

环境监测复习资料

第一章 绪论

一、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。

二、环境监测目的：

- 1.根据环境质量标准，评价环境质量。
- 2.根据污染特点、分布情况和环境条件，追踪污染源，研究和提供污染变化趋势，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依据。
- 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。

三、 环境监测过程

现场调查→监测方案制订→优化布点→样品采集→运送保存→分析测试→数据处理→综合评价

四、 环境监测的分类

（一）按监测目的的分类

1、（又称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，包括对污染源的监督监测和环境质量监测。

2、（又称特例监测）

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的应急监测。
- （2）仲裁监测：主要针对污染事故纠纷、环境法律执行过程中所产生的矛盾进行监测。
- （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，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、生产单位所提供的服务型监测

3、（又称科研监测）

研究性监测是针对特定目的的科学研究而进行的监测。

（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、空气监测、土壤监测、固体废物监测、生物监测等。

五、 环境污染和环境监测的特点

（一）环境污染的特点

- 1、时间分布性。污染物的排放量和污染因素的排放强度随时间而变化。
- 2、空间分布性。污染物和污染因素进入环境后，随水和空气的流动而被稀释扩散。
- 3、环境污染与污染物含量（或污染因素强度）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界限，所以污染因素对环境的危害有一阈值。
- 4、污染因素的综合效应。多种污染物同时存在对人或生物体的影响有作用、作用、相乘作用和拮抗作用等情况。
- 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、民族的风俗习惯、哲学、法律等问题有关。

（二）环境监测的特点

- 1、环境监测的综合性。表现在监测手段、监测对象分析和监测数据分析的综合性。
- 2、环境监测的。由于环境污染具有时间、空间分布性等特点，因此，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。
- 3、环境监测的。为使监测结果具有一定的准确度，并使数据具有可比性、代表性和完整性，需要有一个量值追溯体系予以监督。

六、 环境优先污染物和优先监测

- 1、经过优先选择（对众多有毒污染物进行分级排序，从中筛选出潜在危害性大、在环境中出现频率高的污染物作为监测和控制的对象）的污染物称为环境优先污染物，简称优先污染

物（priority pollutants）。对优先污染物进行的监测称为优先监测。美国是最早开展优先监测的国家。

2、优先污染物的特点：难以降解，在环境中有一定残留水平，出现频率较高，具有生物积累性，具有致癌、致畸、致突变（“三致”）性质、毒性较大，以及目前已有检测方法的一类物质。

3、环境优先污染物黑名单：共有毒物质，其中有机物占。

（1） 卤代烃（烷、烯）类

（2） 苯系物

（3） 氯代苯类

（4） 多氯联苯类

（5） 酚类

（6） 硝基苯类

（7） 苯胺类

（8） 多环芳烃类

（9） 酞酸酯类

（10） 农药

（11） 丙烯腈

（12） 亚硝胺类

（13） 氰化物

（14） 重金属及其它化合物

七、 中国环境标准体系

（一） 国家环境保护标准

1. 国家环境质量标准

2. 国家污染物排放标准

3. 国家环境监测方法标准

4. 国家环境标准样品标准

5. 国家环境基础标准

（二）地方环境保护标准

1. 环境质量标准

2. 污染物排放标准

（三）国家环境保护行业标准

七、水质标准

一、《地表水环境质量标准》（GB 3838—2002）

依据地表水水域环境功能和保护目标、控制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。

二、污水综合排放标准（GB8978—1996）

（一）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

（二）标准将排放的污染物按其性质及控制方式分为二类：

1、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，一律在排放处理设施排放口采样。是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质。

2、第二类污染物：指长远影响小于第一类污染物的污染物质，在采样。第一类污染物：共13种。总汞，烷基汞，总镉，总铬，六价铬，总砷，总铅，总镍，苯并（a）芘，总铍，总

银，总 α 放射性，总 β 放射性。

第二章 水和废水监测

一、水污染监测的对象和目的

水污染监测分为环境水体监测和水污染源监测。环境水体包括地表水（江、河、湖、库、渠、海水）和地下水，水污染源包括工业废水、生活污水、医院污水等。对它们进行监测的目的可概括为以下几个方面：

- （1）对江、河、湖、库、渠、海水等地表水和地下水中的污染物质进行经常性的监测，以掌握水质现状及其变化趋势。
- （2）对生产、生活等废（污）水排放源排放的废（污）水进行监视性监测，掌握废（污）水排放量及其污染物浓度和排放总量，评价是否符合排放标准，为污染源管理提供依据。
- （3）对水环境污染事故进行应急监测，为分析判断事故原因、危害及制定对策提供依据。
- （4）为国家政府部门制定水污染保护标准、法规、和规划提供有关数据和资料。
- （5）为开展水环境质量评价和预测、预报及进行环境科学研究提供基础数据和技术手段。
- （6）对环境污染纠纷进行仲裁监测，为判断纠纷原因提供科学依据。

二、水质监测分析方法

按照监测分析方法原理，用于测定无机污染物的方法主要有：

- （1）化学分析法。
- （2）原子吸收光谱法：可测定多种微量、痕量金属元素。
- （3）分光光度法：可测定多种金属和非金属离子或化合物，在常规检测中仍具有较大的比例。
- （4）电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法：用于各种水体及底质、生物样品中多种元素的同时测定，一次进样，可同时测定 10~30 中元素。
- （5）电化学法：在常规检测中也占一定比例，并用于水质连续自动监测系统。
- （6）离子色谱法：是一种将分离和测定结合于一体的分析技术，一次进样可连续测定多种离子。
- （7）其他方法：原子荧光光谱法、气相分子吸收光谱法、电感耦合等离子体-质谱（ICP-MS）

法等无机污染物监测分析中也有一定应用，特别是 ICP-MS 法，其灵敏度比 ICP-AES 法高 2~3 个数量级，适用于痕量、超痕量有害元素的测定

用于测定有机污染物的监测分析方法主要有：

（1）气相色谱（GC）法和高效液相色谱（HPLC）法：它们是分离分析多种有机污染物的有力工具，已得到广泛应用。其中，高效液相色谱法适宜测定热稳定性差和挥发性差、相对分子质量大的有机物，弥补了气相色谱法的不足。

（2）气相色谱-质谱（GC-MS）法：可以对复杂环境样品中的微量组分进行定性和定量分析。

（3）其他方法：在常规检测中，化学分析法、分光光度法、荧光光谱法、非色散红外吸收法等也有一定应用。

三、地表水监测断面和采样点的布设

1、布设原则

（1）在对调查研究和对有关资料进行综合分析的基础上，根据水域尺度范围，考虑代表性、可控性及经济性等因素，确定监测断面类型和采样点数量，并不断优化，尽可能以最少的断面获取足够的代表性环境信息。

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

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

（4）监测断面的位置要避开死水区、回水区、排污口处，尽量选择河床稳定、水流平稳、水面宽阔、无浅滩的顺治河流。

（5）监测断面应尽可能与水文测量断面一致，以便利用其水文资料。

2、河流监测断面的布设

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

（1）背景断面：设在基本上未受人类活动影响的河段，用于评价一个完整水系污染程度。

（2）对照断面：为了解流入监测河段前的水体水质状况而设置。这种断面应设在河流进入城市或工业区以前的地方，避开各种废（污）水流入处和回流处。一个河段一般只设一个对

照断面。有主要支流时可酌情增加。

（3）控制断面：为评价监测河段两岸污染源对水体水质影响而设置。控制断面的数目应根据城市的工业布局和排污口分布情况而定，设在排污区（口）下游，废（污）水与江、河水基本混匀

法等无机污染物监测分析中也有一定应用，特别是 ICP-MS 法，其灵敏度比 ICP-AES 法高 2~3 个数量级，适用于痕量、超痕量有害元素的测定

用于测定有机污染物的监测分析方法主要有：

（1）气相色谱（GC）法和高效液相色谱（HPLC）法：它们是分离分析多种有机污染物的有力工具，已得到广泛应用。其中，高效液相色谱法适宜测定热稳定性差和挥发性差、相对分子质量大的有机物，弥补了气相色谱法的不足。

（2）气相色谱-质谱（GC-MS）法：可以对复杂环境样品中的微量组分进行定性和定量分析。

（3）其他方法：在常规检测中，化学分析法、分光光度法、荧光光谱法、非色散红外吸收法等也有一定应用。

三、地表水监测断面和采样点的布设

1、布设原则

（1）在对调查研究和对有关资料进行综合分析的基础上，根据水域尺度范围，考虑代表性、可控性及经济性等因素，确定监测断面类型和采样点数量，并不断优化，尽可能以最少的断面获取足够的代表性环境信息。

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

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

（4）监测断面的位置要避开死水区、回水区、排污口处，尽量选择河床稳定、水流平稳、水面宽阔、无浅滩的顺治河流。

（5）监测断面应尽可能与水文测量断面一致，以便利用其水文资料。

2、河流监测断面的布设

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

(1) 背景断面：设在基本上未受人类活动影响的河段，用于评价一个完整水系污染程度。

(2) 对照断面：为了解流入监测河段前的水体水质状况而设置。这种断面应设在河流进入城市或工业区以前的地方，避开各种废（污）水流入处和回流处。一个河段一般只设一个对照断面。有主要支流时可酌情增加。

(3) 控制断面：为评价监测河段两岸污染源对水体水质影响而设置。控制断面的数目应根据城市的工业布局和排污口分布情况而定，设在排污区（口）下游，废（污）水与江、河水基本混匀

处。在流经特殊要求地区的河段上也应设置控制断面。

(4) 削减断面：是指河流接纳废（污）水后，经稀释扩散和自净作用，使污染物浓度显著降低的断面，通常设在城市或工业区最后一个排污口下游 1500m 以外的河段上。

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

3、湖泊、水库通监测垂线（或断面）的布设

a. 在湖（库）的不同水域，如，按水体类别和功能设置监测垂线。

b. 湖（库）区若无明显功能区别，可用均匀设置监测垂线。

4、采样点的确定

设置监测断面后，应根据水面的宽度确定断面上的监测垂线，再根据监测垂线处水深确定采样点的数目和位置。

对于江、河水系，当水面宽 $\leq 50\text{m}$ 时，只设一条中泓垂线；水面宽 $50\sim 100\text{m}$ 时，在近左、右岸有明显水流处各设一条垂线；水面宽 $> 100\text{m}$ ，设左、中、右三条垂线，如证明断面水质均匀时，可仅设中泓垂线。

在一条垂线上，当水深不足 0.5m 时，在 $1/2$ 水深处设采样点；水深 $0.5\sim 5\text{m}$ 时，只在水面下 0.5m 处设一个采样点；水深 $5\sim 10\text{m}$ 时，在水面下 0.5m 处和河底以上 0.5m 处各设一个采样点；水深 $> 10\text{m}$ 时，设三个采样点，即水面下 0.5m 处、河底以上 0.5m 处及 $1/2$ 水深处各设一个采样点。

四、水样类型及意义

（一）瞬时水样

瞬时水样是指在某一时间和地点从水体中随机采集的分散单一水样。当水体水质稳定，或其

组分在相当长的时间或相当大的空间范围内变化不大时，瞬时水样具有很好的代表性；当水体组分及含量随时间和空间变化时，就应隔时、多点采集瞬时水样，分别进行分析，摸清水质的变化规律。

（二）混合水样

混合水样分为等时混合水样和等比例混合水样，前者是指在某一时段内，在同一采样点按等时间间隔所采集的等体积瞬时水样混合后的水样，这种水样在观察某一时段平均浓度时非常有用，但不适用于被测组分在贮存过程中发生明显变化的水样；后者是指在某一时段内，在同一采样点所采水样量随时间或流量成比例变化的混合水样，即在不同时间依照流量大小按比例采集的混合水样，这种水样适用于流量和污染物浓度不稳定的水样。

（三）综合水样

把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称为综合水样，这种水样在某些

情况下更具有实际意义。例如：当为几条排污河、渠建立综合处理厂时，以综合水样取得的水质数据作为设计的依据更为合理。

五、水样的保存方法

1、冷藏或冷冻保存法

作用是抑制微生物活动，减缓物理挥发和化学反应速率。

2、

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

（2）调节 pH

（3）加入氧化剂或还原剂

七、水样的消解

（一）湿式消解法

1、硝酸消解法 清洁水样

2、硝酸—高氯酸消毒法 含难氧化水样

3、硝酸—硫酸消解法 提高消解温度和效果

4、硫酸—磷酸消解法 去除三价铁干扰

5、硫酸—高锰酸钾消解法 含汞

6、硝酸—氢氟酸消解法

7、多元消解法

8、碱分解法

（二）干灰化法（马弗炉）

又称干式分解法或高温分解法，不适用于处理测定易挥发组分（如砷、汞、镉、硒、锡等）的水样。

（三）微波消解法

八、富集与分离

（一）气提、顶空和蒸馏法

气提、顶空和蒸馏法使用与测定仪挥发组分水样的预处理。采用向水样中通入惰性气体或加热的方法，将被测组分吹出或蒸馏分离出来，达到分离和富集的目的。

（二）萃取法

1、溶剂萃取法

溶剂萃取法是基于不同物质在互不相容的两种溶剂中分配系数不同，进行组分的分离和富集。

2、固相萃取（SPE）法

固相萃取法的萃取剂是固体，其萃取原理基于：水样中欲测组分和共存干扰组分与固相萃取剂作用力强弱不同，使它们彼此分离。

（三）吸附法

吸附法是利用多孔性的固体吸附剂将水样中一种或数种组分吸附于表面，再用适宜溶剂加热或吹起等方法将欲测组分解吸，达到分离和富集的目的。

（四）离子交换法

该方法是利用离子交换剂与溶液中的离子发生交换反应进行分离的方法。离子交换剂分为无机离子交换剂和有机离子交换剂两大类，广泛应用的是有机离子交换剂，即离子交换树脂。

（五）共沉淀法

共沉淀是指溶液中一种难溶化合物在形成沉淀（载体）过程中，将共存的某些痕量组分一起载带沉淀出来的现象。共沉淀现象在常量分离和分析中是应避免的，但却是一种分离富集痕量组分的手段。

1、利用吸附作用的共沉淀分离

该方法常用的载体有 $\text{Fe}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Al}(\text{OH})_3$ 、 $\text{MnO}(\text{OH})_2$ 及硫化物等，由于它们是表面积大、吸附能力强的非晶体形胶体沉淀，故富集效率高。

2、利用生成混晶的共沉淀分离

当欲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，就可能生成混晶共同析出。

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好，得到的沉淀也较纯净，并且通过灼烧可除去有机共沉淀剂，留下欲测元素。

九、物理指标检验

（一）水温

水温测量应在现场进行。常用的测量仪器有水温计、颠倒温度计和热敏电阻温度计。

（二）臭和味

1、定性描述法

取 100mL 水样与 250mL 锥形瓶中，检验人员依靠自己的嗅觉，分别在 20°C 和煮沸稍冷后闻其气味，用适当的词语描述臭特征，如有芳香、氯气、硫化氢等气味或没有任何气味。

只有清洁的水样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°C 和煮沸冷却后的水样放入口中，尝其味道，用适当的词语（酸、甜、咸、苦、涩等）

描述。

2、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”。操作要点：用水样和无臭水在具塞锥形瓶中配置系列稀释水样，在水浴上加热至 $(60\pm 1)^{\circ}\text{C}$ ；取下锥形瓶，振荡2~3次，去塞，问其气味，与无臭水比较，确定刚能闻出臭味的稀释水样，计算臭阈值。

（三）色度

水的颜色分为真色和表色。真色指去除悬浮物后的水的颜色，没有去除悬浮物的水具有的颜色称为表色。水的色度一般是指真色，常用（1）铂钴标准比色法测定。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。适用于清洁的，带有黄色色调的天然水和引用水的色度测定。（2）稀释倍数法

（四）浊度

（1）目视比浊法原理基于：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 1000mL 水中含 1mg 一定粒度的硅藻土所产生的浊度为一个浊度单位，简称“度”。

（2）分光光度法

（3）浊度仪法：测定水样对一定波长光的透射或散射强度而实现浊度测定。

（五）透明度

测定透明度常用铅字法、塞氏盘法和十字法等。

（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。

1、总固体物

总固体物是水样在一定的温度下蒸发、烘干后剩余的物质，包括溶剂固体物和悬浮物。

2、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。

3、悬浮物（SS）

水样经过滤后留在过滤器上的固体物质，于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘至恒重后得到的物质称为悬浮物。

（七）矿化度

矿化度是水化学成分测定的重要指标，用于评价水中含盐量，是农田灌溉用水适用性指标的主要指标之一。矿化度的测定方法有重量法，电导法等。

（八）电导率

水的电导率与其所含无机酸、碱、盐的量有一定的关系。当它们的浓度较低时，电导率随浓度的增大而增加，因此，该指标常用语推测水中离子的总浓度或含盐量。用电导仪测量。

（九）氧化还原电位

十、金属化合物的测定

（一）铝

电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法

（二）汞

2.冷原子吸收光谱法

3.冷原子荧光光谱法

冷原子荧光测汞仪与冷原子吸收测汞仪区别：冷原子荧光测汞仪与冷原子吸收测汞仪相比，不同之处在于后者是测定特征紫外光在吸收池中被汞蒸气吸收后的投射光强，而冷原子荧光测定仪是测定洗手池的汞原子蒸汽吸收特征紫外光后被激发后所发射的特征荧光（波长较紫外光长）强度，其光电倍增管必须放在与吸收池相垂直的方向上。用高纯氩气或氮气作为载气。

（三）镉

1.原子吸收光谱法

（1）火焰原子吸收光谱法

（2）石墨炉原子吸收光谱法 测定镉（铜、铅）

2.双硫腙分光光度法（红色螯合物）

3.阳极溶出伏安法

（四）铅（方法同 镉 原子吸收光谱法 双硫腙分光光度法）

（五）铜

原子吸收法、二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法、2，9-二甲基-1，10-菲罗啉分光光度法

（六）锌

原子吸收光谱法 双硫脲 阳极溶出 示波极谱分析法 ICP-AES

（七）铬

1.二苯碳酰二肼分光光度法

（1）六价铬的测定

在酸性介质中，六价铬与二苯碳酰二肼（DPC）反应，生成紫红色络合物，于 540nm 波长处用分光光度法测定。

（2）总铬的测定

在酸性溶液中，首先将水样中的三价铬用高锰酸钾氧化成六价铬，过量的高锰酸钾用亚硝酸钠分解，过剩的亚硝酸钠用尿素分解；然后加入二苯碳酰二肼显色，于 540nm 波长处用分光光度法测定。

2. 测定总铬

3.（总铬质量浓度大于的废水）

（八）砷

1、新银盐分光光度法

2、二乙氨基二硫代甲酸钠分光光度法

3、氢化物发生-原子吸收光谱法（AAS）

十一、非金属无机化合物的测定

（一）酸度和碱度

1、酸度（与 pH 的区别）

酸度是指水中所含能与强碱发生中和作用的物质的总量，包括无机酸、有机酸、强酸弱碱盐等。酸度分为：（一）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）用甲基橙作指示剂（变色 pH 约 3.7）测得的酸度称强酸酸度或

甲基橙酸度。

电位滴定法：适合各种水体，不受有色和浑浊等限制。pH 玻璃电极为指示电极，甘汞电极为参比电极，用氢氧化钠标准溶液滴定至 pH 计指示 3.7 和 8.3，据其相应消耗的 NaOH 标准溶液的体积，分别计算两种酸度。

2、碱度（碱度的计算）

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。

（二）pH

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。

测定 pH 的方法有比色法和玻璃电极法（电位法），还有在玻璃电极法的基础上发展起来的差分电极法。

（三）溶解氧（DO）

（1）碘量法：溶解于水中的分子态氧称为溶解氧。实验室采用碘量法：在水样中加入硫酸锰溶液和碱性碘化钾溶液，水中的溶解氧将二价锰氧化成四价锰，并生成氢氧化物沉淀。加酸后，沉淀溶解，四价锰又可氧化碘离子而释放出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。

（2）修正碘量法(高浓度 工业废水)

A. 叠氮化钠修正法（NaN₃ 剧毒，易爆，不可将碱性 KI-NaN₃ 直接酸化）

消除亚硝酸干扰

干扰及其消除：亚硝酸盐，Fe³⁺—氟化钾或磷酸

B. 高锰酸钾修正法

干扰及其消除：Fe²⁺；草酸钠，氟化钾掩蔽

（3）氧电极法：聚四氟乙烯薄膜电极

评定地面水，工业、农业、鱼类用水的依据：在比较清洁的河流和湖泊中，溶解氧一般在 7.5mg/L 以上；当溶解氧在 5mg/L 以下时，各种浮游生物不能生存；大多数鱼类要求溶解氧在 4mg/L 以上；当溶解氧在 2mg/L 以下时，水体就会发臭。

（四）氰化物

1.氰化物包括简单氰化物、络合氰化物和有机氰化物（腈）。实验室采用硝酸银滴定法：取一定体积水样的吸收液，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，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。

2.分光光度法

1、异烟酸-吡啶啉酮分光光度法

2、异烟酸-巴比妥酸分光光度法

（五）氟化物

1.测定水中氟化物采用。离子色谱（IC）法是利用离子交换原理，连续对共存的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。

2.氟离子选择电极法（LaF3 电极）

（六）含氮化合物

1、氨氮 NH₃-N

水中的氨氮是指以游离氨（或称非离子态氨，NH₃）和离子态氨（NH₄⁺）形式存在的氮，两者的组成比取决于水的 pH。

测定水中氨氮的方法有分光光度法、气相分子吸收光谱法、离子选择电极法和滴定法。其中分光光度法具有灵敏、稳定等特点，但水样有色、浑浊或含钙、镁、铁等金属离子及硫化物、醛和酮类等均干扰测定，需作相应的预处理。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。气相分子吸收光谱法比较简单，使用专用仪器或原子吸收分光光度计测

定均可获得良好效果。滴定法用于测定氨氮含量较高的水样

方法：1.纳氏试剂光度法（痕量 NH₃）

干扰：浊度（过滤）、金属离子（EDTA 络合）

2.水杨酸-次氯酸盐分光光度法

3.氨离子选择性电极法

2、亚硝酸盐氮 NO₂--N

1.亚硝酸盐氮 ($\text{NO}_2\text{—N}$) 是氮循环的中间产物, 在氧和微生物的作用下, 亚硝酸盐可被氧化成硝酸盐; 在缺氧条件下也可被还原为氨。在常用的测定方法中, N—(1—萘基) 乙二胺 分光光度法灵敏度较高, 选择性较好。

2.气相分子吸收光谱法

3、硝酸盐氮 ($\text{NO}_3\text{—N}$)

1.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。在常用的测定方法中, 酚二磺酸分光光度法显色稳定, 测定范围较宽。

2.气相分子吸收光谱法

4、凯氏氮

凯氏氮是指以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化合物。

5、总氮

过硫酸钾将有机氮与无机氮转变为硝酸盐

(七) 硫化物

水体中硫化物包含溶解性的 H_2S 、 HS^- 、 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。

主要方法: (1) 对氨基二甲基苯胺分光光度法 (2) 间接火焰 AAS 法 (3) 碘量法

(八) 含磷化合物: 富营养化指标

存在形态: 磷酸盐、有机磷

测定方法: 1、钼锑抗分光光度法 2、孔雀绿-磷钼杂多酸分光光度法 3、离子色谱法

十二、有机污染物的测定

一、综合指标和类别指标

(一) 化学需氧量 (COD)

化学需氧量是指在一定条件下, 氧化 1L 水样中还原性物质所消耗的氧化剂的量, 以氧的质量浓度 (以 mg/L 为单位) 表示。

测定化学需氧量的标准方法是重铬酸钾法

(1) 重铬酸钾法 ($K_2Cr_2O_7$ 法) (GB) CODCr

(2) 恒电流库仑滴定法

(3) $KMnO_4$ 法 (高锰酸钾指数) CODMn。

在强酸溶液中, 用一定量的重铬酸钾在有催化剂 (Ag_2SO_4) 存在条件下氧化水样中的还原性物质, 过量的重铬酸钾以试铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液回滴至溶液由蓝绿色变为红棕色即为终点, 记录标准溶液消耗量; 再以蒸馏水作空白溶液, 按同法测定硫酸亚铁铵标准溶液量, 根据水样实际消耗的硫酸亚铁铵标准溶液量计算化学需氧量。

重铬酸钾氧化性很强, 可将大部分有机物氧化, 但吡啶不被氧化, 芳香族有机物不易被氧化, 挥发性直链脂肪族化合物、苯等存在于蒸气相, 不能与氧化剂液体接触, 氧化不明显。氯离子干扰可加入适量硫酸汞络合。

(二) 高锰酸盐指数 (IMn) CODMn

以高锰酸钾溶液为氧化剂测定的化学需氧量, 称为高锰酸盐指数, 以氧的质量浓度 (单位为 mg/L) 表示。其中碱性高锰酸钾法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 $300mg/L$ 的水样。

(三) 生化需氧量 (BOD)

生化需氧量是指在有溶解氧的条件下, 好氧微生物在分解水中有机物的生物化学氧化过程中所消耗的溶解氧量。

有机物在微生物的作用下, 好氧分解含碳物质氧化阶段和硝化阶段。硝化阶段在 5~7d, 甚至 10d 以后才显著进行, 一般水质检验所测 BOD 只包括含碳物质的耗氧量和无机还原性物质的耗氧量, 因此五日培养法能减少硝化阶段对耗氧量的影响。

(四) 总有机碳 (TOC)

(1) 测定意义

1. 定义: TOC 是以碳的含量表示水体中有机物总量的综合指标。以 C 的 mg/L 表示。

2. 意义: 比 BOD、COD 更能直接表示有机物的含量, 所以, 更能用来评价水体中有机物的污染的程度。

测定方法: 燃烧氧化-非色散红外吸收法

（五）挥发酚

（1）定义：沸点在 230 °C 以下，能随着水蒸气蒸出的酚类为挥发酚。

水样保存：加酸（ H_3PO_4 $\text{pH} < 2$ ），硫酸铜

预处理：氧化剂如 Cl_2 加入硫酸亚铁还原；

硫化物加入硫酸铜，或酸化；

油类加 NaOH 后有机溶剂萃取除去等。

蒸馏：分离挥发酚；消除色度、浑浊和金属离子等的干扰。

（2）测定方法

1、4-氨基安替比林分光光度法（510nm）

2、溴化滴定法

（六）石油类

来源：工业废水和生活污水

水中状态：漂浮、乳化、溶解

危害：影响空气与水体界面间的氧交换；消耗水中的溶解氧，含有毒性大的芳烃类。

测定方法：（1）重量法（2）红外分光光度法（3）非色散红外法

二、特定有机污染物的测定

特定有机污染物特点：毒性大、蓄积性强、难降解、优先监测的有机污染物

特定有机污染物：

1、苯系物 2、挥发性卤代烃 3、氯苯类化合物 4、挥发性有机污染物（VOCS）

测定方法：

气相色谱法 GC

气相色谱-质谱法 GC-MS

检测器：将载气里被分离组分的量转变为测量的信号

(1) 热导检测器 TCD：无机有机气体、较高浓度组分分析

(2) 氢火焰离子化检测器 FID：低浓度有机组分分析

选择性检测器：(3) 电子捕获检测器 ECD (4) 火焰光度检测器 EPD

对检测器的要求是：灵敏度高、检测度（反映噪音大小和灵敏度的综合指标）低、响应快、线性范围宽。

第三章 空气和废气监测

第一节 空气污染基本知识

一、大气和空气

大气系指包围在地球周围的气体，其厚度达 1000~1400km，其中，对人类及生物生存起着重要作用的是近地面约 10km 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。

二、空气中的污染物及其存在状态

一次污染物：直接从各种污染源排放到大气中的有害物质，常见的有：SO₂, CO, NO_x (NO, NO₂), CH 化合物、颗粒物等。其中包括毒重金属, 3,4-苯并芘(BaP), 有机、无机化合物等。

二次污染物：一次污染物之间以及它们与大气正常组分之间的反应产生的新的污染物。常见的有：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）。

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粒子状态污染物两类。

（一）分子状态污染物

包括在常温常压下以气体分子形式分散于空气中，和常温常压下挥发性强的液体或固体。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。

（二）粒子状态污染物

粒子状态污染物(或颗粒物)是分散在空气中的微小液体或固体颗粒，粒径多为 0.01~100μm，是一个复杂的非均相体系。通常根据颗粒物在重力作用下的沉降特性将其分为降尘(dustfall)和总悬浮颗粒物(total suspended particulates, TSP)。将较粗的、靠重力即可较快沉降到地面上的颗粒物称为降尘，其粒径一般大于 100μm；粒径小于 100μm 的颗粒物则称为总悬浮颗粒物。总悬浮颗粒物是空气污染常规监测项目。根据粒径的不同，将粒径小于 10μm 的颗粒

物用 PM₁₀ 表示，称为可吸入颗粒物。

空气污染监测方案的制定

监测目的：

- 1 通过对环境空气中主要污染物质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》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 为政府环保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。

三、空气中污染物浓度表示方法

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/m³ 或 μg/m³ 为单位表示。这种方法对任何污染物都适用。

（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汽的体积，常用 mL/m³ 或 μL/m³ 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的变化。

四、布设监测站（点）和采样点的方法

（一）功能区布点法

功能区布点法多用于区域性常规监测。先将监测区域划分为工业区、商业区、居民区、工业和居民混合区、交通稠密区、清洁区等，再根据具体污染情况和人力、物力条件，在各功能区设置一定数量的采样点。

（二）网格布点法

这种布点法是将监测区域划分成若干个均匀网状方格，采样点设在两条直线的交点处或网格中心。对于有多个污染源，且污染源分布较均匀的地区，常采用这种布点方法。

（三）同心圆布点法

这种方法主要用于多个污染源构成污染群，且大污染源较集中的地区。先找出污染群的中心，以此为圆心作若干个同心圆，再从圆心作若干条放射线，将放射线与圆周的交点作为采样点。

（四）扇形布点法

扇形布点法适用于孤立的高架点源，且主导风向明显的地区。以点源所在位置为顶点，主导风向为轴线，在下风向区域作出一个扇形区作为布点范围。

五、空气样品的采集方法

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 包括注射器采样、塑料袋采样、采气管采样和真空瓶采样。

（二）富集（浓缩）采样法 包括溶液吸收法、填充柱阻留法、滤料阻留法、低温冷凝法、静电沉降法、扩散（或渗透）法及自然积集法等。

1、溶液吸收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。常用的气体吸收管（瓶）有气泡吸收管、冲击式吸收管、多空筛板吸收管（瓶）。

2、填充柱阻留法：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。

3、滤料阻留法中常用的滤料有纤维状滤料和筛孔状滤料。

（1）纤维状滤料：滤纸适用于金属尘粒的采集；玻璃纤维滤膜常用于采集悬浮颗粒物；聚氯乙烯或聚苯乙烯等合成纤维膜便于进行颗粒物分散度及颗粒物中化学组分的分析。

（2）筛孔状滤料：微孔滤膜适用于采集分析金属的气溶胶；核孔滤膜适用于精密的重量法分析；银薄膜适用于采集酸、碱气溶胶及含煤焦油、沥青等挥发性有机物的气样。

采样仪器：收集器、流量计、采样动力、

六、采集颗粒物效率的评价方法

对颗粒物的采集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颗

粒数占总颗粒物颗粒数的百分数；另一种是质量采样效率，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，这两种采样效率才相等，但是，实际上这种情况是不存在的，粒径几微米以下的小颗粒物按颗粒数计算总是占大部分，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物采样效率。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。

七、气态和蒸气态污染物质的测定。

（一）二氧化硫的测定

测定空气中 SO₂ 常用的方法有分光光度法、紫外荧光光谱法等。（四氯汞盐吸收—副玫瑰苯胺分光光度法）实验室采用甲醛吸收—副玫瑰苯胺分光光度法。

1、原理：空气中的 SO₂ 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 SO₂ 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 577nm，用分光光度法测定

2、测定要点：洗液加入 0.5mL 氨基磺酸钠溶液，混匀，放置 10min 以除去氮氧化物的干扰。

（二）氮氧化物的测定（原理细节及与 SO₂ 测定有什么区别）

空气中 NO、NO₂ 实验室常用盐酸萘乙二胺分光光度法测定。该方法采样与显色同时进行，操作简便，灵敏度高。

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 NO₂ 被吸收转变为亚硝酸和硝酸。在无水乙酸存在的条件下，亚硝酸与对氨基苯磺酸发生重氮化反应，然后再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，其颜色深浅与气样中 NO₂ 浓度成正比，因此，可用分光光度法测定。

2、细节（不全）：吸收液吸收空气中的 NO₂ 后，并不是全部地生成亚硝酸，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。

八、颗粒物的测定

（一）总悬浮颗粒物

粒子状态污染物中粒径小于 100μm 的颗粒物称为总悬浮颗粒物（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。实验室中采用滤膜校正法校正质量差。

（二）可吸入颗粒物的测定

可吸入颗粒物（PM₁₀）主要是指透过人的咽喉进入肺部的气管、支气管和肺泡的那部分颗粒物，具有 d₅₀（质量中值直径）=10μm 和上截止点 30μm 的粒径范围，常用 PM₁₀ 符号表示。PM₁₀ 与

TSP 测定方法的区别是要采用切割器将大颗粒物分离。

苯并[a]芘 测定方法：（1）乙酰化滤纸层析-荧光光谱法 （2）高效液相色谱（HPLC）法

九、空气污染指数

空气污染指数（air pollution index, API）是指将空气中污染物的质量浓度依据适当的分级质量浓度限制进行等标化，计算得到简单的量纲为一的指数，可以直观、简明、定量地描述和比较环境污染的程度。

十、固定污染源监测

（一）采样点的布设

1、采样位置

采样位置应选在气流分布均匀稳定的平直管道上，避开弯头、变径管、三通管及阀门等易产生涡流的阻力构件。一般原则是按照废气流向，将采样断面设在阻力构件下游方向大于 6 倍管道直径处或上游方向大于 3 倍管道直径处。

2、采样点数目

采样点的位置和数目主要依据烟道断面的形状、尺寸大小和流速分布情况确定。

（1）圆形烟道：在选定的采样断面上设两个相互垂直的采样孔。将烟道断面分成一定数量的同心等面积圆环，沿着两个采样孔中心线设四个采样点。若采样断面上气流流速较均匀，可设一个采样孔，采样点数减半。当烟道直径小于 0.3m，且气流流速均匀时，可在烟道中心设一个采样点。

（二）基本状态参数的测量

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。对于直径大、温度高的烟道，要用热电偶测温毫伏计测量。

2、压力的测量

测量烟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。

标准皮托管具有较高的测量精度，但测孔很小，当烟气中颗粒物浓度较大时，易被堵塞，适用于测量含尘量小的烟气。

S 形皮托管开口较大，适用于测量颗粒物含量较高的烟气。

(2) 压力计：常用的压力计有 U 形压力计和斜管式微压计。

U 形压力计用于测量烟气的全压和静压。

斜管式微压计用于测量烟气动压。

(三) 烟尘浓度的测定

测定烟尘浓度必须采用等速采样法，即采样速度（烟气进入采样嘴的流速）应与采样点烟气流速相等。当采样速度大于采样点烟气流速时，由于气体分子的惯性小，容易改变方向，而烟尘惯性大，不容易改变方向，所以采样嘴边缘意外的部分气流被抽入采样嘴，而其中的烟尘按原方向前进，不进入采样嘴，从而导致测定结果偏低；当采样速度小于采样点烟气流速时，情况正好相反，测定结果偏高。

十一、标准气体配制

一. 静态配气法

1.注射器配气法：配制少量标准气

2.配气瓶配气法：

(1) 常压配气：标准气压力与大气压相等

(2) 正压配气：配制略高大气压的标准气

3.高压钢瓶配气法：重量法，较高压力标准气配制

优点：设备简单，操作容易；小量+大量

缺点：(1) 容器壁吸附、化学反应问题 (2) 配气不准、浓度随时间变化 (3) 不适合低浓度标准气体配制

适用于：活泼性较差且用量不大的标准气

二. 动态配气法

1.连续稀释法

2.负压喷射法

3.渗透管法

4.气体扩散法：控制扩散速度与稀释气流量配置不同浓度标准气（三聚甲醛晶体制备甲醛标

准气体)

5.电解法：电解草酸溶液制备二氧化碳标准气体

原理：已知浓度原料气、稀释气、混合器、恒定比例混合、在线配制供给

优点：配制大量、低浓度标准气、长时间供气；调节原料气和稀释气的流量比获所需浓度的标准气；可配置多组分混合气。

缺点：设备复杂，不适合配制高浓度标准气

第五章 土壤质量监测(20-25 分)

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，厚度一般在 2m 左右。

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。

二、土壤的基本性质

（一）吸附性

土壤的吸附性能与土壤中存在的胶体物质密切相关。

（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。

（三）氧化还原性

由于土壤中存在多种氧化性和还原性无机物质及有机物质，使其具有氧化性和还原性。

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。

四、土壤环境质量监测目的

（一）土壤质量现状监测

监测土壤质量现状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。

（二）土壤污染事故监测

目的是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。

（三）污染物土地处理的动态监测

（四）土壤背景值调查

五、采样点的布设

（一）布设原则

- 1、合理地划分采样单元。
- 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。

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。

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。

4、蛇形布点法

这种布点法适用于面积较大、地势不很平坦、土壤不够均匀的地块。

5、放射状布点法

该方法适用于大气污染型土壤。

6、网格布点法

该方法适用于地形平缓的地块。

六、土壤样品的采集与加工管理

（一）土壤样品采集

1、类型：混合样品、剖面样品

2、采样量

混合样品：同一采样单元内多点混合，点数 5-20 个。取样量往往较大、四分法缩分至 1-2kg

剖面样品：同层混合，1kg

（二）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（稳定项目）。

测定不稳定的项目用新鲜土样（如游离挥发酚、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 、 $\text{NO}_3\text{-N}$ 、 Fe^{2+} ）

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。

（三）样品管理

土壤样品管理包括土壤加工处理、分装、分发过程中的管理和土壤入库保存管理。

土壤保存：

1.一般土壤样品需保存半年至一年。

2.避免日光、潮湿、高温和酸碱气体等的影响。

3.玻璃材质容器，聚乙烯塑料容器

4.低温保存：低于 4°C 的冰箱存放，测定挥发性和不稳定组分的新鲜土样

七、土壤样品分解方法

土壤样品分解方法有：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。

八、土壤污染物的测定

（一）土壤水分

（二）pH

测定土壤 pH 施用玻璃电极法。

第六章 环境污染生物监测（5-10 分）

水环境生物监测

（一）对水生态系统进行生物监测的主要目的：

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，为制定控制污染措施，使水生态系统保持平衡提供依据。

（二）采样断面和采样点的布设原则

1、断面要有代表性 2、尽可能与化学监测断面相一致 3、水环境的整体性、监测连续性和经济性 河流：根据长度，至少设上（对照）、中（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。

湖泊（水库）：入湖（库）区、中心区、出口区、最深水区、清洁区等处设监测断面。

（三）生物群落监测方法

生物群落监测中的对象：水污染指示生物

定义：能对水体中污染物产生各种定性、定量反应的生物

特点：生命周期长，活动环境固定，持久反映污染物对水体的综合影响 水污染指示生物：

1、浮游生物：浮游动物、浮游植物

2、着生生物—附着于长期浸没水中的各种基质表面上的有机体群落

3、底栖动物—栖息在水体底部淤泥内、石块或砾石表面及其间隙中的肉眼可见的水生无脊椎动物。

4、鱼类

5、微生物

（四）生物群落监测方法

1、生物指数监测法

贝克生物指数 、贝克-津田生物指数 、生物种类多样性指数 、硅藻生物指数

（1）贝克生物指数和贝克-津田生物指数

生物指数 (BI) = 2A + B

A: 敏感底栖动物种类数

B: 耐污底栖动物种类数 贝克生物指数:

从采样点采到的底栖大型无脊椎动物, 当 BI > 10 时, 为清洁水域; BI 为 1~6 时, 为中等污染水域; BI = 0 时, 为严重污染水域。 贝克-津田生物指数:

所有拟评价或监测河段各种底栖大型无脊椎动物, 当 BI ≥ 20, 为清洁水区; 10 < BI < 20, 为轻度污染水区; 6 < BI ≤ 10, 为中等污染水区; 0 < BI ≤ 6, 为严重污染水区。

2、污水生物系统法（应用对象是被生活污水污染的水域）

要点: 受污染河流的自净作用导致河流从上游向下游形成一系列污染程度由高到低的连续区带; 每一带中都生活有一些特征生物, 构成生物区系; 根据区系的生物特征可鉴别河流的不同区带受有机污染的程度。

多污带 → 中污带 → 寡污带

以细菌和低等原生动物为主 → 以细菌为食的耐污动物占优势、藻类大量出现、原生动物种类增多及高等的鱼类出现 → 细菌数量很少、藻类种类增多、轮虫等微型动物占优势

3、PFU 微型生物群落监测法（简称 PFU 法） PFU: 聚氨酯泡沫塑料块

原理: 以聚氨酯泡沫塑料块 (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。

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。

PFU 法—工业废水监测

微生物：特指生活在水体中、显微镜下才可观测的包括细菌、藻类、原生动物、轮虫、线虫和甲壳类等的微小生物。

特点：将 PFU（聚氨酯泡沫塑料、三维基质）投入水体，收集其中的微生物、测定群集速度。基质的使用不受时间和空间的限制，即可在任何时间浸泡于任何水体的任何深度；所获得的微生物群落达 85%，具有环境的真实性。

相对于其它的生物群落法(如浮游生物法，底栖动物法等)，具有快速、经济和准确等优点。

4、生物测试法

利用生物受到污染物质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。

静水式生物测试和流水式生物测试。

按水流方式：静水式和流水式。

按测试时间分类：急性试验和慢性试验。

按受试活体分类：水生生物和发光细菌等。

（1）水生生物毒性试验

（2）发光细菌法（理论依据：发光细菌是一类非致病的革兰氏阴性微生物，他们在适当的条件下能发射出肉眼可见的蓝绿色光。当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成负相关线性关系，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的浓度）

5、空气污染生物监测，利用植物监测指示植物；

SO₂：紫花苜蓿，熟禾，芥菜，莖菜，百目草，大麦，荞麦，棉花，南瓜，白杨，白蜡树，白桦树，加拿大短叶松，挪威云杉及苔藓，地衣

NO₂：烟草，番茄，秋海棠，向日葵，菠菜

HF：唐菖蒲，郁金香，葡萄，玉簪，金线草，金丝桃树，杏树，雪松，云杉，慈竹，池柏，南洋楹

光化学氧化剂 (O₃): 矮牵牛花, 菜豆, 洋葱, 烟草, 菠菜, 马铃薯, 葡萄, 黄瓜, 松树, 美国白蜡树

持久性有机物污染 (pops): 地衣, 苔藓, 以及某些植物的叶

(五) 生物污染监测

1、生物对污染物的吸收及在体内分布

(1) 污染物在植物体内的分布

A. 污染物在植物体内各部位的分布规律与吸收污染物的途径, 作物品种, 污染物的性质等因素有关。

B. 从土壤和水体中吸收污染物, 分布规律和残留含量的顺序是:

C. 从空气中吸收污染物, 叶片残留量大

农药: 渗透能力强, 果肉、米粒, 弱则停留果皮、米糠

注意: 作物种类不同、污染物质性质不同 (如渗透性、疏水性等) 影响规律

例: 镉污染的土壤上种植的萝卜和莴苣, 含镉量 萝卜: 块根叶>茎

2、污染物在动物体内的分布

传输: 血液和淋巴系统到全身各组织

分布规律:

(A) 溶解于体液: 如钠, 钾, 氟等离子, 在体内分布比较均匀

(B) 镧, 铈, 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

(C) 与骨骼亲和较强: 如铅, 钙等二价阳离子在骨骼中含量较高

(D) 特殊亲和性: 汞-肾脏、碘-甲状腺

(E) 脂溶性物质, 如有机氯化物 (六六六, DDT 等) 易蓄积于动物体内的脂肪中。

3、植物

(一) 调查：采样的目的、污染情况、环境因素、植物特点、其他情况。

采集的样品要具有

(二) 选择采样区域

(三) 布设采样点：梅花型、交叉间隔布点法

(四) 确定采样时间

(五) 确定采样位置（植株）及方法

(六) 准备采样工具等

(七) 原始样采集、保管、洗净、拭干

4、动物样品的采集和制备

A. 尿液：早晨浓度高时收集或者连续 8-24 小时收集；

B. 血液：金属毒物及非金属毒物，如铅、汞、氟化物、酚等，10 mL

C. 毛发和指甲：头发--汞、砷（男：枕部发；女：短发），2~5g

D. 组织和脏器：肝、肾；> 8 g；组织捣碎机匀浆--鲜样备用

E. 乳液：某些有机污染物浓缩，对后代有害，直接采集

F. 水产食品

5、生物样品的预处理

生物样品的预处理：生物样品含有大量有机物（母质），且所含有害物质一般在痕量和超痕量级。测定前对样品进行分解，对欲测组分进行富集和分离，或对干扰组分进行掩蔽等。

(一) 消解和灰化

测定生物样品中含大量有机物，测定无机物或无机元素时，通常都要将其大量的有机物基体分解，使欲测组分转变成简单的无机化合物或单质，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。

A. 湿式消解法：对于脂肪和纤维素含量高的样品，加防起泡剂的方法减少泡沫的产生

常用体系：

硝酸-硫酸：能分解各种有机物，但对吡啶及其衍生物（如烟碱）、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-高氯酸：破坏有机物比较有效的方法，防爆

硝酸-过氧化氢：测定氮、磷、钾、硼、砷、氟等

硝酸-硫酸-五氧化二钒/高锰酸钾：测汞

凯氏消解：测定氮；

增压溶样法：聚四氟乙烯坩埚；试剂用量少，效率高，减少玷污

B. 干灰化法：不宜处理测定易挥发组分的样品。

（二）提取、分离和浓缩

1、提取方法

提取生物样品中有机污染物地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、组织捣碎提取法和脂肪提取器提取法。

（1）振荡浸取法：蔬菜、水果、粮食等样品都可使用这种方法。

（2）组织捣碎提取法：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：索格斯列特式脂肪提取器（索氏提取器，溶剂用量小），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。

（4）直接球磨提取法：可用于提取小麦、大麦、燕麦等两市中的有机氯和有机磷农药。

2、分离方法

（1）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。农药与脂肪、蜡质、色素等一起用石油醚被提取后，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、色素要大，故可被萃取分离

（2）蒸馏法：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应用较多。

(4) 磺化法和皂化法：脂肪、腊质等与浓硫酸发生磺化反应，生成极性很强的磺酸基化合物，

随硫酸层分离，而达到与提取液中农药分离的目的。磺化法常用于有机氯农药的净化，对于易被酸分解或与之发生反应的有机磷、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。

(5) 气提法和顶空法：这两种方法也常用于分离生物样品提取液中的欲测组分或干扰组分。

(6) 低温冷凝法：这种方法的优点是有机化合物在净化过程中不发生变化，并且有良好的分离效果。

3、浓缩方法

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。

第七章 物理性污染监测（10-15 分）

一、噪声污染监测

（一）噪声的概念

声音是物体的振动以波的形式在弹性介质中进行传播的一种物理现象，振动频率 20~20,000 Hz 可听。

广义上来讲,凡是人们不需要的,使人厌烦并干扰人的正常生活、工作和休息的声音统称为噪声。

（二）噪声来源

1.交通运输噪声 2.工业生产噪声

3.建筑施工噪声 4.社会生活噪声

（三）声音的物理特性和量度

1、声音的发生、频率、波长和声速

$$c=f\lambda \quad f=1/T$$

20°C，空气中声速约为 344m / s

$$C=331.4+0.607t \text{ (m/s)}$$

2、声功率 W、声强 I 和声压 P

1. 声功率 W

(1)定义：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。单位为瓦（watt）

(2)声源辐射声音的能力

2. 声强 I

(1)定义：在单位时间内(s)，通过垂直声波传播方向的单位面积上的声能，叫做声强。

(2)声场中的强弱：与离噪声源的距离远近相关

(3) $I=W/4\pi r^2$ ，距声源远，声越弱（W/m²）

3. 声压 P

定义：由于噪声能引起空气质点的振动，使周围空气质点发生疏密交替变化而产生的压强变化称为声压。亦即噪声场中单位面积上由声波引起的压力增量为声压，牛顿/米² 或帕（Pa）

声压与声强关系（球面波与平面波）

$$I=P^2/\rho c \quad \rho\text{-空气密度；} c\text{—声速}$$

声压的大小反应了噪声的强弱 特性阻抗：单位为瑞利， $\rho \times c$

标准大气压 与 20℃ 时的空气密度和声速代入， $\rho \times c=408\text{Pa s/m}$

3、分贝、声功率级、声强级和声压级

（1）分贝 decibel

1、定义：指两个相同的物理量（例如 A1 和 A0）之比取以 10 为底的对数并乘以 10（或 20），单位为 dB

$$N=10\lg A1/A0$$

A0 是基准量（或参考值） A1 是被量度量

（2）声功率级

$$LW = 10 \lg W/W_0$$

LW——声功率级 (dB)

W——声功率 (W)

W₀ ——基准声功率, 10⁻¹² W

(3) 声强级

$$LI = 10 \lg I/I_0$$

LI——声强率级 (dB);

I——声强 (W/m²);

I₀——基准声强, 为 10⁻¹² W/m²

(4) 声压级

$$L_p = 10 \lg P^2/P_0^2 = 20 \lg P/P_0$$

L_p——声功率级 (dB);

P——声压 (Pa);

P₀——基准声压, 为 2×10⁻⁵Pa, 该值是对 1000Hz 声音人耳刚能听到的最低声压。

4、噪声的叠加和相减

(1) 噪声的叠加 声能量是可以进行代数相加的物理量度

$$W_{\text{总}} = W_1 + W_2.$$

I_总 = I₁ + I₂; 声压是不能直接进行代数相加的物理量度

P₁——L_{p1}, P₂——L_{p2}, 求合成声压级 L₁₊₂

$$\because I_1 = P_1^2/\rho c \quad I_2 = P_2^2/\rho c$$

$$\therefore P_{\text{总}}^2 = P_1^2 + P_2^2$$

$$\text{又} \because (P_1/P_0)^2 = 10^{L_{p1}/10} \quad (P_2/P_0)^2 = 10^{L_{p2}/10}$$

$$\therefore L_p = 10 \lg [(P_{12} + P_{22})/P_{02}] = 10 \lg (10L_{p1}/10 + 10L_{p2}/10)$$

1、 $L_{p1} = L_{p2}$ 时，

$$L_p = 10 \lg (P_{12} + P_{22})/P_{02} = 10 \lg (10L_{p1}/10 + 10L_{p2}/10) = 10 \lg (2 \times 10L_{p1}/10) = 10 \lg 2 + L_{p1}$$

$$\therefore L_p \approx L_{p1} + 3$$

例 1 两个 96 dB noise 合成， $L_{\text{总}} = 96 + 3 = 99$

2、当 $L_{p1} \neq L_{p2}$ 时，求 L_p 可查表

或查曲线见图 7--1——分贝和的增值表

$L_{p1} - L_{p2}$

ΔL 0 1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 11 3.0 2.5 2.1 1.8 1.5 1.2 1.0 0.8 0.6 0.5 0.4 0.3

步骤：(1)先求 L_{p1} 与 L_{p2} 的差值： $L_{p1} - L_{p2}$ ；

(2) 由所得差值从表中查得增值 ΔL

(3)由 $L_p = L_{p1} + \Delta L$ ，求出合成声压级值

例 2，已知两个声压级分别为 $L_{p1} = 90\text{dB}$ ， $L_{p2} = 84\text{dB}$ ，求合成声压级 L_p ；

解：(1) $L_{p1} - L_{p2} = 90 - 84 = 6\text{dB}$

(2)查表 $6\text{dB} \rightarrow \Delta L = 1.0\text{dB}$

(3) $L_p = L_{p1} + \Delta L = 90 + 1.0 = 91\text{dB}$

小结：

1、两个声压级相等时，合成 $L_p = L_{p1} + 3\text{dB}$

2、两个声压级不等时，总声压级不超过任一声压级 3dB。（ $L_{p1} > L_{p2}$ ， $L_p \leq L_{p1} + 3$ ）

3、两个声压级不等时，相差 $\geq 10\text{dB}$ ，增值很小，可以忽略不计，仍等于 L_{p1}

例 3 $L_{p1} = 90\text{dB}$ ， $L_{p2} = 75\text{dB}$ ，合成 $L_p = 90\text{dB}$

4、多声源叠加时，逐次两两叠加，与次序无关，叠加时，一般选择两个噪声级相近的依次进行

5、噪声控制:主要噪声源降下来，才能取得良好的降噪效果。

(2) 噪声的相减 P351

A. 从总的被测噪声级中减去背景或环境噪声级

B. 确定由单独噪声源产生的噪声级。

$$L1=Lc-\Delta L$$

L1——机器本身噪声级，dB

Lc——总噪声级，dB

ΔL ——增加值，dB

(四) 噪声的物理量和主观听觉的关系

一、响度和响度级（主观判断指标！）

1、响度(N)

响度是人耳判别噪声由轻到响的强度概念，它不仅取决于噪声的强度(如声压级)，还与它的频率和波形有关。

定义：40 dB， 1000 Hz，来自正前方的平面波形的响度定义为 1 sone(另一个声音听起来比它大几倍，就叫几宋)。

2、响度级(LN) Sound Level

响度级:两个声音主观比较，

基准声音：1000Hz,纯音

响度级=纯音的声压级(dB)。

响度级用 LN 表示，单位是“方 phon”。

例如：某噪声听起来与声压级为 80dB，频率为 1000HZ 的纯音一样响，则该噪声的响度级就是 80 方。

响度级是一个表示声音响度的主观量，它把声压级和频率用一个概念统一起来，既考虑声音的物理效应，又考虑声音对人耳的生理效应。

响度与响度级：都是对噪声的主观评价，但 响度可以相加而响度级不能。

二、等响曲线：人耳听觉范围内一系列响度相等的声压级与频率关系曲线

意义：（1）人耳对 1K~4K 的声音最敏感

（2）声压级较低时，低频变化引起响度级变化较中高频的大

（3）声压级相同，中高频噪声显得比低频的更响

（4）声压级较高时，曲线较为平缓，说明响度级与频率关系不大

三、计权声级

A 计权声级是模拟人耳对 55dB 以下低强度噪声的频率特性；

B 计权声级是模拟 55dB 到 85dB 的中等强度噪声的频率特性；

C 计权声级是模拟高强度噪声的频率特性；

D 计权声级是对噪声参量的模拟，专用于飞机噪声的测量。

主要差别：对低频成分衰减程度不等，A 最多，B 其次，C 最少

计权声级与声压级并不相等

四、等效连续声级、噪声污染级和昼夜等效声级

A 声级主要适用连续稳态噪声的测量和评价，环境中大都是随时间而变化的非稳态噪声，用

A 声级来测量和评价不合适。

等效连续声级 L_{eq} 或 L_{Aeq} ：用噪声能量平均值的方法来评价声级不稳定的噪声对人的影响，反映人实际接受的噪声能量的大小，等效连续 A 声级。

1、定义：用一个相同时间内声能与之相等的连续稳定的 A 声级来表示该段时间内的噪声大小。

2、计算公式

L_{PA} —— 某时刻 t 的瞬时 A 声级（dB）；

T —— 规定的测量时间（s）

3、简易计算公式（数据符合正态分布）

$$LA_{eq} \approx L_{50} + d^2/60, \quad d = L_{10} - L_{90}$$

L_{10}, L_{50}, L_{90} 分别表示 10%, 50%, 90% 时间超过的噪声（峰、中、本底值）

L_{10}, L_{50}, L_{90} 的求法

（1）作图，查找

（2）将 Data（100 个 Data）从大到小排列，第 10，50，90 个为 L_{10} 、 L_{50} 、 L_{90} 。

4、噪声污染级 LNP

（1）定义：在 Leq 上加一项表示 noise 变化幅度的量。

$$LNP = LA_{eq} + K_s \quad s: \text{测量中瞬时声级的标准偏差}$$

（2）意义：反映涨落的 noise 引起的烦恼度，评价航空或者道路交通噪声

（3）简易计算公式：公共噪声

$$LNP = LA_{eq} + d \quad d = L_{10} - L_{90} \quad \text{or} \quad LNP = L_{50} + d + d^2/60$$

（4）昼夜等效声级 L_{dn} 定义：它是表示社会噪声——昼夜间的变化情况。

（ L_d 等效声级，昼 6:00—22:00； L_n 等效声级，夜 22:00—6:00）

5、噪声的频谱分析

声音：由许许多多不同频率，不同强度的纯音组合而成。

频率分析（或频谱分析）：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。

意义：深入了解噪声声源的特性，寻找主要的噪声污染源，噪声控制 方法：使噪声信号通过一定带宽的滤波器，通带越宽，频率展开越详细；反之越粗略。以频率为横坐标，相应强度（声压级）为纵坐标作图。

滤波器：等比带宽滤波器

五、噪声测量仪器

（一）测量仪器

（1）声级计：主观性

1、普通声级计 20——800 Hz 2、精密声级计 20——12500 Hz

声级计，又叫噪声计，测量声压级和计权声级，最基本的测量仪器。

适用于环境噪声和各种机器(如风机、空压机、内燃机、电动机)噪声的测量，也可用于建筑声学、电声学的测量。

（2）其他噪声测量仪器

1、声级频谱仪—— 频谱分析（可测定频率与声压级的声音特征曲线）

2、录音机：方便实验室测定

3、自动记录仪

4、实时分析仪：特别适用于脉冲信号分析

六、噪声标准（选择、分级）P361

七、噪声监测

气象条件：无雨雪、无雷电天气，风速 $<5\text{m/s}$

测量时段：昼间（6：00~22：00）和夜间（22：00~次日 6：00），分别称为昼间等效声级 L_d 和夜间等效声级 L_n 。

测点布置：（1）网格测量法 （2）定点测量法

放射性和辐射监测

一、放射性衰变的类型

1. α 衰变

α 衰变：不稳定重核（一般原子序大于 82）自发放出 ${}^4_2\text{He}$ 核（ α 粒子）的过程。

226

${}^{88}\text{Ra} \rightarrow {}^{86}_{222}\text{Rn} + {}^4_2\text{He}$ 。

特性：(A) α 粒子的质量大，速度小

(B) 易使原子、分子发生电离或激发

(C) 穿透能力小，只能穿过皮肤的角质层。

2. β 衰变

β 衰变：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互相转化

分类：负 β 衰变、正 β 衰变和电子俘获

(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。

特点：(A) β 射线的电子速度比 α 射线高 10 倍以上

(B) 穿透能力较强，在空气中能穿透几米至几十米才被吸收

(C) 与物质作用时可使其原子电离，也能灼伤皮肤。

(2) β^+ 衰变：核素中质子转变为中子并发射正电子和中微子的过程。

(3) 电子俘获：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。

K 电子俘获：靠近原子核的 K 层电子被俘获的几率远大于其他壳层电子

3. γ 衰变

γ 射线：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。

实质：是一种波长很短的电磁波——光子流，是能量很高的电磁波，波长 $\lambda < 0.1 \text{ nm}$ 。

特性：贯穿本领最强，能穿透几厘米厚的铅，但电离作用最弱。

这种跃迁对原子核的原子序和原子质量数都没影响，所以称为同质异能跃迁。

二、放射性污染度量参数

1. 放射性活度 A

放射性活度(强度)：单位时间内发生的核衰变数

反映某种放射性核素的数量值，该值的大小与核衰变相关。

2.半衰期 $T_{1/2}$

半衰期：当放射性的核素因衰变减少到一半时所需的时间

衰变常数 (λ) 与半衰期关系： $T_{1/2}=0.693/\lambda$

3.照射量 X：度量 γ 或 x 射线引起空气分子电离的能力。

4.吸收剂量 D：任何电离辐射 衡量物质吸收辐射能量能力。专用单位戈瑞 (Gy) 并用的单位 拉德 (rad)

应用：(1) 吸收剂量 D 可适用于内照射 (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) 和外照射 (宇宙射线及地面上天然放射性核素发射的 β 和 γ 射线对人体的照射)。

(2) 放射生物学、辐射化学、辐射防护等学科和射线治疗方面。

5.剂量当量 H：SI 单位 J/kg, 希沃特 (Sv) 专用单位雷姆 rem

评价总的危险程度：各种电离辐射的危害程度、不同种类射线在不同能量及不同照射条件下所引起生物效应的差异 总结：

放射性活度

半衰期

照射量

吸收剂量

剂量当量 A Bq, 贝克, s^{-1} $T_{1/2}$ a,年 X SI 单位 C/kg,专用单位伦琴 R D SI 单位 J/kg, 戈瑞 Gy 专用单位拉德 rad H SI 单位 J/kg, 希沃特 Sv 专用单位雷姆 rem

三、环境中放射性的来源

(一) 天然放射性核素-天然放射性本底

1. 宇宙射线及其引生的放射性核素

2. 天然系列放射性核素：铀系、钍系、镎系

3. 自然界中单独存在的核素

（二）人为放射性核素

1. 核试验及航天事故
2. 核工业
3. 工农业、医学、科研等部门的排放废物
4. 放射性矿的开采和利用

四、放射性污染的危害

(1)放射性进入人体的途径

呼吸道——人体——肺，血液，全身

消化道——人体——肝脏，血液，全身

皮肤或粘膜——人体——可溶性物质易被皮肤吸收（伤口的吸收率更较高）

吸收影响因素：放射性核素的性质、状态

五、放射性辐射防护标准：我国《辐射防护规定》(GB8703—88)中的部分规定（P383）

（一）职业性放射性工作人员和居民每年限制 剂量当量

（二）露天水源中限制浓度和放射性工作场所 空气中最大容许浓度

六、放射性测量实验室和检测仪器

一、放射性测量实验室

（一）放射化学实验室（预处理）

（二）放射性计测实验室

二、放射性检测仪器

（一）电离型检测器：适合测量强放射性

（区别：外加工作电压不同，引起电离过程不同）

（1）电流电离室

原理：直接收集强放射性射线在气体中原始产生的离子对

应用：辐射剂量测量能谱测量

（2）正比计数管

原理：每一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；测量弱放射性；脉冲输出幅度与射线能量和辐射特性有关

应用： α 、 β 粒子计数；低能 γ 射线、 α 射线的能谱测定

（3）盖革计数管（GM 技术管）

原理：每一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；测量弱放射性；输出脉冲信号幅度与射线能量无关。

应用：最广泛； β 射线与 γ 射线强度

（二）闪烁探测器

优点：探测器灵敏度和计数率高，对不同能量的射线具有很高的分辨率。

闪烁体要求：发光效率高、荧光衰减时间短、透明度与均匀性好、耐化学与辐射

NaI(Tl)晶体(测 γ 射线、 γ 能谱)

ZnS (Ag) 粉末(测 α 射线)

（三）半导体检测器

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，因为它的原子序较大，对 γ 射线吸收效果更好。

七、监测分类及内容

1、按监测对象分类

（1）现场监测：对放射性物质生产或应用单位内部工作区域所作的监测；

（2）个人剂量监测：对放射性专业工作人员或公众作内照射和外照射的剂量监测；

（3）环境监测：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、固体废物等所作的监测。

2、布点和采集

(1) 监测目的和监测对象

(2) 待测核素的种类、辐射特性及其物理化学形态

(3) 在环境中的迁移及影响

(4) 有时要同时采集大气、水、土壤和生物样品来确定某污染源或某地区的放射性污染状况。

3、布点：

4、放射性样品采集

放射性沉降物：干沉降物、湿沉降物（雨或雪降落）

来源：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微粒。

(1) 放射性干沉降物

采集：水盘法（降雨）、粘纸法（干旱）、高罐法采集。

(2) 放射性湿沉降物：离子交换树脂湿沉降物采集器

(3) 放射性气溶胶的采集：滤料阻留法（纤维滤膜、活性炭滤料）

5、样品的预处理

方法：衰变法、共沉淀法、灰化法、电化学法、有机溶剂溶解法、蒸馏法、萃取法、离子交换法等。

6、环境中放射性监测

(1) 水样总 α 放射性活度的测定

辐射 α 粒子的核素： ^{226}Ra 、 ^{222}Rn 及其衰变产物

水样总 α 放射性比活度（安全浓度）： 0.1 Bq/L

ZnS 闪烁探测器计数测量

(2) 水样总 β 放射性活度测量

K、Sr、I 等核素的衰变，安全水平为 1 Bq/L。

监测仪器：低本底的盖革计数管探测器

标准源：含 40K 的化合物(氯化钾)

测 β 放射性的样品层应厚于测 α 放射性的样品层

(3) 土壤中总 α 、 β 放射性活度的测量

(4) 空气中氡的测定

(5) 大气中各种形态的碘-131 的测定

对例行大气环境监测，可在低流速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 。

(6) 个人外照射剂量的测定

第八章 突发性环境污染事故应急监测（5 分）

一、突发性环境污染事故分类和特征

是指在社会生产和人民生活中所使用的化学品、易燃易爆危险品、放射性物品，在生产、运输、储存、使用和处置等环节中，由于操作不当、交通事故或人为破坏而造成的爆炸、泄露，从而造成的环境污染和人民群众健康危害的恶性事故。

分类：

(1) 有毒有害物质污染事故 (2) 毒气污染事故 (3) 爆炸事故 (4) 农药污染事故 (5) 放射性污染事故 (6) 油污染事故 (7) 废水非正常排放污染事故

特征：

1.发生的突然性 2.污染范围的不确定性 3.负面影响的多重性 4.健康危害的复杂性

二、突发环境污染事件的分级

A. 特别重大突发环境污染事件（I级）

发生 30 人以上死亡，或中毒（重伤）100 人以上

1、2 类放射源失控

B. 重大突发环境污染事件（II级）

发生 10 人以上、30 人以下死亡，或中毒（重伤）50 人以上、100 人以下

1、2 类放射源丢失、被盗或失控

C. 较大突发环境污染事件（III级）

发生 3 人以上、10 人以下死亡，或中毒（重伤）50 人以下

3 类放射源丢失、被盗或失控

D. 一般突发环境污染事件（IV级）

发生 3 人以下死亡

4、5 类放射源丢失、被盗或失控

三、突发环境污染事件对人群健康的危害

（一）急性刺激作用：若为刺激性气体所致。

（二）急性中毒和死亡

（三）外照射急性放射损伤

（四）对暴露人群的慢性、潜在性健康危害

（五）突发环境污染事件对人群心理的影响

四、对社会安定和经济发展的影响

（一）对社会安定的影响

（二）对经济发展的影响

五、紧急启动预警系统

据突发事件严重性、紧急程度和可能波及的范围，突发环境污染事件的预警分为 I

预警级别由低到高，颜色依次为蓝色、黄色、橙色、红色。

根据事态的发展情况和采取措施的效果，预警颜色可以升级、降级或解除。

六、简易监测方法

特点：便于野外或现场监测、快速、简便、低廉、专业要求低

缺点：非标准方法、缺乏法律依据、监测精度较低

（一）简易比色法

(1) 溶液比色法：

纳氏比色管、标准色列

适合：浓度较低、颜色很浅的溶液

应用：较清洁地表水与地下水色度、pH、非金属、金属；部分空气污染物

(2) 试纸比色法

显色剂浸泡的滤纸（显色快） 空白滤纸阻留+显色剂（显色慢，气溶胶）

(3) 植物酯酶片法测定蔬菜、水果上的有机磷农药

酶片（受有机磷农药抑制）+底物（分解显色） 橙色——蓝色

(4) 人工标准色列：溶液型与固体型

（二）检气管法

(1) 载体的选择与处理

1. 硅胶

2. 素陶瓷

(2) 检气管的制备

1. 试剂和载体粒度的选择

II、III、IV级。40 、

2. 填充载体的制备

3. 检气管的玻璃管及封装

(3) 检气管的标定(P443~444)

1. 浓度标尺法

2. 标准浓度表法

(三)环炉检测技术

基本原理：纸层析+显色剂 进行 分离、浓缩、定性、定量

第十章 环境监测管理和质量保证（10-15 分）

质量要求，高质量可靠数据：

代表性——采样时间、地点

完整性——系统、频率、周期

准确性——结果与客观接近程度 标准物质和标准方法

精密性——结果的平行性、可重复性和再现性

可比性——标准物质和标准方法

一、质量保证的意义和内容

环境监测质量控制是环境监测质量保证的一个部分，包括实验室内部质量控制、外部质量控制

内部质量控制：空白试验、标准曲线核查、仪器设备的定期标定、平行样分析、加标样分析、密码样分析、质量控制图

外部质量控制：发现系统误差；多个实验室分析标样、加标样、空白平行样分析测量系统的现场评价、双样图

二、监测实验室基础

（一）实验用水：

实验室用水纯水的分级

一级：不含有溶解杂质或胶态粒子及有机物

二级水：常含微量的无机、有机或胶态杂质

三级水：适用于一般实验工作

(1) 蒸馏水

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，不同蒸馏器组成和所得蒸馏水的质量不同。(金属蒸馏器、玻璃蒸馏器、石英蒸馏器、亚沸蒸馏器)

(2) 去离子水

组合：阳离子交换树脂和阴离子交换树脂，水处理。(自来水-余氯-曝气)

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，不适于配制有机分析试液。

(3) 特殊要求的纯水

特殊要求纯水的制取方法

(二) 试剂

(1) 化学试剂的级别

化学试剂的规格

一级 G·R 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 A·R 配制定量分析中普通试液。如无注明环境监测所用试剂均应为二级或二级以上三级 C·P 配制半定量、定性分析中试液和清洁液

42

(2) 表示方法

例：4个9 纯度 99.99%，杂质总含量不大于 0.01%

5个9 纯度 99.999%，杂质总含量不大于 0.001%

(三) 实验室的环境条件

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固体颗粒的大小和数量多少分类的。

（四）数据修约规则

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。

（五）可疑数据的取舍

定义：可疑数据与正常数据不来自同一分布总体、明显歪曲试验结果的测量数据，称为离群数据。

可能会歪曲试验结果，但尚未经检验断定其是离群数据的测量数据，称为可疑数据。

1、狄克松（Dixon）检验法

a.针对一组测量值

43

b.排序、检验最小可疑值和最大可疑值

c.公式因样本的容量（n）不同而异。

$Q \leq Q_{0.05}$ （正常）， $Q_{0.05} < Q \leq Q_{0.01}$ （偏离）， $Q > Q_{0.01}$ （离群）

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？

2、格鲁布斯(Grubbs)检验法

适合多组均值或一组测值中离群值剔除

a.计算 1 组每组均值，找出最大均值，最小均值

=

b.计算总均值 \bar{x} ，标准偏差 S_x

44

=

c.比较：可疑值为最小值时： $T = (x - x_{\min}) / S_x$ ，

=

可疑值为最大值时: $T=(x_{\max}-x)/S_x$

d.查临界值

e.判断

例:10 个实验室分析同一样品,各实验室 5 次测定的平均值按大小顺序为: 4.41、4.49、4.50、

4.51、4.64、4.75、4.81、4.95、5.01、5.39, 检验最大均值 5.39 是否为离群均值

?

例: 2.63、2.50、2.65、2.63、2.65, 检验 2.50 用两种方法检验

Dixon 法: $n=5$ 时,

$$Q=(x_2-x_1)/(x_n-x_1)$$

$$=(2.63-2.50)/(2.65-2.50)=0.867$$

$$Q(5,0.05)=0.642, Q(5,0.01)=0.780,$$

\therefore 2.50 为离群值, 舍弃

Grubbs 法: $T=(x-x_i)/S$

$$=(2.612-2.50)/0.0634=1.77$$

$$(x=2.612, S_x=0.0634)$$

$$T(5,0.01)=1.749, \therefore \text{舍弃}$$

t 值 (t 分布, 与正态分布相似, 随自由度 f 而改变)

有限次测量值服从 t 分布, n 时, t 分布 正态分布

——

$$t = |x - \bar{x}| / (s / \sqrt{n})$$

代表一定置信水平下的置信因素, 与置信水平、自由度 f ($f=n-1$) 有关, 见表 9-9。

— —

$$= \bar{x} \pm t_{\alpha/2} \cdot s / \sqrt{n}$$

反映测量值的在一定置信水平下的置信区间，当 n 一定时，置信水平越大， t 就越大，则数值范围就越大

例：自由度 $n' = n - 1$

指定置信水平

— —

结果表示： $\bar{x} \pm t_{\alpha/2} \cdot s$ ($nCL=95\%$) CL : 置信度

方差分析的基本思想 P532

计算题 P525 例 2

实验室名词解释

(一) 准确度

准确度是一个特定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。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；第二种时“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，多次回收试验还可以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：加标回收率 $\frac{\text{加标样品测量值} - \text{样品测量值}}{\text{100\%加标量}}$

(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，常用标准偏差表示。

(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的待测物质的变化所引起的响应量变化的程度，它可以用仪器的响应量或其他指示量与对应的待测物质的浓度或量之比来描述，因此常用标准曲线的斜率来度量灵敏度。

(四) 空白试验（比较各次试验中的参比和名称）

空白试验又叫空白测量，是指用蒸馏水代替样品的测量。

空白试验应与样品测量同时进行，样品分析时一起的响应值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，环境及操作过程的玷污等的响应值，这些因素是经常变化的，为了了解他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。

（五）校准曲线

校准曲线是用于描述待测物质的浓度或含量与相应的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）。

（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。

（七）测定限

测定限分测定下限和测定上限。测定下限是指在测量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和含量。

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

方法使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，最佳测定范围小于方法使用范围。

三、质量控制图的绘制和使用

（一）会绘制 （二）均质质量控制图（图）的使用

因为空白试验值越小越好，所以空白试验的均质质量控制图没有下控制限、下警告限和下辅助线，但仍留有小于 x_b 的空白试验值的空间。

四、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} 数量级水平，而大量存在的其他物质则称为基体。

由于基体组成不同，因物理、化学性质差异而给实际测定带来的误差，叫作基体效应。

消除基体效应（P567）

五、环境标准物质

实验中使用过的标准物质是碳酸钠。

美国是最早研制环境标准物质的国家。

我国的标准物质以 GBW 为代号，国家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

选择环境标准物质时应考虑原则：

- 1、对环境标准物质基本组成的选择：环境标准物质的基本组成与被测样品的组成越接近越好，这样可以消除方法基本效应引入的系统误差
- 2、环境标准物质准确度水平的选择：环境标准物质的准确度应比被测样品预期达到的准确度高 3~10 倍。
- 3、环境标准物质浓度水平的选择：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环境标准物质。
- 4、去样量的考虑：取样量不得小于标准物质证书中规定的最小取样量。

环境质量图分类：按所表示的环境质量批国家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，有分为定位图、等值线图、分级统计图和网格图等。