



环境监测实验

张新英 张超兰 刘绍刚 陈春强 主编

Environmental Monitoring Experiment



科学出版社

环境监测实验

张新英 张超兰 刘绍刚 陈春强 主编



科学出版社

北京

内 容 简 介

本实验教材是配合环境监测课程编制的, 主要涉及水和废水监测、空气和废气监测、土壤污染监测、生物污染监测、物理污染监测等内容, 分为基础实验、综合性实验两个部分, 参考了我国最新的国家标准分析方法, 并结合学生的学习规律, 强调了实验数据的整理和计算。本课程的学习旨在使学生对环境监测的全过程, 如现场调查、监测计划设计、优化布点、样品采集、运送保存、分析测试、数据处理、综合评价等环节有全面的了解和掌握, 并具备独立从事环境监测工作的能力。

本书可作为环境科学专业、环境工程专业及相关专业的教材和参考书, 也可供相关科研工作者、研究生和本科生阅读使用。

图书在版编目(CIP)数据

环境监测实验/张新英等主编. —北京: 科学出版社, 2016.7

ISBN 978-7-03-049522-8

I. ①环… II. ①张… III. ①环境监测-实验 IV. ①X83-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2016)第 184455 号

责任编辑: 郭勇斌 肖 雷 / 责任校对: 孙婷婷

责任印制: 张 伟 / 封面设计: 众轩企划

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>

北京中石油彩色印刷有限责任公司 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2016 年 8 月第 一 版 开本: 720×1000 1/16

2016 年 8 月第一次印刷 印张: 11

字数: 220 000

定价: 48.00 元

(如有印装质量问题, 我社负责调换)

前 言

环境监测实验是环境监测课程的重要组成部分，是培养环境类专业学生环境监测能力的重要手段，也是众多学生走向社会从事环境监测工作的敲门砖。近年来，环境监测分析方法在国家标准中更新速度加快，需要对实验教材内容不断地进行更新。编者结合环境监测课程基础和国家最新的监测分析方法要求，编写了本书。

本书在编写过程中，结合国家标准分析方法和学生的学习规律，尽可能让实验更通俗易懂并具有可操作性，克服以往教材的不足，力求在内容和形式上有一定的创新，如各实验设计了各种适用的实验记录表，并在书后面附了实验准备方案模板和实验报告模板。

本书分为两篇，第一篇为基础实验，共有 5 章，第 1 章为水和废水监测，第 2 章为空气和废气监测，第 3 章为土壤污染监测，第 4 章为生物污染监测，第 5 章为物理污染监测；第二篇设计了三个综合性实验。教师可以根据专业特点，有重点地选择部分实验进行教学。

本教材由广西师范学院环境与生命科学学院张新英教授、广西大学环境学院张超兰教授、广西民族大学刘绍刚副教授、广西师范大学环境与资源学院陈春强老师联合编写，他们都是长期在一线从事教学工作的教师。

本书的出版得到北部湾环境演变与资源利用教育部重点实验室、广西西江流域生态环境与一体化发展协同创新中心、广西土壤污染与生态修复人才小高地等平台的经费资助，在此一并表示感谢。

由于编者水平所限，书中疏漏难免，敬请读者批评指正。

编 者

2016 年 6 月

目 录

前言

第一篇 基础实验

第 1 章 水和废水监测	3
实验 1.1 水样 pH 的测定——玻璃电极法	3
实验 1.2 水样中悬浮物（不可滤残渣）的测定——重量法	5
实验 1.3 水样溶解氧（DO）的测定——碘量法	7
实验 1.4 水样高锰酸盐指数的测定——酸性法	10
实验 1.5 水样化学需氧量（COD _{Cr} ）的测定	13
实验 1.6 水样五日生化需氧量（BOD ₅ ）的测定——稀释与接种法	20
实验 1.7 水中氨氮含量的测定——纳氏试剂分光光度法	27
实验 1.8 废水中六价铬的测定——二苯碳酰二肼分光光度法	31
实验 1.9 挥发酚的测定——4-氨基安替比林直接光度法	34
实验 1.10 水中总磷的测定	39
实验 1.11 水中石油类的测定——重量法（B）	44
实验 1.12 水样中总有机碳的测定——燃烧氧化-非色散红外吸收法	46
实验 1.13 水中氟离子的测定	49
实验 1.14 饮用水中三卤甲烷的测定——顶空气相色谱标准加入法	54
第 2 章 空气和废气监测	57
实验 2.1 空气中二氧化硫的测定——甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法	57
实验 2.2 空气中二氧化氮的测定——盐酸萘乙二胺分光光度法	64
实验 2.3 空气中一氧化碳的测定——非色散红外吸收法	68
实验 2.4 空气中臭氧的测定——靛蓝二磺酸钠分光光度法	70
实验 2.5 空气中颗粒物的测定	75
实验 2.6 空气中挥发性有机物（VOC）的测定——气相色谱-质谱法	81
附录 A 目标物的检出限和测定下限	87
附录 B 目标物的测定参考信息	89
实验 2.7 室内甲醛的测定——乙酰丙酮分光光度法	90

第3章 土壤污染监测	96
实验 3.1 土壤 pH 的测定	96
实验 3.2 土壤水分的测定	98
实验 3.3 土壤总有机碳的测定	100
实验 3.4 土壤中铜、锌的测定	105
第4章 生物污染监测	113
实验 4.1 水中细菌总数的测定	113
实验 4.2 水中总大肠菌群的测定——多管发酵法	117
实验 4.3 水中粪大肠菌群的测定	123
实验 4.4 头发中汞的测定——直接测汞仪法	128
实验 4.5 大米中镉的测定——石墨炉原子吸收法	130
第5章 物理污染监测	134
实验 5.1 环境噪声的监测	134
实验 5.2 城市区域环境振动监测	138
实验 5.3 环境电磁辐射监测	142

第二篇 综合设计性实验

综合性实验一 城市河流水环境质量调查及监测	147
综合性实验二 城市区域空气质量监测及评价	149
综合性实验三 校园声环境质量现状监测与评价	151
附录一 实验室安全规则	153
附录二 化学试剂规格	154
附录三 常用化合物的相对分子质量	155
附录四 常用酸碱溶液的浓度及其配制	157
附录五 常用基准物质及干燥	158
附录六 特殊要求纯水的制备	159
附录七 环境监测实验准备方案参考模板	160
附录八 环境监测实验报告参考模板	162

第一篇 基础实验

第 1 章 水和废水监测

实验 1.1 水样 pH 的测定——玻璃电极法

(参考 GB 6920—86) (A)

pH 是水中氢离子活度的负对数, $\text{pH} = -\log_{10} a_{\text{H}^+}$ 。天然水中的 pH 多为 6~9, 这也是我国污水排放标准中 pH 的控制范围。pH 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 测定的方法。

二、实验原理

在 25 °C 理想条件下, 氢离子活度变化 10 倍, 使电动势偏移 59.16 mV, 根据电动势的变化测量出 pH。通常由参比电极(饱和甘汞电极)和指示电极(玻璃电极)所组成的电池进行测量。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、适用范围

本方法适用于饮用水、地表水及工业废水的 pH 测定。

四、主要仪器和试剂

(一) 仪器和器皿

- (1) 各种型号的 pH 计或离子活度计, 1 台/组。
- (2) 玻璃电极、甘汞电极各 1 支, 或复合电极 1 支/组。

- (3) 磁力搅拌器, 1 台/组。
- (4) 50 mL 烧杯, 4 个/组, 另备废液烧杯 1 个。
- (5) 洗瓶 1 个, 吸液小滤纸条若干。

(二) 试剂

测量 pH 前, 按水样呈酸性、中性和碱性三种可能, 配制以下三种标准溶液(可购买现成的试剂包溶解定容):

(1) pH 标准溶液 1 (pH=4.008, 25 °C)。称取已在 110~130 °C 干燥 2~3 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定容至 1 L。

(2) pH 标准溶液 2 (pH=6.865, 25 °C)。分别称取已在 110~130 °C 干燥 2~3 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定容至 1 L。

(3) pH 标准溶液 3 (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, 在容量瓶中定容至 1 L。

五、实验步骤

(一) 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至同一温度, 记录测定温度, 并将仪器温度补偿旋钮调至该测定温度值。

用标准溶液校正仪器。该标准溶液 pH 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。再将电极浸入第二种标准溶液中, 其 pH 大约与第一种标准溶液相差 3, 如果仪器的显示值与第二种标准溶液的 pH 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。

(二) 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, 小心摇动或搅拌以使样品均匀, 静置, 待读数稳定时记录 pH。

六、实验记录

将实验结果记录到表 1-1 中。

表 1-1 水样 pH 测定记录表

样品编号	水样类型	采样地点	测定 pH
1			
2			

实验 1.2 水样中悬浮物（不可滤残渣）的测定——重量法

（参考 GB 11901—89）（A）

悬浮物是指截留在滤料上并在 103~105℃烘至恒重的固体物质。地表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。悬浮物数量较多时，还可能造成河道阻塞。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）熟悉测定水样中悬浮物的操作过程。

二、实验原理

将水样通过 0.45 μm 滤膜或中速定量滤纸，所得过滤物经 103~105℃烘干至恒重（两次重量之差小于 0.4 mg）后，称量滤料前后重量，就可得到悬浮物（SS）含量。

三、主要仪器和试剂

- （1）电热鼓风干燥箱（公用）。
- （2）干燥器（公用）。
- （3）0.45 μm 滤膜及相应的全玻璃或有机玻璃微孔滤膜过滤器或中速定量滤纸（1 套/组）。
- （4）称量瓶或铝盒（公用）。
- （5）电子分析天平，感量 1/10000（公用）。
- （6）量筒、烧杯、无齿扁嘴镊子、洗瓶等。

四、实验步骤

(1) 采样。先用洗涤剂将聚乙烯瓶或硬质玻璃瓶洗净,再依次用自来水和蒸馏水冲洗干净,在采样之前用水样清洗三次,然后采集具有代表性的水样。采集的水样应尽快测定,如需放置,应储存在 4℃ 冷藏冰箱中,最长不超过 7 天。

(2) 将滤膜放在称量瓶或铝盒中(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℃ 烘箱中烘烤 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,直至滤膜两次称重相差不超过 0.2 mg。

(3) 分取除去漂浮物后振荡均匀的适量水样(一般取 100 mL),通过称重至恒重的滤膜(滤纸)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。

(4) 小心取下滤膜,放入原称量瓶(或铝盒)内,在 103~105℃ 烘箱中,打开瓶盖,烘烤 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 0.4 mg)。

五、实验记录

实验记录如表 1-2 所示。

表 1-2 水样中悬浮物测定记录表

1	滤膜及称量瓶重 B/g	
2	悬浮物+滤膜及称量瓶重 A/g	
3	水样体积 V/mL	
4	水样中悬浮物含量/ (mg/L)	

六、实验计算及结果

$$\text{悬浮物含量}(\text{mg/L}) = \frac{(A - B) \times 10^6}{V} \quad (1-1)$$

式中: A ——悬浮物+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) 水样黏度高时,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 1.3 水样溶解氧 (DO) 的测定——碘量法

(参考 GB 7489—87) (A)

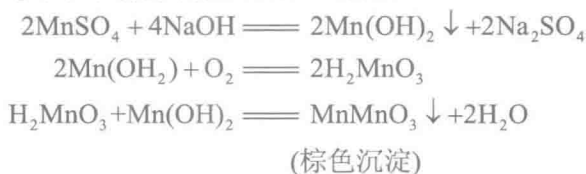
溶解在水中的分子态氧称为溶解氧。清洁的地表水中溶解氧一般接近于饱和。当水体受到有机、无机还原性物质的污染时,水体溶解氧的含量降低,导致水质恶化,鱼虾死亡。因此溶解氧是评价水质的重要指标之一。

一、实验目的

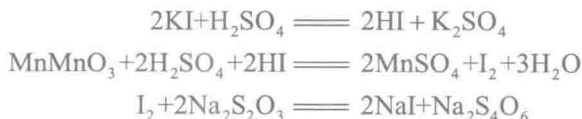
- (1) 了解溶解氧测定的意义。
- (2) 掌握碘量法测定溶解氧的原理和方法。

二、实验原理

在水中加入硫酸锰及碱性碘化钾溶液,生成氢氧化锰沉淀。此时氢氧化锰性质极不稳定,迅速与水中溶解氧化合生成锰酸锰:



加入浓硫酸使棕色沉淀 (MnMnO_3) 与溶液中所加入的碘化钾发生反应,从而析出碘,溶解氧越多,析出的碘也越多,溶液的颜色也就越深。



用移液管取一定量的反应完毕的水样,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、主要仪器和试剂

1. 仪器

溶解氧瓶(250 mL)、锥形瓶(250 mL)、酸式滴定管(25 mL)、移液管(50 mL)、吸耳球。

2. 试剂

(1) 浓硫酸(比重 1.84)。

(2) (1+5) H_2SO_4 溶液: 1 体积浓硫酸与 5 体积水混合。

(3) 硫酸锰溶液: 称取 480 g $\text{MnSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 或者 364 g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 溶于水, 稀释至 1000 mL。

(4) 碱性碘化钾溶液: 称取 500 g NaOH 溶于 300~400 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, 储存于棕色瓶中。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, 加少量水调成糊状, 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 的重铬酸钾标准溶液 ($1/6 \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$): 称取于 105~110 °C 烘烤 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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), 溶于凉开水中, 加入 0.2 g 无水 Na_2CO_3 , 用水稀释至 1000 mL, 储存于棕色瓶中。使用前用 0.02500 mol/L 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液按下面方法标定。

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 的 $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 标准溶液 10.00 mL、(1+5) H_2SO_4 溶液 5 mL, 盖紧瓶塞, 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。按式 (1-2) 计算硫代硫酸钠的浓度:

$$M = \frac{10.00 \times 0.02500}{V_1} \quad (1-2)$$

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。

四、实验步骤

（一）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吸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。注意不要使水样曝气或有气泡残存在溶解氧瓶中。

（二）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。

（三）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。

（四）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。继续滴定至蓝色刚好褪去，记录硫代硫酸钠标准溶液用量 V 。

五、实验记录表

实验记录如表 1-3 所示。

表 1-3 碘量法测定溶解氧记录表

1	标定时消耗硫代硫酸钠标准溶液用量 V_1/mL	
2	硫代硫酸钠标准溶液的浓度 $M/(\text{mol/L})$	
3	滴定水样时消耗硫代硫酸钠标准溶液用量 V/mL	

六、实验计算及结果

$$\text{溶解氧}(\text{O}_2, \text{mg/L}) = \frac{M \times V \times 8 \times 1000}{100} \quad (1-3)$$

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。

实验 1.4 水样高锰酸盐指数的测定——酸性法

(参考 GB 11892—89) (A)

以高锰酸钾溶液为氧化剂测得的化学需氧量称为高锰酸盐指数, 以氧的 mg/L 来表示。水中的亚硝酸盐、亚铁盐、硫化物等还原性无机物和在此条件下可被氧化的有机物, 均可消耗高锰酸钾。因此, 高锰酸盐指数常被作为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方法和过程。

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段时间。剩余的高锰酸钾用草酸钠标准溶液还原, 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。

三、方法的适用范围

酸性法适用于氯离子含量不超过 300 mg/L 的水样。

当水样的高锰酸盐指数值超过 5 mg/L 时,酌情分取少量水样,用蒸馏水稀释后再进行测定。

四、主要仪器和试剂

(一) 仪器和器皿

- (1) 水浴锅(公用)。
- (2) 铁架台, 1 套/组。
- (3) 25 mL 酸式滴定管, 2 支/组。
- (4) 50 mL 烧杯, 2 个/组。
- (5) 5 mL 移液管, 1 支/组。
- (6) 10 mL 移液管, 2 支/组。
- (7) 移液管架, 1 个/组。
- (8) 100 mL 移液管, 2 支/组。
- (9) 100 mL 量筒, 2 个/组。
- (10) 其他: 吸耳球, 标签纸、胶头滴管等。

(二) 试剂

(1) 高锰酸钾溶液(0.1 mol/L 的 KMnO_4): 称取 3.2 g 高锰酸钾溶于 1.2 L 水中, 加热煮沸, 使体积减少到约 1 L, 放置过夜, 用 G3 玻璃砂芯漏斗过滤后, 将滤液储存于棕色瓶中保存。

(2) 高锰酸钾溶液(0.01 mol/L 的 KMnO_4): 吸取 100 mL 上述高锰酸钾溶液, 用水稀释至 1000 mL, 储存于棕色瓶中(使用当天应进行标定)。

(3) (1+3) 硫酸。

(4) 草酸钠标准溶液($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=0.1000$ mol/L): 称取 0.6705 g 在 105~110 °C 烘烤 1h 并冷却的草酸钠, 溶于水, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

(5) 草酸钠标准溶液($\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4=0.0100$ mol/L): 吸取 10.00 mL 上述草酸钠溶液, 移入 100 mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。

(6) 葡萄糖溶液($\text{COD}_{\text{Mn}}=4.0$ mg/L): 称取 0.1584 g 葡萄糖溶于水, 定容到 1000 mL。再取 40 mL 稀释到 1000 mL。

五、实验步骤

(1) 分取 100 mL 混合水样(如高锰酸盐指数高于 5 mg/L, 则酌情分取少量水样, 并用水稀释至 100 mL)置于 250 mL 锥形瓶中。