

HUANJING JIANCE SHIYAN

环境监测实验

黄进 黄正文 苏蓉
罗竞红 曾永刚 辛勤

编著



四川大学出版社

PLANNING CONSULTANTS

环境监测实验

主编 张耀军 副主编 王 强 王 磊 王 磊

HUANJIING JIANCE SHIYAN

环境监测实验

黄进 黄正文 苏蓉
罗竞红 曾永刚 辛勤

编著

四川大学出版社

特邀编辑:傅 奕
责任编辑:毕 潜
责任校对:段悟吾
封面设计:墨创文化
责任印制:李 平

图书在版编目(CIP)数据

环境监测实验 / 黄进等编著. —成都: 四川大学出版社, 2010. 6

ISBN 978-7-5614-4887-8

I. ①环… II. ①黄… III. ①环境监测—实验—高等学校—教材 IV. ①X83-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2010) 第 115788 号

书名 环境监测实验

编 著 黄 进 黄正文 苏 蓉 等
出 版 四川大学出版社
地 址 成都市一环路南一段 24 号 (610065)
发 行 四川大学出版社
书 号 ISBN 978-7-5614-4887-8
印 刷 郫县犀浦印刷厂
成品尺寸 185 mm×260 mm
印 张 7
字 数 167 千字
版 次 2010 年 7 月第 1 版
印 次 2010 年 7 月第 1 次印刷
定 价 15.00 元

◆读者邮购本书,请与本社发行科联系。电话:85408408/85401670/85408023 邮政编码:610065

◆本社图书如有印装质量问题,请寄回出版社调换。

◆网址:www.scupress.com.cn

版权所有◆侵权必究

前 言

随着科学和经济的发展，环境保护工作越来越受到人们的重视，对污染物监测的要求也越来越高。环境监测实验是高等院校环境工程专业的一门主要专业实践课。为了使学生能更好地理解和掌握《环境监测》课程的理论教学内容，培养学生的动手能力，满足高等院校实验教学的要求，我们编写了《环境监测实验》一书。

本书是根据全国高等院校环境工程专业教学指导委员会制定的基本教学要求，参考了国家环保总局和国家环境监测总站颁布的最新方法标准，并在多年使用的自编讲义的基础上编写而成的。全书共分六章：水污染监测、空气污染监测、土壤污染监测、生物污染监测、物理性污染监测、室内空气污染监测。本书共选择了 30 个环境监测基础实验，重点介绍了各种监测方法，力求体现实验科学的知识性、先进性和实用性。本书的附录部分还为读者提供了实验安全规则、实验的要求、实验基础知识等内容。

本书第二章由黄正文执笔；第三章由曾永刚执笔；第四章由罗竞红执笔；第五章由辛勤执笔；第六章由苏蓉执笔；第一章由黄进执笔，并负责附录的选编及全书的统稿和定稿。

本书可作为环境类和其他相关专业本科学生的实验教学用书，也可作为环境监测工作者的参考用书。

由于编者水平有限，疏漏和不足在所难免，恳请同行和读者批评指正。

编 者
2010 年 4 月

目 录

第一章 水污染监测实验	(1)
实验 1-1 水样 pH 值的测定——玻璃电极法.....	(1)
实验 1-2 水样色度的测定——稀释倍数法	(2)
实验 1-3 水样悬浮物 (SS) 的测定——滤膜法	(3)
实验 1-4 水样溶解氧 (DO) 的测定	(4)
实验 1-5 水样化学需氧量的测定——重铬酸钾法 (COD _{Cr})	(8)
实验 1-6 水样高锰酸盐指数的测定——酸性法 (COD _{Mn})	(10)
实验 1-7 水样五日生化需氧量 (BOD ₅) 的测定——稀释接种法	(12)
实验 1-8 水样氨氮 (NH ₃ -N) 含量的测定——纳氏试剂光度法	(17)
实验 1-9 水样总磷 (TP) 的测定——钼锑抗光度法	(20)
实验 1-10 水样挥发性酚类的测定——4-氨基安替比林直接光度法	(23)
实验 1-11 水样六价铬的测定——二苯碳酰二肼光度法	(26)
第二章 空气污染监测实验	(29)
实验 2-1 空气中总悬浮颗粒物 (TSP) 的测定——重量法.....	(29)
实验 2-2 空气中氮氧化物的测定 ——盐酸萘乙二胺光度法	(31)
实验 2-3 空气中二氧化硫 (SO ₂) 的测定——甲醛吸收-盐酸副玫瑰苯胺光度法	(34)
第三章 土壤污染监测实验	(40)
实验 3-1 土壤中铅的测定——火焰原子吸收分光光度法	(40)
实验 3-2 土壤中镉的测定——石墨炉原子吸收分光光度法	(44)
实验 3-3 土壤中总砷的测定——二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法	(47)
实验 3-4 土壤中农药 (六六六和滴滴涕) 残留量的测定——气相色谱法 ...	(50)
第四章 生物污染监测实验	(56)
实验 4-1 水中细菌总数的测定——平板法	(56)
实验 4-2 水中总大肠菌群测定——多管发酵法	(60)
实验 4-3 动物体内甲基汞含量测定——冷原子吸收法	(67)
实验 4-4 植物体内氟含量测定——扩散-氟试剂比色法.....	(70)

第五章 物理性污染监测实验	(74)
实验 5-1 环境噪声的测定	(74)
实验 5-2 环境振动的测定	(77)
实验 5-3 环境电磁辐射的测定	(80)
第六章 室内空气污染监测实验	(83)
实验 6-1 室内空气中甲醛的测定——酚试剂分光光度法	(83)
实验 6-2 室内空气中氨的测定——靛酚蓝分光光度法	(87)
实验 6-3 室内空气中苯系物的测定——气相色谱法	(90)
实验 6-4 室内空气中总挥发性有机物 (TVOC) 的测定 ——热解吸直接进样气相色谱法	(94)
实验 6-5 室内空气中氨的测定——连续氨测量仪法	(97)
附录	(100)
附录 1: 实验室安全规则	(100)
附录 2: 环境监测实验的要求	(100)
附录 3: 空白试验	(101)
附录 4: 标准曲线	(101)
附录 5: 化学试剂规格	(102)
附录 6: 常用浓酸、浓碱的密度和浓度	(102)
附录 7: 常用基准物质及其干燥条件与应用	(103)
附录 8: 特殊要求纯水的制备	(103)
参考文献	(105)

第一章 水污染监测实验

由于人类的生活和生产活动，往往将大量未经处理的生活污水、工业废水、农业回流水及其他废弃物直接排入环境水体，造成水资源受污染，水质恶化，使淡水资源更加短缺。

水污染监测可以通过对影响水环境质量因素的代表值（如 pH 值、DO、COD、BOD、SS 等）的测定，确定水环境的质量或污染程度，了解水环境质量的变化规律和趋势。本章将重点介绍国家规定的水体中几项常规水质指标的标准测定方法。

实验 1-1 水样 pH 值的测定——玻璃电极法

水样 pH 值可间接地表示水体的酸碱程度，是水化学中常用的和最重要的检验项目之一。

一、实验目的

1. 了解 pH 计的工作原理。
2. 掌握水样 pH 值测定的方法。

二、实验原理

pH 值由测量电池的电动势而得。该电池通常由参比电极（饱和甘汞电极）和指示电极（玻璃电极）所组成。在 25℃，溶液中每变化 1 个 pH 单位，电位差改变 59.16 mV，据此在仪器上直接以 pH 的读数表示。此外，温度差异在仪器上有补偿装置。

三、方法的适用范围

本方法适用于饮用水、地面水及工业废水的 pH 值测定。

四、主要仪器和试剂

1. 仪器和器皿。
 - (1) 各种型号的 pH 计或离子活度计。
 - (2) 磁力搅拌器、烧杯等。
2. 试剂。

测量 pH 时，按水样呈酸性、中性和碱性三种可能，常配制以下三种标准溶液：

(1) pH 标准溶液甲 (pH=4.008, 25 °C)。称取已在 110 °C~130 °C 干燥 2 h~3 h 的邻苯二甲酸氢钾 ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) 10.12 g, 溶于水并在容量瓶中稀释至 1 L。

(2) pH 标准溶液乙 (pH=6.865, 25 °C)。分别称取已在 110 °C~130 °C 干燥 2 h~3 h 的磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) 3.388 g 和磷酸氢二钠 (Na_2HPO_4) 3.533 g, 溶于水并在容量瓶中稀释至 1 L。

(3) pH 标准溶液丙 (pH=9.180, 25 °C)。称取四硼酸钠 (硼砂, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$) 3.80 g, 溶于新煮沸并冷却的无二氧化碳水中, 在容量瓶中稀释至 1 L。

五、实验步骤

1. 仪器校准。

操作程序按仪器使用说明书进行。先将水样与标准溶液调到同一温度, 记录测定温度, 并将仪器温度补偿旋钮调至该测定温度值上。

用标准溶液校正仪器。该标准溶液 pH 值与水样 pH 相差不超过 2。先将电极浸入第一种标准溶液中, 然后从标准溶液中取出电极, 彻底冲洗并用滤纸吸干。再将电极浸入第二个标准溶液中, 其 pH 值大约与第一个标准溶液相差 3, 如果仪器的显示值与第二个标准溶液的 pH 值之差大于 0.1, 就要检查仪器、电极和标准溶液是否存在问题。当三者均正常时, 方可用于测定样品。

2. 样品测定。

测定样品时, 先用蒸馏水仔细冲洗电极, 再用水样冲洗, 然后将电极浸入样品中, 小心摇动或进行搅拌以使样品均匀, 静置, 待读数稳定时记录 pH 值。

六、实验记录

实验记录如表 1-1 所示。

表 1-1 实验 1-1 记录

1	待测样品 pH 值 I	
2	待测样品 pH 值 II	

实验 1-2 水样色度的测定——稀释倍数法

纺织、印染、造纸、食品、有机合成工业的废水中常含有大量的染料、生物色素和有色悬浮微粒等, 是使环境着色的主要污染源。有色废水常给人以不愉快感, 排入环境后又使天然水着色, 减弱水体的透光性, 影响水生生物的生长。

一、实验目的

1. 了解色度对水质的影响。
2. 掌握稀释倍数法测定水样色度的方法。

二、实验原理

为说明工业废水的颜色种类，可用文字描述，如深蓝色、棕黄色、暗黑色等。

为定量说明水体色度的大小，常采用稀释倍数法表示色度。即将待测水样按一定的稀释倍数，用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。

三、方法的适用范围

稀释倍数法适用于受工业污染的地面水和工业废水的色度测定。

四、主要器皿

50 mL 具塞比色管（标线高度要一致）。

五、实验步骤

1. 取 100 mL~150 mL 澄清水样置于烧杯中，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；分取稀释后水样 50 mL 置于 50 mL 具塞比色管中，管底部衬一白瓷板，由上向下观察稀释后水样的颜色，并与蒸馏水相比较，直至刚好看不出颜色，记录此时的稀释倍数。

六、实验记录

水样颜色种类：_____。

水样的稀释倍数：_____。

实验 1-3 水样悬浮物 (SS) 的测定——滤膜法

悬浮物是指不能通过滤器的固体物质。地面水中存在的悬浮物会使水体浑浊，降低水体透明度，影响水生生物的呼吸和代谢，甚至造成鱼类窒息死亡。悬浮物多时，还可能造成河道阻塞。而造纸、皮革、冲渣、选矿、除尘等工业生产过程会产生含大量无机、有机悬浮物的废水。因此，在水和废水处理中，测定悬浮物具有特定意义。

一、实验目的

1. 掌握水样中悬浮物测定的原理和方法。
2. 熟悉测定水样悬浮物的操作过程。

二、实验原理

用滤膜过滤水样，过滤物经 103 °C~105 °C 烘干后得到悬浮物 (SS)，称量即得悬浮物的含量。

三、主要仪器和试剂

1. 电子天平、电热鼓风干燥箱。
2. 滤膜或中速定量滤纸、30 mm~50 mm 称量瓶、干燥器、过滤漏斗、量筒、烧杯等。

四、实验步骤

1. 将滤膜放在称量瓶中（如使用中速定量滤纸，则需先用蒸馏水冲洗滤纸，以除去滤纸上的可溶性物质），打开瓶盖，在 103℃~105℃ 烘箱中烘干 2 h，取出置于干燥器中，待冷却后盖好瓶盖称重，反复以上操作，直至滤膜恒重为止（两次称重相差不超过 0.5 mg）。
2. 分取除去漂浮物后、振荡均匀的适量水样，通过称至恒重的滤膜过滤；用蒸馏水冲洗残渣 3~5 次。如样品中含油脂，再用 10 mL 石油醚分两次淋洗残渣。
3. 小心取下滤膜，放入原称量瓶内，在 103℃~105℃ 烘箱中，打开瓶盖，烘干 2 h，取出置于干燥器中，待冷却后盖好瓶盖称重，反复以上操作，直到滤膜恒重为止（两次称重相差不超过 0.5 mg）。

五、实验记录

实验记录如表 1-2 所示。

表 1-2 实验 1-3 记录

1	滤膜及称量瓶重 B (g)	
2	总不可滤残渣+滤膜及称量瓶重 A (g)	
3	水样体积 V (mL)	

六、实验计算及结果

$$\text{总不可滤残渣 SS}(\text{mg/L}) = \frac{(A - B) \times 1000 \times 1000}{V}$$

式中： A ——总不可滤残渣+滤膜及称量瓶重，g； B ——滤膜及称量瓶重，g； V ——水样体积，mL。

七、注意事项

1. 树枝、水草、鱼等杂质应从水样中去除。
2. 水样粘度高时，可加 2~4 倍蒸馏水稀释，并振荡均匀，待沉淀物下降后再过滤。

实验 1-4 水样溶解氧 (DO) 的测定

溶解在水中的分子态氧称为溶解氧。水体受有机、无机还原性物质的污染，会使水体

溶解氧含量减少。当大气中的氧来不及补充时，水中溶解氧会逐渐降低，以至趋近于零，此时，厌氧菌繁殖，水质恶化。

DO 的测定——碘量法

一、实验目的

1. 了解溶解氧测定的意义。
2. 掌握硫代硫酸钠的配制和标定方法。
3. 掌握碘量法测定溶解氧的原理和方法。

二、实验原理

在水样中加入硫酸锰和碱性碘化钾，水中溶解氧会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，氢氧化物沉淀溶解并与碘离子反应而释放出游离碘。以淀粉作指示剂，用硫代硫酸钠滴定释放出的碘，就能计算出溶解氧的含量。

三、方法的适用范围

本法适用于清洁水样中溶解氧的测定。

四、主要仪器和试剂的制备

1. 仪器和器皿：

250 mL~300 mL 溶解氧瓶（见图 1-1）、滴定管、锥形瓶等。

2. 试剂的制备：

- (1) 浓硫酸（比重 1.84）。
- (2) 硫酸溶液，1+5（1 体积浓硫酸与 5 体积水混合；本书 $x+y$ 指 x 体积溶质与 y 体积溶剂混合）。
- (3) 硫酸锰溶液：称取 480 g 硫酸锰（ $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或者 364 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ）溶于水中，稀释至 1000 mL。

(4) 碱性碘化钾溶液：称取 500 g NaOH 溶于 300 mL~400 mL 水中，另称取 150 g KI（或 135 g NaI）溶于 200 mL 水中，待 NaOH 溶液冷却后，将两溶液混合均匀，用水稀释至 1000 mL。静置 24 h 使 Na_2CO_3 下沉，倒出上层澄清液，贮于棕色瓶中。用橡皮塞塞紧，避光保存。

(5) 1% (m/V) 淀粉溶液：称取 1 g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，用刚煮沸的水冲稀至 100 mL。冷却后，加入 0.1 g 水杨酸或 0.4 g ZnCl_2 防腐。

(6) 0.02500 mol/L ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$) 重铬酸钾标准溶液：称取于 105 °C~110 °C 烘干 2 h 并置于干燥器中冷却至室温的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 1.2258 g，溶于水中，转移至 1000 mL 容量瓶中，用水稀释至刻度线，摇匀。

(7) 硫代硫酸钠溶液：称取 6.2 g 硫代硫酸钠（ $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ），溶于煮沸放凉的



图 1-1 溶解氧瓶

水中，加入 0.2 g 无水 Na_2CO_3 ，用水稀释至 1000 mL，贮于棕色瓶中。使用前用 0.02500 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液按下法标定。

硫代硫酸钠的标定方法：于 250 mL 碘量瓶中，加入 100 mL 水和 1 g KI，用移液管加入 0.02500 mol/L $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 10.00 mL、(1+5) H_2SO_4 溶液 5 mL，塞紧，摇匀。置于暗处 5 min 后，用待标定的硫代硫酸钠溶液滴定至由棕色变为淡黄色时，加入 1 mL 淀粉溶液，继续滴定至蓝色刚好褪去为止，记录待标定的硫代硫酸钠用量。按下式计算硫代硫酸钠的浓度：

$$M = \frac{10.00 \times 0.02500}{V_1}$$

式中： M ——硫代硫酸钠的浓度，mol/L； V_1 ——标定时消耗硫代硫酸钠的体积，mL。

五、实验步骤

1. 水样的采集。

采集水样时，先用水样冲洗溶解氧瓶，再沿瓶壁直接注入水样或用虹吸法将细管插入溶解氧瓶底部，注入水样至溢流出瓶容积的 1/3~1/2 左右。注意不要使水样曝气或有气泡残存在溶解氧瓶中。

2. 溶解氧的固定。

用刻度吸管吸取 MnSO_4 溶液 1 mL、碱性 KI 溶液 2 mL，将吸管插入溶解氧瓶中水样液面下，加入水样中。盖紧瓶塞，将溶解氧瓶颠倒混合一次，静置。待沉淀降至瓶内一半位置时，再颠倒混合一次，待沉淀物下降至瓶底。

一般在取样现场完成溶解氧的固定。

3. 碘的析出。

轻轻打开瓶塞，用刻度吸管吸取 2.0 mL 浓 H_2SO_4 ，插入液面下加入，盖紧瓶塞。颠倒混合，直至沉淀物全部溶解为止，将溶解氧瓶放置于暗处 5 min。

4. 水样的滴定。

用移液管吸取 100.0 mL 上述溶液于 250 mL 锥形瓶中，用 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ 标准溶液滴定至溶液呈淡黄色，加入 1 mL 淀粉溶液。继续滴定至蓝色刚刚褪去，记录硫代硫酸钠标准溶液用量 V 。

六、实验记录表

实验记录如表 1-3 所示。

表 1-3 碘量法测定 DO 记录

1	标定时消耗硫代硫酸钠标准溶液用量 V_1 (mL)	
2	硫代硫酸钠溶液的浓度 M (mol/L)	
3	滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液用量 V (mL)	

七、实验计算及结果

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

式中： M ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度， mol/L ； V ——滴定时消耗硫代硫酸钠标准溶液用量， mL 。

DO 的测定——膜电极法

一、实验目的

1. 了解溶解氧测定的意义。
2. 掌握膜电极法测定溶解氧的原理和方法。

二、实验原理

氧敏感薄膜电极由两个与支持电解质溶液相接触的金属电极及选择性薄膜组成。薄膜只能透过氧和其他气体，水和可溶性物质不能透过。透过薄膜的氧气在电极上还原，产生微弱的扩散电流，在一定温度下其大小和水样溶解氧含量成正比。

三、方法的适用范围

本法适用于溶解氧大于 0.1 mg/L 的水样。

四、主要仪器和试剂

1. 仪器和器皿。
 - (1) 溶解氧测定仪。
 - (2) 温度计。
2. 试剂。
 - (1) 亚硫酸钠。
 - (2) 二价钴盐 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)。

五、实验步骤

1. 测试前的准备。

(1) 按仪器说明书装配探头，并加入所需的电解质溶液。使用过的探头，要检查探头膜内是否有气泡或铁锈状物质。必要时，需取下薄膜重新装配。

(2) 零点校正：将探头浸入每升含 1 g 亚硫酸钠和 1 mg 钴盐的水中，进行校零。

(3) 校准：按仪器说明书校准；或取 500 mL 蒸馏水，其中一部分虹吸入溶解氧瓶中，用碘量法测其溶解氧含量。将探头放入该蒸馏水中（应防止曝气充氧），调节仪器到碘量法测定数值上。当仪器无法准时，应更换电解质和氧敏感薄膜。

2. 水样的测定。

按仪器说明书进行，并注意温度补偿。

六、实验记录表

实验记录如表 1-4 所示。

表 1-4 膜电极法测定 DO 记录

1	溶解氧含量 (mg/L)	
2	溶解氧含量 (mg/L)	

实验 1-5 水样化学需氧量的测定——重铬酸钾法 (COD_{Cr})

化学需氧量 (COD)，是指在一定条件下，用强氧化剂处理水样时所消耗氧化剂的量，以氧的 mg/L 来表示。化学需氧量反映了水中受还原性物质污染的程度。水中还原性物质包括有机物、亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等。水被有机物污染是很普遍的，因此，化学需氧量也作为水体有机物相对含量的指标之一。

水样的化学需氧量，可因加入氧化剂的种类及浓度、反应溶液的酸度、反应温度和时间不同，以及催化剂的有无影响而获得不同的结果。因此，化学需氧量亦是一个条件性指标，必须严格按操作步骤进行。

对于工业废水，我国规定用重铬酸钾法测定，其测得的值称为化学需氧量。

一、实验目的

1. 掌握用重铬酸钾法测定水样化学需氧量的原理和过程。
2. 掌握硫酸亚铁铵标准溶液的配制、标定过程。
3. 熟悉重铬酸钾法测定水样 COD 的操作。

二、实验原理

在强酸性溶液中，用一定量的重铬酸钾氧化水样中还原性物质，过量的重铬酸钾以试亚铁灵作指示剂，用硫酸亚铁铵溶液回滴。根据硫酸亚铁铵溶液的用量算出水样中还原性物质消耗氧的量。

三、方法的适用范围

用 0.25 mol/L 浓度的重铬酸钾溶液，可测定大于 50 mg/L 的 COD 值；用 0.025 mol/L 浓度的重铬酸钾溶液，可测定 5 mg/L~50 mg/L 的 COD 值，但准确度较差。

四、主要仪器和试剂

1. 仪器和器皿。

(1) 回流装置：带 250 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置，如图 1-2 所

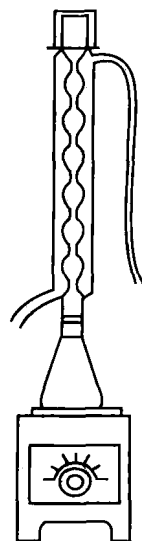


图 1-2 重铬酸钾法测定 COD 的回流装置

示（如取样量在 30 mL 以上，采用带 500 mL 锥形瓶的全玻璃回流装置）。

(2) 加热装置：变阻电炉或加热板。

(3) 50 mL 酸式滴定管、移液管、量筒、锥形瓶、烧杯等。

2. 试剂。

(1) 重铬酸钾标准溶液 ($1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7=0.2500\text{ mol/L}$)：称取预先在 120°C 下烘干 2 h 的基准或优级纯重铬酸钾 12.258 g 溶于水中，移入 1000 mL 容量瓶，稀释至标线，摇匀。

(2) 试亚铁灵指示液：称取 1.485 g 邻菲（罗）啉 ($\text{C}_{12}\text{H}_8\text{N}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 1, 10-phenanthroline)、0.695 g 硫酸亚铁 ($\text{FeSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$) 溶于水中，稀释至 100 mL，贮于棕色瓶内。

(3) 硫酸亚铁铵标准溶液 (0.1 mol/L $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)：称取 39.5 g 硫酸亚铁铵溶于水中，边搅拌边缓慢加入 20 mL 浓硫酸，冷却后移入 1000 mL 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。

硫酸亚铁铵的标定方法：准确吸取 10.00 mL 重铬酸钾标准溶液于 500 mL 锥形瓶中，加水稀释至 110 mL 左右，缓慢加入 30 mL 浓硫酸，混合均匀。冷却后，加入 3 滴试亚铁灵指示液（约 0.15 mL），用硫酸亚铁铵溶液滴定，溶液的颜色由黄色经蓝绿色至红褐色即为终点。

$$c[(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2] = \frac{0.2500 \times 10.00}{V'}$$

式中： c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L； V' ——标定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的量，mL。

(4) 硫酸—硫酸银溶液：于 2500 mL 浓硫酸中加入 25 g 硫酸银。放置 1 d~2 d，不时摇动使其溶解（如无 2500 mL 容器，可在 500 mL 浓硫酸中加入 5 g 硫酸银）。

(5) 硫酸汞：结晶或粉末状。

(6) 邻苯二甲酸氢钾标准溶液 ($\text{COD}_{\text{Cr}}=500\text{ mg/L}$)：称取 0.4251 g 邻苯二甲酸氢钾溶于重蒸馏水中，定容到 1000 mL（用时新配）。

五、实验步骤

1. 将 20.00 mL 混合均匀的水样（或适量水样稀释至 20.00 mL）置于 250 mL 磨口的回流锥形瓶中，准确加入 10.00 mL 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，从冷凝管上口慢慢地加入 30 mL 硫酸—硫酸银溶液，轻轻摇动锥形瓶使溶液混合均匀，加热回流 2 h（自开始沸腾时计时）。

注意：①如果化学需氧量很高，则水样应多次稀释，稀释时，所取水样量不得少于 5 mL；②水样中氯离子含量超过 30 mg/L 时，应先把 0.4 g 硫酸汞加入回流锥形瓶中，再加 20.00 mL 水样（或适量水样稀释至 20.00 mL），摇匀。

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

3. 溶液再度冷却后，加入 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，以 20.00 mL 重蒸馏水，按相同操作步骤进行空白试验。记录

滴定空白样时硫酸亚铁铵标准溶液的用量 V_0 。

六、实验记录表

实验记录如表 1-5 所示。

表 1-5 重铬酸钾法测 COD_Cr 记录

1	标定时消耗硫酸亚铁铵标准溶液的量 V' (mL)	
2	硫酸亚铁铵标准溶液的浓度 c (mol/L)	
3	水样的体积 V (mL)	
4	滴定水样时消耗硫酸亚铁铵标准溶液用量 V_1 (mL)	
5	滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准溶液用量 V_0 (mL)	

七、实验计算及结果

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

式中： c ——硫酸亚铁铵标准溶液的浓度，mol/L； V_0 ——滴定空白时消耗硫酸亚铁铵标准溶液用量，mL； V_1 ——滴定水样时消耗硫酸亚铁铵标准溶液用量，mL； V ——水样的体积，mL；8——氧 ($1/2\text{O}$) 摩尔质量，g/mol。

实验 1-6 水样高锰酸盐指数的测定——酸性法 (COD_Mn)

高锰酸盐指数是指在一定条件下，以高锰酸钾为氧化剂，处理水样时所消耗的量，以氧的 mg/L 来表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物 and 在此条件下可被氧化的有机物，均可消耗高锰酸钾。因此，高锰酸盐指数常被作为表征水体受还原性有机（无机）物质污染程度的综合指标。

一、实验目的

1. 掌握酸性法测定水样高锰酸盐指数的原理和过程。
2. 掌握高锰酸钾溶液的配制、标定方法。
3. 熟悉酸性法测定水样高锰酸盐指数的操作。

二、实验原理

在水样中加入硫酸使其呈酸性后，加入一定量的高锰酸钾溶液，并在沸水浴中加热反应一定时间。剩余的高锰酸钾用草酸钠标准溶液还原，通过加入过量的草酸钠标准溶液，再用高锰酸钾溶液回滴过量的草酸钠，进而计算出高锰酸盐指数值。

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