



普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等院校医学实验教学规划教材

编审委员会主任委员 马晓健
编写委员会总主编 邬贤斌

卫生学综合实验指导

主编 杨 渊



科学出版社

普通高等教育“十三五”规划教材
全国高等院校医学实验教学规划教材

编审委员会主任委员 马晓健

编写委员会总主编 邬贤斌

卫生学综合实验指导

主 编 杨 渊

副主编 刘立亚 胡昌军

编 委 (按姓氏笔画排序)

卢星军 刘立亚 李 煜

杨 渊 张 英 张志军

武清宜 易宗妮 胡昌军

舒向俊 樊 婵

科 学 出 版 社

北 京

内 容 简 介

本书分为环境卫生学、食品与营养卫生学、职业病学、医学统计学、流行病学(疾病控制)五个部分。其中实验一至实验四为环境卫生学部分;实验六至实验七为食品与营养卫生学部分;实验八为职业病学部分;实验九至实验十二为医学统计学部分;实验十三至实验十六为流行病学(疾病控制)部分。每个部分均附有国家相应参考标准、课后思考题和空白实验报告记录,医学统计学部分的例题还附有 SPSS 统计软件的详细操作过程。

本书主要供临床医学、护理学、医学/卫生检验、健康服务与管理本科专业使用,也可供其他本科专业学生及专科生使用。

图书在版编目(CIP)数据

卫生学综合实验指导 / 杨渊主编. —北京:科学出版社, 2018.6
普通高等教育“十三五”规划教材·全国高等院校医学实验教学规划教材
ISBN 978-7-03-057779-5

I. ①卫… II. ①杨… III. ①卫生学-高等学校-教学参考资料 IV. ①R1
中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 123833 号

责任编辑:周 园 / 责任校对:郭瑞芝

责任印制:赵 博 / 封面设计:陈 敬

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

石家庄名伦印刷有限公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2018 年 6 月第 一 版 开本:787×1092 1/16

2018 年 6 月第一次印刷 印张:8

字数:197 000

定价:29.80 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

全国高等院校医学实验教学规划教材

编审委员会

主任委员 马晓健
委 员 (按姓氏笔画排序)
田小英 向开祥 李 青 李树平
饶利兵 蒋乐龙 谢日华

编写委员会

总 主 编 邬贤斌
编 委 (按姓氏笔画排序)
牛友芽 田玉梅 刘立亚 刘理静
刘新岗 李 兵 李小琳 杨 渊
杨懿农 陈立军 郑莉茗 胡昌军
胡祥上 柳 洁 饶利兵 祝铭山
唐根云 廖吾清
秘 书 刘新岗 朱 宁

前 言

卫生学一词源于我国医学院校设置的卫生系，其定义为阐述或探索卫生学相关因素如环境卫生、营养与食品卫生、职业卫生在人群中的分布特征及发生、发展规律，通过动态地观察或实施针对性卫生干预探讨卫生学相关因素的变化对环境/人群疾病/健康状况影响的一门科学。随着 20 世纪 80 年代医学学科不断发展，卫生学专业进一步发展为预防医学系乃至公共卫生学院，卫生学学科定义亦不断得到拓展和完善。当今的卫生学涵盖了环境卫生学、食品与营养卫生学、职业病学、医学统计学、流行病学、传染病控制、社区医学、大健康医学等多层次全方位的内容。

本书在编写过程中充分考虑卫生学的发展特点，实验涵盖了当今公共卫生学科的主要内容，并结合当前社会中存在的公共卫生实际问题 and 解决策略，力求做到语言简洁、概念准确。实验课程设置突出了实践性、实用性和科学性，希望医学各专业学生通过本实验指导的实验方案，提高医学科学实践应用能力和社会服务能力，建设新时代健康中国。

限于编者水平和经验，教材中疏漏之处在所难免，敬请读者批评指正。

编 者

2018 年 5 月

目 录

实验一	大气中二氧化硫含量检测	1
实验二	室内空气中甲醛的检测	5
实验三	水质检验	8
实验四	饮用水微生物检验与消毒	13
实验五	食物中蛋白质及维生素 C 含量测定	18
实验六	白酒中甲醇的测定	22
实验七	食物中毒与有机磷农药中毒	27
实验八	职业病调查及案例分析	31
实验九	定量资料的统计描述与统计图表	34
实验十	t 检验与方差分析	56
实验十一	定性资料的统计描述与卡方检验	72
实验十二	相关分析与秩和检验	87
实验十三	疾病流行特征描述	94
实验十四	回顾性分析(病例对照研究)	98
实验十五	前瞻性分析(队列研究)	100
实验十六	传染性疾病预防与控制	102
实验报告(一)		105
实验报告(二)		106
实验报告(三)		107
实验报告(四)		108
实验报告(五)		109
实验报告(六)		110
实验报告(七)		111
实验报告(八)		112
实验报告(九)		113
实验报告(十)		114
实验报告(十一)		115
实验报告(十二)		116
实验报告(十三)		117
实验报告(十四)		118
实验报告(十五)		119
实验报告(十六)		120

实验一 大气中二氧化硫含量检测

一、实验目的

1. 掌握大气采样器的使用方法。
2. 掌握用分光光度法测定二氧化硫 (SO_2) 的方法。
3. 通过对空气中 SO_2 的检测, 为空气质量状况评价提供标准。
4. 了解 SO_2 的检测原理。

二、实验意义

二氧化硫 (SO_2) 是最常见的硫氧化物, 无色, 有强烈刺激性气味, 是大气主要污染物之一。火山爆发时会喷出该气体, 在许多工业过程中也会产生 SO_2 。由于煤和石油通常都含有硫化物, 因此燃烧时会生成 SO_2 。 SO_2 溶于水中, 会形成硫酸 (酸雨的主要成分)。若把 SO_2 进一步氧化, 通常在催化剂如二氧化氮的存在下, 便会生成硫酸。空气中 SO_2 的污染会形成酸雾或酸雨, 导致建筑物的腐蚀及土壤的酸化, 不利于人类生活和农作物生长。

三、实验内容和原理

空气中 SO_2 浓度的检测, 是利用甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法。 SO_2 被甲醛缓冲溶液吸收后, 生成稳定的羟基甲磺酸加成化合物。在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解, 释放出的二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺、甲醛作用, 生成紫红色化合物, 根据颜色深浅, 用分光光度计在 577nm 处进行测定。加入氨基磺酸钠消除氮氧化物的干扰; 采样后放置一段时间可使臭氧自行分解; 加入磷酸及环己二胺四乙酸二钠盐可以消除或减少某些金属离子的干扰。实验时先通过检测数据绘制标准曲线, 然后分析空气中 SO_2 的含量及污染情况, 最后对所检测区域的空气质量进行评价。

四、实验仪器及试剂

1. 仪器 ①空气采样器 (流量范围 0~1L/min): 连续可调, 采样器应定期在采样前进行气密性检查和流量校准。用于 24h 连续采样的空气采样器应具有恒温、恒流、计时、自动控制仪器开关的功能 (流量范围 0.2~0.3L/min)。②可见光分光光度计 (波长为 380~780nm)。③多孔玻板吸收管 (10ml 或 50ml)。④10ml 的具塞比色管。⑤恒温水浴锅等。

2. 试剂 甲醛缓冲吸收液储备液: 吸取 36%~38% 的甲醛溶液 5.5ml、0.05mol/L 的 CDTA-2Na 溶液 20ml, 称取 2.04g 邻苯二甲酸氢钾, 三者合并搅拌稀释定容后, 即为储备液; 氢氧化钠溶液 $C(\text{NaOH})=1.50\text{mol/L}$; 二氧化硫标准使用液: 由二氧化硫标准储备液用除甲醛缓冲吸收液逐级稀释而成; 0.05% 盐酸副玫瑰苯胺使用溶液: 由盐酸副玫瑰标准储备液用 85% 的浓磷酸 30ml、浓盐酸 12ml, 用水稀释摇匀至规定浓度, 放置过夜而成; 0.60% 氨基磺酸钠溶液: 称取 0.60g 氨基磺酸于烧杯中, 加入 1.50mol/L 氢氧化钠溶液 4.0ml, 搅拌后定容至 100ml, 摇匀备用。

五、实验方案

(一) 样品采集

1. **采样地点** 根据布设采样点原则。要离污染源 50m 以外,同时附近要有适当的车辆通道。校园的污染源主要有锅炉房。考虑各方面的综合因素将布点设在校门口附近。

2. **采样频率及采样时间** 根据天气预报,确定采样时间。采样连续三天,每天采样三次,时间分别为 8:30~9:30; 10:30~11:30; 13:30~14:30。每次采样 1h。

3. **采样方法** 采用内装 10ml 吸收液的多孔玻板吸收管,以 0.3L/min 的流量采气 60min。吸收液温度保持在 23~29℃。样品采集过程中应避免阳光照射。

现场空白:将装有吸收液的采样管带到采样现场,除不采气之外,其他环境条件与样品相同。

4. **干扰及消除** 本方法的主要干扰物为氮氧化物、臭氧及某些重金属元素。加入氨磺酸钠可消除氮氧化物的干扰;采样后放置一段时间可使臭氧自行分解;加入磷酸及环己二胺四乙酸二钠盐可以消除或减少某些金属离子的干扰。在 10ml 样品中存在 50μg Ca、Mg、Fe、Ni、Mn、Cu 等离子及 5μg 二价锰离子时不干扰测定。

(二) 实验过程

(1) 领取仪器及药品,并配置好所需药品。

标定出硫代硫酸钠和二氧化硫储备液的浓度。硫代硫酸钠浓度标定方法:吸取三份 20.00ml 碘酸钾基准溶液分别置于 250ml 碘量瓶中,加 70ml 新煮沸但已冷却的水,加 1g 碘化钾,振摇至完全溶解后,加 10ml 盐酸溶液,立即盖好瓶塞,摇匀。于暗处放置 5min 后,用硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液至浅黄色,加 2ml 淀粉溶液,继续滴定至蓝色刚好褪去为终点。硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度按下式计算:

$$C_1 = (0.1000 \times 20.00) / V$$

C_1 ——硫代硫酸钠标准溶液的摩尔浓度, mol/L;

V ——滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml。

经计算得 $C_1 = 0.0105 \text{ mol/L}$ 。

亚硫酸钠溶液标定方法:取 3 个 250ml 碘量瓶 (A1、B1、B2), 分别加入 50.0ml 碘溶液。在 A1 内加入 25ml 水,在 B1、B2 内加入 25.00ml 亚硫酸钠溶液盖好瓶盖。立即吸取 2.00ml 亚硫酸钠溶液加到一个已装有 40~50ml 甲醛吸收液的 100ml 容量瓶中,并用甲醛吸收液稀释至标线、摇匀。此溶液即为二氧化硫标准储备溶液。A1、B1、B2 三个瓶子于暗处放置 5min 后,用硫代硫酸钠溶液滴定至浅黄色,加 5ml 淀粉指示剂,继续滴定至蓝色刚刚消失。平行滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积之差应不大于 0.05ml。二氧化硫标准储备溶液的质量浓度由下式计算:

$$\rho = (V_0 - V) \times C_2 \times 32.02 \times 103 \times 2.00 \div 25.00 \div 100$$

ρ ——二氧化硫标准储备溶液的质量浓度, μg/ml;

V_0 ——空白滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积, ml;

V ——样品滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积, ml;

C_2 ——硫代硫酸钠溶液的浓度, mol/L。

(2) 每个 10ml,标志好样品和空白,到采样地点后安装好仪器,并将空白样放好,注意避光。采样 1h 后,将吸收管取回实验室(避光)。样品的预处理:所采集的环境空气样

品溶液中如有浑浊物，则应离心分离除去。样品放置 20min，以使臭氧分解。将吸收管中样品溶液全部移入 10ml 比色管中，用少量甲醛缓冲吸收液洗涤吸收管，倒入比色管中，并用吸收液稀释至 10ml 标线。加入 0.60 % 氨磺酸钠溶液 0.50ml，摇匀。放置 10min 以除去氮氧化物的干扰。样品测定：将样品放入分光光度计中读出示数 A ，再将空白样品放入分光光度计中读出吸光度 A_0 。确定出校正后续此案的物质的吸光度 ($A-A_0$)。第二个和第三个样品同理。最后求出一天中三个样品的平均值，根据标准曲线及 SO_2 的计算公式求出空气中 SO_2 的浓度。

(3) 开始采样，配置好吸收液，分别放到两个多孔玻板吸收管内，每个 10ml，标志好样品和空白，到采样地点后安装好仪器，并将空白样放好，注意避光。即可得到 SO_2 的平均浓度。空气中 SO_2 的计算公式 (计算结果准确到小数点后三位)：

$$\rho = [(A - A_0 - a) \div b \times V_s] \div [V_t \times V_a]$$

ρ ——空气中二氧化硫的质量浓度， mg/m^3 ；

A ——样品溶液的吸光度；

A_0 ——试剂空白溶液的吸光度；

b ——校准曲线的斜率，吸光度 $10\text{ml}/\mu\text{g}$ ；

a ——校准曲线的截距 (一般要求小于 0.005)；

V_t ——样品溶液的总体积，ml；

V_a ——测定时所取试样的体积，ml；

V_s ——换算成标准状态下 (101.325kPa , 0°C) 的采样体积。

(4) 检出限：当使用 10ml 吸收液，采样体积为 30L 时，测定空气中 SO_2 的检出限为 $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定下限为 $0.028\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定上限为 $0.667\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(三) 注意事项

1. 正确掌握反应显色温度、显色时间。
2. 二氧化硫浓度计算结果应精确到小数点后第三位。
3. 用过的比色皿和比色管应用稀盐酸浸泡。
4. 采集的样品中如有浑浊物，应采用离心分离法除去，避免对吸光度产生影响。
5. 采样时应注意检查采样系统的气密性、流量、恒温温度，及时更换干燥剂及限流孔的过滤膜，用皂膜流量计校准流量，做好采样记录。环境空气样品采样时吸收液温度应保持在 $23\sim 29^\circ\text{C}$ ，此温度范围 SO_2 吸收效率为 100%，温度高于或低于此温度范围，将导致 SO_2 的吸收效率偏低，从而造成误差。样品采集、运输和储存的过程中应避光。当气温高于 30°C 时，采样后如不能当天测定，可将样品溶液储于冰箱中保存，以避免样品中 SO_2 的挥发。

六、参 考 标 准

大气污染物综合排放标准 (GB 16297-1996)：

PM_{10} $50/150\mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均，一级/二级)； $\text{PM}_{2.5}$ $35/75\mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均，一级/二级)；

HCl $50\mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均)， $60\mu\text{g}/\text{m}^3$ (时均)； SO_2 $80\mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均)， $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ (时均)；

NO_x $250\mu\text{g}/\text{m}^3$ (日均)， $350\mu\text{g}/\text{m}^3$ (时均)；汞 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ ；铅 $1.0\text{mg}/\text{m}^3$ ；二噁英 $0.1\text{ngTEQ}/\text{m}^3$ 。

七、课 后 思 考

1. 空气中 SO_2 的污染来源主要有哪些？如何减少空气中 SO_2 的排放？
2. 空气除了 SO_2 外，还有哪些污染物质可导致人体健康潜在的不良效应？
3. 本实验检测如何排除氮氧化物、臭氧及重金属元素对结果的干扰？

(杨 渊)

实验二 室内空气中甲醛的检测

一、实验目的

1. 掌握酚试剂分光光度法测定甲醛的原理。
2. 熟悉甲醛测定的目的意义及实验操作。

二、实验意义

甲醛是无色、具有强烈气味的刺激性气体，其 35%~40% 的水溶液通称福尔马林。甲醛是一种破坏生物细胞蛋白质的原浆毒物，能与蛋白质结合，会对人的皮肤、呼吸道及内脏造成损害，麻醉人的中枢神经，可引起肺水肿、肝性脑病、肾衰竭等。世界卫生组织确认甲醛为致畸、致癌物质，长期接触将导致基因突变和肿瘤发生。目前，新房装修导致的室内空气甲醛的污染是一个大家关注的话题，污染主要来自家具、板材、胶水、涂料、油漆等建筑装饰材料的使用。对室内空气中甲醛浓度的检测是室内空气质量评价的重要依据。

三、实验内容和原理

本实验通过对室内空气进行采样，然后通过酚试剂分光光度法对室内空气中的甲醛浓度进行检测。实验原理为甲醛与酚试剂反应生成嗪（qin），嗪在酸性溶液中被高铁离子氧化形成蓝绿色化合物。根据反应后颜色的深浅，通过比色法来检测甲醛含量。

四、实验仪器及试剂

1. 实验仪器 ①大气采样器：流量范围 0~1L/min，流量稳定可调，具有定时装置；②分光光度计：在 630nm 测定吸光度；③10ml 大型气泡吸收管；④25ml 具塞比色管；⑤吸管若干支。
2. 试剂
 - (1) 吸收液原液：称量 0.10g 酚试剂[$C_6H_4SN(CH_3)C:NNH_2 \cdot HCl$ ，简称 MBTH]，加水溶解，倾于 100ml 具塞量筒中，加水到刻度。放冰箱中保存，可稳定 3 天。
 - (2) 吸收液：量取吸收原液 5ml，加 95ml 水。临用前现配。
 - (3) 1%硫酸铁铵溶液：称量 1.0g 硫酸铁铵[$NH_4Fe(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$]用 0.1mol/L 盐酸溶解，并稀释至 100ml。
 - (4) 0.10mol/L 碘溶液：称量 30g 碘化钾，溶于 25ml 水中，加入 12.7g 碘。待碘完全溶解后，用水定容至 1000ml。移入棕色瓶中，暗处储存。
 - (5) 1mol/L 氢氧化钠溶液：称量 40g 氢氧化钠，溶于水中，并稀释至 1000ml。
 - (6) 0.5mol/L 硫酸溶液：取 28ml 浓硫酸缓慢加入水中，冷却后，稀释至 1000ml。
 - (7) 0.10mol/L 碘酸钾标准溶液：准确称量 3.5667g 经 105℃ 烘干 2h 的碘酸钾（优级纯），溶解于水，移入 1L 容量瓶中，再用水定溶至 1000ml。
 - (8) 0.1mol/L 盐酸溶液：量取 82ml 浓盐酸加水稀释至 1000ml。
 - (9) 1%淀粉溶液：将 1g 可溶性淀粉用少量水调成糊状后，再加入 100ml 沸水，并

煮沸 2~3min 至溶液透明。冷却后,加入 0.1g 水杨酸或 0.4g 氯化锌保存。

(10) 硫代硫酸钠标准溶液:称量 25g 硫代硫酸钠 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$),溶于 1000ml 新煮沸并已放冷的水中,此溶液浓度约为 0.1mol/L。加入 0.2g 无水碳酸钠,储存于棕色瓶内,放置一周后,再标定其准确浓度。

硫代硫酸钠溶液的标定:精确量取 25.00ml 0.10mol/L 碘酸钾标准溶液,于 250ml 碘量瓶中,加入 75ml 新煮沸后冷却的水,加 3g 碘化钾及 10ml 0.1mol/L 盐酸溶液,摇匀后放入暗处静置 3min。用硫代硫酸钠标准溶液滴定析出的碘,至淡黄色,加入 1ml 新配制的 1%淀粉溶液呈蓝色。再继续滴定至蓝色刚刚褪去,即为终点,记录所用硫代硫酸钠溶液体积 V (ml),其准确浓度用下式计算:

$$\text{硫代硫酸钠标准溶液浓度}(N) = \frac{0.01 \times 25.0}{V}$$

平行滴定两次,所用硫代硫酸钠溶液相差不能超过 0.05ml,否则应重新做平行测定。

(11) 甲醛标准储备溶液:取 2.8ml 含量为 36%~38%甲醛溶液,放入 1L 容量瓶中,加水稀释至刻度。此溶液 1ml 约相当于 1mg 甲醛。其准确浓度用下述碘量法标定。

甲醛标准储备溶液的标定:精确量取 20.00ml 待标定的甲醛标准储备溶液,置于 250ml 碘量瓶中。加入 20.00ml 0.10mol/L 碘溶液和 15ml 1mol/L 氢氧化钠溶液,放置 15min,加入 20ml 0.5mol/L 硫酸溶液,再放置 15min,用标定后的硫代硫酸钠标准溶液滴定,至溶液呈现淡黄色时,加入 1ml 新配制的 1%淀粉溶液,此时呈蓝色,继续滴定至蓝色刚刚褪去为止。记录所用硫代硫酸钠溶液体积 V_2 (ml)。同时用水作试剂空白滴定,操作步骤完全同上,记录空白滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积 V_1 (ml)。甲醛溶液的浓度用下述公式计算:

$$\text{甲醛溶液浓度}(\text{mg/ml}) = \frac{(V_1 - V_2) \times N \times 15}{20}$$

V_1 ——试剂空白消耗标定后的硫代硫酸钠溶液的体积, ml;

V_2 ——甲醛标准储备溶液消耗标定后的硫代硫酸钠溶液的体积, ml;

N ——硫代硫酸钠溶液的准确当量浓度;

15——甲醛的当量;

20——所取甲醛标准储备溶液的体积 (ml)。

两次平行滴定,误差应小于 0.05ml,否则重新标定。

(12) 甲醛标准溶液:临用时,将甲醛标准储备溶液用水稀释成 1.00ml 含 10 μg 甲醛,立即再取此溶液 10.00ml,加入 100ml 容量瓶中,加入 5ml 吸收原液,用水定容至 100ml,此液 1.00ml 含 1.00 μg 甲醛,放置 30min 后,用于配制标准系列。此液可稳定 24h。

五、实验方案

1. 在之前未通风的房间,用一个内装 5ml 吸收液的大型气泡吸收管,以 0.5L/min 流量,采气 10L。每组平行操作两份。并记录采样点的温度和大气压力。室温下样品应在 24h 内分析。

2. 采样后,将样品溶液全部转入比色管中,用少量吸收液洗吸收管,合并使总体积为 10ml,再用蒸馏水稀释至 25ml,混匀。

3. 按表 2-1 配制标准管系列。

表 2-1 甲醛溶液标准系列（25ml 比色管）

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准溶液（ml）	0	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.50
吸收液（ml）	10	9.75	9.50	9.00	8.50	8.00	7.50	6.50
蒸馏水（ml）	15	15	15	15	15	15	15	15
甲醛含量（μg）	0	0.1	0.2	0.4	0.6	0.8	1.0	1.5

4. 向样品管及标准管中各加入 1ml 1%硫酸铁胺溶液，摇匀。放置 15min。用 1cm 比色皿，在波长 630nm 下，测定各管溶液的光密度，与标准系列比较定量。

计算方法：

（1）将采样体积换算成标准状态下采样体积：

$$V_0 = V_t \times \frac{273 \times P}{(273 + t) \times 760}$$

V_t ——采样体积（L）；

P ——采样点的大气压力（mmHg）；

t ——采样点的气温（℃）。

（2）空气中甲醛浓度计算

$$\text{空气中甲醛浓度}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{C}{V_0}$$

C ——相当标准系列甲醛的含量（μg）；

V_0 ——换算成标准状态下的采样体积（L）。

六、空气中甲醛含量标准

中华人民共和国国家标准 GB/T 16127-1995 自 2003 年开始正式实施，其中对于甲醛的测定规定了三种方法，AHMT 分光光度法、酚试剂分光光度法、乙酰丙酮分光光度法，《居室空气中甲醛的卫生标准》规定：居室空气中甲醛的最高容许浓度为 0.08mg/m³。

七、课后思考

- 1. 室内空气污染除甲醛外，还有哪些有害物质？
- 2. 如果室内空气中甲醛浓度超标，可采取哪些措施吸收或减少空气中甲醛含量？
- 3. 酚试剂法测定甲醛浓度的原理是什么？

（杨 渊 张 英）

实验三 水质检验

一、实验目的

1. 掌握水质硬度、耗氧量及氨氮检验的主要检测指标和实验原理。
2. 熟悉水质检验的实验方法和操作步骤。

二、实验意义

水是生命之源，人体的生命活动、生产、生活均离不开水。由于工业“三废”的违法排放和日常生活垃圾的不合理排放，可导致生活饮用水受到各种化学物质污染，从而对水质的硬度、耗氧量及氨氮物质的含量产生影响，导致水质下降，产生潜在的健康不良效应。因此，本实验对饮用水的硬度、耗氧量及氨氮含量进行检验，对水质质量进行评价，对于人们合理选择水源、健康用水具有重要的意义。

三、实验内容和原理

本次实验包括饮用水中总硬度和钙离子、镁离子的测定，耗氧量和水中氨氮的测定；总硬度实验原理为钙离子和镁离子都能与乙二胺四乙酸（EDTA）形成稳定的络合物，其络合稳定常数分别为 $10^{10.7}$ 和 $10^{8.7}$ 。考虑到 EDTA 受酸效应的影响，将溶液 pH 控制为 10 时，钙、镁离子都与 EDTA 完全络合，因此在此条件下测定的应是两者的总量，即总硬度。当溶液 $\text{pH} \geq 12$ 时，水样中的镁离子沉淀为 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ，这时用 EDTA 滴定，钙则被 EDTA 完全络合而镁离子则无干扰。滴定所消耗 EDTA 的物质的量即为钙离子的物质的量。镁离子的含量即由钙离子和镁离子的总量减去实验中测得的钙离子含量。水中耗氧量检测的原理为高锰酸钾在酸性溶液中将还原性物质氧化，过量的高锰酸钾用草酸还原。根据高锰酸钾消耗量表示耗氧量（以 O_2 计）。

氨氮检测实验原理为氨氮（ $\text{NH}_3\text{-N}$ ）以游离氨（ NH_3 ）或铵盐（ NH_4^+ ）形式存在于水中，两者的组成比取决于水的 pH 和水温。当 pH 偏高时，游离氨的比例较高。反之，则铵盐的比例高，水温则相反。碘化汞和碘化钾与氨反应生成淡红棕色胶态化合物，此颜色在较宽的波长内具强烈吸收。通常测量用 410~425nm。

四、实验方案

（一）硬度和钙离子、镁离子的测定

1. 总硬度的测定

（1）主要仪器及试剂

1) 仪器：50ml 酸式滴定管；50ml 移液管；250ml 锥形瓶；10ml 量筒。

2) 试剂：氨—氯化铵缓冲溶液（ $\text{pH}=10$ ），称取 67.5g 氯化铵溶于 200ml 水中，加入 570ml 氨水，用水稀释至 1000ml；三乙醇胺（1+1）水溶液；酸性铬蓝 K-萘酚绿 B（K-B）混合指示剂，称取 1g 酸性铬蓝 K 和 2.5g 萘酚绿 B 置于研钵中，加 50g 干燥的分析纯硝酸钾磨细混匀；EDTA 标准溶液， $C(\text{EDTA})=0.01\text{mol/L}$ 或 $C(1/2\text{EDTA})=0.02\text{mol/L}$ 。

(2) 测定步骤: 取 50.00ml 水样 (必要时先用中速滤纸过滤后再取样) 于 250ml 锥形瓶中, 加 10ml pH=10 的缓冲溶液, 加入少许 K-B 指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至溶液由红色变为蓝色时即为终点, 记下所消耗的 EDTA 标准溶液的体积。水样的总硬度 X 按下式计算:

$$X = \frac{C(1/2 \times \text{EDTA}) \times V_1}{V} \times 1000 \text{mmol/L}$$

$C(1/2 \times \text{EDTA})$ ——取 1/2 EDTA 为基本单元时的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定时消耗的 EDTA 溶液体积, ml;

V ——所取水样体积, ml。

总硬度以 CaCO_3 计时, X 按下式计算:

$$X = \frac{C(\text{EDTA}) \times V_1 \times M(\text{CaCO}_3)}{V} \times 1000 \text{mg/L}$$

$M(\text{CaCO}_3)$ —— CaCO_3 的分子质量, g/mol;

$C(\text{EDTA})$ ——EDTA 溶液的浓度, mol/L。

2. 钙离子的测定 (EDTA 滴定法)

(1) 主要试剂: 20% 氢氧化钾溶液; EDTA 标准溶液: $C(\text{EDTA}) = 0.01 \text{mol/L}$; 钙黄绿素-酚酞混合指示剂。

(2) 测定步骤: 用移液管移取水样 50ml (必要时过滤后再取样) 于 250ml 锥形瓶中, 加 (1+1) 盐酸数滴, 混匀, 加热至沸 30s, 冷却后加 20% 氢氧化钾溶液 5ml, 加少许混合指示剂, 用 EDTA 标准溶液滴定至由黄绿色荧光突然消失并出现紫红色时即为终点, 记下所消耗的 EDTA 标准溶液的体积。钙离子的含量 X 按下式计算:

$$X = \frac{C(\text{EDTA}) \times V_2 \times 40.08}{V} \times 1000 \text{mg/L}$$

$C(\text{EDTA})$ ——EDTA 溶液的浓度, mol/L;

V_2 ——滴定时消耗 EDTA 溶液的体积, ml;

V ——所取水样的体积, ml;

40.08 ——钙离子的摩尔质量, g/mol。

3. 镁离子的测定 (EDTA 滴定法)

水样中镁离子的含量:

$$X = \frac{C(\text{EDTA}) \times (V_1 - V_2) \times 24.30}{V} \times 1000 \text{mg/L}$$

$C(\text{EDTA})$ ——EDTA 标准溶液的浓度, mol/L;

V_1 ——滴定总硬度时消耗的标准溶液体积, ml;

V_2 ——滴定钙时消耗的标准溶液体积, ml;

V ——所取水样体积, ml;

24.30 ——镁离子的分子质量, g/mol。

(二) 水中耗氧量的测定 (酸性高锰酸钾滴定法)

(1) 主要仪器及试剂

1) 仪器: 电热恒温水浴锅 (可调至 100°C); 锥形瓶: 250ml; 滴定管。

2) 硫酸溶液 (1+3): 将 1 体积硫酸 ($\rho_{20}=1.84 \text{g/ml}$) 在水浴冷却下缓缓加到 3 体积纯

水中,煮沸,滴加高锰酸钾溶液至溶液保持微红色。

3)草酸钠标准储备溶液[$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.1000\text{mol/L}$]:称取 6.701g 草酸钠($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$)溶于少量纯水中,并于 1000ml 容量瓶中用纯水定容,置暗处保存,临用前准确稀释 10 倍为标准溶液[$c(1/2\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4)=0.010\,00\text{mol/L}$]。

4)高锰酸钾标准溶液[$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.1000\text{mol/L}$]:称取 3.3g 高锰酸钾(KMnO_4),溶于少量纯水中,并稀释至 1000ml。煮沸 15min,静置 2W。然后用玻璃砂芯漏斗过滤至棕色瓶中,置暗处保存,临用前准确稀释 10 倍为标准溶液[$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.010\,00\text{mol/L}$]。

(2) 实验步骤

1)锥形瓶的预处理:向 250ml 锥形瓶中加入 1ml 硫酸溶液及少量高锰酸钾标准溶液。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)吸取 100ml 充分混匀的水样(若水样中有机物含量较高,可取适量水样以纯水稀释至 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 10ml 高锰酸钾标准溶液。

3)将锥形瓶放入沸腾的水浴中,准确放置 30min。如加热过程中红色明显减退,须将水样稀释重做。

4)取下锥形瓶,趁热加入 10.0ml 草酸钠标准使用溶液,充分振摇,使红色褪尽。

5)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)。注:测定时如水样消耗的高锰酸钾标准溶液超过了加入量的一半,由于高锰酸钾标准溶液的浓度过低,影响了氧化能力,使测定结果偏低。遇此情况,应取少量样品稀释后重做。

6)向滴定至终点的水样中,趁热($70\sim 80^\circ\text{C}$)加入 10.0ml 草酸钠标准溶液。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 $0.010\,00\text{mol/L}$,滴定时的用量为 10.0ml,否则可求一校正系数(K),计算见下式:

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

耗氧量浓度计算:

$$\rho(\text{O}_2) = \frac{[(10 + V_1) \times K - 10] \times c \times 8 \times 1000}{100}$$

ρ ——耗氧量的质量浓度,单位为毫克每升(mg/L);

c ——高锰酸钾标准溶液的浓度[$c(1/5\text{KMnO}_4)=0.010\,00\text{mol/L}$];

8——与 1.00ml 高锰酸钾标准溶液的浓度[$c(1/5\text{KMnO}_4)=1.000\text{mol/L}$]相当的以毫克(mg)表示氧的质量;

V_1 , K 分别见步骤 5)、6)。

(三) 水中氨氮的测定(纳氏试剂分光光度法)

(1) 主要仪器及试剂

1)仪器:分光光度计、pH 计、20mm 比色皿、50ml 比色管。

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

3)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 水中,

加热煮沸以去除氨,放冷,定容至 100ml。

4) 铵标准储备溶液:称取 3.819g 经 100℃干燥过的优级纯氯化铵 (NH_4Cl) 溶于水中,移入 1000ml 容量瓶中,稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 氨氮。

5) 铵标准使用液:移取 5.00ml 铵标准储备液于 500ml 容量瓶中,用水稀释至标线。此溶液每毫升含 0.010mg 氨氮。

(2) 实验步骤

1) 标准曲线的制作

A. 吸取 0、0.50、1.00、3.00、5.00、7.00 和 10.00ml 铵标准使用液于 50ml 比色管中,加水至标线,加 1.0ml 酒石酸钾钠溶液,摇匀。加 1.5ml 纳氏试剂,混匀。放置 10min 后,在波长 420nm 处,用光程 20mm 比色皿,以水为参比,测量吸光度。

B. 由测得的吸光度减去空白的吸光度后,得到校正吸光度,绘制以氨氮含量 (mg) 对校正吸光度的统计回归标准曲线。

2) 水样的测定

A. 分取适量经絮凝沉淀预处理后的水样(使氨氮含量不超过 0.1mg),加入 50ml 比色管中,稀释至标线,加 1.0ml 酒石酸钾钠溶液。以下同标准曲线的制作。

B. 分取适量经蒸馏预处理后的馏出液,加入 50ml 比色管中,加一定量 1mol/L 氢氧化钠溶液以中和硼酸,稀释至标线。加 1.5ml 纳氏试剂,混匀。放置 10min 后,同标准曲线制作步骤测量吸光度。

3) 空白实验:以无氨水代替水样,做全程空白测定。

(3) 结果计算:由水样测得的吸光度减去空白实验的吸光度后,用标准曲线计算出氨氮含量 m 值 (mg):

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

m ——由标准曲线查得的氨氮量 (mg);

V ——水样体积 (ml)。

(4) 注意事项

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

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

3) 脂肪胺、芳香胺、醛类、丙酮、醇类和有机氯胺类等有机化合物,以及铁、锰、镁和硫等无机离子,因产生异色或浑浊而引起干扰,水中颜色和浑浊亦影响比色,因此应进行预处理。

4) 本方法最低检出浓度为 0.025mg/L (光度法),测定上限为 2mg/L。采用目视比色法,最低检出浓度为 0.02mg/L。

5) 本法可适用于地表水、地下水、工业废水和生活污水中氨氮的测定。

五、水质卫生标准

CJ/T 206 城市供水水质标准:水质常规指标及限值如下。

总硬度(以 CO_3 计, mg/L) < 450mg/L; 氨氮(以 N 计, mg/L) < 0.5mg/L; 耗氧量 (CODMn 法, 以 O_2 计, mg/L) < 3mg/L。