破坏的地方；剖面的观察面要向阳。

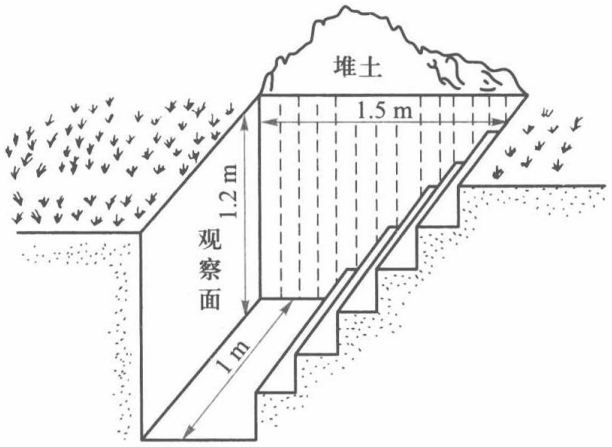


图 5-3　土壤剖面挖掘示意图

土壤背景值调查也需要挖掘土坑，在剖面各层次典型中心部位自下而上采样，但不可混淆层次、混合采样。

（二）采样时间和频率

为了解土壤污染状况，可随时采集样品进行测定。如需同时掌握在土壤上生长的作物受污染的状况，可在季节变化或作物收获期采集。《农田土壤环境质量监测技术规范》（NY/T 395—2012）规定，一般土壤在农作物收获期采样测定，采样频率根据工作需要确定。

（三）采样注意事项

（1）采样同时，填写土壤样品标签、采样记录、样品登记表。土壤样品标签（见图 5-4）一式两份，一份放入样品袋内，一份扎在袋口，并于采样结束时在现场逐项检查。

土壤样品标签

样品标号＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿　业务代号＿＿＿＿＿＿

样品名称＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

土壤类型＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

监测项目＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

采样地点＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

采样深度＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿

采 样 人＿＿＿＿＿＿＿＿＿＿　采样时间＿＿＿＿＿＿

图 5-4　土壤样品标签

（2）测定重金属的样品，尽量用竹铲、竹片直接采集样品，或用铁铲、土钻挖掘后，用竹片刮去与金属采样器接触的土壤部分，再用竹铲或竹片采集土样。

二、土壤样品的加工与管理

现场采集的土壤样品经核对无误后，进行分类装箱，运往实验室加工处理。在运输中严防样品的损失、混淆和沾污，并派专人押运，按时送至实验室。

（一）样品加工处理

样品加工又称样品制备，其处理程序是：风干、磨碎、过筛、混合、分装，制成满足分析

要求的土壤样品。加工处理的目的是:除去非土部分,使结果能代表土壤本身的组成;有利于样品较长时间的保存,防止发霉、变质;通过磨碎、混合,使分析时称取的样品具有较高的代表性。加工处理工作应在向阳(勿使阳光直射土样)、通风、整洁、无扬尘、无挥发性化学物质的房间内进行。

1. 样品风干

在风干室将潮湿土样倒在白色搪瓷盘内或塑料膜上,摊成约 2 cm 厚的薄层,用玻璃棒间断地压碎、翻动,使其均匀风干。在风干过程中,拣出碎石、沙砾及植物残体等杂质。

2. 磨碎与过筛

如果进行土壤颗粒分析及物理性质测定等物理分析,取风干样品 100~200 g 于有机玻璃板上,用木棒、木辊再次压碎,经反复处理使其全部通过 2 mm(10 目)孔径尼龙筛,混匀后储于广口玻璃瓶内。

如果进行化学分析,土壤颗粒的粒度影响测定结果的准确度,即使对于一个混合均匀的土样,由于土粒大小不同,其化学成分及含量也有差异,应根据分析项目的要求处理成适宜大小的土壤颗粒。一般处理方法是:将风干土样在有机玻璃板或木板上用锤、辊、棒压碎,并除去碎石、沙砾及植物残体后,用四分法(见图 5-5)分取所需土样量,使其全部通过 0.84 mm(20 目)孔径尼龙筛。过筛后的土样全部置于聚乙烯薄膜上,充分混匀,用四分法分成两份,一份交样品库存放,用于土壤 pH、土壤交换量等项目测定;另一份继续用四分法缩分成两份,一份备用,一份磨碎至全部通过 0.25 mm(60 目)或 0.149 mm(100 目)孔径尼龙筛,充分混合均匀后备用。通过 0.25 mm(60 目)孔径尼龙筛的土壤样品,用于农药、土壤有机质、土壤总氮量等项目的测定;通过 0.149 mm(100 目)孔径尼龙筛的土壤样品用于元素分析。样品装入样品瓶或样品袋后,及时填写标签,一式两份,瓶内或袋内一份,外贴一份。

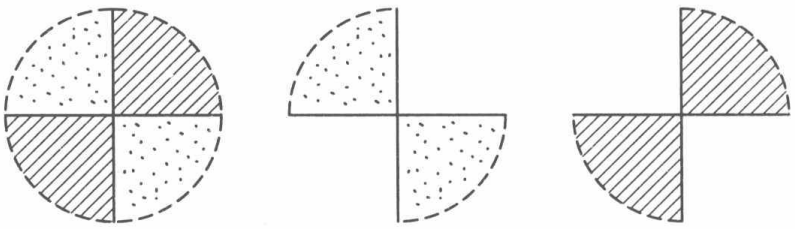


图 5-5 土壤样品的四分法示意图

测定挥发性或不稳定组分,如挥发酚、氨氮、硝酸盐氮、氰化物等,需用新鲜土样。

(二) 样品管理

土壤样品管理包括土样加工处理、分装、分发过程中的管理和土样入库保存管理。

土样在加工过程中处于从一个环节到另一个环节的流动状态,为防止土样遗失和信息传递失误,必须建立严格的管理制度和岗位责任制,按照规定的方法和程序工作,按要求认真做好各项记录。

对需要保存的土样,要依据欲分析组分的性质选择保存方法。风干土样存放于干燥、通风、无阳光直射、无污染的样品库内,保存期通常为半年至一年。如分析测定工作全部结束,检查无误后,无须保留时可弃去土样。在保存期内,应定期检查土样保存情况,防止霉变、鼠害和土壤样品标签脱落等。用于测定挥发性和不稳定组分的新鲜土样,将其放在玻璃瓶中,置于低于 4 ℃的冰箱内,保存半个月。

第四节　土壤样品的预处理

土壤样品组分复杂，污染组分含量低，并且处于固体状态。在测定之前，往往需要处理成液体状态和将欲测组分转变为适合测定方法要求的形态、浓度，并消除共存组分的干扰。土壤样品的预处理方法主要有分解法和提取法，前者用于元素的测定，后者用于有机污染物和不稳定组分的测定。

一、土壤样品分解法

土壤样品分解法有：酸分解法、碱熔分解法、高压釜密闭分解法、微波炉加热分解法等。分解法的作用是破坏土壤的矿物质晶格和有机质，使待测元素进入样品溶液中。

（一）酸分解法

酸分解法也称消解法，是测定土壤中重金属常选用的方法。这种方法在第二章中已做介绍。分解土壤样品常用的混合酸消解体系有：盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-氢氟酸-高氯酸、硝酸-硫酸-高氯酸、硝酸-硫酸-磷酸等。为了加速土壤中欲测组分的溶解，还可以加入其他氧化剂或还原剂，如高锰酸钾、五氧化二钒、亚硝酸钠等。

用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸分解土壤样品的操作要点是：取适量风干土样于聚四氟乙烯坩埚中，用水润湿，加适量浓盐酸，于电热板上低温加热，蒸发至约剩 5 mL 时加入适量浓硝酸，继续加热至近黏稠状，再加入适量氢氟酸并继续加热；为了达到良好的除硅效果，应不断摇动坩埚；最后，加入少量高氯酸并加热至白烟冒尽。对于含有机质较多的土样，在加入高氯酸之后加盖消解。分解好的样品应呈白色或淡黄色（含铁较高的土壤），倾斜坩埚时呈不流动的黏稠状。用水冲洗坩埚内壁及盖，温热溶解残渣，冷却后定容至要求体积（根据欲测组分含量确定）。这种消解体系能彻底破坏土壤矿物质晶格，但在消解过程中，要控制好温度和时间。如果温度过高，消解样品时间短及将样品溶液蒸干，会导致测定结果偏低。

（二）碱熔分解法

碱熔分解法是将土壤样品与碱混合，在高温下熔融，使样品分解的方法。所用器皿有铝坩埚、瓷坩埚、镍坩埚和铂金坩埚等。常用的熔剂有碳酸钠、氢氧化钠、过氧化钠、偏硼酸锂等。其操作要点是：称取适量土样于坩埚中，加入适量熔剂（用碳酸钠熔融时应先在坩埚底垫上少量碳酸钠或氢氧化钠），充分混匀，移入马弗炉中高温熔融。熔融温度和时间视所用熔剂而定，如用碳酸钠于 900～920 ℃熔融 30 min，用过氧化钠于 650～700 ℃熔融 20～30 min 等。熔融后的土样冷却至 60～80 ℃，移入烧杯中，于电热板上加水和（1+1）盐酸加热浸取及中和、酸化熔融物，待大量盐类溶解后，滤去不溶物，滤液定容，供分析测定。

碱熔分解法具有分解样品完全，操作简便、快速，且不产生大量酸蒸气的特点，但由于使用试剂量大，引入了大量可溶性盐，也易引进污染物。另外，有些重金属如镉、铬等在高温下易挥发损失。

（三）高压釜密闭分解法

该方法是将用水润湿，加入混合酸并摇匀的土样放入能严格密封的聚四氟乙烯坩埚内，置于耐压的不锈钢套筒中，放在烘箱内加热（一般不超过 180 ℃）分解的方法，具有用酸量少、易挥发元素损失少、可同时进行批量样品分解等特点。其缺点是：观察不到分解反应过

程，只能在冷却开封后才能判断样品分解是否完全；分解土样量一般不能超过 1.0 g，使测定含量极低的元素时的称样量受到限制；分解含有机质较多的土样时，特别是在使用高氯酸的场合下，有发生爆炸的危险，可先在 80~90 ℃将有机物充分分解。

（四）微波炉加热分解法

该方法是将土壤样品和混合酸放入聚四氟乙烯容器中，置于微波炉内加热使土样分解的方法。由于微波炉加热不是利用热传导方式使土样从外部受热分解，而是以土样与酸的混合液作为发热体，从内部加热使土样分解，热量几乎不向外部传导损失，所以热效率非常高，并且利用微波能激烈搅拌和充分混匀土样，使其加速分解。如果用微波炉加热分解法分解一般土壤样品，经几分钟便可达到良好的分解效果。

二、土壤样品提取法

测定土壤中的有机污染物、受热后不稳定的组分，以及进行组分形态分析时，需要采用提取法。提取溶剂常用有机溶剂、水和酸，有关内容在第二章和第六章中均有介绍，可参阅并比较。

（一）有机污染物的提取

测定土壤中的有机污染物，一般用新鲜土样。称取适量土样放入锥形瓶中，放在振荡器上，用振荡提取法提取。对于农药、苯并(*a*)芘等含量低的污染物，为了提高提取效率，常用索氏提取器提取法。索氏提取器见第六章图 6-8。常用的提取剂有环己烷、石油醚、丙酮、二氯甲烷、三氯甲烷等。

（二）无机污染物的提取

土壤中易溶无机物组分、有效态组分，可用酸或水提取。例如，用 0.1 mol/L 盐酸振荡提取镉、铜、锌，用蒸馏水提取造成土壤酸度的组分，用无硼水提取有效态硼等。

三、净化和浓缩

土壤样品中的欲测组分被提取后，往往还存在干扰组分，或达不到分析方法测定要求的浓度，需要进一步净化或浓缩。常用净化方法有层析法、蒸馏法等，浓缩方法有 K-D 浓缩器法、蒸发法等。

土壤样品中的氰化物、硫化物常用蒸馏-碱溶液吸收法分离。

第五节 土壤污染物的测定

一、土壤水分

土壤水分是土壤生物生长必需的物质，不是污染组分。但无论是用新鲜土样还是风干土样测定污染组分时，都需要测定土壤含水量，以便计算以烘干土样为基准的测定结果。

土壤含水量的测定要点是：对于风干土样，用分度为 0.001 g 的天平称取适量通过 1 mm 孔径筛的土样，置于已恒重的铝盒中；对于新鲜土样，用分度为 0.01 g 的天平称取适量土样，置于已恒重的铝盒中；将称量好的风干土样和新鲜土样放入烘箱内，于(105±2)℃烘至恒重，按以下两式计算含水量：

$$含水量(湿基,\%)=\frac{m_1-m_2}{m_1-m_0}\times 100$$

$$含水量(干基,\%)=\frac{m_1-m_2}{m_2-m_0}\times 100 \qquad (5-2)$$

式中：m_0——烘至恒重的空铝盒质量，g；

m_1——铝盒及土样烘干前的质量，g；

m_2——铝盒及土样烘至恒重时的质量，g。

二、pH

土壤 pH 是土壤重要的理化参数，对土壤微量元素的有效性和肥力有重要影响。pH 为 6.5~7.5 的土壤，磷酸盐的有效性最大。土壤酸性增强，使所含许多金属化合物溶解度增大，其有效性和毒性也增大。土壤 pH 过高（碱性土）或过低（酸性土），均影响植物的生长。

测定土壤 pH 使用电极法。其测定要点是：称取通过 1 mm 孔径筛的土样 10 g 于烧杯中，加无二氧化碳蒸馏水 25 mL，轻轻摇动后用电磁搅拌器搅拌 1 min，使水和土样混合均匀，放置 30 min，用 pH 计测定上部浑浊液的 pH。测定方法同水的 pH 测定方法（见第二章）。

测定 pH 的土样应存放在密闭玻璃瓶中，防止空气中的氨、二氧化碳及酸、碱性气体的影响。土壤的粒径及水土比均对 pH 有影响。一般酸性土壤的水土比（质量比）保持（1∶1）~（5∶1），对测定结果影响不大；碱性土壤水土比以 1∶1 或 2.5∶1 为宜，水土比增加，测得 pH 偏高。另外，风干土壤和潮湿土壤测得的 pH 有差异，尤其是石灰性土壤，由于风干作用，土壤中大量二氧化碳损失，导致 pH 偏高，因此风干土壤的 pH 为相对值。

三、可溶性盐分

土壤中可溶性盐分是用一定量的水从一定量土壤中经一定时间提取出来的水溶性盐分。当土壤所含的可溶性盐分达到一定数量后，会直接影响作物的萌发和生长，其影响程度主要取决于可溶性盐分的含量、组成及作物的耐盐度。就盐分的组成而言，碳酸钠、碳酸氢钠对作物的危害最大，其次是氯化钠，而硫酸钠危害相对较轻。因此，定期测定土壤中可溶性盐分总量及盐分的组成，可以了解土壤盐渍程度和季节性盐分动态，为制定改良和利用盐碱土壤的措施提供依据。

测定土壤中可溶性盐分的方法有重量法、比重计法、电导法、阴阳离子总和计算法等，下面简要介绍应用广泛的重量法。

重量法的原理：称取通过 1 mm 孔径筛的风干土壤样品 1 000 g，放入 1 000 mL 大口塑料瓶中，加入 500 mL 无二氧化碳蒸馏水，在振荡器上振荡提取后，立即抽滤，滤液供分析测定。吸取 50~100 mL 滤液于已恒重的蒸发皿中，置于水浴上蒸干，再在 100~105 ℃烘箱中烘至恒重，将所得烘干残渣用质量分数为 15%的过氧化氢溶液在水浴上继续加热去除有机质，再蒸干至恒重，剩余残渣量即为可溶性盐分总量。

水土比和振荡提取时间影响土壤可溶性盐分的提取，故不能随意更改，以使测定结果具有可比性。此外，抽滤时尽可能快速，以减少空气中二氧化碳的影响。

四、金属化合物

土壤中金属化合物的测定方法与第二章中金属化合物的测定方法基本相同，仅在预处

理方法和测定条件方面有差异，故在此做简要介绍。

（一）铅、镉

铅和镉都是动、植物非必需的有毒有害元素，可在土壤中积累，并通过食物链进入人体。测定它们的方法多用原子吸收光谱法和原子荧光光谱法。

1. 石墨炉原子吸收光谱法

该方法测定要点是：采用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸分解法，在聚四氟乙烯坩埚中消解0.1~0.3 g通过0.149 mm（100目）孔径筛的风干土样，使土样中的欲测元素全部进入溶液，加入基体改进剂后定容。取适量溶液注入原子吸收分光光度计的石墨炉内，按照预先设定的干燥、灰化、原子化等升温程序，使铅、镉化合物解离为基态原子蒸气，对空心阴极灯发射的特征光进行选择性吸收，根据铅、镉对各自特征光的吸光度，用标准曲线法定量。土壤中铅、镉含量的计算式见铜、锌的测定。在加热过程中，为防止石墨管氧化，需要不断通入载气（氩气）。

按照表5-11所列仪器测量条件测定，当称取0.5 g土样消解定容至50 mL时，其检出限为：铅0.1 mg/kg，镉0.01 mg/kg。

表5-11 仪器测量条件

元素	铅	镉
测定波长/nm	283.3	228.8
通带宽度/nm	1.3	1.3
灯电流/mA	7.5	7.5
干燥温度（时间）/℃（s）	80~100（20）	80~100（20）
灰化温度（时间）/℃（s）	700（20）	500（20）
原子化温度（时间）/℃（s）	2 000（5）	1 500（20）
消除温度（时间）/℃（s）	2 700（3）	2 600（3）
氩气流量/（mL·min^{-1}）	200	200
原子化阶段是否停气	是	否
进样量/μL	10	10

2. 氢化物发生-原子荧光光谱法

该方法测定原理的依据：将土样用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸体系消解，彻底破坏矿物质晶格和有机质，使土样中的欲测元素全部进入溶液。消解后的样品溶液经转移稀释后，在酸性介质中及有氧化剂或催化剂存在的条件下，样品中的铅或镉与硼氢化钾（KBH_4）反应，生成挥发性铅的氢化物（PbH_4）或镉的氢化物（CdH_4）。以氩气为载气，将产生的氢化物导入原子荧光分光光度计的石英原子化器，在室温（铅）或低温（镉）下进行原子化，产生的基态铅原子或基态镉原子在特制铅空心阴极灯或镉空心阴极灯发射特征光的照射下，被激发至激发态，由于激发态的原子不稳定，瞬间返回基态，发射出特征波长的荧光，其荧光强度与铅或镉的含量成正比，通过将测得的样品溶液荧光强度与系列标准溶液荧光强度比较进行定量。

铅和镉测定中所用催化剂和消除干扰组分的试剂不同，需要分别取土样消解后的溶液测定，它们的检出限可达到：铅 1.8×10^{-9} g/mL，镉 8.0×10^{-12} g/mL。

（二）铜、锌

铜和锌是植物、动物和人体必需的微量元素，可在土壤中积累，当其含量超过最高允许浓度时，将会危害作物。测定土壤中的铜、锌，广泛采用火焰原子吸收光谱法。

火焰原子吸收光谱法测定原理的依据：用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸消解通过 0.149 mm 孔径筛的土样，使欲测元素全部进入溶液，加入硝酸镧溶液（消除共存组分干扰），定容。将制备好的溶液吸入原子吸收分光光度计的原子化器，在空气-乙炔（氧化型）火焰中原子化，产生的铜、锌基态原子蒸气分别选择性地吸收由铜空心阴极灯、锌空心阴极灯发射的特征光，根据其吸光度用标准曲线法定量。按下式计算土壤样品中铜、锌的含量：

$$w=\frac{\rho\cdot V}{m(1-f)} \tag{5-3}$$

式中：w——土壤样品中铜、锌的质量分数，mg/kg；

ρ——样品溶液的吸光度减去空白试验的吸光度后，在标准曲线上查得铜、锌的质量浓度，mg/L；

V——溶液定容体积，mL；

m——称取土壤样品的质量，g；

f——土壤样品的含水量。

按照表 5-12 所列仪器测量条件测定，当称取 0.5 g 土样消解定容至 50 mL 时，其检出限为：铜 1 mg/kg，锌 0.5 mg/kg。

表 5-12　仪器测量条件

元素	铜	锌
测定波长/nm	324.7	213.9
通带宽度/nm	1.3	1.3
灯电流/mA	7.5	7.5
火焰性质	氧化性	氧化性
其他可测定波长/nm	327.4，225.8	307.6

（三）总铬

由于各类土壤成土母质不同，铬的含量差别很大。土壤中铬的背景值一般为 20~200 mg/kg。铬在土壤中主要以三价和六价两种形态存在，其存在形态和含量取决于土壤 pH 和污染程度等。六价铬化合物迁移能力强，其毒性和危害大于三价铬。三价铬和六价铬可以相互转化。测定土壤中铬的方法主要有火焰原子吸收光谱法、二苯碳酰二肼分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法等。

1. 火焰原子吸收光谱法

方法原理的依据：用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸混合酸体系消解土壤样品，使欲测元素全部进入溶液，同时，所有铬都被氧化成 $Cr_2O_7^{2-}$ 形态。在消解液中加入氯化铵溶液（消除共

存金属离子的干扰)后定容,喷入原子吸收分光光度计原子化器的富燃型空气-乙炔火焰中进行原子化,产生的基态铬原子蒸气对铬空心阴极灯发射的特征光进行选择性吸收,测其吸光度,用标准曲线法定量。其计算式同铜、锌的测定。

按照表5-13所列仪器测量条件测定,当称取0.5 g土样消解定容至50 mL时,其检出限为5 mg/kg。

表5-13 仪器测量条件

元素	铬
测定波长/nm	357.9
通带宽度/nm	0.7
火焰性质	还原性
次灵敏线/nm	359.0,360.5,425.4
燃烧器高度	10 mm(使空心阴极灯光斑通过火焰亮蓝色部分)

2. 二苯碳酰二肼分光光度法

称取土壤样品于聚四氟乙烯坩埚中,用硝酸-硫酸-氢氟酸体系消解,消解产物加水溶解并定容。取一定量溶液,加入磷酸和高锰酸钾溶液,继续加热氧化,将土样中的铬完全氧化成$Cr_2O_7^{2-}$形态,用叠氮化钠溶液除去过量的高锰酸钾后,加入二苯碳酰二肼溶液,与$Cr_2O_7^{2-}$反应生成紫红色络合物,用分光光度计于540 nm波长处测量吸光度,用标准曲线法定量。方法最低检出质量浓度为0.2 μg(六价铬)/(25 mL)。

(四)镍

土壤中含少量镍对植物生长有益,镍也是人体必需的微量元素之一,但当其在土壤中积累超过允许量后,会使植物中毒;某些镍的化合物,如羟基镍毒性很大,是一种强致癌物质。

土壤中镍的测定方法有火焰原子吸收光谱法、分光光度法、电感耦合等离子体发射光谱法等,目前以火焰原子吸收光谱法应用最为普遍。

火焰原子吸收光谱法的测定原理是:称取一定量土壤样品,用盐酸-硝酸-氢氟酸体系消解,消解产物经硝酸溶解并定容后,喷入空气-乙炔火焰,将含镍化合物解离为基态原子蒸气,测其对镍空心阴极灯发射的特征光的吸光度,用标准曲线法确定土壤中镍的含量。

测定时,使用原子吸收分光光度计的背景校正装置,以克服在紫外光区由于盐类颗粒物、分子化合物产生的光散射和分子吸收对测定的干扰。如果按照表5-14所列仪器测量条件测定,当称取0.5 g土样定容至50 mL时,镍的检出限为5 mg/kg。

表5-14 仪器测量条件

元素	镍
测定波长/nm	232.0
通带宽度/nm	0.2
灯电流/mA	12.5
火焰性质	中性

（五）总汞

天然土壤中汞的含量很低，一般为 0.1～1.5 mg/kg，其存在形态有单质汞、无机化合态汞和有机化合态汞，其中，挥发性强、溶解度大的汞化合物易被植物吸收，如氯化甲基汞、氯化汞等。汞及其化合物一旦进入土壤，绝大部分被耕层土壤吸附固定。当积累量超过国家土壤环境质量标准最高允许含量时，生长在这种土壤上的农作物果实中汞的残留量就可能超过食用标准。

测定土壤中的汞广泛采用冷原子吸收光谱法和冷原子荧光光谱法。

冷原子吸收光谱法的测定要点是：称取适量通过 0.149 mm 孔径筛的土样，用硫酸-硝酸-高锰酸钾或硝酸-硫酸-五氧化二钒消解体系消解，使土样中各种形态的汞转化为高价态（Hg^{2+}）。将消解产物全部转入冷原子吸收测汞仪的还原瓶中，加入氯化亚锡溶液，把汞离子还原成易挥发的汞原子，用净化空气载带入测汞仪吸收池，选择性地吸收低压汞灯辐射出的 253.7 nm 紫外线，测量其吸光度，与汞标准溶液的吸光度比较定量。方法的检出限为 0.005 mg/kg。

冷原子荧光光谱法是将土样经混合酸体系消解后，加入氯化亚锡溶液将离子态汞还原为原子态汞，用载气带入冷原子荧光测汞仪的吸收池，吸收 253.7 nm 波长紫外线后，被激发而发射共振荧光，测量其荧光强度，与标准溶液在相同条件下测得的荧光强度比较定量。方法的检出限为 0.05 μg/kg。

（六）总砷

土壤中砷的背景值一般在 0.2～40 mg/kg，而受砷污染的土壤，砷的质量分数可高达 550 mg/kg。砷在土壤中以五价和三价两种价态存在，大部分被土壤胶体吸附或与有机物络合、螯合，或与铁（Ⅲ）、铝（Ⅲ）、钙（Ⅱ）等离子形成难溶性砷化物。砷是植物强烈吸收和积累的元素，土壤被砷污染后，农作物中砷含量必然增加，从而危害人和动物。

测定土壤中砷的主要方法有：二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法、新银盐分光光度法、氢化物发生-非色散原子荧光光谱法等。

二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定原理：称取通过 0.149 mm 孔径筛的土样，用硫酸-硝酸-高氯酸体系消解，使各种形态存在的砷转化为可溶态离子进入溶液。在碘化钾和氯化亚锡存在下，将溶液中的五价砷还原为三价砷，三价砷被锌与酸反应生成的新生态氢还原为气态砷化氢（胂），被吸收于二乙基二硫代氨基甲酸银-三乙醇胺-三氯甲烷吸收液中，生成红色胶体银，用分光光度计于 510 nm 波长处测其吸光度，用标准曲线法定量。方法检出限为 0.5 mg/kg。

新银盐分光光度法测定原理：土壤样品经硫酸-硝酸-高氯酸消解，使各种形态的砷转化为可溶态砷离子进入溶液后，用硼氢化钾（或硼氢化钠）在酸性溶液中产生的新生态氢将五价砷还原为砷化氢（胂），被硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇吸收液吸收，生成黄色胶体银，在分光光度计上于 400 nm 处测其吸光度，用标准曲线法定量。方法检出限为 0.2 mg/kg。

以上两方法参阅第二章第六节。

五、有机物

（一）六六六和滴滴涕

六六六和滴滴涕属于高毒性、高生物活性的有机氯农药，在土壤中残留时间长，其半衰期为 2～4 a。土壤被六六六和滴滴涕污染后，对土壤生物会产生直接毒害，并通过生物积累

和食物链进入人体，危害人体健康。

六六六和滴滴涕的测定方法广泛使用气相色谱法，其最低检出质量分数为 0.05~4.87 μg/kg。

1. 方法原理

用丙酮-石油醚提取土壤样品中的六六六和滴滴涕，经硫酸净化处理后，用带电子捕获检测器的气相色谱仪测定。根据色谱峰保留时间进行两种物质异构体的定性分析，根据峰高（或峰面积）进行各组分的定量分析。气相色谱分析基本知识见第二章第八节。

2. 主要仪器及其主要部件

主要仪器是带电子捕获检测器的气相色谱仪，仪器的主要部件包括：

（1）全玻璃系统进样器。

（2）与气相色谱仪匹配的记录仪。

（3）色谱柱：长 1.8~2.0 m、内径 2~3 mm 的螺旋状硬质玻璃填充柱，柱内填充剂（固定相）为质量分数 1.5% 的 OV-17（甲基硅酮）和质量分数 1.95% 的 QF-1（氟代烷基硅氧烷聚合物）/Chromosorb WAW-DMCS，80~100 目；或质量分数 1.5% 的 OV-17 和质量分数 1.95% 的 OV-210/Chromosorb WAW-DMCS-HP，80~100 目。

（4）电子捕获检测器：可采用 ^{63}Ni 放射源或高温 ^{3}H 放射源。

3. 色谱条件

汽化室温度：220 ℃；柱温：195 ℃；载气（N_2）流量：40~70 mL/min。

4. 测定要点

（1）样品预处理：准确称取 20 g 土样，置于索氏提取器中，用石油醚和丙酮（体积比为 1∶1）提取，则六六六和滴滴涕被提取进入石油醚层，分离后用浓硫酸和无水硫酸钠净化，弃去水相，石油醚提取液定容后供测定。

（2）定性和定量分析：用色谱纯 α-六六六、β-六六六、γ-六六六、δ-六六六、*p*,*p*′-DDE、*o*,*p*′-DDT、*p*,*p*′-DDD、*p*,*p*′-DDT 和异辛烷、石油醚配制标准溶液；用微量注射器分别吸取 3~6 μL 标准溶液和样品溶液注入气相色谱仪测定，记录标准溶液和样品溶液的气相色谱图（见图 5-6）。根据各组分的保留时间和峰高（或峰面积）分别进行定性和定量分析。用标准曲线法计算土样中农药质量分数的计算式如下：

$$w_i = \frac{h_i \cdot m_{is} \cdot V}{h_{is} \cdot V_i \cdot m} \tag{5-4}$$

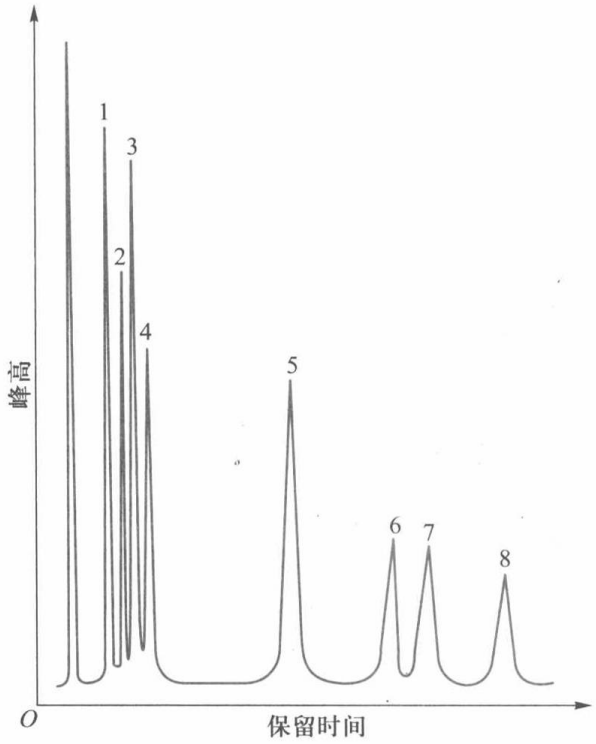
式中：w_i——土样中 i 组分农药质量分数，mg/kg；

h_i——样品溶液中 i 组分农药的峰高（或峰面积），cm（或 cm^2）；

m_{is}——标准溶液中 i 组分农药的质量，ng；

V——土样定容体积，mL；

h_{is}——标准溶液中 i 组分农药的峰高（或峰面积），cm（或 cm^2）；



1. α-六六六；2. γ-六六六；3. β-六六六；4. δ-六六六；5. *p*,*p*′-DDE；6. *o*,*p*′-DDT；7. *p*,*p*′-DDD；8. *p*,*p*′-DDT。

图 5-6 六六六、滴滴涕等气相色谱图

V_i——样品溶液进样量，μL；

m——土样质量，g。

（二）苯并(*a*)芘

苯并（*a*）芘是研究得最多的多环芳烃，被公认为强致癌物质。它在自然界土壤中的背景值很低，但当土壤受到污染后，便会产生严重危害。开展土壤中苯并（*a*）芘的监测工作，掌握不同条件下土壤中苯并（*a*）芘量的变化规律，对评价和防治土壤污染具有重要意义。

测定苯并（*a*）芘的方法有紫外分光光度法、荧光光谱法、高效液相色谱法等。

紫外分光光度法的测定要点是：称取通过 0.25 mm 孔径筛的土壤样品于锥形瓶中，加入三氯甲烷，在 50 ℃水浴上充分提取，过滤，滤液在水浴上蒸发近干，用环己烷溶解残留物，制成苯并（*a*）芘提取液。将提取液进行两次氧化铝层析柱分离纯化和溶出后，在紫外分光光度计上测定 350~410 nm 波段的吸收光谱，依据苯并（*a*）芘在 365 nm、385 nm、403 nm 处有三个特征吸收峰进行定性分析。测量溶出液对 385 nm 紫外线的吸光度，对照苯并（*a*）芘标准溶液的吸光度进行定量分析。该方法适用于苯并（*a*）芘质量分数大于 5 μg/kg 的土壤样品，如苯并（*a*）芘质量分数小于 5 μg/kg，则用荧光光谱法。

荧光光谱法是将土壤样品的三氯甲烷提取液蒸发近干，并把环己烷溶解后的溶液滴入氧化铝层析柱上进行分离，分离后用苯洗脱，洗脱液经浓缩后再用纸层析法分离，在层析滤纸上得到苯并（*a*）芘的荧光带，用甲醇溶出，取溶出液在荧光分光光度计上测量其被 387 nm 紫外线激发后发射的荧光（405 nm）强度，对照标准溶液的荧光强度定量。

高效液相色谱法是将土壤样品置于索氏提取器内，用环己烷提取苯并（*a*）芘，提取液注入高效液相色谱仪测定（参阅第三章第五节）。

思考题和习题

1. 简述土壤的组成，它们是怎样形成的？
2. 何谓土壤背景值？土壤背景值的调查研究对环境保护和环境科学有何意义？
3. 如何利用农用地土壤污染风险筛选值和管制值判断农用地土壤受到污染的风险？
4. 土壤污染监测有哪几种布点方法？各适用于什么情况？
5. 根据监测目的，土壤环境质量监测分为哪几种类型？各种类型监测内容有何不同？
6. 根据土壤污染监测目的，怎样确定采样深度？为什么需要多点采集混合土样？
7. 怎样加工制备风干土壤样品？不同监测项目对土壤样品的粒度要求有何不同？
8. 对土壤样品进行预处理的目的是什么？怎样根据监测项目的性质选择预处理方法？
9. 用盐酸-硝酸-氢氟酸-高氯酸处理土壤样品有何优点？应注意什么问题？
10. 怎样用电极法测定土壤样品的 pH？测定过程中应注意哪些问题？
11. 测定土壤中可溶性盐分有何意义？简述测定方法和测定中应注意的问题。
12. 简述用石墨炉原子吸收光谱法测定土样中铅、镉的原理，可用哪几种定量方法？
13. 比较火焰原子吸收光谱法与氢化物发生-原子荧光光谱法测定金属化合物的原理和仪器主要部件有何不同和相同之处。
14. 简述用火焰原子吸收光谱法测定土壤样品中总铬的原理，为什么需要使用富燃型（还原型）空气-乙炔火焰？
15. 试比较二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法和硼氢化钾-硝酸银分光光度法测定土壤样品中总砷

的原理有何相同和不同之处。

16. 怎样用气相色谱法对土壤样品中六六六和滴滴涕的异构体进行定性和定量分析?

17. 用火焰原子吸收光谱法测定土壤中的镍:称取风干过筛土样 0.500 0 g(含水量为 7.2%),经消解后定容至 50.0 mL,用标准曲线法测得此溶液镍的质量为 30.0 μg,求被测土样中镍的含量。

18. 有一地势平坦的田块,由于用废水灌溉,土壤被铅、汞和苯并(*a*)芘污染,试设计一个监测方案,包括布设采样点、采集土样、土样制备和预处理,以及选择分析测定方法。

第六章　环境污染生物监测

生物与其生存环境之间存在着相互影响、相互制约、相互依存的密切关系。其中，生物需要不断直接或间接地从环境中吸取营养，进行新陈代谢，维持自身生命。当空气、水体、土壤等环境要素受到污染后，生物在吸收营养的同时，也吸收了污染物，并在体内迁移、积累，从而遭受污染。受到污染的生物，在生态、生理和生化指标等方面会发生变化，出现不同的症状或反应，利用这些变化来反映和度量环境污染程度的方法称为环境污染的生物监测法。

生物监测具有物理和化学监测所不可替代的作用，其特点体现在：① 反映的是综合的污染状况；② 能直接反映环境质量对生态系统的影响；③ 可以进行连续监测，不需要昂贵的仪器、设备；④ 生物可以选择性地富集某些污染物（可达 $10^3 \sim 10^6$ 倍）；⑤ 可以作为早期污染的报警器；⑥ 可以监测污染效应的发展动态；⑦ 可以在大面积或较长距离内密集布点，甚至在边远地区也能布点进行监测。因此，生物监测方法是理化监测方法的重要补充，二者相结合即构成了综合环境监测手段。

根据生物所处的环境介质，生物监测可分为水环境污染生物监测、空气污染生物监测和土壤污染生物监测。从生物分类法划分，包括动物监测、植物监测和微生物监测。以生物学层次来划分，生物监测方法主要有生态监测（群落生态和个体生态），生物测试（毒性测定、致突变测定等），生物的生理、生化指标测定及生物体内污染物残留量的测定等。以采用的方法来分，生物监测主要有实验室内的生物测试和现场生物调查两种方法。

20 世纪 70 年代以来，水污染和空气污染生物监测技术发展较迅速。相比之下，土壤污染生物监测工作开展和应用较少，但近期显现出良好的发展态势。近几年，随着空间技术的发展，生态监测也受到越来越多的关注。因此，本章分别介绍各环境介质污染的生物监测方法及生态监测。

第一节　水环境污染生物监测

一、监测目的、样品采集和监测项目

水环境生物监测的主要目的是了解污染对水生生物的危害状况，判别和测定水体污染的类型和程度，为制定污染控制措施，保持水环境生态系统平衡提供依据。

水环境生物监测的监测断面和采样点的布设，也应在对监测区域的自然环境和社会环境进行调查研究的基础上，遵循断面要有代表性，尽可能与理化监测断面相一致，并考虑水环境的整体性、监测工作的连续性和经济性等原则。对于河流，应根据其长度，至少设上游（对照）、中游（污染）、下游（观察）三个断面；采样点数视水面宽、水深、生物分布特点等确定。对于湖泊、水库，一般应在入湖（库）区、中心区、出口区、最深水区、清洁区等处设监测断面。对于海洋，监测站点应覆盖或代表监测海域，以最少数量监测站点，满足监测目的需要

和统计学要求；监测站点应考虑监测海域的功能区划和水动力状况，尽可能避开污染源；除特殊需要（受地形、水深和监测目标所限制）外，可结合水质或沉积物，采用网格式或断面等方式布设监测站点；开阔海域，监测站点可适当减少，半封闭或封闭海域，监测站点可适当增加；监测站点一经确定，不应轻易更改，不同监测航次的监测站点应保持不变。

在我国《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2—2022）和《水和废水监测分析方法》（第四版）中，对河流、湖泊、水库等淡水环境的生物监测的采样断面布设原则和方法、采样时间和频率、样品的采集和保存，以及监测项目和方法都做了规定。在《近岸海域环境监测规范》（HJ 442—2008）和《海洋监测规范》（GB 17378.1～17378.7—2007）中也规定了海洋生物监测的站点布设、监测时间与频率、监测项目、样品的采集与管理，以及分析方法等相关内容。河流、湖泊、水库、城市水体、近岸海域等水环境生物监测指标和频率见表 6-1。

表 6-1 水环境生物监测指标和频率

对象	监测指标	监测项目	频率/（次·年$^{-1}$）	备注
河流①	底栖动物	种类、数量	2	必测
	大肠菌群	数量	6	
	着生生物	种类、数量	2	选测
	浮游植物	种类、数量	2	
湖泊、水库①	叶绿素 a	含量	>2	必测
	浮游植物	种类和密度	>2	
	大肠菌群	数量	6	
	底栖动物	种类、数量	2	选测
城市水体①	下列 5 种方法任选一种： 1. 鱼类急性毒性试验 2. 溞类急性毒性试验 3. 藻类急性毒性试验 4. 发光细菌急性毒性试验 5. 微型生物群落级毒性试验	96 h 死亡率 48 h LC_{50} 96 h EC_{50} 抑光率		选测
近岸海域②	浮游植物	种类、数量	4	必测
	大型浮游动物	种类、数量	4	
	大肠菌群	数量	4	
	细菌总数	数量	4	
	底栖动物（底内生物）	种类、数量	4	
	叶绿素 a	含量	4	
	初级生产力		4	选测
	赤潮生物	种类、数量	4	

续表

对象	监测指标	监测项目	频率/(次·年$^{-1}$)	备注
近岸海域②	中小型浮游动物	种类、数量	4	选测
	底栖生物(底上生物)	种类、数量	4	
	大型藻类	数量	4	
	鱼类	数量	4	

注:① 淡水环境叶绿素 a 和浮游植物可视具体情况增加监测频率,夏季水华易发季节,应提高监测频率,主要湖泊监测频率夏季不得低于 1 次/月。对污染较重的水体,增加水体或底泥的生物毒性试验。

② 海洋例行监测原则上每年按春、夏、秋、冬进行四期监测,考虑实际监测能力,监测频率可酌情跨年度安排,监测时间可与水质监测结合。

按照规定的方法布点、采样、检测,获得各生物类群的种类和数量等数据后,可采用相应的方法评价水环境污染状况。

水环境生物监测,以生物群落监测为主,针对不同的水体和监测目的,采用不同的监测指标和方法。河流监测指标以底栖动物和大肠菌群监测为主,结合着生生物监测和浮游植物监测进行分析评价,河流水质评价采用香农(Shannon)多样性指数。湖泊、水库主要监测其富营养化情况,监测指标以叶绿素 a、浮游植物为主要指标,结合底栖动物的种类、数量和大肠菌群进行分析。湖泊水质评价方法采用:① Shannon 多样性指数;② 马格利夫(Margalef)指数;③ 藻类密度标准(湖泊富营养化评价标准)。

海洋(近岸海域)生物监测可采用浮游植物、浮游动物和底栖生物的种类组成(特别是优势种分布)、种类多样性、均匀度和丰度,以及栖息密度等为评价参数。对于海洋浮游生物、底栖生物,用 Shannon 多样性指数法、描述法和指示生物法,定量或定性评价海域环境对海洋浮游生物、底栖生物的影响程度。

二、监测方法

(一) 污水生物系统法

污水生物系统是德国学者于 20 世纪初提出的,其原理基于将受有机物污染的河流按照污染程度和自净过程,自上游向下游划分为四个连续的河段,即多污带、α-中污带、β-中污带和寡污带,每个带都有自己的物理、化学和生物学特征。后来经过一些学者的研究和补充,津田等于 1964 年编制出表 6-2 所示的污水生物系统生物学和化学特征。根据所监测水体中生物种类的存在与否,划分污水生物系统,确定水体的污染程度。

表 6-2　污水生物系统生物学和化学特征

项目	多污带	α-中污带	β-中污带	寡污带
化学过程	还原和分解作用明显发生	水和底质里出现氧化作用	氧化作用更强烈	因氧化作用使无机化达到矿化阶段
溶解氧	没有或极微量	少量	较多	很多
BOD	很高	高	较低	低

续表

项目	多污带	α-中污带	β-中污带	寡污带
硫化氢	具有强烈的硫化氢臭味	轻微的硫化氢臭味	无	无
水中有机物	蛋白质、多肽等高分子化合物大量存在	高分子化合物分解产生氨基酸、氨等	大部分有机物已完成无机化过程	有机物完全分解
底质	常有黑色硫化铁存在，呈黑色	硫化铁被氧化成氢氧化铁，不呈黑色	有 Fe_2O_3 存在	大部分氧化
水中细菌	大量存在，每毫升可达100万个以上	数量较多，每毫升在10万个以上	数量较少，每毫升在10万个以下	数量少，每毫升在100个以下
栖息生物的生态学特征	动物都是摄食细菌者，且是耐受pH强烈变化、耐低溶解氧的厌氧生物，对硫化氢、氨等毒物有强烈抗性	摄食细菌的动物占优势，肉食性动物增加，对溶解氧和pH变化表现出高度适应性，对氨有一定耐受性，对硫化氢耐受性较弱	对溶解氧和pH变化耐受性较差，并且不能长时间耐腐败性毒物	对pH和溶解氧变化耐受性很弱，特别是对腐败性毒物如硫化氢等耐受性很差
植物	无硅藻、绿藻、接合藻及高等植物	出现蓝藻、绿藻、接合藻、硅藻等	出现多种类的硅藻、绿藻、接合藻，是鼓藻的主要分布区	水中藻类少，但着生藻类较多
动物	以微型动物为主，原生动物居优势	仍以微型动物为主	多种多样	多种多样
原生动物	有变形虫、纤毛虫，但无太阳虫、双鞭毛虫、吸管虫等	仍然没有双鞭毛虫，但逐渐出现太阳虫、吸管虫等	太阳虫、吸管虫中耐污性差的种类出现，双鞭毛虫也出现	鞭毛虫、纤毛虫有少量出现
后生动物	仅有少数轮虫、蠕形动物、昆虫幼虫；水螅、淡水海绵、苔藓动物、小型甲壳类、鱼类不能生存	没有淡水海绵、苔藓动物，有贝类、甲壳类、昆虫，鱼类中的鲤、鲫、鲶等可在此带栖息	淡水海绵、苔藓动物、水螅、贝类、小型甲壳类、两栖类动物、鱼类出现	昆虫幼虫种类很多，其他各种动物逐渐出现

（二）生物群落监测方法

未受污染的环境水体中生活着多种多样的水生生物，这是长期自然发展的结果，也是生态系统保持相对平衡的标志。当水体受到污染后，水生生物的群落结构和个体数量就会发生变化，自然生态平衡系统被破坏，最终结果是敏感生物消亡，抗性生物旺盛生长，群落结构

单一，这是生物群落监测法的理论依据。此法是建立在指示生物的基础上的。

1. 水污染指示生物法

水污染指示生物是指能对水体中污染物产生各种定性、定量反应的生物，如浮游生物、着生生物、底栖动物、鱼类和微生物等，它们对水环境的变化特别是化学污染反应敏感或有较高的耐受性。水污染指示生物法就是通过观察水体中的指示生物的种类和数量变化来判断水体污染程度的。

浮游生物是指悬浮在水体中的生物，可分为浮游动物和浮游植物两大类，它们多数个体小，游泳能力弱或完全没有游泳能力，过着随波逐流的生活。在淡水中，浮游动物主要由原生动物、轮虫、枝角类和桡足类组成。浮游植物主要是藻类，它们以单细胞、群体或丝状体的形式出现。浮游生物是水生食物链的基础，在水生生态系统中占有重要地位，其中许多种类对环境变化反应很敏感，可作为水污染指示生物，所以，在水污染调查中，浮游生物常被列为主要研究对象之一。

着生生物（即周丛生物）是指附着于长期浸没水中的各种基质（植物、动物、石头、人工物品）表面上的有机体群落。它包括许多生物类别，如细菌、真菌、藻类、原生动物、轮虫、甲壳动物、线虫、寡毛虫类、软体动物、昆虫幼虫，甚至鱼卵和幼鱼等。近年来，对着生生物的研究日益受到重视，主要原因是其可以指示水体的污染程度，对河流水质评价效果尤佳。

底栖动物是栖息在水体底部淤泥内、石块或砾石表面及其间隙中，以及附着在水生植物之间的肉眼可见的水生无脊椎动物，其体长超过 2 mm，亦称底栖大型无脊椎动物。它们广泛分布在江、河流、湖泊、水库、海洋和其他各种小水体中，包括水生昆虫、大型甲壳类动物、软体动物、环节动物、圆形动物、扁形动物等许多动物门类。底栖动物的移动能力差，故在正常环境的稳定水体中，种类比较多，每个种的个体数量适当，群落结构稳定。当水体受到污染后，其群落结构便发生变化。严重的有机污染和毒物的存在，会使多数较为敏感的种类和不适应缺氧环境的种类逐渐消失，而仅保留耐污种类，并成为优势种类。世界各国已广泛应用底栖动物对污染水体进行监测和评价。

在水生食物链中，鱼类代表着最高营养水平。凡能改变浮游生物和大型无脊椎动物生态平衡的水质因素，也能改变鱼类种群，同时，由于鱼类和无脊椎动物的生理特点不同，某些污染物对低等生物可能没有明显作用，但鱼类却可能受到影响。因此，鱼类的状况能够全面反映水体的总体质量。鱼类生物调查对评价水质具有重要意义。例如，胭脂鱼是上海土著鱼，对水中的溶解氧和重金属的敏感度较高，水质可影响它的生理指标、生长指标和死亡率，将其投放到苏州河（吴淞江进入上海市区段的俗称），通过对其体征状态的监测，可以起到监测水质的作用。又如，德国在莱茵河的治理过程中，目标是“让大马哈鱼重返莱茵河”，所以将大马哈鱼作为指示生物，检验河流生态恢复的效果。

在清洁的河流、湖泊、池塘中，有机质含量少，微生物也很少，但受到有机物污染后，微生物数量大量增加，所以水体中含微生物的多少可以反映水体被有机物污染的程度。

当水体污染严重时，选择能在溶解氧较低的环境中生活的颤蚓类、细长摇蚊幼虫、纤毛虫、绿裸藻等作指示生物，其中颤蚓类是有机物严重污染水体的优势种，数量越多，水体污染越严重。例如，美国在伊利湖污染调查中，利用湖中颤蚓类的数量为评价指标，根据单位面积水体中的颤蚓数量将受污染水域分为无污染、轻度污染、中度污染和重度污染区域。监测数据见表 6-3。

表 6-3 美国伊利湖污染调查监测数据(以颤蚓为评价指标)

颤蚓数量/(个·m^{-2})	水域受污染的程度	颤蚓数量/(个·m^{-2})	水域受污染的程度
<100	无污染	1 000~5 000	中度污染
100~999	轻度污染	>5000	重度污染

水体中度污染的指示生物有瓶螺、轮虫、被甲栅藻、环绿藻、脆弱刚毛藻等,它们对低溶解氧有较好的耐受能力,常在有机物中度污染的水体中大量出现。

清洁水体指示生物有纹石蚕、蜻蜓幼虫、田螺、浮游甲壳动物、簇生竹枝藻等,它们只能在溶解氧很高、未受污染的水体中大量繁殖。

2. 生物指数监测法

生物指数是指运用数学公式计算出的反映生物种群或群落结构变化,用以评价环境质量的数值。常用的生物指数有如下几种:

(1) 贝克生物指数

贝克(Beck)于 1954 年首先提出一个简易地计算生物指数的方法,并依据该指数的大小来评价水体污染程度。他把从采样点采到的底栖大型无脊椎动物分为两类,即不耐有机物污染的敏感种和耐有机物污染的耐污种,按下式计算生物指数:

$$\text{贝克生物指数(BI)} = 2A+B \tag{6-1}$$

式中:A、B——底栖动物敏感种类数和底栖动物耐污种类数。

当 BI>10 时,为清洁水域;当 BI 为 1~6 时,为中度污染水域;当 BI=0 时,为严重污染水域。

(2) 贝克-津田生物指数

1974 年,津田松苗在对贝克生物指数进行多次修改的基础上,提出不限于在采集点采集,而是在拟评价或监测的河段把各种底栖大型无脊椎动物尽量采到,再用贝克生物指数公式计算,所得数值与水质的关系为:当 BI≥20 时,为清洁水域;当 10<BI<20 时,为轻度污染水域;当 6<BI≤10 时,为中度污染水域;当 0<BI≤6 时,为严重污染水域。

(3) 生物种类多样性指数

生态学家根据群落中生物多样性的特征,经对水生指示生物群落、种群调查和研究,提出用生物种类多样性指数评价水质。该指数的特点是能定量反映群落中生物的种类、数量及种类组成比例变化信息。

① 马格利夫(Margalef)多样性指数公式为:

$$d = \frac{S-1}{\ln N} \tag{6-2}$$

式中:d——生物种类多样性指数;

N——各类生物的总个数;

S——生物种类数。

d 值越低,污染越重;d 值越高,水质越好。这种指数的缺点是只考虑种类数与个体数的关系,没有考虑个体在种类间的分配情况,容易掩盖不同群落的种类和个体的差异。

② 香农-威纳(Shannon-Wiener)多样性指数是信息论中用于测定系统中信息含量的方法。20 世纪 50 年代,麦克阿瑟(MacArthur,1955)和马格利夫(Margalef,1958)将其应用到

生态学研究中以测量异质性问题。在群落多样性的测量上，借用信息论中的这个不确定性测量方法，可预测下一个群落调查所采集的个体属于什么物种。如果群落的多样性大，那么其不确定性就越大。

香农-威纳多样性指数的公式为：

$$H=-\sum_{i=1}^{s}(P_i)(\log_2 P_i) \tag{6-3}$$

式中：H——样品的信息含量，即群落的多样性指数；

S——物种数；

P_i——样品中属于第 i 物种的个体的比例。如样品总个体数为 N，第 i 物种的个体数为 n_i，则 $P_i=n_i/N$。

（4）硅藻生物指数

用作计算生物指数的生物除底栖大型无脊椎动物外，也有用浮游藻类的，如硅藻生物指数：

$$\text{硅藻生物指数}=\frac{2A+B-2C}{A+B-C}\times 100 \tag{6-4}$$

式中：A——不耐污藻类的种类数；

B——广谱性藻类的种类数；

C——仅在污染水域才出现的藻类种类数。

万佳等 1991 年提出，硅藻生物指数 0～50 为多污带；50～100 为 α-中污带；100～150 为 β-中污带；150～200 为寡污带。

3. PFU 微型生物群落监测法（简称 PFU 法）

（1）方法原理

微型生物是指水生生态系统中在显微镜下才能看到的微小生物，包括细菌、真菌、藻类、原生动物和小型后生动物等。它们彼此间有复杂的相互作用，在一定的生境中构成特定的群落，其群落结构特征与高等生物群落相似。当水环境受到污染后，群落的平衡被破坏，种类数减少，多样性指数下降，结构、功能参数随之发生变化。

PFU 法是美国 Cairns 博士于 1969 年创立的。我国于 1991 年颁布《水质　微型生物群落监测　PFU 法》（GB/T 12990—1991）。该方法以聚氨酯泡沫塑料块（polyurethane foam unit，PFU）作为人工基质沉入水体中，经一定时间后，水体中大部分微型生物种类均可群集到 PFU 内，达到种类数平衡，通过观察和测定该群落结构与功能的各种参数来评价水质状况。还可以用毒性试验方法预报废水或有害物质对受纳水体中微型生物群落的毒害强度，为制定安全浓度和最高允许浓度提出群落水平的基准。

（2）测定要点

监测江、河流、湖泊、池塘等水体中微型生物群落时，将用细绳沿腰捆紧并有重物垂吊的 PFU 块悬挂于水中采样，根据水环境条件确定采样时间，一般在静水中采样约需 4 周，在流水中采样约需 2 周；采样结束后，带回实验室，把 PFU 中的水全部挤于烧杯内，用显微镜进行微型生物种类观察和活体计数。国家推荐标准（GB/T 12990—1991）中规定镜检原生动物，要求看到 85% 的种类；若要求种类多样性指数，需取水样于计数框内进行活体计数观察。

进行毒性试验时，可采用静态式，也可采用动态式。静态毒性试验是在盛有不同毒物（或废水）浓度的试验盘中分别挂放空白 PFU 和种源 PFU，后者在盘中央（每盘放一块），前者（每盘放八块）在后者的周围，并均与其等距；将试验盘置于玻璃培养柜内，在白天开灯、天黑关灯的环境中试验，于第 1、3、7、11、15 天取样镜检。种源 PFU 是在无污染水体中已放数天，群集了许多微型生物种类的 PFU，它群集的微型生物群落已接近平衡期，但未成熟。动态毒性试验是用恒流稀释装置配制不同废水（或毒物）浓度的试验液，分别连续滴流到各挂放空白 PFU 和种源 PFU 的试验槽中，在第 0.5、1、3、7、11、15 天取样镜检。

（3）结果表示

PFU 法微型生物群落观察和测定结果可用表 6-4 所列结构和功能参数表示。表中分类学参数是通过种类鉴定获得的，非分类学参数是用仪器或化学分析法测定后计算出的。群集过程三个参数的含意是：S_{eq}为群落达到平衡时的种类数；G 为微型生物群集速率常数；$T_{90\%}$为达到 90%S_{eq}所需时间。利用这些参数即可评价污染状况。例如，干净水体的异养性指数在 40 以下；污染指数与群落达平衡时的种类数 S_{eq}呈负相关，与群集速率常数 G 呈正相关等。还可通过试验获得 S_{eq}与毒物浓度之间的相关公式，并据此获得 EC_5、EC_{20}、EC_{50}的效应浓度和预测最大毒物允许浓度（MATC）。

表 6-4 PFU 法微型生物群落结构和功能参数

结构参数		功能参数
分类学	1. 种类数 2. 指示种类 3. 多样性指数	1. 群集过程（S_{eq}、G、$T_{90\%}$） 2. 功能类群（光合自养者、食菌者、食藻者、食肉者、腐生者、杂食者）
非分类学	1. 异养性指数 2. 叶绿素 a	1. 光合作用速率 2. 呼吸作用速率

（三）生物测试法

利用生物受到污染物危害或毒害后所产生的反应或生理机能的变化，来评价水体污染状况，确定毒物安全浓度的方法称为生物测试法。该方法有静水式生物测试和流水式生物测试两种。前者是把受试生物放于不流动的试验溶液中，测定污染物浓度与生物中毒反应之间的关系，从而确定污染物的毒性；后者是把受试生物放于连续或间歇流动的试验溶液中，测定污染物浓度与生物中毒反应之间的关系。测试时间有短期（不超过 96 h）的急性毒性试验和长期（如数月或数年）的慢性毒性试验。在一个试验装置内，测试生物可以是一种，也可以是多种。测试工作可在实验室内进行，也可在野外污染水体中进行。

1. 水生生物急性毒性试验

进行水生生物毒性试验可用鱼类、溞类、藻类等，其中鱼类毒性试验应用较广泛。

鱼类对水环境的变化反应十分灵敏，当水体中的污染物达到一定浓度或强度时，就会引起系列中毒反应。例如，行为异常、生理功能紊乱、组织细胞病变，直至死亡。鱼类毒性试验的主要目的是寻找某种毒物或工业废水对鱼类的半数致死浓度与安全浓度，为制定水质标准和废水排放标准提供科学依据；测试水体的污染程度和检查废水处理效果等。有时鱼类

毒性试验也用于一些特殊目的，如比较不同化学物质毒性的高低，测试不同种类鱼对毒物的相对敏感性，测试环境因素对废水毒性的影响等。下面介绍静水式鱼类急性毒性试验。

（1）试验用鱼的选择和驯养

金鱼来源方便，常用于试验。要选择无病、活泼、鱼鳍完整舒展、食欲和逆水性强、体长（不包括尾部）约 3 cm 的同种和同龄的金鱼。选出的鱼必须先在与试验条件相似的生活条件（温度、水质等）下驯养 7 d 以上；试验前一天停止喂食；如果在试验前 4 d 内发生死亡现象或发病的鱼高于 10%，则不能使用。

（2）试验条件选择

每种浓度的试验溶液为一组，每组至少 10 条鱼。试验容器用容积约为 10 L 的玻璃缸，保证每升水中鱼的质量不超过 2 g。

试验溶液的温度要适宜，对冷水鱼为 12~28 ℃，对温水鱼为 20~28 ℃。同一试验中，温度变化为±2 ℃；试验溶液中不能含大量耗氧物质，要有足够的溶解氧，对冷水鱼 DO 应≥5 mg/L，对温水鱼 DO 应≥4 mg/L；试验溶液的 pH 应为 6.7~8.5，试验期间 pH 波动范围不得超过 0.4 个 pH 单位；硬度影响毒物毒性，一般来说，硬水可降低毒物毒性，而软水可增强毒性。因此，必须注意检测试液的硬度，并在报告中注明。硬度应为 50~250 mg/L（以 $CaCO_3$ 计）。

配制试验溶液和驯养鱼用水应是未受污染的河水或湖水。如果使用自来水，必须经充分曝气才能使用。不宜使用蒸馏水。

（3）试验步骤

① 预试验（探索性试验）：为保证正式试验顺利进行，须经探索性试验确定试验溶液的浓度范围，即通过观察 24 h（或 48 h）鱼类中毒的反应和死亡情况，找出不发生死亡、全部死亡和部分死亡的浓度。

② 试验溶液浓度设计：合理设计试验溶液浓度是试验成功的重要保证。通常选 7 个浓度（至少 5 个），浓度间隔取等对数间距，例如：10.0、5.6、3.2、1.8、1.0（对数间距 0.25）或 10.0、7.9、6.3、5.0、4.0、3.6、2.5、2.0、1.6、1.26、1.0（对数间距 0.1），其单位可用体积分数（如废水）或质量浓度（mg/L）表示。另设一对照组，对照组在试验期间鱼死亡率超过 10%，则整个试验结果不能采用。

③ 试验：将试验用鱼分别放入盛不同浓度溶液和对照水的玻璃缸中，并记录时间。前 8 h 要连续观察和记录试验情况，如果正常，则继续观察，记录第 24 h、48 h 和 96 h 鱼的中毒症状和死亡情况，供判断毒物或工业废水的毒性。

④ 毒性判定：半数致死量（LD_{50}）或半数致死浓度（LC_{50}）是评价毒物毒性的主要指标之一。鱼类急性毒性的分级标准如表 6-5 所示。

表 6-5　鱼类急性毒性的分级标准

96 h LC_{50}/(mg · L^{-1})	<1	1~10	10~100	>100
毒性分级	极高毒	高毒	中毒	低毒

求 LC_{50} 的简便方法是将试验用鱼死亡半数以上和半数以下的数据与相应试验溶液毒物（或废水）浓度绘于半对数坐标纸上（对数坐标表示毒物浓度，算术坐标表示死亡率），用

直线内插法求出。表 6-6 列出假设某废水的试验结果，图 6-1 为利用试验结果求 LC_{50} 的方法。将三种试验时间试验用鱼死亡半数以上和半数以下最接近半数的死亡率数值与相应毒物（废水）浓度数值的坐标交点标出，并分别连接起来，再由 50% 死亡率处引一条横坐标的垂线，与上述三线相交，由三交点分别向纵坐标作垂线，垂线与纵坐标的交点处浓度即为 LC_{50}，可见 24 h、48 h 和 96 h 的 LC_{50} 分别为 5.2%、4.7% 和 4.4%。

表 6-6 假设某废水的试验结果

废水浓度（以体积分数表示）/%	每组鱼数/条	试验用鱼死亡数		
		24 h	48 h	96 h
10.0	10	10	10	10
7.5	10	9	9	10
5.6	10	7	7	9
4.2	10	1	4	4
3.2	10	0	1	1
对照组	10	0	0	0
用直线内插法求 LC_{50}	—	5.2%	4.7%	4.4%

⑤ 鱼类毒性试验的应用：鱼类毒性试验的一个重要目的是根据试验数据估算毒物的安全浓度，为制订有毒物质在水中最高允许浓度提供依据。计算安全浓度的经验公式有以下几种：

$$\text{安全浓度}=\frac{24\text{ h }LC_{50}\times 0.3}{(24\text{ h }LC_{50}/48\text{ h }LC_{50})^{3}}$$

$$\text{安全浓度}=\frac{48\text{ h }LC_{50}\times 0.3}{(24\text{ h }LC_{50}/48\text{ h }LC_{50})^{2}}$$

$$\text{安全浓度}=96\text{ h }LC_{50}\times(0.1\sim 0.01)$$

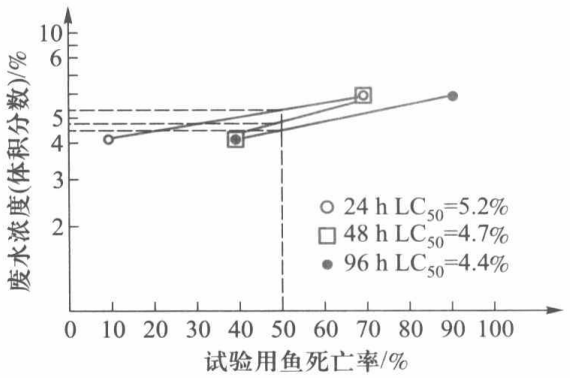


图 6-1 用直线内插法求 LC_{50}

目前应用比较普遍的是最后一种。对易分解、积累少的化学物质一般选用的系数为 0.05～0.1，对稳定的能在鱼体内高积累的化学物质，一般选用的系数为 0.01～0.05。

按公式计算出安全浓度后，要进一步做验证试验，特别是具有挥发性和不稳定性的毒物或废水，应当用恒流装置进行长时间（如一个月或几个月）的验证试验，并设对照组进行比较，如发现有中毒症状，则应降低毒物或污水浓度再试验，直到确认某浓度对鱼是安全的，即可定为安全浓度。此外，在验证试验过程中必须投喂饵料。

2. 发光细菌急性毒性测试

（1）方法原理

发光细菌是一类非致病的革兰氏阴性微生物，它们在适当条件下能发射出肉眼可见的蓝绿色光（450～490 nm）。当样品毒性组分与发光细菌接触时，可影响或干扰细菌的新陈代谢，使细菌的发光强度下降或不发光。在一定毒物浓度范围内，毒物浓度与发光强度呈负相关线性关系，因而可使用生物发光光度计测定水样的相对发光强度来监测毒物浓度。

《水质急性毒性的测定　发光细菌法》(GB/T 15441—1995)中,以氯化汞作为参比毒物表征废水或可溶性化学物质的毒性,也可用半数有效浓度(EC_{50}),即发光强度为最大发光强度一半时的废水浓度或可溶性化学物质的浓度来表征;选用明亮发光杆菌 T_3 亚种(*Photobacterium phosphoreum* T_3 spp.)作为发光细菌。因为该菌是一种海洋细菌,所以水样和参比毒物溶液应含有一定浓度的氯化钠。

目前,常采用新鲜发光细菌培养法和冷冻干燥发光菌粉制剂法。

(2) 测定要点

① 试验材料的准备:专用生物毒性测试仪,发光细菌琼脂培养液、液体培养基,0.02~0.24 mg/L $HgCl_2$ 系列标准溶液,新鲜明亮发光杆菌 T_3 亚种或明亮发光杆菌冻干粉,化学毒物或综合废水等。

② 新鲜发光细菌悬液的制备:从明亮发光杆菌 T_3 亚种的菌种管斜面中挑取一环细菌接种于新的发光细菌琼脂斜面上,待斜面长满菌苔并明显发光时加入适量稀释液并制成菌悬液;取 0.1 mL 菌悬液接种于 50 mL 液体培养基中,在 22 ℃摇床振荡培养至对数生长中期(12~14 h),用稀释液将菌悬液稀释成 5×10^7 个(细菌)/[mL(菌悬液)],置于 4 ℃下保存备用。

③ 样品测定:将过滤去除颗粒物杂质的待测水样加入占水样质量 3% 的 NaCl,然后按表 6-7 所示依次加入稀释液和待测水样,恒温(20±0.5)℃后加入等量发光细菌悬液,依次测其发光强度。

表 6-7　工业废水发光强度标准系列

测试管编号	1	2	3	4	5	6
稀释液/mL	0.90	0.80	0.72	0.58	0.40	0
废水水样/mL	0①	0.10	0.18	0.32	0.80	0.90
发光细菌悬液/mL	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10	0.10

注:① 为空白样品,其他均为待测样品。

④ 测试结果分析:根据测得的待测水样的发光强度计算其相对折光率,计算公式为:

$$\text{相对折光率}(\%)=\frac{\text{对照光强度}-\text{样品光强度}}{\text{对照光强度}}\times100 \tag{6-5}$$

式中:对照光强度——水样中废水浓度为 0 的 1 号测试管中测得的发光强度。

EC_{50}:在双对数坐标纸上,以水样浓度为横坐标,以相对折光率为纵坐标作图,由图求得水样的 EC_{50},并对照表 6-8 确定水样的毒性。

表 6-8　样品 EC_{50} 与生物毒性的关系

$EC_{50}/(mg\cdot L^{-1})$	毒性级别	等级
25	高毒	1
25~75	有毒	2
75	微毒	3
求不出 EC_{50}①	无毒	4

注:① 指废水不经稀释时,发光强度仍大于最大发光强度的 50% 以上。

3. 遗传毒性检测

常见的遗传毒性检测方法有艾姆斯(Ames)试验、微核测定、染色体畸变试验等。

Ames 试验利用鼠伤寒沙门菌(*Salmonella typhimurium*)的组氨酸营养缺陷型菌株发生回复突变的性能来检测被检物是否具有致突变性。这种菌株均含有控制组氨酸合成的基因,在不含组氨酸的培养基中不能生长,但如果存在致突变物时,便作用于菌株的 DNA,使其特定部位发生基因突变而回复为野生菌株,能在无组氨酸的培养基中生长。考虑到许多物质是在体内经代谢活化后才显示致突变性,Ames 等采用了在体外加入哺乳动物肝微粒体酶系统(简称 S-9 混合液)使被检物活化的方法,提高了试验的可靠性。

微核测定原理基于:生物细胞中的染色体在复制过程中常会发生一些断裂,在正常情况下,这些断裂绝大多数能自己愈合,但如果受到外界诱变剂的作用,就会产生一些游离染色体断片,形成包膜,变成大小不等的小球体(微核),其数量与外界诱变剂强度成正比,可用于评价环境污染水平和对生物危害程度。该方法所用生物材料可以是植物或动物组织和细胞。植物广泛应用紫露草和蚕豆根尖。紫露草以其花粉母细胞在减数分裂过程中的染色体作为诱变剂的攻击目标,把四分体中形成的微核数作为染色体受到损伤的指标,评价受危害程度。蚕豆根尖细胞的染色体大,DNA 含量多,对诱变剂反应敏感。

染色体畸变试验依据生物细胞在诱变因素的作用下,其染色体数目和结构发生变化,如染色单体断裂、染色单体互换等检测诱变剂及其强度。

(四) 叶绿素 a 的测定

叶绿素是植物光合作用的重要光合色素,常见的有叶绿素 a、b、c、d 四种类型,其中叶绿素 a 是能将光合作用的光能传递给化学反应系统的唯一色素,叶绿素 b、c、d 等吸收的光能均是通过叶绿素 a 传递给化学反应系统的。通过测定叶绿素 a,可掌握水体的初级生产力,了解河流、湖泊和海洋中植物性浮游生物的现存量。实验表明,当叶绿素 a 含量升至 10 mg/m^3 以上并有迅速增加的趋势时,就可以预测水体即将发生富营养化。因此,可将叶绿素 a 含量作为评价水体富营养化并预测其发展趋势的指标之一。

叶绿素 a 的测定方法有高效液相色谱法、分光光度法和荧光光谱法。高效液相色谱法精确度高,但操作步骤烦琐。目前最常用的是分光光度法和荧光光谱法。

1. 分光光度法测定叶绿素 a

(1) 基本原理

叶绿素 a 的最大吸收峰位于 663 nm,在一定浓度范围内,其吸光度与浓度符合朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,可根据浓度-吸光度之间的线性关系,计算叶绿素 a 的浓度。叶绿素 b、叶绿素 c 和提取液浊度的干扰可通过分别在 645 nm、630 nm 和 750 nm 处测得的吸光度校正。水样中的浮游植物采用过滤法富集,用有机溶剂提取其中的叶绿素。

根据所用提取液的不同,叶绿素 a 的分光光度法测定可分为丙酮法、甲醇法和乙醇法等。我国一直沿用丙酮法。近年来国际上从萃取效果和安全保障等方面考虑,已逐渐改用乙醇法。

(2) 测定方法及要点

① 丙酮法:该方法适合于藻类繁殖比较多的水样和表面附着的藻类。

a. 样品的制备及叶绿素的提取:离心或过滤浓缩水样,用质量分数为 90% 的丙酮溶液提取其中的叶绿素。

将一定量的水样用乙酸纤维滤膜过滤，将收集有浮游植物的滤膜于冰箱内低温干燥 6~8 h 后放入组织研磨器，加入少量碳酸镁粉末及 2~3 mL 90%丙酮溶液，充分研磨，提取叶绿素 a，离心取上清液。重复提取 1~2 次，离心所得上清液合并于容量瓶，用 90%丙酮溶液定容（5 mL 或 10 mL）。

b. 测定：取上清液于 1 cm 比色皿中，以 90%丙酮溶液为参比，分别读取 750 nm、663 nm、645 nm 和 630 nm 处的吸光度。

c. 计算：叶绿素 a 的含量按如下公式计算：

$$\text{叶绿素 a}(\text{mg/m}^3)=\frac{[11.64\times(A_{663}-A_{750})-2.16\times(A_{645}-A_{750})+0.10\times(A_{630}-A_{750})]\times V_1}{V\cdot\delta} \tag{6-6}$$

式中：V——水样体积，L；

A——吸光度；

V_1——提取液定容后的体积，mL；

δ——比色皿光程，cm。

② 乙醇法：其测定原理与丙酮法相同，不同的是以体积分数为 90%的热乙醇溶液提取样品中的叶绿素。方法要点如下：

a. 样品的制备：过滤一定体积（V）的水样，将滤膜向内对折，在-20 ℃的冰箱中至少保存一昼夜。

b. 叶绿素的提取：从冰箱取出样品，立即加入约 4 mL 90%的热乙醇溶液，80~85 ℃水浴保温 2 min 后于室温下避光萃取 4~6 h，用玻璃纤维滤膜过滤，收集滤液并定容至 10 mL（V_1）。

c. 测定：以 90%的热乙醇溶液为参比，分别测定样品在 665 nm 和 750 nm 处的吸光度 A_{665} 和 A_{750}，然后在样品中加入 1 mol/L 的盐酸酸化，加盖摇匀，1 min 后重新测定前面两个波长处的吸光度 A'_{665} 和 A'_{750}。

d. 计算：样品中叶绿素 a 的含量按下式进行计算：

$$\text{叶绿素 a}(\text{mg/m}^3)=\frac{27.9V_1\times[(A_{665}-A_{750})-(A'_{665}-A'_{750})]}{V} \tag{6-7}$$

2. 荧光光谱法测定叶绿素 a

方法原理：当丙酮提取液用 436 nm 的紫外线照射时，叶绿素 a 可发射 670 nm 的荧光，在一定浓度范围内，发射的荧光强度与其浓度成正比，因此，可通过测定样品丙酮提取液在 436 nm 紫外线照射时产生的荧光强度，测定叶绿素 a 的含量。

该方法灵敏度比分光光度法高约两个数量级，适合于藻类比较少的贫营养化湖泊或外海中叶绿素 a 的测定。但是分析过程中易受其他色素或色素衍生物的干扰，并且不利于野外快速测定。

（五）微囊藻毒素的测定

近些年来，水体富营养化导致大范围水华和赤潮的频频暴发，藻类毒素的研究得到了越来越多的关注。藻类毒素成为水污染监测的一个重要指标。

1. 微囊藻毒素的毒性和结构

水体中产毒藻类主要为蓝藻，如微囊藻、鱼腥藻和束丝藻等，其中，微囊藻可产生肝毒素，导致腹泻、呕吐、肝肾等器官的损坏，并有促瘤致癌作用；鱼腥藻和束丝藻可产生神经毒

素，损害神经系统，引起惊厥、口舌麻木、呼吸困难甚至呼吸衰竭。微囊藻毒素（microcystin，简称 MC）是蓝藻产生的一类天然毒素，是富营养化淡水水体中最常见的藻类毒素，也是毒性较大、危害最严重的一种。目前已发现的微囊藻毒素有 70 多种，其中微囊藻毒素-LR 是最常见、毒性最大的一种，结构如图 6-2 所示。

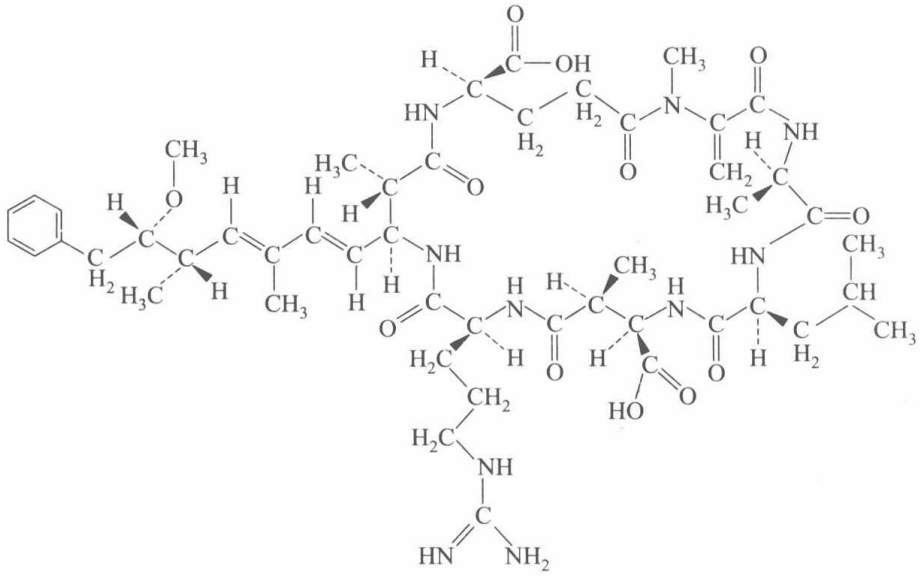


图 6-2 微囊藻毒素-LR 的分子结构

世界卫生组织（WHO）在《饮用水水质准则》（第四版）中规定，微囊藻毒素-LR 在生活饮用水中的限定值为 1 μg/L。我国现行的《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）和《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）中均规定微囊藻毒素-LR 的限值也为 1 μg/L。

2. 微囊藻毒素的检测方法

目前常用的微囊藻毒素检测方法有生物（生物化学）检测法和物理化学检测法两类，其不同点在于检测原理、样品预处理的复杂程度，以及检测结果的表现形式。微囊藻毒素几种检测方法的比较列于表 6-9。

表 6-9 微囊藻毒素检测方法比较

检测方法	优点	缺点	检出限
生物检测法	操作简单，结果直观，快捷，可检测未发现的新毒素	耗用量大、灵敏度和专一性不高；无法准确定量，不能辨别毒素的异构体类型；小鼠的维持费用高，工作量大；存在动物权益问题	用半数致死量和致死剂量衡量
细胞毒性检测技术	灵敏度高	工作量大	10~20 ng/mL
酶联免疫吸附法（ELISA）	可检测到毒素的不同同系物，商品试剂盒的出现大大方便了操作，灵敏度高	对多种同系物的识别需要广谱抗体	0.1 ng/mL

续表

检测方法	优点	缺点	检出限
蛋白磷酸酶抑制分析法	反映各种毒素的总量，灵敏度高而且测定时间较短，干扰小	不能区分特异性的同系物，需要新制备的放射性底物，放射性底物处理困难	2.5 ng/mL
高效液相色谱法(HPLC)	对不同毒素可进行精确的定性和定量	灵敏度低，毒素需预处理，技术含量高，标准品价格昂贵，各实验室的检测程序和条件差别较大	0.1 ng/mL
液相色谱-质谱联用法(LC-MS)	快速、准确、灵敏度高，可测定不同藻类毒素的异构体	技术含量高，预处理过程复杂	0.1 ng/mL

我国在《水中微囊藻毒素的测定》(GB/T 20466—2006)中规定采用高效液相色谱法(HPLC)和间接竞争酶联免疫吸附法测定饮用水、湖泊水、河水及地表水中的微囊藻毒素。《生活饮用水标准检验方法　有机物指标》(GB/T 5750.8—2006)中也规定采用高效液相色谱法测定生活饮用水及其水源水中的微囊藻毒素。以下介绍高效液相色谱法。

(1) 原理

水样中的微囊藻毒素经反相硅胶柱萃取(固相萃取)富集后，其各种异构体在液相色谱仪中分离，微囊藻毒素对波长为238 nm的紫外线有特异的吸收峰，经紫外检测器检测，得到样品中不同的微囊藻毒素异构体的色谱峰和保留时间，与标准微囊藻毒素的保留时间比较可确定样品中微囊藻毒素的组成，依据峰面积可计算水样中微囊藻毒素的含量。该方法的最低检测质量浓度分别为：微囊藻毒素-RR(MC-RR)，6 ng/L；微囊藻毒素-LR(MC-LR)，6 ng/L。

藻细胞中的微囊藻毒素经冻融、反相硅胶柱萃取浓缩后，可用高效液相色谱法测定。

(2) 测定要点

① 水样的采集与制备：采集1~5 L水样，0.45 μm滤膜减压过滤，滤液(水样)和藻细胞(膜样)分别进行不同的预处理。

a. 水样处理(测水样中的微囊藻毒素)：滤液→过5 g ODS-C_{18}柱→依次用50 mL去离子水、50 mL体积分数为20%的甲醇淋洗杂质→50 mL体积分数为80%的甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥，残渣溶于10 mL体积分数为20%的甲醇→过ODS-C_{18}固相萃取小柱→10 mL体积分数为100%的甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥，残渣溶于1 mL色谱纯甲醇→-20 ℃保存，待测。

b. 膜样处理(测藻细胞中的微囊藻毒素)：藻细胞(滤膜)→冻融三次→100 mL质量分数为5%的乙酸萃取30 min→以4 000 r/min的转速离心10 min，重复三次，合并上清液→上清液过500 mg ODS-C_{18}柱→15 mL体积分数为100%的甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥，残渣溶于10 mL体积分数为20%的甲醇→过ODS-C_{18}固相萃取小柱→10 mL体积分数为100%的甲醇洗脱→洗脱液在水浴中用氮气流挥发至干燥，残渣溶于1 mL色谱纯甲醇→-20 ℃保存，待测。

② 测定

a. 色谱条件:高效液相色谱仪(配紫外或二极管阵列检测器);色谱柱(C_{18}反相柱,长250 mm,内径4.6 mm,填料粒径5 μm);柱温(40 ℃);流动相(甲醇:pH=3的磷酸盐缓冲溶液的体积比为57∶43,流量为1 mL/min)。

b. 样品测定:准确取一定体积的待测样品和标准样品,同样条件下进样测定,记录其保留时间和峰面积,并按下式计算样品中微囊藻毒素的含量。标准样品谱图见图6-3。

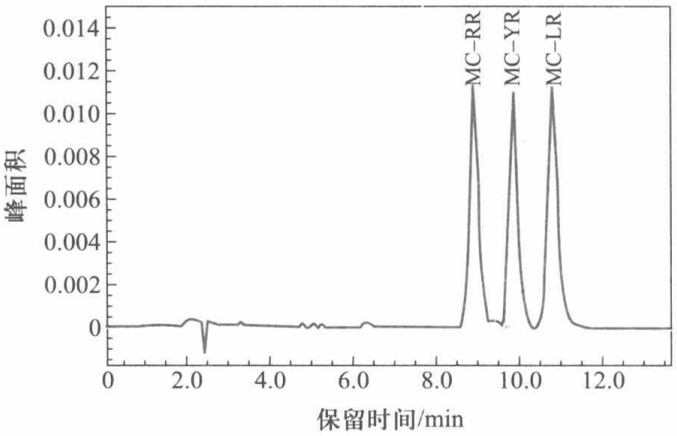


图6-3 微囊藻毒素MC-RR、MC-YR和MC-LR标准样品谱图

$$\rho=\frac{E\cdot A\cdot V_1}{A_E\cdot V_2}\times 100 \tag{6-8}$$

式中:ρ——水样中毒素的浓度,μg/L;

E——标准样品中毒素的浓度,μg/L;

A——水样峰面积;

A_E——标准样品峰面积;

V_1——试样体积,mL;

V_2——水样体积,mL。

也可配制不同浓度的MC-RR、MC-YR和MC-LR标准溶液;在同样条件下测得各浓度标准样品和待测样品的峰面积,以峰面积为纵坐标,浓度为横坐标,绘制标准曲线并在标准曲线上查出水样中微囊藻毒素的含量。

(六)细菌学检验法

细菌能在各种不同的自然环境中生长。地表水、地下水,甚至雨水和雪水都含有多种细菌。当水体受到人畜粪便、生活污水或某些工农业废水污染时,细菌大量增加。因此,水的细菌学检验,特别是肠道细菌的检验,在卫生学上具有重要的意义。但是,直接检验水中的各种病原菌,方法较复杂,有的难度大,且结果也不能保证绝对安全。所以,在实际工作中,经常以检验细菌总数,特别是检验作为粪便污染的指示菌,如总大肠菌群、粪大肠菌群、粪肠球菌等,来间接判断水的卫生学质量。

1. 水样采集

采集细菌学检验用水样,必须严格按照无菌操作要求进行;防止在运输过程中被污染,并应迅速进行检验。一般从采样到检验不宜超过2 h;在10 ℃以下冷藏保存不得超过6 h。

采集江、河、湖、库等水样，可将采样瓶沉入水面下 10~15 cm 处，瓶口朝水流上游方向，使水样灌入瓶内。需要采集一定深度的水样时，用采水器采集。采集自来水样，首先用酒精灯灼烧水龙头灭菌或用 70%的酒精消毒，然后放水 3 min，再采集约为采样瓶容积 80%的水量。

2. 细菌总数的测定

水中细菌总数与水体受有机物污染的程度呈正相关。因此，细菌总数常作为评价水体污染程度的一个重要指标。一般未受污染的水体细菌总数很少，如果细菌总数增多，则表示水体可能受到有机物的污染；细菌总数越多，污染越严重。由于重金属、某些其他有毒物质对细菌有杀灭或抑制作用，所以细菌总数少的水样也不能排除受到有毒物质污染。

目前，世界各国对于控制饮用水的卫生质量，常采用细菌总数这个指标。我国《生活饮用水卫生标准》(GB 5749—2022)中规定，每毫升生活饮用水细菌总数不得超过 100 个。

(1) 细菌总数的测定方法

采用标准平皿法对水样中的细菌进行计数，这是一种测定水中好氧、兼性厌氧的异养细菌密度的方法。由于细菌在水体中能以单独个体、成对、链状或成团的形式存在，此外没有单独的特殊培养基等要求，所以该法得到的菌落数实际上要低于被测水样中真正存在的活细菌数目。

(2) 检验步骤

在无菌操作条件下，用灭菌移液管吸取 1 mL 充分混匀的水样(水样视污染情况做适当稀释)，注入灭菌平皿中，接着再注入约 15 mL 已熔化并冷却至 45 ℃左右的培养基，立即旋摇平皿，使水样与培养基充分混合。每个水样做两个平行样。另用一只灭菌平皿，倾注培养基 15 mL，作空白对照。待培养基凝固后，放入 37 ℃培养箱中倒置培养 24 h 后进行菌落计数。

(3) 结果分析

平皿计数可用肉眼观察，必要时用放大镜检查以免遗漏，也可借助于菌落计数器计数。记下各平皿的菌落数后，求出同一稀释比的平均菌落数。两个平皿中菌落数的平均数乘以稀释倍数，即得 1 mL 水样中的细菌总数。

在计算菌落数时，有较大片状菌落生长的平皿不能采用，而应以无片状菌落的平皿进行菌落计数。若片状菌落不到平皿的一半，而其余一半菌落分布又很均匀，则可以半皿计，再乘以 2 代表全平皿的菌落数。报告菌落数时，若菌落数在 100 以内，则按实有数字报告；若菌落数大于 100，则采用两位有效数字，用 10 的指数来表示。例如，菌落数为 37 750 个/mL，记作 3.8×10^4 个/mL。通常认为，1 mL 水中，细菌总数为 10~100 个为极清洁水；100~1 000 个为清洁水；1 000~10 000 个为不太清洁水；10 000~100 000 个为不清洁水；多于 100 000 个为极不清洁水。

3. 总大肠菌群的测定

如果水体被污染，则有可能也被肠道病原体(沙门菌、志贺菌、弧菌、肠道病毒等)污染而引起肠道传染病。由于肠道病原体在水中数量很少，故从水体特别是饮用水中分离病原体非常困难。大肠菌群是肠道好氧菌中最普遍和数量最多的一类细菌，所以常将其作为粪便污染的指示菌，即根据水中大肠菌群的数目来判断水源是否受粪便污染。目前，世界各国一般认为大肠菌群是指示水质受粪便污染较好的指示菌。我国水质控制也采用大肠菌群作为指示菌。根据我国多年供水实践，同时确保在流行病学上的安全，饮用水标准限值为每

100 mL 中不得检出。

总大肠菌群是指那些能在 35 ℃、48 h 之内使乳糖发酵产酸、产气、好氧及兼性厌氧的、革兰氏阴性的无芽孢杆菌，以每升水样中所含有的大肠菌群的数目表示。其测定方法有多管发酵法和滤膜法。多管发酵法适用于各种水样（包括底质），但操作较烦琐、费时。滤膜法操作简便、快速，但不适用于浑浊水样。具体测定方法在“环境微生物学”课程中已做介绍，在此不再重述。

4. 其他粪便污染指示菌的测定

粪大肠菌群是总大肠菌群的一部分，是指存在于温血动物肠道内的大肠菌群，与测定总大肠菌群的不同之处在于将培养温度提高到 44.5 ℃，在该温度下仍能生长并使乳糖发酵产酸、产气的为粪大肠菌群。

沙门菌属是常常存在于污水中的病原微生物，也是引起水传播疾病的重要来源。由于其含量很低，测定时需先用滤膜法浓缩水样，然后进行培养和平板分离，最后，再进行生物化学和血清学鉴定，确定一定体积水样中是否存在沙门菌。

粪肠球菌也是粪便污染的指示菌。这种菌进入水体后，在水中不再自行繁殖，这是它作为粪便污染指示菌的优点。此外，由于人类粪便中粪大肠菌群多于粪肠球菌，而动物粪便中粪肠球菌多于粪大肠菌群，在水质检验时，根据粪大肠菌群与粪肠球菌菌数的比值不同，可以推测粪便污染的来源。当该比值大于 4 时，则认为污染主要来自人类粪便；如该比值小于或等于 0.7，则认为污染主要来自温血动物粪便；如该比值小于 4 而大于 2，则为混合污染，但以人类粪便为主；如该比值小于或等于 2，而大于或等于 1，则难以判定污染来源。粪肠球菌数的测定也采用多管发酵法或滤膜法。

（七）水中蓝氏贾第鞭毛虫和隐孢子虫测定

蓝氏贾第鞭毛虫（*Giardia lambia*）和隐孢子虫（*Cryptosporidium*）（简称“两虫”，如图 6-4 和图 6-5 所示）是肠道原生寄生虫，它们能感染人类与动物的胃肠道，从而导致蓝氏贾第鞭毛虫病和隐孢子虫病。其发病呈世界性分布，发病率与空肠弯曲菌、沙门菌、志贺菌、肠致病性大肠埃希氏菌相近，在寄生虫性腹泻的致病原因中占首位或第二位。

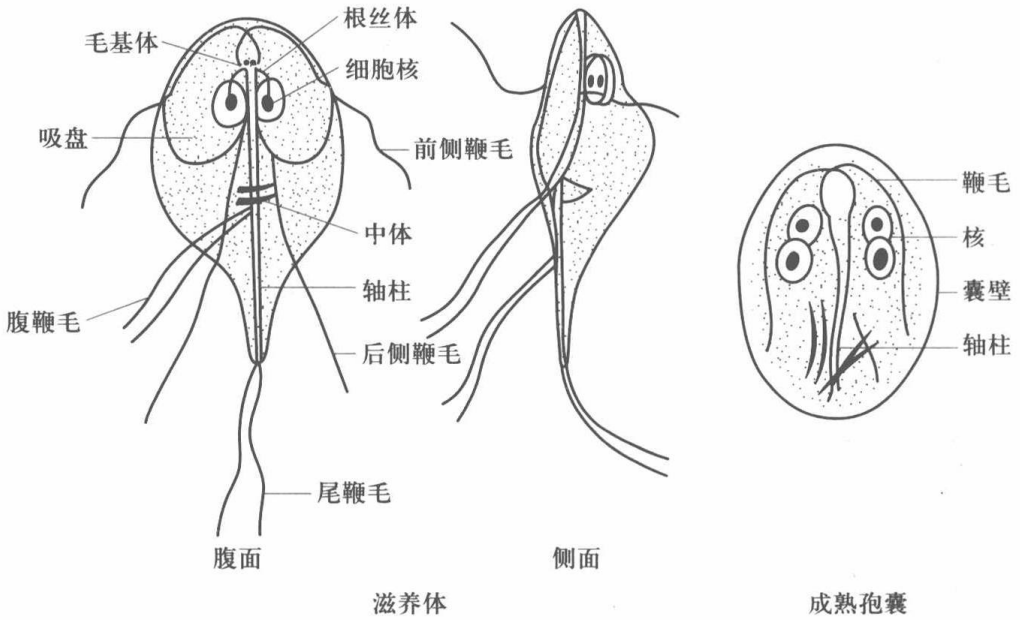


图 6-4 蓝氏贾第鞭毛虫

当含有两虫的粪便流入水体时，饮用水源就会受到污染。如水处理不充分，饮用水中的两虫就可能达到足以致病的数量。两虫具有厚壁卵囊（孢囊），因此抵抗外界环境影响的能力极强，在湿冷的环境中可存活数月。其卵囊（孢囊）对饮用水的常规氯处理有很强的抵抗能力；由于直径小，少量卵囊（孢囊）可透过滤池，对目前市政水处理采用的过滤系统提出了挑战。

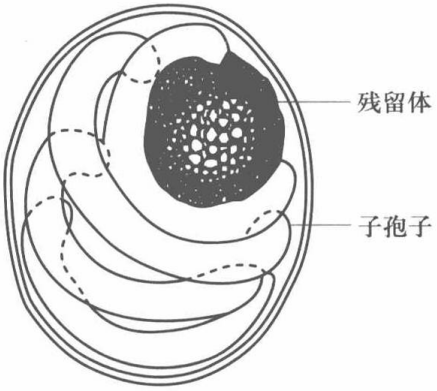


图 6-5　隐孢子虫卵囊

1. 测定方法

地表水中蓝氏贾第鞭毛虫和隐孢子虫污染是普遍的，尤其是当被生活污水和农业污水污染后情况更为严重。据美国的一项专项调查，隐孢子虫卵囊在地表水检出率高达 65.0%～97.0%，平均卵囊数为 43 个/100 L，饮用水中卵囊检出率为 28.0%，只有在没有受地表水污染的纯净地下水中才不易检出卵囊。日本的调查表明，饮用水净水厂的源水中隐孢子虫卵囊的检出率是 100%（13/13），蓝氏贾第鞭毛虫孢囊的检出率为 92%（12/13），即使在滤后水中，隐孢子虫卵囊的检出率仍达 35%（9/26）。我国珠江水系西江珠海段的定期监测显示，水中蓝氏贾第鞭毛虫孢囊量为 0～152 个/100 L，隐孢子虫卵囊量为 0～182 个/100 L。因此，为保障饮用水安全，我国《生活饮用水卫生标准》（GB 5749—2022）中规定，饮用水中蓝氏贾第鞭毛虫和隐孢子虫含量均应小于 1 个/10 L。

用于检测水中两虫的方法，分为三个阶段：样品收集和浓缩，卵囊（孢囊）分离，卵囊（孢囊）检测及其活性确定。美国 EPA1623 方法采用滤筒过滤、免疫磁珠分离、免疫荧光显微镜检测和计数两虫，并借助染色和显微镜检观察其内部的特征结构来证实卵囊或孢囊的存在。

2. 活性和传染性检测

由于存在于环境中的非活性蓝氏贾第鞭毛虫孢囊和隐孢子虫卵囊对公共卫生没有威胁，所以在评估蓝氏贾第鞭毛虫和隐孢子虫的潜在威胁时，测定卵囊（孢囊）的活性和传染性是非常必要的。目前用于测定蓝氏贾第鞭毛虫和隐孢子虫的活性和传染性的方法主要有：动物感染模型、体外脱囊、荧光染色、动物细胞培养、反转录 PCR 等方法。

荧光染色法是基于隐孢子虫卵囊外半透膜选择性摄入荧光素 DAPI 或 PI 的特点来判定卵囊有无活力的，该方法对于指示卵囊是否具有潜在的活性和传染性有较大价值。目前细胞培养方法开始逐渐取代动物感染实验而作为评估隐孢子虫传染性的可靠方法。该方法用细胞（特别是人体肠道上皮细胞 HCT-8）作为寄主，向细胞中加入被检样品，保温，计数受感染细胞数目，该方法只检测有感染性的卵囊，检出限可低至一个有感染性的卵囊。

利用 PCR 技术检测隐孢子虫时，引物的设计非常重要。因为如果样品中含有与引物序列互补的杂质 DNA，其也可被扩增。因此该方法对 DNA 污染敏感，一般可采用免疫磁珠分离纯化后再作 PCR 的方法来提高 PCR 特异性。另外，还可根据特异性要求（如隐孢子虫属特异性或隐孢子虫特定种特异性）来设计引物以达到鉴定隐孢子虫种类的目的。

第二节　空气污染生物监测

空气中的污染物多种多样，有些可以利用指示植物或指示动物监测。由于动物的管理比较困难，目前尚未形成一套完整的监测方法。而植物分布范围广、容易管理，有不少植物

品种分别对不同空气污染物反应很敏感，在污染物达到人和动物受害浓度之前就能显示受害症状。空气污染物还会对植物种群、群落的组成和分布产生影响，并能被植物吸收后富集在体内。利用上述种种反应和变化监测空气污染，已较广泛地用于实践中。当然，这种方法也有其固有的局限性。例如，生物对污染因子的敏感性随生活在污染环境中时间的增长而降低、专一性差、定量困难、费时等。

一、利用植物监测

（一）指示植物及其受害症状

指示植物是指受到污染物的作用后能较敏感和快速地产生明显反应的植物，可以选择草本植物、木本植物及地衣、苔藓等。空气污染物一般通过叶面上的气孔或孔隙进入植物体内，侵袭细胞组织，并发生一系列生化反应，从而使植物组织遭受破坏，呈现受害症状。这些症状虽然随污染物的种类、浓度及受害植物的品种、暴露时间不同而有差异，但具有某些共同特点，如叶绿素被破坏、细胞组织脱水，进而发生叶面失去光泽，出现不同颜色（黄色、褐色或灰白色）的斑点，叶片脱落，甚至全株枯死等异常现象。

1. SO_2的指示植物及其受害症状

对SO_2敏感的指示植物较多，如紫苜蓿、一年生早熟禾、芥菜、堇菜、百日菊、大麦、荞麦、棉花、南瓜、白杨、白蜡树、白桦、加拿大短叶松、欧洲云杉及苔藓、地衣等。

植物受SO_2伤害后，初期典型症状为失去原有光泽，出现暗绿色水渍状斑点，叶面微微有水渗出并起皱。随着时间推移，出现绿斑变为灰绿色、逐渐失水干枯、有明显坏死斑出现等症状；坏死斑有深有浅，但以浅色为主。阔叶植物急性中毒症状是叶脉间有不规则的坏死斑，伤害严重时，点斑发展成为条状、块斑，坏死组织和健康组织之间有一条失绿过渡带。单子叶植物在平行叶脉之间出现斑点状或条状坏死区。针叶植物受伤害后，首先从针叶尖端开始，逐渐向下发展，呈现红棕色或褐色。

硫酸雾危害症状为叶片边缘光滑，受害轻时，叶面上呈现分散的浅黄色透光斑点；受害严重时则成空洞，这是硫酸雾以细雾滴附着于叶片上所致。

2. 氮氧化物的指示植物及其受害症状

对NO_2较敏感的植物有烟草、番茄、秋海棠、向日葵、菠菜等。

NO_x对植物构成危害的浓度要大于SO_2等污染物。一般很少出现NO_x浓度达到能直接伤害植物的程度，但它往往与O_3或SO_2混合在一起显示出危害症状，首先在叶片上出现密集的深绿色水浸蚀斑痕，随后这种斑痕逐渐变成淡黄色或青铜色。损伤部位主要出现在较大的叶脉之间，但也会沿叶缘发展。

3. 氟化氢的指示植物及其受害症状

常见氟化氢污染的指示植物有唐菖蒲、郁金香、葡萄、玉簪、金线草、金丝桃、杏、雪松、云杉、慈竹、池杉、南洋楹等。

一般植物对氟化物气体很敏感，其危害特点是先在植物的特定部位呈现伤斑，例如，单子叶植物和针叶树的叶尖、双子叶植物和阔叶植物的叶缘等。这些部位首先发生萎黄，然后颜色转深形成棕色斑块，在发生萎黄组织与正常组织之间有一条明显分界线，随着受害程度的加重，黄斑向叶片中部及靠近叶柄部分发展，最后，叶片大部分枯黄，仅叶主脉下部及叶柄

附近仍保持绿色。此外，氟化物进入植物叶片后不容易转移到植物的其他部位，在叶片中积累，因此，通过测定植物叶片中氟的含量便可以说明空气中氟污染的程度。

4. 光化学氧化剂的指示植物及其受害症状

O_3的指示植物有碧冬茄、菜豆、洋葱、烟草、菠菜、马铃薯、葡萄、黄瓜、松树、美国白蜡树等。

植物受到O_3伤害后，初始症状是叶面上出现分布较均匀、细密的点状斑，呈棕色或褐色；随着时间的延长，逐渐褪色，变成黄褐色或灰白色，并连成一片，变成大片的块斑。针叶树对O_3的反应是叶尖变红，然后变为褐色，进而褪为灰色，针叶面上有杂色斑。

过氧乙酰硝酸酯(PAN)的指示植物有长叶莴苣、瑞士甜菜及一年生早熟禾等，它们的叶片对 PAN 敏感，但对O_3却表现出相当强的抗性。

PAN 伤害植物的早期症状是在叶背面上出现水渍状斑或亮斑，继之气孔附近的海绵组织细胞被破坏并为气窝所取代，结果呈现银灰色、褐色。受害部分还会出现许多“伤带”。

5. 持久性有机污染物(POPs)的指示植物及其受害症状

对 POPs 敏感的植物有地衣、苔藓，以及某些植物的叶等。

空气中的 POPs 从污染源排放到富集于地衣中至少需要 2~3 a 的时间，因此，利用不同时间采集的地衣进行空气污染的时间分辨监测时，其分辨率在 3 a 左右。利用不同地区地衣中 POPs 分布模式间的差异可进行污染源的追踪。苔藓没有真正的根、茎、叶的分化，不具有维管组织，仅靠茎叶体从周围空气中吸收养料，故苔藓能指示空气中 POPs 的污染状况，而不受土壤条件差异的影响。研究表明，树叶中 POPs 的含量与空气中 POPs 的浓度呈线性相关。其中，松柏类针叶由于表面积大、脂含量高、气孔下陷、生活周期长，对 POPs 的吸附容量大，在空气 POPs 污染监测中的应用最广，所涉及的化合物包括：PAHs、PCBs、OCPs、PCDD/Fs 等。

(二) 监测方法

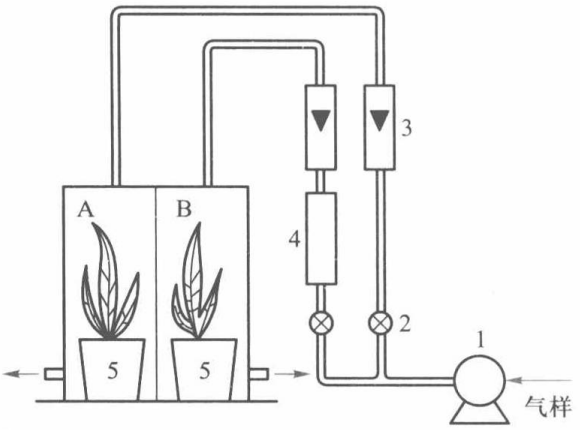
1. 栽培指示植物监测法

如果监测区域生长着被测污染物的指示植物，则可通过观察记录其受害症状特征来评价空气污染状况，但这种方法局限性较大，而盆栽或地栽指示植物方法比较灵活，利于保证其敏感性。该方法是先将指示植物在没有污染的环境中盆栽或地栽培植，待生长到适宜大小时，移至监测点，观察它们的受害症状和程度。例如，用唐菖蒲监测空气中的氟化物，先在非污染区将其球茎栽培在直径为 20 cm、高度为 10 cm 的花盆中，待长出 3~4 片叶后，移至污染区，放在污染源的主导风向下风侧不同距离(如 5 m、50 m、300 m、500 m、1 150 m、1 350 m)处，定期观察受害情况。几天之后，如发现部分监测点上的唐菖蒲叶片尖端和边缘产生淡棕黄色片状伤斑，且伤斑部位与正常组织之间有一条明显界线，则说明这些监测点所在地已受到严重污染。根据预先试验获得的氟化物浓度与伤害程度的关系，即可估计出空气中氟化物的浓度。如果一周后，除最远的监测点外，都发现了唐菖蒲不同程度的受害症状，则说明该地区的污染范围至少达 1 150 m。

研究发现，长叶莴苣比黄瓜对二氧化硫更敏感，在同等二氧化硫浓度条件下，黄瓜出现初始受害症状的时间大约是长叶莴苣的 4 倍。吉林省通化市园艺研究所用长叶莴苣作为指示生物定点栽培指示二氧化硫，以此来预防黄瓜苗期受害。

也可以使用图 6-6 所示植物监测器测定空气污染状况。该监测器由 A、B 两室组成，A 室为测量室，B 室为对照室。将同样大小的指示植物分别放入两室，用气泵将污染空气以相

同流量分别打入 A、B 室的导管，并在通往 B 室的管路中串接活性炭净化器，以获得净化空气。经过一定时间后，即可根据 A 室内指示植物出现的受害症状和预先确定的与污染物浓度的相关关系估算空气中污染物的浓度。



1. 气泵；2. 针形阀；3. 流量计；
4. 活性炭净化器；5. 盆栽指示植物。

图 6-6 植物监测器

2. 植物群落监测法

该方法是利用监测区域植物群落受到污染后各种植物的反应来评价空气污染状况的。进行该工作前，需要通过调查和试验，确定群落中不同种植物对污染物的抗性等级，将其分为敏感、抗性中等和抗性强三类。如果敏感植物叶部出现受害症状，则表明空气已受到轻度污染；如果抗性中等的植物出现部分受害症状，则表明空气已受到中度污染；如果抗性中等的植物出现明显受害症状，有些抗性强的植物也出现部分受害症状，则表明空气已受到严重污染。同时，根据植物呈现受害症状的特征、程度和受害面积比例等判断主要污染物和污染程度。

表 6-10 为对排放 SO_2 的某化工厂附近植物群落受害情况的调查结果。可见，对 SO_2 污染抗性强的一些植物如构、马齿苋等也受到伤害，说明该厂附近的空气已受到严重污染。

表 6-10 对排放 SO_2 的某化工厂附近植物群落受害情况的调查结果

植物	受害情况
悬铃木、加杨	80%～100%叶片受害，甚至脱落
圆柏、丝瓜	叶片有明显大块伤斑，部分植株枯死
向日葵、葱、玉米、菊、牵牛	50%左右叶面积受害，叶脉间有点、块状伤斑
月季、蔷薇、枸杞、香椿、乌桕	30%左右叶面积受害，叶脉间有轻度点、块状伤斑
葡萄、金银花、构、马齿苋	10%左右叶面积受害，叶片上有轻度点状斑
荷花玉兰、大叶黄杨、栀子花、蜡梅	无明显症状

地衣和苔藓是低等植物，分布广泛，其中某些种群对污染物如 SO_2、HF 等反应敏感。通过调查树干上的地衣和苔藓的种类、数量和生长发育状况后，就可以估计空气污染程度。在工业城市中，通常距污染中心越近，地衣的种类越少，重污染区内一般仅有少数壳状地衣分布；随着污染程度的减轻，便出现枝状地衣；在轻污染区，叶状地衣数量最多。

3. 其他监测法

剖析树木的年轮，可以了解所在地区空气污染的历史。在气候正常、未曾遭受污染的年份树木的年轮宽，而空气污染严重或气候条件恶劣的年份树木的年轮窄。还可以用 X 射线法对年轮材质进行测定，判断其污染情况。污染严重的年份年轮木质比例小，正常年份的年轮木质比例大，它们对 X 射线的吸收程度不同。

空气污染可以导致指示植物一些生理生化指标的变化，如光合作用、叶绿素、体内酶活性、细胞染色体等指标的变化，故通过测定这些指标可评价空气污染状况。

通过测定植物体内吸收积累的一些污染物含量，也可以评价空气污染物的种类和污染水平。

（三）植物对空气污染物的吸收及在体内的分布

空气中的气态和颗粒态污染物主要通过黏附、叶片气孔或茎部皮孔侵入方式进入植物体内。例如，植物表面对空气中农药、粉尘的黏附，其黏附量与植物的表面积大小、表面性质及污染物的性质、状态有关。表面积大、表面粗糙、有绒毛的植物比表面积小、表面光滑的植物黏附量大；黏度大、乳剂比黏度小、粉剂黏附量大。脂溶性或内吸传导性农药，可渗入作物表面的蜡质层或组织内部，被吸收、输导分布到植株汁液中。这些农药在外界条件和体内酶的作用下逐渐降解、消失，但稳定的农药直到作物收获时往往还有一定的残留量。试验结果表明，作物体残留农药量的减少通常与施药后的间隔时间成指数函数关系。

气态污染物，如氟化物，主要通过植物叶面上的气孔进入叶肉组织，首先溶解在细胞壁的水分中，一部分被叶肉细胞吸收，大部分沿维管组织运输，在叶尖和叶缘中积累，使叶尖和叶缘组织坏死。

污染物进入植物体后，在各部位的分布和蓄积情况与污染物进入植物体的途径、植物品种、污染物的性质及其作用时间等因素有关。

二、利用动物监测

（一）利用动物监测的方法

利用动物监测空气污染虽然由于受到客观条件的限制，应用不多，但也有不少学者开展了研究。例如，人们很早就用金丝雀、金翅雀、老鼠、鸡等动物的异常反应（不安、死亡）来探测矿井内的瓦斯毒气。美国多诺拉烟雾事件调查表明，金丝雀对 SO_2 最敏感，其次是狗，再次是家禽；日本学者利用鸟类与昆虫的分布来反映空气质量的变化。保加利亚一些矿区用蜜蜂监测空气中金属污染物的浓度等。

在一个区域内，利用动物种群数量的变化，特别是对污染物敏感的动物种群数量的变化，也可以监测该区域空气污染状况。例如，一些大型哺乳动物、鸟类、昆虫等迁移，而不易直接接触污染物的潜叶性昆虫、虫瘿昆虫、体表有蜡质的蚧类等数量增加，说明该地区空气污染严重。

（二）动物对空气污染物的吸收及在体内的分布

环境中的污染物一般通过呼吸道、消化道、皮肤等途径进入动物体内。

空气中的气态污染物、粉尘从鼻、咽喉、口腔进入气管，有的可到达肺部，其中，水溶性较大的气态污染物，在呼吸道黏膜上被溶解，极少进入肺泡；水溶性较小的气态污染物，绝大部分可到达肺泡。直径小于 5 μm 的粉尘颗粒可到达肺泡，而直径大于 10 μm 的尘粒大部分被黏附在呼吸道和气管的黏膜上。

皮肤是保护机体的有效屏障，但具有脂溶性的物质，如四乙基铅、有机汞化合物、有机锡化合物等，可以通过皮肤吸收后进入动物机体。

动物吸收污染物后，主要通过血液和淋巴系统传输到全身各组织发生危害。按照污染物性质和进入动物组织的类型不同，大体有五种分布规律：① 能溶解于体液的物质，如钠、钾、锂、氟、氯、溴等离子，在体内分布比较均匀。② 镧、锑、钍等三价和四价阳离子，水解后生成胶体，主要蓄积于肝或其他网状内皮系统。③ 与骨骼亲和性较强的物质，如铅、钙、钡、锶、镭、铍等二价阳离子在骨骼中含量较高。④ 对某一种器官具有特殊亲和性的物质，则在该种器官中蓄积较多。如碘对甲状腺，汞、铀对肾脏有特殊亲和性。⑤ 脂溶性物质，如有机

氯化合物(六六六、DDT 等),易蓄积于动物体内的脂肪中。五种分布类型之间彼此交叉,比较复杂。一种污染物对某一种器官有特殊亲和作用,但同时也分布于其他器官。例如,铅离子除分布在骨骼中外,也分布于肝、肾中。同一种元素,由于价态和存在形态不同,在体内蓄积的部位也有差异。水溶性汞离子很少进入脑组织,但烷基汞不易分解,呈脂溶性,可通过脑屏障进入脑组织。

有机污染物进入动物体后,除很少一部分水溶性强、分子量小的污染物可以原形排出外,绝大部分要经过某种酶的代谢(或转化),增强其水溶性而易于排泄。通过生物转化,多数污染物转化为惰性物质或被解除毒性,但也有可能转化为毒性更强的代谢产物,例如,1605(农药)在体内被氧化成 1600,毒性增大。

无机污染物,包括金属和非金属污染物,进入动物体后,一部分参加新陈代谢过程,转化为化学形态和结构不同的化合物,如金属的甲基化和脱甲基化反应、络合反应等;也有一部分直接蓄积于细胞各部分。

各种污染物经转化后,有的排出体外,也有少量随汗液、乳汁、唾液等分泌液排出,还有的在皮肤的新陈代谢过程中到达毛发而离开机体。

三、利用微生物监测

空气不是微生物生长繁殖的天然环境,故没有固定的微生物种群。微生物主要通过土壤尘埃,水滴,人和动物体表的干燥脱落物、呼吸道分泌物、排泄物等方式进入空气中。空气中微生物区系组成及数量变化与空气污染有密切关系,可用于监测空气质量。例如,对沈阳市空气中微生物区系分布与环境质量关系的研究表明,空气中微生物的数量随着人群和车辆流动的增加而增多,繁华的中街微生物数量最多,其次是交通路口、居民小区,郊区东陵公园和农村空气中微生物最少。

室内空气中的致病微生物是危害人体健康的主要因素之一,特别是在温度高、灰尘多、通风不良、日光不足的情况下,生存时间较长,致病的可能性也较大,在室内空气卫生标准中都规定微生物最高限值指标。

因为直接测定病原微生物有一定困难,故一般推荐细菌总数和链球菌总数作为室内空气细菌学的评价指标。

第三节 土壤污染生物监测

土壤中常见的污染物有重金属(镉、铜、锌、铅)、石油类、农药和病原体等。土壤受到污染后,生活在其中的生物的活力、代谢特点、行为方式、种类组成、数量分布、体内污染物及其代谢产物的含量等均会受到影响。因此,根据土壤中生物的这些特征变化可以监测土壤的污染程度。

一、土壤污染的植物监测

(一) 土壤污染的指示植物及其污染表现

土壤污染的指示植物有:小大蕨等可指示铜污染;细小糠穗、狐茅、紫狐茅、黄花草、酸模、长叶车前,以及多种紫云英、紫堇、遏蓝菜等可指示锌污染;地衣等可指示砷污染;芒其

骨、迎日红、铺地蜈蚣等可指示酸性土壤；蜈蚣草、柏木等可指示石灰性土壤；碱蓬、剪刀股等可指示碱性土壤。

土壤受到污染后，植物对污染物产生的反应主要表现为：叶片上出现伤斑；生理代谢异常，如蒸腾速率降低、呼吸作用加强、生长发育受阻；植物化学成分改变等。植物的根、茎、叶均可出现受害症状，如铜、镍、钴会抑制新根伸长，形成狮子尾巴一样的形状；无机农药常使作物叶柄或叶片出现烧伤的斑点或条纹，使幼嫩组织发生褐色焦斑或破坏；有机农药严重污染时，叶片相继变黄或脱落，出现开花少、延迟结果、果实变小或籽粒不饱满等，因此，通过对指示植物的观测可确定土壤污染类型及程度。

（二）植物对土壤污染物的吸收及在体内的分布

土壤中的污染物主要通过植物的根系吸收进入植物体内，其吸收量与污染物的含量、土壤类型及植物品种等因素有关。污染物含量高，植物吸收的就多；在沙质土壤中的吸收率比在其他土质中的吸收率要高；块根类作物比茎叶类作物吸收率高；水生作物的吸收率比陆生作物高。

从土壤和水体中吸收污染物的植物，一般分布规律和残留量的顺序是：根>茎>叶>穗>壳>种子。也有不符合上述规律的情况，如萝卜的含 Cd 量是地上部分（叶）>直根；莴苣的含 Cd 量是根>叶>茎。

表 6-11 列出某氟污染区部分蔬菜不同部位的含氟量。

表 6-11　某氟污染区部分蔬菜不同部位的含氟量　　单位：μg/g

品种	叶	根	茎	果实
番茄	149	32.0	19.5	2.5
茄	107	31.0	9.0	3.8
黄瓜	110	50.0	—	3.6
菠菜	57.0	18.7	7.3	—

植物体内污染物的残留情况也与污染区的性质及残留部位有关。表 6-12 列出了不同农药在水果中的蓄积情况。可见，渗透力强的农药蓄积于果肉；渗透力弱的农药多蓄积在果皮。*p*,*p*′- DDT、敌菌丹、异狄氏剂、杀螟松等渗透力弱，95%以上蓄积在果皮部位，而西维因渗透力强，78%蓄积于苹果果肉中。

表 6-12　不同农药在水果中的蓄积情况

农药	品种	果皮/%	果肉/%	农药	品种	果皮/%	果肉/%
p,*p*′-DDT	苹果	97	3	异狄氏剂	柿	96	4
西维因	苹果	22	78	杀螟松	葡萄	98	2
敌菌丹	苹果	97	3	乐果	柑橘	85	15
倍硫磷	桃	70	30				

（三）植物样品的采集和制备

1. 植物样品的采集

（1）对样品的要求：采集的植物样品要具有代表性、典型性和适时性。代表性指采集代

表一定范围污染情况的植株为样品。这就要求对污染源的分布、污染类型、植物的特征、地形地貌、灌溉出入口等因素进行综合考虑，选择合适的地段作为采样区，再在采样区内划分若干小区，采用适宜的方法布点，确定代表性的植株。不要采集田埂、地边及距田埂地边2 m以内的植株。典型性指所采集的植株部位要能充分反映通过监测所要了解的情况。根据要求分别采集植株的不同部位，如根、茎、叶、果实，不能将各部位样品随意混合。适时性指在植物不同生长发育阶段，施药、施肥前后，适时采样监测，以掌握不同时期的污染状况和对植物生长的影响。

(2) 布点方法：根据现场调查和收集的资料，先选择好采样区，在划分好的采样区内，常采用梅花形布点法或交叉间隔布点法确定代表性的植株，见图6-7。

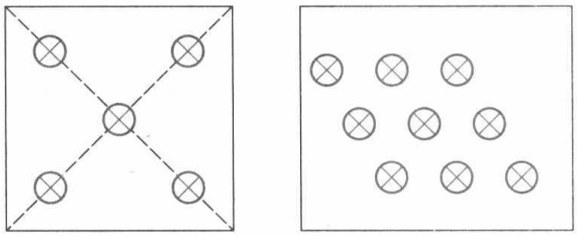


图6-7 采样点布设方法
⊗为采样点

(3) 采样方法：在每个采样小区内的采样点上分别采集5~10处植株的根、茎、叶、果实等，将同部位样混合，组成一个混合样；也可以整株采集后带回实验室再按部位分开处理。采集样品量要能满足需要，一般经制备后，至少有20~50 g干重样品。新鲜样品可按含80%~90%的水分计算所需样品量。如果采集根系部位样品，则应尽量保持根部的完整。对一般旱作物，在抖掉附在根上的泥土时，注意不要损失根毛；如果采集水稻根系，则在抖掉附着泥土后，应立即用清水洗净。根系样品带回实验后，及时用清水洗(不能浸泡)，再用纱布拭干。如果采集果树样品，则要注意树龄、株型、生长势、载果数量和果实着生的部位及方向。如果要进行新鲜样品分析，则在采集后用清洁、潮湿的纱布包住或装入塑料袋，以免水分蒸发而萎缩。对水生植物，如浮萍、藻类等，应采集全株。从污染严重的河、塘中捞取的样品，需用清水洗净，挑去水草等杂物。采集的样品装入布袋或聚乙烯塑料袋，贴好标签，注明编号、采样地点、植物名称、分析项目，并填写采样登记表。

(4) 样品的保存：样品带回实验室后，如测定新鲜样品，应立即处理和分析。当天不能分析完的样品，暂时放于冰箱中保存，其保存时间的长短，视污染物的性质及其在生物体内的转化特点和分析测定要求而定。如果测定干样品，则将新鲜样品放在干燥通风处晾干或于鼓风干燥箱中烘干。

2. 植物样品的制备

(1) 新鲜样品的制备：测定植物内容易挥发、转化或降解的污染物(如酚、氰、亚硝酸盐等)、营养成分(如维生素、氨基酸、糖、植物碱等)，以及多汁的瓜、果、蔬菜样品，应使用新鲜样品。新鲜样品的制备方法是：① 将样品用清水、去离子水洗净，晾干或拭干。② 将晾干的新鲜样品切碎、混匀，称取100 g于电动高速组织捣碎机的捣碎杯中，加适量蒸馏水或去离子水，开动捣碎机捣碎1~2 min，制成匀浆。对含水量大的样品，如熟透的番茄等，捣碎时可以不加水。③ 对于含纤维多或较硬的样品，如禾本科植物的根、茎秆、叶等，可用不锈钢刀或剪刀切(剪)成小片或小块，混匀后在研钵中加石英砂研磨。

(2) 干样品的制备：分析植物中稳定的污染物，如某些金属元素和非金属元素、有机农药等，一般用干样品，其制备方法是：① 将洗净的植物新鲜样品尽快放在干燥通风处风干

(茎秆样品可以劈开)。如果遇到阴雨或潮湿天气,则可放在 40~60 ℃鼓风干燥箱中烘干,以免发霉腐烂,并减少化学和生物化学变化。② 将风干或烘干的样品去除灰尘、杂物,用剪刀剪碎(或先剪碎再烘干),再用磨碎机磨碎。谷类作物的种子样品如稻谷等,应先脱壳再粉碎。③ 将粉碎好的样品过筛。一般要求通过 1 mm 筛孔即可,有的分析项目要求通过 0.25 mm 筛孔。制备好的样品储存于磨口玻璃广口瓶或聚乙烯广口瓶中备用。④ 对于测定某些金属含量的样品,应注意避免受金属器械和筛子等污染。因此,最好用玛瑙研钵磨碎,尼龙筛过筛,聚乙烯瓶保存。

3. 分析结果表示方法

植物样品中污染物的分析结果常以干重为基础表示($mg/kg_{干重}$),以便比较各样品某一成分含量的高低。因此,还需要测定样品的含水量,对分析结果进行换算。含水量常用重量法测定,即称取一定量新鲜样品或干样品,于 100~105 ℃烘干至恒重,由其失重计算含水量。对含水量高的蔬菜、水果等,以鲜重表示计算结果为好。

二、土壤污染的动物监测

(一) 土壤污染的动物监测方法

土壤中的原生动物、线形动物、软体动物、环节动物、节肢动物等是土壤生态系统的有机组成部分,具有数量大、种类多、移动范围小和对环境污染或变化反应敏感等特点。研究表明,在重金属污染的土壤中动物种类、数量随污染程度的增加而逐渐减少,并且与重金属的浓度具有显著的负相关关系,因此,通过对污染区土壤动物群落结构、生态分布和污染指示种的系统研究,可监测土壤污染的程度,为土壤质量评价提供重要依据。蚯蚓、原生动物、土壤线虫、土壤甲螨等均可作为指示生物监测土壤污染。

蚯蚓是土壤中生物量较大的动物类群,在维持土壤生态系统功能中起着不可替代的作用。在污染土壤中,一些敏感的蚯蚓种群消失,能够耐受污染物的种群保留下来,从而导致蚯蚓在密度和群落结构上发生明显的变化。研究表明,蚯蚓体内镉的浓度与土壤中镉的浓度具有显著的相关性,对农药、铅等污染物也有较高的敏感性,因此,蚯蚓通常被视为土壤动物区系的代表类群而被用于指示、监测土壤污染。监测方法如下:① 通过调查污染区土壤中蚯蚓种群的数量和结构反映土壤污染情况,根据调查结果获得总丰度、种类丰度、多样性指数等参数,并根据这些参数评价土壤的污染程度;② 通过毒性和繁殖试验研究污染物对某单一种类的蚯蚓造成的伤害,对污染物进行生态毒理风险评价;③ 利用蚯蚓的分子、生物化学和生理反应(生物标志物)监测土壤污染。

土壤原生动物生活在土表凋落物和土壤中,环境的变化会导致原生动物群落组成和结构迅速变化,例如,在铅锌矿采矿废物污染的土壤中,原生动物群落物种多样性显著下降,导致群落中大量不耐污种类消失,因此,土壤原生动物可作为土壤污染的指示生物。

线虫是土壤中最为丰富的无脊椎动物,在土壤生态系统腐屑食物网中占有重要地位。它具有形态的特殊性、食物的专一性,分离鉴定相对简单,以及对环境的各种变化,包括污染的胁迫效应能做出比较迅速的反应等特点,可将线虫作为土壤污染效应研究的生物指标。某些线虫体内的热激蛋白对污染胁迫具有表达能力,因此可将线虫的热激蛋白作为生物标志物进行土壤污染的生态毒理评价。

甲螨是蜱螨类中的优势类群,在土壤中数量多、密度大,极易采得。甲螨口器发达,食量

大，通过摄食和移动，可广泛接触土壤中的有害物质。当土壤环境发生变化时，它们的种类和数量会发生变化，可以利用甲螨类监测土壤污染。如当全大翼甲螨显著增多、单翼甲螨显著减少时，常表明土壤中有汞、镉的污染；在小奥甲螨和单翼甲螨均增多时，提示土壤中有铜污染的可能；而当全大翼甲螨和小奥甲螨同时增多、单翼甲螨却显著减少时，表明土壤中有有机氯污染。

（二）动物样品的采集和制备

动物的尿液、血液、唾液、胃液、乳液、粪便、毛发、指甲、组织和脏器等均可作为检验样品。

1. 尿液

绝大部分毒物及其代谢产物主要由肾脏经膀胱、尿道随尿液排出。尿液收集方便，因此，尿检在医学临床检验中应用广泛。尿液中的排泄物一般早晨浓度较高，可一次收集，也可以收集8 h 或 24 h 的尿样，测定结果为收集时间内尿液中污染物的平均含量。

2. 血液

血液中有害物质的浓度可反映近期接触污染物的水平，并与其吸收量呈正相关。以往从静脉取血样，程序较烦琐，取样量大。随着分析技术的发展，减少了血样用量，用耳垂、指血代替静脉血，给实际工作带来了方便。

3. 毛发和指甲

蓄积在毛发和指甲中的污染物（如砷、锰、有机汞等）残留时间较长，即使已脱离与污染物接触或停止摄入污染食物，血液和尿液中污染物含量已下降，而毛发或指甲中仍容易检出。头发中的汞、砷等含量较高，样品容易采集和保存，故在医学和环境分析中应用较广泛。人发样品一般采集 2~5 g，男性采集枕部发，女性原则上采集短发。采样后，用中性洗涤剂洗涤，再用去离子水冲洗，最后用乙醚或丙酮洗净，室温下充分晾干后保存和备用。

4. 组织和脏器

采用动物的组织和脏器作为检验样品，对调查研究环境污染物在机体内的分布、积累、毒性和环境毒理学等方面的研究都有重要意义。但是，组织和脏器的部位复杂，且柔软、易破裂混合，因此取样操作要细心。

以肝为检验样品时，应剥取被膜，取右叶的前上方表面下几厘米纤维组织丰富的部位作样品。检验肾样时，剥去被膜，分别取皮质和髓质部分作样品，避免在皮质和髓质结合处采样。

检验较大的动物个体受污染情况时，可在躯干的各部位切取肌肉片制成混合样。

采集组织和脏器样品后，应放在组织捣碎机中捣碎、混匀，制成浆状新鲜样品备用。

（三）生物样品的预处理

由于生物样品中含有大量有机物（母质），而所含有害物质一般都在痕量或超痕量级范围，因此测定前必须对样品进行分解，对待测组分进行富集和分离，或对干扰组分进行掩蔽等。常用方法与一般样品预处理的方法相似，包括样品的分解和各种分离富集方法。

1. 消解和灰化

测定生物样品中的金属和非金属元素时，通常都要将其大量有机物基体分解，使待测组分转变成简单的无机物或单质，然后进行测定。分解有机物的方法有湿式消解法和干灰化法。这两种方法的基本内容在第二章已介绍，此处仅结合生物样品的分解略述之。

（1）湿式消解法

生物样品中含大量有机物，测定无机物或无机元素时，需用硝酸-高氯酸或硝酸-硫酸等试剂体系消解。对于脂肪和纤维素含量高的样品，如肌肉、面粉、稻米、秸秆等，加热消解时易产生大量泡沫，造成待测组分损失，可采用先加硝酸，在常温下放置 24 h 后再消解的方法，也可以加入适宜防起泡剂减少泡沫的产生，例如，用硝酸-硫酸消解生物样品时加入辛醇，用盐酸-高锰酸钾消解生物体液时加入硅油等。

硝酸-高氯酸消解生物样品是破坏有机物比较有效的方法，但要严格按照操作程序，防止发生爆炸。

硝酸-硫酸消解法能分解各种有机物，但对吡啶及其衍生物（如尼古丁）、毒杀芬等分解不完全。样品中的卤素在消解过程中可完全损失，汞、砷、硒等有一定程度的损失。

硝酸-过氧化氢消解法应用也比较普遍，有人用该方法消解生物样品测定氮、磷、钾、硼、砷、氟等元素。

高锰酸钾是一种强氧化剂，在中性、碱性和酸性条件下都可以分解有机物。测定生物样品中的汞时，用 1+1 硫酸和硝酸混合液加高锰酸钾，于 60 ℃保温分解鱼、肌肉样品；用含 5%高锰酸钾的硝酸溶液于 85 ℃回流消解食品和尿液；用硫酸加过量高锰酸钾分解尿样等，都可获得满意的效果。

测定动物组织、饲料中的汞，使用加五氧化二钒的硝酸和硫酸混合液催化氧化，温度可达 190 ℃，能破坏甲基汞，使汞全部转化为无机汞。

测定生物样品中的氮沿用凯氏消解法，即在样品中加浓硫酸消解，使有机氮转化为铵盐。为提高消解温度，加速消解过程，可在消解液中加入硫酸铜、硒粉或硫酸汞等催化剂。加硫酸钾对提高消解温度也可起到较好的效果。以$—NH_2$及═NH 形态存在的有机氮化合物，用硫酸、硝酸加催化剂消解的效果是好的，但杂环、N—N 键及硝态氮和亚硝态氮不能定量转化为铵盐，可加入还原剂如葡萄糖、苯甲酸、水杨酸、硫代硫酸钠等，使消解过程中发生一系列复杂氧化还原反应，则能将硝态氮还原为氨。

用过硫酸盐（强氧化剂）和银盐（催化剂）分解尿液等样品中的有机物可获得较好的效果。

采用增压溶样法分解有机物样品和难分解的无机物样品具有溶剂用量少、溶解效率高、可减少沾污等优点。该方法将生物样品放入外包不锈钢外壳的聚四氟乙烯坩埚内，加入混合酸或氢氟酸，密闭加热，于 140~160 ℃保温 2~6 h，即可将有机物分解，获得清亮的样品溶液。

（2）干灰化法

干灰化法分解生物样品不使用或少使用化学试剂，并可处理较大量的样品，故有利于提高测定微量元素的准确度。但是，因为灰化温度一般为 450~550 ℃，不宜处理测定易挥发组分的样品。此外，干灰化法所用时间也较长。

根据样品种类和待测组分的性质不同，选用不同材料的坩埚和灰化温度。常用的有石英、铂、银、镍、铁、瓷、聚四氟乙烯等材质的坩埚。为促进分解或抑制某些元素挥发损失，常加入适量辅助灰化剂，例如，加入硝酸和硝酸盐，可加速样品氧化，疏松灰分，利于空气流通；加入硫酸和硫酸盐，可减少氯化物的挥发损失；加入碱金属或碱土金属的氧化物、氢氧化物或碳酸盐、乙酸盐，可防止氟、氯、砷等的挥发损失；加入镁盐，可防止某些待测组分和坩埚材

料发生化学反应，抑制磷酸盐形成玻璃状熔融物包裹未灰化的样品颗粒等。但是，用碳酸盐作辅助灰化剂时，会造成汞和铊全部损失，硒、砷和碘有相当程度的损失，氟化物、氯化物、溴化物少量损失。

样品灰化完全后，经稀硝酸或盐酸溶解供分析测定。如酸溶液不能将其完全溶解，则需要将残渣加稀盐酸煮沸，过滤，然后再将残渣用碱熔法灰化。也可以将残渣用氢氟酸处理，蒸干后用稀酸溶解供测定。

测定生物样品中的砷、汞、硒、氟、硫等挥发性元素，采用低温灰化技术，如高频电场激发氧灰化技术和氧瓶燃烧法。

2. 提取、分离和浓缩

测定生物样品中的农药、石油烃、酚等有机污染物时，需要用溶剂将待测组分从样品中提取出来，提取效率的高低直接影响测定结果的准确度。如果存在杂质干扰和待测组分浓度低于分析方法检出限的问题，还要进行分离和浓缩。

随着近代分析技术的发展，对环境样品中的污染物已从单独分析扩展到多种污染物连续分析。因此，在进行污染物的提取、分离和浓缩时，应考虑到多种污染物连续分析的需要。

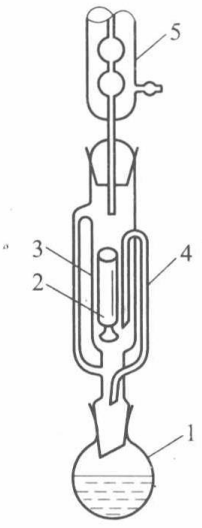
（1）提取方法

提取生物样品中有机污染物的方法应根据样品的特点，待测组分的性质、存在形态和数量，以及分析方法等因素选择。常用的提取方法有：振荡浸取法、组织捣碎提取法、脂肪提取器提取法和直接球磨提取法。

① 振荡浸取法：蔬菜、水果、粮食等样品都可使用这种方法。将切碎的生物样品置于容器中，加入适当的溶剂，放在振荡器上振荡浸取一定时间，滤出溶剂后，用新溶剂洗涤样品滤残或再浸取一次，合并浸取液，供分析或进行分离、富集用。

② 组织捣碎提取法：取定量切碎的生物样品，放入组织捣碎杯中，加入适当的提取剂，快速捣碎 3~5 min，过滤，将滤渣重复提取一次，合并滤液备用。该方法提取效果较好，应用较多，特别是从动植物组织中提取有机污染物比较方便。

③ 脂肪提取器提取法：索格斯利特（Soxhlet）式脂肪提取器，简称索氏提取器或脂肪提取器（见图 6-8），常用于提取生物、土壤样品中的农药、石油类、苯并（a）芘等有机污染物。其提取方法是：将制备好的生物样品放入滤纸筒中或用滤纸包紧，置于提取筒内；在蒸馏烧瓶中加入适当的溶剂，连接好回流装置，并在水浴上加热，则溶剂蒸气经侧管进入冷凝器，凝集的溶剂滴入提取筒，对样品进行浸泡提取。当提取筒内溶剂液面超过虹吸管的顶部时，就自动流回到蒸馏瓶内，如此重复进行。因为样品总是与纯溶剂接触，所以提取效率高，且溶剂用量小，提取液中被提取物的浓度大，有利于下一步分析测定。但该方法费时，常用作研究其他提取方法的对照比较方法。



1. 蒸馏烧瓶；2. 样品滤纸筒；3. 提取筒；4. 虹吸管；5. 冷凝管。

图 6-8 索氏提取器

④ 直接球磨提取法：该方法用正己烷作提取剂，直接将样品在球磨机中粉碎和提取，可用于提取小麦、大麦、燕麦等粮食中的有机氯和有机磷农药。由于用非极

性溶剂提取，可以避免以后费时的洗涤和液-液萃取操作，是一种快速提取方法，回收率和再现性都比较好。提取用的仪器是一个 50 mL 的不锈钢管，钢管内放两个小钢球，放入 1~5 g 样品，加 2~8 g 无水硫酸钠和 20 mL 正己烷，将钢管盖紧，放在 350 r/min 的摇转机上，粉碎提取 30 min 即可。

提取剂应根据待测有机污染物的性质和存在形式，利用“相似相溶”原理来选择，其沸点以 45~80 ℃为宜。因为生物样品中有机污染物含量一般都很低，故要求提取剂的纯度高。此外，还应考虑提取剂的毒性、价格、是否有利于下一步分离或测定等因素。常用的提取剂有：正己烷、石油醚、乙腈、丙酮、苯、二氯甲烷、三氯甲烷、N,N-二甲基甲酰胺等。为提高提取效率，常选用混合提取剂。

（2）分离方法

用有机溶剂提取待测组分的同时，往往也将能溶于提取剂的其他组分提取出来。例如，用石油醚等提取有机氯农药时，也将脂肪、蜡质、色素等提取出来，对测定产生干扰，因此，必须将其分离出去。常用的分离方法有：液-液萃取法、蒸馏法、层析法、磺化法、皂化法、气提法、液上空间法、低温冷凝法等。

① 液-液萃取法：液-液萃取法是依据有机物组分在不同溶剂中分配系数的差异来实现分离的（见第二章）。例如，农药与脂肪、蜡质、色素等一起被提取后，加入一种极性溶剂（如乙腈）振摇，由于农药的极性比脂肪、蜡质、色素大，故可被萃取分离。

② 蒸馏法：该方法在第二章已介绍，其中，扫集共蒸馏法集蒸馏层析方法于一体，具有高效、省时和省溶剂等优点，适用于测定蔬菜、水果等生物样品中有机氯（磷）农药残留量。

③ 层析法：层析法分为柱层析法、薄层层析法、纸层析法等。其中，柱层析法在处理生物样品中用得较多。其原理是将生物样品的提取液通过装有吸附剂的层析柱，则提取物被吸附在吸附剂上，但由于不同物质与吸附剂之间的吸附力大小不同，当用适当的溶剂淋洗时，提取物按一定的顺序被淋洗出来，吸附力小的组分先流出，吸附力大的组分后流出，使它们彼此得以分离。常用的吸附剂有硅酸镁、活性炭、氧化铝、硅藻土、纤维素、高分子微球、网状树脂等。活化的硅酸镁层析柱常用于分离农药。表 6-13 列出以硅酸镁为吸附剂，以乙醚-石油醚混合溶剂为淋洗液分离各种农药的情况，淋洗液极性依次增大，淋洗下来的农药极性也依次增大。

表 6-13　硅酸镁-乙醚-石油醚层析体系分离农药

吸附剂	淋洗液	能分离出来的农药
硅酸镁	6%乙醚-石油醚	艾氏剂、六六六各种异构体、p,p'-DDT、o,p'-DDT、p,p'-DDD、p,p'-DDE、七氯、多氯联苯等
硅酸镁	15%乙醚-石油醚	狄氏剂、异狄氏剂、地亚农、杀螟硫磷、对硫磷、倍硫磷等
硅酸镁	50%乙醚-石油醚	强碱农药，如马拉硫磷等

④ 磺化法和皂化法：磺化法利用提取液中的脂肪、蜡质等干扰物质能与浓硫酸发生磺化反应，生成极性很强的磺酸基化合物，并进入硫酸层；分离硫酸层后，洗去残留在提取液中的硫酸，再经脱水，得到纯化的提取液。该方法常用于有机氯农药的分离，对于易被酸分解或与之起反应的有机磷、氨基甲酸酯类农药，则不适用。

皂化法是利用油脂等能与强碱发生皂化反应，生成脂肪酸盐而将其分离的方法。例如，

用石油醚提取粮食中的石油烃，同时也将油脂提取出来，如在提取液中加入氢氧化钾-乙醇溶液，油脂与之反应生成脂肪酸钾盐进入水相，而石油烃仍留在石油醚中。

⑤ 气提法和液上空间法：这两种方法也常用于分离生物样品提取液中的待测组分或干扰组分，其原理见第二章。

⑥ 低温冷凝法：该方法基于不同物质在同一溶剂中的溶解度随温度不同而不同的原理将其彼此分离。例如，将用丙酮提取生物样品中农药的提取液置于-70 ℃的冰-丙酮冷阱中，脂肪和蜡质由于溶解度大大降低而沉淀析出，农药仍留在丙酮中。经过滤除去沉淀，获得经净化的提取液。这种方法的最大优点是有机物在分离过程中不发生变化，并且有良好的分离效果。

(3) 浓缩方法

生物样品的提取液经过分离净化后，欲测污染物浓度可能仍达不到分析方法的要求，这就需要进行浓缩。常用的浓缩方法有：蒸馏或减压蒸馏法、K-D 浓缩器法、蒸发法等。其中，K-D 浓缩器法是浓缩有机污染物的常用方法。早期的 K-D 浓缩器在常压下工作，后来加上了毛细管，可进行减压浓缩，提高了浓缩速率。生物样品中的农药，苯并(*a*)芘等极毒、致癌性有机污染物含量都很低，其提取液经净化分离后，都可以用这种方法浓缩。为防止待测组分损失或分解，加热 K-D 浓缩器的水浴温度一般控制在 50 ℃以下，最高不超过 80 ℃。特别要注意不能把提取液蒸干。若要进一步浓缩，需用微温蒸发，如用改进的微型 Snyder 柱再浓缩，可将提取液浓缩至0.1~0.2 mL。

(四) 生物样品中污染物的测定

生物样品中的主要污染物有含汞、镉、铅、铜、铬、砷、氟等的无机物和农药(六六六、DDT、有机磷等)、多环芳烃(PAHs)、多氯联苯(PCBs)、激素等有机物，其测定方法主要有分光光度法、原子吸收光谱法、荧光光谱法、色谱法、质谱法和联机法等。这些方法的基本原理在前面有关章节中已做介绍，下面简要介绍几个测定实例。

(1) 粮食作物中有害金属元素测定

粮食作物中铜、镉、铅、锌、铬、汞、砷的测定方法可概括为：首先从前面介绍的植物样品采集和制备方法中选择适宜的方法采集和制备样品，然后用湿式消解法或干灰化法制备成样品溶液，再用原子吸收光谱法或分光光度法测定。

(2) 水果、蔬菜和谷类中有机磷农药测定

方法测定要点：首先根据样品类型选择适宜的制备方法，对样品进行制备，如粮食样品用粉碎机粉碎、过筛，蔬菜用捣碎机制成浆状；而后，取适量制备好的样品，加入水和丙酮提取农药，经减压抽滤，所得滤液用氯化钠饱和，并将丙酮相和水相分离，水相中的农药再用二氯甲烷萃取，分离所得二氯甲烷萃取液与丙酮提取液合并，用无水硫酸钠脱水后，于旋转蒸发仪中浓缩至约 2 mL，移至 5~25 mL 容量瓶中，用二氯甲烷定容供测定；最后，分别取混合标准液和样品提取液注入气相色谱仪，用火焰光度检测器(FPD)测定，根据样品溶液峰面积或峰高与标准溶液峰面积或峰高进行比较定量。

方法适用于水果、蔬菜、谷类中敌敌畏、速灭磷、久效磷、甲拌磷、巴胺磷、二嗪磷、乙嘧硫磷、甲基嘧啶硫磷、甲基对硫磷、稻瘟净、水胺硫磷、氧化喹硫磷、稻丰散、甲喹硫磷、克线磷、乙硫磷、乐果、喹硫磷、对硫磷、杀螟硫磷的残留量测定。详细资料见《食品中有机磷农药残留量的测定》(GB/T 5009.20—2003)。

三、土壤污染的微生物监测

自然界中土壤是微生物生活最适宜的环境，它具有微生物所需要的一切营养物质和微生物进行繁殖、维持生命活动必需的各种条件。目前已发现的微生物都可以从土壤中分离出来，因此土壤称为微生物的大本营。

土壤受到污染后，其中的微生物群落结构及其功能就会发生改变。通过测定污染物进入土壤前后的微生物种类、数量、生长状况及生理生化变化等特征就可监测土壤受污染的程度。

（一）土壤中的大肠菌群

粪便中的大肠菌群进入土壤中，随时间的推移会逐渐消亡，其存活时间由数日到数月。因此，根据土壤中大肠菌群的数量评价土壤受病原体污染的程度。一般大肠菌群超过 1.0 cfu/g 可认为土壤受到污染。

（二）土壤中的真菌和放线菌

对于难降解的天然有机物，如纤维素、木质素、果胶质，真菌和放线菌具有较强的利用能力，另外真菌适合在酸性条件下生存。因此，可以根据土壤中真菌和放线菌的数量变化，判断土壤有机物的组成和 pH 的变化。

（三）土壤中的腐生菌

有机物进入土壤后，其中的腐生菌繁殖加快、数量增加，故可以利用土壤中腐生菌的数量来评价土壤有机污染的状况。土壤中的有机物由于微生物的分解、氧化作用，使土壤净化，在此过程中微生物群落发生有规律的演替。首先非芽孢菌占优势，继而芽孢菌繁殖加快。在净化过程中，非芽孢菌和芽孢菌的比例先增大到最大值，继而逐渐下降直至恢复到污染前的水平。因此，土壤中非芽孢菌和芽孢菌的比例变化可以表征土壤有机污染及其净化的过程。

（四）土壤中的嗜热菌

人类粪便中大肠菌群数量很多，而嗜热菌很少，但是牲畜粪便中两者都很多。牲畜粪便中大肠菌群数为 0.1×10^4 cfu/g，嗜热菌数为 4.5×10^6 cfu/g。因此，嗜热菌可以作为表征土壤牲畜粪便污染的指标。嗜热菌数为 $10^3\sim10^5$ cfu/g，土壤被视为受到牲畜粪便污染，超过 10^5 cfu/g 可确定为重污染。

第四节　生 态 监 测

随着科学技术的发展和对环境问题研究的不断深入，人们已认识到，环境问题已不仅仅是污染物引起的人类健康问题，而是还包括自然环境的保护和生态平衡，以及维持人类繁衍、发展的资源问题。因此，环境监测正从一般意义上的环境污染因子监测向生态监测拓宽，生态监测已成为环境监测的重要组成部分。

一、生态监测的定义

生态监测是在地球的全部或局部范围内观察和收集生命支持能力的数据，并加以分析研究，以了解生态环境的现状和变化。所谓生命支持能力数据，是采用各种技术和手段得到

的生态系统中生物(人类、动物、植物和微生物等)和非生物(地球的基本属性)的相关信息。

联合国环境规划署(1993)在《环境监测手册》上指出,生态监测是一种综合技术,是通过地面固定的监测站或流动观察队、航天摄影及太空轨道卫星获取包括环境、生物、经济和社会等多方面数据的技术。因此,生态监测是运用可比的方法,在时间或空间上对特定区域范围内生态系统或生态系统聚合体的类型、结构和功能及其组成要素等进行系统测定和观察的过程,监测的结果被用于评价和预测人类活动对生态系统的影响,为合理利用资源、改善生态环境和自然保护提供决策依据。与其他监测技术相比,生态监测是一种涉及学科多、综合性强和更复杂的监测技术。

二、生态监测的类型及内容

从不同生态系统的角度出发,生态监测可分为城市生态监测、农村生态监测、森林生态监测、草原生态监测及荒漠生态监测等。这种划分突出了生态监测对象的价值尺度,旨在通过生态监测获得关于各生态系统生态价值的现状资料、受干扰(主要指人类活动的干扰)程度、承受影响的能力、发展趋势等。从生态监测的对象及其涉及的空间尺度,可分为宏观生态监测和微观生态监测两大类。

(一) 宏观生态监测

宏观生态监测是对区域范围内生态系统的组合方式、镶嵌特征、动态变化和空间分布格局等及其在人类活动影响下的变化进行观察和测定,例如,热带雨林、沙漠化、湿地等生态系统的分布及面积的动态变化。宏观生态监测的地域等级至少应在区域生态范围之内,最大可扩展到全球一级。其监测手段主要依赖于遥感技术和地理信息系统。监测所得的信息多以图件的方式输出,将其与自然本底图和专业图件比较,评价生态系统质量的变化。当然,区域生态调查与生态统计也是宏观生态监测的一种手段。

(二) 微观生态监测

微观生态监测是用物理、化学和生物方法对某一特定生态系统或生态系统聚合体的结构和功能特征及其在人类活动影响下的变化进行监测。这项工作要以大量的野外生态监测站为基础,每个监测站的地域等级最大可包括由几个生态系统组成的景观生态区,最小也应代表单一的生态系统。按照微观生态监测内容,可分为:

(1) 干扰性生态监测:指对人类特定生产活动干扰生态系统的情况进行监测,如砍伐森林所造成的森林生态系统结构和功能、水文过程和物质迁移规律的改变;草场过牧引起的草场退化,生产力降低;湿地的开发引起的生态型改变;污染物排放对水生生态系统的影响等。

(2) 污染性生态监测:主要指对农药和重金属等污染物在生态系统食物链中的传递及富集进行监测。

(3) 治理性生态监测:指对破坏的生态系统经人类治理后,生态平衡恢复过程中的监测,如对沙漠化土地治理过程的监测。

上述三类生态监测均应以背景生态系统监测资料作为类比,以反映在人类活动的影响下,生态系统内部各个过程所发生的变化及其程度。

只有把宏观和微观两种不同空间尺度的生态监测有机地结合起来,并形成生态监测网,才能全面地了解生态系统受人类活动影响发生的综合变化。

三、生态监测的任务和特点

（一）生态监测的任务

生态监测的任务包括以下几个方面：① 对生态系统现状，以及因人类活动所引起的重要生态问题进行动态监测；② 对人类的资源开发和环境污染物对生态系统的组成、结构和功能的影响进行监测，从而寻求符合我国国情的资源开发治理模式及途径；③ 对被破坏的生态系统在治理过程中的生态平衡恢复过程进行监测；④ 通过监测数据的积累，研究各种生态问题的变化规律及发展趋势，建立数学模型，为预测预报和影响评价打下基础；⑤ 为政府部门制定有关环境法规，进行有关决策提供科学依据；⑥ 支持国际上一些重要的生态研究及监测计划，如 GEMS（全球环境监测系统），MAB（人与生物圈计划）、IGBP（国际地圈-生物圈计划）等，加入国际生态监测网络。

（二）生态监测的特点

生态监测不同于环境质量监测，生态学的理论及监测技术决定了它具有以下几个特点：

（1）综合性：生态监测是一门涉及多学科（包括生物、地理、环境、生态、物理、化学、数学信息和技术科学等）的交叉领域，涉及农、林、牧、副、渔、工等各个生产领域。

（2）长期性：自然界中生态过程的变化十分缓慢，而且生态系统具有自我调控功能，一次或短期的监测数据及调查结果不可能对生态系统的变化趋势做出准确的判断，必须进行长期的监测，通过科学对比，才能对一个地区的生态环境质量进行准确的描述。

（3）复杂性：生态系统是自然界中生物与环境之间相互关联的复杂的动态系统，在时间和空间上具有很大的变异性，生态监测要区分人类干扰作用（污染物的排放、资源的开发利用等）和自然变异及自然干扰作用（如洪水、干旱和水灾）比较困难，特别是在人类干扰作用并不明显的情况下，许多生态过程在生态学的研究中也不十分清楚。

（4）分散性：生态监测台站的设置相隔较远，监测网络的分散性很大。同时由于生态过程的缓慢性，生态监测的时间跨度也很大，所以通常采取周期性的间断监测。

（三）生态监测的发展及我国生态监测现状

生态监测始于 20 世纪 40 年代的英国，当时主要是从地面上调查一个区域的生境资料。空中摄影扩大了人类的视野。全球环境监测系统（GEMS）的建立和 1972 年开始的地球资源卫星的发射使人类对地球资源及其变化有更详细的了解，逐步形成了现代概念的生态监测。

近年来，我国的生态监测得到长足发展，提出的“地球动态观测信息网络”“我国代表类型区生态状况和变迁规律的大尺度时空观测研究以及发展趋势预测”“中国资源生态环境预警研究”等方案及计划，均侧重生态监测的内容。在此基础上，中国科学院的“中国生态系统研究网络”（CERN）研究计划已经实施，其所属的 44 个生态定位站进行了大量的生态研究工作，成果已引起世界各国的关注（中国生态系统研究网络年报，2016）。新疆、内蒙古、洞庭湖、舟山等生态站的建立，为生态监测提供了广阔的应用前景。国内在生态监测指标及生态质量评价指标体系方面也做了一些工作。中山大学与生态环境部华南环境科学研究所在海南岛生态质量评价指标体系研究中，提出生物量、多样性、稳定性和清洁度四个原则和 20 个指标参数，并将每个参数按生态学特征及影响划分为五个等级。吉林省环境科学研究院对东北自然保护区生态指标体系的研究中，将生态指标体系划分为三个层次五

个指标，并运用层次分析法确定指标权重，将保护区评出七个等级。

随着我国空间技术的发展，3S 技术成为近几年生态监测工作者研究的重点，并显示出其快速准确的突出优点，是宏观监测技术发展的趋势。十多年来，我国利用“3S”技术在生态环境监测与国土资源监测信息系统方面做了大量的基础性工作，其中包括：黄土高原土壤侵蚀（水蚀）监测体系，定性、定量地监测分析了黄河水系泥沙的来源，以及研究了该地区防沙治沙的具体措施；“三北”防护林建设遥感调查与监测体系，遥感调查了覆盖我国国土面积 15%左右的“三北”地区的生态环境，用于指导我国北方防护林建设；利用遥感技术对热带森林植被的动态变化、森林火灾后的生态变化、中国北方沙尘灾害特点及其下垫面状况、金衢盆地土地退化、黄河三角洲盐碱地、内蒙古土地盐渍化典型区域、广州珠江口、太湖水体污染、大连湾海域水体富营养化状况进行监测；利用 GIS 预测预报模型对黄土高原、三峡库区等重点侵蚀区域进行土地退化预报、景观生态退化预测、小流域土壤侵蚀预测，应用国土资源卫星数据对陕北黄土高原生态环境进行遥感动态监测，初步建立了生态环境的遥感识别标志。近年来，我国在利用遥感技术监测牧场产量、农作物产量、水土保持状况，开展资源调查和灾害预测等方面都取得了一定的成果，为宏观生态监测积累了经验；利用多时相遥感图像判读，系统分析了西双版纳森林植被的动态变化，其结果经地面实况验证基本属实，为结构极为复杂的热带森林植被动态变化监测探索了一条新路。新疆维吾尔自治区环境监测总站利用气象卫星 NOAA-12 五个波段的全区影像数据，完成了全区土地荒漠现状的评价工作。

以下生态项目在我国生态监测中具有优先监测权：

① 全球气候变暖引起的生态系统或动、植物区系位移；② 珍稀、濒危动、植物种的分布及其栖息地；③ 水土流失面积及其时空分布和对环境的影响；④ 沙漠化面积及其时空分布和对环境的影响；⑤ 草场沙化退化面积及其时空分布和对环境的影响；⑥ 人类活动对陆地生态系统（森林、草原、农田、荒漠等）结构和功能的影响；⑦ 水环境污染对水生生态系统（湖泊、水库、河流和海洋等）结构和功能的影响；⑧ 主要环境污染物（农药、化肥、有机污染物和重金属）在土壤-植物-水体系统中的迁移和转化；⑨ 水土流失地、沙漠化地及草原退化地优化治理模式的生态平衡恢复过程；⑩ 各生态系统中微量气体的释放通量与吸收情况。

四、生态监测方案及技术路线

开展生态监测工作，首先要确定生态监测方案，其主要内容是：明确生态监测的基本概念和工作范围，并制订相应的技术路线，提出主要的生态问题以便进行优先监测，制订我国主要生态系统类型和微观监测的指标体系，依据目前的分析水平，选出常用的监测指标分析方法。

（一）生态监测方案的制订和实施程序

生态监测技术路线和方案的制订大体包含以下几点：资源、生态与环境问题的提出，生态监测平台和生态监测站的选址，监测内容、方法及设备的确定，生态系统要素及监测指标的确定，监测场地、监测频率及周期描述，数据（包括观测数据、试验分析数据、统计数据、文字数据、图形及图像数据）的检验与修正，质量与精度的控制，建立数据库，信息或数据输出，信息的利用（编制生态监测项目报表，针对提出的生态问题进行统计分析、建立模型、动态模拟、预测预报、各种评价，制定规划和政策）。生态监测方案制订及实施可按图 6-9 所示程序进行。

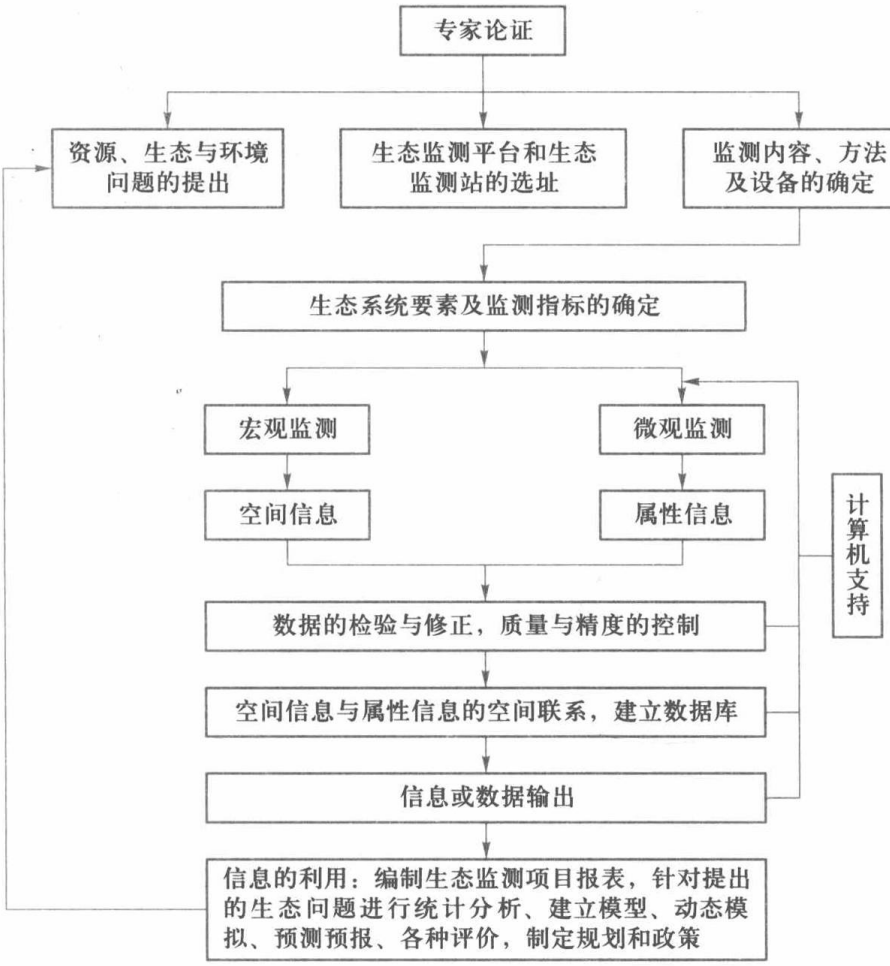


图 6-9　生态监测方案制订及实施程序

（二）生态监测平台和生态监测站

生态监测平台是宏观生态监测工作的基础，它以遥感技术作支持，并具备容量足够大的计算机和宇航信息处理装置。生态监测站是微观生态监测工作的基础，它以完整的室内外分析、观测仪器作支持，并具备计算机等信息处理系统。

生态监测平台和生态监测站的选址必须考虑区域内生态系统的代表性、典型性和对全区域的可控性。一个大的监测区域可设置一个生态监测平台和数个生态监测站。

（三）生态监测频率

生态监测频率应视监测的区域和目的而定。一般全国范围的生态环境质量监测和评价应1~2 年进行一次；重点区域的生态环境质量监测每年 1~2 次；特定目的的监测，如监测沙尘天气和近岸海域赤潮要每天一次或每天数次，甚至采取连续自动监测的方式。

五、生态监测指标体系

（一）生态监测指标确定原则

生态监测指标体系主要指一系列能敏感清晰反映生态系统基本特征及生态环境变化趋势的并相互印证的项目，是生态监测的主要内容和基本工作。选择生态监测指标时应遵循如下原则：① 生态监测指标的确定应根据监测内容充分考虑指标的代表性、综合性及可操

作性;② 不同监测站间同种生态系统的监测必须按统一的生态监测指标体系进行,尽量使监测内容具有可比性;③ 各监测站可依监测项目的特殊性增加特定指标,以突出各自的特点;④ 生态监测指标体系应能反映生态系统的各个层次和主要的生态环境问题,并应以结构和功能指标为主;⑤ 宏观生态监测可依监测项目选定相应的数量指标和强度指标,微观生态监测指标应包括生态系统的各个组分,并能反映主要的生态过程。

(二) 生态监测指标及其质量评价

生态监测指标要体现生态环境的整体性和系统性、本质特征的代表性和环境保护的综合性。

1. 宏观生态监测指标的选择

对于宏观生态监测,一级指标应选为:优劣度、稳定度或脆弱度;二级指标应选为:生物丰度指数、植被覆盖指数、水网密度指数、土地胁迫指数、污染负荷指数等(另外有一个环境限制指数)。各项二级指标可根据不同情况分别赋予不同的权重,各项评价指标的权重见表 6-14。各项指标赋予的权重并非固定不变,应根据实际情况加以调整。

表 6-14 各项评价指标的权重

指标	生物丰度指数	植被覆盖指数	水网密度指数	土地胁迫指数	污染负荷指数	环境限制指数
权重	0.35	0.25	0.15	0.15	0.10	约束性指标

生态环境质量的优劣可用生态环境状况指数(ecological index,EI)来评价,EI 可按下式计算:

$$EI = 0.35\times 生物丰度指数 + 0.25\times 植被覆盖指数 + 0.15\times 水网密度指数 + 0.15\times(100-土地胁迫指数) + 0.10\times(100-污染负荷指数) + 环境限制指数 \quad (6-9)$$

式中:生物丰度指数、植被覆盖指数、水网密度指数、土地胁迫指数、污染负荷指数、环境限制指数的计算方法见《生态环境状况评价技术规范》(HJ 192—2015)。

根据 EI 的大小,将生态环境状况分为五级,即优、良、一般、较差和差,分级标准见表 6-15。

表 6-15 生态环境状况分级

级别	优	良	一般	较差	差
指数	EI≥75	55≤EI<75	35≤EI<55	20≤EI<35	EI<20
描述	植被覆盖度高,生物多样性丰富,生态系统稳定	植被覆盖度较高,生物多样性较丰富,适合人类生活	植被覆盖度中等,生物多样性一般水平,较适合人类生活,但有不适合人类生活的制约性因子出现	植被覆盖度较低,严重干旱少雨,物种较少,存在着明显限制人类生活的因素	条件较恶劣,人类生活受到限制

2. 不同类型生态监测站(各类生态子系统)监测指标的选择

地球上的生态系统,从宏观角度可划分为陆地和水生两大生态系统。陆地生态系统包括森林生态系统、草原生态系统、荒漠生态系统和农田生态系统。水生生态系统包括淡水生

态系统和海洋生态系统。每种类型的生态系统都具有多样性，生态监测指标不仅要包括环境要素变化的指标和生物资源变化的指标，同时还要包括人类活动变化的指标。

一般来说，陆地生态监测站（农田生态系统、森林生态系统和草原生态系统等）的指标体系分为气象、水文、土壤、植物、动物和微生物六大要素；水生生态监测站（淡水生态系统和海洋生态系统）指标体系分为水文气象、水质、底质、游泳动物、浮游植物、浮游动物、微生物、着生藻类和底栖动物八大要素。除上述自然指标外，指标体系的选择要根据生态监测站各自的特点、生态系统类型及生态干扰方式确定，同时兼顾以下三方面，即人为指标（人文景观、人文因素等）、一般监测指标（常规生态监测指标、重点生态监测指标等）和应急监测指标（包括自然因素和人为因素造成的突发性生态问题）。

根据监测指标确定的原则，两类生态系统的监测指标分别见表 6-16 和表 6-17。

表 6-16　陆地生态系统的监测指标

要素	常规指标	选择指标
气象	气温、湿度、风向、风速、降水量及其分布、蒸发量、地面及浅层地温、日照时数	大气干、湿沉降物及其化学组成，大气（森林、农田）或林间（森林）CO_2浓度及动态，林冠径流量及化学组成（森林）
水文	地表径流量，径流水化学组成[酸度、碱度、总磷、总氮及 NO_2^-、NO_3^-、农药（农田）]，径流水总悬浮物，地下水位，泥沙颗粒组成及流失量，泥沙化学成分[有机质、总氮、总磷、总钾及重金属、农药（农田）]	附近河流水质，泥沙流失量及颗粒组成，农田灌水量、入渗量和蒸发量（农田）
土壤	有机质，养分含量（总氮、总磷、总钾、速效磷、速效钾），pH，交换性酸基及其组成，交换性盐基及其组成，阳离子交换量，颗粒组成及团粒结构，容重，含水量，孔隙度，透水率等	CO_2释放量（稻田测 CH_4），农药残留量，重金属残留量，盐分总量，水田氧化还原电位，化肥和有机肥施用量及化学组成（农田），元素背景值，生命元素含量，沙丘动态（荒漠）
植物	种类及组成，种群密度，现存生物量，凋落物量及分解率，地上部分生产量，不同器官的化学组成（粗灰分、氮、磷、钾、钠、有机碳、水分和光能的收支）	珍稀植物及其物候特征（森林），可食部分农药、重金属、NO_2^-和 NO_3^-含量（农田），可食部分粗蛋白、粗脂肪含量
动物	动物种类及种群密度，土壤动物生物量，热值，能量和物质的收支，化学成分（灰分、蛋白质、脂肪、总磷、钾、钠、钙、镁）	珍稀野生动物的数量及动态，动物灰分、蛋白质、脂肪、必需元素含量，体内农药、重金属等残留量（农田）
微生物	种类及种群密度、生物量、热值	土壤酶类型，土壤呼吸强度，土壤固氮作用、元素含量与总量

表 6-17 水生生态系统的监测指标

要素	常规指标	选择指标
水文气象	日照时数，总辐射量，降水量，蒸发量，风速，风向，气温，湿度，大气压，云量、云形、云高及可见度	海况（海洋），入流量和出流量（淡水），入流和出流水的化学组成（淡水），水位（淡水），大气干、湿沉降物量及组成（淡水）
水质	水温，颜色，气味，浊度，透明度，电导率，残渣，氧化还原电位，pH，矿化度，总氮，亚硝态氮，硝态氮，氨氮，总磷，总有机碳，溶解氧，化学需氧量，生化需氧量，重金属（镉、汞、砷、铬、铜、锌、镍），农药	油类
底质	氧化还原电位，pH，粒度，总氮，总磷，有机质，甲基汞，重金属（总汞、砷、铬、铜、锌、镉、铅、镍），农药	硫化物、COD、BOD_5
游泳动物	个体种类及数量，年龄和丰富度，现存量、捕捞量和生产力	体内农药、重金属残留量，致死量和亚致死量，酶活性（p-450 酶）
浮游植物	群落组成、定量分类数量分布（密度）、优势种动态、生物量、生产力	体内农药、重金属残留量，酶活性（p-450 酶）
浮游动物	群落组成定性分类、定量分类数量分布、优势种动态、生物量	体内农药、重金属残留量
微生物	细菌总数、细菌种类、大肠菌群及分类、生化活性	
着生藻类和底栖动物	定性分类、定量分类、生物量动态、优势种	体内农药、重金属残留量

六、生态指标监测方法

根据各类生态系统监测指标内容，所用监测方法分为水文、气象参数观测法，理化参数测定法，生物调查和生物测定法等不同类型，可分别选用相应规范化方法测定，如《水和废水监测分析方法》（第四版）、《地表水环境质量监测技术规范》（HJ 91.2—2022）和《污水监测技术规范》（HJ 91.1—2019）、《土壤环境监测技术规范》（HJ/T 166—2004）、《海洋监测规范 第 7 部分：近海污染生态调查和生物监测》（GB 17378.7—2007）等。如无规范化方法，可从相关内容的监测资料中选择适宜的方法测定。

各生态监测站相同的检测指标应按统一的采样、分析和测定方法进行，以便站际间的数据具有可比性和交流性。

七、生态监测技术

生态监测应以空中遥感监测为主要技术手段，地面对应监测为辅助措施，结合 GIS 和

GPS 技术，完善生态监测网络，建立完整的生态监测指标体系和评价方法，达到科学评价生态环境状况及预测其变化趋势的目的。目前应用的生态监测方法有地面监测、空中监测和卫星监测，以及一些新技术、新方法。

（一）地面监测方法

在所监测区域建立固定站，由人徒步或用车、船等交通工具按规定的路线进行定期测量和收集数据。它只能收集几千米到几十千米范围内的数据，而且费用较高，但这是最基本也是不可缺少的手段。地面监测得到的是“直接”数据，可以对空中和卫星监测进行校核，而且某些数据只能在地面监测中获得，例如，降水量、土壤湿度、小型动物、动物残余物（粪便、尿和残余食物）等。地面监测采样线一般沿着现存的地貌，如小路、家畜和野畜行走的小道。采样点设在这些地貌相对不受干扰一侧的生境点上，监测断面的间隔为 0.5～1.0 km。收集数据包括植物物候现象、高度、物种、物种密度，草地覆盖及生长阶段、密度，木本植物的覆盖；观察动物活动、生长、生殖、粪便及食物残余物等。

（二）空中监测方法

一般采用 4～6 架单引擎轻型飞机，每架飞机由 4 人执行任务：驾驶员、领航员和两名观察记录员。首先绘制工作区域图，将坐标图覆盖所研究区域，典型的坐标是 10 km×10 km 一小格。飞行速度大约 150 km/h，高度大约 100 m，观察记录员前方有一个观察框，视角约 90°，观察地面宽度约 250 m。

（三）“3S”技术

生态监测是以宏观监测为主，宏观监测和微观监测相结合的工作。对结构与功能复杂的宏观生态环境进行监测，必须采用先进的技术手段。其中，生态监测平台是宏观监测的基础，它必须以“3S”技术作为支持。

本教材第八章将详细介绍“3S”技术在生态监测中的应用。

思考题和习题

1. 生物监测的特点是什么？主要有哪些监测技术和方法？

2. 说明生物群落法监测水体污染的依据；常用哪些水生生物作为生物群落法监测水体污染的指示生物？

3. 说明贝克生物指数法、生物种类多样性指数法评价水质优劣的原理有何不同之处？各有何优缺点？

4. 简述污水生物系统法监测河水水质污染程度的原理，有何优缺点？

5. PFU 微型生物群落监测法通过观测哪些指标（参数）表征水体污染程度？简述其原理和测定步骤。

6. 简述鱼类毒性试验的步骤及其在实际中的应用。

7. 表示鱼类毒性试验结果的 LC_{50} 的含义是什么？如果某种物质 96 h 鱼类急性毒性试验结果 LC_{50} 为 2.36 mg/L，请解释该结果。

8. 简述发光细菌毒性检测的原理和步骤。

9. 简述叶绿素 a 测定的意义和原理。

10. 水中蓝氏贾第鞭毛虫和隐孢子虫如何测定？其活性如何判断？

11. 用指示植物监测空气污染的原理是什么？举两个实例说明。这种方法有何优点和局限性？

12. 怎样利用植物群落监测空气污染状况？

13. 为什么可以通过测定土壤中的蚯蚓数量来判断土壤环境质量状况？

14. 简述土壤污染指示植物及其受到某些特定污染物伤害后的受害症状。

15. 简要说明污染物进入动、植物体后，主要有哪些分布和蓄积规律？了解这些规律对监测工作有何重要意义？

16. 怎样根据监测项目的特点和要求制备植物样品？

17. 常用哪些方法提取生物样品中的有机污染物？脂肪提取器有何优点？

18. 生态监测的特点和任务是什么？

19. 宏观生态监测和微观生态监测有何区别和联系？微观生态监测主要内容有哪些？

20. 生态监测的指标体系有哪些？选定的原则是什么？

第七章　物理性污染监测

第一节　噪声与振动污染监测

噪声与振动污染也是当代主要的环境污染之一。噪声污染是一种物理性污染，一般情况下它并不致命，且与声源同时产生、同时消失，噪声源分布很广，较难集中处理。由于噪声渗透到人们生产和生活的各个领域，且能够直接感觉到它的干扰，不像物质污染那样只有产生后果才受到注意，所以噪声往往是受到抱怨和控告最多的环境污染。振动是噪声产生的原因，机械设备产生的噪声有两种传播方式：一种是以空气为介质向外传播，称为空气声；另一种是声源直接激发固体构件振动，这种振动以弹性波的形式在基础、地板、墙壁中传播，并在传播中向外辐射噪声，称为固体声。振动能传播固体声而造成噪声危害；同时振动本身能破坏机械设备、建筑结构，损伤人的机体。

一、噪声污染监测

（一）声音和噪声

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，作用于人耳的鼓膜而产生的感觉称为声音。声源可以是固体的振动，也可以是流体（液体和气体）的振动。声音的传播介质有空气、液体和固体，它们分别称为空气声、液体声和固体声。噪声污染监测主要讨论空气声。

人类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。这些人们生活和工作不需要的声音称为噪声，从物理现象判断，一切无规律的或随机的声信号叫噪声；噪声的判断还与人们的主观感觉和心理因素有关，即一切不希望存在的干扰声都叫噪声。噪声可能是由自然现象产生的，也可能是由人类活动产生的，它可以是杂乱无章的声音，也可以是和谐的乐音，只要它超过了人们生活、生产和社会活动所允许的程度都称为噪声，所以在某些时候和某些情绪条件下音乐也可能是噪声。

噪声的主要危害是：损伤听力、干扰工作、影响睡眠、诱发疾病、干扰语言交流，强噪声还会影响设备正常运转和损坏建筑结构。噪声会使人听力损失，这种损失是累积性的。在强噪声下工作一天，只要噪声不是过强，事后只产生暂时性的听力损失，经过休息可以恢复；如果长期在强噪声下工作，每天虽可以恢复，但经过一段时间后，就会产生永久性的听力损失。过强的噪声还能杀伤人体。

环境噪声的来源有四种：一是交通噪声，包括汽车、火车和飞机等所产生的噪声；二是工厂噪声，如鼓风机、汽轮机、织布机和冲床等所产生的噪声；三是建筑施工噪声，如打桩机、挖土机和混凝土搅拌机等发出的声音；四是社会生活噪声，如高音喇叭、收录机等发出的过强声音。

（二）声音的物理特性和量度

1. 声音的发生、频率、波长和声速

当物体在空气中振动，使周围空气发生疏、密交替变化并向外传递，且这种振动频率在20~20 000 Hz时，人耳可以感觉到，称为可听声，简称声音。频率低于20 Hz的叫次声，高于20 000 Hz的叫超声，它们作用于人的听觉器官时不引起声音的感觉，所以人听不到。

声源在1 s内振动的次数叫频率，记作f，单位为Hz。

振动一次所经历的时间叫周期，记作T，单位为s。显然，频率和周期互为倒数，即$T=1/f$。

沿声波传播方向，振动一个周期所传播的距离，或在波形上相位相同的相邻两点间的距离称为波长，记为λ，单位为m。

1 s内声波传播的距离叫声波速度，简称声速，记作c，单位为m/s。频率、波长和声速三者的关系是：

$$c=\lambda f \tag{7-1}$$

声速与传播声音的介质和温度有关。在空气中，声速(c)和温度(t)的关系可简写为：

$$c=331.4+0.607t \tag{7-2}$$

常温下，声速约为345 m/s。

2. 声功率、声强和声压

声功率(W)：声功率是指单位时间内，声波通过垂直于传播方向某指定面积的声能量。在噪声监测中，声功率是指声源总声功率，单位为W。

声强(I)：声强是指单位时间内，声波通过垂直于传播方向单位面积的声能量，单位为W/m^2。

声压(p)：声压是由于声波的存在而引起的压力增值，单位为Pa。声波是空气分子有指向、有节律的运动。声波在空气中传播时形成压缩和稀疏交替变化，所以压力增值是正负交替的。但通常讲的声压是取均方根值，叫有效声压，故实际上总是正值，对于球面波和平面波，声压与声强的关系是：

$$I=\frac{p^2}{\rho \cdot c} \tag{7-3}$$

式中：ρ——空气密度，如以标准大气压与20 ℃时的空气密度和声速代入，得到$\rho \cdot c=408$国际单位值(Pa·s/m)，也叫瑞利。$\rho \cdot c$称为空气对声波的特性阻抗。

3. 分贝、声功率级、声强级和声压级

分贝：人们日常生活中遇到的声音，若以声压值表示，由于变化范围非常大，可以达六个数量级以上，同时由于人的听觉对声信号强弱刺激反应不是线性的，而是呈对数比例关系，所以采用分贝来表达声学量值。

所谓分贝是指两个相同的物理量(如A_1和A_0)之比取以10为底的对数并乘以10(或20)。

$$N=10\ \lg\frac{A_1}{A_0} \tag{7-4}$$

分贝符号为“dB”，量纲为1，在噪声测量中是很重要的参量。式中A_0是基准量(或参考量)，A_1是被量度量。被量度量和基准量之比取对数，此对数值称为被量度量的“级”。亦即用对数标度时，所得到的是比值，它代表被量度量比基准量高出多少“级”。

声功率级：

$$L_W = 10 \lg \frac{W}{W_0} \tag{7-5}$$

式中：L_W——声功率级，dB；

W——声功率，W；

W_0——基准声功率，10^{-12} W。

声强级：

$$L_I = 10 \lg \frac{I}{I_0} \tag{7-6}$$

式中：L_I——声强级，dB；

I——声强，W/m^2；

I_0——基准声强，10^{-12} W/m^2。

声压级：

$$L_p = 10 \lg \frac{p^2}{p_0^2} = 20 \lg \frac{p}{p_0} \tag{7-7}$$

式中：L_p——声压级，dB；

p——声压，Pa；

p_0——基准声压，2×10^{-5} Pa，是人耳刚能听到的 1 000 Hz 纯音的最低声压。

4. 噪声的叠加和相减

噪声的叠加：两个以上独立声源作用于某一点，产生噪声的叠加。

声能量是可以代数相加的，设两个声源的声功率分别为 W_1 和 W_2，那么总声功率 $W_{总}=W_1+W_2$。而两个声源在某点的声强为 I_1 和 I_2 时，叠加后的总声强 $I_{总}=I_1+I_2$。但声压不能直接相加。

由于　$I_1=\dfrac{p_1^2}{\rho \cdot c}$　　$I_2=\dfrac{p_2^2}{\rho \cdot c}$

故　$p_{总}=\sqrt{p_1^2+p_2^2}$

又　$\left(\dfrac{p_1}{p_0}\right)^2=10^{L_{p1}/10}$　　$\left(\dfrac{p_2}{p_0}\right)^2=10^{L_{p2}/10}$

故总声压级：

$$L_p = 10 \lg \frac{p_1^2+p_2^2}{p_0^2} = 10 \lg(10^{L_{p1}/10}+10^{L_{p2}/10}) \tag{7-8}$$

如 $L_{p1}=L_{p2}$，即两个声源的声压级相等，则总声压级：

$$L_p = L_{p1}+10 \lg 2 \approx L_{p1}+3(\text{dB}) \tag{7-9}$$

即作用于某一点的两个声源声压级相等，其合成的总声压级比一个声源的声压级增加 3 dB。当声压级不相等时，按上式计算较麻烦。可以利用图 7-1 查曲线来计算。方法是：设 $L_{p1}>L_{p2}$，以其差值按图查得 ΔL_p，则总声压级 $L_{p总}=L_{p1}+\Delta L_p$。

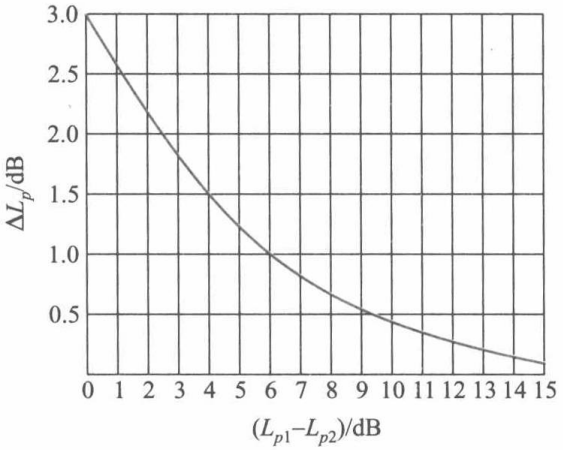
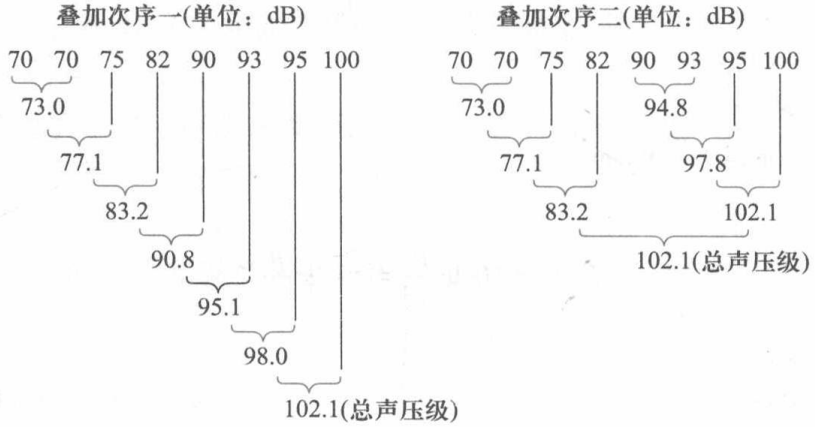


图 7-1　两个声源的叠加曲线

【例】 两个声源作用于某一点的声压级分别为$L_{p1}=96$ dB，$L_{p2}=93$ dB，由于$L_{p1}-L_{p2}=3$ dB，查曲线得$\Delta L_p=1.8$ dB，因此$L_{p总}=96+1.8$ dB$=97.8$ dB。

由图可知，两个噪声相加，总声压级不会比其中较大的声压级大3 dB以上；而两个声压级相差10 dB以上时，叠加增量可忽略不计。掌握了两个声源的叠加，就可以推广到多个声源的叠加，只需逐次两两叠加即可，而与叠加次序无关。

例如，有八个声源作用于一点，声压级分别为70 dB、70 dB、75 dB、82 dB、90 dB、93 dB、95 dB、100 dB，它们合成的总声压级可以任意次序查图7-1的曲线两两叠加而得。任选两种叠加次序如下：



应该指出，根据波的叠加原理，若两个相同频率的单频声源叠加，则会产生干涉现象，即需考虑叠加点各自的相位，不过这种情况在环境噪声中几乎不会遇到。

噪声的相减：噪声测量中经常碰到如何扣除背景噪声的问题，这就是噪声的相减问题。通常噪声源的声级比背景噪声高，但由于后者的存在使测量读数增高，所以需要减去背景噪声。图7-2为背景噪声修正曲线，使用方法见下例。

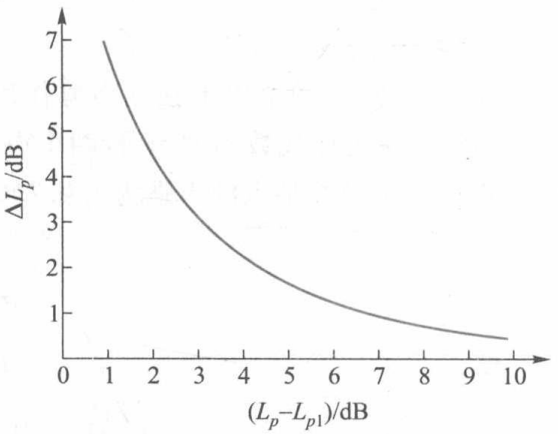


图7-2 背景噪声修正曲线

【例】 为测定某车间中一台机器的噪声大小，从声级计上测得声级为104 dB，当机器停止工作时，测得背景噪声为100 dB，求该机器噪声的实际大小。

解：由题可知104 dB是指机器噪声和背景噪声之和(L_p)，而背景噪声是100 dB (L_{p1})。

$L_p-L_{p1}=4$ dB，从图7-2中可查得相应之$\Delta L_p=2.2$ dB，因此该机器的实际噪声级L_{p2}为：$L_{p2}=L_p-\Delta L_p=101.8$ dB。

5. 噪声的评价

从噪声的定义可知，噪声包括客观的物理现象(声波)和主观感觉两个方面。但最后判别噪声的是人耳，所以确定噪声的物理量和主观感觉的关系十分重要。不过这种关系相当复杂，因为主观感觉涉及复杂的生理结构和心理因素。这类工作是用统计方法在实验基础上进行研究的。

(1) 响度和响度级

响度(N)：人的听觉与声音的频率有非常密切的关系，一般来说两个声压相等而频率不相同的纯音听起来是不一样响的。响度是人耳判别声音由轻到重的强度等级概念，它不

仅取决于声音的强度(如声压级),还与它的频率及波形有关。响度的单位叫“宋”(sone),1 宋的定义是声压级为 40 dB、频率为 1 000 Hz,且来自听者正前方的平面波形的强度。如果另一个声音听起来是这个声音的 n 倍,即声音的响度为 n 宋。

响度级(L_N):响度级的概念也是建立在两个声音的主观比较上的。定义 1 000 Hz 纯音声压级的分贝值为响度级的数值,任何其他频率的声音,当调节 1 000 Hz 纯音的强度使之与这声音一样响时,则这 1 000 Hz 纯音的声压级分贝值就定为这一声音的响度级值。响度级的单位叫“方”(phon)。

利用与基准声音比较的方法,可以得到人耳听觉频率范围内一系列响度相等的声压级与频率的关系曲线,即等响曲线(如图 7-3 所示),该曲线为国际标准化组织所采用,所以又称 ISO 等响曲线。

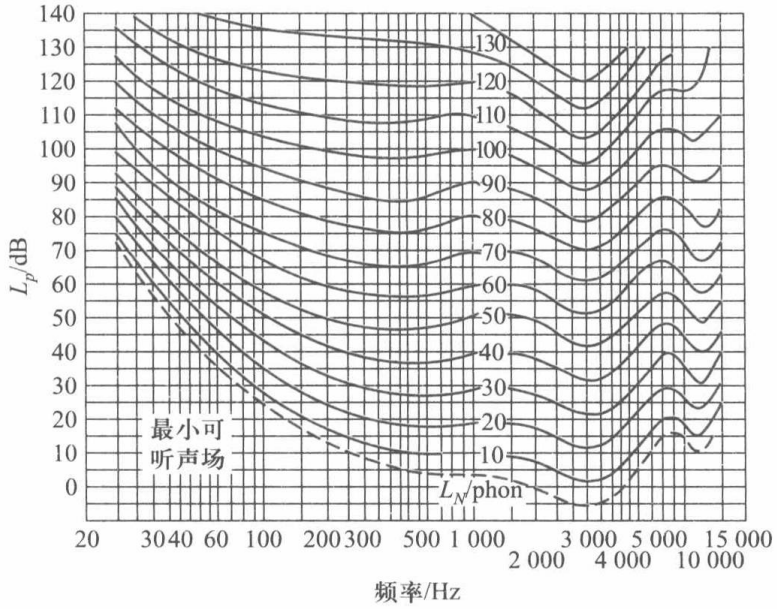


图 7-3　等响曲线

等响曲线中同一曲线上不同频率的声音,听起来感觉一样响,而声压级是不同的。从曲线形状可知,人耳对 1 000~4 000 Hz 的声音最敏感。对低于或高于这一频率范围的声音,灵敏度随频率的降低或升高而下降。例如,一个声压级为 80 dB 的 20 Hz 纯音,它的响度级只有 20 方,因为它与 20 dB 的 1 000 Hz 纯音位于同一条曲线上,同理,与它们一样响的 10 000 Hz 纯音声压级为 28 dB。

响度与响度级的关系:根据大量实验得到,响度级每改变 10 方,响度加倍或减半。例如,响度级为 30 方时响度为 0.5 宋;响度级为 40 方时响度为 1 宋;响度级为 50 方时响度为 2 宋,以此类推。它们的关系可用下列数学式表示:

$$N = 2^{0.1(L_N-40)} \tag{7-10}$$

或

$$L_N = 40 + 33 \lg N \tag{7-11}$$

响度级的合成不能直接相加,而响度可以相加。例如,两个不同频率都具有 60 方的声音,合成后的响度级不是 60+60(方)= 120(方),而是先将响度级换算成响度进行合成,然后再换算成响度级。本例中 60 方相当于响度 4 宋,所以两个声音响度合成为 4+4(宋)= 8(宋),而 8 宋按数学计算可知为 70 方,因此两个响度级为 60 方的声音合成后的总响度级为70 方。

(2) 计权声级

上面所讨论的是纯音(或狭频带信号)的声压级和主观感觉之间的关系,但实际上声源所发出的声音几乎都包含很广的频率范围。为了能用仪器直接反映人的主观响度感觉的评价量,有关人员在噪声测量仪器——声级计中设计了一种特殊滤波器,叫计权网络。通过计权网络测得的声压级,已不再是客观物理量的声压级,而叫计权声压级或计权声级,简称声级。常用的有 A、B、C 和 D 声级。

A 声级是模拟人耳对 55 dB 以下低强度噪声的频率特性;B 声级是模拟 55~85 dB 的中等强度噪声的频率特性;C 声级是模拟高强度噪声的频率特性;D 声级是对噪声参量的模拟,专用于飞机噪声的测量。计权网络是一种特殊滤波器,当含有各种频率的声波通过时,它对不同频率成分的衰减是不一样的。A、B、C 计权网络的主要差别在于对低频成分衰减的程度,A 衰减最多,B 其次,C 最少。A、B、C、D 计权网络的特性曲线见图 7-4,其中 A、B、C 三条曲线分别近似于 40 方、70 方和 100 方三条等响曲线的倒转。由于计权网络的特性曲线的频率特性是以 1 000 Hz 为参考计算衰减的,因此以上曲线均重合于 1 000 Hz。后来实践证明,A 声级表征人耳主观听觉较好,故近年来 B 和 C 声级较少应用。A 声级以 L_{pA} 或 L_A 表示,其单位用 dB(A)表示。

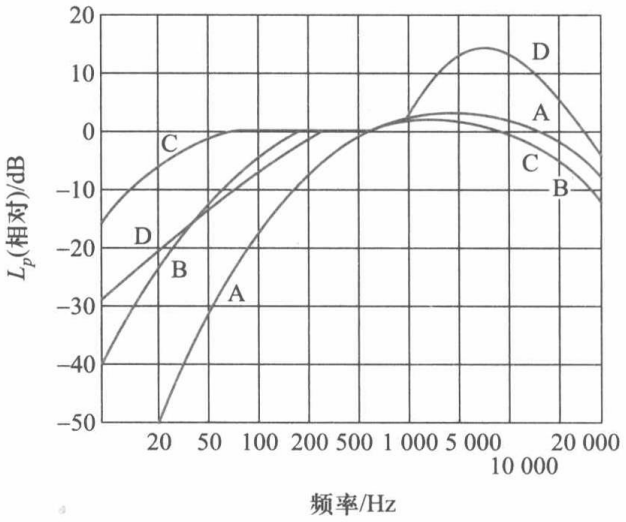


图 7-4 A、B、C、D 计权网络的特性曲线

(3) 等效声级、噪声污染级和昼夜等效声级

等效声级:A 声级能够较好地反映人耳对噪声的强度与频率的主观感觉,因此对一个连续的稳态噪声,它是一种较好的评价方法,但对一个起伏的或不连续的噪声,A 声级就显得不合适了。例如,交通噪声随车辆流量和种类而变化;又如,一台机器工作时其声级是稳定的,但由于它间歇地工作,与另一台声级相同但连续工作的机器对人的影响就不一样。因此提出了一个用噪声能量按时间平均的方法来评价噪声对人的影响,即等效声级,符号为"L_{eq}"或"$L_{Aeq,T}$"。它用一个相同时间内声能量与之相等的连续稳定的 A 声级来表示该段时间内噪声的声级大小。例如,有两台声级为 85 dB 的机器,第一台连续工作 8 h,第二台间歇工作,其有效工作时间之和为 4 h。显然前者作用于操作工人的平均声能量比后者大一倍,即等效声级大 3 dB。因此,等效声级反映在声级不稳定的情况下,人实际所接受的噪声能量的大小,它是一个用来表达随时间变化的噪声的等效量,其计算方法如下式所示:

$$L_{eq} = 10\lg\left(\frac{1}{T}\int_0^T 10^{0.1L_{pA}dt}\right) \tag{7-12}$$

式中：L_{pA}——某时刻 t 的瞬时 A 声级，dB；

T——规定的测量时间，s。

如果数据符合正态分布，其累积分布在正态概率纸上为一条直线，则可用下面近似公式计算：

$$L_{eq} \approx L_{50} + d^2/60, d = L_{10} - L_{90} \tag{7-13}$$

式中：L_{10}，L_{50}，L_{90}为累积百分声级，其定义如下。

L_{10}——测量时间内，10%的时间超过的噪声级，相当于噪声的平均峰值；

L_{50}——测量时间内，50%的时间超过的噪声级，相当于噪声的平均值；

L_{90}——测量时间内，90%的时间超过的噪声级，相当于噪声的背景值。

累积百分声级 L_{10}、L_{50}和 L_{90}的计算方法有两种：一种是在正态概率纸上画出累积分布曲线，然后从图中求得；另一种简便方法是将测定的一组数据（如 100 个），从大到小排列，第 10 个数据即为 L_{10}，第 50 个数据即为 L_{50}，第 90 个数据即为 L_{90}。目前大多数声级计都有自动计算并显示功能，不需要手工计算。

噪声污染级：对非稳态噪声的实践表明，涨落的噪声所引起人的烦恼程度比等能量的稳态噪声要大，并且与噪声暴露的变化率和平均强度有关。经实验证明，在等效声级的基础上加上一项表示噪声变化幅度的量，更能反映噪声的实际污染程度。用这种噪声污染级评价航空或道路的交通噪声比较合适。故噪声污染级（L_{NP}）公式为：

$$L_{NP} = L_{eq} + K\sigma \tag{7-14}$$

式中：K——常数，对道路交通噪声和航空噪声取 2.56；

σ——测定过程中瞬时 A 声级的标准偏差。

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n-1}\sum_{i=1}^{n}(\bar{L}_{pA} - L_{pAi})^2} \tag{7-15}$$

式中：L_{pAi}——测得的第 i 个瞬时 A 声级；

$\bar{L}_{pA}$——所测瞬时 A 声级的算术平均值，即 $\bar{L}_{pA} = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} L_{pAi}$；

n——测得瞬时 A 声级的总数。

对于许多重要的公共噪声，噪声污染级也可写成：

$$L_{NP} = L_{eq} + d \tag{7-16}$$

或

$$L_{NP} = L_{50} + d^2/60 + d \tag{7-17}$$

式中：$d = L_{10} - L_{90}$。

昼夜等效声级：考虑到夜间噪声具有更大的烦扰程度，故提出一个新的评价指标——昼夜等效声级（也称日夜平均声级），符号为“L_{dn}”。它表达社会噪声昼夜间的变化情况，表达式为：

$$L_{dn} = 10\lg\left[\frac{16\times10^{0.1L_d} + 8\times10^{0.1(L_n+10)}}{24}\right] \tag{7-18}$$

式中：L_d——昼间等效声级，时间是 6:00—22:00，共 16 h；

L_n——夜间等效声级，时间是 22:00—次日 6:00，共 8 h。

昼间和夜间的时间，可依地区和季节不同而稍有变更。

为了表明夜间噪声对人的烦扰更大，故计算夜间等效声级这一项时应加上 10 dB 的计权。

为了表征噪声的物理量和主观感觉的关系，除了上述评价指标外，还有语言干扰级（SIL）、感觉噪声级（PNL）、交通噪声指数（TNI）和噪声次数指数（NNI）等。

（4）噪声的频谱分析

一般声源所发出的声音，不会是单一频率的纯音，而是由许许多多不同频率、不同强度的纯音组合而成的。将噪声的强度（声压级）按频率顺序展开，使噪声的强度成为频率的函数，并考查其波形，叫作噪声的频率分析（或频谱分析）。噪声的频谱分析很重要，它能使人们深入了解噪声声源的特性，帮助寻找主要的噪声污染源，并为噪声控制提供依据。

频谱分析的方法是使噪声信号通过一定带宽的滤波器，通带越窄，频率展开越详细；反之通带越宽，频率展开越粗略。以频率为横坐标，相应的强度（如声压级）为纵坐标作图。经过滤波后各通带对应的声压级的包络线（即轮廓）叫作噪声频谱。图 7-5 是一次实测的噪声频谱图。

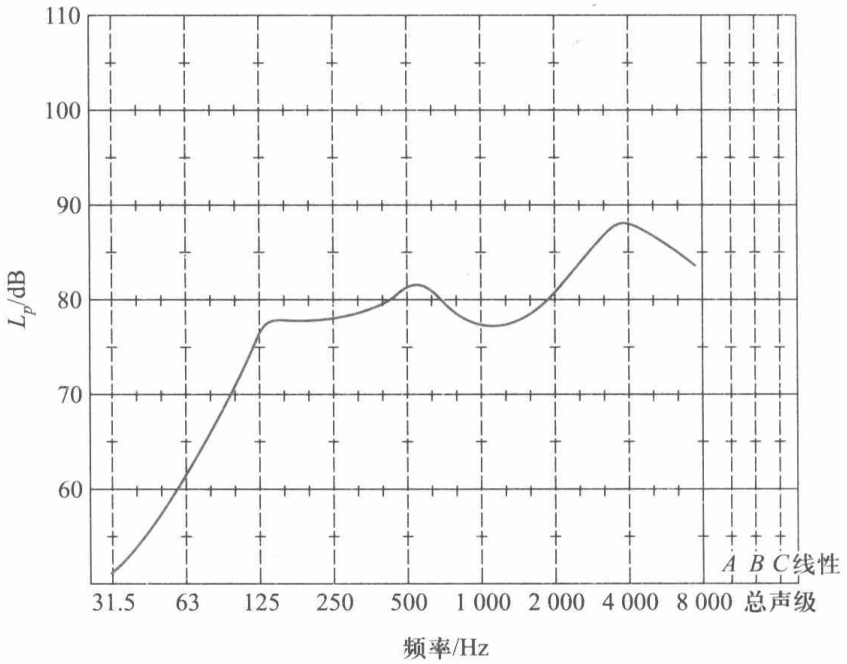


图 7-5 实测的噪声频谱图

滤波器有等带宽滤波器、等百分比带宽滤波器和等比带宽滤波器。等带宽滤波器是指任何频段上的滤波，通带都是固定的频率间隔，即含有相等的频率数；等百分比带宽滤波器具有固定的中心频率百分数间隔，故它所含的频率数随滤波通带的频率升高而增加。例如，等百分比为 3%的滤波器，100 Hz 的通带为（100±3）Hz；1 000 Hz 的通带为（1 000±30）Hz，而 10 000 Hz 的通带为（10 000±300）Hz。噪声监测中所用的滤波器是等比带宽滤波器，它是指滤波器的上、下截止频率（f_2和f_1）之比以 2 为底的对数为某一常数，常用的有倍频程滤波器和 1/3 倍频程滤波器等。它们的具体定义是：

$$1\text{ 倍频程}:\log_2\frac{f_2}{f_1}=1 \tag{7-19}$$

$$1/3\text{ 倍频程}:\log_2\frac{f_2}{f_1}=\frac{1}{3} \tag{7-20}$$

$$n\text{ 倍频程的通式为:}\frac{f_2}{f_1}=2^n \tag{7-21}$$

1 倍频程常简称为倍频程,在音乐上称为一个八度,是最常用的。表 7-1 列出了 1 倍频程滤波器最常用的中心频率(f_m)及上、下截止频率。它经国际标准化组织(ISO)认定并作为各国滤波器产品的标准值。

表 7-1　1 倍频程滤波器最常用的中心频率和上、下截止频率

中心频率 f_m/Hz	上截止频率 f_2/Hz	下截止频率 f_1/Hz	中心频率 f_m/Hz	上截止频率 f_2/Hz	下截止频率 f_1/Hz
31.5	44.547 3	22.273 7	1 000	1 414.20	707.100
63	89.094 6	44.547 3	2 000	2 828.40	1 414.20
125	176.775	88.387 5	4 000	5 656.80	2 828.40
250	353.550	176.775	8 000	11 313.6	5 656.80
500	707.100	353.550	16 000	22 627.2	11 313.6

中心频率(f_m)的定义是:

$$f_m=\sqrt{f_2\cdot f_1} \tag{7-22}$$

(三) 噪声测量仪器

噪声测量仪器的测量内容主要是噪声的强度,一般是声场中的声压,至于声强、声功率则较少直接测量,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。

1. 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具有可比性,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。2013 年国际电工委员会发布了《声级计》(IEC 61672-1:2013)新的国际标准,该标准代替原《声级计》(IEC 61672-1:2002),我国根据新标准,相应制定了《声级计》(JJG 188—2017)。

(1) 声级计的工作原理

声级计的工作原理见图 7-6。声压由传声器膜片接收后,声压信号被转换成电信号,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,而声音变化范围可高达 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。

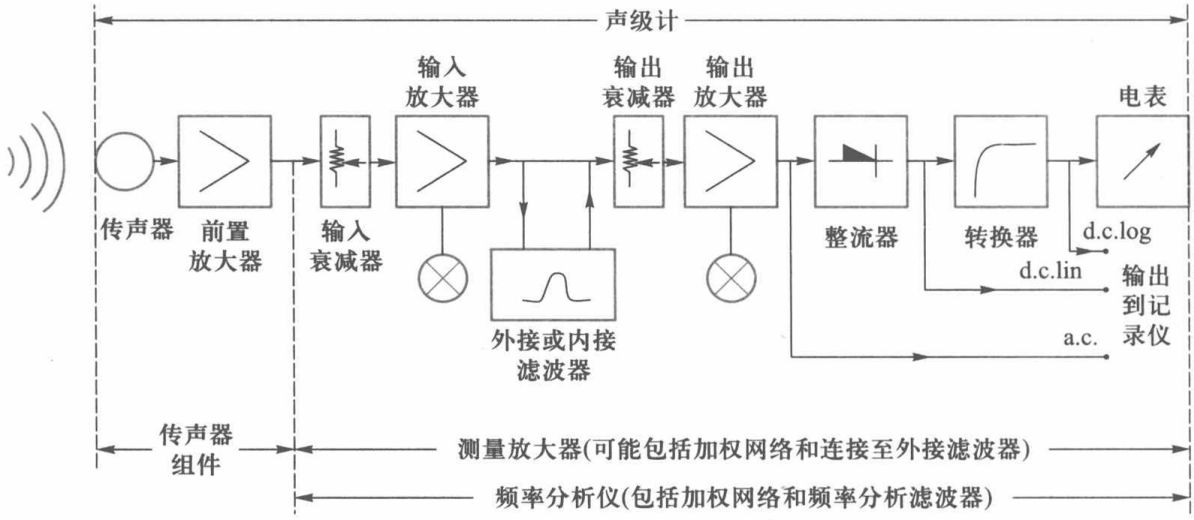


图 7-6 声级计工作原理图

（2）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 IEC 651 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 7-2 所示。

表 7-2 两种声级计测量的准确度

声级计级别	1	2
准确度/dB	±0.7	±1.0

声级计上有阻尼开关，能反映人耳听觉的动态特性，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，通常是-5（或-10）~0，以及 0~10，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 7-7 是一种新式声级计的外形图。

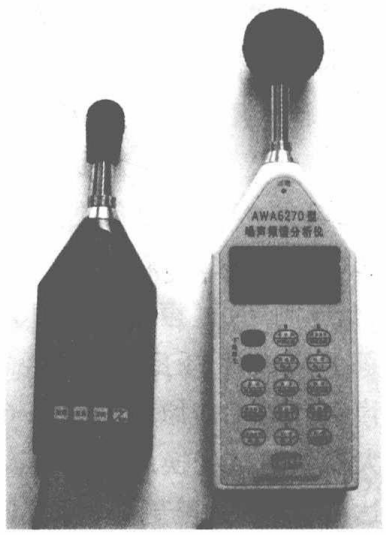


图 7-7 AWA5610B 型和 AWA6270 型积分声级计的外形图

2. 环境噪声自动监测系统

欧洲许多城市建立了噪声自动监测系统，巴黎、雅典、马德里等都建有数十套噪声自动监测系统。新加坡建设了由 18 个测点组成的城市环境噪声自动监测网。我国的港澳台地区也实施了环境噪声自动监测，2008

年台湾地区建设了240多套噪声自动监测系统，北京首都国际机场建立了机场噪声自动监测系统，南昌市于2006年对建筑施工工地进行了噪声自动监控。

环境噪声自动监测系统主要由噪声自动监测子站、管理控制中心，以及数据传输系统组成。噪声自动监测子站由噪声监测终端、全天候户外传声器单元、各自选配部件、不间断电源(UPS)、数据传输设备、固定站设施等构成，管理控制中心主要由数据通信服务器、数据存储服务器、噪声计算工作站、管理系统、信息发布系统组成，如图7-8所示。HS5626噪声自动监测系统如图7-9所示。

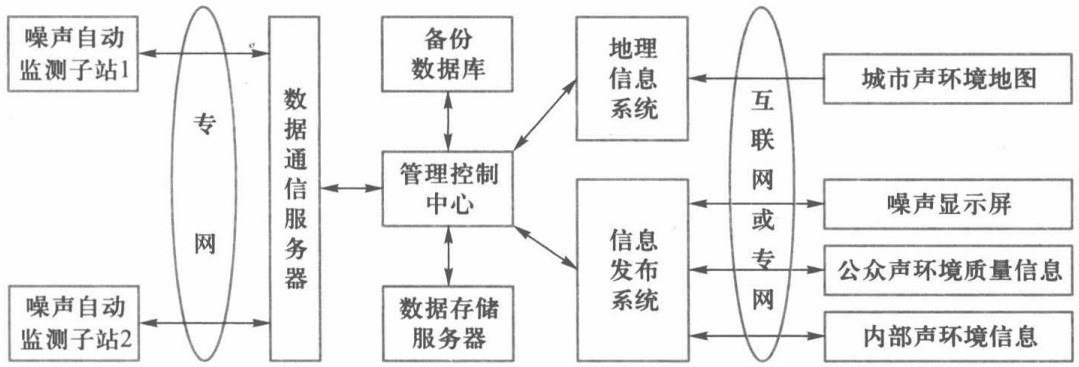


图7-8　环境噪声自动监测系统结构示意图

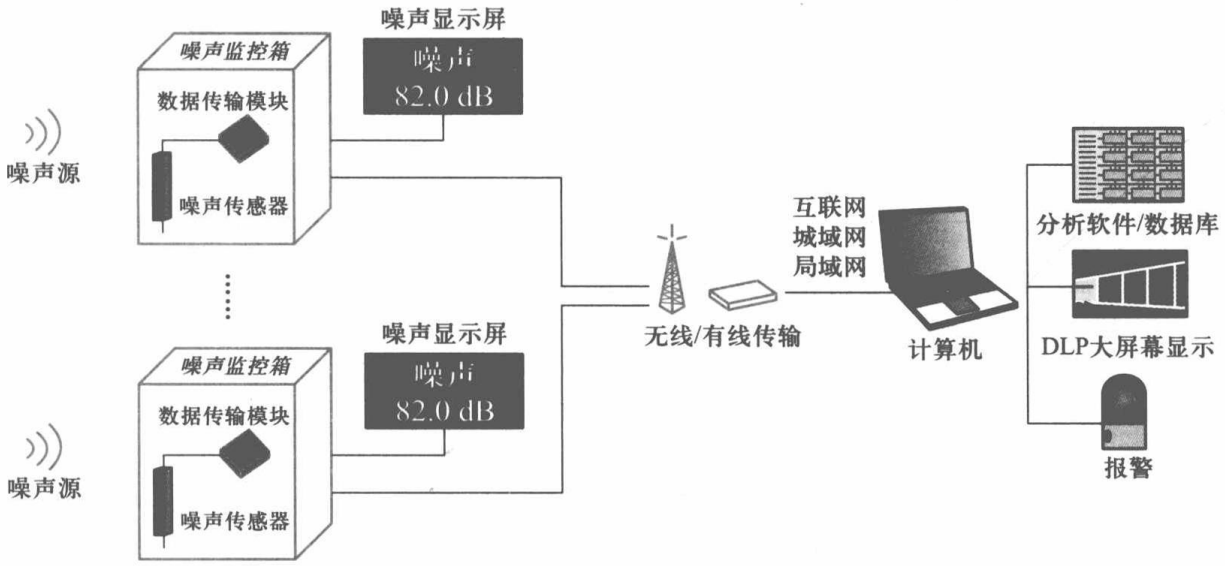


图7-9　HS5626噪声自动监测系统

(四) 噪声标准

噪声对人的影响与声源的物理特性、暴露时间和个体差异等因素有关。所以噪声标准的制定是在大量实验基础上进行统计分析的，主要考虑因素是保护听力，噪声对人体健康的影响，人们对噪声的主观烦恼度和目前的经济、技术条件等方面。对不同的场所和时间分别加以限制。即同时考虑标准的科学性、先进性和现实性。

从保护听力而言，一般认为每天8 h工作在80 dB以下的环境中听力不会损失，而根据国际标准化组织的调查，在声级分别为85 dB和90 dB的环境中工作30年，耳聋的可能性分别为8%和18%。在声级为70 dB的环境中，谈话就感到困难。而干扰睡眠和休息的噪声级阈值白天为50 dB，夜间为45 dB，我国环境噪声允许范围见表7-3。

表 7-3 我国环境噪声允许范围 单位:dB

人的活动	最高值	理想值
体力劳动(保护听力)	90	70
脑力劳动(保证语言清晰度)	60	40
睡眠	50	30

环境噪声标准制定的依据是环境基准噪声。各国大多参考国际标准化组织推荐的基数(如睡眠为30 dB),根据不同时间、不同地区和室内噪声受室外噪声影响的修正值及本国具体情况来制定(见表 7-4、表 7-5 和表 7-6)。我国《声环境质量标准》(GB 3096—2008)环境噪声限值摘录于表 7-7。

表 7-4 一天不同时间对基数的修正值 单位:dB

时间	修正值
白天	0
晚上	-5
夜间	-15~-10

表 7-5 不同地区对基数的修正值 单位:dB

地区	修正值
农村、医院、休养区	0
市郊、交通量很少的地区	+5
城市居住区	+10
居住、工商区、交通混合区	+15
城市中心(商业区)	+20
工业区(重工业)	+25

表 7-6 室内噪声受室外噪声影响的修正值 单位:dB

窗户状况	修正值
开窗	-10
关闭的单层窗	-15
关闭的双层窗或不能开的窗	-20

表 7-7　各类声环境功能区的环境噪声限值　　单位:dB(A)

类别		昼间	夜间
0 类		50	40
1 类		55	45
2 类		60	50
3 类		65	55
4 类	4a 类	70	55
	4b 类	70	60

表中“0 类声环境功能区”指康复疗养区等特别需要安静的区域;表中“1 类声环境功能区”指以居民住宅、医疗卫生、文化教育、科研设计、行政办公为主要功能,需要保持安静的区域;表中“2 类声环境功能区”指以商业金融、集市贸易为主要功能,或者居住、商业、工业混杂,需要维护住宅安静的区域;表中“3 类声环境功能区”指以工业生产、仓储物流为主要功能,需要防止工业噪声对周围环境产生严重影响的区域;表中“4 类声环境功能区”指交通干线两侧一定距离之内,需要防止交通噪声对周围环境产生严重影响的区域,包括 4a 类和 4b 类两种类型。4a 类为高速公路、一级公路、二级公路、城市快速路、城市主干路、城市次干路、城市轨道交通(地面段)、内河航道两侧区域;4b 类为铁路干线两侧区域。

上述标准值指户外允许噪声级,测量点选在居住或工作建筑物外,离任一建筑物的距离不小于 1 m 处。传声器距地面的垂直距离不小于 1.2 m。如必须在室内测量,则标准值应低于所在区域10 dB(A),测量点距墙面和其他主要反射面不小于 1 m,距地板 1.2~1.5 m,距窗户约 1.5 m,开窗状态下测量。铁路两侧区域环境噪声测量,应避开列车通过的时段。夜间频繁出现的噪声(如风机噪声等),其峰值不得超过标准值 10 dB(A),夜间偶尔出现的噪声(如短促鸣笛声),其峰值不得超过标准值 15 dB(A)。《建筑施工场界环境噪声排放标准》(GB 12523—2011)规定的建筑施工场界环境噪声排放限值见表 7-8,美国国家环境保护局关于建筑施工工程的最大允许噪声值见表 7-9。

表 7-8　建筑施工场界环境噪声排放限值　　单位: dB(A)

昼间	夜间
70	55

表 7-9　美国国家环境保护局关于建筑施工工程的最大允许噪声值 单位: dB(A)

测量时间	测量时段	受影响的建筑物类型		
		1#	2#	3#
12 h	7:00—19:00	60	75	75
	19:00—7:00	50	—	65
1 h	7:00—19:00	—	—	—
	19:00—22:00	—	65	—
	22:00—7:00	—	55	—

续表

测量时间	测量时段	受影响的建筑物类型		
		1#	2#	3#
5 min	7:00—19:00	75	90	90
	19:00—22:00	55	70	70
	22:00—7:00	55	60	70

注:1. "1#"代表的是医院、学校、高等教育研究所、家中有老人、病人的建筑物。

2. "2#"是指位于正在发出噪声的施工区域方圆 150 m 内的居住建筑物。

3. "3#"是除了"1#""2#"类以外的建筑物。

4. 在 2001 年 12 月 1 日前实施的对建筑施工工程的最大允许噪声值(L_{eq})。

我国《工业企业厂界环境噪声排放标准》(GB 12348—2008)规定的工业企业厂界环境噪声排放限值见表 7-10。

表 7-10 工业企业厂界环境噪声排放限值 单位:dB(A)

厂界外声环境功能区类型	时段	
	昼间	夜间
0	50	40
1	55	45
2	60	50
3	65	55
4	70	55

我国《社会生活环境噪声排放标准》(GB 22337—2008)规定的社会生活噪声排放源边界噪声排放限值见表 7-11,结构传播固定设备室内噪声排放限值(等效声级)见表 7-12。

表 7-11 社会生活噪声排放源边界噪声排放限值 单位:dB(A)

边界外声环境功能区类型	时段	
	昼间	夜间
0	50	40
1	55	45
2	60	50
3	65	55
4	70	55

表 7-12　结构传播固定设备室内噪声排放限值（等效声级）　　单位：dB(A)

噪声敏感建筑物声环境所处功能区类型	A 类房间		B 类房间	
	昼间	夜间	昼间	夜间
0	40	30	40	30
1	40	30	45	35
2、3、4	45	35	50	40

注：1. A 类房间指以睡眠为主要目的，需要保证夜间安静的房间，包括住宅卧室、医院病房、宾馆客房等。

2. B 类房间指主要在昼间使用，需要保证思考与精神集中、正常讲话不被干扰的房间，包括学校教室、会议室、办公室、住宅中卧室以外的其他房间等。

我国汽车加速行驶车外噪声限值见表 7-13。

表 7-13　汽车加速行驶车外噪声限值　　单位：dB(A)

汽车分类	噪声限值	
	第一阶段	第二阶段
	2002.10.1—2004.12.31 生产的汽车	2005.1.1 以后生产的汽车
M_1	77	74
M_2(GVM≤3.5 t)或 N_1(GVM≤3.5 t)：		
GVM≤2 t	78	76
2 t<GVM≤3.5 t	79	77
M_2(3.5 t<GVM≤5 t)或 M_3(GVM>5 t)：		
P<150 kW	82	80
P≥150 kW	85	83
N_2(3.5 t<GVM≤12 t)或 N_3(GVM>12 t)：		
P<75 kW	83	81
75 kW≤P<150 kW	86	83
P≥150 kW	88	84

注：1. M_1、M_2(GVM≤3.5 t)和 N_1 类汽车装用直喷式柴油机，其限值增加 1 dB(A)。

2. 对于越野汽车，其 GVM>2 t 时，如果P<150 kW，则其限值增加 1 dB(A)，如果 P≥150 kW，则其限值增加 2 dB(A)。

3. M_1 类汽车，若其变速器前进挡多于四个，P>140 kW，P/GVM 大于 75 kW/t，并且用第三挡测试时其尾端出线的速度大于 61 km/h，则其限值增加 1 dB(A)。

《机场周围飞机噪声环境标准》(GB 9660—88)规定的机场周围飞机噪声标准值见表 7-14。

“一类区域”指特殊住宅区，居住、文教区；“二类区域”指除一类区域以外的生活区。

表 7-14 机场周围飞机噪声标准值 单位:dB

适用区域	标准值
一类区域	≤70
二类区域	≤75

(五) 噪声监测

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。

1. 测量仪器

测量仪器应为精度 2 级及 2 级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《电声学 声级计 第 1 部分:规范》(GB/T 3785.1—2010)的要求。测量仪器和声校准器应按规定定期检定。

2. 气象条件

测量应在无雨雪、无雷电的天气条件下进行,风速为 5m/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。

3. 测量时段

测量时段分为昼间(6:00—22:00)和夜间(22:00—次日 6:00)两部分。随着地区和季节不同,上述时间可由县级以上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[连续 A]声级分别称为昼间等效声级 L_d 和夜间等效声级 L_n。

4. 测点布置

(1) 城市声环境常规监测

① 城市区域声环境监测

城市区域声环境监测主要目的是反映城市(建成区)噪声的整体水平,因此测点布置应尽可能地覆盖整个建成区,对于建成区的绿地、水面、公园、广场、道路等凡是人能活动的场所,都应属于有效网格范围。

网格测量法是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形网格,网格要完全覆盖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。测点布置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),则应将测点移动到距离中心点最近的可测量位置上。

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 的等效[连续 A]声级(L_{eq})。将全部网格中心测点测得的 10 min 的等效[连续 A]声级做算术平均运算,所得到的平均值代表某一区域或全市的噪声水平。

将测量到的等效[连续 A]声级按 5 dB 一挡分级(如 61~65 dB,66~70 dB,71~75 dB)。用不同的颜色或阴影线表示每一挡等效[连续 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。

城市区域声环境监测点位基础信息见表 7-15 规定的内容。

表 7-15　城市区域声环境监测点位基础信息表

年度:_____　城市代码:_____　监测站名:_____　网格边长:_____(m)　建成区面积:_____(m^2)

网络代码	测点名称	测点经度	测点纬度	测点参照物	网络覆盖人口/万人	功能区代码	备注

计算整个城市环境噪声总体水平。将整个城市全部网格测点测得的等效声级分昼间和夜间,进行算术平均运算,所得到的昼间平均等效声级 $\bar{S}_d$和夜间平均等效声级 $\bar{S}_n$代表该城市昼间和夜间的环境噪声总体水平。

$$\bar{S}=\frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n}L_i \tag{7-23}$$

式中:$\bar{S}$—— 城市区域昼间平均等效声级($\bar{S}_d$)或夜间平均等效声级($\bar{S}_n$),dB(A);

L_i——第 i 个网格测得的等效声级,dB(A);

n——有效网格总数。

城市区域环境噪声总体水平按表 7-16 进行评价。

表 7-16　城市区域环境噪声总体水平等级划分　　单位:dB(A)

等级	一级	二级	三级	四级	五级
昼间平均等效声级($\bar{S}_d$)	≤50.0	50.1~55.0	55.1~60.0	60.1~65.0	> 65.0
夜间平均等效声级($\bar{S}_n$)	≤40.0	40.1~45.0	45.1~50.0	50.1~55.0	> 55.0

城市区域环境噪声总体水平等级“一级”至“五级”可分别对应评价为“好”“较好”“一般”“较差”和“差”。

② 道路交通声环境监测

道路交通声环境监测反映道路交通噪声源的噪声强度,分析噪声声级与车流量、路况等的关系和变化规律,进一步分析城市道路交通的年度变化规律和变化趋势。

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,路段不足 100 m 的选路段中点,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 个数据从大到小排列,第 20 个数为 L_{10},第 100 个数为 L_{50},第 180 个数为 L_{90}。并计算 L_{eq},因为交通噪声基本符合正态分布,故可用下式计算:

$$L_{eq}\approx L_{50}+\frac{d^2}{60},\quad d=L_{10}-L_{90} \tag{7-24}$$

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道路的噪声值，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，以进行城市间比较。

$$L = \frac{1}{l}\sum_{k=1}^{n} L_k l_k \tag{7-25}$$

式中：l——全市交通干线总长度，km；

L_k——所测第 k 段交通干线的 L_{eq}，dB(A)；

l_k——所测第 k 段交通干线的长度，km。

道路交通噪声平均值的强度级别按表 7-17 进行评价。

表 7-17 道路交通噪声平均值的强度等级划分 单位：dB(A)

等级	一级	二级	三级	四级	五级
昼间平均等效声级（$\bar{L}_d$）	≤68.0	68.1~70.0	70.1~72.0	72.1~74.0	>74.0
夜间平均等效声级（$\bar{L}_n$）	≤58.0	58.1~60.0	60.1~62.0	62.1~64.0	>64.0

道路交通噪声强度等级“一级”至“五级”可分别对应评价为“好”“较好”“一般”“较差”和“差”。

③ 功能区声环境监测

功能区声环境监测评价，声环境功能监测点的昼间与夜间达标情况，反映城市各类功能区监测点位的声环境质量随时间的变化状态，从而分析功能区监测点位随时间的变化规律和变化趋势。

选点原则：能满足检测仪器测试条件，安全可靠；监测点位能保持长期稳定；能避开反射面和附近的固定噪声源；监测点位应兼顾行政区划分；4 类声环境功能区选择有噪声敏感建筑物的区域。

采用《声环境质量标准》（GB 3096—2008）附录 B 中的定点检测法。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，监测点位距地面高度 1.2 m 以上，进行 24 h 连续监测。测量每小时的 L_{eq} 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。将每一小时测得的等效[连续 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市环境噪声的时间分布规律。

将某一功能区昼间连续 16 h 和夜间连续 8 h 测得的等效声级分别进行能量平均，计算昼间等效声级和夜间等效声级。

$$L_d = 10\lg\left(\frac{1}{16}\sum_{i=1}^{16} 10^{0.1L_i}\right) \tag{7-26}$$

$$L_n = 10\lg\left(\frac{1}{8}\sum_{i=1}^{8} 10^{0.1L_i}\right) \tag{7-27}$$

式中：L_d——昼间等效声级，dB(A)；

L_n——夜间等效声级，dB(A)；

L_i——昼间或夜间小时等效声级，dB(A)。

(2) 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，但人须离开。

测点选择的原则是：若车间内各处 A 声级波动小于 3 dB，则只须在车间内选择 1~3 个测点；若车间内各处 A 声级波动大于 3 dB，则应按 A 声级大小，将车间分成若干区域，任意两区域的 A 声级差应大于或等于 3 dB，而每个区域内的 A 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)；如为非稳态噪声，则测量等效[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。

(3) 建筑施工场界噪声监测方法

根据城市建设部门提供的建筑方案和其他与施工现场情况有关的数据确定建筑施工边界线，并应在测量表中标出边界线与噪声敏感区域的距离。根据被测建筑施工场地作业方位和活动形式，确定噪声敏感区域的方位，并在建筑施工场地边界线上选择离敏感建筑物或区域最近的点作为测点。由于敏感建筑物方位不同，对于同一建筑施工场地，可同时设几个测点。

采用环境噪声自动监测仪进行测量时，仪器动态特性为“快”响应，采样时间间隔不大于1 s。白天以 20 min 的等效[连续 A]声级表征该点的昼间噪声值，夜间以 8 h 的平均等效[连续 A]声级表征该点的夜间噪声值。

(4) 结构传播固定设备室内噪声监测方法

首先进行现场调查，调查内容及方法见表 7-18。根据现场调查的结论，监测方法分为两种情况：可疑声源设备能够识别时和可疑声源设备不能够识别时。其中，可疑声源设备能够识别时，根据设备运行状态，划分为可以关停和不可关停两种情况。可疑声源设备能够识别时，在受影响房间内布设 1~3 个监测点，测量位置离墙面或其他发射面 0.5 m 以上，离地面 0.5~1.2 m，分别在昼间和夜间测量等效[连续 A]声级和各倍频带声压级。当可疑声源设备无法关停时，测量可选在不受可疑声源设备影响，且背景声环境与测试室内相近的临近房间测量。

表 7-18　受影响房间现场调查表

现场调查的目的是使技术人员能够了解监测现场室内外的基本情况，确定可疑声源位置，为监测点位布设、监测时间安排和监测结果评价提供依据。

1. 监测者对受影响房间的描述

(1) 住宅形式：□独立(第　层，共　层) □联体(第　层，共　层)

(2) 房间尺寸：□长　□宽　□高

(3) 监测者判定的可疑声源位置：

(4) 监测者可以感觉到低频噪声的房间：□起居室 □卧室 □书房 □其他

(5) 监测者感觉到噪声比较强烈的位置：□靠近墙 □房间中间 □靠近楼板 □其他

(6) 低频噪声发生时段：□昼间(早/中/晚) □夜间(睡眠时/经常) □其他

(7) 时间周期：□连续 □短时 □变化(每　分钟)

续表

（8）监测者对噪声的描述：□感觉地面振动 □听到装置发出的咔嗒咔嗒声 □能够听到嗡嗡的声音 □其他

（9）关窗时监测者的感觉：□变好 □更差 □能听到噪声 □听不到噪声

（10）相邻住宅是否有同样感觉：

2. 监测者对房间周围环境的调查

（1）受影响房间附近平面图；

（2）受影响房间附近存在的发声设备，如水泵、空压机、凉水塔、空调室外机、电梯井、风机等；

（3）受影响房间附近的道路、铁路等运行状况；

（4）其他特殊的说明。

3. 可疑声源设备调查

（1）确定有较大可能性的可疑声源设备；

（2）可疑声源设备工作时间；

（3）可疑声源设备源强及频谱测量（在距离可疑声源设备 1 m 外尽可能接近可疑声源设备的位置布设监测点。

（4）参照附录 B（参见 HJ 707—2014），判定可疑声源设备是否是引起受影响房间内噪声影响的原因。

4. 当声源不能识别时

反复调查，确定无法识别时，在监测报告中注明。

无法识别可疑声源设备时，可以进行监测并出具监测报告，不对监测数据进行评价。

二、振动污染监测

（一）城市区域环境振动标准

《城市区域环境振动标准》（GB 10070—88）规定了城市各类区域铅垂向 Z 振级标准值及适用地带范围，见表 7-19。

表 7-19 城市各类区域铅垂向 Z 振级标准值 单位：dB

适用地带范围	昼间	夜间
特殊住宅区	65	65
居民、文教区	70	67
混合区、商业中心区	75	72
工业集中区	75	72
交通干线道路两侧	75	72
铁路干线两侧	80	80

注：1. 标准值适用于连续发生的稳定振动、冲击振动和无规则振动。

2. 每日发生几次的冲击振动，其最大值昼间不允许超过标准值 10 dB，夜间不超过 3 dB。

1. 适用地带范围的划定

（1）特殊住宅区：指特别需要安宁的住宅区。

（2）居民、文教区：指纯居住区和文教、机关区。

（3）混合区：指一般商业与居住混合区，工业、商业、少量交通与居住混合区。

（4）商业中心区：指商业集中的繁华地区。

（5）工业集中区：指在一个城市或区域内规划明确确定的工业区。

（6）交通干线道路两侧：指车流量每小时 100 辆以上的道路两侧。

（7）铁路干线两侧：指距每日车流量不少于 20 列的铁道外轨 30 m 外两侧的住宅区。

标准适用的地带范围由地方人民政府划定。标准昼夜和夜间的时间由当地人民政府按当地习惯和季节变化划定。

2. 监测方法

（1）测量点的布设：测量点应设在建筑物室外 0.5 m 以内振动敏感处，必要时测量点置于建筑物室内地面中央，标准值均取表 7-19 中的值。

（2）计算方法：铅垂向 Z 振级的测量及评价量的计算方法将在本节的第二部分做详细说明，此处略。

（二）城市区域环境振动测量方法

1. 名词术语

（1）振动加速度级（VAL）：振动加速度与基准加速度之比以 10 为底的对数乘以 20，记为 VAL，单位为分贝（dB）。

按定义此量用公式表达为：

$$\mathrm{VAL}=20\ \lg\frac{a}{a_0} \tag{7-28}$$

式中：a——振动加速度的有效值，$\mathrm{m/s^2}$；

a_0——基准加速度，$a_0=10^{-6}\ \mathrm{m/s^2}$。

（2）振动级（VL）：按 ISO 2631/1：1997 规定的全身振动不同频率计权因子修正后得到的振动加速度级，简称振级，记为 VL，单位为分贝（dB）。

（3）Z 振级（$\mathrm{VL_Z}$）：按 ISO 2631/1：1997 规定的全身振动 Z 计权因子修正后得到的振动加速度级，记为 $\mathrm{VL_Z}$，单位为分贝（dB）。

（4）累积百分 Z 振级（$\mathrm{VL_{ZN}}$）：在规定的测量时间 T 内，有 N% 时间的 Z 振级超过某一 $\mathrm{VL_Z}$ 值，这个 $\mathrm{VL_Z}$ 值叫作累积百分 Z 振级，记为 $\mathrm{VL_{ZN}}$，单位为分贝（dB）。

（5）稳态振动：观测时间内振级变化不大的环境振动。

（6）冲击振动：具有突发性振级变化的环境振动。

（7）无规振动：未来任何时刻不能预先确定振级的环境振动。

2. 测量仪器

振动测量和噪声测量有关，部分仪器可通用。只要将噪声测量系统中声音传感器换成振动传感器，将声音计权网络换成振动计权网络，就成为振动测量系统。但振动频率往往低于噪声频率。人感觉振动以振动加速度表示，一般人的可感振动加速度为 0.03 $\mathrm{m/s^2}$，而感觉难受的振动加速度为 0.5 $\mathrm{m/s^2}$，不能容忍的振动加速度为 5 $\mathrm{m/s^2}$，人的可感振动频率最高为1 000 Hz，但仅对 100 Hz 以下振动才较敏感，而最敏感的振动频率是与人体共振频率数值相等或相近时。人体共振频率在直立时为 4~10 Hz，俯卧时为 3~5 Hz。用于测量环境振动的仪器，其性能必须符合 ISO/DP 8401：2005 有关条款的规定。测量系统每年至少送计量部门校准一次。

3. 测量结果及读值方法

(1) 测量结果

测量结果为铅垂向 Z 振级。

(2) 读数方法和评价量

① 本测量方法采用的仪器时间计权常数为 1 s。

② 稳态振动:每个测点测量一次,取 5 s 内的平均示数作为评价量。

③ 冲击振动:取每次冲击过程的最大示数为评价量。对于重复出现的冲击振动,以 10 次读数的算术平均值为评价量。

④ 无规振动:每个测点等间隔地读取瞬时示数。采样间隔不大于 5 s,连续测量时间不少于 1 000 s,以测量数据的 VL_{Z10} 值为评价量。

⑤ 铁路振动:读取每次列车通过过程中的最大示数,每个测点连续测量 20 次列车,以 20 次读值的算术平均值为评价量。

4. 测量位置及检振器的安装

(1) 测量位置:测点置于各类区域建筑物室外 0.5 m 以内振动敏感处,必要时,测点置于建筑物室内地面中央。

(2) 检振器的安装:确保检振器平稳地安放在平坦、坚实的地面上。避免置于如地毯、草地、沙地或雪地等松软的地面上。检振器的灵敏度主轴方向与测量方向一致。

5. 测量条件

测量时振源应处于正常工作状态,应避免足以影响环境振动测量值的其他环境因素,如剧烈的温度梯度变化、强电磁场、强风、地震或其他非振动污染源引起的干扰。

第二节 核和电磁辐射监测

核辐射和电磁辐射监测是环境保护工作的重要组成部分,核安全设备、核电厂、核燃料运输和核技术的广泛应用可能使环境中的放射性和辐射水平高于天然本底值,甚至超过规定标准,造成污染,危害人体和生物。工业、科学、医疗射频设备、高压电力设备、家用电器设备、信息技术设备等的使用都会在一定程度上带来电磁辐射污染,因此,需要对环境中核辐射和电磁辐射进行规范性的监测和监督。

一、基础知识

(一) 核辐射的基础知识

放射性物质以波或微粒形式发射出的能量叫作核辐射。放射性是指一种不稳定原子核(放射性物质)自发地衰变的现象,通常伴随发出能导致电离的辐射(如 α、β、γ 等放射性)。天然存在的放射性核素具有自发放出射线的特性,称为天然放射性;而通过核反应,由人工制造的放射性核素的放射性,称为人工放射性。核辐射是原子核从一种结构或一种能量状态转变为另一种结构或另一种能量状态过程中所释放出来的微观粒子流。核辐射可以引起物质的电离或激发,故称为电离辐射。电离辐射又分为直接致电离辐射和间接致电离辐射。直接致电离辐射包括质子等带电粒子。间接致电离辐射包括光子、中子等不带电粒子。

辐射是一种特殊的能量传递方式。通常可分为两大类,即粒子辐射与电磁辐射。前者

包括 α 粒子、β 粒子及各种原子核反应或放射性核素自然衰变过程中所放出的高速带电粒子和中子等；后者包括可见光、红外线、紫外线、X 射线和 γ 射线等。辐射一般指上述物理现象，即波动能量或微观粒子束本身，有时亦指一种物理过程，如太阳辐射，既指从太阳向周围辐射过程中的太阳光，又指这个辐射过程。单独“辐射”两字通常指电磁辐射。

1. 放射性衰变的类型

原子是由原子核和围绕原子核按一定能级运行的电子所组成的。原子核由质子和中子组成，它们又称为核子。有些原子核是不稳定的，能自发地改变核结构，这种现象称为核衰变。在核衰变过程中总是放射出具有一定动能的带电或不带电粒子，即 α、β 和 γ 射线，这种现象称为放射性。例如，核素 $^{226}_{88}Ra$ 和 $^{60}_{27}Co$ 的核衰变可用图 7-10 表示。图中数字分别标明了核衰变过程的半衰期（$T_{1/2}$）、分支衰变的强度比例和以兆电子伏特（MeV）为单位的衰变能。

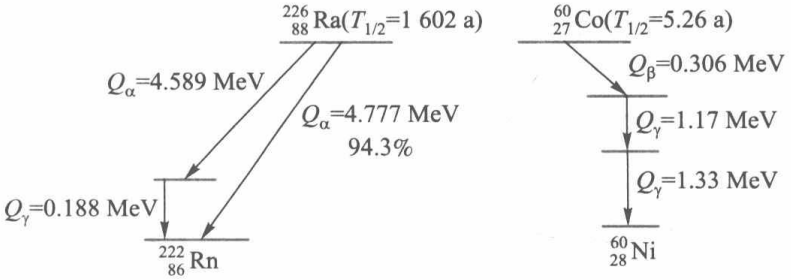


图 7-10　$^{226}_{88}Ra$ 和 $^{60}_{27}Co$ 的核衰变

决定放射性核素性质的基本要素是放射性衰变类型、放射性活度和半衰期。

（1）α 衰变

α 衰变是不稳定重核（一般原子序数大于 82）自发放出 $^{4}_{2}He$ 核（α 粒子）的过程。如 $^{226}_{88}Ra$ 的 α 衰变可写成：

$$^{226}_{88}Ra \rightarrow ^{222}_{86}Rn + ^{4}_{2}He$$

不同核素所放出的 α 粒子的动能不等，一般为 2~8 MeV。$^{222}_{86}Rn$、$^{218}_{84}Po$、$^{210}_{84}Po$ 等核素在衰变时放出单能 α 射线；$^{231}_{91}Pa$、$^{226}_{88}Ra$、$^{212}_{83}Bi$ 等核素在衰变时放出几种能量不同的 α 射线和能量较低的 γ 射线。图 7-10 所示的 $^{226}_{88}Ra$ 衰变有两种方式（分支衰变），第一种方式是 $^{226}_{88}Ra$ 放射出 4.777 MeV 的 α 粒子后变成基态的 $^{222}_{86}Rn$，这种方式的比例为 94.3%；第二种方式是 $^{226}_{88}Ra$ 放射出 4.589 MeV 的 α 粒子后变成激发态的 $^{222}_{86}Rn$，然后很快地跃迁至基态 $^{222}_{86}Rn$ 并放射出 0.188 MeV 的 γ 射线，这种衰变方式的比例为 5.7%。

α 粒子的质量大、速度小，照射物质时易使其原子、分子发生电离或被激发，但穿透能力小，只能穿过皮肤的角质层。

（2）β 衰变

β 衰变是放射性核素放射 β 粒子（即快速电子）的过程，它是原子核内质子和中子发生互变的结果。β 衰变可分为负 β（β^-）衰变、正 β（β^+）衰变和电子俘获三种类型。

① β^- 衰变：β^- 衰变是核素中的中子转变为质子并放出一个 β^- 粒子和中微子的过程。β^- 粒子实际上是带一个单位负电荷的电子。许多 β 衰变的放射性核素只放射 β^- 粒子，不伴随其他的射线，如 $^{14}_{6}C$、$^{32}_{15}P$、$^{90}_{38}Cs$ 等，但更多的 β 衰变的核素常常伴有 γ 射线，如 $^{60}_{27}Co$ 衰变时，除放射 β 粒子外，还放射两种 γ 射线。

β 射线的速度比 α 射线高 10 倍以上，其穿透能力较强，在空气中能穿透几米至几十米才被吸收；与物质作用时可使其原子电离，也能灼伤皮肤。

② β^+ 衰变：指核素中质子转变为中子并放射正电子和中微子的过程。

③ 电子俘获：指不稳定的原子核俘获一个核外电子，使核中的质子转变成中子并放出一个中微子的过程。因靠近原子核的 K 层电子被俘获的概率远大于其他层电子，故这种衰变又称为 K 电子俘获。例如：

$$^{55}_{26}\mathrm{Fe} \xrightarrow{\text{K 电子俘获}} {}^{55}_{25}\mathrm{Mn}+\text{中微子}$$

当 K 层电子被俘获后，该层产生空位，则更高能级的电子可来填充空位，同时放射特征 X 射线。

(3) γ 衰变

γ 射线是原子核从较高能级跃迁到较低能级或者基态时所放射的电磁辐射。这种跃迁对原子核的原子序数和原子量都没影响，所以称为同质异能跃迁。某些不稳定的核素经过 α 或 β 衰变后仍处于高能状态，很快(约 10^{-13} s)再发射出 γ 射线而达稳定态。

γ 射线是一种波长很短的电磁波(一般为 0.007～0.1 nm)，故穿透能力极强，它与物质作用时产生光电效应、康普顿效应、电子对生成效应等。

2. 放射性活度和半衰期

(1) 放射性活度(活度)

放射性活度指单位时间内发生核衰变的数目，可表示为：

$$A=-\frac{\mathrm{d}N}{\mathrm{d}t}=\lambda N \tag{7-29}$$

式中：A——放射性活度，s^{-1}，活度单位的专门名称为贝可，用符号 Bq 表示，1 Bq = 1 s^{-1}；

N——某时刻的放射性核素数；

t——时间，s；

λ——衰变常数，表示放射性核素在单位时间内的衰变概率。

(2) 半衰期

当放射性核素因衰变而减少到原来的一半时所需的时间称为半衰期($T_{1/2}$)。衰变常数(λ)与半衰期有下列关系：

$$T_{1/2}=\frac{0.693}{\lambda} \tag{7-30}$$

半衰期是放射性核素的基本特性之一，不同放射性核素的 $T_{1/2}$ 不同，如 $^{212}_{84}\mathrm{Po}$ 的 $T_{1/2}=3.0\times10^{-7}$ s，而 $^{238}_{92}\mathrm{U}$ 的 $T_{1/2}=4.5\times10^{9}$ a。因为放射性核素每个核的衰变并非同时发生而是有先后之分的，所以对一些 $T_{1/2}$ 长的放射性核素，一旦发生核污染，要通过衰变令其自行消失，需要的时间是十分长久的。例如，$^{90}_{38}\mathrm{Sr}$ 的 $T_{1/2}=29$ a，一定质量的 $^{90}_{38}\mathrm{Sr}$ 衰变掉 99.9% 所需时间可由下列公式算出：

$$\lambda=\frac{0.693}{T_{1/2}}=2.39\times10^{-2}(\mathrm{a}^{-1})$$

根据公式(7-29)，则有

$$N=N_0\mathrm{e}^{-\lambda t}$$

$$\lg\frac{N_0}{N}=\frac{\lambda\cdot t}{2.303}$$

$$t=2.303\times\frac{1}{2.39\times10^{-2}}\times\lg\frac{1}{0.001}\approx289(\text{a})$$

3. 照射量、吸收剂量和剂量当量

照射量和吸收剂量都是表征放射性粒子与物质作用后产生的效应及其量度的术语。

(1) 照射量

照射量定义为:

$$X=\frac{\mathrm{d}Q}{\mathrm{d}m} \tag{7-31}$$

式中:$\mathrm{d}Q$——γ 或 X 射线在空气中完全被阻止时,引起质量为 $\mathrm{d}m$ 的某一体积元空气电离所产生的带电粒子(正的或负的)的总电量值,C;

X——照射量,它的 SI 单位为 C/kg,与它暂时并用的专用单位是伦琴(R),简称伦。

$$1\ \text{R}=2.58\times10^{-4}\ \text{C/kg}$$

伦琴单位的定义是凡 1 伦琴 γ 或 X 射线照射 1 cm^3标准状态下(0 ℃、101.325 kPa)的空气,能引起空气电离而产生 1 静电单位正电荷和 1 静电单位负电荷的带电粒子。这一单位仅适用于 γ 和 X 射线透过空气介质的情况,不能用于其他类型的辐射和介质。

(2) 吸收剂量

吸收剂量是表示在电离辐射与物质发生相互作用时单位质量的物质吸收电离辐射能量大小的物理量。其定义用下式表示:

$$D=\frac{\mathrm{d}\bar{\varepsilon}}{\mathrm{d}m} \tag{7-32}$$

式中:D——吸收剂量;

$\mathrm{d}\bar{\varepsilon}$——电离辐射给予质量为 $\mathrm{d}m$ 的物质的平均能量。

吸收剂量的 SI 单位为 J/kg,单位的专门名称为戈瑞,简称戈,用符号 Gy 表示。

$$1\ \text{Gy}=1\ \text{J/kg}$$

与戈瑞暂时并用的专用单位是拉德(rad)

$$1\ \text{rad}=10^{-2}\ \text{Gy}$$

吸收剂量单位可适用于内照射和外照射。现已广泛应用于放射生物学、辐射化学、辐射防护等学科。

吸收剂量有时用吸收剂量率($\dot{D}$)来表示,它定义为单位时间内的吸收剂量,即

$$\dot{D}=\frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}t} \tag{7-33}$$

其单位为 Gy/s 或 rad/s。

(3) 剂量当量

剂量当量(H)定义为:在生物机体组织内所考虑的一个体积单元上吸收剂量、品质因数和所有其他修正因素的乘积,即

$$H=DQN \tag{7-34}$$

式中:D——吸收剂量,Gy;

Q——品质因数，其值取决于导致电离粒子的初始动能、射线种类和照射类型等（见表 7-20）；

N——所有其他修正因素。

表 7-20 中，外照射是指宇宙射线和地面上天然放射性核素放射的 β 和 γ 射线对人体的照射。内照射是指通过呼吸和消化系统进入人体内部的放射性核素造成的照射。

表 7-20 品质因数与照射类型、射线种类的关系

照射类型	射线种类	品质因数
外照射	X、γ	1
	热中子及能量小于 0.005 MeV 的中能中子	3
	中能中子(0.02 MeV)	5
	中能中子(0.1 MeV)	8
	快中子(0.5~10 MeV)	10
	重反冲核	20
内照射	β^-、β^+、γ、X	1
	α	10
	裂变碎片、α 射线中的反冲核	20

剂量当量(H)的 SI 单位为 J/kg，专用单位的名称为希沃特(Sv)。

$$1\ \text{Sv} = 1\ \text{J/kg}$$

与希沃特暂时并用的专用单位是雷姆(rem)：

$$1\ \text{rem} = 10^{-2}\ \text{Sv}$$

应用剂量当量来描述人体所受各种电离辐射的危害程度，可以表达不同种类的射线在不同能量和不同照射条件下所引起生物效应的差异。在计算剂量当量时，也就必须预先指定这些条件。对 β 射线或 γ 射线来说，以雷姆为单位的剂量当量和以拉德为单位的剂量在数值上是相等的。

单位时间内的剂量当量称为剂量当量率。其单位为 Sv/s 或 rem/s。此外，还有累积剂量、最大允许剂量、致死剂量等。

（二）电磁辐射的基础知识

电磁辐射是指以辐射形式传播的电磁噪声（电磁噪声是电磁骚扰的一个重要组成部分）。既然是以辐射形式传播，就应该像有用信号电磁场一样区分开远场和近场。远场区是与传播方向垂直的平面内电场的角度分布基本上与距天线的距离无关的场区。

1. 电磁场

电磁场是有内在联系、相互依存的电场和磁场的统一体的总称。随时间变化的电场产生磁场，随时间变化的磁场产生电场，两者互为因果，形成电磁场。电磁场可由变速运动的带电粒子引起，也可由强弱变化的电流引起，不论原因如何，电磁场总是以光速向四周传播，形成电磁波。电磁场是电磁作用的媒介，具有能量和动量，是物质的一种存在形式。电磁场的性质、特征及其运动变化规律由麦克斯韦方程组确定。

2. 辐射效率

天线辐射功率 P_0 对天线输入功率 P_{in} 的比值。

3. 辐射强度

点辐射源在某方向上单位立体角内传送的辐射通量，记作 I_e，即 $I_e = d\Phi_e/d\Omega$，式中 $d\Phi_e$ 是 $d\Omega$ 立体角内的辐射通量。辐射强度的 SI 单位为 W/Sr。

4. 近区场

以场源为零点或中心，在一个波长范围之内的区域，统称作近区场。由于作用方式为电磁感应，所以又称作感应场。感应场受场源距离的限制，在感应场内，电磁能量将随着离开场源距离的增大而比较快地衰减。近区场有如下特点。

（1）在近区场内，电场强度 E 与磁场强度 H 的大小没有确定的比例关系。一般情况下，电场强度值比较大，而磁场强度值比较小，有时很小；只是在槽路线圈等部位的附近，磁场强度值很大，而电场强度值很小，总的来看，电压高电流小的场源（如天线、馈线等）电场强度比磁场强度大得多，电压低电流大的场源（如电流线圈）磁场强度又远大于电场强度。

（2）近区场电磁场强度要比远区场电磁场强度大得多，而且近区场电磁场强度比远区场电磁场强度衰减速度快。

（3）近区场电磁感应现象与场源密切相关，近区场不能脱离场源而独立存在。

5. 远区场

相对于近区场而言，在一个波长之外的区域称远区场。它以辐射状态出现，所以也称辐射场。远区场已脱离了场源而按自己的规律运动。远区场电磁辐射强度衰减比近区场要缓慢。远区场有如下特点：

（1）远区场以辐射形式存在，电场强度和磁场强度之间具有固定关系，即

$$E = \sqrt{\mu_0/\varepsilon_0}\,H = 120\pi H \approx 377H$$

式中：E——电场强度，V/m；

H——磁场强度，A/m；

μ_0——真空磁导率，H/m；

ε_0——真空介电常数。

（2）E 与 H 互相垂直，而且又都与传播方向垂直。

（3）电磁波在真空中的传播速度为

$$c = 1/\sqrt{\varepsilon_0\mu_0} \approx 3\times10^8\,(\mathrm{m/s})$$

二、环境中的放射性和辐射

（一）环境中放射性的来源

环境中的放射性来源于天然的和人为的放射性核素。

1. 天然放射性的来源

（1）宇宙射线及其产生的放射性核素

宇宙射线是一种从宇宙空间射到地面来的射线，由初级宇宙射线和次级宇宙射线组成。初级宇宙射线指从宇宙空间射到地球大气层的高能辐射，主要成分为质子（83%～89%）、α

粒子(10%~15%)及原子序数 $Z \geqslant 3$ 的轻核和高能电子(1%~2%),这种射线能量很高,可达 10^{20}MeV 以上。次级宇宙射线是初级宇宙射线进入大气层后与空气中的原子核相互碰撞,引起核反应并产生一系列其他粒子,通过这些粒子自身转变或进一步与周围物质发生作用,就形成次级宇宙射线。在海平面上所观察到的次级宇宙射线由介子(约 70%)、核子和电子(约 30%)组成。其强度在不同纬度和海拔有所不同。

由宇宙射线与大气层、土壤、水中的核素发生反应产生的放射性核素有 20 余种,其中具有代表性的有 $^{14}N(n,T)$ 和 ^{12}C 反应产生的氚,$^{14}N(n,P)$ 与 ^{14}C 反应产生的 ^{14}C。天然性的氚,有 1/4 是由宇宙射线中的中子与 ^{14}N 作用产生的,其余的是大气中原子核被宇宙射线中的高能粒子击碎后形成的。天然存在的 ^{14}C 是宇宙射线中的中子和天然存在的 ^{14}N 作用得到的核反应产物。

(2) 天然系列放射性核素

多数天然放射性核素在地球起源时就存在于地壳之中,经过天长日久的地质年代,母体和子体之间已达到放射性平衡,从而建立了放射性核素的系列。这种系列有三个(见图 7-11),即铀系,其母体是 $^{238}_{92}U$;锕系,其母体是 $^{235}_{92}U$;钍系,其母体是 $^{232}_{90}Th$。这些母体具有极长的半衰期;每一个系列中都含有放射性气体 Rn 核素,且末端都是稳定的 Pb 核素。

(3) 自然界中单独存在的核素

这类核素约有 20 种,如存在于人体中的 ^{40}K($T_{1/2} = 1.26\times10^{9}$ a)。它们的一个特点是具有极长的半衰期,其中最长者为 ^{209}Bi,$T_{1/2}$ 大于 2×10^{18} a,而 ^{40}K 是其中半衰期最短的。它们的另一个特点是强度极弱,只有采用极灵敏的检测技术才能发现它们。

2. 人为放射性的来源

引起环境放射性污染的主要来源是生产和应用放射性物质的单位所排出的放射性废物,以及核武器爆炸、核事故等产生的放射性物质。

(1) 核试验及航天事故

包括大气层核试验、地下核爆炸冒顶事故及外层空间核动力航天事故等。其核裂变产物包括 200 多种放射性核素,如 ^{89}Sr、^{90}Sr、^{137}Cs、^{131}I、^{14}C、^{239}Pu 等,还有核爆炸过程中产生的中子与大气、土壤、建筑材料中的核素发生核反应形成的中子活化产物,如 ^{3}H、^{14}C、^{32}P、^{42}K、^{55}Fe、^{59}Fe、^{56}Mn 等,以及剩余未起反应的核素如 ^{235}U、^{239}Po 等。

核爆炸,尤其是大气层里的核爆炸后形成高温(上百万摄氏度)火球,使其中的裂变碎片及卷进火球的尘埃等变为蒸汽,在火球膨胀和上升过程中,因与大气混合和热辐射损失,温度逐渐降低,便凝结成微粒或附着在其他尘粒上而形成放射性沉降物(气溶胶)。粒径>0.1 mm 的沉降粒子在核爆炸后一天内即可在当地降落;粒径<25 μm 的气溶胶粒子可长期飘浮在大气中,称为放射性尘埃。放射性尘埃在大气平流层的滞留时间一般认为是 0.3~3 a,主要放射性核素是长寿命的 ^{90}Sr、^{137}Cs 和 ^{14}C 等。对流层中的气溶胶粒子沉降时间为几天到几个月,并可被雨、雪、雾从大气中除去,污染水体和土壤。对流层中的裂变产物含大量半衰期为数日至数十日的核素,如 ^{89}Sr、^{95}Zr、^{131}I、^{40}Ba 等。

(2) 核工业

包括原子能反应堆、原子能电站、核动力舰艇等。它们在运行过程中排放含各种核裂变产物的三废排放物;特别是发生事故时,将会有大量放射性物质泄漏到环境中去,造成严重污染事故。如英国温茨凯尔制钚厂反应堆事故、美国三哩岛和苏联切尔诺贝利核电站事故等。

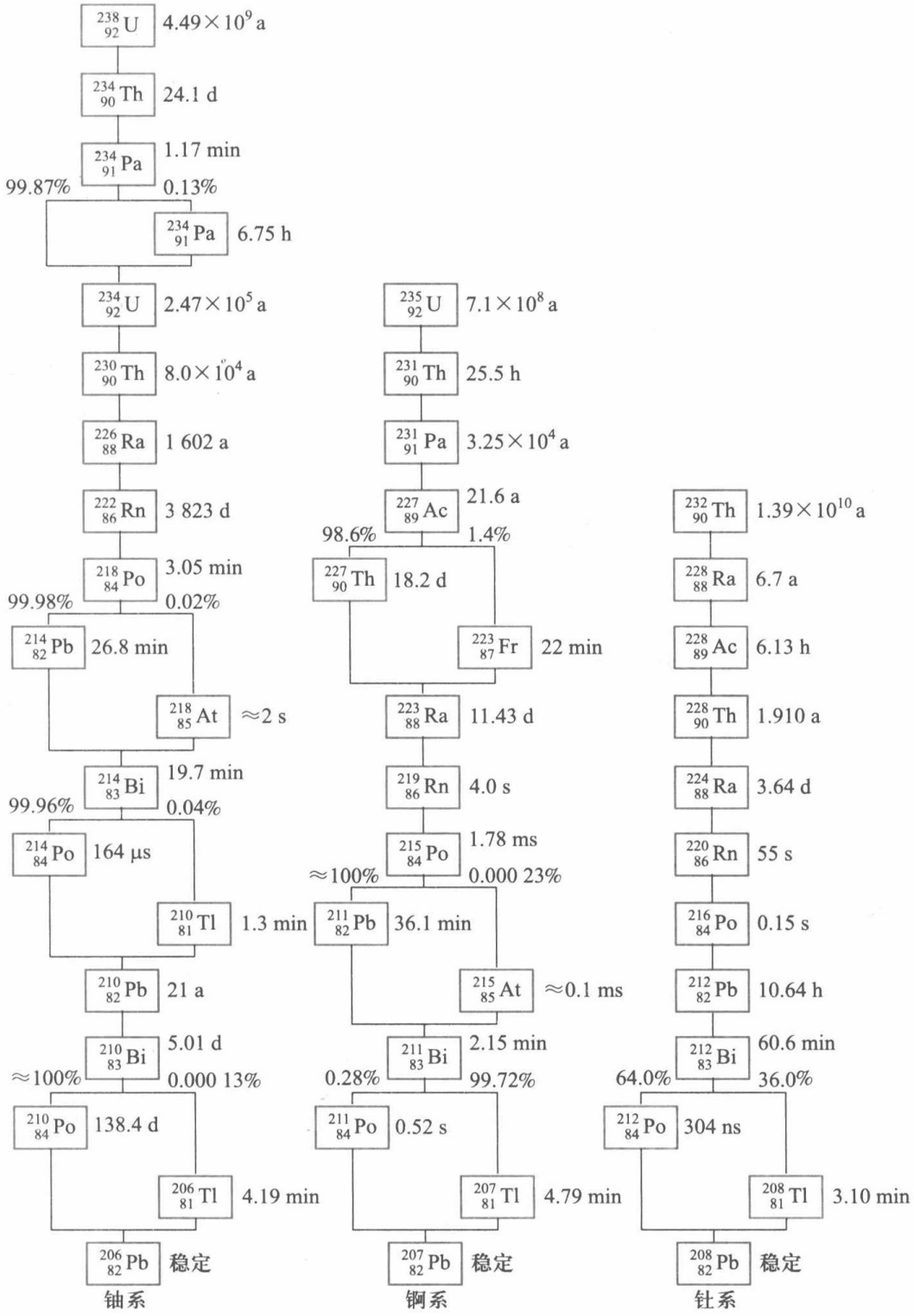


图 7-11　天然系列放射性核素

（3）工农业、医学、科研等部门的排放废物

这些部门使用放射性核素日益广泛，其排放废物也是主要的人为污染源之一。例如，医学上使用^{60}Co、^{131}I等放射性核素已达几十种，发光钟表工业应用放射性同位素作长期的光激发源，科研部门利用放射性同位素进行示踪试验等。

（4）放射性矿的开采和利用

在稀土金属和其他共生金属矿开采、提炼过程中，其三废排放物中含有铀、钍、氡等放射

性核素，将造成所在局部地区的污染。

（二）放射性核素在环境中的分布

1. 在土壤和岩石中的分布

土壤和岩石中天然放射性核素的含量变动很大，主要取决于岩石层的性质和土壤的类型。某些天然放射性核素在土壤和岩石中放射性比活度的估计值列于表 7-21。

表 7-21 土壤和岩石中天然放射性核素的放射性比活度 单位：Bq/g

核素	土壤	岩石
^{40}K	$2.96\times10^{-2}\sim8.88\times10^{-2}$	$8.14\times10^{-2}\sim8.14\times10^{-1}$
^{226}Ra	$3.7\times10^{-3}\sim7.03\times10^{-2}$	$1.47\times10^{-2}\sim4.81\times10^{-2}$
^{232}Th	$7.4\times10^{-4}\sim5.55\times10^{-2}$	$3.7\times10^{-3}\sim4.81\times10^{-2}$
^{238}U	$1.11\times10^{-3}\sim2.22\times10^{-2}$	$1.47\times10^{-2}\sim4.81\times10^{-2}$

资料来源：本表摘自俞誉福，毛家骏．环境污染与人体保健[M]．上海：复旦大学出版社，1985.

2. 在水体中的分布

海水中的天然放射性核素主要是^{40}K、^{87}Rb和U系元素，其含量与所处地理区域、流动状态、淡水和淤泥入海情况等因素有关。淡水中天然放射性核素的含量与所接触的岩石、水文地质、大气交换及自身理化性质等因素有关。一般地下水所含放射性核素高于地表水，且U、Ra的含量变化较大。表 7-22 列出各类淡水中^{226}Ra及其子体产物的放射性比活度。

表 7-22 各类淡水中^{226}Ra及其子体产物的放射性比活度 单位：Bq/L

核素	矿泉及深井水	地下水	地表水	雨水
^{226}Ra	$3.7\times10^{-2}\sim3.7\times10^{-1}$	$<3.7\times10^{-2}$	$<3.7\times10^{-2}$	—
^{222}Rn	$3.7\times10^{2}\sim3.7\times10^{3}$	3.7～37	3.7×10^{-1}	$3.7\times10\sim3.7\times10^{3}$
^{210}Pb	$<3.7\times10^{-3}$	$<3.7\times10^{-3}$	$<1.85\times10^{-2}$	$1.85\times10^{-2}\sim1.11\times10^{-1}$
^{210}Po	$\approx7.4\times10^{-4}$	$\approx3.7\times10^{-4}$	—	$\approx1.85\times10^{-2}$

资料来源：本表摘自胡名操.环境保护实用数据手册[M]．北京：机械工业出版社，1990.

3. 在大气中的分布

大多数放射性核素均可出现在大气中，但主要是Rn的同位素（特别是^{222}Rn），它是Ra的衰变产物，能从含Ra的岩石、土壤、水体和建筑材料中逸散到大气，其衰变产物是金属元素，极易附着于气溶胶颗粒上。

大气中Rn的浓度与气象条件有关，日出前浓度最高，日中较低，两者间可相差10倍以上。一般情况下，陆地和海洋上的近地面大气中Rn的浓度分别为$1.11\times10^{-3}\sim9.6\times10^{-3}$ Bq/L和$1.9\times10^{-5}\sim2.2\times10^{-3}$ Bq/L。

4. 在动、植物组织中的分布

任何动、植物组织中都含有一些天然放射性核素，主要有^{40}K、^{226}Ra、^{14}C、^{210}Pb和^{210}Po等，其含量与这些核素参与环境和生物体之间的物质交换过程有关，如植物组织中核素含量与土壤、水、肥料中的核素含量有关；动物组织中核素含量与饲料、饮水中的核素含量有关。

（三）人为辐射场源

人为辐射的产生源种类、产生时间和地区，以及频率分布特性是多种多样的。若根据辐射源的规模大小对人为辐射进行分类，可分为下述三类。

（1）城市杂波辐射

即使在附近没有特定的人为辐射源，也可能有发生于远处多数辐射源合成的杂波。城市杂波与各辐射源电波波形和产生机构等方面的关系不大，但它与城市规模和利用电气设备的文化活动、生产服务和家用电器等因素有直接的关系，呈正比例。城市杂波没有特殊的极化面，大致可以看成连续波。

在我国，城市杂波辐射就是环境电磁辐射，这是一个重要的概念，它是评价大环境质量的一个重要参数，也是城市规划和治理诸方面的一个重要依据。

（2）建筑物杂波

在变电站所、工厂企业和大型建筑物，以及建筑物中多数辐射源会产生一种杂波，称为建筑物杂波。这种杂波多从接收机之外的部分串入接收机之中，产生干扰。建筑物杂波一般呈冲击性与周期性波形，可以认为是冲击波。

（3）单一杂波辐射

它是特定的电气设备与电子装置工作时产生的杂波辐射，因设备与装置的不同而具有特殊的波形和强度。单一杂波辐射的主要成分是工、科、医设备（简称 ISM 设备）的电磁辐射，这类设备对信号的干扰程度与设备的构造、功率、频率、发射天线形式、设备与接收机的距离，以及周围的地形地貌有密切关系。

三、核辐射与电磁辐射防护标准

为了保障核安全，预防与应对核事故，安全利用核能，保护公众和从业人员的安全与健康，保护生态环境，促进经济社会可持续发展，我国制定了《中华人民共和国核安全法》。为了防治放射性污染，保护环境，保障人体健康，促进核能、核技术的开发与和平利用，我国制定了《中华人民共和国放射性污染防治法》。为贯彻《中华人民共和国环境保护法》和《中华人民共和国放射性污染防治法》，防治放射性污染，改善环境质量，保护人体健康，我国制定了《核动力厂环境辐射防护规定》（GB 6249—2011）等防治标准。为了防治电磁辐射污染，我国制定了《电磁环境控制限值》（GB 8702—2014），规定了电磁环境中控制公众暴露的电场、磁场、电磁场的场量限值。下面介绍我国的部分标准。

（一）职业性放射性工作人员和居民的年最大允许剂量当量（见表 7-23）

表 7-23　职业性放射性工作人员和居民的年最大允许剂量当量

受照射部位		职业性放射性工作人员的年最大允许剂量当量/Sv①	放射性工作场所、相邻及附近地区工作人员和居民的年最大允许剂量当量/Sv①	广大居民的年最大允许剂量当量/Sv②
器官分类	器官名称			
第一类	全身、性腺、红骨髓、眼晶体	5.0×10^{-2}	5.0×10^{-3}	5.0×10^{-4}
第二类	皮肤、骨、甲状腺	3.0×10^{-1}	3.0×10^{-2}②	1.0×10^{-2}

续表

受照射部位		职业性放射性工作人员的年最大允许剂量当量/Sv	放射性工作场所、相邻及附近地区工作人员和居民的年最大允许剂量当量/Sv	广大居民的年最大允许剂量当量/Sv
器官分类	器官名称			
第三类	手、前臂、足踝	7.55×10^{-1}	7.5×10^{-2}	2.5×10^{-2}
第四类	其他器官	1.5×10^{-1}	1.5×10^{-2}	5.0×10^{-3}

注：① 表内所列数值均指内、外照射的总剂量当量，不包括天然本底照射和医疗照射。

② 16岁以下人员甲状腺的限制剂量当量为 1.5×10^{-2} Sv/a。

（二）露天水源中限制放射性比活度和放射性工作场所空气中最大允许放射性比活度

表7-24为与环境关系密切的部分放射性核素的限制放射性比活度和最大允许放射性比活度。

表7-24 部分放射性核素在露天水源中的限制放射性比活度和放射性工作场所空气中的最大允许放射性比活度

放射性核素		露天水源中的限制放射性比活度①/(Bq·L^{-1})	放射性工作场所空气中的最大允许放射性比活度②/(Bq·L^{-1})
名称	符号		
氚	^{3}H	1.1×10^{4}	1.9×10^{2}
铍	^{7}Be	1.9×10^{4}	3.7×10
碳	^{14}C	3.7×10^{3}	1.5×10^{2}
硫	^{35}S	2.6×10^{2}	1.1×10
磷	^{32}P	1.9×10^{2}	2.6
氩	^{41}Ar	—	7.4×10
钾	^{42}K	2.2×10^{2}	3.7
铁	^{55}Fe	7.4×10^{3}	3.3×10
钴	^{60}Co	3.7×10^{2}	3.3×10^{-1}
镍	^{59}Ni	1.1×10^{3}	1.9×10
锌	^{65}Zn	3.7×10^{2}	2.2
氪	^{85}Kr	—	3.7×10^{2}
锶	^{90}Sr	2.6	3.7×10^{-2}
碘	^{131}I	2.2×10	3.7×10^{-1}
氙	^{131}Xe	—	3.7×10^{2}

续表

放射性核素		露天水源中的限制放射性比活度/(Bq·L^{-1})	放射性工作场所空气中的最大允许放射性比活度/(Bq·L^{-1})
名称	符号		
铯	^{137}Cs	3.7×10	3.7×10^{-1}
氡	^{220}Rn③	—	1.1×10
	^{222}Rn③	—	1.1
镭	^{226}Ra	1.1	1.1×10^{-3}
铀	^{235}U	3.7×10	3.7×10^{-3}
钍	^{232}Th	3.7×10^{-1}	7.4×10^{-3}

注:① 露天水源中的限制放射性比活度是为广大居民规定的,其他人员也适用此标准。

② 放射性工作场所空气中的最大允许放射性比活度是为职业放射性工作人员规定的,工作时间每周按 40 h 计算。

③ 矿井下^{222}Rn子体或^{220}Rn子体的 α 潜能值不得大于 4×10^{4} MeV/L。

放射性核素在放射性工作场所以外地区空气中的最大允许放射性比活度,按表 7-24 放射性工作场所空气中的最大允许放射性比活度乘以表 7-25 所列控制比值计算。

表 7-25　控 制 比 值

放射性核素	控制比值	
	放射性工作场所相邻及附近地区	广大居民区
^{3}H、^{35}S、^{41}Ar、^{85}Kr、^{131}Xe	1/30	1/300
^{14}C、^{55}Fe、^{59}Ni、^{65}Zn、^{90}Sr、^{226}Ra	1/30	1/200
其他放射性核素	1/30	1/100

(三) 核动力厂环境辐射防护规定

核动力厂必须按每堆实施放射性流出物年排放总量的控制,对于热功率为 3 000 MW 的反应堆,其控制值见表 7-26 和表 7-27。对于热功率大于或小于 3 000 MW 的反应堆,应根据其功率按照表 7-26 和表 7-27 的规定适当调整。

表 7-26　气载放射性流出物控制值　　单位:Bq/a

	轻水堆	重水堆
惰性气体	6×10^{14}	
I	2×10^{10}	
粒子(半衰期≥8 d)	5×10^{10}	
^{14}C	7×10^{11}	1.6×10^{12}
^{3}H	1.5×10^{13}	4.5×10^{14}

表 7-27 液态放射性流出物控制值 单位:Bq/a

	轻水堆	重水堆
^{3}H	7.5×10^{13}	3.5×10^{14}
^{14}C	1.5×10^{11}	2×10^{11}(除^{3}H外)
其余核素	5.0×10^{10}	

(四) 电场、磁场、电磁场的公众暴露控制限值

为控制电场、磁场、电磁场所致公众暴露,环境中电场、磁场、电磁场场量参数的公众暴露控制限值如表 7-28 所示。

表 7-28 公众暴露控制限值

频率范围	电场强度/($V\cdot m^{-1}$)	磁场强度/($A\cdot m^{-1}$)	磁感应强度/μT	等效平面波功率密度/($W\cdot m^{-2}$)
1~8 Hz	8 000	$32\,000/f^2$	$40\,000/f^2$	—
8~25 Hz	8 000	$4\,000/f$	$5\,000/f$	—
0.025~1.2 kHz	$200/f$	$4/f$	$5/f$	—
1.2~2.9 kHz	$200/f$	3.3	4.1	—
2.9~57 kHz	70	$10/f$	$12/f$	—
57~100 kHz	$4\,000/f$	$10/f$	$12/f$	—
0.1~3 MHz	40	0.1	0.12	4
3~30 MHz	$67/f^{1/2}$	$0.17/f^{1/2}$	$0.21/f^{1/2}$	$12/f$
30~3 000 MHz	12	0.032	0.04	0.4
3 000~15 000 MHz	$0.22f^{1/2}$	$0.000\,59f^{1/2}$	$0.000\,74f^{1/2}$	$f/7\,500$
15~300 GHz	27	0.073	0.092	2

注:1. 频率f的单位为所在行中第一栏的单位。

2. 0.1~3 MHz 频率,场量参数是任意 6 min 内的均方根值。

3. 100 kHz 以下频率,需同时限制电场强度和磁感应强度;100 kHz 以上频率,在远场区,可以只限制电场强度或磁场强度,或等效平面波功率密度,在近场区,需同时限制电场强度和磁场强度。

4. 架空输电线路线下的耕地、园地、牧草地、畜禽饲养地、养殖水面、道路等场地,其频率为 50 Hz 的电场强度控制限值为10 kV/m,且应给出警示和防护指示标志。

对于脉冲电磁波,除满足上述要求外,其功率密度的瞬时峰值不得超过表 7-28 中所列限值的 1 000 倍,或场强的瞬时峰值不得超过表 7-28 中所列限值的 32 倍。

四、放射性测量实验室和检测器

由于放射性监测的对象是放射性物质,为保证操作人员的安全,防止污染环境,对实验室有特殊的设计要求,并需要制定严格的操作规程。测量放射性需要使用专门的检测器。本节对这两方面内容做简单介绍。

（一）放射性测量实验室

放射性测量实验室分为两个部分，一是放射化学实验室，二是放射性计测实验室。

1. 放射化学实验室

放射性样品的处理一般应在放射化学实验室内进行。为得到准确的监测结果和考虑操作安全问题，该实验室内应符合以下要求：① 墙壁、门窗、天花板等要涂刷耐酸油漆，电灯和电线应装在墙壁内；② 有良好的通风设施，大多数处理样品操作应在通风橱内进行，通风马达应装在管道外；③ 地面及各种家具面要用光平材料制作，操作台面上应铺塑料布；④ 洗涤池最好不要有尖角，放水用足踏式龙头，下水管道尽量少用弯头和接头等。此外，实验室工作人员应养成整洁、小心的优良工作习惯，工作时穿戴防护服、手套、口罩，佩戴个人剂量监测仪等；操作放射性物质时用夹子、镊子、盘子、铅玻璃防护屏等器具，工作完毕后立即清洗所用器具并放在固定地点，还需洗手和淋浴；实验室必须经常打扫和整理，配置专用放射性废物桶和废液缸。对放射源要有严格的管理制度，实验室工作人员要定期进行体检。

上述要求的严格程度也随实际操作放射性的水平而异。对操作具有微量放射性的环境类样品的实验室，上述各项措施中有些可以省略或修改。

2. 放射性计测实验室

放射性计测实验室装备有灵敏度高、选择性和稳定性好的放射性计量仪器和装置。设计实验室时，特别要考虑放射性本底问题。实验室内放射性本底来源于宇宙射线、地面和建筑材料，甚至来源于测量用的屏蔽材料中所含的微量放射性物质，以及邻近放射化学实验室的放射性沾污等。对于消除或降低本底的影响，常采用两种措施，一是根据其来源采取相应措施，使之降到最低程度，二是通过数据处理，对测量结果进行修正。此外，要求实验室供电电压和频率十分稳定，各种电子仪器应有良好的接地和进行有效的电磁屏蔽；室内最好保持恒温。

（二）放射性检测器

放射性检测器种类多，需根据监测目的、试样形态、射线类型、强度，以及能量等因素进行选择。表 7-29 列举了不同类型的常用放射性检测器。

表 7-29　各种常用放射性检测器

射线类型	检测器	特点
α 射线	闪烁检测器	检测灵敏度低，探测面积大
	正比计数管	检测效率高，技术要求高
	半导体检测器	本底小，灵敏度高，探测面积小
	电流电离室	测较大放射性活度
β 射线	正比计数管	检测效率较高，装置体积较大
	盖革计数管	检测效率较高，装置体积较大
	闪烁检测器	检测效率较低，本底小
	半导体检测器	探测面积小，装置体积小
γ 射线	闪烁检测器	检测效率高，能量分辨能力强
	半导体检测器	能量分辨能力强，装置体积小

放射性检测器检测放射性的基本原理基于射线与物质间相互作用所产生的各种效应，包括电离、发光、热效应、化学效应和能产生次级粒子的核反应等。最常用的检测器有三类，即电离型检测器、闪烁检测器和半导体检测器。

1. 电离型检测器

电离型检测器是利用射线通过气体介质时，使气体发生电离的原理制成的检测器。电离型检测器有电流电离室、正比计数管和盖革计数管（GM 计数管）三种。电流电离室是测量由于电离作用而产生的电离电流，适用于测量强放射性；正比计数管和盖革计数管则是测量由每个入射粒子引起电离作用而产生的脉冲式电压变化，从而对入射粒子逐个计数，适用于测量弱放射性。以上三种检测器之所以有不同的工作状态和不同的功能，主要是因为对它们施加的工作电压不同，从而引起电离过程的不同。

（1）电流电离室

这种检测器用来研究由带电粒子所引起的总电离效应，也就是测量辐射强度及其随时间的变化。由于这种检测器对任何电离都有响应，所以不能用于甄别射线类型。

图 7-12 是电流电离室工作原理示意图。A、B 是两块平行的金属板，加于两板间的电压为 U_{AB}（可变），室内充空气或其他气体。当有射线进入电流电离室时，气体电离产生的阳离子和电子在外加电场作用下，分别向异极移动，电阻（R）上即有电流通过。电流与电压的关系：开始时，随电压增大电流不断增加，待电离产生的离子全部被收集后，相应的电流达到饱和，如进一步有限地增加电压，则电流不再增加，电流达到饱和时对应的电压称为饱和电压，饱和电压范围称为电流电离室的工作区。

由于电离电流很微小（通常在 10^{-12} A 左右或更小），所以需要用高倍数的电流放大器放大后才能测量。

（2）正比计数管

这种检测器在图 7-13 所示的电流-电压关系曲线中的正比区（CD 段）工作。在此，电离电流突破饱和值，随电压增加继续增大。这是由于在这样的工作电压下，能使初级电离产生的电子在收集极附近高度加速，并在前进中与气体碰撞，使之发生次级电离，而次级电子又可能再发生三级电离，如此形成“电子雪崩”，使电流放大倍数达 10^4 左右。由于输出脉冲大小正比于入射粒子的初始电离能，故定名为正比计数管。

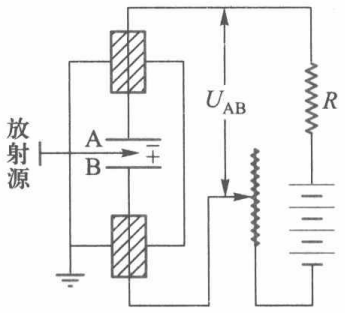


图 7-12 电流电离室工作原理示意图

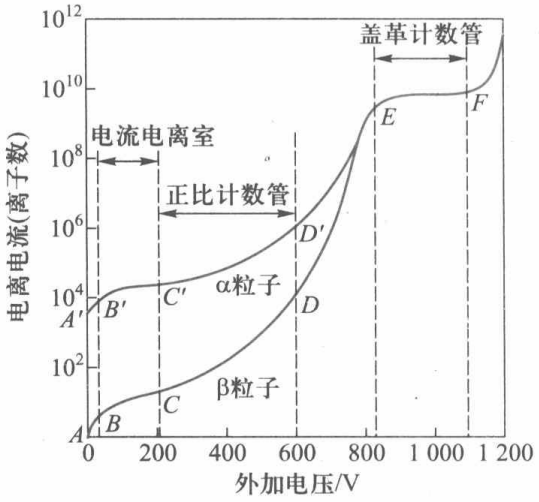


图 7-13 α、β 粒子的电离电流与外加电压的关系曲线

正比计数管内充甲烷(或氩气)和烃类气体,充气压力同大气压;两极间电压根据充气的性质选定。这种计数管普遍用于 α 和 β 粒子计数,具有性能稳定、本底响应低等优点。因为给出的脉冲幅度正比于初级致电离粒子在管中所消耗的能量,所以还可用于能谱测定,但要求的条件是初级粒子必须将它的全部能量损耗在计数管的气体之内。由于这个原因,它大多用于低能 γ 射线的能谱测定和鉴定放射性核素用的 α 射线的能谱测定。

(3) 盖革计数管

盖革计数管是目前应用最广泛的放射性检测器,被普遍用于检测 β 射线和 γ 射线强度。这种检测器对进入灵敏区域的粒子有效计数率接近 100%。它的特点是,对不同射线都给出大小相同的脉冲(见图 7-13 中盖革计数管工作区段 *EF* 线的形状),因此不能用于区别不同的射线。

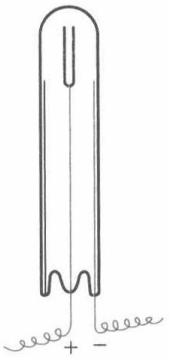


图 7-14　盖革计数管

常见的盖革计数管如图 7-14 所示。在一个密闭玻璃管中间固定一条细丝作为阳极,管内壁涂一层导电物质或另放进一个金属圆筒作为阴极,管内充约 1/5 大气压的惰性气体和少量猝灭气体(如乙醇、乙醚、溴等),猝灭气体的作用是防止计数管在一次放电后发生连续放电。

图 7-15 是用盖革计数管测量射线强度的装置示意图。为减小本底计数和达到防护目的,一般将盖革计数管放在铅或生铁制成的屏蔽室中,其他部件装配在一个仪器外壳内,合称定标器。

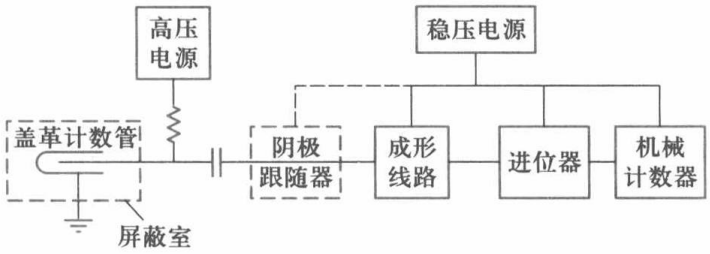
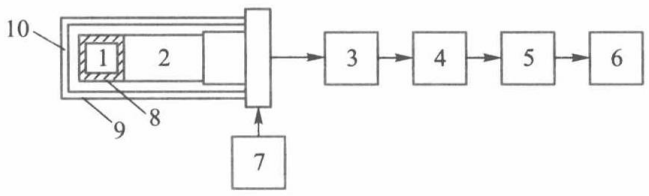


图 7-15　用盖革计数管测量射线强度的装置示意图

2. 闪烁检测器

闪烁检测器是利用射线与物质作用发生闪光的仪器。它具有一个受带电粒子作用后其内部原子或分子被激发而发射光子的闪烁体。当射线照在闪烁体上时,便发射出荧光光子,并且利用光导和反光材料等将大部分光子收集在光电倍增管的光阴极上。光子在灵敏阴极上打出光电子,经过倍增放大后在阳极上产生电压脉冲,此脉冲还是很小的,需再经电子线路放大和处理后记录下来。图 7-16 是这种检测器测量装置的工作原理。



1. 闪烁体;2. 光电倍增管;3. 前置放大器;4. 主放大器;5. 脉冲幅度分析器;
6. 定标器;7. 高压电源;8. 光导材料;9. 暗盒;10. 反光材料。

图 7-16　闪烁检测器测量装置的工作原理

闪烁体的材料可用 ZnS、NaI、蒽、芪等无机和有机物质，其性能列于表 7-30 中。探测 α 粒子时，通常用 ZnS(Ag)粉末；探测 γ 射线时，可选用密度大、能量转化率高、可制成体积较大并且透明的 NaI(Tl)晶体；蒽等有机材料发光持续时间短，可用于高速计数和测量短寿命核素的半衰期。

表 7-30 主要闪烁体材料性能

物质	密度/($g \cdot cm^{-3}$)	最大发光波长/nm	对 β 射线的相对脉冲高度	闪光持续时间/($10^{-8}s$)
ZnS(Ag)粉①	4.10	450	200	4~10
NaI(Tl)①	3.67	420	210	30
蒽	1.25	440	100	3
芪	1.15	410	60	0.4~0.8
液体闪烁体	0.86	350~450	40~60	0.2~0.8
塑料闪烁体	1.06	350~450	28~48	0.3~0.5

注：① Ag、Tl 是激活剂。

闪烁检测器以其高灵敏度和高计数率的优点而被用于测量 α、β、γ 辐射强度。由于它对不同能量的射线具有很高的分辨率，所以可用测量能谱的方法鉴别放射性核素。这种仪器还可以测量照射量和吸收剂量。

3. 半导体检测器

半导体检测器的工作原理与电离型检测器相似，但其检测元件是固态半导体。当放射性粒子射入这种元件后，产生电子-空穴对，电子和空穴受外加电场的作用，分别向两极运动，并被电极收集，从而产生脉冲电流，再经放大后，由多道分析器或计数器记录，如图 7-17 所示。

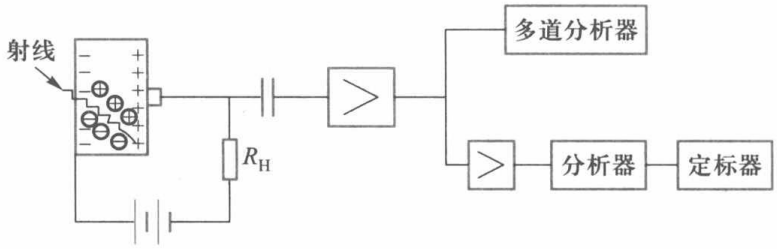


图 7-17 半导体检测器工作原理

半导体检测器可用于测量 α、β 和 γ 辐射。与前两类检测器相比，在半导体元件中产生电子-空穴对所需能量要小得多。例如，对硅半导体是 3.6 eV，对锗半导体是 2.8 eV，而对 NaI 闪烁检测器来说，从其中发出一个光电子平均需能量 3 000 eV，也就是说，在同样外加能量下，半导体中生成电子-空穴对数比闪烁检测器中生成的光电子数多近 1 000 倍。因此，前者输出脉冲电流大小的统计涨落比较小，对外来射线有很好的分辨率，适于做能谱分析。其缺点是由于制造工艺等方面的原因，检测灵敏区范围较小。但因为元件体积很小，较容易实现对组织中某点进行吸收剂量测定。

硅半导体检测器可用于α计数和测定α能谱及β能谱。对γ射线一般采用锗半导体作检测元件，因为它的原子序数较大，对γ射线吸收效果更好。在锗半导体单晶中渗入锂制成锂漂移型锗半导体元件，具有更优良的检测性能。因渗入的锂不取代晶格中的原有原子，而是夹杂其间的，从而大大增大了锗的电阻率，使其在探测γ射线时有较大的灵敏区域。应用锂漂移型锗半导体元件时，因为锂在室温下容易逃逸，所以要在液氮制冷（-196 ℃）条件下工作。

五、放射性监测

（一）监测对象及内容

放射性监测按照监测对象可分为：① 现场监测，即对放射性物质生产或应用单位内部工作区域所做的监测；② 个人剂量监测，即对放射性专业工作人员或公众做内照射和外照射的剂量监测；③ 环境监测，即对放射性生产和应用单位外部环境，包括空气、水体、土壤、生物、固体废物等所做的监测。

在环境监测中，主要测定的放射性核素为：① α放射性核素，即^{239}Pu、^{226}Ra、^{224}Ra、^{222}Rn、^{210}Po、^{222}Th、^{234}U和^{235}U；② β放射性核素，即^{3}H、^{90}Sr、^{89}Sr、^{134}Cs、^{137}Cs、^{131}I和^{60}Co。这些核素在环境中出现的可能性较大，其毒性也较大。

对放射性核素具体测量的内容有：① 放射源强度、半衰期、射线种类，以及能量；② 环境和人体中放射性物质含量、放射性强度、空间照射量或电离辐射剂量。

（二）放射性监测方法

环境放射性监测方法有定期监测和连续监测。定期监测的一般步骤是采样、样品预处理、样品总放射性或放射性核素的测定；连续监测是在现场安装放射性自动监测仪器，实现采样、样品预处理和测定自动化。

对环境样品进行放射性测定和对非放射性环境样品的监测过程一样，也是经过样品采集、样品预处理、选择适宜方法与仪器进行测定三个过程。

1. 样品采集

（1）放射性沉降物的采集

放射性沉降物包括干沉降物和湿沉降物，大部分来源于大气层核爆炸所产生的放射性尘埃，小部分来源于人工放射性颗粒物。

对于放射性干沉降物样品可用水盘法、黏纸法、高罐法采集。水盘法是用不锈钢或聚乙烯塑料制圆形水盘采集沉降物，盘内装有适量稀酸，沉降物过少的地区再酌加数毫克硝酸锶或氯化锶载体。将水盘置于采样点暴露24 h，应始终保持盘底有水。采集的样品经浓缩、灰化等处理后，作总β放射性测量。黏纸法系将涂一层黏性油（松香加蓖麻油等）的滤纸贴在圆形盘底部（涂油面向外），放在采样点暴露24 h，然后再将黏纸灰化，进行总β放射性测量。也可以用蘸有三氯甲烷等有机溶剂的滤纸擦拭落有沉降物的刚性固体表面（如道路、门窗、地板等），以采集沉降物。高罐法系用不锈钢或聚乙烯圆柱形罐暴露于空气中采集沉降物。因罐壁高，故不必放水，可用于长时间收集沉降物。

湿沉降物指随雨（雪）降落的沉降物。其采集方法除上述方法外，常用一种能同时对雨水中核素进行浓集的采样器，如图7-18所示。这种采样器由一个承接漏斗和一根离子交换柱组成。交换柱上下层分别装有阳离子交换树脂和阴离子交换树脂，欲收集核素被离子

交换树脂吸附浓集后，再进行洗脱，收集洗脱液进一步做放射性核素分离。也可以将树脂从柱中取出，经烘干、灰化后制成干样品做总 β 放射性测量。

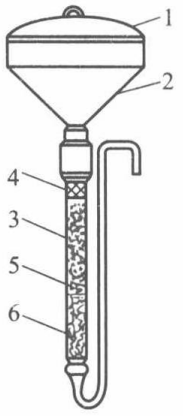
（2）放射性气溶胶的采集

放射性气溶胶包括核爆炸产生的裂变产物、各种人工放射性物质，以及氡、钍的衰变子体等天然放射性物质。这种样品的采集常用滤料阻留法，其原理与大气中颗粒物的采集相同。

对于被$^{3}H(T)$污染的空气，因其在空气中的主要存在形态是氚化水(HTO)，所以除吸附法外，还常用冷阱法收集空气中的水蒸气作为样品。

（3）其他类型样品的采集

水体、土壤、生物样品的采集、制备和保存方法与非放射性样品所用的方法没有大的差异，在此不再重述。



1. 承接漏斗盖；2. 承接漏斗；3. 离子交换柱；4. 滤纸浆；5. 阳离子交换树脂；6. 阴离子交换树脂。

图 7-18 离子交换树脂湿沉降物采集器

2. 样品预处理

对样品进行预处理的目的是将样品处理成适于测量的状态，将样品的欲测核素转变成适于测量的形态并进行浓集，以及去除干扰核素。

常用的样品预处理方法有衰变法、共沉淀法、灰化法、电化学法、有机溶剂溶解法、蒸馏法、溶剂萃取法、离子交换法等。

（1）衰变法

采样后，将其放置一段时间，让样品中一些短寿命的非欲测核素衰变除去，然后再进行放射性测量。例如，测定大气中气溶胶的总 α 和总 β 放射性时常用这种方法，即用过滤法采样后，放置 4~5 h，使短寿命的氡、钍子体衰变除去。

（2）共沉淀法

用一般化学沉淀法分离环境样品中的放射性核素，因核素含量很低，达不到溶度积，故不能达到分离目的，但如果加入毫克数量级与欲分离放射性核素性质相近的非放射性元素载体，则由于二者之间发生同晶共沉淀或吸附共沉淀作用，载体将放射性核素载带下来，达到分离和富集的目的。例如，用^{59}Co作载体共沉淀^{60}Co，则发生同晶共沉淀；用新沉淀出来的水合二氧化锰作载体沉淀水样中的钚，则二者间发生吸附共沉淀。这种分离富集方法具有简便、实验条件容易满足等优点。

（3）灰化法

对蒸干的水样或固体样品，可在瓷坩埚内于 500 ℃马弗炉中灰化，冷却后称重，再转入测量盘中铺成薄层检测其放射性。

（4）电化学法

该方法通过电解将放射性核素沉积在阴极上，或以氧化物形式沉积在阳极上。如Ag^{+}、Bi^{2+}、Pb^{2+}等可以金属形式沉积在阴极；Pb^{2+}、Co^{2+}可以氧化物形式沉积在阳极。其优点是分离核素的纯度高。

如果使放射性核素沉积在惰性金属片电极上，则可直接进行放射性测量；如将其沉积在

惰性金属丝电极上，则可先将沉积物溶出，再制备成样品源。

（5）其他预处理方法

有机溶剂溶解法、蒸馏法、溶剂萃取法、离子交换法的原理和操作与非放射性物质没有本质差别，在此不再介绍。

环境样品经用上述方法分解和对欲测放射性核素分离、浓集、纯化后，有的已成为可供放射性测量的样品源，有的尚需用蒸发、悬浮、过滤等方法将其制备成适于测量要求状态（液态、气态、固态）的样品源。蒸发法指将样品溶液移入测量盘或承托片上，在红外灯下徐徐蒸干，制成固态薄层样品源；悬浮法指将沉淀形式的样品用水或适当有机溶剂进行混悬，再移入测量盘用红外灯徐徐蒸干；过滤法指将待测沉淀抽滤到已称重的滤纸上，用有机溶剂洗涤后，将沉淀连同滤纸一起移入测量盘中，置于干燥器内干燥后进行测量。还可以用电解法制备无载体的 α 或 β 辐射体的样品源；用活性炭等吸附剂浓集放射性惰性气体，再进行热解吸并将其导入电流电离室或正比计数管等检测器内测量；将低能 β 辐射体的液体样品与液体闪烁体混合制成液体样品源，置于闪烁检测器中测量等。

3. 环境中的放射性监测

（1）水样总 α 放射性比活度的测量

水体中常见放射 α 粒子的核素有 ^{226}Ra、^{222}Rn 及其衰变产物等。目前公认的水样总 α 放射性比活度安全水平是 0.1 Bq/L，当大于此值时，就应对放射 α 粒子的核素进行鉴定和测量，确定主要的放射性核素，判断水质污染情况。

测量水样总 α 放射性比活度的方法是：取一定体积水样，过滤除去固体物质，滤液加硫酸酸化，蒸发至干，在不超过 350 ℃温度下灰化。将灰化后的样品移入测量盘中并铺成均匀薄层，用闪烁检测器测量。在测量样品源之前，先测量空测量盘的本底值和已知放射性活度的标准样品（标准源）。测定标准源的目的是确定检测器的计数率，以计算样品源的放射性比活度。标准源最好是欲测核素，并且二者强度相差不大。如果没有相同核素的标准源，可选用放射同一种粒子而能量相近的其他核素。测量总 α 放射性比活度的标准源常选择硝酸铀酰。水样总 α 放射性比活度（Q_α）用下式计算：

$$Q_\alpha = \frac{n_c - n_b}{n_s \cdot V} \tag{7-35}$$

式中：Q_α——水样总 α 放射性比活度，Bq（铀）/L；

n_c——用闪烁检测器测量水样得到的计数率，次/min；

n_b——空测量盘的本底计数率，次/min；

n_s——根据标准源的放射性活度计数率计算出的闪烁检测器的计数率，次/（Bq · min）；

V——所取水样体积，L。

（2）水样总 β 放射性比活度的测量

水样总 β 放射性比活度测量步骤基本上与总 α 放射性比活度测量相同，但检测器用低本底的盖革计数管，且以含 ^{40}K 的化合物作标准源。

水样中的 β 射线常来自 ^{40}K、^{90}Sr、^{129}I 等核素的衰变，其目前公认的安全水平为 1 Bq/L。^{40}K 标准源可用天然钾的化合物（如氯化钾或碳酸钾）制备。天然钾化合物中含 0.011 9% 的 ^{40}K，放射性比活度约为 1×10^7 Bq/g，发射率为 28.3 β 粒子/（g · s）和 3.3 γ 射线/（g · s）。用 KCl 制备标准源的方法是：取经研细过筛的分析纯 KCl 试剂于 120～130 ℃烘干 2 h，置于

干燥器内冷却。准确称取与样品源同样重量的KCl标准源，在测量盘中铺成中等厚度层，用盖革计数管测定。

(3) 土壤中总α、β放射性比活度的测量

土壤中总α、β放射性比活度的测量方法是：在采样点选定的范围内，沿直线每隔一定距离采集一份土壤样品，共采集4~5份。采样时用取土器或小刀取10 cm×10 cm、深1 cm的表土。除去土壤中的石块、草类等杂物，在实验室内晾干或烘干，移至干净的平板上压碎，铺成1~2 cm厚方块，用四分法反复缩分，直到剩余200~300 g土样，再于500 ℃灼烧，待冷却后研细、过筛备用。称取适量制备好的土样放于测量盘中，铺成均匀的样品层，用相应的检测器分别测量总α、β放射性比活度(测量总β放射性比活度的样品层应厚于测量总α放射性比活度的样品层)。总α放射性比活度(Q_α)和总β放射性比活度(Q_β)分别用以下两式计算：

$$Q_\alpha = \frac{(n_\alpha - n_b) \times 10^6}{60 \cdot \varepsilon \cdot s \cdot l \cdot F} \tag{7-36}$$

$$Q_\beta = 1.48 \times 10^4 \frac{n_\beta}{n_{KCl}} \tag{7-37}$$

式中：Q_α——总α放射性比活度，Bq/[kg(干土)]；

Q_β——总β放射性比活度，Bq/[kg(干土)]；

n_α——样品源总α放射性计数率，次/min；

n_b——本底计数率，次/min；

ε——检测器计数率，次/(Bq·min)；

s——样品源面积，cm^2；

l——样品源面密度，mg/cm^2；

F——自吸收校正因子，对较厚的样品一般取0.5；

n_β——样品源总β放射性计数率，次/min；

n_{KCl}——氯化钾标准源的计数率，次/min；

1.48×10^4——1 kg氯化钾所含^{40}K的β放射性活度，Bq/kg。

(4) 空气中氡的测定

^{222}Rn是^{226}Ra的衰变产物，为一种放射性惰性气体。它与空气作用时，能使之电离，因而可用电离型检测器通过测量电离电流测定其放射性比活度；也可用闪烁检测器记录由氡衰变时所放出的α粒子计算其放射性比活度。

前一种方法的要点是：用由干燥管、活性炭吸附管及采样动力组成的采样器以一定流量采集空气样品，则气样中的^{222}Rn被活性炭吸附浓集。将吸附氡的活性炭吸附管置于解吸炉中，于350 ℃进行解吸，并将解吸出来的氡导入电流电离室，因^{222}Rn与空气分子作用而使其电离，用经过^{226}Ra标准源校准的静电计测量产生的电离电流(格/min)，按下式计算空气中^{222}Rn的放射性比活度(A_{Rn})：

$$A_{Rn} = \frac{K \cdot (J_c - J_b)}{V} \cdot f \tag{7-38}$$

式中：A_{Rn}——空气中^{222}Rn的放射性比活度，Bq/L；

J_b——电流电离室本底电离电流，格/min；

J_c——引入^{222}Rn后的总电离电流，格/min；

V——采气体积，L；

K——检测器电离电流，Bq·min/格；

f——换算系数，据^{222}Rn导入电流电离室后静置时间而定，可查表得知。

(5) 空气中各种形态^{131}I的测定

碘的同位素很多，除^{127}I是天然存在的稳定同位素外，其余都是放射性同位素。^{131}I是裂变产物之一，它的裂变产率较高，半衰期较短，可以作为反应堆中核燃料元件包壳是否保持完整状态的环境监测指标，也可以作为核爆炸后有无新鲜裂变产物的信号。

空气中的^{131}I呈单质、化合物等各种化学形态和蒸气、气溶胶等不同状态，因此采样方法各不相同。图7-19为一种能收集各种形态^{131}I的采样器的示意图。该采样器由粒子过滤器、单质碘吸附器、次碘酸吸附器、甲基碘吸附器和炭辅助吸附床组成。对例行环境监测，可在低流量下连续采样一周或一周以上，然后用γ谱仪定量测定各种化学形态的^{131}I。

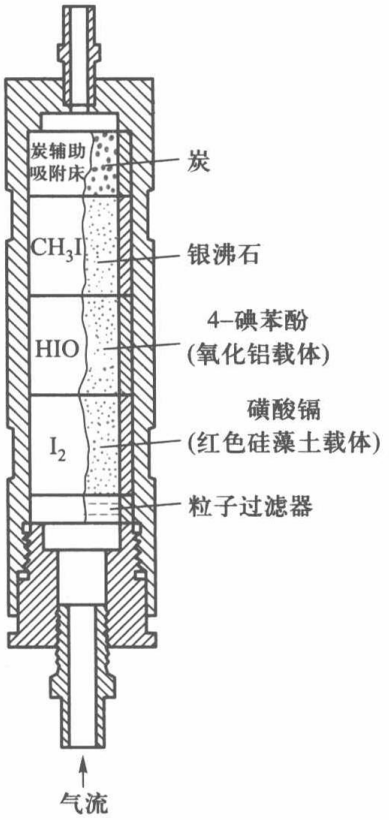


图7-19　能收集各种形态^{131}I的采样器

4. 个体外照射剂量

个体外照射剂量用佩戴在身体适当部位的个体剂量计测量，这是一种能监测放射性辐射累积剂量的小型、轻便、容易使用的仪器。常用的个体剂量计有袖珍电流电离室、胶片剂量计、热释光体和荧光玻璃。

六、电磁辐射监测

电磁辐射的测量按测量场所分为作业环境、特定公众暴露环境、一般公众暴露环境测量。按测量参数分为电场强度、磁场强度和电磁场功率通量密度等测量。对于不同的测量应选用不同类型的仪器，以期获取最佳的测量结果。测量仪器根据测量目的分为非选频式辐射测量仪和选频式辐射测量仪。具有各向同性响应或有方向性响应探头的宽带辐射测量仪属于非选频式辐射测量仪。用于电磁干扰(EMI)测量的场强仪，干扰测试接收机，以及用频谱仪、接收机、天线自行组成测量系统经标准场校准后属于选频式辐射测量仪。测量误差应小于±3 dB，频率误差应小于被测频率的10^{-3}。该测量系统经模/数转换与计算机连接后，通过编制专用测量软件可组成自动测试系统，实现数据自动采集和统计。

自动测试系统中，测量仪可设置为平均值(适用于较平稳的辐射测量)或准峰值(适用于脉冲辐射测量)检波方式。每次测试时间为8~10 min，数据采集取样频率为2次/s，进行连续取样。

如果测量仪器读出的场强瞬时值的单位为dB·μV/m，则选用下列公式换算成以V/m为单位的场强：

$$E_i = 10^{\left(\frac{x}{20}-6\right)} \tag{7-39}$$

式中：x——场强仪读数，dB · μV/m，然后依次按下列各公式计算：

$$E = \frac{1}{n}\sum_{i=1}^{n} E_i \tag{7-40}$$

$$E_s = \sqrt{\sum^{n} E^2} \tag{7-41}$$

$$E_G = \frac{1}{M}\sum E_s \tag{7-42}$$

式中：E_i——在某测量位、某频段中被测频率 i 的测量场强瞬时值，V/m；

n——E_i 值的读数个数；

E——在某测量位、某频段中各被测频率的场强平均值，V/m；

E_s——在某测量位、某频段中各被测频率的综合场强，V/m；

E_G——在某测量位，在 24 h（或一定时间内）内测量某频段后的总平均综合场强，V/m；

M——在 24 h（或一定时间内）内测量某频段的次数。

测量的标准误差仍用通常公式计算。

第三节 光和热污染监测

一、光污染监测

（一）定义

早在20世纪初期，天文学家就在天文观测过程中发现，由于城市室外照明光掩盖天空中的星星所发出的微弱光线，观测活动变得非常困难，于是逐渐提出了“光污染”或“光害”的概念。现在，夜间路灯、楼宇照明灯、汽车灯、户外广告和大型公共场所的灯光，以及日间的大厦玻璃、大理石墙面对日光的反射等对人类的工作、生活都造成了不良影响。因此，光污染也越来越受到人们的重视，为了防治光污染，改善环境质量，保护人体健康，我国制定了《城市夜景照明设计规范》（JGJ/T 163—2008）、《室外照明干扰光限制规范》（GB/T 35626—2017）等。

一般认为，光污染泛指影响自然环境中对人们正常生活、工作、休息和娱乐带来不利影响，损害人们观察物体的能力，引起人体不舒适感和损害人体健康的各种光。广义的光污染包括一些可能对人的视觉环境和身体健康产生不良影响的事物，包括生活中常见的书本纸张、墙面涂料的反光等。在日常生活中，人们常见的光污染多为由镜面建筑反光导致的行人和司机的眩晕感，以及夜晚不合理灯光给人体造成的不适。波长 10 nm~1 mm 的光辐射，即紫外辐射、可见光和红外辐射，在不同的条件下都可能成为光污染源。

（二）分类

光污染一般可分为白亮污染、人工白昼和彩光污染三类。

白亮污染是指在太阳光的强烈照射下，城市里建筑物的玻璃幕墙、釉面砖墙、磨光大理石和各种涂料等装饰反射光线，明晃白亮、炫眼夺目，从而形成的污染。长时间在白亮污染环境下工作和生活的人，视网膜和虹膜都会受到不同程度的损害，视力急剧下降，白内障的发病率高达45%。白亮污染还使人头昏心烦，甚至发生失眠、食欲下降、情绪低落、身体乏力等类似神经衰弱的症状，使人的正常生理及心理发生变化。

人工白昼是指夜晚商场、酒店的广告灯、霓虹灯的强光，使得夜晚如同白天，从而形成的污染。人工白昼污染使人夜晚难以入睡，扰乱人体正常的生物钟，导致白天工作效率低下，还会伤害鸟类和昆虫，强光可能破坏昆虫在夜间的正常繁殖过程。另外，人工白昼还严重影响天文观测、航空等，很多天文台因此被迫停止工作。据天文学统计，在夜晚天空不受光污染的情况下，可以看到的星星约为 7 000 颗，而在路灯、背景灯、景观灯乱射的大城市里，一般只能看到 20~30 颗星星。

彩光污染是指舞厅、夜总会等娱乐场所安装的黑光灯、旋转灯、荧光灯，以及闪烁的彩色光源构成的污染。据测定，黑光灯所产生的紫外线强度大大高于太阳光中的紫外线，且对人体有害影响持续时间长。人如果长期接受这种照射，可诱发流鼻血、脱牙、白内障，甚至导致白血病和其他癌变。彩色光源不仅对眼睛不利，而且干扰大脑中枢神经，使人感到头晕目眩，出现恶心呕吐、失眠等症状。

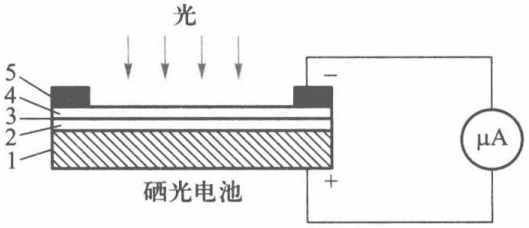
另外，还可以根据光污染所影响的范围的大小将光污染分为室外视环境污染、室内视环境污染和局部视环境污染。其中，室外视环境污染包括建筑物外墙、室外照明等；室内视环境污染包括室内装修、室内不良的光色环境等；局部视环境污染包括书簿纸张和某些工业产品等。

（三）光污染的评价指标

能否看清一个物体，或能否辨别物体上的细微部分，都与物体表面的被照明程度有关。为了表明物体的被照明程度，引进了照度的物理量。照度是反映光照强度的一种物理量，其物理意义是照射到单位面积上的光通量，单位是勒克斯（lx），表示每平方米的流明（lm）数，流明是光通量的单位。

（四）测量仪器

照度计是一种用于测量被照物体表面上照度的仪器，是照度测量中用得最多的仪器之一。照度计通常由硒光电池或硅光电池和微安表组成（图 7-20），又称勒克斯表。



1. 金属底板；2. 硒层；3. 分界面；
4. 金属薄膜；5. 集电环。

图 7-20　硒光电池照度计原理图

光电池是把光能直接转换成电能的光电元件。当光线射到硒光电池表面时，入射光透过金属薄膜到达半导体硒层和金属薄膜的分界面上，在界面上产生光电效应。产生电位差的大小与硒光电池受光表面上的照度有一定的比例关系。这时如果接上外电路，就会有电流通过，电流值从以勒克斯（lx）为刻度的微安表上指示出来。光电流的大小取决于入射光的强弱和回路中的电阻。照度计有变挡装置，可以测高照度，也可以测低照度。

二、热污染监测

（一）定义

热污染即工农业生产和人类生活中排放出的废热造成环境热化，损害环境质量，进而又影响人类生产、生活的一种增温效应。热污染是一种能量污染，指人类活动危害热环境的现象，常发生在城市、工厂、火电厂、核电站等人口稠密和能源消耗大的地区。随着社会生产力的发展，能源消耗迅速增加，在能源转化和消费过程中不仅产生直接危害人类的污染物，而

且还产生对人体无直接危害的 CO_2、水蒸气和热废水等。这些成分排入环境后引起环境增温效应，达到损害环境质量的程度，便成为热污染。

（二）类型

热污染一般分为水体热污染和大气热污染。

水体热污染：热电厂、核电站、钢铁厂的循环冷却系统排放热水；石油、化工、铸造、造纸等工业排放含大量废热的废水。燃煤火电厂热能利用率仅 40%，轻水堆核电站仅为 31%～33%，核电站冷却水消耗量较火电厂多 50%以上。废热随冷却水或工业废水排入地表水体，导致水温急剧升高，对水生生物造成危害。

大气热污染：城市和工业大规模燃烧过程产生废热，高温产品、炉渣和化学反应也产生废热等。目前关于大气热污染的研究主要集中在城市热岛效应和温室效应。温室气体的排放抑制了废热向地球大气层外扩散，更加剧了大气的升温过程。

（三）热污染的评价指标

1. 水体热污染的评价指标

（1）最高周平均温度（MWAT）：根据鱼类生长的最高起始致死温度（UILT）和最适温度制定的一项综合指标。

（2）起始致死温度：50%驯化个体能够无限期存活下去的温度值，通常以 LT_{50} 表示。

（3）最高致死温度：随着驯化温度升高，LT_{50} 亦升高，当驯化温度升至一定温度时 LT_{50} 不再升高，此 LT_{50} 值即最高致死温度。

2. 大气热污染的评价指标

（1）有效温度：将干球温度、湿度、空气流速对人体温暖感或冷感的影响综合成一个单一数值的任意指标，数值上等于产生相同感觉的静止饱和空气的温度。

（2）标准有效温度：在某一标准环境中的温度。

（3）干-湿-黑球温度：是干球温度法、湿球温度法和黑球温度法测得的温度值按一定比例的加权平均值。

（4）操作温度：是平均辐射温度和空气温度关于各自对应的换热系数的加权平均值。

思考题和习题

1. 什么是噪声？防治城市噪声污染有哪些措施？
2. 环境噪声监测的基本任务是什么？噪声监测质量保证有哪些要求？
3. “分贝”是计算噪声的一种物理量，这种讲法对吗？
4. 在声压测量中，为什么不采用平均声压，而采用有效声压？
5. 环境噪声、本底噪声和背景噪声三者如何区分？
6. 等响曲线是如何绘制的？响度级、频率和声压级三者之间有何关系？
7. 什么叫等效声级（L_{eq}）？什么叫噪声污染级（L_{NP}）？
8. 试述简单声级计的工作原理、结构和使用方法。为什么在噪声测量中普遍采用电容传声器？
9. 噪声叠加和相减应如何进行？
10. 使用声级计的步骤是什么？
11. 如何测量车间噪声？
12. 三个声源作用于某一点的声压级分别为 65 dB、68 dB 和 71 dB，求同时作用于这一点的总声压级

为多少？

13. 有一个车间在 8 h 工作时间内，有 1 h 声压级为 80 dB(A)，2 h 为 85 dB(A)，2 h 为 90 dB(A)，3 h 为95 dB(A)，问这种环境是否超过 8 h 时间 90 dB(A)的劳动防护卫生标准？

14. 在铁路旁某处测得：货车通过时，在 2.5 min 内的平均声压级为 72 dB；客车通过时，在 1.5 min 内的平均声压级为 68 dB；无车辆通过时的环境噪声约为 60 dB；该处白天 12 h 内共有 65 列火车通过，其中货车 45 列、客车 20 列，试计算该地点白天的等效声级。

15. 已知环境背景噪声的倍频程频带声压级如下表所示：

f_m/Hz	63	125	250	500	1 000	2 000	4 000	8 000
L_p/dB	90	97	99	83	76	65	84	72

求其声压级和 A 声级。

16. 噪声自动监测系统的原理是什么？

17. 何谓振动位移、速度、加速度、周期、频率和振级？

18. 放射性衰变有哪几种类型？各有什么特征？

19. 什么是放射性活度、半衰期、照射量和吸收剂量？它们的单位及物理意义是什么？

20. 造成环境放射性污染的原因有哪些？放射性污染对人体产生哪些危害作用？

21. ^{42}K 是一种 β 放射源，其半衰期为 12.36 h，计算 2 h、30 h 和 60 h 后残留的比例。

22. 常用于测量放射性的检测器有哪几种？分别说明其工作原理和适用范围。

23. 测定某一受^{210}Po放射性污染的样品，由盖革计数管测得的计数率为 256 次/s，经过 276 d 后再测，其计数率为 64 次/s，求^{210}Po的半衰期和再过 270 d 后的计数率。

24. 怎样测定水样总 α 放射性比活度？

25. 怎样测定土壤中总 α 放射性比活度和总 β 放射性比活度？

26. 试比较放射性环境样品的采集方法与非放射性环境样品的采集方法有何不同。

27. 什么是光污染？其分类有哪些？

28. 照度计的测量原理是什么？

29. 什么是热污染？

第八章　遥感监测

第一节　遥感基础

一、遥感的定义、组成和分类

（一）遥感的定义

遥感（remote sensing，RS），即遥远的感知，是借助对电磁波敏感的仪器，在不与探测目标接触的情况下，记录目标物对电磁波的辐射、反射、散射等信息，揭示目标物的特征、性质及其变化的综合探测技术。

（二）遥感的组成

遥感由遥感平台、传感器、信息传输与接收装置、数字或图像处理设备及相关技术等组成。

遥感平台是搭载传感器的载体，是用于安置各种遥感仪器，使其从一定高度或距离对地面目标进行探测，并为其提供技术保障和工作条件的运载工具，如气球、飞机、卫星等。

传感器是收集、探测、记录地物电磁波辐射信息的工具，由收集系统、探测系统、信息转化系统和记录系统四部分组成。它的空间分辨率及图像的几何特征、对电磁波段的响应能力（如探测灵敏度和波谱分辨率）、获取地物电磁波信息量的大小和可靠程度等决定了遥感数据的精度、质量及应用。它是获取遥感数据的关键设备，是遥感技术的核心部分，主要有照相机、电视摄像机、多光谱扫描仪、成像光谱仪、微波辐射计、合成孔径雷达等。

信息传输与接收装置是遥感运载工具和地面工作站之间传递、接收信息的工具。最典型的是遥感卫星地面站，一般由地面接收站和地面处理站两部分组成，完成跟踪、接收、记录、处理遥感数据的任务。

遥感图像处理是对遥感图像进行辐射校正和几何纠正、图像整饰、投影变换、镶嵌、特征提取、分类，以及各种专题处理等一系列操作，以获取反映地物性质和状态的信息。数字图像处理是遥感图像处理的主要方式，为实现对地物的高效、快速识别，以及多源信息的数字化融合处理创造了较为良好的条件。

（三）遥感技术的分类

按照遥感平台，遥感技术可以分为地面遥感、航空遥感和航天遥感。地面遥感的平台高度在 100 m 以下，传感器搭载在三脚架、车（船）、塔架、建筑物的顶部等，图像分辨率最高，覆盖率最低，灵活机动，适合小范围监测。航空遥感的平台高度为 100 m 至 10 km，传感器搭载在气球、飞机（包括无人机）上，分辨率高，适合做长周期（几个月及更长）监测。航天遥感的平台高度在 80 km 以上，传感器搭载在卫星、航天飞机、火箭、宇宙飞船上，覆盖率最高，动态性和周期性好，适合做连续监测。在遥感平台中，卫星航天遥感平台目前发展最快，应用

最广。作为航天遥感平台的卫星，按运行轨道高度可分为低轨、中轨和高轨卫星。低轨卫星高度为150~300 km，因距离地面相对最近，图像分辨率高，但寿命比较短，仅为几天至几周，主要用于军事侦察。中轨卫星高度为700~1 000 km，分辨率中等，绝大多数为资源卫星，主要用于资源环境遥感。高轨卫星高度大于20 000 km，分辨率低，属于地球静止卫星，主要用于通信和气象监测。根据服务内容，可以将其分为气象卫星系列、陆地卫星系列和海洋卫星系列。

按传感器的探测波段可分为紫外遥感、可见光遥感、红外遥感、微波遥感、多波段遥感和高光谱遥感，对应的探测波谱分别为0.05~0.38 μm、0.38~0.76 μm、0.76~1 000 μm、1 mm~1 m、0.35 μm ~1 mm和0.2~2.5 μm。其中红外遥感又细分为近红外(0.76~1.3 μm)、短波红外(1.3~3 μm)、中红外(3~8 μm)、热红外(8~14 μm)、远红外(14 μm ~1 mm)遥感。多波段遥感把目标地物辐射的电磁辐射细分为若干窄波段，同时得到一个目标地物不同波段的多幅图像，根据颜色的差异来分辨目标。高光谱遥感利用成像光谱仪和数十或数百条狭窄的光谱波段对目标地物连续成像，根据谱段光谱曲线的形态来分析目标。

按工作方式可分为主动遥感和被动遥感。主动遥感又称有源遥感，指由遥感平台上的人工辐射源主动发射电磁波并通过传感器接收目标的反射回波信号，一般使用的电磁波是微波和激光，如各类雷达。主动遥感的主要优点是不依赖太阳辐射，可以昼夜工作；可以根据探测目的的不同，主动选择电磁波的波长和发射方式。被动遥感又称无源遥感，指传感器自身不发射电磁波，被动接收目标对自然辐射源的反射能量或其自身发射的能量，如对可见光、热红外、紫外光等的利用。

根据记录信息的方式可分为成像遥感和非成像遥感，根据其成像原理可分为摄影成像和扫描成像。成像遥感是指传感器接收的电磁辐射信号可以转换成深浅不同色调构成的图像，如航空影像、卫星图像等。非成像遥感指传感器接收的电磁辐射信号不能转换成图像，而是转换成相应的模拟信号或数字化输出，或记录在磁带上而构成非成像方式的遥感资料，如陆地卫星计算机兼容磁带(CCT数字磁带)等。

按应用领域可分为资源遥感、环境遥感、农业遥感、林业遥感、地质遥感、城市遥感、灾害遥感、气象遥感、水文遥感，以及军事遥感等。

二、遥感的原理与应用

(一) 遥感的原理

遥感过程主要包括信息的采集、接收、存储、处理、提取和应用。首先，地面自身辐射或者反射的太阳光进入空中，穿过大气，经过一系列的折射、反射、吸收、透射最终到达传感器，传感器接收到能量后对信息进行存储。然后，根据传感器类型进行不同的处理，如果是光学转换器则直接将影像通过卫星传回地面，如果是光电转换类型的传感器则需要通过一定的转换，再对转换结果进行信息编码，通过卫星传回地面。信息传到地面后根据传感器的各种参数进行地面解码，然后通过专业软件进行几何校正、辐射校正、大气校正。最后是遥感模型的反演，以便让各个应用领域能够提取有效的信息。

遥感通过安装在飞机、飞船、卫星等平台上的可见光、红外、微波等波段的光学或电子探测仪器(称为传感器)，对目标物进行摄影或扫描，接受地面物体反射或发射的电磁波信号，并保存光学或数字图像，经过信息传输及处理、判读解译及分析、信息提取和野外实地验证，

最后生成用于辅助决策的信息，即遥感数据获取、处理、分析与应用。

（二）遥感的应用

目前，遥感技术已在我国诸多领域内得到广泛应用，从内容上可以概括为资源调查、环境监测与评价、区域分析与规划，以及全球宏观研究等。

1. 遥感在资源调查方面的应用

（1）在农业、林业方面的应用：主要集中在土地资源、土地盐化沙化、土壤干旱、病虫害、精细农业、作物估产的调查及监测等。

（2）在地质矿产方面的应用：客观真实地反映各种地质现象和区域地质构造，进行地质矿产资源勘查和成矿远景分析等。

（3）在水文、水资源方面的应用：主要包括水资源调查、流域径流量预测与估算、降水量和蒸发量监测、地下水勘测、海洋调查等。

2. 遥感在环境监测与评价等方面的应用

（1）在环境监测方面的应用：大气、水、土壤、固体废物、生态等环境要素的动态变化监测及污染演变监测分析等。

（2）在对抗自然灾害中的应用：灾害性天气、旱情、洪水、滑坡、泥石流和病虫害及森林火灾等的预警、防灾与减灾等。

3. 遥感在区域分析与规划方面的应用

（1）区域开发、保护和建设：为区域测绘、区域规划、区域保护等提供众多的基础数据。

（2）智慧城市建设：城市土地利用、环境监测、道路交通和环境地质分析，以及城市规划等。

4. 遥感在全球宏观研究中的应用

人口问题、资源危机、环境恶化、全球气候变化等。

5. 遥感在其他方面的应用

主要为在测绘制图、历史遗迹、考古调查和军事等方面的应用。

第二节 大气环境遥感监测

遥感技术在大气环境监测中主要应用于臭氧层监测、颗粒物监测和有害气体监测。大气环境遥感主要监测对象是大气中的 O_3、CO_2、SO_2、CH_4 等与大气环境质量和全球环境变化密切相关的大气可变组分，以及气溶胶、有害气体、沙尘暴等大气杂质。由于这些成分含量较小，且波谱特征较为简单，所以监测较为困难，特别是 O_3、CO_2、SO_2、CH_4 等大气可变组分。但是由于监测对象在紫外、可见光、红外波段的吸收特征和对不同波段太阳辐射的差异，综合利用常规的可见光、紫外等高光谱遥感，仍然可以较好地实现对大气环境的遥感监测与分析。

在大气环境遥感监测领域，目前我国重点开展了四个方面的工作：一是利用遥感技术监测大气污染与污染源；二是通过遥感图像上植物的季相变化和遭受污染后的反应差异，以植物对污染的指示性反演大气污染范围、程度和扩散变化；三是以地面采样的分析结果作参照量，与遥感图像相结合进行相关分析；四是利用飞机携带大气监测仪器，在污染地区上空分层采样，然后进行数据处理并分析大气污染物的时空分布特征和运移规律。“十四五”期

间，我国进一步加强对全国大气颗粒物、气态污染物、秸秆焚烧火点、沙尘等的大气环境遥感监测，形成城乡全覆盖的监测网络。

一、大气臭氧

臭氧对0.3 μm左右的紫外区电磁波吸收强烈，在紫外波段的0.2~0.3 μm、0.32~0.34 μm处均有吸收特征，其中在0.2~0.3 μm处吸收特征最为明显，因此可以用紫外波段来测定臭氧层的臭氧含量变化。臭氧在2.74 mm处也有个吸收带，因此可以用频率为11 083 MHz的地面微波辐射计或用射电望远镜来测定臭氧在大气中的垂直分布。另外，由于大气中臭氧含量高则温度高，所以又可以用红外波段来探测臭氧层的温度变化，参照浓度与温度的相关关系，推算出臭氧浓度的平均分布状态。臭氧在红外波段的4.7 μm附近、9.6 μm附近和12.9~15 μm附近均具有吸收特征，其中在9.6 μm附近的吸收特征最为明显，在4.7 μm附近的吸收特征也较为明显。国内外学者使用紫外和热红外高光谱数据开发了多种算法进行卫星反演，包括臭氧柱浓度和臭氧廓线。目前，臭氧柱浓度反演基本上较为成熟，精度可达到95%以上，对流层浓度反演精度约为85%；但臭氧廓线产品、近地面臭氧浓度反演精度较低，还有待进一步探索。

二、大气颗粒物

由火山喷发、森林或草场火灾、工业废气等产生的大气颗粒物一般在遥感图像上可直接确定污染物的位置和范围，并根据它们的运动、发展规律进行预测、预报。由这些污染物形成的在低空飘浮的尘埃，可通过探测植物的受害程度来间接分析。

气溶胶是雾霾的核心物质，其分布具有时间、空间上的高度变异性，遥感技术可以对其污染物来源和变化趋势的宏观分布进行分析，有效弥补地面观测的不足。随着地基遥感和卫星遥感技术的不断成熟，国内外已经发展了许多经典方法，如暗目标法、结构函数法、多角度极化法等。

在沙尘暴遥感研究中，一般假设沙尘颗粒形状为球形。沙尘暴强度不同，传感器各通道记录的电磁辐射信息的波谱特征就会有差异，这种具有差异的辐射特征主要是由沙尘粒子的粒径、形状、质地等物理、化学特征共同决定的。目前常用的沙尘暴监测方法有插值法、沙尘指数法等。利用周期性气象卫星图可监测沙尘运动，估计其运动速度，及时预报沙尘暴。

三、大气有害气体

大气有害气体通常采用间接解译标志进行监测。通常情况下，当植被受到一定程度的污染后，其对于红外线的反射能力会有所降低，纹理、颜色等外在特征也会异于正常状态，如在彩色红外相片上颜色发暗、树木郁闭度下降、植被个体物候异常等，利用这些特点就可以间接分析污染情况。彩色红外相片可监测有毒气体对污染源周围树木和农作物的危害情况，通过植物对有害气体的敏感性来推断某地区大气污染的程度和性质。一般污染较轻的地区，植被受污染的情况不易被人察觉，但其光谱反射率却会明显变化，在遥感影像上表现为灰度的差异。正常生长的植物叶片能强烈反射红外线，在彩色红外相片上色泽鲜红明亮。受到污染的叶片，其叶绿素遭到破坏，对红外线的反射能力下降，其彩色红外相片颜色发暗，如白蜡树受污染后呈紫红色，柳树呈品红色略带蓝灰色。

（一）二氧化硫

波段 0.26~0.32 μm、7.3 μm 附近、8.6 μm 附近均为 SO_2 的吸收带，其中 7.3 μm 附近的吸收特征最为明显。但是，由于 5.7~7.3 μm 红外波段是水汽的强吸收波段，卫星在这一吸收带测得的辐射主要是大气中水汽发出的，所以利用红外波段进行 SO_2 探测相对比较困难。SO_2 遥感工作波长范围通常为 0.25~0.31 μm。

由于 SO_2 气体的浓度较小，且聚集高度主要集中在平流层和对流层的底部，所以进行遥感监测较为困难，对卫星传感器的性能要求比较高。SO_2 的传感器主要是紫外和红外高光谱传感器。

（二）氮氧化物

大气环境中的氮氧化物主要是 NO 和 NO_2 等几种气体混合物，并以 NO_2 为主，所以目前遥感监测中主要是针对 NO_2 监测展开的。NO_2 在 0.215 μm 附近、0.3~0.57 μm 和 5.8 μm 附近具有较强的吸收特征，其中在 0.3~0.57 μm 的吸收特征最为显著。而在 5.8 μm 附近，由于与水汽吸收带处于同一范围，所以一般不用来监测 NO_2。

（三）温室气体

温室气体（CO_2、CH_4 等）遥感监测计划主要由欧洲环境卫星（ENVISAT）、美国轨道碳观测卫星（OCO-2）、日本“呼吸”号卫星（GOSAT）、中国（TanSat，碳卫星）大气环境监测卫星（简称大气一号）、高分五号卫星（GF-5）等地球同步轨道气象卫星组成的静止气象卫星监测系统昼夜不停地观测地球的气候变化，卫星上搭载的温室气体监测仪可提供全球大气中 CO_2、CH_4 等温室气体的遥感监测数据。

第三节 水环境遥感监测

应用遥感技术对水环境进行监测主要是以清洁水体与污染水体的反射光谱作为监测依据。正常情况下，清洁水体的光谱反射率较低，对光有较强的吸收能力，反射主要发生在蓝绿光波段，在近红外和中红外波段的反射率更低，几乎趋近于零，故在一般遥感影像上呈暗色调。在进行水体监测时，可将水色指标及光谱特征作为遥感技术监测的主要依据。

依托遥感数据，可以定量反演水体中的物理、化学组分及其空间分布特征。利用经验、半经验模型，分析、半分析模型，分光光度法等已有算法模型，可以直接遥感监测的指标包括：水面积、叶绿素 a、悬浮物、有色溶解有机物、水面温度、透明度等；可以间接遥感监测的指标包括：营养状态指数、化学需氧量、五日生化需氧量、总有机碳、总氮、总磷、溶解氧等。在定量反演水体物理、化学组分之后，可开展水体富营养化、水体污染程度等遥感监测与评估。

一、水环境的特点

（一）水体的光谱特征

作为环境独立因子的水体，与其他环境因子相比，具有较为明显的辐射特征。其主要表现为：天然水体对 0.4~1.1 μm 电磁波的反射率明显低于其他地物，即总辐射水平低于其他地物，在遥感图像上常常表现为暗色调；近红外波段的反射比可见光波段更低；对于不同的水体，在可见光波段，其反射率有较为明显的不同，如随泥沙含量的增加而增强。水体的识

别和水质的监测就是基于这一原理开展的。

水体的光谱特征主要由其物质组成决定，同时也受状态的影响。在 0.6 μm 以下，水体的吸收少、反射率较低、大量透射；水面反射率约 5%，随着太阳高度角的变化呈 3%～10%不等的变化。对于清水，在蓝绿光波段反射率为 4%～5%，0.6 μm 以下的红光部分反射率降到 2%～3%。近红外、短波红外部分几乎全部吸收，反射能量很小，与植被和土壤光谱形成十分明显的差异，因而在红外波段识别水体是较容易的。

由于水体的强吸收特性，其光谱特征主要取决于光在水体中的辐射传输过程，包括界面反射、折射、吸收、水中悬浮物多次散射等，主要由水面入射辐射、水的光学性质、表面粗糙度、日照角度与观测角度、气-水界面的相对折射率，以及水底反射光等决定。

传感器接收信息的公式为：L(接收)= L_w(水中光)+L_s(水面反射光)+L_p(天空散射光)。它们是波长、高度、入射角、观测角的函数，其中前两部分包含水的信息，因而可以通过高空遥感手段探测水中光和水面反射光，以获取水色、水温、水面形态等信息，并由此推测有关浮游生物、浑浊水、污水等的质量和数量，以及水面风、浪等有关信息。

水色主要取决于水体中浮游生物含量(叶绿素浓度)、悬浮物含量(浑浊度)、营养盐含量(黄色物质、溶解有机物、盐度指标)，以及其他污染物、底部形态(水下地形)、水深等因素。研究表明，叶绿素、悬浮物等主要水色要素的垂直分布并非均匀。水体中的水分子和细小悬浮物(粒径远小于波长)造成大部分短波光的瑞利散射(散射系数与波长的四次方成反比，波长越短，散射越强)，因此较清的水或深水呈蓝色或蓝绿色(清水光的最大透射率出现在 0.45～0.55 μm，其峰值波长约 0.48 μm)。

水面入射光谱中，仅可见光(0.4～0.76 μm)透射入水，其他波段的入射光被大气吸收或被水体表层吸收。蓝光(0.4～0.5 μm)对水的透射性最好，对清洁水可达几十米。水分子和溶解性物质微粒产生瑞利散射，峰值位于蓝光波段；较大悬浮物颗粒产生米氏散射，峰值位于黄橙光波段；水中物质分子吸收光后再发射引起拉曼散射，峰值位于橙红光波段；由于海底(浅海)引起的反射，峰值位于蓝绿光波段。

(二) 水体在不同传感器上的表现

不同的传感器，由于波段范围不同，受时间、空间分辨率的限制，以及大气衰减作用，使水体在具体的传感器上表现不同。

1. 多光谱扫描仪

多光谱扫描仪(multi-spectral scanner，MSS)是陆地卫星 Landsat 1～3 上的传感器，其中：MSS4(0.5～0.6 μm)波段为蓝绿光波段，对水体有一定的穿透能力，能看到水下地形，由于散射较强，在黑白图像上颜色较浅，对水体污染特别是重金属、化学污染具有很好的效果；MSS5(0.6～0.7 μm)波段为黄红光波段，对水体浑浊程度，如海洋中的泥沙流，大河中的悬移质状况有鲜明反映；MSS6(0.7～0.8 μm)、MSS7(0.8～1.0 μm)波段，由于吸收能力强，水体在图像上呈深黑色，水陆边界明显，易于识别。

2. 主题成像仪

主题成像仪(thematic mapper，TM)包括：TM1(0.45～0.5 μm)，与 MSS4 相比，对水体的穿透能力更强，探测水下地形更有效；TM4(0.76～0.90 μm)，同 MSS6、MSS7 一样，对探测水陆边界非常有利，由于空间分辨率高，水体边界反映更为详细、清楚。

3. 高分辨率可见光扫描仪

SPOT 系列卫星的传感器与高分辨率可见光扫描仪(high resolution visible sensor,HRV)和陆地卫星传感器相比,具有更高的空间分辨率和几何精度。三波段分别为 0.50~0.59 μm、0.61~0.68 μm、0.79~0.89 μm,有利于水体识别,既可以穿透水体探测,又可以比较精确地反映水体的边界和形状。

4. 改进型甚高分辨率辐射仪

NOAA 系列卫星的改进型甚高分辨率辐射仪(advanced very high resolution radiometer,AVHRR)CH2 第二通道(0.725~1.15 μm),水体反应敏感;CH3 第三通道(3.55~3.93 μm),太阳反射光和地物红外热辐射的交叉区,白天既接收来自地物的反射辐射,又接收来自地物的热辐射,对地表温度敏感。水体白天温度不高,反射率低,故呈现浅色调。NOAA 卫星可见分辨率和光谱分辨率低,一般不用于水资源监测,但由于其时间分辨率高,一幅图像对应的地面范围较大,为大范围的洪水实时监测提供可能。

5. 合成孔径雷达

欧洲遥感卫星(ERS)、日本地球资源卫星(JERS)和中国高分卫星(GF)等均有合成孔径雷达(SAR)。根据雷达成像机制,地面分辨单元范围内的平均表面粗糙度决定了单元范围内的回波强度。水体表面粗糙度较 SAR 的波长而言,属于光滑表面。由于雷达波束的侧视,镜面反射使回波能量很弱,SAR 图像上表现为暗色或黑色调,水位越深,图像颜色越暗。水陆分界明显,尤其是水库周边及海陆分界十分明显。

二、水资源

在水资源监测中,实测数据必不可少。但是,仅通过水文观测点数据并不能得到所需要的区域水资源分布图,即水资源的空间分布信息。遥感以其实时、高效、数据量大、观测范围广的优点在水资源监测中发挥了重要作用。随着多传感器、多光谱遥感的发展和应用,结合地面实测数据,遥感在河流湖泊动态、冰雪覆盖、地下水、水质、土壤水分等水资源监测方面发挥巨大作用,成为研究水文循环、进行水资源有效监测和管理的重要手段。

(一) 水资源空间分布信息的判定

首先,根据水体对近红外和红外线部分几乎全吸收及雷达波在水中急速衰减的特性,可以获得准确的水体边界位置,从而保证水面面积测量的精度。判定湖泊洪水期、枯水期的水面形状,结合同步实测的湖水水位资料,则可根据深度和面积求出容积,这对研究湖泊、水库的调洪能力很有意义。

其次,可以利用遥感图像研究流域形状分类,对分析径流形成及了解洪水情况(特别是未经研究的河流)来说是有用且有效的。

遥感技术还可以用来研究水域的演变,效果明显。这是因为:一、水域面积大,变化快,形态独特;二、水在各波段具有明显的特性;三、水域演变后多能在原地保留一定湿度和形态,即“痕迹”较为明显。因而,在遥感图像上图斑清晰,信息丰富,较易辨别。

(二) 水体光谱特征与水深的关系

水深是指光对水的穿深能力,即水体的透光性能,它是由衰减长度来衡量的。衰减长度是表示水中能见度的一个量度单位[一个衰减长度被定义为:向下辐照度等于表面辐照度的 1/e(或 37%)的长度]。水体本身的光谱特征是与水深相关的。

随着水深的增加(0—0.2 m—2 m—20 m),清澈水体的光谱特征也随之发生变化。阳光透入清水的光谱特征,近水面的曲线形态近似于太阳辐射,但随着水深的增加,水体对光谱组成的影响增大。在水深 20 m 处,近红外波段的能量几乎不存在,仅保留了蓝绿光波段能量,所以蓝绿光波段对研究水深和水底特征是有效的。光对水的穿深能力,除了受波长的影响外,还受到水体浑浊度的影响。随着悬浮物含量(浑浊度)的增加,反射率明显增强,透射率明显下降,衰减系数增大,光对水的穿深能力减弱,最大透射波长向长波方向移动。

对于清水,光的最大透射波长为 0.45~0.55 μm,其峰值波长约 0.48 μm,位于蓝绿光波段。水体在此波段,散射最弱、衰减系数最小、穿深能力(即透明度)最强,记录水体底部特征的可能性最大;在红光区,由于水的强吸收作用,仅能反映水陆差异。正因为不同波长的光对水体的透射作用和穿深能力不同,所以水体不同波段的光谱信息中,实际上反映了不同厚度水体的信息特征,包含了"水深"的概念。例如,蓝绿光波段穿透深度 10~20 m,则水体对应的像元可能反映了 10~20 m 厚度水体的综合光谱特征(清水则可能穿深 30 m);而红光波段穿透深度约 2 m,则可能反映了约 2 m 厚度水体的综合光谱信息。

正如前述,水体的光谱特征主要是通过体散射,而不仅是表面反射测定的,这与陆地截然不同。实际上影响遥感入水深度的因素很多。除了波长、水体浑浊度外,还与水面太阳辐照度(是太阳天顶角、太阳方位角的函数)、水体的衰减系数、水体底质的反射率、海况、大气效应等有关。

三、水污染

溶解或悬浮于水中的污染成分浓度不同,使水体颜色、密度、透明度和温度产生差异,导致水体反射波谱能量的变化,而在遥感图像上,则反映为色调、灰阶、形态、纹理等特征的差别。

(一) 水体光谱特征与水体污染物的关系

可采用遥感方法探测水体的污染:

(1) 水体污染物浓度较大且使水色显著地变黑、变红或变黄,并与背景水色有较大的差异。如上海的苏州河(吴淞江在上海段的俗称)在污染最严重时,黑色的河水注入黄浦江,并与黄色的黄浦江水形成明显的差异色调,可以在可见光波段影像上被识别。

(2) 水体高度富营养化,受到严重的有机污染,浮游生物浓度高时,与背景水体的差异可以在近红外波段影像上被识别。

(3) 水体受到热污染,与周围水体有明显温差,可以在热红外波段影像上被识别。

(4) 其他情况,如水上溢油污染可使紫外波段和近红外波段的反射率增高,可能被探测出来。

从原理上说,遥感传感器记录的是地表物体的电磁波辐射特性(强弱变化及空间变化),因此只有在较大程度上直接或间接影响水体的电磁波辐射特性的水环境化学物质才有可能通过遥感技术加以探测,并非所有水环境化学研究的内容都可以辅以遥感手段。

利用遥感技术研究水环境化学包括定性和定量两种方法。定性遥感方法通过分析遥感图像的色调(或颜色)特征或异常对水环境化学现象进行分析评价,这往往需要了解水环境化学现象与遥感图像的色调(或颜色)之间的关系,建立图像解译标志。定量遥感方法建立在定性遥感方法的基础之上,为了消除随机因素的影响,通常需要获得与遥感成像同步(或

准同步)的实测数据,以标定定量数学模型。

在江河湖海各种水体中,污染物种类繁多。为了便于用遥感方法研究各种水污染,习惯上将其分为富营养化、悬浮泥沙、石油污染、废水污染、热污染和固体漂浮物等几种类型(表 8-1)。

表 8-1 不同水污染类型对应的生态环境变化及遥感影像特征

污染类型	生态环境变化	遥感影像特征
富营养化	浮游生物含量高	在彩色红外图像上呈红褐色或紫红色,在 MSS7 图像上呈浅色调
悬浮泥沙	水体浑浊	在 MSS5 图像上呈浅色调,在彩色红外图像上呈淡蓝、灰白色调,浑浊水流与清水交界处形成羽状水舌
石油污染	油膜覆盖水面	在紫外、可见光、近红外、微波图像上呈浅色调;在热红外图像上呈深色调,为不规则斑块状
废水污染	水色、水质发生变化	单一性质的工业废水随所含物质的不同色调有差异,城市污水及各种混合废水在彩色红外图像上呈黑色
热污染	水温升高	在白天的热红外图像上呈白色或白色羽毛状,也称羽状水流
固体漂浮物		各种图像上均有漂浮物的形态

水质遥感对影像的要求,根据遥感参数的测定项目,地面分辨率、光谱分辨率(m)、波长范围(nm)、摄影周期、视场角、摄影范围都有不同的要求(表 8-2)。

表 8-2 水质遥感对影像的要求

遥感参数 测定项目	地面分辨率/ m	光谱分辨率/ μm	波长范围/nm	摄影周期	视角场(高铅直方向的角度)	摄影范围 (km×km)
石油污染	10~30① (300)	—	紫外、可见、 微波	2~4 h (1 d)	注意光晕	200×200 (20×20)
悬浮泥沙	20 (500)	0.15 (0.15)	350~800 400~700	2 h (1 d)	0°~+15° (-5°~+30°)	350×100 (10×10)
固体废物	10 (200)	0.15 (0.15)	350~800 400~700	5 h (10 d)	0°~+15° (-5°~+15°)	35×35 (10×10)
热污染	30 (500)	温度分辨率 ±0.2 ℃ (±1 ℃)	10~20 μm (10~14 μm)	2 h (10 d)	—	35×35 (10×10)

续表

遥感参数 测定项目	地面分辨率/ m	光谱分辨率/ μm	波长范围/nm	摄影周期	视角场(高铅 直方向的角度)	摄影范围 (km×km)
富营养化	100 (2 000)	0.05 (0.05)	400~700	2 h (14 d)	0°~+15° (-5°~+30°)	350×350 (35×35)
赤潮	30 (2 000)	0.015 (0.015)	400~700	5 h (2 d)	0°~+15° (-5°~+30°)	350×350 (20×100)

注:① 表内数字是理想值,括号内数字是最低限度允许值。

(二) 水体富营养化

水中叶绿素含量是浮游生物分布的指标,是衡量水体初级生产力(水生植物的生物量)和富营养化作用的最基本指标。研究它与水体光谱响应间的关系十分重要。

1. 水体光谱特征与水中叶绿素含量的关系

反映水体富营养化程度的最主要因子是叶绿素,其中又以叶绿素 a 最为突出。叶绿素 a 含量是影响水体光谱特征的重要参数之一。叶绿素在 440 nm 和 670 nm 附近有吸收峰,在 550~570 nm 有一个反射峰,该反射峰值与色素组成有关,主要由叶绿素和胡萝卜素弱吸收及细胞的散射作用形成,可以作为叶绿素定量标志。

由不同叶绿素含量水面光谱曲线图(图 8-1)可以看出:在波长 440 nm 处有个吸收峰。440~480 nm(蓝光)反射随叶绿素含量加大而降低;在波长 520 nm 处出现"节点",即该处的辐射值不随叶绿素含量而变化;在波长 550 nm 处出现反射峰,并随着叶绿素含量增加,反射辐射上升。

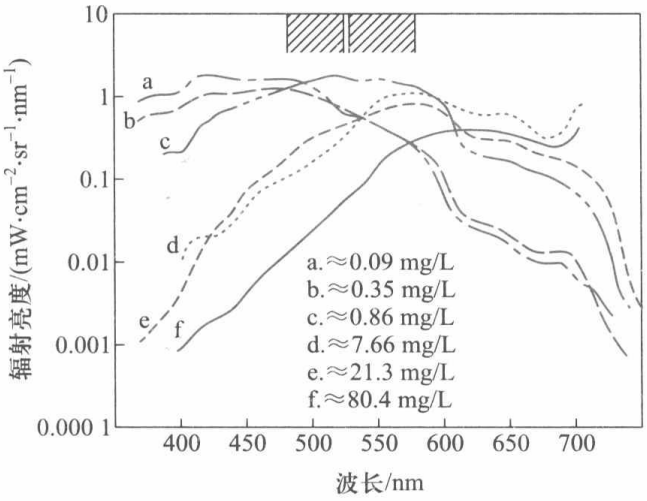


图 8-1　不同叶绿素含量水面光谱曲线

由不同叶绿素含量水面光谱荧光峰图(图 8-2)可以看出:在波长 685 nm 附近有明显的荧光峰。这是浮游植物的拉曼效应激发出能量荧光化的结果,叶绿素的吸收系数在该处达到最小。荧光峰的出现是含藻类水体最显著的光谱特征,其存在与否通常被认为是判定水体是否含有藻类叶绿素的依据。由航空遥感所测的不同叶绿素含量海水的光谱响应图

(图 8-3)中可见,当叶绿素含量增加时,可见光的蓝光部分的光谱反射率明显下降,但绿光部分的反射率上升。

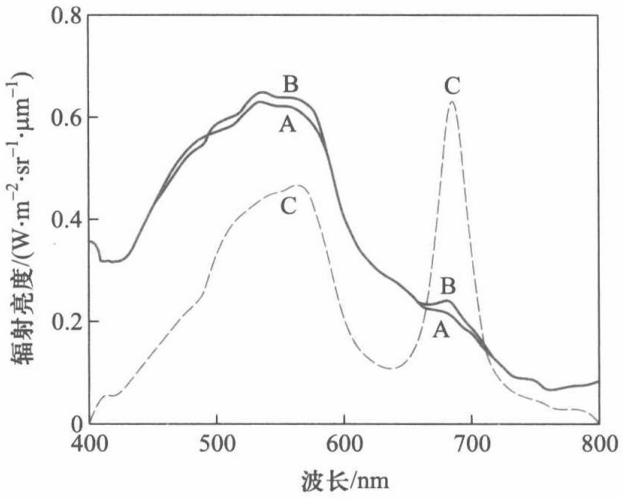


图 8-2 不同叶绿素含量水面光谱荧光峰

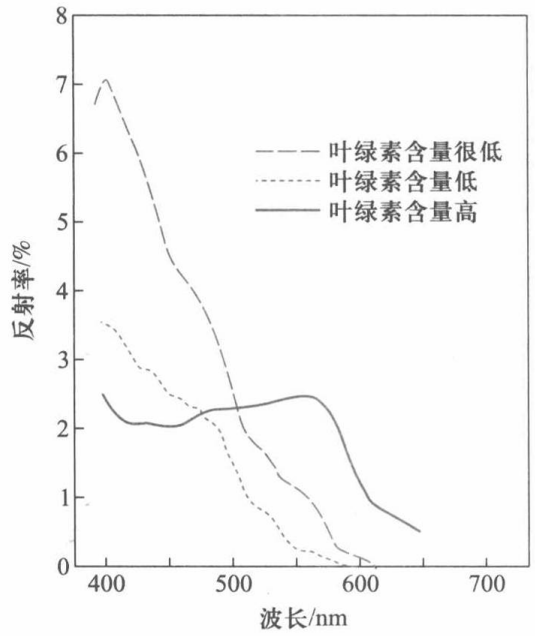


图 8-3 航空遥感所测的海水的光谱响应

随着海水中悬浮物浓度的增加,在 0.5 μm 附近的叶绿素光谱"节点"会向长波方向移动。同样,内陆水体的大量悬浮物和有色可溶性有机物(CDOM)也会使背景光学特性发生显著变化,叶绿素在蓝光波段范围的吸收可能会被 CDOM 的吸收掩盖,悬浮物浓度和叶绿素含量通常有很大的相关性,这将影响到叶绿素最佳监测波段的选择和反演算法的精度。

2. 叶绿素含量遥感监测

利用叶绿素含量与光谱响应间的明显特征,采用不同波段比值法或比值回归法等,以扩大叶绿素吸收峰(0.44 μm,蓝光波段)与反射峰(0.55 μm,绿光波段)或荧光峰(0.685 μm,红光波段)间的差异,提取叶绿素含量信息,以监测水体(海洋)初级生产力水平。

(三) 水体悬浮物

悬浮物是最先被遥感估测的水质参数,其浓度、颗粒大小和组成是影响光谱反射的主要因素。水体反射率与水体浑浊度之间存在着密切的相关关系。随着水中悬浮物浓度的增加,即水的浑浊度的增加,水体在可见光及近红外波段范围的反射亮度增加,水体由暗变得越来越亮,同时反射峰值波长向长波方向移动,反射峰值本身形态变得更宽。

因为水色与泥沙含量关系密切,水色成为泥沙含量的较精确的一种指标。水色随浑浊度的增加,由蓝色变成绿色再变成黄色,当水中泥沙含量近于饱和时,水色也接近于泥沙本身的光谱。

监测悬浮物含量多选用 0.58~0.68 μm 谱段。当然,泥沙含量具有多谱段响应的特性,因而水中悬浮物含量信息的提取,还可用近红外波段数据(光谱反射率较低,且受水体悬浮物含量的影响不大),利用两波段的明显差异,选用不同组合可以更好地表现出水中悬浮物分布的相对等级。

(四) 石油污染

海上或港口的石油污染是一种常见的水体污染,遥感调查石油污染不仅能发现已知污

染区的范围和估算污染石油的含量，而且可追踪污染源。如果污染源是海上油轮，则可根据遥感图像追究其法律责任；如果污染源不是来自人类活动，而是海底自然漏油，则可能发现新的油田。

遥感技术很早就应用在海上石油污染监测中，主要应用有：通过遥感监测及时发现海上漏油事故，得到漏油源和油污面积，估算排污量。通过连续监测得到油污的扩散方向和扩散速度；预测其将要影响的区域。

（五）热污染

应用红外扫描仪记录地物的热辐射能量，能真实地反映地物的温度差异，所获取的遥感图像又称为热图像。在热图像上，热水温度高，发射的能量多，呈浅色调；冷水或冰发射的能量少，呈深色调。

第四节　生态环境遥感监测

一、生态环境遥感原理

生态环境遥感监测的对象主要是陆地表层生态系统。陆地植被作为陆地生态系统的重要组成部分（占陆地总面积90%以上），在地表与大气之间的能量、物质交换中起着十分重要的作用。植被遥感是遥感技术应用的主要领域，不同类型（光学、红外、微波）、不同时间、不同分辨率的遥感数据广泛应用于植被研究。绿色植物具有独特的光谱反射特征，生长正常的植物其光谱反射曲线具有类似的形态特征。不同类型植物记录不同光谱段能量的反射和吸收状况，植物叶片的叶绿素、内部结构和水分状况决定了植物的反射光谱特征。

绿色植物体内的各种色素，尤其是叶绿素，是控制植物在可见光波段光谱特征的主要因素。叶绿素的吸收带位于0.45 μm、0.67 μm处，在0.54 μm附近则为反射峰，使叶片表现为绿色，0.45 μm、0.54 μm、0.67 μm三个特征峰值分别对应蓝光、绿光、红光三个波段。而在近红外波段，由于植物细胞和细胞间的空隙对电磁波的多重反射，叶片很少吸收红外辐射，因而在0.70 μm附近反射曲线迅速上升，到1.3 μm形成一个高平台。

二、生态环境遥感监测的应用

（一）生态功能区

生态功能区是指需要进行重点保护和限制开发的区域。针对生态保护区的主要生态服务功能，进行遥感监测的工作有：生态服务功能价值评估、生态风险评价，以及植被、初级生产力监测与评估等多个方面。

（二）自然保护区

针对自然保护区的主要保护对象及生态系统保护类型，开展的生态环境遥感监测主要有：植被资源调查、土地利用和土地覆盖动态监测、物种生境、景观格局和初级生产力等多方面。

（三）矿山开采区

矿区及其周围地区几乎全是生态环境遭到破坏最严重的地区。因此，对矿山开采区进

行生态环境遥感监测是十分重要的。主要包括:矿山开采区土地利用和土地覆盖现状、变化及趋势,开采过程中造成的生态破坏,环境污染监测,开采区水质、植被、生物多样性等多方面的遥感监测。

(四) 流域

目前对流域生态安全研究比较多的有:流域生态系统健康评价,流域土地利用和土地覆盖现状、变化及趋势分析,景观格局动态变化分析,生态环境变化的主要胁迫因子与驱动力分析,植被、生物多样性等方面的遥感监测。

(五) 生态退化

生态退化的重点有土壤侵蚀、农田退化、湿地生态系统退化等。土壤侵蚀主要出现在过度放牧、森林采伐和森林火灾导致植被严重破坏的区域。农田退化是全球普遍性问题,尤其在亚洲、非洲等地区的发展中国家中较严重,给农业发展带来巨大的经济损失。我国湿地生态系统退化也较为严重,主要是人为因素所致。

在生态退化中,遥感监测的主要途径是生态退化制图和重复监测。卫星遥感图像为大区域植被与土壤条件制图提供了可更新的信息源。通过重复制图,对比分析生态退化的方向和速度等,从而为延缓生态退化及进一步恢复生态环境提供数据支持。

三、土地利用监测

遥感技术应用于土地资源调查有以下优点:

(1) 能较为准确地观察分布在地球表面的土地资源类型及其构成的信息,具有覆盖面大、宏观性强的特点,尤其是卫星遥感图像。

(2) 从红外到紫外波段均能获取遥感图像,扩大了波谱视域,因而利用多波段的遥感图像获取土地资源类型、土地利用类型的信息更为丰富多样。

(3) 获取土地利用信息具有多时相性、速度快的优点,有利于土地资源的动态监测。

(4) 与常规调查技术相比,遥感技术在土地资源调查中可节约工作量和降低工作成本,大大提高工作效率,其中卫星遥感与航空遥感相比具有成本低,能达到信息现势性的优点。在土地资源调查中航空遥感由于图像分辨率较高,主要用于大中比例尺调查;卫星遥感由于分辨率较低,主要用于中小比例尺土地资源调查及土地利用动态监测。

(一) 土地利用/土地覆盖信息源的选取

主要使用空间分辨率为 10 m~1 km 的可见光及近红外波段数据,选择无积雪覆盖和云雾较少的时相。高原地区应选夏季;山地及盆地周围山地应选春季和秋季。

(二) 土地利用分类

1. 分类依据

土地利用现状分类,主要依据土地用途、经营特点、利用方式和覆盖特征等因素。

2. 分类系统

利用两级分类,统一编码排列,其中一级分 8 类,二级分 46 类,各地根据需要可进行三、四级分类。参考全国《土地利用现状调查技术规程》。

(三) 建立影像解译标志、判读

根据影像上的色调、形状、大小、图形等建立解译标志,采用人机交互解译或者计算机自动识别技术,进行影像解译,并通过野外校核校正专题信息解译结果。

表 8-3 和表 8-4 分别为大比例尺黑白航片的判读标志及陆地卫星 TM 影像的判读标志，主要介绍耕地、居民点、水域及未利用土地的判读。

表 8-3　大比例尺黑白航片的判读标志

土地利用类型		大比例尺黑白航片的判读标志
耕地	水田	具有一定的几何形状，集中连片，并按一定的方向排列。影像的色调变化较大，但同一田块色调均一。灌溉水田或水稻生长旺季，色调较深，反之则较浅。若太阳直射光在灌溉水田表面上的反射光束进入摄影机镜头，则色调较浅。若摄影时田中有水，则呈黑灰色或灰色，无水时呈浅灰色
	旱地	具有明显的几何形状，呈灰色至黑色。色调一般比水田浅，翻耕地、生长作物和水分含量高的地块，色调较深，同一地块有时颜色也不均一。山区旱耕地的色调多为灰白色，地块坡度较大，土坎不明显；平原上的旱地被路、渠、成行树分割，呈规则形状，中间镶嵌有居民点。在农作物生长前，航片影像比较明亮，呈白色至灰白色，一般刚犁过的耕地影像色调较深；在作物生长期间，其色调呈灰色或浅黑色
	菜地	呈栅栏状，色调为块状花斑。空白地呈灰白色，生长正旺的呈黑灰色，菜地附近有水渠、水井、房屋等附属物
居民点	城市（城镇）	棋盘式、放射式或综合式。钢筋水泥结构的房屋，一般层次多，落影较长，色调多为浅灰色；砖木结构的房屋矮小，落影较短，色调多为深灰色
	农村居民点	较为分散，一般位于河流附近或田坎之间，与道路相连。高原山区的居民点及城镇分布于洪积扇、阶地或缓坡地上。山区农村居民点都在大山谷和平坦而近水的地方，周围有耕地且有小路沟通
水域	河流和湖泊	河流影像为宽度变化而弯曲的带状，水深表现为暗灰色，水浅、泥沙含量高则为灰白色。水面平静时，影像呈白色，否则呈黑灰色。河流、湖泊影像形状与实地相似。河滩干燥时呈白色，潮湿时为灰白或暗灰色，表面呈不平整的波纹状
	人工水域	水位线清楚，色调均一，为浅灰或暗灰色影像。水库为封闭的盆地形状，堤坝呈笔直的白色带状。水库和坑塘紧靠耕地，坝坎清楚。水塘面积很小，有规则和不规则形状，其边缘有堤坝等物
	芦苇地	芦苇地的色调均匀平滑，呈黑灰色
未利用土地	沙漠	地面起伏较小，多分布于河岸或砂岩出露的地区。在气候干燥区域，影像呈灰白色调
	戈壁	影像呈灰色调。干燥季节的盐碱地呈明亮的灰白色或白色斑纹，春季反潮时呈深灰色，雨后呈黑色
	盐碱地	影像特征为黑、白、灰几种色调夹杂在一起；均匀光滑黑色为水；具有灰白色与深灰色的鱼鳞状图案，表面纹理粗糙的地方为长草之地
	沼泽及岩石山	沼泽地为深灰色或暗灰色，近于湿度大、长势好的草地，但沼泽地一般分布于宽谷、湖泊周围，或脱离淹水的湖盆
	裸岩地	呈灰白或浅灰色，不规则的形状，但裸岩石砾地的坡度较大，其色调与周围的土壤、植被等有明显的差别

表 8-4 陆地卫星 TM 影像的判读标志

土地利用类型		陆地卫星 TM 影像的判读标志
耕地	水稻田	整体上呈面积较小的不规则的条、块状，分布于河谷中的河漫滩或一级阶地，蓝灰色、青蓝色，边界较为清晰，内部青蓝色调不均，呈晕状
	水浇地	呈现不规则的条状，延伸长，经常达几千米至十几千米。分布于河滩两侧或居民点附近，蓝灰褐色或梅红色，边界不清，色调略呈斑杂，大面积分布地区可见地块边界，一般呈斑块串珠状延伸分布
	旱地	色调为褐色、灰褐色或褐灰白色，分布于大河两侧阶地上的旱地，呈宽长条状，顺河流两岸延伸。分布于山坡上的坡旱地，断续相连大小不等的积云状不规则斑块
	菜地	为红色点状，影纹均一，分布于居民点附近或河流两岸低平的水浇地上
居民点		蓝灰色、灰色、青灰色，小块状，有规则的折线状轮廓，有立体感
水域	河流	河流水面深蓝色，位于山谷间，边界极为明显，弯曲流畅
	水库	水库水面呈不规则的圆形、椭圆形或三角形
	坝堤	坝堤呈平直线状。深蓝色调，轮廓清晰，色调极均一致密
未利用土地	沼泽地	沼泽地呈蓝灰褐色的条块状，色调沉重不均，大致可看出边界，分布于河谷地低洼处
	沙滩地	沙滩地位于河道边，白色调，呈长条状或块状
	裸土地、裸岩	裸土地、裸岩呈青灰色夹白色，褐色的斑块，呈镶嵌状分布
	荒草地	荒草地呈灰褐色调，枝杈状条块，轮廓不清，有极细微的麻点感

四、植被遥感监测

植被遥感主要是通过遥感影像判读植被的不同种类和生长状况，即从土壤背景中区分出植被覆盖区域并对植被类型进行划分，区分森林、草场或者农田，并区分森林、草场、农作物的类型等；从遥感数据中反演出植被的各种重要参数，例如，叶面积指数、叶片宽度、树冠形状等；准确估算出与植被光合作用有关的若干物理量，例如，植被表面水分蒸腾量、光合作用强度、叶表面温度等。

植被遥感的最佳波段在 0.4～2.5 μm 的可见光、近红外范围，可划分为 7 个有效波段（表 8-5）。近红外波段是叶片健康状况最灵敏的标志，对植被长势差异敏感，指示光合作用能否正常进行；可见光红波段被植被叶绿素强吸收，进行光合作用制造干物质，是光合作用的代表性波段。

对地物的识别，除了重视其波谱特性的空间分辨率，还须以时间分辨率作为基本保证。如木本植物都有其萌芽期、展叶盛期、开花盛期、树叶变色期、果实成熟期和落叶末期等。

表 8-5　植被遥感波段

序号	波长范围/μm	波段特征
1	0.45~0.50	色素吸收波段(蓝、青)。即位于叶红素和叶绿素吸收带(特性与红光波段类似)
	0.44~0.51	
2	0.52~0.59	绿色反射波段(绿、黄)。对区分不同林型和树种可提供较多的信息。近红外波段/红光波段比值植被指数可提供作物生长有用信息
	0.51~0.60	
3	0.63~0.69	红光波段。对区分有无植被覆盖、覆盖度及植物健康状况极为敏感。有人认为用 0.74~0.91 μm 吸收特征与 0.63~0.69 μm 吸收特征作比值分析效果最好
	0.62~0.69	
4	0.70~0.74	红光波段,过渡波段。仅能增加噪声,不宜包括在其他波段中,TM、SPOT 均避开这一波段。但受金属毒害的植物反射率表现最明显,大约有 10 nm 蓝移,而高粱等作物在成熟期大约有 10 nm 红移
5	0.74~0.90	红光、近红外波段。绿色植物各种变量与反射率关系最敏感的波段,为植物通用波段。其中 0.74~0.80 μm 与背景土壤形成明显对比,对区分不同覆盖度作物长势最好。为避开 0.74 μm 和 0.92~0.98 μm 的 O_2、H_2O 吸收波段,可选择 0.76~0.90 μm
6	1.1~1.3	近红外波段。在高反射带与水吸收带之间,能区分植被类别
7	1.55~1.75	近红外波段。位于几个水吸收带之间的反射峰,对土壤及绿色植物有很强的对比
	2.1~2.3	

(一) 健康植物的反射光谱特征

根据绿色植物有效光谱响应特征图(图 8-4)可知,健康植物的反射光谱有两个反射峰、五个吸收谷。在可见光的 0.55 μm 附近有一个反射率为 10%~20%的小反射峰;在 0.45 μm 和 0.65 μm 附近有两个明显的吸收谷;在 0.7~0.8 μm 处是一个陡坡,反射率急

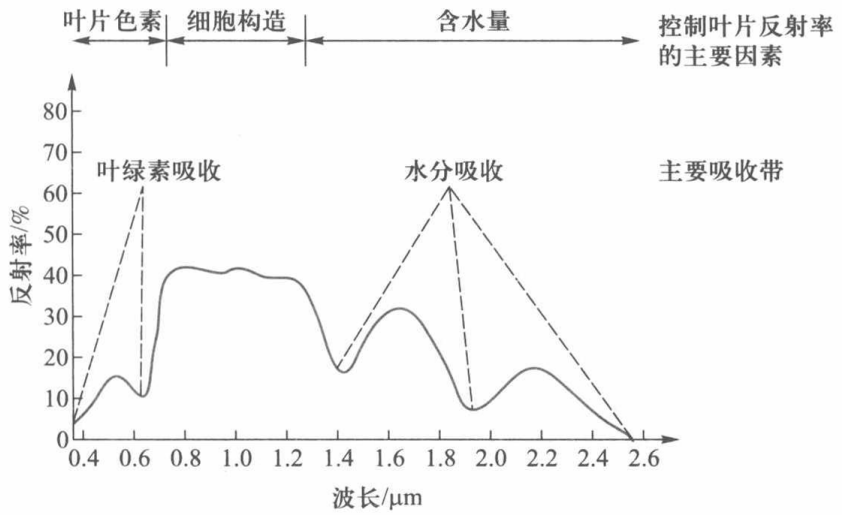


图 8-4　绿色植物有效光谱响应特征图

剧增加;在近红外波段 0.8~1.3 μm 处形成一个反射率可达 40%或更大的反射峰;在 1.45 μm、1.95 μm 和2.6~2.7 μm 处有三个吸收谷。在地表景物中,通常只有植物在近红外波段有很高的反射率,所以在彩色红外相片或包含近红外波段的假彩色合成遥感图像上可以很容易区分植被和其他景物。

(二) 影响植物光谱的因素

1. 植物叶片的颜色

植物叶片中含有多种色素,如叶青素、叶红素、叶黄素、叶绿素等。在可见光范围内,其反射峰值落在相应的波段范围内(图 8-5)。

叶绿素对紫外、紫光吸收率极高,对蓝光、红光也强烈吸收以进行光合作用,对绿光部分吸收、部分反射,故叶片呈绿色,并形成 0.55 μm 的小反射峰,在 0.33~0.45 μm 和 0.65 μm 附近形成两个吸收谷。

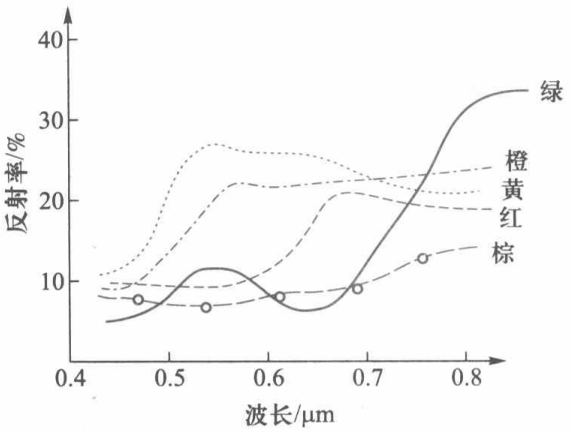


图 8-5 不同颜色叶片的反射光谱

2. 叶片的组织结构

绿色植物的叶片由上表皮、叶肉[叶绿素颗粒组成的栅栏组织和多孔薄壁细胞组织(海绵组织)]和下表皮构成。叶片的多孔薄壁细胞组织对 0.8~1.3 μm 的近红外光强烈地反射,形成光谱曲线上的最高峰区。其反射率可达 40%,甚至高达 60%,吸收率不到 15%。

3. 叶片的含水量

叶片在 1.45 μm、1.95 μm 和 2.6~2.7 μm 处各有一个吸收谷,这主要由叶片的细胞液、细胞膜及吸收水分形成。植物叶片含水量的增加,将使整个光谱反射率降低(图 8-6),反射光谱曲线的波状形态变得更为明显。特别是在近红外波段,几个吸收谷更为明显。

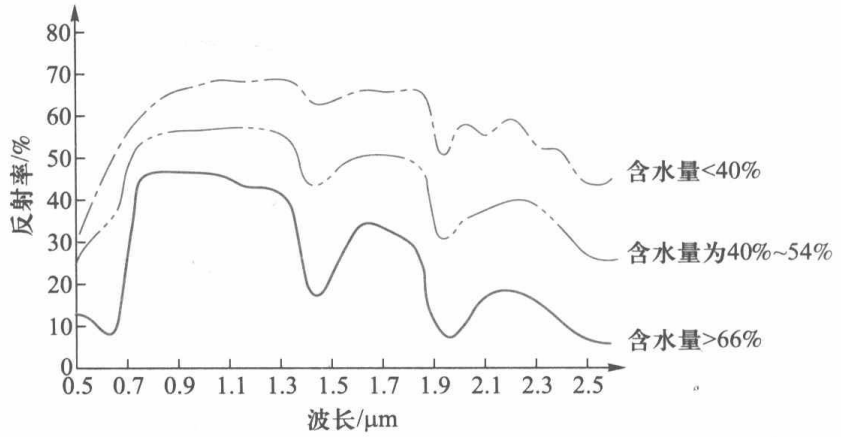


图 8-6 含水量对玉米叶片反射率的影响

4. 植物覆盖度

当植物叶片的密度不大,不能形成对地面的全覆盖时,传感器接收的反射光是植物的光谱信息和部分下垫面的反射光两者的叠加。图 8-7 表明,棉花叶片的层数越多,即叶面积指数(植物所有叶片的累加面积总和与覆盖地面面积之比)越大,光谱曲线特征形态受背景下垫面的影响越小。当叶面积指数大于 5 时,光谱曲线特征形态几乎不受下垫面的影响。

研究者发现生长在富含 Cu、Mo 等重金属元素土壤上的植物，受重金属元素“毒害”影响，其光谱反射特征会发生一些变化，主要表现就是红边和绿峰会向短波区偏移 10~20 nm 不等，这种矿化带植物光谱异常是植物遥感探矿的有用指标。

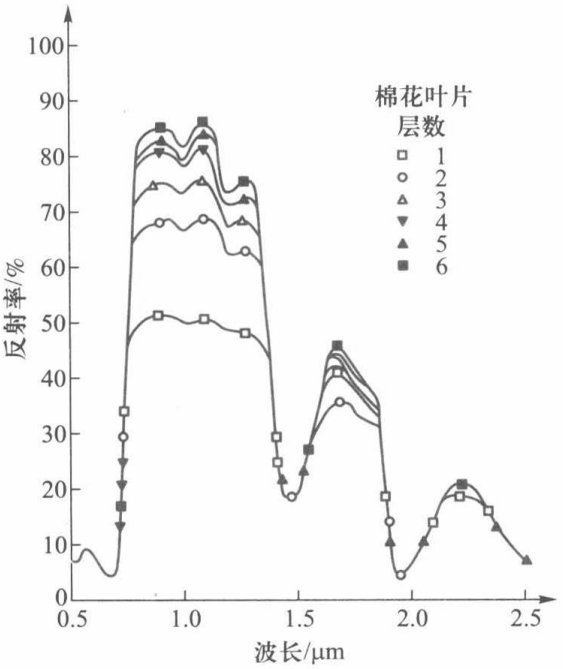


图 8-7　棉花叶片 1~6 层叠置的光谱曲线

（三）不同植物类型的区分

1. 利用光谱特征差异来区分植物

不同植物由于叶片的组织结构和所含色素不同，具有不同的光谱特征。如禾本科草本植物的叶片组织比较均一，没有栅栏组织和海绵组织的区别，细胞壁多角质化并含有硅质，透光性较阔叶树差。茂密的草本植物在可见光区的透光性低于阔叶树，而在近红外光区可高于阔叶树。

阔叶树叶片中的海绵组织使得它在近红外光区的反射明显高于没有海绵组织的针叶树。在 0.8~1.1 μm 的近红外光区影像上，可以有效地区分出针叶树、阔叶树和草本植物。

2. 利用植物的物候期差异来区分植物

利用植物的物候期差异来区分植物是植被遥感的重要方法之一。最明显的是冬季时，落叶树的树叶已经凋谢，叶片的色素组织都发生变化，在遥感影像上显示不出植物的影像特征，无论是可见光区还是近红外光区，总体的反射率都下降，蓝光吸收谷和红光吸收谷都不明显。而常绿的树木仍然保持植物反射光谱曲线特征，两者很容易辨别。同一种植物在不同季节的光谱特征有明显的变化，不同的植物生长期不同，光谱特征的变化也是不一样的。因此通过各种植物的物候特征、生长发育的季节变化，可以利用有利时机，识别植物的种类。

3. 根据植物的生态条件区别植物类型

不同种类的植物，有不同的适宜生态条件，如温度条件、水分条件、土壤条件、地貌条件等。这些条件在一个地区综合地影响着植被的分布，但其中的主导因素起着重要的作用。例如，在我国北方，那些要求温度变幅较小、湿度较大的林木多生长在山地的阴坡，而对温度和湿度要求较低的草地多分布在山地的阳坡。

受温度的限制，不同地理地带生长着不同的植物，在同一地理地带受海拔的影响，也会形成不同的温度-湿度组合和植被类型。在高分辨率遥感影像上，不仅可以利用植物的光谱来区分植被类型，而且可以直接看到植物顶部和部分侧面的形状、阴影、群落结构等，可比较直接地确定乔木、灌木、草地等类型，还可以分出次一级的类型。

草本植物在高分辨率遥感影像上表现为大片均匀的色调，由于草本植物比较低矮而看不出阴影，这有别于灌木和乔木。灌木在遥感影像上呈不均匀的细颗粒结构，一般灌木植株高度不大，阴影不明显。乔木的形体比较高大，有明显的阴影，根据其落影可看到其侧面的轮廓。从乔木的树冠也可明显地识别出其阳面和阴面（本影）及树冠的形状，并结合其纹理结构的粗细，明确地区分出针叶树和阔叶树，甚至具体的树种，图 8-8 为不同针叶林树冠的

形状及其落影。在此基础上，还可以区分出针阔叶混交林、常绿落叶阔叶混交林、森林草地、灌木草地等。

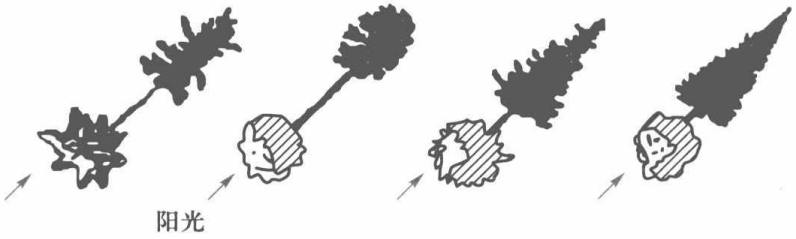


图 8-8 不同针叶林树冠的形状及其落影

4. 植物生长状况的解译

健康的绿色植物具有典型的光谱特征。遭受病虫害的植物其反射光谱曲线的波状特征被拉平。一旦遭受病虫害，叶片的色素比例也发生变化，使得可见光的两个吸收谷不明显，0.55 μm 处的反射峰按植物叶片被损伤的程度而变低、变平。近红外光区的峰值被削低，甚至消失。整个反射光谱曲线的波状特征被拉平。因此，根据受损植物与健康植物光谱曲线的比较，可以确定植物受伤害的程度。

5. 大面积农作物的遥感估产

大面积农作物的遥感估产主要包括三方面的内容：农作物识别，种植面积估算，长势监测和估产模式建立。

根据作物的色调、图形结构等差异最大的物候期（时相）的遥感影像和特定的地理位置等的特征，识别出农作物种类。大面积的农作物除了具备与一般植被相似的光谱特征外，大都分布在地面较为平坦的平原、盆地、河谷内，少量分布在山坡、丘陵的顶部；田块通常具有规则的几何形状（山区零星小块耕地除外）。

在农作物估产时，除了使用空间分辨率较低的卫星遥感影像外，结合使用中等分辨率的影像，作出农作物的分布图，还必须应用较高分辨率的影像及高分辨率的遥感影像对农作物分布图进行抽样检验，修正农作物分布图，从而求出农作物的种植面积。

利用高时相分辨率的卫星影像对作物生长的全过程进行动态监测。对作物的播种、返青、拔节、封行、抽穗、灌浆等不同阶段的苗情、长势制出分片分级图，再与往年同样苗情的产量进行比较、拟合，并对可能的单产做出预估。在这些阶段中，如发生病虫害或其他灾害，使作物受到损伤，也能及时地从卫星影像上发现，及时地对预估的产量做出修正。

第五节 “3S”在环境监测中的应用

遥感技术在环境监测中应用的基本趋势是航空、航天遥感数据和图像与全球定位系统、地理信息系统在网络上实现一体化。“3S”技术也是区域和全球生态环境研究的必然趋势，应用前景十分广阔。

一、“3S”技术简介

“3S”技术是遥感（remote sensing，RS）、地理信息系统（geographical information system，GIS）、全球导航卫星系统（global navigation satellite system，GNSS）这三个名词中最后一个英

文单词字头的统称。

地理信息系统(GIS)是在计算机软硬件支持下,对空间信息进行输入、存储、查询、运算、分析和表达的技术系统。GIS 具有强大的空间分析功能,同时 GIS 也是 3S 技术的中枢模块。

遥感(RS)经过几十年的发展,在获取环境信息种类与质量上已有很大进步。它可以提供的生态环境信息如下:土地利用与土地覆盖信息(几何精度有 30 m、10 m、5 m、1 m 不同级别);生物量信息(植被种类、长势、数量分布);大气环流及大气沙尘暴信息,气象信息(云层厚度、高度、水汽含量、云层走势)等。利用遥感观测范围广、获取信息量大、速度快、实用性好及动态性强等特点,可以节约大量的人力、物力、资金和时间,以较少的投入获取常规方法难以获得的资料,这些资料受人为因素的影响较少,比较可靠。

全球导航卫星系统(GNSS)泛指所有的导航卫星系统,主要包括美国的 GPS、俄罗斯的 Glonass 和中国的北斗卫星导航系统(BDS)等,是实时提供全球地理坐标的技术。GNSS 可以提供全天候、连续、实时、高精度的三维位置、三维速度及时间数据。现在定位精度可以达到米级、厘米级甚至毫米级。定位数据可以直接输入或者加工后输入计算机,用于数据和遥感影像的校正。

“3S”技术的集成实现了环境监测的“空天地”一体化,形成了一个数据实时获取、处理、分析和决策的快速、高精度、可视化系统,能够提供全球、大区域精确定位的高频度宏观资源与环境影像;从可见光发展到红外、微波等范围,扩展了人的视野;促进科学研究从定量描述发展到定量分析;在空间上从野外转入室内;在时间上从过去、现在的研究发展到在三维空间中定量预测未来。

二、利用“3S”技术开展环境监测

(一) 城市环境污染

在城市热污染问题上,利用热红外遥感图像能够对城市的热岛效应进行有效的调查。对城市下垫面的热辐射进行白天和夜间扫描,在热红外图像上,温度高的地区色调为浅色,温度低的地区则为深色。通过影像判读分析、调查,可以查明城市热源、热场的位置和范围,并利用 GIS 空间分析技术,对热岛的时空分布、热岛强度等进行动态监测,综合分析城市热力分布特征和变化规律。

在城市固体废物堆场污染问题上,由于固体废物自身的物理化学分解作用,其温度一般高于周围地物,在热红外图像上显示明显的色调特征。根据有关的遥感图像解译标志,定期利用遥感图像为信息源进行固体废物堆场的监测,并通过 GNSS 技术确定相应的空间位置,然后在 GIS 中对不同时相的固体废物污染信息进行比较,以确定其发展趋势,并结合城市产业布局和垃圾处理系统设置,实施相应的管理策略,以实现对固体废物的动态监测和有效管理。

(二) 水污染

溶解或悬浮于水中的污染成分浓度不同,使水体颜色、密度、透明度和温度产生差异,导致水体反射波谱能量的变化;而在遥感图像上,则反映为色调、灰阶、形态、纹理等特征的差别。

水体的富营养化污染是由藻类等浮游植物大量繁殖引起的,由于浮游植物中的叶绿素

对近红外光具有明显的“陡坡效应”，因而水体兼有水体和植物的光谱特征，水体的颜色在此波段呈红褐色或紫红色。又例如，水被油污染后，油质污染物覆盖于水面上，减少了水面的蒸发，导致受污染水面与未受污染水面的热效应不同，而反映到影像色调上就会出现差别。

根据这一特点，综合利用 RS、GNSS 及常规监测技术，以 GIS 为信息处理平台，通过比较被污染水体与正常水体的光谱资料，可对水体的污染源、影响范围、面积和浓度等进行监测，从而对一个地区的水资源和水环境等做出科学评价。

（三）植被演化

由于绿色植被具有显著的、独特的光谱特征，遥感作为植被调查的信息源主要是通过植物的反射光谱特征来实现的。不同的植物及同一种植物在不同的生长发育阶段，其反射光谱曲线形态和特征不同，由于病虫害、施肥及灌溉等条件的不同也会引起植物反射光谱曲线的变化。

利用植物这些特征准确获得群落植被的遥感影像特征信息，GNSS 可实时、快速、准确地提供植被的空间位置，结合少量的实地调查后对遥感影像进行处理，增加必要的地理信息，通过 GIS 的综合分析，可对区域的植被类型、植物季相节律、植被演化等进行监测、分析，了解植被演化的动态。

（四）森林生态环境

近年来，“3S”技术已广泛应用于森林资源、野生动植物、森林火灾、森林病虫害等资源与生态环境监测。在 GIS 的帮助下，利用原有的各种地理要素和专业要素，加上 RS 和 GNSS 获得的最新数据建成强大而完善的森林数据库，利用数据库及各种预测监测模型，遵照国家政策选出最优的规划、监测方案。

“3S”技术在宏观上可有效实现监测森林害虫适宜生境的风险评估、病虫害空间分布动态监测、病虫害发生趋势预测，与专家系统、人工智能相结合还可建立森林害虫治理决策模型和支持系统。

思考题和习题

1. 遥感应用的基本步骤是什么？
2. 目前利用卫星遥感进行大气环境遥感监测的主要内容有哪些？
3. 试述遥感技术在水环境监测中的应用。
4. 利用遥感技术定量提取的生态遥感参数有哪些？
5. 什么是“3S”技术？试述“3S”技术在环境监测中有哪些应用。
6. 国产遥感卫星技术在环境监测领域的相关进展有哪些？

第九章　环境污染自动监测

环境中污染物的分布和浓度是随时间、空间、气象条件、降水及污染物排放情况等因素的变化而不断改变的，定点、定时人工采样的测定结果难以准确反映污染物的动态变化和预测其发展趋势。为实时获取污染物的变化信息，正确评价污染现状，以及为研究污染物扩散、迁移、转化规律和科学监管提供依据，必须采用连续自动监测技术。科学技术的快速发展，特别是传感器、电子、自动控制、计算机和通信技术的发展，为实现多种污染物的连续自动监测和远程监控创造了条件。

工业发达国家饱受环境污染的危害，从20世纪60年代开始建立区域性监测网，应用自动监测仪器，并引入遥测技术。进入70年代，工业发达国家陆续建立了空气、地表水连续自动监测系统，形成自动监测网，成为对空气、地表水质量常规项目监测和监控的主要手段，还开展了烟气、污(废)水连续自动监测。80年代后连续自动监测技术得到进一步发展和完善，工业发达国家应用遥感等先进技术进行大范围、大面积的空气和水域污染状况监测和预测、预报，还开展了城市噪声自动监测。自动监测仪器也不断更新、完善和规范化。

我国自20世纪80年代开始建立空气污染连续自动监测站，90年代开始建立地表水连续自动监测站。到目前为止，全国已有339个地级及以上城市(168个大气污染防治重点城市，1 734个监测点位)建立了空气污染连续自动监测系统，实现了环境空气质量的实时发布和预报，并通过地方电视台、电台、报纸或互联网等媒体向社会发布；2009年7月开始在互联网上发布国家3 632个地表水考核断面实时监测数据。“十四五”期间生态环境部门水环境质量监测网和水利部门水功能区监测网将实现“两网合一”，优化后在全国共布设3 646个地表水国控断面，点位覆盖全国重要流域干流及主要支流、重要水体省市界、地级及以上城市和全国重要江河湖泊水功能区，有效实现监测数据在互联网上实时发布。在一些重点污染源也相继建立了烟尘、烟气排放连续自动监测系统和废(污)水排放连续自动监测系统；还开展了地面和空间遥感监测及城市噪声自动监测工作。自动监测仪器的研制和生产也有了较快的发展。

第一节　环境空气质量连续自动监测系统

一、环境空气质量连续自动监测系统的组成与功能

环境空气质量连续自动监测系统是一套区域性空气质量实时监测网络，在严格的质量保证程序控制下连续运行，无人值守。它由中心计算机室(中心站)、监测子站(包括移动子站)、质量保证实验室和系统支持实验室及信息传输系统组成。

中心计算机室配备有功能齐全、储存容量大的计算机，打印、绘图、显示仪器等输出和数据存储设备，应用软件，收发传输信息的专用有线或无线通信线路。其主要功能是：向各子站

发送各种工作指令，管理子站的工作；定时采集各子站的监测数据和设备工作状态信息，并对所收取的监测数据进行判别、检查和存储建立数据库，以便随时检索或调用；对采集的监测数据进行统计处理、分析，打印各种报表，绘制污染物分布图；当发现污染指数超标时，向污染源行政管理部门发出警报，以便采取相应的对策；对监测子站的监测仪器进行远程诊断和校准。

监测子站主要由站房、采样装置、监测仪器、校准设备、数据采集与传输设备、辅助设备等组成。其主要功能是：对污染物和气象状况（包括气温、气压、湿度、风向、风速等）进行连续自动监测；采集、处理和存储监测数据；通过信息传输系统定时向中心计算机传输监测数据和设备工作状态信息。除固定子站外，还包括突发污染事故或者特殊环境应急监测用的流动车，可随时到需要场所开展监测工作。

质量保证实验室配备有污染物连续自动监测质量保证和质量控制相关仪器设备。主要功能是对监测仪器和设备进行量值传递、校准和性能审核，对检修后的仪器和设备进行校准和性能测试。

系统支持实验室配备有仪器测试、维修设备和工具，备用监测仪器和零部件等。功能是对监测设备进行维护、保养，以及对故障设备进行检修或更换。

二、子站布设及监测项目

（一）子站数目和站位选址

自动监测系统中子站的设置数目取决于监测目的、监测网覆盖区域面积、地形地貌、气象条件、污染程度、人口数量及分布、国家的经济力量等因素，其数目可用经验法或统计法、模式法、综合优化法确定。经验法是常用的方法，包括人口数量法、功能区划分法、几何图形法等。

第三章介绍的采样点位的选择原则和要求也适用于子站站位的选择，不过，由于子站内的监测仪器长期连续运转，需要有良好的工作环境，如房屋应牢固，室内要配备控温、除湿、除尘设备；连续供电，且电源电压稳定；仪器维护、维修和交通方便等。

（二）监测项目

环境空气质量自动监测系统的子站监测项目分为两类，一类是温度、湿度、大气压、风速、风向及日照量等气象参数，另一类是二氧化硫、二氧化氮、一氧化碳、臭氧、可吸入颗粒物（PM_{10}）和细颗粒物（$PM_{2.5}$）、总悬浮颗粒物（TSP）、氮氧化物等污染参数。依据《环境空气质量监测点位布设技术规范（试行）》（HJ 664—2013）的规定，子站（监测点）代表的功能区和所在位置不同，选择的监测参数也有差异。城市环境空气质量监测点监测温度、湿度、大气压、风速、风向五项气象参数和《环境空气质量标准》（GB 3095—2012）确定的污染参数，详见表 9-1。

表 9-1 城市监测点监测项目

必测项目	二氧化硫、二氧化氮、一氧化碳、臭氧、可吸入颗粒物（PM_{10}）和细颗粒物（$PM_{2.5}$）
选测项目	总悬浮颗粒物（TSP）、氮氧化物、铅、苯并（a）芘（BaP）

三、子站内的仪器装备

子站内装备有自动采样装置、污染物自动监测仪器及其校准设备、气象参数测量仪器、

计算机及其外围设备、数据采集和传输设备，以及站房环境条件保证设施（空调、除湿设备、稳压电源等）等，见图 9-1。

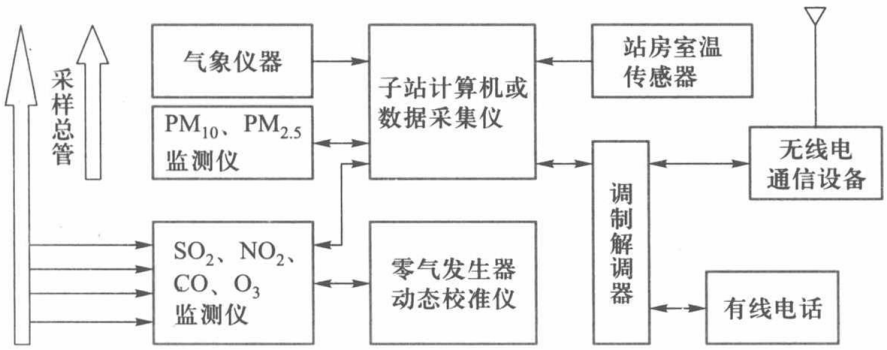


图 9-1　环境空气质量自动监测系统子站内仪器装备示意图

气态污染物（SO_2、NO_2、CO、O_3）监测仪器可共用一套多支路采样装置进行样品采集，也可单机分别采样。颗粒物（PM_{10}、$PM_{2.5}$）应单独采样，其采样装置由采样入口、切割器、采样管等组成，可将空气中颗粒物切割分离后将目标颗粒物输送到监测仪器测量，其中采样管应配备动态加热系统或挥发性颗粒物补偿系统以减少水分干扰，补偿颗粒物中挥发性组分的损失。

校准系统包括校正污染监测仪器零点、量程的零气源和标准气气源（如标准气发生器、标准气钢瓶）、标准流量计和气象仪器校准设备等。在计算机和控制器的控制下，每隔一定时间（如 8 h 或 24 h）依次将零点气和标准气输入各监测仪器进行零点和量程校准。

数据采集和传输设备用于采集、处理和存储监测数据，并按中心计算机指令传输监测数据和设备工作状态信息。

四、环境空气质量自动监测仪器

（一）仪器选型

空气质量自动监测仪器是获取准确污染信息的关键设备，必须具备连续运行能力强、灵敏、准确、可靠等性能。各国所选用的仪器类型不尽一致，即使在同一个国家也未做到完全统一。目前我国环境空气自动监测规范中推荐的自动监测仪器主要有两类，一类是在固定点上通过采样系统将空气样品采入并测定空气中污染物浓度的监测分析仪器，称为点式分析仪器。另一类是采用从发射端发射光束经开放环境到接收端的方法测定该光束光程上平均空气污染物浓度的仪器，称为开放光程分析仪器，检测原理是利用空气中气体分子的窄带吸收特性来鉴别气体成分，并根据窄带吸收强度来检测微量气体的浓度，一台仪器可以实时监测多种气态污染物的浓度，所测污染物浓度是仪器光源从发射端到接收端（检测器）光路上气体浓度的平均值，其监测结果更具有代表性。已在自动监测系统得到广泛应用的差分吸收光谱自动监测仪（DOAS）属于该类仪器。空气质量自动监测系统中广泛应用的自动监测方法和仪器见表 9-2。

（二）二氧化硫自动监测仪

用于连续或间歇自动测定空气中 SO_2 的监测仪器以（脉冲）紫外荧光 SO_2 自动监测仪应用最广泛，其他还有电导式 SO_2 自动监测仪、库仑滴定式 SO_2 自动监测仪及比色式 SO_2 自动监测仪等。

表 9-2 广泛应用的空气质量自动监测方法和仪器

监测项目	自动监测方法	点式分析仪器	开放光程分析仪器
SO_2	紫外荧光法	(脉冲)紫外荧光 SO_2 自动监测仪	差分吸收光谱自动监测仪(DOAS)
NO_2	化学发光法	化学发光 NO_x 自动监测仪	
O_3	紫外吸收法	紫外吸收 O_3 自动监测仪	
CO	非色散红外吸收法	非色散红外吸收 CO 自动监测仪	
PM_{10}、$PM_{2.5}$	β 射线吸收法	β 射线吸收 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 自动监测仪	
	振荡天平法	石英晶体振荡天平 PM_{10}、$PM_{2.5}$ 自动监测仪	

(脉冲)紫外荧光 SO_2 自动监测仪是依据荧光分析法(fluorescence analysis,FA)原理设计的干法仪器,具有灵敏度高、选择性好、适用于连续自动监测等特点,被世界卫生组织(WHO)推荐在全球监测系统采用。

当用波长为 200~220 nm 的(脉冲)紫外光照射空气样品时,空气中的 SO_2 分子对其产生强烈吸收,被激发至激发态,即

$$SO_2 + h\nu_1 \longrightarrow SO_2^*$$

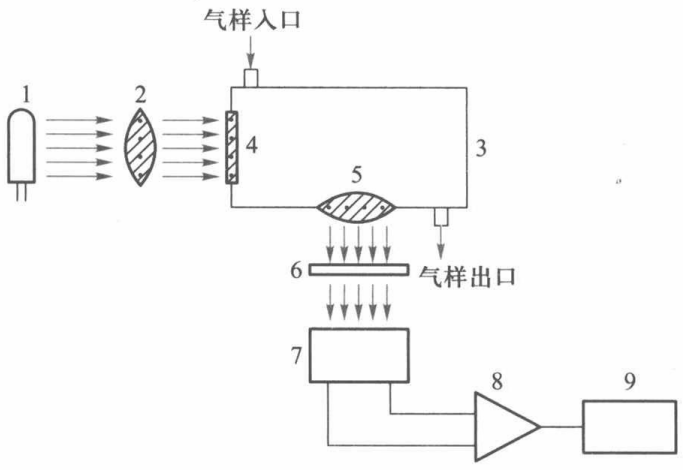
激发态的 SO_2^* 分子不稳定,瞬间返回基态,发射出波长为 240~420 nm 的荧光,即

$$SO_2^* \longrightarrow SO_2 + h\nu_2$$

当 SO_2 浓度很低、吸收光程很短时,发射的荧光强度和 SO_2 浓度成正比,用光电倍增管及电子测量系统测量荧光强度,并与标准气样发射的荧光强度比较,即可测得空气中 SO_2 的浓度。

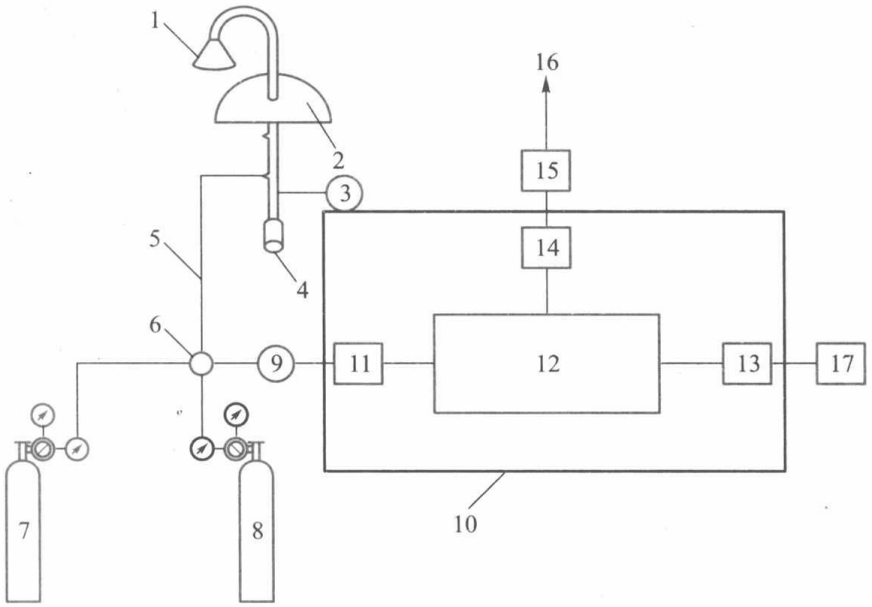
荧光分析法测定 SO_2 的主要干扰物质是水分和芳香烃化合物。水分从两个方面产生干扰,一是使 SO_2 溶于水造成损失,二是 SO_2 遇水发生荧光猝灭造成负误差,可用半透膜渗透法或反应室加热法除去。芳香烃化合物在 200~220 nm 紫外线激发下也能发射荧光造成正误差,可用装有特殊吸附剂的除烃器预先过滤去除。

(脉冲)紫外荧光 SO_2 自动监测仪,如图 9-2 所示,SO_2 自动测量系统如图 9-3 所示。



1.(脉冲)紫外光源;2、5. 透镜;3. 反应室;4. 激发光滤光片;6. 发射光滤光片;7. 光电倍增管;8. 放大器;9. 显示屏。

图 9-2 (脉冲)紫外荧光 SO_2 自动监测仪的工作原理



1. 进气口；2. 房顶；3. 风机；4. 除湿装置；5. 进样管路；6. 四通阀；7. 零气；8. 标准气体；9. 颗粒物过滤器；10. SO_2测定仪；11. 除烃器；12. 反应室；13. 信号输出；14. 流量控制器；15. 泵；16. 排空口；17. 数据输出。

图 9-3　SO_2自动测量系统

（脉冲）紫外荧光 SO_2 自动监测仪的工作原理是：（脉冲）紫外光源发射的光束通过激发光滤光片（光谱中心波长为 220 nm）后获得所需波长的（脉冲）紫外光射入反应室，与空气中的 SO_2 分子作用，使其激发而发射荧光，用设在入射光垂直方向上的发射光滤光片（光谱中心波长为 330 nm）和光电转换装置测量荧光强度。脉冲光源可将连续光变为交变光，以直接获得交流信号，提高仪器的稳定性。脉冲光源可通过使用脉冲电源或切光调制技术获得。

SO_2 自动测量系统的流程是：除湿后的空气样品以恒定的流量通过四通阀和安装于采样总管与仪器进口之间的颗粒物过滤器进入 SO_2测定仪，再经除烃器去除样品中的芳香烃化合物后到达反应室，反应室内被激发的 SO_2返回基态过程发出荧光，其强度经测量后被记录并输出，反应后的干燥气体经流量计测量流量后由抽气泵抽引排出。

仪器日常维护工作主要是定期进行零点、量程、线性和流量的检查，定期更换紫外灯、颗粒物过滤器的滤膜和除烃器填料，定期进行进样管路的气密性检查和清洗等。

（三）氮氧化物自动监测仪

连续或间断自动测定空气中氮氧化物的仪器以化学发光 NO_x 自动监测仪应用最广泛，其他还有原电池库仑滴定式 NO_x 自动监测仪等。

1. 化学发光分析法原理

化学发光分析法基于某些化合物分子吸收化学能后，被激发到激发态，再由激发态返回基态时，发射出具有一定波长范围的光，称为化学发光反应。通过测量化学发光强度即可测定物质的浓度。

化学发光反应通常出现在放热化学反应中，可在气相或液相、固相中进行。NO_x 可发生下列几种气相化学发光反应：

（1）$NO+O_3 \longrightarrow NO_2^* + O_2$

$NO_2^* \longrightarrow NO_2 + h\nu$

式中：NO_2^*——处于激发态的 NO_2；

h——普朗克常数；

ν——发射光子的频率。

该反应的发射光谱为 600～3 200 nm，最大强度在 1 200 nm 处。

(2) $NO_2+O\cdot \longrightarrow NO+O_2$

$O\cdot +NO+M \longrightarrow NO_2^* +M$

$NO_2^* \longrightarrow NO_2+h\nu$

该反应的发射光谱为 400～1 400 nm，最大强度在 600 nm 处。

(3) $NO_2+H\cdot \longrightarrow NO+HO\cdot$

$NO+H\cdot +M \longrightarrow HNO^* +M$

$HNO^* \longrightarrow HNO\cdot +h\nu$

该反应的发射光谱为 600～700 nm。

(4) $NO_2+h\nu \longrightarrow NO+O\cdot$

$O\cdot +NO+M \longrightarrow NO_2^* +M$

$NO_2^* \longrightarrow NO_2+h\nu$

该反应的发射光谱为 400～1 400 nm。

在第一种化学发光反应中，以臭氧为反应剂；在第二、三种化学发光反应中，需要用原子氧或原子氢；第四种化学发光反应需要特殊光源照射。鉴于臭氧容易制备，使用方便，故目前广泛利用第一种化学发光反应测定空气中的 NO_x，其反应产物的发光强度可用下式表示：

$$I=K\cdot \frac{[NO]\cdot[O_3]}{[M]} \tag{9-1}$$

式中：I——发光强度；

$[NO]$、$[O_3]$——NO、O_3 的浓度；

$[M]$——参与反应的第三种物质浓度，该反应用空气；

K——与化学发光反应温度有关的常数。

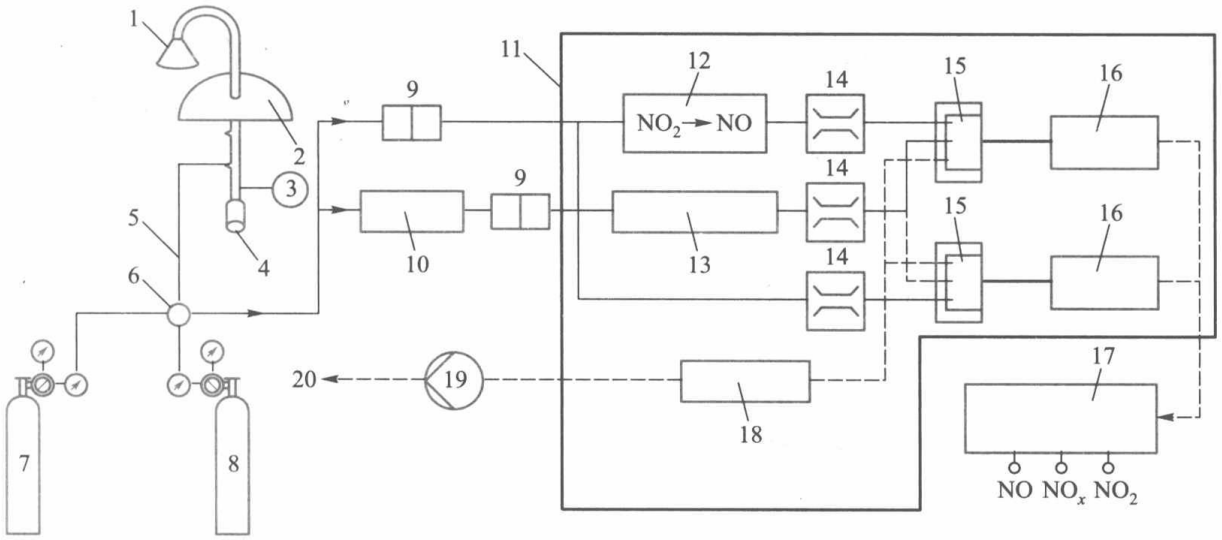
如果臭氧是过量的，而 M 是恒定的，那么发光强度与一氧化氮浓度成正比，这是定量分析的依据。但是，测定氮氧化物总浓度时，需预先将二氧化氮转化为一氧化氮。

化学发光分析法的特点是：灵敏度高，检出限可达 10^{-9}（体积分数）数量级；选择性好，通过对化学发光反应和发光波长的选择，可消除共存组分的干扰，不经分离便可有效地进行测定；线性范围宽，一般可达 5～6 个数量级。.

2. 化学发光氮氧化物自动监测仪及测量系统

以臭氧为反应剂的氮氧化物测量系统主要包括：进样管路、颗粒物过滤器和氮氧化物测定仪。颗粒物过滤器安装在采样总管与仪器进口之间。氮氧化物测定仪由二氧化氮转换器（钼催化）、臭氧发生器、反应室、流量控制器、检测器和信号输出等部件组成，按其构成分为双反应室双检测器型、双反应室单检测器型和单反应室单检测器型三种，图 9-4 为双反应室双检测器型氮氧化物测量系统示意图。其测试原理为：由采样管采集的空气分为两部分，一部分经干燥、过滤颗粒物后进入臭氧发生器，在紫外光照射或无声放电作用下，产生臭氧进入反应室。另一部分作为样品，样品经颗粒物过滤器过滤后分成两路，一路直接进入反应

室，测定一氧化氮；另一路通过二氧化氮转换器转化为一氧化氮后进入反应室测定氮氧化物。反应室内的一氧化氮被过量臭氧氧化形成激发态的二氧化氮分子，返回基态过程中发光（化学发光），光量子经反应室端面上的滤光片获得特征波长光照射到光电倍增管上，将光强度转换成电信号，在一定浓度范围内，样品中的一氧化氮浓度与光强度成正比，标准曲线法定量。二氧化氮的浓度由氮氧化物和一氧化氮的浓度差计算。反应室内化学发光反应后的气体经臭氧去除器净化后由泵抽出排放。仪器使用过程中应定期用零气和标准气进行校准。



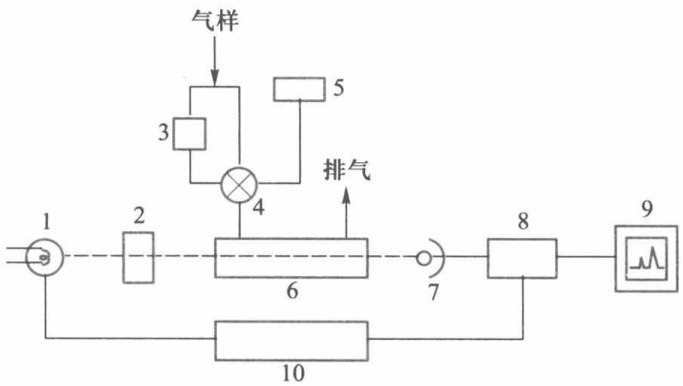
1. 进气口；2. 房顶；3. 风机；4. 除湿装置；5. 进样管路；6. 四通阀；7. 零气；8. 标准气体；9. 颗粒物过滤器；10. 干燥器；11. 氮氧化物测定仪；12. 二氧化氮转换器（钼催化）；13. 臭氧发生器；14. 流量控制器；15. 反应室；16. 信号输出；17. 数据输出；18. 臭氧去除器；19. 泵；20. 排空口。

图 9-4　双反应室双检测器型氮氧化物测量系统示意图

（四）臭氧自动监测仪

连续或间歇自动测定空气中臭氧的仪器以紫外吸收臭氧自动监测仪应用最广，其次是化学发光臭氧自动监测仪。

紫外吸收臭氧自动监测仪的测定原理基于臭氧对 254 nm 附近的紫外线有特征吸收，根据吸光度确定空气中臭氧的浓度。图 9-5 为单光路型紫外吸收臭氧自动监测仪的工作原理。气样和经臭氧去除器去除臭氧后的背景气交变地通过气室，分别吸收紫外线光源经滤光器



1. 紫外线光源；2. 滤光器；3. 臭氧去除器；4. 电磁阀；5. 标准臭氧发生器；6. 气室；7. 光电倍增管；8. 放大器；9. 数据处理及显示；10. 稳压电源。

图 9-5　单光路型紫外吸收臭氧自动监测仪的工作原理

射出的特征波长紫外线，由光电检测系统测量透过气样的光强 I 和透过背景气的光强 I_0，经数据处理器根据 I/I_0 计算出气样臭氧浓度，直接显示和记录消除背景干扰后的测定结果。仪器还定期输入零气、标准气进行零点和量程校正。紫外吸收臭氧自动监测仪操作简便，响应快，检出限可达 2 μg/m^3。

化学发光臭氧自动测量仪由进样管路、颗粒物过滤器和臭氧分析仪组成，颗粒物过滤器安装在采样总管与仪器进口之间，如图 9-6 所示。其测量原理是：由进气口抽进的空气样品以恒定的流量通过颗粒物过滤器后进入臭氧测定仪和反应室，臭氧与过量的一氧化氮混合，瞬间反应生成激发态二氧化氮后产生化学发光，其发光强度在一定浓度范围内与空气样品中的臭氧浓度成正比，臭氧测定仪的零点、量程、线性和流量等参数校准合格后，将空气样品通入臭氧分析仪自动测定并记录臭氧浓度（nmol/mol）。由下式计算臭氧的质量浓度：

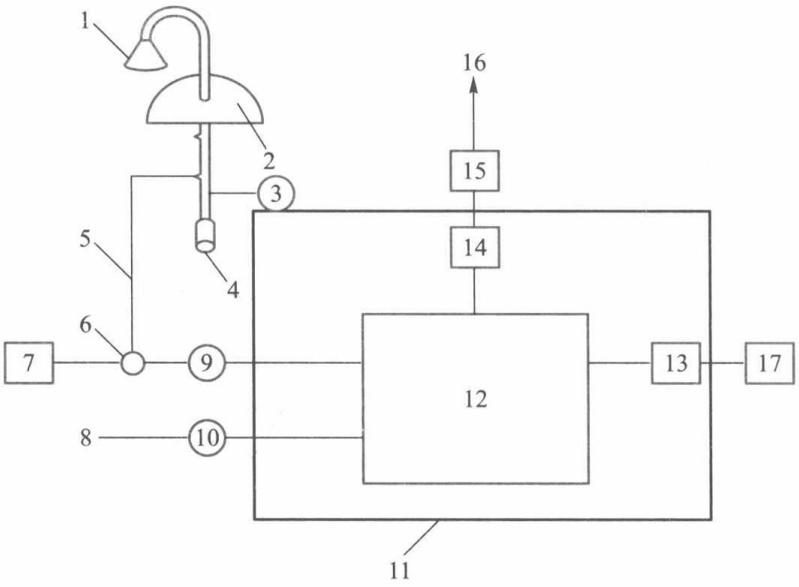
$$\rho = \frac{48}{V_m} x_{O_3} \tag{9-2}$$

式中：ρ——臭氧的质量浓度，μg/m^3；

48——臭氧的摩尔质量，g/mol；

V_m——环境质量标准规定状态下臭氧的摩尔体积（标准状态下为 22.4，参比状态下为 24.5），L/mol；

x_{O_3}——臭氧的摩尔分数，nmol/mol。



1. 进气口；2. 房顶；3. 风机；4. 除湿装置；5. 进样管路；6. 三通阀；7. 传递标准；8. 一氧化氮标准气；9. 颗粒物过滤器；10. 流量控制器；11. 臭氧测定仪；12. 反应室；13. 信号输出；14. 流量控制器；15. 泵；16. 排空口；17. 数据输出。

图 9-6 化学发光臭氧自动监测仪的工作原理

（五）一氧化碳自动监测仪

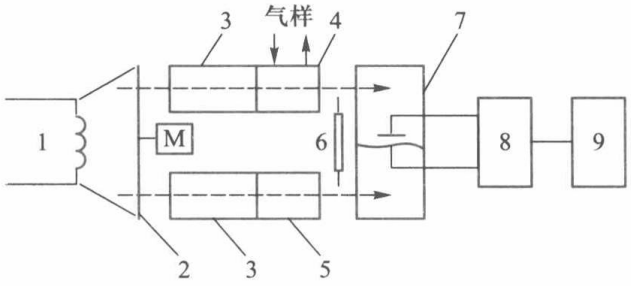
连续测定空气中 CO 的自动监测仪以非色散红外吸收 CO 自动监测仪和相关红外吸收 CO 自动监测仪为主，前者应用更广泛。

非色散红外吸收 CO 自动监测仪的测定原理基于 CO 对红外线具有选择性地吸收（吸收峰在 4.5 μm 附近），在一定浓度范围内，其吸光度与 CO 浓度之间的关系符合朗伯-比尔

定律，故可根据吸光度测定 CO 的浓度。

由于 CO_2 的吸收峰在 4.3 μm 附近，水蒸气的吸收峰在 3 μm 和 6 μm 附近，而且空气中 CO_2 和水蒸气的浓度远大于 CO 浓度，故干扰 CO 的测定。用窄带光学滤光片或气体滤波室将红外辐射限制在 CO 吸收的窄带光范围内，可消除 CO_2 和水蒸气的干扰。还可用从样品中除湿的方法消除水蒸气的影响。

非色散红外吸收 CO 自动监测仪的工作原理示于图 9-7。红外线光源经平面反射镜发射出能量相等的两束平行光，被同步电机 M 带动的切光片交替切断。然后，一束光通过滤波室（内充 CO_2 和水蒸气，用以消除干扰光）、参比室（内充不吸收红外线的气体，如氮气）射入检测室，这束光称为参比光束，其 CO 特征吸收波长光强不变。另一束光称为测量光束，通过滤波室、测量室射入检测室。由于测量室内有气样通过，气样中的 CO 吸收了特征红外线，使射入检测室的光束强度减弱，且 CO 含量越高，光强减弱越多。检测室用一个金属薄膜（厚 5~10 μm）分隔为上、下两室，均充等浓度 CO 气体，在金属薄膜一侧还固定一个圆形金属片，距薄膜 0.05~0.08 mm，二者组成一个电容器，并在两极间加有稳定的直流电压，这种检测器称为电容检测器或薄膜微音器。由于射入检测室的参比光束强度大于测量光束强度，两室中的气体温度产生差异，导致下室中的气体膨胀压力大于上室，使金属薄膜偏向固定金属片一方，从而改变了电容器两极间的距离，也就改变了电容，由其变化值即可得知气样中 CO 的浓度。采用电子技术将电容变化转换成电流变化，经放大及信号处理系统后，由经校准的指示表及记录仪显示并记录测量结果。



1. 红外线光源；2. 切光片；3. 滤波室；4. 测量室；5. 参比室；6. 调零挡板；
7. 检测室；8. 放大及信号处理系统；9. 数据输出（显示）。

图 9-7　非色散红外吸收 CO 自动监测仪的工作原理

仪器连续运行中，需定期通入纯氮气进行零点校准和通入 CO 标准气进行量程校准。

（六）PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 自动监测仪

自动测定空气中的 PM_{10} 和 $PM_{2.5}$ 多采用 β 射线吸收自动监测仪，也有的用石英晶体振荡天平自动监测仪或光散射自动监测仪。

1. β 射线吸收自动监测仪

β 射线吸收法的原理基于物质对 β 射线的吸收作用。当 β 射线通过被测物质时，射线强度衰减程度与所透过物质的质量有关，而与物质的物理、化学性质无关。

β 射线吸收自动监测仪的工作原理如图 9-8 所示。它通过测定清洁滤带（未采集颗粒物）和采样滤带（已采集经切割器分离的 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$）对 β 射线吸收程度的差异来测定所采颗粒物量。因为采集气样的体积是已知的，故可得知空气中的 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 浓度。

采集颗粒物的滤带为玻璃纤维滤纸或聚四氟乙烯滤膜；β 射线源可用 ^{14}C、^{147}Pm 等低能

源;检测器采用脉冲计数管,对放射线脉冲进行计数。

设等强度的β射线穿过清洁滤带和采集 PM_{10} 滤带后的强度分别为 N_0 和 N(脉冲计数),二者的关系为:

$$N=N_0 \cdot e^{-K \cdot \Delta m} \tag{9-3}$$

式中:K——质量吸收系数,cm^2/mg;

Δm——采样滤带单位面积上 PM_{10} 的质量,mg/cm^2。

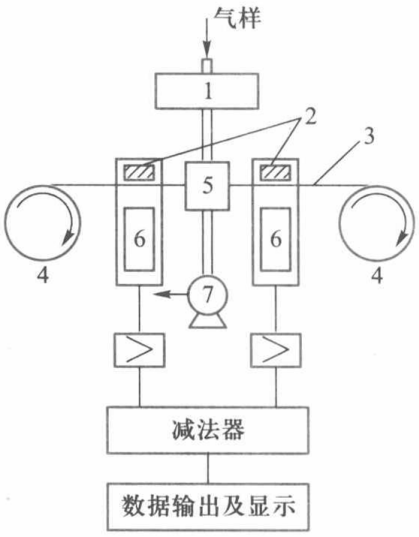
上式可写成如下形式:

$$\Delta m=-\frac{1}{K}\ln\frac{N}{N_0} \tag{9-4}$$

设采样滤带采集 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 部分的面积为 $S(cm^2)$,采样时间为 $t(min)$,实际状态下采样流量为 $Q(L/min)$,则实际状态下空气中 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量浓度 ρ 可用下式表示:

$$\rho=\frac{\Delta m \cdot S}{t\times Q}\times 10^6(\mu g/m^3) \tag{9-5}$$

上式说明当仪器工作条件选定后,气样中 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量浓度只取决于β射线穿过清洁滤带和采样滤带后的强度,而穿过清洁滤带后的β射线强度是一定的,故 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量浓度取决于β射线穿过采样滤带后的强度。



1. 切割器;2. β射线源;
3. 滤带;4. 滚筒;5. 集尘器;
6. 检测器(脉冲计数管);7. 抽气泵。

图 9-8 β射线吸收自动监测仪的工作原理

2. 石英晶体振荡天平自动监测仪

这种仪器以石英晶体谐振器为传感器。石英晶体谐振器是一个两侧装有励磁线圈,顶端安放可更换滤膜的石英晶体锥形管。励磁线圈为石英晶体谐振提供激励能量。当含 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 的气样流过滤膜时,颗粒物沉积在滤膜上,使滤膜质量发生变化,导致石英晶体谐振器的振荡频率降低,二者的关系可用下式表示:

$$\Delta m=K_0\left(\frac{1}{f_1^2}-\frac{1}{f_0^2}\right) \tag{9-6}$$

式中:Δm——滤膜质量增量,即采集的 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量;

K_0——由石英晶体谐振器特性和温度决定的常数;

f_0——石英晶体谐振器初始振荡频率;

f_1——滤膜沉积 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 后的石英晶体谐振器振荡频率。

将 $\left(\frac{1}{f_1^2}-\frac{1}{f_0^2}\right)$ 输入信号处理系统,计算出沉积在滤膜上的 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量,再根据实际状况下的采样流量和采样时间计算出实际状态下的 PM_{10} 或 $PM_{2.5}$ 质量浓度。

湿度对颗粒物的测定有影响,应在采样管中配备动态加热系统或挥发性颗粒物补偿系统,以减少湿度的影响。

(七)差分吸收光谱自动监测仪

前面介绍的自动监测仪只能检测一种污染物,差分吸收光谱自动监测仪(DOAS)可测定空气中多种污染物,已在空气污染自动监测系统中用于 SO_2、NO_2、O_3 等的测定,具有监测范围广、测量周期短、响应快、属非接触式测定等优点。DOAS 的测定原理基于被测

物质对光波选择性地吸收，例如，SO_2 和 O_3 对 200～350 nm 波长光有很强的吸收；NO_2 在 440 nm 附近差分吸收强烈；CH_2O 在 340 nm、C_6H_6 在 250 nm 附近吸收也很明显；CO 的吸收主要集中在红外线波段。

图 9-9 是一种差分吸收光谱自动监测仪的工作原理。仪器由光源、发射和接收系统、光导纤维、光谱仪、检测器、A/D 转换器和计算机等组成。

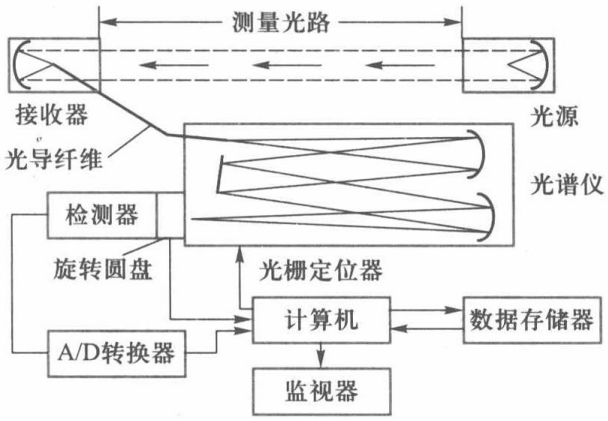


图 9-9　差分吸收光谱自动监测仪的工作原理

光源（高压氙灯）发出的光（200～500 nm）被凹面镜反射出一束平行光，通过被测空气到达接收器，再被凹面镜反射聚焦在光导纤维的一端，传输至光谱仪分析。光谱仪内有一个受步进电机控制的光栅，步进电机根据计算机的指令选择光栅的位置，使经过光栅分光得到的被测物质的特征吸收光被凹面镜反射聚焦于检测器（光电倍增管），产生相应的电信号，经 A/D 转换器转换成数字信号，输送至计算机处理后，得到被测物质的浓度。这种仪器的光源和接收器处于相对位置，也可以将光源和接收器安装在同一侧，在对面安装角反射镜，可使光路长度增加一倍。

五、气象观测

空气污染状况与气象条件有密切关系，因此，在进行污染物监测的同时，还要进行气象观测。气象观测包括两部分，即地面常规气象观测和梯度气象观测。前者是对地面的气象参数进行观测，观测项目有风向、风速、温度、湿度、大气压、太阳辐射、降水量等。后者是在一定高度的气层内观测温度、风向、风速等参数随高度的变化情况。大、中城市一般都设置了气象塔，可以连续观测各种气象参数，为分析空气污染发展趋势、研究污染物扩散迁移规律提供了基础数据。但是，气象部门的资料不是为空气污染监测而收集的，并且观测站往往设在远离城市的郊外，为取得所监测地区的主要气象参数，一般空气自动监测系统的各子站都安装了主要气象参数观测仪器。

第二节　地表水水质自动监测系统

一、地表水水质自动监测系统的组成与功能

地表水水质自动监测系统由若干个地表水水质自动监测站（简称水站）和一个可以对水站进行远程监控、数据传输统计应用的监测数据平台（简称数据平台）组成。水站是水质

自动监测的现场部分，一般由站房、采配水、控制、检测、数据传输等单元组成，其功能是在自动控制系统控制下，有序地开展对预定污染物及水文参数的连续自动监测工作，无人值守，昼夜运转，并通过有线或无线通信设备将监测数据和相关信息传输到数据平台，接受数据平台的远程监控。数据平台设有计算机及其外围设备，是集数据与状态采集、处理和各类报表生成于一体的操作系统，具备对各水站状态参数及监测数据的采集、备份和监控，根据需要完成各种数据的分析与管理、报表生成与上报、图件制作、自动分类报警和远程监控等功能。数据平台软件采用安全、稳定的数据传输方式，具有定期备份、自动分类报警和远程监控等功能，并具有可扩展性。地表水在线监测系统流程见图 9-10。

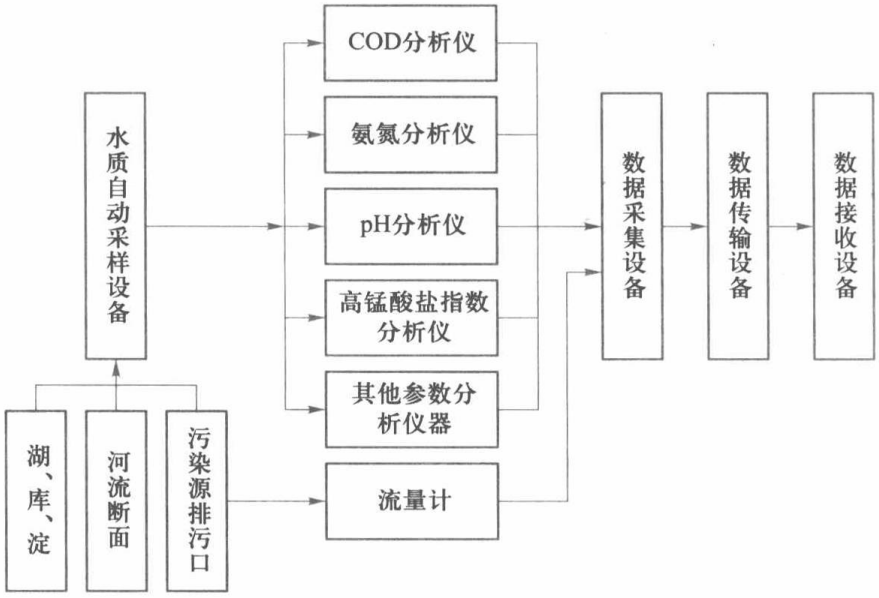


图 9-10 地表水在线监测系统流程示意图

建立地表水水质自动监测系统的目的是对江、河、湖、海、渠、库的主要水域重点断面水体的水质进行连续监测，掌握水质现状及变化趋势，预警或预报水质污染事故，提高科学监管水平。

二、水质自动监测站的布设及装备

对于水质自动监测站的布设，首先也要调查研究，收集水文、气象、地质和地貌、水体功能、污染源分布及污染现状等基础资料，根据建站条件、环境状况、水质代表性、监测长期性、系统安全性和运行经济性等因素进行综合分析，确定建站的位置、监测断面、监测垂线和监测点。第二章中介绍的地表水监测断面和监测垂线、监测点的设置原则和方法在此也适用。

为确保水质自动监测系统的长期稳定运行，所选取的站址应具备良好的交通、电力、清洁水、通信、采水点距离、采水扬程、枯水期采水可行性和运行维护安全性等建站基础条件。

所选取站点的监测结果应该能代表监测水体的水质状况和变化趋势。河流监测断面一般选择在水质分布均匀、流速稳定的平直河段，距上游入河口或排污口的距离大于 1 km，原则上与原有的常规监测断面一致或者相近，以保证监测数据的连续性。湖、库断面要有较好的水力交换，所在位置能全面反映被监测区域湖、库水质真实状况，避免设置在回水区、死水区及容易造成淤积和水草生长处。

站房可采用固定站房、简易式站房、小型式站房、水上固定平台站、水上浮标(船)站。站房配套设计废液处理和生活污水收集设施。为适应污染事故应急监测和特殊环境监测，也需要设置流动监测站，如水质监测船、水质监测车。图 9-11 为一种岸边设置的栈桥式固定水质自动监测站示意图。

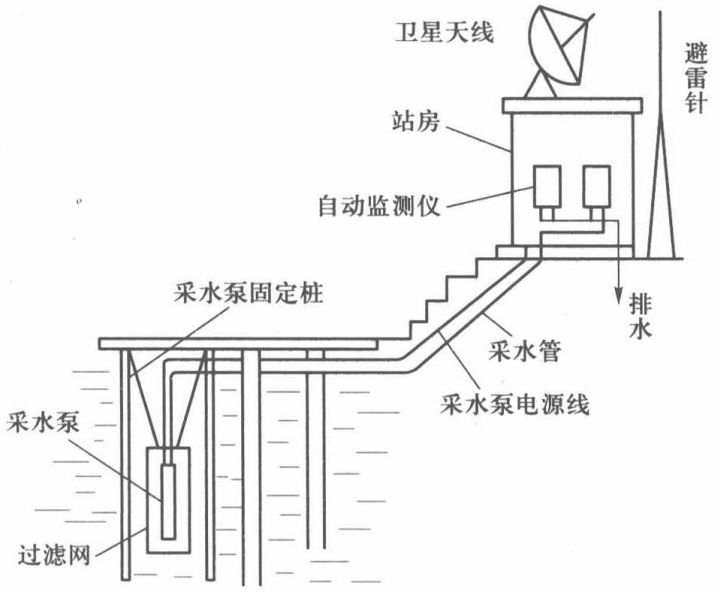


图 9-11　栈桥式固定水质自动监测站示意图

水质自动监测站由采水单元、配水和预处理单元、自动监测单元、控制单元、数据采集和传输单元、站房及配套设施等组成。

采水单元包括采水泵、输水管道、排水管道及调整水槽等。采水头一般设置在水面下 0.5~1.0 m 处，与水底有足够的距离；使用潜水泵或安装在岸上的吸水泵采集水样。设计采水方式要因地制宜，如栈桥式、利用现有桥梁式、浮筏式、悬臂式等。

配水单元直接向自动监测仪供水，其提供的水质、水压和水量均需满足自动监测仪的要求。

预处理单元为不同监测项目配备预处理装置，以满足分析仪器对水样的沉降时间和过滤精度等要求。包括去除水样中泥沙的过滤、沉降装置，手动和自动管道反清洗装置及除藻装置等。

自动监测单元装备有各种污染物连续自动监测仪、自动取样器及水文参数(流量或流速、水位、水向)测量仪等，是水质自动监测系统的核心部分。

控制单元、数据采集和传输单元包括计算机及应用软件、数据采集及存储设备、有线和无线通信设备等。具有处理和显示监测数据，根据对不同设备的要求进行远程控制、自动加密与备份，实时记录采集到的异常信息，并将状态参数和数据传输至远程监控中心等功能。

监测站房配有水电供给设施、空调机、避雷针、防盗报警装置等。

三、监测项目与监测方法

地表水水质监测项目包括常规指标、综合指标和单项污染指标。综合指标是反映有机物污染状况的指标，根据水体污染情况，可选择其中一项测定，地表水一般测定高锰酸盐指数。单项污染指标则根据监测断面所在水域水质状况确定。另外，还要测量水位、流速、降水量等水文参数，气温、风向、风速、日照量等气象参数，以及污染物通量等。地表水水质可自动监测的项目及方法列于表 9-3。

表 9-3 地表水水质可自动监测的项目及方法

监测项目		监测方法
常规指标	水温	铂电阻法或热敏电阻法
	pH	电极法
	电导率	电极法
	浊度	光散射法
	溶解氧	电极法(极谱型或原电池型)
综合指标	化学需氧量(COD)	分光光度法、流动注射-分光光度法、库仑滴定法、比色法等
	高锰酸盐指数(I_{Mn})	分光光度法、流动注射-分光光度法、电位滴定法
	总有机碳(TOC)	燃烧氧化-非色散红外吸收法、紫外照射-非色散红外吸收法
	紫外吸收值(UVA)	紫外分光光度法
单项污染指标	总氮	过硫酸钾消解-紫外分光光度法、密闭燃烧氧化-化学发光分析法
	总磷	高温消解-分光光度法
	氨氮	气敏电极法、分光光度法、流动注射-分光光度法
	氯化物	离子选择电极法
	氟化物	离子选择电极法
	油类	紫外分光光度法、荧光光谱法、非色散红外吸收法

根据《地表水自动监测技术规范(试行)》(HJ 915—2017),地表水水质自动监测项目分为必测项目和选测项目,见表 9-4。应根据监测目的、水质特点确定监测项目,对于选测项目,应根据水体特征污染因子、仪器设备适用性、监测结果可比性,以及水体功能进行确定。仪器不成熟或其性能指标不能满足当地水质条件的项目不应作为自动监测项目。

表 9-4 地表水水质自动监测站必测项目和选测项目

水体	必测项目	选测项目
河流	五项常规指标、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮	挥发酚、挥发性有机物、油类、重金属、粪大肠菌群、流量、流速、流向、水位等
湖、库	五项常规指标、高锰酸盐指数、氨氮、总磷、总氮、叶绿素 a	挥发酚、挥发性有机物、油类、重金属、粪大肠菌群、藻类密度、水位等

《"十四五"国家地表水监测及评价方案(试行)》(环办监测函〔2020〕714 号)中明确:"十四五"国家地表水按"9+X"方式进行监测,按"5+X"方式进行评价。"9"为国控水站配置的水温、pH、浊度、电导率、溶解氧、氨氮、高锰酸盐指数、总磷、总氮等 9 项基本监测指标;"X"为《地表水环境质量标准》(GB 3838—2002)表 1 基本项目中,除 9 项基本监测指标外,上一年及当年出现过的超标的指标;特征指标结合水污染防治工作需求动态调整。水质评价方式为"5+X",即 pH、溶解氧、氨氮、高锰酸盐指数、总磷和"X"特征指标。

四、水质自动监测仪器

（一）五项常规指标自动监测仪

五项常规指标的测定不需要复杂的操作程序，已广泛应用的五项常规指标自动监测仪将五种监测仪安装在同一机箱内，使用方便，便于维护。图 9-12 为五项常规指标自动监测站示意图。

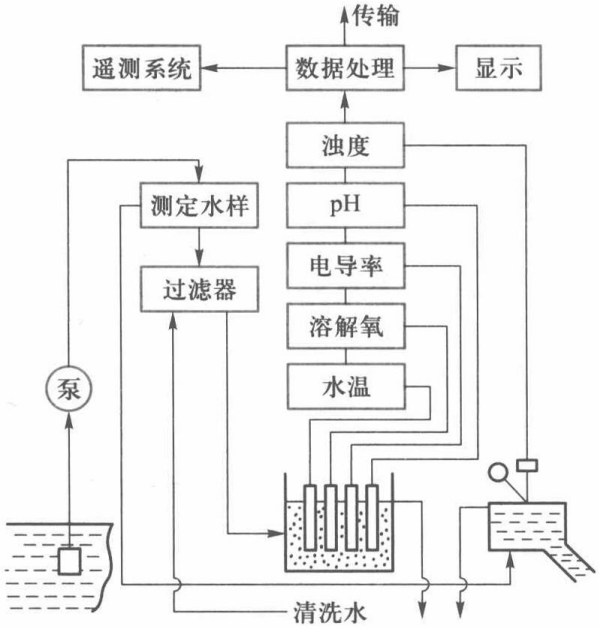


图 9-12　五项常规指标自动监测站示意图

（二）综合指标自动监测仪

1. 高锰酸盐指数自动监测仪

有分光光度式和电位滴定式两种高锰酸盐指数自动监测仪，它们都是以高锰酸钾溶液为氧化剂氧化水中的有机物等可氧化物质，通过高锰酸钾溶液消耗量计算出耗氧量（以 mg/L 为单位表示），只是测量过程和测定方式有所不同。

有两种分光光度式高锰酸盐指数自动监测仪，一种是程序式高锰酸盐指数自动监测仪，另一种是流动注射式高锰酸盐指数自动监测仪。前者是一种将高锰酸盐指数标准测定方法操作过程由控制单元按程序自动完成，用分光光度法确定滴定终点，自动计算高锰酸盐指数值的仪器，测定速度慢，试剂用量较大；后者是将水样和高锰酸钾溶液注入流通式毛细管，反应后，进入测量池测量吸光度，并换算成高锰酸盐指数的仪器，现场在线自动监测主要采取这种仪器。

流动注射式高锰酸盐指数自动监测仪的工作原理示于图 9-13。在自动控制系统的控制下，载流液由陶瓷恒流泵连续输送至反应管道中，当按照预定程序通过电磁阀将水样和高锰酸钾溶液切入反应管道（流通式毛细管）后，高锰酸钾被载流液载带，并在向前流动过程中与载流液渐渐混合，在高温、高压条件下快速反应后，经过冷却，流过流通式比色池，由分光光度计测量液流中剩余高锰酸钾对 530 nm 波长光吸收后透过光强度的变化值，获得具有峰值的响应曲线，将其峰高与标准水样的峰高比较，自动计算出水样的高锰酸盐指数。完成一次测定后，用载流液清洗管道，再进行下一次测定。

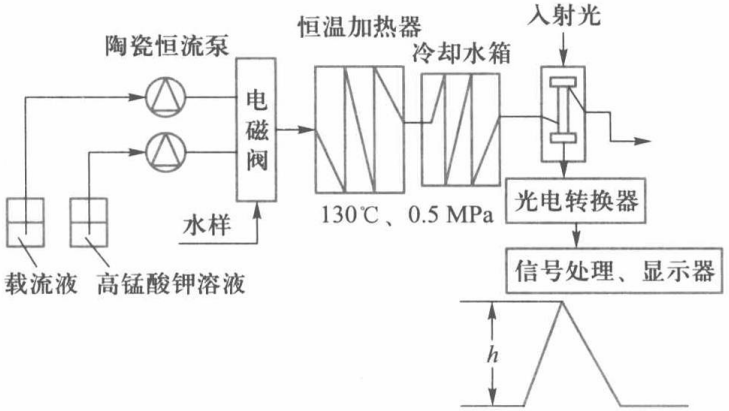


图 9-13　流动注射式高锰酸盐指数自动监测仪的工作原理

电位滴定式高锰酸盐指数自动监测仪与程序式高锰酸盐指数自动监测仪测定程序相同，只是前者用指示电极系统电位的变化指示滴定终点。

2. 化学需氧量(COD)自动监测仪

COD 自动监测仪主要由采样单元、进样(稀释)/计量单元、试剂储存单元、反应(消解)单元、分析及检测单元、控制单元组成。

采样单元：由采样泵、采样管、样品储存等组成。

进样(稀释)/计量单元：由输液泵、定量管、电磁阀、管路、接口等组成，具有对水样和试剂的采集、输送、计量、试剂混合、废液排除及反应室清洗等功能。

试剂储存单元：存放各种标准溶液、试剂，确保各种标准溶液和试剂存放安全和质量。

反应(消解)单元：主要有加热单元和反应室，完成水样的消解反应。用过量重铬酸钾溶液在酸性条件和催化剂作用下，将水样中的有机物和无机还原性物质氧化。

分析及检测单元：对消解后的样品进行测定。由反应模块和检测模块组成，通过控制单元完成对待测物质的自动在线分析，并将测定值转换成电信号输出。

控制单元：包括系统控制硬件和软件，实现进样、消解、检测和排液等操作的自动运行。具有数据采集、处理、显示存储、安全管理、数据和运行日志查询输出等功能，同时具备输出留样、触发采样等功能，并可将监测结果通过通信传输系统传输至管理部门。

按照消解后的检测方法不同，仪器分为两种，一种是程序式 COD 自动监测仪，其原理是在酸性介质中，加入过量的重铬酸钾氧化水样中的有机物和无机还原性物质，用分光光度法测定剩余的重铬酸钾量，计算出水样消耗重铬酸钾量和 COD。仪器控制单元将量取水样、加液、加热氧化、测定及数据处理等操作自动进行。另一种是恒电流库仑滴定式 COD 自动监测仪，其原理是将氧化水样后剩余的重铬酸钾用库仑滴定法测定，根据消耗电荷总量与加入的重铬酸钾总量所消耗的电荷量之差，计算出水样的 COD。两种仪器的工作原理示于图 9-14。

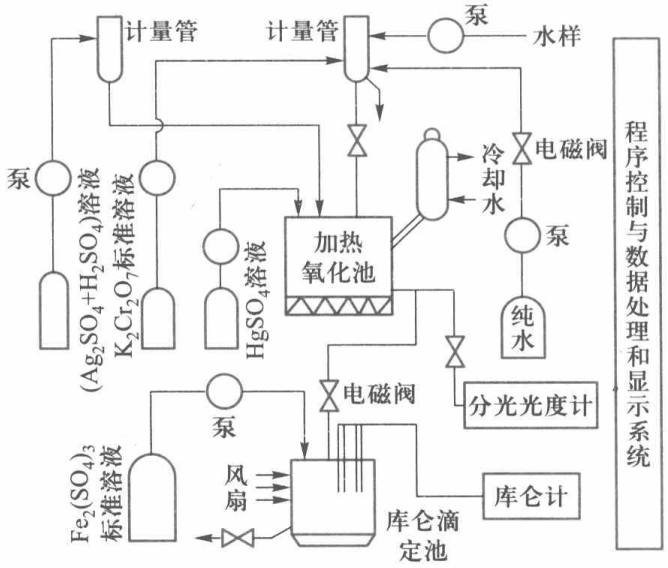


图 9-14 程序式 COD 自动监测仪和恒电流库仑滴定式 COD 自动监测仪的工作原理

3. 总有机碳(TOC)自动监测仪

这类仪器有燃烧氧化-非色散红外吸收 TOC 自动监测仪和紫外照射-非色散红外吸收 TOC 自动监测仪。前者的工作原理在第二章已介绍，但要使其成为自动监测仪，需要安装

自动控制装置，将加入水样和试剂、燃烧氧化和测定、数据处理和显示、清洗等操作按预定程序自动进行。后者的工作原理是在自动控制装置的控制下，将水样、催化剂（TiO_2 悬浮液）、氧化剂（过硫酸钾溶液）导入反应池，在紫外线的照射下，水样中的有机物氧化成二氧化碳和水，被载气带入冷却器除去水蒸气，送入非色散红外气体分析仪测定二氧化碳，由数据处理单元换算成水样的 TOC。仪器无高温部件，易于维护，但灵敏度较燃烧氧化-非色散红外吸收 TOC 自动监测仪低，其工作原理见图 9-15。

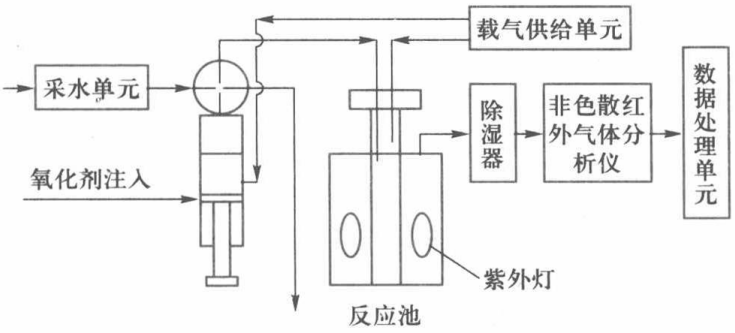


图 9-15　紫外照射-非色散红外吸收 TOC 自动监测仪的工作原理

4. 紫外吸收值（UVA）自动监测仪

溶解于水中的不饱和烃和芳香族化合物等有机物对 254 nm 附近的光有强烈吸收，而无机物对其吸收甚微。实验证明，某些废水或地表水对该波长附近紫外线的吸光度与其 COD 有良好的相关性，故可用来反映有机物的含量。该方法操作简便，易于实现自动测定，目前在国外多用于监控排放废（污）水的水质，当紫外吸收值超过预定控制值时，就按超标处理。

图 9-16 是一种单光程双波长 UVA 自动监测仪的工作原理。由低压汞灯发出约 90% 的 254 nm 紫外线光束，通过水样发送池后，聚焦并射到与光轴成 45°的半透射半反射镜上，将其分成两束，一束经紫外线滤光片得到 254 nm 的紫外线（测量光束），射到光电转换器上，将光信号转换成电信号，它反映了水中有机物对 254 nm 紫外线的吸收和水中悬浮物对该波长紫外线吸收及散射而衰减的程度。另一束成 90°反射，经可见光滤光片滤去紫外线（参比光束）射到另一个光电转换器上，将光信号转换为电信号，它反映水中悬浮物对参比光

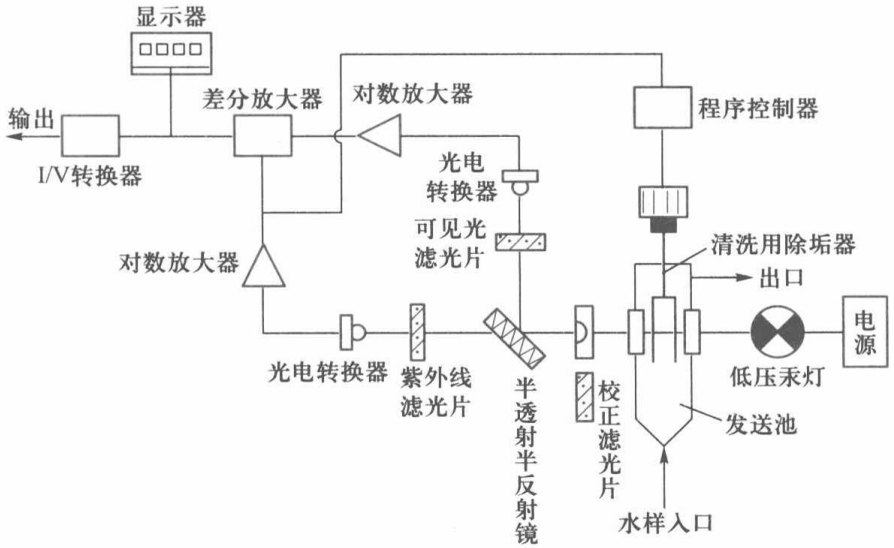


图 9-16　单光程双波长 UVA 自动监测仪的工作原理

束(可见光)吸收和散射后的衰减程度。假设悬浮物对紫外线的吸收和散射与对可见光的吸收和散射近似相等,则两束光的电信号经差分放大器作减法运算后,其输出信号即为水样中有机物对 254 nm 紫外线的吸光度,消除了悬浮物对测定的影响。仪器经校准后可直接显示、记录有机物浓度。

(三) 单项污染指标自动监测仪

1. 总氮(TN)自动监测仪

TN 自动分析仪主要由计量单元、反应器单元、检测单元、试剂贮存单元(根据需要)及控制单元等组成,各单元功能与 COD 自动监测仪相似。仪器测定原理是:将水样中的含氮化合物氧化分解成 NO_2、NO 或 NO_3^-,用化学发光法或紫外吸收法测定。按照氧化方法 TN 自动监测仪主要有两种。

(1) 碱性过硫酸钾消解-紫外分光光度法:测定原理是将水样、碱性过硫酸钾溶液注入反应槽中,加热至 120~124 ℃条件下消解,水样中的含氮化合物氧化分解生成 NO_3^-;有机物同时被氧化分解,加入盐酸溶液除去 CO_2 和 CO_3^{2-} 后,输送到紫外光度计,于 220 nm 波长处测其吸光度,通过与标准溶液吸光度比较,自动计算出水样中 TN 浓度,并显示和记录,整个过程在控制系统控制下自动进行。

该方法通过流动注射系统也可以实现 TN 的自动监测:利用流动注射系统,在注入水样的载液(NaOH 溶液)中加入过硫酸钾溶液,输送到加热至 150~160 ℃的毛细管中进行消解,将含氮化合物氧化分解生成 NO_3^-,用紫外分光光度法测定,自动计算 TN 浓度,并显示和记录。

(2) 催化燃烧氧化-化学发光 TN 自动监测仪:将微量水样注入置有催化剂的高温燃烧管中进行燃烧氧化,则水样中的含氮化合物分解生成 NO,经冷却、除湿后,和 O_3 发生化学发光反应,生成 NO_2,测量化学发光强度,通过与标准试剂发光强度比较,自动计算 TN 浓度,并显示和记录。

2. 总磷(TP)自动监测仪

测定 TP 的自动监测仪的构成与总氮相似。其测定原理是用过硫酸钾将水样中不同价态的含磷化合物氧化分解为正磷酸盐,用钼酸铵分光光度法测定(见第二章),将水样分解后,用钼锑抗分光光度法测定。氧化分解方式主要有三种:水样在 120 ℃、30 min 加热分解;水样在 120 ℃以下紫外分解;水样在 100 ℃以下氧化电分解。仪器的工作原理如图 9-17 所示。可见,它也是一种将手工测定的标准方法操作程序化、自动化的仪器,现场自动监测主要采取这种方式。

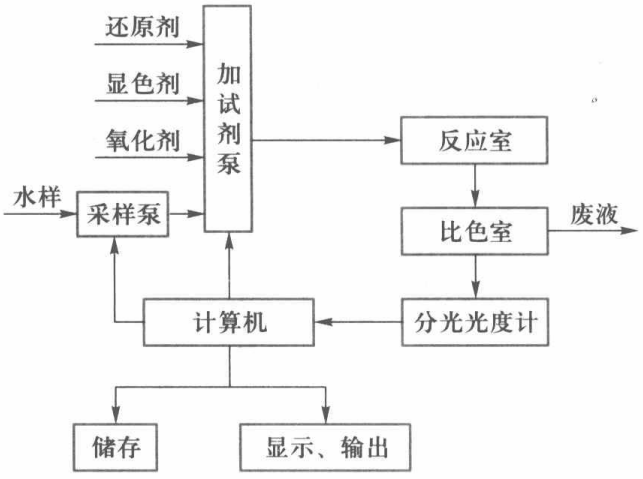


图 9-17 分光光度式 TP 自动监测仪的工作原理

TP 自动监测仪也可以采用流动注射方式：即在自动控制系统的控制下，按照预定程序由载流液（H_2SO_4溶液）载带水样和过硫酸钾溶液进入毛细管，在 150～160 ℃下消解，水样中各种含磷化合物被氧化分解，生成磷酸盐，和加入的酒石酸锑氧钾-钼酸铵溶液进入显色反应管，发生显色反应，生成磷钼黄，再加入抗坏血酸溶液，使之生成磷钼蓝，输送到流通式比色池，测定对 880 nm 波长光的吸光度，由数据处理系统通过与标准溶液的吸光度比较，自动计算水样 TP 浓度，并显示和记录。

3. 氨氮自动监测仪

氨氮在线自动监测仪的基本组成单元如图 9-18 所示。除前处理和分析检测单元外，其余单元的功能与 COD 自动监测仪相同。

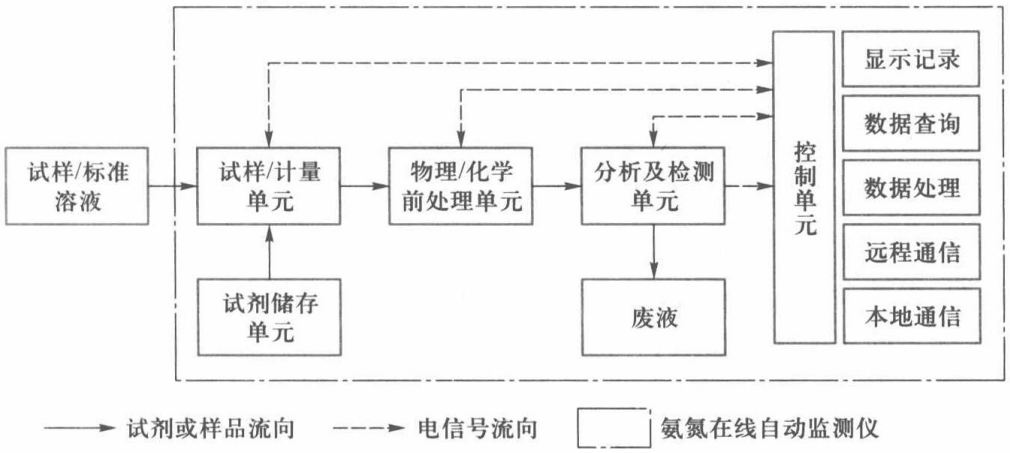


图 9-18　氨氮在线自动监测仪的基本结构图

按照仪器的分析检测原理，有分光光度式和氨气敏电极式两种。

（1）分光光度式氨氮自动监测仪：其检测原理是将手工测定的标准方法（水杨酸-次氯酸盐分光光度法或纳氏试剂分光光度法，见第二章第七节）在自动控制系统的控制下，按照预定程序自动采集水样送入预处理单元（蒸馏、过滤、吹脱），加入氢氧化钠溶液，使水样中的离子态氨转换成游离氨，进入吸收池被酸（硫酸或硼酸）溶液吸收后，送到显色反应池，加入显色剂（水杨酸-次氯酸溶液或纳氏试剂）进行显色反应，待显色反应完成后，再送入比色池测其对特征波长（前一种显色剂为 670 nm，后一种显色剂为 420 nm）的吸收，通过与标准溶液的吸光度比较，自动计算水样中的氨氮浓度，显示、记录并传送至控制中心。测定结束后，自动抽入自来水清洗测定系统，转入下一次测定，一个周期需要 60 min。

分光光度式氨氮自动监测也可以采用流动注射技术。

（2）氨气敏电极式氨氮自动监测仪：其工作原理如图 9-19 所示。在自动控制系统的控制下，将水样导入测量池，加入氢氧化钠溶液，则水样中的离子态铵转换成游离态氨，并透过氨气敏电极的透气薄膜进入电极内部溶液，使其 pH 发生变化，通过测量 pH 的变化即可测量水样中的氨浓度。仪器结构简单，试剂用量少，测定浓度范围宽，但电极易受污染，稳定性较差，对环境温度要求较高。氨气敏电极的测定原理见第二章第七节。

五、水质监测船

水质监测船是一种水上流动的水质分析实验室，它用船作运载工具，装上必要的监测仪器、相关设备和实验材料，可以灵活地开到需要监测的水域进行监测工作，以弥补固定监测站

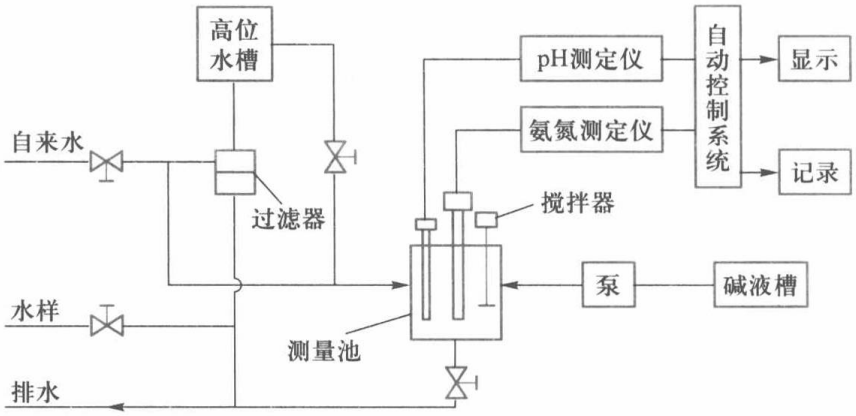


图 9-19 氨气敏电极式氨氮自动监测仪的工作原理

的不足;可以方便地追踪寻找污染源,进行污染物扩散、迁移规律的研究;可以在大水域范围内进行物理、化学、生物、底质和水文等参数的综合观测,取得多方面的数据。在水质监测船上,一般装备有水体、底质、浮游生物等的采样系统或工具,固定监测站和水质分析实验室中必备的分析仪器、化学试剂、玻璃仪器及相关材料,水文、气象参数测量仪器,以及其他辅助设备和设施,如标准源、烘箱、冰箱、实验台、通风和生活设施等,还备有浸入式多参数水质监测仪,可以垂直放入水体不同深度同时测量 pH、水温、溶解氧、电导率、氧化还原电位和浊度等参数。

六、近岸海域水质自动监测系统

近岸海域水质自动监测系统由海水自动监测子站、中心控制室、质量控制实验室和系统支持实验室等四部分组成,见图 9-20。

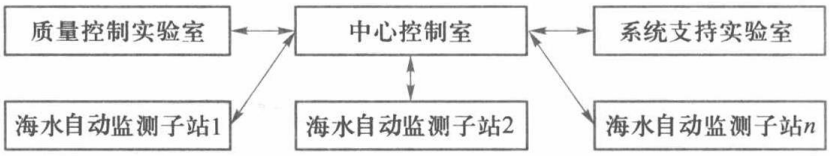


图 9-20 近岸海域水质自动监测系统基本组成

海水自动监测子站包括浮体(或平台),水质、水文及气象监测仪器,无线数据采集、处理、传输和存储系统,卫星定位系统,固定系统,太阳能供电及视频系统航标灯等。其功能是对近岸海域海水水质和水文、气象状况等进行连续自动监测;存储监测数据,按中心控制室的指令传输监测数据和设备工作状态等信息。

中心控制室主要包括数据接收和处理系统,实时监视和远程控制系统。其功能是通过通信设备收集子站的监测数据和设备工作状态信息,并对收集的数据进行统计处理、分析判断、检查和存储;对子站监测仪器进行远程诊断和控制。

系统支持实验室主要配备日常保养、维护设备和工具,根据仪器设备的运行要求进行日常保养、维护和检修。质量控制实验室主要对监测设备进行校准、考核和质量控制。

近岸海域水质自动监测系统监测参数应根据监测目的、监测区域污染状况、自动监测仪器设备性能水平和准确度的要求进行选择。一般应选择:水温、电导率/盐度、pH、溶解氧、浊度、氧化还原电位、叶绿素等;专项监测(如赤潮自动监测子站、入海河口区域监测子站、

入海河口通量监测断面子站）还应增加氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、磷酸盐、蓝绿藻、水文动力学参数和气象参数。

第三节　环境噪声自动监测系统

噪声是一种借助空气传播的能量污染，具有瞬时性和空间分布不连续性，只有采用多点采样和连续自动监测，才能较真实地反映区域噪声平均污染水平。在《“十四五”噪声污染防治行动计划》中明确提出了国家声环境质量自动监测系统建设的要求：2023 年年底前，直辖市、省会城市和计划单列市完成功能区声环境质量自动监测系统建设工作，并与省级和国家生态环境监测系统联网；2025 年 1 月 1 日起，市级以上城市全面实现功能区声环境质量自动监测，统一采用自动监测数据评价。

一、环境噪声自动监测系统的组成与功能

环境噪声自动监测系统是基于噪声监测设备、数据通信技术及计算机应用软件，实现噪声自动监测并进行环境噪声数据统计分析的系统，由一台或多台噪声监测子站和噪声监控系统组成。

1. 噪声监测子站

噪声监测子站是环境噪声自动监测系统的户外部分，包括全天候户外传声器、噪声采集分析单元、通信单元、电源控制单元及机箱等配套安全防护设施。其主要功能是完成对现场环境噪声的监测和传送。子站还可选配气象监测单元，实时测量风向、风速、温度、湿度、气压、降水量等参数。

传声器将噪声信号转换成微弱电压或电流信号，经放大后送入 A/D 模块转换成数字信号，再送至噪声采集分析单元。噪声采集分析单元具有信号采集和数据分析功能，可在自定义时段内测量瞬时声级 L_p，统计生成各小时等效声级 L_{eqh}、累计百分声级 L_N（$N=5,10,50,90,95$）、最大和最小声级 L_{max} 和 L_{min}、标准偏差 SD、昼间等效声级 L_d、夜间等效声级 L_n 和夜间最大声级 L_{nmax}，以及数据采集率（小时有效采集率及昼间、夜间有效采集率）等参数，生成小时统计和天统计数据（L_d、L_n、L_{dn}）；具有录音、远程自检、死机自动启动等功能，同时可保存一定量数据。通信单元的作用是将噪声监测的数据及相关信息传输给数据与信息处理中心，同时将数据与信息处理中心发出的指令传送给噪声监测单元，其传输方式分为有线传输和无线传输。

2. 噪声监控系统

噪声监控系统配备有计算机和相关软件（如数据分析、数据库、地理信息、操作控制等软件）及其外围设备，主要功能是对噪声数据进行分析、计算、统计、相关性检验，显示动态波形图和噪声统计分布、期望值和标准差，进行噪声趋势预测、噪声超标警报及现场录音回放、噪声频谱分析、空间数据地理演示，绘制各种日、月、年统计图表等。

二、环境噪声监测点布设

城市环境噪声监测点的布设，要在对城市功能现状及发展规划、人口及其分布、交通路网状况、城市区域环境噪声适用区划分、声环境质量现状、主要噪声源分布及其类型等情况进行综合分析的基础上，考虑行政区域划分和空间分布适当均衡，人群密集区域和

主要道路交通干线优先等问题，所选点位的代表性和可行性是布设监测点的关键问题。具体监测点的设置应符合《环境噪声监测技术规范 城市声环境常规监测》(HJ 640—2012)中的相关技术要求。

第四节 污染源在线监测系统

在企业固定污染源防治设施和城市污水处理厂，安装在线监测系统的目的有两个，一是跟踪监测处理后的废(污)水、废气是否达到排放标准，二是为优化处理过程控制参数及时提供依据，保证废(污)水、废气处理设施始终处于正常运行状态。

一、水污染源在线监测系统

(一) 水污染源在线监测系统的组成与功能

水污染源在线监测系统主要由流量监测单元、水质自动采样单元、水污染源在线监测仪器、数据控制单元及相应的建筑设施等四部分组成，如图 9-21 所示。这些仪器设备安装在距离采样点不大于 50 m、环境条件符合要求、具备必要的水电设施和辅助设备的专用站房内。该系统具有：时间设定、校对、显示；自动零点、量程校正；限值报警和报警信号输出；故障报警、显示和诊断，并具有自动保护且能够将故障报警信号输出到远程控制网；接收远程控制网的外部触发命令、启动分析等操作的功能。

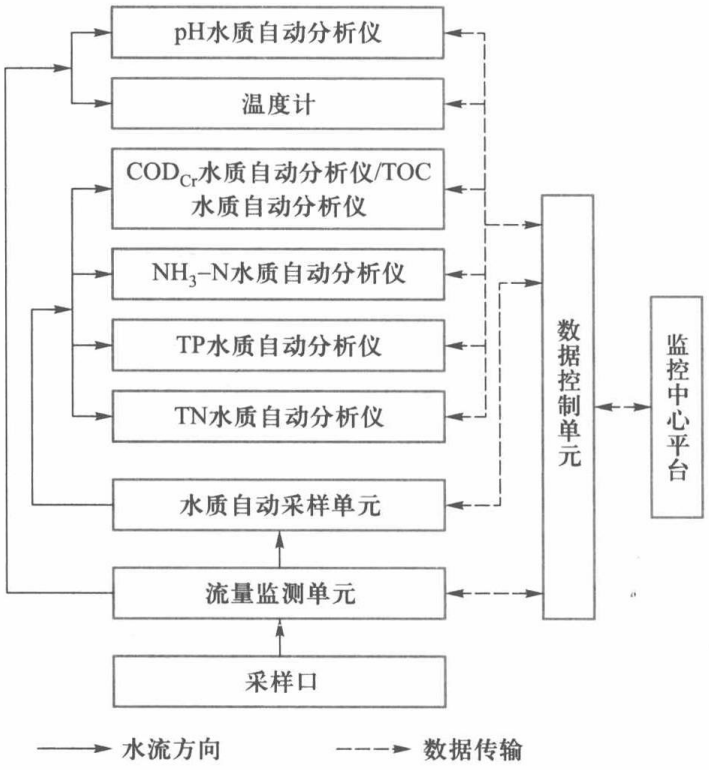


图 9-21 水污染源在线监测系统组成示意图

(二) 水污染源在线监测项目

不同类型的水污染源有不同的控制要求，选择监测项目时要根据不同行业的具体情况，选择那些能综合反映污染程度、危害大，并且有成熟在线监测仪器的项目进行监测，对于没

有成熟在线监测仪器的项目，仍需要用手工分析。

根据《水污染源在线监测系统（COD_{Cr}、NH_3-N 等）安装技术规范》（HJ 353—2019），目前，水污染源在线监测的项目有：流量、pH、化学需氧量（COD_{Cr}）、总有机碳（TOC）、氨氮、总氮（TN）、总磷（TP）、污染物排放总量等。其中，COD_{Cr}、TOC 都是反映有机物污染的综合指标，当废（污）水中污染物组分稳定时，二者之间有较好的相关性。因为 COD_{Cr} 监测法消耗试剂量大，监测仪器比较复杂，易造成二次污染，故尽可能地使用试剂用量少、仪器结构简单的 TOC 自动监测仪测定，通过转换系数再换算成 COD_{Cr} 的监测值上报。企业排放废水的监测项目也要根据其所含污染物的特征进行增减，如钢铁、冶金、纺织、煤炭等工业废水需增测汞、镉、铅、铬、砷等的有害金属化合物。

（三）监测方法和监测仪器

采用明渠排放的废水超声波明渠污水流量计测定流量，管道排放的废水采用电磁流量计测定流量。pH、COD_{Cr}、TOC、氨氮、总氮、总磷的监测方法和自动监测仪器与地表水连续自动监测系统相同，但是，废（污）水的测定环境较地表水恶劣，水样进入监测仪器前的预处理系统往往比地表水复杂。

污染物排放总量是根据监测仪器输出的浓度信号和流量计输出的流量信号，由监测系统中的负荷运算器进行累积计算得到的，可输出 TP、TN、COD_{Cr} 小时排放量、小时平均浓度、日排放量和日平均浓度。这些数据由显示器显示，打印机打印和送到存储器储存，并利用数据处理和传输设备进行信号处理，输送到控制中心。

二、烟气连续排放监测系统

烟气连续排放监测系统（continuous emission monitoring system，CEMS）是指对固定污染源排放烟气中污染物（SO_2、NO_x、颗粒物）排放浓度及其排放量和相关排气参数进行连续自动监测的全部仪器设备。通过该系统跟踪测定获得的数据，一是用于评价排污企业排放烟气污染物浓度和排放总量是否符合排放标准，实施实时监管；二是用于对脱硫、脱硝等污染治理设施进行监控，使其处于稳定运行状态。《固定污染源烟气（SO_2、NO_x、颗粒物）排放连续监测技术规范》（HJ 75—2017）和《固定污染源烟气（SO_2、NO_x、颗粒物）排放连续监测系统技术要求及检测方法》（HJ 76—2017）中，对 CEMS 的组成、技术性能要求、检测方法及安装、管理和质量保证等都做了明确规定。

（一）CEMS 的组成及监测项目

CEMS 由颗粒物（烟尘）监测、烟气参数测量、气态污染物（SO_2、NO_x）监测和数据采集与处理四个单元组成，见图 9-22。

CEMS 的功能：监测烟气中二氧化硫、氮氧化物和颗粒物的浓度。监测烟气参数有：含氧量、含湿量（湿度）、流量（或流速）、温度和压力等。同时计算烟气中污染物浓度、排放速率和排放量，显示、记录和打印各种数据和参数，形成相关图表，并通过数据采集与处理系统传输至管理部门。

（二）颗粒物（烟尘）自动监测仪

烟尘的测定方法有浊度法、光散射法、β 射线吸收法等。使用这些方法测定时，烟气中其他组分的干扰可忽略不计，但水滴有干扰，不适合在湿法净化设备后使用。

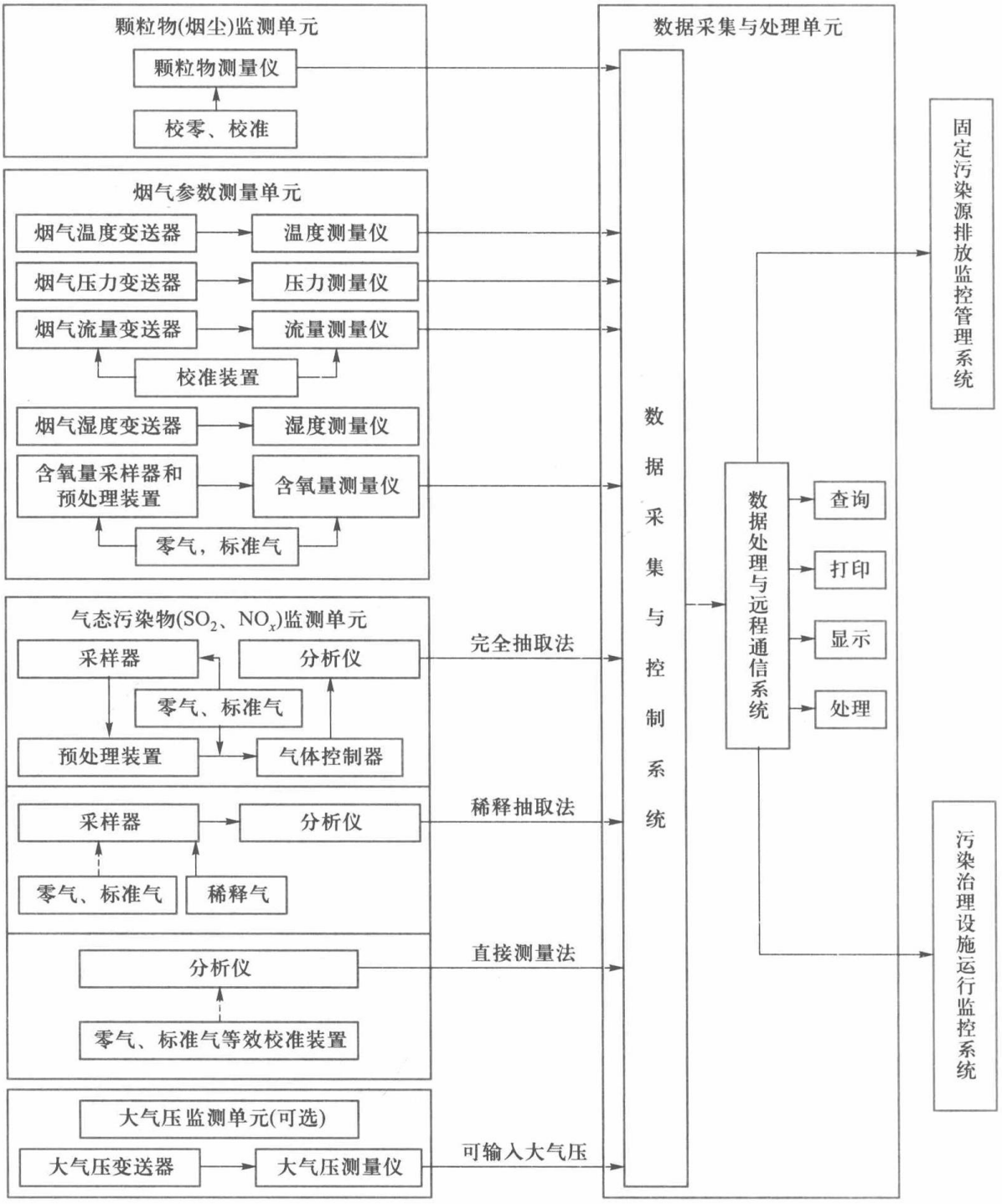


图 9-22 CEMS 组成示意图

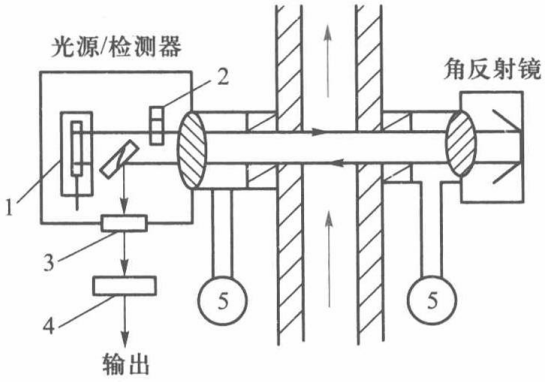
1. 浊度法

浊度法测定烟尘的原理基于烟气中颗粒物对光的吸收。图 9-23 是一种双光程浊度仪的测定原理图。光源和检测器组合件安装在烟囱的左侧，反光镜组安装在烟囱的右侧。当被斩光器调制的入射光束穿过烟气到达反光镜组时，光束被角反射镜反射再次穿过烟气返回到检测器，根据用测定烟尘的标准方法对照确立的烟尘浓度与检测器输出信号间的关系，仪器经校准后即可显示、输出实测烟气的烟尘浓度。仪器配有空气清洗器，以保持与烟气接触的光学镜片(窗)清洁。仪器经过改进，调制、校准及光源的参比等功能用特种 LCD 材料来

实现，使整个系统无运动部件，提高了稳定性。LCD 材料具有通过改变电压可以改变其通光性的特点。

2. 光散射法

光散射法基于颗粒物对光的散射作用，通过测量偏离入射光一定角度的散射光强度，间接测定烟尘的浓度。根据散射光偏离入射光的角度不同，其监测仪器有后散射烟尘监测仪、边散射烟尘监测仪和前散射烟尘监测仪。图 9-24 是一种探头式后散射烟尘监测仪的测定原理图。将它安装在烟囱或烟道的一侧，用经两级过滤器处理的空气冷却和清扫光学镜窗口；手工采样利用重量法测定烟气中烟尘的浓度，建立与仪器显示数据的相关关系，并用数字电子技术实现自动校准。



1. 光源；2. 斩光器；3. 检测器；
4. 信号处理器；5. 空气清洗器。

图 9-23　双光程浊度仪的测定原理

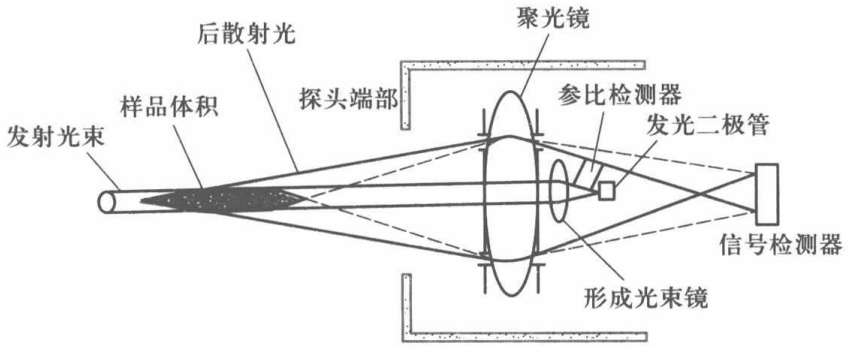


图 9-24　探头式后散射烟尘监测仪的测定原理

光散射法比浊度法灵敏度高，仪器的最小测定范围与光路长度无关，特别适用于低浓度和小粒径颗粒物的测定。

（三）烟气参数的测量

烟气温度、压力、流量（或流速）、含氧量、含湿量及大气压力都是计算烟气污染物浓度及其排放总量需要的参数。

烟气温度常用热电偶温度仪或热电阻温度仪测量。烟气压力可由皮托管流速仪的压差传感器测得。流速（或流量）常用皮托管流速测量仪或超声波测速仪、靶式流量计测量。含氧量用氧化锆氧量分析仪或磁氧分析仪、电化学传感器氧量测量仪测量。含湿量常用测氧仪测定烟气除湿前、后含氧量计算得知，也可以用电容式传感器湿度测量仪测量。大气压力用大气压力计测量。上述测量仪器测量原理在第三章已介绍。

（四）气态污染物的测定

烟气具有温度高、湿度大、腐蚀性强和含尘量高的特点，监测环境恶劣，测定气态污染物需要选择适宜的采样、预处理方式及自动监测仪。

1. 采样方式

连续自动测定烟气中气态污染物的采样方式分为抽取采样法和直接测量法。抽取采样法又分为完全抽取采样法和稀释抽取采样法；直接测量法又分为内置式测量法和外置式测量法。

（1）完全抽取采样法：完全抽取采样法直接抽取烟囱或烟道中的烟气，经处理后进行监

测，其采样系统有两种类型，即热-湿采样系统和冷凝-干燥采样系统。

热-湿采样系统适用于高温条件下测定的红外线或紫外线气体分析仪，其采样和预处理系统流程示意于图 9-25。它由带过滤器的高温采样头、高温条件下运行的反吹清扫系统、校准系统及样气输送管路、采样泵、流量计等组成。仪器要求从采样探头到分析仪器之间所有与气体介质接触的组件采取加热、控温措施，保持高于烟气露点温度，以防止水蒸气冷凝，造成部件堵塞、腐蚀和分析仪器故障。压缩空气沿着与气流相反的方向反吹过滤器，把过滤器孔中滞留的颗粒物吹出来，避免堵塞。反吹周期视烟气中颗粒物的特性和浓度而定。

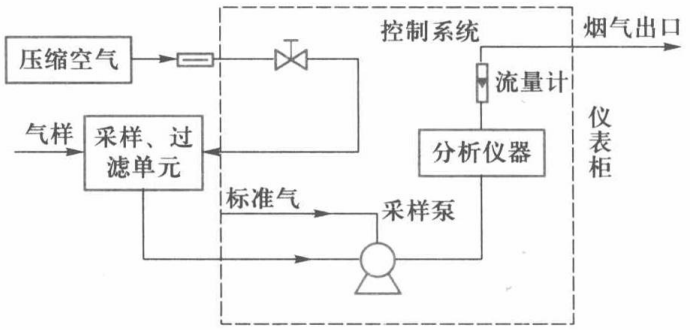


图 9-25 热-湿采样系统采样和预处理系统流程

冷凝-干燥采样系统是在烟气进入监测仪器前进行除颗粒物、水蒸气等净化、冷却和干燥处理。如果在采样探头后离烟囱或烟道尽可能近的位置安装处理装置，称为预处理采样法，具有输送管路不需要加热，能较灵活地选择监测仪器和按干烟气计算排放量等优点，但维护不够方便，且传输距离较远时仍然会使气样浓度发生变化。如果在进入监测仪器前，距离采样探头一定距离处安装处理装置，称为后处理采样法，具有维护方便、能更灵活地选择监测仪器和按干烟气计算排放量和污染物浓度等优点，但要求整个采样管路保持高于烟气露点温度，这种采样系统的采样流程示意于图 9-26。

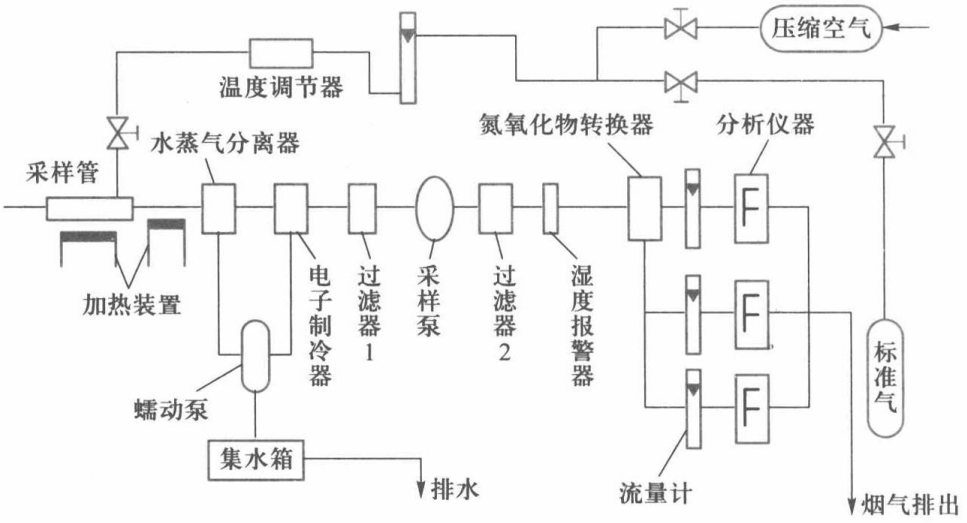


图 9-26 冷凝-干燥采样系统后处理采样法流程

(2) 稀释抽取采样法：这种方法利用探头内的临界限流小孔，借助于文丘里管形成的负压作为采样动力，抽取烟气样品，用干燥气体稀释后送入监测仪器。有两种类型的稀释探头，一种是烟道内稀释探头，另一种是烟道外稀释探头。二者的工作原理相同，主要不同之

处在于:前者在位于烟道中的探头部分稀释烟气,输送管路不需要加热、保温;后者将临界限流小孔和文丘里管安装在烟道外探头部分内,如果距离监测仪器远,输送管路需要加热、保温。因为烟气样进入监测仪器前未经除湿,故测定结果为湿基浓度。

烟道内稀释探头的工作原理示于图 9-27。临界限流小孔的长度远远小于空腔内径,当小孔两端的压力差大于 0.46 倍时,气体流经小孔的速度与小孔两端的压力变化基本无关,通过小孔的气体流量恒定。

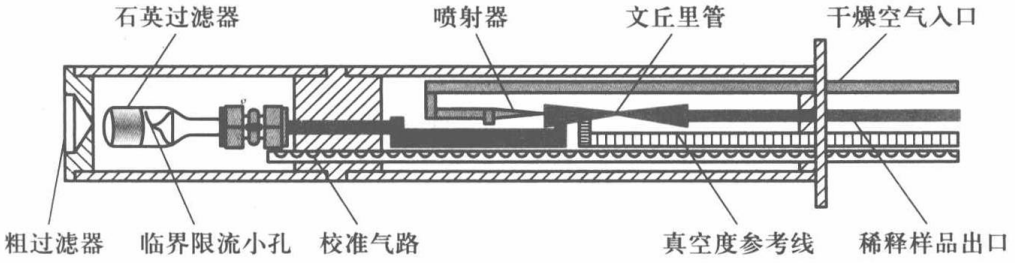


图 9-27　烟道内稀释探头的工作原理

稀释抽取采样法的优点在于:烟气能以很低的流速进入探头的稀释系统,可以比完全抽取采样法的进气流量低两个数量级,如烟气流量 2~5 L/min,进入探头稀释系统的流量只有 20~50 mL/min,这就解决了完全抽取采样法需要过滤和调节处理大量烟气的问题,可以进入空气污染监测仪器测定。

(3) 直接测量法:这种方法类似于测量烟气烟尘,将测量探头和测量仪器安装在烟囱(道)上,直接测定烟气中的污染物。这种测量系统一般有两种类型,一种是将传感器安装在测量探头的端部,探头插入烟囱(道)内用电化学法或光电法测定,相当于在烟囱(道)中一个点上测量,称为内置式,如用氧化锆氧量监测仪测定烟气含氧量。另一种是将测量仪器部件分装在烟囱(道)两侧,用吸收光谱法测定,如将光源和光电检测器单元安装在烟囱(道)的一侧,反射镜单元安装在另一侧,入射光穿过烟气到达反射镜单元,被反射镜反射,进入光电检测器,测量污染物对特征波长光的吸收,相当于线测量,这种方式将光学镜片全部装在烟囱(道)外,不易受污染,称为外置式。这种方法适用于低浓度气体测定,有单光束型和双光束型,可用双波长法、差分吸收光谱法、气体过滤相关光谱法等测量。

2. 监测仪器

一台监测烟气中气态污染物的仪器,除采样单元外,还包括测量单元(光学部件和光电转换器或电化学传感器)、校准系统、自动控制和显示记录单元、信号处理单元等。烟气中主要气态污染物常用的监测仪器如下:

SO_2:非色散红外吸收自动监测仪、非色散紫外吸收自动监测仪、紫外荧光自动监测仪、定电位电解自动监测仪。

NO_x:化学发光自动监测仪、非色散红外吸收自动监测仪、非色散紫外吸收自动监测仪。

CO:非色散红外吸收自动监测仪、定电位电解自动监测仪。

上述仪器的测定原理在前面的相关章节中已经介绍。

三、固定污染源废气中非甲烷总烃排放连续监测

非甲烷总烃(NMHC)常被作为挥发性有机物(VOCs)含量的综合指标,目前我国重点污

染源 VOCs 的在线监测主要采用非甲烷总烃连续监测系统。

固定污染源非甲烷总烃连续监测系统(non-methane hydrocarbons continuous emission monitoring system,NMHC-CEMS)指连续监测固定污染源废气中非甲烷总烃排放浓度和排放量所需的全部设备,如图 9-28 所示。NMHC-CEMS 由非甲烷总烃监测单元和烟气参数监测单元、数据采集与处理单元组成。功能是测量废气中非甲烷总烃浓度、废气参数(温度、压力、流速或流量、湿度等),对于含氧量参与污染物折算浓度计算的要同时测量含氧量,计算废气中污染物排放速率和排放量,显示和打印各种参数、图表,并通过数据、图文等方式传输至管理部门。

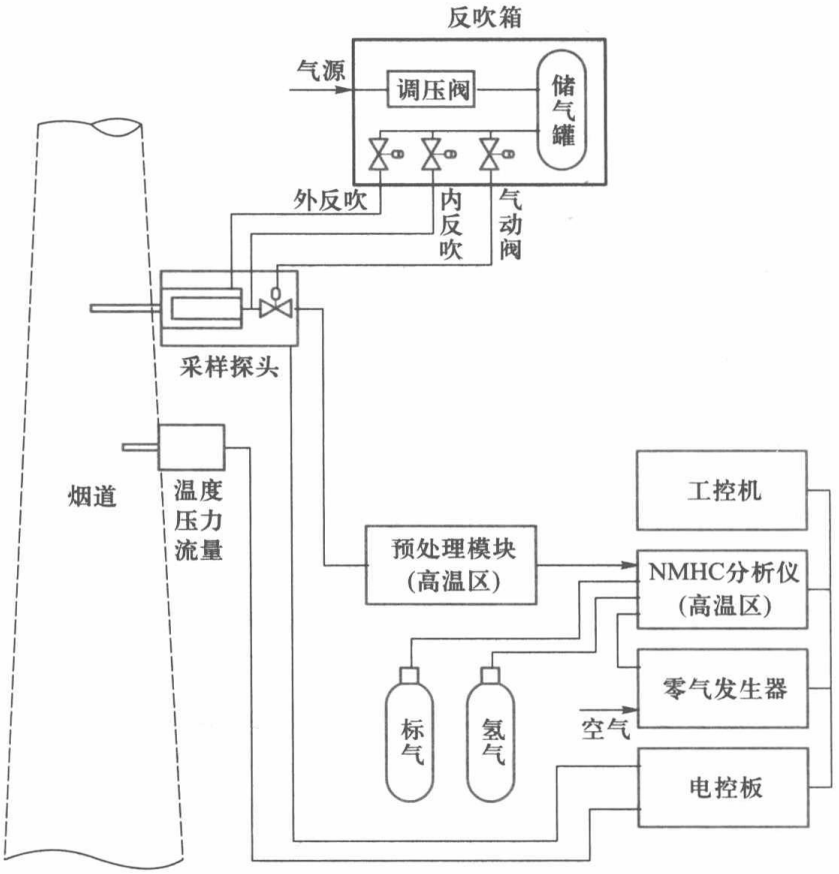


图 9-28 GC-FID 非甲烷总烃连续监测系统组成

NMHC-CEMS 主要包括样品采集和传输装置、预处理设备、分析仪器、数据采集和传输设备及其他辅助设备等。

样品采集和传输装置主要包括采样探头、样品传输管线、流量控制设备和采样泵等。采样装置应具备颗粒物过滤、加热、保温和反吹净化功能。

预处理设备主要过滤样品中的颗粒物,防止污染分析仪。

数据采集和传输设备用于采集、处理和存储监测数据,并能按中心计算机指令传输监测数据和设备工作状态信息。

辅助设备主要包括氢气源、尾气排放装置、反吹净化及其控制装置、零气预处理装置等。

非甲烷总烃自动分析仪采用气相色谱-氢火焰离子化检测(GC-FID)法,其工作原理为:试样气经伴热管线和除尘后通入 NMHC 分析仪,全程温度在 120 ℃及以上;NMHC 分析

仪采用双色谱柱 GC-FID 法在线分析，分离分析流路如图 9-29 所示，其中一路经总烃分析柱进入 FID 检测器中得到总烃浓度，另一路经甲烷分析柱后，阀位置切换，甲烷进入 FID 检测器中测得甲烷浓度，剩余烃类被反吹；总烃浓度减去甲烷浓度即得到非甲烷总烃的浓度。采用的气相色谱法分析仪应具有色谱图文件自动记录、历史谱图查询等功能。

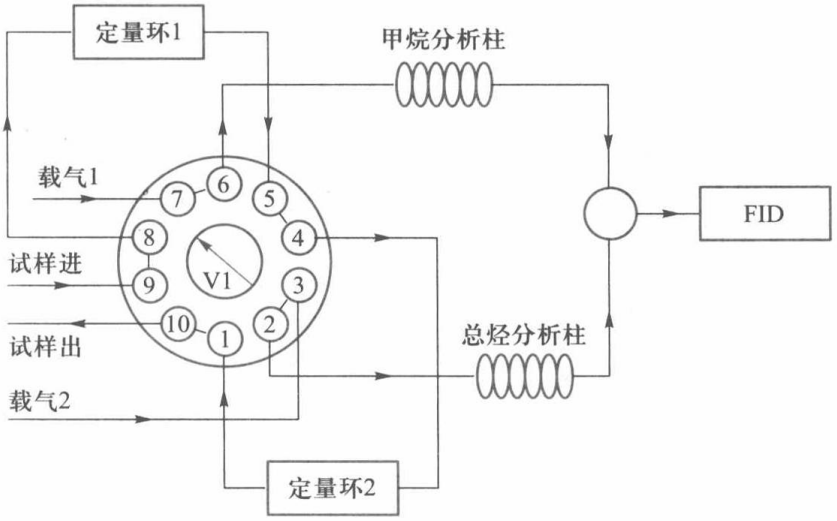


图 9-29　双色谱柱分离分析流路示意图

第五节　生态环境监测网

生态环境监测网是运用计算机和现代通信技术将一个地区、一个国家，乃至全球若干个业务相近的监测站及其管理层按照一定组织、程序相互联系，传递环境监测数据、信息的网络系统。通过该系统的运行，达到信息共享、提高区域性监测数据的质量，为评价大尺寸范围环境质量和科学管理提供依据的目的。下面介绍我国生态环境监测网情况。

一、生态环境监测网管理与组成

我国生态环境监测网由生态环境部会同资源管理、工业、交通、军队及公共事业等部门行政领导组成的国家生态环境监测协调委员会负责行政领导，其主要职责是商议全国生态环境监测规划和重大决策问题。由各部门生态环境监测专家组成的国家生态环境监测技术委员会负责技术管理，主要职责是：审议全国生态环境监测技术决策和重要监测技术报告；制定全国统一的生态环境监测技术规范和标准监测分析方法，并进行监督管理。国家生态环境监测技术委员会秘书组设在中国环境监测总站。

全国生态环境监测网由国家生态环境监测网、各部门生态环境监测网及各行政区域生态环境监测网三部分组成。国家生态环境监测网由各类跨部门、跨地区的生态与环境质量监测系统组成，其主要监测点位是从各部门、各行政区域现行的监测点位中优选出来的，由各部门分工负责，开展生态监测和环境质量监测工作。部门生态环境监测网为资源管理、环境保护、工业、交通、军队等部门自成体系的纵向监测网，它们在国家生态环境监测网分工的基础上，根据自身功能特点和减少重复的原则，工作各有侧重，如资源管理部门以生态环境质量监测为主，工业、交通、军队等部门以污染源监测为主。行政区域生态环境监测网由省、

市级横向生态环境监测网组成，省级生态环境监测网以对所辖地区生态环境质量监测为主，市级生态环境监测网以污染源监测为主。

生态环境监测网的实体是环境质量监测网、生态监测网和污染源监测网。国家生态环境监测网由生态监测网、大气环境监测网、地表水质量监测网、地下水质量监测网、近岸海域环境监测网、土壤环境监测网、声环境监测网、放射性监测网和污染源监测网等组成。

二、国家大气环境监测网

国家大气环境监测网由国家空气质量监测网、沙尘暴监测网和酸雨监测网组成。空气质量监测网，由339个地级及以上城市共计1 734个国控站组成。空气质量监测网分为空气质量背景监测站、城市空气污染趋势监测站和农村居住环境空气质量监测站三类，见图9-30。

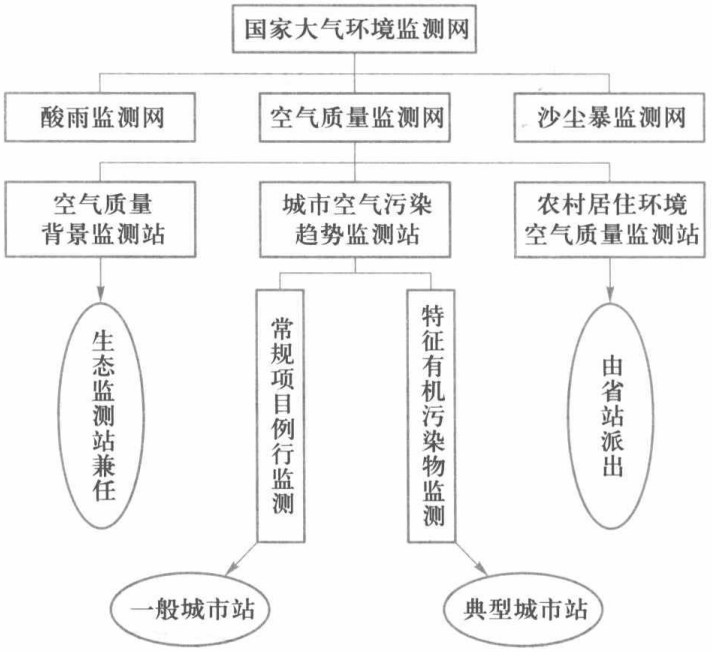


图9-30 国家大气环境监测网的组成

空气质量背景监测站设在无工业区、远离污染源的地方，其监测结果用于评价所在区域空气质量，与城市空气质量相比较。城市空气污染趋势监测站分为一般趋势（监测）站和特殊趋势（监测）站两类。前者进行常规项目（SO_2、NO_2、CO、O_3、PM_{10}、$PM_{2.5}$及气象参数）例行监测，发布空气达标情况；后者是选择国家确定的空气污染重点城市开展特征有机污染物（如VOCs、多环芳烃等）监测。农村居住环境空气质量监测站建在无工业生产活动的村庄，开展空气污染常规项目的定期监测，评价空气质量状况。“十四五”期间，国家将在京津冀及周边区县加密设置279个监测站点完善空气质量监测网、综合标准站、微型站、单指标站、移动站多种模式，实现县城和污染较重乡镇全覆盖。

三、国家地表水质量监测网

国家地表水质量监测网由地表水质量监测中心站和若干个地表水质量监测子站组成。地表水质量监测子站设在各水域，委托地方监测站负责日常运行和维护。监测子站的类型有背景监测站、污染趋势监测站、生产性水域监测站和污染物通量监测站。子站的监测断面

布设在重要河流的省界，重要支流入河（江）口和入海口，重要湖泊及出入湖河流，国界河流及出入境河流，湖泊、河流的生产性水域及重要水利工程处等。“十四五”期间，我国已在松花江、辽河、海河、黄河、淮河、长江、珠江、太湖、巢湖、滇池等水系或水域布设 3 641 个国控断面（其中含国界断面 93 个、省界断面 299 个、入海口断面 110 个），监控 1 366 条河流，139 个湖（库），实现生态环境部门水环境质量监测网和水利部门水功能区监测网“两网合一”，在评价重要地表水水域水质变化趋势、污染事故预警、解决跨界纠纷、重要工程项目环境影响评价及保障公众用水安全方面发挥了重要作用。国家地表水质量监测网的组成及监测断面设置见图 9-31。

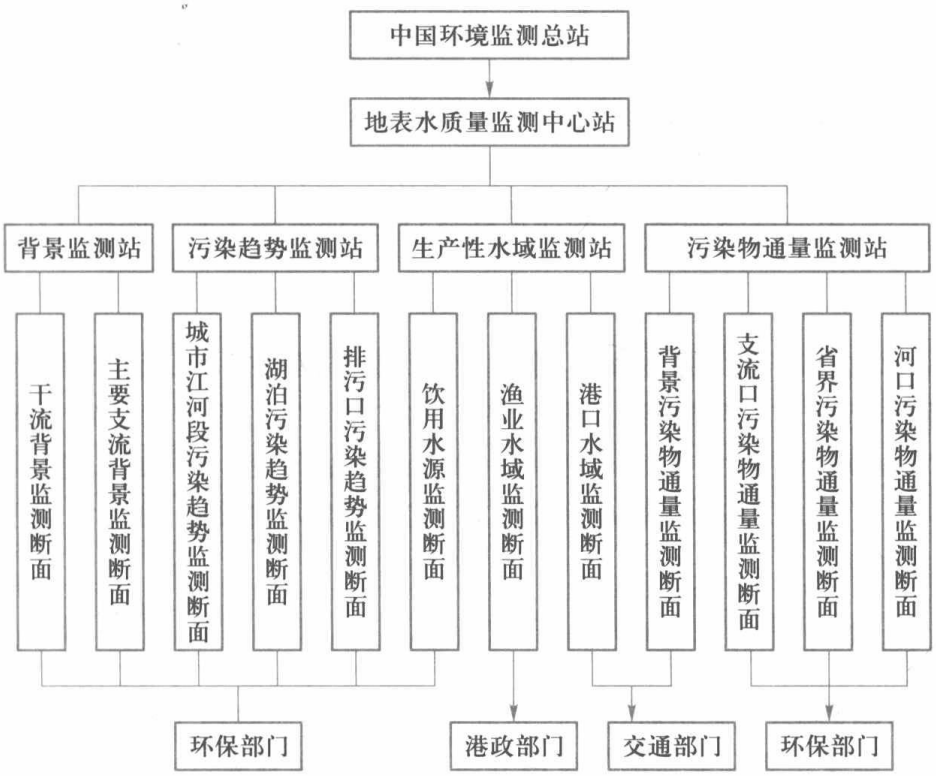


图 9-31　国家地表水质量监测网的组成及监测断面设置

四、其他国家生态环境质量监测网

国家近岸海域环境监测网，由 1 359 个海水水质国控监测点、552 个沉积物质量监测点、230 个入海河流国控断面、458 个直接排海污染源、32 个海水浴场水质监测点组成，负责对海洋水质和 24 个典型海洋生态系统健康状况开展监测。通过开展监测工作，掌握各海域水质状况和变化趋势，同时，从海洋环境质量监测网的监测站中选择部分监测站开展海洋生态监测，形成生态与环境相统一的监测网络，其信息汇入中国环境监测总站，海洋水质监测数据在生态环境部网站实施发布。

国家土壤环境监测网由背景点位、基础点位和风险监控点位组成，由生态环境部、农业农村部和自然资源部共同负责。生态环境部负责土壤 2 364 个环境背景点、20 063 个基础点，每 5~10 年完成一轮监测，掌握全国土壤环境状况及变化趋势，9 483 个国家重点关注的土壤环境风险监控点纳入省级监测网络，每 1~3 年完成一轮监测，及时跟踪土壤环境污染问题。农业农村部布设 40 061 个农产品产地风险点位，开展农产品产地土壤与农产品协同监测工作。自

然资源部的1 000个监测点位负责生态监测。三部门分工合作,实现数据共享。

国家地下水环境质量监测网由生态环境部和自然资源部等部门负责,设置1 912个监测点位并根据需要适时增补完善,覆盖地级及以上城市、重点风险源和饮用水水源地,国家统一组织监测、质控和评价。

根据国家《"十四五"生态环境监测规划》,"十四五"期间国家将规范声环境质量监测网络设置,到2025年年底前,地级及以上城市全面实现功能区声环境质量自动监测并与国家联网;加强辐射环境监测,优化辐射环境监测网络,完善国家、省、市三级辐射环境监测体系。

在生态监测网建设方面,已利用建成的生态监测站和生态研究基地,围绕农业生态系统、林业生态系统、海洋生态系统、淡水(江、河流域和湖、库)生态系统、地质环境系统开展了大量生态监测工作,逐步形成农业、林业、海洋、水利、地质矿产、环境保护及中国科学院等多部门合作,空中与地面结合、骨干站与基本站结合、监测与科研结合的国家生态监测网。未来还将建立天地一体的生态质量监测网络和指标体系,并充分运用国家生态保护红线监管平台,开展全国、重点区域流域、生态保护红线、自然保护地生态状况调查评估。

五、污染源监测网

建立污染源监测网的目的是及时、准确、全面地掌握各类固定污染源、流动污染源排放达标情况和排污总量。污染源监测涉及部门多、单位多,适于以城市为单元组建污染源监测网。污染源监测网由生态环境保护部门监测站负责,会同有关单位监测站组成。2008年年底,国家完成了"国控重点污染源自动监控能力建设项目",实现了对重点污染源的实时在线监控。

六、生态环境监测信息网

生态环境监测数据、信息是通过信息系统传递的。按照我国生态环境监测系统组成形式、功能和分工,国家生态环境监测信息网分为三级运行和管理。

一级网为各类生态环境质量监测网基层站、城市污染源监测网基层站(城市网络组长单位)。它们将获得的各类监测数据、信息输入原始数据库,按照上级规定的内容和格式将数据、信息传送至专业信息分中心(设在省或自治区、直辖市环境监测中心站)。污染源监测数据、信息由城市网络中心(设在市级监测站)传递给专业信息分中心。基层站的硬件以微型计算机平台为主。

二级网为专业信息分中心,负责本网络基层站上报监测数据和信息的收集、储存和处理,编制监测报告,建立二级数据库,并将汇总的监测数据、信息按统一要求传送至国家生态环境监测信息中心。专业信息分中心的硬件以小型计算机工作站为主。

三级网为国家生态环境监测信息中心(设在中国环境监测总站),负责收集、储存和管理二级网上报的监测数据、信息和报告,建立三级数据库,并编制各类国家生态环境监测报告。

此外,各生态环境监测网信息分中心、国家生态环境监测信息中心除实现国内联网外,还应通过互联网与国际相关网络联网,如全球环境监测系统(GEMS)、欧洲监测与评估计划网络(EMEP)等,以及时交流并获得全球环境监测信息。

第六节　环境应急监测

一、突发环境事件应急监测的定义及流程

突发环境事件是指由于污染物排放或自然灾害、生产安全事故等因素，导致污染物或放射性物质等有毒有害物质进入大气、水体、土壤等环境介质，突然造成或可能造成环境质量下降，危及公众身体健康和财产安全，或造成生态环境破坏，或造成重大社会影响，需要采取紧急措施予以应对的事件。应急监测（emergency monitoring）是突发环境事件发生后至应急响应终止前，对污染物、污染物浓度、污染范围及其动态变化进行的监测，是突发环境污染和生态破坏应急处理处置的首要环节，在事前预防、事中处置决策、事后调查评估的各个过程均起着极其重要的作用。

生态环境应急监测机构接到应急响应指令时，应做好相应记录并立即启动应急监测预案，开展应急监测工作，以足够的时空代表性的监测结果，尽快为突发环境事件应急决策提供可靠依据。突发环境事件应急监测流程见图 9-32。

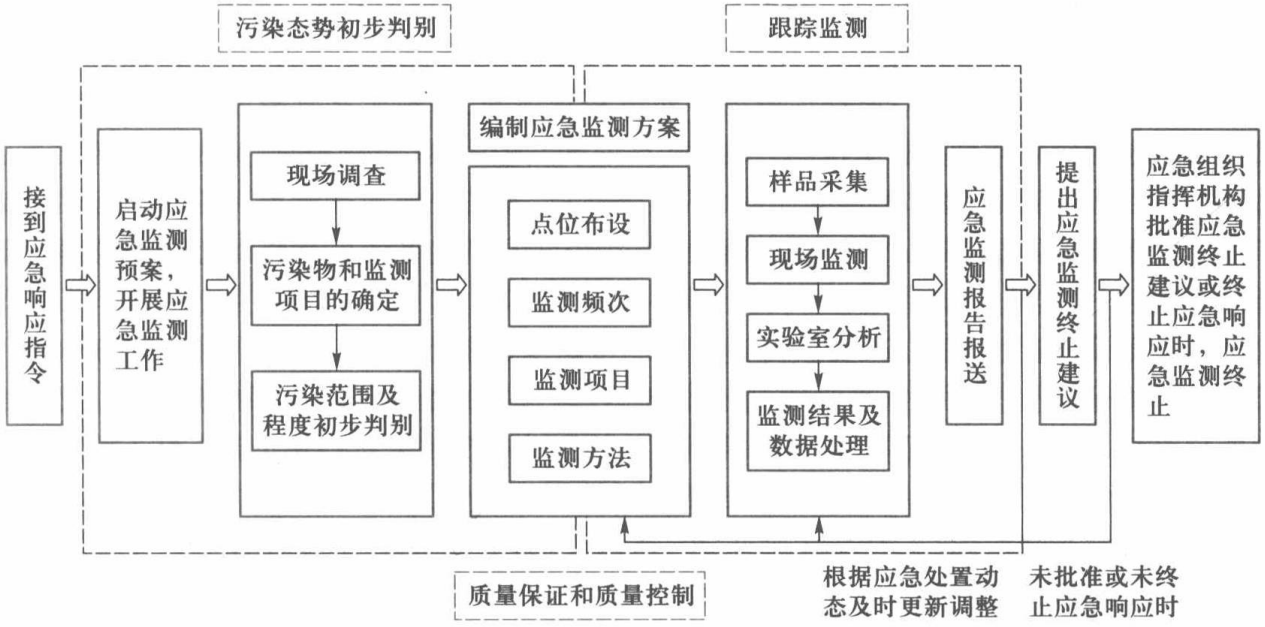


图 9-32　突发环境事件应急监测流程示意图

二、应急监测的内容及方案

应急监测分为污染态势初步判别和跟踪监测两个阶段。不同阶段其工作重点和内容有所不同。

1. 污染态势初步判别

污染态势初步判别是应急监测的第一阶段，应第一时间到达事故现场并按预案开展工作，确定污染物、监测项目、大致污染范围及程度范围，扩散速度和危害，同时取样带回实验室监测。方法和过程为如下。

① 现场调查：通过各种渠道搜集事件发生的时间和地点、污染物名称、特性及排放

量、影响范围、受影响的环境要素及敏感点等资料，填写《突发环境事件应急监测现场调查信息表》。

② 污染物和监测项目的确定：优先选择特征污染物和在环境中积累较多、对环境危害较大、影响范围广、毒性较强的污染物作为监测项目。可根据现场调查结果，结合突发环境事件现场的一些特征及感官判断，如气味、颜色、挥发性、遇水的反应特性、人员或动植物的中毒反应症状及对周围生态环境的影响，初步判定特征污染物和监测项目，也可利用相关区域或流域的环境自动监测站和污染源在线监测系统等现有仪器设备的监测结果和通过现场采集有代表性的污染源和事发现场的样品，利用检测试纸、快速检测管、便携式监测仪器、流动式监测平台等现场快速监测手段，初步判定特征污染物和监测项目。若现场快速监测方法的定性结果为检出，则再进一步采用不同原理的其他方法进行确认。

③ 污染范围及程度初步判别：根据现场调查收集的基础数据、文献资料及分析结果，借助遥感、地理信息系统、动力学模型等技术方法，必要时可依靠专家支持系统，初步判别突发环境事件可能影响的时空范围、污染程度。

2. 跟踪监测

跟踪监测是突发环境事件应急监测的第二阶段，是污染态势初步判别阶段后至应急响应终止前，对确定的污染物浓度、污染范围及其动态变化的环境监测。包括：编制应急监测方案和按照方案进行跟踪监测。

① 编制应急监测方案：根据污染态势初步判别结果，编制应急监测方案。应急监测方案应主要包括突发环境事件概况、监测布点及距事发地距离、监测断面（点）经纬度及示意图、监测频次、监测项目、监测方法、评价标准或要求、质量保证和质量控制、数据报送要求、人员分工及联系方式、安全防护等方面内容，并在突发环境事件应急监测过程中及时更新调整。

点位布设：监测断面（点）设置在事发地及可能受影响的环境区域，同时应注意各种保护区和环境敏感点（居住区、水源地、自然保护区、农田等）；能判断污染团（带）位置、反映污染变化趋势、了解应急处置效果，还应根据应急处置动态及时更新调整布设点位。对事件所污染的地表水、大气、土壤和地下水应设置对照断面（点）、控制断面（点），对地表水和地下水还应设置削减断面（点），设置方法可参照水和废水、空气和废气、土壤和固体废物等采样断面（点）的布设规范。同时应考虑采样的安全性和可行性。采样断面（点）应当设置编号。

监测频次：主要根据现场污染状况确定。事件刚发生时，监测频次可适当增加，待摸清污染变化规律后，可适当减少监测频次。做到既有代表性、能满足应急工作要求，又切实可行。各控制断面（点）采样时间应相同。

监测项目：参照上阶段确定的污染物和监测项目。

监测方法：在满足环境应急处置需要的前提下，优先选择国家或行业标准规定的监测方法，同一应急阶段尽量统一监测方法；样品不易保存或处于污染追踪阶段时，优先选用现场快速测定方法。采用现场快速测定方法测定的结果应在监测报告中注明；也可利用相关环境质量自动监测系统和污染源在线监测系统等作为补充监测手段。

评价标准或要求：按照相关生态环境质量标准、生态环境风险管控标准、污染物排放标准或其他相关标准进行评价。

② 按照方案进行跟踪监测：以快速获取污染物浓度及其动态变化信息为工作原则。过

程主要有：样品采集、现场监测、实验室分析和监测结果及数据处理。

样品采集：采样前应根据应急监测方案制定包括采样人员及分工、采样器材、安全防护设备设施、必要的简易快速检测器材、各种记录表格、样品管理措施等内容的采样计划，保证样品的采集、保存、运输、接收、分析、处置工作有序进行，确保样品在传递过程中始终处于受控状态。并参照相应的大气、水、土壤等监测技术规范的要求准备好采样器材（采样器、样品容器和现场用试剂等），还可以利用当地的大气或水质自动在线监测设备、无人机（船）等新型采样设备进行采样；应急监测通常采集瞬时样品，对多个监测断面（点）应在同一时间采样，采样量根据分析项目及分析方法确定，并满足留样要求，具体采样方法及采样量可参照水和废水、地下水、空气和废气、土壤和固体废物等环境要素的监测规范；在现场如实完成现场采样记录，对采集的样品进行分类编号，并在样品标签和现场采样记录单上记录相应的唯一性标识，样品标识至少应包含样品编号、采样点位、监测项目、采样时间、采样人等信息。有毒有害、易燃易爆样品特别是污染源样品应用特别标识（如图案、文字）加以注明。现场采样记录和样品标识内容可利用常规例行监测表格进行规范记录；对需送实验室进行分析的样品，应及时送实验室进行分析，避免样品在保存和运输过程中发生变化，对含有易挥发物质或高温不稳定物质的样品，应低温保存运输。样品运送、交接、保存和处置参照常规例行监测，对有毒有害、易燃易爆或性状不明的应急监测样品，特别是污染源样品，送样人员在送实验室时应告知接样人员样品的危险性，接样人员同时向实验室人员说明样品的危险性。

现场监测和实验室分析：为确保快速、及时、准确，可采用现场快速监测、在线监测、实验室手工监测方法相结合的方式开展应急监测。应急监测初始阶段需对污染物进行快速鉴别、筛查及监测，掌握污染物浓度和污染团移动情况，应选择便携式、直读式、多参数的现场监测或车载快速监测方法，部分常规项目可采用无人机（船）和连续自动监测；为精准掌握污染物浓度，精确定位污染团位置，支撑应急决策，应选择实验室手工监测或车载高精度监测方法。现场监测和实验室分析都应该做好相应原始记录（参考日常监测记录表格进行记录），加强质量控制，并确保信息完整。

监测结果及数据处理：突发环境事件应急监测结果可用定性、半定量或定量的监测结果来表示。定性监测结果可用“检出”或“未检出”来表示；半定量监测结果可给出测定结果或测定结果范围；定量监测结果应给出测定结果并注明其检出限，超出相应评价标准或要求的，还应明确超标倍数。

最近一次监测方案中全部监测点位的连续 3 次监测结果达到评价标准或要求，或者应急专家组认为可以终止应急监测时，由应急监测组提出应急监测终止建议。

质量保证和质量控制：应急监测的质量保证和质量控制应覆盖其全过程。重点是方案中点位、项目、频次的设定，样品采集及现场监测，样品管理，实验室分析，监测结果及数据处理和报告编制等关键环节。污染态势初步判别阶段质量控制的重点是真实与及时，跟踪监测阶段质量控制的重点是准确与全面。使用便携式监测仪器和非标准监测分析方法得出的结果或结论应明确表达，用试纸、快速检测管和便携式监测仪器进行定性时，若结果为未检出，则可基本排除该污染物；若结果为检出，则只能暂时判定为“疑似”，需再用不同原理的其他方法进行确认，若两种方法得出的结果较为一致，则结果可信，否则需继续核实或采样后送实验室分析确定。其他质量保证和质量控制措施可参照相应的监测技术规范。

三、应急监测报告

按应急监测开展时间，可分为应急监测报告和应急监测总结报告。前者适用于应急监测期间，应急监测组向环境应急指挥部报送监测工作情况，内容为应急监测工作的开展情况和计划，分析监测数据和相关信息，判断特征污染物种类、污染团分布情况和迁移扩散趋势等，为环境应急事态研判和应对提出科学合理的参考建议。后者是应急监测结束后，相关应急监测队伍对所参与应急监测工作的总结。报告的内容、编写格式及归档资料要求可参照《生态环境应急监测报告编制指南》。

四、应急监测仪器设备

现场监测仪器设备主要包括：采样、测试、防护、后勤保障、软件系统及新技术等装备。采样装备参照常规检测。测试装备以简易、便携式、直读式、多参数的现场监测仪器为主，主要有试纸、试剂盒、检测管、便携式检测仪（如水质多参数测定仪、水质自动分析仪、重金属测定仪、GC-MS、多种气体检测仪、傅里叶红外分析仪、VOCs 检测仪、X 射线荧光重金属检测仪等）、移动应急监测平台[搭载多种检测仪器、网络通信设备和软件等装备的应急监测车（船）和应急监测指挥车]。防护和后勤保障主要是防腐、防化、安全、通信基站、交通、照明、急救等装备。新技术等装备主要有无人机、无人船、机器人、GPS、红外遥感系统、走航式 VOCs 质谱监测仪等。

第七节 快 速 监 测

快速监测是环境监测中非常重要的部分，其特点是：用比较简单的仪器或方法，便于在现场或野外进行监测，具有快速、简便的优点，往往不需要专业技术人员即可完成，价格低廉；其缺点是：一般不是标准方法，在产生疑问或诉讼时，缺乏法律依据，监测精度较低。但快速监测在实际应用中却十分重要，例如，突发环境事件应急监测、野外监测、企业污染源常规监测，先用快速监测技术现场得到结果，当发现接近或超标时再用标准方法验证，这样可节省大量时间和经费。

当然，快速监测技术还需要和实验室监测技术配合，以获取精确数据对事件定性，后期生态恢复、总结经验等还是需要精确数据。

一、简易比色法

用视觉比较样品溶液或采样后的试纸浸渍后的颜色与标准色列的颜色，以确定欲测组分含量的方法称为简易比色法。它是环境监测中常用的简单、快速的分析方法，常用的有溶液比色法和试纸比色法。

（一）溶液比色法

该方法是将一系列不同浓度待测物质的标准溶液分别置于材料相同，高度、直径和壁厚一致的平底比色管（纳氏比色管）中，加入显色剂并稀释至刻度，经混合、显色后制成标准色列（或称标准色阶）。然后取一定体积样品，用与标准色列相同方法和条件显色，再用目视方法与标准色列比较，确定试样中被测物质的浓度，该方法操作和所用仪器简单，并且由于

比色管长，液层厚度高，特别适用于浓度很低或颜色很浅的溶液的比色测定。

在水质分析中，较清洁的地表水和地下水色度的测定、pH 的测定及某些金属离子和非金属离子的测定可采用此方法。在空气污染监测中，使待测空气通过具有对待测物质吸收兼显色作用的吸收液，则待测物质与显色剂迅速发生显色反应，由其颜色的深度与标准色列比较进行定量。表 9-5 为用溶液比色法测定几种空气污染物时所用主要试剂及颜色变化。

表 9-5　用溶液比色法测定几种空气污染物时所用主要试剂及颜色变化

被测物质	所用主要试剂	颜色变化
氮氧化物	对氨基苯磺酸、盐酸萘乙二胺	无色→玫瑰红色
二氧化硫	品红、甲醛、硫酸	无色→紫色
硫化氢	硝酸银、淀粉、硫酸	无色→黄褐色
氟化氢	硝酸锆、茜素磺酸钠	紫色→黄色
氨	氯化汞、碘化钾、氢氧化钠	红色→棕色
苯	甲醛、硫酸	无色→橙色

（二）试纸比色法

常用的试纸比色法有两种，一种是将被测水样或气样作用于被试剂浸泡的滤纸（称为试纸），使试样中的待测物质与试纸上的试剂发生化学反应而产生颜色变化，与标准色列比较定量；另一种是先将被测水样或气样通过空白滤纸，使待测物质吸附或阻留在滤纸上，然后在滤纸上滴加或喷洒显色剂，据显色后颜色的深浅与标准色列比较定量。前者适用于能与试剂迅速反应的物质，如空气中硫化氢、汞等气态和蒸气态有害物质，以及水样的 pH 等；后者适用于显色反应较慢的物质和空气中的气溶胶。表 9-6 列出一些试纸比色法的显色剂和颜色变化。

表 9-6　一些试纸比色法的显色剂和颜色变化

待测物质	显色剂	颜色变化
一氧化碳	氯化钯	白色→黑色
二氧化硫	亚硝基五氰合铁酸钠+硫酸锌	浅玫瑰色→砖红色
二氧化氮	邻联甲苯胺（或联苯胺）	白色→黄色
光气	（1）二甲基苯胺+对二甲氨基苯甲醛+邻苯二甲酸二乙酯 （2）硝基苯甲基吡啶+苯胺	白色→蓝色 白色→砖红色
硫化氢	乙酸铅	白色→褐色
氟化氢	对二甲氨基偶氮苯胂酸	棕色→红色
氯化氢	甲基橙	黄色→红色

续表

待测物质	显色剂	颜色变化
臭氧	邻联甲苯胺	白色→蓝色
汞	碘化亚铜	奶黄色→玫瑰红色
铅	玫瑰红酸钠	白色→红色
二氧化锰	*p*,*p*′-四甲基二氨基二苯甲烷+过碘酸钾	紫色→蓝色

试纸比色法是以滤纸为介质进行化学反应的，滤纸的质量如致密性、均匀性、吸附能力及厚度等均影响测定结果的准确度，应选择纸质均匀、厚度和阻力适中的滤纸，一般使用层析滤纸，也可用致密、均匀的定量滤纸。滤纸本身含有微量杂质，可能会对测定产生干扰，使用前应处理除去杂质。例如，测铅的滤纸要预先用稀硝酸除去其本身所含微量铅。

试纸比色法简便、快速，便于携带，但测定误差大，只能作为一种半定量方法。

（三）人工标准色列

简易比色法要求预先制备好标准色列，但标准溶液制成的标准色列管携带不方便，长时间放置会褪色，故不便于保存和现场使用。因此常常使用人工标准溶液或人工标准色板来代替，称为人工标准色列。

人工标准色列是按照溶液或试纸与被测物质反应所呈现的颜色，用不易褪色的试剂或有色塑料制成的对应于不同被测物质浓度的色阶。前者为溶液型色列，后者为固体型色列。

制备溶液型色列的物质有无机物和有机物。无机物常用稳定的盐类溶液，如黄色用氯化铁、铬酸钾，蓝色用硫酸铜，红色用氯化钴，绿色用硫酸镍等。将其一种或几种按不同比例混合配成所需不同颜色和深度的有色溶液，熔封在玻璃管中。有机物一般用各种酸碱指示剂，通过调整 pH 或不同指示剂溶液按适当比例混合调配成所要求的颜色。

固体型色列可用明胶、硝化纤维素、有机玻璃等作原料，用适当溶剂溶解成液体后加入不同颜色和不同量的染料，按照标准色列颜色要求调配成色阶，倾入适合的模具中，再将溶剂挥发掉，制成人工比色柱或比色板。

二、试剂盒法

盛放进行检测分析所必需的全部试剂及成套用品的盒子称为“试剂盒”或“测试包”。试剂盒法是一种操作简单方便，无须大型仪器，直读便可得到污染物含量的方法，同时兼具携带方便的优点，常用于污染物定量和半定量的现场快速监测，很多商品化的试剂盒已用于突发环境事件的应急快速监测。根据试剂盒显色原理不同分为化学显色试剂盒、酶联免疫吸附试剂盒、发光细菌试剂盒等。

化学显色试剂盒的工作原理是将能与污染物发生特定显色反应的化学试剂装入试剂盒内，加入一定量的环境污染样品，通过显色反应，将显色载体与标准色阶（或色板）直接比色即可得到待测污染物浓度，常用于水质污染物定量和半定量的快速监测，是目前应用最广的一种试剂盒。例如，COD、氨氮、总磷、总氮、氰化物、氯离子、亚硝酸根离子等试剂盒，砷、锑、铋、汞、铬、锰、铜、铅、铝等重金属试剂盒（试剂包），都是利用国标分光光度法的显色原理监测的。

酶联免疫吸附试剂盒的工作原理是根据特定污染物对某些酶具有专一的抑制作用，其

抑制作用与该污染物浓度相关，通过测定酶的变化从而达到对该污染物定量或者定性监测的目的。有机磷农药试剂盒利用了酶的活性在有机磷存在的情况下受到抑制的原理，可应用于水体农残快速监测；抗生素试剂盒利用了抗生素对某些种类的蛋白酶活性具有抑制作用，可实现水体中抗生素的快速监测。由于使用酶作为反应原料，该类试剂盒具有专一性强、灵敏度高的特点，能快速分辨出环境中污染物的种类，且便于携带，特别适用于环境应急监测中环境污染物种类的排查。

发光细菌试剂盒的原理是发光细菌遇到有毒样品时，细菌的发光强度受到抑制，根据发光强度变化即可快速准确地测试出样品的综合毒性，在水环境污染应急监测、毒性污染物的追踪监测、可溶性化学污染物的水质急性毒性监测等方面得到广泛应用。

三、气体检测管法

气体检测管是将用适当试剂浸泡过的多孔颗粒状载体（通常称为指示粉）填充于透明玻璃管中制成的，当被测气体以一定流速通过此管时，被测组分与试剂发生显色反应，根据生成有色化合物的颜色深度或填充柱的变色长度确定被测组分的浓度。

气体检测管法适用于测定空气中的气态或蒸气态物质，但不适合测定形成气溶胶的物质。该方法具有现场使用简便、测定快速、便于携带并有一定准确度等优点。每种气体检测管有一定测定范围、采气体积、抽气速率和使用期限，需严格按规定操作才能保证测定的准确度。

商品气体检测管（见图 9-33）根据被测气体标定结果，已将填充柱变色长度对应的浓度值标在管外壁上，测定时只要按照要求的抽气速率和进样体积操作，显色后可直接读出浓度。

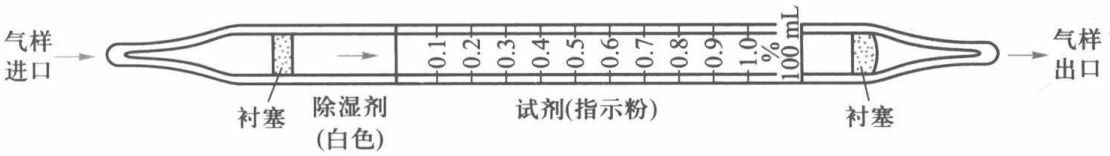


图 9-33　商品气体检气管示意图

最常用的抽气装置是 100 mL 注射器。需要抽取较大体积的气样时，在注射器和气体检测管之间接一个三通活塞，通过切换活塞，可分次抽取 100 mL 以上的气样。还可以用抽气泵自动采样。测定时最好使用与标定时同类型的抽气装置，以减少误差。

可用于测定空气和作业环境空气中有害气体的检测管已达数十种，该方法被列为环境空气中 16 种有毒有害气体应急监测标准方法（HJ 871—2018）。表 9-7 列出常用气体检测管的试剂及其颜色变化和定量方法。

表 9-7　常用气体检测管的试剂及其颜色变化和定量方法

气体检测管	常见浓度范围/($mg \cdot m^{-3}$)	试剂	颜色变化	定量方法
氰化氢	0.2~2 900	联苯胺、醋酸铜、硅胶	白→蓝	比长度
一氧化碳	0.5~6 300	发烟硫酸、碘酸钾、硅胶	白→棕	比长度
砷化氢	0.02~350	氯化汞、指示剂、硅胶	黄→红	比长度

续表

气体检测管	常见浓度范围/($mg \cdot m^{-3}$)	试剂	颜色变化	定量方法
二氧化硫	0.1~23 000	氢氧化钠、指示剂、硅胶		比长度
硫化氢	0.2~61 000	乙酸铅、硅胶	白→褐	比长度
氯	0.06~3 200	硅胶、邻联甲苯胺	白→黄	比长度
氨	0.05~1 000	百里酚蓝、磷酸、硅胶	红→黄	比长度
氮氧化物	0.08~5 100	邻联甲苯胺、三氧化铬、硅胶	白→绿	比长度
臭氧	0.05~2 100	靛蓝、硅胶	蓝→红	比长度
苯(甲苯)	0.05~1 500 (0.05~120 000)	碘酸钾、硅胶	白→棕	比长度

四、便携式检测仪

便携式检测仪是通过创新集成和优化技术,将原有质量和体积较大的实验室离线检测设备转变为体积小、质量轻、操作简单的便携式检测设备,因其具有携带方便、实时、快速、高效等优点而在环境质量抽查、应急监测和环境执法督查等现场监测和污染超标预警中发挥着重要作用,很多便携式检测仪已成为生态环境应急监测和预警系统的必备设备和标准方法。现介绍几种常用的便携式检测仪。

1. 便携式气体检测技术

便携式气体检测技术可用于有害气体检测、VOCs 气体检测、可燃气体检测、单一气体检测,广泛应用于工业安全监测、室内空气质量监测、危险物质监测、环境监测。根据仪器传感器检测原理,分为半导体式、电化学式、催化燃烧式(FID)、光电离式(PID)和红外式,不同的待测气体一般用固定种类的传感器。

① 电化学传感器检测仪:可用于空气中氯气、硫化氢、氯化氢、一氧化碳、氰化氢、光气、氟化氢、氨气和二氧化硫等有害气体的现场应急监测、筛查、普查等先期调查,是一种定性半定量的方法。其检测原理是:空气中的有毒有害气体进入电化学传感器,传感器利用待测物质的电化学活性,将其氧化或还原,在一定范围内,产生与待测物质浓度成正比的电信号,从而测得待测物质的浓度。测定不同气体的电化学传感器工作结构和原理不尽相同,其中二氧化硫和氮氧化物的电化学传感器法测定见第三章第四节,其他气体可参照《环境空气 氯气等有毒有害气体的应急监测 电化学传感器法》(HJ 872—2017)。

测定时,先用气密性完好的集气袋在设置的采样点采集样品。打开仪器,通入零点校准气或相对洁净空气核查仪器零点,然后按说明书规定的操作方法对待测气体连续测定,读数稳定后记录测定结果,连续测定 2 次。测定结束后,再用零点校准气清洗气路,核查仪器零点,关闭仪器。若存在水分、尘等干扰,应在集气袋和仪器之间链接干燥管或过滤管。

② 光电离传感器检测仪(PID):光电离传感器检测技术是近年来发展迅速的一种快速检测挥发性有机物的方法。手持式 VOCs 检测仪就是采用光电离传感器(PID)的可移动气

体检测仪，测定原理是：VOCs 分子在微型吸气泵的作用下，进入电离室中，在真空紫外灯的辐射下被电离成带正电荷的离子和带负电荷的电子，在高压电场的作用下，带电粒子的定向移动形成微弱的电流信号，该电流与 VOCs 浓度在一定范围内呈线性关系，通过检测电流信号的大小就可以获得进入电离室的 VOCs 浓度，通过微电流放大器放大后被微控制单元（单片机）采集并显示出 VOCs 的浓度。其结构如图 9-34 所示。

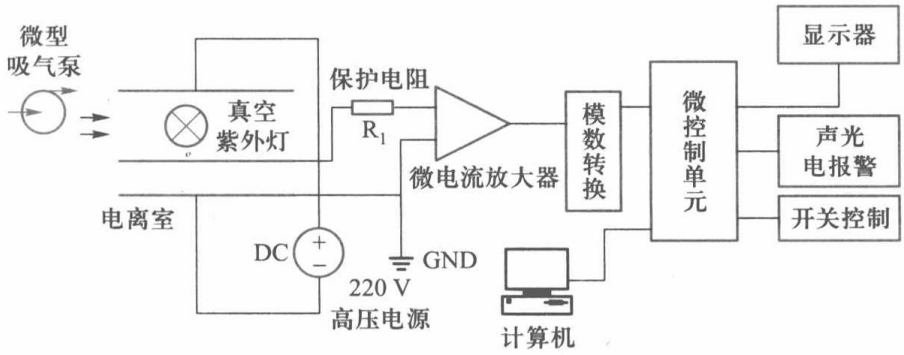


图 9-34　手持式 VOCs 检测仪结构及原理

光电离传感器可以使空气中大多数有机物电离，而空气中的基本成分如水蒸气、N_2、O_2、CO_2等不被电离，灵敏度高、检测限低、响应速度快（一般小于 3 s），适合于气体样品中挥发性有机物总量（TVOCs）的实时连续检测。新一代手持式 VOCs 检测仪，采用高性能光电离传感器，检测精度和响应时间等性能进一步提高，检测范围达到 $1\times10^{-9}\sim1\times10^{-2}$（体积分数）；可以兼容泵吸或扩散采样方式，同时还具有报警、现场图像拍照或摄像、温湿度检测、现场多模式显示、数据存储分析等多种强大功能；通过无线模块可以实现与控制台的无线数据传输和远程监控。目前已广泛用于企业的泄漏检测与修复（LDAR）、现场监督、执法的 VOCs 快速检测。

2. 便携式傅里叶红外光谱仪

便携式傅里叶红外光谱仪主要由光源、干涉仪、样品室、检测器、数据采集与处理系统构成。配有定性定量功能的工作软件，内置 100 余种红外谱图库，无须样品分离，可现场快速检测 VOCs、SO_2、NO、NO_2、CO、HCl、NH_3、H_2O、O_2 等特征气体和 CO_2、CH_4、N_2O、SF_6、NF_3 等温室气体，多达 50 多种气体组分，其检测原理是：当波长连续变化的红外光照射被测的分子时，与分子固有振动频率相同的特定波长的红外光被吸收，将照射分子的红外光用单色器分光，按其波数依序排列，并测定不同波数光被吸收的强度，得到红外吸收光谱。通过仪器自带软件比对样品的红外光谱和标准谱图库中定量标准物质的红外谱图进行定性分析；将定性结果列于应用谱图库中，读取半定量分析结果。

仪器配有便携式氮气瓶，用于清洗气路和检测室，还可内置 GPS 模块，实时显示设备地理位置，进行污染物溯源。

3. 便携式气相色谱仪和气相色谱-质谱仪

便携式气相色谱仪和气相色谱-质谱仪是将传统意义上的气相色谱仪、气相色谱-质谱仪进行高度集成，将载气瓶、氢气瓶、标气瓶、电池、伴热管线和分析模块与主机集成于一体，体积小巧，携带方便，既保留了气相色谱仪的分离和定量分析能力，又可通过质谱的强大定性功能，在现场快速获取污染的定性数据和测量结果。

仪器主机采用彩色触控大屏，全中文界面，屏幕背光可调，现场使用方便，同时配备热敏式打印机，支持现场检测数据打印，也可以使用配备的手机 App 或者平板电脑软件实现仪器运行、参数设置、测试结果查看和数据导出等功能，还可通过云平台，实现智能化检测。再配置便携式顶空进样器、固相微萃取装置、吹扫捕集装置，可实现固、液、气三种状态样品中挥发性有机物和半挥发性有机物的快速现场监测，满足现场督察和突发环境事件应急监测的需求。

思考题和习题

1. 何谓环境质量自动监测系统？使用该系统自动监测环境中的污染物与定时采集瞬时样品监测比较，有何优点？

2. 简要说明环境空气质量连续自动监测系统的组成部分及其功能。

3. 地面空气质量自动监测站内一般装备哪些自动监测仪器？规定监测哪些项目？

4. 用方块图示意化学发光 NO_x 自动监测仪和 β 射线吸收 PM_{10} 自动监测仪的组成；说明其工作原理。

5. 说明差分吸收光谱自动监测仪的工作原理，这种仪器有何优点？

6. 建立地表水水质自动监测系统的目的是什么？水质自动监测站是由哪些仪器设备和设施组成的？一般需要监测哪些项目？

7. 说明流动注射式高锰酸盐指数自动监测仪的工作原理，它与程序式高锰酸盐指数自动监测仪比较有何优点？

8. 程序式 COD 自动监测仪与恒电流库仑滴定式 COD 自动监测仪的工作原理有何异同？

9. 说明紫外吸收值(UVA)自动监测仪的工作原理，用它测定有机物污染指标有何优点和局限性？

10. 说明两种 TN 自动监测仪的测定原理，它们的测定过程有何相同之处？

11. 说明分光光度式氨氮自动监测仪与氨气敏电极式氨氮自动监测仪的工作原理。

12. 城市污水处理设施中需要监测哪些项目？监测这些项目的目的是什么？

13. 说明城市环境噪声自动监测系统的工作原理，它与抽样式噪声监测比较有何优点？

14. 烟气连续排放监测系统(CEMS)是由哪几部分构成的？需要监测烟气中哪些污染物？

15. 说明双光程浊度仪与后散射烟尘监测仪测定烟气中烟尘的原理。

16. 在 CMES 中，测定烟气中的气态污染物有哪几种采样方法？说明稀释抽取采样法的原理及其优点。

17. 什么是生态环境监测网？建立生态环境监测网的目的是什么？有哪些生态环境监测网？

18. 国家大气质量监测网和国家地表水质量监测网是怎样构成的？

19. 说明用气体检测管测定气态或蒸气态污染物的原理。

第十章　环境监测管理和质量保证

第一节　环境监测管理

为保证环境监测发展，理顺和规范监测工作及保证监测质量，必须对环境监测实施管理。环境监测管理制度包括：体制、业务、技术、信息、人才、后勤管理。

一、主要环境监测管理制度

我国已经颁布的主要环境监测管理制度有：《环境监测管理条例》《环境监测管理办法》《环境监测报告制度》《国家监控企业污染源自动监测数据有效性审核办法》《全国环境监测站建设标准》《环境监测质量管理规定》《环境监测人员持证上岗考核制度》《污染源监测管理办法》《环境监测技术路线》《环境质量报告书编写技术规范》《环境监测质量管理技术导则》和《生态环境档案管理规范　生态环境监测》等。

（1）《环境监测管理条例》：1983 年由原城乡建设环境保护部颁布《全国环境监测管理条例》，2009 年由国家环境保护部颁布《环境监测管理条例》，原管理条例废止。主要内容包括：环境监测的定义和适用范围，环境监测事业的性质与地位，环境监测管理体制，环境监测数据的效力，环境监测工作的财政保障，环境监测标志管理，科技进步、表彰与国际合作，境外组织或者个人的环境监测活动；环境监测工作的组织实施和定期报告，环境监测事业发展规划的编制，环境监测机构的设立，环境监测机构与人员；环境监测制度的建立和完善，环境监测质量管理制度，环境监测公告与环境监测信息共享，跨区域环境监测数据的技术认定；环境监测网的建设，环境监测网的管理，环境监测点位（断面）的设立和调整，因重大工程建设对环境监测点位（断面）的移动申报，对环境监测点位（断面）周边建设项目的限制，环境监测设施的保护；环境预警监测；突发环境事件应急监测；环境监测技术规范等。

（2）《环境监测管理办法》：自 2007 年 9 月 1 日起施行，办法适用于县级以上环境保护部门下列环境监测活动的管理，包括：环境质量监测，污染源监督性监测，突发环境污染事件应急监测，为环境状况调查和评价等环境管理活动提供监测数据的其他环境监测活动等四个方面。明确环境监测工作是县级以上环境保护部门的法定职责。

（3）《环境监测报告制度》[环监（1996）914 号]：目的是加强环境监测报告的管理，实现环境监测数据、资料管理制度化，确保环境监测信息的高效传递，提高为环境决策与管理服务的及时性、针对性、准确性和系统性。环境监测报告分为数据型和文字型两种：数据型报告是指根据监测原始数据编制的各种报表、软盘等；文字型报告是指依据各种监测数据及综合计算结果进行文字表述为主的报告。环境监测报告按内容和周期分为环境监测快报、简报、月报、季报、年报、环境质量报告书及污染源监测报告。地方各级环境保护局负责组织、协调本辖区各类环境监测报告的编制和审定，并按本制度规定的要求，向上一级环境保护

部门和同级人民政府报出各类文字型环境监测报告。中国环境监测总站及各级环境监测站具体承担本辖区各类监测报告的编制,并按本规定的要求报告;各流域(区域)近岸海域等专业监测网组长单位负责按本制度规定的要求组织编制和上报本网络各类环境监测报告等。

(4)《全国环境监测站建设标准》[环发(2007)56号]:全国环境监测站的设置分为一级、二级、三级。一级标准为各省(自治区、直辖市)设置的环境监测站、由国家环境保护总局(现为生态环境部)批准的各专业环境监测站执行;二级标准为各地级市(自治州)、直辖市所辖区(县)设置的环境监测站执行;三级标准为各地级市(自治州)所辖区、县(自治县)设置的环境监测站执行。

每个级别(按照国务院确定的东部、中部、西部区域划分方法)划分为东部地区、中部地区、西部地区三档,处于不同区域的环境监测站执行不同的标准。直辖市及其所辖区(县)环境监测站分别执行东部地区一级、二级标准。

(5)《环境监测质量管理技术导则》(HJ 630—2011):导则规定了环境监测质量体系基本要求和环境监测过程的质量保证与质量控制方法,用于指导各项环境监测活动,以及环境保护行政主管部门管理环境监测工作。导则还给出了监测报告应包含的信息。

二、环境监测管理的内容和原则

1. 环境监测管理的内容

环境监测管理是以环境监测质量、效率为主对环境监测系统整体进行全过程的科学管理,其核心内容是环境监测质量保证。作为一个完整的质量保证归宿(即质量保证的目的),环境监测管理应保证监测数据具有如下五方面的质量特征:

(1) 准确度:测量值与真值的一致程度。

(2) 精密度:均一样品重复测定多次的符合程度。

(3) 完整性:取得有效监测数据的总数满足预期计划要求的程度。

(4) 代表性:监测样品在空间和时间分布上的代表程度。

(5) 可比性:在监测方法、环境条件、数据表达方式等可比条件下所得数据的一致程度。

2. 环境监测管理的原则

(1) 实用原则:监测不是目的,而是手段,监测数据不是越多越好,而是实用;监测手段不是越先进越好,而是准确、可靠、实用。

(2) 经济原则:确定监测技术路线和技术装备,要经过技术经济论证,进行费用-效益分析。

为达到上述目的,环境监测质量保证系统应该控制的要点见图10-1。环境监测全过程的质量控制要点见表10-1。

3. 环境监测的档案文件管理

环境监测是环境信息的捕获、传递、解析、综合的过程。环境信息是各种环境质量状况的情报和数据的总称。自然界的资源有三种,即再生资源(如动、植物资源)、非再生资源(如金属、非金属、矿产等)及信息资源。而信息资源的重要性越来越被重视。因此档案文件的管理,资料、信息的整理、分析是环境监测管理的重要内容。为了保证环境监测的质量,以及技术的完整性和追溯性,应对监测全过程的一切文件(包括任务来源、制订计划、布点、采样、分析及数据处理等)按严格制度予以记录存档。同时对所累积的具有保存价值的文字、图表、声音、影像等不同形式和载体的文件材料进行集中管理。

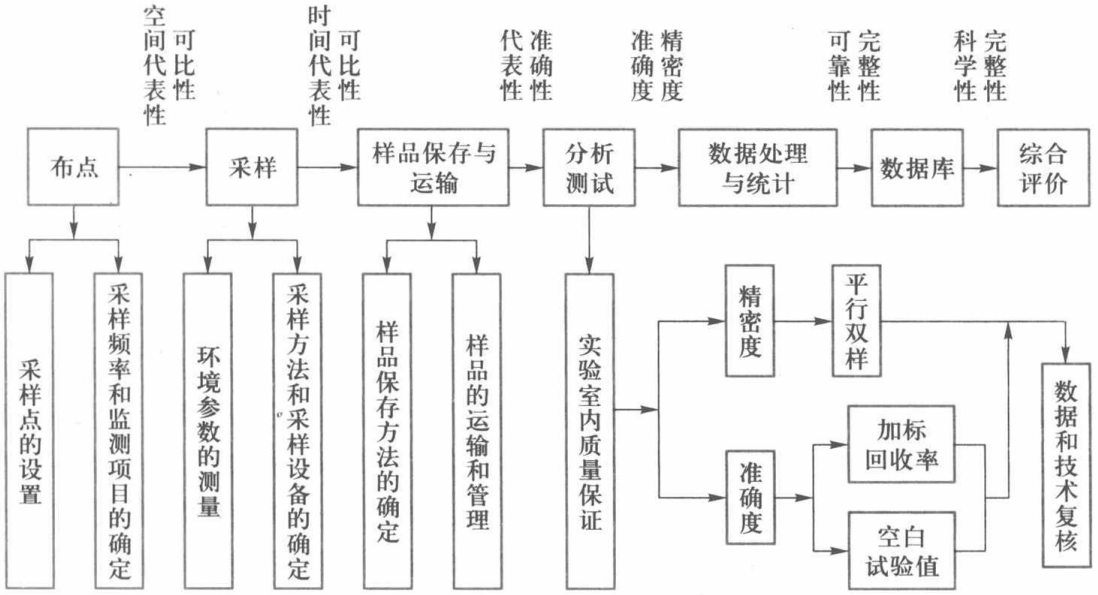


图 10-1　环境监测质量保证系统应该控制的要点

表 10-1　环境监测全过程的质量控制要点

监测过程	质量控制要点
布点	1. 监测目标系统的控制 2. 监测点位点数的优化控制 } 控制空间代表性、可比性
采样	1. 采样次数和采样频率优化 2. 采集工具、方法的统一规范化 } 控制时间代表性、可比性
样品保存与运输	1. 样品的运输过程控制 2. 样品固定保存控制 } 控制可靠性、代表性
分析测试	1. 分析方法准确度、精密度、检测范围控制 2. 分析人员素质及实验室内质量的控制 } 控制准确度、精密度、可靠性、可比性
数据处理与统计	1. 数据整理、处理及精密度检验控制 2. 数据分布、分类管理制度的控制 } 控制可靠性、可比性、完整性、科学性
综合评价	1. 信息量的控制 2. 成果表达控制 3. 结论完整性、透彻性及对策控制 } 控制真实性、完整性、科学性、适用性

环境监测档案内容应包括：

（1）环境监测工作方案、规划（计划）、总结；

（2）环境监测质量保证的要求、计划和考核情况；

（3）环境质量监测文件材料；

（4）环境质量报告书、专题报告与数据；

（5）监督性监测管理文件材料；

（6）环境突发事件监测文件材料；
（7）各类专项监测、委托监测、咨询服务监测等文件材料；
（8）环境监测网络管理文件材料；
（9）环境监测业务软件系统文件材料；
（10）其他应归档材料。

第二节 质量保证的意义和内容

环境监测对象成分复杂，含量低，时间、空间量级上分布广，且随机多变，不易准确测量。特别是在区域性、国际大规模的环境调查中，常需要在同一时间内，由许多实验室同时参加、同步测定。这就要求各个实验室从采样到结果所提供的数据有规定的准确度和可比性，以便得出正确的结论。如果没有一个科学的环境监测质量保证程序，由于人员的技术水平、仪器设备、地域等差异，难免出现调查资料互相矛盾、数据不能利用的现象，造成大量人力、物力和财力的浪费。

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、储存、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的异常情况，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；外部质量控制通常由常规监测以外的监测中心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。

样品的采集和保存等内容已在本书有关的章节中说明，实验室分析操作技术等内容可参阅有关分析化学书籍，本章着重讨论标准分析方法、环境标准物质、质量控制体系等内容。

第三节 实验室认可和计量认证/审查认可概述

一、中国实验室国家认可制度

实验室认可由中国合格评定国家认可委员会组织实施。中国合格评定国家认可委员会（China National Accreditation Service for Conformity Assessment，CNAS）是根据《中华人民共和

国认证认可条例》的规定，由国家认证认可监督管理委员会批准设立并授权的国家认可机构，统一负责对认证机构、实验室和检查机构等相关机构的认可工作。中国合格评定国家认可委员会于2006年3月31日正式成立，是在原中国认证机构国家认可委员会（CNAB）和原中国实验室国家认可委员会（CNAL）基础上整合而成的。

中国实验室国家认可委员会（CNAL）是经由中国国家认证认可监督管理委员会批准设立并授权，统一负责实验室和检查机构认可及相关工作的国家认可机构，成立于2002年7月，是在原国家技术监督局成立的实验室国家认可组织——中国实验室国家认可委员会（CNACL）和原国家进出口商品检验局成立的进出口领域的实验室和检查机构能力资格认可的国家实验室认可组织——中国国家出入境检验检疫实验室认可委员会（CCIBLAC）的基础上合并成立的。CNACL和CCIBLAC均为亚太实验室认可合作组织（APLAC）和国际实验室认可合作组织（ILAC）的正式成员，并签署了ILAC—MRA（相互承认协议）和APLAC—MRA（相互承认协议）。

中国合格评定国家认可委员会（以下简称“认可委员会”）的宗旨是推进合格评定机构按照相关的标准和规范等要求加强建设，促进合格评定机构以公正的行为、科学的手段、准确的结果有效地为社会提供服务。认可委员会依据国家相关法律法规，国际和国家标准、规范等开展认可工作，遵循客观公正、科学规范、权威信誉、廉洁高效的工作原则。认可委员会确保认可工作的公正性，并对作出的认可决定负责。

认可委员会的任务是：

（1）按照我国有关法律法规、国际和国家标准、规范等，建立并运行合格评定机构国家认可体系，制定并发布认可工作的规则、准则、指南等规范性文件；

（2）对境内外提出申请的合格评定机构开展能力评价，作出认可决定，并对获得认可的合格评定机构进行认可监督管理；

（3）负责对认可委员会徽标和认可标识的使用进行指导和监督管理；

（4）组织开展与认可相关的人员培训工作，对评审人员进行资格评定和聘用管理；

（5）为合格评定机构提供相关技术服务，为社会各界提供获得认可的合格评定机构的公开信息；

（6）参加与合格评定及认可相关的国际活动，与有关认可及相关机构和国际合作组织签署双边或多边认可合作协议；

（7）处理与认可有关的申诉和投诉工作；

（8）承担政府有关部门委托的工作；

（9）开展与认可相关的其他活动。

CNAS与国际认可论坛（IAF）和国际实验室认可合作组织（ILAC）有相互承认协议。可以使用IAF-MLA和ILAC- MRA互认图标（根据CNAS R01:2017）。

二、计量认证/审查认可

我国于20世纪80年代中期开始，依据《中华人民共和国计量法》《中华人民共和国标准化法》《中华人民共和国产品质量法》及相关法规和规章，对产品质量监督检验机构（以下简称“质检机构”）实行计量认证和审查认可（验收）考核制度。对评价质检机构能力、规范质检机构检验行为、加强质检机构管理和提高检测技术水平进行技术管理。

（一）计量认证

为了规范质检机构和依照其他法律法规设立的专业检验机构的工作行为，提高检验工作质量，国家计量局（已合并入国家市场监督管理总局）借鉴国外对检验机构（检测实验室）管理的经验，在1985年颁布《中华人民共和国计量法》时，规定了对检验机构的考核要求。1987年发布的《中华人民共和国计量法实施细则》中将对检验机构的考核称为计量认证。

《中华人民共和国计量法实施细则》实施后，为规范计量认证工作，参照英国实验室认可机构（NAMAS）、欧共体（现为欧盟）实验室认可机构等国外认可机构对检验机构的考核标准，结合我国实际情况，制定和颁布了对检验机构计量认证的考核标准——《产品质量检验机构计量认证技术考核规范》（JJF 1021—1990）（参考采用ISO/IEC导则25—1982等）。

（二）审查认可

为了有效地对检验机构的工作范围、工作能力、工作质量进行监控和界定，规范检验市场秩序，提出对检验机构进行审查认可的要求，国家技术监督局（现为国家质量监督检验检疫总局）在1990年发布的《中华人民共和国标准化法实施条例》中以法规的形式明确了对设立检验机构的规划、审查条款（《中华人民共和国标准化法实施条例》第二十九条），并将规划、审查工作称为“审查认可（验收）”。

（三）计量认证与审查认可的发展及改革调整

我国经计量认证、审查认可考核合格的产品质量检验机构已涉及机械、电子、冶金、石油、化工、煤炭、地勘、航空、航天、船舶、建筑、水利、公安、公路、铁路、建材、医药、防疫、农药、种子、环保、节能等国民经济各个领域，承担了产品质量监督检验、质量仲裁检验、商贸验货检验、药品检验、防疫检验、环境监测、地质勘测、节能监测和进出口等大量的检验检测任务，为政府执法部门提供了有力的技术保障，为审判机关裁决因产品质量引发的案件提供了准确的技术依据，为商业贸易双方提供了公证的检验结果，为工农业生产和工程项目出具了科学、准确、可靠的检测数据。

根据市场经济规律，检验机构应属中介组织。但我国计量认证和审查认可（验收）工作分别由计量部门和质量监督部门实施，其考核标准基本类同，致使检验机构接受考核条款相近的两种考核，造成了对检验机构的重复评审。我国加入WTO后，对检验机构考核的标准也需要与国际上对实验室考核的标准趋向一致。为解决重复考核和与国际惯例接轨问题，同时又兼顾我国法律要求和具体国情，国家认证认可监督管理委员会于2001年制定“二合一”评审标准——《产品质量检验机构计量认证/审查认可（验收）评审准则（试行）》。在同年12月1日起实施的同时废止原评审准则（JJF 1021—1990）。该准则指出了计量认证遵循的评价体系为《实验室资质认定评审准则》，同时补充了中国计量法制管理的规定内容。2007年，《实验室资质认定评审准则》取代了上述文件，2016年，国家认证认可监督管理委员会公布了《检验检测机构资质认定评审准则》及释义，2017年10月颁布了《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》（RB/T 214—2017）替代《检验检测机构资质认定评审准则》及释义，2018年5月1日起开始实施，2019年1月1日起全面实施。

我国各级环境监测站及第三方检测机构计量认证的评审内容是按照《检验检测机构资质认定能力评价 检验检测机构通用要求》（RB/T 214—2017）的规定要求进行的。标准具体规定了机构、人员、场所环境、设备设施和管理体系5个要素，共49项条款。

三、实验室认可与计量认证/审查认可（验收）的关系及其发展

按照国际惯例，申请实验室认可是实验室的自愿行为。实验室为完善其内部质量体系和技术保证能力向认可机构申请认可，由认可机构对其质量体系和技术保证能力进行评审，进而作出是否符合认可准则的评价结论。如获得认可证书，则证明其具备向用户、社会及政府提供自身质量保证的能力。

计量认证是通过计量立法，对为社会出具公证数据的检验机构（实验室）进行强制考核的一种手段，也可以说计量认证是具有中国特色的政府对实验室的强制认可。审查认可（验收）是政府质量管理部门对依法设置或授权的承担产品质量检验任务的检验机构的设立条件、界定任务范围、检验能力考核、最终授权（验收）的强制性管理手段。这种最终授权（验收）前的评审，当然也完全可以建立在计量认证/审查认可评审或实验室认可评审的基础上。这样就可以减少对实验室的重复评审，将计量认证和审查认可（验收）评审内容统一是必然趋势。

计量认证与实验室认可的异同比较见表 10-2。

表 10-2　计量认证与实验室认可的异同比较

类别	计量认证	实验室认可
目的	管理水平和技术能力评定	管理水平和技术能力评定
法律依据	《计量法》第二十二条	GB/T 27025—2019（等同采用 ISO/IEC 17025:2017）
性质	强制	自愿
评审对象	向社会出具具有证明作用的数据、结果的检验检测机构	社会各界第一、二、三方检测/校准实验室
类型	国家和省两级认定	国家实验室认可
实施机构	国家认证认可监督管理委员会和省级质量技术监督部门	中国合格评定国家认可委员会
考核内容	《检验检测机构资质认定评审准则》49条要素+1条补充要素	公正性和技术能力，依据《检测和校准实验室能力认可准则》（CNAS/CL01:2018）（等同采用 ISO/IEC 17025:2017）（25个要素）
考核结果	发证书，使用 CMA 标志	发证书，使用 CNAS 标志
使用范围及特点	在通过认定的范围内，可提供公正数据，国内通用	国际通常做法，CNAS 与亚太地区实验室认可合作组织和国际实验室认可合作组织签署了互认协议，但不能取代审查认可和资质认定

综上所述，计量认证/审查认可（验收）是法律法规规定的强制性行为，其管理模式为国家和省两级管理，以维护国家法制的需要，其考核工作是在注重国际通行做法并且充分考虑了我国国情和计量认证/审查认可（验收）实践的基础上而实施的。CNAS 和 CMA（中国计量认证）认可工作是我国完全与国际惯例接轨的一套国家实验室认可体系。

第四节 监测实验室基础

实验室是获得监测结果的关键部门，要使监测质量达到规定水平，必须要有合格的实验室和合格的分析操作人员。具体地讲，包括仪器的正确使用和定期校正，玻璃仪器的选用和校正，化学试剂和溶剂的选用，溶液的配制和标定，试剂的提纯，实验室的清洁度和安全工作，分析人员的操作技术等。

仪器和量器是为分析结果提供原始测量数据的设备，它的选择视监测项目的要求和实验室条件而定。仪器和量器的正确使用、定期维护和校正是保证监测质量、延长使用寿命的重要工作，也是反映操作人员技术素质的重要方面。

一、实验用水

水是最常用的溶剂，配制试剂、标准物质，洗涤均需大量使用。水对分析质量有着广泛和根本的影响，对于不同用途需要不同质量的水。市售蒸馏水或去离子水必须经检验合格才能使用。实验室中应配备相应的提纯装置。纯水的分级见表 10-3。

表 10-3 纯水的分级

级别	电阻率(25 ℃)/(MΩ · cm)	制水设备	用途
特	>16	混合床离子交换柱，0.45 μm 滤膜，亚沸蒸馏器	配制标准水样
1	10~16	混合床离子交换柱，石英蒸馏器	配制分析超痕量(10^{-9})级物质用的试液
2	2~10	双级复合床或混合床离子交换柱	配制分析痕量(10^{-9}~10^{-6})级物质用的试液
3	0.5~2	单级复合床离子交换柱	配制分析 10^{-6} 级以上含量物质用的试液
4	<0.5	金属或玻璃蒸馏器	配制测定有机物(如 COD、BOD_5 等)用的试液

(一) 蒸馏水

蒸馏水的质量因蒸馏器的材料与结构而异，水中常含有可溶性气体和挥发性物质。下面分别介绍几种不同蒸馏器及其所得蒸馏水的质量。

(1) 金属蒸馏器：金属蒸馏器内壁为纯铜、黄铜、青铜，也有镀纯锡的。用这种蒸馏器所获得的蒸馏水含有微量金属杂质，如一般含 Cu^{2+} $(10\sim200)\times10^{-6}$，电阻率小于 0.1 MΩ · cm (25 ℃)，只适用于清洗容器和配制一般试液。

(2) 玻璃蒸馏器：玻璃蒸馏器由含低碱高硅硼酸盐的“硬质玻璃”制成，二氧化硅质量分数约为 80%。经蒸馏所得的水中含痕量金属，如含 5×10^{-9} 的 Cu^{2+}，还可能有微量玻璃溶出物，如硼、砷等。其电阻率约 0.5 MΩ · cm，可用于配制一般定量分析试液，不宜用于配制

分析重金属或痕量非金属的试液。

（3）石英蒸馏器：石英蒸馏器的二氧化硅质量分数为99.9%以上。所得蒸馏水仅含痕量金属杂质，不含玻璃溶出物。电阻率为2~3 MΩ·cm。特别适用于配制对痕量非金属进行分析的试液。

（4）亚沸蒸馏器：它是由石英制成的自动补液蒸馏装置。其热源功率很小，使水在沸点以下缓慢蒸发，故而不存在雾滴污染问题。所得蒸馏水几乎不含金属杂质（超痕量）。适用于配制除可溶性气体和挥发性物质以外的各种物质的痕量分析用试液。亚沸蒸馏器常作为最终的纯水器与其他纯水装置（如离子交换纯水器等）联用，所得纯水的电阻率高达16 MΩ·cm以上。但应注意保存，一旦接触空气，在不到5 min内可迅速降至2 MΩ·cm。

（二）去离子水

去离子水是用阳离子交换树脂和阴离子交换树脂以一定形式组合进行水处理而得到的。去离子水含金属杂质极少，适于配制痕量金属分析用的试液，因它含有微量树脂浸出物和树脂崩解微粒，所以不适于配制有机分析试液。通常用自来水作为原水时，由于自来水含有一定余氯，能氧化破坏树脂使之很难再生，因此进入交换器前必须充分曝气。自然曝气夏季约需1 d，冬季需3 d以上，如急用可煮沸、搅拌、曝气并冷却后使用。湖水、河水和塘水作为原水应仿照自来水先做沉淀、过滤等净化处理。含有大量矿物质、硬度很高的井水应先经蒸馏或电渗析等步骤去除大量无机盐，以延长树脂使用周期。

（三）特殊要求的纯水

在分析某些指标时，对分析过程中所用的纯水中这些指标的含量应越低越好，这就需要满足某些特殊要求的纯水，例如，无氯水、无氨水、无二氧化碳水、无铅（重金属）水、无砷水、无酚水，以及不含有机物的蒸馏水等，制取方法可查阅有关资料。

二、试剂与试液

实验室中所用试剂、试液应根据实际需要，合理选用相应的规格，按规定浓度和需要量正确配制。试剂和配好的试液需按规定要求妥善保存，注意空气、温度、光、杂质等影响。另外要注意保存时间，一般浓溶液稳定性较好，稀溶液稳定性较差。通常，较稳定的试剂，其10^{-3} mol/L溶液可储存一个月以上，10^{-4} mol/L溶液只能储存一周，而10^{-5} mol/L溶液需当天配制，故许多试液常配成浓的储备液，临用时稀释成所需浓度。配制溶液均需注明配制日期和配制人员，以备查核追溯。由于各种原因，有时需对试剂进行提纯和精制，以保证分析质量。

一般化学试剂分为三级，其规格见表10-4。

表10-4　化学试剂的规格

级别	名称	代号	标志颜色	某些国家通用等级和符号	俄罗斯的等级和符号
一级品	保证试剂、优级纯	GR	绿色	GR	化学纯 х·ч
二级品	分析试剂、分析纯	AR	红色	AR	分析纯 ч·д·А
三级品	化学纯	CP	蓝色	CP	纯 ч

一级品试剂用于精密的分析工作，在环境分析中用于配制标准溶液；二级品试剂常用于配制定量分析中的普通试液。如无注明，环境监测所用试剂均应为二级或二级以上；三级试剂只能用于配制半定量、定性分析中的试液和清洁液等。

质量高于一级品的高纯试剂（超纯试剂）目前国际上也无统一的规格，常以“9”的数目表示产品的纯度。在规格栏中标以 4 个 9，5 个 9，6 个 9 等。4 个 9 表示纯度为 99.99%，杂质总含量不大于 0.01%。5 个 9 表示纯度为 99.999%，杂质总含量不大于 0.001%。6 个 9 表示纯度为 99.999 9%，杂质总含量不大于 0.000 1%，依此类推。

其他表示方法有：高纯物质（EP）、基准试剂（PT）、pH 基准缓冲物质、色谱纯试剂（GC）、实验试剂（LR）、指示剂（Ind）、生化试剂（BR）、生物染色剂（BS）和特殊专用试剂等。

三、实验室的环境条件

实验室空气中如含有固体、液体的气溶胶和污染气体，对痕量分析和超痕量分析会产生较大误差。例如，在一般通风橱中蒸发 200 g 溶剂，可得 6 mg 残留物，若在清洁空气中蒸发则降至 0.08 mg。因此痕量和超痕量分析及某些高灵敏度的仪器，应在超净实验室中进行或使用。超净实验室中空气清洁度常采用 100 号。这种清洁度是根据悬浮物颗粒的大小和数量多少分类的，具体见表 10-5。

表 10-5 空气清洁度的分类

清洁度分类	工作面上最大污染颗粒物数/（个·m^{-2}）	颗粒直径/μm
100	100	≥0.5
	0	≥5.0
10 000	10 000	≥0.5
	65	≥5.0
100 000	100 000	≥0.5
	700	≥5.0

要达到清洁度为 100 号标准，空气进口必须用高效过滤器过滤。高效过滤器效率为 85%~95%。对直径为 0.5~5.0 μm 颗粒物的过滤效率为 85%，对直径大于 5.0 μm 颗粒物的过滤效率为 95%。超净实验室一般较小，约 12 m^2，并有缓冲室，四壁涂环氧树脂油漆，桌面用聚四氟乙烯或聚乙烯膜，地板用整块塑料地板，门窗密闭，采用空调、室内略带正压，通风橱用层流。

没有超净实验室条件的可采用相应措施。例如，样品的预处理、蒸干、消化等操作最好在专门的毒气柜内进行，并与一般实验室、仪器室分开。几种分析同时进行时应注意防止相互交叉污染。

四、实验室的管理及岗位责任制

监测质量的保证是以一系列完善的管理制度为基础的。严格执行科学的管理制度是评定一个实验室的重要依据。

（一）对监测分析人员的要求

（1）监测分析人员应具有相当于中专以上的文化水平，经培训、考试合格，方能承担监测分析工作。

（2）熟练地掌握本岗位的监测分析技术，对承担的监测项目要做到理解原理、操作正确、严守规程、准确无误。

（3）接受新项目前，应在测试工作中达到规定的各种质量控制实验要求，才能进行项目的监测。

（4）认真做好分析测试前的各项技术准备工作，实验用水、试剂、标准溶液、器皿、仪器等均应符合要求，方能进行分析测试。

（5）负责填报监测分析结果，做到书写清晰、记录完整、校对严格、实事求是。

（6）及时地完成分析测试后的实验室清理工作，做到现场环境整洁，工作交接清楚，做好安全检查。

（7）树立高尚的科研和实验道德，热爱本职工作，钻研科学技术，培养科学作风，谦虚谨慎，遵守劳动纪律，搞好团结协作。

（二）对监测质量保证人员的要求

环境监测站内要有质量保证归口管辖部门或指定专人（专职或兼职）负责监测质量保证工作。监测质量保证人员应熟悉质量保证的内容、程序和方法，了解监测环节中的技术关键，具有有关的数理统计知识，协助监测站的技术负责人员进行以下各项工作：

（1）负责监督和检查环境监测质量保证各项内容的实施情况。

（2）按隶属关系定期组织实验室内及实验室间分析质量控制工作，向上级单位报告质量保证工作执行情况，并接受上级单位的有关工作部署、安排组织实施。

（3）组织有关的技术培训和技术交流，帮助解决所辖站有关质量保证方面的技术问题。

（三）实验室安全制度

（1）实验室内需设各种必备的安全设施（通风橱、防尘罩、排气管道及消防器材等），并应定期检查，保证随时可供使用。使用电、气、水、火时，应按有关使用规则进行操作，保证安全。

（2）实验室内各种仪器、器皿应有规定的放置处所，不得任意堆放，以免错拿错用，造成事故。

（3）进入实验室应严格遵守实验室规章制度，尤其是使用易燃、易爆和剧毒试剂时，必须遵照有关规定进行操作。实验室内不得吸烟、会客、喧哗、吃零食或私用电器等。

（4）下班时要有专人负责检查实验室的门、窗、水、电、煤气等，切实关好，不得疏忽大意。

（5）实验室的消防器材应定期检查，妥善保管，不得随意挪用。一旦实验室发生意外事故，应迅速切断电源、火源，立即采取有效措施，及时处理，并上报有关领导。

（四）药品使用管理制度

（1）实验室使用的化学试剂应有专人负责管理，分类存放，定期检查使用和管理情况。

（2）易燃、易爆物品应存放在阴凉通风的地方，并有相应安全保障措施。易燃、易爆试剂要随用随领，不得在实验室内大量保存。保存在实验室内的少量易燃品和危险品应严格控制、加强管理。

(3) 剧毒试剂应有专人负责管理,加双锁存放,经批准后方可使用,使用时由两人共同称量,登记用量。

(4) 取用化学试剂的器皿(如药匙、量杯等)必须分开,每种试剂用一件器皿,至少洗净后再用,不得混用。

(5) 使用氰化物时,切实注意安全,不在酸性条件下使用,并严防溅洒沾污。氰化物废液必须经处理再倒入下水道,并用大量流水冲稀。其他剧毒试液也应注意经适当转化处理后再行清洗排放。

(6) 使用有机溶剂和挥发性强的试剂的操作应在通风良好的地方或在通风橱内进行。任何情况下,都不允许用明火直接加热有机溶剂。

(7) 稀释浓酸试剂时,应按规定要求操作和储存。

(五) 仪器使用管理制度

(1) 各种精密贵重仪器及贵重器皿(如铂器皿和玛瑙研钵等)要有专人管理,分别登记造册、建卡立档。仪器档案应包括仪器说明书、验收和调试记录、仪器的各种初始参数,定期保养维修、检定、校准及使用情况的登记记录等。

(2) 精密仪器的安装、调试、使用和保养维修均应严格遵照仪器说明书的要求。上机人员应该考核。考核合格方可上机操作。

(3) 使用仪器前应先检查仪器是否正常。仪器发生故障时,应立即清查原因,排除故障后方可继续使用,严禁仪器带病运转。

(4) 仪器用完之后,应将各部件恢复到所要求的位置,及时做好清理工作,盖好防尘罩。

(5) 仪器的附属设备应妥善安放,并经常进行安全检查。

(六) 样品管理制度

(1) 由于环境样品的特殊性,要求样品的采集、运送和保存等各环节都必须严格遵守有关规定,以保证其真实性和代表性。

(2) 监测站的技术负责人应和采样人员、测试人员共同议定详细的工作计划,周密地安排采样和实验室测试间的衔接、协调,以保证自采样开始至结果报出的全过程中,样品都具有合格的代表性。

(3) 样品容器除一般情况外的特殊处理,应由实验室负责进行。对于需在现场进行处理的样品,应注明处理方法和注意事项,所需试剂和仪器应准备好,同时提供给采样人员。对采样有特殊要求时,应对采样人员进行培训。

(4) 样品容器的材质要符合监测分析的要求,容器应密塞、不渗不漏。

(5) 样品的登记、验收和保存要按以下规定执行:

① 采好的样品应及时贴好样品标签,填写好采样记录。将样品连同样品登记表、送样单在规定的时间内送交指定的实验室。填写样品标签和采样记录需使用防水墨汁,严寒季节圆珠笔不宜使用时,可用铅笔填写。

② 如需对采集的样品进行分装,分样的容器应和样品容器材质相同,并填写同样的样品标签,注明“分样”字样。同时对“空白”和“副样”也都要分别注明。

③ 实验室应有专人负责样品的登记、验收,其内容如下:样品名称和编号;样品采集点的详细地址和现场特征;样品的采集方式,是定时样、不定时样还是混合样;监测分析项目;样品保存所用保存剂的名称、浓度和用量;样品的包装、保管状况;采样日期和时间;采样人、

送样人及登记验收人签名。

④ 样品验收过程中，如发现编号错乱、标签缺损、字迹不清、监测项目不明、规格不符、数量不足，以及采样不合要求者，可拒收并建议补采样品。如无法补采或重采，应经有关领导批准方可收样，完成测试后，应在报告中注明。

⑤ 样品应按规定方法妥善保存，并在规定时间内安排测试，不得无故拖延。

⑥ 采样记录、样品登记表、送样单和现场测试的原始记录应完整、齐全、清晰，并与实验室测试记录汇总保存。

第五节　监测数据的结果表述和统计检验

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及操作人员的技术水平，测量值与真值之间常存在差异；环境污染的流动性、变异性及与时空因素的关系，使某一区域的环境质量由许多因素综合决定；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数理统计处理。

一、数据的处理和结果表述

监测数据按数理统计进行处理及表述，注意以下问题。

（一）数据修约规则

在同一份报告中应按规定保留有效数字位数，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。

（二）可疑数据的取舍

与正常数据不是来自同一分布总体、明显歪曲实验结果的测量数据，称为离群数据。可能会歪曲实验结果，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量结果更符合客观实际。正确数据总有一定的分散性，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。

测量中若发现明显的系统误差和过失，则由此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. 狄克松（Dixon）检验法

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

（1）将一组测量数据按从小到大的顺序排列为 $x_1, x_2, \cdots, x_n$，x_1 和 x_n 分别为最小可疑值和最大可疑值。

（2）按表 10-6 中的计算式求 Q 值。

（3）根据给定的显著性水平（α）和样本容量（n），从表 10-7 查得临界值（Q_α）。

（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 10-6 狄克松检验法 Q 值计算式

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	$Q=\frac{x_3-x_1}{x_{n-2}-x_1}$	$Q=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_3}$

表 10-7 狄克松检验法临界值(Q_α)

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】 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 $x_1=14.65$,$n=10$,$x_2=14.90$,$x_{n-1}=15.01$,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 10-7,当 $n=10$,给定显著性水平 $\alpha=0.01$ 时,$Q_{0.01}=0.597$。

$Q>Q_{0.01}$,故最小值 14.65 为离群值,应予剔除。

检验最大值 $x_n=15.02$,有

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

查表 10-7 可知,$Q_{0.05}=0.477$。

$Q<Q_{0.05}$,故最大值 15.02 为正常值。

2. 格鲁布斯(Grubbs)检验法

此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的一致性和剔除一组测量值中的离群值,方法如下:

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

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

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

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

$$T = \frac{\bar{x}_{max} - \bar{\bar{x}}}{s_{\bar{x}}} \tag{10-2}$$

可疑均值为最小均值($\bar{x}_{min}$)时,按下式计算统计量(T):

$$T = \frac{\bar{\bar{x}} - \bar{x}_{min}}{s_{\bar{x}}} \tag{10-3}$$

(4) 根据测量值组数和给定的显著性水平(α),从表 10-8 查得临界值(T_α)。

(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 10-8　格鲁布斯检验法临界值(T_α)

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】 10个实验室分析同一样品，各实验室5次测量的平均值按从小到大的顺序排列为：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

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

当 $l=10$，给定显著性水平 $\alpha=0.05$ 时，查表10-8得临界值 $T_{0.05}=2.176$。

因 $T<T_{0.05}$，故5.39为正常均值，即均值为5.39的一组测量值为正常值。

（三）监测结果的表述

对一个样品某一指标的测定，其结果表达方式一般有如下几种：

1. 用算术平均值（$\bar{x}$）表示测量结果与真值的集中趋势

测量过程中排除系统误差和过失后，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，但实际测量次数有限。因此样本的算术平均值表示测量结果与真值的集中趋势，是表达监测结果的最常用的方式。

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

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

3. 用（$\bar{x}\pm s$，CV）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量结果之间，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的测量结果之间的差异。

（四）均值置信区间和 t 值

均值置信区间用于考察样本均值（$\bar{x}$）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，95.44%的数据在 $\mu\pm2\sigma$ 区间等。正态分布理论是从大量数据中得出的。从同一总体中随机抽取足够量的大小相同的样本，并对它们测量得到一批样本均值，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）的增大而趋向于正态分布。

样本均值的均值符号为 $\bar{\bar{x}}$，样本均值的标准偏差符号为 $s_{\bar{x}}$。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：

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

由于总体标准偏差不可知，故只能用样本标准偏差来代替，即

$$s_{\bar{x}}=\frac{s}{\sqrt{n}} \tag{10-4}$$

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，其数值越小则样本均值越接近总体均值，以样本均值代表总体均值的可靠性就越大；反之，均值标准偏差越大，则样本均值的代表性越不可靠。

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：

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

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

根据正态分布的对称性特点，应写成：

$$\mu=\bar{x}\pm t\frac{s}{\sqrt{n}} \tag{10-5}$$

式中右边的 $\bar{x}$、s 和 n 通过测量可得，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 10-9。由表可知，当 n（自由度 $n'=n-1$）一定，要求置信度越大则 t 值越大，其结果的数值范围越大。而置信度一定时，n 越大 t 值越小，结果的数值范围越小。置信度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，则数值范围的区间为[$-\infty$，$+\infty$]。通常采用 90%～95%置信度[P（双侧概率）对应为 0.10～0.05]。

表 10-9　t 值　表

自由度（n'）	P（双侧概率）				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
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

续表

自由度(n')	P(双侧概率)				
	0.200	0.100	0.050	0.020	0.010
14	1.35	1.76	2.14	2.62	2.98
15	1.34	1.75	2.13	2.60	2.95
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
自由度(n')	0.100	0.050	0.025	0.010	0.005
	P(单侧概率)				

【例】 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：$n'=n-1=3$。

置信度为90%时，查表得 $t=2.35$，则

$$\mu=15.30\pm2.35\times\frac{0.10}{\sqrt{4}}(\text{mg/L})$$

$$\approx15.30\pm0.12(\text{mg/L})$$

即 90%的可能为 15.18~15.42 mg/L。

同理，置信度为 95%时，查表得 $t=3.18$，则

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

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

即 95%的可能为 15.14~15.46 mg/L。

【例】 某一含氯化物的标准水样，质量浓度为 110 mg/L，以银量法测定 5 次，测得质量浓度为 112 mg/L、115 mg/L、114 mg/L、113 mg/L、115 mg/L，求：算术平均值、几何平均值、中位数、绝对误差、相对误差、绝对偏差、平均偏差、极差、样本差方和、方差、标准偏差和相对标准偏差（变异系数）。

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

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

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

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

中位数 $= 114(\text{mg/L})$

以 x_i 为 112(mg/L)，x_t 为 110(mg/L) 为例：

绝对误差 $x_i - x_t = 112-110(\text{mg/L})$

$= 2(\text{mg/L})$

相对误差 $= \frac{x_i - x_t}{x_t} \times 100\% = \frac{112-110}{110} \times 100\% = 1.82\%$

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 $\bar{d} = \frac{1}{5}(|112-113.8|+|115-113.8|+\cdots+|115-113.8|)(\text{mg/L})$

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

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

样本差方和 $S = (112-113.8)^2+(115-113.8)^2+(114-113.8)^2+$

$(113-113.8)^2+(115-113.8)^2[(\text{mg/L})^2]$

$= (-1.8)^2+(1.2)^2+(0.2)^2+(-0.8)^2+(1.2)^2$

$= 6.8[(\text{mg/L})^2]$

方差 $s^2 = \frac{1}{n-1}S$

$= \frac{1}{4} \times 6.8[(\text{mg/L})^2]$

$= 1.7[(\text{mg/L})^2]$

标准偏差 $s = \sqrt{s^2}$

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

相对标准偏差（变异系数）$CV = \frac{1.3}{113.8} \times 100\%$

$= 1.1\%$

二、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，甚至是完全不了解的，例如，测量值的总体均值是否等于真值；某种方法经过改进，其精密度是否发生变化等，这就需要统计检验。下面讨论两均值差异的显著性检验（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的均值之间存在差异。在实验室质量考核中，对标准样品的实际测量均值与其保证值之间的差异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 值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，亦即两均值无显著性差异；如其概率很小，即此差异属于抽样误差的可能性很小，因而两均值有显著性差异。

t 检验判断的通则是：

当 $t<t_{0.05(n')}$，即 $P>0.05$，均值无显著性差异；

当 $t_{0.05(n')}\leqslant t<t_{0.01(n')}$，即 $0.01<P\leqslant 0.05$，均值有显著性差异；

当 $t\geqslant t_{0.01(n')}$，即 $P\leqslant 0.01$，均值有非常显著性的差异。

（一）样本均值与总体均值差异的显著性检验

【例】 某含铁标准物质，已知铁的总体均值（保证值）为 1.06%，对其 10 次测量的平均值为 1.054%，标准偏差为 0.009%，检验测定的样本均值与总体均值之间有无显著性差异。

解：$\mu=1.06\%$，$\bar{x}=1.054\%$，$n=10$

$n'=10-1=9$，$s=0.009\%$

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

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

$|t|=2.11$

查 $t_{0.05(9)}=2.26$

$|t|=2.11<2.26=t_{0.05(9)}$

$P>0.05$

即样本均值与总体均值之间无显著性差异，测量正常。

（二）两种测量方法的显著性检验

【例】 为比较用双硫腙分光光度法和冷原子吸收光谱法测量水中的汞含量（省略单位），由六个合格实验室测量同一水样，结果如下表所示，问两种测量方法的可比性如何？

方法	1	2	3	4	5	6	合计
双硫腙分光光度法	4.07	3.94	4.21	4.02	3.98	4.08	
冷原子吸收光谱法	4.00	4.04	4.10	3.90	4.04	4.21	
差值 x_i	0.07	−0.10	0.11	0.12	−0.06	−0.13	0.01
x_i^2	0.004 9	0.010 0	0.012 1	0.014 4	0.003 6	0.016 9	0.061 9

解：

$$\bar{x}=\frac{0.01}{6}=0.0017$$

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

$$=\sqrt{\frac{0.0619-\frac{(0.01)^2}{6}}{6-1}}$$

$$=0.111$$

$$s_{\bar{x}}=\frac{s}{\sqrt{n}}=\frac{0.111}{\sqrt{6}}=0.0453$$

$$t=\frac{|\bar{x}-0|}{s_{\bar{x}}}=\frac{0.0017}{0.0453}=0.0375$$

查表得 $t_{0.05(5)}=2.57$

$$t=0.0375<2.57=t_{0.05(5)}$$

$$P>0.05$$

无显著性差异，即两种测量方法的可比性很好。

第六节　实验室质量保证

监测的质量保证从大的方面可分为采样系统和测量系统两部分。实验室质量保证是测量系统中的重要部分，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符合一定要求。

一、名词解释

（一）准确度

准确度是一个特定的分析程序所获得的分析结果（单次测量值和重复测量值的平均值）与假定的或公认的真值之间符合程度的量度。它是反映分析方法或测量系统存在的系统误差和随机误差两者的综合指标，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，测定其加标回收率，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，其计算式为：

$$\text{加标回收率}=\frac{\text{加标样品测量值}-\text{样品测量值}}{\text{加标量}}\times 100\% \qquad (10-6)$$

所以，通常加入标准物质的量应与待测物质的含量水平接近，因为加入标准物质量的大小对加标回收率有影响。

（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量值的一致程度，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，常遇到如下术语：

1. 平行性

平行性是指在同一实验室中，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品测量的结果之间的符合程度。

2. 重复性

重复性是指在同一实验室内，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量结果之间的符合程度。

3. 再现性

再现性是指在不同实验室（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量的结果之间的符合程度。

通常实验室内精密度是指平行性和重复性的总和；而实验室间精密度（即再现性），通常用分析标准物质的方法来确定。

（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含量待测物质的变化所引起响应量变化的程度，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。灵敏度随实验条件而变。标准曲线的直线部分以下式表示：

$$A = kc + a \tag{10-7}$$

式中：A——仪器的响应量；

c——待测物质的浓度；

a——标准曲线的截距；

k——方法的灵敏度，k 值越大，说明方法灵敏度越高。

在原子吸收光谱法中，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”称为特征浓度，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量，是指用蒸馏水代替样品的测量。其所加试剂和操作步骤与实验测量完全相同。空白试验应与样品测量同时进行，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、环境及操作过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量的综合影响，在每次测量时，均做空白试验，空白试验所得的响应值称为空白试验值。对空白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、空白试剂、量器和容器是否沾污，仪器的性能及环境状况等。

（五）校准曲线

校准曲线是用于描述待测物质浓度或含量与相应测量仪器的响应量或其他指示量之

间定量关系的曲线。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的分析步骤完全相同)和“标准曲线”(绘制校准曲线的标准溶液的分析步骤与样品的分析步骤相比有所省略,如省略样品的预处理)。

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

(六) 检出限

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

检出限有几种规定,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 相对应的浓度为检出限。

(2) 气相色谱法中规定检测器产生的响应信号为噪声信号两倍时的量。最小检出浓度是指检出限与进样量(体积)之比。

(3) 离子选择电极法规定某一方法标准曲线的直线部分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即为检出限。

(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,样品浓度的一次测量值与零浓度样品的一次测量值有显著性差异者,即为检出限(L)。当空白测量次数 n 大于 20 时:

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

式中:s_{wb}——空白平行测量(组内)标准偏差。

(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含量;测定上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大浓度或含量。

最佳测定范围又叫有效测定范围,指在测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。

方法适用范围是指某一特定方法测定下限至测定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

实验室内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质量控制图来控制质量。质量控制图的基本原理由 W.A.Shewart 提出,他指出,每个方法都存在着差异,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,运用数理统计的方法,可以判断这个结果是异常的、不可信的。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。

在实验室工作中每项分析工作都由许多操作步骤组成,测量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判断。

对经常性的分析项目，用质量控制图来控制质量。编制质量控制图的基本假设是：测量结果在受控的条件下具有一定的精密度和准确度，并服从正态分布。若一个控制样品，则用一种方法，由同一个分析人员在一定时间内进行分析，积累一定量数据。如这些数据达到规定的精密度、准确度（即处于控制状态），则以其结果的统计值-分析次序编制质量控制图。在以后的经常性分析过程中，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 10-2。

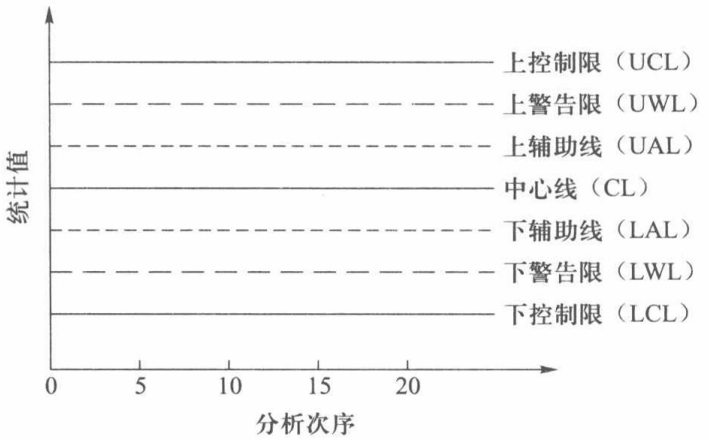


图 10-2 质量控制图的基本组成

预期值——图中的中心线。

目标值——图中上、下警告限之间的区域。

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、下各一条线，在中心线两侧与上、下警告限之间各一半处。

1. 均值质量控制图（$\bar{x}$ 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（如每天分析一次平行样品）重复测定，至少积累 20 个数据（不可将 20 个重复实验同时进行，或一天分析两次及两次以上），按下列公式计算总均值（$\bar{\bar{x}}$）、标准偏差（s）（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）、平均极差（$\bar{R}$）等。

$$\bar{x}_i = \frac{x_i + x_i'}{2} \quad \bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n} \tag{10-8}$$

$$s = \sqrt{\frac{\sum \bar{x}_i^2 - \frac{(\sum \bar{x}_i)^2}{n}}{n-1}} \tag{10-9}$$

$$R_i = |x_i - x_i'| \quad \bar{R} = \frac{\sum R_i}{n} \tag{10-10}$$

以分析次序为横坐标，相应测定结果的统计值为纵坐标作图。同时作有关控制线。

中心线——按总均值 $\bar{\bar{x}}$ 绘制。

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。

在绘制均值质量控制图时，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，则表示数据失控，此图不适用。

均值质量控制图绘制后，应标明绘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。

均值质量控制图的使用方法：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（$\bar{x}_i$）点在均值质量控制图上，根据下列规定检验分析过程是否处于控制状态。

（1）如果此点在上、下警告限之间的区域内，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，则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）如果此点落在上、下控制限之外，则表示测定过程“失控”，应立即检查原因，予以纠正。环境样品应重新测定。

（4）如果遇到7点连续上升或下降（虽然数值在控制状态），则表示测定有“失控”倾向，应立即查明原因，予以纠正。

（5）即使过程处于控制状态，也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。

当控制样品测定结果积累更多以后，这些结果可以和原始结果一起重新计算总均值、标准偏差，再校正原来的均值质量控制图。

【例】　某一铜的控制水样，累积测定20个平行样品，其测定结果见表10-10，试作均值质量控制图。

表10-10　铜的控制水样测定结果　　单位：mg/L

序号	$\bar{x}_i$	序号	$\bar{x}_i$	序号	$\bar{x}_i$	序号	$\bar{x}_i$	序号	$\bar{x}_i$
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 $\bar{\bar{x}}=\dfrac{\sum \bar{x}_i}{n}$

$=0.254(\text{mg/L})$

标准偏差

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

$=0.019(\text{mg/L})$

$$\bar{\bar{x}}+s=0.273(\text{mg/L}) \quad \bar{\bar{x}}-s=0.235(\text{mg/L})$$

$$\bar{\bar{x}}+2s=0.292(\text{mg/L}) \quad \bar{\bar{x}}-2s=0.216(\text{mg/L})$$

$$\bar{\bar{x}}+3s=0.311(\text{mg/L}) \quad \bar{\bar{x}}-3s=0.197(\text{mg/L})$$①

根据以上数据作均值质量控制图，见图 10-3。

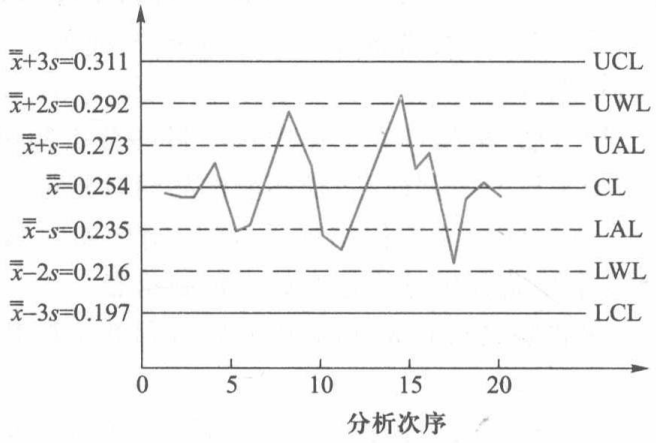


图 10-3 均值质量控制图

【例】 用二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷时，测得空白试验值如表 10-11 所示，作空白试验的均值质量控制图。

表 10-11 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法测定砷的空白试验值 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
7	0.010	14	0.014		

解：据计算得

$\bar{\bar{x}}_b=0.010$，标准偏差 $s_b=0.003$；

上控制限——$\bar{\bar{x}}_b+3s_b=0.019$；

上警告限——$\bar{\bar{x}}_b+2s_b=0.016$；

上辅助线——$\bar{\bar{x}}_b+s_b=0.013$。

根据表 10-11 及计算数值作空白试验的均值质量控制图（见图 10-4）。空白试验的控制样品即试剂空白。因为空白试验值越小越好，所以空白试验的均值质量控制图中没有下控制限、下警告限和下辅助线，但仍留有小于 $\bar{\bar{x}}_b$ 的空白试验值的空间。当实测的空白试验值低于中心线且逐渐稳步下降时，说明试验水平有所提高，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。

① 为表示方便，其后计算中单位省略。

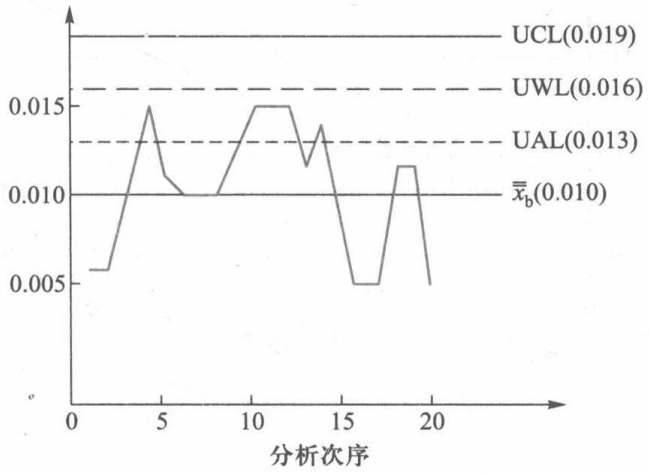


图 10-4　空白试验的均值质量控制图

以上为精密度质量控制图。

准确度质量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的影响，一般加标量应尽量与样品中待测物质含量相近；当样品中待测物质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质含量的 3 倍，加标后的测定值不得超出方法的测定上限。

【例】　用双硫腙分光光度法测定水中痕量汞，加标量为 0.4 mg/(100 mL)，测得加标回收率如表 10-12 所示，试作准确度质量控制图。

表 10-12　双硫腙分光光度法测定水中痕量汞的加标回收率

样品序号	加标回收率/%	样品序号	加标回收率/%	样品序号	加标回收率/%	样品序号	加标回收率/%
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，相应含痕量汞水样的加标回收率应为 89%～111%，表 10-12 数据全部合格。

平均加标回收率 $\bar{P}=\dfrac{\sum P}{n}=100.1\%$；

加标回收率标准偏差 $s_P=3.34\%$；

上、下辅助线 $\bar{P}\pm s_P$ 分别为 103.4%和 96.8%；

上、下警告限 $\bar{P}\pm 2s_P$ 分别为 106.8%和 93.4%；

上、下控制限 $\bar{P}\pm 3s_P$ 分别为 110.1%和 90.1%。

以此画成准确度质量控制图(如图 10-5)，落在 $\bar{P}\pm s_P$ 范围内的点是 15 个，占总数的 75%，故此准确度质量控制图合格。准确度质量控制图使用方法与前相同。

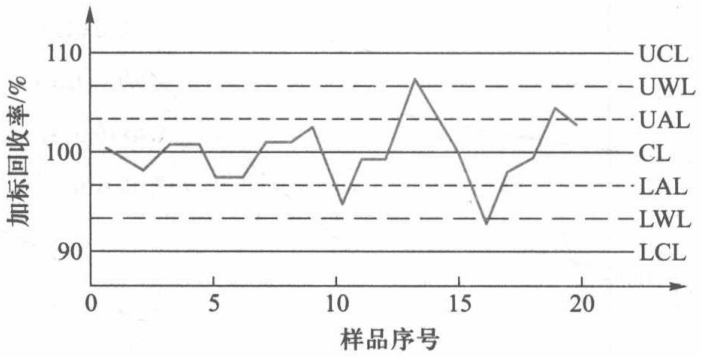


图 10-5 准确度质量控制图

2. 均值-极差质量控制图($\bar{x}$-R 图)

有时分析平行样的均值 $\bar{x}$ 与总体均值很接近,但极差较大,显然属于质量较差。而采用均值-极差质量控制图就能同时考察均值和极差的变化情况。

$\bar{x}$-R 图包括以下内容:

均值质量控制图部分:

中心线——$\bar{\bar{x}}$

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

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

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

极差质量控制图部分:

上控制限——$D_4\bar{R}$;

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

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

下控制限——$D_3\bar{R}$。

系数 A_2、D_3、D_4 可从表 10-13 查出。

表 10-13 $\bar{x}$-R 图系数(每次测 n 个平行样品)

n	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

因为极差越小越好,故极差质量控制图部分没有下警告限和下辅助线,但仍有下控制限。在使用过程中,若 R 值稳定下降,至 $R \approx D_3\bar{R}$(即接近下控制限),则表明测定精密

度已有提高，原 $\bar{x}-R$ 图失效，应根据新的测定值重新计算各相应统计量，改绘新的 $\bar{x}-R$ 图（图10-6）。

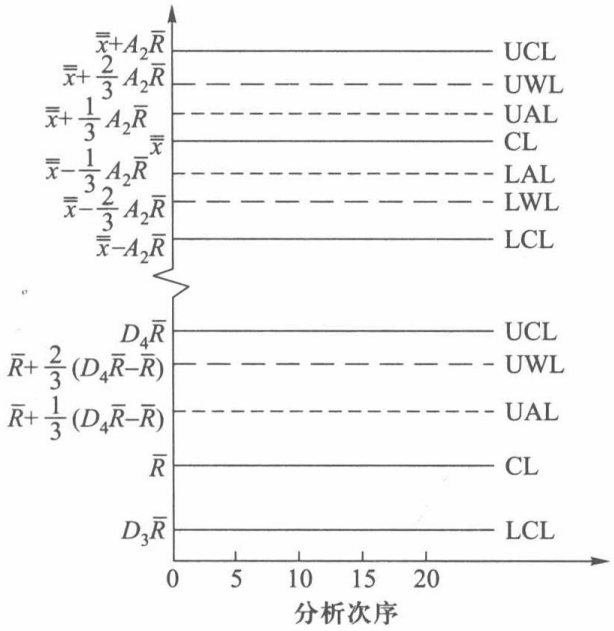


图 10-6　$\bar{x}-R$ 图

$\bar{x}-R$ 图使用原则也一样，只是 $\bar{x}$ 和 R 两者中任意一个超出控制限（不包括极差质量控制图部分的下控制限），即认为“失控”，故其灵敏度较单纯的均值质量控制图或极差质量控制图高。

【例】　用镉试剂分光光度法测镉。以质量浓度为 1 mg/L 的控制样品每次做两个平行测定，其结果如表 10-14 所示，据此绘制 $\bar{x}-R$ 图。

解：根据每次平行样品数据 x_i 和 x_i' 计算平均值（$\bar{x}_i$）和极差（R_i）并填于表 10-14。

表 10-14　镉试剂分光光度法测镉的结果　　单位：mg/L

序号	x_i	x_i'	$\bar{x}_i$	R_i	序号	x_i	x_i'	$\bar{x}_i$	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 $\bar{\bar{x}}=\dfrac{\sum \bar{x}_i}{n}=0.98$

标准偏差 $s=0.016$

变异系数 $CV=\frac{s}{\bar{\bar{x}}}\times 100\%$

$=1.63\%$

平均极差 $\overline{R}=\frac{\sum \overline{R}_i}{n}=0.042$

镉的监测方法中规定当镉质量浓度大于 0.1 mg/L 时，CV≤4%，故上述数据“合格”。

均值质量控制图部分上、下控制限为 $\bar{\bar{x}}\pm A_2\overline{R}$，分别为 1.06 和 0.90；

均值质量控制图部分上、下警告限为 $\bar{\bar{x}}\pm\frac{2}{3}A_2\overline{R}$，分别为 1.03 和 0.93；

均值质量控制图部分上、下辅助线为 $\bar{\bar{x}}\pm\frac{1}{3}A_2\overline{R}$，分别为 1.006 和 0.954；

极差质量控制图部分上控制限为 $D_4\overline{R}=0.14$；

极差质量控制图部分上警告限为 $\overline{R}+\frac{2}{3}(D_4\overline{R}-\overline{R})=0.11$；

极差质量控制图部分上辅助线为 $\overline{R}+\frac{1}{3}(D_4\overline{R}-\overline{R})=0.074$；

极差质量控制图部分下控制限为 $D_3\overline{R}=0$

据此绘成 $\bar{x}-R$ 图（如图 10-7 所示）。

由于实际样品浓度是变化的，而 $\bar{x}-R$ 图中 R 值随浓度变化而改变，需要绘制一系列不同浓度水平的极差质量控制图。在使用极差质量控制图时最关心的是 R 值是否超出上控制限，故可将每一监测项目整理成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质量控制是很方便实用的，见表 10-15。

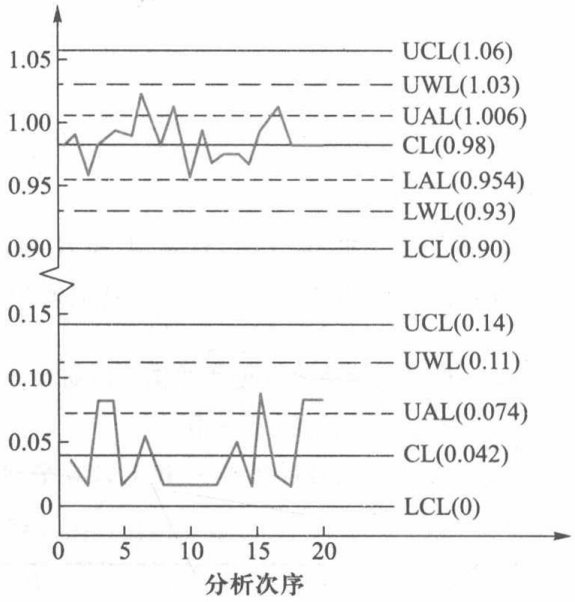


图 10-7 $\bar{x}-R$ 图

表 10-15 某些项目平行样品测定的临界限（R_c）参考表

项目	质量浓度范围	上控制限（UCL）	临界限（R_c）
BOD_5/（mg·L^{-1}）	1~20	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

续表

项目	质量浓度范围	上控制限(UCL)	临界限(R_c)
$\rho(Cr)/(\mu g \cdot L^{-1})$	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
$\rho(Cu)/(\mu g \cdot L^{-1})$	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

实验室内两平行样品允许误差没有规定的可参照下表：

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

3. 多样质量控制图

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，可以采用多样质量控制图。其方法是配制一组浓度不同，但相差不大的控制样品，测定时将标准偏差视为常数，绘制质量控制图时，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 10-8。

以 0 作为中心线；

以±s 作为上、下辅助线；

以±2 s 作为上、下警告限；

以±3 s 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($|x_i-\bar{x}|$)，绘入图中并进行检验。

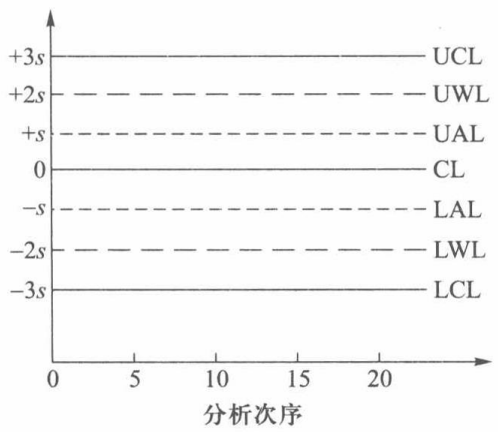


图 10-8　多样质量控制图

（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。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，因而当分析方法中某些问题尚难以发现时可采用以下方法：

1. 比较试验

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品进行平行分析，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——密码样品，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；测定空白平行样品，核查检出限；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作出评价，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，一级标准由中国环境监测总站将国家市场监督管理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，并经中国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。

当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及时恢复原封装,而不能继续保存者。

为了减小系统误差,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,必须用该方法与相应"标准方法"对几份样品进行比较试验,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,以便发现问题及时纠正。

测验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。计算每一浓度的平均值 $\bar{x}$ 和 $\bar{y}$,在方格坐标纸上画出 $\bar{x}$ 值的垂线和 $\bar{y}$ 值的水平线。将各实验室测定结果(x_i,y_i)点在图中,结果如图 10-9 所示,此图叫双样图,可以根据图形判断实验室间存在的误差。

根据随机误差的特点,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平均值的直线交点为圆心的圆,如图 10-9(a)所示。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,即测定点大多数分布在++或--象限内,形成一个与 y 轴正方向约成 45°倾斜的椭圆,如图 10-9(b)所示。根据此椭圆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。

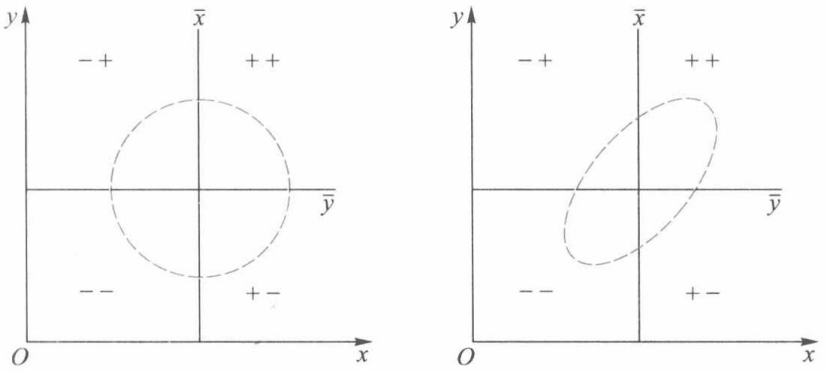


图 10-9　双样图

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误差的性质。处理的方法有:

1. 标准偏差分析

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：

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

式中在分母中乘以 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时会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 若 $s=s_r$，即总标准偏差只包含随机标准偏差，则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 值表。

③ 如 $F\leqslant F_{0.05(f_1,f_2)}$，则表明在 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。

第七节 标准分析方法和分析方法标准化

一、标准分析方法

一个项目的测定往往有多种可供选择的分析方法，这些方法的灵敏度不同，对仪器和操作的要求也不同；而且由于方法的原理不同，干扰因素也不同，甚至其结果的表示含义也不尽相同。当采用不同方法测定同一项目时就会产生结果不可比的问题，因此有必要进行分析方法标准化工作。标准方法的选定首先要达到所要求的检出限，其次能提供足够小的随机误差和系统误差，同时对各种环境样品能得到相近的准确度和精密度，当然也要考虑技术、仪器的现实条件和推广的可能性。

标准分析方法又称分析方法标准，是技术标准中的一种，它是一项文件，是权威机构对某项分析所作的统一规定的技术准则和各方面共同遵守的技术依据，它必须满足以下条件：

(1) 按照规定的程序编制。

(2) 按照规定的格式编写。

(3) 方法的成熟性得到公认。通过协作试验，确定了方法的误差范围。

(4) 由权威机构审批和发布。

编制和推行标准分析方法的目的是保证分析结果的重复性、再现性和准确度，不但要求

同一实验室的分析人员分析同一样品的结果要一致，而且要求不同实验室的分析人员分析同一样品的结果也要一致。

二、分析方法标准化

标准是标准化活动的结果，标准化工作是一项具有高度政策性、经济性、技术性、严密性和连续性的工作，开展这项工作必须建立严密的组织机构。由于这些机构所从事工作的特殊性，要求它们的职能和权限必须受到标准化条例的约束。

环境监测分析方法标准制订技术路线如图 10-10 所示。

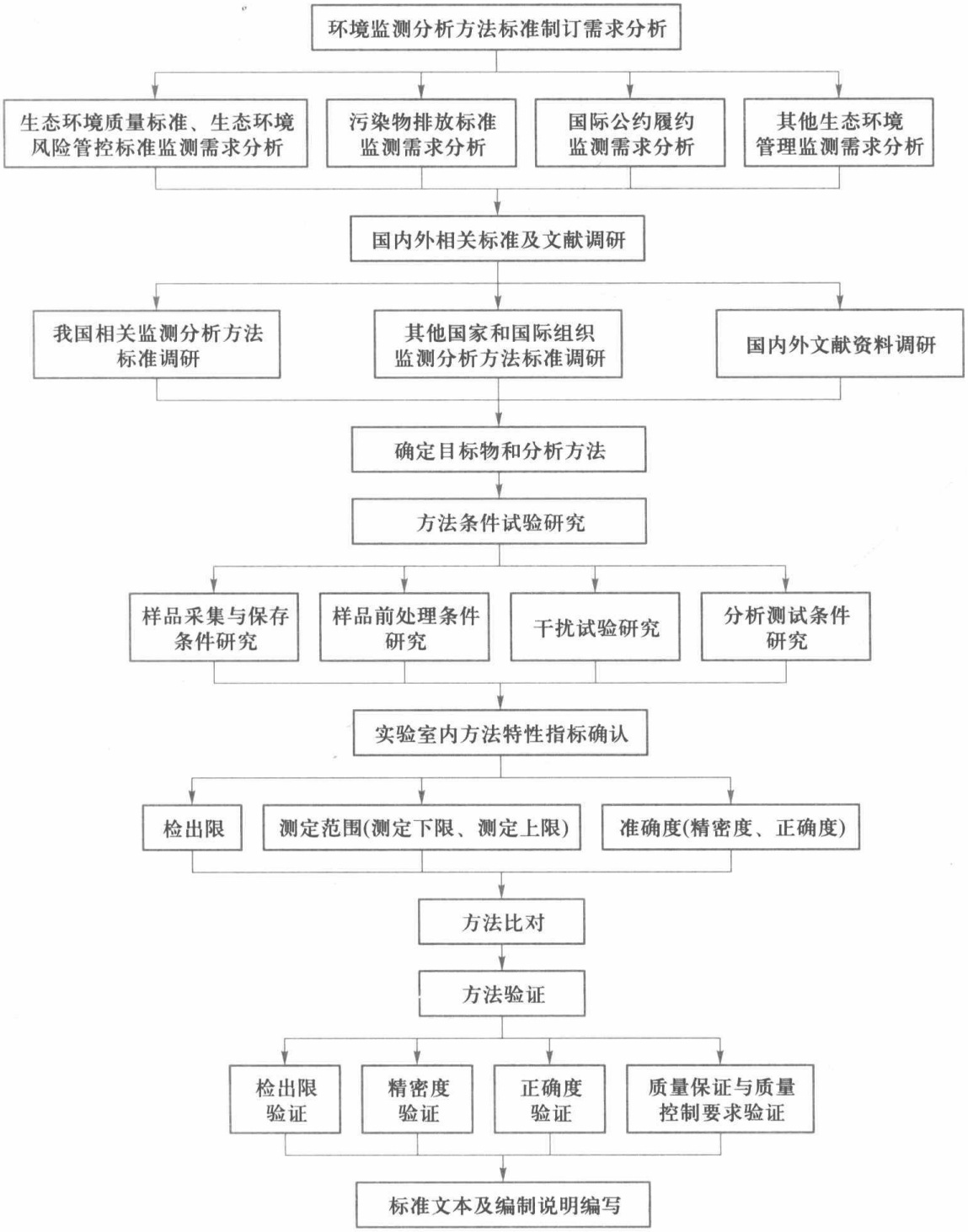


图 10-10　环境监测分析方法标准制订技术路线图

《国家生态环境标准制修订工作规则》(国环规法规[2020]4号)规定了标准制修订工作的进行程序如下:

(1) 编制项目计划的初步方案。

(2) 确定项目承担单位和项目经费,形成项目计划。

(3) 下达项目计划任务。

(4) 项目承担单位成立编制组,编制开题论证报告。

(5) 项目开题论证,确定技术路线和工作方案。

(6) 编制标准征求意见稿及编制说明。

(7) 对标准征求意见稿及编制说明进行技术审查。

(8) 公布标准公开征求意见稿,向有关单位及社会公众征求意见。

(9) 汇总处理意见,编制标准送审稿及编制说明。

(10) 对标准送审稿及编制说明进行技术审查。

(11) 编制标准报批稿及编制说明;

(12) 对标准进行行政审查;质量标准、风险管控标准和排放标准的行政审查包括司务会、部长专题会和部常务会审议;其他标准行政审查主要为司务会审议,必要时应经部长专题会、部常务会审议。

(13) 标准批准(编号)、发布。

(14) 标准正式文本出版。

(15) 项目文件材料归档。

(16) 国家生态环境标准制修订工作证书发放。

(17) 标准宣传、培训。

《环境监测分析方法标准制订技术导则》(HJ 168—2020)规定了环境监测分析方法标准制订的主要技术工作内容包括制订需求分析、国内外相关标准及文献调研、方法条件试验研究、实验室内方法特性指标确认、方法比对、方法验证,以及标准文本和编制说明编写,具体技术路线见图10-10。

三、监测实验室间的协作试验

协作试验是指为了一个特定的目的和按照预定的程序所进行的合作研究活动。协作试验可用于分析方法标准化、标准物质浓度定值、实验室间分析结果争议的仲裁和分析人员技术评定等工作。

分析方法标准化协作试验的目的是确定拟作为标准的分析方法在实际应用的条件下可以达到的精密度和准确度,制定实际应用中分析误差的允许界限,以作为方法选择、质量控制和分析结果仲裁的依据。

进行协作试验预先要制定一个合理的试验方案。并应注意下列因素:

1. 实验室的选择

参加协作试验的实验室要选择在地区和技术上有代表性,并具备参加协作试验的基本条件。如分析人员、分析设备等,避免选择技术太高和太低的实验室,实验室数目以多为好,一般要求5个以上。

2. 分析方法

选择成熟和比较成熟的分析方法，方法应能满足确定的分析目的，并已写成了较严谨的文件。

3. 分析人员

参加协作试验的实验室应指定具有中等技术水平的分析人员参加工作，分析人员应对被评价的方法具有实际经验。

4. 实验设备

参加协作试验的实验室要尽可能用已有的可互换的同等设备。各种量器、仪器等按规定校准，如同一实验有两人以上参加，除专用设备外，其他常用设备（如天平、玻璃器皿和分光光度计等）不得共用。

5. 样品的类型和含量

样品基体应有代表性，在整个试验期间必须均匀稳定。

由于精密度往往与样品中待测物质浓度水平有关，一般至少要包括高、中、低三种浓度。如要确定精密度随浓度变化的回归方程，则至少要使用 5 种不同浓度的样品。

只向参加协作试验的实验室分发必需的样品量，不得多余，样品中待测物质含量不应恰为整数或一系列有规则的数，作为商品或浓度值已为人所知的标准物质不宜作为方法标准化协作试验或考核人员的样品，使用密码样品可避免“习惯性”偏差。

6. 分析时间和测定次数

同一名分析人员至少要在两个不同的时间进行同一样品的重复分析。一次平行测定的平行样数目不得少于两个。每个实验室对每种含量的样品的总测定次数不应少于 6 次。

7. 协作试验中的质量控制

在正式分析以前要分发类型相似的已知样，让分析人员进行操作练习，取得必要的经验，以检查和消除实验室的系统误差。

协作试验设计不同，数据处理的方法也不尽相同。以方法标准化为例，一般的计算步骤是：

（1）整理原始数据，汇总成便于计算的表格；

（2）核查数据并进行离群值检验；

（3）计算精密度，并进行精密度与含量之间的相关性检验；

（4）计算允许误差；

（5）计算准确度。

第八节　环境标准物质/样品

一、基体和基体效应

在环境样品中，各种污染物的含量一般在 10^{-6} 或 10^{-9} 甚至 10^{-12} 级水平，而大量存在的其他物质则称为基体。

目前环境监测中所用的测定方法绝大多数是相对分析法，即将基准试剂或标准溶液与待测样品在相同条件下进行比较测定的一种方法。这种用“纯物质”配成的标准溶液与实

际环境样品间的基体差异很大。由于基体组成不同，因物理、化学性质差异而给实际测定中带来的误差，叫作基体效应。

二、标准物质/样品定义及其区别

标准物质/样品是符合相关技术要求，由国家标准化主管部门批准、发布的国家标准。

在我国分为标准物质和标准样品，在国际上标准物质和标准样品英文名称均为“reference material”，简称作 RM，由国际标准化组织标准物质委员会（ISO/REMCO）负责这一工作。国际标准化组织（ISO）将标准物质定义为这种物质具有一种或数种已被充分确定的性质，这些性质可以用于校准仪器或验证测量方法。RM 可以传递不同地点之间的测量数据（包括物理的、化学的、生物的或技术的）。RM 可以是纯的，也可以是混合的气体、液体或固体，甚至是简单的人造物质。在一批 RM 发放前，应确定其给定的一种或数种性质，以及足够的稳定性。通常在规定的不确定度范围内，适当小量的 RM 应该具备完整的 RM 的性质。ISO 还定义了具有证书的标准物质（certified reference material，CRM）这类标准物质应带有证书，在证书中应具备有关的特性值，使用和保存方法及有效期，证书由国家权威计量单位颁发。

美国国家标准与技术研究院（NIST）是国际上最早开始标准物质研究的权威机构，在环境监测领域，其研制了近 2 000 种标准物质，基本覆盖了所有类别。NIST 定义的标准物质称为标准参考物质（standard reference material，SRM），其中具有鉴定证书的也称为 CRM。标准物质的定值由下述 3 种方法之一获得：① 一种已知准确度的标准方法；② 两种以上独立可靠的方法；③ 一种专门设立的实验室协作网。SRM 主要用于：① 帮助发展标准方法；② 校正测量系统；③ 保证质量控制程序的长期完善。

（一）标准物质

在我国，计量系统将 RM 称为“标准物质”，其定义为具有一种或多种足够均匀并已经很好地确定其特性值的物质或材料，用于校准仪器、评价测量方法或确定物料的量值。标准物质是计量标准，可作为计量的传递。

我国的标准物质以 GBW 为代号，分为国家一级标准物质（GBW）和二级标准物质[GBW(E)]，国家一级标准物质应具备以下条件：

（1）用绝对测量法或两种以上不同原理的准确、可靠的测量方法进行定值。此外，亦可在多个实验室中分别使用准确可靠的方法进行协作定值。

（2）定值的准确度应具有国内最高水平。

（3）应具有国家统一编号的标准物质证书。

（4）稳定时间应在一年以上。

（5）应保证其均匀度在定值的精密度范围内。

（6）应具有规定的合格的包装形式。

（二）标准样品

在中国标准化协会下属的行业体系中，将 RM 称为“标准样品”。其定义为具有足够均匀的一种或者多种化学的、物理的、生物学的、工程技术的或感官的等性能特征，经过技术鉴定，并附有有关性能数据证书的一批样品。

标准样品由全国标准样品技术委员会组织和审查，国家市场监督管理局管理和发布。标准样品是为满足实施和制订标准的需要而制订的，一般只在标准所涉及的范围内使用。

标准样品是一种实物标准，不能作为计量的传递。我国的标准样品代号为 GSB。

我国对环境标准样品的研究始于 20 世纪 80 年代，主要为环境监测管理提供技术支撑，配套环境标准实施。截至 2019 年，我国现行有效的环境标准样品有 470 项，其中水环境标准样品 404 项，大气环境标准样品 41 项，土壤环境标准样品 18 项，固体废物标准样品 3 项，生物标准样品 4 项。

三、环境标准样品的应用

环境标准样品被广泛应用于环境监测，主要用于：

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

（2）校正并标定监测分析仪器，发展新的监测技术；

（3）在协作实验中用于评价实验室的管理效能和监测人员的技术水平，从而加强实验室提供准确、可靠数据的能力；

（4）把标准样品当作工作标准和监控标准使用；

（5）通过标准样品的准确度传递系统和追溯系统，可以实现国际同行间、国内同行间，以及实验室间数据的可比性和时间上的一致性；

（6）作为相对真值，标准样品可以用作环境监测的技术仲裁依据。

环境标准样品在使用过程中，应注意如下事项：

（1）对标准样品基体组成的选择：标准样品的基体组成与被测样品的组成越接近越好，这样可以消除方法基体效应引入的系统误差；

（2）标准样品准确度水平的选择：标准样品的准确度应比被测样品预期达到的准确度高 3~10 倍；

（3）标准样品浓度水平的选择：分析方法的精密度是被测样品浓度的函数，所以要选择浓度水平适当的标准样品；

（4）取样量的考虑：取样量不得小于标准样品证书中规定的最小取样量。

第九节　质量保证检查单和环境质量图

一、质量保证检查单

监测结果是采样人员、分析人员，以及负责汇集、整理、分析和解释数据的人员共同协作的产物。在大规模的工作中，往往有许多非全时工作人员和志愿人员参加，诸如采样、样品的保存和运输、试剂的配制等项工作，这些人员的工作能力是非常重要的。除了进行培训外，工作中采用质量保证检查单是一项有效的措施。质量保证检查单是根据监测中各个步骤列出的表格，工作人员在工作过程中及时填写，连同样品、分析数据一起交给负责汇集、整理的人员进行处理。

以美国艾奥瓦州环境质量部（DEQ）制定的质量保证检查单为例，空气监测中大容量采样器采样检查单由四部分组成：采样器的维护与布置，过滤介质的鉴定、制备和分析，标定，样品的核实、计算与报告。表 10-16、表 10-17 列出其中的两种。

表 10-16 空气监测中大容量采样器采样检查单
（滤纸鉴定、制备与分析部分）

调制处理环境的类型____干燥柜____空调室 1. 平衡时间____ h 2. 平衡时间的长短是否一致：是____否____ 3. 是否规定有允许的最短平衡时间：是____否____，若是，规定时间为____ h 4. 分析天平室有无温度、湿度控制：温度：有____无____，湿度：有____无____ 5. 如果使用空调室，相对湿度____，温度范围____到____，温度____ 6. 如果使用干燥柜，为进行可能的更换，多长时间检查一次干燥剂____ 关键因素：颗粒物的吸水性是不同的，美国国家环境保护局的研究结果表明，相对湿度为 80%时，其质量可增加 15%；相对湿度高于 55%时，湿度与质量之间有指数关系。滤纸应在相对湿度低于 50%的环境中平衡

表 10-17 空气监测中气体鼓泡采样检查单
（样品制备部分）

1. 制备吸收剂所用全部化学试剂是否均为 ACS[①]试剂纯或更纯的试剂：是____否____，所用蒸馏水是否符合制备吸收剂的要求：是____否____，若否，请予解释 主要因素：这些试剂影响所得吸收剂的质量 2. 制备吸收剂是否采用了美国《联邦记录》上的参考手续：是____否____，若否，请予解释有何困难 主要因素：《联邦记录》规定了制备吸收剂时拟采用的手续，因此偏离这些手续时必须提出充分证据，说明这种偏离是正当的 3. 吸收剂在使用前储存了多久____月 主要因素：吸收剂一般可稳定 6 个月，因此储存时间不应超过 6 个月 4. 吸收剂制备以后是否检查过 pH：是____否____，若是，其可用范围如何 质量控制点，当 pH 小于 3 或大于 5 时，吸收剂是不可用的，说明制备过程中存在问题 5. 说明吸收瓶是通过什么途径送到工作人员手中的 主要因素：吸收瓶运输过程中必须防止溢流、破碎或温度过高

注：① ACS 为美国化学会。

质量保证检查单上的条目是根据对数据质量的影响区分的，每一条目代表下述一种类型的影响。

关键因素：它总是影响着采样结果，并且是不可补救的。

主要因素：它很可能对采样结果有不利影响，但并不总是不可补救的。

次要因素：它通常对数据没有影响，只是促进养成一种好的习惯。

除了这三项代表影响性质的因素以外，质量保证检查单上还有某些细目，例如，质量控制点，特别列出这些细目是要说明，对这些细目必须按规定进行质量控制检查。

按规定，分析实验室不仅负责收集与分析样品，以及把准确的数据传递给管理部门，而且负责提供前述各项质量保证措施。这种质量保证检查单不仅可用来记录质量保证计划的有效性，而且能把工作人员和管理人员的注意力集中在那些可能存在的薄弱环节上。质量保证检查单规定了质量控制因素并将其区分为关键因素、主要因素和次要因素。当条件有限不能马上改善全部不足之处时，这种规定和区分是很有价值的。

美国出版的《美国国家环境保护局质量保证指南》、美国国家环境保护局的《质量保证培训教程》、DEQ 的《大容量和气体鼓泡采样器操作人员工作参考手册》等对此均有系统和详细的规定。

二、环境质量图

用不同的符号、线条或颜色来表示各种环境要素的质量或各种环境单元的综合质量的分布特征和变化规律的图称为环境质量图。环境质量图既是环境质量研究的成果，又是环境质量评价结果的表示方法。好的环境质量图不但可以节省大量的文字说明，而且具有直观、可以量度和对比等优点，有助于了解环境质量在空间上的分布原因和在时间上的发展趋向。这对进行环境规划和制定环境保护措施都有一定的意义。

环境质量图有多种分类法，按所表示的环境质量评价项目可分为单项环境质量图、单要素环境质量图和综合环境质量图等；按区域可分为城市环境质量图、工矿区域环境质量图、农业区域环境质量图、旅游区域环境质量图和自然区域环境质量图；按时间可分为历史环境质量图、现状环境质量图和环境质量变化趋势图等；按编制环境质量图的方法不同，又分为定位图、等值线图、分级统计图和网格图等。下面将重点介绍几种，其中图 10-14 和图 10-15 摘自《2012 中国环境状况公报》和《2022 中国生态环境状况公报》。

1. 等值线图

在一个区域内，根据一定密度测点的测定资料，用内插法画出等值线。这种图可以表示在空间分布上连续的和渐变的环境质量，一般用来表示大气、海、湖和土壤中各种污染物的分布，如图 10-11 所示。

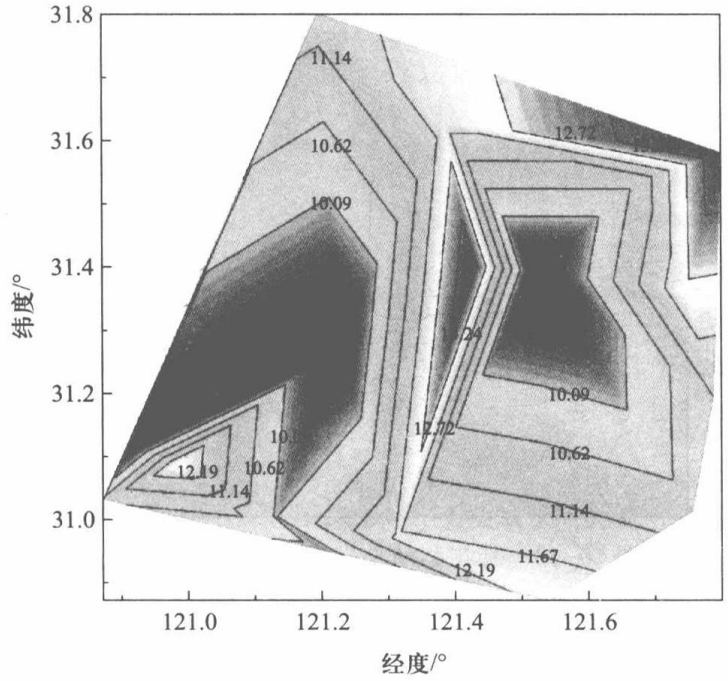


图 10-11　某一湖泊区域溶解氧等值线分布示意图

2. 点的环境质量表示法

在确定的测点上，用不同形状或不同颜色的符号表示各种环境要素及与之有关的事物，如图 10-12 所示。

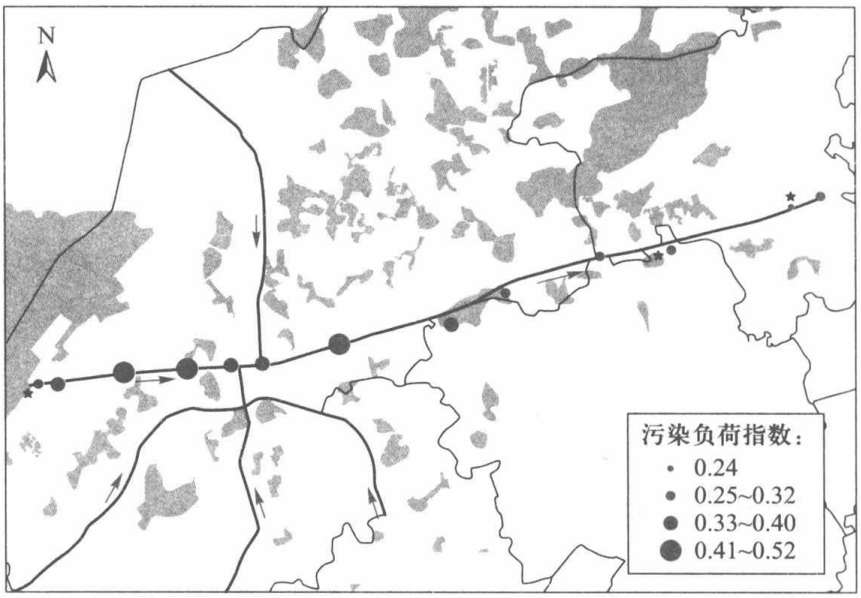


图 10-12 某河流中微塑料的污染负荷指数

3. 区域的环境质量表示法

将规定的范围，如一个区间段、一个水域、一个行政区域或功能区域的某种环境要素质量、综合质量，以及可以反映环境质量的综合等级，用各种不同的符号、线条或颜色表示出来，可以清楚地看到环境质量空间变化，如图 10-13 所示。

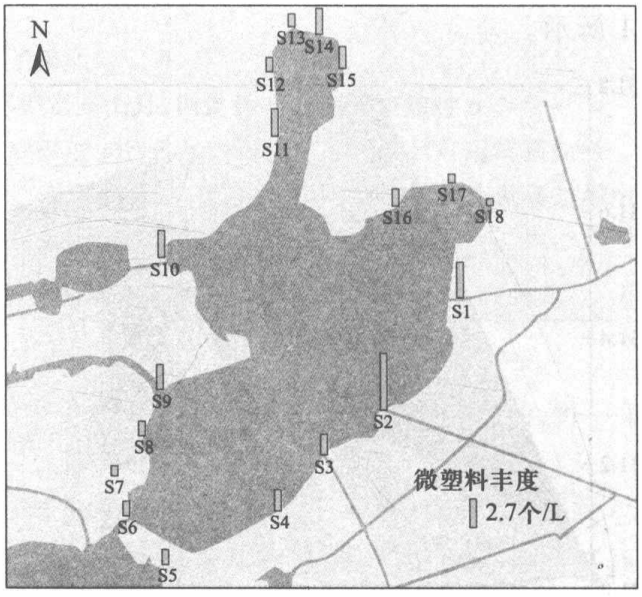


图 10-13 某年某湖沿岸微塑料丰度分布图

4. 时间变化图

用图来表示各种污染物含量或某个指标在时间上的变化（如日变化、季节变化等），如图 10-14 所示。

5. 相对比例图

当污染物浓度变化较大时，常以相对比例表示某一种浓度出现机会的多少，如图 10-15 所示。

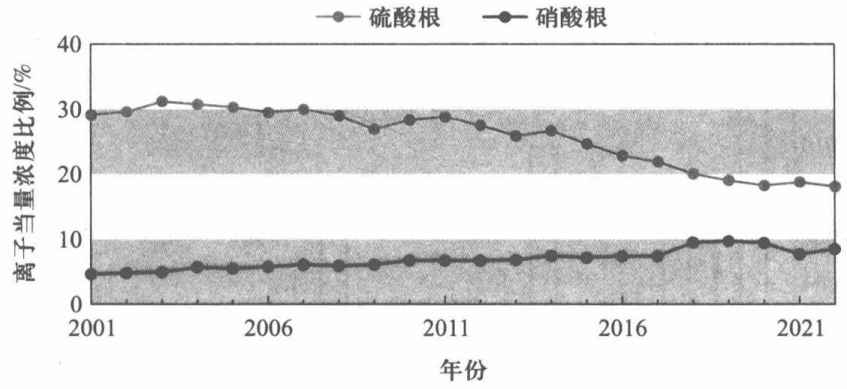
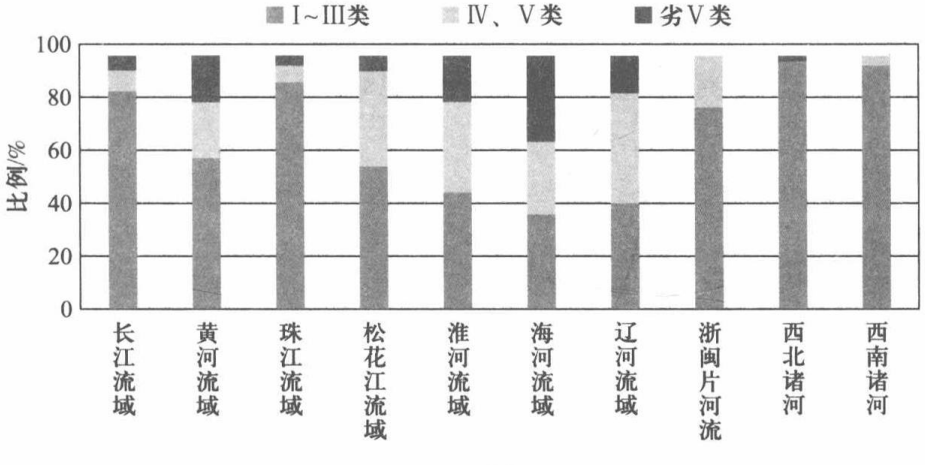
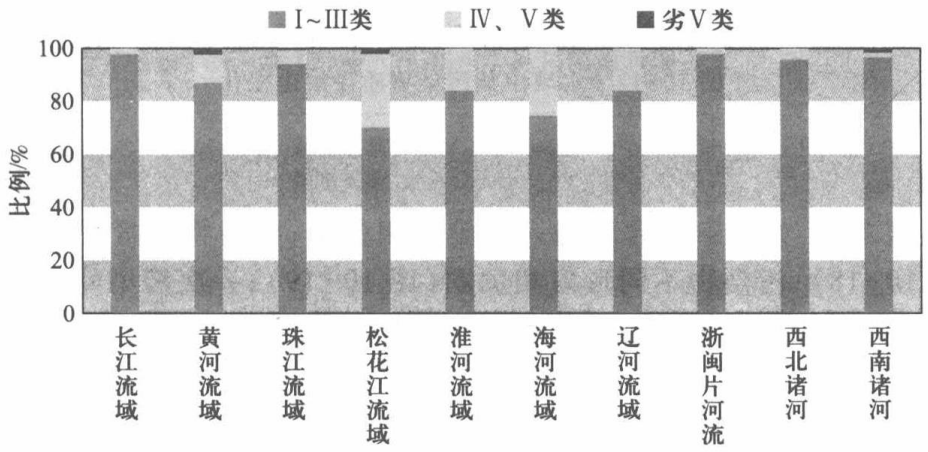


图 10-14　2001—2022 年降水中硝酸根和硫酸根离子当量浓度比例年际变化



(a)



(b)

图 10-15　2012 年和 2022 年十大流域水质类别比例

(a) 2012 年;(b) 2022 年

6. 累积图

污染物在不同生物体内的积累量,在同一生物体内各部位的积累量,可以用毒物累积图表示,如图 10-16 所示。

7. 过程线图

在环境调查中,常需研究污染物的自净过程,如污染物从排污口随着水流距离增加的浓度变化规律,如图 10-17 所示。

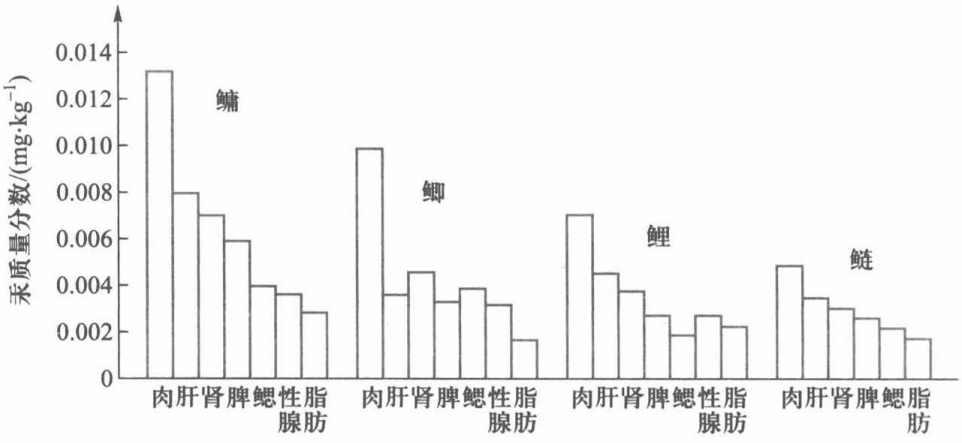
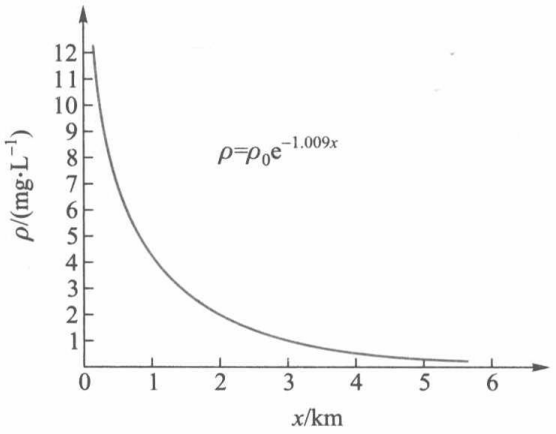


图 10-16 汞在各种鱼类中的质量分数累积图



ρ_0. 排污口污染物质量浓度;ρ. 离排污口距离为 x 时的质量浓度;e. 自然对数底。

图 10-17 水域中某污染物质量浓度变化

8. 相关图

相关图有很多种,如污染物含量与人体健康相关图;污染物含量变化与环境要素间的相关图(图 10-18);污染物不同形态相关图(图 10-19);一次污染物与二次污染物相关图(图 10-20);河流氨氮质量浓度和河水黑臭天数相关图(图 10-21)等。

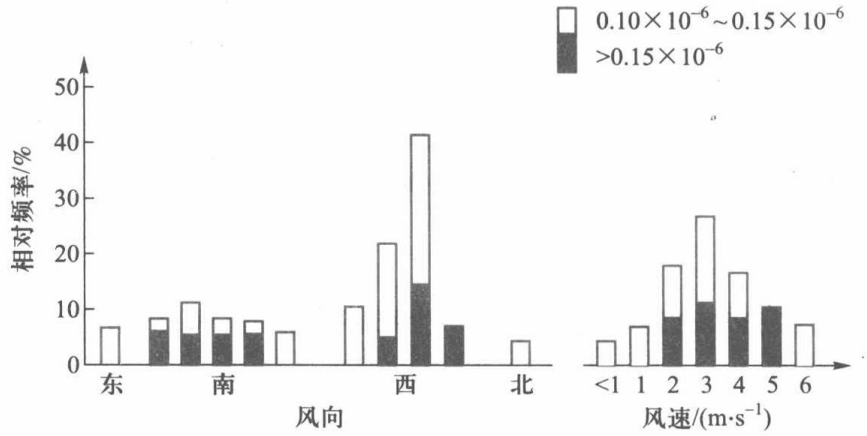


图 10-18 氧化剂高含量出现的相对频率与风向、风速之间的关系

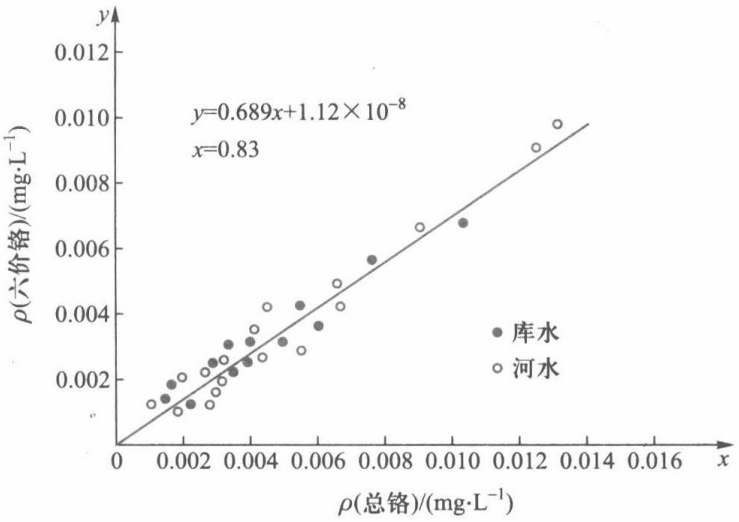


图 10-19　某水域中六价铬与总铬含量之间的关系

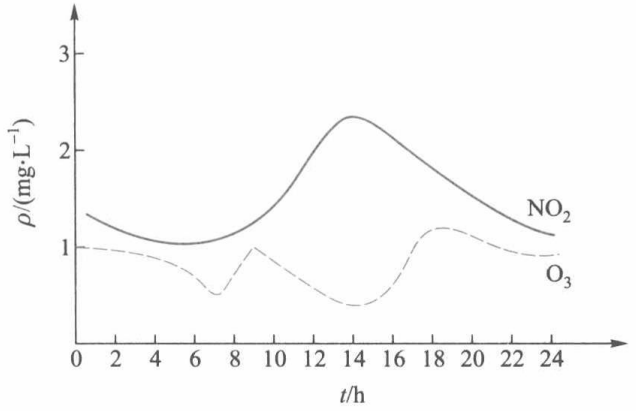


图 10-20　臭氧和二氧化氮消长图

图 10-21　某河流氨氮质量浓度和一年中河水黑臭天数的关系

9. 类型分区法

类型分区法又称底质法。在一个区域范围内，按环境特征分区，并用不同的晕线或颜色将各分区的环境质量特征显示出来。这种方法常用于绘制环境功能分区图、环境规划图等，如图 10-22 所示。

10. 网格法

把被评价的区域分成许多正方形(或矩形)网格,用不同的晕线或颜色将各种环境要素按评定级别在每个网格中算出,或在网格中注明数值,城市环境质量评价图常用此法,如图 10-23 所示。

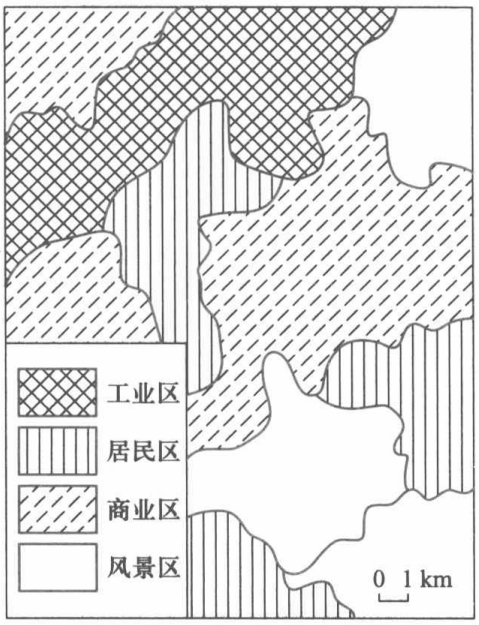


图 10-22 城市环境功能分区法

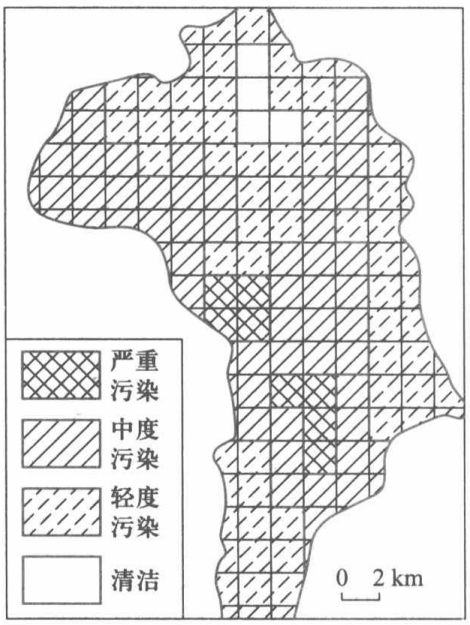


图 10-23 城市环境质量网格法

此外,还可以根据实际情况设计和绘制各种形式的环境质量图。例如,对城市大气中总悬浮颗粒物的测定表明,数值不服从正态分布,需经对数转换方可近似服从正态分布。但对较清洁的城市测定表明,即使数值经过对数转换也不服从正态分布,此时用一种统计参数(如 $\bar{x}$)来表示环境质量就有局限性。如采用多个参数表示在同一图上就比较清楚,方法是将测定数据经统计处理列出 P_{20}、P_{50}、P_{80}、P_{90}、P_{95}、$\bar{x}$ 和 $\bar{x}_g$(P_{20}——数值从小到大排列,占测定数据 20%的数值,P_{50}、P_{80}、P_{90}、P_{95}的定义依此类推),然后作图。图 10-24 是某城市中工业区、商业区、居民区和对照区总悬浮颗粒物的质量浓度图。

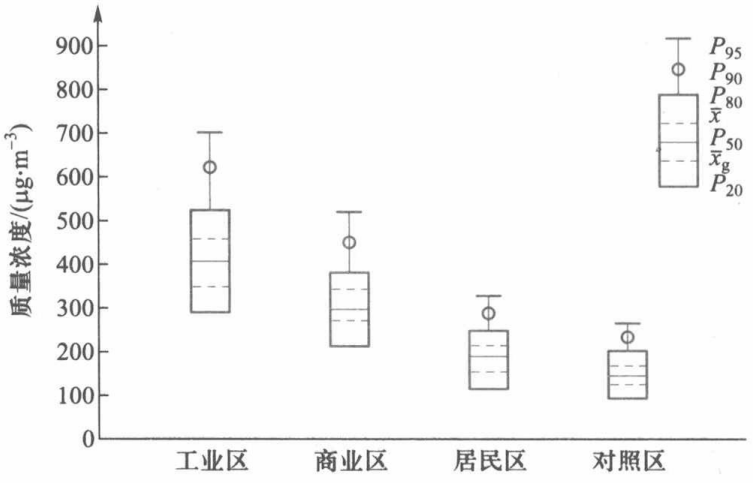


图 10-24 某城市总悬浮颗粒物的质量浓度图

思考题和习题

1. 环境监测管理主要包括哪些内容？

2. 我国环境监测管理制度的基本内容是什么？

3. 为什么在环境监测中要开展质量保证工作？它包括哪些内容？

4. 简述环境监测实验室认可和计量认证的必要性和异同。

5. 简述我国环境监测机构计量认证的评审内容与考核要点。

6. 为什么在环境监测中必须采用国家规定的标准方法，并严格按规范操作？

7. 标准物质和标准样品的区别是什么？

8. 简述实验室质量控制的意义、内容和方法。

9. 监测实验室间协作试验的目的是什么？

10. 何谓准确度？何谓精密度？怎样表示？它们在监测质量管理中有何作用？

11. 灵敏度、检出限和测定限有何不同？

12. 试述监测误差产生的原因及减少的办法。

13. 何谓监测质量控制图？它起什么作用？

14. 在实验室质量控制前，应做哪些基础工作？如何做？

15. 监测实验室应建立哪些管理制度？为什么？

16. 测定某河流酚的含量如下（mg/L）：0.060、0.104、0.116、0.136、0.146、0.190、0.222、0.344、0.066、0.114、0.122、0.138、0.150、0.202、0.263。

求：① 数值范围、超标率（以《地表水环境质量标准》为依据）；② 画相对比例图；③ 求 $\bar{x}$、$\bar{x}_g$、$\bar{x} \pm s$、CV；④ 若 $t=90\%$，求 μ。

17. 分别位于某河流上、下游的两个实验室同时测定各自所在河段水中的氟化物。为此，用质量浓度为 100 μg/L 的标准液（单批标准偏差为 1.67 μg/L）分别测定，得 $\bar{x}_1 = 94.34$ μg/L，$s_1 = 1.81$ μg/L，$\bar{x}_2 = 100.16$ μg/L，$s_2 = 1.49$ μg/L，在最大允许误差为 5% 的情况下，这两个实验室分析结果有无显著性差异？

18. 某工厂废水处理站的 BOD_5 和 COD_{Cr} 的原始数据如下表所示：

单位：mg/L

序号	进水		出水		序号	进水		出水	
	BOD_5	COD_{Cr}	BOD_5	COD_{Cr}		BOD_5	COD_{Cr}	BOD_5	COD_{Cr}
1	233	546	49	151	10	205	456	44	136
2	230	538	63	173	11	180	427	51	136
3	222	490	61	165	12	212	518	77	220
4	162	385	47	118	13	218	511	75	191
5	252	561	61	171	14	237	540	67	190
6	198	448	48	121	15	147	336	39	117
7	216	504	48	125	16	129	286	28	87
8	212	469	49	134	17	181	409	50	114
9	264	560	63	167	18	181	410	40	113

续表

序号	进水		出水		序号	进水		出水	
	BOD_5	COD_{Cr}	BOD_5	COD_{Cr}		BOD_5	COD_{Cr}	BOD_5	COD_{Cr}
19	167	398	50	114	22	212	474	39	120
20	204	466	4	119	23	169	402	47	135
21	192	419	39	135					

求：① 进水和出水的相关性，如相关，分别求回归方程，并以相关关系作显著性检验（$t=90\%$）；② 对进水和出水相关性的差异进行分析。

19. 用某浓度为 42 mg/L 的质量控制样品，每天分析一次平行样品，共获得 20 个数据（吸光度 A），顺序为：0.301、0.303、0.304、0.300、0.305、0.300、0.300、0.312、0.308、0.304、0.305、0.313、0.308、0.309、0.313、0.306、0.312、0.309、0.310、0.305，试作质量控制图，并说明在进行质量控制时如何使用此图。

20. 质量浓度为 0.05 mg/L 的铅标准溶液，每天分析一次平行样品，连续 20 次，数值如下表所示：

序号	吸光度（A）				序号	吸光度（A）			
	平行样品 1#	平行样品 2#	$\bar{x}$	R		平行样品 1#	平行样品 2#	$\bar{x}$	R
1	0.117	0.120			11	0.120	0.120		
2	0.118	0.112			12	0.126	0.124		
3	0.117	0.116			13	0.123	0.127		
4	0.122	0.127			14	0.120	0.118		
5	0.125	0.123			15	0.128	0.113		
6	0.126	0.114			16	0.122	0.130		
7	0.120	0.125			17	0.120	0.122		
8	0.120	0.124			18	0.123	0.123		
9	0.125	0.118			19	0.122	0.127		
10	0.112	0.120			20	0.126	0.128		

作 $\bar{x}$-R 图。

参考文献

[1] 奚旦立. 2019. 环境监测[M] . 5 版. 北京:高等教育出版社.

[2] 陈玲,赵建夫. 2021. 环境监测[M]. 3 版.北京:化学工业出版社.

[3] 吴邦灿,费龙. 2014. 现代环境监测技术[M].3 版.北京:中国环境出版社.

[4] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会. 2002. 水和废水监测分析方法[M]. 4 版(增补版). 北京:中国环境科学出版社.

[5] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 2007. 空气和废气监测分析方法[M]. 4 版(增补版). 北京:中国环境科学出版社.

[6] 江桂斌. 2016. 环境样品前处理技术[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社.

[7] 胡坪,王氢. 2019. 仪器分析[M]. 5 版. 北京:高等教育出版社.

[8] 何燧源. 2001. 环境污染物分析监测[M].北京:化学工业出版社.

[9] 奚旦立. 1998. 环境工程手册(环境监测卷)[M]. 北京:高等教育出版社.

[10] 宋广生. 2002. 室内环境监测及评价手册[M]. 北京:机械工业出版社.

[11] 刘凤枝, 刘潇威. 2007. 土壤和固体废弃物监测分析技术[M]. 北京:化学工业出版社.

[12] 王焕校. 2012. 污染生态学[M].3 版. 北京:高等教育出版社.

[13] 中国环境监测总站. 2016. 环境监测“十三五”发展与改革研究[M]. 北京:中国环境出版社.

[14] 陈志莉. 2017. 突发性环境污染事故应急技术与管理[M]. 北京:化学工业出版社.

[15] 中国环境监测总站. 2014. 环境监测质量管理技术[M]. 北京:中国环境出版社.

[16] 奚旦立. 2009. 突然性污染事件应急处理工程[M]. 北京:化学工业出版社.

[17] 中国环境监测总站. 2018. 地表水自动监测系统实用技术手册[M]. 北京:中国环境出版集团.

[18] 李虎. 2008. 环境自动连续监测技术[M]. 北京:化学工业出版社.

[19] 王桥,杨一鹏,黄家柱. 2005. 环境遥感[M]. 北京:科学出版社.

[20] 李爱农,雷光斌,边金虎. 2021. 山地土地利用/覆被遥感监测[M]. 北京:科学出版社.

[21] 魏珍. GIS 支持下国产遥感技术在灾害应急监测中的应用[J].硅谷, 2013,(1): 95-101.

[22] 王宇翔. 遥感(RS)、地理信息(GIS)、全球导航卫星系统(GNSS)一体化融合研究[J]. 数字通信世界,2022,05:1-3.

[23] 徐爱兰,耿建生. 基于 5G 与 AI 的生态环境监测网络平台探讨[J]. 环境监测管理与技术,2021,33(03):5-8.

[24] 徐广华.2012. 环境应急监测技术与实用[M].北京:中国环境出版社.

[25] 杨洁,李四维,王庆鑫. 利用 MODIS 多通道反照率产品估算 OCO-2 氧气 A 吸收带陆表反照率方法[J]. 遥感学报,2023,27(04):1009-1020.

[26] 王文杰,蒋卫国,王维,等.2011. 环境遥感监测与应用[M].北京:中国环境科学出版社.

[27] 环境保护部环境监测司，中国环境监测总站，河北省环境监测中心站. 2015. 环境监测管理[M]. 北京:中国环境出版社.

[28] APHA-AWWA-WEF. 2012. Standard methods for the examination of water and wastewater [M]. 22nd ed. Washington: American Water Works Association.

郑重声明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任；构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人进行严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，我社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话　(010)58581999　58582371

反盗版举报邮箱　dd@ hep.com.cn

通信地址　北京市西城区德外大街4号　高等教育出版社法律事务部

邮政编码　100120

读者意见反馈

为收集对教材的意见建议，进一步完善教材编写并做好服务工作，读者可将对本教材的意见建议通过如下渠道反馈至我社。

咨询电话　400-810-0598

反馈邮箱　hepsci@ pub.hep.cn

通信地址　北京市朝阳区惠新东街4号富盛大厦1座　高等教育出版社理科事业部

邮政编码　100029

防伪查询说明

用户购书后刮开封底防伪涂层，使用手机微信等软件扫描二维码，会跳转至防伪查询网页，获得所购图书详细信息。

防伪客服电话　(010)58582300

数字课程网站

网址：https://abooks.hep.com.cn/61624

数字课程账号　使用说明详见书内数字课程说明页

ISBN 978-7-04-061624-8

定价 63.00 元