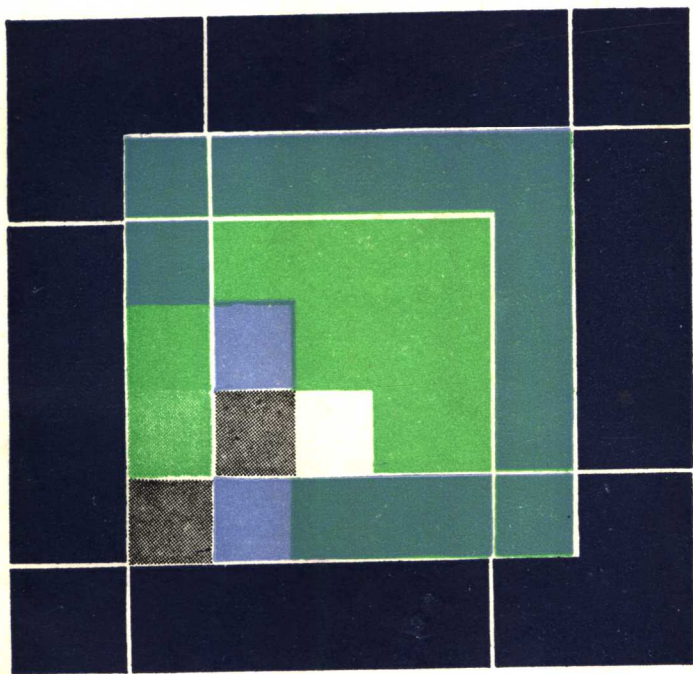


# 环境化学实践指南

HUANJING  
HUAXUE  
SHIJIANZHINAN



浙江教育出版社

# 环境化学实践指南

南开大学环境化学教研室 编  
杭州大学环境化学教研室

浙江教育出版社

1986

封面设计 王义纲

## 环境化学实践指南

南开大学环境化学教研室  
杭州大学环境化学教研室 编

浙江教育出版社出版 浙江诸暨印刷厂印刷  
浙江省新华书店发行

开本787×1092 1/32 印张4.25 字数92000 印数00001—4500  
1986年8月第1版 1986年8月第1次印刷

统一书号：7346·378 定价：0.56元

## 前 言

十年前，环境化学这一学科开始在我国兴起，之后，许多大专院校陆续开设了这一课程。然而，到目前为止，有关的教材尚属空白。为此，我们根据多年来的教学实践，结合国内外环境化学的发展情况，编写了这本实验教材，可与环境化学课程配套使用。

按照环境化学的研究任务及教材内容，环境化学实验拟应包括环境分析化学、污染化学和污染治理化学三部分。其中应以污染化学为主，即以污染物在环境中的迁移、转化的化学行为为主。根据这一考虑，本书选择了22个实验。我们试图通过这些实验，使学生对环境化学研究的内容有大致了解，同时，能使学生掌握研究问题的基本方法和手段，以及相当的数据分析、处理能力。此外，考虑到目前高校实验设备的限制，有些实验没有录选在内，尽管它们对本书是适合的。各校在教学实际中，可酌情调整。若每周以6学时计，本书可在一学期内使用。

参加本书编写和实验工作的，有杭州大学化学系环境化学教研室的王耕（实验二），章乐琴（实验五、十一），沈学优、朱利中、王国顺（实验六、十、十六、十八），王耐冬（实验十七），傅克廷（实验十九），周小靖（实验二十），南开大学环境科学系的杨克莲（实验一、四），庄源益、袁有才、谷文新（实验三、七、八、九、十三、十四、十五、二十一），傅学起（实验十二），王菊先（实验二十二）。全书由

南开大学戴树桂同志和杭州大学戚文彬同志负责审阅，最后由章乐琴和庄源益两同志统稿。

浙江教育出版社的同志，对促成本书的问世作了很大的努力，谨此致谢。

编者

一九八五年三月

# 目 录

前 言	1
实验一 湖水中溶解氧含量的日变化及不同水质中溶解 氧含量的测定	1
实验二 富营养化的指标——水体中总磷、生产率和叶 绿素含量的测定	4
实验三 天然水中铜的存在形态	12
实验四 微库仑法测定水体中硫化物的含量	18
实验五 生物毒理试验——铜离子对水生生物的毒性	22
实验六 水体自净程度的指标——三氮的测定	30
实验七 水中氧的传递速率系数	41
实验八 底质对汞的吸附作用	46
实验九 甲基汞的光化学降解	52
实验十 大气中氮氧化物的测定	56
实验十一 挥发性烃的气相色谱分析	60
实验十二 金属元素在不同粒径的燃煤飞灰中的分布	65
实验十三 底泥中腐殖物质的提取和分离	68
实验十四 土壤的阳离子交换量	73
实验十五 底泥中铬的简单状态鉴别	78
实验十六 土壤中砷污染的检测	83
实验十七 粮食中微量元素的测评	87
实验十八 电位法测定茶叶中的微量氟	92
实验十九 食品添加剂的检测——软饮料中防腐剂和色 素的检测	96

实验二十 水的混凝处理.....	101
实验二十一 土壤中酚的转化强度.....	105
实验二十二 熔融硅毛细管柱GC/MS/DS鉴定污水中痕 量有机污染物.....	110
附 录.....	118
1. 暴露在饱和水分的空气中的水中氧的溶解度.....	118
2. 渔业水域水质标准.....	120
3. GGX-Ⅰ型原子吸收分光光度计原理及使用方法 .....	121
4. 食品添加剂使用卫生标准(国家标准摘抄).....	124
5. 泰勒标准筛( <i>W.S.Tyler Standard</i> ).....	125
参考资料.....	126

# 实验一 湖水中溶解氧含量的日 变化及不同水质中溶解氧含量的测定

## 一、概述

溶解于水的氧称为溶解氧。水中溶解氧的含量以每升水中含氧的毫克数表示，它与大气压、空气中氧的分压及水的温度都有密切关系。

地面水敞露于空气中，因而清洁的地面水中所含的溶解氧常接近饱和状态。当水中有大量藻类植物繁殖时，由于植物的光合作用放出氧，有时甚至可以含有过饱和的溶解氧。如果水体被可氧化的有机物污染，消耗水中溶解氧，而水体又不能从空气中吸收充足的氧来补充氧的消耗时，溶解氧就不断减少，有时甚至接近零。在这种情况下，厌气细菌大量繁殖，致使有机物腐败，水体发臭。当水中溶解氧低于 $4\text{mg/l}$ 时，一般鱼类因窒息而死亡，所以水中溶解氧与水生动物也有着密切的关系。因此，溶解氧的测定对于了解水体的有机物污染状况和自净作用有极其重要的意义。

## 二、目的要求

通过测定湖水中溶解氧在一天中不同时间的含量和湖水、污水及自来水中溶解氧的含量，了解影响水中溶解氧含量的因素，掌握一种水质监测方法及使用溶氧仪的一般操作技术。

## 三、仪器与试剂

STG-203型溶解氧分析仪

塑料桶2500毫升、烧杯1000毫升、400毫升



## 温度计

### 乳胶管若干

电极内电解液 (4% KCl + 1%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ): 称取 4 克分析纯 KCl 和 1 克分析纯  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , 溶于 100 毫升水中。

10% 的  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液 (现用现配): 称取分析纯无水  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  10 克, 溶于 100 毫升水中。

## 四、实验过程

### 1. 样品采集

(1) 用塑料桶做成的简易采样器采集湖中表层水 1 桶。采集前先将水样充满桶冲洗两次, 采集时尽量减少空气进入, 采好后立即盖好盖子带回实验室测定。

(2) 分别在上午 9 点、11 点、下午 1 点、3 点钟, 以同样方式, 在同一地点和同一深度采集测定湖水四次。

(3) 在下午 3 点采集湖水的同时, 采集污水和自来水, 并同时测定这三种不同质量的水中的溶解氧。

### 2. 仪器的调整和测量

(1) 在开启 SIG-203 型溶解氧分析仪的电源前, 调好表头机械零点。

(2) 打开电源开关, 使仪器预热 1 小时, 然后把电极放入 10%  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  溶液 (即无氧水) 中, 10 分钟后校正零点。

(3) 取出电极, 用清水冲洗干净, 放入被空气饱和的水中, 5 分钟后校正定位电位器, 使表头指针指向当时温度下的溶氧饱和值 (从附表中查出)。

(4) 重复“调零”、“定位”操作到仪器稳定为止。

(5) 仪器调好后, 将电极用清水充分洗净, 将采来的水样用乳胶管导入 1000 毫升烧杯中, 然后将电极放入并轻轻横向移动, 至表头指针稳定为止, 记录溶氧值 (ppm)。

## 五、数据处理

将上述测得的数据分别记录于下列表中：

表1 湖水在一天中不同时间的溶解氧含量

时 间	9 点	11点	13点	15点
温 度 (°C)				
溶解氧(ppm)				

表2 不同水质中的溶解氧含量

水 样	湖 水	污 水	自 来 水
溶解氧(ppm)			

## 六、问题讨论

1. 根据实验数据和已学过的知识，对本实验结果进行分析讨论。

2. 将采回水样导入烧杯时，必须使用乳胶管，管的一端插入采样桶中，另一端插入烧杯底部，利用虹吸法将水样导入烧杯，切勿从桶中往外倒，否则将引进较大误差。

3. 采集自来水时，先将乳胶管接到水龙头上，放水数分钟后，再将乳胶管的另一端插至烧杯底部收集水样。

4. 在室外采样要注意记录现场气温、水温、采样时间、地点等。采回样品要尽快测定。

5. 每次测定后都必须用清水将电极充分冲洗干净后收起。

## 实验二 富营养化的指标—水体中 总磷、生产率和叶绿素含量的测定

### 一、概述

植物是能吸收光能的唯一生物，而光能是推动食物链所必需的。光合作用中光能被吸收，随后产生了绿色植物，这个过程可简单表示为：

$$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{微量元素 (N、P等)} + \text{光能} \rightarrow \text{碳水化合物} + \text{蛋白质} + \text{脂肪 (植物)} + \text{O}_2$$

一般来说，二氧化碳易从大气中获得，从雨水、地下水或水生系统的水分则可获得水。但在许多情况下，微量元素（尤其是氮和磷）不足以有效地利用二氧化碳和水来制造绿色植物。因此氮和磷是限制绿色植物生长的重要元素，它们常被称为“植物营养剂”。

如果江河湖泊中氮和磷等的含量少，不利于水生植物的生长，这些河床和湖床往往是干净的砂砾或岩石，这种情况通常称为“贫营养”。植物营养剂和淤泥也可以跨地质年代积累，这些物质刺激水藻和根生水生植物的生长，使鱼类和其它动物在最适宜条件下大量繁殖，这种富集过程称为“富营养化”。

人类的活动使输入河湖的富营养物质大量增加。这些富营养物质是通过排放处理过的或未处理过的污水、庄稼肥料和暴风雨输入的。未处理的、初级处理和二级处理的污水，都能向水域提供营养物质，其中最重要的营养物质主要是蛋白质和洗涤剂降解所产生的  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NO}_2^-$  和  $\text{PO}_4^{3-}$ 。这种营养物的富集，大大加速和加强了富营养化过程，使水藻和其它绿色植物

无限制地生长，以致形成大团块。在这些植物死亡并沉向水底时，它们便通过呼吸作用而腐烂，进而耗尽水中的氧。一旦达到缺氧条件，硫化氢和其它有毒气体就会产生。同时，水藻和根生水生植物的过度生长，会阻止水的流动，使溶解氧的补充受阻。进一步富营养化的结果会使许多水生生物无法生存。

许多参数可用作富营养化的指标。常用的是磷和叶绿素-a含量以及初级生产率的大小（见表3）

表3 营养物和叶绿素-a含量对水体分类指标

分 类	初级生产率 (mg氧/m <sup>2</sup> /日)	总 磷 (mg/L)	叶 绿 素-a (μg/L)
贫 营 养 的	0~136	<0.01	0.3~2.5
中 等 营 养 的		0.01~0.03	1~15
富 营 养 的	410~547	>0.03	5~140

## 二、目的要求

1. 测定一水体中总磷的含量，生产率和叶绿素的含量。
2. 用以上参数评价水体的营养状况。

## 三、仪器与试剂

溶解氧测量仪

BOD瓶

吸滤瓶及布氏漏斗

吸量管 2毫升、10毫升

分光光度计(波长400~1000nm)

移液管 1(毫升)

容量瓶 100、250毫升

锥形瓶 250毫升

比色管 25毫升

小试管 10毫升(具塞)

铁块, 玻纤滤纸, 剪刀, 玻棒, 夹子

过硫酸铵(固体)

浓 $H_2SO_4$ , 2M硫酸

盐酸 2M

氢氧化钠 6M

1%酚酞: 1克酚酞溶于90毫升乙醇中, 加水至100毫升

丙酮: 水 9:1

酒石酸锑钾溶液: 溶解4.4克  $K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot \frac{1}{2}H_2O$  于200毫升蒸馏水中, 用棕色瓶在4℃时保存。

钼酸铵溶液: 溶解20克  $(NH_4)_6MO_7O_{24} \cdot 4H_2O$  于500毫升蒸馏水中, 用塑料瓶在4℃时保存。

抗坏血酸溶液: 0.1M (溶解1.76克抗坏血酸于100毫升蒸馏水中, 转入棕色瓶, 如在4℃保存, 可维持一星期不变)。

混合试剂: 50毫升2M硫酸, 5毫升酒石酸锑钾溶液, 15毫升钼酸铵溶液和30毫升抗坏血酸溶液。混合前, 先让上述溶液达到室温, 并按上述次序混合。在加入酒石酸锑钾或钼酸铵后, 如混合试剂有混浊, 须摇动混合试剂, 并放置几分钟, 至澄清为止。如在4℃保存, 至少能维持一星期不变。

磷酸盐贮备液(1毫克/毫升磷): 称取1.098克  $KH_2PO_4$ , 溶解后转入250毫升容量瓶, 稀释至刻度, 即得1.00毫克/毫升P溶液。

磷酸盐标准液: 量取1.00毫升贮备液于100毫升容量瓶中, 稀释至刻度, 得磷含量为10微克/毫升的工作液。

#### 四、实验过程

##### 1. 磷的测定

##### (1) 原理

在酸性溶液中, 经过氧化性酸的消化, 将各种形态的磷转化

成正磷酸根离子( $\text{PO}_4^{3-}$ )。随之用钼酸铵和酒石酸锑钾与之反应,生成磷钼锑杂多酸,再用抗坏血酸把它还原为深色钼蓝。

### (2) 干扰

砷酸盐与磷酸盐一样也生成钼蓝,0.1微克/毫升的砷就会干扰测定。六价铬、二价铜和亚硝酸盐能使结果偏低。

### (3) 操作步骤

①水样处理从水体中取出有代表性的水样,如有大的微粒,可在搅拌器中搅拌2~3分钟,予以混匀。量取100毫升水样二份,分别放入250毫升锥形瓶中,另取100毫升蒸馏水于250毫升锥形瓶中作为对照,分别加入1毫升浓硫酸,8克过硫酸铵,微沸约1.5小时,补加蒸馏水使体积为25~50毫升(如锥形瓶内有白色凝聚物,应用蒸馏水将其冲入溶液中)。再加热数分钟。冷却后,加1滴酚酞,并用6M氢氧化钠将溶液中和至微红色。再滴加2M盐酸使粉红色恰好褪去,转入100毫升容量瓶中,加水稀释至刻度。吸取25毫升转移至50毫升比色管中,加1毫升混合试剂,摇匀,放置10分钟,使之显色,加水稀释至刻度再摇匀,放置10分钟,用1厘米比色皿以试剂空白作参比,测定880nm处的吸光度。

②标准曲线绘制分别吸取10微克/毫升磷的标准液0.00,0.20,0.50,1.00,1.50,2.00,2.50,3.00毫升于50毫升比色管中,加水稀释至约25毫升,加入1.0毫升混合试剂,摇匀后放置10分钟,加水稀释至刻度,再摇匀,10分钟后,用1厘米比色皿,以试剂空白作参比,测定880nm处的吸光度。

### (4) 结果处理

由标准曲线查得磷的含量,按下式计算水体中磷的含量:

$$P(\text{克/升}) = \frac{P_{\text{查}}}{V} \times 10^{-3}$$

$P_1$ : 由标准曲线上查得磷含量(微克)

$V$ : 测定时吸取水样的体积(本实验 $V = 25.00$ 毫升)。

(5) 注意事项: ①使用高波长时, 水的天然颜色一般没有干扰, 如水样的颜色很深或浑浊, 须另配一个空白溶液(在水样中加入所有试剂, 但不加酒石酸锑钾和抗坏血酸)。

②若所用分光光度计不能测定 $880nm$ 处的吸光度, 则可以测定 $710nm$ 处的吸光度, 但标准曲线范围较前者小。

## 2. 生产率的测定

### (1) 原理

绿色植物的生产率是光合作用的结果, 与氧的产生量成比例。因此测定水体中的氧, 可看作对生产率的测量。然而在任何水体中都有呼吸作用产生, 这时要消耗一部分氧。因此在计算生产率时, 还必须测量因呼吸作用所损失的氧。本实验用测量二只无色瓶和二只深色瓶中相同样品内溶解氧变化率的方法测定生产率。此处, 测量无色瓶中氧的减少的测定, 提供了校正呼吸作用的数据。

### (2) 实验过程

①取四只 BOD 瓶, 其中两只用铝箔包裹使之不透光, 这些瓶分别记作“亮”和“暗”瓶。从一水体上半部的中间取出水样, 测量水温和溶解氧。如果此水体的溶解氧不过饱和, 则记录此值为 $O_1$ , 然后将水样注入一对“亮”和“暗”瓶中。若水样中溶解氧过饱和, 则缓缓地给水样通气, 以除去过剩的氧。重新测量溶解氧并记作 $O_2$ 。按上法将水样注入一对“亮”和“暗”瓶中。

②从水体下半部的中间取出水样, 按上述方法同样处理。

③将两对“亮”和“暗”瓶分别悬挂在与取水样时相同的水深位置, 调整这些瓶子, 使阳光能充分照射。一般将瓶子暴

露几个小时，暴露期为清晨→中午，或中午→黄昏，也可清晨→黄昏。为方便起见，可选择较短的时间。

④暴露期结束即取出瓶子，逐一测量溶解氧，分别将“亮”和“暗”瓶的数值记为 $O_i$ 和 $O_d$ 。

### (3) 结果处理

①呼吸作用： $R = \text{氧在暗瓶中的减少} = O_i - O_d$

净光合作用： $P_n = \text{氧在暗瓶中的增加} = O_L - O_i$

总光合作用： $P_g = \text{呼吸作用} + \text{净光合作用}$   
 $= (O_i - O_d) + (O_L - O_i) = O_L - O_d$

②计算水体上下两部分值的平均数。

③通过以下公式计算来判断每单位水域总光合作用和净光合作用的日速率：

(i) 把暴露时间修改为日周期

$$\text{日}P_g' (\text{mgO}_2/\text{L}/\text{日}) = P_g \times \frac{\text{每日光周期时间}}{\text{暴露时间}}$$

(ii) 将生产率单位从氧毫克/升改为每平方米水面的氧毫克数，这表示一平方米水面下水柱的总生产率。为此必须知道生产区的水深：

$$\text{日}P_g'' (\text{mgO}_2/\text{m}^2/\text{日}) = P_g \times \frac{\text{每日光周期时间}}{\text{暴露时间}} \\ \times 10^3 \times \text{水深 (米)}$$

$10^3$ 是体积浓度毫克升换算为毫克/米<sup>3</sup>的系数。

(iii) 假设全日 24 小时呼吸作用保持不变，计算日呼吸作用

$$\text{日}R (\text{mgO}_2/\text{m}^2/\text{日}) = R \times \frac{24}{\text{暴露时间 (小时)}} \\ \times 10^3 \times \text{水深 (米)}$$

(iv) 计算日净光合作用：



$$\text{日}Pn(\text{mgO}_2/\text{日}) = \text{日}Pg - \text{日}R$$

④假设符合光合作用的理想方程 ( $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CH}_2\text{O} + \text{O}_2$ ), 将生产率从产氧的单位转换成固定碳的单位:

$$\text{日}Pm(\text{mgC}/\text{m}^2/\text{日}) = \text{日}Pn(\text{mgO}_2/\text{m}^2/\text{日}) \times \frac{12}{32}$$

### 3. 叶绿素-a 的测定

#### (1) 原理

测量水体中的叶绿素-a的含量, 可估计该水体的绿色植物存在量。将色素用丙酮萃取, 测量其吸光度值, 便可测得叶绿素-a的含量。

#### (2) 实验过程

①将100~500毫升水样经玻璃纤维滤纸过滤, 记下过滤液的体积。将滤纸卷成香烟状, 放入小瓶或离心管。加10毫升或足以使滤纸淹没90%的丙酮液, 记录体积, 塞住瓶塞, 并放置在4℃的暗处24小时。如有混浊, 可离心萃取物。将一些萃取液倒入1厘米玻璃比色皿, 加比色皿盖, 在665nm和750nm处分别测其吸光度。以试剂空白为参比。

②加1滴2M盐酸于上述两只比色皿中, 混匀并放置1分钟, 在665nm和750nm处再次测量吸光度。

#### (3) 结果处理

$$\text{酸化前 } A = A_{665} - A_{750}$$

$$\text{酸化后 } Aa = A_{665a} - A_{750a}$$

此处665nm处测得吸光度减去750nm处测得值是为了校正混浊液。

用下式来计算叶绿素-a的浓度:

$$\text{叶绿素-a}(\mu\text{g}/\text{l}) = 29(A - Aa) \frac{V_{\text{萃取液}}(\text{ml})}{V_{\text{样品}}(\text{ml})}$$