

环境监测实验实习指导

李琳 袁梦仙 合编

江西农业大学

二〇〇七年十二月

实验一 废水悬浮固体和浊度的测定

A、废水悬浮固体的测定(重量法)

一、实验目的

- 1、了解悬浮物的基本概念；
- 2、掌握重量法测定水中悬浮物的原理和方法。

二、实验原理

水质中的悬浮物是指水样通过孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 的滤膜，截留在滤膜上并于 $103\sim 105^\circ\text{C}$ 烘干至恒重的固体物质。按重量分析要求，对通过水样前后的滤膜进行称量，算出一定量水样中颗粒物的质量，从而求出悬浮物的含量。

三、仪器

常用实验室仪器和以下仪器：

- 1、全玻璃微孔滤膜过滤器或玻璃漏斗；
- 2、CN-CA 滤膜(孔径 $0.45\ \mu\text{m}$ 、直径 60mm)或中速定量滤纸；
- 3、吸滤瓶、真空泵；
- 4、电子天平；
- 5、干燥器和无齿扁嘴镊子；
- 6、恒温箱。

四、试剂

蒸馏水或同等纯度的水。

五、操作步骤

1、采样：按采样要求采取具有代表性水样 $500\sim 1000\text{mL}$ (注意不能加入任何保护剂，以防破坏物质在固、液间的分配平衡，漂浮和浸没的不均匀固体物质不属于悬浮物质，应从水样中除去)。

2、滤膜准备：将微孔滤膜放于事先恒重的称量瓶里，移入烘箱中于 $103\sim 105^\circ\text{C}$ 烘干 1 小时后取出置于干燥器内冷却至室温，称其质量。反复烘干、冷却、称量，直至两次称量的质量差 $\leq 0.2\text{mg}$ 。

3、测定：量取充分混合均匀的试样 100mL 全部通过上面称至恒重的滤膜过滤，再用蒸馏水洗残渣 3—5 次，之后，仔细取出载有悬浮物的滤膜放在原恒重的称量瓶里，移入烘箱中 $103\sim 105^\circ\text{C}$ 烘干 1 小时后移入干燥器中，使冷却到室温，称其质量。反复烘干、冷却、称量，直到两次称量的质量差 $\leq 0.4\text{mg}$ 为止。

六、结果的表示

悬浮物含量 $C(\text{mg/L})$ 按下式计算：

$$C = \frac{(A - B) \times 10^6}{V}$$

式中：C——水中悬浮物浓度，mg/L；

A——悬浮物+滤膜+称量瓶重量，g；

B——滤膜+称量瓶重量，g；

V——试样体积，mL。

七、注意事项

1、采集的水样应尽快分析测定。如需放置，应贮存在4℃冷藏箱中，但最长不得超过七天。

2、滤膜上截留过多的悬浮物可能夹带过多的水分，除延长干燥时间外，还可能造成过滤困难，遇此情况，可酌情少取试样。滤膜上悬浮物过少，则会增大称量误差，影响测定精度，必要时，可增大试样体积，一般以悬浮物大于2.5mg做为量取试样体积的适当范围。

B、浊度的测定（浊度仪）

一、实验原理

浊度是表现水中悬浮物对光线透过时所发生的阻碍程度。水中含有泥土、粉砂、微细有机物、无机物、浮游动物和其他微生物等悬浮物和胶体物都可使水样呈现浊度。水的浊度大小不仅和水中存在颗粒物含量有关，而且和其粒径大小、形状、颗粒表面对光散射特性有密切关系。

二、仪器

1、各类浊度仪

2、实验室常用仪器

三、试剂

蒸馏水或同等纯度的水。

四、测定

1、仪器校准

2、水样测定

采用各类浊度仪测定水样浊度。

具体操作见仪器说明书。

思考题：

1、在SS的测定中，如何保证称量恒重？

2、浊度与悬浮物的质量浓度有无关系？为什么？

3、过滤时要注意什么？

实验二 颜色的测定

目的要求：

- 1、了解真色、表色、色度的含义；
- 2、掌握铂钴标准比色法和稀释倍数法测定水的色度的原理和方法。

仪器：

- 1、实验室常用仪器
- 2、50mL 具塞比色管，其刻线高度应一致；
- 3、pH 计。

适用范围：

天然和轻度污染水可用铂钴比色法测定色度，对工业有色废水常用稀释倍数法辅以文字描述。

A、铂钴比色法

一、实验原理：

用氯铂酸钾与氯化钴配成标准色列，与水样进行目视比色。每升水中含有 1mg 铂和 0.5mg 钴时所具有的颜色，称为 1 度，作为标准色度单位。

如水样浑浊，则放置澄清，亦可用离心法或用孔径为 $0.45\ \mu\text{m}$ 滤膜过滤以去除悬浮物，但不能用滤纸过滤。

二、试剂

1、光学纯水；用在蒸馏水或去离子水中浸泡 1 小时的 $0.2\ \mu\text{m}$ 的滤膜过滤的蒸馏水或去离子水；

2、铂钴标准溶液：称取 1.246g 氯铂酸钾和 1.000g 氯化钴溶于 100mL 光学纯水中，加 100mL 盐酸，用水定容至 1000mL。此溶液色度为 500 度，保存在密塞玻璃瓶中，存放暗处。

三、测定步骤：

1. 标准色列的配置：向 50mL 比色管中分别加入 0、0.50、1.00、1.50、2.00、2.50、3.00、3.50、4.00、4.50、5.00、6.00 及 7.00mL 铂钴标准溶液，用水稀释至标线，混匀。各管的色度依次为 0、5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60 和 70 度。密塞保存于暗处，温度不超过 30°C ，可稳定一个月。

2. 水样的测定

a. 分取 50.0mL 澄清透明水样于比色管中，如水样色度较大，可酌情少取水样，用水稀释至 50.0mL。

b. 将水样与标准色列进行目视比较。观察时，可将比色管置于白瓷板或白纸上，使光线从管底部向上透过液柱，目光自管口垂直向下观察，记下与水样色度相同的铂钴标准色列的色度。

c. 另取试料测定 pH 值。

四、结果表示：

$$\text{色度} = A * V_1 / V_0$$

式中：A——稀释后水样相当于铂钴标准色列的色度；

V_1 ——样品稀释后的体积；

V_0 ——样品稀释前的体积。

B、稀释倍数法

一、实验原理：

将有色工业废水用无色水稀释到接近无色时，记录稀释倍数，以此表示该水样的色度。并辅以用文字描述颜色性质，如深蓝色、棕黄色等。

二、试剂

光学纯水。

三、测定步骤：

1、取 100-150mL 澄清水样置烧杯中，以白色瓷板为背景，观察并描述其颜色种类。

2、分取澄清的水样，用水稀释成不同倍数，分取 50mL 分别置于 50mL 比色管中，管底部衬一白瓷板，由上向下观察稀释后水样的颜色，并与光学纯水相比较，直至刚好看不出颜色，记录此时的稀释倍数。

3、另取试料测定 pH 值。

思考题：

1、水样混浊时，为什么不能用滤纸过滤？

2、为什么测色度时要报 pH 值？

3、铂钴比色法和稀释倍数法测定水的颜色各适用于什么情况？

实验三 氨氮的测定

(纳氏试剂比色法)

一、实验目的

掌握纳氏试剂光度法测定水样中低浓度氨氮的原理及操作。

二、实验原理：

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 410-425nm 范围内测其吸光度，计算其含量。

本法最低检出浓度为 0.025mg/L（光度法），测定上限为 2mg/L。采用目视比色法，最低检出浓度为 0.02mg/L。水样作适当的预处理后，本法可适用于地面水、地下水、工业废水和生活污水。

三、仪器设备：

- a. 氨氮蒸馏装置；
- b. 分光光度计；
- c. 50ml 比色管及实验室常用仪器。

四、试剂

a. 纳氏试剂：称取 16gNaOH50ml 溶于水中，冷却至室温；称取 17g 碘化钾和 10g 碘化汞溶于水中，在搅拌下缓慢加到碱液中，定容至 100mL，贮于棕色瓶中。存放于暗处可稳定一个月。

b. 铵氮标准溶液（0.01mg/mL；

c. 酒石酸甲钠溶液；

五、测定步骤：

1、水样预处理：取 250 mL 水样（含氨氮含量较高，可取适量并加水至 250 mL，使氨氮含量不超过 2.5mg），移入凯氏烧瓶中，加数滴溴百里酚蓝指示液，用氢氧化钠溶液和盐酸溶液调节至 pH 为 7 左右。加入 0.25g 轻质氧化镁和数粒玻璃珠，立即连接氮球和冷凝管，导管下端插入吸收液液面下。加热蒸馏，至馏出液达 200mL 时，停止蒸馏。定容至 250 mL。

2、标准曲线的绘制：

a. 在 8 个 50 mL 比色管中，分别加入 0、0.50、1.00、2.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00 mL 铵氮标准溶液，再加水至标线；

- b. 分别在各管加入 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液，混匀；
- c. 分别在各管加入 1.0 mL 纳氏试剂，混匀。放置 10min；
- d. 在波长 420nm 处，用光程 20mm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。

由测得的吸光度减去零浓度空白管的吸光度后，得到校正吸光度，绘制以氨氮含量 (mg) 对校正吸光度的标准曲线。

3、水样的测定

(1) 分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样（使氨氮含量不超过 0.1mg），加入 50 mL 比色管中，稀释至标线；加 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液，混匀；加 1.0 mL 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后；同标准曲线步骤测量吸光度。

(2) 分取适量经蒸馏预处理后的馏出液，加入 50 mL 比色管中，加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸，稀释至标线。加 1.0 mL 酒石酸钾钠溶液，混匀；加 1.0 mL 纳氏试剂，混匀。放置 10min 后，同标准曲线步骤测量吸光度。

4. 空白试验：以无氨水代替水样，作全程空白测定。

六、计算

由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度后，从标准曲线上查得氨氮含量 (mg)

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

式中：m—由校准曲线查得的氨氮量 (mg)；

V—水样体积 (mL)。

七、注意事项

样品中含有悬浮物、余氯、钙镁等金属离子、硫化物和有机物时，对比色有干扰，可采用适当的方法进行预处理。

思考题：

- 1、水样的吸光度超出标准曲线时，怎么办？
- 2、水样中的余氯为什么会干扰氨氮的测定？如何消除？

实验四 高锰酸盐指数的测定

(容量法)

本标准参照采用国际标准 ISO-8467-1986 《水质高锰酸盐指数的测定》

一、实验目的

- 1、了解高锰酸盐指数的含义。
- 2、掌握氧化-还原滴定法测定水中高锰酸盐指数的原理及方法。

二、实验原理

高锰酸盐指数定义为：在一定条件下，用高锰酸钾作氧化剂氧化水样中的某些有机物及无机还原性物质时所消耗的氧量。

样品中加入已知量的高锰酸钾和硫酸，在沸水浴中加热 30min，高锰酸钾将样品中的某些有机物和无机还原性物质氧化，反应后加入过量的草酸钠还原剩余的高锰酸钾，再用高锰酸钾标准溶液回滴过量的草酸钠。通过计算得到样品中高锰酸盐指数。

三、仪器

- 1、水浴锅。
- 2、移液管，5、10、50mL。
- 3、锥形瓶，250mL。
- 4、酸式滴定管，25mL。
- 5、容量瓶 100、1000mL。
- 6、量筒。

注：新的玻璃器皿必须用高锰酸钾溶液清洗干净。

四、试剂

1、不含还原性物质的水：将 1L 蒸馏水置于全玻璃蒸馏器中，加入 10mL 硫酸和少量高锰酸钾溶液，蒸馏。弃去 100mL 初馏液，余下馏出液贮于具玻璃塞的细口瓶中。

2、(1+3) 硫酸：在不断搅拌下，将 100mL 硫酸慢慢加入到 300mL 水中。趁热加入数滴高锰酸钾溶液直至溶液出现粉红色。

3、草酸钠标准贮备液，浓度 $C(1/2 Na_2C_2O_4)$ 为 0.1000mol/L：称取 0.6705g 经 120℃ 烘干 2h 并放冷的草酸钠 ($Na_2C_2O_4$) 溶于蒸馏水中，移入 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至标线，混匀，置 4℃ 保存。

4、草酸钠标准溶液，浓度 $C_1(1/2Na_2C_2O_4)$ 为 0.0100mol/L：吸取 10.00mL 草酸钠贮备液于 100mL 容量瓶中，用蒸馏水稀释至标线，混匀。

5、高锰酸钾标准贮备液，浓度 $C_2(1/5KMnO_4)$ 约为 0.1mol/L：称取 3.2g 高锰酸钾溶解于 1.2 升蒸馏水中，加热煮沸 0.5-1 小时至体积减至 1.0 升，冷却静置过夜（盖上表面皿，以免尘埃入内）。用虹吸（或小心倾出）取上层清液，贮于棕色瓶中。

6、高锰酸钾标准溶液，浓度 C_3 ($1/5\text{KMnO}_4$) 约为 0.01mol/L ：吸取 100mL 高锰酸钾标准贮备液于 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液在暗处可保存几个月，使用当天标定其浓度。

五、样品的保存

采样后要加入 (1+3) 硫酸，使样品 PH 在 1~2 并尽快分析。如保存时间超过 6h，则需置暗处， $0\sim 5^\circ\text{C}$ 下保存，不得超过 2 天。

六、分析步骤

1、取 100.0mL 经充分摇动、混合均匀的水样（或分取适量，用水稀释至 100mL ）置于 250mL 锥形瓶中，加入 5.0mL (1+3) 硫酸，用滴定管加入 10.00mL 高锰酸钾溶液，摇匀。将锥形瓶置于沸水浴内 $30\pm 2\text{min}$ （水浴沸腾，开始计时）。

2、取出后用滴定管加入 10.00mL 草酸钠溶液摇匀至溶液变为无色。趁热用高锰酸钾溶液滴定至刚出现粉红色，并保持 30 秒不退。记录消耗的高锰酸钾溶液体积 V_1 。

3、向上述滴定完毕的溶液中加入 10.00mL 草酸钠溶液，（如果需要，将溶液加热至 80°C ）立即用高锰酸钾溶液继续滴定至刚出现粉红色，并保持 30 秒不退。记录下消耗的高锰酸钾溶液体积 V_2 。

4、空白值测定：若水样用蒸馏水稀释时，则另取 100mL 蒸馏水，按水样操作步骤进行空白试验，记录下耗用的高锰酸钾溶液体积 V_0 。

七、计算

水样不经稀释：

高锰酸盐指数 (O_2 , mg/L) = $((10+V_1)K-10) \times 0.0100 \times 8 \times 1000 / V$ 水样

式中： V_1 ——回滴时高锰酸钾的耗用量 (mL)；

K ——高锰酸钾溶液的校正系数 ($K = 10.00 / V_2$)。

水样经稀释：高锰酸盐指数 (O_2 , mg/L)

= $\{ ((10+V_1) K-10) - ((10+V_0) K-10) R \} \times 0.0100 \times 8 \times 1000 / V$ 水样

式中： V_1 ——测定水样回滴时高锰酸钾溶液的耗用量 (mL)；

V_0 ——空白试验回滴时高锰酸钾溶液的耗用量 (mL)；

R ——稀释的水样中所含蒸馏水的比值；

8 ——氧 ($1/2 \text{O}$) 的摩尔质量。

注：(1)沸水浴的水面要高于锥形瓶内的液面。

(2)样品量以加热氧化后残留的高锰酸钾为其加入量的 $1/2$ -- $1/3$ 时，如溶液红色退去，说明高锰酸钾量不够，须重新取样，经稀释后测定。

(3)滴定时温度如低于 60 ，反应速度缓慢，因此应加热至 80 左右。

思考题：为什么要做空白实验？

实验五 化学需氧量的测定

A 重铬酸钾法

一、实验原理

在水样中准确加入已知量的重铬酸钾标准溶液，并在强酸介质下以银盐作催化剂，经沸腾回流，将水样中还原物质（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，根据所消耗的重铬酸钾标准溶液计算水样的化学需氧量。

二、实验仪器

- 1、250 mL 全玻璃回流装置；
- 2、加热装置（电炉）；
- 3、25 mL 或 50 mL 酸式滴定管、锥形瓶、移液管、容量瓶等；

三、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 溶入水中，移入 1000mL 容量瓶内，稀释至标线，摇匀。

(2) 试亚铁灵指示液：称取 1.485g 邻菲罗啉、 0.695g 硫酸亚铁溶于水中，稀释至 100mL ，贮于棕色瓶中内。

(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，加水稀释至标线，摇匀。临用前，用重铬酸钾标准溶液标定。

(4) 浓硫酸

(5) 硫酸-硫酸银溶液：于 500mL 浓硫酸中加入 5g 硫酸银，放置 $1\sim 2\text{d}$ ，不时摇动使其溶解。

(6) 硫酸汞：结晶或粉末。

四、测定步骤

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

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 V_1 。

4、测定水样的同时，取 20mL 重蒸馏水，按同样操作步骤作空白试验。记录滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液的用量 V_0 。

5、在回流时，标定硫酸亚铁铵标准溶液。取 10mL 重铬酸钾标准溶液于 500 mL 锥形瓶中，稀释至 110mL 左右，加 30mL 浓硫酸，混匀，冷却后，加 3 滴试亚铁灵指示液，用硫酸亚铁铵标准溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点，记录硫酸亚铁铵标准溶液的用量 V_2 。

$$C = 0.2500 \times 10.00 / V$$

式中：c —— 硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L；

V_2 —— 硫酸亚铁铵标准溶液的用量，mL。

四、计算：

$$COD_{Cr}(O_2, mg/L) = \frac{(V_0 - V_1) \cdot c \times 8 \times 1000}{V}$$

式中：c —— 硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 (mol/L)；

V_0 —— 滴定空白时硫酸亚铁铵标准溶液用量 (mL)；

V_1 —— 滴定水样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量 (mL)；

V —— 水样的体积 (mL)；

8 —— 氧 (1/2 O) 摩尔质量 (g/mol)。

B 快速测定仪法

一、实验目的：

掌握 COD 快速测定仪测定水样中有机物的原理及操作。

二、仪器设备：

a. 智能 COD 快速测定仪；

b. 721 分光光度计。

三、实验步骤

具体操作见仪器说明书。

思考题：

- 1、为什么加硫酸—硫酸银试剂要缓慢加入，且混合均匀后才能开始回流？
- 2、为什么空白实验消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积比水样实验消耗的硫酸亚铁铵标准溶液的体积多(即 $V_2 > V_1$)？
- 3、用重铬酸钾法测定水样 COD 时，氯化物何以能干扰测定？如何消除？为什么？

实验六 生化需氧量的测定

生化需氧量(BOD)是指在规定的条件下,微生物分解水中某些可氧化物质(主要是有机物)的生物化学过程中消耗溶解氧的量,用以间接表示水中可被微生物降解的有机类物质的含量,是反映有机物污染的重要类别指标之一。测定 BOD 的方法有稀释接种法、微生物传感器法、活性污泥曝气降解法、库仑滴定法、测压法等。本实验采用稀释接种法测定污水的 BOD。该方法也称五天培养法(BOD₅),即取一定量水样或稀释水样,在 20℃±1℃培养五天,分别测定水样培养前、后的溶解氧,二者之差为 BOD₅值,以氧的 mg/L 表示,其相关内容参阅教材第二章第八节。

一、实验目的和要求

1. 掌握用稀释接种法测定 BOD₅的基本原理和操作技能。
2. 复习生化需氧量测定的相关内容,提出为保证测定准确度,应当控制好哪些条件。

二、仪器

1. 恒温培养箱。
2. 5~20L 细口玻璃瓶。
3. 1000~2000mL 量筒。
4. 玻璃搅拌棒:棒长应比所用量筒高度长 200mm,棒的底端固定一个直径比量筒直径略小,并有几个小孔的硬橡胶板。
5. 溶解氧瓶:200~300mL,带有磨口玻璃塞,并具有供水封用的钟形口。
6. 虹吸管:供分取水样和添加稀释水用。

三、试剂

1. 磷酸盐缓冲溶液:将 8.58 磷酸二氢钾(KH₂PO₄), 2.75g 磷酸氢二钾(K₂HPO₄), 33.4g

磷酸氢二钠($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)和 1.7g 氯化铵(NH_4Cl)溶于水中, 稀释至 1000mL。此溶液的 pH 应为 7.2。

2. 硫酸镁溶液: 将 22.5g 硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)溶于水中, 稀释至 1000mL。

3. 氯化钙溶液: 将 27.5g 无水氯化钙溶于水, 稀释至 1000mL。

4. 氯化铁溶液: 将 0.25g 氯化铁($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)溶于水, 稀释至 1000mL。

5. 盐酸溶液(0.5mol/L): 将 40mL($\rho = 1.18\text{g/mL}$)盐酸溶于水, 稀释至 100mL。

6. 氢氧化钠溶液(0.5mol/L): 将 20g 氢氧化钠溶于水, 稀释至 1000mL。

7. 亚硫酸钠溶液($1/2\text{Na}_2\text{SO}_3 = 0.025\text{mol/L}$); 将 1.575g 亚硫酸钠溶于水, 稀释至 1000mL。此溶液不稳定, 需每天配制。

8. 葡萄糖-谷氨酸标准溶液: 将葡萄糖($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$)和谷氨酸($\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{COOH}$)在 103°C 干燥 1h 后, 各称取 150mg 溶于水中, 移入 1000mL 容量瓶内并稀释至标线, 混合均匀。此标准溶液临用前配制。

9. 稀释水: 在 5~20L 玻璃瓶内装入一定量的水, 控制水温在 20°C 左右。然后用无油空气压缩机或薄膜泵, 将此水曝气 2~8h, 使水中的溶解氧接近于饱和, 也可以鼓入适量纯氧。瓶口盖以两层经洗涤晾干的纱布, 置于 20°C 培养箱中放置数小时, 使水中溶解氧含量达 8mg/L 左右。临用前于每升水中加入氯化钙溶液、氯化铁溶液、硫酸镁溶液、磷酸盐缓冲溶液各 1mL, 并混合均匀。稀释水的 pH 值应为 7.2, 其 BOD₅ 应小于 0.2mg/L。

10. 接种液: 可选用以下任一方法获得适用的接种液。

(1) 城市污水, 一般采用生活污水, 在室温下放置一昼夜, 取上层清液供用。

(2) 表层土壤浸出液, 取 100g 花园土壤或植物生长土壤, 加入 1L 水, 混合并静置 10min, 取上清溶液供用。

(3) 用含城市污水的河水或湖水。

(4) 污水处理厂的出水。

(5) 当分析含有难于降解物质的废水时，在排污口下游 3~8km 处取水样做为废水的驯化接种液。如无此种水源，可取中和或经适当稀释后的废水进行连续曝气，每天加入少量该种废水，同时加入适量表层土壤或生活污水，使能适应该种废水的微生物大量繁殖。当水中出现大量絮状物，或检查其化学需氧量的降低值出现突变时，表明适用的微生物已进行繁殖，可用做接种液。一般驯化过程需要 3~8 天。

11. 接种稀释水；取适量接种液，加于稀释水中，混匀。每升稀释水中接种液加入量为：生活污水 1~10mL；表层土壤浸出液为 20~30mL；河水、湖水为 10~100mL。接种稀释水的 pH 值应为 7.2，BOD₅ 值以在 0.3~1.0mg/L 之间为宜。接种稀释水配制后应立即使用。

四、测定步骤

1. 水样的预处理

(1) 水样的 pH 值若超出 6.5~7.5 范围时，可用盐酸或氢氧化钠稀溶液调节至近于 7，但用量不要超过水样体积的 0.5%。若水样的酸度或碱度很高，可改用高浓度的碱或酸液进行中和。

(2) 水样中含有铜、铅、锌、镉、铬、砷、氰等有毒物质时，可使用经驯化的微生物接种液的稀释水进行稀释，或提高稀释倍数，降低毒物的浓度。

(3) 含有少量游离氯的水样，一般放置 1~2h，游离氯即可消失。对于游离氯在短时间不能消散的水样，可加入亚硫酸钠溶液，以除去之。其加入量的计算方法是：取中和好的水样 100mL，加入 1+1 乙酸 10 mL，10% (m/V) 碘化钾溶液 1 mL，混匀。以淀粉溶液为指示剂，用亚硫酸钠标准溶液滴定游离碘。根据亚硫酸钠标准溶液消耗的体积及其浓度，计算水样中所需加亚硫酸钠溶液的量。

(4) 从水温较低的水域或富营养化的湖泊采集的水样，可遇到含有过饱和溶解氧，此时应将水样迅速升温至 20℃ 左右，充分振摇，以赶出过饱和的溶解氧。从水温较高的水域废水排放口取得的水样，则应迅速使其冷却至 20℃ 左右，并充分振摇，使与空气中氧分压接近平衡。

2. 水样的测定

(1) 不经稀释水样的测定：溶解氧含量较高、有机物含量较少的地面水，可不经稀释，而直接以虹吸法将约 20℃ 的混匀水样转移至两个溶解氧瓶内，转移过程中应注意不使其产生气泡。以同样的操作使两个溶解氧瓶充满水样后溢出少许，加塞水封。瓶不应有气泡。立即测定其中一瓶溶解氧。将另一瓶放入培养箱中，在 $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 培养 5d 后。测其溶解氧。

(2) 需经稀释水样的测定：根据实践经验，稀释倍数用下述方法计算：地表水由测得的高锰酸盐指数乘以适当的系数求得(见下表)。

高锰酸盐指数 (mg/L)	系 数
<5	—
5~10	0.2、0.3
10~20	0.4、0.6
>20	0.5、0.7、1.0

工业废水可由重铬酸钾法测得的 COD 值确定，通常需作三个稀释比，即使用稀释水时，由 COD 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.225，即获得三个稀释倍数；使用接种稀释水时，则分别乘以 0.075、0.15 和 0.25，获得三个稀释倍数。

COD_{Cr} 值可在测定水样 COD 过程中，加热回流至 60min 时，用由校核试验的邻苯二甲酸氢钾溶液按 COD 测定相同步骤制备的标准色列进行估测。

稀释倍数确定后按下法之一测定水样。

① 一般稀释法：按照选定的稀释比例，用虹吸法沿筒壁先引入部分稀释水(或接种稀释水)于 1000mL 量筒中，加入需要量的均匀水样，再引入稀释水(或接种稀释水)至 800mL，用带胶板的玻璃棒小心上下搅匀。搅拌时勿使搅棒的胶板露出水面，防止产生气泡。

按不经稀释水样的测定步骤，进行装瓶，测定当天溶解氧和培养 5d 后的溶解氧含量。

另取两个溶解氧瓶，用虹吸法装满稀释水(或接种稀释水)作为空白，分别测定 5d 前、后的溶解氧含量。

② 直接稀释法：直接稀释法是在溶解氧瓶内直接稀释。在已知两个容积相同(其差小于 1mL)的溶解氧瓶内，用虹吸法加入部分稀释水(或接种稀释水)，再加入根据瓶容积和稀释比例计算出的水样量，然后引入稀释水(或接种稀释水)至刚好充满，加塞，勿留气泡于瓶内。其余操作与上述稀释法相同。

在 BOD₅测定中，一般采用叠氮化钠修正法测定溶解氧。如遇干扰物质，应根据具体情况采用其他测定法。

3. BOD₅计算

不经稀释直接培养的水样：

$$\text{BOD}_5(\text{mg/L}) = c_1 - c_2$$

式中：c₁—水样在培养前的溶解氧浓度(mg/L)；

c₂—水样经 5d 培养后，剩余溶解氧浓度(mg/L)。

经稀释后培养的水样：

$$\text{BOD}_5(\text{mg/L}) = \frac{(c_1 - c_2) - (B_1 - B_2)f_1}{f_2}$$

式中：B₁—稀释水(或接种稀释水)在培养前的溶解氧浓度(mg/L)；

B₂—稀释水(或接种稀释水)在培养后的溶解氧浓度(mg/L)；

f₁—稀释水(或接种稀释水)在培养液中所占比例；

f₂—水样在培养液中所占比例。

五、注意事项

1. 水中有机物的生物氧化过程分为碳化阶段和硝化阶段，测定一般水样的 BOD₅时，硝化阶段不明显或根本不发生，但对于生物处理池的出水，因其中含有大量硝化细菌，因此，在测定 BOD₅时也包括部分含氮化合物的需氧量。对于这种水样，如只需测定有机物的需氧量，应加入硝化抑制剂，如丙稀基硫脲(ATU, C₄H₈N₂S)等。

2. 在两个或三个稀释比的样品中，凡消耗溶解氧大于 2mg/L 和剩余溶解氧大于 1mg/L 都有效，计算结果时，应取平均值。

3. 为检查稀释水和接种液的质量，以及化验人员的操作技术，可将 20mL 葡萄糖-谷氨酸标准溶液用接种稀释水稀释至 1000mL，测其 BOD₅，其结果应在 180~230mg/L 之间。否则，应检查接种液、稀释水或操作技术是否存在问题。

六、结果处理

1. 以表格形式列出稀释水样和稀释水(或接种稀释水样)在培养前后实测溶解氧数据，计算水样 BOD₅ 值。

2. 根据实际控制实验条件和操作情况，分析影响测定准确度的因素。

思考题：

1、本实验的误差来源有哪些，如何使实验结果较准确？

2、测定 BOD₅ 时，哪些类型的水样需要接种，哪些水样需要加含驯化菌种的稀释水？

实验七 溶解氧 (DO) 的测定

——叠氮化钠修正碘量法

一、实验目的

- 1、掌握碘量法测定水中溶解氧的原理和方法；
- 2、掌握水样存在不同干扰物时的处理方法或选用合适的测定方法。

二、实验原理

测定水中溶解氧常用碘量法及其修正法和膜电极法。清洁水可直接采用碘量法测定。其原理是：水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，水中溶解氧将低价锰氧化成高价锰，生成四价锰的氢氧化物棕色沉淀。加酸后，氢氧化物沉淀溶解形成可溶性四价锰 $Mn(SO_4)_2$ ， $Mn(SO_4)_2$ 与碘离子反应释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出的碘，可计算溶解氧的含量。

三、实验仪器

- 1、250mL 溶解氧瓶或具塞试剂瓶 2 个。
- 2、50mL 滴定管 2 支。
- 3、1mL 移液管 3 支，25mL、100mL 移液管各 1 支。
- 4、10mL、100mL 量筒各 1 个。
- 5、250mL 碘量瓶 2 个。

四、实验试剂

4.1 硫酸锰溶液

将 $MnSO_4 \cdot 4H_2O$ 480g 或 $MnSO_4 \cdot 2H_2O$ 400g 溶于蒸馏水中，用水稀释成 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。

4.2 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液

称取 500g 氢氧化钠，溶解于 300~400mL 水中；称取 150g 碘化钾，溶于 200mL 水中；称取 10g 叠氮化钠溶于 40mL 水中。待氢氧化钠冷却后，将上述三种溶液混合，加水稀释至 1000mL，储于棕色瓶中，用橡胶塞塞紧，避光保存。

4.3 浓硫酸

比重 1.84，强酸腐蚀性很大，使用注意勿溅在皮肤或衣服上。

4.4 1% (m/V) 淀粉指示液

称取 1g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，再用刚煮沸的蒸馏水稀释至 100mL。冷却后，加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌防腐。此溶液遇碘应变为蓝色，如变成紫色表示已有部分变质，要重新配制。

4.5 (1+5)硫酸溶液

4.6 0.02500mg/L(1/6K₂Cr₂O₇)重铬酸钾标准溶液

称取于 105~110℃烘干 2h，并冷却的重铬酸钾(优级纯)1.2258g，溶于水，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

4.7 硫代硫酸钠溶液 C(Na₂S₂O₃)=0.025mol/L

称取 6.2g 硫代硫酸钠(Na₂S₂O₃·5H₂O)溶于煮沸放冷的蒸馏水中，加入 0.2g 碳酸钠，用水稀释至 1000mL，贮于棕色瓶中。使用前 0.02500mol/L 重铬酸钾标准溶液标定。

标定方法如下：

于 250ml 碘量瓶中，加入 100mL 蒸馏水和 1g 碘化钾，加入 10.00mL 0.0250 mol/L 重铬酸钾标准溶液，5mL 2 mol/L(1/2 H₂SO₄)，硫酸溶液，密塞，摇匀，于暗处静置 5 min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪尽为止，记录用量。

$$C = 10.00 \times 0.0250 / V$$

式中：C——硫代硫酸钠溶液浓度(mol/L)

V——硫代硫酸钠溶液消耗量(mL)

4.8 40%(m/V)氟化钾溶液：称取 40g 氟化钾(KF·2H₂O)溶于水中，用水稀释至 100mL，储于聚乙烯瓶中备用。

五、实验步骤

5.1 采样

将取样管插入取样瓶(溶解氧瓶)底让水样慢慢溢出，装满后再溢出半瓶左右后，取出取样管，赶走瓶壁上可能存在的气泡，盖上瓶盖(盖下不能留有气泡)。

5.2 溶解氧的固定

用吸液管插入溶解氧瓶的液面下加入 1mL 硫酸锰溶液，2mL 碱性碘化钾-叠氮化钠溶液，盖好瓶塞，颠倒混合数次，静置。待棕色沉淀物降至半瓶时，再颠倒混合一次，待沉淀物降到瓶底。一般在取样现场固定。如水样含 Fe³⁺在 100mg/L 以上时干扰测定，需在水样采集后，先用吸液管插入液面下加入 1mL40%氟化钾溶液。

5.3 碘析出

轻轻打开瓶塞，立即用移液管插入液面下加入 2.0mL 硫酸。盖好瓶塞，颠倒混合摇匀，至沉淀物全部溶解，放于暗处静置 5min。

5.4 滴定

吸取 100.00mL 上述溶液于 250mL 锥形瓶中，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去，记录硫代硫酸钠溶液用量。

六、计算

$$C_{O_2} = \frac{CV \times 8 \times 1000}{100}$$

水样不经稀释时，

式中： C_{O_2} —水中溶解氧的浓度，mg/L；

C—硫代硫酸钠标准溶液浓度，mol/L；

V—硫代硫酸钠标准溶液用量，mL。

水样经稀释时，溶解氧 (O_2 , mg/L) = $C \times V_2 \times 8 \times 1000 / 100 \times f$

$$F = V_0 / (V_0 - V_1)$$

式中：C—硫代硫酸钠溶液浓度 (mol/L)

V_2 —滴定时消耗硫代硫酸钠体积 (mL)

8—氧 ($1/2, O$) 摩尔质量 (g/mol)

V_0 —250 (mL)

V_1 —加入 $MnSO_4$ 、碱性碘化钾的体积之和 (mL)

七、注意事项

7.1 一般规定要在取水样后立即进行溶解氧的测定，如果不能在取水样处完成，应该在水样采取后立即加入硫酸锰及碱性碘化钾溶液，使溶解氧“固定”在水中，其余的测定步骤可送往实验室进行。取样与进行测定时间间隔不要过长，以不超过 4 小时为宜。

7.2 瓶中充满水样时，必须不留空气泡，不然空气泡中的氧也会氧化 $Mn(OH)_2$ ，使分析结果偏高。

7.3 水中如果有亚硝酸盐存在，亚硝酸氮含量大于 0.1mg/L 时，由于亚硝酸盐与碘化钾作用能析出游离碘，在反应中析出的 NO 在滴定时受空气氧化而生成亚硝酸，亚硝酸又会从碘化钾中将碘析出，这样就使分析结果偏高。为了获得正确的结果，可在用

浓硫酸溶解沉淀之前，在水样瓶中加入数滴 5%叠氮化钠溶液。

7.4 当 Fe^{3+} 的含量大于 1mg/L 时，溶液酸化后 Fe^{3+} 将与 KI 作用而析出碘，这样就使分析结果偏高。为了使测定溶解氧获得正确的结果，可以在沉淀未溶解以前，加入 2mL 40% 的氟化钾溶液，然后用 4mL 85% 的磷酸 H_3PO_4 代替硫酸，此时沉淀溶解，同时所有的 Fe^{3+} 与 F^- 或 PO_4^{3-} 络合成 $[\text{FeF}_6]^{3-}$ 或 $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$ ，这样就抑制了 Fe^{3+} 与 KI 的作用。

7.5 如果水样中含有还原物质 Fe^{2+} 、 S^{2-} 、 SO_3^{2-} 、 NO_2^- 和有机物等，则可采用在酸性条件下加高锰酸钾来去除，过量的高锰酸钾，用草酸还原去除。

去除的具体步骤如下：

取水样 250mL ，在水样瓶中，用移液管沿瓶口壁加 0.7mL 浓硫酸，再加 1mL (0.6%) 高锰酸钾溶液 (移液管插入溶液)，盖好瓶盖摇匀，溶液为淡红色，如溶液中红色很快褪去，则再加 1mL 高锰酸钾溶液摇匀，红色保持 5min 不褪为止。 5min 后，用移液管加 2% 草酸液 1mL (移液管仍须插入液面之下)，盖好盖子摇匀，红色褪尽。若红色未褪尽，则需再加草酸，草酸的用量要恰好为使高锰酸钾完全作用，否则要造成测定结果偏低的可能。过程中试剂的全部加入量要准确记录以便结果计算时校正，同时注意防止水中溶解氧的损失或大气氧溶入。

去除还原物质后的水样，其溶解氧的测定按碘量法步骤进行。

7.6 硫代硫酸钠标定中的注意事项

用重铬酸钾作氧化剂，必须在高酸度条件下。而碘和硫代硫酸钠定量的反应要求在微酸性或中性溶液中进行。因为酸度高，会加快硫代硫酸钠的分解，因此，必须把高酸度的溶液稀释，与此同时，溶液稀释后亦可减少碘分子在滴定过程中的损失。

实验八 硝酸盐氮的测定

(一) 实验目的

掌握紫外分光光度法测定水样中硝酸盐氮的原理和操作。

(二) 实验原理

硝酸根离子在紫外区有强烈吸收，在220nm 波长处的吸光度可定量测定硝酸盐氮。本法适用于测定自来水、井水、地下水和洁净地面水中的硝酸盐氮，其测量范围为0.04~0.08mg/L。

(三) 实验仪器

(1) 紫外分光光度计

(2) 50mL容量瓶。

(四) 实验试剂

实验水均为无氨水。

(1) 无氨水。

(2) 1mol/L的盐酸。

(3) 氢氧化铝悬浮液：溶解125g硫酸铝钾 $[AlK(SO_4)_2 \cdot 12H_2O]$, CP级]于1L水中，加热到60℃。在不断搅拌下慢慢加入550mL氨水，放置约1h后，用水反复洗涤沉淀至洗出液中不含氨氮、硝酸盐和亚硝酸盐。待澄清后，倾出上层清液，只留悬浮液，最后加入100mL水。使用前振荡均匀。

(4) 硝酸盐氮标准溶液：称取0.7218g 硝酸钾（经105~110℃烘4h）溶于水中，稀释至1L，其浓度为100mg/L。

(五) 实验步骤

1. 水样制备：浑浊水样应过滤，如水样有颜色，应在每100mL水样中加入4mL，在锥形瓶中搅拌5min后过滤。取25mL经过滤或脱色处理的水样于50mL容量瓶中，加入1mL 1mol/L盐酸溶液，用无氨水稀释至刻度。

2. 制备标准系列：将浓度为100mg/L的硝酸钾标准溶液稀释10倍后，分别取1.00mL、2.00mL、4.00mL、6.00mL、8.00mL、10.00mL于50mL容量瓶内，各加入1mL 1mol/L盐酸溶液，用无氨水稀释至刻度。

3. 比色测定：在 $\lambda = 220\text{nm}$ 处，用1cm石英比色皿分别测定标准系列和水样的吸收度。由标准系列可得到标准曲线，水样的吸收度可从标准曲线上查得其对应的浓度，此值

乘以稀释倍数即得水样中硝态氮值。

若水样中存在的有机物对测定有干扰，可同时在 $\lambda = 275\text{nm}$ 处测定吸光度，并得到校正吸光度：

$$A_{\text{校}} = A_{220\text{nm}} - 2A_{275\text{nm}}$$

(六) 计算

从工作曲线上查得氨氮含量 (mg)

氨硝酸盐氮 (N, mg/L) = $m \times 1000 / V$

式中， m ——工作曲线上查得的硝酸盐氮含量 (mg)；

V ——水样体积 (mL)。

(七) 注意事项

1. 可溶性有机物、 NO_2^- 、 Cr^{6+} 和表面活性剂均干扰 NO_3^- 的测定。可溶性有机物用校正法消除； NO_2^- 干扰可用氨基磺酸法消除； Cr^{6+} 和表面活性剂可制备各自的校正曲线进行校正。

实验九 大气中TSP的测定

(重量法)

一、实验目的

- 1、了解大气污染物的布点采样方法和原理；
- 2、掌握大气采样器的构造及工作原理
- 3、掌握重量法测定大气中总悬浮颗粒物（TSP）的基本技术及采样方法。

二、实验原理

通过具有一定切割特性的采样器，以恒速抽取定量体积的空气，空气中粒径小于 100 微米的悬浮颗粒物，被截留在已恒重的滤膜上。根据采样前、后滤膜重量之差及采样体积，计算总悬浮颗粒物的浓度。

三、仪器设备

- a. 综合采样器或大气采样器；
- b. 超细玻璃纤维滤膜和滤膜保存盒；
- c. 千分之一以上电子天平；
- d. 恒温恒湿箱；
- e. x 光看片机。

四、实验步骤

1、采样

(1) 每张滤膜使用前均需用 X 光看片机检查，不得使用有针孔或有任何缺陷的滤膜。

(2) 采样滤膜在称量前需在恒温恒湿箱平衡 24 小时，平衡温度取 20—25 ，然后在规定条件下迅速称量，精确到 0.1 mg，记下滤膜重量 W_0 。称好后的滤膜平展放在滤膜保存盒内。

(3) 打开采样头顶盖，取下滤膜夹，将称量过的滤膜绒面向上，放在支持网上，放上滤膜夹，再安好采样头顶盖，开始采样，并记下采样时间，采样时的温度、大气压力和流量。

(4) 样品采好后，取下采样头，检查滤膜，若发现滤膜有损坏，需重新采样。

(5) 将完好的尘膜在恒温恒湿箱中，与干净滤膜平衡条件相同的温度和湿度平衡 24 小时，然后在规定条件下迅速称量，精确到 0.1 mg，记下尘膜重量 W_1 。

2、计算总悬浮颗粒物含量

$$\text{总悬浮颗粒物 (TSP, mg/m}^3\text{)} = (W_1 - W_0) / Q_N \cdot t$$

式中：W₁——尘膜重量(mg)

W₀——滤膜重量 (mg)

t——采样时间 (min)

Q_N——标准状态下的采样流量 (m³/min)

五、注意事项

采样器在使用前必须校准流量。

要经常检查采样头是否漏气。

思考题：

- 1、采样点如何选择？
- 2、滤膜在恒重称量时要注意哪些问题？

实验十 大气中二氧化硫的测定

(甲醛吸收—副玫瑰苯胺分光光度法)

一、实验目的

- 1、了解大气污染物的布点采样方法和原理；
- 2、掌握大气采样器的构造及工作原理；
- 3、掌握盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定大气中 SO_2 浓度的分析原理及操作技术。

二、实验原理

二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后，生成稳定的羟甲基磺酸加成化合物。在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解，释放出二氧化硫与副玫瑰苯胺、甲醛作用，生成紫红色化合物，用分光光度计在 577nm 处进行测定。

三、仪器设备

- a. 综合采样器或大气采样器；
- b. 多孔玻板吸收瓶或多孔玻板吸收管；
- c. 恒温水浴箱；
- d. 具塞比色管；
- e. 可见分光光度计。

四、试剂

- a. 甲醛缓冲吸收储备液
- b. 二氧化硫标准溶液
- c. 氨基磺酸钠溶液 (0.6 g/100mL)
- d. 副玫瑰苯胺 (PRA)
- e. 1.5mol/L 的 NaOH 溶液

五、实验步骤

1、采样

短时间采样，用内装 10ml 吸收液的 U 型多孔玻板吸收管以 0.5L/min 的流量采样。采样时吸收液温度的最佳范围在 23—29℃。

24 小时采样：用内装 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶以 0.2—0.3L/min 的流量连续采样。采样时吸收液温度的最佳范围在 23—29℃。

采样、运输和储存过程中，应避免阳光直接照射样品溶液。

2、标准曲线的绘制

取 14 支 10ml 具塞比色管，分成 A、B 两组，每组各 7 支，分别对应编号。A 组按下表配置校准溶液系列。

管号	0	1	2	3	4	5	6
标准使用溶液吸收液 (mL)	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
吸收液 (mL)	10.00	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0.00
二氧化硫含量 (μg)	0.00	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

B 组各管加入 1.00mL 的 PRA。

A 组各管分别加入 0.5mL 的氨磺酸钠溶液和 0.5mL 氢氧化钠溶液，混匀。再逐管倒入对应的 B 组各管中，立即混匀放入恒温水浴中显色。显色温度与室温之差应不超过 3℃。可根据不同季节的室温选择显色温度和时间（见下表）。

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	35	25	20	15	10
试剂空白 A_0	0.03	0.035	0.04	0.05	0.06

在波长为 577nm 处，用 1cm 的比色皿，以水为参比，测定吸光度。用最小二乘法计算校准曲线。

3、样品的测定

- (1) 样品溶液中若有浑浊物，应离心分离除去；
- (2) 采样后样品放置 20min，以使臭氧分解；
- (3) 短时间采样，将吸收管中的样品溶液全部移入 10mL 比色管中，用吸收液稀释至 10mL 标线，加 0.50mL 氨磺酸钠溶液，混匀，放置 10min 以去除氮氧化物的干扰，以下步骤同标准曲线。

- (4) 连续 24 小时采样，将吸收瓶中的样品溶液全部移入 50mL 比色管（或容量瓶）中，用吸收液稀释至标线，加 0.50mL 氨磺酸钠溶液，混匀，放置 10min 以去除氮氧化物的干扰，以下步骤同标准曲线。

4、数据处理

$$C(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = (A - A_0) \times B_s \times V_t / V_n \times V_a$$

式中： A ——样品溶液的吸光度；
 A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；
 B_s ——校正因子；
 V_t ——样品溶液的总容积；
 V_a ——测定时所取样品溶液的体积；
 V_n ——标准状态下的采样体积。

六、注意事项

- 1、采样时应检查采样系统的气密性、流量、温度等；
- 2、要根据采样季节选择适当的显色温度和显色时间；
- 3、在恒温水浴中显色时，要使水浴水面高度超过比色管中液面的高度。

思考题：

- 1、实验过程中存在哪些干扰，应如何消除？
- 2、多孔玻板的作用是什么？

实验十一 大气中氮氧化物的测定

(盐酸萘乙二胺分光光度法)

一、实验目的

- 1、了解大气污染物的布点采样方法和原理；
- 2、掌握大气采样器的构造及工作原理；
- 3、掌握盐酸萘乙二胺分光光度法测定大气中 NO_x 浓度的分析原理及可见分光光度计的操作技术。

二、实验原理

大气中的氮氧化物主要有一氧化氮、二氧化氮、五氧化二氮、氧化二氮等。测定大气中的氮氧化物主要是其中一氧化氮、二氧化氮，如果测定二氧化氮的浓度，可直接用溶液吸收法采集大气样品，若测定一氧化氮和二氧化氮的总量，则应先用三氧化铬将一氧化氮氧化成二氧化氮后，进入溶液吸收瓶。

二氧化氮被吸收液吸收后，生成亚硝酸和硝酸，其中，亚硝酸与对氨基苯磺酸发生重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，据其颜色深浅，用分光光度法定量。因为 NO_2 (气) 转变 NO_2^- (液) 的转换系数为 0.76，故在计算结果时应除以 0.76。

三、仪器设备

- a. 综合采样器或大气采样器；
- b. 多孔玻板吸收管；
- c. 双球玻璃氧化管（内装三氧化铬-砂子）；
- d. 具塞比色管；
- f. 可见分光光度计。

四、试剂

所有试剂均用不含亚硝酸根的重蒸馏水配置。其检验方法是：所配制的吸收液对 540nm 光的吸光度不超过 0.005（10nm 比色皿）。

a. 吸收液：称取 5.0g 对氨基苯磺酸，置于 1000mL 容量瓶中，加入 50mL 冰醋酸和 900mL 水的混合溶液，盖塞振摇，使其完全溶解。加入 0.050g 盐酸萘乙二胺，溶解后，用水稀释至标线，此为吸收原液，储于棕色瓶中，在冰箱内可保存两个月。保存时应密封瓶口，防止空气与吸收液接触。

采样时，按 4 份吸收原液与 1 份水的比例混合配成采样用吸收液。

b. 三氧化铬-砂子氧化管：筛取 20-40 目海砂（或河砂），用（1+2）的盐酸浸泡 1 夜，用水洗至中性，烘干。将三氧化铬与砂子按质量比（1+20）混合，加少量水调匀，放在红外灯下或烘箱内于 105℃烘干，烘干过程中应搅拌几次。制备好的三氧化铬-砂子应是松散的，若粘在一起，说明三氧化铬比例太大，可适当增加一些砂子，重新制备。称取约 8g 三氧化铬-砂子装入双球玻璃管内，两端用少量脱脂棉塞好，用乳胶管或塑料管制的小帽将氧化管两端密封，备用。采样时将氧化管与吸收管用一小段乳胶管相连。

c. 亚硝酸钠标准储备液：称取 0.1500g 粒状亚硝酸钠（ NaNO_2 ，预先在干燥器内放置 24h 以上），溶解于水，移入 1000mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $100.0 \mu\text{gNO}_2^-$ ，储于棕色瓶内，冰箱中保存，可稳定三个月。

d. 亚硝酸钠标准溶液：吸取储备液 5.00mL 于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $5.0 \mu\text{gNO}_2^-$ 。

五、测定步骤

1、标准曲线的绘制

取 7 支 10mL 干的具塞比色管，按下表所列数据配制标准色列。

亚硝酸钠标准色列

管号	0	1	2	3	4	5	6
亚硝酸钠标准溶液 (mL)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
吸收原液 (mL)	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
水 (mL)	1.00	0.90	0.80	0.70	0.60	0.50	0.40
NO_2^- 含量 (μg)	0	0.5	1	1.5	2.0	2.5	3.0

以上溶液摇匀，避开阳光直射放置 15min，在 540nm 波长处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度为纵坐标，相应的标准溶液中 NO_2^- 含量 (μg) 为横坐标，绘制标准曲线。

2、采样

将一支内装 5.00mL 吸收液的多孔玻板吸收管进气口接三氧化铬-砂子氧化管，并使管口略微向下倾斜，以免当湿空气将三氧化铬弄湿时污染后面的吸收液。将吸气管

的出气口与空气采样器相连接。以 0.3L/min 的流量避光采样至吸收液呈微红色为止，记下采样时间，密封好采样管，带回实验室，当日测定。若吸收液不变色，应延长采样时间，采样量应不少于 6L。在采样的同时，应测定现场的温度和大气压力，并做好记录。

3、样品的测定

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

4、数据处理

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

式中：A——样品溶液的吸光度；

A₀——试剂空白溶液的吸光度；

B_s——标准曲线斜率的倒数，即单位吸光度对应的 NO₂ 的毫克数；

V_n——标准状态下的采样体积，L；

0.76——NO₂（气）转换为 NO₂⁻（液）的系数。

六、注意事项

1、吸收液应避光及不能长时间暴露在空气中，以防光照使吸收液显色或吸收空气中的氯氧化物而使试剂空白值增高。

2、吸收液若受三氧化铬污染，溶液呈黄棕色，该样品应报废。

3、绘制标准曲线，向各管中加亚硝酸钠标准溶液时，都以均匀、缓慢的速度加入，曲线的线形较好。

思考题：

1、氧化管中的石英砂的作用是什么？为什么氧化管变绿色就失效？

2、氧化管为何做成双球形，双球形氧化管有何优点？

实验十二 环境噪声监测

一、目的要求

- 1、掌握环境噪声的监测方法；
- 2、熟悉声级计的使用；
- 3、掌握对非稳态的无规则噪声监测数据的处理方法。

二、仪器设备

声级计

三、测量条件

1、天气条件要求在无雨无雪的时间，声级计应保持传声器膜片清洁，风力在三级以上必须加风罩（以避免风噪声干扰），五级以上大风应停止测量。

2、使用仪器是声级计。

3、手持仪器测量，传声器要求距离地面 1.2m。

四、测定步骤

1、将学校（或某一地区）划分 $25 \times 25\text{m}$ 的网格，测量点选在每个网格的中心，若中心点的位置不宜测量，可移到旁边能够测量的位置。

2、每组三人配置一台声级计，顺序到各网点测量，时间从 8:00—17:00，每一网格至少测量四次，时间间隔尽可能相同。

3、读数方式用慢档，每隔 5 秒读一个瞬时 A 声级，连续读取 200 个数据。读数同时要判断和记录附近主要噪声来源（如交通噪声、施工噪声、工厂或车间噪声、锅炉噪声…）和天气条件。

五、数据处理

环境噪声是随时间而起伏的无规律噪声，因此测量结果一般用统计值或等效声级来表示，本实验用等效声级表示。

1、将各网点每一次的测量数据（200 个）顺序排列找出 L_{10} 、 L_{50} 、 L_{90} ，求出等效声级 L_{eq} ，再将该网点一整天的各次 L_{eq} 值求出算术平均值，作为该网点的环境噪声评价量。

$$L_{eq} = 10 \lg \left[\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N 10^{0.1L_i} \right]$$

式中： L_i ——第 i 次读取的 A 声级；

N ——取样总数。

若符合正态分布，则 $L_{eq} \approx L_{50} + d^2 / 60$

其中： $d = L_{10} - L_{90}$

以 5dB 为一等级，用不同颜色或阴影线绘制学校（或某一地区）噪声污染图。

六、注意事项

- 1、声级计使用的电池电压不足时应更换。
- 2、每次测量前均应仔细校准声级计。

思考题：

- 1、等效声级的意义是什么？
- 2、影响噪声测定的因素有哪些？如何注意？
- 3、在环境噪声监测中，对采样点的布设及数据采集有哪些原则要求？

实验十三 土壤样品中铜、锌、铅、镉的测定

(AAS 法)

一、实验目的

- 1、了解原子吸收分光光度法原理；
- 2、掌握土壤样品的消化及分析方法；
- 3、通过实验，初步了解原子吸收分光光度仪的结构及操作技术。

二、实验原理

我国土壤中铅含量为 0.5~1200mg/kg，镉含量为 0.0001~15.0mg/kg，所以根据实际情况可以分别选择原子吸收分光光度法和双硫脲比色分光光度法。本实验是以火焰原子吸收分光光度法定量测定土壤中铅和镉。

将样品中的待测元素高温原子化后，存在于火焰之中，让特定波长的光从其中通过，因原子数目的多少可以影响光被吸收的程度，所以测定光度可以度量出被分析元素的浓度。

三、仪器设备

- a. 原子吸收分光光度计
- b. 铜、锌、铅、镉空心阴极灯
- c. 无油气体压缩机
- d. 乙炔钢瓶
- e. 锥形瓶、移液管、容量瓶等玻璃仪器

四、实验试剂

- (1) 硝酸(优级纯)
- (2) 盐酸(优级纯)
- (3) 高氯酸(优级纯)
- (4) 铅和镉标准贮备液，称取0.5000g高纯铅粉(99.999%)和0.5000g高纯镉粉(99.999%)，溶于(1+1)盐酸中，移入500mL容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液含铅1.00mg/mL，含镉1.00mg/mL。
- (5) 铅标准使用液：吸取10.00mL铅标准贮备液于100mL容量瓶中，用1%的稀硝酸稀释至标线。再吸取上述稀释液25mL于另100mL容量瓶中，用1%的稀硝酸稀释至标线，即得含25.0 μg/mL的铅标准使用液。

(6) 镉标准使用液：吸取10.00mL镉标准贮备液于100mL容量瓶中，用1%的稀硝酸稀释至标线。再吸取上述稀释液5.0mL于另一100mL容量瓶中，用1%的稀硝酸稀释至标线，即得5.0 μg/mL的镉标准使用液。

五、实验步骤

1. 样品预处理

称取土壤样品1.00g于100mL高型硬质玻璃烧杯中，加少许水润湿，加王水15mL，同时做空白样。于电热板上加热保持微沸(140~160℃)，至有机物剧烈反应后，加高氯酸5mL，继续加热直至冒白烟，强火加热至土样呈灰白色，小心赶走高氯酸(若出现棕色烧结干块，则再加少许王水，加热至呈灰白色)。取下样品，用15mL 1%的硝酸加热溶解，以中速定量滤纸过滤于25mL容量瓶中，用少量水或1%的稀硝酸洗涤残渣，将溶液定容至刻度，摇匀待用。

2. 仪器调整和使用

(1) 安装铅或镉空心阴极灯。

(2) 测定条件见下表

Pb、Cd的测定条件

条件	Pb	Cd
灯电流(mA)	8	8
测定波长(Å)	2833	2288
空气流量(L/min)	5.0	5.0
乙炔流量(L/min)	1.0	1.0
进样量(mL/min)	2~3	2~3
标准曲线浓度范围(μg/mL)	0.10~1.00	0.01~0.10

3. 标准曲线的绘制

取6个洁净的25mL容量瓶，向各瓶中分别加入0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00mL铅或镉的标准使用液，用1%的稀硝酸稀释至标线，摇匀。此系列分别含铅0.00、1.00、2.00、3.00、4.00、5.00 μg/mL，含镉0.00、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 μg/mL。测量此系列标准液相应的吸光度。以吸光度为纵坐标，浓度为横坐标，绘制标准曲线。

4. 测定

按标准曲线绘制的操作方法测定样液的吸光度，并在标准曲线上查得样液中铅或镉的浓度，最后计算土壤中铅或镉的含量。

六、计算

$$\text{Pb (mg/kg)} = CV / W$$

$$\text{Cd (mg/kg)} = CV / W$$

式中，C——从标准曲线上查得的浓度 ($\mu\text{g/mL}$)；

V——样液体积 (mL)；

W——样品重量 (g)。

七、注意事项

(1) 在消解含有机物过多的污泥、底泥或土壤时，应先反复加王水多次，使大部分有机物消解完毕，再加高氯酸，以免有机物过多引起强烈反应，致使样液飞溅甚至爆炸。消解过程必须在通风量好的通风橱中进行。

(2) 土壤用高氯酸消解近干时，残渣若为深灰色，说明有机物还未消解完全，应再加少量 (1~3mL) 高氯酸或数滴双氧水，重新消解至白色或灰白色，呈糊状为止。

(3) 用高氯酸消解有机物，应尽可能将过量高氯酸白烟驱尽。

(4) 若样液中铅或镉的浓度超出标准曲线中的浓度范围，则可适当稀释样液 (仍定容至 25 L)。计算时乘以适当的系数。

(5) 若样液中铅或镉的浓度太低，则以甲基异丁酮萃取后重新绘制标准曲线和测定样液，或将标准系列稀释后以石墨炉原子吸收分光光度法测定，或二者并用之。

思考题：

- 1、为什么开气和关气时，空气和乙炔的顺序不能颠倒？
- 2、原子吸收分光光度仪有几个组成部分？
- 3、火焰原子吸收法的主要干扰有哪些？

实验十四 pH 的测定

(玻璃电极法)

一、实验目的

- 1、了解 PH 值的定义；
- 2、掌握玻璃电极法测定水样 PH 值的原理及方法。

二、测定原理

玻璃电极法测定水样的 pH 值是由测量电池的工作电动势而得。该电池通常由以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，与被测水样组成工作电池，在 25℃ 溶液中每变化 1 个 pH 值单位，电位差改变 59.16mV，据此在仪器上直接读取 pH 值。温度差异在仪器上有补偿装置。

三、仪器

- 1、酸度计或离子计；
- 2、玻璃电极、饱和甘汞电极或复合电极。

四、试剂

标准缓冲溶液的配制

标准缓冲溶液按表 1-1 规定量称取试剂，溶于 25℃ 水中，在容量瓶内定容至 1000mL。

表 1-1 标准缓冲溶液的制备

标准溶液中溶质的质量摩尔浓度/ (mol/L)	25℃ 的 PH	每 1000mL 水溶液所需药品质量
基本标准 酒石酸氢钾 (25℃ 饱和)	3.557	6.4g $\text{KHC}_4\text{H}_4\text{O}_6$ ①
0.05 柠檬酸二氢钾	3.776	11.4g $\text{KH}_2\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$
0.05 邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
0.025 磷酸二氢钾+0.025 磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH_2PO_4 +3.533g Na_2HPO_4 ②③
0.008695 磷酸二氢钾+0.03043 磷酸氢二钠	7.413	1.179g KH_2PO_4 +4.302g Na_2HPO_4 ②③
0.01 硼砂	9.180	3.80g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ③
0.025 碳酸氢钠+0.025 碳酸钠	10.012	2.092g NaHCO_3 +2.640g Na_2CO_3
辅助标准 0.05 四草酸钠	1.679	12.61g $\text{KH}_3\text{C}_4\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ④
氢氧化钙 (25℃ 饱和)	12.454	1.5g $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ①

- ①大约溶解度； ②在 110~130℃ 烘 2~3h；
③必须用新煮沸并冷却的蒸馏水 (不含 CO_2) 配制；
④别名草酸二氢钾，使用前在 (54±3) °C 干燥 4~5h。

五、实验步骤

1、采样：按采样要求，采取具有代表性的水样。

2、仪器校准：

a. 先将标液与水样调到同一温度（两者温差应在 $\pm 1^{\circ}\text{C}$ 之内），且记录测定温度，并将仪器温度补偿旋钮调至该温度上。

b. 采用二点校正法用标准缓冲溶液校正仪器。选用中性标准缓冲溶液和接近水样的标准缓冲溶液，分别将电极插入，通过调定位和斜率旋钮使指示值为标准缓冲溶液的pH值，经过反复调试使指示值与标准值之差小于0.1个pH值，注意电极在交替插入标液时要用蒸馏水彻底冲洗并用滤纸吸干。

3、样品测定：

先用蒸馏水冲洗电极，再用水样冲洗，然后将电极浸入样品中，小心摇动烧杯或进行搅拌，以加速电极平衡，静置，待读数稳定时记下pH值。

六、注意事项

1、测量结果的准确度，首先取决于标准缓冲溶液pH标准值的准确度，因此，应按GB 11076—89《pH测量用缓冲溶液制备方法》制备、保存缓冲溶液。

2、应按规范选择、处理和安装玻璃电极和甘汞电极。

3、测定水样的pH值最好在现场进行，否则，应在采样后把样品保持在 $0\sim 4^{\circ}\text{C}$ ，并在采样后6h之内进行测定。

4、测定pH时，为减少空气和水样中二氧化碳的溶入或挥发，在测水样之前，不应提前打开水样瓶。

5、玻璃电极表面受到污染时，需进行处理。如果系附着无机盐结垢，可用温稀盐酸溶解，对钙镁等难溶性结垢，可用EDTA二钠溶液溶解；沾有油污时，可用丙酮清洗。电极按上述方法处理后，应在蒸馏水中浸泡一昼夜再使用。注意忌用无水乙醇、脱水性洗涤剂处理电极。

思考题：

1、pH值的含义是什么？测定pH值前怎样校正pH计？