

环境监测实习指导书

(资源与环境专业用)

资源与环境教研室编

二〇〇四年十月

第一部分 环境监测实习的目的、内容和要求

一、实习目的

环境监测是农业资源与环境专业重要的专业课，环境监测技术是农业资源与环境专业重要的实践性教学环节之一，是学生获得实践性知识、强化监测技能的重要途径。

- 1、通过实习，对环境监测实验室的工作和监测工作的一般程序有深刻的了解。
- 2、理论联系实际，巩固和深入理解已学的理论知识，增强对环境监测工作的感性认识。
- 3、通过亲身参加环境监测实践，培养分析问题和解决问题的独立工作能力，为将来参加工作打下基础。
- 4、与实习单位技术人员密切接触，学习他们的优秀品质和工作经验，培养良好的职业道德和爱岗敬业的思想品质，树立严谨的工作作风和实事求是的科学精神。

二、实习内容

环境监测技术实习将水质监测、空气监测和土壤监测作为主要实习内容。另外在实习中注重监测分析基本技能的训练和提高，也要学习掌握环境监测新技术的应用。环境监测技术实习的主要内容见表 1。

表 1 环境监测技术实习的主要内容

序号	实习模块	主要实习内容
1	水质监测	地表水、地下水、污染源的采们、样品保存、常规项目的监测
2	空气和废气监测	环境空气连续采样实验室分析监测、固定污染源排放烟气连续监测、汽车排气监测
3	土壤污染监测	土壤中重金属组分 Cu、Cd、Cr、Pb、Hg、Zn、Ni 的测定
4	环境监测数据处理	环境监测数据计算机处理

三、实习要求

1、实习内容要求

实习期间，应在实习老师的指导下，具体参加有关的监测分析工作，要求做到如下几点。

- ①以实习模块为基础，熟练掌握各常规监测项目的采样、现场测试、实验室分析、数据处理、报表填写等基本技能，掌握环境监测的全过程工作程序。
- ②了解常规监测仪器的基本结构、基本原理及基本维护方法，能独立正确使用监测工作中常用的仪器设备。
- ③在实习过程中，要勤于观察和思考，掌握监测技术的细节和要领。每天写好实习

笔记，记录实习情况、心得体会、工作计划等。对有关监测数据进行详细记录并加以整理。

④了解建立、健全环境监测分析室的有关业务常识，掌握实验室安全、卫生知识。

⑤尊敬指导老师、虚心求教。同学之间团结协作，相互关心，共同提高。学会协调人际关系，有利工作顺利开展。

2、实习地点要求

①学生实习在实习基地进行，实习基地为国家、省、地、市各级环境保护监测站、环境科研院所。

②也可以选择在仪器设备齐全、业务量大的工矿企业的环境监测站进行实习。

3、实习纪律和安全要求

①实习过程是教学的一个环节之一，因此学生要自觉遵守本校的学生守则，也要遵守实习单位制定的各项规章制度。

②自觉遵守实验室各项规章制度，注意防火、防爆等安全事故。

③遵守仪器设备的操作规程，在指导老师的指导下正确操作使用仪器设备，爱护学习单位的财产。

④野外作业注意人身安全保护。

4、实习报告要求

实习结束后要提交实习报告，由指导老师签署综合评定意见和给出成绩，会同实习卡一并入档保存。实习报告的内容应包括以下几项。

①实习地点、实习者姓名、实习时间、指导教师等。

②实习单位情况概述。

③实习的工作内容。根据实习单位的安排参加野外采样、调查、实验室项目分析等工作任务，按参加时间的先后顺序概要列出。

④通过参加实习的工作情况，选择可以反映实习收获的主要内容，有重点地、比较系统地进行撰写。报告需要反映的是自己通过亲身实践，从理论到实际，确是自己所深刻理解的内容。

⑤实习报告要包含有技术细节的内容，反映对实习项目的掌握程度，以评价实习的实际效果。

⑥个人心得体会，可以阐述通过实习，在技术人员帮助、指导下，自己在思想、监测分析技术和业务组织管理上的收获。

⑦对今后实习工作的建议。

四、实习成绩评定

按学校有关文件执行。

第二部分 水质监测

一、水样的采集

(一) 实习目的

掌握断面水样采集、采样点位的设置和不同水样的采集方法，了解水样采集器具的使用方法和水样保存的基本要求。

(二) 能力目标

根据采样项目要求，准备好相应的保存剂和其他采样器具；掌握采样器的正确使用方法，解决采样现场遇到的一般性技术问题。掌握水质采样质控方法。

(三) 相关知识

1. 代表性

为了真实的反映水体的质量，除了用精密仪器和准确的分析技术之外，还要特别注意水样的采集和保存。采集的样品要代表水体的质量。除需现场测定的样品外，带回实验室的样品在测试前需妥善保存，以确保样品在保存期内不发生明显的变化，从而保证样品的代表性。

2. 采样的一般过程

现场勘查(测)，采样断面的设置，采样点的布置，样品的现场采集，样品的保存，样品的运输和存放。

3. 水质监测的分类

水质监测可分为水环境监测和水污染源监测。水环境的水体包括地表水和地下水，污染源包括各种工业污水、生活污水等。

(四) 水样的采集

1. 地表水水样的采集

要取得有代表性的水样，需要确定监督断面及采样时间和频次。

(1) 采样断面的布设

① 河流采样断面的布设

a. 城市或工业区河段，应布设对照断面、控制断面和消减断面。

b. 污染严重的河段可根据排污口分布及排污状况，设置若干控制断面，控制的排污量不得小于本河段总量的 80%。

c. 本河段内有较大支流汇入时，应在汇合点支流上游处及充分混合后的干流下游处布设断面。

d. 水质稳定或污染源对水体无明显影响的河段，可只布设一个控制断面。

e. 河流或水系背景断面可设置在上游接近河流源头处，或未受人类活动明显影响的河段。

f. 供水水源地、水生生物保护区以及水源型地方病发病区、水土流失严重区应设置断面。

g. 城市主要供水源地上游 1000m 处应设置断面。

③ 湖泊(水库) 采样断面的设置

a. 在湖泊(水库) 主要出入口、中心区、滞流区、饮用水源地、鱼类产卵区和游览区等应设置断面。

b. 主要排污口汇入处，视其污染物扩散情况在下游 100~1000m 处设置 1~5 个断面。

c. 峡谷型水库，应在水库上游、中游、近坝区主要库湾回水区布设采样断面。

d. 湖泊(水库) 无明显功能分区，可采用网格法均匀布设，网格大小依湖、库面积而定。

e. 湖泊(水库) 的采样断面应与断面附近水流方向垂直。

(2) 确定采样垂线和采样点

①河流、湖泊（水库）采样垂线布设方法与要求

河流（潮汐河段）采样垂线的布设见表 1。

表 1 采样垂线的布设

水面宽/ m	垂线数	说明
≤50	一条（中泓线）	① 断面上垂线的布设应避开岸边污染带。有必要对岸边污染带进行监测时，可在污染带内酌情增设垂线； ② 对无排污河段并有充分数据证明断面上水质均匀时，可只设中泓一条垂线
50~100	二条（左、右近岸有明显水流处）	
>100	三条（左、中、右）	

湖泊（水库）采样垂线布设要求如下：

- a. 主要出入口上、下游和主要排污口下游断面，其采样垂线按表 1 规定布设。
- b. 湖泊（水库）的中心、滞流区的各断面，可视湖库大小水面宽窄，沿水流方向适当布设 1~5 条采样垂线。

②河流、湖泊（水库）的采样点布设要求

- a. 河流采样垂线上采样点布设应符合表 2 规定，特殊情况可按河流水深和待测物分布均匀程度确定。
- b. 湖泊（水库）采样垂线上采样点的布设要求与河流相同，但出现温度分层现象时，应分别在表温层、斜温层和亚温层布设采样点。
- c. 水体封冻时，采样点应布设在冰下水深 0.5m 处；水深小于 0.5m 时，在 1/2 水深处采样。

表 2 采样点布设

水深/m	采样点数	位置	说明
≤5	1	0.5m 水面下	①水深不足 1m 时，取 1/2 水深处 ②如沿垂线水质分布均匀，可减少中层采样点 ③潮汐河流设置分层采样点
5~10	2	水面下 0.5m，河底上 0.5m	
>10	3	水面下 0.5m, 1/2 水深，河底以上 0.5m	

(3) 采样容器

采样容器应由惰性物质制成，抗破裂、清洗方便、密封性和开启性均好，以保证样品免受吸附、蒸发和外来物质的污染。

- ①测定有机及生物项目应选用硬质（硼硅）玻璃容器。
- ②测定金属、放射性及其他无机项目可选用高密度聚乙烯或硬质（硼硅）玻璃容器。
- ③测定溶解氧及 COD₅ 应使用专用贮样容器。
- ④容器在使用前应根据监测项目和分析方法的要求，采用相应的洗涤方法洗涤。

(4) 采样器的准备

根据当地实际情况，可选用以下类型的水质采样器。

- ①直立式采样器。适用于水流平缓的河流、湖泊、水库的水样采集。
- ②横式采样器。用于山区水深流急的河流水样采集。
- ③有机玻璃采水器。由桶体、带轴的两个半圆上盖和活动底板等组成，主要用于水生生物样品的采集，也适用于除细菌指标与油类以外水质样品的采集。
- ④自动采样器。利用定时关启的电动采样泵抽取水样，或利用进水面与表层水面的水位差产生的压力采样，或可随流速变化自动按比例采样等。此类采样器适用于采集时间或空间混合体积水样，但不适宜于油类、pH 值、溶解氧、电导率、水温等项目的测定。

采样器在使用前，应先用洗涤剂洗去油污，用自来水冲净，再用 10%盐酸洗刷，自来水洗净后备用。

(5) 采样方法和注意事项

① 采样方法

- a. 水样一般采集瞬时样。
- b. 水桶适用于采表层水，在水流较急时，应将水桶固定在铁杆上。水下采样一般采用直立式采水器或有机玻璃采水器。

采集时间混合水样，可使用连续自动采水器。

② 质量控制样品的采集。采集数量应为水样总数的 10%~20%，每批水样不得少于 2 个。质量控制样品可用以下方法制备。

- a. 现场空白样。在采样现场以纯水、按样品采集步骤装瓶，与水样同样处理，以掌握采样过程中环境与操作条件对监测结果的影响。
- b. 现场平行样。现场采集平行水样，用于反映采样与测定分析的精密度状况，采集时应注意控制采样操作条件一致。
- c. 加标样。取一组现场平行样，在其中一份中加入一不定量的被测物标准溶液。然后两份均按常规方法处理后，送实验室分析。

③ 采样时应注意以下事项

- a. 水样采集量监测项目及采用的分析方法所需水样量及备用量而定。
- b. 采样时，采样器口部应面对水流方向。用船只采样时，船首应逆向水流，采样在船舷前部逆流进行，以避免船只污染水样。
- c. 除细菌、油等测定用水样外，容器在装入水样前，应先用该采样点水样冲洗三次。
- d. 测定溶解氧与 BOD₅的水样采集时应避免曝气，水样应充满容器，避免接触空气。

(6) 现场测定

地表水现场测试项目有：pH 值、色度、水温、浊度、透明度、电导率和溶解氧。

水样的保存方法主要有冷藏法和化学法。为防止水样中的金属元素在保存期间发生变化，可以加入酸或碱调节溶液的 pH 值。常用保存剂的作用和适用范围见表 3。

表 3 保存剂的作用和适用范围

保存剂	作用	适用范围
HgCl ₂	抑制微生物生长	各种形式的氮和磷
HNO ₃	防止金属沉淀	多种金属
H ₂ SO ₄	抑制微生物生长，与碱作用	COD、TOC（总有机碳）、油和油脂、胺类
NaOH	防止化合物的挥发	氰化物、有机酸、酚类

保存剂可以在实验室预先按所需量加入已洗净干燥的水样容器中，也可以在采样后加入水样。为避免保存剂在现场被沾污，最好在实验室预先加入容器中，但化学性质不稳定的不要预先加入。

2、污染源水样采集

(1)确定采样监测站位

- ①采样点可选择在排污沟（渠）平直、不流稳定、水质均匀的部位，但应避免纳污河道水流的影响。
- ②采集第一类污染物（总汞、烷基汞、总镉、总铬、六价铬、总砷、总铅）水样，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出口取样。
- ③一般设在排污口，有涵闸或泵站控制的排污口，在积蓄污水的池塘、洼地内设置采样点。
- ④城市污水处理厂的进出水口应设采样点。

(2)现场测定

污水现场测定的主要项目有：pH 值、水温、色度、污水流量等。

(3)采样设备

- ①污水样品采集可选用聚乙烯塑料桶、有机玻璃采水器、泵式采水器、自动采水器等采样工具。
- ②样品容器用硬质玻璃和聚乙烯塑料等具塞（带盖）瓶、桶，不应使用橡胶塞和软木塞。

(4)采样方法

- ①从排放口采样。当污水从排放口直接排放到公共水域时，有样点布设在厂矿的总排污口、车间或工段的总排污口。
- ②从水路中采样

- a.当污水以水路的形式排放到公共水域时,为了不使公共水域的水倒流进排放口,就设适当的堰,而水样应从堰溢流中采样。
 - b.对于用暗渠排放污水的地方,要在排放口内公共水域的水不能倒流的地方采样。
 - c.在排污管道或渠道中采样时,应在有湍流的部分采样,并防止异物进入水样。
- ③用自动采样器采样。利用自动采样器采样时,应把配水管沉到采样点适当的深度,配水管的尖端附近装上 2 mm 筛孔的耐腐蚀筛网,以防止杂物进入配管及泵内。

(5) 采样要求

①由于征税的周期性影响排污的规律性,不同的工段、车间的生产周期不同,排污的差别也很大。一般应在一个或几个生产周期,在同一排污口按一定的时间间隔分别采样数次,混合均匀后即得到平均污水样,用于测定平均浓度。也可以用连续自动采样器,取一个生产周期的水样进行分析。对于连续不稳定生产车间的排污口,采集混合水样和定时水样。混合水样是指在一个生产周期内,在同一个排污口依照流量的大小,按比例采样,混合均匀后测定平均浓度,每月至少测定 1 次。

②根据排放规律,在一个生产周期内,每小时采样 1 次,分别测定后确定污水量最大、污染物浓度最高、危害最强的排放高峰。每月至少 2 次。

③对于间断排污车间的排污口,要特别注意调查排污规律和排污量,根据实际情况,在生产时进行采样。每个生产周期至少采样 8—10 次,每月监测 1 次。

④对于无规律生产车间的排污口,必须搞清生产情况和排污的具体时间,根据排污的具体情况采样,每个生产周期内采样不少于 8—10 次。

⑤若工厂筑有污水均衡池,则可在该池的排水口采样,采样频率为每月 1 次

⑥对于工厂排污口,先安排一个周期的连续定时采样,对水样作单独分析,以便找出污染物深度高峰。以后每季测 1 次污水排放量,每月测 2 次水质情况。

⑦一般车间排污口和工厂排污口的污水均由工厂自行监测,环保监测部门可进行不定期的抽样监测,对重点污染源应进行必要的监督和检查。

(五) 样品的管理

对采集到的每一个水样都要做好记录,并在每一个瓶子做上相应的标记。要记录足够的资料为日后水样鉴别提供详细依据,同时记述水样采集者的姓名、气候条件等。

在现场观测时,现场测量值及备注等资料可直接记录在下表所示的记录表格上。各种水样采集现场记录格式见表 4~表 6。

表 4 地表水采样记录

水系	河口					采样断面				
采样时间	年	月	日	时	分	断面位置				
采样方法						工具				
采样时水文气象	气温	水温	水深 / m			现场测定项目				
	流速	流量	左	中	右					
	晴雨	风向	风速							
水域状况 现场描述										
1										
2										

采样人：

表 5 现场测定项目记录

分析项目	仪器名称	型号	仪器编号	测定范围	分度值			
pH值								
电导率								
仪器使用情况								
序号	采样日期	分析日期	河流名称	采样			分析结果	
	(月/日)			断面	测点	pH值	水温 / °C	电导率 (uS/cm)
1								
2								

分析人员： 年 月 日 校核： 年 月 日 年 月 日

表 6 污水送检单

污染源	排污口	污水类型	采样日期					
采样时间	流量 / (m ³ /s)	现场测定记录			送检项目			现场描述
		水温	PH值	色度	容器号	样品处理	测定项目	
备注								
交接记录		采样人		记录人		校对入		
		送样人		接样人		接样时间		

装有样品的容器必须妥善保护和密封。在输送中除应防震、避免日光照射和低温运输外，还要防止新的污染物进入容器和沾污瓶口。在转交样品时，转交人和接受人都必

须清点和检查，并注明时间，要在记录卡签字。样品送至实验室时，首先要核对样品，验明标志，确切无误时签写验收。

样品验收后，如果不能立即进行分析，则应妥当保存，防止样品组分的挥发或发生变化，以及被污染的可能性。

二、水样物理性质的检验

(一) 实习目的

水样温度、颜色、臭、浊度、透明度等需现场观测的物理指标的测量或描述的方法。掌握现场测定项目所用的器材、仪器的使用。

(二) 能力目标

通过学习能熟练掌握水温、颜色、臭、浊度、透明度的测定。正确掌握水温计、透明度计、等仪器的使用。

(三) 相关知识

1. 水温

水体或水质的温度。

2. 颜色

纯水为无色透明。清洁水在水屋浅时应为无色，深层为浅蓝色。水的颜色可区分为“真色”和“表色”两种。真色指去除浊度后水的颜色。表色是没有去除悬浮物的水所具有的颜色，包括了溶解性物质及非溶解性悬浮物所产生的颜色。对于清洁的或浊度很低的水，水的真色和表色相近。

有色废水常给人以不愉快感，排入环境后又使天然水着色，减弱水体的透光性，影响水生生物的生长。纺织、印染、造纸、食品、有机合成工业的废水中，所含的大量染料、生物色素和有色悬浮微料等是使环境水体着色的主要污染源。

3. 臭

嗅觉是由产物质的气态分子在鼻孔中的刺激所引起的。人体嗅觉细胞受刺激产生臭的感受是化学刺激。水中产生臭的一些有机物和无机物，主要是由于生活污水或工业废水污染、天然物质分解或细菌活动的结果。臭是检验原水和处理水质的必测项目之一。检验臭对评价水处理效果也有意义，并可作为追查污染源的一种手段，嗅觉感受程度将因人而异。

4. 浊度

浊度是由于水中含有泥砂、黏土、有机物、无机物、浮游生物和微生物等悬浮物质所造成的，可使光散射或吸收。天然水经过混凝、沉淀和过滤等处理，使水变得清澈。

5. 透明度

透明度是指水样的澄清程度，洁净的水是透明的，水中存在悬浮物和胶体时，透明度便降低。透明度与浊度相反，水中悬浮物越多，其透明度就越低。

(四) 实习重点

1. 水温

温度为现场观测项目之一，常用的测量仪器有水温计和颠倒温度计，水温计用于浅层水温的测量。颠倒温度计用于深层水温的测量。用水温计测量水温时，最需注意的地方是读取温度值时，一定要迅速。必要时可重复测量。水温表或颠倒温度表应定期校核。用颠倒温度计的测量方法可参阅该仪器使用说明。

2. 颜色

(1)方法的选择

测定较清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水的色度，用铂钴标准比色法，以度数表示结果。此法操作简便，标准色列的色度稳定，易保存。对受工业污水污染的地面水和工业污水，可用文字描述颜色的种类和深浅程度，并以稀释倍数法测定色的强度。

(2)样品的采集与保存

要注意水样的代表性。所取水样应为无树叶、枯枝等杂物。将水样盛于清洁、无色的玻璃瓶内，尽快测定。否则应保存于 4℃。在 48 h 内测定。

(3)铂钴标准比色法测定的重点环节

溶液色度为 500 度的铂钴标准溶液应保存在密闭玻璃瓶中，存放在暗处。水样浑浊时，可放置澄清或离心澄清或 0.45 μ m 滤膜过滤澄清，但不能用滤纸。如果样品中有泥土或其他分散很细的悬浮物，虽然预处理也得不到透明水样时，则只测表色。

(4)稀释倍数法的重点环节

当用描述法说明工业废水的颜色时，用深蓝色、棕黄色、暗黑色等文字描述。若定量说明工业废水按一定的稀释倍数，用水稀释到接近无色时，记录稀释倍数，以此表示该水样的色度。

当测定水亲的真色时，应放置澄清取上清液，或用离心法去降悬浮物后测定；测水亲的表色时，待水样中大颗粒悬浮物沉降后，取上清液测定。

3. 臭

水样应采集在具塞玻璃瓶中，并尽快分析。如需要保存水样，则至少采集 500ml 于玻璃瓶并充满瓶口，冷藏，并确保冷藏时不得有外来气味进入水中。不能用塑料容器盛水样。

(1)测定方法选择

测定臭有两种常用方法，①文字描述法；②臭阈值法。

(2)测定原理及注意事项

①原理。监测人员依靠自己的嗅觉，在 20℃ 和煮沸后稍冷闻其臭，用适当的词句描述臭特性，并按六个等级报告臭强度。臭强度等级划分见表 7。

表 7 臭强度等级

等 级	强 度	说 明
0	无	无任何气味

1	微弱	一般饮用者难于察觉，嗅觉敏感者可以察觉
2	弱	一般饮用者刚能察觉
3	明显	已能明显察觉，不加处理，不能饮用
4	强	有很明显的臭味
5	很强	有强烈的恶臭

②注意事项。用臭检测法是根据人的嗅觉感受程度描述的，因此，所得结论将因人而异。同时无臭水的制作一定要严格按监测规范中的要求进行。市售蒸馏水、去离子水不能直接用作无臭水，因其有特殊的气味。

4.浊度

测定水样浊度可用分光光度法和目视比浊法。样品收集于具塞玻璃瓶内，取样后应尽快测定。如需保存，可在4℃冷暗处保存24h，测试前要激烈振摇水样并恢复到室温。

(1)分光光度法测定的重点环节

器皿应清洁，水中无溶解的空气气泡，水样应无碎屑及易沉的颗粒。浊度标准贮备液配制时一定要在(25±3)℃下反应24h。标准浊度贮备液的浊度为400度，可保存一个月。

无浊度水：将蒸馏水通过0.2μm滤膜过滤，收集于用过渺茫水淋洗2次的烧瓶中。

(2)目视比浊法测定的重点环节

浊度标准液制备时一定要严格控制配制条件，按标准分析方法规定的操作步骤进行。当水样超过100度时，应稀释后测定。

5.透明度

透明度的测定一般有三种方法，根据所拥有的设备情况，选择其中一种测定方法测定。测定方法分别为：铅字法、塞氏盘法、十字法。

(1)铅字法测定的重点环节

本支受检验人员的主观影响较大，要求在照明等条件一致的情况下取多次或数人测定结果的平均值。操作时将振荡均匀的水样倒入透明度计筒内时要快，观察时若需放出水样则应缓慢放出，直到刚好能辨认出符号为止。记录此时水柱高度的厘米数，估计至0.5cm。

(2)塞氏盘法测定的重点环节

透明度盘的颜色应鲜艳（黑白分明）。现场测量时，应背光将盘平放入水中，逐渐下沉，至恰恰不能看见盘面的白色时，记取其尺度，就是透明度度数，以cm为单位。

(3)十字法测定的重点环节

此法为现场测量，放水测定时放水速度要慢。取透明度计，将其底部白瓷片（白瓷片上具有标准十字图标）用洁净的纱布擦净，将振荡均匀的水样倒入筒内，从上垂直向下看，直至黑色十字完全会消失为止。除去水中空气泡后，慢慢地放出水，直到明显地看到“十”字，而“4个黑点”尚未见到止。记录此时水柱高度。水柱高度在1m以上

的水样即算透明。

三、水样的 pH 值测定

(一) 实习目的

掌握测定水样的 pH 值的方法、原理。学会 pH 计的使用。

(二) 能力目标

通过本项目实习操作应能独立准确地测定出水样的 pH 值大小，并能掌握 pH 计的基本原理，熟练掌握 pH 计的正确使用。

(三) 实习重点

1. 测定原理

以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极组成电流。在 25℃ 理想条件下，氢离子活度变化 10 倍，使电动势偏移 59.16mV。许多 pH 计上有补偿装置，以便校正温度差异，用于常规水样监测可准确和再现至 0.1pH 单位。较精密的仪器可准确到 0.01pH 单位。为了提高测定的准确度，校准仪器时选用的标准缓冲溶液的 pH 值应与水样的 pH 值接近。

2. 准备

(1) 蒸馏水

所用蒸馏水为新煮沸的无二氧化碳、pH 值在 6~7 之间的蒸馏水。

(2) 标准 pH 溶液

用购买的袋装 pH 试剂稀释配制或按表 2 自行配制。

表 2 pH 标准溶液的配制

标准物质	pH 值 (25℃)	分子式
酒石酸氢钾(25℃饱和)	3.557	6.4gKHC ₄ H ₄ O ₆ ^①
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41gKH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12gKHC ₈ H ₄ O ₄
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.888gKH ₂ PO ₄ ^② +3.533gNa ₂ HPO ₄ ^{②③}
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	7.413	1.179gKH ₂ PO ₄ ^② +4.302gNa ₂ HPO ₄ ^{②③}
四硼酸钠	9.180	3.80gNa ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O ^③
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92gNaHCO ₃ +2.640Na ₂ CO ₃
辅助标准		
二水合四草酸钾	1.679	12.61gKH ₃ C ₄ O ₈ ·2H ₂ O ^④
氢氧化钙(25℃饱和)	12.454	1.5gCa(OH) ₂ ^①

注：①近似溶解；②在 110~130℃ 烘干 2h；③用新煮沸过并冷却的无二氧化碳水；④烘干温度不可超出 60℃。

(3) 仪器校准

- ①正确调整温度补偿值。将水样与标准溶解调到同一温度，记录测定温度，将仪器温度补偿旋钮调至该温度处。
- ②溶液的 pH 值与测量值误差不得大于 0.1pH。
- ③玻璃电极在使用前应在蒸馏水中浸泡 24h 以上。用毕，冲洗干净，浸泡在水中。
- ④测定时，玻璃电术的球泡应全部浸入溶液中，使它稍高于甘汞电极的陶瓷芯端，以免搅拌时碰破。
- ⑤玻璃电极的内电极与球泡之间以及甘汞电极的内电极与陶瓷芯之间不可存在气泡，以防断路。
- ⑥甘汞电极的饱和氯化钾液面必须高于汞体，并应有适量氯化钾晶体存在，以保证氯化钾溶液的饱和。使用前必须先拔掉上孔胶塞。
- ⑦玻璃电极球泡受污染时，可用稀盐酸溶解无机盐结后，用丙酮除去油污（但不能用无水乙醇）。按上述方法处理的电极应在水中浸泡一昼夜再使用。
- ⑧选用与水样 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的标准溶液校准仪器。

3. 水样测定环节

每次测定时电极必须清洗干净并不附着水珠。将电极浸入水样中，小心搅拌，待读数稳定后记录 pH 值。为防止空气中二氧化碳溶入或水样中二氧化碳逸失，测定前不宜提前打开水样瓶塞。

四、水样中无机化合物的测定

(一) 实习目的

通过实习，了解水样中汞、铬、氟、砷的测定原理和相关仪器的使用。

(二) 能力目标

通过学习能熟练掌握所列项目中一个或两个项目的测定。掌握原子荧光分光光度计、离子计、可见分光光度计的使用方法，对测定数据进行正确处理。

(三) 相关知识

1. 有害金属的危害

水体中的金属有些是人体健康必需的常量元素和微量元素，有些是有害于人体健康的（超过一定量时），如汞、镉、铬、铅、铜、锌、镍、砷等。受“三废”污染的地面水和工业污水中有害金属化合物的含量较大，危害更强。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。且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。

2. 汞及其化合物的危害、污染来源

汞（Hg）及其化合物属于剧毒物质，可在体内蓄积，水体中的无机汞可转变为有机汞，有机汞的毒性更大。有机汞通过食物链进入人体，引起全身中毒。天然水中含汞极少，一般不超过 $0.1 \mu\text{g/L}$ ，我国饮用水标准限值为 0.001 mg/L 。

仪表厂、食盐电解、贵金属冶炼、军工等工业废水中的汞是水体中汞污染的来源。

3. 铬及其化合物危害、污染来源

铬是生物体所必需的微量元素之一。铬的毒性与其存在的价态有关，一般认为六价铬的毒性比三价铬的毒性大 100 倍。六价铬易被人体吸收、富积。但是，对鱼类而言，三价铬的毒性比六价铬的大。

当水体中六价铬浓度为 1mg/L 时，水呈淡黄色并有涩味，三价铬浓度为 1mg/L 时，水的浊度明显增加。陆地天然水中一般不含铬，海水中铬的平均浓度为 0.05 $\mu\text{g/L}$ 。

铬化合物常有三价和六价两种，在水体中六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 HCrO_4^- 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 三种阴离子形式存在，受水体 pH 值、温度、氧化还原物质、有机物等因素的影响，三价铬与六价铬可以互相转化。

铬的工业污染源主要来自铬矿加工、金属表面处理、皮革鞣制、印染、照相材料等行业的废水。铬是水质污染控制的一项重要指标。

4. 砷及其化合物的危害、污染来源

元素砷毒性极低，而砷的化合物均有剧毒，三价砷化合物（如 As_2O_3 ）比其他砷化物毒性更强。砷化物容易在人体内积累，造成急性或慢性中毒。砷通过呼吸道、消化道和皮肤接触进入人体，多在人体毛发、指甲中蓄积。砷还有致癌作用，引起皮肤癌。一般情况下，土壤、水、空气、植物和人体都含有微量砷，对人体不会构成危害。

砷的污染主要来源于采矿、冶金、化工、化学制药、农药生产、纺织、玻璃、制革等部门的工业污水。

5. 氟及其他化合物的危害、污染来源

氟是人体必需的微量元素之一，缺氟易患龋齿病。饮用水中仿氟的宜浓度为 0.5~1.0mg/L(F⁻)。当长期饮用含氟量高于 1.5mg/L 的水时，则易患斑齿病。如水中含氟高于 4mg/L 时，则可导致氟骨病。

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、农药等行业排放的污水和含氟矿物污水是氟化物的人为污染源。

(四) 实习重点

1. 汞的测定

原子荧光分光光度法

2. 铬(Cr^{6+})的测定

(1) 测定方法的选择

铬(Cr^{6+})的测定可采用二苯碳酰二肼分光光度法，原子吸收分光光度法。分光光度法是标准方法。

(2) 样品保存

水样应用瓶壁光洁的玻璃瓶采集。水样采集后，加入氢氧化钠调节 pH 值约为 8。所采水样应尽快测定，如放置，不得超过 24h。

(3)测定原理

在酸性溶液中，六价铬与二苯碳酰二肼反应，生成紫红色化合物，其最吸收波长为540nm，摩尔吸光系数为 4×10^4 。

(4)方法的适用范围

本方法适用于地面水和工业废水中六价铬的测定。检出范围0.004~1mg/L。

(5)干扰的消除

①含铁量大于1mg/L水样显黄色，六价钼和汞也能与显色剂反应生成有色化合物，但在本方法的显色酸度下反应不灵敏。钼和汞过200mg/L不干扰测定。钡有干扰，其含量高于4mg/L即干扰测定。但钡与显色剂反应后10min，可自行褪色。

②氧化性及还原性物质，如： ClO^- 、 Fe^{2+} 、 SO_3^{2-} 、 $\text{S}_2\text{O}_2^{2-}$ 等，以及水样有色或浑浊时，对测定均有干扰，需进行预处理。预处理时应根据水样中不同的干扰物质选用相应的消除方法。

③所有玻璃仪器（包括采样的），不能用重铬酸钾洗液洗涤，可有硝酸、硫酸混合液或洗涤剂洗涤。洗涤后要冲洗干净。玻璃器皿内壁要求光洁，防止铬被吸附。

④铬标准溶液有两种浓度，其中5.00 μg/ml六价铬的标准溶液适用于高含量水样的测定，测定时使用显色剂(II)和10mm比色皿。确定低含量铬时，使用显色剂(I)，用10mm或30mm比色皿。

⑤六价铬与二苯碳酰二肼反应时，显色酸度一般控制在 $0.05 \sim 0.3 \text{mol/L} (\frac{1}{2} \text{H}_2\text{SO}_4)$ ，以0.2mol/L时显色最好。显色前，水样应调至中性。显色时，温度和放置时间对显色有影响，在温度15℃，5~14min，颜色即可稳定。

⑥如测定清洁地面水，显色剂可按如下方法配制：溶解0.20g二苯碳酰二肼于95%乙醇100ml中，边搅拌边加入1:9硫酸400ml。存放于冰箱中，可用一个月。用此显色剂在显色时直接加入2.5ml显色剂即可，不必再加酸。加入显色剂后要立即摇匀，以免六价铬可能被乙醇还原。

⑦铬标准贮备液必须用优级纯的重铬酸钾配制，配制前在120℃干燥2h，铬标准溶液应在使用当于配制。

⑧显色剂(I)、(II)，配制好后，应用棕色瓶装好放在冰箱保存，并且颜色变深后不能使用，应重配。

3.砷的测定

(1)测定方法选择

测定砷的两个比色法，其原理相同，具有类似的选择性。但新银盐分光光度法测定快速、灵敏度高，适合于水和废水中砷的测定，特别是天然水样，是一值得选用的方法。而二乙氨基二硫代甲酸银是一经典方法，适合分析水和废水。

(2)测定原理(Ag-DDC光度法)

锌与酸作用，产生新生态氢。在碘化钾和包化亚锡存在下，使五价砷还原为三价，

三价砷被新生态氢还原成气态砷化氢(砷)。用二乙氨基二硫代甲酸银-三乙醇胺的三氯甲烷溶液吸收砷，生成红色胶体银，在波长 510nm 处，测吸收液的吸光度。

(3)样品保存及预处理

样品采集后，用硫酸将样品酸化至 pH<2 保存。清洁的地下水、地表水，可直接取样进行测定，否则样品应进行预处理。

(4)方法的适用范围

本方法可适用测定水和废水中的砷。方法测定范围为 0.007~0.50mg/L。

(5)干扰的消除

①铬、钴、铜、镍、汞、银或铂的浓度高达 5 mg/L 时也不干扰测定，只有铋和铊能生成氢化物，与吸收液作用生成红色胶体银干扰测定。按本方法加入氯化亚锡和碘化钾，可抑制 300 μg 铋盐的干扰。

②硫化物对测定有干扰，可通过乙酸铅棉去除。除硫化物的乙酸铅棉若稍有变黑，应立即更换。

③硝酸浓度为 0.01mol/L 以上时有负干扰，故不适宜作保存剂。若试样中有硝酸，分析前加硫酸，再加热至冒白烟予以驱除。

④锌粒的规格(粒度)对砷化氢的发生有影响，表面粗糙的锌粒还原效率高，规格以 10~20 目的为宜。粒度大或表面光滑者，虽可适当增加用量或延长反应时间，但测定的重复性较差。

⑤吸收液柱高应保持 8~10 cm，导气管毛细管口直径以不大于 1 mm 为宜。因吸收液中的氯仿沸点较低，在吸收砷的过程中可挥发损失，影响砷的吸收，当室温较高时，建议将吸收管降温，并不断补加氯仿于吸收管中，使之尽可能保持一定高度的液层。

⑥夏天高温季节，还原反应激烈，可适当减少浓硫酸的用量，或将砷化氢发生瓶放入冷水浴中，使反应缓和。

⑦在加酸消解破坏有机物的过程中，勿使溶液变黑，否则砷可能有损失。

⑧吸收液以吡啶为溶剂时，反应物的最大吸收峰为 530nm，但以氯仿为溶剂时，反应物的最大吸收峰则为 510nm。

⑨测定过程的显色反应过程应全部在通风柜中进行。并且要严格检查砷化氢发生器的气密性。

4.氟的测定

(1)测定方法的选择

水中氟化物的测定方法主要有：氟离子选择电极法，氟试剂比色法，茜素磺酸锆比色法和硝酸钍滴定法及离子色谱法。电极法选择性好，适用范围宽，水样浑浊、有颜色均可测定，测量范围为 0.05~1900mg/L。比色法适用于含氟较低的样品，氟试剂法可以测定 0.05~1.8mg/L(F⁻)。茜素磺酸锆目视比色法可以测定 0.1~2.5mg/L(F⁻)，由于是目视比色，误差比较大。氟化物含量大于 5 mg/L 时可以用硝酸钍滴定法。对于污染严重的生活

污水和工业污水，以及含氟硼酸盐的水样均要进行预蒸馏（预蒸馏法有水蒸气馏法和直接蒸馏法）。

(2)测定原理(氟离子选择电极法)

(3)水样的采集和保存

本方法适用水和污水中氟的测定。水样有颜色、浑浊不影响测定。温度影响电极的电位和电离平衡，须使试液和标准溶液的温度相同，并注意调节仪器的温度补偿装置使之与溶液的温度一致。每次要检查电极的实际斜率。所用水为去离子水或无氟蒸馏水。方法的测定范围为 0.05~1900 mg/LF⁻。

(5)干扰的消除

①本法测定的是游离的氟离子浓度，某些高价阳离子(例如三价铁、铝和四价硅)及氢离子能与氟离子络合而有干扰，所产生的干扰程度取决于络合离子的种类和浓度、氟化物的浓度及溶液的 pH 值等。在碱性溶液中氢氧根离子的浓度大于氟离子浓度的 1/10 时影响测定。测定溶液的 pH 值为 5~8。

②氟电极对氟硼酸盐离子(BF₄⁻)不响应，如果水样含有氟硼酸盐或者污染严重，应预先进行蒸馏。

③通常，加入总离子强度调节剂以保持溶液的总离子强度，并络合干扰离子，保持溶液适当的 pH 值，就可以直接进行测定。

④电极用后应用水充分冲洗干净，并用滤纸吸去水分，放在空气中或者放在稀的氟化物标准溶液中。如果短时间不再使用，应洗净，吸去水分，套上保护电极敏感部位的保护帽。电极使用前仍应洗净，并吸去水分。

⑤根据测定所得的电位值，可从样准曲线上查得相应的氟离子浓度 (mg/L)。也可用标准加入法的计算式求得。

⑥测定结果可以用氟离子 (mg/L) 表示，也可以用其他认为方便的方法表示。

五、化学需氧量水样 COD 的测定

(一) 实习目的

通过本项实习，掌握污水 COD 测定方法和数据处理及相关仪器的使用。

(二) 能力目标

该实习项目完成后，应掌握以下几方面的内容。

①能独立完成水样中 COD_{Cr} 的测定（包括水样的预处理）。

②掌握测定过程中的关键步骤。

③掌握测定所需仪器设备的使用。

(三) 相关知识

1. 化学需氧量 (COD)

COD 是指在一定条件下，用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，以氧的 mg/L 来表示。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、

亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。

由于强氧化剂除了氧化水样中有机物外，还能氧化还原性物质，因此 COD 只能作为测定有机物的相对指标。同时水样的 COD 值受到氧化剂种类、浓度、反应溶液体系的酸度、反应温度和时间、加试剂的顺序、催化剂等条件影响，因此，COD 是一个条件性很强的水质指标，必须严格遵守操作程序进行质量控制，才能获得可靠的结果。对工业废水中的 COD，我国现行规定用重铬酸钾法测定。

2. COD_{Cr}法适用条件

(1) 适用范围

以 0.25mg/L 浓度的 K₂C₂O₇ 溶液作为氧化剂，可测定水样中大于 50mg/L 的 COD 值，若用 0.25mg/L 浓度的 K₂C₂O₇ 溶液，可测定 5~50mg/L 的 COD 值，但准确度较差。

(2) 干扰因素及排除方法

主要干扰物是氯离子。氯离子既能被 K₂C₂O₇ 氧化，又能与 Ag₂SO₄ 反应生成沉淀，影响测定结果，在回流前向水样中加入 HgSO₄ 形成含氯的络合物以除去干扰。实验证明 0.4gHgSO₄ 可消除 40mg 氯离子干扰，当水样中 Cl⁻浓度大于 200mg/L 时，应将样品定量稀释，使 Cl⁻浓度小于 200mg/L。

(四) 实习重点

1. COD_{Cr} 法的原理

在强酸性溶液中，一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质，过量的重铬酸钾以试亚铁灵指示剂，用硫酸亚铁铵溶液回滴（硫酸亚铁铵临用前，用重铬酸钾标准溶液标定）。根据重铬酸钾用量计算出水样的 COD_{Cr} 值，以氧的 mg/L 表示。

2. 注意事项

①加入硫酸汞的量应保持水样中硫酸汞：氯离子=10：1（W/W）。

②对于化学需氧量小于 50mg/L 应用 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液溶液，回滴时间用 0.01mol/L 硫酸亚铁铵标准溶液。

③水样加热回流后（回流装置见图 3-2），溶液中重铬酸钾剩余量应为加入量 ^{1/5~4/5} 为宜。

④COD_{Cr} 的测定结果应保留三位有效数字。

⑤每次实验时，应对硫酸亚铁铵标准滴定溶液时行标定，室温较高时应注意其浓度变化。

3. 测定步骤

①取 20.00ml 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00ml）置 250ml 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10.00ml 重铬酸钾标准溶液及数粒小玻璃珠或沸石，连接磨口回流冷凝管，从冷凝管上口慢慢地加入 30ml 硫酸-硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀，加热回流 2h（处研始沸腾时计时）。

（注：a. 对于化学需氧量高的废水样，可先取上述操作所需体积 1/10 的废水样和试

剂，于 15mm×150mm 硬质玻璃试管中，摇匀，加热后观察是否变成绿色。如溶液显绿色，再适当减少污水取样量，直至溶液不变绿色为止，从而确定污水样分析时应取用的体积。稀释时，所取污水样量不得少于 5 ml，如果化学需氧量很高，则污水样应多次稀释。b. 废水中氯离子含量超过 30mg/L 时，应先把 0.4gHgSO₄L 加入回流锥形瓶中，再加 20.00ml 废水（或适量废水稀释至 20.00ml），摇匀。以下操作同上。）

②冷却后，用 90ml 水冲洗冷凝管壁，取下锥形瓶。溶液总体积不得少于 140ml，否则因酸度太大，滴定终点不明显。

③溶液再度冷却后，加 3 滴试亚铁灵指示液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

④测定水样的同时，以 20.00ml 重蒸馏水，按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

4. 计算

$$\text{COD}_{\text{Cr}}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = (V_0 - V_1) \times c \times 8 \times 1000 / V$$

式中 c——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

V₀——滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V₁——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的体积，ml；

V——水样的体积，ml；

8—— $\frac{1}{2}$ O₂ 的摩尔质量，g/mol。

六、五日生化需氧量（BOD₅）的测定

（一）实习目的

通过该项目的实习，掌握五日生化需氧量的测定方法和测定条件，掌握稀释水的制备，接种液的筛选。

（二）能力目标

- ①能熟练完成 BOD₅ 的测定。
- ②能对不同性质的水样设计出恰当的预处理方式和测定方案。
- ③熟练掌握稀释水的制备，掌握稀释比的确定方法。

（三）相关知识

1. 有机物大量进入水体后的危害

生活污水与工业污水中含有大量各类有机物，当这些物质污染（进水）水体后，有机物在水体中被微生物分解时要消耗大量溶液解氧，从而破坏水体中氧的平衡，使水质恶化。水体因缺氧造成鱼类及其他水生生物的死亡，使水体发臭。

水体中所含的有机物成分复杂，难以一一测定其成分。人们常常利用水在有机物在一定条件下所消耗的氧，来间接表示水体中有机物的含量，生化需氧量就属于这类的一个重要指标。

2. 五日生化需氧量

生化需氧量是指在规定条件下，微生物分解存在水中的某些可氧化物质，特别是有机物所进行的生物化学过程中消耗溶解氧的量。目前国内外普遍规定于 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 培养5d，分别测定样品培养前后的溶解氧，两者之差即为五日生化需氧量（ BOD_5 值），以氧的质量浓度（ mg/L ）表示。

（四）实习重点

1. 测定原理

将待测废水适当处理后，在 $(20\pm 1)^\circ\text{C}$ 有氧条件下培养5d，测定出培养前后水样中的溶解氧值，其溶解氧的差值即为 BOD_5 的值，以氧的毫克/升（ mg/L ）表示。

2. 溶解氧、微生物的控制

待测水样中溶解氧，微生物种类、数量的控制。

①水样经培养后所消耗的溶解氧大于 2 mg/L ，而剩余溶解氧在 1 mg/L 以上。当有机物含量较多时要稀释后测定和培养测定。

②当水样中不含或不含微生物时，应进行接种，引入能分解废水中有机物的微生物。必要时，（如有毒、难分解）要引入驯化后的微生物种。

3. 测定范围

本方法适用于测定 BOD_5 大于或等于 2 mg/L ，最大不超过 6000 mg/L 的水样。当水样 BOD_5 大于 6000 mg/L ，会因稀释带来一定的误差。

4. BOD_5 测定时干扰物质的消除

①水中有机物的生物氧化过程，可分为两个阶段。第一阶段为有机物中的碳和氢氧化生成二氧化碳和水，此阶段称为碳化阶段。完成碳化阶段在 20°C 大约需20d左右。第二阶段为含氮物质及部分氨氧化为亚硝酸盐及硝酸盐，称为硝化阶段。完成硝化阶段在 20°C 时需要约100d。因此，一般测定水样 BOD_5 时，硝化作用很不显著或根本不发生硝化作用。但对于生物的需氧量。对于这样的水样，如果我们只需要测定有机物降解的需氧量，可以加入硝化抑制剂，抑制硝化过程。

②在两个或三个稀释比的样品中，凡消耗溶解氧大于 2 mg/L 和剩余溶解氧大于 1mg/L 时，计算结果时，应取其平均值。若剩余的溶解氧小于 1mg/L ，甚至为零时，应加大稀释比。溶解氧消耗量小于 2 mg/L ，有两种可能，一种是稀释倍数过大；另一个可能是微生物菌种不适应，活性差，或含毒物质浓度过大。这时可能出现在几个稀释比中，稀释倍数大的消耗溶解氧反而较多的现象。

③稀释水。稀释水的准备力求每批次的水是同次处理的。水温控制在 20°C 左右，所用曝气压缩机为无油空压机。空气经活性炭和水洗涤要充分，同时曝氧要充分以保证水中 DO 值达到 8 mg/L 左右。

④接种水、接种稀释水。用城市污水、表层土壤浸出液或用含城市污水的河水、湖水或污水处理厂的出水或当分析含有难于降解物质的废水时，在其排污口下游3~8km处取水样作为废水的驯化接种液的接种水时，应考虑季节、气温对微生物的影响而造成的

接种水质量的影响，以及所需的驯化时间调整。同时每升稀释水中接种液的加入量也要调整。接种稀释水配制后立即使用。

⑤为检查稀释水和接种液的质量，以及化难人员的操作水平，可将 20ml 葡萄糖-谷氨酸标准溶液用接种稀释水稀释至 1000ml，按测定 BOD₅ 的步骤操作。测得 BOD₅ 的值应在 180~230mg/L 之间。否则应检查接种液、稀释水的质量或操作技术是否存在问题。

⑥水样稀释倍数超过 100 倍时，应预先在容量瓶中用水初步稀释后，再取适量进行最后稀释培养。

5.测定过程

水样的 pH 的预处理值若超出 6.5~7.5，可用盐酸或氢氧化钠稀溶液调节 pH 值近于 7。水样中含有 Cu、Zn、Cd、Cr、As、CN⁻ 等有毒物质时，应用经驯化的微生物接种液的稀释水进行稀释，或提高稀释倍数以减少毒物的浓度。水样中含有游离氯，一般放置 1~2h，游离氯即可消失。从水温较低的水域或富营养化的湖泊中采集的水样，可遇到含有过饱和和溶解氧，此时应将水样迅速升温至 20℃ 左右，在不使满瓶的情况下，充分振摇，以赶出过饱和的溶解氧。从水温较高的水域或污水排放液取得的水样，则应迅速使其冷却至 20℃ 左右，并充分振摇，使与空气中氧分压接近平衡。

(2)不经稀释水样的测定

将 20℃ 的混匀水样转移过程中应注意不产生气泡。水样溢出少许后，加塞。放入培养箱的瓶子，瓶口应到培养过程中始终有水封口，培养温度为(20±1)℃。培养五日后，测定水样的 DO 值。

(3)稀释水样的测定

稀释倍数的确定是关键，地面水稀释倍数的确定参见表 1。

表 1 由高锰酸盐指数与一定系数的乘积求得的稀释倍数

高锰酸盐指数/(mg/L)	系数	高锰酸盐指数/(mg/L)	系数
<5	-	10~20	0.4,0.6
5~10	0.2,0.3	>20	0.5,0.7,1.0

工业水的稀释倍数以 COD_{Cr} 值为确定。使用稀释水时，由 COD_{Cr} 值分别以乘以 0.7, 0.15, 0.225，即获三个稀释倍数。使用接种稀释水时，则分别乘以 0.7, 0.15 和 0.025 三个系数。

6.计算

(1)不经稀释直接培养的水样

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

式中 C₁、C₂——分别为培养(20℃, 5d)前后水样中的 DO 值，mg/L。

(2)经稀释后培养的水样

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

式中 B₁、B₂——分别为稀释水(或接种稀释水)在培养(20℃, 5d)前后的 DO 值，mg

/L;

f_1 ——稀释水(或接种稀释水)在培养液中所占比例;

f_2 ——水样在培养液中所占比例。

七、水中“三氮”的测定

(一)实习目的

掌握水样中氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)、亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)、硝酸盐氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)测定时水样的预处理方法,以及测定条件的确定。

(二)能力目标

①根据实际情况,对水样进行正确的预处理。

②掌握水样中“三氮”的测定方法和正确的数据处理方法。

(三)相关知识

1.水体中氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)的来源及危害

水体中氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)以游离氨(NH_3)或铵盐(NH_4^+)形式存在于水中,两者的组成比取决于水体的pH值。当pH值偏高时,游离氨的比例较高;pH值低时,铵盐的比例较高。

水中氨氮的主要来源为生活污水中含氮有机物被微生物作用分解的产物,工业污水中的焦化废水和合成氨化肥厂废水,以及农田排水。此外,厌氧状态下,水中存在的亚硝酸盐被微生物还原为氨,在有氧状态下,水中氨也可转为亚硝酸盐,甚至转化为硝酸盐。

氨氮含量较高时,对鱼类可呈现毒害作用,可产生富营养化。

2.水体中亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)的来源及危害

亚硝酸盐氮($\text{NO}_2^-\text{-N}$)是氮循环的中间产物,不稳定,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,还可与仲胺类反应成具致癌性的亚硝酸胺类物质。亚硝酸盐很不稳定,一般天然水中含量不会超过0.1 mg/L,在pH值较低的酸性条件下,有利于亚硝酸胺类的形成。

3.水体中硝酸盐氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)的来源及危害

硝酸盐是在有氧环境中最稳定的含氮化合物,也是含氮有机化合物经无机化作用最终阶段的分解产物。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。清洁的地面水中硝酸盐氮($\text{NO}_3^-\text{-N}$)含量较低,受污染水体和一些深层地下水中 $\text{NO}_3^-\text{-N}$ 含量较高。硝酸盐在无氧环境中,可受微生物的作用而还原为亚硝酸盐,亚硝酸盐也可经氧化而生成硝酸盐。人体摄入硝酸盐后,经肠道中微生物作用转变成亚硝酸盐而呈现毒性作用。

(四)实习重点

1.水体中氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$)的测定

(1)测定方法的选择及样品保存

氨氮的测定方法，通常有纳氏试剂比色法、苯酚-次氯酸盐(或水杨酸-次氯酸盐)比色法和电极法等。纳氏试剂比色法具有操作简便、灵敏等特点。水中钙、镁和铁等金属离子，硫化物，醛和酮类，颜色，以及浑浊等均干扰测定，需作相应的预处理。苯酚-次氯酸盐比色法具有灵敏、稳定等优点，干扰情况和消除方法同纳氏试剂比色法。电极法通常不需要对水样进行预处理和测量范围宽等优点。氨氮含量较高是时，可采用蒸馏-酸滴定法。

水样采集在聚乙烯瓶或玻璃瓶内，并应尽快分析，必要时可加硫酸将水样酸化至 $\text{pH}<2$ ，于 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下存放。酸化样品应注意防止吸收空气中的氨而导致污染。

(2)样品的预处理

因水样带色或浑浊以及含其他一些干扰物质，将影响氨氮的测定。故在测定水中的氨氮时，需将水样作适当处理。预处理方法有：絮凝沉淀法、蒸馏法两种。

①蒸馏水。水样稀释及试剂配制所用蒸馏水均为无氨蒸馏水。

②絮凝沉淀法。适合于较清洁的水样。

③蒸馏法。适合于污染严重的水样或工业废水样。在水样蒸馏时，应避免发生暴沸，否则馏出液温度过高，氨吸收不完全(挥发)。应防止蒸馏时产生泡沫。若水样中含有余氯，则按0.35%硫代硫酸钠0.5ml去除0.25 mg科氯的比例加入。

(3)纳氏试剂比色法测定水体中的氨氮 ($\text{NH}_3\text{-N}$)

①测定原理。碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物，此颜色在较宽的波长范围内具有强烈吸收。通常测量用波长在 $410\sim 425\text{nm}$ 范围。

②方法的适用范围及干扰消除。脂肪胺、芳香胺、醛类和有机氯胺类等有机化合物，以及铁、锰、镁和硫等无机离子，因产生异色或浑浊而引起干扰；水中颜色和浑浊亦影响比色。为此，需经絮凝沉淀过滤或蒸馏预处理。易挥发的还原性干扰物质，还可在酸性条件下加热以除支。对金属离子的干扰，可加入适量的掩蔽剂加以消除。

本法(比色法)最低检出浓度为 0.025 mg/L ，测定上限为 2 mg/L 。水样作适当的预处理后，本法可适用于地面水、地下水、工业污水和生活污水的测定。

a.纳氏试剂在配制时应注意，按方法一(GB7479_87)配制时配制的溶液要静置过夜，将上清液移入聚乙烯瓶中的密塞保存。

b.纳氏试剂中碘化汞与碘化钾的比例，对显色反应的灵敏度有较大影响。静置后生成的沉淀应除去。

c.滤纸中常含痕量铵盐，使用时注意用无氨水洗涤。所用玻璃器皿应避免被实验室空气中的氨沾污。

2.水体中亚硝酸盐氮($\text{NO}_2\text{-N}$)的测定

(1)测定方法选择及样品保存

亚硝酸盐在水中受微生物等作用而很不稳定，采集后应尽快进行分析，必要时以冷藏来掏微生物的影响。

(2)测定方法的原理

在磷酸介质中，pH 值为 1.8 ± 0.3 时，亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺反应，生成重氮盐，再与 N-(1-萘基)-乙二胺偶联生成红色染料。在 540nm 波长处有最大吸收。

(3)方法的适用范围和干扰消除

本方法所用水全为不含亚硝酸盐的蒸馏水。

①适用范围。本法适用于饮用水、地面水、地下水、生活污水和工业污水中亚硝酸盐的测定。最低检出浓度为 0.003 mg/L，测定上限为 0.20 mg/L 亚硝酸盐氮。

②干扰及消除。氯胺、氯、硫代硫酸盐、聚磷酸钠和高铁离子有明显干扰。水样呈碱性 ($\text{pH}\geq 11$) 时，可加酚酞溶液为指示剂，滴加磷酸溶液至红色消失。水样有颜色或悬浮物，可加氢氧化铝悬浮液并过滤。

③测定水样时，若水样经预处理后还有颜色时，则分取两份体积相同的经预处理的水样，一份加 1.0ml 显色剂，另一份改加 1ml (1:9) 磷酸溶液。由加显色剂的水样测得的吸光度，减去空白试验测得的吸光度，再减去改加磷酸液的水样所测得的吸光度后，获得校正吸光度，以进行色度校正。

④显色剂配制时一定要避免试剂与皮肤接触或吸入体内，因显色剂有素毒性。同时显色剂溶液贮于棕色瓶中，保存在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ ，至少可稳定 1 个月。

⑤亚硝酸盐氮标准贮备液中加入 1ml 三氯甲烷，贮于棕色瓶中，在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下至少稳定 1 个月。贮备液的浓度应由高锰酸钾的标准溶液标定后确定。亚硝酸盐氮标准中间液在 $2\sim 5^{\circ}\text{C}$ 下只稳定 1 周。亚硝酸盐氮标准使用液应在使用时当天配制。

3、水体中硝酸盐氮 (NO_3^- -N) 的测定

(1) 测定方法选择及样品保存

水中硝酸盐氮的测定方法颇多，常用的有酚二磺酸光度法、镉柱还原法、戴氏合金还原法、离子色谱法、紫外法和电极法。酚二磺酸法测量范围较宽，显色稳定。镉柱还原法适用于测定水中低含量的硝酸盐。戴氏合金还原法对严重污染并带深色的水样最为适用。离子色谱法需有专用仪器，但可同时和其他阴离子联合测定。紫外法和电极法常作为筛选法。

水样采集后应及时过行测定。必要时，应加硫酸使 $\text{pH}< 2$ ，保存在 4°C 以下，在 24h 内进行测定。

(2) 酚二磺酸光度法测定硝酸盐氮 (NO_3^- -N)

①方法原理。硝酸盐在无水情况下与酚二磺酸反应，生成硝基二磺酸酚，在碱性溶液中生成黄色化合物，进行定量测定。

②测定方法的适用范围和干扰消除。本方法适用于饮用水、地下水和清洁地面水中 NO_3^- -N 的测定，检出范围为 $0.02\sim 2.0\text{mg/L}$ 。水中含氯化物、亚硝酸盐、铵盐、有机物和碳酸盐时可产生干扰，应在前处理时消除干扰。本方法实验用水应为无硝酸盐蒸馏水。

③试剂配制

a. 酚二磺酸。称取 25g 苯酚 (C_6H_5OH) 置于 500ml 锥形瓶中, 再加 150ml 浓硫酸使之溶解, 再加 75ml 发烟硫酸[含 13%三氧化硫 (SO_3)] , 充分混合。瓶口插一小漏斗, 小心置瓶于沸水浴中加热 2h, 得淡棕色稠液, 贮于棕色瓶中, 密塞保存。

(注: 当苯酚色泽变深时, 应进行蒸馏精制。无发烟硫酸时, 亦可用浓硫酸代替, 但应增加在沸水浴中加热时间至 6h。制得的试剂尤应注意防止吸收空气中的水气, 以免随着硫酸浓度的降低, 影响硝基化反应的进行, 使测定结果渐次偏低。)

b. 硝酸盐标准贮备液。称取经 105~110°C 干燥 2h 的硝酸钾(KNO_3)0.7218g 溶于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 稀释至标线, 混匀。加 2ml 三氯甲烷作保存剂, 至少可稳定 6 个月。每毫升该标准贮备液含 0.100mg 硝酸盐氮。

c. 硝酸盐标准使用液。吸取 50.0ml 硝酸盐标准贮备液, 置蒸发皿内, 加 0.1mol/L 氢氧化钠溶液使 pH 值调至 8, 在水浴上蒸发至干。加 2ml 酚二磺酸, 用玻璃棒研磨蒸发皿内壁, 使残渣与试剂充分接触, 放置片刻, 重复研磨 1 次, 放置 10min, 加入少量水, 移入 500ml 容量瓶中, 稀释至标线, 混匀。贮于棕色瓶中, 此溶液至少稳定 6 个月。每毫升该标准使用液含 0.010mg 硝酸盐氮。

(注: 本标准溶液应同时制备两份, 用以检查硝化完全与否。如发现浓度存在差异时, 应重新吸取标准贮备液进行制备。)

④水样测定

a. 干扰的消除。水样浑浊和带色时, 可取 100ml 水样于具塞量筒中, 加入 2ml 氢氧化铝悬浮液, 密塞振摇, 静置数分钟后, 过滤, 弃去 20ml 初滤液。

b. 氯离子的去除。取 100ml 水样移入具塞量筒中, 根据已测定的氯离子含量, 加入相当量的硫酸银溶液, 充分混事。在暗处放置 0.5h, 使氯化银沉淀凝聚, 然后用慢速滤纸过滤, 弃去 20ml 初滤液。

(注: 如不能获得澄清滤液, 可将已加硫酸银溶液后的试样, 在近 80°C 的水浴中加热, 并用力振摇, 使沉演充分凝聚, 冷却后再进行过滤。如同时需去除带色物质, 则可在加入硫酸银溶液, 充分混合。在暗处放置 0.5h, 使氯化银沉淀凝聚, 然后用慢速滤纸过滤, 弃去 20ml 初滤液。)

c. 亚硝酸盐的干扰。当亚硝酸盐氮含量超过 0.2ml/L 时, 可取 100ml 水样, 加 1ml、0.5mol/L 硫酸, 混匀后, 滴加高锰酸钾溶液至淡红色保持 15min 不褪色为止, 使亚硝酸盐氧化为硝酸盐, 最后从硝酸盐氮测定结果中减支亚硝酸盐氮量。

(3)戴氏合金不定期原法测定水体中硝酸盐氮()

①测定原理。水样在碱性介质中, 硝酸盐可被还原剂(戴氏合金)在国热情况下定量还原为氨, 经蒸馏出后被吸收于硼酸溶液中, 用纳氏试剂比色法或酸滴定法测定。

②测定方法的适用范围和干扰消除。亚硝酸盐在此条件下, 亦被还原来氨, 需预先除去。水样中的氨及铵盐亦可在加入戴氏合金以前, 预蒸馏除去。本法尤适用于严重污染的水样中硝酸盐氮测定, 同时, 亦可作为水样中亚硝酸盐氮的测定(由水样在碱性预蒸馏去除氨和铵盐后, 测定亚硝酸盐总量, 减去单独测定的硝酸盐最后, 即为亚

硝酸盐量。)

第三部分 空气和废气监测

一、空气样品的采集

(一)实习目的

掌握空气采样点的布置和样品采集方法，了解空气采样质量保证的重要性。

(二)能力目标

掌握采样设备的正确操作使用，解决采样现场所遇到的实际问题，提高工作应变能力。

(三)相关知识

根据国家现行要求，空气和废气监测主要包括如下一些内容。

①环境空气例行监测 环境空气连续采样实验室分析、环境空气自动监测。

②大气降水监测。

③污染源监测 固定污染监测、流动污染监测。

环境空气自动监测系统目前在我国三级以上环境监测站推广使用，全国重点城市已实现环境空气质量日报(周报)，随着监测技术的不断发展，空气质量预报也会成为现实。固定污染源监测主要是进行各种工业排放废气监测，重点污染企业逐步实行烟气排放连续监测，以达到排放总量控制的目的。流动污染源主要是进行汽车排气监测。

(四)空气连续采样实验室分析

1、监测项目的确定

《环境监测技术规范(大气和废气部分)》中规定了大气污染例行监测的监测项目(见表1)

表1 环境空气采样例行监测项目

必测项目	选测项目
SO ₂ 、NO ₂ 、TSP、硫酸盐化速率、 灰尘、自然沉降量	CO、PM ₁₀ 、光化学氧化剂、氟化物、 Pb、Hg、苯并[a]芘、总烃、非甲烷烃

①设置的方法主要有网格布点法、功能区布点法、同心圆布点法和扇形布点法四种。此四种采样布点方法，可以单独使用，也可以综合使用，并且要掌握各种方法的适用范围，以保证所采集的样品具有代表性。

②采样点的设置数目要根据监测范围、人口密度、污染物的空间分布、气象和地形条件等综合考虑。《环境监测技术规范(大气和废气部分)》中规定了城市人口数量与大气监测点设置数量的关系(见表2)。

表2 大气监测点设置数量

城市人口数量/万	设置监测点数量/个		
	SO ₂ 、NO ₂ 、TSP(PM ₁₀)	灰尘自然沉降量	硫酸盐化速率
<50	3	不少于 3	不少于 6
50~100	4	4~8	6~12
100~200	5	8~11	12~18
200~400	6	12~20	18~30
>400	7	20~30	30~40

注：1.表中要求的测点数对有自动监测系统的城市，以自动监测为主，以连续采样点为辅；对无自动监测系统的城市，以连续采样点为主，辅以单机自动监测。每个城市单机自动监测点一般控制在两个左右。

2.表中各测点数中包括一个城市的主导风向上的区域背景测点。

3、采样时间和频率

①采样时间和采样频率取决于监测目的、污染物分布特点及人力、物力等因素。

②《大气污染监测技术规范（空气和废气部分）》对空气污染例行监测规定了采样时间和采样频率，见表 3。

表 3 监测周期与频率

监测项目	监测周期与频率
SO ₂	隔日采样，每次采样连续（24±0.5）h，每月 14~16d，每年监测 12 个月
NO ₂	隔日采样，每次采样连续（24±0.5）h，每月 14~16d，每年监测 12 个月
TSP（PM ₁₀ ）	隔双日采样，每次（24±0.5）h 连续监测，每月 5~6d，每年监测 12 个月
灰尘自然沉降量	每月监测（30±2）d，每年监测 12 个月
硫酸盐化速率	每月监测（30±2）d，每年监测 12 个月

4、采样方法

采样方法主要有直接采样法、富集采样法和无动力采样法（详见环境空气例行监测分析法中样品采集部分）。

5、采样要求

①到达采样地点后，安装好采样装置。试启动采样器 2~3 次，检查气密性，观察仪器是否正常，吸收管与仪器之间的连续是否正确，调节时钟与手表对准，准保时间无误。

②按时开机、关机。采样过程中应经常检查采样流量，及时调节流量偏差。对采用直流供电的采样器应经常检查电池电压，保证采样流量稳定。

③用滤膜采样时，安放滤膜前应用清洁布擦去采样夹和滤膜支架网表面的尘土，滤

膜毛面朝上，用镊子夹入采样夹内，严禁用手直接接触滤膜。采样后取滤膜时，应小心将滤膜毛面朝内对折。将折叠好的滤膜放在表面光滑的纸袋或塑料袋中，并贮于盒内。要特别注意有无滤膜屑留在采样夹内，应取出与滤膜一起称量或测量。

④采样的滤膜应注意是否出现物理性损伤及采样过程中是否有穿孔漏气现象，一经发现，此样品滤膜作废。

⑤用吸收液采气时，温度过高、过低对结果均有影响。温度过低时吸收率下降，过高时样品不稳定。故在冬季、夏季采样吸收管应置于适当的恒温装置内，一般使温度保持在 15—25℃为宜。而二氧化硫采样温度则要求在 23—29℃。氮氧化物采样时要避光。

⑥采样过程中采样人员不能离开现场，注意避免路人围观。不能在采样装置附近吸烟，应经常观察仪器的运转状况，随时注意周围环境和气象条件的变化，并认真作好记录。

⑦采样记录填写要与工作程序同步，完成一项填写一项，不能超前或后补。填写记录要详实。内容包括：样品名称、采样地点、样品编号、采样日期、采样开始与结束的时间、采样流量、采样时的温度、压力、风向、风速、采样仪器、吸收液情况说明等，并有采样人签字。

6. 质控样的采集

(1) 现场空白

①采集 SO₂ 和 NO₂ 样品时，应加带 1 个现场空白吸收管与其他采样吸收管同时带到现场。该管不采样，采样结束后和其他采样吸收管一并送交实验室。此管即为该采样点当天该项目的静态现场空白管。

②样品分析时测定现场空白值，并与校准曲线的零浓度值进行比较。如现场空白值高于或低于零浓度值，且无解释依据时，应以该现场空白值为准，对该采样点当天的实测数据加以校正。当现场空白高于零浓度值时，分析结果应减去两者的差值；现场空白低于零浓度值时，分析结果应加上两者差值的绝对值。

③现场空白样采集的数量，SO₂ 和 NO₂ 每天采集 1 个；氟化物滤膜每批样品需采 4~6 个。

(2) 现场平行样的采集

①用两台型号相同的采样器，以同样的采样条件(包括：时间、地点、吸收液、滤膜、流量、朝向等)采集的气样为平行样。

②采集 SO₂、NO₂ 的平行样时两台仪器相距 1~2m，采集氟化物和总悬浮颗粒物时相距 2~4m。

7. 样品编号和采样记录

(1) 样品编号

①大气样品编号是由类别代号、顺序号组成。

②类别代号用环境空气关键字中文拼音的 1~2 个大写字母表示。

③顺序号用阿拉伯数字表示不同地点采集的样品，样品顺序号从 001 号开始，一个

顺序号为 1 个采样点采集的样品。

④对照点和背景点样品，在编号后加注。

⑤样品登记的编号、样品运转的编号均与采集样品的编号一致，以防混淆。

(2) 采样记录

采样记录是监测工作中的一个重要环节。在实际工作中，采样之后应及时准确规范地填写采样记录表作好采样记录（见表 4-4、表 4-5）。

8. 样品运输与保存

①SO₂ 和 NO₂ 样品采集后，迅速将吸收液转移至 10ml 比色管中，避光、冷藏保存，详细核对编号，检查比色管的编号是否与采样瓶、采样记录上的编号相对应。

②样品应在当天运回实验室进行测定。采集的样品原则上应当天分析，当天因故不能分析的应将样品置于冰箱中在 5℃ 下保存，最大保存期限不超过 72h。

③采集 TSP(PM₁₀)的滤膜每张装在 1 个小纸袋或塑料袋中，然后装入密封盒中保存。不要折，更不能揉搓。运回实验室后，放在空干燥器中保存。

④样品送交实验室时应进行交接验收，交、接人均应签名。采样记录与样品一并交实验室统一管理。

表 4 气态污染物现场采样记录

采样地点_____ 污染物名称_____

采样方法_____ 采样仪器型号_____

采样日期	样品编号	采样时间 /min		气温 /°C	气压 /kPa	流量/(L/min)			采集空气			天气状况	
		开始	结束			开始	结束	平均	时间 /min	体积 /L	标准体积 /L		

采样者_____ 审核者_____

表 4-5 TSP(PM₁₀)现场采样记录

采样地点_____ 年____月____日

采样器编号	滤膜编号	采样时间		累积采样时间 /min	气温/°C	气压 /kPa	流量 / (m ³ /min)	天气
		开始	结束					

采样人_____ 审核人_____

二、空气中总悬浮颗粒物(TSP)的测定(重量法)

(一)实习目的

通过学习了解 TSP 的定义，掌握 TSP 测定的基本原理和测定方法。

(二)能力目标

掌握 TSP 采样器的正确使用和维护方法，能及时解决在采样现场出现的技术问题。

(三)相关知识

1. TSP 定义

TSP 是总悬浮颗粒物的简称。按我国现行大气环境质量标准规定，为空气动力学当量直径在 $100\ \mu\text{m}$ 以下的液体和固体微粒的总称。

微粒的直径在 $10\ \mu\text{m}$ 以下的 ($0.1\sim 10\ \mu\text{m}$) 称为可吸入颗粒物 (MP_{10})，而大于 $10\ \mu\text{m}$ 小于 $100\ \mu\text{m}$ 的微粒因重力作用而易于沉降者称为降尘。

2. TSP 的来源及其危害

主要由建筑工程、风沙等因素造成，是大气污染物的重要指标。 MP_{10} 能随呼吸进入人体，危害健康，长期悬浮在大气中不沉降，降低大气能见度。TSP 能吸附污染物，参与大气化学反应，加重污染程度等。

(四)实习学习重点

1. 测定原理

采集一定体积的大气样品，通过已恒重的滤膜，悬浮微粒被阻留在滤膜上，根据采样滤膜的增量及采样体积，计算总悬浮微粒的浓度。

滤膜有效直径为 80mm 时，流量应为 $7.2\sim 9.6\text{m}^3/\text{h}$ ， 100mm 时为 $11.3\sim 15\text{m}^3/\text{h}$ 用以上流量采样，线速约为 $40\sim 53\text{cm/s}$ 。

2. 采样方式的分类

采样方式有大流量 ($0.967\sim 1.14\text{m}^3\ \text{min}$)、中流量 ($0.05\sim 0.15\text{m}^3\ \text{min}$) 和低流量 ($0.01\sim 0.05\text{m}^3\ \text{min}$) 三种采样方式，且采集到的微粒粒径大多数应在 $100\mu\text{m}$ 以下。

用超细玻璃纤维滤膜或过氯乙烯膜采样，在测定总悬浮微粒质量后，可分别测定有机物（如多环芳烃）、金属元素（如铜、铅、锌、镉、铬、锰、铁、镍、铍等）和无机盐（如硫酸盐、硝酸盐等）。

3. 滤膜

滤膜编号应用铅笔，编号写在“光面”，滤膜应在采样前、后的同等条件下进行恒重、称量。

4. 采样

按仪器说明在指定地点装配好仪器，正确地滤膜放在采样头上，安装好，启动仪器，调节流量至规定值开始采样至规定体积量。取下滤膜妥善保管好，带回实验室再干燥（恒湿恒温），恒重，称量。

采样时应使采样头的进气方向与仪器的排气方向不在同一方位上，采样时应迎风向

采样。

5. 计算

$$\text{TSP (mg/m}^3\text{)} = \frac{(w - w_0) \times 1000}{V_0}$$

式中 w -----样品滤膜质量, g;

w_0 -----空白滤膜质量, g;

V_0 ——标准状况下的采样体积, m^3 。

(五) TSP 采样仪的基本操作使用

1、特点及用途

KC-120E 型中流量 TSP 采样器由切割器、流量计、抽气管道、接头、抽气泵构成。抽气泵具有自润滑、体积小、质量轻、流量稳定、噪声低、连续运行可靠等特点。

2、使用说明

①在采样器装配时,注意接头处可靠密封,把平衡好的滤膜装入滤膜夹(毛面向上),放入采样头的密封橡胶圈上,旋紧压盖即可开启采样器工作。

注意:未上滤膜前,最好将空载流量调至 105L/min,以尽量减少流量调节时造成的误差;正式采样前最好使抽气泵运转约 20min,达到热平衡后,流量更趋稳定。

②采样结束后,断开电源,在无风处取出滤膜。

③采样工作结束后,注意及时将进气口盖好,以免掉进杂物,损坏抽气泵。

3. 采样器的流量标定

为保证采样流量的准确性,要定期对采样器流量计进行标定。具体方法如下。

用与 QLJ-140 型流量校准器配套的过渡接头代替 TSP-100 切割器的上帽,旋紧。连接气路时,勿使漏气。开启抽气泵,调节本机流量计旋钮,在常用点上与 QLJ-140 型校准器的流量比较,并做好记录,在以后采样时,以校准器的流量为准。

例:校准器流量为 100L/min 采样时,本机流量计以 98L/min (102L/min),则在以后 100L/min 采样时,本机流量计以 98L/min (或 102L/min) 为准。

4. 注意事项

①TSP-100 切割器(采样头)为精密部件,应仔细使用,不用时应妥善保存,避免磕碰。

②抽气泵严禁加润滑油,使用一段时间后可从进气口倒入 100~250ml 乙醇。使泵运行约 20min 即可。

③若抽气泵运转正常,管路不漏气,而流量不够时,则属刮片磨损过甚,更换刮片即好。

④严禁抽气泵全封闭启动或全封闭运行,以免烧坏电机。

三、空气中二氧化硫的测定

(一) 实习目的

通过实习，了解测定空气中二氧化硫的方法、原理和相关仪器的使用。

（二）能力目标

通过学习后，应能掌握“甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法”测定空气中 SO₂ 的原理和分析方法。掌握大气采样仪器的操作，能正确采集和测定一定体积中的二氧化硫含量。

（三）相关知识

1. 二氧化硫的理化性质

SO₂的相对分子质量是 64.06，为无色、有强烈刺激必气味的气体，相对密度是 2.26，1L SO₂气体在标准状况下重为 2.93g，在 0℃和 20℃ 1L 水中，分别能溶解 79.8L、39.4L，SO₂，熔点为-75.5℃，沸点为 10.02℃。

2. 二氧化硫的来源及危害

空气 SO₂中主要来自燃煤产生的废气。SO₂和 H₂O 作用 生成亚硫酸（H₂SO₃），故称为亚硫酸酐，它有还原剂的作用，也有氧化剂的作用，但氧化性不如还原性突出。

空气中的 SO₂与雨水结合并进一步氧化后，形成酸性降雨。酸雨（pH≤5.6）对室外的金属材料有很强的腐蚀作用，危害极大。空气中 SO₂还可被降尘吸附形成酸性降尘。空气中 SO₂含量高的地区，还能造成地表水的酸化和土壤呈酸性，妨碍农作物的生长发育。

（四）实习重点

测定 SO₂的方法有几种，下面以吸收液为“甲醛缓冲溶液”的测定方法为例加以说明。

1. 测定原理

二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后，生成稳定的羟基甲磺酸加成化合物。在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解，释放出的二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺作用，生成紫红色化合物。根据颜色深浅，用分光光度法测定。

本法检出限为 0.02 μg/10ml（按与吸光度 0.01 相对应的浓度计）。当用 10ml 吸收液采气体 10L 时，最低检出浓度为 0.020mg/m³。当用 50ml 吸收液，24h 采气体 300L，取出 10ml 样品溶液测定时，最低检出浓度为 0.003mg/m³。

2. 测定过程

①硫代硫酸钠溶液必须配制一周后，再进行标定。

②亚硫酸钠的标准溶液必须在亚硫酸钠溶液标定的同时配制，必须用吸收液稀释至标线。

③测定的标准曲线数据用最小二乘法计算回归方程时，方程 $y=bx+a$ 中， b 回归方程式的斜率应为 0.042 ± 0.002 。相关性系数 $r\geq 99.99\%$ 。零点（0，0）应参加回归计算。 $n=7$ 。

④显色温度、显色时间的选择及操作时间的掌握是本次实验成败的关键。应根据实验室条件、不同季节的室温选择适宜的显色温度及时间。

⑤测定吸光度时，操作应准确、敏捷。不要超过颜色稳定时间，以免测定结果偏低。

⑥显色反应需在酸性溶液中进行，故应将 A 管中溶液倒入 B 管中（强酸性的），如果按一般的操作顺序，将 PRA 液加到碱性的 A 管溶液中，测定精度很差。

⑦PRA 纯度对试剂空白液的吸光度影响很大。

⑧具塞比色管、试管用（1：1）盐酸液洗涤，比色皿用（1：4）盐酸液加 1/3 体积乙醇的混合液洗涤。用过的比色皿、比色管应及时用酸洗涤，否则红色难于洗净。

3. 标准曲线的绘制

①取 7 支 10ml（或 25ml）具塞比色管，7 支 10ml 试管（或 25ml 试管），分别编在 B、A 两组，并对编号。A 组按表 4-6 配制亚硫酸钠标准系列。

表 4-6 亚硫酸钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准使用溶液/ml	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0
吸收液/ml	10.0	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0
二氧化硫含量/ μg	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.0

②B 组各管加入 0.05%盐酸副玫瑰苯胺使用液 1.00ml。

③A 组各管分别加入 0.60%氨磺酸钠溶液 0.5ml 和 1.50mol/L 氢氧化钠溶液 0.50ml，混匀并立即倒入对应盛有 PRA 溶液的 B 管中，迅速盖塞混匀放入恒温水浴中显色。显色温度与室温之差应不超过 3℃。可根据不同季节的室温选择温度和时间，见表 4—7。

表 4—7 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

④于波长 577nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对二氧化硫含量（ μg ）绘制标准曲线，或用最小二乘法计算回归方程式。

$$y = bx + a$$

式中 y —— $(A-A_0)$ ，标准溶液吸光度（A）与试剂空白溶液吸光度（ A_0 ）之差，

x ——二氧化硫含量， μg ；

a ——回归方程式的截距；

b ——回归方程式的斜率，吸光度/ $\mu\text{g SO}_2 \cdot 12\text{ml}$

相关性系数应大于 0.999。

4、采样

短时间采样，用内装 5ml 或 10ml 吸收液的 U 形多孔玻板吸收管，以 0.4L/min 流量采样 10—20L。采样时吸收液温度应保持在 23~29℃。

采样、运输和贮存过程中，应避免阳光直接照射样品溶液。当气温高于

30℃时，采样后如不能当天测定，可将样品溶液贮于冰箱中。

5. 计算

$$\text{二氧化硫 (SO}_2\text{, mg/m}^3\text{)} = \frac{(A - A_0) \times B_s}{V_n} \times \frac{V_t}{V_a} \text{ 或 } \frac{(A - A_0) - a}{V_n b} \times \frac{V_t}{V_a}$$

式中 A——样品溶液的吸光度；

A₀——试剂空白溶液的吸光度；

B_s——校正因子 1/b, μg SO₂/ (吸光度 · 12ml)；

b——回归方程式的斜率, 吸光度/ (μg SO₂ · 12ml)；

a——回归方程式的截距；

V_t——样品溶液总体积, ml；

V_a——测定时所取样品溶液体积, ml；

V_n——标准状态下的采样体积, L。

(五) 大气采样器的基本使用方法

①按大气采样器的要求组装好仪器，并接通电源。

②采样前用装有与采样时吸收剂同量的水的吸收瓶代替采样用瓶连好气路，开动仪器将流量调至采样所需的实际流量，以缩短现场调试。

③连接气路时，应注意吸收瓶的进出口，仪器的采气管与吸收瓶的出气口相连，不能接反！

四、空气中 NO_x 测定（盐酸萘乙二胺分光光度法）

(一) 实习目的

通过实习学习，掌握空气中 NO_x 的测定原理和分析方法，对分析数据有正确的质量控制手段。

(二) 能力目标

了解大气采样的布点原则，掌握大气采样器的正确使用方法，对监测数据进行正确的处理。

(三) 相关知识

1、氮氧化物的来源

空气中含有氮的氧化物有一氧化二氮 (N₂O)、一氧化氮 (NO)、二氧化氮 (NO₂)、三氧化二氮 (N₂O₃) 等，其中占主要成分的是一氧化氮和二氧化氮，以 NO_x (氮氧化物) 表示。NO_x 污染主要来源于生产、生活中所用的煤、石油等燃料燃烧的产物 (包括汽车及一切内燃机燃烧排放的 NO_x)；其次是来自生产或使用硝酸的工厂排放的废气。当 NO_x 与碳氢化物共存于空气中时，经阳光紫外线照射，发生光化学反应，产生一种光化学烟雾，它是一种有毒性的二次污染物。

2、氮氧化物对人体健康的危害

氮氧化物主要是对呼吸器官有刺激作用。由于氮氧化物较难溶于水，因而能侵入呼

呼吸道深部细支气管及肺泡，并缓慢地溶于肺泡表面的水分中，形成亚硝酸、硝酸，对肺组织产生强烈的刺激及腐蚀作用，引起肺水肿。亚硝酸盐进入血液后，与血红蛋白结合生成高铁血红蛋白，引起组织缺氧。在一般情况，当污染物以二氧化氮为主时，对肺的损害比较明显，二氧化氮与支气管哮喘的发病也有一定的关系；当污染物以一氧化氮为主时，高铁血红蛋白症和中枢神经系统损害比较明显。

NO_x 对动物的影响浓度大致为 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$ ，对人的影响浓度大致为 $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ 。国家环境质量标准规定，居住区的平均浓度低于 $0.10\text{ mg}/\text{m}^3$ ，年平均浓度低于 $0.05\text{ mg}/\text{m}^3$ 。

3、测定原理

二氧化氮被吸收液吸收后，生成亚硝酸和硝酸。其中亚硝酸与对氨基苯磺酸起重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合，呈玫瑰红色，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

空气中的氮氧化物包括一氧化氮或二氧化氮等。在测定氮氧化物时，应先用三氧化铬将一氧化氮氧化成二氧化氮，然后测定二氧化氮的浓度。

使用称量法校准的二氧化氮渗透管配制的标准气，测得 NO_2 (气) \rightarrow NO_2^- (液) 的转换系数为 0.76，因此在计算结果时要除以转换系数 0.76。

此方法检出限为 $0.05\text{ }\mu\text{g}/5\text{ml}$ (按与吸光度 0.01 相对应的亚硝酸根含量计)，当采样体积为 6L 时，氮氧化物 (以二氧化氮计) 的最低检出浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(四) 实习重点

1、仪器试剂的准备

- ①多孔玻板吸收管 10ml。
- ②双球玻璃管，见图 4-1。
- ③空气采样器，流量范围 $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ④分光光度计。
- ⑤比色管。

2、主要操作步骤

(1) 采样

用一支内装 5.00ml 吸收液的多孔玻板吸收管，进气口接氧化管，并使管口略微向下倾斜，以免当湿空气将氧化剂 (CrO_3) 弄湿时，污染后面的吸收液。以 $0.2\sim 0.3\text{L}/\text{min}$ 流量，避光采样至吸收液呈微红色为止，记下采样时间，密封好采样管，带回实验室，当日测定。采样时，若吸收液不变色，采气量应不少于 6L。

盐酸萘乙二胺分光光度法有两种采样方法：方法一吸收液用量少，适用于短时间采样，测定空气中氮氧化物的短时间浓度；方法二吸收液用量大，适用于 24h 连续采样，测定空气中氮氧化物的日平均浓度。

(2) 绘制标准曲线

取 7 支 10ml 具塞比色管，配制亚硝酸钠标准系列 (见表 4-8)。亚硝酸钠标准溶液浓度为 $5.0\text{ }\mu\text{g}/\text{ml}$ 。

表 4-8 亚硝酸钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
亚硝酸钠标准溶液/ml	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
吸收原液/ml	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
水/ml	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40
亚硝酸根含量/ μg	0	0.5	1.0	1.5	2.0	2.5	3.0

(3) 标准系列测定

各管摇匀后，避开直射阳光，放置 15min，在波长 540nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以吸光度对亚硝酸根含量 (μg) 绘制标准曲线或用最小二乘法计算回归方程式。

$$y = bx + a$$

式中 y —— $(A - A_0)$ ，标准溶液吸光度 (A) 与试剂空白溶液吸光度 (A_0) 之差；

x ——亚硝酸根含量， μg ；

b ——回归方程式的斜率，吸光度/ $\mu\text{gNO}_2^- \cdot 5\text{ml}$ ；

a ——回归方程式的截距

(4) 样品测定

采样后，放置 15min，将样品溶液移入 1cm 比色皿中，用绘制标准曲线的方法测定试剂空白液和样品溶液的吸光度，若样品溶液的吸光度超过标准曲线的测定上限，可用吸收液稀释后再测定吸光度。计算结果时应乘以稀释倍数。

3、数据处理

$$\text{氮氧化物 (NO}_2, \text{ mg/m}^3) = \frac{(A - A_0) \times B_s}{0.76V_n} \times \frac{V_t}{V_a}$$

式中 A ——样品溶液的吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；

B_s ——校正因子 $1/b$ ， $\mu\text{gNO}_2^- / (\text{吸光度} \cdot 5\text{ml})$

0.76—— NO_2 (气) 转换为 NO_2^- (液) 的系数；

V_t ——样品溶液总体积，ml；

V_a ——测定时所取样品溶液体积，ml；

V_n ——标准状态下的采样体积，L。

第四部分 环境质量评价

一、环境质量评价的类型和程序

1、环境质量评价可从不同角度被分成许多类型。

按时间因素可将分环境质量评价为回顾评价、现状评价和影响评价。回顾评价是指根据一个地区历年积累的环境资料进行评价,以回顾该地区环境质量的发展和演变过程。现状评价是指根据当前的环境资料对一个地区的环境质量现状的评价工作。影响评价是指根据一个地区的经济发展及城市发展规划预断该地区的环境质量变化,并制定出预防污染的对策。

按环境要素可将环境质量评价分单要素评价、联合评价和综合评价。单要素评价如大气、水、土壤环境质量评价等。联合评价是指对两个以上的环境要素进行评价,如地面水和地下水、土壤与作物的联合评价。综合评价是对整体环境质量的评价。

按地域范围可将环境质量评价分为局地的、区域的、海洋的和全球的环境质量评价。

按环境功能可将环境质量评价分为城市环境质量评价、农业环境质量评价、工业区环境质量评价、交通环境质量评价、旅游区环境质量评价。

按评价的参数选择划分可将环境质量评价分为化学评价、物理评价、生物学评价、生态学评价、卫生学评价等。

按评价内容可将环境质量评价分为健康影响评价、经济影响评价、生态影响评价、风险评价、美学景观评价等。

2、环境质量评价程序

环境质量评价基本上可分为污染源、环境污染现状和生态环境效应的调查、监测和评价。一般工作程序为调查——监测——评价——规划。

调查和监测是评价的基础,为评价提供数据和资料信息,包括污染源调查、环境背景和污染现状调查、生态及人群健康调查、污染源监测和环境污染监测等。

评价过程包括选择评价参数,确定评价标准,确定评价标准的权系数,建立评价的数学模式,对环境质量分级,做出评价结论。

规划包括土地利用、治理方案及措施、投资预算及效益分析,环境管理等的规划。

二、环境质量现状评价

(一) 水环境质量现状评价

水环境是河流、湖泊、海洋、地下水等各种水体的总称。水体中污染物的时空分布受如下因素

影响：污染源的排放特点；河流水文学、水力学参数；水体物理化学条件及水生生物学特性。在水体中的污染物没有得到充分稀释和净化之前，造成了污染物在水体中的积累和富集而形成水污染。

水污染指数评价较大气指数评价研究晚，20世纪60年代后有文献讨论，指数类型大致包括以相对污染浓度值构造的迭加型指数、以绝对污染浓度构造的分级型或评分型指数和以绝对污染强度出现的机率构造的统计型水质指数。水质指数仍有一定的局限性，不能全面反映某一水域的水质污染情况。常用的水质指数有：

1 综合型指数：
$$I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i W_i \text{ 或 } I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i$$

1977年，在图门江水系污染与水质资源保护的研究工作中，提出的综合污染指标的计算公式为 $I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i$ ，其中 $P_i = C_i / S_i$ ，式中 C_i 为 i 种指标（污染物）的实测浓度， S_i 为 i 种指标在某种功能情况下浓度标准值。根据综合污染指标 I 定出的水环境质量分级标准见表1。

表1 均值型指数水质分级表

水质指数	小于0.2	0.2—0.4	0.4—0.7	0.7—1.0	1.0—2.0	大于2.0
污染级别	清洁	尚清洁	轻污染	中污染	重污染	严重污染

例，某河段的COD为27.3，BOD₅为6，挥发酚为0.008，氰化物为0.07，已知水质标准为DO≥20，BOD₅≤3，挥发酚0.005，氰化物0.05（单位：毫克/升）。试用均值型指数评价水环境质量。

根据公式 $P_i = C_i / S_i$ 求出各参数的分指数，分别为1.365，2，1.6和1.4。再求各分指数的平均值为1.59。结合表1可知，该河段的水质处于重污染水平。

2 N.L.内梅罗河水污染指标方法 (N.L.Nemerow)

计算公式为 $PI_j = \sqrt{\frac{(\max \frac{C_i}{S_{ij}})^2 + (\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_{ij}})^2}{2}}$ ，式中 j 代表水的用途。考虑了平均

水平、最大水平和水的用途。

参数：温度、颜色、透明度、pH、大肠杆菌总数、总溶解固体、悬浮固体、总氮、碱度、Cl、Fe和Mn、硫酸盐、DO等。将水的用途分为：①人类接触使用的 (P I₁)：

饮用、游泳、造饮料等。②人类间接接触使用的 (PI₂): 养鱼、工业食品制备、农业用等。③不接触使用的 (PI₃): 工业冷却用, 公共娱乐、航运等。不同用途的水有相应的水质标准。

总水质指标: $PI = W_1 \cdot PI_1 + W_2 \cdot PI_2 + W_3 \cdot PI_3$, W_1 、 W_2 、 W_3 为不同用途的水所占的份额。

根据内梅罗指数给出的水质分级标准见表 2。

表 2 内梅罗指数水质分级表

水质指数	小于 1.0	1.0—2.0	大于 2.0
污染程度分级	清洁	轻污染	污染

例, 已知某河流的一个断面的水质监测结果及评价标准如表 3 所示, 试用内梅罗指数法评价该断面的水质。

表 3 监测结果与评价标准

项目	化学耗氧量	生化需氧量	总氮	氰化物	挥发酚
监测结果	10.03	4.03	2.24	0.003	0.002
评价标准	15	4	1	0.005	0.05

先计算各参数的单项指数, 分别为 0.6687, 1.0075, 2.24, 0.6 和 0.04, 其中分指数最大值为 2.24, 后计算分指数平均值为 0.9247, 计算内梅罗指数为 1.714。结合表 2 可知该断面的水质处于污染水平。

此外还有有机污染综合评价值、分级型指数、水质指数 (WQI)、S.L.ROSS 的水质指数、统计型水质评价值和频率公式。

此外也可以运用生物学方法进行水环境质量的现状评价。

3 水环境质量的模糊数学评价实例

具体步骤为: 1) 取 U 为污染物各单项指标的集合, V 为分级标准的集合。如评价水体污染时, 可取 $u \{BOD, DO, COD, \text{酚}, CN^-\}$, 取 $V \{I \text{ 级水}, II \text{ 级水}, III \text{ 级水}, IV \text{ 级水}, V \text{ 级水}\}$ 。

已知各单项指标的分级标准如表 4 所示。

表 4 水质分级表

项目	I 级水标准	II 级水标准	III 级水标准	IV 级水标准	V 级水标准
----	--------	---------	----------	---------	--------

溶解氧	7.0	5.0	3.0	2.0	1.0
化学需氧量	1.5	2.0	3.0	5.0	8.0
生化耗氧量	2.0	3.0	5.0	8.0	10.0
酚	0.002	0.005	0.01	0.02	0.03
氰化物	0.001	0.002	0.005	0.01	0.01

2) 对 U 上的每个单项指标进行评价, 通过隶属函数求出单项指标对于 5 个级别水的隶属度。

首先建立隶属函数。如 DO 属于一级水的隶属度可用隶属函数表示为:

$$m_1(u) \begin{cases} 0 & u \leq 5 \\ \frac{1}{2}(u-5) & 5 < u < 7 \\ 1 & u \geq 7 \end{cases}$$

同样可以建立 DO 属于二级水、三级水、四级水、五级水的隶属函数。

用类似的方法可以建立其他项目属于各级水的隶属函数。

通过隶属函数求出单项指标对于 5 个级别水的隶属度。如 DO 的实测值 $u=4$ 即分别求出属于 I, II, III, IV, V 级水的隶属度 $\mu(u)$, 得出一组五个数。 $\mu_1(4)=0$, $\mu_2(4)=0.5$, $\mu_3(4)=0.5$, $\mu_4(4)=0$, $\mu_5(4)=0$ 。同样可以求出其他项目属于各级水的程度。

3) 把每项指标的五个数依次排列, 组成一个 5×5 的模糊关系矩阵 \underline{R} (隶属度矩阵)。

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

第一行表示 DO 对 5 个级别水质的隶属度, 第一列是 u 上 5 个单项指标分别对于 I 级水质的隶属度。

4) 计算权重: 某一单项指标或要素对某一环境综合体的贡献存在差异, 即对综合体的作用不同, 应有不同的侧重。即对各单项指标要给一定的权重, 计算权重的方法很多。本节介绍反映污染物超标轻重的加权法, 本方法可反映超标多, 加权大的特点。

加权法的计算公式为: $W_i=C_i/S_i$, 式中 W_i 为权重, C_i 为 i 种指标 (污染物) 的实测浓度, S_i 为 i 种指标在某种功能情况下浓度标准值。因单项指标总体中权重的大小与某种功能下的单项分级标准无关。若某单项指标分为 5 个级别, 则 $S_i=1/5(S_1+S_2+S_3+S_4+S_5)$ 。

bDO 为非污染物, 其指标与其它指标相反, 值越大水质越好。计算权重时应取倒数, 即

$W_{D0}=S_{D0}/C_{D0}$ (C_{D0} 不等于 0)。为了进行模糊运算，还需将单项权重归一化，其公式为

$$\bar{w}_i = \frac{\frac{C_i}{S_i}}{\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i}}$$

，对于模糊集合 u 上单项指标的权重，也可写作矩阵形式。如

$\underline{B}=(0.20,0.19,0.30,0.18,0.13)$ ，分别表示 BOD，DO，COD，酚， CN^- 的权重。

5) 模糊矩阵复合运算：进行单项评价和配权重后可得到权重模糊矩阵 \underline{B} 和关系模糊矩阵 \underline{R} (隶属度矩阵)，把 \underline{B} 和 \underline{R} 进行复合运算便可得出综合评价指数。

模糊矩阵的运算类似于普通矩阵的乘法，只是将“ \times ”号改为“ \wedge ”号，“+”号改为“ \vee ”号，“ \wedge ”号表示两数中取小的，“ \vee ”号表示两数之中取大的。

例，普通矩阵乘法 $F \times E = (2, 3, 4,) \times \begin{pmatrix} 3 & 4 & 5 \\ 2 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 3 \end{pmatrix}$ F 与 E 的第一列相乘之和为第一

列，即 $F \times E = (2 \times 3 + 3 \times 2 + 4 \times 3, 2 \times 4 + 3 \times 1 + 4 \times 2, 2 \times 5 + 3 \times 2 + 4 \times 3) = (24, 19, 18)$ 。

模糊矩阵复合运算 $\underline{F} \times \underline{E} = (2 \ 3 \ 4) \times \begin{pmatrix} 3 & 4 & 5 \\ 2 & 1 & 2 \\ 3 & 2 & 3 \end{pmatrix}$

$$= (((2 \wedge 3) \vee (3 \wedge 2) \vee (4 \wedge 3), (2 \wedge 4) \vee (3 \wedge 1) \vee (4 \wedge 2), (2 \wedge 5) \vee (3 \wedge 2) \vee (4 \wedge 3)))$$

$$= (3 \ 2 \ 3)。$$

有了污染作用的权重大小，则水质模糊评价即为

$$\underline{B} \circ \underline{R} = (0.20 \ 0.19 \ 0.30 \ 0.18 \ 0.13) \begin{cases} 0 & 0.5 & 0.5 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0.69 & 0.31 & 0 \\ 0 & 0 & 0.09 & 0.91 & 0 \\ 0 & 0.48 & 0.52 & 0 & 0 \\ 0 & 0.33 & 0.67 & 0 & 0 \end{cases}$$

$$= [(0.2 \wedge 0) \vee (0.19 \wedge 0) \vee (0.30 \wedge 0) \vee (0.18 \wedge 0) \vee (0.13 \wedge 0),$$

$$(0.20 \wedge 0.5) \vee (0.19 \wedge 0) \vee (0.30 \wedge 0) \vee (0.18 \wedge 0.48) \vee (0.13 \wedge 0.33),$$

$$(0.20 \wedge 0.5) \vee (0.19 \wedge 0.69) \vee (0.3 \wedge 0.09) \vee (0.18 \wedge 0.52) \vee (0.13 \wedge 0.67),$$

$$(0.2 \wedge 0) \vee (0.19 \wedge 0.31) \vee (0.30 \wedge 0.91) \vee (0.18 \wedge 0) \vee (0.13 \wedge 0),$$

$$(0.2 \wedge 0) \vee (0.19 \wedge 0) \vee (0.30 \wedge 0) \vee (0.18 \wedge 0) \vee (0.13 \wedge 0)]$$

= (0 0.2 0.2 0.3 0)。得出的指数是对应于集合 V 上各项的隶属度。即对 I, II, III, IV, V 级水的隶属度分别为 0、0.2、0.2、0.3、0。结果对四级水的隶属度最大, 结论: 水体为四级水。

(二) 大气环境质量现状评价

人们对大气环境质量现状的认识局限于大气环境被污染的程度, 通常是进行大气环境的污染评价。由于污染物的排放、扩散和积累而形成大气环境污染。

污染指数评价法是用大气污染监测结果和大气环境质量标准定义的一种数量尺度, 并以此作依据来评定现实的大气环境质量对人类社会需要的满足程度。常用的大气环境质量指数有:

1 均值型指数: 计算公式为 $I = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i$, 式中 $P_i = \frac{C_i}{S_i}$ 。

例如: $I_{\text{南京}} = \frac{1}{3} \left(\frac{C_{SO_2}}{S_{SO_2}} + \frac{C_{\text{降尘}}}{S_{\text{降尘}}} + \frac{C_{NO_2}}{S_{NO_2}} \right)$ 。(南京评价时也用公式 $Q_i = \sum_{i=1}^k W_i P_i$ 计算各环

境要素的质量。)

$I_{\text{北京}} = \frac{1}{2} \left(\frac{C_{SO_2}}{S_{SO_2}} + \frac{C_{\text{飘尘}}}{S_{\text{飘尘}}} \right)$ 。根据均值型指数提出的大气环境质量标准见表 5。

表 5 均值型大气质量指数分级标准

指数	0—0.01	0.01—0.1	0.1--1	1—4.5	4.5--10	大于 10
级别	清洁	微污染	轻污染	中度污 染	重污染	严重污 染

例, 用均值型指数评价某区大气环境质量, 监测结果(单位: 毫克/立方米)为总悬浮颗粒 0.38, 二氧化硫 0.2, 氮氧化物 0.08, 已知大气环境二级标准为总悬浮颗粒 0.30, 二氧化硫 0.15, 氮氧化物 0.10。

先计算各参数的分指数, 分别为 1.267, 1.333 和 0.8, 求综合指数为 1.133。所以该区的大气质量处于中度污染水平。

2 上海型大气质量指数: 由上海第一医学院, 姚志麒教授提出, 认为用 P_i 作指数, 若两地选择参数不同, 无法进行比较, 若采用均值型指数, 可能掩盖了高浓度的污染物的

危害情况。所以提出, 计算公式为 $I_{\text{上海}} = \sqrt{\max\left(\frac{C_i}{S_i}\right) \times \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i}\right)}$ 。根据上海型大气质量

指数提出的大气环境质量分级标准见表 6。

表 6 上海型大气质量指数分级标准

指数	小于 0.6	0.6—1	1—1.9	1.9—2.8	大于 2.8
分级	清洁	轻污染	中污染	重污染	极重污染

该指数形式简单，适应污染物个数的增减，是比较适用的大气质量指数。

例，欲进行某区环境影响评价，监测数据如下： $C_{TSP}=0.38\text{mg}/\text{m}^3$ ， $C_{SO_2}=0.20\text{mg}/\text{m}^3$ ， $C_{NOx}=0.08\text{mg}/\text{m}^3$ ，大气质量执行国家二级标准，即 $S_{TSP}=0.3\text{mg}/\text{m}^3$ ， $S_{SO_2}=0.15\text{mg}/\text{m}^3$ ， $S_{NOx}=0.10\text{mg}/\text{m}^3$ 。试分析评价区大气质量状况。

解： $I_{TSP}=0.38/0.3=1.267$ ， $I_{SO_2}=0.2/0.15=1.333$ ， $I_{NOx}=0.08/0.10=0.8$ ，

所以 $I_{max}=1.333$ ， $I_{aver}=(1.267+1.333+0.8)/3=1.133$

$$I_{\text{上海}} = \sqrt{\max\left(\frac{C_i}{S_i}\right) \times \left(\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i}\right)} = (1.333 \times 1.133)^{1/2} = 1.229$$

所以大气质量为中等污染水平。

3 沈阳大气质量指数

参数为 SO_2 ， NOx ，飘尘，铅，计算公式为

$$I_{\text{沈}} = [1.12 \times 10^{-5} \sum P_i]^{-0.40}, \text{ 式中 } P_i = \frac{C_i}{S_i}。$$

根据沈阳大气质量指数提出的分级标准见表 7。

表 7 沈阳大气环境质量指数分级标准

$I_{\text{沈}}$	小于 31	31--40	40--55	55--61	大于 61
质量	极重污染	重污染	中度污染	轻污染	清洁

例，试用沈阳大气质量指数评价某区大气环境质量，监测结果为（单位：毫克/立方米）：二氧化硫 0.145，二氧化氮 0.048，总悬浮颗粒 0.352，铅 0.00023，已知大气环境二级标准为二氧化硫 0.15，二氧化氮 0.10，总悬浮颗粒 0.30，铅 0.0007。

先求各参数的单项污染指数，分别为 0.9667，0.48，1.1733，0.3286，后求分指数的和为 2.9486，代入沈阳大气质量指数的计算公式， $I_{\text{沈}} = [1.12 \times 10^{-5} \sum P_i]^{-0.40}$ ，求出 $I_{\text{沈}} = [1.12 \times 10^{-5} \times 2.9486]^{-0.40} = 62.5$ ，所以该的大气质量为清洁水平。

另外还有其他的指数，例如分级评价法、美国污染物标准指数评价法 (PSI)、美国格林大气污染综合指数、美国橡树岭大气质量指数 (ORAQI)、加拿大大气质量指数、厌恶指数 (MURC) 和 白勃考大气污染综合指数 (Pindex) 等。

也可以运用生物学方法来评价大气环境质量。

当然，也可以利用模糊数学的方法来评价大气环境质量。

(三) 土壤环境质量的现状评价

土壤是人类环境的重要组成要素，是人类社会最基本、最重要和不可替代的自然资源。土壤环境的特点：是一个开放系统，与其它环境要素进行着物质和能量的交换；具有生产植物产品的功能。其质量决定了植物产品的数量和质量；不同类型的土壤具有不同的原始化学组成和背景值。

因无统一标准，土壤污染的定量评价困难。目前常用的评价方法有：

1 与背景值对比：以土壤中同一元素的一般含量或平均含量作为背景值，视其超过背景值多少作为评价土壤污染程度的依据。

污染土壤与一个地区同一类型或相近类型土壤中元素平均含量进行对比。

本方法选择未污染土壤，确定污染指标均较难。

国内外许多学者做了大量的研究，提出了部分土壤污染指标的建议范围和污染等级。

表 8 为其中的几个指标。

表 8 部分土壤污染指标的建议范围和数值（毫克/千克土）

参数	本底值	轻度污染	污染	重度污染	极重度污染
As	0-30	30-50	50-100	100-500	>500
Cd	0-1	1-3	3-10	10-50	>50
Cr	0-100	100-200	200-500	500-2500	>2500
Hg	0-1	1-3	3-10	10-50	>50

2 单因子指数法：本方法可确定主要污染物质及危害程度，一般以污染指数来表示，指数的计算方法有：

1) 以污染物实测值和评价标准相比较，即 $p_i = c_i / s_i$ ；

2) 据土壤和作物中污染物积累的相关系数来计算污染指数，需先确定土壤中有毒物含量和作物体内该物质累积量的相关数值。

做法：确定污染等级划分的起始值：

土壤污染显著积累起始值 X_a：土壤中污染物恰超过评价标准；土壤轻度污染起始值

X_c：土壤污染使作物体内污染物含量相应增加，以致作物开始受危害时土壤中该物质的

含量；土壤重度污染起始值 X_p ：土壤污染物大量积累，作物严重受害，以致作物体内的某污染物含量达到食品卫生标准时的土壤中该物质含量。

确定污染等级和污染指数范围：

非污染： $C_i \leq X_a$, $P_i = C_i / X_a$, $P_i \leq 1$ ；轻度污染： $X_a < C_i \leq X_c$, $P_i = 1 + \frac{C_i - X_c}{X_c - X_a}$, $1 < P_i < 2$ ；中度污染： $X_a < C_i \leq X_p$, $P_i = 2 + \frac{C_i - X_p}{X_p - X_c}$, $2 < P_i < 3$ ；重度污染： $C_i > X_p$, $P_i = 3 + \frac{C_i - X_p}{X_p - X_c}$, $P_i \geq 3$ 。

$P_i \geq 3$ 。

3 综合污染指数法：将单因子污染指数按一定方法综合。常见的综合方法有：

1) 叠加法： $P = \sum_{i=1}^n P_i = \sum_{i=1}^n \frac{C_i}{S_i}$ ，将各污染物平等对待，认为各污染指数对综合污染的贡献是相同的。适用于各个分污染指数相差不大，对综合贡献大致相同的情况。计算简单。

2) 据内梅罗污染指数计算土壤污染综合指数：兼顾了单因子污染指数平均值和最高值，可突出污染较重的污染物的作用，计算公式为 $P = \sqrt{\frac{\text{平均}(C_i / S_i)^2 + \text{最大}(C_i / S_i)^2}{2}}$ 。

此法综合指数常常偏高。

3) 权重法确定综合指数：可全面反映土壤各污染物的不同作用，计算式为

$P = \sum_{i=1}^n W_i P_i$ ， W_i ：权重，据主观概率、专家调查、因子分析等方法求得。

例，进行某地区的土壤重金属污染状况评价，监测结果为（单位毫克/千克）pH6.80，铜 52.25，锌 43.80，铅 84.90，铬 32.3，锰 800.23，已知在土壤 pH 为 6.5-7.5 时，土壤环境的评价标准为铜 100，锌 250，铅 300，铬 200，锰 1000，内梅罗指数法的土壤中环境质量分级标准见表 9。

表 9 环境质量分级

级 别	土壤污染综合指数
清 洁	<0.2
微污染	0.2~0.5
轻污染	0.5~1.0
中度污染	>1.0

先求各参数的分指数，分别为 0.5225，0.1752，0.283，0.1615 和 0.8002，其中最大值为 0.8002，后求分指数的平均值为 0.3885。代入内梅罗指数的计算公式，求得内梅罗指数为 0.629。所以该地区土壤处于轻污染状态。