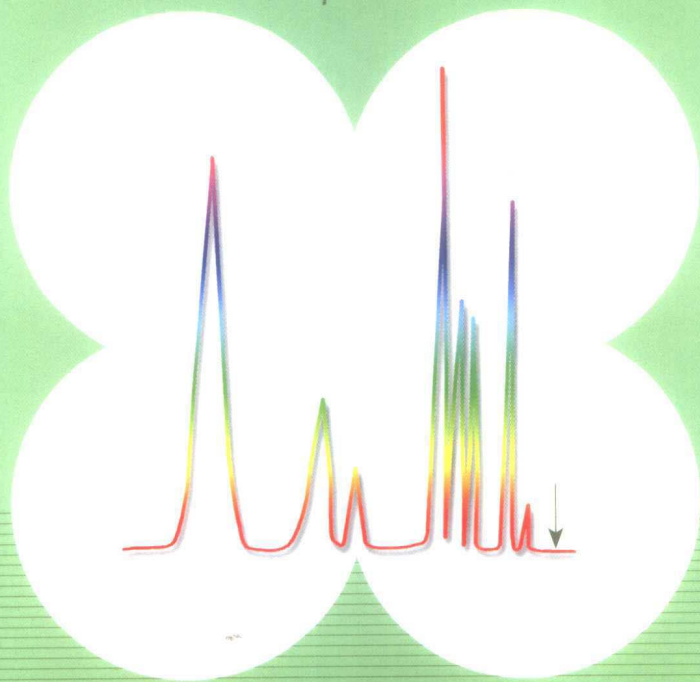


21 世纪高等院校教材

环境类

环境监测实验

孙成 主编



科学出版社
www.sciencep.com

21 世纪高等院校教材·环境类

环境监测实验

孙 成 主 编

于红霞 副主编

科学出版社

北 京

内 容 简 介

本书涵盖环境监测过程中各类常用的方法,从样品采集到现代分析仪器的使用,从常规环境监测到复杂环境样品中微量污染物分析,监测对象涉及废水、大气、生物样品等诸多类型。本书共选择 40 个实验,力求将环境样品的多样性和实验方法的互补性相结合,体现实验科学的实用性、知识性和先进性。本书的附录部分还为读者提供了样品采集与处理、环境质量标准及实验室基本知识等内容。

本书可作为大学本、专科学生的实验教学用书,也可作为环境监测工作者的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

环境监测实验/孙成主编. —北京:科学出版社,2003
(21世纪高等院校教材·环境类)

ISBN 7-03-010926-0

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

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2002)第 086366 号

策划编辑:钟谊 王志欣 / 文案编辑:吴寅泰 吴伶伶
责任校对:刘小梅 / 责任印制:安春生 / 封面设计:王 浩

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>

新 蕾 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2003年2月第 一 版 开本:B5(720×1000)

2003年2月第一次印刷 印张:18

印数:1—3 500 字数:350 000

定 价: 25.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换(路通))

《环境监测实验》编委会

主 编： 孙 成

副主编： 于红霞

编 委： 朱万森 冯建昉 魏钟波

章 敏 唐尚明

前 言

环境监测是一门应用学科,其实验性很强。目前在全国许多高校相继开设了环境类专业,绝大多数的理科和工科的环境专业都要开设“环境监测实验”课程,但长期以来一直缺乏一本适合环境类各专业使用的正式教材。我院自1985年成立环境科学系后,即开设了环境监测实验课程,1988年出版了《环境化学实验》一书,随后又编写了《环境监测实验》讲义。在以后十几年的教学实践中,我们积累了丰富的实验教学经验,并对该讲义不断进行修改、补充和完善,同时还邀请复旦大学的部分教师参加,编写了这本《环境监测实验》。

本书内容几乎涉及了环境样品的所有类型,从大气、废水到生物,同时也涵盖了环境监测的各种方法,从样品采集到现代分析仪器使用,从常规环境监测到复杂环境样品中微量污染物分析。本书以样品类型为主线,重点介绍各种监测方法,并引进一些环境监测的最新方法,力求实验内容的实用性、适用性、简便性和先进性。在本书的附录部分特意介绍了样品采集与处理和一些环境质量标准,以供读者参考。本书可作为大专院校环境类专业的实验教程,也可作为我国广大环境监测工作者的参考书。

全书内容包括水质监测、大气污染监测、固体环境样品污染监测、生物监测、物理污染监测及附录6个部分,共计40个实验。其中,实验8、实验11、实验14、实验25和实验28由孙成编写,实验2~实验5、实验7、实验13、实验24、实验26、实验32、实验33和实验40由冯建昉编写,实验6、实验10、实验18、实验21、实验27、实验29和实验19由于红霞编写,实验1、实验15、实验16、实验20、实验22和实验39由魏钟波编写,实验23由高士祥编写,实验34~实验38由章敏编写,实验9、实验12、实验17、实验30和实验31由复旦大学朱万森、唐尚明编写,附录主要由孙成编写。

在本书的编写过程中,我们还得到南京大学环境学院广大教师和研究生的帮助和支持,有些较为新颖的实验方法是从他们的科研成果转化为教学实验的,在此表示衷心的感谢。

由于本书的涉及面较广,编者的水平有限,书中的错误和疏漏在所难免,敬请各位专家和读者指正。

作 者

2002年8月31日

目 录

前言

第一部分 水质监测	1
实验 1 水样色度、浊度、酸度和碱度的测定	3
实验 2 总硬度——EDTA 滴定法	10
实验 3 碘量法测定水中溶解氧	14
实验 4 生物化学需氧量的测定——BOD ₅	17
实验 5 化学需氧量的测定——重铬酸钾法(COD _{Cr})	21
实验 6 水中挥发酚的测定	25
实验 7 水中氰化物的测定	29
实验 8 水中氨氮、亚硝酸盐氮和硝酸盐氮的测定	34
实验 9 阳极溶出伏安法测定废水中的镉、铅和铜	40
实验 10 流动注射分析法测定电镀废水中的锌	43
实验 11 离子色谱法测定水样中常见阴离子含量	46
实验 12 工业废水中铬的价态分析	51
实验 13 荧光法测定水中硒	54
实验 14 双波长与导数光谱法测定废水中苯酚与 2,4-二硝基苯酚	58
实验 15 水中总有机碳(TOC)的测定——非色散红外吸收法	63
实验 16 紫外分光光度法测定废水中的油	66
实验 17 示差脉冲极谱法测定污水中的硝基苯	69
实验 18 石墨炉原子吸收分光光度法测定水中痕量铍	71
实验 19 水样中铬含量的测定——电感耦合等离子体发射光谱法	74
第二部分 大气污染监测	79
实验 20 总悬浮颗粒物的测定	81
实验 21 大气中二氧化硫的测定	84
实验 22 大气中氮氧化物的测定	91
实验 23 大气气溶胶中正构烷烃的测定	95
实验 24 大气中苯系化合物的气相色谱测定	100
实验 25 高效液相色谱法测定环境样品中的多环芳烃	103
第三部分 固体环境样品污染监测	107
实验 26 冷原子吸收法测定土壤中的汞	109

实验 27	原子吸收分光光度法测定土壤和茶叶样品中铜和锌的含量	112
实验 28	土壤中微量砷的测定——AgDDC 光度法	115
实验 29	离子选择性电极法测定土壤中的氟	118
实验 30	离子选择性电极法连续测定铜和锰	122
实验 31	催化极谱法测定农作物中的钼	125
实验 32	土壤中农药残留量的测定——气相色谱法	128
实验 33	GC-MS 定性分析沉积物中多氯有机化合物	131
第四部分	生物监测	135
实验 34	水的细菌学检验	137
实验 35	发光菌的生物毒性试验——生物发光光度法	146
实验 36	原生动物刺泡(trichocyst vesicle)突变试验	150
实验 37	紫露草微核试验	153
实验 38	紫露草雄蕊毛突变生物测试	157
第五部分	物理污染监测	161
实验 39	环境噪声监测	163
实验 40	大气中长寿命 α 放射性的测量	167
第六部分	附录	171
附录 1	环境监测实验室基本知识	173
附录 2	环境样品采集与前处理技术	195
附录 3	国内外常用环境标准	235
参考文献		278

第一部分

水质监测

实验 1 水样色度、浊度、酸度和碱度的测定

一、目的和要求

- (1) 了解色度、浊度、酸度和碱度的基本概念。
- (2) 掌握色度、浊度、酸度和碱度的测定方法。

二、原理

水中色度、浊度、酸度和碱度均是衡量水质的重要指标，现将它们的定义和测定方法简述如下：

1. 色度

色度是水样颜色深浅的度量。某些可溶性有机物、部分无机离子和有色悬浮微粒均可使水着色。水样的色度应以除去悬浮物后为准。色度通常采用铂钴比色法测定，即把氯铂酸钾和氯化钴配成标准色列，与被测水样的颜色进行比较，并规定浓度为 1mg/L 的铂所产生的颜色为 1 度。

2. 浊度

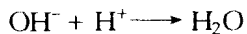
浊度是表示水中悬浮物对光线通过时所发生的阻碍程度。它与水样中存在颗粒物的含量、粒径大小、形状及颗粒表面对光散射特性等有关。水样中的泥沙、黏土、有机物、无机物、浮游生物和其他微生物等悬浮物和胶体物质都可使水体浊度增加。我国采用 1L 蒸馏水中含有 1mg 二氧化硅所产生的浊度为 1 度。

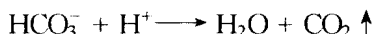
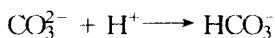
3. 酸度

酸度是指水中含有能与强碱发生中和作用的物质的总量，主要来自水样中存在的强酸、弱酸和强酸弱碱盐等物质。酸度采用氢氧化钠标准溶液滴定水样测得。通常把用甲基橙作为指示剂滴定的酸度（pH 4.3）称为甲基橙酸度或强酸酸度；用酚酞作为指示剂滴定的酸度（pH 8.3）称为酚酞酸度或总酸度。

4. 碱度

碱度是指水中含有能与强酸发生中和作用的全部物质，主要来自水样中存在的碳酸盐、重碳酸盐及氢氧化物等。碱度可用盐酸标准溶液进行滴定，其反应为





用酚酞作为指示剂的滴定结果称为酚酞碱度，表示氢氧化物已经中和， CO_3^{2-} 全部转化为 HCO_3^- 。以甲基橙作为指示剂的滴定结果称为甲基橙碱度或总碱度。通过计算可以求出相应的碳酸盐、重碳酸盐和氢氧根离子的含量，但对废水、污水等由于其组分复杂，这种计算是没有实际意义的。

酸度和碱度单位常用 mg/L 表示，现在常以碳酸钙的 mg/L 表示。此时 1mg/L 的酸度或碱度相当于 50mg/L 的碳酸钙。

三、仪器与试剂

(1) 无色度、浊度水。将蒸馏水通过 0.2 μm 滤膜过滤，弃去最初的 250mL，以后用这样的水配制色度和浊度的标准溶液。

(2) 铂钴标准溶液。称取 1.246g 氯铂酸钾 (K_2PtCl_6) 及 1.000g 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)，溶于 200mL 水中，加 100mL 浓盐酸，转入 1000mL 容量瓶后用水稀释至刻度，此标准溶液的色度相当于 500 度。

(3) 二氧化硅浊度溶液。称取约 3g 纯白陶土置于研钵中，加入少量水充分研磨成糊状，移入 1000mL 量筒中加水至标线。充分搅拌后静置 24h，用虹吸法先弃去表面 5cm 深的液层，然后收集 500mL 中间层的溶液。取 50mL 此悬浊液置于已恒重的蒸发皿中，在水浴上蒸干，随后置于 105 $^\circ\text{C}$ 烘箱内烘 2h，冷却，称量。求出每毫升悬浊液中含白陶土的质量 (mg)。

边摇边振，吸取含 250mg 白陶土的悬浊液置于 1000mL 容量瓶中，加水至标线，此溶液振摇均匀后的浊度为 250 度。取此溶液 100mL 置于 250mL 容量瓶中，加水至标线，得到浊度为 100 度的标准溶液。在各标准溶液中加入 1g 氯化汞保存，防止菌类生长。

(4) 碳酸钠标准溶液 (0.0100mol/L)。溶解 1.060g 预先在 270~300 $^\circ\text{C}$ 干燥至恒重的基准无水碳酸钠 (Na_2CO_3 ，优级纯)，并转入 1000mL 容量瓶中，用无二氧化碳的水 (即煮沸后的冷却水，下同) 稀释至刻度。

(5) 盐酸标准溶液 (约 0.0200mol/L)。用水稀释 8.3mL 浓盐酸至 1000mL，得到 0.1mol/L 储存溶液。取此溶液 200mL 用无二氧化碳的水稀释至 1000mL，并用碳酸钠标准溶液标定其精确浓度，以 c_{HCl} 表示。

(6) 氢氧化钠标准溶液 (0.0200mol/L)。用无二氧化碳的水稀释 20.0mL 1mol/L 氢氧化钠至 1000mL，其精确浓度可用标准的 0.0200mol/L 盐酸标定，以 c_{NaOH} 表示。

(7) 改良甲基橙溶液 (0.1%)。称取甲基橙 1.0g，用 500mL 水溶解，另称

取 1.8g 蓝色染料二甲苯赛安路 FF 用 500mL 乙醇溶解，然后将两种指示剂混合均匀。在一定体积的 0.1mol/L 氢氧化钠溶液中加入 2 滴此指示剂，再用 0.1mol/L 盐酸滴定，检查是否有鲜明的色度。如终点颜色呈蓝灰色，可滴加 0.1% 甲基橙少许；如终点颜色为灰绿色带有红色，可滴加少许蓝色染料，直至有敏锐的终点（即从绿色变为淡灰色）。

(8) 酚酞指示剂 (0.5%)。称取 0.5g 酚酞溶于 50mL 95% 乙醇中，然后用水稀释至 100mL。

四、实验步骤

1. 色度的测定

(1) 取色度为 500 度的标准溶液 1.00、2.00、3.00、4.00、5.00、6.00、7.00、8.00、9.00、10.00、12.00、14.00mL 置于 100mL 比色管中，用水稀释至标线。其色度分别为 5、10、15、20、25、30、35、40、45、50、60、70 度。若封住管口，可长期保存。

(2) 取 100mL 澄清水样（若浑浊，先经离心处理，取上层清液）盛于 100mL 的比色管中，与标准铂钴色度系列做目视比色。比色应在自然光线下进行，比色管底部衬一张白纸或白色瓷板，比色管要稍微倾斜，使光线由液柱底部向上透过。如水样色度超过 70 度，可用水稀释后比色。

2. 浊度的测定

1) 浊度为 1~10mg/L 的水样

(1) 吸取浊度为 100mg/L 的标准溶液 0、1.00、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL 置于 100mL 比色管中，加水至标线，混匀。其浊度依次为 0、1.0、2.0、4.0、6.0、8.0、10.0 度。

(2) 吸取 100mL 均匀水样置于 100mL 比色管中，和 (1) 配制的标准系列在黑色底板上进行目视比色。

2) 浊度为 10~100mg/L 的水样

(1) 吸取浊度为 250mg/L 的标准溶液 0、10.0、20.0、30.0、40.0、50.0、60.0、70.0、80.0、90.0、100.0mL 置于 250mL 容量瓶中，加水至标线，混匀，即得浊度为 0、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 度的标准系列，转入 250mL 具塞的无色玻璃瓶中。

(2) 吸取 250mL 水样，置于 250mL 具塞的无色玻璃瓶中，摇匀。将瓶底放在有黑线的白纸上作为判别标志，眼睛从瓶前向后看，记录与水样有同样浊度的标准溶液度数。如水样浊度超过 100 度时，需稀释后再测定。

3. 酸度的测定

1) 酚酞酸度

取 100.0mL 水样于 250mL 锥形瓶中，加 2 滴酚酞指示剂，以 0.020mol/L 氢氧化钠溶液滴定至溶液粉红色不退，准确读出消耗氢氧化钠溶液的毫升数 (V_1)。

2) 甲基橙酸度

取 100.0mL 水样于 250mL 锥形瓶中，加入 2 滴改良甲基橙，用氢氧化钠溶液滴定至溶液呈绿色，准确读出消耗氢氧化钠溶液的毫升数 (V_2)。

4. 碱度的测定

吸取 100.0mL 水样于 250mL 锥形瓶中，加入 2 滴酚酞指示剂，以 0.0200 mol/L 盐酸滴定至溶液粉红色刚退去，准确读出消耗盐酸溶液的毫升数 (V_3)，随后再加入 2 滴改良甲基橙指示剂，继续用盐酸滴定至溶液由绿色变为灰色，准确读出消耗盐酸的毫升数 (V_4)。

五、数据处理

1. 色度

$$C = \frac{M}{V} \times 500$$

式中：C——水样的色度，度；

M——相当于铂钴溶液用量，mL；

V——水样体积，mL。

2. 浊度

$$C = \frac{A \times (B + V)}{V}$$

式中：C——水样的浊度，度；

A——稀释后水样的浊度，度；

B——稀释水体积，mL；

V——原水样体积，mL。

3. 酸度

$$\text{酚酞酸度(以 CaCO}_3 \text{ 计)}(\text{mg/L}) = \frac{V_1 \times c_{\text{NaOH}} \times 50.05 \times 1000}{V}$$

$$\text{甲基橙酸度(以 CaCO}_3 \text{ 计)}(\text{mg/L}) = \frac{V_2 \times c_{\text{NaOH}} \times 50.05 \times 1000}{V}$$

式中: V_1 ——酚酞作为指示剂时, NaOH 标准溶液的耗用量, mL;

V_2 ——甲基橙作为指示剂时, NaOH 标准溶液的耗用量, mL;

c_{NaOH} ——NaOH 标准溶液浓度, mol/L;

V ——水样体积, mL;

50.05——碳酸钙 ($\frac{1}{2}\text{CaCO}_3$) 摩尔质量, g/mol。

4. 碱度

$$\text{酚酞碱度(以 CaCO}_3 \text{ 计)}(\text{mg/L}) = \frac{V_3 \times c_{\text{HCl}} \times 50.05 \times 1000}{V}$$

$$\text{总碱度(以 CaCO}_3 \text{ 计)}(\text{mg/L}) = \frac{(V_3 + V_4) \times c_{\text{HCl}} \times 50.05 \times 1000}{V}$$

式中: V_3 ——酚酞作为指示剂时, HCl 标准溶液的耗用量, mL;

V_4 ——甲基橙作为指示剂时, HCl 标准溶液的耗用量, mL;

c_{HCl} ——HCl 标准溶液浓度, mol/L;

V ——水样体积, mL;

50.05——碳酸钙 ($\frac{1}{2}\text{CaCO}_3$) 摩尔质量, g/mol。

六、注意事项

1. 色度

(1) pH 对色度影响较大, pH 高时往往色度加深, 故在测量色度时应测量溶液的 pH。

(2) 当水体受污染, 水样的颜色与标准色列不一致时, 应用文字描述颜色。

(3) 由于氯铂酸钾价格太贵, 也可称取 0.5000g 铂丝, 溶于适量王水中, 于通风橱内, 放在石棉网上加热使铂丝溶解生成氯铂酸, 蒸发至干。加少许盐酸, 加热使剩余的硝酸分解, 如此反复处理数次。加入 1.000g 氯化钴 ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) 和 100mL 纯水, 再加 100mL 盐酸, 移入 1000mL 容量瓶内, 用纯水定容, 所得标准液的色度为 500 度。

2. 浊度

(1) 配制浊度标准所用的标准品有硅藻土和高岭土, 它们的成分都以 Al_2O_3 及 SiO_2 为主, 但 Al_2O_3 与 SiO_2 的比例却相差很大, 而且与产地有关。用各种高

岭土及硅藻土配制的浊度标准液的吸光度相差很大,其结果可相差 2~3 倍。

(2) 水样的浊度也可用光度法进行测定,即在波长为 660nm 处,用 10mm 比色皿测定浊度标准溶液的吸光度,绘制标准曲线,然后在同样条件下测量水样的吸光度,在标准曲线上查得相应的浊度值。

(3) 透明度的含义与浊度相反,但二者都反映水中杂质对透过光线的阻碍程度。当对浊度的精确度要求不高时,也可测定水样的透明度,通过透明度与浊度换算表查得浊度。

3. 酸度与碱度

(1) 水样(尤其是废水和污染水)的酸度及碱度范围很广,测定时样品和试剂的用量、浓度不能统一规定。表 1-1-1 列出在不同酸度和碱度范围时,可供选择的样品量和标准溶液的浓度。

表 1-1-1

样品范围 (以 CaCO_3 计) / (mg/L)	滴定标准溶液浓度 / (mol/L)	样品量 / mL
0 ~ 500	0.0200	100
400 ~ 1000	0.0200	50
500 ~ 1250	0.0500	100
1000 ~ 2500	0.0500	50
1000 ~ 2500	0.1000	100
2000 ~ 5000	0.1000	50
4000 ~ 10 000	0.1000	25

(2) 也可用电位滴定法进行酸度和碱度测定,结果以 pH 和酸、碱消耗量作图计算得到。此法不受余氯、色度、浊度的干扰并消除个人感官误差。

(3) 水样中若有余氯存在,会使甲基橙退色,可加少量 0.1mol/L 硫代硫酸钠除去。

(4) 以酚酞作为指示剂做酸度滴定时,若水样中存在硫酸铝(铁),可生成氢氧化铝(铁)沉淀物,使终点退色造成误差,这时可加些氟化钾掩蔽或将水样煮沸 2min,趁热滴定至红色不退。

(5) 由于用甲基橙指示剂终点不够明显,故本实验采用改良甲基橙(pH 3.8)代替甲基橙。

本实验的四项水质指标应做平行测定。

七、思考题

(1) 采集的水样如不立即进行酸度和碱度测定而长期暴露于空气中,对测定

有何影响?

(2) 影响酸度和碱度测定的因素有哪些?

(3) 浊度与悬浮物的质量浓度有无关系? 为什么?

实验 2 总硬度——EDTA 滴定法

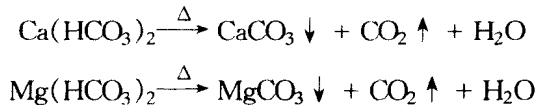
一、目的和要求

- (1) 了解测定水总硬度的意义及测定方法的原理。
- (2) 掌握测定水总硬度的方法。

二、原理

一般所谓的硬水,是指在洗涤时肥皂不易起泡沫,在加热时易生成水垢的水。造成这种现象的是一些容易生成难溶盐类的金属阳离子,如 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Mn^{2+} 、 Sr^{2+} 、 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 等,其中最主要的是 Ca^{2+} 和 Mg^{2+} ,其他离子在水中含量较少,因此,一般常以水中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 的含量来计算硬度,把这作为该项水质指标的定义。不同国家对硬度有不同的定义,如总硬度、碳酸盐硬度和非碳酸盐硬度等。总硬度是钙和镁的总浓度,碳酸盐硬度是总硬度的一部分,相当于与水中碳酸盐及重碳酸盐结合的钙、镁形成的硬度。非碳酸盐硬度是总硬度的另一部分,当水中钙、镁含量超出与它结合的碳酸盐和重碳酸盐的含量时,多余的钙和镁就与水中的氯离子、硫酸根和硝酸根结合成非碳酸盐硬度。

碳酸盐硬度又称“暂硬度”,因为它们在煮沸时即分解,生成白色沉淀物。反应式如下



非碳酸盐硬度又称“永硬度”,因为水在普通气压下沸腾,体积不变时,它们不生成沉淀。

在 $\text{pH}=10$ 的条件下,用 EDTA 溶液络合滴定钙和镁离子,作为指示剂的铬黑 T 与钙和镁形成紫红或紫色溶液。在滴定中,游离的钙与镁离子首先与 EDTA 反应,到达终点时溶液的颜色由紫色变为亮蓝色。

样品中含铁离子 30mg/L ,可在临滴定前加入 250mg 氰化钠或数毫升三乙醇胺掩蔽,氰化物使锌、铜、钴的干扰减至最小;三乙醇胺能减少铝的干扰。注意加氰化钠前必须保证溶液呈碱性。当样品含正磷酸盐超出 1mg/L 时,在滴定的 pH 条件下可使钙生成沉淀。如滴定速度太慢或钙含量超出 100mg/L ,会析出碳酸钙沉淀。如上述干扰未能消除或存在铝、钡、铅、锰等离子干扰时,需改用原