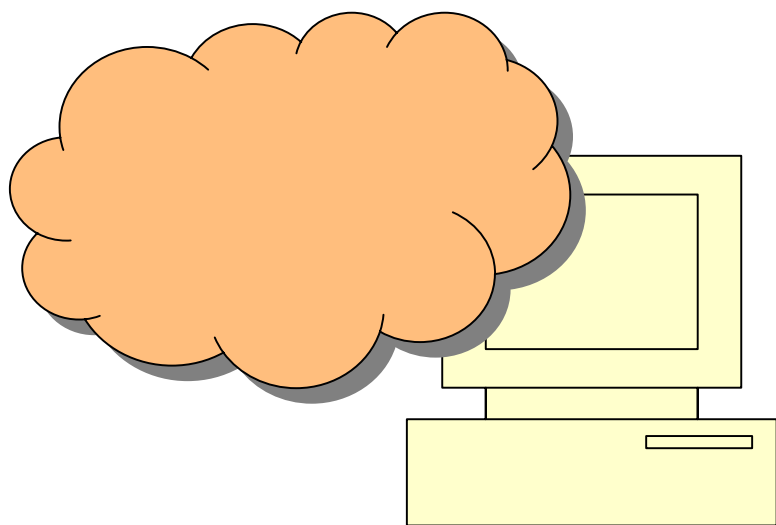


环境工程与环境科学实验指导用书

（适用专业：环境工程、环境科学、农业资源与环境）

熊江波 编



国土资源与环境学院中心实验室
二 00 八年六月

目 录

第一部分 《环境监测》实验

实验一	废水悬浮固体和浊度的测定.....	2
实验二	色度的测定.....	4
实验三	PH 值的测定	4
实验四	水的电导率测定.....	7
实验五	氨氮的测定.....	9
实验六	硝酸盐氮的测定.....	10
实验七	溶解氧的测定.....	13
实验八	化学需氧量的测定.....	16
实验九	高锰酸盐指数的测定.....	20
实验十	生化需氧量的测定.....	21
实验十一	空气中总悬浮颗粒物的测定.....	22
实验十二	大气中二氧化硫的测定.....	24
实验十三	大气中氮氧化物的测定.....	29
实验十四	室内甲醛、氨的测定.....	32
实验十五	水中镉、铜、锌、铅的测定.....	35
实验十六	土壤中镉、铜、锌、铅的测定.....	37

第二部分 《水质分析化学》实验

实验一	水中总固体物质及总固体固定残渣的测定.....	39
实验二	水的总硬度的测定.....	41
实验三	水中钙、镁的测定.....	43
实验四	水中氯离子的测定.....	45
实验五	水中六价铬的测定.....	49
实验六	水中氟离子的测定.....	49

第三部分 《水污染控制工程》实验

实验一	混凝实验.....	53
实验二	活性炭吸附实验.....	54
附录.....		56

第一部分 《环境监测》实验

实验一 废水悬浮固体和浊度的测定

一、废水悬浮固体的测定

悬浮固体（Suspended solid，简称 SS）是指悬浮在水中的固体物质，包括不溶于水的无机物、有机物及泥砂、黏土、微生物等。水中悬浮物含量是衡量水污染程度的指标之一。悬浮物是造成浊度、色度、气味的主要来源。水体中的有机悬浮物沉积后易厌氧发酵，使水质恶化。悬浮物微粒很不稳定，可以通过沉淀和过滤而除去。它们在水中也不稳定，往往随着季节、地区的不同而变化。

（一）实验方法：重量法

（二）方法原理：

用烘至恒重的0.45 μ m滤膜过滤水样，悬浮固体被截留在滤膜上，经103~105℃烘干后可得到悬浮固体的含量。

（三）仪器

- （1）烘箱
- （2）分析天平
- （3）干燥器
- （4）铝盒
- （5）孔径0.45 μ m滤膜或中速滤纸
- （6）漏斗
- （7）三角瓶
- （8）玻璃棒
- （9）镊子

（四）实验步骤

- （1）将滤膜放在铝盒中，打开瓶盖，在103~105℃烘干0.5h，取出，盖好瓶盖在干燥器内冷却后称重。反复烘干、冷却、称重，直至恒重（两次称量相差不超过0.0002g）。
- （2）量取适量混合均匀的水样（使悬浮物量在5~100mg），使其全部通过滤膜，用蒸馏水洗涤残渣3~5次。
- （3）用镊子小心取下滤膜，放入原铝盒内，在103~105℃烘箱中烘1h，取出，盖好瓶

盖在干燥器内冷却后称重。反复烘干、冷却、称重，直至恒重（两次称量相差不超过0.0004g）。

（五）结果计算

$$\text{悬浮固体 (mg/kg)} = (A-B) \times 1000 \times 1000 / V$$

式中：

A——悬浮固体+滤纸+铝盒重，g；

B——滤纸+铝盒重，g；

V——水样体积，mL。

（六）注意事项

- （1）漂浮或浸没的不均匀固体物质不属于悬浮物质，应从采集的水样中弃去。
- （2）采集的水样应尽快测定。如需放置，应贮存在4℃冷藏箱中，但最长不得超过7天。
- （3）贮存水样时不能加入任何保护剂，以防止破坏物质在固、液相间的分配平衡。
- （4）滤膜上悬浮物过少，会增大称量误差，影响测定精度。一般以5~100mg悬浮量作为量取试样体积的使用范围。
- （5）废水黏度高时，可加2~4倍蒸馏水稀释，振荡摇匀，待沉淀物下降后再过滤。

二、废水浊度的测定

浊度（Turbidity）是由于水中含有泥沙、粘土、有机物、无机物、浮游生物和微生物等悬浮物质所造成的，可使光散射或吸收，阻碍光线透过，属于感官性状的指标。天然水经过混凝、沉淀和过滤等处理，使水变得清澈。测定浊度的方法有分光光度法、目视比浊法、浊度计法等。

（一）实验方法：浊度仪法

（二）方法原理

利用一束红外线穿过含有待测样品的样品池，光源为波长890nm的高发射强度的红外发射管，以确保使样品颜色引起的干扰达到最小。通过传感器测量由样品中悬浮颗粒散射的光量，经微电脑处理器将该数值转化为浊度值。

（三）仪器

- （1）100mL量筒

(2) 500mL烧杯

(3) 浊度仪

(四) 实验步骤

(1) 校准仪器：插上电源，按ON/OFF键打开浊度仪电源→先按住Alt键不放，再按CAL键使仪器进入调零状态→将“0”标样放入暗孔中，按CAL键→待显示数值“10”时，取出“0”标样→将“10”标样放入暗孔中→按CAL键→待显示数值“500”时，取出“10”标样，将“500”标样放入暗孔中，按CAL键→待数值稳定后→先按住Alt键不放，再按CAL，结束调零。

(2) 水样浊度的测定：将待测样装入比色管中→放入暗孔中→按Read键读数→待数值稳定后按Store键保存数据→放入待测样依次测量。

(五) 注意事项

(1) 为了获得有代表性的水样，取样前轻轻搅拌水样，使其均匀，禁止震荡（防止产生气泡）和悬浮物沉淀，

(2) 样品收集在具塞玻璃瓶内，应在取样后尽快测定。如需保存可在4℃冷藏、暗处保存24h，测试前要激烈振摇水样并恢复到室温。

实验二 色度的测定

清洁水在水层浅时应为无色，深层为浅蓝绿色。天然水中存在腐殖质、泥土、浮游生物、铁和锰等金属离子，均可使水体着色。

水的色度(Clour)单位是度，即在每升水中含2mg六水合氯化钴（相当于0.5mg钴）和1mg铂时产生的颜色为1度。测定较清洁的天然水和饮用水的色度，常用铂钴标准比色法，以度数表示结果，对受工业废水污染的地表水和工业废水，可用文字描述颜色种类和深浅程度，并以稀释倍数法测定。

(一) 实验方法：铂钴标准目视比色法

(二) 仪器

(1) 50mL具塞比色管

(2) 试管架

(三) 药品

(1) 硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)

(2) 氯铂酸钾 (K_2PtCl_6), 可用重铬酸钾代替

(四) 试剂

铂钴标准溶液: 称取0.0437g重铬酸钾和1.000g硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$), 溶于少量水中, 加入0.5mL硫酸, 用水稀释至500mL, 此溶液的色度为500度。不宜久存。

(五) 实验步骤

(1) 标准色列的配制: 向50mL比色管中加入0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.5、4.0、4.5、5.0、6.0、7.0mL铂钴标准溶液, 用水稀释至标线, 混匀。各管色度依次为0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70度。密塞保存。

(2) 水样的测定

① 吸取50.0mL澄清水样于比色管中, 如水样色度较大, 可少取, 用水稀释至50.0mL。

② 将水样与标准色阶进行目视比较。观察时, 可将比色管置于白纸上, 使光线从底部向上透过液柱, 目光自管口垂直向下观察, 记下与水样色度相同的标准色列的色度。

(六) 结果计算

$$\text{色度 (度)} = A \times 50 / B$$

式中:

A——稀释后水样相当于铂钴标准色列的色度 ;

B——水样的体积, mL 。

(七) 注意事项

(1) 如测定水样的真色, 应放置澄清取上清液, 或用离心法去除悬浮物后测定; 如测定水样的表色, 待水样中的大颗粒悬浮物沉淀后, 取上清液测定。

(2) 要注意水样的代表性, 所取水样无树枝、枯枝等漂浮物。

(3) 取回水样应尽快测定, 否则应在4℃冷藏保存, 48h内测定。

实验三 PH 值的测定

天然水的PH值 (PH value) 多在6~9范围内, 这也是我国污水排放标准中的PH控制范围。PH值是水化学中常用的和最重要的检验范围之一。由于PH值受水温影响而变化, 测定时应该在规定的温度下进行, 或者校正温度。通常采用玻璃电极法和比色法测定PH

值。由于玻璃电极基本不受色度、浊度、胶体物质、氧化剂、还原剂及盐度的干扰，所以实验室常采用玻璃电极法。

(一) 实验方法：玻璃电极法

(二) 方法原理

以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极组成电池，在25℃理想条件下，氢离子活度变化10倍，使电动势偏移59.16mV，根据电动势的变化量测出PH值。通过PH计上的温度补偿装置，来校正温度对电极的影响。为了提高测定的准确度，校准仪器时选用的标准缓冲液的PH应与水样的PH值接近。

(三) 仪器

- (1) PH计或离子活度计
- (2) 复合玻璃电极
- (3) 50mL聚乙烯或聚四氟乙烯烧杯
- (4) 磁力搅拌器

(四) 药品

- (1) 邻苯而甲酸氢钾
- (2) 磷酸二氢钾和磷酸氢二钠
- (3) 四硼酸钠

(五) 试剂

- (1) PH 4.008的标准缓冲溶液：按袋装邻苯而甲酸氢钾配制。
- (2) PH 6.865的标准缓冲溶液：按袋装磷酸二氢钾和磷酸氢二钠配制。
- (3) PH 9.180的标准缓冲溶液：按袋装四硼酸钠配制。

(六) 实验步骤

(1) 校准仪器：采用二点校正法，先将标液与水样调到同一温度（两者温差应在±1℃之内），记录测定温度，并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上；用中性标准缓冲溶液定位，接近水样的标准缓冲溶液调斜率，反复调试使指示值与标准值之差小于0.1个PH。（注意：电极在交替插入标准缓冲溶液时要用蒸馏水冲洗并用滤纸吸干）。

(2) 水样的测定：先用蒸馏水冲洗电极，再用待测水样冲洗，将电极浸入水样中，小心搅拌或摇动使其均匀，静置，待读数稳定后记录PH值。

(七) 注意事项

- (1) 玻璃电极在使用前应在蒸馏水中浸泡24h以上。用毕，冲洗干净，放入装有3mol/LKCl的保护帽中，以保持电极球泡的湿润。避免将玻璃电极长期浸泡在蒸馏水中。
- (2) 玻璃电极球泡受到污染时，可用稀盐酸溶解无机盐污垢，用丙酮除去油污（但

不能用无水乙醇)后再用纯水清洗干净,放入水中浸泡一昼夜再使用。

(3) 复合电极的外参比补充液为3mol/LKCl溶液,可从电极小孔补入。

(4) 电极的引出端(插头),必须保持清洁干燥,绝对防止输出端短路,否则将导致测量结果失准或失效。

(5) 经长期使用后,如发现电极的百分理论斜率略有降低,则可把电极下端浸泡在4%HF中3-5秒,用蒸馏水洗净,然后在0.1mol/LHCl溶液中浸泡几小时,用去离子水冲洗干净,使之复新。

(6) 测定水样PH值最好在现场进行,否则,应在采样后把样品保持在0~4℃,并在采样后6h之内进行测定。

(7) 为防止空气中二氧化碳溶入或水样中二氧化碳逸出,测定前不应提前打开水样瓶塞。

实验四 水的电导率测定

电导率(Electric conductivity)是以数字表示溶液传导电流的能力。纯水的电导率很小,当水中含无机酸、碱、盐或有机带电胶体时,电导率就增加。电导率常用于间接推测水中带电荷物质的总浓度。水溶液的电导率取决于带电荷物质的性质和浓度、溶液的温度和粘度等。

电导率的标准单位是 S/m(即西门子/米),一般实际使用单位为 mS/m, 常用单位 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (微西门子/厘米)。单位间的互换为: $1\text{mS}/\text{m}=0.01\text{mS}/\text{cm}=10\mu\text{S}/\text{cm}$

新蒸馏水电导率为 0.05~0.2 mS/m, 存放一段时间后, 由于空气中的二氧化碳或氨的溶入, 电导率可上升至 0.2~0.4 mS/m; 饮用水电导率在 5~150 mS/m 之间; 海水电导率大约为 3000 mS/m; 清洁河水电导率为 10 mS/m。电导率随温度变化而变化, 温度每升高 1℃, 电导率增加约 2%, 通常规定 25℃为测定电导率的标准温度。

(一) 实验方法: 电导率仪法

(二) 方法原理

由于电导率是电阻的倒数, 因此, 当两个电极(通常为铂电极或铂黑电极)插入溶液中, 可以测出两电极间的电阻 R。根据欧姆定律, 温度一定时, 这个电阻值与电极的间距 L(cm)成正比, 与电极截面积 A(cm^2)成反比, 即: $R=\rho\times L/A$

由于电极面积 A 与间距 L 都是固定不变的, 故 L/A 是一个常数, 称电导池常数(以

Q 表示)。比例常数 ρ 叫做电阻率，其倒数 $1/\rho$ 称为电导率，以 K 表示。

$$S=1/R=1/(\rho \times Q)$$

S 表示电导率，反映导电能力的强弱。所以， $K=QS$ 或 $K=Q/R$ ，当已知电导池常数，并测出电阻后，即可求出电导率。

(三) 仪器

- (1) 电导率仪：误差不超过 1%
- (2) 温度计：能读至 0.1℃

(四) 试剂

- (1) 纯水(电导率小于 0.1 mS / m)
- (2) 仪器配套的校准溶液，或者自制以下溶液
- (3) 0.010 mg/L 氯化钾标准溶液：称取 0.7456g 于 105℃干燥 2h 并冷却的氯化钾，溶于纯水中，于 25℃下定容至 1000mL，此溶液在于 25℃时的电导率为 141.3 mS/m。必要时适当稀释，各种浓度氯化钾溶液的电导率(25℃)见表 1。

表 1 不同浓度氯化钾的电导率（25℃）

浓度 (mol/L)	电导率 (mS/m)	电导率 (μS/cm)
0.0001	1.494	14.940
0.0005	7.390	73.900
0.001	14.700	147.000
0.005	71.780	717.800

(五) 测定步骤

- (1) 在烧杯内倒入足够量的电导率校准溶液，使其浸入电极上的小孔。
- (2) 将电极和温度计同时放入溶液内，，电极触底确保排除电极套内的气泡，几分钟后温度达到平衡。
- (3) 记录测出的校准液温度。
- (4) 按 ON/OFF 键将打开电导率仪电源。
- (5) 按 COND/TEMP 显示温度，调整温度旋钮，至到显示记录的校准液温度值。
- (6) 再按 COND/TEMP 显示电导率测量档，选择适当的测量范围。如仪器显示超出范围，需要选择下一个测量挡。
- (7) 用小螺丝刀调整仪器旁边的校准纽至显示校准溶液温度时的电导率值，随后所有测量都补偿在该温度下。
- (8) 仪器校准完毕，即可进行测量。

（六）结果计算

（1）恒温 25℃ 下测定水样的电导率，仪器的读数即为水样的电导率（25℃），以 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 单位表示。

（2）在任意水温下测定，必须记录水样温度，样品测定结果按下式计算：

$$K_{25}=K_t/[1+a\times(t-25)]$$

式中：

K_{25} ——水样在 25℃ 时电导率（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）；

K_t ——水样在 $t^\circ\text{C}$ 时的电导率（ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）；

a ——各种离子电导率的平均温度系数，取 $0.022/1^\circ\text{C}$ ；

t ——测定时水样品温度（ $^\circ\text{C}$ ）。

实验五 氨氮的测定

氨氮（ $\text{NH}_3\text{—N}$ ）以游离氨（ NH_3 ）或铵盐（ NH_4^+ ）形式存在于水中，两者的组成比例取决于水的 pH 值和水温。当 pH 值偏高时，游离氨的比例高，反之，则铵盐的比例高。水温则相反。氨氮的测定方法，通常有纳氏试剂比色法、气相分子吸收法、苯酚-次氯酸盐（或水杨酸-次氯酸盐）比色法、电极法等。

纳氏试剂比色法具有操作简便、灵敏等特点，是常用方法。水中的钙、镁和铁等金属离子、硫化物、醛和酮类、颜色以及混浊等均干扰测定，需作相应的预处理。本法最低检出浓度为 $0.025\text{mg}/\text{L}$ ，测定上限为 $2.00\text{ mg}/\text{L}$ ，可用于地面水、地下水、工业废水和生活污水中氨氮的测定。

（一）实验方法：纳氏试剂比色法

（二）方法原理

碘化汞和碘化钾的碱性溶液与氨反应生成淡红棕色胶态化合物，其色度与氨氮含量成正比，通常可在波长 $410\text{nm}\sim 425\text{nm}$ 范围内测其吸光度，计算其含量。

（三）仪器

- （1）50mL 比色管 10 支，支管架 1 支
- （2）1mL、2mL、10mL 移液管
- （3）250mL 锥形瓶

- (4) 漏斗、滤纸
- (5) 300mL烧杯
- (6) 可见分光光度计

(四) 药品

- (1) 酒石酸钾钠
- (2) 碘化钾
- (3) 碘化汞
- (4) 氢氧化钠
- (5) 氯化铵
- (6) 硫酸锌

(五) 试剂

(1) 纳氏试剂：称取16g氢氧化钠，溶于50mL水中，充分冷却至室温；另称取7g碘化钾和10g碘化汞（ HgI_2 ）溶于水，然后将此溶液在搅拌下徐徐注入氢氧化钠溶液中用水稀释至100mL，贮于聚乙烯瓶中，密塞保存。

(2) 酒石酸钾钠溶液：称取50g酒石酸钾钠溶于100mL水中，加热煮沸以去除氨，冷却后定容至100mL。

(3) 铵标准贮备液（ $\text{CNH}_4^+ - \text{N} = 100\text{mg/mL}$ ）：称取3.819g经100℃干燥过的优级纯氯化铵（ NH_4Cl ）溶于水中，移入1000mL容量瓶，定容。此溶液为每毫升含1.00mg铵氮。

(4) 铵标准使用液（ $\text{CNH}_4^+ - \text{N} = 1.00\mu\text{g/mL}$ ）：取上述溶液稀释100倍即可。

(六) 实验步骤

(1) 水样的保存：水样采集在聚乙烯瓶中或玻璃瓶中，并应尽快分析，必要时可加硫酸将水样酸化至 $\text{pH} < 2$ ，于2~5℃下存放。酸化样品应注意防止吸收空气中的氨而沾污。

(2) 水样的预处理：水样带色或者浑浊以及含其他一些干扰物质都会影响氨氮的测定。为此，在分析时需作适当的预处理。对较清洁的水，可采用絮凝沉淀法；对污染严重的水或工业废水，则用蒸馏法消除干扰。

①絮凝沉淀法：取100mL水样于具塞量筒或比色管中，加入1mL 10%硫酸锌溶液和0.1~0.2mL 25%氢氧化钠溶液，调节 pH 至10.5左右，混匀。放置使沉淀，用中速经无氨水充分洗涤过的滤纸过滤，弃去初滤液20mL。

②蒸馏法：加250mL水样于凯氏烧瓶中，加0.25轻质氧化镁和数粒玻璃珠，加热蒸馏至馏出液不含氨为止，弃去瓶内残渣。

(3) 标准曲线的绘制：分别吸取0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00和10.00mL铵标

准使用液（试剂4）于50mL比色管中，加水至标线，加1mL酒石酸钾钠溶液（试剂2），混匀；加1.5mL纳氏试剂（试剂1），混匀，即得浓度分别为0.00、0.005、0.01、0.03、0.05、0.07、0.10mg/L的标准系列溶液。放置10min后，在波长420nm处，用光程2cm比色皿，以无氨水为参比，测吸光度，绘制标准曲线。

（4）水样的测定：取适量经絮凝预处理后的水样（使氨氮含量不超过0.1mg），加入50mL比色管中，稀释至标线，加1mL酒石酸钾钠溶液（试剂2），混匀；加1.5mL纳氏试剂（试剂1），混匀。放置10min后，在波长420nm处，用光程2cm比色皿，以无氨水为参比，测吸光度。

（七）结果计算

$$\text{氨氮 (N, mg/L)} = m \times 1000 / V$$

式中：

m——由标准曲线查得的氨氮量，mg；

V——水样体积，mL。

（八）注意事项

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

（2）滤纸中常含痕量铵盐，使用时注意用无氨水洗涤。所用玻璃器皿应避免实验室空气中氨的沾污。

（3）实验全过程均使用无氨水。

实验六 硝酸盐氮的测定

水中硝酸盐（Nitrate）是在有氧条件环境下，亚硝氮、氨氮等各种形态的含氮化合物中最稳定的氮化合物，也是含氮有机物经无机化作用最终的分解产物。亚硝酸盐可经氧化而生成硝酸盐，硝酸盐在无氧环境中，亦可受微生物的作用而还原为亚硝酸盐。水中硝酸盐氮（ NO_3^- -N）含量悬殊，从数十微克/升至数十毫克/升。清洁的地表水含量很低，受污染的水体以及一些深层地下水中含量较高。

水中硝酸盐氮的测定方法颇多，常用的有酚二磺酸光度法、镉柱还原法、戴氏合金还原法、离子色谱法、紫外分光光度法和电极法等。紫外分光光度法适用于清洁地表水和未受明显污染的地下水，最低检出浓度为0.08mg/L，测量上限为4.0mg/L硝酸盐氮。

（一）实验方法：紫外分光光度法

（二）方法原理

利用硝酸根离子在220nm波长处的吸收而定量测定硝酸盐氮。溶解的有机物在220nm波长处也会有吸收，而硝酸根离子在275nm没有吸收，因此，在275nm处作另一次测量，校准硝酸根离子的吸光度。

（三）仪器

- （1）紫外分光光度计
- （2）50mL容量瓶
- （3）1mL、5mL、10mL移液管

（四）药品

- （1）盐酸
- （2）硫酸铝钾或硫酸铝铵
- （3）硝酸钾
- （4）氨基磺酸

（五）试剂

- （1）1mol/L的盐酸：量取83mL浓盐酸用水稀释至1000mL。
- （2）氢氧化铝悬浮液：溶解125g硫酸铝钾（ $\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ）或十二水硫酸铝铵于1000mL水中，加热至60℃，在不断搅拌下，徐徐加入55mL浓氨水，生成氢氧化铝沉淀，充分搅拌后静置约1小时，弃去上部清液，用水反复洗涤沉淀，最后至洗涤液中不含亚硝酸盐为止。澄清后，把上清液尽量全部倾出，只留稠的悬浮物，最后加入100mL水，使用前应振荡均匀。
- （3）硝酸盐标准贮备液（ $\text{NO}_3^- - \text{N} = 0.1\text{mg/mL}$ ）：称取0.7218g经105~110℃干燥2h的优级纯硝酸钾溶于水，移入1000mL容量瓶中，定容后，加2mL三氯甲烷作保存剂，混匀，至少可稳定6个月。该标准贮备液每毫升含0.100mg硝酸盐氮。
- （4）0.01mg/mL硝酸盐标准使用液：将上述硝酸盐标准贮备液稀释10倍即可。
- （5）0.8%氨基磺酸溶液：避光保存于冰箱中。

（六）实验步骤

- （1）水样预处理：水样如有颜色或悬浮物，可采用以下其中一种方法进行处理脱色。
 - ① 取100mL水样于锥形瓶中调至PH7后，加入4mL氢氧化铝悬浮液，搅拌5min后，静置数分钟，过滤，弃去20mL初滤液。
 - ② 取100mL水样于锥形瓶中，加入1mL10%硫酸锌溶液，在搅拌下滴加5mol/L的氢氧化钠溶液，调至PH至10.5左右(使呈碱性,生成氢氧化锌沉淀)，待絮凝胶沉淀后，

过滤，弃去最初滤液20mL或直接取上清液。

(2) 校准曲线的绘制：分别吸取硝酸盐标准使用液（试剂4）1.00、2.00、4.00mL、6.00、8.00、10.00mL于50 mL容量瓶中，各加入1mL盐酸溶液（试剂1），用新鲜去离子水稀释至标线，即得浓度分别为0.2、0.4、0.8、1.2、1.6、2.0 mg/L硝酸盐氮。用光程长1cm的石英比色皿，在波长220nm和275nm处比色，以新鲜去离子水50 mL加盐酸溶液（试剂1）为参比，测量吸光度。

(3) 水样的测定：取25mL经过脱色处理的水样于50mL容量瓶中，加入1mL 1mol/L的盐酸溶液，用新鲜去离子水稀释至刻度。和标样一样测量吸光度。水样浓度可由吸光度从标准曲线上查得。

(七) 结果计算

$$A_{\text{校}} = A_{220} - 2A_{275}$$

式中：

A_{220} —220nm波长测得吸光度；

A_{275} —275 nm波长测得吸光度。

求得吸光度校正值以后，从标准曲线中查得相应的硝酸盐氮量，即为水样测定结果（mg/L）。水样若经稀释后测定，则结果应乘以稀释倍数。

(八) 注意事项

(1) 为了解水受污染程度和变化情况，需对水样进行紫外吸收光谱分布曲线的扫描，如无扫描装置时，可用手动在220~280nm、每隔2~5 nm测量吸光度，绘制波长—吸光度曲线。水样与近似浓度的标准溶液分布曲线应类似，且在220 nm与275 nm附近不应有肩状或折线出现。

(2) 水样采集后应及时进行测定，必要时应加硫酸使PH<2。保存在4℃以下，在24h内分析。

(3) 含有有机物的水样，而且硝酸盐含量较高时，必须先进行预处理后再稀释。

(4) 当水样中含有Cr⁶⁺时，絮凝剂应采用氢氧化铝，并放置0.5h以上再取上清液供测定。

(5) 当水样中亚硝酸盐氮高于0.1 mg/L时，比色溶液中还需加入0.1mL 0.8%氨基磺酸溶液。

(6) 硝酸盐标准贮备液中加2mL三氯甲烷作保存剂，是为了抑制微生物对硝酸盐的氧化还原作用。氯化汞和甲苯也有此作用，亚硝酸盐、铵盐的保存也可采用该方法。

实验七 溶解氧的测定

溶解于水中的分子态氧称为溶解氧（Dissolved oxygen，简称 DO）。水中溶解氧含量与大气压力、水温及含盐量等因素有关。大气压力下降、水温升高、含盐量增加，都会导致溶解氧含量下降。清洁地表水溶解氧接近饱和。当有大量藻类繁殖时，溶解氧可能过饱和；当水体受到有机物质、无机还原性物质污染时，会使溶解氧含量降低，甚至趋于零，此时厌氧细菌繁殖活跃，水质恶化。

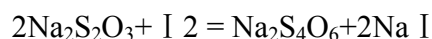
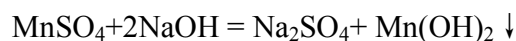
测定水中溶解氧常采用碘量法及其修正法、膜电极法和现场快速溶氧仪法。清洁水样可直接采用碘量法测定。水样有色或含有氧化性和还原性物质、藻类、悬浮物等影响测定。氧化性物质可使碘化物游离出来，使结果偏高；某些还原性物质可把碘还原成碘化物，使结果偏低；有机物可能被部分氧化产生负干扰。所以大部分受污染的地表水和工业废水，必须采用修正的碘量法或膜电极法。

水样中亚硝酸盐氮含量高于 0.05mg/L，二价铁低于 1mg/L 时，采用叠氮化钠修正法，此法适用于多数污水及生化处理水；水样中含有大量二价铁（高于 1mg/L），不含其他还原剂及有机物的时，采用高锰酸钾修正法；水样有色或有悬浮物时，采用明矾絮凝修正法；含有活性污泥悬浊物的水样，采用硫酸铜—氨基磺酸修正法；水样中三价铁含量较高时，可加入氟化钾掩蔽剂或用磷酸代替硫酸酸化来消除干扰。

（一）实验方法：碘量法（Iodometric）

（二）方法原理

在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，生成氢氧化锰（ Mn^{2+} ）沉淀，此时氢氧化锰性质极不稳定，迅速被水中溶解氧氧化成高价锰（ Mn^{4+} ），生成四价锰的氢氧化物棕色沉淀。加酸后，沉淀物溶解，四价锰又可氧化碘离子而释放出与溶解氧量相当的游离碘。以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠滴定释放出的碘，可计算溶解氧的含量。反应式如下：



（三）仪器

（1）250mL 碘量瓶

（2）25mL 滴定管

(3) 1 mL、2 mL 移液管

(四) 药品

- (1) 硫酸锰
- (2) 碘化钾
- (3) 氢氧化钠
- (4) 浓硫酸
- (5) 淀粉
- (6) 重铬酸钾
- (7) 硫代硫酸钠
- (8) 碳酸钠

(五) 试剂

(1) 硫酸锰溶液：称取 480g 硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 或 364g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于水，用水定容至 1000mL。此溶液加至酸化过的碘化钾溶液中，遇淀粉不得产生蓝色。

(2) 碱性碘化钾溶液：称取 500g 氢氧化钠溶解于 300~400mL 水中，另取 150g 碘化钾或 135g NaI 溶于 200mL 水中，待氢氧化钠溶液冷却后，将两溶液合并，混匀，用水定容至 1000mL。如有沉淀则放置过夜后，倾出上清液，贮于棕色瓶中，用橡胶塞塞紧，避光保存。此溶液酸化后，遇淀粉不应呈蓝色。

(3) (1+5) 硫酸溶液。

(4) 浓硫酸

(5) 1%淀粉溶液：称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的水冲稀至 100mL。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐。

(6) 重铬酸钾标准溶液 $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7) = 0.0250\text{mol/L}$ ：称取于 105~110℃烘干的 2h 并冷却的重铬酸钾 1.2258g，溶于水，定容至 1000mL。

(7) 硫代硫酸钠溶液 (约 0.01 mol/L)：称取 3.2g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于煮沸放冷的水中，加入 0.2g 无水碳酸钠，用水稀释至 1000mL，贮于棕色瓶中。使用前用 0.0250mol/l 重铬酸钾标准溶液 (试剂 6) 标定。

硫代硫酸钠标准溶液的标定：于 250mL 碘量瓶中，加入 100mL 水和 1g 碘化钾，加入 10.00mL 0.0250mol/l 重铬酸钾标准溶液 (试剂 6)、5mL (1+5) 硫酸溶液，密塞，摇匀，置于暗处 5min 后，用硫代硫酸钠标准溶液 (试剂 7) 滴定至溶液呈浅黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液 (试剂 5)，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录用量，按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 10.00 \times 0.0250 / V$$

式中： V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL；
8——氧（ $1/2 O_2$ ）摩尔质量，g/mol；
C——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/l。

（六）实验步骤

（1）溶解氧的固定：用吸管插入溶解氧瓶的液面下，加入 1mL 硫酸锰溶液（试剂 1）、2mL 碱性碘化钾溶液（试剂 2），盖好瓶盖，颠倒混合数次，静置，待棕色沉淀物降至瓶内一半时，再颠倒混合一次，待沉降物下降到瓶底。一般在取样现场固定。

（2）沉淀物溶解：轻轻打开瓶塞，立即用吸管插入溶解氧瓶的液面下加入 2.0mL 浓硫酸，小心盖好瓶塞，颠倒混合摇匀至沉淀物全部溶解为止，置于暗处 5min。

（3）滴定：移取上述溶液于 250mL 锥形瓶中，用标定好的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈浅黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液(试剂 5)，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录硫代硫酸钠溶液用量。

（七）结果计算

$$\text{溶解氧 (O}_2\text{, mg/l)} = C \times V \times 8 \times 1000 / 100$$

式中：

C——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/l；
8——氧（ $1/2 O_2$ ）摩尔质量，g/mol；
V——滴定时消耗硫代硫酸钠溶液的体积，mL。

（八）注意事项

（1）采集水样时，要注意不使水样曝气或有气泡残存在采样瓶中。可用水样冲洗溶解氧瓶后，沿瓶壁直接倾注水样或用虹吸法将细管插入溶解氧瓶底部，注入水样至溢流出容积的 $1/3 \sim 1/2$ 。

（2）水样采集后，应立即加固定剂于样品中，并存于暗处，同时记录水温和大气压。

（3）如果水样呈强酸性或强碱性，可用氢氧化钠或硫酸液调至中性后测定。

（4）在没有干扰的情况下，此方法适用于各种溶解氧浓度大于 0.2mg/L 而小于氧的饱和度两倍（约 20mg/L ）的水样。当水中含有亚硝酸盐、铁离子、游离氯时，可能会对测定产生干扰，此时应采用碘量修正法。具体作法是在加硫酸锰和碱性碘化钾溶液固定水样的时候，加入 NaN_3 溶液，或配成碱性碘化钾—叠氮化钠溶液加于水样中， Fe^{3+} 较高时，加入 KF 络合掩蔽。

（5）叠氮化钠是一种剧毒、易爆试剂，不能将碱性碘化钾—叠氮化钠溶液直接酸化，否则可能产生有毒的叠氮酸雾。

（6）滴定时，指示剂不宜加得过早，否则造成实验误差，使结果偏低。

实验八 化学需氧量的测定

化学需氧量 (Chemical oxygen demand, 简称COD), 是指在强酸并加热条件下, 用重铬酸钾作为氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量, 以氧的mg/L来表示。化学需氧量反映了水体受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是普遍的, 因此化学需氧量也作为有机物相对含量的指标之一, 但只能反映能被氧化的有机物污染, 不能反映多环芳烃、PCB、二恶英类等的污染状况。

水样的化学需氧量, 可由于加入氧化剂的种类及浓度, 反应溶液的酸度, 反应温度和时间, 以及催化剂的有无而获得不同结果。因此, 化学需氧量亦是一个条件性指标, 必须严格按照操作步骤进行。

(一) 实验方法: 重铬酸钾回流法

(二) 方法原理: 在强酸性溶液中准确加入过量重铬酸钾标准溶液, 加热回流, 将水样中还原性物质 (主要是有机物) 氧化, 过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂, 用硫酸亚铁铵标准溶液回滴, 根据所消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的量计算水样中还原性物质消耗氧的量。

(三) 仪器

- (1) 250mL全玻璃回流装置。如取水样在30mL以上, 用500mL全玻璃回流装置。
- (2) 电炉
- (3) 25mL酸式滴定管
- (4) 移液管
- (5) 250mL锥形瓶

(四) 药品

- (1) 重铬酸钾
- (2) 邻菲罗啉 ($C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$)
- (3) 硫酸亚铁 ($FeSO_4 \cdot 7H_2O$)
- (4) 硫酸亚铁铵
- (5) 硫酸
- (6) 硫酸银
- (7) 硫酸汞: 结晶或粉末

(五) 试剂

(1) 重铬酸钾标准溶液 ($C_{1/6K_2Cr_2O_7}=0.2500\text{mol/L}$): 称取预先在 120°C 烘干2h的基准或优质纯重铬酸钾 12.258g 溶于水中, 移入 1000mL 容量瓶中, 定容, 摇匀。

(2) 试亚铁灵指示液: 称取 1.485g 邻菲罗啉, 0.695g 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 稀释至 100mL , 贮于棕色瓶中。

(3) 硫酸亚铁铵标准溶液 ($C \approx 0.1\text{mol/L}$): 称取 39.5g 硫酸亚铁铵 ($(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中, 边搅拌边缓慢加入 20mL 浓硫酸, 冷却后移入 1000mL 容量瓶中, 用水定容。临用前用重铬酸钾标准溶液标定。

硫酸亚铁铵标准溶液的定: 准确吸取 10.00mL 重铬酸钾标准溶液 (试剂1) 于 250mL 锥形瓶中, 加水稀释至 110mL 左右, 缓慢加入 30mL 浓硫酸, 混匀。冷却后, 加入3滴试亚铁灵指示液 (试剂2), 用硫酸亚铁铵标准溶液滴定, 溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。按下式计算硫酸亚铁铵溶液的浓度:

$$C=0.250 \times 10.00/V$$

式中:

C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L ;

V——硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL 。

(4) 硫酸—硫酸银溶液: 于 500mL 浓硫酸中加入 5g 硫酸银。放置1~2天, 不时摇动使其溶解。

(六) 实验步骤

(1) 取 20.00mL 混合均匀的水样置于 250mL 磨口的回流锥形瓶中, 准确加入 10.00mL 重铬酸钾标准溶液 (试剂1) 及数粒小玻璃珠或沸石, 连接磨口回流冷凝管, 从冷凝管上口慢慢地加入 30mL 硫酸—硫酸银溶液 (试剂4), 轻轻摇动锥形瓶使溶液混匀, 加热回流2小时 (自开始沸腾时记时)。

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

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

(4) 空白实验。测定水样的同时, 取 20mL 重蒸馏水, 按同样操作步骤作空白实验。记录滴定时硫酸亚铁铵标准溶液的用量。

(七) 结果计算

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

式中:

C——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度, mol/L ;

V_0 ——滴定空白溶液时硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL;

V_1 ——滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量, mL;

8——氧 ($1/2 O_2$) 摩尔质量, g/mol。

(八) 注意事项

(1) 对于化学需氧量高的废水样可先取上述操作所需体积1/10的废水样和试剂, 于硬质玻璃试管中, 摇匀, 加热后观察是否变成绿色。如溶液显绿色, 再适当减少废水取样量, 直到溶液不变绿色为止, 从而确定废水样分析时应取的体积。稀释时, 所取废水样量不得少于5 mL, 如果化学需氧量很高, 则废水样应多次逐级稀释。

(2) 对于化学需氧量小于50mg/L的水样, 应改用0.025 mol/L重铬酸钾标准溶液。回滴时用0.01 mol/L硫酸亚铁铵标准溶液。

(3) 水样加热回流后, 溶液中重铬酸钾剩余量应为加入量的1/5~4/5为宜。

(4) 用邻苯二钾酸氢钾标准溶液检查试剂的质量和操作技术时, 因为每1.0克邻苯二钾酸氢钾的理论 COD_{cr} 值为1.176g, 所以溶解0.4251g邻苯二钾酸氢钾 ($HOOC C_6 H_4 COOK$) 于重蒸馏水中, 转入1000mL容量瓶, 定容, 使之成为500mg/L的 COD_{cr} 标准溶液。用时新配。

(5) 每次实验时, 应对硫酸亚铁铵标准溶液进行标定, 室温较高时尤其应注意其浓度变化。

(6) 酸性重铬酸钾氧化性很强, 可氧化大部分有机物, 加入硫酸银作催化剂时, 直链脂肪族化合物可完全被氧化, 而芳香族有机物却不被氧化, 吡啶不被氧化, 挥发性直链脂肪族化合物、苯等有机物存在于蒸气相, 不能与氧化剂液体接触, 氧化不明显。氯离子能被重铬酸钾氧化, 并且能与硫酸银作用产生沉淀, 影响测定结果, 故在回流前向水样中加入硫酸汞, 使其成为络合物以消除干扰。氯离子含量高于1000mg/L的样品应先作定量稀释, 再行测定。

实验九 高锰酸盐指数的测定

高锰酸盐指数 (Permanganate value), 是指在酸性或碱性介质中, 以高锰酸钾为氧化剂, 处理水样时所消耗的量, 以氧的mg/L来表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物和在此条件下可被氧化的有机物, 均可消耗高锰酸钾。因此, 高锰酸盐指数常被作为地表水体受有机物和还原性无机物污染程度的综合指标。

高锰酸盐指数的测定方法有酸性法和碱性法两种，酸性法适用于氯离子含量不超过300mg/L的水样，当水样中氯离子浓度高于300mg/L时，应采用碱性法。本实验室采用酸性法。

(一) 实验方法：酸性法

(二) 方法原理

水样加入硫酸使其呈酸性后，加入一定量的高锰酸钾溶液，并在沸水浴中加热反应一定时间。剩余的高锰酸钾，用草酸钠溶液还原并加入过量，再用高锰酸钾回滴过量的草酸钠，通过计算求出高锰酸盐指数值。

(三) 仪器

- (1) 水浴锅
- (2) 250mL锥形瓶
- (3) 50mL酸式滴定管
- (4) 定时钟

(四) 药品

- (1) 高锰酸钾
- (2) 硫酸
- (3) 草酸钠

(五) 试剂

(1) 高锰酸钾贮备液 ($C_{1/5}KMnO_4 \approx 0.1mol/l$)：称取3.2g高锰酸钾溶于1.2L水中，加热煮沸，使体积减少到1.0L，在暗处放置过夜，用G-3玻璃砂芯漏斗过滤后，滤液贮于棕色玻璃瓶中。使用前用0.100 mol/l的草酸钠标准贮备液标定，求得实际浓度。

(2) 高锰酸钾使用液 ($1/5KmnO_4=0.01mol/l$)：吸取少量上述溶液，用水将其稀释至约0.01 mol/l，贮于棕色瓶中，使用当天进行标定。

(3) (1+3) 硫酸：配制时趁热滴加高锰酸钾溶液至微红色。

(4) 草酸钠标准贮备液 ($C_{1/2}NaC_2O_4=0.1mol/l$)：称取0.6705g在105~110℃烘干1h并冷却的优级纯草酸钠溶于水，移入容量瓶中，用水定容至100mL。

(5) 草酸钠标准使用液 ($C_{1/2}NaC_2O_4=0.01mol/l$)：将上述溶液用水稀释10倍即可。

(六) 实验步骤

(1) 分取100 mL混匀水样（如高锰酸盐指数高于10mg/L，则酌情少取，并用水稀释至100 mL）于250mL锥形瓶中。

(2) 加入5 mL (1+3) 硫酸溶液（试剂3），混匀。

(3) 加入10.00 mL高锰酸钾溶液（试剂2），摇匀，立即放入沸水浴中加热30min（从

水浴重新沸腾开始计时)。沸水浴面要高于反应溶液的液面。

(4) 取下锥形瓶,趁热加入10.00 mL草酸钠标准溶液(试剂5),摇匀,立即用高锰酸钾溶液试剂(2)滴定至显微红色,记录高锰酸钾溶液的消耗量 V_1 。

(5) 高锰酸钾溶液的标定:将上述已滴定完毕的溶液加热到70℃,准确加入10.00mL草酸钠标准溶液(试剂5),再用0.01 mol/L高锰酸钾溶液(试剂2)滴定至显微红色。记录高锰酸钾溶液的消耗量,按下式求得高锰酸钾溶液的校正系数(K)。

$$K=10.00/V$$

式中:

V ——高锰酸钾溶液消耗量, mL;

10.00——0.01 mol/L草酸钠标准溶液量, mL。

(6) 若水样经稀释时,应同时另取100mL蒸馏水,同水样的操作步骤进行空白实验,记录空白滴定高锰酸钾溶液消耗量 V_0 。

(七) 结果计算

(1) 水样不经稀释

$$\text{高锰酸盐指数 } (O_2, \text{mg/L}) = [(10 + V_1) \times K - 10] \times M \times 8 \times 1000/100$$

式中:

V_1 ——滴定水样时,高锰酸钾溶液的消耗量, mL;

K ——校正系数;

M ——草酸钠溶液浓度, mol/L;

8——1/2 O_2 摩尔质量, g/mol。

(2) 水样经稀释

$$\text{高锰酸盐指数 } (O_2, \text{mg/L}) = \{[(10 + V_1) \times K - 10] - [(10 + V_0) \times K - 10] \times C\} \times M \times 8 \times 1000/ V_2$$

式中:

V_0 ——空白实验中高锰酸钾溶液的消耗量, mL;

K ——校正系数;

M ——草酸钠溶液浓度, mol/L;

V_2 ——分取水样的量, mL;

C ——稀释水样中含蒸馏水的比值,如10mL水样加90mL蒸馏水稀释至100mL,则 $C=0.90$ 。

(八) 注意事项

(1) 水样采集后,应加入硫酸使 $pH < 2$,以抑制微生物活动。样品应尽快分析,并

在48h内测定。

(2) 高锰酸盐指数是一个相对的条件指标，其测定结果与溶液的酸度、高锰酸盐浓度、加热温度和时间有关。因此，测定时必须严格遵守操作规定，使结果具有可比性。

(3) 在水浴中加热完毕后，溶液仍应保持淡红色，如变浅或全部褪去，说明高锰酸钾的用量不够。此时，应将水样的稀释倍数加大后再测定，使加热后残留的高锰酸钾为其加入量的 $1/2 \sim 1/3$ 为宜。

(4) 在酸性条件下，草酸钠和高锰酸钾的反应温度应保持在 $60 \sim 80^{\circ}\text{C}$ ，所以滴定操作必须趁热进行，若温度过低，需适当加热。

实验十 生化需氧量的测定

生化需氧量(Biochemical oxygen demand, 简称 BOD)是指在有氧的条件下，水中微生物分解有机物的生物化学过程中所需溶解氧的质量浓度，以氧的 mg / L 表示。水中有机物含量多，消耗的溶解氧就多，生化需氧量也就高。有机物质的生物化学氧化反应，一般分为两个阶段，第一阶段为碳氢化合物氧化为二氧化碳和水，称为碳化阶段，在 20°C 以下需 20 天，但在 20°C 时 5 天可达 68%；第二阶段氮被氧化为亚硝酸盐及硝酸盐，称为硝化阶段，欲达到完全稳定状态，在 20°C 时需 100 天左右，因时间比较长，除长期研究工作外，无实际应用价值。微生物的活动与温度有关，所以测定 BOD 时，常以 20°C 作为测定标准温度。为便于测定，目前国内外普遍以 20°C 培养 5 天所消耗的溶解氧作为指标，简称 BOD_5 。 BOD_5 即取一定量水样或稀释水样，在 $20 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 培养五天，分别测定水样培养前、后的溶解氧，二者之差为 BOD_5 值。

(一) 测定方法的选择

(1) 直接培养法：此法适用于 BOD_5 值不超过 7mg/l 的水样。

(2) 稀释培养法：当耗氧量超过水样中溶解氧时，需用配制的饱和稀释水将水样适当稀释，再测定耗氧量。一般水样 BOD_5 值在 10mg/l 以上的采用此法。

(3) 瞬时需氧量：对于含有硫化物、亚硫酸盐、亚铁等还原性无机物的水样，有时需测定瞬时需氧量。一般情况可省去此步骤。

(二) 仪器

(1) BOD 测定仪

(2) 恒温培养箱

（三）测定步骤

按照仪器说明书操作。

（四）注意事项

- （1）当采用稀释培养法时，要求作稀释水的空白值，同时必须严格控制实验条件。
- （2）稀释水水源不同空白值不同。离子交换水易受到树脂床的污染，不宜采用，而一般蒸馏水作为稀释源，20℃BOD₅值可达 0.2mg/L，其空白值可达到规定要求。
- （3）采集水样时应充满容器，防止曝气，并密封。0~4℃保存，一般在 4h 内分析。
- （4）硝化作用对 BOD₅ 值有影响，细菌利用硝化作用增加了耗氧量，致使 BOD 值增高，可以加入一定量的硝化抑制剂，如烯丙基硫脲等，抑制细菌对含氮化合物的硝化作用。
- （5）当水样中微生物很少时，应进行接种，所用的标准接种物质是已在 20℃条件下贮存了 24~36 小时澄清的生活污水。
- （6）水样采集后应立即进行测定。在采样和分析样品之间的贮存期，样品有明显的降解，可影响 BOD 值。若在 15-20℃下放置数小时，可使 BOD 的含量减少二分之一；如在冰冻条件下保存 3 天时，其 BOD 值减少 5%。
- （7）重金属盐对微生物的生长有抑制作用从而影响 BOD 值。这些离子可采用中和、沉淀、离子交换等方法消除。
- （8）确定水的稀释倍数。当水中有机物含量高时，首先需测定耗氧量或化学需氧量值再推测出 BOD 值，确定稀释倍数。通常地表水（OC > 5mg/L）以 OC/1~3 的商作为水样所需稀释倍数；工业废水以 COD_{Cr}/4~5 的商作为水样所需稀释倍数。
- （9）样品稀释时，水样及稀释水用虹吸管插入容器底部，轻轻流入防止产生气泡。
- （10）一般认为稀释过的水样在 20℃温度下，经 5 天培养后溶解氧减少 40~70%较为合适，减少量过多或过少都会带来较大误差。

实验十一 大气总悬浮颗粒物的测定

总悬浮颗粒物（Total suspended particulate，简称TSP）是指悬浮在空气中，空气动力学当量直径 $\leq 100\mu\text{m}$ 的颗粒物。它源自烟雾、尘埃、煤灰或冷凝气化物的固体或液态水珠，能长时间悬浮于空气中，包括碳基、硫酸盐及硝酸盐粒子。目前测定空

气中总悬浮颗粒物含量广泛采用重量法，

(一) 实验方法：重量法

(二) 方法原理

以恒速抽取定量体积的空气，使之通过采样中已恒重的滤膜，则TSP被截留在滤膜上，根据采样前后滤膜重量之差及采样体积计算TSP的浓度。该方法分为大流量采样器法和中流量采样器法。

(三) 仪器和材料

- (1) 中流量采样器
- (2) 中流量孔口流量计
- (3) U型管压差计
- (4) X光片机
- (5) 万分之一天平
- (6) 恒温恒湿箱
- (7) 玻璃纤维滤膜
- (8) 镊子、滤膜袋或盒

(四) 实验步骤

- (1) 用孔口流量计校正采样器的流量。
- (2) 滤膜准备：先用X光片机检查滤膜是否有针孔或缺陷，然后放入恒温恒湿箱中平衡24h，称重，记下平衡温度和重量 W_0 ，将其放入滤膜袋或盒内。
- (3) 采样：取出上述滤膜放在采样器采样头内的滤膜网上（绒面朝上），用滤膜夹夹紧。以100L/min流量采样1h，记录采样流量和现场的温度和大气压。用镊子轻轻取出滤膜，绒面向里对折，放入滤膜袋或盒内。
- (4) 称量计算：将采样滤膜在与空白滤膜相同的平衡条件下平衡24h后，用万分之一天平称重，记录数据 W_1 。按下式计算TSP含量。

$$\text{TSP含量 (ug/m}^3\text{)} = (W_1 - W_0) \times 10^9 / (Q \times t)$$

式中：

Q——采样器平均采样流量，L/min；

t——采样时间，min。

实验十二 大气中二氧化硫的测定

二氧化硫是含硫化合物中典型的大气污染物，它来源于煤和石油等燃料的燃烧、含硫矿石的冶炼、硫酸等化工产品生产废气的排放等。据估计地球中1/3的二氧化硫是通过化石燃料燃烧排放的。二氧化硫通过呼吸进入气管，对局部组织产生刺激和腐蚀作用，特别是当它与烟尘等气溶胶共存时，可加重呼吸道黏膜的损害。二氧化硫通常还是构成酸雨的主要物质。

二氧化硫的国家标准监测方法有两种，两种方法都是采用盐酸副玫瑰苯胺比色法，只是吸收液不同。一种使用四氯汞钾作吸收液，另一种使用甲醛缓冲液作吸收液。由于四氯汞钾吸收液毒性较大，不常用。甲醛缓冲液吸收—盐酸副玫瑰苯胺分光光度法适用于环境空气中二氧化硫的测定，当用10mL吸收液采样30L时，最低检出限为0.007mg/m³；当用50 mL吸收液连续采样24h，采样300L，最低检出限为0.003mg/m³。

(一) 实验方法： 甲醛缓冲液吸收--盐酸副玫瑰苯胺分光光度法

(二) 方法原理

用甲醛缓冲液吸收气样中二氧化硫，生成羟基磺酸加成化合物，然后加入氢氧化钠溶液，使加成化合物分解释放出SO₂，SO₂再与盐酸副玫瑰苯胺反应生成紫红色络合物，用分光光度法定量测定。该方法具有灵敏度高、准确度高、样品采集稳定性好等优点，但操作条件要求严格。主要干扰物为氮氧化物、臭氧、重金属等，加入氨基磺酸铵可消除氮氧化物干扰，加入磷酸和乙二酸四乙酸钠可消除重金属的干扰。

(三) 仪器

- (1) 分光光度计；
- (2) 多孔玻璃板吸收管，10mL的用于短时采样，50 mL的用于24h采样；
- (3) 10mL具塞比色管；
- (4) 水浴锅
- (5) 空气采样器

(四) 药品

- (1) 氢氧化钠
- (2) 环己二胺四乙酸（CDTA）
- (3) 甲醇
- (4) 邻苯二甲酸氢钾

- (5) 氨基磺酸
- (6) 碘
- (7) 碘化钾
- (8) 淀粉
- (9) 碘酸钾
- (10) 硫代硫酸钠
- (11) 无水碳酸钠
- (12) 亚硫酸钠
- (13) 冰醋酸
- (14) 乙二酸四乙酸二钠 (EDTA-2Na)
- (15) 盐酸
- (16) 甲醛
- (17) 盐酸副玫瑰苯胺
- (18) 85%浓磷酸

(五) 试剂

- (1) 1.5mol/L NaOH溶液。
- (2) 0.005mol/L 环己二胺四乙酸二钠(CDTA-2Na)溶液: 称取1.82g CDTA, 加入1.5mol/L的NaOH溶液6.5mL用水稀释至100mL。
- (3) 甲醛缓冲吸收贮备液: 吸取36%~38%的甲醇溶液5.5 mL, CDTA-2Na溶液(试剂2) 20.00 mL, 称取2.04g邻苯二甲酸氢钾, 溶于少量水中, 将上述三种溶液合并, 再用水稀释至100 mL, 贮于冰箱中, 可保存一年。
- (4) 甲醛缓冲吸收使用液: 用水将甲醛缓冲吸收贮备液稀释100倍即可, 临用时配制。
- (5) 6.0g/L的氨基磺酸钠溶液: 称取0.60g氨基磺酸($\text{H}_2\text{NSO}_3\text{H}$), 置于100 mL容量瓶中, 加4.0 mL NaOH溶液(试剂1), 用水稀释至标线, 摇匀, 密封保存, 可用10天。
- (6) 碘贮备液: 称取12.7g碘(I_2)于烧杯中, 加入40.0g碘化钾和25 mL水, 搅拌到完全溶解, 转入至1 000 mL容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀, 贮于棕色瓶中。
- (7) 碘溶液: 取碘贮备液250mL, 用水稀释至500mL, 贮于棕色瓶中。
- (8) 0.5g/100mL的淀粉溶液: 称取0.5g可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 慢慢到入100mL沸水中, 继续煮沸至溶液澄清, 冷却后贮于试剂瓶中。临用时配制。
- (9) 碘酸钾标准溶液($C_{\text{KIO}_3}=0.1000\text{mol/L}$): 称取经110℃烘干2h的优级纯碘酸钾3.5667g, 溶于水后移至1000mL容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。
- (10) 1.2mol/L的HCl溶液。

(11) 硫代硫酸钠标准贮备溶液 ($C \approx 0.1 \text{ mol/L}$): 称取25.0g硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于1000mL新煮沸并冷却的蒸馏水中, 加入0.2g无水碳酸钠, 贮于棕色瓶中, 放置1周后标定其浓度, 若溶液呈浑浊, 必须过滤。用碘酸钾标准溶液 (试剂9) 标定。

硫代硫酸钠标准溶液的标定: 吸取3份10.00 mL碘酸钾标准溶液 (试剂9), 分别置于250 mL碘量瓶中, 加70mL新煮沸并冷却的蒸馏水, 加1.0g碘化钾固体, 振摇至完全溶解。加10.00 mL 1.2mol/l的HCl溶液, 立即盖好瓶盖, 摇匀, 置于暗处5min后, 用硫代硫酸钠标准溶液 (试剂10), 滴定至浅黄色时加入2 mL淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好褪去为止, 按下式计算硫代硫酸钠标准溶液的浓度。

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000 \times 10.00 / V$$

式中:

V——滴定所消耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

C——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/l。

(12) 硫代硫酸钠标准使用溶液: 将标硫代硫酸钠贮存液用新煮沸并已冷却的水稀释10倍即可。

(13) 0.05g/mL的EDTA-2Na溶液: 称取0.25 g EDTA-2Na溶于500mL新煮沸并冷却的蒸馏水中, 临用时配制。

(14) 二氧化硫标准溶液 (320~400ug/mL): 称取0.2000g亚硫酸钠 (Na_2SO_3), 溶于200mL EDTA-2Na溶液中, 缓缓摇匀以防止充氧, 放置2~3小时后, 标定此溶液浓度。

二氧化硫标准溶液的标定: 吸取3份20.00 mL二氧化硫标准溶液 (试剂14), 分别置于250 mL碘量瓶中, 加50mL新煮沸并冷却的蒸馏水, 加20.00mL碘溶液 (试剂7) 及1mL冰醋酸, 盖上塞子摇匀, 置于暗处5min后, 用已标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色时加2 mL淀粉溶液, 继续滴定至蓝色刚好消失为终点, 记录硫代硫酸钠溶液消耗的体积V (mL)。

另取三份EDTA-2Na溶液20 mL, 用相同的方法进行空白试验, 记录空白试验消耗的硫代硫酸钠溶液消耗的体积 V_0 (mL)。平行测定所消耗硫代硫酸钠溶液体积之差不应大于0.04 mL, 取平均值, 按下式计算二氧化硫标准溶液浓度。

$$C(\text{SO}_2) = (V_0 - V) \times C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 100 / 32.02$$

式中:

$C(\text{SO}_2)$ ——二氧化硫标准溶液质量浓度, ug/mL;

V_0 ——空白滴定耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

V ——滴定二氧化硫标准溶液所耗硫代硫酸钠溶液的体积, mL;

$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠溶液浓度, mol/l;

32.02——二氧化硫（ $1/2\text{SO}_2$ ）摩尔质量，g/mol。

当标定了二氧化硫准确浓度后，立即用吸收液稀释为含10.00 ug/mL的二氧化硫的标准溶液贮备液，临用时再用吸收液稀释为1.00 ug/mL。保存在5℃的冰箱中，10.00 ug/mL的二氧化硫的标准溶液贮备液可稳定6个月；1.00 ug/mL的二氧化硫的标准溶液可稳定1个月。

（15）0.20g/100mL副玫瑰苯胺（PRA，即副品红）贮备液。

（16）0.05 g/100mL副玫瑰苯胺PRA溶液：取25.00mL上述溶液于100mL容量瓶中，加30mL 85%的浓磷酸，12mL浓盐酸，用水稀释至标线，避光密封放置过夜后使用。

（六）测定步骤

（1）标准曲线的绘制：取14支10mL具塞比色管分A、B两组，每组7支，分别编号。A组按表1配制标准溶液系列。A组各管分别加入0.5 mL氨基磺酸钠溶液（试剂5）和0.5mL NaOH溶液（试剂1），混匀；B组各管分别加入1mL PRA溶液（试剂15），再将A组各管溶液逐管迅速全部对号到入盛有PRA溶液的B管中，立即塞上塞子混匀，放入恒温水浴中显色（显色温度与室温之差不应超过3℃），根据不同季节和环境条件按表2选择显色温度与时间。在波长577nm处，用1cm比色皿，以水为参比溶液测量吸光度，用最小二乘法计算校准回归方程：

$$Y=bx+a$$

式中：Y——（A-A₀）标准溶液吸光度A与空白吸光度A₀之差；

X——二氧化硫含量，ug；

b——回归方程斜率；

a——回归方程截距（一般要求0.005）。

表1 二氧化硫标准溶液系列

管 号	0	1	2	3	4	5	6
二氧化硫标准溶液 /mL	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
甲醛缓冲吸收液/ mL	10.00	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0.00
二氧化硫/ug	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

表2 显色温度与时间的选择

显色温度 (°C)	10	15	20	25	30
显 色 时 间 (min)	40	25	20	15	5
稳定时间 (min)	0.03	0.035	0.04	0.05	0.06
试剂空白吸光度	0.03	0.035	0.04	0.05	0.06

(2) 样品的测定：样品溶液在测定前如有浑浊物，则应离心分离除去；样品应放置20min以使臭氧分解。

① 短时间采样的测定：将吸收管中样品溶液全部移入10mL比色管中，用吸收液稀释至标线，加0.5mL氨基磺酸钠溶液（试剂5），混匀，放置10min以除去氮氧化物干扰，以下步骤同标准曲线的制作。如样品吸光度超过校准上限，则可用试剂空白液稀释，在数分钟内测其吸光度，但稀释倍数不得大于6。

② 连续24小时采样的测定：将吸收瓶中样品溶液移入50mL容量瓶，用少量吸收液洗涤吸收瓶，倒入容量瓶中，再用吸收液稀释至标线。吸取适量样品溶液（视浓度高低取2~10mL）于10mL比色管中，再用吸收液稀释至标线，加0.5mL氨基磺酸钠溶液（试剂5），混匀，放置10min以除去氮氧化物干扰，以下步骤同标准曲线的制作。

(七) 结果计算

$$C(SO_2) = [(A - A_0) \times Bs / V_0] \times (V_t / V_a)$$

式中：

$C(SO_2)$ —— SO_2 的含量， mg/m^3 ；

A —— 样品溶液吸光度；

A_0 —— 试剂空白溶液吸光度；

Bs —— 校正因子，即单位吸光度对应的 SO_2 的毫克数， ug/A ；

V_t —— 样品溶液总体积， mL ；

V_a —— 测定时所取样品的总体积， mL ；

V_0 —— 换算成标准状况下（0°C，101.325KPa）的采样体积， L 。

(八) 注意事项

(1) 二氧化硫浓度的计算要求保留小数点后3位。

(2) 正确掌握此标准的显色温度和时间，特别在25~30°C条件下严格控制反应条件是关键。

(3) 当空气中的 Mn^{2+} 含量大于 $1ug/10mL$ 或 Cr^{6+} 大于 $0.3ug/10mL$ 时会发生干扰，此时增

大碱量即可消除影响。

(4) 配制二氧化硫溶液时加入EDTA-2Na溶液的的目的是稳定亚硫酸根，因为 SO_3^{2-} 被水中溶解氧氧化时受试剂及水中微量 Fe^{3+} 催化作用而加快，EDTA络合 Fe^{3+} ，催化作用减小， SO_3^{2-} 浓度较稳定。

(5) PRA不纯时干扰显色，显色剂PRA溶液加入方式要倒加，即A管组倒入已加PRA的B管组，否则精密度差，但若采用可调定量加液器，按规定将PRA溶液吸收后直接加压挤射入样品溶液中，可使碱性样品在瞬间转变为适宜显色反应的强酸性溶液测定也可以。

(6) Cr^{6+} 能使紫红色络合物褪色，产生负干扰，所以尽量避免使用铬酸洗液洗涤器皿，若已洗要用(1+1)盐酸浸泡1小时，用水充分洗涤，除去 Cr^{6+} 。

(7) 为使每个比色管中溶液显色时间接近，加PRA时，每加3份溶液，间歇3分钟，依次进行。

(8) 标定硫代硫酸钠溶液时，指示剂不宜加得过早，否则造成实验误差使结果偏低。

实验十三 大气中氮氧化物的测定

空气中的氮氧化物(Nitric oxides)有 NO 、 NO_2 、 N_2O 、 N_2O_3 、 N_2O_4 、 N_2O_5 等，其中以 NO 、 NO_2 形式为主。氮氧化物一般通过含氮的有机物燃烧时生成，主要来源于化石燃料高温燃烧、生产硝酸、氮氧化物化肥等排放的废气以及汽车尾气排放等，也有的是由氮肥厂、化工厂和黑色冶金厂的三废排放引起的。 NO 为无色、无臭、微溶于水的气体，一般空气中的 NO 对人体无害，但当空气中含量较高时， NO 通过肺和气管进入血液与红血球反应对血液产生毒害； NO_2 为红棕色、有强烈刺激性臭味、有剧毒的氧化剂，能侵入到肺脏深处及肺毛细管，引起肺水肿而致死。

根据空气中氮氧化物浓度不同、所处的状态不同，国家制定了三种测定标准。1、盐酸萘乙二胺分光光度法，此法具有采样和显色同时进行、操作简便、灵敏度高等特点，国内外普遍采用该方法。2、Saltzman法，此法具有灵敏、准确、操作简便、显色稳定等特点。3、GB/T13906-92标准方法，主要针对炸药生产过程中排出的硝酸尾气，测定范围 $1000\sim 20000\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(一) 实验方法：盐酸萘乙二胺分光光度法

(二) 方法原理

冰醋酸、对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺配成吸收液，采样时大气中的氮氧化物经氧化管后以 NO_2 形式被吸收，生成亚硝酸和硝酸，亚硝酸与对氨基苯磺酸起重氮化反应，然后再与盐酸萘乙二胺偶合成玫瑰红色的氮化物，其颜色深浅与气样中 NO_2 浓度成正比，用分光光度法进行测定。由于气样中 NO 不与吸收液发生反应，所以测定氮氧化物总量时必须先使试样通过氧化管，将 NO 氧化成 NO_2 后，再通过吸收液进行显色。由此可知样气不通过氧化管测得的是 NO_2 含量，通过氧化管测得的 NO_2 和 NO 的总量，二者之差为 NO 的含量。

（三）仪器

- （1）分光光度计
- （2）多孔玻璃板吸收管
- （3）10mL 具塞比色管
- （4）大气采样器（流量范围 0 ~ 1 L）

（四）药品

- （1）冰乙酸
- （2）对氨基苯磺酸
- （3）盐酸萘乙二胺
- （4）亚硝酸钠

（五）试剂

（1）吸收原液（显色液）：称取 5.0 g 对氨基苯磺酸，直接放入 1000mL 棕色容量瓶中，加入 50mL 冰乙酸和 900mL 水，盖上瓶塞，轻轻摇动，待溶解完后，加入 0.05g 盐酸萘乙二胺，溶解后用水稀释至标线，移至棕色瓶中。密封存放于冰箱中可保存 3 个月。若呈现红色应弃之重配。

（2）吸收液：取上述 4 体积吸收原液，和 1 体积水混合均匀，即得吸收液。临用前配制。

（3）氧化剂：筛取 20~40 目石英砂，用（1+2）盐酸溶液浸泡一昼夜，用水洗至中性烘干。把三氧化二铬和石英砂按质量比 1：20 混合，加少量水调匀，105℃烘干，烘干过程中应多次搅动。制作好的三氧化二铬—石英砂应是松散的，若粘在一起，说明三氧化二铬太多，可适当多放一些石英砂，重新配制。将制作好的三氧化二铬—石英砂装入氧化管中，两端用脱脂棉塞好，用乳胶管两端连接密封制成氧化管。

（4）亚硝酸钠标准贮备液（ $C_{\text{NO}_2^-}=100\mu\text{g/mL}$ ）：称取 0.1500g 在干燥器内放 24h 的亚硝酸钠（ NaNO_2 ）溶于水中，定容至 1000mL，移至棕色试剂瓶中。保存于冰箱中有效期为 3 个月。

(5) 亚硝酸钠标准液 (5.0ug/mL): 吸取 5 mL 上述贮备液于 100 mL 容量瓶中, 用水定容。临用时配制。

(六) 实验步骤

(1) 标准曲线的绘制: 取 7 支具塞比色管编号, 按表 1 配制标准溶液系列。各管摇匀后避光放置 15min, 用 1cm 比色皿于波长 540nm 处, 以水为参比测定吸光度, 用最小二乘法计算标准曲线的回归方程:

$$Y = bx + a$$

式中:

Y——标准溶液吸光度 A 与空白吸光度 A_0 之差;

b——回归方程的斜率;

x—— NO_2^- 含量, ug;

a——回归方程截距。

(2) 采样与显色: 在一个多孔玻璃板吸管中, 加入 5 mL 吸收液, 进气口用一条尽量短的乳胶管连接氧化管, 以 0.25L/min 的流量采样至吸收液呈玫瑰红色为止 (采样过程中应采取避光措施)。采样后, 样品应尽快分析。记录采样现场温度和大气压力。

表 1 亚硝酸钠标准溶液系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
NaNO ₂ 标准液/ mL	0.00	0.10	0.20	0.70	0.40	0.50	0.60
吸收液 mL /	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
水 mL /	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40
NO ₂ ⁻ , 含量/ug	0.00	1.00	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00

(3) 样品的测定: 采样后于暗处放置 15 min, 将样品移入 1cm 比色皿中, 按照绘制标准曲线的方法和条件测定空白和样品吸光度。

(七) 结果计算

$$C(\text{NO}_x) = (A - A_0 - a) \times V / (b \times 0.76 \times V_0)$$

式中:

C (NO_x) ——空气中 Nox 的浓度 (以 NO₂ 计), mg/m³;

0.76——NO₂ (气) 转化成 NO₂⁻ (液) 的系数;

V₀——换算为标准状态下的采样体积, mL;

A——样品溶液吸光度;

A₀——试剂空白吸光度;

a——回归方程截距;

b——回归方程的斜率。

(八) 注意事项

(1) 吸收液应避免在空气中长时间暴露，以免吸收空气中的氮氧化物而使试剂空白值增高。日光照射能使吸收液显色，因此，在采样、运送及存放过程中，都应采取避光措施。

(2) 采样完毕，如吸收液体积显著减小，要用水补充到原来的体积。

(3) 三氧化二铬—石英砂适合于在空气湿度 30%~70%时使用，湿度大于 70%时应勤换氧化管。当发现氧化管吸湿变绿时应及时更换。氧化管中三氧化二铬石英砂板结会使采样系统阻力增大，影响流量，应更换。

(4) 吸收液受三氧化二铬污染时，溶液呈黄棕色，该样品作废。

(5) 氧化剂也可采用酸性高锰酸钾溶液，不受空气湿度影响，无毒，使用寿命长，便于长时间采样用。

实验十四 室内空气中甲醛、氨的测定

甲醛是一种无色、具有刺激性且易溶于水的气体，能与蛋白质结合。吸入高浓度甲醛后，会出现呼吸道的严重刺激和水肿、眼刺痛、头痛，也可发生支气管哮喘。皮肤直接接触甲醛，可引起皮炎、色斑、坏死。经常吸入少量甲醛，能引起慢性中毒，出现粘膜充血、皮肤刺激症、过敏性皮炎、指甲角化和脆弱、甲床指端疼痛等。室内环境中的甲醛主要来自室外空气的污染（工业废气、汽车尾气、光化学烟雾等在一定程度上均可排放或产生一定量的甲醛）和室内装修材料的污染。一般新装修的房子甲醛含量可达到 0.40mg/m^3 ，个别则有可能达到 1.50mg/m^3 。

氨气极易溶于水，对眼、喉、上呼吸道作用快，刺激性强，轻者引起充血和分泌物增多，进而可引起肺水肿。长时间接触低浓度氨，可引起喉炎、声音嘶哑。室内空气中的氨，主要来自建筑施工中使用的混凝土外加剂，也有来自室内装饰材料的，比如家具涂饰时用的添加剂和增白剂大部分都用氨水。一般来说，氨污染释放期比较快，不会在空气中长期积存，对人体的危害相对小一些，但是也应引起大家的注意。

(一) 实验方法：甲醛—酚试剂比色法；氨—纳氏试剂比色法；

(二) 方法原理

被测样品中甲醛、氨与显色剂反应生成有色化合物对可见光有选择性吸收而建立的

比色分析方法。甲醛与酚试剂反应生成蓝绿色化合物，氨与纳氏试剂反应生成黄色化合物，化合物颜色深浅与甲醛、氨含量成正比，在波长 430nm 处测定。

（三）仪器

GDYQ—201 甲醛、氨测定仪

（四）试剂

- （1）去离子水或蒸馏水
- （2）固体甲醛试剂（一）、液体甲醛试剂（二）
- （3）氨试剂（一）、氨试剂（二）

（五）实验步骤

1、甲醛的测定

（1）采样前准备：用橡胶管将吸收瓶和缓冲瓶连接、缓冲瓶和空气采样器进气口连接，放置于三角架上。在白 A 比色瓶中加入 10mL 去离子水和一支甲醛试剂（一），密塞，摇动 10s 使其溶解完全。同时在蓝 B 比色瓶中加入同样的水和试剂做空白调零用。

（2）采样：将白 A 比色瓶中的溶液转移至气泡吸收管中，将磨口塞插入气泡吸收管内，并用橡皮筋固定，以防漏气。打开大气采样器开关，调节采样时间为 10min、气体流量为 0.5 升/分，开始采样。记录采样时的温度和大气压力。

（3）测试前准备：采样结束，取下气泡吸收管，将其中溶液全部转移至白 A 比色瓶中，用水稀释至刻度，密塞摇匀后，将白 A 和蓝 B 比色瓶靠近体温加热 7min。然后分别向白 A 和蓝 B 比色瓶中加入 1 支甲醛试剂（二），密塞摇匀后，又靠近体温加热 5min 显色。取下瓶盖，将比色定位器旋紧在比色瓶上，待测。

（4）测试：打开比色计电源开关，按选择键，将光标移至 A 甲醛处，按确认键。将蓝 B 比色瓶放入比色槽，按调零键调零，取下蓝 A 比色瓶，将白 A 比色瓶放入比色槽，按直读键直接读取吸光度和浓度值（mg/L）。

2、氨的测定

（1）采样前准备：用橡胶管将吸收瓶和缓冲瓶连接、缓冲瓶和空气采样器进气口连接，放置于三角架上。取氨试剂（一）1 支全部滴入白 B 比色瓶中，加去离子水至 10mL 刻度处，密塞，摇动 10s 使其混合均匀。同时在蓝 B 比色瓶中加入同样体积水和试剂做空白调零用。

（2）采样：将白 B 比色瓶中的溶液转移至气泡吸收管中，将磨口塞插入气泡吸收管内，并用橡皮筋固定，以防漏气。打开大气采样器开关，调节采样时间为 10~20min、气体流量为 0.5~1.0 升/分，开始采样。记录采样时的温度和大气压力。

（3）测试前准备：采样结束，取下气泡吸收管，将其中溶液全部转移至白 B 比色瓶

中,用水稀释至刻度,密塞摇匀。然后分别向白 B 和蓝 A 比色瓶中加入 1 支氨试剂(二),密塞摇匀。取下瓶盖,将比色定位器旋紧在比色瓶上,待测。

(4) 测试: 打开比色计电源开关,按选择键,将光标移至 B 氨处,按确认键。将蓝 B 比色瓶放入比色槽,按调零键调零,取下蓝 A 比色瓶,将白 A 比色瓶放入比色槽,按直读键直接读取吸光度和浓度值 (mg/L)。

(六) 结果计算

(1) 一个大气压不同温度下空气中甲醛(氨)浓度计算

$$C=C_0 \times 10/V_0, \quad V_0=V_t \times 273/(273+T)$$

式中:

C——空气中甲醛(氨)浓度, mg/m³;

C₀——甲醛(氨)测定仪显示值。mg/L;

10——测定时比色瓶中溶液的体积, mL;

V₀——标准状态(20℃, 一个大气压)下的采样体积, L;

T——采样点的气温, ℃。

(2) 不同温度不同大气压时空气中甲醛(氨)浓度计算

$$C=C_0 \times 10/V_0, \quad V_0=V_t \times (273/(273+T)) \times P/101.3$$

式中:

P——采样点的大气压, KPa。其它同上。

(七) 注意事项

(1) 采样前关闭门窗 12 小时, 采样时关闭门窗。

(2) 小于 50m² 的房间应设 1~3 个点; 50~100 m² 设 3~5 个点; 100 m² 以上至少设 5 个点, 在对角线上或梅花式均匀分布。

(3) 采样高度应与人的呼吸带高度相一致。相对高度 0.5~1.5 米之间。

(4) 每次平行采样, 相对偏差不超过 20%。相对偏差=(测得值-平均值)*100/平均值

(5) 甲醛试剂、氨试剂必须避光, 低温 4℃ 保存。

实验十五 水中镉、铜、锌、铅的测定

（一）实验方法：火焰原子吸收法

（二）方法原理

将水样或消解好的水样直接吸入火焰，火焰中形成的原子蒸汽对光源发射的特征电磁辐射产生吸收。将测得的样品吸光度和标准溶液的吸光度进行比较，确定样品中被测元素的含量。

（三）仪器

- （1）电热板
- （2）原子吸收分光光度计
- （3）空心阴极灯
- （4）200mL 硬质烧杯或三角瓶
- （5）25mL、50mL 容量瓶
- （6）1mL、5mL 移液管

（四）试剂

- （1）硝酸，优级纯
- （2）高氯酸，优级纯
- （3）金属标准贮备液

（五）实验步骤

（1）样品预处理

取 100mL 水样放入 200mL 烧杯中，加入硝酸 5mL，在电热板上加热消解（不要沸腾），蒸至 10mL 左右，加入 5mL 硝酸和 2mL 高氯酸，继续消解，直至 1mL 左右。如果消解不完全，再加入 5mL 硝酸和 2mL 高氯酸，再次蒸至 1mL 左右。取下冷却，加水溶解残渣，用水定容至 100mL。同时，取 0.2%硝酸 100mL，按上述相同的操作做空白试验。

（2）混合标准溶液的配制：将金属标准贮备液用 0.2%硝酸稀释，配成混合标准溶液，浓度分别为：镉 10.0mg/L、铜 50.0 mg/L、铅 100.0 mg/L、锌 10.0 mg/L。

（3）校准曲线标准系列溶液的配制：吸取混合标准溶液 0、0.50、1.00、3.00、5.00 和 10.00mL，分别放入六个 100mL 容量瓶中，用 0.2%硝酸稀释定容。此标准系列溶液的浓度分别为：镉 0、0.05、0.10、0.30、0.50、1.00 mg/L；铜 0、0.25、0.50、1.50、2.50、5.00 mg/L；铅 0、0.50、1.00、3.00、5.00、10.00 mg/L；锌 0、0.05、0.10、

0.30、0.50、1.00 mg/L。

(4) 上机测定：将仪器调至最佳工作状态，用 0.2%硝酸溶液调零，先测标准系列溶液绘制校准曲线，在该条件下再测试样，试样浓度可直接从仪器上读出。

(六) 注意事项

(1) 本法适用于测定地下水、地表水和废水中的镉、铜、锌、铅。适用范围与仪器的特性有关，随着仪器的参数变化而变化。一般 AAS 仪器的测定浓度范围见表 1。

(2) 地下水和地表水中的共存离子和化合物，在常见浓度下不干扰测定。

(3) 当钙浓度高于 1000mg/l 时，抑制镉吸收，浓度为 2000mg/L 时，信号抑制达 19%

(4) 在弱酸性条件下，样品中六价铬的含量超过 30 mg/L 时，由于生成铬酸铅沉淀而使铅的测定结果偏低，在这种情况下需要加入 1%抗坏血酸将六价铬还原成三价铬。

(5) 样品中溶解性硅的含量超过 20mg/L 时干扰锌的测定，使结果偏低，加入 200mg/L 可消除这一干扰；铁的含量超过 100mg/L，抑制锌的吸收。

(6) 当样品中含盐量很高，分析波长又低于 350nm 时，可能出现非特征吸收（即背景吸收），这时可选用与分析线相对应的非特征吸收谱线或利用自动背景校正装置进行校正。

表 1 火焰原子吸收法测定范围及最低检出限

元素	最低检出限 (mg/l)	测定浓度范围 (mg/l)	元素	最低检出限 (mg/l)	测定浓度范围 (mg/l)
镉	0.001	0.05~1.00	钙	0.001	1.00~7.00
铜	0.002	0.05~5.00	铁	0.01	1.00~5.00
铅	0.02	0.20~10.00	镁	0.001	0.10~0.50
锌	0.002	0.05~0.5 (1.0)	锰	0.0002	0.50~2.50 (4.00)
铬	0.003	1.00~5.00	钼	0.70	10.0~50.00

实验十六 土壤中镉、铜、锌、铅的测定

（一）实验方法：火焰原子吸收法

（二）方法原理

土样经消化后溶液导入原子化器，形成的金属原子对特征电磁辐射产生吸收，将测得的样品吸光度和标准溶液的吸光度进行比较，即可得样品中元素的浓度。

（三）仪器

- （1）电热板
- （2）原子吸收分光光度计
- （3）空心阴极灯
- （4）硬质烧杯或聚四氟乙烯坩埚
- （5）25mL、50mL 容量瓶
- （6）1mL、5mL 移液管

（四）试剂

- （1）硝酸，优级纯
- （2）高氯酸，优级纯
- （3）盐酸，优级纯
- （4）氢氟酸，优级纯
- （5）金属标准贮备液

（五）实验步骤

（1）土壤样品的消化

① HF—HClO₄—HNO₃消化：称取经 105~110℃烘干，过 0.149mm（100 目）以上筛孔的土样 0.5~1g（精确至 0.0001g）于 30mL 聚四氟乙烯坩埚内，加几滴去离子水湿润，加 10mL HF，加 5 mL 1:1HClO₄-HNO₃混合液，加盖低温消化（100℃以下）1 小时后，去盖，升高温度（低于 250℃）继续消化至 HClO₄大量冒烟，再加 5mL HF 和 5mL 1:1HClO₄-HNO₃混合液，消化至 HClO₄冒浓厚白烟时，加盖，使黑色有机碳化物充分分解。待坩埚上的黑色有机物消失后，开盖驱赶白烟近干，加 5 mL HNO₃ 消化至白烟基本冒尽且内容物呈干裂状，取下趁热加 5mL 2mol/L HCl，加热溶解残渣（不能冒烟），然后转移到 25mL 容量瓶中，用去离子水定容，摇匀待测。同时做空白。

② 王水—高氯酸法：称取经 105~110℃烘干，过 0.149mm（100 目）以上筛孔的土样 0.5~1g（精确至 0.0001g）于 100mL 高型烧杯中，用少量水湿润（如系石灰性土

壤，可滴加适量 HCl 至无大量气泡产生)，在通风柜中先加 7.5mL 浓 HCl，继加 2.5mL 浓 HNO₃，放于电热板上低温加热，待激烈反应过后，添加 5mL HClO₄ 消煮，直至近干（注意不要烧焦），此时残留物为白色或灰白色沉淀，如颜色比较深，可加 5mL HClO₄，继续消化至符合要求为止（在一般情况下，添加两次即可）。取下烧杯，添加 10mL 1 mol/L HCl，用玻璃棒搅拌并在搅拌下加热至微沸，冷却过滤至 25 或 50mL 容量瓶中，用去离子水洗涤数次，定容待测。

（2）校准曲线标准系列溶液的配制：参照水标准曲线溶液的配制。

（3）上机测定：将标准系列溶液与试样溶液一起上机测定。

（六）结果计算

$$C=C_1 \times V \times ts / w$$

式中：

C——土壤中某元素浓度，ug/g 或 mg/kg；

C₁——测得的某元素浓度，ug/mL；

V——测定时定容体积，mL；

ts——分取倍数；

w——样品重量，g。

（七）注意事项

（1）锌特别容易受到污染，因此在测定过程中特别要注意容器、试剂被污染。

（2）王水—高氯酸消化法对 Cd、Cu、Pb 的测定结果偏低，尤其对测定背景值影响较大。一般测定土壤背景值时建议采用 HF—HClO₄—HNO₃ 消化法，测定污染土壤时可采用王水—高氯酸法消化土样。

第二部分 《水质分析化学》实验

实验一 水中总固体物质及总固体固定残渣的测定

一、水中总固体物质的测定

水中总固体 (Total solid, 简称 TS) 又称蒸发总残留物, 是在规定条件下, 水样蒸发烘干至恒重时残留的物质, 折算为每升水含残留物的毫克数计量。它是水中溶解性固体和悬浮性固体的总和。

水中总固体的测定是蒸干水分再称重得到的, 因此选定蒸干的温度有很大的关系, 一般规定控制在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 蒸干。烘干温度是总固体测定中的主要条件, 通常有两种烘干温度可供选择, 即 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 和 $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。在 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 下烘干时, 残留物中保留结晶水和部分吸着水, 有机物挥发损失很少, 重碳酸盐将转为碳酸盐, 由于在此温度范围不易赶尽吸着水, 因此恒重时间较长。在 $180\pm 2^{\circ}\text{C}$ 下烘干, 可使吸着水全部赶尽, 有机物挥发逸失, 可能存留某些结晶水, 重碳酸盐均转为碳酸盐, 部分碳酸盐可能分解为氧化物或碱式盐, 某些氯化物和硝酸盐可能损失, 由于烘干温度较高, 称重时应迅速操作。

(一) 实验方法: 重量法

(二) 实验原理

将混合均匀的水样, 加入烘至恒重的蒸发皿中, 于蒸气浴或水浴上蒸干, 然后在 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 下烘干至恒重, 蒸发皿增加的重量, 即为总固体重量。

(三) 仪器

- (1) 直径 9cm 瓷蒸发皿或 150mL 硬质烧杯或玻璃蒸发皿
- (2) 水浴锅
- (3) 烘箱
- (4) 万分之一天平
- (5) 100mL 量筒

(四) 实验步骤

(1) 将洗净的蒸发皿置于 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 30min, 冷却后称重, 直至恒重 (两次称重相差不超过 0.0005g)。

(2) 取适量振荡均匀的水样 (如 50mL, 使残渣量大于 20mg), 置于上述蒸发皿内, 在水浴上蒸干。移入 $103\sim 105^{\circ}\text{C}$ 烘箱中烘 1h, 冷却后, 称重, 直至恒重。(两次称重相差

不超过 0.0005g)。

(五) 结果计算

$$\text{总固体 (mg/L)} = (A - B) \times 1000 \times 1000 / V$$

式中:

A——总固体+蒸发皿重, g;

B——蒸发皿重, g;

V——水样体积, mL。

(六) 注意事项

- (1) 控制好烘烤温度和时间, 并在结果中加以注明。
- (2) 称至恒重, 即两次称重之差不超过 0.0004 克。

二、 总固体固定残渣的测定

(一) 实验方法: 灼烧减重法

(二) 实验原理

水样经测定总固体后, 可以进一步将蒸发皿用高温加热灼烧, 此时总固体中所含有机物全部分解而挥发, 其中碳酸盐、硝酸盐及氨盐也分解, 蒸发皿中总固体灼烧后重量的减少为总固体灼烧减重, 总固体减去灼烧减重量即为总固体固定残渣。

(三) 仪器

- (1) 电炉
- (2) 其他同上

(四) 实验步骤

- (1) 将测定总固体后的蒸发皿, 放入 600℃ 的高温电炉内灼烧 30min。
- (2) 取出蒸发皿, 置于干燥器内, 冷却后, 加入 2mL 蒸馏水使残渣润湿。
- (3) 将蒸发皿放在 105℃ 烘箱内烘烤 1 小时后取出, 放入干燥器冷却, 称其重量至恒重 (两次称重相差不超过 0.0005g)。

(五) 结果计算

$$\text{总固体固定残渣 (mg/L)} = (A - B) \times 1000 \times 1000 / V$$

式中:

A——灼烧后总固体固定残渣+蒸发皿重, g;

B——蒸发皿重, g;

V——水样体积, mL。

实验二 水的总硬度的测定

总硬度 (Total hardness) 是指水中钙、镁离子的总浓度, 并换算成氧化钙计算。硬度对工业用水关系很大, 尤其是锅炉用水。各种工业对水的硬度都有一定的要求。饮用水中硬度过高会影响肠胃的消化功能, 我国生活饮用水卫生标准中规定总硬度 (以 CaCO_3 计) 不得超 450mg/L 。

总硬度的测定方法有: ① EDTA 络合滴定法, 此方法使用设备简单、快速, 是一般常选用的方法。②原子吸收法, 该方法简单、快速、灵敏、准确, 干扰易于消除。当用 EDTA 法测定有干扰时, 最好改用原子吸收法。③等离子发射光谱法, 此方法快速、灵敏度高、干扰少, 且可同时测定多种元素。

(一) 实验方法: EDTA 络合滴定法

(二) 实验原理

在 $\text{PH}10$ 的条件下, 用 EDTA 溶液络合滴定钙和镁离子, 用铬黑 T 作指示剂。铬黑 T 能与水中钙和镁离子形成紫色或紫红色络合物。滴定中游离的钙、镁离子首先与 EDTA 反应, 与指示剂络合的钙和镁离子随后与 EDTA 反应, 到达终点时, 钙、镁离子全部与 EDTA 络合而使铬黑 T 游离, 溶液由紫红色变为天蓝色。

(三) 仪器

- (1) 50ml 酸式滴定管
- (2) 100mL 量筒
- (3) 250mL 三角瓶

(四) 药品

- (1) 乙二胺四乙酸二钠 (简称 EDTA-2Na 或 $\text{Na}_2\text{H}_2\text{Y}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$)
- (2) 氯化铵
- (3) 硫酸镁
- (4) 铬黑 T
- (5) 硫化钠
- (6) 盐酸羟胺
- (7) 浓氨水
- (8) 碳酸钙或锌粒
- (9) 氯化钠

（五）试剂

（1）氯化铵-氨水溶液（试剂 A）：称取 16.9g 氯化铵，溶于 143mL 浓氨水中。

（2）EDTA-Mg 溶液（试剂 B）：称取 0.78g 硫酸镁（ $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ）及 1.179g EDTA-2Na 二水合物，溶于 50mL 蒸馏水中，加入 2mL 试剂 A、5 滴铬黑 T 指示剂或 0.2g 铬黑 T 干粉，用 0.01mol/L EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为天蓝色。

（3）氨性缓冲溶液（PH10）：将试剂 A 和试剂 B 混合，用蒸馏水稀释至 250mL，保存于塑料瓶中，此时溶液仍为天蓝色，若溶液转为紫色，在计算结果时应减去试剂空白。

（4）0.01mol/L 钙标准溶液：准确称取约 0.2500g CaCO_3 ，置于 100mL 烧杯中，加几滴水湿润，盖上表皿，缓慢滴加 HCl 至 CaCO_3 完全溶解，加 20mL 水，小火煮沸 2min，冷却后定量转移到 250mL 容量瓶中，加水稀释至刻度，摇匀。

（5）0.01mol/L EDTA-2Na 标准溶液：称取 3.725g 在 80℃干燥 2h 并冷却的 EDTA-2Na 置于烧杯中，加 500mL 水，微热并搅拌使其完全溶解，冷却后转入容量瓶定容至 1L，保存于聚乙烯瓶中，定期标定其浓度。

EDTA-2Na 标准溶液的标定：吸取 25.00mL 钙标准溶液于锥形瓶中，加 50mL 水及 3mL Mg-EDTA 溶液，预加 15.00mL EDTA 标准溶液，再加 5mL 氨性缓冲溶液及适量铬黑 T 指示剂，立即用 EDTA 标准溶液滴定，溶液由紫红色变为纯蓝色为终点。平行滴定三次，其体积极差应小于 0.05mL，以其平均体积计算 EDTA 标准溶液的浓度。

$$C_{\text{EDTA}} (\text{mol/l}) = C_{\text{Ca}} \times V_{\text{Ca}} / V_{\text{EDTA}}$$

（6）铬黑 T 粉末指示剂：1.0g 铬黑 T 与 100g NaCl 混合，研细，存放于棕色瓶中，密塞备用，此指示剂可较长期保存。

铬黑 T 指示剂溶液：0.5g 铬黑 T，溶于 10mL 缓冲溶液中，用 95%的乙醇稀释至 100mL，放在冰箱中保存，可稳定一个月。

（六）实验步骤

（1）吸取 50mL 水样（若硬度过大，超过 3.6mmol/L 时可少取水样，用蒸馏水稀释至 50mL），置于 150mL 三角瓶中。

（2）若水样中有其他金属离子干扰，滴定时终点拖长或颜色发暗，可加入 1mL 5% 硫化钠溶及 5 滴 1% 盐酸羟胺溶液。

（3）加入 2mL 缓冲溶液及 5 滴铬黑 T 指示剂（或一小勺约 0.2g 固体指示剂），立即用 EDTA 标准溶液滴定，起初滴定速度宜稍快并要用力摇动，近终点时要慢滴多摇，颜色由紫红色或紫色变为天蓝色时为终点。平行滴定三份。所耗 EDTA 标准溶液体积全距应不大于 0.1mL。

（七）结果计算

$$\text{总硬度 (CaO, mg/l)} = (V_{\text{EDTA}} \times C_{\text{EDTA}} \times M_{\text{CaO}} \times 1000) / V_{\text{水样}}$$

式中：

M_{CaO} —指氧化钙的分子量，56。

（八）注意事项

（1）因 EDTA 络合滴定较酸碱反应慢得多，故滴定时速度不可过快，接近终点时，每加一滴 EDTA 溶液都应充分震荡，否则会使终点过早出现，结果偏低。

（2）水样中加缓冲溶液后，为防止 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 产生沉淀，必须立即滴定并在 5min 之内完成。

（3）如滴定至蓝色终点时，稍放置一会儿又重新出现紫红色，这可能是由于微小颗粒状的钙、镁盐的存在而引起的。遇此情况，应另取水样，滴加盐酸使其呈酸性，加热至沸，然后加氨水至呈中性，再按测定步骤进行。

（4）为使 Zn、Cu、Co 干扰减至最小，在临滴定前加入 250mg 氰化钠（有剧毒）或数毫升三乙醇胺掩蔽剂。加氰化钠前必须得保证溶液呈碱性。

（5）如果试样经过酸化保存，可用计量的氢氧化钠溶液中和，计算结果时，应把样品或是试样由于加酸或加碱的稀释考虑在内。

实验三 水中钙、镁的测定

（一）实验方法：火焰原子吸收分光光度法

（二）方法原理

将试样吸入空气-乙炔火焰中，使钙、镁原子化，并选用 422.7nm 共振线的吸收定量钙，用 285.2nm 共振线的吸收定量镁。

（三）仪器

- （1）原子吸收分光光度计
- （2）钙、镁空心阴极灯
- （3）50mL 容量瓶
- （4）1mL、5mL 移液管

（四）药品

- （1）氧化镧或氧化锶

(2) 碳酸钙

(3) 氧化镁

(五) 试剂

(1) 浓硝酸

(2) 高氯酸

(3) (1+1) 硝酸溶液

(4) 镧溶液 (0.1g / mL): 称取氧化镧(La_2O_3)23.5g, 用少量硝酸溶液(试剂 3)溶解, 蒸至近干, 加 10mL 硝酸溶液(试剂 3)及适量水, 微热溶解, 冷却后用水定容至 200mL。

(5) 钙标准贮备液 (1000mg / L): 准确称取 105~110℃烘干过的碳酸钙(CaCO_3 , GR)2.4973g 于 100mL 烧杯中, 加入 20mL 水, 小心滴加硝酸溶液(试剂 3)至溶解, 再加 10mL 硝酸溶液(试剂 3), 加热煮沸, 冷却后用水定容至 1000mL。

(6) 镁标准贮备液 (100mg / L): 准确称取 800℃灼烧至恒重的氧化镁(MgO , GR)0.3658g 于 100mL 烧杯中, 加 20mL 水, 滴加硝酸溶液(试剂 3)至完全溶解, 再加 10mL 硝酸溶液(试剂 3), 加热煮沸, 冷却后用水定容至 1000mL。

(六) 实验步骤

(1) 试样的制备

①分析可滤态钙、镁时, 如水样有大量的泥沙、悬浮物, 样品采集后应及时澄清, 澄清液通过 0.45 μm 有机微孔滤膜过滤, 滤液加硝酸(试剂 1)酸化至 pH 为 1~2。

②分析钙、镁总量时, 采集后立即加硝酸(试剂 1)酸化至 pH 为 1~2。如果样品需要消解, 则校准溶液, 空白溶液也要消解。

③消解: 取 100mL 待处理样品, 置于 200mL 烧杯中, 加入 5mL 硝酸(试剂 1), 在电热板上加热消解, 蒸至 10mL 左右, 加入 5mL 硝酸(试剂 1)和 2mL 高氯酸(试剂 2), 继续消解。蒸至 1mL 左右, 取下冷却, 加水溶解残渣, 通过用酸洗涤后的中速滤纸, 滤入 50mL 容量瓶中, 用水稀释至标线(注意: 消解中使用的高氯酸易爆炸, 要求在通风柜中进行)。

(2) 钙、镁混合标准溶液 (钙 50mg / L、镁 5.0mg / L): 准确吸取钙标准贮备液(试剂 5)和镁标准贮备液(试剂 6)各 5.0mL 于 100mL 容量瓶中、加入 1mL 硝酸溶液(试剂 3)用水稀释至标线。

(3) 钙、镁标准系列的配制: 准确吸取上述钙、镁混合标准溶液各 0、0.5、1.0、2.0、3.0、4.0、5.0、6.0mL 于 50mL 容量瓶中, 加入 1mL 硝酸溶液(试剂 1)和 1mL 镧溶液(试剂 4)用水稀释至标线, 摇匀, 即得 0、0.50、1.00、2.0、3.00、4.00、5.00、6.00mg/L 的钙标准系列和 0、0.05、0.10、0.20、0.30、0.40、0.50、0.60mg/L 的

镁标准系列溶液。至少配制 5 个校准溶液(不包括零点)。

(4) 测定试样溶液：准确吸取经预处理的试样 1.00~10.00mL (含钙不超过 250ug, 镁不超过 25ug) 于 50mL 容量瓶中，加入 1mL 硝酸溶液(试剂 1)和 1mL 镧溶液(试剂 4)用水稀释至标线，摇匀。

(5) 空白试验：在测定的同时进行空白试验。空白试验时用 50mL 水取代试样。所用试剂及其用量，与试料完全相同。

(6) 测定：将仪器火焰调至最佳状态，依次从稀至浓测定标准系列和试样的吸光度，在校准曲线上查出（或用回归方程计算）试样中的钙、镁浓度或直接从仪器上读取。

(七) 结果计算

$$X = f c$$

式中：

X——钙或镁含量，以 Ca 或 Mg 计，mg / L；

f——试料定容体积与试样体积之比；

c——由校准曲线查得的钙、镁浓度，mg / L。

(八) 注意事项

(1) 原子吸收法测定钙、镁的主要干扰有铝、硫酸盐、磷酸盐、硅酸盐等，它们能抑制镁的原子化，产生干扰，可加入镧、锶或其他释放剂来消除干扰。

(2) 火焰条件直接影响着测定的灵敏度，必须选择合适的乙炔量和火焰观测高度。

(3) 试样需检查是否有背景吸收，如有应予以校正。

实验四 水中氯离子的测定

氯化物(Cl^-)是水和废水中一种常见的无机阴离子，几乎所有的天然水中都有氯离子存在，它的含量范围变化很大。在河流、湖泊、沼泽地区，氯离子含量一般较低，而在海水、盐湖及某些地下水中，含量可高达数十克/升。若饮用水中氯离子含量达到 250mg/L，相应的阳离子为钠离子时，会感觉到咸味；水中氯化物高时，会损害金属管道和构筑物，并妨碍植物生长。

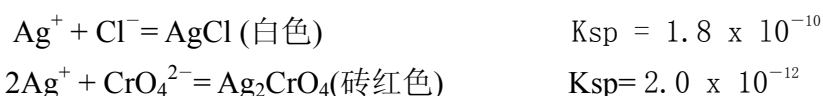
测定氯的方法较多，其中离子色谱法是目前国内外最为通用的方法，简便快速；硝酸银滴定法、硝酸汞滴定法使用仪器设备简单适合于清洁水的测定，但硝酸汞滴定法中使用的汞盐有剧毒，一般不采用；电位滴定法和电极流动法适合于测定带色或污染的水

样，在污染源监测中使用较多。

(一) 实验方法：硝酸银滴定法

(二) 方法原理

硝酸银滴定法（又称莫尔法）是测定可溶性氯化物中氯含量常用的方法。此法是在中性或弱碱性溶液中，以铬酸钾（ K_2CrO_4 ）为指示剂，用硝酸银标准溶液滴定氯化物时，由于氯化银沉淀的溶解度比铬酸银（ Ag_2CrO_4 ）沉淀的溶解度小，溶液中首先析出白色氯化银沉淀，当氯化银定量沉淀后，过量一滴 $AgNO_3$ 溶液即与 CrO_4^{2-} 生成砖红色 Ag_2CrO_4 沉淀，指示终点到达。主要反应如下：



(三) 仪器

- (1) 100mL 量筒
- (2) 250mL 三角瓶
- (3) 50mL 酸式滴定管

(四) 药品

- (1) 氯化钠基准试剂
- (2) 硝酸银
- (3) 铬酸钾
- (4) 硫酸铝钾
- (5) 浓氨水

(五) 试剂

(1) 氯化钠标准溶液 ($C_{NaCl}=0.0141\text{mol/L}$): 将基准试剂氯化钠置于坩埚中，在 500~600℃ 加热 40~50min，冷却后用减量法称取 8.2400g 溶于蒸馏水中，用水定容至 1000mL。吸取 10.0mL，用水定容至 100mL，此溶液每毫升含 0.500mg 氯化物 (Cl^-)。

(2) 硝酸银标准溶液 ($C_{AgNO_3}\approx 0.014\text{mol/L}$): 称取 2.395g 硝酸银，溶于蒸馏水中，用水定容至 1000mL，贮于棕色瓶中，用氯化钠标准溶液标定其浓度。

硝酸银标准溶液的标定: 吸取 25.0 mL 氯化钠标准溶液置于锥形瓶中，加水 25mL。另取一锥形瓶，加 50 mL 蒸馏水作为空白。各加入 1mL 铬酸钾指示液，在不断摇动下用硝酸银标准溶液滴定，至砖红色沉淀刚刚出现。

(3) 铬酸钾指示液: 称取 5g 铬酸钾溶于少量水中，滴加上述硝酸银溶液至有红色沉淀生成，摇匀，静置 12h，然后过滤并用水将滤液稀释至 100mL。

(4) 氢氧化铝悬浮液: 溶解 125g 硫酸铝钾 ($KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$) 或十二水硫酸铝

铵于 1000mL 水中，加热至 60℃，在不断搅拌下，徐徐加入 55mL 浓氨水，生成氢氧化铝沉淀，充分搅拌后静置约 1 小时，弃去上部清液，用水反复洗涤沉淀，最后至洗涤液中不含 Cl^- 为止。澄清后，把上清液尽量全部倾出，只留稠悬浮物，最后加入 100mL 水，使用前应振荡均匀。

（六）实验步骤

（1）水样的预处理：

① 如水样带有颜色，则取 150mL 水样，置于 250mL 三角瓶内，加入 2mL 氢氧化铝悬浮液，振荡均匀后过滤，弃去最初 20mL。

② 如水样含有亚硫酸盐和硫化物，应加氢氧化钠溶液将水样调节至中性或弱碱性，再加入 1mL 30% 的过氧化氢，搅拌均匀。

③ 如水样的耗氧量超过 15mg/L 时，可加入少许高锰酸钾晶体，煮沸后加入数滴乙醇，以除去多余的高锰酸钾，再进行过滤。

（2）样品的测定

① 取 50mL 水样或经过处理的水样，置于锥形瓶中；另取一锥形瓶加入 50mL 水作空白。

② 如水样的 PH 值在 6.5~10.5 范围时，可直接滴定，超出此范围的水样应以酚酞作指示剂，用 0.05mol/l 的硫酸溶液或 0.2% 氢氧化钠溶液调节至 8.0 左右。

③ 加入 1mL 铬酸钾溶液，用硝酸银标准溶液滴定至砖红色沉淀刚刚出现即为终点。同时做空白滴定。

（七）结果计算

$$\text{氯化物} (\text{Cl}^-, \text{mg/L}) = (V_2 - V_1) \times M \times 35.45 \times 1000 / V$$

式中：

V_1 ——蒸馏水消耗硝酸银标准溶液体积，mL；

V_2 ——水样消耗硝酸银标准溶液体积，mL；

M ——硝酸银标准溶液浓度，mol/l；

35.45——氯离子的摩尔质量，g/mol。

（八）注意事项

（1）滴定必须在中性或弱碱性溶液中进行，最适宜 pH 范围在 6.5~10.5 之间。

（2）本法滴定不能在酸性溶液中进行。在酸性介质中 CrO_4^{2-} 按下式进行，使浓度大大降低，影响等当点时 Ag_2CrO_4 沉淀的生成。



(3) 本法也不能在强碱性溶液中进行，因为 Ag^+ 将形成 Ag_2O 沉淀。

(4) 指示剂的用量对滴定终点到达的迟早有影响，一般 K_2CrO_4 浓度以 $5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 为宜。

实验五 水中六价铬的测定

铬的化合物常见的价态有三价和六价。在水体中，六价铬一般以 CrO_4^{2-} 、 $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ 、 HCrO_4^- 三种阴离子形式存在，受水中 PH、有机物、氧化还原物质、温度及硬度等条件影响，三价铬和六价铬的化合物可以互相转化。铬的毒性与其存在价态有关，通常认为 Cr^{6+} 的毒性比 Cr^{3+} 高 100 倍， Cr^{6+} 更易被人体吸收而且在体内蓄积，导致肝癌。当水中 Cr^{6+} 浓度为 1mg/l 时，水呈淡黄色并有涩味； Cr^{3+} 浓度为 1mg/l 时，水的浊度明显增加。

铬的测定可采用二苯碳酰二肼分光光度法、原子吸收分光光度法、等离子发射光谱法和滴定等方法。清洁水样可直接用二苯碳酰二肼分光光度法测定六价铬。如测总铬，用高锰酸钾将三价铬氧化成六价铬，再用二苯碳酰二肼分光光度法测定。水样含铬量较高时，用硫酸亚铁铵滴定法。

(一) 实验方法：二苯碳酰二肼分光光度法

(二) 方法原理

在酸性条件下，六价铬离子可与二苯碳酰二肼作用，生成紫红色络合物，进行比色。亚汞和高汞可与二苯碳酰二肼产生蓝色或紫蓝色化合物干扰测定，但在所控制的酸度下，其反应不灵敏。此法最低检出量为 $0.2\mu\text{g}$ ，若水样体积为 50ml ，则最低检出浓度为 0.004mg/L 。

(三) 仪器

(1) 比色管

(2) 2mL 、 10mL 移液管

(四) 药品

(1) 二苯碳酰二肼

(2) 95%酒精

(3) 重铬酸钾

（五）试剂

（1）二苯碳酰二肼溶液：称取 0.1g 二苯碳酰二肼，溶于 50mL95%的乙醇中，加入 200mL 1: 9 的硫酸溶液，混匀。此试剂应为无色液体。

（2）铬标准贮备液（ $C_{Cr^{6+}} = 0.100\text{mg/mL}$ ）：称取 105℃烘 2h 并冷却的重铬酸钾 0.1414g，溶于蒸馏水中，用水定容至 500mL。此溶液 1.00mL 含有 0.100mg 六价铬。

（3）铬标准使用液（ $C_{Cr^{6+}} = 1.00\text{ug/mL}$ ）：将上述溶液稀释 100 倍即可。

（六）实验步骤

（1）取 50mL 澄清的中性水样（或取适量水样加蒸馏水至 50mL），置于 50mL 比色管中。

（2）另取 50mL 比色管 9 只，分别加入铬标准使用液 0、0.20、0.50、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL，加蒸馏水至刻度。

（3）向水样管及标样管中各加 2.5mL 二苯碳酰二肼溶液，混匀。放置 10min 后，进行比色。

（4）选用 3cm 比色杯，在分光光度计上 540nm 波长处比色。

（七）结果计算

$$\text{六价铬 (Cr}^{6+}, \text{mg/L}) = \text{铬标准使用液用量 (mL)} / V \text{ 水样}$$

（八）注意事项

（1）二苯碳酰二肼又名二苯氨基脲，配成溶液后不稳定，应于冰箱中保存，颜色变深则不能再用。

（2）显色反应在 15℃时最稳定，显色 2~3min 后，颜色可变最深，且于 5~15min 内保持不变。

实验六 水中氟离子的测定

氟化物（ F^- ）是人体必须的微量元素之一，缺氟易患龋齿病。水中氟化物的含量是衡量水质的重要指标之一，生活饮用水中含氟的适宜浓度为 0.5~1.0mg/L（ F^- ）。当长期饮用含氟量高于 1~1.5mg/L 的水时，则容易患斑齿病，如水中含氟量高于 4 mg/L 时，则可导致氟骨病。

测定氟化物的方法有氟离子选择电极法、离子色谱法、比色法和容量滴定法，前两

种方法应用普遍。

(一) 实验方法：氟离子选择电极法

(二) 方法原理

将氟离子选择电极和外参比电极（如甘汞电极）浸入欲测含氟溶液，构成原电池，该原电池的电动势与氟离子活度的对数呈线性关系，故通过测量电极与已知 F^- 浓度溶液组成的原电池电动势和电极与待测 F^- 浓度溶液组成原电池的电动势，即可计算出待测水样中 F^- 浓度。常用定量方法有标准曲线法和标准加入法。对于污染严重的生活污水和工业废水，以及含氟硼酸盐、络合态的氟化合物时，应预先蒸馏分离后测定。

(三) 仪器

- (1) 氟离子选择电极
- (2) 饱和甘汞电极或银-氯化银电极
- (3) 精密 pH 计或离子活度计，精确到 0.1mv
- (4) 磁力搅拌器和塑料包裹的搅拌子
- (5) 容量瓶：100mL、50mL
- (6) 移液管或吸液管：10.00mL、5.00mL
- (7) 聚乙烯烧杯：50mL、100mL

(四) 药品

- (1) 基准氟化钠
- (2) 乙酸钠
- (3) 盐酸
- (4) 二水合柠檬酸钠
- (5) 硝酸钠

(五) 试剂

(1) 氟化物标准贮备液($C_{F^-}=100\mu\text{g/ml}$): 称取 0.2210 g 基准氟化钠(NaF , 预先于 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 2 h 或者于 $500\sim 650^\circ\text{C}$ 烘干约 40 min, 冷却), 用水溶解后转入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀, 贮存在聚乙烯瓶中。

(2) 氟化物标准使用液 ($10\mu\text{g/mL}$): 将上述溶液稀释 10 倍即可, 临用时配制。

(3) 乙酸钠溶液: 称取 15 g 乙酸钠(CH_3COONa)溶于水, 并稀释至 100 mL。

(4) 盐酸溶液: 2 mol/L。

(5) 总离子强度调节缓冲溶液(TISAB): 称取 58.8 g 二水合柠檬酸钠和 85 g 硝酸钠, 加水溶解, 用盐酸调节 pH 至 5~6, 转入 1000 mL 容量瓶中, 稀释至标线, 摇匀。

(六) 实验步骤

(1) 仪器准备和操作：按照所用测量仪器和电极使用说明，首先接好线路，将各开关置于“关”的位置，开启电源开关，预热 15min，以后操作按说明书要求进行。

(2) 校准曲线法：用吸液管取 1.00、3.00、5.00、10.00、20.00 mL 氟化物标准使用溶液，分别置于 5 只 50 mL 容量瓶中，加入 10mL 总离子强度调节缓冲溶液，用水稀释至标线，摇匀。分别移入 100 mL 聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌子，按浓度由低到高的顺序，依次插入电极，连续搅拌溶液，读取搅拌状态下的稳态电位值(E)。在每次测量之前，都要用水将电极冲洗净，并用滤纸吸去水分。在半对数坐标纸上绘制 E—lgc F 标准曲线，浓度标于对数分格上，最低浓度标于横坐标的起点线上。

(3) 水样测定：吸取适量水样，置于 50 mL 容量瓶中，用乙酸钠或盐酸溶液调节至近中性，加入 10mL 总离子强度调节缓冲溶液，用水稀释至标线，摇匀。将其移入 100 mL 聚乙烯杯中，放入一只塑料搅拌子，插入电极，连续搅拌溶液，待电位稳定后，在继续搅拌下读取电位值(E_x)。在每次测量之前，都要用水充分洗涤电极，并用滤纸吸去水分。根据测得的毫伏数，由标准曲线上查得试液氟化物的浓度，再根据水样的稀释倍数计算其氟化物含量。

(4) 空白试验：用去离子水代替水样，按测定样品的条件和步骤测量电位值，检验去离子水和试剂的纯度，如果测得值不能忽略，应从水样测定结果中减去该值。

(5) 当水样组成复杂时，宜采用一次标准加入法，而不用校准曲线法以减小基体的影响。其操作是：先按步骤(3)测出试液的电位值(E₁)，然后向试液中加入与试液中氟含量相近的氟化物标准溶液(体积为试液的 1/10~1/100)，在不断搅拌下读取稳态电位值(E₂)，按下式计算水样中氟化物的含量：

$$C_x = \{C_s \times [(V_s / (V_x + V_s))]\} / \{10^{\Delta E / S} - [V_x / (V_x + V_s)]\}$$

式中：

C_x—待测试液氟化物(F⁻)浓度，mg/L；

V_x—测定时所取待测液的体积，mL；

C_s—加入标准溶液的浓度，(mg/L)；

V_s—加入标准溶液的体积，(mg/L)；

S—氟离子选择性电极实测斜率；

ΔE—等于 E₁ - E₂(对阴离子选择性电极)，其中 E₁ 为测得试液的电位值(mV)，E₂ 为试液中加入标准溶液后测得的电位值(mV)。

(七) 注意事项

(1) 所用水为去离子水或无氟蒸馏水。

- (2) 由于玻璃器皿易造成氟污染，所以尽量使用聚乙烯烧杯器皿。
- (3) 当水样成分复杂，偏酸性（PH=2 左右）或偏碱性（PH=12 左右）时，改用其他总离子强度调节缓冲溶液，可不调节试液 pH 值。
- (4) 一次标准加入法所加入标准溶液的浓度 C_s ，应比试液浓度高 10~100 倍，加入的体积为试液的 1/10~1/100，以使体系的 TISAB 浓度变化不大。
- (5) 本法检测下限为 $1 \times 10^{-7} \text{mol/l}$ 。
- (6) 测定过程中，搅拌溶液的速度应恒定。

第三部分 《水污染控制工程》实验

实验一 混凝实验

(一) 实验目的

- (1) 学会求得一般天然水体混凝剂最佳投药量。
- (2) 加深对混凝机理的理解。

(二) 实验原理

水中胶体颗粒微小或带电而稳定存在于水中难于沉降，可加入混凝剂于水中，破坏其稳定性后相互凝聚成大的絮凝体，同时搅拌有利于沉降。

(三) 仪器

- (1) 浊度仪
- (2) 酸度计
- (3) 温度计
- (4) 六联搅拌器
- (5) 1mL、5mL 移液管
- (6) 烧杯、玻璃棒
- (7) 注射针筒
- (8) 500 mL 量筒

(四) 试剂

10g/l 硫酸铝溶液：称取 10 g 硫酸铝 ($\text{Al}_2\text{SO}_4 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$)，用水溶解，定容至 1L。

(五) 实验步骤

- (1) 测原水样浊度、pH 值、温度并记录。
- (2) 确定形成矾花所用的最小投药量。用玻璃棒慢速搅拌 500mL 原水，并缓慢加入混凝剂直至出现矾花为止，即为形成矾花的最小投药量 A。
- (3) 确定实验所用投药量。向盛有 500mL 原水的 1—6 号烧杯中顺序加入 2/4AmL、3/4AmL、4/4AmL、5/4AmL、6/4AmL、7/4AmL 药剂，放在六联搅拌器上快搅 1min，转速 300r/min；中搅 10min，转速 100r/min；慢搅 10min，转速 50r/min。
- (4) 关闭搅拌器，静沉 10min 后，用注射针筒抽取上清液立即测浊度，每杯水样测定三次。

（六）实验结果整理

以沉淀水浊度为纵坐标，混凝剂加注量为横坐标，绘出浊度与药剂投加量关系曲线，从图上求出最佳混凝剂投加量。

（七）注意事项

抽取上清液时勿搅动底部沉淀物。

（八）思考题：

- （1）根据最佳混凝剂投加量实验曲线，分析沉淀水浊度与混凝剂加入量关系。
- （2）根据你的实验结果，矾花愈大是否混凝沉淀水质愈好？是否混凝剂投加越多净水效果越好？为什么？

实验二 活性炭吸附实验

（一）实验目的

- （1）加深理解吸附的基本原理。
- （2）掌握活性炭吸附公式中常数的确定方法。

（二）实验原理

当活性炭对水中杂质吸附时，会同时发生吸附和解吸现象，当吸附和解吸处于平衡状态时，称之为吸附平衡，这时活性炭和水之间的溶质浓度具有一定的分布比值，描述吸附容量 q_e 与吸附平衡时溶液浓度 C 的关系常用 Freundlich 吸附等温式来表达：

$$q_e = kC^{1/n}$$

式中：

- q_e ——吸附容量，mg/g；
- k ——与吸附比表面积、温度有关的系数；
- n ——与温度有关的系数 $n > 1$ ；
- C ——吸附平衡时溶液浓度，mg/L。

这是一个经验公式，通常用图解方法来求 k 、 n 值，方法是将上式取对数变成线性关系： $\lg q_e = \lg \frac{C_0 - C}{m} = \lg k + \frac{1}{n} \lg C$

式中：

- C_0 ——水中被吸附物质原始浓度，mg/L；
- C ——被吸附物质的平衡浓度，mg/L；
- m ——活性炭投加量，g/L。

（三）实验仪器及药品

- （1）振荡器
- （2）pH 计
- （3）COD 快速测定仪、
- （4）温度计
- （5）250mL 具塞三角瓶
- （6）三角瓶、漏斗、滤纸
- （7）活性炭

（四）实验步骤

- （1）原水的测定：取 100mL 水样，测定原水的 COD_{cr} 、pH 及温度，记录表中。
- （2）称取 0.10、0.20、0.30、0.40、0.50g 粉状活性炭分别加入 5 个具塞三角瓶中，加入 150mL 水样，放入振荡器振荡 30min，取出水样，过滤到三角瓶中。
- （3）处理后水样 COD_{cr} 值的测定。按照说明书操作。

（五）实验结果处理

（1）数据处理

杯号	水样体积 (mL)	原水样 COD_{cr} (mg/l)	吸附平衡后 COD_{cr} (mg/l)	活性炭投加 量 (g/l)	$\lg C$	$\lg (C_0 - C) / m$
1						
2						
3						
4						
5						

- （2）以 $\lg C$ 为横坐标， $\lg (C_0 - C) / m$ 为纵坐标，绘出 Freundlich 吸附等温线，从吸附等温线上求出 K、n 值，求出 Freundlich 吸附等温式。

（六）注意事项

所求得的 q_e 如果出现负值，则说明活性炭明显地吸附了溶剂，此时应掉换活性炭或水样。

附录

附录 1：部分仪器的使用方法

一、pH 计

1、打开电源开关，把测量选择开关拨向 pH 档。

2、校准仪器

(1) 先用蒸馏水清洗电极，然后将电极插在 pH7 的缓冲溶液中，调节“温度”补偿器使所指示的温度与溶液相同，然后再调节“定位”调节器使所指示的 pH 值与该缓冲溶液在该溶液温度下的 pH 相同。

(2) 电极用蒸馏水清洗后，然后把电极插在 pH4 的缓冲溶液中，调节“温度”补偿器使所指示的温度与溶液相同，然后再调节“斜率”调节器使所指示的 pH 值与该缓冲溶液在该溶液温度下的 pH 相同。

3、试样 pH 的测定。用 pH7 和 pH4 缓冲溶液进行仪器的校准后，就可进行 pH 的测量。

二、GDS-3A 光电浊度仪

1、打开电源开关。

2、低浊度测定（0~30ppm），选用长水样槽

(1) 用零浊度水将仪器调零，将零浊度水注入低浊度水样槽，淹没两光学玻璃，然后将水样槽由号码的一面对测量室右端放入测量室内，盖上盖板，调节面板上细调旋钮，将表针调零，取出水样槽，同时记下指针向左偏移的刻度值，以便仪器有零漂现象时，参照此刻度来校准零位。

(2) 将被测水样注入水样槽，进行水样浊度的测量。

3、高浊度测定（20~100ppm），选用短水样槽

(1) 将零浊度水注入高浊度水样槽，将水样槽有号码的一面对测量室右端，然后将 20ppm 基准板插入水样槽右端，将测量槽放入测量室中间，盖上盖板，调节面板上细调旋钮，将表针调至下刻度线 20ppm 处，取出水样槽，同时记下指针向左偏移的刻度值，以便仪器有零漂现象时，参照此刻度来校准零位。

(2) 取下 20ppm 基准板，将被测水样注入水样槽，就可进行浊度的测量。

4、当浊度超过 100ppm 时，应用零浊度水稀释后再进行测定。

三、哈纳浊度仪

1、打开仪器电源开关。

2、校准仪器

(1) 先按Alt键，再按CAL键，仪器显示屏上有“CAL”字样闪烁，表示仪器进入调零状态。

(2) 将“0”标样放入暗孔中，按CAL键，待显示数值“10”时，取出“0”标样；将“10”标样放入暗孔中，按CAL键，待显示数值“500”时，取出“10”标样；将“500”标样放入暗孔中，按CAL键，待数值稳定后，先按Alt键，再按CAL，表示调零结束。（※根据实验需要选择标样浊度）。

3、试样浊度的测定。将待测试样装入比色管，放入暗孔中，按Read键读数，待数值稳定后按Store键保存数据，取出比色管，放入其他待测样依次测定。

四、HH-6COD 快速测定仪

1、标准溶液的配制

A、COD 值小于 100mg/L 时的曲线（测量范围 5~100mg/L）

(1) 取四只反应管清洗干净（用洗涤液清洗后，用自来水冲洗，用稀硫酸浸泡 5~12h 取出后用蒸馏水清洗，烘干）。分别按表 1 加入浓度为 100mg/l 的邻苯二甲酸氢钾。

(2) 用蒸馏水将各反应管依次补足至 3.0mL。

(3) 每只反应管内加入专用氧化剂 1 mL。（注意浓度为 5~100 mg/L）

(4) 每只反应管内加入专用催化剂 5 mL 具塞，摇匀。（注：盖子必须盖紧，不得漏气，否则，加热后试液会溢出，腐蚀仪器并造成危险。）

(5) 将装有标准溶液的反应管依次插入炉孔内，待温度降至低于设定值（165℃）后按“消解”键，仪器自动定时消解 10 分钟，消解完毕蜂鸣报警。

(6) 将取出反应管至试管架，自然冷却 2min，再水冷至室温。

(7) 按【功能】【1】操作方法，用所配标样以最小二乘法标定曲线并保存。

表 1

邻苯二甲酸氢钾标液(mL)	0	0.6	1.5	3.0
COD 理论值 (mg/l)	0	20	50	100

B、COD 值大于 100mg/L 时的曲线（测量范围 100~1200mg/L）

(1) 取六只反应管清洗干净（用洗涤液清洗后，用自来水冲洗，用稀硫酸浸泡 5~12h 取出后用蒸馏水清洗，烘干）。分别按表 2 加入浓度为 1200mg/L 的邻苯二甲酸氢钾。

(2) 用蒸馏水将各反应管依次补足至 3.0mL。

(3) 每只反应管内加入专用氧化剂 1 mL。（注意浓度为 100~1200 mg/L）

(4) 每只反应管内加入专用催化剂 5 mL，盖上盖子，摇匀。（注：盖子必须盖紧，不得漏气，否则，加热后试液会溢出，腐蚀仪器并造成危险。）

(5) 将装有标准溶液的反应管依次插入炉孔内，待温度降至低于设定值（165℃）后按“消解”键，

仪器自动定时消解，消解完毕蜂鸣报警。

(6) 将取出反应管至试管架，自然冷却 2min，再水冷至室温。

(7) 每支反应管内加入 3mL 蒸馏水，具塞摇匀，待测。

(8) 按【功能】【1】操作方法，用所配标样以最小二乘法标定曲线并保存。

表 2

邻苯二甲酸氢钾标液 (mL)	0	0.25	0.5	1.0	2.0	3.0
COD 理论值 (mg/l)	0	100	200	400	800	1200

2、待测水样的准备

(1) 取 3mL 蒸馏水放入消化管中作为空白样，加入 1ml 专用氧化剂和 5ml 专用催化剂。

(2) 取 3mL 待测水样放入消化管，并作好标记，加入 1ml 专用氧化剂和 5ml 专用催化剂。

3、消化

(1) 将装有标准溶液与待测水样的反应管依次插入炉孔内，待温度降至低于设定值 165℃后按“消解”键，仪器自动定时消解 10 分钟，消解完毕蜂鸣报警。

(2) 取出反应管至试管架，自然冷却 2min，再水冷至室温。

4、比色测定简易操作方法（三种方式任选其中一种）

(1) 最小二乘法 按【功能】【1】仪器进入最小二乘法标定曲线状态→倒空白样于比色杯中→待 COD 值稳定后按【输入】（以 A 浓度值为例）→在 C 处输入浓度值 20，同时倒该浓度标样于比色杯中→待 COD 值稳定后按【输入】→在 C 处输入浓度值 50，同时倒该浓度标样于比色杯中→待 COD 值稳定后按【输入】→在 C 处输入浓度值 100，同时倒该浓度标样于比色杯中→待 COD 值稳定后按【输入】→显示器显示 SAVE (1-5) →选择曲线保存的序号（假设为 3 号曲线）→按【输入】，仪器自动打印标准曲线。此时标准曲线制作完毕，并保存在你选择的序号 3 中。→按【功能】【2】→按【3】选择出刚刚存入的 3 号曲线→倒样品空白样于比色杯中→待 A 值稳定后按【输入】，调零→倒入样品→待 COD 值稳定后按【输入】，仪器自动打印数值→倒入下一个样品待 COD 值稳定后按【输入】，仪器自动打印数值，依次测定其他样品。（注：此种方式需配制标准系列溶液作校准曲线）。

(2) 利用内存曲线法：按【功能】【2】→选择保存曲线的序号（假设为 4）→按【4】仪器显示该曲线，并自动打印曲线方程→按【输入】，进入测量样品状态，提示调零→倒空白样于比色杯中→按【输入】调零结束→倒入样品→待 COD 值稳定后按【输入】，仪器自动打印数值→倒入下一个样品待 COD 值稳定后按【输入】，仪器自动打印数值，依次测定其他样品。

(3) 输入标准曲线法：按【功能】【3】仪器进入外部输入曲线状态→屏幕显示 ENTER (1-5)，提示用户择索引号（假设为 4 号）→按【4】→输入斜率→按【输入】→输入截距按【输入】→仪器返回初始状态→用空白调零→以下操作步骤同（2）。

五、UV-1600 紫外分光光度计

1、打开仪器电源开关。

2、仪器自检。按【GOTO】进入自检→自检完毕→按【ENTER】进入主菜单→按【1】【GOTO】开始扫描波长→按【RETURN】返回主菜单→按相应序号选择程序（此时通过 ENTER 键来实现条件的选择）。

3、测量模式的选择。

(1) 光度测量模式：按【ENTER】返回入主菜单→按【2】进入光度测量模式→按【F1】进入参数设定（此时通过 ENTER 键来实现条件的选择。波长数的输入：以 2 个波长为例，输入 2→按【ENTER】→【GOTO】→输入波长 1 如 220nm→按【ENTER】确认→按【▼】，输入波长 2 如 275nm→按【ENTER】确认）→按【ENTER】返回到光度测量画面→按【F2】→测量吗？→按【ENTER】开始波长 1 的测量，完毕→自动弹出波长 2 按【F2】→测量→测量完毕→按【ENTER】返回主菜单。

(2) 定量分析模式：接着步骤 2，按【ENTER】返回入主菜单→选择定量分析模式→移动光标至样瓶序号输入标样浓度→按【GOTO】→按【ENTER】→输入 1 号浓度→按【ENTER】→按【▼】→按【GOTO】→按【ENTER】→输入 2 号浓度→按【ENTER】，依次输入其他标样浓度→按【RETURN】回到定量分析画面，选择建回归曲线→按【F2】开始测量。

(3)按“—”键可查看数据。

附录 2：特殊水的制备

一、不含氯的水

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器（以下各项中的蒸馏均同此）进行蒸馏制取。

取实验用水 10mL 于试管用，加入 2~3 滴（1+1）硝酸、2~3 滴 0.1mol/L 硝酸银溶液，混匀，不得有白色沉淀出现。

二、不含氨的水

1、向水中加入硫酸至 $\text{Ph} < 2$ ，使水中各种形态的氨或者胺最终都转变成不挥发的盐类，收集溜出液即得（注意：避免实验室内空气中含有氨而重新污染，应在无氨气的实验室进行蒸馏）。

2、向蒸馏制得的纯水中加入数毫升再生好的阳离子交换树脂振摇数分钟，即可除氨，或者通过交换树脂柱也能除氨。

三、不含二氧化碳的水

1、煮沸法：将蒸馏水或去离子水煮沸至少 10min（水多时），或使水量蒸发 10%以上（水少时），

加盖放冷即可。

2、曝气法：将惰性气体（如高纯氮）通入蒸馏水或去离子水中至饱和即可。制得的无二氧化碳水应储存在一个附有碱石灰管的橡皮塞盖严的瓶中。

四、不含酚的水

1、加碱蒸馏法：加入氢氧化钠至水的 $\text{Ph} > 11$ （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。

2、活性炭吸附法：将粒状活性炭加热至 $150\sim 170^{\circ}\text{C}$ 烘烤 2h 以上进行活化，放入干燥器内冷却至室温后，装入预先盛有少量水（避免碳粒间存留气泡）的层析柱中，使蒸馏水或去离子水缓慢通过柱床，按柱容量大小调节其流速，一般以每分钟不超过 100mL 为宜。开始流出的水（略多于装柱时预先加入的水量）必须再次返回柱中，然后正式收集，次柱所能净化的水量，一般约为所用碳粒表面积容积的 1000 倍。

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、树脂管和储水容器要求不得用软质玻璃（钠钙玻璃）制品。进行痕量砷测定时，则应使用石英蒸馏器或聚乙烯树脂管及储水容器来制备和盛放不含砷的水。

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，储水容器应做无铅处理方可使用（将储水容器用 6mol/L 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。

附录 3：标准筛的筛孔号及孔径大小

筛号/网目	10	20	40	60	80	100	120	140	200
筛孔直径/mm	2.00	0.83	0.42	0.25	0.177	0.149	0.125	0.105	0.074

附录 4：各种水硬度单位换算表和水质硬度范围

表 1 各种水硬度单位换算表

		mmol/l	毫克当量/升	德国	英国	法国	美国
				° DH	° Clark	法国度	ppm
mmol/l		1	2	5.61	7.02	10	100
毫克当量/升		0.5	1	2.8	3.51	5	50
德国	° DH	0.178	0.356	1	1.25	1.78	17.8
英国	° Clark	0.143	0.286	0.8	1	1.43	14.3
法国	法国度	0.1	0.2	0.56	0.70	1	10
美国	ppm	0.01	0.02	0.056	0.070	0.1	1

表 2 水质硬度范围

	mmol/l	毫克当量/升	德国	英国	法国	美国
			°DH	°Clark	法国度	ppm
特软水	0 - 0.7	0 -1.4	0 - 4	0 - 5	0 - 7.1	0 - 71
软水	0.7 - 1.4	1.4 -2.8	4 - 8	5 - 10	7.1 - 14.2	71 - 142
中等水	1.4 - 2.8	2.8 - 5.6	8 - 16	10 - 20	14.2 - 28.5	142 - 285
硬水	2.8 - 5.3	5.6 -10.6	16 - 30	20 - 37.5	28.5 - 53.4	285 - 534
特硬水	> 5.3	> 10.6	> 30	> 37.5	> 53.4	> 534

附录 5： 部分水样监测项目保存方法

测定项目	保存温度(℃)	保 存 剂	可保存时间(h)	备 注
酸度、碱度	4	-----	24	
生化需氧量	4	-----	6	
化学需氧量	4	加 H ₂ SO ₄ 至 pH<2	7 (d)	
总有机碳	-----	-----	24	
硬 度	4	-----	7 (d)	
溶 解 氧	-----	加 1mlMnSO ₄ 和 2ml 碱性 KI	4~8	现场固定
氟化物	4	-----	7 (d)	
氯化物	-----	-----	7 (d)	
氰化物	4	加 NaOH 至 pH=13	24	现场固定
氨 氮	4	加 H ₂ SO ₄ 至 pH<2	24	
硝酸盐	4	加 H ₂ SO ₄ 至 pH<2	24	
亚硝酸盐	4	-----	24	
硫酸盐	4	-----	7 (d)	
硫化物	-----	每 升 加 2mlZn (Ac) 2 (aq)	24	现场固定
亚硫酸盐	4	-----	24	
砷	-----	加 H ₂ SO ₄ 至 pH<2	6 (m)	
硒	-----	加 HNO ₃ 至 pH<2	6 (m)	
总金属	-----	加 HNO ₃ 至 pH<2	6 (m)	
总 汞	-----	加 HNO ₃ 至 pH<2	13 (d)	硬塑容器
溶解汞	-----	过滤, 加 HNO ₃ 至 pH<2	38 (d)	玻璃容器
Cr ⁶⁺	-----	加 NaOH 至 pH=8~9	当天测定	新硬质玻璃瓶
总铬	-----	加 HNO ₃ 至 pH<2	当天测定	

附录 6： 常用水质项目的分析方法

基本分析方法	水质分析项目
重量法	总不可滤残渣、总残渣、蒸发残余量、总可滤残渣、灼烧减重、有机碳等
容量法	酸度、碱度、硬度、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、耗氧量、溶解氧、生化需氧量、化学需氧量、 Cl^- 、硫化物、 Al^{3+} 等
比色法	Cl^- 、 SO_4^{2-} 、 SiO_2 、 NH_4^+-N 、 NO_2^--N 、 NO_3^--N 、 Fe^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Mn^{4+} 、 Cu^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cr^{6+} 、 Hg^{2+} 、 F^- 、 CN^- 、As、P、酚类、余氯、硫化物、木质素、腐殖酸、色度、有机磷等
比浊法	浑浊度、透明度、 SO_4^{2-} 等
电化学法	电导率、pH、溶解氧等
火焰光度法	Na^+ 、 K^+
原子吸收法	Hg、Cd、Zn、Ca、Mg、Cu、Pb、Cr、Mn 等
其他	温度、外观、臭味等

附录 7：常用水质项目分析水样采集量

监测项目	水样采集量/ ml	监测项目	水样采集量/ ml
总不可滤残渣	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
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
BOD5	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

附录 8： 生活饮用水水质常规检验项目及限值

感官性状和一般化学指标	限 值
色	色度不超过 15 度，并不得呈现其它异色
浑浊度	不超过 1 度(NTU)①，特殊情况下不超过 5 度(NTU)
臭和味	不得有异臭、异味
肉眼可见物	不得含有
pH	6.5—8.5
总硬度(以 CaCO ₃ 计)	450 (mg / L)
铝	0.2 (mg / L)
铁	0.3 (mg / L)
锰	0.1 (mg / L)
铜	1.0 (mg / L)
锌	1.0 (mg / L)
挥发酚类(以苯酚计)	0.002 (mg / L)
硫酸盐	250 (mg / L)
氯化物	250 (mg / L)
溶解性总固体	1000 (mg / L)
耗氧量(以 O ₂ 计)	3 (mg / L)，特殊情况下不超过 5mg / L
砷	0.05 (mg / L)
镉	0.005 (mg / L)
铬(六价)	0.05 (mg / L)
氰化物	0.05 (mg / L)
氟化物	1.0 (mg / L)
铅	0.01 (mg / L)
汞	0.001 (mg / L)
硝酸盐(以 N 计)	20 (mg / L)
硒	0.01 (mg / L)
四氯化碳	0.002 (mg / L)
氯仿	0.06 (mg / L)
细菌总数	100 (CFU/mL) ③
总大肠菌群	每 100mL 水样中不得检出
粪大肠菌群	每 100mL 水样中不得检出
游离余氯	在与水接触 30 分钟后应不低于 0.3mg / L， 管网末梢水不应低于 0.05mg / L (适用于加氯消毒)
总 α 放射性	0.5 (Bq/L)
总 β 放射性	1 (Bq / L)

附录 9： 各项大气污染物的浓度限值

污染物名称	取值时间	浓度限值			浓度单位
		一级标准	二级标准	三级标准	
二氧化硫 SO ₂	年平均 日平均 1 小时平均	0.02 0.05 0.15	0.06 0.15 0.50	0.10 0.25 0.70	毫克/立方米 (标准状态)
总悬浮颗粒物 TSP	年平均 日平均	0.08 0.12	0.20 0.30	0.30 0.50	
可吸入颗粒物 PM ₁₀	年平均 日平均	0.04 0.05	0.10 0.15	0.15 0.25	
氮氧化物 NO _x	年平均 日平均 1 小时平均	0.05 0.10 0.15	0.05 0.10 0.15	0.10 0.15 0.30	
二氧化氮 NO ₂	年平均 日平均 1 小时平均	0.04 0.08 0.12	0.04 0.08 0.12	0.08 0.12 0.24	
一氧化碳 CO	日平均 1 小时平均	4.00 10.00	4.00 10.00	6.00 20.00	
臭氧 O ₃	1 小时平均	0.12	0.16	0.20	
铅 Pb	季平均 年平均		1.50 1.00		微克/立方米 (标准状态)
苯并[a]芘 B[a]P	日平均		0.01		
氟化物 F	日平均 1 小时平均		7① 20①		
	月平均 植物生长季 平均	1.8② 1.2②	3.0③ 2.0③		微克/(平方分米·日)

注：

①适用于城市地区；

②适用于牧业区和以牧业为主的半农半牧区，蚕桑区；

③适用于农业和林业区

主要参考文献

- (1) 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英编. 环境监测. 北京: 教育出版社, 2007
- (2) 国家环境保护总局《水和废水监测方法》编委会编. 水和废水监测方法(第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002
- (3) 奚旦立, 孙裕生, 刘秀英编. 环境监测. 北京: 高等教育出版社, 1994
- (4) 夏玉宇主编. 化学实验室手册. 化学工业出版社, 2003
- (5) 鲍士旦主编. 土壤农化分析(第三版). 北京: 中国农业出版社, 1999
- (6) 原子吸收分光光度计火焰法分析手册. 北京第而光学仪器厂, 1990
- (7) 陈怀满主编. 环境土壤学. 北京: 科学出版社, 2004
- (8) 濮文虹, 刘光虹, 喻俊芳等编. 水质分析化学. 华中科技大学出版社, 2004.