

《空气与水质理化实验》讲义

实验一 滴定法标定标准酸碱

一、HCl标准溶液的配制与标定

(一) HCl标准溶液的配制

根据 $C_1V_1 = C_2V_2$ 的稀释定律, 配制 $0.1\text{mol}\cdot\text{l}^{-1}$ 的盐酸标准液在通风橱内用洁净的小量筒量取市售浓HCl 4.2~4.5mL, 倒入盛水的烧杯中, 搅拌、冷却后移入500mL试剂瓶中, 加水稀释至500mL左右, 盖上玻璃塞, 摇匀。

(二) 基本操作

1、酸式滴定管的使用;

a.包括使用前的准备: 试漏、清洗

b.标准溶液的装入: 润洗、标准液的装入、排气泡、调节液面、记录初读数。

c.滴定管的读数:

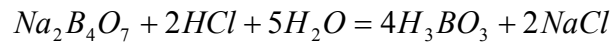
2、滴定操作

用左手控制滴定管的旋塞, 拇指在前, 食指和中指在后, 手指略微弯曲, 轻轻向内扣住旋塞, 转动旋塞时要注意勿使手心顶着旋塞, 以防旋塞松动, 造成溶液渗漏。

半滴的滴法

(三) HCl标准溶液的标定

1、实验原理:



$\text{pH} = 5.1$ 甲基红指示剂, 黄色—微红

2、实验步骤:

准确称取硼砂0.4~0.5g于锥形瓶中, 用20-30mL水溶解后, 加1-2滴甲基红,

用0.10mol·L⁻¹HCl溶液滴定至溶液呈微红色, 即为终点。平行标定三份。

3、数据记录及数据处理

见实验报告

$$C_{\text{HCl}} = \frac{2 \times m \times 1000}{M_{\text{硼砂}} V_{\text{HCl}}} \quad (V_{\text{HCl}} - \text{ml}, M_{\text{硼砂}} = 381.37)$$

(四) 实验注意事项

1、配制500mL 0.10mol·L⁻¹HCl溶液, 应量取市售浓HCl多少mL? 用量筒还是用吸量管量取? 为什么?

2、分别以硼砂、无水碳酸钠为基准物标定0.10mol·L⁻¹HCl溶液时, 实验原理如何? 选

用何种指示剂？为什么？颜色变化如何？

3、分别以硼砂、无水碳酸钠为基准物标定 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ HCl溶液时，应称取的硼砂、无水碳酸钠的质量如何计算？

4、如何计算HCl浓度？

5、能否采用已知准确浓度的NaOH标准溶液标定HCl浓度？应选用哪种指示剂？为什么？滴定操作时哪种溶液置于锥形瓶中？NaOH标准溶液应如何移取？

二、NaOH标准溶液的标定

（一）基本操作

1、碱式滴定管的使用：

a.包括使用前的准备：试漏、清洗

b.标准溶液的装入：润洗、标准液的装入、排气泡、调节液面、记录初读数。

c.滴定管的读数：

2、滴定操作：

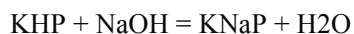
左的拇指在前、食指在后，其余三指夹住出口管。用拇指与食指的指尖捏挤玻璃珠周围右侧的乳胶管，溶液即可流出。

3、半滴的滴法

（二）标定实验（采用邻苯二甲酸氢钾 $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ 为基准物进行标定）

1、实验原理

NaOH溶液采用间接配制法配制，采用基准物质进行标定。常用标定NaOH溶液的基准物有：邻苯二甲酸氢钾（KHP）、草酸。本实验采用邻苯二甲酸氢钾（KHP）作为基准物质标定NaOH溶液。其标定反应为：



反应产物KHP为二元弱碱，在溶液中显弱碱性，可选用酚酞作指示剂。

滴定终点颜色变化：无 $\xrightarrow{\text{微红（半分钟不褪色）}}$

2、实验步骤

准确称取邻苯二甲酸氢钾 $0.4\sim 0.5\text{g}$ 于锥形瓶中，加 $20\sim 30\text{mL}$ 水，温热使之溶解，

冷却后加 $1\sim 2$ 滴酚酞，用 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液滴定至溶液呈微红色，半分钟不褪色，即为终点。平行标定三份。

3、数据记录及数据处理

见实验报告

$$C_{\text{NaOH}} = \frac{m \times 1000}{M_{\text{KHP}} V_{\text{NaOH}}} \quad (V_{\text{NaOH}} - \text{ml}, M_{\text{KHP}} - 204.2)$$

（三）实验注意问题

1、配制 250mL $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液，应称取NaOH多少克？用台称还是用分析天平

称取？为什么？

2、分别以邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）、二水草酸为基准物标定 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液时，实验原理如何？选用何种指示剂？为什么？颜色变化如何？

3、分别以邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）、二水草酸为基准物标定 $0.10\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液时，应称取的邻苯二甲酸氢钾（ $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ ）、二水草酸的质量如何计算？

4、如何计算NaOH浓度？

5、能否采用已知准确浓度的HCl标准溶液标定NaOH浓度？应选用哪种指示剂？为什么？滴定操作时哪种溶液置于锥形瓶中？HCl标准溶液应如何移取？

（四）思考题

1、如何计算称取基准物邻苯二甲酸氢钾或 Na_2CO_3 的质量范围？称得太多或太少对标定有何影响？

答：在滴定分析中，为了减少滴定管的读数误差，一般消耗标准溶液的体积应在20—25mL之间，称取基准物的大约质量可根据待标溶液的浓度计算得到。

如果基准物质称得太多，所配制的标准溶液较浓，则由一滴或半滴过量所造成的误差就较大。称取基准物质的量也不能太少，因为每一份基准物质都要经过二次称量，如果每次有 $\pm 0.1\text{mg}$ 的误差，则每份就可能有 $\pm 0.2\text{mg}$ 的误差。因此，称取基准物质的量不应少于 0.2000g ，这样才能使称量的相对误差大于1%。

2、溶解基准物质时加入20~30mL水，是用量筒量取，还是用移液管移取？为什么？

答：因为这时所加的水只是溶解基准物质，而不会影响基准物质的量。因此加入的水不需要非常准确。所以可以用量筒量取。

3、如果基准物未烘干，将使标准溶液浓度的标定结果偏高还是偏低？

答：如果基准物质未烘干，将使标准溶液浓度的标定结果偏高。

4、用NaOH标准溶液标定HCl溶液浓度时，以酚酞作指示剂，用NaOH滴定HCl，若NaOH溶液因贮存不当吸收了 CO_2 ，问对测定结果有何影响？

答：用NaOH标准溶液标定HCl溶液浓度时，以酚酞作为指示剂，用NaOH滴定HCl，若NaOH溶液因贮存不当吸收了 CO_2 ，而形成 Na_2CO_3 ，使NaOH溶液浓度降低，在滴定过程中虽然其中的 Na_2CO_3 按一定量的关系与HCl定量反应，但终点酚酞变色时还有一部分 NaHCO_3 未反应，所以使测定结果偏高。

实验二 气体流量计的校正

一、实验目的

1. 了解校正气体流量计的意义；
2. 熟悉空气流速的计算；

3. 掌握常用气体流量计的种类和校正原理；熟悉气体流量计的校正方法。

二、实验原理

1. 皂膜流量计的校正：滴定管法或称量法。利用滴定管的体积或流量计中加入的水的质量校准皂膜流量计的体积值。

2. 湿式流量计的校正：容量瓶法。检查流过湿式流量计的气体的准确体积值与其两刻度差值的一致性。

3. 转子流量计的校正：采用皂膜流量计校准。利用一定时间内流过皂膜流量计的空气体积来校准转子流量计的流速。

三、实验材料

1. 器材：皂膜流量计，滴定管（50 ml），分析天平；湿式流量计，容量瓶（2 000 ml），下口瓶；转子流量计，秒表，橡皮球；乳胶管，夹子等。

2. 试剂：肥皂液

四、实验方法

1. 皂膜流量计的校正

将待校正的皂膜流量计洗净晾干，将其玻璃管下口和下进气管上用乳胶管及夹子封住，以确保流量计下端不漏水。从出气口注水至“0”体积刻度后，用滴定管取水沿玻璃管内壁注入皂膜流量计至上体积刻度。记录滴定管注水体积，计算皂膜流量计上下刻度体积与滴定管注水体积间的绝对误差与相对误差。

$$E_a = |a - b|$$

$$E_r = \frac{E_a}{a} \times 100\%$$

式中， E_a 为绝对误差； E_r 为相对误差； a 为皂膜流量计上下刻度体积，ml； b 为滴定管注水总体积，ml。

2. 湿式流量计的校正

如图2-6-1所示，将2L容量瓶上的两根玻璃导气管分别连接下口瓶和待校正的湿式流量计。先调节流量计使其呈水平状态，从加水口向流量计内灌水至液面与水位口相平，记录流量计刻度盘上标示的开始体积（ V_1 ）；松开下口瓶的放水管夹子放水至2000ml洁净干燥容量瓶的刻度线，记录流量计刻度盘上标示的最后体积（ V_2 ）。计算流量计刻度盘两标示体积之差（ V_m ）。

$$V_m = V_2 - V_1$$

图6-1-1

图6-1-1 湿式流量计的校正装置

重复操作3次，取平均值作为校正值，并计算校正的绝对误差和相对误差。

$$E_a = |V_m - V_c|$$

$$E_r = \frac{E_a}{V_c} \times 100\%$$

式中， E_a 为绝对误差； E_r 为相对误差； V_m 为流量计刻度盘上标示体积之差的平均值，L； V_c 为容量瓶体积，L。

3. 转子流量计的校正

如图2-6-2安装好校正系统。在橡皮球中装满肥皂液，并用肥皂液润湿皂膜流量计的玻璃管壁，使皂膜能顺利沿管壁上升至最大刻度。启动抽气泵，调节转子流量计流速控制旋钮，使流量计中的转子停留在满量程约20%的位置。挤一下橡皮球，使皂液上升至进气口，形成皂膜。气体推动皂膜缓慢上升，反复操作，直至一个皂膜能通过整个玻璃管而不破裂，用秒表记录皂膜通过上下刻度线之间的时间。重复操作3次，计时误差应小于 $\pm 0.2s$ 。按上述步骤，自下而上，依次校正转子流量计满量程的40%、60%、80%、100% 5个刻度线。计算每个刻度线的相应流量。

图6-1-2

图6-1-2 转子流量计的校正装置

以转子上升的高度或刻度值为纵坐标，相应的流速为横坐标，绘制校正曲线。

表6-1-1 转子流量计校正记录表

皂膜流量计体积:	L;	室温:	℃;	大气压:	kPa。
校正时转子流量计转子 上升高度或刻度值	皂膜通过上下刻度 线间的时间(s)	流速 $\left(\frac{L}{\min}\right) = \frac{\text{体积(L)}}{\text{时间(s)}} \times 60$		流速 $\left(\frac{m^3}{h}\right)$	

五、结果意义

气体流量是计算采气体积必需的参数，流量计读数的准确性直接影响采集空气的体积值，从而影响检验结果的准确性。

六、注意事项

1. 初次使用、或使用了一段时间、或更换了关键部件的气体流量计都应进行校正。
2. 校正流量计时，首先应检查系统的气密性，确保系统不漏气。
3. 校正皂膜流量计时，注意排尽流量计下端和乳胶管中气泡，以免影响加入的水的准确体积。
4. 不同转子流量计的校准曲线是不同的，校准曲线不能通用。

实验三 环境中气温、气压、气湿、风速等气象条件的测定

一、实验目的

1. 了解检测气温、气压、气湿、风速等环境气象条件的意义；
2. 掌握气温、气压、气湿、风速等环境气象条件的检测方法与换算。

二、实验原理

1. 气温的测定：玻璃液体温度计法。玻璃液体温度计中的水银或乙醇因热胀冷缩而体积改变。当环境气温变化时，温度计玻璃细管内的液柱高度随之变化。

2. 气压的测定：

(1)空盒气压计：由高弹性的薄壁金属制成扁圆形的空盒，盒内常留有少量气体。在大气压力作用下，空盒变形。借助于杠杆和齿轮的转动，盒壁的变化被放大并传递到空盒正面的指针，由刻度盘指示出气压值。

(2)动槽式水银气压计：用一端封闭并抽成真空的玻璃管，倒插在水银杯中，管内水银柱与杯中水银连通。当水银柱压强与大气压强相平衡时，用水银杯平面到水银柱顶的高度来测定大气压强。气压升高或降低时，水银柱高度随之变化。常用它来校正其他气压计。

3. 气湿的测定：

(1)干湿球温湿度计法。干球温度计显示空气的温度，为干温值。当空气未饱和时，湿球因表面蒸发需要消耗热量，从而使湿球温度（湿温值）下降。湿温值一定是低于干温值的。被测环境的空气湿度越小，湿球水分蒸发越快，干、湿温值差越大，利用温值差可以测定空

气的湿度。

(2)通风温湿度计法。与干湿球温湿度计法原理相同，方法相似，测定结果准确性较好。

4. 气流的测定：

(1)三杯风向风速表：由风向仪和风速表两部分组成，可同时测定风向和风速。风向由风向指针在方向盘上的位置来确定。风杯在风力作用下，受到扭力矩开始旋转，经过齿轮带动仪器表面的指针运转，由指针指示的刻度数和所用时间计算出风速（m/s）。

(2)热球式电风速计：仪器利用被加热物体的散热速率与周围空气流速有关的原理来测量现场风速。当一定大小的电流通过加热圈后，玻璃球受热升温。温度升高的程度和风速有关，风速小时升高的程度大；反之，升高的程度小。玻璃球温度升高程度的大小通过热电偶在电表上指示出来。根据电表的读数查校正曲线，即可求得风速(m/s)。

三、实验材料

水银温度计，酒精温度计；空盒气压计，动槽式水银气压计；干湿球温湿度计，通风温湿度计；三杯风向风速表、热球式电风速计。

四、实验方法

1. 气温的测定：测定室内气温时，应选择无辐射、不靠近通风装置和发热设备、不接触冷的物体如墙壁等的地方，1.5m 高附近，垂直悬空温度计。测定室外气温时，可选择地势平坦、大气稳定度好、自然通风的地点，1.5m 高处垂直固定温度计。读取温度值时，应在测定点周围环境物理条件相对稳定、无大的起伏，温度计静置 5min 后迅速读取小数值，再读取整数。记录温度计示值，并进行气温摄氏度与华氏度间的转换运算。

摄氏度与华氏度的转换： $\text{华氏度} = 32 + \text{摄氏度} \times 1.8$

$\text{摄氏度} = (\text{华氏度} - 32) \div 1.8$

2. 气压的测定：

(1)空盒气压计：仪器平放，先读取气温值，准确到 0.1℃。用手指轻扣仪器表面数次，以克服传递部分的机械摩擦误差，再读取气压值。

(2)动槽式水银气压计：测定气压时，旋动气压计的底部螺旋，使象牙针尖恰好与水银杯内的水银面接触；移动游标尺，使其下沿与玻璃管内水银柱的凸面相切；根据游标尺刻度读出气压读数。

3. 气湿的测定：取适量蒸馏水湿润纱布条，将温湿度计悬挂在测定地点，3~5min 后分别读取干球、湿球温度计的读数，计算干湿温差。从仪器附有的专用湿度表上查得该气温下的相对湿度；也可按下式计算相对湿度。

通风温湿度计需先开动风机再进行气湿测定。

4. 气流的测定:

(1)三杯风向风速表: 测定风向时, 将风向仪上的制动小套管松开并向右转一定角度, 待方向盘按地磁子午线方向稳定后, 风向标随风摆动, 风向指针在方向盘上所对应的方位就是待测的风向。

测量风速时, 先用手指按一下启动杆, 使风速指针回到零位。放开启动杆后, 时间指针和风速指针同时开始走动。到达计时最初位置时(通常为1min), 两指针都停止走动。此时风速指针所示数值称为指示风速; 以指示风速从风速校正曲线上查出现场实际风速即为所测之时间范围内的平均风速。

风速测量完毕后, 务必将制动小套管向左转一角度, 使其恢复原来位置, 这时方向盘就可以固定不动。小心地将风向仪放回仪器盒内。

(2)热球式电风速计

使用前观察电表的指针是否指于零点, 如有偏移, 可轻调电表上的机械调零螺丝, 使指针回零。

将“校正开关”置于“断”的位置。将测杆插头插在插座上, 垂直向上放置, 压紧螺塞使探头密封, “校正开关”置于“满度”位置, 调节“满度调节”旋钮, 使电表指在满刻度的位置。将“校正开关”置于“零位”的位置, 调整“粗调”“细调”两个旋钮, 使电表指在零点位置。

轻轻拉动螺塞, 使测杆探头露出(长短可根据需要选择), 使探头上的红点面对风向测量风速。仪器读数, 从校正曲线即可查出被测风速。

测量完毕后, 将“校正开关”置于“断”的位置, 关闭电源。

五、结果意义

气温、气压、气湿、气流等气象参数是自然环境的物理因素, 它们与人体健康、空气体积、污染扩散等密切相关。空气理化检验工作中测定气象参数, 对获得准确的空气采样体积、了解空气中污染物的稀释、扩散程度有重要意义。

六、注意事项

1. 测定环境中气温时, 温度计球部要干燥。注意应在没有辐射热情况下使用水银或酒精温度计。注意视线应与液柱上端平行。水银温度计应读取凸出弯月面最高点对应的数字, 酒精温度计则读取凹月面最低点对应的数字。

2. 动槽式水银气压计要垂直悬挂, 固定在墙上, 避免日光直射, 周围无热源、冷源, 空气畅通、无风。测定完毕后, 调节螺旋降低水银液面, 使象牙针尖脱离水银面。

3. 干湿球温度计是当前测湿的主要仪器，但不适用于低温（-10℃以下）使用。湿球的纱布要常常换新且湿度计必须处于通风状态。

4. 动槽式水银气压计的游标尺零线所对应的标尺上的刻度，是大气压值的整数部分。从游标尺上找出一根恰好与标尺上的刻度相重合的刻度线，则游标尺上刻度线的数值便是气压值的小数部分。

5. 用热球式电风速计测定风速时，在测定过程中，每若干时间（10min）后，必须重复以上仪器校正步骤一次，使仪表内的电流得到标准化。

实验四 滤膜质量法测定空气中总粉尘浓度

一、实验目的

1. 了解粉尘的概念及测定工作场所中总粉尘浓度的卫生学意义；
2. 熟悉使用粉尘采样器采集粉尘样品；
3. 掌握滤膜质量法测定空气中粉尘浓度的原理和计算方法。

二、实验原理

滤膜质量法。用已知质量的滤膜采集空气中的总粉尘，由采样前后滤膜的质量差和采气体积，计算出空气中总粉尘的浓度。

三、实验材料

过氯乙烯滤膜或其他测尘滤膜，粉尘采样器及采样夹，分析天平（感量 0.1mg），秒表或其他计时器，干燥器，镊子。

四、实验方法

1. 滤膜的准备：称量前，将滤膜置于干燥器内 2h 以上。用镊子取下滤膜的衬纸，在分析天平上准确称量。在衬纸上和记录表上记录滤膜的质量和编号。将滤膜和衬纸放入相应容器中备用，或将滤膜直接安装在采样头上。

2. 采样：在采样点，将装好滤膜的粉尘采样夹，在呼吸带高度以 15~40 L/min 流量采集 15min 空气样品。

3. 样品的运输和保存：采样后，取出滤膜，将滤膜的接尘面朝里对折两次，置于清洁容器内。或将滤膜或滤膜夹取下，放入原来的滤膜盒中。室温下运输和保存。

4. 样品的称量：将采样后的滤膜在分析天平上准确称量。

5. 浓度的计算：按下式计算空气中总粉尘的浓度

$$C = \frac{m_2 - m_1}{Q \times t} \times 1000$$

式中： C 为空气中总粉尘的浓度， mg/m^3 ； m_2 为采样后的滤膜质量， mg ； m_1 为采样前的滤膜质量， mg ； Q 为采样流量， L/min ； t 为采样时间， min 。

五、结果意义

工作场所空气中粉尘的浓度是直接决定其对人体危害性质和严重程度的重要因素。工作环境空气中粉尘浓度愈高，暴露时间愈长，对人体危害愈严重。我国职业卫生标准规定工作场所空气中粉尘容许浓度（PC-TWA）为：白云石粉尘 $8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，石棉粉尘 $0.8 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，矽尘（游离 SiO_2 含量10%~50%） $1 \text{ mg}/\text{m}^3$ ，石膏粉尘 $8 \text{ mg}/\text{m}^3$ 等。

六、注意事项

1. 本法为基本方法，如果用其他仪器或方法测定粉尘质量浓度时，必须以本法为基准。本法的最低检出浓度为 $0.2 \text{ mg}/\text{m}^3$ （以 0.01 mg 天平，采集 500 L 空气样品计）。
2. 安装滤膜时，滤膜毛面应朝进气方向，滤膜放置应平整，不能有裂隙或褶皱。
3. 滤膜上总粉尘的增量（ Δm ）要求：要根据现场空气中粉尘的浓度、使用采样夹的大小和采样流量及采样时间，估算滤膜上总粉尘的增量（ Δm ）。直径为 40 mm 的滤膜， Δm 不得大于 10 mg 。

实验五 滤膜溶解涂片法测定粉尘分散度

一、实验目的

1. 了解测定工作场所中粉尘分散度的卫生学意义；
2. 熟悉目镜测微尺的标定方法；熟悉粉尘分散度的测定方法；
3. 掌握自然沉降法和滤膜溶解涂片法测定粉尘分散度的原理和优缺点。

二、实验原理

1. 自然沉降法：将含尘空气采集到格林式沉降器中，粉尘由于本身的重力作用而自然沉降到盖玻片上，在显微镜下按照粉尘的大小计数，计算不同大小粉尘颗粒的百分比。
2. 滤膜溶解涂片法：将采集有粉尘的过氯乙烯滤膜溶于有机溶剂中，形成粉尘颗粒的混悬液，制成标本，在显微镜下测量和计数粉尘的大小及数量，计算不同大小粉尘颗粒的百分比。

三、实验材料

1. 器材：格林沉降器；盖玻片；载玻片；显微镜；目镜测微尺；物镜测微尺；瓷坩埚

或烧杯，25 ml。

2. 试剂：乙酸丁酯，化学纯。

四、实验方法

1. 自然沉降法

(1)采样前准备：沉降器和盖玻片洗净后，用95%乙醇擦拭，采样前将盖玻片放在沉降器底座的凹槽内，推动滑板至与底座平齐，盖上圆筒盖。采样时，将滑板向凹槽方向推动，直至圆筒位于底座之外（图2-6-3），取下筒盖，在采样点距地面1.5m高度处上下移动几次，使含尘空气进入圆筒内；盖上圆筒盖，推动滑板至与底座平齐。然后将沉降器水平放置，至少静止3h，使圆筒内的尘粒自然沉降在盖玻片上。

图 6-4-1

图 6-4-1 目镜测微尺的标定

将滑板推出底座外，取出盖玻片，采尘面向下贴在载玻片上。

(2)目镜测微尺的标定：将待标定目镜测微尺放入目镜筒内，物镜测微尺置于载物台上，先在低倍镜下找到物镜测微尺的刻度线，移至视野中央，然后换成400~600放大倍率，调至刻度线清晰，移动载物台，使物镜测微尺的任一刻度与目镜测微尺的任一刻度相重合（见图6-4-2）。然后找出两种测微尺另外一条重合的刻度线，分别数出两种测微尺重合部分的刻度数，按照下式计算出目镜测微尺刻度的间距。

图 6-4-2

图 6-4-2 目镜测微尺的标定

图 6-4-3

图 6-4-3 粉尘分散度的测量

$$D = \frac{a}{b} \times 10 (\mu m)$$

式中，D为目镜测微尺刻度的间距数值， μm ；a为物镜测微尺刻度数；b为目镜测微尺刻度数；10为物镜测微尺每刻度间距数值， μm 。

(3)分散度的测定：取下物镜测微尺，将粉尘标本放在载物台上，先用低倍镜找到粉尘颗粒，然后在标定目镜测微尺所用的放大倍率下观察，用目镜测微尺随机地依次测定每个粉尘

颗粒的大小，遇长径量长径，遇短径量短径。至少测量 200 个尘粒（见图 6-4-3）。按表 6-4-1 分组记录，算出百分数。

表 6-4-1 粉尘分散度测量记录表

粒径, μm	<2	2~	5~	≥ 10
尘粒数, 个				
百分数, %				

2. 滤膜溶解涂片法

(1)将采集有粉尘的过氯乙烯滤膜放入瓷坩埚或烧杯中，用吸管加入 1 ml~2 ml 乙酸丁酯，用玻璃棒充分搅拌，制成均匀的粉尘混悬液。立即用滴管吸取 1 滴，滴于载物玻片上；用另一载物玻片成 45°角推片，待乙酸丁酯自然挥发，制成粉尘（透明）涂片标本。

(2)分散度测定：标定目镜测微尺后，在显微镜下测量和计算，同自然沉降法。

五、结果意义

粉尘分散度是以粉尘粒径的分布或质量组成百分比来表示。粒径较小的颗粒越多，粒径较小的颗粒的质量占总质量百分比越大，质量分散度越高。粉尘粒子分散度越高，被人体吸入的机会就越多，对人体危害越大。

六、注意事项

1. 对于可溶于乙酸丁酯的粉尘或非过氯乙烯滤膜采集的粉尘，须采用自然沉降法测定其粉尘分散度。

2. 滤膜溶解涂片法的粉尘样本经溶剂稀释、搅拌等操作，部分大颗粒的尘粒可能破碎；可溶于有机溶剂的粉尘，在乙酸丁酯中溶解变形。因此，它反映尘样在空气中的真实性较沉降法差。

实验六 焦磷酸质量法测定粉尘中游离二氧化硅含量

一、实验目的

1. 了解粉尘中游离 SiO_2 的卫生学意义；
2. 熟悉实验中严格的条件控制；
3. 掌握焦磷酸质量法测定粉尘中游离 SiO_2 的原理和计算。

二、实验原理

焦磷酸质量法。粉尘中的硅酸盐及金属氧化物能溶于加热到 245℃~250℃的焦磷酸中，

形成可溶性焦磷酸盐，游离 SiO₂ 几乎不溶于焦磷酸，将用热焦磷酸处理过的粉尘样品溶液过滤，从而实现分离。然后称量分离出的游离 SiO₂，计算其在粉尘中的含量。

三、实验材料

1. 器材：粉尘采样器及采样夹，分析天平（感量 0.1mg），50 ml 锥形瓶，可调电炉，高温电炉，25 ml 带盖瓷坩埚，25 ml 量筒，200 ml~400 ml 烧杯，玛瑙研钵，慢速定量滤纸，玻璃漏斗及其架子，0℃~360℃温度计。

2. 试剂：实验用试剂为分析纯。

(1)焦磷酸：将 85% (W/W) 的磷酸加热到沸腾，至 250℃不冒泡为止，放冷，贮存于试剂瓶中。

(2)硝酸铵。

(3)盐酸溶液，0.1mol/L。

四、实验方法

1. 样品的采集：同总粉尘浓度的测定。

2. 样品的准备：将采集的粉尘样品放在 105℃±3℃ 的烘箱内干燥 2h，稍冷，贮于干燥器备用。如果粉尘粒子较大，需用玛瑙研钵研磨至手捻有滑感为止。

3. 准确称取 0.1000g~0.2000g 粉尘样品于 25ml 锥形瓶中，加入 15ml 焦磷酸及数毫克硝酸铵，搅拌，使样品全部湿润。将锥形瓶放在可调电炉上，迅速加热到 245~250℃，同时用带有温度计的玻璃棒不断搅拌，保持 15min。

4. 取下锥形瓶，在室温下冷却至 40℃~50℃，加 50℃~80℃ 的蒸馏水至约 40ml~45ml，一边加蒸馏水一边搅拌均匀。将锥形瓶中内容物小心转移入烧杯，并用热蒸馏水冲洗温度计、玻璃棒和锥形瓶，洗液倒入烧杯中，加蒸馏水约至 150ml~200ml。取慢速定量滤纸折叠成漏斗状，放于漏斗并用蒸馏水湿润。将烧杯放在电炉上煮沸内容物，稍静置，待混悬物略沉降，趁热过滤，滤液不超过滤纸的 2/3 处。过滤后，用 0.1mol/L 盐酸洗涤烧杯，并移入漏斗中，将滤纸上的沉渣冲洗 3~5 次，再用热蒸馏水洗至无酸性反应为止（用 pH 试纸试验）。

5. 将有沉渣的滤纸折叠数次，放入已称至恒量（m₁）的瓷坩埚中，在电炉上干燥、炭化；炭化时要加盖并留一小缝。然后放入高温电炉内，在 800℃~900℃ 灰化 30min；取出，室温下稍冷后，放入干燥器中冷却 1h，在分析天平上称至恒量（m₂），并记录。

6. 计算：按下式计算粉尘中游离 SiO₂ 的含量：

$$SiO_2(F) = \frac{m_2 - m_1}{G} \times 100$$

式中： $\text{SiO}_2(\text{F})$ 为游离 SiO_2 含量，%； m_1 为坩埚质量，g； m_2 为坩埚加沉渣质量，g； G 为粉尘样品质量，g。

五、结果意义

工作场所空气中粉尘的化学成分直接决定其对人体危害性质和严重程度的重要因素。粉尘中游离型 SiO_2 的含量越高，致纤维化作用愈强，引起的病变程度越重，病变发展的速度越快，危害愈大。我国职业卫生标准规定的工作场所空气中矽尘容许浓度（PC-TWA）随游离型 SiO_2 的含量不同而不同（见表6-5-1）。

表6-5-1 工作场所空气中粉尘容许浓度

矽尘中 游离 SiO_2 的含量	PC-TWA(mg/m ³)	
	总尘	呼尘
10~50 %	1	0.7
50~80 %	0.7	0.3
80 %以上	0.5	0.2

六、注意事项

1. 本法需要的粉尘样品量一般应大于 0.1g，可用直径 75mm 滤膜大流量采集空气中的粉尘。
2. 用焦磷酸溶解尘样时，应严格控制温度、时间条件分别为 245~250℃、15min。温度低、时间短时，硅酸盐等化合物溶解不彻底，可能残留在二氧化硅中，使测定结果偏高；时间过长、温度超过 250℃时，溶解的硅酸盐可能脱水形成胶状物。
3. 酸与水混合时应缓慢并充分搅拌，避免形成胶状物。
4. 若粉尘中含有焦磷酸难溶的物质时，如碳化硅、绿柱石、电气石、黄玉等，需用氢氟酸在铂坩埚中处理。

实验七 滤膜质量法测定空气中呼吸性粉尘浓度

一、实验目的

1. 了解呼吸性粉尘的概念及检测工作场所中呼尘浓度的卫生学意义；
2. 熟悉使用粉尘采样器采集呼尘样品；
3. 掌握滤膜质量法测定空气中呼尘浓度的原理和计算方法。

二、实验原理

滤膜质量法。空气中粉尘通过采样器上的预分离器，分离出的呼吸性粉尘颗粒采集在已知质量的滤膜上，由采样前后的滤膜质量差和采气量，计算出空气中呼吸性粉尘的浓度。

三、实验材料

1. 器材：过氯乙烯滤膜或其他测尘滤膜；呼吸性粉尘采样器，包括预分离器（冲击式采样头）和采样器；分析天平，感量 0.01mg；秒表或其他计时器，干燥器，镊子。

2. 试剂：硅油，6 万粘度的甲基硅油。

四、实验方法

1. 采样头的准备：将采样头及冲击板洗净晾干备用。用清洁的涂脂器或弯头镊子沾取硅油，从冲击板的中央向外周涂抹，直径不超过 15 mm。把涂好硅油的冲击板，用镊子夹取，放在天平上称量至恒重，记录初始质量，放在有编号的存储盒中备用。

2. 滤膜的准备：称量前，将滤膜置于干燥器内 2h 以上。用镊子取下滤膜的衬纸，在分析天平上准确称量。在衬纸上和记录表上记录滤膜的质量和编号。将滤膜和衬纸放入相应容器中备用，或将滤膜直接安装在采样头上。

3. 冲击板及滤膜的安装：取出已称量的冲击板，使涂油面向上，小心地放置在带有编号的采样头内，使之固定，然后旋上套盖。再将滤膜夹取出，放在采样头的底座上，然后旋紧严密，即可准备到现场进行采样。

4. 采样：在采样点，将装好滤膜的粉尘采样夹，在呼吸带高度以 20 L/min 流量至少采集 10min 空气样品。

5. 采样结束时，关闭采样器开关，并记录采样的持续时间、采样地点、样品编号、劳动条件等。然后将采样头小心的取下，盖上保护盖，轻轻地放入样品箱中，带回实验室分析。

6. 样品的称量：擦净采样头，小心地取出冲击板和滤膜，在分析天平上准确称量，并记录其质量。

7. 浓度的计算：

按下式计算空气中呼吸性粉尘的浓度：

$$R = \frac{m_2 - m_1}{Q \times t} \times 1000$$

按下式计算空气中总粉尘的浓度：

$$T = \frac{(G_1 - G_2) + (m_2 - m_1)}{Q \times t} \times 1000$$

式中：R 为呼吸性粉尘浓度，mg/m³；m₁ 为采样前的滤膜质量，mg；m₂ 为采样后的滤膜质量，mg；T 为总粉尘浓度，mg/m³；G₁ 为采样前冲击板的质量，mg；G₂ 为采样后冲击

板的质量, mg; Q 为采样流量, L/min; t 为采样时间, min。

五、结果意义

工作场所空气中呼吸性粉尘浓度较总粉尘浓度更加直接地反映其对人体危害的性质和严重程度。我国职业卫生标准规定工作场所空气中呼尘容许浓度(PC-TWA)为:白云石粉尘 4 mg/m^3 , 矽尘(游离 SiO_2 含量10%~50%) 0.7 mg/m^3 , 石膏粉尘 4 mg/m^3 等。

六、注意事项

1. 本法的最低检出浓度为 0.2mg/m^3 (以 0.01 mg 天平, 采集 500 L 空气样品计)。
2. 涂在冲击板上的硅油量以 $5\text{ mg}\sim 8\text{ mg}$ 为宜, 冲击板上的硅油随时间的延长逐渐扩散均匀, 需放置 12 h 以上, 此时要避免粉尘的污染。
3. 采集在冲击板及滤膜上的粉尘增量均不应少于 0.5 mg , 但不得大于 10 mg 。
4. 测尘滤膜通常带有静电, 影响称量的准确性, 因此, 应在每次称量前除去静电。

实验八 盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中二氧化硫

一、实验目的

1. 了解测定空气中 SO_2 的卫生学意义;
2. 熟悉应用溶液吸收法-气体采样器采集 SO_2 ; 熟悉 SO_2 标准液的标定方法;
3. 掌握甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定空气中 SO_2 的原理和计算方法。

二、实验原理

甲醛溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法。空气中的 SO_2 被甲醛缓冲溶液吸收后, 生成稳定的羟基甲基磺酸, 加碱后, 与盐酸副玫瑰苯胺作用, 生成紫红色化合物, 以比色定量。

三、实验材料

1. 器材: U 型多孔玻板吸收管, 气体采样器 (流量范围 $0.1\sim 1\text{L/min}$), 10 ml 具塞比色管, 恒温水浴 ($0\sim 40^\circ\text{C}$), 分光光度计。

2. 试剂: 本法所用试剂纯度除特别注明外均为分析纯, 水为重蒸馏水或去离子水; 亦可用石英蒸馏器的一次水。

(1)吸收液(甲醛-邻苯二甲酸氢钾缓冲液) 贮备液: 称量 2.04 g 邻苯二甲酸氢钾(KHP)和 0.364 g 乙二胺四乙酸二钠(简称 EDTA-2Na)溶于水中, 移入 1L 容量瓶中, 再加入 5.30 ml 37% 甲醛溶液, 用水稀释至刻度。贮于冰箱, 可保存一年;

工作液: 临用时, 将上述吸收贮备液用水稀释 10 倍。

(2) 2 mol/L 氢氧化钠溶液: 称取 8.0 g 氢氧化钠溶于 100 ml 水中。

(3)0.3%氨基磺酸钠溶液：称取 0.3 g 氨基磺酸，加入 3.0 ml 2 mol/L 氢氧化钠溶液，用水稀释至 100 ml。

(4)0.025%盐酸副玫瑰苯胺溶液（PRA）

①1 mol/L 盐酸溶液：量取浓盐酸（优级纯， $\rho_{20}=1.19\text{ g/ml}$ ）86 ml，用水稀释至 1000 ml；

②4.5 mol/L 磷酸溶液：量取浓磷酸（优级纯， $\rho_{20}=1.69\text{ g/ml}$ ）307ml，用水稀释至 1 L；

③0.25% 盐酸副玫瑰苯胺贮备液：称取 0.125g 盐酸副玫瑰苯胺（简称 PRA， $\text{C}_{19}\text{H}_{18}\text{N}_3\text{Cl}\cdot 3\text{HCl}$ ），用 1 mol/L 盐酸溶液稀释至 50 ml；

④0.025% 盐酸副玫瑰苯胺应用液（PRA）：吸取 0.25%的贮备液 25 ml，移入 250 ml 容量瓶中，用 4.5 mol/L 磷酸溶液稀释至刻度，放置 24h 后使用。此液避光密封保存，可使用 9 个月。

注：若有市售的 0.25%的 PRA 贮备液可直接稀释使用。

(5)二氧化硫标准溶液

①0.05 mol/L 碘贮备溶液：称取 40 g 碘化钾（KI）溶解于 25 ml 水中，再加入 12.7 g 碘（ I_2 ），搅拌，待碘完全溶解后，用水稀释至 1000 ml。贮存于棕色瓶中，暗中保存。

②0.005 mol/L 碘应用液：量取 50 ml 碘贮备溶液，用水稀释至 500 ml。贮存于棕色瓶中。本应用液应于临用时新配。

③0.5% 淀粉溶液：称取 0.5g 可溶性淀粉，加少量水调成糊状，缓慢倒入 100ml 沸水中，继续煮沸直至溶液澄清透明，冷却后贮于试剂瓶中。临用现配。

④0.1000mol/L 碘酸钾标准溶液：准确称取经 105℃ 干燥 2h 的优级碘酸钾 3.5667 g，溶于新煮沸放冷的水中，移入 1000 ml 容量瓶中，用水稀释至刻度，摇匀。

⑤0.1 mol/L 硫代硫酸钠标准贮备液：称取 25.0 g 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶解于新煮沸并冷却的水中，加入 0.2 g 无水碳酸钠，用水稀释至 1000 ml。贮于棕色瓶中，放置一周后，标定其浓度。如溶液出现混浊，应过滤后标定。

标定方法：移取 0.1000 mol/L 碘酸钾标准溶液 25.00 ml，于 250 ml 碘量瓶中，加入 75 ml 新煮沸并冷却的水，再加入 3 g 碘化钾，振摇至完全溶解后，加入 1 mol/L 盐酸溶液 10 ml，立即盖好瓶塞，摇匀。于暗处放置 5 min。用硫代硫酸钠标准贮备液滴定至淡黄色，加入 1 ml 0.5% 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚刚消失即为终点。记录硫代硫酸钠溶液的用量（V，ml）。平行滴定三次，平行滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积之差不应超过 0.04ml，取其平均值用下式计算硫代硫酸钠标准贮备液的浓度：

$$c_1 = \frac{0.1000 \times 25.00}{V}$$

式中， c_1 为硫代硫酸钠标准贮备液的浓度，mol/L； V 为滴定时，消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml。

⑥0.0100 mol/L硫代硫酸钠标准应用液：准确吸取50 ml经标定后浓度为0.1 mol/L的硫代硫酸钠标准贮备液于500 ml容量瓶中，用新煮沸放冷的水稀释至刻度，摇匀。此溶液不稳定，必须临用时新配。

⑦0.5 g/L EDTA-2Na溶液：称取0.25 g $\text{Na}_2\text{EDTA}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ，溶于500 ml新煮沸但已冷却的水中。临用时现配。

⑧ SO_2 标准贮备液：称取0.2 g 亚硫酸钠（ Na_2SO_3 ）溶于200 ml 0.5 g/L EDTA-2Na溶液中。此溶液每毫升含有相当于320~400 μg SO_2 。溶液需放置2~3 h后标定其准确浓度。

标定方法：移取上述亚硫酸钠溶液20.00 ml 于250 ml 碘量瓶中，加入0.005 mol/L碘应用液50 ml，盖塞，摇匀，于暗处放置5 min，用0.0100 mol/L硫代硫酸钠标准应用液滴定至淡黄色，加入1 ml 0.5%淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚刚消失即为终点。记录硫代硫酸钠标准应用液的用量 V_1 。

另取配制亚硫酸钠溶液所用的0.5 g/L EDTA-2Na溶液20.00 ml，进行空白滴定，同时记录硫代硫酸钠标准应用液的用量 V_0 。

平行滴定三次，平行滴定所用硫代硫酸钠标准应用液的体积之差不应超过0.04ml，取其平均值用下式计算二氧化硫的浓度：

$$c = \frac{0.0100 \times (V_0 - V_1) \times 32.02}{20.00} \times 1000$$

式中： c 为 SO_2 标准贮备液的浓度， $\mu\text{g}/\text{ml}$ ； V_1 为标准滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积，ml； V_0 为空白滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积，ml；0.0100为硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；20.00为 SO_2 标准贮备液的体积，ml；32.02为二氧化硫（ $1/2 \text{SO}_2$ ）的摩尔质量，g/mol。

按标定计算的结果，立即用吸收液将 SO_2 标准贮备液稀释成每毫升含2 μg SO_2 的标准应用液，于冰箱贮存可保存一个月。25℃以下室温条件可保存3天。

四、实验方法

1. SO_2 标准贮备液的标定，并稀释至2 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准应用液（200 ml）。
2. 采样：用普通型多孔玻板吸收管，内装5.0 ml吸收工作液，以0.5 L/min流量，采气10~30 L。记录采样现场的气温、气压。

3. 标准曲线的绘制：用 SO₂ 标准应用液按表 6-7-1 绘制标准曲线。

表 6-7-1 二氧化硫标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准应用液 (ml)	0	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
甲醛吸收液 (ml)	5.00	4.80	4.50	4.00	3.50	3.00	2.50	2.00
SO ₂ 含量 (μg)	0	0.4	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

各管中分别加入 0.5 ml 0.3% 氨基磺酸钠溶液、0.3 ml 2.0 mol/L 氢氧化钠溶液和 1 ml 水，充分混匀后，再快速加入 1.5 ml 0.025% PRA 溶液，立即盖塞颠倒混匀，放入恒温水浴中显色。可根据不同季节的室温从表 6-7-2 中选择最接近室温的显色温度和时间。

表 6-7-2 显色温度与时间

显色温度, °C	10	15	20	25	30
显色时间, min	40	20	15	10	5
稳定时间, min	50	40	30	20	10

于波长 570nm 处，用 1 cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对 SO₂ 含量 (μg) 计算回归方程。

4. 样品测定：将吸收管中样品溶液移入 10 ml 比色管，用少量吸收液分两次洗吸收管，合并洗液于比色管中，用水将吸收液体积补足至 5 ml。放置 20 min，再进行分析。在每批样品测定的同时，用 5 ml 未采样的吸收液作试剂空白测定。样品溶液和试剂空白按标准曲线进行测定。

5. 结果计算：

$$c = \frac{m - m_0}{V_0}$$

式中：c 为空气中 SO₂ 浓度，mg/m³；m 为样品管中 SO₂ 含量，μg；m₀ 为空白管中 SO₂ 含量，μg；V₀ 为换算为标准状态下的采气体积，L。

五、结果意义

SO₂ 是空气中最常见、最重要的污染物。环境空气质量标准 (GB 3095-1996) 中 SO₂ 的浓度限值二级标准为 0.50 mg/m³ (1 小时平均) 和 0.15 mg/m³ (日平均)；工作场所中有害因素职业接触限值 (GBZ 2.1-2007) 中规定 SO₂ 为 5 mg/m³ (PC-TWA) 和 10 mg/m³ (PC-STEL)；室内空气质量标准 (GB/T 18883-2002) 中 SO₂ 的 1 小时均值规定为 0.50 mg/m³。

六、注意事项

1. 显色温度低，显色慢，稳定时间长。显色温度高，显色快，稳定时间短。显色温度、显色时间的选择及操作时间的掌握是本实验成败的关键，必须严格控制反应条件。

2. SO₂ 采样时吸收液温度应保持在 30℃ 以下；采样、运输、贮存过程中要避免日光直接照射样品。及时记录采样点气温和大气压力。当气温高于 30℃ 时，样品若不能当天分析，应贮于冰箱。

3. 本法检出下限为 0.3 μg/10ml (按与吸光度 0.01 相对应的浓度计)。若采样体积为 20 L 时，则最低检出浓度为 0.015 mg/m³。

实验九 盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中氮氧化物

一、实验目的

1. 了解测定空气中 NO_x 的卫生学意义；
2. 熟悉应用溶液吸收法-气体采样器采集 NO_x；熟悉应用计算器拟合标准曲线；
3. 掌握 Saltzman 转换系数的概念；掌握盐酸萘乙二胺—溶液吸收法测定空气中 NO_x 的原理和计算方法。

二、实验原理

盐酸萘乙二胺溶液吸收法。空气中的 NO₂ 被串联的第一支吸收管中的吸收液吸收生成红色偶氮染料。空气中的 NO 不与吸收液反应，经过 CrO₃ 氧化为 NO₂ 后被第二支吸收管中的吸收液中形成红色偶氮染料。

NO_x 以 NO₂ 形式在吸收液中形成亚硝酸，与对氨基苯磺酸起重氮化反应，再与盐酸萘乙二胺偶合生成玫瑰红色偶氮化合物，根据颜色深浅比色定量。

三、实验材料

1. 器材：U 型多孔玻板吸收管，气体采样器（流量范围 0.1~1L/min），10 ml 具塞比色管，CrO₃ 氧化管，分光光度计。

2. 试剂：

(1) 1.00g/L 盐酸萘乙二胺 (C₁₀H₇NH(CH₂)₂NH₂·2HCl) 贮备液：称取 0.50 g 盐酸萘乙二胺于 500ml 容量瓶中，用水溶解稀释至刻度。此溶液用棕色瓶贮存，在冰箱中冷藏可稳定 3 个月。

(2) 显色液：称取 5.0g 对氨基苯磺酸溶解于约 200ml 40~50℃ 热水中，将溶液冷却至室温后全部移入 1000ml 棕色容量瓶中，加入盐酸萘乙二胺贮备液 50ml 和冰乙酸 50ml，用水稀释至刻度线。贮于棕色瓶中，25℃ 下暗处存放可稳定 3 个月。

(3)吸收液：采样前取4份显色液和1份水混合均匀，即为吸收液。

(4)CrO₃氧化管：筛取20~40目石英砂或普通砂，用(1+2)盐酸溶液浸泡一夜，用水洗至中性，烘干。把CrO₃和石英砂按质量比1:20混合，加少量水调匀，在105℃烘干，烘干过程中应搅拌几次。做好的CrO₃-石英砂应是松散的，若是粘在一起，说明三氧化铬比例太大，可适当增加一些石英砂，重新制备。将CrO₃-石英砂装入双球玻璃管，两端用少量脱脂棉塞好，即制成氧化管。将氧化管两端封紧，保存待用。

(5)亚硝酸钠标准贮备液：称取0.3750g 亚硝酸钠(优级NaNO₂，预先在干燥器内放置24h)溶于水，移入1000ml 容量瓶中，用水稀释至刻度线。此溶液每毫升含250μg NO₂⁻，贮于棕色瓶，在暗处中可稳定保存3个月。

(6)亚硝酸钠标准溶液：吸取1.00ml亚硝酸钠标准贮备液于100ml容量瓶中，用水稀释至刻度线。此溶液每毫升含2.5μg NO₂⁻。临用现配。

四、实验方法

(1)采样：在2个多孔玻板吸收管中，各加入5ml 吸收液，用尽量短的乳胶管将CrO₃氧化管串联在2个吸收管之间，以0.4L/min流量采样至吸收液呈浅玫瑰红色为止(采气4L~24L)。同时用吸收液不采样做现场空白。记录采样现场的气温、气压。

(2)标准曲线的绘制：取7支10ml具塞比色管，按表6-8-1配制标准系列：

表6-8-1 NO₂-标准溶液系列

管号	0	1	2	3	4	5
亚硝酸钠标准应用液, ml	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
吸收液, ml	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00	4.00
水, ml	1.00	0.80	0.60	0.40	0.20	0
NO ₂ ⁻ 含量, μg	0	0.25	0.5	0.75	2.0	2.5

各管摇匀。避光放置20min。用10mm比色皿于波长540nm处，以水为参比测定吸光度。

以吸光度对NO₂⁻含量计算标准曲线的回归方程： $y = a + bx$

(3)样品测定：采样后放置20min，将样品溶液移入比色皿中，同标准曲线测定吸光度。

(4)计算：大气中NO₂、NO和NO_x的浓度

$$c_1 = \frac{m_1 - m_0}{0.76V_0}$$

$$c_2(\text{以NO}_2\text{计}) = \frac{m_2 - m_0}{0.76V_0}$$

$$c(\text{以NO}_2\text{计}) = c_1 + c_2$$

式中： c_1 为空气中 NO_2 浓度， mg/m^3 ； c_2 为空气中 NO 浓度， mg/m^3 ； c 为空气中 NO_x 浓度， mg/m^3 ； m_1 为氧化管前的吸收管中 NO_2^- 含量， μg ； m_2 为氧化管后的吸收管中 NO_2^- 含量， μg ； m_0 为空白中的 NO_2^- 含量， μg ；0.76为 NO_2 （气）转换成 NO_2^- （液）的系数； V_0 为换算为标准状态下的采气体积，L。

五、结果意义

NO_x 是常见的空气污染物，一般是指 NO 和 NO_2 。环境空气质量标准（GB 3095-1996）中1小时平均浓度限值二级标准为 NO_x 0.15mg/m^3 和 NO_2 0.12mg/m^3 ；工作场所中有害因素职业接触限值（GBZ 2.1-2007）中规定 SO_2 为 5mg/m^3 （PC-TWA）和 10mg/m^3 （PC-STEL）；室内空气质量标准（GB/T 18883-2002）中 NO_2 的1小时均值规定为 0.24mg/m^3 。

六、注意事项

1. 在采样、样品运输及存放过程中都应采取避光措施。采样后，样品应尽快进行分析。
2. 吸收液中的冰乙酸不仅可以提供显色反应所必需的酸度，还可以使吸收液在采样过程中产生丰富的泡沫，使 NO_2 与吸收液充分接触，从而提高采样效率。
3. 显色液应无色。若呈现淡红色，说明显色液吸收了空气中的 NO_2 或溶液中有 NO_2^- ，应重配。

实验十 环境空气质量评价

一、实验目的

1. 熟悉空气污染指数概念和计算方法；
2. 掌握空气质量的分级标准和评价方法。

二、实验原理

根据 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2 的浓度计算空气污染指数（API）的多个分指数（ I_i ），取最大者为该区域或城市的空气污染指数API，该项污染物即为该区域或城市空气中的首要污染物。

三、实验材料

空气中实测 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2 日平均浓度

四、实验方法

1. 计算API的多个分指数（ I_i ）： I_i 的计算方法是将前期已经测定的 PM_{10} 、 SO_2 和 NO_2 浓度值代入下式进行计算，对于第 i 种污染物的第 j 级（ $I_{i,j}$ ， $c_{i,j}$ ）的分指数值和相应的浓度

值可查表 2-6-7 确定。

$$I_i = \frac{I_{i,j+1} - I_{i,j}}{c_{i,j+1} - c_{i,j}} (c_i - c_{i,j}) + I_{i,j}$$

式中： I_i 为第*i*种污染物的污染分指数； c_i 为第*i*种污染物的浓度测定值； $I_{i,j}$ 为比第*i*种污染物*j*级的污染分项指数值； $I_{i,j+1}$ 为第*i*种污染物*j*+1级的污染分项指数值； $c_{i,j}$ 为第*i*种污染物*j*级的浓度限值； $c_{i,j+1}$ 为第*i*种污染物*j*+1级浓度限值。

表6-9-1 空气污染指数相对应污染物浓度限值 (mg/m³)

API	PM10	SO ₂	NO ₂	CO	O ₃
50	0.050	0.050	0.080	5	0.120
100	0.150	0.150	0.120	10	0.200
200	0.350	0.800	0.280	60	0.400
300	0.420	1.600	0.565	90	0.800
400	0.500	2.100	0.750	120	1.000
500	0.600	2.620	0.940	150	1.200

(2)确定空气污染指数API: 各种污染物的污染分指数都计算出以后, 取最大者为该区域或城市的空气污染指数API, 该项污染物即为该区域或城市空气中的首要污染物。

(3): 根据采样地点的 API, 结合我国空气污染指数的五级标准 (优、良好、轻度污染、较差、重度污染), 评价采样地点的空气质量。

五、结果意义

将已经测定的污染物浓度简化成为单一的概念性指数值形式, 即空气污染指数 (API), 可分级表征空气污染程度和空气质量状况, 适合于表示城市的短期空气质量状况和变化趋势。

六、注意事项

1. 应采用污染物的实测日平均浓度进行 I_i 的计算。
2. 当污染指数API值小于50时, 不报告首要污染物。API分指数 (I_i) 的计算结果只保留整数, 小数点后的数值全部进位。

实验十一 气相色谱法测定空气中苯、甲苯、二甲苯

一、实验目的

1. 了解测定空气中苯系物的卫生学意义; 了解气相色谱仪的结构和工作原理;

2. 熟悉空气直接采样法-注射器法；熟悉混合标准气体的配制方法；
3. 掌握直接进样一气相色谱法测定空气中苯、甲苯、二甲苯的原理和计算方法。

二、实验原理

直接进样一气相色谱法。用玻璃注射器采集空气中苯、甲苯、二甲苯，直接进样，经FFAP柱分离后，用氢火焰离子化检测器检测，以保留时间定性，峰高（或峰面积）定量。

三、实验材料

1. 器材：气相色谱仪（配有火焰离子化检测器）；100ml 玻璃注射器；1ml 玻璃注射器；10 μ l 微量注射器。
2. 试剂：苯、甲苯、二甲苯（色谱纯）；FFAP（色谱固定液）；6021红色担体，60-80目。

四、实验方法

1. 样品采集及处理：预先检查过气密性的 100ml 玻璃注射器，在采样点用现场空气抽洗 3 次，抽气至 100ml，密封注射器，并将其活塞向上垂直放置，当天检测。记录气相色谱仪器室的气温和气压。

2. 测定

- (1)色谱条件：色谱柱：柱长：2m，内径 4mm，不锈钢柱；液担比为 FFAP：6021 红色体=15：100；载气：纯氮，流量 35ml/min；检测室温度 150 $^{\circ}$ C；柱温 100 $^{\circ}$ C；气化室温度 150 $^{\circ}$ C。

- (2)混合标准气体的配制：用 10 μ l 微量注射器，准确量取一定量的色谱纯苯、甲苯、二甲苯，分别注入 100ml 注射器中，待完全气化配成一定浓度（如 50 μ g/ml）的标准气体。再准确量取一定量苯、甲苯标准气体混合，用清洁空气稀释成 ρ （苯）=40 μ g/ml、 ρ （甲苯）=80 μ g/ml、 ρ （二甲苯）=80 μ g/ml 的标准混合气体。再准确量取一定量苯、甲苯、二甲苯标准气体混合，用清洁空气稀释成表 2-6-8 中浓度的标准混合气体。

表 6-10-1 苯、甲苯、二甲苯标准系列（ μ g/ml）

管 号	1	2	3	4	5
苯	0.02	0.05	0.1	0.2	0.4
甲苯	0.04	0.1	0.2	0.4	0.8
二甲苯	0.04	0.1	0.2	0.4	0.8

- (3)标准曲线的绘制：用 1ml 注射器按浓度由低到高顺序分别取 1ml 各浓度标准混合气

体进样，测量保留时间及峰面积，每个浓度重复 3 次，取峰面积的平均值。以苯、甲苯、二甲苯的含量 (μg) 为横坐标，峰高或峰面积为纵坐标，绘制标准曲线。保留时间为定性指标。

(4)样品测定：取 1.0ml 空气样品直接进样，重复 3 次，用保留时间定性，峰面积均值定量，从标准曲线上查找相应浓度。

(5)计算：按下式分别计算空气样品苯、甲苯、二甲苯的浓度。

$$c = \frac{m}{V_0} \times 1000$$

式中： c 为空气样品中苯（甲苯、二甲苯）的浓度， mg/m^3 ； V_0 为标准状态下的样品的采样体积，L； m 为由标准曲线上查出的空气样品中苯（甲苯、二甲苯）含量， μg 。

五、结果意义

苯、甲苯、二甲苯是化学工业和医药工业的基本原料，同时又是优良的有机溶剂，为作业场所和室内空气中最常见有机污染物。工作场所中有害因素职业接触限值(GBZ 2.1-2007)中 PC-TWA 和 PC-STEL 规定苯为 $6\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $10\text{mg}/\text{m}^3$ ，甲苯、二甲苯为 $50\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $100\text{mg}/\text{m}^3$ ；室内空气质量标准 (GB/T 18883-2002) 中有害物质浓度限值的 1 小时均值规定苯为 $0.11\text{mg}/\text{m}^3$ 和甲苯、二甲苯为 $0.20\text{mg}/\text{m}^3$ 。

六、注意事项

1. 本法测定的苯、甲苯、二甲苯浓度为瞬间浓度，若要全面评价车间空气质量，应增加采样次数。

2. 本法对苯、甲苯、二甲苯的检测限分别为 5×10^{-4} 、 1×10^{-3} 和 $2 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ 。

实验十二 乙酰丙酮分光光度法测定空气中甲醛

一、实验目的

1. 了解测定空气中甲醛的卫生学意义；
2. 掌握应用气体采样器采集甲醛的方法；掌握乙酰丙酮法测定空气中甲醛的原理和操作方法。

二、实验原理

乙酰丙酮分光光度法。甲醛气体经水吸收后，在 $\text{pH}=6$ 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液中，与乙酰丙酮作用，在沸水浴条件下，迅速生成稳定的黄色化合物，在波长 413nm 处比色测定。

三、实验材料

1. 器材：空气采样器，流量范围为 0.2~1.0L/min；多孔玻板吸收管；25ml 具塞比色管；分光光度计，附 1cm 比色杯；空盒气压表；水浴锅。

2. 试剂：除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和按下述方法制备的水。

(1)不含有机物的蒸馏水：加少量高锰酸钾的碱性溶液于水中再行蒸馏即得（在整个蒸馏过程中水应始终保持红色，否则应随时补加高锰酸钾）。

(2)吸收液：不含有机物的重蒸馏水。

(3)乙酸铵 ($\text{NH}_4\text{CH}_3\text{COO}$)；冰乙酸 (CH_3COOH)： $\rho=1.055$ ，乙酰丙酮 ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$)： $\rho=0.975$ 。

(4)乙酰丙酮溶液：0.25 (V/V)，称25g乙酸铵，加少量水溶解，加3ml 冰乙酸及0.25ml 新蒸馏的乙酰丙酮，混匀再加水至100ml，调整pH=6.0，此溶液于2~5℃贮存，可稳定一个月。

(5) (1+5) 盐酸溶液；30g/100ml氢氧化钠溶液。

(6)0.1mol/L 碘溶液：称 40g 碘化钾溶于 10 水，加入 12.7g 碘，溶解后移入 1000ml 容量瓶，用水稀释定容。

(7)碘化钾溶液：10g/100ml。

(8)0.1000mol/L碘酸钾溶液：称取3.567g经110℃干燥2h的碘酸钾（优级纯）溶于水，于1000ml容量瓶稀释定容。

(9)1g/100ml淀粉溶液：称取1g淀粉，用少量水调成糊状，倒入100ml沸水中，呈透明溶液，临用时配制。

(10)0.1mol/L硫代硫酸钠溶液：称取25g硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 和2g碳酸钠溶解于1000ml新煮沸但已冷却的水中，贮于棕色试剂瓶中，放一周后过滤，并标定其浓度。

硫代硫酸钠溶液标定：吸取0.1000mol/L碘酸钾标准溶液25.0ml置于250ml碘量瓶中，加入40ml新煮沸但已冷却的水，加10g/100ml碘化钾溶液10ml，再加 (1+5) 盐酸溶液10ml，立即盖好瓶塞，混匀，在暗处静置5min后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加1ml淀粉溶液继续滴定至蓝色刚刚褪去。

硫代硫酸钠溶液浓度按下式计算。

$$c = \frac{0.1 \times 25.0}{V}$$

式中：V为滴定消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，ml。

(11)甲醛 (HCHO) 溶液，含甲醛36%~38%。

(12)甲醛标准储备液：取10ml 甲醛溶液置于1000ml 容量瓶中，用水稀释定容。此溶液

每毫升含甲醛约1mg。

甲醛标准储备液的标定：吸取5.0ml甲醛标准储备液置于250ml碘量瓶中，加0.1mol/L碘溶液30.0ml，立即逐滴地加入30g/100ml氢氧化钠溶液至颜色褪到淡黄色为止（大约0.7ml）。静置10min，加（1+5）盐酸溶液5ml酸化，（空白滴定时需多加2ml），在暗处静置10min，加入100ml新煮沸但已冷却的水，用标定好的硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加入新配制的1g/100ml淀粉指示剂1ml，继续滴定至蓝色刚刚消失为终点，记录滴定所消耗硫代硫酸钠溶液的体积。同时进行空白测定。按下式计算甲醛标准储备液浓度。

$$\text{甲醛}(mg/ml) = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 15.0}{5.0}$$

式中： V_0 为空白消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，ml； V_1 为标定甲醛消耗硫代硫酸钠溶液体积的平均值，ml； c 为硫代硫酸钠溶液浓度，mol/L；15.0为甲醛（1/2HCHO）摩尔质量；5.0为甲醛标准储备液取样体积，ml。

(3)甲醛标准使用溶液：用水将甲醛标准储备液稀释成5.00 μ g/ml甲醛标准使用液，2~5 $^{\circ}$ C贮存，可稳定一周。

四、实验方法

1. 样品的采集：在多孔玻板吸收管中注入吸收液 5.0ml，连接空气采样器，以 0.5~1.0L/min 的流速，采气 5~20min。采集好的样品于 2~5 $^{\circ}$ C 贮存，2 天内分析完毕，以防止甲醛被氧化。

(2)校准曲线的绘制：取 7 支 25ml 具塞比色管按下表配制标准系列。

表 6-11-1 标准系列溶液浓度

管号	0	1	2	3	4	5	6
甲醛标准使用溶液（5.00 μ g/ml），ml	0	0.2	0.5	1.0	2.0	4.0	5.0
甲醛含量， μ g	0	1.0	2.5	5.0	10.0	20.0	25.0

于上述标准系列中，用水稀释定容至10.0ml刻度线，加0.25%乙酰丙酮溶液2.0ml，混匀，置于沸水浴加热3min，取出冷却至室温，用1cm比色杯，以水为参比，于波长413nm处测定吸光度。将上述系列标准溶液测得的吸光度A值扣除试剂空白（零浓度）的吸光度 A_0 值，便得到校准吸光度y值，以校准吸光度为纵坐标，以甲醛含量（ μ g）为横坐标，绘制校准曲线，或用最小二乘法计算其回归方程式 $y = a + bx$ 。

(3)样品测定：将吸收后的样品溶液移入25ml 比色管中，用水定容至10.0ml刻度线，以

下步骤按标准系列进行分光光度测定。

(4)空白试验：用现场未采样空白吸收管的吸收液按标准系列进行空白测定。

(5)计算：甲醛（ mg/m^3 ）= m / V_0

式中： m 为由标准曲线查得的甲醛量， μg ； V_0 为换算为标准状态下的采气体积，L。

五、结果意义

甲醛是重要化工原料，也是室内空气主要污染物之一。工作场所中有害因素职业接触限值(GBZ 2.1-2007)中规定甲醛的MAC为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$ ；室内空气质量标准(GB/T 18883-2002)中甲醛浓度限值的1小时均值规定为 $0.10\text{mg}/\text{m}^3$ 。

六、注意事项

1. 日光照射能使甲醛氧化,因此在采样时选用棕色吸收管,在样品运输和存放过程中,都应采取避光措施。

2. 本法在采样体积为 $0.5\sim 10.0\text{L}$ 时，测定范围为 $0.5\sim 800\text{mg}/\text{m}^3$ 。

实验十三 磷酸-高碘酸钾分光光度法测定空气中锰

一、实验目的

1. 了解测定作业场所空气中锰及其化合物的卫生学意义；
2. 熟悉粉尘采样器采集空气中锰及其化合物的方法；
3. 掌握磷酸-高碘酸钾法测定空气中锰及其化合物的原理。

二、实验原理

空气中锰及其化合物用微孔滤膜采集，消解后，在磷酸溶液中，锰离子被高碘酸钾氧化成紫红色高锰酸盐；在 530nm 波长下测量吸光度，进行定量。

三、实验材料

1. 器材：微孔滤膜，孔径 $0.8\mu\text{m}$ ；粉尘采样器，流量 $0\sim 10\text{L}/\text{min}$ ；采样夹，滤料直径为 40mm ；烧杯， 50ml ；具塞比色管， 25ml ；分光光度计。

2. 试剂：实验用水为去离子水，用酸为优级纯。

(1)消化液：取 100ml 高氯酸，加入 900ml 硝酸中。

(2) $2.3\text{mol}/\text{L}$ 磷酸溶液：取 16ml 磷酸用水稀释至 100ml 。

(3)高碘酸钾。

(4)标准溶液：称取 0.2748g 硫酸锰（将 $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$ 于 280°C 烘烤 1h 而得），溶于少量磷酸溶液中，定量转移入 100ml 容量瓶中，并用磷酸溶液稀释至刻度。此溶液为 $1.0\text{mg}/\text{ml}$ 标

准贮备液。临用前，用磷酸溶液稀释成 30.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标准溶液，或用国家认可的标准溶液配制。

四、实验方法

1. 样品采集：在采样点，将装好微孔滤膜的采样夹，以 5L/min 流量采集 15min 空气样品。将装好微孔滤膜的采样夹带至采样点，除不连接空气采样器采集空气样品外，其余操作同样品，作为样品的空白对照。

2. 样品处理：将采过样的滤膜放入烧杯中，加入 5ml 消化液，在电热板上加热消解，保持温度在 200 $^{\circ}\text{C}$ 左右，待消化液基本挥发干时，取下冷至室温，用磷酸溶液溶解残渣，并定量转移入 25ml 具塞比色管中，稀释至刻度，摇匀，取 10.0ml 于另一具塞比色管中，供测定用。

3. 标准曲线的绘制：取 7 只具塞比色管，按下表配制标准系列。

表 6-12-1 标准系列溶液浓度

管号	0	1	2	3	4	5	6
锰标准溶液, ml	0.00	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
磷酸溶液, ml	10.0	9.9	9.8	9.6	9.4	9.2	9.0
锰含量, μg	0	3	6	12	18	24	30

向各标准管中加入约 0.2g 高碘酸钾，于沸水浴中加热 20min；取出冷却后，在 530nm 波长下测量吸光度，每个浓度重复测定 3 次，以吸光度均值对锰含量(μg)绘制标准曲线。

4. 样品测定：用测定标准系列的操作条件测定样品溶液和空白对照溶液。测得的样品吸光度值减去空白对照吸光度值后，由标准曲线得锰含量(μg)。

5. 计算：按下式计算空气中锰的浓度

$$c = \frac{2.5 \times m}{V_0}$$

式中， c 为空气中中锰的浓度，乘以系数 1.58，为二氧化锰的浓度， mg/m^3 ； m 为测得样品溶液中锰的含量， μg ； V_0 为标准采样体积，L。

五、结果意义

锰及其化合物是工业生产过程中常见的金属污染物之一。居住区大气中锰及其化合物（换算成 MnO_2 ）日平均最高容许浓度为 0.01 mg/m^3 ；工作场所中有害因素职业接触限值（GBZ 2.1-2007）中规定锰及其化合物（换算成 MnO_2 ）的 PC-TWA 为 0.15 mg/m^3 。

六、注意事项

1. 若样品液中锰的浓度超过测定范围, 可用磷酸溶液稀释后测定, 计算时乘以稀释倍数。

2. 显色完全后, 可稳定 2h。样品中锰含量过高时, 用磷酸溶解时即可出现高锰酸盐的颜色, 不影响测定, 分析时可减少样品液的用量。

3. 铁不干扰本法; 铬干扰测定时, 可用过氧化氢使高锰酸的颜色褪去后, 测量铬的吸光度, 然后从总吸光度减去铬的吸光度。

实验十四 铂钴标准比色法测定水的色度

一、实验目的

- 1.了解水的色度的测定意义
- 2.熟悉测定水的色度的方法
- 3.掌握铂钴标准比色法测定水的色度的原理、操作技能和测定结果的计算。

二、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。规定 1L 水中含有 1mg 铂(以 PtCl_6^{-2} 形式存在的铂) 和 0.5 mg 钴时所具有的颜色称为 1 度。

本法最低检测色度为 5 度。

三、实验材料

1.仪器

50 mg 比色管

2.试剂

铂钴标准溶液: 称取 1.2460g 氯铂酸钾(K_2PtCl_6)及 1.000g 干燥的氯化钴($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), 溶于 100 ml 纯水中, 加入 100 ml 盐酸, 用纯水定容至 1L。此溶液色度为 500 度, 保存在密塞玻璃瓶中, 存放暗处。

由于氯铂酸钾太贵, 且不易购得。可用重铬酸钾代替配制标准溶液, 此法叫铬钴标准比色法。方法是: 称取 0.0437g 重铬酸钾和 1.000g 硫酸钴 ($\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于少量纯水中, 加入 0.50ml 硫酸, 混匀, 用纯水定容至 500 ml。此溶液色度为 500 度。不宜久存。测定水样时, 除了用稀盐酸 (1+1000) 代替纯水稀释标准系列外, 其余同铂钴标准比色法。

四、实验方法

1. 铂钴标准色列的配制: 取 11 支 50 ml 比色管, 分别加入 0 ml、0.50ml、1.00ml、1.50ml、

2.00ml、2.50ml、3.00ml、3.50ml、4.00ml、4.50ml及5.00ml铂钴标准溶液，各加纯水至50ml标线，摇匀。各管的色度依次为0度、5度、10度、15度、20度、25度、30度、35度、40度、45度及50度。密塞蜡封后可长期使用。

2. 水样的测定：取50.0ml澄清透明的水样于50ml比色管中，如水样色度过高，可取少量水样，用纯水稀释至50ml。

3. 目视比色：将水样与标准色列放在白瓷板或白纸上，在光亮处自管口向下垂直观察进行目视比色。

4. 记录与水样色度相同的标准管的度数或其所加入的铂钴标准溶液的体积。

五、结果意义

1. 计算结果

$$\text{色度(度)} = \frac{V_1 \times 500}{V}$$

式中： V_1 为和样品色度相同的标准管中铂钴标准溶液的取量（ml）； V 为水样的体积（ml）。

2. 测定意义

清洁水在水层浅时为无色，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。色度这一指标虽不能清楚地说明水的安全性，然而它可表示水受到污染的程度。水有颜色常给人以不愉快感，减弱水体的透光性，影响水生生物的生长。

水的色度有两种，即真色和表色。真色是指除去悬浮物后水的颜色，由溶解性有色物质产生。测定时，应将水样放置澄清或离心后吸取上清液，也可用孔径 $0.45\mu\text{m}$ 滤膜过滤。不能用滤纸过滤，因为滤纸能吸附有色物质。表色是指没有除去悬浮物的水所具有的颜色，包括溶解性有色物质和悬浮物所产生的颜色，对于清洁的或浑浊度很低的水，水的真色和表色相近。对着色很深的工业废水，其颜色主要由胶体和悬浮物所造成，故可根据需要测定真色或表色。

较清洁的、带有黄色色调的天然水和饮用水的色度，用铂钴标准比色法，以度数表示结果。此法操作简便、标准色列的色度稳定，易保存。对受工业废水污染的地面水和工业废水，则采用稀释倍数法测定色度，并以文字描述颜色的种类。

国家水质卫生标准规定，生活饮用水的色度不超过15度。

六、注意事项

1. 氯化钴试剂极易吸潮，试剂用后要立即蜡封瓶口，防潮保存。已潮解的氯化钴试剂不能再用。

2. 水的色度与 pH 有关，pH 高时，往往色度加深，故应同时报告水样的 pH 值。

实验十五 电极法测定水的 pH 值

一、实验目的

- 1.了解的水的 pH 值的测定意义
- 2.熟悉玻璃电极法测定水的 pH 值的操作技能
- 3.掌握玻璃电极法测定水的 pH 值的原理和测定结果的计算。

二、实验原理

以玻璃电极为指示电极，饱和甘汞电极为参比电极，插入溶液中组成原电池。在 25℃ 时，每单位 pH 标度相当于 59.1mV 电动势变化值，在仪器上直接以 pH 值的读数表示。温度差异在仪器上有补偿装置。

此法可准确到 0.01pH 值单位。为了提高准确度，校准仪器时选用与水样 pH 值接近的标准缓冲溶液定位。

三、实验材料

1.仪器 国产酸度计 pHS-3 型等；231 型或 221 型玻璃电极；232 型或 222 型甘汞电极；100ml 塑料杯。

2.试剂 实验用水（将新鲜去离子水煮沸数分钟，以驱赶 CO₂，加盖冷却。）；pH 标准溶液，用于校准仪器的 pH 标准溶液，按下表规定的数量称取试剂，溶于 25℃ 水中，在 1L 容量瓶内定容，贮于聚乙烯瓶中，可稳定 1 月~2 月。

表 5-2-1 常见的几种 pH 标准溶液的配制

标准物质	pH (25℃)	每升水溶液中所含试剂的质量 (25℃)
酒石酸氢钾	3.577	6.4g KHC ₄ H ₄ O ₆ ^[1]
柠檬酸二氢钾	3.776	11.41g KH ₂ C ₆ H ₅ O ₇
邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.2g KHC ₃ H ₄ O ₄
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	6.865	3.388gKH ₂ PO ₄ ^[2] + 3.533 gNa ₂ HPO ₃ ^[2, 3]
磷酸二氢钾+磷酸氢二钠	7.413	1.179g KH ₂ PO ₄ ^[2] +4.302gNa ₂ HPO ₄ ^[2, 3]
四硼酸钠	9.180	3.80g Na ₂ B ₄ O ₇ ·10H ₂ O ^[3]

标准物质	pH (25℃)	每升水溶液中所含试剂的质量 (25℃)
碳酸氢钠+碳酸钠	10.012	2.92g NaHCO ₃ +2.640gNa ₂ CO ₃

注：[1]近似溶解度；[2]在 110~130℃烘干 2h；[3]用新煮沸过并冷却的无二氧化碳水。

四、实验方法

1. 按照仪器使用说明书准备

2. 仪器校准 将水样与标准溶液调到同一温度，记录测定温度，将仪器温度补偿旋钮调至该温度处。选用与水样 pH 值相差不超过 2 个 pH 单位的标准溶液校准仪器。校准后取出电极冲洗，并用滤纸吸干，再浸入第 2 个标准溶液中，其 pH 值约与前一个标准溶液相差 3 个 pH 单位。如测定值与标准值的绝对值之差大于 0.1pH 值时，要检查仪器、电极或标准溶液等是否有问题。当三者均无异常且测定值与标准值之差小于 0.1pH 值时方可测定水样。

3. 水样测定 先用无 CO₂ 水仔细冲洗电极，再用水样冲洗，然后将电极浸入水样中，小心搅拌或摇动使其均匀，待读数稳定后记录 pH 值。

五、结果意义

pH 值是水中氢离子活度的负对数，即 $\text{pH} = -\log 10 a_{\text{H}^+}$ 。pH 值可间接表示水的酸碱程度。天然水的 pH 值多在 6.5~8.5 范围内，若受到工业废水，生活污水等的污染时，会使 pH 值升高或降低。所以，pH 值是水质分析中最重要、最经常的检验项目之一，是评价水质的重要参数。国家水质卫生标准规定：生活饮用水的 pH 值为 6.5~8.5。

六、注意事项

1. 电极的玻璃性质常起变化而产生不稳定的不对称电位，所以新玻璃电极在使用前必须在 0.1mol/L 盐酸（或纯水）中浸泡 24h 以上，每次使用后也保存在此液中，以稳定不对称电位。存放两年以上的电极反应缓慢，误差较大，不宜使用。

2. 测定时，玻璃电极的球泡应全部浸入溶液中，使它稍高于甘汞电极的陶瓷芯端，以免碰破。

3. 玻璃电极的内参比电极与球泡之间、甘汞电极的内电极与陶瓷芯之间不可存在气泡，以防断路。

4. 甘汞电极的饱和氯化钾液面必须高于汞体，并应有适量氯化钾晶体存在，以保证其饱和状态。使用时，要把橡皮套和橡皮塞取下，以保持毛细管有足够的液位压差，使有少量氯化钾溶液流出，否则被测溶液进入毛细管内使结果不准。

5. 玻璃电极球泡受污染时，可用 0.1mol/L 盐酸和 0.1mol/L 氢氧化钠溶液交替浸泡 3 次，

以溶解无机盐结垢（沉积物）。若效果不好，把球部浸泡在 200g/LNH₄HF₂ 中 3min，复原后，用纯水淋洗，并在 5mol/L 盐酸中短时浸泡，再用纯水淋洗，保存于 0.1mol/L 盐酸中。若有油污，则用丙酮或乙醚浸泡除去，不能用无水乙醇。

6. 仪器的玻璃电极插孔必须保持清洁，不使用时将接续器插入，以防灰尘及高湿浸入。
7. pH 标准溶液浑浊、沉淀，不可再用，每次用过后应弃掉，不可再倒回原瓶中。
8. 温度对测定 pH 值有两种影响，即电极本身的电位随温度而变；水样的电离作用也随温度而变化。因此，在报告结果时应注明测定时的水温。
9. 为防止水样中的 CO₂ 逸出或空气中 CO₂ 溶入水样，测定前不宜提前打开水样瓶的瓶塞。

实验十六 电导率仪直接测定法测定水的电导率

一、实验目的

1. 了解的水的电导率的测定意义
2. 熟悉电导率仪直接测定法测定水的电导率的操作技能
3. 掌握电导率仪直接测定法测定水的电导率的原理和测定结果的计算。

二、实验原理

在电解质溶液中插入两支电极（如图 5-3-1），带电的离子在电场作用下移动而传递电子，因此，具有导电作用，其导电能力的强弱称为电导。电流通过导体

图 5-3-1

图 5-3-1 电解池示意图

是有阻力的，导体的电阻愈大，则电导愈小；电阻愈小，电导愈大。因此，电解质溶液的电导为电阻的倒数，即：

$$G = \frac{1}{R} \quad (1)$$

式中：G 为电导，单位为西门子，简称西，用 S 表示；

R 为电阻，单位欧姆，用 Ω 表示。因此，溶液的电导可以通过测量溶液两电极间的电阻来实现。

根据欧姆定律，温度一定时，电阻 R 与电极间的距离 L 成正比，与电极的截面积 A 成反比，即：

$$R = \rho \frac{L}{A} \quad (2)$$

式中： L 的单位为 cm ， A 的单位 cm^2 ； ρ 为电阻率或称比电阻，单位为： $\Omega \cdot \text{cm}$ 。

对于一个电导池来说（通常是将两支电极组合在一起，成为一个整体），电极面积 A 与极间距 L 都是固定不变的，故 L/A 是一个常数，称为电极常数或电导池常数，以 J 表示，故（1）式可写成

$$G = \frac{1}{\rho J} \quad (3)$$

电阻率的倒数称为电导率，用 K 表示，

$$K = \frac{1}{\rho} \quad (4)$$

式中： K 又称比电导，是两极间距离为 1cm ，电极截面积等于 1cm^2 时所容纳的溶液的电导值的倒数，它与溶液的性质有关。单位为 S/cm （读作西每厘米）。在实际工作中，用 S/cm 的单位太大，一般以 $\mu\text{S/cm}$ （读作微西每厘米）或 mS/cm （读作毫西每厘米）为单位。它们之间的关系是： $1\mu\text{S/cm}=10^{-6}\text{S/cm}$ ； $1\text{mS/cm}=10^{-3}\text{S/cm}$ 。

代（4）入（3）则： $K=JG$

电极常数 J 值，通常由已知电导率 K 的氯化钾溶液（如 25°C 时， 0.0050mol/L KCl 溶液的电导率为 $718\mu\text{S/cm}$ ）用实验方法测出电导后求得：

$$J = \frac{K_{\text{KCl}}}{G_{\text{KCl}}}$$

所以，可以通过测水样电导的方法求出水样的电导率：

$$K_{\text{水样}} = JG_{\text{水样}}$$

此法过去常用。

现在常用较简单的电导率仪直接测水的电导率。

以国产 DDS-11A 型电导率仪为例，简述其工作原理及测定方法。

【工作原理】

如图 5-3-2，

图 5-3-2

图 5-3-2 电导率仪工作原理

由电源、 R_x 、 R_m 组成一电路，则

$$E_m = E - E_x \quad (1)$$

又 $E_x = IR_x$ (2)

根据全电路欧姆定律：

$$I = E / (R_m + R_x) \quad (3)$$

代 (3) 入 (2)，得：

$$E_x = ER_x / (R_m + R_x) \quad (4)$$

代 (4) 入 (1)，得：

$$E_m = E - ER_x / (R_m + R_x) = (ER_m + ER_x - ER_x) / (R_m + R_x)$$

则

$$E_m = ER_m / (R_m + R_x) = ER_m / (R_m + J / K)$$

式中： R_x 为溶液的电阻； R_m 为分压电阻。

当 E 、 R_m 及 J 均为常数时，电导率 K 的变化必将引起 E_m 作相应的变化，所以，通过测量 E_m 的大小，也就反映了电导率的高低，实际在仪器的读数器上已把 E_m 换算成相应的 K 值标出，测定时直接从读数器上读出。

三、实验材料

电导率仪 光亮铂电极 铂黑电极

四、实验方法

市售电导率仪型号很多，可根据说明书操作使用。现以比较常用的 DDS-11A 型电导率仪（附有 DJS-1 型光亮铂电极、DJS-1 型铂黑电极、DJS-10 型铂黑电极）为例介绍水的电导率的测定。

1. 通电前先观察表针是否指零，若不指零，调节至零。
2. 取水样于 50ml 或 100ml 玻璃、石英或聚乙烯塑料杯中，插入铂电极。
3. 校正仪器。

(1) 拨校正/测量开关至校正，再拨电源开关至“电源”处，接通电源，预热数分钟，指

针稳定后，调整使指针指向满度。

(2) 选择仪器条件

①量程的选择 量程倍率共有 6 个，分别为： $\times 0.1$ ， $\times 1$ ， $\times 10$ ， $\times 10^2$ ， $\times 10^3$ ， $\times 10^4$ 。前 5 个倍率，每个倍率分两档，共 11 档。高、低周选择时，前 4 个倍率选择低周，后 2 个倍率选择高周；表头读数分上刻度和下刻度，单数档读上刻度值，双数档读下刻度值。

当测未知电导率范围的溶液时，将 K_1 拨至最大（11），即“ $\times 10^4$ ”，然后逐挡下降，以防表针被打弯。

②高、低周的选择 若待测溶液的电导率 $K < 10^2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，即量程 K_1 指向“ $\times 0.1 \sim 10^2$ ”（1~8）时，将 K_3 拨至低周；若待测溶液的电导率 $K > 10^2 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，即量程 K_1 指向“ $\times 10^3 \sim 10^4$ ”（9~11）时，将 K_3 拨至高周。

③电极的选择 若待测溶液的电导率 $K < 10 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，用 DJS-1 型光亮铂电极；若 $10 \mu\text{S}/\text{cm} < K < 10^4 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，用 DJS-1 型铂黑电极；若 $K > 10^4 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，用 DJS-10 型铂黑电极。将所选电极引线一端插入仪器电导池孔内，电极一端插入待测溶液，并固定在电极杆上。

将电极常数调节钮调至所用电极的“电极常数值”处（通常电极上已标明）。若用 DJS-10 型铂黑电极，则将电极常数调节钮调至该电极常数的 1/10 处，最后将测定结果乘以 10 即可。

(3) 继续校正，使指针指至满度。

4. 测定水样 拨校正/测量开关至测量，观察读数值。若量程开关指向 1、3、5、7、9、11，则读“0~1.0”的刻度线；若量程 K_1 指向 2、4、6、8、10，则读“0~3.0”的刻度线。

5. 记录结果 待测溶液的电导率（K）= 读数值 \times 量程倍率；若使用 DJS-10 型铂黑电极，则电导率（K）= 读数值 \times 量程倍率 $\times 10$ 。

例 1：测某水样的电导率，测定时水样温度为 25°C ，使用 DJS-1 型铂黑电极，量程倍率指向 $\times 10^3$ （9），高、低周的选择指向高周，该电极的电极常数值为 1.03，经仪器测定后，测得读数为 $0.297 \mu\text{S}/\text{cm}$ 。则该水样的电导率 $K_{25} = 0.297 \times 10^3 = 297$ （ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）。

例 2：测某水样的电导率，测定时水样温度为 25°C ，使用 DJS-10 型铂黑电极，量程选择指向 $\times 10^4$ （11），高、低周的选择指向高周，DJS-10 型铂黑电极的电极常数为 9.8，电极常数调节钮调至该电极常数的 1/10 处（指向 0.98），经仪器测定后，测得读数为 $0.324 \mu\text{S}/\text{cm}$ ，则该水样的电导率 $K_{25} = 0.324 \times 10^4 \times 10 = 32400$ （ $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）。

五、结果意义

1. 电导率是以数字表示溶液传导电流的能力。纯水电导率很小，当水中含离子成分（如无机酸、碱或盐等）时，电导率就会增加。所以电导率常用于间接推测水中离子成分的总浓

度。

2. 饮用水电导率在 $50\mu\text{S}/\text{cm}$ ~ $1500\mu\text{S}/\text{cm}$ 之间, 清洁河水电导率约为 $100\mu\text{S}/\text{cm}$ 。新蒸馏水电导率为 $0.5\mu\text{S}/\text{cm}$ ~ $2\mu\text{S}/\text{cm}$, 存放一段时间后, 由于空气中的 CO_2 或 NH_3 的溶入, 电导率可上升至 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ ~ $4\mu\text{S}/\text{cm}$;

3. 由于有机物不离解或离解极微弱, 即使导电也是很微小的, 故这类污染因素用电导率是反映不出来的。

六、注意事项

1. 当测量 $0.3\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的高纯水时, 先把电极引线插入电导池内, 在电极浸入溶液之前, 调节电容补偿调节器, 使指针指示为最小值 (此最小值即为电极铂金片间的漏电阻, 由于此漏电阻的存在, 使得调节电容补偿调节器时电表指针不能达到零点), 然后开始测量。测定时要快, 否则, 由于空气中的 CO_2 溶入水中, 变成 CO_3^{2-} 使电导率增加很快。

2. 溶液的温度对电导率测定有影响, 通常每升高 1°C , 电导率增加 2% ~ 2.5% , 因此, 在测定过程中必须保持温度不变。如果测定时温度不是 25°C , 可按下式换算成 25°C 时电导率, 并以此出报告。

$$K_{25} = \frac{K_t}{[1 + 0.022 (t - 25)]}$$

式中: t 为测定时的温度 ($^\circ\text{C}$); K_t 为 $t^\circ\text{C}$ 时测得的电导率; 0.022 为各种离子电导率的平均温度系数。

3. 溶液的离子浓度对电导率测定有影响, 浓度较大时, 由于离子间静电引力的关系, 影响离子的导电, 故仅在离子浓度较小时测出的电导率才比较准确。

4. 铂黑电极在使用前宜浸在纯水中, 以防止铂黑的惰化, 测量时电极表面不得有气泡。

5. 如发现镀铂黑的电极失灵, 可浸入 10% 硝酸或盐酸溶液两分钟, 然后用水冲洗干净再进行测量。如情况并无改善, 则参照电极说明书重新电镀铂黑。

6. 盛被测溶液的容器应保持洁净, 在测量电导率很低的水样时, 须选用中性玻璃、石英或聚乙烯塑料杯。

实验十七 EDTA 配位滴定法测定水的总硬度

一、实验目的

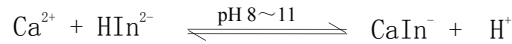
1. 了解水的总硬度的测定意义

2.熟悉 EDTA 配位滴定法测定水的总硬度的操作技能

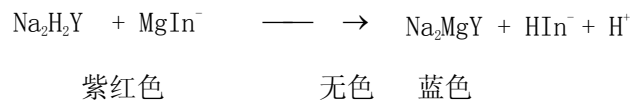
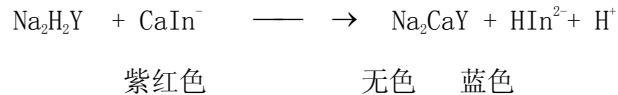
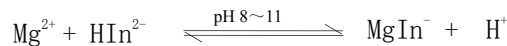
3.掌握 EDTA 配位滴定法测定水的总硬度的原理和测定结果的计算

二、实验原理

在 pH=10 时, 乙二胺四乙酸二钠(Na₂-EDTA)与水中钙、镁离子生成无色配合物, 指示剂铬黑 T 在 pH 为 8~11 时呈蓝色, 能与钙、镁离子生成紫红色配合物, 但稳定常数小于 Na₂-EDTA 与钙、镁生成的配合物。测定时先加铬黑 T 指示剂, 其与水中钙、镁离子生成紫红色配合物, 溶液呈紫红色。然后用 Na₂-EDTA 滴定水中游离的钙、镁离子, 到终点时, Na₂-EDTA 夺取铬黑 T 与水中钙、镁离子生成紫红色配合物中的钙、镁离子, 铬黑 T 游离出来, 溶液由紫红色变为蓝色。根据消耗的 Na₂-EDTA 标准溶液的体积计算水样的总硬度。其



反应式如下:



三、实验材料

1.仪器 25ml 滴定管; 150ml 锥形瓶。

2. 试剂

(1) 缓冲溶液(pH=10) ①称取氯化铵(NH₄Cl)16.9g 溶于 143ml 氨水中。②称取硫酸镁(MgSO₄·7H₂O)0.8g, 乙二胺四乙酸二钠 1.1g 溶于 50ml 高纯水中, 加入上述氯化铵-氨水溶液 2ml, 铬黑 T 指示剂 5 滴, 用 Na₂-EDTA 溶液滴定至溶液由紫红色变为蓝色。③合并以上两种溶液, 并用高纯水稀释至 250ml。

(2) 铬黑 T 指示剂 称取铬黑 T 0.5g 溶于 10ml 缓冲溶液中, 用 95%乙醇稀释至 100ml, 放置冰箱中保存, 可稳定 1 个月。

用下法配制的固体指示剂可较长时间保存：称取铬黑 T 0.5g，加入经 110℃干燥并放冷的氯化钠 100g，研磨均匀后，贮存于棕色瓶内，密塞备用。

(3) 0.0100mol/L 乙二胺四乙酸二钠标准溶液 称取乙二胺四乙酸二钠 ($\text{Na}_2\text{C}_{10}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 3.72g 溶于高纯水中，转入 1L 容量瓶，并用高纯水稀释至标线，混匀。按下述方法标定其浓度：

1) 锌标准溶液：准确称取锌粒 0.6g~0.8g，溶于 1+1 盐酸溶液中，待完全溶解后，全量移入 1L 容量瓶中，并用高纯水稀释至标线，混匀。

$$\text{锌标准溶液的浓度 } C(\text{mol/L}) = \frac{\text{所称锌粒的质量 (g)}}{65.38}$$

2) 乙二胺四乙酸二钠标准溶液的标定 吸取锌标准溶液 25.00ml，置于 250ml 锥形瓶中，加入高纯水 25ml，加氨水调至近中性，再加缓冲溶液 2ml，铬黑 T 指示剂 5 滴，然后用 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液滴定至溶液由紫红色变成蓝色。

$$\text{Na}_2\text{-EDTA 溶液的浓度 } C(\text{Na}_2\text{-EDTA}) (\text{mol/L}) = \frac{C_{\text{Zn}^{2+}} \times 25.00}{V}$$

式中： $C[\text{Zn}^{2+}]$ ，为锌标准溶液的浓度(mol/L)，V 为 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液的体积(ml)。

3) 校正 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液的浓度为 0.0100mol/L($\text{Na}_2\text{-EDTA}$)。

(4) 硫化钠溶液 称取硫化钠 ($\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) 5.0g 溶于高纯水中，并稀释至 100ml。

(5) 10g/L 盐酸羟胺溶液。

(6) 100g/L 氰化钾溶液。注意，此溶液剧毒!

四、实验方法

1. 吸取水样 50.0ml(若硬度过大，可减少取水样的体积，用高纯水稀释至 50ml)，置于 150ml，锥形瓶中。

2. 若水样中含有金属干扰离子，将使滴定终点延长或颜色发暗，可加入盐酸羟胺溶液 0.5ml，硫化钠溶液 1ml，或氰化钾溶液 0.5ml。

3. 加入缓冲溶液 1ml~2ml，铬黑 T 指示剂 5 滴(或一小勺固体指示剂)，立即用 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 标准溶液滴定，边滴边充分振摇，至溶液由紫红色变为蓝色，即表示到达终点，记录 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液用量。

五、结果意义

1. 计算结果

$$\text{总硬度}(\text{CaCO}_3, \text{mg/L}) = \frac{V_1 \times 0.0100 \times \frac{100.09}{1000} \times 1000 \times 1000}{V_2} = \frac{V_1 \times 1000.09}{V_2}$$

式中： V_1 为 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 标准溶液的用量 (ml)； V_2 为水样体积(ml)。

2.测定意义

我国以 CaCO_3 的 mg/L 数表示水的硬度。

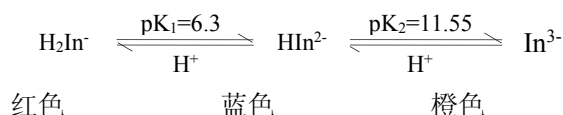
水的硬度, 低于 143mg/L 称为软水; 143mg/L~246mg/L 称为中等硬水; 246mg/L~535mg/L 称为硬水。国家规定, 饮用水中的总硬度不得超过 450mg/L。

硬度高的水, 对人体健康有一定影响, 如引起胃、肠不适, 腹胀, 腹痛, 轻度腹泻等胃肠功能失调。若用硬度高的水洗衣物, 不但多费肥皂, 而且损害衣物的色泽和柔软性。工业上使用高硬度的水, 可使锅炉管道产生污垢, 影响热传导而浪费燃料, 有时还可能堵塞管道造成爆炸事故。

六、注意事项

1. 水样的 pH 值影响很大, 碱性增大 (PH 值为 10~11) 可使滴定终点明显, 但有析出碳酸钙和氢氧化镁沉淀的可能, 造成滴定误差。因此将溶液用缓冲溶液控制在 pH 值 10 ± 0.1, 并于加入缓冲溶液后 5min 内滴定完毕, 以减少碳酸钙沉淀。

2. 铬黑 T 其简式可写为 NaH_2In , 铬黑 T 结构上的两个酚羟基具有弱酸性, 在水溶液中按下式分级电离:



所以, 铬黑 T 在不同酸度下显不同颜色, pH<6 呈红色, pH>12 呈橙色。

铬黑 T 与二价金属离子形成的配合物都是红色或紫红色的。因此, 只有在 pH 为 7~11 范围内使用时, 指示剂才有明显的颜色变化。最适宜的 pH 值为 9~10.5, 常用作测定 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Pb^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等的指示剂; 但 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 等则有封闭现象。

铬黑 T 固体较为稳定, 但其水溶液仅能保存几天, 这是由于易发生氧化反应和聚合反应。



铬黑 T 聚合后则不能与金属离子显色, 加入三乙醇胺可以防止聚合。加入盐酸盐羟胺

或抗坏血酸可以抗氧化。如取铬黑 T 0.2g 溶于 15ml 三乙醇胺，待全溶后，加入 5ml 无水乙醇配成溶液，可数月不变。

3. 为防止碳酸钙及氢氧化镁沉淀的生成，滴定时水样中的钙、镁离子含量不能过多，即 50ml 水样消耗 0.0100mol/L Na₂-EDTA 标准溶液的体积应少于 15ml，否则应少取水样经稀释后测定。

4. 铬黑 T 与钙离子生成的红色配合物不够稳定，当水样中缺少镁离子时，若单独使用铬黑 T 会使终点过早到达，使测定结果偏低，且滴定终点不够明显，当加入少量 Mg-EDTA（本法是加在缓冲溶液中）则可克服上述弊端。

5. 氯化铵-浓氨水缓冲溶液应贮存于聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶中，防止使用中因反复启盖，致使氨水浓度降低而影响 pH 值。

6. 滴定时，室温过低，会使滴定终点延长或终点不明显，可将溶液加温至 30℃~40℃。

7. 滴定应在白天或日光灯下进行，钨丝灯光可使终点呈紫色，不宜采用。

8. 精密性与准确度 测定硬度为 136.0mg/L 和 20.70mg/L 碳酸钙(CaCO₃)的合成水样，得相对标准差分别为 2.3%、7.6%，相对误差为 0 和 2.9%。

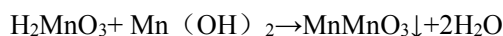
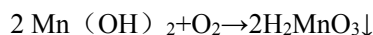
实验十八 碘量法测定水中溶解氧

一、实验目的

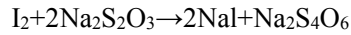
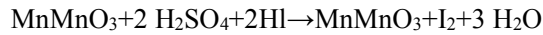
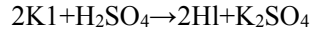
1. 了解测定水中溶解氧的意义
2. 熟悉碘量法测定水中溶解氧的操作技能
3. 掌握碘量法测定水中溶解氧的原理和测定结果的计算。

二、实验原理

在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾溶液，固定水中溶解氧（dissolved oxygen, DO）。其过程是：硫酸锰和氢氧化钠反应生成氢氧化锰，氢氧化锰迅速与水中溶解氧反应生成含氧氢氧化锰，含氧氢氧化锰又与过量氢氧化锰反应生成偏亚锰酸锰的棕色沉淀。测定时：再加入硫酸，偏亚锰酸锰将碘化钾氧化释放出碘。然后以淀粉溶液作指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定碘，根据其消耗量，计算出水中溶解氧含量。反应式如下：



棕色沉淀



三、实验材料

1. 仪器 溶解氧瓶; 气压计; 温度计, 精确至 0.1℃。

2. 试剂

(1) 硫酸。

(2) 硫酸锰溶液 称取硫酸锰 ($\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 480g, 或 $\text{MnSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 400g, 溶解于纯水中, 并稀释至 1L。此溶液加入酸化过的碘化钾溶液中, 遇淀粉不得产生蓝色。

(3) 碱性碘化钾溶液 称取 500g 氢氧化钠溶解于 300ml~400ml 纯水中, 另称取 150g 碘化钾 (或 135g NaI) 溶于 200ml 纯水中。待氢氧化钠溶液冷却后, 将两溶液合并, 混匀, 并稀释至 1L。如有沉淀, 则放置过夜后, 倾出上清液, 贮于棕色瓶中, 用橡皮塞塞紧, 避光保存。此溶液酸化后, 遇淀粉不应呈蓝色。

(4) 10g/L 淀粉指示剂 称取 1g 可溶性淀粉, 用少量纯水调成糊状, 倒入 100ml 刚煮沸的纯水中, 继续煮沸 1min。最好临用时配制。

(5) 0.2500mol/L ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 重铬酸钾标准溶液 准确称取分析纯重铬酸钾 1.2251g 于小烧杯, 用纯水溶解, 转于 100ml 容量瓶中, 用纯水滴洗小烧杯三次, 也转于 100ml 容量瓶中, 最后并加纯水至标线, 摇匀。

(6) 0.0250mol/L ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 重铬酸钾标准溶液 吸取 0.2500mol/L ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 重铬酸钾标准溶液 10.00ml, 于 100ml 容量瓶中, 加纯水至标线, 摇匀。

(7) 0.025 mol/L ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 硫代硫酸钠标准溶液 称取 6.2g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 溶于煮沸放冷的纯水中, 加入 0.2g 碳酸钠, 用纯水稀释至 1L。贮于棕色瓶中。使用前, 用 0.0250mol/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 纯水和 1g 碘化钾, 加入 10.00ml 0.0250mol/L 重铬酸钾标准溶液、5.0ml 1+5 硫酸溶液, 密塞, 摇匀。于暗处静置 5min 后, 用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至溶液呈淡黄色, 加入 1ml 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色刚好褪去为止, 记录用量 V ml。

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

式中: V 为硫代硫酸钠溶液滴定用量, 单位 ml。

0.025 为重铬酸钾标准溶液的浓度，单位 mol/L

四、实验方法

1. 水样的采集与保存 碘量法测定水中溶解氧，需用溶解氧瓶采集水样。采集时，要注意水样不要曝气或有气泡。可用水样滴洗溶解氧瓶后，沿瓶壁直接倾注水样或采用虹吸法，将细管插入溶解氧瓶底部，水样注入至溢流出瓶容积的 2 / 3 以上。采集水样后，应就地固定溶解氧，最好现场测定。如果条件不许可，固定溶解氧后，应保存于 4℃ 以下，避免日光直射，在 4h~8h 内测定。采样时，应同时测定现场水温 and 大气压力。

2. 固定溶解氧 打开采样瓶瓶塞，将吸管插入水样液面下，加入硫酸锰溶液 1.0ml，同法加入碱性碘化钾溶液 2.0ml,盖紧瓶塞（不要留气泡），将瓶颠倒混合数次，此时，有黄棕色沉淀形成，待沉淀下降至半瓶，再混合一次。

3. 析出碘 再次颠倒、混合，待沉淀重新下降至半瓶时，轻轻打开瓶塞，立即沿瓶口缓慢加入硫酸 2.0ml，盖紧瓶塞，反复颠倒混合，使沉淀完全溶解，暗处静置 5min。若沉淀溶解不完全可补加少量硫酸。

4. 滴定碘 用移液管从瓶中吸取 100.0ml 两份，分别置于碘量瓶中，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入 1ml 淀粉指示剂，溶液呈蓝色，继续滴至蓝色刚好退去为止，记录用量 Vml。

五、结果意义

1.计算结果

溶解氧测定结果有浓度（O₂，mg/L）和溶解氧的饱和百分率两种表示方法。

（1）浓度的计算

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

式中,C 为硫代硫酸钠标准溶液的浓度(mol/L),若配制试剂时将 C 调整为 0.0250mol/L,则上式可简化为:

$$\text{溶解氧 (O}_2\text{, mg/L)} = 2V$$

（2）溶解氧的饱和百分率的计算

$$\text{溶解氧饱和百分率 (\%)} = \frac{\text{实测溶解氧 (mg/L)}}{S \text{ (mg/L)}} \times 100\%$$

式中，S' 为大气压为 P（kPa）时水中溶解氧的饱和浓度（mg/L）。该值要根据采集水样时现场测定的大气压和水温，查表 6-2 后计算出来，计算公式如下：

$$S = S \frac{P}{101.3}$$

式中：S 为由采集水样时现场测定的水温查表 6-2 得到的 101.kPa 大气压时氧气在淡水中的溶解度（饱和溶解氧量，mg/L）；P 为由采集水样时现场测定的大气压（kPa）。

表 5-5-1 101.3kPa 大气压时氧气在淡水中不同温度下的溶解度

温度℃	溶解氧 (mg/L)	温度℃	溶解氧 (mg/L)	温度℃	溶解氧 (mg/L)
0	14.62	11	11.08	22	8.83
1	14.23	12	10.83	23	8.68
2	13.84	13	10.60	24	8.53
3	13.48	14	10.37	25	8.38
4	13.13	15	10.15	26	8.22
5	12.80	16	9.95	27	8.07
6	12.48	17	9.74	28	7.92
7	12.17	18	9.54	29	7.77
8	11.87	19	9.35	30	7.63
9	11.59	20	9.17	31	7.50
10	11.33	21	8.99	32	7.40

2.测定意义

(1) 水体受有机、无机还原物质污染时，溶解氧会降低，当大气中的氧来不及补充时，水中溶解氧逐渐降低，以至趋近于零，此时，厌氧菌繁殖，水质恶化，发黑变臭，并会影响水生生物的生长，许多鱼类在水中溶解氧小于 4mg/L 时，就会窒息死亡。

(2) 为了保证水源水质清洁和渔业的发展，我国颁布了地面水中溶解氧量的卫生标准，用以评价水质的卫生状况和限制有机物对水源的污染。其要求为：对于 III 类水域溶解氧必须大于或等于 5mg/L。

六、注意事项

1. 精密度和准确度：经不同海拔高度的 4 个实验室分析 20℃ 含饱和溶解氧 6.85mg/L~9.09mg/L 的蒸馏水，单个实验室的相对标准偏差不超过 0.3%；分析含

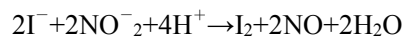
4.743mg/L~11.4mg/L 溶解氧的地面水，单个实验室的相对标准偏差不超过 0.5%。

2. 计算溶解氧饱和百分率时，当水温不为整数时，表上直接查不出，就用内插法计算。例如求 15.2℃时的 S， $S=10.15-2/10(10.15-9.95)=10.11(\text{mg/L})$ ，这样就更准确些。

3. 如果水样呈强酸性或强碱性，可用氢氧化钠或硫酸溶液调至中性后再测定。

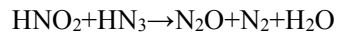
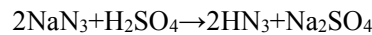
4. 如水样含游离氯大于 0.1mg/L 时，应预先加硫代硫酸钠溶液除去。加入办法：先用两个溶解氧瓶，各取一瓶水样，将其中一瓶转入 500ml 碘量瓶中，加入 1+5 硫酸溶液 5.0ml，碘化钾 1g，摇匀，若溶液显黄色或棕色，表示有碘游离，此时，加入 1ml 淀粉指示剂，用硫代硫酸钠标准溶液滴定至终点，记录用量。然后向另一瓶水样中加入等量的硫代硫酸钠标准溶液，摇匀。再进行溶解氧的固定和测定。

5. 当滴定到达终点后，溶液蓝色在 30S 内没有返回是正常现象，否则，表明水样中可能含有过量的亚硝酸盐，发生如下反应所至。



此时，应改用叠氮化钠碘量法。

6. 叠氮化钠碘量法 在原来的 1L 碱性碘化钾溶液中溶入 10g 叠氮化钠。其他试剂和操作步骤同碘量法。叠氮化钠可使水样中的亚硝酸盐分解，反应只需 2min~3min。反应式为：



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。

若水样中 Fe^{3+} 达到 100mg/L~200mg/L 时，可于水样酸化前加入 400g/L 氟化钾溶液 1ml，使 Fe^{3+} 被掩蔽。

7. 当需要精确校正加入试剂后原水样体积，可将计算结果乘以校正系数 K：

$$K = \frac{V}{V - V_1} \quad \text{式中：} V \text{ 为水样瓶的容积 (ml)，} V_1 \text{ 为加入的硫酸锰及碱性碘化钾的量}$$

(ml)。

8. 加硫酸后再盖上瓶塞，则会溢出同体积的液体，因溶解氧已固定，因此，不影响测定结果。

9. 如果测得溶解氧的饱和百分率大于 100%，可能有如下原因：在绿色藻类植物处或急流瀑布处取的水样；采样时有空气混入；测水温的温度计未经过校正，也可能由于 Fe^{3+} 干扰等。

实验十九 水质理化检验综合实验

-----地表水高锰酸钾指数的测定

【实验目的】

1. 熟悉测定项目的全过程
2. 熟悉有机污染综合指标有关的基本知识
3. 熟悉地表水采样方法
4. 理解化学耗氧量和高锰酸盐指数的概念、测定原理及严格控制实验条件的原因
5. 掌握 COD_{Mn} 测定的全程实验操作技能
6. 熟知 COD_{Mn} 测定质量控制的环节
7. 会计算和评价测定结果

【实验步骤】

本综合实验包括：配制实验试剂、现场采集水样、实验室测定水样 COD_{Mn} 、实验记录、实验评价和实验讨论等六个方面。

1. 配制实验试剂

(1) 实验玻璃器皿、试剂瓶和仪器的准备

1) 实验玻璃器皿、试剂瓶的洗涤 水质理化检验很多项目都是微量或痕量分析，实验玻璃器皿和试剂瓶的洗涤对水质检验结果的准确性非常重要，水质理化检验容器有洗涤方法学生要熟悉水质理化检验容器洗涤方法。实验玻璃器皿和试剂瓶洗净烘干后，要贴上标签，标签大小与试剂瓶大小相适应，字迹应清晰，书写端正，并粘贴于瓶子中间部位略偏上位置，使其整齐美观。培养学生规范的实验习惯。

2) 仪器 250ml 锥形瓶、50ml 酸式滴定管、沸水浴装置和定时钟等。

(2) 配制实验试剂 配制实验试剂是做好实验的第一步，利用学生课余时间，开展开放性实验，学生在老师的指导下，配制实验试剂。学生通过配制实验试剂，巩固了基本的化学知识，对一些基础操作也更加的熟悉。

1) 1+3 硫酸溶液 将硫酸 1 份加入 3 份纯水中，边搅拌边缓缓加入。煮沸，趁热滴加高锰酸钾溶液呈微红色。

2) 0.1000mol/L($1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)草酸钠标准溶液 称取 0.6705g 在 $105^\circ\text{C}\sim 110^\circ\text{C}$ 烘干 1h 并冷却的草酸钠，溶于纯水，移入 100ml 容量瓶中，加纯水至标线，摇匀。

3) 0.0100mol/L(1/2Na₂C₂O₄)草酸钠标准溶液 吸取 10.00ml 上述草酸钠标准溶液于 100ml 容量瓶中, 加纯水至标线, 摇匀。

4)0.1mol/L(1/5KMnO₄)高锰酸钾溶液 称取 3.2g 高锰酸钾溶于 1.2L 纯水中, 加热煮沸, 使体积减少到 1L, 放置过夜, 用 G-3 玻砂漏斗过滤, 滤液贮于棕色瓶中保存。用下述方法标定其准确浓度:

①于 500ml 锥形瓶内加入 25.00ml 0.1000mol/L 草酸钠标准溶液, 225ml 新煮沸放冷的纯水及 10ml 硫酸。

②迅速自滴定管滴入约 24ml 0.1mol/L 高锰酸钾溶液, 待退色后加热至 70℃~80℃, 再继续滴至溶液呈现微红色并保持 30S 不褪。当滴定终结时溶液温度不得低于 65℃。记录高锰酸钾溶液的用量。

③同时滴定空白 (除了用 25ml 纯水代替 25.00ml 0.1000mol/L 草酸钠标准溶液外, 其余同上操作)。

④按下式计算高锰酸钾溶液的浓度。

$$C(1/5KMnO_4) = 0.1000 \times 25.00 / (V - V_0)$$

式中: C(1/5KMnO₄) 为高锰酸钾溶液的浓度 (mol/L); V 为高锰酸钾溶液用量 (ml); V₀ 为空白消耗高锰酸钾溶液的量 (ml)。

(5)0.0100mol/L(1/5KMnO₄)高锰酸钾溶液 吸取 0.1000mol/L 高锰酸钾溶液 100.0ml 于 1L 容量瓶中, 加纯水至标线, 摇匀。

2.现场采集水样

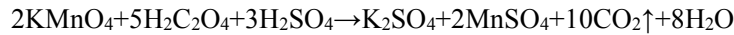
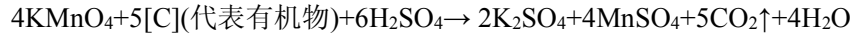
老师带领学生到现场实地采集水样, 讲解采样仪器的使用方法, 学生亲临现场练习地表水水样采集方法、采样量、和水样的保存等操作, 巩固水样采集知识。

3.实验室测定

化学需氧量 (chemical oxygen demand, COD) 是反映水体受有机物质污染的综合指标, 是生活饮用水、地面水水质监测、河流污染调查、工业废水污染监测以及污水处理厂运行管理等必测的水质指标。化学需氧量的测定常用重铬酸钾氧化法和高锰酸钾氧化法, 分别记为 COD_{Cr}、COD_{Mn}, 而 COD_{Mn} 也称为高锰酸盐指数。

【原理】

水样加入硫酸使呈酸性后, 加入一定量的高锰酸钾溶液, 并在沸水浴中加热反应 30min。剩余的高锰酸钾, 用草酸钠溶液还原并加入过量, 再用高锰酸钾溶液回滴过量的草酸钠, 通过计算求出高锰酸盐指数值。其化学反应式如下:



【操作步骤】

1. 处理锥形瓶 向 250ml 锥形瓶内加入 1 ml 1+3 硫酸溶液及少量高锰酸钾标准溶液，于电炉上煮沸数分钟，取下锥形瓶用草酸钠标准使用溶液滴定至微红色，将溶液弃去。

2. 水样的测定 吸取 100.00ml 充分混匀的水样（若水样中有机物含量较高，可取适量水样以蒸馏水稀释至 100ml），置于上述处理过的锥形瓶中。加入 5ml 硫酸溶液。用滴定管加入 10.00ml 高锰酸钾标准溶液。将锥形瓶放入沸腾的水浴中，以从重新开始沸腾计时，准确加热 30min（若加热过程中红色明显减退，须重取水样用蒸馏水稀释后重做）。30min 后取下锥形瓶，趁热加入 10.00ml 草酸钠标准使用溶液，充分振摇，使红色褪尽。于白色背景上，自滴定管滴入高锰酸钾标准溶液，至溶液呈微红色即为终点，记录用量 V_1 (ml)。

3. 高锰酸钾标准溶液浓度的标定 向滴定至终点的水样中，趁热（70℃~80℃）加入 10.00ml 草酸钠溶液，立即用高锰酸钾标准溶液滴定至微红色，记录用量 V_2 (ml)。如高锰酸钾标准溶液物质的量浓度为准确的 0.0100 mol/L，滴定时用量应为 10.00ml，否则可求一校正系数 (K)，计算见式：

$$K = \frac{10}{V_2}$$

4. 若水样中有机物含量较高，水样用蒸馏水稀释后测定，须取 100.00 ml 蒸馏水做空白实验，操作同步骤 3，记录高锰酸钾标准溶液用量 V_0 (ml)。计算时应减去蒸馏水空白值。

【计算结果】

1. 水样未经稀释直接测定 COD_{Mn} 的计算公式如下：

$$\text{COD}_{\text{Mn}} (\text{O}_2, \text{mg} / \text{L}) = \frac{\{ (10 + V_1) K - 10 \} \times 0.08 \times 1000}{100}$$

2. 水样经稀释后测定 COD_{Mn} 的计算公式如下：

$$\text{COD}_{\text{Mn}} (\text{O}_2, \text{mg} / \text{L}) = \frac{\{ \{ (10 + V_1) K - 10 \} - \{ (10 + V_0) K - 10 \} R \} \times 0.08 \times 1000}{\text{水样的体积}}$$

上式中 R 为：水样稀释时，稀释水在 100ml 体积中所占的比例。计算公式如下：

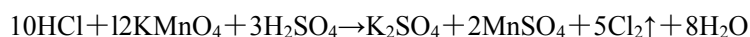
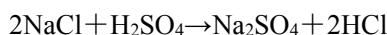
$$R = \frac{100 - \text{水样体积}}{100}$$

【注意事项】

1. COD_{Mn} 是一个相对条件指标, 为保证方法的重现性和可比性, 必须严格控制以下主要实验反应条件: ①酸度以 0.45mol / L H⁺ 浓度为宜。②高锰酸钾溶液的浓度应控制在 0.01mol / L 左右。高锰酸钾溶液浓度临用时用草酸标准溶液校正。③水浴加热时间必须准确控制 30min。④反应消耗的高锰酸钾为原加入量的一半左右, 即 V₁ 为 4ml~6ml。必须严格遵守操作程序, 使测定结果具有可比性。

2. 该方法属于自身催化剂、自身指示剂的氧化还原反应, 其特点是反应速度较慢, 滴定时温度需要控制在 85℃~70℃之间。

3. 水样中氯化物含量超过 300mg/L 时, 消耗高锰酸钾的量就不可忽略, 从而使结果偏高。



此时, 可将水样稀释后再测, 也可采用碱性高锰酸钾法进行测定。

4. 若水样中无机还原物较多, 则取水样加硫酸后, 先滴加高锰酸钾溶液将其氧化后, 再正式加高锰酸钾溶液测定。此测定也称水样的高锰酸钾冷耗量。如有数值, 则应从测定结果中扣除。

5. 在加热作用后, 要求水样应剩有高锰酸钾溶液加入量的 40%~60%, 即 V₁ 为 4ml~6ml。故在加热反应过程中溶液应保持明显的紫红色, 若红色很快消失或变黄, 说明水样高锰酸盐指数过高, 应另取少量水样经稀释后重做。否则, 所剩高锰酸钾浓度过低影响氧化功能, 使结果偏低。

6. 水样采集后应尽快测定, 若加硫酸保存, 则在测定时应考虑扣除。测定过程中溶液的酸度为 0.43mol/L(1/2 H₂SO₄)的硫酸环境为最好。

【实验记录】

在实验室质量保证体系中, 各类实验记录、表格、报告等是实验室质量保证体系的支撑性文件, 也是实验过程是否符合要求和质量保证体系是否有效运行的证实性文件。实验教学中我们重视培养学生养成凡执行过的工作必须有记录的良好习惯。学生需记录采样地点、时间、气温、气压、水温、采样量等原始观测记录和实验步骤、实验现象、滴定管初始读数和最终读数、实验结果计算等技术记录。这项要求是实验室质量保证体系知识在检验项目中的应用, 有利于学生对实验室管理知识的理解并增强学生质量管理意识。

【实验评价】

本实验评价包括两个方面，第一，实验精密度的评价，本实验要求平行双份测定的相对偏差 $\leq 5\%$ 。即双份滴定体积相差 $\leq 0.25\text{ml}$ 。第二，测定结果的评价，我国环境水质的化学耗氧量的标准规定 III 类水域*（集中式生活饮用水水源地二级保护区，一般鱼类保护区及游泳区） COD_{Mn} (O_2 , mg/L) 必须 ≤ 6 。要求学生要了解实验评价的内容，并能够对实验和实验结果做出正确的评价。

【讨论】

在实验的最后，学生在老师的组织下进行讨论和总结。老师提出如下问题：

1. COD_{Mn} 反应水体的什么污染？
2. 为什么 COD_{Mn} 测定要严格控制实验反应条件？
3. 怎样控制 COD_{Mn} 测定的准确度和精密度？
4. COD_{Mn} 测定实验中怎样控制准确加热时间为 30 min？

【实验意义】

高等医学校卫生检验专业的主要培养目标是：培养具有预防医学基本理论知识和卫生检验技能的高层次人才。水质理化检验是一门实践性很强的课程，理论与实验的学时比为1:1，是卫生检验专业的专业核心课程之一。其教学目标是：培养学生水质理化检验的基本知识和比较扎实的基本实验操作技能。为了达到专业目标和课程目标，适应21世纪公共卫生事业发展的需要，本实验结合水质理化检验岗位工作实际，以问题 / 专题为主线，整合相关的基本理论与实验技能，设计了地表水高锰酸钾指数（ COD_{Mn} ）测定的综合实验。

它是一个全方位地以某类污染物检测与评价为专题的全程实验，学生从课堂走向采样现场和开放性实验的课外实践，打破了传统“验证式”、“单一技能培训式”实验教学模式，既涵盖了实验的基本理论和基本技能，又将相关理论、知识和技能与实验项目相融合，从而既培养了学生实验操作技能，又增强了学生自主学习能力、创新能力和知识整合的能力，提升了学生的综合素质。为他们今后走上卫生检验工作岗位，从事卫生检验及科学研究打下坚实的基础。

实验二十 五日培养法测定水的生化需氧量

一、实验目的

1. 了解水的生化需氧量测定的意义
2. 熟悉五日培养法测定水的生化需氧量的操作技能

3.掌握五日培养法测定水的生化需氧量的原理和测定结果的计算

二、实验原理

生化需氧量 (biochemical oxygen demand, BOD) 是指在规定条件下, 微生物分解水中有机物所进行的生物化学氧化过程中消耗溶解氧的量。此生物氧化全过程进行的时间很长, 在 20°C 培养需 100 多天。目前国内外普遍采用 20°C±1°C 培养 5d (记为 BOD_5^{20}), 分别测定样品培养前后的溶解氧来进行测定, 二者之差即为 BOD_5^{20} 值, 以氧气的 mg/L 表示。

五日培养法也称标准稀释法或稀释接种法。如果水样 BOD_5^{20} 值 ≤ 7 mg/L, 可直接测定。很多较清洁的河水就属于这一类水。受污染的地表水、生活污水和大多数工业废水, 需要稀释后测定。

三、实验材料

1. 仪器 20°C±1°C 恒温培养箱; 5L~20L 细口玻璃瓶; 250ml 溶解氧瓶 (带有磨口玻璃塞, 并具有供水封用的钟形口); 1000ml 量筒; 玻璃搅拌棒 (棒长应比所用量筒高度长 20cm, 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); 虹吸管, 供分取水样和添加稀释水用。

2. 试剂

(1) 磷酸盐缓冲液 将 0.85g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4)、2.175g 磷酸氢二钾 (K_2HPO_4)、3.34g 磷酸氢二钠 ($Na_2HPO_4 \cdot 7H_2O$) 和 0.17g 氯化铵 (NH_4Cl) 溶于水中, 稀释至 100ml。此溶液的 pH 应为 7.2。

(2) 硫酸镁 称取 2.25g 硫酸镁 ($MgSO_4 \cdot 7H_2O$) 溶于水中, 稀释至 100ml。(3) 氯化钙溶液 称取 2.75g 无水氯化钙溶于水中, 稀释至 100ml。

(4) 氯化铁溶液 称取 0.025g 氯化铁 ($FeCl_3 \cdot 6H_2O$) 溶于水中, 稀释至 100ml。

(5) 0.5mol/L 盐酸 取 4ml 盐酸 ($\rho=1.18g/ml$) 溶于水, 稀释至 100ml。

(6) 0.5mol/L 氢氧化钠 称取 2g 氢氧化钠溶于水, 稀释至 100ml。

(7) 0.025mol/L ($1/2Na_2SO_3$) 亚硫酸钠 准确称取 0.1575g 亚硫酸钠于小烧杯中少量水溶解, 转至 100ml 容量瓶, 稀释至刻度。此溶液不稳定, 需当天配制。

(8) 葡萄糖 - 谷氨酸标准溶液 将葡萄糖 ($C_6H_{12}O_6$) 和谷氨酸 ($HOOC-CH_2-CH_2-CHNH_2-COOH$) 在 103°C 干燥 1h 后, 各称取 15mg 溶于水中, 移入 100ml 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清洁水, 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饱和, 也可以鼓入适量纯氧。将瓶口盖以两层经洗涤晾干的纱布, 置于 20℃ 培养箱中放置数小时, 使水中溶解氧含量达 8 mg/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 pH 应为 7.2, 其 BOD₅ 应小于 0.2mg/L。

(10) 接种液 可选以下任一方法获得适宜的接种液。

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, 在其排污口下游 3~8km 处取水作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有突变时, 表明适用的微生物已繁殖, 可用做接种液。一般驯化过程需要 3 d~8d。

(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 20~30ml; 河水或湖水 10~100ml。接种稀释水 pH 应为 7.2, 其 BOD₅²⁰ 在 0.3mg/L~1.0mg/L 之间为宜。接种稀释水配制后应立即使用。

四、实验方法

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 pH 值近于 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, 可改用高浓度的酸液或碱液进行中和。

2) 水样中含有铜、锌、铅、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失的水样, 可加入亚硫酸钠溶液除去。其加入量的确定方法是: 取该水样 100 ml, 加入 1+1 乙酸 10 ml, 10% 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。根据亚硫酸钠标准溶液消耗的体积计算水样中所需亚硫酸钠溶液的量。

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。

从水温较高的水域或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) 直接测定 清洁的地表水, 直接以虹吸法将约 20℃的混匀水样转移至两个溶解氧瓶内, 使两个溶解氧瓶充满水样后溢出少许, 加塞水封 (瓶内不应有气泡)。其中一瓶立即测定溶解氧, 另一瓶放入培养箱中, 在 $20\pm 1^\circ\text{C}$ 培养 5d 后, 弃去封口水, 测定其溶解氧。在培养过程中注意观察添加封口水。

2) 需经稀释的水样的测定 对于受污染的地表水和大多数工业废水, 需要稀释后测定。

① 稀释倍数的计算 根据所测水样的来源, 稀释倍数 (稀释后体积与原水样体积之比) 可采用以下经验方法计算。

a. 地表水 由测得的高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 乘以适当的系数求得。其系数可查表 6-3

b. 工业废水 可由重铬酸钾法测得的 COD_{Cr} 值确定, 通常需作三个稀释比。使用稀释水时, 由 COD_{Cr} 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 COD_{Cr} 值分别乘以系数 0.075、0.15、0.25, 获得三个稀释倍数。

表 5-7-1 高锰酸盐指数 (COD_{Mn}) 对应的稀释倍数

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

② 稀释倍数确定后, 按下法之一测定水样。

a. 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, 加入需要量取的均匀水样, 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。按直接测定的步骤, 进行装瓶和测定。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 5 天前、后的溶解氧含量。

b. 在溶解氧瓶内直接稀释的方法 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，然后再引入稀释水（或接种稀释水）至刚好充满，加塞，勿留气泡于瓶内。其余操作与上述一般稀释法相同。

在 BOD_5^{20} 测定中，一般采用碘量法测定溶解氧。如遇干扰物质，应根据具体情况采用其他测定法。溶解氧的测定方法参见溶解氧项。

五、结果意义

1. 计算结果

① 不经稀释直接培养的水样：

$$BOD_5^{20} \text{ (O}_2\text{, mg/L)} = C_1 - C_2$$

式中： C_1 ——水样在培养前的溶解氧浓度（ O_2 , mg/L）；

C_2 ——水样经 5 天培养后，测定的溶解氧浓度（ O_2 , mg/L）。

② 经稀释后培养的水样 $BOD_5^{20} \text{ (O}_2\text{, mg/L)} = \frac{(C_1 - C_2) - (B_1 - B_2) \times f_1}{f_2}$

式中： C_1 ——水样在培养前的溶解氧浓度（ O_2 , mg/L）；

C_2 ——水样经 5 天培养后，测定的溶解氧浓度（ O_2 , mg/L）。

B_1 ——稀释水(或接种稀释水)在培养前的溶解氧浓度（ O_2 , mg/L）；

B_2 ——稀释水(或接种稀释水)经 5 天培养后，测定的溶解氧浓度（ O_2 , mg/L）。

f_1 ——稀释水(或接种稀释水)在培养液中所占比例；

f_2 ——原水样在培养液中所占比例。

2. 结果意义

(1) 所测定出来的 COD 值与所测定出来的 BOD_5^{20} 值进行比较，如果 COD / BOD_5^{20} 越接近 1，则说明所测定的水可以通过微生物进行处理的可能性就越大。

(2) 当水域受生活污水与工业废水污染后，水中含有大量有机物，这些有机物在水体中分解时要消耗大量溶解氧，从而破坏水体中氧的平衡，使水质恶化。水体中所含的有机物成分复杂，难以一一测定其成分，常用水中有机物在一定条件下所消耗的氧来间接表示水体中有机物的含量，生化需氧量即属于这类的重要指标之一。同时也是生活污水、工业废水处理设施设计和效果判断的重要依据。我国地表水国家标准规定：地表水 $BOD_5^{20} < 3 \sim 10$

mg/L；工业废水排放标准为：<60 mg/L。

六、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 BOD_5^{20} 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 BOD_5^{20} 时也包括了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，如丙烯基硫脲（ATU、 $C_4H_8N_2S$ ）等。

2. 在两个或三个稀释比的样品中，凡消耗溶解氧大于 2 mg/L 和剩余溶解氧大于 1 mg/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 20 ml 葡萄糖-谷氨酸标准溶液用接种稀释水稀释至 1000 ml，按测定 BOD_5 的步骤操作，测其 BOD_5 ，其结果应在 180~230 mg/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。

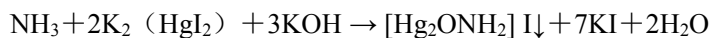
实验二十一 纳氏试剂分光光度法测定水中氨氮

一、实验目的

- 1.了解水中氨氮测定的意义
- 2.熟悉测定水中的氨氮的几种方法和操作技能
- 3.掌握纳氏试剂分光光度法测定水中的氨氮的原理和测定结果的计算。

二、实验原理

水中氨与碘化汞钾在碱性条件下反应，生成黄至棕色的胶体配合物，比色定量。反应式如下：



用光度法测定，最低检出量为 $1.25\mu gNH_3-N$ ，若取 50ml 水样测定，最低检出浓度为 $0.025mg/L$ ，测定上限为 $2mg/L$ ；目视比色法，最低检出量为 $1\mu gNH_3-N$ ，若取 50ml 水样测定，最低检出浓度为 $0.02mg/L$ 。水样经适当处理后，本法适于测各种水样中的氨氮。

三、实验材料

- 1.仪器 分光光度计； 500ml 全玻璃蒸馏器。
- 2.试剂

(1) 实验用水均为无氨水。无氨水的制备 于每升纯水中加硫酸 2ml，高锰酸钾少量，玻珠数粒，加热蒸馏，弃去初馏液约 100ml，收集馏液。或将蒸馏水用强酸型阳离子交换树脂

脂 734 型、732 型（磺化苯乙烯型）处理，检查至不含氨为止。

(2) 酒石酸钾钠溶液 称取 50g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 溶于 100ml 无氨水中，加热煮沸至不含氨为止（约减少 20ml）。冷却后加无氨水补充至 100ml。

(3) 碱性碘化汞钾（纳氏试剂） 称取碘化汞 100g，碘化钾 70g，溶于少量无氨水中，将此混合液缓缓加入已冷却的 500ml 320g/L 的氢氧化钠溶液中，并不断搅拌，然后加无氨水稀释至 1L。贮于棕色瓶中，用橡皮塞塞紧，或聚乙烯瓶中，密塞保存。本试剂有毒，应谨慎使用。

(4) 氨氮标准贮备溶液 称取已于 105℃ 烘烤 1h，在干燥器内冷却 30min 的氯化铵 (NH_4Cl) 3.8190g，溶于无氨水中，转入容量瓶，并稀释至 1L。此溶液 1ml 含 1.00mg $\text{NH}_3\text{-N}$ 。

(5) 氨氮标准应用溶液 吸取上述贮备溶液 10.00ml，置于 1L 容量瓶，加无氨水至标线。此溶液 1ml 含 0.010mg $\text{NH}_3\text{-N}$ 。

(6) 轻质氧化镁 (MgO) 将氧化镁 500℃ 下加热，以除去碳酸盐。

(7) 0.5g/L 溴百里酚蓝指示剂 (pH 值为 6.0~7.6) 用 20% 乙醇作溶剂。

(8) 硼酸溶液 称取硼酸 20g，溶于无氨水中，并稀释至 1L。

(9) 1mol/L (40g/L) 氢氧化钠溶液。

(10) 1mol/L 盐酸溶液 吸取 9ml 盐酸，加入无氨水中稀释至 100ml。

(11) 240g/L 氢氧化钠溶液。

(12) 100g/L 硫酸锌 ($\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶液。

(13) 3.5g/L 硫代硫酸钠溶液 此溶液 1ml 能除去 0.5mg 有效氯。

四、实验方法

1. 水样预处理 无色澄清的水样可不必处理。色度、浊度较高或含干扰物质较多的水样，需经蒸馏或混凝沉淀等预处理步骤。

(1) 蒸馏 ①洗涤蒸馏器 取无氨水 200ml，置于全玻璃蒸馏器中，加入 0.25g 轻质氧化镁和玻珠数粒，加热蒸馏，直到馏出液用纳氏试剂检验不含氨为止。稍冷后，弃去瓶内残液。②蒸馏水样 取 250ml 水样（如 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量较高，可取适量水样，加无氨水稀释至 250ml，使 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量不超过 2.5mg，置于全玻璃蒸馏器中，根据水样中余氯含量，计算并加入 3.5g/L 硫代硫酸钠溶液脱氯。加数滴溴百里酚蓝指示剂，用 1mol/L 氢氧化钠溶液或 1mol/L 盐酸溶液调节 PH 至 7 左右，溶液由黄变为蓝。加 0.25g 轻质氧化镁，将蒸馏装置严密接好，加热蒸馏。用 250ml 容量瓶为接收瓶，内装 20ml 硼酸溶液为吸收液。冷凝管末端要插入吸收液中，待蒸出 200ml 左右，将冷凝管末端离开液面，继续蒸馏以清洗冷凝管，

收集至约 220ml,停止蒸馏,最后用 1mol/L 氢氧化钠溶液中和硼酸(用 pH 试纸指示测试),再加无氨水至标线,摇匀,供测定。

(2) 混凝沉淀 取 200ml 水样,加 2.0ml 硫酸锌溶液,混匀。加 0.8ml~1.0ml 240g/L 氢氧化钠溶液,使 PH 为 10.5,静置数分钟,倾出上层清液,或用经无氨水充分洗涤过的中速滤纸过滤,弃去初滤液 20ml 左右,留滤液供测定。

2.测定

(1) 取 50.0ml 澄清水样或经上述处理的水样(如 $\text{NH}_3\text{-N}$ 含量大于 0.1mg,则取适量水样加无氨水稀释至 50.0ml),置于 50ml 比色管中。

(2) 另取 50ml 比色管 7 支,分别加入 0ml、0.50ml、1.00ml、3.00ml、5.00ml、7.00ml 和 10.00ml 氨氮标准应用溶液,加无氨水至 50ml 标线,混匀。

(3) 向水样及标准管内分别加入 1.0ml 酒石酸钾钠溶液(经蒸馏处理的水样,水样和标准管中均不加此试剂),混匀。加入 1.5ml 纳氏试剂,混匀。放置 10min,可进行目视比色,也可在波长 420nm 处。用 2cm 比色皿,以无氨水为参比,测量吸光度。

(4) 若水样经预处理,则以无氨水代替水样,作全程序空白测定。

(5) 将各标准管的吸光度值减去标准零浓度空白管的吸光度值,得到校正吸光度。以氨氮含量(mg)对校正吸光度绘制校准曲线或以氨氮含量(mg)为 x 变量,以校正吸光度为 y 变量,拟合直线回归方程 $y=a+bx$ 。

五、结果意义

1.计算结果

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

式中: m 为由水样测得的吸光度减去空白试验的吸光度(若未作空白测定,则用水样的吸光度减去标准零浓度空白管的吸光度)后,从校准曲线上查得的氨氮含量(mg); V 为水样体积(ml)。

2.测定意义

(1) 氨氮($\text{NH}_3\text{-N}$, ammonia nitrogen)包括游离氨(NH_3)和铵盐(NH_4^+)两种形式。两者的多少取决于水的 pH 值和水温。pH 值偏高时游离氨(NH_3)较高一些。pH 值偏低时铵盐(NH_4^+)多一些。水温高,游离氨(NH_3)较低一些;水温低,游离氨(NH_3)较高一些。氨氮普遍存在于地面水及地下水中。地面水中的氨氮通常是微生物活动分解有机物的产物,因此可以作为水污染卫生学评价的指标。水体中氨氮的存在一般对人体无害,但表明污

染的有机物正在分解之中，水体在不久前受到污染。因此，一般要求饮用水中的氨氮不得超过 0.02mg/L。

(2) 测定氨氮常用的方法有纳氏试剂分光光度法、酚盐分光光度法、氨选择电极法和氨氮在线自动检测法。纳氏试剂分光光度法是测氨的经典方法，被很多国家列为标准方法。但由于纳氏试剂毒性大，经过改进完善，现在使用较多的是酚盐分光光度法和水杨酸分光光度法。酚盐法也是测氨的经典方法，但所使用的苯酚也是毒性很列大的试剂。为避免汞和苯酚的污染。国际标准化组织（International Standard Organization,ISO）和我国已分别将水杨酸分光光度法列为推荐方法和标准方法。

六、注意事项

1.精密度和准确度 3 个实验室分析含 1.14mg/L~1.16mg/L NH₃-N 的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不超过 9.5%;加标回收率范围为 95%~104%。

2.氨水是实验室常用的易挥发的试剂之一，极易沾污无氨水，所以，无氨水应临时制备，不宜久存，且测 NH₃-N 时，实验室应避免使用氨水。

3.纳氏试剂的配方很多，其灵敏度因配方、配制条件、新旧程度及显色条件而异，所以，应严格遵守配制程序。从原理反应式中可看出，碘化钾不宜过量，否则，将影响有色配合物的生成。使呈色变浅。贮存已久的纳氏试剂，使用前应先用已知量的氨氮标准溶液显色，并核对应有的吸光度，加入试剂后 2h 内不得出现浑浊，否则应重新配制。

4.若加入纳氏试剂时，水样管出现浑浊，而标准系列不浑浊，则表明水样硬度很大，1ml 酒石酸钾钠溶液不足以掩蔽钙、镁、铁等离子。此时，可改变方式重测。如氨氮含量较高，可少取水样，经稀释后再按操作步骤测定；如果氨氮含量较低，则增加酒石酸钾钠溶液的用量，加 2ml~3ml,一般可除去干扰。

5.于标准管中加入氨氮标准应用溶液后，必须先加无氨水稀释，混匀后，再加其他试剂，否则会生成浓厚沉淀而无法测定。

6.显色时，溶液的碱性条件对测定结果影响较大，碱度不足，不易显色或显色较浅，甚至有红色碘化汞析出；碱度过大，易产生浑浊。所以，必须严格按纳氏试剂的配方加氢氧化钠，并且，测定前水样必须接近中性。

7.蒸馏处理水样时，溶液的 pH 值不能过高或过低，以 pH=7.4 为宜。pH 值过高则部分蛋白氮分解，使结果偏高；过低则形成稳定的铵盐而不易蒸出，使结果偏低。

8.本实验可根据要求采用目视比色或用分光光度法。

实验二十二 萘乙二胺分光光度法测定水中亚硝酸盐氮

一、实验目的

- 1.了解水中亚硝酸盐氮测定的意义
- 2.熟悉测定水中亚硝酸盐氮的几种方法和操作技能
- 3.掌握 N-(1-萘基)—乙二胺分光光度法测定水中亚硝酸盐氮的原理和测定相关的计算。

二、实验原理

在 PH 值 1.7 以下，水中亚硝酸盐与对氨基苯磺酰胺发生重氮化反应，再与盐酸 N-(1-萘基)—乙二胺产生偶合反应，生成紫红色的偶氮染料，比色定量。本法最低检出量为 $0.05\mu\text{gNO}_2^- \cdot \text{N}$ ，若取 50ml 水样测定，则最低检出浓度为 0.001mg/L ，测定上限为 0.20mg/L 。

三、实验材料

1. 仪器 分光光度计

2. 试剂

(1) 实验用水均为无亚硝酸盐水（无亚硝酸盐水的制备 于纯水中加入少许高锰酸钾晶体，使呈红色，再加氢氧化钠，使呈碱性，置于全玻璃蒸馏器中重蒸馏，弃去 50ml 初馏液，收集中间 70%部分。）

(2) 0.05mol/L ($1/5\text{KMnO}_4$)高锰酸钾溶液 称取高锰酸钾 1.6g，溶于 1.2L 无亚硝酸盐水中，煮沸 30min，使体积减少至 1L 左右，放置过夜，用 G3 型玻砂漏斗过滤，滤液贮于棕色瓶中保存。

(3) 0.0500mol/L ($1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$) 草酸钠标准溶液 准确称取经 105°C 干燥 2h 的草酸钠 3.350g，溶于无亚硝酸盐水中，并定容于 1L 容量瓶中。

(4) 亚硝酸盐氮标准贮备溶液 准确称取亚硝酸钠 1.2320g，溶于无亚硝酸盐水中，并稀释至 1L，加入氯仿 1ml，此溶液 1ml 含亚硝酸盐氮约 0.25mg。由于亚硝酸盐在潮湿空气中易被氧化，所以贮备溶液需标定。

标定方法：吸取 0.05mol/L 高锰酸钾 50.0ml，置于 300ml 锥形瓶中，沿瓶壁缓缓加入硫酸 5.0ml；将吸管插入液面下，加入亚硝酸盐氮标准贮备 50.0ml，混匀。置于热水浴中加热至 $70^\circ\text{C}\sim 80^\circ\text{C}$ ，准确滴入 0.0500mol/L 草酸钠标准溶液，使高锰酸钾溶液褪色并过量数毫升，记录用量 $V_2\text{ml}$ 。用高锰酸钾溶液滴定过量的草酸钠溶液至呈微红色，记录总量 $V_1\text{ml}$ （包括前面的 50.0ml）。

标定高锰酸钾溶液：用无亚硝酸盐水 50ml 代替亚硝酸盐氮标准贮备溶液，同上操作，

记录高锰酸钾溶液的体积 V_3 ml 和草酸钠溶液的体积 V_4 ml。按下式计算高锰酸钾溶液的准确浓度 $C_1(1/5\text{KMnO}_4, \text{mol/L})$:

$$C_1(1/5\text{KMnO}_4, \text{mol/L})=0.0500 \times V_4/V_3$$

按下式计算亚硝酸盐氮标准贮备溶液的准确浓度:

$$\text{亚硝酸盐氮}(\text{N}, \text{mg/L})=(C_1V_1-0.0500 \times V_2) \times 7/50.0 \times 1000$$

式中: 7 为亚硝酸盐氮(1/2N)的摩尔质量 (g/mol)。

(5) 亚硝酸盐氮标准应用溶液 临用前, 将上述贮备溶液用无亚硝酸盐水稀释成 1ml 含 $0.1\mu\text{gNO}_2\text{-N}$ 的标准溶液 (先稀释成 1ml 含 $50.0\mu\text{gNO}_2\text{-N}$ 的中间溶液)。

(6) 对氨基苯磺酰胺溶液 称取对氨基苯磺酰胺 5g, 溶于 350ml 1+6 盐酸溶液中, 用无亚硝酸盐水稀释至 500ml, 此溶液可稳定数月。

(7) 盐酸 N-(1-萘基)—乙烯二胺溶液 称取 0.5g 盐酸 N-(1-萘基)—乙烯二胺, 溶于 500 ml 无亚硝酸盐水中, 贮于棕色瓶内, 于冰箱内保存, 可稳定数周。如变为深棕色, 则应重配, 本试剂有毒, 避免与皮肤接触或吸入体内。

(8) 氢氧化铝悬浮液 称取化学纯硫酸铝钾 $[\text{KAl}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 125g, 或硫酸铝铵 $[\text{NH}_4\text{Al}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}]$ 125g, 溶于 1L 无亚硝酸盐水中。加热至 60°C , 缓缓加入浓氨水 55ml, 使成氢氧化铝沉淀。充分搅拌后静置, 弃去上清液, 反复用无亚硝酸盐水洗涤沉淀至倾出液无 Cl^- (用硝酸银检查) 为止, 最后加入无亚硝酸盐水 30ml, 使成悬浮液。使用前振荡均匀。

(9) 磷酸

四、实验方法

1. 处理水样

(1) 若水样浑浊或色度较大, 可先取水样 100ml, 加入氢氧化铝悬浮液 2ml, 搅拌后静置数分钟, 过滤, 弃去初滤液 25ml。

(2) 若水样呈现碱性, 于 100ml 水样中加入酚酞指示剂 1 滴, 边搅拌边逐滴加入 1+9 磷酸溶液至红色刚消失。若水样呈现酸性, 则加氢氧化钠溶液调至中性, 再作处理。

2. 取水样 (或经处理后的水样) 50.0ml, 置于 50ml 比色管中。

3. 另取 50ml 比色管 8 支, 分别加入亚硝酸盐氮标准应用溶液 0ml、0.50ml、1.00ml、2.50ml、5.00ml、7.50ml、10.00ml 和 12.50ml, 加无亚硝酸盐水至 50ml 标线。

4. 向水样及标准管中分别加入对氨基苯磺酰胺溶液 1.0ml, 摇匀后, 放置 2min~8min。加入盐酸 N-(1-萘基)—乙烯二胺溶液 1.0ml, 立即混匀, 静置 10min。

5. 显色后, 在 2h 内于波长 540nm 处, 用 1cm 比色皿, 以无亚硝酸盐水为参比, 测量吸

光度。若亚硝酸盐氮浓度低于 4 $\mu\text{g/L}$ 时，用 3 cm 比色皿。

6.若水样经处理，则以无亚硝酸盐水代替水样，作全程序空白测定。

7.绘制亚硝酸盐氮含量 (μg) 对校正吸光度的校准曲线。将水样的吸光度减去空白的吸光度，再从校准曲线上查出亚硝酸盐氮含量 $m(\mu\text{g})$ 。

五、结果意义

1.计算结果

$$\text{亚硝酸盐氮}(N, \text{mg} / \text{L}) = \frac{m}{V}$$

式中：V 为水样体积 (ml)，m 为从校准曲线上查出亚硝酸盐氮含量(μg)。

2.测定意义

(1) 亚硝酸盐 (NO_2^- -N, nitrite nitrogen) 是含氮有机物分解的中间产物，在水中很不稳定，在含氧和微生物的作用下可氧化成 NO_3^- ，在缺氧条件下，可被还原成 NH_3 。亚硝酸盐尚未到氮氧化的最后阶段，此时细菌活动性很强，水中如检出亚硝酸盐，说明污染正在进行。水中 NO_2^- 的来源主要为生活污水中含氮物的分解和化肥、酸洗等工业废水，农田排水也可引入较高量 NO_2^- 。人体摄入一定量 NO_2^- 可发生高铁血红蛋白症。在酸性溶液中 NO_2^- 可与二级胺类形成强致癌物亚硝胺，因而饮用水对 NO_2^- 要求都较严格，通常 $\leq 0.02\text{mg/L}$ 。

(2) 水中亚硝酸盐氮的测定方法主要有分光光度法、离子色谱法和示波极谱法等，但应用最广的是 N-(1-萘基)—乙烯二胺分光光度法。该法灵敏度高，简便快速，是我国水质检验标准方法。离子色谱法简便快速，可同时测定硝酸盐、硫酸盐、氯离子、氟离子和磷酸根离子，但需要价格昂贵的离子色谱仪。示波极谱法简便快速，灵敏度也高，水的色度、浊度对测定基本无干扰。可根据实际情况选择不同的测定方法。

六、注意事项

1.精密度和准确度：五个实验室分析含 0.083 mg/L ~0.18 mg/L 亚硝酸盐氮的加标水样，单个实验室的相对标准偏差不得超过 2.8%；加标回收率为 96%~102%。

2.为防止细菌转化亚硝酸盐为硝酸盐或氨，采样后，必须及时测定，于每升水样中加 54 mg 氯化汞，并在 4 $^{\circ}\text{C}$ 可保存 2d。

3.由于重氮化反应的灵敏度很高，测定中应注意避免外来 NO_2^- 的污染，如煤气的火焰中可放出相当多的氮氧化物，其中的 NO_2 溶于水成为亚硝酸。因此，避免在有煤气燃烧的室内测定。

4.氢氧化铝悬浮液放置较长时间后，应检查有无亚硝酸盐，必要时再用无亚硝酸盐水反

复洗涤沉淀至无亚硝酸盐为止。

5.水中三氯胺产生红色干扰。若改变试剂的加入顺序，先加盐酸 N-(1-萘基)—乙烯二胺，后加对氨基苯磺酰胺，可稍减低此干扰，但三氯胺浓度大时仍能产生橙色。

实验二十三 麝香草酚分光光度法测定水中硝酸盐氮

一、实验目的

- 1.了解水中硝酸盐氮测定的意义
- 2.熟悉测定水中硝酸盐氮的几种方法和操作技能
- 3.掌握麝香草酚分光光度法测定水中硝酸盐氮的原理和测定结果的计算

二、实验原理

硝酸盐和麝香草酚在浓硫酸溶液中形成硝基酚化合物，在碱性溶液中发生分子重排，生成黄色化合物，比色测定。本法最低检测质量为 0.5 μg 硝酸盐氮，若取 1.00 ml 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.5 mg/L。

三、实验材料

1. 仪器 50 ml 具塞比色管；分光光度计。
2. 试剂
 - (1) 氨水($\rho_{20}=0.88\text{ g/ml}$)。
 - (2) 乙酸溶液(1+4)。
 - (3) 20 g/L 氨基磺酸铵溶液 称取 2.0g 氨基磺酸铵($\text{NH}_4\text{SO}_3\text{NH}_2$)，用乙酸 (1+4) 溶液溶解，并稀释为 100 ml。
 - (4) 5 g/L 麝香草酚乙醇溶液 称取分析纯麝香草酚 (又名百里酚) 0.5 g，溶于无水乙醇中，并稀释至 100 ml。
 - (5) 10 g/L 硫酸银硫酸溶液 称取 1.0 g 硫酸银(Ag_2SO_4)，溶于 100 ml 硫酸中。
 - (6) 硝酸盐氮标准储备溶液 (NO_3^- -N，1 mg/ml) 称取 7.218 0 g 经 105 $^{\circ}\text{C}$ ~110 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1h 的分析纯硝酸钾(KNO_3)，溶于纯水中，并定容至 1 000 ml。加 2 ml 三氯甲烷为保存剂。
 - (7) 硝酸盐氮标准使用溶液 (NO_3^- -N，10 μg /ml) 吸取 5.00 ml 硝酸盐氮标准储备溶液定容至 500 ml。

四、实验方法

- 1.取 1.00 ml 水样于干燥的 50 ml 比色管中。
- 2.另取 50 ml 比色管 6 支，分别加入硝酸盐氮标准使用溶液 0 ml，0.05 ml，0.10 ml，0.30

ml, 0.50 ml, 0.70 ml 和 1.00 ml, 用纯水稀释至 1.00 ml。

3.向各管加入 0.1 ml 氨基磺酸铵溶液, 摇匀后放置 5 min 。

4.各加 0.2 ml 麝香草酚乙醇溶液。注意由比色管中央直接滴加到溶液中, 勿沿管壁流下。

5.摇匀后加 2 ml 硫酸银硫酸溶液混匀后放置 5 min 。

6.加 8 ml 纯水, 混匀后滴加氨水至溶液黄色到达最深, 并使氯化银沉淀溶解为止(约加 9 ml)。加纯水至 25 ml 刻度, 混匀。

7.于 415 nm 波长, 2 cm 比色皿, 以纯水为参比, 测量吸光度。

8.绘制标准曲线, 从曲线上查出样品中硝酸盐氮的质量。

五、结果意义

1. 计算结果

$$\text{水样中硝酸盐氮的浓度}(\text{NO}_3^- - \text{N}, \text{mg/L}) = \frac{m}{V}$$

式中: m—从标准曲线查得硝酸盐氮的质量, 单位为微克(μg);

V—水样体积, 单位为毫升(ml) 。

2. 测定意义

(1) 硝酸盐氮 ($\text{NO}_3^- - \text{N}$, nitrate nitrogen) 是含氮有机物无机化作用最终分解产物, 如果水样中仅含有硝酸盐氮, 有机氮和亚硝酸盐氮都不存在, 就表示有机污染物已经分解完全。如果水样含有较多量的硝酸盐氮, 其他各种含氮化合物也存在; 就表示水的自净作用正在进行, 有机物的分解作用还未完成。如果用这种水作为饮用水, 应进行彻底的处理与消毒。

(2) 饮水中的硝酸盐氮含量过高时, 对人健康有影响, 主要是使儿童血液中变性血红蛋白增加。

(3) 我国生活饮用水水源水质分级标准限值规定: 一级水源, 硝酸盐氮不应超过 10mg/L; 二级水源, 硝酸盐氮不应超过 20mg/L。

(4) 水中硝酸盐氮的测定方法较有紫外分光光度法, 可见分光光度法, 镉柱还原法、离子色谱法和示波极谱法等。紫外分光光度法操作简便, 但干扰因素较多, 适合清洁水样中的硝酸盐氮的测定; 离子选择性电极法操作简便快速, 线性范围宽, 但亚硝酸盐对测定有干扰。光度法中应用较广的有麝香草酚光度法和二磺酸酚光度法。二磺酸酚法是经典方法, 但操作繁琐, 灵敏度较低, 氯离子干扰严重。镉柱还原法实际上也属分光光度法, 通过镉柱将硝酸盐氮还原成亚硝酸盐氮后进行测定。麝香草酚分光光度法灵敏度高, 操作简便, 线性范围宽, 但亚硝酸盐氮有正干扰。离子色谱法可同时测定多种阴离子, 灵敏度和准确度高。我

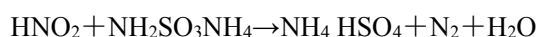
国生活饮用水标准检验方法有麝香草酚光度法，隔柱还原法，紫外光度法和离子色谱法。第一法为麝香草酚光度法。。

六、注意事项

1.精密度和准确度 4个实验室用本标准测定含 5.6 mg/L 硝酸盐氮的合成水样，相对标准偏差为.8%,相对误差为 1.4%。

2.麝香草酚显色剂的用量在 0.18~0.25ml 时，吸光度为最大值，故选 0.20ml。加入时，不能沿管壁加入。否则，因乙醇的挥发，试剂附着于管壁，将使测定结果偏低。

3.亚硝酸盐（NO₂⁻）对本测定有正干扰，可用氨基磺酸铵除去。其反应式如下：

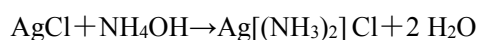


加入 20g/l 氨基磺酸铵 0.08~0.15ml 可消除 5.0mg/l 的亚硝酸盐（NO₂⁻）的干扰。本法加 0.10ml。

4.氯化物对本测定有负干扰，在酸性条件下氯化物与硝酸盐形成气态的氯化亚硝酰，使硝酸盐（NO₃⁻）损失而使测定结果偏低，反应式如下：



可加入硫酸银，是氯化物形成氯化银沉淀，消除干扰。其形成的氯化银沉淀在后面加氨水时形成银氨配合物而溶解。不影响最后吸光度的测定。反应式如下：



5.本法良好线性浓度范围在 0~15mg/L。

6.用于硝酸盐氮测定的水样需用玻璃瓶和聚乙烯瓶采集，采样后尽快测定。如不能及时测定，需于每升水样中加入 0.8ml 浓硫酸，抑制微生物活动对氮平衡的影响，并于 0~4℃ 保存，24h 内完成测定。

实验二十四 4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发性酚

一、实验目的

- 1.了解水中挥发性酚测定的意义
- 2.熟悉测定水中挥发性酚的测定方法和操作技能
- 3.掌握 4-氨基安替比林分光光度法测定水中挥发性酚的原理和测定中相关的计算

二、实验原理

在 pH 值 10.0 ± 0.24 和有氧化剂铁氰化钾存在的溶液中，酚与 4-氨基安替比林作用，

生成红色的安替比林染料。这种染料在水溶液中能稳定 30min，若用氯仿萃取，则可稳定 4h，并能提高灵敏度。因此当水中酚含量在 0.002mg/L~0.1mg/L 时，用氯仿萃取分光光度法；酚含量在 0.1mg/L~10mg/L 时，用直接分光光度法。

氯仿萃取分光光度法的最低检出量为 0.5 μ g 酚，若取水样 250ml，则最低检出浓度为 0.002mg/L。

三、实验材料

1. 仪器 500ml 全玻璃蒸馏器、500ml 分液漏斗、分光光度计。

2. 试剂

(1) 实验用水均为无酚水。无酚水的制备方法常用有二种：①于 1L 纯水中加入 0.2g 经 200 $^{\circ}$ C 活化 30min 的活性炭粉末，充分振摇后放置过夜，用双层中速滤纸过滤即可。②将纯水置于全玻璃蒸馏器中，加氢氧化钠至强碱性，滴入高锰酸钾溶液至紫红色，加玻璃珠数粒，加热蒸馏。收集无酚水于硬质玻璃瓶中。

取用无酚水时应避免与橡胶制品（橡皮塞或乳胶管等）接触。

(2) 盐酸

(3) 氯仿

(4) 1+9 磷酸溶液

(5) 100g/L 硫酸铜（ $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ）溶液。

(6) 氯化铵—氨水缓冲溶液（pH 值为 9.8） 称取氯化铵（ NH_4Cl ）20g，溶于 100ml 氨水中，加塞，置冰箱中保存。使用时应避免氨挥发引起 pH 值改变，取用后立即加塞盖严。

(7) 20g/L 4-氨基安替比林溶液 称取 4-氨基安替比林（ $\text{C}_{11}\text{H}_{13}\text{N}_3\text{O}$ ）2.0g，溶于无酚水中并稀释至 100ml。如溶液颜色较深，可用活性炭脱色过滤。贮于棕色瓶内，置冰箱中保存。可使用 7d 或临用时配制。

(8) 80g/L 铁氰化钾溶液 称取铁氰化钾 $[\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6]$ 8.0g，溶于无酚水中并稀释至 100ml。若溶液颜色较深，可用活性炭脱色过滤，贮于棕色瓶中。此溶液可稳定 7d，颜色变深时应重配，最好临用时配制。

(9) 0.1mol/L(1/6 KBrO_3)溴酸钾—溴化钾溶液 称取干燥的溴酸钾（ KBrO_3 ）2.784g 和溴化钾 10g，溶于无酚水中并稀释至 1L。

(10) 10g/L 淀粉指示剂 称取 1g 可溶性淀粉，用少量纯水调成糊状，倒入 100ml 刚煮沸的纯水中，继续煮沸 1min。放冷。最好临用时配制。

(11) 硫代硫酸钠标准溶液 $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.0125\text{mol/L}$ 称取 3.1g 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ）。

5H₂O)于烧杯中，用煮沸放冷的纯水溶解，加入 0.2g 碳酸钠，溶解后移入 1000 容量瓶中，淌洗烧杯 3 次，也移入 1000 容量瓶中，最后用纯水稀释至标线。标定方法见溶解氧测定项下。

(12) 酚标准贮备溶液 称取无色苯酚 (C₆H₅OH) 或精制酚 1.00g，溶于无酚水中，并稀释至 1L，混匀。按下述方法标定，贮于棕色瓶中，置冰箱内保存，至少稳定 1 个月。

酚标准贮备溶液的标定：吸取 10.00ml 酚贮备溶液于 250ml 碘量瓶中，加无酚水 90ml (至少平行做两份)。同时另取一碘量瓶加无酚水 100ml 作空白。于各瓶中分别加入 0.1mol/L 溴酸钾—溴化钾溶液 10.00ml，立即加入盐酸 5ml，盖紧瓶塞，缓缓旋摇，于暗处静置 10min。加入 1g 碘化钾，密塞，再轻轻摇匀，于暗处放置 5min。用 0.0125mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加入 1ml 淀粉指示剂，溶液呈蓝色，继续滴定至蓝色刚退为止。记录硫代硫酸钠标准溶液用量，按下式计算酚含量：

$$\text{酚含量 (mg/ml)} = (V_1 - V_2) \times C \times 15.68 / 10$$

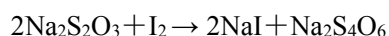
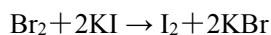
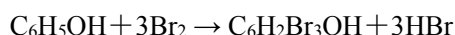
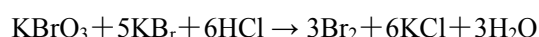
式中: V₁ 为空白消耗硫代硫酸钠溶液的量(ml);

V₂ 为酚标准贮备溶液消耗硫代硫酸钠溶液的量(ml, 取平均值);

C 为硫代硫酸钠溶液的摩尔浓度 (mol/L);

15.68 为苯酚 (1/6C₆H₅OH) 的摩尔质量, g/mol。

标定酚标准贮备溶液的方法为溴化滴定法，其原理：溴酸钾和溴化钾与浓盐酸作用产生溴，溴与酚作用生成 2,4,6—三溴苯酚。剩余的溴与碘化钾作用析出碘，然后用硫代硫酸钠滴定，从而求得酚的浓度。反应式为：



(13) 酚标准应用溶液 临用时将酚标准贮备溶液用无酚水稀释成 1ml 含 10.0μg 苯酚；再取此溶液 10.00ml 于 100ml 容量瓶，加无酚水至标线，则 1ml 含 1.0μg 苯酚。

四、实验方法

1. 水样的保存 采集的水样若不能立即测定，应加保存剂。可选用磷酸-硫酸铜保存法，即先用 1+9 磷酸溶液酸化水样至 pH 值为 3~4，再检查有无氧化物（如游离氯等）存在。检查方法：在一张滤纸上滴一滴 150g/L 碘化钾溶液和一滴淀粉指示剂，再滴一滴 酸化的水样，若呈蓝色，表明有氧化物存在，可加入过量的硫酸亚铁除去。然后按 1L 水样中加入 1g 硫

酸铜（必须在酸化水样后加，否则形成氢氧化铜，可破坏酚类化合物），以抑制微生物对酚类的生物氧化作用，同时还可除去硫化物的干扰。冷藏(5℃~10℃)，在 4h 内必须测定。

2.蒸馏

(1)样 250ml，置于 500ml 全玻璃蒸馏器中，加入数粒小玻璃珠以防暴沸。用 1+9 磷酸溶液调节 pH 至 3~4(以甲基橙作指示剂，使水样由橘黄色变为橙红色)，充分振摇或搅拌曝气。

(2)加入 100g/L 硫酸铜溶液 5ml（如样品保存时已加入，则补加适量），如产生较多的黑色硫化铜沉淀，则应摇匀后放置片刻，待沉淀后，再滴加硫酸铜溶液至不再产生沉淀为止。

(3)连接冷凝器，加热蒸馏，用 250ml 棕色容量瓶收集蒸馏液，并使冷凝管末端伸入瓶内，待蒸出总体积的 90%左右，停止蒸馏。

(4)稍冷后，向蒸馏瓶内加入无酚水 25ml，继续加热蒸馏，直到收集 250ml 蒸馏液为止。用无酚水代替水样，作全程序空白试验。

3.氯仿萃取分光光度法 当水样含酚为 0.002mg/L~0.1mg/L 时用此法。

(1) 将水样蒸馏液全部移入 500ml 分液漏斗中，空白蒸馏液移入另一 500ml 分液漏斗中。

(2) 另取酚标准应用液(1.0 μ g/ml)0ml、0.50ml、1.00ml、2.00ml、4.00 ml、6.00ml、8.00 ml 和 10.00ml，分别置于预先盛有无酚水 100ml 的 500ml 分液漏斗中，然后加无酚水至 250ml。

(3) 向各分液漏斗中加入氯化铵-氨水缓冲溶液 2.0ml，混匀；再加 4-氨基安替比溶液 1.5ml，再混匀；最后加铁氰化钾溶液 1.5ml，充分混匀，静置 10min。

(4) 依次加入氯仿 10.00ml，振摇萃取 2min，静置分层后，用干脱脂棉花拭干分液漏斗颈内壁，然后塞一团干脱脂棉，注意松紧适宜。放出氯仿萃取液于干燥的 10ml 比色管中，如萃取液仍浑浊，可加入少许无水硫酸钠脱水。

(5) 将水样管、空白管、标准管于波长 460nm，用 2cm 比色皿，以氯仿为参比测定吸光度，应在 4h 内完成。

(6) 绘制挥发性酚类含量 μ g)对吸光度的校正曲线。

4. 直接分光光度法 当水样含酚为 0.1mg/L~10mg/L 时用此法。

(1) 吸取蒸馏液 25.00ml(或取适量，用无酚水稀释至 25ml)，置于 25ml 比色管中，取 25.00ml 空白蒸馏液置于另一 25ml 比色管中。

(2) 另取酚标准应用液(10.0 μ g/ml) 0ml、0.50ml、1.00ml、2.00ml、3.00ml、4.00ml、5.00ml，分别置于同型 25ml 比色管中，加无酚水至标线。

(3) 依次向各管中加入氯化铵-氨水缓冲溶液 0.25ml, 混匀, 再加 4-氨基安替比溶液 0.50ml, 混匀, 再加铁氰化钾溶液 0.50ml, 混匀。放置 15min。于 510nm 波长, 用 2cm 比色皿, 以无酚水作参比, 测定各管的吸光度, 同时作校准曲线。

五、结果意义

1. 计算结果

$$\text{挥发性酚类 (以苯酚计, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中: m 为由水样的吸光度从校准曲线上查得的酚含量, 单位为 μg ; V 为所取蒸馏液的体积, 单位为 ml 。

2. 测定意义

酚类有机物属高毒物质, 其中以挥发性酚毒性最大。天然水一般不含酚类化合物, 主要来自炼油、炼焦、洗煤、造纸、合成氨、木材防腐和化工等工业废水。酚污染水源会恶化水味, 使有臭气和臭味, 引起饮用者反感。长期饮用被酚污染的水, 可引起头昏、出疹、瘙痒贫血和各种神经系统症状。

国家生活饮用水卫生标准规定: 生活饮用水中挥发性酚类限值为 0.002mg/L 。地表水环境质量标准限量值 I II 类水为 0.002mg/L ; III 类水为 0.005mg/L ; IV 类水为 0.01mg/L ; V 类水为 0.1mg/L 。

六、注意事项

1. 精密度和准确度 氯仿萃取分光光度法, 对含 0.030mg/L 苯酚标准溶液, 相对标准偏差为 1%, 相对误差为 2%。直接分光光度法, 对含 2.00mg/L 苯酚标准溶液, 相对标准偏差为 0.4%, 相对误差为 -2%。

2. 4-氨基安替比是淡黄色固体试剂, 易潮解、氧化, 宜避光保存于干燥器中。它的纯度越高, 灵敏度越高。

3. 乙醚为低沸点、易燃和具麻醉作用的有机溶剂, 使用时宜小心, 周围应无明火, 并在通风橱内操作。室温较高时, 水样和乙醚宜先置冰水浴中降温后, 再进行萃取操作, 每次萃取应尽快地完成。

4. 关于水样的保存, 由于水样中微量酚易被氧化和受微生物作用而分解, 故需加保存剂。常用的方法除磷酸-硫酸铜保存法外, 还有氢氧化钠保存法, 即在水样中加入固体氢氧化钠, 使 $\text{pH} > 14$, 并于 4°C 保存, 24h 内测定。我国生活饮用水标准检验法采用此法。工业废水及受污染河水采用磷酸-硫酸铜保存法。实验证明: 对于清洁水样, 两种保存法皆有效,

对于单纯性工业废水，磷酸—硫酸铜保存法优于氢氧化钠保存法。

5. 蒸馏水样必须用全玻璃蒸馏器。若用橡皮塞、胶管等连接蒸馏装置，会使结果偏高，分液漏斗的活塞也不宜涂黄凡士林，必要时可涂甘油淀粉糊。配制方法：取甘油 10ml，加可溶性淀粉 2g，搅匀，置电炉上加热，不断搅拌，直至沸腾，取下冷却即可。

6. 蒸馏水样时，使用磷酸调节 pH 而不用硫酸，是由于水样中若含有腐殖质和大量氮化物时，硫酸可使其分解，产生干扰。在蒸馏过程中，如发现甲基橙的红色褪去，应在蒸馏结束后再加 1 滴甲基橙指示剂，如发现蒸馏后残液不呈酸性，则应重新取样，增加磷酸加入量，进行蒸馏。

7. 本法测定的酚类不是总挥发性酚，而是能与 4-氨基安替比林在此条件下显色的挥发性酚。因为显色反应受酚环上取代基的种类、位置、数目等影响。有显色反应的多为邻位酚和间位酚，但在间位上有大的基团（如甲基）将阻止显色反应。对位被卤素、胺基、甲氧基、乙氧基、羟基和磺酰基等所取代的，显色反应可以进行，但对位被烷基（如甲基、乙基）芳香基、硝基、亚硝基、醛基、苯酰基及酯类取代的则不产生显色反应。

8. 由于酚挥发缓慢，收集蒸馏液的体积必须与原水样体积相等，否则将影响结果。实验表明，当蒸馏液体积为水样的 90% 时，回收率约为 90%；蒸馏液与水样体积相等时，则回收率可达 95% 以上。

9. 本法适宜的 pH 为 8.0~10.0，但为了避免芳香胺类（苯胺、甲苯胺等）的干扰，将反应的 pH 控制在 9.8~10.2，在此范围内 20mg/L 苯胺所产生的颜色仅相当于 0.1mg/L 酚所产生的颜色深度。

10. 当水样含挥发性酸时，可使蒸馏液的 pH 降低，此时，应加氨水使呈中性后，再加缓冲溶液。

11. 根据反应原理，加入试剂的顺序应为缓冲溶液、4-氨基安替比林、铁氰化钾，顺序不能颠倒。若后加缓冲溶液，则 4-氨基安替比林与铁氰化钾反应生成安替比林红，使实验失败。

实验二十五 亚甲蓝分光光度法测定水中阴离子表面活性剂

一、实验目的

1. 了解阴离子表面活性剂的测定意义
2. 熟悉亚甲蓝分光光度法测定阴离子表面活性剂的操作技术。
3. 掌握亚甲蓝分光光度法的基本原理和涉及的有关计算。

二、实验原理

亚甲蓝染料在水溶液中与阴离子合成洗涤剂形成易被有机溶剂萃取的蓝色化合物,其颜色深浅与阴离子合成洗涤剂的量成正比。根据有机相对 650nm 光波吸收程度,测定阴离子合成洗涤剂的含量。

三、实验材料

1.仪器 250ml 分液漏斗; 25ml 比色管; 分光光度计。

2.试剂

(1) 三氯甲烷

(2) 40g/L 氢氧化钠溶液

(3) 1.0mol/L 硫酸溶液

(4) 1g/L 酚酞溶液

(5) 乙醇溶液 (1+1)

(6) 0.030g/L 亚甲蓝溶液 称取 50g 磷酸二氢钠 ($\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 置于烧杯中,加 50ml 纯水溶解,缓慢加入 6.8ml 浓硫酸,混匀,转移至 1L 容量瓶中。另称取 30mg 亚甲蓝 ($\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{ClN}_3\text{S} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$),溶于 50ml 纯水中,溶解后也转移入容量瓶中,用纯水稀释至 1000ml。

(7) 洗涤液: 取 6.8ml 浓硫酸及 50g 磷酸二氢钠,溶于纯水中,并稀释至 1000ml。

(8) 十二烷基苯磺酸钠标准贮备液 称取 0.1000g 十二烷基苯磺酸钠 (平均分子量 344.4),溶解于 50ml 纯水中,转移至 100ml 容量瓶并稀释至标线,混匀。此液 1ml 含十二烷基苯磺酸钠 1.00mg。保存于 4℃ 冰箱,每周配置一次。

(9) 十二烷基苯磺酸钠标准应用液: 临用前,将 1.00mg/ml 储备液用水稀释成 10 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准应用液。

四、实验方法

1.吸取 50.0ml 水样,置于 250ml 分液漏斗中 (若水样中阴离子表面活性剂 < 5 μg ,应增加水样体积)。此时标准系列的体积也应一致;若 > 100 μg 时,应减少水样体积,并稀释至 50ml。

2.另取 250ml 分液漏斗 7 个,分别加入十二烷基苯磺酸钠标准应用液 0, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00 和 5.00ml,用纯水稀释至 50ml。

3.向水样和标准系列中各加 3 滴酚酞溶液,逐滴加入氢氧化钠溶液,使水样呈红色。然后再逐滴加入硫酸溶液,使红色刚褪去。加入 5ml 三氯甲烷及 10ml 亚甲蓝溶液,猛烈振摇半分钟,注意约 5s 放气一次。放置分层。若水相中蓝色耗尽,则应另取少量水样重新测定。

4.将三氯甲烷层放入预先加有 50ml 洗涤液的第二套分液漏斗中。用 1ml 三氯甲烷洗涤

第一分液漏斗颈部，再向第一分液漏斗中加入 5ml 三氯甲烷及 10ml 亚甲蓝溶液，猛烈振摇 30s，注意约 5s 放气一次。放置分层后将三氯甲烷层合并到第二套分液漏斗中。同上述方法再萃取一次（共萃取三次）。将三氯甲烷层均合并到第二套分液漏斗中，用力振摇 30s，注意约 5s 放气一次。静置分层。

5.在各分液漏斗颈管内塞入少许洁净脱脂棉(用以滤除水珠),将三氯甲烷缓缓放入 25ml 比色管中。再各加 5ml 三氯甲烷于分液漏斗中，振荡并放置分层后，合并三氯甲烷相当于 25ml 比色管中，最后用三氯甲烷稀释至刻度。

6.于 650nm 波长，用 3cm 吸收池，以三氯甲烷作参比，测定吸光度。以十二烷基苯磺酸钠浓度或质量为 X 变量，以其所对应的吸光度为 Y 变量，绘制工作曲线或拟合回归方程，从曲线上查出或从回归方程计算出水样中十二烷基苯磺酸钠的质量。

五、结果意义

1.计算结果

阴离子表面活性剂（以十二烷基苯磺酸钠计）的质量浓度， $(\text{mg/L}) = \frac{m}{V}$

式中 m 为从工作曲线上查得十二烷基苯磺酸钠的质量， μg ;

V 为水样体积，ml。

本法用十二烷基苯磺酸钠作为标准，最低检测质量为 $5\mu\text{g}$ 。若取 100ml 水样测定，则最低检测质量浓度为 0.050mg/L 。

2.测定意义

合成洗涤剂（表面活性剂）是一类石油化工产品，常用于家庭去污、洗涤产品。根据其在水溶液中的电离性质，可分为四类：阴离子型、阳离子型、非离子型和两性离子型。其中阴离子型在洗涤剂中用量最大，其主要品种有烷基苯磺酸钠、烷基磺酸钠、烷基硫酸酯钠等，其中又以烷基苯磺酸钠产量最大，人们使用最多。

合成洗涤剂制造厂的废水、大量使用合成洗涤剂的生活污水和工业废水等，是水体主要污染源。

合成洗涤剂的毒性至今尚无定论，但水体中检出此种物质时就可证明该水体受到生活污水或工业废水的污染，水中含洗涤剂，且浓度过大时使水产生泡沫及具有不良的臭和味，并因其分解还会消耗水中的溶解氧，影响水生生物的生长。

烷基苯磺酸钠的烷基为直链型，容易发生生物降解，带有支链的不易降解。根据调查，许多城市生活污水平均含烷基苯磺酸钠 10mg/L 。如饮水中测得 1mg/L ，则表示水源中混入

10%的生活污水。

国家规定生活饮用水中阴离子合成洗涤剂的含量不得超过 0.3mg/L。

水中阴离子合成洗涤剂的测定方法，常用的有亚甲蓝分光光度法和液相色谱法，前者操作简便，但选择性差，后者需有专用设备。

六、注意事项

1.能与亚甲蓝反应的物质对本法有干扰。酚、有机硫酸盐、磺酸盐、磷酸盐以及大量氯化物（2000mg）、硝酸盐（5000mg）、硫氰酸盐等均可使结果偏高。

2.十二烷基苯磺酸钠标准溶液需用纯十二烷基苯磺酸钠配制。如无纯品，可用市售阴离子型洗衣粉提纯。提纯方法：将洗衣粉用热的 95%乙醇溶解，滤去不溶物。再将滤液加热蒸发除去部分乙醇，过滤，弃去滤液。将滤渣再溶于少量热的乙醇中，过滤，如此反复三次。然后于十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液中加入等体积的纯水，用相当于溶液三分之一体积的石油醚（沸程 30~60℃）萃取，分离出石油醚相，按相同步骤连续用石油醚洗涤 5 次，弃去石油醚。最后将十二烷基苯磺酸钠乙醇溶液蒸发至干，在 105℃烤干，得到白色或淡黄色固体，即为纯品。

3.水样应采集在清洁玻璃瓶中，于 4℃下可保存 20h；若在水样中加入水样体积 1%的甲醛溶液（40%HCHO），可保存 4d；若在水样中加入适量氯仿是达到饱和，可保存 8d。均在 4℃下冷藏。

实验二十六 二苯碳酰二肼光度法（碱性高锰酸钾氧化）测定水中总铬和六价铬

一、实验目的

- 1.了解水中总铬和六价铬的测定方法和测定条件
- 2.熟悉二苯碳酰二肼分光光度法的基本操作
- 3.掌握二苯碳酰二肼分光光度法的基本原理和计算

二、实验原理

水中的三价铬，在碱性条件下，用高锰酸钾氧化成六价铬。反应式如下：



在酸性溶液中六价铬与二苯碳酰二肼反应，生成紫红色可溶性物质，其颜色深浅与铬含量成正比，测其吸光度进行定量。

三、实验材料

1. 仪器 本项测定用的玻璃仪器(包括采样器),均不能用重铬酸钾-硫酸洗液洗涤,可用洗涤剂洗涤后,再用硝酸洗涤,用纯水冲洗洁净。玻璃器皿内壁要求光滑。

(1) 分光光度计。

(2) 50ml 比色管。

2. 试剂

(1) 二苯碳酰二肼丙酮溶液 称取二苯碳酰二肼 0.25g 溶于 100ml 丙酮中。

(2) 1+7 硫酸溶液。

(3) 1mol/L(1/2H₂SO₄)硫酸溶液。

(4) 1mol/L 氢氧化钠溶液。

(5) 95%乙醇。

(6) 25g/L 高锰酸钾溶液。

(7) 六价铬标准贮备溶液 称取经过 105℃~115℃ 烘至恒重的重铬酸钾 (K₂Cr₂O₇) 0.1414g,溶于高纯水中,转入 500ml 容量瓶中,并稀释至标线,此溶液 1ml 含 0.1mg 六价铬。

(8) 六价铬标准应用溶液 吸取上述六价铬标准贮备溶液 10.00ml,置于 1L 容量瓶中,用高纯水稀释至标线。此溶液 1ml 含 1.0μg 六价铬。

四、实验方法

1. 吸取澄清的水样 50.0ml (以或吸取适量水样,加高纯水至 50ml),置 250ml 锥形瓶中,调节水样至中性后,加 1mol/L 氢氧化钠溶液 0.5ml。再加 25g/L 高锰酸钾溶液至溶液呈明显紫红色,加数粒细小玻珠,放电热板上加热煮沸 5min~10min,在煮沸过程中如紫红色褪去,应补加高锰酸钾溶液至明显紫红色。

2. 取下锥形瓶,稍冷后,沿瓶壁加入 95%乙醇 2ml,继续加热煮沸,直至溶液变为棕色。

3. 取下锥形瓶,加 1mol/L(1/2H₂SO₄)硫酸溶液 0.5ml,此时溶液应呈中性。过滤于 50ml 比色管中,并用高纯水洗涤锥形瓶、沉淀及滤纸,将滤液并入 50ml 比色管中,冷却后,加高纯水至标线。

4. 另取 50ml 比色管 9 支,分别加入六价铬标准应用溶液 0 ml、0.20ml、0.50ml、1.00ml、2.00ml、4.00ml、6.00ml、8.00ml 和 10.00ml,加高纯水至标线。

5. 向水样及标准管中,各加 1+7 硫酸溶液 2.5ml,二苯碳酰二肼溶液 2.5ml,混匀。放置 10min。

6. 选用 540nm 波长、3cm 比色皿，以高纯水为参比，分别测定其吸光度。以六价铬含量(μg)为自变量 X，以各标准管的吸光度为因变量 Y，拟合校准曲线。

五、结果意义

1. 计算结果

$$\text{总铬 (Cr, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中：m 为由样品管吸光度查得的六价铬含量(μg)。

V 为测定时所用的水样体积 (ml)。

2. 测定意义

(1) 铬是一种具有银白色光泽、坚硬而耐腐蚀的金属。原子量为 51.996，d 为 7.188，熔点 1920 $^{\circ}\text{C}$ ，沸点 2642 $^{\circ}\text{C}$ ，溶于热的稀盐酸和硫酸，而形成相应的盐类，在室温下，不溶于硝酸和稀盐酸。

(2) 铬常以三价和六价的化合物形式存在。三价铬是人体生理功能所需要的，尤其是对核蛋白质的代谢有重要作用。成人每人每日约需三价铬 20 μg ~50 μg 。六价铬的化合物是工业废水中最常见的有害物质，主要来源于开采及冶炼铬矿、电镀、制革、燃料和化工等工业废水。六价铬溶于水。三价铬在水溶液中，易生成氢氧化铬沉淀，铬的盐类易被水解破坏，六价铬经还原处理，可变成三价铬，当遇到氧化性物质时，又能被氧化为六价铬。

(3) 六价铬的毒性比三价铬高约 100 倍。吸入铬比食入铬毒性大。铬在体内有积蓄作用，若长期吸入或食入大量铬，会引起慢性中毒。国家规定饮用水中铬（六价）的含量不超过 0.05mg/L。

测定微量铬常采用的二苯碳酰二肼分光光度法。如果水样不经高锰酸钾氧化处理，直接测得的为六价铬。总铬减去六价铬即为三价铬。

六、注意事项

1. 精密度和准确度 用蒸馏水配制的含六价铬 0.08mg/L 的统一样品，经 7 个实验室分析，得室内相对标准偏差为 0.6%，室间相对标准偏差为 2.1%，相对误差为 0.13%。

2. 如果水样不经高锰酸钾氧化处理，直接测得的铬为六价铬。总铬减去六价铬即为三价铬。

3. 当水样中含有某些难于破坏的有机物时，可采用硝酸-高氯酸法进行消化处理。

方法如下：取适量水样于 125ml 锥形瓶中，加 1ml 硝酸酸化，加热蒸发至 5ml 左右，再加入硝酸 5ml，高氯酸 2ml~4ml，瓶口加一小漏斗，加热煮沸至高氯酸将要冒烟时，降低

加热温度，以高氯酸冒烟而不逸出瓶口为限，不可强热。取下稍冷，滴加数滴浓硝酸，继续加热冒烟 2min~3min，如此反复数次，当溶液呈现无色透明时，即取下冷却。用高纯水稀释至 10ml，加 1+1 氨水至 pH 为 1~2 时，移入 50ml 容量瓶中，用高纯水稀释至标线，摇匀。

4. 水样中含有大量铁时，可用铜铁试剂 $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{NO})\text{ONH}_4]$ 除去，同时铜、钒、钼等也可除去。除铁方法如下：于 20ml 水样中，加入 1+1 硫酸溶液 5ml，酸度约为 3.6mol/L(1/2 H_2SO_4)，加入 3g/L 高锰酸钾溶液至微红色，50g/L 铜铁试剂溶液 5ml、氯仿 10ml，剧烈振摇 30S，静置分层，将氯仿层放入另一个分液漏斗中，水层再用铜铁试剂 1ml、氯仿 10ml 提取一次，合并氯仿层于前一个分液漏斗中。氯仿层用 5ml 高纯水洗涤，水层合并于样品溶液中，弃去氯仿层。然后再将水层用氯仿洗涤两次。

5. 铬与二苯碳酰二肼反应时，硫酸的浓度应控制在 0.05mol/L~0.3mol/L(1/2 H_2SO_4)，以 0.2mol/L(1/2 H_2SO_4)时显色最稳定。酸的浓度低时显色慢。0.3mol/L(1/2 H_2SO_4)以上时可使颜色减弱。所以 50ml 溶液中，加入 1+7 硫酸溶液 2.5ml。酸度约为 0.24mol/L(1/2 H_2SO_4)左右。

6. 温度和放置时间对显色有影响。以在 15℃ 显色最好。显色后 2min~3min 颜色最深，5min~15min 显色稳定。

7. 加入高锰酸钾的量，应以溶液在煮沸过程中保持微红色为最好。如高锰酸钾加入量过多，当用乙醇还原时，可产生大量二氧化锰沉淀。这样一方面会使过滤变慢，另外，其沉淀可吸附少量铬离子，使结果偏低。

8. 加入乙醇时，一定要把锥形瓶从电炉上取下，让溶液稍冷后，沿瓶壁慢慢加入，否则可引起爆沸，使溶液冲出。实验证明，乙醇只能还原高锰酸钾，六价铬不会被还原。

9. 必须用热的高纯水反复洗涤二氧化锰沉淀 3 次~5 次，使微量铬离子尽量洗下去，但应注意溶液体积不可超过 50ml。

10. 汞可与二苯碳酰二肼产生蓝色反应，干扰测定，但在控制酸度的条件下，此反应不灵敏。铁超过 1mg/L 时，与试剂生成黄色物质而产生干扰。

11. 铬酸盐离子可被容器的表面吸附，特别是使用较久的玻璃瓶表面有磨损时，吸附更严重。六价铬也易被还原，所以要注意水样的采集与保存。六价铬必须在采样的当天测定，水样保存两三天后就可能改变。六价铬不能加酸保存，在中性溶液中，其损失可以忽略。如果加酸调节 pH 值为 2，则六价铬可能还原为三价铬。在一天之内完全消失。

12. 本法最低检出量为 0.2 μg 六价铬，若取 50ml 水样测定，则最低检出浓度为 0.004mg/L，检出上限为 1mg/L。

实验二十七 冷原子吸收分光光度法测定水中汞

一、实验目的

- 1.了解冷原子吸收分光光度法测定水中汞的条件及水样处理方法。
- 2.熟悉冷原子吸收分光光度法的基本操作
- 3.掌握冷原子吸收分光光度法的基本原理和实验涉及的各项计算

二、实验原理

汞蒸气对波长 253.7nm 的紫外光具有最大吸收，在一定的汞浓度范围内，吸收值与汞蒸气的浓度成正比。水样经消解后加入氯化亚锡将化合态的汞转为原子态汞，用载气带入原子吸收仪的光路中测定吸光度。

三、实验材料

1.仪器

本实验使用的玻璃仪器，包括试剂瓶和采样水瓶，均须用硝酸溶液（1+1）浸泡过夜，再依次用自来水、纯水冲洗干净。

锥形瓶：100ml。

容量瓶：50ml

汞蒸气发生瓶

冷原子吸收测汞仪

2. 试剂（所有试剂均要求无汞，配置试剂和稀释样品用的纯水为去离子蒸馏水）。

（1）硝酸溶液（1+19） 取 50ml 分析纯硝酸加至 950ml 纯水中，混匀。

（2）0.5g/L 重铬酸钾硝酸溶液 称取 0.5g 重铬酸钾（ $K_2Cr_2O_7$ ），用硝酸溶液（1+19）溶解并稀释为 1000ml。

（3）硫酸（ $\rho_{20}=1.84g/ml$ ）。

（4）高锰酸钾溶液（50g/L） 称取 5g 高锰酸钾（ $KMnO_4$ ），溶于纯水中，并稀释至 100ml。放置过夜，取上清液使用。

注：高锰酸钾中含有微量汞时很难除去，选用时要注意。

（5）盐酸羟胺溶液（100g/L） 称取 10g 盐酸羟胺（ $NH_2OH \cdot HCl$ ），溶于纯水中并稀释至 100ml。如果空白管高，以 2.5L/min 的流量通过氮气或净化过的空气 30min。

（6）氯化亚锡溶液（100g/L） 称取 10g 氯化亚锡（ $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ ），先溶于 10ml 盐酸（ $\rho_{20}=1.19g/ml$ ）中，必要时可稍加热，然后用纯水稀释至 100ml。如果试剂空白值高，以 2.5L/min

的流量通过氮气或净化过的空气 30min。

(7) 溴酸钾-溴化钾溶液：准确称取 2.7840g 溴酸钾 (KBrO_3) 和 10g 溴化钾 (KBr)，溶于纯水并稀释至 1000ml。

(8) 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准储备溶液 准确称取 0.5314g 置硅胶干燥器放置 24h 的二氯化汞 (HgCl_2)，溶解于 0.5g/L 重铬酸钾硝酸溶液中，然后用 0.5g/L 重铬酸钾硝酸溶液定容至 1000ml。

(9) 0.05 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 标汞准使用溶液 临用时取 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 汞标准储备液溶液 10.00ml 于 100ml 容量瓶中，用 0.5g/L 重铬酸钾硝酸溶液定容至 100ml。再取此液 5.00ml，用 0.5g/L 重铬酸钾溶液定容至 1000ml。

四、实验方法

(1) 水样预处理：受到污染的水样采用硫酸-高锰酸钾消化法，清洁水样可采用溴酸钾-溴化钾消化法，分别介绍如下：

1) 硫酸-高锰酸钾消化法

a. 于 100ml 锥形瓶中，加入 2ml 高锰酸钾溶液 (50g/L) 及 50.00ml 水样。

b. 另取 100ml 锥形瓶 8 个，各加入 2ml 高锰酸钾溶液 (50g/L)，然后分别加入汞标准使用液 ($\rho(\text{Hg})=0.05\mu\text{g}/\text{ml}$) 0 ml, 0.20 ml, 0.50 ml, 1.00 ml, 2.00 ml, 3.00 ml, 4.00ml 和 5.00 ml，各加入纯水至约 50 ml。

c. 向水样瓶及标准系列瓶中各滴加 2 ml 硫酸 ($\rho_{20}=1.84\text{g}/\text{ml}$)，混匀，至电炉上加热煮沸 5min，取下放冷。

注：试验证明，水源水用硫酸和高锰酸钾作氧化剂，直接加热分解，有机汞（包括氯化甲基汞）和无机汞均有良好的回收。高锰酸钾用量应根据水样中还原物质的含量多少而增减。当水源水的耗氧量（酸性高锰酸钾法测定结果）在 20mg/L 以下时，每 50ml 水样中加入 2ml 高锰酸钾溶液 (50g/L) 已足够。加热分解时必须加入数粒玻璃珠，并在近沸腾时不时摇动锥形瓶，以防止收入不均匀而引起暴沸。

d. 逐滴加入盐酸羟胺溶液 (100g/L) 至高锰酸钾紫红色褪尽，放置 30min。分别移入 100ml 容量瓶中，加纯水至刻度。

注：盐酸羟胺还原高锰酸钾过程中产生氯气及氮氧化物，必须在振摇后静置 30min 使它逸失，以防止干扰汞蒸气的测定。

2) 溴酸钾-溴化钾消化法

a. 吸取 50.00ml 水样于 100ml 容量瓶中。

b. 另取 100ml 容量瓶 8 个, 分别加入汞标准使用液($\rho(\text{Hg})=0.05\mu\text{g}/\text{ml}$) 0 ml, 0.20 ml, 0.50 ml, 1.00 ml, 2.00 ml, 3.00 ml, 4.00ml 和 5.00 ml, 各加入纯水至约 50 ml。

c. 向水样及标准系列溶液中各加 2ml 硫酸 ($\rho_{20}=1.84\text{g}/\text{ml}$), 摇匀, 加入 4ml 溴酸钾-溴化钾溶液, 摇匀后放置 10min。

d. 滴加几滴盐酸羟胺溶液 (100g/L), 至黄色褪尽为止 (中止溴化作用) 最后加纯水至 100ml。

2. 上机测定

按照仪器说明书调整好测汞仪。从样品及标准系列中逐个吸取 25.0ml 溶液于汞蒸气发生瓶中, 加入 2ml 100g/L 氯化亚锡溶液, 迅速塞紧瓶塞, 轻轻振摇数次, 放置 30s。用载气将汞蒸气导入吸收池, 记录吸收值。

以浓度为 X 变量, 以峰高为 Y 变量, 绘制工作曲线或拟合直线回归方程, 从曲线上或回归方程中查出或计算出所测水样中汞的质量 m (μg)。

五、结果意义

1. 计算

$$\text{水中汞的质量浓度 (Hg, mg/L)} = \frac{m}{V}$$

式中: m 为从工作曲线中查得或由回归方程计算出的水样中汞的质量, 单位为微克(μg);

V 为水样体积, 单位为毫升 (ml)

2. 测定意义

汞是常温下唯一的液态金属, 原子量为 200.59, d 为 13.55 (20°C), 熔点-38.7°C, 沸点 357.2°C, 汞在室温下即能蒸发, 汞蒸气比空气重 6 倍, 具有很强的吸着力, 有剧毒。汞不溶于稀硫酸和盐酸, 溶于硝酸, 特别是易溶于王水。

地面水受汞的污染主要来自金属冶炼、仪器仪表制造、机电、造纸、化工、塑料、农药等工业排放的废水。进入水体的汞经过微生物作用的作用能甲基化, 变成危害性高恒大的甲基汞。甲基汞富集于水生生物 (如鱼、虾等) 体内, 通过食物链而进入人体, 水俣病就是典型的例子。国家规定饮用水中汞的含量不超过 0.001mg/L。

六、注意事项

1. 汞的测定方法有冷原子吸收分光光度法、冷原子荧光分光光度法和二硫腈分光光度法。冷原子吸收分光光度法干扰因素少, 快速、灵敏度较高。冷原子荧光分光光度法的原理是: 用 253.7nm 的紫外线激发基态汞原子, 使其产生共振荧光, 在一定的测定条件下, 较低

浓度范围内的汞与荧光强度成正比。本法灵敏度更高，干扰更少；二硫腈分光光度法如能严格遵守规定的条件，也可得到满意的结果。

2. 影响汞蒸气发生的因素较多，如载气流量、温度、酸度、反应容器、气液体积比等。因此每次均应同时测定标准系列。

3. 精密度和准确度 26 个实验室用本方法测定 $5.1\mu\text{g/L}$ 的汞的合成水样，其相对标准偏差为 5.8%，相对误差为 2.0%。

实验二十八 石墨炉原子吸收分光光度法测定水中铅

一、实验目的

1. 了解石墨炉原子吸收分光光度法测定条件的选择方法
2. 熟悉石墨炉原子吸收分光光度法的基本操作技能
3. 掌握石墨炉原子吸收分光光度法的基本原理和本实验所涉及的各种计算

二、实验原理

将水样或处理好的水样注入石墨炉，水样中的铅在石墨炉高温下形成基态原子，基态铅原子对 283.3nm 的特征波长产生吸收，其浓度和吸光度成正比。比较样品溶液与标准溶液的吸光度，确定样品中铅的浓度。

三、实验材料

1. 仪器 石墨炉原子吸收分光光度计（带背景扣除装置）；铅空心阴极灯；氩气钢瓶。
2. 试剂 本实验用水均为去离子水，试剂为无铅分析纯或优级纯；
 - (1) 硝酸，优级纯；
 - (2) 1+1 硝酸溶液；
 - (3) 1% (v/v) 硝酸溶液；
 - (4) 磷酸；
 - (5) 0.1% 磷酸溶液；
 - (6) 铅标准储备溶液 准确称取 0.5000g 光谱纯金属铅（99.99%），分次加少量（1+1）硝酸溶解，必要时加热直至溶解完全。移入 500ml 容量瓶，用水稀释至刻度，此溶液每毫升含铅 1.00mg 。
 - (7) 铅标准应用液 用 0.2% 硝酸溶液将标准储备液逐级稀释配制成含铅 $200.0\mu\text{g/L}$ 的标准应用液。

四、实验方法

1.样品处理 澄清水样可直接进样测定，悬浮物较多的水样，需消化后测定，操作如下：取水样 200ml 于 250ml 锥形瓶中，加入 5ml 浓硝酸及数粒玻璃珠，电炉上消化至澄清，继续加热至近干，加入 2.5ml (1+1) 硝酸，再加入 1%磷酸 1ml，冷却后用水定容至 25ml，摇匀待测。同时取 200ml 去离子水作空白试验。

2.测定

(1) 仪器测定条件：波长 283.3nm；狭缝 0.2nm~1.0nm；灯电流 5mA~7.5mA；干燥温度 80~120℃/20s；灰化温度 450℃/20s；原子化温度 2000℃/5s；清除温度 2400℃/3s；氩气流量 200ml/min；氙灯或塞曼效应扣背景。

(2) 标准曲线的绘制：分别准确吸收 0.00，1.00，2.00，3.00，4.00 和 5.00ml 铅标准应用液，置于 10ml 容量瓶中，加入 1ml 1%磷酸，用 1%硝酸溶液定容。吸取 20μL 注入石墨炉，测定吸光度值，绘制标准曲线或求得线性回归方程。

(3) 样品测定：分别吸取 20μL 样品和空白溶液注入石墨炉，测定吸光度值，根据标准曲线或回归方程计算含量。

五、结果意义

1. 计算结果

$$\text{水样中铅含量 } (\mu\text{g} / \text{L}) = \frac{a \times V_1}{V_2}$$

式中， a ——从校准曲线查出或用回归方程计算的样品中铅的浓度， $\mu\text{g/L}$ ； V_1 ——样液定容体积，ml；

V_2 ——水样体积，ml。

2. 测定意义

铅为重金属之一，灰白色，质软，有延展性，原子量为 207.19， d 为 11.34，熔点 327.5℃，沸点 1755℃，能溶于稀硝酸。

铅的分布和用途都很广，铅常以化合物形式存在于选矿、冶炼、蓄电池厂、制造含铅油漆、电镀等工厂排出的废水中，这些废水进入水体，是地面水含铅的重要原因之一。天然水经过含矿床或地层时，也往往含有微量的铅。酸性的水浴铅接触，就会使铅溶解而进入水中，酸性软弱的二氧化碳存在于水中就能产生这种作用。

铅可在人体内积蓄，如长期饮用含铅量高的水，就会造成慢性铅中毒，影响正常的生理功能，甚至引起各种病理变化。国家规定饮用水中铅的含量不超过 0.1mg/L。为了防止应用

时发生铅中毒，应不采用铅管输水和镀铅容器盛水。

铅的测定方法，有二硫脲分光光度法和原子吸收分光光度法等。二硫脲分光光度法灵敏度高，所需设备简单，可以得到满意结果；原子吸收分光光度法快速、准确，已在许多部门得到广泛使用，由于仪器设备较贵，目前尚不能普及，但近年来我国仪器制造发展很快，不久将会得到普及。

六、注意事项

1. 所用玻璃仪器均以 10~20% 硝酸浸泡 24h 以上，用水反复冲洗，最后用去离子水冲洗晾干后，方可使用。

2. 对有干扰样品，则注入适量的基体改进剂：1% 的磷酸溶液或 10% 的磷酸氢二铵溶液（一般小于 50 μ L）消除干扰。绘制铅标准曲线时也要加入与样品测定时等量的基体改进剂。