

HUANJIINGHUAXUESHIYAN

环境化学实验

● 主编 康春莉 徐自力 马小凡



吉林大学
出版社

环境化学实验

康春莉 徐自力 马小凡 主 编

责任编辑、责任校对:孟亚黎

封面设计:孙 群

吉林大学出版社出版

吉林大学出版社发行

(长春市解放大路 125 号) 长春市永昌福利印刷厂印刷

开本 787×1092 毫米

2000 年 7 月第 1 版

印张:11.75 1/16

2000 年 7 月第 1 次印刷

字数:296 千字

印数:1—800 册

ISBN 7—5601—2393—7/D·256

定价:15.00 元

前 言

环境化学是一门综合性非常强的学科,它所涉及到的理论知识和实验技能的范围都非常广泛。为加深学生对环境化学的理解和认识,我们编写了这本实验课教材。

本教材内容丰富,包括了环境分析化学、污染化学和污染治理化学三部分,既有专门的环境监测分析测定,也有环境中污染物迁移转化规律的研究。同时,专门设置了关于工业废水和废气治理的相关内容,以提高学生理论联系实际的能力。所研究的环境样品涉及到空气、水、土壤、植物和生物。希望学生在有限的时间内能对环境化学的研究有一个较为全面的认识,能够综合运用所学到的知识与实验技能,提高分析和解决问题的能力。

本教材是在吉林大学环境科学与工程系环境科学教研室使用多年的自编讲义的基础上编写的,它凝聚了环境科学教研室全体同志的心血。多年来,环境科学教研室的李敏学、刘星娟、吴吉琨、王孝霞、王义、田星叶、张义生、李俊奇、刘仁和、董德明和高福民等同志都曾为环境化学实验课程的建设付出了辛勤的劳动。杜尧国教授在百忙中审阅了本书的初稿,提出了许多宝贵的意见。在此,向他们表示衷心的感谢。

本教材第一部分由李军(1~4)、李绍民(5.1,5.4~5.6)和刘森(5.2,5.3)编写,第二部分实验由康春莉(一~五,七,八,十二~十五,十八,二十,二十二,二十三,二十五~二十九)、徐自力(六,九~十一,十六,十七,十九,二十一,二十四,三十四)、马小凡(三十~三十三)和孙文田(三十五~三十七)编写。李文艳同志编写了附录部分的环境质量标准。由康春莉、徐自力和马小凡同志对全稿作了统一的修改和审定。

由于编者水平有限,书中一定有许多不当之处,敬请读者批评指正。

编 者
1999年8月

目 录

实验须知	(1)
环境化学实验的一般知识	(2)
1. 实验室的安全	(2)
2. 实验室常用仪器和试剂的使用	(3)
3. 环境化学实验常用器皿的洗涤	(5)
4. 环境化学实验常用纯水的制备	(8)
5. 环境样品的采集	(13)
实验一 空气中二氧化氮的无动力采样、检测及其时空分布规律的研究	(53)
实验二 空气中二氧化硫的测定	(56)
实验三 空气中总悬浮微粒的测定	(61)
实验四 阳极溶出法分析空气中的四乙基铅	(64)
实验五 气相色谱法基础实验	(68)
实验六 气相色谱法分析空气中气相微量有机污染物	(70)
实验七 鱼样中有机污染物的分析	(72)
实验八 天然水中油类的紫外分光光度法测定	(74)
实验九 有机物质挥发速率的测定	(76)
实验十 环境中有机物辛醇-水分配系数的测定	(80)
实验十一 酚的光降解速率常数的测定	(82)
实验十二 水中硝酸盐氮($\text{NO}_3^- - \text{N}$)的测定	(84)
实验十三 水体化学耗氧量(COD)的测定	(87)
实验十四 水中溶解氧(DO)的测定	(90)

实验十五	生物化学需氧量(BOD ₅)的测定	(92)
实验十六	污水中 BOD 与 COD 的相关性	(95)
实验十七	水中氧的传递速率系数的测定	(97)
实验十八	水中总铬的测定	(100)
实验十九	腐殖酸对汞(Ⅱ)的配合作用	(102)
实验二十	发射光谱法分析河泥中的重金属	(104)
实验二十一	第二松花江底质中汞的形态分析	(111)
实验二十二	原子吸收光谱法基础实验及土壤中重金属的测定	(114)
实验二十三	原子吸收光谱法测定玉米中的重金属	(120)
实验二十四	土壤对铜的吸附	(123)
实验二十五	土壤中硫化物的分析	(126)
实验二十六	土壤中有机氯农药的气相色谱法测定	(129)
实验二十七	红外光谱定性分析法	(132)
实验二十八	环境物质对 β 射线的吸收作用	(134)
实验二十九	城市环境噪声的监测	(138)
实验三十	微生物学基础实验	(140)
实验三十一	水的细菌学检验	(145)
实验三十二	菌种的驯化	(149)
实验三十三	石油烃类的微生物降解	(151)
实验三十四	氢氧化钠碱液吸收废气中氮氧化物	(152)
实验三十五	静置沉淀法处理含悬浮物废水	(157)
实验三十六	混凝法在废水处理中的应用	(159)
实验三十七	活性炭吸附法处理废水	(162)
附 录	环境质量标准	(164)
参考文献		(182)

实 验 须 知

环境化学实验教学的主要目的是训练学生从事环境化学实验工作的基本技能,培养学生分析和解决实验工作中所遇到问题的能力。同时,它也是培养学生理论联系实际的工作作风,实事求是、严格认真的科学态度和良好的工作习惯的一个重要环节。

在实验前,学生应当阅读本书第一部分环境化学实验的一般知识的有关内容,并认真预习有关实验内容,明确实验目的和要求,了解实验的基本原理和方法,安排好当天的实验计划。

在实验过程中应养成及时记录的良好习惯,凡是观察到的现象和结果以及有关的数据,都应立即如实地写在记录本中。

实验台面应该经常保持清洁和干燥,台面上待用的仪器也应放得整齐有序。使用过的仪器应及时洗净。所有废弃的固体和滤纸等应丢入废物缸内,绝不能丢入水槽或下水道,以免堵塞。有异嗅或有毒物质的操作必须在通风橱内进行。

为了保证实验的正常进行和培养学生良好的实验习惯,学生必须遵守下列实验室规则:

- (1)实验前做好一切准备工作。
- (2)实验室中应保持安静,遵守秩序。实验进行时思想要集中,操作要认真,不得擅自离开。
- (3)遵从教师的指导,注意安全,严格按照操作规程和实验步骤进行实验。发生意外事故应立即报请教师处理。
- (4)保持实验室清洁。实验时做到桌面、地面、水槽、仪器四净。实验完毕后应把实验台整理干净,关好水、电、煤气。
- (5)爱护公物、节约水、电、煤气和消耗性药品,严格药品用量。

环境化学实验的一般知识

1. 实验室的安全

在进行环境化学某些实验时,经常用到一些易燃溶剂,有毒、有腐蚀性的药品,这些试剂和药品使用不当,就有可能产生着火、爆炸、烧伤和中毒等事故。此外,破碎的玻璃器皿可能划伤,煤气和电器设备等操作不当也会产生事故。但是,这些事故都是可以预防的。只要实验者集中注意力,严格执行操作规程,加强安全措施,就一定能够有效地维护实验室的安全,正常地进行实验。

1.1 实验过程中的有关注意事项

在实验过程中,下列事项应引起高度重视,并要切实执行。

(1)实验室中加热排除易挥发及易燃性有机溶剂时,必须在水浴锅或在严密的电热板上缓慢地进行。禁止用火焰或电炉直接加热。

(2)可燃性物质如汽油、煤油、酒精等有机溶剂,不可放在煤气灯、电炉或其他火源的附近,易燃性有机溶剂的蒸气大都比空气重,能在地面上或工作台上流动,而在相当远的地方被火焰点着。

(3)在加热、蒸馏及有关用火或电热的工作进行过程中,至少要有一人负责管理,以防意外。

(4)实验室所有电气设备不得私自拆动及随便进行修理。

(5)每个实验人员应该知道实验室内煤气、水门或电门的开关位置,以便必要时可以控制。

(6)实验结束后,应当进行安全检查。

1.2 实验室常见事故的处理

在实验室工作时,有时会发生一些事故。这时,千万不要惊慌,必须保持镇静,按照处理事故的规则操作。事故的处理方法如下。

(1)盐酸、硝酸、磷酸、硫酸以及氯、溴灼伤:可用大量水洗涤伤处,然后用 5% 碳酸氢钠溶液洗涤。

(2)氢氟酸灼伤:迅速用流水洗涤伤处,并且要持续洗涤 4~6h,直到苍白的和结疤的伤口表面发红为止。然后用现配制的 20% 的氧化镁甘油悬浮剂涂抹(准备 10% 的硫酸镁溶液,保证用开水消毒用具)。

(3)碱烧伤:用大量水洗涤伤处。

(4)苯酚(石炭酸)灼伤:用适量的酒精洗涤伤处。

(5)眼睛灼伤:首先用大量的流水洗涤眼睛,在被碱烧伤时,用 20% 的硼酸溶液洗眼。

睛,而在被酸灼伤时,用3%的碳酸氢钠溶液洗眼睛。

(6)汞中毒:如果是服入中毒,则引起呕吐,给服缓泻剂,实行人工呼吸并吸氧气,给喝咖啡。如果吸入中毒,则把患者抬到空气新鲜的地方,让他绝对安静并令吸氧气,等待医生救治。

(7)氨中毒:令饮大量的含有醋或柠檬水的水引起呕吐。并饮植物油,若无植物油,则饮牛奶或蛋白亦可。如果吸入中毒,则将患者抬到空气新鲜的地方,保持安静。

(8)氯化钠中毒:令服石灰水或2%氯化钙溶液,如有可能应用消过毒的1%氯化钙溶液作静脉注射,或用葡萄糖酸钙溶液作肌肉注射。

(9)砷或锑中毒:服缓泻剂硫酸镁,然后服砷的解毒药(用100mL水溶解1.25g碳酸氢钠,0.1g氢氧化钠,0.38g硫酸镁,0.5~0.7g硫化钠)。先饮水一杯,然后饮此液一勺。在砷、锑、铋、锌、汞、银、锰、钴、镍以及其他金属中毒时,均可服此剂解毒。

(10)氢氰酸或氰化钾中毒:如果是内服中毒,则令服1%连二亚硫酸钠溶液或用碳酸氢钠碱化了的0.025%高锰酸钾溶液引起呕吐,迅速使患者用沾有亚硝酸戊酯(0.5mL)的棉花吸气数分钟施行人工呼吸并吸大量氧气,准备1%亚甲蓝在25%的葡萄糖溶液中;准备咖啡碱;氧与6%二氧化碳混合气;数升0.05%高锰酸钾溶液,请医生作洗胃和输氧工作。

(11)铅化合物中毒:令服大量的硫酸镁。

(12)碘中毒:引起呕吐,给服连二亚硫酸钠溶液。

(13)氯及溴中毒:如果是内服中毒,则用3%的碳酸氢钠溶液和氧化镁在水中悬浮液漱口,令服牛奶和氧化镁(10g溶于150mL水中)的悬浮液。

(14)银化合物中毒:服大量的氯化钠溶液,还可用砷中毒用的解毒剂。

(15)钡盐中毒:促使其呕吐,并给服缓泻剂硫酸镁或硫酸钠。

(16)酸中毒:如果服入酸,先用水和5%碳酸钠溶液漱口,令服牛奶和氧化镁(10g溶于150mL水)的悬浮液,或者服入石灰水或植物油,或者服稀面粉糊。

(17)如加热试样引起火灾时,应立即熄灭灯火,拔去电炉插头,关闭总电门,并立即用消火砂或四氯化碳灭火器来灭火,精密仪器应用四氯化碳灭火器灭火。

(18)电线着火时必须关闭总电门,再用四氯化碳或泡沫灭火器来灭火(注意电门未关闭时,不可用水或泡沫灭火器来灭火)。

2. 实验室常用仪器和试剂的使用

2.1 仪器

正确使用和保护仪器就是爱护国家财产的具体表现,必须审慎地对待,反对粗枝大叶,为此需注意:

(1)正确了解掌握仪器的性能和使用方法,操作前必须了解仪器规格与要求,检查所用电源电压是否无误。

(2)仪器需经常保持清洁,不容许把仪器堆放在不平稳、不牢固的地方。电气仪器应防止振动,不许接近加热火焰。

(3)标准量器(标准砝码、滴定管、容量瓶等)应特别爱护,非特殊需要不能任意挪用。

(4)用以比色的比色管或光电比色计的比色皿,严禁用刷或砂刷洗,以免玻璃变得不透明。

(5)一般仪器(如具塞比色管、锥形瓶、烧杯、吸管等)应当分门别类地安置在专门的橱柜或抽屉内,以避免意外碰破。

(6)腐蚀性物品不能在烘箱内烘烤。

2.2 试剂

用于分析的试剂本身一方面要求具有完全合格的质量,另一方面要求在保管中既无变化又未被污染。如果纯度不可靠的话,即使费尽心血取得的分析结果也是不可信赖的,因此对于试剂的规格和试剂的保管,应倍加注意。

(1)试剂的规格:本书各测定项目中所用的化学试剂系根据国产试剂规格分为四级:一级试剂称为优级纯,或称为保证试剂,英文名称为 Guaranteed Reagents,简称 G. R.,常用作基准物质。二级试剂为分析纯,英文名称为 Analytical Reagents,简称为 A. R.,作一般分析或要求较高的分析时使用。三级试剂称为化学纯,英文名称为 Chemical Pure,简称为 C. P.,作一般要求较低的分析用。四级试剂称为实验试剂,英文名称为 Laboratory Reagents,简称为 L. R.,纯度较低,分析中很少使用。在配制洗液等时,也有使用工业品级试剂;此外尚有其他特殊规格试剂,如特纯、超纯、光谱纯、色谱纯试剂,指示剂、染料等均根据国产品规格定级。如一时找不到合格的分析试剂时,可将化学纯或实验试剂经重结晶或蒸馏提纯。本书各分析项目中未注明规格的试剂均指分析纯试剂。

(2)试剂的保管和使用:许多化学试剂,不论是原状或是配成溶液,都要注意保存和使用,并注明剧毒(如氰盐类等);易燃(如乙醚、苯等);致癌物(如联苯胺、 α -萘胺、联邻甲苯胺二盐酸盐、苯并(a)芘等);使用这些药品时要特别小心注意,以免通过口、肺或皮肤而中毒。

有些试剂当使用或保管不当时,不但危险,而且也能变质或污染,例如,有些试剂易潮解,易受空气氧化,有些会因日光照射而引起变化等等,因此这类试剂最好装在棕色瓶中密封后贮存于冷暗处。经长期保存的试剂,使用时需要仔细进行检查(如亚硝酸盐、碘化钾、氢氧化钠、过氧化钠等)。

配制标准溶液和滴定溶液时,所用无水试剂都必须在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 的烘箱内烘干 $1\sim 2\text{h}$ 以上,能保持一夜更好。在有效的干燥器内冷却至室温后,立刻称重以供配制。如果某种试剂不宜在 $105\sim 110^{\circ}\text{C}$ 干燥,则应按该试剂之规定执行。水合盐类可在有效的干燥器内适当干燥,不用加热法烘干。

试剂的保存应严格执行下列操作规程:

(1)剧毒性药品(如 KCN 、 As_2O_3 等),必须制定保管、使用制度,并严格遵守,此类药品应设专柜并加锁,与普通药品分开存放。

(2)挥发性有机试剂应存放在通风良好的仓库、冰箱或铁柜内,强酸与氨水应分开存放。

(3)过氧化氢及过氧化钠应存放在冰箱或其他阴凉的地方。

(4)取用硝酸,溴水和氢氟酸等必须带上橡皮手套,启开乙醚和氨水等易挥发的试剂瓶时,绝不可使瓶口对着自己或他人的脸部,尤其在夏季,当启开时常有大量气体冲出,如

不小心,会引起严重伤害事故。

(5)一些有毒的气体 and 蒸气,如氮的氧化物、溴、氯、硫化氢、汞、磷和砷等,必须在通风橱内进行操作处理,此类气体和蒸气能引起危害健康的严重事故。

(6)稀释硫酸时必须仔细缓慢地将硫酸加到水中并不断搅拌,而不能将水加到硫酸中。

(7)酸、碱和有害性的溶液,绝不可以拿移液管直接用口吸取,必须用吸耳球来吸取。

(8)潮解性或易挥发性药品用毕应在防火的情况下用石蜡等封口。

(9)实验室内应保持空气流通,环境清洁,安静,反对粗枝大叶和不严格的作风,实验室内应设有供一般创伤的外用药品。

3. 环境化学实验常用器皿的洗涤

3.1 常用洗涤液的配制和应用

常用洗涤液的配制和应用列于表 3-1 中

表 3-1 常用洗涤液的配制和应用

洗涤液	配 制 方 法	应 用 说 明
铬 酸 洗 涤 液	1. 按 1:1 的重量比,在重铬酸钾中加入水,并微热溶解。冷至室温,在搅拌下,缓慢加入工业硫酸,加至开始加酸时析出的沉淀溶解为止 2. 在 20g 重铬酸钾中加入 40mL 水,加热溶解后,冷至室温。在搅拌下缓慢加入 350mL 浓硫酸,贮于磨口玻璃塞瓶中 3. 在 35mL 饱和的重铬酸钠溶液中,慢慢加入 1L 浓硫酸(比重 1.84)并搅拌均匀	玻璃器皿用洗涤液浸润 15min 或浸泡数小时甚至过夜后,倾出洗液,用水冲洗多次,最后再用纯水冲洗数次;许可时,加热洗涤,速度快,效果好 此洗涤液有强烈的腐蚀作用,应尽量防止它被水稀释;多次使用后,效力降低,变成绿色,加入适量高锰酸钾粉即可再生 洗涤聚乙烯等塑料器皿时,不可加热,接触时间亦不宜过长
饱和氢氧化钠-乙醇洗涤液	将 120g 氢氧化钠溶于 120mL 水中,用 95% 乙醇稀释至 1L	在铬酸洗涤液无效时,用此洗涤液清洗各种油污、树脂等 由于碱对玻璃有腐蚀性,此洗液不得与玻璃器皿长时间接触
氢氧化钾-乙醇洗涤液	将 25g 氢氧化钾溶于最少量水中,再用工业乙醇稀释至 1L	清除玻璃器皿上的油脂污垢等。注意,此洗涤液不得与玻璃器皿长时间接触

续表 3-1

洗涤液	配 制 方 法	应 用 说 明
碱性高锰酸钾洗涤液	将 4g 高锰酸钾溶于少量水中,再加入 100mL 10% 的氢氧化钠溶液。贮存于带橡皮塞的玻璃瓶中	清洗玻璃器皿内的油污或有机物;一般浸润 5~10min 后即倾出;在器皿壁上污染处析出一层 MnO_2 , 倒入适量浓盐酸使之与 MnO_2 反应,产生的氯气则起着清除污垢的作用 用浓硫酸或亚硫酸钠还原性洗涤液都可以除掉 MnO_2 ;不能用于测定锰时器皿的洗涤
硫酸亚铁酸性洗涤液、酸性亚硫酸钠洗涤液	将 5~10g 硫酸亚铁溶于 100mL 稀硫酸溶液中 将亚硫酸钠溶于稀硫酸中	洗涤贮存高锰酸钾溶液或使用碱性高锰酸钾洗涤液后,残留在器皿上的棕色污斑
盐酸-乙醇洗涤液	盐酸和乙醇按 1:2 的比例混合	清洗被有机试剂染色的器皿
硫、硝酸混合洗涤液	将等容积的浓硫酸和浓硝酸混合	清洗玻璃器皿;清除使用铬酸洗液后吸附在器皿壁上的重金属等。如,在测定 3,4-苯并芘、测定铬等时,玻璃器皿和石英池宜用此洗涤液清洗
硝酸氢氟酸洗涤液	氢氟酸(40% HF)和浓硝酸的体积按 1:1.5~2 或 1:6 的比例混合,再加入二倍体积的水稀释即可,其含 HF 约 5%, HNO_3 约 20%~30%	常温使用,作用快,清洁效率高,可避免杂质金属离子等沾附在玻璃和石英器皿上。但对油脂和许多有机物没有什么效力。由于它对玻璃等有腐蚀作用,被洗器皿不可浸泡过久,一般 0.5~1 或 2min 即可,再用大量水冲洗。精密的量器,如 1mL 以下的吸管;精密磨口,如高真空活栓、垂熔玻璃或垂熔石英漏斗、光学玻璃、石英部件等不宜用此洗涤液
盐 酸 洗 涤 液	粗(工业)盐酸 1:1 盐酸水溶液	清除大多数不溶于水的无机物如 MnO_2 等 灼烧过沉淀的瓷坩埚,用此洗涤液清洗,再用铬酸洗涤液洗涤;测定氟(如作物中)时浸泡玻璃器皿
酸性草酸或酸性羟胺洗涤液	将 10g 草酸或 1g 盐酸羟胺溶于 100mL(1+4)盐酸溶液中	用于清洗氧化性物质,如清洗贮存高锰酸钾溶液后残留的棕色 MnO_2 盐酸羟胺比草酸作用快
乙醇硝酸洗涤液		难于用一般方法清洗的发酵管和其他玻璃器皿,可先用乙醇润湿内壁,倾出多余乙醇,使遗留的液体不要超过 2mL,加入 10mL 浓硝酸后,静置片刻,即发生剧烈反应并释放出大量红棕色 NO_2 气体。反应停止后,再用水冲洗; 最好在通风橱中进行,不得将管口等塞住

续表 3-1

洗涤液	配 制 方 法	应 用 说 明
氢氧化钠 或氢氧化 钾洗涤液	2%或10%~15%或30%~40%水溶液	用于清洗油污和一些有机物。用热洗涤液浸洗10~15min,再用水(热水为佳)、稀盐酸、水依次清洗干净
醇 醚 混 合洗涤液	乙醇和乙醚按1:1的体积比混合	用以清洗油污与有机物;易燃,用过的废液,蒸馏后又可使用
硝 酸 洗 涤 液	发 烟 硝 酸	强 清 洁 剂
	1%~20%硝酸水溶液或1:1(体积)硝酸水溶液	清除铝和搪瓷器皿中的污垢时,分批加入5%~10%的洗涤液洗涤。每次加入都要在气体停止析出之后; 测定重金属元素时,将玻璃器皿、采样瓶、玻璃纤维等用1%~20%或1:1硝酸溶液浸泡数小时,以至24h,再用水充分冲洗干净
混 合 洗 涤 液	将30g氢氧化钠、4g六偏磷酸钠、8g磷酸三钠溶于1L水中;也可以再加入1~2g烷基磺酸钠或其他表面活性剂	清洗玻璃容量器皿,特别是滴定管等
肥皂溶液	浓水溶液	洗涤油污和一些有机物;加热洗涤,再用热水冲洗,效果更好
合成洗涤剂洗涤液	浓水溶液	洗涤油污和一些有机物;加热效果更好;一定要用水冲洗干净(不易用水冲洗干净时,可用废酸涮一下,再用水冲洗干净)
碱性 EDTA 洗涤液	0.05mol/L EDTA(pH=10)的碱性溶液	有效的洗脱各种器皿表面吸附或沾污的重金属。浸泡5~20min(40℃)
硝酸-溴 素洗涤液	在100mL(1:1或2:1)硝酸中加2mL溴素	强氧化的高效洗涤液,可用于洗涤玻璃、石英等器皿表面的痕迹金属(包括硫化物)。浸泡后,再用水冲洗干净

3.2 器皿的特殊洗涤处理

(1)用铬酸洗涤液洗涤玻璃器皿时,玻璃表面(特别是不光滑的表面)会吸附 CrO_3 。劳克(Laug)指出,1g 玻璃能吸附约 $5\mu\text{g}$ CrO_3 ,多次用水煮后,仍残留 $0.2\mu\text{g}$ 不能除去。所以在测定铬等元素时,常改用酸洗法等清洗器皿:①用1:1浓硫酸和浓硝酸的混合液与铬酸洗液同样有效,且作用迅速。由于有酸雾发生,应在通风条件下进行洗涤。②用浓硝酸或不同浓度的硝酸溶液浸泡、洗涤。特别是在测定微量金属离子时,常常用硝酸溶液浸泡8h以上。③用稀氨水洗涤后,再用热的稀硫酸洗涤。④用热的EDTA-氨溶液洗涤法也很有效。用上述方法之一清洗后,用水冲洗,最后用纯水(蒸馏水等)少量多次洗涤干净。

上述酸洗法也适用于聚乙烯器皿,但不能加热,接触时间不宜过长。

(2)玻璃和石英器皿用氢氟酸-硫酸或氢氟酸-硝酸混合液洗涤,可以避免杂质金属离子的沾附。例如,将50mL氢氟酸与300mL浓硫酸(或硝酸)混合,稀释成1L。为了增大洗涤效果,可在配制上述溶液时,小心地加入20mL液态洗涤剂(去污剂)再作最后稀释。

这类洗涤液对玻璃和石英器皿有腐蚀作用,接触时间不宜过长;短间接触后,立即用水彻底洗涤。另外,量瓶等容量器皿不宜用上述溶液洗涤。

(3)在测定磷酸盐时,不能用含磷酸盐的洗涤液洗涤器皿。

(4)在测定氮及克氏法测定氮时,应该用无氨水洗涤器皿。

(5)在测定锌时,将玻璃器皿依次用硝酸洗涤液、柠檬酸、双硫脲溶液清洗干净。

(6)在测定汞时,将玻璃器皿经 6mol/L 硝酸溶液浸泡洗净后,再用双硫脲-四氯化碳溶液清洗干净。

(7)在测定水中的油分时,已洗净的玻璃器皿要用三氯三氟乙烷(少量)再清洗干净。

(8)在测定粮食中油(烷烃、环烷烃、芳烃)时,已洗净的玻璃器皿用 45°C 以下的石油醚再清洗干净。

(9)在测定 3,4-苯并芘时,已洗净的玻璃器皿要用重蒸环己烷再清洗干净。

(10)在测定多环芳烃时,将已洗净的玻璃器皿再用苯(最好重蒸)清洗干净,以防止荧光物质等污染。

(11)在玻璃器皿等沾附了黄曲霉毒素后,要用 1% 次氯酸钠溶液浸泡半天,或者用 5% 次氯酸钠溶液浸泡片刻即可破坏黄曲霉毒素。

次氯酸钠溶液的配制方法如下:

称取漂白粉 100g,慢慢加水 500mL;称取碳酸钠($\text{NaCO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$)160g,溶于 500mL 温水里。将上述两种溶液合并,搅拌,澄清,过滤。滤液含 2.5% 次氯酸钠。如果用漂白粉精 100g,碳酸钠 320g,配得 5% 次氯酸钠溶液也可。

(12)在测定微量有机物(如含氯杀虫剂)时,玻璃器皿和采样瓶用铬酸洗涤液浸泡 15min 以上,再用水洗涤干净以后,用重蒸有机溶剂,如丙酮、己烷、石油醚或氯仿洗涤几次,瓶盖也同样洗涤干净。

(13)分光光度计的吸收池(比色皿)可以用硝酸(如 1:1 硝酸水溶液)洗涤,但不宜用重铬酸盐洗涤液洗涤。不得已时,可用铬酸洗涤液洗涤,但应立即用水冲洗净。并且,不宜在有腐蚀性的溶液中长时间浸泡,以免损坏。如有有机残渣,可用去净剂(如合成洗涤剂)溶液清洗。测定有机物后,应以有机溶剂洗涤。必要时用酸(硝酸)浸后,用水冲净,再用乙醇或丙酮洗涤、干燥。参比池应做同样的处理。对洗好的比色皿进行几次光密度(或透光度)检查,读数应该一样。

(14)用丙酮不仅可以洗涤玻璃器皿上的油垢等有机物质,而且可以加速玻璃器皿的干燥。

(15)分析测定增塑剂类的玻璃仪器,用水洗净后,还需依次用热水、丙酮、己烷等浸泡和冲刷,然后再用蒸馏水冲洗干净。萃取增塑剂类的索氏脂肪提取器,经水洗净后,需用己烷和乙醚分别回流提取 3~4h,然后再用蒸馏水冲洗干净。

4. 环境化学实验常用纯水的制备

纯水是分析工作中必不可少的条件之一。在进行实验工作之前,首先应制备出合乎实验要求的纯水。纯水的制备是将原水中的悬浮性杂质、可溶性和非可溶性杂质全部除净的水处理方法。

4.1 纯水的制备

环境化学基础实验常用纯水的制备方法列于表 4-1 中。

表 4-1 常用纯水的制备方法

名 称	制 备 方 法
重蒸蒸馏水 (二次水)	一般用石英蒸馏器或硬质全玻璃蒸馏器(附有缓冲球者为佳)将普通蒸馏水重蒸馏,亦可用一般的硬质玻璃蒸馏烧瓶与冷凝管重蒸馏(注意橡皮塞、胶皮管等的污染)
二次去离子水	将用离子交换树脂法制得的去离子水再用离子交换树脂处理一次
蒸馏-离子交 换 水	将一般蒸馏水经离子交换树脂(强酸性阳离子交换树脂和强碱性阴离子交换树脂等重量混合)法处理,得比电导 $10^{-6}\Omega/\text{cm}$ 左右纯水
无 离 子 水	将普通蒸馏水经 OH 型离子交换树脂(其中含有一部分强酸性阳离子交换树脂)处理,即可得到无微量普通离子的高纯水;一般将普通蒸馏水用适合环境监测分析要求的离子交换树脂或离子交换滤筒处理,制得符合要求的无离子水;用新鲜离子交换柱和高质量的蒸馏水交换,可得到总残渣最高含量 0.1mg/L 、最大电导率为 $0.06\mu\Omega/\text{cm}$ 的无离子水。这种水适用于测定氨、微量金属和低浓度的许多阳离子;由于离子交换树脂会增加有机污染,所以不适用于某些有机分析
石英蒸馏水	用石英蒸馏器将普通蒸馏水再蒸馏一次、二次或二次以上的纯水
医用蒸馏水	将普通蒸馏水经过高压蒸汽灭菌等方法处理即得医用蒸馏水
无 铜 水	(1)在 1L 普通蒸馏水中加入 2mL 浓硫酸及几粒玻璃珠,用硬质全玻璃蒸馏器重新蒸馏即得;(2)离子交换树脂法:取强酸性阳离子交换树脂适量,加蒸馏水浸泡过夜,倾去浸泡水,加四倍于树脂体积的 2mol/L 盐酸浸泡 4~8h,再更换一次酸液浸泡过夜,倾出酸液,用水洗 1~2 次,再用普通蒸馏水冲洗到近中性,即可装入交换柱。在装柱时,避免混入气泡,为此要将水与树脂同时倒入柱内。交换柱,可选用有机玻璃、玻璃或聚乙烯塑料管等,一般管径为 3~4cm,柱长不得小于 50cm。此柱每分钟可制得 20~50mL 无铜离子纯水。或者用市售离子交换纯水器制备
无 汞 水	(1)将普通蒸馏水用全玻璃蒸馏器重蒸馏即可;(2)用强酸性阳离子交换树脂柱和强碱性阴离子交换树脂柱处理普通蒸馏水即得无汞水,贮存于聚乙烯瓶中
无 锌 水	(1)将普通蒸馏水用全石英蒸馏器重蒸馏即得;(2)用全塑料柱或石英柱(强酸性阳离子交换树脂)制得;(3)在 1L 普通蒸馏水中加入 2mL 浓硫酸和几粒玻璃珠,用硬质全玻璃蒸馏器重新蒸馏即得无锌水;无锌水贮存于聚乙烯瓶中
无 氨 水	(1)蒸馏法:在 1L 升普通蒸馏水中,加入 0.1~2mL 浓硫酸(也可以同时加入少许高锰酸钾,使水保持紫红色),用全玻璃蒸馏器重蒸馏,用玻璃容器接收馏出液即得;(2)离子交换树脂法:10g 强酸性阳离子交换树脂和 4L 普通蒸馏水共摇,或者让蒸馏水通过这种离子交换树脂柱来制备较大量的无氨水(去离子水可能含有来自离子交换材料的有机氯化物);(3)将 1.5~2L 普通蒸馏水置于烧瓶中,放入一小片红色石蕊试纸,加入 NaHCO_3 至试纸变蓝色。将烧瓶置于电热板上加热,煮沸至原体积的 $1/4$ 为止,冷却,倒入玻璃瓶中,塞好保存。(4)在普通蒸馏水中,按每升加入 0.5g (或 1g)左右的过硫酸钾(分析纯)和 50mL (或 15mL) 0.12mol/L (或 0.5mol/L) NaOH ,敞口煮沸数分,再进行蒸馏(最好采用密闭蒸馏系统),直到剩余 150mL 时为止。(注意应避免实验室内空气中存在的氨的污染!)

续表 4-1

名 称	制 备 方 法
无 酚 水	(1)将普通蒸馏水置于全玻璃蒸馏器中,加入固体氢氧化钠调节至呈强碱性(也可以同时加入少许高锰酸钾,使水呈深紫红色),蒸馏即得无酚水;(2)在普通蒸馏水中,按 10~20mg/L 的比例加入粉末状的活性炭,充分振摇后,用定性滤纸过滤即得无酚水;(3)将普通蒸馏水用离子交换树脂及活性炭处理后,在色谱仪上检查无杂质峰时,即得无酚的高纯水
无 氯 水	(1)将普通蒸馏水置于硬质烧杯中,煮沸蒸发去 1/4,剩余蒸馏水即为无氯水;(2)在自来水中加入亚硫酸钠等还原剂,将剩余氯还原为氯离子(用联邻甲苯胺检查不显黄色),用全玻璃蒸馏器(附有缓冲球)进行蒸馏制得
无 碘 水	在普通蒸馏水中加入氢氧化钠,进行重蒸馏即得无碘水(氢氧化钠与碘生成碘化钠及次碘酸钠,蒸馏时留在水中)
无 氟 水	(1)蒸馏法:按每升普通蒸馏水中加入 1g 氢氧化钠和 0.1g 三氯化铝的比例加入这两种试剂,进行重蒸馏;(2)离子交换法:用离子交换树脂处理得到去离子水(电导率应为 0.2~5 μ S/cm)即为无氟水
无 铅 水	(1)蒸馏法:在 1L 普通蒸馏水中加入 2mL 浓硫酸和几粒玻璃珠,用全玻璃蒸馏器重蒸馏;(2)离子交换法:使原水或普通蒸馏水通过氢型强酸性阳离子交换树脂柱即得无铅(重金属)水。离子交换树脂的处理见无铜水的制备方法。贮水容器事先应以 6mol/L 硝酸溶液浸泡过夜,并用无铅水洗净
无 镉 水	将普通蒸馏水通过经处理的阳离子交换树脂柱即得无镉水,贮于聚乙烯瓶中
无 硼 水	(1)蒸馏法:将普通蒸馏水在石英蒸馏器中加入少许氢氧化钠重蒸馏即得;在蒸馏水中加入少许甘露醇(防止硼的挥发)重蒸馏即得;(2)用离子交换树脂法制备
无 硝 酸 盐 水	(1)在普通蒸馏水中加入少许高锰酸钾使其呈红色,再加氢氧化钡(或钙)使其呈碱性,重蒸馏,弃去初馏分,收集中间 70% 的无锰部分;(2)在 1L 普通蒸馏水中加入 1mL 浓硫酸和 0.2mL 硫酸锰溶液(每 100mL 水中含 36.4g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),再加入 1~3mL 稀(0.04%)高锰酸钾溶液,使其呈红色,重蒸馏即得;(3)见无氨水制法(4)
无 亚 硝 酸 盐 水	(1)蒸馏法:在普通蒸馏水中,加入氢氧化钠(1g/L)呈显著碱性,重蒸馏即得;在普通蒸馏水中加少许高锰酸钾使呈红色,再加氢氧化钡(或钙)使其呈碱性,重蒸馏,弃去初馏分,收集中间 70% 的无锰部分即得;在 1L 普通蒸馏水中,加入 1mL 浓硫酸和 0.2mL 硫酸锰溶液(每 100mL 水中含 36.4g $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$),再加入 1~3mL 稀高锰酸钾溶液(0.04%)至呈红色,重蒸馏即得;(2)用离子交换法制得的去离子水即是;(3)将普通蒸馏水装入无色容器(如瓶子)里,在太阳光下曝晒一天即可
无 二 氧 化 碳 水	(1)在普通蒸馏水或去离子水中加几粒玻璃珠,煮沸 15~20min,或煮沸至原体积的 1/4,盖好,冷至室温即得。最好在带钠石灰管塞子的玻璃容器中冷却,以免空气中的二氧化碳重新溶入;(2)在普通蒸馏水或去离子水中通以惰性气体(如纯氮气)剧烈曝气,达到饱和后(即除去二氧化碳),得到无二氧化碳水;(3)用离子交换树脂法制得去离子水即是;无二氧化碳水一般 pH 应为 6.2~7.2,需贮存于带钠石灰管塞子的瓶子中,但一般不可久存
无 氧 化 剂 水	依所监测分析的对象不同,选用不同的还原剂,将蒸馏水事先进行处理,以除去可能存在的氧化性物质
无 还 原 性 物 质 水	依所监测分析的对象不同,事先将蒸馏水用不同的氧化剂处理,以除去可能存在的还原性物质。如,测定锰时在 1L 蒸馏水中加入 100 mL 85% 的磷酸和 1g 高碘酸钾,加热煮沸 1h,严加密封(瓶塞用金属箔包裹,如用铝箔,或用玻璃瓶塞),即为无还原性物质水
饱 和 氧 水	将普通蒸馏水放置较长时间或者用人工曝气的方法使溶解氧达到饱和

续表 4-1

名 称	制 备 方 法
水中有机物的氧化(无有机物水)	(1)在普通蒸馏水中,加入少量的高锰酸钾碱性溶液,重蒸,即得。在蒸馏过程中,水应始终保持红色,否则应及时补加高锰酸钾。(2)将蒸馏水或去离子水用 $K_2S_2O_8$ 回流 4h 后在全玻璃蒸馏器中重蒸馏即得。(3)将普通自来水用 85% 磷酸 (2mL/L) 酸化并加入 25g/L 的过硫酸钾回流 3h,以氧化所有含碳化合物并排出所产生的二氧化碳。蒸馏时先馏出约 100mL 馏液弃去,收集其后的馏液。防止 CO_2 溶入
无砷水	普通蒸馏水或去离子水一般可达到无砷的要求,但应注意不能使用软质玻璃(钠钙玻璃)制成的蒸馏器、树脂管和贮水容器。进行痕量砷的分析时,须使用石英蒸馏器或聚乙烯的树脂管和贮水容器
无氧水	用适量(2~5L)蒸馏水煮沸 30~60min 制得。在煮沸过程中将氮气通入水中鼓泡,并在通氮气鼓泡条件下使水冷至室温。临用前制备,使用时应虹吸取出

4.2 纯水质量的检查

水质的检验方法较多,常用的方法主要的有两种,电测法和化学分析法。但光谱法和极谱法有时也用于水质的检验。

4.2.1 电测法

此法是利用水中所含导电杂质与比电阻之间的关系,间接确定水质纯度的一种简便方法,可用电导仪来测定纯水的比电阻,在 25℃ 时,测出的比电阻在 $5 \times 10^5 \Omega/\text{cm}$ 以上者为去离子水。表 4-2 中列出电测法所测得由各种方法所制得纯水的纯度。

表 4-2 各种方法制得纯水的电阻

纯 化 方 法	纯水在 25℃ 时的比电阻(Ω/cm)
自 来 水	1 900
纯水的理论值	18 300 000
混合床式纯水(强酸型+强碱型树脂)	18 000 000
复床式纯水(强酸型→强碱型树脂)	1 000 000
蒸馏水(商品)	100 000
玻璃蒸馏器中蒸馏一次	500 000
玻璃蒸馏器中蒸馏二次	1 000 000
石英蒸馏器中蒸馏三次	2 000 000
石英蒸馏器中蒸馏二十八次	16 000 000

由于水的纯度关系到整个分析操作的成败,所以这个用量极大的溶剂必须定期监控。表 4-3 列出合格的纯水标准。

表 4-3 试剂级水的纯度标准

比电阻(25℃)	$> 5 \times 10^5 \Omega/\text{cm}$
硅酸盐(SiO_2)	$< 10\text{ng/mL}$
重金属(以铅表示)	$< 10\text{ng/mL}$
还原高锰酸盐的物质	及格*

* 500mL 水中加 1mL 浓硫酸和 0.03mL 0.02mol/L 高锰酸盐溶液,在室温放置 1h 后,高锰酸盐的粉红色不完全退色为合格。

为了适应水的不同用途,就水的纯度作进一步的区分,可参阅表 4-4 中所列出的标准,其中一级水可供配制痕量金属溶液时使用;二级水为二次蒸馏水,适用于除去有机物比除去痕量金属离子更为重要的场合;三级水则用于分析实验室玻璃器皿的初步洗涤和

冲洗;四级水可用在纯度要求不很高的场合。例如,用大量水冲洗离子交换树脂中降解产物或制备允许含有痕量杂质的溶液等。

表 4-4 水的 纯 度 级 别

性 质	级 别			
	一	二	三	四
全物质最高含量(mg/L)	0.1	0.1	1.0	2.0
最高电导($\mu\text{S}/\text{cm}$, 25℃)	0.06	1.0	1.0	5.0
最高电阻($\text{M}\Omega/\text{cm}$, 25℃)	16.66	1.0	1.0	0.20
pH(25℃)	6.8~7.2	6.6~7.2	6.5~7.5	5.0~8.0
KMnO ₄ , 保持颜色的最低时间(min)	60	60	10	10

4.2.2 化学分析法

(1)pH值的检查:用广泛 pH 试纸或精密 pH 试纸(或用酸度计更好)进行检查,无离子水的 pH 值一般为 6.5~7.5。

(2)阳离子定性检查:取纯水 10mL 于试管中,加 3~5 滴氯化铵-氢氧化铵缓冲溶液(pH $\approx$ 10),加少许铬黑 T 混合指示剂(铬黑 T+氯化钠(1+100),研磨混匀),搅拌待溶解后,如溶液呈天蓝色表示无阳离子存在,若呈紫红色表示有阳离子存在。

(3)氯离子的定性检查:取纯水 10mL 于试管中,加入 2~3 滴(1+1)硝酸,加入 2~3 滴 0.1mol/L 硝酸银溶液,混匀,无白色混浊出现即表示无氯离子。

(4)可溶性硅的定性检查:取纯水 10mL 于试管中,加入 15 滴 1% 钼酸铵,加入 8 滴草酸和硫酸混合酸(4% 草酸和 4mol/L 硫酸按 1:3 比例混合),摇匀,放置 10min,加 5 滴 1% 硫酸亚铁铵(硫酸亚铁铵要新配制的,最多能用一个月),摇匀,如溶液呈蓝色,则表示有可溶性硅;如不呈蓝色,可认为无可溶性硅。

由于化学分析法分析过程比较复杂,操作麻烦,分析时间较长等缺点,因而一般都采用电测法,只有在无电导仪的情况下才采用化学分析法。

纯水的贮存:制备好的纯水要妥善保存,不要暴露于空气中,否则由于空气中二氧化碳、氨、尘埃以及其他杂质的污染而使水质下降。由于非电解质无适当的检验方法。因此可用电解质的变化即水中金属离子的变化来观察其污染情况,表 4-5 中列出纯水在不同容器中贮存二星期后其金属离子含量的变化情况。因此纯水贮存在硬质或涂石蜡的玻璃瓶中都会使金属离子含量增加,故宜贮存于聚乙烯容器中或盛有聚乙烯膜(或袋)的瓶中为妥,最好是贮存于石英或高纯聚四氟乙烯容器中。

表 4-5 重蒸馏水和去离子水在不同容器中贮存二星期后其金属离子含量的变化

水 样	贮 存 容 器	金属离子含量($\mu\text{g}/\text{L}$)				
		Al	Fe	Cu	Pb	Zn
蒸馏水再经硬质玻璃蒸馏器重蒸馏		10.2	0.9	0.5	0.9	1.4
同上	贮存于硬质玻璃瓶中经二周后	10.2	4.5	1.2	3.0	4.6
同上	贮存于涂石蜡玻璃瓶中经二周后	15.0	10.5	1.4	4.1	5.6
蒸馏水再通过离子交换树脂混合床处理		1.0	0.5	0.5	0.5	0.5
同上	贮存于聚乙烯容器中经二周后	1.3	1.5	0.6	1.5	1.5