

# 目 录

总 论..... 1

## 第一篇 水质监测采样质量保证与质量控制

引 言.....	9	第三节 废水和污水监测站位	
第一章 监测站位设计.....	10	设计.....	22
第一节 地面水监测站位设计.....	11	一、调查研究和资料收集.....	22
一、调查研究和资料收集.....	12	(一)调查工业用水情况.....	22
二、理论计算.....	12	(二)调查工业废水类型.....	23
三、站位的确定.....	13	(三)调查工业废水的排污去	
(一)对照(或背景)断面的		向.....	28
确定.....	13	(四)调查生活污水的排放情	
(二)控制断面的确定.....	13	况.....	28
(三)消减断面的确定.....	14	二、站位的确定.....	29
(四)湖泊、水库中采样断面		(一)工业废水采样点的确定.....	29
的确定.....	14	(二)综合排污口、排污渠采样	
(五)潮汐河流监测断面的		点的确定.....	30
确定.....	15	第四节 沉积物监测站位设计.....	30
四、采样点位置的确定.....	15	一、调查研究和资料收集.....	30
(一)河流采样点位置的确定		二、站位的设置.....	31
.....	15	(一)采样断面的设置.....	31
(二)湖泊、水库采样点位置		(二)采样点的设置.....	31
的确定.....	16	(三)柱状样品采样点的设置.....	31
(三)河口(感潮河流)采样点		<b>第二章 监测频率和监测项目.....</b>	<b>32</b>
位置的确定.....	16	第一节 地面水监测频率和监测	
五、专家会审与论证.....	17	项目.....	32
六、环保主管部门批准.....	17	一、监测频率的确定.....	32
七、断面和点位编号及断面岸		(一)根据实际情况确定.....	32
边标志.....	17	(二)理论计算.....	32
第二节 地下水监测站位设计.....	17	二、监测项目的确定.....	33
一、调查研究和资料收集.....	18	第二节 地下水监测频率和监测	
二、站位的确定.....	19	项目.....	33
(一)优化布点.....	19	一、监测频率的确定.....	33
(二)站位的具体调整和确定		(一)根据实际情况确定.....	33
原则.....	19	(二)理论计算.....	34
三、站位编号.....	21	二、监测项目的确定.....	34

(一)常规监测项目的确定.....	34	第三节 悬浮物样品的采集和采样	
(二)特殊项目选测.....	34	QA/QC .....	65
第三节 废水和污水监测频率和		一、悬浮物样品的采集.....	65
监测项目.....	34	二、悬浮物样品的分离.....	66
一、监测频率的确定.....	34	(一)压滤法.....	66
(一)车间排污口.....	34	(二)吸滤法.....	66
(二)工厂排污口.....	35	三、悬浮物采样的QA/QC .....	67
(三)城市主要入江排污口.....	35	第四节 沉积物样品的采集及	
(四)确定采样频率和采样方法		采样QA/QC .....	67
的注意事项.....	35	一、样品容器的准备.....	67
二、监测项目的确定.....	36	二、采样设备和采样方法.....	67
第四节 水体沉积物监测频率和		三、沉积物采样的QA/QC .....	67
监测项目.....	38	四、柱状沉积物岩芯样品采集	
一、监测频率的确定.....	38	及采样QA/QC .....	69
二、监测项目的确定.....	38	(一)样品采集.....	69
<b>第三章 采样方法、采样设备及采样的质量</b>		(二)样品采集的QA/QC .....	70
<b>保证与质量控制(QA/QC) .....</b>	<b>39</b>	(三)采样记录.....	70
第一节 地面水和地下水的采样方法、		<b>第四章 样品保存、运输及其质量保证</b>	
采样设备和采样QA/QC .....	39	<b>与质量控制(QA/QC) .....</b>	<b>72</b>
一、采样前的准备.....	39	第一节 水样的保存方法及	
(一)容器材质的选择.....	39	QA/QC .....	72
(二)容器的封口材料.....	40	一、水样的保存要求.....	72
(三)容器的洗涤.....	40	二、水样的保存方法.....	72
二、水样采集和采样设备及采样		(一)冷藏法.....	72
QA/QC .....	40	(二)化学法.....	72
(一)水质物理化学特征的现场测定		三、对保存剂的要求.....	73
与描述.....	40	四、保存剂的添加.....	73
(二)水文参数的测量.....	41	五、水样的过滤和离心分离.....	73
(三)采样方法、采样设备及采样		六、水样的保存技术.....	74
QA/QC .....	41	七、水样管理.....	75
三、采样中的质量控制样.....	52	第二节 固体样品的保存、处理	
(一)密码质控样.....	52	和QA/QC .....	79
(二)现场-实验室质控样.....	52	一、沉积物样品的保存和处理.....	79
第二节 废水和污水采样方法、采样设备		二、悬浮物样品的保存和处理.....	81
和采样QA/QC .....	53	第三节 样品运输的QA/QC .....	81
一、采样前的准备.....	53	第四节 采样安全.....	82
二、样品采集.....	53	一、水质采样的安全要求.....	82
(一)流量测量.....	54	二、采样设备的安全操作要求.....	83
(二)采样方法、采样设备及采样		三、采样设备的安全运输.....	83
QA/QC .....	64	<b>第一篇主要参考文献.....</b>	<b>84</b>

## 第二篇 水质监测实验室基础

<b>第五章 分析仪器</b> .....	85	维护.....	97
<b>第一节 一般注意事项</b> .....	85	<b>三、电极</b> .....	97
<b>一、验收</b> .....	85	(一)玻璃电极的使用和维护.....	97
(一)开箱清点.....	85	(二)参比电极的使用和维护.....	98
(二)安装调试.....	85	<b>四、标准缓冲溶液的配制与</b>	
<b>二、操作使用</b> .....	86	<b>使用</b> .....	98
<b>三、仪器的维护和管理</b> .....	86	<b>五、测量时的注意事项</b> .....	99
(一)定期维护.....	86	<b>第四节 离子选择性电极</b> .....	99
(二)仪器技术档案.....	86	<b>一、概述</b> .....	99
<b>第二节 天平和砝码</b> .....	86	<b>二、原理</b> .....	99
<b>一、概述</b> .....	86	<b>三、特点</b> .....	100
<b>二、天平的分类与分级</b> .....	86	(一)线性范围广.....	100
(一)天平的分类.....	86	(二)快速.....	100
(二)天平的分级.....	87	(三)应用范围宽.....	100
<b>三、天平的计量性能指标</b> .....	87	(四)设备简单.....	100
<b>四、天平的检定</b> .....	88	(五)用样量少.....	100
(一)外观检查.....	88	(六)离子选择性电极法的局限	
(二)计量性能检定.....	88	<b>性</b> .....	100
(三)检定结果的处理.....	91	<b>四、仪器与电极的正确使用</b> .....	101
<b>五、天平的使用和维护</b> .....	91	<b>五、测量误差来源与消除方法</b> .....	102
(一)天平的正确使用.....	91	(一)仪器.....	102
(二)天平的维护.....	92	(二)离子选择性电极和参比	
<b>六、天平的常见故障及其调修</b> .....	93	<b>电极</b> .....	102
(一)横梁摆动异常.....	93	(三)溶液.....	102
(二)横梁自落.....	93	(四)测量条件.....	102
(三)横梁扭转.....	93	<b>第五节 电导仪</b> .....	103
(四)跳针.....	93	<b>一、概述</b> .....	103
(五)带针.....	94	<b>二、电导仪的级别</b> .....	103
(六)吊耳倾侧及脱耳.....	94	<b>三、仪器的主要性能指标</b> .....	104
(七)光学系统的常见故障.....	94	<b>四、仪器的校正</b> .....	104
<b>七、砝码</b> .....	95	(一)电导池常数的测定.....	104
(一)砝码的等级和用途.....	95	(二)电导值刻度的校正.....	105
(二)砝码的允差.....	95	(三)温度系数的测定和温度	
(三)砝码的正确使用.....	96	<b>校正</b> .....	105
(四)砝码的保养.....	97	<b>五、仪器的维护</b> .....	105
<b>第三节 pH 计</b> .....	97	(一)电气部分的维护.....	105
<b>一、概述</b> .....	97	(二)电导池的维护.....	106
<b>二、使用的注意事项与日常</b>		<b>六、电导率测定的注意事项</b> .....	106

第六节 测汞仪	106	(二)光电倍增管	117
一、冷原子荧光测汞仪	106	(三)燃烧器火焰	117
(一)概述	106	(四)雾化器	117
(二)仪器的主要性能指标	106	(五)乙炔气钢瓶	117
(三)仪器的正常安置	107	(六)测定与维护	117
(四)测定条件的设定和影响		三、最佳测定条件的选择	117
测定的因素分析	107	(一)空心阴极灯电流	118
(五)仪器的日常维护及常见		(二)通带宽度	118
故障排除	108	(三)波长	118
二、冷原子吸收测汞仪	109	(四)增益	118
(一)概述	109	四、火焰原子吸收法操作注意	
(二)仪器的主要性能指标	109	事项	118
(三)仪器的正确使用与		(一)灵敏度检查	118
日常维护	109	(二)粘度及雾化效率	118
(四)影响测量结果的因素		(三)线性范围	118
分析	110	(四)试样的酸化	119
(五)常见的误差来源与		(五)试剂与器皿	119
消除方法	110	(六)基体影响	119
(六)仪器的常见故障与		(七)记忆效应	119
排除方法	111	(八)校准曲线	119
第七节 紫外-可见分光光度计	111	(九)背景校正	119
一、概述	111	(十)仪器的常见故障与排除	119
二、仪器的校正	112	五、石墨炉原子吸收法操作注意	
(一)波长的校正	112	事项	120
(二)吸光度的校正	113	(一)环境因素	120
(三)杂散光的校正	113	(二)常用器皿	120
(四)比色皿的校正	114	(三)水与试剂	120
三、仪器的使用及维护	115	(四)重复测定	120
(一)光源强度调节	115	(五)进样	121
(二)仪器的灵敏度检查	115	(六)石墨管和石墨锥	121
(三)最佳吸光度范围的选择	115	(七)升温程序的设置	121
(四)偏离朗伯-比尔定律的		(八)干扰或背景	122
原因	115	(九)气体的种类与流量	122
(五)比色皿的沾污	116	(十)记忆效应	122
(六)控制仪器的温升	116	第九节 气相色谱仪	122
(七)控制实验条件	116	一、概述	122
第八节 原子吸收分光光度计	116	二、气相色谱的分析流程和	
一、概述	116	分析方法	122
二、仪器的使用与维护	116	(一)分析流程	122
(一)空心阴极灯	116	(二)分析方法	122



三、气相色谱分析的准备 .....	124
(一)气路系统 .....	124
(二)进样系统 .....	124
(三)色谱分离系统 .....	125
(四)检测系统 .....	126
(五)记录系统 .....	128
四、色谱仪使用的注意事项 .....	128
五、仪器的日常维护 .....	129
(一)色谱柱 .....	129
(二)流路系统 .....	129
(三)检测器 .....	129
(四)微量注射器 .....	129
(五)进样器 .....	129
(六)流量计 .....	130
六、异常色谱图的分析 .....	130
(一)无峰 .....	130
(二)拖尾峰 .....	130
(三)大拖尾峰 .....	130
(四)前延峰 .....	130
(五)重叠峰 .....	131
(六)圆头峰 .....	131
(七)平顶峰 .....	131
(八)怪峰 .....	131
(九)主峰后的负尖峰 .....	131
(十)主峰前的负尖峰 .....	131
(十一)保留值正常而灵敏度 很低 .....	132
(十二)保留值增加时灵敏度 降低 .....	132
(十三)保留值重复性差 .....	132
(十四)连续进样时灵敏度重复 性差 .....	132
(十五)基线和记录笔不回零 .....	132
(十六)程序升温时基线上升 .....	133
(十七)程序升温时基线漂移 .....	133
(十八)等温时基线不规则漂 移 .....	133
(十九)基线的周期性毛刺 .....	133
(二十)基线不能调满程 .....	133
(二十一)基线噪声 .....	133

<b>第六章 玻璃仪器</b> .....	135
<b>第一节 玻璃仪器的分类与型号</b> .....	135
一、容器与量器 .....	135
(一)容器类 .....	135
(二)量器类 .....	135
(三)其他常用玻璃仪器 .....	136
二、组合玻璃仪器 .....	138
(一)分馏装置 .....	139
(二)亚沸蒸馏器 .....	140
(三)脂肪提取器 .....	141
(四)K-D 蒸发浓缩器 .....	141
(五)旋转蒸发浓缩器 .....	142
(六)半自动精密微量移液 装置 .....	142
(七)精密微量注射进样器 .....	145
<b>第二节 玻璃仪器的洗涤</b> .....	145
一、洗涤液的配制和使用 .....	145
(一)强酸性氧化剂洗液 .....	145
(二)碱性高锰酸钾洗液 .....	146
(三)纯酸洗液 .....	146
(四)纯碱洗液 .....	146
(五)有机溶剂 .....	146
(六)RBS <sup>®</sup> 洗剂 .....	146
二、玻璃仪器洗涤法 .....	147
(一)例行洗涤法 .....	147
(二)不便刷洗的玻璃仪器 洗涤法 .....	147
(三)水蒸汽洗涤法 .....	147
(四)特殊的清洁要求 .....	147
三、玻璃仪器的干燥 .....	148
(一)控干 .....	148
(二)烘干 .....	148
(三)吹干 .....	148
(四)烤干 .....	148
四、玻璃仪器的保存 .....	148
<b>第三节 量器的容量检定</b> .....	149
一、量器的等级和公差 .....	149
(一)精度(容量的允许误差) .....	149
(二)流出时间 .....	149
二、量器的校准 .....	150

(一) 滴定管的校准·····	152	四、去离子水·····	160
(二) 移液管的校准·····	153	(一) 离子交换树脂·····	160
(三) 量瓶的校准·····	153	(二) 交换床·····	161
<b>第七章 化学试剂与试液</b> ·····	154	(三) 树脂处理·····	161
<b>第一节 化学试剂</b> ·····	154	(四) 注意事项·····	161
一、试剂的质量规格和用途·····	154	<b>第三节 普通试液</b> ·····	162
(一) 一般试剂·····	154	一、定义·····	162
(二) 高纯试剂·····	154	二、一般规定·····	162
(三) 其他规格的试剂·····	154	(一) 水和溶剂·····	162
二、试剂的使用和保存·····	155	(二) 溶质·····	162
(一) 使用·····	155	(三) 容器·····	162
(二) 保存·····	155	三、浓度表示方法·····	162
三、试剂的提纯与精制·····	156	(一) 物质的量浓度(原称摩尔	
(一) 蒸馏法·····	156	浓度)·····	162
(二) 等温扩散法·····	156	(二) 质量分数浓度(原称重量百	
(三) 重结晶法·····	156	分比浓度)·····	162
(四) 冻结法·····	157	(三) 体积分数浓度(原称体积百	
(五) 萃取法·····	157	分比浓度)·····	163
(六) 醇析法·····	157	(四) 体积比浓度·····	163
(七) 其他方法·····	157	四、试液的使用和保存·····	163
<b>第二节 水</b> ·····	157	<b>第四节 指示剂和指示液</b> ·····	163
一、实验室用水的质量要求·····	158	一、定义·····	163
(一) 外观·····	158	二、一般规定·····	163
(二) 等级·····	158	(一) 名称·····	163
(三) 质量指标·····	158	(二) 浓度·····	163
(四) 贮存·····	158	(三) 水和溶剂·····	163
二、实验室用水的质量检验·····	158	三、指示剂·····	164
(一) pH 值测定·····	159	(一) pH 指示剂·····	164
(二) 电导率测定·····	159	(二) 氧化还原指示剂·····	164
(三) 可氧化物检验·····	159	(三) 络合指示剂·····	165
(四) 吸光度测定·····	159	(四) 吸附指示剂·····	165
(五) 二氧化硅测定·····	160	(五) 荧光指示剂·····	165
三、特殊要求的实验用水·····	160	四、试纸·····	166
(一) 不含氯的水·····	160	五、pH 指示液·····	166
(二) 不含氨的水·····	160	(一) 常用 pH 指示液·····	166
(三) 不含二氧化碳的水·····	160	(二) 双组分混合 pH 指示液·····	166
(四) 不含酚的水·····	160	(三) 多组分混合 pH 指示液·····	167
(五) 不含砷的水·····	160	<b>第五节 缓冲溶液</b> ·····	167
(六) 不含铅(重金属)的水·····	160	一、定义·····	167
(七) 不含有机物的水·····	160	二、一般规定·····	168

三、缓冲溶液的种类 .....	168	(三)沉淀的条件 .....	177
(一)弱酸与弱酸盐缓冲溶液 .....	168	(四)纯净沉淀的获得 .....	179
(二)弱碱与弱碱盐缓冲溶液 .....	168	二、沉淀的过滤 .....	179
(三)酸式盐与碱式盐缓冲溶 液 .....	168	(一)滤器和滤材 .....	179
(四)单一盐缓冲溶液 .....	168	(二)滤器和滤材的选用 .....	180
四、缓冲溶液的选用 .....	169	(三)沉淀的过滤 .....	180
五、缓冲溶液的配制 .....	169	三、沉淀的洗涤 .....	181
(一)醋酸-醋酸钠缓冲溶液 .....	169	四、干燥 .....	181
(二)氨水-氯化铵缓冲溶液 .....	169	五、灼烧 .....	182
(三)磷酸盐缓冲溶液 .....	169	(一)灼烧设备 .....	182
(四)邻苯二甲酸盐缓冲溶液 .....	170	(二)灼烧容器 .....	182
(五)混合酸盐缓冲溶液 .....	170	六、称量 .....	183
六、标准缓冲溶液 .....	171	(一)称样量的选择 .....	183
(一)定义 .....	171	(二)称量方法的选择 .....	184
(二)标准缓冲溶液的 pH 值 .....	171	(三)称量误差 .....	184
(三)标准缓冲溶液的配制要 求 .....	172	第二节 容量分析操作技术 .....	185
第六节 标准溶液 .....	172	一、移液 .....	185
一、定义 .....	172	(一)移液管的选择原则 .....	185
二、一般要求 .....	172	(二)移液注意事项 .....	185
(一)溶剂 .....	172	二、滴定 .....	186
(二)试剂 .....	173	(一)容量分析应具备的条件 .....	186
(三)仪器 .....	173	(二)滴定管的选择 .....	186
(四)浓度 .....	173	(三)滴定量的选择 .....	186
三、标准溶液的配制 .....	173	三、容量分析法的误差来源 .....	186
(一)基准试剂 .....	173	(一)滴定终点与等当点不完全 符合所致的滴定误差 .....	186
(二)常用的基准试剂 .....	173	(二)滴定条件掌握不当所致的 滴定误差 .....	187
(三)配制方法 .....	174	(三)滴定管误差 .....	187
(四)标定 .....	174	(四)操作者的习惯误差 .....	187
四、标准溶液的管理 .....	174	第三节 分光光度分析操作技术 .....	187
五、废液 .....	175	一、分光光度计的校正 .....	187
(一)废液的贮存 .....	175	二、比色皿的选择与使用 .....	187
(二)废液的回收利用 .....	175	(一)比色皿的材质 .....	187
(三)废液的处理 .....	176	(二)比色皿的光程长度 .....	187
<b>第八章 实验室操作技术</b> .....	177	(三)比色皿的配套性检验 .....	187
第一节 重量分析操作技术 .....	177	(四)比色皿的使用 .....	187
一、沉淀 .....	177	(五)比色皿的清洗 .....	188
(一)沉淀的形成 .....	177	三、参比液的选择 .....	188
(二)沉淀的类型 .....	177	四、显色剂及其选择原则 .....	188

(一)选择性好·····	188	(六)易燃液体·····	202
(二)灵敏度高·····	188	(七)压缩气体和液化气体·····	203
(三)呈色变化鲜明·····	188	二、安全防护措施·····	203
(四)呈色化合物稳定性好·····	188	(一)安全使用·····	203
(五)呈色化合物组成恒定并 符合一定的化学式·····	188	(二)妥善保管·····	204
(六)呈色反应条件易控制·····	189	(三)高压气瓶的安全使用和管 理·····	205
五、比色分析的误差来源·····	189	三、实验室灭火·····	205
(一)方法误差·····	189	(一)灭火的紧急措施·····	205
(二)仪器误差·····	189	(二)灭火的方法·····	206
(三)辨色误差·····	189	(三)灭火器的维护·····	206
第四节 实验室的一般操作技术·····	189	第二节 防中毒·····	207
一、干燥·····	189	一、化学毒物·····	207
(一)常压加热干燥·····	189	(一)中毒途径与特征·····	207
(二)减压加热干燥·····	190	(二)分类·····	208
(三)化学结合干燥·····	190	(三)中毒的预防·····	208
(四)吸附干燥·····	190	(四)中毒的急救·····	209
(五)常用干燥剂·····	191	二、腐蚀性化学毒物·····	212
(六)冷冻干燥·····	193	(一)特性·····	212
二、消解·····	193	(二)分类·····	213
(一)一般规定·····	193	(三)常见化学灼伤的急救处 理·····	213
(二)常用的消解体系·····	193	第三节 安全用电·····	214
(三)消解操作的注意事项·····	194	一、电气设备安全技术的 基本要求·····	215
三、萃取·····	194	(一)管线·····	215
(一)间歇萃取·····	195	(二)设备与实验室照明·····	215
(二)连续萃取·····	196	(三)接地与防雷·····	215
四、蒸馏·····	196	(四)电气设备的安全检查·····	216
(一)一般规定·····	197	二、触电的预防与救护·····	216
(二)常压蒸馏·····	197	(一)触电的原因·····	216
(三)减压蒸馏·····	197	(二)触电的预防·····	216
(四)分馏·····	198	(三)触电的急救·····	217
(五)其他类型的蒸馏·····	198	第四节 常用外伤药物、器械及敷 料·····	218
<b>第九章 实验室安全</b> ·····	200	一、常用外伤药物·····	218
第一节 防火与防爆·····	200	(一)碘酒·····	218
一、实验室常用的易燃易爆物·····	200	(二)酒精·····	218
(一)爆炸物品·····	200	(三)红汞溶液·····	218
(二)强氧化剂·····	200	(四)紫药水·····	218
(三)自燃物品·····	201		
(四)遇水燃烧物品·····	201		
(五)易燃固体·····	202		

(五)硼酸液和硼酸软膏.....	218	(十五)氧气袋.....	219
(六)新洁尔灭溶液.....	218	二、常用器械和敷料.....	219
(七)洗必太溶液.....	218	(一)消毒棉球和纱布.....	219
(八)高锰酸钾.....	218	(二)绷带和胶布.....	219
(九)氨水.....	218	(三)止血带.....	219
(十)青霉素软膏.....	218	(四)剪刀.....	219
(十一)消炎粉.....	218	(五)镊子.....	219
(十二)创可贴.....	219	(六)洗眼壶和肾形盘.....	219
(十三)橄榄油和烫伤膏.....	219	<b>第二篇主要参考文献</b> .....	219
(十四)云南白药.....	219		

### 第三篇 水质监测实验室质量保证与质量控制

<b>第十章 误差和名词解释</b> .....	221	(一)空白实验的定义.....	227
第一节 误差.....	221	(二)空白实验值.....	227
一、误差.....	221	(三)实验用水.....	227
(一)真值.....	221	五、校准曲线.....	228
(二)误差.....	222	(一)校准曲线的定义.....	228
二、误差的分类.....	222	(二)校准曲线的绘制.....	228
(一)系统误差.....	222	(三)线性范围.....	228
(二)随机误差.....	222	六、检出限.....	228
(三)过失误差.....	223	(一)检出限的定义.....	228
三、误差的表示方法.....	223	(二)检出限的几种规定计算	
(一)绝对误差和相对误差.....	223	法.....	228
(二)绝对偏差和相对偏差.....	223	七、方法适用范围.....	229
(三)平均偏差和相对平均偏差		八、测定限.....	229
.....	223	(一)测定下限.....	229
(四)极差.....	224	(二)测定上限.....	229
(五)样本的差方和、方差、标准		九、最佳测定范围.....	229
偏差和相对标准偏差.....	224	<b>第十一章 数据处理和常用统计方</b>	
第二节 名词解释.....	225	<b>法</b> .....	231
一、准确度.....	225	第一节 数据的整理.....	231
(一)准确度的定义.....	225	一、有效数字和数值计算.....	231
(二)准确度的评价方法.....	225	(一)有效数字.....	231
二、精密度.....	226	(二)数值修约规则.....	232
(一)精密度的定义.....	226	(三)记数规则.....	234
(二)应注意的问题.....	226	(四)近似计算规则.....	235
三、灵敏度.....	227	二、正态样本异常值的判断和	
(一)灵敏度的定义.....	227	处理.....	236
(二)灵敏度的表示方法.....	227	(一)Grubbs 检验法.....	237
四、空白实验.....	227	(二)Dixon 检验法.....	239

(三)偏度-峰度检验法 .....	241	(二)两总体方差相等的统计	266
(四)Cochran 最大方差检验法		检验—— $F$ 检验法 .....	267
.....	243	(三)多个总体方差相等的统计	
(五)小结 .....	245	检验 .....	268
第二节 测量结果的统计检验 .....	246	第三节 测量结果的区间估计 .....	268
一、有关的名词解释 .....	246	一、有关的名词解释 .....	268
(一)总体和个体 .....	246	(一)区间估计 .....	268
(二)样本和样本容量 .....	247	(二)置信区间 .....	269
(三)统计量 .....	247	二、总体均值 $\mu$ 的区间估计 .....	269
(四)正态分布 .....	247	三、两总体均值之差 $\mu_1 - \mu_2$ 的区间	
(五)正态分布参数的估计 .....	247	估计 .....	270
(六)统计检验 .....	248	四、总体方差 $\sigma^2$ 的区间估计 .....	271
(七)显著性水平和置信水平 .....	249	第四节 方差分析 .....	271
(八)临界值和临界值表 .....	249	一、方差分析的定义和用途 .....	271
(九)双侧检验和单侧检验 .....	249	(一)有关的名词解释 .....	271
(十)第 I 类错误与第 II 类错误		(二)方差分析的基本思想 .....	272
.....	249	(三)方差分析的方法步骤 .....	272
二、正态性检验 .....	250	(四)方差分析的应用条件 .....	272
(一)偏度检验 .....	250	二、单因素方差分析 .....	273
(二)峰度检验 .....	252	(一)单因素等重复试验的方差	
(三)偏度和峰度联合检验		分析 .....	273
(多方向的检验) .....	253	(二)单因素不等重复试验的	
(四)W 检验(Shapiro-Wilk 检		方差分析 .....	277
验) .....	255	三、双因素方差分析 .....	279
(五)D 检验(D'agostino 检验)		(一)交叉分组的双因素方差	
.....	258	分析 .....	280
(六)正态概率纸检验 .....	260	(二)系统分组的双因素方差	
三、总体均值的统计检验 .....	261	分析 .....	285
(一)总体均值与一已知值相等		第五节 回归分析 .....	288
的统计检验 .....	261	一、回归分析的定义和用途 .....	288
(二)两总体均值之差等于一		二、一元线性回归方程 .....	289
已知值和两总体均值相等的		三、相关系数及其检验 .....	289
统计检验 .....	262	四、回归直线的精密度 .....	290
(三)成对观测值情形下两个		五、一元线性回归的计算 .....	291
均值的比较—— $t$ 检验法 .....	264	六、回归直线的统计检验 .....	294
(四)多个总体均值相等的		(一)截距 $a = a_0$ 的统计检验 .....	294
统计检验 .....	266	(二)回归系数 $b = b_0$ 的统计检	
四、总体方差的统计检验 .....	266	验 .....	295
(一)总体方差与一已知值		(三)两条回归直线的比较 .....	296
相等的统计检验—— $\chi^2$ 检			

第十一章附表	298	式	314
<b>第十二章 微机处理数据的质量保 证与质量控制(QA/QC)</b>	306	三、数据文件中对数据项的规定	314
第一节 微机处理数据的主要环节	306	四、数据文件中缺测数据的替代 数据	314
一、数据流图	306	第五节 数据的录入与检查	314
二、数据的采集	307	一、数据的录入方法	314
(一)人工采集	307	(一)在数据处理程序运行中 输入数据	314
(二)自动采集	307	(二)建立数据文件	314
三、数据的输入	307	二、录入数据的质量检查	315
(一)键盘录入	307	(一)人工检查法	315
(二)读盘输入	307	(二)程序检查法	315
四、数据的处理	307	(三)比较检查法	315
五、结果的输出	307	第六节 数据处理程序的编制 和 QA/QC	316
第二节 数据采集	307	一、数学模型的选择	316
一、确定数据采集项目	308	二、画流程图	316
二、确定数据项的数据类型	308	(一)数据	316
三、确定数据项的计量单位	308	(二)处理	316
四、确定数据项的数据长度	308	(三)特定处理	316
五、设计数据报表或磁盘记录格 式	308	(四)准备	316
六、制定数据填写要求	308	(五)判断	316
七、培训数据采集人员	308	(六)循环界限	317
八、建立审核制度	309	(七)连接符	317
第三节 数据报表	309	(八)端点符	317
一、报表的格式	309	(九)注解符	317
二、报表的设计	309	(十)流线	317
(一)保证填写质量	309	(十一)虚线	317
(二)保证数据填写、录入方便	310	(十二)省略符	317
(三)报表的附注	310	(十三)并行方式	317
(四)体现责任与数据的权威	310	三、编写程序	318
三、数据报表实例	310	(一)易读性	319
(一)财务数据报表	310	(二)高效性	319
(二)《全国环境监测数据软盘 传输统一软件》数据报表	311	(三)易维护性	320
(三)全球水质监测系统网 数据报表	312	四、调试程序	320
第四节 数据软盘	313	(一)编译检查法	320
一、数据文件名称	314	(二)功能测试法	320
二、数据文件类型和数据记录格 式	314	(三)动态检查法	320
		(四)静态检查法	321

### 第十三章 实验室质量保证与质量控

#### 制(QA/QC) ..... 322

#### 第一节 概述..... 322

##### 一、实验室内质量控制 ..... 322

##### 二、实验室间质量控制 ..... 322

#### 第二节 实验室内质量控制..... 322

##### 一、实验室内质量控制的目和 意义..... 322

##### 二、实验室内质量控制程序 ..... 323

###### (一)方法选定..... 323

###### (二)基本实验..... 323

##### 三、常规监测质量控制技术及其 特性..... 326

###### (一)常规监测质量控制技术..... 326

###### (二)常规监测质量控制技术的 特性比较..... 341

#### 第三节 实验室间质量控制..... 342

##### 一、实验室间质量控制的目和 意义..... 342

##### 二、实验室间质量控制程序 ..... 343

###### (一)工作机构..... 343

###### (二)计划方案..... 343

###### (三)核校标准溶液..... 347

###### (四)考核样品的测定..... 348

###### (五)实验室间质量控制考核 报表..... 349

##### 三、实验室间质量控制图的应 用..... 351

###### (一)公用质量控制图..... 351

###### (二)尤登试验——双样图..... 351

#### 第四节 有机污染监测质量控制..... 355

##### 一、有机污染监测质量控制的 意义..... 355

##### 二、有机污染监测质量控制程 序..... 356

###### (一)实验室工作能力的 确证程序..... 356

###### (二)样品分析中的质量 控制程序..... 357

##### 三、常用的有机污染监测质量

##### 控制技术..... 357

###### (一)采样及样品保存..... 357

###### (二)样品净化的质量控制..... 357

###### (三)分析仪器的调试和校准..... 357

### 第十四章 标准分析方法和分析方法

#### 标准化..... 360

#### 第一节 概述..... 360

##### 一、标准的定义 ..... 360

##### 二、标准化的定义 ..... 360

##### 三、标准分析方法 ..... 360

###### (一)标准分析方法的定义..... 360

###### (二)制定标准分析方法的目 的..... 360

###### (三)标准分析方法的级别..... 361

##### 四、国外水质分析方法标准化

###### 概况..... 361

###### (一)ISO 概况 ..... 361

###### (二)国外水质分析方法标准化 活动概况..... 362

##### 五、我国水和废水分析方法

###### 标准化概况..... 362

#### 第二节 分析方法标准化组织

##### 管理..... 363

##### 一、国外分析方法标准化的 组织管理..... 363

##### 二、我国标准化工作的组织 管理..... 363

#### 第三节 分析方法标准化程序..... 364

##### 一、国外水质分析方法标准化的 一般程序..... 364

##### 二、我国水和废水分析方法标准 化程序..... 364

###### (一)组织机构和工作人员..... 364

###### (二)任务和分工..... 365

###### (三)协作实验..... 366

###### (四)测试结果的报告..... 366

###### (五)数据的统计分析..... 372

###### (六)上交报告..... 376

###### (七)方法评价和验收..... 376

###### (八)有关名词及符号..... 376



第四节 国际标准的采用.....	377	(五)质量控制水样浓度值的 确定.....	410
一、等同采用原则.....	377	(六)质量控制水样的制备实 例.....	410
二、等效采用原则.....	377	第四节 环境标准物质的应用.....	411
三、参照采用原则.....	377	一、环境标准物质标准值中不 确定度的含意.....	411
<b>第十五章 环境标准物质</b> .....	380	二、环境计量器的检定.....	412
第一节 环境标准物质及其分类.....	380	三、实验室分析的质量控制.....	412
一、标准物质与环境标准及环 境计量.....	380	四、新分析方法的研究开发.....	412
(一)标准物质.....	380	五、仲裁实验.....	413
(二)环境标准.....	380	六、使用标准物质应注意的 问题.....	413
(三)环境计量.....	380	<b>第十六章 实验室管理制度</b> .....	414
二、环境标准物质.....	381	第一节 监测分析人员岗位责任 制.....	414
三、国外有关水质的环境标准 物质.....	387	第二节 监测质量保证人员岗位 责任制.....	414
四、标准物质的分类.....	390	第三节 实验室安全操作制度.....	414
(一)习惯分类法.....	390	第四节 实验室仪器设备使用管 理制度.....	415
(二)国际常用分类法.....	390	第五节 实验室内化学试剂使用 管理制度.....	415
第二节 环境水质监测用标准 物质的制备技术.....	391	第六节 样品管理制度.....	416
一、标准水样的制备技术.....	391	第七节 数据管理制度.....	416
(一)制备标准水样的一般 程序.....	391	第八节 监测结果审核制度.....	417
(二)制备标准水样的基本 要求.....	392	第九节 技术资料管理制度.....	417
二、有机污染物标准物质及研 制简介.....	402	第十节 优质实验室评比条件.....	418
(一)有机污染物及其标准物 质研制的现状与发展.....	402	第十一节 合格实验员条件.....	419
(二)有机污染物纯品标准物 质简介.....	405	第十二节 质量保证工作报告制 度.....	419
第三节 质量控制水样.....	407	<b>第三篇主要参考文献</b> .....	420
一、质量控制水样.....	407	附录 1. 环境监测质量保证管理规 定(暂行).....	422
二、质量控制水样的制备.....	408	附录 2. 环境监测人员合格证制度 (暂行).....	424
(一)质量控制水样的设计.....	408	附录 3. 环境监测优质实验室评比 制度(暂行).....	425
(二)制备质量控制水样用的 水和试剂.....	409	附表 1-1. 常用样品保存技术(据 GB 12999—91).....	426
(三)制备质量控制水样的技 术要求.....	409		
(四)质量控制水样的稳定性 及其检验.....	409		

附表 1-2. 采样现场数据记录(据 GB 12999-91) .....	431	附表 11. 农田灌溉水质标准(据 GB 5084-92) .....	469
附表 1-3. 管理程序记录卡片(据 GB 12999-91) .....	432	附表 12. 地下水质量分类指标(据 GB/T 14848-93) .....	470
附表 2. 样品保存的一般技术(据 ISO/DIS 5667/3.1983) .....	432	附表 12A. 景观娱乐用水水质标准(据 GB 12941-91) .....	471
附表 3. 水质监测实验室质量控制指标——水样测定值的精密度和准确度允许差 .....	439	附表 13. 农用污泥中污染物控制标准值(据 GB 4284-84) .....	472
附表 4. ISO 水质监测委员会 1982 年以来发布的国际标准 .....	443	附表 14-1. 日本新排水标准、地下水标准及测定方法和仪器(据日本环境厅新排水标准通告) .....	472
附表 5. NSI 提供的美国环保局部分有证环境单一标准溶液 .....	450	附表 14-2. 日本自来水水质标准、监测方法及分析仪器(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准) .....	474
附表 6. Supelco 提供的美国环保局部分有证环境混合标准溶液 .....	459	附表 14-3. 日本自来水水质必备性状(17 项)(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准) .....	475
附表 7. 生活饮用水水质标准(据 GB 5749-85) .....	463	附表 14-4. 日本自来水水质监测项目(26 项)(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准) .....	475
附表 8-1. 地面水环境质量标准(据 GB 3838-88) .....	464	附表 14-5. 日本环境水质标准及检测方法(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准) .....	476
附表 8-2. 地面水环境质量标准选配分析方法(据 GB 3838-88) .....	465	附:污水综合排放标准 .....	479
附表 9-1. 海水水质要求(据 GB 3097-82) .....	467		
附表 9-2. 海水中有毒物质最高容许浓度(据 GB 3097-82) .....	467		
附表 10. 渔业水质标准(据 GB 11607-89) .....	468		

# 总 论

## 一、环境监测质量保证的意义

### (一) 环境监测的目的

人类赖以生存的自然环境包括由土壤、空气、水以及生物所组成的自然世界,和人类为了自己的生存而建立的物质世界。为能得到理想的生存条件,人类凭借自己的智慧和双手,用各种方式与方法改造着大自然。然而,正是在这不断改造大自然的过程中,人类给予了自然环境状况以不可遏止的损害。

进入 20 世纪以来,情况发生了明显而急剧的变化。无论是工业的发展、能源的开发与利用、原料和食品的消耗,以及人口的迅速增长,都步入了历史性的转折时代。人们在生产和生活活动中,使自然环境,诸如河流、海洋、空气、土壤以及生物等受到极为严重的危害,甚至是致命的危险——环境污染。这种污染在极大程度上已经超出了自然界自净能力可容许的极限,明显地干扰了自然环境的固有平衡,并已殃及整个世界,形成了当今最令人担忧的社会问题之一——环境质量问题。

水是人类在生产和生活活动中不可或缺的一种重要物质,就象人不能离开空气和阳光一样。无论是存在于地表的江、河、湖、海、池塘、水库以及渠道的水,还是蕴藏于土壤和岩石空隙中的地下水,都按照人类活动的需要和人们发生着各种密切联系。因而,水的质量状况也必然地日益受到人们的重视。尤其在科学技术突飞猛进地向前发展的今天,人们不仅重视生产和科学研究方面对水的质量要求,也更加关切着直接影响人体健康,乃至子孙繁衍和后代健康的水质量状况。

为达到了解环境质量,保护、管理和改良环境的目的,必须对各种环境物质的形态、性质和含量进行有计划的调查研究和监测,以便得到明确认识,进而借助于立法、经济、教育、行政以及技术相结合的手段,有效地控制和减少环境污染。

监测是环境保护技术的重要组成部分。它既为了解环境质量状况、评价环境质量提供信息,也为制订管理措施,建立各项环境保护法令、法规、条例和为执行它们而提供客观的科学依据。

环境监测数据的重要性正日益引起各有关方面的共同关注。信息不灵固然不好,而信息不准确则尤为可怕。它将导致错误的结论和决策。为此,人们对监测数据提出了明确的质量要求。

### (二) 环境监测的质量要求

环境监测所面对的环境要素极为广泛,既有固态的土壤、废渣、废料,也有气态的空气和废气,还有液态的水,更有物理的以及生物的诸多要素。其中,水这项要素是极受重视的。

环境样品的成分极为复杂,随机变化明显,浓度范围宽,而且具有极强的时间和空间特性。同一个样品往往涉及一个较大的区域范围,又由于受人类生产和生活活动的影响,待测物的浓度也表现着时间分布上的变化。为此,对于同一个环境样品常常需要众多实验室按规定和计划,同时进行监测。因此,必须保证所采样品具有符合监测计划要求的时间和空间上的代表性和完整性。这也是实现监测数据具有准确性、精密性和可比性的重要基础。此外,作为环境监

测部门向各方面提供使用的数据,还应该能够经受考验和推敲,也就是说,监测数据在使用中,应该具有权威性和法律性。

### (三)环境监测质量保证的意义

环境监测结果的“五性”反映了对监测分析工作的质量要求。

代表性(representation)是指在具有代表性的时间、地点,并按规定的采样要求采集的有效样品特性,所采集的样品必须能反映总体的真实状况。完整性(completeness)则强调工作总体规划的切实完成,即保证按预期计划取得有系统性和连续性的有效样品,而且无缺漏地获得这些样品的监测结果及有关信息。可比性(compatibility)不仅要求各实验室之间对一样品的监测结果应相互可比,也要求每个实验室对一样品的监测结果应该达到相关项目之间的数据可比,相同项目在没有特殊情况时,历年同期的数据也是可比的。在此基础上,还应通过标准物质的量值传递与追溯,以实现国际间、行业间的数据一致、可比。精密性(precision)和准确性(accuracy)是监测分析结果的固有属性,必须按照所用方法的特性使之正确实现。数据的准确性指测定值与真值的符合程度,而其精密性则表现为测定值有无良好的重复性和再现性。只有达到这“五性”质量指标的监测结果,才是真正正确可靠的,也才能在提供使用中具有权威性(authoritativeness)和法律性(lawfulness)。

人们常说:“错误的数据比没有数据更可怕”。为获得质量可靠的监测结果,世界各国都在积极制订和推行质量保证计划,正如工业产品的质量必须达到质量要求才能取得客观的承认一样,环境监测结果的良好质量,必然是在切实执行质量保证计划的基础上方能达到。只有取得合乎质量要求的监测结果,才能正确地指导人们认识环境、评价环境、管理环境、治理环境的行动,摆脱因对环境状况的盲目性所造成的不良后果。这就是实施环境监测质量保证的意义。

## 二、质量保证工作的发展和现状

### (一)质量保证工作的发展

质量保证(Quality assurance)表现为工作的全面质量管理。从质量管理科学的发展过程看,大约经历了三个阶段。

#### 1. 质量管理阶段

关于分析化学的质量保证观念的发展历史并不很悠久。可以说,自从有了分析化学就认为有必要控制它的特性量值,只是对于控制的着眼点,随着时代的进展而越发明确和严格罢了。

首先涉及质量控制可以追溯到本世纪初。1908年戈塞特(Gosset)——职业化学家、业余统计学者以“Student”为笔名发表了关于平均值误差的文章,介绍了“Student's-t”的参数。有了这个参数,分析化学工作者就可以定量地比较两个项目之间的结果,诸如分析方法或样品之间的结果都可以用它进行两个均值的概率水平的比较。其后,菲歇尔(Fisher)将标准偏差这个统计学参数与“F-test”的质量参数相联系,提出了方差分析的理论——个别实验室结果的分散度与重复性好且符合要求的数据组的分散度相比,以判断这个实验室结果的优劣的概率。1928年,鲍尔(Baule)和贝内代蒂-皮希勒(Benedetti-Pichler)发表了关于非均匀批样品最小数量的文章,陈述了采样的质量参数。

当1924年,休哈特(Shewhart)介绍了质量控制图用于工业生产管理之后,分析化学领域中的质量控制也受到了根本性的重大冲击。这种图对分析的准确度和精密度的质量参数提供了连续的判断和监督。

这是质量管理的初始阶段。在这个时期,进行了大量的质量管理的理论准备工作。

## 2. 统计质量管理阶段

1940年以后,大批关于分析化学中应用数理统计的文章陆续发表,其中很多都涉及了使分析结果合理化的数理统计方法。1947年,桑德曼及贝尔克(Sunderman and Belk)将休哈特质量控制图用于控制分析数据。1950年,利维和杰宁斯(Levey and Jenings)首先报道了一个典型的实验室内质量控制系统。这个系统是以数据的准确度和精密度的估计为基础的。1963年,范德格林顿(van der Grinten)发表了自威纳(Wiener)的控制理论导出的一些简单方程,提供了对待测物的测量质量进行定量评价的手段。数年之后,范德格林顿和凯特曼(kateman)共同发表了质量参数可测性的文章。1971年,里曼斯(Leemans)在分析文献中发表了这方面应用结果的文章。

这个时期的特点是数理统计方法在质量管理中的广泛推行。但是,必须说明质量管理科学和数理统计方法之间的关系。认为质量管理就是数理统计方法的观点是错误的,而把质量管理看成只要沿用过去的习惯仅对质量进行定性判断就足够了,用不着数理统计和其它科学方法的观点也是不妥的。真正的现代的科学质量管理是一门独立的学科,而数理统计和其它的科学方法则是它的有用工具。

## 3. 全面质量管理阶段

科学技术的突飞猛进促进了系统科学的发展。系统科学的基本观点之一的全局观点,就是要达到全局(系统)最优。

约在1970年,主要在美国的分析文献中出现了“分析化学中的重要问题”的争论。这些争论在欧洲也相继开展起来,从而得出了相应的阐述。第一是要得到能用以表示分析结果的有效数据,必须有仪器、方法和技术熟练的人员。第二是必须研究和发展分析方法。第三是强调整体水平。为了得到资料,必须有人和仪器间的相互配合,其中不仅要有交流,还要有现用仪器的最佳使用。这几个方面实际上是相互交叉的。但是,对于质量控制的新观念来说,似乎又必须加以区分。

另外,与使用控制原理和有效范围的研究相同,是在分析化学中引入数理统计和相关分析的完整系统,称之为标准判断(Pattern recognition)。这种技术认为必须对分析结果进行选择。

1979年,威尔逊(Wilson)为能获得可比的分析结果,使用了一种程序。这个程序开始于建立一个工作组,连续地完成一定数量而且严密衔接的步骤,结束于校正实验室之间的偏倚。要控制一个分析实验室比控制分析程序困难得多。这是因为一个样品的分析测试数据有限,而且可用于控制的测试手段为数不多,常规的统计不便使用;另外人员素质对工作质量的影响很大,并且由人员技术水平产生的质量缺陷很难控制,更不能质量理论完全克服。更主要的原因是分析测量的结果和一般产品不同。由于水和空气的污染是在国家之内甚至国际之间传播的,所以,分析测量的结果不但要符合实验室的标准,还应该达到国家以及国际的标准。也就是说,这些结果不仅在实验室内、在国内应该相互一致和可比,也应该在国际间达到一致和可比的水平。

### (二)环境监测质量保证工作的现状

美国是开展质量保证工作较早的国家。当前,环境监测质量保证工作已经日益引起一些世界性组织和一些国家环境保护机构的重视。70年代初期,美国环境保护局(U. S. EPA)发现有许多监测结果不可靠,曾对其监测实验室和监测点做过调整,甚至取消了一些不合格的点,并发展建立了质量保证程序。美国环保局是制定法规、条例的机构,于1972年元月确定了一个正式的质量保证计划。为执行该项计划,美国环保局于1979年5月颁发了推行质量保证的文件。

文件规定,凡属环保局管辖、资助、委托和为其提供数据的监测活动都要执行规定的质量保证程序。在日常的常规分析中,要求每测定一批样品,至少需做 10% 的平行双样和 10% 的加标样,并指出最好是用密码方式,用质量控制图做检查。尽管这样做在时间和人力上增加了消耗,加大了经费开支,但是可以保证监测结果的可靠,是值得的。当前,质量保证在美国环保科研和实验室工作中是很受重视的,没有质量控制程序的监测结果被视为无效。美国环保局对各个领域的科研项目经费分配,以质量保证的经费为最高,其次才是监测方法和系统费用。由此可见近年来美国对监测和监测数据可靠性的重视程度。

英国的水研究中心也已考虑到分析质量控制的重要性,已将质量控制推荐作为各水质分析实验室正规分析中的重要内容。由于实施质量控制在常规分析中需要增加 10~20% 的工作量,在英国曾引起“质量保证是否必要”的争论。水研究中心认为即使少得 10~20% 的数据,也比得到较多但“不知是否准确”的结果要好。还有些人认为对正规的分析工作,质量控制是多余的,没有质量控制,分析工作者对其结果的准确度也有相当的把握。然而,实验室间的分析实验表明,分析结果经常会出现较大的、意想不到的误差,仅凭主观推断是不可靠的。现在,英国水的官方机构和苏格兰河流治理委员会都在实施质量控制计划。

日本虽然没有规定的质量控制程序,但在监测的质量管理上也有一定的要求。日本在方法规范、人员素质、技术水平的要求和考核、标准物质的研制等方面都开展了大量的工作。

西欧的一些国家开展质量保证工作都较早,一些世界性组织,如 WHO、ISO、GEMS 等组织都非常重视质量保证。在由这些机构组织的大规模调查活动中,都实施了质量保证计划,在有关的计划文件中,质量保证的内容都占有相当重要的位置。

我国地质部门的实验室早在 50 年代初就开始实施质量控制。他们长期使用着标样对比分析和室内互检、室间外检的方式进行着自控和他控。70 年代末期,卫生系统参加了 WHO 的全球水质监测并在其系统内开展了实验室内和实验室间的质量控制。

我国环境监测系统的质量保证工作起步虽然较晚,但却是开始于环境保护事业的发展初期。70 年代末,随着环境保护工作日益受到重视,各地方纷纷建立了环境保护监测站,并迅速地发展为一个独立的系统。自 80 年代初,在国家环境保护局的支持下,逐步开展了这项工作。首先开展了统一分析方法的验证、环境标准物质的研制。其后又向全国重点监测站进行了大规模质量控制考核。十年来逐步普及推广了质量保证/质量控制(QA/QC)的科学方法;培养锻炼了一支技术骨干力量;编写了各类技术文件、管理规定和制度,诸如《环境监测分析方法(试行)》、《环境监测统一分析方法》、《水和废水监测分析方法》(第三版)、《空气和废气监测分析方法》(第三版)、《工业固体废弃物有害特性试验与监测分析方法》(试行)、《水和废水监测分析方法指南》、《环境水质监测质量保证手册》、《环境空气监测质量保证手册》、《水质、大气质量监测分析方法标准》、《水质、大气、噪声、生物监测技术规范》和试行的《水质监测实验室质控指标》等;组织并举办了不同形式的各种内容和层次的培训班、技术经验交流和专题讨论会,通过这些活动,为各级监测站提供了技术支持;研制了不同项目、品种的水质标样,和大米粉、河底泥、煤飞灰、桃树叶以及若干土壤、生物的标样,为监测工作提供了质量控制的量值传递与追溯的物质基础。在全国土壤背景值、环境水背景值、农作物中农药残留量等国家重大科研工作中和美合作的全球酸雨研究、空气气溶胶对儿童肺功能的影响研究等国际科技合作中,实施了全面的质量保证程序。这些研究报告和成果受到国内外专家的赞许。在开展面向全国科研、设计单位及各工业部门环境监测站推行环境影响评价的甲、乙级证书质控考核中,推广了质量控制技术。开始重视监测仪器硬件的质量保证,制订了空气 TSP、大盘天平、滤膜和 24 小时恒温连续

空气自动采样器暂行技术要求,初步建成空气污染专用监测仪器质量检测中心。在总结多年质量保证工作经验的基础上,建立健全了质量保证工作制度,制订了《环境监测质量保证管理规定》(暂行)、《环境监测人员合格证制度》(暂行)、《环境监测优质实验室评比制度》(暂行)“三项制度”(见附录1~3)。在推行“三项制度”的基础上,开展了全国各级监测站创建优质实验室活动,在各级监测站设置了质量保证的专设机构或专职人员,建立健全了质量管理制度,从而推动了质量保证工作的进展,涌现出一批优秀实验室,提高了监测站的整体工作水平。国家环保局于1990年四季度开始对全国三级监测站推开了首届“国家优质实验室评选”的实验室性能评价工作,评出了一些国家优质实验室。总结前十年质量保证工作,进一步开拓其在各方面的新技术应用,使之不断充实完善。目前,我国环境监测部门正在讨论制订环境和污染源监测质量保证系统化的规划,以便在监测工作中逐步地全面实现质量保证系统化的目标。

### 三、环境监测质量保证和质量控制

质量可以定义为某产品或工作预期性质的优劣程度。前面谈到对监测结果必须达到代表性、完整性、精密性、准确性和可比性的质量要求,这就是描述监测结果预期性质的质量指标。

在监测分析过程中能给予分析结果以质量影响的因素很多,其中既有采样质量的影响,也有测试系统、测试环境、分析方法以及分析操作者素质等的影响。这诸多因素相互作用的结果,决定着监测工作的质量。因而应该讨论如何把握质量,怎样改善质量,什么因素在起主导作用,能形成哪些影响。另外,分析结果的质量通常可以用不同的程序做出判断。这些程序各有其特点,对于分析结果的质量状况,可以给出各自不同的评估。这些都将是本《手册》逐一讨论的具体内容。

#### (一)环境监测质量保证

环境监测质量保证(quality assurance for environmental monitoring)是对整个环境监测过程的全面质量管理。它包含了保证环境监测结果正确可靠的全部活动和措施,其主要内容是:制订监测计划;根据需求和可能并考虑经济成本和效益,确定对监测数据的质量要求;规定相适应的分析测量系统,诸如采样布点、采样方法、样品的采集和保存、实验室供应、仪器设备和器皿的选用、容器和量器的检定、试剂和标准物质的使用、分析测量方法、质量控制程序、技术培训,以及编写有关的文件、指南和手册等等,都是质量保证的具体内容。

#### (二)环境监测质量控制

环境监测质量控制(quality control for environmental monitoring)是通过配套实施各种质量控制技术和管理规程而达到保证各个监测环节(如采样、实验室分析测试等)的工作质量的目的。它们都是质量保证的重要组成部分。

采样的QA/QC涉及现场调查、资料收集和整理、采样布点等外环境方面的采样准备内容,也包含采样要求、采样方法、样品容器、样品保存和管理以及采样中的质量控制样品等。

**实验室内质量控制**(intralaboratorial quality control) 包括实验室的基础工作(方法的选定,试剂和纯水的纯化,容、量器皿的校准,仪器设备的定期检定等),空白实验,检出限的测量,校准曲线的绘制和检验,平行样分析,加标样分析,绘制质量控制图等。这是实验室内部控制质量的常规方法,目的在于提高分析测试的质量,保证基本数据的正确可靠。

**实验室间质量控制**(interlaboratorial quality control) 是由常规监测之外的有经验的技术人员执行,对某些实验室的监测分析质量进行评价的工作,常实施于诸多部门或众多实验室之间的协作实验中。进行这项工作应该以实验室内质量控制为基础。它可以通过共同分析一个

统一样品来实现,也可以用对分析测量系统的现场评价方式进行。施行实验室间质量控制可以协助各实验室发现一些室内不易核对的问题,提高分析结果的总体可信度,了解或证实各实验室提供优质数据的能力,加强实验室间数据的可比性,使这些数据具有较高的一致性。

#### 四、环境水质监测质量保证

环境水质监测质量保证在于保证使水质监测全过程各环节的工作都能得到有效控制,《环境水质监测质量保证手册》是指导正确实施这些内容的技术文件。它由三个部分组成,即环境水质监测采样、环境监测实验室的条件和实验室的质量保证与质量控制。这三个部分既分别独立,各有其重点之所在,又相互关联而表现为水质监测的全面质量制约。

通常,在环境监测工作中强调“全程序质量控制”,即采样、分析、数据处理、监测结果的综合分析以及报告的审核和发出等各环节的全面质量管理过程。这些具体内容都将在各篇、章中详细讨论。

##### (一)环境水质监测采样

样品是总体的一部分。样品的质量应由它与总体之间的符合程度给定,其量值可用多份样品构成的标准偏差表述,或以一份样品与总体组分“真值”相比较的偏倚描述。样品质量既受总体组分及其不均匀性的影响,也受样品数量和采样方法的影响。另外,样品质量还要受不恰当的二次抽样(子样)、污染及组分变化所致的不利影响,质量上限应由所用分析方法的精密度决定。

采样方法的质量由总体本身与其组分的重现之间的相似性所决定,甚至也受采样计划的影响。它决定于总体的特异性及其重现效果。

衡量采样质量的其它方法是评价为获得规定的再现误差所订的计划,也就是样品的采集数目。在这方面,采样质量还受总体的不均匀性、内在的交互作用、总体的大小、采样数目、采样间隔以及样品体积等的影响。

样品的采集对于样品的某些质量状况非常重要。均匀性可以影响子样的质量,保存和编号能影响样品的一致和完善,这是一种不可计量的质量内容。

针对这些问题,采样篇着重介绍了各类水质采样的优化布点、采样调查和设计、采样方法、样品的采集和保管、现场质量控制样的采集以及采样安全等内容,这是第一篇。

##### (二)环境监测实验室基础

这是控制分析质量必不可忽视的重要方面。不能设想,没有合乎要求的设备仪器、试剂和纯水,缺乏优良的操作技巧,没有符合条件的实验室环境却能得出优质的分析结果。这些基础工作是分析工作者赖以取得满足质量要求的结果所必备的条件。由于习以为常,人们往往因循旧习,而造成难以觉察的质量问题。

##### (三)实验室质量保证与质量控制(QA/QC)

监测分析质量控制的技术和理论是分析工作者共同关心的重点,这些内容在第三篇中讨论。

分析结果的质量,可以通过控制影响质量的参数将其改进或维持于一个稳定的水平。有很多直接方法可以控制质量参数,这些参数可以用定量的表达公式给出。尽管有些质量参数难以做出定量的描述,但其质量是会受影响的。

###### 1. 选择分析方法

在分析样品的过程中,选择分析方法对测试结果质量的影响很大,使用与样品特性不适宜



的方法分析样品时,所得结果的质量是无论如何也不可能满足要求的。

检出限是分析方法所固有的质量参数。它受空白实验的绝对值、分析方法的标准差和稳定因素的影响。可接受的方法最低检出限由方法的特性决定。

准确度和精密度是很受重视的质量指标。分析的最终精密度以方法精密度和样品以及采样的质量确定。准确度则是一个毋庸置疑的分析质量指标,因为它反映着一批结果的均值与被公认为真值之间的差别(误差或偏倚)。

## 2. 常用数理统计

对于一组分析数据或多组分析结果之间的质量判断,常需借助于数理统计这个科学手段为工具进行必要的检验,以了解它们所发生的质量问题,从而做出合理处理和评估。

当前,数理统计的应用已日益受到重视。然而,在应用数理统计的过程中,常常出现一种偏向,即不适当地夸大了它的作用而机械地用以处理数据,因而带来一些不合理的现象甚至得出错误的结论。

数理统计方法是建立在概率论基础之上的,往往使用数据量不多的样本推断总体。为此,通常设定了显著性水平( $\alpha$ )。这样就有可能犯失真错误(第一类错误)或存伪错误(第二类错误)。所以,由数理统计检验得到的结果,必须受专业本身规律的约束和判断,亦即在推断事物时,需要结合专业知识和技术因素以及研究目的进行综合考虑。

## 3. 质量控制程序

质量控制程序包括分析质量的控制技术和科学而有效的技术管理内容。各种程序的技术和理论及其使用功效都是值得认真讨论的。

我们注意到控制的功效在很多实验室内都明显地表现为分析工作者的技巧水平和责任感程度的高低,而不完全决定于质量控制程序的优劣,因为人是最重要的因素,任何好的分析方法、实验条件和环境状况,以及优良的质量控制程序都是由人去执行并完成的。所以,在这一篇里,我们还介绍了实验室的管理机构和制度。这对于分析质量能够给予巨大的影响。

## 4. 其他

为全面把握监测结果的质量,除必须切实注意上述各方面的内容外,还需要重视作为质量保证物质基础的标准物质的选用和日益普及的微机操作质量控制,以及科学、有效的管理规章制度的建立。这些也都是施行质量保证所必不可轻视的重要内容。

编写人:中国环境监测总站 章亚麟

## 主要参考文献

1. R. J. Bethen, B. S. Duran, T. L. Boullion, Statistical Methods for Engineers and Scientists, Marcel Dekker, New York, 1975.
2. W. J. Dixon, F. J. Massey, Introduction to statistical Analysis, 3rd. ed., McGraw-Hill, New York, 1969.
3. O. J. Dunn, V. A. Clark, Applied Statistics: Analysis of Variance and Regression, Wiley, New York, 1974.
4. A. L. Wilson, Analyst 104, 273(1979).
5. W. J. Youden, Statistical Methods for Chemists, Chapman and Hall, London, 1951.
6. G. Kateman, F. W. Pijpers, Quality Control in Analytical Chemistry, John Wiley & sons, Inc., 1981.
7. M. J. Suess, Examination of Water for Pollution Control, W. H. O. Regional Office for Europe and Pergamon Press Ltd., 1982.
8. 张公绪、闫育苏:质量管理与选控图,人民邮电出版社,1983。
9. 陈守建等:水质分析质量控制,人民卫生出版社,1987。

10. 朱根逸:环境质量标准总论,中国标准出版社,1986。
11. *B. Baule, A. A. Benedetti-Pichler, Z. Anal. Chem.* 74,442,1928.
12. *W. A. Shewhart, Economic Control of the Quality of Manufactured Product, Van Nostrand, New York, 1931.*
13. *M. G. Natrella, Experimental Statistics, National Bureau of Standards Handbook 91, U. S. Govt Printing Office, Washington D. C., 1963.*
14. *A. F. Findies, M. K. Wilson, W. W. Meinke, Anal. Chem.* 42(7),26A,1970.
15. *O. L. Davies, P. L. Goldsmith, Statistical Methods in Research and Production, Oliver and Boryd, Edinburgh, 1972.*
16. *D. L. Massart, L. Kaufman, Anal. chem.* 47(14),1344 A,1975.
17. *W. P. Belk, F. W. Sunderman, Am. J. Clin. Pathol* 17,854. 1947.
18. *G. Kateman, A. Dijkstra, Z. Anal. Chem.* 247,249,1979.
19. *C. B. G. Limonard, Clin. Chem. Acta* 94,137,1979.

# 第一篇 水质监测采样质量 保证与质量控制

## 引 言

水是人类社会的宝贵资源,也是地球上分布最广的物质之一。海洋、河流、湖泊、地下水、冰川以及空气中水分共同构成地球的水圈(hydrosphere)。据估计,水圈中水总量约为 $1.4 \times 10^9$ 立方千米,其中海洋是水圈的主体,约占水的总体积的97.3%以上。陆地上的水(如河流、湖泊、池水及地下水等)和冰川、冰盖相对要少得多,仅占水总量的3%以下,其中有3/4以固态固定在冰盖和冰川中,其余1/4内又有一半为盐碱湖和内海,可供人类使用的淡水湖、河流和地下水共有 $8.5 \times 10^6$ 立方千米,仅占水总量的0.6%。水资源可利用量小,仅是河流、湖泊等地面水和地下水的一部分。

水又是人类赖以生存的主要物质。据估计,每人每天饮水量约为2~4升,而用于生活和工农业方面的总用水量更多。水作为一种资源,根据其用途,不仅有量的要求,还必须有质的要求。人类在生产与生活活动中,将大量的生活污水、工业废水、农业回流水及其他废弃物排入水体,造成江、河、湖、水库和地下水等水源的污染,引起水质恶化,从而影响人体健康。此外,地球上人口的分布和降水或水量的分布不成比例,使很多地区缺水。所以,人们在水环境方面所面临的主要问题是必须充分合理地保护、使用和改善水资源,使其不受或少受污染。水质监测正是以此为目的,以海洋、江、河、湖泊、水库、地下水等水体和工业废水、生活污水的排放口为对象而进行监督、检测,以检查水的质量是否符合国家规定的有关质量要求,为控制水污染、保护水资源提供依据。

水质监测质量保证是一个完整的系统,而水质监测采样质量控制则是该系统的首要部分。任何一项水质监测计划及其实施的关键是保证样品具有代表性和完整性。因而水质监测采样的质量控制是该系统的运作基础,是保证监测结果具有准确性、精密性和可比性的前提条件。

本篇将阐述的是水质监测(包括地面水、地下水、工业废水和生活污水、水体沉积物等)的站位设计、监测频率和监测项目、采样方法和采样设备、样品保存和运输、采样安全等内容,并着重介绍水样采集全过程的质量保证和质量控制(QA/QC)。

编写人:北京市化工研究院分院 尹 洵

# 第一章 监测站位设计

监测站位布设关系着环境监测工作的成败,优化布点是体现环境监测科学性的重要环节。任何环境要素的监测点常需经历一个由少到多、又由多到少的探索过程。在一定空间范围内布设的测点数量大,虽然能较好地反映环境质量状况,但却需要较高的经济代价。而且,各测点污染物的分布及其浓度水平是相关的。测点过于密集,所测数据必然出现重复。重复越多,则其代表性越差。所谓优化就是要合理地组合测点数(含站位数)、代表性(重复性)和监测费用;而优化过程就是最佳测点数的选择过程。这三者间的关系如图 1-1 所示。代表性是指每一个监测

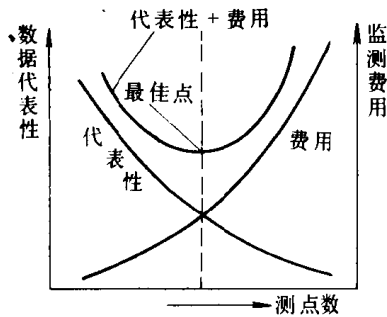


图 1-1 最佳点数的选择

数据所代表的空间范围(覆盖面)。如果测点数趋于无限,则每个测点的监测数据覆盖面就越小,所反映的污染尺度也越小。在监测工作中应力求使每一个测点的覆盖面大些,以减少数据的重复性。为此,可确立如下的优化布点原则。

- **尺度原则** 优化布点是指在一定地域范围内的优化,不可能有适用于一切尺度(市级尺度、省级尺度、国家级尺度乃至全球级尺度)的测点数。随着空间范围的增大,测点数必然会相应增多。

- **信息量原则** 从理论上讲,应尽可能用最少的测点数获取最大代表性的数据。在实际工作中应做到以有限的

测点数获取足够的环境质量信息,不能只顾追求代表性而失去必须的信息量。信息量应包括各种污染因子的污染现状、所描述区域内污染物的污染特征及其分布规律、区域内的污染水平(包括污染源的源强)及污染动态变化趋势等。

- **经济性原则** 各种尺度的优化布点都应进行代表性和经费分析,从中找出最佳点数,即使在人力和财力都有足够保证的条件下,也应注意经济效果,节省非必要的监测经费投资。

- **不断优化的原则** 随着自然环境和社会环境的变化,污染物的构成和分布规律都会发生变化,实际上没有永存不变的监测点。所以,应该根据污染情况的变化不断地优化最佳监测点。

- **可控性原则** 监测点是环境管理的控制点,是为环境管理服务的;不能为管理提供控制污染依据的测点就无需设置。为此,在优化布点时应有针对性地选择优化设计参数。常用的优化设计参数有污染物浓度值及其频数分布、污染物的超标率及其频数分布等。

环境监测网络由各个监测点(站)位组成。监测点(站)位选择的正确与否,决定了监测数据的质量和价值。环境质量监测网站位的基本特征应能满足代表性、可比性和可行性的要求。

- **代表性** 监测站位应能满足总体设计对反映环境质量状况的空间与时间方面的代表性要求。测定的样品应力求在采样的位置和时间上符合水体的真实情况。

污染物在湖泊中横向混合程度较好,而在垂直方向上则常会出现浓度梯度而需分层采样。在江河中,排入水体或流入支流的污染物分布是随时间的延长而分散的,其中污染物浓度取决于流速、湍流及河流下游的状况;同时,在垂直方向上的混合有时还会发生迟滞,当支流与河流之间存在温差时尤甚。为使断面上的采样点分布均匀,应在所监测河流的不同深度进行间隔采

样。应避免在地面水的边界(如岸边或海岸线)上采样,因其对整个水体缺乏代表性。

• **可比性** 测点在启用后的各时段、频次间的监测数据应具有时空可比性,同时还需强调不同测点间监测数据的可比性。为此,要求在不同测点上应使各种条件尽可能达到统一化、规范化和标准化,其中包括采样方式、采样周期和频率、测定项目和方法、样品保存和运输等。

• **可行性** 选择测点时要考虑在点位上实际采样时的仪器设备、安全、交通运输等一系列物质条件的可能性,还应考虑点位与实验室的距离及实验室装备与投入的人力、物力是否能为其所接受。

上述各方面内容将在本章内分别详细介绍。

### 第一节 地面水监测站位设计

流过或汇集在地球表面上的水,如海洋、河流、运河、湖泊、水库、池塘、沟渠中的水,称为地面水(surface water),也叫地表水。

水是良好的溶剂。在地球表面,地面水是一个开放性的系统,不断地进行物质流和能量流的运动变化。这种运动变化的结果,使地面水溶存了大量的各种物质。因而,地面水的组成十分复杂。

地面水系统的开放性和随之存在的不确定性、无样本性、随机性、离散性以及突变性,决定了采样站位设计的复杂性。

地面水来源于降水、地表径流和地下水,其性质既取决于它的补给源,又受所处地理环境,包括地形、土壤、地质、植被、水文、气候等的影响;也受其所处的社会环境,包括城市、工矿区、工业、农业和生活污染源等的影响。为此,在监测站位设计前应先获取这些有关地理环境和社会环境的资料。

由于地面水组成、运动及影响因素的复杂性与特殊性,监测站位的设计及采集真正具有代表性的样品都比较困难。

近年来,随着系统论、控制论、信息论在环境科学中的应用日益广泛,对地面水监测站位的布设也提出了优化控制与设计。

地面水监测站位的优化控制与设计是按不同的范围(国家、省、市、地方或全球等)对原有监测点和待测点进行系统综合与分析,根据优化控制要求,在保证必要的代表性和完整性条件下,选择最佳最少的监测站位组成监测网络。通过对这些站位的水质监测,及时、准确地反映污染物的时、空分布总体状况,以最少的人力、物力,取得最大的效益。

进行站位优化设计的程序是调查研究 and 收集资料、理论计算、确定监测站位、专家审查论证、环保主管部门批准。见图 1-2。

进行站位优化设计的程序是调查研究 and 收集资料、理论计算、确定监测站位、专家审查论证、环保主管部门批准。见图 1-2。

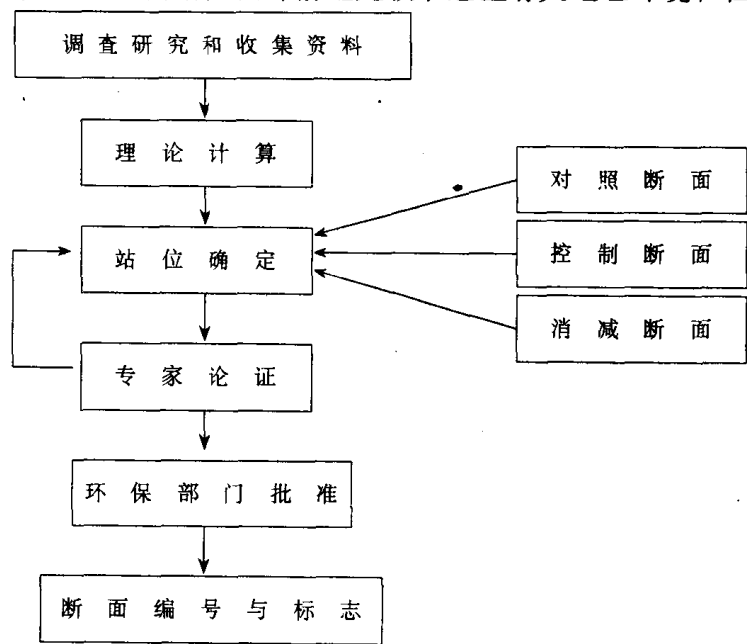


图 1-2 监测站位优化设计程序

## 一、调查研究 and 资料收集

调查研究和收集资料的内容包括：

水体的水文、气候、地质、地貌特征；

水体沿岸城市分布和工业布局、污染源分布、排污情况和城市给排水情况；

水体沿岸资源(包括森林、矿产、土壤、耕地、水资源)现状,特别是植被破坏和水土流失情况；

• 水体功能区划情况,各类用水功能区的分布,特别是饮用水源分布和重点水源保护区；

实地勘察现场的交通状况、河宽、水深、河床结构、河床比降、岸边标志等,对于湖泊,还需要了解生物、沉积物特点、间温层分布,容积、平均深度、等深线和水更新时间等；

原有的水质监测资料、水文实测资料、水环境研究成果。如果缺少某些必要的资料,必须设置若干调查断面进行水质、水文实测。

各类水域的环境调查范围,可根据废水和污水排放量,参考表 1-1 所列地面水环境现状调查范围确定。

表 1-1 地面水环境现状调查范围

水域类别 调查范围 污水排放量,米 <sup>3</sup> /日	河 流,千米			湖 泊	
	大河 (≥150 米 <sup>3</sup> /秒)	中 河 (15~150 米 <sup>3</sup> /秒)	小 河 (<15 米 <sup>3</sup> /秒)	调查半径 千米	调查面积 平方千米
>50000	15~30	20~40	30~50	4~7	25~30
50000~20000	10~20	15~30	25~40	2.5~4	10~25
20000~10000	5~10	10~20	15~30	1.5~2.5	3.5~10
10000~5000	2~5	5~10	10~25	1~1.5	2~3.5
<5000	<3	<5	5~15	≤1	≤3

注:河流调查范围系指污染源排污口以下的河段长度;湖泊调查半径以排污口为圆心,调查面积为半圆形水域。

## 二、理论计算

在取得上述调查研究资料以后,确定一些参数,如原有和现有水质监测数据统计结果:平均值、最高检出值和最低检出值等;社会经济参数:人口密度分布、工农业产值、污染物排放量、水体功能区划等;水文参数:径流量、流速、河床比降等;监测费用参数:采样费用、样品运输费用、分析系统费用等。

可以用定性的方法确定这些参数的制约关系,以确定站位。通常是将这些参数建立定量关系——约束方程。通过求解,得出最佳站位数、最佳监测费用的投入以及对水域主要功能区的最优控制等。在洞庭湖流域曾应用 0~1 整数规划数学模型作为约束方程,进行站位优化设计,效果较好。

确定某些河段断面的具体位置还要依据以流体动力学混合特性和水质数据随机性为基础的计算。通常多用三维平流和扩散偏微分方程确定最高浓度或任一浓度的点位、完全混合的断面位置等。但是,三维偏微分方程的求解比较复杂。可设定初始条件和边界条件以简化方程,然后用于求解。例如,水体中有机物、重金属污染物的扩散等常用简化的二维偏微分方程计算;小河流则用一维方程计算。这些方法既较成熟,应用也较广泛。

### 三、站位的确定

上述计算只能大致确定水体的控制断面数量和位置。如欲了解某水体的质量状况,常需设置三种断面,即:

- **对照断面(背景断面)** 具有判断水体污染程度的参比和对照作用,或提供本底值的断面;
- **控制断面** 为及时掌握受污染水体的现状和变化动态,进而进行污染控制的断面;
- **消减断面** 当工业废水(或生活污水)在水体内流经一定距离而达到(河段范围)最大程度混合,其污染状况明显减缓的断面。

#### (一)对照(或背景)断面的确定

##### 1. 背景断面的确定

为评价一个完整水体的污染程度,应先明确其水环境背景值,因而需要设置若干个水环境背景断面进行水质监测。

(1) 背景断面的数量 背景断面一般设在水体未受或很少受人类活动影响的区域,其数量常按下述条件确定。

- ① 根据统计学对样本数的要求,小样本不得少于 30 个,大样本不得少于 50 个。
- ② 考虑流域内地球化学的差异性,特别是对水化学影响明显的环境条件,如土壤、岩石、植被、水文、气候等的差异性。
- ③ 按径流量分配计算,公式如下:

$$n_i = \frac{q_i}{Q} \cdot N$$

式中  $n_i$ ——背景断面数(样本数);

$q_i$ ——水体各组成部分(支流、湖、库等)的平均径流量;

$Q$ ——水体总平均径流量;

$N$ ——总断面(样本)数。

(2) 背景断面的位置 背景断面的具体位置,应按下述原则确定。

- ① 远离工业区、城市、居民密集区和主要交通线;避开工业污染源、农业回流水和生活污水的影响。
- ② 尽可能远离农药和化肥施用区。
- ③ 尽可能设在水文条件比较稳定和较平直的河段上。
- ④ 尽可能设在水土流失严重区的上游河段。
- ⑤ 对于区域地质异常的河段,应在该区域上、下游分别设置断面。
- ⑥ 既要避开主要交通线,又要考虑交通方便。为此,应在交通线上游不远处布设。

##### 2. 对照断面的确定

对于一条河段,特别是流经城市和工业区的河段,为便于了解河流入境前的水质状况,并判断和评价该水体在境内的污染状况,需要设置一个对照断面。通常将其设置在河流进入城市或工业区之前,避开本市(区域)工业废水、生活污水或回流水影响的适当位置。

#### (二)控制断面的确定

通过优化理论计算初步确定控制断面的数量和位置后,应再根据下述原则进行验证调整。

1. 比较断面优化前、后污染物浓度的各统计量值(平均值、最高值、最低值)的吻合情况。

平均值吻合好的,说明优化效果好。以相对偏差作为评价吻合优劣的标准。

2. 优化后的站位对控制整个水域(或河段)水质状况及流域内 80%污染负荷应能达到最佳效果。

3. 站位应能控制区域内 80%水面。

4. 应在沿岸大城市、大型工矿区、工业集中区、大型排污口以及沿岸将兴建大、中型厂矿的河段处设点位,并考虑城市近期和远期的总体规划。

5. 优化后的站位应能控制各种用水功能区。重点考虑饮用水源水域、水产养殖水域、风景游览水域、游泳场水域、重大水利设施水域、国际间国境线出入口水域以及省际、市际、地区际和县际交接处等比较敏感的水域。

6. 较大支流汇合口上游和汇合后与干流充分混合处,入海河流的河口处,受潮汐影响的河段应设置点位。

7. 严重水土流失区域和其他特殊区域。

8. 力求与水文断面重合,以利用现有水文资料。

一般认为,重要排污口下游的控制断面应设在距排污口 500~1000 米处,以反映废(污)水入河后的污染状况。

### (三)消减断面的确定

一条河段只需设置一个消减断面。

消减断面的位置可按扩散模式计算结果确定。由于河水与废水(或污水)充分混合常常延伸到几十公里远处,而水流速度大的河段还将更远,因而,对于有边界、有属辖的河段仅按计算结果设置消减断面往往不具备实际意义。为此,确定消减断面的位置还应考虑具体情况。一般可设在本辖区河段的废水和污水最大程度混合和稀释处。对于一个区域,可延伸至边界水域处,当然以充分混合处为最好。对于水量小的河流,可根据具体情况确定。通常设在城市或工业区最后一个排污口下游 1500 米以外的河段上。图 1-3 为某河段的采样断面设置示意图。

### (四)湖泊、水库中采样断面的确定

1. 湖泊、水库也需设置对照断面、控制断面和消减断面,其设置方法与原则除参考上述内容外,还需考虑湖泊、水库的特殊性,如:

(1) 汇入湖、库的河流数量、径流量、主流向及季节变化情况;

(2) 水面性质(单一或复杂水面)、水体动态变化及水文条件等特征;

(3) 岸边污染源分布和对湖、库水质的影响,污染物扩散和水体自净情况;

(4) 湖、库内有无水生植物,源水、挺水、沉水植物,鱼类繁衍场所和分层状态等生态特点(参见图 1-4)。

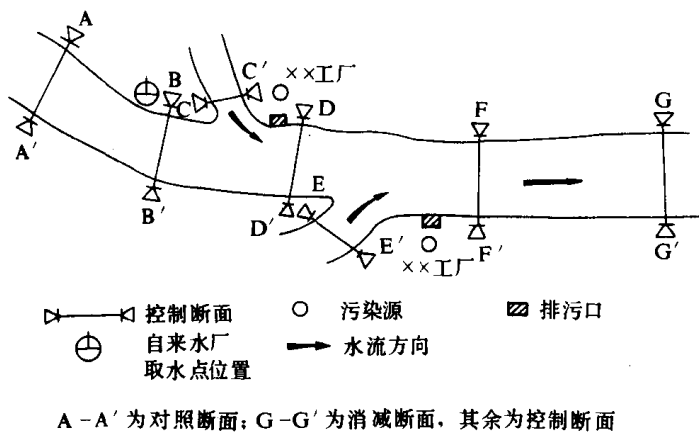
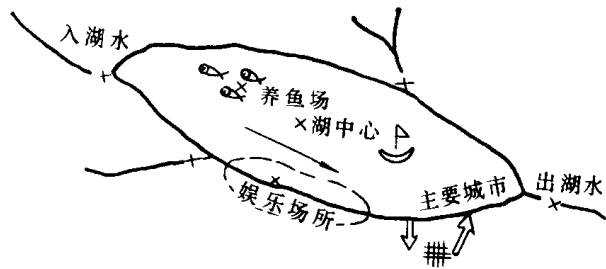


图 1-3 某河段采样断面设置示意图



2. 在考虑这些特殊情况的前提下,断面具体位置可设在:

- (1) 入、出湖、库的河流汇合口处;
- (2) 湖、库沿岸主要排污口,不同功能水域处;
- (3) 湖、库中心和水流流向及滞流区;
- (4) 湖、库无明显功能分区,可用网格法均匀布设监测垂线,无需设置断面。



\* — 采样点

图 1-4 湖泊、水库中采样点设置示意图

**(五)潮汐河流监测断面的确定**

某些原则与一般河流相同。依据潮汐河流的特点,还有如下的不同要求。

- 1. 设有防潮桥闸的潮汐河流,可根据需要在桥闸的上、下游分别设置断面。
- 2. 潮汐河流的对照断面一般可设在潮区界以上。若感潮河段潮波上溯的距离很长,超出城市管辖河段,则对照断面可设在河段上游的城市辖区内。
- 3. 潮汐河流的消减断面一般应设在靠近入海口处。若入海口在辖区以外,则应设在河段下游的辖区内。
- 4. 其他原则与上述一般河流断面的设置要求相同。

**四、采样点位置的确定**

**(一)河流采样点位置的确定**

1. 监测断面采样垂线布设方法如表 1-2 所示。

**表 1-2 断面垂线设置**

水面宽	垂线数	说 明
≤50 米	一条(中泓线)	(1)断面上垂线的布设应避免岸边污染带。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
50~100 米	二条(左、右近岸有明显水流处)	(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
>100 米	三条(左、中、右)	

2. 垂线上采样点的设置按不同水深布设如表 1-3 所示。

**表 1-3 垂线上采样点的设置**

水 深	采 样 点 数	说 明
≤5 米	一点(水面下 0.5 米处)	(1)水深不足 1 米时,设在 1/2 水深处
5~10 米	二点(水面下 0.5 米、河底上 0.5 米)	(2)河流封冻时,在冰下 0.5 米处
>10 米	三点(水面上 0.5 米、1/2 水深、河底上 0.5 米)	(3)若有充分数据证明垂线上水质均匀,可酌情减少采样点数

(二)湖泊、水库采样点位置的确定

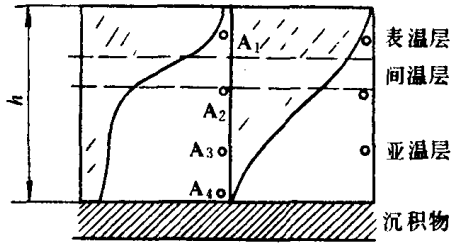


图 1-5 间温层采样点设置示意图

A1—表温层中；A2—间温层下；A3—亚温层中；  
A4—在沉积物与水介质交界面上约 1 米处；h—水深

1. 垂线和垂线上的采样点设置要求与河流基本相同。

2. 有温度分层现象的湖、库应先做水温、溶解氧的探索性检测后再确定。湖、库间温层及其点位分布示意图 1-5。

3. 设置在湖泊(水库)中的测点应尽可能覆盖由于排放污水所形成的污染面积,并能切实反映湖泊(水库)的水质和水文特点(如进水区、出水区、深水区、浅水区和岸边区等)。测点位置应以排污口为中心呈辐射线布设。表 1-4 为湖泊(水库)每个测点的控制面积。

表 1-4 湖泊(水库)每个测点的控制面积

湖泊(水库)规模	废水排放量 (米 <sup>3</sup> /日)	每个测点平均控制面积, 平方千米
大、中型	<50000	1~4
	>50000	3~7
小型	<50000	0.5~2
	>50000	0.5~1.5

在鱼类繁殖区域或有二农业用水点以及重大污染源排出口的水域,采样点应适当加密。开阔的湖心清洁区可适当减少,一般按网格法均匀布设。

4. 每个测点的采样点数与采样位置可根据水深确定,如表 1-5 所示。

表 1-5 测点采样位置

监测点水深, 米	分层采样位置
<5	表层(水面下 0.5 米)
5~10	表层、底层(湖底上 0.5 米)
10~15	表层、中层(水面下 10 米)、底层
>15	表层、斜温层上、下及底层

对水深大于 15 米的湖泊(水库),取样前应先测定斜温层。测定斜温层的方法为:自水面下 0.5 米起,每隔 2 米测一次水温,如发现某两点间水温变化较大,应在其间增测水温。

(三)河口(感潮河流)采样点位置的确定

1. 河口采样断面的设置原则基本同于河流。

2. 感潮河流的对照断面一般应设在潮流界以上。若感潮河段的上潮距离很长,远超过污染源影响范围,其对照封面也可设在潮流界内,如排污口上游 100 米处。

3. 感潮河流具有往复流的特点,污水在排污口上下摆动回荡,水质很不稳定且容易出现咸水与淡水引起的水质分层现象。因此,应根据其水文特点和监测的实际需要,沿河流纵向布

设适量的采样断面。采样垂线和垂线上的采样点数也可适当加密。

4. 设有潮闸的河口应在闸内外各设一个采样点,这种受人工控制的河口在排洪时可视为河流,但在蓄水时又可视为水库。因此,对其采样位置可参考河流和水库的有关规定来确定。

## 五、专家会审与论证

地面水监测站位、断面和采样点位置确定后,应请各方面专家,尤其是具有基层实际监测工作经验的专家共同会审与论证,具体评论“所设站位、断面和点位是否达到优化设计的要求”、“是否符合实际情况”、“其可操作性如何”等内容,以确保这些监测站位、断面和采样点设置的科学性和代表性。

## 六、环保主管部门批准

完成上述各项工作后,应将工作结果呈报环保行政主管部门批准,作为指令性任务在辖区内统一认真执行。使采样工作有行政支持,采集的样品质量确有保证。

## 七、断面和点位编号及断面岸边标志

按监测数据软盘传输和统计方法的规定要求,对断面和点位进行编号。

每个采样断面和采样点的位置确定之后,其所在处均应有固定而明显的岸边天然标志。如没有合用的天然标志物,则应设置人工标志物,如竖石柱或打木桩等。标志物一旦设置就绪,要严防被移或被毁、被盗。每次采样都应严格以标志物为准,力求采集的样品能取自同一位置,以保证样品的代表性和再现性、可比性。

## 第二节 地下水监测站位设计

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(ground water)。地下水是水资源的重要组成部分,尤其是在我国缺水的北方地区,地下水在发展国民经济中的作用就更为显著。

地下水监测的目的在于掌握地下水环境质量,保护和开发地下水源,进行地下水污染的综合防治和地下水评价。它是环境水质监测的重要组成部分。

地下水与地面水是互相补给、相互影响的。然而,地下水有其独特的形成、运动规律和物理化学特征。

地下水的形成主要取决于地质条件和自然地理条件。此外,人类活动对地下水也有一定的影响。地质条件对地下水形成的影响主要表现于岩石性质和结构方面。岩石和土壤空隙是地下水储存与运动的先决条件。自然地理条件中则以气候、水文及地貌的影响最为显著。

岩石空隙是地下水在岩石中存在、分布和运动的前提。岩石空隙按其成因分为孔隙、裂隙、溶隙三大类及其混合类型。空隙大小和空隙率是决定地下水存在与分布的基本条件。岩石的水理性质包括容水性、给水性、持水性和透水性,对于地下水的储藏和移动等有重要的制约作用。地下水运动依赖于岩石空隙中的含水层是否饱和。非饱和岩石空隙水的运动类似于土壤中的水,而饱和岩石中的水运动则决定于有效渗透率和水力梯度,服从水力学定律。由于地下水水文地质因素等的复杂性和特殊性,地下水监测站位的设计较为复杂。

地下水的物理、化学性质随时间和空间而变化。地下水的化学成分和理化特性在循环运动

过程中受气候、岩性和生物作用的影响,受补给条件和水运动强弱的约束。地下水化学成分的形成过程,实际上是一个不断变化的过程。

地下水按埋藏条件不同可分为潜水、承压水和自流水三类,也有分为上层滞水、潜水和自流水三类的。按含水层性质的差别,又分为孔隙水、裂隙水、岩溶水三类。两种不同类型的组合,可得到几种复合型地下水。地下水监测站位的布设除考虑这些类型差异外,还应考虑如下特性:

- 地下水流动缓慢,水质参数变化较慢;
- 地下水埋藏深度不同,温度变化规律也不相同。近地表的地下水,其温度受气温的影响而发生周期性变化;较深的则因处于常温层中,温度比较稳定,水温变化通常不超过  $0.1^{\circ}\text{C}$ 。水样一经取出,水温即有较大变化。这种变化能改变化学反应速度,从而改变原有的化学平衡,也改变了微生物的增殖速度;
- 地下水吸收或放出二氧化碳可引起 pH 值的变化,也将影响某些化合物的氧化还原作用;
- 硫化氢等溶解性气体可在水表面损失。

### 一、调查研究 and 资料收集

了解地下水监测区内自然环境和社会环境等因素是站位布设的基础。为此,需先做布点前的调查研究和收集必要的资料。

(一)收集、汇总有关水文、地质方面的资料和以往的监测资料,包括地质图、剖面图、航空摄影测绘图、水井的成套参数(井位、钻井日期、井深、钻探单位、水位及其测量日期、成井方法、水井的使用价值、属电测井或放射性测井),以及其他地球物理资料、岩层标本和水质参数。

(二)收集作为地下水补补水源的江、河、湖、海的地理分布及其水文特征(水位、水深、流速、流量等),以及水利工程设施和地面水的利用情况、水质现状和污染物来源等。

(三)收集区域内基本气象资料(温度、湿度、降水量与蒸发量、主导风向、风速及其他气象特征资料)。

(四)查清区域内各含水层和地质阶梯,地下水补给、径流和排泄方向,地下水水质类型、地下水污染源类型及其分布情况,水质现状和地下水的开发利用情况。含水层和地质阶梯可用钻探和调查的方法进行了解。根据水井相互贯通的含水层静水位,可利用水位等高线内差标出地下水的统一水位和标高,初步确定地下水的大致走向。

(五)调查城市规划与发展、工业分布、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、纳污及地面水的污染现状以及地区的社会经济结构、城乡分布、人口密度、工农林牧副渔业生产的产品和产量,地下水供水水源地和可供旅游、疗养的温泉分布情况,地下水资源的开发利用情况等。

(六)对泉水的出露位置,泉的成因类型、补给来源、流量、水温、水质和利用情况也应有所了解。

(七)对水位和水深进行实际测量。水位可用地下水位计测得,也可从监测系统记录地面水(泉、湖、河流)丰枯情况的有关资料中查找。附近的机井和人为排泄或补给的水井也能改变水位的自然梯度。水深可从成井资料的有关参数中获取。明确水位和水深即可决定采水器和泵的类型以及所需费用与采样程序。

在完成上述调查研究的基础上,确定主要污染源和污染物。根据地区特点及地下水的主要

类型,将地下水分为若干个水文地质单元。

## 二、站位的确定

### (一)优化布点

与地面水优化布点设计相同,应用优化布点法确定地下水监测站位。

地下水优化布点的目的在于以最少的监测站位,最小的人力、物力代价,获取最大的地下水环境信息量,反映地下水的水质动态及其总体环境质量,从而取得对污染源进行有效控制的最佳方法。其优化布点的程序如下:

1. 在调查研究和取得资料的基础上,提出优化布点方案;
2. 对现有的地下水监测资料作出统计分析并对调查资料进行系统综合整理;
3. 根据区域环境、环境地质、环境水文、地质状况、污染源分布状况等提出补充的站位设计;
4. 确定监测时段、监测频率、监测项目;
5. 设计统计评价方法和模式。可用一般浓度法、水质指数法、综合污染指数法,也可用模糊数学法、模糊聚类法等。根据统计和评价的结果确定最佳站位和点数以反映本区域地下水的水质总体水平和水质特征(或水污染特征)。

监测点的密度一般每平方千米取 0.2~1 点。为确定某一重要污染源的范围,可适当加密监测点。对已有研究程度较高、监测资料较齐全的地区,其监测点数可酌情减少。

### (二)站位的具体调整和确定原则

经优化布点得出的站位数和大概位置,还应按如下原则做最后的调整和确定:

- 控制不同的水文地质单元;
- 控制不同的含水层(组),监测重点为供水目的含水层;
- 控制地下水重点污染区;
- 监视污染源对地下水的污染程度及动态变化;
- 反映地下水补给源和地下水与地面水的水力联系;
- 控制地下水水位下降的漏斗区,地面沉降以及本区域的特殊水文地质等问题;
- 照顾名井、泉水和水文地质长期观测井;
- 兼顾该区域的功能点(重点),如水源地和旅游名胜古迹敏感区等;
- 考虑周围工业建设项目、矿山开发、水源地开采、水利工程、石油开发、农业活动等对地下水的影响;
- 站位分布力求均匀。

#### 1. 污染源监测站位的确定

按污染源和污染程度选点时,应注意污染物在地下水中的扩散形式。

(1) 条带状污染是渗坑、渗井和堆渣区的污染物在含水层渗透性较大的地区扩散的一种形式。其监测井的布设应沿地下水流向,以平行及垂直的监测断面进行控制。见图 1-6 之 A。

(2) 点状污染是渗坑、渗井和堆渣区的污染物在含水层渗透性小的地区的扩散形式,见图 1-6 之 B。

(3) 带状污染的扩散形式如图 1-7。这是工厂废水和生活污水中污染物沿河渠排放或渗漏的扩散形式。监测井应根据河渠的状态和河渠所处的地质结构等条件,用网格布点法设垂直于河渠的监测断面。

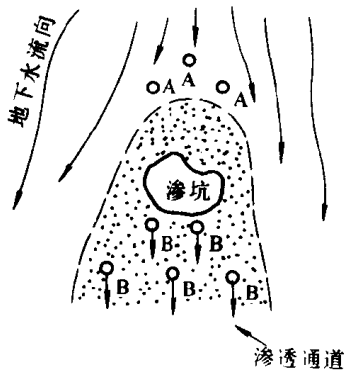


图 1-6 条带状和点状污染扩散形式的布点示意图

A—条带状污染扩散形式的监测井；  
B—点状污染扩散形式的监测井

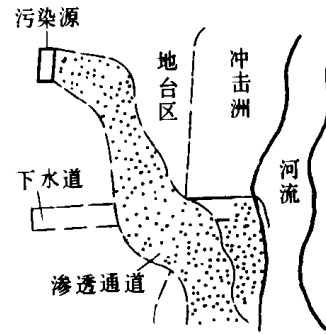


图 1-7 带状污染扩散形式的示意图

(4) 块状污染是污灌区、污养区或缺乏卫生设施的居民区的污水对周围环境造成大面积垂直污染的一种扩散形式。其监测井的布点方式应是平行和垂直于地下水流向的方式。

(5) 地下水位下降的漏斗区，主要是开采漏斗附近的侧向污染扩散。监测井采取平行于环境变化最大的方向和平行于地下水流向的方式布设，并应在接近污染源的侧面进行重点监测，也可由漏斗中心区向外围布点监测。

(6) 在透水性好的强扩散区或年限已久的老污染源，其污染范围可能较大。因此，其监测线可适当延长。反之，可只在污染源附近布点。

(7) 应选用取水层与观测含水层相一致并且是常年使用的生产井为监测孔。监测孔一般不专门钻凿，只有在无生产井可供利用的重污染区(或污染源附近)才设置专门的监测孔。

工业污染源对地下水有直接的影响。工业废水是地下水的直接污染源，不同行业的生产废水所含有害物质成分不同，对地下水的污染影响和对人体的危害也各不相同。表 1-6 所列为影响地下水的工业废水中有害有毒污染物及其来源。

表 1-6 影响地下水的工业废水中主要有害有毒污染物及其来源

序号	污染物	主要废水来源
1	游离氯	造纸厂、织物漂白、化工厂
2	氨氮	煤气制造和炼焦、化工厂
3	氟化物	烟气的净化、化工厂、玻璃制造厂、铝厂、水泥厂
4	氰化物	煤气制造、丙烯腈合成、有机玻璃生产、照像业、电镀工业、金属清洗
5	硫化物	织物硫化染料生产、皮革制造、粘胶纤维制造、煤气制造、纸浆工业、石油炼制、化学工业
6	亚硫酸盐	纸浆工业
7	苯酚	煤气制造和炼焦、化工厂、炼油厂、染料厂、合成树脂厂
8	醛类	化工厂、制药厂
9	酸	化工厂、矿山、铁、铜等金属酸洗、DDT 制造、酿酒、织物制造、电池制造
10	碱	化学纤维厂、制碱厂、纸浆厂
11	硝基化合物	化工厂、炸药生产厂

续表

序号	污染物	主要废水来源
12	油	炼油厂、石油化工厂、纺织厂、轧钢厂
13	汞	化工厂、医药仪表厂、氯碱厂
14	铬	电镀工业、矿山、冶炼、合金制造厂、铬鞣皮革制造厂
15	镉	矿山、冶炼工业、电镀、化工厂
16	铅	矿山、电池制造、电池厂铅再生生产、油漆制造、有色金属冶炼厂
17	镍	矿山、电镀、有色金属冶炼厂
18	锌	矿山、电镀、粘胶纤维制造、铅锌冶炼
19	铜	电镀、化工厂、人造纤维制造、铜矿山、铜冶炼
20	砷	砷矿处理、制革、涂料、药品、玻璃、染料、农药制造
21	糖类	酿酒、葡萄糖及甜菜加工厂、食品加工厂
22	淀粉	食品制造、织物加工、淀粉制造
23	有机磷	农药制造
24	有机氯	农药制造、化工厂

生活污水中的有害污染物一般来自人体排泄和遗弃废物,其中影响较大的是有机毒物和大肠杆菌。

## 2. 地下水背景值监测站位的确定

地下水背景值监测站位应设在污染区外围。如需查明点污染状况,可贯穿含水层的整个饱和层,在垂直于地下水水流方向的上方设置一个背景点(或对照点)。

## 3. 给水管网监测站位的确定

给水管网中的采样点通常应设在下列位置:

- (1) 每一个给水厂在接入管网时的结点;
- (2) 污染物有可能进入管网的地方;
- (3) 有选择的用户自来水龙头。在选择龙头时应考虑到与给水厂的距离、需水程度、管网中不同部分所用的结构材料等因素。

许多地方的给水水源一般均为地下水,如为其它水源,也可参照此要点设置给水管网的监测站位。

## 三、站位编号

对已确定的站位应按微机软盘传输、数据输入和统计的要求进行编号。为保证监测数据的连续性和完整性,并便于资料的利用,应考虑以下内容。

(一)设置的井位应有固定和明显的天然标志物。没有天然标志物的要设立人工标志物。然后按顺序编号。

(二)将编号的井位标在地区分布图上。根据确定的流向画出地下水流向图。

(三)对已确定的井位逐一建立基本情况卡,如表 1-7 归总存档。

(四)为保证定点采样的系统化,编号一经确定不得随意废弃或挪用。必须调整时,新站位应使用有区别的编号。

表 1-7 地下水采样点基本情况表

年 月 日

井号	图幅号	详细位置 (区、街、号、 方向、距离)	流域 (水系)	井口 标高	水位 标高	水 深	井 径	地下水类型		建立资料时间	备 注	页
								层次	水类			

### 第三节 废水和污水监测站位设计

工业生产中排出的废水包括工艺过程用水、机械设备用水、设备与场地洗涤水、烟气洗涤水等,统称工业废水(industrial waste water)。它是造成水体污染的主要原因。不同的工业产生不同性质的废水。同类工业如果所用生产工艺不同,其废水的性质也不相同。工业废水的性质复杂,水量变化也大。

人类生活过程中产生的污水,包括住宅、商业、机关、学校、医院及文娱体育场所排出的粪尿和洗浴、洗涤和卫生清洁等污水,统称生活污水(domestic water)。生活污水中含有大量有机物和细菌,其中也常含有病原菌、病毒和寄生虫卵。在我国,一般城市平均每人每天排出生活污水约 100~200 升。

工业废水和生活污水采样是污染源调查和监测的主要工作内容,而污染源调查和监测则是环境监测工作中极为重要的一个方面,是环境管理和治理的基础。因此,废水和污水采样的质量保证与质量控制(QA/QC)也是十分重要的。在所需控制的各主要方面中,首要的则是监测站位的设计。

#### 一、调查研究和资料收集

工业废水和生活污水是流量和浓度都随时间变化的非稳态流体,采集的样品应能反映这种变化情况而具有代表性,以满足总量控制和浓度控制相结合的双轨制管理要求。为达到此目的,必须先进行调查,合理地确定采样站位和采样方法。

##### (一)调查工业用水情况

查清工业用水情况,在实施浓度监测的同时估算工业废水排放量,以便于对废水污染物进行总量控制。

工业用水主要有生产用水和管理用水。生产用水包括工艺用水、冷却用水、空调用水等。管



理用水包括地面及车间冲洗用水、洗浴用水和生活用水等。

要查清工业用水量、工业用水中的循环用水量、废水排放量、设备蒸发量以及渗漏损失量。可以用水平衡计算法和现场测量法估算各种用水量。

### 1. 计算法

(1) 水平衡计算法 任一用水单元在用水过程中,其输入水量与输出水量之间存在着平衡关系。在企业内部,用水和排水之间也存在着平衡关系,即:

用水总量=耗水量+排水量+漏水量+重复水量

其平衡示意图如图 1-8 所示。

水平衡关系式为:

$$\begin{cases} Y=Q+C=H+P+L+C \\ Q=H+P+L \\ P=Q-H-L \end{cases}$$

式中  $Y$ ——企业总用水量,计量单位一般采用立方米/日,下同;

$Q$ ——企业取水量,即新鲜水量,即企业取用自来水、地面水(包括河、海水)和地下水(深井水)等的鲜水总和;

$H$ ——企业生产和生活用水量;

$P$ ——企业排放污水量;

$L$ ——企业管理不善及蒸发等原因造成的漏水损失;

$C$ ——企业重复用水量。

在这些关系式中,如果  $Q$ 、 $H$ 、 $L$  等通过已有计量装置,或者用抽水机泵法推算、抽水耗电法推算、用水系数法推算,以及用一些经验公式估算而取得,那么排水量  $P$  也就可推算或估算出来。实际工业用水量为:

$$Q=Y-C=H+P+L$$

### (2) 用水系数计算法

$$Q=q \cdot M$$

式中  $Q$ ——全厂总用水量,方立米/日;

$q$ ——单位产品用水量,包括损耗水量,立方米/日;

$M$ ——产品日产量,产品单位。

### (3) 机泵推算法

$$Q=q' \cdot t$$

式中  $Q$ ——全厂总用水量,方立米/日;

$t$ ——机泵开动时间,时;

$q'$ ——单位时间内机泵实际抽水量,立方米/时。

### 2. 现场测量法

用管道流量计、水表等仪器在现场进行流量的实际测量,按仪表说明书指定的方法计算。

### (二)调查工业废水类型

工业废水有物理污染废水、化学污染废水、生物和生物化学污染废水三种主要类型,以及混合污染废水。

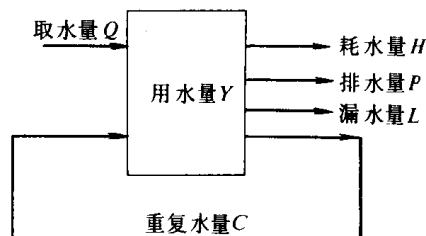


图 1-8 水平衡关系图

工业废水按行业分类,其中的主要污染物如表 1-8。

表 1-8 主要工业部门废水中的污染物

部门	工业	主要污染物
冶金工业	黑色冶金(选矿、烧结、炼焦、炼钢、轧钢)	悬浮物、酸度、酚、氰化物、油类、化学需氧物质、生化需氧物质、色度、硫化物、多环芳烃
	有色冶金(选矿、烧结、冶炼、电解、精炼)	悬浮物、铜、锌、铅、汞、银、砷、镉、氟化物、化学需氧物质、酸度
化学工业	基础化学工业(酸、碱、无机和有机原料)	汞、砷、铬、酚、氰、硫化物、苯、醛、醇类、油类、悬浮物、氟化物、酸、碱、化学需氧物质
	肥料工业(合成氨、氮肥、磷肥)	悬浮物、化学需氧物质、砷、酸、碱、氟化物、氨、总磷
	化学纤维工业	化学需氧物质、溶解性固体、总有机碳、生化需氧物质、酸、碱、悬浮物、锌、铜、二硫化碳
	合成橡胶工业	苯胺、烯类、总有机碳、化学需氧物质、生化需氧物质、油类、铜、锌、铬、酸、碱、多环芳烃
	塑料工业	化学需氧物质、汞、有机氯、砷、酸、碱、铅、多环芳烃
	农药、制药、油漆工业	有机氯、有机磷、氯苯、氯醛、次氯酸钠、酸度、化学需氧物质、生化需氧物质、悬浮物、油类、多环芳烃
轻工业	造纸工业	悬浮物、碱、生化需氧物质、化学需氧物质、氯、酚、硫化物、汞、木质素
	纺织印染工业	酸、碱、硫化物、悬浮物、化学需氧物质、生化需氧物质、总有机碳
	食品工业	化学需氧物质、生化需氧物质、悬浮物、酸、碱、大肠杆菌、总细菌
	皮革工业	酸、碱、铬、硫化物、生化需氧物质、化学需氧物质、总有机碳、悬浮物、硝酸盐
机械工业	电子工业	酸、铬、镉、锌、铜、汞、悬浮物
	农机、通用机械、机械加工	酸、碱、氟化物、铬、镉、铜、锌、镍、油类、悬浮物
石油化工	炼油、蒸馏、裂解	生化需氧物质、化学需氧物质、油类、酚、氟化物、苯、多环芳烃、醛、醇、悬浮物
建材工业	水泥、石棉、玻璃工业	悬浮物、酸、碱、酚、氟
采矿工业	采矿、有色金属矿和黑色金属矿开采	酸、碱、悬浮物、重金属、放射性物质

通过对生产工艺和原、辅料,产品、副产品及用、排水情况的调查,计算排放量并确定需要监测的项目。

工业废水量随工业的类型和规模、管理水平、重复用水的程度和废水处理方法而变化。当已知每一种工业的性质时,就可按表 1-9 所列的排放系数估算废水量。

表 1-9 主要工业行业的废水排放系数(单位:除特殊注明外均为立方米/吨)

行业	产品	废水产生量	废水排放量	生产方式	备注
冶金工业	采矿(铁矿石)	0.3~1	0.3~1	坑下矿	
	采矿(铁矿石)	0~0.4	0~0.4	露天矿	

续表

行业	产 品	废水产生量	废水排放量	生产方式	备 注
冶 金 工 业	选矿(铁精矿)	12~30	12~30	浮选	原矿废水 6~14
		12~30	0~5	重磁选	原矿废水 6~14
	烧结(烧结矿)	1.2~3.0	0~3.0		
	炼铁(生铁)	6~21	0.2~3.0		煤气洗涤水
		4~7	0.2~6		冲渣水
	炼钢(粗钢)	3~9	0.12~9	转炉炼钢	煤气洗涤水
	连铸坯	5~10	0.5~3		
	轧钢(初轧坯)	10~20	1~4	初轧	
	轧钢(板材)	10~25	1.0~10		特厚板
		30~60	3~30		中厚板
		15~35	1.5~16	板材	热轧薄板
		30~40	3~20		冷轧薄板
	轧钢(管材)	50~70	5~30		管材
	线材	30~40	3~16		线材
	型材	15~25	1.5~10		大型
		20~40	2~20		中型
		15~30	1.5~12		小型
	酸洗材	2~7		板带材	98%硫酸洗液利用
		0.6~2		金属制品	
		6~8		板带材	35%盐酸洗液综合利用
1.5~2			金属制品		
炼焦	1~40	1~40			
耐火材料	3~8	3~8			
碳 素	45~50	45~50		糊类产品	
	120~200	60~120		石墨类产品	
锰铁	40~70	0~20	高炉锰铁	煤气洗涤水	
	40~70	0~20		冲渣水	
化 学 工 业	聚氯乙烯	43~55	13~26	乙炔法	部分废水循环利用,废水中未包括 30 立方米/吨上清液及尾气洗涤水
	双乙烯酮	3	3	催化裂解法	未包括残液中醋酸 4 升/吨
	硫 駿	9~13	9~13	沸腾焙烧、一转一吸、水洗流程	废水未经中和处理
		30~45	30~45	沸腾焙烧、一转一吸、水洗流程	废水经中和处理包括冲渣水
		9~13	9~13	沸腾焙烧、二转二吸、水洗流程	未包括水力冲渣水 20~30 立方米/吨,酸碱中和
		20~30	20~30	沸腾焙烧、一转一吸、酸洗流程	粉尘净化水和冲渣水之和、废水中和处理,湿法排渣

续表

行业	产 品	废水产生量	废水排放量	生产方式	备 注
化 学 工 业	2,3-酸	28	28	羟基化	以 $\alpha$ -萘酸为原料,沉降回收部分 $\alpha$ -萘酚
	合成氨	200~300	20~50	以煤为原料生产碳酸氢铵(小型)	清污分流回收含氨废水,清水闭路循环
		180	50	以煤为原料生产合成氨(中型)	
		6.2~13	5.6~12.5	以天然气为原料(大型)	
		4~2	2~3	以重油为原料	有炭黑回收装置
		60~70	0	以焦炭为原料栲胶脱硫	闭路循环
	普通过磷酸钙	0.17~2.4	0.17~2.4	以磷矿石为原料	酸性废水中和处理
	钙镁磷肥	12~24	0		闭路循环
	黄磷	100	0	电炉法	闭路循环
	磷酸铵(氮磷钾复合肥)	0.5~0.8	0	以磷矿和液氨为原料	正常生产无废水排放
	烧碱(苛性钠)	8~9	8~9	苛化法	
		81~311	81~311	隔膜法	
		11	11	离子膜法	
	纯碱	65	65	联碱法	
		20~27	20~27	氨碱法	
	氯化铵	75	75	联碱法	
	氯丁橡胶	175~280	175~280	乙炔合成法	
	硝酸铵	30~40	30~40	真空结晶法	
		0.4~0.6	0.4~0.6	造粒法	
	尿素	0.5~1.0	0.5~1.0	合成法	
	乙酸酐	3~3.5	3~3.5		
	环氧乙烷	192~268	192~268	氯醇法	
	硝化棉	95~100	95~100	硝酸法	未处理
保险粉	7~9		锌粉法		
钛白粉	112~250	112~250	硫酸法	废水未包括 7~10 立方米/吨 15~20% 的废硫酸	
钛白粉(金红石型)	300	300	硫酸法		
纺 织 工 业	毛粗纺织物染整	2000~3000	2000~3000	染整	单位:立方米/万米
	毛精纺织物染整	~3000	~3000	染整	单位:立方米/万米
	绒线染整	~300	~300	染整	单位:立方米/万米
	纯棉布染整	250~350	250~350	染整	单位:立方米/万米
	棉化纤混纺布染整	250~350	250~350	染整	单位:立方米/万米

续表

行业	产 品	废水产生量	废水排放量	生产方式	备 注
纺 织 工 业	真丝绸染整	300~350	300~350	染整	单位:立方米/万米
	苧麻布染整	250~350	250~350	染整	单位:立方米/万米
	短纤维黄化纺丝后处理	250~300	250~300	黄化后处理	
	长丝黄化纺丝后处理	800~1000	800~1000	黄化后处理	
	纯腈丝袜	150~300	150~300	染整	单位:立方米/万双
	纯棉为主的棉毛衫裤	~300	~300	染整	单位:立方米/万件
	涤棉为主的卫生衫裤	~250	~250	染整	单位:立方米/万件
	棉纱染整	150~200	150~200	染整	
	化纤纱染整	120~140	120~140	染整	
	毛巾染整	300~400	300~400	染整	
	床单染整	450~560	450~560	染整	
	锦纶生产	160~320	160~320	聚合脱泡纺丝	
	苧麻脱胶	570~620	570~620	化学脱胶	
	洗毛(国毛)	12~18	12~18		
	洗毛(澳毛)	12~18	12~18		
有 色 金 属 工 业	氧化铝	16~20	5~7	烧结法	
		26~85	17~21	联合法	
	电铝	50~300	10~150	电解法	
	铜精矿	5~10	3~5	浮选	以原矿计
	电铜	100~150	30~100	火法冶炼	
	粗铜	200~1000	50~600	火法冶炼	
	铅锌冶炼	130~1000	50~500	火法冶炼	
	电锌	500~800	40~400	湿法冶炼	
	粗锌	250~350	120~180	由锌精矿火 法炼锌	
	电镍	200~250	180~210		
	钨精矿	6~35	2~10	矿石到精矿	以原矿计
	钼精矿	2~5	1~2	矿石到精矿	以原矿计
锑冶炼	300~450	70~100	火法冶炼		
建 材 工 业	平板玻璃	1~16	1~16		
	石棉	5~250	5~250		
	玻璃纤维	7~15	7~15	坩埚拉丝工艺	
		30~50	30~50	池窑拉丝工艺	
轻 工 业	屠宰工业	0.4~0.7	0.4~0.7	宰猪	单位:立方米/头
		1.2~1.5	1.2~1.5	宰牛	单位:立方米/头
		0.2~0.3	0.2~0.3	宰羊	单位:立方米/头

续表

行业	产 品	废水产生量	废水排放量	生产方式	备 注
轻 工 业	罐头	80~100	80~100	猪肉	
		5~6	5~6	水煮笋和水果	
	肉联厂	6~21	6~21		每吨活牲畜
	乳制品	45	45		
	味精	25~30	25~30	淀粉为原料	
	淀粉	10~20	10~20	玉米红薯为原料	
	酒精	15	15	以淀粉为原料	
		13	13	糖蜜为原料	
	啤酒	20~30	20~30	大麦为原料	
	酱油	10	10		
	造纸	250~350	250~350	碱法	木浆有碱回收
		400~500	400~500	碱法	木浆无碱回收
		300~600	300~600	碱法	草浆白纸无碱回收
		300~600	300~600	碱性	草浆黄纸无碱回收
		200~400	200~400	亚铵法	
130~300		130~300	石灰法		
300~400		300~400	低碱法		
50~90	50~90	生打浆			

以上数据摘自国家环保局编的主要工业行业污染物排放系数。

对于工厂内部不进行重复用水的工业,可假定各种操作和工艺过程用水量的 80~90% 变为废水(我国一般以用水量的 80% 估算废水量)。对于工厂内部采用重复用水的大型工厂,必须单独估算其废水量。工厂生产过程中所排出的生活污水,可按平均值 30~95 升/人·日进行估算。

### (三)调查工业废水的排污去向

1. 调查车间、工厂或地区的排污口数量和位置。
2. 调查工业废水是直接排入还是通过渠道排入江、河、湖、库或海内,是否有渗坑。
3. 在进行各项调查研究的过程中,企业应向地方环境监测部门提供厂区平面图和下水管网图,以及有关工艺参数,双方相互配合,使收集的资料确切翔实。

### (四)调查生活污水的排放情况

1. 调查该地区的居民人数及分布状况、居民点和村落分布情况。
2. 调查该地区生活用水来源及用量。
3. 调查该地区生活污水的排放口及排放去向。
4. 调查该地区生活污水的水量和水质情况。
5. 调查该地区下游是否有城市污水处理厂。

城镇生活污水主要来源于住宅区的商业区,其它的来源还有公用设施和游览区等。

居住区生活污水量随本地区气候条件、建筑物内部卫生设备情况、生活习惯和其它因素而

变化,一般可按表 1-10 估算。

表 1-10 生活污水量

序号	建筑物内部卫生设备情况	平均日污水量,升/人				
		一分区	二分区	三分区	四分区	五分区
1	室内无给水排水卫生设备,用水取自给水龙头,污水由室外排水管道排出者	10~20	10~25	20~35	25~40	10~25
2	室内有给水排水卫生设备但无水冲式厕所者	20~40	30~45	40~65	40~70	25~40
3	室内有给水排水卫生设备但无淋浴设备者	55~90	60~95	65~100	65~100	55~90
4	室内有给水排水卫生设备并有淋浴设备者	90~125	100~140	110~150	120~160	100~140
5	室内有给水排水卫生设备并有淋浴和集中热水供应者	130~170	140~180	145~185	150~190	140~180

注: 1. 表列数值已包括居住区内小型公共与公用建筑物的污水量。但属于全市性独立的公共与公用建筑的污水量未包括在内。

2. 个别地区的生活污水量,可按所在地区并考虑当地气候、居住区规模、生活习惯及其它因素,适当增减。

3. 全国生活污水量标准分区:

第一分区:黑龙江与吉林全部,辽宁与内蒙古的大部分,河北、山西、陕西、甘肃、宁夏的偏北的一小部分。

第二分区:北京市,天津市,河北、山东、山西、甘肃、宁夏的大部分,辽宁南部,河南北部,青海偏东和江苏偏北的一小部分。

第三分区:上海市,浙江的全部,江西、安徽与江苏的大部分,福建北部,湖南与湖北的东部,河南南部。

第四分区:广东与台湾的全部,广西的大部分,福建与云南的南部。

第五分区:贵州的全部,四川与云南的大部分,湖南与湖北的西部,陕西与甘肃在秦岭以南的地区和广西偏北的一小部分。

第六分区:西藏与青海的大部分,四川的西部,新疆的高原地区。

第七分区:新疆的大部分,青海的柴达木盆地,内蒙古巴彦浩特以西的沙漠地带,甘肃的西北关外地区。

4. 第六、第七分区的生活污水量标准,可根据当地气候和人民生活习惯等具体情况,参照相似地区的生活污水量标准估算。

## 二、站位的确定

### (一)工业废水采样点的确定

通常根据污染物种类和排放方式确定。

1. 含第一类污染物的废水,不分行业和废水排放方式,也不接受纳水的功能类别,一律在车间或车间处理设施的排出口设置采样点。第一类污染物指能在环境或动植物体内蓄积,对人体健康产生长远不良影响的物质,如总汞、烷基汞、镉、总铬、六价铬、砷、铅、镍、苯并[a]芘等。

2. 含第二类污染物的废水,应在排污单位的废水出口处设采样点。第二类污染物指其长远影响小于第一类污染物者,如酸、碱、悬浮物、色素、生化需氧量、化学需氧量、挥发酚、氰化物、硫化物、氨氮、氟化物、磷酸盐、甲醛、苯胺类、硝基苯类、阴离子合成洗涤剂、铜、锌、锰等。

3. 有处理设施的工厂,应在处理设施的排出口处布点。为便于了解废水的处理效果,可

在进水口和出水口同时布点采样。

4. 在排污渠道上,应于渠道较直、水量稳定、上游没有污水汇入处设采样点。在接纳废水入口后的排水管道或渠道中,采样点应布设在离废水(或支管)入口约 20~30 倍管径的下游处,以保证两股水流的充分混合。

5. 目前,对某些一、二类污染物的监测方法尚不成熟,在总排污口布点采样进行监测时,干扰物质将影响监测结果。在此情况下,应将采样点移至车间排污口,按污水排放量的比例折算成总排污口废水中的浓度。

6. 在排水管道或渠道中流动的废水,由于管壁的滞留作用,同一断面的不同部位流速和浓度都有可能互不相同。因此可在水面下  $1/4 \sim 1/2$  水深处取样,作为代表平均浓度的废水水样。采样点的布设应由地方环境监测站负责废水监测的工程师和工厂环保技术人员共同确定,再由当地环保行政主管部门认定。

7. 采样点应设立明显的固定标志,标志一经确定即不能随意改变。因工艺变化或其他原因需要变更采样点时,应由地方环保行政部门重新认定。

#### (二)综合排污口、排污渠采样点的确定

1. 在一个城市的主要排污口或总排污口处布点。
2. 在污水处理厂的污水进、出口处布点。
3. 在污水泵站的进水和溢流口处布点。
4. 在市政排污管线的入水体处布点。

### 第四节 沉积物监测站位设计

沉积物(sediment),又称底质,是矿物、岩石、土壤的自然侵蚀产物,生物过程的产物,有机质的降解物,污水排出物和河床母质等随水流迁移而沉降积累在水体底部的堆积物质的统称。

沉积物中蓄积了各种各样的污染物,显著地表征出水环境的物理、化学和生物学的污染现象。沉积物由于分解、解吸和受其界面反应作用,又不断受到水流的搬运作用,其中蓄积的部分污染物又扩散于水体之中,导致水质的二次污染。水质与沉积物是息息相关的。水、沉积物和各种水生生物组成了一个完整的水环境体系。沉积物能记录给定水环境的污染历史,反映难于降解的污染物的累积情况。沉积物采样监测的目的是为了全面了解水环境的现状、水环境的污染历史、沉积物污染对水体的潜在危险。沉积物监测是水环境监测的一个重要部分。沉积物研究是环境分析的一项主要内容。通过对沉积物的物理、化学、生物等特性分析,以及对沉积物环境的研究,可以判断污染程度,确定污染源位置。

#### 一、调查研究和资料收集

由于水体底部沉积物不断受到水流的搬运作用,不同河流、河段的沉积物类型和性质差异很大。为此,在布设采样断面和采样点之前,先要调查沉积物的分布情况。下面介绍调查的内容和方法。

(一)沉积物的类型和性质与河床母质、河床特征、水文地质以及周围的植被有关。所以,要充分收集并详细研究与之有关的材料。

(二)沉积物的类型和性质还与污染源的分布有关。所以,还应收集污染源分布及排污资料。

(三)与有关部门配合,在水体中随机设置探查点,探查沉积物的构成类型(泥质、砂或砾



石)和分布情况,并选择有代表性的探查点,采集表层沉积物样品。

(四)在泥质沉积物水域内设置 1~2 个采样点,采集柱状样品。枯水期可以在河床内靠近岸边 30 米左右处挖剖面。通过现场测量和样品分析,了解沉积物垂直分布状况和水域的污染历史。

(五)将上述资料绘制水体沉积物分布图,并标出水质采样断面。

## 二、站位的设置

### (一)采样断面的设置

1. 沉积物采样断面的设置原则与地面水采样断面的相同。沉积物采样断面应尽可能和地面水的采样断面重合,以便于将沉积物的组成及其物理化学性质与水质情况进行对比研究。

2. 一般,沉积物采样是指采集泥质沉积物。如果所设水质控制断面和消减断面处于砂砾、卵石或岩石区,则沉积物的采样断面可根据所绘沉积物分布图,向下游偏移至泥质区;如果水质对照断面所处的位置是砂砾、卵石或岩石区,测沉积物的采样断面应向上游偏移至泥质区。在此情况下,允许水质与沉积物的采样断面不重合,但是,必须保证所设断面能充分代表给定河段的水环境特征。

3. 调查特定污染源的影响时,应在排污口上游避开污水回流影响处设置一个对照断面,在排污口下游 1500 米距离内设置若干个采样断面。

### (二)采样点的设置

1. 沉积物采样点应尽可能与水质采样点位于同一垂线上。如要采样有障碍物,可以适当偏移。若中泓点为砂砾或卵石,可只设左、右两点;若左、右两点中有一点或两点都采不到泥质样品,可将采样点向岸边偏移,但必须是在洪、丰水期水面能淹没的地方。

2. 沉积物未受染时,由于地质因素的原因,其中也会含有重金属。因此,必须了解背景情况。为此,要采集对照样品,或进行沉积物的背景值调查,以便进行综合评价。一个水系内,应在其主要支流不受或少受人类活动影响的清洁河段上设置沉积物背景值采样点。该采样点应尽可能与水质背景值采样点位于同一垂线上。在考虑不同水文期、不同年度和采样点数的情况下,小样本总数应保证在 30 个以上,大样本总数应保证有 50 个以上,以用于沉积物背景值的统计估算。

### (三)柱状样品采样点的设置

由于柱状样品的采样工作困难大,人力、物力和时间的消耗多,所以,要求所设的采样点数要少,但必须有代表性,并能反映当地水体污染历史和河床的背景情况。为此,在给定的水域中只设 2~3 个采样点即可。

1. 在主要污染断面的污染带一侧设置一个采样点。
2. 在对照断面设一个采样点。
3. 在消减断面设一个采样点。

编写人:湖南省环境监测中心站 李 健  
北京市化工研究院分院 尹 涓

## 第二章 监测频率和监测项目

### 第一节 地面水监测频率和监测项目

水样的采集要有代表性,应能反映出时间和空间上的变化规律。为了掌握时间上的周期性变化,必须确定合理的监测频率。监测项目的选择也应做到能正确反映水体污染状况。

#### 一、监测频率的确定

地面水水环境是一个开放性系统,其物质交换、能量变化既存在时间和空间的周期性变化规律,也有突变性(水灾和污染)。因而,确定的监测频率应能有最大把握捕捉这种规律和突变性。

有两种确定方法。

##### (一)根据实际情况确定

1. 目前,根据我国水质监测手段和力量,每年至少应在丰、枯、平水期各采样两次。北方有冰封期和南方有洪水期的省(区)、市要分别增加相应水期的采样,亦即一年内采样不应少于6~8次。对于一般地面水的常规监测,为了掌握水质的季节变化,最好每月采样一次。对某些重要控制断面,为能了解一日内和数日之间的水质变化,也可以在一日(24小时)内按一定时间间隔或三日内按不同等分时间进行采样监测。有自动采样器,则可进行连续自动采样和监测。

2. 沿海受潮汐影响的河流,应在退潮和涨潮时增加采样。

3. 城市主要受纳污水或废水的小河渠,每年至少应在丰、枯水期各采样一次。

4. 如遇特殊情况或发生污染事故,应随时增加采样次数。

##### (二)理论计算

用理论计算法确定监测频率,其结果常偏高。据此实施水质监测有困难。较好的方法是将理论计算与实际情况相结合以确定监测频率。

有些环境学者认为,在采样经费和样品量都固定的情况下,适当增加采样频率比增设断面更有意义。

下面介绍两种监测频率的计算方法。

1. 根据水体流量变化确定采样频率

$$f = \frac{t_{\alpha}^2 C_v^2}{E^2}$$

式中  $f$  —— 频率;

$C_v$  —— 流量变异系数;

$t_{\alpha}$  —— 给定显著水平  $\alpha$  下的  $t$  值;

$E$  —— 规定的准确度, %。

2. 根据所设置信水平下的精确度确定采样频率

$$n_i = \frac{\sigma_{x_i}^2}{\sum \sigma_{x_i}^2} T$$

式中  $n_i$  —— 采样频率；  
 $T$  —— 样品总数；  
 $\sigma_{x_i}^2$  ——  $i$  断面特定监测项目的方差。

此外，尚有根据去除周期性和趋势等确定性因素后的残余方差推算采样频率，以及用超标检出的统计量确定采样频率的方法等，在此不一一列举。

## 二、监测项目的确定

选测项目过多可造成人力和物力的浪费，过少则不能反映水体污染状况。所以，必须合理地确定监测项目，使之能比较准确地反映水质污染状况。通常按以下原则确定监测项目。

(一) 毒性大、稳定性高、易于在生物体中积累和有三致作用(致癌、致畸、致突变)的污染物应优先监测。

(二) 根据监测目的，选择那些国家和地方颁布的相应标准中所要求控制的污染物。

(三) 有分析方法和相应手段进行分析的项目。

(四) 监测中经常检出或超标的项目。

我国《环境监测技术规范》、《环境质量报告书编写技术规定》中对地面水必测和选测项目的规定见表 2-1。

表 2-1 地面水监测项目

	必 测 项 目	选 测 项 目
河 流	水温、pH、悬浮物、总硬度、电导率、溶解氧、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、挥发性酚、氰化物、砷、汞、六价铬、铅、镉、石油类等	硫化物、氟化物、氯化物、有机氯农药、有机磷农药、总铬、铜、锌、大肠菌群、总α、总β、铀、镭、钍等
饮 用 水 源 地	水温、pH、浑浊度、总硬度、溶解氧、化学需氧量、五日生化需氧量、氨氮、亚硝酸盐氮、硝酸盐氮、挥发性酚、氰化物、砷、汞、六价铬、铅、镉、氟化物、细菌总数、大肠菌群等	锰、铜、锌、阴离子洗涤剂、硒、石油类、有机氯农药、有机磷农药、硫酸盐、碳酸根等
湖 泊 、 水 库	水温、pH、悬浮物、总硬度、溶解氧、透明度、总氮、总磷、化学需氧量、五日生化需氧量、挥发性酚、氰化物、砷、汞、六价铬、铅、镉等	钾、钠、藻类(优势种)、浮游藻、可溶性固体总量、铜、大肠菌群等
排 污 河 (渠)	根据纳污情况定	

## 第二节 地下水监测频率和监测项目

### 一、监测频率的确定

确定方法和地面水的相同，根据实际情况确定，以理论计算为辅。

#### (一) 根据实际情况确定

按我国目前的环境管理要求及技术和装备状况等各方面的条件，提出下述各项内容。

1. 每年应按丰水期和枯水期分别采样。各地水期不同,应按当地情况确定采样月份。采样期确定后,不得随意变更。
2. 有条件的地方,按地区特点分四季采样。已建立长期观测点的地方,各观测点可按月采样。
3. 每一采样期至少采样一次。对有异常情况的井位应适当增加采样次数。
4. 作为饮用水的地下水采样点,每期应采样两次,间隔时间至少 10 天。

## (二)理论计算

可参照推荐的地面水监测频率确定。

## 二、监测项目的确定

主要根据地下水在本地区的天然污染,工业与生活污染状况和环境管理的需要确定。

### (一)常规监测项目的确定

根据国家《环境质量报告书编写技术规定》,地下水必测项目有总硬度、氨氮、硝酸盐氮、亚硝酸盐氮、挥发性酚、氰化物、砷、汞、六价铬、镉、氟化物、细菌总数和大肠菌群,选测项目有 pH、总矿化度、高锰酸盐指数、钙、铁、锰、钾、钠、硫酸盐、碳酸氢盐和石油类等。

### (二)特殊项目选测

#### 1. 生活饮用水

按国标 GB 5749—85《生活饮用水卫生标准》中规定的项目进行监测。此外,根据不同地区的特殊情况,还应选测特殊项目,如某些地方病流行地区应选测钼、碘和氟等。

#### 2. 工业用水

工业上用作冷却、冲洗和锅炉用水的地下水,可增加侵蚀性二氧化碳、氯化物、磷酸盐、硅酸盐、总可溶性固体等项目。

#### 3. 城郊、农村地下水

考虑施用农药和化肥的影响,可增加有机磷、有机氯和总有机氮等监测项目。

#### 4. 污染源和被污染地区的地下水

这些地区应根据污染物的种类和浓度,适当增减监测项目。如采样点位于重金属污染严重的地面水流域,监测项目应增加重金属;在受采矿和选矿尾水影响的地方,可按矿物成分和丰度来确定监测项目;处于北方盐碱区和沿海受潮汐影响的地区,可增加溴和碘等监测项目。

## 第三节 废水和污水监测频率和监测项目

### 一、监测频率的确定

为了获得具有代表性的废水样品,需要根据废水排出情况、废水性质(成分及浓度)和监测的要求确定采样频率和采样方法。

#### (一)车间排污口

##### 1. 连续稳定生产车间的排污口

应在一个生产周期内采集水样,根据监测需要可以采两种水样。

(1) 平均水样 在一个生产周期内(可以是 8 小时、12 小时或 24 小时)按等时间间隔采样数次,混合均匀后用于测定平均浓度。这种水样不适于测 pH 值。每次采样时,必须单独采样测 pH 值。

也可以用连续自动采水器,取一个生产周期的水样进行分析。

(2) 定时(或称瞬时)水样 每半小时或一小时取一个水样,找出污染物排放高峰,然后求采样周期内各水样测定结果的平均值,作为一个生产周期的平均值。采样频率为每月一次,每个周期为 24 小时。

#### 2. 连续不稳定生产车间的排污口

(1) 混合水样 根据排污量大小,在一个生产周期内按比例采样,混合均匀后测定平均浓度。每月至少测一次。

(2) 定时水样 根据排放规律,在一个生产周期内每小时采样一次,找出废水量最大、污染物浓度最高、危害最强的排放高峰。每个水样应分别测定。每月至少测两次。

#### 3. 间断排污车间的排污口

对这类车间排污口要特别注意调查其排污规律和排污量,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,每月监测一次。

#### 4. 无规律生产车间的排污口

对于无规律生产车间的排污口,必须摸清其生产情况和排污的具体时间,每个周期为 24 小时。根据排污的实际情况采样。一个生产周期内采样不少于 8~10 次。

对于上述 2、3、4 类车间排污口排放的废水,如果工厂筑有废水池(均衡池),则可在该池的排水口采样。采样频率为每月一次。

### (二)工厂排污口

首先要安排一个周期的连续定时采样,对水样作单独分析,以便找出污染浓度高峰。以后每季度测一次废水排放量,每月测两次水质情况。

根据“谁污染谁监测”的原则,上述(一)车间排污口和(二)工厂排污口的废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。

### (三)城市主要入江排污口

结合对江河水质的例行监测,按丰、枯、平水期每年测 3 次,每次进行一昼夜或 8 小时连续定时采样或用连续自动采水器采样,分析水样的平均浓度。

### (四)确定采样频率和采样方法的注意事项

1. 对于性质稳定的污染物,可将分别采集的样品混合后一次测定。对于不稳定的污染物,可在分别采样和分别测定后以平均值表示污染物浓度。

2. 测定 pH 值、溶解氧、硫化物、COD、BOD、有机物、大肠菌群、余氯和可溶性气体等的废水样,只能单独采样,不能组成混合样品,并要尽快分析。废水中无机物、氟化物、氯化物、砷、农药和重金属等应每隔半小时采集一个样品(最长不能超过 1 小时),时间不能少于一个生产周期(最好是 24 小时或更长)。在 8 小时内(一个生产周期),每隔 2 小时采集一次的混合废水样往往缺乏代表性。

3. 对于排污情况复杂、浓度变化很大的废水,采样时间间隔要适当短些,有时需要 5~10 分钟采一个废水样。

4. 废水中某些组分的分布很不均匀,如油和悬浮物,某些组分在分析中很易变化,如溶解氧和硫化物等。如果从全分析采样瓶中取出一份废水子样进行这些项目的分析,必将产生错误的结果。因此,这类监测项目的水样应单独采集,有的还应在现场作固定,分别进行分析。

## 二、监测项目的确定

不同类型企业的产品不同,工艺路线不同,排放废水中的污染物也不同。废水监测项目应能反映不同类型点源排放的废水特征,开展废水特征因子监测。

确定监测项目的原则是:

- (一)考虑排放废水的工厂、车间的行业性质和废水中污染物的类型;
- (二)优先考虑国家和地方颁布的相应标准中要求控制的污染物;
- (三)有相应分析方法的污染物;
- (四)对超标的污染物需进行重点监测。

监测项目按《污水综合排放标准》(GB 8978—88)和地方标准中的控制项目,分配到不同类型点源。地方各级环境监测站据此对重点污染源实施废水多因子监测(一般控制 3~5 个主要因子),参见表 2-2 和《环境监测技术规范》中有关内容。

表 2-2 工业废水监测项目

类 别		必测项目*	选测项目*
黑色金属矿山(包括磷铁矿、赤铁矿、锰矿等)		SS、pH、重金属**	S <sup>2-</sup>
黑色冶金(包括选矿、烧结、炼焦、炼钢、轧钢等)		SS、COD、挥发酚、CN <sup>-</sup> 、重金属	石油类、S <sup>2-</sup> 、F <sup>-</sup>
选矿药剂		COD、SS、S <sup>2-</sup> 、重金属	黄药
有色金属矿山及冶炼(包括选矿、烧结、电解、精炼等)		pH、COD、SS、CN <sup>-</sup> 、重金属	s <sup>2-</sup> 、铍
火力发电(热电)		pH、SS	石油类、S <sup>2-</sup>
煤矿(包括洗煤)		pH、SS、S <sup>2-</sup>	As、石油类
焦化		COD、挥发酚、CN <sup>-</sup> 、石油类、SS	苯并[a]芘、氨氮
石油开采		石油类、COD、SS、S <sup>2-</sup>	挥发酚、总 Cr
石油炼制		石油类、COD、SS、挥发酚、S <sup>2-</sup>	苯系物、苯并[a]芘
化 学 矿 开 采	硫铁矿	pH、S <sup>2-</sup> 、SS、重金属、As	
	磷矿	pH、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> (P)、F <sup>-</sup> 、SS	S <sup>2-</sup> 、As
	汞矿	pH、Hg、SS	S <sup>2-</sup> 、As
无 机 原 料	硫酸	pH、S <sup>2-</sup> 、重金属、SS	As、F <sup>-</sup>
	氯碱	pH、COD、SS	Hg
	铬盐	pH、Cr(VI)、总 Cr、SS	
	有机原料	COD、挥发酚、CN <sup>-</sup> 、SS	苯系物、硝基苯类、有机氯类
	塑 料	COD、石油类、S <sup>2-</sup> 、SS	苯系物、苯并[a]芘、F <sup>-</sup> 、CN <sup>-</sup>
	化 纤	COD、pH、SS、石油类、色度	
	橡 胶	COD、石油类、S <sup>2-</sup> 、Cr(VI)	苯系物、苯并[a]芘、重金属
	制 药	COD、石油类、SS、挥发酚	苯胺类、硝基苯类
	染 料	COD、苯胺类、挥发酚色度、SS	硝基苯类、S <sup>2-</sup> 、TOC

续表

类别		必测项目*	选测项目*
颜料		COD、S <sup>2-</sup> 、SS、Hg、Cr(VI)	色度、重金属
油漆		COD、挥发酚、石油类、Cr(VI)、pb	苯系物、硝基苯类
合成洗涤剂		COD、阴离子合成洗涤剂、石油类	苯系物、动植物油、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>
合成脂肪酸		COD、SS、动植物油、pH	
感光材料		COD、SS、挥发酚、S <sup>2-</sup> 、CN <sup>-</sup>	Ag、显影剂及其氧化物
其他有机化工		COD、石油类、挥发酚、CN <sup>-</sup> 、SS	pH、硝基苯类
化肥	磷肥	COD、PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> 、pH、SS、F <sup>-</sup>	P、As
	氮肥	COD、氨氮、挥发酚、SS	As、Cu、CN <sup>-</sup>
农药	有机磷	COD、挥发酚、S <sup>2-</sup> 、SS	有机磷、P
	有机氯	COD、SS、S <sup>2-</sup> 、挥发酚	有机氯
电镀		pH、重金属、CN <sup>-</sup>	
机械制造		COD、石油类、重金属、SS	CN <sup>-</sup>
电子仪器、仪表		pH、COD、CN <sup>-</sup> 、重金属	F <sup>-</sup>
造纸		COD、pH、挥发酚、SS	色度、s <sup>2-</sup>
纺织印染		COD、SS、pH、色度	S <sup>2-</sup> 、Cr(VI)
皮革		COD、pH、S <sup>2-</sup> 、SS、总 Cr	动植物油、Cr(VI)
水泥		pH、SS	
油毡		COD、石油类、挥发酚、SS	S <sup>2-</sup> 、苯并[a]芘
玻璃、玻璃纤维		SS、COD、CN <sup>-</sup> 、挥发酚	Pb、F <sup>-</sup>
陶瓷制造		COD、pH、SS、重金属	
石棉(开采与加工)		pH、SS	石棉、挥发酚
木材加工		COD、挥发酚、pH、甲醛、SS	S <sup>2-</sup>
食品		COD、pH、SS	氨氮、硝酸盐氮、动植物油、BOD <sub>5</sub>
火工		COD、硝基苯类、S <sup>2-</sup> 、重金属	
电池		pH、重金属、SS	
绝缘材料		pH、COD、挥发酚、SS	甲醛

本表摘自《重点工业污染源监测暂行技术要求(废水部分)》(国家环保局 1991 年)。

注 \* 表中所到必测项目、选测项目的增减,可由企业和地方环境监测站共同协商并经地方环保行政主管部门认定。

\* \* 重金属(heavy metal)系指 Hg、Cr、Cd、Pb、Cu、Zn、Mn、Ni、及 Cr(VI)等,各行业具体测定项目由企业和地方环境监测站协商确定,并经地方环保行政主管部门认定。

城市生活污水监测项目为 COD、BOD<sub>5</sub>、氨氮、总氮、总磷、表面活性剂、磷酸盐、水温、细菌总数和大肠菌群等。

根据高功能高保护的原则,必须从严控制向饮用水源保护区排放剧毒或“三致”有毒化学物质,对废水污染物实施优先监测。

剧毒化学物质有氰化物、汞、砷、六价铬、镉和有机磷农药等。

“三致”有毒化学物质包括石棉、苯系物、挥发性卤代烃(如氯仿、溴仿、四氯化碳、三氯乙烯、四氯乙烯等)、有机氯农药(如五氯酚、六氯苯和双氯醚等)、氯代苯类(如氯苯、三氯苯和五氯苯等)、苯胺类、硝基苯类、苯酚类(如苯酚、间甲酚、2,4-二氯酚和 2,4,6-三氯酚等),萘类(如萘和 α-萘胺等)、多环芳烃(如苯并[a]芘等)。

对以上污染物的评价与控制,凡是没有国家标准的,地方环保行政主管部门可以结合当地

污染实际参照国外饮用水标准的 100 倍制定工业废水排放控制限。

各地环保行政主管部门和环境监测站要着眼于技术进步,结合本地区污染源排放实际,创造条件确定本辖区内优先控制的废水污染物,逐步增加监测项目。

## 第四节 水体沉积物监测频率和监测项目

### 一、监测频率的确定

一般来说,沉积物的变化远比水质变化小,而且很少有突变性。枯水期采集水体沉积物比较方便。为此,一年内在枯水期采集一次即可。如果需要在一年内采两次,应分别在丰水期和枯水期采样。

### 二、监测项目的确定

国家《环境质量报告书编写技术规定》提出的监测项目可供参考。

必测项目:砷、汞、铬、铅、镉、铜等。

选测项目:锌、硫化物、有机氯农药、有机磷农药、有机物等。

为积累必要的资料,采样时应在现场测定沉积物的 pH 和氧化还原电位(Eh 值)。

编写人:北京市化工研究院分院 尹 涓  
湖南省环境监测中心站 李 健  
湖南省环境监测中心站 胡冬严



## 第三章 采样方法、采样设备及采样的质量 保证与质量控制(QA/QC)

采样方法和采样设备是采样 QA/QC 的一个重要环节。如果忽视这一环节, 尽管上述采样断面(点)等的设计极有代表性, 采样的整体质量也将难以把握。

地面水、地下水、废水和污水的采样方法和采样设备都大致相同, 唯有沉积物的采样方法及设备与之有区别。

采样方法和采样设备应根据采样设计和样品分析的要求进行选择 and 准备。

### 第一节 地面水和地下水的采样方法、 采样设备和采样 QA/QC

#### 一、采样前的准备

##### (一) 容器材质的选择

容器材质对于水样在贮存期间的稳定性影响很大。一般说来, 容器材质与水样的相互作用有三个方面:

- 容器材质可溶入水样中, 如从塑料容器溶解下来的有机质、填料以及从玻璃容器溶解下来的钠、硅和硼等;
- 容器材质可吸附水样中某些组分, 如玻璃吸附痕量金属, 塑料吸附有机质和痕量金属;
- 水样与容器直接发生化学反应, 如水样中的氟化物与玻璃容器间的反应等。

为此, 对水样容器及其材质应有明确的要求。

1. 容器材质的化学稳定性好, 可保证水样的各组成成分在贮存期间不发生变化。
2. 抗极端温度性能好, 抗震性能好, 其大小、形状和重量适宜。
3. 能严密封口, 且易于开启。
4. 材料易得, 成本较低。
5. 容易清洗, 并可反复使用。

近年来的研究和试验结果表明, 材质的稳定性顺序为: 聚四氟乙烯 > 聚乙烯 > 透明石英 > 铂 > 硼硅玻璃。其中高压低密度聚乙烯塑料和硬质玻璃(又称硼硅玻璃)都能基本达到上述要求。通常, 塑料容器 P(本书所称塑料容器除另有说明者外, 均指高压低密度聚乙烯塑料容器) 用作测定金属、放射性元素和其他无机物的水样容器; 玻璃容器 G(本书所称玻璃容器除另有说明者外, 均指硬质玻璃容器) 用作测定有机物和生物等的水样容器。每个监测项目要求使用的容器材质见表 4-2。

硬质玻璃是由硼硅酸玻璃制成的, 所以一定要注意它的主要成分二氧化硅(70~80%)、硼(11~15%)、铝(2~4%)的溶出和微量成分砷和锌的溶出问题。通常, 样品是保存在酸性条件下, 因此在一般情况下不存在样品污染或待测成分被吸附等现象。但在保存碱性样品时, 由于玻璃本身逐渐被腐蚀, 容易污染样品。

聚乙烯塑料瓶由于制造方法和制品种类不同而其组成成分有所不同,有时含有铝、钙、铁、镁和钛等元素,故在使用时要注意这些元素对分析测定的影响。聚乙烯塑料瓶具有透气性,因此在长期保存样品过程中可使样品浓缩,在保存天然水时容易使藻类繁殖起来。此外,聚乙烯塑料瓶最好不要与有机溶剂接触时间过久。

对特殊监测项目的样品,可选用其他高级化学惰性材料制作的容器。如对热敏物质需选用热吸收玻璃容器;对于温度高、压力大的样品或含痕量有机物的样品,可用不锈钢容器;生物(包括藻类)样品要用不透明的非活性玻璃容器盛装,贮存期间还需要放在阴暗处。对于光敏性物质需选用棕色或深色的容器;测定溶解氧时必须使用专门的溶解氧瓶,溶解氧瓶口可以用水密封,防止空气中的氧与水样中的氧进行交换。

### (二)容器的封口材料

一般容器有细口和广口之分。装贮水样要求用细口容器。

容器的封口塞材料要尽量与容器材质一致。塑料容器用塑料螺口盖,玻璃容器通常情况下用玻璃磨口塞。在特殊情况下需要用木塞或橡皮塞时,必须用稳定的金属箔包裹。有机物和某些细菌监测用的样品容器不能用橡皮塞。碱性的液体样品容器不能用玻璃塞。禁止使用纸团和不稳定金属做塞子。

### (三)容器的洗涤

容器洗涤是处理容器内壁,以减少其对样品的污染或其它相互作用。

容器的洗涤方法按样品成分和监测项目确定。

#### 1. 通用的洗涤方法

通常,玻璃瓶和塑料瓶首先用水和清洗剂清洗,以除去灰尘和油垢,再用自来水冲洗干净,然后用 10% 的硝酸浸泡 24 小时,取出沥干,用自来水漂洗干净,最后用去离子水充分荡洗三次。

#### 2. 有特殊要求的洗涤方法

容器首先用水和洗涤剂清洗,以除去灰尘和油垢,并用自来水冲净,再分别按特殊要求处理。

(1) 用于盛装背景值调查样品的容器,用 10% 盐酸浸泡 8 小时以后,还需用 1+1 的硝酸浸泡 3~4 天,沥去酸液后用自来水漂洗干净,再用去离子水充分荡洗三次。为去除粘附在容器上的微量重金属,可先用 EDTA-氨水进行处理,然后用硝酸进行处理。这是一种温和而有效的方法。

(2) 测铬的样品容器只能用 10% 硝酸浸洗,不能用盐酸或铬酸洗液浸洗。

(3) 测汞的样品容器可用 1+3 硝酸充分荡洗并浸置数小时,然后依次用自来水和去离子水漂洗干净。

(4) 测油类的样品应选用广口玻璃瓶作容器,按一般通用洗涤方法洗涤后,还要用萃取剂(如石油醚等)彻底荡洗 2~3 次。

## 二、水样采集和采样设备及采样 QA/QC

评价水质除需测定它的化学组分以外,对其物理化学性质也应有足够的了解;计算河流污染物通量和水环境容量,描述水中污染物的时空变化趋势还需掌握河流的水文参数。为此,采样以前首先要在现场测定水质的物理化学参数和水文参数。

### (一)水质物理化学特征的现场测定与描述



(4) 索道采样 在地形复杂、险要、地处偏僻的小河流，可架索道采样。

(5) 其他采样方法 用直升飞机或其它手段采样，但应用较少。

## 2. 采样设备

我国目前生产的各种不同类型的水质监测采样器如表 3-2、表 3-3 和表 3-4 所示，分别为手工采样器、自动水质采样器和无电源自动水质采样器，其中有的是仿国外产品。常用的采样器有塑料水桶和直立式采水器等。各种采样器的具体使用方法可参阅产品说明书。

现将常用的采样器的使用方法分述如下：

(1) 水桶(或瓶子) 将水桶(或瓶子)浸入要取样的水或废水中，使注满水，取出后倒进合适的样品容器中即可。有时也可直接将样品容器浸入水中取样。取样时，应注意不能混入漂浮于水面上的物质，正式采样前要用水样冲洗容器 2~3 次。洗涤完的废水不得重新倒入沟渠中，以免搅起水中悬浮物。有时采样点在排水管线上，要带上铁钩开启铁盖，对处于地下较深的水样要带上手电筒照明，按要求取样，取完样后仍将铁盖盖严。

(2) 单层采水瓶 其结构如图 3-1 所示。这种采水器主要由单层采水瓶架和采水瓶构成。采样步骤如下：

① 在架底固定好铅坠，检查采水瓶(洗涤好晾干的)是否固定牢靠，带软绳的瓶塞是否合适；

② 左手抓软绳，右手将单层采水瓶慢慢放入水中；

③ 到达预定水层时，提拉软绳，打开瓶塞，待水灌满后迅速提出水面，倒掉上部一层水，便得到所需的水样。

(3) 虹吸采样装置(图 3-2) 这是利用虹吸原理制成的连续采样装置。使用时，要注意尽量避免虹吸管道过长。采样时可以用螺旋夹调节采样速度。

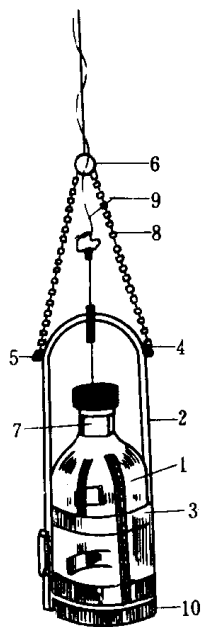


图 3-1 单层采水瓶

1—水样瓶； 2、3—采水瓶架； 4、5—控制采水瓶平衡的挂钩； 6—固定采水瓶绳的挂钩；7—瓶塞；  
8—采水瓶绳； 9—开瓶塞的软绳； 10—铅坠

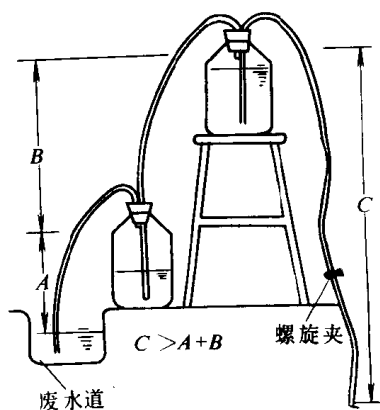


图 3-2 虹吸连续采样器

表 3-2 手工采样器(包括河流沉积物采样器)一览表

采样器型号名称 技术指标	SD-18型电 动力盖式细菌 样品采集瓶	CJS-02 型溶解氧水 质采样器	有机玻璃采水器 (大、中、小) (水生所)	苏式地面水采 样器	CS-I型水 质采样器	GHH-1型 表层水采样器	悬移质采样器 (2升、1升两种)	TSD-1型 便携式 底泥采样器	抓斗式 底泥采样器 (两种样式)
1. 主要用途	采集细菌水样或 溶解氧样品	采集江河、湖泊 水下任意层溶解氧 及综合水样	用于采集江河、 湖泊表层水	用于采集江河、 湖泊表层水	采集水深20 米以内不同水层 的水样	河流、海洋监 测台站网采集 中、表层测油水 样用	用于采集江 河、湖泊中悬 移质	用于采集江 河、湖泊中20 厘米以内的表 层底泥	用于采集江 河、湖泊表 层底泥
2. 适用场地	江河、湖泊、城市 下水道或工厂排 放口、水井等	江河、湖泊、水 库	江河、湖泊、水 井及各种贮水 设备	江河、湖泊、水 井及各种贮水 设备	江河、湖泊、水 库、水井及各 种贮水设备	江河、海洋	江河	江河、湖泊	江河、湖泊
3. 适用水质	地面水	地面水	地面水	地面水	地面水	地面水	地面水	地面水	地面水
4. 样品适用 监测项目	细菌、溶解氧及 金属元素	溶解氧、金属元 素及无机化合 物	金属元素及各种 无机化合物、 BOD <sub>5</sub>	金属元素及各 种无机化合 物、无机化合 物	金属元素及各 种无机化合 物、无机化合 物、细菌总数	石油类、各种 无机化合物、 细菌总数	悬移质	底泥	底泥
5. 重量, 千克	7	4.2 加配重3.1	2.4, 1.45, 1.0	2.1	5.0	5.4	9和6另加 小绞车	4	8.5
6. 主部件总数	2	3	1	1	1	2	3	1	1
7. 可采水深度 (静水)	任意选定深度	水面下任意深度	表面下30~50 厘米	表面下30~50 厘米	水深20米内 不同水层	表层	任意深度	任意深度	任意深度
8. 样品容器材 料	玻璃瓶	玻璃瓶及塑料筒	有机玻璃	有机玻璃	玻璃瓶	玻璃瓶	金属	金属	金属
9. 一次最大采 水量, 升	0.5	0.3, 2	5, 2.5, 1	5	0.5	1.0	2和1	1千克	2千克
10. 样品充满容 器时间	瞬时	1分钟左右	瞬时	瞬时	瞬时	瞬时	瞬时	瞬时	瞬时

表 3-3 自动水质采样器一览表

采样器技术指标		型号	采样器特性						
1	采样原理	SC-01	NY-30	HSC-01	SD-08 配自动定时开关	ZC-1	773	772	784
2	电 源	等时负压抽吸 交流220伏 直流12伏	等时负压抽吸 交流220伏 直流12伏	等时负压抽吸 交流220伏 直流12伏	等时或瞬时负压 抽吸或正压 交流220伏充电 直流12伏	气压式 交流220伏 直流24伏	机械旋转 交流220伏	机械旋转 交流220伏	等时正压 交流220伏 直流12伏
3	采样动力	微型往复式真空泵	2×2-0.25型 旋片式真空泵	微型往复式真空泵	微气泵	贮气瓶(气压 0.8~1兆帕)	旋转齿轮	旋转齿轮	全无油膜式压缩机
4	取水形式	按时间	按时间	按时间	按时间	按时间、按累 计流量	按流量比例	按流量比例	按水位比例
5	采样头形 状及材料	不锈钢,管状	塑料莲蓬形	不锈钢,管状	聚乙烯管	圆柱形、塑料	同左	同左	圆形不锈钢管
6	进样口径 (毫米)及孔数	φ12,20孔	φ5,30孔 φ2,32孔	φ12,20孔	φ6~8,单孔	φ15,10孔	/	/	塑料外罩 φ2.5mm×84
7	样品容器 材 料	聚乙烯瓶	聚乙烯瓶	聚乙烯桶	5升玻璃瓶	玻璃瓶	用户自备	硬塑料导管及 容器自备	自 备
8	进样管材料	聚乙烯	聚乙烯	聚乙烯	自 备	聚四氟乙烯	医用乳胶管	硬塑料管	自 备
9	进样管道可 否自动排空	可	否	可	否	否	否	否	否

续表

采样器技术指标		采样器型号		SD-08 配自动定时开关	ZC-1	773	772	784
		SC-01	NY-30					
10	采样与排放量监测是否同步	否	否	否	同步	同步	同步	同步
11	主要适用场地	污水及江湖地面水均可用	污水	污水及江湖地面水	宽0.35米以上矩形明渠。悬浮物、悬浮物较少的污水	有特制堰槽明渠中污水	有特制堰槽明渠中污水	深埋圆形排污管井口,悬浮物较少的污水
12	水样可测项目	重金属均可	重金属均可	重金属均可	重金属均可	重金属、pH、有机物	重金属、pH、有机物	重金属
13	外形尺寸毫米 <sup>3</sup>	φ500×600	420×420×850	φ500×800	600×380×450	850×350×1300	330×300×300	330×300×240
14	自重,千克	25	50	20	15	65	15	15
15	样品仓中独立容器体积及数量	500毫升,24个	250毫升,12个	20升	1000毫升,3个	无	无	无
16	一次最大采样量,毫升	500	20	500	40	0~150左右,随水位变化	0~150左右,随水位变化	80~500,最佳随水位变化
17	每瓶样品属单次或多次混合样	单次、多次均可	10次混合样	混合	混合	混合	混合	混合或人工收集单次样
18	采样间隔可调范围	3.75分~24小时,10档	3~12分连续可调,4档	3.75分~24小时,10档	16JBK~128JBK,4档	30秒~6分,5档	20秒~30分,6档	1分~20分,6档
19	自动采样周期可调范围	1.5~576小时	6~24小时,连续可调	无固定周期	采满3000毫升自动停机	无固定周期	无固定周期	无固定周期

采样器特性

技术指标

续表

采样器型号		SC-01	NY-30	HSC-01	SD-08 配自动定时开关	ZC-1	773	772	784
20	一个自动周期	1×24~10×24	10×12~120 (不可调)	无固定周期	无固定周期	一周长约75次,采3000毫升,流量时间均可调	无固定周期	无固定周期	无固定周期
	调整范围	0~3	0~3	0~3	0~3	0~1.4	<0.3	<0.3	0~1
21	适应	采样正常	采样正常	采样正常		采样正常	未测	未测	采样正常
	流速 米/秒	0.5~0.7							
22	采水点可离主机最远水平距离,米	7.5	6.5	7.5	负压:8 正压:50 (水量要足够)	2	不能离开	不能离开	5~8
	水样垂直提升高度,米	6	5	6	负压:8 正压:60 (水量要足够)	4	<1	<0.7	7.6
24	管内水样流速,米/秒	0.78	0.63	0.78		极快	/	/	
	各档间隔时间计量误差, %	<1.0	<2.0	<2.0		/	-33~+3	-3.0~+1.7	3.6,9 分档 -8.6~ -15.7 15分档 -31.7
26	每次取样体积计量精度, CV%	2.3	2.7	/	/	2.9		3.4	0.6
	每次采样量与流量比例相关系数	/	/	/	/	/	0.9999	0.9951	0.9996 (q与h关系)
28	采样总量与累加流量相关系数	/	/	/	/	水位 I, 流量 I r=0.9987 水位 II, 流量 II r=0.9964	30秒档 r=0.9994 2分档 r=0.9978	0.9860	/

注:本表和下表, / 表示仪器不具备这种功能。



表 3-4 无电源自动水质采样器一览表

技术 指标	型号、名称		A型万能水质采样器	B型万能水质采样器	水蛇式比例膨胀自动采样器	SC-2型无动力自动连续采样器	TW连续自动水样采样器	WSY-101型自动水质采样器
	采样原理	节流元件						
1	按流速比例跟随等量同步置换法原理				按流速比例膨胀	等液面压差相等原理	等液面压差相等原理	同左
2	水流速阻尼传感元件(布袋)				旋杯挡板	玻璃毛细管	激光穿孔钛片 ( $\phi 0.05 \sim 0.12$ 毫米)	玻璃毛细管
3	$\phi 25, 15, 10, 5$ 毫米 4种	$\phi 25, 15, 10, 5$ 毫米 4种			$\phi 25$ 毫米	进水口 $\phi 6$ 毫米、外罩孔 $\phi 3$ 毫米, 共 108 个	$\phi 4$ 毫米 1 个	
4	样品仓独立容器材料, 数量及容积	2.4 升塑料薄膜袋若干	2.4 升塑料薄膜袋若干	2.4 升塑料薄膜袋若干	2.4 升塑料薄膜袋若干	5 升聚乙烯容器 1 个	2 升聚氯乙烯容器 1 个	300 毫升硬质塑料容器 12 个
5	采样周期	4-8-12-16-20-24 小时无级可调	同左	同左	同左	可选用不同孔径毛细管控制	可选用不同孔径钛片控制	可选用不同孔径毛细管控制
6	一周最大采样量, 升	2.4	2.4	2.4	2.4	5	2	3.6
7	节流元件使用可靠性	在流速变化大的情况下, 难准确	同左	同左	同左	毛细管长, 不易清洗	由于气孔进水, 易造成钛片孔堵	不可靠
8	对采样点水深、渠宽等条件要求	渠宽 $> 15$ 厘米 水深 $> 15$ 厘米	同左	同左	渠宽 $> 25$ 厘米 水深 $> 15$ 厘米	渠宽 $> 40$ 厘米 水深 $> 35$ 厘米	渠宽 $> 20$ 厘米 水深 $> 35$ 厘米	渠宽 $> 40$ 厘米 水深 $> 35$ 厘米

采样器特性



(4) 直立式采水器(图 3-3) 这种采水器主要由采水桶、采水器架和溶解氧瓶构成。采样操作步骤如下:

- ① 将采水桶和溶解氧瓶分别放入采水器架内的相应位置上,固定好,并按图连接好溶解氧瓶的乳胶管,关好侧门;
- ② 换上带软绳的瓶塞,将直立式采水器慢慢放入水中;
- ③ 到达预定水层时,分别提拉采水桶和溶解氧瓶瓶塞的软绳,将瓶塞打开,水便从溶解氧瓶灌入,空气从采水桶口排出。待水灌满后迅速提出水面,倒掉采水桶上部一层水,水样待处理。直立式采水器专供溶解氧监测用水样的采集。

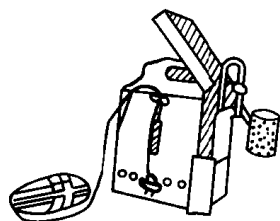


图 3-3 直立式采样器示意图

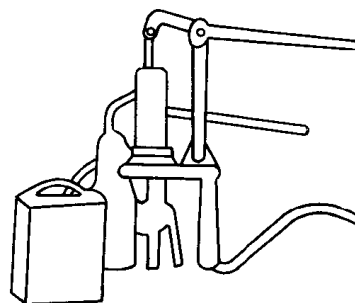


图 3-4 塑料手摇泵示意图

(5) 塑料手摇泵 其外形如图 3-4 所示。泵用硬质塑料制成,有活塞式和隔膜式两种。采样操作步骤如下:

- ① 将抽水管放到底层预定深度(先采底层水样,再依次向上采集各层水样);
- ② 边摇动,边从泵的上部注入少量河水,直到能持续出水为止;
- ③ 待抽水管内的水全部排出后,再继续排水 2~3 分钟,然后按顺序采集供各种监测项目用的水样;
- ④ 采完底层水样后,边摇边上提抽水管,至管口达到上一层采样点后(抽水管附有长度标记),按步骤③采样;
- ⑤ 采完各层水样后,停止摇泵,将抽水管提出水面,固定好。

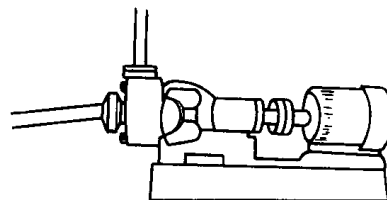


图 3-5 电动采水泵(耐酸泵)示意图

(6) 电动采水泵(耐酸泵)(图 3-5) 电动采水泵适于装在配有电源的专用采样船上。采样操作步骤如下:

- ① 检查泵的转动连接部分是否正常,电动机绝缘是否符合要求;
- ② 将水泵抽水管用水样注满。然后,轻轻正向转动采水泵的轴,检查抽水管内气泡是否完全排出;
- ③ 待抽水管注满水,排完气泡后,关闭排气管阀门,将抽水管尾端逆水阀放到底层预定深度(先采底层水样,再依次向上采集各层水样);
- ④ 接通水泵电源,待抽水管中注满的水全部排出,并继续排水 2~3 分钟,再按顺序采集各个监测项目用的水样;
- ⑤ 采完底层水样后,将抽水管提至上一层采样点(抽水管附有长度标记),按步骤④采集

水样；

⑥ 采完各层水样后,关闭采水泵电源,停止抽水。将抽水管提出水面,挂于船舷上,固定好；

⑦ 检查抽水管尾端逆水阀,若不漏水,下一站采水时不用再注水,可直接将逆水阀放到底层预定深度,按步骤④⑤⑥进行采样。若逆水阀漏水,则需从步骤②开始操作。

以下为采集地下水的采样器。

(7) 简易采水器(图 3-6) 其主要部件是塑料水壶和钢丝架。将采水器放到预定深度,拉开塑料水壶(洗净晾干的)进水口 4 的软塞 3,待水灌满后提出水面,即可采集到水样。

(8) 改良的 Kemmerer 采水器(图 3-7) 采水器由带有软塞的滑动螺杆和水筒等部件组成,常用于采集地面水和地下水。

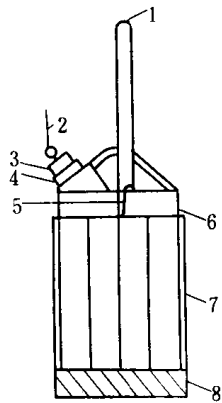


图 3-6 简易采水器

1—采水器软绳； 2—壶塞软绳； 3—软塞； 4—进水口；5—固定挂钩； 6—塑料水壶； 7—钢丝架； 8—重锤

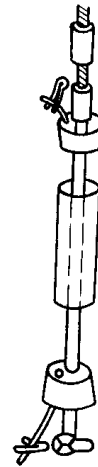


图 3-7 改良的 Kemmerer 采水器

上面介绍的一些分离式采水器优点是结构较简单,既经济又方便,能用各种适宜的材料制作,而且无需其他动力,可用于相对污染较轻的采样点。缺点是不能排出滞水,在水样转移过程中,易混入空气。

### 3. 采样 QA/QC

采样前应尽量在现场测定水样的物理化学特征参数,并同时测量各项水文参数。涉水采样时采样者应位于下游方向,逆流采样,并需避免搅动沉积物。此外,还应注意实施各项 QA/QC 措施。

(1) 用船只采样时,应将船泊定于采样点下游方向,要避免船体污染水样,还需注意避免船体搅起沉积物。用深水采样器或采集深层水时,也要避免搅起沉积物。采样人应在船舷前部,尽量使采样器远离船体,逆流采样。

(2) 采样时,首先用样品荡洗采样器,再用采集的样品反复荡洗样品容器 3~5 次。

(3) 水样采集后,在现场根据所测项目的要求添加保存剂(详见表 4-2)。盖好盖塞,填写标签贴在容器壁上。记好采样记录,填好送样单。将样品妥善装箱准备运交实验室。

(4) 容器必须有内外盖,装瓶时应使容器留有 1/10 顶空(测溶解氧和显影剂类物质者除外),保证样品不外溢。

(5) 使用纸制标签并套入塑料袋内,严禁使用橡皮制品或粘贴橡皮膏等。

(6) 按实验室常规质控要求,采集 20% 的平行双样,用作现场质控样。

(7) 样品采集量与分析方法及水样的性质有关。一般地说,采集量应考虑实际分析用量和复试量(或备用量)。对污染物质浓度较高的水样可适当少取水样,因为超过一定浓度的水样在分析时要经过稀释方可测定。表 3-5 列出了正常浓度水样的实际用量(不包括平行样和质控样),超过此浓度的水样可适当少采。

表 3-5 水样采集量(单位:毫升)

监测项目	水样采集量	监测项目	水样采集量
悬浮物	100	凯氏氮	500
色度	50	硝酸盐氮	100
嗅	200	亚硝酸盐氮	50
浊度	100	磷酸盐	50
pH	50	氟化物	300
电导率	100	氯化物	50
金属	1000	溴化物	100
铬	100	碘化物	100
硬度	100	氰化物	500
酸度、碱度	100	硫酸盐	50
溶解氧	300	硫化物	250
氨氮	400	COD	100
BOD <sub>5</sub>	1000	苯胺类	200
油	1000	硝基苯	100
有机氯农药	2000	砷	100
酚	1000	显影剂类	100

(8) 采样人员采集样品时应穿戴采样用的工作服和工作帽,不应使用化妆品,不应在采样时和在样品分装及密封现场吸烟;汽车应停放在采样断面下风向 50 米以外处。

(9) 采样时,断面横向和垂向点位的数目、位置应完全准确,每次采样要尽量保持一致。

(10) 采样人员及时做好现场采样记录,及时核对标签和检查保证措施的落实。

(11) 水样送入实验室时,应及时做好样品交接工作。

#### 4. 溶解氧监测采样的 QA/QC

① 采样时要注意避开湍流,水样要平稳地充满溶解氧瓶,不得曝气,瓶内不能残留小气泡。

② 在现场用电极法测定溶解氧时,可将预先处理好的电极直接放入河水或 1000 毫升以上体积的水样瓶中测量。

③ 需带回实验室分析测溶解氧的水样,采集后应在现场固定。操作时切忌引入空气,盖好瓶塞后需加水封,以防空气进入水样中。最好用冷藏运输。

#### 5. 油类监测采样的 QA/QC

(1) 只测定水中溶解的或乳化的油含量时,采样要避开水面上的浮油,在水面下 5~10 厘米处采集水样。

(2) 测定水中包括油膜的油含量时,要一并采集水面上的油膜样品,同时要测量油膜厚度和覆盖面积。将三角漏斗固定在球形分液漏斗上(分液漏斗的体积视样品需要量而定)。采样时,打开分液漏斗的支管活塞,手持分液漏斗和三角漏斗,将其迅速浸入水中,使水样和油膜一

并通过三角漏斗进入分液漏斗中,即将充满时,关闭分液漏斗的支管活塞,快速倒置取出水面。

(3) 测定水面上薄层油膜的油分含量时,可用一个已知面积的不锈钢格架,格架上布好不锈钢丝网,网上固定着容易吸收油类的介质(如厚滤纸、有机溶剂泡过的纸浆、硅藻土或合成纤维等)。将不锈钢格网放在水面上吸收漂浮的油分。取出钢网,用石油醚溶解油分,按《环境监测分析方法》中石油醚萃取物测定法分析,测出油分含量,单位为毫克/米<sup>2</sup>。

(4) 由于油分容易粘附于容器壁上,所以测油的样品不得再次转移或分取,必须将整份样品用于一次实验中。

### 三、采样中的质量控制样

采样过程中实施的各项质量控制已如前述,它是保证采集合乎质量要求样品的基本措施。然而,在环境监测的各个环节中都将引入误差,因而也必须考虑在采样过程中的采样误差这一重要因素,而且,经验表明,采样误差往往是最大而最重要的误差。为校验采样各环节所发生的问题,可在现场采样时加采质量控制样品,以判断采样误差的来源。下面介绍质量控制样品的采集和使用程序,供参考。

#### (一) 密码质控样

在同一个采样点上采样时,同时采集双份平行样,按密码方式交付实验室进行分析。可按10~20%的频率采集密码质控样。

这是最简单的采样质控方法,在环境监测部门的某些地方实验室已使用这种方法作为采样的质控手段。但它只能判断采样和分析中的精密性,却难以估量采样误差的大小,更无法分清误差的主要来源是发生在现场,抑或产生于实验室的分析过程之中。

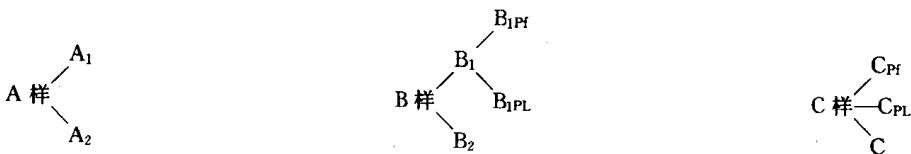
#### (二) 现场-实验室质控样

在同一个采样点上采样时,同时采集双份平行样,A样和B样,并按照和采集样品相同的操作,将实验室所用纯水采入空的样品容器中,用作现场空白样,C样。现以P为加标、f为现场,L为实验室,说明现场采集和实验室分析质控样的内容。

##### 1. 现场工作

- (1) 在现场采集两份平行样品,A样和B样,并将其各分为两份子样,A<sub>1</sub>、A<sub>2</sub>和B<sub>1</sub>、B<sub>2</sub>样。
- (2) 将B<sub>1</sub>样分成两份,向一份中加入一定量浓度为T的标准水样(或标准溶液),制成B<sub>1Pf</sub>。另一份带回实验室做相同处理,制成实验室加标样B<sub>1PL</sub>,并保留B<sub>2</sub>样。
- (3) 将C样分为三份,按现场加标和实验室加标进行处理,分别制成C<sub>Pf</sub>及C<sub>PL</sub>,并保留C样。

各样品的安排如下:



T为所用标准水样(或标准溶液)的真实值。

将上述各样品按符合规定的方式送交实验室进行处理和测定,以所得结果推断采样和分析过程中的误差来源。

##### 2. 实验室工作

- (1) 测定实验室的空白和标准水样(或标准溶液),所得结果应符合室内常规质量控制指

标的要求,证明实验室测试处于受控状态。

(2) 测定  $C_{PI}$  和  $C_{PL}$ 。如果  $C_{PI}$  的回收率失控而  $C_{PL}$  的回收率合格,则系统误差产生于样品运交实验室之前。

(3) 测定  $B_2$ 、 $B_{1PI}$  和  $B_{1PL}$ 。如果  $B_{1PI}$  的回收率失控,而  $B_{1PL}$  的回收率受控,则可判断误差产生于分析测试之前。

(4) 对  $A_1$ 、 $A_2$  及  $B_2$  的测定结果做如下分析:

① 当  $A_1$  与  $A_2$  的结果之相对差值( $R$ )大于其临界值时,即可证明实验室内分析的精密程度不合要求。

$$R = \frac{|X_1 - X_2|}{(X_1 + X_2)/2}$$

$$R_C = D_4 \bar{R}$$

当测定次数  $n=2$  时,  $D_4=3.27$ ,  $R_C=3.27\bar{R}$ 。

式中  $\bar{R}$  得自于同一浓度范围的相对减差值( $R$ )。当积累一定数量的  $R$  值时,即可求出其均值( $\bar{R}$ )。

② 当  $A$  与  $B_2$  的相对差值大于其临界值时,可证明现场工作未能提供具有代表性的样品。

## 第二节 废水和污水采样方法、采样设备和采样 QA/QC

### 一、采样前的准备

容器的准备和洗涤与地面水的相同。采样器可选用表 3-2、表 3-3 和表 3-4 中所列出的。例如,自动连续采样可选用表 3-3 中的自动连续采样器;手工间隔采样可选用表 3-2 中的手工采样器。

### 二、样品采集

在实施排污许可证制度(Pollutant Discharge Permit System)和总量控制(Total Amount Regulation)中,污染物浓度和废水排放量是赖以计算污染物排放总量的两项主要监测指标。

以往,在制定工厂废水的排放规程和评价河流的污染状况等工作时,都采用污染物质的浓度。然而,在评价排水对环境污染的影响时,采用污染物质的总量评价更为合理。

根据排污总量进行评价,对环保管理也更为合理、科学。一方面,可结合工厂企业的物料平衡和水平衡对工艺过程和排污情况进行全面分析比较;另一方面,有利于节水工作的进行,避免了个别单位利用稀释手段,靠大量新鲜水冲稀排污水,而达到降低排污浓度目标的弊端。

在计算污染物排放总量时,需要浓度和流量两方面的数据。

$$\text{浓度} \times \text{流量} = \text{排污量}$$

即

$$C_i Q_i \times 10^{-6} = M_i$$

式中  $C_i$ —— $i$  污染物的实测平均浓度,毫克/升;

$Q_i$ ——含  $i$  污染物的废水排放量,米<sup>3</sup>/日或米<sup>3</sup>/年;

$M_i$ —— $i$  污染物的排放量,吨/日或吨/年;

$10^{-6}$ ——废水换算系数。

评价废水和污水时,采用等标污染负荷法也需要浓度和流量两方面的数据。

$$P_i = \frac{C_i}{C_{oi}} \times Q \times 10^{-6}$$

式中  $P_i$  ——  $i$  污染物的等标污染负荷；

$C_{oi}$  ——  $i$  污染物的评价标准，毫克/升；

$Q$  —— 废水排放量，米<sup>3</sup>/年。

工业废水的排放量取决于废水的排放流量和排放时间。因此，废水排放量的测算可以归结为废水流量测量或流速的测定。

废水一般以管道或渠道设施排放，流量或流速也在管道或渠道中测量，测流应当在采样时同步进行。

### (一) 流量测量

#### 1. 流量测量方法

$$\begin{aligned} \text{排水量} &= \text{流量} \times \text{时间} \\ &= \text{流速} \times \text{截面积} \times \text{时间} \end{aligned}$$

由于排污管线的截面积较易计算，故可将排水量的测量转变为流速的测量。

(1) 流速计法 水深大于 10 厘米、流速不小于 0.05 米/秒时，可用流速计测量流速，按下式计算流量。

$$Q = \bar{V} \cdot S$$

式中  $Q$  —— 废水流量，米<sup>3</sup>/秒；

$S$  —— 废水水流截面面积，米<sup>2</sup>；

$\bar{V}$  —— 截面平均流速，米/秒。

有时，在排污管线内不易直接测量，而要在河流和水渠中测量。这时则要选择水流状况良好的地点进行。在与水流方向成直角的断面上，求出被分成适当大小的小区间面积与小区间平均流速相乘之积，即区间流量。将区间流量求和即得总流量  $Q$ 。

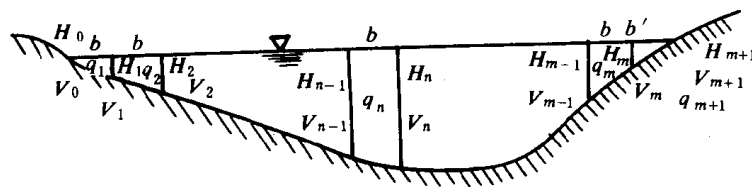


图 3-8 水渠断面示意图

根据图 3-8 水渠断面示意图可得出计算公式。

$$\begin{aligned} Q &= q_1 + q_2 + \dots + q_n + \dots + q_m + q_{m+1} \\ &= b \times (H_0 + H_1) / 2 \times (V_0 + V_1) / 2 + \dots + b \times (H_{n-1} + H_n) / 2 \times (V_{n-1} + V_n) / 2 + \dots \\ &\quad + b' \times (H_m + H_{m+1}) / 2 \times (V_m + V_{m+1}) / 2 \quad (b \neq b') \end{aligned}$$

一般说来， $H_{m+1} = 0$ ，所以  $V_{m+1} = 0$

$$\therefore Q = \frac{b}{4} \sum_{n=1}^m (H_{n-1} + H_n) (V_{n-1} + V_n) + \frac{b'}{4} H_m V_m$$

式中  $q$  —— 区间流量，米<sup>3</sup>/秒；

$b, b'$  —— 测定点之间的距离，米；

$H$  —— 水的深度，米；



$V$ ——水的流速,米/秒。

测定水的深度时,必须在测绳的一端系上一个截面较大的重物如测锤,以免深入沉积物层,影响水深  $H$  的测量准确性。测量时可使用测量杆、竹竿和木尺等。但在流速很大的地方,由于测锤易被流水推动导致较大误差,故应使用薄的钢尺和具刻度的金属尺,以避免弯曲和便于读取数据。

这种方法是将不规则的水渠截面分成若干个小区间,按等腰梯形做近似估算;两端的小区间近似于三角形,可按照一个底边为零的特殊梯形处理。

水文测量中使用的流速计,也可用来测量废水流速,但要注意到废水可能对仪器的腐蚀性。

常用的流速计有旋杯式和桨式两种,旋杯式的探头前端是一组随水流旋转的小杯,桨式的探头前端是叶片或桨叶。其转速与废水流速的关系为:

$$V = K \times N/t + C$$

式中  $V$ ——废水流速,米/秒;

$N$ ——旋杯或叶片桨在  $t$  时间内的总转数;

$K$ ——比例系数;

$C$ ——因摩擦引起的修正值。

使用流速计时应将探头放入管道或渠道的  $0.6H$  处。测量的时间越长,所测量流速越准确,测量的时间应大于 100 秒。

选择流量测定地点时,要认真考虑以下几个条件,并尽可能选择那些符合条件的地点作为测定点:

- ① 水流尽可能为一条流路;
- ② 在测定地点的上、下游至少要有一段相当于河面宽度几倍距离的直流部分,而且又不是形成堆积和冲刷的地点;
- ③ 河床状况必须良好,也就是说,应避免明显不规则形状的河床和多岩石的地方;
- ④ 必须具有足够的水深和流量。为了把流速计带来的水流紊乱影响降到最小,最好选择那些具有相当于流速计旋转直径至少 8 倍的水深和宽度的地点;
- ⑤ 在测定点上的水流横断面与其上、下游的水流横断面之间不应有很大的差异;
- ⑥ 不应有桥梁和其他建筑物的影响,而且是没有漩涡或逆流的地方;
- ⑦ 对测定作业没有明显危险的地方。

据报道,流量约为  $22 \text{ 米}^3/\text{秒}$  的河流,最大流量的测定误差为  $2.3\%$ 。缩小误差的关键性因素是测定横断面的选定问题。

在测定流速时,要把流速计沉降到指定深度,且把流速计置于正对着水流方向上测定。还应把流速计置于测定人(在乘船作业时则指船头)的上游一侧,以避免测定人位置对测速的影响。

在与水流方向垂直的截面上,水的流速随深度而改变。一般先将从水面到河床的水深分成 10 等分,绘制垂直流速曲线。(如图 3-9)。然后求出图中封闭图形部分的面积,再除以水深,便得到在垂直线上的平均流速。

$$\bar{V} = \frac{0.1H \sum_{i=1}^{10} V_i}{H} = 0.1 \sum_{i=1}^{10} V_i$$

这种方法在实际应用时,费时而麻烦。一般可采用如下更简便和迅速的方法。

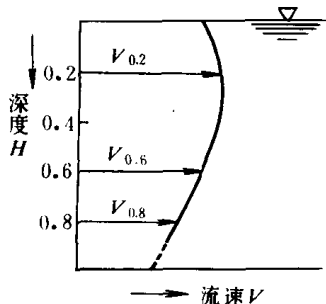


图 3-9 垂直流速曲线

一点法:  $\bar{V} = V_{0.6}$

两点法:  $\bar{V} = \frac{1}{2}(V_{0.2} + V_{0.8})$

三点法:  $\bar{V} = \frac{1}{4}(V_{0.2} + 2V_{0.6} + V_{0.8})$

据文献报道,将实际测得的河流流速与上述方法相比较时,一点法误差为 2.6%,两点法误差为 1.3%,三点法误差为 1.8%。两点法较为准确。实际应用时,当水深小于 40 厘米时,采用一点法,水深大于 40 厘米时,采用两点法。

(2) 浮标法 在推算和估计水渠(或河段)中的浅水或洪水期间的河流流量时,经常采用浮标法。选取一段底壁平滑、长度不小于 10 米、无弯曲、有一定液面高度的排污渠道,经过

疏通后测量其平均宽度及水面高度(应注意流速变化时,液面高度也随之变化)。取一小段漂浮物(如木棒、泡沫塑料等,最好涂有醒目的颜色),放入流动的废水渠道中。在无外力影响(如风力,漂浮物阻塞等)的情况下,使漂浮物流经被测距离,记录流过的时间,重复数次,取平均值,即得流速。

$$V = \alpha \cdot L / t$$

$$Q = VS = \alpha \cdot L \cdot S / t$$

式中  $V$  —— 水流流速,米/秒;

$L$  —— 选取测定的水渠部分长度,米;

$t$  —— 浮标通过这段距离的平均时间,秒;

$S$  —— 渠道截面积,米<sup>2</sup>;

$\alpha$  —— 系数;

$Q$  —— 流量,米<sup>3</sup>/秒。

系数  $\alpha$  为平均流速与主轴线表面流速之比,它随着水渠(或河道)的宽度、水深、水渠的状况等条件的不同而不同,还由于表面浮标容易受到风的影响等问题,所以  $\alpha$  值并不是一个恒定的数。对一般的渠道,取  $\alpha = 0.7$ 。

如果废水在封闭性圆形管道中流动,且充满管道,其平均流速则是主轴线流速的一半,此时  $\alpha = 0.5$ ,则其流量为:

$$Q = VS = 0.5 \cdot L / t (\pi d^2) / 4$$

$$= 0.125 \cdot (\pi L d^2) / t$$

式中  $d$  —— 圆形管道直径,米。

在实地测量之前,应准备好以下测量器具:长度在 10 米以上的卷尺(或者带有刻度的测绳);测定水深用的器具;秒表和浮标等。

(3) 容积法 废水流量较小时,可在废水出口处或废水流有落差的地方,利用容器接流方法测定流量。

通常使用的容器有水桶(数升到数十升)、石油桶(20 升)和汽油桶(约 200 升),可在桶外壁事先标上刻度。在测定流量时,应选择将水装满需要时间在 10 秒以上的容器,而且把流水的溢流口或水渠中形成适当落差的地点作为流量测定点。另外,为了便于测定,也可以用导水管等进行导水,以便形成落差。

在测定流量时,将容器放在流水降落地点的同时,卡上秒表,测定容器中装至一定体积水所需的时间。重复测定数次,求出其平均值  $t$ (秒),然后根据容器的容量  $V$ (米<sup>3</sup>),计算流量

$Q$ (米<sup>3</sup>/秒)。

$$Q=V/t$$

式中  $Q$  —— 流量,米<sup>3</sup>/秒;  
 $V$  —— 容器的容量,米<sup>3</sup>;  
 $t$  —— 接流时间,秒。

可供使用的最大容器不会大于汽油桶(约 200 升),用秒表测定时间时,为得三位有效数字至少要测定 10 秒以上的注水时间。因而,用此法测得的最大流量为  $0.2/10=0.02$  米<sup>3</sup>/秒。这时常采用“米<sup>3</sup>/分”作为流量单位,计算公式如下:

$$Q(\text{米}^3/\text{分})=60V/t$$

把水池或水槽等作为容器使用时,也可采用以上方法测出更大的流量。另外,根据水槽的表面积和水位上升速度也可以求出流量。这时,水位上升速度最好在 1 厘米/分以上。用这种方法测定流量时,水的降落往往使水面波动,引起水位测定数据不准确。为此,可利用斜面或把导水管的一端浸没在水中的方法进行。在这种情况下,要求测定水位的时间至少应在 5 分钟以上。

(4) 溢流堰法 利用堰是测定流量的主要方法。在渠道或容器的断面上可设一个特定形状的开口墙,水由开口断面自由流出;亦可设一矮墙,水由墙顶自由流出。此时,上游水头与流过的开口断面或矮墙的宽度间存在一定的关系,这种构筑物就是堰。按堰顶的形式或堰壁厚度可分以下三种。

薄壁堰: $\delta < 0.67H$

实用堰: $0.67H \leq \delta < 2.5H$

宽顶堰: $\delta \geq 2.5H$

其中  $\delta$  为堰壁厚度, $H$  为堰的几何水头。

薄壁堰使用方法简单,精度较高,广泛使用于明渠测流,并可实现自动计量。实用堰和宽顶堰以及与闸门配套使用的过闸孔流量测定方法在废水计量中用得较少。

根据堰口的形状,薄壁堰又分为三角堰、梯形堰和矩形堰三种。三角堰多用于测定较小的流量,梯形堰和矩形堰则用于测定较大的流量。

① 薄壁三角堰(图 3-10)

对任意角度  $\theta$  的三角堰自由出流,非淹没式流量计算公式为:

$$Q=0.53C_d \sqrt{2g} \tan 0.5\theta H^{2.5} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $H$  —— 堰的几何水头,米;  
 $\theta$  —— 堰口夹角,度;  
 $C_d$  —— 流量系数,约为 0.6;  
 $g$  —— 重力加速度,9.808 米/秒<sup>2</sup>。

当  $\theta=90^\circ$  时,为直角三角堰,在实际测量中较常用。这时流量计算公式可以简化如下:

当  $H=0.02 \sim 0.20$  米时,

$$Q_1=1.41H^{2.5} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

此式称为汤姆逊(Tomson)公式。

当  $H=0.301 \sim 0.350$  米时,

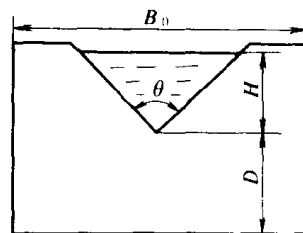


图 3-10 三角堰测流装置

$$Q_2 = 1.343H^{2.47} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

当  $H = 0.201 \sim 0.300$  米时,

$$Q_3 = 1/2(Q_1 + Q_2)$$

直角三角堰流量计算的另一个公式为:

$$Q = KH^{2.5}$$

式中  $K$ ——流量系数。

$$K = 1.353 + 0.004/H + (0.14 + 0.2/\sqrt{D}) \cdot (H/B_0 - 0.09)^2$$

式中  $D$ ——从水渠的底面到溢流口底部的高度,米;

$B_0$ ——水渠的宽度,米。

此公式的适用范围是:

$B_0$ ——0.5~1.2 米;

$D$ ——0.1~0.75 米;

$H$ ——0.07~0.26 米(要求  $H \leq 1/3B_0$ )。

在以上的测定范围内,其总误差为  $\pm 1.4\%$ 。

② 薄壁梯形堰(图 3-11)

当梯形堰堰口边坡为 1:0.25,即  $\text{tg}\theta = 1/4$  时,其自由出流,

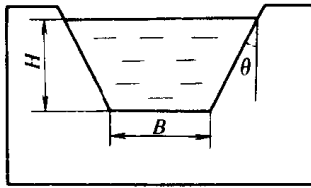


图 3-11 梯形堰测流装置

非淹没式流量计算经验公式为:

$$Q = 1.856BH^{1.5} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $B$  —— 梯形堰下底宽,米;

1.856 —— 流量系数,当废水流速大于 0.3 米/秒时,取 1.9。

③ 薄壁矩形堰

非淹没式自由出流矩形堰

其流量计算公式为:

$$Q = MB \sqrt{2g}H^{1.5} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $M$  —— 流量系数;

$B$  —— 堰宽,米。

当堰宽  $B$  等于堰前水面宽度  $B_0$  时,称无侧面收缩,又称全幅堰(图 3-12)。

此时,若来水流速小至可忽略不计,则

$$M = 0.405 + 0.0027/H$$

有显著来水流速时,则

$$M = (0.405 + 0.0027/H) \cdot [1 + 0.55 \cdot H^2/(H+D)^2]$$

式中  $D$ ——从水渠底面到溢流口下缘的高度,米。

当堰宽  $B$  小于堰前水面宽度  $B_0$  时,称有侧面收缩(图 3-13)。

此时,

$$M = [0.405 + 0.0027/H - 0.03 \cdot (B_0 - B)/B] \cdot [1 + 0.55 \cdot (B/B_0)^2 \cdot (H^2/(H+D))^2]$$

④ 淹没出流矩形堰(图 3-14)

当水头落差小于堰上水头,即  $Z < H$  及相对落差小于临界值,即  $Z/D < (Z/D)_c$  (临界值  $(Z/D)_c$  取决于相对水头  $H/D$  值)时,其流量为

$$Q = M\sigma B \sqrt{2g}H^{1.5} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

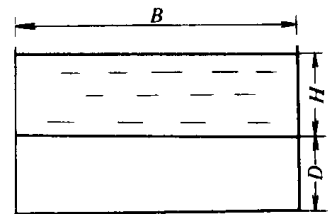


图 3-12 矩形堰测流装置(一)

式中  $\sigma$ ——淹没系数。

$$\sigma = 1.05(1 + 0.2h/D) \sqrt[3]{Z/D}$$

式中  $Z$ ——落差(堰前后的水头差),米;  
 $h$ ——下游水面超过堰顶的高度,米。

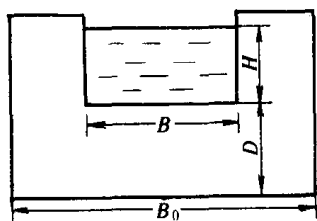


图 3-13 矩形堰测流装置(二)

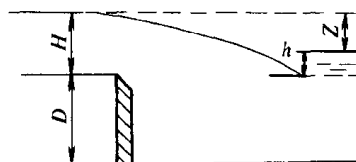


图 3-14 矩形堰测流装置(三)

薄壁堰在实际测流中使用比较广泛,精度也较高,一般误差不到 $\pm 2\%$ ,但必须注意几点:

- ① 量水堰应设置在渠壁平整、水流呈直线流动的直段内,直段长应大于堰上最大水头的5倍以上,堰板垂直设置,不得渗漏,并保证堰口中心与上游水流中心一致;
- ② 水舌下空气应保持自由通路,对于自由出流,堰下水位应保持低于堰顶;
- ③ 测量过堰水深  $H$  时,应在堰口上游大于  $3H$  处进行;
- ④ 在两明渠汇流处不宜设置量水堰,当污水量大于 150 升/秒时,不宜在排水渠道中临时安装堰板。

若要实现自动计量,则可把测量过堰水头  $H$  转换成电信号指示,或直接制成量水堰流量计,使用就更加方便。

表 3-6 所列为水头换算表,将  $H$  值换算为  $H^{1.5}$  和  $H^{2.5}$  的值。

表 3-6 水头换算表

$H$	$H^{1.5}$	$H^{2.5}$	$H$	$H^{1.5}$	$H^{2.5}$
0.02	0.003	0.000057	0.28	0.148	0.041485
0.04	0.008	0.000320	0.30	0.164	0.049295
0.06	0.015	0.000882	0.32	0.181	0.057926
0.08	0.023	0.001810	0.34	0.198	0.067406
0.10	0.032	0.003162	0.36	0.216	0.077760
0.12	0.042	0.004988	0.38	0.234	0.089014
0.14	0.052	0.007334	0.40	0.253	0.101193
0.16	0.064	0.010240	0.42	0.272	0.114320
0.18	0.076	0.013746	0.44	0.292	0.128420
0.20	0.089	0.017889	0.46	0.312	0.143514
0.22	0.103	0.022702	0.48	0.333	0.159626
0.24	0.118	0.028218	0.50	0.354	0.176777
0.26	0.133	0.034469			

(5) 水平衡法 参见 23 页“水平衡计算法”中所述。

排水量 = 新鲜水量 - 生产和生活用水量 - 漏水量

即

$$P = Q - H - L$$

(6) 排水系数法 一些行业或企业经长期生产实践的积累,掌握并总结了本行业或产品

的排水系数,根据这些经验数据也可粗略估算排水量,但精度较差。特别是引用别人的排水系数时更应慎重,采用时需要有充分的实践验证。

排水量  $Q$  的估算公式为:

$$Q = \sum_{i=1}^n \mu_i M_i$$

或

$$Q = f Q_n$$

式中  $M_i$  —— 某产品的产量,产品单位;

$\mu_i$  —— 某产品单位产量排水系数,立方米/单位产品;

$Q_n$  —— 生产用新鲜水年实际耗量,立方米;

$f$  —— 按行业分的排水系数。24~28 页表 1-9 列出了冶金工业、化学工业、纺织工业、有色金属工业、建材工业和轻工业生产的废水排放系数。

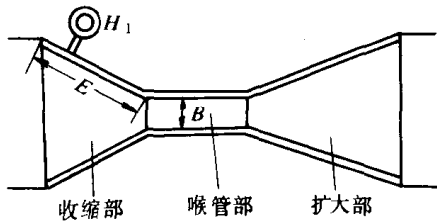


图 3-15 巴氏槽测流装置

(7) 巴氏槽法 巴氏槽即巴歇尔水槽,它具有水头损失小、壅水高度小、底部冲刷力大、不易沉积杂物等特点,其量水精度达 95~98%,但造价较高,对施工质量要求也较高。故该法适于作为固定的测站测流之用。

在自由流动的条件下,通过喉宽  $B$  的巴氏计量槽的流量计算公式如下:

$$Q = M_b B H_1^\alpha = K H_1^\alpha \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $B$  —— 巴氏量水槽的喉宽,米;

$H_1$  —— 槽上游水深,应在  $2/3E$  处测定,米;

$M_b, K, \alpha$  —— 系数,根据喉宽  $B$  可查表 3-7 得到相应的  $M_b, K, \alpha$  值。

表 3-7  $M_b, K, \alpha$  系数表

喉宽 $B$ , 米	0.25	0.30	0.50	0.75	1.00	1.25	1.50	1.75	2.00
$M_b$	2.258	2.265	2.391	2.395	2.398	2.424	2.446	2.468	2.479
$K$	0.5645	0.6794	1.196	1.796	2.398	3.030	3.670	4.318	4.958
$\alpha$	1.513	1.521	1.566	1.568	1.569	1.578	1.586	1.593	1.597

(8) 浓度法 对穿过岩石而流出的溪流来说,由于河流断面和流速分布都很不规则,用一般方法测定流量比较困难。在这种情况下,水体的混合状态良好,适宜用浓度法测定流量,亦即可将一定浓度的示踪溶液按恒定流速放进溪流之中,然后在水与示踪溶液已被充分混合的下游测定示踪溶液的浓度,并计算流量。

若以  $Q$  表示水流的流量,以  $C_0$  表示示踪物质的本底值(背景值),以  $q$  表示示踪溶液的流量,以  $C_1$  表示示踪溶液的浓度,以  $C_2$  表示经过混合后示踪溶液的浓度。于是,

$$C_0 Q + C_1 q = C_2 (Q + q)$$

$$Q = [(C_1 - C_2) / (C_2 - C_0)] \cdot q$$

一般来说,  $C_1 \gg C_2$ , 故

$$Q = [C_1 / (C_2 - C_0)] \cdot q$$

当本底值  $C_0 = 0$  时,  $Q = (C_1 / C_2) \cdot q$

采用浓度法测定流量时,经常用荧光素钠(sodium fluorescein, uranin)、蓝光碱性蕊香红

(rhodamine B)作为示踪物质,并可通过荧光光度分析法进行高灵敏度的测定。

测定电导率变化的氯化钠法比较简便,但背景值影响大,温度系数也很大(2~3%/°C),因而很容易降低测定的准确度。

采用浓度法时,要放出比较多的试剂,因此,采用此法时要充分考虑到这些试剂对水生生物、尤其是对鱼类的影响。在放出试剂时,事先要同当地有关人员取得联系,防止发生意外事故。

在承压管道内测定流量还有以下几种方法。

(9) 皮托管测速计法 由图 3-16,根据柏努利方程,管道某截面中心点的流速( $U_i$ )为

$$U_i^2 = 2g\Delta h_i$$

$$U_i = \sqrt{2g\Delta h_i}$$

若考虑管内能量损失予以修正,则

$$U_i = \phi \sqrt{2g\Delta h_i}$$

若同一截面的直径方向有多个测量,则

$$\bar{U} = \frac{1}{n} \phi \sqrt{2g} \sum_{i=1}^n \sqrt{\Delta h_i}$$

式中  $\bar{U}$ ——某截面的平均流速,米/秒;

$\phi$ ——皮托管的流速修正系数,通常  $\phi = 1.00 \sim 1.04$ ;

$\Delta h_i$ ——截面第  $i$  个测点的差压计读数  $R$  换算的流体动压头,米液柱;

$g$ ——重力加速度,  $g = 9.808$  米/秒<sup>2</sup>。

则通过某截面的流量  $Q$  为:

$$Q = \bar{U}S = \pi D^2 \bar{U} / 4 \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $S$ ——管道某截面的面积,米<sup>2</sup>;

$D$ ——管道直径(内径),米。

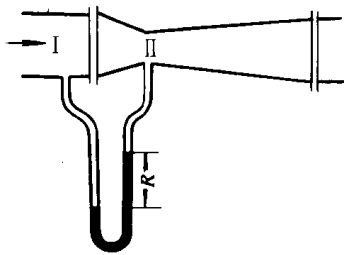


图 3-17 文丘里管测流装置

其流量  $Q_i$  为:

$$Q_i = \bar{U}_i \cdot \pi D_i^2 / 4 = \sqrt{2g\Delta h / [(D_i^4 / D_1^4) - 1]} \cdot \pi D_i^2 / 4 \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $\bar{U}_i, \bar{U}_1$ ——截面 I、截面 II 的平均流速,米/秒;

$D_i, D_1$ ——管道与文丘里管喉管直径,米。

引入流量计系数  $K$  并令

$$K = (\pi D_i^2 / 4) \cdot \sqrt{2g / [(D_i^4 / D_1^4) - 1]}$$

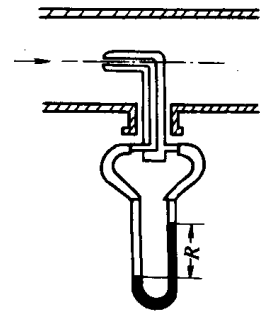


图 3-16 皮托管测流装置

(10) 文丘里测速计法 由图 3-17,根据流体流动连续方程可知,截面 I 与截面 II 的流量相等。即

$$Q_i = Q_1$$

$$\bar{U}_i (\pi D_i^2 / 4) = \bar{U}_1 (\pi D_1^2 / 4)$$

$$\bar{U}_i = \bar{U}_1 (D_1^2 / D_i^2)$$

若不考虑阻力,代入柏努利方程,则

$$(U_i^2 - U_1^2) / 2g = \Delta h$$

$$U_i = \sqrt{2g\Delta h / [(D_i^4 / D_1^4) - 1]}$$

则

$$Q_1 = K \sqrt{\Delta h} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

若考虑管道内流体能量损失而予以修正,则

$$Q = \mu Q_1 = 0.985K \sqrt{\Delta h} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $\mu$ ——校正系数,通常为 0.97~0.99。当  $D_1/D_2=1/4\sim 1/2$  时,  $\mu$  约为 0.985。标准文丘里管的喉管直径为管道直径的 1/3~2/3。

使用汞差计作差压测量时,则

$$Q = 0.985K \sqrt{\Delta h[(\gamma_g/\gamma)-1]} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $\gamma_g$ ——汞的密度,千克/米<sup>3</sup>;  
 $\gamma$ ——水的密度,千克/米<sup>3</sup>。

该流量计适宜于管内压力较大的情况下使用。

(11) 孔板流量计法 由图 3-18 可以导出

$$Q = \psi \mu K D_0^2 \sqrt{\frac{\Delta h}{\gamma}} = A \sqrt{\Delta h} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $\mu$ ——校正系数;

$K$ ——流量系数,  $D_0 > 200$  毫米时  $K$  可取为 1.0;

$D_0$ ——孔板的孔口直径,毫米;

$\Delta h$ ——孔板产生的压力差,帕;

$\gamma$ ——水的密度,千克/米<sup>3</sup>;

$A$ ——水表系数,可用实验方法确定;

$\psi$ ——系数,决定于流量差压计中工作液体的密度  $\gamma$ 。

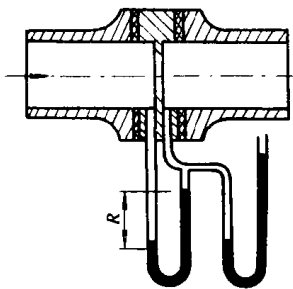


图 3-18 孔板流量计测流装置

及其所用的单位。若  $\Delta h$  及  $D_0$  以毫米计,  $\gamma_0$  以千克/米<sup>3</sup> 计,工作液体为汞时,  $\psi=0.04435(t=1\sim 20^\circ\text{C})$ ; 工作液体为水时,  $\psi=0.01251(t=1\sim 20^\circ\text{C})$ 。

(12) 管道量水角尺法 如图 3-19,所用特制量水角尺由长边与短边(0.305 米)组成,两边相互垂直。测量时,长边在排水管上移动,使短边下边缘与成抛物线状水股的边缘 e 点刚能接触,然后测量排水口至短边的距离  $L$ ,按下式近似估算流量:

$$Q = 3.9SL = 3.06D^2L \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $S$ ——管道截面积,米<sup>2</sup>;

$D$ ——管道直径,米;

$L$ ——量水角尺上的测长,米。

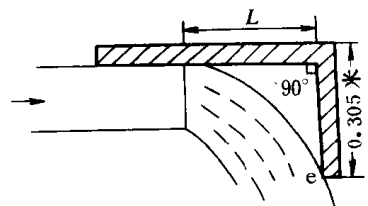


图 3-19 量水角尺测流装置

本法适用于废水排水管的水平自由流,但误差较大,达 5~6% 左右。

(13) 无压管道及明渠流量的测算 若废水在排水管渠中作无压均匀流动,则管渠的坡度不变,水流断面与水深不变,不受下水壅水、跌水和弯道水流影响的直段,其平均流速 ( $U$ ) 与流量 ( $Q$ ) 可通过测量一些水力要素进行水力计算求得:

$$U = C \sqrt{RI} \quad (\text{米/秒})$$

此即谢才公式。

$$Q = CS \sqrt{RI} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $R$ ——水力半径,指液流的过水断面面积  $S$ (米<sup>2</sup>) 与其湿周  $L$ (米) 之比,即  $R=S/L$

$L$ ——湿周,指在过水断面内,液流与周围固体壁接触部分的边周长度,米;



$I$ ——水力坡度,指在某一长度上管渠底较水平线降落的高度与该长度的比值;

$C$ ——谢才系数,由下式测算:

$$C = \frac{1}{n} R^y \quad (\text{巴甫洛夫斯基公式})$$

式中  $n$ ——粗糙系数,它是衡量壁面粗糙程度对水流影响的一个综合系数,由实例和查表确定;

$y$ ——指数,巴氏公式取

$$y = 2.5 \sqrt{n} - 0.13 - 0.75(\sqrt{n} - 0.10) \sqrt{R}$$

当  $R < 1.0\text{m}$  时,可近似取

$$y = 1.5 \sqrt{n}$$

当  $y = 1/6$  时,  $C = \frac{1}{n} R^{1/6}$  即为满宁公式。

对于任意水深  $h$ , 流量计算如下:

$$Q = A Q_0 = A C_0 S_0 \sqrt{R_0} I = A K_0 \sqrt{I} \quad (\text{米}^3/\text{秒})$$

式中  $A$ ——相对流量,指管内水深为  $h$  时的流量  $Q$  与满流时的流量  $Q_0$  的比值,即  $A = Q/Q_0$ , 其值决定于管道的充满度  $\alpha$ ,  $\alpha$  为管道内充水深度  $h$  与管径  $d$  之比,即  $\alpha = h/d$ ;

$K_0$ ——管道完全充水时的特征流量,称为流量模数,即

$$K_0 = C_0 S_0 \sqrt{R_0}$$

以上一系列的计算,可通过查阅《给水排水设计手册》等资料中水力计算图表得出结果。

## 2. 流量测量方法的选择原则

- (1) 具有足够的测量精度,测量流量时不受污水杂物的影响。
- (2) 所用设备经济实用,便于制造安装。
- (3) 尽量利用排水系统上原有的构筑物进行测量,如均匀流速的管道和溢流堰等。
- (4) 测量和计算方法简便,易于掌握。
- (5) 需要连续测量流量时,可修筑临时设施或建立量水设备,如计算槽和流量计等。

表 3-8 给出适合于连续测定工厂排水流量的方法。

表 3-8 排水量连续测定方法

测定方法	水槽式	堰式	翼轮式	感应式			实测式
方法	巴氏量水槽	三角堰	叶轮式流量计	电磁式流量计	文丘里管	涡流或流量计(卡曼式)	盘式流量计
原理	在排水渠道中间安装节流装置,测定其上游部分的液面水位	在排水渠道中间安装堰,测定越过堰的排水水深	依靠排水的力量使转子转动,测定其转速	利用排水通过磁场时产生与流速成正比的电动势,测定流速	在排水渠道中间安装节流装置,测定节流装置前后的压力差	利用把某种物体插入流体中时在物体后面产生的涡流,测定涡流产生的频率	利用一定容积的旋转容器来测定汲出水的转数
测定范围	3 ~ 1400 米 <sup>3</sup> /时	2~180 米 <sup>3</sup> /时 矩形堰 15~540 米 <sup>3</sup> /时 全幅堰 30~40000 米 <sup>3</sup> /时	适用管径 $\phi 6 \sim 600$ 最大流量:在 0.5~2 米/秒左右的流速范围	适用管径: $\phi 6 \sim 2400$ 最大流量:在 1~10 米/秒左右的流速范围	适用管径: $\phi 50 \sim 2700$	适用管径: $\phi 50 \sim 150$ (口径再大些亦可)	适用管径: $\phi 20 \sim 250$
压力损失	约为文丘里管的 1.5 倍	约为文丘里管的 10 倍	小	无	压差的 30% 左右	极少	比叶轮式流量计大

续表

测定方法	水槽式	堰式	翼轮式	感应式			实测式
直管段长度	上游狭口宽度的10~15倍	上游堰宽的4~5倍	上游15D下游5D	通常不需要	上游(14~40)D下游(3~5)D	上游(14~40)D下游5D	不需要
固体物影响	同堰式相比影响小	堆积影响	需要用粗滤器除去	无影响	有影响	有影响	不允许混入悬浮物
费用	容量大些需要一定的土木工程,费用较高	与分流式水槽相比,费用便宜	准确度高,且比较便宜	管径大时,其费用比文丘里管高	管径大时,其费用较高	准确度高,且比较便宜	口径大者,费用昂贵
准确度	±4%	±4%	±(2~4)%	±2%	±(3~4)%	±2%	±1%
备注	ASME* 中已定为标准	JIS** 中已定为标准,还有矩形堰,全幅堰等方法	计量法中指定还有沃尔特曼式流量计	JIS 定为标准	JIS 定为标准		计量法中指定,还有转子式和活塞式

\* ASME 为美国机械工程师学会(American Society of Mechanical Engineers)。

\*\* JIS 为日本工业标准(Japanese Industrial Standards)。

### (二) 采样方法、采样设备及采样 QA/QC

工业废水和生活污水的采样根据生产工艺、排污规律和监测目的设计采集样品的种类和采样方法。工业废水是流量和浓度都随时间而变化的非稳态流体,工业废水的采样应能反映此种变化并具有代表性,能满足总量控制和浓度控制相结合的双轨制管理的要求。

#### 1. 水样的采集

(1) 瞬时水样 有些工厂的生产工艺过程连续恒定,废水中的组分和浓度随时间变化很小,这时可用瞬时采样的方法采集水样。瞬时水样采集简单方便,因此,即使对一些水质略有变化的废水,也可采集隔时的瞬时水样,特别是有自动监测仪器时,便可借以积累有统计意义的监测数据,或绘制浓度(C)-时间(t)关系曲线,并计算其平均浓度和高峰浓度。对有污水处理设施并正常运转或有调节池的稳定排放的废水,监督监测可采集瞬时水样。

(2) 平均混合水样 在一段时间内(一般为一昼夜或一个生产周期),每隔相同的时间分别采集等量的水样,然后混合均匀而组成的水样叫平均混合水样。此方式多用于几个性质相同的生产设备排出的废水,或同一设备流出的流量恒定但水质有变化的废水。

(3) 平均比例混合水样 有些工厂由于生产的周期性不仅影响废水的组成和浓度,也能影响废水的排放量,这时就应采集平均比例混合水样,即在一段时间内,每隔相同的时间分别采样,然后按相应的流量比例混合均匀而组成的水样;或在一段时间内,流量大时多取,流量小时少取,然后将所取水样混合均匀。生活污水常采集平均比例混合水样或平均混合水样。

(4) 连续比例混合水样 在有自动连续采样器的条件下,在一段时间内按流量比例连续采集而混合均匀的水样。

(5) 单独水样 有些废水中,某些组分的分布很不均匀,如油类或悬浮物等;某些组分在放置过程中很容易发生变化,如溶解氧或硫化物等。如果从全分析的采样瓶中取出部分水样进行这些项目的分析,其结果往往不够准确。这时,必须采集单独水样(有的还应作现场固定),分别进行分析。在分时间单元采集样品时,以下项目只能单独采样,不能组成混合样品:pH、COD、BOD、硫化物,溶解氧和有机物项目。

#### 2. 采样设备

手动采样可根据废水特性选用不同材质的容器。通常,有机样品使用简易玻璃采样瓶,无机样品使用简易聚乙烯塑料采样瓶(或桶)。具体的采样容器的选择可根据监测项目而定,参见74~75页表4-2。

污水自动采样器应是能进行比例流量采样的采样器,表3-2、表3-3和表3-4所列出的采样器均已基本上达到国家环保局颁布的污水采样器技术要求,都可选用。

### 3. 采样 QA/QC

(1) 对含石油类和动植物油工业废水一般应采集水面下10~15厘米处的乳化油水样。装贮含油水样用的容器应预先彻底洗净。采样的QA/QC可参见50页“3. 采样QA/QC”。

(2) 溶解氧监测采样的QA/QC参见51页“4. 溶解氧监测采样的QA/QC”。

(3) 含硫化物、油和悬浮物的废水样品,应分别单独定容采样,全部用于测定。

(4) 工业废水的采集,应特别注意样品的代表性,防止受沾污以及运输过程中保证待测组分不发生变化。必要时,分析人员应在现场进行前处理。

(5) 采样前,必须了解与排放废水有关的工艺流程和治理措施,以便于判定存在的干扰和作必要的预处理。

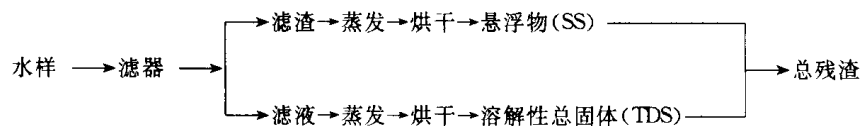
(6) 为保证分析结果准确可靠,每批样品应加强空白实验,并控制空白实验值;开展质控样、加标样的分析,还可采取分样送检、不同原理的分析方法对比以及样品经比例稀释测定等措施,核对监测数据的可靠性。

(7) 其余的QA/QC注意事项参见50页“3. 采样QA/QC”。

## 第三节 悬浮物样品的采集和采样 QA/QC

悬浮物(Suspended Solids,简称SS)是水环境的重要因素之一,在一定程度上能综合反映水体的水质特征和水体化学元素迁移、转化、归宿的特征和规律。因此,悬浮物样品的采集也是水质监测的一个重要部分。

同悬浮物有关的项目总称残渣。残渣分为总残渣、可滤性残渣和不可滤性残渣三种。总残渣是水或废水在一定温度下经蒸发、烘干后剩留在器皿中的物质,包括不可滤性残渣(即截留在滤器上的全部残渣,也称为悬浮物)和可滤性残渣(即通过滤器的全部残渣,也称溶解性总固体 total dissolved solids 简称TDS)。



### 一、悬浮物样品的采集

悬浮物是悬浮在水中的不溶性颗粒,它们随时间的推移容易沉降下去,因此处理悬浮物时必须倍加注意。

为取得有代表性的样品,在现场采集的悬浮物样品必须在充分振摇的情况下迅速倾入样品容器中。应尽力避免用分装子样的办法采集悬浮物的现场平行样。在现场采样条件困难,必须分装子样时,则应边摇动采样桶,边按正、反两个顺序尽快地进行分装,以免悬浮物沉积或凝聚。

对含悬浮物的水样应分别单独定容采样,并全部用于测定。当需测定存在于悬浮物中的金

属成分时,必须十分注意样品中的悬浮物状态,应尽力设法保持其悬浮原状,避免沉积或凝聚。一旦发生沉积或凝聚,常难以用一般手段使其恢复原状而影响测定的准确性和精密性。

通常,在采集样品时要先用水样涮洗容器 2~3 次,涮洗的水样不得倒回水体,以免搅动底层的沉积物。同时还应注意勿使采样器撞击水底,防止底层沉积物泛起。

## 二、悬浮物样品的分离

为了分别测定水和悬浮物中各种元素的含量及其化学形态,应选用适宜的方法进行分离。通常多用过滤法。过滤介质采用 0.45 微米的微孔醋酸纤维膜。

采样后应在现场立即过滤,弃去初滤液,然后将滤液装瓶并加保存剂。过滤前的样品不能加任何试剂,以免影响水样中各种元素在水相和悬浮物中的分配。

分离方法有压滤法和吸滤法两种。

### (一)压滤法

图 3-20 所示是一种压滤式悬浮物过滤器,容积为 500~2000 毫升,用有机玻璃制成。过滤器使用前按水样容器的洗涤方法洗涤。滤膜和白塑料密封圈用 10% 硝酸浸泡 8 小时,清水漂洗后用去离子水冲洗三次,按图 3-20 装好。

过滤样品时将过滤器通过减压阀与压缩气体(空气或氮气)钢瓶连接,接好进水管,使水样充满过滤器。关闭进水管,打开减压阀加压过滤。滤液通过筛板 4 下的集流微孔 7 流入样品容器内。悬浮物残留在滤膜 5 上。如此反复进行,直到滤出的水样和悬浮物达到所需的采集量为止。如果在采样过程中滤膜被堵塞,可更换新滤膜继续过滤。

### (二)吸滤法

图 3-21 所示是一种吸滤式过滤器,这种装置适于在野外无电源的情况下使用。

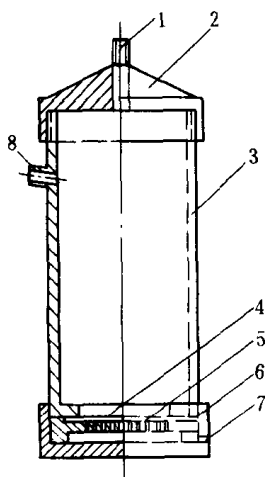


图 3-20 压滤式悬浮物过滤器

1—压缩气体连接口; 2—盖; 3—筒体; 4—筛板;  
5—滤膜; 6—底; 7—滤液集流微孔; 8—进水口

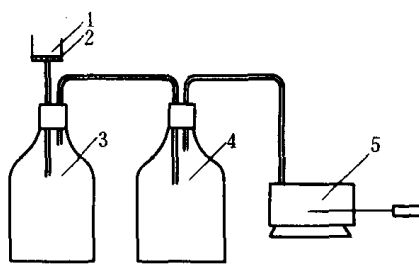


图 3-21 吸滤式悬浮物过滤器示意图

1—漏斗; 2—滤膜; 3—样品瓶; 4—缓冲瓶; 5—脚踏  
吸引器

经过滤得到的悬浮物样品连同滤膜一起放入预先准备好的干净塑料盒中,冷却保存,送实验室进行处理和分析。

### 三、悬浮物采样的 QA/QC

(一)采集水样后,应在现场立即过滤,初滤液用于荡洗水样容器和滤瓶。样品过滤达到要求体积后装瓶,按监测项目的要求加入保存剂。水样过滤前不能加任何试剂,否则将影响水样中各种元素在水相和悬浮物中的分配。

(二)用塑料或竹制镊子将滤膜装入滤器内,切忌用手或金属夹直接接触滤膜。

(三)装滤膜过滤时,应先检查滤膜四周是否与滤器密接压紧,严防跑滤。

(四)过滤时应避免使用橡胶制品,以防污染。

(五)要在干净的环境下,最好是无尘的洁净室内过滤,防止空气中的尘埃污染。

(六)过滤后,要待基本滤干(没有水滴)再取下滤膜。

(七)用塑料或竹制的镊子将滤膜在过滤筛板上沿径向折 2~3 次,小心放入塑料袋中。注意防止悬浮物脱落,必须使用干净、全白、无印字的塑料袋,其大小与滤膜相适应,装袋后即行封口。

(八)准确记录每张滤膜过滤的水样量。

(九)滤膜需冷藏运输,抵达实验室后要及时在 105℃ 下烘干,在干燥器内平衡至室温,称重分析。

## 第四节 沉积物样品的采集及采样 QA/QC

### 一、样品容器的准备

沉积物样品用薄膜塑料袋盛装,外套同等大小的白色布袋保护,也可以用白色广口塑料瓶装贮,所用容器不得有泄漏或破损。

薄膜塑料袋要求使用新袋,不能印有任何标志和字迹,不需洗涤。塑料瓶的洗涤方法与水样容器相同。

### 二、采样设备和采样方法

沉积物采样器如图 3-22 至图 3-29 所示。一般通用的是掘式采泥器,可按产品说明书提示的方法使用。掘式和抓式采泥器适用于采集量较大的沉积物样品;锥式或钻式采泥器适用于采集较少的沉积物样品;管式采泥器适用于采集柱状样品。如水深小于 3 米,可将竹竿粗的一端削成尖头斜面,插入河床底部采样。

沉积物采样器一般要求用强度高、耐磨性能较好的钢材制成,使用前应除去油脂并清洗干净。

### 三、沉积物采样的 QA/QC

(一)采样器使用前必须先用洗涤剂除去防锈油脂。采样时将采样器放在水面上冲刷 3~5 分钟,然后采样。采样完毕必须洗净采样器,晾干待用。

(二)采样时遇到水流速度较大,可将采样器用铅鱼加重,以保证能在采样点的准确位置上采样。

(三)用白色塑料盘(桶)和小杓接样。

(四)沉积物接入盘中后,挑去卵石、树枝、贝壳等杂物,搅拌均匀后装入瓶或袋中。

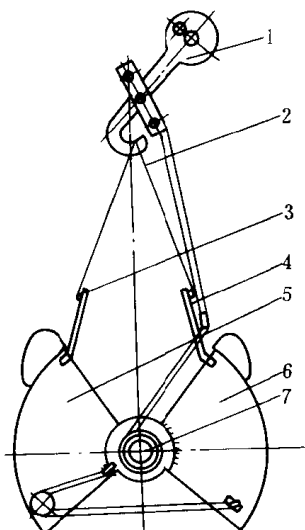


图 3-22 0.025 米<sup>2</sup> 掘式采泥器  
1—吊钩；2—采泥器的钢丝绳；3、4—铁门；  
5、6—内、外斗壳；7—主轴

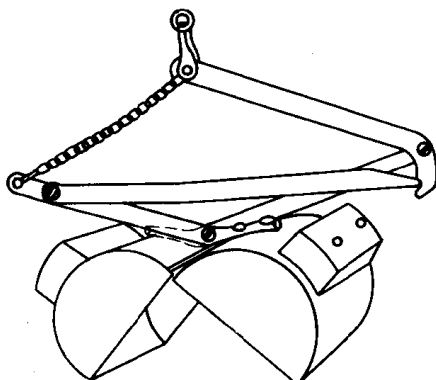


图 3-23 Petersen 氏掘式  
沉积物采样器

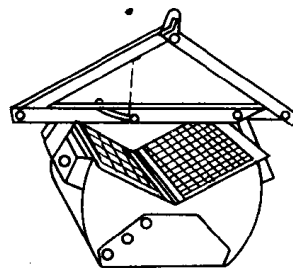


图 3-24 Ponar 氏掘式沉  
积物采样器

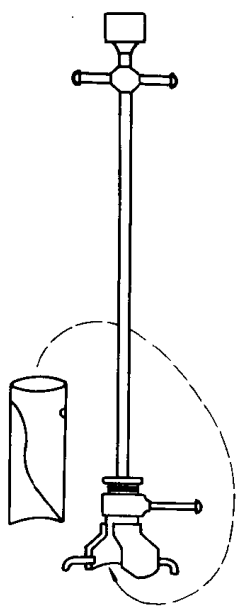


图 3-25 手压塑料筒钻式  
沉积物采样器

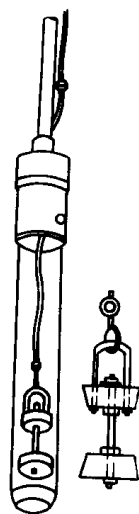


图 3-26 手动活塞式钻式  
沉积物采样器

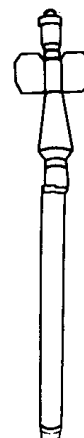


图 3-27 重力管状钻式  
沉积物采样器

(五) 采样器插入表层不超过 5 厘米时, 应重采。如果沉积物很硬, 采样器难以插入时, 可多次采集, 然后将样品搅拌均匀后装入瓶或袋中。

(六) 因障碍物导致斗壳锁合不稳定、不紧密或者壳口处夹有卵石或其它杂物, 样品流失过多时, 必须重采。

(七) 水浅时, 如果船体或采泥器冲击和搅动沉积物, 应另选采样点重采。但必须注意重选采样点不能偏离太远。

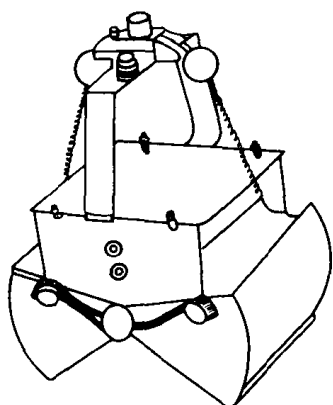


图 3-28 Ekman 抓斗示意图

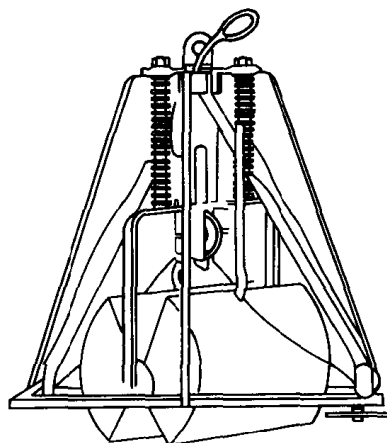


图 3-29 Smith-McIntyre(Aberdeen)氏抓斗

(八)做好采样记录,其表格如表 3-9 所示。

(九)扎好袋口或盖好瓶盖,挂好(或贴好)标签,装箱待运,箱壁要垫软衬物,防止样品袋被刺破或压破。

表 3-9 表层沉积物采样记录表

河流 \_\_\_\_\_ 断面 \_\_\_\_\_ 水深 \_\_\_\_\_ 采样工具 \_\_\_\_\_  
 采样日期: \_\_\_\_\_

层 次	沉积物类型	厚 度	颜 色	嗅	生物现象	其它特征	备 注
监 测 项 目		取 样 层 次	样 品 瓶 号	样 品 箱 号		处 理 方 法	

采样者 \_\_\_\_\_ 记录者 \_\_\_\_\_

(十)为使沉积物样品具有代表性,在同一采样点周围应采样 2~3 次,将各次样品混合均匀分装。

(十一)沉积物样品应尽量滤干水分。供无机物分析的样品可用塑料袋(瓶)包装,供有机物分析的样品,应置于棕色磨口玻璃瓶中,瓶盖内应衬垫洁净铝箔或聚氟乙烯薄膜(不可用其它薄膜)。

(十二)采样器提升时,如发现沉积物流失过多或因泥质太软而从采样器耳盖等处溢出,应重新采样。若样品过分泄漏或沉积物表面失常,如图 3-30 所示,这时均应重采。

#### 四、柱状沉积物岩芯样品采集及采样 QA/QC

##### (一)样品采集

为了了解水体沉积物的沉积和污染历史状况,有时需要采集柱状沉积物样品。所谓柱状沉

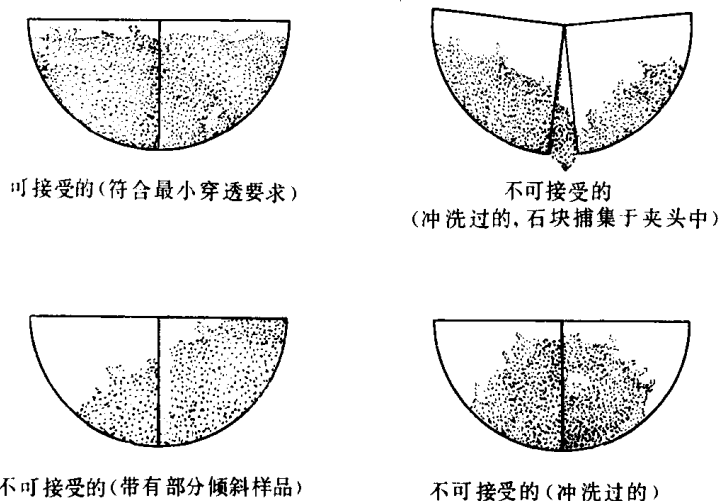


图 3-30 可接受和不可接受的抓斗采样实例  
图 3-31 所示的 Side View-Vertical 式柱状样品采样器;  
图 3-32 所示的 Elgmork 氏柱状样品采集器。  
此外,还可借用地质或水文部门的钻探船采集样品。

积物样品是用钻探式(管式)的采样工具插入表层底泥以下至所需深度采集到的泥芯样品。

1. 水不太深时,可用较硬的钢管由人工打入沉积物中采集样品。采集深度大时,可用连接螺纹把钢管接长。

2. 水较深时,若所需采集的沉积物层厚不大,可用带重锤的钢管连接钢丝绳使其自由沉落扎入泥中采集泥芯。

3. 其它采样设备有:

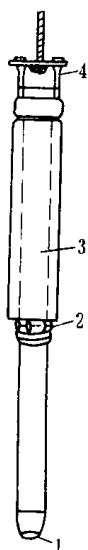


图 3-31 Side View-Vertical 式柱状样品采样器  
1—采样口;2—卡箍;3—圆柱筒;4—活塞

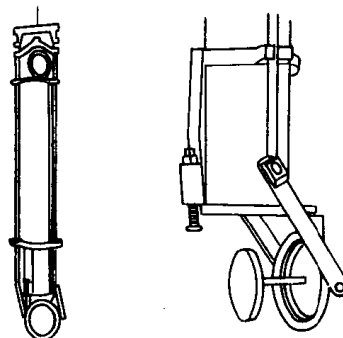


图 3-32 Elgmork 氏柱状样品采集器

### (二) 样品采集的 QA/QC

1. 为了分析各层柱状样品的化学组成和化学形态,要抽取样品。首先用木片或塑料铲(沉积物极硬时,可用不锈钢铲)刮去表层,然后按层次抽样。每一层在不同位置随机抽取预定数量样品装入塑料食品袋或塑料瓶中,并贴(或挂)好标签。抽样时,注意不要把样柱搞断,尽量保持完整。铲子每抽一层应洗净后再抽另一层。

2. 抽样样品袋(瓶)以及洗涤方法与表层沉积物相同,另需准备木质样品箱装泥芯。

### (三) 采样记录

样品采集后要在现场填好采样记录表(见表 3-10),并填好相应的样品标签,要求字迹清楚,记录完整。



表 3-10 柱状样品采样记录表

河流 \_\_\_\_\_ 断面 \_\_\_\_\_ 采样点 \_\_\_\_\_ 水深 \_\_\_\_\_

采样工具 \_\_\_\_\_ 采样管扎入或打入深度 \_\_\_\_\_ 样品长度 \_\_\_\_\_ 采样日期 \_\_\_\_\_

层序	柱状剖面	厚度,厘米		样品类型	颜色	嗅	其它特征	样品处理情况				备注
		总	分					监测项目	瓶号	箱号	保存情况	

采样者 \_\_\_\_\_ 记录者 \_\_\_\_\_

编写人:湖南省环境监测中心站 李 健  
北京市化工研究院分院 尹 洧

## 第四章 样品保存、运输及其质量保证与质量控制(QA/QC)

### 第一节 水样的保存方法及 QA/QC

各种水质的水样,从采集到分析的过程中,由于物理的、化学的和生物的作用,会发生各种变化。微生物的新陈代谢活动和化学作用,能引起水样组分和浓度的变化。例如,好气性微生物的活动会使水样中的有机物发生变化,影响 COD 和 BOD(尤其是 BOD)的测定结果;二氧化碳含量的变化,可使水样的 pH 值和总碱度发生变化;水样也可能由于某些物质的聚合和解聚而发生变化。此外,物理作用也能引起水样的变化,如胶体物质的絮凝作用和沉淀物的吸附作用等。在采水器、水样容器或悬浮物的表面上产生胶体吸附现象或溶解性物质被溶出等,都会使水样的组分发生变化。为尽可能地降低水样的物理、化学和生物的变化,必须在采样时针对水样的不同情况和待测物的特性实施保护措施,并力求缩短运输时间,尽快将水样送至实验室进行分析。当待测物浓度很低时,更要注意水样的保存。

#### 一、水样的保存要求

适当的保护措施虽然能够降低水样变化的程度和减缓其变化速度,但并不能完全抑制其变化。有些项目特别容易发生变化,如水温、溶解氧、二氧化碳等必须在采样现场进行测定。有一部分项目可在采样现场对水样做简单的预处理,使之能够保存一段时间。水样允许保存的时间,与水样的性质、分析的项目、溶液的酸度、贮存容器的材质、比表面积以及存放的温度等多种因素有关。

保存水样的基本要求是:

- (一)抑制微生物作用;
- (二)减缓化合物或络合物的水解及氧化还原作用;
- (三)减少组分的挥发和吸附损失。

#### 二、水样的保存方法

##### (一)冷藏法

水样在 2~5℃ 保存(一般冰箱的冷藏室可满足此要求),能抑制微生物的活动,减缓物理作用和化学作用的速度。这种保存方法不会妨碍后续的分析测定。

##### (二)化学法

###### 1. 加杀生物剂法

在水样中加入杀生物剂可以阻止生物的作用。常用的试剂有氯化汞( $\text{HgCl}_2$ ),加入量为每升水样 20~60 毫克。对于需要测汞的水样,可加苯或三氯甲烷( $\text{CHCl}_3$ ),每升水样加 0.1~1.0 毫升。

###### 2. 加化学试剂法

为防止水样中某些金属元素在保存期间发生变化,可加入某些化学试剂,如加酸调节水样

的 pH,使其中的金属元素呈稳定状态,一般可保存数周,但对汞的保存时间要短些,一般为一周。

常用保存剂的作用和应用范围如表 4-1 所示。

表 4-1 保存剂的作用和应用范围

保 存 剂	作 用	适用的监测项目
HgCl <sub>2</sub>	细菌抑制剂	各种形式的氮 各种形式的磷
HNO <sub>3</sub>	金属溶剂,防止沉淀	多种金属
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	细菌抑制剂 与有机碱形成盐	有机水样(COD、TOC、油和油脂) 氨和胺类
NaOH	与挥发化合物形成盐类	氰化物、有机酸类、酚类
冷 冻	细菌抑制剂 减慢化学反应速率	酸度、碱度、有机物 BOD、色度、嗅、有机磷、有机氮、生物机体

### 三、对保存剂的要求

对地面水和地下水,常用的保存剂,如酸应使用高纯品,碱或其它试剂使用分析纯试剂,最好用优级纯试剂。如保存剂内含杂质太多达不到要求,则应提纯。

### 四、保存剂的添加

(一)保存剂可以在实验室预先按所需量加在已洗净晾干的水样容器中,也可在采样后加入水样中。为避免保存剂在现场被沾污,最好在实验室将其预先加入容器内。但易变质的保存剂则不得预先加入。

(二)测定溶解氧的水样应在现场采集后立即按有关分析方法的要求加入 MnSO<sub>4</sub> 溶液和碱性碘化钾-叠氮化钠试剂。加试剂应使用尖细的移液管将试剂加到液面以下,小心盖上塞子,避免带入气泡。

(三)需要分析水样中可过滤(溶解态)的金属时,应于采样后在现场立即用 0.45 微米醋酸纤维膜过滤;需要分析水样中可用酸萃取的金属时,因其常被轻微地吸附在颗粒上,故采样后应在每升水样中加入 5 毫升浓硝酸;需要分析水样中各种存在形态的金属(包括无机结合和有机结合态、络合态、可溶态和不溶态等)时,采样后既不加硝酸也不要过滤;测定水中悬浮颗粒物中的金属时,应保留过滤水样用的滤膜,将滤膜上的残渣连同滤膜一并消化,并同时做滤膜的空白实验,以便获取空白校正值。

### 五、水样的过滤和离心分离

水样浑浊也会影响分析结果。用适当孔径的滤器可以有效地除去藻类和细菌,滤后的样品稳定性更好。一般地说,可用澄清、离心、过滤等措施来分离悬浮物。以 0.45 微米的滤膜区分可过滤态与不可过滤态的物质。采用澄清后取上清液或用中速定量滤纸、砂芯漏斗、离心等方式处理样品时,相互间的可比性不大,其阻留悬浮物颗粒的能力大体为:滤膜 > 离心 > 滤纸 > 砂芯漏斗。要测定可滤态部分,应在采样后立即用 0.45 微米的微孔滤膜过滤。在暂时无 0.45 微米滤膜时,泥沙型水样可用离心等方法分离;含有机质多的水样可用滤纸(或砂芯漏斗)过滤;采用自然沉降取上清液测定可滤态物质是不恰当的。如果要测定全组分含量,则应在采样

后立即加入保护剂,分析测定时充分摇匀后取样。

### 六、水样的保存技术

推荐的水样保存技术如表 4-2 所示,它只作为保存水样的一般性指导。水样的保存条件应符合分析方法的要求。此外,由于废水的成分复杂,在分析前需检验其可靠性,即做被测项目浓度与时间变化的曲线,判断在保存期内的实际变化情况。

表 4-2 水样的保存技术

序号	测定项目	容器材质*	保存方法	最长保存时间	备注
1	温度	P、G			现场测定
2	悬浮物	P、G	2~5℃冷藏		尽快测定
3	色度	P、G	2~5℃冷藏	24 小时	最好现场测定
4	嗅	G		6 小时	最好现场测定
5	浊度	P、G			最好现场测定
6	pH	P、G	低于水体温度(2~5℃冷藏)	6 小时	最好现场测定
7	电导率	P、G	2~5℃冷藏	24 小时	最好现场测定
8	Ag	P、G	用浓氨水将水样调至碱性,然后每 100 毫升水样加入 1 毫升碘化氰(CNI)混匀,静置 1 小时后分析	数月	碘化氰(CNI)制备:将 6.5 克 KCN、5.0 毫升 1 摩尔/升碘溶液和 4.0 毫升浓氨水加到 50 毫升水中,混匀后稀释至 100 毫升。可稳定两周
9	As	P、G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2	7 天	
10	Al (可溶态) (总量)	P、G	现场过滤加 HNO <sub>3</sub> 酸化至 pH<2 加 HNO <sub>3</sub> 酸化至 pH<2	6 个月	
11	Ba、Be、Ca、Cd、 Co、Cu、Fe、Mg、 Ni、Pb、Sb、Se、 Sn、Zn、Mn	P、G	同 10	6 个月	
12	Th、U	P	加 HNO <sub>3</sub> 至 HNO <sub>3</sub> 的浓度为 1 摩尔/升	6 个月	
13	Cr (六价) (总量)	P/P、G	加 NaOH 至 pH 为 8~9 加 HNO <sub>3</sub> 酸化至 pH<2		当天测定
14	Hg	G	加 HNO <sub>3</sub> 酸化至 pH<2 加 HNO <sub>3</sub> 酸化至 pH<2,并加入 K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 使其浓度为 0.05%	半个月 数月	
15	硬度	P、G	2~5℃冷藏	7 天	
16	酸度或碱度	P、G	2~5℃冷藏	24 小时	最好现场测定
17	二氧化碳	P、G			现场测定
18	溶解氧	G			现场测定
	电极法 碘量法	G	加 MnSO <sub>4</sub> 和碱性 KI 试剂	4~8 小时	现场固定,避免气泡
19	臭氧				现场测定
20	氨氮、凯氏氮、 硝酸盐氮	P、G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2,2~5℃冷藏	24 小时	
21	亚硝酸盐氮	P、G	2~5℃冷藏		立即分析
22	总氮	P、G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2	24 小时	
23	可溶性磷酸盐	G	采样后立即过滤,2~5℃冷藏	48 小时	

续表

序号	测定项目	容器材质*	保存方法	最长保存时间	备注
24	总磷	P、G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2, 2~5℃ 冷藏	数月	
25	F <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup>	P	2~5℃ 冷藏	28 天	
26	总氰化物	P、G	加 NaOH 至 pH>12	24 小时	
27	游离氰化物	P、G	保存方法取决于分析测定方法		
28	溴化物	P、G		28 天	
29	碘化物	P、G	2~5℃ 冷藏	24 小时	
30	余氯	P、G		6 小时	最好现场测定
31	硫酸盐	P、G	2~5℃ 冷藏	28 天	
32	硫化物	P、G	用 NaOH 调至中性, 每升水样加 2 毫升 1 摩尔/升乙酸锌和 1 毫升 1 摩尔/升 NaOH	7 天	
33	硼	P		28 天	
34	COD	P、G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 至 pH<2, 2~5℃ 冷藏	7 天	最好尽早测定
35	BOD <sub>5</sub>	P、G	冷冻	1 个月	最好尽快测定
36	TOC	G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2, 冷冻	4 天	
37	油脂	G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2, 2~5℃ 冷藏	7 天	
38	有机磷农药	G	2~5℃ 冷藏	24 小时	现场萃取
39	有机氯农药	G	2~5℃ 冷藏	24 小时	
40	挥发酚	P、G	每升加 1 克 CuSO <sub>4</sub> 抑制生化作用, 用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2	24 小时	
41	离子型表面活性剂	G	加入三氯甲烷, 2~5℃ 冷藏	7 天	
42	非离子型表面活性剂	G	加入 40%(V/V) 甲醛, 使样品含 1%(V/V) 甲醛, 并使采样容器完全充满, 2~5℃ 冷藏	1 个月	
43	细菌总数		冷藏	6 小时	
44	大肠菌群		冷藏	6 小时	
45	显影剂类	G	加入 1 毫升 0.01% Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> , 2~5℃ 冷藏	4 天	现场固定, 避免气泡
46	苯胺类	G		1 天	
47	硝基苯	G		1 天	
48	砷	P	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 至 pH<2	7 天	

\* G——硼硅玻璃; P——塑料。

## 七、水样管理

(一) 样品采集后, 正确的样品保管能保证使待测组分的变化降到最低, 并能避免装运和分析样品的差错。

(二) 在所有采样和分析程序的全过程中, 从采集的时间起直到数据报出, 保持样品的完整性很重要。正确的链式保管方法能使样品的获得和保管得以自采集开始直到最后处置都有据可查。

(三) 水样采集后, 应在现场即时填写样品登记表, 见表 4-3, 并认真做好采样记录, 一式三份。

(四)现场记录应详尽明确,按表格填写后,未尽事宜应在备注栏内叙述,使非现场人员无需询问便可详知现场采样的各方面情况。

表 4-3 水采样登记表

样品名称	编 号	采样断面及 采样点	采样时间	添加保存剂 种类和数量	监测项目

备注:

采样人员\_\_\_\_\_ (签名),送样人员\_\_\_\_\_ (签名),收样人员\_\_\_\_\_ (签名)

(五)采样记录应使用水不溶性墨水书写,字迹整齐清楚,不随意涂改。严寒季节墨水不易流出时,可用硬质铅笔书写。

(六)现场质控样应详记其采集情况,并记下现场平行样的份数和容量,现场空白样和现场加标样的处置情况。

(七)水样采集完成后应在容器口加贴密封带,密封带应能保证不损毁它便无法打开容器。

(八)样品的标签必须防水并且能牢固地粘贴在每个容器的外面,或放在每个样品容器内(这取决于样品的种类),以防止样品搞错。标签上的内容要有样品编号、保存技术、采集日期和时间、采集地点和采集人的签名。

(九)水样运抵实验室后,收样人员应对照标签和送样单一一核对检查验收,然后在送样单上签名。采样人、送样人和分析室收样人各一份。

(十)样品能迅速分析的项目应立即分析,否则应分类按保存方法归类存放,需冷藏的则放入冰箱内。

恰当的样品管理能保证在采集、装运和分析样品时,使待测组分变化最小,并防止产生错误。表 4-4 列出了推荐的水和废水的分析监测方法,再配合表 3-5 水样采集量及表 4-2 水样的保存技术,这些内容实验人员均应事先了解,以保证样品量、容器、样品保存和所有其它事项均能符合实验室的需要和能力。

表 4-4 推荐的水和废水分析监测方法

序号	项 目	分析监测方法	标准方法	适用范围**
1	pH	玻璃电极法 比色法	GB 6920—86	
2	温度	水温计法	GB 13195—91	-6~41℃,分度 0.2℃
3	浊度	分光光度法	GB 13200—91	最低检测浊度 3 度

续表

序号	项 目	分析监测方法	标准方法	适用范围**
3	浊度	浊度目视比浊法		
4	悬浮物	重量法	GB 11901—89	
5	溶解氧(DO)	碘量法 电化学探头法	GB 7489—87 GB 11913—89	0.2毫克/升<DO<20毫克/升
6	化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> )	重铬酸盐法	GB 11914—89	30毫克/升<COD <sub>Cr</sub> <700毫克/升
7	生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	稀释与接种法	GB 7488—87	2毫克/升≤BOD <sub>5</sub> <6000毫克/升
8	矿物油	重量法 非分散红外法 紫外分光光度法		
9	总铬	高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7466—87	0.004毫克/升<Cr<1.0毫克/升
10	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467—87	0.004毫克/升<Cr <sup>6+</sup> <1.0毫克/升
11	总汞	冷原子吸收分光光度法 高锰酸钾-过硫酸钾消解法 双硫踪分光光度法	GB 7468—87 GB 7469—87	0.1微克/升<Hg 2微克/升<Hg<40微克/升
12	铅	双硫踪分光光度法	GB 7470—87	0.01毫克/升<Pb<0.30毫克/升
13	镉	双硫踪分光光度法	GB 7471—87	1微克/升<Cd<50微克/升
14	锌	双硫踪分光光度法	GB 7472—87	1微克/升<Zn<50微克/升
15	铜	2,9-二甲基-1,10-菲绕啉 分光光度法 二乙基二硫代氨基甲酸银 分光光度法	GB 7475—87 GB 7474—87	0.06毫克/升<Cu<3毫克/升 0.01毫克/升<Cu<2毫克/升
16	钙	EDTA 滴定法	GB 7476—87	2毫克/升<Ca<100毫克/升
17	钙镁总量	EDTA 滴定法	GB 7479—87	>0.05毫摩尔/升
18	铵	蒸馏和滴定法 纳氏试剂比色法 水杨酸分光光度法	GB 7478—87 GB 7479—87 GB 7481—87	0.2毫克/升<N<1000毫克/升 0.05毫克/升<N<2毫克/升 0.01毫克/升<N<1毫克/升
19	硝酸盐氮	酚二磺酸分光光度法	GB 7480—87	0.02毫克/升<N<2毫克/升
20	氟化物	茜素磺酸锆目视比色法 氟试剂分光光度法 离子选择电极法	GB 7482—87 GB 7483—87 GB 7484—87	0.05毫克/升<F<2.5毫克/升 0.05毫克/升<F<1.8毫克/升 0.05毫克/升<F<1900毫克/升
21	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银 分光光度法	GB 7485—87	0.007毫克/升<As<0.5毫克/升
22	氰化物	硝酸盐滴定法 异烟酸-吡啶啉酮比色法 吡啶-巴比妥酸比色法	GB 7487—87	0.25毫克/升<CN<100毫克/升 0.004毫克/升<CN<0.25毫克/升 0.002毫克/升<CN<0.45毫克/升
23	总氰化物	硝酸盐滴定法 异烟酸-吡啶啉酮比色法 吡啶-巴比妥酸比色法	GB 7486—87	0.25毫克/升<CN<100毫克/升 0.004毫克/升<CN<0.25毫克/升 0.002毫克/升<CN<0.45毫克/升
24	挥发酚	4-氨基安替比林分光光度法 溴化容量法	GB 7490—87 GB 7491—87	0.002毫克/升<ArOH<6毫克/升 ArOH>5毫克/升
25	六六六 DDT	气相色谱法	GB 7492—87	γ-六六六>4纳克/升, DDT>200纳克/升
26	亚硝酸盐氮	分光光度法	GB 7493—87	0.003毫克/升<N<0.2毫克/升

续表

序号	项 目	分析监测方法	标准方法	适用范围**
27	阴离子表面活性剂	亚甲蓝分光光度法	GB 7494—87	0.05 毫克/升 < LAS < 0.2 毫克/升
28	苯胺类化合物	N-(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	GB 11889—89	0.03 毫克/升 < ArNH <sub>2</sub> < 1.6 毫克/升
29	苯系物	气相色谱法(GC)	GB 11890—89	液上 GC 法 0.005 毫克/升 < C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> < 0.1 毫克/升 CS <sub>2</sub> 萃取 GC 法 0.05 毫克/升 < C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> < 12 毫克/升
30	凯氏氮		GB 11891—89	N > 0.2 毫克/升
31	高锰酸盐指数		GB 11892—89	0.5 毫克/升 < COD <sub>Mn</sub> < 4.5 毫克/升
32	总磷	钼酸铵分光光度法	GB 11893—89	0.01 毫克/升 < P < 0.6 毫克/升
33	总氮	碱性过硫酸钾消解紫外分光光度法	GB 11894—89	0.05 毫克/升 < N < 4 毫克/升
34	苯并[a]芘	乙酰化滤纸层析荧光分光光度法	GB 11895—89	苯并[a]芘 > 0.004 毫克/升
35	游离氯和总氯	N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法 N,N-二乙基-1,4-苯二胺分光光度法	GB 11897—89 GB 11898—89	0.03 毫克/升 < Cl <sub>2</sub> < 5 毫克/升 0.03 毫克/升 < Cl <sub>2</sub> < 5 毫克/升
36	硫酸盐	重量法, 火焰原子吸收法	GB 11899—89 GB 13196—91	10 毫克/升 < SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> < 5000 毫克/升
37	氯化物	硝酸盐滴定法	GB 11896—89	10 毫克/升 < Cl < 500 毫克/升
38	痕量砷	硼氢化钾-硝酸银分光光度法	GB 11900—89	0.4 微克/升 < As < 12 微克/升
39	硒	2,3-二氨基萘荧光法	GB 11902—89	Se > 0.25 微克/升
40	色度		GB 11903—89	
41	钾和钠	火焰原子吸收分光光度法	GB 11904—89	0.05 毫克/升 < K < 4 毫克/升 0.01 毫克/升 < Na < 2 毫克/升
42	钙和镁	原子吸收分光光度法	GB 11905—89	0.1 毫克/升 < Ca < 6 毫克/升 0.01 毫克/升 < Mg < 0.6 毫克/升
43	锰	高碘酸钾分光光度法	GB 11906—89	0.02 毫克/升 < Mn < 3 毫克/升
44	银	火焰原子吸收分光光度法 镉试剂 2B 分光光度法 3,5-二溴-PADAP 分光光度法	GB 11907—89 GB 11908—89 GB 11909—89	0.03 毫克/升 < Ag < 5 毫克/升 0.01 毫克/升 < Ag < 0.8 毫克/升 0.02 毫克/升 < Ag < 1 毫克/升
45	镍	丁二酮肟分光光度法 火焰原子吸收分光光度法	GB 11910—89 GB 11912—89	0.25 毫克/升 < Ni < 10 毫克/升 0.2 毫克/升 < Ni < 5 毫克/升
46	铁和锰	火焰原子吸收分光光度法	GB 11911—89	0.03 毫克/升 < Fe < 5 毫克/升 0.01 毫克/升 < Mn < 3 毫克/升
47	铜、锌、铅、镉	原子吸收分光光度法	GB 7475—87	0.05 毫克/升 < Cu < 5 毫克/升 0.05 毫克/升 < Zn < 1 毫克/升 0.2 毫克/升 < Pb < 10 毫克/升 0.05 毫克/升 < Cd < 1 毫克/升
48	硫化物	对氨基二甲基苯胺光度法 碘量法 离子选择电极法		0.02 毫克/升 < S <sup>2-</sup> < 0.8 毫克/升 S <sup>2-</sup> > 1 毫克/升 0.2 毫克/升 < S <sup>2-</sup> < 1000 毫克/升
49	甲醛	乙酰丙酮光度法 变色酸光度法	GB 13197—91	0.05 毫克/升 < HCHO < 3.2 毫克/升 0.1 毫克/升 < HCHO < 3.3 毫克/升



续表

序号	项 目	分析监测方法	标准方法	适用范围**
50	三氯乙醛	气相色谱法 吡唑啉酮光度法		0.02 微克/升 < Cl <sub>3</sub> CCHO < 5.6 微克/升
51	硝基苯	还原-偶氮光度法 氯代十六烷基吡啶光度法 气相色谱法	GB 13194—91	ArNO <sub>2</sub> > 0.2 毫克/升 0.1 毫克/升 < α-TNT < 70 毫克/升 ArNO <sub>2</sub> > 0.12 微克/升
52	总有机碳	燃烧氧化-非分散红外吸收法	GB 13193—91	0.5 毫克/升 < TOC < 400 毫克/升
53	六种特定多 环芳烃	高效液相色谱法	GB 13198—91	
54	阴离子洗涤剂	电位滴定法	GB 13199—91	

\* 推荐的水和废水分析监测方法选自我国的国家标准(GB)和国家环保局组织编写的《水和废水监测分析方法》(第三版)。

\*\* 适用范围多指未经稀释的水样而言,经稀释的水样的测定范围可另行估算。

## 第二节 固体样品的保存、处理和 QA/QC

### 一、沉积物样品的保存和处理

(一)沉积物样品采集后按表 4-5 填写登记表,对应样品标签进行登记。样品运抵实验室后,由收样人员对照核实签名验收。

表 4-5 沉积物样品登记表

序 号	断 面	层 次	瓶 号	箱 号	采样日期	监测项目	备 注
1							
2							
3							
4							
5							
6							
7							
8							
9							
10							
11							
12							
13							
14							
15							
16							

(二)沉积物样品应在低温下,最好是冷藏条件下,运回实验室。实验室收到样品后即将其

摊开放在白色塑料盘(或搪瓷盘)上,置于透气干净的室内风干,注意避免落入尘埃,必须挂好标签,以免弄混。如样品放置时间较长,则应在-20~-40℃的冷冻柜中保存。

(三)一般监测项目如总汞、有机汞、铜、铅、锌、镉、铬、砷和硒等都必须用风干样品进行测定,不能用曝晒和高温烘烤的方法处理样品。当待测组分为易挥发或易发生各种变化的污染物(如硫化物、农药及其它有机污染物)时,可在离心分离脱水后,立即取样进行分析,并同时测定水分,对结果加以校正,或加适当化学固定剂后于低温保存。处理含有对光、热、空气不稳定的污染物的样品或吸水性很强的样品时,可采用真空冷冻干燥。对油类等有机污染物可采用无水硫酸钠脱水。

(四)沉积物的采样和处理方法如表 4-6 所示。

表 4-6 沉积物的采样和处理方法

测定项目	采样	处理
颗粒度	采集在玻璃或塑料容器内	样品在 4℃ 下冷藏,保存期 6 个月。样品在分析前不能冷冻或烘干
总固体,水分	采集在玻璃或塑料容器内	应冷冻保存,可保存 6 个月
总挥发性固体	采集在玻璃或塑料容器内	应冷冻保存,可保存 6 个月
总有机碳	采集在玻璃或塑料容器内	冷冻可保存 6 个月。样品不应在过高的温度下融解
BOD	采集在玻璃或塑料容器内	应立即分析。如需延缓,则于 4℃ 冷藏可保存 7 天。样品应保持其现场湿度,并应阻止与空气接触,以减少氧化。冷藏样品在分析前应升温到 20℃
COD	采集在玻璃或塑料容器内	同上。分析前不必升温到 20℃
油脂	采集在广口玻璃瓶内。样品容器应在上方留出顶空,以供加酸和混合或凝固过程的膨胀之用	如 24 小时内不能进行分析,可在 80 克(湿重)样品中,加 1 毫升浓盐酸保存样品,在 4℃ 下可保存 28 天,必须保持其现场湿度
硫化物	采集在玻璃或塑料容器内。样品应尽快从采样器中取出,使尽量少于空气中暴露	应尽快分析。保存时加 1 摩尔/升醋酸锌并旋摇混合物,于 4℃ 暗处保存,可保存 7 天,应尽量少与空气接触,并保持样品潮湿,尽量减少氧化作用
优先监测金属污染物	和水样相同	贮存于干净容器中,于 -20℃ 贮存保存期为 6 个月(汞除外,为 30 天)
优先监测有机污染物	测可萃取化合物的样品收集在 240 毫升的广口玻璃瓶中,测挥发性物质的样品收集于 40 毫升玻璃容器中,容器上部不留顶空	4℃ 暗处贮存,或置于冰上或冰冻到萃取为止。可萃取有机物应在萃取后 40 天内分析。挥发性物质保存期为 14 天

(五)沉积物的样品可按下述方法制备

1. 要选择通风良好、干燥而干净的实验室风干样品。室内摆好样品架,并按样品的多少准备搪瓷盘,最好是白色塑料盘。样品盘先用洗涤剂刷洗干净,清水漂洗后,用稀硝酸浸泡一定时间,再依次用清水和蒸馏水漂洗干净、晾干。在盘的外壁贴(或挂)好标签。标签的内容要与样品瓶(袋)一致,要用防水墨水笔(或铅笔)填写。

2. 按顺序将样品分别倒入盘中(一个盘只能装一个样品),残留在样品瓶中的样品用干净的玻璃棒挑入盘中。拣出石块、贝壳和杂草等杂物,将样品在盘中摊成均匀的薄层。检查盘

与瓶的标签是否一致。将盘放在样品架上令其自然风干。要防止阳光直射和尘埃落入,在风干过程中还要定期翻动,并将大块样品捣碎。

3. 将风干样品摊在有机玻璃板上,用有机玻璃棒压碎,再一次剔除砾石和动植物残体。过 40 目筛,弃去筛上的筛余样品。将筛下样品用四分法缩分抽样,得到所需重量的样品。样品重量可根据监测项目要求而定。

4. 将缩分抽取的待分析样品置于玛瑙研钵(或玛瑙碎样机)中(不能用其它材质的研钵)进行手工或机械研磨,使样品全部通过 100 目筛。分析重金属的样品只能用尼龙式塑料筛,不能用金属网筛。环境分析用样品过 100 目筛即可,供其他分析用的样品可通过 150~200 目孔筛。对汞、砷等易挥发元素、低价铁和硫化物,样品不可用碎样机粉碎,且仅通过 80 目筛。

5. 把过筛的样品反复搅拌均匀,放入预先清洗并烘干、冷却的棕色磨口玻塞瓶中。盖紧瓶塞,贴上填写好的标签,放在阴暗处,尽快分析。不能立即分析的应冷冻保存。标签内容应与原样品瓶及样品盘上标签相同,增加制备日期和监测项目两项内容。

6. 将四分法抽样后剩余的样品另外装入具磨口塞的广口玻璃瓶(或带盖塑料瓶)中送样品库保存。

7. 从每批待测样品中称取 3~5 份测定水分。根据每个样品的水分含量,计算每批样品的水分平均含量。

## 二、悬浮物样品的保存和处理

悬浮物样品也需要冷藏运输,注意避免悬浮物从滤膜上脱落。

测汞的悬浮物样品只能用风干后的样品分析,其他重金属成分可用 60~100℃烘干恒重后的样品分析。

### 第三节 样品运输的 QA/QC

样品采集后,除部分水质样品需在现场进行某些项目的测定外,大部分都要运回实验室进行分析。在运输过程中,必须保证样品的完整和清洁。

一、样品装运前必须逐件与样品登记表、样品标签和采样记录进行核对,核对无误后分类装箱。

二、塑料容器要拧紧内外盖,贴好密封带。

三、玻璃瓶要塞紧磨口塞,然后用细绳将瓶塞与瓶颈拴紧,或用封口胶、石蜡封口,需测油脂的水样不能用石蜡封口。

四、为防止样品在运输过程中因震动、碰撞而导致损失或沾污,最好将样品装箱运送。装运箱和盖都需用泡沫塑料或瓦楞纸板作衬里和隔板。样品按顺序装入箱内。加箱盖前要垫好塑料膜,再在上面放泡沫塑料或干净的纸条,使箱盖能适度地压住样品瓶。

五、需冷藏的样品,应配备专用隔热容器,放入致冷剂,将样品置于其中保存。

六、细菌和溶解氧监测用的样品要用泡沫塑料等软物填充包装箱,以免振动和曝气,并要求冷藏运输。

七、冬季应采取保温措施,以免冻裂样品瓶。

八、柱状沉积物岩芯样品也需用软物填箱,避免震断、震碎,搞混层次。

九、应在液体样品的装运容器侧面贴上“此端向上”的标签,以保证运输中容器的直立;“易碎——玻璃”的标签除并列粘贴外,还应在箱顶上粘贴,以保证样品的完整并避免过度摇

动。

样品运输时必须有专人押运。样品交实验室时,送样人和收样人都必须在样品登记表上签名,以示负责。送样单和采样记录应由双方各保存一份。

#### 第四节 采样安全

在采样过程中,工作人员的安全和设备安全等是采样 QA/QC 的重要环节。

##### 一、水质采样的安全要求

(一)参加采样的人员必须身体健康,有常发性精神病、循环系统疾病的人员不得参加。采样人员中,必须配备一定数量熟悉水性的成员。船工必须熟悉水性、航道情况并有航行经验。

(二)采样船上必须配备救生圈、救生水和救生索。船上人员每人一件救生衣,采样时要穿戴好。

(三)船上要配备保健药箱,在大江大河采样时要配备 1~2 名医护和救生人员。

(四)采样时要考虑气候条件:

1. 在预定采样日期,如果遇到六级以上大风、大雨或暴雨、洪水等恶劣气候条件,不要采样,可更改采样时间。

2. 在大风、大浪和洪水等恶劣条件下,如果必须采集代表这些条件的样品,一定要用稳定性好的大吨位船只。采样断面之间的距离较远,不得不用小船采样时,小船需用汽车运载至采样断面,要避免在危险情况下划行。

(五)采样人员自行划船采样,必须经过专门训练,并且要熟悉水性。小船采样严禁超员超载。

(六)需要破冰采样的地方,要预先小心地检查薄冰层的位置和范围,作好标志。行走和采样时,人员不宜太多,并且要适当分散。要有专人做监视工作,防止采样人员掉进冰窟内。流冰期采样,岸上必须有人监护。

(七)需要潜水采样时,要配备好潜水装备。潜水装备要经常保养,预先检查,确保其使用安全可靠。

(八)在采样过程中,要注意防止采样船在大商船、客船、捕鱼船通过时受碰撞或被波浪冲击而发生事故。采样船要悬挂信号旗,以示采样工作正在进行中。

(九)在浅水中涉水采样时,不能赤身下水,要穿好防水裤,在血吸虫病区更应十分注意。水深到胸口处时,不允许涉水采样。水流较急时,要系好救生索。在各种情况下涉水采样,都必须十分谨慎,防止陷入淤泥、暗坑中或发生其它事故。

(十)在较小河流中用橡皮船采样时,必须在河两岸设置固定点固定软绳,船上还需有人拉绳随时做好保护。

(十一)采样船只航行时,要注意避开礁石、漩涡等障碍物,以免发生危险。

(十二)采样时不允许游泳,更不允许在采样点处游泳,防止搅起沉积物影响采样质量。

(十三)采样过程中必须注意不要接触有毒的植物,以防止意外事故的发生。

(十四)在具有腐蚀性、高温、有毒(包括病毒性)、可燃性物质的水域采样或在排污口及排污口附近采样时,必须配戴防毒面具或防毒口罩、橡皮手套、安全工作服、工作帽、围巾和胶鞋等,以防有毒气体、有毒物质通过呼吸器官和皮肤进入体内或造成人身伤害。

(十五)采集地下水水样时,必须注意沿途的溶洞和暗沟。在岩洞中采集地下水水样时要配

备手电筒、火把等照明工具,并要防止被地下热水烫伤。在大井、深井上采样时,要注意监护,防止掉入井中,并防止中毒事件发生。系采样器的绳索要预先检查是否牢固。

## 二、采样设备的安全操作要求

(一)登船用的跳板要安全可靠、平稳、不过长、适于将较重设备杠载上船。船只应尽量在岸边停靠。

(二)大型设备(如绞车等)要在船上固定,并且必须配备木底座。安装时,用铁丝或螺栓将其紧固在船舷或甲板的专用底座上,使之端正平稳,防止倾斜。采泥器、采水器必须紧固在船舷或平放在甲板上,不允许悬空吊挂在船外的水面上。

(三)各种采样设备要按规定的操作方法进行操作。采样前要认真检查设备的各个部位是否牢固,转动部分要合理添加润滑油,以保证运转灵活。

(四)采样时,必须同时有两人以上进行操作,以防意外事故的发生。

(五)采样船只启动或正在航行时不得采样,也不能吊水,必须在船只停稳后方可采样或吊水。

(六)操作绞车、采泥器和采水器的人员必须戴手套。绞车提升或下降时,非操作人员不得站在绞轮旁边,以免碰伤。

(七)采样设备出现故障时,要在甲板上处理,不得悬于水面处理,以防人员、设备或零件、工具掉入水中。

(八)采样设备不能伸出船体外面。采样时需要伸出船体外的设备,采样后必须将其转移至船体内,以免船只靠岸或挨近其它船只时损坏设备和船体。采样船只开动时,人不能站在船边,要站在船舷内。人员不应任意在船舷边走动,以防不慎落入水中。

(九)需在河岸上安装的设备,要避开容易被洪水淹没或容易损伤设备的地方,要选择安全可靠处安装。

(十)在船上使用化学药品和试剂时,必须遵守化学药品的安全使用规则。

(十一)船上堆放容器、样品、药品的地方要选在通风阴凉处,避免日晒,要备塑料布或帆布覆盖,防止雨淋。

(十二)在一艘船上进行多种专业综合采样时,必须有统一的总指挥,各专业组要有负责人。在任一个采样点采样将要结束时,各专业组负责人必须向总指挥汇报进度和采样结果。必须待各专业组全部采样完毕,一切设备清洗干净,复位固定好并备足清水以后,总指挥方可发令开船。

## 三、采样设备的安全运输

(一)大型设备(如绞车等)必须分拆成组件装车,以免重量太大,搬运困难和不安全。

(二)各种设备应装箱运输。没有装箱的设备,在车上要设木头障碍或用绳索固定,以避免滚动碰撞。

(三)设备装运和卸车时应有专人清点登记,防止丢失。

编写人:湖南省环境监测中心站 李 健  
北京市化工研究院分院 尹 洵  
湖南省环境监测中心站 胡冬严

## 第一篇 主要参考文献

1. 国家环保局:环境监测技术规范,1986。
2. ISO 5667/1-1980 Water Quality—Sampling, Part 1: Guidance on the Design of Sampling Programmes.
3. EPA Handbook for Sampling and Sample Preservation of Water and Wastewater, EPA 600/4-82-029,1982.
4. 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会:水和废水监测分析方法(第三版),中国环境科学出版社,1989。
5. 国家环保局:重点污染源监测暂行技术要求(废水部分),1991。
6. 联合国世界卫生组织:全球环境监测系统水监测操作指南,中国医学科学院卫生研究所译,1979。
7. 国家环保局:《环境质量报告书》编写暂行规定,1991。
8. 国家环保局《污染源统一监测分析方法》编写组:污染源统一监测分析方法,技术标准出版社,1983。
9. 国家海洋局:海洋污染调查暂行规范,1979。
10. 水利电力部水利司:水文测验手册,第二册,泥沙颗粒分析和水化学分析,水利电力出版社,1975。
11. 水利电力部水利司:水文测验试行规范,水利电力出版社,1975。
12. K·E·比契叶娃著,彭立江译:水文地球化学,地质出版社,1981。
13. 美国环境保护局辛辛那提环境监测与支持研究所著,中国医学科学院卫生研究所、中国医学科学院环境卫生监测站译:水和废水实验室中分析质量控制手册,1979。
14. 李健等编著:水环境背景值的研究及实例,中国环境科学出版社,1989。
15. 长江水环境化学元素研究系列专著编辑委员会:水环境化学元素研究方法,湖北科学技术出版社,1992。
16. 美国梅特卡夫和埃迪公司著,秦裕衍等译:废水工程处理、处置和回用,第二版,化学工业出版社,1986。
17. 梅崎芳美著,全浩译:矿山工厂排水分析,中国建筑工业出版社,1974。
18. 美国环境保护局编,章亚麟等译:海洋监测质量保证和质量控制,中国环境科学出版社,1989。
19. 北京市市政设计院主编:给水排水设计手册,第六册,室外排水与工业废水处理,中国建筑工业出版社,1974。
20. 国家环保局开发监督司编著:环境影响评价技术原则与方法,北京大学出版社,1992。
21. 奚旦立等编:环境监测,高等教育出版社,1987。
22. 黄玉凯:环境监测管理与技术,3(2),50—56,1991。
23. 吴忠勇等编著:环境监测综合技术概论,中国环境科学出版社,1992。
24. GB 12997—91 采样方案设计技术规定。
25. GB 12998—91 采样技术指导。
26. GB 12999—91 样品的保存和管理技术规定。

# 第二篇 水质监测实验室基础

## 第五章 分析仪器

### 第一节 一般注意事项

分析仪器是实验室中为分析结果提供原始测量数据的设备。为了保证分析结果的可靠,需要对分析仪器进行正确的维护,以保证仪器的优良性能,同时要正确操作,以保证结果的准确可靠。

#### 一、验收

##### (一)开箱清点

###### 1. 开箱前的准备

在定购的仪器到货之前,应充分作好技术上和实验室的准备。验收人员应对仪器性能有充分了解,并仔细阅读有关资料。安放仪器的实验室应符合仪器要求的技术条件。这些条件一般包括实验室的温度、湿度、电源的负荷及电压的稳定情况,仪器运转所需要的附属设施,如实验台、钢瓶、冷却水、通风或空调设备,以及调试仪器所需的试剂等。

###### 2. 开箱

仪器到货时,应放置在合适的地点并仔细检查包装箱外部,确认仪器在运输过程中没有破损。如果包装箱有明显破损如摔破、摔散或撞坏等,应在有关部门作出见证后,通知厂家,然后再行开箱。

###### 3. 清点

开箱后应根据定货合同、装箱清单以及仪器应带的标准附件,逐一清点包装箱内的物品,检查装箱清单与物品是否相符,物品是否与定货合同一致。

##### (二)安装调试

###### 1. 准备工作

在安装和调试仪器之前,调试人员应认真阅读仪器说明书的有关章节,并对照仪器说明书中有关仪器安装、运转的要求条件,对实验室进行检查。按照仪器调试步骤,准备所需的试剂和用具。

如果是进口仪器,要按规定的索赔期限在索赔期内完成验收工作。

###### 2. 安装和调试

应严格按照仪器说明书进行安装和调试,并按说明书提供的方法或其他适当的方法检验仪器的各项指标是否符合要求。如确认仪器有质量问题,应与生产厂家联系。进口仪器要在索赔期内通过商检部门向国外厂商提出索赔。

###### 3. 验收报告

验收报告应包括:仪器及附件清点情况;调试验收的原始记录及结果;出现的问题及解决

的方法;其他必要的事项。

## 二、操作使用

操作人员在使用仪器之前应仔细阅读操作说明书,并对仪器各部分有一定程度的熟悉。还应知道哪些操作可能损伤仪器,在使用中应绝对避免,要遵照仪器说明书进行操作。

仪器用后要作记录。记录内容应包括使用仪器的条件、使用时间、所分析样品及化合物的种类、有无异常现象发生等。

## 三、仪器的维护和管理

### (一)定期维护

在仪器使用期间,应按照验收时达到的指标(至少包括检出限及重复性)定期进行检验。按照说明书的要求进行维护。每次检验应有记录。

### (二)仪器技术档案

仪器到货即应建立仪器技术档案,内容应包括:定货合同;使用和维修说明书(原本归档,平时使用复制本);验收报告;使用情况及累计使用时间记录;定期检验记录;仪器故障及检修记录;仪器的易损或消耗性部件的更换记录等。

## 第二节 天平和砝码

### 一、概 述

天平和砝码是监测实验室中必备的质量计量基准。监测分析工作者必须熟悉天平和砝码的正确使用与维护。称量的准确度对分析结果的正确性有极大的影响。

在称量技术方面,除传统的“杠杆加刀口”式原理外,还发展了新的衡量原理。目前已经得以应用的有磁悬原理和石英振荡原理。在宇宙航行方面,已设想在物体失重的状态下使用质量运动的力学原理进行称量,如惯性秤。

为加快称量速度,是在天平上引入现代化电子自动控制技术,利用位移传感器把得到的横梁偏转位移转化为电信号,经放大器放大后,反馈于自动补偿器中,产生平衡力矩,使由质量差引起偏转的横梁恢复平衡,通过电子显示器直接将电信号给出示值,也可以将其输入电子计算机作进一步处理。另一种方法,常在精密天平上附设预称机件,把称量分为粗称和精称两步进行,以减少选择砝码的时间,提高称量速度。

为减小各种称量误差,各国还致力于改进原器天平,力求提高称量精度。

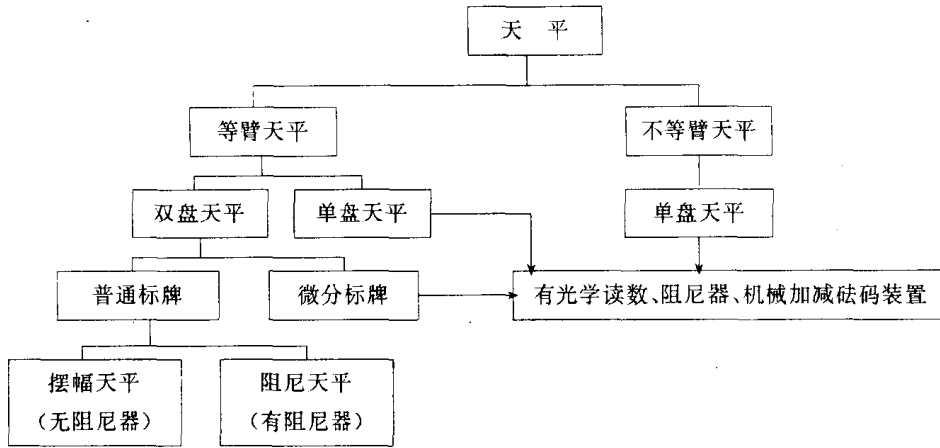
本节仅以我国监测实验室普遍使用的国产双盘阻尼电光天平 TG 328A 和 TG 328B 为例,介绍天平的计量性能及常见故障的简单调修。

## 二、天平的分类与分级

### (一)天平的分类

按天平的结构特点可将天平分为等臂与不等臂两大类。





(二)天平的分级

按天平的精度,以其名义分度值与最大载荷的比值分为 10 级,如表 5-1。

表 5-1 天平精度级别

精度级别	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
名义分度值与最大载荷之比	$1 \times 10^{-7}$	$2 \times 10^{-7}$	$5 \times 10^{-7}$	$1 \times 10^{-6}$	$2 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$2 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$

考虑到天平分度值与示值变动性间的关系,规定出各级天平的示值变动性不得大于其微分标牌的一个分度值。因此,当知道天平的级别和分度值时,就可以知道它的最大载荷;知道了天平的级别及其最大载荷,也可算出其分度值。

例 某实验室所用分析天平的最大载荷为 200 克,分度值为 0.1 毫克,该天平的精度为:

$$0.0001/200 = 5 \times 10^{-7}$$

属三级天平(通常称为万分之一天平)可以准确称量至 1 克的万分之一。

环境监测实验室常用的 TG 328A 和 TG 328B 均属此类。

三、天平的计量性能指标

天平的不等臂性、示值变动性及灵敏性是它的三项基本计量性能,其各项性能的质量指标如表 5-2。

表 5-2 各级天平的计量性能指标

允 差 精度级别	计量性能	示值变动性,分度	标 牌 分 度 值				横梁不等臂性,分度				骑码标尺、链条标尺称量误差,分度		
			具有阻尼器的微分标牌天平,分度				普通标牌天平,毫克		具有阻尼器的微分标牌天平			普通标牌天平	
			使用中		修理后		空载与全载之差	左盘与右盘之差	使用中	修理后		使用中	修理后
			空载与全载之差	左盘与右盘之差	空载与全载之差	左盘与右盘之差							
1~3	1	±2	空载时		±1	2	$\frac{1}{8}$		9	3	6	3	1
4~6			全载时				$\frac{1}{5}$						
7~10			+2 -1				$\frac{1}{3}$						

- 注:1. 具有阻尼器的微分标牌天平的分度值误差,以微分标牌零位至正式分度末位时的摆幅计;普通标牌天平的分度值误差,以最大实际分度值计。普通标牌天平的实际分度值不得大于其名义分度值。  
 2. 分度值不大于 0.001 毫克的天平,其骑码标尺称量误差不大于 2 分度。  
 3. 安设微读机构的天平,若示值变动性不大于该机构的 1 分度,并且其余计量性能也符合与此机构分度值相应的比例关系时,天平的精度可按微读机构的分度值计算。

## 四、天平的检定

### (一)外观检查

1. 天平的外形应光洁整齐,无粗糙裂纹和明显的疵点。
2. 天平水平脚应保证天平放置平稳,螺丝和螺母的松紧配合适度,旋动自如,便于调整水平。
3. 天平外罩严密,前门和两侧边门启闭轻便灵活。
4. 制动器运作平稳,不使任何部件产生震动。开启天平时不得发生横梁扭动、带针、耳折(包括吊耳倾侧和脱耳)以及秤盘持续摇晃等现象。关闭天平时不跳针,托盘举升高度适当,吊耳和秤盘弓梁不倾侧。
5. 天平各刀的刀刃不得有崩缺、毛刺、凹凸不平齐的缺陷。各刀刃与刀承间均应保持一定宽度的间隙。中刀间隙必须大于两个边刀的间隙,以便开启天平时使两侧边刀先承重,保护中间刀刃。
6. 刀刃应垂直紧固在杠杆上。三个刀刃相互平行,刃口平直,两端面与刃口成  $70\sim 80^\circ$  夹角,光洁度不低于 6 级,刀刃和刀承的接触部位不小于刀承全长的  $2/3$ 。
7. 微分标牌的刻线应均匀清晰,指针和分度线重合部分不应超过分度线的宽度。天平指针的摆动应能超过标牌两侧末端分度线并有限位装置。指针应深入最短分度线的  $3/5\sim 4/5$ ,与微分标牌相距不得大于 1.5 毫米。微分标牌的读数光源应在刀和刀承接触前接通。调零杆应运动灵活,且不得有自动位移现象。
8. 具有机械加减砝码装置的天平,不得有挂码不落槽、擦靠和挂码架晃动的现象。
9. 新购或修理后的阻尼天平开启后,指针摆动不得超过 4 次(两个周期)即应静止;无阻尼天平空载和全载的摆动衰减比均不得小于 0.8。

### (二)计量性能检定

#### 1. 检定程序

各级天平计量性能的检定程序如表 5-3。

表 5-3 天平计量性能检定程序

程序	砝 码		读 数				平衡位置	备 注
	左	右	1	2	3	4		
1	0	0					$L_1$	
2	r	0					$L_2$	
3	$P_1$	$P_2$					$L_3$	
4	$P_2(+k)$	$P_1(+k)$					$L_4$	
5	$P_2(+k)+r$	$P_1(+k)$					$L_5$	
6	0	0					$L_6$	
7	0	r					$L_7$	
8	$P_1$	$P_2$					$L_8$	

续表

程序	砝 码		读 数				平衡位置	备 注
	左	右	1	2	3	4		
9	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub> (+r)					L <sub>9</sub>	
10	0	0					L <sub>10</sub>	
11	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>					L <sub>11</sub>	
12	0	0					L <sub>12</sub>	
13	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>					L <sub>13</sub>	
14	0	0					L <sub>14</sub>	
15	P <sub>1</sub>	P <sub>2</sub>					L <sub>15</sub>	

- 注：① P<sub>1</sub>、P<sub>2</sub> 为两个等量砝码。  
 ② r 为游码，测定标牌分度用。  
 ③ k 为小砝码。  
 ④ 平衡位置为各次读数的均值。

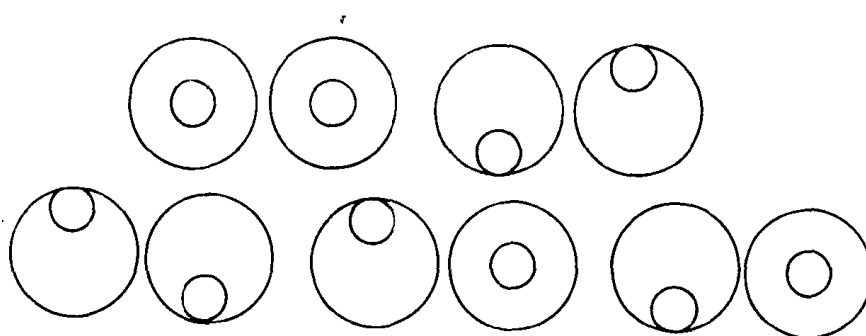


图 5-1 秤盘上的砝码位置

1~3 级天平按程序 1~15 进行检定；4~6 级天平按程序 1~11 进行检定；7~10 级天平按程序 1~9 进行检定。

检定时将一对等量砝码置天平盘上进行称量，其位置如图 5-1 所示。砝码移动的范围约为盘半径的 1/3。检定标牌分度值所用游码(r)的计量，对微分标牌天平应能使标牌自零位移至其分度的末位，对普通标牌天平应使平衡位置的改变不小于 3 个分度。游码的误差不得大于被检天平标牌分度值的 1/2。

按表 5-3 中所得平衡位置计算被检天平的标牌分度值。计算公式如下：

(1) 天平空载时左盘的分度值

$$S_{01} = \frac{r}{|L_2 - L_1|}$$

(2) 天平空载时右盘的分度值

$$S_{02} = \frac{r}{|L_7 - L_6|}$$

(3) 天平全载时左盘的分度值

$$S_{P1} = \frac{r}{|L_5 - L_4|}$$

(4) 天平全载时右盘的分度值

$$S_{P_2} = \frac{r}{|L_4 - L_3|}$$

2. 不等臂性

理论上要求等臂天平的两臂应等长；不等臂天平的两臂长度应有固定的比例。由于受制造工艺和技术水平的限制，以及装配应力变更等的影响，致使天平两臂比例关系有所改变。因而，等臂天平的两臂并非绝对相等。

(1) 不等臂性误差 可用下列公式计算。

$$r = \pm \frac{k}{2\bar{S}_p} \pm \left( \frac{L_3 + L_4}{2} - \frac{L_1 + L_6}{2} \right)$$

式中 k —— 所用小砝码的质量，克；

$\bar{S}_p$  —— 天平全载时左、右两盘分度值的均值；

$$\bar{S}_p = \frac{S_{P_1} + S_{P_2}}{2}$$

① 当小砝码 k 加于左盘时，则  $\frac{k}{2\bar{S}_p}$  取“+”值，即右臂较长；小砝码 k 置于右盘时，则  $\frac{k}{2\bar{S}_p}$  为“-”值，表示左臂较长。

② 若两个等量砝码  $P_1$ 、 $P_2$  交换后不需添加小砝码 k，则上述公式括号中的差数取“+”值，表示右臂较长；反之则括号中差数为“-”值，表示左臂较长。这项规定适用于标牌的零点位于右方或居中而左+、右-，指针向下的天平。如果零点位于左侧或居中而左-、右+，则括号中差数为“+”值时，即表明左臂较长，括号前应取“-”号。

(2) 不等臂性的产生原因及其调修 主要有以下各点。

① 刀或刀盒的固定螺栓未拧紧，或使用后发生松动。可将螺栓紧固。

② 温度可使横梁臂改变，这是引起不等臂的重要原因。例如两臂受热不均，使受热的一臂增长，或两臂的热胀系数不等，受热后臂长的变化不同；抑或由于刀的各个固定螺栓热胀系数不同，受热后迫使刀产生位移而改变臂长。因此，使用天平时应注意避免温度的影响。

③ 对机械结构不良、制造工艺粗糙、技术水平不高等原因所致的不等臂性误差过大，则需请计量部门进行调修。

3. 示值变动性

示值变动性是天平在相同条件下多次称量同一物体所得结果之间的一致性程度。

(1) 示值变动性计算 根据天平检定测得的平衡位置(1~3级天平为5次，4~6级天平为3次，7~10级天平为2次)，按以下公式计算空载和全载时的示值变动性  $\Delta_0$  及  $\Delta_r$ 。

$$\Delta_0 = L_{0max} - L_{0min}$$

$$\Delta_r = L_{rmax} - L_{rmin}$$

(2) 示值变动的原因及其调修 主要有以下各点。

① 温度变化可引起机械结构的微小变动而产生平衡失调。天平两臂受热不均，或天平受外界不均匀辐射影响都能影响示值变动。

② 天平外罩不严或操作时门未关紧，受外部气流影响使其不易静止而表现为示值变动。

③ 外界震动能引起刀口和刀承接触发生瞬时变动，或刀在刀承上颠簸使天平摆动异常而发生示值变动。

④ 环境湿度大使刀与刀承附一薄层水汽而增大刀在刀承上的阻力。

⑤ 环境洁净度差,刀与刀承上布有纤尘或其他污物既增大摩擦阻力,有时又会引起天平的摆动异常而导致示值不稳。

⑥ 天平的刀与刀承配置状态不理想,操作时会出现明显的“四角误差”。刀与刀承配置状态不好常表现为刀口和刀承的加工精度不高,刀刃有缺损、毛刺,三个刀刃互不平行,刀或刀盒在横梁上固定不牢而发生微小位移等。有此情况则需改善其配置状态,或作相应零件的调换处置,以减小示值变动性。

⑦ 当发生横梁上零部件(平衡螺丝、重心砣、指针和微分标牌等)固定不好而影响示值变动时,应仔细查找松动部件,及时紧固之。

⑧ 天平底脚螺丝与螺母配合不当,在受外界震动或进行启闭天平、升降托盘、交换砝码等操作时,所加外力能使天平的水平状态发生变化,致使天平示值产生变动。遇有此类现象发生时,应及时紧固螺丝、调整水平,并注意操作轻稳,避免示值变动。

#### 4. 灵敏性

天平的灵敏性是对其秤盘上物体质量改变时的反应能力。天平能反应的质量变化量越小则其灵敏性越好,亦即天平的灵敏度越高。双盘阻尼电光天平的灵敏性由指针偏斜(反应在微分标牌上的读数偏移)决定。

(1) 灵敏性指标 对双盘阻尼电光天平而言,使用中的这种天平,当在秤盘上放置 10 毫克砝码时,指针偏移的停点反应在微分标牌上的 10 毫克刻度线与投影屏上的标线误差不得大于 2 个分度值即在  $10 \pm 0.2$  毫克范围内;空载时不超过 +2、-1 个分度。全机械加码的微分标牌为双向刻度的,则需在两臂上核查,误差不得大于 2 个分度;使用中的天平,误差不得大于 4 个分度。

(2) 影响天平灵敏性的原因及其调修 就天平结构而言,臂长、横梁的质量、重心矩、游码和标尺读数系统等都能影响天平的灵敏性。臂长增加则灵敏性降低;重心升高、指针加长、光学系统放大倍数扩大都可提高天平的灵敏性。

已投入使用的天平,上述各条件已基本固定,只有通过升降重心调节其灵敏度。灵敏度过大时可降低重心砣;灵敏度过小则需升高重心砣。对全机械加码天平,应检查其两侧灵敏度是否相等并符合要求。不相等则表示指针和横梁两侧的夹角不等,需加以调整。

调整天平灵敏度的整个过程中必须注意重心砣位置改变会影响横梁两端的平衡而使停点偏移。发生这种现象时,应调节平衡螺丝使其恢复平衡,然后再调灵敏度,如此反复调节,直至达到所需灵敏度。

当中刀刃高于或低于两侧边刀刃连线,三个刀刃不在同一平面而影响天平的灵敏度时,如果空载灵敏度较大,即需升高一边刀盒(将固定螺丝旋入);如果空载灵敏度较小,则应降低一边刀盒(将固定螺丝旋出)。

#### (三) 检定结果的处理

天平经检定后,各项指标均能满足要求时即可继续使用。对于确认不符合原精度级别指标要求的天平,则应给出其分度值(空载和全载)、示值变动性及横梁不等臂性的实际值。当确认被检天平不能满足使用要求时,应进行检修,并力求修复至原有水平。无法修复的天平可作精度较低的衡量使用,可按示值变动性误差与最大载荷之比值套级(降级使用)。

### 五、天平的使用和维护

#### (一) 天平的正确使用

### 1. 用前准备

(1) 检查天平的水平状态,用底脚螺丝调节水平。

(2) 检查全套砝码是否都在零位,各部件是否处于正确位置。

(3) 打开天平罩两个侧门 5~10 分钟,使天平的温、湿度与外部平衡,避免由此引起的示值变动。关好侧门。

(4) 调节天平零点,并多次启闭天平,使各零部件的落位正常,以减少天平的变动。

### 2. 使用注意事项

(1) 取放砝码和称量物品应使用侧门,中门仅用于调试和检修。启闭侧门要轻稳,以免天平移位。放好砝码和称量物品应立即关好侧门。

(2) 称量时,启闭横梁用力要轻缓、均匀,以防损伤刀刃。对无阻尼天平关闭横梁时,应在指针摆至标牌的中间部位时进行。

(3) 砝码和称量物品均应放在盘的中央部位,以减少天平的摆动和刀刃受损而影响称量的准确性。

(4) 称量的物品总量不得超过天平最大载荷。最好先在架盘天平上对称量物品进行粗称,以免横梁发生严重偏倾和剧烈震动,并可减少在天平上的操作时间。

(5) 称量腐蚀性、吸湿性或挥发性强的物品,必须放在能密塞的容器内进行。任何试剂或样品均不得在天平盘上直接称量。

(6) 天平处于开启状态时不得启闭天平罩门,更不允许在秤盘上取放砝码和物品,以保护刀刃不受损伤。

(7) 待称量物品的温度必须经预平衡,使接近天平的温度后再进行称量。

(8) 读取称量数据后应立即关闭天平。不再继续使用时,应先将砝码复位再取称量物品,关好侧门,切断电源,罩好防尘罩,登记使用情况。

## (二)天平的维护

### 1. 安放地点

(1) 天平室要干燥、通风,光线明亮柔和,无直射阳光。

(2) 天平室附近不得有震动源。天平附近不得有热源。

(3) 天平室内应避免明显气流(如穿堂风、电风扇的气流等)、有害气体和灰尘进入,并保持室温相对稳定。若室内放有分度值为 0.001 毫克级的天平,则室温应在  $20 \pm 1$  °C,相对湿度应为  $65 \pm 5$  %。

(4) 天平台要求平、稳,可砌筑减震式混凝土台。台基应深入地下,台身应离开墙壁。台面要有足够的工作面积以便于操作和记录,并可铺衬橡胶垫减震。一般台高约 800 毫米,台宽以 600 毫米左右为宜。对 0.01 毫克级的分析天平要采取相应的防震措施,使震幅  $< 5$  微米。

### 2. 天平的保养

(1) 天平内需保持干燥,适时更换干燥剂。严禁使用有腐蚀性的干燥剂。

(2) 保持天平室和天平罩内清洁。天平罩内的纤尘可用软毛刷刷拭,刀和刀承可用绸布沾少许无水乙醇或乙醚擦拭。反射镜面宜用镜头纸或麂皮轻拭。其他零部件用绸布或麂皮擦拭均可。操作时注意避免零件碰伤,保护好刀刃。

(3) 天平应有专人负责日常的维护与保养。

(4) 应设立天平和砝码的管理档案,详细记录检定、维修和保养以及使用情况。

(5) 天平长期不用或搬动时,必须将秤盘、吊耳、横梁、灯罩、变压器和开关旋钮等零件小

心取下放入专用包装箱内妥善保管。

(6) 天平在安装、修理和移动位置后,均应进行计量性能检定。检定应由计量部门进行。使用中的天平应按使用的频繁情况进行定期检定。在使用中如发现示值变动超过规定,即应进行调修和检定。

(7) 新安装和修理后的天平需待其各部件应力消除后再进行检定;1~3级微分标牌天平在装修过程中调动刀位时,应停放2~3小时再行检定。

## 六、天平的常见故障及其调修

对天平因安装、使用和维护不当而出现的一些小故障应及时排除,以免影响称量结果的准确性。监测分析人员应掌握常见故障的产生原因和调修技术,以保证天平的正常使用和准确称量。对较大的故障则应请计量部门进行调修和检定。

### (一)横梁摆动异常

1. 天平的水平位置不当,能使各零部件位置不正、互相擦靠,致使横梁不能自由摆动。可调节天平底脚螺丝,使其处于水平状态。

2. 空气阻尼器的内、外筒互相擦靠引起横梁摆动异常时,应松开阻尼筒的固定螺钉,调匀内、外阻尼筒的间隙,拧紧固定螺钉。

3. 机械加码天平的砝码架弯曲或砝码钩歪斜碰撞砝码架,也常使横梁不能自由摆动。可将弯曲的砝码架衬垫后用尖嘴钳将其扳正。砝码钩歪斜,应调整固定螺丝使之端正。

4. 指针弯曲致使微分标牌触擦放大镜或立柱时,应扳正指针使微分标牌恰好处于放大镜和立柱的中间。

### (二)横梁自落

关闭天平架起横梁时,手刚离开制动器手柄横梁便自动滑落,这种现象是由开关轴后端的偏心轮或轴销位置不正引起的。偏心轮的突出部分或轴销应稍微超过最低点。如未达到最低点,横梁常易自落;如恰在最低点上,稍有震动也会自落。

调修时可松开轴后的固定螺钉,将偏心轮或轴销调至合理位置再旋紧螺钉。

### (三)横梁扭转

启、闭天平时,横梁既有升、降,同时还有绕纵轴转动的现象叫横梁扭转。

1. 中刀刀刃不平齐呈凸弧形,与刀承为头状接触形成转动轴而造成横梁扭转。应修磨或更换中刀。

2. 指针末端与标牌擦靠,或微分标牌与放大镜筒的端面擦靠形成横梁扭转。可卸下横梁校正指针,或调整标牌位置,也可稍向外扳指针使与标牌的间隙达到规定要求。矫正过的微分标牌应与放大镜筒的端面平行。

3. 拉杆头与定位压板配合过松导致横梁扭转时,应旋松定位压板的紧固螺钉,将压板向拉杆头移近,增大定位压板对拉杆头的压力,再拧紧螺钉。

4. 托翼上中刀承座的两个定位销轴孔磨损变大,使托翼上、下运动时发生晃动也会引起横梁扭转。这种故障可用更换合适的定位销排除。

### (四)跳针

启、闭天平时,指针发生向前或向后跳动的现象叫跳针。

1. 中刀刃与刀承之间的间隙(即中刀缝)前后不等宽。开启天平时指针向刀缝小的一方跳;关闭天平时指针向刀缝大的一方跳。修理时可根据实际情况适当升降横档柱座上前、后高

低螺钉的定位螺丝,调好刀缝,排除跳针现象。

2. 边刀刃与刀承的间隙(即边刀缝)前后宽度不等造成的跳针现象常随载荷量的增大而愈益明显。调修时可缓缓开启天平,仔细观察边刀刃与刀承的前后是否同时接触。如系前后刀缝不一致,可用拨棍升高间隙较小一端的支力销,或降低间隙较大一端的支力销。注意调整后的两侧边刀缝大小应相等,并保证刀缝符合规定的要求。

### (五)带针

横梁开始摆动时,微分标牌或指针先向一侧显著偏移,然后才回至停点附近作正常摆动的现象叫带针。

1. 两侧边刀缝不等宽,开启天平时,刀缝小的一侧,刀刃与刀承先接触,横梁两臂不能同时受力致使横梁先向一侧倾斜,当另一臂也受力时,横梁才开始正常摆动。可根据两侧边刀缝的大小及其与中刀缝之间的关系,确定调节某侧边刀缝,调节的方法与上述跳针的调刀缝方法相同,并注意调整后的边刀缝与中刀缝应符合规定要求。

2. 中刀缝小于边刀缝时,于开启天平的瞬间,中刀先于两侧边刀与其刀承接触,此时横梁即将向一侧倾斜形成带针。当继续开启天平时,边刀与其刀承接触横梁方能进行正常摆动。调修这种原因造成的带针,可升高支持横梁的支力销或调动横档柱上的高低螺钉,使中刀缝大于边刀缝。必须注意保持横梁的水平,并使两侧边刀缝相等。

3. 两侧托盘高度不适当也能产生带针。这种带针现象能在取下托盘时消失。可校正托盘的调节螺杆,使两侧托盘能与秤盘轻微接触并等高。

4. 横梁和吊耳的定位锥孔(包括槽珠)及支力销不洁净或表面有水膜,接触时产生粘附作用。开启天平时,粘附力大的一侧,支力销与横梁(或吊耳)脱离滞后而表现为带针。此时,应使用清洁麂皮或绸布蘸少量无水乙醇擦拭支力销,并用塑料牙签蘸少许无水乙醇,清洗定位锥孔与槽珠。

### (六)吊耳倾侧及脱耳

开启天平时,吊耳向内侧或外侧倾摆,阻尼器内筒和秤盘也随之晃动就形成吊耳倾侧;若吊耳滑落下来就叫脱耳。

这两种情况都是由悬挂系统的合力重心不在边刀刃的法平面内造成的。悬挂系统的合力重心与边刀刃的法平面偏离不大时常出现吊耳倾侧,偏离较大时即发生脱耳。调修时应先取下同侧秤盘、吊耳和内阻尼筒,松动支挂吊耳的尖头螺丝。吊耳向外倾侧时,将支力销向内移,反之则向外移。经反复调试至倾侧现象排除,再拧紧尖头螺丝。

若用上述方法不能排除这种故障,则吊耳倾侧或脱耳是由十字头的平面与边刀承不平行引起的,此时可调整十字头上的支撑螺钉高度以排除之。

### (七)光学系统的常见故障

天平的光学系统在安装和使用中,除电源、插头和导线的因素之外,还常出现下述各种异常状况。

#### 1. 灯不亮

如系灯泡损坏,可更换新灯泡。弹簧开关不紧,可将簧片微微撬起使其紧靠灯泡的接触点。发现接触点生锈、粘有灰尘时,可用细砂纸轻擦以除去锈斑并用软纸拂去尘屑。

#### 2. 投影屏上全部或部分无光

(1) 因灯泡位置不正引起无光时,可松开灯座的定位螺丝,转正灯座;如因聚光管位置不佳,则需旋松聚光管定位螺丝,移动聚光管调出亮光并使达到最大亮度。



(2) 若第一、二反光镜片的角度不适当,可先调第一反光镜的角度。必要时再调第二反光镜,直至全部看清刻度。

(3) 第一反光镜的螺钉松动、镜片下滑致使投影屏上无光时,可取下投影屏架,将第一反光镜片位置调正,紧固螺钉,再将投影屏架复位。

### 3. 微分标牌影像模糊

(1) 由于微分标牌与放大镜之间的距离不对,焦距不准致使影像模糊。可接通电路,松开放大镜的定位螺钉,前后移动放大镜筒对准焦距至微分标牌影像清晰时拧紧螺钉。

(2) 如系聚光镜或放大镜的镜片不洁,可松开聚光管和放大镜筒的内套螺钉,取出镜片,用镜头纸蘸无水乙醇(或乙醚)将其拭净。

### 4. 投影屏上出现彩色光带

灯泡位置不正确,汇集后的白色光产生色散形成彩色光带。调修时应关闭天平接通电路,拧松灯头座的定位螺钉,移动灯头座使彩色光带消失。

## 七、砝 码

分析天平是准确称量的基本工具,而砝码则是准确称量的基准物质。天平的性能和质量决定着称量的成败,而砝码的质量则是决定称量结果准确度的根本物质基础。在称量操作中,砝码质量的优劣不容忽视。

### (一)砝码的等级和用途

砝码按检定精度分为五等,各等砝码的用途如表 5-4 所述。

表 5-4 各等砝码的用途

名 称	用 途
一等砝码	主要在计量部门用以检定二等砝码,也可供极精密测定物质质量或测试用
二等砝码	在计量部门用以检定三等砝码,或供微量化学分析时测定物质质量用
三等砝码	在计量部门用于检定四等砝码,或供化学分析及衡量贵重物质(如贵金属、药品、宝石等)用
四等砝码	在计量部门用于检定五等砝码和各种秤,以及检定不等臂秤使用的定量砝码(定量砣)
五等砝码	用于 1/2000 以下的台秤(包括增砣)、架盘天平及其他相当精度的秤

### (二)砝码的允差

1. 质量 200 克以下各等砝码的允许误差如表 5-5。

表 5-5 砝码允差表

标称 质量	一 等		二 等		三 等		四 等	五 等
	质量允差 毫克	检定精度 毫克	质量允差 毫克	检定精度 毫克	质量允差 毫克	检定精度 毫克	质量允差 毫克	质量允差 毫克
200 克	±0.5	±0.2	±1.5	±0.5	±4	±2	±10	±50
100	±0.4	±0.1	±1.0	±0.3	±2	±1	±5	±25

续表

标称 质量	一 等		二 等		三 等		四 等	五 等
	质量允差 毫克	检定精度 毫克	质量允差 毫克	检定精度 毫克	质量允差 毫克	检定精度 毫克	质量允差 毫克	质量允差 毫克
50	±0.3	±0.1	±0.6	±0.3	±2	±1	±3	±15
20	±0.15	±0.04	±0.3	±0.12	±1	±0.5	±2	±10
10	±0.10	±0.02	±0.2	±0.06	±0.8	±0.3	±1	±5
5	±0.05	±0.01	±0.15	±0.03	±0.4	±0.2	±1	±5
2	±0.05	±0.005	±0.10	±0.03	±0.4	±0.2	±1	±5
1	±0.05	±0.005	±0.10	±0.03	±0.4	±0.2	±1	±5
500毫克	±0.03	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	±1	±5
200	±0.03	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	±1	±5
100	±0.03	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	±1	±5
50	±0.02	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	±1	—
20	±0.02	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	±1	—
10	±0.02	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	±1	—
5	±0.01	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	—	—
2	±0.01	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	—	—
1	±0.01	±0.004	±0.05	±0.02	±0.2	±0.1	—	—

2. 具有机械加、减砝码装置的天平,其挂码的组合误差应符合表 5-6 的规定。

表 5-6 挂码的组合允差

天平名义分度值 毫克	挂砝码的组合允差,分度		
	毫克组	克 组	全 量
$S \geq 1$	±1	±1	±1
$1 > S \geq 0.2$	±1	±2	±2
$0.2 > S \geq 0.05$	±2	±5	±5
$0.05 > S \geq 0.01$	±3	±5	±5
$S < 0.01$	±5	±8	±8

### (三) 砝码的正确使用

1. 使用砝码前应先检视砝码的存放情况有无异常,砝码表面是否光洁。
2. 砝码和天平应配套使用,不得随意调换或将几组砝码混用。
3. 取用砝码必须用镊子夹取,不得直接用手拿取。所用镊子应有骨质或塑料护尖。夹取片码时要夹其卷角或折边部分。质量较大的砝码可用柔软洁净的麂皮或绸布垫衬并戴汗布手套拿取。
4. 取放砝码应轻拿轻放,不使其互相碰撞。

5. 使用砝码时不得直对其呼气。防止砝码被酸、碱、油脂等沾污。砝码应及时收存,并按原位放好。

6. 称量时应按工作需要选择相应等级的砝码,并确定是否使用修正值。使用砝码修正值时,必须准确识别同组内相同名义质量的不同砝码。

7. 砝码必须按使用的频繁程度定期送计量部门进行检定。检定周期一般不得超过一年。

#### (四)砝码的保养

1. 一、二等砝码应放在内盛变色硅胶的专用玻璃干燥器中保存。三等以下的砝码也应注意防潮、防腐蚀。

2. 砝码表面应保持清洁、光亮,可用软毛刷清除灰尘,用无水乙醇拭除污物。有空腔的砝码只能用绸布蘸少量无水乙醇擦拭,绝不能使无水乙醇进入空腔。

3. 砝码跌落碰伤或发生氧化、锈蚀等问题时,应进行修理,经检定合格后方能再用。

4. 一组砝码如有丢失应向有关负责人报告。如需配用,必须经计量部门检定,合格后方可收入组内配套使用。

5. 在用的砝码必须配套安放在天平旁边,不得随意挪用,更不得携出天平室外。

### 第三节 pH 计

#### 一、概 述

水溶液的 pH 值在化学上定义为溶液中氢离子活度的负对数。在离子强度极小的溶液中,活度系数接近于 1,此时 pH 值可简单表示为氢离子浓度的负对数。

pH 计主要由电位计(毫伏计)、参比电极(甘汞电极)和指示电极(玻璃电极)组成。用 pH 计测定水溶液的 pH 值是我国的标准方法,一般不受水的颜色、浊度、胶体物质等影响,适合于饮用水、地面水、清洁水和工业废水的 pH 值测定。

#### 二、使用的注意事项与日常维护

(一)仪器应保持干燥、防尘、定期通电维护。

(二)使用时检查电压是否稳定在 220 伏,不应有电压波动,否则要加电子稳压器。

(三)仪器接地(特别是电磁搅拌器)必须良好,并注意不要接到自来水管、暖气管上。

(四)“测量”键在正常位置有保护仪器的作用,因此不要随便按下。在清洗电极、更换电极、更换测量溶液时,应将“测量”键复原。

(五)电极引线要使用屏蔽线,内绝缘应良好,切勿受潮或沾污。

(六)电极的杆状插头,插座应保持干净,必要时可用无水乙醇擦洗。

玻璃电极球泡很薄,切勿与硬物相碰触。安装时甘汞电极头部应略低于玻璃电极球泡部。

(七)使用电极时,应检查内电极与球泡之间以及内电极和陶瓷芯之间是否有气泡。如有,必须除去。

#### 三、电 极

##### (一)玻璃电极的使用和维护

1. 一般钠玻璃膜的电极在 pH 1~9 范围内准确;当 pH>9 时,测得的 pH 值比实际值偏

低;当  $\text{pH} < 1$  时,测得的  $\text{pH}$  值比实际值偏高。但锂玻璃膜的玻璃电极可测定  $\text{pH}$  0~14 的范围。

2. 玻璃电极的玻璃球泡厚度约为 0.03~0.1 毫米,球泡内装有 0.1 摩尔/升的  $\text{HCl}$  溶液,电极管中装有内参比电极。球泡易于损坏,使用过程中要严防与硬物触碰。冲洗时也要小心,擦干时要用小滤纸片轻轻地吸去残留的水分,勿将边缘直接擦靠球泡,以免损伤电极。

3. 新电极初次使用或久置不用的电极重新使用时,玻璃球泡要在蒸馏水中浸泡至少 24 小时,使球泡形成水化层(此水化层是玻璃电极功能的敏感器)才能显示其良好的  $\text{pH}$  电极功能。每次使用后需浸于去离子水中。

4. 使用前应检查电极是否完好,电极的球泡部分应无裂纹或污物斑,内参比电极应浸在电极内充液中。若内充液中有气泡,可轻轻甩动电极,使气泡逸出以使内参比电极与溶液接触良好。

5. 电极不得在非水溶液中使用。

6. 用标准缓冲溶液“定位”和测试样品时,要注意使溶液温度保持一致。当温度低时电极的内阻显著升高,可使响应迟缓,并形成较大的测量误差。

7. 电极表面受到污染后,可用下述方法清洗:

(1) 测量含油类悬浊试样后,及时用洗涤剂和水清洗电极。

(2) 当电极附着无机盐垢或有霉斑时,可用 0.1 摩尔/升  $\text{HCl}$  浸泡,再用水清洗。

(3) 当用上法清洗无效时,则用丙酮或乙醚冲洗,然后浸泡于 0.1 摩尔/升  $\text{HCl}$  中,以除去可能残留的溶剂膜,再用水冲洗清洁后浸泡在蒸馏水中备用。

## (二)参比电极的使用和维护

环境监测工作主要以甘汞电极作参比(市售的复合电极常以  $\text{Ag-AgCl}$  作参比,该电极对光敏感,使用时要避免阳光直射)。现以甘汞电极为例进行介绍。

1. 甘汞电极以饱和  $\text{KCl}$  溶液作为盐桥( $\text{K}^+$  和  $\text{Cl}^-$  的活度接近,可使液接电位减至最小)连接内电极和被测溶液使成通路。使用前取下侧口橡皮塞及顶部橡皮套,借重力作用维持一定的渗流速度以保持通路良好。电极用完应套好橡皮塞,以防  $\text{KCl}$  溶液蒸发和渗出。长期不用时,则充满  $\text{KCl}$  溶液后在电极盒内保存,不可与玻璃电极一起长期浸泡。

2. 电极内  $\text{KCl}$  溶液中应保持少许  $\text{KCl}$  晶体,其含量以能维持溶液的饱和状态,但又不致堵塞与被测溶液的通路为宜。

3. 注意排除甘汞电极表面或液接界面部位的空气气泡,以免引起测量回路断路或读数不稳。

4. 测量时,甘汞电极内的  $\text{KCl}$  溶液液面应高于被测溶液的液面,以防止被测溶液向甘汞电极内扩散。

5. 甘汞电极的电极电位受温度影响较大,测量过程中要防止温度大幅度波动,并保持标准  $\text{pH}$  溶液与待测溶液温度一致。

6. 要防止顶端陶瓷砂芯片的孔隙被试液中的颗粒物堵塞。当测定废水试样或悬浊液、混浊液后要特别注意及时清洗。若粘附物沉积在陶瓷砂芯片表面,可在细金钢砂纸或油石上加水轻轻地磨去。磨的过程中,要注意电极与砂纸磨面垂直。

## 四、标准缓冲溶液的配制与使用

参见 169 页“五. 缓冲溶液的配制”和 171 页“六. 标准缓冲溶液”。

## 五、测量时的注意事项

(一)正式测量前应检查仪器、电极、标准缓冲液是否正常。通常作法是：根据待测样品的 pH 值范围，在其附近选用两种标准缓冲溶液。用第一种溶液定位后，再对第二种溶液测试，观察其读数，仪器响应值与第二种溶液的 pH 值之差不得大于 0.1 pH 单位。如超过此差值，且经使用第三种标准缓冲液检验亦存在上述问题，则应对电极和标准缓冲液质量进行检查，以探明原因。此时，通常为电极发生故障，可考虑作适当处理或更换新的电极。

(二)更换标准缓冲液或样品时，应以水充分淋洗电极，用滤纸吸去电极上的水滴，再用待测溶液淋洗，以消除相互影响。这一点对缓冲能力较弱的溶液尤为重要。

(三)测量 pH 时，溶液应适度搅拌，以使溶液均匀和达到电化学平衡，读取数据时则应静置片刻以使读数稳定。

## 第四节 离子选择性电极

### 一、概 述

离子选择性电极的关键部分是选择性膜。选择性膜可分为玻璃薄膜、单晶或混晶的固态膜、液体离子交换薄膜、中性载体薄膜等。

离子选择性电极作为水质污染分析的工具已用于  $\text{CN}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{S}^{2-}$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{K}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$ 、 $\text{Mg}^{2+}$ 、 $\text{NO}_2^-$ 、 $\text{NO}_3^-$  等离子的监测中，而且离子选择性电极法测定水和废水中的  $\text{NH}_4^+-\text{N}$ 、 $\text{NO}_2^--\text{N}$ 、 $\text{NO}_3^--\text{N}$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{F}^-$ 、 $\text{S}^{2-}$  等已列为我国的标准方法或统一方法。

### 二、原 理

离子选择性电极法是通过测量溶液的电位计算其中待测离子浓度。测量电极由一支离子选择性电极和一支电位恒定的参比电极组成，用一台高输入阻抗、测量精度达 0.1 毫伏的电位计测量电位。一般使用饱和甘汞电极作参比电极。若其中的氯化钾溶液干扰测定，可用其他参比电极或用盐桥间接与测试溶液相连。

电位与离子浓度的关系如下：

$$E = E_0 + 2.303 \frac{RT}{nF} \log a_i$$

式中  $E$  —— 电位；

$E_0$  —— 初始电位，常数；

$R$  —— 气体常数，8.3144 焦耳·开尔文<sup>-1</sup>·摩尔<sup>-1</sup>；

$T$  —— 绝对温度，t℃ + 273.15；

$F$  —— 法拉第常数；

$n$  —— 离子电荷数；

$a_i$  —— 离子的活度。

从上式可以看出离子活度与电位的关系，而离子活度与浓度  $C_i$  之间的关系如下：

$$a_i = f_i C_i$$

式中  $f_i$  为离子活度系数，它与离子浓度和离子所带的电荷数有关，对某一定浓度的电解

质溶液,其离子活度系数为一常数。在实际测量中,将测量体系的离子强度固定,使  $f_i$  为定值,电位  $E$  与  $\log C_i$  仍存在着线性关系,这就是利用离子选择性电极测定离子浓度的依据。

### 三、特 点

#### (一)线性范围广

校准曲线一般含量范围在三个数量级内均能得到  $r=0.999$  的相关系数。

#### (二)快速

离子选择性电极能快速、连续、无损地对溶液中的某些离子活度进行选择性的检测,在自动分析和工业流程控制中已被广泛应用。例如,用  $P_{Na}$  电极监测锅炉进水中  $Na$  的含量,以及用氟离子选择性电极监测自来水中的氟含量等,其响应时间常快达 10 毫秒。即使处于不利条件下,也能在两分钟内得到读数。

#### (三)应用范围宽

一般情况下,对大多数样品均可直接测定。对不透明、混浊、有色溶液甚至粘稠泥浆也可直接测定,无需进行样品预处理。例如,用氯离子选择性电极直接测定西红柿汁中的氯化物。

#### (四)设备简单

电极简单、牢固,还可制成复合微型电极。测量时只需将电极装在酸度计或离子计上即可。为便于现场使用,已生产出更轻便的携带式仪器。同其他多数方法比较,成本低廉。

#### (五)用样量少

测量仅需少量样品,甚至可达十分之几毫升的极小用量。对于医学临床和生物学进行各种微量及痕量检测非常适用。

#### (六)离子选择性电极法的局限性

1. 这种电极并非离子专属性电极,其薄膜的响应只有相对的选择性,没有专一性。目前大部分电极的选择性也不太高,除与温度有关外,还受共存离子的干扰,因此在实际工作中必须设法消除干扰。

2. 测定准确度稍低,而且容易受到溶液组分、液体接界电位、温度、噪声等的影响。所有电极都按一定比率在能斯特方程式的常数项  $E^\circ$  产生漂移。其测定的相对百分误差在 25℃ 可近似地用下列方程式表示:

$$\text{误差}\% = 100C\Delta C_i / C_i \approx 4/n_i / \Delta E$$

式中  $\Delta E$  —— 电位测定误差;

$n_i$  —— 待测离子电荷数。

表 5-7 电位测定误差与不同价态离子相对百分误差关系表

E 测量误差 毫伏	测定浓度的相对百分误差, %		
	1 价离子	2 价离子	3 价离子
0.1	0.4	0.8	1.2
0.5	2.0	4.0	6.0
2.0	8.0	16.0	24.0

目前,离子选择性电极商品仪器的测量误差已达  $\pm 0.1$  毫伏。因此,选择性电极很适合低浓度的测定(相对误差大,但绝对误差相应地较小)。见表 5-7。

3. 电极测量的另一个问题,是由离子活度的定义所引起的不确定性。离子活度通常理解为溶液中自由离子的有效浓度。但由于络合物和离子配位体的存在,以及样品离子强度的影响,其有效浓度并不等于总浓度。目前尚无法高度准确地计算或测量已知组成溶液中某离子的活度,只能用离子强度调节剂控制样品溶液和标准溶液中的离子强度使保持恒定。

#### 四、仪器与电极的正确使用

(一)一般使用的测量仪器,其输入阻抗都大于  $10^{12}\Omega$ 。为防止感应信号损坏仪器,主机和配合使用的稳压电源都必须有良好的接地。

(二)有的仪器输入阻抗受气候条件的影响,较为明显。温度高时,由于降低了绝缘电阻,致使输入阻抗减小。这是某些仪器在我国南方梅雨季节不能正常使用的主要原因。电极电阻也受温度和使用时间的影响,如液膜电极的内阻常随温度的升高而显著降低;或随使用时间的增长,膜中活性物质逐渐溶蚀,内阻变大。

(三)在测量过程中,必须严格遵循校零、校准、粗测、选择量程、细测的步骤进行。更换被测溶液前,必须把“转换”开关拨至“粗测”,并使测量按键复原,切勿在“测量”开关按下时拨去电极或更换被测溶液。也不可在“细测”位置时将“测量”按键复原,否则指针将反打或超过满度。

(四)电极插头或插座应清洁、干燥,切勿受潮、沾污。如发现阻抗降低,可用蘸过乙醇的棉球将这些部位擦干净。在测量中,除注意输入线屏蔽外,还应避开干扰源。

(五)开启仪器后,如发现电表指针乱动,首先要仔细检查电极是否接反、电压是否正常、焊接点是否脱落、仪器内部插件接触是否良好、盐桥是否堵塞等。

(六)一般仪器多采用从稀到浓的标准溶液来补偿电斜率。在定斜率时,要注意极性开关的位置,应使其恰与测量  $P_x$  值时的位置相反,即正离子置“阴”、负离子置“阳”。斜率定好后,用定位调节器使仪器指示在标准溶液  $P_x$  值上。在以后的测量中,正离子置“阳”,负离子置“阴”。

(七)离子选择性电极有固膜、液膜和气膜三种类型,各种电极使用时的注意事项与保存方法如下:

1. 使用各种离子选择性电极前,必须详细阅读说明书,以便了解各种电极的性能、检出限、斜率、适用的 pH 范围、响应时间和选择性系数以及电极的装配、浸泡、维护和保存等;
2. 电极膜受到破坏、短路或固态膜、液膜与电极杆粘接不牢往往使电极失效。膜表面污染也会使电极响应电位漂移,甚至失效。尤其是卤素电极(如氟电极)和含有重金属硫化物固态膜电极,常出现这类情况。可用细的金相砂布抛光处理,以清除污染物使恢复正常;
3. 如发现液膜电极被污染,可更换膜套。气敏电极可更换膜片,玻璃电极可用稀  $\text{HNO}_3$  浸泡;
4. 使用氟电极、玻璃电极等固态膜电极时,应按说明书将其浸泡在含有相应待测离子的溶液中活化,以便形成一定的双电层,产生膜电位。使用后应及时清洗洁净;
5. 液膜电极不应浸泡在水中,否则会造成膜成分溶解而失效。用毕及时清洗洁净,防止沾污;
6.  $\text{Cl}^-$  离子电极用前应在  $10^{-5}$  摩尔/升的  $\text{NaCl}$  溶液中活化 1 小时,再用去离子水反复冲洗至空白电位值达到 +260 毫伏左右。用毕应冲洗干净,以滤纸吸干,避光保存;
7.  $\text{CN}^-$  电极用前浸泡在  $10^{-3}$  摩尔/升的  $\text{NaCN}$  溶液中活化 1 小时,再冲洗至空白电位值达 +80 毫伏左右。电极不能长时间浸于高浓度  $\text{CN}^-$  溶液中,以免敏感膜失效。切勿与  $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCl}$  等气体接触。用毕立即用纯水冲洗至空白电位,以滤纸吸干,于避光干燥处保存;

8. 在使用过程中,响应电位有序改变的原因之一是由于电极内充液浓度的变化所致。响应电位随内充液浓度的变化将有相应的位移。内充液恢复到原来的浓度,响应电位也能相应复原;

9. 电极屏蔽不良,受外磁场的影响,响应电位难以稳定。使用的电极插头与测试仪器不配套时,需特别注意电极屏蔽线的接地。

## 五、测量误差来源与消除方法

测量误差主要来源于测量仪器、电极和溶液三方面。

### (一)仪器

仪器的精密度至少要达到 0.1 毫伏;仪器的输入阻抗应与使用的电极匹配;量程要足够宽;仪器的接地和屏蔽都应良好。

### (二)离子选择性电极和参比电极

#### 1. 指示电极

电极膜损坏、被污染或者膜与电极杆粘接处脱落是由于未按说明书使用、维护和保存。

电极对某种离子有选择性响应,但不是特效的。共存物质的存在常干扰电极的响应。可根据选择性系数和共存离子的浓度作出估计。干扰严重时,测定前要在试液中加入掩蔽剂或进行适当的前处理。

#### 2. 参比电极

参比电极如维护不善,内充液干涸,或稀释后重装,或使用不当而产生极化,其性能均需较长时间才能恢复正常。应注意随时补充内充液。不用时,应按说明书的要求进行保管,不得长期浸于水中,以免内充液被稀释。对于饱和甘汞电极,在液接处不应有大粒 KCl 结晶,以免电阻增大或阻塞,造成电路不通。

新购的参比电极或放置时间较长的参比电极,使用前应与性能良好的同类电极比较。电位相差超过 3 毫伏则不宜使用。

### (三)溶液

环境监测需要了解环境样品中待测物的含量,而由离子选择性电极响应得出的是离子活度。因此,测定时要加入一定的离子强度调节剂以控制样品溶液和标准溶液的离子强度使之恒定,方可测得浓度。

1. 离子强度调节剂多选用惰性电介质和能掩蔽干扰离子的掩蔽剂以及 pH 缓冲液。

2. 一般离子强度调节剂的浓度为  $10^{-1}$  摩尔/升,样品溶液与标准溶液的离子强度应一致或相近,否则易引入测定误差。

3. 溶液的酸度对离子选择性电极的响应有一定影响。电极适用的 pH 范围与其类型和待测物的浓度密切相关。样品溶液和标准溶液的 pH 可借缓冲溶液保持一致。一般离子强度调节剂中含有 pH 缓冲液,不然应预先调节 pH。

4. 试样中存在干扰成分时,测定前必须根据具体情况作适当的预处理,也可使用抗干扰性能较好的电极,或改变测定方法,如校准曲线法、标准加入法、零点电位法和格式作图法等。

5. 用直接法测定时,对含有络合剂的样品,电极只能显示未被络合的游离离子含量,使测定结果产生负误差。对这类样品应注意消除其中络合剂的干扰影响。

### (四)测量条件

#### 1. 测量温度



温度变化不仅影响电极的响应斜率和标准电位,还可能影响电极的其他性能,如活性材料的溶解度。因此,温度变化会引入测量误差。

各种电极的温度系数不同。离子电极的响应斜率一般随温度的升高而增大,温度系数的变化为 0.2 毫伏/℃。参比电极还有不同程度的温度滞后效应。

测定温度应保持恒定。恒温温度应比室温高 1~2℃。同时还应控制搅拌速度以隔绝来自搅拌器的热传导,并需注意样品溶液前处理导致的试样温度变化,应使样品溶液和标准溶液的测定温度相同。尤其在大批样品测定时,应经常用标准溶液检查电极斜率和标准电位的变化。

## 2. 搅拌

搅拌可加速离子的扩散,保证电极表面的溶液与其本体一致。由于搅拌速度的不同可造成噪声水平和液接电位的改变,因此应根据烧杯大小、样品体积、电极浸入深度及搅拌棒的形状等选择适宜的搅拌速度,以避免因搅拌不良而引起的误差。

搅拌中应注意除去可能出现的气泡。这些气泡会附着在电极表面而导致测量误差。

## 3. 电极浸入溶液的深度

盐桥溶液的液压和指示电极(特别是液膜电极)表面的压力受电极在溶液中浸入深度的影响,即所谓“压力效应。”

电极在溶液中的位置也影响搅拌时溶液在电极表面的流动情况。

总之,为取得正确可靠的测定结果,应严格控制各种测量条件,使之尽量保持一致。

# 第五节 电 导 仪

## 一、概 述

电导仪是一种电化学测量仪器,用于测量电解质溶液的电导率。这类仪器由准确度优于 1% 的惠斯登电桥和以金属材料制作的电导池组成。电导池常用铂黑电极构成。此外,还有无电极电导法,如利用电磁感应原理的电磁浓度计。

在水质监测中,电导率的测定常用于检查蒸馏水或去离子水的纯度、指示某些沉淀反应与中和反应的终点、快速检验水样中所含离子化物质的数量等。

水溶液的电导( $L$ )是水中存在的离子产生的导电现象,在数量上它与水溶液的电阻( $R$ )呈倒数关系,即  $L=1/R$ 。电导的单位是西门子(简称西, siemens, S),又叫姆欧或欧姆<sup>-1</sup>,在水质监测中常用微西( $\mu\text{S}$ ), 1 西 =  $10^6$  微西。

电导率( $K$ )也称比电导,是电流通过面积为 1 厘米<sup>2</sup>、长度为 1 厘米的水溶液时的电导。

$$K = \frac{L \cdot l}{A}$$

式中  $A$ ——通过电流的溶液面积,厘米<sup>2</sup>;

$l$ ——通过电流的溶液长度,厘米;

$L$ ——电导,西;

$K$ ——电导率,西/厘米或微西/厘米(1 西/厘米 =  $10^6$  微西/厘米)。

## 二、电导仪的级别

电导仪的精度级别按电计分度值(或显示单位)占满量程的百分数划分,例如,分度值(或

显示单位)为  $0.02 \times 10^{-6}$  西·厘米<sup>-1</sup>, 满量程为  $1.00 \times 10^{-6}$  西·厘米<sup>-1</sup> 的仪器, 其精度级别为 2 级; 分度值(或显示单位)为  $0.002 \times 10^{-6}$  西·厘米<sup>-1</sup>、满量程为  $1.00 \times 10^{-6}$  西·厘米<sup>-1</sup> 的仪器, 其精度级别为 0.2 级, 详见表 5-8。

表 5-8 电导仪的精度级别

仪器级别	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0
允许误差 %	±0.20	±0.50	±1.00	±1.50	±2.00	±3.00	±4.00	±5.00

### 三、仪器的主要性能指标

各等级仪器的性能指标如表 5-9 所示。

表 5-9 电导仪性能指标

仪器级别	0.2	0.5	1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	
分度值/满量程, %	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00	
电计性能	电计引用误差, %	±0.20	±0.50	±1.00	±1.50	±2.00	±3.00	±4.00	±5.00
	常数调节性误差, %	±0.20	±0.50	±1.00	±1.50	±2.00	±3.00	±4.00	±5.00
	电计重复性误差, %	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50
配套性能	仪器调节性误差, %	±0.20	±0.50	±1.00	±1.50	±2.00	±3.00	±4.00	±5.00
	仪器重复性误差, %	0.10	0.25	0.50	0.75	1.00	1.50	2.00	2.50

### 四、仪器的校正

#### (一) 电导池常数的测定

电导池的电极常由两个面积相等且平行的金属片组成, 其间有一定的距离( $l$ )。电导池常数( $\theta$ )为电极间的距离与其面积( $A$ )的比值, 即  $\theta = l/A$ , 其单位为厘米<sup>-1</sup>。由于仪器制作和使用要求等原因, 电导池常数并非均为 1.0, 且在使用过程中电导池常数也会有变化。因此, 应经常测定电导池常数。对必须准确测量电导率的样品, 则应在测定过程中随时测定。通常使用已知溶液法或比较法测定。

##### 1. 已知溶液法

此法是用测量已知电导率的溶液电导值(或电阻值)求得。由于各种浓度的氯化钾溶液在 25℃ 时的电导率的准确值为已知值, 所以常用氯化钾标准溶液校正电导池常数。现举例说明在 1~2 间的电导池常数测定法。

(1) 配制氯化钾标准溶液 准确称取 745.6 毫克氯化钾, 溶于新煮沸冷却的二次蒸馏水(电导率应小于 1 微西/厘米)中, 于 25℃ 的温度下稀释至 1 升, 其浓度为 0.01 摩尔/升, 在此温度下的电导率为 1413 微西/厘米。

(2) 测定氯化钾标准溶液的电导值 将上述氯化钾标准溶液分别倾入 4 个烧杯中, 放置于 25℃ 恒温水浴内, 使温度平衡至 25℃。用 3 个烧杯中的标准溶液仔细地冲洗电导池, 第 4 个烧杯中测定标准溶液的电阻值  $R_{KCl}$ (欧姆)或电导值  $L_{KCl}$ (微西)。

##### (3) 计算电导池常数

$$\theta = R_{KCl} \times 0.001413$$

或

$$\theta = 1413/L_{\text{KCl}}$$

## 2. 比较法

此法是用常数待测的电导池与常数已知的电导池同时测定同一溶液的电导值,用下式计算待测电导池的池常数  $\theta_2$ :

$$\theta_2 = L_1 \theta_1 / L_2$$

式中  $\theta_1$ ——已知电导池的池常数;

$L_1$ ——用已知电导池测得的电导值;

$L_2$ ——用待测电导池测得的电导值。

使用比较法时,两个电导池的构造及常数应相似,所用溶液的电导率应具有一定的稳定性,且其电导值应在电导池的适宜测定范围内。

## (二)电导值刻度的校正

将不同浓度的氯化钾标准溶液于 25℃ 温度下,用电导仪测定其电导率,并按电导池常数计算相应的电导值,即为应在电导仪上显示的电导值,与表 5-10 中标准溶液电导率对比,即可校正仪器各量程的刻度。

表 5-10 25℃ 时氯化钾标准溶液的浓度与电导率

浓度,摩尔/升	电导率,微西/厘米	浓度,摩尔/升	电导率,微西/厘米
0.0001	14.94	0.05	6668
0.0005	73.90	0.1	12900
0.001	147.0	0.2	24820
0.005	717.8	0.5	58640
0.01	1413	1	111900
0.02	2767		

## (三)温度系数的测定和温度校正

溶液温度对电导率的影响很大。电解质溶液温度每升高 1℃,其电导率约增加 2%。温度对超纯水电导率的影响更甚。因而,测定溶液的电导率时,应严格控制溶液的温度,以 25℃ 时的电导率为测定结果。若待测溶液的温度不是 25℃,则需对测定的电导率值作出温度校正。

下面介绍温度系数测定及温度校正的方法。

1. 将有代表性的水样冷却至接近 0℃。
2. 在室温下使水样逐渐升温,室温低时可缓缓加热使水样升温。用温度计随时测量水温,每隔 2~3℃ 测一次电导率。
3. 以 25℃ 的电导率为 1.00,计算各温度下测得电导率与 25℃ 的电导率之比值,即为各该温度下的温度系数。
4. 以温度为横坐标,温度系数为纵坐标,在方格坐标纸上绘制温度校正曲线。
5. 对水样的电导率进行温度校正时,可根据水样的温度在校正曲线上查出相应的温度系数。
6. 将测得的水样电导率除以该温度系数,即得出 25℃ 时的水样电导率值。

## 五、仪器的维护

## (一)电气部分的维护

1. 对电导仪的电气部分要注意防潮和防尘,电极引线受潮时,应注意擦干,以保证测量的准确性。

2. 应避免震动冲击,以防线路接触不良或短路。

3. 保持接地良好以免引起不良后果。

### (二)电导池的维护

1. 电极表面应保持洁净,不得有油污。

2. 用前要注意检查铂黑镀层,不得有破损或脱落,否则,应重镀铂黑。

3. 可按下述方法重镀铂黑。

(1) 镀液的配制。将 1 克氯铂酸与 0.012 克醋酸铅溶于 1 升水中,即为镀液。此镀液可多次使用。

(2) 铂黑的电镀。将洗净的电极浸于镀液中,两个电极都接在 1.5 伏干电池的负极上。电池的正极与铂丝相连,将铂丝浸于镀液内。控制电流使刚刚产生少量气泡,维持电镀操作,直至两片电极都镀满铂黑为止。

## 六、电导率测定的注意事项

(一)要选用电导池常数适当的电导池,以保证测量的准确性。选择的原则是使选定的电导池所测得的电阻在 500~1000 欧姆(电导为 2000~1000 微西)范围内。

(二)水样电导率较小时,应选用池常数为 0.1 的电导池;对高电导率溶液(如海水等),则以选用池常数为 10 的电导池为宜;测量数个水样电导率时,可选用池常数为 1~2 的电导池。

(三)测量数个水样时,每测定一个水样后都要充分冲洗电导池;水样电导率相差较大时应注意彻底冲洗。

(四)测量电导率时,电极表面不得有气泡。

## 第六节 测 汞 仪

汞是环境监测部门的重要监测对象,因之测汞仪是环境监测部门的必备仪器之一。由于环境水样中汞的浓度一般都很低(每升水样仅含几十纳克),所以测汞仪应有很低的检出限。目前常用的测汞仪分两大类,即冷原子荧光测汞仪和冷原子吸收测汞仪。

### 一、冷原子荧光测汞仪

#### (一)概述

冷原子荧光测汞仪属原子荧光光谱仪类的测汞专用仪器,主要由激发光源、聚光系统、原子池、光电检测器等组成。

仪器的工作原理如下。低压汞灯发出的激发光(253.7 纳米波长)通过光透镜聚焦照射在所产生的汞原子蒸气上,基态汞原子被激发到高能态,当返回基态时,辐射出荧光,经透镜聚焦于光电倍增管。光电流经放大,其模拟信号可用记录器记录峰值,或由数字电路处理成数字数据。当汞浓度很低时,荧光强度与汞浓度呈线性关系。

#### (二)仪器的主要性能指标

冷原子荧光测汞仪的主要性能指标应符合表 5-11 的规定。

表 5-11 荧光测汞仪的主要性能指标

项 目	性能指标	备 注
绝缘电阻,兆欧	>20	环境温度 15~20℃
噪 声,毫伏	±0.05	湿度<80%
零点漂移,毫伏	±0.1	连续运转 1 小时
重复性,%	5%	要求相关系数 $r > 0.995$
不确定度,%	15%	
检出限,克/毫升	$5 \times 10^{-11}$	7 次结果的均值

新购仪器还要求外壳表面光洁、平整、色泽均匀、无划痕和凹陷;面板上的文字、符号、标志端正清晰;接插件、开关、旋钮接触良好;机械联接部分紧密牢固;器件标准符合厂标规定。

### (三)仪器的正常安置

1. 仪器应放置在不存在汞蒸气污染、无震动、无灰尘和腐蚀性气体的实验室内。实验室应通风良好。

2. 最好安置在临近窗口,以便将汞废气排出室外,但要避免阳光直射。

3. 应保持室内温度在 5~35℃,相对湿度≤80%。

4. 为了达到准确、精密的测量,电压应保持 220 伏±10%。最好配用适当的稳压器,并加接专用地线。

5. 用氩气或氮气作载气和屏蔽气,其纯度要求在 99.9% 以上。气体钢瓶应放在室外或仪器的隔离间,附近无热源,温度保持在 40℃ 以下。同时附近不应放置油脂、汽油、有机溶剂等易燃品,并通风良好。钢瓶距仪器最好在 5 米以内。

6. 气体管路最好使用尼龙管或硅橡胶管。

### (四)测定条件的设定和影响测定的因素分析

由于测定条件直接影响仪器的灵敏度、稳定性和仪器寿命,所以测定条件需认真选定。

#### 1. 负高压的设定

光电倍增管的负高压直接影响仪器的灵敏度和稳定性,其灵敏度随负高压的增加而增加,但太高会增加暗电流和噪声,基线随之漂移,严重影响其稳定性;过低则会使灵敏度下降,测定下限变差。因此,要根据样品中汞含量的高低,在 300~550 伏之间选定。

#### 2. 气源种类和流量的设定

荧光猝灭程度与猝灭剂的种类有密切关系,不同的载气和屏蔽气对汞原子的荧光强度有很大影响,如仪器灵敏度用氩作载气和屏蔽气比用氮可高出数倍。所以,选定气源种类要根据样品中含汞量的高低和气源供应情况而定,并应尽可能使用氩气。为保证汞原子在激发区有足够的密度和停留时间,载气流量要适当,过大或过小都会使荧光强度值下降。载气流量最好经实验确定,一般以 40~200 毫升/分为宜。仪器灵敏度在一定范围内会随屏蔽气流量的增大而增加,屏蔽气流量一般以 400~500 毫升/分为宜。

#### 3. 样品浓度的设定

在原子荧光分析法中,只有原子浓度相当低时,原子的荧光强度才与其密度呈线性关系。因之,仪器只适用于痕量汞的分析。又由于测高浓度汞时荧光池易被汞蒸气污染,从而影响仪器恢复本底值,所以样品浓度一般以 0~2 微克/升为宜。

#### 4. 反应液体积的影响

荧光强度随反应液总体积的增加而迅速下降。通常分析含 0.1~1.0 微克/升的水样,可采

用 10 毫升还原反应瓶,控制总体积为 5 毫升。

#### 5. 还原剂用量的影响

氯化亚锡浓度在 3~16% 之间时,荧光强度基本不变。为防止中性氧化物消耗还原剂,可加入适量 10% SnCl<sub>2</sub>。

#### 6. 反应时间的影响

试样加入还原剂后,振荡反应 30~60 秒,峰值即可保持稳定不变。一般以振荡反应 40 秒为宜。

#### 7. 振荡的影响

振荡反应瓶用力不宜太大,以不泛出气泡为宜。振荡的目的之一是促进还原反应进行,其二是使汞在气-液相中达到平衡。操作时为了便于平衡,可用左手捏住进样口处的管壁,打开载气时左手同时放开。为了防止水分进入荧光池内影响测定,可在反应瓶出气口和荧光池入口之间连接一个玻璃泡汽水分离器。有的仪器不用振荡,用气体吹入即可达到振荡效果。

#### 8. 光电倍增管的工作电压

本法的测量线性范围较大,一般可测至 3 个数量级。因此,测定不同浓度范围的水样,只需改变光电倍增管的工作电压就可实现。

#### 9. 校准曲线的绘制

由于仪器灵敏度高、外界条件影响较大,故每批样品测定都应同时绘制标准曲线。绘制标准曲线和测定样品应使用相同的注射器,以减少系统误差。

### (五)仪器的日常维护及常见故障排除

1. 仪器长期使用后,特别是测定高浓度汞样品后,荧光池容易累积汞污染,影响仪器回零。因此,要及时清洗荧光池。清洗时,先关机,打开荧光池盖板,用热吹风机吹洗荧光池内部,使污染的汞被迅速消除。

2. 测定结束后,在关闭载气源之前,用 5% HNO<sub>3</sub> 洗液代替还原剂,向汞发生器进样 3~5 次,同时打开气源鼓泡,将可能残余的汞和淀积的 SnCl<sub>2</sub> 等洗净。重复进行 3~5 次,或者拆下发生器,用 5% HNO<sub>3</sub> 浸泡、清洗。

3. 测定试样时,应严格按照汞浓度从低到高的顺序进行。测定较高浓度样品之后,最好加入多量 SnCl<sub>2</sub> 还原液于汞发生器中。重复 2 次,以便消除残余的汞。

4. 还原剂和排出废液都具有较强的酸性,因此勿使碰触仪器各部位,以防腐蚀仪器或造成漏电。

5. 在测量过程中,切勿开动仪器的排污泵,以免空气进入荧光池而造成灵敏度下降和测量峰值不稳定。测定完成后,关闭仪器电源开关,随即打开排污泵,以防残留汞吸附于荧光池上。

6. 负高压过大能导致基线漂移,应适当降低之;光电管管座接触不良、仪器接地不良等均可引起基线漂移。

7. 荧光池内落入灰尘、原子嘴的位置过高、荧光池或实验室内温度过高、样品浓度大造成污染等,是零点高或回零慢的主要原因。

8. 仪器稳定性差常由荧光池进了水汽或被污染、屏蔽气流量太低、外电压不稳定、电路接地不良、负高压不稳定、光电管插座不干净或锈蚀、放大器性能不稳等原因造成。

9. 测定灵敏度明显降低时应考虑原子嘴位置不适当、汞灯位置变化(应调整光路)、负高压过低、气体流量过高或过低、放大器出现故障等原因。

10. 载气流量一经调好,即应在测定过程中保持恒定,以防灵敏度、稳定性受到影响。由于气路分支在调节流量时互相影响,因此调节流量计时,要与气体钢瓶压力表上的流量计配合,反复调节。

## 二、冷原子吸收测汞仪

### (一)概述

冷原子吸收测汞仪的基本原理是,由低压汞灯发出波长为 253.7 纳米特征谱线照射在吸收池内的汞蒸气上,被汞原子吸收后谱线强度减弱,由光电转换器转换成电信号,在一定范围内符合朗伯-比尔定律,可作汞的定量分析。

### (二)仪器的主要性能指标

按照我国 JJG 679—90 检定规程规定,将测汞仪分为 A、B 两类。A 类为开放式汞蒸气测汞仪,B 类为循环式汞蒸气测汞仪。仪器的主要技术指标如表 5-12。进行仪器重复性检验时,A 类测汞仪用 3 纳克/毫升汞标准溶液进行检定;B 类测汞仪用 6 纳克/毫升汞标准溶液进行检定。

表 5-12 冷原子吸收测汞仪的主要性能指标

项 目	性能指标	备 注
绝缘电阻,兆欧	>20	环境温度 $20 \pm 5^{\circ}\text{C}$ 相对湿度 < 80%
噪 声,毫伏	0.2	连续运转 0.5 小时
零点漂移,毫伏	0.5	
仪器重复性,%	5	相关系数 $r > 0.995$
标准曲线第一点汞 浓度值,纳克/毫升	A 类 1 B 类 2	对应的纯信号值 > 1.0 毫伏 对应的纯信号值 > 0.6 毫伏
最小检出浓度,纳克/毫升	0.5	7 次平行测定结果的均值

### (三)仪器的正确使用与日常维护

- 冷原子吸收测汞仪应放置在洁净,无汞污染的实验室;室内最好有排风装置,温度不宜低于  $10^{\circ}\text{C}$ ,台面应稳定、牢固。
- 外供电系统电压稳定度超过允许范围时,应接交流稳压器,以确保测量的准确性与精度。稳压器功率应大于 0.5 千瓦。
- 仪器使用两年应按 JJG 679—90 进行检定。
- 即使仪器闲置不用,也应每周通电半小时,以防止电路受潮。每次测量前须将仪器预热 1~2 小时,至零点漂移小于 0.5 毫伏后方可开始测定。
- 仪器“U”形管中的硅胶应及时更换,使其经常保持蓝色。干燥管内的干燥剂(无水高氯酸镁、氯化钙或分子筛等)也要保持有效。注意汞吸收管不得有水汽积存。
- 如果汞灯强度下降或损坏,应及时更换新灯。换装时切勿用手直接接触摸灯管,以防因沾污而影响紫外线发射强度。
- 测量前须用灵敏度调节钮选择量程,不同仪器的标示不同。例如 CG—1A 型 50 档的最佳测量范围是 0~0.05 微克/10 毫升、200 档是 0~0.2 微克/10 毫升、800 档是 0~0.8 微克/10 毫升。

8. 测定时,应按汞浓度从低到高的顺序进行。测定高浓度试样后一定要认真清洗汞发生器,以消除对低浓度样品的影响。

9. 测量用的溶液及废液都含有较高浓度的酸、注意不要溅到仪器其他部位,以防腐蚀损伤仪器部件。

#### (四)影响测量结果的因素分析

##### 1. 干燥效果的影响

若干燥管中的干燥剂失效,会使反应瓶中产生的汞蒸气和水汽一起进入吸收池。水汽对汞的 253.7 纳米谱线有吸收作用,将使测量结果偏高。若因此导致吸收池积存水汽或水珠,将会导致严重的测量错误。

##### 2. 载气流速的影响

采用抽气或吹气法鼓泡进样时,载气流速太大,会稀释进入吸收池内的汞蒸气浓度;流速太小,又会减缓气化速度,都能使灵敏度降低。一般载气流速以 0.7~1.2 升/分为宜,流速应保持恒定。

##### 3. 温度的影响

温度会影响汞蒸气从溶液中挥发,因此在不同温度下绘制的校准曲线斜率也不同。室温低于 10℃ 不利于汞挥发,校准曲线斜率小,灵敏度偏低。测定样品时,消化液的浓酸被稀释时大量放热,能使样液温度升高,导致测定结果偏高。因此,除不宜在低于 15℃ 的室温下测定外,还须注意使标准溶液与待测样品溶液的温度基本保持一致。

##### 4. 反应瓶容积和气液比的影响

应根据样品用量选择合适的反应瓶(如 50 毫升,100 毫升等),还要选择灵敏度最佳的气液比。例如用抽气或吹气法鼓泡进样,以 2:1~3:1 的气液比为最佳;用闭气振摇法进样时,以 3:1~8:1 为最好。实验表明,气液比越大,灵敏度越高。

##### 5. 吹气管与反应瓶

吹气管末端以莲蓬形即带小孔的玻璃球最好,并且与反应瓶底部的距离越近越好(大约 0.5~1.0 厘米)。圆底反应瓶比平底的好,而以倒锥形为最佳。在测量中更换反应瓶时须确保上述条件一致,否则将引起测量误差。

#### (五)常见的误差来源与消除方法

##### 1. 样品中共存成分引起的误差

不饱和芳香族有机物、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{NO}_x$  和水汽等,都吸收 253.7 纳米谱线,使测量结果偏高;试液中若存在  $\text{Br}^-$ 、 $\text{I}^-$  以及其他络合剂,能与  $\text{Hg}^{2+}$  络合,将使结果偏低。可通过试样的消解处理除去这类干扰。

##### 2. 样品处理引起的误差

在消解过程中若使用  $\text{HNO}_3$ ,分解后生成  $\text{NO}_x$  影响测定。消除  $\text{NO}_x$  干扰的方法有:加水或 1 摩尔/升  $\text{H}_2\text{SO}_4$  煮沸除去;加  $\text{KMnO}_4$  氧化;加入尿素分解  $\text{NO}_x$ ;放置过夜等。

过量  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{MnO}_2$  吸附汞,可在测定前加入盐酸羟胺,还原除去过剩的  $\text{KMnO}_4$  和  $\text{MnO}_2$ 。用盐酸羟胺还原时会产生氯气而吸收 253.7 纳米谱线,须静置数分钟使氯气逸失,以消除其对汞测定的干扰。若用硫酸羟胺还原,则不会产生氯气。

##### 3. 汞的吸附误差

汞容易被吸附在仪器及导气管的内壁,连接导管宜用塑料管而不能用橡皮管。所使用的容器应充分洗涤,尤其反应瓶内壁及吹气管末端的莲蓬头上常沾有少量的白色  $\text{Sn}(\text{OH})_2$  沉淀,



它极易吸附汞,连续测定时会使测定值越来越低,导致负误差。一般每测定十个试样应该用热的稀  $\text{HNO}_3$  冲洗,并于每测定十个试样后用一个标准溶液检查测量结果的重现性。

#### 4. 干燥不彻底引起的误差

干燥管中以填充高氯酸镁效果最佳,如果干燥剂填充量不足或者使用时间长而没有及时更换,将给测定结果带来正误差。除及时更换干燥剂外,还可在吸收池上方安装一个 60 瓦的小球形灯泡,用以防止吸收池内壁湿气的凝聚。点亮灯泡可使池内空气温度比环境温度大约高出  $10\text{C}$ 。

#### 5. 试剂不纯引起的误差

所用试剂如高锰酸钾、盐酸羟胺、蒸馏水等往往会有痕量汞,不同厂家或不同批号产品中汞含量差别也较大,导致空白偏高,甚至引入测量误差。因此,除了选择优质试剂外,常需对试剂作必要的预处理,如通入净化空气或氮气,或者用巯基棉纤维除汞,双硫脲萃取除汞等。

#### 6. 汞标准溶液的保存

把含有 0.1 微克/毫升汞标准溶液配于  $5\%(\text{V/V})\text{HNO}_3-0.05\%\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7(\text{W/V})$  溶液中,在室温阴凉处保存可稳定 3 个月左右。标准溶液的配制和保存不当,将导致错误的测定结果。

#### 7. 水样保存

采集的水样通常须加入  $\text{HNO}_3$  酸化至  $\text{pH}<2$  且不宜于长期存放,最好尽快进行分析。必须注意样品的有效期。

### (六)仪器的常见故障与排除方法

1. 吸收池长期使用,或经常测定高浓度汞蒸气后,应卸下进行清洗。清洗前将石英窗口卸下,用镜头纸蘸乙醇或丙酮轻轻擦洗,切勿用硬物触碰石英窗;池体用蒸馏水洗,或者在  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  溶液中浸泡,水洗后晾干。安装时注意固定石英窗的聚四氟乙烯垫一定要紧固、密封。

2. 开机预热后,若达不到满刻度,可能是因吸收池被污染,或者汞灯、光电管老化,需更换。

3. 若表头无响应,可能是因汞灯不亮,或者电子管灯丝烧坏。

4. 仪器的气路漏气、鼓泡瓶漏气、电子管老化、汞灯能量下降等都会导致灵敏度下降,均应及时处理。

5. 如果在测定过程中仪器难以回到零点,可能是因管路被污染,须进行清洗。

6. 读数漂移,可能是因管路或吸收池有水汽或水珠,可用电吹风机吹干。

7. 一旦汞发生器中的试液被载气带入管路,可将发生器和管路中的试液排出,用去离子水清洗数次,再用载气将管路中的液体吹干,此时仪器读数应能回到零点。

## 第七节 紫外-可见分光光度计

### 一、概 述

紫外-可见分光光度计是由光源、单色器、样品室和光测量部分组成,可根据使用的波长范围、光路的构造、单色器的结构、扫描的机构分为不同的类型。

分光光度法的基本原理是测定样品溶液或加一定试剂显色的样品溶液的吸光度。根据朗伯-比尔定律,样品溶液的吸光度与其浓度的关系如下式所示。

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon c l}$$

式中  $I_t$  —— 透过液层后的光强度；

$I_0$  —— 入射光强度；

$C$  —— 待测物浓度；

$l$  —— 液层厚度；

$\epsilon$  —— 摩尔吸光系数，即在一定波长下，当  $C$  为 1 摩尔/升、 $l$  为 10 毫米时的吸光值（SI 中用  $\kappa$  表示）。

$I_t/I_0=t$  为透光度。透光度的百分数，即  $t \times 100\% = T$ ，为百分透光度或透光率。透光度的负对数  $-\lg t = E$  即为吸光度。

以通过对照溶液的光强度为  $I_0$ ，通过待测溶液的光强度为  $I_t$ ，朗伯-比尔定律仍然成立，分光光度法就是利用这一关系对待测组分进行定量测定的。分光光度计也是依据这一原理制作的。对照溶液通常为溶剂或试剂空白。

## 二、仪器的校正

### (一)波长的校正

校正波长是为了检验波长刻度与实际波长的符合程度，并通过适当方法进行修正，以消除因波长刻度的误差引起的光度测定误差，提高测定的准确性。

校正波长一般使用分光光度计光源中的稳定线光谱或有稳定亮线的外部光源，把光束导入光路进行校正，或者测定已知光谱样品的的光谱，与标准光谱对照进行校正。

#### 1. 亮线光源法

表 5-13 列出了几种光源灯的光谱线波长，可用来校正波长。在亮线波长附近的窄小范围

表 5-13 用于波长校正的亮线光谱

光 源	亮线波长, 纳米
氢灯	486.13, 656.28
氟灯	486.00, 656.10
低压汞灯	253.68, 365.01, 435.88, 546.07

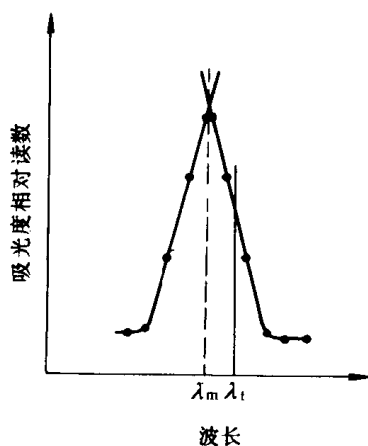


图 5-2 利用亮线光谱进行波长校正的示意图

内，逐点测定谱线强度，以波长刻度为横坐标，谱线相对强度为纵坐标，在坐标纸上画出亮线光谱（图 5-2），将峰两侧的直线延长，其交点对应的波长为  $\lambda_m$ 。与真实波长  $\lambda_1$  的差值  $\Delta\lambda$  即为波长误差。根据此差值适当调整单色器的波长调节系统，将  $\Delta\lambda$  调至仪器允许误差范围内。

#### 2. 标准光谱法

将具有已知光谱的样品放入样品光路中测定吸收光谱并与标准光谱的吸收峰波长值对照，求出波长误差，进行相应的调整。钬玻璃的吸收光谱如图 5-3，可用作波长校正的参考。

校正自动记录式分光光度计的波长时，可对标准光谱样品进行直接扫描测定其吸收光谱，扫描时要选择尽可能小的谱带宽度，扫描速度不宜过高。

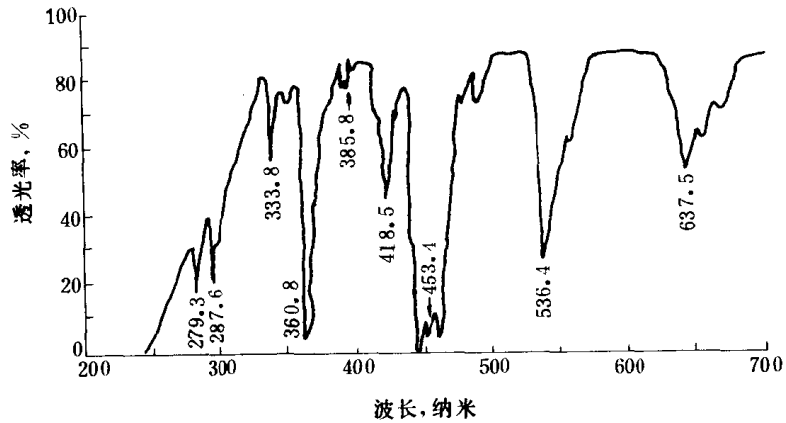


图 5-3 钨玻璃的吸收光谱

(二)吸光度的校正

仪器吸光度刻度和测量电路系统不准确都将影响吸光度的准确测定。光束的单色性差(存在杂散光)、谱带过宽等都会使所测吸光度出现负误差。因此,吸光度的准确性是反映仪器性能的重要指标。一般常用碱性重铬酸钾标准溶液进行吸光度校正。

1. 碱性重铬酸钾标准溶液的配制

将重铬酸钾( $K_2Cr_2O_7$ )基准品在  $110^{\circ}C$  干燥 3 小时以上,用 0.05 摩尔/升氢氧化钾溶液配制成 0.0303 克/升浓度的标准溶液。在此条件下溶液中的  $Cr(VI)$  全部转化为  $CrO_4^{2-}$ 。

2. 标准溶液吸光度的测定

取上述碱性重铬酸钾标准溶液放入 10.0 毫米的吸收池中,在  $25^{\circ}C$  时用 1 纳米谱带宽度,以 0.05 摩尔/升氢氧化钾溶液为参比液,在不同波长下测定其吸光度或透光率。测定的数值与表 5-14 的数据比较以确定吸光度误差。

表 5-14 0.0303 克/升碱性重铬酸钾标准溶液的吸光度( $25^{\circ}C$ )

波长, 纳米	吸光度	透光率, %	波长, 纳米	吸光度	透光率, %
220	0.446	35.8	340	0.316	48.3
230	0.171	67.4	350	0.559	27.6
240	0.295	50.7	360	0.830	14.8
250	0.496	31.9	370	0.987	10.3
260	0.633	23.3	380	0.932	11.7
270	0.745	18.0	390	0.695	20.2
280	0.712	19.4	400	0.396	40.2
290	0.428	37.3	420	0.124	75.1
300	0.149	70.9	440	0.054	88.2
310	0.048	89.5	460	0.018	96.0
320	0.063	86.4	480	0.004	99.1
330	0.149	71.0	500	0.000	100

(三)杂散光的校正

杂散光是光束在单色器内随机反射和散射引起的,通常在仪器整个波长范围的两端即高波段和低波段出现。杂散光对透光度的影响如下式所示。

$$t_m = (I_t + I_s) / (I_0 + I_s)$$

式中  $t_m$ ——测得的表观透光度；  
 $I_t$ ——透过液层后的光强度；  
 $I_s$ ——杂散光强度；  
 $I_0$ ——入射光强度。

当  $I_0 \gg I_s$  时，上式可近似写为：

$$t_m = (I_t + SI_0) / I_0$$

式中  $S$ —— $I_s$  与  $I_0$  的比值。

当  $I_t$  为零时， $t_m = S$ 。这就是测量和校正杂散光的原理。选择一定条件使  $I_t = 0$ ，即透光率为零，就可以测得杂散光与入射光的比值  $S$ 。透光率为零的滤光片相对应的波长如表 5-15 所示。将表中滤光片放入样品光路中，在相应的波长处测得的透光度即为  $S$  值。用下式将测得的表观透光度校正为实际透光度  $t$ 。

$$t = I_t / I_0 = t_m - S$$

表 5-15 透光率为零的滤光片

滤光片	光程长度,毫米	波长,纳米	滤光片	光程长度,毫米	波长,纳米
溴化钠 $10^{-3}M$	10	200	Chance 0y-18		410
溴化钠 0.1M	10	210	Jena RG-2		580
溴化钠 1M	10	240	Jena RG-8		650
Corning 0-54	—	285	Corning 4-96		680
丙酮	10	310	硅		900
Jena OG-1		500			

#### (四) 比色皿的校正

##### 1. 比色皿的选择

比色液吸收波长在 370 纳米以上时可选用玻璃或石英比色皿，在 370 纳米以下时必须使用石英比色皿。比色皿有不同光程长度，通常多用 10.0 毫米的比色皿。选择比色皿的光程长度应视所测溶液的吸光度而定，以使其吸光度在 0.1~0.7 之间为宜。

##### 2. 比色皿的校正

(1) 比色皿有方向性。有些比色皿上印有方向标志，使用时必须注意。校正无方向标志的比色皿时，要先确定方向并作好标志，以减少测定误差。

(2) 同一组比色皿相互间的差异应小于测定误差。测定同一溶液时，同组比色皿之间吸光度相差应小于 0.005，否则需对差值进行校正。

(3) 有两种比色皿误差可影响测定结果的正确性。一种是比色皿对入射光的吸收(其中包括散射和反射)不一致。另一种是比色皿的光程长度不一致。由于吸光度与光程长度成正比，因此，吸光度的相对误差也与光程长度的相对误差成正比。此外，比色皿壁薄厚不均，皿面的内外反射也都存在微小差异。为此，应从多个同型比色皿中严格检查、挑选，编号后配套使用。

(4) 校正比色皿时，应将纯净的蒸馏水注入皿中，以其中吸收最小的比色皿的吸光度为零，测定其他比色皿的吸光度。测定比色液时，应将其吸光度减去比色皿的吸光度。由于比色皿本身的吸光度很小，应以反复多次测得的吸光度求出平均值作为比色皿的吸光度。

(5) 校正比色皿光程长度时，可将吸光度约为 0.4 的溶液注入皿中，测定其吸光度，以具有准确光程长度的比色皿的吸光度与之比较，以标准比色皿的吸光度为 1.00，分别求出其与

各待校正比色皿的吸光度测定值的比值。测定比色液时,可将所测得的吸光度乘以各该比值。

### 三、仪器的使用及维护

为使分光光度计经常处于良好的工作状态,应注意下列各项准备工作。

#### (一)光源强度调节

及时调整光源使光路中有最大的光强度。调整分两步进行。

##### 1. 粗调

开启光源并稳定 30 分钟,查看光斑是否在关闭的入射狭缝正中;或将旋钮调至某一波长位置(如 540 纳米左右),开大狭缝,用调节螺丝调整灯的位置,使在光闸前出现最大最亮的黄绿色光斑。

##### 2. 细调

在粗调的基础上逐步关小狭缝。在固定狭缝的条件下进一步调节固定光源的螺丝或板架,使显示器上显示出最大的光强。

调整过程中,手指不得触摸反射镜。一旦触摸,必须在灯泡通电前用无水乙醇和乙醚的混合液清洗,否则手印经光热烤过就很难去掉。若用手触摸了灯泡,也应进行清洗。

#### (二)仪器的灵敏度检查

灵敏度是仪器和测量的重要指标,检查方法为:配制 0.001%重铬酸钾溶液,用 1 厘米比色皿装入蒸馏水作参比,于 440 纳米处测得的吸光度应大于 0.010。若示值小于 0.010,可适当增加灵敏度的档数,如仍不能达到该值,应检查或更换光电管。

#### (三)最佳吸光度范围的选择

各种浓度下的测定误差不同,因此选择最适宜的测定浓度可减少测定误差。理论上可知,当透光率是 36.8%时,测定误差最小。此时的吸光度为 0.434。所以,测定中一般将溶液的吸光度调到 0.4 左右,当试样吸光度大于 0.7 时,应稀释样品。

#### (四)偏离朗伯-比尔定律的原因

当以试剂空白为参比调节仪器零点时,比色皿窗材料的吸收、内外窗面的散射以及溶剂的吸收等都被抵消,所得吸光度值完全由显色溶液中待测离子浓度所决定。此时吸光度值与试液浓度一般呈线性关系。吸光度值与测定浓度不成直线关系,发生向下弯曲(负偏离)或向上弯曲(正偏离)的现象而偏离朗伯-比尔定律。

偏离朗伯-比尔定律的主要因素如下。

##### 1. 非单色光的影响

紫外和可见分光光度计使用连续光源和分光器分光,不可能得到真正的理想单色光。为保证在测量中能得到充分的光强,仪器必须保持一定的狭缝宽度。由狭缝射出后投射到被测物质上的光,是一个有限宽度的谱带——光谱通带。随光谱通带宽度的增大,吸收光谱的分辨率降低,并偏离朗伯-比尔定律。

##### 2. 非吸收光的影响

当来自出射狭缝的光的光谱通带宽度大于吸收光谱谱带时,投射在被测物质上的光就含有非吸收光。这不仅能使灵敏度降低,且能使校准曲线向横坐标轴弯曲而偏离朗伯-比尔定律。

##### 3. 非平行光的影响

当入射光与比色皿的光学面不相垂直时,通过被测物质的实际光程就大于比色皿的厚度。这种情况所造成的影响很小,一般可忽略不计。

#### 4. 散射的影响

当被测物质不均匀,其中含有微小颗粒物,如悬浮物或胶态粒子等散射质点时,入射光通过该物质就会使部分光被散射而损失,因而减小了透射光的强度,增大了实际吸光度,导致偏离朗伯-比尔定律。

#### 5. 荧光的影响

某些物质吸收光后能重新辐射出波长和入射光波长相近的荧光而导致朗伯-比尔定律失效。

#### 6. 化学反应的影响

在被测溶液中待测组分发生解离、缔合、光化等作用,或与溶剂相互作用都将使待测组分的吸收曲线发生明显的改变,如吸收峰的形状、位置、强度以及精密结构都会发生变化,从而导致偏离朗伯-比尔定律。

#### 7. 溶剂的影响

溶剂对吸收光谱的影响颇为重要。辐射能引起某些化合物的分解而导致偏离朗伯-比尔定律。

### (五)比色皿的沾污

比色皿表面不清洁是造成误差的常见原因之一。每当测定有色溶液后,一定要充分洗涤。可用相应的溶剂涮洗,或用 1+3HNO<sub>3</sub> 浸泡。注意浸泡时间不宜过长,以防比色皿脱胶损坏。

### (六)控制仪器的温升

如果仪器连续使用超过 3 小时,光源产生的热量经扩散或传导至仪器的其他部位,会给测量带来误差;如果比色皿室的温度上升,容易在比色皿内壁生成微小气泡,导致错误的测量结果。因此,仪器每用 3 小时左右最好关机休息 30 分钟。

### (七)控制实验条件

仪器使用人员对不同测定方法中的各种显色体系应有充分了解,对溶液的 pH、显色剂的用量与质量、显色温度与时间以及显色后有色物质的稳定性等实验条件必须严格控制。此外,环境条件也对精密测量产生影响。因此,在一般情况下每次测定试样时应重新制作校准曲线。每个人之间也会有操作上的系统误差,不能使用他人的校准曲线处理数据。

## 第八节 原子吸收分光光度计

### 一、概 述

原子吸收了辐射能量后,将从基态跃迁到激发态,受激原子回归基态的同时也发出特定波长(与吸收的辐射能相同)的辐射能。原子吸收分光光度法的原理在于以受激发原子发出的辐射能为光源,光束通过同种元素的原子蒸气时,此特定波长的辐射能被吸收的量与蒸气中基态原子的数目成比例,据此测定吸光度即可得出被测原子的数量。

### 二、仪器的使用与维护

#### (一)空心阴极灯

1. 装卸空心阴极灯时,切勿用手触摸灯顶部的石英窗。使用完毕,及时放入灯盒内保存,防止沾污。

2. 空心阴极灯长期不用时,每隔 2~3 个月应定期点燃处理,即在工作电流下点燃 1 小时。

3. 点燃后的空心阴极灯可从阴极光的颜色大致判断是否正常。充氖灯的负辉光为橙红色,充氩灯为淡紫色。灯长期不用又未定期点燃处理时,负辉光颜色变淡,呈粉红色或泛淡蓝白色。此时可进行阴极、阳极反接处理。阳极通常是棒状,可将其接阴极,并用 20~30 毫安电流通电 20~60 分钟;若灯的阳极是圆环状,可将阴极接正极,用 100 毫安电流通电 1~2 分钟。

#### (二)光电倍增管

应避免长期使用高电压,并注意避免“疲劳”现象的发生。

#### (三)燃烧器火焰

1. 根据被测定元素及所用波长的不同而选择不同的火焰状态。测定 Cu、Zn、Ag 等易原子化的元素时,使用贫燃性火焰,即空气乙炔比稍大(乙炔流量稍低),火焰呈蓝紫色;测定 Cr、Al、Ca 等易形成耐热氧化物元素时,适用富燃性火焰(乙炔流量大),火焰呈黄色。多数元素使用中性的,即化学计量型火焰。

2. 燃烧器使用一段时间后,如发现火焰呈锯齿状,表明缝隙处有盐类沉积。可用滤纸插入缝中擦净,或用刀片轻轻刮去沉积物,也可用稀酸进行清洗。

3. 燃烧器预混合室应每周至少清洗一次。

#### (四)雾化器

撞击球位置对雾化效率影响较大。若发现雾化状态变差,可适当调整其位置,使形成的雾多而均匀,成最佳状态。试液提升量可以通过调节同心圆内外管口相对位置而改变。提升量以 3.5 毫升/分最佳(不同仪器有差异);更换吸液毛细管,可能会使喷嘴同心圆相对位置发生变化,必须注意。

废液管应备水封装置,保持雾化室负压稳定,减少测定误差。

#### (五)乙炔气钢瓶

1. 乙炔气钢瓶应远离火源,放置在单独的通风良好的房间,应垂直存放和使用,以防止液态丙酮从气瓶阀流出,损坏气阀和导管。

2. 乙炔气钢瓶应定期进行质量检查。

3. 乙炔气钢瓶中的气体是溶解在丙酮里的,随着钢瓶内压力降低,进入火焰中的丙酮浓度会增高。当使用富燃性火焰或测定波长位于紫外区的元素时,会因混入丙酮引起测定误差。所以,当乙炔气钢瓶压力小于 0.5 兆帕时,应及时更换。

#### (六)测定与维护

1. 按浓度由低到高的顺序测定标准系列。

2. 标准系列及试样吸光度值不应高于 0.6,否则,标准曲线弯曲严重,误差增大。最佳吸光度范围应在 0.1~0.5 之间。

3. 按 JJG 694—90 的规定对仪器进行定期检定,以基线稳定性、精密度、检出限(石墨炉还包括特征质量)为主要检定项目。

### 三、最佳测定条件的选择

在原子吸收测定中,测定条件的选择十分重要,条件使用不当常给测定结果带来较大误差,甚至失败。仪器说明书中都附有每种元素的测定条件,但随着仪器的老化,一些条件会发生变化,应切实注意。

最佳操作条件的选择原则如下。

**(一)空心阴极灯电流**

灯电流较小可提高测定灵敏度。但灯电流过小将使噪声信号增大,反而使检出限变差,并影响测量精度。灯电流过大会缩短灯的寿命,并因谱线变宽,灵敏度下降,加大测量误差。

**(二)通带宽度**

Ca、Mg 等谱线简单的元素可选择较大的通带宽度;Fe、Co、Ni、Mn 等谱线复杂,通带宽度应较小。通带宽度选择不当,也会影响信噪比和灵敏度。

**(三)波长**

一般元素都有多条共振线可供选择,应根据试液中待测元素浓度范围选择最适宜的波长。若待测元素的浓度很低,应选用灵敏度最高的波长;如果待测元素浓度很高,为了避免过分稀释引入的误差,则应选用灵敏度较低的波长。

**(四)增益**

加在光电倍增管上的负高压,是决定输出信号的重要因素。当能量达到所需值时,应尽量使用低增益,这样暗电流小,噪声小,光电倍增管使用寿命长。

有时灯电流、通带宽度、增益要反复调节,使能量值达到 80~90%。

**四、火焰原子吸收法操作注意事项**

**(一)灵敏度检查**

灵敏度检查的指标是一特定浓度值(见表 5-16),通常指在最佳仪器条件下,针对所给波长和通带宽度能呈现约 0.2 吸光度时的待测元素浓度。在就某一元素测定中调定仪器条件时,此灵敏度检查值是很有用的。可通过该元素的特定浓度溶液应呈现的吸光度值来检查所选操作条件,包括燃烧器高度、雾化器及气体流量等的选择是否合适。

**表 5-16 常测元素的灵敏度检查值**

元素	波长 纳米	通带宽度 纳米	灵敏度检查值 毫克/升	元素	波长 纳米	通带宽度 纳米	灵敏度检查值 毫克/升
Ag	328.1	0.7	1.0	Li	670.8	1.4	1.5
Bi	223.1	0.2	10.0	Mg	285.2	0.7	0.1
Ca	422.7	0.7	5.0	Mn	279.5	0.2	1.5
Cd	228.8	0.7	0.15	Na	589.0	0.4	0.25
Co	240.7	0.2	4.0	Ni	232.0	0.2	3.0
Cr	357.9	0.7	2.0	Pb	283.3	0.7	9.0
Cu	324.7	0.7	2.0		217.0	0.7	4.0
Fe	248.3	0.2	2.0	Sb	217.6	0.2	15.0
K	766.5	1.4	1.0	Tl	276.8	0.7	10.0
				Zn	213.9	0.7	0.5

**(二)粘度及雾化效率**

要注意使标准与试样溶液的粘度保持一致。当测定用溶剂萃取的有机相时,标准也应用同样手续萃取,以防雾化效率、灵敏度等条件不同而引入误差。

**(三)线性范围**

原子吸收法的线性范围较窄,也因待测元素不同而异。使用不同波长测定同一元素时,其



线性范围亦有变化。测定高浓度试样时,常因超出了线性范围,致使测定结果偏低,可作适当稀释再测。测定有机萃取相时,灵敏度增高,线性范围变窄,亦应予以注意。

#### (四)试样的酸化

配制标准系列和制备试样时应注意加酸酸化,以免低浓度元素在器壁发生吸附作用,导致低浓度范围线性变差。

#### (五)试剂与器皿

所用试剂的纯度不合要求、器皿的洗涤质量不高会引入误差。应选用优级纯试剂。处理试样时,必须同时做空白,按规定认真洗涤所用的一切器皿。

#### (六)基体影响

一般天然水样可直接进样测定。基体复杂的试样且不详知其主要成分时,最好先在同一坐标系做校准曲线和标准加入曲线。如果两条曲线平行,可用校准曲线直接测定;如果不平行,则说明有基体干扰,宜用标准加入法定量,或者采取相应的消除干扰措施:①加入消电离剂;②加入保护剂;③加入释放剂。如仍存在干扰,可选用其他波长测定,或者用萃取、共沉淀、离子交换等分离手段消除干扰。

#### (七)记忆效应

消除记忆效应要按从稀到浓的顺序进样测定。每次测定高浓度试样后,都要认真用纯水冲洗雾化系统。每个标准或试样至少重复测定两次,当重复读数相差不超过3%时,取其平均值。

#### (八)校准曲线

1. 火焰原子吸收的各种测定条件,尤其是火焰状态,燃烧器高度等很难达到100%的重现性,所以每次测定均必须制作校准曲线,决不可使用他人的曲线处理数据,以免产生系统误差。

2. 在测定过程中,每测定5~10个试样就应冲洗雾化系统,调节零点,同时测定一个适当的标准液,以监视仪器的重现性和稳定性。

#### (九)背景校正

背景吸收是指原子吸收测定中所存在多种作用(如火焰吸收、分子吸收、光散射等)的综合效应。背景吸收导致测定结果偏高,即使采用标准加入法也并不能消除这一干扰。对于是否需要进行背景校正,则可根据下列原则进行判断并作出决定。

1. 基体成分复杂的试样宜用背景校正。

2. 背景吸收通常产生在紫外区,当使用200~280纳米谱线测定时,就要注意背景吸收效应。如果仪器没有校正背景设备,可在靠近所用谱线附近的非吸收波长处测定背景吸收,再从总的吸收中扣除,亦可重新选用其他波长进行测定。例如pb在217.0纳米处测得的吸收值应扣除其在220.0纳米处测得的背景吸收值;或者重新使用283.3纳米谱线,而不用217.0纳米谱线进行测定。

3. 在280纳米附近应特别注意火焰的吸收作用,可适当调节燃气和助燃气流量,尤其在测定有机萃取液时更应注意。

4. 使用高温火焰有利于控制分子吸收。

#### (十)仪器的常见故障与排除

1. 测定空白偏高不下时,燃烧系统将受到腐蚀,应喷入3%HCl或3%HNO<sub>3</sub>充分冲洗后再用水洗净。

2. 灵敏度明显降低,除测定条件选择不当外,还应考虑以下原因:

- (1) 燃烧器有偏转, 缝隙不与光束平行。应进行调整;
- (2) 光束没有全部通过火焰。可用一小片纸放在光路中检查, 调整光路, 使其通过燃烧器狭缝的正上方, 并且平行;
- (3) 测定盐含量高的试样时常易发生雾化器堵塞现象。可用细的不锈钢丝捅开, 然后调整撞击球的位置。
3. 如果灵敏度逐渐下降, 可能是光路系统有沾污, 应清洗外光路的元件。一般每年清洗一次。
4. 能量档无指示, 除整机电源部分出现故障外, 还可能是选择的波长不对, 或单色器波长指示有偏差, 或光电倍增管损坏, 或增益调节有故障。
5. 若出现大的故障, 应由专门人员修理。

## 五、石墨炉原子吸收法操作注意事项

与火焰法相比, 石墨炉法进样体积小、灵敏度高, 因此实验室环境、进样和分析器皿的使用以及测定步骤等各种因素都会引起测定误差。此外, 试样溶液是在加热的石墨管中干燥、灰化、蒸发, 消除有机化合物及低沸点无机化合物后才使待测元素原子化, 所以还受石墨的物理化学性质的影响。

### (一) 环境因素

1. 重复测定的精度下降常与试样受实验室环境污染有关。因此, 必须始终保持实验室和周围环境的清洁。清扫仪器间最好使用吸尘器, 地板只能用潮(半干)拖把擦拭。
2. 直接吹入实验室的气流会破坏仪器附近尤其是光源处的热平衡, 从而导致原子化器周围的尘埃污染试样。此外, 直接气流和行人能搅起仪器附近的灰尘也会引起测定误差; 因此, 必须使仪器避开直接气流, 使实验室与通道及试样前处理室分开。
3. 炉体内壁会被石墨管中产生的金属蒸气、分子蒸气和烟雾等热解物以及逸散出的石墨粉末所污染, 尤其前一个试样在炉体中凝聚后, 将造成对后续试样中待测元素的污染而引起测定误差, 炉体内部应定期清理。

### (二) 常用器皿

1. 分析使用的器皿不清洁会给测定结果带来较大误差, 有关常用器皿的选择与洗涤详见第六章第一、二两节有关部分。新的玻璃器皿需用热的 1+1HNO<sub>3</sub> 或 HCl 溶液浸泡。
2. 石墨炉进样器的管嘴(聚乙烯或聚丙烯制品)含有痕量镉、铅、锌等, 此外钠、钾、钙、铁、镁等也会粘在套管表面, 因此, 应将这些套管放入硝酸(1+1)中浸泡数日, 分析前用蒸馏水洗涤干净。

### (三) 水与试剂

1. 石墨炉原子吸收分析用水一般为二次蒸馏水, 最好用石英蒸馏器蒸出。
2. 试剂也含有杂质, 刚开瓶的新试剂与使用较长时间的旧试剂所含杂质却不同。因此, 提倡使用新试剂, 对多个实验室共用的试剂更应注意。
3. 虽然完全去掉试剂中的杂质是不可能的, 但应注意保持杂质含量恒定, 并控制其浓度范围。因此, 应使用同一蒸馏器制备的蒸馏水及同一批试剂并储存在相同容器中。必须避免在同批试样前处理中使用不同批次的蒸馏水和试剂。

### (四) 重复测定

与火焰法相比, 石墨炉法重复测定值的变化更大。通常, 一个试液测定两次, 测定值之差在

5%之内时,它们的平均值可用作测定值。如偏差超过5%,再进行第三次测定,可取两次相近测定值的均值作测定结果。

### (五)进样

通常用精密微量进样器将标准溶液注入石墨管,但取样和注入技术不佳往往使测定结果的误差比预想的更大。

1. 进样器的活塞通常分两步推入。在进样器管嘴浸入溶液之前,应将活塞推入第一节,否则管嘴的末端会产生气泡而影响取样的准确度。
2. 吸取溶液的活塞应缓慢放松。若将活塞推到位置后突然放松手指,就会使溶液突然上吸冲入进样器管体。一旦发生这种情况,必须拆卸、清洗微量进样器。
3. 用滤纸边缘将管嘴末端沾附的小液滴拭去以消除测定误差。
4. 注入溶液时,注意不要使管嘴接触石墨管的进样孔。
5. 溶液注入石墨管与吸液操作相同,应分两步慢慢地推动活塞,使溶液完全排出。提起进样器时,应继续保持活塞到底的位置,避免活塞弹回,使滞留于石墨管内的溶液被倒吸入进样器中。
6. 注入样品时,管嘴在距石墨管底部1~2毫米处排出溶液。注入石墨管的溶液应与嘴尖接触。排出溶液时进样嘴同原子化器底部接触或离底部太远,均会有部分溶液留在嘴尖上。
7. 每次进样时,尽量保持进样器呈垂直状态,并始终在一定高度上把溶液注入石墨管底部的固定区域。注入位置的变动将加大测定误差,尤其是高粘性溶液,它会粘附在石墨管进样孔处,同时有机溶剂萃取的试样会在石墨管底部扩散。

### (六)石墨管和石墨锥

每支石墨管的电阻都不相同,其实际温度与设定温度之间也存在着差异。这种差异对较高温度的灰化和原子化阶段虽无严重影响,但对低温的干燥阶段的影响却是很值得注意的。

测定中若发现变异系数增大,应立即检查石墨管的性能是否下降。中等温度下,一只管可使用40~50次。若更换石墨管后状况仍未改善,则应考虑是否换石墨锥。更换石墨锥要注意安装到位,以免接触不良而烧毁。无论更换石墨管还是石墨锥之后,均应先空烧,达到允许空白值后再开始测样。

### (七)升温程序的设置

一般仪器储存的各种元素升温条件,只能用于共存物质浓度很低的水溶液测定。即使同一待测元素,其最佳升温条件也会随试样溶液状态(如共存物质、酸的种类、待测元素的化学性质等)的不同而异。升温程序的设定是测定结果准确与否的关键。

设定干燥,灰化,原子化升温参数(包括温度和时间)的基本原则如下。

#### 1. 避免试样暴沸

暴沸可能会使试样飞溅出石墨管。试样冒泡会引起试样扩散,使灵敏度和精确度下降,尤其是直接分析高浓度和高粘度有机萃取相时,影响更加明显。勿使试样迅速干燥,应适当增加干燥的时间,使其慢慢干燥,防止溶液在加热中散失。

#### 2. 防止待测元素在原子化前丢失

较高的灰化温度虽然会降低原子化阶段的背景,但待测元素会在灰化阶段丢失。即使待测元素相同,蒸发温度也会随其化学特性而有所不同。

#### 3. 选择适宜的原子化温度

如果试样原子化不充分,由于污染或共存物质的干扰,不仅使测定灵敏度降低,而且分析

精度也将变差。假如原子化温度过高,检测记录系统跟不上原子化信号,重现性和灵敏度也会下降,尤其对于低熔点的元素更应注意选择。

#### (八)干扰或背景

如果测定样品时经常出现异常值,可能存在基体干扰、化学干扰,或者背景吸收严重,超过了仪器的背景校正能力。可采用基体改进剂,使用较高的灰化温度,在原子化前除去基体成分,或者将试样做适当的前处理,除去干扰成分。

#### (九)气体的种类与流量

常用 $N_2$ 或Ar做净化气体。测定Al、Ba、Ti、V、Ga等元素时不能使用 $N_2$ 气,因为这些元素能与之生成氮化物而导致测定失败。气体流量大,有利于消除记忆效应和干扰,使用小的流量或者在原子化阶段停气,可提高测定灵敏度。

#### (十)记忆效应

石墨炉法的记忆效应比较严重,除使用比原子化温度高出 $100\sim 200^\circ C$ 的空烧程序外,还应尽量加大净化气体的流量。测定高浓度的标准或试样后,应空烧到空白值,以消除记忆效应。

## 第九节 气相色谱仪

### 一、概 述

气相色谱仪是利用试样中各种待测组分在色谱柱中的流动相和固定相间的分配系数不同,在选定的温度程序条件下,由载气把气体试样或汽化后的试样带入色谱柱中进行分离,并通过相应的检测器对待测组分进行检测的仪器。根据各组分的保留值和信号强度进行定性和定量分析。

气相色谱仪主要由气路系统、进样系统、色谱柱分离系统(含升温系统)、信号检测系统和数据处理系统组成。

### 二、气相色谱的分析流程和分析方法

#### (一)分析流程

样品由进样口注入后,在汽化室迅速汽化,并在恒定的载气流带动下进入色谱柱。样品在固定相和流动相所构成的体系中作相对运动时,具有不同分配系数的组分在两相中进行多次反复分配达到分离。经色谱柱分离的各组分先后进入检测器将浓度或质量信号转变成电信号,经放大器放大后由记录仪记录测量结果。

#### (二)分析方法

##### 1. 定性分析

色谱定性是在同一条件下将测得的未知成分的保留值与已知物质的保留值进行比较。这种定性方法常需用其他定性手段作进一步确认,有时还需经几种极性不同的色谱柱测定。

在定性分析范畴中,常用的保留值有不同的表示方法,如保留时间、保留体积、比保留值以及保留指数等。对保留时间至少要测定三次,取其平均值。一般情况下,在 $5\sim 30$ 分钟保留时间范围内,重复测定的误差必须在 $\pm 3\%$ 以内。记录保留值时还须注明是否对死时间作了校正(校正保留值)。

##### 2. 定量分析

定量方法应按各分析方法的规定进行。使用什么方法取决于色谱图的再现性以及样品中各组分含量与峰高、峰面积的关系。为获得正确的定量结果,色谱图中的各峰形应对称,分离应完全。

(1) 峰高和峰面积的测量 测量方法如下。

① 峰高的测量

从峰的顶点向记录纸横轴引一条垂线与基线相交,顶点到交点的长度即为峰高。

② 峰面积的测量

I 半峰宽法 先用峰高测量法测量峰高  $h$ ,然后在峰高的  $1/2$  处引一线与基线平行,测量峰的半宽  $W_{1/2}$ ,二者的乘积即为峰面积  $A$ ,即  $A=h \times W_{1/2}$ 。此法不仅适用于对称峰,也适用于前延峰和拖尾峰。当两个峰分离不完全时,若不影响峰高和半峰宽的测量,该方法仍然适用。

II. 积分仪或微处理机法 该法是使用不同原理的积分仪或微处理机测量峰面积的相对值。此法要求各峰应有较好的重复性。

(2) 定量方法 有以下三种。

① 校准曲线法

将不同量待测物质的纯品溶液或气体引入气相色谱仪,在色谱图上测量峰高或峰面积。以待测物质的量为横坐标,以峰高或峰面积为纵坐标,绘制校准曲线。

在同一条件下导入样品,记录色谱图。根据峰高或峰面积从校准曲线上求出待测组分含量。该定量方法要求操作严格按一定条件进行。

绘制校准曲线需测定几个不同含量的点,但在能确定校准曲线线性关系的前提下,也可只用一个点与坐标原点作一条校准曲线,或直接按比例计算待测组分的含量。

② 面积归一化法

样品中各组分都能出峰时,可用此法计算某一组分的百分含量。计算公式如下:

$$x_i = \frac{A_i f_i}{\sum_{i=1}^n A_i f_i} \times 100\%$$

式中  $x_i$ —— $i$  组分的百分含量;

$A_i$ —— $i$  组分的峰面积;

$f_i$ —— $i$  组分的响应因子;

$n$ ——样品谱图中的峰数。

响应因子  $f$  以某组分的含量除以峰面积所得到的商数表示,其物理意义为单位峰面积所代表的组分质量。如果所有组分的响应因子都相等,计算公式可简化如下:

$$x_i = \frac{A_i}{\sum_{i=1}^n A_i} \times 100\%$$

③ 内标法

在几份含等量已知待测组分的样品中加入不同量的内标化合物,制成不同比例的混合样品,对其进行色谱分析,从色谱图上求出各自的峰面积。以待测组分的含量  $C_x$  与内标物的含量  $C_s$  的比值  $C_x/C_s$  为横坐标,以待测组分的峰面积  $A_x$  与内标物的峰面积  $A_s$  的比值  $A_x/A_s$  为纵坐标,绘制一条校准曲线。

定量测定时,在一定量的样品中加入适当量的内标化合物,其含量为  $C_s$ ,进行气相色谱分析。求出峰面积比,从校准曲线上查得对应的含量比,用下式计算待测组分含量:

$$C'_x = \left( \frac{C_x}{C_s} \right) \times C'_s$$

式中  $C'_x$  —— 待测组分的含量;

$C_x/C_s$  —— 从校准曲线查得待测组分和内标物含量比。

内标物的选择原则是:内标物和样品互溶;内标物和样品组分的峰能分开;内标峰尽量和被测峰靠近,内标物的量也应与待测组分含量相近,最好两者的性质也接近。

内标物符合上述要求时,同一内标物也可同时用于几个待测组分的定量。此外,用峰高代替峰面积时也可用同样方法进行内标法定量。

### 三、气相色谱分析的准备

#### (一)气路系统

##### 1. 气路系统的气密性

载气流速的稳定性将影响分析结果。检查气路是否漏气的常用方法是用毛笔蘸肥皂液涂于管路接头处,若有气泡,应拧紧至无气泡为止。

##### 2. 载气流速的测定

将皂膜流量计与柱出口连接,使皂膜流量计严格垂直,按动装有肥皂液的橡皮头,皂液即在载气带动下向上流动。当其经过起点刻度时按动秒表,到达终点刻度再按动秒表。

$$\text{流速,毫升/分} = \frac{\text{皂液流过的体积,毫升}}{\text{所用时间,秒}} \times 60$$

不同检测器所用载气不同,气相色谱分析中常用的气体如表 5-17 所示。

表 5-17 气相色谱分析常用的气体

检测器	载气	燃气	助燃气
热导检测器(TCD)	H <sub>2</sub> , He		
氢火焰离子化检测器(FID)	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	空气
电子俘获检测器(ECD)	N <sub>2</sub> , He		
火焰光度检测器(FPD)	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	空气

这些气体一般由高压钢瓶供给,也可用空气压缩机供给;氢气由氢气发生器供给。

不同检测器所用载气的净化要求不同。TCD 要求用装有分子筛、硅胶或活性炭的净化管净化。ECD 要求把电负性较强的组分如水、氧气等除去。为此,可在管路中串接 60~80 目的紫铜末净化管,或用 5A 分子筛将其去除。

#### (二)进样系统

进样系统主要包括进样口和汽化室。

##### 1. 进样口

进样口必须用硅橡胶垫密封,使用一段时间后即需更换。新垫用前需经 300℃ 加热处理。

##### 2. 汽化室温度的选择

要求样品在所选温度下能瞬间汽化而不分解。可用再升高温度的方法检查所选温度是否合适。如果柱效有所改善,说明选用的温度偏低;如果色谱峰型和保留时间发生激烈变化,则表明所选温度偏高发生分解。一般,温度应选在样品沸点附近,比柱温约高 10~15℃ 即可。对沸点范围较宽的样品,可选在高于平均沸点处。

### 3. 进样

气体样品常以医用注射器或六通阀进样;液体样品可用微量注射器进样。

用微量注射器吸取液体样品时,应先吸过量样品,将针头向上并推动内栓以排除针头内的气泡,继续推动内栓至标线调整样品量,再轻轻拉回内栓使液柱前保留一段空间,随即迅速用小滤纸片吸去针头外的样液,将其插入进样口快速推出样品溶液。

## (三) 色谱分离系统

色谱柱是色谱分析的分离系统,是色谱仪的心脏。色谱柱分为填充柱和毛细柱两种。

### 1. 毛细柱

毛细柱有不锈钢柱和玻璃柱。目前主要使用弹性石英玻璃毛细柱,其机械强度高、有弹性、柱壁惰性好。毛细柱的内径一般为 0.2~0.3 毫米,也有 0.53 毫米的大口径毛细柱。固定液厚度从 0.10 微米至 5.0 微米不等。柱长一般为 12 米、25 米和 50 米。大多数分析实验室因不能自行拉制和涂敷毛细柱而直接购用商品柱。

### 2. 填充柱

一般填充柱的内径为 2~4 毫米,长 1~10 米。不锈钢以其材质坚硬、化学稳定性好而常被选用;其缺点是难于清洗,柱壁不透明无法观察填充的质量,且在高温下对某些样品有催化效应。硬质玻璃表面吸附活性小,化学反应活性低且透明度好,易于观察填充情况,是最常用的填充柱材料。

(1) 填充柱的制备 首先将载体涂上一层薄而均匀的液膜。常规涂渍法适用于固定液与载体的重量比大于 5% 的固定液的涂渍。涂渍时不能用玻璃棒搅拌,以免载体破碎。抽吸法适于涂渍低配比的固定液。

(2) 色谱柱的填充 将适量玻璃棉塞于柱尾,上敷绸布。将柱的末端接在真空泵上。柱顶放一只小漏斗。开泵,在抽吸状态下装入固定相,边装边敲击柱体,使之密实,直至装满,塞上玻璃棉。色谱柱接真空泵的一端为其出口端,使用时接在检测器上。注意,固定相一定要填充得密实、均匀。

填充物粒径范围可按所用色谱柱的内径选择,如表 5-18。

表 5-18 填充物粒径的选择

色谱柱内径,毫米	填充物粒径范围,微米
3	149~177 (100~80 目)
4	177~250 (80~60 目)
5~6	250~590 (60~28 目)

### 3. 色谱柱的老化

老化色谱柱时,其出口端勿与检测器相接以防柱流出物污染检测器。一般色谱柱老化条件如下。

载气流速:30~80 毫升/分

柱温:高于使用温度 10~30℃

时间:8~24 小时

必要时应间歇注入溶剂并用待测组分将柱饱和。

### 4. 柱温的选择

分析时,色谱柱温度的选择与测定组分的沸点有关。沸点 300~400℃ 的组分柱温应选在

200~250℃;沸点 200~300℃的组分柱温应选在 150~200℃;沸点 100~200℃的组分柱温应选在 100~150℃。

#### 5. 固定相的选择

这是色谱分析的关键。气相色谱分析有气固色谱法和气液色谱法两类。气固色谱法的固定相是一些固体吸附剂。气液色谱法固定相由载体和固定液组成。

气固色谱法固定相有活性炭、石墨化炭黑、氧化铝、硅胶、分子筛、高分子多孔小球。气液色谱固定相,常用白色硅藻土、红色硅藻土等做为载体。

(1) 载体的选择 用非极性固定液分离极性样品时,选择白色或硅烷化载体;用非极性固定液分离非极性样品时,选择红色载体;用极性固定液分离极性样品时,选择载体比较随意。

(2) 固定液的选择 固定液种类较多,环境监测中最常用的有五种,即 SE-30、OV-17、QF-1 PEG-20M、DEGS。它们的性能稳定,极性间距均匀,应用面广,对未知样品可先从这五种固定液进行实验测定。

选择固定液最简便的方法是依据相似相溶的原理,即固定液与待测组分在化学结构上相似,如具有相同的官能团、相似的极性。结构相似,则组分在固定液上的溶解度大,选择性也好;反之溶解度小,选择性差。选用的固定液应满足下述要求:

能使待测组分完全分离;

在选用的温度下蒸气压低、粘度小;

化学性能稳定,成分一致;

固定液的流失物在选定的检测器上应无很强的响应。

#### (四)检测系统

检测器实质上是一种换能装置,它能将由色谱柱流出的载气中所含已被分离出的各组分的含量变化转变为相应的可测量的电信号。

##### 1. 微分型

能显示出信号随载气中物质含量瞬时变化的检测器,当前仪器所用检测器大都属于此类,如热导检测器(TCD)、氢火焰离子化检测器(FID)、电子俘获检测器(ECD)、火焰光度检测器(FPD)等。样品不在其中累积。

##### 2. 积分型

能显示出信号变化与检测器中物质累积量成正比的检测器。样品组分必须在其中停留并累积(至一定程度需进行清除)。如电导检测器(将样品烧成 CO<sub>2</sub>,经碱液吸收后测定碱溶液电导的变化)。

##### 3. 浓度型

对浓度变化敏感。响应值随载气中被测组分的体积浓度而变化,如 ECD、TCD。

##### 4. 质量型

对质量变化敏感。响应值随被测组分进入检测器的速度而改变,如 FID、FPD。

##### 5. 通用型

对所有组分都有响应,如 TCD;或对绝大部分组分有响应,如 FID 之于含碳化合物。

##### 6. 选择型

只对某类或某几种物质有响应,如 ECD,它只对电负性极强的物质有高响应;或对个别组分有响应,如 FPD 之于硫或磷组分,因而也叫硫磷检测器。

环境监测中常用的检测器性能如表 5-19 所示。



表 5-19 常用检测器的性能表

检测器	响应值	响应速度	灵敏度	线性范围	对温度和流速的敏感性	适用范围
TCD	$10^4$ 毫伏·毫升/毫克 (苯)	<1 秒	$2 \times 10^{-9}$ 克/毫升	$10^5$	高	通用
FID	$10^{-2}$ 库仑/克 (苯)	<0.1 秒	$2 \times 10^{-12}$ 克/秒	$10^7 \sim 10^8$	低	大部分有机物通用
ECD	800 安·毫升/克 ( $\gamma$ -666)	<1 秒	$3 \times 10^{-14}$ 克/毫升	约 $10^3$ 可扩展到 $10^4 \sim 10^5$	中	含卤素或硝基的 化合物、多环芳烃、 金属有机化合物、 金属鳌合物等
FPD	400 库仑/克 (甲基对硫磷)	<0.1 秒	$1 \times 10^{-12}$ 克/秒	$10^4$ (磷型)	低,但对空气 流速敏感	含 P 或 S 的化合物

### (五)记录系统

由记录仪记录的信号是检测器响应值随时间变化的曲线,称作色谱图。纵坐标为检测器响应信号,即峰高,与检测器所产生的电压或电流的大小成正比,反映流出组分的浓度或质量的变化。横坐标表示记录纸移动距离,也可用保留时间或保留体积表示。出峰的相对时间构成定性分析的依据;峰面积或峰高与组分浓度成正比,是定量分析的依据。保留时间、峰高或峰面积可由人工测量色谱图得出。当前的仪器多用微机处理测定结果,获得各种所需参数。

## 四、色谱仪使用的注意事项

(一)新购入的或经检修后的仪器应对色谱柱烘箱控温精度、程序升温重复性、基线噪声、漂移、灵敏度或检出限、线性范围、载气流量精度、定量重复性、衰减器误差等项目进行检定。按 JJG 700—90 要求检定周期为二年。

(二)仪器开机时依次接通载气和电源。先升高检测器温度,再升高柱温。整个运转过程中前者始终应较后者高出 20℃ 以上。这样可避免柱流出物在检测器中凝集。

(三)使用 FID 时,关机前应先关闭 H<sub>2</sub> 和空气,再关闭各部分电源,然后关总电源,最后关载气。使用 TCD 时,则在关闭电源后让载气继续流通一段时间,使 TCD 充分冷却。

(四)FID 灵敏度高,对全部有机物响应较强,而对空气和水不产生响应,特别适于环境中有机污染物的分析。GC-FID 运转时除载气 N<sub>2</sub> 外,还要用 H<sub>2</sub> 和空气点燃火焰。此时,正确选择这三种气体的流速可使检测信号不受或少受气体流量变化的影响。一般用经验方法来选定最佳流速比,以获得较高的灵敏度。为了便于火焰的点燃,点火时先加大 H<sub>2</sub> 流量,同时减少其他两种气体流量。火焰燃起之后,再恢复到正常流量。

(五)TCD 是通用型检测器,灵敏度较低,适用于 ppm 级的污染物测定。其工作条件的选择如下。

**热丝的电流** 在测量线路中增加流经热丝的电流可以迅速提高测定的灵敏度,但电流过大会使热丝温度迅速升高,噪声增大,基线不稳,热丝寿命缩短甚至被烧断。通常,热丝电流选择在能达到所需灵敏度即可。用 H<sub>2</sub> 作载气时常用 200 毫安左右的电流;以 N<sub>2</sub> 作载气时,热丝电流则以 100~120 毫安为宜。

**载气的热传导性** 载气和被测组分的热传导系数差别越大,输出信号也越大,因此多使用 H<sub>2</sub> 或 He 作载气。N<sub>2</sub> 价廉易得,危险性小,故也常使用。

**温度影响** 热导池内热丝与池壁的温度差可直接影响灵敏度和稳定性,检测室要有良好的控温精度。柱温的波动也会引起载气流速和粘度的变化,导致池内气体流速的波动。关机时切断载气之前必须先关断热丝电流,并降低检测器温度至 80℃ 以下,以避免热丝氧化。

(六)ECD 是目前灵敏度最高的检测器,适用于测定痕量含卤素或硝基的有机化合物、多环芳烃、金属有机化合物等。其缺点是线性范围窄,响应易受操作条件的影响,重现性稍差。使用时注意事项如下。

1. 为减小对 ECD 的污染,延长使用寿命,样品及溶剂均应进行纯化或用纯净品。
2. 不能注入过量的电负性化合物,如 CCl<sub>4</sub> 饱和和蒸气,否则仪器在数小时内都难以恢复正常。
3. ECD 放射源的排气管口应通至室外。
4. ECD 使用期间,推荐不间断维持一定流量的载气,以避免空气进入检测系统。

(七)FPD 是一种只对 S、P 化合物具有高选择性和灵敏性的检测器,又叫“硫磷检测器”,

使用时应注意以下几点。

1. 点火困难时,可增加  $H_2$  流量、减少空气流量。使用国产仪器,盖帽后易灭火时,可在点火之后适当减小  $H_2$  流量后再盖帽。
2. 如仪器噪声太大,可适当减小放大器的灵敏度,或增加记录仪的量程。
3. 先做试验性进样,待有信号后适当调节  $H_2$  流量,再正式进样测定,以期获得最好的信噪比。该检测器获得最好信噪比时的  $H_2$  流量范围较大,而空气流量范围较小,操作时要特别注意。

## 五、仪器的日常维护

### (一)色谱柱

更换色谱柱的固定相对,先去掉柱中旧的载体,再用有机溶剂和水洗净柱体,干燥后再装填新的载体。色谱柱取下暂时不用时,两端要密封以防污染。此外,色谱柱的使用温度不可超过固定液的最高使用温度。

### (二)流路系统

气路管壁上吸附了有机物后,需要进行清洗。清洗汽化室时,要将色谱柱、载气连接管卸下,再注入无水乙醇或丙酮进行清洗。然后装上连接管升高温度( $60^\circ C$ 以下),一面加热,一面通气干燥,直到吸附物被清除为止。应经常更换气路中的干燥剂,以保证气路中气体的干燥。

### (三)检测器

使用色谱仪的过程中,检测器常被样品中的高沸点成分、易分解物质或腐蚀性物质以及流失的固定相所沾污,以致不能正常进行工作。若沾污的物质仅限于高沸点成分,通常可将检测器加热至最高使用温度后再通入载气,将其清除。使用 ECD 加热要小心。例如,以氚源作成的 ECD,一般加热温度不能超过  $200^\circ C$ 。若不宜用加热的方法清除污染,可改用清洗的方法,但要注意不能用手触摸清洗的部位。下面介绍 TCD 及 FID 的清洗方法。

**清洗 TCD** 将丙酮、乙醚等溶剂装满检测器的测量池,浸泡一段时间(一般约 20 分钟)后倾出,反复多次,直至倾出的浸洗溶剂比较清洁为止。当选用一种溶剂不能洗净时,可根据污染物的性质先用高沸点溶剂浸泡清洗,再用低沸点溶剂反复清洗。洗净后加热使溶剂挥发,冷却到室温后装在仪器上,升高检测器烘箱温度,再通入载气冲洗数小时即可。

**清洗 FID** 沾污不甚严重时,只需将色谱柱取下,用一根管子将进样口与检测器连接起来,然后通载气,将检测器恒温箱升至  $120^\circ C$  以上。从进样口注入约 20 微升蒸馏水,再用数十微升丙酮或氟里昂 113 等溶剂进行清洗,并在此温度下保持 1~2 小时,检查基线是否平稳。若仍不理想,则可再洗一次或卸下清洗。(更换色谱柱时,必须先切断氢气源!)

污染比较严重时,必须卸下检测器进行清洗。先卸下收集极、正极、喷嘴等。若喷嘴是石英材料制成的,则应先放在水中浸泡过夜;若喷嘴是不锈钢等金属材料制成,则可将喷嘴、电极等一起清洗。先用 200~300 号细砂纸小心地磨光,再用相应的试液如甲醇-苯(1+1)浸泡,也可用超声波清洗,最后用甲醇清洗后置于烘箱中烘干。注意勿用卤素类溶剂如氯仿、二氯甲烷等浸泡,以免与卸下零件中的聚四氟乙烯材料作用,使噪声增大。

### (四)微量注射器

使用前要用丙酮等溶剂洗净,以免沾污样品;用后立即清洗,以免样品中的高沸点物质沾污注射器。一般常用 5% 氢氧化钠水溶液、蒸馏水、丙酮、氯仿依次清洗,最后用真空泵抽干。

### (五)进样器

可先用 2+7+4 的硫酸、硝酸、水混合溶液清洗,然后用蒸馏水清洗,再用丙酮、乙醚等溶剂清洗。清洗后烘干,将进样器装在仪器上,通气 30 分钟,加热至 120℃左右,保持数小时。

#### (六)流量计

因载气中常带有微量水分,如干燥净化不彻底,玻璃管壁会吸附一层水雾造成流量计转子跳动。清洗时,要先拆下流量计,旋开螺帽,取下锥形管倒出浮子(浮子不得沾上有机溶剂)。用乙醇或乙醚冲洗锥形玻璃管,然后用电热吹风机吹干,重新安装好。(注意锥形管不能装倒!)

### 六、异常色谱图的分析

气相色谱分析中常出现各种不合要求或不够理想的异常色谱图。应对这种异常图进行分析,找出产生异常的原因及时改正。下面将对常见的异常现象做出实例分析,供读者参考。

#### (一)无峰

导致色谱图无峰的原因可考虑以下各点:

1. 接错记录仪的连接线;
2. 记录仪或检测器的输出衰减倍数过大;
3. FID 检测器火焰熄灭;
4. 进样器的气化程度太低,样品未能汽化;
5. 柱温过低使样品冷凝在色谱柱中;
6. 进样口橡皮垫漏气;
7. 色谱柱入口接头处漏气或堵塞;
8. 进样用的注射器有泄漏或不甚通畅,样品难以注入进样管。

#### (二)拖尾峰

拖尾峰形成的主要原因有:

1. 进样器温度过高;
2. 进样器不洁净或被高沸点物质及橡皮垫残渣沾污;
3. 进样技术不良;
4. 柱温太低;
5. 色谱柱选用不当,试样与固定相有作用;
6. 同时流出两个峰。

#### (三)大拖尾峰

存在下列因素时可导致出现大拖尾峰:

1. 柱温太低;
2. 气化温度过低;
3. 样品被沾污,特别易被容器的橡胶塞沾污。

#### (四)前延峰

发生前延峰的常见原因是:

1. 进样量太大使色谱柱超载;
2. 前次样品在色谱柱中凝聚,未能及时出尽;
3. 进样技术欠佳;
4. 载气流速过低;
5. 试样与固定相载体有反应。

### (五)重叠峰

色谱峰未分开而形成重叠峰,究其原因有:

1. 柱温过高;
2. 柱长不足;
3. 柱的固定相流失过多使载体裸露;
4. 固定相选择不当;
5. 载气流速过高。

### (六)圆头峰

圆头峰的出现与下述各因素有关:

1. 进样量太大,超出检测器的线性范围(使用 ECD 检测器时更明显);
2. 检测器被污染;
3. 记录仪灵敏度太低;
4. 载气有大漏的征兆。

### (七)平顶峰

造成平顶峰的重要原因是:

1. FID 检测器所用静电计的输入已饱和;
2. 记录仪的滑线电阻或机械部分有故障;
3. 超出记录仪的测量范围;
4. 进样量太大;
5. 检测器的灵敏度与衰减倍数选择不当。

### (八)怪峰

在色谱图中出现多余的峰时可考虑以下原因:

1. 进样间隔时间小,前次进样的物质随同流出;
2. 载气不纯,在程序升温期间其中的水分或杂质于柱温低时凝集;
3. 液体样品中的空气峰;
4. 试样将色谱柱上吸附的物质解吸而流出;
5. 试样在进样口或色谱柱上发生分解;
6. 样品中某些组分引起的干扰;
7. 玻璃器皿及注射器引入的沾污;
8. 样品与色谱柱填充物的固定液或载体相互发生作用;
9. 载气不纯;
10. 进样器橡皮垫上的沾污物质流出。

### (九)主峰后的负尖峰

在色谱图的主峰后有时出现负的尖峰,发生这种现象的主要原因是:

1. ECD 检测器被沾污;
2. ECD 检测器超载。

### (十)主峰前的负尖峰

样品注入色谱仪后,在主峰尚未流出之前即出现小的负尖峰。产生这种异常图的主要原因如下:

1. 载气大量泄漏的征兆;

2. 检测器被沾污；
3. 进样技术不当,引入过多空气。

#### (十一)保留值正常而灵敏度很低

造成这种现象的原因有:

1. 衰减过大;
2. TCD、FPD 检测器灵敏度低;
3. 进样量太小或进样过程中样品有损失;
4. 进样器橡皮垫漏气;
5. 载气泄漏。

#### (十二)保留值增加时灵敏度降低

出现随着保留值的增加而灵敏度减低的情况时,可考虑下述诸因素:

1. 载气流速太低;
2. 进样口橡皮垫漏气;
3. 进样口后的部位有泄漏;
4. 柱温下降。

#### (十三)保留值重复性差

保留值重复性不好,查其原因为:

1. 进样技术不佳;
2. 载气流速调节不好;
3. 柱温控制不良,未达到平衡;
4. 程序升温过程中载气流速变化较大;
5. 程序升温的精度控制不好,重复性差;
6. 色谱柱性能改变;如固定相流失、固定液涂渍不良、载体表面有裸露部分;
7. 载体与管壁材料的变化,如吸附性能改变。

#### (十四)连续进样时灵敏度重复性差

在连续进样的条件下,峰面积忽大忽小,测定精度不高,分析其原因如下:

1. 进样技术差;
2. 载气泄漏或流速不稳定;
3. 同批样品的处理效果不尽相同;
4. 检测器沾污,此时 FID 检测器的噪声增大,或 ECD 检测器的零电流波动;
5. FID 检测器收集极的电压太低;
6. ECD 检测器正极的对地电压过低;
7. 注射器有泄漏;
8. 进样量超过检测器线性范围形成检测器过载,(此时会出现圆头峰)。

#### (十五)基线和记录笔不回零

基线呈阶梯状不能回零,色谱峰呈平顶状,记录笔用手拨动仍不能回零。发生这种现象的原因如下:

1. 记录仪灵敏度调节不当;
2. 仪器或记录仪接地不良;
3. 有交流信号输入;

4. TCD 检测器受样品中存在的卤素、氧、硫等的腐蚀。

#### (十六)程序升温时基线上升

在程序升温过程中造成基线上升的原因有：

1. 温度逐渐升高时色谱柱的固定相流失加大；
2. 色谱柱有沾污。

#### (十七)程序升温时基线漂移

在程序升温情况下基线出现不规则的移动，其原因如下：

1. 色谱柱的固定相有流失；
2. 色谱柱老化不足；
3. 色谱柱被沾污；
4. 载气流速未在最佳条件下平衡。

#### (十八)等温时基线不规则漂移

在等温条件下基线发生不规则漂移常由下述诸因素引起：

1. 仪器安置的地点不适当，如附近有热源或温度变化较大的设备，或在检测器的出口处遇有明显的气流影响；
2. 载气不稳或有泄漏；
3. 色谱柱固定相流失，当使用高灵敏检测器时尤甚；
4. 色谱柱或连接管道被高沸点物质沾污；
5. 仪器接地不良；
6. TCD 检测器池内不洁净，此时如降低检测器的温度，基线漂移将减小；
7. TCD 检测器的热敏元件老化、损坏；
8. TCD 检测器电桥或线路有故障；
9. TCD 检测器的氢气与空气比例不稳定。

#### (十九)基线的周期性毛刺

基线不平滑，出现周期性毛刺时应注意下列诸因素：

1. 载气管路中存留凝聚物并起泡；
2. FID 检测器以电解氢发生器提供氢气时，管路中有积水并鼓泡；
3. 电源电压不稳。

#### (二十)基线不能调满程

基线不能从记录仪的一端调至另一端常由下述各因素所致：

1. 记录仪的零点调节不当；
2. TCD 检测器的热敏元件不匹配，或电桥有断路；
3. FID 检测器或 ECD 检测器不清洁；
4. ECD 检测器基流补偿电压偏低。

#### (二十一)基线噪声

能引起基线噪声的主要原因有：

1. 仪器接地及导线接触不好；
2. 记录仪滑线电阻有积垢导致工作不正常；
3. 色谱柱的固定相流失，或其他杂物进入载气；
4. 氢气发生器管道中有积水；

5. 进样口或橡皮垫不洁净；
6. 检测器或其输出电缆绝缘不好；
7. TCD 检测器不干净,或热敏元件损坏;其电桥或电源部分有故障；
8. FID 检测器的氢气或空气被沾污,或其中有水凝结,火焰附近有漏气。

编写人:中国环境监测总站 齐文启  
浙江省环境监测中心站 胡望钧  
北京市环境保护科学研究所 许征帆  
中国环境监测总站 章亚麟



# 第六章 玻璃仪器

玻璃的化学性质稳定,抗腐蚀能力强,易于洗涤,因此,水质监测实验室最基本的仪器多用玻璃制作。

## 第一节 玻璃仪器的分类与型号

### 一、容器与量器

#### (一) 容器类

玻璃容器主要指实验室中用以贮存和运送物料、以及容纳物质在其中进行化学反应的各种玻璃器皿。它们包括试剂瓶、洗瓶、烧杯、烧瓶(锥形和球形)、试管、比色管等,根据各自的性能和要求,采用相应的软质或硬质玻璃材料制作,并具有各种形状、颜色和规格。

#### (二) 量器类

水质实验室的玻璃量器基本是指用于计量(量入或量出)液体体积的一类器皿,它们常用被称为“白料”的软质玻璃制成,不宜在火上直接加热。量器按其形状、用途和容量分类,见表6-1。

表 6-1 量器分类表

量器名称		用途	级别	标称总容量,毫升
滴 定 管	不具塞、具塞、侧边活塞和三路活塞滴定管	量出	A级 B级	1;2;5;10;25;50;100
	自动定零位滴定管	量出	A级 B级	5;10;25;50
	微量滴定管	量出	A级 B级	1;2;5;10
单标线吸管		量出	A级 B级	1;2;3;5;10;15;20;25;50;100
分 度 吸 管	完全流出式	量出	A级 B级	1;2;5;10;25;50
	不完全流出式	量出	A级 B级	0.1;0.2;0.25;0.5;1;2;5;10;25;50
	吹出式	量出		0.1;0.2;0.25;0.5;1;2;5;10
单标线容量瓶		量入	A级 B级	1;2;5;10;25;50;100;200;250;500;1000;2000
量筒(具塞和不具塞)		量入 量出		5;10;25;50;100;250;500;1000;2000
量杯		量出		5;10;20;50;100;250;500;1000;2000

注① 0.1和0.2毫升吹出式吸管也可制成单标线或双标线,即半量或全量两条标线。

② 量器分为A级和B级,主要是根据其容量允差和水的流出时间(滴定管、吸管)决定的。参见149~150页表6-8至表6-11。

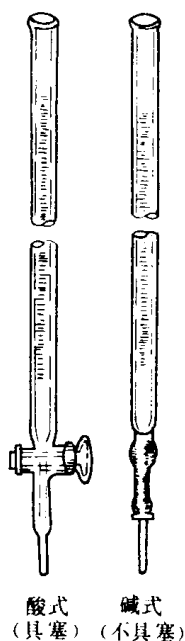


图 6-1 滴定管外形

1. 量筒和量杯

用于量取要求并不精确的液体体积,例如配制百分浓度、体积比浓度等的溶液。量筒类的容量允许误差大致相当于它的最小分度值。

2. 量瓶

全称单标线容量瓶,用于配制标准溶液和定容实验,是精确的量入用量器。量瓶是细长颈薄壁的平底容器,瓶颈上刻有一条环形标线。瓶壁标有容积及其检定时温度。

棕色量瓶用于制备需避光保存的溶液。

3. 吸管

又称移液管,是做精确量出用的量器,有分度吸管和单标线吸管两种。

4. 滴定管

容量分析中的基本测量仪器,有常量和微量两个等级。

在使用要求上滴定管分为酸式(具塞)和碱式(不具塞)两大类(见图 6-1)。酸式滴定管下部具有良好密合的磨口玻璃活塞,用于盛装酸性滴定液、氧化还原性溶液和盐类稀溶液。碱式滴定管下端装配一段具尖嘴玻璃管的胶皮管,胶皮管中放一粒直径稍大于胶皮管内径的玻璃珠以阻止液体流出。当用手指挤捏玻璃珠附近的胶皮管时,玻璃珠旁即形成一条窄细小缝,液体沿这条小缝流出成为小滴。

(三) 其他常用玻璃仪器

1. 冷凝管

用于与其他仪器配套组装,在蒸馏或回流中起冷凝作用。冷凝管的规格按有效冷凝长度区分,最常用的为 300 毫米和 400 毫米两种。水冷式冷凝管按其内管形状可分为球形、蛇形和直形三种(分别见图 6-2 A、B、C)。蛇形的冷凝面积最大,适用于将沸点较低的物质由蒸气冷凝成液体;直形的冷凝面积最小,适用于冷凝沸点较高的物质;球形的则两种情况下均可选择使用,更经常用于回流的实验操作。空气冷凝管(图 6-2 D),是一支单层的长形玻璃管,用于冷凝沸点在 150℃ 以上的液体的蒸气。

冷凝管所用冷却水的走向应自低端走向高端。如果将进水和出水口颠倒安装,易因内外管受热不均而引起脱落或炸裂。长期使用时,冷凝管夹层中能积滞黄色铁锈,可用 10% 稀盐酸或草酸洗去。

2. 干燥器

干燥器既用以冷却和存放已烘干的样品、试药和称量瓶等,又可用于保存需要防潮的小型贵重仪器。干燥器是一个可严密封盖的厚壁玻璃圆缸。内部用带孔瓷板分隔成上下两层,上层存物,下层放置干燥剂(一种强吸湿性物质)。常用的干燥剂有无水氯化钙、硅胶、无水过氧酸镁

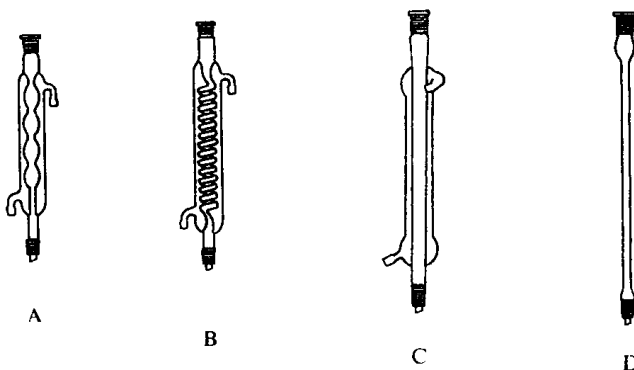


图 6-2 冷凝管

A—球形冷凝管; B—蛇形冷凝管; C—直形冷凝管; D—空气冷凝管

以及浓硫酸等。玻璃盖与器体接触的磨砂平面上涂以凡士林以保证其密封性。

干燥器的规格按口径区分,小型的 10 厘米,大型的可达 50 厘米。棕色玻璃干燥器适于贮存需避光的物料。真空干燥器盖上附有磨砂活塞抽气管,将抽气管与真空泵接通,即可使干燥器内减压成真空状态,用以保存要求真空干燥的物品,如易受氧气作用的还原态试剂和某些具有生物活性的试剂等。

搬动干燥器时要护住器盖以防滑跌。干燥器长期不用或室温低时,常发生打不开盖的现象,是因凡士林凝固所致,可用湿热毛巾温热盖沿,或将干燥器放在暖处,待凡士林软熔,再用一手抱住干燥器,一手轻轻推开盖子。

为避免吸收空气中的水分,要及时盖好干燥器盖。为保持干燥剂经常确实有效,应定时更换或烘干干燥剂\*。

### 3. 漏斗

普通玻璃漏斗主要用作过滤介质的支持,使固相和液相物质分开。漏斗由圆锥形漏斗体和管状漏斗颈组成。良好漏斗的锥形角度以 60° 为标准。漏斗的规格按上口的直径区分,最小的 2~3 厘米,最大的 20~30 厘米。根据使用的目的与要求,漏斗可有多种不同的型号(图 6-3)。

(1) 短颈漏斗 一般过滤操作用。

(2) 长颈漏斗 利用长颈易于形成的连续液柱可提高过滤速度,多用于重量分析。

(3) 筋纹漏斗 适于用皱折形滤纸过滤,这样能加大过滤面积,加快过滤速度,常用于处理重结晶的热溶液等。

(4) 砂芯漏斗 这种漏斗的砂芯滤板由烧结玻璃料制成,可以过滤酸液和用酸类处理,也叫耐酸漏斗。根据其孔径的大小,砂芯滤板可分成 G1~G6 6 种规格,可按实验需要选择使用。砂芯漏斗的规格和用途列于表 6-2。此外,还可按滤板的直径分为 40、60、80、100、120、150 毫米等规格。有人将砂芯漏斗按容积划分成从 100 毫升到 1000 毫升等 7 种不同规格。G5、G6 号砂芯漏斗用于过滤细菌等微生物,所以通常称作细菌漏斗。

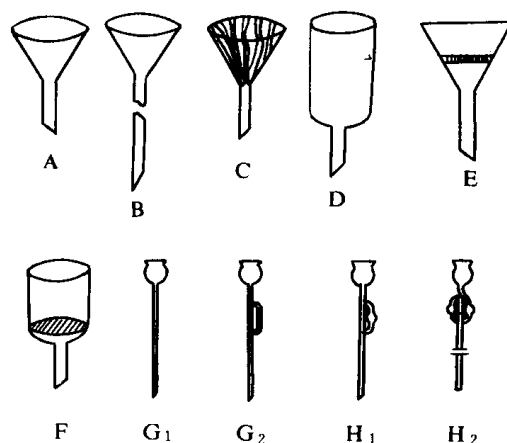


图 6-3 各型漏斗

A—短颈漏斗; B—长颈漏斗; C—筋纹漏斗;  
D—柱式漏斗; E—瓷板漏斗; F—砂芯漏斗;  
G<sub>1</sub>、G<sub>2</sub>—安全漏斗; H<sub>1</sub>—单球安全漏斗;  
H<sub>2</sub>—双球安全漏斗

表 6-2 砂芯漏斗的规格和用途

滤板代号	孔径,微米	一般用途
G1	20~30	滤除粗沉淀物及胶状沉淀物
G2	10~15	滤除粗沉淀物及气体洗涤
G3	4.5~9	滤除细沉淀物,过滤水银
G4	3~4	滤除细沉淀物或极细沉淀物

\* 干燥剂均具有一定的蒸气压,干燥器中空气也非绝对干燥,只是湿度较低。恒重的物料于其中放置时间过久,仍会吸收内部空气中水分而增重。

滤板代号	孔径,微米	一 般 用 途
G5	1.5~2.5	滤除体积较大的杆状细菌和酵母
G6	<1.5	滤除 1.5~0.6 微米的病菌

常用的砂芯漏斗处理方法如下。

① 用前先以酸液浸泡,再用蒸馏水冲净,在干燥箱中于 120℃ 温度下烘干。烘前要除去水滴,防止带水骤热,滤片炸裂。

② G1~G4 号砂芯漏斗使用后滤板上附着沉淀物时,可用蒸馏水冲净,必要时可根据不同的沉淀物选用适当的洗涤剂先做处理,再以蒸馏水冲洗洁净,烘干。常用的洗涤剂如表 6-3。

表 6-3 砂芯漏斗用的洗涤剂

沉 淀 物	有 效 洗 涤 剂
脂肪、脂膏	四氯化碳或其他有机溶剂
蛋白质、粘液、葡萄糖	盐酸、热氨水或热硫酸和硝酸混合液
有机物质	热铬酸洗液或含有少量硝酸钾和高氯酸钾的浓硫酸,浸泡过夜
氧化亚铜、铁斑	含有氯酸钾的热浓盐酸或其他适宜的无机酸
硫酸钡	100℃ 浓硫酸
汞渣	热浓硝酸
硫化汞	热王水
氯化银	氨或硫代硫酸钠溶液
铝质或硅质残渣	先用 2% 氢氟酸、继用浓硫酸洗涤

③ G5、G6 号砂芯漏斗使用后滤板上附有细菌时,先用硫酸-硝酸-水混合溶液抽滤 1~2 次,再在此混合液中浸泡 48 小时,用水和蒸馏水冲洗洁净后干燥保存。

④ 砂芯漏斗不得用于过滤碱液,也不应以浓氢氟酸、热浓磷酸作洗涤剂。

(5) 其他还有:瓷板漏斗,又称布氏漏斗;柱式漏斗;安全漏斗,包括环形安全漏斗、单球或双球安全漏斗等。

#### 4. 分液漏斗

用于两种不相混溶的液体分层分离。根据漏斗体的外形可分成直筒形、球形(梨形)、锥形等,有的分液漏斗带有容量标线。分液漏斗的规格有 50、100、250、500、1000、2000 毫升等。

#### 5. 酒精灯

供实验室简单加热使用。酒精灯具有磨口玻璃帽罩,平时可防止酒精挥发,用毕时加帽灭火,不得用嘴吹气灭灯。灯内添加酒精以满 2/3 为宜。点灯时可用火柴或打火机引燃,不得将两灯相触点火,以免喷出酒精酿成火灾。灯芯要求松紧适当,过紧时灯火不旺,过松则灯芯易掉入灯中。

## 二、组合玻璃仪器

水质监测实验室中进行有机化学分离、萃取、浓缩和半微量制备等操作时,常选用带有标

准磨口接头的烧瓶、冷凝管、分馏柱、提取器、接受瓶等组成各种所需的蒸馏设备、萃取系统、液相柱层析仪、样品浓缩系统等装置。这类组合仪器具有密封性好、被处理物料不受沾污、减少挥发损失、使用方便等优点,并具有很好的精确性。

玻璃仪器的磨砂口和磨砂塞采用国际通用的 1:10 锥度。根据磨口的直径和磨面的轴向长度划分不同的规格,例如符号“24/30”中 24 表示磨面大端直径,30 表示磨面的轴向长度,这样就决定了小端的直径是 21。近年来又采用热整形工艺生产了非磨砂的透明标准口承接插头,既可得到相当好的密合性又能延长使用寿命,其规格与磨砂接口相同。

成套组合仪器价格较贵,要更加注意爱护,小心操作,避免损坏。购置时要注意各部件的配套。

以下介绍实验室中几种较常用的组合仪器。

### (一) 分馏装置

分馏装置或称精密蒸馏装置或分级蒸馏装置,在水质监测实验室中主要用于精制和纯化溶剂,也可用于纯制某些标准物质。

#### 1. 分馏柱

分馏装置的主要部件是分馏柱。分馏柱的作用是使汽、液两相在柱内充分接触进行热交换,易挥发组分与难挥发组分得以分离。低沸点易挥发组分从分馏柱头馏出,经冷凝管进入接收瓶;高沸点难挥发组分则回流进入蒸馏瓶内。

实验室常用的分馏柱按结构不同可分成填充式、活芯式、封闭式三类;按形状的差别可分为垂刺形、泡罩形等。实验室常用的几种分馏柱如图 6-4。填充式分馏柱内可装填各种形状和大小的空心瓷环(雷氏环、螺旋环、鞍形环)和玻璃球等。分馏柱的长度一般自 40 厘米(斯奈德柱)到 100 厘米(精馏塔)不等,可根据分离对象的需要进行选择。通常,被蒸馏物料的组分越是复杂,各组分的沸点越相近,则所需使用的分馏柱也越长。但要注意分馏柱越长,蒸气经历的路程也越长,回流比过大,致使应该蒸出的液体蒸气达不到支管而不能进入冷凝器,因而无法获得应有的效果。而分馏柱若太短,低挥发度组分的蒸气因来不及回流而被蒸入冷凝器,又达不到分离的目的。所以,恰当地选用适宜的分馏柱是取得有效分离的关键。

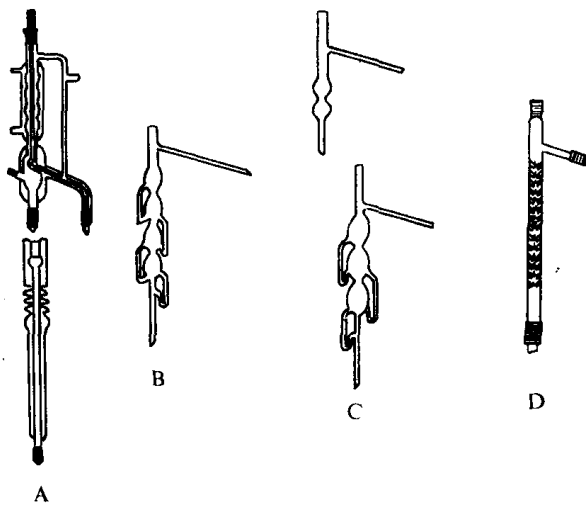


图 6-4 分馏柱

A—分馏塔;B—四球分馏柱;C—二球、三球分馏柱;D—垂刺形分馏柱

#### 2. 分馏柱头

通常,分馏柱上装有一个分馏柱头,它能使蒸气在此处冷却并分为回流液和馏出液两部分,通过对这两部分的调节以便控制分馏过程的回流比。

下面介绍几种较常使用的分馏柱头。

(1) 活芯式分馏柱头 这种柱头结构简单(图 6-5 A),能在减压情况下更换接受器。回流比用活塞控制,该部分呈 75°向下倾斜。

(2) 封闭式分馏柱头 柱头结构紧凑(图 6-5 B)。蒸气上升管有保温套,也可在减压条件下更换接受器。

(3) 带电磁漏斗的分馏柱头 这种柱头(图 6-5 C)的回流比可利用调节带磁铁三角漏斗的摇摆时间来控制。

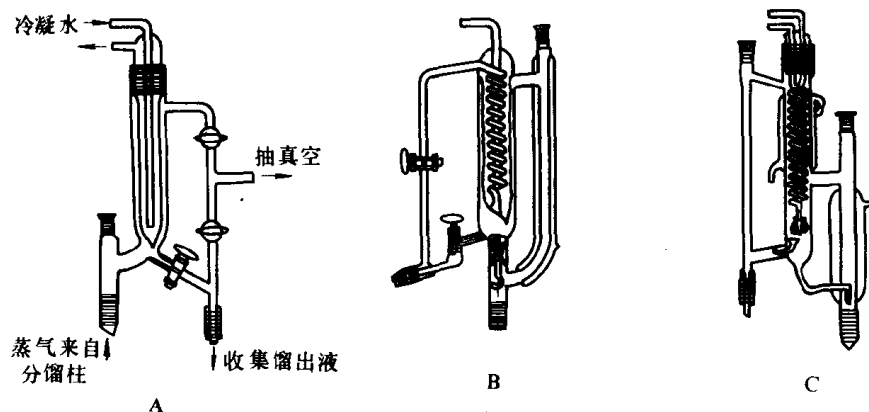


图 6-5 分馏柱头  
A—活芯式;B—封闭式;C—电磁漏斗式

### 3. 接受器

分馏用的接受器,特别是在减压蒸馏的情况下必须具有良好的密闭性。真空转动分配式接受器(图 6-6 B)可同时接受几种馏出液,

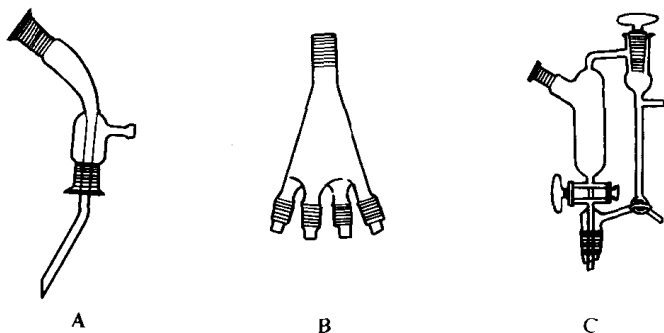


图 6-6 接受器

A—接受器接管;B—转动分配接受器;C—真空接受器

它的主要缺点是收集的馏分数目有限,而且已收集的低沸点馏分可能在继续蒸馏的过程中向收集高沸点馏分的接受器内扩散。真空接受器(图 6-6 C)可以避免上述缺点,并能在真空度不受影响的情况下更换接受瓶。

### 4. 使用分馏装置的注意事项

(1) 蒸馏瓶不宜用明火加热,可选用水浴或加热套加热。纯制高沸点液体时可选用沙浴、油浴、加热套等;分馏柱

并须采用石棉类保温装置予以包裹。

(2) 蒸馏瓶内加注的液体量不得超过其容积的 2/3。分馏时加入清洁的沸石,以防液体暴沸和飞溅。

(3) 蒸馏完毕应先撤下接受瓶,再撤加热装置。

(4) 完成减压蒸馏后,应先拆开连接真空泵的接头,小心地放入空气使内外压力平衡,然后才能拆卸仪器。

(5) 操作过程中应注意实验室通风,防止有机溶剂蒸气聚积。

### (二) 亚沸蒸馏器

这种蒸馏器常用于制备纯水和提纯试剂。利用低于试剂沸点的热源加热液体试剂,保持试

剂恒定地处于沸点以下的亚沸腾状态,即可避免泼溅和液滴夹带现象导致杂质对馏分的沾污,冷凝并收集这一部分蒸气,可以获得高纯度的试剂。这就是亚沸蒸馏法。本法可用于纯制一些较易挥发的试剂如硝酸、盐酸、醋酸等,有时也用于精制少量高纯水。

用于亚沸蒸馏的仪器多系自行设计加工。图 6-7 A 所示为实验室用小型石英玻璃亚沸蒸馏装置。这是一个圆柱体,由溢流口的高度保持所加入液体的液面位置,用电热丝发生的红外线(以调压变压器控制恒温)作加热源,附加一块反射板控制辐射方向,以防止冷却管受热。亚沸态的液体蒸气在冷却管上冷凝后滴入收集槽中。图中 B 为在两个氟塑料瓶中加一个接续器进行亚沸蒸馏的简单装配情况。在供给瓶中盛入一定量的待处理液体,其上方的适当位置上安放一个红外线灯(可用调压变压器控制其发射功率)作热源。先将收集瓶倒置,利用蒸气自然冷凝冲洗收集瓶,冲洗液滴回供给瓶中。经过充分冲洗以后,将收集瓶转到收集位置,浸于冰水或流动水中,使亚沸腾状态下的纯净蒸气冷凝并收集之。

### (三) 脂肪提取器

索格斯列特(Soxhlet)脂肪提取器简称索氏提取器,在水质监测实验室中用来提取沉积物、生物组织等各种固体样品。常用的仪器有 50、100、250、500 毫升等几种规格。仪器由蒸发瓶(一种平底烧瓶)、回流提取器和冷凝管三部分组成,各接口处均为磨砂面。仪器组装图如图 6-8。

使用时将待处理的固体样品盛于滤纸筒中,或用滤纸包好置于回流提取器 2 内。蒸发瓶 1 中盛入一定体积有机溶剂。将仪器安装好置于水浴中加热。

此时,溶剂蒸气经支管 4 进入冷凝管 3 内,凝结的溶剂滴入回流提取器 2,对样品进行浸泡提取。回流提取器 2 中的溶剂量逐渐增多,直至其液面到达虹吸细管 5 的顶部弯转处,此时含有提取物的溶剂(确切地说已经是溶液)即因虹吸作用而流回至蒸发瓶 1 中。同时由溶剂蒸气凝结成的纯净液滴继续不断地进入提取器 2。如此反复进行,以达到用较少量溶剂连续提取的目的。

使用中应注意仪器的垂直安装和冷却水的正确输送;所用的样品量和试剂量要与仪器的规格相适应;样品应包严,不得在提取过程中泄漏。装入提取器中的样品不宜塞得太紧,周围应保留适当空隙便于溶剂自由流动;样品不得高于虹吸细管顶部的弯转处。

### (四) K-D 蒸发浓缩器

Kuderna-Danish 蒸发浓缩装置简称 K-D 浓缩器,在水质监测实验室中用于去除稀的提取液中的大量有机溶剂,达到浓缩的目的。该装置由浓缩瓶(附有 0.5~1.0 毫升刻度的尾管,单

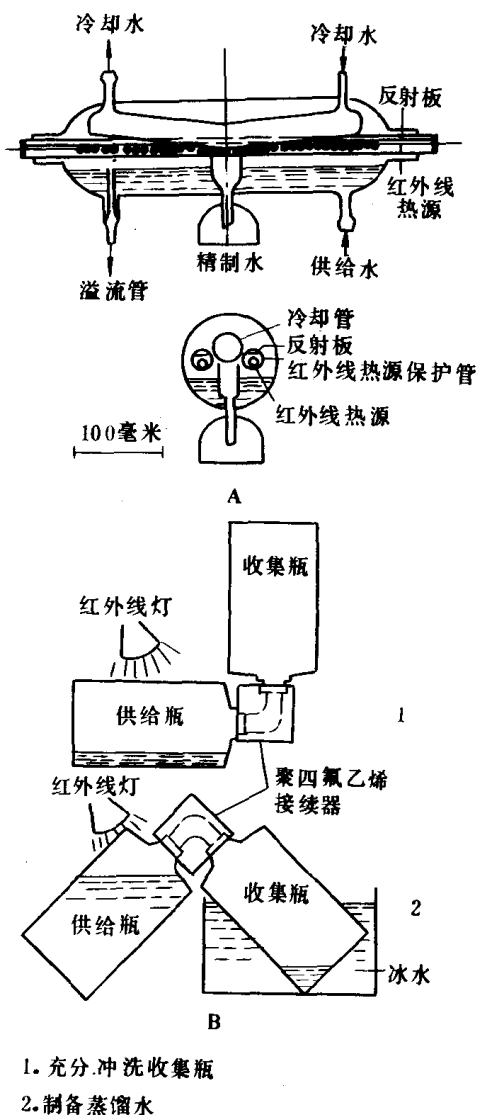


图 6-7 亚沸蒸馏器  
A—石英亚沸蒸馏器; B—氟塑料亚沸蒸馏器  
B1—充分冲洗收集瓶; B2—制备蒸馏水

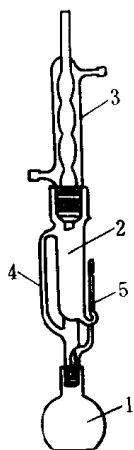


图 6-8 索氏提取器

- 1—蒸发瓶；2—回流提取器；
- 3—冷凝管；4—支管；
- 5—虹吸细管

独具磨口塞)、蒸发瓶(容积 150~500 毫升,可与浓缩瓶磨合)、枝形分离柱(带有克莱森细管和专用温度计)、冷凝管、溶剂接收瓶(具有通向真空泵的接头)等组成,所有接合部位均为磨砂口。

工作时,将需要浓缩的稀提取溶液盛入蒸发瓶中,接好冷却水和接收瓶端的减压接头,调节克莱森细管的进气量,将蒸发瓶置水浴中加热。此时,有机溶剂在温热、曝气、真空抽引等因素作用下开始蒸发,向接收瓶方面运动。蒸气中的高沸点组分在分馏柱中因碰撞、冷却、凝结而流回蒸发瓶内;低沸点组分(溶剂)则通过分馏柱进入冷凝管,冷凝后滴入接收瓶中。如此,即可逐渐除去蒸发瓶中的溶剂,直到浓缩瓶刻度尾管中的液体低于预定量,取下浓缩瓶,滴加溶剂定容,盖上瓶塞备用。

操作中应注意:

1. 控制克莱森细管的通气量使液面保持轻微波动,不要剧烈通气以免溶液猛溅;
2. 关断真空系统之前先慢慢松开克莱森细管以降低系统的真空度,然后再关水泵,避免水流进入系统;

如有溶液沾附在蒸发瓶壁和通气细管上均应用清洁溶剂仔细洗下,以保证样品全部转入浓缩液中。

3. 如有溶液沾附在蒸发瓶壁和通气细管上均应用清洁溶剂仔细洗下,以保证样品全部转入浓缩液中。

### (五) 旋转蒸发浓缩器

当将蒸发瓶斜置在热水浴中旋转时,溶液在瓶内壁上形成一层薄膜而增加挥发表面。此液膜在温热和抽气减压作用下即可迅速挥发,从而大大加快溶液的浓缩过程。因此,旋转蒸发浓缩器也称为真空薄膜蒸发器。实验室中常将其用于迅速浓集大量稀薄的萃取溶液,每小时可蒸发去除数升溶剂,通常作为 K-D 浓缩器的前级装置,将大量溶液快速浓缩到 5 毫升以下,然后在 K-D 浓缩器中进一步浓缩定容。

该装置包括:蒸发瓶(茄形,常量规格有 350、500、1000 毫升,另有微量规格);冷凝器(蛇形回流内冷式,可接真空系统);溶剂接收瓶(容积通常 1000 毫升);电动机及可变速转动装置等。装置的各部分连接和安装于专用的钢结构支架上,配有专用的控温水浴。

使用时将待浓缩的溶液盛入浓缩瓶中,然后将浓缩瓶磨合安装在旋转部分的玻璃接头上,以专用的钢丝卡子卡住连接口;将溶剂接收瓶安装在冷凝器下部的球形接头上,并以专用的钢制夹子卡住接口;正确接通电源和冷却水,联通真空系统(水力抽气管),启动旋转装置,调节水浴温度和旋转速度。此时,瓶中溶剂即不断地被抽入冷凝器,冷凝后流入溶剂接收瓶,直至达到预定的浓缩程度为止。

操作时应注意:

1. 系统的各接合部位要密合,以保证必要的真空度;
2. 加入蒸发瓶内的溶液量不要超过其容积的 2/3。浓缩完毕,瓶壁上沾有的一层溶质应在转移时用清洁溶剂清洗 3 次以上,以免丢失样品;
3. 电机系统装有过热保护装置,温度超过 70℃ 时便会自动停转。此时应稍停一会儿,待冷却后再重新启动;
4. 运转中有机溶剂蒸气挥发,应注意实验室通风。

### (六) 半自动精密微量移液装置



### 1. 半自动精密微量移液管的结构与性能

为适应水质分析实验室分析精度日益提高的要求,有关厂商研制开发了精密微量移液管。这种半自动的移液管具有良好的精密度和定量的重复性,操作准确而又轻松灵便,可减轻使用者的劳动强度。更换方便的吸液末端锥形套管,避免了使用人员直接与操作试液的接触。因此,本移液管适用于处理有毒有害液体,如致癌物溶液等。

现以日瑞株式会社生产的 Justor 1100 精密微量移液管为例,介绍这类产品的结构和原理。

移液管的结构按使用功能可分为三部分,即手动操作部分、管体部分和移液末端(图 6-9)。手动操作部分包括一个吸液操作按钮、一个推卸移液末端锥形套管的按钮,以及移液容积刻度指示。管体内装有弹簧、柱塞导轨、密闭垫圈等构件,可根据手动按钮的动作与弹簧的作用,使柱塞沿导轨上下运动,产生适当的吸引力与排出力;移液末端为一圆锥部分,可与备品锥形套管匹配,在管体吸引力和排出力的作用下将一定量的试液吸入或排出,从而完成所需体积的移液操作。

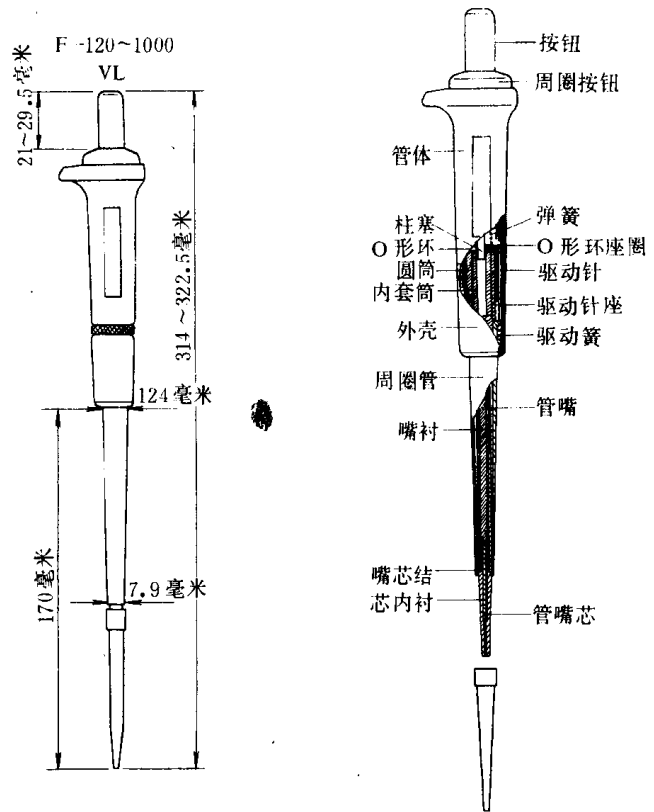


图 6-9 精密微量移液管外形及结构示意图

### 2. 使用方法与注意事项

精密微量移液管的操作按钮头部外形及移液操作过程参见图 6-10、图 6-11。

Justor 精密微量移液管的规格从 5 微升到 1000 微升共 27 种,既有固定式的,即每种规格一支,也有可变容积的(表 6-4)。当严格按说明书的规定进行操作时,可得到具有良好的精度与重复性(表 6-5)的移液量。可装卸的吸液末端锥形套管有两种规格(见表 6-6)。套管经洗涤晾干后可重复使用。

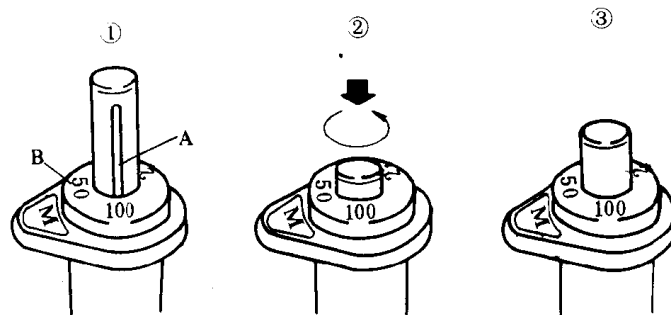


图 6-10 精密微量移液管头部外形

A—黄色平行线(转动按钮使平行线对准所需容积刻度,即可控制移液量);  
B—容积刻度指示

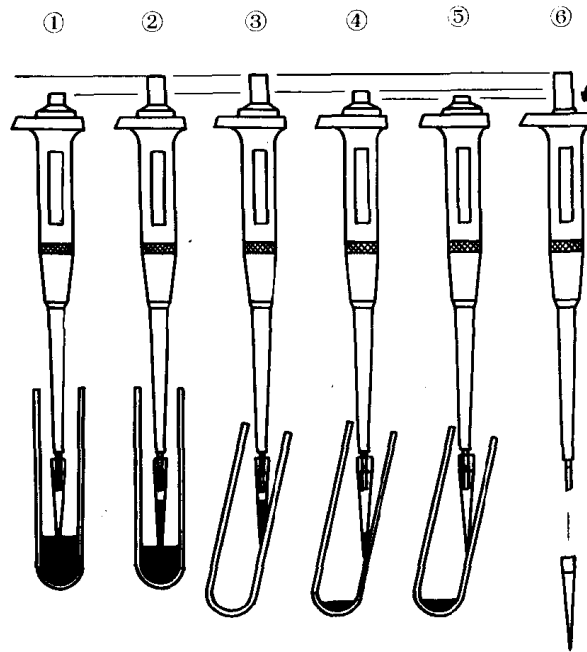


图 6-11 移液操作

①准备移液。于移液末端安一个清洁的锥形套管，要牢固。接触试液前先将按钮按动几次，保证柱塞运动顺利，压下按钮至第一位置，末端浸入液面下3~4毫米；②松开按钮，套管中吸入所需液量；③移液末端接触受纳容器内壁；④压下按钮到第一位置，排出大部分试液，保持此状态一秒钟；⑤再压按钮到底，排出全部试液，保持此位置直到移液末端脱离容器内壁；⑥压下周圈按钮，卸下锥形套管

表 6-4 Justor 1100 移液管容积规格

代码	容积, 微升	备注
F-	5, 10, 15, 20, 25, 30, 40, 50, 60, 70, 75, 80, 90, 100, 120, 150, 200, 250, 300, 400, 500, 600, 700, 750, 800, 900, 1000	固定容积
VS	5/10/20	可变容积
VM	25/50/100	
VL	200/500/1000	

表 6-5 移液管的性能\*

移液管容积, 微升	准确度	精密度	移液管容积, 微升	准确度	精密度
5	<1.0%	<0.7%	50~80	<0.8%	<0.3%
10~15	<1.0%	<0.5%	90~250	<0.6%	<0.3%
20~40	<0.8%	<0.4%	300~1000	<0.5%	<0.2%

\*: 水温 22.0℃时 20 支移液管的均值。

表 6-6 可装卸吸液套管的规格

代 码	容 积,微升	颜 色
JT-100	5~100	蓝
JT-1000	101~1000	红

### (七) 精密微量注射进样器

#### 1. 精密微量注射进样器的结构与性能

本注射进样器主要用于气相色谱仪及液相色谱仪分析操作时注入液体试样,按其结构大体分为两类,即 0.5~5 微升无存液微量注射进样器和 10~100 微升有存液微量注射进样器。前者的不锈钢针尖与玻璃筒体之间以螺纹连接,必要时可以拆卸,芯子为一不锈钢细丝,其长度直达针尖末端,所吸入试液可全部排出,针尖中也不留存试液。后者结构与医用玻璃注射器基本相同,只是不锈钢针尖与玻璃筒体间为固定式连接,不能拆卸。注射器芯子也用不锈钢制成,由于不能直达针尖部位,所以注射完毕后针尖中依然存有试液。

#### 2. 使用方法与注意事项

这类注射进样器属精密器械,总容积误差小于 5%,气密性能承受力约为 0.2 兆帕。为了保证准确计量及延长使用寿命,使用时应遵守下列注意事项:

- (1) 不得接触强碱性溶液,以免腐蚀玻璃而造成漏气;
- (2) 注射器芯与套之间湿度不足时(将干未干之际)不得来回多次抽动芯子,以减少磨损;
- (3) 使用微量注射进样器时应注意排尽全部气泡包括针尖内的气泡以准确计量。对无存液型注射器不得将针芯抽出指定范围(如上海医用激光仪器厂产品的芯子拉动不得超过鸽子图案),以免发生故障;
- (4) 针尖部分如有堵塞,应用细钢丝串通,不得用火烧烤,以免退火而失去刺戳能力;
- (5) 其他问题可参考产品使用说明。

## 第二节 玻璃仪器的洗涤

玻璃仪器清洁与否能直接影响实验结果的准确性与精密度,因此,必须十分重视玻璃仪器的洗涤。

实验室中常用肥皂、洗涤剂、洗衣粉、去污粉、洗液和有机溶剂等清洗玻璃仪器。肥皂、洗涤剂等用于清洗形状简单、能用刷子直接刷洗的玻璃仪器,如烧杯、试剂瓶、锥形瓶等;洗液主要用于清洗不易或不应直接刷洗的玻璃仪器,如吸管、容量瓶、比色管、凯氏定氮仪等。此外,也可用洗液洗涤长久不用的玻璃仪器以及刷子刷不下的污垢,利用它与污物起化学反应,氧化破坏有机物而除去污垢。

### 一、洗涤液的配制和使用

#### (一) 强酸性氧化剂洗液

这是一种化学实验室的传统常规洗液,由重铬酸钾与硫酸配制而成。前者在酸性溶液中形成多重铬酸钾,有很强的氧化能力。这种洗液对玻璃的侵蚀作用小,洗涤效果好,但六价铬能污染水质,应注意废液的处理。

铬酸洗液的配制:称 20 克工业品重铬酸钾置于 40 毫升水中加热使溶,放冷。缓缓加入

360 毫升工业浓硫酸(注意不能将重铬酸钾溶液加入硫酸中!),边加边用玻璃棒搅拌。因二者混合时大量放热,故硫酸不可加得太快,注意防止因激烈放热而发生意外。配好后放冷,装入有盖的玻璃器皿中备用。

新配制的洗液呈暗红色,氧化能力很强。贮存洗液应随时盖好器皿的盖子,以免吸收空气中水分而逐渐析出  $\text{CrO}_3$ ,降低洗涤效果。使用温热的洗液可提高洗涤效率,但也能加快洗液变质的速度。洗液经长期使用或吸收过多水分时即变成墨绿色,表明已经失效,不宜再用。

### (二) 碱性高锰酸钾洗液

这种洗液作用缓慢温和,可洗涤有油污的器皿。配制方法是将 4 克高锰酸钾溶于少量水中,加入 10% 氢氧化钠至 100 毫升。另一种配制法是取 4 克高锰酸钾溶于 80 毫升水中,再加 50% 氢氧化钠至 100 毫升。后者更有利于高锰酸钾的快速溶解。使用这种洗液后如果玻璃器皿壁沾有褐色氧化锰,可用盐酸或草酸洗液洗除。碱性高锰酸钾洗液不应在所洗的器皿中长期存留。

### (三) 纯酸洗液

根据污垢的性质,如水垢或盐类结垢,可直接用 1+1 盐酸或 1+1 硫酸、10% 以下的硝酸、1+1 硝酸浸泡或浸煮器皿,但加热的温度不宜太高,以免浓酸挥发或分解。

### (四) 纯碱洗液

纯碱洗液多为 10% 以上的浓氢氧化钠、氢氧化钾或碳酸钠,用于浸泡或浸煮玻璃仪器,煮沸可以加强洗涤效果。但在被洗的容器中存留不得超过 20 分钟,以免腐蚀玻璃。

### (五) 有机溶剂

沾有较多油脂性污物的玻璃仪器,尤其是难以使用毛刷洗刷的小件或形状复杂的玻璃仪器,如活塞内孔、吸管和滴定管的尖头、滴管等,可用汽油、甲苯、二甲苯、丙酮、酒精、氯仿等有机溶剂浸泡或擦洗。

### (六) RBS®洗剂

北美地区化学实验室中普遍使用一种商品 RBS®洗剂\* 代替铬酸洗液。RBS®洗剂是一种弱碱性、可生物分解的表面活性剂浓液,含有阴离子和非离子去污剂,能除去玻璃器皿、设备等表面的有机和无机物质,可迅速去除玻璃上的金属离子。使用该浓液配制成 2% 的、或用该固体商品配制成 0.2% 的工作液,可以安全有效地清洗各种玻璃、塑料、石英、搪瓷和铁金属器皿。由于其不可燃性及非腐蚀性而易于掌握和处置。

商品 RBS®浓液和固体 RBS®的一般使用方法如下:

1. 使用前将浓液充分摇混均匀;
2. 用去离子水稀释浓液成 2% (v/v) 的工作液,推荐使用 50℃ 的温水配制更有利于快速混匀。器皿表面陈旧而牢固的残迹可能需用高达 20% 的浓度。对于极难去除的污垢可考虑在 2% 工作液中加入等体积的乙醇或甲醇。商品 RBS-35®可用于硬水而不致析出盐分。经去离子水立即淋洗后也不留水痕;
3. 将待洗物件浸没于工作液中,注意去除物件表面的气泡使完全接触。浸泡时间长短取决于待去除污物的性质及数量多寡;
4. 浸泡时间在室温下为 1~24 小时。提高溶液温度可减少浸泡时间,滚沸的工作液可使清洗时间减少到 10 分钟。RBS®浓液在 102℃ 时沸腾。搅动、超声搅拌或提高工作液的浓度均可

\* 美国生产 RBS®洗剂的公司名为 Pierce,联系地址为 P. O. Box 117, Rockford, IL 61105。

缩短浸泡时间。清洗过程中必须注意防止挥发,以免去污剂残留于物件表面;

5. 物件自 RBS-35<sup>®</sup>工作液中取出后,应立即用水淋洗至完全除尽去污剂,以免在物件表面形成膜或残迹。如用丙酮干燥物件,需先经去离子水淋洗。去垢剂如未除净,将与丙酮形成沉淀;

6. 经常更新工作液以保持最佳的清除力。当工作液的除垢能力降低时,溶液的 pH 值也就减小。

带有书写标记的玻璃器皿如量瓶和移液管等不宜长久浸泡,因为这种洗涤剂可溶解油漆标志。

表 6-7 是铬酸洗液与 RBS<sup>®</sup> 洗涤剂的使用性能比较。

表 6-7 铬酸与 RBS<sup>®</sup> 洗涤剂性能比较

铬 酸	RBS 洗涤剂
1. 强酸性	1. 中度碱性
2. 腐蚀皮肤、衣物	2. 对皮肤、衣物无损
3. 依靠氧化作用进行清洗。化合物含有 Cl、F、S、N 或 C 原子时,可产生有害气体,对呼吸有害	3. 清除是依靠增溶作用和乳化作用,使沾污物与物件表面分离。不存在产生有害气体的化学反应
4. 作用缓慢	4. 在高温或室温下使用高浓度溶液时作用迅速
5. 对于清除焦油、残余蒸馏物、矿物油脂类、硅油类、松香胶、雪松油和聚乙烯树脂等难清洗物质效果甚微	5. 易于除去这些沾污物
6. 常因存留铬酸盐而刻蚀玻璃器皿	6. 极少发生刻蚀现象
7. 由于腐蚀性而难以处置	7. 其腐蚀性相当于 0.001 摩尔/升氢氧化钠溶液,不难处置

## 二、玻璃仪器洗涤法

### (一) 例行洗涤法

例行洗涤也即常法洗涤。洗涤玻璃仪器之前,应先用肥皂洗净双手。一般玻璃仪器经自来水冲刷去灰尘后,用毛刷蘸热肥皂液(洗涤剂)仔细刷净内外表面,尤其应注意容器的磨砂部分和器口边缘处,边用水冲边刷洗至无肥皂液,再用自来水冲洗 3~5 次,用蒸馏水充分荡洗 3 次。洗净的清洁玻璃仪器壁上应能被水均匀润湿(不挂水珠)。玻璃仪器经蒸馏水冲净后,残留的水分用指示剂检查应为中性。

洗涤中应按少量多次的原则用水冲洗,每次充分振荡后倾倒干净。凡能使用刷子刷洗的玻璃仪器,都应尽量用刷子蘸肥皂液洗刷。

### (二) 不便刷洗的玻璃仪器洗涤法

可根据污垢的性质选择不同的洗涤液浸泡或共煮,再按常法用水冲净。

### (三) 水蒸汽洗涤法

有些玻璃仪器,主要是成套的组合仪器,除按上述要求洗涤之外,使用前还要安装起来用水蒸汽洗涤一定的时间。例如凯氏微量定氮仪每次使用前应将整个装置连同接收瓶用热蒸汽处理 5 分钟,以便去除装置中的空气和前次实验所遗留的沾污物,从而减少实验误差。

一般的水蒸汽洗涤装置可简单装配如图 6-12 所示;凯氏微量定氮仪则可利用装置本身烧瓶发生的蒸汽冲刷整套装置。

### (四) 特殊的清洁要求

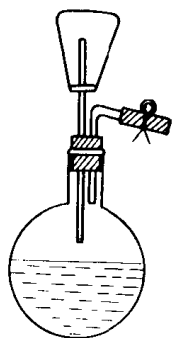


图 6-12 水蒸汽洗涤装置示意图

在某些实验中对玻璃仪器有特殊的清洁要求,如分光光度计的比色皿用于测定有机物之后,应以有机溶剂洗涤,必要时可用硝酸清洗,但要避免用重铬酸钾洗液洗涤,以免硝酸盐损伤玻璃。比色皿经酸浸后,先用水冲净再用乙醇或丙酮洗涤、干燥。参比池应作同样的处理。对洗好的比色皿进行几次吸光度或透光度检查,读数均应相等。

对测定微量金属用的玻璃仪器,应以 1+1 硝酸洗涤,或用 10% 硝酸浸泡 8 小时以上。对用于测磷酸盐的玻璃仪器,不得使用含磷的洗涤剂。对测氨和凯氏总氮的玻璃仪器,应以无氨水洗涤。

测定水中微量有机物如有机氯杀虫剂时,玻璃仪器需用铬酸洗液或 RBS 洗剂(参见 146 页“(六)RBS 洗剂”)浸泡 15 分钟以上,再依次用水、蒸馏水洗净。用于有机物分析的采样瓶,应用铬酸洗液或 RBS 洗液、自来水、去离子水依次洗净,最后以重蒸的丙酮、乙烷或氯仿洗涤数次。

瓶盖也用同样方法处理。

做增塑剂类分析测定用的玻璃仪器,经过刷洗并用自来水冲净以后,还应使用热水、丙酮、己烷等浸泡和冲涮,然后再用蒸馏水冲净。用以萃取环境样品中增塑剂的索氏脂肪提取器,应先用己烷和乙醚分别回流提取 3~4 小时方可使用。

### 三、玻璃仪器的干燥

每次实验都应使用清洁干燥的玻璃仪器,所以,玻璃仪器用后应立即洗净并干燥。

#### (一) 控干

洗净的玻璃仪器倒置于滴水架上或专用柜内控水晾干。倒置还有防尘作用。

#### (二) 烘干

最常用的干燥方法是烘干。将洗净的玻璃仪器置于 110~120℃ 的清洁烘箱内烘烤 1 小时左右,有的烘箱还可利用鼓风驱除湿气。烘干的玻璃仪器一般都在空气中冷却,但称量瓶等用于精确称量的玻璃仪器则应在干燥器中冷却保存。任何量器均不得用烘干法干燥。

#### (三) 吹干

急待使用或不便于烘干的玻璃仪器,可用电吹风机吹干。电吹风机可吹冷风和热风,使用方便。各种比色管、离心管、试管、三角烧瓶、烧杯等均可用这种方法迅速吹干。一些不宜高温烘烤的玻璃仪器如移液管、滴定管、比重瓶等也可用电吹风法进行干燥。如果玻璃仪器带水量大,可先用丙酮、乙醇涮洗一下,必要时再用乙醚涮洗便可快速吹干。

#### (四) 烤干

少量小件玻璃仪器也可用酒精灯或红外线灯加热烤干。烤干时,应从仪器底部烤起,逐渐将水分赶到出口处挥发掉,注意防止瓶口的水滴滴回烤热的底部引起玻璃炸裂。反复上述动作 2~3 次即可烤干。烤干法只适用于硬质玻璃仪器,有些玻璃仪器如比色皿、比色管、称量瓶、试剂瓶等不宜用此法干燥。

### 四、玻璃仪器的保存

将干净的玻璃仪器倒置于专用柜内,柜的隔板上衬垫清洁滤纸,关紧柜门防止落尘。不可在玻璃仪器上覆盖纱布。

要根据各种不同玻璃仪器的特点、用途、实验要求等进行分别保管。例如:

- (一) 移液管可置于有盖的搪瓷盘、盒中,垫以清洁滤纸;
- (二) 滴定管可倒置于滴定架上,或盛满蒸馏水,上口加套指形管或小烧杯。使用中的滴定管(内盛试液)在操作暂停期间也应加套以防沾污;
- (三) 清洁的比色皿、比色管、离心管要收在专用盒内,或倒置在铺垫滤纸的专用架上;
- (四) 具有磨口塞的清洁玻璃仪器如量瓶、称量瓶、碘量瓶、试剂瓶等要衬纸加塞保存;
- (五) 凡有配套塞、盖的玻璃仪器,如比重瓶、称量瓶、量瓶、分液漏斗、比色管、滴定管等都必须保持原装配套,不得拆散使用和存放;
- (六) 专用的组合式仪器如凯氏微量定氮仪、K-D 蒸发浓缩器、旋转蒸发浓缩器等洗净后应加罩防尘。

### 第三节 量器的容量检定

玻璃量器的真实容量并不与其出厂的标称容量完全相符,因此,在分析工作开始之前,尤其是对准确度要求较高的分析工作,必须对所用量器进行容量检定。

#### 一、量器的等级和公差

由于制作工艺的原因,量器的容量与其标称值之间存在着一定的误差。根据误差的允许范围,将量器划分为不同等级。

##### (一) 精度(容量的允许误差)

量器的实际容量与标称容量在限定范围内的差值如表 6-8 和表 6-9。

##### (二) 流出时间

流出时间是指量出式量器内充满液体至全量标线后,按规定方式排出全部水量所需的时间,见表 6-10 和表 6-11。

表 6-8 标准温度 20℃时全量和零至任意分量的容量允差表

标称总容量 毫升	容 量 允 差, 毫 升				
	滴定管及微量滴定管		完全流出式及不完全流出式吸管		吹出式吸管
	A 级	B 级	A 级	B 级	
100	±0.10	±0.20			
50	±0.05	±0.10	±0.10	±0.20	—
25	±0.04	±0.08	±0.050	±0.20	—
10	±0.025	±0.050	±0.050	±0.10	±0.10
5	±0.010	±0.020	±0.025	±0.050	±0.050
2	±0.010	±0.020	±0.010	±0.025	±0.025
1	±0.010	±0.020	±0.008	±0.015	±0.015
0.5				±0.010	±0.010
0.25				±0.005	±0.008
0.2				±0.005	±0.006
0.1				±0.003	±0.004

表 6-9 标准温度 20℃时标称容量允差表

标称总容量 毫升	容 量 允 差, 毫 升						
	单标线吸管		单标线容量瓶		量 筒		量 杯
	A 级	B 级	A 级	B 级	量入式	量出式	量出式
2000			±0.60	±1.20	±10*	±20	±20
1000			±0.40	±0.80	±5.0	±10	±10
500			±0.25	±0.50	±2.5	±5.0	±6.0
250			±0.15	±0.30	±1.0	±2.0	±3.0
200			±0.15	±0.30			
100	±0.08	±0.16	±0.10	±0.20			±1.5
50	±0.05	±0.10	±0.05	±0.10			±1.0
25	±0.030	±0.060	±0.03	±0.06			
20	±0.030	±0.060					±0.5
15	±0.025	±0.050					
10	±0.020	±0.040	±0.020	±0.040	±0.10	±0.20	±0.4
5	±0.015	±0.030	±0.020	±0.040	±0.05	±0.10	±0.2
3	±0.015	±0.030					
2	±0.010	±0.020	±0.015	±0.030			
1	±0.007	±0.015	±0.010	±0.020			

\* 原资料 JJG 196—90 误作 ±1.0, 现改为 ±10。——编者

表 6-10 滴定管的流出时间表

滴定管的全容量, 毫升	水的流出时间, 秒		滴定管的全容量, 毫升	水的流出时间, 秒	
	A 级	B 级		A 级	B 级
1~2	20~35	15~35	25	45~70	35~70
5	30~45	20~45	50	60~90	50~90
10	30~45	20~45	100	70~100	60~100

表 6-11 吸管的流出时间表

单标线吸管、 分度吸管的全 容量, 毫升	水 的 流 出 时 间, 秒				
	单 标 线 吸 管		分 度 吸 管		
	A 级	B 级	完全和不完全流出式		吹出式
		A 级	B 级		
0.1~0.5	—	—			2~5
1~2	7~12	5~12	4~12		3~6
3~5	15~25	10~25	6~14		5~10
10~15	20~30	15~30	7~17		5~10
20~25	25~35	20~35	11~21		—
50	30~40	25~40	15~25		—
100	35~45	30~45			—

## 二、量器的校准

实验室内对玻璃量器进行容量检定时通常使用衡量法。

量器容量的基本单位是标准升, 即在真空中质量为 1 千克的纯水在其密度为最大值时的



温度下(3.98℃)所占的体积。校准的方法是称量一定体积的水,根据该温度下水的密度,将水的质量换算为体积。在各种温度下水的密度是已知的,现有称量技术也可满足所需准确度的要求,因而衡量法可作为校准量器容量的依据。

通常,在实验室条件下进行测量工作时规定 20℃ 为标准温度。所以,将任意温度下水的质量换算成体积时,需要考虑:水的密度随温度的变化而改变;在空气中称量时空气浮力的校正;温度改变引起玻璃仪器热胀冷缩,导致容量改变。为便于计算和应用,可将此三项校正值合并为一个总校正值。

校准容量时,先对量器的某一容量标线内所容纳或放出的水进行称量,再查出该温度下水的密度将质量换算为体积。

$$V_t = W_t / d_t \tag{6-1}$$

式中  $V_t$  ——  $t$ ℃ 时水的体积;

$W_t$  —— 在  $t$ ℃ 的空气中,以黄铜砝码称得水的质量;

$d_t$  —— 在  $t$ ℃ 的空气中水的密度。

量器的标称容量通常是指在 20℃ 时的容量,温度变化引起的容量变化是对 20℃ 时量器容量相比较而言的。此变化可用下式计算:

$$V_t = V_{20} + V_{20}(t - 20) \times 0.000026 / ^\circ\text{C} \tag{6-2}$$

式中 0.000026/℃ —— 钠钙玻璃的温度膨胀系数。

将式(6-2)代入式(6-1)得

$$V_{20} + V_{20}(t - 20) \times 0.000026 / ^\circ\text{C} = W_t / d_t$$

$$V_{20} = W_t / d_t [1 + (t - 20) \times 0.000026 / ^\circ\text{C}]$$

令  $\gamma = d_t [1 + (t - 20) \times 0.000026 / ^\circ\text{C}]$ , 则

$$V_{20} = W_t / \gamma \tag{6-3}$$

式(6-3)中的  $\gamma$  为 20℃ 时将充满容量为 1 升的玻璃量器的水在空气中于不同温度下用黄铜砝码称得的质量。表 6-12 为水在 10~40℃ 间的  $\gamma$  值。因此,在任何温度下校准量器的容量时,均可按式(6-3)进行换算。

**例** 在 21℃ 校准容量为 1 升的量瓶,称得水的质量为 998.06 克,从表 6-12 查得 21℃ 时的  $\gamma$  值为 996.99 克,则该量瓶在 20℃ 时的真实容量为

$$V_{20} = W_t / \gamma = (998.06 / 996.99) \times 1000 = 1001.07 \text{ 毫升}$$

表 6-12 水在 10~40℃ 间的  $\gamma$  值

$t, ^\circ\text{C}$	$\gamma$ , 克	$t, ^\circ\text{C}$	$\gamma$ , 克	$t, ^\circ\text{C}$	$\gamma$ , 克	$t, ^\circ\text{C}$	$\gamma$ , 克
10	998.41	18	997.51	26	995.91	34	993.71
11	998.34	19	997.35	27	995.66	35	993.67
12	998.26	20	997.17	28	995.41	36	993.40
13	998.17	21	996.99	29	995.15	37	992.74
14	998.06	22	996.79	30	994.88	38	992.41
15	997.94	23	996.59	31	994.60	39	992.06
16	997.81	24	996.37	32	994.31	40	991.71
17	997.67	25	996.14	33	994.01		

校正值为  $1001.07 - 1000 = +1.07$  毫升。

上述方法考虑了影响玻璃量器容量改变的三个因素,校准结果精密而准确,适用于准确度要求较高的分析工作。一般情况下,对玻璃量器的膨胀因素常可忽略不计,这就可以直接根据

式(6-1)进行玻璃量器校准。表 6-13 为温度在 15~30℃时水的密度。

例 在 18℃时由滴定管中放出 10.00 毫升水,质量为 9.97 克。由表 6-13 查得 18℃时每毫升水的质量为 0.99751 克,则其体积为

$$V_i = W_i / d_i = 9.97 / 0.99751 = 9.99 \text{ 毫升}$$

即滴定管的 0~10 毫升刻度这一段容量的校正值为 9.99-10.00=-0.01 毫升。即在 18℃时使用 0~10 毫升这一段滴定管量得的体积标称值比真值少 0.01 毫升。

表 6-13 15~30℃时水的密度

温度 ℃	1 升水在真空中的质量 克	玻璃量器中 1 升水在空气中用黄铜砝码测得的质量 克	温度 ℃	1 升水在真空中的质量 克	玻璃量器中 1 升水在空气中用黄铜砝码测得的质量 克
15	999.13	997.93	23	997.67	996.60
16	998.97	997.80	24	997.32	996.38
17	998.80	997.66	25	997.07	996.17
18	998.62	997.51	26	996.81	995.93
19	998.43	997.35	27	996.54	995.67
20	998.23	997.18	28	996.26	995.44
21	998.02	997.00	29	995.97	995.18
22	997.80	996.80	30	995.67	994.91

### (一) 滴定管的校准

#### 1. 活塞密合性检查

在活塞不涂凡士林的清洁滴定管中加蒸馏水至零标线处,放置 15 分钟,液面下降不超过 1 个最小分度者为合格。

#### 2. 液面观察

判读滴定数据时,观察者的视线应和相应分度线在同一水平面上,使液体最下层弯月面的最低点与分度线的上缘水平相切。观察环形线滴定管的液面时,应使同一分度的前后线重合,此时观察者的视线即与分度线位于同一水平上,按液体弯月面的最低点读取数据。

为使弯月面最低点的轮廓能清晰地呈现出来,可在量器的背面衬以黑白纸板,使黑色在下,白色在上。当纸板的黑色上缘(即白色下缘)低于弯月面最低点约 1 毫米时,即可清晰地反衬出弯月面轮廓。见图 6-13。读取乳白背蓝线量器数据时,则应取蓝线尖端所在位置的数据(图 6-14)。

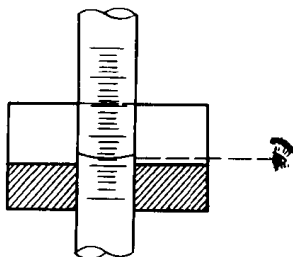


图 6-13 用黑白板衬观察液面示意图

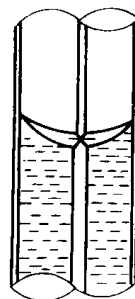


图 6-14 乳白背蓝线量器的液面观察示意图

#### 3. 校准操作

将滴定管洗净,活塞两端涂好凡士林(以能达到润滑的目的为准,万勿沾污塞孔!!),加蒸馏水到零标线处,记录水温。以滴定的速度放出 0~10 毫升水(相差不要超过 $\pm 0.1$  毫升)于已称量的 50 毫升具磨口玻璃塞的锥形瓶中,再准确称量至 0.01 克。两次称量之差即为放出水的质量。

同法,依次称出 0~20、0~30……毫升等分度线间水的质量。按实验水温查表 6-12 中相应的  $\gamma$  值,用式(6-3)计算出滴定管各分度线间的真实容量及其校正值;也可将实验温度下水的密度(表 6-13)按式(6-1)计算出各分度线间的真实容量及其校正值。

表 6-14 为 21°C 时校准一支 50 毫升滴定管的实例数据[按式(6-1)计算]。根据各点的校正值在坐标纸上画出校准曲线,连接更多的校准点,就能得到一条平滑的曲线。使用滴定管时,可从曲线查得所有滴定体积数的校正值。

表 6-14 滴定管校正值实例  
水温 21°C; 1 毫升水 = 0.99700 克

滴定管读数 毫升	标称容量 毫升	瓶加水质量,克 (空瓶 29.20 克)	水质量,克	实际容量 毫升	校正值,毫升
I	II	III	$N = III - \text{空瓶}$	$V = N \div d_{21}$	$VI = V - II$
0.03					
10.13	10.10	39.28	10.08	10.11	+0.01
20.10	20.07	49.19	19.99	20.05	-0.02
30.17	30.14	59.27	30.07	30.16	+0.02
40.20	40.17	69.24	40.04	40.16	-0.01
49.99	49.96	79.07	49.87	50.02	+0.06

## (二) 移液管的校准

分度移液管的校准方法和滴定管的校准方法相同,无分度移液管只须校准总容量即可。

## (三) 量瓶的校准

将清洁干燥的带塞空量瓶在天平上准确称量,要求的准确度应与量瓶的大小相称。例如,校准 250 毫升量瓶应称至 0.01 克,而校准 1000 毫升量瓶则称至 0.05 克(使用荷载容量为 2000 克的天平)。向已称量的空量瓶注入蒸馏水到标线,记录水温。用滤纸吸干瓶颈内壁和瓶外的水滴,盖上瓶塞称量。两次称量之差为量瓶容纳的水的质量。按式(6-1)计算出量瓶的真实容量,求出校正值。也可用已校准的移液管加入校正值体积的水,重新刻划一标线记号。

编写人:北京市环境保护科学研究所 许征帆

# 第七章 化学试剂与试液

## 第一节 化学试剂

### 一、试剂的质量规格和用途

#### (一)一般试剂

我国化学试剂属于国家标准的标有 GB 代号,属于化工部标准的标有 HG 或 HGB(暂行)代号。常见试剂的质量分四种规格。

##### 1. 优级纯

为一级品,又称保证试剂,主成分含量高,杂质少,用于精确分析和研究工作,有的还可作基准物质。

##### 2. 分析纯

为二级品,质量略低于优级纯,用于一般分析和科研。

##### 3. 化学纯

为三级品,质量较分析纯差,但高于实验试剂,用于工业分析及教学实验。

##### 4. 实验试剂

为四级品,杂质含量较多,但比工业品纯度高,主要用于一般化学实验。

在环境样品分析中,一级品可用于配制标准溶液,二级品用于配制定量分析中的普通试液,三级品只能用于配制半定量或定性分析中的普通试液或清洁剂等。

按我国化工部标准 HG 3—119—64“化学试剂包装及标志”的规定,用各种颜色的瓶签标志化学试剂的等级,见表 7-1。

表 7-1 我国的化学试剂等级及标志

级 别	一 级 品	二 级 品	三 级 品	四 级 品
纯度分类	优级纯(保证试剂)	分析纯(分析试剂)	化学纯	实验试剂
瓶签颜色	绿 色	红 色	蓝 色	蓝 色
符 号	G. R.	A. R.	C. P.	L. R.

#### (二)高纯试剂

质量品级高于一级品的高纯试剂,目前国际上尚无统一的明确规格,国内常用 9 表示产品的纯度,在规格栏中标以 2 个 9、3 个 9、4 个 9 等。如:

杂质总含量不大于  $1 \times 10^{-2}\%$ ,其纯度为 4 个 9(99.99%);

杂质总含量不大于  $1 \times 10^{-3}\%$ ,其纯度为 5 个 9(99.999%);

杂质总含量不大于  $1 \times 10^{-4}\%$ ,其纯度为 6 个 9(99.9999%)。

#### (三)其他规格的试剂

其他规格的试剂虽未经有关部门明确规定和正式公布,但多年来已为广大的化学试剂生

产、销售和使用所熟悉和沿用。见表 7-2。

各国试剂的规格有的和我国相同,有的大不一样,使用前应根据瓶签上所列杂质的含量仔细对照判断。

表 7-2 其他规格的化学试剂

规格	代号	用途	备注
高纯试剂	E. P.	配制标准溶液	包括超纯、特纯、高纯
pH 基准缓冲物质		配制 pH 标准缓冲溶液	
色谱纯试剂	G. C.	气相色谱分析专用	液相色谱用者代号为 L. C.
指示剂	Ind.	配制 pH 指示液等	
光谱纯试剂	S. P.	用于光谱分析	
生化试剂	B. R.	配制生物化学检验试液	瓶签为黄色,系生物制品
生物染色剂	B. S.	配制微生物标本染色液	
特殊专用试剂		用于特定监测项目,如无砷锌	无砷锌,含砷不得超过 $4 \times 10^{-5} \%$

## 二、试剂的使用和保存

### (一) 使用

使用化学试剂必须遵守以下原则。

1. 取用化学试剂前应检查试剂的外观,注意其生产日期,不能使用失效的试剂。如怀疑有变质可能,应经检验合格后再用。使用中要注意保护瓶上的标签,如有脱落应及时贴好,如有损毁则应照原样补全并贴牢。

2. 取用液体试剂只准倾出使用,不得在试剂瓶中直接吸取,倒出的试剂不可再倾回原瓶中。倾倒液体试剂时应使瓶签在上方,以免淌下的试剂沾污或腐蚀瓶签。

3. 取用固体试剂时应遵守“只出不回、量用为出”的原则,倾出的试剂有余量者不得倒回原瓶。所用牛角匙应清洁干燥,不允许一匙多用。

### (二) 保存

1. 分类摆放。化学试剂较多时,应按各种试剂的化学性质分类保管。性质稳定的固体盐类可按阳离子或阴离子分类,分开摆放,取用后及时放回原处。

2. 剧毒试剂如氰化钠(钾)、氧化砷、汞盐等应贮存于保险柜中,并有专人保管。

3. 易挥发试剂应贮放在有通风设备的房间内。

4. 易燃、易爆试剂应贮存于铁皮柜或砂箱中。

剧毒与易燃易爆试剂的贮存还必须遵守本书第九章关于防火、防爆、防中毒的有关规定。

所有的试剂瓶外面应擦拭干净,贮存在干燥洁净的药柜内,最好置于阴暗避光的房间。有些试剂保存不当,非但危险且易变质,因此必须注意。

5. 影响试剂变质的因素。

(1) 空气 空气中的氧、二氧化碳、水分、纤维和尘埃都可能使某些试剂变质。化学试剂必须密封贮于容器内,开启取用后立即盖严,必要时应加蜡封。

(2) 温度 试剂变质的速度与温度高低有密切的关系。必须根据试剂的性质选择保存的环境温度。

(3) 光 日光中的紫外线能使某些试剂变质。一般要求避光的试剂,可装在棕色瓶内,属于必须避光的,在棕色瓶外还要包一层黑纸。

(4) 杂质 试剂的纯度对其变质情况的影响不容忽视,贮存和取用这类试剂时应特别注意防止杂质污染。

(5) 贮存期 不稳定的试剂在长期贮存中能发生歧化、聚合、分解或沉淀变化。这类试剂最好分次少量采购贮存。使用前如怀疑其有可能变质,应经检验合格后再用。

对变质试剂可通过提纯或精制以提高质量。否则即应废弃不用。

### 三、试剂的提纯与精制

质量不能满足实验要求的化学试剂,可用提纯或精制的方法降低其杂质含量和提高其纯度。

#### (一)蒸馏法

适用于挥发性液体试剂,如盐酸、硝酸、氨水等无机试剂及多种有机溶剂,如三氯甲烷、四氯化碳、石油醚等。

1. 蒸馏具有毒性、腐蚀性或刺激性的试剂应在通风橱内进行。
2. 蒸馏有强烈挥发性的试剂如氨水时,应多瓶串联吸收,并用冰盐水冷却吸收瓶以提高精制试剂的浓度。
3. 提纯在沸点温度下易分解的试剂(如硝酸)时,应使用亚沸蒸馏法,使试剂在其沸点以下缓慢蒸发,经冷凝后吸收。高沸点试剂可用减压蒸馏法精制。
4. 蒸馏硝酸或盐酸必须使用耐酸的硼硅玻璃或石英蒸馏器。
5. 易燃试剂如乙醚应避免明火加热。
6. 蒸馏精制有机溶剂应控制加热温度,收集一定沸程内的馏出物,必要时进行分馏精制以提高精制品的纯度。
7. 水不溶性有机溶剂的初馏液常因含有少量水分而呈乳浊状,可暂以干燥容器收集之,待馏出液澄清再换瓶正式收集,乳浊状的初馏液可以少量脱水剂(如无水氯化钙)处理后并入待蒸馏试剂内再行蒸馏。
8. 能直接升华的固体试剂,如碘,可用升华法进行精制。将少量的碘置烧杯中,杯口盖一块表面皿使凸面向上,用微火加热使碘升华后凝集于表面皿上即可得到纯度较高的升华碘。

#### (二)等温扩散法

适用于某些水溶液试剂的提纯和精制。在这类试剂中含有于常温下强烈挥发的溶质,如盐酸、硝酸、氨水等。

1. 等温扩散法常在玻璃干燥器中进行。通常将盛有试剂的容器置干燥器隔板下方,在隔板上放置装有一定容量吸收液(常用高纯水)的容器,盖好干燥器盖于常温下放置。
2. 试剂和吸收液的用量按精制品所需浓度而定。试剂量大而吸收液量小则精制品浓度高,如浓盐酸与纯水之比为 3:1 时,吸收液内含氯化氢的最终浓度可高达 10 摩尔/升。
3. 扩散吸收的时间随气温高低而定,一般为 1~2 周。

#### (三)重结晶法

适用于常温下溶解度较小而温度系数较大的固体试剂如高锰酸钾、氯化汞、草酸等的提纯。

1. 将固体试剂与溶剂(常用高纯水)加热使完全溶解成近饱和溶液,趁热过滤除去不溶

性杂质,收集滤液。

2. 过滤高锰酸钾等氧化剂的溶液不可使用滤纸过滤,应使用砂芯漏斗。漏斗应预先烘热至与热溶液温度相近,以免漏斗炸裂或热溶液温度急剧下降而影响过滤的顺利完成。

3. 使滤液冷却析出结晶,再过滤以除去可溶性杂质,收集精制品的结晶,弃去滤液。

4. 用少量冰镇冷却的溶剂分次洗涤结晶,每次洗后应将洗液抽滤除尽再进行下一次洗涤。将洗好的结晶放在适宜的温度下干燥。

#### (四)冻结法

适用于冰点较高的液体试剂,如冰醋酸(冰点=16.6℃)。

1. 将试剂冷冻至其冰点以下放置一定时间使充分析出结晶。试剂处于冷冻状态而未能析出结晶时,可用清洁干燥的玻璃棒插入液体中,或做轻微搅动促使析出结晶,一旦发现析出结晶应即迅速抽出玻璃棒。

2. 将大块结晶捣开,沥干并弃去母液,必要时可进行减压抽滤。用小量冰镇的纯水分次洗涤结晶。将试剂结晶稍稍加温使恢复液状。

3. 可反复冷冻提纯,以制得高纯度的精制品。

4. 冷冻的温度应尽可能低些,以防在后续的抽滤、洗涤操作中融化损失;但冷冻温度亦不可过度,以免水分同时凝出而降低试剂含量。

#### (五)萃取法

适用于精制某些能在不同条件下分别溶于两种互不相溶的溶剂中的试剂。对某些试剂也可将其先制成试液再进行萃取,以除去其中杂质达到提纯的目的。

1. 用改变试液酸碱性等条件使溶质在两种互不相溶的溶剂间反复溶解、结晶而达到精制的目的。例如双硫脲的萃取精制。

2. 将某些试剂,如酒石酸钾钠、盐酸羟胺等,配成试液,用双硫脲的三氯甲烷溶液直接萃取以除去其中的金属杂质进行萃取提纯(注意:冷原子吸收法测汞所用的盐酸羟胺试剂不得用此法提纯,以免残留的氯仿吸收紫外光造成干扰)。

#### (六)醇析法

适用于精制那些向试剂的水溶液中加入乙醇时即可析出结晶的试剂,如EDTA-2Na、邻苯二甲酸氢钾、草酸钾等。

1. 加醇沉淀

将试剂溶于水中使成近饱和溶液,缓缓加入乙醇至开始有沉淀明显析出。过滤,弃去这些最初析出的少量沉淀。向滤液中再加入一定量乙醇,直至沉淀完全析出。

2. 分离干燥

将上述沉淀过滤,弃去母液,用少量乙醇分次洗涤沉淀。将沉淀摊成薄层,置适当的温度下进行干燥。

对易溶于乙醇的试剂,如联邻甲苯胺,可向其乙醇溶液中加水使析出沉淀进行提纯。

#### (七)其他方法

有些试剂可于配成试液后分别使用电解法、层析法、离子交换法、活性炭吸附法等进行提纯。提纯后的试液既可直接使用,亦可将溶剂分离后,干燥保存。

## 第二节 水

国家标准 GB 6682—86“实验室用水规格”中明确了实验室用三个等级净化水的规格和相

应的质量检验方法,应根据实验工作的不同要求选用不同等级的水。

### 一、实验室用水的质量要求

#### (一)外观

实验室用水<sup>①</sup>应为无色透明的液体,其中不得有肉眼可辨的颜色及纤絮杂质。

#### (二)等级

实验室用水分三个等级,应在独立的制水间制备。

##### 1. 一级水

基本上不含有溶解杂质或胶态粒子及有机物。它可用二级水经进一步处理制得,例如可将二级水经过再蒸馏、离子交换混合床、0.2微米滤膜过滤等方法处理,或用石英蒸馏装置作进一步蒸馏制得。一级水用于制备标准水样或超痕量物质的分析。

##### 2. 二级水

常含有微量的无机、有机或胶态杂质。可用蒸馏、反渗透或离子交换法制得的水进行再蒸馏的方法制备。用于精确分析和研究工作。

##### 3. 三级水

适用于一般实验工作。可用蒸馏、反渗透或离子交换等方法制备。

实验室用水的原料水应当是饮用水或比较纯净的水,如有污染,必须进行预处理。

#### (三)质量指标

实验室用水应符合表 7-3 的规定。

#### (四)贮存

在贮存期间,水样沾污的主要原因是聚乙烯容器可溶成分的溶解或吸收空气中的二氧化碳和其他杂质。所以,一级水尽可能用前现制,不贮存。二级水和三级水经适量制备后,可盛装在预先经过处理并用同级水充分清洗过的、密闭的聚乙烯容器中,贮存于空气清新的洁净实验室内。

表 7-3 实验用水的质量指标

指 标 名 称	一 级 水	二 级 水	三 级 水
pH 值范围(25℃)	—	—	5.0~7.5
电导率(25℃),微西/厘米	≤ 0.1	1.0	5.0
可氧化物的限度试验	—	符合	符合
吸光度(254 纳米,1 厘米光程)	≤ 0.001	0.01	—
二氧化硅,毫克/升	≤ 0.02	0.05	—

### 二、实验室用水的质量检验

用于质量检验的各级水样量不得少于 2 升。水样应注满于清洁、密闭的聚乙烯容器内。取样时应避免沾污。

各项实验必须在洁净的环境中进行,并应采取适当措施避免沾污。

<sup>①</sup> 本书中凡属实验室用各级纯水均简称“水”。



没有注明其他要求时,均使用分析纯试剂和相应纯度的水。

### (一)pH 值测定

用 pH 计测定。按仪器说明书的规定,用 pH 值为 5.0~8.0 的标准缓冲溶液校正 pH 计。所选用的标准缓冲溶液,其 pH 值应与被测溶液相接近。一般去离子水的 pH 值在 6.5~7.5 之间。

### (二)电导率测定

用具有温度补偿功能的电导仪测定。如果所用电导仪不具备温度补偿功能,可于测定  $t^{\circ}\text{C}$  电导率后,根据下式计算 25 $^{\circ}\text{C}$  的电导率。

$$\kappa_{25} = \alpha(\kappa_t - \kappa_p) + 0.0548$$

式中  $\kappa_{25}$  —— 25 $^{\circ}\text{C}$  的纯水电导率,微西/厘米;

$\kappa_t$  ——  $t^{\circ}\text{C}$  测得的纯水电导率,微西/厘米;

$\kappa_p$  ——  $t^{\circ}\text{C}$  的理论纯水电导率,微西/厘米,见表 7-4;

$\alpha$  ——  $t^{\circ}\text{C}$  的换算算数,见表 7-4;

0.0548 —— 25 $^{\circ}\text{C}$  的理论纯水电导率,微西/厘米。

表 7-4 电导率的换算系数  $\alpha$  和理论纯水电导率  $\kappa_p$

$t, ^{\circ}\text{C}$	$\alpha$	$\kappa_p$ , 微西/厘米
0	1.873	0.0111
5	1.625	0.0160
10	1.413	0.0224
15	1.250	0.0308
20	1.111	0.0414
25	1.000	0.0548
30	0.903	0.0710
35	0.822	0.0908

### (三)可氧化物检验

#### 1. 试剂和溶液

配制溶液用水:二级水。

硫酸(GB 625-77):约 98 克/升溶液。

高锰酸钾(GB 643-77)溶液:  $C(1/5\text{KMnO}_4) = 0.01$  摩尔/升,新鲜配制。称取高锰酸钾 0.32 克,溶于约 1 升水中,煮沸 1~2 小时,静置过夜,用 4 号砂芯玻璃漏斗抽滤,用刚煮沸后冷却的水稀释至 1 升,贮于棕色瓶中。

#### 2. 操作

取 1000 毫升二级水(100 毫升三级水)注入烧杯中,加入 10.0 毫升硫酸溶液和 1.0 毫升高锰酸钾溶液,盖上表面皿,煮沸 5 分钟,与置于另一相同容器中不加试剂的等体积水样作比较,溶液所呈淡红色不得完全褪尽。

### (四)吸光度测定

将水样分别注入 1 厘米和 2 厘米的石英比色皿中,在紫外分光光度计上,于 254 纳米处,

以 1 厘米比色皿中水为参比,测定 2 厘米比色皿中水的吸光度,按表 7-3 所列各相应级别纯水的质量指标进行判断。

### (五)二氧化硅测定

按 GB 6682—86 中“2.5 二氧化硅的测定”操作,可定量检验水中二氧化硅。通常只作定性检查。取纯水 10 毫升注入试管中,加 15 滴 1% 钼酸铵溶液和 8 滴草酸-硫酸混合液(4% 草酸和 4 摩尔/升硫酸,按 1+3 混合),摇匀。放置 10 分钟,加 5 滴 1% 硫酸亚铁铵溶液(新配),摇匀。如溶液呈蓝色,表示有可溶性硅。

## 三、特殊要求的实验用水

对有特殊要求的实验用水,常需使用相应的技术条件处理和检验。

### (一)不含氯的水

#### 1. 制备

加入亚硫酸钠等还原剂将自来水中的余氯还原为氯离子,用附有缓冲球的全玻璃蒸馏水器进行蒸馏。

#### 2. 检验

取实验用水 10 毫升于试管中,加入 2~3 滴(1+1)硝酸、2~3 滴 0.1 摩尔/升硝酸银溶液,混匀,不得有白色混浊出现。

### (二)不含氨的水

向水中加入硫酸至  $\text{pH} < 2$ ,使水中的氨或胺都转变成不挥发的盐类,收集馏出液。

### (三)不含二氧化碳的水

常用的制备方法是将蒸馏水或去离子水煮沸 10 分钟或使水量蒸发 10% 以上加盖冷却;也可将惰性气体(如纯氮)通入去离子水或蒸馏水中。

### (四)不含酚的水

加入氢氧化钠至水的  $\text{pH}$  值大于 11(可同时加入少量高锰酸钾溶液使水呈紫红色),使水中酚生成不挥发的酚钠后进行蒸馏制得;或用活性炭吸附法制取。

### (五)不含砷的水

通常使用的普通蒸馏水或去离子水基本不含砷,对所用蒸馏器、树脂管和贮水容器要求不得使用软质玻璃(钠钙玻璃)制品,进行痕量砷测定时应使用石英蒸馏器或聚乙烯树脂管及贮水容器制备和盛贮不含砷的蒸馏水。

### (六)不含铅(重金属)的水

用氢型强酸性阳离子交换树脂制备不含铅(重金属)的水,贮水容器应做无铅预处理后方可使用(将贮水容器用 6 摩尔/升硝酸浸洗后用无铅水充分洗净)。

### (七)不含有机物的水

将碱性高锰酸钾溶液加入水中再蒸馏,在再蒸馏的过程中应始终保持水中高锰酸钾的紫红色不得消退,否则应及时补加高锰酸钾。

## 四、去离子水

用离子交换树脂制备去离子水。

### (一)离子交换树脂

离子交换树脂以其母体所含功能团不同可分为酸性离子交换树脂和碱性离子交换树脂两

类,又因酸、碱性有强、弱不等之分而形成各种类型的离子交换树脂。

## (二) 交换床

### 1. 复合床(双床)

最简单的复合床由一只阳离子交换床与一只阴离子交换床串联组成。通常多用三柱式复合床,亦可串联两组复合床而成六柱式双级复合床,如图 7-1。

复合床虽易于树脂的再生处理,但其出水质量却不甚理想。单级复合床出水的电阻率一般只有 50 万欧姆·厘米左右;双级复合床的出水质量可有明显提高,其电阻率可达 2 兆欧姆·厘米以上。

### 2. 混合床

将阳离子交换树脂与阴离子交换树脂按 1:2 的容积比均匀混合装为一床。混合床出水质量好,纯度高,其电阻率可高达 10 兆欧姆·厘米以上,但树脂的再生处理比较麻烦。

### 3. 联合床

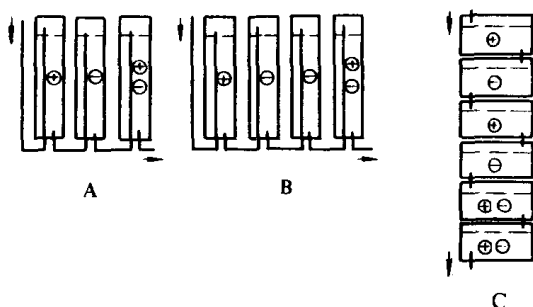


图 7-2 各种组合形式的联合床示意图

⊕: 阳离子交换树脂 ⊖: 阴离子交换树脂 ⊕⊖: 混合树脂  
A—三柱式联合床; B—四柱式联合床; C—六柱式联合床

1. 直接使用自来水制备去离子水时,应先将原水充分曝气,待其中余氯除尽再使入床。自然曝气所需时间视环境温度而异,一般夏季约需一天,冬季常需三天以上;加热并加强搅拌或充气可提高除氯效率。

2. 原水硬度较高时则应进行必要的处理(如蒸馏或电渗析等)以除去其中大量无机盐类,然后再进行交换处理,以延长交换柱的工作周期。

3. 使用复合床制备纯水时最好是连续生产。当复合床内的树脂经再生处理后重新使用,或间歇工作再继续制水时,其最初出水的质量都较差,电阻率常低于 10 万欧姆·厘米,因而须待出水电阻率符合要求时才能收集使用。对先出的质量低劣交换水可重新入床进行交换处理。

4. 用离子交换法制得的纯水一旦接触空气,其电阻率随即迅速下降;以玻璃容器贮存时,其电阻率亦将随贮存时间的延长而继续降低。

5. 去离子水金属离子杂质含量极低,适于配制痕量金属分析用的试液。

6. 去离子水常含有微量树脂浸出物和树脂崩解微粒(部分微粒可用孔径 0.2~0.45 微米的滤膜滤除),不宜用以配制有机物质分析的试液。

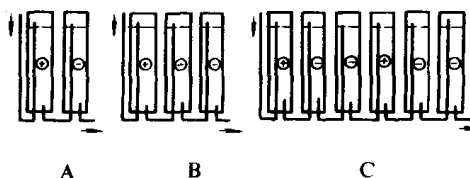


图 7-1 各种组合形式的复合床示意图

⊕: 阳离子交换树脂 ⊖: 阴离子交换树脂

A—简单复合床; B—三柱式复合床; C—六柱式复合床

串联复合床与混合床即为联合床。串联方式有三柱式、四柱式及六柱式等,如图 7-2。

使用联合床既可制得高纯水又能延长混合床的工作周期而减少再生处理的繁杂手续,是比较理想的组合方式。

## (三) 树脂处理

新树脂的处理和交换饱和树脂的再生方法可参见《水和废水监测分析方法》(第三版)“纯水的制备”中的有关内容。

## (四) 注意事项

7. 一些电化学仪器的电极表面可因受微量有机物轻度污染而严重钝化;频繁处理电极能影响其重复性,应切实注意去离子水对这些仪器的影响。

8. 树脂再生处理的质量好坏决定制备的去离子水的纯度。因此,必须使用足够量的再生剂充分处理树脂,并需彻底洗净残留的再生剂和再生交换液。尤其是混合树脂,如经分别再生处理后未能充分洗净,则重新混合后将因交互污染而显著降低其交换能力和有效交换容量。

### 第三节 普通试液

#### 一、定 义

试剂以分子、原子或离子状态分散于溶剂中构成的均匀而又稳定的体系叫试液。未规定精确浓度只用于一般实验的试液称普通试液。

#### 二、一 般 规 定

##### (一)水和溶剂

###### 1. 水

配制普通试液的实验用水必须符合 GB 6682—86“实验室用水规格”中三级水的质量要求。见 158 页表 7-3。

###### 2. 溶剂

有机溶剂与所用溶质的纯度应相当,若其纯度偏低,需经蒸馏或分馏,收集规定沸程内的馏出液,必要时应进行检验,质量合格后再使用。

##### (二)溶质

配制普通试液所用的溶质有固体试剂和液体试剂,其纯度应满足实验准确度的要求。在环境监测分析中配制试液时,凡未作特殊说明,则表示试剂纯度为分析纯。

##### (三)容器

一般常用聚乙烯瓶或硬质玻璃试剂瓶盛放试液。玻璃容器耐碱性较差,腐蚀后溶出物将污染试液,故必须用聚乙烯瓶贮存碱性试液。软质玻璃耐酸性和耐水性也比较差,因此不得用此种玻璃容器长期盛放试液。聚乙烯瓶必须具有内盖,玻璃试剂瓶的磨口必须能与瓶盖密合,以防气态杂质侵入或溶剂与溶质挥发逸出。

需避光的试液应用棕色瓶盛放,必要时可用黑纸包裹试剂瓶。

#### 三、浓度表示方法

组分 A 的物质的量浓度(简称组分 A 的浓度,符号  $C_A$ )定义为组分 A 的物质的量被该混合物的体积除(参见 ISO 31/8,“物理化学和分子物理学的量和单位”)。

##### (一)物质的量浓度(原称摩尔浓度)

摩尔(mol)是一个体系的物质的量的单位,该体系所含的诸多基本单元数与 0.012 千克碳-12( $^{12}\text{C}$ )的原子数相等。使用摩尔时,基本单元必须指定,可以是原子、分子、离子、电子、其他微粒或这些微粒的特定基团。物质的量浓度定义为单位体积(立方米或升)内物质的量(以摩尔计),单位是摩尔/米<sup>3</sup>或摩尔/升。

##### (二)质量分数浓度(原称重量百分比浓度)

以溶质的质量与溶液(溶质+溶剂)质量之比表示的浓度称质量分数浓度,常以%(W/W)

表示。

### (三) 体积分数浓度(原称体积百分比浓度)

体积分数浓度指 100 份体积溶液中所含溶质体积的份数。当溶质是液体试剂时常用这种浓度,通常以 % (v/v) 表示。

### (四) 体积比浓度

由 A 体积的试剂与 B 体积的稀释剂混合而成。以 A+B 的形式表示。

## 四、试液的使用和保存

本章第一节有关“试剂的使用和保存”中大部分内容都适用于试液。

(一) 吸取试液的吸管应预先洗净、控干。多次或连续使用时,每次用后应妥善存放,避免污染,不允许裸露平放在桌面或插在试液瓶内。

(二) 同时取用相同容器盛放的几种试液,特别是当两人以上在同一实验台操作时,应注意防止盖错瓶塞,造成交叉污染。

(三) 试液瓶内液面以上的内壁,常有水汽凝成的成片水珠,用前应振摇混匀水以保证试液的浓度准确。

(四) 每次取用试液后应随即盖好瓶塞,不能为省事而使试液瓶口在整个分析操作过程中长时间敞开。

(五) 已经污染、变质或失效的试液应随即处理,以免与新配试液混淆而被误用。

(六) 试液在使用或保存过程中,试液瓶附近不许放置加热设备,以防试液温升变质或引起浓度变化。

(七) 贮有试液的容器应放在试液橱内或无阳光直射的试液架上。试液架应安装玻璃拉门,以免灰尘积聚在瓶口上而导致倒取试液时引进污染。必要时可在瓶口罩上烧杯防尘。

## 第四节 指示剂和指示液

### 一、定 义

化学分析中,常以化学反应的外观变化指示物质反应的进行程度。对难以由其外观变化做出明确判断的反应,常需借助一种辅助试剂,以它在反应进行中所发生的外观变化指示反应的进行程度,这种辅助试剂就是指示剂。

### 二、一 般 规 定

#### (一) 名称

指示剂应使用系统的化学名称或染料索引号(CI),不应使用商品名称。

#### (二) 浓度

配制指示液时,如所用指示剂为液体,则指示液的浓度应以体积分数表示;若指示剂为固体,则该指示液应以质量浓度(克/升)表示。

#### (三) 水和溶剂

配制指示液的实验用水须符合 GB 6682—86“实验室用水规格”中三级水的要求。所用溶剂如乙醇应呈中性,纯度在分析纯以上。

### 三、指 示 剂

#### (一)pH 指示剂

又称酸碱中和指示剂。这类指示剂能在一定范围内依溶液中氢离子活度的高低进行不同程度的解离,并重新形成不同比例的分子和离子。因其分子与离子的颜色不同,可借以指示溶液的 pH 值或酸碱反应的终点。常用 pH 指示剂与指示液见表 7-5。

表 7-5 常用 pH 指示剂与指示液

名 称	室温变色情况 与 PH 值范围	碱 溶 液		水溶液浓度	醇 溶 液	
		浓 度	加 0.05 摩尔/升 NaOH		浓 度	乙醇浓度
百里酚蓝 <sup>①</sup>	红 1.2~2.8 黄	0.4 克/升	4.3 毫升	②	1 克/升	20%
苯胺黄	红 1.3~3.0 黄			1 克/升		
甲基黄	红 3.0~4.0 黄				1 克/升	90%
溴酚蓝	黄 3.0~4.6 蓝紫	0.4 克/升	3.0 毫升	②	1 克/升	20%
甲基橙	红 3.1~4.4 黄			1 克/升		
溴甲酚绿	黄 3.8~5.4 蓝	0.4 克/升	2.9 毫升		1 克/升	20%
甲基红	红 4.2~6.2 黄	0.4 克/升	7.4 毫升		2 克/升	60%
氯酚红	黄 5.0~6.6 红	0.4 克/升	4.7 毫升	②	1 克/升	20%
石 蕊	红 5.0~8.0 蓝			5~10 克/升		
溴甲酚紫	黄 5.2~6.8 紫	0.4 克/升	3.7 毫升	②	1 克/升	20%
溴百里酚蓝	黄 6.0~7.6 蓝	0.4 克/升	3.2 毫升	②	1 克/升	20%
(苯)酚红	黄 6.8~8.4 红	0.4 克/升	5.7 毫升	②		
中性红	红 6.8~8.0 黄橙				1 克/升	60%
甲酚红	黄 7.2~8.8 紫红	0.4 克/升	5.3 毫升	②	1 克/升	20%
$\alpha$ -萘酚酞	黄 7.3~8.7 蓝绿				5 克/升	60%
酚 酞	无色 8.2~10.0 红				1 克/升	60~90%
百里酚酞	无色 9.3~10.6 蓝				1 克/升	90%
茜素黄 R	黄 10.1~12.0 紫			1 克/升		
硝 胺	无色 10.8~13.0 棕红				1 克/升	60%

① 第二次变色:黄 8.0~9.6 蓝。

② 如能购到水溶性钠盐指示剂,可直接配制成 0.4~1.0 克/升水溶液。

#### (二)氧化还原指示剂

每种氧化还原指示剂都有其特有的标准氧化还原电位,遇氧化还原电位较高的氧化剂即失去电子显示氧化剂的颜色;遇氧化还原电位较低的还原剂又获得电子而成为有另一种颜色的还原型指示剂分子。在氧化还原反应中,指示剂可由极少过量的氧化剂或还原剂而改变颜色以指示反应终点。常用的这类指示剂如表 7-6。

表 7-6 常用氧化还原指示剂的转折电位

名 称	还原型颜色	氧化型颜色	电位,伏特	条 件
酚酞花红	无	红	+0.28	摩尔/升酸
四硫化靛蓝	无	蓝	+0.36	同上
亚甲蓝	无	蓝	+0.53	同上
二苯胺	无	紫	+0.76	摩尔/升 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
二苯联苯胺	无	紫	+0.76	同上
二苯胺磺酸钠	无	紫红	+0.85	稀酸
羊毛鞣红	黄绿	蓝紫	+0.98	0.5 摩尔/升 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
对硝基二苯胺	无	紫	+1.06	摩尔/升 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
N-苯基氨基对苯甲酸	无	紫红	+1.08	同上
试亚铁灵	红	淡蓝	+1.11	同上
硝基试亚铁灵	紫红	淡蓝	+1.25	同上

### (三) 络合指示剂

又称金属指示剂,能与金属离子生成络合物而改变原有颜色。在络合反应中,指示剂因得失金属离子改变颜色而指示滴定终点。常用的络合指示剂如表 7-7。

表 7-7 常用的络合指示剂

名 称	指 示 液(粉)		颜 色 变 化
	浓 度	溶剂或稀释剂	
铬黑 T	0.5%	乙醇-三乙醇胺(1:1)	酒红——天蓝
紫脲酸铵	1%	干燥氯化钠粉末	红、橙黄——紫
二甲酚橙	0.5%	乙醇	红——柠檬黄
PAR <sup>①</sup>	0.1%	水	橙红——绿
磺基水杨酸	10%	水或稀碱液	紫红——黄
邻苯二酚紫	0.1%	水	Ni <sup>2+</sup> ;青——紫,Pb <sup>2+</sup> ;蓝——黄
氨基甲氧基二苯胺	1%	干燥氯化钠粉末	蓝紫——黄
邻苯三酚红	0.05%	乙醇(50%)	Bi <sup>3+</sup> ;红——黄,Co <sup>2+</sup> ;蓝——红

① [1-(2-吡啶偶氮)-2,4-苯二酚]。

### (四) 吸附指示剂

吸附指示剂一般都是有机染料,多用于沉淀滴定方法中。指示剂离子在反应中被不同的物质吸附或解吸而显示颜色的变化,借以指示滴定终点。常用的吸附指示剂见表 7-8。

表 7-8 常用的吸附指示剂

名 称	浓 度	AgNO <sub>3</sub> 溶液滴定测定离子	颜色变化
荧光黄钠 <sup>①</sup>	0.2%	Br <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup> 、I <sup>-</sup> 、C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 、SCN <sup>-</sup> 、SeCN <sup>-</sup>	黄绿——紫红
四碘二氯荧光黄钠	0.2%	I <sup>-</sup> (在 Cl <sup>-</sup> 存在下)	红——蓝紫
溴酚蓝	0.1%	Cl <sup>-</sup> 、I <sup>-</sup>	绿黄——绿蓝
罗丹明 6G	0.1%	Br <sup>-</sup> 、Cl <sup>-</sup>	红紫——橙
黄光蕊香红	0.1%	Br <sup>-</sup>	橙——红紫
苯胺黄 <sup>①</sup>	0.2%	Cl <sup>-</sup>	黄——紫红
曙红钠 <sup>①</sup>	0.5%	Br <sup>-</sup> 、I <sup>-</sup> 、SCN <sup>-</sup>	橙——深红
碘曙红钠	0.5%	Br <sup>-</sup> 、I <sup>-</sup> 、SCN <sup>-</sup>	橙——深红

① 当被滴定液为中性时,加入少量稀醋酸至呈显著酸性反应。

### (五) 荧光指示剂

在一定 pH 值范围内,荧光指示剂能被紫外线激发而发射某种色泽的荧光,可用于有色溶液的 pH 值测定或中和滴定反应终点的指示。常用的这类指示剂见表 7-9。

表 7-9 常用的荧光指示剂

名 称	荧光变色情况与 pH 范围	名 称	荧光变色情况与 pH 范围
曙 红	⊖, 0.0~3.0 绿	1-萘酚-2-磺酸钠	暗蓝 8.0~9.0 天蓝
水杨酸	⊖, 约 3.0 暗蓝	β-萘酚	⊖, 8.5~9.5 蓝
β-萘胺	⊖, 2.8~4.4 紫	苯并 α-吡喃酮	⊖, 9.5~10.5 亮绿
α-萘胺	⊖, 3.4~4.8 蓝	1-氨基-8-萘酚-5,7-二磺酸钠	暗棕 10.0~12.0 黄绿
荧光黄	紫绿 4.0~6.0 绿	β-萘胺-6,8-二磺酸钠	蓝 12.0~14.0 黄紫
3,6-二羟基苯二甲酰亚胺	绿 6.0~8.0 黄绿		

⊖ 表示无荧光或很微弱的荧光。

## 四、试 纸

试纸是滤纸条在某种指示液中浸渍后晾干制成的。试纸只能用于定性实验。使用时,应根据各种试纸的功能及特性控制接触被测液体或气体的时间以达到指示反应的目的。试纸应在干燥处避光密封保存,并需注意隔绝空气,以防变质换效。常用的试纸见表 7-10。

表 7-10 常用试纸

名 称	浸 渍 指 示 液	用 途
淀粉碘化钾试纸(白色)	0.5%淀粉溶液+0.2%KI、0.2%Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	遇 Cl <sub>2</sub> 、Br <sub>2</sub> 、HNO <sub>2</sub> 、O <sub>3</sub> 等氧化剂变蓝
铅试纸(白色)	3%醋酸铅溶液	遇痕量 H <sub>2</sub> S 变黑
硝酸银试纸	25%硝酸银溶液(避光)	遇 AsH <sub>3</sub> 显黄~黑斑
二苯氨基脲试纸	二苯氨基脲的乙醇饱和溶液	遇 Hg 显紫蓝色斑
石蕊试纸(红、蓝)	石蕊浸出液+稀 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> →红、NaOH→蓝	红、蓝色试纸遇碱、酸性介质变蓝、红色
酚酞试纸(白色)	1%酚酞(95%乙醇中)	遇碱性介质显深红色
刚果红试纸(红色)	0.5%刚果红+5滴醋酸	遇无机酸、甲酸、一氯醋酸、草酸变蓝
姜黄试纸(黄色)	姜黄的乙醇浸出液	遇碱或硼酸变棕色
精密 pH 试纸	各种 pH 指示液	以 0.2~0.5pH 间隔指示各种 pH 值
广泛 pH 试纸	广泛 pH 指示液	在广泛 pH 范围内指示各种 pH 值

## 五、pH 指示液

### (一)常用 pH 指示液

pH 指示剂多溶于 20~90%的乙醇中,而其盐类则能溶于水,或加一定量的氢氧化钠溶液研匀使溶,可制成水溶液。pH 指示液的配制方法见表 7-5。

### (二)双组分混合 pH 指示液

单一 pH 指示液的颜色能在较宽的 pH 范围内随溶液 pH 值的改变而变化;双组分混合 pH 指示剂的颜色则可由溶液 pH 值的微小变化而在较窄的范围内发生敏锐变化。常用于复杂体系的测定。常用的双组分混合指示液如表 7-11。

表 7-11 常用双组分混合 pH 指示液

名 称	比 例	变色点 pH	不同 pH 值颜色变化	保 存
0.1%甲基橙水溶液 0.25%酸性靛蓝水溶液	1:1	4.1	3.1—4.1—4.4 紫 灰 绿	棕色瓶
0.1%溴甲酚绿钠水溶液 0.02%甲基橙水溶液	1:1	4.3	3.1—3.5—4.0—4.3 橙 黄 绿 浅绿	
0.1%溴甲酚绿乙醇溶液 0.2%甲基红乙醇溶液	3:1	5.1	酒红—绿 变色显著	
0.2%甲基红乙醇溶液 0.1%亚甲基蓝乙醇溶液	1:1	5.4	5.2—5.4—5.6 红紫 灰蓝 绿	棕色瓶
0.1%溴甲酚绿钠水溶液 0.1%氯酚红钠水溶液	1:1	6.1	5.4—5.8—6.0—6.2 蓝绿 蓝 紫蓝 蓝紫	



续表

名 称	比 例	变色点 pH	不同 pH 值颜色变化	保 存
0.1% 溴甲酚紫钠水溶液 0.1% 溴百里酚蓝钠水溶液	1:1	6.7	6.2—6.6—6.8 黄紫 紫 蓝紫	
0.1% 中性红乙醇溶液 0.1% 亚甲蓝乙醇溶液	1:1	7.0	6.8—7.0—7.2 紫 灰 灰绿	棕色瓶
0.1% 中性红乙醇溶液 0.1% 溴百里酚蓝乙醇溶液	1:1	7.2	7.0—7.2—7.4 玫瑰 浅红 灰绿	
0.1% 溴百里酚蓝钠水溶液 0.1% 酚红钠水溶液	1:1	7.5	7.2—7.4—7.6 灰绿 浅紫 深紫	
0.1% $\alpha$ -萘酚酞乙醇溶液 0.1% 甲酚红乙醇溶液	2:1	8.3	8.2—8.4 淡紫 深紫	
0.1% $\alpha$ -萘酚酞乙醇溶液 0.1% 酚酞乙醇溶液	1:3	8.9	8.6—9.0 浅绿 紫	
0.1% 酚酞乙醇溶液 0.1% 百里酚酞乙醇溶液	1:1	9.9	9.4—9.6—10.0 浅红 玫瑰 紫	

### (三) 多组分混合 pH 指示液

为能在更宽的范围内显示不同的颜色以指示溶液 pH 值的改变, 可以采用多组分混合 pH 指示液。各种双组分混合 pH 指示液中的两种组分分别在一定 pH 值附近具有很高的灵敏度; 而各种多组分混合 pH 指示液中的每一组 分则各在一般 pH 值范围内具有很大的适应性, 故后者又被称为广泛 pH 指示液。常用的多组分混合 pH 指示液见表 7-12。

表 7-12 常用多组分混合 pH 指示液

指 示 液 配 制 方 法	pH 值 与 颜 色 变 化							
	4	5	6	7	8	9	10	11
溴百里酚蓝、甲基红、 $\alpha$ -萘酚酞、百里酚酞及酚酞各 0.1 克溶于 500 毫升乙醇	红	橙	黄	绿黄	绿	蓝绿	蓝紫	红紫
0.1 克酚酞、0.3 克甲基黄、0.2 克甲基红、0.4 克溴百里酚蓝、0.5 克百里酚蓝溶于 500 毫升乙醇	2	4	6	8	10			
	红	橙	黄	绿	蓝			
0.04 克甲基橙、0.02 克甲基红、0.12 克 $\alpha$ -萘酚酞溶于 100 毫升 70% 乙醇	1	4	5	7	9	>9		
	亮玫瑰	淡玫瑰	橙	黄绿	灰绿	紫		
溴甲酚绿、溴甲酚紫、甲酚红各 0.25 克放玛瑙研钵中, 加 15 毫升 0.1 摩尔/升氢氧化钠及 5 毫升水研磨, 最后稀释至 1 升	4.0	4.5	5.0	5.5	6.0	6.5	7.0	8.0
	黄	绿黄	黄绿	草绿	灰绿	灰蓝	蓝紫	紫

## 第五节 缓冲溶液

### 一、定 义

缓冲溶液是一种能对溶液酸碱度起稳定作用的试液。它能耐受进入其中的少量强酸或强

碱性物质以及用水稀释的影响而保持溶液 pH 值基本不变。

## 二、一般规定

(一) 配制缓冲溶液必须使用符合 GB 6682—86 中的三级水要求的新鲜蒸馏水。配制 pH 值为 6 以上的缓冲溶液时, 必须赶除水中的二氧化碳并避免其侵入。

(二) 所用试剂纯度应在分析纯以上。

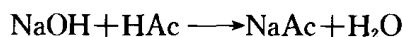
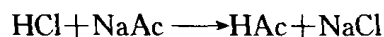
(三) 所有缓冲溶液都应避开酸性或碱性物质的蒸气。保存期不得超过三个月。凡出现浑浊、沉淀或发霉等现象时, 应即废弃。

## 三、缓冲溶液的种类

缓冲溶液根据其组成中各成分性质的不同分为四类。

### (一) 弱酸与弱酸盐缓冲溶液

以醋酸-醋酸钠缓冲溶液为例, 介绍其缓冲机制。这种缓冲溶液为偏酸性溶液, 当有强酸性或强碱性物质进入时则发生如下反应:



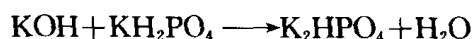
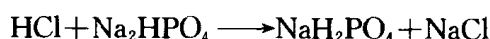
### (二) 弱碱与弱碱盐缓冲溶液

以氨水-氯化铵缓冲溶液为例阐述其缓冲机制。这种缓冲溶液偏碱性, 有强酸性或强碱性物质进入时其缓冲作用机制如下:



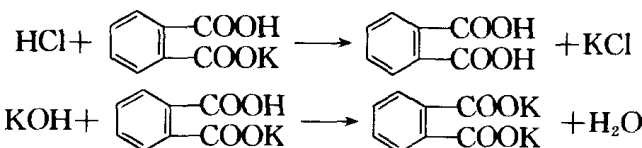
### (三) 酸式盐与碱式盐缓冲溶液

以磷酸二氢钾-磷酸氢二钠缓冲溶液为例说明其对强酸性或强碱性物质的缓冲作用机制。这种缓冲溶液为近中性溶液, 其缓冲机制如下:



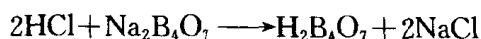
### (四) 单一盐缓冲溶液

1. 邻苯二甲酸氢钾缓冲溶液为弱酸性溶液, 能缓冲强酸性或强碱性物质的影响:

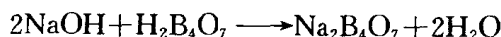
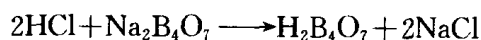


2. 硼砂缓冲溶液为弱碱性, 能缓冲强酸性物质的影响, 对强碱性物质的影响必须有强酸配伍时才能起到缓冲作用, 其作用机制如下:

(1) 缓冲强酸性物质。



(2) 缓冲强碱性物质。必须与强酸配伍。



上述各种缓冲溶液于进入其中的强酸性或强碱性物质数量超过一定范围时, 即将使缓冲

溶液的组分之一消耗殆尽,则溶液的 pH 值开始失控。

#### 四、缓冲溶液的选用

缓冲溶液的品种繁多且各有不同的 pH 值范围;即使同一种缓冲溶液也会因其组成成分的比例变动而有不同的 pH 值范围。所以,应根据实验的实际情况选用缓冲溶液。

- (一)按所需控制的溶液 pH 值选用适当的缓冲溶液。
- (二)缓冲溶液的任一组分对分析过程均不应有干扰。
- (三)根据反应步骤中所需缓冲的酸或碱的浓度及强度选用缓冲容量相当的缓冲溶液。

#### 五、缓冲溶液的配制

##### (一)醋酸-醋酸钠缓冲溶液

配制方法如表 7-13。

表 7-13 醋酸-醋酸钠缓冲溶液

pH	0.2 摩尔/升 NaAc, 毫升	0.2 摩尔/升 HAc, 毫升	pH	0.2 摩尔/升 NaAc, 毫升	0.2 摩尔/升 HAc, 毫升
3.6	1.5	18.5	4.8	12.0	8.0
3.8	2.4	17.6	5.0	14.1	5.9
4.0	3.6	16.4	5.2	15.8	4.2
4.2	5.3	14.7	5.4	17.1	2.9
4.4	7.4	12.6	5.6	18.1	1.9
4.6	9.8	10.2			

本表摘自常文保、李克安编《简明分析化学手册》,北京大学出版社,1983。

##### (二)氨水-氯化铵缓冲溶液

配制方法如表 7-14。氨水中的氨极易挥发,其浓度多变,用前应先测定其含量。准确吸取一定量氨水放入装有少量水的锥形瓶中,加水稀释至约 100 毫升。准确加入略大于计算量的盐酸标准溶液,混匀,用氢氧化钠标准溶液滴定剩余的盐酸,计算其含量。

表 7-14 氨水-氯化铵缓冲溶液

pH	0.2 摩尔/升 NH <sub>3</sub> , 毫升	0.2 摩尔/升 NH <sub>4</sub> Cl, 毫升	pH	0.2 摩尔/升 NH <sub>3</sub> , 毫升	0.2 摩尔/升 NH <sub>4</sub> Cl, 毫升
8.0	1.1	18.9	9.25	10.0	10.0
8.2	1.7	18.3	9.4	11.7	8.3
8.4	2.5	17.5	9.6	13.8	6.2
8.6	3.7	16.3	9.8	15.6	4.4
8.8	5.2	14.8	10.0	17.0	3.0
9.0	7.2	12.8			

##### (三)磷酸盐缓冲溶液

精制的 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 12H<sub>2</sub>O 在空气中易干燥失去结晶水成为 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub> · 2H<sub>2</sub>O, 将其加热至 130℃ 时, 即失去全部结晶水生成 Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>。这种无水物质易吸水, 用前应于 110~130℃ 干燥 2~3 小时, 以具盖容器(如称量瓶)盛装, 在干燥器内冷却至室温迅速称量。

磷酸盐缓冲溶液的配制方法如表 7-15。

表 7-15 磷酸盐缓冲溶液

pH	1/15 摩尔/升 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 毫升	1/15 摩尔/升 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 毫升	pH	1/15 摩尔/升 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> , 毫升	1/15 摩尔/升 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> , 毫升
5.4	96.9	3.1	6.8	50.0	50.0
5.6	95.0	6.0	7.0	39.0	61.0
5.8	92.0	8.0	7.2	28.0	72.0
6.0	88.0	12.0	7.4	19.2	80.8
6.2	81.5	18.5	7.6	13.0	87.0
6.4	73.8	26.2	7.8	8.5	91.5
6.6	64.0	36.0	8.0	5.5	94.5

本表引自拉宾诺维奇等著、尹承烈等译《简明化学手册》，化学工业出版社，1983。

(四) 邻苯二甲酸盐缓冲溶液

配制方法如表 7-16。该缓冲溶液不宜用甲基橙指示液，以免使 pH 偏高(约为 0.2)。

将在 20℃ 以上精制的邻苯二甲酸盐试剂的无结晶水晶体于 110~120℃ 干燥至恒重，用以配制缓冲溶液。

表 7-16 邻苯二甲酸盐缓冲溶液

pH	100.0 毫升中所含体积, 毫升		pH	100.0 毫升中所含体积, 毫升	
	0.1 摩尔/升 KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0.1 摩尔/升 HCl		0.1 摩尔/升 KHC <sub>8</sub> H <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	0.1 摩尔/升 NaOH
2.2	50.0	46.70	4.0	50.0	0.40
2.4	50.0	39.60	4.2	50.0	3.70
2.6	50.0	32.95	4.4	50.0	7.50
2.8	50.0	26.42	4.6	50.0	12.15
3.0	50.0	20.32	4.8	50.0	17.70
3.2	50.0	14.70	5.0	50.0	23.85
3.4	50.0	9.90	5.2	50.0	29.95
3.6	50.0	5.97	5.4	50.0	35.45
3.8	50.0	2.63	5.6	50.0	39.85
			5.8	50.0	43.00
			6.0	50.0	45.45

(五) 混合酸盐缓冲溶液

分别取 3.92 毫升磷酸、2.40 毫升醋酸和 2.47 克硼酸，加水溶解至 1.00 升，其中各种酸的浓度均为 0.04 摩尔/升。取此混合酸溶液 100.0 毫升，按表 7-17 加入指定量的 0.02 摩尔/升氢氧化钠溶液混匀，即为各相应 pH 值的缓冲溶液。

表 7-17 混合酸盐缓冲溶液

pH	0.2 摩尔/升 NaOH, 毫升	pH	0.20 摩尔/升 NaOH, 毫升	pH	0.20 摩尔/升 NaOH, 毫升
1.81	0	3.29	20.0	5.72	40.0
1.89	2.5	3.78	22.5	6.09	42.5
1.98	5.0	4.10	25.0	6.37	45.0
2.09	7.5	4.35	27.5	6.59	47.5
2.21	10.0	4.56	30.0	6.80	50.0
2.36	12.5	4.78	32.5	7.00	52.5
2.56	15.0	5.02	35.0	7.24	55.0
2.87	17.5	5.33	37.5	7.54	57.5

续表

pH	0.2 摩尔/升 NaOH, 毫升	pH	0.20 摩尔/升 NaOH, 毫升	pH	0.20 摩尔/升 NaOH, 毫升
7.96	60.0	9.62	75.0	11.58	90.0
8.36	62.5	9.91	77.5	11.70	92.5
8.69	65.0	10.38	80.0	11.82	95.0
8.95	67.5	10.88	82.5	11.98	100.0
9.15	70.0	11.20	85.0		
9.37	72.5	11.40	87.5		

## 六、标准缓冲溶液

### (一) 定义

用于确定或比对其他缓冲溶液的一种参比溶液,其 pH 值由国家标准计量部门测定确立。

### (二) 标准缓冲溶液的 pH 值

#### 1. 中国标度

我国用作标准缓冲溶液的六种基准溶液,其 pHS 值见表 7-18。

表 7-18 六种基准溶液在 0~95℃ 时的 pHS 值

t/℃	0.05 摩尔/升 四草酸氢钾 <sup>①</sup>	25℃ 饱和 酒石酸氢钾	0.05 摩尔/升 邻苯二甲酸氢钾	0.025 摩尔/升 混合磷酸盐 <sup>②</sup>	0.01 摩尔/升 硼砂	25℃ 饱和 氢氧化钙
0	1.668		4.006	6.981	9.458	13.416
5	1.669		3.999	6.949	9.391	13.210
10	1.671		3.996	6.921	9.330	13.011
15	1.673		3.996	6.898	9.276	12.820
20	1.676		3.998	6.879	9.226	12.637
25	1.680	3.559	4.003	6.864	9.182	12.460
30	1.684	3.551	4.010	6.852	9.142	12.292
35	1.688	3.547	4.019	6.844	9.105	12.130
40	1.694	3.547	4.029	6.838	9.072	11.975
45	1.700	3.550	4.042	6.834	9.042	11.828
50	1.706	3.555	4.055	6.833	9.015	11.697
55	1.713	3.563	4.070	6.834	8.990	11.553
60	1.721	3.573	4.087	6.837	8.968	11.426
70	1.739	3.596	4.122	6.847	8.926	
80	1.759	3.622	4.161	6.862	8.890	
90	1.782	3.648	4.203	6.881	8.856	
95	1.795	3.660	4.224	6.891	8.839	

① 即四草酸钾,别名草酸三氢钾  $\text{KH}_3(\text{C}_2\text{O}_4)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

② 即磷酸二氢钾和磷酸氢二钠。

#### 2. 美国标度

美国国家标准局(NBS)确定了一系列标准缓冲溶液的 pH 值—“pHS”,其中常用的七种标准缓冲溶液的 pHS 值见表 7-19。

表 7-19 美国常用的七种标准缓冲溶液的 pHS

缓冲溶液	(1)0.05 摩尔/升草酸三氢钾 <sup>①</sup> ; (2)酒石酸氢钾, 25℃饱和; (3)0.05 摩尔/升邻苯二甲酸氢钾; (4)0.025 摩尔/升 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; 0.025 摩尔/升 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; (5)0.008695 摩尔/升 KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ; 0.03043 摩尔/升 Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ; (6)0.01 摩尔/升硼砂; (7)氢氧化钙, 25℃饱和 <sup>①</sup>						
	t/℃	(1)	(2)	(3)	(4)	(5)	(6)
0	1.666		4.003	6.984	7.534	9.464	13.423
5	1.668		3.999	6.951	7.500	9.395	13.207
10	1.670		3.998	6.923	7.472	9.332	13.003
15	1.672		3.999	6.900	7.448	9.276	12.810
20	1.675		4.002	6.881	7.429	9.225	12.627
25	1.679	3.557	4.008	6.805	7.413	9.180	12.454
30	1.683	3.552	4.015	6.853	7.400	9.139	12.289
35	1.688	3.549	4.022	6.844	7.389	9.102	12.133
38	1.691	3.548	4.030	6.840	7.384	9.081	12.043
40	1.694	3.547	4.035	6.838	7.380	9.068	11.984

① 为二级标准,其余为一级标准。

### 3. 英国标度

英国标准机关(BS)规定 0.05 摩尔/升邻苯二甲酸氢钾在 15℃时的 pH 值为 4.000, t℃(0~60℃)的 pH 值可按下式计算:

$$\text{pH}=4.000+1/2[(t-15)/100]^2$$

### (三)标准缓冲溶液的配制要求

配制标准缓冲溶液除执行“一般规定”外,还须做到:

1. 所用试剂必须是“pH 基准缓冲物质”。
2. 草酸三氢钾应在 54±3℃干燥 4~5 小时,不得在 60℃以上加热干燥。
3. 在 25℃用酒石酸氢钾配制饱和溶液时,过量的未溶固体必须滤除。贮存时应加入少量百里酚(0.9 克/升)防霉。
4. 氢氧化钙易吸收空气中的二氧化碳变成碳酸钙,必要时可于 1000℃灼烧 CaCO<sub>3</sub> 制得 CaO,将过量 CaO 在 25℃与无二氧化碳水共摇,滤去多余固体即得所需溶液,贮存在聚乙烯瓶中密封保存。
5. 精制硼砂应在 60℃以下析出结晶,以保证含有 10 个结晶水。其溶液应密闭保存于聚乙烯瓶中。

## 第六节 标准溶液

### 一、定 义

用基准试剂配制成元素、离子、化合物或原子团的已知准确浓度的溶液称为标准溶液。标准溶液也可用其他方法标定其准确浓度。

### 二、一 般 要 求

#### (一)溶剂

配制标准溶液需用 GB 6682—86 规定的二级以上纯水或优级纯(不得低于分析纯)溶剂。

**(二)试剂**

配制或标定标准溶液所用试剂必须是基准试剂或纯度不低于优级纯的试剂。

**(三)仪器**

工作中使用的分析天平、砝码、滴定管、量瓶和移液管均需检定或校正。

**(四)浓度**

用于容量分析的标准溶液浓度单位为摩尔/升,光度分析法所用标准溶液则以其中待测物的含量表示,如毫克/升、微克/升等。

通常,标准溶液浓度是指 20℃ 时的浓度,否则应予校正。

**三、标准溶液的配制****(一)基准试剂**

用于配制或标定标准溶液浓度的高纯度化学试剂称为基准试剂或基准物质。基准试剂的必备条件为:

1. 纯度高,杂质含量一般不得超过 0.01%(4 个 9 以上),个别的基准试剂杂质含量不超过 0.02%。
2. 有已知灵敏度的定性方法可供检验其纯度。
3. 易获得、易精制、易干燥,使用时易溶于水(或稀酸、稀碱溶液)。
4. 稳定性好,不易吸水,不吸收二氧化碳,不被空气氧化,干燥时不分解,便于精确称量和长期保存。
5. 使用中符合化学反应的要求,组成恒定,标定时能按化学反应式定量完成。没有副反应或逆反应等,便于计算。
6. 为减小称量的相对误差,所选用的基准试剂中,目标元素的质量比应较小,这样可增大其称用量。

**(二)常用的基准试剂**

在环境分析中常用的基准试剂如表 7-20 所示。

表 7-20 常用的基准试剂

	名 称	组 成	标 定 溶 液 举 例
酸 碱 滴定法	无水碳酸钠 硼砂	$\text{Na}_2\text{CO}_3$ $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	酸
	邻苯二甲酸氢钾 氨基磺酸 草酸	$\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ $\text{HSO}_3\text{NH}_2$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	碱或 $\text{HClO}_4$ 碱 碱或 $\text{KMnO}_4$
氧化还原 滴定法	重铬酸钾 溴酸钾 碘酸钾	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ $\text{KBrO}_3$ $\text{KIO}_3$	还原剂如 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Na}_2\text{SO}_3$
	三氧化二砷 草酸钠	$\text{As}_2\text{O}_3$ $\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$	氧化剂 $\text{KMnO}_4$

续表

	名 称	组 成	标 定 溶 液 举 例
沉 淀 滴 定 法	硝酸银 氯化钠	AgNO <sub>3</sub> NaCl	氯化物, 硫氰酸盐 AgNO <sub>3</sub> , Hg(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
络 合 滴 定 法	碳酸钙 氧化锌	CaCO <sub>3</sub> ZnO	EDTA—Na <sub>2</sub>

### (三) 配制方法

#### 1. 直接法

准确称取一定量的基准试剂, 溶解后移入量瓶中, 用溶剂稀释到标线。根据所取的基准试剂量和量瓶的容量直接计算溶液的准确浓度。

#### 2. 间接法

先配成稍高于所需浓度的溶液, 再用基准试剂或已知浓度的标准溶液准确标定其浓度。必要时再用稀释法调整其浓度至所需值。

### (四) 标定

标准溶液常用酸碱滴定法、氧化还原滴定法或络合滴定法等容量法进行标定。各种标定方法所用的溶液见表 7-20。标定时还须做到:

1. 基准试剂必须在充分干燥后称取。当指定使用含结晶水的试剂时, 只能将其放在适宜的干燥器内进行干燥而不得加热, 必要时应于精制后再称量。

2. 标定标准溶液必须分别独立称取 2~3 份基准试剂进行平行测定, 不允许只称取一份基准试剂配成溶液后从中分取几份进行标定。平行标定结果应有严格的一致性(相对误差 < 2%), 否则需重新标定。

3. 每份基准试剂的称用量不应过小。使用 25 毫升的滴定管时, 以能消耗滴定液 20 毫升左右为宜; 如使用 50 毫升的滴定管, 则滴定液的消耗量应在 45 毫升左右。

4. 对浓度不稳定的标准溶液, 应酌情定期重新标定。最好在每次使用前进行标定。

5. 一种标准溶液能分析多种物质时例如 EDTA 标准液, 应采用含有被测物质而又符合基准试剂条件的试剂作为标定剂。例如测定水的硬度时, 使用碳酸钙标定 EDTA—Na<sub>2</sub> 标准溶液。

## 四、标准溶液的管理

标准溶液是相对分析方法中赖以比较的物质基础, 其质量的优劣直接关系着监测结果的精密度、准确度和可比性的正确实现。因而, 在监测分析工作中, 各实验室一向对它十分重视。下面介绍标准溶液在保存和使用中的要求和注意事项。

(一) 各种标准溶液必须按其化学性质进行配制和保存。对于在稀溶液中不稳定的物质, 应先配制浓度较高的贮备标准溶液, 使用前再按分析方法的要求稀释成工作标准溶液(标准使用溶液)。

(二) 配制好的标准溶液应使用能密塞的硬质玻璃瓶或塑料瓶贮存, 不得长期保存在量瓶中。



(三)工作标准溶液应在每次实验时现行稀释,一次性使用不宜保留。

(四)贮备标准溶液(水溶液)应在低温保存,用前充分摇匀,适量倾出于干燥洁净的容器中,置室温下平衡温度后使用。剩余部分应即弃去,不得倾回原瓶。

(五)用有机溶剂配制的贮备标准溶液不宜长期大量存放在冰箱内,以免相互污染或发生危险。

(六)对光敏感的物质,其贮备标准溶液应装贮在棕色容器内,密塞后保存于阴凉避光处。

(七)标准溶液的容器标签上必须准确标注配制日期、浓度和配制人姓名。

(八)一般的标准溶液不宜长期保存。随时检查发现有变质或可疑情况(如瓶口破损,瓶塞松动,标签模糊、涂改或损毁,溶液量有不明原因的增加或减少等异常现象)时,应即废弃不用。

(九)高浓度剧毒或有毒物质的贮备标准溶液应按有毒试剂的使用和管理规定执行,妥善保管,不得随意放置。

## 五、废 液

在监测分析过程中产生的废液中常有腐蚀性、剧毒性以及致癌性物质存在,这类废液直接排放于下水管道中将会污染环境,有害人身安全和健康。因而,尽管实验过程中所产生的废液量不多,也必须对其进行有效的处理后再行排放。

### (一)废液的贮存

实验室废液种类很多,但数量不大,通常监测分析过程产生的废液在贮存到一定数量时才集中处理。贮存废液的要求如下:

1. 用于回收的废液应分别用洁净的容器盛装,禁止混合贮存,以免发生剧烈化学反应而造成事故。
2. 同类废液中浓度高的应集中贮存以便于回收某些组分,浓度低的经适当处理达到排放标准即可排出。
3. 废液应用密闭容器贮存,防止挥发性气体逸出而污染实验环境。
4. 贮存废液的容器必须贴上明显的标签,标明种类、贮存时间等。
5. 废液也应避光、远离热源,以免加速废液的化学反应。贮存时间不宜过长。
6. 剧毒、易燃、易爆药品的废液,其贮存应按照相应的规定执行。

### (二)废液的回收利用

#### 1. 有机溶剂的回收

实验用过的有机溶剂有些可以回收。回收有机溶剂通常先在分液漏斗中洗涤,将洗涤后的有机溶剂进行蒸馏或分馏处理加以精制、纯化。整个回收过程应在通风柜中进行。

回收所得有机溶剂纯度较高,可供实验室重复使用。

(1) 三氯甲烷 将三氯甲烷废液依次用水、浓硫酸(用量为三氯甲烷的1/10)、纯水、盐酸羟胺(0.5%,分析纯)洗涤。用重蒸馏水洗后,用氯化钙干燥,过滤后蒸馏。收集60~62℃的馏分。

(2) 四氯化碳 若含有双硫脲,则可用硫酸洗一次,再用水洗两次,经无水氯化钙干燥后蒸馏,收集76~78℃馏分;若含铜试剂,则只需用纯水洗两次,经无水氯化钙干燥后即可蒸馏。

(3) 乙醚 将乙醚废液置于分液漏斗中用水洗一次。中和(用石蕊试纸检查),用0.5%高锰酸钾洗至紫色不褪。再用水洗,用0.5~1%硫酸亚铁铵溶液洗涤,以除去过氧化物。水洗后用氯化钙干燥,过滤。收集33.5~34.5℃馏分使用。

其他有机溶剂如石油醚、正己烷,乙酸乙酯等的废液均可用相应的方法纯化回收。

## 2. 银的回收

含银废液在搅拌下加入过量浓盐酸,使生成氯化银沉淀。用倾泻法洗涤沉淀以除去三价铁和氯离子。在 1+4 硫酸或 10~15%氯化钠溶液中加入锌粒或插入锌棒还原氯化银沉淀,得到暗灰色银粉,洗涤和干燥后即可。

## (三)废液的处理

含酚、氰、汞、铬、砷的废液必须经处理合格后才能排放。

### 1. 酚

高浓度的酚可用乙酸丁酯萃取、重蒸馏回收。低浓度的含酚废液可加入次氯酸钠或漂白粉使酚氧化。

### 2. 氰化物

浓度较稀的废液可加入氢氧化钠调 pH 至 10 以上,再加入高锰酸钾(3%)使氰化物氧化分解。如果含量较高,可用碱氯法处理。先以碱调 pH 至 10 以上,加入次氯酸钠使氰化物氧化分解。

### 3. 汞

(1) 金属汞 若实验室中有金属汞散失,必须立即用滴管、毛笔或在硝酸汞的酸性溶液中浸过的薄铜片收集起来用水覆盖。散落过汞的地面应撒上硫黄粉或喷上 20%的三氯化铁水溶液,干后再清扫干净。

(2) 汞废液 含汞盐的废液可先调节 pH 至 8~10,加入过量硫化钠使生成硫化汞,再加入硫酸亚铁,生成的硫化铁能吸附悬浮于水中的硫化汞微粒进行共沉淀。清液可排放弃去,残渣经焙烧可回收汞。

### 4. 铬

铬酸洗液如失效变绿,可浓缩冷却后加高锰酸钾粉末氧化,用砂芯漏斗滤去二氧化锰沉淀后再用。失效的废洗液可用废铁屑还原残留的六价铬为三价铬,再用废碱液或石灰中和使生成低毒的氢氧化铬沉淀。

### 5. 砷

在含砷废液中加入氧化钙,调节并控制 pH 为 8,生成砷酸钙和亚砷酸钙。也可将废液调 pH 至 10 以上,加入硫化钠,与砷反应生成难溶、低毒的硫化物沉淀。

### 6. 铅、镉等重金属

用消石灰将废液调 pH 至 8~10,使废液中的铅、镉等重金属离子生成金属氢氧化物沉淀。

### 7. 综合废水处理

互不作用的废液混合后可用铁粉处理。调节 pH 为 3~4,加入铁粉,搅拌半小时,用碱调 pH 至 9 左右,继续搅拌 10 分钟,加入高分子混凝剂进行沉淀。清液可排放,沉淀物按废渣处理。

废酸、废碱可用中和法处理。

编写人:浙江省环境监测中心站 胡望钧  
中国环境监测总站 章亚麟

## 第八章 实验室操作技术

### 第一节 重量分析操作技术

重量分析通常是将待测组分经沉淀、过滤、沉淀洗涤、干燥或灼烧、称重等步骤以测定其含量的方法。

#### 一、沉 淀

在分析化学中常用沉淀法将溶液中待测组分通过加入适当的沉淀剂使之转化为固体形态的沉淀,即为沉淀操作。

沉淀操作是重量分析法的首要环节,是将待测组分以难溶化合物的形式由水相中分离出来的技术。沉淀反应也常用于富集待测组分或用于分离除去某些主体成分的干扰。

##### (一)沉淀的形成

沉淀的溶解度必须很小以保证待测组分的完全分离。

沉淀反应是否完全,可根据反应达到平衡后溶液中所含待测组分的剩余量进行衡量,在重量分析中,通常要求在溶液中待测组分的残留量不得超过 0.0001 克,小于分析天平的称量允许误差。

影响沉淀溶解度的因素很多,如同离子效应、盐效应、酸效应、络合效应,以及温度、介质、晶体结构等。为保证分析数据的准确性,在沉淀操作中常以增加沉淀剂用量、适当调整溶液的酸度、减低强电解质含量等方法降低沉淀的溶解度。

一般情况下,沉淀的溶解度随温度升高而加大。为避免沉淀在操作过程中的损失,应注意控制反应的温度,并应在相同温度条件下进行沉淀的过滤和洗涤。

##### (二)沉淀的类型

在沉淀反应中,沉淀的形成过程是由构晶离子经成核作用产生晶核,再成长为沉淀微粒。沉淀微粒经聚集生成无定形沉淀,或经定向排列生成晶形沉淀。

无定形沉淀(如  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$  沉淀)的颗粒小,其直径一般小于 0.02 微米,排列杂乱无序,结构疏松,体积庞大,不易沉降。

晶形沉淀(如  $\text{BaSO}_4$  沉淀)的颗粒大,其直径为 0.1~1 微米,排列整齐,结构紧密,体积较小,易于沉降。

通常,沉淀的溶解度越大则越易于生成晶形沉淀;沉淀的溶解度愈小,形成的颗粒也愈小而更易于生成无定形沉淀。见表 8-1。

##### (三)沉淀的条件

为使沉淀反应完全,获得合乎要求的沉淀,必须选择恰当的沉淀条件。

1. 在合理的稀溶液中进行沉淀。溶液的相对饱和度低则均相成核作用不显著,容易获得大颗粒易滤、易洗的晶形沉淀,还可减少共沉淀现象,但并非溶液浓度越小越好。溶液太稀,沉

淀溶解所致的损失将超过允许的分析误差。

表 8-1 沉淀类型与溶解度的关系

沉 淀	溶解度, 摩尔/升	沉 淀 类 型
PbSO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-4}$	晶形沉淀
MgNH <sub>4</sub> PO <sub>4</sub>	$6.7 \times 10^{-5}$	晶形沉淀
CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> · H <sub>2</sub> O	$5.1 \times 10^{-5}$	晶形沉淀
BaSO <sub>4</sub>	$1.1 \times 10^{-6}$	晶形沉淀
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O[Al(OH) <sub>3</sub> ]	$4.4 \times 10^{-9}$	无定形沉淀
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> · nH <sub>2</sub> O[Fe(OH) <sub>3</sub> ]	$1.9 \times 10^{-10}$	无定形沉淀
ZnS	$3.3 \times 10^{-12}$	无定形沉淀

2. 在缓慢滴加沉淀剂并不断搅拌的条件下进行沉淀,以减少局部过浓现象,避免生成大量晶核而产生颗粒较小、纯度又低的沉淀。

3. 在热溶液中进行沉淀,能增加沉淀的溶解度而降低溶液中局部过饱和现象,可以获得大的晶粒。同时,增加溶液温度还可以加大构晶离子的扩散速度,加快晶体的生长,有利于形成大的晶粒。在热溶液中溶解度很高的沉淀,可于其析出沉淀后降低溶液的温度至室温使沉淀完全。

4. 沉淀析出后与母液共同静置充分陈化,使小晶粒逐渐溶解,大晶粒不断增长,不完整的晶粒也得以转化为较完整的晶粒,亚稳态的沉淀便可转化成稳定的沉淀。

5. 控制溶液的 pH 值,常可使难溶的氢氧化物得以完全沉淀,如表 8-2。

表 8-2 一些金属氢氧化物生成沉淀时的 pH 值

金属离子(0.01 摩尔/升)	pH 值		金属离子(0.01 摩尔/升)	pH 值	
	开始沉淀	沉淀完全		开始沉淀	沉淀完全
Fe <sup>3+</sup>	2.2	3.2	Co <sup>2+</sup>	7.6	9.2
Al <sup>3+</sup>	4.0	5.2	Ni <sup>2+</sup>	7.7	9.5
Cr <sup>3+</sup>	4.9	6.8	Fe <sup>2+</sup>	7.5	9.7
Cu <sup>2+</sup>	5.2	6.7	Mn <sup>2+</sup>	8.6	10.2
Zn <sup>2+</sup>	6.4	8.0	Mg <sup>2+</sup>	10.4	12.4

6. 利用均匀沉淀法改变沉淀条件以取得所需类型的沉淀。均匀沉淀法是在溶液中经过化学反应使沉淀剂(或被沉离子)均匀而缓慢地释出,从而生成沉淀的方法。这种方法基本上克服了局部过浓现象,容易获得较大的晶形沉淀。例如用草酸沉淀钙离子时加入尿素以取得满意的草酸钙结晶。当钙离子在酸性草酸溶液中进行沉淀时,由于酸效应的影响,溶液中草酸根(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub><sup>2-</sup>)离子浓度很低,没有草酸钙(CaC<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)沉淀产生。当向溶液中加入尿素并加热时,尿素水解生成的 NH<sub>3</sub> 即逐渐中和其中的酸使 pH 升高,草酸根离子浓度亦相应增加,则颗粒较大、结构紧密、纯度较高的草酸钙沉淀即可慢慢生成。同理,这种方法亦可用以沉淀铁、铝的氢氧化物,钍、稀土元素的草酸盐,以及铍的磷酸铵盐等,如表 8-3。

表 8-3 均匀沉淀法的应用

沉淀剂	加入试剂	反 应	待测组分
OH <sup>-</sup>	尿素	$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CO}_2 + 2\text{NH}_3$	Al <sup>3+</sup> , Fe <sup>3+</sup> , Th <sup>4+</sup>
OH <sup>-</sup>	六亚甲基四胺	$(\text{CH}_2)_6\text{N}_4 + 6\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 6\text{HCHO} + 4\text{NH}_3$	Th <sup>4+</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	磷酸三甲酯	$(\text{CH}_3)_3\text{PO}_4 + 3\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 3\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_3\text{PO}_4$	Zr <sup>4+</sup> , Hf <sup>4+</sup>
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	尿素+磷酸盐		Be <sup>2+</sup> , Mg <sup>2+</sup>
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	草酸二甲酯	$(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	Ca <sup>2+</sup> , Th <sup>4+</sup> , 稀土
C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	尿素+草酸盐		Ca <sup>2+</sup>
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	硫酸二甲酯	$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$	Ba <sup>2+</sup> , Sr <sup>2+</sup> , Pb <sup>2+</sup>
S <sup>2-</sup>	硫代乙酰胺	$\text{CH}_3\text{CSNH}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{CH}_3\text{CONH}_2 + \text{H}_2\text{S}$	各种硫化物

根据释放沉淀剂或被沉离子所需化学反应及试剂的条件,均匀沉淀法可分为四类。

(1) 利用水解中和反应进行均匀沉淀,常用尿素做试剂。尿素水解时对沉淀反应无副反应,且易消除,不影响测定。

(2) 利用有机化合物或酯类物质水解析出沉淀剂。例如,草酸二乙酯水解生成草酸根离子,磷酸三乙酯水解生成磷酸根离子,硫代乙酰胺水解产生硫化氢等。

(3) 利用络合物分解,完成均匀沉淀反应,例如,用钡与 EDTA 的络合物加入含 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 的溶液中时,逐渐提高溶液的酸度,络合物即缓缓分解而均匀地析出 Ba<sup>2+</sup>,使 BaSO<sub>4</sub> 生成粗大的结晶。

(4) 利用氧化还原反应进行均匀沉淀。例如,在亚砷酸盐的硫酸溶液中加入硝酸盐使亚砷酸氧化而将砷以砷酸盐的形式均匀沉出。

#### (四) 纯净沉淀的获得

沉淀过程中常因共沉淀现象造成沉淀的沾污,降低了沉淀的纯净度。可根据实际情况分别使用下述方法减小沉淀的沾污。

1. 选用有机沉淀剂可以有选择地沉淀某种金属离子,减少共沉淀现象。
2. 加入合适的试剂,改变溶液中杂质的存在形式。例如沉淀硫酸钡时,可先将溶液中的 Fe<sup>3+</sup> 还原为 Fe<sup>2+</sup>,或加入 EDTA 将其络合以减少 Fe<sup>3+</sup> 的共沉淀干扰。
3. 将获得的沉淀过滤后重新溶解进行二次沉淀。此时,由于溶液中杂质量已显著降低,再沉淀时即可减小共沉淀的影响。

## 二、沉淀的过滤

过滤是利用滤纸、滤膜或滤器将溶液中的固态物质(悬浮物和沉淀等)进行有效分离的分析操作。为取得最佳过滤效果,除必须选择合适的滤器和滤材外,掌握正确的操作方法同样十分重要。

### (一) 滤器和滤材

过滤装置由滤器与滤材两部分组成。

监测分析实验室常用的滤器有各种形状的漏斗、玻璃砂芯滤器、古氏坩埚和可拆式滤器等。滤材主要为各种滤纸、滤膜或石棉纤维浆以及砂芯等。过滤装置的性能取决于滤材孔径的大小及其所含杂质的多少和耐受强度。表 8-4 中列出常用过滤装置的主要性能。

表 8-4 常用过滤装置性能

滤 材	规格及型号	孔径 微米	可溶性杂质 %	相应的砂芯 滤器规格	主 要 用 途
定性 滤纸	快速	>80	<0.1	G1、G2	用于分离大颗粒沉淀,不得用于定量分析
	中速	>50	<0.1	G3	用于分离较大颗粒沉淀,不能用于定量分析
	慢速	>3	<0.1	G4	用于分离细小颗粒沉淀,不得用于定量分析
定量 滤纸	快速	80~120	<0.01	G1、G2	用于分离大颗粒沉淀。纸张组织松软,过滤速度快
	中速	30~50	<0.01	G3	用于分离较大颗粒沉淀。纸张组织较紧密,滤速中等
	慢速	1~3	<0.01	G4、G5	用于分离极细颗粒沉淀,纸张组织紧密,滤速缓慢
砂芯 滤器	G1	80~120	未检出	—	用于分离大颗粒沉淀
	G2	40~80	未检出	—	用于分离较大颗粒沉淀
	G3	15~40	未检出	—	用于分离一般晶形沉淀及杂质
	G4	5~15	未检出	—	用于分离细小颗粒沉淀
	G5	2~5	未检出	—	用于分离极细颗粒沉淀
	G6	<2	未检出	—	用于滤除细菌
滤膜	AX				用于分离极细颗粒沉淀及细菌 参见 137 页表 6-2
	上海医工院	0.2~10	<0.01	G4、G5	
	国家海洋局	0.45	<0.01	G5、G6	
	millipore MF	0.03~8	<0.01	G5、G6	
	(美)	0.45*			
	Gelman D. M. 800	0.05~5.0	<0.01	G4、G5	
	(美)	0.80*			
	D. N. -6	0.5~1.2	<0.01	G5、G6	
	(美)	0.45*			
	Diapor DP-06	0.60	<0.01	G4、G5	
(荷)					
富士 FM	0.45	<0.01	G5、G6		
WX 上海第十药厂	0.2~5.0			G5、G6	
	0.45*				

\* 为平均孔径。

### (二) 滤器和滤材的选用

1. 根据沉淀颗粒的大小选用不同型号的滤纸、滤膜或砂芯滤板,以沉淀不穿滤为原则,尽可能选用滤速高、可溶性杂质含量小的滤材。
2. 过滤分离中性、弱酸性或弱碱性溶液中的沉淀,可用一般定性或定量滤纸;分离强酸、强碱或强氧化性溶液中的沉淀时,不得使用滤纸作滤材。
3. 强酸(氢氟酸除外)或强氧化性溶液中沉淀的分离,可用砂芯滤器直接过滤;对强碱性溶液切忌使用砂芯滤器,可选用长纤维石棉或混纤有机滤膜过滤。
4. 过滤分离不能在高温下灼烧的沉淀,除选用滤纸或滤膜外也可使用砂芯滤器或古氏坩埚铺衬滤纸浆或石棉浆组成的过滤装置进行过滤。
5. 对于颗粒极细甚或胶状的沉淀,使用常规过滤法难以取得良好的分离效果时,可改用离心分离法。

### (三) 沉淀的过滤

为能准确测量沉淀含量,除设法取得合乎要求的沉淀外,定量转移沉淀则是保证测量结果正确可靠的又一关键操作。

1. 无论使用滤器、滤纸或滤膜过滤分离沉淀,均应先倾泻法转移大量溶液,尽量少留溶液以便在容器内进行沉淀的初步洗涤(详见后续“三. 沉淀的洗涤”)。
2. 将剩余在容器内的小量溶液与沉淀集中倾于滤器(或滤纸)的中心部位。
3. 每次转移于滤器中的溶液量不得超过滤器容量的 2/3。用滤纸过滤时,液面应低于滤纸边缘 1 厘米左右。
4. 溶液转移完毕后,容器壁上粘附的少量沉淀可加少量洗涤液并用小片滤纸或淀帚轻轻洗拭,直至确认已全部洗净为止。进行这项操作要极有耐心,认真地多次重复操作以保证定量地转移沉淀。
5. 对比较稳定的沉淀必要时可略为提高溶液温度以增加滤速。
6. 在保证不穿滤的情况下,可用减压抽滤提高滤速。
7. 严禁使用不适当的方法提高滤速。不许翻动滤纸或用玻棒搅拌的方法增加滤速。
8. 使用滤纸过滤时,务必使滤纸紧密贴敷在漏斗壁上,以使支管内形成水柱而加大滤速。所用漏斗规格不标准时,尤需注意勿使滤纸与漏斗壁间存有气泡。
9. 过滤时,无论是否需要留用滤液,都必须将漏斗下支管管口紧贴在滤液容器壁上,既可增加滤速,又可防止滤液崩溅造成损失或沾污周围器物。

### 三、沉淀的洗涤

为除去沉淀表面上吸附的杂质,需对沉淀进行洗涤。根据沉淀反应的条件和沉淀的性质选择洗涤剂。

(一)用冷的沉淀剂稀溶液洗涤晶形沉淀,以减少其溶解量。沉淀剂如系非挥发性物质,则不得用作洗涤液。

(二)可用有机溶剂洗涤易水解的沉淀。例如,可用含有 5%氯化钾的 1+1 乙醇冷溶液洗涤易水解的氟硅酸钾沉淀。

(三)用含有少量电解质(如铵盐)的水溶液加温后洗涤胶状沉淀,可防止胶溶。

(四)通常先在原沉淀容器中洗涤沉淀 4~5 次,每次都用倾泻法过滤,尽可能洗净溶液,并勿使倾出的沉淀弥漫在滤器(或滤纸)上。

(五)在容器内最后一次洗涤沉淀后,即将溶液搅浑连同沉淀向滤器(或滤纸)上作定量转移。

(六)在滤器(或滤纸)上洗涤沉淀时,应自滤器(或滤纸)上沿做环状淋洗,按少量多次的原则待前一次液体流尽,再做下一次洗涤。

(七)洗涤效果按沉淀条件进行检查。例如,洗至流出液无色、洗至流出液不呈酸(或碱)性,或洗至流出液中检不出某种离子,等等。

### 四、干 燥

各种干燥技术及所需手段详见本章第四节“一. 干燥”(189 页)的有关内容。

通常,重量法对所得沉淀常用加热烘干的方法进行处理。

当仅需测定沉淀的重量时,烘干后称量至衡重即可。如需进一步分析沉淀的各组分含量,必须将已干燥的沉淀经灼烧、溶解(用酸或其他试剂)使成溶液,定容后备用。

## 五、灼 烧

将固体物质或经过滤、洗涤后的沉淀进行高温加热使之脱水、除掉挥发性杂质、烧去有机质得到最稳态的干燥物质即为灼烧。灼烧的成效取决于灼烧温度及选用的灼烧手段。一般以灼烧后的残渣是否达到恒重为标准。空容器与物料的灼烧条件应严格一致。

### (一)灼烧设备

常用的灼烧设备分两类。一类是高温炉,如马弗炉、管式炉和高频感应加热炉,按其所用热源形式的不同又分为电阻丝型、硅碳棒型及高频感应型。另一类是各种加热灯,如煤气灯、酒精喷灯等。这些灼烧用具的性能及使用规定如表 8-5 所示。

表 8-5 灼烧设备的使用

名 称	性 能	使 用 要 求
煤气灯	温度可达 1000~1200℃,常用灼烧温度为 800~900℃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 灼烧应在氧化焰中进行,先将物料用小火炭化再逐渐提高灼烧温度</li> <li>2. 注意泄漏,防止煤气中毒</li> </ol>
酒精喷灯	最高温度为 700~800℃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 喷灯内注入酒精量以灯壶的 2/3 为度</li> <li>2. 加热气化酒精时,活门应开启 1/3 或 1/2,如气孔堵塞,可用探针通开</li> <li>3. 定期清除加热盘内的结垢</li> <li>4. 使用时周围不得存有易燃、易爆物品</li> </ol>
马弗炉	电阻丝型温度可达 1080~1100℃;硅碳棒型温度可达 1350℃。常用温度 < 950℃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 炉体周围不应放有易燃、易爆物品</li> <li>2. 炉内不得灼烧易爆物质</li> <li>3. 熔融或灼烧物料时应严格控制操作条件,防止飞溅、腐蚀或粘结炉膛</li> <li>4. 所用硅碳棒规格应一致,与导线衔接良好,以防炉温不均或硅碳棒断裂</li> <li>5. 新炉膛应先低温烘烤数小时,以免炸膛</li> <li>6. 不宜在高温下长时间使用以保护炉膛</li> <li>7. 用毕应即切断电源</li> </ol>
管式炉	常用温度不高于 1350℃,电流不大于 15 安	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 两根硅碳棒的规格应相同,升、降温度不得过急</li> <li>2. 硅碳棒与导线连接不良而冒火花时,应即设法排除</li> <li>3. 经常检查热电偶的接线状况以保证所示温度的准确性</li> <li>4. 新换炉膛须先以低温烘烤以防炸膛</li> </ol>
高频炉	升温快,1 分钟内即可达 1400~1600℃,最高温度可达 2350℃	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 高频炉使用高压电源(3000 伏),必须注意防触电</li> <li>2. 开机后严禁伸手入机内,并不得触摸机面上的线圈</li> <li>3. 灼烧容器(如坩埚)用前须经高温处理</li> <li>4. 冷却水不宜过大,严防因水压过高而漏水,损毁机器元件</li> </ol>

### (二)灼烧容器

灼烧容器常用的有瓷(包括石英)坩埚(或皿),金属(铁、镍、银)坩埚,铂坩埚,其性能及使用条件如表 8-6 所示。



表 8-6 常用灼烧容器

名称	性能	使用要求
瓷坩埚	熔点 1410℃, 可加热至 1200℃, 灼烧失重小, 常用于沉淀的灼烧。热膨胀系数为 $3 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-6}$	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 避免温度骤变和受热不均</li> <li>2. 对酸、碱的稳定性优于玻璃容器, 但也不得接触氢氟酸, 并不得使用过氧化钠及其他碱性熔剂进行熔融</li> </ol>
石英坩埚	加热温度可高达 1700℃ 不变形, 常用于 < 1100℃ 灼烧, 温度高至 1100~1200℃ 时开始失去光泽。热膨胀系数很小 ( $5.5 \times 10^{-7}$ ), 仅为特硬玻璃的 1/5	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 不得接触氢氟酸。在高温下能与磷酸形成磷酸硅</li> <li>2. 易与碱性氧化物及碱金属的碳酸盐作用, 在高温下则侵蚀更严重</li> <li>3. 用于焦硫酸钾熔融, 不受侵蚀</li> </ol>
镍、铁坩埚	镍的熔点为 1450℃, 对碱性物质有较好的抗腐蚀性能, 在高温下易氧化	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 可用于温度 &lt; 700℃ 的熔融</li> <li>2. 用 NaOH 作熔剂时, 以 400~500℃ 熔融 15~30 分钟为宜, 否则坩埚将受腐蚀</li> <li>3. 镍、铁器皿不耐酸, 不得用 <math>K_2S_2O_7</math>、<math>KHSO_4</math> 等酸性熔剂, 也不宜使用含硫的碱性硫化熔剂</li> <li>4. 熔融态的铝、锌、锡、铅能使镍质变脆, 不宜灼烧银、汞、钒及硼的化合物</li> <li>5. 浸取灼融物时不宜用酸。擦洗容器必要时只能用数滴稀硝酸 (1-20)</li> <li>6. 铁、镍容器用前必须进行钝化处理。可用稀盐酸煮沸数分钟, 用水洗净, 在 300~400℃ 灼烧 5~10 分钟</li> </ol>
铂坩埚	熔点 1774℃, 可在 1200℃ 高温下使用, 化学稳定性与耐腐蚀性较好, 能耐受熔融的碱金属碳酸盐和氟化氢的腐蚀	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. 铂坩埚在高温下不得接触下列物质: <ol style="list-style-type: none"> <li>(1) 固体 <math>Na_2O</math>、<math>K_2O</math>、<math>KNO_3</math>、<math>NaNO_3</math>、<math>KCN</math>、<math>NaCN</math>、<math>Na_2O_2</math>、<math>Ba(OH)_2</math>、<math>LiOH</math> 等 (但可与 <math>K_2CO_3</math>、<math>Na_2CO_3</math> 接触)</li> <li>(2) 王水、卤素溶液或可生成卤素的溶液, 如 <math>KClO_3</math>、<math>KMnO_4</math>、<math>K_2Cr_2O_7</math> 及 <math>FeCl_3</math> 等的盐酸溶液</li> <li>(3) 易还原金属及其化合物如 <math>Ag</math>、<math>Bi</math>、<math>Cu</math>、<math>Hg</math>、<math>Pb</math>、<math>Sb</math>、<math>Sn</math> 等及其盐类, 因铂在高温下能和这些元素生成低熔点合金</li> <li>(4) 含碳的硅酸盐、磷、硫、砷及其化合物、<math>Na_2S</math>、<math>NaCNS</math> 等</li> </ol> </li> <li>2. 铂质软, 不得用硬物夹取铂坩埚, 不得用玻棒等尖头物件刮取其中残渣, 以免引起凹凸不平或变形。在高温下夹取铂坩埚时, 只能使用包有铂尖的坩埚钳</li> <li>3. 只能在氧化焰中灼烧铂坩埚, 还原焰中的碳屑及碳氢化合物能使铂生成脆性碳化铂</li> <li>4. 物料组分不明时不得用铂坩埚加热、溶解或灼烧</li> <li>5. 必须保持铂坩埚表面光洁, 使用数次后即应清洗。可用研细的潮湿海砂轻拭。铂坩埚上的斑痕只能单独使用盐酸或硝酸处理, 决不许混合使用, 若仍无效, 可用焦硫酸钾熔融处理</li> </ol>

## 六、称 量

称量是直接使用天平准确计量物料或物体重量的操作。根据 JJG 156—83 的规定, 在确定了天平精度的条件下, 提高分析准确度的关键是选择合适的称样量和使用正确的称量方法。

### (一) 称样量的选择

选择适宜的称样量是保证重量分析准确性的重要条件之一。例如,一般分析天平的称量误差为±0.2毫克(万分之一天平)或±0.02毫克(十万分之一天平)。为使称量相对误差小于0.1%,必须有适当的称样量。

$$\text{称量相对误差} = \frac{\text{称量绝对误差}}{\text{称样量}} \times 100\%$$

$$\text{称样量} = \frac{\text{称量绝对误差}}{\text{称量相对误差}} = \frac{0.0002}{0.1\%} = 0.2 \text{ 克}$$

据此可知,要保证分析结果误差在0.1%范围内,称样量不得少于0.2克(万分之一天平)或0.02克(十万分之一天平)。同理,要准确称量最后得到的沉淀重量也应符合这个要求。

环境样品中待测物含量较低,则测定的相对误差比常量分析大得多。当用重量法分析测定时,取样量也应较常量分析大。

### (二)称量方法的选择

在环境监测分析中,按工作精度要求的不同,所用称量方法也不一样。在精密衡量中,可用交换衡量法和替代衡量法称量,以消除天平不等臂性误差。但其操作较繁,多用于检定砝码或有特殊要求的称量。在常规分析中,通常多用直接称量的方法。

直接称量包括:常规称量法、固定量称量法和减量称量法。

#### 1. 常规称量法

需要精确称取某物的重量但无严格规定量的要求时使用这种称量法。

称量时,按天平操作规程先称空容器重量,加试样于该容器中再称重。将前后两次称重量出差值即为试样的准确量。例如,精确称量0.5克某试样,先称得空容器重为7.4632克,于其中加入试样后再称重为8.0085克,则称取的试样重为 $8.0085 - 7.4632 = 0.5453$ 克。

#### 2. 固定量称量法

要求准确称取指定重量的试样时使用此法。例如,要求配制准确浓度的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液( $\frac{1}{6}\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 = 0.2500$ 摩尔/升)时,需准确称取在 $120^\circ\text{C}$ 干燥的基准级重铬酸钾试剂12.258克。称量时先称空容器重8.6464克。添加砝码至总重为20.9044克。将试剂徐徐加入容器中至所需量。(注意:加入试剂时,天平横梁不得处于开启状态!)

#### 3. 减量称量法

减量称量法多用于称量易吸水、易氧化或能与二氧化碳发生反应的物质,并可连续称取试料。

称量时先称装有试料的容器重量,再称自其中倾出一定量试料后的重量。前、后两次称重之差即为试料量。

### (三)称量误差

称量操作和其他分析操作同样存在着误差,能引起称量误差的因素有:被称物性状变化;环境因素变动;天平和砝码的影响;空气浮力的影响;操作误差。

#### 1. 被称物性状变化

(1) 被称物表面吸附水分引起的称量误差 物料、容器、试剂和样品表面对其所暴露的环境中存在的潮气具有不同的吸附能力。这些物品经烘干或灼烧后,一般均需放入干燥器内冷却至室温再进行称量。由于干燥器内并非绝对无水,只是相对湿度较小,所以这些物质表面常会吸附一层水分而改变其重量。环境湿度不同,各种物质表面积不等、对水的吸附性能各异,所吸水分的量也有差别。为控制和减少这种误差,应力求控制冷却时间一致,所用干燥器条件相同,

并尽快称量。

(2) 被称物性质引起的称量误差 试样或试剂具有挥发性,或能吸收、放出水分而时常导致称量误差。对这类物品应使用有盖的容器(如称量瓶)称量。灼烧后的残渣一般都有吸湿性,应以具盖坩埚称量。为加快称量速度,可先经粗称再烧,称恒重时可先加好砝码再称。

(3) 被称物温度未彻底平衡 被称物与天平的温度不一致能引起天平臂膨胀程度不同而影响称量的准确性。

## 2. 环境因素变动的的影响

室温明显波动或过低、气流不稳以及震动等因素的变动,都将使天平的变动性增大而导致称量误差。

## 3. 天平和砝码的影响

天平和砝码是准确称量的基本条件,应加强维护,定期检定,详见第五章第二节有关内容。

## 4. 空气浮力的影响

一般被称物的密度均小于同质量的砝码密度,而其体积则大于同质量砝码的体积,因而二者所受浮力不等。虽然空气的浮力可以校正,但因被称物物料的重量实际是由空容器重量与物料加容器重量之差得来,空气浮力的影响已大部分抵消,故此项误差常可忽略不计。

## 5. 操作误差

操作误差常表现为过失误差,如物料的撒落,砝码记错,天平平衡点读错,天平的水平不正,天平的某些微小故障未及时发现,以及操作方法不当(启闭天平过重过猛,天平门未关严)等,都能引起称量误差。

## 第二节 容量分析操作技术

容量分析是将一种具有已知准确浓度的试剂溶液——滴定剂,包括标准溶液滴加到含待测物质的溶液中,至所加试剂与待测物质按化学计量完成定量反应为止。然后根据试剂溶液的浓度和用量计算待测物质的含量。这是一种相对分析法。

在容量分析中,最重要的操作是移液和滴定。

### 一、移 液

用标准量器定量地移取一部分液体的操作叫移液。用于移液的标准量器是移液管,也称吸管。移液操作的准确性决定于移液管本身的精度和正确的操作方法。

#### (一)移液管的选择原则

移液管的允差按 A 级和 B 级区分,各为其总体积的 0.2% 和 0.4%。当用单标线移液管或仅用分度移液管的全量时,由于无需同时读取上、下刻度读数,其允差比滴定管的要大。吹出式吸管的允差相当于或略大于 B 级移液管。为了保证定量分析的精度,通常在配制标准溶液、基准试液和定量稀释或进行高精度和仲裁分析时,应选用 A 级移液管。一般定量分析可选用 A 级移液管。对精度要求不高的加液选取 B 级量器即可。

移液操作应一次完成,例如从 100 毫升体积中精确移取 10 毫升溶液样品,应选用 10 毫升单标线移液管,不得用小容量移液管多次移液,以免增加误差。移液次数愈多,误差愈大。

对移液管的检验技术指标,包括流出时间、容量检验等,请参阅本书第六章第三节一的有关内容

#### (二)移液注意事项

1. 任何玻璃量器都不允许用烘箱烘干。
2. 移液管与量瓶常配合使用,因此可作两者相对体积的校准。
3. 为减少测量误差,使用分度吸管作精密移液时每次都应以零标线为起点,放出所需体积,不得分段连续使用。
4. 所用移液管必须与其生产、检定规格相符。快速移液管不得用于准确计量。对必须保留管尖自然残留液量的移液管,不得以任何方式(吹、挤)排空使用。

## 二、滴 定

容量分析操作中,滴定分析常用以测定常量和半微量组分,有时也可测定微量组分。滴定分析比较准确,通常于“等当点”(标准溶液与待测物的定量反应终点)确定之后,测定的相对误差为 0.2% 左右。

容量分析按反应的性质可分为酸碱滴定法、氧化还原滴定法、络合滴定法和沉淀滴定法等。这些方法各有特点。对同一待测物常可用不同方法测定。选择分析方法应考虑待测物的性质、含量、样品中其他组分的影响,以及对结果准确度的要求等诸多因素。

### (一)容量分析应具备的条件

1. 定量地完成反应,没有副反应。
2. 迅速地完成反应。速度较慢的反应可用有效的方法(例如加热或加催化剂等)提高反应速度。
3. 有可靠且简便的方法确定等当点,如选择合适的指示剂、氧化还原电位或 pH 值等。
4. 共存物不干扰主反应,或可用适当方法消除其干扰。

### (二)滴定管的选择

1. 根据滴定量的大小选择相应容积的滴定管以控制滴定误差。滴定量在 10 毫升以内时应选用 10 毫升微量滴定管;滴定量为 10~25 毫升时,则应选用 25 毫升滴定管。不得使用大容量滴定管连续滴定多份试样,也不宜使用容积小于滴定量的滴定管做多次充液滴定同一试样。
2. 根据所用滴定试剂(标准溶液)的性质选择滴定管,不得用酸式滴定管注加碱性标准溶液进行滴定。
3. 使用对光敏感和化学性质不稳定的滴定试剂(例如硝酸银与高锰酸钾标准溶液)时,应选用棕色滴定管。
4. 滴定管的使用及滴定量的判读详见 152 页。

### (三)滴定量的选择

滴定操作完成时标准溶液的消耗量即为滴定量,通常容量分析的结果系由滴定量求得。滴定过程中指示剂产生颜色突变的转折点就是滴定终点。滴定终点与滴定反应的等当点不一定完全相符,这是容量分析误差的主要来源之一。此外,A 级滴定管读数误差为 0.01 毫升,其他不同等级滴定管的允差更大,而每次滴定过程中都要取两次读数,这将导致不小于  $\pm 0.02$  毫升的误差。所以,为使测量的相对误差保持在 0.1% 以下,最好使滴定试剂的耗量不少于 20 毫升。通常选择的体积则为 30 毫升左右。例如:

$$\text{滴定量} = 0.02 \text{ 毫升} / 0.1\% = 20 \text{ 毫升}$$

## 三、容量分析法的误差来源

### (一)滴定终点与等当点不完全符合所致的滴定误差

1. 滴定方法的内在缺陷,指示剂的变色点与等当点不完全吻合,例如,指示剂在变色过程中消耗滴定试剂造成的误差。

2. 滴定试剂或待测物浓度太大或太小,抑或二者浓度不匹配,都能导致滴定误差。

3. 滴定操作中的最后一滴溶液并非无限小,致使滴定不可能恰好在等当点结束。

### (二) 滴定条件掌握不当所致的滴定误差

1. 未能按要求在指定温度下进行滴定。例如用草酸钠标定高锰酸钾应在 70~80℃ 的条件下进行,滴定温度不当常引入明显的误差。

2. 未能正确掌握滴定速度。例如,标定高锰酸钾开始时应逐滴加入此溶液,并充分摇动使  $\text{MnO}_4^-$  颜色消失再加入一滴。当  $\text{Mn}^{2+}$  生成时反应速度增大,则滴定速度也应适当提高。又如,碘量法滴定要求先快后慢且不宜激烈振摇,以减少碘的挥发损失。

3. 未能控制合理的 pH 范围。例如,络合滴定法中由于络合剂 EDTA 在不同 pH 条件下可与不同金属离子螯合。当滴定反应未在指定的 pH 范围进行时,即可造成明显的滴定误差。

4. 滴定反应生成物干扰终点的判断。例如,沉淀滴定法中,由于待测物浓度偏高,生成大量沉淀而掩盖指示剂颜色的变化,有碍于敏锐的判断滴定终点。

### (三) 滴定管误差

滴定管虽经分段校准,但在各小段内的容积并非绝对准确。

### (四) 操作者的习惯误差

操作者个人习惯性误差常表现为取读数的视角偏差。读取滴定数据时两次读数误差或稍有抵消,而取样时的一次读数误差却难以弥补。

操作者经验不足,不能正确而敏锐地辨识终点,或由于患有色弱(轻度色觉障碍)而难以准确判断终点。

## 第三节 分光光度分析操作技术

在样品溶液中加入显色剂使之呈色,测定呈色液的吸光度并求出待测组分浓度的方法叫分光光度分析法。本分析法的准确度取决于光度计的性能及所选操作条件的正确性。

### 一、分光光度计的校正

参见第五章第七节《紫外-可见分光光度计》。

### 二、比色皿的选择与使用

#### (一) 比色皿的材质

显色液的吸收波长在 370 纳米以上时,可用石英或玻璃比色皿,在 370 纳米以下时则须采用石英比色皿。

#### (二) 比色皿的光程长度

选择不同光程的比色皿,是根据呈色溶液的吸光度而定,以使所测溶液的吸光度值处于 0.1~0.7 之间为宜。

#### (三) 比色皿的配套性检验

参见第五章第七节有关内容。

#### (四) 比色皿的使用

用时应以所测溶液涮洗后方可盛样,如外部被浸湿,可用擦镜纸或高级卫生纸擦干。使用

挥发性溶剂时,比色皿应具盖。

### (五)比色皿的清洗

比色皿可以使用阴离子表面活性剂的碳酸钠溶液(2% w/v)浸洗,必要时可加热至 40~50 C 10 分钟左右,取出后在 1+5 过氧化氢的硝酸溶液中浸泡 30 分钟,经水和蒸馏水依次冲洗洁净,倒扣在清洁的滤纸上控干,放入干燥器保存。急用时可于水洗后用乙醇、乙醚洗涤并吹干,也可将比色皿在新配制的铬酸洗液中浸洗片刻,取出立即用自来水、蒸馏水冲净备用,但测铬时不宜使用本法。

比色皿在任何情况下都不得长时间浸于溶液(包括纯水)中,以免脱胶散裂。

## 三、参比液的选择

选择参比液的基本原则如下。

(一)在测定波段,参比液本身应无明显吸收。大多数溶剂在可见光区域是透明的,所以在不考虑其他影响的情况下可用作可见光区的参比液。

(二)如果全程序试剂空白无色透明,也可用作参比液。如果全程序试剂空白与蒸馏水或溶剂对照发现有明显的吸光度,从而需要测定其空白实验值,则应选用水或溶剂作参比。

(三)如果显色剂无色而试样基体本身有色,则宜采用不加显色剂的试样溶液、即试样空白液作参比。

(四)当试样基体和显色剂均为有色物质时,可取一份试液加入适当的掩蔽剂,使待测组分被掩蔽而不再显色,然后以之作为参比液。

## 四、显色剂及其选择原则

在可见光区进行分光光度测定时,须将待测组分转变为有色化合物,此过程是为显色反应;与待测组分结合成有色物质的试剂即为显色剂。

选择显色剂应考虑以下原则。

### (一)选择性好

显色剂最好只与待测组分起呈色反应,这样可以减少对测定的干扰。如果存在干扰,则需易于消除,或干扰物质的吸收峰与待测组分的吸收峰相隔较远。

### (二)灵敏度高

分光光度法一般用于微量组分的测定,故需选择灵敏度高的显色反应。

### (三)呈色变化鲜明

如果显色剂本身有颜色,则要求生成的呈色化合物与显色剂之间的颜色差别越大越好。这一颜色的差别称对比度。用  $\lambda_{MR}$  代表呈色化合物的最大吸收波长,  $\lambda_R$  代表显色剂的最大吸收波长,则  $\Delta\lambda = |\lambda_{MR} - \lambda_R|$  可用来定量地描述两种颜色的对比度。当  $\Delta\lambda \geq 60$  纳米时,上述对比度的要求即可得到满足。

### (四)呈色化合物稳定性好

要求生成的呈色化合物不易受环境和其他化学因素的影响,其吸光度在测量过程中基本不发生变化。

### (五)呈色化合物组成恒定并符合一定的化学式

对于显色剂与待测组分间形成不同络合比的络合反应,必须控制实验条件,使之生成一定组成的络合物,以免引起测定误差。

### (六) 呈色反应条件易控制

如果此条件的要求十分严格而很难控制,则将难以实现测定结果的重现性。

## 五、比色分析的误差来源

### (一) 方法误差

1. 由于显色反应过程中常伴有缔合、解离、溶剂化或新络合物形成等变化而使有色溶液的浓度与待测物浓度不成正比导致偏离朗伯-比耳定律,是为方法误差的主要方面。

2. 显色反应多系分步进行,反应过程中溶液的酸度、温度和显色时间等条件发生变化都将引起有色络合物的组成发生变化,从而使有色溶液的颜色发生深浅度乃至色层的改变,因而引起误差。

### (二) 仪器误差

在一系列溶液显色的多步操作过程中,常需使用量器、分液漏斗或比色管及比色皿等多种仪器,它们都可能引入误差,而最终比色时所用比色计或分光光度计质量(灵敏度、精密度和准确度)的优劣及判读吸光值的误差则是主要的误差来源。

### (三) 辨色误差

辨色误差主要存在于目视比色分析中。操作者的技术水平高、经验丰富常可增加色差分辨的灵敏度。但限于标准色阶梯度存在一定距离,引入主观因素而产生误差是不可避免的。

色弱患者不宜使用目视比色法。

## 第四节 实验室的一般操作技术

### 一、干 燥

干燥是指除去样品、沉淀或试剂中所含水分或溶剂的过程。常用烘烤、冷冻、化学和吸附等方法进行干燥。必须根据被干燥物质的物理状态、热稳定性以及水与该物质相结合的形式及强度选择干燥方法。

#### (一) 常压加热干燥

物料在常压下经加热使其中水分或溶剂蒸发达到干燥目的。热稳定性较差的物料,如在加热过程中易挥发、氧化、分解或变质的物料,不宜使用本法进行干燥。常压加热干燥的效果与加热的温度和时间有关,也与被干燥的物料性质、数量、铺排厚度、含水量的多少以及通风条件等因素有关。常用的设备有电烘箱、红外干燥箱及各种热浴,其性能与使用要求如表 8-7。

表 8-7 常用的常压加热干燥设备

设备名称	使用条件	使 用 要 求
电烘箱	按实际需要加温,常用 100~120℃ 的温度烘干物料	1. 不得烘烤对金属有腐蚀性的物品以及易燃易爆物 2. 待烘干的物料应放在玻璃器皿或瓷皿中,不得用纸装盛或垫衬。合理摆放,放置平稳,水分多的放上层 3. 不要经常开启内玻璃门,必须查看箱内情况时,应从玻璃门外观察 4. 用毕及时关闭电源,关好排气孔,以免潮气与灰尘侵入

设备名称	使用条件	使用要求
红外干燥箱	用 250 瓦红外灯， 常用于 100℃ 以上	1. 适用于蒸干溶液和水分含量较多的物料 2. 物料与红外灯的距离应保持在 4 厘米以上 3. 加防尘罩防尘 4. 限于小量有机溶剂的挥发，并需注意安全，不得用高温烘烤易燃易爆物品
热浴：		
空气浴	<300℃	1. 除水浴外各种热浴均可用于沸点 >100℃ 物料的加热及干燥，用时应逐步升温使受热均匀
砂浴	<400℃	2. 热浴干燥一般不适用于直接称量的物品
油浴	<250℃	3. 注意油浴及石蜡浴内不得有水落入以免爆溅
石蜡浴	<220℃	4. 因为热浴介质的物质如石蜡、甘油和某些油品，以及被干燥的物料能在高温下发烟，干燥操作应在通风橱内进行
甘油浴	<220℃	
水浴	<100℃	

### (二)减压加热干燥

对高温下易分解变质的物料可用减压加热的方法进行干燥。为缩短干燥时间，也可用减压干燥法。常用的减压干燥设备有真空干燥箱和真空干燥器。减压干燥箱的温度可降低到 60~80℃，后者则只需借助干燥剂的吸湿作用于常温下即可达到干燥物料的目的。

### (三)化学结合干燥

利用化学干燥剂与游离水分结合成水合物以除去物料中水分的干燥方法为化学结合干燥法。本法可用于萃取分离后脱除有机溶剂中夹带的微量水分。常用的化学干燥剂有无水硫酸钠、硫酸镁、氯化钙等。不得使用能与待测组分产生吸附作用或发生化学反应的试剂作为化学结合干燥剂。

### (四)吸附干燥

利用吸水性强的试剂对具有升华性的、低熔点的、受热易分解或氧化的，或易水解的物料进行吸附干燥。通常对固体、气体和液体物料所用的吸附剂各不相同，对基准物质则需有特定的干燥条件，不得任意更改。见表 8-9~8-12。

干燥剂的表面吸附作用很强，只吸收水蒸气而不吸附被干燥的物质，一般不参与反应或产生干扰。吸附干燥剂的效力按在 25℃ 条件下 1 升空气中的残留水分(毫克)量衡量，如表 8-8。

表 8-8 几种干燥剂的干燥效果

干燥剂	空气中残留水分(25℃),毫克/升	干燥剂	空气中残留水分(25℃),毫克/升
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2×10 <sup>-5</sup>	CaBr <sub>2</sub>	0.14
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>	5×10 <sup>-4</sup>	NaOH(熔凝)	0.16
Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ·3H <sub>2</sub> O	2×10 <sup>-3</sup>	CaO	0.2
KOH(熔凝)	2×10 <sup>-3</sup>	CaCl <sub>2</sub> (粒状)	0.14~0.25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	3×10 <sup>-3</sup>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (95%)	0.3
SiO <sub>2</sub> (硅胶)	3×10 <sup>-3</sup> ~0.5	ZnCl <sub>2</sub>	0.8
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (100%)	3×10 <sup>-3</sup>	ZnBr <sub>2</sub>	1.1
CaSO <sub>4</sub>	4×10 <sup>-3</sup>	CuSO <sub>4</sub>	1.4
MgO	8×10 <sup>-3</sup>		



(五)常用干燥剂

用于干燥气体和有机物的干燥剂如表 8-9、8-10,基准物质和常用试剂的干燥条件如表 8-11、8-12。

表 8-9 干燥气体用的干燥剂

干燥剂	气体物质	干燥剂	气体物质
CaCl <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CO、CO <sub>2</sub> 、SO <sub>2</sub> 、 HCl、CH <sub>4</sub>	KOH、CaO CaBr <sub>2</sub> CaI <sub>2</sub> 碱石灰	NH <sub>3</sub> 、-NH <sub>2</sub> HBr HI O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、NH <sub>3</sub> 、-NH <sub>2</sub> , 并可除去气体中的 CO <sub>2</sub> 及酸性气体
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	H <sub>2</sub> 、O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、CO、CO <sub>2</sub> 、 CH <sub>4</sub> 、C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> 、N <sub>2</sub> 、Cl <sub>2</sub> 、CO、CO <sub>2</sub> 、CH <sub>4</sub>		

表 8-10 干燥有机化合物用的干燥剂

干燥剂	有机化合物	干燥剂	有机化合物
CaCl <sub>2</sub> 、Na <sub>2</sub> P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	烃类	KOH、K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、BaO	碱类
CaO、CuSO <sub>4</sub> 、K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 、Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	醇类	NaOH、KOH、K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	胺类
CaCl <sub>2</sub>	醛类	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	肼、腈类
CaCl <sub>2</sub> 、Na	醚类	CaCl <sub>2</sub> 、P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	卤代烃、二硫化碳
CaCl <sub>2</sub> 、K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	酮类	CaCl <sub>2</sub> 、Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	酯类、硝基化合物
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	酸、酚类		

表 8-11 基准物质的干燥条件

名称	纯度, %	干燥条件
三氧化二砷 (As <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	>99.98	于硫酸干燥器中干燥至恒重,或常温下于变色硅胶、无水氯化钙或硫酸干燥器中过夜
金属铜 (Cu)	>99.97	依次用乙酸(2:98)、水和 95%乙醇洗净,立即放入变色硅胶、无水氯化钙或硫酸干燥器中,放置 24 小时以上
重铬酸钾 (K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> )	>99.98	粉碎后于 100~110℃保持 3~4 小时,在变色硅胶、无水氯化钙或硫酸干燥器中冷却
碘酸钾 (KIO <sub>3</sub> )	>99.95	于 120~140℃烘 2 小时,置干燥器中冷却
氯化钠 (NaCl)	>99.98	于铂坩埚中加热至 500~650℃,保持 40~50 分钟,在干燥器中冷却
碳酸钠 (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	>99.97	于铂坩埚中加热至 270~300℃,保持 40~50 分钟,在硅胶、无水氯化钙或硫酸干燥器中冷却
草酸钠 (Na <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> )	>99.95	在 105~110℃烘 2 小时,放干燥器内冷却
氟化钠 (NaF)	>99.90	于铂坩埚内在 500~550℃保持 40~50 分钟后,在变色硅胶、无水氯化钙或硫酸干燥器中冷却
金属锌 (Zn)	>99.995	依次用盐酸(1:3)、水和丙酮洗净,立即放入干燥器内,保持 24 小时
氨基磺酸 (HOSO <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> )	>99.90	于真空干燥器中放置 48 小时

表 8-12 常用试剂的干燥条件

名称	分子式	干燥后的组成	干燥条件
硫酸镉	$\text{CdSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CdSO}_4$	500~800℃
硫酸高铈	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$	室温空气干燥 150℃
硫酸钴	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥
硫酸亚铁铵	$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_2 \cdot \text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥
硫酸镁	$\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{MgSO}_4$	250℃
硫酸铵	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	200℃以下
硫酸镍	$\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{NiSO}_4$	500~700℃
硝酸银	$\text{AgNO}_3$	$\text{AgNO}_3$	110℃
硝酸钙	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	200~400℃
硝酸钴	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥 硅胶、硫酸干燥
硝酸镧	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥
硝酸钠	$\text{NaNO}_3$	$\text{NaNO}_3$	300℃以下
氯化钾	$\text{KCl}$	$\text{KCl}$	500~600℃
氯化锰	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$\text{MnCl}_2$	200~250℃
溴化钾	$\text{KBr}$	$\text{KBr}$	500~700℃
溴酸钾	$\text{KBrO}_3$	$\text{KBrO}_3$	150℃
碘化钾	$\text{KI}$	$\text{KI}$	500℃
氰化钾	$\text{KCN}$	$\text{KCN}$	室温,干燥器中保存
氢氧化钾	$\text{KOH}$	$\text{KOH}$	室温,干燥器中保存, $\text{P}_2\text{O}_5$ 作干燥剂
氢氧化钠	$\text{NaOH}$	$\text{NaOH}$	室温,干燥器中保存,硅胶、硫酸作干燥剂
氢氧化钡	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	$\text{Ba}(\text{OH})_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	室温,真空干燥器
碳酸钾	$\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{K}_2\text{CO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	270~300℃
碳酸氢钾	$\text{KHCO}_3$	$\text{K}_2\text{CO}_3$	270~300℃
碳酸氢钠	$\text{NaHCO}_3$	$\text{Na}_2\text{CO}_3$	270~300℃
硫代硫酸钠	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	室温(30℃以下)
高锰酸钾	$\text{KMnO}_4$	$\text{KMnO}_4$	80~100℃
硫氰酸钾	$\text{KSCN}$	$\text{KSCN}$	室温,干燥器中保存
钼酸铵	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	室温空气干燥
钒酸铵	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	$\text{NH}_4\text{VO}_3$	30℃以下干燥器中保存
硼酸	$\text{H}_3\text{BO}_3$	$\text{H}_3\text{BO}_3$	室温空气干燥
硼砂	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	室温下(<30℃)在装有 NaCl和蔗糖饱和溶液的干燥器中干燥
草酸	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$	室温空气干燥 硅胶、硫酸作干燥剂
碘	$\text{I}_2$	$\text{I}_2$	室温,硫酸、硅胶作干燥剂

## (六) 冷冻干燥

热敏感物质(生物活性物质如酶和多糖类)的水溶液脱水,微生物菌种的保存都可用冷冻干燥法进行干燥。通常,先用固体干冰将其预冻,再减压至高真空状态,使其中的冰升华得到干物质。常用的设备有 Quickfit 冷冻干燥器。

## 二、消 解

选用适当的手段处理样品,使其中的干扰组分(如有机物、悬浮颗粒物等)分解,待测物以离子形式进入溶液中。这一过程即为消解,或称灰化。

### (一) 一般规定

1. 消解过程所用试剂的纯度必须能满足分析方法的要求,至少应为分析纯试剂。
2. 选用的消解体系和手段应能有效地分解试样,不使待测组分受损失。
3. 消解后稀释与定容用水的质量应符合分析方法的要求,最低应达到三级水的要求。
4. 消解操作必须在通风橱内进行。

### (二) 常用的消解体系

在水质监测分析中,通常除对受污染较重或含有较多悬浮物(如泥沙)的水样需进行消解处理外,有时尚需对水底沉积物及底质乃至水生生物进行消解。因此,涉及的消解方式和方法也是多种多样的,既有湿式消解(湿法灰化)也有干式消解(干法灰化);既有酸分解也有碱熔融。下面简单介绍常用的消解体系,供参考。

#### 1. 湿式消解

(1) 常用的消解体系 湿式消解常用强氧化性酸组合成各种体系,如:

- ①  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3$  体系,最多用的常规体系;
- ②  $\text{HCl—HNO}_3$  体系,适用于生成不溶性硫酸盐类的物质如 Pb 的消解;
- ③  $\text{H}_2\text{O}_2\text{—HNO}_3$  体系,用于需要氧化分解的试样;
- ④  $\text{HClO}_4$  体系,如  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{—HClO}_4$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—HNO}_3\text{—HClO}_4$ 、 $\text{HNO}_3\text{—HF—HClO}_4$ 、 $\text{HCl—HNO}_3\text{—HClO}_4$  体系等。这种消解体系适用于必须以强氧化剂分解的试样。需要注意的是  $\text{HClO}_4$  在加热干涸时与残存的有机物反应可发生爆炸,所以严禁将其烧干。常用于消解含有机金属(如有机锡)的试样;
- ⑤  $\text{HNO}_3\text{—H}_2\text{SO}_4\text{—V}_2\text{O}_5$  体系,多用于生物试样(如发、尿等中 Hg)的消解;
- ⑥  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{—KMnO}_4$  体系需注意空白的影响。

(2) 碱性消解体系 对在酸性条件下产生挥发成分的试样,可选用这种消解体系,常用的有:

- ①  $\text{NaOH—H}_2\text{O}_2$  体系;
- ②  $\text{NH}_4\text{OH—H}_2\text{O}_2$  体系;
- ③  $\text{NaOH—KMnO}_4$  体系。

湿式消解法常用于消解污水和沉积物等,用硝酸和硫酸混合液或硝酸和高氯酸混合液都能有效地分解其中的有机物和还原性物质(如氰化物、亚硝酸盐、硫化物、亚硫酸盐、硫代硫酸盐等)以及热不稳定物质(如硫氰酸盐等)。

#### 2. 干式消解

亦称干法灰化,多用于固态样品如沉积物、底泥等底质以及土壤样品的分解,其消解体系有下述各类。

(1) 普通灰化法 样品烘干后,加热至 450~550℃灰化,所得残渣用酸(常用盐酸)溶解,制成分析用的试样溶液。这种方法不适用于能形成低沸点化合物的元素。

灰化所用容器应是耐磨蚀的坩埚或皿类,详见表 8-6(183 页)。

(2) 低温灰化法 以低温微波的方法进行灰化,温度可达 150~200℃或更高些。对 Hg、As、Zn、Sn 和 Sb(Ⅲ)等生成低沸点化合物的元素不适用,目前有些学者认为该法也不宜用于 Cr 的分析。

(3) 高压釜密封灰化法 也称高压闷罐法。该法是在耐压的厚壁不锈钢外套筒内放置盛有试样和酸的高压釜(常用聚四氟乙烯坩埚为内筒),严密封闭后加热分解试样。

此法的优点是用酸量少、空白值低、再现性好、不受实验室环境的影响、分解试样快速、操作简便、易挥发物质损失小;其缺点是高压釜售价较高、外套筒易受酸腐蚀、在分解试样过程中无法观察分解情况、试样量一般较少、在使用 HClO<sub>4</sub> 时有发生爆炸的危险。

聚四氟乙烯坩埚的耐热性好,电绝缘性好,能切削加工,耐腐蚀性强,可用于氢氟酸熔样。使用温度不宜超过 250℃。温度高于 250℃时即开始分解,超过 415℃时即急骤分解放出剧毒的全氟异丁烯气体。

(4) 微波炉热解法 这是由内部进行加热而使试样分解的方法,其热效率极高且利用微波将试样充分混匀。常用的方法有密闭分解和常压分解两种。

① 用密闭系统分解试样时酸蒸气不会逸出,用酸量少。由于压力大,分解试样效果好,且不受外筒污染(外筒用能透过微波的高强度聚合树脂或聚丙烯脂制成)。缺点是需特制分解器具,工作不慎能发生爆炸。

② 用开放系统常压分解试样时,用酸量大,易受实验室环境影响,挥发性元素易受损失、工作时间较长。

(5) 碱熔融法 较常用于固态样品的全分解。按所用熔剂分为碳酸钠熔融法、过氧化钠熔融法等。

用于碱熔融的容器有瓷坩埚(皿)、镍坩埚(皿)或铂坩埚(皿)等。

进行碱熔融时应注意:

- ① 分解含有机质较高的试样时,容易溅出,可在 500~600℃马弗炉内进行预灰化处理;
- ② 镍坩埚应在 600℃以下使用。用镍坩埚熔样时常用氢氧化钠或过氧化钠作熔剂;
- ③ 注意控制马弗炉温度,其指示温度与热电偶位置有关。熔样前应先行检查热电偶的安放是否适当;

④ 不宜直接用铂坩埚分解含较多有机质的样品,以免使铂碳化变黑。一旦变黑切忌用刮、磨等方法处理,可用焦硫酸钾作熔融处理。

### (三)消解操作的注意事项

1. 选用的消解体系能使样品完全分解。
2. 消解过程中不得使待测组分因产生挥发性物质或沉淀而造成损失。
3. 消解过程中不得引入待测组分或任何其他干扰物质,为后续操作引入干扰和困难。
4. 消解过程应平稳,升温不宜过猛,以免反应过于激烈造成样品损失或人身伤害。
5. 使用高氯酸进行消解时,不得直接向含有有机物的热溶液中加入高氯酸。

## 三、萃 取

在环境水质监测中,当样品中待测物含量很低而分析方法的灵敏度又不足时,萃取常可同

时起到分离与富集的双重作用。

一般的有机化合物在有机溶剂中比在水中稳定。为保存和转移待测物,可以保存水样萃取后的萃取物,这比保留水样更有意义。

如果被萃取物是有色化合物,也可直接用于比色测定,是为萃取比色。

萃取有间歇萃取和连续萃取两种方法,设备简单,操作方便,一般完成一次操作不超过 1 小时,在环境监测分析中常被选用。

### (一)间歇萃取

1. 间歇萃取多在分液漏斗内进行。利用与水互不相溶的有机溶剂与水样一起振荡,绝大部分待测物即可进入有机相。萃取率的高低取决于被萃取物在两相中分配比的差异。若经一次萃取不能达到预期要求,可做两次或多次萃取,最终残留在水相中的被萃取物含量可按下式估算:

$$W_n = W_0 \left( \frac{V_s}{DV_A + V_s} \right)^n$$

式中  $W_n$  —— 经  $n$  次萃取后的残余被萃取物含量;

$W_0$  —— 原水样中被萃取物含量;

$D$  —— 被萃取物在有机相和水相中的分配比;

$V_s$  —— 水样用量;

$V_A$  —— 萃取剂用量。

2. 对液-液萃取而言,选择萃取剂应考虑:

(1) 两相必须互不混溶,萃取剂对被萃取物必须有尽可能大的溶解度,对干扰物的溶解度尽可能小;

(2) 两相必须能快速分离,最好不生成乳状物,如有乳状物生成应易于消除;

(3) 不干扰测定;

(4) 萃取剂应有一定的化学稳定性和较小的毒性;

(5) 萃取剂与水的密度应有明显差异以便于分离。

3. 操作时,所用水样体积不得超过分液漏斗容量的  $2/3$ 。加入适量有机溶剂后,用手工操作或用振荡器振荡进行萃取。

4. 振荡时应按住玻璃塞。振荡过程中需经常倒转分液漏斗,将下支管向上,缓缓旋启活塞以平衡内部气压。关闭活塞后再继续振荡萃取。注意振荡初始时,应及时平衡内部气压,随振荡时间的增加,可适当延长平衡气压的时间间隔。

5. 为提高萃取效率,可加入盐类使水相饱和。常用的无机盐有硫酸钠、硫酸铵、氯化钠等。

6. 按少量多次的原则,每次用部分萃取剂进行多次萃取的效果较之使用全量萃取剂一次萃取的效果为高。但萃取次数过多,不仅增加工作量,且将加大操作误差。

7. 萃取结束后静置分层使两相分开。如相间界面不清,可适当增加萃取剂或电解质的用量,常能使因水样中的悬浮物或胶状物引起的界面不清得以消除。

8. 萃取碱性水样所产生的乳浊层,可用改变水样酸度的方法使之变清。萃取时振荡不要过于激烈,也可避免或改善乳浊现象。

9. 对部分比较粘稠的乳浊层,可加入数滴适宜的溶剂以减低水的表面张力帮助分层。常用的溶剂有丙酮、乙醇、苯或其他消沫剂。

10. 用离心分离的方法有时也可有助于消除粘稠的乳浊层或由胶状物引起的界面不清。

11. 以上措施都不能有效地消除乳浊现象时,可将其通过 1~2 厘米长的无水硫酸钠柱,再用适量萃取剂淋洗柱层,既可有效地除去乳浊层中夹带的水分,又不影响定量分析的效果。

12. 萃取后所得萃取液中常含有某些杂质(包括酸或碱)。例如,用浓硫酸处理样品以消除或破坏其中某些有机杂质时,有机萃取液常呈酸性。对于这类物质,可经洗涤萃取液以除去之。

(1) 萃取液呈酸性时,可在用弱碱溶液(如稀的碳酸钠、碳酸氢钠、氢氧化钠、氢氧化铵)洗涤后,用水洗至中性。注意,当使用碳酸盐或碳酸氢盐作洗涤液时,必须及时排气,以免生成的二氧化碳形成内压导致崩溅。

(2) 萃取液呈碱性时,可用稀硫酸或稀盐酸洗涤,再用水洗至中性。

(3) 洗涤次数过多容易造成待测物的损失。洗涤液(酸、碱、水等)中不得含有待测物。

### (二)连续萃取

在萃取过程中循环使用一定量的萃取剂保持其体积基本不变的萃取方法即连续萃取法。这种方法可用于固态或液态样品的萃取。常用的连续萃取装置如图 8-1。

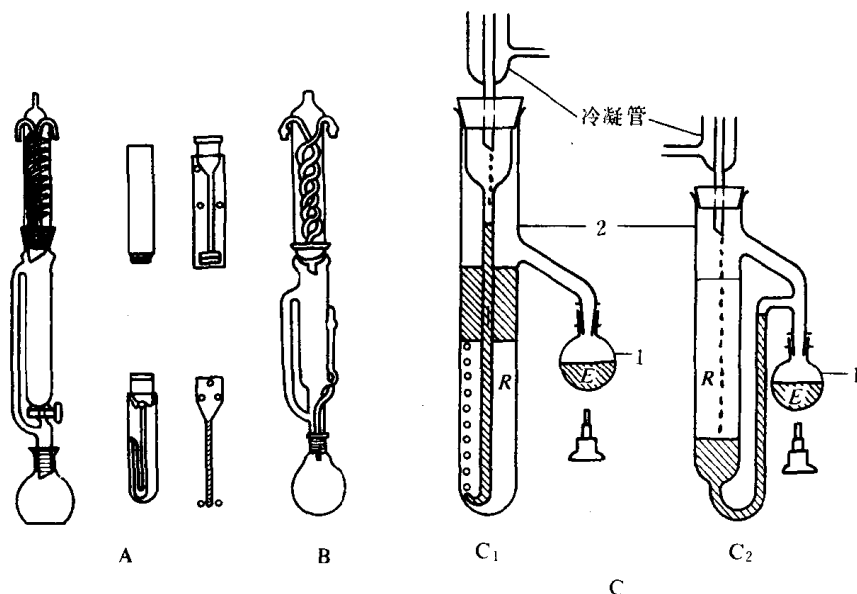


图 8-1 连续萃取装置

A—梯氏提取器和各型插管;B—索氏提取器;

C—液-液连续萃取器;C<sub>1</sub>—轻相为萃取剂;

C<sub>2</sub>—轻相为萃余液;1—烧瓶;2—储液器

(E=萃取剂;R=萃余液)

1. 常用的连续萃取装置有梯氏提取器(Thiela-pape Head)和索氏提取器(Soxhlet extractor),用于固态样品的连续萃取。

2. 液-液连续萃取器(图 8-1C)的构造视所用萃取剂的密度大于或小于样品而有所不同。C<sub>1</sub> 是用轻型萃取剂进行连续萃取的设备;C<sub>2</sub> 是用重型萃取剂进行连续萃取的设备。萃取剂在烧瓶 1 中被加热蒸发,当其冷凝并返回储液器 2 时即与样品(即萃余液)接触而进行萃取。

## 四、蒸 馏

蒸馏是利用液体混合物在同一温度下各组分蒸气压的差别,进行液体物质分离的方法。它

是环境监测分析中分离待测物的重要操作方法之一。按所用手段和条件的不同,蒸馏可分为常压蒸馏、减压蒸馏、分馏和其他类型的蒸馏。

### (一) 一般规定

1. 按待测物性质选择适宜的蒸馏方法,既要达到完全分离的目的,又不能使待测组分受损失或变质。

2. 操作中所用试剂和实验用水必须能满足分析方法的要求。试剂一般应为分析纯或更高,实验用水质量不得低于 GB 6682—86 中三级水的要求。

3. 蒸馏低沸点物质,尤其是易燃易爆以及有毒物质时,应在通风橱中操作,或在接受器侧支管上接一根胶管引出室外或通入下水道内。

### (二) 常压蒸馏

1. 常压蒸馏主要用于沸点在 40~150℃ 之间的化合物的分离。

2. 常用的蒸馏装置有蒸馏瓶、冷凝管和接受器,参见 138 页“二. 组合玻璃仪器”。

3. 蒸馏液的装入量不得超过蒸馏瓶容量的 1/2,以防沸腾时液体冲出,或由蒸气挟带混入馏出液内。

4. 测量蒸馏温度用的温度计应正确安装在蒸馏瓶内,其水银球的上缘应和蒸馏瓶支管口的下缘处于同一水平,蒸馏过程中使水银球完全为蒸气包围。水银球上凝结的液滴表示馏出物的沸点温度正确。水银球上如无液滴形成,表示蒸气温度过高,此时的温度与馏出物的沸点不符。

5. 水冷式冷凝管应按下入上出的顺序连接冷却用水,不得装倒。

6. 蒸馏速度应适当,太慢则耗时过多,太快则将影响蒸馏效果,通常以每秒钟 1~2 滴为宜。

7. 应切实注意防止暴沸。发生暴沸时蒸馏液常冲入冷凝管内。为防止暴沸,可在开始蒸馏前加入洗净干燥的促沸剂,如沸石、碎瓷片、玻璃珠等。

8. 使用吸收液吸收馏出物中挥发性组分时,终止蒸馏前必须先移开接受器再停止加热,或在停止加热之时,即将冷凝管与蒸馏瓶拆开,以防接受器内的液体倒吸入蒸馏瓶中。

9. 某些液体在蒸馏时会产生泡沫,可加入一滴辛醇或硅酮油消除泡沫。

10. 蒸馏过程中如需添加样品,必须暂停蒸馏,待蒸馏瓶内容物冷却到沸点以下方可添加。

### (三) 减压蒸馏

1. 分离在常压下沸点高于 150℃ 或沸点虽低于此温度但在蒸馏过程中极易分解的化合物时,可用减压蒸馏法。

2. 常用的减压蒸馏设备除减压系统外大都与常压蒸馏的相同,但所用的减压蒸馏瓶和接受器必须耐压。整个系统的接口必须严密无缺漏,经检试合格后再用。克莱森(Claisen)蒸馏头 4(图 8-2)是常用于防暴沸和消泡沫的,它通过一支开口毛细管调节气流方向向蒸馏液内不断冲气以击碎泡沫并抑制暴沸。

3. 一般减压蒸馏并不需要很高的真空度,在

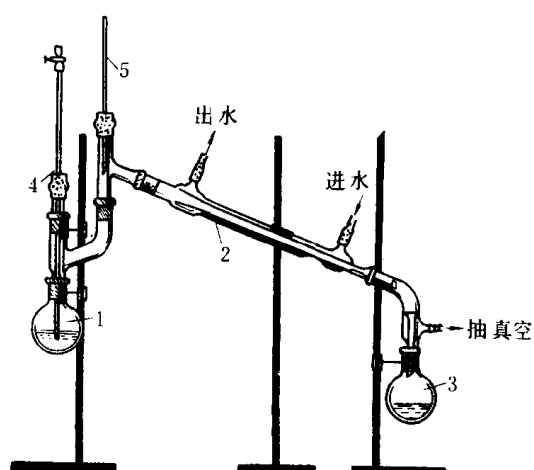


图 8-2 蒸馏装置图

1—蒸馏瓶; 2—冷凝管; 3—接受器;  
4—克莱森蒸馏头; 5—温度计

环境监测实验室中也不多用减压蒸馏法。通常,水泵的真空度可达 1333~101325 帕(10~760 毫米汞柱),转轮泵和扩散泵可达到较高的真空度。水泵的排气速度一般可达 100~500 毫升/分,每排气 0.6 升约耗 1 升水。水泵减压效果随水温不同而异,如表 8-13。

表 8-13 水温与水泵真空度的关系

水温,℃	真空度,帕(毫米汞柱)	水温,℃	真空度,帕(毫米汞柱)
0	611(4.58)	30	4242(31.82)
5	872(6.54)	35	5623(42.18)
10	1228(9.21)	40	7375(55.32)
15	1705(12.79)	45	9583(71.88)
20	2338(17.54)	50	12334(92.51)
25	3168(23.76)		

注:水温在 5~30℃ 范围内时,其蒸气压的毫米汞柱值与摄氏温度值数大致相同,误差不超过 2.5,这一规律可以帮助记忆。

#### (四)分馏

1. 待分离组分之间的沸点比较接近时可用分馏法分离。分馏意为分级蒸馏,常用于试剂的提纯和精制,属于精密蒸馏,所以又称精馏。

2. 分馏装置参见 139 页。

3. 选择分馏柱至关重要,一经确定便将对分离的功效产生决定性影响。

4. 选用分馏柱要考虑待分离组分的性质、分离的难易程度,以及对分离物清晰度的要求等因素。在分离效果能满足需要的前提下,以选择形体小、效率高的分馏柱,如斯奈德(Snyder)柱为宜。

5. 蒸馏过程中馏入冷凝管的蒸气有一部分被冷凝回滴到蒸馏瓶内,其余的即流入接受器中。回流液量与馏出液量之比称回流比。回流比越大,分离效果越高。当蒸气与液体在分馏柱上达到平衡后,调节分馏柱头的活塞以控制最佳回流比,即可收集馏出物。

6. 留在蒸馏柱中的蒸馏物(蒸气和回流液)含量即为柱藏量。柱藏量大不利于分离,而柱藏量过小将影响馏出液的清晰度。通常,样品中各待分离组分的量都不得少于柱藏量的 10 倍。

7. 各馏分按其沸点从低到高分别收集。某一馏分收集完毕温度开始升高时所得为中间馏分。中间馏分包含温度转变过程中被同时蒸出的前后两组分的复合物。适当增加回流比可减少中间馏分。待上升的温度稳定后,再收集下一个馏分。分馏速度以控制在 150~250 毫升/小时为宜。

8. 分馏用的蒸馏瓶等虽可承受一定的压差,但仍常有意外发生,如偶然受碰撞而炸裂或器皿上有未被察觉的裂纹等。为预防意外事故的发生,最好在有机玻璃屏蔽下进行分馏操作。

#### (五)其他类型的蒸馏

##### 1. 水蒸汽蒸馏

(1) 将水蒸汽由外部引入蒸馏瓶内,使待分离组分在低于其正常沸点的温度下进行蒸馏分离即为水蒸汽蒸馏。此法常用以分离或提纯某些难挥发或在自身沸点下不稳定的化合物以及互不相溶的两相体系组分。

(2) 水蒸汽发生器是该法用以获得水蒸汽的系统。常用的水蒸汽发生器有两种,如图 8-3。

(3) 适于水蒸汽蒸馏法分离或提纯的化合物必须具有如下条件:

① 在水的沸点(100℃)温度下具有超过 666.61 帕(5 毫米汞柱)以上的蒸气压;



- ② 能随水蒸汽一起蒸出而不与水蒸汽起反应；
- ③ 其中干扰物不被蒸出；
- ④ 在蒸馏过程中化合物不被分解或破坏。

2. 共沸蒸馏

(1) 利用不同化合物在以一定比例混合的情况下可以形成具有恒定沸点的混合物而进行蒸馏分离的方法即为共沸蒸馏法或称恒沸混合物蒸馏法。

(2) 共沸蒸馏一般在常压下进行，沸点高的恒沸物也可用减压蒸馏。

(3) 表 8-14 列出部分恒沸混合物参数供参考。

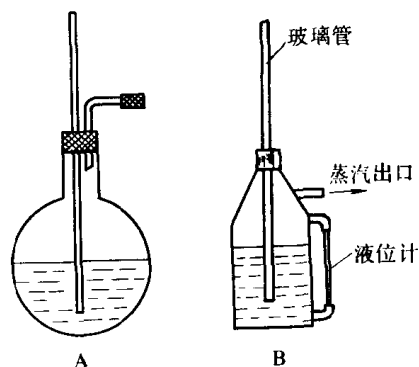


图 8-3 水蒸汽发生器

表 8-14 部分恒沸混合物

恒沸混合物	组分沸点, °C	组分的质量分数	恒沸混合物沸点, °C
水-乙醇	100,78.3	5 : 95	78.15
水-乙腈	100,81.5	14.2 : 85.8	76.0
水-乙酸乙酯	100,77.1	9 : 91	70
水-二氧六环	100,101.3	18 : 82	87.8
水-甲酸	100,100.7	23 : 77	107.3
水-正丙醇	100,97.3	28.3 : 71.7	87
水-异丙醇	100,82.3	12.6 : 87.4	80.3
水-丙酸	100,141.4	82.2 : 17.8	99.1
水-四氯化碳	100,76.8	4 : 96	66
水-甲苯	100,110.6	20 : 80	84.1
水-苯	100,80.6	19 : 81	69.2
水-叔丁醇	100,82.5	11.8 : 88.2	79.9
水-吡啶	100,115	57 : 43	94
乙醇-乙酸乙酯	78.3,77.1	31 : 69	71.8
乙醇-氯仿	78.3,61.2	7 : 93	59.4
乙醇-四氯化碳	78.3,76.8	15.8 : 84.2	65.1
乙醇-苯	78.3,80.6	32.3 : 67.7	68.2
乙酸-甲苯	118.5,110.6	28 : 72	105.4
乙酸乙酯-四氯化碳	77.1,76.8	43 : 57	75
甲醇-氯仿	64.7,61.2	12.6 : 87.4	53.4
甲醇-丙酮	64.7,56.2	12 : 88	55.5
甲醇-四氯化碳	64.7,76.8	20.6 : 79.4	55.7
甲醇-苯	64.7,80.6	39.1 : 60.9	57.6
丙酮-己烷	56.2,69.0	53.5 : 46.5	49.7
丙酮-四氯化碳	56.2,76.8	88.6 : 11.4	56.1
苯-环己烷	80.6,80.8	51.8 : 48.2	77.7
氯仿-己烷	61.2,69.0	72 : 28	60.0
乙醇-苯-水	78.3,80.6,100	19 : 74 : 7	64.9

编写人:浙江省环境监测中心站 胡望钧  
 中国环境监测总站 章亚麟  
 北京市环境保护科学研究所 许征帆

## 第九章 实验室安全

环境监测实验室涉及的样品极为广泛,所用分析方法和手段也很庞杂,既有无机物监测,也有有机污染物分析,工作中时时都要接触水、火、电、各种有机与无机化学试剂,以及剧毒、易燃易爆物品。因此,实验室和分析人员的安全就是非常重要的问题。本章介绍有关实验室安全知识,促使实验室工作人员在工作中应将安全放在首要位置,经常保持警惕,消灭各种不安全的因素和隐患,并及时妥善地处理所发生和发现的各种意外事故,把损害减低到最小程度。

为加强安全教育和管理工作,应将我国公布的各有关条例和规定经常向实验室工作人员进行宣传教育,使人人熟知各项规章的内容和要求,并能使用所备的各种安全消防器材,做到常备不懈。

### 第一节 防火与防爆

凡受摩擦、撞击、震动、高温或其他因素的激发能产生激烈化学变化,在极短时间内放出大量热与气,同时伴有光、声等生成物的物品,都是爆炸物品。

物质本身的可燃性、氧的供给和燃烧的起点温度是物质起火的三个必备条件。任何可燃物的温度低于着火点时,即使供氧也不会燃烧。因而,控制可燃物的温度是防止起火的主要条件。

#### 一、实验室常用的易燃易爆物

##### (一)爆炸物品

###### 1. 特性

(1) 爆炸物品的爆炸威力大,其反应速度极快,爆炸能量在极短时间内释放。

(2) 爆炸物品爆炸时释放大量热能。例如,1 千克硝酸铵爆炸时能放出 3853~4937 千焦(921~1180 千卡)的热量,可形成 2400~3400℃ 的高温。

(3) 爆炸物爆炸时伴随产生大量气体。例如,1 千克硝酸铵爆炸时产生 869~963 升气体,在十万分之三秒内放出,使压力猛升到约 1 万兆帕(10 万大气压),破坏力很强。

###### 2. 分类

爆炸物分为无机物及有机物两大类,共计 55 种。

(1) 无机物类 这一大类中主要包括硝酸盐混合物,如硝酸钾,硝酸铵等含有  $\text{NO}_3^-$  的物质;氯酸盐混合物,如氯酸钾等含有  $\text{ClO}_3^-$  的物质;叠氮酸及其盐类,如叠氮化铅等含有  $-\text{N}=\text{N}=\text{N}$  基团的物质,以及雷酸盐类如雷酸汞等含有  $-\text{O}-\text{N}=\text{C}=\text{N}$  基团的物质。

(2) 有机物类 有机爆炸物主要包括芳香族硝基化合物,如苦味酸;硝酸酯类如硝化甘油(三硝基丙三酯)及有机重氮化合物如重氮甲烷等。

##### (二)强氧化剂

强氧化剂的化学性质活泼,具有强烈的氧化性,有燃烧和爆炸的危险。

###### 1. 特性

(1) 遇热分解易引起爆炸。

(2) 经摩擦、撞击或震动易引起爆炸。如氯酸盐、硝酸盐及有机过氧化物都有这种特性。

(3) 遇有机物、易燃物和可燃物能发生激烈反应,甚至燃烧爆炸。

(4) 大多数氧化剂遇酸能发生剧烈反应。

(5) 有些氧化剂,特别是活泼金属的过氧化物,如过氧化钠等,遇水分解时放氧产热,易使可燃物燃烧。

(6) 有些氧化剂,如溴酸银等,遇日光照射即分解。

## 2. 分类

按氧化剂的氧化性强度和化学组成为一级与二级无机氧化剂及一级与二级有机氧化剂。

(1) 一级无机氧化剂 其中包括:过氧化物类,如过氧化钠、过氧化钾等;某些氯的含氧酸及其盐,如高氯酸钠、高氯酸钾等;硝酸盐类,如硝酸钾、硝酸钠、硝酸铵、硝酸铯等;以及高锰酸盐类,如高锰酸钾和高锰酸钠等。

(2) 二级无机氧化剂 包括硝酸盐、亚硝酸盐类,如硝酸镧、亚硝酸钾等;过氧酸盐类,如过硫酸钠、过硼酸钠等;高价态金属及其盐类,如重铬酸钾等;卤素的含氧酸及其盐类,如溴酸钠、高碘酸等,以及其他化合物如二氧化铅等。

(3) 一级有机氧化剂 有机氧化剂大都含有过氧基(-O-O-),氧化性很强极不稳定,且其本身就是可燃物,易起火燃烧;分解时生成气体,易引起爆炸。因此,有机氧化剂比无机氧化剂的危险性更大。

一级有机氧化剂包括有机过氧化物,如过氧化苯甲酰等,和有机硝酸盐物质,如硝酸胍、硝酸脲等。

(4) 二级有机氧化剂 这类物质均为有机过氧化物,如过氧乙酸等。二级有机氧化剂的氧化性低于一级有机氧化剂,且稍为稳定。

## (三) 自燃物品

凡不需外界火源的作用,因受空气氧化或环境温、湿度影响而发热达到自燃点引起燃烧的物品为自燃物品。

### 1. 特性

(1) 自燃物的燃点较低,易氧化而生热。温度升高后氧化速度加快,终至引起自燃。

(2) 在潮湿、高温的影响下,自燃物常因分解发热引起自燃。

(3) 促进氧化反应的各种因素均能促使自燃。

### 2. 分类

自燃物品按其自燃的难易分两类,共 22 种。

(1) 一级自燃物品 化学性质活泼,在空气中易氧化或分解,产生热量而自燃,如黄磷。

(2) 二级自燃物品 多为含油物质,其化学性虽稍稳定,但在空气中能氧化发热引起自燃,如油脂类、油布、油纸等。

## (四) 遇水燃烧物品

### 1. 特性

(1) 遇水或空气中的水分能发生剧烈反应,放出易燃气体和热量。即使当时不发生燃烧爆炸,但所生易燃气体可能在容器或室内形成爆炸性混合物而存在危险。

(2) 遇酸发生激烈反应可引起燃烧爆炸。

### 2. 分类

实验室常见的这类物质,依其遇水或酸以及受潮后发生反应的剧烈程度和危害的大小,分

为两类,共 27 种。

(1) 一级遇水燃烧物品 与水或酸反应激烈,产生大量易燃气体和热能,极易引起燃烧爆炸,其中包括活泼金属及其合金,如钾、钠、钾汞齐、钠汞齐等。此外,尚有金属氢化物,如氢化锂、氢化钾、氢化钠、氢化钙、四氢化铝,以及碳、磷的化合物,如碳化钙(电石)、磷化钙等。

(2) 二级遇水燃烧物品 与水或酸反应剧烈,所生易燃气体也能引起燃烧爆炸,但极少自燃和爆炸,如锌粉、保险粉等。

### (五)易燃固体

凡燃点较低,遇火、受热、撞击、摩擦或与某些物质(如氧化剂)接触能发生剧烈燃烧的固体物质即为易燃固体。这类物质常具有不同程度的毒性、腐蚀性和爆炸性。

#### 1. 特性

(1) 与强氧化剂接触能发生剧烈反应而燃烧爆炸。如红磷与氯酸钾接触即可燃烧爆炸。

(2) 能与氧化性酸发生剧烈反应而爆炸。如萘与发烟硝酸产生猛烈反应可发生爆炸。

(3) 遇酸能燃烧。如 H 发泡剂。

(4) 对火种、热源、摩擦或撞击较敏感。如五硫化磷、红磷等遇火种、高温热源易猛烈燃烧,受摩擦、撞击、震动等也能起火。

(5) 除易燃外,多有较强的刺激性和毒性。

#### 2. 分类

常见易燃固体按燃点高低、易燃性大小分为两类共 87 种。

(1) 一级易燃固体 燃点与自燃点较低,容易燃烧和爆炸,燃烧速度快并生成毒性大的燃烧产物。按其化学组成分为:红磷及含磷化合物,如红磷、五硫化二磷等;硝基化合物,如二硝基甲苯、二硝基萘、H 发泡剂等。这类硝基化合物燃烧时能发生爆炸。此外,还有含氮 12.5% 以下的硝化棉以及氨基化钠和闪光粉等。

(2) 二级易燃固体 这类物质包括:硝基化合物,如二硝基氨基苯酚;易燃金属粉末,如镁、铝粉等。粉末飞扬时能与空气形成爆炸性混合物。此外,还有萘及其衍生物,如萘、甲基萘等,因其易升华,表面蒸气浓度较大易着火。其他如硫黄、生松香、聚甲醛等也属此类。

### (六)易燃液体

易燃液体指在常温下容易燃烧的液态物质。我国规定,凡闪点低于 45℃ 的液态物质都属此类。它们都是有机化合物,多是实验室中的常用试剂。

#### 1. 特性

(1) 闪点低 易燃液体的易燃程度常用闪点表示。闪点越低则越易燃烧。易燃液体的燃点也低,一般比闪点高 1~5℃。当达到燃点温度时,燃烧不仅局限于液体表面的蒸气闪燃,由液体源源供应可燃蒸气还将造成持续燃烧。所以,闪点越低,危险性越大。

(2) 挥发性大 易燃液体都易挥发,在液面附近的蒸气浓度大,遇火即燃。当其蒸气比空气重而沉积在低洼处时,因不易逸散更增加了起火的危险性。

(3) 着火能量小 易燃液体蒸气只需极小能量(通常仅需 0.2 毫焦耳)的火花即可点燃。

(4) 易爆炸 易燃液体蒸气与空气混合后遇火种即能引燃爆炸的浓度范围称爆炸极限,用该气体在混合物中的体积分数表示。能引起燃烧爆炸的最低浓度为爆炸下限;能引起燃烧爆炸的最高浓度称爆炸上限。当可燃气体或蒸气浓度低于爆炸下限时,在周围大量空气中的可燃物量不足而不发生爆炸。当蒸气浓度高于爆炸上限时,因空气量不足也不会发生燃烧和爆炸。因此,凡爆炸极限范围越大、爆炸下限越低的物质,其危险性也越大。

(5) 高度流动扩散性 易燃液体的粘度都很小,易于流淌。又因渗透和毛细管引力浸润作用等使之易由仅有细微纹隙的容器壁渗出并不断地挥发和扩散,使空气中蒸气浓度逐渐增加,产生燃烧爆炸的危险性。

(6) 受热膨胀性 易燃液体的热膨胀系数比水大得多,受热极易膨胀,其蒸气压增大,能使密封容器造成“鼓桶”甚至爆炸。

## 2. 分类

实验室内常用易燃液体按其闪点的高低分为两类,共 629 种。

### (1) 一级易燃液体

这类物质的闪点低于 28℃,如石油醚、苯、乙醚、乙腈等。

### (2) 二级易燃液体

闪点在 28.1~45℃ 的物质为二级易燃液体,如戊醇、氯代苯。

某些国家将闪点低于 60℃ 的可燃液体规定为易燃液体。我国虽然环境温度极少超过 45℃,但在生产使用中却常有超过 45℃ 的现象。为保证工作安全,对闪点在 46~60℃ 的可燃液体,应参照对易燃液体的要求进行处理。

此外,如将易燃液体按化学组成分类,根据《危险货物运输规则》的规定,大体可分为:脂肪烃和脂环烃类(含 10 个碳原子以下的碳氢化合物,如正己烷、庚烷、环己烷);芳香烃(苯及其衍生物如甲苯、乙苯);卤代烃(如二氯乙烷、氯苯);烃的含氧化合物(醛、醇、酮、醚和酯类化合物);腈类(如丙烯腈);胺类(如一甲胺、三甲胺);烃的含硫化合物(如二硫化碳、二甲二硫等);杂环化合物(如杂茂、杂苯);胍类与某些重氮有机化合物(如甲基胍、苯胍等);有机硅类(如二乙基二氯硅烷)以及含有易燃液体的制品(如油漆、粘合剂),共十一类。

## (七) 压缩气体和液化气体

### 1. 特性

(1) 贮于钢瓶内的各种气体性质各异,有些成液态,有的仍为气态。

(2) 装贮的压缩气体和液化气体有的具有易燃、易爆、助燃或剧毒特性。

(3) 贮气钢瓶内压力较高,在受热、撞击等情况下可使钢瓶爆炸。

(4) 氧气瓶严禁与油脂接触,以防起火或爆炸。如果钢瓶沾有油脂,应立即用四氯化碳擦去。

(5) 有些气体,如氯、乙炔等,比空气重,泄漏后往往沉积于地面低洼处不易挥散,增加了危险性。

### 2. 分类

根据压缩气体和液化气体的性质,可分为四类,共 60 种。

(1) 剧毒气体 这类气体毒性极强,吸入后能使人中毒甚至死亡。有些剧毒气体是可燃的,如氯气、光气、二氧化硫、氰化氢等。

(2) 易燃气体 此类气体极易燃烧,与空气混合能形成爆炸性混合物,如氢、一氧化碳、乙炔、石油气等,其中有些还有毒性。

(3) 助燃气体 如氧、压缩空气、一氧化二氮等。

(4) 不燃气体 如氩和窒息性气体氮与二氧化碳等。

## 二、安全防护措施

### (一) 安全使用

1. 实验室内不宜存放过多的易燃品。
2. 严禁在火焰、电热器具或其他热源附近放置易燃易爆等危险品。
3. 及时关闭加热器具,如酒精灯、喷灯和电炉等。灼热物品不得直接放在实验台上。
4. 蒸发、蒸馏或回流易燃易爆物品时,分析人员不得擅自离开,不得用明火直接加热,应按沸点高低分别使用水浴、砂浴或油浴加热,并应注意室内通风以免蒸气浓度过高。
5. 倾注或使用易燃易爆品时,附近不得有明火,不慎将易燃易爆品倾倒在实验台或地面上时应立即断开附近的加热源,用毛巾、抹布将液体吸干,加强室内通风换气。
6. 不用具磨口塞的玻璃瓶贮存爆炸物品,以免启闭玻塞时因磨擦引起爆炸。
7. 分析人员必须充分了解实验反应和所用化学试剂的特性。在未了解实验反应前,试剂用量应从最小量开始。对有危险的实验要准备应有的防护措施和发生事故时的处理方法。
8. 不许任意混合各种化学物质。严禁使用无标签试剂。
9. 使用和操作易燃易爆物应在通风橱内进行,操作人员应佩戴安全防护用具。
10. 及时销毁残存的易燃易爆物,如卤氮化合物( $\text{NCl}_3$ 、 $\text{NI}_3$ )可加氯销毁;乙炔化合物可用硫化铵分解;过氧化物可用还原法销毁。

常见的易燃易爆混合物列于表 9-1。

表 9-1 常见的易燃易爆混合物

主要物质名称	相互作用物质	加速作用因素	危险性
发烟硝酸	有机物	相互作用	燃烧
过氧化钠	有机物	摩擦	燃烧
金属钠、钾	水	相互作用	着火、爆炸
高氯酸	有机物	相互作用	爆炸
硝酸钾	醋酸钠	相互作用	爆炸
硝酸铵	锌粉和少量水	相互作用	爆炸
氧化汞	硫	相互作用	爆炸
丙酮	过氧化氢	相互作用	爆炸
高锰酸钾	乙醇、乙醚、汽油等	浓硫酸	爆炸
液态空气(或氧)	有机物	相互作用	爆炸
锌粉	湿空气、水、酸	火花、火焰	爆炸
铅粉	过氧化物、氯酸盐或硝酸盐、过硫酸铵、水	相互作用	爆炸
白磷	氧化剂、硫、强酸	相互作用	爆炸
红磷	氯酸盐、二氧化铅等氧化剂	相互作用、加热	爆炸
硫	同上	捶击、加热	爆炸
氯	氢、甲烷、乙炔等	阳光或人为光线照射	爆炸
氨	氧化剂	捶击	爆炸

## (二)妥善保管

1. 易燃易爆物品必须专库储存、专人保管、专车运输,易燃物品应与氧、氯、氧化剂等分贮,禁烟火及曝晒,低温保存,最高不得超过 30℃。易燃液体则应密塞后于底层放置,注意通风。

2. 易燃易爆物品必须限量贮存。小量(<100 克)可在铁柜内存放;100~500 克应贮于防爆保险柜中;500~1000 克则需贮于防爆室中。贮存量不宜超过 1000 克。按先进先出的原则使用,避免长期存放。

3. 遇水燃烧的物品贮存时应避开水源,注意防水、防潮,并不得与酸及氧化剂、含水物等共贮。
4. 碱金属应浸在煤油或甲苯中,置砂桶内保存,其氢化物则应分散在油中保存。
5. 氧化剂贮存时,应将无机氧化剂与有机氧化剂分别保存,不应与亚硝酸盐、次氯酸盐、亚氯酸盐混贮。
6. 经常检查库温。库内应无异臭和烟雾。物品包装应完整。发现异常应立即处理。
7. 必须轻拿轻放,严禁摔、滚、翻、掷、抛、拖拽、摩擦或撞击,以防引起爆炸或燃烧。
8. 严格管理,施行“双人保管、双人收发、双人领料、双锁、双帐”的“五双”保管制度。

### (三)高压气瓶的安全使用和管理

1. 高压气瓶应分类保管,远离热源,避免严寒冷冻,不得曝晒和强烈振动。
2. 使用中的高压气瓶应固定牢靠,减压器应专用,安装时要紧固螺口,不得漏气。
3. 开启高压气瓶时应在接口的侧面操作,避免气流直冲人体。操作时严禁敲击阀门。如有漏气,立即修好。
4. 瓶内气体不得用尽。永久性气体气瓶的残压应不小于 0.05 兆帕,液化气体气瓶应保留不少于 0.5~1.0% 规定充装量的余气。
5. 气瓶应定期进行检验。装贮腐蚀性气体的气瓶,每两年检验一次。盛装一般气体的气瓶,每三年检验一次。装贮惰性气体的气瓶,每五年检验一次。液化石油气瓶使用未超过 20 年的,每五年检验一次;超过 20 年的,每两年检验一次。
6. 在用气瓶如发现严重腐蚀、损伤,或对其安全可靠有怀疑时,应提前进行检验。
7. 库存和停用时间超过一个检验周期的气瓶,启用前应进行检验。
8. 在可能造成回流的情况下使用时,所用设备必须配置防止倒灌的装置,如单向阀、止回阀、缓冲罐等。
9. 不得对在用气瓶进行挖补修焊。
10. 气瓶使用必须符合 GB—7411(1987 年开始执行)关于颜色、字样和色环的要求。

## 三、实验室灭火

### (一)灭火的紧急措施

#### 1. 防止火势蔓延

为防止火势扩散及蔓延,必须首先切断电源,熄灭各种加热设备,迅速移走周围的可燃物品,关闭一切通风装置,减少空气流通。

#### 2. 立即扑灭火焰

设法隔绝火源周围的空气,降低温度至低于可燃物的着火点。根据火势的大小采取有效措施及时扑灭火焰。火势较小时,可用湿抹布、灭火毯或石棉布等灭火。对于大火,则应根据燃烧物的性质使用不同方法和灭火剂灭火。

常用灭火剂及其适用范围见表 9-2。

表 9-2 常用灭火剂及其适用范围

类 型	药 液 成 分	适 用 灭 火 类 型
酸碱式	$H_2SO_4, NaHCO_3$	非油类及非电器类失火的一般火灾
泡沫式	$Al_2(SO_4)_3, NaHCO_3$	油类失火

续表

类 型	药 液 成 分	适 用 灭 火 类 型
高倍泡沫	脂肪醇,硫酸钠和稳定剂,抗燃剂	火源集中、泡沫容易堆积的火场,如大型油池、室内仓库、木料、纤维、油类等的失火
二氧化碳 干粉灭火	液体 CO <sub>2</sub> 粉末主要成分为 NaHCO <sub>3</sub> 等盐类物质,加入 适量润滑剂和防潮剂	电器失火 扑救油类、可燃气体、电器设备、精密仪器、 文件和遇水燃烧等物品的初起火灾
四氯化碳	CCl <sub>4</sub>	电器失火
1211	CF <sub>2</sub> ClBr	灭火效果好,主要应用于油类、有机溶剂、高 压电器设备、精密仪器等失火

除表内各类灭火剂外,还有可供扑灭大火的新型灭火剂,如:

- (1) 碳酸氢钾粉末 灭火迅速、效力强,适用于扑灭液体燃料及高能燃料所致的大火;
- (2) 含硅磷酸单铵 能附着于燃烧物质的表面形成膜而阻止燃烧,是一种高效灭火剂,适用于各种火灾的扑救,既安全且方便。

### (二) 灭火的方法

1. 配电盘、电气设备或电线着火,先用四氯化碳灭火剂灭火,切断电源后才能用水扑救。未切断电源前,严禁用水或泡沫灭火器灭火。

2. 提纯、回收易燃试剂,或回流萃取时,如因冷凝效果不好,造成在冷凝器顶部着火应首先切断热源再行扑救,绝不能用堵塞冷凝器的方法处理,以免发生爆炸引起大火。

3. 敞口器皿(如油浴、蒸发皿等)中发生燃烧时,应即切断热源,设法严盖器皿(最好使用石棉布)隔绝空气熄灭火焰。

4. 能与水发生猛烈作用的物质(如金属钾、金属钠、电石、五氧化二磷、过氧化钾、过氧化钠、浓硫酸等)失火时,不能用水(包括密集水流、雾状水、水蒸汽等)灭火。这类物质小面积燃烧时,可用防火砂覆盖。

5. 溶于水或稍溶于水的易燃及可燃物质,如醇、醚、酯、酮等类物质失火,数量不大时可用雾状水、化学泡沫、皂化泡沫、二氧化碳或化学干粉灭火剂灭火,其中以皂化泡沫灭火剂最有效。

6. 不溶于水,密度小于水的易燃及可燃物质,如石油烃类化合物及苯等芳香族化合物着火时,不得用水灭火,可用化学泡沫灭火剂扑灭。火势不大时可用二氧化碳或化学干粉灭火剂灭火。

7. 不溶于水,密度大于水的易燃及可燃液体,如二硫化碳等引起的燃烧,可用水扑救,水能在液面上将空气隔绝,亦可用防火砂、二氧化碳泡沫灭火器灭火,但绝对禁用四氯化碳灭火剂。

8. 扑救产生有毒蒸气的火情时(如甲醇、苯、甲苯、氯仿、二硫化碳等物质失火),要特别注意防毒。

### (三) 灭火器的维护

1. 定期检查消防、灭火器材,并按规定更换药液。用后应彻底清洗、检查和更换损坏的零件。

2. 注意检查灭火器的喷嘴是否通畅,如有阻塞应及时疏通。

3. 消防、灭火器材必须固定放在明显、方便的地方。安放既要牢靠又要取用方便,并不得



任意移动或挪用。

## 第二节 防 中 毒

### 一、化学毒物

凡以较小剂量作用于机体,能使细胞和组织发生生物化学或生物物理变化而引起机体产生功能性或器质性病变,使之受到暂时性或永久性损害,严重时可导致生命危险的化学物质均为化学毒物。

由化学毒物引起的中毒,称化学中毒。化学中毒有急性、亚急性、慢性和三致性(致畸、致癌、致突变)中毒。

本节主要介绍实验室的急性中毒和一般性职业中毒。

#### (一)中毒途径与特征

实验室中毒常由呼吸道、消化道及皮肤侵入人体。

##### 1. 经呼吸系统入体

呼吸系统是毒物进入人体的常见途径。引起呼吸系统中毒的毒物主要是刺激性气体,如氯气、光气、二氧化硫、甲醛、硫酸二甲酯、氮氧化合物等等。

急性中毒症状常有咽痛、咳嗽、胸闷、胸痛、气急乏力、恶心、呕吐等。一般检查可见咽部水肿、充血、严重者可有粘膜表面糜烂、肺炎、肺气肿等症状。腐蚀性较强的毒物如硫酸二甲酯、光气等可引起喉头水肿,乃至呼吸困难甚至窒息。某些毒物,如溴甲烷、有机磷农药等,无论其入体途径何在(呼吸道、皮肤或消化道)均可发生以肺水肿为主的临床症状。

由呼吸道入体的化学毒物中,有相当一部分是以中枢神经或周围神经系统为主要靶器官的毒物,称“亲神经毒物”,常见的有四乙基铅、有机汞、有机锡、一氧化碳、甲醇、磷化氢等。长期接触正己烷,能引起周围神经系统病变。二硫化碳、环氧乙烷、三氯乙烯和某些有机磷农药、汽油、无机砷化合物等,对中枢神经和周围神经都有中毒作用。神经系统中毒后,经短暂潜伏期即出现头昏、头痛、乏力、失眠、嗜唾,直至四肢麻木。某些患者还有视力模糊、幻觉、复视和运动障碍,如震颤、偏瘫。急性神经系统中毒一般于一周内病情达到高峰,常有剧烈头痛、频繁呕吐、意识障碍加深、心率明显减缓的症状。颅内压明显升高,脑疝或中枢性呼吸衰竭等先兆则表示预后不良。

##### 2. 经消化系统入体

毒物经消化系统入体后,能引起血液、肝脏和肾脏系统病变。

毒物在体内的吸收、排泄和扩散由血液和淋巴液输送。处于发育阶段的血细胞对多种毒物高度敏感,可形成各种损害。苯、砷、二硝基酚等可引起血细胞减少症。四氯化碳、六六六中毒能严重损伤骨髓造血功能。铅中毒可以抑制卟啉代谢,导致血红素合成障碍。砷和锑的氢化物能引起溶血性贫血。

毒物能损伤肝脏而致中毒性肝病。黄磷、四氯化碳、硝基苯或胺基苯类,二甲基甲酰胺,某些脂肪类卤代烃能引起肝细胞坏死、ATP合成减少、蛋白合成受抑制、溶酶体膜通透性增高甚至崩坏。急性中毒主要表现为乏力、头晕、头痛,伴有明显的胃肠道症状。常有肝肿大、压痛,有时有黄疸。

肾脏是毒物的排泄器官之一,易受损害。常接触汞、砷、铅、镉、四氯化碳、三氯乙烯及黄磷,易产生中毒性肾病。急性中毒症状可出现蛋白尿、血尿、管型尿,严重者常无尿。

### 3. 经皮肤入体

毒物通过皮肤侵入人体的中毒特征详见表 9-3。

## (二)分类

化学毒物的种类很多。按化学组成可分为无机毒物和有机毒物；按毒性大小可分为剧毒和有毒物质(包括高毒、中毒、低毒和基本无毒)；按毒理作用可分为神经系统、呼吸系统、血液、肝、肾、心脏等系统毒物。按我国现行有毒危险品的分类原则，将其分为无机剧毒品、有机剧毒品、无机高毒物和有机高毒物四类，共 516 种。

### 1. 无机剧毒物和无机有毒物

(1) 氰化物 如氰化钠，人经口致死量为 0.06~0.12 克，大鼠经口半致死量  $LD_{50}$  为 15 毫克/千克。氰化钾，人经口致死量为 0.12 克，大鼠经口半致死量  $LD_{50}$  为 10 毫克/千克。

(2) 砷及其化合物 如五氧化二砷，大鼠经口  $LD_{50}$  为 8 毫克/千克。砷酸，大鼠经口  $LD_{50}$  为 48 毫克/千克。

(3) 磷及其化合物 如黄磷，大鼠经口  $LD_{50}$  为 50 毫克/千克，大鼠吸入  $LC_{50}$  为 150~160 毫克/米<sup>3</sup>，人吸入致死量为 1 毫克/千克。磷化氢，大鼠吸入  $LC_{50}$  为 15.3 毫克/米<sup>3</sup>。

(4) 无机有毒气体 如硫化氢，大鼠吸入  $LC_{50}$  为 0.21 毫克/米<sup>3</sup>。光气，大鼠吸入  $LC_{50}$  为 100 毫克/米<sup>3</sup>、20 分钟，人吸入 20~30 毫克/米<sup>3</sup> 100 分钟死亡。氰化氢，大鼠吸入 120 毫克/米<sup>3</sup> 1.5 小时死亡，人经口致死量为 0.7~3.5 毫克/千克，人吸入 300 毫克/米<sup>3</sup> 立即死亡，150 毫克/米<sup>3</sup>、30 分钟死亡。氯气，小鼠吸入  $LC_{50}$  为 370 毫克/米<sup>3</sup>、30 分钟，人吸入 300 毫克/米<sup>3</sup> 造成致命性损害。

(5) 汞、硒、铅、铍、氟等化学毒物 如硒酸钠，大鼠静脉注射  $LD_{50}$  为 3~4 毫克/千克。兔经口 4 毫克/千克死亡。氯化汞，狗经口 10~15 毫克/千克 3 日内死亡。金属汞，人吸入蒸气 1.2~8.5 毫克/米<sup>3</sup> 致死，狗吸入蒸气 15~20 毫克/米<sup>3</sup> 8 小时死亡。

### 2. 有机剧毒物和有机有毒物

(1) 有机磷、硫、腈、胺等化合物 如对硫磷，大鼠经口  $LD_{50}$  为 6~15 毫克/千克，经皮  $LD_{50}$  为 40~50 毫克/千克，吸入  $LC_{50}$  为 31.5 毫克/米<sup>3</sup>。甲胺磷农药，大鼠经口  $LD_{50}$  为 29.1 毫克/千克，经皮  $LD_{50}$  为 50~110 毫克/千克。氟己酰胺，大鼠经口  $LD_{50}$  为 4~5.8 毫克/千克。

(2) 强致癌物 这类化合物的急性毒性虽不大，却有很强的三致性。如多氯联苯，大鼠经口  $LD_{50}$  为 1000 毫克/千克以上。五氯酚钠，大鼠经口  $LD_{50}$  为 210 毫克/千克。除草醚，大鼠经口  $LD_{50}$  为 2630~3050 毫克/千克。三氯甲烷，大鼠经口  $LD_{50}$  为 2180 毫克/千克。联苯胺对人的致死量约为 10 克，但吸入可致膀胱癌，皮肤接触可致癌。杀虫脒，大鼠经口  $LD_{50}$  为 340 毫克/千克。乙萘胺可透过无损伤皮肤使人致癌。

(3) 金属有机化合物 如西力生，小鼠经口  $LD_{50}$  为 50 毫克/千克。硫酸三乙基锡，大鼠经口  $LD_{50}$  为 10 毫克/千克。四乙基铅易被皮肤吸收，大鼠经口  $LD_{50}$  为 17 毫克/千克。醋酸铊易被皮肤吸收，大鼠静脉、腹腔注射及经口  $LD_{50}$  为 2~29 毫克/千克。

(4) 某些芳香环及杂环化合物 如 4,6-二硝基邻甲酚，鼠经口  $LD_{50}$  为 30 毫克/升。甲酰苯肼，鼠经口  $LD_{50}$  为 195~300 毫克/千克。毒杀酚，大鼠经口  $LD_{50}$  为 90 毫克/千克。

(5) 其他 如硫酸二甲酯蒸气有严重腐蚀性，与皮肤接触可引起局部组织溃疡，500 毫克/米<sup>3</sup> 能使人致死。沥青、煤焦油主要含大量苯酚类及多环芳烃类化合物，如苯、甲苯、二甲苯、苯酚、萘、苯并[a]芘、苯并[e]芘、苯并[a]蒽等，其中有些具有较强的慢性毒性与三致性。

## (三)中毒的预防

1. 进行有毒物质实验时,要在通风橱内操作并保持室内有良好的通风。
2. 室内散逸大量有毒气体时,应立即打开门窗加强换气,室内不应滞留未佩带防护衣帽的人员。
3. 检查物品的气味时,只能拂气轻嗅,不得向容器口上猛吸。
4. 有机溶剂多属有毒物品,只要实验允许,应尽力选用毒性弱的溶剂。
5. 极力避免手与有毒试剂直接接触,实验后、进食前,必须充分洗手,不要用热水洗涤。
6. 沾有毒物的器皿和物件,用后应立即洗净。
7. 严禁在实验室内饮食和吸烟,不准用实验器皿做饮食用具。
8. 装有煤气管道的实验室,应注意经常检查管道和开关的严密性。入室工作应先打开门窗通风换气。
9. 使用能经皮肤和粘膜入体的有毒物质或某些脂溶性毒物时,应戴橡皮手套,穿长袖衣衫。
10. 不准随意倾倒有毒物品及有毒废液。

#### (四)中毒的急救

化学中毒的病情发展一般较快,一旦发生中毒事件,即应在现场先做必要而有效的处理,严重的中毒患者应及时送医院救治。

现场急救处理非常重要。如处理得当,可以防止病情发展,并可为下一步治疗打好基础。实验室人员应熟知常用化学毒物的毒性,实验室内应备有必要的急救药品和器材。

一些常见有毒物质的主要入体途径及急救方法见表 9-3。

表 9-3 常见有毒物质的主要人体途径及中毒急救

毒物名称	毒物的主要入体途径及中毒症状	急救
氰化物或氢氰酸	入体途径:呼吸道、皮肤 中毒症状:轻者刺激粘膜、喉头痉挛、瞳孔放大,重者呼吸不规则、逐渐昏迷、血压下降、口腔出血	立即移出毒区,脱去衣服,行人工呼吸。可吸入含 5% 二氧化碳的氧气。立即送医院
氢氟酸或氟化物	入体途径:呼吸道、皮肤 中毒症状:接触氢氟酸蒸气可出现皮肤发痒、疼痛、湿疹和各种皮炎。主要作用于骨骼。深入皮下组织及血管时可引起化脓溃疡。吸入氢氟酸蒸气后,气管粘膜受刺激可引起支气管炎	皮肤被灼伤时,先用水冲洗,再用 5% 小苏打液洗,最后用甘油和氧化镁(2:1)糊剂涂敷,或用冰冷的硫酸镁液洗,也可涂可的松油膏
硝酸、盐酸、硫酸及氮氧化物	入体途径:呼吸道、皮肤 中毒症状:三酸对皮肤和粘膜有刺激和腐蚀作用,能引起牙齿酸蚀病,一定数量的酸落到皮肤上即产生烧伤,且有强烈的疼痛。当吸入氮氧化物时,强烈发作后,可以有 2~12 小时的暂时好转,继而更加恶化。虚弱者咳嗽更严重	吸入新鲜空气。皮肤烧伤时,立即用大量水冲洗,或用稀苏打水冲洗。如有水疱出现,可涂红汞或紫药水。眼、鼻、咽喉受蒸气刺激时,也可用温水或 2% 苏打水冲洗和含漱

续表

毒物名称	毒物的主要入体途径及中毒症状	急救
砷及砷化物	<p>入体途径:呼吸道、消化道、皮肤、粘膜</p> <p>中毒症状:急性中毒有胃肠型和神经型两种症状。大剂量中毒时,30~60分钟即觉口内有金属味,口、咽和食道内有灼烧感,恶心呕吐、剧烈腹痛。呕吐物初呈米汤样,后带血。全身衰弱、剧烈头痛,口渴与腹泻。大便初起为米汤样,后有血。皮肤苍白、发绀,血压降低,脉弱而快,体温下降,最后死于心力衰竭</p> <p>吸入大量砷化物蒸气时,产生头痛、痉挛、意识丧失、昏迷、呼吸和血管运动中枢麻痹等神经症状</p>	<p>吸入砷化物蒸气的中毒者,必须立即离开现场,使吸入含5%二氧化碳的氧气或新鲜空气。鼻咽部损害,用1%可卡因涂局部。含碘片或用1~2%苏打水含漱或灌洗。皮肤受损害时,涂氧化锌或硼酸软膏,有浅表溃疡者,应定期换药。防止化脓。专用解毒药(100份密度为1.43克/厘米<sup>3</sup>的硫酸铁溶液,加入300份冷水,再用20份烧过的氧化镁和300份冷水制成的溶液稀释)用汤匙每5分钟灌一次,直至停止呕吐</p>
汞及汞盐	<p>入体途径:呼吸道、消化道、皮肤</p> <p>中毒症状</p> <p>急性:严重口腔炎,口有金属味,恶心呕吐,腹痛,腹泻,大便血水样。患者常有虚脱、惊厥。尿中有蛋白和血细胞。严重时尿少或无尿。最后因尿毒症死亡</p> <p>慢性:损害消化系统和神经系统。口有金属味。齿龈及口唇处有硫化汞的黑斑、淋巴腺及唾腺肿大等症状。神经症状有嗜睡、头痛,记忆力减退。手指和舌头出现轻微震颤等</p>	<p>急性中毒早期时用饱和碳酸氢钠液洗胃,或立即给饮浓茶、牛奶,吃生蛋白和蓖麻油。立即送医院救治</p>
铅及铅化合物	<p>入体途径:呼吸道、消化道</p> <p>中毒症状</p> <p>急性:口内有甜金属味。口腔炎,食道和腹腔疼痛,呕吐、流粘泪,便秘等</p> <p>慢性:贫血、肢体麻痹瘫痪及各种精神症状</p>	<p>急性中毒时用硫酸钠或硫酸镁灌肠。送医院治疗</p>
三氯甲烷(氯仿)	<p>入体途径:呼吸道</p> <p>中毒症状:长期接触可发生消化障碍、精神不安和失眠等症状</p>	<p>重症中毒患者使呼吸新鲜空气,向脸部喷冷水,按摩四肢,进行人工呼吸。包裹身体保暖并送医院救治</p>
苯及其同系物	<p>入体途径:呼吸道、皮肤</p> <p>中毒症状</p> <p>急性:沉醉状,惊悸。面色苍白,继而赤红,头晕、头痛、呕吐</p> <p>慢性:以造血器官与神经系统的损害为最显著</p>	<p>急性中毒患者给行人工呼吸,同时输氧,送医院救治</p>
苯酚	<p>入体途径:呼吸道、皮肤</p> <p>中毒症状:恶心呕吐、消化障碍,心悸,意识紊乱及贫血等。刺激皮肤粘膜,引起局部糜烂,极难治愈</p>	<p>皮肤损害时,用2%苏打水或生理盐水冲洗。咽喉有刺激症状时,用2%苏打水含漱或喷雾</p>

续表

毒物名称	毒物的主要入体途径及中毒症状	急救
苯胺及其衍生物 (如甲基苯胺、二甲苯胺等)	入体途径:呼吸道、皮肤 中毒症状 急性:头痛、恶心呕吐,神志不清。严重时失去知觉 慢性:造血系统损害时有血液中毒、红血球数逐渐减少等症状。神经系统损害时会出现神经官能症及植物神经功能失调。皮肤损害时可引起红肿、灼痛、起疱、糜烂和溃疡	急性中毒时应使立即离开现场。吸入新鲜空气及行人工呼吸。立即送医院治疗
四氯化碳	入体途径:呼吸道 中毒症状 急性:主要引起肝脏、肾脏及神经系统的损害。刺激眼、鼻及喉。大量吸入可引起头痛、呕吐、右上腹痛、黄疸、肝大和急性坏死性肾病,以及意识不清等症状 慢性:表现为进行性神经衰弱及胃肠功能紊乱。肝肿大,有压痛,肝功能异常,可成肝硬化。肾脏受损时,可有蛋白尿和血尿。皮肤损害可有接触性皮肤	急性中毒者应立即进行人工呼吸、吸氧等。全身症状严重者,送医院治疗。禁用磺胺药及肾上腺素
甲醇	入体途径:呼吸道、皮肤及口腔 中毒症状:吸入蒸气中毒时,主要为神经系统症状。剧烈头痛,头昏、呕吐、视力减退等	将患者移至新鲜空气处,使其安卧,给以保暖。送医院救治 甲醇具有积蓄作用,毒性较其他醇类为高,实验室内应尽量用其他试剂代替
甲醛	入体途径:呼吸道、皮肤 中毒症状 急性:流泪、急性结膜炎、咳嗽、支气管炎 慢性:视力减退、手指尖呈褐色、指甲床疼痛。皮肤接触时可引起各种皮炎	急性中毒患者应给氧,注射葡萄糖。粘膜受刺激后,用2%小苏打水洗或喷雾吸入。皮肤损害时,用氧化锌、硼酸等软膏治疗
丙酮	入体途径:呼吸道 中毒症状 轻度:眼及上呼吸道粘膜受刺激,可引起流泪、头晕、头痛及呕吐等 重度:晕厥,嗜睡,尿中出现蛋白和红血球	移患者于新鲜空气处,必要时施行人工呼吸
吡啶	入体途径:呼吸道、皮肤 中毒症状 急性:头晕,呕吐,失眠 慢性:头痛,晕眩,记忆力减退,四肢酸痛。皮肤接触可造成灼伤。长期受其蒸气影响可使皮肤干裂或引起皮炎	急性中毒时迅速将患者移至新鲜空气处。如衣服或皮肤受污染,应及时更衣、冲洗。必要时给氧并送医院

续表

毒物名称	毒物的主要入体途径及中毒症状	急救
乙酸(醋酸)	入体途径:呼吸道 中毒症状 急性:吸入醋酸蒸气可引起剧烈的干咳,甚至呼吸困难 慢性:可引起萎缩性鼻炎、咽炎、喉炎和气管炎等。刺激眼粘膜时可引起结膜炎	呼吸道损害除用镇咳剂外,应请医生治疗。眼损害时,用温水冲洗;伴有结膜水肿者可用湿毛巾冷敷并用消炎眼膏
氨	入体途径:消化道、皮肤、粘膜 中毒症状:严重刺激眼、口及喉等处粘膜。浓氨水溅入眼内可使角膜表层发生溃疡和穿孔。皮肤接触氨水时,可引起化学灼伤、红肿、起疱和糜烂	吸热的水蒸汽,进行人工呼吸。皮肤接触氨时,立即用水或稀醋酸洗。溅入眼内,要立即用流水和3%硼酸水洗涤。洗后,用可的松、氯霉素眼药水滴入。严重者速送医院治疗
一氧化碳或煤气	入体途径:呼吸道经肺入血液 中毒症状 轻度:头痛、眩晕、恶心呕吐、疲乏无力 中度:除上述症状外,全身疲软无力,意识不清 重度:迅速昏迷,很快停止呼吸	立即将患者移至新鲜空气处,保暖。禁用兴奋剂。呼吸衰弱者应即进行人工呼吸,给含5~7%二氧化碳的氧气,送医院急救
氯	入体途径:呼吸道、皮肤、粘膜 中毒症状:刺激眼结膜引起流泪。刺激鼻咽粘膜可引起鼻咽发炎、咳嗽,并可引起支气管炎和肺气肿	患者应即离开现场。重症患者应保温、给氧。送医院救治
乙炔	入体途径:呼吸道 中毒症状:主要由乙炔中杂质磷化氢等产生的中枢神经系统症状、轻者有精神兴奋、多言、嗜睡等	将患者移出现场使呼吸新鲜空气,保持温暖和安静。必要时给含5%二氧化碳的氧气

## 二、腐蚀性化学毒物

能对人体呼吸器官、皮肤和粘膜等造成严重腐蚀性损伤的化学物质称为腐蚀性化学毒物。

### (一)特性

1. 对人体有腐蚀作用,产生化学灼伤。它与烧伤、烫伤不同,初始阶段常无明显伤痛,及至发觉时,机体已严重受损,且因常有局部组织坏死,较难痊愈。
2. 对物品有腐蚀作用,能与金属、纤维、木材、建筑材料等发生化学反应造成损伤乃至破坏。
3. 大部分腐蚀性化学毒物有毒或有高毒。如氢氟酸、五氯化磷、硫酸二甲酯等。有些还具有强烈刺激性和致敏性,易促使皮肤或其他感染部位的损伤扩散,诱发其他疾患。
4. 部分腐蚀的化学毒物也是易燃物,遇明火易燃烧。如酚类、醛和乙酸酐等。
5. 某些腐蚀性化学毒物兼有强氧化性。如硝酸、硫酸、高氯酸等遇有机物发生氧化作用而放热,甚至起火燃烧。高氯酸浓度大于72%时遇热能爆炸,浓度低于72%遇还原剂也会爆

炸。

(二)分类

按其化学组成及腐蚀性强度的大小,分为 8 类,172 种。

1. 一级无机酸腐蚀物

这类化合物都有强腐蚀性,包括具有氧化性的强酸及遇水能生成强酸的物质,如硝酸、氢氟酸,它们极易挥发,有毒,置空气中冒烟,有强腐蚀性和氧化性,产生灼伤后长时不愈。氯磺酸、无水三氯化铝、三氯化磷遇水放热生氯化氢白烟,有强刺激性和腐蚀性,能燃烧、爆炸。

2. 一级有机酸腐蚀物

这类物品具有很强的腐蚀性和酸性。如甲酸、三氯乙醛、苯磺酰氯、苯甲酰氯等。

3. 二级无机酸腐蚀物

这类物质的腐蚀性强度低于一级无机酸腐蚀物,但酸性仍很强。如溴氢酸、碘氢酸、盐酸、磷酸等均有刺激味和腐蚀性。此外,有些金属卤化物遇水分解,能生成腐蚀性无机酸。如三氯化钛、三氯化锑、四氯化铅、四氯化锆等。

4. 二级有机酸腐蚀物

一般为弱酸,有刺激性和腐蚀性。如乙酸、乙酸酐、丙酸酐。还有部分有机卤代酸。如氯乙酸、溴乙酸、碘乙酸、2-氯丙酸、3-氯丙酸等。

5. 一般无机碱腐蚀物

这类物质能严重损伤机体组织、皮肤和毛织物品,易溶于水,能吸收空气中二氧化碳而变质。如氢氧化钠、氢氧化钾、氢氧化锂、氢氧化钙、氢氧化铵等。此外,还有的具高毒,在急剧受热时能燃烧和爆炸。如硫化钠、硫化钾、硫化钡等。

6. 一般有机碱腐蚀物

这类物质的腐蚀性较弱,通常不致造成严重灼伤事故。如乙醇钠、甲醇钠、异戊醇钠、甲基胍、二乙醇胺、异丙醇胺、二环己胺、三乙四胺等。

7. 其他无机腐蚀物

共 9 种,如碘、次氯酸钠、漂白粉等。

8. 其他有机腐蚀物

这类物质颇应重视,其中有些能对人体产生严重伤害并有高毒。如甲醛、氯乙醛、苯酚酸钠、邻甲酚、间甲酚、对甲酚、硫酚、甲硫酚、二甲酚等共 26 种。此外,尚有具三致性的物质如焦油酸、煤焦油、萤蒺及蒺等。

(三)常见化学灼伤的急救处理

如表 9-4。

表 9-4 常见化学灼伤的急救处理

化学物质	局部的急救处理	化学物质	局部的急救处理
硫酸、硝酸、盐酸、一氯醋酸等	立即用 5%碳酸氢钠溶液冲洗,再用清水冲洗,然后以氧化镁、甘油(1:2)糊剂外涂。若酸进入眼内,立即翻开下睑使溅入的酸流出,并用水冲洗。轻伤滴 5%磺胺嘧啶钠液或 15~30%磺胺醋酸钠液。	氢氧化钠(钾)、氨、碳酸钠(钾)等	用 2%醋酸或 4%硼酸溶液冲洗,再用清水冲洗,然后以 3%硼酸溶液湿敷或 5~10%硼酸软膏外涂。若碱液进入眼内,立即翻开下睑使溅入的碱液流出,用水冲洗。轻伤滴 10%Vc 液和新霉素眼药水,随后涂抗生素油膏,加眼罩

续表

化学物质	局部的急救处理	化学物质	局部的急救处理
氢氟酸	以饱和氢氧化钙溶液冲洗, 如为肢体, 浸于溶液中, 如有水泡, 切开水泡或抽去疱液, 然后酌情涂上氧化镁、甘油糊剂。若氢氟酸进入眼内, 处理方法与硫酸、硝酸等进入眼内时相同, 但一定要快, 切忌拖延 灼伤部位行钙游子透入治疗, 具有良好的止痛作用	铬酸	以 5% 硫代硫酸钠溶液冲洗, 再以清水冲洗, 然后涂 5% 硫代硫酸钠软膏或 3% 二巯基丙醇软膏
		溴	立即以清水冲洗, 继以 30~50% 酒精洗涤, 再以 5% 碳酸氢钠溶液冲洗并湿敷
苯酚	先以大量清水或肥皂水冲洗, 继以 30~50% 酒精擦洗, 再以饱和硫酸钠液湿敷, 24 小时内忌用油膏	氧化钙(生石灰)	先用植物油清除皮肤上沾染的石灰微粒, 再以 2% 醋酸溶液洗涤
		氟化钠	以 5% 氯化钙溶液清洗
黄磷	立即用清水冲洗, 如为肢体, 浸泡于流动清水中, 刷除皮面磷粒, 继以 2% 硫酸铜溶液冲洗, 再以 5% 碳酸氢钠溶液冲洗, 然后以生理盐水湿敷, 必要时转外科作扩创术, 忌用含油敷料。如系五氧化磷、五氯化磷、五硫化磷等所致灼伤, 禁直接用水洗, 应先用布、纸、棉花或砂土等吸去毒物, 再用水冲洗	氯乙烯	用大量清水冲洗后以 5% 碳酸氢钠溶液冲洗或湿敷
		氯化锌、硝酸银	用水冲洗, 再以 5% 碳酸氢钠溶液洗涤
		硫酸二甲酯	先以大量清水冲洗, 再以 5% 碳酸氢钠溶液冲洗并湿敷
		焦油、沥青	以棉花蘸二甲苯, 消除粘在皮肤上的焦油或沥青, 然后涂羊毛脂

### 第三节 安全用电

人体是导体, 接触电源时能有电流通过造成触电。触电时, 通过人体电流的大小与所触电压的高低及人体电阻的大小有关。通常, 人体的最小电阻值约为 800 欧姆。环境监测实验室常用的交流电为 380 伏、220 伏及 110 伏等。在不同电压条件下, 流经人体的电流  $I$  约为:

$$\begin{aligned}
 380 \text{ 伏时: } I &= 380/800 = 0.475 \text{ 安} \\
 220 \text{ 伏时: } I &= 220/800 = 0.275 \text{ 安} \\
 110 \text{ 伏时: } I &= 110/800 = 0.138 \text{ 安} \\
 60 \text{ 伏时 } I &= 60/800 = 0.075 \text{ 安} \\
 36 \text{ 伏时 } I &= 36/800 = 0.045 \text{ 安} \\
 24 \text{ 伏时: } I &= 24/800 = 0.03 \text{ 安} \\
 12 \text{ 伏时: } I &= 12/800 = 0.015 \text{ 安}
 \end{aligned}$$

据此可知, 当人体接触实验室的常用电源后, 产生的电流都大于人的致死电流值 0.1 安。通常, 电压低于 36 伏对人体有害但不致危及生命。此外, 交流电对人体影响较严重, 频率为 50 赫时最危险, 而直流电的影响则小得多。



## 一、电气设备安全技术的基本要求

### (一) 管线

实验室用电配线必须遵守国家经委“关于全国供用电规则”中第六章的有关规定,还需注意以下几方面。

1. 室内配线应全部使用橡胶和塑料绝缘电线。导线截面积按允许载流量选用,最小允许截面为:铜线 1.0 毫米<sup>2</sup>、铝线 1.5 毫米<sup>2</sup>。

2. 在有腐蚀、易燃、易爆物和特别潮湿的实验室内应装管内配线,埋在混凝土内的暗管壁厚不应小于 2.5 毫米,管壁需经除锈和防腐处理。明管壁厚不得小于 2 毫米。用于易燃、易爆实验室或仓库的明管禁止使用硬塑料管配线。

### (二) 设备与实验室照明

1. 实验室照明用额定电压为 220 伏,在触电危险性较大的地方可用 36 伏及其以下的安全电压。

2. 照明灯具应符合用电电压和环境条件的要求。特别潮湿的地方应使用防水灯具。有易燃、易爆物品的地方如危险品仓库、气瓶室以及通风橱等处应安装防爆灯具。

3. 为保证精密仪器的使用安全,每台仪器都应有固定的单独操作开关,安装在便于操作的地点,一般高度应距地面 1.5 米。

4. 短路保护设备有熔断器和自动开关两种。熔体的额定电流通常为仪器额定电流的 1.5 倍。用自动开关作为仪器短路保护装置时,瞬时脱扣器的动作电流额定值应为仪器启动电流的 1.35 倍(DW 型开关)或 1.7 倍(DZ 型开关)。

5. 使用 36 伏及其以下电压的电器时,应使用双线圈变压器,不得用自耦变压器。变压器的外壳、铁芯和次级线圈均应接地。

### (三) 接地与防雷

#### 1. 接地

电器设备发生绝缘击穿故障时,其金属外壳(包括机座)对地会有一定的电压,如操作人员接触外壳,将发生触电事故。防止这类事故的办法之一是保证其绝缘性。精密仪器的绝缘电阻一般应大于 20 千欧。最可靠和最有效的防触电方法是保护性接地。

保护性接地或工作性接地的方法相同。接地装置分为接地体与接地线两部分。接地体可充分利用与大地有可靠连接的自然物体,如配线的钢管、自来水管和建筑物的金属结构等。接地电阻是接地装置的对地电压与通过接地体的电流的比值。根据规定,一般保护性接地电阻值不大于 4 欧。当配电变压器总容量不超过 100 千伏安时,接地电阻可不大于 10 欧。不同仪器可使用同一个总接地,其接地电阻值应符合其中最小值的要求。

零线同时兼作接地回路时,不得在零线回路中装设开关与熔断器。

#### 2. 防雷保护装置

雷电在日常生活和工作中可引起各种伤害。

(1) 雷击能引起易燃、易爆物失火、燃烧和爆炸。

(2) 雷电放电时,由于静电感应和电磁感应的作用可能损坏精密仪器。

(3) 雷电可直接造成人身安全事故。

国家规定在多雷区(年平均雷电日多于 30 的地区)和易受雷击地带的室内总变压器低压侧的各相线上,宜装设低压避雷器。接地电阻值不得超过 30 欧。在架空线路与地理线路的连

接处,宜留出保护间隙或装设避雷器。

#### (四)电气设备的安全检查

##### 1. 巡视与检查周期

- (1) 总配电室每周巡视检查一次。
- (2) 仪器设备的绝缘电阻每年测定一次。
- (3) 仪器设备长期停用或检修后,临用前应按有关检验规程,对用电要求进行逐项检查。
- (4) 接地装置每年在干燥季节检查一次。
- (5) 接地电阻值每五年必须测定一次。
- (6) 触电保安器应每周检查试验一次。

##### 2. 安全检查

- (1) 总配电室的门窗应完好严密,配电室不得漏雨。
- (2) 各处开关及熔断器应完整有效,各部接点牢固无松动、发热和烧毁痕迹。
- (3) 触电保安器应运作灵敏,无损伤。
- (4) 总配电室和各种电气设备应有专人管理,严格执行检查制度。

## 二、触电的预防与救护

### (一)触电的原因

1. 实验室通常用电多为 220 伏,当人体接触带电裸线(如带电的灯头、未经接地且漏电流的仪器金属外壳、残损的开关、插座等)时,都能导致触电。
2. 在同一线路上接装过多的仪器设备时,电流超过导线和仪器的容许电流和荷载能力,致使导线过热,既能损坏仪器,也能引起火灾和发生触电。
3. 不熟悉所用电气设备的性能及其使用方法,使用和检修时违反操作规程,都可发生触电。
4. 已损坏的电气设备和仪器不及时修理仍勉强使用,也常发生触电。

### (二)触电的预防

#### 1. 安全用电

- (1) 电气设备发生故障进行检修时,必须有专业电工或检修人员在场。检修时应先熟悉其性能和使用方法,严格按操作规程进行操作。仪器检修前应关断电源。
- (2) 严禁使用裸线、残损的电闸和开关。电线接头应严密包裹绝缘胶布。
- (3) 凡仪器说明书要求接地或接零的设备,都应做好可靠的“保护接地”或“保安接零”,并应定期检查其完好性。有些仪器还应根据说明书的要求及整体线路上电器配备情况,加装保险丝等保护设备。
- (4) 接通或切断 380 伏以上电源时,必须佩戴胶皮绝缘手套。
- (5) 不得用湿布、湿手接触任何电气设备。不得在潮湿的地方使用电器。
- (6) 停电时应断开全部电气设备的开关。供电恢复正常后,再按操作程序启动仪器设备,以防损坏仪器和发生触电。
- (7) 使用新电气设备时,应先熟悉操作方法及注意事项,不得盲目接插电源随意开机。
- (8) 使用搁置时间较长的仪器时,必须先做必要的检查,如有损伤应及时修理,不要勉强使用。
- (9) 有固定位置的精密仪器用毕后,除关闭电源外,还应拔下插头,以防长期带电损伤仪

器造成触电。

(10) 仪器的开关必须装在火线上。如将开关接在地线上,即使切断开关仪器仍带电,既有触电危险,也易损坏仪器。

(11) 如有电线断落在地上,距断落点 10 米以内,人员不得随意靠近,应切断电源,报告专业部门处理。

(12) 室内电线或电气设备起火时,应先切断电源。若来不及断电,则应避免用水灭火。水能导电,带电的电线或电器漏电即可发生触电。

## 2. 保护接地与保安接零

(1) 保护接地。将一根足够粗的导线两端分别连在仪器设备的金属外壳与接地体上,即可形成保护接地。保护接地装置的电阻一般为 4 欧,能容许很大的电流通过,一旦仪器绝缘损坏发生触电时,电流即可通过导线迅速流入大地。同时,供电线路上的保险丝将因电流突然超载而熔断,使电源自动断开。

(2) 保安接零。也叫保安接中性线。将仪器金属外壳接至供电线路的专用接零地线上,不需专设接地体。当仪器绝缘损坏时,火线即与专用接零地线形成“单相短路”,通过的大电流足以熔断供电线路上的保险丝,从而消除触电危险。

(3) 在具备条件时,保安接零比保护接地具有更多的优点。

(4) 在任何情况下,绝不能在同一供电系统中对一部分电器使用保安接零,对另一些电器又使用保护接地的方法。当用保护接地的电器发生漏电时,用保安接零的电器外壳将产生危险电压,极不安全。

(5) 凡装用三孔插座时,其上孔为接地,注意接线不能接错。

## (三) 触电的急救

触电患者能否获救,主要决定于正确的急救方法和及时的急救。在施行正确方法抢救的情况下,速度便成为决定性因素。经验证明,触电 1 分钟进行急救时,获救率为 90%,经 6 分钟方进行急救时,获救率仅为 10%,超过 6 分钟再进行急救,成功率极低。因此,实验室人员必须掌握触电急救的基本知识和方法。

### 1. 脱离电源

(1) 发生触电事故时,应使触电者尽快脱离电源。迅速切断电源,如不可能,则应用非导体(如干木棒、竹竿、干布带等)使之尽快脱离电源。

(2) 若触电者有肌肉痉挛,紧握电线很难解脱,应设法使触电者离开地面,如自脚下插入干木板、用干布或衣物将其提起使与地面离开。

(3) 在高压设备上触电时,救护者应使用相应电压级的绝缘工具进行抢救。或用导线形成人为短路(将导线一端接线路,另一端妥善接地),进行急救。

(4) 必须注意救护者的安全,避免发生连续触电。

(5) 触电发生在高处时,注意防止截断电源后摔伤触电者。

### 2. 紧急救护

(1) 如触电者为一度昏迷但尚未失去知觉,又无灼伤及外伤,即应使其静卧,注意观察,对症处理。

(2) 如触电者已失去知觉但尚未停止呼吸和心跳,则应使其静卧在空气流通的平坦地方,松开衣带,进行必要的急救,如嗅阿母尼亚水(氨水),或向其身上洒些冷水(不得用口喷水),摩擦其全身,并速请医生或送往医院抢救。

(3) 如触电者呼吸困难且逐渐变弱,或有断续抽搐症状,则应立即施行人工呼吸进行抢救。

(4) 发生临床假死(呼吸、心跳暂停)症状时,应毫不迟疑地坚持施行人工呼吸和心脏按摩进行抢救,并尽快请医生前来抢救。

(5) 紧急救护应尽可能立即在现场进行。若现场对触电者及救护者都有危险,则应尽快将其移至安全地方进行急救。

(6) 对于触电者的死亡判断,不能轻率做出结论。除触电者有明显的致命外伤,都不能认为无法救活。

## 第四节 常用外伤药物、器械及敷料

实验室内应备有急救箱,以便发生事故时进行现场应急处理。

### 一、常用外伤药物

#### (一) 碘酒

2%碘酒溶液杀菌力很强,常用于皮肤消毒,但不能用于口腔、眼、鼻等处。急用的简单器械可用碘酒消毒,待干后用酒精拭去碘质。

#### (二) 酒精

消毒用杀菌力最强的酒精为70~75%乙醇溶液。常用于皮肤消毒和急用的简单器械消毒。

#### (三) 红汞溶液

用于皮肤和粘膜消毒,有防腐杀菌作用,刺激性较小。红汞溶液不能与碘酒同时使用,以防生成的碘化汞使人中毒。

#### (四) 紫药水

1%龙胆紫溶液,有很强的消毒防腐作用,对皮肤和粘膜的刺激性小。

#### (五) 硼酸液和硼酸软膏

2~4%的硼酸液用于洗眼。10%的硼酸软膏有防腐和保护作用。

#### (六) 新洁尔灭溶液

0.05%溶液用于皮肤消毒,0.1%溶液可用以消毒器械。为防止器械生锈,应加入0.5%亚硝酸钠。

#### (七) 洗必太溶液

0.05%溶液用于伤口及创伤面消毒,0.1%溶液可用以消毒器械。

#### (八) 高锰酸钾

通常用低浓度溶液(1:2000~1:5000)清洗伤口或洗胃。

#### (九) 氨水

有兴奋神经和中和酸的作用。患者昏迷不醒时使其嗅吸可促使复苏。

#### (十) 青霉素软膏

用于治疗溃烂的伤口。有青霉素过敏史的患者禁用。

#### (十一) 消炎粉

能抑制细菌生长繁殖,用于创伤面的杀菌消炎。

(十二)创可贴

敷贴小面积的轻度外伤创面,处理方法简便,效果可靠。

(十三)獾油和烫伤膏

用于烫伤处理。

(十四)云南白药

用于伤口止血、止痛。

(十五)氧气袋

## 二、常用器械和敷料

(一)消毒棉球和纱布

(二)绷带和胶布

用以包扎伤口、固定纱布和绷带。

(三)止血带

可用橡皮管、绷带或毛巾制成,用于止血。

(四)剪刀

用于剪敷料和纱布等。

(五)镊子

用以夹取各种消毒器械和敷料。

(六)洗眼壶和肾形盘

用于冲洗眼睛和接放污物。

编写人:浙江省环境监测中心站 胡望钧  
中国环境监测总站 章亚麟

## 第二篇 主要参考文献

1. 中国环境监测总站、《环境水质监测质量保证手册》编写组编:环境水质监测质量保证手册,化学工业出版社,1984。
2. 酒井 馨,坂田卫,环境分析のための机器分析,日本环境测定分析协会,1991.9。
3. 田中诚之,饭田芳男,机器分析,寰华房,1983,3月第17版。
4. 佐藤 彰,高温炉原子吸光分析的实际,讲谈社,1981,5。
5. 高田芳矩,吸光光度法的实际,讲谈社,1979,6。
6. 中国科学院大连化学物理研究所编:气相色谱法,科学出版社,1989。
7. 柳庸行编著:气相色谱在环境分析中的应用,中国环境科学出版社,1989。
8. [西德]威尔茨著,李家熙等译:原子吸收光谱法,地质出版社,1989。
9. 裴崇秀、刘哲人等编著:环境监测常用仪器使用维修手册,中国环境科学出版社,1992。
10. 环境机器活用事典編集委员会编,水质汚浊防止の技術と機器,产调出版,1988,5。
11. 环境厅水质保全局水质規制課,环境水质分析法マニュアル,环境化学研究会,1993,5。
12. 中国环境监测总站编著:土壤元素的近代分析方法,中国环境科学出版社,1992。
13. [日]酒井 馨著,齐文启等译:环境分析中的仪器分析方法,中国环境监测,第8卷,第6期,1992。
14. 国家环境保护局:环境监测技术规范,国家环保局湖南环保学校印刷厂,1986。
15. 刘珍主编:化验员读本,化学工业出版社,1983。
16. 魏复盛、齐文启编著:原子吸收光谱及其在环境分析中的应用,中国环境科学出版社,1988。
17. 上海市计量技术研究所编:中华人民共和国国家计量检定规程 JJG 196—90,常用玻璃量器,国家技术监督局。
18. 国家经委、能源部:全国供用电规则,1983。

19. 能源部:能源安全生产第一号指令,1988。
20. 气瓶安全监察规程,劳锅字 1989,12 号。
21. 国务院:化学危险物品管理条例,1987。
22. [美]J·M·米勒著,叶明吕、俞誉福、唐静娟译:化学分析中的分离方法,上海科学技术出版社,1981。

# 第三篇 水质监测实验室质量保证与 质量控制

## 第十章 误差和名词解释

### 第一节 误差

#### 一、误差

##### (一)真值

在某一时刻、某一位置或状态下,某量的效应体现出的客观值或实际值称为真值(true value)。真值包括理论真值、约定真值和相对真值。

##### 1. 理论真值

如三角形内角之和等于  $180^\circ$ 。

##### 2. 约定真值

由国际计量大会定义的单位的值即为约定真值。国际计量大会决议约定的国际单位制(SI)包括基本单位、辅助单位和导出单位。基本单位有七个。

##### (1) 长度单位 米(m)。

米是光在真空中于  $1/299792458$  秒的时间间隔内的运行距离。

##### (2) 质量单位 千克(kg)。

保存在法国巴黎国际计量局的铂-铱合金圆柱体(国际千克原器)的质量是 1 千克。

##### (3) 时间单位 秒(s)。

铯-133( $\text{Cs}^{133}$ )原子基态的两个超精细能级之间跃迁的辐射周期的  $9192631770$  倍的持续时间为 1 秒。

##### (4) 电流强度单位 安培(A)。

当一恒定电流强度通过保持在真空内相距 1 米的两根无限长、圆截面极小的平行直导线,此电流在这两导线之间每米长度上产生  $2 \times 10^{-7}$  牛顿的力时即为 1 安培。

##### (5) 热力学温度单位 开尔文(K)。

水三相点热力学温度的  $1/273.16$  为 1 开尔文。零开尔文的温度称绝对零度,它等于  $-273.15\text{C}$ 。1 开尔文温度的间隔等于 1 摄氏度的间隔。

##### (6) 发光强度单位 坎德拉(cd)。

一个频率为  $540 \times 10^{12}$  赫兹(Hz)的单色辐射光源,如果在给定方向上的辐射强度为  $1/683$  瓦特(W)每球面度,则光源在此方向上的发光强度为 1 坎德拉。

##### (7) 物质的量单位 摩尔(mol)。

摩尔是一系统的物质的量。此系统中包含的基本单元数与 0.012 千克碳-12( $\text{C}^{12}$ )的原子数目相等时为 1 摩尔。其基本单元可以是原子、分子、离子、电子及其他粒子,或这些粒子的特定组合。

### 3. 相对真值

标准器(包括标准物质)给出的数值为相对真值。

高一级标准器的误差为低一级标准器或普通计量仪器误差的  $1/5$ (或  $1/3 \sim 1/20$ )时,即可认为前者给出的数值对后者是相对真值。

## (二)误差

环境监测常需使用各种测试方法去完成。由于被测量的数值形式通常不能以有限位数表示,又由于认识能力的不足和科学技术水平的限制,测量值及其真值并不完全一致,表现在数值上的这种差异即为误差(error)。任何测量结果都具有误差,误差存在于一切测量的全过程中。

## 二、误差的分类

误差按其产生的原因和性质可分为系统误差、随机误差和过失误差。

### (一)系统误差

#### 1. 定义和特点

系统误差(systematic error)又称恒定误差、可测误差或偏倚(bias),指在多次测量同一量时,其测量值与真值之间误差的绝对值和符号保持恒定,或在改变测量条件时,测量值常表现出按某一确定规律变化的误差。确定规律是指这种误差的变化,可以归结为某个或某几个因素的函数。这种函数一般可以用解析公式、曲线或数表表达。

实验或测量条件一经确定,系统误差就获得一个客观上的恒定值,多次测量的平均值也不能减弱它的影响。

#### 2. 产生的原因

(1) 方法误差 由分析方法不够完善所致。例如在某一容量分析中,由于指示剂对反应终点的影响,致使滴定终点与理论等当点不能完全重合所致的误差。

(2) 仪器误差 常由使用未经校准的仪器所致。例如量瓶的标称容量与真实容量的一致。

(3) 试剂误差 由所用试剂(包括实验用水)含有杂质所致。

(4) 操作误差 由测量者感觉器官的差异,反应的灵敏程度或固有习惯所致。如在取读数时对仪器标线的一贯偏右或偏左。

(5) 环境误差 由测量时环境因素的显著改变(例如室温的明显变化)所致。

#### 3. 消减的方法

(1) 仪器校准 测量前预先对仪器进行校准,并对测量结果进行修正。

(2) 空白实验 用空白实验结果修正测量结果,以消除实验中各种原因所产生的误差。

(3) 标准物质对比分析 具体方法如下:

① 将实际样品与标准物质在完全相同的条件下进行测定。当标准物质的测定值与其保证值一致时,即可认为测量的系统误差已基本消除;

② 将同一样品用不同反应原理的分析方法进行分析。例如与经典分析方法进行比较,以校正方法误差。

(4) 回收率实验 在实际样品中加入已知量的标准物质和样品于相同条件下进行测量,用所得结果计算回收率,观察是否能定量回收,必要时可用回收率作校正因子。

### (二)随机误差



### 1. 定义和特点

随机误差(random error)又称偶然误差或称抽样误差,是由测量过程中各种随机因素的共同作用造成的。在实际测量条件下,多次测量同一量时,误差的绝对值和符号的变化,时大时小,时正时负,以不可测定的方式变化。随机误差遵从正态分布,其特点如下:

(1) 有界性 在一定条件下对同一量进行有限次测量的结果,其误差的绝对值不会超过一定界限;

(2) 单峰性 绝对值小的误差出现次数比绝对值大的误差出现次数多;

(3) 对称性 在测量次数足够多时,绝对值相等的正误差与负误差的出现次数大致相等;

(4) 抵偿性 在一定条件下,对同一量进行测量,随机误差的代数和随着测量次数的无限增加而趋于零。

### 2. 产生的原因

随机误差是由能够影响测量结果的许多不可控制或未加控制的因素之微小波动引起的。例如测量过程中环境温度的变化、电源电压的微小波动、仪器噪音的变动、分析人员判断能力和操作技术的微小差异及前后不一致等。因此,随机误差可视为大量随机因素导致的误差的叠加。

### 3. 减小的方法

除必须严格控制实验条件,正确地执行操作规程外,还可用增加测量次数的方法减小随机误差。

### (三)过失误差

过失误差(mistake)也叫粗差。这类误差是分析者在测量过程中发生不应有的错误造成的。例如器皿不洁净、错用样品、错加试剂、操作过程中的样品损失、仪器出现异常而未发现、错记读数以及计算错误等。过失误差无一定规律可循。

含有过失误差的测量数据,经常表现为离群数据,可按照离群数据的统计检验方法将其剔除。对于确知操作中存在错误情况的测量数据,无论结果好坏,都必须舍弃。

过失误差一经发现必须及时纠正。消除过失误差的关键在于改进和提高分析人员的业务素质和工作责任感,不断提高其理论和技术水平。

## 三、误差的表示方法

### (一)绝对误差和相对误差

1. 绝对误差是测量值(单一测量值或多次测量值的均值)与真值之差。测量结果大于真值时,误差为正,反之为负。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

2. 相对误差为绝对误差与真值的比值(常以百分数表示)。

$$\text{相对误差} = \text{绝对误差} \div \text{真值}$$

### (二)绝对偏差和相对偏差

1. 绝对偏差为某一测量值( $x_i$ )与多次测量值的均值( $\bar{x}$ )之差,以  $d_i$  表示。

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

2. 相对偏差为绝对偏差与均值的比值(常以百分数表示)。

$$\text{相对偏差} = d_i \div \bar{x}$$

### (三)平均偏差和相对平均偏差

1. 平均偏差为绝对偏差的绝对值之和的平均值,以  $\bar{d}$  表示。

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i| = \frac{1}{n} (|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|)$$

2. 相对平均偏差为平均偏差与测量均值的比值(常用百分数表示)。

$$\text{相对平均偏差} = \bar{d} \div \bar{x}$$

#### (四)极差

极差为一组测量值内最大值与最小值之差,又称范围误差或全距,以  $R$  表示。

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

式中  $x_{\max}$  —— 测量值  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  中的最大值;

$x_{\min}$  —— 测量值  $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$  中的最小值。

#### (五)样本的差方和、方差、标准偏差和相对标准偏差

1. 差方和又称离均差平方和或平方和,指绝对偏差的平方之和,以  $S$  表示。

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

2. 样本方差用  $s^2$  或  $V$  表示。

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

3. 样本标准偏差<sup>①</sup>用  $s$  或  $SD$  表示。

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

4. 样本相对标准偏差,又称变异系数,是样本的标准偏差与其均值的比值,(常用百分数表示)。前者记为  $RSD$ ,后者记为  $CV$ 。

$$RSD(CV) = (s/\bar{x}) \times 100\%$$

[注] 总体方差及总体标准偏差分别以  $\sigma^2$  和  $\sigma$  表示。

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

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

式中  $N$  —— 总体容量;

$\mu$  —— 总体均值 ( $\mu = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i$ )。

现举误差计算实例如下。

**例** 某标准水样中氯化物含量为 110 毫克/升,以银量法测定 5 次,其结果分别为 112、115、114、113 和 115 毫克/升。

1. 计算平均值,并求出测定值 112 毫克/升的绝对误差、相对误差、绝对偏差和相对偏差。

$$\text{平均值 } \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

① 标准偏差常称标准差。

$$= (1/5)(112 + 115 + 114 + 113 + 115)$$

$$= 113.8 \text{ 毫克 / 升}$$

绝对误差  $112 - 110 = 2 \text{ 毫克 / 升}$

相对误差  $\frac{112 - 110}{110} \times 100\% = 2\%$

绝对偏差  $112 - 113.8 = -1.8 \text{ 毫克 / 升}$

相对偏差  $\frac{112 - 113.8}{113.8} \times 100\% = -1.6\%$

2. 计算平均偏差、相对平均偏差和极差。

$$\text{平均偏差 } \bar{d} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |d_i|$$

$$= (1/5)(|112 - 113.8| + |115 - 113.8| + \dots + |115 - 113.8|)$$

$$= (1/5)(1.8 + 1.2 + 0.2 + 0.8 + 1.2) = 1.04 \text{ 毫克 / 升}$$

相对平均偏差  $(1.04/113.8) \times 100\% = 0.91\%$

极差  $R = x_{\max} - x_{\min} = 115 - 112 = 3 \text{ 毫克 / 升}$

3. 计算样本方差和、样本方差、样本标准偏差和样本相对标准偏差。

$$\text{样本方差和 } S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$$

$$= (-1.8)^2 + (1.2)^2 + (0.2)^2 + (-0.8)^2 + (1.2)^2$$

$$= 6.80 \text{ (毫克 / 升)}^2$$

$$\text{样本方差 } s^2 = \frac{1}{n-1} S$$

$$= (1/4) \times 6.80 = 1.70 \text{ (毫克 / 升)}^2$$

样本标准偏差  $s = \sqrt{s^2} = \sqrt{1.70} = 1.3 \text{ 毫克 / 升}$

样本相对标准偏差  $RSD = (s/\bar{x}) \times 100\% = 1.1\%$

## 第二节 名词解释

### 一、准确度

#### (一)准确度的定义

准确度(accuracy)常用以度量一个特定分析程序所获得的分析结果(单次测定值或重复测定值的均值)与假定的或公认的真值之间的符合程度。一个分析方法或分析系统的准确度是反映该方法或该测量系统存在的系统误差和随机误差的综合指标,它决定着这个分析结果的可靠性。

准确度用绝对误差或相对误差表示。

#### (二)准确度的评价方法

可用测量标准物质或以标准物质做回收率测定的办法评价分析方法和测量系统的准确

度。

1. 标准物质分析

通过分析标准物质,由所得结果了解分析的准确度。

2. 回收率测定

在样品中加入一定量标准物质测定其回收率。这是目前实验室中常用的确定准确度的方法。从多次回收实验的结果中,还可以发现方法的系统误差。

按下式计算回收率  $p$

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

回收率测定的注意事项,可参见 327 页“2. 加标回收率分析”。

3. 不同方法的比较

通常认为,不同原理的分析方法具有相同的不准确性的可能极小。当对同一样品用不同原理的分析方法测定,并获得一致的测定结果时,即可将其作为真值的最佳估计。

当用不同分析方法对同一样品进行重复测定时,若所得结果一致,或经统计检验表明其差异不显著时,则可认为这些方法都具有较好的准确度;若所得结果呈现显著性差异,则应以被公认是可靠的方法为准。

## 二、精 密 度

### (一)精密度的定义

精密度(precision)是使用特定的分析程序在受控条件下重复分析均一样品所得测定值之间的一致程度。它反映了分析方法或测量系统存在的随机误差的大小。测试结果的随机误差越小,测试的精密度越高。

精密度通常用极差、平均偏差和相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示。标准偏差在数理统计中属于无偏估计量而常被采用。

为满足某些特殊需要,引用下述三个精密度的专用术语。

1. 平行性(replicability 或 parallelism)

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

2. 重复性(repeatability)

在同一实验室内,当分析人员、分析设备及分析时间中的任一项不相同,用同一分析方法对同一样品进行两次或多次独立测定所得结果之间的符合程度。

3. 再现性(reproducibility)

用相同的方法,对同一样品在不同条件下获得的单个结果之间的一致程度。不同条件指不同实验室、不同分析人员、不同设备、不同(或相同)时间。

### (二)应注意的问题

1. 分析结果的精密度与样品中待测物质的浓度水平有关。因此,必要时应取两个或两个以上不同浓度水平的样品进行分析方法精密度的检查。

2. 精密度可因与测定有关的实验条件的改变而变动。通常由一整批分析结果中得到的精密度,往往高于分散在一段较长时间里的结果的精密度。如可能,最好将组成固定的样品分为若干批分散在适当长的时期内进行分析。

3. 标准偏差的可靠程度受测量次数的影响。因此,对标准偏差作较好估计时(如确定某种方法的精密度)需要足够多的测量次数。

4. 通常以分析标准溶液的办法了解分析方法的精密度,这与分析实际样品的精密度可能存在一定的差异。

### 三、灵敏度

#### (一)灵敏度的定义

灵敏度(sensitivity)是指某方法对单位浓度或单位量待测物质变化所致的响应量变化程度。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。如分光光度法常以校准曲线的斜率度量灵敏度。一个方法的灵敏度可因实验条件的变化而改变。在一定的实验条件下,灵敏度具有相对的稳定性。

#### (二)灵敏度的表示方法

通过校准曲线可以把仪器响应量与待测物质的浓度或量定量地联系起来,用下式表示它的直线部分。

$$A = kc + a$$

式中  $A$  —— 仪器响应值;

$c$  —— 待测物质的浓度;

$a$  —— 校准曲线的截距;

$k$  —— 方法灵敏度,校准曲线的斜率。

1975年国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)通过的光谱化学分析中的名词、符号、单位及其用法的规定,把能产生1%吸收的被测元素浓度或含量定义为特征浓度(characteristic concentration)和特征含量(characteristic content),它们可用以比较低浓度或低含量区域校准曲线的斜率。

分光光度法中常用的摩尔吸光系数 $\epsilon$ ,系指当测量光程为1厘米,待测物浓度为1摩尔/升,相应于待测物质的吸光度数。 $\epsilon$ 越大,方法的灵敏度越高。

### 四、空白实验

#### (一)空白实验的定义

空白实验(空白测定)指除用水代替样品外,其他所加试剂和操作步骤均与样品测定完全相同的操作过程。空白实验应与样品测定同时进行。

#### (二)空白实验值

样品分析的响应值(如吸光度、峰高等),通常不仅是样品中待测物质的响应值,还包括其他所有因素(如试剂中的杂质,器皿、环境及操作过程中的沾污等)的响应值。由于影响空白值的各种因素大小经常变化,为了解这些因素的综合影响,在分析样品的同时,每次均应作空白实验。空白实验所得的结果称为空白实验值。

#### (三)实验用水

实验用水应符合要求,其中待测物质的浓度应低于所用方法的检出限。否则将增大空白实验值及其标准偏差而影响实验结果的精密度和准确度。

## 五、校准曲线

### (一)校准曲线的定义

校准曲线(calibration curve)是描述待测物质浓度或量与相应的测量仪器响应量或其他指示量之间的定量关系的曲线。校准曲线包括“工作曲线”(标准溶液的分析步骤与样品分析步骤完全相同)和“标准曲线”(标准溶液的分析步骤与样品分析步骤相比有所省略,如省略样品的前处理)。

### (二)校准曲线的绘制

1. 配制在测量范围内的一系列已知浓度标准溶液。
2. 按照与样品测定相同的步骤测定各浓度标准溶液的响应值。
3. 选择适当的坐标纸,以响应值为纵坐标,浓度(或量)为横坐标,将测量数据标在坐标纸上植点。
4. 通过各点绘制一条合理的曲线。在水质监测中,通常选用它的直线部分。
5. 校准曲线的点阵符合要求时,亦可用最小二乘法的原理计算回归方程。

### (三)线性范围

某方法校准曲线的直线部分所对应的待测物质浓度或量的变化范围,称为该方法的线性范围。

## 六、检出限

### (一)检出限的定义

检出限(Limit of detection 或 minimum detectability)为某特定分析方法在给定的置信度内可从样品中检出待测物质的最小浓度或最小量。所谓“检出”是指定性检出,即判定样品中存有浓度高于空白的待测物质。

### (二)检出限的几种规定计算法

1. 在《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,样品测定值与零浓度样品的测定值有显著性差异即为检出限  $L$ 。零浓度样品为不含待测物质的样品。

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

式中  $\sigma_{wb}$ ——空白平行测定(批内)标准偏差。当空白测定次数  $n$  少于 20 时。

$$L = 2 \sqrt{2} t_f s_{wb}$$

式中  $s_{wb}$ ——空白平行测定(批内)标准偏差;

$f$ ——批内自由度,等于  $m(n-1)$ ;  $m$  为重复测定次数,  $n$  为平行测定次数;

$t_f$ ——显著性水平为 0.05(单侧),自由度为  $f$  的  $t$  值。

2. 国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)对检出限  $L$  作如下规定。

对各种光学分析方法,可测量的最小分析信号  $x_L$  以下式确定:

$$x_L = \bar{x}_b + k' s_b$$

式中  $\bar{x}_b$ ——空白多次测得信号的平均值;

$s_b$ ——空白多次测得信号的标准偏差;

$k'$ ——根据一定置信水平确定的系数。

与  $x_L - \bar{x}_b$ (即  $k' s_b$ )相应的浓度或量即为检出限  $L$ ;

$$L = (x_L - \bar{x}_b) / k = k' s_b / k$$

式中  $k$ ——方法的灵敏度(即校准曲线的斜率)。

为了评估  $s_b$  和  $s_b$ , 实验次数必须足够多, 例如 20 次。

1975 年, IUPAC 建议对光谱化学分析法取  $k' = 3$ 。由于低浓度水平的测量误差可能不遵从正态分布, 且空白的测定次数有限, 因而与  $k' = 3$  相应的置信水平大约为 90%。

此外, 尚有建议将  $k'$  取为 4、4.65 及 6 者。

3. 在某些分光光度法中, 以扣除空白值后的吸光度与 0.01 相对应的浓度值为检出限。

4. 气相色谱分析的最小检测量系指检测器恰能产生与噪音相区别的响应信号时所需进入色谱柱的物质的最小量。一般认为恰能辨别的响应信号, 最小应为噪音的两倍。

最小检测浓度系指最小检测量与进样量(体积)之比。

5. 某些离子选择电极法规定: 当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时, 其交点所对应的浓度值即为各该离子选择电极法的检出限。

## 七、方法适用范围

方法适用范围(range of method)为某特定方法具有可获得响应的浓度范围。在此范围内可用于定性或定量的目的。

## 八、测定限

测定限(limit of determination)为定量范围的两端, 分别为测定下限与测定上限。

### (一)测定下限

在测定误差能满足预定要求的前提下, 用特定方法能准确地定量测定待测物质的最小浓度或量, 称为该方法的测定下限。

测定下限反映出分析方法能准确地定量测定低浓度水平待测物质的极限可能性。在没有(或消除了)系统误差的前提下, 它受精密度要求的限制(精密度通常以相对标准偏差表示)。分析方法的精密度要求越高, 测定下限高于检出限越多。

有人建议以 3.3 倍检出限浓度作为测定下限, 其测定值的相对标准偏差约为 10%。

### (二)测定上限

在限定误差能满足预定要求的前提下, 用特定方法能够准确地定量测定待测物质的最大浓度或量, 称为该方法的测定上限。

对没有(或消除了)系统误差的特定分析方法的精密度要求不同, 测定上限亦将有不同。

## 九、最佳测定范围

最佳测定范围(optimum concentration range 或 optimum determination range)亦称有效测定范围, 指在限定误差能满足预定要求的前提下, 特定方法的测定下限至测定上限之间的浓度范围。在此范围内能够准确地定量测定待测物质的浓度或量。

最佳测定范围应小于方法的适用范围。对测量结果的精密度(通常以相对标准偏差表示)要求越高, 相应的最佳测定范围越小。

分析方法特性关系如图 10-1 所示。

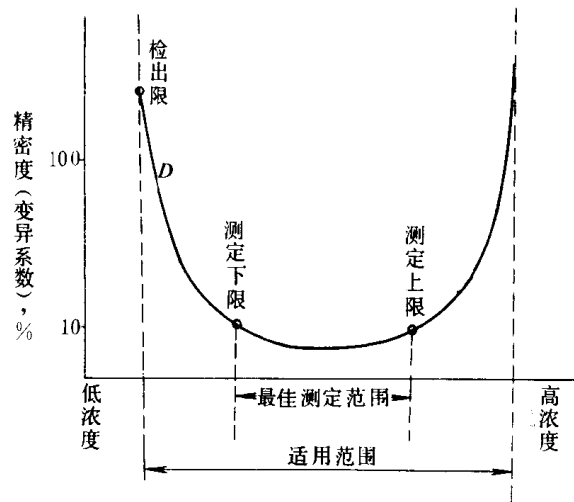


图 10-1 分析方法特性关系图

编写人: 杭州市环境监测站 沈叔平



# 第十一章 数据处理和常用统计方法

应用数理统计方法进行数据处理,可以帮助我们正确认识客观事物,阐明事物的固有规律。在监测分析中,常需处理反映各种复杂现象的数据。它们经常表现出数值的波动,甚至在相同条件下,获得的实验数据也会有不同的取值。对此,可用数理统计的方法处理获得的一批有代表性的数据(样本),以判断该事物整体性的内在规律(总体)。

实践证明,只凭常识判断,或仅凭数据的表面值判断实验研究各组间的差别,而不进行统计处理,则常因没有考虑抽样(随机)误差问题而得出错误的结论。

数理统计包括两方面内容:一是如何合理地搜集数据,包括抽样方法和实验设计;一是如何以所得局部数据进行较为正确的分析,从而推断整体情况,即统计推断。

数理统计在环境监测中的应用较广泛,如制订正确的采样和实验设计方案、对所获数据的初步加工与评定、对分析数据的检验以及对所得数据中诸因素间的数量关系方面的应用,等等。

然而,在应用过程中,往往会出现另一种偏向,即不适当地夸大数理统计的作用,甚至束缚了自己的手脚和得出错误的结论。数理统计方法是建立在概率论基础上的,常以为数不多的样本根据设定的显著性水平推断总体。这样就有可能犯弃真错误(第 I 类错误)或存伪错误(第 II 类错误)。因此,由统计检验得出的结论,还必须受专业本身规律的约束和检验,亦即在判断事物时,需要结合专业知识和研究目的作出综合考虑和判断。

## 第一节 数据的整理

### 一、有效数字和数值计算

#### (一) 有效数字

0、1、2、3、4、5、6、7、8、9 这十个数码称为数字。由单一数字或多个数字可以组成数值。一个数值中,各个数字所占的位置称数位。

测量结果的记录、运算和报告,必须注意有效数字。由有效数字构成的数值(如测定值)与通常数学上的数值在概念上是不同的。例如,34.5、34.50 和 34.500 在数学上都视为同一数值,如用于表示测定值,则其所反映的测量结果的准确程度是不相同的。

有效数字用于表示测量结果,指测量中实际能测得的数字,即表示数字的有效意义。一个由有效数字构成的数值,其倒数第二位以上的数字应该是可靠的,或谓确定的。只有末位数字是可疑的,或谓不确定的。所谓有效数字是由全部确定数字和一位不确定数字构成的。

记录和报告的测量结果只应包含有效数字。对有效数字的位数不能任意增删。

由有效数字构成的测定值必然是近似值。因此,测定值的运算应按照近似计算规则进行。

数字“0”,当它用于指示小数点的位置,而与测量的准确程度无关时,不是有效数字;当它用于表示与测量准确程度有关的数值大小时,即为有效数字。这与“0”在数值中的位置有关。

1. 第一个非零数字前的“0”不是有效数字,例如:

0.0398

三位有效数字

0.008 一位有效数字

2. 非零数字中的“0”是有效数字,例如:

3.0098 五位有效数字

5301 四位有效数字

3. 小数中最后一个非零数字后的“0”是有效数字,例如:

3.9800 五位有效数字

0.390% 三位有效数字

4. 以“0”结尾的整数,有效数字的位数难以判断,例如:39800可能是三位、四位甚至五位有效数字。在此情况下,应根据测定值的准确程度改写成指数形式,例如:

$3.89 \times 10^4$  三位有效数字

$3.9800 \times 10^4$  五位有效数字

### (二) 数值修约规则

推荐按 GB 8170—87 数值修约规则进行数值的修约。

1. 确定修约位数的表达方式

(1) 指定数位。

① 指定修约间隔为  $10^{-n}$  ( $n$  为正整数),或指明将数值修约到  $n$  位小数。

② 指定修约间隔为 1,或指明将数值修约到个位数。

③ 指定修约间隔为  $10^n$ ,或指明将数值修约到  $10^n$  数位 ( $n$  为正整数),或指明将数值修约到“十”、“百”、“千”……数位。

(2) 指定将数值修约成  $n$  位有效位数。

2. 进舍规则

(1) 拟舍弃数字的最左一位数字小于 5 时,则舍去,即保留的各位数字不变。

**例 1** 将 12.1498 修约到一位小数,得 12.1。

**例 2** 将 12.1498 修约成两位有效位数,得 12。

(2) 拟舍弃数字的最左一位数字大于 5 或虽等于 5 而其后并非全部为 0 的数字时,则进 1,即保留的末位数字加 1。

**例 1** 将 1268 修约到“百”位数,得  $13 \times 10^2$  (特定时可写为 1300)。

**例 2** 将 1268 修约成三位有效位数,得  $127 \times 10$  (特定时可写为 1270)。

**例 3** 将 10.502 修约到个位数,得 11。

注:本标准示例中,“特定时”的涵义指修约间隔或有效位数明确时。

(3) 拟舍弃数字的最左一位数字为 5,而右面无数字或皆为 0 时,若所保留的末位数字为奇数(1,3,5,7,9)则进 1,为偶数(2,4,6,8,0)则舍弃。

**例 1** 修约间隔为 0.1(或  $10^{-1}$ )。

拟修约数值	修约值
1.050	1.0
0.350	0.4

**例 2** 修约间隔为 1000(或  $10^3$ )。

拟修约数值	修约值
2500	$2 \times 10^3$ (特定时可写为 2000)
3500	$4 \times 10^3$ (特定时可写为 4000)

**例 3** 将下列数字修约成两位有效位数。

拟修约数值	修约值
0.0325	0.032
32500	$32 \times 10^3$ (特定时可写为 32000)

(4) 负数修约时,先将它的绝对值按上述(1)~(3)规定进行修约,然后在修约值前面加上负号。

**例 1** 将下列数字修约到“十”数位。

拟修约数值	修约值
-355	$-36 \times 10$ (特定时可写为 -360)
-325	$-32 \times 10$ (特定时可写为 -320)

**例 2** 将下列数字修约成两位有效位数。

拟修约数值	修约值
-365	$-36 \times 10$ (特定时可写为 -360)
-0.0365	-0.036

### 3. 不得连续修约

(1) 拟修约数字应在确定修约位数后一次修约获得结果,而不得多次按规则 2 连续修约。

例如:修约 15.4546,修约间隔为 1。

正确的做法:

15.4546  $\rightarrow$  15

不正确的做法:

15.4546  $\rightarrow$  15.455  $\rightarrow$  15.46  $\rightarrow$  15.5  $\rightarrow$  16

(2) 在具体实施中,有时测试与计算部门先将获得数值按指定的修约位数多一位或几位报出,而后由其他部门判定。为避免产生连续修约的错误,应按下述步骤进行。

① 报出数值最右的非零数字为 5 时,应在数值后面加“(+)”或“(−)”或不加符号,以分别表明已进行过舍、进或未舍未进。

例如:16.50(+)表示实际值大于 16.50,经修约舍弃成为 16.50;16.50(−)表示实际值小于 16.50,经修约进 1 成为 16.50。

② 如果判定报出值需要进行修约,当拟舍弃数字的最左一位数字为 5 而后面无数字或皆为 0 时,数值后面有(+)号者进 1,数值后面有(−)号者舍去,其他仍按规则 2 进行。

例如:将下列数字修约到个位数后进行判定(报出值多留一位到一位小数)。

实测值	报出值	修约值
15.4546	15.5(−)	15
16.5203	16.5(+)	17
17.5000	17.5	18
-15.4546	-15.5(−)	-15

### 4. 0.5 单位修约与 0.2 单位修约

必要时,可采用 0.5 单位修约和 0.2 单位修约。

(1) 0.5 单位修约。

将拟修约数值乘以 2,按指定数位依规则 2 修约,所得数值再除以 2。

例如:将下列数字修约到个位数的 0.5 单位(或修约间隔为 0.5)。

拟修约数值	乘 2	2A 修约值	A 修约值
(A)	(2A)	(修约间隔为 1)	(修约间隔为 0.5)
60.25	120.50	120	60.0

60.38	120.76	121	60.5
-60.75	-121.50	-122	-61.0

(2) 0.2 单位修约。

将拟修约数值乘以 5,按指定数位依规则 2 修约,所得数值再除以 5。

例如:将下列数字修约到“百”数位的 0.2 单位(或修约间隔为 20)。

拟修约数值	乘 5	5A 修约值	A 修约值
(A)	(5A)	(修约间隔为 100)	(修约间隔为 20)
830	4150	4200	840
842	4210	4200	840
-930	-4650	-4600	-920

注:术语解释

### 1. 修约间隔

修约间隔是确定修约保留位数的一种方式。修约间隔的数值一经确定,修约值即为该数值的整数倍。

**例 1** 如指定修约间隔为 0.1,修约值即应在 0.1 的整数倍中选取,相当于将数值修约到一位小数。

**例 2** 如指定修约间隔为 100,修约值即应在 100 的整数倍中选取,相当于将数值修约到“百”数位。

### 2. 有效位数

对没有小数位且以若干个零结尾的数值,从非零数字最左一位向右数得到的位数减去无效零(即仅为定位用的零)的个数,为有效位数;对其他十进位数值,从非零数字最左一位向右数而得到的位数也是有效位数。

**例 1** 35000 若有两个无效零,则为三位有效位数,应写为  $350 \times 10^2$ ;若有三个无效零,则为两位有效位数,应写为  $35 \times 10^3$ 。

**例 2** 3.2,0.32,0.032,0.0032 均为两位有效位数;0.0320 为三位有效位数。

**例 3** 12.490 为五位有效位数;10.00 为四位有效位数。

### 3. 0.5 单位修约(半个单位修约)

指修约间隔为指定数位的 0.5 单位,即修约到指定数位的 0.5 单位。

例如,将 60.28 修约到个位数的 0.5 单位,得 60.5。

### 4. 0.2 单位修约

指修约间隔为指定数位的 0.2 单位,即修约到指定数位的 0.2 单位。

例如,将 832 修约到“百”数位的 0.2 单位,得 840。

## (三) 记数规则

1. 记录测量数据时,只保留一位可疑(不确定)数字。

当用合格的计量器具称量物质或量取溶液时,有效数字可以记录到其最小分度值,最多保留一位不确定数字。

例如:用最小分度值为 0.1 毫克的分析天平称量物质时,有效数字可以记录到小数点后第 4 位;用有分度标记的吸管或滴定管量取溶液时,读数的有效位数可达其最小分度后一位,保留一位不确定数字。

2. 表示精密度通常只取一位有效数字。测定次数很多时,方可取两位有效数字,且最多只取两位。

3. 在数值计算中,当有效数字位数确定之后,其余数字应按修约规则一律舍去。

4. 在数值计算中,某些倍数、分数,不连续物理量的数目,以及不经测量而完全根据理论计算或定义得到的数值,其有效数字的位数可视为无限。这类数值在计算中需要几位就可以写几位。

例如:数学中的常数  $\pi, e$ ; 三角形面积公式  $S = (1/2)ah$  中的  $1/2$ ; 1 米 = 100 厘米中的 100; 测定的次数  $n$ 、方差和的自由度  $f$ ;  $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  中的 2、4、3、9、2; 以及  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  的氧化还原当量  $= (1/6)\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  摩尔质量中的  $1/6$  等。

5. 测量结果的有效数字所能达到的数位不能低于方法检出限的有效数字所能达到的数位。

#### (四) 近似计算规则

##### 1. 加法和减法

几个近似值相加减时,其和或差的有效数字决定于绝对误差最大的数值,即最后结果的有效数字自左起不超过参加计算的近似值中第一个出现的可疑数字。如在小数的加减计算中,结果所保留的小数点后的位数与各近似值中小数点后位数最少者相同。在实际运算过程中,保留的位数比各数值中小数点后位数最少者多留一位小数,而计算结果则按数值修约规则处理。

例如:

$$\begin{aligned} & 508.4 - 438.68 + 13.046 - 6.0548 \\ & \cong 508.4 - 438.68 + 13.05 - 6.05 = 76.72 \end{aligned}$$

最后计算结果只保留一位小数,为 76.7。

当两个很接近的近似数值相减时,其差的有效数字位数会有很多损失。所以,如有可能,应把计算程序组织好,尽量避免之。

##### 2. 乘法和除法

近似值相乘除时,所得积或商的有效数字位数决定于相对误差最大的近似值,即最后结果的有效数字位数要与各近似值中有效数字位数最少者相同。在实际运算中,先将各近似值修约至比有效数字位数最少者多保留一位有效数字,再将计算结果按上述规则处理。

例如:

$$\begin{aligned} & 0.0676 \times 70.19 \times 6.50237 \\ & \cong 0.0676 \times 70.19 \times 6.502 \\ & = 30.850975688 \end{aligned}$$

最后的计算结果用三位有效数字表示为 30.9。

在当前普遍使用手持计算器的情况下,为减少计算误差,可在运算过程中适当保留较多的数字,对中间结果不做修约,只将最终结果修约到所需位数。

对于第一位是 8 或 9 的近似值,在乘除计算中有效数字的位数可多计一位。

例如:

$$\begin{aligned} 0.983 & \text{ 可视为四位有效数字} \\ 80.44 & \text{ 可视为五位有效数字} \end{aligned}$$

##### 3. 乘方和开方

近似值乘方或开方时,原近似值有几位有效数字,计算结果就可以保留几位有效数字。

例如:

$$6.54^2 = 42.7716$$

保留三位有效数字则为 42.8。

$$\sqrt{7.39} \cong 2.718455444 \dots$$

保留三位有效数字则为 2.72。

##### 4. 对数和反对数

在近似值的对数计算中,所取对数的小数点后的位数(不包括首数)应与真数的有效数字位数相同。举例如下。

**例 1** 求  $[\text{H}^+]$  为  $7.98 \times 10^{-2} \text{M}$  溶液的 pH 值。

$$[H^+] = 7.98 \times 10^{-2} M$$

$$pH = -\lg[H^+] = -\lg(7.98 \times 10^{-2})$$

$$\cong 1.098$$

例2 求 pH 为 3.20 溶液的  $[H^+]$ 。

$$pH = -\lg[H^+] = 3.20$$

$$[H^+] = 6.3 \times 10^{-4} M$$

### 5. 平均值

求四个或四个以上准确度接近的近似值的平均值时,其有效数字可增加一位。

例:求下列近似值的平均值  $\bar{x}$ : 3.77, 3.70, 3.79, 3.80, 3.72。

$$\bar{x} = (1/5)(3.77 + 3.70 + 3.79 + 3.80 + 3.72)$$

$$= 3.756$$

### 6. 差方和、方差和标准偏差

差方和  $S$ 、方差  $s^2$  和标准偏差  $s$  由下式定义和计算:

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

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

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

但为了减少计算误差,建议不采用上式而由下式计算  $S$ 、 $s^2$  和  $s$ :

$$S = \sum_{i=1}^n x_i^2 - \frac{1}{n} \left( \sum_{i=1}^n x_i \right)^2$$

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

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

在运算过程中对中间结果不作修约,只将最后结果修约到要求的位数。

## 二、正态样本异常值的判断和处理

异常值(或异常观测值)指样本中的个别值,其数值明显偏离它(或它们)所属样本的其余观测值。

异常值可能是总体固有的随机变异性的极端表现,这种异常值和样本中其余观测值属于同一总体。

异常值也可能是由于实验条件和实验方法的偶然偏离所产生的后果,或产生于观测、计算、记录中的失误。这种异常值和样本中其余观测值不属于同一总体。

在所考查样本的各观测值中,除个别异常值外,其余大部分观测值(样本主体)应来自同一正态总体或近似正态总体。关于样本来自正态总体或近似正态总体的判断,可根据物理上的、技术上的知识,也可通过与考查对象有同样性质的以往数据,进行正态性检验。

异常值可能是单个,也可能是多个。判断单个异常值时,根据实际情况,选定适宜的异常值检验规则;指定检出异常值的统计检验的显著性水平  $\alpha$ (亦称检出水平);根据  $\alpha$  和观测值个数 ( $n$ ),确定统计量的临界值。将各观测值代入检验规则中给出的统计量,所得值若超过临界值,

则判断事先确定待查的极端观测值为异常值,否则就判断为“没有异常值”。

检出水平  $\alpha$  的适宜取值是 5%、1% (或 10%)。

判断多个异常值所用的方法是重复使用同一种判断单个异常值的检验规则。首先检验全体观测值中的极端观测值,若不能检出异常值,则整个检验停止;若检出一个异常值,就再用相同的检出水平和相同的规则,对余下的观测值继续进行检验……,直到不能检出异常值,或检出的异常值个数超过上限(占样本观测值个数的较小比例)为止。

对检出的异常值应尽可能寻找产生异常值的技术上和(或)物理上的原因,作为处理的依据。下述三种规则可按实际情况选用其中之一。

(1) 对检出的异常值若无技术上、物理上的充分理由足以说明其异常的理由,则不得剔除或修正。

(2) 异常值中除有技术上、物理上的充分理由说明其异常之外,表现为统计上高度异常的,也允许剔除或修正,其意义是:

指定为判断异常值是否高度异常的统计检验的显著性水平  $\alpha^*$  (亦称剔除水平),其值小于检出水平  $\alpha$ ;

对检出的异常值,按规定以剔除水平  $\alpha^*$  代替检出水平  $\alpha$  进行检验,若在剔除水平下此检验是显著的,则判此异常值表现高度异常。

在重复使用同一检验规则时,每次检出异常值后都要再检验它在剔除水平下是否高度异常。若某次检验中检出的异常值为高度异常,则这个异常值及在它前面检出的异常值都可被剔除或进行修正。

剔除水平一般采用 1% 或更小,而不宜采用大于 5% 的值。在选用剔除水平的情况下,检出水平可取 5% 或更大些。

(3) 检出的异常值都可被剔除或进行修正。

上述规则的选用应根据实际问题的性质、权衡寻找产生异常值原因的代价、正确判断异常值的得益和错误剔除正常值的风险而定。

判断异常值有多种检验法,在已知标准差情形下使用奈尔(Nair)法。在一般情况下,标准差事先并不知道,而要由测试数据本身获得,并用以检验该组观测值中是否存在异常值。在未知标准差情况下判断异常值,通常采用 Grubbs 检验法、Dixon 检验法和偏度-峰度检验法。

### (一) Grubbs 检验法

Grubbs 检验法可用于检验多组(组数  $l$ ) 测量值均值的一致性和剔除多组测量值均值中的异常值,亦可用于检验一组测量值(个数  $n$ ) 的一致性和剔除一组测量值中的异常值。检出的异常值个数不超过 1。

#### 1. 单侧情形的检验法

(1) 将观测值按大小顺序排列,  $x_1, \dots, x_n$ , 其中最大值为  $x_n$ , 最小值为  $x_1$ 。

(2) 计算样本均值  $\bar{x}$  和样本标准差  $s$ , 即  $\bar{x} = (x_1 + \dots + x_n)/n$ ,  $s = \sqrt{\frac{1}{n-1}(\sum_{i=1}^n x_i^2 - n\bar{x}^2)}$

(3) 计算统计量  $G_n$ 。

$$G_n = (x_n - \bar{x})/s$$

(4) 确定检出水平  $\alpha$ , 由表 11-1 查出对应  $n, \alpha$  的临界值  $G_{1-\alpha(n)}$ 。

(5) 当  $G_n > G_{1-\alpha(n)}$ , 判断最大值  $x_n$  为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。

(6) 在给出剔除水平  $\alpha^*$  的情况下, 由表 11-1 查出对应  $n, \alpha^*$  的临界值  $G_{1-\alpha^*(n)}$ 。

当  $G_n > G_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断  $x_n$  为高度异常值; 否则, 判断“没有高度异常的异常值”。  
对最小观测值的检验, 使用统计量  $G'_n$ 。

$$G'_n = (\bar{x} - x_1) / s$$

其余规则相同。

2. 双侧情形的检验法

(1) 计算  $G_n$  和  $G'_n$  的值。

(2) 确定检出水平  $\alpha$ , 由表 11-1 查出对应  $n, \alpha/2$  的临界值  $G_{1-\alpha/2(n)}$ 。

(3) 当  $G_n > G'_n$  且  $G_n > G_{1-\alpha/2(n)}$ , 判断  $x_n$  为异常值; 当  $G'_n > G_n$ , 且  $G'_n > G_{1-\alpha/2(n)}$ , 判断  $x_1$  为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。

(4) 在给出剔除水平  $\alpha^*$  的情况下, 由表 11-1 查出对应  $n, \alpha^*/2$  的临界值  $G_{1-\alpha^*/2(n)}$ 。

当  $G_n > G'_n$ , 且  $G_n > G_{1-\alpha^*/2(n)}$ , 判断  $x_n$  为高度异常值; 当  $G'_n > G_n$ , 且  $G'_n > G_{\alpha^*/2(n)}$ , 判断  $x_1$  为高度异常值; 否则, 判断“没有高度异常的异常值”。

例 对同一样品作 10 次平行测定, 获得数据分别为 4.41、4.49、4.50、4.51、4.64、4.75、4.81、4.95、5.01、5.39。检验最大值是否异常值。取检出水平  $\alpha=5\%$  (最大值为 5.39)。

计算:

$$\bar{x} = 4.746 \quad s = 0.305 \quad n = 10$$

$$G_{10} = (x_{10} - \bar{x}) / s = (5.39 - 4.746) / 0.305 = 2.111$$

当  $n=10$  时,  $G_{0.95(10)} = 2.176$

因  $G_{10} < G_{0.95(10)}$ , 故判断  $x_{10} = 5.39$  为正常值。

表 11-1 Grubbs 检验临界值 G 表

l 或 n	显著性水平 $\alpha$				l 或 n	显著性水平 $\alpha$			
	0.05	0.025	0.01	0.005		0.05	0.025	0.01	0.005
3	1.153	1.155	1.155	1.155	18	2.504	2.651	2.821	2.932
4	1.463	1.481	1.492	1.496	19	2.532	2.681	2.854	2.968
5	1.672	1.715	1.749	1.764	20	2.557	2.709	2.884	3.001
					21	2.580	2.733	2.912	3.301
6	1.822	1.887	1.944	1.973	22	2.603	2.758	2.939	3.060
7	1.938	2.020	2.097	2.139					
8	2.032	2.126	2.221	2.274	23	2.624	2.781	2.963	3.087
9	2.110	2.215	2.323	2.387	24	2.644	2.802	2.987	3.112
10	2.176	2.290	2.410	2.482	25	2.663	2.822	3.009	3.135
					26	2.681	2.841	3.029	3.157
11	2.234	2.355	2.485	2.564	27	2.698	2.859	3.049	3.178
12	2.285	2.412	2.550	2.636					
13	2.331	2.462	2.607	2.699	28	2.714	2.876	3.068	3.199
14	2.371	2.507	2.659	2.755	29	2.730	2.893	3.085	3.218
15	2.409	2.549	2.705	2.806	30	2.745	2.908	3.103	3.236
16	2.443	2.585	2.747	2.852					
17	2.475	2.620	2.785	2.894					



续表

l 或 n	显著性水平 $\alpha$				l 或 n	显著性水平 $\alpha$			
	0.05	0.025	0.01	0.005		0.05	0.025	0.01	0.005
31	2.759	2.924	3.119	3.253	43	2.896	3.067	3.271	3.415
32	2.773	2.938	3.135	3.270	44	2.905	3.075	3.282	3.425
33	2.786	2.952	3.150	3.286	45	2.914	3.085	3.292	3.435
					46	2.923	3.094	3.302	3.445
34	2.799	2.965	3.164	3.301	47	2.931	3.103	3.310	3.455
35	2.811	2.979	3.178	3.316					
36	3.823	2.991	3.191	3.330	48	2.940	3.111	3.319	3.464
37	2.835	3.003	3.204	3.343	49	2.948	3.120	3.329	3.474
38	2.846	3.014	3.216	3.356	50	2.956	3.128	3.336	3.483
					60	3.025	3.199	3.411	3.560
39	2.857	3.025	3.228	3.369	70	3.082	3.257	3.471	3.622
40	2.866	3.036	3.240	3.381	80	3.130	3.305	3.521	3.673
41	2.877	3.046	3.251	3.393	90	3.171	3.347	3.563	3.716
42	2.887	3.057	3.261	3.404	100	3.207	3.383	3.600	3.754

(二) Dixon 检验法

Dixon 检验法用于一组观测值的一致性检验和剔除一组观测值中的异常值,适用于检出一个或多个异常值。

1. 单侧情形的检验法

(1) 按大小顺序排列观测值  $x_1 \leq x_2 \leq \dots \leq x_n$ , 计算统计量。

表 11-2 Dixon 检验统计量 D 计算公式

样本大小	检验高端异常值	检验低端异常值
$n: 3 \sim 7$	$D = r_{10} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_1}$	$D' = r'_{10} = \frac{x_2 - x_1}{x_n - x_1}$
$n: 8 \sim 10$	$D = r_{11} = \frac{x_n - x_{n-1}}{x_n - x_2}$	$D' = r'_{11} = \frac{x_2 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$
$n: 11 \sim 13$	$D = r_{21} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_2}$	$D' = r'_{21} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-1} - x_1}$
$n: 14 \sim 30$	$D = r_{22} = \frac{x_n - x_{n-2}}{x_n - x_3}$	$D' = r'_{22} = \frac{x_3 - x_1}{x_{n-2} - x_1}$

(2) 确定检出水平  $\alpha$ , 由表 11-3 查出对应  $n, \alpha$  的临界值  $D_{1-\alpha(n)}$ 。

(3) 检验高端值时, 当  $D > D_{1-\alpha(n)}$ , 判断  $x_n$  为异常值; 检验低端值时, 当  $D' > D_{1-\alpha(n)}$ , 判断  $x_1$  为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。

(4) 在给出剔除水平  $\alpha^*$  的情况下, 由表 11-3 查出对应  $n, \alpha^*$  的临界值  $D_{1-\alpha^*(n)}$ 。

检验高端值时,当  $D > D_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断  $x_n$  为高度异常值; 检验低端值时,当  $D' > D_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断  $x_1$  为高度异常值。否则,判断“没有高度异常的异常值”。

2. 双侧情形的检验法

(1) 与单侧情形的检验法中计算统计量相同,计算  $D$  与  $D'$  值。

(2) 确定检出水平  $\alpha$ , 由表 11-4 查出对应  $n, \alpha$  的临界值  $\tilde{D}_{1-\alpha(n)}$ 。

(3) 当  $D > D', D > \tilde{D}_{1-\alpha(n)}$ , 判断  $x_n$  为异常值; 当  $D' > D, D' > \tilde{D}_{1-\alpha(n)}$ , 判断  $x_1$  为异常值。否则,判断“没有异常值”。

(4) 在给出剔除水平  $\alpha^*$  的情况下,由表 11-4 查出对应  $n, \alpha^*$  的临界值  $\tilde{D}_{1-\alpha^*(n)}$ 。

当  $D > D', D > \tilde{D}_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断  $x_n$  为高度异常值; 当  $D' > D, D' > \tilde{D}_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断  $x_1$  为高度异常值; 否则,判断“没有高度异常的异常值”。

表 11-3 单侧 Dixon 检验法的临界值  $D$  表

$n$	统计量	90%	95%	99%	99.5%
3		0.886	0.941	0.988	0.994
4		0.679	0.765	0.889	0.926
5	$D=r_{10}=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_1}$ 或 $D'=r'_{10}=\frac{x_2-x_1}{x_n-x_1}$	0.557	0.642	0.780	0.821
6		0.482	0.560	0.698	0.740
7		0.434	0.507	0.637	0.680
8		0.479	0.554	0.683	0.725
9	$D=r_{11}=\frac{x_n-x_{n-1}}{x_n-x_2}$ 或 $D'=r'_{11}=\frac{x_2-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	0.441	0.512	0.635	0.677
10		0.409	0.477	0.597	0.639
11		0.517	0.576	0.679	0.713
12	$D=r_{21}=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_2}$ 或 $D'=r'_{21}=\frac{x_3-x_1}{x_{n-1}-x_1}$	0.490	0.546	0.642	0.675
13		0.467	0.521	0.615	0.649
14		0.492	0.546	0.641	0.674
15		0.472	0.525	0.616	0.647
16		0.454	0.507	0.595	0.624
17		0.438	0.490	0.577	0.605
18		0.424	0.475	0.561	0.589
19		0.412	0.462	0.547	0.575
20		0.401	0.450	0.535	0.562
21		0.391	0.440	0.524	0.551
22	$D=r_{22}=\frac{x_n-x_{n-2}}{x_n-x_3}$ 或 $D'=r'_{22}=\frac{x_3-x_1}{x_{n-2}-x_1}$	0.382	0.430	0.514	0.541
23		0.374	0.421	0.505	0.532
24		0.367	0.413	0.497	0.524
25		0.360	0.406	0.489	0.516
26		0.354	0.399	0.486	0.508
27		0.348	0.393	0.475	0.501
28		0.342	0.387	0.469	0.495
29		0.337	0.381	0.463	0.489
30		0.332	0.376	0.457	0.483

表 11-4 双侧 Dixon 检验法的临界值  $\bar{D}$  表

$n$	统计量 $\bar{D}$	95%	99%	$n$	统计量 $\bar{D}$	95%	99%	
3	$r_{10}$ 和 $r'_{10}$ 中较大者	0.970	0.994	17	$r_{22}$ 和 $r'_{22}$ 中较大者	0.529	0.610	
4		0.829	0.926	18		0.514	0.594	
5		0.710	0.821	19		0.501	0.580	
6		0.628	0.740	20		0.489	0.567	
7		0.569	0.680	21		0.478	0.555	
8		$r_{11}$ 和 $r'_{11}$ 中较大者	0.608	0.717		22	0.468	0.544
9			0.564	0.672		23	0.459	0.535
10	0.530		0.635	24		0.451	0.526	
11	$r_{21}$ 和 $r'_{21}$ 中较大者	0.619	0.709	25		0.443	0.517	
12		0.583	0.660	26		0.436	0.510	
13		0.557	0.638	27		0.429	0.502	
14	$r_{22}$ 和 $r'_{22}$ 中较大者	0.586	0.670	28		0.423	0.495	
15		0.565	0.647	29		0.417	0.489	
16		0.546	0.627	30		0.412	0.483	

例 一组测定值按从低到高顺序排列为 14.56、14.90、14.90、14.92、14.95、14.96、15.00、15.00、15.01、15.02，检验低端值 14.65 是否为异常值。

指定  $\alpha=1\%$ 。

单侧情形：

对  $n=10$ ，使用

$$D' = r'_{11} = (x_2 - x_1) / (x_{n-1} - x_1) = (14.90 - 14.65) / (15.01 - 14.65) = 0.694$$

因  $D_{0.99}(10) = 0.597$ ， $D' > D_{0.99}(10)$ ，故判断最小值为异常值。

双侧情形：

对  $n=10$ ，计算  $D' = 0.694$  和  $D$

$$D = r_{11} = (x_n - x_{n-1}) / (x_n - x_2) = (15.02 - 15.01) / (15.02 - 14.90) = 0.01 / 0.12 = 0.083$$

查表 11-4 得  $\bar{D}_{0.99(10)} = 0.635$ 。

因  $D' > D$ ， $D' > \bar{D}_{0.99(10)}$ ，故判断最小值 14.65 为异常值。

当需检出多个异常值时，可以重复使用 Dixon 检验法进行检验。即将剔除第一个异常值后的其余观测值，继续按上述检验规则进行检验。如仍能检出异常值，则继续剔除之。

### (三) 偏度-峰度检验法

在未知标准差情形下判断和处理异常值，检出异常值的个数上限大于 1 时，可采用偏度-峰度检验法。其使用条件是，先考查样本诸观测值，确认其样本主体来自正态总体，而极端值较明显地偏离样本主体。考查使用条件时，可将观测值点于正态概率纸上；当样本主体基本上在一条直线近旁，而其一端或两端的个别点明显向外偏离时，可用偏度-峰度检验法。

#### 1. 单侧情形——偏度检验法

(1) 对观测值  $x_1, x_2, \dots, x_n$ ，计算偏度统计量。

$$b_s = \frac{\sqrt{n} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^3}{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2]^{3/2}} = \frac{\sqrt{n} [\sum_{i=1}^n x_i^3 - 3\bar{x} \sum_{i=1}^n x_i^2 + 2n(\bar{x})^3]}{[\sum_{i=1}^n x_i^2 - n(\bar{x})^2]^{3/2}}$$

(2) 确定检出水平  $\alpha$ , 由表 11-5 查出对应  $n, \alpha$  的临界值  $b'_{1-\alpha(n)}$ 。

(3) 对上侧情形, 当  $b_s > b'_{1-\alpha(n)}$ , 判断最大值  $x_n$  为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。对下侧情形, 当  $-b_s > b'_{1-\alpha(n)}$ , 判断最小值  $x_1$  为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。

(4) 在给出剔除水平  $\alpha^*$  的情况下, 由表 11-5 查出对应  $n, \alpha^*$  的临界值  $b'_{1-\alpha^*(n)}$ 。

对上侧情形, 当  $b_s > b'_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断  $x_n$  为高度异常值; 对下侧情形, 当  $-b_s > b'_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断  $x_1$  为高度异常值; 否则, 判断“没有高度异常的异常值”。

表 11-5 偏度检验法的临界值表

$n$	95%	99%	$n$	95%	99%
8	0.99	1.42	40	0.59	0.87
9	0.97	1.41	45	0.56	0.82
10	0.95	1.39	50	0.53	0.79
12	0.91	1.34	60	0.49	0.72
15	0.85	1.26	70	0.46	0.67
20	0.77	1.15	80	0.43	0.63
25	0.71	1.06	90	0.41	0.60
30	0.66	0.98	100	0.39	0.57
35	0.62	0.92			

2. 双侧情形——峰度检验法

(1) 对观测值  $x_1, x_2, \dots, x_n$ , 计算峰度统计量。

$$b_K = \frac{n \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^4}{[\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2]^2} = \frac{n[\sum_{i=1}^n x_i^4 - 4\bar{x} \sum_{i=1}^n x_i^3 + 6(\bar{x})^2 \sum_{i=1}^n x_i^2 - 3n(\bar{x})^4]}{[\sum_{i=1}^n x_i^2 - n(\bar{x})^2]^2}$$

(2) 确定检出水平  $\alpha$ , 由表 11-6 查出对应  $n, \alpha$  的临界值  $b''_{1-\alpha(n)}$ 。

(3) 当  $b_K > b''_{1-\alpha(n)}$ , 判断离均值  $\bar{x}$  最远的观测值为异常值; 当  $b_K \leq b''_{1-\alpha(n)}$ , 判断“没有异常值”。

(4) 在给出剔除水平  $\alpha^*$  的情况下, 由表 11-6 查出对应  $n, \alpha^*$  的临界值  $b''_{1-\alpha^*(n)}$ 。

当  $b_K > b''_{1-\alpha^*(n)}$ , 判断离均值  $\bar{x}$  最远的观测值为高度异常值, 否则, 判断“没有高度异常的异常值”。

表 11-6 峰度检验法的临界值表

$n$	95%	99%	$n$	95%	99%
8	3.70	4.53	40	4.05	5.02
9	3.86	4.82	45	4.02	4.94
10	3.95	5.00	50	3.99	4.87
12	4.05	5.20	60	3.93	4.73
15	4.13	5.30	70	3.88	4.62
20	4.17	5.38	80	3.84	4.52
25	4.14	5.29	90	3.80	4.45
30	4.11	5.20	100	3.77	4.37
35	4.08	5.11			

**例 (重复使用峰度检验法)**

观测金星垂直半径的 15 个观测数据的残差(单位秒):

-1.40, -0.44, -0.30, -0.24, -0.22, -0.13, -0.05, 0.06, 0.10, 0.18, 0.20, 0.39, 0.48, 0.63, 1.01

判断 -1.40 和 1.01 是否异常。

首先用正态概率纸考查使用条件。植在正态概率纸上的诸点, 样本主体基本在一条直线近旁。当画出适宜的直线后, 样本两端的个别点明显的向外偏离, 参见图 11-1, 故可用偏度-峰度检验法。计算统计量:

$$\begin{aligned} \sum_{i=1}^{15} x_i &= 0.27 & \sum_{i=1}^{15} x_i^2 &= 4.2545 & \sum_{i=1}^{15} x_i^3 &= -1.417671 \end{aligned}$$

$$\sum_{i=1}^{15} x_i^4 = 5.17024805$$

$$\bar{x} = 0.27/15 = 0.018$$

$$b_k = 15[5.17024805 + 4 \times 0.018 \times (-1.417671) + 6 \times (0.018)^2 \times 4.2545 - 45 \times (0.018)^4] / [4.2545 - 15 \times (0.018)^2]^2 = 79.20879579 / 18.05944013 = 4.3860$$

取  $\alpha = 5\%$ , 对应临界值为 4.13, 因  $b_k = 4.3860 > 4.13$ , 故判断离均值 0.018 最远的 -1.40 为异常值。

剔除了 -1.40 之后, 对余下的 14 个值再做峰度检验。计算统计量:

$\sum_{i=1}^{14} x_i$	$\sum_{i=1}^{14} x_i^2$	$\sum_{i=1}^{14} x_i^3$	$\sum_{i=1}^{14} x_i^4$
0.27	4.2545	-1.417671	5.17024805
+1.40	-1.9600	+2.744000	-3.84160000
1.67	2.2945	1.326329	1.32864805

$$\bar{x} = 1.67/14 = 0.1193$$

$$b_k = 14[1.32864805 - 4 \times 0.1193 \times 1.326329 + 6 \times (0.1193)^2 \times 2.2945 - 3 \times 14 \times (0.1193)^4] / [2.2945 - 14 \times (0.1193)^2]^2 = 12.36462926 / 4.39025216 = 2.8164$$

取  $\alpha = 5\%$ ,  $n = 14$ , 对应临界值约为 4.11, 而  $b_k < 4.11$ , 故不能再检出异常值, 只检出 -1.40 为异常值。

**(四) Cochran 最大方差检验法**

Cochran 最大方差检验法用于剔除多组观测值中精密度较差的一组数据, 亦可用于多组观测值的方差一致性检验。

设有  $l$  组观测值, 每组  $n$  次测定的标准偏差分别为  $s_1, s_2, \dots, s_i, \dots, s_l$ 。

1. 将  $l$  个标准偏差按大小顺序排列, 其中最大者记为  $s_l$ 。

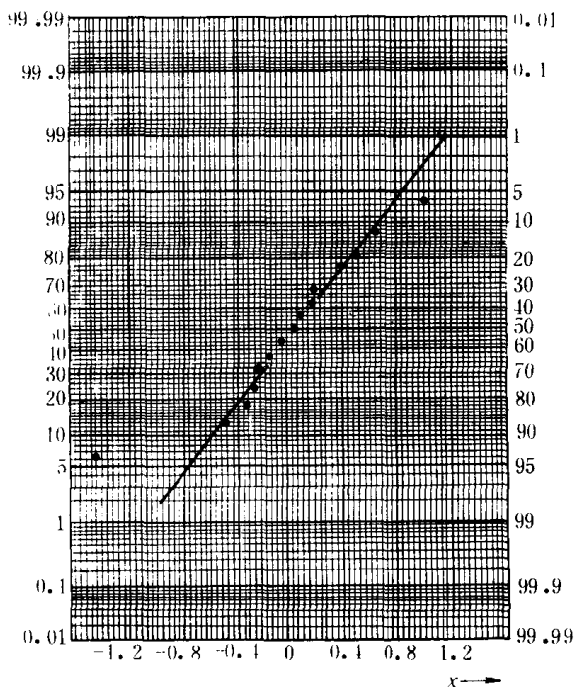


图 11-1 概率纸法正态性检验实例

2. 计算统计量  $C$ 。

$$C = \frac{s_l^2}{\sum_{i=1}^l s_i^2}$$

若  $n=2$ , 每组两次观测值的极差分别为  $R_1, R_2, \dots, R_l, \dots, R_l$ , 亦可按下式计算统计量  $C$ :

$$C = \frac{R_l^2}{\sum_{i=1}^l R_i^2}$$

3. 确定检出水平  $\alpha$ , 由表 11-7 查出对应  $l, n, \alpha$  的临界值  $C_{\alpha(n)}$ 。
4. 若  $C > C_{\alpha(n)}$ , 判断  $s_l$  (或  $R_l$ ) 为异常值; 否则, 判断“没有异常值”。
5. 在给出剔除水平  $\alpha^*$  的情况下, 由表 11-7 查出对应  $l, n, \alpha^*$  的临界值  $C_{\alpha^*(n)}$ 。  
当  $C > C_{\alpha^*(n)}$ , 判断  $s_l$  (或  $R_l$ ) 为高度异常值; 否则, 判断“没有高度异常的异常值”。

表 11-7 Cochran 最大方差检验临界值  $C_\alpha$  表

$l$	$n=2$		$n=3$		$n=4$		$n=5$		$n=6$	
	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$	$\alpha=0.01$	$\alpha=0.05$
2	—	—	0.995	0.975	0.979	0.939	0.959	0.906	0.937	0.877
3	0.993	0.967	0.942	0.871	0.883	0.798	0.834	0.746	0.793	0.707
4	0.968	0.906	0.864	0.768	0.781	0.684	0.721	0.629	0.676	0.590
5	0.928	0.841	0.788	0.684	0.696	0.598	0.633	0.544	0.588	0.506
6	0.883	0.781	0.722	0.616	0.626	0.532	0.564	0.480	0.520	0.445
7	0.838	0.727	0.664	0.561	0.568	0.480	0.508	0.431	0.466	0.397
8	0.794	0.680	0.615	0.516	0.521	0.438	0.463	0.391	0.423	0.360
9	0.754	0.638	0.573	0.478	0.481	0.403	0.425	0.358	0.387	0.329
10	0.718	0.602	0.536	0.445	0.447	0.373	0.393	0.331	0.357	0.303
11	0.684	0.570	0.504	0.417	0.418	0.348	0.366	0.308	0.332	0.281
12	0.653	0.541	0.475	0.392	0.392	0.326	0.343	0.288	0.310	0.262
13	0.624	0.515	0.450	0.371	0.369	0.307	0.322	0.271	0.291	0.246
14	0.599	0.492	0.427	0.352	0.349	0.291	0.304	0.255	0.274	0.232
15	0.575	0.471	0.407	0.335	0.332	0.276	0.288	0.242	0.259	0.220
16	0.553	0.452	0.388	0.319	0.316	0.262	0.274	0.230	0.246	0.208
17	0.532	0.434	0.372	0.305	0.301	0.250	0.261	0.219	0.234	0.198
18	0.514	0.418	0.356	0.293	0.288	0.240	0.249	0.209	0.223	0.189
19	0.496	0.403	0.343	0.281	0.276	0.230	0.238	0.200	0.214	0.181
20	0.480	0.389	0.330	0.270	0.265	0.220	0.229	0.192	0.205	0.174
21	0.465	0.377	0.318	0.261	0.255	0.212	0.220	0.185	0.197	0.167
22	0.450	0.365	0.307	0.252	0.246	0.204	0.212	0.178	0.189	0.160
23	0.437	0.354	0.297	0.243	0.238	0.197	0.204	0.172	0.182	0.155
24	0.425	0.343	0.287	0.235	0.230	0.191	0.197	0.166	0.176	0.149
25	0.413	0.334	0.278	0.228	0.222	0.185	0.190	0.160	0.170	0.144
26	0.402	0.325	0.270	0.221	0.215	0.179	0.184	0.155	0.164	0.140
27	0.391	0.316	0.262	0.215	0.209	0.173	0.179	0.150	0.159	0.135
28	0.382	0.308	0.255	0.209	0.202	0.168	0.173	0.146	0.154	0.131
29	0.372	0.300	0.248	0.203	0.196	0.164	0.168	0.142	0.150	0.127

续表

l	n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	a=0.01	a=0.05	a=0.01	a=0.05	a=0.01	a=0.05	a=0.01	a=0.05	a=0.01	a=0.05
30	0.363	0.293	0.241	0.198	0.191	0.159	0.164	0.138	0.145	0.124
31	0.355	0.286	0.235	0.193	0.186	0.155	0.159	0.134	0.141	0.120
32	0.347	0.280	0.229	0.188	0.181	0.151	0.155	0.131	0.138	0.117
33	0.339	0.273	0.224	0.184	0.177	0.147	0.151	0.127	0.134	0.114
34	0.332	0.267	0.218	0.179	0.172	0.144	0.147	0.124	0.131	0.111
35	0.325	0.262	0.213	0.175	0.168	0.140	0.144	0.121	0.127	0.108
36	0.318	0.256	0.208	0.172	0.165	0.137	0.140	0.118	0.124	0.106
37	0.312	0.251	0.204	0.168	0.161	0.134	0.137	0.116	0.121	0.103
38	0.306	0.246	0.200	0.164	0.157	0.131	0.134	0.113	0.119	0.101
39	0.300	0.242	0.196	0.161	0.154	0.129	0.131	0.111	0.116	0.099
40	0.294	0.237	0.192	0.158	0.151	0.126	0.128	0.108	0.114	0.097

表 11-8 Cochran 最大方差检验临界值  $C_{0.05}$  表

l \ n	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	2	0.9985	0.9750	0.9392	0.9057	0.8772	0.8534	0.8332	0.8159
3	0.9669	0.8709	0.7977	0.7457	0.7079	0.6770	0.6531	0.6333	0.6167
4	0.9065	0.7679	0.6839	0.6287	0.5894	0.5598	0.5365	0.5175	0.5018
5	0.8413	0.6838	0.5981	0.5440	0.5063	0.4783	0.4564	0.4387	0.4241
6	0.7807	0.6161	0.5321	0.4803	0.4447	0.4184	0.3980	0.3817	0.3682
7	0.7270	0.5612	0.4800	0.4307	0.3972	0.3725	0.3535	0.3383	0.3289
8	0.6798	0.5157	0.4377	0.3910	0.3594	0.3362	0.3185	0.3043	0.2927
9	0.6385	0.4775	0.4027	0.3584	0.3285	0.3067	0.2901	0.2768	0.2659
10	0.6020	0.4450	0.3733	0.3311	0.3028	0.2822	0.2665	0.2540	0.2438
11	0.5697	0.4169	0.3482	0.3079	0.2810	0.2616	0.2467	0.2349	0.2253
12	0.5410	0.3924	0.3264	0.2880	0.2624	0.2439	0.2298	0.2187	0.2095
13	0.5152	0.3708	0.3074	0.2706	0.2462	0.2286	0.2152	0.2046	0.1959
14	0.4919	0.3517	0.2906	0.2554	0.2320	0.2152	0.2024	0.1923	0.1841
15	0.4709	0.3346	0.2757	0.2418	0.2194	0.2033	0.1911	0.1815	0.1736

例 6 个实验室分析同一样品,各实验室 5 次测定值的标准偏差分别为 0.84、1.30、1.48、1.67、1.79、2.17。检验 2.17 是否为异常值。

$$C = s_l^2 / \sum_{i=1}^5 s_i^2 = \frac{(2.17)^2}{(0.84)^2 + (1.30)^2 + \dots + (2.17)^2} = \frac{4.7089}{15.2879} = 0.308$$

取检出水平  $\alpha=5\%$ ,  $l=6, n=5$ , 由表 11-8 查得  $C_{0.05(6,5)}=0.480$ , 因  $C < C_{0.05(6,5)}$ , 故  $(2.17)^2$  为正常方差。

(五)小结

判断和处理异常值的各种方法适用于不同情况、不同要求,在选择时应注意下述几点。

1. 由不同目的所致的不同考虑

(1) 以识别为目的时,主要是找出异常值。选择判断异常值的主要标准在于判断准确性,要根据所判断错误带来的风险不同,选择适宜的规则。

(2) 当主要目的在于估计总体的某个参数,确定异常值是否计入样本,以估准参数;或在于判断总体是否符合所考查的要求,以确定异常值是否计入样本,使判断结果尽量准确时,要判断异常值就应把判断和处理异常值的方法和进一步作估计或检验的准确性统一起来考虑。如使用 Grubbs 检验法作估计,实际是一种新估计量。

$$\begin{aligned} \hat{\mu} &= (x_1 + \cdots + x_n) / n && \text{当 } G_n \leq G_{1-\alpha^*}(n) \\ &= (x_1 + \cdots + x_{n-1}) / (n-1) && \text{当 } G_n > G_{1-\alpha^*}(n) \end{aligned}$$

有时也可以不经过判断异常值的步骤,而采用稳健估计和稳健检验的办法(如舍去最高值和最低值,将余下的观测值作算术平均以估计  $\mu$ ),并不需要追查舍去的是否为异常值,而这种估计也很好地预防了异常值的影响。

### 2. 应用标准差的准确信息

判断异常值(或判断其高度异常)的统计量都以标准差或其估计量为尺度。因此,要尽可能地利用已获得的标准差的信息。

标准差为已知时,判断准确性好,它适用于正常稳定的实验、测试数据。

当有多个样本时可验证它们的标准差相等,从而把各个样本的标准差估计量合并起来,作为共同的标准差的估计。它对于单独一个样本而言,就存在对标准差的独立估计。它适用于可认为有其他样本的标准差能代表本批样本的标准差,如方差分析中判断实验室间实验中异常值的方法。

若无其他数据可利用,或不知其他样本的标准差能否代表本批样本,则使用本批样本来估计标准差。

### 3. 对各种检验法的选择

在至多只有一个异常值时,以 Grubbs 检验法为最好, Dixon 检验法与 Grubbs 检验法相差无几。

在出现多个异常值时,重复使用同一检验法可能犯判多为少(只检出一部分异常值)的错误,而不易犯判少为多(错判一部分观测值为异常值)的错误。这两类错误的概率以重复使用偏度-峰度检验法为小,但计算相对复杂得多。用 Dixon 检验法的效果次之,而重复使用 Grubbs 检验法则效果较差。

偏度-峰度检验法又是正态性检验的优良检验法,不来自正态分布的样本都可能被它拒绝。但这不只是正态样本主体加异常值的模型,所以使用偏度-峰度检验法时,更满足规定的使用条件。如在正态概率纸上,若样本主体不是基本在一条直线的近旁,而两端的值相对于这条直线而言不是向外偏离而是向内偏离,采用偏度-峰度检验法就可能把一部分观测值误判为异常值。

### 4. 重视检出的异常值给出的信息

经一段时间后,考查检出的异常值的全体,往往能明显地发现其物理原因和系统倾向,如异常值出自某个测试者为多,说明该分析者的操作有系统偏差原因。

若各个样本中经常出现异常值,又常不能明确其原因,则应怀疑分布的正态性假设。此时可更细致地确定统计分布并选择适宜的统计量形式。

## 第二节 测量结果的统计检验

### 一、有关的名词解释

#### (一)总体和个体

某项研究对象的全体称为总体,其中的一个单位称为个体。例如,研究某稳定均匀样品在一定条件下的测定值时,其测定值的全体就是一个总体,而每个测定值都是一个个体。当研究



的对象改变时,总体和个体也随之改变。

**(二) 样本和样本容量**

总体的一部分称为样本。例如,某稳定均匀样品在一定条件下的 11 次测定值,就是从该条件下的测定值总体中抽取的样本。样本中所含个体的数目(如上例为 11),称为样本容量。

数理统计方法就是应用概率论的结果,是通过样本了解和判断总体的统计特性的科学方法。

**(三) 统计量**

样本的函数称为统计量。在数理统计中常用的统计量有样本的均值  $\bar{x}$ 、方差  $s^2$ 、标准偏差  $s$  和相对标准偏差  $RSD$ 、极差  $R$  等。

**(四) 正态分布**

相同条件下重复实验的结果和测量中的随机误差,均遵从正态分布。正态分布曲线由正态概率密度函数  $\varphi(x)$  给出,如图 11-2 所示。

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

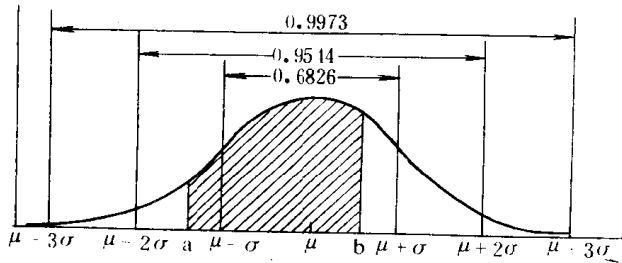


图 11-2 正态分布曲线

式中,  $x$  是由该分布中抽取的随机样本值;  $\mu$  是曲线最高的横坐标,称为正态分布的总体均值;曲线对  $\mu$  对称;  $\sigma$  的大小反映数据的分散程度,称为正态分布的总体标准偏差。  $\sigma$  越大,数据越分散,正态分布曲线越平宽;  $\sigma$  越小,数据越集中,正态分布曲线越陡狭。

如图 11-3。因此,有了均值  $\mu$  和标准偏差  $\sigma$ ,即可将正态分布曲线确定出来。

均值为  $\mu$ 、标准偏差为  $\sigma$  的正态分布记为  $N(\mu, \sigma^2)$ 。 $N(0, 1)$  称为标准正态分布。

对任何正态分布,其样本落入任意区间  $(a, b)$  的概率,记作  $P(a < x < b)$ ,等于直线  $x = a, x = b$ 、横坐标和曲线  $\varphi(x)$  所夹的面积(图 11-2 中阴影部分)。

经计算可知,正态分布的样本落在下列区间内和区间外的概率分别为:

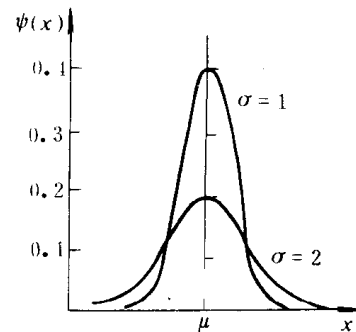


图 11-3 正态分布曲线与  $\sigma$  的关系

区间 $R$	落在 $R$ 内的概率, %	落在 $R$ 外的概率, %	区间 $R$	落在 $R$ 内的概率, %	落在 $R$ 外的概率, %
$\mu \pm 1.000\sigma$	68.26	31.74	$\mu \pm 2.000\sigma$	95.44	4.56
$\mu \pm 1.645\sigma$	90.00	10.00	$\mu \pm 2.576\sigma$	99.00	1.00
$\mu \pm 1.960\sigma$	95.00	5.00	$\mu \pm 3.000\sigma$	99.73	0.27

**(五) 正态分布参数的估计**

知道了某一正态分布的均值和标准偏差,这一正态分布即可完全确定。通过来自正态分布

总体的样本可以估计正态分布的参数  $\mu$  和  $\sigma$ 。

正态分布总体均值  $\mu$  的估计是：

$$\hat{\mu} = \bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

正态分布总体标准偏差的无偏估计是：

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

式中  $\hat{\mu}$  —— 总体均值  $\mu$  的估计量；

$\hat{\sigma}$  —— 总体标准偏差  $\sigma$  的无偏估计量；

$x_i$  —— 来自正态分布总体的样本值 ( $i=1, 2, \dots, n$ )；

$\bar{x}$  —— 样本均值；

$s$  —— 样本标准偏差。

### (六) 统计检验

在实际工作中,对所研究的对象往往是不完全了解,甚至完全不了解。例如,测定值的总体均值是否等于某一真值;某种方法经过改进,其精密度是否有变化;等等。这时,通常可对总体作出一些假设,如假设总体均值等于某已知值,假设两个总体的方差相等,然后利用实际得到的样本值,通过一定的统计方法检验所作假设是否合理,以决定拒绝或不拒绝这些假设。

有关总体的假设称为统计假设。原假设(零假设)是根据检验结果准备予以拒绝或不拒绝的假设,用  $H_0$  表示。备择假设(对立假设)则是与原假设不相容的假设,以  $H_1$  表示。检验统计假设的方法称为统计检验、假设检验或显著性检验。

#### 1. 统计检验步骤

(1) 根据实际需要提出统计假设  $H_0$ 。如假设样本是由该总体中随机抽取,与总体的差别仅由随机误差所致,或假设两组样本属于同一正态总体。

$$\hat{\mu} = \mu, \text{ 或 } \mu_1 = \mu_2$$

(2) 根据统计假设确定一个合适的统计量函数式,然后代入样本值,计算出该统计量的值。

(3) 根据要求,确定为单侧还是双侧检验。

(4) 选定显著性水平  $\alpha$ ,从相应的统计表中查出其临界值。

(5) 比较统计量的计算值与临界值的大小,作出统计推断。

当统计量的计算值 < 临界值时,则根据样本提供的信息,没有理由拒绝原假设,所以只能在显著性水平  $\alpha$  条件下不拒绝原假设  $H_0$ ,即样本与总体或两样本间无显著性差异。

当统计量的计算值 > 临界值时,则否定原假设。当以  $\alpha$  为 0.05,置信水平为  $(1-\alpha)$  时,可以说,有 95% 把握认为存在显著性差异。

#### 2. 进行统计检验时应注意的几个问题

(1) 首先应考虑到被比较的样本的可比性,除了对比的主要因素外,其他能够影响观测指标的所有条件应尽可能相同或基本相同。

(2) 当所比较的均值之差无实际意义时,一般不必进行显著性检验。

(3) 根据资料特点和分析目的,选用相应的显著性检验方法,应注意每种显著性检验方法均有其适用条件,如检验两样本均数的差别应用  $t$  检验时,其条件是两样本的方差不能相差太大。

(4) 根据目的使用双侧检验或单侧检验。在对称分布中,如  $t$  分布,单侧和双侧的关系是,单侧的  $t_{0.025}$  相当于双侧的  $t_{0.05}$ ,故单侧检验比双侧检验更易得出差别显著意义的结论。

(5) 判别结果不能绝对化。例如,在判断差别有显著性时,是按一定的显著性水平  $\alpha$  而接受或拒绝原假设  $H_0$  的,当选用  $\alpha$  为 0.05,而统计量的计算值大于由表中查得的  $\alpha$  为 0.05 时相应的临界值时,我们就拒绝原假设。这就是说,如果原假设成立,仅仅由于随机误差造成如此大的差别的概率很小,并不是说,原假设绝对不能成立。但是  $\alpha$  越小就越有理由拒绝原假设,反之亦然。习惯上把“不拒绝”当成“接受”,而在逻辑上这两者是有差别的。

### (七)显著性水平和置信水平

统计检验中给定的很小的概率  $\alpha$  称为显著性水平,它表示要拒绝一个假设所犯错误的概率有多大。与此相应,  $(1-\alpha)$  称为置信水平,它表示可以有多大的把握去拒绝一个假设。

确定显著性水平  $\alpha$  时应考虑:

1. 对  $H_0$  作出拒绝判断时,  $\alpha$  取得越小,则否定判断的可信程度越高。但若把  $\alpha$  取得过小,反而容易把该否定的不正确假设肯定了;

2. 对  $H_0$  作出肯定判断时,  $\alpha$  取得越大,则反映肯定判断的把握程度越高。但若把  $\alpha$  取得过大,则又可能把该肯定的合理假设拒绝了。

在环境监测中,通常取  $\alpha$  为 0.05、0.01、0.10 等等。

### (八)临界值和临界值表

统计检验中,根据  $H_0$  确定的统计量称为显著性水平  $\alpha$  时的临界值。

随着检验目的的不同,  $H_0$ 、检验方法以及临界值也不同。因此,根据不同的检验目的和检验方法,编制出各种统计检验的临界值表。常用的有:

1. 正态分布的双侧分位数  $\mu_\alpha$  表,简称  $\mu$  表(本章附表 1,298 页);
2.  $\chi^2$  分布的上侧分位数  $\chi^2_\alpha$  表,简称  $\chi^2$  表(本章附表 2,299 页);
3.  $t$  分布的双侧分位数  $t_\alpha$  表,简称  $t$  表(本章附表 3,300 页);
4.  $F$  检验的临界值  $F_\alpha$  表,简称  $F$  表(本章附表 4,301 页);

此外,Grubbs 表(238 页表 11-1)、还有 Dixon 表(239 页表 11-2,240 页表 11-3,241 页表 11-4)、Cochran 表(244 页表 11-7,245 页表 11-8)和相关系数临界值表(291 页表 11-35)等。

### (九)双侧检验和单侧检验

统计检验有两类。通常我们只关心总体均值  $\mu$  是否等于已知值  $\mu_0$  至于二者究竟哪个大,对所研究的问题并不重要。这种情况的假设为  $\mu = \mu_0$ ,备择假设为  $\mu \neq \mu_0$ ,此时即应做双侧检验。有些时候,需要专门研究  $\mu$  是否显著大于(或小于)  $\mu_0$ ,这种情况的假设为  $\mu \leq \mu_0$ (或  $\mu \geq \mu_0$ ),备择假设为  $\mu > \mu_0$ (或  $\mu < \mu_0$ )。此时则应采用单侧检验。

### (十)第 I 类错误与第 II 类错误

当原假设正确,因检验统计量的值落在拒绝域而被拒绝时所犯的误差称为第 I 类错误,即把好结果当作不好的结果舍弃掉,或者说,统计假设属真而我们否定了它,犯了弃真的错误。

当原假设不正确(也即备择假设正确),由于检验统计量的值不属于拒绝域而没有被拒绝时所犯的误差,称为第 II 类错误,即把坏的结果当作好的而接受下来,或者说,统计假设本来不真,而我们接受了它,犯了存伪的错误。

统计推断不可能不承担风险。在样本容量固定的情况下,把显著性水平定为 0.05,就是允许产生 5%第 I 类错误;把显著性水平定为 0.01,就是允许产生 1%第 I 类错误。后者比前者产生第 I 类错误的机率小,但同时却增大了产生第 II 类错误的机会。因而在统计推断中,无论

产生哪一类错误,都会因判断失误而造成损失。为此,选择显著性水平对所研究的事物而言应考虑这两类错误的影响哪个更重要。通常,显著性水平定为 0.05 较为适宜。由于增大样本可以同时减轻第 I 类错误和第 II 类错误,所以应尽可能增大样本量。

### 二、正态性检验

当基于正态性假设进行统计分析时,如果怀疑总体分布的正态性,则应进行正态性检验,即对一批观测值(或对观测值进行函数变换后的数据)或一批随机数,检验其是否来自正态总体。

正态性检验方法通常有偏度检验、峰度检验,以及正态概率纸检验等。

怀疑总体仅在偏度方向上偏离正态分布,且有明确的偏离方向时,应使用偏度检验。

怀疑总体仅在峰度方向上偏离正态分布,且有明确的偏离方向时,应选用峰度检验。

怀疑总体在偏度和峰度上都偏离正态分布时,则应使用偏度和峰度联合检验。

在其他情况下,则采用无方向检验(W 检验或 D 检验)。

此外,还有直观、方便,但比较粗糙的正态概率纸检验。

在使用正态性检验方法时,必须保证抽样的随机性,注意每种方法所适用的样本大小范围,在可能情况下,尽量利用较大的样本。

注:

#### • 有方向的检验

当在备择假设( $H_1$ )中仅指出总体偏度偏离正态分布的偏度或总体峰度偏离正态分布的峰度,且有明确的偏离方向时,检验称为有方向的检验。当总体的偏度和峰度都偏离正态分布的偏度和峰度时,检验称为多方向的检验。

#### • 无方向的检验

当备择假设为  $H_1$ : 总体不服从正态分布时,检验称为无方向的检验。

#### (一) 偏度检验 ( $8 \leq n \leq 5000$ )

1. 给出  $H_1: \beta_s > 0$  (总体具有正偏度) 或

$H_1: \beta_s < 0$  (总体具有负偏度)。

2. 按公式

$$b_s = m_3 / (\sqrt{m_2})^3$$

计算统计量  $b_s$  的值。式中

$$m_2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k^2 - \frac{1}{n^2} (\sum_{k=1}^n x_k)^2$$

$$m_3 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^3 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k^3 - \frac{3}{n^2} (\sum_{k=1}^n x_k) (\sum_{k=1}^n x_k^2) + \frac{2}{n^3} (\sum_{k=1}^n x_k)^3$$

3. 根据  $\alpha$  和  $n$  查表 11-9 得  $b_s$  的  $Z_{1-\alpha}$

4. 作出判断: 当备择假设为  $H_1: \beta_s > 0$  时, 若  $b_s > Z_{1-\alpha}$ , 则拒绝  $H_0$ , 否则不拒绝  $H_0$ 。当备择假设为  $H_1: \beta_s < 0$  时, 若  $b_s < -Z_{1-\alpha}$ , 则拒绝  $H_0$ , 否则不拒绝  $H_0$ 。

例 累计某项目的空白测定值数据 30 个。为便于计算, 已作如下变换:

$$x_k = \text{原数据} \times 10 (k=1, 2, \dots, 30)$$

1.10	0.80	1.05	1.35	1.45	0.94	1.10	0.66	0.63	0.76
0.80	1.15	1.50	1.16	1.18	0.90	0.70	0.72	0.69	0.71
0.80	1.05	0.95	1.15	1.19	0.94	0.85	0.70	0.76	0.72

(1)  $H_1: \beta_s > 0$

(2) 经计算得:

$$\sum_{k=1}^{30} x_k = 28.46 \quad \sum_{k=1}^{30} x_k^2 = 28.706 \quad \sum_{k=1}^{30} x_k^3 = 30.724166$$

$$\begin{aligned} \sum_{k=1}^{30} (x_k - \bar{x})^3 &= \sum_{k=1}^{30} x_k^3 - \frac{3}{30} \left( \sum_{k=1}^{30} x_k \right) \left( \sum_{k=1}^{30} x_k^2 \right) + \frac{2}{30^2} \left( \sum_{k=1}^{30} x_k \right)^3 \\ &= 30.724166 - (3/30)(28.46)(28.706) + (2/30^2)(28.46)^3 \\ &= 30.724166 - 81.697276 + 51.22620386 \\ &= 0.25309386 \end{aligned}$$

$$\sum_{k=1}^{30} (x_k - \bar{x})^2 = \sum_{k=1}^{30} x_k^2 - \frac{1}{30} \left( \sum_{k=1}^{30} x_k \right)^2 = 28.706 - (1/30)(28.46)^2 = 1.70694667$$

$$b_s = \frac{\sqrt{30} \sum_{k=1}^{30} (x_k - \bar{x})^3}{\left[ \sum_{k=1}^{30} (x_k - \bar{x})^2 \right]^{3/2}} = 0.6216$$

(3) 给定  $\alpha = 0.05$ , 查表 11-9, 得  $n = 30$  时,  $Z_{0.95} = 0.662$ 。

(4) 由于  $0.6216 < 0.662$ , 因而不拒绝正态性原假设。

表 11-9 偏度检验: 统计量  $b_s$  的  $p$  分位数  $Z_p$

$n \backslash p$	0.90	0.95	0.99	$n \backslash p$	0.90	0.95	0.99
8	0.767	0.990	1.142	350	0.165	0.213	0.305
9	0.749	0.970	1.406	400	0.155	0.200	0.285
10	0.730	0.949	1.386	450	0.146	0.188	0.269
11	0.712	0.928	1.362	500	0.139	0.179	0.255
12	0.695	0.907	1.337	550	0.133	0.171	0.243
13	0.679	0.887	1.312	600	0.127	0.164	0.233
14	0.664	0.868	1.287	650	0.122	0.157	0.224
15	0.650	0.850	1.262	700	0.118	0.152	0.216
20	0.589	0.772	1.150	750	0.114	0.146	0.208
25	0.542	0.711	1.059	800	0.110	0.142	0.202
30	0.505	0.662	0.985	850	0.107	0.138	0.196
35	0.475	0.621	0.923	900	0.104	0.134	0.190
40	0.449	0.588	0.871	950	0.101	0.130	0.185
45	0.428	0.559	0.826	1000	0.099	0.127	0.180
50	0.409	0.534	0.788	1200	0.090	0.116	0.165
60	0.378	0.492	0.724	1400	0.084	0.107	0.152
70	0.353	0.459	0.673	1600	0.078	0.101	0.143
80	0.332	0.432	0.632	1800	0.074	0.095	0.134
90	0.315	0.409	0.597	2000	0.070	0.090	0.127
100	0.300	0.390	0.567	2500	0.063	0.080	0.114
125	0.271	0.351	0.508	3000	0.057	0.073	0.104
150	0.249	0.322	0.465	3500	0.053	0.068	0.096
175	0.231	0.299	0.430	4000	0.050	0.064	0.090
200	0.217	0.280	0.403	4500	0.047	0.060	0.085
250	0.195	0.251	0.361	5000	0.044	0.057	0.081
300	0.178	0.230	0.329				

注: 此处  $Z_p$  即  $Z_{1-\alpha}$ 。

(二)峰度检验( $7 \leq n \leq 5000$ )

1. 给出  $H_1: \beta_k > 3$  (总体具有过度的峰度) 或  $H_1: \beta_k < 3$  (总体具有不足的峰度)。
2. 按公式

$$b_k = m_4 / m_2^2$$

计算统计量  $b_k$  的值。式中

$$m_2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^2 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k^2 - \frac{1}{n^2} \left( \sum_{k=1}^n x_k \right)^2$$

$$m_4 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (x_k - \bar{x})^4 = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n x_k^4 - \frac{4}{n^2} \left( \sum_{k=1}^n x_k \right) \left( \sum_{k=1}^n x_k^3 \right) + \frac{6}{n^3} \left( \sum_{k=1}^n x_k \right)^2 \left( \sum_{k=1}^n x_k^2 \right) - \frac{3}{n^4} \left( \sum_{k=1}^n x_k \right)^4$$

3. 根据  $\alpha$  和  $n$ , 查表 11-10 得  $b_k$  的  $Z_{1-\alpha}$  或  $Z_\alpha$ 。
4. 作出判断: 当备择假设为  $H_1: \beta_k > 3$  时, 若  $b_k > Z_{1-\alpha}$ , 则拒绝  $H_0$ , 否则不拒绝  $H_0$ 。当备择假设为  $H_1: \beta_k < 3$  时, 若  $b_k < Z_\alpha$ , 则拒绝  $H_0$ , 否则不拒绝  $H_0$ 。

例 利用某测量仪器进行 40 次测量, 测量值与理论值的偏差如下:

+0.038	+0.240	+0.124	+0.054	-0.061	-0.004	-0.006	+0.007	-0.004	+0.001
+0.061	-0.043	+0.035	+0.163	-0.008	-0.010	+0.006	-0.008	+0.024	+0.007
+0.028	+0.108	-0.155	-0.159	-0.032	+0.003	-0.007	-0.018	-0.008	-0.011
-0.060	+0.067	-0.025	-0.096	+0.223	+0.004	-0.007	-0.007	-0.010	+0.014

利用峰度检验法检验这批数据是否来自正态总体。

- (1)  $H_1: \beta_k > 3$
- (2) 经计算得:

$$\sum_{k=1}^{40} x_k = 0.468$$

$$\sum_{k=1}^{40} x_k^2 = 0.246842$$

$$\sum_{k=1}^{40} x_k^3 = 0.0240218$$

$$\sum_{k=1}^{40} x_k^4 = 0.00824928$$

$$\sum_{k=1}^{40} (x_k - \bar{x})^2 = \sum_{k=1}^{40} x_k^2 - \frac{1}{40} \left( \sum_{k=1}^{40} x_k \right)^2 = 0.2413664$$

$$\sum_{k=1}^{40} (x_k - \bar{x})^4 = \sum_{k=1}^{40} x_k^4 - \frac{4}{40} \left( \sum_{k=1}^{40} x_k \right) \left( \sum_{k=1}^{40} x_k^3 \right) + \frac{6}{40^2} \left( \sum_{k=1}^{40} x_k \right)^2 \left( \sum_{k=1}^{40} x_k^2 \right) -$$

$$\frac{3}{40^3} \left( \sum_{k=1}^{40} x_k \right)^4 = 0.0073255$$

$$b_k = \frac{40 \sum_{k=1}^{40} (x_k - \bar{x})^4}{\left[ \sum_{k=1}^{40} (x_k - \bar{x})^2 \right]^2} = 5.03$$

(3) 给定  $\alpha=0.05$ , 查表 11-10 得  $n=40$  时,  $Z_{0.95}=4.05$ 。

(4) 由于  $5.03 > 4.05$ , 因而拒绝正态性原假设。

表 11-10 峰度检验: 统计量  $b_k$  的  $p$  分位数  $Z_p$

$n \backslash p$	0.01	0.05	0.10	0.90	0.95	0.99
7	1.25	1.41	1.53	3.20	3.55	4.23
8	1.31	1.46	1.58	3.31	3.70	4.53
9	1.35	1.53	1.63	3.43	3.86	4.82
10	1.39	1.56	1.68	3.53	3.95	5.00
12	1.46	1.64	1.76	3.55	4.05	5.20
15	1.55	1.72	1.84	3.62	4.13	5.30
20	1.63	1.83	1.95	3.68	4.17	5.38
25	1.73	1.91	2.04	3.70	4.14	5.29
30	1.79	1.98	2.10	3.69	4.11	5.20
35	1.85	2.04	2.15	3.68	4.08	5.11
40	1.89	2.08	2.19	3.66	4.05	5.02
45	1.93	2.12	2.23	3.65	4.02	4.94
50	1.97	2.15	2.26	3.63	3.99	4.87
60	2.03	2.21	2.32	3.60	3.93	4.73
70	2.08	2.25	2.36	3.58	3.88	4.62
80	2.13	2.29	2.40	3.56	3.84	4.53
90	2.15	2.32	2.43	3.54	3.80	4.45
100	2.19	2.35	2.45	3.52	3.77	4.37
125	2.25	2.41	2.51	3.48	3.70	4.20
150	2.30	2.45	2.54	3.45	3.65	4.11
175	2.34	2.48	2.57	3.43	3.61	4.04
200	2.38	2.51	2.59	3.40	3.57	3.96
250	2.42	2.56	2.63	3.36	3.52	3.87
300	2.46	2.59	2.66	3.34	3.48	3.79
350	2.49	2.62	2.69	3.31	3.44	3.73

注: 本表摘自 GB 4882-85, 其中  $Z_p$  即  $Z_r$ , 原表  $n=400 \sim 5000$  部分, 因常规监测涉及较少, 未录入。

(三) 偏度和峰度联合检验(多方向的检验) ( $20 \leq n \leq 1000$ )

1. 给出  $H_1: \beta_s \neq 0, \beta_k \neq 3$ 。
2. 计算统计量  $b_s$  和  $b_k$  的值。
3. 根据  $\alpha$ , 查图 11-4、11-5、11-6, 找出与  $n$  相应的一条曲线。
4. 作出判断: 若由  $(|b_s|, b_k)$  表示的点在上述曲线之外, 则拒绝  $H_0$ , 否则不拒绝  $H_0$ 。

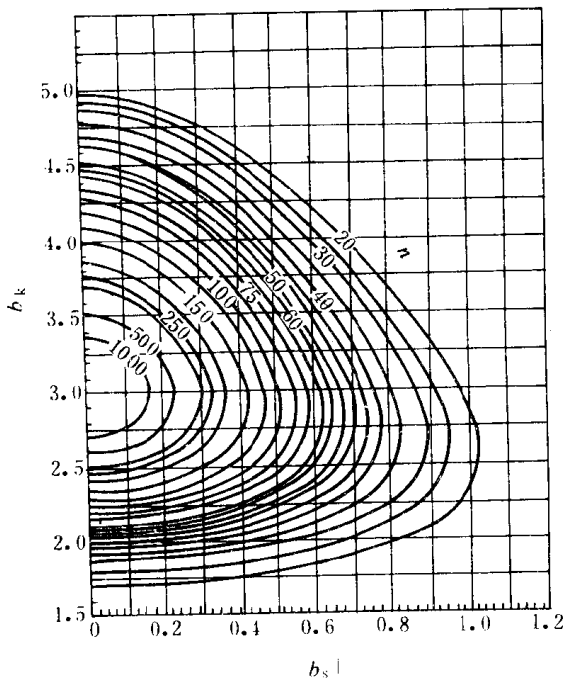


图 11-4 偏度和峰度联合检验,  $\alpha=0.10$  时  
临界域的边界曲线

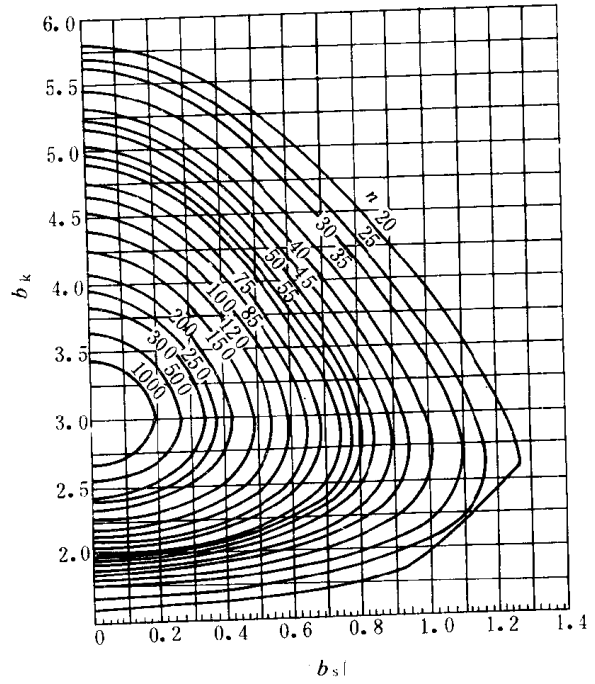


图 11-5 偏度和峰度联合检验,  $\alpha=0.05$  时  
临界域的边界曲线

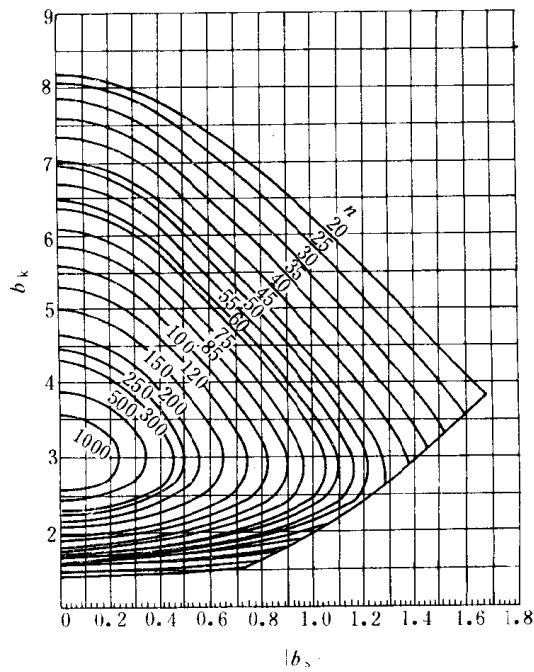


图 11-6 偏度和峰度联合检验,  $\alpha=0.01$  时临界域的边界曲线

例 下表所列为 1000 次实验数据的频数分布, 对本批数据进行正态性检验。  
为便于计算, 已对原数据作如下变换:

$$x_s = (\text{原数据} - 252.5) / 10$$



组中值	频数	组中值	频数	组中值	频数	组中值	频数
-9	2	-4	63	1	119	6	15
-8	4	-3	111	2	98	7	10
-7	5	-2	127	3	77	8	0
-6	24	-1	115	4	43	9	0
-5	33	0	133	5	20	10	1

(1)  $H_1: \beta_s \neq 0, \beta_k \neq 3$

(2) 经计算得:

$$\sum_{k=1}^{1000} x_k = 2 \times (-9) + 4 \times (-8) + \dots + 1 \times 10 = -360$$

$$\sum_{k=1}^{1000} x_k^2 = 2 \times (-9)^2 + 4 \times (-8)^2 + \dots + 1 \times 10^2 = 8504$$

$$\sum_{k=1}^{1000} x_k^3 = 2 \times (-9)^3 + 4 \times (-8)^3 + \dots + 1 \times 10^3 = -6786$$

$$\sum_{k=1}^{1000} x_k^4 = 2 \times (-9)^4 + 4 \times (-8)^4 + \dots + 1 \times 10^4 = 205388$$

$$\sum_{k=1}^{1000} (x_k - \bar{x})^2 = \sum_{k=1}^{1000} x_k^2 - \frac{1}{1000} \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k \right)^2 = 8374.4$$

$$\sum_{k=1}^{1000} (x_k - \bar{x})^3 = \sum_{k=1}^{1000} x_k^3 - \frac{3}{1000} \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k \right) \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k^2 \right) + \frac{2}{1000^2} \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k \right)^3 = 2305.008$$

$$\sum_{k=1}^{1000} (x_k - \bar{x})^4 = \sum_{k=1}^{1000} x_k^4 - \frac{4}{1000} \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k \right) \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k^3 \right) + \frac{6}{1000^2} \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k \right)^2 \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k^2 \right) - \frac{3}{1000^3} \left( \sum_{k=1}^{1000} x_k \right)^4 = 202178.4819$$

因此,

$$b_s = \frac{\sqrt{1000} \sum_{k=1}^{1000} (x_k - \bar{x})^3}{\left[ \sum_{k=1}^{1000} (x_k - \bar{x})^2 \right]^{3/2}} = 0.0951134$$

$$b_k = \frac{1000 \sum_{k=1}^{1000} (x_k - \bar{x})^4}{\left[ \sum_{k=1}^{1000} (x_k - \bar{x})^2 \right]^2} = 2.8829$$

(3) 取  $\alpha=0.05$ , 从图 11-5 中找出与  $n$  相应的曲线。

(4) 由于点  $(0.0951134, 2.8829)$  落在上述曲线之内, 因而不拒绝正态性原假设。

#### (四) W 检验 (Shapiro-Wilk 检验) ( $3 \leq n \leq 50$ )

1. 将观测值按由小到大的顺序排列成:  $x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)}$

2. 按公式

$$W = \frac{\left\{ \sum_{k=1}^l a_k(W) [x_{n+1-k} - x_{(k)}] \right\}^2}{\sum_{k=1}^n [x_{(k)} - \bar{x}]^2}$$

计算统计量  $W$  的值,其中  $n$  为偶数时,  $l=n/2$ ,  $n$  为奇数时,  $l=(n-1)/2$

3. 根据  $\alpha$  和  $n$ , 查表 11-11 得  $W$  的  $Z_\alpha$ 。
4. 作出判断:若  $W < Z_\alpha$ , 则拒绝  $H_0$ , 否则不拒绝  $H_0$ 。

表 11-11  $W$  检验:统计量  $W$  的  $p$  分位数  $Z_p$

$n \backslash \alpha$	0.01	0.05	0.10	$n \backslash \alpha$	0.01	0.05	0.10
3	0.753	0.767	0.789	26	0.891	0.920	0.933
4	0.687	0.748	0.792	27	0.894	0.923	0.935
5	0.686	0.762	0.806	28	0.896	0.924	0.936
6	0.713	0.788	0.826	29	0.898	0.926	0.937
7	0.730	0.803	0.838	30	0.900	0.927	0.939
8	0.749	0.818	0.851	31	0.902	0.929	0.940
9	0.764	0.829	0.859	32	0.904	0.930	0.941
10	0.781	0.842	0.869	33	0.906	0.931	0.942
11	0.792	0.850	0.876	34	0.908	0.933	0.943
12	0.805	0.859	0.883	35	0.910	0.934	0.944
13	0.814	0.866	0.889	36	0.912	0.935	0.945
14	0.825	0.874	0.895	37	0.914	0.936	0.946
15	0.835	0.881	0.901	38	0.916	0.938	0.947
16	0.844	0.887	0.906	39	0.917	0.939	0.948
17	0.851	0.892	0.910	40	0.919	0.940	0.949
18	0.858	0.897	0.914	41	0.920	0.941	0.950
19	0.863	0.901	0.917	42	0.922	0.942	0.951
20	0.868	0.905	0.920	43	0.923	0.943	0.951
21	0.873	0.908	0.923	44	0.924	0.944	0.952
22	0.878	0.911	0.926	45	0.925	0.945	0.953
23	0.881	0.914	0.928	46	0.927	0.945	0.953
24	0.884	0.916	0.930	47	0.928	0.946	0.954
25	0.888	0.918	0.931	48	0.929	0.947	0.954
				49	0.929	0.947	0.955
				50	0.930	0.947	0.955

注:此处  $Z_p$  即  $Z_\alpha$ 。

例 用甲、乙两种分析方法测定 10 份样品,测定结果的差为:2.7、-1.2、-1.0、0、0.7、2.0、3.7、-0.6、0.8、-0.3。

检验其差值是否服从正态分布。

(1) 将观测值按由小到大的顺序排列:-1.20、-1.0、-0.6、-0.3、0、0.7、0.8、2.0、2.7、3.7。

(2) 为便于计算,将排列后的数据填入下表:

$k$	$x_{(k)}$	$x_{(11-k)}$	$x_{(11-k)} - x_{(k)}$	$x_k(W)$
1	-1.2	3.7	4.9	0.5739
2	-1.0	2.7	3.7	0.3291
3	-0.6	2.0	2.6	0.2141
4	-0.3	0.8	1.1	0.1224
5	0	0.7	0.7	0.0399

表 11-12 计算统计量  $W$  必需的系数  $a_k(W)$

$n$	$k$	3	4	5	6	7	8	9	10	
1		0.7071	0.6872	0.6646	0.6431	0.6233	0.6052	0.5888	0.5739	
2		—	0.1677	0.2413	0.2806	0.3031	0.3164	0.3244	0.3291	
3		—	—	—	0.0875	0.1401	0.1743	0.1976	0.2141	
4		—	—	—	—	—	0.0561	0.0947	0.1224	
5		—	—	—	—	—	—	—	0.0399	
		<b>11</b>	<b>12</b>	<b>13</b>	<b>14</b>	<b>15</b>	<b>16</b>	<b>17</b>	<b>18</b>	<b>19</b>
1	0.5601	0.5475	0.5359	0.5251	0.5150	0.5056	0.4968	0.4886	0.4808	0.4734
2	0.3315	0.3325	0.3325	0.3318	0.3306	0.3290	0.3273	0.3253	0.3232	0.3211
3	0.2260	0.2347	0.2412	0.2460	0.2495	0.2521	0.2540	0.2553	0.2561	0.2565
4	0.1429	0.1586	0.1707	0.1802	0.1878	0.1939	0.1988	0.2027	0.2059	0.2085
5	0.0695	0.0922	0.1099	0.1240	0.1353	0.1447	0.1524	0.1587	0.1641	0.1686
6	—	0.0303	0.0539	0.0727	0.0880	0.1005	0.1109	0.1197	0.1271	0.1334
7	—	—	—	0.0240	0.0433	0.0593	0.0725	0.0837	0.0932	0.1013
8	—	—	—	—	—	0.0196	0.0359	0.0496	0.0612	0.0711
9	—	—	—	—	—	—	—	0.0163	0.0303	0.0422
10	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0140
		<b>21</b>	<b>22</b>	<b>23</b>	<b>24</b>	<b>25</b>	<b>26</b>	<b>27</b>	<b>28</b>	<b>29</b>
1	0.4643	0.4590	0.4542	0.4493	0.4450	0.4407	0.4366	0.4328	0.4291	0.4254
2	0.3185	0.3156	0.3126	0.3098	0.3069	0.3043	0.3018	0.2992	0.2968	0.2944
3	0.2578	0.2571	0.2563	0.2554	0.2543	0.2533	0.2522	0.2510	0.2499	0.2487
4	0.2119	0.2131	0.2139	0.2145	0.2148	0.2151	0.2152	0.2151	0.2150	0.2148
5	0.1736	0.1764	0.1787	0.1807	0.1822	0.1836	0.1848	0.1857	0.1864	0.1870
6	0.1399	0.1443	0.1480	0.1512	0.1539	0.1563	0.1584	0.1601	0.1616	0.1630
7	0.1092	0.1150	0.1201	0.1245	0.1283	0.1316	0.1346	0.1372	0.1395	0.1415
8	0.0804	0.0878	0.0941	0.0997	0.1046	0.1089	0.1128	0.1162	0.1192	0.1219
9	0.0530	0.0618	0.0696	0.0764	0.0823	0.0876	0.0923	0.0965	0.1002	0.1036
10	0.0263	0.0368	0.0459	0.0539	0.0610	0.0672	0.0728	0.0778	0.0822	0.0862
11	—	0.0122	0.0228	0.0321	0.0403	0.0476	0.0540	0.0598	0.0650	0.0667
12	—	—	—	0.0107	0.0200	0.0284	0.0358	0.0424	0.0483	0.0537
13	—	—	—	—	—	0.0094	0.0178	0.0253	0.0320	0.0381
14	—	—	—	—	—	—	—	0.0084	0.0159	0.0227
15	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0076
		<b>31</b>	<b>32</b>	<b>33</b>	<b>34</b>	<b>35</b>	<b>36</b>	<b>37</b>	<b>38</b>	<b>39</b>
1	0.4220	0.4188	0.4156	0.4127	0.4096	0.4068	0.4040	0.4015	0.3989	0.3964
2	0.2921	0.2898	0.2876	0.2854	0.2834	0.2813	0.2794	0.2774	0.2755	0.2737
3	0.2475	0.2463	0.2451	0.2439	0.2427	0.2415	0.2403	0.2391	0.2380	0.2368
4	0.2145	0.2141	0.2137	0.2132	0.2127	0.2121	0.2116	0.2110	0.2104	0.2098
5	0.1874	0.1878	0.1880	0.1882	0.1883	0.1883	0.1883	0.1881	0.1880	0.1878
6	0.1641	0.1651	0.1660	0.1667	0.1673	0.1678	0.1683	0.1686	0.1689	0.1691
7	0.1433	0.1449	0.1463	0.1475	0.1487	0.1496	0.1505	0.1513	0.1520	0.1526
8	0.1243	0.1265	0.1284	0.1301	0.1317	0.1331	0.1344	0.1356	0.1366	0.1376
9	0.1066	0.1093	0.1118	0.1140	0.1160	0.1179	0.1196	0.1211	0.1225	0.1237
10	0.0899	0.0931	0.0961	0.0988	0.1013	0.1036	0.1056	0.1075	0.1092	0.1108
11	0.0739	0.0777	0.0812	0.0844	0.0873	0.0900	0.0924	0.0947	0.0967	0.0986
12	0.0585	0.0629	0.0669	0.0706	0.0739	0.0770	0.0798	0.0824	0.0848	0.0870
13	0.0435	0.0485	0.0530	0.0572	0.0610	0.0645	0.0677	0.0706	0.0733	0.0759
14	0.0289	0.0344	0.0395	0.0441	0.0484	0.0523	0.0559	0.0592	0.0622	0.0651
15	0.0144	0.0206	0.0262	0.0314	0.0361	0.0404	0.0441	0.0481	0.0515	0.0546

续表

$n \backslash k$	31	32	33	34	35	36	37	38	39	40
16	—	0.0068	0.0131	0.0187	0.0239	0.0287	0.0331	0.0372	0.0409	0.0444
17	—	—	—	0.0062	0.0119	0.0172	0.0220	0.0264	0.0305	0.0343
18	—	—	—	—	—	0.0057	0.0110	0.0158	0.0203	0.0244
19	—	—	—	—	—	—	—	0.0053	0.0101	0.0146
20	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0049
	<b>41</b>	<b>42</b>	<b>43</b>	<b>44</b>	<b>45</b>	<b>46</b>	<b>47</b>	<b>48</b>	<b>49</b>	<b>50</b>
1	0.3940	0.3917	0.3894	0.3872	0.3850	0.3830	0.3808	0.3789	0.3770	0.3751
2	0.2719	0.2701	0.2684	0.2667	0.2651	0.2635	0.2620	0.2604	0.2589	0.2574
3	0.2357	0.2345	0.2334	0.2323	0.2313	0.2302	0.2291	0.2281	0.2271	0.2260
4	0.2091	0.2085	0.2078	0.2072	0.2065	0.2058	0.2052	0.2045	0.2038	0.2032
5	0.1876	0.1874	0.1871	0.1868	0.1865	0.1862	0.1859	0.1855	0.1851	0.1847
6	0.1693	0.1694	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695	0.1695	0.1693	0.1692	0.1691
7	0.1531	0.1535	0.1539	0.1542	0.1545	0.1548	0.1550	0.1551	0.1553	0.1554
8	0.1384	0.1392	0.1398	0.1405	0.1410	0.1415	0.1420	0.1423	0.1427	0.1430
9	0.1249	0.1259	0.1269	0.1278	0.1286	0.1293	0.1300	0.1306	0.1312	0.1317
10	0.1123	0.1136	0.1149	0.1160	0.1170	0.1180	0.1189	0.1197	0.1205	0.1212
11	0.1004	0.1020	0.1035	0.1049	0.1062	0.1073	0.1085	0.1095	0.1105	0.1113
12	0.0891	0.0909	0.0927	0.0943	0.0959	0.0972	0.0986	0.0998	0.1010	0.1020
13	0.0782	0.0804	0.0824	0.0842	0.0860	0.0876	0.0892	0.0906	0.0919	0.0932
14	0.0677	0.0701	0.0724	0.0745	0.0765	0.0783	0.0801	0.0817	0.0832	0.0846
15	0.0575	0.0602	0.0628	0.0651	0.0673	0.0694	0.0713	0.0731	0.0748	0.0764
16	0.0476	0.0506	0.0534	0.0560	0.0584	0.0607	0.0628	0.0648	0.0667	0.0685
17	0.0379	0.0411	0.0442	0.0471	0.0497	0.0522	0.0546	0.0568	0.0588	0.0608
18	0.0283	0.0318	0.0352	0.0383	0.0412	0.0439	0.0465	0.0489	0.0511	0.0532
19	0.0188	0.0227	0.0263	0.0296	0.0328	0.0357	0.0385	0.0411	0.0436	0.0459
20	0.0094	0.0136	0.0175	0.0211	0.0245	0.0277	0.0307	0.0335	0.0361	0.0386
21	—	0.0045	0.0087	0.0126	0.0163	0.0197	0.0229	0.0259	0.0288	0.0314
22	—	—	—	0.0042	0.0081	0.0118	0.0153	0.0185	0.0215	0.0244
23	—	—	—	—	—	0.0039	0.0076	0.0111	0.0143	0.0174
24	—	—	—	—	—	—	—	0.0037	0.0071	0.0104
25	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0.0035

其中  $\alpha_k(W)$  这一列的值由表 11-12 根据  $n$  的值查得。

经计算得：

$$\sum_{k=1}^{10} x_k = 6.8 \quad \sum_{k=1}^{10} x_k^2 = 29$$

$$\sum_{k=1}^{10} [x_{(k)} - \bar{x}]^2 = \sum_{k=1}^{10} x_{(k)}^2 - \frac{1}{10} \left[ \sum_{k=1}^{10} x_{(k)} \right]^2 = 29 - 4.624 = 24.376$$

$$\sum_{k=1}^5 \alpha_k(W) [x_{(n+1-k)} - x_{(k)}] = 0.5739 \times 4.9 + 0.3291 \times 3.7 + \dots + 0.0399 \times 0.7 = 4.74901$$

因此  $W = 4.74901^2 / 24.376 = 0.9252$

(3) 取  $\alpha = 0.05$ , 查表 11-11, 当  $n = 10$  时,  $Z_{0.05} = 0.842$

(4) 由于  $0.9252 > 0.842$ , 所以不拒绝正态性原假设。

**(五) D 检验 (D'agostino 检验) ( $50 < n \leq 1000$ )**

1. 将观测值按由小到大的顺序排列：

$$x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)}$$

2. 按公式

$$D = \frac{\sum_{k=1}^n (k - \frac{n+1}{2}) x_{(k)}}{(\sqrt{n})^3 \sqrt{\sum_{k=1}^n [x_{(k)} - \bar{x}]^2}}$$

和

$$Y = \frac{\sqrt{n} (D - 0.28209479)}{0.02998598}$$

计算统计量 Y 的值

3. 根据  $\alpha$  和  $n$ , 查表 11-13 得  $Z_{\alpha/2}$  和  $Z_{1-\alpha/2}$

表 11-13 D 检验: 统计量 Y 的 p 分位数  $Z_p$

$n \backslash p$	0.005	0.025	0.05	0.95	0.975	0.995
50	-3.91	-2.74	-2.21	0.937	1.06	1.24
60	-3.81	-2.68	-2.17	0.997	1.13	1.34
70	-3.73	-2.64	-2.14	1.05	1.19	1.42
80	-3.67	-2.60	-2.11	1.08	1.24	1.48
90	-3.61	-2.57	-2.09	1.12	1.28	1.54
100	-3.57	-2.54	-2.07	1.14	1.31	1.59
150	-3.41	-2.45	-2.00	1.23	1.42	1.75
200	-3.30	-2.39	-1.96	1.29	1.50	1.85
250	-3.23	-2.35	-1.93	1.33	1.55	1.93
300	-3.17	-2.32	-1.91	1.36	1.58*	1.98
350	-3.13	-2.29	-1.89	1.38	1.61	2.03
400	-3.09	-2.27	-1.87	1.40	1.63	2.06
450	-3.06	-2.25	-1.86	1.41	1.65	2.09
500	-3.04	-2.24	-1.85	1.42	1.67	2.11
550	-3.02	-2.23	-1.84	1.43	1.68	2.14
600	-3.00	-2.22	-1.83	1.44	1.69	2.15
650	-2.98	-2.21	-1.83	1.45	1.70	2.17
700	-2.97	-2.20	-1.82	1.46	1.71	2.18
750	-2.96	-2.19	-1.81	1.47	1.72	2.20
800	-2.94	-2.18	-1.81	1.47	1.73	2.21
850	-2.93	-2.18	-1.80	1.48	1.74	2.22
900	-2.92	-2.17	-1.80	1.48	1.74	2.23
950	-2.91	-2.16	-1.80	1.49	1.75	2.24
1000	-2.91	-2.16	-1.79	1.49	1.75	2.25

注: 此处  $Z_p$  即  $Z_{\alpha}$ 。

\* GB 4882)85 中此处数据为 1.53, 疑有误。——总编

4. 作出判断: 若  $Y < Z_{\alpha/2}$  或  $Y > Z_{1-\alpha/2}$ , 则拒绝  $H_0$ , 若  $Z_{\alpha/2} \leq Y \leq Z_{1-\alpha/2}$ , 则不拒绝  $H_0$ 。

例 某河口区测定水中氯离子量(毫克/升), 一年的数据如下表:

1184.4	1113.4	1203.9	1170.7	975.4	1462.3	947.8	1416.0	709.2
1147.5	935.0	1016.3	1031.6	1105.7	849.9	1233.4	1008.6	1063.8
1004.9	1086.2	1022.5	1330.9	1439.4	1236.5	1088.1	1288.7	1115.8
1217.5	1320.7	1078.1	1203.4	1480.0	1269.9	1049.2	1318.4	1192.0
1016.0	1508.2	1159.6	1021.3	986.1	794.7	1318.3	1171.2	1161.7
791.2	1143.8	1602.0	951.4	1003.2	840.4	1061.4	958.0	1025.2
1265.0	1196.5	1120.7	1659.3	942.7	1123.3	910.2	1398.5	1208.6
1305.5	1242.3	1572.3	1416.9	1256.1	1285.9	984.8	1390.3	1062.2
1287.3	1477.0	1017.9	1217.7	1197.1	1143.0	1018.8	1243.7	909.3
1030.3	1124.4	811.4	820.9	1184.1	1107.5	991.4	901.7	1176.5
1113.5	1272.9	1200.3	1508.7	772.3	813.0	1392.3	1006.2	1108.8

(1) 经计算得:

$$D=0.2816 \quad Y=-0.1524226$$

(2) 表中虽未给出  $n=99$  时统计量  $Y$  的分位数,但从  $n=90,100$  时  $Y$  的分位数的值容易看出:  $\alpha=0.05$  时,  $Z_{0.025} < Y < Z_{0.975}$ , 因而不拒绝正态性原假设。

### (六) 正态概率纸检验

正态概率纸上横轴是均匀刻度,纵轴按  $\mu P$  值分为不均匀刻度,并标上相应的  $P$  值。

1. 把  $n$  个观测值按由小到大的顺序排列:

$$x_{(1)} \leq x_{(2)} \leq \dots \leq x_{(n)}$$

2. 将数对  $(x_{(k)}, \frac{k}{n+1}) (k=1, 2, \dots, n)$  点在正态概率纸上。

3. 如果点阵明显地不成一条直线,则拒绝原假设。否则,凭直观通过各点绘出一条直线,并使各点距直线的偏差为最小,要优先照顾在纵轴刻度为 50% 附近(30~70%)各点对直线的距离,使其尽可能达到最小,并使直线两边的点数大致相等。

4. 如果各点(尤其是 50% 附近的点)离直线的偏差均不大,则不拒绝原假设。反之,则拒绝原假设。

5. 如果发现所得各点系统地偏离这条直线,则在拒绝原假设后,可考虑备择假设的类型。特别是当几个较大的值明显位于上面所确定的直线下方时,可考虑经过变换(例如  $Y = \lg x$  或  $\bar{Y} = \sqrt{x}$ )后的总体分布的正态性。

**例** 对九个试样在一定条件下进行实验,其分解时间  $t$  (单位:分钟)和  $\lg t$  的数据如表。数据按由小到大的顺序排列。

$k$	$\frac{k}{n+1}$	$t_{(k)}$	$\lg t_{(k)}$	$k$	$\frac{k}{n+1}$	$t_{(k)}$	$\lg t_{(k)}$
1	0.10	298.00	2.4742	6	0.60	1033.16	3.0142
2	0.20	480.00	2.6812	7	0.70	1134.00	3.0546
3	0.30	589.58	2.7705	8	0.80	1522.16	3.1825
4	0.40	712.16	2.8526	9	0.90	2487.50	3.3958
5	0.50	955.50	2.9802				

将  $(t_{(k)}, k/10)$  植点于正态概率纸上, 得图 11-7 上的一系列叉点。由图可明显地看出这些点不在一条直线上。以  $\lg t_{(k)}$  代替  $t_{(k)}$ , 得一系列圆点, 而这些点大致在一条直线上, 因而不否认  $\lg t$  服从正态分布。

### 三、总体均值的统计检验

#### (一) 总体均值与一已知值相等的统计检验

这种检验常用于比较测量值的总体均值与一已知值之间是否存在差异。当已知值为真值时, 经检验亦可发现测量中是否存在系统误差。根据总体方差已知或未知, 检验方法可分为  $u$  检验法和  $t$  检验法, 其中以  $t$  检验法应用最为广泛。

##### 1. 总体方差 $\sigma^2$ 已知—— $u$ 检验法

设测量值的总体遵从于正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$ , 其中  $\sigma^2$  为已知值。  $x_1, x_2, \dots, x_n$  为来自总体的一组测量值, 其样本均值为  $\bar{x}$ 。当  $\mu_0$  为一已知常数时, 总体均值  $\mu$  与  $\mu_0$  相等的统计检验的步骤可按表 11-14  $\mu$  与  $\mu_0$  相等 ( $\sigma^2$  已知) 的检验表进行。

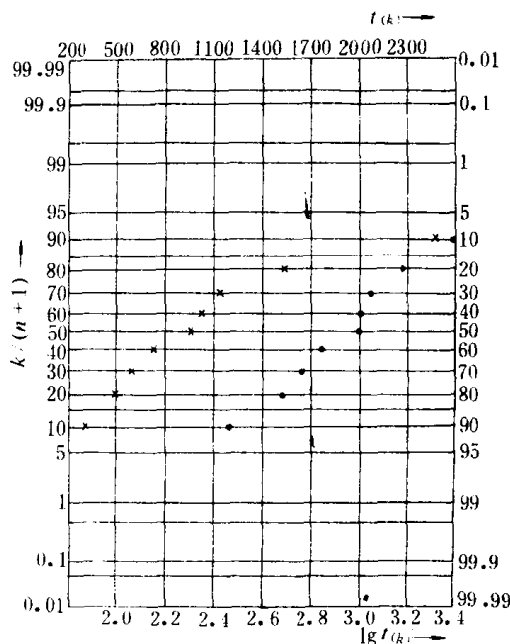


图 11-7 概率纸法正态性曲线图(实例)

表 11-14  $\mu$  与  $\mu_0$  相等 ( $\sigma^2$  已知) 的检验表

		双侧检验	单侧检验	
(1) 建立假设 $H_0$		$H_0: \mu = \mu_0$	$H_0: \mu \geq \mu_0$	$H_0: \mu \leq \mu_0$
(2) 计算样本均值 $\bar{x}$		$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$		
(3) 计算统计量 $u$		$u = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma / \sqrt{n}}$		
(4) 由给定的显著性水平 $\alpha$ 查 $u$ 表		由 $\mu$ 表查得临界值 $u_\alpha$	由 $u$ 表查得临界值 $u_{2\alpha}$	
统计 检 验	拒绝 $H_0$	若 $ u  > u_\alpha$ , 则认为 $u \neq u_0$	若 $ u  > u_{2\alpha}$ , 则认为 $u < u_0$	若 $ u  > u_{2\alpha}$ , 则认为 $u > u_0$
	不拒绝 $H_0$	若 $ u  \leq u_\alpha$ , 则认为 $u = u_0$	若 $ u  \leq u_{2\alpha}$ , 则认为 $\mu \geq \mu_0$	若 $ u  \leq u_{2\alpha}$ , 则认为 $\mu \leq \mu_0$

**例** 某标准物质 A 组分的浓度为 4.47 微克/克。现以某种方法测定 A 组分, 其 5 次测定值分别为 4.28、4.40、4.42、4.37、4.35 微克/克。若该方法相应水平的总体方差  $\sigma^2 = (0.108 \text{ 微克/克})^2$ , 试问测定中是否存在系统误差?

(1)  $H_0: \mu = 4.47$  (双侧检验)

(2)  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i = 4.364$

(3)  $u = \frac{\bar{x} - \mu_0}{\sigma / \sqrt{n}} = \frac{4.364 - 4.47}{0.108 / \sqrt{5}} = -2.19$

(4) 给定  $\alpha=0.05$ , 由  $\mu$  表查得  $u_{0.05}=1.960$ 。

(5)  $|u|=2.19 > 1.960 = u_{0.05}$ , 故拒绝  $H_0$ , 即  $\mu \neq 4.47$  微克/克, 该测定中存在系统误差。

2. 总体方差  $\sigma^2$  未知—— $t$  检验法

环境监测在大多数情况下测量值的总体方差  $\sigma^2$  是未知的, 通常可用样本方差  $s^2$  估计  $\sigma^2$ 。在此情况下, 即应使用  $t$  检验法。

设测量值的总体遵从于正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$ , 其中  $\sigma^2$  未知。  $x_1, x_2, \dots, x_n$  为来自总体的一组测量值, 其样本均值为  $\bar{x}$ , 样本方差为  $s^2$ 。当  $\mu_0$  为一已知常数时, 总体均值  $\mu$  与  $\mu_0$  相等的统计检验可按表 11-15  $\mu$  与  $\mu_0$  相等 ( $\sigma^2$  未知) 的检验表进行。

表 11-15  $\mu$  和  $\mu_0$  相等 ( $\sigma^2$  未知) 的检验表

		双侧检验	单侧检验	
(1) 建立假设 $H_0$		$H_0: \mu = \mu_0$	$H_0: \mu \geq \mu_0$	$H_0: \mu \leq \mu_0$
(2) 计算样本均值 $\bar{x}$ 、样本标准偏差 $s$ 和自由度 $f$		$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ $s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ $f = n - 1$		
(3) 计算统计量 $t$		$t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s / \sqrt{n}}$		
(4) 由给定的显著性水平 $\alpha$ 和自由度 $f$ , 查 $t$ 表		由 $t$ 表查得临界值 $t_{\alpha(f)}$	由 $t$ 表查得临界值 $t_{2\alpha(f)}$	
统计检验	拒绝 $H_0$	若 $ t  > t_{\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu \neq \mu_0$	若 $ t  > t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu < \mu_0$	若 $ t  > t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu > \mu_0$
	不拒绝 $H_0$	若 $ t  \leq t_{\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu = \mu_0$	若 $ t  \leq t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu \geq \mu_0$	若 $ t  \leq t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu \leq \mu_0$

**例 1** 测定某标准物质中的 Fe, 其 10 次测定平均值为 1.054%, 标准偏差为 0.009%, 已知 Fe 的保证值为 1.06%。检验测定结果与保证值有无显著差异。

(1)  $H_0: \mu = 1.06\%$  (双侧检验)

(2)  $\bar{x} = 1.054\%$ ,  $s = 0.009\%$ ,  $f = n - 1 = 9$

(3)  $t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s / \sqrt{n}} = \frac{1.054\% - 1.06\%}{0.009\% / \sqrt{10}} = -2.11$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $t$  表查得  $t_{0.05(9)} = 2.262$ 。

(5)  $|t| = 2.11 < 2.262 = t_{0.05(9)}$ , 故不拒绝  $H_0$ , 即测定结果与保证值无显著差异。

**例 2** 确定某方法测定废水的回收率。用该方法进行 9 次回收率实验, 其平均值为 89.7%, 标准偏差为 11.8%。试问该方法回收率是否达到 100%。

(1)  $H_0: \mu \geq 100\%$  (单侧检验)

(2)  $\bar{x} = 89.7\%$ ,  $s = 11.8\%$ ,  $f = n - 1 = 8$

(3)  $t = \frac{\bar{x} - \mu_0}{s / \sqrt{n}} = \frac{89.7\% - 100\%}{11.8\% / \sqrt{9}} = -2.62$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $t$  表查得  $t_{0.10(8)} = 1.860$ 。

(5)  $|t| = 2.62 > 1.860 = t_{0.10(8)}$ , 故拒绝  $H_0$ , 即该方法回收率达不到 100%。

(二) 两总体均值之差等于一已知值和两总体均值相等的统计检验

这种检验常用以比较不同条件下(不同时间、不同地点、不同仪器、不同分析人员等等)的



两组测量数据之间是否存在差异,或差异是否等于一已知值  $d$ 。在实际问题中,最常遇到的是  $d=0$  的情况,即要检验的假设是两总体均值相等。根据总体方差已知或未知,检验方法可分为  $\mu$  检验法和  $t$  检验法,以  $t$  检验法应用最为广泛。

1. 两总体方差  $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  已知—— $u$  检验法

设两组测量值的总体分别遵从于正态分布  $N(\mu_1, \sigma_1^2)$  和  $N(\mu_2, \sigma_2^2)$ , 其中  $\sigma_1^2$  和  $\sigma_2^2$  为已知值。两组测量值的样本容量为  $n_1$  和  $n_2$ , 样本均值为  $\bar{x}_1$  和  $\bar{x}_2$ 。当  $d$  为一已知常数时,  $\mu_1 - \mu_2 = d$  的统计检验可按表 11-16 ( $\mu_1 - \mu_2 = d$  ( $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  已知) 的检验表进行。

表 11-16  $\mu_1 - \mu_2 = d$  ( $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  已知) 的检验表

		双侧检验	单侧检验	
(1) 建立假设 $H_0$		$H_0: \mu_1 - \mu_2 = d$	$H_0: \mu_1 - \mu_2 \geq d$	$H_0: \mu_1 - \mu_2 \leq d$
(2) 计算样本均值 $\bar{x}_1$ 和 $\bar{x}_2$		$\bar{x}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} x_{1i} \quad \bar{x}_2 = \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} x_{2j}$		
(3) 计算统计量 $u$		$u = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}}$		
(4) 由给定的显著性水平 $\alpha$ 查 $u$ 表		由 $\mu$ 表查得临界值 $u_\alpha$	由 $u$ 表查得临界值 $u_{2\alpha}$	
(5) 统计推断	拒绝 $H_0$	若 $ u  > u_\alpha$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 \neq d$	若 $ u  > u_{2\alpha}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 < d$	若 $ u  > u_{2\alpha}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 > d$
	不拒绝 $H_0$	若 $ u  \leq u_\alpha$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 = d$	若 $ u  \leq u_{2\alpha}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 \geq d$	若 $ u  \leq u_{2\alpha}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 \leq d$

2. 两总体方差  $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  未知但相等—— $t$  检验法

环境监测在大多数情况下测量值的总体方差  $\sigma_1^2$  和  $\sigma_2^2$  是未知的, 只能用样本方差  $s_1^2$  和  $s_2^2$  来估计  $\sigma_1^2$  和  $\sigma_2^2$ 。在此情况下, 即应使用  $t$  检验法。

设两组测量值的总体分别遵从于正态分布  $N(\mu_1, \sigma_1^2)$  和  $N(\mu_2, \sigma_2^2)$ , 其中  $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  未知但相等, 两组测量值的样本容量为  $n_1$  和  $n_2$ , 样本均值为  $\bar{x}_1$  和  $\bar{x}_2$ 。当  $d$  为一已知常数时,  $\mu_1 - \mu_2 = d$  的统计检验可按表 11-17 ( $\mu_1 - \mu_2 = d$  ( $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  未知但相等) 的检验表进行。

表 11-17  $\mu_1 - \mu_2 = d$  ( $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  未知但相等) 的检验表

		双侧检验	单侧检验	
(1) 检验 $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ ①		参见 267 页(二)两总体方差相等的统计检验—— $F$ 检验法		
(2) 建立假设 $H_0$		$H_0: \mu_1 - \mu_2 = d$	$H_0: \mu_1 - \mu_2 \geq d$	$H_0: \mu_1 - \mu_2 \leq d$
(3) 计算样本均值 $\bar{x}_1, \bar{x}_2$ , 样本方差 $s_1^2, s_2^2$ , 自由度 $f$		$\bar{x}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} x_{1i} \quad s_1^2 = \frac{1}{n_1 - 1} \sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2$ $\bar{x}_2 = \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} x_{2j} \quad s_2^2 = \frac{1}{n_2 - 1} \sum_{j=1}^{n_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2$ $f = n_1 + n_2 - 2$		
(4) 计算统计量 $t$		$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$ ②		

		双侧检验	单侧检验	
(5) 由给定的显著性水平 $\alpha$ 和自由度 $f$ , 查 $t$ 表		由 $t$ 表查得临界值 $t_{\alpha(f)}$	由 $t$ 表查得临界值 $t_{2\alpha(f)}$	
(6) 统计推断	拒绝 $H_0$	若 $ t  > t_{\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 \neq d$	若 $ t  > t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 < d$	若 $ t  > t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 > d$
	不拒绝 $H_0$	若 $ t  \leq t_{\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 = d$	若 $ t  \leq t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 \geq d$	若 $ t  \leq t_{2\alpha(f)}$ , 则认为 $\mu_1 - \mu_2 \leq d$

(1) 需要比较总体均值的两组数据,大多数是在大体相同的实验条件下得到的。因此,这两组数据应该是等精密度的,即  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$ 。在这种情况下,若  $F$  检验表明  $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$ ,应进一步寻找并消除造成  $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$  的原因。确属不等精密度的两组实验数据均值的比较,可参阅有关文献。

(2) 当  $n_1 = n_2 = n$  时,统计量  $t$  的计算可简化为:

$$t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2} / \sqrt{n}}$$

**例 1** 用两种不同方法测定某样品中 A 物质含量。用方法 1 测定 5 次,其测定结果的平均值为 42.34%, 样本方差为  $(0.10\%)^2$ ; 用方法 2 测定 4 次,其平均值及方差分别为 42.44% 和  $(0.12\%)^2$ 。检验两种方法测得结果有无显著差异。

(1) 检验  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$  (略,参见 267 页“(二)两总体方差相等的统计检验—— $F$  检验法)”

(2)  $H_0: \mu_1 - \mu_2 = 0$  (或  $\mu_1 = \mu_2$ ) (双侧检验)

(3)  $\bar{x}_1 = 42.34\%$ ,  $\bar{x}_2 = 42.44\%$ ,  $s_1^2 = (0.10\%)^2$ ,  $s_2^2 = (0.12\%)^2$ ,  $f = n_1 + n_2 - 2 = 7$

$$(4) t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2 (n_1 + n_2 - 2)}{n_1 + n_2}}$$

$$= \frac{42.34\% - 42.44\%}{\sqrt{4 \times (0.10\%)^2 + 3 \times (0.12\%)^2}} \sqrt{\frac{5 \times 4 \times 7}{5 + 4}} = -1.367$$

(5) 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $t$  表查得  $t_{0.05(7)} = 2.365$ 。

(6)  $|t| = 1.367 < 2.365 = t_{0.05(7)}$ , 故不拒绝  $H_0$ , 即认为两种方法测得结果无显著差异。

**例 2** 某实验室用火焰原子吸收法测定本实验室配制的铅标准溶液(测定平均值  $\bar{x}_2 = 5.17$  毫克/升, 标准偏差  $s_2 = 0.03$  毫克/升)和统一分发的同一浓度水平(5.00 毫克/升)的铅标准溶液(测定平均值  $\bar{x}_1 = 5.02$  毫克/升, 标准偏差  $s_1 = 0.04$  毫克/升)各 5 次。如要求其浓度差不得大于浓度水平的 2%, 问该实验室的标准溶液是否符合要求?

(1) 检验  $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$  (略,参见 267 页“(二)两总体方差相等的统计检验—— $F$  检验法)”

(2)  $H_0: \mu_1 - \mu_2 \leq 5.00 \times 0.02$  毫克/升 (单侧检验)

(3)  $\bar{x}_2 = 5.17$  毫克/升,  $s_2 = 0.03$  毫克/升,  $\bar{x}_1 = 5.02$  毫克/升,  $s_1 = 0.04$  毫克/升,  $f = n_1 + n_2 - 2 = 8$

$$(4) t = \frac{\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - d}{\sqrt{s_1^2 + s_2^2} / \sqrt{n}} = \frac{5.02 - 5.17 - 0.10}{\sqrt{0.04^2 + 0.03^2} / \sqrt{5}} = -11.18$$

(5) 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $t$  表查得  $t_{0.10(8)} = 1.860$ 。

(6)  $|t| = 11.18 > 1.860 = t_{0.10(8)}$ , 故拒绝  $H_0$ , 即  $\mu_1 - \mu_2 > 0.10$  毫克/升, 所以该实验室配制的标准溶液不符合要求。

### (三)成对观测值情形下两个均值的比较—— $t$ 检验法

这是对于成对观测值之差的总体均值与零或其他预先指定值相比较的方法。

取自同一总体的同一个体,但观测条件不同(例如,同一样品的两种不同分析方法结果的比较),或两个不同的个体,除了检验所涉及的系统差异外,其他所有方面都相似的两个具有某种特性的观测值  $X_i$  和  $Y_i$ , 称为成对观测值。

该检验法适用于确定两种处理之间的差异。所比较的两种处理可以是两种检验方法、两台仪器或者两个实验室,以便发现两种处理之间的系统误差。另外,也可用于仅有一个处理的情形,它的效应可以与无处理时相比较,这种比较的目的是确定该处理的效应。

为能有效地使用本检验法,必须满足下列两个条件。

1. 差  $d_i = x_i - y_i$  的系列看作独立随机变量系列。
2.  $d_i$  的分布是正态分布或近似正态分布

当  $d_i$  的分布偏离正态,而样本容量足够大时,本法仍然有效。

两种处理间之差的均值与差数均值为“0”的总体相等的统计检验可按表 11-18  $\mu$  与 0 相等的检验表进行。

表 11-18  $\mu$  与 0 相等的检验表

		双侧检验		单侧检验	
		$H_0: \mu=0$		$H_0: \mu \geq 0$	$H_0: \mu \leq 0$
(1) 建立假设 $H_0$		$H_0: \mu=0$		$H_0: \mu \geq 0$	$H_0: \mu \leq 0$
(2) 计算样本的和 $\sum X_i$ 、 $\sum Y_i$ 差的和 $\sum d_i$ , 差的平方和 $\sum d_i^2$ , 差的均值 $\bar{d}$ , 差的标准偏差 $s_{d_i}$ , 差的均值标准偏差 $s_{\bar{d}}$ , 自由度 $f$		$\sum d_i = \sum (x_i - y_i)$ $\sum d_i^2 = \sum (x_i - y_i)^2$ $\bar{d} = \frac{1}{n} \sum d_i = \frac{1}{n} (\sum X_i - \sum Y_i)$ $s_{d_i} = \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n-1}}$ $s_{\bar{d}} = \frac{s_{d_i}}{\sqrt{n}}$ $f = n - 1$			
(3) 计算统计量 $t$		$t = \frac{ \bar{d}  - 0}{s_{\bar{d}}}$			
(4) 由给定的显著性水平 $\alpha$ 和自由度 $f$ , 查 $t$ 表		由 $t$ 表查得临界值 $t_{\alpha}(f)$		由 $t$ 表查得临界值 $t_{2\alpha}(f)$	
(5) 统计推断	拒绝 $H_0$	若 $ t  > t_{\alpha}(f)$ 则认为 $\mu \neq 0$		若 $ t  > t_{2\alpha}(f)$ 则认为 $\mu \leq 0$	若 $ t  > t_{2\alpha}(f)$ 则认为 $\mu > 0$
	不拒绝 $H_0$	若 $ t  \leq t_{\alpha}(f)$ 则认为 $\mu = 0$		若 $ t  \leq t_{2\alpha}(f)$ 则认为 $\mu \geq 0$	若 $ t  \leq t_{2\alpha}(f)$ 则认为 $\mu \leq 0$

**例** 分别用甲法和乙法测定 9 个样品中的 A 组分,结果(毫克/升)如下表。试检验两个方法所得结果之间有无差异。

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9
甲法 $x$	74.2	64.1	87.5	75.1	72.0	79.0	92.0	72.0	82.7
乙法 $y$	77.2	60.1	84.5	74.1	69.0	79.4	93.0	66.0	83.7

(1)  $H_0: \mu = 0$  (双侧检验)

(2) 列表如下:

序号	$x_i$	$y_i$	$d_i = x_i - y_i$	$d_i^2$
1	74.2	77.2	-3.0	9.0
2	64.1	60.1	4.0	16.0
3	87.5	84.5	3.0	9.0
4	75.1	74.1	1.0	1.0
5	72.0	69.0	3.0	9.0
6	79.0	79.4	-0.4	0.16
7	92.0	93.0	-1.0	1.0
8	72.0	66.0	6.0	36.0
9	82.7	83.7	-1.0	1.0
$\Sigma$	698.6	687.0	11.6	82.16

(3) 计算统计量:

$$\begin{aligned} \sum d_i &= \sum (x_i - y_i) = 11.6 \\ \sum d_i^2 &= \sum (x_i - y_i)^2 = 82.16 \\ \bar{d} &= \frac{1}{n} \sum (x_i - y_i) = 11.6/9 = 1.28889 \\ s_{d_i} &= \sqrt{\frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n-1}} = \sqrt{\frac{82.16 - \frac{(11.6)^2}{9}}{9-1}} = 2.898 \\ s_d &= \frac{s_{d_i}}{\sqrt{n}} = 0.966 \\ f &= 9 - 1 = 8 \end{aligned}$$

(4) 计算  $t$  值:

$$t = \frac{|\bar{d}| - 0}{s_d} = \frac{1.28889}{0.966} = 1.334$$

(5) 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $t$  表查得  $t_{0.05(8)} = 2.306$ ,

$|t| = 1.334 < 2.306 = t_{0.05(8)}$ , 故不拒绝原假设, 即两种方法测定结果之间无显著差异。

#### (四) 多个总体均值相等的统计检验

有关多个总体均值相等的统计检验, 可参见方差分析中单因素方差分析(273 页本章第四节二)。

### 四、总体方差的统计检验

#### (一) 总体方差与一已知值相等的统计检验—— $\chi^2$ 检验法

该检验法适用于比较测量值的总体方差与一已知值之间是否存在差异。当已知值为某一确定的精密度指标时, 利用这一检验可以判断测量是否能达到预定的精密度。设测量值的总体遵从于正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$ ,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  为来自总体的一组测量值, 其样本方差为  $s^2$ 。当  $\sigma_0^2$  为一已知常数时, 总体方差  $\sigma^2$  与  $\sigma_0^2$  相等的统计检验的步骤可按表 11-19  $\sigma^2$  与  $\sigma_0^2$  相等的检验表进行。

表 11-19  $\sigma^2$  与  $\sigma_0^2$  相等的检验表

		双侧检验	单侧检验	
(1) 建立假设 $H_0$		$H_0: \sigma^2 = \sigma_0^2$	$H_0: \sigma^2 \geq \sigma_0^2$	$H_0: \sigma^2 \leq \sigma_0^2$
(2) 计算差方和 $S$ 和自由度 $f$		$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ 或 $S = (n-1)s^2 \quad f = n-1$		
(3) 计算统计量 $\chi^2$		$\chi^2 = \frac{S}{\sigma_0^2}$		
(4) 由给定的显著性水平 $\alpha$ 和自由度 $f$ , 查 $\chi^2$ 表		由 $\chi^2$ 表查得临界值 $\chi_{\alpha/2}^2(f)$ 和 $\chi_{1-\alpha/2}^2(f)$	由 $\chi^2$ 表查得临界值 $\chi_{1-\alpha}^2(f)$	由 $\chi^2$ 表查得临界值 $\chi_{\alpha}^2(f)$
(5) 统计推断	拒绝 $H_0$	若 $\chi^2 > \chi_{\alpha/2}^2(f)$ 或 $\chi^2 < \chi_{1-\alpha/2}^2(f)$ , 则认为 $\sigma^2 \neq \sigma_0^2$	若 $\chi^2 < \chi_{1-\alpha}^2(f)$ , 则认为 $\sigma^2 < \sigma_0^2$	若 $\chi^2 > \chi_{\alpha}^2(f)$ , 则认为 $\sigma^2 > \sigma_0^2$
	不拒绝 $H_0$	若 $\chi_{\alpha/2}^2(f) \geq \chi^2 \geq \chi_{1-\alpha/2}^2(f)$ , 则认为 $\sigma^2 = \sigma_0^2$	若 $\chi^2 \geq \chi_{1-\alpha}^2(f)$ , 则认为 $\sigma^2 \geq \sigma_0^2$	若 $\chi^2 \leq \chi_{\alpha}^2(f)$ , 则认为 $\sigma^2 \leq \sigma_0^2$

例 用某方法对样品中物质 A 的 7 次测定值分别为 16.9、14.3、17.6、16.5、15.5、17.0、15.9 毫克/升。若已知该方法在这一浓度下的室内标准偏差  $\sigma_0 = 0.8$  毫克/升, 试检验这 7 次测定精密度  $\sigma^2$  与  $\sigma_0^2$  是否有差异。

(1)  $H_0: \sigma^2 = 0.8^2$  (双侧检验)

(2)  $S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 7.357 \quad f = n - 1 = 6$

(3)  $\chi^2 = \frac{S}{\sigma_0^2} = \frac{7.357}{0.8^2} = 11.5$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $\chi^2$  表查得:

$\chi_{1-\alpha/2}^2(f) = \chi_{0.975}^2(6) = 1.237$

$\chi_{\alpha/2}^2(f) = \chi_{0.025}^2(6) = 14.45$

(5)  $\chi^2 = 11.5, \chi_{0.975}^2(6) < \chi^2 < \chi_{0.025}^2(6)$ , 故不拒绝  $H_0$ , 即认为测定值的总体方差与  $0.8^2$  无显著差异。

(二) 两总体方差相等的统计检验——F 检验法

本法用于比较不同条件下(不同地点、不同时间、不同分析方法、不同分析人员等等)测量的两组数据是否具有相同的精密度。在两总体均值相等(或其差等于一已知值)的检验中, 如总体方差未知时, 应先检验两总体方差是否相等, 如其相等方可用  $t$  检验法比较两总体均值的差异。

设两组测量值的总体分别遵从于正态分布  $N(\mu_1, \sigma_1^2)$  和  $N(\mu_2, \sigma_2^2)$ , 其样本容量分别为  $n_1$  和  $n_2$ , 样本方差分别为  $s_1^2$  和  $s_2^2$ 。记  $s_1^2, s_2^2$  中较大者为  $s_{\max}^2$ , 较小者为  $s_{\min}^2$ 。 $s_{\max}^2$  相应的样本容量为  $n_{\max}$ ,  $s_{\min}^2$  相应的样本容量为  $n_{\min}$ 。则  $\sigma_1^2$  和  $\sigma_2^2$  相等的统计检验可按表 11-20  $\sigma_1^2$  与  $\sigma_2^2$  相等的检验表进行。

表 11-20  $\sigma_1^2$  与  $\sigma_2^2$  相等的检验表

		双侧检验	单侧检验	
(1) 建立假设 $H_0$		$H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$	$H_0: \sigma_1^2 \leq \sigma_2^2$	$H_0: \sigma_1^2 \geq \sigma_2^2$

续表

		双侧检验	单侧检验	
(2) 计算样本方差 $s_1^2$ 和 $s_2^2$		$s_1^2 = \frac{1}{(n_1-1)} \sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2$ $s_2^2 = \frac{1}{(n_2-1)} \sum_{j=1}^{n_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2$		
(3) 比较 $s_1^2$ 与 $s_2^2$ , 计算 $f_1$ 与 $f_2$		记二者较大的为 $s_{\max}^2$ 较小的为 $s_{\min}^2$ $f_1 = n_{\max} - 1$ $f_2 = n_{\min} - 1$		
(4) 计算统计量 $F$		$F = \frac{s_{\max}^2}{s_{\min}^2}$		
(5) 由给定的显著性水平 $\alpha$ 和自由度 $f_1$ 、 $f_2$ , 查 $F$ 表		由 $F$ 表查得临界值 $F_{\alpha/2}(f_1, f_2)$	由 $F$ 表查得临界值 $F_{\alpha}(f_1, f_2)$	由 $F$ 表查得临界值 $F_{\alpha}(f_1, f_2)$
(6) 统计推断	拒绝 $H_0$	若 $F > F_{\alpha/2}(f_1, f_2)$ , 则认为 $\sigma_1^2 \neq \sigma_2^2$	若 $F > F_{\alpha}(f_1, f_2)$ , 则认为 $\sigma_1^2 > \sigma_2^2$	若 $F > F_{\alpha}(f_1, f_2)$ , 则认为 $\sigma_1^2 < \sigma_2^2$
	不拒绝 $H_0$	若 $F \leq F_{\alpha/2}(f_1, f_2)$ , 则认为 $\sigma_1^2 = \sigma_2^2$	若 $F \leq F_{\alpha}(f_1, f_2)$ , 则认为 $\sigma_1^2 \leq \sigma_2^2$	若 $F \leq F_{\alpha}(f_1, f_2)$ , 则认为 $\sigma_1^2 \geq \sigma_2^2$

**例 1** 实验室 1 用某方法测定质控样品, 7 次测定的标准偏差为  $s_1 = 0.35$  毫克/升, 实验室 2 用同一方法测定同一样品, 8 次测定的标准偏差为  $s_2 = 0.57$  毫克/升。问这两个实验室的测定结果是否具有相同的精密度?

(1)  $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$  (双侧检验)

(2)  $s_1^2 = 0.1225$ ,      $s_2^2 = 0.3249$

(3)  $s_{\max}^2 = 0.3249$ ,      $s_{\min}^2 = 0.1225$

$f_1 = n_{\max} - 1 = 8 - 1 = 7$ ,

$f_2 = n_{\min} - 1 = 7 - 1 = 6$

(4)  $F = \frac{s_{\max}^2}{s_{\min}^2} = \frac{0.3249}{0.1225} = 2.65$

(5) 给定  $\alpha = 0.05$ , 查  $F$  表得临界值,  $F_{0.025(7,6)} = 5.70$

(6)  $F = 2.65$ ,  $F < F_{0.025(7,6)}$ , 所以这两个实验室具有相同的精密度。

**例 2** 为了解添加适量掩蔽剂对水中 A 物质测定精密度的影响, 做添加和不添加掩蔽剂的实验各 25 次, 所得标准偏差分别为  $s_1 = 0.023$ ,  $s_2 = 0.019$ 。问添加掩蔽剂后的测定精密度是否变差?

(1)  $H_0: \sigma_1^2 = \sigma_2^2$ ;      $H_1: \sigma_1^2 \geq \sigma_2^2$  (单侧检验)

(2)  $s_1^2 = 5.29 \times 10^{-4}$ ,      $s_2^2 = 3.61 \times 10^{-4}$ ,  $f_1 = f_2 = 25 - 1 = 24$

(3)  $F = \frac{s_1^2}{s_2^2} = 1.47$

(4) 给定  $\alpha = 0.05$ , 由  $F$  表查得临界值  $F_{0.05(24,24)} = 1.98$

(5)  $F < F_{0.05(24,24)}$ , 所以不拒绝  $H_0$ , 即添加掩蔽剂后的测定精密度没有变差。

### (三) 多个总体方差相等的统计检验

多个总体方差相等的统计检验可用 Cochran 最大方差检验法(243 页)。

## 第三节 测量结果的区间估计

### 一、有关的名词解释

#### (一) 区间估计

总体均值  $\mu$  和总体方差  $\sigma^2$  可用样本均值  $\bar{x}$  及样本方差  $s^2$  来估计。通常,  $\bar{x}$  和  $s^2$  不会恰恰等于  $\mu$  和  $\sigma^2$ , 即使以来源于同一总体的不同样本作估计, 也会得到不同的总体估计值。因此, 仅用一个值去估计测量数据的总体参数(点估计)往往是不够的, 因为无法看出这样估计可能存在多大误差。为弥补点估计的上述缺陷, 为总体参数的估计提供更多的信息, 需要采用区间估计。

所谓区间估计, 就是当以某一概率估计总体参数时, 这个总体参数将被包含于多大范围之内。本节只讨论正态总体参数的区间估计。

### (二) 置信区间

进行区间估计时, 如以一定的概率估计总体参数使之包含在某个区间之中, 则这一区间即为总体参数的置信区间, 其大小与所取置信水平及显著性水平有关。

能包含位于置信区间中的总体参数之概率称为置信水平。通常以  $1-\alpha$  表示。 $\alpha$  为一很小的概率, 称为显著性水平。

确定置信水平不是一个单纯的数学问题。通常, 置信水平取得大, 则置信区间也大, 估计的把握性也大。然而, 置信区间过大, 估计的精度就差, 反而没有什么实用价值, 甚至造成浪费。例如, 以 100% 的置信水平估计正态总体均值, 其置信区间为  $(-\infty, +\infty)$ , 这样的估计显然没有实际意义。因此, 应根据专业知识、实际经验以及被研究对象的性质确定置信水平。在环境监测中, 最常采用的置信水平为 0.95, 根据不同情况, 有时也用 0.90 与 0.99, 其相应的显著性水平为 0.05、0.10 与 0.01。

## 二、总体均值 $\mu$ 的区间估计

如测量值的总体遵从于正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$ ,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  为来自总体的一组测量值, 当总体方差  $\sigma^2$  已知或未知时, 都可以对总体均值作区间估计, 但以  $\sigma^2$  未知的总体均值区间估计应用得更为广泛。

总体均值  $\mu$  的区间估计可按表 11-21 进行。

表 11-21 总体均值  $\mu$  的区间估计表

	$\sigma^2$ 已知	$\sigma^2$ 未知
(1) 计算样本均值 $\bar{x}$ 、样本标准偏差 $s$ 和自由度 $f$	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$	$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ $S = \sqrt{\frac{1}{(n-1)} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}$ $f = n - 1$
(2) 确定置信水平为 $1-\alpha$ , 由 $\alpha$ 查出临界值	由 $u$ 表查得临界值 $u_\alpha$	由 $t$ 表查得临界值 $t_{\alpha(f)}$
(3) 计算 $\delta$	$\delta = u_\alpha \sigma / \sqrt{n}$	$\delta = t_{\alpha(f)} s / \sqrt{n}$
(4) 在 $1-\alpha$ 的置信水平下, $\mu$ 的置信区间为	$[\bar{x} - \delta, \bar{x} + \delta]$	

**例 1** 对某样品中 A 物质进行 8 次测定, 所得测定值为 8.21、8.47、8.56、8.38、8.42、8.29、8.64、8.53 毫克/升, 由以往经验知其总体标准偏差  $\sigma = 0.11$  毫克/升, 试对测定结果的总体均值作区间估计。

(1) 
$$\bar{x} = \left( \sum_{i=1}^n x_i \right) / n = 8.438$$

(2) 确定置信水平  $1-\alpha=0.95$ , 由  $\alpha=0.05$  查  $u$  表得临界值  $\mu_{0.05}=1.960$ 。

(3)  $\delta = u_{\alpha} \sigma / \sqrt{n} = 1.960 \times 0.11 / \sqrt{8} = 0.076$

(4) 在 0.95 的置信水平下, 测定的总体均值置信区间为  $[\bar{x}-\delta, \bar{x}+\delta]$ , 即  $[8.362, 8.514]$ 。

**例 2** 例 1 中, 若  $\sigma$  未知, 试作区间估计。

(1)  $\bar{x} = 8.438$

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2} = 0.143 \quad f = n - 1 = 7$$

(2) 给定置信水平  $1-\alpha=0.95$ , 由  $\alpha=0.05$  和  $f=7$ , 查  $t$  表得临界值  $t_{0.05(7)} = 2.365$ 。

(3)  $\delta = t_{\alpha(f)} s / \sqrt{n} = 2.365 \times 0.143 / \sqrt{8} = 0.120$

(4) 在 0.95 的置信水平下, 测定的总体均值置信区间为  $[\bar{x}-\delta, \bar{x}+\delta]$ , 即  $[8.318, 8.558]$ 。

### 三、两总体均值之差 $\mu_1 - \mu_2$ 的区间估计

设两组测量值的总体分别遵从于正态分布  $N(\mu_1, \sigma_1^2)$  和  $N(\mu_2, \sigma_2^2)$ , 两组测量值的样本容量分别为  $n_1$  和  $n_2$ 。当  $\sigma_1^2$  和  $\sigma_2^2$  已知, 或  $\sigma_1^2, \sigma_2^2$  虽未知但相等时, 两总体均值之差  $\mu_1 - \mu_2$  的区间估计可按表 11-22 进行。

**例** 某实验室用火焰原子吸收法测定本实验室配制的铅标准溶液 [测定平均值  $\bar{x}_2 = 5.02$  毫克/升, 方差  $s_2^2 = (0.03 \text{ 毫克/升})^2$ ] 和统一分发的铅标准溶液 [ $\bar{x}_1 = 5.17$  毫克/升,  $s_1^2 = (0.04 \text{ 毫克/升})^2$ ] 各 5 次。试对两溶液测定值之差  $\mu_1 - \mu_2$  作区间估计。

表 11-22 两总体均值之差  $\mu_1 - \mu_2$  的区间估计表

	$\sigma_1^2, \sigma_2^2$ 已知	$\sigma_1^2, \sigma_2^2$ 虽未知但相等
(1) 计算样本均值 $\bar{x}_1, \bar{x}_2$ , 样本方差 $s_1^2, s_2^2$ 和自由度 $f$	$\bar{x}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} x_{1i}$ $\bar{x}_2 = \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} x_{2j}$	$\bar{x}_1 = \frac{1}{n_1} \sum_{i=1}^{n_1} x_{1i}$ $\bar{x}_2 = \frac{1}{n_2} \sum_{j=1}^{n_2} x_{2j}$ $s_1^2 = \frac{1}{n_1 - 1} \sum_{i=1}^{n_1} (x_{1i} - \bar{x}_1)^2$ $s_2^2 = \frac{1}{n_2 - 1} \sum_{j=1}^{n_2} (x_{2j} - \bar{x}_2)^2$ $f = n_1 + n_2 - 2$
(2) 确定置信水平为 $1-\alpha$ , 由 $\alpha$ 查出临界值	由 $u$ 表查得临界值 $u_{\alpha}$	由 $t$ 表查得临界值 $t_{\alpha(f)}$
(3) 计算 $\delta$	$\delta = u_{\alpha} \sqrt{\frac{\sigma_1^2}{n_1} + \frac{\sigma_2^2}{n_2}}$	$\delta = t_{\alpha(f)} s \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2}} \text{ ①}$ <p>式中, <math>s = \sqrt{\frac{(n_1 - 1)s_1^2 + (n_2 - 1)s_2^2}{n_1 + n_2 - 2}}</math></p>
(4) 在 $1-\alpha$ 的置信水平下, $\mu_1 - \mu_2$ 的置信区间为	$[\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - \delta, \bar{x}_1 - \bar{x}_2 + \delta]$	

① 当  $n_1 = n_2 = n$  时,  $\delta = t_{\alpha(f)} \sqrt{s_1^2 + s_2^2} / \sqrt{n}$ 。

(1)  $\bar{x}_1 = 5.17, s_1^2 = 0.04^2, \bar{x}_2 = 5.02, s_2^2 = 0.03^2, f = 5 + 5 - 2 = 8$

(2) 确定置信水平  $1-\alpha=0.95$ , 由  $\alpha=0.05$  和  $f=8$  查  $t$  表得临界值  $t_{0.05(8)} = 2.306$ 。

(3)  $\delta = t_{\alpha(f)} \sqrt{s_1^2 + s_2^2} / \sqrt{n} = 0.05$



(4) 在 0.95 的置信水平下,两溶液测定值之差的置信区间为 $[\bar{x}_1 - \bar{x}_2 - \delta, \bar{x}_1 - \bar{x}_2 + \delta]$ ,即 $[5.17 - 5.02 - 0.05, 5.17 - 5.02 + 0.05]$ 或 $[0.10, 0.20]$ 。

#### 四、总体方差 $\sigma^2$ 的区间估计

设测量值的总体遵从于正态分布  $N(\mu, \sigma^2)$ ,  $x_1, x_2, \dots, x_n$  为来自总体的一组测量值。则总体方差  $\sigma^2$  的区间估计可按表 11-23 进行。

表 11-23 总体方差  $\sigma^2$  的区间估计表

(1) 计算差方和 $S$ 、自由度 $f$	$S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 \quad f = n - 1$
(2) 确定置信水平为 $1 - \alpha$ , 由 $\alpha$ 查出临界值	由 $\chi^2$ 表查得临界值 $\chi_{\alpha/2}^2(f)$ 和 $\chi_{1-\alpha/2}^2(f)$
(3) 在 $1 - \alpha$ 的置信水平下, $\sigma^2$ 的置信区间为	$\left[ \frac{S}{\chi_{\alpha/2}^2(f)}, \frac{S}{\chi_{1-\alpha/2}^2(f)} \right]$

**例** 测定某样品中 As 含量的 7 次测定值为 51.2、50.3、50.1、48.6、49.7、50.5、49.4 微克/克,试对总体方差  $\sigma^2$  作区间估计。

(1)  $S = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2 = 4.194 \quad f = n - 1 = 6$

(2) 确定置信水平  $1 - \alpha = 0.95$ , 由  $\alpha = 0.05$  查  $\chi^2$  表得临界值  $\chi_{0.025}^2(6) = 14.45$ 、 $\chi_{0.975}^2(6) = 1.237$ 。

(3) 在 0.95 的置信水平下,  $\sigma^2$  的置信区间为  $\left[ \frac{S}{\chi_{\alpha/2}^2(f)}, \frac{S}{\chi_{1-\alpha/2}^2(f)} \right]$ , 即  $[0.29, 3.4]$ 。

### 第四节 方差分析

#### 一、方差分析的定义和用途

方差分析是分析实验数据的一种常用统计方法。环境监测的过程复杂,各种因素的改变都可能对测量结果产生不同程度的影响。方差分析,就是通过对数据的分析弄清与研究对象有关的各个因素对其是否存在影响以及影响的程度和性质。在实验室的质量控制和协作实验工作中,都经常采用方差分析。

##### (一)有关的名词解释

##### 1. 单因素试验与多因素试验

一项试验中只有一种可改变的因素称为单因素试验;具有两种及两种以上可改变因素的试验称为多因素试验。在数理统计中,通常用 A、B 等表示因素,在实际工作中可酌情自定,如不同实验室用 L 表示、不同方法用 M 表示,等等。

##### 2. 水平

因素在试验中所处的状态称为水平。例如,比较使用同一分析方法的 5 个实验室是否具有相同的准确度,该因素有 5 个水平;比较 3 种不同类型的仪器是否存在差异,该因素有 3 个水平;比较 9 瓶同种样品是否均匀,该因素有 9 个水平。在数理统计中,通常用  $a, b$  等表示因素 A、B 等的水平数,在实际工作中可酌情自定,如因素 L 的水平数用  $l$  表示、因素 M 的水平数用  $m$  表示等。

##### 3. 总变差及总差方和

在一项试验中其全部数据往往参差不齐,这种总的差异称为总变差。总变差可以用总差方和  $S_T$  表示。 $S_T$  可分解为随机作用差方和与水平间差方和。

#### 4. 随机作用差方和

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

#### 5. 水平间差方和

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

#### 6. 交互作用

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

### (二)方差分析的基本思想

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

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

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

### (三)方差分析的方法步骤

1. 建立假设  $H_0$ :相应的因素以及交互作用对试验结果无显著影响,即各因素不同水平试验数据总体均值相等。
2. 选取统计量并明确其分布。
3. 给定显著性水平  $\alpha$ 。
4. 查出临界值  $F_\alpha$ 。
5. 列表(或用其他方式)计算有关的统计量。
6. 根据方差分析表作方差分析。
7. 如有必要,对有关参数作进一步估算。

在实际工作中,只需进行 1、5、6 的检验步骤,3、4 的内容已包括在步骤 6 中。

为了简化计算,在方差分析中常用编码公式对原始数据  $x_i$  作适当变换:

$$X = C(x_i - X_0)$$

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

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

### (四)方差分析的应用条件

方差分析要求试验数据(原始数据或编码数据)必须具备下列条件:

1. 同一水平的数据应遵从正态分布。
2. 各水平试验数据的总体方差都相等,尽管各总体方差通常是未知的。

其中条件 2 尤为重要,因此在一些要求较精密的试验中(如误差分析和标准制定),通常要用样本方差检验总体方差的一致性。检验的方法可采用 243 页“(四)Cochran 最大方差检验法”。

## 二、单因素方差分析

实验室质量控制中应用最广的是单因素试验及其方差分析。单因素试验中水平间差方和只有一项。总差方和  $S_T$  可分解为随机作用差方和  $S_E$  与水平间差方和  $S_A$ , 即:

$$S_T = S_E + S_A$$

对应于差方和的自由度亦有:

$$f_T = f_A + f_E$$

表 11-24 P、Q、R 计算表

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	...	A <sub>a</sub>	编码公式	$X_{ij} = C(x_{ij} - X_0)$
1	$X_{11}$	$X_{21}$	...	$X_{a1}$	译码公式	$x_{ij} = \frac{1}{C} X_{ij} + X_0$
2	$X_{12}$	$X_{22}$	...	$X_{a2}$		
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮		
n	$X_{1a}$	$X_{2a}$	...	$X_{aa}$		
$\sum X_i = \sum_{j=1}^n X_{ij}$	$\sum X_1$	$\sum X_2$	...	$\sum X_a$	$\sum \sum X_i$	$P = \frac{1}{an} (\sum \sum X_i)^2$
$(\sum X_i)^2 = (\sum_{j=1}^n X_{ij})^2$	$(\sum X_1)^2$	$(\sum X_2)^2$	...	$(\sum X_a)^2$	$\sum (\sum X_i)^2$	$Q = \frac{1}{n} \sum (\sum X_i)^2$
$\sum X_i^2 = \sum_{j=1}^n X_{ij}^2$	$\sum X_1^2$	$\sum X_2^2$	...	$\sum X_a^2$	$\sum \sum X_i^2$	$R = \sum \sum X_i^2$

表 11-25 单因素等重复试验方差分析表

水平数 $a =$	$P =$	总平均值 $\bar{X} = \frac{1}{an} \sum \sum X_i$					
重复数 $n =$	$Q =$	$\bar{x} = \frac{1}{C} \bar{X} + X_0$					
	$R =$						
方差来源	差方和 <sup>①</sup>	自由度	均方 <sup>①</sup>	均方的期望 <sup>②</sup>	F	临界值	统计推断
因素 A	$S_A = \frac{1}{C^2} (Q - P)$	$f_A = a - 1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$n\sigma_A^2 + \sigma_E^2$	$F_A = \frac{V_A}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_A, f_E)$	$F_A > F_{\alpha}(f_A, f_E)$ , 拒绝 $H_0$ ;
随机作用	$S_E = \frac{1}{C^2} (R - Q)$	$f_E = a(n - 1)$	$V_E = \frac{S_E}{f_E}$	$\sigma_E^2$			$F_A \leq F_{\alpha}(f_A, f_E)$ , 不拒绝 $H_0$ ;
总和	$S_T = \frac{1}{C^2} (R - P)$	$f_T = an - 1$					显著性标记**、 *、(*)或不作标记 <sup>③</sup>

① 表中差方和  $S_A, S_E, S_T$  与均方  $V_A, V_E$  皆为原始数据的差方和与均方。

② 均方的期望一项可用于估算  $\sigma_E$  和  $\sigma_A$ 。

$$\hat{\sigma}_E^2 = V_E \quad \hat{\sigma}_E = \sqrt{V_E}$$

当  $F_A > 1$ , 或 A 的影响显著时,

$$\hat{\sigma}_A^2 = \frac{1}{n} (V_A - V_E) \quad \hat{\sigma}_A = \sqrt{\frac{1}{n} (V_A - V_E)}$$

③ 当  $F_A > F_{0.01}$  时, 显著性标记\*\*表示非常显著。当  $F_{0.01} \geq F_A > F_{0.05}$  时, 显著性标记\*表示显著。当  $F_{0.05} \geq F_A > F_{0.10}$  时, 显著性标记(\*)表示可疑。当  $F_A \leq F_{0.10}$  时, 记作 NS, 表示不显著。

### (一) 单因素等重复试验的方差分析

等重复试验指每一水平试验的重复次数都相等。在单因素等重复试验中,

$n$ : 试验重复次数

$a$ : 因素 A 的水平数

$$f_T = an - 1 \quad f_A = a - 1 \quad f_E = a(n - 1)$$

1. 列表法作单因素方差分析

列表法作单因素方差分析的步骤如下:

(1)  $H_0$ : 各水平试验数据的总体均值都相等;

(2) 根据表 11-24 列表计算  $P, Q, R$ ;

(3) 根据单因素等重复试验方差分析表, 表 11-25 作方差分析。

**例** 在验证“原子吸收分光光度法(铜、铅、锌、镉)”时, 分发统一样品于 6 个实验室, 测定其中铜含量。试对测定结果做方差分析。

(1)  $H_0$ : 各实验室( $L_i$ )测定结果间没有显著差异。

(2) 列表计算  $P, Q, R$ 。

	$L_1$	$L_2$	$L_3$	$L_4$	$L_5$	$L_6$	编码公式	$X_{ij} = 10^3(x_{ij} - 0.100)$ 毫克/升
1	-2	-1	1	0	-2	-2	译码公式 $x_{ij} = \frac{1}{10^3} X_{ij} + 0.100$ 毫克/升	
2	-1	1	1	0	-2	-6		
3	-2	-1	4	-3	2	-2		
4	0	-2	1	-3	0	-2		
5	-1	-3	2	-5	0	-2		
$\Sigma X_i$	-6	-6	9	-11	-2	-14	$\Sigma \Sigma X_i = -30$	$P = \frac{1}{5 \times 6} \times (-30)^2 = 30$
$(\Sigma X_i)^2$	36	36	81	121	4	196	$\Sigma (\Sigma X_i)^2 = 474$	$Q = \frac{1}{5} \times 474 = 94.8$
$\Sigma X_i^2$	10	16	23	43	12	52	$\Sigma \Sigma X_i^2 = 156$	$R = 156$

(3) 列表作方差分析。

方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	$F$	临界值	统计推断
空间(L)	$6.48 \times 10^{-5}$	5	$1.296 \times 10^{-5}$	$5\sigma_L^2 + \sigma_E^2$	$F_L = 5.08$	$F_{0.01(5,24)} = 3.90$	$F_A > F_{0.01(5,24)}$ , 拒绝 $H_0$
室内(E)	$6.12 \times 10^{-5}$	24	$2.55 \times 10^{-6}$	$\sigma_E^2$			
总和(T)	$1.26 \times 10^{-4}$	29					※※

方差分析表明, 实验室内存在非常显著差异, 实验室内标准偏差的估计量  $s_w$  即  $S_E$  为:

$$s_w = S_E = \hat{\sigma}_E = \sqrt{2.55 \times 10^{-6}} = 1.6 \times 10^{-3} \text{ 毫克/升}$$

各实验室系统误差分布的标准偏差  $s_L$  为:

$$s_L = \hat{\sigma}_L = \sqrt{\frac{1}{5} (1.296 \times 10^{-5} - 2.55 \times 10^{-6})} = 1.4 \times 10^{-3} \text{ 毫克/升}$$

2. 用小型计算器作单因素方差分析

许多小型计算器具备简单的统计运算功能, 如求一组数据的平均值  $\bar{x}$ 、标准偏差  $s$  或  $\sigma_{n-1}$ 、代数和  $\Sigma x$ 、平方和  $\Sigma x^2$  等。用这些计算器作方差分析较列表法简便很多, 其步骤如下:

- (1)  $H_0$ : 各水平试验数据的总体均值相等。  
 (2) 计算各水平数据的均值  $\bar{X}_i$  和标准偏差  $s_i$ 。

	1	2	...	n	$\bar{X}_i$	$S_i$
$A_1$	$X_{11}$	$X_{12}$	...	$X_{1n}$	$\bar{X}_1$	$S_1$
$A_2$	$X_{21}$	$X_{22}$	...	$X_{2n}$	$\bar{X}_2$	$S_2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$A_a$	$X_{a1}$	$X_{a2}$	...	$X_{an}$	$\bar{X}_a$	$S_a$

(3) 计算  $\bar{X}$ 、 $S_A$ 、 $S_E$ 、 $S_T$ 、 $\bar{\bar{x}}$

用 $sd$ (或 $n-1$ ) 和 $\bar{X}_i$ 计算各 $\bar{X}_i$ 的标准偏差 $s_i$ 和总均值 $\bar{X}$	$\bar{X} = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^a \bar{X}_i$	$\bar{\bar{x}} = \frac{1}{c} \bar{X} + X_0$
	$s_1 = \sqrt{\frac{1}{a-1} \sum_{i=1}^a (\bar{X}_i - \bar{X})^2}$	$S_A = \frac{1}{C^2} (a-1) ns_1^2$
用 $\sum X^2$ 计算各 $s_i$ 的平方之和 $s_2$	$s_2 = \sum_{i=1}^a s_i^2$	$S_E = \frac{1}{C^2} (n-1) s_2$
		$S_T = S_A + S_E$

(4) 列表作方差分析。

		水平数 $a =$	总平均值 $\bar{\bar{x}}$				
		重复数 $n =$	$\bar{\bar{x}}$				
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	$F$	临界值	统计推断
因素 A	$S_A$	$f_A = a - 1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$n\sigma_A^2 + \sigma_E^2$	$F_A = \frac{V_A}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_A, f_E)$	$F_A > F_{\alpha}(f_A, f_E)$ , 拒绝 $H_0$ ; $F_A \leq F_{\alpha}(f_A, f_E)$ ,
随机作用	$S_E$	$f_E = a(n-1)$	$V_E = \frac{S_E}{f_E}$	$\sigma_E^2$			不拒绝 $H_0$
总和	$S_T$	$f_T = an - 1$					显著性标记

例 同上例用小型计算器作方差分析。

- (1)  $H_0$ : 各实验室 ( $L_i$ ) 测定结果间没有显著差异。  
 (2) 计算  $\bar{X}_i$  和  $s_i$ 。

	1	2	3	4	5	$\bar{X}_i$	$S_i$
$L_1$	-2	-1	-2	0	-1	-1.2	0.84
$L_2$	-1	1	-1	-2	-3	-1.2	1.48
$L_3$	1	1	4	1	2	1.8	1.30
$L_4$	0	0	-3	-3	-5	-2.2	2.17
$L_5$	-2	-2	2	0	0	-0.4	1.67
$L_6$	-2	-6	-2	-2	-2	-2.8	1.79

(3) 计算  $\bar{X}, \bar{x}, S_A, S_E, S_T$ 。

$\bar{X} = \frac{1}{6} \sum_{i=1}^6 \bar{x}_i = -1$	$\bar{X} = 10^{-3} \times (-1) + 0.100 = 0.099 \text{ 毫克/升}$
$s_1 = \sqrt{\frac{1}{5} \sum_{i=1}^6 (\bar{x}_i - \bar{X})^2} = 1.61$	$S_A = 5 \times 5 \times 1.61^2 \times 10^{-6} = 6.48 \times 10^{-5}$
$s_2 = \sum_{i=1}^6 s_i^2 = 15.3$	$S_E = 4 \times 15.3 \times 10^{-6} = 6.12 \times 10^{-5}$
	$S_T = 6.48 \times 10^{-5} + 6.12 \times 10^{-5} = 1.26 \times 10^{-4}$

(4) 方差分析同上例。

### 3. 重复数为 2 的单因素方差分析

重复数为 2 的单因素试验是重复次数最少的等重复试验。因其  $S_E$  的自由度较低, 因而精密度较差。但由于总试验次数少, 且其方差分析最为简便, 因而在实际工作中应用颇为广泛。

(1)  $H_0$ : 各水平试验数据总体均值都相等。

(2) 计算各水平试验数据的和  $T_i$  与差  $d_i$ 。

	$X_{i1}$	$X_{i2}$	$T_i = X_{i1} + X_{i2}$	$d_i = X_{i1} - X_{i2}$	编码公式
$A_1$	$X_{11}$	$X_{12}$	$T_1$	$d_1$	$X_{ij} = C(x_{ij} - X_0)$
$A_2$	$X_{21}$	$X_{22}$	$T_2$	$d_2$	译码公式
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	
$A_a$	$X_{a1}$	$X_{a2}$	$T_a$	$d_a$	$x_{ij} = \frac{1}{C} X_{ij} + X_0$

(3) 计算  $\bar{X}, \bar{x}, S_A, S_E, S_T$ 。

计算各 $T_i$ 的平均值 $\bar{T}$ 及标准偏差 $s_1$	$\bar{T} = \frac{1}{a} \sum_{i=1}^a T_i$	$\bar{X} = \frac{1}{2} \bar{T}, \quad \bar{x} = \frac{1}{2C} \bar{T} + X_0$
	$s_1 = \sqrt{\frac{1}{a-1} \sum_{i=1}^a (T_i - \bar{T})^2}$	$S_A = \frac{1}{2C^2} (a-1) s_1^2$
用 $\sum X^2$ 计算各 $d_i$ 的平方和 $S_2$	$S_2 = \sum_{i=1}^a d_i^2$	$S_E = \frac{1}{2C^2} S_2$
		$S_T = S_A + S_E$

(4) 列表作方差分析。

		水平数: $a =$						总平均值: $\frac{\bar{X}}{x}$
		重复数: $n = 2$						
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	$F$	临界值	统计推断	
因素 A	$S_A$	$f_A = a - 1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$2\sigma_A^2 + \sigma_E^2$	$F_A = \frac{V_A}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_A, f_E)$	$F_A > F_{\alpha}(f_A, f_E)$ , 拒绝 $H_0$	
随机作用	$S_E$	$f_E = a$	$V_E = \frac{S_E}{f_E}$	$\sigma_E^2$			$F_A \leq F_{\alpha}(f_A, f_E)$ , 不拒绝 $H_0$	
总和	$S_T$						显著性标记	

**例** 用同一方法测定 7 个实验室配制的同一规定浓度的某标准溶液。试对测定结果作方差分析以检验各室标准溶液的一致性。

- (1)  $H_0$ : 不同实验室配制的标准溶液无显著差异。
- (2) 计算各水平试验数据之和  $T_i$  与差  $d_i$ 。

	$X_{i1}$	$X_{i2}$	$T_i$	$d_i$	编码公式
$L_1$	-4	0	-4	-4	$X_{ij} = 1000(x_{ij} - 0.100)$
$L_2$	5	2	7	3	
$L_3$	-2	-1	-3	-1	译码公式
$L_4$	3	1	4	2	$x_{ij} = 10^{-3}X_{ij} + 0.100$ 毫克/升
$L_5$	0	2	2	-2	
$L_6$	-1	-2	-3	1	
$L_7$	-4	1	-3	-5	

(3) 计算  $\bar{X}, \bar{x}, S_L, S_E, S_T$ 。

$\bar{T} = \frac{1}{7} \sum_{i=1}^7 T_i = 0$	$\bar{X} = 0, \bar{x} = 0.100 \text{ 毫克/升}$
$s_1 = \sqrt{\frac{1}{6} \sum_{i=1}^7 (T_i - \bar{T})^2} = 4.32$	$S_L = \frac{1}{2} \times 6 \times 4.32^2 \times 10^{-6} = 5.6 \times 10^{-5}$
$S_2 = \sum_{i=1}^7 d_i^2 = 60$	$S_E = \frac{1}{2} \times 60 \times 10^{-6} = 3.0 \times 10^{-5}$
	$S_T = S_L + S_E = 8.6 \times 10^{-5}$

(4) 列表作方差分析。

水平数 $L=7$		总平均值: $\bar{X}=0.00$				
重复数 $n=2$		$\bar{x}=0.100$				
方差来源	差方和	自由度	均方	$F$	临界值	统计推断
实验室(L)	$5.6 \times 10^{-5}$	6	$9.3 \times 10^{-6}$	2.16	$F_{0.10(6,7)}$ = 2.83	$F < F_{0.10(6,7)}$ , 不拒绝 $H_0$
随机作用	$3.0 \times 10^{-5}$	7	$4.3 \times 10^{-6}$			
总和	$8.6 \times 10^{-5}$	13				

方差分析表明, 各实验室配制的标准溶液无显著差异。

### (二) 单因素不等重复试验的方差分析

由于试验条件的限制, 或者由于试验过程中的缺测以及异常值的剔除, 某些试验中各水平的试验次数可能不尽相等。在单因素不等重复试验中,

$a$ : 因素 A 的水平数

$n_i$ : 水平  $a_i$  的试验重复次数 ( $i=1, 2, \dots, a$ )

$N$ : 总试验次数 ( $N = \sum_{i=1}^a n_i$ )

$f_T = N - 1$

$$f_A = a - 1$$

$$f_E = N - a$$

除无法避免的原因外,一般不提倡不等重复试验,因为其计算较等重复试验复杂,且当  $N$  一定时,其试验精密度亦较等重复试验低。

不等重复试验的方差分析步骤如下:

- (1)  $H_0$ : 各水平试验数据的总体均值相等;
- (2) 根据表 11-26 列表计算  $N, P, Q, R$ ;
- (3) 根据单因素不等重复试验方差分析表,表 11-27,作方差分析。

表 11-26  $N, P, Q, R$  计算表

	$A_1$	$A_2$	...	$A_a$	编码公式	$X_{ij} = C(x_{ij} - X_0)$
	$X_{11}$	$X_{21}$	...	$X_{a1}$	译码公式	$x_{ij} = \frac{1}{C} X_{ij} + X_0$
	$X_{12}$	$X_{22}$	...	$X_{a2}$		
	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$		
	$X_{1n_1}$	$X_{2n_2}$	...	$X_{an_a}$	$\sum_{i=1}^a$	
$n_i$	$n_1$	$n_2$	...	$n_a$	$\sum n_i$	$N = \sum n_i$
$\sum X_i = \sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}$	$\sum X_1$	$\sum X_2$	...	$\sum X_a$	$\sum \sum X_i$	$P = \frac{1}{N} (\sum \sum X_i)^2$
$(\sum X_i)^2 = (\sum_{j=1}^{n_i} X_{ij})^2$	$(\sum X_1)^2$	$(\sum X_2)^2$	...	$(\sum X_a)^2$		
$\frac{1}{n_i} (\sum X_i)^2$	$\frac{1}{n_1} (\sum X_1)^2$	$\frac{1}{n_2} (\sum X_2)^2$	...	$\frac{1}{n_a} (\sum X_a)^2$	$\sum \frac{1}{n_i} (\sum X_i)^2$	$Q = \sum \frac{1}{n_i} (\sum X_i)^2$
$\sum X_i^2 = \sum_{j=1}^{n_i} X_{ij}^2$	$\sum X_1^2$	$\sum X_2^2$	...	$\sum X_a^2$	$\sum \sum X_i^2$	$R = \sum \sum X_i^2$

表 11-27 单因素不等重复试验方差分析表

水平数 $a =$	$P =$	总平均值: $\bar{X} = \frac{1}{N} \sum \sum X_i$					
总试验数 $N =$	$Q =$ $R =$	$\bar{x} = \frac{1}{C} \bar{X} + X_0$					
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	$F$	临界值	统计推断
因素 A	$S_A = \frac{1}{C^2} (Q - P)$	$f_A = a - 1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$\frac{N^2 - \sum_{i=1}^a n_i^2}{N(a-1)} \sigma_A^2 + \sigma_E^2$	$F_A = \frac{V_A}{V_E}$	$F_{\alpha(f_A, f_E)}$	$F_A > F_{\alpha(f_A, f_E)}$ , 拒绝 $H_0$
随机作用	$S_E = \frac{1}{C^2} (R - Q)$	$f_E = N - a$	$V_E = \frac{S_E}{f_E}$	$\sigma_E^2$			$F_A \leq F_{\alpha(f_A, f_E)}$ , 不拒绝 $H_0$
总和	$S_T = \frac{1}{C^2} (R - P)$	$f_T = N - 1$					显著性标记

例 用三种方法测定同一沉积物样品中的镉含量。试以方差分析的方法研究各方法间是否存在系统误差?

- (1)  $H_0$ : 各方法间不存在系统误差。
- (2) 列表计算  $N, P, Q, R$ 。



	M <sub>1</sub>	M <sub>2</sub>	M <sub>3</sub>	编码公式	$X_{ij}=10 \times (x_{ij}-18.0)$
	5	-20	2	译码公式	$x_{ij} = \frac{1}{10} X_{ij} + 18.0$ 微克/克
	-6	-16	16		
	1	-8	11		
		-12	8	$\sum_{i=1}^3$	
			18		
$n_i$	3	4	5	12	$N=12$
$\Sigma X_i$	0	-56	55	-1	$P = \frac{1}{12} \times (-1)^2 = 0.083$
$(\Sigma X_i)^2$	0	3136	3025		
$\frac{1}{n_i} (\Sigma X_i)^2$	0	784	605	1389	$Q=1389$
$\Sigma X_i^2$	62	864	769	1695	$R=1695$

(3) 列表作方差分析。

水平数: $m=3$	$P=0.083$	总平均值: $\bar{X} = -0.083$
总试验数: $N=12$	$Q=1389$	$\bar{x} = 17.99$
	$R=1695$	

方差来源	差方和	自由度	均方	F	临界值	统计推断
方法 M	13.89	2	6.945	20.43	$F_{0.01(2,9)}$	$F > F_{0.01(2,9)}$ , 拒绝 $H_0$
随机作用	3.06	9	0.34		=8.02	
总和	16.95	11				※※

方差分析表明,不同方法间系统误差非常显著。

### 三、双因素方差分析

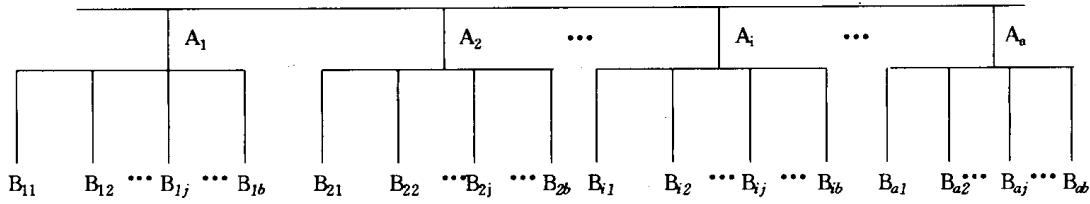
双因素试验,按照试验设计的方式可分成交叉分组试验和系统分组试验。

**交叉分组试验** 试验中既有因素 A 的各水平,又有因素 B 的各水平, A 和 B 处于完全平等的地位。其试验方式如下所示:

	A <sub>1</sub>	A <sub>2</sub>	...	A <sub>i</sub>	...	A <sub>a</sub>
B <sub>1</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>1</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>1</sub>	...	A <sub>i</sub> B <sub>1</sub>	...	A <sub>a</sub> B <sub>1</sub>
B <sub>2</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>2</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>2</sub>	...	A <sub>i</sub> B <sub>2</sub>	...	A <sub>a</sub> B <sub>2</sub>
⋮	⋮	⋮	...	⋮	...	...
B <sub>j</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>j</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>j</sub>	...	A <sub>i</sub> B <sub>j</sub>	...	A <sub>a</sub> B <sub>j</sub>
⋮	⋮	⋮	...	...	...	...
B <sub>b</sub>	A <sub>1</sub> B <sub>b</sub>	A <sub>2</sub> B <sub>b</sub>	...	A <sub>i</sub> B <sub>b</sub>	...	A <sub>a</sub> B <sub>b</sub>

**系统分组试验** 分组时先按一级分组因素 A 的水平数分成 a 组,再对各组按二级分组因

素 B 的水平数各分成  $b$  组。A 与 B 之间不是平等的,而侧重于 A。B 的影响随 A 的水平而改变。其试验方式如下所示:



两因素以上的多因素全面试验多采用正交试验及其方差分析,本手册不作介绍。

(一)交叉分组的双因素方差分析

在交叉分组的双因素试验中,有两种可变因素:A 和 B。但由于有交互作用  $A \times B$  的存在,因而总差方和  $S_T$  可分解为四个部分,即随机作用差方和  $S_E$ 、水平间差方和  $S_A$ 、 $S_B$  以及  $A \times B$  的差方和  $S_{A \times B}$ ,即:

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

对应于差方和的自由度为:

$$f_T = f_A + f_B + f_{A \times B} + f_E$$

交叉分组的双因素方差分析可用以推断:因素 A(或 B)对试验结果是否存在影响?其程度如何? A 与 B 哪种因素是主要的? A 与 B 之间是否存在交互作用?其程度如何?

1. 交叉分组无重复试验的方差分析

在无重复交叉分组双因素试验中,随机作用与交互作用的影响混杂在一起,表现为随机作用的差方和,因此:

$$S_T = S_A + S_B + S_E \quad f_T = f_A + f_B + f_E$$

即无法估计试验的精密度,也无从判断交互作用的程度。在无重复试验中,

$a$ : 因素 A 的水平数       $b$ : 因素 B 的水平数

$$f_T = ab - 1 \quad f_A = a - 1$$

$$f_B = b - 1 \quad f_E = (a - 1)(b - 1)$$

交叉分组无重复试验的方差分析步骤如下:

- (1)  $H_0$ : A(或 B)对试验结果无显著影响;
- (2) 根据表 11-28 列表计算  $P, Q, R, T$ ;
- (3) 根据交叉分组双因素无重复试验方差分析表,表 11-29,作方差分析。

表 11-28  $P, Q, R, T$  计算表

	$B_1$	$B_2$	...	$B_b$	$\sum_{j=1}^b$	$(\sum_{j=1}^b)^2$
$A_1$	$X_{11}$	$X_{12}$	...	$X_{1b}$	$\sum X_{1j}$	$(\sum X_{1j})^2$
$A_2$	$X_{21}$	$X_{22}$	...	$X_{2b}$	$\sum X_{2j}$	$(\sum X_{2j})^2$
$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$	...	$\vdots$	$\vdots$	$\vdots$
$A_a$	$X_{a1}$	$X_{a2}$	...	$X_{ab}$	$\sum X_{aj}$	$(\sum X_{aj})^2$

续表

	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	...	B <sub>b</sub>	$\sum_{i=1}^b$	$(\sum_{j=1}^b)^2$
$\sum_{i=1}^a$	$\sum X_{i1}$	$\sum X_{i2}$	...	$\sum X_{ib}$	$\sum \sum X_{ij}$	$\sum (\sum X_{ij})^2$
$(\sum_{i=1}^a)^2$	$(\sum X_{i1})^2$	$(\sum X_{i2})^2$	...	$(\sum X_{ib})^2$	$\sum (\sum X_{ij})^2$	$P = \frac{1}{ab} (\sum \sum X_{ij})^2$
$\sum_{i=1}^a X_{ij}^2$	$\sum X_{i1}^2$	$\sum X_{i2}^2$	...	$\sum X_{ib}^2$	$\sum \sum X_{ij}^2$	$Q = \frac{1}{b} \sum (\sum X_{ij})^2$
编码公式 译码公式	$X_{ij} = C(x_{ij} - X_0)$ $x_{ij} = \frac{1}{C} X_{ij} + X_0$				$R = \frac{1}{a} \sum (\sum X_{ij})^2$ $T = \sum \sum X_{ij}^2$	

表 11-29 交叉分组双因素无重复试验方差分析表

A 的水平数: a =		P =	R =	总平均值: $\bar{X} = \frac{1}{ab} \sum_{j=1}^b \sum_{i=1}^a X_{ij}$			
B 的水平数: b =		Q =	T =	$\bar{x} = \frac{1}{C} \bar{X} + X_0$			
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	F	临界值	统计推断
A	$S_A = \frac{1}{C^2} (Q - P)$	$f_A = a - 1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$\sigma_E^2 + b\sigma_A^2$	$\frac{V_B}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_A, f_E)$	$F > F_{\alpha}$ , 拒绝 $H_0$ ;
B	$S_B = \frac{1}{C^2} (R - P)$	$f_B = b - 1$	$V_B = \frac{S_B}{f_B}$	$\sigma_E^2 + a\sigma_B^2$	$\frac{V_B}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_B, f_E)$	$F \leq F_{\alpha}$ , 不拒绝 $H_0$
随机作用	$S_E = \frac{1}{C^2} (T - Q - R + P)$	$f_E = (a - 1)(b - 1)$	$V_E = \frac{S_E}{f_E}$	$\sigma_E^2$			
总和	$S_T = \frac{1}{C^2} (T - P)$	$f_T = ab - 1$					显著性标记

例 分发统一水样给六个实验室,每一实验室都用规定的三种方法测定样品中镉含量各一次,试作方差分析。

- (1)  $H_0$ : 不同方法和不同实验室间均不存在显著差异。
- (2) 列表计算 P、Q、R、T。

	L <sub>1</sub>	L <sub>2</sub>	L <sub>3</sub>	L <sub>4</sub>	L <sub>5</sub>	L <sub>6</sub>	$\sum_{j=1}^6$	$(\sum_{j=1}^6)^2$
M <sub>1</sub>	0	-1	-1	1	1	2	2	4
M <sub>2</sub>	-4	-2	0	-3	-6	-4	-19	361
M <sub>3</sub>	3	2	4	5	3	2	19	361
$\sum_{i=1}^3$	-1	-1	3	3	-2	0	2	726
$(\sum_{i=1}^3)^2$	1	1	9	9	4	0	24	$P = \frac{1}{3 \times 6} \times 2^2 = 0.22$
$\sum_{i=1}^3 X_{ij}^2$	25	9	17	35	46	24	156	$Q = \frac{1}{6} \times 726 = 121$
编码公式 译码公式	$X_{ij} = 10^3(x_{ij} - 0.016)$ 毫克/升 $x_{ij} = 10^{-3} \times X_{ij} + 0.016$ 毫克/升						$R = \frac{1}{3} \times 24 = 8$ $T = 156$	

(3) 列表作方差分析。

M 的水平数 $m=3$		$P=0.22$ $R=8$		$\bar{X}=0.11$			
L 的水平数 $l=6$		$Q=121$ $T=156$		$\bar{x}=0.0161$			
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	$F$	临界值	统计推断
方法间(M)	$1.21 \times 10^{-4}$	2	$6.05 \times 10^{-5}$	$\sigma_e^2 + 6\sigma_M^2$	22	$F_{0.01(2,10)} = 7.56$	$F > F_{0.01(2,10)}$ , 拒绝 $H_0$ ※※
实验室间(L)	$8 \times 10^{-6}$	5	$1.6 \times 10^{-6}$	$\sigma_e^2 + 3\sigma_L^2$	0.59	$F_{0.01(5,10)} = 5.64$	$F < F_{0.10(5,10)}$ 不拒绝 $H_0$
随机作用	$2.7 \times 10^{-5}$	10	$2.7 \times 10^{-6}$	$\sigma_e^2$		$F_{0.10(5,10)} = 2.52$	
总和	$156 \times 10^{-6}$	17					

方差分析表明,不同分析方法间的差异非常显著,而实验室间的差异则不显著。

2. 交叉分组等重复试验的方差分析

在交叉分组双因素等重复试验中,

$a$ : 因素 A 的水平数

$b$ : 因素 B 的水平数

$n$ : 试验重复次数

$$f_T = abn - 1$$

$$f_A = a - 1$$

$$f_B = b - 1$$

$$f_{A \times B} = (a - 1)(b - 1)$$

$$f_E = ab(n - 1)$$

交叉分组双因素等重复试验的方差分析步骤如下:

- (1)  $H_0$ : A 或 B 或  $A \times B$  对试验结果无显著影响;
- (2) 根据表 11-30 和表 11-31 列表计算  $P, Q, R, T, W$ 。

表 11-30  $P, T, W$  计算表

A	A <sub>1</sub>				...	A <sub>a</sub>				
B	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	...	B <sub>b</sub>	...	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	...	B <sub>b</sub>	
	$X_{111}$	$X_{121}$	...	$X_{1b1}$	...	$X_{a11}$	$X_{a21}$	...	$X_{ab1}$	
	$X_{112}$	$X_{122}$	...	$X_{1b2}$	...	$X_{a12}$	$X_{a22}$	...	$X_{ab2}$	
	⋮	⋮	⋮	⋮		⋮	⋮	⋮	⋮	
	$X_{11n}$	$X_{12n}$	...	$X_{1bn}$		$X_{a1n}$	$X_{a2n}$	...	$X_{abn}$	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b$
$X_{ij} = \sum_{k=1}^n X_{ijk}$	$X_{i1}$	$X_{i2}$	...	$X_{ib}$	...	$X_{a1}$	$X_{a2}$	...	$X_{ab}$	$\sum \sum X_{ij}$
$X_{ij}^2$	$X_{i1}^2$	$X_{i2}^2$	...	$X_{ib}^2$	...	$X_{a1}^2$	$X_{a2}^2$	...	$X_{ab}^2$	$\sum \sum X_{ij}^2$
$\sum X_{ijk}^2 = \sum_{i=1}^n X_{ijk}^2$	$\sum X_{i1k}^2$	$\sum X_{i2k}^2$	...	$\sum X_{ibk}^2$	...	$\sum X_{a1k}^2$	$\sum X_{a2k}^2$	...	$\sum X_{abk}^2$	$\sum \sum \sum X_{ijk}^2$
编码公式	$X_{ijk} = C(x_{ijk} - x_0)$					$P = \frac{1}{abn} (\sum \sum X_{ij})^2$				
译码公式	$x_{ijk} = \frac{1}{C} X_{ijk} + X_0$					$T = \frac{1}{n} \sum \sum X_{ij}^2$ $W = \sum \sum \sum X_{ijk}^2$				

表 11-31 Q、R 计算表

A \ B	B <sub>1</sub>	B <sub>2</sub>	...	B <sub>b</sub>	$\sum_{j=1}^b$	$(\sum_{j=1}^b)^2$
A <sub>1</sub>	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	...	X <sub>1b</sub>	$\sum_{j=1}^b X_{1j}$	$(\sum_{j=1}^b X_{1j})^2$
A <sub>2</sub>	X <sub>21</sub>	X <sub>22</sub>	...	X <sub>2b</sub>	$\sum_{j=1}^b X_{2j}$	$(\sum_{j=1}^b X_{2j})^2$
⋮	⋮	⋮	...	⋮	⋮	⋮
A <sub>n</sub>	X <sub>n1</sub>	X <sub>n2</sub>	...	X <sub>nb</sub>	$\sum_{j=1}^b X_{nj}$	$(\sum_{j=1}^b X_{nj})^2$
$\sum_{i=1}^a$	$\sum_{i=1}^a X_{i1}$	$\sum_{i=1}^a X_{i2}$	...	$\sum_{i=1}^a X_{ib}$	$\sum \sum X_{ij}$	$\sum (\sum X_{ij})^2$
$(\sum_{i=1}^a)^2$	$(\sum_{i=1}^a X_{i1})^2$	$(\sum_{i=1}^a X_{i2})^2$	...	$(\sum_{i=1}^a X_{ib})^2$	$\sum (\sum X_{ij})^2$	$Q = \frac{1}{bn} \sum (\sum X_{ij})^2$ $R = \frac{1}{an} \sum (\sum X_{ij})^2$

(3) 根据交叉分组双因素等重复试验方差分析表,表 11-32,作方差分析。

表 11-32 交叉分组双因素等重复试验方差分析表

A 的水平数 a =		P =	W =	总平均值:			
B 的水平数 b =		Q =	T =	$\bar{X} = \frac{1}{abn} \sum_{j=1}^b \sum_{i=1}^a X_{ij}$			
重复次数 n =		R =	$\bar{x} = \frac{1}{C} \bar{X} + X_0$				
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	F	临界值	统计推断
A	$S_A = \frac{1}{C^2} (Q - P)$	$f_A = a - 1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$\sigma_E^2 + nb\sigma_A^2$	$F_A = \frac{V_A}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_A, f_E)$	$F > F_{\alpha}$ , 拒绝 $H_0$ ;
B	$S_B = \frac{1}{C^2} (R - P)$	$f_B = b - 1$	$V_B = \frac{S_B}{f_B}$	$\sigma_E^2 + na\sigma_B^2$	$F_B = \frac{V_B}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_B, f_E)$	$F \leq F_{\alpha}$ , 不拒绝 $H_0$
A × B	$S_{A \times B} = \frac{1}{C^2} (T - Q - R + P)$	$f_{A \times B} = (a - 1)(b - 1)$	$V_{A \times B} = \frac{S_{A \times B}}{f_{A \times B}}$	$\sigma_E^2 + n\sigma_{A \times B}$	$F_{A \times B} = \frac{V_{A \times B}}{V_E}$	$F_{\alpha}(f_{A \times B}, f_E)$	
随机作用	$S_E = \frac{1}{C^2} (W - T)$	$f_E = ab(n - 1)$	$V_E = \frac{S_E}{f_E}$	$\sigma_E^2$			
总和	$S_T = \frac{1}{C^2} (W - P)$	$f_T = abn - 1$					

例 为研究酸度和保存时间对质量控制水样中铅含量的影响,配制了同一浓度(Pb=1.00 毫克/升)的三种酸度水样(pH=1.0, pH=1.5, pH=2.0),并在配制后的当天、30天、90天时,分别从三种样品中各随机抽取两瓶样品进行测定。试分析酸度和保存时间对样品保存的影响。

(1)  $H_0$ : pH 或保存时间或其交互作用对样品浓度无显著影响。

(2) 设 pH 水平:  $H_1$  (pH=1.0)、 $H_2$  (pH=1.5)、 $H_3$  (pH=2.0); 保存时间水平:  $D_1$  (0天)、 $D_2$  (30天)、 $D_3$  (90天)。

列表计算 P、Q、R、T、W。

保存时间 $D$	$D_1$			$D_2$			$D_3$			
酸度 $H$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	
	5	3	1	2	1	-3	-5	2	-4	$\sum_{i=1}^3 \sum_{j=1}^3$
	0	-1	1	4	-4	-2	1	2	-1	
$X_{ij}$	5	2	2	6	-3	-5	-4	4	-5	2
$X_{ij}^2$	25	4	4	36	9	25	16	16	25	160
$\sum X_{ijk}^2$	25	10	2	20	17	13	26	8	17	138
编码公式	$X_{ijk} = 100(x_{ijk} - 1.00)$			$P = \frac{1}{3 \times 3 \times 2} \times 2^2 = 0.2$						
译码公式	$x_{ijk} = \frac{1}{100} X_{ijk} + 1.00$ 毫克/升			$T = \frac{1}{2} \times 160 = 80$ $W = 138$						

$D \backslash H$	$H_1$	$H_2$	$H_3$	$\sum_{j=1}^3$	$(\sum_{j=1}^3)^2$
$D_1$	5	2	2	9	81
$D_2$	6	-3	-5	-2	4
$D_3$	-4	4	-5	-5	25
$\sum_{i=1}^3$	7	3	-8	2	110
$(\sum_{i=1}^3)^2$	49	9	64	122	$Q = \frac{1}{3 \times 2} \times 110 = 18.3$ $R = \frac{1}{3 \times 2} \times 122 = 20.3$

(3) 列表作方差分析。

$D$ 的水平数 $d=3$	$P=0.2$	$T=80$	总平均值 $\bar{X}=0.11$				
$H$ 的水平数 $h=3$	$Q=18.3$	$W=138$	$\bar{x}=1.001$ 毫克/升				
重复次数 $n=2$	$R=20.3$						
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	$F$	临界值	统计推断
时间 $D$	$1.81 \times 10^{-3}$	2	$9.05 \times 10^{-4}$	$6\sigma_D^2 + \sigma_E^2$	1.4	$F_{0.10(2,9)} = 3.01$	$F < F_{0.10(2,9)}$ , 不拒绝 $H_0$
酸度 $H$	$2.01 \times 10^{-3}$	2	$1.00 \times 10^{-3}$	$6\sigma_H^2 + \sigma_E^2$	1.6	$F_{0.10(2,9)} = 3.01$	$F < F_{0.10(2,9)}$ , 不拒绝 $H_0$
$D \times H$	$4.16 \times 10^{-3}$	4	$1.04 \times 10^{-3}$	$2\sigma_{D \times H}^2 + \sigma_E^2$	1.6	$F_{0.10(4,9)} = 2.69$	$F < F_{0.10(4,9)}$ , 不拒绝 $H_0$
随机作用	$5.8 \times 10^{-3}$	9	$6.44 \times 10^{-4}$				
总和	$1.378 \times 10^{-2}$	17					

方差分析的结果表明,水样的酸度、保存时间及其交互作用对水样保存均无显著影响,即在研究范围内的酸度(pH1~2)下和保存时间(0~90天)内该水样中的铅是稳定的。

## (二)系统分组的双因素方差分析

与交叉分组试验相比,系统分组试验的方差分析有如下特点:

1. 一级分组因素 A 与二级分组因素 B 之间不是平等的,而侧重于 A。B 的影响随 A 的水平而改变;

2. 用因素 B 的均方  $V_B$  与随机作用的均方  $V_E$  比较,推断 B 的影响是否显著。若 B 的影响显著,则用因素 A 的均方  $V_A$  与  $V_B$  比较,推断 A 的影响是否显著;若 B 的影响不显著,则将  $S_B$  和  $S_E$ 、 $f_B$  和  $f_E$  合并起来,以合并的均方  $V'_E$  推断 A 的影响是否显著。

环境监测中经常要用系统分组方式安排试验。例如,在研究新的分析方法时,为了确定方法的可靠性和适用范围,通常由不同实验室的不同分析人员在不同时间对不同样品进行多次重复测定。在此,实验室、分析人员、时间这些因素之间显然是不平等的,后两者的影响随实验室的不同而改变。又如,为研究某种固体标准物质组分的均匀性,对不同瓶样品的不同部位进行多次测定,显然,瓶内不同部位的影响是随不同瓶改变的。再如,为了比较不同地区的监测质量,对每一地区各选择若干实验室进行考核,则实验室间差异通常随地区的不同而改变。以上所述都涉及系统分组的试验安排。

此外,与交叉分组试验不同,系统分组试验的因素间不存在交互作用。因此,对那些根据理论分析和实际经验即足以确定无交互作用的试验,也可按系统分组方式进行试验设计。

在系统分组的双因素试验中,总差方和  $S_T$  可分解为随机作用的差方和  $S_E$ 、一级分组因素 A 水平间差方和  $S_A$  及二级分组因素 B 水平间差方和  $S_B$ 。

$$S_T = S_A + S_B + S_E$$

对应于差方和的自由度为:

$$f_T = f_A + f_B + f_E$$

在系统分组双因素试验中,

$a$ :因素 A 的水平数     $b$ :因素 B 的水平数     $n$ :试验重复次数

$$f_T = abn - 1 \quad f_A = a - 1 \quad f_B = a(b - 1) \quad f_E = ab(n - 1)$$

其方差分析的步骤如下:

- (1)  $H_0$ :在  $A_i \times B_j$  ( $i=1, 2, \dots, a; j=1, 2, \dots, b$ ) 条件下,因素 A(或 B)的影响不显著;
- (2) 根据表 11-33 列表计算  $P, Q, T, W$ ;
- (3) 根据系统分组双因素等重复试验方差分析表,表 11-34,作方差分析。

表 11-33 P、Q、T、W 计算表

A	A <sub>1</sub>			...	A <sub>a</sub>			编码公式	译码公式
	B <sub>11</sub>	B <sub>12</sub>	...		B <sub>a1</sub>	B <sub>a2</sub>	...		
B	X <sub>111</sub>	X <sub>121</sub>	...	...	X <sub>a11</sub>	X <sub>a21</sub>	...		X <sub>ijk</sub> = C(x <sub>ijk</sub> - X <sub>0</sub> )
	X <sub>112</sub>	X <sub>122</sub>	...	...	X <sub>a12</sub>	X <sub>a22</sub>	...		译码公式 $x_{ijk} = \frac{1}{C} X_{ijk} + X_0$
	⋮	⋮	⋮	...	⋮	⋮	⋮		
	X <sub>11n</sub>	X <sub>12n</sub>	...	...	X <sub>a1n</sub>	X <sub>a2n</sub>	...		
$X_{ij} = \sum_{k=1}^n X_{ijk}$	X <sub>11</sub>	X <sub>12</sub>	...	...	X <sub>a1</sub>	X <sub>a2</sub>	...	$\sum$	
$\sum_{j=1}^b X_{ij}$	$\sum_{j=1}^b X_{ij}$			...	$\sum_{j=1}^b X_{aj}$			$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b X_{ij}$	$P = \frac{1}{abn} \left( \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b X_{ij} \right)^2$
$\left( \sum_{j=1}^b X_{ij} \right)^2$	$\left( \sum_{j=1}^b X_{ij} \right)^2$			...	$\left( \sum_{j=1}^b X_{aj} \right)^2$			$\sum_{i=1}^a \left( \sum_{j=1}^b X_{ij} \right)^2$	$Q = \frac{1}{bn} \sum_{i=1}^a \left( \sum_{j=1}^b X_{ij} \right)^2$
$X_{ij}^2 = \left( \sum_{k=1}^n X_{ijk} \right)^2$	X <sub>11</sub> <sup>2</sup>	X <sub>12</sub> <sup>2</sup>	...	...	X <sub>a1</sub> <sup>2</sup>	X <sub>a2</sub> <sup>2</sup>	...	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b X_{ij}^2$	$T = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b X_{ij}^2$
$\sum_{k=1}^n X_{ijk}^2$	$\sum X_{11k}^2$	$\sum X_{12k}^2$	...	...	$\sum X_{a1k}^2$	$\sum X_{a2k}^2$	...	$\sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n X_{ijk}^2$	$W = \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b \sum_{k=1}^n X_{ijk}^2$



表 11-34 系统分组双因素等重复试验方差分析表

A 的水平数  $a =$      $P =$      $T =$     总平均值  $\bar{X} = \frac{1}{abn} \sum_{i=1}^a \sum_{j=1}^b X_{ij}$

B 的水平数  $b =$      $Q =$      $W =$      $\bar{x} = \frac{1}{C} \bar{X} + X_0$

重复次数  $n =$

方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	F	临界值	统计推断
A <sup>①</sup>	$S_A = \frac{1}{C^2}(Q-P)$	$f_A = a-1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$\sigma_E^2 + n\sigma_{B(A)}^2$ $4nb\sigma_A^2$	$F_A = \frac{V_A}{V_B}$	$F_{\alpha(f_A, f_B)}$	$F_A > F_{\alpha(f_A, f_B)}$ , 拒绝 $H_0$ ;
B	$S_B = \frac{1}{C^2}(T-Q)$	$f_B = a(b-1)$	$V_B = \frac{S_B}{f_B}$	$\sigma_E^2 + n\sigma_{B(A)}^2$	$F_B = \frac{V_B}{V_E}$	$F_{\alpha(f_B, f_E)}$	$F_B \leq F_{\alpha(f_B, f_E)}$ , 不拒绝 $H_0$ ;
随机作用	$S_E = \frac{1}{C^2}(W-T)$	$f_E = ab(n-1)$	$V_E = \frac{S_E}{f_E}$	$\sigma_E^2$			
总和	$S_T = \frac{1}{C^2}(W-P)$	$f_T = abn-1$					

注：①若  $F_B \leq F_{0.10}$ ，即表明二级分组因素 B 的影响不显著，则系统分组双因素等重复试验事实上退化成重复次数为  $bn$  的单因素试验。在此情况下，可将  $S_B$  与  $S_E$ 、 $f_B$  与  $f_E$  分别合并起来，并将  $V_A$  与合并后的均方  $V'_E$  比较，推断 A 的影响是否显著。这时，即可按下述方差分析表作方差分析。

方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	F	临界值	统计推断
A	$S_A = \frac{1}{C^2}(Q-P)$	$f_A = a-1$	$V_A = \frac{S_A}{f_A}$	$\sigma_E^2 + nb\sigma_A^2$	$F_A = \frac{V_A}{V'_E}$	$F_{\alpha(f_A, f'_E)}$	$F_A > F_{\alpha(f_A, f'_E)}$ , 拒绝 $H_0$ ;
随机作用	$S'_E = \frac{1}{C^2}(W-Q)$	$f'_E = a(bn-1)$	$V'_E = \frac{S'_E}{f'_E}$	$\sigma_E^2$			$F_A \leq F_{\alpha(f_A, f'_E)}$ , 不拒绝 $H_0$ ;
总和	$S_T = \frac{1}{C^2}(W-P)$	$f_T = abn-1$					

例 为考核某两个地区的实验室质量，分发统一含砷水样，由每一地区各选择 3 个实验室，每一实验室各测定水样 3 次。试分析这两个地区测量数据间是否有差异。

(1) 设因素 A 表示不同地区，因素 L 表示不同实验室。

$H_0$ : A 或 L 对测量数据无显著影响。

(2) 列表计算 P、Q、W、T。

A	A <sub>1</sub>			A <sub>2</sub>			编码公式	$X_{ijk} = 100(x_{ijk} - 0.36)$
	L <sub>11</sub>	L <sub>12</sub>	L <sub>13</sub>	L <sub>21</sub>	L <sub>22</sub>	L <sub>23</sub>		
L	4	6	-3	-1	-2	0		
$X_{ijk}$	3	4	-3	0	-2	0	译码公式	$x_{ijk} = \frac{1}{100} X_{ijk} + 0.36$ 毫克/升
	0	2	0	3	0	-3		
$X_{ij}$	7	12	-6	2	-4	-3	$\Sigma$	

续表

A	A <sub>1</sub>			A <sub>2</sub>			编码公式	$X_{ijk} = 100(x_{ijk} - 0.36)$
L	L <sub>11</sub>	L <sub>12</sub>	L <sub>13</sub>	L <sub>21</sub>	L <sub>22</sub>	L <sub>23</sub>		
$\sum_{i=1}^3 X_{ij}$	13			-5			8	$P = \frac{1}{2 \times 3 \times 3} \times 8^2 = 4$
$(\sum_{j=1}^3 X_{ij})^2$	169			25			194	$Q = \frac{1}{3 \times 3} \times 194 = 22$
$X_{ij}^2$	49	144	36	4	16	9	258	$T = \frac{1}{3} \times 258 = 86$
$\sum_{k=1}^3 X_{ijk}^2$	25	56	18	10	8	9	126	$W = 126$

(3) 列表作方差分析。

A 的水平数 $a=2$		$P=4$		$T=86$		总平均值 $\bar{X}=0.44$	
L 的水平数 $l=3$		$Q=22$		$W=126$		$\bar{x}=0.364$ 毫克/升	
重复次数 $n=3$							
方差来源	差方和	自由度	均方	均方的期望	F	临界值	统计推断
地区 A	$1.8 \times 10^{-3}$	1	$1.8 \times 10^{-3}$	$\sigma_E^2 + 3\sigma_{L(A)}^2 + 9\sigma_A^2$	$F_A = 1.1$	$F_{0.10(1,4)} = 4.54$	$F_A < F_{0.10(1,4)}$ , 不拒绝 $H_0$ . $F_B > F_{0.05(4,12)}$ 拒绝 $H_0$ *
实验室 L	$6.4 \times 10^{-3}$	4	$1.6 \times 10^{-3}$	$\sigma_E^2 + 3\sigma_{L(A)}^2$	$F_B = 4.8$	$F_{0.10(4,12)} = 2.48$	
随机作用	$4.0 \times 10^{-3}$	12	$3.3 \times 10^{-4}$	$\sigma_E^2$		$F_{0.05(4,12)} = 3.26$	
总和	$1.22 \times 10^{-2}$	17					

方差分析表明,实验室间差异是显著的,两地区之间的差异并不显著。

## 第五节 回归分析

### 一、回归分析的定义和用途

环境监测中经常遇到相互间存在着一定联系的变量。如水中某种污染物质的浓度与某种水生生物体内该物质的含量之间、某种工业废水测得的 BOD<sub>5</sub> 与 COD 的数值之间以及分光光度法中某种待测物质的浓度与相应的吸光度之间,均存在一定的关系。回归分析就是研究变量间相互关系的统计方法。

回归分析有如下主要用途:

- (一) 从一组数据出发,确定这些变量间的定量关系式——建立回归方程;
- (二) 评价和度量变量间关系的密切程度——相关系数及其检验;
- (三) 应用回归方程从一些变量值去估计另一变量值;
- (四) 对回归方程的主要参数作进一步的评价和比较——回归直线的统计检验。

在实验室质量控制中主要应用的是一元线性回归分析。它可用以建立某种方法的校准曲线,研究不同方法之间的相互关系,评价不同实验室测定多种浓度水平样品的结果。

## 二、一元线性回归方程

自变量  $x$  取某一值  $x_i$  时 ( $i=1, 2, \dots, n$ ), 测得因变量  $y$  的对应值为  $y_i$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ):

$x$	$x_1$	$x_2$	$\dots$	$x_i$	$\dots$	$x_n$
$y$	$y_1$	$y_2$	$\dots$	$y_i$	$\dots$	$y_n$

如果  $x$  与  $y$  之间的关系呈直线趋势, 则可用一条直线方程来描述这二者间的关系:

$$\hat{y} = a + bx$$

这条直线方程可以根据最小二乘法的原则来建立。

当  $x$  取值  $x_i$  时, 由上述方程计算得到的  $y$  的估计值为  $\hat{y}_i$ , 即

$$\hat{y}_i = a + bx_i$$

则  $y$  的估计值  $\hat{y}_i$  与  $y$  的实测值  $y_i$  的绝对误差为  $y_i - \hat{y}_i$ 。所谓最小二乘法, 就是要求上述  $n$  个绝对误差的平方和达到最小, 亦即选择适当的  $a$  和  $b$ , 使

$$\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2 = \sum_{i=1}^n (y_i - a - bx_i)^2 = \text{最小值}$$

应用求极值的方法可以求得  $a$  和  $b$ :

$$\begin{cases} b = \frac{S_{(xy)}}{S_{(xx)}} \\ a = \bar{y} - b\bar{x} \end{cases}$$

式中  $\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$ ;  $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ ;

$S_{(xx)} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2$ ;  $S_{(xy)} = \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})(y_i - \bar{y})$ 。方程  $\hat{y} = a + bx$  称为一元线性回归方程或一元回归直线(本手册中简称为回归方程或回归直线)。 $b$  称为回归系数,  $a$  称为截距。

回归方程建立之后, 亦可根据实测值  $y_0$  去估计相应的自变量的大小:

$$\hat{x}_0 = \frac{y_0 - a}{b}$$

注意, 用回归方程去估计自变量或因变量时, 因变量(或自变量)的取值应在已测量到的数值范围内。除非有充分的依据, 回归直线不得任意外推。

## 三、相关系数及其检验

对任何两个变量  $x$  和  $y$  的一组数据  $(x_i, y_i)$  ( $i=1, 2, \dots, n$ ), 都可根据最小二乘法配出唯一的一条直线  $\hat{y} = a + bx$ 。但在实际中, 只有当  $y$  与  $x$  之间存在某种线性关系时, 配出的直线才有意义。

变量  $x$  与  $y$  之间线性关系的密切程度可用相关系数  $r$  度量, 其定义如下:

$$r = \frac{S_{(xy)}}{\sqrt{S_{(xx)}S_{(yy)}}}$$

式中  $S_{(yy)} = \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2$ 。

相关系数  $r$  的取值范围是  $0 \leq |r| \leq 1$ , 可有三种情况。

(一)  $r=0$ ,  $y$  与  $x$  毫无线性关系。

1.  $y$  与  $x$  之间没有关系,如图 11-8 中 A 所示。
2.  $y$  与  $x$  之间为非线性关系,如图 11-8 中 E 所示。

(二)  $|r|=1$ ,  $y$  与  $x$  为完全线性相关,即确定性的线性函数关系,如图 11-8 中 D 所示。

1. 当  $r=+1$  时,  $y$  与  $x$  之间为完全正相关。
2. 当  $r=-1$  时,  $y$  与  $x$  之间为完全负相关。

(三)  $0 < |r| < 1$ , 这是绝大多数的情况,  $x$  与  $y$  之间存在着一定的线性关系。

1.  $r > 0$ , 称为正相关,如图 11-8 中 B 所示;  $r < 0$ , 称为负相关,如图 11-8 中 C 所示。

2.  $|r|$  愈接近于 0,  $y$  对回归直线愈分散,线性相关愈小,如图 11-8 中 B 所示;  $|r|$  愈接近于 1,  $y$  对回归直线愈接近,线性相关愈大,如图 11-8 中 C 所示。

表 11-35 为相关系数的临界值  $r_\alpha$  表。表中  $r_\alpha$  的数值称为相关系数的临界值,其大小与测量次数  $n$  以及给定的显著性水平  $\alpha$  有关。当  $|r| \geq r_\alpha$  时,所配的直线才有意义,才可以用回归方程描述这两个变量间的关系;当  $|r| < r_\alpha$  时,所配的直线没有意义,两个变量间不呈线性关系。

表中  $\alpha$  表示显著性水平,  $f$  表示自由度,当测量次数为  $n$  时,  $f = n - 2$ 。

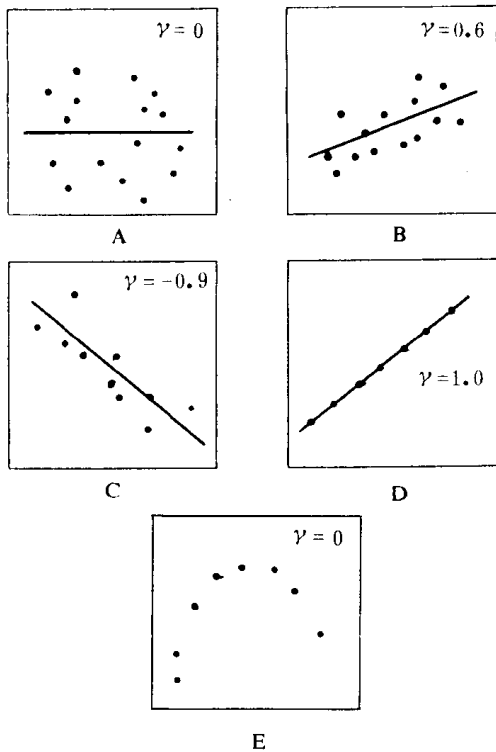


图 11-8 不同相关系数的散点示意图

在一元线性回归中,可以用剩余标准差  $S_E$  描述回归直线的精密度,进而对  $y$  作近似的区间估计。剩余标准差  $S_E$  由下式定义:

$$S_E = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}$$

上式计算  $S_E$  不方便,通常改用下式:

$$S_E = \sqrt{\frac{S_{(yy)} - bS_{(xy)}}{n-2}} = \sqrt{\frac{(1-r^2)S_{(yy)}}{n-2}}$$

对于测量范围内的每个  $x$  值,有 95.4% 的  $y$  值落在两条平行直线  $y' = a + bx - 2S_E$  与  $y'' = a + bx + 2S_E$  之间;有 99.7% 的  $y$  值落在两条平行直线  $y' = a + bx - 3S_E$  与  $y'' = a + bx + 3S_E$  之间。

#### 四、回归直线的精密度

已知自变量  $x_i$ , 通过回归方程可以估计因变量  $y_i$ , 但不能准确知道  $y_i$  的值。测量值  $y_i$  与估计值  $\hat{y}_i$  的差别反映了回归直线的精密度。

表 11-35 相关系数的临界值  $\gamma_c$  表

$f \backslash \alpha$	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001	$\alpha \backslash f$
1	0.98769	0.99692	0.999507	0.999877	0.9999938	1
2	0.90000	0.95000	0.98000	0.99000	0.99900	2
3	0.8054	0.8783	0.93433	0.95873	0.99116	3
4	0.7293	0.8114	0.8822	0.91720	0.97406	4
5	0.6694	0.7545	0.8329	0.8745	0.95074	5
6	0.6215	0.7067	0.7887	0.8343	0.92493	6
7	0.5822	0.6664	0.7498	0.7977	0.8982	7
8	0.5494	0.6319	0.7155	0.7646	0.8721	8
9	0.5214	0.6021	0.6851	0.7348	0.8471	9
10	0.4973	0.5760	0.6581	0.7079	0.8233	10
11	0.4762	0.5529	0.6339	0.6835	0.8010	11
12	0.4575	0.5324	0.6120	0.6614	0.7800	12
13	0.4409	0.5139	0.5923	0.6411	0.7603	13
14	0.4259	0.4973	0.5742	0.6226	0.7420	14
15	0.4124	0.4821	0.5577	0.6055	0.7246	15
16	0.4000	0.4683	0.5425	0.5897	0.7084	16
17	0.3887	0.4555	0.5285	0.5751	0.6932	17
18	0.3783	0.4438	0.5155	0.5614	0.6787	18
19	0.3687	0.4329	0.5034	0.5487	0.6652	19
20	0.3598	0.4227	0.4921	0.5368	0.6524	20
25	0.3233	0.3809	0.4451	0.8469	0.5974	25
30	0.2960	0.3494	0.4093	0.4487	0.5541	30
35	0.2746	0.3246	0.3810	0.4182	0.5189	35
40	0.2573	0.3044	0.3578	0.3932	0.4896	40
45	0.2428	0.2875	0.3384	0.3721	0.4648	45
50	0.2306	0.2732	0.3218	0.3541	0.4433	50
60	0.2108	0.2500	0.2948	0.3248	0.4078	60
70	0.1954	0.2319	0.2737	0.3017	0.3799	70
80	0.1829	0.2172	0.2565	0.2830	0.3568	80
90	0.1726	0.2050	0.2422	0.2673	0.3375	90
100	0.1638	0.1946	0.2301	0.2540	0.3211	100

### 五、一元线性回归的计算

(一)一元线性回归的计算包括：

1. 统计量  $\bar{x}$ 、 $\bar{y}$ 、 $S_{(xx)}$ 、 $S_{(yy)}$ 、 $S_{(xy)}$ ；
2. 回归系数  $b$ ；
3. 截距  $a$ ；
4. 建立回归方程  $\hat{y} = a + bx$ ；
5. 相关系数  $\gamma$ ；
6. 剩余标准差  $S_E$ 。

(二)下面给出列表法作一元线性回归计算的步骤和方法。

1. 为简化计算,采用编码公式对原始数据  $x_i, y_i$  作适当变换。

令:  $X_i = C_1(x_i - \alpha); Y_i = C_2(y_i - \beta)$

则译码公式为:

$$x_i = \frac{1}{C_1}X_i + \alpha; y_i = \frac{1}{C_2}Y_i + \beta$$

2. 根据表 11-36 列表计算  $\bar{x}, \bar{y}, S_{(xx)}, S_{(yy)}, S_{(xy)}$ 。

表 11-36  $\bar{x}, \bar{y}, S_{(xx)}, S_{(yy)}, S_{(xy)}$  计算表

序 号	编 码 数 据		$(X_i)^2$	$(Y_i)^2$	$X_i Y_i$
	$X_i$	$Y_i$			
1	$X_1$	$Y_1$	$(X_1)^2$	$(Y_1)^2$	$X_1 Y_1$
2	$X_2$	$Y_2$	$(X_2)^2$	$(Y_2)^2$	$X_2 Y_2$
⋮	⋮	⋮	⋮	⋮	⋮
$n$	$X_n$	$Y_n$	$(X_n)^2$	$(Y_n)^2$	$X_n Y_n$
$\Sigma$	$\Sigma X_i$	$\Sigma Y_i$	$\Sigma (X_i)^2$	$\Sigma (Y_i)^2$	$\Sigma X_i Y_i$
$\bar{X} = \frac{1}{n} \Sigma X_i$ $\bar{Y} = \frac{1}{n} \Sigma Y_i$			$S_{(xx)} = \Sigma (X_i)^2 - \frac{1}{n} (\Sigma X_i)^2$ $S_{(yy)} = \Sigma (Y_i)^2 - \frac{1}{n} (\Sigma Y_i)^2$ $S_{(xy)} = \Sigma X_i Y_i - \frac{1}{n} (\Sigma X_i)(\Sigma Y_i)$		

3. 计算  $\bar{x}, \bar{y}, S_{(xx)}, S_{(yy)}, S_{(xy)}$ 。

$$\bar{x} = \frac{1}{C_2} \bar{X} + \alpha \quad \bar{y} = \frac{1}{C_2} \bar{Y} + \beta$$

$$S_{(xx)} = \frac{1}{C_1^2} S_{(XX)} \quad S_{(yy)} = \frac{1}{C_2^2} S_{(YY)}$$

$$S_{(xy)} = \frac{1}{C_1 C_2} S_{(XY)}$$

4. 计算结果:

回归系数  $b = \frac{S_{(xy)}}{S_{(xx)}}$

截距  $a = \bar{y} - b\bar{x}$

回归方程  $\hat{y} = a + bx$

相关系数  $\gamma = \frac{S_{(xy)}}{\sqrt{S_{(xx)} \cdot S_{(yy)}}}$

剩余标准差  $s_E = \sqrt{\frac{(1-\gamma^2)S_{(yy)}}{n-2}}$

例 1 用新铜试剂法测定铜的吸光度如下:

铜含量, 微克	$x$	0	1.00	3.00	5.00	7.00	10.0
$A$		0.015	0.055	0.130	0.190	0.300	0.389
$A - A_0$	$y$		0.040	0.115	0.175	0.285	0.374

试求该方法的实验室校准曲线及其剩余标准差,并作相关性检验。

解 列表计算如下。

序 号	$x_i$	$y_i$	$(x_i)^2$	$(y_i)^2$	$x_i y_i$
1	1.00	0.040	1	0.0016	0.040
2	3.00	0.115	9	0.013225	0.345
3	5.00	0.175	25	0.030625	0.875
4	7.00	0.285	49	0.081225	1.995
5	10.00	0.374	100	0.139876	3.74
$\Sigma$	26.00	0.989	184	0.266551	6.995

$\bar{x} = \frac{1}{5} \times 26 = 5.2$	$S_{(xx)} = 184 - \frac{1}{5} \times 26^2 = 48.8$
$\bar{y} = \frac{1}{5} \times 0.989 = 0.1978$	$S_{(yy)} = 0.26655 - \frac{1}{5} \times 0.989^2 = 0.0709258$
	$S_{(xy)} = 6.995 - \frac{1}{5} \times 26 \times 0.989 = 1.8522$

$$b = S_{(xy)} \div S_{(xx)} = 1.8522 \div 48.8 = 0.03795 \approx 0.038$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 0.1978 - 0.03795 \times 5.2 \approx 0.0005$$

故该方法的实验室校准曲线为:

$$\hat{y} = 0.0005 + 0.038x$$

$$s_E = \sqrt{\frac{(1-\gamma^2)S_{(yy)}}{n-2}} = \sqrt{\frac{(1-0.9956^2) \times 0.0709258}{5-2}} = 0.014408 \approx 0.014$$

$$\gamma = \frac{S_{(xy)}}{\sqrt{S_{(xx)}S_{(yy)}}} = \frac{1.8522}{\sqrt{48.8 \times 0.0709258}} = 0.9956$$

此例中  $n=5, f=n-2=3$ , 若  $\alpha=0.01$ , 查相关系数临界值表(表 11-35)得  $\gamma_{0.01}=0.95873, \gamma \gg \gamma_{0.01}$ , 故铜含量与吸光度间线性关系非常显著。

例 2 测定某农药厂工业废水的 COD 与 TOC 数值如下。试求 COD 对 TOC 的回归方程并作相关分析。

取 样 点	TOC,毫克/升	COD,毫克/升	取 样 点	TOC,毫克/升	COD,毫克/升
1	360	1200	9	175	1200
2	325	1200	10	110	860
3	470	1680	11	76	690
4	465	1440	12	166	820
5	610	1752	13	150	1340
6	640	2112	14	188	1108
7	390	1040	15	340	1840
8	590	2280			

解 列表计算如下。

序 号	$x_i$ TOC	$y_i$ COD	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i y_i$
1	360	1200	129600	1440000	432000
2	325	1200	105625	1440000	390000
3	470	1680	220900	2822400	789600
4	465	1440	216225	2073600	669600

续表

序 号	$x_i$ TOC	$y_i$ COD	$x_i^2$	$y_i^2$	$x_i y_i$
5	610	1752	372100	3069504	1068720
6	640	2112	409600	4460544	1351680
7	390	1040	152100	1081600	405600
8	590	2280	348100	5198400	1345200
9	175	1200	30625	1440000	210000
10	110	860	12100	739600	94600
11	76	690	5776	476100	52440
12	166	820	27556	672400	136120
13	150	1340	22500	1795600	201000
14	188	1108	35344	1227664	208304
15	340	1840	115600	3385600	625600
$\Sigma$	5055	20562	2203751	31323012	7980464
$\bar{x} = \frac{1}{15} \times 5055 = 337$ $\bar{y} = \frac{1}{15} \times 20562 = 1370.8$			$S_{(xx)} = 2203751 - \frac{1}{15} \times 5055^2 = 500216$ $S_{(yy)} = 31323012 - \frac{1}{15} \times 20562^2 = 3136622.6$ $S_{xy} = 7980464 - \frac{1}{15} \times 5055 \times 20562 = 1051070$		

$$b = \frac{S_{(xy)}}{S_{(xx)}} = \frac{1051070}{500216} = 2.10$$

$$a = \bar{y} - b\bar{x} = 1370.8 - 2.10 \times 337 = 663$$

COD 对 TOC 的回归方程为：

$$\text{COD} = 2.10\text{TOC} + 663$$

$$\gamma = \frac{S_{(xy)}}{\sqrt{S_{(xx)}S_{(yy)}}} = \frac{1051070}{\sqrt{500216 \times 3136622.6}} = 0.839$$

此例中  $n=5, f=n-2=13$ , 若  $\alpha=0.01$ , 查表得  $\gamma_{0.01}=0.6411, \gamma \gg \gamma_{0.01}$ , 故该废水的 COD 与 TOC 数值间线性关系非常显著。

$$s_E = \sqrt{\frac{(1-\gamma^2)S_{(yy)}}{n-2}} = \sqrt{\frac{(1-0.839^2) \times 3136622.6}{15-2}} = 267$$

故约有 95.4% 的点落在  $\text{COD} = 663 + 2.10\text{TOC} - 2 \times 267 = 129 + 2.10\text{TOC}$  与  $\text{COD} = 663 + 2.10\text{TOC} + 2 \times 267 = 1197 + 2.10\text{TOC}$  之间。由图 11-9 可以看出, 全部点都落在此区间内。

### 六、回归直线的统计检验

在实验室内, 由回归得到的校准曲线常不通过原点, 造成这一现象可能是由于存在某种系统性的原因, 或仅仅由于测量中各种随机作用的影响。回归直线的统计检验可用以判断包括这一问题在内的下列问题: 回归直线的截距是否与某一定值相等(校准曲线是否通过原点, 空白的测量值是否确实存在); 回归系数是否与某一定值相等(方法的灵敏度是否等于某已知量, 多水平下测定的两组数据间是否存在系统差异); 以及两条回归直线之间是否存在系统差异等。

#### (一) 截距 $a=a_0$ 的统计检验



1. 计算统计量  $t$ 。

$$t = \frac{a - a_0}{s_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{(xx)}}}}$$

2. 确定显著性水平  $\alpha$ 。

3. 查  $t$  分布表得临界值  $t_{\alpha(n-2)}$ 。

4. 若  $|t| \geq t_{\alpha(n-2)}$ , 则  $a$  与  $a_0$  存在显著差异;

若  $|t| < t_{\alpha(n-2)}$ , 则  $a$  与  $a_0$  差异不显著。

**例** 检验本节五例 1 的校准曲线是否通过原点。

曲线如通过原点, 则  $a = 0$ 。在此例中计算统计量  $t$ :  $a = 0.0005$ ,  $s_E = 0.014408$ ,  $n = 5$ ,  $\bar{x} = 5.2$ ,  $S_{(xx)} = 48.8$ ; 则

$$t = \frac{a - a_0}{s_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{(xx)}}}} = \frac{0.0005 - 0}{0.014408 \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{5.2^2}{48.8}}} = 0.04$$

查  $t$  表得  $t_{0.05(3)} = 3.182$ 。  $t < t_{0.05(3)}$ , 故截距  $a$  与 0 无显著性差异。

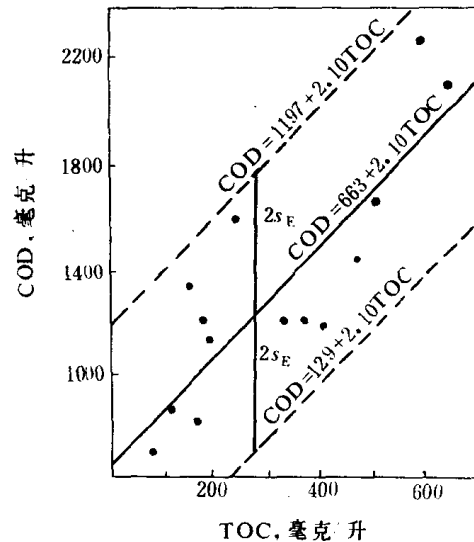


图 11-9 COD 对 TOC 的回归直线

## (二) 回归系数 $b = b_0$ 的统计检验

1. 计算统计量  $t$ 。

$$t = \frac{b - b_0}{s_E \sqrt{\frac{1}{S_{(xx)}}}}$$

2. 确定显著性水平  $\alpha$ 。

3. 查  $t$  分布表得临界值  $t_{\alpha(n-2)}$ 。

4. 若  $|t| \geq t_{\alpha(n-2)}$ , 则  $b$  与  $b_0$  存在显著差异; 若  $|t| < t_{\alpha(n-2)}$ , 则  $b$  与  $b_0$  差异不显著。

**例** 将含 10 种不同浓度某物质的水样分发到两个实验室, 分别测定这 10 种水样中该物质的含量, 结果如下:

单位: 毫克/升

样品号	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
实验室 A	46.4	42.6	32.0	85.1	39.6	25.7	24.6	37.7	58.2	29.1
实验室 B	47.3	41.6	35.6	79.8	40.3	27.4	26.3	39.4	55.2	31.4

试比较这两个实验室的测定结果。

若这两个实验室测定结果的随机误差和两实验室间的系统误差都很小, 则以横坐标 ( $x$ ) 表示 A 的测定结果、纵坐标 ( $y$ ) 表示 B 的测定结果的点应分布在通过原点且斜率为 1 的直线两侧。这些点的回归直线的截距和回归系数反映了两实验室间的系统误差, 如图 11-10。

求得两实验室测定结果间的回归方程是:

$$\hat{y} = 6.03 + 0.865x$$

且  $\bar{x} = 42.1$ ,  $s_E = 1.13$ ,  $S_{(xx)} = 2998.78$ ,  $n = 10$ 。

1. 检验  $a = 0$ 。

$$t = \frac{a - a_0}{s_E \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{\bar{x}^2}{S_{(xx)}}}}$$

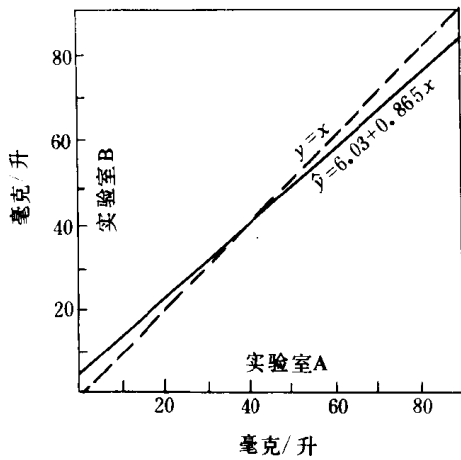


图 11-10 实验室测定结果间的回归直线

$$= \frac{6.03 - 0.00}{1.13 \sqrt{\frac{1}{10} + \frac{42.1^2}{2998.78}}} = 6.42$$

查  $t$  表,  $t_{0.05(8)} = 2.306$ 。  $|t| > t_{0.05(8)}$ , 故回归直线不通过原点。

2. 检验  $b=1$ 。

$$t = \frac{b - b_0}{s_E \sqrt{\frac{1}{S_{(xx)}}}} = \frac{0.865 - 1.000}{1.13 \sqrt{\frac{1}{2998.78}}} = -6.54$$

查  $t$  表,  $t_{0.05(8)} = 2.306$ 。  $|t| > t_{0.05(8)}$ , 故回归直线斜率不为 1。

由上述分析可知, 这两个实验室间确实存在系统误差。

### (三) 两条回归直线的比较

比较不同时间或不同实验室测得的两条校准曲线有无显著差异, 可通过检验其相应的剩余标准差  $s_E$ 、回归系数  $b$  及截距  $a$  进行判断。检验步骤如下。

1. 列出两条回归直线的基本参数。

	直线 1	直线 2		直线 1	直线 2
回归方程	$\hat{y}_1 = a_1 + b_1 x_1$	$\hat{y}_2 = a_2 + b_2 x_2$	自变量的差方和	$S_{(x_1 x_1)}$	$S_{(x_2 x_2)}$
样本容量	$n_1$	$n_2$	自变量的平均值	$\bar{x}_1$	$\bar{x}_2$
剩余标准差	$s_{E1}$	$s_{E2}$	因变量的平均值	$\bar{y}_1$	$\bar{y}_2$
剩余标准差的自由度	$f_1 = n_1 - 2$	$f_2 = n_2 - 2$			

2. 检验剩余标准差  $s_{E1} = s_{E2}$

$$\text{计算统计量 } F = \frac{s_{\max}^2}{s_{\min}^2}$$

式中  $s_{\max}$  ——  $s_{E1}$  和  $s_{E2}$  中较大者;

$s_{\min}$  ——  $s_{E1}$  和  $s_{E2}$  中较小者。

根据相应的自由度及确定的显著性水平  $\alpha$  查  $F$  表得临界值  $F_\alpha$ 。若  $F < F_\alpha$ , 则  $s_{E1}$  和  $s_{E2}$  没有显著差异。将两者合并计算  $s_c$ , 并作下一步检验。

$$s_c = \sqrt{\frac{f_1 s_{E1}^2 + f_2 s_{E2}^2}{f_1 + f_2}}$$

需要比较的两条回归直线, 大多数是在大体相同的实验条件下得到的。因此, 这两条回归直线应该是等精密度的, 即  $s_{E1}^2 = s_{E2}^2$ 。在这种情况下, 若  $F$  检验表明  $s_{E1}^2 \neq s_{E2}^2$ , 应进一步寻找并消除造成  $s_{E1}^2 \neq s_{E2}^2$  的原因。

3. 检验回归系数  $b_1 = b_2$ 。

计算统计量

$$t = \frac{b_1 - b_2}{s_c \sqrt{\frac{1}{S_{(x_1, x_1)}} + \frac{1}{S_{(x_2, x_2)}}}}$$

根据显著性水平  $\alpha$  和自由度  $f = f_1 + f_2$ , 查  $t$  表得临界值  $t_{\alpha(f)}$ 。若  $|t| < t_{\alpha(f)}$ , 则  $b_1$  和  $b_2$  没有显著差异。将  $b_1$  和  $b_2$  合并计算  $b$ , 并作下一步检验。

$$b = \frac{b_1 S_{(x_1, x_1)} + b_2 S_{(x_2, x_2)}}{S_{(x_1, x_1)} + S_{(x_2, x_2)}}$$

4. 检验截距  $a_1 = a_2$ 。

计算统计量 
$$t = \frac{a_1 - a_2}{s_c \sqrt{\frac{1}{n_1} + \frac{1}{n_2} + \frac{\bar{x}_1^2 + \bar{x}_2^2}{S_{(x_1, x_1)} + S_{(x_2, x_2)}}}}$$

根据显著性水平  $\alpha$  和自由度  $f = f_1 + f_2$ , 查  $t$  表得临界值  $t_{\alpha(f)}$ 。若  $|t| < t_{\alpha(f)}$ , 则  $a_1$  和  $a_2$  没有显著差异。将  $a_1$  和  $a_2$  合并计算  $a$ 。

$$a = \frac{1}{n_1 + n_2} [n_1 \bar{y}_1 + n_2 \bar{y}_2 - b(n_1 \bar{x}_1 + n_2 \bar{x}_2)]$$

若经上述 2、3、4 步检验均无显著差异, 则这两条回归直线无显著差异, 并可用下列回归直线作这两条直线的共同回归直线:

$$\hat{y} = a + bx$$

**例** 比较不同时间用某方法测定 A 元素的两条校准曲线有无差异。

校准曲线的自变量取值往往完全相同, 即  $n_1 = n_2 = n, f_1 = f_2, S_{(x_1, x_1)} = S_{(x_2, x_2)} = S_{(xx)}, \bar{x}_1 = \bar{x}_2 = \bar{x}$ 。这样能使比较校准曲线的步骤大大简化。

1. 两条直线的基本参数如下。

	直线 1	直线 2		直线 1	直线 2
回归方程	$\hat{y}_1 = 0.007 + 0.738x_1$	$\hat{y}_2 = 0.011 + 0.715x_2$	自变量的差方和	0.2774	0.2774
样本容量	7	7	自变量的平均值	0.2343	0.2343
剩余标准差	0.0044	0.0079	因变量的平均值	0.180	0.179
剩余标准差的自由度	5	5			

2. 检验  $s_{E1} = s_{E2}$ 。

$$F = \frac{s_{\max}^2}{s_{\min}^2} = \frac{s_{E2}^2}{s_{E1}^2} = \frac{0.0079^2}{0.0044^2} = 3.2$$

查  $F$  表,  $F_{0.05(5,5)} = 5.05 > F$ , 故  $s_{E1}$  和  $s_{E2}$  无显著差异。因为  $f_1 = f_2$ , 故本例中

$$s_c = \sqrt{\frac{s_{E1}^2 + s_{E2}^2}{2}} = \sqrt{\frac{0.0044^2 + 0.0079^2}{2}} = 0.0064$$

3. 检验  $b_1 = b_2$ 。

$$t = \frac{b_1 - b_2}{s_c \sqrt{\frac{2}{S_{(xx)}}}} = \frac{0.738 - 0.715}{0.0064 \sqrt{\frac{2}{0.2774}}} = 1.34$$

查  $t$  表,  $t_{0.05(10)} = 2.228 > |t|$ , 故  $b_1$  和  $b_2$  无显著差异。本例中因  $S_{(x_1, x_1)} = S_{(x_2, x_2)}$ , 合并后的  $b$  为:

$$b = \frac{b_1 + b_2}{2} = \frac{0.738 + 0.715}{2} = 0.726$$

4. 检验  $a_1 = a_2$ 。

$$t = \frac{a_1 - a_2}{s_c \sqrt{\frac{2}{n} + \frac{x^2}{S_{(xx)}}}} = \frac{0.007 - 0.011}{0.0064 \sqrt{\frac{2}{7} + \frac{0.2343^2}{0.2774}}} = -0.90$$

查  $t$  表,  $t_{0.05(10)} = 2.228 > |t|$ 。故  $a_1$  和  $a_2$  无显著差异。本例中因  $n_1 = n_2, \bar{x}_1 = \bar{x}_2$ , 合并后的  $a$  为:

$$a = \frac{a_1 + a_2}{2} = \frac{0.007 + 0.011}{2} = 0.009$$

经检验, 这两条校准曲线无显著差异, 故可以得到一条共同的校准曲线:

$$\hat{y} = 0.009 + 0.726x$$

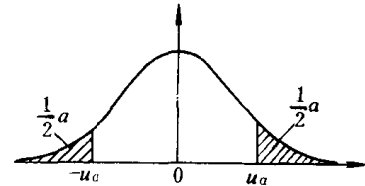
编写人: 杭州市环境监测站 沈叔平

### 第十一章附表

1. 正态分布的双侧分位数  $u_\alpha$  表
2.  $\chi^2$  分布的上侧分位数  $\chi^2_\alpha$  表
3.  $t$  分布的双侧分位数  $t_\alpha$  表
4.  $F$  检验的临界值  $F_\alpha$  表
  - (1)  $\alpha = 0.10$
  - (2)  $\alpha = 0.05$
  - (3)  $\alpha = 0.025$
  - (4)  $\alpha = 0.01$
  - (5)  $\alpha = 0.005$

#### 1. 正态分布的双侧分位数 $u_\alpha$ 表

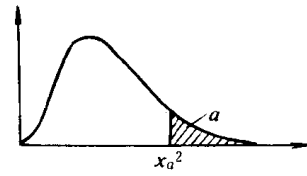
$$\alpha = 1 - \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-u_\alpha}^{u_\alpha} e^{-u^2/2} du$$



$\alpha$	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05	0.06	0.07	0.08	0.09	$\alpha$
0.0	$\infty$	2.575829	2.326348	2.170090	2.053749	1.959964	1.880794	1.811911	1.750686	1.695398	0.0
0.1	1.644854	1.598193	1.554774	1.514102	1.475791	1.439531	1.405072	1.372204	1.340755	1.310579	0.1
0.2	1.281552	1.253565	1.226528	1.200359	1.174987	1.150349	1.126391	1.103063	1.080319	1.058122	0.2
0.3	1.036433	1.015222	0.994458	0.974114	0.954165	0.934589	0.915365	0.896473	0.877896	0.859617	0.3
0.4	0.841621	0.823894	0.806421	0.789192	0.772193	0.755415	0.738847	0.722479	0.706303	0.690309	0.4
0.5	0.674490	0.658838	0.643345	0.628006	0.612813	0.597760	0.582841	0.568051	0.553385	0.538836	0.5
0.6	0.524401	0.510073	0.495850	0.481727	0.467699	0.453762	0.439913	0.426148	0.412463	0.398855	0.6
0.7	0.385320	0.371856	0.358459	0.345125	0.331853	0.318639	0.305481	0.292375	0.279319	0.266311	0.7
0.8	0.253347	0.240426	0.227545	0.214702	0.201893	0.189118	0.176374	0.163658	0.150969	0.138304	0.8
0.9	0.125661	0.113039	0.100434	0.087845	0.075270	0.062707	0.050154	0.037608	0.025069	0.012533	0.9
$\alpha$	0.001	0.0001	0.00001	0.000001	0.000001	0.0000001	0.0000001	0.0000001	0.0000001		$\alpha$
$u_\alpha$	3.29053	3.89059	4.41717	4.89164	5.32672	5.73073					$u_\alpha$

2.  $\chi^2$  分布的上侧分位数  $\chi_a^2$  表

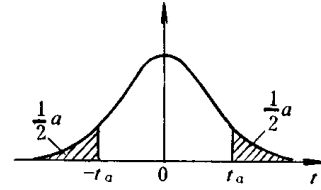
$$P(\chi_f^2 > \chi_a^2) = \alpha$$



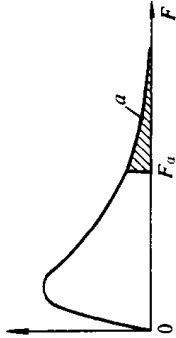
$f$	$\alpha$	0.995	0.99	0.975	0.95	0.05	0.025	0.01	0.005	$\alpha$	$f$
1	0.04393	0.0157	0.03982	0.003	3.84	5.02	6.63	7.88	1	1	
2	0.0100	0.0201	0.0506	0.103	5.99	7.38	9.21	10.60	2	2	
3	0.0717	0.115	0.216	0.352	7.81	9.35	11.34	12.84	3	3	
4	0.207	0.297	0.484	0.711	9.49	11.14	13.28	14.86	4	4	
5	0.412	0.554	0.831	1.145	11.07	12.83	15.09	16.75	5	5	
6	0.676	0.872	1.237	1.635	12.59	14.45	16.81	18.55	6	6	
7	0.989	1.239	1.690	2.17	14.07	16.01	18.48	20.3	7	7	
8	1.344	1.646	2.18	2.73	15.51	17.53	20.1	22.0	8	8	
9	1.735	2.09	2.70	3.33	16.92	19.02	21.7	23.6	9	9	
10	2.16	2.56	3.25	3.94	18.31	20.5	23.2	25.2	10	10	
11	2.60	3.05	3.82	4.57	19.68	21.9	24.7	26.8	11	11	
12	3.07	3.57	4.40	5.23	21.0	23.3	26.2	28.3	12	12	
13	3.57	4.11	5.01	5.89	22.4	24.7	27.7	29.8	13	13	
14	4.07	4.66	5.63	6.57	23.7	26.1	29.1	31.3	14	14	
15	4.60	5.23	6.26	7.26	25.0	27.5	30.6	32.8	15	15	
16	5.14	5.81	6.91	7.96	26.3	28.8	32.0	34.3	16	16	
17	5.70	6.41	7.56	8.67	27.6	30.2	33.4	35.7	17	17	
18	6.26	7.01	8.23	9.39	28.6	31.5	34.8	37.2	18	18	
19	6.84	7.63	8.91	10.12	30.1	32.9	36.2	38.6	19	19	
20	7.43	8.26	9.59	10.85	31.4	34.2	37.6	40.0	20	20	
21	8.03	8.90	10.28	11.59	32.7	35.5	38.9	41.4	21	21	
22	8.64	9.54	10.98	12.34	33.9	36.8	40.3	42.8	22	22	
23	9.26	10.20	11.69	13.09	35.2	38.1	41.6	44.2	23	23	
24	9.89	10.86	12.40	13.85	36.4	39.4	43.0	45.6	24	24	
25	10.52	11.52	13.12	14.61	37.7	40.6	44.3	46.9	25	25	
26	11.16	12.20	13.84	15.38	38.9	41.9	45.6	48.3	26	26	
27	11.81	12.88	14.57	16.15	40.1	43.2	47.0	49.6	27	27	
28	12.46	13.56	15.31	16.93	41.3	44.5	48.3	51.0	28	28	
29	13.12	14.26	16.05	17.71	42.6	45.7	49.6	52.3	29	29	
30	13.79	14.95	16.79	18.49	43.8	47.0	50.9	53.7	30	30	
40	20.7	22.2	24.4	26.5	55.8	59.3	63.7	66.8	40	40	
50	28.0	29.7	32.4	34.8	67.5	71.4	76.2	79.5	50	50	
60	35.5	37.5	40.5	43.2	79.1	83.3	88.4	92.0	60	60	
70	43.3	45.4	48.8	51.7	90.5	95.0	100.4	104.2	70	70	
80	51.2	53.5	57.2	60.4	101.9	106.6	112.3	116.3	80	80	
90	59.2	61.8	65.6	69.1	113.1	118.1	124.1	128.3	90	90	
100	67.3	70.1	74.2	77.9	124.3	129.6	135.8	140.2	100	100	

3.  $t$  分布的双侧分位数  $t_\alpha$  表

$$P(|t| > t_\alpha) = \alpha$$



$f \backslash \alpha$	0.20	0.10	0.05	0.02	0.01	0.001	$\alpha \backslash f$
1	3.078	6.314	12.706	31.821	63.657	636.619	1
2	1.886	2.920	4.303	6.965	9.925	31.598	2
3	1.638	2.353	3.182	4.541	5.841	12.941	3
4	1.533	2.132	2.776	3.747	4.604	8.610	4
5	1.476	2.015	2.571	3.365	4.032	6.859	5
6	1.440	1.943	2.447	3.143	3.707	5.959	6
7	1.415	1.895	2.365	2.998	3.499	5.405	7
8	1.397	1.860	2.306	2.896	3.355	5.041	8
9	1.383	1.833	2.262	2.821	3.250	4.781	9
10	1.372	1.812	2.228	2.764	3.169	4.587	10
11	1.363	1.796	2.201	2.718	3.106	4.437	11
12	1.356	1.782	2.179	2.681	3.055	4.318	12
13	1.350	1.771	2.160	2.650	3.012	4.221	13
14	1.345	1.761	2.145	2.624	2.977	4.140	14
15	1.341	1.753	2.131	2.602	2.947	4.073	15
16	1.337	1.746	2.120	2.583	2.921	4.015	16
17	1.333	1.740	2.110	2.567	2.898	3.965	17
18	1.330	1.734	2.101	2.552	2.878	3.922	18
19	1.328	1.729	2.093	2.539	2.861	3.883	19
20	1.325	1.725	2.086	2.528	2.845	3.850	20
21	1.323	1.721	2.080	2.518	2.831	3.819	21
22	1.321	1.717	2.074	2.508	2.819	3.792	22
23	1.319	1.714	2.069	2.500	2.807	3.767	23
24	1.318	1.711	2.064	2.492	2.797	3.745	24
25	1.316	1.708	2.060	2.485	2.787	3.725	25
26	1.315	1.706	2.056	2.479	2.779	3.707	26
27	1.314	1.703	2.052	2.473	2.771	3.690	27
28	1.313	1.701	2.048	2.467	2.763	3.674	28
29	1.311	1.699	2.045	2.462	2.756	3.659	29
30	1.310	1.697	2.042	2.457	2.750	3.646	30
40	1.303	1.684	2.021	2.423	2.704	3.551	40
60	1.296	1.671	2.000	2.390	2.660	3.460	60
120	1.289	1.658	1.980	2.358	2.617	3.373	120
$\infty$	1.282	1.645	1.960	2.326	2.576	3.291	$\infty$



4. F 检验的临界值  $F_\alpha$  表

$$P(F > F_\alpha) = \alpha$$

(1)  $\alpha = 0.10$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	15	20	30	50	100	200	500	$\infty$
1	39.9	49.5	53.6	55.8	57.2	58.2	58.9	59.4	59.9	60.2	61.2	61.7	62.3	62.7	63.0	63.2	63.3	63.3
2	8.53	9.00	9.16	9.24	9.29	9.33	9.35	9.37	9.38	9.39	9.42	9.44	9.46	9.47	9.48	9.49	9.49	9.49
3	4.54	4.46	4.39	4.34	4.31	4.28	4.27	4.25	4.24	4.23	4.20	4.18	4.18	4.17	4.16	4.15	4.14	4.13
4	4.54	4.32	4.19	4.11	4.05	4.01	3.98	3.95	3.94	3.92	3.87	3.84	3.82	3.80	3.78	3.77	3.76	3.76
5	4.06	3.78	3.62	3.52	3.45	3.40	3.37	3.34	3.32	3.30	3.24	3.21	3.17	3.15	3.13	3.12	3.11	3.10
6	3.78	3.46	3.29	3.18	3.11	3.05	3.01	2.98	2.96	2.94	2.87	2.84	2.80	2.77	2.75	2.73	2.73	2.72
7	3.59	3.26	3.07	2.96	2.88	2.83	2.78	2.75	2.72	2.70	2.63	2.59	2.56	2.52	2.50	2.48	2.48	2.47
8	3.46	3.11	2.92	2.81	2.73	2.67	2.62	2.59	2.56	2.54	2.46	2.42	2.38	2.35	2.32	2.30	2.30	2.29
9	3.36	3.01	2.81	2.69	2.61	2.55	2.51	2.47	2.44	2.42	2.34	2.30	2.25	2.22	2.19	2.17	2.17	2.16
10	3.28	2.92	2.73	2.61	2.52	2.46	2.41	2.38	2.35	2.32	2.24	2.20	2.16	2.12	2.09	2.07	2.06	2.06
11	3.23	2.86	2.66	2.54	2.45	2.39	2.34	2.30	2.27	2.25	2.17	2.12	2.08	2.04	2.00	1.99	1.98	1.97
12	3.18	2.81	2.61	2.48	2.39	2.33	2.28	2.24	2.21	2.19	2.10	2.06	2.01	1.97	1.94	1.92	1.91	1.90
13	3.14	2.76	2.56	2.43	2.35	2.28	2.23	2.20	2.16	2.14	2.05	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86	1.85	1.85
14	3.10	2.73	2.52	2.39	2.31	2.24	2.19	2.15	2.12	2.10	2.01	1.96	1.91	1.87	1.83	1.82	1.80	1.80
15	3.07	2.70	2.49	2.36	2.27	2.21	2.16	2.12	2.09	2.06	1.97	1.92	1.87	1.83	1.79	1.77	1.76	1.76
16	3.05	2.67	2.46	2.33	2.24	2.18	2.13	2.09	2.06	2.03	1.94	1.89	1.84	1.79	1.76	1.74	1.73	1.72
17	3.03	2.64	2.44	2.31	2.22	2.15	2.10	2.06	2.03	2.00	1.91	1.86	1.81	1.76	1.73	1.71	1.69	1.69
18	3.01	2.62	2.42	2.29	2.20	2.13	2.08	2.04	2.00	1.98	1.89	1.84	1.78	1.74	1.70	1.68	1.67	1.66
19	2.99	2.61	2.40	2.27	2.18	2.11	2.06	2.02	1.98	1.96	1.86	1.81	1.76	1.71	1.67	1.65	1.64	1.63
20	2.97	2.59	2.38	2.25	2.16	2.09	2.04	2.00	1.96	1.94	1.84	1.79	1.74	1.69	1.65	1.63	1.62	1.61
22	2.95	2.56	2.35	2.22	2.13	2.06	2.01	1.97	1.93	1.90	1.81	1.76	1.70	1.65	1.61	1.59	1.58	1.57
24	2.93	2.54	2.33	2.19	2.10	2.04	1.98	1.94	1.91	1.88	1.78	1.73	1.67	1.62	1.58	1.56	1.54	1.53
26	2.91	2.52	2.31	2.17	2.08	2.01	1.96	1.92	1.88	1.86	1.76	1.71	1.65	1.59	1.55	1.53	1.51	1.50
28	2.89	2.50	2.29	2.16	2.06	2.00	1.94	1.90	1.87	1.84	1.74	1.69	1.63	1.57	1.53	1.50	1.49	1.48
30	2.88	2.49	2.23	2.14	2.05	1.98	1.93	1.88	1.85	1.82	1.72	1.67	1.61	1.55	1.51	1.48	1.47	1.46
40	2.84	2.44	2.23	2.09	2.00	1.93	1.87	1.83	1.79	1.76	1.66	1.61	1.54	1.48	1.43	1.41	1.39	1.38
50	2.81	2.41	2.20	2.06	1.97	1.90	1.84	1.80	1.76	1.73	1.63	1.57	1.50	1.44	1.39	1.36	1.34	1.33
60	2.79	2.39	2.18	2.04	1.95	1.87	1.82	1.77	1.74	1.71	1.60	1.54	1.48	1.41	1.36	1.33	1.31	1.29
80	2.77	2.37	2.15	2.02	1.92	1.85	1.79	1.75	1.71	1.68	1.57	1.51	1.44	1.38	1.32	1.28	1.26	1.24
100	2.76	2.36	2.14	2.00	1.91	1.83	1.78	1.73	1.70	1.66	1.56	1.49	1.42	1.35	1.29	1.26	1.23	1.21
200	2.73	2.33	2.11	1.97	1.88	1.80	1.75	1.70	1.66	1.63	1.52	1.46	1.38	1.31	1.24	1.20	1.17	1.14
500	2.72	2.31	2.10	1.96	1.86	1.79	1.73	1.68	1.64	1.61	1.50	1.44	1.36	1.28	1.21	1.16	1.12	1.09
$\infty$	2.71	2.30	2.08	1.94	1.85	1.77	1.72	1.67	1.63	1.60	1.49	1.42	1.34	1.26	1.18	1.13	1.08	1.00

(2)  $\alpha=0.05$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	161.0	200.0	216.0	225.0	230.0	234.0	237.0	239.0	241.0	242.0	244.0	246.0	248.0	249.0	250.0	251.0	252.0	253.0	254.0
2	18.5	19.0	19.2	19.2	19.3	19.3	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.4	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5	19.5
3	10.1	9.55	9.28	9.12	9.01	8.94	8.89	8.85	8.81	8.79	8.74	8.70	8.66	8.64	8.62	8.59	8.57	8.55	8.53
4	7.71	6.94	6.59	6.39	6.26	6.16	6.09	6.04	6.00	5.96	5.91	5.86	5.80	5.77	5.75	5.72	5.69	5.66	5.63
5	6.61	5.79	5.41	5.19	5.05	4.95	4.88	4.82	4.77	4.74	4.68	4.62	4.56	4.53	4.50	4.46	4.43	4.40	4.36
6	5.99	5.14	4.76	4.53	4.39	4.28	4.21	4.15	4.10	4.06	4.00	3.94	3.87	3.84	3.81	3.77	3.74	3.70	3.67
7	5.59	4.74	4.35	4.12	3.97	3.87	3.79	3.73	3.68	3.64	3.57	3.51	3.44	3.41	3.38	3.34	3.30	3.27	3.23
8	5.32	4.46	4.07	3.84	3.69	3.58	3.50	3.44	3.39	3.35	3.28	3.22	3.15	3.12	3.08	3.04	3.01	2.97	2.93
9	5.12	4.26	3.86	3.63	3.48	3.37	3.29	3.23	3.18	3.14	3.07	3.01	2.94	2.90	2.86	2.83	2.79	2.75	2.71
10	4.96	4.10	3.71	3.48	3.33	3.22	3.14	3.07	3.02	2.98	2.91	2.84	2.77	2.74	2.70	2.66	2.62	2.58	2.54
11	4.84	3.98	3.59	3.36	3.20	3.09	3.01	2.95	2.90	2.85	2.79	2.72	2.65	2.61	2.57	2.53	2.49	2.45	2.40
12	4.75	3.89	3.49	3.26	3.11	3.00	2.91	2.85	2.80	2.75	2.69	2.62	2.54	2.51	2.47	2.43	2.38	2.34	2.30
13	4.67	3.81	3.41	3.18	3.03	2.92	2.83	2.77	2.71	2.67	2.60	2.53	2.46	2.42	2.38	2.34	2.30	2.25	2.21
14	4.60	3.74	3.34	3.11	2.96	2.85	2.76	2.70	2.65	2.60	2.53	2.46	2.39	2.35	2.31	2.27	2.22	2.18	2.13
15	4.54	3.68	3.29	3.06	2.90	2.79	2.71	2.64	2.59	2.54	2.48	2.40	2.33	2.29	2.25	2.20	2.16	2.11	2.07
16	4.49	3.63	3.24	3.01	2.85	2.74	2.66	2.59	2.54	2.49	2.42	2.35	2.28	2.24	2.19	2.15	2.11	2.06	2.01
17	4.45	3.59	3.20	2.96	2.81	2.70	2.61	2.55	2.49	2.45	2.38	2.31	2.23	2.19	2.15	2.10	2.06	2.01	1.96
18	4.41	3.55	3.16	2.93	2.77	2.66	2.58	2.51	2.46	2.41	2.34	2.27	2.19	2.15	2.11	2.06	2.02	1.97	1.92
19	4.38	3.52	3.13	2.90	2.74	2.63	2.54	2.48	2.42	2.38	2.31	2.23	2.16	2.11	2.07	2.03	1.98	1.93	1.88
20	4.35	3.49	3.10	2.87	2.71	2.60	2.51	2.45	2.39	2.35	2.28	2.20	2.12	2.08	2.04	2.00	1.95	1.90	1.84
21	4.32	3.47	3.07	2.84	2.68	2.57	2.49	2.42	2.37	2.32	2.25	2.18	2.10	2.05	2.01	1.96	1.92	1.87	1.81
22	4.30	3.44	3.05	2.82	2.66	2.55	2.46	2.40	2.34	2.30	2.23	2.15	2.07	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.78
23	4.28	3.42	3.03	2.80	2.64	2.53	2.44	2.37	2.32	2.27	2.20	2.13	2.05	2.00	1.96	1.91	1.86	1.81	1.76
24	4.26	3.40	3.01	2.78	2.62	2.51	2.42	2.36	2.30	2.25	2.18	2.11	2.03	1.98	1.94	1.89	1.84	1.79	1.73
25	4.24	3.39	2.99	2.76	2.60	2.49	2.40	2.34	2.28	2.24	2.16	2.09	2.01	1.96	1.92	1.87	1.82	1.77	1.71
26	4.23	3.37	2.98	2.74	2.59	2.47	2.39	2.32	2.27	2.22	2.15	2.07	1.99	1.95	1.90	1.85	1.80	1.75	1.69
27	4.21	3.35	2.96	2.73	2.57	2.46	2.37	2.31	2.25	2.20	2.13	2.06	1.97	1.93	1.88	1.84	1.79	1.73	1.67
28	4.20	3.34	2.95	2.71	2.56	2.45	2.36	2.29	2.24	2.19	2.12	2.04	1.96	1.91	1.87	1.82	1.77	1.71	1.65
29	4.18	3.33	2.93	2.70	2.55	2.43	2.35	2.28	2.22	2.18	2.10	2.03	1.94	1.90	1.85	1.81	1.75	1.70	1.64
30	4.17	3.32	2.92	2.69	2.53	2.42	2.33	2.27	2.21	2.16	2.09	2.01	1.93	1.89	1.84	1.79	1.74	1.68	1.62
40	4.08	3.23	2.84	2.61	2.45	2.34	2.25	2.18	2.12	2.08	2.00	1.92	1.84	1.79	1.74	1.69	1.64	1.58	1.51
60	4.00	3.15	2.76	2.53	2.37	2.25	2.17	2.10	2.04	1.99	1.92	1.84	1.75	1.70	1.65	1.59	1.53	1.47	1.39
120	3.92	3.07	2.68	2.45	2.29	2.18	2.09	2.02	1.96	1.91	1.83	1.75	1.66	1.61	1.55	1.50	1.43	1.35	1.25
$\infty$	3.84	3.00	2.60	2.37	2.21	2.10	2.01	1.94	1.88	1.83	1.75	1.67	1.57	1.52	1.46	1.39	1.32	1.22	1.00



(3)  $\alpha = 0.025$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
1	648.0	800.0	864.0	900.0	922.0	937.0	948.0	957.0	963.0	969.0	977.0	985.0	993.0	997.0	1001.0	1006.0	1010.0	1014.0	1018.0
2	38.5	39.0	39.2	39.3	39.3	39.3	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.4	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5	39.5
3	17.4	16.0	15.4	15.1	14.9	14.7	14.6	14.5	14.5	14.4	14.3	14.3	14.2	14.1	14.1	14.0	14.0	13.9	13.9
4	12.2	10.6	9.98	9.60	9.36	9.20	9.07	8.98	8.90	8.84	8.75	8.66	8.56	8.51	8.46	8.41	8.36	8.31	8.26
5	10.0	8.43	7.66	7.39	7.15	6.98	6.85	6.76	6.68	6.62	6.52	6.43	6.33	6.28	6.23	6.18	6.12	6.07	6.02
6	8.81	7.26	6.60	6.23	5.99	5.82	5.70	5.60	5.52	5.46	5.37	5.27	5.17	5.12	5.07	5.01	4.96	4.90	4.85
7	8.07	6.54	5.89	5.52	5.29	5.12	4.99	4.90	4.82	4.76	4.67	4.57	4.47	4.42	4.36	4.31	4.25	4.20	4.14
8	7.57	6.06	5.42	5.05	4.82	4.65	4.53	4.43	4.36	4.30	4.20	4.10	4.00	3.95	3.89	3.84	3.78	3.73	3.67
9	7.21	5.71	5.08	4.72	4.48	4.32	4.20	4.10	4.03	3.96	3.87	3.77	3.67	3.61	3.56	3.51	3.45	3.39	3.33
10	6.94	5.46	4.83	4.47	4.24	4.07	3.95	3.85	3.78	3.72	3.62	3.52	3.42	3.37	3.31	3.26	3.20	3.14	3.08
11	6.72	5.26	4.63	4.28	4.04	3.88	3.76	3.66	3.59	3.53	3.43	3.33	3.23	3.17	3.12	3.06	3.00	2.94	2.88
12	6.55	5.10	4.47	4.12	3.89	3.73	3.61	3.51	3.44	3.37	3.28	3.18	3.07	3.02	2.96	2.91	2.85	2.79	2.72
13	6.41	4.97	4.35	4.00	3.77	3.60	3.48	3.39	3.31	3.25	3.15	3.05	2.95	2.89	2.84	2.78	2.72	2.66	2.60
14	6.30	4.86	4.24	3.89	3.66	3.50	3.38	3.29	3.21	3.15	3.05	2.95	2.84	2.79	2.73	2.67	2.61	2.55	2.49
15	6.20	4.76	4.15	3.80	3.58	3.41	3.29	3.20	3.12	3.06	2.96	2.86	2.76	2.70	2.64	2.58	2.52	2.46	2.40
16	6.12	4.69	4.08	3.73	3.50	3.34	3.22	3.12	3.05	2.99	2.89	2.79	2.68	2.63	2.57	2.51	2.45	2.38	2.32
17	6.04	4.62	4.01	3.66	3.44	3.28	3.16	3.06	2.98	2.92	2.82	2.72	2.62	2.56	2.50	2.44	2.38	2.32	2.25
18	5.98	4.56	3.95	3.61	3.38	3.22	3.10	3.01	2.93	2.87	2.77	2.67	2.56	2.50	2.44	2.38	2.32	2.26	2.19
19	5.92	4.51	3.90	3.56	3.33	3.17	3.05	2.96	2.88	2.82	2.72	2.62	2.51	2.45	2.39	2.33	2.27	2.20	2.13
20	5.87	4.46	3.86	3.51	3.29	3.13	3.01	2.91	2.84	2.77	2.68	2.57	2.46	2.41	2.35	2.29	2.22	2.16	2.09
21	5.83	4.42	3.82	3.48	3.25	3.09	2.97	2.87	2.80	2.73	2.64	2.53	2.42	2.37	2.31	2.25	2.18	2.11	2.04
22	5.79	4.38	3.78	3.44	3.22	3.05	2.93	2.84	2.76	2.70	2.60	2.50	2.39	2.33	2.27	2.21	2.14	2.08	2.00
23	5.75	4.35	3.75	3.41	3.18	3.02	2.90	2.81	2.73	2.67	2.57	2.47	2.36	2.30	2.24	2.18	2.11	2.04	1.97
24	5.72	4.32	3.72	3.38	3.15	2.99	2.87	2.78	2.70	2.64	2.54	2.44	2.33	2.27	2.21	2.15	2.08	2.01	1.94
25	5.69	4.29	3.69	3.35	3.13	2.97	2.85	2.75	2.68	2.61	2.51	2.41	2.30	2.24	2.18	2.12	2.05	1.98	1.91
26	5.66	4.27	3.67	3.33	3.10	2.94	2.82	2.73	2.65	2.59	2.49	2.39	2.28	2.22	2.16	2.09	2.03	1.95	1.88
27	5.63	4.24	3.65	3.31	3.08	2.92	2.80	2.71	2.63	2.57	2.47	2.36	2.25	2.19	2.13	2.07	2.00	1.93	1.85
28	5.61	4.22	3.63	3.29	3.06	2.90	2.78	2.69	2.61	2.55	2.45	2.34	2.23	2.17	2.11	2.05	1.98	1.91	1.83
29	5.59	4.20	3.61	3.27	3.04	2.88	2.76	2.67	2.59	2.53	2.43	2.32	2.21	2.15	2.09	2.03	1.96	1.89	1.81
30	5.57	4.18	3.59	3.25	3.03	2.87	2.75	2.65	2.57	2.51	2.41	2.31	2.20	2.14	2.07	2.01	1.94	1.87	1.79
40	5.42	4.05	3.46	3.13	2.90	2.74	2.62	2.53	2.45	2.39	2.29	2.18	2.07	2.01	1.94	1.88	1.80	1.72	1.64
60	5.29	3.93	3.34	3.01	2.79	2.63	2.51	2.41	2.33	2.27	2.17	2.06	1.94	1.88	1.82	1.74	1.67	1.58	1.48
120	5.15	3.80	3.23	2.89	2.67	2.52	2.39	2.30	2.22	2.16	2.05	1.94	1.82	1.76	1.69	1.61	1.53	1.43	1.31
$\infty$	5.02	3.69	3.12	2.79	2.57	2.41	2.29	2.19	2.11	2.05	1.94	1.83	1.71	1.64	1.57	1.48	1.39	1.27	1.00

(4)  $\alpha=0.01$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
2	98.5	99.0	99.2	99.2	99.3	99.3	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.4	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5	99.5
3	34.1	30.8	29.5	28.7	28.2	27.9	27.7	27.4	27.3	27.2	27.1	26.9	26.7	26.6	26.5	26.4	26.3	26.2	26.1
4	21.2	18.0	16.7	16.0	15.5	15.2	15.0	14.8	14.7	14.5	14.4	14.2	14.0	13.9	13.8	13.7	13.6	13.5	13.5
5	16.3	13.3	12.1	11.4	11.0	10.7	10.5	10.3	10.2	10.1	9.89	9.72	9.55	9.47	9.38	9.29	9.20	9.11	9.02
6	13.7	10.9	9.78	9.15	8.75	8.47	8.26	8.10	7.98	7.87	7.72	7.56	7.40	7.31	7.23	7.14	7.06	6.97	6.88
7	12.2	9.55	8.45	7.85	7.46	7.19	6.99	6.84	6.72	6.62	6.47	6.31	6.16	6.07	5.99	5.91	5.82	5.74	5.65
8	11.3	8.65	7.59	7.01	6.63	6.37	6.18	6.03	5.91	5.81	5.67	5.52	5.36	5.28	5.20	5.12	5.03	4.95	4.86
9	10.6	8.02	6.99	6.42	6.06	5.80	5.61	5.47	5.35	5.26	5.11	4.96	4.81	4.73	4.65	4.57	4.48	4.40	4.31
10	10.0	7.56	6.55	5.99	5.64	5.39	5.20	5.06	4.94	4.85	4.71	4.56	4.41	4.33	4.25	4.17	4.08	4.00	3.91
11	9.65	7.21	6.22	5.67	5.32	5.07	4.89	4.74	4.63	4.54	4.40	4.25	4.10	4.02	3.94	3.86	3.78	3.69	3.60
12	9.33	6.93	5.95	5.41	5.06	4.82	4.64	4.50	4.39	4.30	4.16	4.01	3.86	3.78	3.70	3.62	3.54	3.45	3.36
13	9.07	6.70	5.74	5.12	4.86	4.62	4.44	4.30	4.19	4.10	3.96	3.82	3.66	3.59	3.51	3.43	3.35	3.25	3.17
14	8.86	6.51	5.56	5.04	4.70	4.46	4.28	4.14	4.03	3.94	3.80	3.66	3.51	3.43	3.35	3.27	3.18	3.09	3.00
15	8.68	6.36	5.42	4.89	4.56	4.32	4.14	4.00	3.89	3.80	3.67	3.52	3.37	3.29	3.21	3.13	3.05	2.96	2.87
16	8.53	6.23	5.29	4.77	4.44	4.20	4.03	3.89	3.78	3.69	3.55	3.41	3.26	3.18	3.10	3.02	2.93	2.84	2.75
17	8.40	6.11	5.18	4.67	4.34	4.10	3.93	3.79	3.68	3.59	3.46	3.31	3.16	3.08	3.00	2.92	2.83	2.75	2.65
18	8.29	6.01	5.09	4.58	4.25	4.01	3.84	3.71	3.60	3.51	3.37	3.23	3.08	3.00	2.92	2.84	2.75	2.66	2.57
19	8.18	5.93	5.01	4.50	4.17	3.94	3.77	3.63	3.52	3.43	3.30	3.15	3.00	2.92	2.84	2.76	2.67	2.58	2.49
20	8.10	5.85	4.94	4.43	4.10	3.87	3.70	3.56	3.46	3.37	3.23	3.09	2.94	2.86	2.78	2.69	2.61	2.52	2.42
21	8.02	5.78	4.87	4.37	4.04	3.81	3.64	3.51	3.40	3.31	3.17	3.03	2.88	2.80	2.72	2.64	2.55	2.46	2.36
22	7.95	5.72	4.82	4.31	3.99	3.76	3.59	3.45	3.35	3.26	3.12	2.98	2.83	2.75	2.67	2.58	2.50	2.40	2.31
23	7.88	5.66	4.76	4.26	3.94	3.71	3.54	3.41	3.30	3.21	3.07	2.93	2.78	2.70	2.62	2.54	2.45	2.35	2.26
24	7.82	5.61	4.72	4.22	3.90	3.67	3.50	3.36	3.26	3.17	3.03	2.89	2.74	2.66	2.58	2.49	2.40	2.31	2.21
25	7.77	5.57	4.68	4.18	3.86	3.63	3.46	3.32	3.22	3.13	2.99	2.85	2.70	2.62	2.54	2.45	2.36	2.27	2.17
26	7.72	5.53	4.64	4.14	3.82	3.59	3.42	3.29	3.18	3.09	2.96	2.82	2.66	2.58	2.50	2.42	2.33	2.23	2.13
27	7.68	5.49	4.60	4.11	3.78	3.56	3.39	3.26	3.15	3.06	2.93	2.78	2.63	2.55	2.47	2.38	2.29	2.20	2.10
28	7.64	5.45	4.57	4.07	3.75	3.53	3.36	3.23	3.12	3.03	2.90	2.75	2.60	2.52	2.44	2.35	2.26	2.17	2.06
29	7.60	5.42	4.54	4.04	3.73	3.50	3.33	3.20	3.09	3.00	2.87	2.73	2.57	2.49	2.41	2.33	2.23	2.14	2.03
30	7.56	5.39	4.51	4.02	3.70	3.47	3.30	3.17	3.07	2.98	2.84	2.70	2.55	2.47	2.39	2.30	2.21	2.11	2.01
40	7.31	5.18	4.31	3.83	3.51	3.29	3.12	2.99	2.89	2.80	2.66	2.52	2.37	2.29	2.20	2.11	2.02	1.92	1.80
60	7.08	4.98	4.13	3.65	3.34	3.12	2.95	2.82	2.72	2.63	2.50	2.35	2.20	2.12	2.03	1.94	1.84	1.73	1.60
120	6.85	4.79	3.95	3.48	3.17	2.96	2.79	2.66	2.56	2.47	2.34	2.19	2.03	1.95	1.86	1.76	1.66	1.53	1.38
$\infty$	6.63	4.61	3.78	3.32	3.02	2.80	2.64	2.51	2.41	2.32	2.18	2.04	1.88	1.79	1.70	1.59	1.47	1.32	1.00

(5)  $\alpha=0.005$

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12	15	20	24	30	40	60	120	$\infty$
2	198.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	199.0	200.0
3	55.6	49.8	47.5	46.2	45.4	44.8	44.4	44.1	43.9	43.7	43.4	43.1	42.8	42.6	42.5	42.3	42.1	42.0	41.8
4	31.3	26.3	24.3	23.2	22.5	22.0	21.6	21.4	21.1	21.0	20.7	20.4	20.2	20.0	19.9	19.8	19.6	19.5	19.3
5	22.8	18.3	16.5	15.6	14.9	14.5	14.2	14.0	13.8	13.6	13.4	13.1	12.9	12.8	12.7	12.5	12.4	12.3	12.1
6	18.6	14.5	12.9	12.0	11.5	11.1	10.8	10.6	10.4	10.2	10.0	9.81	9.59	9.47	9.36	9.24	9.12	9.00	8.88
7	16.2	12.4	10.9	10.0	9.52	9.16	8.89	8.68	8.51	8.38	8.18	7.97	7.75	7.64	7.53	7.42	7.31	7.19	7.08
8	14.7	11.0	9.60	8.81	8.30	7.95	7.69	7.50	7.34	7.21	7.01	6.81	6.61	6.50	6.40	6.29	6.18	6.05	5.95
9	13.6	10.1	8.72	7.96	7.47	7.13	6.88	6.69	6.54	6.42	6.23	6.03	5.83	5.73	5.62	5.52	5.41	5.30	5.19
10	12.8	9.43	8.08	7.34	6.87	6.54	6.30	6.12	5.97	5.85	5.66	5.47	5.27	5.17	5.07	4.97	4.86	4.75	4.64
11	12.2	8.91	7.60	6.88	6.42	6.10	5.86	5.68	5.54	5.42	5.24	5.05	4.86	4.76	4.65	4.55	4.44	4.34	4.23
12	11.8	8.51	7.23	6.52	6.07	5.76	5.52	5.35	5.20	5.09	4.91	4.72	4.53	4.43	4.33	4.23	4.12	4.01	3.90
13	11.4	8.19	6.93	6.23	5.79	5.48	5.25	5.08	4.94	4.82	4.64	4.46	4.27	4.17	4.07	3.97	3.87	3.76	3.65
14	11.1	7.92	6.68	6.00	5.56	5.26	5.03	4.86	4.72	4.60	4.43	4.25	4.06	3.96	3.86	3.76	3.66	3.55	3.44
15	10.8	7.70	6.48	5.80	5.37	5.07	4.85	4.67	4.54	4.42	4.25	4.07	3.88	3.79	3.69	3.58	3.48	3.37	3.26
16	10.6	7.51	6.30	5.64	5.21	4.91	4.69	4.52	4.38	4.27	4.10	3.92	3.73	3.64	3.54	3.44	3.33	3.22	3.11
17	10.4	7.35	6.16	5.50	5.07	4.78	4.56	4.39	4.25	4.14	3.97	3.79	3.61	3.51	3.41	3.31	3.21	3.10	2.98
18	10.2	7.21	6.03	5.37	4.96	4.66	4.44	4.28	4.14	4.03	3.86	3.68	3.50	3.40	3.30	3.20	3.10	2.99	2.87
19	10.1	7.09	5.92	5.27	4.85	4.56	4.34	4.18	4.04	3.93	3.76	3.59	3.40	3.31	3.21	3.11	3.00	2.89	2.78
20	9.94	6.99	5.82	5.17	4.76	4.47	4.26	4.09	3.96	3.85	3.68	3.50	3.32	3.22	3.12	3.02	2.92	2.81	2.69
21	9.83	6.89	5.73	5.09	4.68	4.39	4.18	4.01	3.88	3.77	3.60	3.43	3.24	3.15	3.05	2.95	2.84	2.73	2.61
22	9.73	6.81	5.65	5.02	4.61	4.32	4.11	3.94	3.81	3.70	3.54	3.36	3.18	3.08	2.98	2.88	2.77	2.66	2.55
23	9.63	6.73	5.58	4.95	4.54	4.26	4.05	3.88	3.75	3.64	3.47	3.30	3.12	3.02	2.92	2.82	2.71	2.60	2.48
24	9.55	6.66	5.52	4.89	4.49	4.21	3.99	3.83	3.69	3.59	3.42	3.25	3.06	2.97	2.87	2.77	2.66	2.55	2.43
25	9.48	6.60	5.46	4.84	4.43	4.15	3.94	3.78	3.64	3.54	3.37	3.20	3.01	2.92	2.82	2.72	2.61	2.50	2.38
26	9.41	6.54	5.41	4.79	4.38	4.10	3.89	3.73	3.60	3.49	3.33	3.15	2.97	2.87	2.77	2.67	2.56	2.45	2.33
27	9.34	6.49	5.36	4.74	4.34	4.06	3.85	3.69	3.56	3.45	3.28	3.11	2.93	2.83	2.73	2.63	2.52	2.41	2.29
28	9.28	6.44	5.32	4.70	4.30	4.02	3.81	3.65	3.52	3.41	3.25	3.07	2.89	2.79	2.69	2.59	2.48	2.37	2.25
29	9.23	6.40	5.28	4.66	4.26	3.98	3.77	3.61	3.48	3.38	3.21	3.04	2.86	2.76	2.66	2.56	2.45	2.33	2.21
30	9.18	6.35	5.24	4.62	4.23	3.95	3.74	3.58	3.45	3.34	3.18	3.01	2.82	2.73	2.63	2.52	2.42	2.30	2.18
40	8.83	6.07	4.98	4.37	3.99	3.71	3.51	3.35	3.22	3.12	2.95	2.78	2.60	2.50	2.40	2.30	2.18	2.06	1.93
60	8.49	5.80	4.73	4.14	3.76	3.49	3.29	3.13	3.01	2.90	2.74	2.57	2.39	2.29	2.19	2.08	1.96	1.83	1.69
120	8.18	5.54	4.50	3.92	3.55	3.28	3.09	2.93	2.81	2.71	2.54	2.00	2.19	2.09	1.98	1.87	1.75	1.61	1.43
$\infty$	7.88	5.30	4.28	3.72	3.35	3.09	2.90	2.74	2.62	2.52	2.36	2.19	2.00	1.90	1.79	1.67	1.53	1.36	1.00

## 第十二章 微机处理数据的质量保证 与质量控制(QA/QC)

实施实验室内质量控制和实验室间质量控制的过程中,存在着大量的数据处理工作。在可疑数据的取舍、测量结果的统计检验、方差分析、回归分析以及测量结果的区间估计等数据处理过程中,加强质量控制也是一项不可忽视的重要内容。

对实验室质量控制的数据处理,由于数据量大,处理繁琐,用人工方式或一般计算器很难保证数据处理质量,当今科学已跨入电子时代,处理数据往往使用电子计算机(微机)进行。用微机处理数据,同样也存在质量控制的内容。这一章将对用微机处理数据的质量控制做一简要的阐述。

### 第一节 微机处理数据的主要环节

用电子计算机进行数据处理,包括数据的采集、录入、程序编制和结果输出等过程。其中每个步骤,都包含有数据处理结果的质量问题,因此,必须切实注意,严格控制。

#### 一、数据流图

进行数据处理时,首先要绘制数据流图,认真分析数据在每步操作中产生错误的可能性,制定防错、纠错的方法和措施,以便保证每个环节的工作质量。

数据流图是从获得数据到最后输出数据处理结果的整个过程中,将对数据进行的各种操作(如抄写、录入或读入、处理、打印输出等),按先后顺序绘制的框图,或称数据流程图。

现以实验室间质量考核为例,其数据流图一般应为:

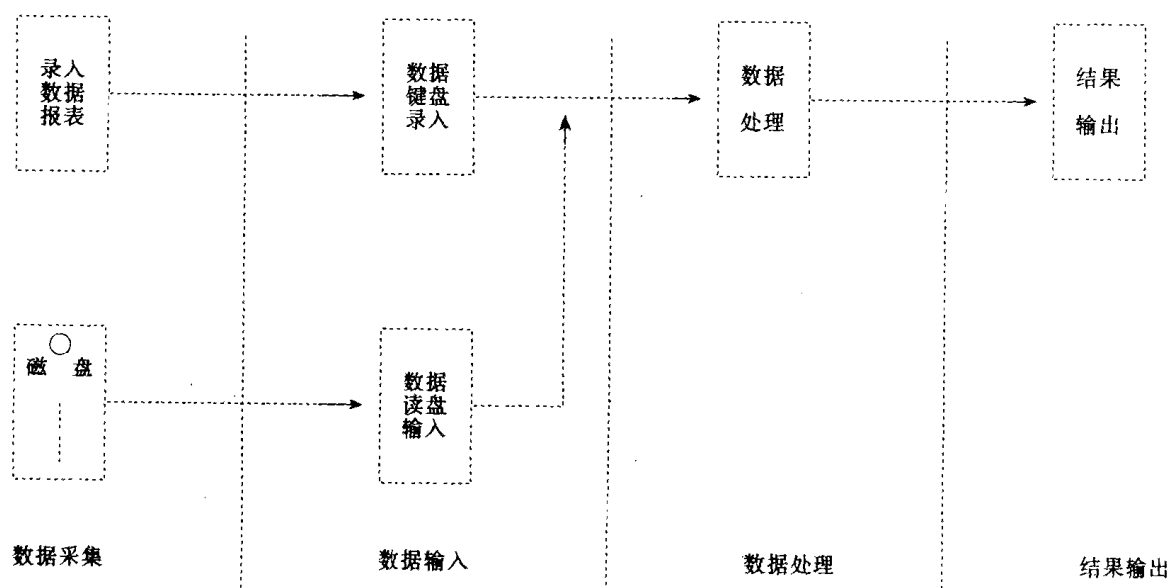


图 12-1 实验室间质量考核数据流图

## 二、数据的采集

常用的数据采集方式有两种。

### (一)人工采集

根据数据处理目的和要求,将要采集的数据按规定填写在报表上。因为这项工作是由人完成的,所以,在填写数据的过程中,看错、抄错和字迹模糊不清、书写不规范都是产生错误的主要原因。认真填写,反复校核可以大大减少这类错误。

### (二)自动采集

将要采集的数据在测量的过程中自动写在磁记录介质上(如磁盘、磁带)。由于数据处理对所采集的数据有严格的格式要求,一般自动写在磁介质上的数据需要进行数据转换和重新排列组合,按统一规定写在磁盘或磁带上。在这个过程中,要特别注意每个数据项的先后次序、数据长度、数据类型、计量单位和数据文件的名称、类型等都应与要求保持一致。

## 三、数据的输入

数据输入也有两种方式。

### (一)键盘录入

这项工作也由人完成,是根据数据采集报表,通过击键将数据录入计算机的磁盘上。看错数据、击错键是产生错误的主要原因。另外,当不通过录入程序,而直接编辑数据文件时,要注意数据类型、数据间的分隔符、数据长度等要符合规定,否则,同样会产生错误。

### (二)读盘输入

读盘输入是由计算机将磁盘或磁带上的数据读入磁盘完成的。一般读盘输入不会产生错误,对其他单位或不同单位报送的磁带、磁盘则需要在读盘输入前,由数据检查程序或人工进行检查。检查的重点为:

1. 检查记录长度是否符合规定;
2. 检查数据项的数值范围,以保证每个数据都在合理范围内;
3. 检查数据的一致性。如果一条记录中某些数据项间有逻辑关系,或某些数据文件中的数据项间存在着逻辑关系,应保证其逻辑关系的一致;
4. 检查重复记录。在数据文件中,如果不允许有相同记录存在,应保证不能有重复记录存在。

## 四、数据的处理

数据处理的由计算机运行数据处理程序完成。数据处理程序的编写和数学模式的选用是否正确,都将直接影响数据处理结果的质量(详见 316 页本章第六节)。

## 五、结果的输出

数据处理结果的输出质量决定于处理程序。通过修改数据处理程序,调试输出格式、数据精度及顺序达到满意的输出结果。

## 第二节 数据采集

数据采集是即将要进行处理的数据按一定要求收集整理的过程,是数据处理的第一个环节。

在数据采集过程中,除自动化程度较高而且能将所得数据直接写入标准磁带、磁盘的仪器和设备外,大多需要人参与整理、抄写。

每一个监测值都有一组相伴生并表达其属性的数据。例如,一个 pH 的测量值是由一个水样测得的。它含有与之相应的采样地点(行政区域、河湖断面等)、采样时间(年、月、日、时、分、水期等)、采样水文参数(流量、流速、水深、水温、含沙量等)、气象参数(风向、风速、气压等)、监测分析单位(站、室等)、分析仪器的型号精度、样品名称及序号、分析人员等一组数据,以说明这一测量值的属性。样品不同,表达属性的数据也不一样。因此,要根据数据采集的范围和数据处理的目的确定数据采集的内容。如只需计算 pH 的均值,则只采集 pH 的测量值就可以了;如要计算 pH 的年均值、月均值等,就还要采集采样时间的数据;如要按河湖断面计算,采样地点的数据将是不可少的;如进行实验室间质量考核,就必需增加监测分析单位;如进行实验室间多项质量考核,还必须采集监测项目。

为保证数据采集的质量,应按下述步骤进行全面安排。

### 一、确定数据采集项目

根据工作要求,对数据处理的目的不同,数据采集的项目也有所区别,只有按照数据处理的目的确定数据采集的项目才能满足工作计划的需要。

### 二、确定数据项的数据类型

计算机语言不同,数据类型的分法不完全相同,一般分数字型和字符型两种。数字型的数据项只包括 0~9 的数字和正负号,而字符型的数据项则包括数字、字母和汉字。

### 三、确定数据项的计量单位

确定数据项的计量单位应使用计量法规定的法定计量单位。

### 四、确定数据项的数据长度

在所采集的数据范围内,按数据项分别选取最长的位数(包括符号位)或字符个数作为该数据项的数据长度。

### 五、设计数据报表或磁盘记录格式

设计数据报表或磁盘记录格式也就是排列数据项的顺序。

### 六、制定数据填写要求

为使采集的数据完整、准确,不应使用歧义词句和语言,以免造成数据填写错误。对数据的填写要求越具体、越详细越好。遇有未检出或缺测值时,应按有关规定填写,要求填写代码的数据项,应注明代码的对照表或指出查阅的资料名称、页码等。

### 七、培训数据采集人员

为使数据采集人员真正了解每个数据项的确切含义,应做好技术培训工作,明确职责,并

懂、弄通数据填写要求。此外,还要注意培养他们的书写技能,做到书写规范,字迹清楚。

## 八、建立审核制度

当数据采集人员填好报表后,应由第二者进行复核,再由技术负责人审定。这样既可保证采集数据的准确,又能使采集到的数据具有权威性。

### 第三节 数据报表

数据报表也就是数据采集表。它是数据采集和计算机录入时使用的数据表格,这种表格和人工处理的数据统计报表不同。

数据报表的使用者主要是数据采集人员和数据录入人员。通常,数据采集、数据录入与数据处理编程不由同一个人承担。所以要求对数据采集人员将数据报表填写得越准确、越清楚越好。数据录入人员只需严格按表格录入,不应要求录入人员再对数据报表上的数据做任何判断。

数据报表记载的都是数据处理中最基本的数据,其中有的还包括一些代码。因此,一张数据报表很可能与另一张或多张报表有关系。由于数据报表关系复杂,填写要求较高,所以,对数据报表的设计应有严格的要求。

#### 一、报表的格式

为某一目的采集数据时,要使用统一格式的数据报表。所谓统一格式,是指数据报表的形式,其中包括各个数据项的次序、名称、数据类型、单位、数值最大长度及详细注解、说明以及填写、录入的有关规定等要严格统一一致。特别是采集数据需有多人参与、多次填报、多个单位使用时,报表格式的统一尤为重要。

#### 二、报表的设计

##### (一)保证填写质量

数据报表的设计要保证采集的数据填写准确、清楚。因此,设计数据报表应注意以下各点。

##### 1. 标出数据项的名称

数据项的名称应能简明、准确地表达所要填写的内容,避免使用含糊不清、多种涵义的词语。

##### 2. 标出数据项的数据类型

数据类型,不同的计算机语言有不同的分类方法和标识符号,一般分数字型和字符型两种。前者的标识符为“N”,后者为“C”,有的用“A”。标识符为“N”的数据项只允许填数字、小数点和正负号;标识符为“C”或“A”的数据项可填汉字、字母和数字。由于目前还没有统一规定,所以,数据的分类及所用标识符号,由数据报表设计者参照有关计算机语言决定。见表 12-2、表 12-3。

##### 3. 标出数据项的数据长度

数据项的数据长度是指在数据采集的范围内,该数据项的数据可能出现的最长位数。数据项的数据长度可用方格表示,亦可用数据类型标识符后的数字表示。见表 12-1 中的金额项、表 12-2 中的 C12、N6、N1 等。

4. 标出数据项的数据计量单位

在数据报表中,凡有计量单位的数据项要注意标出其数据计量单位。计量单位应使用国家颁布的法定计量单位。

5. 标出数据项的序号

数据项的序号是指在数据报表的每条记录中,数据项录入的顺序号。这有利于录入人员及时地核对和修改。见表 12-2、表 12-3 中的(1)、(2)、(3)……。

**(二)保证数据填写、录入方便**

一般情况下,数据填写方便,录入也方便。常用的方法有两种。

1. 提“公因式”法

在一张数据报表中,如各条记录中某数据项都有相同的数,则把这些数据项都提出来,放在表首,即可大大减少填写次数。见表 12-2 的“年度”,表 12-3 的“测站代码”和“年度”。

2. 特定符号法

过去,填写统计报表时,为了节省时间,往往使用某些特定符号来代替数据。例如,在同一个数据项下,凡是与上一条记录中的数据相同时,习惯于点两点“.”或什么都不写即保留空格来代替;凡是缺测的数据,即没有数据时,习惯画一横“—”来代替。这些特定符号不但写起来十分简单,而且它能代替任何类型、任何大小的数。

同样,采集数据或录入用的数据报表也可采取相同的方法,规定一些特定符号,以节约填写时间,减少录入时的击键次数。特定符号的选用既要考虑习惯使用符号,更应考虑选用的符号在录入键盘中的位置,以及录入时使用是否方便。

特定符号只是数据的代替符。在报表中填特定符号,录入时录特定符号,而存在磁盘中的却是该特定符号所代替的数据。目前,还没有统一规定的特定符号,可由报表设计者在设计时自行确定,且仅在本套表内使用。见表 12-3 注 2。

**(三)报表的附注**

为使数据报表填写得准确,录入正确而规范,详细的附注是必要的。附注的主要内容如下:

1. 要注明使用的所有特定符号的含义、填写规定;
2. 需要填写代码的数据项,要注明代码对应表,或注明对应表的资料名称及页码,属于自编的代码要注明编码规定;
3. 要注明特殊值的填写规定,如未检出、缺测值等;
4. 其他需要进一步说明的填写要求等。

**(四) 体现责任与数据的权威**

1. 数据报表要有数据填写人签名。
2. 数据报表要有数据复核人签名。
3. 数据报表要有数据填写单位盖章。

### 三、数据报表实例

**(一)财务数据报表**

财务帐目、单据一贯要求严格,表 12-1 虽是普遍使用的售货发票,并非为使用计算机设计的,但金额一栏采取一字一格的办法,为数据填写清晰、规范、准确提供了保证。



表 12-1 北京市商业零售专用发票  
发 票 联

付款单位

支票号

编 号	商 品 名 称	规 格	单 位	数 量	单 价	金 额								
						百	十	万	千	百	十	元	角	分
小 写 金 额 合 计														
大写金额	佰 拾 万 仟 佰 拾 元 角 分													

收款单位(盖章)

开票人

年 月 日

(二)《全国环境监测数据软盘传输统一软件》数据报表

《全国环境监测数据软盘传输统一软件》数据报表是为使用计算机设计的数据采集、数据录入的数据报表。它标出了数据项的序号(凡标有序号的为录入的数据项),还标明了数据的类型和长度,使用了特定符号代替相同数据,对字符型数据的录入提出了较严格要求等。

表 12-2 测站基本信息表

年度  
(1)

--	--

共 张 第 张

测站名称 (2) C12	测站代码 (3) N6	大 气		水 体	噪 声
		管辖级别 (4) N1	执行质量标准级别 (5) N1	管辖级别 (6) N1	管辖级别 (7) N1

- 注: 1. 测站名称用中文填写。录入时从字段左端开始,字间不留空格。  
 2. 测站代码采用《中华人民共和国行政区划代码》(GB 2260—88)的行政区划代码。  
 3. 管辖级别:国家级网为1,省级网为2,地市级网为3,本年度没监测为0。水体的管辖级别按河流断面、湖库的管辖级别定。  
 4. 执行质量标准级别根据《大气环境质量标准》(GB 3095—82)确定。

填写人

复核人

单位盖章

年 月 日

表 12-3 测站大气监测数据表

测站代码 (1)       年度 (2)   项目: 共 张 第 张

监测点名称	测点代码 (3) N3	采样开始时间				采样终止时间				监测值 (12) N <sub>x</sub> ·y
		月 (4) N2	日 (5) N2	时 (6) N2	分 (7) N2	月 (8) N2	日 (9) N2	时 (10) N2	分 (11) N2	

- 注: 1. 同一张表中相同测点名可只填一次。  
 2. 无值项填“-1”。与上一条记录中相应数据项值相同时可不填写(保留空格)。  
 3. 监测项目的监测值及其单位见《全国环境监测数据软盘传输统一软件》的配套资料《填表规则及说明》中 3.2.2 表。二氧化硫、氮氧化物、总悬浮颗粒物、降尘、硫酸盐化速率、一氧化碳、可吸入颗粒物、光化学氧化剂、氟化物、苯并[a]芘、汞、铅、总烃、非甲烷烃可填本表。

填写人 \_\_\_\_\_ 复核人 \_\_\_\_\_ 单位盖章 \_\_\_\_\_ 年 月 日

(三)全球水质监测系统网数据报表

全球水质监测系统网数据报表是由联合国环境规划署(UNEP)、世界卫生组织(WHO)、教科文组织(UNESCO)和世界气象组织(WMO)共同发起为全球水质监测系统制定的一套统一数据报表。这套数据报表也是为使用计算机设计的数据采集、数据录入的报表。表 12-4 是其中的站位登记表。从该表中可以看出,它不但标明了数据项的序号、名称、单位、长度(方格数),还标出了小数点的位置、各数据项在本记录内的起始位置。整套表内容详细、标识清楚、要求严格,足以保证数据采集与录入的准确。

表 12-4 GLOBAL WATER QUALITY MONITORING STATION FORM

ALL BOLD TYPE PROVIDES KEYPUNCHING INSTRUCTIONS ONLY	DATE
<b>RECORD NUMBER</b>	1
<b>1. STATION NUMBER (COUNTRY/SEQUENT)</b>	2
<b>2. OCTANT</b>	8
<b>3. LATITUDE (DEG MIN SEC)</b>	9
<b>4. LONGITUDE (DEG MIN SEC)</b>	15
<b>5. MEAN SURFACE WATER LEVEL (m)</b>	22
<b>6. AVERAGE SOUNDING DEPTH (m)</b>	28
<b>7. DATE STATION OPENED YY/MM/DD</b>	34
<b>8. REGIONAL CENTRE</b>	40
<b>9. RESPONSIBLE COLLECTION AGENCY</b>	44
<b>10. WMO STATION CODE</b>	49

续表

COMPLETE THE RELEVANT SECTION ONLY RECORDING AVERAGE CONDITIONS	KEYPUNCH THE RELEVANT SECTION ONLY	
<p style="text-align: center;"><b>LAKE/RESERVOIR</b></p> <p>RECORD NUMBER 1 2 DPLICATE COL. 2-7</p> <p>11. MAX. DEPTH (m) 8</p> <p>12. AREA (km<sup>2</sup>) 14</p> <p>13. VOLUME (km<sup>3</sup>) 21</p> <p>14. RETENTION (yrs) 28</p> <p>15. AREA OF WATER SHED (km<sup>2</sup>) 33</p>	<p style="text-align: center;"><b>RIVER</b></p> <p>RECORD NUMBER 1 3 DPLICATE COL. 2-7</p> <p>16. RIVER WIDTH (m) 8</p> <p>17. DISCHARGE (m<sup>3</sup>/sec) 15</p> <p>18. UPSTREAM BASIN AREA (km<sup>2</sup>) 21</p> <p>19. AREA UP -STREAM OF TIDAL LIMIT (km<sup>2</sup>) 28</p>	<p style="text-align: center;"><b>WELL/SPRING</b></p> <p>RECORD NUMBER 1 4 DPLICATE COL. 2-7</p> <p>20. AREA OF AQUIFER (km<sup>2</sup>) 8</p> <p>21. GROUND LEVEL (m) 13</p> <p>22. DEPTH OF IMPERMEABLE LINING IN WELL (m) 19</p> <p>23. PRODUCTION ZONE (m) 25</p> <p>24. MEAN ABSTRATION RATE (m<sup>3</sup>/day) 31</p> <p>25. MEAN ABSTRATION LEVEL (m) 37</p>

RECORD NUMBER 26.	1	5	DPLICATE COL. 2-7																				
COUNTRY NAME 27.	8																						
STATION IDENTIFIER	38																						

28. STATION NARRATIVE

RECORD NUMBER	1	6	DPLICATE COL. 2-7	8																				
				38																				
				68																				
RECORD NUMBER	1	7	DPLICATE COL. 2-7	8																				
				38																				
				68																				

### 第四节 数据软盘

随着计算机的广泛使用,将数据写在软盘上,已成为在一定范围内实行信息交流的一种方法。例如,在进行实验室间质量考核时,即可利用数据报表传递数据,在有条件的地方也可使用软盘传递数据。

写在软盘上的数据一般是以数据文件形式存放的。为了准确地进行数据的交流与传递,数据文件应包括以下各点。

## 一、数据文件名称

要实行软盘传递,进行数据相互交流,数据文件名称要符合统一规定,这样才能根据数据文件名称知道软盘中存放的内容。

## 二、数据文件类型和数据记录格式

数据文件类型和数据记录格式要统一。有的计算机语言对读入的数据文件类型和数据记录格式有不同的要求,如在 DBASE III 中,可读入两种类型的文件,即扩展名为 .TXT 的文本文件和扩展名为 .dbf 的数据库数据文件。而 .TXT 数据文件的记录格式有标准的数据格式也称系统数据格式 SDF(system data format)和定界数据格式(DELIMITED)两种。标准数据格式是在每一条记录中,严格按每个数据项的数据长度依次排列而没有分隔符的一行数;定界数据格式是在每一条记录中,字符型数据用单引号或双引号括起来,每个数据项之间用逗号或用指定的某个符号分开的一行数。对于 BASIC, FORTRAN 以及 COBOL 等高级语言,同样也可读标准数据格式和定界数据格式。所以,为了在一定范围内进行数据交流,确定统一的数据文件类型和数据记录格式是非常必要的。

## 三、数据文件中对数据项的规定

在数据文件中对数据项必须有统一规定。所谓统一是指每个数据项的数据类型要统一、每个数据项的计量单位要统一、数据项的数据最长位数和数据文件中每个数据项在每条记录中的位置要统一。

## 四、数据文件中缺测数据的替代数据

数据文件中缺测数据的替代数据应统一。计算机在读取数据时,一般是按数据项读或按数据项的位数读。数据文件中每条记录含数据项数是固定的,一旦某项数据未能测得,应规定一个特定数据替代,这个替代数据应保证在本范围内是不可能测得的,仅在本范围内使用。

# 第五节 数据的录入与检查

## 一、数据的录入方法

在进行数据处理时,其接收数据的方式主要有两种,一是直接接收键盘输入的数据,一是从数据文件中或数据处理程序的数据区中读取数据。因此,数据录入方法也分为按数据处理程序的提示边录入边处理和建立数据文件两种。

### (一)在数据处理程序运行中输入数据

这种数据录入方法需要等待数据录入时间,影响数据处理速度,延长处理时间。更重要的是数据一旦输错无法校对,不易发现,即使发现,也将推倒重来而前功尽弃。当数据量很大时,一次录入不产生错误是不易做到的。因此,这种数据录入方法,对于数据量很少时可适当采用,对于数据量很大时应尽量不用。

### (二)建立数据文件

建立数据文件是将待处理的数据先写在一个文件内,待检查、修改,直至确认无误时,再运行数据处理程序。而且一次录入完成后,可供多次数据处理程序运行使用。这不仅避免数据的

重复录入,节省时间,更重要的是能够保证数据的录入质量。

### 1. 编辑数据文件

使用编辑软件编辑数据文件,这是一种简单易行的数据录入方法。特别是编辑定界数据格式的数据文件,除字符型数据需用引号或双引号括起来外,其数字型数据与习惯写法一样,可以提高数字的录入速度。而编辑标准数据格式的数据文件则较麻烦,虽然不用逐项敲分隔符,但对数据项中每个数字的位置都有严格的要求,一旦位置发生错误,数值也即产生错误。

### 2. 运行数据录入程序

运行数据录入程序生成数据文件是数据录入的较好方法。输入数据时,不论字符型数据还是数字型数据与习惯写法一样,根据数据录入程序可以自动生成定界数据格式数据文件或标准数据格式数据文件,不必敲分隔符,也不用担心数据的数位是否对准。

运行数据录入程序生成数据文件的最大优点是可实现数据的边提示边录入、边检查边纠错。录入程序的编写可以做到在数据录入的过程中,随时提示将要录入的数据项的名称、数据类型与长度,随时对录入的数据进行各种检查。如数据数值范围检查、重复记录检查和多个数据表间逻辑一致性检查等。发现录入不符合规定的的数据时,立即提示错误类型和修改规定,待修改正确后方可进入下一个数据项的录入。这样就可以大大提高数据录入质量。

## 二、录入数据的质量检查

要想保证数据处理质量,在运行数据处理程序前对录入的数据先进行检查以确保数据准确无误是十分必要的。

数据检查的方法有三种。

### (一)人工检查法

人工检查法是将录入报表与输入的数据用目视的检查方法,即目检法,一一对照比较核查。这种方法,在数据量不大时可在计算机屏幕上进行,边检查,边修改。如果数量大,可将录入的数据先打印出来,然后再与录入报表一一对照检查,发现错误,在打印纸上做上标记或修改成正确值,并根据修改的结果,在计算机屏幕上进行修改。

人工检查法是最费时费力的方法,然而也是保证检查质量的最基本的方法。关键是要认真、细致,有时需要多检查几遍。通过这种检查方法,可以做到录入的数据与报表中的数据完全一致。

### (二)程序检查法

程序检查法是根据各个数据项的限定条件编写程序进行检查的方法。绝大多数的数据是不可能达到数据项所给长度的最大值的。一般测得的数据都有一定范围,如pH,一般有两位整数,但最大值不可能大于14,即不能出现15至99中的任何一个数。其他监测项目也大多如此。另外,有些数据项的值是固定的一个值或几个确定的值,有的数据项与其他数据项之间有一定的数值关系或逻辑关系,这些都构成了数据项或数据项之间的限定条件。根据这些限定条件编写的程序检查程序,可以排除所有限定条件之外的可疑数据,从而提高数据的准确率。但对于限定条件内的不准确数据,程序检查法是无能为力的。

### (三)比较检查法

有的数据报表填写不规范,字迹潦草不清,数据录入人员难于辨认,因而造成数据的错录或漏录。对此可用比较检查法。

比较检查法是将录入数据报表由不同的人分别录入成数据文件,然后运行数据检查程序,

或由计算机操作系统提供的命令(如 MS-DOS 的 COMP)将数据文件进行逐项、逐字符地比较检查,将数据文件中不同之处显示出来。然后,再根据显示结果进行修改。

利用比较检查法时,一定要注意不同录入人员录入数据报表的顺序要一致,否则将无法进行检查。一般用比较检查法检查漏录的数据比较麻烦,但是,经过几次比较检查却可减少或消除录入中的人为错误。

## 第六节 数据处理程序的编制和 QA/QC

一个好的程序除能正确地完成给定任务提出的目标要求外,还应具有可靠性、易读性和高效性。

为了达到上述目标,提高程序的编写质量,不仅需要熟练地掌握某种程序设计语言,还要遵循程序设计步骤。

一般程序的编写过程应包括以下各步骤。

### 一、数学模型的选择

用数学的形式将给定问题的最优解答写出来,这种数学描述或表达称为问题的数学模型。

根据数据处理的要求选用数学模型是编写程序的第一步,选取数学模型一方面要满足数据处理的要求,另一方面也要注意使编写程序简洁,节约处理时间。有些数学公式可以由一种形式推导成另一种形式,虽然两种形式处理结果相同,但程序的繁简、运行时间的长短却不同。许多问题能用一些不同的模型来表示,应根据目标选用其中对问题解答最确切的数学模型。

### 二、画流程图

流程图也叫框图,它是用一些规定的几何图形(框和线)附加简短的文字符号来表示算法的顺序过程。程序编写者可通过画流程图构思程序的逻辑结构,流程图可作编写程序的依据,调试程序的参考,它能将计算机程序的操作步骤和顺序直观地描述出来。

流程图的画法目前已有统一规定,国家标准(GB 1526—89)《信息处理——数据流程图、程序流程图、程序网络图和系统资源图的文件编制符号及约定》规定了一套程序流程图的标准符号和使用约定,与国际标准化组织公布的标准 ISO 5807—85 一致。流程图的基本符号如下。

#### (一)数据

用平行四边形表示数据,其中可注明数据名、来源、用途或其他文字说明。

#### (二)处理

用矩形表示各种处理功能。

#### (三)特定处理

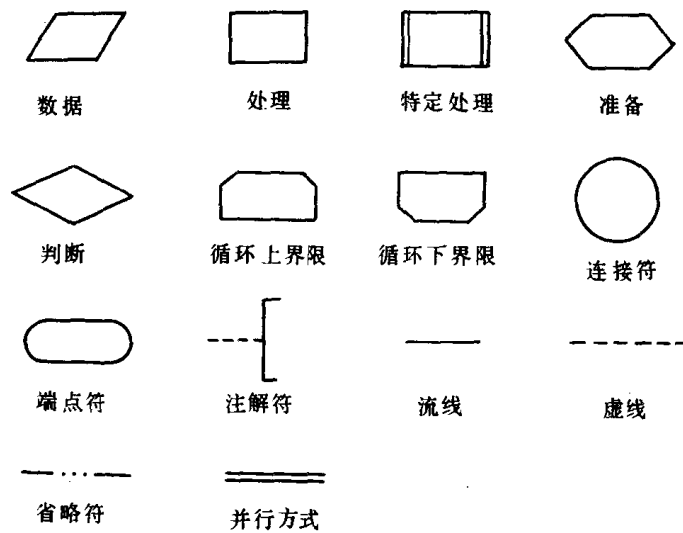
用双纵边线的矩形表示已命名的特定处理,其特定处理为在另外某处已得到详细说明的一组操作,如子程序、模块等。双纵边矩形内可注明特定处理名或其简要功能。

#### (四)准备

用六边形表示准备。它表示在对数据进行一系列运算之前所要完成的预置数据的步骤。例如,设置开关、修改变址寄存器、赋初值等。

#### (五)判断

用菱形表示判断。菱形内可注明判断的条件。它只有一个入口,但可以有若干个可供选择



的出口。多出口判断的每个出口都应标有相应的条件值,以反映它所引出的逻辑路径。

**(六)循环界限**

用去上角矩形表示循环上界限,去下角矩形表示循环下界限。前者表示循环的开始,后者表示循环的结束。一对符号内应注明循环标识符,并根据检验循环控制条件是在循环的开始还是循环的末尾,将其条件注在相应的循环界限符内。

**(七)连接符**

用圆表示连接符。连接符表示转向流程图的另一处,或从流程图的另一处转入,它是流线的断点。一般以在圆内注明的标识符来标明要连接的两个端点。当转出时有一个入口,转入时有一个出口。

**(八)端点符**

用扁圆形表示转向外部环境或从外部环境转入的端点符。例如,程序的起点或终点。端点符有一个入口或出口。可在端点符中写明起动或停止,用来区分这个符号的功能。

**(九)注解符**

用虚线和与之垂直的实线构成图示的注解符,以此标识注解的内容。虚线须连接到被注解的符号或符号组合上,注解的正文应靠近实线书写。

**(十)流线**

用直线表示控制流的流线,流线上的箭头表示流向。

**(十一)虚线**

用虚线表示被注解的范围或在连接被注解部分与注解正文时使用。

**(十二)省略符**

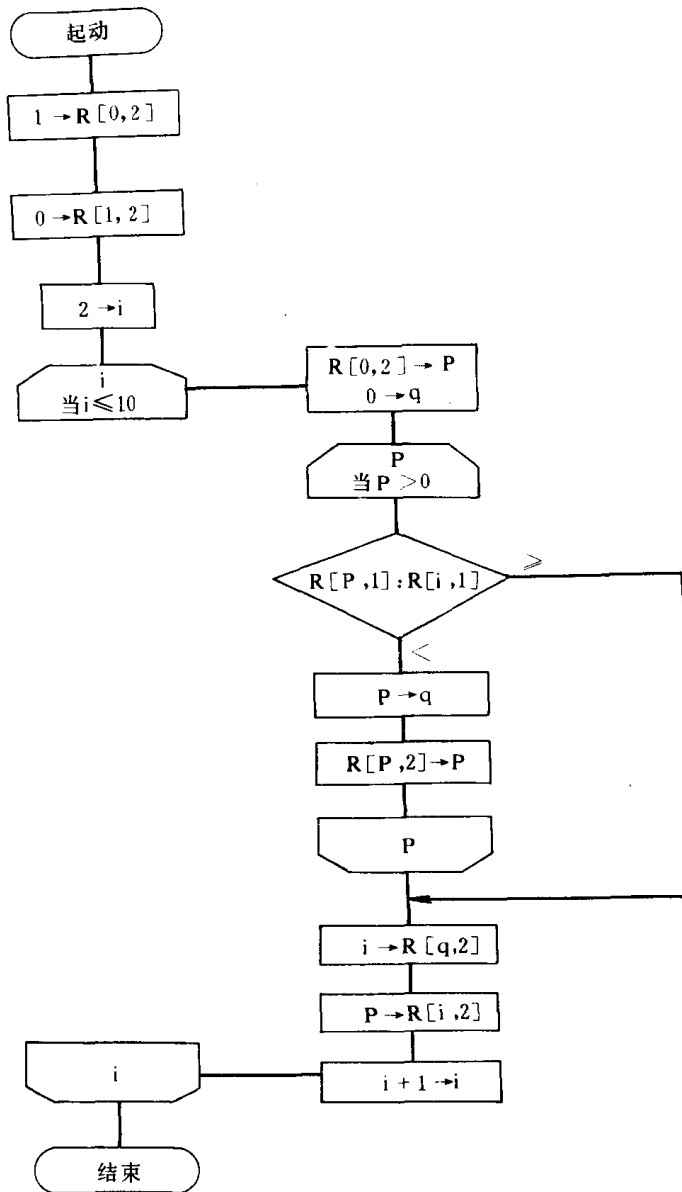
用三个圆点表示省略符。一般省略符夹在流线之间或流线之中,用以表示流程图中那些无需给出的符号的具体形式和数量的部分。

**(十三)并行方式**

用一对平行线表示并行方式。并行方式表示同步进行两个或两个以上操作。

在实验室内或实验室内质量考核中,检查一组测量值或多组测量值的均值或方差的一致性和剔除其离群值时,常常使用 Dixon、Grubbs、Cochran 检验法,三种方法都有对  $n$  个数值的排序。

现以一组数 14.90、14.65、15.01、15.60、14.92、15.02、14.96、14.91、15.00、14.95 为例,画出详细的流程图。



流程图中,采用表插入排序法将待排序的记录按数值上升的顺序进行排序。表插入排序的基本思想是排序过程中不移动记录,排序的结果用记录中的一个指针链接来表示。用二维数组  $R[0:10,1:2]$  表示记录的集合,  $R[1,1], R[2,1], \dots, R[10,1]$  是待排序的值。排序完成后,各记录仍留在原来位置。  $R[0,2], R[1,2], \dots, R[10,2]$  表示记录间的次序,  $R[0,2]$  的值是排序后第一个记录的序号。  $R[i,2]$  是  $R[i,1]$  的下一个记录的序号。

排完序后的二维数组如表 12-5。

### 三、编写程序

编写程序是根据数据处理的目标要求,用某种计算机语言编写一个能正确完成任务的计算机程序。编写程序首先要选定一种计算机语言,同时要熟悉该语言的特殊规定和语法要求。



然后再按流程图进行编写。

编写的程序要符合所使用程序设计语言的语法和有关规定,保证绝对正确,运行可靠,符合设计的目标,这是对每个程序最基本的要求,也是程序编写者必须要做到的。但是,为了提高程序的编写质量,还应注意以下各点。

表 12-5 排序后的二维数组表

R	1	2
0		2
1	14.90	8
2	14.65	1
3	15.01	6
4	15.60	0
5	14.92	10
6	15.02	4
7	14.96	9
8	14.91	5
9	15.00	3
10	14.95	7

### (一)易读性

易读性要求所写的程序条理清楚、易于理解、便于阅读,不但程序设计者能读懂,其他程序设计者也能很容易地读懂,不但当时能读懂,过一段时间后仍然能很容易地读懂。提高程序易读性的方法一般有以下三种。

#### 1. 增加注释

增加注释是在编写的程序中,对程序、模块或程序段要完成的功能、采用的算法、要求的参数及出错时处理方法等所做的必要的解释。注释应写在所要注解内容的开头。注释虽然增加一定的工作量,但可以大大提高程序的易读性。它能反映程序设计者的意图,是解释程序的主要手段。

#### 2. 适当命名

适当命名就是对程序中所使用的数据名、变量名和过程名、节名、段名等的命名要本着含义准确、通俗易懂、逻辑关联性强的原则命名。适当命名也是提高程序易读性的方法之一。

#### 3. 缩格书写

如程序每一条语句都从语句区的第一列开始,读起来十分费解。缩格书写就是使不同逻辑层次结构的程序语句从不同列开始的书写方式。这样层次清楚,可显著提高程序的易读性。

### (二)高效性

高效性是指完成同一任务编写程序效率高,程序执行效率高,程序调试、测试效率高,以节省程序编写、运行、调试测试时间。

计算机程序是算法的体现,而算法是由按某种预定次序执行的计算步骤组成的。要想做到程序的高效性,首先要从选择最优算法下手。完成同一任务可能有多种算法。例如,对一组测得数据的排序就有插入排序、选择排序、起泡排序、快速排序、归并排序和堆排序等多种算法。在这种情况下,应选择计算步最少的一种算法。

其次是使用子程序。在一个程序中,如遇到多次相同的执行过程,使用子程序可大大提高编写程序的效率,减少语句的冗余,并使多人共同编写一个大型程序成为可能。

### (三)易维护性

易维护性是指对程序的调试、修改较容易。一般具有易读性和高效性的程序维护性也好。除此之外,还应该注意以下各点:

1. 多处使用的常量应先赋给一个常量名以代替常量。修改时,只修改赋值语句一处不必修改多处;
2. 同一组变量的命名最好有规律可循;
3. 程序需要读入的数据最好从数据文件或数据区中读取,尽量不用边运行边输入的方法。

## 四、调试程序

一个程序编制完毕,并不意味着工作的结束。因为,即使是一个熟练的程序员也不能保证所编程序是完全正确的。因此,一个很重要的工作是在机器上调试程序。

调试程序的目的是为了验证程序的正确性。一般说来,一个程序的正确性是很难从理论上证明的,而欲将每种可能情况都逐一进行测试也是不可能的。下面介绍几种常用调试程序的方法。

### (一)编译检查法

计算机语言对使用的符号、语句都有严格的规定和书写及语法要求。如果使用有编译命令的计算机语言,则当用这种语言编完程序后,首先要用编译命令进行编译,检查程序中的语法错误,然后进行修改。一般应修改一次编译一次,直至编译无错误时为止。

程序编译通过并不说明程序的正确,因为编译检查法仅仅检查语法错误,对变量、数组的设置及初值的给定,运算过程及条件判断等计算错误、逻辑错误、算法错误是检查不出来的。

### (二)功能测试法

功能测试法也称黑盒(箱)测试法。这种方法是不看程序的内部结构,只根据其功能进行分析,送入什么样的数,应该输出什么样的结果,拿它与程序运行的结果进行比较,看与分析结果是否一致以查找程序的错误。

实际上,可供测试的数据是无穷的,不可能一一试到,只能选择部分数据进行测试。所以,关键在于如何选取测试数据。选取测试数据时,不但要选择一般情况下的数据,更重要的是选择那些特殊情况下的数据,尤其是边界点的数据都要用于测试。因为边界点的数据,往往是有最大可能发现错误的数。

从本质上看,功能测试法只是对有限的数据进行测试,所以这种测试方法只能查出程序有错,而不能证明程序无错。

### (三)动态检查法

动态检查法是在程序运行过程中进行检查。动态检查又可分为线路跟踪和赋值跟踪两种。线路跟踪是在程序中临时增加一些跟踪命令,程序运行时,执行到第几语句行,就将此行的行号在屏幕上显示出来。利用跟踪命令,我们就可以从屏幕上观察到程序的分支和走向,看是否与原程序设计意图一致。线路跟踪主要是检查程序有无逻辑错误。调试完成后可取消跟踪命令。

赋值跟踪是在程序的关键处临时增加一些显示(打印)语句,将中间过程的某些计算结果

显示在屏幕上或打印在纸上,看是否与所期望的结果一致。赋值跟踪主要是检查程序有无计算错误。调试完成后可将多余的打印语句删去。

#### (四)静态检查法

静态检查法也叫走程序。在程序执行过程中,对于计算错误、逻辑错误和算法错误是不显示错误信息的,但程序运行的结果是错误的。因此,需要通过阅读程序与上机调试相结合的办法来查找程序中的错误。

静态检查法首先要把问题的目的和要求搞清楚。然后检查计算公式是否正确,运算中是否不出问题,是否有除数为0或负数开偶次方的可能出现。检查存储单元的使用是否得当,该赋初值的变量是否赋上了初值。检查有无语法错误,如:关键字拼写错误;使用非法变量名错误;丢失运算符错误;大小写字母不符合规定错误;使用标点符号错误;书写格式错误及该成对的不成对、该匹配的不匹配;同时打开文件数、循环套层数、括号层数是否符合规定等。但是最主要的是检查逻辑框图是否正确,要对每一个分支点的条件和走向进行分析,特别要注意检查多种逻辑关系组合在一起的分支点,因为那是最容易出现错误的地方。

编写人:中国环境监测总站 钱铁宗

## 第十三章 实验室质量保证与质量控制(QA/QC)

### 第一节 概 述

环境监测实验室质量控制是环境监测质量保证的重要组成部分。当按计划规定采集的具有代表性的有效样品传输到实验室进行分析测试时,为取得满足质量要求的监测结果,必须在分析过程中实施各项控制测试质量的技术方法和管理规定。由这些控制技术和管理规定组成的程序,就是实验室质量控制程序。

实验室质量控制包括实验室内质量控制和实验室间质量控制。

#### 一、实验室内质量控制

实验室内质量控制(intralaboratorial quality control)又称内部质量控制。它表现为分析工作者对分析质量进行自我控制及内部质控人员对其实施质量控制技术管理的过程。这个过程地完成,可以选用合适的标准样品,也可以使用标准溶液或质量控制样品,按照一定的质量控制程序进行分析工作,以控制测试误差,便于及时发现偶然发生的异常现象,针对问题查找原因,并作出相应的校正和改进。

#### 二、实验室间质量控制

实验室间质量控制(interlaboratorial quality control)也叫外部质量控制。它指由外部有工作经验和技术水平的第三方或技术组织,如上级监测部门,对各实验室及其分析工作者进行定期或不定期的分析质量考查的过程。这项工作常用密码标准样品对各实验室以考核的方式进行,从而确定它们报出可接受的分析结果的能力,检查实验室间数据的可比性。

理想的实验室质量控制的功效,是建立在完善的实验室基础工作之上的,它包括本书第二篇的全部内容。此外,监测分析人员的技术、业务素质,都不应低于合格实验员的水平。这项内容的质量指标提供在本书的第十六章。

### 第二节 实验室内质量控制

#### 一、实验室内质量控制的目的是和意义

实施实验室内质量控制的目的在于控制监测分析人员的实验误差,使之达到容许限的范围,以保证测试结果的精密度和准确度能在给定的置信水平下,有把握达到规定的质量要求。这是分析工作者在测试样品时,为能提供满足质量要求的基础数据,对分析测试进行的自我控制,或接受质量控制人员规定的质量控制程序的过程。

实验室内质量控制功效的正确体现,首先注重分析人员的业务素质和技术水平,然后,强调实验室的基础条件和所用方法的正确与否,最后才是合理地实施质量控制技术。这三方面的关系必须摆正,否则,质量控制技术再好,也扭转不了人为因素的决定性失误,这些内容在总论中已作了讨论,这里不再赘述。

## 二、实验室内质量控制程序

实验室内质量控制的实施,应在质量控制人员和室的技术负责人指导下进行。在确定了监测项目之后,即应选定适宜的方法,并对方法进行相应的基础训练,同时还应配合实施相应的质量控制技术,其常规程序如图 13-1。

### (一)方法选定

分析项目确定之后,首先应该对所用方法做出正确的选择。

方法是分析测试的核心。每个分析方法各有其特性和适用范围,不适宜的方法所致的影响是严重的。

1. 应优先选用已经验证的统一分析方法。
2. 使用统一分析方法之外的其他方法时,必须先做等效实验,验证报告应由上级监测站批准。

### (二)基本实验

选定了分析方法,必须反复多次进行实验操作,以便于透彻地了解其特性,正确掌握实验条件。为此,应该进行一系列的基本实验。

基本实验包括空白实验值测定、检出限的估算和校准曲线的绘制及检验,进行密码样分析以及绘制质量控制图。

对于接触新测试项目(或对该项目改用新方法)的任何一个分析工作者,都要求他首先完成上述的基本实验。当实验结果的检出限、精密度和准确度等指标达到了方法规定的要求,并在接受质量控制人员安排的质控样和实际样品分析时,给出合格的测试结果(参见 344 页“(4)结果评价”)之后,才能取得测报该项目的资格。这个过程,实际上就是通过了“合格实验员”的实样测试的考核,取得测报资格的过程。详见总附录之“附录 2:环境监测人员合格证制度(暂行)”中的规定。

#### 1. 空白实验值的测定

一个分析方法的空白实验值之大小和它的分散程度,都直接影响着这个方法的检出限和实验的精密度。

空白实验值在一定程度上反映着实验室的基本状况和分析人员的技术水平。例如,纯水的质量、试剂的纯度、试液配制的质量、玻璃仪器的洁净度、精密仪器的灵敏度及精密度、仪器的使用和操作,以及实验室内的洁净状况,分析人员的操作水平和经验等,都可以集中反映在空白实验值上。对于环境样品而言,常常需要对浓度水平很低的待测组分进行监测,分析的浓度水平多系痕量范畴。由于样品的分析测定值低,常和空白实验值处于同一数量级。因而,空白实验值的大小及其分散程度最终将直接影响样品的测试结果。对于浓度水平低的样品测试值,引入的影响就更大,有时甚至可使低浓度样品的结果成为负值。所以,应该重视空白实验值的质量,务必使之能达

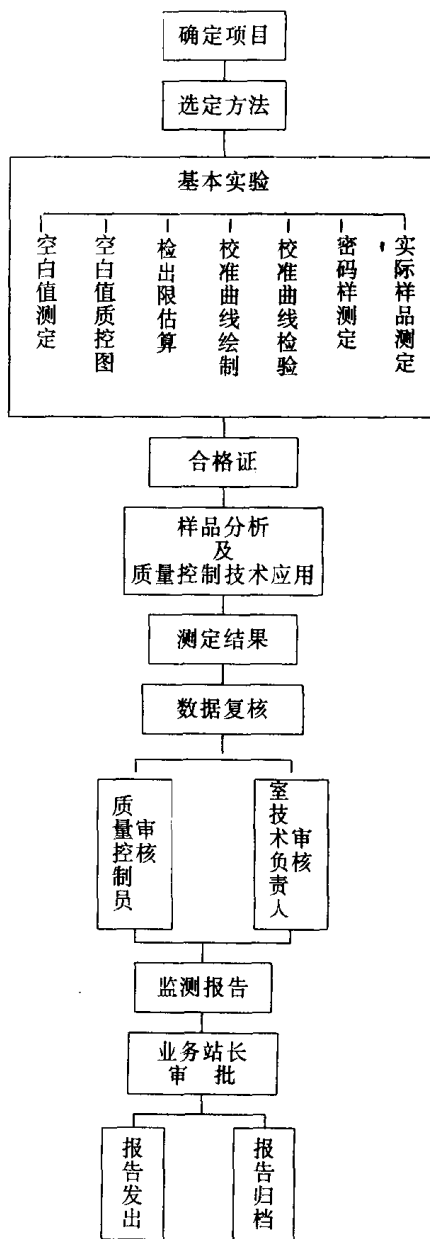


图 13-1 实验室内常规质量控制程序框图

到最理想的水平。结果应该相应地低,重复性能控制在一定范围内。

估算方法检出限时,根据需要常用每天平行双份共测五天(也有使用 20 个或更多个数据的)的方式进行空白实验值测定。将所得结果,按照方法规定的公式估算检出限,其结果不得高于方法中的规定。否则,应查找原因进行纠正,直至符合要求为止。

对于空白实验值的控制,要求平行双份的测定结果之间的相对差值  $R$  不得大于 50%。

$$R\% = \{(n_1 - n_2) / [(n_1 + n_2) / 2]\} \times 100\%$$

值得提醒注意的是:在任何情况下,无论是空白实验值测定还是样品分析,绝不能人为挑选数据或凑数据。所谓凑数据是指在读取了第一个数据之后再读取第二个数据时,有意识地使之向第一个数据靠近。挑数据或凑数据的后果是不言而喻的。

基于空白实验值的重要影响,除在分析过程中应重视上述各种实验条件给予的影响,并进行针对性的控制之外,还可以对空白实验值尽力作出准确的估计并加以校正。例如:

(1) 将实验用纯水浓缩后进行测定,再计算其中待测物的含量;

(2) 同时分析两份空白,将其中的一份按双倍量加入试剂进行测定,所得结果分别记为  $b$  与  $b'$ ,此二者之差( $b - b'$ )即表示所用试剂中的杂质含量( $b_r$ )。再将此值自空白实验值( $b$ )中扣除( $b - b_r$ ),即可得出纯水的杂质含量;

(3) 当用分光光度法进行测定时,如不使用工作曲线,则应对标准曲线和样品分别测定其空白实验值,并做出计量进行校正;

(4) 对分光光度法,在可能的条件下,可以将已显色的样品空白先测定吸光度后,再进行根色处理,测出样品空白值;

(5) 用导数光谱分析法消除浊度和色度对样品结果的影响。

这些方法虽不能完全适用于所有的测定项目,但可以根据实际情况选择使用,以尽量控制空白实验值对样品测定结果所产生的影响。

## 2. 检出限的估算

检出限是指所用方法在给定的可靠程度内,可以从零浓度样品中测到待测物质的最小浓度或最小量。它是一个定性指标。所谓零浓度样品,是指具有与样品组成完全相同而不含待测物质的样品。这种样品在客观上无法获得,通常用纯水代替。

检出限的估算方法根据工作的要求按 228 页“(二)检出限的几种规定计算法”选择使用。当所得结果等于或略低于方法规定的数值时,仍用规定值;若所得结果明显偏低并经多次测定,证实其稳定性良好,可改用此实测值,但应在报告中注明;如果所得结果大于方法规定的数值,表示空白实验值不合要求,应找出原因并改正之,直至估算的方法检出限等于或略小于规定值,方可进行正式实验。

为降低检出限,应设法提高测试的灵敏度,降低空白实验值,减小其变化。

## 3. 校准曲线的绘制与检验。

现行的分析方法中较多使用光度法。这类方法是以校准曲线作为比较依据的相对分析方法。使用这类方法分析样品时,应绘制校准曲线以估算样品中待测组分的含量。

校准曲线包括标准曲线和工作曲线。工作曲线通常是用与样品的分析步骤完全相同的方式分析标准溶液所得的数据绘制的。标准曲线则是在分析标准溶液时同样品分析相比,所用的分析步骤常有所省略的条件下进行的,例如,省略样品前处理。

(1) 校准曲线的绘制 通常,一条校准曲线至少应包括标准系列 5 个浓度点的信号值。用扣除空白信号值的数据为纵坐标,浓度为横坐标,在坐标纸上植点,即为散点图。通过各点绘出

一条与各点距离最小的直线,即可得出校准曲线图。

绘制校准曲线时,应对标准溶液做与样品完全相同的全程序处理,即应绘制工作曲线。即使如此,由于标准系列中未考虑样品的基体效应,所得结果仍难免有失偏颇。

绘制散点图时,纵坐标与横坐标上所取的分度应相适应,并尽量使校准曲线的几何斜率接近1,以使二者的读数精度相当,读数的误差相近。

对经过验证的分析方法绘制校准曲线时,当所得散点图的点阵不能满足直线的直观检查要求(点阵不齐)时,应查找原因(试剂、量器、操作、沾污和损失等),并做出必要的纠正。

只有在得到满足要求的散点图之后,才能进行线性回归处理。必须避免在尚未具体了解实验点阵是否合理时,就盲目进行回归处理的作法,以免在回归方程中引入较大的误差。

校准曲线只能在其线性范围内使用。在使用中不得在高浓度端任意外推,也不能向低浓度端随意顺延。经过实验反复验证,认定低浓度端至空白的一段内,确实符合朗伯-比尔定律,不存在弯曲时,则应将空白视为特定的零浓度值,使其参与回归计算,所得校准曲线的线性范围由零到测定上限。

校准曲线的使用效果依赖于各种因素,如实验条件的改变、环境状况的变化、试液的重新配制以及量器更换、仪器稳定性等。因此,应在每次分析样品的同时,同步绘制校准曲线,工作确有困难时,至少应在分析样品的同时,测定两个适当浓度(高、低浓度)及空白各两份,分别取均值,减去空白均值后,与原校准曲线的相同浓度点进行核校,相对差值应在5~10%的范围内。否则,应重新绘制校准曲线。

校准曲线不得长期使用,更不得互相借用。

对校准曲线进行回归处理后,应即计算其剩余标准偏差和相关系数。

## (2) 校准曲线的检验

### ① 校准曲线的质量指标

符合要求的校准曲线,不仅其散点图中的点阵应呈直线形态,其回归方程应能满足质量指标各参数的要求。

衡量校准曲线的质量指标包括截距( $a$ )、回归系数( $b$ )和剩余标准偏差( $s_E$ ),以及参考指标相关系数( $\gamma$ )。

### ② 截距( $a$ )

截距是表示校准曲线误差性质的质量参数,其数学表达式为:

$$a = \frac{\sum_{i=1}^n x^2 \sum_{i=1}^n y - \sum_{i=1}^n x \sum_{i=1}^n xy}{n \sum_{i=1}^n x^2 - \left( \sum_{i=1}^n x \right)^2}$$

$$= \bar{y} - b \bar{x}$$

一条校准曲线当以扣除空白信号值的各点数据绘制曲线并进行回归时,即使其相关系数大于0.999,也常有曲线不通过原点的情形。校准曲线和纵轴的交点与原点的距离即为校准曲线的截距。校准曲线回归方程的 $a$ 值尽管有时很小,但很少等于零。当所用方法经过验证,确定其反应符合朗伯-比尔定律,在实验中又没有使之产生偏离这一定律的条件时,也常常仍然表现出截距的存在。产生这种现象的原因,是由于实验过程中全程序波动反映在各浓度点上并不完全相同,就如空白实验的平行结果常有一定的波动一样,因而使校准曲线受到影响产生截距。此外,形成截距的原因,还包括在回归运算过程中尾数舍入所致的影响。对于这样的截距,

可用统计检验的方法证实空白实验值的性质。检验方法见 294 页“(一)截距  $a = a_0$  的统计检验”。当检验结果判断  $a$  值与零不存在显著差异时,表示截距的形成是由偶然因素引起, $a$  值为随机误差。

③ 回归系数( $b$ )

回归系数是校准曲线的斜率、方法的灵敏度,其数学表达式为:

$$b = \frac{n \sum_{i=1}^n xy - \sum_{i=1}^n x \sum_{i=1}^n y}{n \sum_{i=1}^n x^2 - \left( \sum_{i=1}^n x \right)^2}$$

校准曲线的斜率反映着自变量(浓度)的单位变化引起因变量(信号值)改变的大小。所以,它是方法的灵敏度,是校准曲线的重要质量指标。这个指标由方法的特性所决定,并受操作条件和仪器灵敏度等因素的影响。

④ 剩余标准偏差( $s_E$ )

剩余标准偏差反映着回归直线的精密度,其数学表达式为:

$$s_E = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2}$$

或 
$$s_E = \sqrt{\frac{1}{n-2} (S_{yy} - bS_{xy})} = \sqrt{\frac{1}{n-2} (1 - \gamma^2) S_{yy}}$$

式中

$$S_{yy} = \sum_{i=1}^n (y - \bar{y})^2$$

$$S_{xy} = \sum_{i=1}^n (x - \bar{x})(y - \bar{y})$$

剩余标准偏差表示了实验点围绕回归直线的离散程度。这种离散程度是由除  $x$  对  $y$  的线性影响之外的一切其他因素(包括  $x$  对  $y$  的非线性影响和实验误差)引起的。因而剩余标准偏差是回归直线的精密度质量指标。

回归直线的精密度不是它的准确度,其准确度为给定的任一个  $x$  值,由所确定的回归方程求出的相应  $y$  值与真值之间的差距。

⑤ 相关系数( $\gamma$ )

相关系数的数学表达式为:

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

相关系数是校准曲线的自变量与因变量之间线性相关关系密切程度的质量指标,表明曲线回归方程的拟合是否具有实际意义。在分析化学的实际应用中,应切实注意那种实际实验表示为轻度 S 型曲线的相关系数(例如硫酸盐的铬酸钡比色法校准曲线),有时也能给出线性相关密切的结果,因而导致盲目回归所引起的工作失败。

### 三、常规监测质量控制技术及其特性

#### (一)常规监测质量控制技术

实验室质量控制的根本着眼点是控制分析误差,对于室内(个人)在于控制分析过程中各



种因素所导致的测试结果的波动和异常;对于室间(组间、人与人之间)则着重控制分析结果的系统误差,也就是检验其结果的准确性。

目前,在我国各部门、各实验室还没有统一的质量控制标准程序,通常使用的质量控制技术有平行样分析、加标回收率分析、密码样和密码加标样分析、标准物质(或质控样)对比分析、室内互检、室间外检、方法比较分析和实验允许差以及质量控制图等。这些控制技术各有其特点和适用范围。

### 1. 平行样分析

平行样分析是指将同一样品的两份或多份子样在完全相同的条件下进行同步分析。一般是做双份平行。对于某些要求严格的测试,例如标定标准溶液、检校仪器等,也有同时做 3~5 份平行测定的。平行样分析反映的是分析结果的精密度,可以检查同批测试结果的稳定情况。

在日常工作中,可按照样品的复杂程度、所用方法和仪器的精度以及分析操作的技术水平等因素安排平行样的数量。条件允许时,应全部做平行双样分析。否则,至少应按同批测试的样品数,随机抽取 10~20% 的样品进行平行双样测定。一批样品的数量较少时,应增加平行样的测定率,保证每批样品测试中至少测定一份样品的平行双样。

使用经过验证的分析方法进行平行样测定时,其结果的精密度应符合方法给定的室内标准差(或相对标准差)的要求,或按照方法的允许差进行判断。无论用哪种指标衡量,凡不符合要求时,即应找出原因之所在,并重新分析原样品。

### 2. 加标回收率分析

在测定样品的同时,于同一样品的子样中加入一定量的标准物质进行测定,将其测定结果扣除样品的测定值,以计算回收率。

进行加标回收率测定时,应注意以下各项内容。

(1) 加标物质的形态应该和待测物的形态相同。

(2) 加标样品和样品中所含待测物浓度应控制在精密度相等的范围内,一般情况下规定:

① 加标量应尽量与样品中待测物含量相等或相近,并应注意对样品容积的影响;

② 当样品中待测物含量接近方法检出限时,加标量应控制在校准曲线的低浓度范围;

③ 在任何情况下加标量均不得大于待测物含量的 3 倍;

④ 加标后的测定值不应超出方法的测定上限的 90%;

⑤ 当样品中待测物浓度高于校准曲线的中间浓度时,加标量应控制在待测物浓度的半量。

(3) 由于加标样与样品的分析条件完全相同,其中干扰物质和不正确操作等因素所致的效果相等。当以其测定结果的减差计算回收率时,常不能确切反映样品测定结果的实际差错。

加标回收率的测定率可以和平行样的测定率相同。一般多按随机抽取 10~20% 的样品量做加标回收率分析,所得结果可按方法规定的水平进行判断,或在质量控制图中检验。二者都无依据时,可按 95~105% 的域限做判断。超出此域限的,再按测定结果的标准差、自由度、给定的置信限和加标量计算可接受限  $P$ , 计算公式如下:

$$P_{\text{下限}} = 0.95 - \frac{t(n', P) s_P}{D}$$

$$P_{\text{上限}} = 1.05 + \frac{t(n', P) s_P}{D}$$

式中  $t(n', P)$  —— 自由度为  $n'$ , 概率为  $P$  的  $t$  值;

$s_P$  —— 加标回收量的标准差;

#### D ——加标量或预期回收量。

加标回收率的测定可以反映测试结果的准确度。当按照平行加标进行回收率测定时,所得结果既可以反映测试结果的准确度,也可以判断其精密度。

以上两项质量控制技术都是由分析者本人安排实施的,是自控方式的质量控制技术。

#### 3. 密码样和密码加标样分析

这种质量控制技术适于设有质量控制的专设机构或专职人员的单位使用。由于设有专职人员,就可以将一定数量的已知样品(标准样或质控样)和常规样品同时安排给分析人员进行测定。这些已知样品对分析者本人都是未知样(密码样),测试结果经专职人员核对无误,即表示数据的质量是可以接受的。

密码加标样由专职人员在随机抽取的常规样品中加入适量标准物质(或标准溶液),与样品同时交付分析人员进行分析,测定结果由专职人员计算加标回收率,以控制分析测试的质量——测试结果的精密度和准确度。

这是一种他控方式的质量控制技术。测定率可以和平行样及平行加标回收率的相同。

#### 4. 标准物质(或质控样)对比分析

标准物质(或质控样)在分析工作中的重要性正日益受到重视,分析工作者常用以检验和判断各种有关问题。

标准物质(或质控样)被用于实验室内(个人)质量控制时,常将其与样品做同步测定,将所得结果与保证值(或理论值)相比,以评价其准确度,从而推断是否存在系统误差,或出现异常情况。一般认为,在同步工作的情况下,工作质量是相同的。当然,在有过失误差、主观倾向性或异常干扰因素未被消除时,是不便于这样认识的。

由于标准物质(或质控样)的品种、规格所限,选用的标准物质(或质控样)的基体和浓度水平常常难以与样品中待测物浓度的未知性以及同批样品的多样性等相匹配,所以使用标准物质(或质控样)对比分析以控制工作质量时,也存在着明显的局限性。

#### 5. 室内互检

互检要在同一实验室内不同分析人员之间进行,可以是自控,也可以是他控方式的质量控制技术。由于分析人员不同,实验条件也不完全相同,因而可以避免仪器、试剂以至习惯性操作等因素带来的影响。当不同人员分别测定的结果相一致时,即可认为工作质量是可以接受的。否则,应各自查找原因,并重新分析原样品。

#### 6. 室间外检

外检是将同一个样品的不同子样分别交付不同的实验室进行分析。因为不同实验室的各种条件都不尽相同,而且所用方法也不强求一致,所以,当其测定结果相符时,即可判断测试结果是可以接受的。如若相互之间的结果不符,则应各自查找原因,并重新分析原样品。

室内互检和室间外检这两种质量控制技术主要是以他控方式进行。由于需要同一样品的多份子样,当样品分装、保存和传输等条件不便实施时,这种技术的应用将受到限制。

#### 7. 方法比较分析

方法比较分析是对同一样品分别使用具有可比性的不同方法进行测定,并将测试结果进行比较。由于不同方法对样品的反应不同、所用试剂、仪器也多有差别,如果不同方法所得结果一致,则表示分析工作的质量可靠,结果正确。但是,正由于不同方法所需手段、试剂等条件相异,手续相对繁琐,一般常规监测中不便使用,多用于重大的仲裁性监测或对标准物质进行定值等工作中。

以上介绍的几种质量控制技术,虽然从表面上看来形式各异,实际上它们都只能各自对同批样品测试结果的质量进行孤立的点估计评价。

### 8. 质量控制图

现代质量管理的重要特点之一就是精确化。而首先在质量管理学中引用高等数学为手段的当推休哈特(Shewhart)的质量控制图(quality control chart)。在全面质量管理学科中对产品质量管理的一个基本观点就是统计观点。对于产品质量,首先要承认它具有变异性。对于分析测试,则应承认数据误差的必然存在,并导致分析结果的变异。其次则是认识这种质量变异的统计规律性。归纳起来说,就是使用辩证的观点,把数据质量看成是受各种因素影响,并遵从一定的统计规律而不停地变化着。这种观点,就是质量管理学科的统计观点,它和那种孤立、分割地判断数据质量的观点是不同的。

为了能直观地描绘数据质量的变化情况,以便及时发现分析误差的异常变化或变化趋势,从而采取必要措施加以纠正,使用质量控制图是很有实际意义的。

(1) 质量控制图的理论基础 质量控制图的理论基础就是数理统计中的统计检验理论。

在一般情况下,分析误差遵从正态分布。在统计检验中,通常取显著性水平为 0.10、0.05 和 0.01。在质量控制图中则取为  $\pm 3\sigma$ , 其实际的显著性水平  $\alpha$  仅为 0.0027, 即 0.27%, 而可接受域则为 99.73%。见图 13-2 及表 13-1。

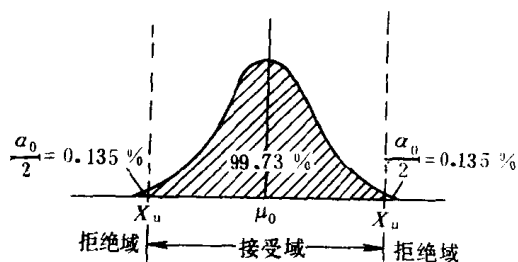


图 13-2 质量控制分域图

表 13-1 不同系数  $K$  下的  $P$  与  $\alpha$  值表

$K$	$P(-K \leq \mu \leq K)$	$\alpha = 1 - P$
1.0	0.6827	0.3173
2.0	0.9545	0.0455
3.0	0.9973	0.0027
4.0	0.9999	0.0001

由此可知,在对样品进行有限次测定的条件下,其测定值落入拒绝域的概率只有 0.27%, 实际上这是不可能发生的。如若发生,即可判断为有异常。这就是小概率事件实际上不发生的原理。

休哈特质量控制图就是上述统计检验的图上操作法,其图形则来自于正态分布曲线图。当将正态分布图按顺时针方向旋转  $90^\circ$ , 再上下翻转  $180^\circ$  时,即成为如图 13-3 的质量控制基本图

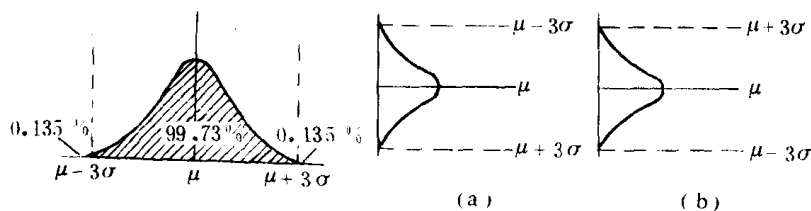


图 13-3 质量控制图基本图形的演变

形。该图以统计量参数值为纵坐标,测定顺序为横坐标,测定结果的预期值为中心线,±3σ 为控制域限,限内表示测定结果的可接受域,±2σ 表示测定结果超过此范围即应引起注意的警告域限,±σ 则为检查测定结果质量的辅助指标的所在区间。

常用的休哈特质量控制图根据数据性质和分布类型各有不同的图。对于监测分析的连续性数据遵从正态分布的条件,常用的休哈特质量控制图有单值质控图( $x$  图)、均值-极差质控图( $\bar{x}$ - $R$  图)、回收率质控图( $P$  图)和空白值质控图( $x_b$  图)等。 $x$  图的统计量为  $\bar{x} \pm 3s$ ;  $\bar{x}$ - $R$  图的统计量为  $\bar{x}$ 、 $\bar{R}$ 、 $\bar{x} \pm A_2\bar{R}$ ;  $P$  图的统计量为  $\bar{P} \pm 3s_p$ ;  $x_b$  图的统计量为  $\bar{x}_b \pm 3s_b$ 。在这四种常用的质量控制图中,以其统计量的性质而言,实际上只有单值质量控制图如  $x$  图、 $x_b$  图和  $P$  图,与均值质量控制图如  $\bar{x}$ - $R$  图两类。

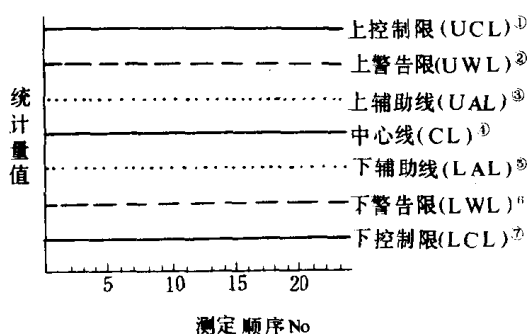


图 13-4 质量控制图的基本组成

- ① Upper Control Limit; ② Upper Warning Limit;
- ③ Upper Auxiliary Line; ④ Central Line;
- ⑤ Lower Auxiliary Line; ⑥ Lower Warning Limit;
- ⑦ Lower Control Limit

用以建立质量控制图的质量控制样品,可以选用标准物质,也可用自制的质控样或质量可靠的标准溶液。

选用的质量控制样品,严格地说,应该是组成成分与实际样品相似或相近,其中待测物浓度力求与实际样品的水平相当。由于环境样品成分复杂,待测物浓度范围多变,而且,在监测分析中,常常在同批测试时就有不同来源的样品,要选到能同时满足各个样品组成的质量控制样品是不现实的。另外,即使是常用的加标回收率测定,因测定率仅为 10~20%,所以同样不可能满足各个样品的实际要求。实践证明,使用有代表性基体组成的质量控制样品,即可满足一般的常规工作要求。在此情况下,比选用不带基体的标准物质或自制的标准溶液的效果更为理想。

质量控制样品的待测物含量很低时,其浓度极不稳定,可先配制较高浓度的溶液,临用时再按所用方法的要求进行稀释。

分析质量控制样品所用的方法及操作步骤,必须与样品的分析完全一致。

### ② 积累数据

为建立质量控制图积累数据,必须在一定的间隔时间内完成,不得以一次测定多个数据的方式完成。质量控制图是用以连续地反映分析工作质量的。因而,积累的数据应尽可能多地覆盖不同条件下的数据变化情况。一般可以每天测定一次,按照所选质量控制图的要求积累一定数量的数据。

### (2) 质量控制图的绘制 质量控制图基本图形的组成

如图 13-4。图的中心线表示预期值;上、下警告限之间的区域为目标值;上、下控制限之间的区域为实测值的可接受范围;在中心线两侧与上、下警告限之间各一半处有上、下辅助线。

建立质量控制图首先要分析质量控制样品,按所选质控图的要求积累数据。然后计算各项统计量值,绘出原始图。当按照质控图的质量指标检查,证明原始图的质量符合要求时,即表明分析工作的质量是处于稳定的受控状况,此时即可用它对常规分析的结果进行质量判断。

#### ① 质量控制样品

为建立单值质控图,可每天测一个数据,在一段时间内累积 100 个数据。空白值质控图和回收率质控图与此相同。对于获取数据困难较大或代价过高的项目,其累积的数据以 20 个至 40 个为宜。如需建立均值-极差质控图,即应按这种质控图的要求,每天测定一次平行样,于一定间隔时间内,例如 20 天或更多,积累至少 20 对数据。

③ 计算统计量值

当按要求完成数据积累时,即可根据相应质量控制图的需要,用下列各公式计算各项统计量的参数值。

$$\bar{x}_i = \frac{\sum x_{ij}}{n}, \quad \bar{\bar{x}} = \frac{\sum \bar{x}_i}{n}$$

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

$$R_i = |x_{i1} - x_{i2}|, \quad \bar{R} = \frac{\sum R_i}{n}$$

其中,标准偏差  $s$  的值不得大于所用分析方法中规定的相应浓度水平的值。

④ 绘制质量控制图

先在方格坐标纸的纵轴上按算出的统计量值的范围标好整分度,再将各统计量值准确地标注在相应的位置。按此位置绘出与横轴平行的中心线,上、下控制线,上、下警告线和上、下辅助线。在横坐标上绘一条基线,按均匀的等分度标出测定顺序。这条基线与下控制线之间应留有一定的空间。最后,按测定顺序将相对应的各统计量值在图上植点,用直线连接各点,即成所需的质量控制原始图。

质量控制图绘成后,应标注有关内容,如测定项目、质量控制样品的浓度、分析方法、实验的起迄日期、温度范围、分析人员和绘制日期等。

⑤ 质量控制图的质量判断

对已建立的质量控制原始图,可按照如下准则判断其质量是否有异常。这些准则也可在日常使用质量控制图时用以判断工作中测定结果的质量是否异常。

i. 图中各点的分布应在控制域内中心线两侧随机排列。落在上、下辅助线范围内的点数按正态分布概率衡量应为 68.3%。由于绘制质量控制图的数据量有限,因而,落在此范围内的点数不得小于 50%。

ii. 落在上、下控制线上或线外的点,表示为失控数据,应予剔除。剔除后,需补充新数据,重新计算统计量值并绘图。如此反复进行直至落在控制域限内的点数符合要求为止。

iii. 各点连续出现在中心线一侧谓之“连”构成“连”的点数为“长”。当连长等于或大于 7 时,表示工作中已出现系统误差,属失控状态。由于在 20 个点中已有 1/3 以上的数据失控,这张图不适用,如图 13-5。

“连”出现于 1~7 点时,剔除这 7 个点后,应继续补充 7 个点,再计算统计量值、绘图。若“连”出现于中部,即 6~12、7~13、8~14、9~15 或 10~16 等处时,剔除这些点后,应至少补测 10 个以上的数据,以说明工作的连续稳定受控。如果“连”发生于后部,也应和出现在中部的情况同样处理。

iv. 相邻三个点中两个点频频接近控制限时,表示

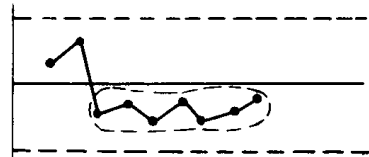


图 13-5 长为 7 的连判断异常

工作质量异常,如图 13-6,此时应即中止实验,查明原因,并补充不少于 5 个数据,再重新计算、绘图。

v. 连续 7 点递升或递降呈明显倾向时,判断工作质量异常。此时按连长 7 的情况处理,如图 13-7。

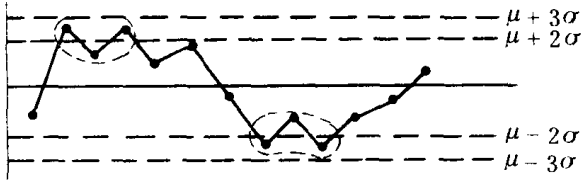


图 13-6 相邻 3 点中有 2 点接近控制界限判断异常

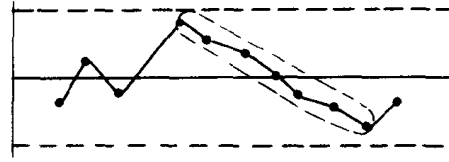


图 13-7 连续 7 点递降判断异常

上述各项判断工作质量异常的准则,按概率计算可知:

• 连长为 7 时的概率  $P = 2 \times \left( \frac{0.9973}{2} \right)^7 = 1.53\%$ 。这种情况的显著性水平显然比拒绝域的水平 0.27% 大得多;

• 相邻三个点中两个点频频接近控制限的概率  $P = c_3^2 \times 0.0429^2 \times 0.9544 + c_3^3 \times 0.0429^3 = 0.00535 \approx 0.54\%$ 。此概率比 0.27% 大一倍。

式中  $c_n^x$ —— $n$  次实验结果中出现  $x$  次失败的不同组合方式的数目,

$$c_n^x = \frac{n!}{x!(n-x)!} \quad \begin{array}{l} n! = n(n-1)(n-2)\cdots\cdots \times 3 \times 2 \times 1 \\ \text{当 } x=1 \text{ 时, } (n-x)! = 0! = 1 \end{array}$$

### (3) 质量控制图实例

#### ① 单值质控图( $\bar{x}$ 图)

单值质控图是反映单个测定值的波动情况以控制其质量状况的质量控制图,由样品单个测定值的平均值( $\bar{x}$ )及其标准偏差( $s$ )组成,如图 13-8。

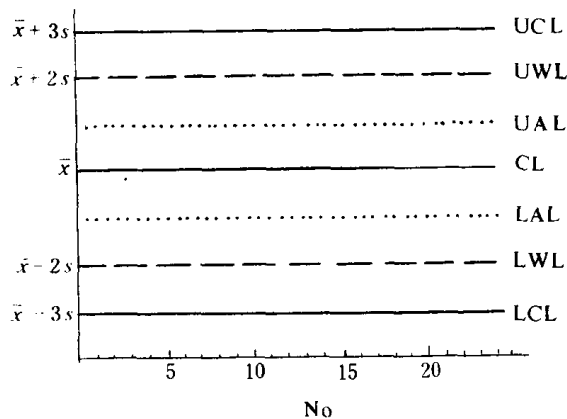


图 13-8 单值质控图( $\bar{x}$  图)

i. 中心线 以样品单个测定值的平均值( $\bar{x}$ )估计  $\mu$ 。

ii. 上、下控制限 以单个测定值的均值及其标准偏差的 3 倍为限,即  $\bar{x} \pm 3s$ 。

iii. 上、下警告限 以单个测定值的均值及其标准偏差的 2 倍为限,即  $\bar{x} \pm 2s$ 。

iv. 上、下辅助限 以单个测定值的均值及其标准偏差的 1 倍为限,分别位于中心线与上、下警告限之间的一半处,即  $\bar{x} \pm s$ 。

单值质控图也可用于单个空白实验值的质量控制。空白实验的质控样除包括实验用水、试剂和试液外,还应包括采样时所用的样品保存剂,如硝酸或磷酸、硫酸铜等。当工作需要空白实验值进行平行双份或三份测定时,则应使用均值-极差质控图,而不宜

用单值质控图。

空白实验值质控图中没有下控制限和下警告限。因为空白实验值越小越好。但在图内仍应保留低于中心线的空间位置。当测定的空白实验值逐渐稳步下降而低于中心线时,表明实验水平有所提高,即可酌情逐次以较小的空白实验值取代原有的空白实验值,重新计算各统计量和绘图。

例 用二乙氨基二硫代甲酸银法测定砷,其单个空白实验值如表 13-2。据此绘制的空白实验值质控图如图 13-9。

表 13-2 SDDC 法测砷的空白实验值

单位:毫克/升

No	$x_b$	No	$x_b$	No	$x_b$	No	$x_b$
1	0.006	6	0.010	11	0.015	16	0.005
2	0.006	7	0.010	12	0.015	17	0.005
3	0.010	8	0.010	13	0.012	18	0.012
4	0.015	9	0.013	14	0.014	19	0.012
5	0.011	10	0.015	15	0.010	20	0.005

计算统计量(单位:毫克/升):

平均值  $\bar{x}_b = 0.011$

标准偏差  $s_b = 0.004$

上控制限  $\bar{x}_b + 3s_b = 0.023$

上警告限  $\bar{x}_b + 2s_b = 0.019$

上辅助限  $\bar{x}_b + s_b = 0.015$

② 均值-极差质控图( $\bar{x}$ -R 图)

$\bar{x}$ -R 图由均值( $\bar{x}$ )质控图和极差(R)质控图两部分组成,如图 13-10。 $\bar{x}$ 图部分控制分析结果的准确度和批间精密度,R图部分控制分

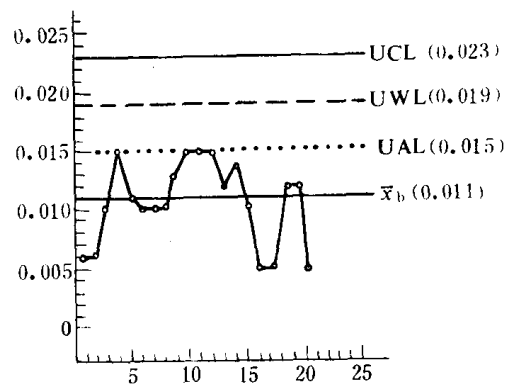


图 13-9 空白实验值质控图(实例)

析结果的批内精密度。 $\bar{x}$ -R 图的组成和图形实例分别介绍如下。

i. 组成

(i) 均值质控图部分

① 中心线 以各平行测定结果均值( $\bar{x}$ )的总均值( $\bar{\bar{x}}$ )估计  $\mu$ 。
$$\bar{\bar{x}} = \sum_{i=1}^n \bar{x}_i / n$$

② 上、下控制限 以总均值加、减  $A_2$  倍的极差均值为限,即  $\bar{\bar{x}} \pm A_2 \bar{R}$ 。 $|R_i| = x_i - x'_i, \bar{R} = \sum_{i=1}^n R_i / n$ 。

③ 上、下警告限 以总均值加、减  $\frac{2}{3} A_2$  倍的极差均值为限,即  $\bar{\bar{x}} \pm \frac{2}{3} A_2 \bar{R}$

④ 上、下辅助限 以总均值加、减  $\frac{1}{3} A_2$

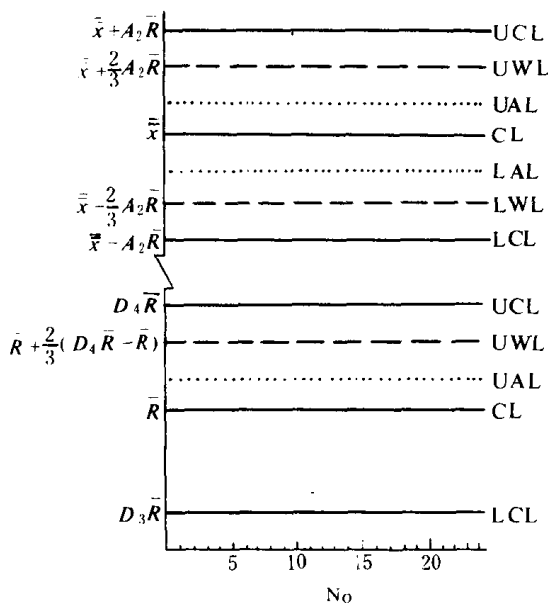


图 13-10 均值-极差质控图

倍的极差均值为限,即  $\bar{x} \pm \frac{1}{3} A_2 \bar{R}$ 。

均值质控图部分的控制因子  $A_2$ , 可于表 13-3 中查得。

(ii) 极差质控图部分

① 中心线 以各平行测定结果之间的极差求得的平均值, 极差均值, 为中心线, 即  $\bar{R}$ 。

表 13-3 质控图系数表

(每次测定  $n$  个平行样)

系数 \ 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	2.88	2.12	2.00	1.92	1.86

② 上控制限 以极差均值的  $D_4$  倍为限, 即  $D_4 \bar{R}$ 。

③ 上警告限 以极差均值的  $\frac{1+2D_4}{3}$  倍为限, 即  $\left(\frac{1+2D_4}{3}\right) \bar{R}$ , 或  $\bar{R} + \frac{2}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R})$ 。

④ 上辅助限 以极差均值的  $\frac{2+D_4}{3}$  倍为限, 即  $\left(\frac{2+D_4}{3}\right) \bar{R}$ , 或  $\bar{R} + \frac{1}{3} (D_4 \bar{R} - \bar{R})$ 。

⑤ 下控制限 以极差均值的  $D_3$  倍为限, 即  $D_3 \bar{R}$ 。

极差质控图部分的控制因子  $D_3$ 、 $D_4$ , 可于表 13-3 中查得。

分析测定结果的极差越小越好。当样品的平行测定份数在 6 以内时, 极差的控制因子  $D_3$  都是零, 此时的下控制限即为零, 说明平行测定份数较少时, 其极差下限无需控制。

使用  $\bar{x}$ - $R$  图时, 只要两部分图中有任一点超出控制限 (不包括  $R$  图的下控制限), 都表示分析工作的“失控”。所以, 这种图的灵敏度远比单值图为好。

ii.  $\bar{x}$ - $R$  图图形实例

例 用镉试剂法测定工业废水中含镉量, 每次同时对 5 毫升含镉浓度为 1 毫克/升的质控水样做双份平行测定, 其结果如表 13-4。据此绘制均值-极差质控图, 如图 13-11。

表 13-4 镉试剂法平行双份测定镉含量

单位: 毫克/升

No	$x_i$	$x'_i$	$\bar{x}$	$R_i$	No	$x_i$	$x'_i$	$\bar{x}$	$R_i$
1	1.00	0.96	0.98	0.04	11	1.00	0.98	0.99	0.02
2	0.98	1.00	0.99	0.02	12	0.98	0.96	0.97	0.02
3	0.92	1.00	0.96	0.08	13	0.99	0.96	0.975	0.03
4	0.94	1.02	0.98	0.08	14	1.00	0.95	0.975	0.05
5	0.98	1.00	0.99	0.02	15	0.98	0.96	0.97	0.02
6	0.97	1.00	0.985	0.03	16	1.04	0.95	0.995	0.09
7	0.99	1.05	1.02	0.06	17	1.03	1.00	1.015	0.03
8	0.97	0.99	0.98	0.02	18	0.97	0.99	0.98	0.02
9	1.02	1.00	1.01	0.02	19	1.02	0.94	0.98	0.08
10	0.97	0.95	0.96	0.02	20	1.02	0.94	0.98	0.08

计算(单位: 毫克/升):



总均值  $\bar{x}=0.98$

标准偏差  $s=0.016$

变异系数  $CV\%=1.6\%$ ,分析方法中规定在镉含量大于 0.1 毫克/升时,  $CV\%\leq 4\%$ 。

极差均值  $\bar{R}=0.042$

• 均值质控图部分

当平行测定为双份时,即  $n=2$ ,可在表 13-3 中查得  $A_2=1.88$ 。均值质控图部分的各统计量计算如下:

上控制限  $\bar{x}+A_2\bar{R}=0.98+1.88\times 0.042=1.06$

下控制限  $\bar{x}-A_2\bar{R}=0.98-1.88\times 0.042=0.90$

上警告限  $\bar{x}+\frac{2}{3}A_2\bar{R}=0.98+\frac{2}{3}\times 1.88\times 0.042=1.03$

下警告限  $\bar{x}-\frac{2}{3}A_2\bar{R}=0.98-\frac{2}{3}\times 1.88\times 0.042=0.93$

上辅助限  $\bar{x}+\frac{1}{3}A_2\bar{R}=0.98+\frac{1}{3}\times 1.88\times 0.042=1.006$

下辅助限  $\bar{x}-\frac{1}{3}A_2\bar{R}=0.98-\frac{1}{3}\times 1.88\times 0.042=0.954$

• 极差质控图部分

当平行测定为双份时,即  $n=2$ ,由表 13-3 查得  $D_3=0, D_4=3.27$ 。可知,在这个极差质控图中没有下控制限。其余各统计量计算如下:

上控制限  $D_4\bar{R}=3.27\times 0.042=0.14$

上警告限  $\left(\frac{1+2D_4}{3}\right)\bar{R}=\left(\frac{1+2\times 3.27}{3}\right)\times 0.042=0.11$

上辅助限  $\left(\frac{2+D_4}{3}\right)\bar{R}=\left(\frac{2+3.27}{3}\right)\times 0.042=0.074$

③ 加标回收率质控图(P图)

在环境监测实验室的常规监测工作中,常用加标回收率实验的结果做为准确度的判断指标。为此,也可以绘制加标回收率质控图进行准确度控制。当各样品的加标回收率均为单次测定时,可以用单值质控图(x图)反映和控制它的波动及质量状况。在取得不少于 20 份样品加标回收率实验的测定结果后,按下列各式计算统计量:

$$\text{中心线 } \bar{P}\% = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n P_i\%$$

$$\text{上、下控制限 } \bar{P} \pm 3s_P, \quad s_P = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n P_i^2 - \left(\sum_{i=1}^n P_i\right)^2/n}{n-1}}$$

$$\text{上、下警告限 } \bar{P} \pm 2s_P$$

$$\text{上、下辅助限 } \bar{P} \pm s_P$$

例 用双硫脲法测定 20 份水样中痕量汞的单个加标回收率,结果如表 13-5,绘制的回收率质控图如图 13-12。

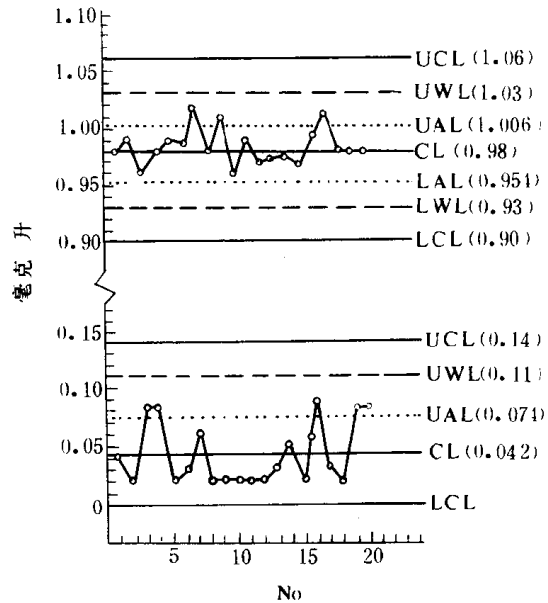


图 13-11 均值-极差质控图(实例)

表 13-5 双硫脲法测汞的加标回收率

№	回收率, %	№	回收率, %	№	回收率, %	№	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

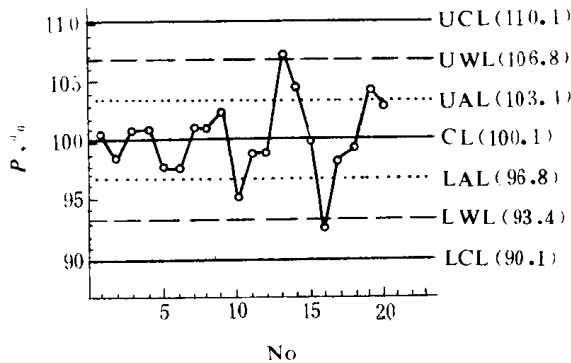


图 13-12 回收率质控图(实例)

由于各样品中待测物浓度常有一定的差异,加标回收率在中、高浓度时所受影响较小,而在样品中待测物浓度低时,其波动对加标回收率能给予较大影响。因此,常需对低浓度样品分别绘制相应浓度范围的加标回收率质控图。

#### (4) 公用质量控制图

质量控制图是以高等数学的概率论及统计检验为理论基础而建立的一种既便于直观地判断分析质量,又能全面、连续地反映分析测试结果的波动状况的图形。但是,它的建立需要积累一定量的数据,并根据这些数据进行统计量的计算,然后方能绘制成图,其程序繁复,致使应用受到一定的限制。

当前,在我国环境监测系统的实验室内,所用的分析方法是经过统一验证的。各方法性能指标的特性量值都有明确的规定,如室内及室间标准偏差、相对标准偏差和加标回收率等。而且,各单位按“环境监测质量保证管理规定(暂行)”第七条的要求,都组建了质量保证机构或配备了专职人员,负责日常监测分析中的质量保证工作。有了这些条件,就为推行公用质量控制图奠定了有利的基础。

公用质量控制图是可以在同一个监测项目上,既便于个人使用,又便于集体公用的质量控制图。所以,它既可用以自控,又能作为他控方式使用。

① 公用质量控制图的基本图形 公用质量控制图就是休哈特质量控制图以固定的公认质量指标做控制范围的公用图形。因此,同样可以有一系列的图,如单值质控制图、均值-极差质控图、回收率质控图等。由于在常规监测工作中,样品的分析常是单值测定,现以单值质控图为例,其公用质量控制图的基本图形如图 13-13 所示。

② 样品 建立公用质量控制图可以用标准物质,也可以用质控样或标准溶液做为样品,其浓度可以选择某个项目常规样品的代表性浓度,由专职质控人员(或监测人员本人)制备质

计算:

平均加标回收率  $\bar{P}\% = 100.1\%$

加标回收率标准偏差  $s_P = 3.34\%$

上控制限  $\bar{P} + 3s_P = 110.1\%$

下控制限  $\bar{P} - 3s_P = 90.1\%$

上警告限  $\bar{P} + 2s_P = 106.8\%$

下警告限  $\bar{P} - 2s_P = 93.4\%$

上辅助限  $\bar{P} - s_P = 103.4\%$

下辅助限  $\bar{P} - s_P = 96.8\%$

当加标回收率实验为平行测定时,则可使用均值-极差质控图( $\bar{x}$ -R图)检查和控制回收率的质量。

控样在分析中使用很是方便。这种质控样可以用模拟的简单基体溶液制备,也可以临用时以此模拟的基体溶液稀释标准溶液作为质控样,其浓度可在保证分析为等精度的条件下略有微小变化,因而是基本恒定的。

③ 绘图 质控人员(或监测分析人员)针对所测项目预先按照监测方法的浓度范围,选定一个具有代表性的浓度值制备质控样,以其浓度为中心线( $\bar{x}$ ),质量控制范围则按所用方法性能指标中室内精密度指标  $s_w$  的 3 倍值做控制限,2 倍值为警告限,1 倍值为辅助限,见图 13-13。

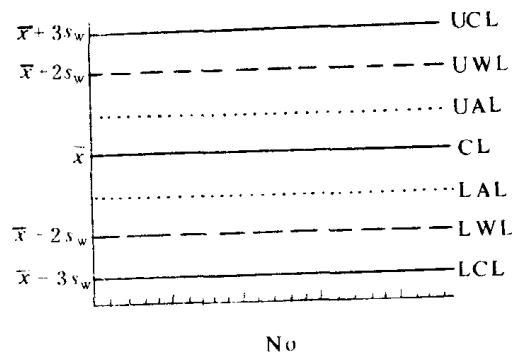


图 13-13 单值公用质控图  
注: 图中  $s_w$  为实验室内标准偏差

在公用质量控制图中,因其以方法规定的精密度为控制范围,就无需考虑个人的分析精密度。这样,既不需要积累数据,也不必盲目追求过高的精密度,只要工作中能掌握分析方法,精密度达到方法规定的要求就可以了。所以,用同一张图便可同时反映测定相同项目的不同监测人员的监测数据。甚至还可以用实验室间精密度指标( $s_B$ )做为控制范围,而将公用质量控制图用于室间质量控制。

在日常的常规监测中,质控人员(或监测者本人)可将某项目的质控样以密码方式(或自控方式)安排监测,即在测定样品的同时,以质控样对比实验的办法进行测定,所得结果报给质控人员,在公用质量控制图上植点(或自行植点)检查测定结果的质量。质控人员对所报数据,可以按人分别用不同颜色(或符号)做标志,将逐次结果按顺序植入图中的点阵后分别用同色笔连接即可,如图 13-14。

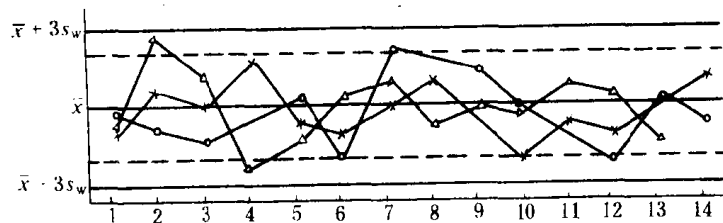


图 13-14 单值公用质控图(实例)

注: 图中 X、△、○表示不同分析者或不同实验室的测试结果

④ 使用 当按照公用质量控制图的条件将个人测定该项目质控样的结果逐次植入图中时,就得到一张便于按人判断分析质量的简便直观图形,见图 13-14。按照个人测定结果在图中的分布状况,就可以直接反映其工作的受控状态和工作质量。用休哈特质量控制图的判断指标检查,当各测点能随机分布在中心线两侧,且在上、下控制限范围之内时,表示工作稳定受控;如测点位置出现异常,即可指示工作的失控,或预报失控趋势以及工作质量下降等情况。此时,专职质控人员或监测者本人,均可及时检查原因改进工作。

公用质量控制图可以直接张贴在实验室内,也可由质控人员和监测者本人各自分别保管一份,既便于每个监测人员在日常工作中及时了解自己的工作质量,又便于保密。

⑤ 公用质量控制图的使用价值 建立公用质量控制图可以在工作中起到其他质控方法

难以达到的作用。总括起来,有下述几个方面。

i. 这是一种自控或他控均可使用的公用质量控制图技术,无需事先积累数据和计算统计量即可直接绘图,既可用于实验室内,也可用于实验室间,简便易行。

ii. 由于公用的精密度一致,控制指标相同,故监测结果的质量评价标准得以统一。

iii. 每批样品测定时,只需做质控样分析,减小了工作量。

iv. 能全面、连续地反映工作质量状况,而非仅凭一次质控结果对测定数据的质量进行孤立的点估计。

v. 能简便直观地展示监测结果的质量状况,并能预报工作质量的变化趋势。

vi. 监测分析人员只需掌握分析方法,测试精密度达到方法的规定即可,不追求过高的精密度。

vii. 在公用质量控制图中,每人有自己的标志(颜色或符号),既能明确指示工作质量状况又便于保密。

viii. 能做为工作质量的技术档案存查。

ix. 作为技术档案还可以反映专职质控人员的工作。

#### (5) 多样质量控制图——通用选控图

为适应环境样品浓度多变的情况,避免分析人员对单一浓度质控样的测定产生主观成见而出现习惯性误差,可使用多样质量控制图。当对浓度高低不同但相近的质控样进行分别测定时,因其标准偏差近似,可被视为常数,在此情况下,可使用各浓度质控样分别测定的结果与其平均浓度之间的差值绘制多样质量控制图。

选控图和通用选控图的出现,进一步补充和发展了多样质量控制图。

休哈特质量控制图是以样品浓度为基础,直接反映测定值在一定精度范围内的波动状况。

选控图的思路不全同于休哈特质量控制图,选控图着眼于所控指标相对于其均值的变化(例如误差),这种相对变化也有规律,并符合于某种典型分布,例如正态分布。当实测值的相对变化偏离了典型分布时,即说明有欲控的系统因素在起作用。至于非控的系统因素,由于选控图仅着眼于相对变化而不受它的影响,所以不予反映。

选控图适用于选控的目的。当将分析质量中的精密度与准确度因素分解为欲控因素和非控因素时,选控图可以只对欲控因素报警,对非控因素不予反映。选控图的既定前提与多样质量控制图相同,都是在等精度的条件下使用,所绘图形反映的是欲控因素的波动情况,当不符合等精度的先决条件时,不宜使用。

通用选控图进一步解决了不等精度实验的质量控制图形问题。当实验为不等精度时,可将浓度的变化视为非控因素,实测均值与真值的差值视为欲控因素,以消除浓度差异的影响。在有限次测定中,可用总均值代替真值,以  $\bar{x}_i - \bar{x}$  做为欲控因素,即可消除浓度差异的影响。又因精度不等,方差随待测物浓度的变化而改变,所以,在图中各浓度的控制限也各不相同。为能在一张图上同时反映各浓度测定的质量状况,可以用一个共同的控制限来解决。下面以 SDDC 法测定环境水样中砷含量的均值-极差通用选控图( $\bar{x}_{cs}-R_{cs}$ 图)为例,介绍建图程序。

① 样品 按照砷的 SDDC 测定法,于校准曲线的线性范围中选取高、中、低三个浓度制备质控样。各浓度的质控样均以同一基体的人工合成水样分别稀释砷标准贮备液制成。

② 积累数据 每次对三个浓度的砷质控样分别进行平行双份测定,积累共约 15 组数据。本例共积累 16 组数据,如表 13-6。

表 13-6 砷测定  $\bar{x}_{cs}-R_{cs}$  通用选控图参数计算表

序号 NO.	(1) 已知值 $x_0$ 微克	(2) 测 值 微克		(3) 实测值均值 $\bar{x}_i$ 微克	(4) 极差值 $ R_i $	(5) $\bar{x}_i - \bar{x}_i$	(6) $(\bar{x}_i - \bar{x}_i) / \bar{R}_i$	(7) $R_i / \bar{R}_i$
1	2.0	1.84	1.97	1.905	0.13	-0.082	-0.932	1.477
	9.0	8.76	8.72	8.74	0.04	-0.408	-2.428	0.238
	19.0	18.83	18.73	18.78	0.10	-0.245	-1.570	0.641
2	2.0	1.84	1.94	1.89	0.10	-0.097	-1.102	1.136
	9.0	8.76	8.66	8.71	0.10	-0.438	-2.607	0.595
	19.0	19.33	19.06	19.195	0.27	+0.170	+1.090	1.731
3	2.0	1.97	2.04	2.005	0.07	+0.018	+0.204	0.795
	9.0	9.46	9.36	9.41	0.10	+0.262	+1.560	0.595
	19.0	19.39	18.90	19.145	0.49	+0.120	+0.769	3.141
4	2.0	1.94	1.91	1.925	0.03	-0.062	-0.704	0.341
	9.0	8.99	9.36	9.175	0.37	+0.027	+0.161	2.202
	19.0	19.39	19.09	19.24	0.30	+0.215	+1.378	1.923
5	2.0	1.91	1.97	1.94	0.06	-0.047	-0.534	0.682
	9.0	9.06	9.36	9.21	0.30	+0.062	+0.369	1.786
	19.0	19.29	19.33	19.31	0.04	+0.285	+1.827	0.256
6	2.0	2.07	2.07	2.07	0	+0.083	+0.943	0
	9.0	9.36	9.39	9.375	0.03	+0.227	+1.351	0.178
	19.0	18.56	18.72	18.64	0.16	-0.385	-2.468	1.026
7	2.0	2.14	1.91	2.025	0.23	+0.038	+0.432	2.614
	9.0	9.36	9.33	9.345	0.03	+0.197	+1.173	0.178
	19.0	19.16	19.09	19.125	0.07	+0.100	+0.641	0.449
8	2.0	1.94	1.94	1.94	0	-0.047	-0.534	0
	9.0	9.36	8.76	9.06	0.60	-0.088	-0.524	3.571
	19.0	19.06	19.09	19.075	0.03	+0.050	+0.320	0.192
9	2.0	2.11	2.09	2.10	0.02	+0.113	+1.284	0.227
	9.0	8.83	8.87	8.85	0.04	-0.298	-1.774	0.238
	19.0	18.34	18.37	18.355	0.03	-0.670	-4.295	0.192
10	2.0	2.15	1.99	2.07	0.16	+0.083	+0.943	1.818
	9.0	9.11	8.87	8.99	0.24	-0.158	-0.940	1.482
	19.0	18.37	18.34	18.355	0.03	-0.670	-4.295	0.192
11	2.0	1.93	1.90	1.915	0.03	-0.072	-0.818	0.341
	9.0	9.50	9.29	9.395	0.21	+0.247	+1.470	1.250
	19.0	19.37	19.35	19.36	0.02	+0.335	+2.147	0.128
12	2.0	2.15	1.93	2.04	0.22	+0.053	+0.602	2.500
	9.0	9.45	9.47	9.46	0.02	+0.312	-1.857	0.119
	19.0	19.35	19.17	19.26	0.18	+0.235	-1.506	1.154
13	2.0	1.81	1.91	1.86	0.10	-0.127	-1.443	1.136
	9.0	8.83	8.93	8.88	0.10	-0.268	-1.595	0.595
	19.0	19.16	18.99	19.075	0.17	+0.050	+0.320	1.090
14	2.0	1.93	1.87	1.90	0.06	-0.087	-0.989	0.682
	9.0	9.13	8.96	9.045	0.17	-0.103	-0.613	1.012
	19.0	18.96	19.06	19.01	0.10	-0.015	-0.096	0.641
15	2.0	2.07	2.17	2.12	0.10	+0.133	+1.511	1.136
	9.0	9.19	9.36	9.275	0.17	+0.127	+0.756	1.012
	19.0	19.16	19.39	19.275	0.23	+0.250	+1.603	1.474
16	2.0	2.04	2.14	2.09	0.10	+0.103	+1.170	1.136
	9.0	9.53	9.36	9.445	0.17	+0.297	+1.768	1.012
	19.0	19.33	19.06	19.195	0.27	+0.170	+1.090	1.731

注：计算参数表

已知值	$\bar{x}_i$	$s_i^2$	$\bar{R}_i$
2.0	1.987	(0.0867) <sup>2</sup>	0.088
9.0	9.148	(0.2567) <sup>2</sup>	0.168
19.0	19.025	(0.3215) <sup>2</sup>	0.156

③ 计算统计量值 由所得测定数据可知该测定为不等精度实验,方差随浓度的改变呈规律性变化,可以按照“正态不等方差”的条件绘制通用选控图。各统计量值的计算如下。

i. 各浓度的实测值均值

$$\bar{x}_i = (x_i + x_i') / 2$$

ii. 各浓度的实测值极差

$$|R_i| = |x_i - x_i'|$$

iii. 各浓度的总均值

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

iv. 各浓度的极差均值

$$\bar{R}_i = \frac{1}{n_i} \sum_{i=1}^{n_i} |R_i|$$

v. 各浓度的均值选控值( $\bar{x}_{cs}$ )

$$\bar{x}_{cs_i} = (\bar{x}_i - \bar{x}) / \bar{R}_i$$

vi. 各浓度的极差选控值( $R_{cs}$ )

$$R_{cs_i} = R_i / \bar{R}_i$$

④ 绘制  $\bar{x}_{cs}$ - $R_{cs}$ 通用选控图 在实验为不等精度的情况下,方差随待测物浓度的变化而改变,在图中各浓度的控制限也各不相同。为能在一张图上同时反映不同浓度测定的质量状况,可用一个共同的控制限来解决。

设  $s'$  为共同控制限的标准差,  $s_i$  为某浓度测定值的标准差,则  $s'/s_i$  即为浓度  $i$  的共同控制限换算系数。当用  $(\bar{x}_i - \bar{x})s'/s_i$  的数值在  $\bar{x}_{cs}$ 图上植点时,通用选控图的均值图部分的点阵分布即和休哈特质量控制图相似。现将  $s'$  取值为 1,  $s_i$  以  $R_i/d_2$  估计,略去共同的系数  $d_2$ ,则  $(\bar{x}_i - \bar{x})/\bar{R}_i$  即为浓度  $i$  的均值选控值。此时可令中心线为 0,上、下控制限即为  $\pm A_2$ ,上、下警告限则为  $\pm \frac{2}{3}A_2$ 。

同理可绘出通用选控图的极差质控图。设  $\bar{R}'$  为共同控制限的极差,  $\bar{R}_i$  为某浓度的极差均值,则  $\bar{R}'/\bar{R}_i$  即为浓度  $i$  的共同控制限换算系数。当用  $R_i/\bar{R}_i$  值植点时,所得极差选控图部分的点阵分布即与休哈特质量控制图的相应部分相似。现将极差选控图部分的中心线设为 1,上控制限即为  $D_4$ ,上警告限为  $\frac{1}{3}(1+2D_4)$ 。

这样绘制的  $\bar{x}_{cs}$ - $R_{cs}$ 图,在  $n$  相同的条件下,不再受浓度和方差的影响,因而是一种“通用选控图”。

i.  $\bar{x}_{cs}$ 图部分

$$CL = 0$$

$$UCL = +A_2 = +1.88 \quad (n=2)$$

$$UWL = +\frac{2}{3}A_2 = +1.25$$

$$LCL = -A_2 = -1.88$$

$$LWL = -\frac{2}{3}A_2 = -1.25$$

ii.  $R_{cs}$ 图部分

$$CL=1$$

$$UCL=D_4=3.27 \quad (n=2)$$

$$UWL=\frac{1}{3}(1+2D_4)=2.51$$

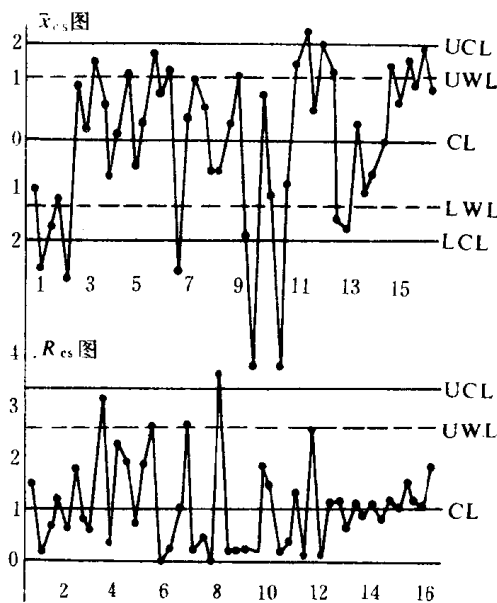
$$LCL=D_3=0$$

将表 13-6 中第(6)、(7)两列的值,分别依次植入  $\bar{x}_{cs}$  和  $R_{cs}$  图中,连接各点即成,如图 13-15。

由于通用选控图是以覆盖方法全浓度的系列样品测定结果建立的,所以它可以极为方便地使用于方法的浓度范围之内。因而,它不仅简单直观而灵敏地反映测定结果的质量,并且能与方法的浓度范围完全适应。

### (二)常规监测质量控制技术的特性比较

前述的几种质量控制技术,各自具有一定的特点和局限性,都存在着这样或那样的问题,而其中共有的关键问题,则在于样品的基体和待测物浓度的未知性无法解决。所以,无论使用哪种质量控制技术,都面临着对这两项内容的盲目性。又因为每批样品中都有可能包括不同来源、不同类型的样品需要同时安排测定,因而更增加了选用质量控制技术的困难和复杂程度。标准水样一般不含基体组分,而质控样的基体成分,也难以覆盖同批测定的各种类型样品的不同基体组成。即使使用加标回收率测定,也因其测定率仅为 10~20%,只能解决某个或某几个样品的基体效应的困扰,而且加标量也带有一定的盲目性。加标量的盲目性,对那些已经了解其一般变化规律的常规样品而言固然小些,而对其他未知样品,特别是对污染源废水的待测物浓度及其复杂多变的基体组成无法掌握而表现了极大的盲目性。同样的繁难问题也对质量控制图给予相同的影响。针对这种情况,在不考虑共有的影响时,不妨对上述各种质量控制技术进行剖析和比较,如表 13-7。



•图 13-15 砷测定的  $\bar{x}_{cs}$ - $R_{cs}$  通用选控图

表 13-7 质量控制技术特性比较

序号	质控技术	质控方式	技术特性	技术局限性
1	平行样测定	自控	反映批内测定结果的精密度	不能反映测定结果的准确度
2	平行加标回收率测定	自控	可抵消相同样品基体效应的影响。反映批内测定结果的精密度和准确度	只能对相同样品测定结果的精密度和准确度做出孤立的点估计。在测定中加标样的各种误差(仪器及操作等)均与样品相同而使误差相互抵消,难以发现某些问题。同理,当加标的物质形态与待测物不同时,也常掩盖误差而造成判断的失误

续表

序号	质控技术	质控方式	技术特性	技术局限性
3	密码样测定	他控	如系平行样,可反映批内测定的精密度,如系质控样或标准物质,则可反映测定结果的准确度	使用质控样或标准物质时,仅能对测试质量做出孤立的点估计
4	密码加标回收率测定	他控	同 2	同 2
5	标准物质对比分析	自控及他控	当标准物质的组成及其形态与样品相同或相似时,能反映同批测定结果的准确度	对同批测定结果的质量仅能给出孤立的点估计,如标准物质的组成或形态与样品不同,则难于确切地反映测试质量
6	方法比较分析	自控	按所用方法性能,可以反映测定结果的精密度与准确度	只能对测试质量做孤立的点估计,程序繁复,不适于做常规质控技术使用
7	质量控制图	自控及他控	<p>休哈特质量控制图以数理统计检验为理论基础,以连续短暂间隔时间内积累的数据为依据,用简单、直观的图形全面连续地判断工作质量,能反映测试的失控状态、提示工作质量发生异常;比较不同分析人员的技术水平;预报测试质量的异常趋势。<math>\bar{x}</math>图反映单次测定结果在一定精密度范围内的波动情况,<math>\bar{x}</math>-R图可以反映批内和批间的精密度以及测定均值在一定精密度范围内的波动情况</p> <p>公用质控图无需积累数据,使用简便,且能对工作质量作出统一衡量,还能用于实验室间质量控制。通用选控图不仅具备休哈特质控图的特点,还能覆盖方法的全浓度范围</p>	休哈特质量控制图需在一定时间内积累数据,增加一定的工作量。通用选控图需要积累多种浓度样品的数据,计算程序较繁复

### 第三节 实验室间质量控制

#### 一、实验室间质量控制的目的是和意义

随着科学发展的需要,分析测试和环境监测工作的重要性日益明显,各单位之间、各行各业甚至各个学科和领域之间的关系也日益密切。因而,当前对监测分析结果的质量提出了更多更高的要求,不仅要求每个测试者个人的数据质量必须有足够的精密度和准确度,而且涉及相互合作以及有一定关联的分析测试结果都要满足一定的质量要求。在环境监测工作中,这个意义更加重要。

实验室间质量控制的目的是,在于使协同工作的实验室之间能在保证基础数据质量的前提下,提供准确可靠并一致可比的测试结果,亦即在控制分析测试的随机误差达到最小的情况下,进一步控制系统误差,使之最低。

实验室间质量控制常用于协作实验(为特定目的按照预定程序组织一定数量的实验室进行的合作研究,如分析方法标准化,标准物质的协作定值,组织协作实验完成某项质量调查或科研任务等)、仲裁实验、分析人员的技术评定和实验室性能评价等方面。



实验室间质量控制必须在切实施行实验室内质量控制的基础上进行,需要有足够的实验室参加,使所得数据的数量能满足数理统计处理的要求,也便于分析人员和数据使用者了解分析方法、分析误差以及数据质量等方面的内容。

通常,实验室间质量控制工作应由有经验的实验室或人员负责主持。首先由他们按照工作目的和要求规划设计实施方案,提出具体的工作细则以便共同遵守。工作完成后,再由主持人对各参加实验室所报结果进行数据处理,并对其做出相应的评价或判断。

## 二、实验室间质量控制程序

实验室间质量控制是由一定数量的参加实验室按规定程序共同执行既定计划完成的。为能很好地完成这项工作,除依靠各参加实验室的共同努力外,必须有一个负责组织协调工作的机构贯彻执行这项计划。

### (一)工作机构

为保证某项实验室间质量控制工作进行,通常由上级单位的实验室或专门组织的专家技术组负责主持这项工作中的方案设计、组织协调和贯彻执行。这个主持机构应根据实验室间质量控制的目的和要求,制订出切实可行的计划方案;规定实施的各项要求和各种统一报表;检查各参加实验室的内部质量控制工作的具体情况;负责贯彻实施和督促检查计划方案的执行情况;分发已知标准以核校各参加实验室的标准溶液;制备并分发统一的考核样品;处理上报的测试结果并做出质量评价;对各参加实验室给予技术指导,特别是对测定结果质量不理想的实验室,应协助他们查找原因,提高其分析质量。必要时,这个机构还应负责技术培训、技术咨询和技术经验交流等工作。

各参加实验室都是进行实验室间质量控制工作的成员机构。每个实验室都应明确认识这项工作的实际意义及其在整体工作中的作用而积极支持这项工作。为保证计划方案的顺利实施,首先应切实地完成实验室内质量控制的各项内容。然后,在负责机构的领导和指导下,按照计划方案的程序,做好每一步工作。如果参加实验室对此项工作没有足够认识,而敷衍从事,或盲目追求自我测试质量,而将人为的不科学的因素引入数据中,其结果都将使实验室间质量控制工作受到影响而得出不正确的判断和结论,严重时可导致整体工作的失败。

### (二)计划方案

实验室间质量控制工作计划方案的设计和实施,按照工作目的和要求的不同而异。例如,实验室间性能评价、研究项目的协作实验、分析方法标准化和标准物质的协作定值等,都因其目的与要求各不相同,不仅所用的质量控制程序有差别,在数据的统计处理和评价方法上也都有明显的不同。

对于各种不同目的的协作实验的方案设计及其数据处理方法可参见各有关章节的内容,这里不再赘述。下面仅就实验室性能评价和实验室间质量控制考核工作做一介绍。

#### 1. 实验室性能评价

总结十年来我国环境监测质量保证的工作实践,可以认为实验室性能评价是指对实验室进行全面考察后,对其工作能力与水平所给予的整体评价。

全面考察应由上级主管部门主持并组成专门的考评组织。这个考评组织可以是临时性的,其中包括上级部门的主管人员和高级专业技术人员两部分。考察的内容应包括所有涉及实验室工作的各个部分,诸如人员素质,实验室工作条件,质量保证制度及实施效果,以及工作完成情况等。

人员素质的考察,除对实验室分析人员在现场进行基础理论测试与考核样品的测定,以及实际操作技术的规范化与水平的考评外,还应考察历年的质量控制考核成绩和各级分析技术人员的技术著作及对实验室各项规章制度的遵守执行情况。

实验室工作条件的考察包括实验室所用各种仪器的质量状况;使用及维护保养情况;衡、量器皿和仪器的检定;试剂(包括纯水和有毒试剂)与仪器的供应、保管情况;实验室的合理布局与环境状况、正确执行操作规程与安全制度的情况等内容。

质量保证制度及实施方面主要考察质量保证机构的设置及其工作开展的成效;质量保证计划的实际执行情况,诸如实验室的技术管理、质量控制程序的实施,实验记录和数据复核与审查,以及技术档案的建立和保管等。

工作完成情况除考察常规环境监测及污染源监测的项目、数据量、时效性之外,还应了解与监测工作密切相关的科研监测、事故应急监测和服务性监测工作的开展情况,及其对下级站及网络站的业务指导情况等。

在对上述各项内容进行全面考察的同时,应分别进行定量化评定。最后,在综合这些方面的考察基础上,对实验室给予全面的性能评价。

## 2. 质量控制考核

质量控制考核是了解监测实验室分析测试结果是否符合数据五性质量要求的基本方法,也是督促各监测实验室切实执行实验室内质量控制并进一步实施实验室间质量控制的过程。因而,如前所述,实验室性能评价工作中的考核样品测定,只侧重了解实验室报出数据的质量。因而,严格地说,它属于实验室性能评价中的一部分。

(1) 实施范围 质量控制考核可按不同级别分别进行。国家级质量控制考核可对全国各地实验室进行定期或不定期的考核,由国家监测总站执行。各地方则应对所辖实验室进行逐级的定期或不定期的考核,由各省级监测站负责实施。

(2) 方案设计 质量控制考核的方案设计可以包括用已知样核校各实验室的基准,用考核样品的测定结果评价各实验室所报数据的质量状况。由于只需了解各实验室测报数据的质量,所以,方案设计应力求符合日常工作状态。考核项目应以常规监测项目为主,上报考核样品测定结果的数据量,一般按常规监测要求报出平行三份空白实验值和并行两份考核样品的测定值即可。

(3) 样品考核 对考核样品的选用,做为实验室间质量控制用的考核样品,其浓度水平应与常规监测样品的浓度水平相近或相当。通常多用标准水样做考核样品。标准水样一般为不含基质或仅含简单基质的人工合成高浓度样品,使用时应按说明书的要求进行稀释后测定。这种稀释液的浓度应力求与样品的浓度相当,以保证测定是在等精度的条件下进行,便于对测定结果做出正确的评价。在既往的实验室间质量控制考核工作中,曾发现个别参加实验室为减少稀释误差,而不按规定的要求进行稀释。可以肯定,这样获得的结果,是难以了解测定的真实效果的。

为使各参加实验室能按计划方案的要求进行工作,发放考核样品必须做到:考核样品的性能应均匀、稳定,浓度符合要求,有使用说明书;数量应能满足规定上报结果的测定用量而不宜过多;保证各参加实验室都能在大致相同的时间内接到考核样品,并能按规定日期完成测试,报出结果。在发放考核样品的同时,应一并寄出各种报表及填报要求的说明。

(4) 结果评价 对考核结果的评价常用的方法有相对误差法、均值置信范围法和秩和检验法。

由于常用人工合成的标准水样做为考核样品,因而可将其保证值用为评价测定结果的依据。

① 相对误差法是将考核样品(即标准水样)的保证值视为真值,将各参加实验室的测定结果分别对其求出相对误差值。按所用方法的允许差评价测定结果的质量。相对误差越接近零,准确度越高。由于允许差不仅与所用方法有关,也受待测物浓度水平的影响,因此,选定合理的允许差范围是至关重要的。在环境监测系统中,目前常以《水质监测实验室质量控制指标(试行)》做为参考,给出允许差的评价范围。

② 均值置信范围法是将考核样品的保证值(中心值及不确定度)中的不确定度做适当展宽后,用以评价各实验室的测定结果。由于考核样品即为人工合成的标准水样,其保证值的确定多是由高水平实验室(实验室的设备条件好,人员素质及技术水平高)协作定值(或验证理论计算值)得出的,因而,其不确定度范围常偏小、偏严。作为标准物质的保证值,所定区间范围越小,表示其保证值越接近真值,准确度越高。如果直接用这个范围评价一般参加质量控制考核的实验室测定结果,是不适当的。又因质量控制考核的数据,一般仅为一次平行双份结果的均值,所以,评价它的质量时,只宜使用适当展宽的区间范围来衡量。展宽的幅度应根据所测项目的实际情况做出相应的决定。例如,待测物质的稳定情况、浓度水平、所用方法的繁简难易等,都应做为考虑的条件。通常可用统一分析方法中室内标准偏差的 2 倍值或 3 倍值做为评价范围。

均值置信范围法作为评价指标,只能对考核结果作出“合格”或“不合格”的判断,不能区分其“优”、“良”、“及格”的等级。均值的置信范围通常以精密度指标的标准偏差( $s$ )为度。 $1s$ 、 $2s$ 、 $3s$  的区间反映的是测试结果的分佈概率。因而,对于有限次测量,甚或是一次测量的结果,使用概率分布的指标评价其“优”、“良”与“及格”的等级是不适宜的。

③ 秩和检验法也叫顺序检验法,可以在参加实验室数较少、样品测定数为 3 个以上的情况下使用。这种方法的计算简便,对测定结果的分佈要求也不严格,既适用于检验不同浓度的同一样品测定结果,又可用于检验不同浓度的不同样品测定结果,比较灵活方便。现举例说明如下。

例 有 10 个实验室参加测定 5 份水样中的硝酸盐氮含量,所得结果列于表 13-8。

表 13-8 水中硝酸盐氮含量测定结果的秩和检验

单位:毫克/升

实验 室号	测定结果					秩和值					总秩 和值
	样 品					样 品					
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	
1	4.09	3.46	5.60	2.09	25.32	9	5.5	6	4	3	27.5
2	4.44	3.52	5.64	2.18	24.44	1	1	3	2	10	17
3	4.30	3.40	5.58	2.02	24.89	3.5	8.5	7.5	6.5	8	34
4	4.23	3.46	5.61	1.99	25.17	5	5.5	5	8	4	27.5
5	4.22	3.51	5.58	2.02	25.00	6.5	2.5	7.5	6.5	6	29
6	4.30	3.51	5.76	2.19	25.48	3.5	2.5	1	1	1	9
7	3.95	3.40	5.41	1.97	25.02	10	8.5	10	9	5	42.5
8	4.22	3.50	5.54	2.17	24.76	6.5	4	9	3	9	31.5
9	4.13	3.30	5.65	1.94	24.92	8	10	2	10	7	37
10	4.38	3.42	5.63	2.06	25.39	2	7	4	5	2	20

i. 计算秩和值

将表 13-8 中左侧所列各实验室的样品测定结果,按样品分别求出秩和值列于表 13~8 的右侧。测定结果最大的秩和值为 1,次大者为 2,依此类推。遇有两个测定结果相同时,其秩和值均为  $n+1/2$ ,并弃去秩和值  $n$  及  $n+1$ 。例如样品 1 中实验室 3 及 6 的测定结果均为 4.30,此时 4.30 的秩和值应为 3,所以这两个实验室的秩和值即同为  $3+1/2=3.5$ ,而秩和检验中的 3 及 4 即不复存在。同理,如果某样品的三个实验室测定结果都相同,其秩和值应同取  $n+1$ ,并弃去  $n$  及  $n+2$  的秩和值。

ii. 计算总秩和值

分别累计各实验室测定各个样品的秩和值,列于表 13-8 的最右端。

iii. 进行秩和检验

由于各实验室总秩和值不等,可知:某实验室的测定结果多数偏高时,其总秩和值即小,而测定结果大多偏低的实验室,其总秩和值则大。

由表 13-9 查出当  $\alpha=0.05$  时的秩和检验上限及下限值,用作检验的判断标准。本例中样品数为 5(表 13-9 上方横行即为样品数),实验室数为 10(表 13-9 的左侧为实验室数),查得的秩和检验上、下限分别为 10 与 45。这两个值表明:凡总秩和值为 11~44 的实验室,其测定结果有 95% 的把握可判为不存在系统误差,而总秩和值小于 11 或大于 44 的实验室,其测定结果有 95% 的把握可判为存在着系统误差。本例中 6 号实验室的总秩和值为 9,最低,小于 11,故可认为该实验室存在着正的系统误差。由于该实验室的 5 份样品测定结果均偏高,表现为存在着正的系统误差。又如,7 号实验室的总秩和值为 42.5,最大,但未高出 44,其 5 份样品的测定结果中有 4 份的秩和值偏高,仅 5 号样品的秩和值居中。因此,从测定结果的总体分析,可认为有 95% 的把握判断该实验室存在较大的误差,但主要为随机误差。

表 13-9 秩和检验临界值 ( $\alpha=5\%$ )

实验室数	样 品 数												
	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15
3		4	5	7	8	10	12	13	15	17	19	20	22
		12	15	17	20	22	24	27	29	31	33	36	38
4		4	6	8	10	12	14	16	18	20	22	24	26
		16	19	22	25	28	31	34	37	40	43	46	49
5		5	7	9	11	13	16	18	21	23	26	28	31
		19	23	27	31	35	38	42	45	49	52	56	59
6	3	5	7	10	12	15	18	21	23	26	29	32	35
	18	23	28	32	37	41	45	49	54	58	62	66	70
7	3	5	8	11	14	17	20	23	26	29	32	36	39
	21	27	32	37	42	47	52	57	62	67	72	76	81
8	3	6	9	12	15	18	22	25	29	32	36	39	43
	24	30	36	42	48	54	59	65	70	76	81	87	92
9	3	6	9	13	16	20	24	27	31	35	39	43	47
	27	34	41	47	54	60	66	73	79	85	91	97	103
10	4	7	10	14	17	21	26	30	34	38	43	47	51
	29	37	45	52	60	67	73	80	87	94	100	107	114
11	4	7	11	15	19	23	27	32	36	41	46	51	55
	32	41	49	57	65	73	81	88	96	103	110	117	125
12	4	7	11	15	20	24	29	34	39	44	49	54	59
	35	45	54	63	71	80	88	96	104	112	120	128	136
13	4	8	12	16	21	26	31	36	42	47	52	58	63
	38	48	58	68	77	86	95	104	112	121	130	138	147
14	4	8	12	17	22	27	33	38	44	50	56	61	67
	41	52	63	73	83	93	102	112	121	130	139	149	158
15	4	8	13	18	23	29	35	41	47	53	59	65	71
	44	56	67	78	89	99	109	119	129	139	149	159	169

引自 W. J. Youden and E. H. Steiner, *Statistical Manual of the AOAC*, Association of Official Analytical Chemists, Washington D. C., 1975.

秩和检验是从测定结果的总体考虑问题,因而对评价实验室的误差来源是具有说服力的。

### (三)核校标准溶液

标准溶液是相对分析方法赖以确定测试结果的基准物质,其质量如不可靠,就将使实验室内的分析测试结果的准确性受到直接影响。在环境监测或科研工作中,常需有一定数量的实验室协同工作,如果这些实验室所用标准溶液不一致,不仅会使各自测定结果的准确性受到影响,还将使这些实验室间的数据失去可比性。为保证实验室间的分析质量,必须重视标准溶液的一致性。又由于各实验室在执行实验室内质量控制的过程中,虽能较方便地校正一些不理想的实验条件和技术操作上存在的问题,但是,常有一些潜在的技术因素形成的系统误差,是难以发现的。这就需要通过实验室间质量控制来解决。

据此可知,核校标准溶液是开展实验室间质量控制的一项重要技术工作。这项工作,通常是由实验室间质量控制的领导机构在分发考核样品之前,先向各实验室发放一份标准物质,核校其基准(包括标准溶液和仪器),以发现和消除系统误差,同时,还能起到量值传递的作用。

由于我国目前尚缺乏标准溶液的商品物质,要达到上述目的,最简单的方法就是选用适当的标准物质或某级中心实验室的标准溶液(经与标准物质比对过)做为核校标准。选用的标准物质或标准溶液,必须均匀、稳定、浓度准确,而且便于保存和运输。为此,可将其浓溶液连同浓度值、稀释方法一起发放至各实验室。发放的数量应能充分满足核校工作的需要。各实验室应按照所用的分析方法,将各自的标准溶液与标准物质同时测定,并对测定结果进行比较,以校正各自标准溶液的浓度,使之与标准物质的浓度一致。

核校标准溶液时,首先应按照分析方法的浓度范围用相同的溶剂稀释标准物质和各自的标准溶液的贮备液至所需浓度。为能进行有效的核校,可使用接近分析方法测定上限的浓度。测定时,可以省略某些前处理操作,但必须注意测定顺序的随机化。如以 A 代表标准物质, B 代表各自的标准溶液,则测定顺序应按 A、B、B、A、……A、B、B、A 的方式进行。测定次数(n)的选择应满足统计学对数据处理的要求。为此,可按照对两份溶液之间的差异要求( $\Delta$ )与分析方法标准差(s)的比值( $\delta$ ),  $\delta = \Delta/s$ , 决定。 $\delta$  与 n 的选择见表 13-10。由于两份溶液的浓度相当,其测定结果可按等精度实验考虑进行统计处理。用 t 检验法评价测定结果是否存在差异。检验步骤如下:

表 13-10  $\delta$  与 n 的对照表

$\delta = \Delta/s$	0.5	0.6	0.8	1.0	1.2	1.5	2.0	2.5	3.0	4.0
n	106	74	42	27	20	13	8	6	5	4

• 计算两份溶液测定结果的均值及标准差,  $\bar{x}_A, \bar{x}_B, s_A, s_B, n_A, n_B$ ;

• 比较两组测定结果的精度,  $F = s_{\max}^2/s_{\min}^2$ ;

• 当方差检验表明两组测定结果为等精度时,计算其合并方差,  $s_c^2$ ,

$$s_c^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}$$

• 计算两组测定结果的均差标准误,  $s_{\bar{x}_A - \bar{x}_B}$ ,

$$s_{\bar{x}_A - \bar{x}_B} = \sqrt{s_c^2 \frac{(n_A + n_B)}{n_A \cdot n_B}}$$

• 按照两均值之差与一已知值的比较进行  $t$  检验, 计算  $t$  值,

$$t = \frac{(\bar{x}_A - \bar{x}_B) - \Delta}{s_{\bar{x}_A - \bar{x}_B}}$$

• 将所得  $t$  值同给定显著性水平下的  $t$  临界值进行比较, 以判断两份溶液的测定结果的差异是否符合要求。

**例** 某实验室用浓度为 4.5 微克/升的汞标准溶液(A)核校本室的汞标准溶液(B)所用方法的  $s_w$  为 0.072 微克/升, 要求核校差异小于 5%。

**解** 选择核校测定次数  $n$ 。

$$\delta = \Delta/s = (4.5 \times 0.05)/0.072 = 3.1$$

查表 13-10,  $n=5$ 。

当选择测定次数查表 13-10 时, 必须注意  $n$  的最小值为 4, 即使  $\delta$  值大于 4.0, 其测定次数  $n$  仍为 4。

按随机化顺序 A、B、B、A 的方式进行核校测定, 其结果为:

顺 序	A	B	B	A	A	B	B	A	A	B
测定结果, 微克/升	4.65	4.33	4.61	4.70	4.25	4.48	4.68	4.63	4.35	4.25

对测定结果进行统计检验。

$$x_A = 4.65, 4.70, 4.25, 4.63, 4.35$$

$$\bar{x}_A = 4.52$$

$$s_A = 0.202$$

$$n_A = 5$$

$$x_B = 4.33, 4.61, 4.48, 4.68, 4.25$$

$$\bar{x}_B = 4.47$$

$$s_B = 0.181$$

$$n_B = 5$$

$$F = s_A^2/s_B^2 = 0.0408/0.0328 = 1.244$$

$$F_{(0.05, 4, 4)} = 6.39$$

$F < F_{(0.05, 4, 4)}$ , 两份标准溶液的测定结果为等精度。

计算合并方差,  $s_c^2$ ,

$$s_c^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2} = 0.0368$$

计算均差标准误,  $s_{\bar{x}_A - \bar{x}_B}$ ,

$$s_{\bar{x}_A - \bar{x}_B} = \sqrt{s_c^2 \frac{(n_A + n_B)}{n_A \cdot n_B}} = 0.121$$

将两均值之差对核校差异进行  $t$  检验,

$$\text{两均值之差} = |\bar{x}_A - \bar{x}_B| = 0.05$$

$$\text{核校差异要求小于 } 5\%, \Delta = 4.5 \times 0.05 = 0.225$$

$$t = \left| \frac{0.05 - 0.225}{0.121} \right| = 1.446$$

$$t_{(0.05, 8)}(\text{单侧}) = 1.86, t < t_{(0.05, 8)}(\text{单侧})$$

**结论** 两份标准溶液的核校符合要求。

#### (四)考核样品的测定

在完成实验室内质量控制和核校标准溶液及仪器之后, 从某种意义上讲, 实验室的误差已查出并得到解决, 表明实验室处于受控状态。然而, 在实际工作中, 由于环境样品常含有复杂的基质, 其分析操作程序远比核校标准溶液所用的简单操作繁复得多。所以, 为能更确切地考察



$$F = s_{\max}^2 / s_{\min}^2$$

$$=$$

$$s_c^2 = \frac{(n_A - 1)s_A^2 + (n_B - 1)s_B^2}{n_A + n_B - 2}$$

$$=$$

$$|t| = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B - \Delta}{s_{\bar{x}_A - \bar{x}_B}}$$

$$=$$

$$F(\alpha, n_A', n_B') =$$

$$s_{\bar{x}_A - \bar{x}_B} = \sqrt{s_c^2 \frac{(n_A + n_B)}{n_A \cdot n_B}}$$

$$=$$

$$t(\alpha, f) =$$

$$f = n_A + n_B - 2$$

$$=$$

分析人

审核人

年 月 日

表 13-12 核校标准溶液登记表

标准溶液名称		标准溶液浓度 $C_A$				
序号	实验室号	分析方法	$\bar{x}_A$	$\bar{x}_B$	允差要求 %	是否符合要求(√、×)

填表人

年 月 日

表 13-13 考核样品测定结果报告表

实验室名称		实验室编号										
序号	测定项目	分析方法	测定结果									
			空白实验值					考核样品(经空白值校正)				
			$b_1$	$b_2$	$b_3$	$\bar{b}$	$s_b$	$x_1$	$x_2$	$\bar{x}$		

分析人

填表人

审核人

年 月 日



表 13-14 考核样品测定结果登记表

序号	实验室 编号	考核 项目	考核 日期	分 析 方 法	测定结果 单位( )					
					空白实验值		考核样品(经空白值校正)			
					$\bar{b}$	$s_b$	$x_1$	$x_2$	$\bar{x}$	

填表人

年 月 日

### 三、实验室间质量控制图的应用

#### (一)公用质量控制图

公用质量控制图的详细介绍可参见 336 页“(4)公用质量控制图”。

作为省级环境监测站的质量保证工作人员,可在日常有计划地随机向所辖实验室以密码方式发放质量控制样品,其浓度可在等精度的条件下略作微小改变,并将报回的测定结果以不同标志植入图中。根据图中点阵的分布状态,即可简便直观而全面连续地掌握各实验室的分析质量动态。一旦发现问题,便可随时向有关实验室进行提示并协助其查找原因,以提高和改进工作。

在有条件的情况下,还可以使用公用加标回收率质控图做为督促检查所辖实验室分析质量的手段。这种图既便于使用,又可避免质量控制样浓度变化所致的各种影响。

加标回收率的测定应符合要求,详见 327 页“2. 加标回收率分析”。在满足这些要求的条件下取得的实验室间加标回收率标准偏差  $s_p$ ,即可用为该图的控制指标,建立公用加标回收率质量控制图。该图的中心线为预期加标回收率,  $P=100\%$ ;上、下控制限为  $100\% \pm 3s_p$ ;上、下警告限为  $100\% \pm 2s_p$ 。

#### (二)尤登试验——双样图

尤登试验是验证实验室间分析质量的一种简便易行的方法。尤登试验需要使用两个样品同时进行分析,将所得结果绘制成图,用以评价分析质量。尤登称这种图为双样图。

判断实验室的分析质量时,发现实验室内的随机误差比较容易,对系统误差的存在与否是较难判别的。这就需要组织多个实验室共同进行互校,以做出最后的确定。

##### 1. 双样图的绘制

(1) 试验方法 尤登试验的方法是由一个中心管理机构同时向参加互校的实验室发放一对样品,样品 A 和样品 B。这两个样品应该组分相同,待测物浓度相近。各实验室要对这两个样品分别做出测定。测定必须由同一个人在相同时间、相同地点、使用同一方法进行单次分析,在规定时间内向中心管理机构报出测定结果。

(2) 样品 每次试验所需的样品对 A 和 B 的组成必须相同,待测物的浓度应十分相近。由于尤登试验是以样品对 A 和 B 的分析误差相同为假设前提的,如果误差随浓度的变化而改变,则应使用两对或多对不同浓度的样品进行测定。

应按照试验目的和所用分析方法的要求选择样品。可以用混合样做尤登试验。样品必须均匀、稳定。如果是水样,则应首选天然水样,其中应含无机盐,一般还有有机物、悬浮物和一些活体生物。如果样品中待测组分稳定、均匀,则尤登试验的成功率是很高的。对稳定性低的待测组分,例如生化需氧量、溶解氧、硫化氢以及生长营养素(如磷酸盐)等,其试验结果常不甚理想,甚至令人失望。现介绍三个基本型的样品对,供参考。

① 两个样品都选自天然水 天然水样有较强的实际代表性。使用天然水样进行尤登试验时,可用参加互校工作的所有实验室的测定结果总体均值为“真值”。但是,这种方法常使判断结果出现重大问题。

② 两个含有已知待测组分浓度的人工样 这种样品的待测组分一般都是浓缩的,具有一定的稳定性,定期制备封存于玻璃安瓿中,便于输送,分析前,将样品按要求稀释。当分析两个含有已知浓度待测组分的样品时,以其真值判断准确度是没有问题的。

③ 一个天然水样及同一水样的加标样 水样一经选定,应在制备之后向清洁容器中灌装之前,至少平衡一周,以保证样品的均匀和稳定。分发样品的同时,应发放样品使用说明、试验所用的分析方法和报出结果的详细要求及相应的报表等。

(3) 绘图 将各参加实验室报出的样品对结果,用方格坐标纸绘图。以样品 A 的浓度为横轴、样品 B 的浓度为纵轴,两轴的分度应相同。

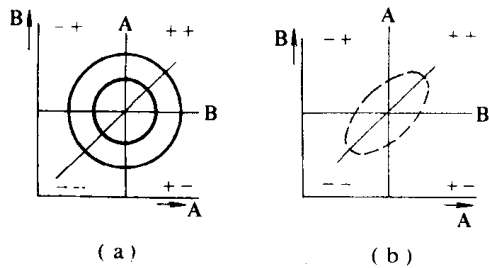


图 13-16 双样图的基本图形

每个实验室的一对结果就可以在图中形成一个点,用实验室编号标明。将样品对 A 和 B 的真值(使用天然样品时,可用均值代替真值)标在图上做为中心点。通过中心点绘一条垂线为 A 值线;绘一条水平线为 B 值线(或 A 均值线及 B 均值线)。这两条线将图分为四个象限。再通过中心点绘一条与横轴(或 B 值线)相交成 45°角的直线。用全部结果估算总体精密度,并用同心圆判断各实验室结果的质量。如图 13-16。

## 2. 双样图的使用

(1) 数据处理 当选用天然样品进行尤登试验时,将各实验室报出的全部样品对 A 和 B 的结果分别求出均值( $\bar{x}$ )和标准差( $s$ )。将  $\bar{x} \pm 4s$  之外的数据舍去,再用所余数据分别重新计算  $\bar{x}$  和  $s$ 。按上述绘图方法绘出 A、B 两条均值线,其交点可视为“真值”。过此点绘一条与横轴相交 45°角的直线。这就是数据的基本处理。

如果使用人工样品进行尤登试验,即可将样品中待测组分的已知浓度做真值,按上述绘图方法直接以样品对 A 和 B 的浓度定出中心点,绘出 A 值线和 B 值线;通过中心点绘一条与横轴相交 45°角的直线。此时,不需对数据进行处理。

(2) 精密度估算 用全部结果估算总体精密度。

尤登试验的假设是:对每个分析人员、分析方法和待测组分,其系统误差是恒定的。在分析过程中,样品 A 产生的系统误和样品 B 的相同。当将各对结果分别求出和值  $T_i$

$$T_i = A_i + B_i$$

$$D_i = |A_i - B_i|$$

与差值  $D_i$  时,则  $T_i$  与  $D_i$  中都含有样品对 A、B 的两个误差。

用  $T_i$  估算总体数据的总标准偏差,  $s_T$ :

$$s_T = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n T_i^2 - (\sum_{i=1}^n T_i)^2/n}{2(n-1)}}$$

由于总误差包括随机误差及系统误差, 而  $D_i$  按尤登的假设前提可知其中的系统误差已被消除, 因而只含随机误差, 所以可用  $D_i$  估算总体的随机标准偏差,  $s_r$ :

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

总体的系统标准偏差,  $s_b$ , 则可用下式估算:

$$s_T^2 = 2s_b^2 + s_r^2$$

当  $s_T^2 = s_r^2$  时, 表明总误差仅由随机误差产生, 各实验室间不存在系统误差。如果  $s_T > s_r$ , 则应进行方差分析。

$$F = s_T^2 / s_r^2$$

按给定的显著性水平( $\alpha$ )和估算的  $s_T$  与  $s_r$  的自由度( $f_1, f_2$ )查出  $F$  临界值, 并与  $F$  进行比较, 以判断实验室间存在的系统误差对测定结果的可比性有无显著影响。 $F \leq F_{(\alpha, f_1, f_2)}$  时, 表明实验室间的测定结果之间无显著差异;  $F > F_{(\alpha, f_1, f_2)}$ , 则表示各实验室测定结果之间的系统误差将对其可比性给予显著影响而不容忽视, 必须查找原因给予校正。

(3) 结果判定 使用双样图的图形反映数据质量状况时, 首先强调需要以实验室内质量控制为基础, 从双样图中可以了解测定结果的总误差、系统误差和随机误差的大小。测定结果落在中心点附近时, 表示结果的准确度高; 距离远时, 表示结果的准确度低。

A、B 两条浓度值线将图划分为四个象限。如果实验室的测定结果只受随机误差的影响, 各点的分布可以预期为均等地分布在四个象限内, 即测定结果表现为++、+-、-+、--的机率相等, 点阵呈圆形分布, 如图 13-16(a)。但在实际工作中, 各实验室的一次测定结果完全不存在系统误差或系统误差影响很小的情况并不多见, 点阵一般趋向于集中在++或--象限, 表示各实验室测定样品对 A、B 的结果倾向于两两偏高或双双偏低, 各点常落在十分接近于 45°角线的部分。如果有很多点构成了沿 45°角线的椭圆形, 则说明系统误差起着主导作用, 如图 13-16(b)。

对双样图中各个点质量的判定, 可按下述方法进行。由任一点到中心点的距离, 可视为总误差的估计值, 其随机误差和系统误差组分, 可用以下方法求出。自任一点, 如图 13-17 点 28, 向 45°角线作一条垂线, 此垂直距离即为随机误差的估计值。沿 45°角线, 自中心点到该垂线交点的距离即为系统误差。据此, 可以在图中直观地比较各实验室测定结果的质量状况, 并提供各种误差的大小。

**例** 在图 13-17 中,  $\bar{A} = 12.5, \bar{B} = 9.0$ 。求算测点 28(点 M)的各种误差的准确量值。

**解** 自测定结果  $A_i = 15, B_i = 15$  的测点 28(点 M)向 45°角线作垂线, 交于 N。在 Rt△MNO 中, 总误差  $t(\overline{OM})$ 、随机误差  $r(\overline{MN})$  及系统误差  $s(\overline{ON})$  的计算方法如下:

自 M 向 A 均值线作垂线, 交于 P。在 Rt△MOP 中,

$$t^2 = \overline{OM}^2 = \overline{OP}^2 + \overline{MP}^2$$

$$\overline{OP} = 15 - 9 = 6$$

$$\overline{MP} = 15 - 12.5 = 2.5$$

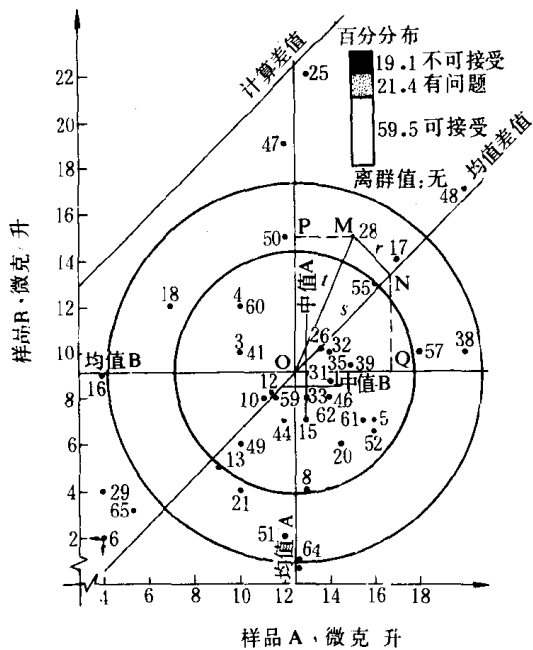


图 13-17 磷酸盐分析互校实验

室的分析方法有了某些变化。在+- (右下)象限或-+ (左上)象限内的点,一般表示有人为误差存在,预测这种误差的可能性较小。

在双样图中,以中心点为圆心,以  $1.552s_r$  为半径作圆,此圆面积可覆盖 70% 的测定结果;以  $2.448s_r$  为半径作圆,所得圆面积将覆盖 95% 的测定结果。在实际工作中,由于在有限次测量中系统误差是必然存在的主要类型误差,所以,通常各实验室所报结果常落在圆的界外,点阵的分布沿  $45^\circ$  角线呈椭圆形,如图 13-18。

(4) 离群值的剔除 所有测定结果的质量状况都显示在双样图中,每个点代表一个实验室。明显落在基本点阵之外的结果是值得考虑的。极值或高度异常值不应包括在统计运算之中。

离群值的剔除是个很困难的问题,要根据工作的目的和对数据质量的要求考虑,尤其是在有限次甚或一次测量的情况下,更需慎重。最后必须由分析人员决定这个离群值是否应该剔除。在某些情况下,表面看来,剔除离群值似乎是好的,可以提高数据的精密度。然而,剔除不当,常常贻误工作。

(5) 结果的可接受标准 此类标准有两种。

① 绝对标准

要确定结果是否可接受,必须明确工作目的和结果的使用要求,了解结果是否能满足精密

$$\therefore t^2 = 6^2 + 2.5^2 = 42.25$$

$$t = 6.5$$

由图 13-17 中查得点 N 的坐标为 16.8、13.4,在  $Rt\triangle NOQ$  中,

$$s^2 = \overline{ON}^2 = \overline{OQ}^2 + \overline{QN}^2$$

$$\overline{OQ} = 16.8 - 12.5 = 4.3$$

$$\overline{QN} = 13.4 - 9 = 4.4$$

$$\therefore s^2 = 4.3^2 + 4.4^2 = 37.85$$

$$s = 6.15$$

$$\text{则 } r^2 = t^2 - s^2 = 42.25 - 37.85 = 4.4$$

$$\therefore r = 2.0976 \cong 2.1$$

同法可以求出图中任何一点的  $t$ 、 $s$  及  $r$  的准确量值。据此即可按定量关系明确地判断各测定结果的具体质量。

当测定结果与样品对 A、B 的中值线距离较大时,还可以了解更多的信息。例如,结果沿着  $45^\circ$  角线分布表示有系统误差,这种误差常由于仪器缺乏检定、标准溶液不准或操作技术不正确所致;结果的分布不沿  $45^\circ$  角线时,可以考虑实验

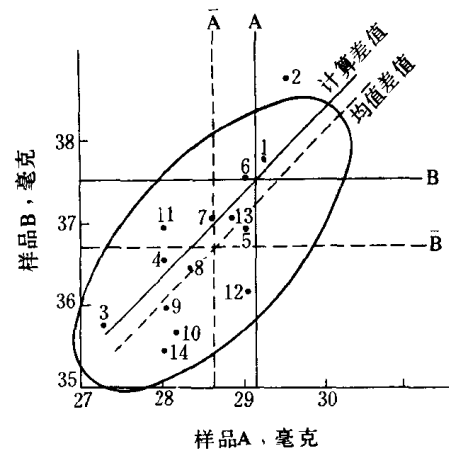


图 13-18 硫酸盐化速率互校实验

度和准确度的要求。可接受限最好按照互校目的、所用分析技术以及样品的类型来确定。在双样图中可用同心圆的方式表达。

## ② 统计标准

在双样图方法中,格林伯(Greenberg)曾用差值标准差( $s_r$ )做判断结果的标准。

在所有的系统误差能被消除时,格林伯以中心点为圆心,以  $1.552s_r$  为半径作圆,所得圆面积可以预期包括 70% 的结果。这些结果都可以认为是可接受的。以  $2.448s_r$  为半径的同心圆面积,包括了 95% 的可接受结果。在小圆之内的结果为可接受的高精密度结果;存在于两个同心圆之间的结果,可认为是可以接受但有问题的;两个圆之外的结果,则是不可接受的,如图 13-17。

这些标准是以统计标准为依据,人为规定的。如果结果含有典型的系统误差,则相当大数量的结果成为不可接受的。

如果测定的精密度不好,数据就会在真值周围大范围扩展而形成较大的圆。在这种情况下,反倒会有大量结果都成了可以接受的。

总之,统计标准在很多情况下可视为一种重要手段,但不能机械地使用。有时,这些标准常能导出错误的和无意义的结论。所以,只有分析工作者才能做出结果的最终判断。

(6) 分析方法的比较 对同一个样品对 A、B 中的待测物用不同分析方法测定,将每个方法的测定结果以不同标志分别绘制在分类双样图中时,这种图就可用以评价不同分析方法的优劣。某一方法的点阵非常密集于真值附近时,可以认为这个方法是好的,表示曾对方法误差做过充分的预实验,而且知道这个方法是适用的。从各个方法的测定结果均值的所在位置,可以明确其准确度的高低。观察各点的分散程度,就可以判断出该方法的精密程度。

可按下式估算方法的准确度:

$$RE\% = \frac{\bar{x} - x_{\text{it}}}{x_{\text{it}}} \times 100\%$$

式中  $x_{\text{it}}$ ——待测物  $x$  的已知浓度;

$\bar{x}$ ——待测物  $x$  的平均浓度。

尤登试验的优点很多:

- 用一种方法只需做极少量工作;
- 汇集结果的中心管理机构只做少量计算;
- 短期内即可向各实验室报出结果;
- 能简单而直观地从图中了解数据质量;
- 各实验室易于判别各自的结果,便于保密;
- 无需高深复杂的计算方法;
- 在图中可用同心圆的方式表达总体标准差的估算;
- 用同心圆能明确提示“可接受”、“可疑”和“不可接受”的数据;
- 在图中可以明确判断各种误差的大小,提示改进方向,这是分析人员十分关注的。

## 第四节 有机污染监测质量控制

### 一、有机污染监测质量控制的意義

环境中的有机污染物随着人类社会和科学的发展,其种类和数量与日俱增。尤其是有机合

成化学、石油、制药、印染、农药等工业的迅速发展,使化学品,特别是有机有毒化学品不可避免地进入环境,造成污染。人们对环境中有机污染物的危害程度已日渐重视,许多国家都制定了优先监测污染物名单,其中有机污染物占据很大比例,例如,美国早在 1976 年提出的 129 种优先监测污染物中,有机物占 85% 以上。因而,环境有机污染监测方法及其质量控制的研究也更加重要。

由于有机污染物种类多、成分复杂、分布广、易变化,因此,在环境污染监测中所用分析方法,对样品中待测物的富集、提取分离、浓缩净化、定性鉴定和定量测定等均应具有高灵敏度。大多数有机污染分析都以仪器分析法作为定性鉴定和定量测定的手段。应用最为广泛和普遍的首推气相色谱法、色谱-质谱法和高效液相色谱法。

为了把监测误差控制在容许限度内,保证测量结果的准确度和精密度,有机污染监测同样需要遵循一定的质量控制程序,以评价所获得数据的质量。本章前面所述的实验室内质量控制程序同样适合于有机污染监测。但由于有机污染物的特性以及各种分析仪器各有不同的原理和操作技术,因此在测定技术和质量控制技术上也都不尽相同。

鉴于国内有机污染监测的质量控制工作尚在起步阶段,还缺乏系统完整的配套质控技术,现将近年来的工作实践结合有关文献加以整理,供同行参考。

## 二、有机污染监测质量控制程序

为了保证监测样品的代表性、完整性,监测数据的准确性、精密性、可比性,要求监测人员对每个步骤都应按照批准的方法进行操作。只有按照质量控制程序做好监测中每个环节的工作,才能对所得数据的质量进行评价。

质量控制程序主要有两方面:第一是确证实验室工作能力的原始说明,即分析人员借以证明他能按选定的方法获取具有可接受精密度和准确度的测定结果的确证程序;第二是能确证监测数据质量的一系列措施。

### (一)实验室工作能力的确证程序

为证明实验室有能力按照分析方法取得可接受的准确度和精密度的数据,分析人员必须分析质控校核样。在有机污染监测中,应进行下述程序以确证分析人员的能力。

#### 1. 分析仪器性能的校准

对分析仪器应按规定的方法进行校准,并绘制待测物的校准曲线,使达到该仪器分析法规定的指标,证明分析系统处于受控状态。如果校准结果超过规定的限值,则需要重新进行系统的校准。

每台仪器按方法规定的频次校核,并绘制新的校准曲线。

用色谱-质谱法测定有机物时,如测定挥发性有机物,要用 4-溴氟苯校核;如测定半挥发性有机物,则用十氟三苯基磷校核仪器系统;而气相色谱仪和高效液相色谱仪一般是用待测物标准进行校核。

#### 2. 全程序空白实验

为证明对分析系统的干扰处于受控状态,在分析校核样之前应进行全程序空白实验。

#### 3. 质控校核样分析

(1) 质控校核浓溶液应包含每一种待测物。可以用纯标准物质配制或购买定值的溶液配制。一般可从上级机构或权威机构获得。如果实验室自己配制,则不得使用绘制校准曲线的校准标准溶液,而应另行配制。

(2) 对每一种待测物选择一个有代表性的浓度,加标于试剂水和样品中。该浓度最好是接近待测样品的浓度。同时测定试剂水和样品的本底值。用以上四组测定数据,计算加标回收率。

(3) 计算平均回收率( $\bar{P}$ )及其标准偏差( $s_P$ )。

(4) 用分析方法给出的百分回收率( $P_m$ )和标准偏差( $s_{P_m}$ )判断测试结果的质量。如果测定质控样的  $s_P < 2s_{P_m}$  或者  $|P_m - \bar{P}| < 2s_{P_m}$ , 则可进行样品分析。这说明该实验室有能力按选定的方法取得具可接受精密度和准确度的测试结果。如果  $\bar{P}$  和  $s_P$  不满足上述指标,则应查找原因,并重新分析。

(5) 计算实验室分析方法性能的控制上限和控制下限,并用以绘制质控图(见 329 页“8. 质量控制图”)。

控制上限 (UCL) =  $\bar{P} + 3s_P$

控制下限 (LCL) =  $\bar{P} - 3s_P$

以回收率的  $\bar{P} \pm 2s_P$  范围作为准确度的评价指标。

## (二) 样品分析中的质量控制程序

在样品分析过程中实施质量控制措施,以证明和保证所得测试结果的质量。

1. 分析样品之前,首先应进行仪器校准。用一个或数个标准溶液检验校准曲线,标准物质的响应值应在实验室建立的各该仪器预期值范围内,否则需重新配制校准标准溶液进行检验,或者重新绘制校准曲线。

2. 每批分析样品(最多 20 个)中必须做至少一份全程序空白,以证明分析系统处于受控状态。

3. 每批分析样品(最多 20 个)中必须做平行双样和加标样(或平行加标双样)。其平行结果的相对偏差应在方法性能允许差之内,以证明分析结果的精密度。加标回收率应落在方法允许的控制限之内,以证明分析结果的准确度。

4. 实验室应保持完整的原始记录和所有的质控数据,并对数据进行质量评价。

## 三、常用的有机污染监测质量控制技术

### (一) 采样及样品保存

1. 按照待测物特定的采样方法进行采样,采集有代表性和完整性的样品。
2. 采集的样品应存放于有聚四氟乙烯衬里螺旋盖的硬质玻璃瓶中。
3. 样品应冷藏或冷冻。
4. 一般的有机污染物样品都应在 7 天内萃取完毕。

### (二) 样品净化的质量控制

有机污染物被萃取后,一般需要分离干扰物质。常用柱层析、酸碱分配等方式净化。每批样品(最多 20 个)净化时,应至少检查一个空白和加标样品。

### (三) 分析仪器的调试和校准

各种分析仪器,如气相色谱仪、色谱-质谱仪和高效液相色谱仪,均应按各该仪器的规定方法进行校准,用分析校准标准验证分析系统的性能。

分析样品时,应尽量与校准标准溶液使用同一进样器,按低浓度到高浓度的顺序进样。每分析一个样品时,应以该样品溶液洗涤进样器 3 次以上。

在有机污染监测中最多用的是气相色谱分析法,现以气相色谱分析仪为例,介绍仪器调校的技术操作和程序。

### 1. 建立待测物色谱条件并校准色谱系统

#### (1) 外标校准

① 配制 3 个(或 5 个)浓度水平的待测物标准溶液,低浓度应接近并略大于方法检出限。

② 在用于测定实际样品的气相色谱条件下,测定 3 个(或 5 个)浓度的校准标准样的峰高或峰面积响应值,并绘制校准曲线,符合要求时,用统计检验法进行回归计算,计算相关系数、剩余标准偏差,检验回归直线是否通过原点(详见 324 页“3. 校准曲线的绘制与检验”)。

也可将响应值和注射量的比值作为校正因子(CF),计算每一浓度相对应的校正因子和平均校正因子( $\overline{CF}$ )以及校正因子的相对标准偏差(RSD)。如果 RSD 小于 10%(5 点校准则 RSD 小于 20%),则认为该直线通过原点,并可以用此平均值( $\overline{CF}$ )代替校准曲线。

③ 每个工作日必须用一个以上校准标准来检查校准曲线,其响应值不应超过标定值的  $\pm 10\%$ (如系 5 点校准,不得超过  $\pm 15\%$ ),否则,应配制新的校准标准溶液,重新检验,或者重新绘制校准曲线。

#### (2) 内标校准

① 首先选定一个或数个合适的内标物质,应与待测物的化学性质相近而不受方法或基体干扰。

② 配制含恒定内标物质的 3 个(或 5 个)浓度水平的待测物标准溶液。

③ 在测定待测物色谱条件下,测定含内标物的校准标准溶液的峰高或峰面积响应值,计算其响应因子(RF)。

$$RF = A_s C_{is} / A_{is} C_s$$

式中  $A_s$ ——待测物响应值;

$A_{is}$ ——内标响应值;

$C_s$ ——待测物浓度;

$C_{is}$ ——内标浓度。

如果 RF 值的相对标准偏差 RSD 小于 10%(如系 5 个浓度,则小于 20%),则可用 RF 平均值计算。

④ 每个工作日用一个以上校准标准溶液进行检查,其响应值不应超过标定值  $\pm 10\%$ (或  $\pm 15\%$ )。如果超过该限域,应以新配校准标准溶液重新检验或绘制新的校准曲线。

### 2. 建立保留时间窗

(1) 每一标准物质在每根色谱柱上都应建立保留时间窗。

(2) 在气相色谱仪最佳操作条件范围内,72 小时之内,测定待测物标准保留时间 3 次(多组分可选择 1 个主要峰),计算 3 次保留时间的标准偏差。

(3) 每个标准物质的平均保留时间加减 3 倍的保留时间标准偏差,作为保留时间窗。但对分析色谱图的实际解释,分析人员的经验更为重要。

(4) 对每一待测物要建立每日保留时间窗。即当日校准标准物质的保留时间加减 3 倍的保留时间标准偏差。

(5) 待测物的相对保留时间必须和一可靠的标准待测物的保留时间进行比较。为了确证一个化合物,样品和标准应在另一根选择性不同的色谱柱上进行再分析,以便得到第二个特征的保留时间。

### 3. 方法检出限

气相色谱法的检出限是通过测量样品响应值的噪声水平估算的。如果待测物确实存在,则



可应用在待测物出峰保留时间附近的噪声水平(通常按噪声的 2 倍水平)所对应的待测物浓度作为气相色谱法的方法检出限。

编写人: 中国环境监测总站 章亚麟  
北京市环境保护监测中心 朱泽玉

# 第十四章 标准分析方法和分析方法标准化

## 第一节 概 述

### 一、标准的定义

标准是对重复性事物和概念所做的统一规定。它以科学、技术和实践经验综合成果为基础,经有关方面协商一致,由主管机构批准,以特定形式发布,作为共同遵守的准则和依据。

国际标准化组织给标准的定义是:

标准——经公认的权威机构批准的一项特定标准化工作成果。它常以下述形式表现:

- (一)一项文件,规定一整套必须满足的条件;
- (二)一个基本单位或常数,如安培、绝对零度(零开尔文);
- (三)可用作比较物体实体的单位,如米。

### 二、标准化的定义

标准化是在经济、技术、科学及管理等社会实践中,对重复性事物和概念通过制定、发布和实施有关文件达到统一,以获得最佳秩序和社会效益的一系列特定活动。

国际标准化组织给标准化的定义是: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,制订并实施各项规则的过程。

### 三、标准分析方法

#### (一)标准分析方法的定义

标准分析方法又称分析方法标准,是技术标准中的一种。标准分析方法是一项文件,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。它必须满足下列条件:

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。通过协作实验——方法验证活动,确定了方法的各项特性指标和误差范围;
4. 由权威机构审批和发布。

#### (二)制定标准分析方法的目的是

制定标准分析方法的目的是为了保证分析结果的重复性、再现性、准确性。在使用同一方法分析统一样品时不但要求同一实验室的分析人员的测试结果一致,而且要求不同实验室的分析人员的测试结果也要一致。

在标准分析方法这项技术文件中,要求使用规范化的术语和准确的文字,对分析程序的各个环节进行描述和作出规定。分析方法是科学实验为基础的,因此,必须对实验条件作出明

确的规定。同时,还要规定结果的计算方法和表达方式(包括单位)以及判断结果好坏的评价准则,如规定平行测定和重复测定的允许差等。

### (三)标准分析方法的级别

标准分析方法常分为以下五级。

#### 1. 国际级

是指由国际标准化团体通过的标准,如国际标准化组织(ISO)颁布的标准方法。

#### 2. 国家级

由国家标准化主管部门批准、发布,在全国范围内实施的统一标准。如中国标准(GB)、美国标准(ANSI)、原苏联标准(ГОСТ)、英国标准(BS)、西德标准(DIN)、日本工业标准(JIS)和法国标准(NF)。我国国家标准由国务院标准化行政主管部门审批和发布,是我国最高层次的标准。

#### 3. 行业或协会级

当没有国家标准而需要在全国某行业范围内统一技术要求时,可以根据需要制订行业标准。经国务院标准化行政主管部门批准、发布和备案。如我国的部颁标准、美国材料与试验协会标准(ASTM),就属这类标准。

#### 4. 企业级

企业的某项方法在尚无国家标准和行业标准时,根据需要可以制订企业内部标准。这类标准原则上由企业自行制订,企业负责人批准发布,并报当地标准化行政主管部门和有关行政管理部门备案。

#### 5. 地方级

对没有国家级标准和行业标准而在省、自治区或直辖市内又需要有这类标准时,可由相应的省、自治区或直辖市的主管部门主持制订,并报国务院标准化行政主管部门和国务院有关行政主管部门备案。

我国的分析方法标准分为国家标准、专业标准(部颁标准)、企业(地方)标准三级。

## 四、国外水质分析方法标准化概况

### (一)ISO 概况

ISO——国际标准化组织(International Organization for standardization)是目前世界上最大的、最有权威性的国际标准化机构,成立于1947年2月23日。ISO不属于联合国,是非政府性国际组织,但与联合国许多组织机构,如经社理事会下设的欧洲经济委员会和亚洲及远东经济委员会,粮农组织,教科文组织以及国际劳工组织等保持联系。

根据国际标准化组织章程规定,国际标准化组织的宗旨是:在全世界范围内促进标准化的发展,其主要活动是制订和发布国际标准,并采取行动,使其在世界范围内执行。

ISO按专业性质设立技术委员会(TC),各技术委员会根据工作需要可设若干分技术委员会(SC)和工作组(WG)。目前ISO有189个(实际164个)技术委员会,到1986年底,共制订标准6401个。据不完全统计,其中仅环境分析方法标准就达140个以上。

ISO水质监测委员会(TC—147)于1971年成立,该委员会的任务是进行水质测量方面的标准化工作,包括术语、定义、水的采样、水质参数的测量报告等。该委员会的任务不包括各类水质标准(如饮用水标准)的制定。编入1982年以来国际标准目录的、由TC—147制订的国际标准见总附录表4。

## (二)国外水质分析方法标准化活动概况

自 19 世纪 80 年代以来,世界各国的标准化工作有了很大发展,其中尤以美国、英国、德国,原苏联及日本等国标准化工作的发展更为突出。

仅就水质分析方法标准化工作来说,美国在 1899 年就由美国公共卫生协会指定了一个水分析标准委员会,负责制定标准分析方法,并于 1905 年出版了《水分析标准方法》第一版,到目前为止,已出版到第 17 版。在美国,从事水分析方法标准化的单位还有美国材料与试验协会、美国地质调查局和美国环境保护局等。

日本、德国、英国、原苏联等,在水质监测分析方法标准化方面也有不同程度的发展。常见的国外水质分析方法文献见表 14-1。

表 14-1 国外水质分析方法

出 版 物 名 称	出 版 单 位
水和废水标准检验方法(Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater)	美国公共卫生协会等(美国 APHA, AWWA, WPCF)
水样采集和分析方法(可溶性矿物质和气体分析用)(Methods for Collection and Analysis of Water Samples for Dissolved Minerals and Gases)	美国地质调查局(U. S. Geological Survey)
水和废水化学分析方法(Methods for Chemical Analysis of Water and Wastes)	美国环境保护局(U. S. Environmental Protection Agency)
ASTM 标准手册:第 31 册,水(Book of ASTM Standards, Part 31, Water)	美国材料与试验协会(American Society for Testing and Materials)
JIS(日本工业标准)手册(公害篇)(JISハンドブック公害关系-1981)	日本标准协会(日本规格协会)
德国水、废水和污泥分析统一方法(Deutsche Einheitsverfahren zur Wasser-, Abwasser- und Schlamm-Untersuchung)	德国化学家协会(Gesellschaft Deutscher Chemiker)
原水、饮用水和废水分析法(Analysis of Raw, Potable and Waste Waters)	英国环境部(U. K. Department of the Environment)
水的分析(Анализ воды)	国家地质技术图书出版社,莫斯科(Госгеолтехиздат, М.)
天然水的分析方法(Методы анализа природных вод)	国家地质技术图书出版社,莫斯科(Госгеолтехиздат, М.)
天然水化学分析的现代方法(Современные методы химического анализа природной воды)	苏联科学院出版社,莫斯科(Изд. АН СССР, М.)
天然水和污水的分析方法(Методы анализа природных и сточных вод)	“科学”出版社,莫斯科(“Наука”, М.)

## 五、我国水和废水分析方法标准化概况

我国水和废水标准化工作是在新中国成立以后逐步开展起来的。首先开展该项工作的是卫生部门。1954 年,中国医学科学院卫生研究所编写了《水的物理与化学分析法》第一版,以后

又编写了《地面水水质监测检验方法注释》，到 1972 年已出到第四版，并改名为《水质分析法》。1977 年和 1978 年，该所先后制定了饮用水和地面水的水质分析方法，1989 年又编写了《水质分析大全》一书。后者包括了饮用水、水源水及矿泉水的分析方法。

我国海洋局于 1979 年编制出版了《海洋污染调查暂行规范》，1986 年开始进行再版修订工作，于 1991 年出版了《海洋污染调查规范》。

此外水利部、第五机械工业部也于 1986 年以后组织编写出版了《水质监测分析方法》、《兵器工业环境监测分析方法》等书，用作本部门分析方法的标准。

国家环保部门自 1979 年开始进行环境水质监测分析方法标准化工作。1980 年由北京市环境监测中心、中国科学院环境化学研究所主持和组织编写了《环境监测分析方法》(试行)，对我国早期环境监测工作的开展起了重要作用。在此基础上，几经验证、改进和提高，于 1983 年重新出版了《环境监测分析方法》第二版。这两本书不仅包括了水质监测分析方法，还包括空气、土壤、植物等方面的监测分析方法。1980 年以后，由中国环境监测总站主持编写了《污染源统一监测分析方法》，分为废水部分和废气部分。在废水部分中包括环境水质 30 个项目 73 个分析方法；废气 20 个项目，32 个分析方法。

1985 年，在国家环境保护局领导下，由中国环境监测总站负责，组织全国环保科研监测机构及大专院校等 110 多个单位，数百名科技工作者，历时三年多，在《环境监测分析方法》第二版和《污染源统一监测分析方法》(废水部分)的基础上，于 1989 年修订出版了《水和废水监测分析方法》第三版。该书新增加了 54 个污染物监测项目和 120 余个监测分析方法。它的主要特点有如下几方面：

(一)尽可能集中前两版的经验，保留了经实践证明是好的和适用的方法，补充了新方法，使一些浓度或干扰物质不同的项目有了配套的分析方法。

(二)根据国情和力求与 ISO 的标准方法协调一致的原则，吸收了近几年已经制订的一批水质分析的国家标准，以便使这些方法能更加协调和统一。

(三)新增 54 个监测项目，120 多个监测分析方法，其内容和篇幅比原书增加一倍以上。

中国环境监测总站于 1983 年以后曾多次组织有关专家，制定了水中苯胺等约 50 个项目 70 多个分析方法标准。

## 第二节 分析方法标准化组织管理

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。开展这项工作必须有严密的组织机构。这些机构因所从事工作的特殊性，要求其职能和权限必须受标准化条例的约束。只有组成严密的机构、执行严格的程序，才能制订出高质量的标准。

### 一、国外分析方法标准化的组织管理

如图 14-1 所示。

### 二、我国标准化工作的组织管理

我国标准化工作的组织管理系统见图 14-2。

水和废水监测分析方法的标准化管理工作属于专业技术委员会的业务范畴，由国家技术监督局领导。在它的领导下，国家环保局于 1979 年设立了标准处，主管环保标准工作。中国环境监测总站也于 1983 年成立了标准室，归口管理环境监测分析方法标准化工作。

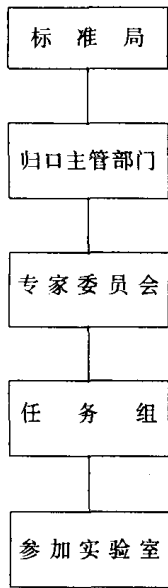


图14-1 国外分析方法标准化的组织管理系统

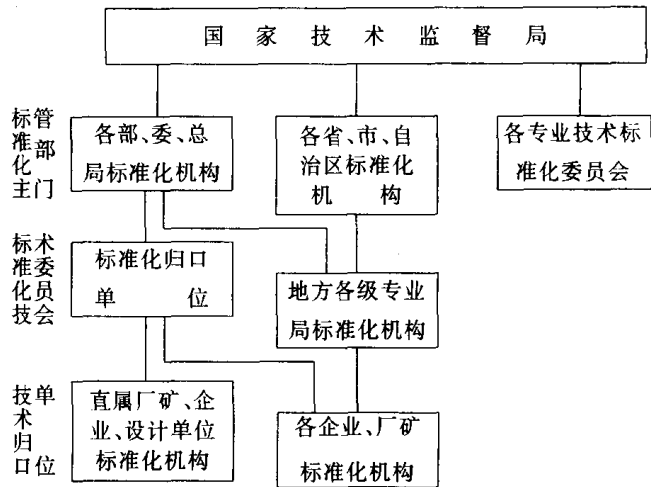


图14-2 我国标准化工作的组织管理系统图

### 第三节 分析方法标准化程序

#### 一、国外水质分析方法标准化的一般程序

(一)由一个专家委员会根据需要,选择方法,确定方法的准确度、精密度和检出限指标。

(二)专家委员会指定一个任务组,如指定有关的中央实验室负责设计实验方案、编写详细的实验程序、制备和分发实验样品和标准物质。

(三)任务组负责选取 6~10 个参加实验室,其任务是熟悉任务组提供的实验步骤和样品,并按要求进行测定,将测定结果写出报告,交任务组。

(四)任务组收到各参加实验室的报告后,如各项指标达到设计要求,上报专家委员会,由权威机关审批,出版发布。如达不到预定的指标,需要修正方法或重做实验,直至达到规定指标为止。

#### 二、我国水和废水分析方法标准化程序

我国水和废水分析方法的标准化程序大体上与国外标准化程序相似。按我国标准(GB 6379—86)规定,准备上升为标准的分析方法需经实验验证(简称“方法验证”或“验证”)。兹将负责此项工作的机构、人员及其任务分别介绍如下。

##### (一)组织机构和工作人员

###### 1. 领导小组

由测试方法标准技术归口单位或起草单位负责组织领导小组。领导小组应由有经验的专家组成,其中至少有一名成员熟悉数理统计和数据分析的知识。

###### 2. 执行负责人(项目负责人)

验证的具体组织工作应委托给一个实验室,该实验室应指定一名成员作为执行负责人,负责某一项测试方法的实验室间协作实验的全部组织工作。

### 3. 测试负责人

参加验证的单位均应指定一名成员作为测试负责人,具体负责本单位的测试工作。该负责人亦可由该实验室主任兼任。

### 4. 操作员

由参加验证的实验室指定一名能按正规操作进行测试的人员作为操作员。

## (二)任务和分工

### 1. 领导小组的任务

(1) 确定方法验证的技术指标,如方法的检出限,测定浓度上限、准确度、精密度等等。

(2) 确定参加实验室的数目对单水平试验,实验室个数应不少于 15 个;对多水平试验,实验室个数不应少于 8 个。这些实验室应分布在不同气候区域,且应具备应有的实验条件,如测试所用的主要仪器、设备、试剂及其他物品等。

(3) 提出测试基准的要求,并检查落实是否具备测试方法要求的基准,如标准物质和标准设备等。

(4) 确定测试样品的浓度水平范围和水平数并指定相应的样品类型。

(5) 统一试样的制备和分发。试样应具备均匀性、稳定性,其量足够供测试使用。如:需准备作分割水平试验的样品及在进行正式验证前供练习用的额外试样等。这些工作亦可委托专门配制质控样或标准样品的单位提供,如可委托中国环境监测总站标准室承担。

(6) 领导验证工作的实施。规定测试记录和测试报告的格式,规定测试结果应报出的有效数位,对执行负责人的工作提出明确要求,及时解决验证工作实施中的有关问题。

(7) 对验证结果进行统计分析,讨论有关统计分析的报告,最后确定方法的各项特性指标,决定是否需要测试方法作改进,并将上述结果报告技术归口单位。

### 2. 执行负责人的任务

(1) 保证征集到参与实验所必须的实验室数目,并保证每个实验室均指派符合要求的测试负责人和操作员。

(2) 拟定验证方法操作规程,并及早通知各测试负责人,以便做好准备和及早收集意见和问题。指出做分割实验还是非分割实验。

(3) 做好本项验证方法所需试样的准备,并迅速分发到各参加单位。对不稳定的试样要作特别说明。对每一水平必须留出一定数量的储备试样。

(4) 按领导小组要求设计或复制需用的表格,用作操作员的工作记录和测试负责人的测试结果报告。

(5) 收集测试结果并按领导小组要求汇总数据,对本项目的各项指标进行统计计算。

### 3. 测试负责人的任务

测试负责人的任务是保证本单位测试工作的进行与执行负责人发出的指令相一致,并报出测试结果,其具体任务是:

(1) 完成执行负责人的指令,向操作员转交试样。

(2) 监督测试工作的进行,保证测试方法的严格执行,本人不应参与测试,也不得更改测试方法。

(3) 收集测试结果和所有不正常情况或出现的问题,并向执行负责人报告。

### 4. 操作员的任务

操作员的任务是严格按标准方法完成测试,并报告所有不正常情况和出现的问题。

### (三) 协作实验

1. 实验中,对于测试所需的仪器、量器、天平、砝码、吸管、滴定管、容量瓶等量器,必须按规定进行检定和校准。

2. 所用试剂及实验用水的规格、纯度必须符合要求,否则要进行纯化。特殊用水如无酚水、无铅水等,必须按规定制备。

3. 在方法验证前,参加验证的操作人员首先要做方法练习,包括全程序空白实验、绘制校准曲线,测定1~2个已知样品(由执行负责人发给),以熟悉和掌握方法原理、操作步骤及流程,允许对方法提出问题和建议,若发现有错误的地方,立即向执行负责人报告。执行负责人认为有必要时,可召集各单位操作员对方法进行讨论,交流各自的意见,以便达到统一认识,加深理解,正确操作,保证验证工作的顺利进行。

4. 在方法验证中需用的基准物质,如标准溶液,要与执行负责人发放的标准物质进行对比、核查。这种比较可用分析测量仪器直接比较两者的信号,无需进行全程序分析。测量完成后,计算两者的平均值,若在95%置信区间无显著差异即可使用。否则应检查原因或重新配制,再重复比对,直至无显著差异为止(详见348页例)。

5. 确证方法的检出限及测定浓度上限。

每天做两份全程序空白实验,并按验证方法的要求绘制不少于5个浓度点的校准曲线图。这项实验共需做5天,所得测试结果填入《方法验证报告》(以下简称《报告》)的指定表格中,并按表中规定,计算各类参数,以确证方法的检出限,测定浓度上限,绘制校准曲线的散点图,检查点阵分布,当散点图符合要求后才能计算它的截距、斜率和相关系数 $\gamma$ 值,建立回归方程,求出其剩余标准偏差。

6. 确证方法的精密度。

(1) 各实验室按方法的测定上限浓度 $c$ ,配制 $0.1c$ 、 $0.5c$ 、 $0.9c$ 的标准溶液,按方法操作步骤测试1~2次(GB 6379—86建议测定2次),每次平行测定3~6份,将所得数据填入《报告》的指定表格中。按规定公式进行各项参数的计算。

(2) 对实际样品进行分析测试。这种实际样品由执行负责人提供或由测试负责人组织采集当地的实际水样至少3个,每个样品重复测定1~2次,每次平行测定3~6份。将所得数据填入规定表格中。按有关规定公式进行计算。

7. 确证方法的准确度。

按实验设计的规定和要求,完成1~3个浓度水平的统一样品的测定和加标回收率测定,每个样品测定1次,每次平行测定1~3份,将测试结果填入《报告》规定的表格中,并按规定公式计算各参数。

8. 以上分析必须限定自收到试样之时起,到规定的测试日期止,测试完毕,上交报告。

### (四) 测试结果的报告

按(GB 6379—86)规定:实验室在完成测试后,测试负责人应写出测试的全面报告,上交执行负责人。报告中应包括以下内容:

1. 对最终测试结果要特别防止抄写或打印中的错误,可使用操作人员所得结果的复制件;

2. 用以计算最终测试结果的原始观测值,应尽可能复制操作人员的工作记录;

3. 操作员对测试方法的意见;

4. 测试中发现的异常和干扰,以及变更操作员的原因及哪些测试由哪些操作员进行的



说明；

5. 收到试样的日期；
6. 测试的时间和日期；
7. 测试所用的设备及资料；
8. 其他有关资料；
9. 原始测试数据报告(由操作人员填报)。包括如下内容：

(1) 封面；

项目 \_\_\_\_\_

方法 \_\_\_\_\_

参加单位 \_\_\_\_\_

操作人员 \_\_\_\_\_ 职称 \_\_\_\_\_

通讯地址 \_\_\_\_\_

电话 \_\_\_\_\_

交报告日期 \_\_\_\_\_ 年 \_\_\_\_\_ 月 \_\_\_\_\_ 日 盖 章

(2) 情况登记。见表 14-2、14-3、14-4；

**表 14-2 参加验证的人员情况登记表**

姓 名	性别	年龄	职务或职称	所学专业	参加分析 工作年限	验证方法名称

**表 14-3 使用仪器情况登记表**

仪 器 名 称	规 格 型 号	性 能 状 况	备 注

表 14-4 使用试剂及溶剂登记表

名 称	厂 家, 规格	纯化处理方法	备 注

(3) 原始测定数据表。见表 14-5~表 14-8;

表 14-5 空白值测定及校准曲线绘制

空白值(5 厘米比色皿以水为参比)				校 准 曲 线	
日 期	$n$ $m$	吸 光 度 $E$		(以零浓度液为参比)	
		1	2	$c$ 微克	$E$
	1				
	2				
	3				
	4				
	5				
	6				
空白均值 $\bar{x}_b$				回归方程	
标准差 $s_b$				相关系数 $\gamma$	
				剩余标准差 $s_E$	
方法检出限 D.L.				浓度上限, 毫克/升	

附图:

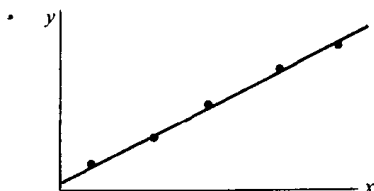


图 14-3 校准曲线图例

表 14-6 精密度测定值

精 密 度 测 定				
平 行 号	0.1c	0.5c	0.9c	备 注
1				
2				
3				
4				
5				
6				
平均值 $\bar{x}$ , 毫克/升				
标准差 $s$				
变异系数 $cv$ , %				

表 14-7 统一样品测定值

样 品 测 定 结 果 毫 克 / 升	样 品 平 行 号	c-I	c-II	c-III			
	1						
2							
3							
4							
5							
6							
平均值 $\bar{x}$ , 毫克/升							
标准偏差 $s$							
变异系数, CV%							
加 标 回 收 率, %	样品含量, 微克						
	加标量, 微克						
	回收量, 微克						
	回收率, %						

表 14-8 实际样品测定值

样 品 测 定 结 果 毫 克 / 升	样 品 名 称 平 行 号						
	1						
2							
3							
4							
5							
6							





续表

测定值 实验室号	项目 样品种类	重复测定结果								加标回收结果, %				备注	
		$x_1$	$x_2$	$x_3$	$x_4$	$x_5$	$x_6$	$\bar{x}_i$	$s_i$	CV, %					

(五)数据的统计分析

执行负责人在收到测试负责人的报告后,按领导小组要求汇总各项结果交领导小组。领导小组收到执行负责人的报告后,进行统计,核算各方法的最终验证结果。

1. 精密度的统计分析

主要内容和步骤如下。

(1) 统计分析工作的主要内容

- ① 整理、核实原始测试结果。
- ② 检验和处理异常值。
- ③ 计算总平均值  $\bar{x}$ 、重复性  $r$  和再现性  $R$  的数值。
- ④ 建立  $r$ (或  $R$ )与  $\bar{x}$  之间函数关系式,确定重复性  $r$  和再现性  $R$  的最终值。
- ⑤ 向领导小组报告,供领导小组做出决定。

上述②③④三项工作可由计算机统一处理。

(2) 统计分析的主要步骤

按 GB 6379—86 进行。具体分析步骤如图 14-4 所示。

(3) 异常值的检验和处理

① 异常值的检验 以上各统计检验的方法参见 236 页“二、正态样本异常值的判断和处理”。

② 异常值的判断 国标 GB 6379—86 规定:用 Grubbs 检验法检验各实验室内测试结果中的异常值,用 Cochran 检验法检验各实验室方差中的异常值,用 Grubbs 检验法和 Dixon 检验法检验各实验室平均值中的异常值。

异常值的判断指标:以  $P$  表示上述三种方法的检验统计量的观测值出现的概率,检验结果按下列三种情形进行判断:

- i.  $P > 5\%$ , 即 Cochran、Grubbs 或 Dixon 检验法检验统计量小于其 5% 临界值,则判断观测值为正常值;
- ii.  $5\% \geq P \geq 1\%$ , 即检验统计量介于 5% 和 1% 临界值之间,则判断观测值为异常值,标以单星号“\*”。
- iii.  $P \leq 1\%$ , 即检验统计量大于 1% 临界值,则判断观测值为高度异常值。标以双星号“\*\*”。

③ 异常值的处理 具体作法如下。

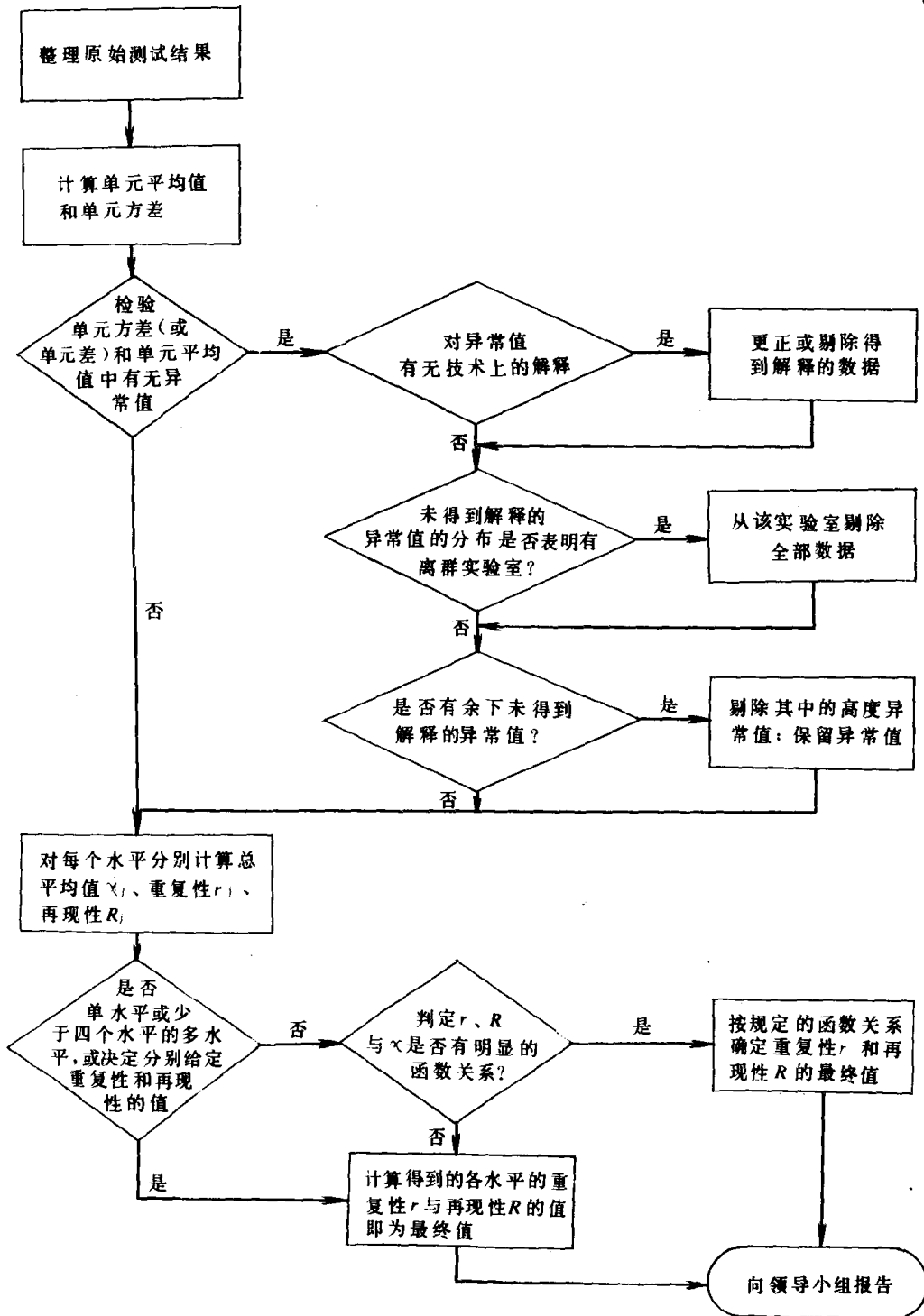


图 14-4 统计分析步骤图

i. 对于异常值和高度异常值,应首先从技术性误差方面检查原因,如是否由于测试的疏忽、计算中的错误、誊写时的笔误或拿错试样等。属于笔误者应予以更正。对确属拿错试样,应将其测试结果改填入相应的单元中。经过这些检查校正后,再次进行异常值检验。如果仍不能改变被怀疑的测试结果,则可剔除高度异常值,保留异常值。

ii. 对各实验室内测试结果,只用 Grubbs 检验法检验一次,发现一个异常值或高度异常值,经审查,若无充足的技术上或物理上因素可以说明其异常时,可不作剔除。若经审查后剔除一个测试结果,即应补测一个。上报结果时应同时报出剔除的数据。

iii. 对各实验室平均值进行 Grubbs 检验和 Dixon 检验, 必须分别独立进行。Grubbs 检验只进行一次。两种检验结果分别记录在册。如只发现一个异常值, 取 Grubbs 检验的结果; 如发现多个异常值, 则取 Dixon 检验所得结果。

iv. Cochran 检验和 Dixon 检验, 可以重复使用于检验异常值。但是, 当正态性假设的近似不够充分时, 有可能导致连续剔除, 因而在作出最后决定时应特别慎重。

v. 如果某个实验室在几个不同水平上都有异常值和(或)高度异常值, 说明该实验室有很大的室内方差和(或)系统误差, 应将其作为离群实验室, 剔除其全部数据。如果这种离群实验室多于 15%, 则领导小组应研究该方法的适用性。

vi. Cochran 检验仅检验方差中的最大值, 可能有的实验室其方差在所有或大多数水平上都小于其他实验室, 这可能是由于技术和设备先进或改善了测试方法。对这种情况领导小组亦应调查研究。

(4) 总均值  $\bar{X}$ 、重复性  $r$ 、再现性  $R$  的计算

① 非分割水平试验 当重复次数相等, 即  $n_1 = n_2 = \dots = n_l = n$  时, 计算公式如下:

$$\bar{x} = \frac{\sum \bar{x}_i}{l} \quad s_r = \sqrt{\frac{\sum s_i^2}{l}} \quad s_i = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (x_{ij} - \bar{x}_i)^2}{n-1}}$$

$$s_L = \sqrt{\frac{l \sum \bar{x}_i^2 - (\sum \bar{x}_i)^2}{l(l-1)} \cdot \frac{s_r^2}{n}} \quad s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2}$$

$$r = 2.8 \sqrt{s_r^2} \quad R = 2.8 \sqrt{s_R^2}$$

② 分割水平试验 计算公式如下:

$$\bar{x} = \frac{\sum \bar{X}_i}{l} \quad s_r = \sqrt{\frac{l \sum di^2 - (\sum di)^2}{2l(l-1)}} \quad (di = x_{i1} - x_{i2})$$

$$s_L = \sqrt{\left\{ \frac{l \sum \bar{x}_i^2 - (\sum \bar{x}_i)^2}{l(l-1)} \right\} - \frac{s_r^2}{2}} \quad s_R = \sqrt{s_L^2 + s_r^2}$$

$$r = 2.8 \sqrt{s_r^2} \quad R = 2.8 \sqrt{s_R^2}$$

(5) 建立  $r$  或  $R$  与  $\bar{X}$  之间的回归方程及确定重复性  $r$  和再现性  $R$  的最终值

① 对单一水平或少于四个水平的多水平试验, 由上述(4)之①及②中所得  $r$  值和  $R$  值为相应水平的最终值。

② 对不少于四个水平的多水平实验, 应考虑  $r$  (或  $R$ ) 与  $\bar{X}$  之间的函数关系式。如存在明显的函数关系式, 则根据不同水平的  $\bar{X}_j$  和由(4)之①及②所得相应的  $r_j$  (或  $R_j$ ) 求出回归方程, 以回归方程所得各水平的重复性  $r$  和再现性  $R$  值为最终值。如果不存在明显的函数关系式, 则由(4)之①及②所求得各水平的重复性  $r$  和再现性  $R$  值即为最终值。

③  $r$  (或  $R$ ) 与  $\bar{x}$  之间函数关系的确定, 一般可用以下两种函数之一进行拟合。

i.  $r = a + b\bar{x}$  (直线关系)

ii.  $\lg r = \lg c + b \lg \bar{x}$

有时也有其他类型, 如指数关系等。

④ 建立和判定  $r$  ( $R$ ) 与  $\bar{x}$  之间的回归方程。

i. 手工计算详见 GB 6379—86。这种计算方法比较费时费工, 在没有计算机时可使用。

ii. 用计算机计算时可将样品浓度水平和相应的  $r$  (或  $R$ ) 输入计算机, 自动寻找出相关的函数。鉴于各单位所用机型不统一, 程序可自行编制。





续表

方法名称 \ 指标	检出限	浓度上限	相关系数	剩余标准差	重复性 $r$	再现性 $R$	相对误差 $\overline{RE}\% \pm 2s_{RE}\%$	加标回收率 $\overline{P}\% \pm 2s_P\%$

**(六) 上交报告**

完成上述各项统计分析后,负责统计分析的成员向领导小组提交一份报告,报告内容为:

1. 全面报告操作人员和(或)测试负责人对测试方法的意见;
2. 全面报告剔除离群实验室的理由;
3. 全面报告所发现的每一个异常值和高度异常值,以及哪些已得到解释、更正或剔除;
4. 各水平的总均值  $\bar{X}_j$ 、重复性  $r$  和再现性  $R$  的最终结果,有函数关系的  $r$  及  $R$  值,要附上所作的函数拟合曲线图;
5. 统计分析中所用的图表。

**(七) 方法评价和验收**

1. 领导小组收到上述报告后,要对所验证的各方法作出评价及验收,其内容为:

- (1) 方法各项特性指标,如检出限、浓度上限,重复性、再现性、准确度的最终值,以及方法的适用性等是否达到了预期要求;
- (2) 核查离群实验室数据不一致的原因、数量及其处理办法;
- (3) 根据操作人员和测试负责人对方法提出的各种意见,考虑对测试方法是否需要改进,应改进哪些方面;
- (4) 对数据不全或不很成熟的方法可否列为试行方法提出明确意见。

2. 各项特性指标达到预期要求的方法,应由专人按标准格式重新编写方法技术文件作为征求意见稿,报技术归口管理单位,经组织并征求专家和技术人员的意见进行修改。修改后的稿件即为送审稿,报专家组审查修定后形成报批稿即可呈报技术监督局审批,最后送标准技术出版社出版,由技术监督局发布实行。

**(八) 有关名词及符号**

1. 名词

(1) 精密度——见 226 页“二、精密度。”

(2) 重复性。

① 定性意义——见 226 页“2. 重复性”。

② 定量意义——指一个数值,在上述条件下所得到的两次实验结果之差的绝对值,以某个指定的概率低于这个数值。除非另外指出,一般指定的概率为 0.95。

(3) 再现性

① 定性意义——见 226 页“3. 再现性”。

② 定量意义——指一个数值,用相同的方法,同一试验材料,在上述的不同条件下得到的两次试验结果之差的绝对值以某个指定的概率低于这个数值。除非另外指出,一般指定的概率为 0.95。

(4) 单个测试结果——全面应用标准测试方法测得的一次数值。

(5) 测试水平——全部参与实验室对一种特定浓度(或含量)测试材料或试样测得的总平均结果。

(6) 一个单元——由一个实验室所得一个水平的诸实验结果。

(7) 分割水平实验——在协作实验时,  $l$  个实验室对水平略有不同的两个试样  $m_A$  和  $m_B$  ( $|m_A - m_B|$  很小)各自对 A 系列和 B 系列的试样进行一次测试的实验。

(8) 非分割水平实验——以两个相同已知样或一份试样作两次测试的协作实验。

## 2. 符号

$d$  ——用以表示  $r$ (或  $R$ )与  $\bar{X}$  之间函数关系的常数。

$\bar{X}$  ——测试结果的总平均值。

$\mu$  ——用以比较的参照值或统一样品的真值。

$l$  ——参与协作实验的实验室数。

$P$  ——统计检验的概率水平。

$P\%$  ——加标回收率。

$q$  ——测试样品的水平数。

$r$  ——以临界差表示的重复性或用于  $s$  或  $\sigma$  的下角标记。

$R$  ——以临界差表示的再现性或用于  $s$  或  $\sigma$  的下角标记。

$s^2$  ——方差的无偏估计。

$y$  ——单个测试结果。

$A$  ——分割水平实验的第一个亚水平。

$B$  ——分割水平实验的第二个亚水平。

$i$  ——特定实验室的标记。

$j$  ——特定水平的标记。

$k$  ——实验室  $i$  在水平  $j$  的特定重复次数的标记。

$L$  —— $s$  或  $\sigma$  的实验室间标记。

$W$  —— $s$  或  $\sigma$  的实验室内标记。

$D$  ——加标量。

## 第四节 国际标准的采用

我国采用国际标准分为等同采用、等效采用和参照采用三个层次。层次的划分是根据我国标准与被采用的国际标准之间技术内容和编写方法的异同决定的。其具体划分原则介绍如下。

### 一、等同采用原则

这一原则是指两者的技术内容完全相同,不作或稍作编辑性修改。

### 二、等效采用原则

这项原则指两者技术内容之间只有小的差异,编写上不完全相同。

### 三、参照采用原则

这项原则指所用方法根据我国实情对被采用的国际标准技术内容作了某些变动,但二者性能和质量水平大体相当,在通过互换等方面与国际标准协调一致。

这三种采用原则的文字表达方式为:本标准等同采用(等效采用、参照采用)国际标准 ISO ××××—××××《该国际标准名称》。

例如:GB 7476—87《水中钙的测定——EDTA 滴定法》采用原则的文字表达方式为:本标准等效采用国际标准 ISO 6059—1987《水质钙的测定 EDTA 滴定法》。

此外,等同采用 ISO 发布的国际标准,在标准文件的封面上要用上下两行双重符号书写。例如,GB 5327—85《表面活性剂名词术语》,在封面的首页上使用双重符号:

GB 5327—85  
ISO 862—1984

为了便于查找和统计采用国际标准的层次,在标准目录和清单中分别用三种图示符号表示;在电报或电传、电子数据处理中,分别用三种缩写代号表示。见表 14-16。

表 14-16 采用国际标准的表达文字及符号

采用层次	图示符号	缩写代号
等同采用	≡	idt 或 IDT
等效采用	=	eqv 或 EQV
参照采用	≈	ref 或 REF

缩写代号 idt 或 IDT、eqv 或 EQV 和 ref 或 REF 分别是英语的 identical, equivalent 和 reference 的缩写。

从 80 年代初期开始,我国采用 ISO 水质监测分析方法的情况见表 14-17。

表 14-17 国家标准采用国际标准情况表

序号	名称	ISO 编号	出版日期(年)	采用层次及其符号	采用年月
1	水质 词汇 (1-7)部分	6107/1-7	1980-89	等效 =	1986
2	空气质量 词汇	4225	1983	等效 =	1986
3	水质 总汞的测定 冷原子吸收分光光度法	5666/1-3	1983-84	等效 =	1987
4	水质 钙的测定 EDTA 滴定法	6058	1984	等效 =	1987
5	水质 钙和镁的测定 EDTA 滴定法	6059	1984	等效 =	1987
6	水质 铵的测定 第一部分:手动光谱法	7150/1	1984	等效 =	1987
7	水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	6595	1982	参照 ≈	1987
8	水质 五日生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )的测定 稀释和接种法	5815	1983	参照 ≈	1987
9	水质 溶解氧的测定 碘量滴定法	5813	1983	等效 =	1987
10	水质 挥发酚的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	6439	1984	参照 ≈	1987
11	水质 亚硝酸盐的测定 分子吸收光谱法	6777	1984	等效 =	1987
12	水质 化学需氧量的测定 重铬酸钾法	6060	1986-89	参照 ≈	1990
13	水质 溶解氧的测定 电化学探针法	5814	1984-90	参照 ≈	1990
14	水质 高锰酸盐指数的测定	8467	1986	参照 ≈	1990
15	水质 凯氏氮的测定 晒矿化法	5663	1984	参照 ≈	1990
16	水质 游离氯和总氯的测定 第一部分:N,N-二乙基-1,4-苯二胺滴定法	7393/1	1985	等效 =	1990

续表

序号	名 称	ISO 编号	出版日期(年)	采用层次及其符号	采用年月
17	水质 游离氯和总氯的测定 第二部分: <i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺分光光度法	7393/2	1985	等效 =	1990
18	水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法	7980	1986	等效 =	1990

编写人:中国环境监测总站 冷文宣

# 第十五章 环境标准物质

## 第一节 环境标准物质及其分类

### 一、标准物质与环境标准及环境计量

#### (一) 标准物质

标准物质(Reference Materials, 缩写为 RMs)和有证标准物质(Certified Reference Materials, 缩写为 CRMs)能使被测定的或已确定的量值(物理、化学、生物或工程技术方面的量值)在不同地区传递。它们广泛用于测量装置的校正和分析方法或实验方法的评价,以达到该系统的长期质量保证。在这里,标准物质是指具有一种或多种足够均匀并已经很好地确定其特性量值的材料或物质,并用来校准测量仪器,评价测量方法或确定材料量值的测量标准。很显然,标准物质可以是纯的或混合的气体,液体或固体。有证标准物质应附有经一定权威机构认证的标准物质证书,其一种或多种特征量值应能溯源于准确体现所表示的特征量值的国际单位制的基本单位,而且每一个标准物质必须在证书中所记载的置信水平的不确定度范围内准确可靠。这就是通常所说的一级标准物质或国家级标准物质。

#### (二) 环境标准

环境标准是环境保护工作标准化管理的依据,属于国家颁布的技术规定。环境标准包括基础标准,环境质量标准,污染物排放标准、环境分析方法标准和环境标准物质。目前除环境标准物质外,其他标准已在我国环境保护工作中强制执行。环境标准物质从 80 年代初开始已逐步为我国广大环境分析工作者及管理者所认识,并广泛应用在环境分析的质量控制、质量保证等工作中。我国的环境标准物质研究工作在 80 年代也得到了飞速发展,有关的技术规范、管理办法也在拟定和完善之中,预计在不久的将来,环境标准物质的制备和使用将会逐渐走向制度化、规范化和标准化。

#### (三) 环境计量

按照我国“环境保护法”(1989 年 12 月 26 日公布)第七条、十四条、十八条、三十五条和三十九条规定,环境监督管理部门利用相应的环境监测仪器,对环境质量、污染物排放和环境污染事故所进行的分析测定均属于环境计量。不言而喻,环境计量是判断环境质量和工业企业是否超标排放、造成环境污染或者环境污染事故,是否应责令其限期治理乃至依法追究刑事责任等法律责任的基本手段。

从计量学上说,环境计量是定量地描述在有关环境法规中规定的有害物质(如重金属、PCB、二氧化硫等)或物理量(如噪声、振动、电磁波等)在不同环境介质中的分布及浓度(或强度)。因此,环境计量包括环境化学计量和环境物理计量两大类。

环境化学计量是指以测定空气、水体、土壤以及人和生物体中的有害物质为中心的化学物质测量系统。目前在我国的有关环境标准和法规中关于水的环境化学计量项目有重金属(如汞、铅、铬、镉等),非金属(如硫、硒、砷等),各种有机农药、悬浮物、色度、嗅、味、pH、溶解氧、五日生化需氧量(BOD<sub>5</sub>)、化学需氧量(COD)、大肠杆菌菌群数、细菌总数等。

既然环境监测属于环境计量,则应当严格按全国计量法实施。我国“计量法”(1985年9月6日公布)第九条规定:对“用于贸易结算、安全防护、医疗卫生、环境监测方面的列入强制检定目录的工作计量器具,实行强制检定。未按照规定申请检定或者检定不合格的,不得使用。”常用于环境水质监测的部分计量器具有天平、射线监测仪、酸度计、测汞仪、火焰光度计、分光光度计(可见分光光度计、紫外分光光度计、红外分光光度计、荧光分光光度计、原子吸收分光光度计)、比色计(滤光光电比色计、荧光光电比色计)、测氰仪、溶解氧测定仪等。为了使上述计量器具能准确地报出测定结果,必须用统一全国量值的基准或副基准,即标准物质进行校正或评价。这就是环境计量与环境标准物质各自存在的价值以及两者之间的关系。

## 二、环境标准物质

自1972年在斯德哥尔摩召开人类环境大会以来,各国普遍重视环境问题,制定了环境保护法和环境标准,使环境污染监测成为监督环境保护法实施的主要手段。为了实现环境监测标准化和环境计量的准确可靠,各国相继开展了对环境标准物质的研制,其目的是使环境监测具有计量学保证。例如:美国国家标准局NBS不仅把环境标准物质列为重点研究项目,而且与美国国家环保局(EPA)合作,制备了若干种生物材料标准物质和几十种标准气体,并为其他国家研制环境标准物质提供了经验。70年代中期,其他工业发达国家如日本、英国、加拿大,以及国际机构如欧洲经济共同体标准局(BCR)、国际原子能机构(IAEA)等也相继研究了各种环境标准物质。就NBS而言,目前用于环境监测的标准物质有200种左右,其中包括水质、空气、汽车尾气、河流底泥、土壤、燃料(煤、汽油等)、动植物组织、粮食、食品、临床化验、有机污染物和放射性等环境标准物质。

80年代,标准物质的发展已进入了在全世界范围内普遍推广使用的阶段。环境标准物质不仅成为环境监测中传递准确度的基准物质,而且也是实验室分析质量控制的物质基础。在世界范围内,目前已有近千种环境标准物质,其中,我国使用量较大的代表性标准物质有NBS的果树叶、小牛肝和标准气体;日本的胡椒树叶、底泥和人头发标准物质;中国的水、气、土、生物和水系沉积物以及大米粉标准物质等。

我国从80年代初开始进行环境标准物质的研究,经过几年的努力现已研制出标准气体、水中痕量元素、大米粉、小麦粉、甘蓝粉、桃树叶、茶叶、土壤、可流底泥、煤飞灰、阴离子洗涤剂等上百种标准物质,见表15-1。

表 15-1 我国已有环境标准物质

样品名称	编号	浓度或范围,毫克/升	研制单位	备注
水质				
水中 Ag		0.1~2	(1)	*
As	GSBZ 50004-88	0.1~0.3	(1)	※
	GBW 08605	0.500 微克/克	(2)	※※
Ba		0.1~2	(1)	*
Be		0.005~0.020	(1)	*
Ca	GSBZ 50020-88(3)	2~10	(1)	
Cd	GSBZ 50009-88(4)	0.01~0.5	(1)	
	GBW 08602	0.100 微克/克	(2)	
Cl	GSBZ 50010-88(2)	0.5~120	(1)	

续表

样品名称	编号	浓度或范围,毫克/升	研制单位	备注
Co		0.05~2	(1)	*
TCr	GSBZ 50009-88(6)	0.1~5	(1)	
Cr(VI)		0.02~5	(1)	*
Cu	GSBZ 50009-88(1)	0.02~5	(1)	
F	GSBZ 50010-88(4)	0.1~10	(1)	
	GBW 08603	1.00 微克/克	(2)	
Fe	GSBZ 50019-90(1)	0.5~2	(1)	
Hg	GSBZ 50016-90	0.005~0.25	(1)	
	GBW 08603	0.0100 微克/克	(2)	
	GBW 08609	1.00	(3)	
K	GSBZ 50020-90(1)	0.5~2	(1)	
Mg	GSBZ 50020-90(4)	0.2~1	(1)	
Mn	GSBZ 50019-90(2)	0.5~2	(1)	
Mo		0.05~2	(1)	*
Na	GSBZ 50020-90(2)	1~2	(1)	
Ni	GSBZ 50009-88(5)	0.1~2	(1)	
Pb	GSBZ 50009-88(2)	0.1~2	(1)	
	GBW 08601	1.00 微克/克	(2)	
Sb		0.5~5	(1)	*
Se		0.01~0.5	(1)	*
V		0.5~10	(1)	*
Zn	GSBZ 50009-88(3)	0.02~5	(1)	
金属混样 (Cu Pb Zn Cd Ni Cr)	GSBZ 50009-88	Cu 0.02~2 Pb 0.05~2 Zn 0.02~5 Cd 0.01~0.5 Ni 0.02~2 Cr 0.02~2	(1)	
	GBW 08607	Cu 1.00 Cd 0.100 Pb 1.00 Cr 0.500 Zn 5.00 Ni 0.500 微克/克	(2)	
	GBW 08608	Cu 50 Cd 10.0 Pb 50 Cr 30 Zn 90 Ni 60 微克/千克	(2)	
Fe Mn Ni	GSBZ 50019-90	Fe 0.5~2 Mn 0.5~2 Ni 0.1~2	(1)	
Ca Mg K Na	GSBZ 50020-90	Ca 5~10 Mg 0.1~1 K 1~2 Na 1~2	(1)	
F Cl SO NO	GSBZ 50010-88	F 0.1~1	(1)	
	GSBZ 50008-88	Cl 1~20 SO 5~20 NO 0.5~2		
F Cl SO	GSBZ 50010-88	F 0.2~5 Cl 0.5~100	(1)	



续表

样品名称	编号	浓度或范围,毫克/升	研制单位	备注
Cl SO NO	GBW 08606	SO 5~100 Cl 22 NO 4.50 SO 38.0	(2)	
NH-N	GSBZ 50005-88	0.5~3	(1)	
NO-N	GSBZ 50006-88	0.05~0.1	(1)	
NO-N	GSBZ 50008-88	0.5~10	(1)	
PO		0.05~10	(1)	*
SO	GSBZ 50010-88(3)	5~150	(1)	
CN(三种)	GBW(E) 080115	0.500 微克/克 100 微克/克 1000 微克/克	(2)	
TCN	GSBZ 50018-90	0.05~1	(1)	
TN		1~8	(1)	*
TP		0.05~1	(1)	*
总硬度	GSBZ 50007-88	5~25(°DH)	(1)	*
无机盐	GBW(E) 080112	k Na Ca Mg Cl SO 总硬度 总碱度	(4)	
BOD	GSBZ 50002-88	50~90	(1)	
COD	GSBZ 50001-88	70~250	(1)	
COD		2~7	(1)	*
LAS	GSBZ 10001-88		(4)	
酚		0.2~30	(1)	*
酚	GSBZ 50010-88	0.01~2	(1)	
硝基苯		0.2~10	(1)	*
苯胺		0.2~10	(1)	*
pH	GSBZ 50017-90	3~10(pH值)	(1)	
海水				
Cu Pb Zn Cd Cr (混样)	GBW(E) 080040	Cu 5.0 Pb 10.0 Cd 1.00 Cr 5.0 Zn 70 微克/升	(6)	
Hg	GBW(E) 080042	1.0 微克/克	(6)	
中国标准海水		34.9~35.1(盐度)	(12)	
中国系列标准		2~40(盐度)		
海水			(27)	
底质				
水系沉积物 (12种)	GBW 07301~07312 (GSD 1~12)	定值 46~47 参考值 5~10	(7)	
水系沉积物 (5种)			(8)	
河底沉积物	GBW 08301	定值 11 参考值 4	(9)	
海底沉积物	GBW 07313	定值 50 参考值 6	(10)	
土壤				
栗钙土	GSBZ 50011-88	定值 34 参考值 23	(1)	
棕壤	GSBZ 50012-88	同上	(1)	
红壤	GSBZ 50013-88	同上	(1)	

续表

样品名称	编号	浓度或范围,毫克/升	研制单位	备注
褐土	GSBZ 50014-88	同上	(1)	
西藏土壤	GBW 08302	定值 33 参考值 10	(9)	
污染土壤	GBW 08303	定值 20 参考值 9	(11)	
土壤(8种)	GBW 07401~07408	定值 64~65 参考值 8~9	(7)	
土壤(4种)		定值 31~32 参考值 9~10	(12)	
气体				
氮中甲烷	GSBN 50001-88	10ppm~50%	(13)	
氮中甲烷	GSBN 50002-88	10ppm~50%	(13)	
氮中二氧化碳	GSBN 50003-88	10ppm~50%	(13)	
氮中二氧化碳	GSBN 50004-88	10ppm~50%	(13)	
氮中氧	GSBN 50005-88	10ppm~50%	(13)	
氮中氧	GSBN 50006-88	10ppm~50%	(13)	
氮中一氧化碳	GSBN 50007-88	10ppm~50%	(13)	
氮中一氧化碳	GSBN 50008-88	10ppm~50%	(13)	
二氧化硫渗透管	GSBN 50010-88	0.1~1 微克/分	(13)	
氮氧化物渗透管	GSBN 50011-88	0.1~1 微克/分	(13)	
硫化氢渗透管	GSBN 50012-88	0.1~1 微克/分	(13)	
氮氧化物	GSBN 50015-89		(28)	
氮中甲烷	GBW 08101~08105	10~1000 微摩尔/摩尔	(2)	
氮中一氧化碳	GBW 08106~08110	10~1000 微摩尔/摩尔	(2)	
氮中二氧化碳	GBW 08111~08115	10~1000 微摩尔/摩尔	(2)	
氮中一氧化氮	GBW 08116	5~2000 微摩尔/摩尔	(2)	
氮中氧	GBW 08117	21%	(2)	
氮中二氧化碳	GBW 08118	1%	(2)	
空气中甲烷	GBW 08119	1~100 微摩尔/摩尔	(2)	
空气中一氧化碳	GBW 08120	5~50 微摩尔/摩尔	(2)	
氮中硫化氢	GBW 08122	100-1300 微摩尔/摩尔	(2)	
二氧化硫渗透管	GBW 08201	0.37~1.4 微克/分(25℃)	(2)	
二氧化氮渗透管	GBW 08202	0.6~2.0 微克/分(25℃)	(2)	
硫化氢渗透管	GBW 08203	0.1~1.0 微克/分(25℃)	(2)	
氮渗透管	GBW 08204	0.1~1.0 微克/分(25℃)	(2)	
氯渗透管	GBW 08205	0.2~2.0 微克/分(25℃)	(2)	
生物				
果树叶	GSBZ 18001-88	定值 8	(14)	
西红柿叶		定值 25 参考值 19	(1)	*
桃 叶	GBW 08501	定值 13 参考值 3	(9)	
茶 叶	GBW 07605	定值 37 参考值 15	(7)	
茶 叶	GBW 08505	定值 23 参考值 8	(9)	
灌木叶	GBW 07602,07603	定值 42~44 参考值 7~11	(7)	
杨树叶	GBW 07604	定值 42	(7)	

续表

样品名称	编号	浓度或范围,毫克/升	研制单位	备注
茶叶		参考值 7 定 值 23	(9)	
牛 肝		参考值 7 定 值 22	(1)	*
猪 肝	GBW 08551	参考值 10 定 值 14	(15)	
牡 蛎		参考值 3 定 值 28	(1)	*
贻 贝	GBW 08571	参考值 10 定 值 17	(9)、(6)	
大米粉	GBW 08502	参考值 4 定 值 12	(11)	
大米粉	GBW 08508	定值 Hg Cu Fe Mn Zn	(16)、(11)	
小麦粉	GBW 08503	定 值 10	(15)	
玉米粉	GBW 08506	参 考 值 4		
	GBW 08507	F 1.91 微克/克	(17)、(2)	
	GBW 08507	F 33.7 微克/克	(17)、(2)	
牛血清	GBW 09131	定 值 8	(18)	
		参 考 值 4		
冻干人尿	GBW 09102	定 值 4	(19)	
		参 考 值 6		
	GBW 09103	定 值 10	(19)	
全 血	GBW 09132	Pb 112 微克/升	(18)	
		Cd 1.05 微克/升		
	GBW 09133	Pb 284 微克/升	(18)	
		Cd 4.22 微克/升		
	GBW 09134	Pb 386 微克/升	(18)	
		Cd 8.84 微克/升		
甘 蓝	GBW 08504	定 值 15	(15)	
		参 考 值 1		
人 发	GBW 07601	定 值 32	(7)	
		参 考 值 7		
	GBW 09101	定 值 17	(20)	
		参 考 值 13		
潞 党 参	GBW 09501	定 值 7	(21)	
		参 考 值 3		
煤				
煤(13种)	GBW 11101~11105、 11107~11113	S、C、H、N	(22)	
焦 炭	GBW 11106		(23)	
灰和尘				
粉煤灰	GSBZ 27001-88		(23)、(25)	
煤飞灰	GBW 08401	定 值 12	(9)	
		参 考 值 2		
煤飞灰中氟	GBW 08402	F 114 微克/克	(17)、(2)	
煤 飞 灰	GSBZ 50023-91	(粒度)		
煤 飞 灰	GSBZ 50024-91	(粒度)		
黄 土 尘	GSBZ 50021-91	(粒度)		
模拟大气尘	GSBZ 50022-91	(粒度)		

续表

样品名称	编号	浓度或范围,毫克/升	研制单位	备注
有机污染物				
挥发性卤代烃		CHCl <sub>3</sub> 291.1 微克/升 CCl <sub>4</sub> 20.7 微克/升 C <sub>2</sub> HCl <sub>3</sub> 200 微克/升 C <sub>2</sub> Cl <sub>4</sub> 81.8 微克/升 CHBr <sub>3</sub> 205.2 微克/升	(1)	*
氯代苯类		氯代苯 1,2-二氯代苯 1,4-二氯代苯 1,2,4-三氯代苯	(1)	*
硝基苯类		硝基苯, <i>o</i> -硝基苯 <i>m</i> -硝基苯, <i>p</i> -硝基苯	(26)、(1)	*
苯并[ <i>a</i> ]芘	GBW 08701	5.75 微克/升	(11)	
	GBW 08702	10 微克/升	(11)	
矿物油		2~40	(1)	*
农药				
敌百虫		99.8%	(2)	
速灭威		99.7%	(2)	
甲胺磷		100.0%	(2)	
甲体六六六	GBW 06401	99.9%	(2)	
乙体六六六	GBW 06402	99.2%	(2)	
丙体六六六	GBW 06403	99.98%	(2)	
丁体六六六	GBW 06404	99.9%	(2)	
<i>p, p'</i> -DDT	GBW 06405	100.0%	(2)	
<i>o, p</i> -DDT	GBW 06406	99.5%	(2)	
<i>p, p'</i> -DDE	GBW 06407	99.9%	(2)	
<i>p, p'</i> -DDD	GBW 06408	99.7%	(2)	

注:※ GSBZ、GSBN 为国家技术监督局发布的国家级标准样品编号。

※※ GBW 为国家技术监督局发布的国家标准物质编号。

\* 标准样品已在全国使用。

研制单位:

- (1) 中国环境监测总站(北京)
- (2) 国家标准物质研究中心(北京)
- (3) 上海测试技术研究所(上海)
- (4) 水利部水质试研中心(北京)
- (5) 安徽省环境保护科学技术研究所(合肥)
- (6) 国家海洋局第二海洋研究所(杭州)
- (7) 地矿部物化探研究所(廊坊)
- (8) 冶金工业部天津地质研究院(天津)
- (9) 中国科学院生态环境研究中心(北京)
- (10) 地矿部海洋地质研究所(青岛)
- (11) 北京市环境监测中心(北京)
- (12) 青岛大学标准海水厂(青岛)
- (13) 北京分析仪器厂(北京)
- (14) 北京农业大学(北京)
- (15) 商业部食品检测科学研究所(北京)
- (16) 北京市粮油食品检验所(北京)

- (17) 中国预防医学科学院环境卫生与卫生工程研究所(北京)
- (18) 中国预防医学科学院环境卫生监测所(北京)
- (19) 北京医科大学公共卫生学院(北京)
- (20) 中国科学院上海原子核研究所(上海)
- (21) 南开大学(天津)
- (22) 煤炭科学研究院煤化所(北京)
- (23) 山东冶金设计研究院(济南)
- (24) 西安热工研究所(西安)
- (25) 清华大学核能所(北京)
- (26) 中国环境科学研究院测试所(北京)
- (27) 国家海洋局海洋技术研究所(天津)
- (28) 北京市环境保护科学技术研究所

现在在世界范围内环境标准物质如此受到重视,发展很快,主要有以下各种原因。

(一)由于环境污染日趋严重,各国都制定了环境保护法、环境标准和各种有害物质的排放标准等法规,所以环境监测便成了检查或监督各种环境法规实施的主要手段。另一方面,各国政府普遍采用了“谁污染谁治理”的原则,因而当对污染者及排污单位处以罚款或处理环境纠纷时,需要有一种以公正而准确的标准物质作为基准的测量系统提供准确的数据,作为法律依据。

(二)环境样品具有种类繁多、组成成分复杂、各种成分的浓度水平相差很大等特点,而且其成分和浓度都随时间、地点和空间不同而发生变化。所以,合理地使用标准物质就可以排除由于基体效应等造成的干扰,保证环境监测在不同的时间、空间上准确一致。

(三)空气、水质、食品等对环境的污染往往不局限于一个国家,而超越国境扩大到邻国和其他国家。因此,需要建立一种以标准物质为基础的国际环境监测标准化体系。

### 三、国外有关水质的环境标准物质

各国环境保护法中规定,环境水质监测的对象包括各种水体的水质及其中的生物、底泥等。现将各国研制用于水环境监测的标准物质归纳于表 15-2 至表 15-4。

表 15-2 国外环境水质标准物质

编 号	名 称	研 制 单 位	备 注	编 号	名 称	研 制 单 位	备 注
CASS-1	海水	NRCC	标准值 11	P 系列		OSI	电导率
CASS-2	海水	NRCC	标准值 11	10L 系列		OSI	电导率
CRM-398	淡水	BCR		30L 系列		OSI	电导率
CRM-399	淡水	BCR		RM8409	模拟雨水	NIST	两个浓度水平,标准值 13
CSK-NO <sub>2</sub>		SAGAMI	NO <sub>2</sub> <sup>-</sup>	SLRS-1	河水	NRCC	标准值 21
CSK-NO <sub>3</sub>		SAGAMI	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SLRS-2	河水	NRCC	标准值 21
CSK-PO <sub>4</sub>		SAGAMI	PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	SLEW-1	河口水	NRCC	标准值 10
CSK-SiO <sub>4</sub>		SAGAMI	SiO <sub>4</sub>	SRWS	合成淡水	USGS	多种元素
GPSI		OSI	电导率	SRM 16416	水中汞	NIST	Hg1.52 微克/毫克
NASS-1	海水	NRCC	标准值 11	SRM 16426	水中汞	NIST	
NASS-2	海水	NRCC	标准值 13	SRM 16436	合成水样	NIST	标准值 18 参考值 2
NASS-3	海水	NRCC	标准值 13	SRM 2692	模拟雨水	NIST	两个浓度水平,标准值 10
ORMS-1	河水中汞	NRCC		SW-N-2	天然海水	IAEA	5 种放射性核素

续表

编号	名称	研制单位	备注	编号	名称	研制单位	备注
W-4	合成淡水	IAEA	标准值 17		英国标准海水	英国海洋研究所	
W-5	合成淡水	IAEA	RM		日本标准海水	日本学术会议标准	
V-SMOW	海水	IAEA				海水小委员会	
	丹麦标准海水	丹麦海洋研究所					

表 15-3 国外环境底质标准物质

编号	名称	研制单位	备注	编号	名称	研制单位	备注
BCR 277	海底泥	BCR	标准值 10, 参考值 23	S-20	底泥	MINTEK	
BCR 280	湖底泥	BCR	标准值 10, 参考值 26	SD-A-1		IAEA	同位素
BCR 320	河底泥	BCR	标准值 10, 参考值 25	SD-B-1	底质	IAEA	
BCR 392	污泥	BCR	PAH	SD-B-2	底质	IAEA	
BCSS-1	海底泥	NRCC	标准值 27	SD-B-3	底质	IAEA	
BEST-1	海洋底泥	NRCC	Hg $0.092 \pm 0.009$ 毫克/千克	SD-M-1/OC		IAEA	有机物
CS-1	海底泥	NWRI	PCB $1.15 \pm 0.60$ 微克/千克	SD-N-1/1	海洋底泥	IAEA	6 种放射性核素
EC-1	底泥	NWRI	PCB, PAH	SD-N-1/2	海洋底泥	IAEA	标准值 7 种放射性核素和 27 种元素, 参考值 26
EC-2	底泥	NWRI	PCB, PAH, Chlorob	SD-N-2	海洋底泥	IAEA	$^{40}\text{K}$ , $^{137}\text{Cs}$ , $^{232}\text{Th}$ , $^{239+241}\text{Pu}$
EC-3	底泥	NWRI	PCB, PAH, Chlorob	SDO-2	沉积物	IGI	标准值 26
EC-4	底泥	NWRI	PCB, PAH	SDO-3	沉积物	IGI	标准值 26
EC-5	底泥	NWRI	PCB, PAH	SES-1		NRCC	PAH
EC-6	底泥	NWRI	PCB, PAH	SGH-1	沉积物	IGI	标准值 37
EC-7	底泥	NWRI	PCB, PAH	SGH-3	沉积物	IGI	标准值 37
GXR-3	底泥	USGS-AES	多种元素	SGH-5	沉积物	IGI	标准值 37
HR-1	底质	NWRI		SGHM-1	沉积物	IGI	标准值 31
HS-1	海底泥	NRCC	PCB, 标准值 11	SGHM-2	沉积物	IGI	标准值 31
HS-2	海底泥	NRCC	PCB, 标准值 11	SGHM-3	沉积物	IGI	标准值 31
HS-3	海底泥	NRCC	PAH	SGHM-4	沉积物	IGI	标准值 31
HS-4	海底泥	NRCC	PAH	SL-1	湖底泥	IAEA	标准值 28, 参考值 36
HS-5	海底泥	NRCC	PAH	SL-2		IAEA	$\text{K-40}$ , $\text{Cs-137}$
HS-6	海底泥	NRCC	PAH	SL-3	底质	IAEA	标准值 9
IAEA 313	河流沉积物	IAEA		SRM 1645	河流底泥	NIST	多种微量元素
IAEA 314	河流沉积物	IAEA		SRM 1646	港湾底泥	NIST	标准值 15, 参考值 19
JLK-1	底泥	GSJ		SRM 1939	海底泥	NIST	有机污染物
LKSD-1	湖底泥	CCRMP	附有 65 个元素值	SRM 1940	海底泥	NIST	有机污染物
LKSD-2	湖底泥	CCRMP	附有 65 个元素值	SRM 1941	海底泥	NIST	有机污染物
LKSD-3	湖底泥	CCRMP	附有 65 个元素值	SRM 2704	河底泥	NIST	标准值 25, 参考值 17
LKSD-4	湖底泥	CCRMP	附有 65 个元素值	STSD-1	河底泥	CCRMP	附有 65 个元素值
MAG-1	底泥	USGS-AES		STSD-2	河底泥	CCRMP	附有 65 个元素值
MESS-1	海底泥	NRCC	标准值 27	STSD-3	河底泥	CCRMP	附有 65 个元素值
NIES-2	池塘底泥	NIES	标准值 13, 参考值 12	STSD-4	河底泥	CCRMP	附有 65 个元素值
PACS-1	海底泥	NRCC	标准值 28	SUD-1	底质	NWRI	
RS-3	底质	FGS		TH-1	底质	NWRI	
S-14	底泥	MINTEK					
S-19	底泥	MINTEK					

续表

编号	名称	研制单位	备注	编号	名称	研制单位	备注
WQB-1	底质	NWRI	多种微量元素	WQB-3	底质	NWRI	
WQB-2	底质	NWRI		污泥	US EPA		

表 15-4 国外水生生物标准物质

编号	名称	研制单位	备注	编号	名称	研制单位	备注
AG-B-1	海藻	IAEA	标准值 6	MA-B-3/RN	鱼	IAEA	同位素
CRM-060	水生植物	BCR		MA-B-3/TM	鱼	IAEA	标准值 17
CRM-061	水生植物	BCR		MA-M-2/OC	贻贝	IAEA	有机物
CRM-278	贻贝	BCR		MUS-1	贻贝	NRCC	
CRM-279	海白菜	BCR		RM 50	金枪鱼	NIST	
DOLT-1	狗鱼肝	NRCC		SRM 1566a	牡蛎	NIST	
DORM-1	狗鱼肉	NRCC		SRM 1578	金枪鱼	NIST	
IAEA-307	海藻	IAEA		放射性核素,标准值 9	SRM 1974	贻贝	NIST
IAEA-308	海藻	IAEA		放射性核素,标准值 10	SP-M-1	海藻	IAEA
LUTS-1	龙虾肝胰腺	NRCC		TORT-1	龙虾	NRCC	
NIES-3	小球藻	NIES		贻贝	KFAJ		
NIES-6	贻贝	NIES		海藻	KFAJ		
NIES-9	海藻	NIES		鲤鱼	KFAJ		
NIES-11	鱼肉	NIES		鱼粉	ICES		
MA-A-1/OC		IAEA		鱼肉	ICES	Pb	
MA-A-2/TM	鱼肉粉	IAEA	微量元素,标准值 14	鳕鱼肉	ICES	4种	
MA-A-2/OC	鱼肉	IAEA		蟹肉	ICES		
MA-B-1	蛤	IAEA		龙虾肝胰腺	ICES	Pb	
MA-B-3	鱼肉	IAEA		贻贝	GESB	两种	
MA-B-3/OC	鱼	IAEA	有机物,标准值 14	海藻	GESB	两种	

表 15-2 至表 15-4 中研制单位注:

- BCR 欧共体标准局
- CCRMP 加拿大矿产能源研究中心
- FGS 芬兰地质局
- GESB 德国物理化学应用研究所
- GSJ 日本地质局服务部
- IAEA 国际原子能机构
- ICES 苏格兰海产实验室农业渔业部
- IGI 苏联科学院地质地化研究所
- KFAJ 德国核研究中心应用化学研究所
- MINIEK 南非矿产技术委员会
- NIES 日本国立环境研究所
- NIST 美国国家标准与技术研究院
- NRCC 加拿大国家研究委员会
- NWRI 加拿大水质研究中心
- OSI 英国国际海洋科学局
- SAGAMI 日本 SAGAMI 化学研究中心
- USGS 美国地质局
- USGS-AES 美国地质局服务部

## 四、标准物质的分类

### (一)习惯分类法

我国标准物质的基本分类法属于习惯分类法。“标准物质管理办法”(1987年7月10日国家计量局发布)中规定,我国标准物质主要包括:

1. 化学成分分析标准物质,如钢铁、有色金属及金属、建材、核材料、高分子材料、化工产品、地质矿产、环境化学物质、临床化学物质及药品、食品、煤炭石油等;
2. 物理特性与物理化学特性测量标准物质;
3. 工程技术特性测量标准物质。

### (二)国际常用分类法

#### 1. 国际纯粹和应用化学联合会(IUPAC)分类法

- (1) 原子量标准的参比物质(Reference of Atomic Weight Standard)。
- (2) 基准标准物质(Ultimate Standard)。
- (3) 一级标准物质(Primary Standard)。
- (4) 工作标准物质(Working Standard)。
- (5) 二级标准物质(Secondary Standard)。
- (6) 标准参考物质(Standard Reference Materials)。

#### 2. 按审批者权限水平的分类法

(1) 国际标准物质 由各国专家共同审定并在国际上通用的标准物质,如国际单位制系统的千克(kg)原器等。

(2) 国家一级标准物质 由各国政府中的权威机构审定的标准物质。例如,美国国家标准局(NBS)的标准物质(SRM),英国的BAS标准物质,西德的BAM标准物质等。

(3) 地方标准物质 由某一地区、某一学会或某一科学团体制定的标准物质。如美国材料与实验协会(ASTM)标准物质或英国的JM(Johnson, Matthey Company and Co. Ltd. England)标准物质等。

#### 3. 我国标准物质的等级

鉴于上述国际分类法的惯例,我国的标准物质等级按照以国际制单位传递下来的准确度等级分为两级,即国家一级标准物质和二级标准物质(部颁标准物质)。

(1) 国家一级标准物质(Primary Reference Materials) 系指用绝对测量法或其他准确可靠的方法确定物质特征量值,准确度达到国内最高水平并相当于国际水平,经中国计量测试学会标准物质专业委员会技术审查和国家计量局批准颁布的,附有证书的标准物质。

(2) 二级标准物质(Secondary Reference Materials) 系指各工业部门或科研单位为满足本部门及有关使用单位的需要研制的工作标准物质。它的特征量值通过与一级标准物质直接比对或用其他准确可靠的分析方法测试获得,并经主管部门审查批准,报国家技术监督局注册。其中性能良好,准确度高,具备批量制备条件的二级标准物质,经国家技术监督局审批后亦可上升为一级标准物质。

划分标准物质等级的关键在于定值的准确度水平。因此,对一级标准物质和二级标准物质的定值的准确度要求有所不同。一般说来,一级标准物质应具有0.3~1%的准确度,而二级标准物质则应具有1~3%的准确度。但环境标准物质因基体复杂,待测组分含量低,所以其准确



度要求并不完全相同。

## 第二节 环境水质监测用标准物质的制备技术

环境水质监测分析涉及的环境样品包括地面水、地下水、饮用水、废水、海水、底质、污泥、水生生物等。分析类型涉及无机成分分析、有机成分分析、一般物理性质测量和放射性分析。目前在监测与研究的环境分析中常用的标准物质有：采集实际样品加工的标准物质如底泥；模拟实际样品研制的标准物质如标准合成水样；纯品或标准溶液类型的标准物质等。由于本书篇幅所限，在此仅介绍标准水样和有机标准物质的研制。

### 一、标准水样的制备技术

在环境水质监测中常用的标准物质有以水为溶剂的，如水体中的无机或有机组分。针对这种需要研制成的标准物质，通常称之为标准水样。

环境标准水样在环境水质分析、工业用水及废水分析、公共卫生以及其他化学分析中得到广泛应用，其中尤以重金属标准水样使用最多。因此，在这里以重金属标准水样为例，介绍其制备方法。

从理论上说，理想的重金属标准水样应直接从各种环境水体中采集。水样当其稳定性和均匀性符合要求时，可对其中的各种组分进行测定，确定标准值并作为标准水样使用。但环境水体的组成十分复杂，又很不稳定，而且用现在的测定技术对环境水体中的所有组分进行准确定量尚有很大困难。因此，通常均由人工配制标准水样。

#### (一) 制备标准水样的一般程序

制备重金属标准水样的一般程序归纳如下：

1. 根据实际环境监测的需要，选定适用的环境水体；
2. 调查并分析被选定的环境水体中各种金属元素组成和浓度，并以此确定待制备的标准水样中金属元素组成及浓度水平；
3. 对模拟水样进行稳定性实验，其目的是在特定保存条件下，观察模拟水样中各种组分的稳定状况，以确定适宜的组成元素、浓度水平和保存条件；
4. 根据稳定性实验结果，配制含有某种基体和一定组分的大量水样并混合均匀，然后分装。进行稳定性实验时，首先要确定保存条件（包括温度、容器、溶液的 pH、稳定剂、灭菌、避光等）。然后对待测组分的含量进行定期测定。在保存过程中，如发生吸附、沉淀、溶出、凝聚、微生物繁殖、蒸发、浓缩等现象，则说明模拟水样的稳定性差，必须改变保存条件或适当调整模拟水样的组成；
5. 根据上述实验，确定出标准水样的制备方案并制备足够量的标准水样；
6. 对标准水样中的金属元素浓度进行测定，确定标准值。

表 15-5 为美国 NBS 在制备金属标准水样 SBM-1643 时，对天然水体进行调查的结果以及 SBM-1643 的元素组成与浓度水平。如果把自然界的河流清水视为处于稳定的动态平衡状态，那么，这种水的组成及其比例是经过自然界的长期运动过程而建立起来的，是一种较稳定的体系。这就是人们模拟天然水体的组成配制金属标准水样的基本思想。从表 15-5 中可知，除金、汞、铍、钼和硒之外，其他 19 种元素的浓度水平与天然水中的浓度基本相似。如果把上述金属元素标准水样的制备程序归纳起来，可用如图 15-1 的方框图表示。

表 15-5 模拟天然水制备的 SRM 1643

元 素	浓度, 纳克/克		元 素	浓度, 纳克/克	
	天然水	SRM-1643		天然水	SRM-1643
Au	—	10	Ba	40	40
Hg	—	1.1	Be	0.12	20
Ag	2.3	3.5	Cd	9	8
Al	76	80	Co	15	20
As	70	75	Cr	11	16
Cu	13	15	V	39	50
Fe	52	75	Zn	60	65
Mo	53	105	Se	—	12
Mn	29	30	Na	19 微克/克	10 微克/克
Ni	13	50	K	2 微克/克	2 微克/克
Pb	21	25	Ca	27 微克/克	27 微克/克
Sr	215	190	Mg	7 微克/克	7 微克/克

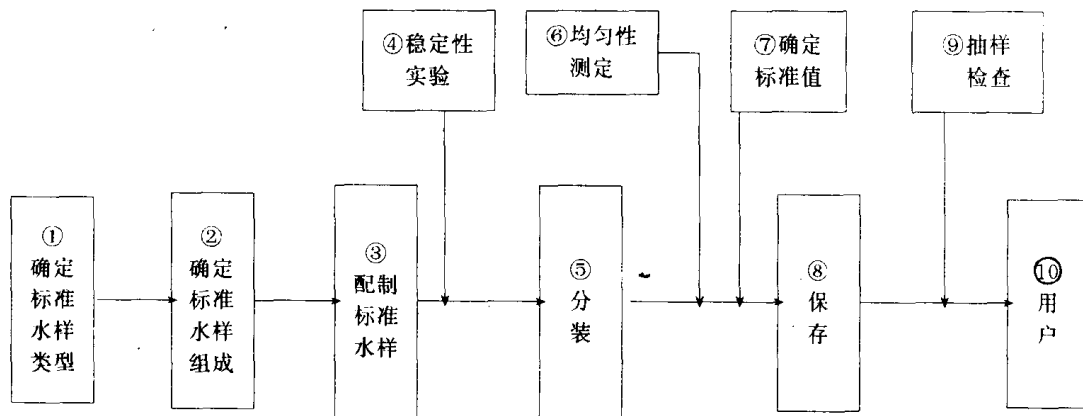


图 15-1 金属元素标准水样的制备程序

## (二) 制备标准水样的基本要求

环境样品中各种环境污染物浓度一般都在微克/升或纳克/升级水平,除污染物以外的大量其他物质则称为基体。然而,目前在环境监测中所用的分析测定方法绝大多数为相对分析法。由于单一组分的标准溶液与实际样品之间的基体差异很大,因而以标准溶液作为“标准”来测定实际样品时,便会产生很大误差。这种由基体差异给测定结果带来的影响称为基体效应。

环境样品具有种类繁多,形态多样(有固体、液体和气体等),样品的基体组成极其复杂,而且样品的种类、来源、采样地点和采样时间不同,其组成也大不相同等特点,对测量系统易于产生大的影响。为避免基体效应,需要用组成和性质与待测样品相似,而其主要组分含量已知的物质作为环境标准物质。

鉴于这种情况,我国国家技术监督局对国家一级标准物质应具备的基本条件作了如下规定:

- 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;

- 定值的准确度应具有国内最高水平；
- 应具有国家统一编号的标准物质证书；
- 稳定时间应在一年以上；
- 应保证其均匀度在定值的精度范围内；
- 应具有规定的合格包装形式；
- 按规定的条件可以再制备。

因此,在制备标准水样时,对水、试剂、基体和稳定剂等的级别和纯度,称量时使用的天平的精密度,保存容器的性能,测定方法的准确度和精密度以及操作环境等均有一定的要求。

1. 水

通常,在配制各种标准水样时使用得最多的溶剂为水,因而水的纯度在整个制备过程中占有十分重要的地位。

在配制痕量元素标准水样时,组成元素浓度越低,则水的纯度显得越重要。所以,必须使用符合一定要求的超纯水,如符合 ACS(美国化学学会)规定的水质纯度标准(见表 15-6)或 ASTM 规定的水纯度标准(见表 15-7)。这种高纯水可用表 15-8 中所列的 B、C、D、E 等方法制得。蒸馏水通过一组包括预过滤、活性炭、阴阳离子混合床离子交换树脂和微孔滤膜(0.2~0.4 微米)的四联式循环精制装置,亦可获得高纯水。其中预过滤和离子交换树脂能去除水中各种离子、有机物、颗粒物和微生物,而活性炭则能去除有机物和氯离子。使用 0.2~0.4 微米孔径滤膜,其目的在于去除细菌。表 15-8 为用各种方法制得的纯水水质,表 15-9 为各种纯水的电阻率。

表 15-6 ACS 的水质纯度标准

电导率(25 C)	≤2 微西/厘米	重金属(按 Pb 计)	≤0.01ppm
硅酸盐(按 SiO <sub>2</sub> 计)	≤0.01ppm	KMnO <sub>4</sub> 呈色保持时间,分	>60

表 15-7 ASTM 的水质纯度标准

指标 \ 级别	I	II	III	IV
可溶性物质,毫克/升	<0.1	<0.1	<0.1	<2.0
电导率(25 C),微西/厘米	<0.06	<1.0	<1.0	<5.0
电阻率(25 C),兆欧·厘米	>16.66	>1.0	>1.0	>0.20
pH(25 C)	6.8~7.2	6.6~7.2	6.5~7.5	5.0~8.0
KMnO <sub>4</sub> 呈色保持时间,分(最小)	>60	>60	>10	>10

表 15-8 各种纯水中的杂质含量(单位:ppb)

水的精制方法 元素	A	B	C	D	E	F
	用金属制的二次蒸馏水器蒸馏	用石英蒸馏器对蒸馏水进行二次蒸馏	用石英制的亚沸型蒸馏器对蒸馏水进行蒸馏	自来水通过混合式离子交换柱	蒸馏水通过混合式离子交换柱	电渗析水依次通过活性炭、混合式离子交换柱、滤膜
Ag	1	—	0.002	—	—	0.01
Al	10	0.5	—	—	0.1	0.1
B	0.01	—	—	—	—	3

续表

水的精制方法 元素	A	B	C	D	E	F
	用金属制的二次蒸馏水器蒸馏	用石英蒸馏器对蒸馏水进行二次蒸馏	用石英制的亚沸型蒸馏器对蒸馏水进行蒸馏	自来水通过混合式离子交换柱	蒸馏水通过混合式离子交换柱	电渗析水依次通过活性炭、混合式离子交换柱、滤膜
Be			0.01	<0.006		
Ca	50	0.07	0.08	0.2	0.03	1
Cd			0.005			<0.1
Co				<0.002		<0.1
Cr	—	—	0.02	0.02	—	0.1
Cu	50	—	0.01		—	0.2
Fe	0.1	—	0.05	0.02	—	0.2
K			0.09			
Mg	8	0.05	0.09	<0.02	0.01	0.5
Mn	0.01	—		<0.02	—	0.05
Mo				<0.02		<0.1
Na	1		0.06			1
Ni	1	—	0.02	0.002	—	<0.1
Pb	50	—	0.008	0.02	—	0.1
Si	50	5			1	0.5
Sn	5	—	0.02		—	<0.1
Sr			0.002	<0.06		
Te			0.004			
Ti	×	—			—	<0.1
Tl			0.01			
Zn	10	—	0.04	0.06	—	<0.1

注：表中“×”表示未作定量；“—”表示未检出。

表 15-9 不同方法制造的纯水电阻率

精制方法	电阻率,兆欧·厘米	精制方法	电阻率 兆欧·厘米
用金属蒸馏器蒸馏	0.07~0.35	用石英蒸馏器蒸馏 28 次	16
用硼硅玻璃蒸馏器蒸馏 1 次	0.35	通过混合式离子交换柱	12.5
用硼硅玻璃蒸馏器蒸馏 3 次	0.7	依次通过活性炭、混合式离子交换柱、微孔滤膜	15~18
用石英蒸馏器蒸馏 3 次	1.5	理论纯水	18.3

### 2. 试剂

配制标准水样时应使用纯度高,化学组成清楚[其中包括组成元素的同位素相对丰度(Relative Isotope Abundance)],恒定且质地均匀的试剂。试剂在空气中应稳定并能精制,容易进行干燥处理,便于准确称量,在溶液状态下稳定并具有良好的水溶性。同时还要注意溶解金属或盐类所用酸的纯度和杂质含量,如纯度达不到要求或杂质含量过高,则应精制。

### 3. 贮存容器

一般装贮标准水样的容器有塑料瓶(聚乙烯或聚氯乙烯)和硼硅玻璃瓶两种。由于玻璃具有吸附溶质(见表 15-10)、容易破损等缺点,所以近来常用塑料瓶做容器。但塑料瓶也具有吸

附性(见图 15-2)和透气性,而且塑料本身的物质如增塑剂等也能被溶出。另外,最好使用有色的贮存容器,在遮光性实验中,对波长 290~450 纳米光的透过率不应超过 15%,以防止光对标准水样产生不利影响。总之,无论采用哪一种容器,都应当满足密封性好、容器内表面的吸附和溶出少,遮光性能好等要求。对于某些标准水样,还应考虑所用容器的内表面积与容积的比值这一重要因素,以降低吸附损失。

表 15-10 容器壁对金属离子的吸附<sup>①</sup>

金属离子	浓度,ppb	pH	硼硅玻璃	聚乙烯	聚丙烯	备注
银	0.5	2	○	○	×	
		4.5	△	△	×	
	1	2	×	×	—	
			△	△	—	室温、暗处
			○	○ <sup>②</sup>	—	冷冻、暗处
铅	10	2	○	△	△	
		4	△	△	△	
		6	×	×	×	
镉	1	2	○	○	—	
		6	△	○	—	

①: A. W. Struempfer: Anal. Chem., 45, 2251(1973).

○: 有微量吸附, 24 天内稳定;

△: 有 15~60% 的吸附;

×: 完全被吸附。

②: 第 8 天之后开始出现吸附。

对选用的容器进行不同的处理,对标准水样使用不同的保存条件,都将影响标准水样的稳定性。图 15-3 和图 15-4 中显示了甲基汞(水)溶液在经酸处理和不经酸处理的玻璃瓶和聚四氟乙烯瓶中于不同条件下的保存效果。

在相同处理和保存条件下,不同浓度水平的溶质也有不同的变化规律,见图 15-3 与图 15-5,它们显示出不同浓度水平的变化情况。

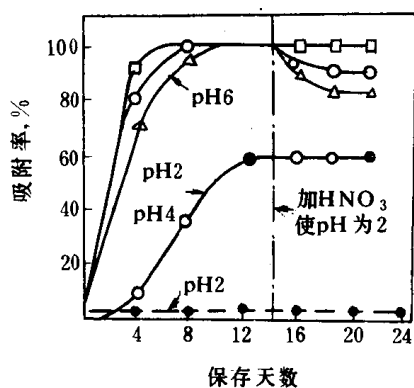


图 15-2 容器对 10 纳克/毫升 Pb(硝酸铅)溶液的吸附效果

□: pH6, 硼硅玻璃容器。△: pH6, 聚乙烯容器。

○: pH2, 聚乙烯、聚丙烯容器。●: pH2, 硼硅玻璃容器。

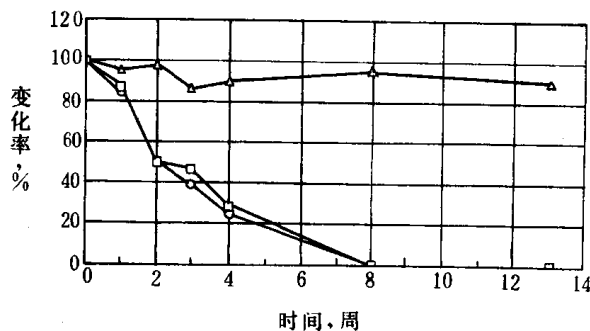


图 15-3 10 微克/升甲基汞溶液在未经酸处理的玻璃容器中的稳定性

自: Patrick Lansens, Anal. chim. Acta, 229, 1990, 281~285

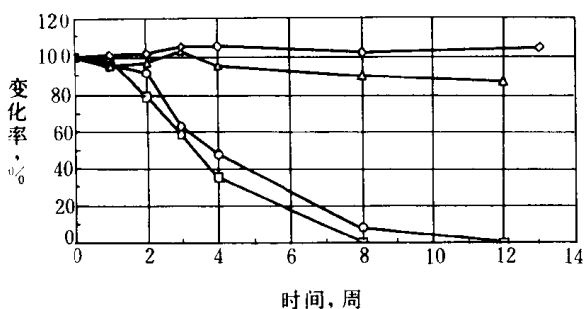


图 15-4 10 微克/升甲基汞溶液在经硝酸处理的容器中的稳定性

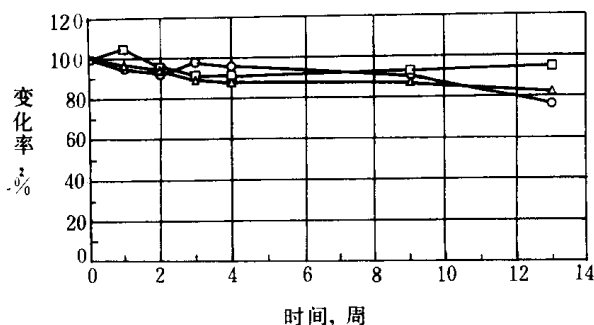


图 15-5 100 纳克/升甲基汞溶液在未经酸处理的玻璃容器中的稳定性

图 15-3、4、5 中:

- : 玻璃容器, 室温保存于实验台上。
- : 玻璃容器, 阴暗处(室温)保存。
- △: 玻璃容器, 冰箱中(5°C)保存。
- ◇: 聚四氟乙烯容器, 阴暗处(室温)保存。

引自: Patrick Lansens, Anal chim Acta, 229, 1990, 281~285

#### 4. pH 值

利用放射性同位素进行的实验证明, 溶液的 pH 值对标准水样的稳定性影响很大。如果加酸使溶液呈酸性, 则标准水样的稳定性大大改善。加酸不仅能防止金属离子的水解, 且能使容器表面吸附大量的氢离子, 因而减少金属离子在容器表面上的吸附, 并抑制微生物的繁殖和代谢。但对特定的标准水样, 必须通过稳定性实验确定 pH 与标准水样的稳定性之间的关系, 以选择最适宜的 pH 值。金属离子混合液的 pH 值与稳定性之间的关系见表 15-11。绝大多数金属离子在 pH1~2 之间是稳定的, 随着 pH 值的升高, 溶液中各组分的稳定性急剧下降。因此, 常将金属元素标准水样的 pH 值控制在 1~2。

#### 5. 稳定剂

某些元素或化合物, 如汞, 在一般条件下保存极不稳定, 在低浓度下于 1~2 天内其浓度即可下降到初始值的 20~30%。因此, 必须选择适宜的稳定剂, 以防止其浓度值的变化。

到目前为止, 已有很多人对汞溶液的稳定性进行了研究, 认为能使汞溶液稳定的关键是防止汞被还原。使汞溶液稳定的方法有:

- (1) 加入具有氧化能力的强酸和氧化剂, 抑制汞被还原;
- (2) 加入具有 -SH 基团的物质(如半胱氨酸), 利用 Hg 与 S 的亲合力固定汞;
- (3) 加入氯金酸(HAuCl<sub>4</sub>), 使 Au 与 Hg 形成金汞齐, 以防止 Hg 逸失;
- (4) 加入 NaCl, 利用 NaCl 的络合效应防止 Hg 的逸失。

表 15-11 金属离子混合溶液的 pH 值与稳定性的关系

混合溶液	金属离子	加入量 微克/毫升	混合溶液不同 pH 值时的检出量, 微克/毫升							
			1.5	3.5	5.0	6.5	8.0	9.5	11.0	12.0
A	Al	10.0	10.0	10.0	5.7	1.2	0.7	5.0	7.5	9.5
	Mo	10.0	10.0	6.7	3.5	4.0	5.0	9.3	10.0	10.0
	Pb	10.0	10.0	5.5	0.2	ND	ND	ND	ND	ND

续表

混合溶液	金属离子	加入量 微克/毫升	混合溶液不同 pH 值时的检出量,微克/毫升								
			1.5	3.5	5.0	6.5	8.0	9.5	11.0	12.0	
A	Sr	10.0	10.0	10.0	10.0	9.6	9.2	8.5	5.5	4.7	
	V	10.0	10.0	4.5	0.7	0.7	0.7	2.5	7.0	8.5	
	Ti	10.0	10.0	0.5	0.2	ND	ND	ND	ND	ND	
	Co	5.0	5.0	5.0	5.0	4.3	3.7	0.5	0.2	0.2	
	Cr	5.0	5.0	4.6	3.1	3.1	3.2	3.3	3.5	3.5	
	Cu	5.0	5.0	4.7	4.2	2.7	0.5	0.2	0.2	0.1	
	Fe	5.0	5.0	3.3	0.5	0.5	0.3	0.3	0.2	0.2	
	Mn	5.0	5.0	5.0	5.0	4.3	2.2	0.5	0.2	0.1	
	Ni	5.0	5.0	5.0	5.0	3.7	2.9	0.4	0.2	0.1	
	Ca	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.6	0.5	0.3	
	Mg	2.0	2.0	2.0	2.0	1.9	1.8	1.4	0.2	<0.05	
	Zn	2.0	2.0	2.0	2.0	1.2	0.1	ND	ND	ND	
混合溶液	金属离子	加入量 微克/毫升	混合溶液不同 pH 值时的检出量,微克/毫升								
			1.5	3.5	5.0	6.5	8.0	9.5	11.0	12.0	
B	Al	1.0	1.0	1.0	0.1	0.1	0.1	0.5	0.8	1.0	
	Mo	1.0	1.0	0.55	0.50	0.55	0.65	1.0	1.0	1.0	
	Pb	1.0	1.0	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	V	1.0	1.0	0.95	ND	ND	ND	ND	0.75	0.90	
	Ti	1.0	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Co	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	0.85	0.05	ND	ND	
	Cr	1.0	1.0	1.0	0.25	0.15	0.15	0.20	0.20	0.20	
	Cu	1.0	1.0	1.0	0.95	0.45	0.15	ND	ND	ND	
	Fe	1.0	1.0	1.0	ND	ND	ND	ND	ND	ND	
	Mn	1.0	1.0	1.0	1.0	0.90	0.75	0.05	ND	ND	
	Ni	1.0	1.0	1.0	1.0	0.90	0.75	0.05	ND	ND	
	Ca	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.45	0.35	0.35	
	Mg	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.45	0.05	0.02	
	Zn	0.50	0.50	0.50	0.50	0.45	0.25	ND	ND	0.25	
	Sr	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.50	0.45	0.40	0.35	
混合溶液	金属离子	加入量 微克/毫升	混合溶液不同 pH 值时的检出量,微克/毫升								
			1.5	2.0	3.0	4.0	5.0	6.5	8.0	10.0	11.0
C	Cd	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.90	0.05	0.05	0.05
	Li	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Au	10.0	10.0	10.0	10.0	6.9	4.3	2.9	5.8	6.5	6.3
	Ba	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.7	6.2	2.7	1.3
	Bi	10.0	10.0	1.9	0.8	0.5	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3
	In <sup>②</sup>	10.0	10.0	10.0	10.0	3.3	0.4	0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Pd	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	9.1	6.8	6.3	5.9
	Pt <sup>①</sup>	10.0	10.0	8.5	7.4	7.4	7.0	7.2	5.0	4.3	3.8
	Rh <sup>②</sup>	10.0	10.0	8.3	6.6	6.2	4.7	3.6	0.9	<0.2	<0.2
	Ru <sup>②</sup>	10.0	10.0	5.0	2.0	0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2	<0.2
	Sb	10.0	10.0	5.0	4.3	5.0	6.7	8.0	8.3	9.7	9.4
	Sn <sup>①</sup>	10.0	10.0	1.1	0.9	0.9	1.1	0.9	1.7	1.5	5.5
	Tl	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	4.4	2.5	0.6	<0.3	<0.3

续表

混合溶液	金属离子	加入量 微克/毫升	混合溶液不同 pH 值时的检出量, 微克/毫升									
			1.0	1.5	2.0	3.0	4.0	6.5	8.0	9.0	11.0	
D	Cd <sup>②</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.06	0.04	0.06
	Li <sup>①</sup>	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
	Au <sup>②</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	0.95	0.95	0.7	0.3	0.3	0.3	0.3
	Ba <sup>③</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Bi <sup>①</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	0.45	0.45	0.45	0.3	0.2	0.2	0.25
	In <sup>①</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.6	0.25	0.2	0.2	0.2	0.25
	Pd <sup>②</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.9	0.85	0.7	0.7	0.7	0.7
	Pt <sup>①</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0
	Rh <sup>②</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.85	0.80	0.60	0.2	0.2	0.1
	Ru <sup>①</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	0.3	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1
	Sb <sup>①</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	0.75	0.75	0.7	1.0	1.0	1.0	1.0
	Sn <sup>③</sup>	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
	Ti <sup>①</sup>	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	1.0	0.75	0.6	0.4

注: 溶液的 pH 值为配制的混合溶液经 24 小时后的测定值。

ND: 未检出。

①用 10 倍量程测定。

②用 3 倍量程测定。

③由于灵敏度不够, 未测定。

据报道, 在这些稳定剂中以 NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>、HAuCl<sub>4</sub>-HNO<sub>3</sub> 和 K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>-HNO<sub>3</sub> 体系的稳定剂效果最好。表 15-12 说明溶液中汞的损失及稳定剂的作用, 图 15-6 是几种稳定剂的效果比较。

表 15-12 几种稳定剂对溶液中汞的保存效果

稳定剂类型	A	B	C=A-B
	汞损失, %	器壁吸附, %	挥发, %
不加任何稳定剂	95±2	77±1	18±2
加 HNO <sub>3</sub> 至 pH 为 0.5	16±1	4±1	12±2
0.05% K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub>	25±1	24±1	1±1
加 0.05% K <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> +HNO <sub>3</sub> 至 pH 为 0.5	2±1	2±1	0±1
加 0.2 毫克/升 Au <sup>3+</sup> (HAuCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O)	90±2	86±1	4±1
加 0.2 毫克/升 Au <sup>3+</sup> (HAuCl <sub>4</sub> · 3H <sub>2</sub> O)+HNO <sub>3</sub> 至 pH 为 0.5	2±1	2±1	0±1
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	87±2	37±2	50±3

### 6. 稳定性实验及有效期

稳定各种金属元素的方法常因元素不同而大不一样。现在还没有研制出一种通用的、能使标准水样长期稳定的方法。在标准水样的制备过程中, 稳定性是关键。可以把稳定性视为时间的函数。在稳定性实验中首先应确定保存条件, 并以时间作参数, 观察标准水样组分浓度值随时间的变化情况。一般是从配制之日起(0 天), 按 7 天、14 天、1 个月、3 个月、6 个月、9 个月和 12 个月的时间间隔, 分别测定其浓度值。测定时, 每次都应使用新配制的标准溶液校正仪器。

为能直观地表示浓度值随时间变化的关系, 通常以初始浓度为 100%, 测定并求出各个不同时间内的变化率, 绘制变化率曲线。如果各组分的变化不超过规定的变化率, 即:

$$\text{变化率, \%} = \frac{\text{实测值} - \text{初始浓度}}{\text{初始浓度}} \times 100\% < \text{规定变化率, \%}$$



则认为该标准水样是稳定的,并将这段时间作为有效期。金属元素标准水样的稳定性常受组成成分、浓度、pH 值、温度、光、稳定剂以及容器材质等因素的影响,致使有效期不同。例如,0.05 微克/毫升和 0.005 微克/毫升汞标准水样若加入 NaCl-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系稳定剂,可稳定一年;如不加任何稳定剂,则不到一个月其浓度值即下降很多,有时甚至不能检出。

7. 确定标准值

确定标准值是采用若干种准确可靠的方法测定新制备的标准物质中目标组分的特性量值。标准值不仅要有足够的准确度,而且在有效期内应保持不变。从这个意义上说,标准物质的均匀性和稳定性是保证标准值在不同的空间和时间内保持不变的基础条件。很显然,标准物质的标准值只能在其均匀性和稳定性达到规定要求后才能确定,否则便失去了计量学的意义。

标准值的定值方式主要有直接测定法定值和配制法定值两种。从自然界采集原材料制备的标准物质的标准值,人们只能通过各种测量手段确定其真值的最佳估计值,并把它作为标准值。人工制备标准物质时,其标准值可根据制备工艺以及在制备过程中引入误差的不同情况,选用测定法定值或配制法定值。表 15-13 为环境生物标准物质定值测定中常用的测试方法。通常,在实验室配制各种基准溶液就是按配制法定值的典型例子。不过,这里所谓的基准溶液的浓度值(标准值)是在短时间内,认为水溶液稳定,而且量瓶与溶质之间不存在吸附、溶出等问题的假定条件下的浓度值。所以,当配制的标准水样量少,能够长期稳定,且在试剂纯度及其称量、溶解、调节 pH 值,加入稳定剂、分装、保存等各个步骤上没有引入误差,或误差很小又可计算时,就可将配制值为基础确定标准值。但如果配制量大,配制过程比较复杂,而且对某些步骤上引入的误差无法估计,就应当用直接测定法定值。图 15-7 说明以配制值为基础确定标准值时的汞标准水样的制备程序。

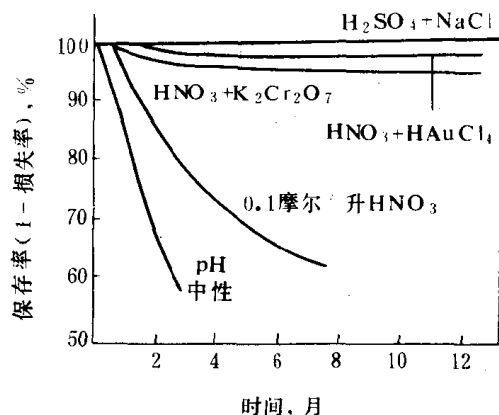


图 15-6 几种汞标准溶液稳定剂的效果比较

表 15-13 环境生物标准物质定值测定中常用的测试方法

测定方法	测定元素	测定方法	测定元素
同位素稀释质谱法	Ag, Ba, Ca, Cd, Cr, Cu, K, Mg, Ni, Pb, Rb, Sr, Tb, Ti, U	高频电感耦合等离子体发射光谱分析法	Al, As, B, Ca, Cr, Cu, Fe, K, Mg, Mn, Mo, P, Sc, Sr, Ti, V, Y, Zn
同位素稀释火花源质谱法	Cd, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Se, Th, Zn	ICP-质谱法	Se, As, Pb, Cd
同位素稀释热离子质谱法	Ca, Cd, Cr, K, Mg, Pb, Rb, Sr, U, Zn	原子吸收分光光度法	As, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Fe, Hg, K, Mg, Mn, Pb, Zn
光子活化分析法	As, Co, Cs, Cu, Fe, Pb, Sb, Sr, Ti	原子荧光光谱法	Ag, Al, As, Au, Be, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Ge, Hg, In, Mg, Mn, Ni, Sb, Se, Te, Zn
仪器中子活化分析法	As, Ag, Cd, Hg, Rb, Se, Zn, Sc	核径迹法	B, Li, N, U
放射中子活化分析法	As, Cl, I, Sb	火焰原子发射分光光度法	Ca, Fe, K, Na, Rb, Sr, V
亚化学计量同位素稀释法	Cu, Fe, Mn	重量分析法	Al, Ca, P, S, Si
离子交换重量法	Ca, Na	容量分析法	Al, Ca, Fe, Mg

续表

测定方法	测定元素	测定方法	测定元素
荧光光度法	As, Eu, Se, Sm	离子选择性电极	Cl, Br, F
微波等离子体发射光谱分析法	Hg	仪器光子活化分析	As, Ba, Ca, Mg, Mn, Na, Ni, Rb, Sr, Zn, Zr, Pb, Nb
火焰光度法	Ca, K, Na	比色分析法	Co, Fe, Mo, Ni, P
分光光度法	Al, As, Cl, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, P, Sb, Ti, V	X射线荧光分析法	As, Ca, Cu, K, Fe, Mn, Ni, Pb, Rb, Sr, Zn
质子激发X射线发射分析法	As, Co, Cr, Fe, Ga, Mn, Ni, Zn	电位分析法	Br, Cl, F
极谱法	As, Cd, Fe, Ni, Pb, Zn	凯氏定氮法	N
离子色谱法	Ca, K, Mg, Na		

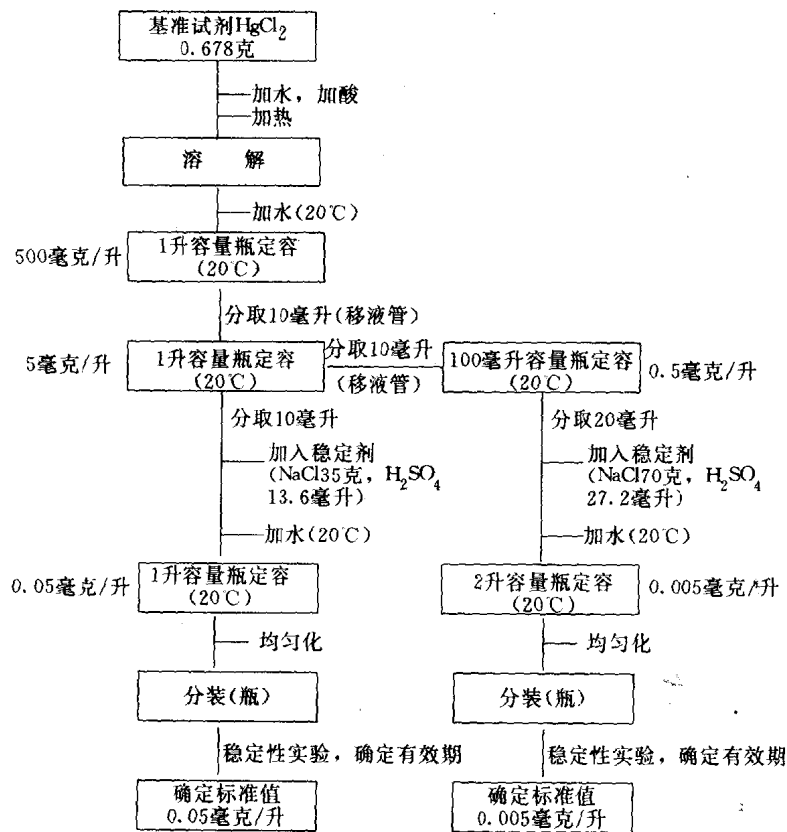


图 15-7 0.05毫克/升及0.005毫克/升汞标准水样(最小单元)制备程序

由于标准水样不仅具有最接近于真值的保证值,而且具有追溯性(亦称溯源性, traceability),因而可以实现以国际单位制(SI)为基础的化学计量量值的统一和测试方法的标准化,保证测定数据在不同时间和空间上能保持一致。换言之,通过标准物质的准确度传递系统和追溯系统能实现国际之间、行业之间以及各个实验室之间的数据可比性(Compatibility)和一致性。

8. 标准物质的互换性

国家一级标准物质是统一全国量值的一种重要依据。标准物质之所以能够成为测量基准，是因为其标准值准确、可靠，而且能够追溯到国际单位制(SI)。为了检验新研制的标准物质的标准值是否准确可靠，能否追溯到国际单位制，并与国际通用的标准物质具有互换性，应将新研制的标准物质和国际通用标准物质在完全相同的测量条件下同时测定，以考察其标准值与国际标准物质是否处于相同的准确度水平。这种测定叫做互换性实验。若经互换性实验证明两者的标准值属于同一个准确度水平，则新研制的标准物质就可以与国际标准物质或国家一级标准物质互相代替使用。否则，就不能成为国家一级标准物质。关于这一点，中国计量法实施细则第6条规定：“计量基准的量值应当与国际上的量值保持一致”。图15-8为新研制的标准物质定值测定及互换性(相容性)测定框图。在标准物质的种类和数量大量增加的今天，互换性测定十分重要。这将使世界各国研制的各种标准物质都能具有很高的准确度，并以国际单位制作为统一基础传递准确度，以保证在世界范围内统一量值。

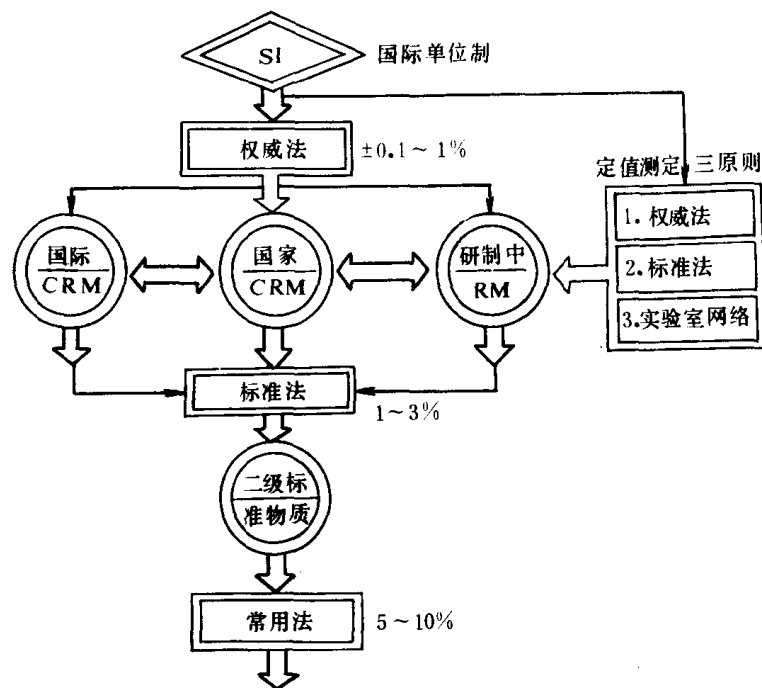


图 15-8 新研制的标准物质的定值测定及其相容性测定示意图  
(图中的数字表示精密度)

通常，互换性实验的步骤如下：

- (1) 选定与新研制的标准物质基体组成相类似，浓度水平较接近的国际标准物质或国家一级标准物质；
- (2) 选择一种精密度高的测定方法，在完全相同的条件下同时对上述两种标准物质进行测定( $n \geq 3$ )；
- (3) 将测定结果列表，在方格纸上绘制标准值曲线和实测曲线，并检验二者间的重合程度；
- (4) 若新研制的标准物质和对比的标准物质的测定值都与证书中给出的标准值一致，而且两者的准确度水平相同，则表明其间具有互换性。

表 15-14 和图 15-9 为作者在研制中国大米粉标准物质(GBW 08502)时用 NBS SRM 1568(大米粉)和 SRM 1567(小麦粉)所进行的互换性实验结果。

表 15-14 中国大米粉标准物质与美国标准物质的互换性测定结果

标准物质	称样量,克	Zn,微克/克		Cu,微克/克	
		标准值 <sup>①</sup>	实测值 <sup>②</sup>	标准值	实测值
新研制的标准物质——中国大米粉(GBW 08502)	1.0049		14.14		2.68
	1.1085		13.83		2.87
	0.9395		14.05		2.66
		14.1±1.0	14.01±0.16	2.6±0.3	2.74±0.12
NBS SRM 1568(大米粉)	0.9303		20.42		2.15
	1.0295		19.91		2.19
	0.9272		19.95		2.17
		19.4±1.0	20.09±0.28	2.2±0.3	2.17±0.02
NBS SRM 1567(小麦粉)	1.0702		10.51		1.87
	1.0016		11.23		2.00
	0.9594		11.20		2.08
		10.6±1.0	10.98±0.41	2.0±0.3	1.98±0.10

注: ① 标准物质证书给出的标准值。

② 三次测定的平均值和标准偏差。

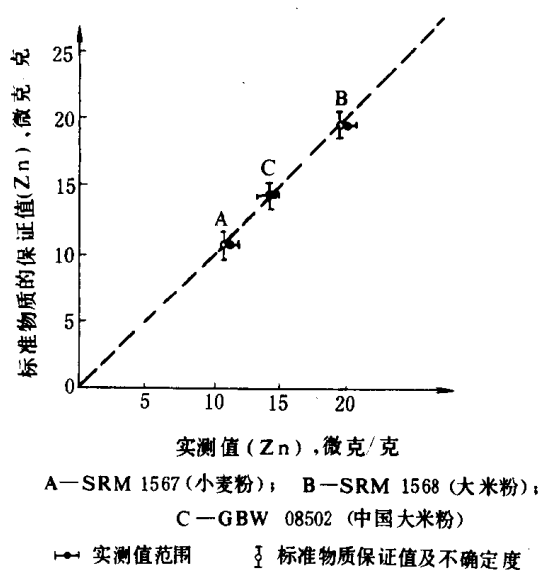


图 15-9 中国大米粉标准物质与美国标准物质之间的互换性检验曲线

## 二、有机污染物标准物质及研制简介

### (一)有机污染物及其标准物质研制的现状与发展

#### 1. 有机污染物

随着环境研究的不断深入,科学家们发现人类活动产生的大量有机物质具有致突变、致畸和致癌的特性,对人类的生存环境及人类本身造成严重的危害。如人们已认识的,苯并[a]芘、氯代苯类、多氯联苯、六六六等,这些物质不易降解,大多能在人体或生物体内蓄积。目前世界各国已开始限制或禁止生产和销售这些物质,并对生产中产生这些物质的工厂严加管理和控制。

有机物具有种类繁多,结构复杂的特点,从已取得的研究结果可以知道,有机污染物大量地存在,并且已不同程度地污染了我们赖以生

存的环境。从 80 年代开始,各国的科学家已把越来越多的精力投入了有机污染物及其危害的研究工作中。

#### 2. 有机污染物标准物质的研究现状与发展

由于大量开展有机污染物研究,致使对这方面的标准物质需求量在品种和数量上都有迫切的要求,标准物质研制工作者也随即把重点转向了有机污染物标准物质的研究上来。

发达国家和一些国际组织在 80 年代研制出许多有机组分分析的环境标准物质和有机物

纯品或溶液标准物质,如美国的 NIST、欧共体的 BCR、加拿大的 NRCC 和 NWRI、英国的 LGC 等。表 15-2、3、4 和表 15-15、16、17 中列举了这些机构研制的各种环境有机组分标准物质和有机污染物纯品及溶液标准物质。

我国环境标准物质研究工作者,从 80 年代中期开始进行有机污染物标准物质的研究,目前已取得了一定的成果(参见表 15-1)。随着环境研究的深入和环境监测项目的不断扩充、完善,为配合这些工作,有机污染物标准物质方面的研究必将有一个较大的发展。

表 15-15 美国 NIST 的有机溶液标准物质

编 号	名 称	备 注
SRM-1491	芳香烃(环己烷/甲苯溶液)	标准值 27
SRM-1492	有机氯农药(环己烷溶液)	标准值 15
SRM-1583	有机氯农药(异辛烷溶液)	标准值 6
SRM-1584	酚类(甲醇溶液)	标准值 11
SRM-1585	PCBs(多氯联苯)(异辛烷溶液)	标准值 8
SRM-1586	示踪同位素优先污染物(甲醇溶液)	标准值 10
SRM-1587	多环芳烃(甲醇溶液)	标准值 6 参考值 1
SRM-1596	硝基芪和二硝基芪(一氯甲烷溶液)	标准值 4
SRM-1597	多环芳烃混合物	标准值 12
SRM-1614	二噁英(异辛烷溶液)	标准值 2
SRM-1639	水分析用挥发性卤代烃(甲醇溶液)	标准值 7
SRM-1647	优先污染物 PAH 物质(乙腈溶液)	标准值 16
SRM-2260	芳烃类化合物(甲苯溶液)	标准值 23
SRM-2261	有机氯农药(环己烷溶液)	标准值 15

表 15-16 欧共体 BCR 的有机化合物标准物质

编 号	名 称	纯度, %	编 号	名 称	纯度, %
CRM-046	苯并[b]蒽	99.5	CRM-133	二苯并[a,e]芪	99.6
CRM-047	苯并[b]荧蒹	99.5	CRM-134	苯并[c]菲	99.7
CRM-048	苯并[k]荧蒹	99.5	CRM-135	苯并[b]蒽并[2,1-d]噻吩	99.5
CRM-049	苯并[j]荧蒹	99.5	CRM-136	苯并[b]蒽并[2,3-d]噻吩	99.4
CRM-050	苯并[e]芪	99.8	CRM-137	苯并[b]蒽并[1,2-d]噻吩	99.7
CRM-051	苯并[a]芪	99.3	CRM-138	二苯并[a,h]蒹	99.8
CRM-052	苯并[ghi]芘	99.8	CRM-139	苯并[ghi]荧蒹	99.4
CRM-053	蒽并[1,2,3-cd]芪	99.8	CRM-140	苯并[c]蒽	99.5
CRM-077	1-甲基蒽	99.8	CRM-152	二苯并[a,i]吡啶	99.80
CRM-078	2-甲基蒽	99.2	CRM-153	二苯并[a,h]吡啶	99.86
CRM-079	3-甲基蒽	99.2	CRM-154	二苯并[a,j]吡啶	99.84
CRM-080	4-甲基蒽	99.2	CRM-155	二苯并[a,c]吡啶	99.85
CRM-081	5-甲基蒽	99.5	CRM-156	二苯并[c,h]吡啶	99.30
CRM-082	6-甲基蒽	99.8	CRM-157	苯并[a]吡啶	99.77
CRM-091	二苯并[cd,jk]芪	99.5	CRM-158	苯并[c]吡啶	99.84
CRM-092	10-偶氮苯并[a]芪	99.5	CRM-159	二苯并[a,h]芪	99.15
CRM-093	1-甲基苯并[a]蒹	99.3	CRM-160	荧蒹	99.49
CRM-094	二苯并[a,c]蒹	99.5	CRM-161	环戊二烯并[cd]芪	(99.19)
CRM-095	二苯并[a,j]蒹	99.7	CRM-168	1-硝基芪	
CRM-096	二苯并[a,l]芪	99.6	CRM-177	芪	99.75
CRM-097	苯并[a]荧蒹	99.5	CRM-265	二苯并[a,e]荧蒹	99.80

续表

编 号	名 称	纯度, %	编 号	名 称	纯度, %
CRM-266	Th-二苯并[c,g]咪唑	99.66	CRM-311	6-硝基苯并[a]芘	99.75
CRM-267	苊并[1,2,3-cd]荧蒹	99.78	CRM-312	2-硝基-7-甲氧基萘并(2,1-6)呋喃	99.80
CRM-268	二苯并[a,i]芘	99.67	CRM-289	2,4'-二氯联苯	99.63
CRM-269	蒽	99.20	CRM-290	2,3,3'-三氯联苯	99.84
CRM-270	苯并[9,10]菲	99.77	CRM-291	2,4,4'-三氯联苯	99.78
CRM-271	苯并[a]蒽	99.78	CRM-292	3,3',4-三氯联苯	99.61
CRM-272	笨苯	99.83	CRM-293	2,2',5,5'-四氯联苯	99.59
CRM-305	1-硝基吡	99.68	CRM-294	2,2',4,5,5'-五氯联苯	99.39
CRM-306	1-硝基萘	99.61	CRM-295	2,2',4,4',5-五氯联苯	99.60
CRM-307	2-硝基萘	99.70	CRM-296	2,2',3,4,4',5'-六氯联苯	99.91
CRM-308	9-硝基蒽	99.67	CRM-297	2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	99.93
CRM-309	6-硝基蒽	98.90	CRM-298	2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	99.56
CRM-310	5-硝基蒽	99.65			

表 15-17 英国 LGC 农药纯品标准物质(CIPAC 批准)

编 号	名 称	纯度, %	编 号	名 称	纯度, %
有机氯化物					
1101	$\alpha$ -六六六	99.8	1207	杀扑磷	99.4
1102	$\beta$ -六六六	98.9	苯氧酸及其化合物		
1103	$\sigma$ -六六六	99.6	1301	促生灵	99.8
1104	$r$ -六六六	99.7	1302	2,4-二氯苯氧基乙酸	99.7
1106	氯杀螨	99.4	1303	2,4-二氯苯氧基乙酸甲酯	99.7
1108	氯丹		1304	2,4-二溴苯氧基乙酸	99.2
1109	$o, p'$ -DDE	99.3	1305	2,4-二氯化安息香酸	99.7
1110	$p, p'$ -DDE	99.8	1313	2,4-滴丙酸	99.7
1111	$o, p'$ -DDT	99.6	1317	2,4-滴丙酸 2-乙基己基酯	99.4
1112	$p, p'$ -DDT	99.8	1306	2,4,5-涕丙酸	99.5
1113	敌草腈	99.4	1307	2-甲基-4-氯苯氧基乙酸(2甲4氯)	99.7
1114	二氯萘醌	99.9	1314	2-甲基-4-氯苯氧基乙酸-2-乙基己基酯	99.6
1115	对二氯苯	99.7	1316	2-甲基-4-氯苯氧基乙酸丁氧乙酯	99.8
1116	2,6-二氯四硝基苯胺	99.9	1308	$r$ -(2-甲基-4-氯苯氧基)丁酸	99.9
1119	$\alpha$ -硫丹	99.7	1309	2,甲4氯丙酸	99.4
1120	$\beta$ -硫丹	99.9	1315	2甲4氯丙酸丁氧乙酯	99.5
1121	异狄氏剂	99.5	1310	2,4,5-三氯苯氧基乙酸(2,4,5-涕)	99.8
1122	狄氏剂	99.5	1311	2,4,5-三氯苯氧基乙酸甲酯	99.7
1131	六氯苯	99.9	1312	硫代巴比土酸	99.0
1123	艾氏剂	99.5	尿素衍生物(取代脲)		
1125	五氯硝基苯	99.6	1401	氯溴隆	99.8
1126	$o, p'$ -TDE	99.4	1402	绿麦隆	99.8
1127	$p, p'$ -TDE	99.3	1403	敌草隆	99.9
1129	$p, p'$ -TDE	99.7	1404	利谷隆	99.5
1130	四氯硝基苯	99.9	1405	灭草隆	99.8
有机磷化合物			杂环及其他化合物		
1204	乐果	99.5	1601	蒽 醌	99.8
1205	马拉硫磷	99.6	1602	黄草灵	99.5
1206	灭蚜磷	99.6	1603	莠去津	99.3

续表

编 号	名 称	纯度, %	编 号	名 称	纯度, %
1604	偶氮苯	99.9	1619	二硝基甲酚	99.6
1605	草噁嗪	99.3	1634	乙菌定	99.6
1606	吡啶	99.9	1620	磺苯腈	99.9
1607	2,2'-联吡啶	99.9	1621	辛酰碘苯腈	99.2
1608	4,4'-联吡啶	99.9	1502	氯化甲基汞	>98
1609	溴苯腈	99.9	1622	二氯化百草枯	—
1610	辛酰溴苯腈	99.5	1623	五氯苯酚	99.3
1636	磺酸丁嘧啶	99.9	1624	2-苯基苯酚	99.6
1611	西维因(胺甲萘)	99.4	1625	增效醚	97.9
1635	草净津	99.4	1626	抗蚜威	99.8
1612	避蚊胺	99.0	1627	朴草净	99.8
1632	敌草净	98.5	1628	残杀威	99.9
1633	甲菌定	99.7	1629	西玛津	99.9
1613	敌螨通	98.1	1630	去草净	99.7
1614	地乐酚	99.5	1631	草达津	99.3
1615	地乐消酚	99.7	合成除虫菊酯类		
1616	硝丁酯	99.9	1701	顺苜氯菊酯	99.1
1617	三苯砷	99.9	1702	反苜氯菊酯	99.5
1618	敌草快	—			

## (二) 有机污染物纯品标准物质简介

### 1. 有机污染物的选择

有机污染物的种类繁多,具有较大分子量的有机物又有多种同分异构体,在研制过程中,对有机污染物的选择有以下原则:

(1) 考虑对环境的影响和对接触该物质专业人员的影响;

(2) 考虑有机污染物对人类的致突变、致畸和致癌性质是十分重要的,它直接影响到人类的生存;

(3) 其他方面高纯物质的可利用率;

(4) 分析的需要。

### 2. 有机污染物纯品标准物质研制的基本考虑

主要有以下几点:

#### (1) 均匀性

大多数大分子有机污染物在常温下是以固体形式存在的。因此,无论是经人工合成还是提纯的,一般都要进行均匀性处理和检验,检查其均匀度是否能够满足要求。

#### (2) 稳定性

大多数有机污染物如苯并[ $\alpha$ ]芘、六六六等都是难以降解的物质,稳定性是不容置疑的。但研制者为了确定标准物质的有效使用期限,仍需进行稳定性实验。

#### (3) 准确定值

定值的原则与其他环境标准物质相同。一般有机污染物纯品定值的分析方法有气相色谱法、高效液相色谱法和气相色谱-质谱(GC/MS)联用法等。

#### (4) 认证

凡提供使用的标准物质均需进行认证。通常选择认证机构时应考虑研制水平和应用范围。

在我国,凡由属于国家级认证部门的国家技术监督局认证的标准物质,均应具有国内先进水平或最高水平,应用范围是全国性的。

3. 有机污染物纯品标准物质研制的特点

由于有机物的特殊性和分析中对有机污染物纯品的要求,有机污染物纯品标准物质的研制应考虑以下特点。

(1) 纯度

一般要求达到优于 0.99(克/克),以适应环境分析对纯度的基本要求。

(2) 研制批量

由于需对物料进行特殊处理以及用量的原因,一般研制的批量不大。有些有机污染物纯品标准物质的批量常在 10~50 克左右,最小包装量为 0.010~0.5 克左右。如欧共体 BCR 研制的有机致癌物纯品标准物质为 10~100 毫克一个包装。

(3) 提纯

选用的提纯技术十分重要。如欲获得高纯度的有机物,无论是合成的还是从生产中获得的物质一般都达不到要求。这也是难于购到符合纯度要求的有机物纯品和试剂的原因。在通常情况下都需要提纯。常用的提纯方法有萃取、精馏、重结晶、升华、区域融熔、制备色谱法和超离心法等。单纯使用某一种方法,一般仍难得到所需要的纯品,因而常常需要用两种或两种以上的方法作联合处理。

4. 有机污染物纯品标准物质研制实例简介

下面简单介绍欧洲共同体 BCR 关于 CRM-051、苯并[α]芘的研制。表 15-18 列出了苯并

表 15-18 苯并[α]芘的性质

分子量	252
熔点	178.1℃
已发现的存在处所	汽车尾气;空气;煤焦油;原油,新马达油,废马达油;底质;烟草油,植物油等多种环境物质
致诱变性	极强
致癌变性	极强

引自:J. Jacob, *Fresenius Z.*, Anal. Chem., Vol 317, 1984.

[α]芘的特性。

苯并[α]芘的制备方法常用多级合成法合成。

(1) 纯化方法

用重结晶法和升华法除去有机杂质和无机杂质。

(2) 均匀性检验

在随机抽样的情况下,用差热扫描量热法(DSC)分析。

(3) 稳定性检验

采用定期检验纯度的方法进行检验。

(4) 定值方法

采用气相色谱法、高效液相色谱法和气相色谱-质谱联用法。

定值纯度:99.3%。

最小包装量:100 毫克。

应用领域:见表 15-19。从中可以看出该标准物质具有广泛的应用范围。

表 15-19 BCR CRM-051 的应用领域

应用领域	具体应用	应用领域	具体应用
地面水	饮用水质量控制	汽车工业	汽车尾气达标排放
职业剂量	剂量限控制	空气	空气中浓度水平控制
食品	质量控制	煤燃烧	监测污染物对空气的排放
底质、海洋、环境	食物链中浓度水平控制	生物活性	致诱变、致癌和协同效应实验

引自:J. Jacob, *Fresenius Z.*, Anal. Chem., Vol 317, 1984.



### 第三节 质量控制水样

#### 一、质量控制水样

为控制监测分析的精密度制备的均匀性和稳定性良好并附有特定成分浓度的水样,叫质量控制水样。它主要用于实验室内部、协同实验室之间以及某种特定行业水质测定的质量控制。

美国环境保护局(US EPA)辛辛那提环境监测支持实验室 EMSL(Environmental Monitoring and Support Laboratory)的质量控制水样,可供国内外有关部门应用,其分类和使用范围如表 15-20、21、22。这些质量控制水样均被美国 EPA 所认证。

表 15-20 水质分析用质量控制水样

质量控制水样的种类	监测项目或方法
叶绿素	分光光度分析(1个浓度水平)(丙酮)
同上	荧光分析(2个浓度水平)(丙酮)
需氧量分析	BOD,COD,TOC(2个浓度水平)
ICP- I	Al, As, Ba, Be, Ca, Cd, Cr, Cu, Co, Fe, K, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, V, Zn
ICP- II	Ag, B, SiO <sub>2</sub>
ICP 干扰- I	As, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cu, K, Mn, Mo, Ni, Pb, Sb, Se, Ti, Tl, V, Zn
ICP 干扰- II	Al, Ca, Fe, Na, Mg
ICP 干扰- III	Ag, B, SiO <sub>2</sub>
直链烷基磺酸盐	LAS(直链烷基苯磺酸盐)可用作 MBAS(亚甲蓝活性物)实验的阴离子表面活性剂标准
无机物及物理分析	Na, K, Ca, Mg, pH, 硫酸盐, 氯化物, 氟化物, 碱度及酸度, 总硬度, 总溶解固体, 电导率(2个浓度水平)
城市消化污泥	26个项目(金属, 营养物, 需氧量, 残渣及酚类)
非过滤性挥发性和总过滤性残渣	2或3个浓度水平
营养物	硝酸盐氮, 氨氮, 凯氏氮, 正磷酸盐, 总磷(2个浓度水平)
油及脂	3个浓度水平。2种可用红外法分析, 3种可用重量法分析
有机磷农药	地亚农, 对硫磷, 甲基对硫磷, 三硫磷(2个浓度水平)(丙酮)
鱼体中的农药	毒杀芬, DDD, DDE, DDT
石油烃	两种原油: 2号燃料油和船用油C用于特性分析
酚类(4-AAP法)	2个浓度水平
鱼体中的 PCBs	天然的及被污染的鱼组织, 含有 Aroclor 1242, 1254 和 1260(2个浓度水平)
油中的 PCBs	变压器油中的 Aroclor 1260(3个浓度水平)
沉积物中的 PCBs	含有 Aroclor 1242 或 1254 的天然沉积物(3个浓度水平)
痕量金属-WPI	Al, As, Be, Cd, Cr, Co, Cu, Fe, Pb, Mn, Hg, Ni, Se, V, Zn(3个浓度水平)
痕量金属-WP II	Sb, Ag 和 Tl(2个浓度水平)
脲基农药	单独样品中含有下列之一: 西维因, 草灭特, 敌草隆, 茵达灭, 灭多虫, 灭草隆, 克草猛。每一种为1个浓度水平(乙腈)
挥发性有机物	氯仿, 1,2-二氯乙烷, 1,1,1-三氯乙烷, 1,1,2-三氯乙烯, 四氯化碳, 1,1,2,2-四氯乙烯, 一溴二氯甲烷, 二溴一氯甲烷, 溴仿(2个浓度水平)

表 15-21 优先监测污染物质量控制水样

质量控制水样的种类	监测项目或方法
可气提芳烃	苯, 甲苯, 乙苯, 邻二甲苯, 间二甲苯, 对二甲苯(2个浓度水平)(甲醇)
氯代烃	六氯乙烷, 六氯苯, 1,2,4-三氯苯, 邻二氯苯, 间二氯苯, 对二氯苯, 六氯丁二烯, 2-氯萘(2个浓度水平)
氯代烃农药-WPI	艾氏剂, 狄氏剂, DDT, DDE, DDD, 七氯(2个浓度水平)(丙酮)
氯代烃农药-WP I	氯丹(2个浓度水平)(丙酮)
氟化物	2个浓度水平
二氯苯	分三组: 间二氯苯和对二氯苯(2个浓度水平) 间二氯苯和邻二氯苯(2个浓度水平) 对二氯苯、邻二氯苯和间二氯苯(2个浓度水平)
GC/MS 可气提-I	1,1-二氯乙烷, 氯仿, 1,1,1-三氯乙烷, 一溴二氯甲烷, 溴仿, 顺-和反-1,3-二氯丙烯, 四氯乙烯(甲醇)
GC/MS 可气提-II	二氯甲烷, 1,1-二氯乙烯, 反-1,2-二氯乙烯, 1,2-二氯乙烷, 四氯化碳, 1,2-二氯丙烷, 三氯乙烯, 二溴一氯甲烷, 1,1,2,2-四氯乙烷, 氯苯(甲醇)
卤代醚	双(2-氯异丙基)醚, 双(2-氯乙氧基)甲烷, 双(2-氯乙基)醚, 4-氯苯基苯基醚, 4-溴苯基苯基醚(2个浓度水平)(丙酮)
可气提卤代物-I	氯甲烷, 氯乙烷, 二氯甲烷, 1,1-二氯乙烯, 反-1,2-二氯乙烯, 四氯化碳, 一溴二氯甲烷, 1,1,2-三氯乙烷(2个浓度水平)(甲醇)
可气提卤代物-II	溴甲烷, 三氯一氟甲烷, 1,1-二氯乙烷, 氯仿, 1,2-二氯丙烷, 反-和顺-1,3-二氯丙烯, 1,1,2,2-四氯乙烷, 氯苯(2个浓度水平)(甲醇)
硝基芳烃和异佛尔酮	异佛尔酮, 硝基苯, 2,4-二硝基甲苯, 2,6-二硝基甲苯(2个浓度水平)
亚硝酸	N-亚硝基二甲胺, N-亚硝基二丙胺, N-亚硝基二苯胺(2个浓度水平)(丙酮)
酚类(GC)	苯酚, 2,4-二甲酚, 2-氯酚, 4-氯-3-甲酚, 2,4-二氯酚, 2,4,6-三氯酚, 五氯酚, 2-硝基酚, 4-硝基酚, 2,4-二硝基酚(丙酮)
邻苯二甲酸酯	邻苯二甲酸二甲酯, 邻苯二甲酸二乙酯, 邻苯二甲酸二正丁酯, 邻苯二甲酸苄基丁基酯, 邻苯二甲酸二乙基己基酯, 邻苯二甲酸二辛酯(2个浓度水平)(丙酮)
PCBs	单独样品中含有下列物质之一: Aroclor 1016, 1221, 1232, 1242, 1248, 1254, 1260(丙酮)
多环芳烃 I	芘, 蒽, 苯并[k]荧蒽, 蒾, 蒽, 芘(2个浓度水平)(丙酮)
多环芳烃 II	萘, 1,2-苯并蒽, 苯并[b]荧蒽, 苯并[ghi]芘, 苯并[a]芘, 二苯并[a,h]蒽, 荧蒽, 菲

表 15-22 饮用水分析用质量控制水样

质量控制水样的种类	监测项目或方法
除草剂	2,4-D, 2,4,5-涕丙酸, 西维尔(2个浓度水平)(甲醇)
硝酸盐及氟化物	硝酸盐氮, 氟化物(2个浓度水平)
氯代烃农药 WS-I	异狄氏剂, 林丹, 甲氧 DDT(2个浓度水平)(丙酮)
氯代烃农药	毒杀芬(2个浓度水平)(丙酮)
游离性余氯	(2个浓度水平)
痕量金属-WS	As, Ba, Cd, Cr, Pb, Hg, Se, Ag(2个浓度水平)
三卤甲烷	氯仿, 溴仿, 二氯一溴甲烷, 一氯二溴甲烷(2个浓度水平)(甲醇)
浊度	(2个浓度水平)

## 二、质量控制水样的制备

### (一) 质量控制水样的设计

如表 15-20、21、22 所示, 质量控制水样因监测项目和环境水体的类型不同, 其组分和浓度

范围也不相同。通常可按下列原则设计质量控制水样。

1. 适合于某种分析方法的质量控制水样,可以在该方法的线性范围内选择几种适当浓度(如方法线性范围内上、下限浓度以及中点附近的浓度等)配制。

2. 适用于某种环境水样监测的质量控制水样,可以在该水样浓度的变化范围内选择几种浓度配制。

3. 根据各种环境水质标准中规定的浓度设计质量控制水样。例如,按饮用水标准设计的质量控制水样,可用于饮用水监测的质量控制;按地面水水质标准设计的质量控制水样,可用于地面水的质量控制。

4. 质量控制水样可以是只含单一组分的溶液,仅用于单项测定,也可以是含多种组分的溶液,可用于多项测定。

5. 质量控制水样中可以含有某种类型的基体,尤其是一般污水或工业废水的监测,由于水样组成复杂,使用的质量控制水样都应含有基体。对基体变化范围很小的环境水样或基体简单的清洁水样的监测则常用不含基体的质量控制水样。

6. 为了满足各种不同浓度水平测定的需要,质量控制水样常配制成各种不同浓度水平,如表 15-20、21、22 中所列 2 个或 3 个浓度水平等。

7. 为延长质量控制水样的稳定期限和减小其发放体积,质量控制水样多配制成高浓度溶液,临用前由使用者按规定方法稀释。为减小稀释误差,稀释倍数不应超过 200 倍,一般以 100 倍为宜。

### (二)制备质量控制水样用的水和试剂

水质监测中使用的质量控制水样是将适当的试剂溶于某种溶剂中配制而成的一种具有确定浓度值的稳定溶液。配制质量控制水样的主要溶剂是水,测定某些有机项目使用的质量控制水样则用甲醇、丙酮等有机溶剂配制。水的纯度不应低于表 15-7 中的Ⅱ级。

质量控制水样浓度值的确定通常是根据制备时所用试剂的用量计算出理论值,并用准确可靠的方法加以核对。因此,对试剂的要求应与配制标准水样时相同。

### (三)制备质量控制水样的技术要求

制备质量控制水样应按下列要求进行:

1. 各种溶液必须使用平衡到 20℃ 的超纯水和试剂配制;
2. 必须使用经过预先校准的 A 级量器(如 A 级移液管、A 级量瓶等)量取各种试剂;
3. 各种试剂必须使用经过校准的、感量不低于万分之一的分析天平准确称量;
4. 所有制备和贮存质量控制水样的容器,都必须认真清洗和干燥;
5. 同一批质量控制水样必须在同一个工作日灌装和封口,并在同一个工作日进行灭菌;
6. 制备、分装必须在超净间或洁净度达到 100 级的实验室内进行;
7. 分装后应立即贴上标签,其内容包括质量控制水样的类型、浓度水平、制备时间、批号、有效期及制备者。

### (四)质量控制水样的稳定性及其检验

水质质量控制水样的均匀性易于实现,但要达到长期稳定则存在很多问题。液体样品的稳定性通常受下列因素的影响:

1. 液体中各组分之间的相互作用,如生成沉淀、某些组分的价态变化以及溶液中微生物的作用等;
2. 溶液与容器之间的物质交换,如容器壁对溶液组分的吸附、溶液对容器壁组分的溶出

等；

3. 某些易挥发组分如水蒸气、有机物蒸气通过容器壁和封口处向外逸出等。

截至目前为止,还没有一种材料能制成适于长期贮存各种质量控制水样的容器。现在使用得最多的是硬质玻璃和低密度聚乙烯材料的容器,参见 394 页 “3. 贮存容器”。提高质量控制水样的浓度,改变贮存条件如调节溶液的 pH 值、加入某种稳定剂等,常常可以延长质量控制水样的稳定时间。

样品分装后必须进行稳定性检验。检验的方法是,定期随机抽取一定数量的样品,按照事先规定的方法对待测项目进行测定。如果测定结果都在规定的允许限内,或者不同时间测定结果的方差分析表明质量控制水样的浓度不随时间改变,则说明它是稳定的。一般说来,供水质监测用的质量控制水样应具有半年以上的稳定时间。

**(五) 质量控制水样浓度值的确定**

质量控制水样在环境监测中主要用于精密度的管理,而不是用于准确度的管理。因此,质量控制水样浓度值多采用制备定值,但仍需要以准确可靠的方法对制备值进行核对。

**(六) 质量控制水样的制备实例**

现以美国 EPA 的痕量金属系列质量控制水样为例说明制备质量控制水样的具体步骤。

如表 15-23、15-24,痕量金属测定用的质量控制水样系列由三种不同浓度的溶液组成,每种生产量为 5000 支安瓶,每支为 23 毫升,三种浓度溶液各需要 115 升。此外,尚需使用一些样品作浓度值和稳定性的检验,故每种溶液应各配制 140 升。

**表 15-23 痕量金属测定用质量控制水样贮备液**

元 素	使用的试剂	贮备液浓度 克/升	贮备液体积 升	元 素	使用的试剂	贮备液浓度 克/升	贮备液体积 升
铝	金属铝丝	2.0000	10	铅	硝酸铅	1.0000	9
砷	三氧化二砷	1.0000	5	锰	金属锰	1.0000	7
铍	金属铍片	1.5000	5	汞(无机)	氯化汞	0.1000	1
镉	氧化镉	0.1500	9	汞(有机)	氯化甲基汞	0.1000	2
铬	三氧化铬	1.0000	6	镍	海绵镍	1.0000	5
钴	海绵钴	1.0000	7	硒	金属硒	0.1000	12
铜	金属铜粉	1.0000	6	钒	五氧化二钒	1.5000	15
铁	海绵铁	1.5000	10	锌	氧化锌	1.0000	9

**表 15-24 痕量金属测定用质量控制水样的浓溶液系列**

元 素	安 瓶 1		安 瓶 2		安 瓶 3	
	配成 140 升溶液所需的 贮备液体积,毫升	浓度 毫克/升	配成 140 升溶液所需的 贮备液体积,毫升	浓度 毫克/升	配成 140 升溶液所需的 贮备液体积,毫升	浓度 毫克/升
铝	740.0	10.6	5100.0	72.9	3530.0	50.4
砷	380.0	2.74	3290.0	23.5	615.0	4.40
铍	275.0	2.95	2190.0	23.5	1215.0	13.0
镉	850.0	0.910	3650.0	3.91	3040.0	3.25
铬	100.0	0.714	3650.0	26.1	1580.0	11.3
钴	600.0	4.28	3650.0	26.1	975.0	6.96
铜	125.0	0.893	4750.0	33.9	730.0	5.21
铁	200.0	2.14	7425.0	79.6	1825.0	19.6
铅	600.0	4.28	6090.0	43.5	2190.0	15.7

续表

元 素	安 甌 1		安 甌 2		安 甌 3	
	配成 140 升溶液所需的 贮备液体积,毫升	浓度 毫克/升	配成 140 升溶液所需的 贮备液体积,毫升	浓度 毫克/升	配成 140 升溶液所需的 贮备液体积,毫升	浓度 毫克/升
锰	180.0	1.29	4870.0	34.8	1220.0	8.71
汞(无机)	40.0	} 0.070	490.0	} 0.870	195.0	} 0.348
汞(有机)	60.0		730.0		290.0	
镍	240.0	1.71	2900.0	20.7	1340.0	9.57
硒	1580.0	1.31	7060.0	5.04	2680.0	1.91
钒	1220.0	13.07	7900.0	84.6	4870.0	52.2
锌	140.0	1.00	5850.0	41.8	2450.0	17.5
加入重蒸浓硝酸 6633 毫升,并 用超纯水稀释至 140 升		加入重蒸浓硝酸 3518 毫升,并 用超纯水稀释至 140 升		加入重蒸浓硝酸 5563 毫升,并 用超纯水稀释至 140 升		

痕量金属元素测定用的质量控制水样系列以表 15-24 中安甌 1、2 和 3 的浓溶液各准确量取 10.00 毫升,用含有 1%(v/v)硝酸的超纯水分别稀释到 1000 毫升制成。其浓度值均为安甌中浓溶液浓度的百分之一。

随机抽取质量控制水样系列各三支安甌进行测定。每个样品的每个参数应重复测定三次。按 30 天的间隔重复测定各参数一次,以 90 天为一个周期,即在制备当天、第 30 天、第 60 天和第 90 天进行四次分析。如果每次测定结果都在规定的允许限内,表明质量控制水样的浓度是可信的,在这一段时间里也是稳定的。

关于制备质量控制水样的其他步骤,可参阅 391 页“(一)制备标准水样的一般程序”。在定值、稳定性等要求上,标准水样高于质量控制水样。

#### 第四节 环境标准物质的应用

标准物质在生产和科学研究上的应用已有 90 年的历史,而它的重要性真正被多数人认识并得到广泛重视还是近 20 年的事情。

##### 一、环境标准物质标准值中不确定度的含意

使用标准物质时应对其标准值中不确定度有正确的了解,才能很好地使用。

目前,环境标准物质中最常见的不确定度表示方法有:

- (一)以平均值的 95%置信限表示。不确定度是以实验为基础按  $t \cdot \frac{s}{\sqrt{n}}$  计算出来的;
- (二)以单次测量值的 95%置信限表示。不确定度是以实验为基础按  $t \cdot s$  计算出来的;
- (三)以  $3s$  表示不确定度。

另外,有些不确定度的表示方法中还加入了经验与判断因素。

无论哪种表示方法,不确定度中都包含着标准物质不均匀度的容许限、平均值测量误差限的置信限和已知可能的系统误差估计三个方面的内容。

使用标准物质时不能一概都按不确定度的范围评判测量结果的准确性是否符合要求,应该按照实际工作的质量要求、测量水平等多方面因素规定使用方法,必要时应对不确定度做适当展宽。

## 二、环境计量器的检定

根据我国计量法规定的要求,已将制定了环境标准的监测项目所用的部分监测仪器列入强制检定目录。在进行检定时应使用相应的标准物质。

## 三、实验室分析的质量控制

近年来,分析质量控制已引起很多实验室的重视,成为实验室科学管理的重要组成部分。为保证分析数据准确可靠,在实验室内和实验室间的质量控制工作中都广泛使用各种标准物质。

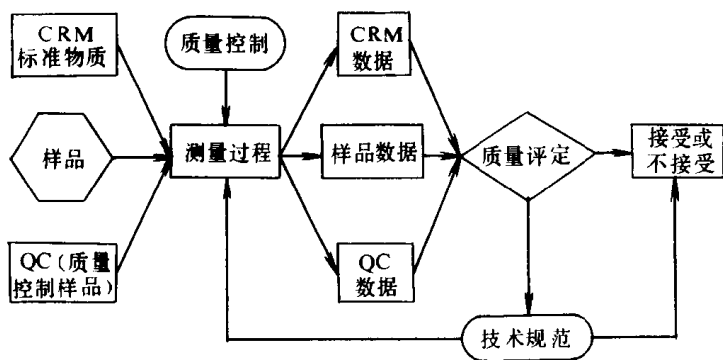


图 15-10 测量过程中的质量控制

标准物质用于实验室内质量控制时,可按图 15-10 所示步骤进行,以控制、检查分析的准确度和精密度。

在大规模的同步调查或科研协作项目中常需多个实验室共同合作。由于各实验室之间的数据常存在一定差异而难以汇总,甚至无法作出应有的判断。因此,向各实验室发放标准物质进行分析比对和质量控制,是提高准确性、可比性的必然选择。

## 四、新分析方法的研究开发

研究新分析方法时,常需使用标准物质对其灵敏度、检出限、共存成分的干扰、准确度和精密度等问题作出评价。尤其是化学组成标准物质,在评价前处理技术的效果上是不可或缺的。例如,在探索测定粮食、土壤、矿物等样品中的 As、Hg、Cd、Pb 等易挥发元素时,由于在前处理过程中容易逸失,因而在整个测定中,前处理技术便成为关键环节。在此情况下,只有使用具有与待测样品的化学组成相似的标准物质进行分析,才能证明前处理技术的优劣,而使用传统的标准溶液加入法则难以说明问题。因为人为加入的物质与实际样品中存在着的这种物质在前处理过程中的实际行为常有不同,所以,即使所加物质的回收率为 100%,也难以证实实际样品中该物质在前处理过程中没有损失。

除此之外,在微量成分或气体污染物分析中,如果没有标准物质,则建立一种新的分析方法几乎是不可能的。就此已有很多报导,在此不一一列举了。

总之,绝大多数分析方法和测量仪器如果离开了标准物质就不可能准确地反映客观事物的数量关系,而标准物质如果离开了分析方法和测量系统也不能成为测量基准,亦即失去了存在的意义,只有两者紧密结合在一起,才能构成以 SI 为基础的测量体系,并在世界范围内统一量值。

## 五、仲裁实验

在国际和国内的监督监测工作中遇有双方或几方的测定结果出现差异而有争议时,即应使用标准物质进行同步分析,以做出公正确定的判断。

## 六、使用标准物质应注意的问题

应明确指出,不能以为有了标准物质便可以在任何情况下得到准确可靠的测定结果。标准物质是一种传递准确度的工具,只有当它和测量方法结合在一起,使用得当时,才能发挥其应有的作用。现在国内外提供的标准物质有几百种,因而如何从中选择适合自己工作需要的标准物质,是十分重要的。选择和使用标准物质时需要注意如下几点:

(一)要选择与待测样品的基体组成和待测成分的浓度水平相类似的标准物质;

(二)根据测定工作本身对准确度的要求可选用不同级别的标准物质。例如,在研制标准物质时必须使用一级标准物质,而在普通实验室的分析质量控制则可使用二级标准物质或工作标准物质;

(三)要注意标准物质证书中规定的有效期限能否满足实际工作的需要;

(四)要注意标准物质证书中规定的保存条件,并按证书中的要求妥善保存;

(五)要仔细了解标准物质的量值特点、化学组成、最小取样量和标准值的测定条件等内容;

(六)必须在测量系统经过标准化并达到稳定后方可使用标准物质。如果在使用标准物质时测量系统不稳定、噪音高、灵敏度低、重现性差,测量条件经常发生变化,或存在着明显的系统误差,即使使用了标准物质也难以取得质量可靠的结果。

编写人:中日友好环境保护中心(筹) 全 浩  
中国环境监测总站 刘 方

## 第十六章 实验室管理制度

为使环境监测质量保证工作深入持久地开展下去,确保监测数据的质量,使这项工作系统化、经常化,做到有章可循、有据可依、科学管理,建立一套规章制度共同遵循是很有必要的。

### 第一节 监测分析人员岗位责任制

一、环境监测分析人员要树立高尚的职业道德,热爱本职工作,钻研分析技术,培养科学作风。

二、环境监测分析人员应经培训,考试合格后方可承担分析测试工作。

三、分析人员对所承担的分析测试项目应熟悉方法原理,严守操作规程,以使操作准确无误。

四、认真做好分析测试前的各项准备工作。各项测试条件均符合实验室分析质量控制要求后方可进行样品分析测试。

五、在接受新分析测试项目时应先完成规定的标准样质量控制实验,经质控人员审核,达到要求后方可进行新项目的监测。

六、严格执行监测分析质量控制的有关规定,发现异常数据应及时查找原因进行纠正,以保证数据质量。

七、测试完毕做到及时清洗器具,保持实验室清洁卫生并做好安全检查。

八、认真填报监测分析结果,字迹要清晰,记录要完整,要实事求是,严禁伪造数据,校对要严格,做到准确无误。

### 第二节 监测质量保证人员岗位责任制

一、环境监测质保人员应熟悉质量保证的内容、程序和方法。

二、深入实验室监督检查环境监测质量保证各项内容的实施情况,定期向有关领导报告监测质量保证技术工作的开展和完成情况。

三、制定质量保证技术方案,按隶属关系定期组织本站及下属站的实验室内及实验室间分析质量控制工作,及时发现分析测试数据的失控现象,督促有关人员查找原因并进行纠正。

四、协助有关人员研究解决质量控制中遇到的疑难问题。

五、定期检查、统计各监测项目的质控率、合格率。

六、按期做好年度质控工作计划与总结,准时上报。

七、组织技术培训及技术交流,指导下级站开展质量保证工作,帮助解决有关质量保证方面的技术问题。

八、组织所辖地区及本站环境监测人员的考核认证和实验室评比等工作。

### 第三节 实验室安全操作制度

一、实验室需装设各种必备的安全设施(通风橱、防尘罩、试剂柜、消防灭火器材等)。



二、对消防灭火器材应做到定期检查,不任意挪用,保证随时均可取用。经常对全体人员  
进行安全防火教育,保证人人都能正确使用所备的各种消防灭火器材。

三、实验室内各种仪器设备应按要求放置在固定的处所,不得任意移动。各种标签要保证  
清晰完整,避免拿错用错造成事故。

四、加强对剧毒、易燃、易爆物品、放射源及贵重物品的管理。凡属危险品必须设专人保  
管。剧毒药品或试剂应贮于保险柜中,其内外门钥匙应由两人分别掌管。要严格领用手续,随  
用随领,严格控制领用量,并做好使用记录,不准在实验室内任意存放。

五、使用易燃、易爆和剧毒化学试剂要首先了解其物理化学性质,遵守有关规定进行操  
作。

六、使用各种仪器设备必须严格遵守安全使用规则和操作规程,认真填写使用登记表,发  
现问题及时报告。

七、剧毒试剂的废液,必须排入废水处理池进行转化处理,不准任意排入下水道。

八、用电、用气、用火时,必须按有关规定操作以保证安全。

九、实验室发生意外安全事故时,应迅速切断电源或气源、火源,立即采取有效措施及时  
处理,并上报有关领导。

十、下班时,应有专人检查门、窗、水、电、气等,避免因疏忽大意造成损失。

十一、实验室内不准吸烟、吃食物、存放与实验无关的物品。

#### 第四节 实验室仪器设备使用管理制度

一、精密仪器及贵重器皿(如铂器皿、玛瑙研钵等)需有专人保管,登记造册,建卡立档。仪  
器档案包括使用说明书,验收和调试记录,初始参数,定期保养维护、校准及使用情况的登记记  
录等。

二、精密仪器的安装、调试和保养维修,均应严格遵照仪器说明书的要求进行。上机人员  
应经考核,合格后方可上机操作。

三、使用仪器前,要先检查仪器是否正常。仪器发生故障时,要查清原因,排除故障后方可  
继续使用。绝不允许仪器带病运行。

四、仪器用完后,要恢复到所要求位置,做好清洁工作,盖好防尘罩。

五、计量仪器(包括天平、砝码、滴定管、容量瓶等)要定期校验、标定,以保证测量值的质  
量。

六、对实验室内的仪器设备要妥善保管,经常检查,及时维修保养,使之随时处于完好状  
态。

#### 第五节 实验室内化学试剂使用管理制度

一、实验室内使用的化学试剂应有专人保管,分类存放(如酸碱试剂必须分开存放),并定  
期检查使用及保管情况。

二、易燃、易爆物品要放在远离实验室的阴凉通风处,在实验室内保存的少量易燃易爆试  
剂要严格管理。

三、剧毒试剂应放在毒品柜内由专人保管。使用时要有审批手续,两人共同称量,登记用  
量。

四、取用化学试剂的器皿应洗涤干净,分开使用。倒出的化学试剂不准倒回,以免沾污。

五、挥发性强的试剂必须在通风橱内取用。使用挥发性强的有机溶剂时要注意避免明火，绝不可用明火加热。

六、纯度不符合要求的试剂，必须经提纯后再用。

七、配制各种试液和标准溶液必须严格遵守操作规程，配完后立即贴上标签，以免拿错用错。不得使用过期试剂。

## 第六节 样品管理制度

监测样品在采样、运输、保存等各个环节必须严格遵守有关规定，以保证样品具有代表性、完整性和可比性。

一、采样人必须熟悉环境样品采集的全部程序和规范，严格按照有关采样规定执行，要认真记录采样现场的各有关参数和环境现状。

二、采样前应由技术领导人员组织采样人员、质控人员及实验室分析测试人员共同议定采样计划，使采样和实验室分析测试紧密衔接，保证样品采集的数量与质量。

三、应注意样品容器的一般处理及特殊处理。特殊处理应严格按照要求进行。

四、对现场需加固定剂处理的样品，应注明处理方法及注意事项。

五、样品容器的材质要符合监测分析的要求，应能密塞不渗不漏，特别注意要求低温保存样品的容器。

六、运输途中应严格避免样品损失、沾污、变质，应在规定时间内送交实验室。

七、实验室应有专人负责验收样品，并进行登记。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，需经有关领导批准方可收样，且在完成测试后需在报告中注明。

八、样品验收登记完毕后，应按规定方法妥善保存，并在规定时间内进行分析测试。

九、固体废渣、土壤、放射性物质、底泥等样品采集后，不得曝晒或高温烘干，须自然风干干燥。风干后的样品按固体加工程序和规范进行细加工。

十、植物样品带回后，除用鲜样测定的部分外，应立即放在干燥通风无污染的地方晾干处理。如当天来不及处理，应放入冰箱内保存。

十一、生物样品带回后，用5%福尔马林液或70%酒精及鲁哥氏液分别固定，长期保存。

十二、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。

## 第七节 数据管理制度

一、监测分析的各种原始记录(包括采样、测试、数据的检验和分析)都应用钢笔或圆珠笔填写。

二、分析测试的原始数据应记录相应的取样量、校准曲线实验、密码样、空白样的结果和样品测试结果。记录应统一记在编有页码的记录本上，不得随意涂抹、撕页，更不得丢失。

三、测试数据的有效数字按分析方法的规定填写。

四、修改错误数据时，应在原数上画一条横线表示弃去，并保留原数字清晰可辨的字迹。

五、确知在操作过程中存在错误时，所得监测分析数据无论好坏都必须舍弃。

六、原始数据应统一管理，归档存查。常规监测的原始记录一般保存8~10年。专题项目的原始记录随专题报告存档。

七、任何个人都不得将监测数据据为己有。监测结果未经领导批准不得随意向外提供。

## 第八节 监测结果审核制度

一、各级监测技术人员均需参加合格证考核。考核合格后方能取得测报监测数据的资格。

二、在实验室内进修及代培人员不得独自报出监测数据,必须有专门指导人员或实验室技术主管人员的同意和签字,其测试结果方能生效。

三、实验室的监测数据应按要求进行检验和处理。

四、监测结果除由分析人员自校、互校无误外,必须经实验室技术主管人员复核无误后方可填写报告单。报告单上必须有分析人员和复核人员的签字。

五、在审核过程中,任何一级负责人无权更改监测数据。即使发现错误,也应由分析人员负责更改、签字后重新履行逐级审核手续。

六、监测报告应按一式两份填写,交室(组)负责人审核并签字,由技术业务管理部门统一编号登记后盖章。一般监测报告盖章后即可报出。遇有监测结果超标或样品不合要求等异常情况时,报告应在交技术站长审查签字后方可报出。

## 第九节 技术资料管理制度

一、遵照国务院批准的《科学技术档案工作条例》和国家科委、国家档案局联合制定的《科学技术研究档案管理暂行规定》,凡记述和反映环境监测、科研活动过程所形成的具有查考凭证作用和保存利用价值的文字报告、数据记录、计算资料、协议合同、使用操作说明、图纸、图表及声象贮存盘、带等都应立卷归档,实行集中统一管理。技术资料的整理、立卷方法应符合《科学技术档案工作条例》和《科学技术研究档案管理暂行规定》的要求。

二、技术资料的归档范围如下。

### (一)实验室资料

1. 标准溶液配制、标定记录。
2. 校准曲线测定记录。
3. 样品分析记录。
4. 质量控制实验记录。
5. 有毒化学品数量登记,领用记录。
6. 监测分析方法验证的实验报告。

### (二)监测资料

1. 所辖区内例行监测项目,如空气、水质、土壤、噪声、生物、放射性、振动、固体废物以及污染事故的监测测试数据、相应背景数据、现场记录、统计和汇总报表、阶段性总结报告、布点图等有关技术资料。

2. 环境要素本底调查、污染现状调查、污染源调查、污染事故调查、综合防治效果调查等技术资料。

3. 监测月报、季报、年报及辖区环境质量报告书、年鉴、年报等。

### (三)监测科研资料

1. 科研课题报告、专题调查报告、环境影响评价报告及有关的计划任务书、研究设计方案、论证材料、调研材料、协议合同和审批文件等。

2. 分析方法的研究成果、学术论文、专著手稿及讨论记录等。

3. 科研成果鉴定、评价、推广、奖励等文件。

#### (四) 仪器、设备资料

1. 仪器设备订购协议合同书、说明书、操作规程、合格证、装箱单及全套图纸等。
2. 仪器设备运输、调试记录、测定数据、性能鉴定材料、维修验收记录及运行事故报告等。
3. 仪器、设备报废的技术鉴定报告、主管部门审查核实的批示文件等。

#### (五) 建筑资料

如监测用房的设计图纸资料、各种管线的配置图及修缮记录等。

#### (六) 其他技术资料

如有关统计、水文、气象、地质资料及其他交流技术资料等。

三、凡归档的技术资料必须保证完整、准确、真实；字迹工整、图表清晰；各技术环节审签手续完备；要注明项目、时间、地点、工作者、保管期限、机密等级和资料页数。一般技术资料按一式三份(原件一份,复制件两份)归档。

四、凡应立卷归档的技术资料,要指定专人负责及时收集整理。必须按规定定期向本单位的技术档案机构或档案管理人员移交,妥善保存,任何人不得据为己有。

#### 五、技术资料档案的管理

(一) 技术资料应按档案保管的有关规定设专库(室)、专柜、专箱保管,由专人负责。

(二) 技术资料应根据其性质、作用区分机密等级;根据其使用价值分为永久、长期(五年)、短期(三年)等三种保管期限。价值鉴定工作由站(所)领导、科室负责人会同档案管理人员组成鉴定小组确定。

(三) 档案管理人员接收案卷时,应详细检查案卷的质量和完整性,并按项目分类编号登记,编制案卷目录和检索卡片,以便查阅。技术资料向档案室移交时,须填写交接清单,经双方验证后签字。

(四) 技术资料档案库(室)应配置必要的保安设备,切实做到技术资料的安全、保密。要注意通风、干燥、防晒、防尘、防鼠、防蛀、防潮、防火、防盗,确保档案的完整,最大限度延长技术资料的使用寿命。

(五) 技术资料档案应建立借阅、复制制度。借阅时应履行借阅手续,技术资料一般原本不外借,如需借出,须办理审批手续。借阅者应负责安全、保密。严禁剪贴、抽取、拆散、勾划、涂抹、批注、加字、改字等。归还时资料档案管理人员要认真检查,确保借阅资料的原样。档案材料属于国家财富,严禁私自复制、交换、转让、出卖。

(六) 技术资料档案管理人员要定期检查技术资料的保管和使用情况,如发现破损、字迹褪色,应及时修补或复制。

(七) 要注销的技术资料档案,必须列出清单,经领导审定,并履行登记签字手续。销毁档案时必须要有监销人员在场,防止失密。销毁的技术资料档案要注销案卷目录和检索卡片。严禁私自销毁档案资料。

(八) 档案管理人员要忠于职守,不失密、不泄密。在工作变动时,要严格履行移交手续。必须认真清查核对清单,确认后签字。

## 第十节 优质实验室评比条件

一、有完善的实验室管理制度,包括监测人员岗位责任制、实验室安全操作制度、仪器设

备管理使用制度、化学试剂管理使用制度、原始数据记录及资料管理制度、质量保证人员岗位责任制等,并能坚持执行。

二、有专职机构或专人负责质量保证工作。按照《全国环境监测管理条例》和有关监测技术规范、规定的要求出色完成各项监测任务,质控数据合格率不低于 95%。

三、积极参加监测人员合格证考核,实际参加人数占应参加人数的 95%以上,人均合格率较高,每个监测项目合格人数一般不少于 2 人。

四、实验室布局合理,操作环境整洁,仪器设备利用率较高,完好率不低于 90%。

五、重视技术人员的业务培训,成绩显著。积极主动为下级站提供技术指导,能正确处理和解决监测分析中的疑难问题。

六、实验室人员团结协作,组织纪律好,未发生重大质量和安全事故。

### 第十一节 合格实验员条件

一、应具有相当于中专以上文化程度,并经培训、考核取得合格证。

二、应有基本理论知识,包括分析化学基本理论、实验室基础知识、数理统计基础知识;熟知质量保证和质量控制基础知识、环境监测分析方法原理、操作、计算、干扰物质排除及有关注意事项。

三、熟练地掌握基本操作技能,包括现场采样、测试技术、正确使用玻璃器皿、规范熟练地操作分析仪器等。

四、正确操作、严守规程、准确无误地进行监测分析测试。

五、具有严谨的工作态度,认真负责地填报监测分析结果,做到数据清晰、记录完整、校对严格、实事求是。

六、应具有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,团结协作好。

### 第十二节 质量保证工作报告制度

一、每年一季度末,二级站向总站提交质量保证工作报告。基层站按上级站规定按时报送质量保证工作报告。

二、质量保证工作报告内容如下。

(一)质量保证工作计划。

(二)质量保证工作总结。

(三)常规监测中质量保证执行情况。

(四)监测分析人员考核认证情况。

(五)实验室考核评比情况。

(六)人员培训情况。

(七)标准样品及质控样品使用情况。

(八)新开监测项目进展情况。

(九)应及时向上级站报告的其他特殊情况。

编写人:中国环境监测总站 李颀君

### 第三篇主要参考文献

1. 中国环境监测总站、《环境水质监测质量保证手册》编写组：环境水质监测质量保证手册，第一版，化学工业出版社，1984。
2. GB 3358—82 统计学名词及符号。
3. GB 8170—87 数值修约规则。
4. GB 4883—85 正态样本异常值的判断和处理。
5. GB 4882—85 正态性检验。
6. GB 3361—82 在成对观测值情形下两个均值的比较。
7. 郑用熙编著：分析化学中的数理统计方法，科学出版社，1986。
8. 邓勃编著：数理统计方法在分析测试中的应用，化学工业出版社，1984。
9. 上海第一医学院卫生统计学教研组编：医学统计方法，上海科学技术出版社，1979。
10. 中国科学院数学研究所统计组编：回归分析方法，科学出版社，1975。
11. 同上，方差分析，科学出版社，1977。
12. 同上，常用数理统计方法，科学出版社，1974。
13. 肖明耀著：误差理论与应用，计量出版社，1985。
14. 郑人杰、朱慧真主编：程序设计考试指南，清华大学出版社，1991。
15. 凌连生、李毓瑞：新颖关系数据库管理系统，中国科学院计算技术所，1988，1。
16. 候炳辉编著：COBOL 程序设计，清华大学出版社，1982。
17. Micheal J. Suess, Examination of water for Pollution control, vol. 1, A. Wheaton & Co. Ltd. Exeter, Great Britain, 1982.
18. G. Katamon, F. W. Pijpers, Quality Control in Analytical Chemistry, John Wiley & Sons, Inc., 1981.
19. ISO/TC 147/SC, 7/WC, Guidance on the Organization of Laboratory Evaluating Collaborative Studies According to Youden.
20. W. J. Youden and E. H. Steiner, Statistical of the AOAC, Association of official Analytical Chemists, Washington, D. C., 1975.
21. 陈守建、鄂学礼等编：水质分析质量控制，人民卫生出版社，1987。
22. 章亚麟、高素琴：尤登试验——双样图应用的探讨，《中国环境监测》，第七卷，第6期，1991。
23. 章亚麟、秦晓光、芮葵生：环境监测技术的探索与开发，《中国环境监测》，第三卷，第3期，1987。
24. 张公绪、阎育苏著：质量管理与选控图，人民邮电出版社，1984。
25. 张公绪著：选控图理论与实践，人民邮电出版社，1984。
26. GB 6379—86 测试方法的精密度，通过实验室间试验确定标准测试方法的重复性和再现性。
27. ISO/DIS 5725/DADZ, 测试方法精密度——在重复性或再现性条件下所得测试结果的可接受性检查法及最终测试结果的确定。
28. UNEP/WHO/UNESCO/WMO, Project on Global Wafer Quality Monitoring, GEMS/Water Analytical Quality Control Guidelines for Water Laboratories.
29. Paul W. Britton, Statistical Summary of the Data Submitted in Recent Water Supply (WS) and Water Pollution (WP) Laboratory Performance Evaluation Studies, U. S. EPA office of Research and Development, 1991.
30. 四川省环境科学学会编：环境监测常用数理统计方法，四川科学技术出版社，1983。
31. 启士曼、威尔逊著：水分析质量控制手册，中国预防医学中心环境卫生监测站译，1983。
32. E. L. 鲍尔著，王铮、邓时俊译：化学用数理统计手册，化学工业出版社，1983。
33. 潘秀荣编著：分析化学准确度的保证和评价，计量出版社，1985。
34. 中国环境监测总站编译：美国环保局测试方法，城市和工业排水中有机物的分析方法，《环境监测资料》，1986，3—4。
35. 中国环境监测总站等译：固体废物试验分析评价手册，中国环境科学出版社，1992。
36. 周文敏等译：水和有害废物的监测分析方法，中国环境科学出版社，1990。
37. 国家技术监督局宣传教育司组编：技术监督与管理，中国计量出版社，1989。
38. 国家环保局《水和废水监测分析方法》编委会编：水和废水监测分析方法第三版，中国环境科学出版社，1989。
39. 国家环保局规划标准处、中国环境监测总站标准室编：水与大气采样及实验室质量控制国际标准(3)，1985。

40. 吴鹏鸣等编著:《环境监测原理与应用》,化学工业出版社,1991。
41. 吴邦灿编:《环境监测管理》,中国环境科学出版社,1990。
42. 滕静等编:《环境保护国家标准汇编》,中国标准出版社,1990。
43. GB 7466--7494--87 水质分析方法标准。
44. GB 11889--11915--89 水质词汇(第3~7部分)与分析方法。
45. Seward R. W., Standard Reference Materials and Meaningful Measurement, NBS Special Publication, 408, 1975.
46. Cali J. P. etc., The Role of Standard Reference Materials in Measurement Systems, NBS Monograph, 148, 1975.
47. Uriano G. A., Gravatt C. C., The Role of Reference Materials and Reference Method in Chemical Analysis, CRC Critical Reviews in Analytical Chemistry, Vol. 6, Issue 4, 1977.
48. 日本分析化学会標準試料研究協議會編,標準試料ハンドブック,産業図書,1972。
49. 長谷佳熊、間宮真佐人、吉森孝良著,標準物質と公害計測,1980。
50. 不破敬一郎,標準物質の微量元素分析法の検討と評価,學術月報,Vol. 31, No. 4, 1978.
51. Kensaku Okamoto, Preparation, Analysis and Certification of Pepperbush Standard Reference Material, Research Report from NIES, NO. 18, 1980.
52. 木羽敏泰、長島弘三等,環境分析の手法と評価,東京大學出版會,1982。
53. 肥田 仁、小島次雄等,環境化学情報(環境汚染物質のキマラクターリゼーション),東京大学出版会,1982。
54. 全浩:环境标准物质的制备方法和追溯性问题,中国环境科学,第Ⅲ卷,第4期,59,1983。
55. 全浩:中国大米粉标准物质定值测定方法及其国际比对,计量学报,第6卷,第3期,180,1985。
56. 岡本研作、全浩:環境標準試料 NIES NO. 5 頭發につむて,環境研究,NO. 55, 1985.
57. Kensaku Okamoto, Quan Hao etc., Preparation and Certification of Human Hair Powder Reference Material, CLINICAL CHEMISTRY, 31, 1592, 1985.
58. 全浩主编:标准物质及其应用技术,中国标准出版社,1990。
59. Patrick Iansens, Anal Chim Acta, 229, 281, 1990.
60. Iwan Roelandts, Spectroch. Acta, Vol. 44B, No. 1, 1989.
61. Iwan Roelandts, Spectroch. Acta, Vol. 44B, No. 3, 1989.
62. Iwan Roelandts, Spectroch. Acta, Vol. 44B, No. 9, 1989.
63. Iwan Roelandts, Spectroch. Acta, Vol. 44B, No. 10, 1989.
64. Iwan Roelandts, Spectroch. Acta, Vol. 46B, No. 9, 1991.
65. Iwan Roelandts, Spectroch. Acta, Vol. 47B, No. 7, 1992.
66. J. Jacob etc., Fresenius Z., Anal. Chem., Vol. 317, 1984.
67. 刘方等:我国的环境标准样品,中国环境监测,第九卷,第2期,1993。
68. 南京市环境监测中心站编:规章制度汇编,1989年。
69. 苏州市环境监测中心站编:环境监测技术管理暂行规定,1989. 7。
70. 怀化地区环境保护监测站编:管理制度汇编,1991。
71. 国家环境保护局文件《环境监测质量保证管理规定(暂行)》,1991。
72. 国家环境保护局文件《环境监测人员合格证制度(暂行)》,1991。
73. 国家环境保护局文件《环境监测优质实验室评比制度(暂行)》,1991。

# 附录 1. 环境监测质量保证管理规定(暂行)

## 第一章 总 则

**第一条** 为了加强环境监测质量管理,确保监测数据资料的准确可靠,根据《中华人民共和国环境保护法》和《全国环境监测管理条例》的有关条款,制定本规定。

**第二条** 质量保证是各级环境监测站的重要技术基础和管理工作,应与其他监测工作同时计划、同时实施、同时检查,所需经费应有保证。

**第三条** 环境监测人员实行合格证制度,经考核认证,持证上岗,无合格证者不得单独报出数据。

**第四条** 环境监测站开展创建和评选优质实验室活动,以此加强实验室建设,强化实验室管理,推动实验室的质量保证工作。

## 第二章 机构和职责

**第五条** 质量保证工作实行分级管理。国家和省、自治区、直辖市环境保护行政主管部门分别负责组织国家和省质量保证管理小组,各地、市环境保护行政主管部门可根据情况组织质量保证管理小组。

**第六条** 各级质量保证管理小组的主要职责是:

- (一) 负责所辖地区环境监测人员合格证考核认证工作;
- (二) 负责所辖地区环境监测优质实验室评比工作;
- (三) 审定有关质量保证的规章制度和工作计划;
- (四) 指导有关环境监测分析方法、规范、手册等的编写工作;
- (五) 组织仲裁环境监测数据质量方面的争议。

**第七条** 国家级、省级及规模较大的地、市级监测站应设置质量保证专门机构,并配备专用实验室,其他监测站根据情况设置专门机构或专职人员。质量保证机构或人员由业务站长直接领导。

**第八条** 各级监测站质量保证机构和人员的主要职责是:

- (一) 全面负责本站的质量保证工作,制定质量保证技术方案并组织实施,审查上报的质控数据;
- (二) 制定质量保证工作计划和规章制度并组织落实,定期向本站领导和上级站汇报工作;
- (三) 指导下级站开展质量保证工作,组织有关的技术培训和质量考核;
- (四) 负责监测人员考核认证和优质实验室评比的日常工作。

## 第三章 质量保证的量值传递

**第九条** 标准物质是量值传递的重要物质基础。中国环境监测总站或其他经过国家计量部门授权的单位负责研制、生产和提供各类环境监测所需的标准物质。



**第十条** 各级环境监测站应追踪总站或其他经过计量部门认证的标准物质的量值。严禁提供、使用超过保存期限的标准品。

**第十一条** 各类环境监测计量器具应由计量部门或其授权单位按有关要求进行检测,未按规定申请检测或检测不合格的,不得使用。

#### 第四章 实验室和监测人员的基本要求

**第十二条** 实验室应建立健全并严格执行各项规章制度,包括:监测人员岗位责任制;实验室安全操作制度;仪器管理使用制度;化学试剂管理使用制度;原始数据、记录、资料管理制度等。

**第十三条** 实验室应保持整洁、安全的操作环境,按有关规定配备必要的仪器设备,指定专人管理,定期检查校准。

**第十四条** 环境监测人员一般应具有中专以上文化程度,掌握有关的专业知识和基本操作技能。不符合要求者应接受技术培训,经考核合格后方可从事监测工作。

#### 第五章 质量保证工作内容

**第十五条** 监测点位的布设应根据监测对象、污染物性质、分析方法和具体条件,按国家环境保护局颁布的有关技术规范、规定进行,经过优化确定后原则上不变,确需变更时,须经环境保护行政主管部门批准并报上级监测站备案。国控网络站变更测点时须经国家环境保护局批准并报中国环境监测总站备案。

**第十六条** 采样频次、时间和方法应根据监测对象和分析方法的要求,按国家环境保护局颁布的有关技术规范、规定执行。样点的时空分布应能正确反映所监测地区主要污染物的浓度水平、波动范围及变化规律。

**第十七条** 采样人员必须严格遵守操作规程,认真填写采样记录,采样后按规定的方法进行保存,尽快运至实验室分析,途中防止破损、沾污和变质,每一环节应有明确的交接手续,最后经质控人员核查无误后再行签收。

**第十八条** 分析测试时应优先选用国家标准方法和最新版本的环境监测分析方法,采用其他方法时,必须进行等效性试验,并报省级以上监测站(包括省级)批准备案。分析人员在开展新项目(包括本人未做过的项目)监测之前,要向质控人员提交基础实验报告。

**第十九条** 实验室内部质量控制采用自控和他控两种方式:

(一) 分析人员可根据情况选用绘制质控图、插入明码质控样或作加标回收实验等方法进行自控。

(二) 凡能做平行样、质控样的分析样品,质控人员在采样或样品加工分装时应编入 10~15% 的密码平行样或质控样。样品数不足 10 个时,应做 50~100% 密码平行样或质控样。

**第二十条** 实验室之间质量控制采取下列方式:

(一) 各实验室配制的标准品应与国家的标准物质进行比对试验。

(二) 上级站经常对下级站进行抽查考核。

(三) 上级站组织下级站对某些样品的部分监测项目进行室间互查。

**第二十一条** 监测数据的计算、检验、异常值剔除等按国家标准、《环境监测技术规范》和监测分析质量保证手册中规定的方法进行。

**第二十二条** 各实验室在报出分析数据的同时,应向质控室提交相应的质控数据,待质控

负责人审核无误后,全部数据方能认为有效,经三级审核,业务站长签字后数据生效。

## 第六章 质量保证报告制度

**第二十三条** 环境监测系统实行质量保证工作报告制度。二级站应在每年一季度末向总站提交上年度质量保证工作总结和本年度工作计划,基层站也应在上级站规定的时间内报送有关质量保证材料。

**第二十四条** 报告内容主要包括常规监测中质量保证、监测分析人员考核认证、实验室考核评比、人员培训、标准样品及质控样品的使用和新开监测项目的进展等情况。如有特殊情况应及时向上级站作出专题报告。

## 第七章 附 则

**第二十五条** 本规定适用于环境保护系统各级监测站和网络成员监测站。

**第二十六条** 本规定由国家环境保护局负责解释。

**第二十七条** 本规定自发布之日起施行。

### 附录 2. 环境监测人员合格证制度(暂行)

**第一条** 为提高环境监测人员的业务素质和工作质量,根据《环境监测质量保证管理规定》的有关条款,制定本制度。

**第二条** 国家质量保证管理小组负责总站和各省、自治区、直辖市环境监测中心站监测人员的考核认证工作;省质量保证管理小组负责所辖地区监测人员的考核认证工作。

对省质量保证管理小组直接考核有困难的地区,可考虑委托地市质量保证管理小组负责。

**第三条** 凡承担例行监测、污染源监测、环境现状调查、污染纠纷仲裁、课题研究等任务并报出数据者,均应参加合格证考证,考核合格后方可从事环境监测工作。

**第四条** 新调入人员、工作岗位变动人员等,在未取得合格证之前,应在持证人员指导下工作,其监测数据质量由持证者负责。

**第五条** 合格证考核由基本理论、基本操作技能和实际样品分析三部分组成:

(一) 基本理论包括分析化学基本理论、实验室基础知识、数理统计基础知识、质量保证和质量控制基础知识、环境监测分析方法原理、操作、计算、干扰物质排除及有关注意事项。

(二) 基本操作技能包括现场采样测试技术、玻璃器皿的正确使用、分析仪器操作的规范熟练程度等。

(三) 实际样品分析是指按照规定的操作程序对发放的考核样品进行分析测试。

**第六条** 考核方式根据不同的考核内容分为三种:

(一) 基本理论考试采取试卷评分法,统一命题,集中笔试。具有大学本科以上(含大学本科)学历且所学专业与所在工作岗位基本相同者可以免试。

(二) 基本操作技能考核采用评估法,由被考者进行操作演示,考核人员现场观察,综合评分。

(三) 实际样品分析采取随机加入或单独测定两种方式。随机加入是指在例行监测时将考核样品作为密码样加入,考查其测定结果的准确度和精密度;单独测定是指未结合例行监测任务对考核样品进行专门分析测定。

**第七条** 总站、省级站的监测人员考核合格后,由国家环境保护局颁发合格证书;地、市级

和区、县级站的监测人员考核合格后,由各省、自治区、直辖市环境保护局颁发合格证书。

**第八条** 合格证有效期为五年,期满后持证人员应进行换证复查,复查内容主要是实际样品分析,对连续从事某些项目监测且质控数据年平均合格率在95%以上者可直接换发新合格证。

**第九条** 为使实习和见习人员、工作岗位变动人员及考核不合格人员尽早取得合格证,各地应根据情况适时组织补考。

**第十条** 监测人员的考核项目和成绩,记入本人技术档案,优秀者在奖金发放、工资晋升、职称评定、转正提干及评选先进等方面予以优先考虑。

**第十一条** 监测人员取得合格证后,如发现有下列情况之一者,即收回合格证并在一定范围内给予批评。1.违反操作规程,造成重大安全和质量事故;2.工作不负责任,弄虚作假;3.全年质控数据合格率低于80%。

**第十二条** 本制度适用于环境保护系统和网络成员单位的监测人员。

**第十三条** 本制度由国家环境保护局负责解释。

**第十四条** 本制度自发布之日起施行。

### 附录3. 环境监测优质实验室评比制度(暂行)

**第一条** 为加强实验室建设,强化实验室管理,不断提高监测工作的质量和效率,根据《环境监测质量保证管理规定》的有关条款,制定本制度。

**第二条** 国家质量保证管理小组负责国家环境监测优质实验室的评比工作;省质量保证管理小组负责省优质实验室的评比工作。

国家环境监测优质实验室从省优质实验室中产生。

**第三条** 环境监测优质实验室评比条件

(一)有完善的实验室管理制度,包括监测人员岗位责任制,实验室安全操作制度,仪器设备管理使用制度,化学试剂管理使用制度,原始数据记录及资料管理制度,质量保证人员岗位责任制等,并能坚持执行。

(二)有专职机构或专人负责质量保证工作。按照《全国环境监测管理条例》和有关监测技术规范、规定的要求出色完成各项监测任务,质控数据合格率不低于95%。

(三)积极参加监测人员合格证考核,实际参加人数占应参加人数的95%以上,人均合格率较高,每个监测项目合格人数一般不少于2人。

(四)实验室布局合理,操作环境整洁,仪器设备利用率较高,完好率不低于90%。

(五)重视技术人员的业务培训,成绩显著。积极主动为下级站提供技术指导,能正确处理和解决监测分析中的疑难问题。

(六)实验室人员团结协作,组织纪律好,未发生重大质量和安全事故。

**第四条** 环境监测优质实验室每五年评比一次,凡符合条件者为本届优质实验室,由组织评比的环境保护行政主管部门颁发奖旗、奖状或证书。

**第五条** 环境监测优质实验室称号的有效期与评比周期相同。如发现有弄虚作假行为或发生重大安全和质量事故,即撤销其荣誉称号,收回奖旗、奖状和证书,同时给予通报批评。

**第六条** 各省、自治区、直辖市环境保护局可根据本地区实际情况制定实施细则。

**第七条** 本制度由国家环境保护局负责解释。

**第八条** 本制度自发布之日起施行。

附表 1-1 常用样品保存技术(据 GB 12999—91)

(本表内容是保存样品的一般要求。由于天然水和废水的性质复杂,分析前需验证按下述方法处理的每种类型样品的稳定性。)

	1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
A 物 理 、 化 学 及 生 化 分 析	pH	P 或 G		现 场		现场直接测试
	酸度及碱度	P 或 G	在 2~5℃暗处冷藏	实验室	24 小时	水样注满容器
	溴	G		实验室	6 小时	最好在现场测试
	电导	P 或 G	冷藏于 2~5℃	实验室	24 小时	最好在现场测试
	色度	P 或 G	在 2~5℃暗处冷藏	现场、实验室	24 小时	
	悬浮物及沉积物	P 或 G		实验室	24 小时	单独定容采样
	浊度	P 或 G		实验室	尽快	最好在现场测试
	臭氧			现 场		
A 物 理 、 化 学 及 生 化 分 析	余氯	P 或 G		现场		最好在现场分析。 否则,应在现场用过量 NaOH 固定。保存不应超过 6 小时
	二氧化碳	P 或 G		见酸碱度		
	溶解氧	(溶解氧瓶)	现场固定氧并存放在暗处	现场、实验室	数小时	碘量法加 1 毫升 1 摩尔/升高锰酸钾和 2 毫升 1 摩尔/升碱性碘化钾
	油脂、油类、碳氢化合物、石油及其衍生物	用分析时使用的溶剂冲洗容器	现场萃取 冷冻至 -20℃	实验室 实验室	24 小时 数月	建议于采样后立即加入在分析方法中所用的萃取剂,或进行现场萃取
	离子型表面活性剂	G	在 2~5℃下冷藏 硫酸酸化至 pH<2	实验室 实验室	尽快 48 小时	
	非离子型表面活性剂	G	加入 40%(v/v)的甲醛,使样品成为含 1%(v/v)的甲醛溶液,在 2~5℃下冷藏,并使水样注满容器	实验室	1 个月	
	砷		加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ,使 pH<2 加碱调节 pH=12	实验室 实验室	数月	不能用硝酸酸化。 生活污水及工业废水应用使用这种方法
	硫化物		每 100 毫升加 2 毫升 2 摩尔/升醋酸锌并加入 2 毫升 2 摩尔/升的 NaOH 并冷藏	实验室	24 小时	必须现场固定
总氮	P	用 NaOH 调节至 pH>12	实验室	24 小时		

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
COD	G	在 2~5℃ 暗处冷藏 用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2, -20℃ 冷冻(一般不使用)	实验室 实验室 实验室	尽快 1 周 1 个月	如果 COD 是因为 存在有机物引起的, 则必须加以酸化 COD 值低时,最好用 玻璃瓶保存
BOD	G	在 2~5℃ 暗处冷藏, -20℃ 冷冻(一般不使用)	实验室 实验室	尽快 1 个月	BOD 值低时,最好 用玻璃容器
基耶达氮 氨 氮	P 或 G P 或 G	用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2 并在 2~5℃ 冷藏	实验室	尽快	为了阻止硝化细菌 的新陈代谢,应考虑 加入杀菌剂如丙烯基 硫脲或氯化汞或三氯 甲烷等
硝酸盐氮	P 或 G	酸化至 pH<2 并在 2~ 5℃ 冷藏	实验室	24 小时	有些废水样品不能 保存,需要现场分析
亚硝酸盐氮	P 或 G	在 2~5℃ 冷藏	实验室	尽快	
有机碳	G	有 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2 并在 2~5℃ 冷藏	实验室 实验室	24 小时 1 周	应尽快测试,有些 情况下,可以用干冻 法(-20℃) 建议于采样后立即 加入在分析方法中所 用的萃取剂,或在现 场进行萃取
有机氯农药	G	在 2~5℃ 冷藏			
有机磷农药		在 2~5℃ 冷藏	实验室	24 小时	建议于采样后立即 加入分析方法中所用 萃取剂,或在现场进 行萃取
“游离”氰化物	P	保存方法取决于分析方 法	实验室	24 小时	
酚	BG	用 CuSO <sub>4</sub> 抑制生化作用 并用 H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 酸化,或用 NaOH 调节至 pH>12	实验室	24 小时	保存方法取决于所 用的分析方法
叶绿素	P 或 G	2~5℃ 下冷藏 过滤后冷冻滤渣	实验室 实验室	24 小时 1 个月	
胍	G	用 HCl 调至 1 摩尔/升 (每升样品 100 毫升)并于 暗处贮存	实验室	24 小时	

A  
物  
理  
、  
化  
学  
及  
生  
化  
分  
析

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议	
洗涤剂	见表面活性剂					
汞	P、BG		实验室	2周	保存方法取决于分析方法	
铝	可过滤铝	P	在现场过滤 硝酸酸化滤液至 pH<2 (如用原子吸收法测定则不能用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化)	实验室	1个月	滤渣用于测定不可过滤态铝 滤液用于该项测定
	附着在悬浮物上的铝		现场过滤	实验室	1个月	
	总铝		酸化至 pH<2	实验室	1个月	取均匀样品消解后测定 酸化时不能使用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
钡	P 或 G	见铝				
镉	P 或 BG	见铝				
铜		见铝				
总铁	P 或 BG	见铝				
铅	P 或 BG	见铝			酸化时不能使用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	
锰	P 或 BG	见铝				
镍	P 或 BG	见铝				
银	P 或 BG	见铝				
锡	P 或 BG	见铝				
铀	P 或 BG	见铝				
锌	P 或 BG	见铝				
总铬	P 或 G	酸化使 pH<2	实验室	尽快	不得使用磨口及内壁已磨毛的容器,以避免对铬的吸附	
六价铬	P 或 G	用 NaOH 调节使 pH=7~9				
钴	P 或 BG	见铝	实验室	24小时	酸化时不要用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 酸化的样品可同时用于测钙和其他金属	
钙	P 或 BG	— 过滤后将滤液酸化至 pH<2	实验室	数月		
总硬度		见钙				
镁	P 或 BG	见钙				
锂	P	酸化至 pH<2	实验室			

A 物理、化学及生化分析

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议	
A 物理、化学及生化分析	钾	P	见锂			
	钠	P	见锂			
	溴化物及含溴化合物	P 或 G	于 2~5°C 冷藏	实验室	尽快	样品应避免光保存
	氯化物	P 或 G	—	实验室	数月	
	氟化物	P	—	实验室	中性样品可保存数月	
	碘化物	非光化玻璃	于 2~5°C 冷藏 加碱调节使 pH=8	实验室	24 小时 1 个月	样品应避免日光直射
	正磷酸盐	BG	于 2~5°C 冷藏	实验室	24 小时	样品应立即过滤并尽快分析溶解的磷酸盐
	总磷	BG	— 用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2	实验室 实验室	24 小时 数月	
	硒	G 或 BG	用 NaOH 调节 pH>11			
	硅酸盐		过滤并用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 酸化至 pH<2, 于 2~5°C 冷藏	实验室	24 小时	
	总硅	P	—	实验室	数月	
	硫酸盐	P 或 G	于 2~5°C 冷藏	实验室	一周	
	亚硫酸盐	P 或 G	在现场按每 100 毫升水样加 1 毫升 25%(w/w) 的 EDTA 溶液	实验室	1 周	
	硼及硼酸盐	P		实验室	数月	
B 微生物分析	细菌总数 大肠菌总数 粪大肠菌 粪链球菌 沙门氏菌 志贺氏菌等	灭菌容器 G	2~5°C 冷藏	实验室	尽快 (地面水、污水及饮用水)	取氯化或溴化过的水样时, 所用的样品瓶消毒之前, 按每 125 毫升加入 0.1 毫升 10%(w/w) 的硫代硫酸钠 Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 以消除氯或溴对细菌的抑制作用  对重金属含量高于 0.01 毫克/升的水样, 应在容器消毒之前, 按每 125 毫升容积加入 0.3 毫升的 15%(w/w) EDTA

续表

1 待测项目	2 容器类别	3 保存方法	4 分析地点	5 可保存时间	6 建 议
鉴定和计数： (1)底栖类无脊椎动物——大样品	P 或 G	加入 70%(v/v)乙醇 加入 40%(v/v)的中性甲醛(用硼酸钠调节)使水样成为含 2~5%(v/v)的溶液	实验室 实验室	1 年 1 年	样品中的水应先倒出以达到最大的防腐剂的浓度
——小样品(如参考样品)		转入防腐溶液,含 70%(v/v)乙醇、40%(v/v)甲醛和甘油,其三者比例为 100+2+1	实验室		当心甲醛蒸气! 工作范围内不应大量存放
(2)水中周丛生物	G	1 份体积样品加入 100 份卢戈耳溶液。卢戈耳溶液: 每升用 150 克碘化钾、100 克碘、18 毫升乙酸 $\rho=1.04$ 克/升,配成水溶液,应存放于冷暗处	实验室	1 年	
(3)浮游植物 浮游动物	G	见“水中周丛生物” 加 40%(v/v)甲醛,使成 4%(v/v)的福尔马林或加卢戈耳溶液	实验室 实验室	1 年 1 年	若发生脱色,则应加更多的卢戈耳溶液
湿重和干重： (1)底栖大型无脊椎动物 (2)大型植物 (3)浮游植物 (4)浮游动物 (5)鱼		于 2~5℃ 冷藏	现场或实验室 现场	24 小时	不要冷冻到 -20℃, 尽快进行分析, 不得超过 24 小时
灰分重量： (1)底栖大型无脊椎动物 (2)大型植物 (3)悬垂植物 (4)浮游植物	P 或 G	过滤后冷藏于 2~5℃ -20℃ 保存 -20℃ 保存 -20℃ 保存 过滤并冷藏, -20℃ 保存	实验室	6 个月	
热值测定： (1)底栖大型无脊椎动物 (2)浮游植物 (3)浮游动物	P 或 G	过滤后冷藏至 2~5℃, 保存于干燥器皿中	实验室	24 小时	尽快分析, 不得超过 24 小时
毒性试验	P 或 G	2~5℃ 冷藏 冷冻至 -20℃	实验室 实验室	36 小时 36 小时	保存期随所用分析方法而异

C 生物学分析 本表所列的生物分析项目, 仅是研究工作常涉及的动、植物种群





附表 1-3 管理程序记录卡片(据 GB 12999—91)

课题编号和名称						样品 容器 编号	备 注			
采样人员(签字)										
采样点 编号	日期	时 刻	混合样	定时样	采样点 位置					
转交人签字:	日期	时刻	接收人签字:			转交人签字:	日期	时刻	接收人签字:	
转交人签字:	日期	时刻	接收人签字:			转交人签字:	日期	时刻	接收人签字:	
转交人签字:	日期	时刻	接收人签字:			转交人签字:	备注			

附表 2 样品保存的一般技术(据 ISO/DIS 5667/3,1983)

(本表仅为样品保存的一般性指导。在分析前需了解天然水和废水复杂的性质,可按下述推荐方法检验各种样品的稳定性。)

A. 物化和化学分析

1	2	3	4	5	6
项 目	容器材质 P=聚乙烯 G=玻璃 BG=硼硅玻璃	保存技术	分析地点	分析前的保 存时间(如未注 明保存期,则通 常表示不重要, 注明“1个月” 表明保存不太 困难。)	备注
酸度和碱度	P 或 G	2~5℃冷藏	实验室	24 小时	样品最好在采样处就地分 析(特别是样品中溶解气体 多时)
铝 可滤的  附着于 悬浮物的  总量	P 或 G	在采样处过滤,滤 液酸化至 pH<2	实验室	1 个月	测定可滤性和附着于悬浮 物的铝,可自同一样品取样
		在采样处过滤	实验室	1 个月	可滤性铝用酸化的滤液测 定,附着于悬浮物的铝可用 滤渣测定
		酸化至 pH<2	实验室	1 个月	
氨氮和凯 氏氮	P 或 G	加 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 使 pH< 2 并于 2~5℃冷藏	实验室	24 小时	可考虑添加防腐剂(如亚 丙基硫脲)以防止氨化菌的 代谢作用。在此情况下应用 玻璃容器

续表

1	2	3	4	5	6
氨氮和凯氏氮	P或G	2~5℃冷藏	实验室	6小时	对浓度小于1毫克/升的样品应在现场分析
		碱化至 pH=12	实验室	1个月	此技术仅限于废水和生活污水
砷	P或G	酸化至 pH<2	实验室		砷化物存在于工业废水和生活污水中时采用此技术
	P	碱化至 pH=12	实验室		
钡		见铝			酸化时不得用 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
BOD	P或G (BOD少时采用G)	2~5℃时暗处冷藏	实验室	24小时	这些方法应用于一些特定情况
		-20℃冷冻	实验室	1个月	
		酸化至 pH<2	实验室	4天	
		碱化至 pH=12			
硼和硼酸盐	P		实验室	数月	
溴化物及溴化合物	P或G	2~5℃冷藏	实验室	尽快	
镉		见铝			
钙	P或G	—	实验室	24小时	可用同一份酸化样品测定钙及其他金属
		事先过滤,酸化至 pH<2	实验室	数月	
二氧化碳	P或G	—	现场		
氯化物	P或G	—	实验室	数月	
铬(VI)	P或BG	—	实验室	尽快	现场得用烧结玻璃滤器过滤
钴		见铝			
COD	P或G(COD少时采用G)	2~5℃时暗处冷藏	实验室	尽快	当COD是由于有机物存在而引起时,建议用酸化
		酸化至 pH<2	实验室	1周	
		-20℃冷冻	实验室	1个月	在某些特定条件下用此法
		碱化至 pH=12	实验室	1周	
色度	P或G	—	现场	—	
		2~5℃时暗处冷藏	实验室	24小时	
电导	P或G	2~5℃冷藏	实验室	24小时	此实验最好在现场进行
铜		见铝			
洗涤剂		见表面活性剂			
扩散指数		见浊度			
干提取物		见总残渣			
荧光素		见荧光示踪			
荧光示踪	P(最好用不透明容器)	—	实验室	1个月	

1	2	3	4	5	6
氟化物	P	—	实验室	数月	
“游离”氟化物	P	保存技术取决于所采用的分析方法			
油脂、油、烃类	经溶剂洗涤过的玻璃容器	现场萃取	实验室	24 小时	建议采样后马上加入分析方法中所用的萃取剂或在现场萃取
		-20℃ 冷冻	实验室	数月	
重金属	见铝				
胍	G	用盐酸酸化至 1 摩尔/升 (1 升样品中 100 毫升) 并于暗处贮存	实验室	24 小时	
碳酸	见碱度				
碘化物	非光化玻璃	2~5℃ 冷藏	实验室	24 小时	
		碱化至 pH=8	实验室	1 个月	
离子表面活性剂	G	2~5℃ 冷藏	实验室	尽快	
		加三氯甲烷	实验室	1 周	
铁 (I)	P 或 BG	—	现场		
铅	见铝				
锂	P	—	实验室	7 天	可用同一份酸化样品测定锂及其他金属
		酸化至 pH<2	实验室	数月	
镁	见钙				
锰	见铝				
镍	见铝				
硝酸盐氮	P 或 G	2~5℃ 冷藏	实验室	24 小时	对某些废水样品不宜保存, 需要在现场分析
亚硝酸盐氮	P 或 G	2~5℃ 冷藏	实验室	尽快	
非离子表面活性剂	按下述步骤完成。 尽管测定全部非离子表面活性剂尚缺少合适的方法, 但对某些个别化合物仍是可测定的, 故应使用在分析方法中推荐的保存技术				
气味	G	—	实验室	6 小时	实验最好在现场进行
有机碳	G	酸化至 pH<2 且于 2~5℃ 时冷藏	实验室	24 小时	保存技术取决于所采用的分析方法, 实验要尽快进行。在某些情况下要在 -20℃ 冷冻保存
有机氯杀虫剂	G	4℃ 冷藏	实验室	7 天	建议采样后立即加入分析方法所用的萃取剂或在现场萃取

续表

1	2	3	4	5	6
有机磷杀虫剂	G	4℃冷藏	实验室	24小时	建议采样后立即加入分析方法所用的萃取剂或在现场萃取
正磷酸盐	B或G	2~5℃冷藏	实验室	24小时	应尽快分析 浓度低于0.5毫克/升的样品应在现场分析
氧	建议按分析方法选用容器	—	现场		
		现场固定,暗处贮存	实验室	最多4天	根据所用的分析方法固定氧
臭氧	—	—	现场		
石油及其衍生物	见油脂、油、烃类				
pH	P或G	—	现场		实验尽快进行,最好采样后在现场马上测定
		在低于最初温度下运输	实验室	6小时	
酚	BG	用CuSO <sub>4</sub> 抑制生物化学氧化,用H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 酸化或用NaOH碱化至pH>11	实验室	24小时	
钾	见锂				
腐败性(亚甲基蓝试验)	G	在低于最初温度下运输	实验室	24小时	应尽快测定,且最好于现场20℃时测定
余氯	P或G	—	现场	—	分析最好在现场进行,如难以做到,可在现场用过量的NaOH固定氯。如可能,保存时间不得超过6小时
硒	G或BG	用NaOH碱化至pH>11	实验室	数月	
硅酸盐	P	2~5℃冷藏	实验室	24小时	
银	见铝				
钠	见锂				
糖	P或G	2~5℃冷藏	实验室	24小时	
		加入30%(w/w)甲醛(每100毫升水样加5毫升)并于2~5℃冷藏	实验室	1个月	保存技术和葡萄糖氧化酶测定方法有关
硫酸盐	P或G	2~5℃冷藏	实验室	1周	

续表

1	2	3	4	5	6
亚硫酸盐	P 或 G	现场固定	实验室	1 周	
硫化物	P 或 G	用 2 毫升 1 摩尔/升的 $(\text{CH}_3\text{CO}_2)_2\text{Zn}$ 处理用 NaOH 碱化至 1 摩尔/升	实验室	1 周	
悬浮和沉积物	P 或 G	—	实验室	24 小时	该实验应尽快进行且最好在现场进行
锡		见铝			不得用 $\text{HNO}_3$ 酸化
总铬		见铝			
总氰	P	用 NaOH 碱化至 pH > 11	实验室	24 小时	
总硬度		见钙			
总铁		见铝			
总汞	BG	酸化至 pH < 2 并加入 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	实验室	数月	
总磷	B 或 G	—	实验室	24 小时	
		加 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 酸化	实验室	数月	
总残渣(干萃取物)	P 或 G	2~5℃ 冷藏	实验室	24 小时	样品应放在实验用小器皿内以便尽快实验
总硅	P	—	实验室	数月	
浊度	P 或 G	—	实验室	尽快	实验最好在现场进行
铀	见铝				
锌	见铝				

B. 微生物分析

1	2	3	4	5	6
细菌总数 大肠菌总数 粪大肠菌 粪链球菌 沙门氏菌 志贺氏菌等	无菌容器	2~5℃ 冷藏(喜温菌除外)	实验室	6 小时(地表水污泥) 24 小时(饮用水)	经氯化或溴化过的水, 水样应收集在含 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (一般每 125 毫升样品中加入 0.1 毫升 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 的烧瓶中(在灭菌前)。对重金属含量大于 0.01 毫克/升的水样, 应在每 125 毫升样品中加入 0.3 毫升 15% (w/w) EDTA 于容器中(灭菌前)

续表

C. 生物分析

要测定的生物参数一般是很多的,有时会因不同的生物物种而有不同。因此,要起草一份以所有预防措施来保存该种分析用样品的详尽表格是难以做到的。

下述内容仅涉及动物或植物种群一般性研究的特定参数。

必须注意,在进行任何详尽的研究之前,最重要的是选择所要考察的参数。

1	2	3	4	5	6
计数和确认 底栖类 大型无脊椎 动物	P 或 G	加入乙醇	实验室	1 年	
鱼	P 或 BG	每升中加入 10% (w/w) 甲醛, 3 克小水 硼酸钠和 50 毫升甘油	实验室	1 年	该分析最好尽快进行
大型植物	P 或 G	加入 5% (w/w) 甲醛	实验室	1 年	
水中悬垂植 物	P 或不透明 G	加入 5% (w/w) 中性 甲醛于暗处贮藏	实验室	6 个月	
浮游植物	P 或不透明 G	加入 5% (w/w) 中性 甲醛或水杨乙汞于暗处 保存	实验室		
浮游动物	P 或 G	加入 5% (w/w) 甲醛 或卢戈耳溶液	实验室	6 个月	
原重和干重 底栖类 大型无脊椎 动物 大型植物 水中悬垂植 物 浮游植物 浮游动物 鱼	P 或 G	2~5℃ 冷藏 —	现场或实 验室 现场	24 小时	不得冷冻至 -20℃, 分析应尽快进行, 不得超过 24 小时
灰分重 底栖类 大型无脊椎 动物 大型植物 水中悬垂植 物 浮游植物	P 或 G	过滤并于 2~5℃ 冷藏 -20℃ 冷冻 -20℃ 冷冻 过滤并于 -20℃ 冷冻	实验室 实验室 实验室 实验室	6 个月 6 个月 6 个月 6 个月	

续表

1	2	3	4	5	6
比色 底栖类 大型无脊椎 动物 浮游植物 浮游动物	P 或 G	2-5℃冷藏, 然后 过滤置干燥器内贮 存	实验室	24 小时	分析最好尽快进行, 各种 情况下均应在 24 小时内完 成
毒性检验	P 或 G	2~5℃冷藏	实验室	36 小时	
		-20℃冷冻	实验室	36 小时	

D. 放射性分析

1	2	3	4	5	6
放射性分 析	P 或 G	<p>放射性分析样品保存的大量研究表明, 要推荐适用于所有情况的保存方法是不可能的。因此, 这些方法必须适用于某种分析类型[总放射性(<math>\alpha</math>、<math>\beta</math>、<math>\gamma</math> 辐射)测量, 一个或多个放射性核素的活性测量]。已在特定的国际标准内叙述。</p> <p>存在于保存供分析用样品中的主要问题与样品中物质在容器壁上的吸附及放射性核素的有效寿命有关。因此, 要小心地选择所用容器的材质, 或在必要时, 可于分析前使用适宜的解吸方法。一般采用的主要保存方法(单个的或根据具体问题而选择的)为用 <math>\text{HNO}_3</math> 将样品酸化至 <math>\text{pH} &lt; 2</math>, <math>-20^\circ\text{C}</math> 冷冻, 添加稳定剂(载体)</p>	实验室	取决于放射 性核素的半衰 期	



附表3 水质监测实验室质量控制指标——水样测定值的精密度和准确度允许差

有关指标及符号的说明

1. 本规定所指水质监测,包括环境水、工业废水及其他排放废水水质监测。
  2. 精密度的分为室内精密度和空间精密度(以平行测定两份计算)。
- (1) 室内精密度以绝对偏差( $d_i$ )和相对偏差(%)表示。

$$\text{绝对偏差 } d_i = |x_i - \bar{x}|$$

$$\text{相对偏差, \%} = d_i / \bar{x} \times 100\% = \frac{x_1 - x_2}{x_1 + x_2} \times 100\%$$

式中  $x_i$ ——平行双样单个测定值;

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2}{2} \text{——平行双样的均值。}$$

此项指标主要用于实验室内部的质量控制。

- (2) 空间精密度是多个实验室测定同一样品的精密度,以相对平均偏差表示。

$$\text{相对平均偏差, \%} = \frac{\sum_{i=1}^L \bar{d}_i / L}{\bar{x}} \times 100\%$$

式中  $\sum_{i=1}^L \bar{d}_i$ ——绝对平均偏差之和;

$L$ ——参加测定的实验室数;

$\bar{x}$ ——平行双样均值的总均值。

该项指标主要用于实验室间的质控考核或实验室间的互相检验中。

3. 准确度分别以加标回收率和相对误差表示。

(1) 以加标回收率表示适合基体比较简单的样品。一般情况下样品的加标量应为样品浓度的0.5~2倍。如果样品浓度在方法检出限附近,可按方法检出限的3~5倍加标或按方法测定上限浓度的0.2~0.3倍加标。加标后的浓度不能超过方法的测定上限。加标后引起的浓度增量在方法测定上限浓度 $C$ 的0.4~0.6( $C$ )之间为宜,若待测物浓度较高,加标后的浓度不得超过方法测定上限浓度的90%。单次加标回收率( $P\%$ )的计算公式为:

$$\text{加标回收率}(P\%) = \frac{\text{加标样品测定值} - \text{样品测定值}}{\text{加标量}} \times 100\%$$

其上限和下限的理论公式为:

$$P_{\text{下限}} = 0.95 - \frac{t_{0.05(f)} \cdot s_P}{D}$$

$$P_{\text{上限}} = 1.05 + \frac{t_{0.05(f)} \cdot s_P}{D}$$

式中  $D$ ——加标量;

$t_{0.05(f)}$ ——概率为0.05、自由度为 $f$ 的单侧临界 $t$ 值;

$s_P$ ——加标回收率的标准差;

$f$ ——自由度( $n-1$ )。

本附表中的加标回收率范围,参考了各地实际加标回收率数据并比对了理论计算数据,两者差异不大,故按实际加标回收率制订。

(2) 相对误差( $RE\%$ )是环境水质标准样品或各地自配质控样品的真值与实际测定值误差之比的百分数。这是一种简便易行的方法。由于目前技术条件的限制,以上两种准确度控制方法可同时使用。

$$RE\% = \frac{x - \mu}{\mu} \times 100\%$$

式中  $x$ ——标准样或质控样的测定值;

$\mu$ ——标准样或质控样的保证值。

续表

(3) 本附表中的项目名称基本按《地面水环境质量标准及污水综合排放标准》编排(GB 3838—88),只有“非离子氨”一项仍沿用“氨氮”名称,各地在实际使用时,请自行换算为“非离子氨”。

(4) 样品合格率计算:

$$\text{精密度合格率, \%} = \frac{\text{平行双样合格数}}{\text{平行双样测定总数}} \times 100\%$$

$$\text{准确度合格率, \%} = \frac{\text{质控样(或标准样)合格数}}{\text{质控样(或标准样)总数}} \times 100\%$$

编号	项 目	样品含量范围 毫克/升	精密度, %		准确度, %			适用的监测分析方法
			室内( $d_i/\bar{x}$ )	室间( $D_i/\bar{x}$ )	加标 回收率	室内相 对误差	室间相 对误差	
1	水温	—	$d_i=0.5C$	—	—	—	—	水温计测量法
2	pH 值	1~14	$d_i=0.05$ 单位	$D_i=0.1$ 单位	—	—	—	玻璃电极法
3	硫酸盐	1~10	$\leq 10$	$\leq 15$	85~120	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	铬酸钡间接原子吸收法、 铬酸钡光度法
		10~100	$\leq 15$	$\leq 20$	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	铬酸钡间接原子吸收法、 铬酸钡光度法
		>100	$\leq 20$	$\leq 25$	95~105	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$	硫酸钡重量法
4	氯化物	1~50	$\leq 20$	$\leq 25$	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	离子色谱法、硝酸汞滴定 法、电位滴定法
		50~250	$\leq 10$	$\leq 15$	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	硝酸银滴定法、硝酸汞滴 定法
		>250	$\leq 5$	$\leq 10$	95~105	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$	硝酸银滴定法、硝酸汞滴 定法
5	铁 (可溶铁、总铁)	<0.3	$\leq 20$	$\leq 25$	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	原子吸收法、1,10-菲绕 啉光度法
		0.3~1.0	$\leq 15$	$\leq 20$	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	原子吸收法、1,10-菲绕 啉光度法
		>1.0	$\leq 10$	$\leq 15$	95~105	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$	EDTA 滴定法、原子吸 收法
6	总 锰	<0.1	$\leq 20$	$\leq 25$	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	原子吸收法、高碘酸钾氧 化光度法、甲醛肟光度法
		0.1~1.0	$\leq 15$	$\leq 20$	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	原子吸收法、高碘酸钾氧 化光度法、甲醛肟光度法
		>1.0	$\leq 10$	$\leq 15$	95~105	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$	原子吸收法、高碘酸钾氧 化光度法、甲醛肟光度法
7	总 铜	<0.1	$\leq 25$	$\leq 30$	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	萃取或离子交换火焰原 子吸收法、石墨炉原子吸 收法
		0.1~1.0	$\leq 20$	$\leq 25$	90~110	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$	二乙氨基二硫代甲酸纳 萃取光度法、原子吸收法、 新亚铜灵光度法
		>1.0	$\leq 10$	$\leq 15$	95~105	$\leq \pm 5$	$\leq \pm 10$	新亚铜灵萃取光度法、原 子吸收法

续表

编号	项 目	样品含量范围 毫克/升	精密度, %		准确度, %			适用的监测分析方法
			室内( $d_i/\bar{x}$ )	室间( $D_i/\bar{x}$ )	加标 回收率	室内相 对误差	室间相 对误差	
8	硝酸盐氮	<0.5	≤25	≤30	85~115	≤±15	≤±20	镉柱还原法、酚二磺酸分光光度法、离子色谱法、紫外分光光度法
		0.5~4	≤20	≤25	90~110	≤±10	≤±15	镉柱还原法、酚二磺酸分光光度法、离子色谱法
		>4	≤15	≤20	95~110	≤±10	≤±15	戴氏合金还原法
9	总 锌	<0.05	≤30	≤40	85~120	≤±15	≤±20	石墨炉原子吸收法、示波极谱法、双硫脲分光光度法
		0.05~1.0	≤20	≤25	90~110	≤±10	≤±15	原子吸收法
		>1.0	≤10	≤15	95~105	≤±10	≤±15	原子吸收法
10	氨 氮	0.02~0.1	≤20	≤25	90~110	≤±10	≤±15	纳氏试剂光度法、水杨酸-次氯酸盐光度法
		0.1~1.0	≤15	≤20	95~105	≤±5	≤±10	纳氏试剂光度法、水杨酸-次氯酸盐光度法
		>0.1	≤10	≤15	95~110	≤±5	≤±10	滴定法、电极法
11	亚硝酸盐氮	<0.05	≤20	≤25	85~115	≤±15	≤±20	N-(1-萘基)-乙二胺光度法
		0.05~0.2	≤15	≤20	85~105	≤±5	≤±10	离子色谱法、N-(1-萘基)-乙二胺光度法
		>0.2	≤10	≤15	95~105	≤±5	≤±10	离子色谱法
12	凯氏氮	<0.5	≤30	≤40	—	≤±15	≤±20	经消解、蒸馏,用纳氏试剂比色法或滴定法测定后,换算为氮的含量
		>0.5	≤25	≤30	—	≤±10	≤±15	经消解、蒸馏,用纳氏试剂比色法或滴定法测定后,换算为氮的含量
13	总 氮	0.025~1.0	≤10	≤15	90~110	≤±10	≤±15	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法
		>1.0	≤5	≤10	95~105	≤±5	≤±10	过硫酸钾氧化-紫外分光光度法
14	总 磷	<0.025	≤25	≤30	85~115	≤±15	≤±20	钼锑抗分光光度法、氯化亚锡还原光度法、离子色谱法
		0.025~0.6	≤10	≤15	90~110	≤±10	≤±15	钼锑抗分光光度法、氯化亚锡还原光度法、离子色谱法
		>0.6	≤5	≤10	90~110	≤±10	≤±10	离子色谱法

续表

编号	项 目	样品含量范围 毫克/升	精密度, %		准确度, %			适用的监测分析方法
			室内( $d_i/\bar{x}$ )	室间( $D_i/\bar{x}$ )	加标 回收率	室内相 对误差	室间相 对误差	
15	高锰酸 盐指数	<2.0	≤25	≤30	—	—	—	酸性法、碱性法
		>2.0	≤20	≤25	—	—	—	酸性法、碱性法
16	溶解氧	<4.0	≤10	≤15	—	—	—	碘量法、叠氮化钠修正 法、高锰酸钾修正法
		>4.0	≤5	≤10	—	—	—	碘量法、叠氮化钠修正 法、高锰酸钾修正法
17	化学需氧量 (COD)	5~50	≤20	≤25	—	≤±15	≤±20	重铬酸钾法
		50~100	≤15	≤20	—	≤±10	≤±15	重铬酸钾法
		>100	≤10	≤15	—	≤±5	≤±10	重铬酸钾法
18	五日生化 需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	<3	≤25	≤30	—	≤±25	≤±30	稀释法(20±1℃)
		3~100	≤20	≤25	—	≤±20	≤±25	稀释法(20±1℃)
		>100	≤15	≤20	—	≤±10	≤±15	稀释法(20±1℃)
19	氟化物	<1.0	≤15	≤20	90~110	≤±10	≤±15	离子选择性电极法、氟 试剂光度法、茜素磺酸锆 目视比色法、离子色谱法
		>1.0	≤10	≤15	95~105	≤±5	≤±10	离子选择性电极法、氟 试剂光度法、茜素磺酸锆 目视比色法、离子色谱法
20	硒(4价)	<0.01	≤25	≤30	85~115	≤±15	≤±20	荧光分光光度法、原子 荧光法、气相色谱法
		>0.01	≤20	≤25	90~110	≤±10	≤±15	荧光分光光度法、原子 荧光法、气相色谱法
21	总 砷	<0.05	≤20	≤30	85~115	≤±15	≤±20	新银盐光度法、 AgDDC 光度法
		>0.05	≤10	≤15	90~110	≤±10	≤±15	AgDDC 光度法
22	总 汞	≤0.001	≤30	≤40	85~115	≤±15	≤±20	冷原子吸收法、冷原子 荧光法
		0.001~0.005	≤20	≤25	90~110	≤±10	≤±15	冷原子吸收法、冷原子 荧光法
		>0.005	≤15	≤20	90~110	≤±10	≤±15	冷原子吸收法、冷原子 荧光法、双硫脲光度法
23	总 镉	≤0.005	≤20	≤25	85~115	≤±15	≤±20	原子吸收法、石墨炉原 子吸收法
		0.005~0.1	≤15	≤20	90~110	≤±10	≤±15	双硫脲光度法、阳极溶 出伏安法
		>0.1	≤10	≤15	90~110	≤±10	≤±15	原子吸收法、示波极谱 法
24	铬(6价) 及总铬	≤0.01	≤15	≤20	85~115	≤±10	≤±15	二苯碳酰二肼光度法
		0.01~1.0	≤10	≤15	90~110	≤±5	≤±10	二苯碳酰二肼光度法
		>1.0	≤5	≤15	90~110	≤±5	≤±10	硫酸亚铁铵滴定法
25	总 铅	≤0.05	≤30	≤35	80~120	≤±15	≤±20	石墨炉原子吸收法、离 子交换原子吸收法

续表

编号	项 目	样品含量范围 毫克/升	精密度, %		准确度, %			适用的监测分析方法
			室内( $d_i/\bar{x}$ )	室间( $D_i/\bar{x}$ )	加标 回收率	室内相 对误差	室间相 对误差	
25	总 铅	0.05~1.0	≤25	≤30	85~115	≤±10	≤±15	双硫脲光度法、阳极溶出伏安法、原子吸收法
		>1.0	≤15	≤20	90~110	≤±8	≤±15	原子吸收法
26	总氰化物	≤0.05	≤20	≤25	85~115	≤±15	≤±20	异烟酸-吡唑啉酮光度法、吡啶-巴比土酸光度法
		0.05~5.0	≤15	≤20	90~110	≤±10	≤±15	异烟酸-吡唑啉酮光度法、吡啶-巴比土酸光度法
		>0.5	≤10	≤15	90~110	≤±10	≤±15	硝酸银滴定法
27	挥发酚	≤0.05	≤25	≤30	85~115	≤±15	≤±20	4-氨基安替比林萃取光度法
		0.05~1.0	≤15	≤20	90~110	≤±10	≤±15	4-氨基安替比林光度法
		>1.0	≤10	≤15	90~110	≤±10	≤±15	溴化容量法、4-氨基安替比林光度法
28	阴离子表面活性剂	≤0.2	≤25	≤30	85~120	≤±20	≤±25	亚甲蓝分光光度法
		0.2~5.0	≤20	≤25	85~115	≤±15	≤±20	亚甲蓝分光光度法
		>0.5	≤20	≤25	85~110	≤±10	≤±15	亚甲蓝分光光度法
29	总悬浮物	5~100	≤20	≤25	—	≤±10	≤±15	重量法
		>100	≤15	≤20	—	≤±15	≤±20	重量法
30	总硬度 以 CaCO <sub>3</sub> 计	<50	≤15	≤20	90~110	≤±10	≤±15	EDTA 滴定法
		>50	≤10	≤15	95~105	≤±5	≤±10	EDTA 滴定法

附表 4 ISO 水质监测委员会 1982 年以来发布的国际标准

序号	ISO 编号	英 文 名 称	中 文 名 称	出版日期
1	5663	Water quality. Determination of kjeldahl nitrogen. Method after mineralization with selenium	水质 凯氏氮的测定 硒矿化法	1984. 5. 15
2	5664	Water quality. Determination of ammonium. Distillation and titration method	水质 铵的测定 蒸馏滴定法	1984. 5. 15
3	5666/1	Water quality. Determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry. Part1: Method after digestion with permanganate-peroxodisulfate	水质 无焰原子吸收分光光度测定总汞 第一部分:高锰酸盐 过二硫酸盐消化法	1983. 7. 1
4	5666/2	Water quality. Determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry. Part2: Method after pretreatment with ultraviolet radiation	水质 无焰原子吸收分光光度测定总汞 第二部分:紫外线辐照处理法	1983. 7. 1

续表

序号	ISO 编号	英 文 名 称	中 文 名 称	出版日期
5	5666/3	Water quality. Determination of total mercury by flameless atomic absorption spectrometry. Part3: Method after digestion with bromine	水质 无焰原子吸收分光光度测定总汞 第三部分:溴消化法	1984. 1. 15
6	5667/1	Water quality. Sampling. Part1: Guidance on the design of sampling programmes	水质 采样 第一部分:采样方案设计指导	1980. 9. 15
7	5667/2	Water quality. Sampling. Part2: Guidance on sampling techniques	水质 采样 第二部分:采样技术指导	1982. 7. 15
8	5667/3	Water quality. Sampling. Part3: Guidance on the preservation and handling of samples	水质 采样 第三部分:样品的保存和管理指导	1985. 7. 15
9	5667/4	Water quality. Sampling. Part4: Guidance on sampling from lakes, natural and man-made	水质 采样 第四部分:天然和人工湖泊采样指导	1987. 4. 15
10	5667/5	Water quality. Sampling. Part5: Guidance on sampling of drinking water and water used for food and beverage processing	水质 采样 第五部分:饮用水和食品及饮料加工用水的采样指导	1991. 6. 1
11	5813	Water quality. Determination of dissolved oxygen. Iodometric method	水质 溶解氧的测定 碘量滴定法	1983. 9. 15
12	5814	Water quality. Determination of dissolved oxygen. Electrochemical probe method	水质 溶解氧的测定 电化学探头法	1984. 6. 15
	5814	same	同上	1990. 4. 1
13	5815	Water quality. Determination of biochemical oxygen demand after n days (BOD <sub>n</sub> ). Dilution and seeding method	水质 n天生化需氧量(BOD <sub>n</sub> )的测定 稀释和接种法	1983. 10. 1
	5815	same	同上	1989. 8. 1
14	5961	Water quality. Determination of cadmium. Flame atomic absorption spectrometric methods	水质 镉的测定 火焰原子吸收光谱测定法	1985. 2. 15
15	6058	Water quality. Determination of calcium content. EDTA titrimetric method	水质 钙含量的测定 ED-TA 滴定法	1984. 6. 1
16	6059	Water quality. Determination of calcium and magnesium. EDTA titrimetric method	水质 钙和镁的测定 ED-TA 滴定法	1984. 6. 1
17	6060	Water quality. Determination of the chemical oxygen demand	水质 化学需氧量的测定	1986. 6. 15

续表

序号	ISO 编号	英 文 名 称	中 文 名 称	出版日期
		same	同 上	1989. 10. 15
18	6107/1	Water quality. Vocabulary. Part 1	水质 词汇 第一部分	1980. 10. 15
	6107/1	same	同 上	1986. 8. 15
19	6107/2	Water quality. Vocabulary. Part 2	水质 词汇 第二部分	1981. 12
	6107-2	same	同 上	1989. 6. 1
20	6107/3	Water quality. Vocabulary. Part 3	水质 词汇 第三部分	1985. 11. 15
21	6107/4	Water quality. Vocabulary. Part 4	水质 词汇 第四部分	1984. 11. 15
22	6107/5	Water quality. Vocabulary. Part 5	水质 词汇 第五部分	1986. 6. 15
23	6107/6	Water quality. Vocabulary. Part 6	水质 词汇 第六部分	1986. 12. 15
24	6107/7	Water quality. Vocabulary. Part 7	水质 词汇 第七部分	1990. 9. 15
25	6222	Water quality. Enumeration of viable microorganisms. Colony count by inoculation in or on a nutrient agar culture medium	水质 活微生物的计数 营养琼脂培养基中或上面接种菌落计数法	1988. 11. 1
26	6332	Water quality. Determination of iron. 1,10-phenanthroline photometric method	水质 铁的测定 1,10-菲绕啉光度法	1982. 12. 15
	6332	same	同 上	1988. 2. 15
27	6333	Water quality. Determination of manganese. Formaldoxime spectrometric method	水质 锰的测定 甲醛肟光度法	1986. 3. 15
28	6341	Water quality. Determination of the inhibition of the mobility of <i>Daphnia magna</i> Straus ( <i>Cladocera, Crustacea</i> )	水质 大型溞(甲壳纲枝角目)运动抑制的测定	1982. 3. 15
	6341	same	同 上	1989. 10. 1
29	6439	Water quality. Determination of phenol index. 4-Aminoantipyrine spectrometric methods after distillation	水质 酚指标的测定 蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法	1984. 6. 15
	6439	same	同 上	1990. 5. 15
30	6461/1	Water quality. Detection and enumeration of the spores of sulfite-reducing anaerobes ( <i>clostridia</i> ). Part1; Method by enrichment in a liquid medium	水质 亚硫酸盐还原厌氧菌(梭状芽孢杆菌)芽孢的检验和计数 第一部分:液体培养基富集法	1986. 2. 1
31	6461/2	Water quality. Detection and enumeration of the spores of sulfite-reducing anaerobes ( <i>clostridia</i> ). Part2; Method by membrane filtration	水质 亚硫酸盐还原厌氧菌(梭状芽孢杆菌)芽孢的检验和计数 第二部分:膜滤法	1986. 2. 1
32	6595	Water quality. Determination of total arsenic. Silver diethyldithiocarbamate spectrophotometric method	水质 总砷的测定 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	1982. 9. 15

续表

序号	ISO 编号	英 文 名 称	中 文 名 称	出版日期
33	6703/1	Water quality. Determination of cyanide. Part 1: Determination of total cyanide	水质 氰化物的测定 第一部分:总氰化物的测定	1984. 9. 1
34	6703/2	Water quality. Determination of cyanide. Part2: Determination of easily liberatable cyanide	水质 氰化物的测定 第二部分:易释放氰化物的测定	1984. 9. 1
35	6703/3	Water quality. Determination of cyanide. Part3: Determination of cyanogen chloride	水质 氰化物的测定 第三部分:氯化氰的测定	1984. 9. 1
36	6703/4	Water quality. Determination of cyanide. Part4: Determination of cyanide by diffusion at pH 6	水质 氰化物的测定 第四部分:pH 6 时扩散法测氰化物	1985. 5. 15
37	6777	Water quality. Determination of nitrite. Molecular absorption spectrometric method	水质 亚硝酸盐的测定 分子吸收分光光度法	1984. 8. 1
38	6778	Water quality. Determination of ammonium. Potentiometric method	水质 铵的测定 电位分析法	1984. 6. 1
39	6878/1	Water quality. Determination of phosphorus. Part1: Ammonium molybdate spectrometric method	水质 磷的测定 第一部分:钼酸铵分光光度法	1986. 2. 1
40	7027	Water quality. Determination of turbidity	水质 浊度的测定	1984. 7. 1
	7027	same	同上	1990. 4. 15
41	7150/1	Water quality. Determination of ammonium. Part1: Manual spectrometric method	水质 铵的测定 第一部分:手动分光光度法	1984. 6. 1
42	7150/2	Water quality. Determination of ammonium. Part2: Automated spectrometric method	水质 铵的测定 第二部分:自动分光光度法	1986. 12. 15
43	7346/1	Water quality. Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish ( <i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan ( <i>Teleostei, Cyprinidae</i> )). Part1: Static method	水质 淡水鱼[斑马鱼(真骨鱼总目鲤科)]的物质急性致死毒性的测定 第一部分:静态方法	1984. 12. 1
44	7346/2	Water quality-Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish ( <i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan ( <i>Teleostei, Cyprinidae</i> )). Part2: Semi-static method	水质 淡水鱼[斑马鱼(真骨鱼总目鲤科)]的物质急性致死毒性的测定 第二部分:半静态方法	1984. 12. 1
45	7346/3	Water quality. Determination of the acute lethal toxicity of substances to a freshwater fish ( <i>Brachydanio rerio</i> Hamilton-Buchanan ( <i>Teleostei, Cyprinidae</i> )). Part3: Flow-through method	水质 淡水鱼[斑马鱼(真骨鱼总目鲤科)]的物质急性致死毒性的测定 第三部分:流动水法	1984. 12. 1



续表

序号	ISO 编号	英 文 名 称	中 文 名 称	出版日期
46	7393/1	Water quality. Determination of free chlorine and total chlorine. Part1: Titrimetric method using <i>N,N</i> -diethyl-1,4-phenylenediamine	水质 游离氯和总氯的测定 第一部分: <i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺滴定法	1985. 9. 15
47	7393/2	Water quality. Determination of free chlorine and total chlorine. Part2: Colorimetric method using <i>N,N</i> -diethyl-1,4-phenylenediamine, for routine control purposes	水质 游离氯和总氯的测定 第二部分: <i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺比色法,用于常规控制	1985. 10. 15
48	7393/3	Water quality. Determination of free chlorine and total chlorine. Part3: Iodometric titration method for the determination of total chlorine	水质 游离氯和总氯的测定 第三部分: 碘量滴定法测定总氯	1986. 12. 15
	7393/3	same	同 上	1990
49	7704	Water quality. Evaluation of membrane filters used for microbiological analyses	水质 微生物膜滤分析评价	1985. 3. 15
50	7827	Water quality. Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds. Method by analysis of dissolved organic carbon (DOC)	水质 水介质中有机化合物 “极限”需氧生物降解能力的评价 溶解性有机碳(DOC)分析法	1984. 10. 15
51	7828	Water quality. Methods of biological sampling. Guidance on handnet sampling of aquatic benthic macro-invertebrates	水质 生物采样方法 水生 底栖大型无脊椎动物手网采样 指导	1985. 2. 15
52	7875/1	Water quality. Determination of surfactants. Part1: Determination of anionic surfactants by the methylene blue spectrometric method	水质 表面活性剂的测定 第一部分: 亚甲基蓝分光光度法测定阴离子表面活性剂	1984. 11. 15
53	7875/2	Water quality. Determination of surfactants. Part2: Determination of non-ionic surfactants using Dragendorff reagent	水质 表面活性剂的测定 第二部分: 用 Dragendorff 试剂测定非离子表面活性剂	1984. 12. 15
54	7887	Water quality. Examination and determination of colour	水质 颜色的检验和测定	1985. 2. 15
55	7888	Water quality. Determination of electrical conductivity	水质 电导率的测定	1985. 5. 15
56	7890/1	Water quality. Determination of nitrate. Part1: 2, 6-Dimethylphenol spectrometric method	水质 硝酸盐的测定 第一 部分: 2,6-二甲基酚分光光度法	1986. 1. 15
57	7890/2	Water quality. Determination of nitrate. Part2: 4-Fluorophenol spectrometric method after distillation	水质 硝酸盐的测定 第二 部分: 蒸馏后 4-氟苯酚分光光度 法	1986. 1. 15

续表

序号	ISO 编号	英文名称	中文名称	出版日期
58	7890/3	Water quality. Determination of nitrate. Part3: Spectrometric method using sulfosalicylic acid	水质 硝酸盐的测定 第三部分:磺基水杨酸分光光度法	1988.12.1
59	7899/1	Water quality. Detection and enumeration of faecal streptococci. Part1: Method by enrichment in a liquid medium	水质 粪链球菌的检查和计数 第一部分:在液体培养基内富集法	1984.12.15
60	7899/2	Water quality. Detection and enumeration of faecal streptococci. Part2: Method by membrane filtration	水质 粪链球菌的检查和计数 第二部分:膜过滤法	1984.12.15
61	7980	Water quality. Determination of calcium and magnesium. Atomic absorption spectrometric method	水质 钙和镁的测定 原子吸收分光光度法	1986.5.1
62	8192	Water quality. Test for inhibition of oxygen consumption by activated sludge	水质 活性污泥耗氧抑制试验	1986.7.15
63	8199	Water quality. General guide to the enumeration of micro-organisms by culture	水质 培养微生物通用的计数指导	1988.6.15
64	8245	Water quality. Guidelines for the determination of total organic carbon (TOC)	水质 总有机碳(TOC)测定指导	1987
65	8265	Water quality. Design and use of quantitative samplers for benthic macro-invertebrates on stony substrata in shallow freshwaters	水质 浅淡水域中石质基底上的底栖大型无脊椎动物定量采样器的设计和使用	1988.12.15
66	8288	Water quality. Determination of cobalt, nickel, copper, zinc, cadmium and lead. Flame atomic absorption spectrometric methods	水质 钴、镍、铜、锌、镉、铅的测定 火焰原子吸收光谱法	1986.3.15
67	8360/1	Water quality. Detection and enumeration of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . Part1: Method by enrichment in liquid medium	水质 铜绿假单胞菌的检测和计数 第一部分:富集在液体介质中的方法	1988.12.15
68	8360/2	Water quality. Detection and enumeration of <i>Pseudomonas aeruginosa</i> . Part2: Membrane filtration method	水质 铜绿假单胞菌的检测和计数 第二部分:膜滤法	1988.12.15
69	8466/1	Water quality. Calibration and evaluation of analytical methods and estimation of performance characteristics. Part 1: Statistical evaluation of the linear calibration function	水质 分析方法的校正和评价及工作特性的评估 第一部分:线性函数的统计评价	1990.3.1
70	8467	Water quality. Determination of permanganate index	水质 高锰酸盐指数的测定	1986.6.15

续表

序号	ISO 编号	英 文 名 称	中 文 名 称	出版日期
71	8692	Water quality. Fresh water algal growth inhibition test with <i>Scenedesmus subspicatus</i> and <i>Selenastrum capricornutum</i>	水质 以 <i>Scenedesmus subspicatus</i> 和 <i>Selenastrum capricornutum</i> 进行的淡水藻类生长抑制试验	1989. 11. 15
72	9174	Water quality. Determination of total chromium. Atomic absorption spectrometric methods	水质 总铬的测定 原子吸收光谱法	1990. 4. 15
73	9280	Water quality. Determination of sulfate. Gravimetric method using barium chloride	水质 硫酸盐的测定 氧化钡重量法	1990. 1. 1
74	9297	Water quality. Determination of chloride. Silver nitrate titration with chromate indicator (Mohr's method)	水质 氯化物的测定 以铬酸盐作指示剂的硝酸银滴定法 (摩尔法)	1989. 11. 15
75	9308/1	Water quality. Detection and enumeration of coliform organisms, thermotolerant coliform organisms and presumptive <i>Escherichia coli</i> .	水质 大肠杆菌、耐热大肠杆菌、假大肠埃希杆菌的检查和计数 第一部分:膜滤法	1990. 10. 1
76	9308/2	Part 1: Membrane filtration method Water quality. Detection and enumeration of coliform organisms, thermotolerant coliform organisms and presumptive <i>Escherichia coli</i> . Part 2: Multiple tube (most probable number) method	水质 大肠杆菌、耐热大肠杆菌、假大肠埃希杆菌的检查和计数 第二部分:多管法	1990. 10. 1
77	9390	Water quality. Determination of broate. Spectrometric method using azomethine-H	水质 硼酸盐的测定 甲亚胺-H 分光光度测定法	1990. 9. 1
78	9408	Water quality. Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds. Method by determining the oxygen demand in a closed respirometer	水质 水介质中有机化合物“最终”好氧生物降解性的评价 封闭呼吸器中需氧量测定方法	1991. 2. 15
79	9439	Water quality. Evaluation in an aqueous medium of the "ultimate" aerobic biodegradability of organic compounds. Method by analysis of released carbon dioxide	水质 水介质中有机化合物“最终”好氧生物降解性的评价 释放的二氧化碳分析方法	1990. 12. 1
80	9509	Water quality. Method for assessing the inhibition of nitrification of activated sludge micro-organisms by chemicals and waste waters	水质 评价化学品和废水抑制活性污泥微生物硝化作用的方法	1989. 10. 15
81	9562	Water quality. Determination of absorbable organic halogens (AOX)	水质 可吸附的有机卤素 (AOX)的测定	1989. 9. 1
82	9698	Water quality. Determination of tritium activity concentration. Liquid scintillation counting method	水质 氚活性浓度的测定 液体闪烁计数法	1989. 12. 1

附表 5 NSI 提供的美国环保局部分有证环境单一标准溶液

- (1) 每只安瓿提供 1.5 毫升标准溶液。  
 (2) 根据美国环保局合作研究与发展协定制备。  
 (3) 附有分析及有效期证书。

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999001	83-32-9	Acenaphthene	蒽	5000
999002	208-96-8	Acenaphthylene	蒽烯	5000
999003	67-64-1	Acetone	丙酮	1000
999004	75-05-8	Acetonitrile <sup>(a)</sup>	乙腈	5000
999005	75-05-8	Acetonitrile <sup>(a)</sup>	乙腈	1000
999006	98-86-2	Acetophenone	苯乙酮	5000
999007	591-08-2	1-Acetyl-2-thiourea <sup>(b)</sup>	1-乙酰-2-硫脲	1000
999008	107-02-8	Acrolein <sup>(c)</sup>	丙烯醛	5000
999009	79-06-1	Acrylamide	丙烯酰胺	10000
999010	107-13-1	Acrylonitrile	丙烯腈	1000
999011	15972-60-8	Alachlor	草不绿	1000
999012	116-06-3	Aldicarb <sup>(b)</sup>	涕灭威	1000
999013	1646-88-4	Aldicarb sulfone <sup>(b)</sup>	涕灭威砒	1000
999014	1646-87-3	Aldicarb sulfoxide <sup>(b)</sup>	涕灭威亚砒	1000
999015	309-00-2	Aldrin	艾氏剂	5000
999016	107-18-6	Allyl alcohol	烯丙醇	1000
999017	107-05-1	Allyl chloride	烯丙基氯	1000
999018	92-67-1	4-Aminobiphenyl	4-氨基联苯	1000
999019	504-24-5	4-Aminopyridine	4-氨基吡啶, 鸟安定	5000
999020	62-53-3	Aniline	苯胺	5000
999021	120-12-7	Anthracene <sup>(d)</sup>	蒽	1000
—	—	Aroclors (see PCB'S)	见 PCB'S	—
999022	1912-24-9	Atrazine	莠去津	1000
999023	98-87-3	Benzal chloride <sup>(b)</sup>	亚苯基二氯	1000
999024	71-43-2	Benzene	苯	1000
999025	531-85-1	Benzidine (as dihydrochloride)	联苯胺(二盐酸盐)	5000
999026	531-85-1	Benzidine (as dihydrochloride)	联苯胺(二盐酸盐)	1000
999027	56-55-3	Benzo[a]anthracene	苯并[a]蒽	1000
999028	207-08-9	Benzo[k]fluoranthene <sup>(d)</sup>	苯并[k]荧蒽	1000
999029	205-99-2	Benzo[b]fluoranthene <sup>(d)</sup>	苯并[b]荧蒽	2500
999030	65-85-0	Benzoic acid <sup>(b)</sup>	苯甲酸	5000
999031	100-47-0	Benzonitrile <sup>(b)</sup>	苯基腈	1000
999032	191-24-2	Benzo[ghi]perylene <sup>(c)</sup>	苯并[ghi]芘	1000

续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999033	—	Benzo[ghi]perylene- <sup>13</sup> C <sub>12</sub> <sup>(d)</sup>	苯并[ghi]芘- <sup>13</sup> C <sub>12</sub>	100
999034	50-32-8	Benzo[a]pyrene <sup>(d)</sup>	苯并[a]芘	1000
999035	106-51-4	<i>p</i> -Benzoquinone <sup>(b)</sup>	对苯醌	1000
999036	100-51-6	Benzyl alcohol <sup>(b)</sup>	苯甲醇	1000
999037	100-44-7	Benzyl chloride <sup>(b)</sup>	苄基氯	5000
999038	319-84-6	alpha-BHC	α-六六六	2500
999039	319-85-7	beta-BHC <sup>(d)</sup>	β-六六六	1000
999040	319-86-8	delta-BHC	δ-六六六	1000
999041	58-89-9	gamma-BHC	γ-六六六	1000
999042	108-86-1	Bromobenzene	溴·苯	5000
999043	83463-62-1	Bromochloroacetonitrile <sup>(d)</sup>	氯溴乙腈	1000
999044	74-97-5	Bromochloromethane	氯溴甲烷	1000
999045	460-00-4	4-Bromofluorobenzene	4-溴氟苯	150
999046	75-25-2	Bromoform	溴仿	5000
999332	101-55-3	4-Bromophenyl phenyl ether	4-溴苯基·苯基醚	5000
999047	123-86-4	<i>n</i> -Butyl acetate <sup>(b)</sup>	醋酸正丁酯	1000
999048	104-51-8	<i>n</i> -Butylbenzene	正丁基苯	5000
999049	135-98-8	<i>sec</i> -Butylbenzene	仲丁基苯	5000
999050	98-06-6	<i>tert</i> -Butylbenzene	叔丁基苯	5000
999051	85-68-7	Butylbenzyl phthalate	邻苯二甲酸丁苯酯	1000
999052	1563-66-2	Carbofuran	卡巴呋喃, 虫满威	5000
999053	75-15-0	Carbon disulfide	二硫化碳	5000
999054	75-15-0	Carbon disulfide	二硫化碳	1000
999055	56-23-5	Carbon tetrachloide	四氯化碳	5000
999056	302-17-0	Chloral hydrate <sup>(d)</sup>	水合(三)氯(乙)醛	1000
999057	305-03-3	Chlorambucil <sup>(b)</sup>	苯丁酸氮芥	5000
999058	57-74-9	Chlordane	氯丹	1000
999059	106-47-8	4-Chloroaniline	4-氯苯胺	5000
999060	108-90-7	Chlorobenzene	氯苯	1000
999061	510-15-6	Chlorobenzilate <sup>(b)</sup>	乙酯杀螨醇	1000
999062	124-48-1	Chlorodibromomethane	一氯二溴甲烷	1000
999063	75-00-3	Chloroethane	氯乙烷	1000
999064	111-91-1	bis(2-Chloroethoxy)methane	双(2-氯乙氧基)甲烷	5000
999065	111-44-4	bis(2-Chloroethyl)ether	双(2-氯乙基)醚	1000
999066	110-75-8	2-Chloroethyl vinyl ether	2-氯乙基·乙烯基醚	1000
999067	67-66-3	Chloroform	氯仿	1000
999068	108-60-1	bis(2-Chloroisopropyl) ether	双(2-氯异丙基)醚	5000

续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999069	59-50-7	4-Chloro-3-methyl phenol	4-氯-3-甲酚	5000
999070	91-58-7	2-Chloronaphthalene	2-氯萘	1000
999071	95-57-8	2-Chlorophenol	2-氯酚	1000
999072	108-43-0	3-Chlorophenol	3-氯酚	5000
999073	106-48-9	4-Chlorophenol	4-氯酚	5000
999074	7005-72-3	4-Chlorophenyl phenyl ether	4-氯苯基·苯基醚	5000
999075	5344-82-1	1-( <i>o</i> -Chlorophenyl)-2-thiourea <sup>(b)</sup>	1-(邻氯苯基)-2-硫脲	1000
999076	542-76-7	3-Chloropropionitrile	3-氯丙腈	1000
999077	95-49-8	2-Chlorotoluene	2-氯甲苯	5000
999078	108-41-8	3-Chlorotoluene	3-氯甲苯	5000
999079	106-43-4	4-Chlorotoluene	4-氯甲苯	5000
999080	218-01-9	Chrysene <sup>(d)</sup>	蒽	1000
999081	108-39-4	<i>m</i> -Cresol	间甲酚	5000
999082	95-48-7	<i>o</i> -Cresol	邻甲酚	5000
999083	106-44-5	<i>p</i> -Cresol	对甲酚	5000
999084	123-73-9	Crotonaldehyde <sup>(b)</sup>	丁烯醛, 甲基丙烯醛, 巴豆醛	1000
999085	108-94-1	Cyclohexanone <sup>(b)</sup>	环己酮	1000
999086	75-99-0	Dalapon <sup>(b)</sup>	茅草枯	1000
999087	72-54-8	4,4'-DDD	4,4'-DDD	5000
999088	72-55-9	4,4'-DDE	4,4'-DDE	1000
999089	50-29-3	4,4'-DDT	4,4'-DDT	5000
999090	2303-16-4	Diallate <sup>(b)</sup>	燕麦敌	1000
999091	95-80-7	2,4-Diaminotoluene	2,4-二氨基甲苯	1000
999092	53-70-3	Dibenz[ <i>a,h</i> ]anthracene <sup>(c)</sup>	二苯并[ <i>a,h</i> ]蒽	1000
999093	132-64-9	Dibenzofuran	二苯并呋喃	5000
999094	96-12-8	1,2-Dibromo-3-chloropropane	1,2-二溴-3-氯丙烷	5000
999095	106-93-4	1,2-Dibromoethane	1,2-二溴乙烷	1000
999096	74-95-3	Dibromomethane	二溴甲烷	5000
999097	10386-84-2	4,4'-Dibromooctafluorobiphenyl <sup>(d)</sup>	4,4'-二溴八氟联苯	100
999098	142-96-1	Dibutyl ether	二丁醚	5000
999099	117-80-6	Dichlone <sup>(b)</sup>	二氯萘醌	1000
999100	3018-12-0	Dichloroacetonitrile <sup>(b)</sup>	二氯乙腈	1000
999101	95-50-1	1,2-Dichlorobenzene	1,2-二氯苯	1000
999102	2199-69-1	1,2-Dichlorobenzene-d <sub>4</sub>	1,2-二氯苯-d <sub>4</sub>	150
999103	541-73-1	1,3-Dichlorobenzene	1,3-二氯苯	1000
999104	106-46-7	1,4-Dichlorobenzene	1,4-二氯苯	5000
999105	612-83-9	3,3'-Dichlorobenzidine(2HCl)	3,3'-二氯联苯胺(二盐酸盐)	1000

续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999106	75-27-4	Dichlorobromomethane	二氯溴甲烷	5000
999107	83547-96-0	1,4-Dichlorobutane-d <sub>8</sub>	1,4-二氯丁烷-d <sub>8</sub>	150
999108	75-71-8	Dichlorodifluoromethane	二氟二氯甲烷	5300
999109	75-34-3	1,1-Dichloroethane	1,1-二氯乙烷	1000
999110	107-06-2	1,2-Dichloroethane	1,2-二氯乙烷	1000
999111	75-35-4	1,1-Dichloroethylene	1,1-二氯乙烯	1000
999112	156-59-2	<i>cis</i> -1,2-Dichloroethylene	顺-1,2-二氯乙烯	1000
999113	156-60-5	<i>trans</i> -1,2-Dichloroethylene	反-1,2-二氯乙烯	1000
999114	75-09-2	Dichloromethane	二氯甲烷	1000
999115	120-83-2	2,4-Dichlorophenol	2,4-二氯酚	5000
999116	87-65-0	2,6-Dichlorophenol	2,6-二氯酚	1000
999117	94-75-7	2,4-Dichlorophenoxy acetic acid <sup>(b)</sup>	2,4-二氯苯氧基乙酸	5000
999118	78-87-5	1,2-Dichloropropane	1,2-二氯丙烷	1000
999119	142-28-9	1,3-Dichloropropane	1,3-二氯丙烷	5000
999120	594-20-7	2,2-Dichloropropane	2,2-二氯丙烷	5000
999121	96-23-1	1,3-Dichloro-2-propanol	1,3-二氯-2-丙醇	5000
999122	563-58-6	1,1-Dichloro-1-propene	1,1-二氯-1-丙烯	5000
999123	78-88-6	2,3-Dichloro-1-propene	2,3-二氯-1-丙烯	4200
999124	542-75-6	1,3-Dichloropropylene( <i>cis</i> -& <i>trans</i> -)	1,3-二氯丙烯(顺和反)	5000
999125	95-73-8	2,4-Dichlorotoluene	2,4-二氯甲苯	5000
999126	84-61-7	Dicyclohexyl phthalate <sup>(b)</sup>	邻苯二甲酸双环己酯	1000
999127	60-57-1	Dieldrin	狄氏剂	1000
999128	298-18-0	1,2,3,4-Diepoxybutane <sup>(b)</sup>	1,2,3,4-二环氧丁烷	1000
999129	109-89-7	Diethylamine <sup>(b)</sup>	二乙胺	1000
999130	60-29-7	Diethyl ether	二乙醚	5000
999131	84-66-2	Diethyl phthalate	邻苯二甲酸二乙酯	5000
999132	56-53-1	Diethylstilbestrol <sup>(b)</sup>	己烯雌酚	1000
999133	60-51-5	Dimethoate <sup>(b)</sup>	乐果	1000
999134	60-11-7	4-Dimethylaminoazobenzene	4-二甲氨基偶氮苯	5000
999135	57-97-6	7,12-Dimethylbenz[ <i>a</i> ]anthracene	7,12-二甲基苯并[ <i>a</i> ]蒽	1000
999136	612-82-8	3,3'-Dimethylbenzidine dihydrochloride	3,3'-二甲基联苯胺(二盐酸盐)	1000
999137	68-12-2	<i>N,N</i> -Dimethylformamide	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	5000
999138	122-09-8	$\alpha,\alpha$ -Dimethylphenethylamine <sup>(b)</sup>	$\alpha,\alpha$ -二甲基苯乙基胺	1000
999139	105-67-9	2,4-Dimethylphenol	2,4-二甲基酚	5000
999140	—	2,4-Dimethylphenol-3,5,6-d <sub>3</sub> <sup>(d)</sup>	2,4-二甲基酚-3,5,6-d <sub>3</sub>	100
999141	131-11-3	Dimethyl phthalate	邻苯二甲酸二甲酯	5000
999142	77-78-1	Dimethyl sulfate <sup>(b)</sup>	硫酸二甲酯	1000

续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999333	84-74-2	Di- <i>n</i> -butyl phthalate	邻苯二甲酸二正丁酯	5000
999143	131-89-5	Dinex	消螨酚	1000
999144	99-65-0	1,3-Dinitrobenzene	1,3-二硝基苯	5000
999145	534-52-1	4,6-Dinitro-2-methyl phenol	4,6-二硝基-2-甲酚	5000
999146	51-28-5	2,4-Dinitrophenol	2,4-二硝基酚	5000
999147	51-28-5	2,4-Dinitrophenol	2,4-二硝基酚	1000
999148	121-14-2	2,4-Dinitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	5000
999149	121-14-2	2,4-Dinitrotoluene	2,4-二硝基甲苯	1000
999150	606-20-2	2,6-Dinitrotoluene	2,6-二硝基甲苯	5000
999151	88-85-7	Dinoseb <sup>(b)</sup>	地乐酚	1000
999152	117-84-0	Di- <i>n</i> -octyl phthalate	邻苯二甲酸二正辛酯	5000
999153	123-91-1	<i>p</i> -Dioxane	对二噁烷	10000
999154	122-39-4	Diphenylamine	二苯胺	5000
999155	298-04-4	Disulfoton <sup>(b)</sup>	乙拌磷	1000
999156	959-98-8	Endosulfan I <sup>(c)</sup>	硫丹 I	1000
999157	33213-65-9	Endosulfan I <sup>(c)</sup>	硫丹 I	1000
999158	1031-07-8	Endosulfan sulfate	硫丹硫酸酯	1000
999159	72-20-8	Endrin	异狄氏剂	1000
999160	7421-93-4	Endrin aldehyde	异狄氏剂醛	1000
999161	53494-70-5	Endrin ketone <sup>(b)</sup>	异狄氏剂酮	1000
999162	106-89-8	Epichlorohydrin <sup>(b)</sup>	熏杀环(1-氯-2,3-环氧丙烷)	5000
999163	106-88-7	1,2-Epoxybutane <sup>(b)</sup>	1,2-环氧丁烷	5000
999164	75-56-9	1,2-Epoxypropane <sup>(b)</sup>	1,2-环氧丙烷	1000
999165	140-88-5	Ethyl acrylate <sup>(b)</sup>	丙烯酸乙酯	1000
999166	100-41-4	Ethylbenzene	乙苯	1000
999167	107-15-3	Ethylenediamine	乙二胺	1000
999168	96-45-7	Ethylenethiourea	亚乙基硫脲	5000
999169	103-23-1	bis(2-Ethylhexyl)adipate <sup>(b)</sup>	己二酸双(2-乙基己)酯	1000
999170	117-81-7	bis(2-Ethylhexyl)phthalate	邻苯二甲酸双(2-乙基己)酯	5000
999171	97-63-2	Ethyl methacrylate	甲基丙烯酸乙酯	1000
999172	62-50-0	Ethyl methanesulfonate <sup>(b)</sup>	甲磺酸乙酯	1000
999173	56-38-2	Ethyl parathion <sup>(b)</sup>	乙基对硫磷(一六〇五)	1000
999174	52-85-7	Famphur <sup>(b)</sup>	氨磺磷(伐灭磷)	1000
999175	206-44-0	Fluoranthene	荧蒽	5000
999176	86-73-7	Fluorene	芴	5000
999177	640-19-7	2-Fluoroacetamide <sup>(b)</sup>	2-氟乙酰胺(敌蚜胺)	5000
999178	462-06-6	Fluorobenzene	氟苯	150



续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999179	321-60-8	2-Fluorobiphenyl <sup>(d)</sup>	2-氟联苯	100
999180	321-38-0	1-Fluoronaphthalene <sup>(d)</sup>	1-氟萘	100
999181	367-12-4	2-Fluorophenol <sup>(d)</sup>	2-氟酚	100
999182	75-69-4	Fluorotrichloromethane	一氟三氯甲烷	850
999183	110-00-9	Furan	呋喃	1000
999184	58718-66-4	Halowax-1000	混合氟萘 1000, 卤蜡 1000	5000
999185	58718-67-5	Halowax-1001	混合氟萘 1001, 卤蜡 1001	5000
999186	39450-050-0	Halowax-1099	混合氟萘 1099, 卤蜡 1099	5000
999187	76-44-8	Heptachlor	七氯	1000
999188	1024-57-3	Heptachlor epoxide(Isomer B)	环氧七氯(异构体 B)	1000
999189	118-74-1	Hexachlorobenzene <sup>(d)</sup>	六氯苯	1000
999190	87-68-3	Hexachlorobutadiene	六氯丁二烯	5000
999191	77-47-4	Hexachlorocyclopentadiene	六氯环戊二烯	5000
999192	67-72-1	Hexachloroethane	六氯乙烷	1000
999193	70-30-4	Hexachlorophene	菌螨酚	5000
999194	1888-71-7	Hexachloropropene	六氯丙烯	1000
999195	591-78-6	2-Hexanone	2-己酮	1000
999196	193-39-5	Indeno[1,2,3- <i>cd</i> ]pyrene <sup>(d)</sup>	茈并[1,2,3- <i>cd</i> ]芘	500
999197	53-86-1	Indomethacin <sup>(b)</sup>	消炎痛	1000
999198	465-73-6	Isodrin	异艾氏剂	5000
999199	78-59-1	Isophorone	异佛尔酮	1000
999200	99-87-6	4-Isopropyltoluene	4-异丙基甲苯	5000
999201	120-58-1	Isosafrole	异黄樟素	1000
999202	143-50-0	Kepone <sup>(e)</sup>	开蓬	1000
999203	109-77-3	Malononitrile	丙二腈	5000
999204	126-98-7	Methacrylonitrile	甲基丙烯腈	1000
999205	135-23-9	Methapyrilene hydrochloride	盐酸美沙吡林, <i>N,N</i> -二甲基- <i>N'</i> -(2-吡啶基)- <i>N'</i> -(2-噻吩甲基)乙二胺盐酸盐	1000
999206	16752-77-5	Methomyl <sup>(b)</sup>	灭多虫	1000
999207	72-43-5	4,4'-Methoxychlor	4,4'-甲氧滴滴涕	1000
999208	74-83-9	Methylbromide <sup>(b)</sup>	溴甲烷	1075
999209	74-87-3	Methyl chloride <sup>(e)</sup>	氯甲烷	5000
999210	101-14-4	4,4'-Methylene bis(2-chloroaniline)	4,4'-亚甲基双-(2-氯苯胺)	5000
999211	98-82-8	Methyl ethyl benzene	甲基乙基苯	5000
999212	78-93-3	Methyl ethyl ketone	甲基·乙基(甲)酮	5000
999213	80-62-6	Methyl methacrylate	甲基丙烯酸甲酯	1000
999214	66-27-3	Methyl methanesulfonate <sup>(b)</sup>	甲磺酸甲酯	1000

续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999215	91-57-6	2-Methylnaphthalene <sup>(b)</sup>	2-甲基萘	1000
999216	298-00-0	Methyl parathion <sup>(b)</sup>	甲基对硫磷	1000
999217	108-10-1	4-Methyl-2-pentanone	4-甲基-2-戊酮	5000
999218	108-10-1	4-Methyl-2-pentanone	4-甲基-2-戊酮	1000
999219	78-83-1	2-Methyl-1-propanol	2-甲基-1-丙醇	5000
999220	56-04-2	Methyl thiouracil	甲硫氧嘧啶, 甲基硫尿嘧啶	1000
999221	2385-85-5	Mirex <sup>(d)</sup>	灭蚊灵	1000
999222	91-20-3	Naphthalene	萘	1000
999223	130-15-4	1,4-Naphthoquinone <sup>(b)</sup>	1,4-萘醌	1000
999224	134-32-7	1-Naphthylamine	1-萘胺	1000
999225	91-59-8	2-Naphthylamine	2-萘胺	1000
999226	54-11-5	1-Nicotine	1-烟碱	1000
999227	99-09-2	<i>m</i> -Nitroaniline	间硝基苯胺	5000
999228	88-74-4	<i>o</i> -Nitroaniline	邻硝基苯胺	5000
999229	100-01-6	<i>p</i> -Nitroaniline	对硝基苯胺	5000
999230	98-95-3	Nitrobenzene	硝基苯	5000
999231	10595-95-6	<i>N</i> -Nitro- <i>N</i> -methyl ethylamine	<i>N</i> -硝基- <i>N</i> -甲基乙胺	1000
999232	88-75-5	2-Nitrophenol	2-硝基酚	5000
999234	554-84-7	3-Nitrophenol	3-硝基酚	5000
999235	100-02-7	4-Nitrophenol	4-硝基酚	1000
999236	924-16-3	<i>N</i> -Nitrosodibutylamine	<i>N</i> -亚硝基二丁胺	1000
999237	55-18-5	<i>N</i> -Nitrosodiethylamine	<i>N</i> -亚硝基二乙胺	1000
999238	62-75-9	<i>N</i> -Nitrosodimethylamine	<i>N</i> -亚硝基二甲胺	5000
999239	86-30-6	<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine	<i>N</i> -亚硝基二苯胺	5000
999241	86-30-6	<i>N</i> -Nitrosodiphenylamine	<i>N</i> -亚硝基二苯胺	1000
999242	621-64-7	<i>N</i> -Nitrosodi- <i>n</i> -propylamine	<i>N</i> -亚硝基二正丙胺	5000
999243	59-89-2	<i>N</i> -Nitrosomorpholine	<i>N</i> -亚硝基吗啉	5000
999244	100-75-4	1-Nitrosopiperidine	1-亚硝基哌啶	5000
999245	930-55-2	<i>N</i> -Nitrosopyrrolidine	<i>N</i> -亚硝基吡咯烷	5000
999246	930-55-2	<i>N</i> -Nitrosopyrrolidine	<i>N</i> -亚硝基吡咯烷	1000
999247	99-55-8	5-Nitro- <i>o</i> -toluidine	5-硝基邻甲苯胺	5000
999248	23135-22-0	Oxamyl <sup>(b)</sup>	氨基乙二酰, 草氧酰	1000
999249	12674-11-2	PCB-1016 <sup>(f)</sup>	多氯联苯,-1016	5000
999250	11104-28-2	PCB-1221 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1221	1000
999251	11141-16-5	PCB-1232	多氯联苯-1232	5000
999252	53469-21-9	PCB-1242 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1242	3000
999253	53469-21-9	PCB-1242 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1242	1000

续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999254	53469-21-9	PCB-1242 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1242	500
999255	12672-29-6	PCB-1248 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1248	5000
999256	11097-69-1	PCB-1254 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1254	3000
999257	11097-69-1	PCB-1254 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1254	1000
999258	11097-69-1	PCB-1254 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1254	500
999259	11096-82-5	PCB-1260 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1260	3000
999260	11096-82-5	PCB-1260 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1260	1000
999261	11096-82-5	PCB-1260 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1260	500
999262	37324-23-5	PCB-1262 <sup>(f)</sup>	多氯联苯-1262	5000
999263	11100-14-4	PCB-1268 <sup>(d)</sup>	多氯联苯-1268	2500
999265	608-93-5	Pentachlorobenzene	五氯苯	1000
999266	76-01-7	Pentachloroethane	五氯乙烷	5000
999267	82-68-8	Pentachloronitrobenzene	五氯硝基苯	1000
999268	87-86-5	Pentachlorophenol	五氯酚	5000
999269	85380-74-1	Pentachlorophenol- <sup>13</sup> C <sub>6</sub> <sup>(d)</sup>	五氯酚- <sup>13</sup> C <sub>6</sub>	100
999264	62-44-2	Phenacetin	非那西丁	5000
999270	62-44-2	Phenacetin	非那西丁	1000
999271	85-01-8	Phenanthrene	菲	5000
999272	1517-22-2	Phenanthrene-d <sub>10</sub>	菲-d <sub>10</sub>	150
999273	108-95-2	Phenol	酚	5000
999274	4165-62-2	Phenol-d <sub>5</sub> <sup>(d)</sup>	酚-d <sub>5</sub>	100
999275	106-50-3	1,4-Phenylenediamine <sup>(b)</sup>	1,4-苯二胺	1000
999276	—	Phthalic acid, dimethyl-d <sub>6</sub> ester <sup>(d)</sup>	邻苯二甲酸二甲 d <sub>6</sub> 酯	150
999277	85-44-9	Phthalic anhydride <sup>(b)</sup>	苯酐	1000
999278	1918-02-1	Picloram <sup>(b)</sup>	毒莠定	1000
999279	109-06-8	2-Picoline	2-甲基吡啶	5000
999280	107-10-8	1-Propanamine	1-丙胺	1000
999281	57-55-6	1,2-Propanediol <sup>(b)</sup>	1,2-丙二醇	1000
999282	1120-71-4	1,3-Propane sultone <sup>(b)</sup>	1,3-丙磺酸内酯	1000
999283	107-19-7	Propargyl alcohol <sup>(e)</sup>	炔丙醇	1000
999284	79-09-4	Propionic acid <sup>(b)</sup>	丙酸	5000
999285	107-12-0	Propionitrile	丙腈	5000
999286	107-12-0	Propionitrile	丙腈	1000
999287	103-65-1	n-Propylbenzene	正丙苯	5000
999288	129-00-0	Pyrene	芘	1000
999289	110-86-1	Pyridine	吡啶	10000
999290	91-22-5	Quinoline <sup>(b)</sup>	喹啉	1000

续表

Cat. No.	CAS. No	英 文 名 称	中 文 名 称	浓度 微克/升
999291	50-55-5	Reserpine <sup>(b)</sup>	利血平	1000
999292	108-46-3	Resorcinol	间苯二酚	5000
999293	81-07-2	Saccharin	糖精,邻磺酰苯甲酰亚胺	2000
999294	94-59-7	Safrole	黄樟素	5000
999295	93-72-1	Silvex <sup>(b)</sup>	2,4,5-涕丙酸	5000
999296	122-34-9	Simazine	西玛津	500
999297	57-24-9	Strychnine <sup>(b)</sup>	士的宁,番木鳖碱	1000
999298	100-42-5	Styrene	苯乙烯	5000
999299	634-66-2	1,2,3,4-Tetrachlorobenzene	1,2,3,4-四氯苯	2500
999300	95-94-3	1,2,4,5-Tetrachlorobenzene <sup>(b)</sup>	1,2,4,5-四氯苯	2500
999301	630-20-6	1,1,1,2-Tetrachloroethane	1,1,1,2-四氯乙烷	1000
999302	79-34-5	1,1,2,2-Tetrachloroethane	1,1,2,2-四氯乙烷	1000
999303	127-18-4	Tetrachloroethylene	四氯乙烯	5000
999304	109-99-9	Tetrahydrofuran	四氢呋喃	1000
999305	137-26-8	Tetramethylthiuram disulfide <sup>(b)</sup>	二硫化四甲基秋兰姆	1000
999306	62-55-5	Thioacetamide <sup>(b)</sup>	硫代乙酰胺	1000
999307	79-19-6	Thiosemicarbazide <sup>(b)</sup>	氨基硫脲,灭鼠特	1000
999308	62-56-6	Thiourea	硫脲	5000
999309	108-88-3	Toluene	甲苯	1000
999310	636-21-5	<i>o</i> -Toluidine hydrochloride	邻甲苯胺盐酸盐	2000
999311	8001-35-2	Toxaphene	毒杀芬	1000
999312	918-00-3	1,1,1-Trichloroacetone <sup>(d)</sup>	1,1,1-三氯丙酮	1000
999313	87-61-6	1,2,3-Trichlorobenzene	1,2,3-三氯苯	5000
999314	120-82-1	1,2,4-Trichlorobenzene	1,2,4-三氯苯	1000
999315	108-70-3	1,3,5-Trichlorobenzene	1,3,5-三氯苯	5000
999316	71-55-6	1,1,1-Trichloroethane	1,1,1-三氯乙烷	1000
999317	79-00-5	1,1,2-Trichloroethane	1,1,2-三氯乙烷	1000
999318	79-01-6	Trichloroethylene	三氯乙烯	1000
999319	933-78-8	2,3,5-Trichlorophenol	2,3,5-三氯酚	5000
999320	95-95-4	2,4,5-Trichlorophenol	2,4,5-三氯酚	5000
999321	88-06-2	2,4,6-Trichlorophenol	2,4,6-三氯酚	1000
999322	93-76-5	2,4,5-Trichlorophenoxyacetic acid <sup>(b)</sup>	2,4,5-三氯苯氧基乙酸	1000
999323	96-18-4	1,2,3-Trichloropropane	1,2,3-三氯丙烷	5000
999324	121-44-8	Triethylamine <sup>(b)</sup>	三乙胺	925
999325	95-63-6	1,2,4-Trimethylbenzene	1,2,4-三甲基苯	5000
999326	108-67-8	1,3,5-Trimethylbenzene	1,3,5-三甲基苯	5000
999327	51-79-6	Urethane	氨基甲酸乙酯,尿烷	5000

续表

Cat. No.	CAS. No	英文名称	中文名称	浓度 微克/升
999328	75-01-4	Vinyl chloride	氯乙烯	1000
999329	108-38-3	<i>m</i> -Xylene	间二甲苯	1000
999330	95-47-6	<i>o</i> -Xylene	邻二甲苯	1000
999331	106-42-3	<i>p</i> -Xylene	对二甲苯	1000

注：没有上角标的标准溶液均为甲醇溶液。

- (a): 2-丙醇溶液。
- (b): 乙腈溶液。
- (c): 二噁烷溶液。
- (d): 丙酮溶液。
- (e): 环己烷溶液。
- (f): 异辛烷溶液。

附表 6 Supelco 提供的美国环保局部分有证环境混合标准溶液

Cat. No.	
999443	挥发性有机污染物混合液 1(VOC-1) 用于饮用水方法 502.1, 502.2, 503.1, 524.1, 524.2 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 50 微克/毫升 溴苯, 4-氯甲苯, 1,2-二溴-3-氯丙烷, 1,2-二溴乙烷, 二溴乙烷, 2,2-二氯丙烷, 1,1-二氯丙烯, 苯乙烯, 对二甲苯
999444	挥发性有机污染物混合液 2(VOC-2) 用于饮用水方法 502.1, 502.2, 503.1, 524.1, 524.2 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 50 微克/毫升 氯溴甲烷, 2-氯甲苯, 顺-1,2-二氯乙烯, 1,3-二氯丙烷, 1,1,2,2-四氯乙烷, 1,2,3-三氯丙烷, 邻二甲苯
999439	三卤甲烷系混合液(TRI) 用于饮用水方法 501.1, 501.2, 502.2 4×1 毫升 甲醇溶液 溴仿                      4 微克/毫升      氯仿                      2 微克/毫升 一氯二溴甲烷          6 微克/毫升      二氯一溴甲烷          2 微克/毫升
999440	挥发物混合液 1(VOA-1) 用于废水方法 601, 602, 624 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 50 微克/毫升 四氯化碳, 氯苯, 1,3-二氯苯, 1,4-二氯苯, 1,2-二氯乙烷, 1,1-二氯乙烯, 反-1,2-二氯乙烯, 1,2-二氯丙烷, 乙苯, 四氯乙烯, 1,1,2-三氯乙烷
999441	挥发物混合液 2(VOA-2) 用于废水方法 601, 602, 624 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 50 微克/毫升 苯, 二氯一溴甲烷, 溴仿, 氯仿, 一氯二溴甲烷, 1,2-二氯苯, 1,1-二氯乙烯, 二氯甲烷, 1,1,2,2-四氯乙烷, 甲苯, 1,1,1-三氯乙烷, 四氯乙烯

Cat. No.	
999442	自选芳香族挥发性混合物(VOB) 用于饮用水方法 502.2, 503.1, 524.2 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 50 微克/毫升 正丁苯, 仲丁基苯, 叔丁基苯, 六氯丁二烯, 异丙苯, 对异丙基甲苯, 萘, 正丙苯, 1,2,3-三氯苯, 1,2,4-三氯苯, 1,2,4-三甲苯, 1,3,5-三甲苯
999408	GC-MS 酸性提取物混合液(GAC) 用于废水方法 625 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 100 微克/毫升 4-氯-3-甲酚, 2-氯酚, 2,4-二氯酚, 2,4-二甲酚, 2,4-二硝基酚, 2-硝基酚, 4-硝基酚, 五氯酚, 苯酚, 2,4,6-三氯酚
999409	GC-MS 碱性/中性提取物混合液 1(GBN-1) 用于废水方法 625 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 100 微克/毫升 苯并[a]蒽, 苯并[k]荧蒽, 双(2-氯乙氧基)甲烷, 双(2-氯乙基)醚, 2-氯萘, 邻苯二甲酸二丁酯, 1,2-二氯苯, 1,3-二氯苯, 邻苯二甲酸二乙酯, 2,4-二硝基甲苯, 2,6-二硝基甲苯, 邻苯二甲酸二正辛酯, 六氯苯, 六氯丁二烯, 异佛尔酮, N-亚硝基二正丙胺, 菲, 芘, 1,2,4-三氯苯
999410	GC-MS 碱性/中性提取物混合液 2(GBN-2) 用于废水方法 625 4×1 毫升 甲醇溶液, 浓度均为 100 微克/毫升 蒽, 蒽, 苯并[b]荧蒽, 苯并[ghi]花, 苯并[a]芘, 4-溴苯基·苯基醚, 邻苯二甲酸丁苯酯, 4-氯苯基·苯基醚, 蒎, 二苯并[a,h]蒽, 1,4-二氯苯, 邻苯二甲酸二甲酯, 邻苯二甲酸双(2-乙基己)酯, 荧蒽, 芴, 六氯乙烷, 萘, 硝基苯
999436	邻苯二甲酸酯类混合物(PHE) 用于废水方法 606 4×1 毫升 丙酮溶液 邻苯二甲酸丁苯酯 10 微克/毫升    邻苯二甲酸二正丁酯    25 微克/毫升 邻苯二甲酸二乙酯 25 微克/毫升    邻苯二甲酸二正辛酯    50 微克/毫升 邻苯二甲酸二甲酯 25 微克/毫升    邻苯二甲酸双(2-乙基己)酯    50 微克/毫升
999415	硝基芳烃/异佛尔酮混合液(NAI) 用于废水方法 609 4×1 毫升 丙酮溶液 2,4-二硝基甲苯 100 微克/毫升    异佛尔酮 25 微克/毫升 2,6-二硝基甲苯 50 微克/毫升    硝基苯 80 微克/毫升
999437	多环芳烃混合液 1(PNA-1) 用于废水方法 610 4×1 毫升 乙腈溶液 蒽                                    100 微克/毫升                    茚并[1,2,3-cd]芘                    10 微克/毫升 蒽                                    100 微克/毫升                    萘                                        100 微克/毫升 苯并[k]荧蒽                        5 微克/毫升                        芘                                        10 微克/毫升 蒎                                    10 微克/毫升

续表

Cat. No.	
999438	多环芳烃混合液 2(PNA-2) 用于废水方法 610 4×1 毫升 乙腈溶液 萘烯                      100 微克/毫升    苯并[a]芘                      10 微克/毫升 苯并[a]蒽                      10 微克/毫升    二苯并[a,h]蒽                      10 微克/毫升 苯并[b]荧蒽                      10 微克/毫升    荧蒽                      10 微克/毫升 苯并[ghi]芘                      10 微克/毫升    菲                      100 微克/毫升
999413	卤代醚混合物(HAL) 用于废水方法 611 4×1 毫升 丙酮溶液,浓度均为 100 微克/毫升 4-溴苯基·苯基醚,双(2-氯乙氧基)甲烷,双(2-氯乙基)醚,双(2-氯异丙基)醚,4-氯苯基·苯基醚
999406	EDB/DBCP 混合液(EDB) 用于饮用水方法 504 4×1 毫升 甲醇溶液,浓度均为 3.125 微克/毫升 1,2-二溴乙烷,1,2-二溴-3-氯丙烷
999411	GC-MS 农药混合物 1(GPE-1) 用于废水方法 625 4×1 毫升 丙酮溶液,浓度均为 100 微克/毫升 α-六六六,γ-六六六,4,4'-DDD,狄氏剂,异狄氏剂,七氯,环氧七氯
999412	GC-MS 农药混合物 2(GPE-2) 用于废水方法 625 4×1 毫升 丙酮溶液,浓度均为 100 微克/毫升 艾氏剂,β-六六六,4,4'-DDE,4,4'-DDT,硫丹 I,硫丹 II
990401	氯代烃类农药混合物 1(CHP-1) 用于废水方法 608 4×1 毫升 丙酮溶液 艾氏剂                      2 微克/毫升                      4,4'-DDE                      2 微克/毫升 狄氏剂                      2 微克/毫升                      4,4'-DDT                      10 微克/毫升 4,4'-DDD                      10 微克/毫升                      七氯                      2 微克/毫升
999445	氯代烃类农药混合物 3(CHP-3) 用于废水方法 608 4×1 毫升 丙酮溶液 α-六六六                      2 微克/毫升                      硫丹 I                      2 微克/毫升 β-六六六                      2 微克/毫升                      硫丹 II                      10 微克/毫升 异狄氏剂醚                      10 微克/毫升                      环氧七氯                      2 微克/毫升
999403	毒杀芬(CL 2) 用于废水方法 608 4×1 毫升 丙酮溶液 毒杀芬                      50 微克/毫升

Cat. No.	
999405	氯丹(CP 2) 用于废水方法 608 4×1 毫升 丙酮溶液 氯丹 50 微克/毫升
999402	氯代烃类农药混合液(CL 1) 用于废水方法 608 4×1 毫升 丙酮溶液 异狄氏剂 5 微克/毫升 甲氧滴滴涕 75 微克/毫升 林丹 5 微克/毫升
999414	氯代苯氧基除草剂混合物(HER) 4×1 毫升 甲醇溶液 2,4-滴 5 微克/毫升 2,4,5-涕丙酸 5 微克/毫升
999407	EP 农药浸出物混合液(EP leachate pesticide mix, EPH) 4×1 毫升 丙酮溶液 2,4-滴 5000 微克/毫升 异狄氏剂 10 微克/毫升 林丹 200 微克/毫升 甲氧滴滴涕 5000 微克/毫升 2,4,5-涕丙酸 500 微克/毫升
999416	绝缘油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1016C(P01), 50 毫克/千克
999419	绝缘油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1242C(P04), 50 毫克/千克
999422	绝缘油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1254C(P07), 45 毫克/千克
999425	绝缘油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1260C(P10), 50 毫克/千克
999417	液压油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1016H(P02), 50 毫克/千克
999420	液压油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1242H(P05), 50 毫克/千克
999423	液压油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1254H(P08), 50 毫克/千克
999426	液压油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1260H(P11), 50 毫克/千克
999418	变压器油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1016T(P03), 45 毫克/千克
999421	变压器油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1242T(P06), 45 毫克/千克
999424	变压器油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1254T(P09), 50 毫克/千克
999427	变压器油中 PCB'S, 4×1 毫升, 多氯联苯 1260T(P12), 45 毫克/千克
	PCB 混合物 用于废水方法 608 4×1 毫升 丙酮溶液, 浓度均为 50 微克/毫升
999428	多氯联苯 1016(PC1)
999429	多氯联苯 1221(PC2)
999430	多氯联苯 1232(PC3)
999431	多氯联苯 1242(PC4)
999432	多氯联苯 1248(PC5)
999433	多氯联苯 1254(PC6)
999434	多氯联苯 1260(PC7)



续表

Cat. No.	
999435	PCB 类混合物(PCG) 仪器校准检验溶液 4×1 毫升 异辛烷溶液,浓度均为 3 微克/毫升 2-氯联苯 2,4'-二氯联苯 2,2',5-三氯联苯 2,4,4'-三氯联苯 2,4,5-三氯联苯 2,2',3,5'-四氯联苯 2,2',4,6-四氯联苯 2,2',5,5'-四氯联苯 2,3',4,4'-四氯联苯 3,3',4,4'-四氯联苯 2,2',3,4,5'-五氯联苯 2,2',4,5,5'-五氯联苯 2,2',4,6,6'-五氯联苯 2,3,3',4,4'-五氯联苯 2,3',4,4',5-五氯联苯 3,3',4,4',5-五氯联苯 2,2',3,3',4,4'-六氯联苯 2,2',3,4,4',5-六氯联苯 2,2',4,4',5,5'-六氯联苯 2,2',4,4',5,6'-六氯联苯 2,2',3,3',4,4',5-七氯联苯 2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯 2,2',3,4',5,5',6-七氯联苯 2,2',3,4,5,6,6'-七氯联苯 2,2',3,3',4,4',5,6-八氯联苯 2,2',3,3',4,5',6,6'-八氯联苯 2,2',3,3',4,4',5,5',6-九氯联苯 2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-十氯联苯

附表 7 生活饮用水水质标准(据 GB 5749—85)

项 目	标 准	项 目	标 准
感官性状和一般化学指标:		汞	0.001 毫克/升
色	色度不超过 15 度,并不得呈现其他异色	镉	0.01 毫克/升
混浊度	不超过 3 度,特殊情况不超过 5 度	铬(六价)	0.05 毫克/升
嗅和味	不得有异嗅、异味	铅	0.05 毫克/升
内眼可见物	不得含有	银	0.05 毫克/升
pH	6.5~8.5	硝酸盐(以氮计)	20 毫克/升
总硬度(以碳酸钙计)	450 毫克/升	氯仿*	60 微克/升
铁	0.3 毫克/升	四氯化碳*	3 微克/升
锰	0.1 毫克/升	苯并[a]芘*	0.01 微克/升
铜	1.0 毫克/升	滴滴涕	1 微克/升
锌	1.0 毫克/升	六六六*	5 微克/升
挥发酚类(以苯酚计)	0.002 毫克/升	细菌学指标:	
阳离子合成洗涤剂	0.3 毫克/升	细菌总数	100 (个/毫升)
硫酸盐	250 毫克/升	总大肠菌群	3 (个/升)
氯化物	250 毫克/升	游离余氯	在接触 30 分钟后应不低于 0.3 毫克/升。集中式给水除出厂水应符合上述要求外,管网末梢水不应低于 0.05 毫克/升
溶解性总固体	1000 毫克/升	放射性指标:	
毒理学指标:		总 α 放射性	0.1 贝可/升
氟化物	1.0 毫克/升	总 β 放射性	1 贝可/升
氰化物	0.05 毫克/升		
砷	0.05 毫克/升		
硒	0.01 毫克/升		

\* 试行标准。

附表 8-1 地面水环境质量标准(据 GB 3838—88)

序号	标准值 参数	分 类				
		I 类	II 类	III 类	IV 类	V 类
	基 本 要 求	所有水体不应有非自然原因所导致的下述物质： a. 凡能沉淀而形成令人厌恶的沉积物； b. 漂浮物，诸如碎片、浮渣、油类或其他的一些引起感官不快的物质； c. 产生令人厌恶的色、臭、味或浑浊度的； d. 对人类、动物或植物有损害、毒性或不良生理反应的； e. 易滋生令人厌恶的水生生物的				
1	水 温, C	人为造成的环境水温变化应限制在： 夏季周平均最大温升≤1 冬季周平均最大温降≤2				
2	pH	6.5~8.5				6~9
3	硫酸盐*(以 SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> 计) ≤	250 以下	250	250	250	250
4	氯化物*(以 Cl <sup>-</sup> 计) ≤	250 以下	250	250	250	250
5	溶解性铁* ≤	0.3 以下	0.3	0.5	0.5	1.0
6	总锰* ≤	0.1 以下	0.1	0.1	0.5	1.0
7	总铜* ≤	0.01 以下	1.0(渔 0.01)	1.0(渔 0.01)	1.0	1.0
8	总锌* ≤	0.05	1.0(渔 0.1)	1.0(渔 0.1)	2.0	2.0
9	硝酸盐(以 N 计) ≤	10 以下	10	20	20	25
10	亚硝酸盐(以 N 计) ≤	0.06	0.1	0.15	1.0	1.0
11	非离子氨 ≤	0.02	0.02	0.02	0.2	0.2
12	凯氏氮 ≤	0.5	0.5	1	2	2
13	总磷(以 P 计) ≤	0.02	0.1(湖、库 0.025)	0.1(湖、库 0.05)	0.2	0.2
14	高锰酸盐指数 ≤	2	4	6	8	10
15	溶解氧 ≥	饱和率 90%	6	5	3	2
16	化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> ) ≤	15 以下	15 以下	15	20	25
17	生化需氧量(BOD <sub>5</sub> ) ≤	3 以下	3	4	6	10
18	氟化物(以 F <sup>-</sup> 计) ≤	1.0 以下	1.0	1.0	1.5	1.5
19	硒(四价) ≤	0.01 以下	0.01	0.01	0.02	0.02
20	总砷 ≤	0.05	0.05	0.05	0.1	0.1
21	总汞** ≤	0.00005	0.00005	0.0001	0.001	0.001
22	总镉*** ≤	0.001	0.005	0.005	0.005	0.01
23	铬(六价) ≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
24	总铅** ≤	0.01	0.05	0.05	0.05	0.1
25	总氰化物 ≤	0.005	0.05(渔 0.005)	0.2(渔 0.005)	0.2	0.2
26	挥发酚** ≤	0.002	0.002	0.005	0.01	0.1
27	石油类**(石油醚萃取) ≤	0.05	0.05	0.05	0.5	1.0
28	阴离子表面活性剂 ≤	0.2 以下	0.2	0.2	0.3	0.3
29	总大肠菌群***, 个/升 ≤			10000		
30	苯并[a]芘***, 微克/升 ≤	0.0025	0.0025	0.0025		

\* 允许根据地方水域背景值特征做适当调整的项目。

\*\* 规定分析检测方法的最低检出限, 达不到基准要求。

\*\*\* 试行标准。

除特殊注明外, 单位均为毫克/升。

附表 8-2 地面水环境质量标准选配分析方法(据 GB 3838—88)

序号	参 数	测 定 方 法	检 测 范 围 毫克/升	注 释	分析方法来源	
1	水 温					
2	pH 值	玻璃电极法			GB 6920—86	
3	硫 酸 盐	硫酸钡重量法	10 以上	结果以 $SO_4^{2-}$ 计	GB 5750—85	
		铬酸钠比色法	5~200			
		硫酸钡比浊法	1~40			
4	氯 化 物	硝酸银容量法*	10 以上	结果以 $Cl^-$ 计	GB 5750—85	
		硝酸汞容量法*	可测至 10 以下			
5	总 铁	非绕啉比色法*	检出下限 0.05	测得为水体中溶解态、胶体态、悬浮颗粒以及生物体中的总铁量	GB 5750-85	
		原子吸收分光光度法*	检出下限 0.3			
6	总 锰	过硫酸铵比色法*	检出下限 0.05			
		原子吸收分光光度法*	检出下限 0.1			
7	总 铜	原子吸收分光光度法	直接法	0.05~5	未过滤的样品经消解后测得的总铜量,包括溶解的和悬浮的	GB 7475—87
			螯合萃取法	0.001~0.05		
		二乙基二硫代氨基甲酸钠(铜试剂)分光光度法	检出下限 0.003 (3 厘米比色皿) 0.02~0.70 (1 厘米比色皿)	GB 7474—87		
		2,9-二甲基-1,10-菲绕啉(新铜试剂)分光光度法	0.006~3			GB 7473—87
8	总 锌	双硫脲分光光度法	0.005~0.05	经消化处理后测得的水样中总锌量	GB 7472—87	
		原子吸收分光光度法	0.05~1		GB 7475—87	
9	硝 酸 盐	酚二磺酸分光光度法	0.02~1	硝酸盐含量过高时,应稀释后测定。结果以氮(N)计	GB 7480—87	
10	亚硝酸盐	分子吸收分光光度法	0.003~0.20	采样后应尽快分析。结果以氮(N)计	GB 7493—87	
11	非 离 子 氨 ( $NH_3$ )	纳氏试剂比色法	0.05~2(分光光度法) 0.20~2(目视法)	测得结果是以氮(N)计的氨氮浓度,然后再根据 GB 3838—88 附表,换算为非离子氨浓度	GB 7479—87	
		水杨酸分光光度法	0.01~1		GB 7481—87	
12	凯 氏 氮*		0.05~2(分光光度法) 0.02~2(目视法)	前处理后用纳氏比色法,测得为氨氮与有机氮之总和,结果以氮(N)计		
13	总 磷	钼蓝比色法*	0.025~0.6	结果为未过滤水样经消化处理后测得的溶解的和悬浮的总磷量(以 P 计)		
14	高 锰 酸 盐 指 数	酸性高锰酸钾法*	0.5~4.5			
		碱性高锰酸钾法*	0.5~4.5			

续表

序号	参数	测定方法	检测范围 毫克/升	注 释	分析方法来源	
15	溶解氧	碘量法	0.2~20	碘量法测定溶解氧有各种修正法,测定时应根据干扰情况具体选用	GB 7489—87	
16	化学需氧量 (COD <sub>Cr</sub> )	重铬酸盐法*	10~800			
17	生化需氧量 (BOD <sub>5</sub> )	稀释与接种法	3 以上		GB 7488—87	
18	氟化物	氟试剂比色法	0.50~1.8	结果以 F <sup>-</sup> 计	GB 7482—87	
		茜素磺酸锆目视比色法	0.50~2.5		GB 7484—87	
		离子选择性电极法	0.50~1900			
19	硒(四价)	二氨基联苯胺比色法	检出下限 0.01		GB 5750—85	
		荧光分光光度法	检出下限 0.001			
20	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	0.007~0.5	测得为单体形态、无机或有机物中元素砷的总量	GB 7485—87	
21	总汞	冷原子吸收分光光度法	检出下限 0.0001 (最佳条件 0.00005)	包括无机或有机结合的、可溶的和悬浮的全部汞	GB 7468—87	
		高锰酸钾-过硫酸钾消解-双硫脲比色法			0.002~0.04	GB 7469—87
22	总镭	原子吸收分光光度法(整合萃取法)	0.001~0.05	经酸消解处理后,测得水样中的总镭量	GB 7475—87	
		双硫脲分光光度法	0.001~0.05		GB 7471—87	
23	铬(六价)	二苯碳酰二肼分光光度法	0.004~1.0		GB 7467—87	
24	总铅	原子吸收分光光度法	直接法	0.2~10	经酸消解处理后,测得水样中的总铅量	GB 7475—87
			整合萃取法	0.01~0.2		
		双硫脲分光光度法	0.01~0.30	GB 7470—87		
25	总氰化物	异烟酸-吡唑啉酮比色法	0.004~0.25	包括全部简单氰化物和绝大部分络合氰化物,不包括钴氰络合物	GB 7486—87	
		吡啶-巴比土酸比色法	0.002~0.45			
26	挥发酚	蒸馏后 4-氨基安替比林分光光度法(氯仿萃取法)	0.002~6		GB 7490—87	
27	石油类	紫外分光光度法*	0.05~50			
28	阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法	0.05~2.0	本法测得为亚甲基蓝活性物质(MBAS),结果以 LAS 计	GB 7494—87	
29	总大肠菌群	多管发酵法			GB 5750—85	
		滤膜法				
30	苯并[a]芘	纸层析-荧光分光光度法	2.5 微克/升		GB 5750—85	

\* 暂时采用环境监测分析方法(1983年版),待方法标准发布后执行国家标准。

附表 9-1 海水水质要求(据 GB 3097—82)

	第 一 类	第 二 类	第 三 类
悬 浮 物 质	人为造成增加的量不得超过 10 毫克/升	人为造成增加的量不得超过 50 毫克/升	人为造成增加的量不得超过 150 毫克/升
色、 臭、 味	海水及海产品无异色、异臭、异味		海水无异色、异臭、异味
漂 浮 物 质	水面不得出现油膜、浮沫和其他杂质		水面不得出现明显的油膜、浮沫和其他杂质
pH	7.5~8.4	7.3~8.8	6.5~9.0
化学耗氧量	<3 毫克/升	<4 毫克/升	<5 毫克/升
溶 解 氧	任何时候不低于 5 毫克/升	任何时候不低于 4 毫克/升	任何时候不低于 3 毫克/升
水 温	不超过当地、当时水温 4℃		--
大 肠 菌 群	不超过 10000 个/升(供人生食的贝类养殖水质不超过 700 个/升)		
病 原 体	含有病原体的工业废水、生活污水须经过严格消毒处理,消灭病原体后,方可排放		
底 质	砂石等表面的淤积物不得妨碍种苗的附着生长		
	溶出的成分应保证海水水质符合附表 9-1、附表 9-2 的要求		
有 害 物 质	应符合附表 9-2 规定的最高容许浓度要求		

附表 9-2 海水中有毒物质最高容许浓度(据 GB 3097—82)

序 号	项 目 名 称	最 高 容 许 浓 度,毫克/升		
		第 一 类	第 二 类	第 三 类
1	汞	0.0005	0.0010	0.0010
2	镉	0.005	0.010	0.010
3	铅	0.05	0.10	0.10
4	总铬	0.10	0.50	0.50
5	砷	0.05	0.10	0.10
6	铜	0.01	0.10	0.10
7	锌	0.10	1.00	1.00
8	硒	0.01	0.02	0.03
9	油类	0.05	0.10	0.50
10	氰化物	0.02	0.10	0.50
11	硫化物	按 溶 解 氧 计		
12	挥发性酚	0.005	0.010	0.050
13	有机氯农药	0.001	0.020	0.040
14	无机氮	0.10	0.20	0.30
15	无机磷	0.015	0.030	0.045

附表 10 渔业水质标准(据 GB 11607—89)

mg/L

项目 序号	项 目	标 准 值
1	色、臭、味	不得使鱼、虾、贝、藻类带有异色、异臭、异味
2	漂浮物质	水面不得出现明显油膜或浮沫
3	悬浮物质	人为增加的量不得超过 10,而且悬浮物质沉积于底部后,不得对鱼、虾、贝类产生有害的影响
4	pH 值	淡水 6.5~8.5,海水 7.0~8.5
5	溶解氧	连续 24h 中,16h 以上必须大于 5,其余任何时候不得低于 3,对于鲑科鱼类栖息水域冰封期其余任何时候不得低于 4
6	生化需氧量(五天、20℃)	不超过 5,冰封期不超过 3
7	总大肠菌群	不超过 5000 个/L(贝类养殖水质不超过 500 个/L)
8	汞	≤0.0005
9	镉	≤0.005
10	铅	≤0.05
11	铬	≤0.1
12	铜	≤0.01
13	锌	≤0.1
14	镍	≤0.05
15	砷	≤0.05
16	氰化物	≤0.005
17	硫化物	≤0.2
18	氟化物(以 F <sup>-</sup> 计)	≤1
19	非离子氨	≤0.02
20	凯氏氮	≤0.05
21	挥发性酚	≤0.005
22	黄磷	≤0.001
23	石油类	≤0.05
24	丙烯腈	≤0.5
25	丙烯醛	≤0.02
26	六六六(丙体)	≤0.002
27	滴滴涕	≤0.001
28	马拉硫磷	≤0.005
29	五氯酚钠	≤0.01
30	乐果	≤0.1
31	甲胺磷	≤1
32	甲基对硫磷	≤0.0005
33	呋喃丹	≤0.01

附表 11 农田灌溉水质标准(据 GB5084—92)

mg/L

序号	标准值 项目	作物分类	作物分类		
			水作	旱作	蔬菜
1	生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	≤	80	150	80
2	化学需氧量(COD <sub>Cr</sub> )	≤	200	300	150
3	悬浮物	≤	150	200	100
4	阴离子表面活性剂(LAS)	≤	5.0	8.0	5.0
5	凯氏氮	≤	12	30	30
6	总磷(以 P 计)	≤	5.0	10	10
7	水温,℃	≤	35		
8	pH 值	≤	5.5~8.5		
9	全盐量	≤	1000(非盐碱土地区)2000(盐碱土地区) 有条件的地区可以适当放宽		
10	氯化物	≤	250		
11	硫化物	≤	1.0		
12	总汞	≤	0.001		
13	总镉	≤	0.005		
14	总砷	≤	0.05	0.1	0.05
15	铬(六价)	≤	0.1		
16	总铅	≤	0.1		
17	总铜	≤	1.0		
18	总锌	≤	2.0		
19	总硒	≤	0.02		
20	氟化物	≤	2.0(高氟区) 3.0(一般地区)		
21	氰化物	≤	0.5		
22	石油类	≤	5.0	10	1.0
23	挥发酚	≤	1.0		
24	苯	≤	2.5		
25	三氯乙醛	≤	1.0	0.5	0.5
26	丙烯醛	≤	0.5		
27	硼	≤	1.0 (对硼敏感作物,如:马铃薯、笋瓜、韭菜、洋葱、柑桔等) 2.0 (对硼耐受性较强的作物,如小麦、玉米、青椒、小白菜、葱等) 3.0 (对硼耐受性强的作物,如:水稻、萝卜、油菜、甘兰等)		
28	粪大肠菌群数,个/L	≤	10000		
29	蛔虫卵数,个/L	≤	2		

附表 12 地下水质量分类指标(据 GB/T14848—93)

项目 序号	标准值 类别 项目	类别				
		I类	I类	III类	IV类	V类
1	色(度)	≤5	≤5	≤15	≤25	>25
2	嗅和味	无	无	无	无	有
3	浑浊度(度)	≤3	≤3	≤3	≤10	>10
4	肉眼可见物	无	无	无	无	有
5	pH	6.5~8.5			5.5~6.5, 8.5~9	<5.5>
6	总硬度(以 CaCO <sub>3</sub> 计)(mg/L)	≤150	≤300	≤450	≤550	>550
7	溶解性总固体(mg/L)	≤300	≤500	≤1000	≤2000	>2000
8	硫酸盐(mg/L)	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
9	氯化物(mg/L)	≤50	≤150	≤250	≤350	>350
10	铁(Fe)(mg/L)	≤0.1	≤0.2	≤0.3	≤1.5	>1.5
11	锰(Mn)(mg/L)	≤0.05	≤0.05	≤0.1	≤1.0	>1.0
12	铜(Cu)(mg/L)	≤0.01	≤0.05	≤1.0	≤1.5	>1.5
13	锌(Zn)(mg/L)	≤0.05	≤0.5	≤1.0	≤5.0	>5.0
14	钼(Mo)(mg/L)	≤0.001	≤0.01	≤0.1	≤0.5	>0.5
15	钴(Co)(mg/L)	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤1.0	>1.0
16	挥发性酚类(以苯酚计)(mg/L)	≤0.001	≤0.001	≤0.002	≤0.01	>0.01
17	阴离子合成洗涤剂(mg/L)	不得检出	≤0.1	≤0.3	≤0.3	>0.3
18	高锰酸盐指数(mg/L)	≤1.0	≤2.0	≤3.0	≤10	>10
19	硝酸盐(以 N 计)(mg/L)	≤2.0	≤5.0	≤20	≤30	>30
20	亚硝酸盐(以 N 计)(mg/L)	≤0.001	≤0.01	≤0.02	≤0.1	>0.1
21	氨氮(NH <sub>4</sub> )(mg/L)	≤0.02	≤0.02	≤0.2	≤0.5	>0.5
22	氟化物(mg/L)	≤1.0	≤1.0	≤1.0	≤2.0	>2.0
23	碘化物(mg/L)	≤0.1	≤0.1	≤0.2	≤1.0	>1.0
24	氰化物(mg/L)	≤0.001	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
25	汞(Hg)(mg/L)	≤0.00005	≤0.0005	≤0.001	≤0.001	>0.001
26	砷(As)(mg/L)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.05	>0.05
27	硒(Se)(mg/L)	≤0.01	≤0.01	≤0.01	≤0.1	>0.1
28	镉(Cd)(mg/L)	≤0.0001	≤0.001	≤0.01	≤0.01	>0.01
29	铬(六价)(Cr <sup>6+</sup> )(mg/L)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
30	铅(Pb)(mg/L)	≤0.005	≤0.01	≤0.05	≤0.1	>0.1
31	铍(Be)(mg/L)	≤0.00002	≤0.0001	≤0.0002	≤0.001	>0.001
32	钡(Ba)(mg/L)	≤0.01	≤0.1	≤1.0	≤4.0	>4.0
33	镍(Ni)(mg/L)	≤0.005	≤0.05	≤0.05	≤0.1	>0.1
34	滴滴涕(μg/L)	不得检出	≤0.005	≤1.0	≤1.0	>1.0
35	六六六(μg/L)	≤0.005	≤0.05	≤5.0	≤5.0	>5.0
36	总大肠菌群(个/L)	≤3.0	≤3.0	≤3.0	≤100	>100
37	细菌总数(个/mL)	≤100	≤100	≤100	≤1000	>1000
38	总 α 放射性(Bq/L)	≤0.1	≤0.1	≤0.1	>0.1	>0.1
39	总 β 放射性(Bq/L)	≤0.1	≤1.0	≤1.0	>1.0	>1.0

注: I类:主要反映地下水化学组分的天然低背景含量。适用于各种用途。

I类:主要反映地下水化学组分的天然背景含量。适用于各种用途。

III类:以人体健康基准值为依据。主要适用于集中式生活饮用水水源及工、农业用水。

IV类:以农业和工业用水要求为依据。除适用于农业和部分工业用水外,适当处理后可作生活饮用水。

V类:不宜饮用,其他用水可根据使用目的选用。



附表 12A 景观娱乐用水水质标准(据 GB12941—91)

序号	项目	标准值	分类	A 类			B 类			C 类		
1	色			颜色无异常变化						不超过 25 色度单位		
2	嗅			不得含有任何异嗅						无明显异嗅		
3	漂浮物			不得含有漂浮的浮膜、油斑和聚集的其他物质								
4	透明度, m		≥	1.2						0.5		
5	水温, °C			不高于近十年当月平均水温 2°C <sup>②</sup>						不高于近十年当月平均水温 4°C		
6	pH 值			6.5~8.5								
7	溶解氧(DO), mg/L		≥	5			4			3		
8	高锰酸盐指数, mg/L		≤	6			6			10		
9	生化需氧量(BOD <sub>5</sub> ), mg/L		≤	4			4			8		
10	氨氮 <sup>①</sup> , mg/L		≤	0.5			0.5			0.5		
11	非离子氨, mg/L		≤	0.02			0.02			0.2		
12	亚硝酸盐氮, mg/L		≤	0.15			0.15			1.0		
13	总铁, mg/L		≤	0.3			0.5			1.0		
14	总铜, mg/L		≤	0.01(浴场 0.1)			0.01(海水 0.1)			0.1		
15	总锌, mg/L		≤	0.1(浴场 1.0)			0.1(海水 1.0)			1.0		
16	总镍, mg/L		≤	0.05			0.05			0.1		
17	总磷(以 P 计), mg/L		≤	0.02			0.02			0.05		
18	挥发酚, mg/L		≤	0.005			0.01			0.1		
19	阴离子表面活性剂, mg/L		≤	0.2			0.2			0.3		
20	总大肠菌群, 个/L		≤	10000								
21	粪大肠菌群, 个/L		≤	2000								

注：A 类：主要适用于天然浴场或其他与人体直接接触的景观、娱乐水体。

B 类：主要适用于国家重点风景游览区及那些与人体非直接接触的景观娱乐水体。

C 类：主要适用于一般景观用水水体。

①氨氮和非离子氨在水中存在化学平衡关系，在水温高于 20°C、pH>8 时，必须用非离子氨作为控制水质的指标。

②浴场水温各地区可根据当地的具体情况自行规定。

附表 13 农用污泥中污染物控制标准值(据 GB 4284—84) 毫克/千克干污泥

项 目	最 高 容 许 含 量	
	在酸性土壤上 (pH<6.5)	在中性和碱性土壤上 (pH>6.5)
镉及其化合物(以 Cd 计)	5	20
汞及其化合物(以 Hg 计)	5	15
铅及其化合物(以 Pb 计)	300	1000
铬及其化合物(以 Cr 计)*	600	1000
砷及其化合物(以 As 计)	75	75
硼及其化合物(以水溶性 B 计)	150	150
矿物油	3000	3000
苯并[a]芘	3	3
铜及其化合物(以 Cu 计)**	250	500
锌及其化合物(以 Zn 计)**	500	1000
镍及其化合物(以 Ni 计)**	100	200

\* 铬的控制标准适用于一般含六价铬极少的具有农用价值的各种污泥,不适用于含有大量六价铬的工业废渣或某些化工厂的沉积物。

\*\* 暂作参考标准。

附表 14-1 日本新排水标准、地下水标准及测定方法和仪器  
(据日本环境厅新排水标准通告)

有害 物质	新排水标准及其测定方法		地下水标准 <sup>2)</sup>	新分析仪器
	新排水标准, 毫克/升	测 定 方 法 <sup>1)</sup>	检出限, 毫克/升	
Cd 及其化合物	0.1	K0102、环境标准通告	0.001	ICP-MS
CN	1	K0102	0.1	IC
有机磷化合物	1	排水标准通告、K0102	0.1	GC/NPD GC/FPD
Pb 及其化合物	0.1	K0102、环境标准通告	0.005	ICP-MS
Cr(VI)	0.5	K0102、排水标准通告	0.04	ICP-MS
As 及其化合物	0.1	K0102、环境标准通告	0.005	ICP-MS
Hg 及烷基 Hg 化合物	0.005	环境标准通告	0.0005	ICP-MS
其他汞化合物				
烷基 Hg	N.D.	环境标准通告、排水标准通告	0.0005	GC/ECD
PCB	0.003	环境标准通告	0.0005	GC/ECD
二氯乙烯	0.3	K0125、环境标准通告 HS-GC/MS、PT-GC/MS	0.002	HS-GC/MS PT-GC/MS
四氯乙烯	0.1	环境标准通告、K0125 HS-GC/MS、PT-GC/MS	0.0005	HS-GC/MS PT-GC/MS

续表

	有害物质	新排水标准及其测定方法		地下水标准 <sup>2)</sup>	新分析仪器
新增项目	三氯甲烷	0.2	环境标准通告、排水标准通告 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.002	HS-GC/MS PT-GC/MS
	四氯化碳	0.02	环境标准通告、K0125 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.0002	HS-GC/MS PT-GC/MS
	1,2-二氯乙烷	0.04	环境标准通告、排水标准通告 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.0004	HS-GC/MS PT-GC/MS
	1,1-二氯乙烯	0.2	环境标准通告、排水标准通告 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.002	HS-GC/MS PT-GC/MS
	顺式-1,2-二氯乙烯	0.4	环境标准通告、排水标准通告 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.004	HS-GC/MS PT-GC/MS
	1,1,1-三氯乙烷	3	环境标准通告、K0125 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.0005	HS-GC/MS PT-GC/MS
	1,1,2-三氯乙烷	0.06	环境标准通告、K0125 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.0006	HS-GC/MS PT-GC/MS
	1,3-二氯丙烯	0.02	环境标准通告、排水标准通告 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.0002	HS-GC/MS PT-GC/MS
	秋兰姆	0.06	环境标准通告、固相萃取 HPLC	0.0006	固相-HPLC
	西玛津	0.03	环境标准通告、固相萃取-GC/ MS	0.0003	固相萃取-GC/MS
	杀草丹	0.2	环境标准通告、固相萃取-GC/ MS	0.002	固相萃取-GC/MS
	苯	0.1	环境标准通告、排水标准通告 HS-GC/MS,PT-GC/MS	0.001	HS-GC/MS PT-GC/MS
	硒	0.1	K0102、环境标准通告	0.002	ICP-MS
	原有项目	Cu	3	K0102、排水标准通告	-----
Zn		5	K0102、排水标准通告	-----	ICP-MS
溶解性 Fe		10	K0102、排水标准通告	-----	ICP-MS
溶解性 Mn		10	K0102、排水标准通告	-----	ICP-MS
Cr		2	K0102、排水标准通告	-----	ICP-MS

1) 测定方法: K0102:工厂排水试验方法; K0125:用水、排水中低分子量卤代烃试验方法;

环境标准通告:1993年3月8日颁布;排水标准通告:1994年1月10日颁布;

2) 特定地下水标准:有关的工矿企业。

附表 14-2 日本自来水水质标准、监测方法及分析仪器  
(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准)

与健康有关的项目(29项)

编号	项 目	基准值 毫克/升	检 测 方 法			新分析仪器	备注
1	一般细菌	1 毫升水 产生数目 <100	标准琼脂培养法				病原微生物
2	大肠菌群	N. D.		特定酶培养			
3	CN <sup>-</sup>	<0.01	UV			IC	
4	Hg	<0.0005	AAS(还原气 化)			ICP-MS	无机物质和重金属
5	Pb	<0.05	FL-AAS	ICP			
6	Cr(VI)	<0.05	FL-AAS	ICP			
7	Cd	<0.01	FL-AAS	ICP			
8	Se	<0.01	AAS(氢化物)	FL-AAS			
9	As	<0.01	AAS(氢化物)	FL-AAS			
10	F	<0.8	IC	UV		IC	
11	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 及 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	<10	IC	UV			
12	三氯乙烯	<0.03	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD)	PT(HS)-GC/ MS 和 PT(HS)-GC	一 般 有 机 化 学 物 质
13	四氯乙烯	<0.01	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)		
14	四氯化碳	<0.002	PT-GC/MS	PT-GC(ECD)			
15	1,1,2-三氯乙烷	<0.006	PT-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)			
16	1,2-二氯乙烷	<0.004	PT-GC/MS				
17	1,1-二氯乙烯	<0.02	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)		
18	顺式-1,2-二氯乙烯	<0.04	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD)		
19	二氯甲烷	<0.02	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)		
20	苯	<0.01	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD)		
21	总三卤代甲烷	<0.1	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD)		
22	氯仿	<0.06	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)	消毒副产物	
23	溴二氯甲烷	<0.03	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)		
24	二溴氯甲烷	<0.1	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)		
25	溴仿	<0.09	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD)		
26	秋兰姆	<0.006	固相萃取 HPLC			SPE • HPLC	
27	西玛津	<0.003	固相萃取 GC/MS	固相萃取 GC(FTD)		SPE • GC/MS 和 SPE • GC	农 药
28	杀草丹	<0.02	固相萃取 GC/MS	固相萃取 GC(ECD, FTD)			
29	1,3-二氯丙烯(滴滴 混剂)	<0.002	PT-GC/MS			PT-GC/MS	

附表 14-3 日本自来水水质必备性状(17项)  
(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准)

编号	项 目	基准值 毫升/升	检 测 方 法			新分析仪器	备注
1	氯离子	<20	IC	滴定法		IC	味 觉
2	有机物等 (高锰酸盐指数)	<10	滴定法				
3	Cu	<1.0	FL-AAS	ICP		ICP-MS	色
4	Fe	<0.3	FL-AAS	ICP	UV		
5	Mn	<0.05	FL-AAS	ICP			
6	Zn	<1.0	FL-AAS	ICP			
7	Na	<200	FL-AAS	ICP		ICP-MS, IC	味 觉
8	Ca, Mg 等(硬度)	<300	滴定法				
9	蒸发残留物	<500	重量法				气 味
10	酚类	<0.005	UV			UV	
11	1,1,1-三氯乙烷	<0.3	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)	PT(HS)-GC/MS PT(HS)-GC	发 泡
12	阴离子表面活性剂	<0.2	UV			UV	
13	pH 值	5.8 以上, 8.6 以下	玻璃电极法	比色法			基 础 性 状
14	嗅	无异常	感官法				
15	味	无异常	感官法				
16	色度	5 度以下	比色法	透过光测定法			
17	浊度	2 度以下	比浊法	透过光测定法	积分球式光电光度法		

附表 14-4 日本自来水水质监测项目(26项)  
(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准)

编号	项 目	指标值 毫克/升	检 测 方 法			新分析仪器	备注
1	反式-1,2-二氯乙烯	<0.04	PT-GC/MS	HS-GC/MS	PT-GC(ECD, FID)	PT(HS)-GC /MS 和 PT(HS)-GC	一 般 有 机 化 学 物 质
2	甲苯	<0.6			PT-GC(FID)		
3	二甲苯	<0.4			PT-GC(FID)		
4	对二氯苯	<0.3			PT-GC(ECD, FID)		
5	1,2-二氯丙烷	<0.06			PT-GC(ECD, FID)		
6	邻苯二甲酸二(乙基己基)酯	<0.06	溶剂萃取 GC/MS	溶剂萃取 GC(ECD)		GC/MS, GC	无 机 物 · 重 金 属
7	Ni	<0.01	FL-AAS	ICP		ICP-MS	
8	Sb	<0.002	AAS(氢化物)				
9	B	<0.2	ICP	UV			
10	Mo	<0.07	FL-AAS	ICP			

续表

编号	项 目	指标值 毫克/升	检 测 方 法			新分析仪器	备注
11	甲醛	<0.08	溶 剂 萃 取 GC (ECD)			GC	
12	二氯乙酸	<0.04	溶剂萃取 GC/MS	溶剂萃取 GC(ECD)		GC, GC/MS	消毒副产物
13	三氯乙酸	<0.3	溶剂萃取 GC/MS	溶剂萃取 GC(ECD)			
14	二氯乙腈	<0.08	溶剂萃取 GC/MS	溶剂萃取 GC(ECD)			
15	水合氯醛	<0.03	溶剂萃取 GC/MS	溶剂萃取 GC(ECD)			
16	异噁唑磷	<0.008	固相萃取 GC/MS	固相萃取 GC(FPD)			
17	二嗪农	<0.005		固相萃取 GC(FPD)			
18	杀螟松	<0.003		固相萃取 GC(FPD)			
19	富士 1 号	<0.04		固相萃取 GC(ECD)			
20	百菌清	<0.04		固相萃取 GC(ECD)			
21	拿草特	<0.008		固相萃取 GC(ECD)			
22	敌敌畏	<0.01		固相萃取 GC(ECD)			
23	丁苯威	<0.02		固相萃取 GC(FPD)			
24	草枯醚	<0.005		固相萃取 GC(ECD)			
25	异稻瘟净	<0.008		固相萃取 GC(FPD)			
26	苯硫磷	<0.006	固相萃取 GC(FPD)				

附表 14-5 日本环境水质标准及检测方法

(据日本厚生省 1993 年 4 月 8 日发布的新水质标准)

1. 标准项目: 1~8 是现行标准项目, 9~23 是新增加的项目

编号	项 目	标准值 毫克/升	检 测 方 法			种 类
1	总 Hg	0.0005	AAS(还原气化)			1
2	烷基 Hg	N. D.	溶剂萃取 GC(ECD)			
3	PCB	N. D.				
4	Pb	0.01	FL-AAS	ICP	ICP-MS	1
5	Cr(VI)	0.05				
6	Cd	0.01				
7	总 CN	N. D.	UV(吡啶, 吡唑啉酮)			
8	As	0.01	AAS(氢化物)	ICP(氢化物)		
9	Se	0.01	AAS(氢化物)	ICP(氢化物)		

续表

编号	项 目	标准值 毫克/升	检 测 方 法			种 类	
10	三氯乙烯	0.03	PT-GC/MS PT-GC(FCD)	HS-GC/MS HS-GC(ECD)	溶剂萃取 GC(ECD)	3	
11	四氯乙烯	0.01					
12	四氯化碳	0.002					
13	二氯甲烷	0.02	PT-GC/MS PT-GC(FID)	HS-GC/MS			
14	1,2-二氯乙烷	0.004					
15	1,1,1-三氯乙烷	1	PT-GC/MS PT-GC(ECD)	HS-GC/MS HS-GC(ECD)	溶剂萃取 GC(ECD)		
16	1,1,2-三氯乙烷	0.006					
17	1,1-二氯乙烯	0.02		HS-GC/MS			
18	顺式-1,2-二氯乙烯	0.04					
19	1,3-二氯丙烯(滴滴混剂)	0.002					
20	苯	0.01	PT-GC/MS PT-GC(FID)				
21	秋兰姆	0.006	固相萃取 HPLC	溶剂萃取 HPLC		2	
22	西玛津	0.003	固相萃取 GC/MS 固相萃取 GC(FTD)	溶剂萃取 GC/MS 溶剂萃取 GC(FTD)			
23	杀草丹	0.02	固相萃取 GC/MS 固相萃取 GC(ECD, FTD)	溶剂萃取 GC/MS 溶剂萃取 GC(ECD, FTD)			

## 2. 监视项目

编号	项 目	标准值 毫克/升	检 测 方 法			种 类
1	氯仿	0.06	PT-GC/MS PT-GC(ECD)	HS-GC/MS		3
2	反式-1,2-二氯乙烯	0.04				
3	1,2-二氯丙烷	0.06				
4	对二氯苯	0.3				
5	异噁唑磷	0.008	固相萃取 GC/MS 固相萃取 GC[FPD(P), FTD]	溶剂萃取 GC/MS 溶剂萃取 GC[FPD(P), FTD]		2
6	二嗪农	0.005				
7	杀螟松	0.003				
8	富士1号	0.04	固相萃取 GC/MS; 固相萃取 GC(ECD)	溶剂萃取 GC/MS 溶剂萃取 GC(ECD)		
9	唑啉铜	0.04	固相萃取 HPLC	溶剂萃取 HPLC		
10	百菌清	0.04	固相萃取 GC/MS 固相萃取 GC(ECD)	溶剂萃取 GC/MS 溶剂萃取 GC(ECD)		
11	拿草特	0.008				

续表

编号	项 目	标准值 毫克/升	检 测 方 法			种 类
12	苯硫磷	0.006	固相萃取 GC/MS GC(FPD,FTD)	溶剂萃取 GC/MS; GC(FPD,FTD)		2
13	敌敌畏	0.01	固相萃取 GC/MS; GC(ECD,FPD,FTD)	溶剂萃取 GC/MS GC(ECD,FPD,FTD)		
14	丁苯威	0.02	固相萃取 GC/MS	溶剂萃取 GC/MS		
15	异稻瘟净	0.008	固相萃取 GC/(FPD,FTD)	溶剂萃取 GC(FPD,FTD)		
16	草枯醚	0.005	固相萃取 GC/MS; 固相萃取 GC(ECD);	溶剂萃取 GC/MS 溶剂萃取 GC(ECD)		
17	甲苯	0.6	PT-GC/MS	HS-GC/MS		
18	二甲苯	0.4	PT-GC(FID)			3
19	邻苯二甲 酸二(乙基己基)酯	0.06	溶剂萃取 GC/MS,ECD 溶剂萃取 GC(ECD)			4
20	B	0.2	UV	ICP	ICP-MS	1
21	F	0.8	IC	UV		
22	Ni	0.01	FL-AAS	ICP	ICP-MS	
23	Mo	0.07	FL-AAS	ICP	ICP-MS	
24	Sb	0.002	AAS(氢化物)	ICP(氢化物)		
25	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> -N 及 NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> -N	10	IC	UV		

种类:1—无机,重金属; 2—农药; 3—挥发性有机物; 4—化学物质。

附表 14-1~14-5 注

UV:分光光度法  
IC:离子色谱法  
ICP:ICP-发射光谱法  
AAS:原子吸收法  
FTD:火焰热离子化检测器  
FPD:火焰光度检测器  
HPLC:高效液相色谱法

PT:气提捕集浓缩装置  
SPE:固相萃取前处理  
GC:气相色谱法  
HS:顶空法  
ECD:电子俘获检测器  
(P):磷通路

FL-AAS:无火焰-原子吸收法  
ICP-MS:ICP-质谱分析法  
GC/MS:气相色谱-质谱法  
N.D.:不得检出  
NPD:氮磷检测器  
FID:氢火焰离子化检测器



## 附：污水综合排放标准

GB 8978—1996

代替 GB 8978—88

1998—01—01 实施

国家技术监督局 1996—10—04 发布

## 前 言

本标准是对 GB 8978—88《污水综合排放标准》的修订。

修订的主要内容是：提出年限制标准，用年限制代替原标准以现有企业和新扩改企业分类。以本标准实施之日为界限划分为两个时间段。1997年12月31日前建设的单位，执行第一时间段规定的标准值；1998年1月1日起建设的单位，执行第二时间段规定的标准值。

在标准适用范围上明确综合排放标准与行业排放标准不交叉执行的原则，造纸工业、船舶、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、航天推进剂使用、兵器工业、磷肥工业、烧碱、聚氯乙烯工业所排放的污水执行相应的国家行业标准，其他一切排放污水的单位一律执行本标准。除上述12个行业外，已颁布的下列17个行业水污染物排放标准均纳入本次修订内容。

本标准与原标准相比，第一时间段的标准值基本维持原标准的新扩改水平，为控制纳入本次修订的17个行业水污染物排放标准中的特征污染物及其他有毒有害污染物，增加控制项目10项；第二时间段，比原标准增加控制项目40项，COD、BOD<sub>5</sub>等项目的最高允许排放浓度适当从严。

本标准从生效之日，代替 GB 8978—88，同时代替以下标准：

- GB J48—83 医院污水排放标准（试行）
- GB 3545—83 甜菜制糖工业水污染物排放标准
- GB 3546—83 甘蔗制糖工业水污染物排放标准
- GB 3547—83 合成脂肪酸工业污染物排放标准
- GB 3548—83 合成洗涤剂工业污染物排放标准
- GB 3549—83 制革工业水污染物排放标准
- GB 3550—83 石油开发工业水污染物排放标准
- GB 3551—83 石油炼制工业污染物排放标准
- GB 3553—83 电影洗片水污染物排放标准
- GB 4280—84 铬盐工业污染物排放标准
- GB 4281—84 石油化工水污染物排放标准
- GB 4282—84 硫酸工业污染物排放标准
- GB 4283—84 黄磷工业污染物排放标准
- GB 4912—85 轻金属工业污染物排放标准
- GB 4913—85 重有色金属工业污染物排放标准
- GB 4916—85 沥青工业污染物排放标准
- GB 5469—85 铁路货车洗刷废水排放标准

本标准附录 A、附录 B、附录 C、附录 D 都是标准的附录。

本标准首次发布 1973 年，1988 年第一次修订。

本标准由国家环境保护局负责解释。

为贯彻《中华人民共和国环境保护法》、《中华人民共和国水污染防治法》和《中华人民共和国海洋环境保护法》，控制水污染，保护江河、湖泊、运河、渠道、水库和海洋等地面水以及地下水水质的良好状态，保

障人体健康、维护生态平衡，促进国民经济和城乡建设的发展，特制定本标准。

## 1 主题内容与适用范围

### 1.1 主题内容

本标准按照污水排放去向，分年限规定了 69 种水污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量。

### 1.2 适用范围

本标准适用于现有单位水污染物的排放管理，以及建设项目的环境影响评价、建设项目环境保护设施设计、竣工验收及其投产后的排放管理。

按照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，造纸工业执行《造纸工业水污染物排放标准 GB 3544—92》、船舶执行《船舶污染物排放标准 GB 3552—83》，船舶工业执行《船舶工业污染物排放标准 GB 4286—84》，海洋石油开发工业执行《海洋石油开发工业含油污水排放标准 GB 4914—85》，纺织染整工业执行《纺织染整工业水污染物排放标准 GB 4287—92》，肉类加工工业执行《肉类加工工业水污染物排放标准 GB 13457—92》，合成氨工业执行《合成氨工业水污染物排放标准 GB 13458—92》，钢铁工业执行《钢铁工业水污染物排放标准 GB 13456—92》，航天推进剂使用执行《航天推进剂水污染物排放标准 GB 14374—93》，兵器工业执行《兵器工业水污染物排放标准 GB 14470.1~14470.3—93 和 GB 4274~4279—84》，磷肥工业执行《磷肥工业水污染物排放标准 GB 15580—95》，烧碱、聚氯乙烯工业执行《烧碱、聚氯乙烯工业水污染物排放标准 GB 15581—95》，其他水污染物排放均执行本标准。

1.3 本标准颁布后，新增加国家行业水污染物排放标准的行业，其适用范围执行相应的国家水污染物行业标准，不再执行本标准。

## 2 引用标准

下列标准所包含的条文，通过在本标准中引用而构成为本标准的条文。

GB 3097—82	海水水质标准
GB 3838—88	地面水环境质量标准
GB 8703—88	辐射防护规定

## 3 定义

3.1 污水：指在生产与生活活动中排放的水的总称。

3.2 排水量：指在生产过程中直接用于工艺生产的水的排放量。不包括间接冷却水、厂区锅炉、电站排水。

3.3 一切排污单位：指本标准适用范围所包括的一切排污单位。

3.4 其他排污单位：指在某一控制项目中，除所列行业外的一切排污单位。

## 4 技术内容

### 4.1 标准分级：

4.1.1 排入 GB 3838 Ⅲ类水域（划定的保护区和游泳区除外）和排入 GB 3097 中二类海域的污水，执行一级标准。

4.1.2 排入 GB 3838 中Ⅳ、Ⅴ类水域和排入 GB 3097 中三类海域的污水，执行二级标准。

4.1.3 排入设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水，执行三级标准。

4.1.4 排入未设置二级污水处理厂的城镇排水系统的污水，必须根据排水系统出水接纳水域的功能要求，分别执行 4.1.1 和 4.1.2 的规定。

4.1.5 GB 3838 中Ⅰ、Ⅱ类水域和Ⅲ类水域中划定的保护区和游泳区，GB 3097 中一类海域，禁止新建排污口，现有排污口应按水体功能要求，实行污染物总量控制，以保证接纳水体水质符合规定用途的水质标准。

### 4.2 标准值

4.2.1 本标准将排放的污染物按其性质及控制方式分为二类。

4.2.1.1 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达到本标准要求（采矿行业的尾矿坝出水口不得视为车间排放口）。

4.2.1.2 第二类污染物，在排污单位排放口采样，其最高允许排放浓度必须达到本标准要求。

4.2.2 本标准按年限规定了第一类污染物和第二类污染物最高允许排放浓度及部分行业最高允许排水量，分别为：

4.2.2.1 1997年12月31日之前建设（包括改、扩建）的单位，水污染物的排放必须同时执行表1、表2、表3的规定。

4.2.2.2 1998年1月1日起建设（包括改、扩建）的单位，水污染物的排放必须同时执行表1、表4、表5的规定。

4.2.2.3 建设（包括改、扩建）单位的建设时间，以环境影响评价报告书（表）批准日期为准划分。

4.3 其他规定

4.3.1 同一排放口排放两种或两种以上不同类别的污水，且每种污水的排放标准又不同时，其混合污水的排放标准按附录A计算。

4.3.2 工业污水污染物的最高允许排放负荷量按附录B计算。

4.3.3 污染物最高允许年排放总量按附录C计算。

4.3.4 对于排放含有放射性物质的污水，除执行本标准外，还须符合GB 8703—88《辐射防护规定》。

## 5 监测

### 5.1 采样点

采样点应按4.2.1.1及4.2.1.2第一、二类污染物排放口的规定设置，在排放口必须设置排放口标志、污水水量计量装置和污水比例采样装置。

### 5.2 采样频率

工业污水按生产周期确定监测频率。生产周期在8h以内的，每2h采样一次；生产周期大于8h的，每4h采样一次。其他污水采样：24h不少于2次。最高允许排放浓度按日均值计算。

### 5.3 排水量

以最高允许排水量或最低允许水重复利用率来控制，均以月均值计。

### 5.4 统计

企业的原材料使用量、产品产量等，以法定月报表或年报表为准。

### 5.5 测定方法

本标准采用的测定方法见表6。

## 6 标准实施监督

6.1 本标准由县级以上人民政府环境保护行政主管部门负责监督实施。

6.2 省、自治区、直辖市人民政府对执行国家水污染物排放标准不能保证达到水环境功能要求时，可以制定严于国家水污染物排放标准的地方水污染物排放标准，并报国家环境保护行政主管部门备案。

表1 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

续表

序号	污 染 物	最高允许排放浓度
5	六价铬	0.5
6	总砷	0.5
7	总铅	1.0
8	总镍	1.0
9	苯并(a)芘	0.00003
10	总铍	0.005
11	总银	0.5
12	总α放射性	1Bq/L
13	总β放射性	10Bq/L

表 2 第二类污染物最高允许排放浓度

(1997年12月31日之前建设的单位)

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	一切排污单位	6~9	6~9	6~9
2	色度(稀释倍数)	染料工业	50	180	—
		其他排污单位	50	80	—
3	悬浮物(SS)	采矿、选矿、选煤工业	100	300	—
		脉金选矿	100	500	—
		边远地区砂金选矿	100	800	—
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	70	200	400
4	五日生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	甘蔗制糖、苧麻脱胶、湿法纤维板工业	30	100	600
		甜菜制糖、酒精、味精、皮革、化纤浆粕工业	30	150	600
		城镇二级污水处理厂	20	30	—
		其他排污单位	30	60	300
5	化学需氧量(COD)	甜菜制糖、焦化、合成脂肪酸、湿法纤维板、染料、洗毛、有机磷农药工业	100	200	1000
		味精、酒精、医药原料药、生物制药、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
		石油化工工业(包括石油炼制)	100	150	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	10	10	30
7	动植物油	一切排污单位	20	20	100
8	挥发酚	一切排污单位	0.5	0.5	2.0

续表

序号	污 染 物	适 用 范 围	一 级 标 准	二 级 标 准	三 级 标 准
9	总氰化合物	电影洗片(铁氰化合物)	0.5	5.0	5.0
		其他排污单位	0.5	0.5	1.0
10	硫化物	一切排污单位	1.0	1.0	2.0
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	20	20
		低氟地区(水体含氟量 $<0.5\text{mg/L}$ )	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)	合成洗涤剂工业	5.0	15	20
		其他排污单位	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
21	彩色显影剂	电影洗片	2.0	3.0	5.0
22	显影剂及氧化物总量	电影洗片	3.0	6.0	6.0
23	元素磷	一切排污单位	0.1	0.3	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	粪大肠菌群数	医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水	500个/L	1000个/L	5000个/L
		传染病、结核病医院污水	100个/L	500个/L	1000个/L
26	总余氯(采用氯化消毒的医院污水)	医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水	$<0.5^{**}$	$>3$ (接触时间 $\geq 1\text{h}$ )	$>2$ (接触时间 $\geq 1\text{h}$ )
		传染病、结核病医院污水	$<0.5^{**}$	$>6.5$ (接触时间 $\geq 1.5\text{h}$ )	$>5$ (接触时间 $\geq 1.5\text{h}$ )

注：\* 指 50 个床位以上的医院。

\*\* 加氯消毒后须进行脱氯处理，达到本标准。

表3 部分行业最高允许排水量  
(1997年12月31日之前建设的单位)

序号	行业类别		最高允许排水量或最低允许水重复利用率	
1	矿山工业	有色金属系统选矿	水重复利用率 75%	
		其他矿山工业采矿、选矿、选煤等	水重复利用率 90%(选煤)	
		脉金选矿	重选	16.0m <sup>3</sup> /t 矿石
			浮选	9.0m <sup>3</sup> /t 矿石
			氰化	8.0m <sup>3</sup> /t 矿石
碳浆	8.0m <sup>3</sup> /t 矿石			
2	焦化企业(煤气厂)		1.2m <sup>3</sup> /t 焦炭	
3	有色金属冶炼及金属加工		水重复利用率 80%	
4	石油炼制工业(不包括直排水炼油厂) 加工深度分类: A. 燃料型炼油厂 B. 燃料+润滑油型炼油厂 C. 燃料+润滑油型+炼化化工型炼油厂 (包括加工高含硫原油页岩油和石油添加剂生产基地的炼油厂)		>500万吨, 1.0m <sup>3</sup> /t 原油	
			A 250~500万吨, 1.2m <sup>3</sup> /t 原油 <250万吨, 1.5m <sup>3</sup> /t 原油	
			B >500万吨, 1.5m <sup>3</sup> /t 原油 250~500万吨, 2.0m <sup>3</sup> /t 原油 <250万吨, 2.0m <sup>3</sup> /t 原油	
5	合成洗涤剂工业	氯化法生产烷基苯	200.0m <sup>3</sup> /t 烷基苯	
		裂解法生产烷基苯	70.0m <sup>3</sup> /t 烷基苯	
		烷基苯生产合成洗涤剂	10.0m <sup>3</sup> /t 产品	
6	合成脂肪酸工业		200.0m <sup>3</sup> /t 产品	
7	湿法生产纤维板工业		30.0m <sup>3</sup> /t 板	
8	制糖工业	甘蔗制糖	10.0m <sup>3</sup> /t 甘蔗	
		甜菜制糖	4.0m <sup>3</sup> /t 甜菜	
9	皮革工业	猪盐湿皮	60.0m <sup>3</sup> /t 原皮	
		牛干皮	100.0m <sup>3</sup> /t 原皮	
		羊干皮	150.0m <sup>3</sup> /t 原皮	
10	发酵、酿造工业	酒精工业	以玉米为原料	100.0m <sup>3</sup> /t 酒精
			以薯类为原料	80.0m <sup>3</sup> /t 酒精
			以糖蜜为原料	70.0m <sup>3</sup> /t 酒精
		味精工业	600.0m <sup>3</sup> /t	
		啤酒工业(排水量不包括麦芽水部分)	16.0m <sup>3</sup> /t 啤酒	
11	铬盐工业		5.0m <sup>3</sup> /t 产品	
12	硫酸工业(水洗法)		15.0m <sup>3</sup> /t 硫酸	
13	苧麻脱胶工业		500m <sup>3</sup> /t 原麻或 750m <sup>3</sup> /t 精干麻	
14	化纤浆粕		本色: 150m <sup>3</sup> /t 浆	
			漂白: 240m <sup>3</sup> /t 浆	

续表

序号	行业类别		最高允许排水量或最低允许水重复利用率
15	粘胶纤维工业 (单纯纤维)	短纤维(棉型中长纤维、毛型中长纤维)	300m <sup>3</sup> /t 纤维
		长纤维	800m <sup>3</sup> /t 纤维
16	铁路货车洗刷		5.0m <sup>3</sup> / 辆
17	电影洗片		5m <sup>3</sup> /1000m35mm 的胶片
18	石油沥青工业		冷却池的水循环利用率 95%

表 4 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	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 <sub>5</sub> )	甘蔗制糖、苧麻脱胶、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	1000
		味精、酒精、医药原料药、生物化工、苧麻脱胶、皮革、化纤浆粕工业	100	300	1000
		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	总氰化合物	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	—

续表

序号	污 染 物	适 用 范 围	一级标准	二级标准	三级标准
12	氟化物	黄磷工业	10	15	20
		低氟地区(水体含氟量<0.5mg/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
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	3	6
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



续表

序号	污 染 物	适 用 范 围	一 级 标 准	二 级 标 准	三 级 标 准
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
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	邻苯二甲酸二丁脂	一切排污单位	0.2	0.4	2.0
51	邻苯二甲酸二辛脂	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	粪大肠菌群数	医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水	500 个/L	1000 个/L	5000 个/L
		传染病、结核病医院污水	100 个/L	500 个/L	1000 个/L
55	总余氯(采用氯化消毒的医院污水)	医院*、兽医院及医疗机构含病原体污水	<0.5**	>3(接触时间≥1h)	>2(接触时间≥1h)
		传染病、结核病医院污水	<0.5**	>6.5(接触时间≥1.5h)	>5(接触时间≥1.5h)
56	总有机碳 (TOC)	合成脂肪酸工业	20	40	—
		亚麻脱胶工业	20	60	—
		其他排污单位	20	30	—

注：其他排污单位：指除在该控制项目中所列行业以外的一切排污单位。

\* 指 50 个床位以上的医院。

\*\* 加氯消毒后须进行脱氯处理，达到本标准。

表 5 部分行业最高允许排水量

(1998 年 1 月 1 日后建设的单位)

序号	行 业 类 别		最高允许排水量或最低允许水重复利用率
1	矿 山 工 业	有色金属系统选矿	水重复利用率 75%
		其他矿山工业采矿、选矿、选煤等	水重复利用率 90%(选煤)
	脉金选矿	重选	16.0m <sup>3</sup> /t 矿石
		浮选	9.0m <sup>3</sup> /t 矿石
		氰化	8.0m <sup>3</sup> /t 矿石
碳浆		8.0m <sup>3</sup> /t 矿石	

续表

序号	行 业 类 别		最高允许排水量或最低允许水重复利用率	
2	焦化企业(煤气厂)		1.2m <sup>3</sup> /t 焦炭	
3	有色金属冶炼及金属加工		水重复利用率 80%	
4	石油炼制工业(不包括直排水炼油厂) 加工深度分类: A. 燃料型炼油厂 B. 燃料+润滑油型炼油厂 C. 燃料+润滑油型+炼油化工型炼油厂 (包括加工高含硫原油页岩石油和石油添加剂生产基地的炼油厂)		A >500万吨, 1.0m <sup>3</sup> /t 原油 250~500万吨, 1.2m <sup>3</sup> /t 原油 <250万吨, 1.5m <sup>3</sup> /t 原油	
			B >500万吨, 1.5m <sup>3</sup> /t 原油 250~500万吨, 2.0m <sup>3</sup> /t 原油 <250万吨, 2.0m <sup>3</sup> /t 原油	
			C >500万吨, 2.0m <sup>3</sup> /t 原油 250~500万吨, 2.5m <sup>3</sup> /t 原油 <250万吨, 2.5m <sup>3</sup> /t 原油	
5	合成洗涤剂工业	氯化法生产烷基苯	200.0m <sup>3</sup> /t 烷基苯	
		裂解法生产烷基苯	70.0m <sup>3</sup> /t 烷基苯	
		烷基苯生产合成洗涤剂	10.0m <sup>3</sup> /t 产品	
6	合成脂肪酸工业		200.0m <sup>3</sup> /t 产品	
7	湿法生产纤维板工业		30.0m <sup>3</sup> /t 板	
8	制糖工业	甘蔗制糖	10.0m <sup>3</sup> /t 甘蔗	
		甜菜制糖	4.0m <sup>3</sup> /t 甜菜	
9	皮革工业	猪盐湿皮	60.0m <sup>3</sup> /t 原皮	
		牛干皮	100.0m <sup>3</sup> /t 原皮	
		羊干皮	150.0m <sup>3</sup> /t 原皮	
10	发酵、酿造工业	酒精工业	以玉米为原料	100.0m <sup>3</sup> /t 酒精
			以薯类为原料	80.0m <sup>3</sup> /t 酒精
			以糖蜜为原料	70.0m <sup>3</sup> /t 酒精
		味精工业	600.0m <sup>3</sup> /t 味精	
		啤酒行业(排水量不包括麦芽水部分)	16.0m <sup>3</sup> /t 啤酒	
11	铬盐工业		5.0m <sup>3</sup> /t 产品	
12	硫酸工业(水洗法)		15.0m <sup>3</sup> /t 硫酸	
13	苧麻脱胶工业		500m <sup>3</sup> /t 原麻	
			750m <sup>3</sup> /t 精干麻	
14	粘胶纤维工业单纯纤维	短纤维(棉型中长纤维、毛型中长纤维)	300.0m <sup>3</sup> /t 纤维	
		长纤维	800.0m <sup>3</sup> /t 纤维	

续表

序号	行业类别	最高允许排水量或最低允许水重复利用率	
15	化纤浆粕	本色:150m <sup>3</sup> /t 浆;漂白:240m <sup>3</sup> /t 浆	
16	医药工业原料	青霉素	4700m <sup>3</sup> /t
		链霉素	1450m <sup>3</sup> /t 链霉素
		土霉素	1300m <sup>3</sup> /t 土霉素
		四环素	1900m <sup>3</sup> /t 四环素
		洁霉素	9200m <sup>3</sup> /t 洁霉素
		金霉素	3000m <sup>3</sup> /t 金霉素
		庆大霉素	20400m <sup>3</sup> /t 庆大霉素
		维生素 C	1200m <sup>3</sup> /t 维生素 C
		氯霉素	2700m <sup>3</sup> /t 氯霉素
		新诺明	2000m <sup>3</sup> /t 新诺明
		维生素 B <sub>1</sub>	3400m <sup>3</sup> /t 维生素 B <sub>1</sub>
		安乃近	180m <sup>3</sup> /t 安乃近
		非那西汀	750m <sup>3</sup> /t 非那西汀
		呋喃唑酮	2400m <sup>3</sup> /t 呋喃唑酮
咖啡因	1200m <sup>3</sup> /t 咖啡因		
17	有机磷农药工业	乐果**	700m <sup>3</sup> /t 产品
		甲基对硫磷(水相法)**	300m <sup>3</sup> /t 产品
		对硫磷(P <sub>2</sub> S <sub>5</sub> 法)**	500m <sup>3</sup> /t 产品
		对硫磷(PSCl <sub>3</sub> 法)**	550m <sup>3</sup> /t 产品
		敌敌畏(敌百虫碱解法)	200m <sup>3</sup> /t 产品
		敌百虫	40m <sup>3</sup> /t 产品(不包括三氯乙醛生产废水)
		马拉硫磷	700m <sup>3</sup> /t 产品
18	除草剂工业	除草醚	5m <sup>3</sup> /t 产品
		五氯酚钠	2m <sup>3</sup> /t 产品
		五氯酚	4m <sup>3</sup> /t 产品
		2甲4氯	14m <sup>3</sup> /t 产品
		2,4-D	4m <sup>3</sup> /t 产品
		丁草胺	4.5m <sup>3</sup> /t 产品
		绿麦隆(以 Fe 粉还原)	2m <sup>3</sup> /t 产品
		绿麦隆(以 Na <sub>2</sub> S 还原)	3m <sup>3</sup> /t 产品
19	火力发电工业	3.5m <sup>3</sup> /兆瓦·时	
20	铁路货车洗刷	5.0m <sup>3</sup> /辆	
21	电影洗片	5m <sup>3</sup> /1000m 35mm 的胶片	
22	石油沥青工业	冷却池的水循环利用率 95%	

注:\* 产品按 100%浓度计。

\*\* 不包括 P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>、PSCl<sub>3</sub>、PCl<sub>3</sub> 原料生产废水。

表 6 测定方法

序号	项 目	测 定 方 法	方 法 来 源
1	总汞	冷原子吸收光度法	GB 7468—87
2	烷基汞	气相色谱法	GB/T 14204—93
3	总镉	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
4	总铬	高锰酸钾氧化-二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7466—87
5	六价铬	二苯碳酰二肼分光光度法	GB 7467—87
6	总砷	二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	GB 7485—87
7	总铅	原子吸收分光光度法	GB 7485—87
8	总镍	火焰原子吸收分光光度法	GB 11912—89
9	苯并[ <i>a</i> ]芘	丁二酮肟分光光度法	GB 19910—89
		纸层析-荧光分光光度法	GB 5750—85
		乙酰化滤纸层析荧光分光光度法	GB 11895—89
10	总铍	活性炭吸附-铬天菁 S 光度法	1)
11	总银	火焰原子吸收分光光度法	GB 11907—89
12	总 $\alpha$	物理法	2)
13	总 $\beta$	物理法	2)
14	pH 值	玻璃电极法	GB 6920—86
15	色度	稀释倍数法	GB 11903—89
16	悬浮物	重量法	GB 11901—89
17	生化需氧量(BOD <sub>5</sub> )	稀释与接种法	GB 7488—87
		重铬酸钾紫外光度法	待颁布
18	化学需氧量(COD)	重铬酸钾法	GB 11914—89
19	石油类	红外光度法	GB/T 16488—1996
20	动植物油	红外光度法	GB/T 16488—1996
21	挥发酚	蒸馏后用 4-氨基安替比林分光光度法	GB 7490—87
22	总氰化物	硝酸银滴定法	GB 7486—87
23	硫化物	亚甲基蓝分光光度法	GB/T16489—1996
24	氨氮	蒸馏和滴定法	GB 7478—87
25	氟化物	离子选择电极法	GB 7484—87
26	磷酸盐	钼蓝比色法	1)
27	甲醛	乙酰丙酮分光光度法	GB 13197—91
28	苯胺类	<i>N</i> -(1-萘基)乙二胺偶氮分光光度法	GB 11889—89
29	硝基苯类	还原-偶氮比色法或分光光度法	1)
30	阴离子表面活性剂	亚甲基蓝分光光度法	GB 7494—87
31	总铜	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
		二乙基二硫化氨基甲酸钠分光光度法	GB 7474—87
32	总锌	原子吸收分光光度法	GB 7475—87
		双硫脲分光光度法	GB 7472—87
33	总锰	火焰原子吸收分光光度法	GB 11911—89
		高碘酸钾分光光度法	GB 11906—89
34	彩色显影剂	169 成色剂法	3)
35	显影剂及氧化物总量	碘-淀粉比色法	3)
36	元素磷	磷钼蓝比色法	3)
37	有机磷农药(以 P 计)	有机磷农药的测定	GB 13192—91
38	乐果	气相色谱法	GB 13192—91
39	对硫磷	气相色谱法	GB 13192—91
40	甲基对硫磷	气相色谱法	GB 13192—91
41	马拉硫磷	气相色谱法	GB 13192—91
42	五氯酚及五氯酚钠 (以五氯酚计)	气相色谱法	GB 8972—88
		藏红 T 分光光度法	GB 8903—88

续表

序号	项 目	测 定 方 法	方 法 来 源
43	可吸附有机卤化物(AOX)(以 Cl 计)	微库仑法	GB/T 15959—95
44	三氯甲烷	气相色谱法	待颁布
45	四氯化碳	气相色谱法	待颁布
46	三氯乙烯	气相色谱法	待颁布
47	四氯乙烯	气相色谱法	待颁布
48	苯	气相色谱法	GB 11890—89
49	甲苯	气相色谱法	GB 11890—89
50	乙苯	气相色谱法	GB 11890—89
51	邻二甲苯	气相色谱法	GB 11890—89
52	对二甲苯	气相色谱法	GB 11890—89
53	间二甲苯	气相色谱法	GB 11890—89
54	氯苯	气相色谱法	待颁布
55	邻二氯苯	气相色谱法	待颁布
56	对二氯苯	气相色谱法	待颁布
57	对硝基氯苯	气相色谱法	GB 13194—91
58	2,4-二硝基氯苯	气相色谱法	GB 13194—91
59	苯酚	气相色谱法	待颁布
60	间甲酚	气相色谱法	待颁布
61	2,4-二氯酚	气相色谱法	待颁布
62	2,4,6-三氯酚	气相色谱法	待颁布
63	邻苯二甲酸二丁酯	气相、液相色谱法	待制定
64	邻苯二甲酸二辛酯	气相、液相色谱法	待制定
65	丙烯腈	气相色谱法	待制定
66	总硒	2,3-二氨基萘荧光法	GB 11902—89
67	粪大肠菌群数	多管发酵法	1)
68	余氯量	<i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺分光光度法 <i>N,N</i> -二乙基-1,4-苯二胺滴定法	GB 11898—89 GB 11897—89
69	总有机碳(TOC)	非色散红外吸收法 直接紫外荧光法	待制定 待制定

注：暂采用下列方法，待国家方法标准发布后，执行国家标准。

- 1) 《水和废水监测分析方法（第三版）》中国环境科学出版社，1989年。
- 2) 《环境监测技术规范（放射性部分）》国家环境保护局。
- 3) 详见附录 D。

#### 附加说明：

本标准由国家环境保护局科技标准司提出。

本标准负责起草单位：北京市环境保护科学研究院、中国环境监测总站。

本标准由国家环境保护局负责解释。

**附录 A:**

关于排放单位在同一个排污口排放两种或两种以上工业污水，且每种工业污水中同一污染物的排放标准又不同时，可采用如下方法计算混合排放时该污染物的最高允许排放浓度 ( $C_{混合}$ )。

$$C_{混合} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i Q_i Y_i}{\sum_{i=1}^n Q_i Y_i}$$

式中  $C_{混合}$ ——混合污水某污染物最高允许排放浓度 (mg/L)；

$C_i$ ——不同工业污水某污染物最高允许排放浓度 (mg/L)；

$Q_i$ ——不同工业的最高允许排水量 ( $m^3/t$  产品)。

(本标准未作规定的行业，其最高允许排水量由地方环保部门与有关部门协商确定)。

$Y_i$ ——分别为某种工业产品产量 (t/d，以月平均计)。

**附录 B:**

工业污水污染物最高允许排放负荷计算：

$$L_{负} = C \times Q \times 10^{-3}$$

式中  $L_{负}$ ——工业污水污染物最高允许排放负荷 (kg/t 产品)；

$C$ ——某污染物最高允许排放浓度 (mg/L)；

$Q$ ——某工业的最高允许排水量 ( $m^3/t$  产品)。

**附录 C:**

某污染物最高允许年排放总量的计算：

$$L_{总} = L_{负} \times Y \times 10^{-3}$$

式中  $L_{总}$ ——某污染物最高允许年排放量 (t/a)；

$L_{负}$ ——某污染物最高允许排放负荷 (kg/t 产品)；

$Y$ ——核定的产品年产量 (t 产品/a)。

**附录 D:**

**一、彩色显影剂总量的测定**

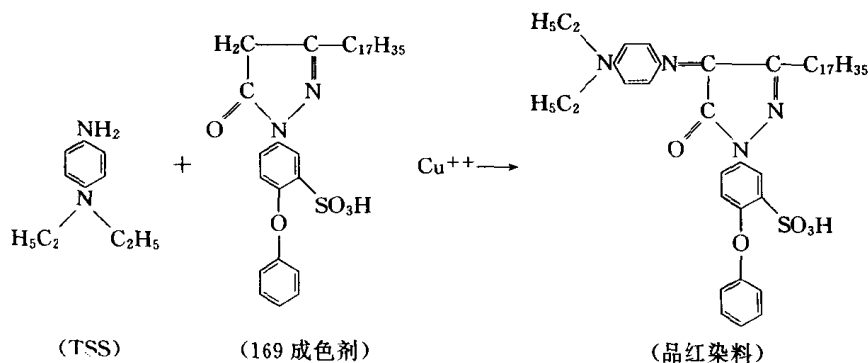
——169 成色剂法

洗片的综合废水中存在的彩色显影剂很难检测出来，国内外介绍的方法一般都仅适用于显影水洗水中的显影剂检测。本方法可以快速地测出综合废水中的彩色显影剂。当废水中同时存在多种彩色显影剂时，用此法测出的量是多种彩色显影剂的总量。

**1 原理**

电影洗片废水中的彩色显影剂可被氧化剂氧化，其氧化物在碱性溶液中遇到水溶性成色剂时，立即偶合形成染料。不同结构的显影剂 (TSS, CD-2, CD-3) 与 169 成色剂偶合成染料时其最大吸收的光谱波长均在 550nm 处，并在 0~10mg/L 范围内符合比耳定律。

以 TSS 为例，反应如下：



## 2 仪器及设备

721 型或类似型号分光光度计以及 1ml 比色槽  
50ml、100ml 及 1000ml 的容量瓶

## 3 试剂

(1) 0.5% 成色剂：称取 0.5 克 169 成色剂置于有 100ml 蒸馏水的烧杯中。在搅拌下，加入 1~2 粒氢氧化钠，使其完全溶解。

(2) 混合氧化剂溶液：将  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.5 克， $\text{Na}_2\text{CO}_3$  5.0 克， $\text{NaNO}_2$  5.0 克以及  $\text{NH}_4\text{Cl}$  5.0 克依次溶解于 100ml 蒸馏水中。

(3) 标准溶液：精确称取照相级的彩色显影剂（生产中使用最多的一种）100 毫克，溶解于少量蒸馏水中。其已溶入 100 毫克  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  作保护剂，移入 1 升容量瓶中，并加蒸馏水至刻度，此标准溶液相当 0.1mg/mL，必须在使用前配制。

## 4 步骤

### (1) 标准曲线的制作

在 6 个 50 毫升容量瓶中，分别加入以下不同量的显影剂标准液。

编号	加入标准液的毫升数	相当显影剂含量 (毫克/升)
0	0	0
1	1	2
2	2	4
3	3	6
4	4	8
5	5	10

以上 6 个容量瓶中皆加入 1ml 成色剂溶液，并用蒸馏水加至刻度。分别加入 1ml 混合氧化剂溶液，摇匀。在 5 分钟内在分光光度计 550nm 处测定其不同试样生成染料的光密度（以编号 0 为零），绘制不同显影剂含量的相应光密度曲线。横坐标为 2, 4, 6, 8, 10mg/L。

### (2) 水样的测定

取 2 份水样（一般为 20ml）分别置于 2 个 50ml 的容量瓶中。一个为测定水样，另一个为空白试验。在前者测定水样中加 1ml 成色剂溶液。然后分别在两个瓶中加蒸馏水至刻度，其他步骤同标准曲线的制作。以空白液为零，测出水样的光密度，在标准曲线中查出相应的浓度。

## 5 计算

从标准曲线中查出的浓度  $\times \frac{50}{a}$  = 废水中彩色显影剂的总量 (mg/L)

式中 a 为废水取样的 ml 数。

## 6 注意事项

(1) 生成的品红染料在 8 分钟之内密度是稳定的，故宜在染料生成后 5 分钟之内测定。

(2) 本方法不包括黑白显影剂。

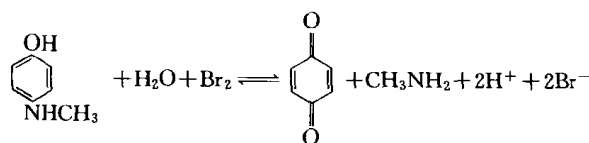
### 二、显影剂及其氧化物总量的测定方法

电影洗印废水中存在不同量的赤血盐漂白液，将排放的显影剂部分或全部氧化，因此废水中一种情况是存在显影剂及其氧化物，另一种情况是只存在大量的氧化物而无显影剂。本方法测出的结果在第一种情况下是废水中显影剂及氧化物的总量，在第二种情况下是废水中原有显影剂氧化物的含量。

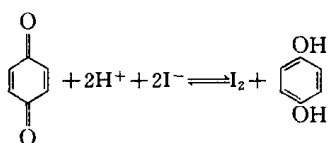
#### 1. 原理

通常使用的显影剂，大都具有对苯二酚、对氨基酚、对苯二胺类的结构。经氧化水解后都能得到对苯二醌。利用溴或氯溴将显影剂氧化成显影剂氧化物，再用碘量法进行碘—淀粉比色法测定。

以米吐尔为例：



醌是较强的氧化剂。在酸性溶液中，碘离子定量还原对苯二醌为对苯二酚。所释出的当量碘，可用淀粉发生蓝色进行比色测定。



## 2. 仪器和设备

721 或类似型号分光光度计及 2cm 比色槽，恒温水浴锅，50ml 容量瓶，2ml、5ml 及 10ml 刻度吸管。

## 3. 试剂

(1) 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液：称取 2.8g 溴酸钾和 4.0g 溴化钾，用蒸馏水稀释至 1 升。

(2) 1:1 磷酸：磷酸加一倍蒸馏水。

(3) 饱和氯化钠溶液：称取 40g 氯化钠，溶于 100ml 蒸馏水中。

(4) 20% 溴化钾溶液：称取 20g 溴化钾，溶于 100ml 蒸馏水中。

(5) 5% 苯酚溶液：取苯酚 5ml，溶于 100ml 蒸馏水中。

(6) 5% 碘化钾溶液：称取 5g 碘化钾，溶于 100ml 蒸馏水中（用时配制，放暗处）。

(7) 0.2% 淀粉溶液：称 1g 可溶性淀粉，加少量水搅匀，注入沸腾的 500ml 水中，继续煮沸 5min。夏季可加水杨酸 0.2g。

### (8) 配制标准液

准确称取对苯二酚 0.276g。溶于 25ml 的 6mol/L HCl，移入 250ml 容量瓶中，用蒸馏水加至刻度。此溶液浓度为 0.0100mol/L。

## 4. 步骤

### (1) 标准曲线的制作

①取标准液 25ml，加蒸馏水稀释至 1000ml，此液浓度为 0.00025mol/L，即每 ml 含对苯二酚 0.25μmol（甲液）。

②取甲液 25ml 用蒸馏水稀释至 250ml，此溶液浓度为 0.000025mol/L，即每 ml 含对苯二酚 0.025μmol（乙液）。

③取 6 个 50ml 容量瓶，分别加入标准稀释液（乙液）0；0.1；0.2；0.3；0.4；0.5μmol 对苯二酚（即 4.0；8.0；12.0；16.0；20.0ml 乙液），加入适量蒸馏水，使各容量瓶中都约为 20ml 溶液。

④用刻度吸管加入 1:1 磷酸 2ml。

⑤用吸管取饱和氯化钠溶液 5ml。

⑥用吸管取 0.1mol/L 溴酸钾-溴化钾溶液 2ml，尽可能不要沾在瓶壁上。用极少量的水冲洗瓶壁并摇匀。溶液应是氯溴的浅黄色。放入 35℃ 恒温水浴锅内，放置 15min。

⑦吸取 20% 溴化钾溶液 2ml，沿瓶壁周围加入容量瓶中。摇匀后放在 35℃ 水浴中 5~10min。

⑧用滴管快速加入 5% 苯酚溶液 1ml，立即摇匀，使溴的颜色退去（如慢慢加入则易生成白色沉淀，无法比色）。

⑨降温：放自来水中降温 3min。

⑩用吸管加入新配制的 5% 碘化钾溶液 2ml，冲洗瓶壁；放入暗柜 5min。

⑪吸取 0.2% 淀粉指示剂 10ml，加入容量瓶中，用蒸馏水加至刻度，加盖摇匀后，放暗柜中 20min。

⑫将发色试液分别放入 2cm 比色槽中，在分光光度计 570nm 处，以试剂空白为零，分别测出 5 个溶液的光密度，并绘制出标准曲线，横坐标为 0.1，0.2，0.3，0.4，0.5μmol/50ml。

### (2) 水样的测定：

取水样适量（约 1~10ml）放入 50ml 容量瓶中，并加蒸馏水至 20ml 左右，于另一个 50ml 容量瓶中加入 20ml 蒸馏水作试剂空白。以下步骤按 4.1.4~4.1.12 进行，测出水样的光密度，在曲线上查出 50ml 中所含 μmol 数。



(3) 需排除干扰的水样测定:

当水样中含有六价铬离子而影响测定时,可用  $\text{NaNO}_2$  将  $\text{Cr}^{+3}$  还原成  $\text{Cr}^{+3}$ , 用过量的尿素, 去除多余的  $\text{NaNO}_2$  对本实验的干扰, 即可达到消除铬干扰的目的。

准确取适量的水样(约 1~10ml), 放入 50ml 容量瓶中, 加入蒸馏水至 20ml 左右, 加入 1:1 磷酸 2ml, 再加入 3 滴 10%  $\text{NaNO}_2$ , 充分振荡, 放入 35℃ 恒温水浴中 15min。再加入 20% 尿素 2ml, 充分振荡, 放入 35℃ 水浴中 10min。以下操作按步骤⑤~⑫进行, 测出光密度, 在曲线上查出 50ml 中所含  $\mu\text{mol}$  数。

### 5. 计算

水样中显影剂及氧化物总量  $C$  (以对苯二酚计) 按下式计算:

$$C = \frac{50\text{ml 中 } \mu\text{mol 数} \times 110}{\text{取样体积 (ml)}} \times 1000 \text{ (mg/L)}$$

### 6. 注意事项:

- (1) 本试验步骤多, 时间长, 因此要求操作仔细认真。
- (2) 所用玻璃器皿必须用清洁液洗净。
- (3) 水浴温度要准确在  $35^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$ , 每个步骤反应时间要准确控制。
- (4) 加入溴酸钾-溴化钾后, 必须用蒸馏水冲洗容量瓶壁, 否则残留溴酸钾与碘化钾作用生成碘, 使光密度增加。
- (5) 在无铬离子的废水中, 水样可不必处理, 直接进行测定。
- (6) 水样如太浓, 则预先稀释再进行测定。

## 三、元素磷的测定

### 磷钼蓝比色法

本方法的原理: 元素磷经苯萃取后氧化形成的钼磷酸为氯化亚锡还原成蓝色络合物。灵敏度比钒钼磷酸比色法高, 并且易于富集, 富集后能提高元素磷含量小于 0.1mg/L 时检测的可靠性, 并减少干扰。

水样中含砷化物、硅化物和硫化物的量分别为元素磷含量的 100 倍、200 倍和 300 倍时, 对本方法无明显干扰。

### 仪器和试剂

#### 仪器

- 分光光度计: 3 厘米比色皿。
- 比色管: 50ml;
- 分液漏斗: 60ml、125ml、250ml;
- 磨口锥形瓶: 250ml;

#### 试剂

以下试剂均为分析纯: 苯、高氯酸、溴酸钾、溴化钾、甘油、氯化亚锡、钼酸铵、磷酸二氢钾、醋酸丁酯、硫酸、硝酸、无水乙醇、酚酞指示剂。

#### 溶液的配制:

**磷酸二氢钾标准溶液:** 准确称取 0.4394g 干燥过的磷酸二氢钾, 溶于少量水中, 移入 1000ml 容量瓶中, 定容, 此溶液  $\text{PO}_4^{-3}-\text{P}$  含量为 0.1mg/ml, 取 10ml 上述溶液于 1000ml 容量瓶中, 定容, 得到  $\text{PO}_4^{-3}-\text{P}$  含量为 1 $\mu\text{g}$ /ml 的磷酸二氢钾标准溶液。

**溴酸钾-溴化钾溶液:** 溶解 10g 溴酸钾和 8g 溴化钾于 400ml 水中。

**2.5% 钼酸铵溶液:** 称取 2.5g 钼酸铵, 加 1:1 硫酸溶液 70ml, 待钼酸铵溶解后再加入 30ml 水。

**2.5% 氯化亚锡甘油溶液:** 溶解 2.5g 氯化亚锡于 100ml 甘油中 (可在水浴中加热, 促进溶解)。

**5% 钼酸铵溶液:** 溶解 12.5g 钼酸铵于 150ml 水中, 溶解后将此液缓慢地倒入 100ml 1:5 的硝酸溶液中。

**1% 氯化亚锡溶液:** 溶解 1g 氯化亚锡于 15ml 盐酸中, 加入 85ml 水及 1.5g 抗坏血酸: (可保存 4~5 天)。

**1:1 硫酸溶液: 1:5 硝酸溶液、20% 氢氧化钠溶液。**

测定步骤:

(一) 废水中元素磷含量大于 0.05mg/L 时, 采取水相直接比色, 按下列规定操作:

水样的预处理

(A) 萃取: 移取 10~100ml 水样于盛有 25ml 苯的 125ml 或 250ml 的分液漏斗中, 振荡 5min 后静置分层。将水相移入另一盛有 15ml 苯的分液漏斗中, 振荡 2min 后静置, 弃去水相, 将苯相并入第一支分液漏斗中。加入 15ml 水, 振荡 1min 后静置, 弃去水相, 苯相重复操作水洗六次。

(B) 氧化: 在苯相中加入 10~15ml 溴酸钾-溴化钾溶液, 2ml 1:1 硫酸溶液振荡 5min, 静置 2min 后加入 2ml 高氯酸, 再振荡 5min, 移入 250ml 锥形瓶内, 在电热板上缓缓加热以驱赶过量高氯酸和除溴(勿使样品溅出或蒸干), 至白烟减少时, 取下冷却。加入少量水及 1 滴酚酞指示剂, 用 20% 氢氧化钠溶液中和至呈粉红色, 加 1 滴 1:1 硫酸溶液至粉红色消失, 移入容量瓶中, 用蒸馏水稀释至刻度(据元素磷的含量确定稀释体积)。

比色: 移取适量上述的稀释液于 50ml 比色管中, 加 2ml 2.5% 钼酸铵溶液及 6 滴 2.5% 氯化亚锡甘油溶液, 加水稀释至刻度, 混匀, 于 20~30℃ 放置 20~30min, 倾入 3 厘米比色皿中, 在分光光度计 690nm 波长处, 以试剂空白为零, 测光密度。

直接比色工作曲线的绘制

(A) 移取适量的磷酸二氢钾标准溶液, 使  $PO_4^{3-}-P$  的含量分别为 0、1、3、5、7……17 $\mu g$  于 50ml 比色管中, 测光密度。

(B) 以  $PO_4^{3-}-P$  含量为横坐标, 光密度为纵坐标, 绘制直接比色工作曲线。

(二) 废水中元素磷含量小于 0.05mg/L 时, 采用有机相萃取比色。按下列规定操作:

水样预处理:

萃取比色: 移取适量的氧化稀释液于 60ml 分液漏斗已含有 3ml 1:5 硝酸溶液, 3ml 中, 加入 7ml 15% 钼酸铵溶液和 10ml 醋酸丁酯, 振荡 1min, 弃去水相, 向有机相加 2ml 1% 氯化亚锡溶液, 摇匀, 再加入 1ml 无水乙醇, 轻轻转动分液漏斗, 使水珠下降, 放尽水相, 将有机相倾入 3 厘米比色皿中, 在分光光度计 630nm 或 720nm 波长处, 以试剂空白为零测光密度。

有机相萃取比色工作曲线的绘制:

(A) 移取适量的磷酸二氢钾标准溶液, 使  $PO_4^{3-}-P$  含量分别为 1、2、3、4、5 $\mu g$  于 60ml 分液漏斗中, 加入少量的水, 以下按上节萃取比色步骤进行。

(B) 以  $PO_4^{3-}-P$  含量为横坐标。光密度为纵坐标, 绘制有机相萃取比色工作曲线。

计算

用下列公式计算直接比色和有机相萃取比色测得 1L 废水中元素磷的 mg 数 P。

$$P = \frac{G}{\frac{V_1}{V_2} \times V_3}$$

式中 G ——从工作曲线查得元素磷量,  $\mu g$ ;

$V_1$  ——取废水水样体积, ml;

$V_2$  ——废水水样氧化后稀释体积, ml;

$V_3$  ——比色时取稀释液的体积, ml。

精确度:

平行测定两个结果的差数, 不应超过较小结果的 10%。

取平行测定两个结果的算术平均值作为样品中元素磷的含量, 测定结果取两位有效数字。

样品保存:

采样后调节水样 pH 值为 6~7, 可于塑料瓶或玻璃瓶贮存 48h。