

# 环境化学实验

主编 吴峰



WUHAN UNIVERSITY PRESS

武汉大学出版社

# 环境化学实验

第2版

化学工业出版社

# 环境化学实验

主 编 吴 峰  
副主编 李进军 肖 玫 张 琳



WUHAN UNIVERSITY PRESS  
武汉大学出版社

## 图书在版编目(CIP)数据

环境化学实验/吴峰主编. —武汉:武汉大学出版社,2014.8  
ISBN 978-7-307-12713-5

I. 环… II. 吴… III. 环境化学—化学实验 IV. X13-33

中国版本图书馆CIP数据核字(2014)第001977号

封面图片为上海富昱特授权使用(© IMAGEMORE Co., Ltd.)

责任编辑:谢文涛      责任校对:汪欣怡      版式设计:马 佳

---

出版发行:武汉大学出版社 (430072 武昌 珞珈山)

(电子邮件:cbs22@whu.edu.cn 网址:www.wdp.whu.edu.cn)

印刷:湖北金海印务有限公司

开本:787×1092 1/16 印张:12 字数:279千字 插页:1

版次:2014年8月第1版      2014年8月第1次印刷

ISBN 978-7-307-12713-5      定价:26.00元

---

版权所有,不得翻印;凡购买我社的图书,如有质量问题,请与当地图书销售部门联系调换。

## 前 言

本教材是为环境科学专业基础性实验课程《环境化学实验》的教学编写的，全书共 25 章，除了概论外，共包括 24 个实验，其内容涉及环境化学基本实验技能、典型污染物的分析方法与仪器运用、污染物的环境行为研究及污染控制的化学原理与方法等方面。通过本教材和《环境化学实验》课程的学习使学生掌握环境化学实验的基本知识、基本操作和分析测定方法，应用所学理论知识指导实验程序；培养综合实验和分析解决问题的能力；培养严谨的科学作风和合作精神，为今后的学习和研究打下良好基础。

本教材编写工作的完成与武汉大学环境科学系建系以来《环境化学实验》相关课程主讲教师如柳大志、田世忠、邓南圣、韦进宝与钱沙华等教授的长期教学与科研积累分不开的，尤其是邓南圣教授近二十年来在《环境化学实验》课程建设中付出了辛勤的劳动，为本教材的编写奠定了坚实的基础。在此，我们表示真诚的感谢。本教材的出版也得益于武汉大学出版社谢文涛编辑的大力支持和辛勤耕耘，我们深表谢意。

本教材编写工作的分工是：吴峰编写第 1、9、11、14、20、21、22、23、24 和 25 章；李进军编写 2、4、5、8、10 与 16 章；肖玫编写 6、7、15、17 与 18 章；张琳编写 3、12、13 与 19 章。参加编写与相关实验工作的还有徐晶、于英潭、丁魏、吉冰冰、周伟莉与陆晓飞等研究生。在此一并表示感谢。由于编者水平有限，书中难免有不当之处甚至错误，敬请读者不吝赐教。

编 者

2013 年 6 月于武汉大学

## 目 录

|                                   |     |
|-----------------------------------|-----|
| 第一章 概论                            | 1   |
| 第二章 大气中臭氧的测定与性质                   | 5   |
| 第三章 酸雨的监测及其阴阳离子分析                 | 15  |
| 第四章 挥发性有机物的催化氧化分解                 | 27  |
| 第五章 氮氧化物的催化还原                     | 35  |
| 第六章 有机物正辛醇/水分配系数的测定——经典摇瓶法        | 44  |
| 第七章 分配系数的测定——液相色谱法                | 51  |
| 第八章 天然水中过氧化氢的测定                   | 58  |
| 第九章 天然水中铁离子与亚铁离子形态分析              | 65  |
| 第十章 高级氧化体系中 $\cdot\text{OH}$ 的测定  | 71  |
| 第十一章 铁-草酸盐配合物对橙黄 II 的光降解          | 78  |
| 第十二章 臭氧的氧化性及其对水中有机磷农药的分解          | 82  |
| 第十三章 $\text{Cr(VI)}$ 的光化学还原       | 90  |
| 第十四章 水样中痕量有机污染物的分离与富集             | 96  |
| 第十五章 水体富营养化指标——N 与 P 的监测与评价       | 103 |
| 第十六章 天然水中硝酸根离子和亚硝酸根离子的光化学反应       | 114 |
| 第十七章 土壤阳离子交换量的测定                  | 123 |
| 第十八章 重金属在土壤颗粒物表面的吸附               | 133 |
| 第十九章 沉积物中重金属形态的逐级提取               | 141 |
| 第二十章 污染土壤中多环芳烃的荧光光度法测定            | 146 |
| 第二十一章 底泥中磷形态的测定                   | 154 |
| 第二十二章 大型蚤毒性试验方法在污染控制化学中的应用        | 160 |
| 第二十三章 发光细菌毒理学试验的应用                | 166 |
| 第二十四章 EPI 软件在有机物环境化学性质与行为参数估算中的应用 | 173 |
| 第二十五章 城市生活污水中内分泌干扰物的测定            | 181 |

## 第一章 概 论

人类进入工业化时代以后,改造客观世界的能力大大增强。世界各国工业迅速发展,人民的生活水平不断提高。与此同时,地球上的各种资源和能源被大量地消耗,各种化学品被制造和使用,大量的废弃物和化学品排放到自然环境。长期以来,人类对自身的生产、生活活动排放到环境中的化学物质会造成什么样的后果没有清楚的认识,由此产生了一系列的污染事件或称环境公害事件。

人类各种活动或自然因素作用于环境而使环境质量发生变化,以及这种变化反过来对人类的生、生活产生不利影响的这一类问题称为环境问题。除了环境污染这一类的局部环境问题外,人类当前还面临诸如平流层臭氧损耗、温室效应、酸雨等许多全球性环境问题。这些问题的产生或多或少与化学物质及其环境行为有关,它们对人类的生、生活以及自身的健康造成了不利的影响,甚至威胁人类社会的发展。

20 世纪 50 年代以来,人类一直在寻求解决环境问题的各种办法,环境科学应运而生。环境化学作为环境科学的分支学科,在人类解决环境污染问题和全球环境问题的过程中逐步形成和不断发展。在人类保护环境、实现可持续发展的各种努力中,环境化学起着十分重要的作用。环境化学已经成为以化学物质引起的环境问题为研究对象,以解决环境问题为目标,研究化学物质在环境中的来源、存在、化学特性、行为和效应的化学原理和方法的学科。

### 一、环境化学的研究方法

在环境化学发展的早期,人们关注人类各种活动所排放的化学污染物引起的环境问题,如伦敦烟雾、洛杉矶光化学烟雾、日本水俣病等。在这一时期,环境化学也称环境污染化学,研究内容概括起来主要有:建立环境中微量和痕量化学污染物的分析方法,测定各环境介质中化学污染物的含量与分布,化学污染物在环境介质中的迁移、转化,化学污染物的毒性与危害等。现在这些内容成为了环境化学课程教学的基本内容。

随着全球环境问题的出现,环境化学的研究更加深入,范围日益扩大。不仅研究化学污染物所引发的环境问题,而且关注天然产生的化学物质在环境中发生的化学过程,研究进入到环境介质中的化学污染物对这些背景过程的影响、扰动及其所产生的环境问题等。例如,人造的氯氟烃(氟利昂)进入平流层后,由光引发其发生光化学反应,造成对臭氧的破坏;化石燃料的燃烧对大气二氧化碳温室效应的影响及其带来的全球气候变化问题等。

几十年来,经世界各国学者的不懈努力,环境化学这一门年轻的学科得到了长足的发展,其研究方法已经基本形成。如果按其所属的分支学科划分,这些方法可大致分为环境

分析化学(包括形态分析方法)的方法、环境化学动力学的方法、环境化学热力学的方法、环境计量学方法、环境毒理学与生态毒理学等研究方法。从方法学角度看,这些方法多数属于实验室模拟研究的范畴。

例如,欲了解环境中化学物质(包括人类活动排放的污染物和天然存在的化合物)的含量、分布与形态,可采用环境分析化学的研究方法,包括各种环境样品的前处理方法,环境标准样品的应用,环境中各种微量、痕量化学物质的测定方法,环境中化学物质形态分析方法,能够给出某些化合物的时空分布状况的实时、在线分析方法等。

为确定化学物质在环境中的持久性,可采用环境化学动力学的方法,测定化合物在环境中的反应动力学常数,从而确定污染物的降解速率和半衰期;也可采用环境计量学的方法,建立相应的数学模型,通过估算确定。

为获得化合物的环境行为参数,可采用环境化学热力学的方法,通过实验,测定有机化合物的亨利定律常数等化合物在不同环境介质之间的分配系数等。还可采用环境计量学的定量结构活性相关(Quantitative Structure Activity Relationship, QSAR)方法进行估算。欲了解化合物在环境介质中分布与迁移的状况,可采用基于环境化学热力学原理和环境动力学原理建立的各种模型(如逸度模型)进行计算。

为了解化合物在环境介质中的化学转化,可采用环境分析化学方法,在实验室内,对在模拟条件下化学物质发生化学反应过程不同阶段的产物,应用现代的化学成分分析、鉴定方法进行研究,从而确立所研究的化合物化学转化的途径与最终产物。也可以采用实验室建立的环境模拟系统(如微宇宙系统、光化学烟雾箱)进行研究。

为了解污染物对生物和生态系统的影响,通常采用环境毒理学、生态毒理学、生态风险评估等研究方法。而这部分研究方法与生物学方法密切相关。

对化合物在全球环境系统中的分布、迁移、转化的状况,则可采用环境计量学的方法,应用或建立计算模型,在大型计算机上进行模拟研究。

环境化学的研究方法发展至今,经历了建立、完善、创新的过程,这是一个反复循环、不断推进的过程。化学、毒理学等学科的学者利用本学科的研究方法探究化学污染物引起的环境污染问题,逐步建立了环境化学研究方法,随着研究的深入,这些研究方法不断得到完善,并且在解决层出不穷的环境问题的过程中,不断建立与完善新的研究方法。

## 二、课程学习的基本要求

环境化学源自化学,但与之有很大的差别,它研究的是在自然环境中的化学物质、所发生的化学过程及其产生的环境问题。从上面简要的介绍可知,环境化学涉及的知识面广,既有化学、物理学、数学方面的知识,还有生物学、毒理学、计算机等方面的知识。要学好环境化学,除了要学好理论知识外,还应学好与掌握进行环境化学研究的实验基本知识和基本技能,这样才能为今后的研究工作和服务社会打下较坚实的基础。

环境化学实验是环境科学专业大学本科的一门重要的专业基础实验课程,它既是理论课程《环境化学》的补充,也是相对独立的一门课程,它将通过各种类型的实验,使同学们加深对理论知识的理解,了解开展环境化学研究的基本步骤,掌握环境化学实验中样品采集、前处理等基本操作单元的原理与方法,基本掌握常用仪器、设备的操作。

通过这一门课程的学习,同学们应掌握的基本知识和技能可以归纳为以下几个方面。

### (一) 基本知识

#### 1. 环境样品的采集

自然环境是一个复杂的多介质系统,例如大气,就是由气相、液相和固相组成的系统。因此,化合物在自然环境中的存在状态也是复杂的。环境化学研究的开展,首先要解决的问题是环境样品的采集。所涉及的知识有环境样品采样点的确定,采样方法及所需的仪器、设备,采集样品的保存方法等。这部分的知识与环境监测有密切关系。

#### 2. 环境样品前处理

采集到的环境样品包含了复杂的化学品,但我们可能只要对其中的某一个或几个甚至某一类化合物进行研究;另外,样品中的基质和其他的成分有可能干扰我们的研究工作。因此,必须对环境样品进行前处理。涉及的知识包括目标化合物与环境基质的分离,目标化合物的富集,环境样品的净化,环境样品的浓缩等。

#### 3. 化合物基本环境参数的获取和测定

为了开展环境热力学、环境动力学、环境计量学等方面的研究,需要获得化合物各种环境参数,如正辛醇分配系数( $K_{ow}$ )、反应动力学常数、分配系数等。涉及的知识有如何从相关的数据手册获得已经有的环境参数,如何测定化合物的环境参数,如何通过相应的计算模型计算,以获得所研究化合物的环境参数等。

#### 4. 化学成分测定与鉴定

为了了解环境中化合物的含量,化合物在环境中的迁移、转化情况,必须掌握化学成分测定与鉴定的知识。一方面,要掌握常用仪器分析方法(如原子吸收分光光度法、气相色谱法、高效液相色谱法、可见-紫外分光光度法、红外分光光度法、荧光分光光度法、核磁共振光谱法等)的基本原理,要了解这些方法的特点、应用的对象、应用的范围及其局限性。另外,还应对一些新的联用技术,如气相色谱-质谱联用,高效液相色谱-质谱联用等方法,要有一定的了解。

#### 5. 实验数据处理的方法

如何正确地处理环境化学实验获得的大量数据,从而准确地表达实验结果,这需要掌握好实验数据的处理方法。涉及的知识有数理统计基本原理及其相关计算机软件的运用,分析误差理论,光谱图(如 UV、IR、NMR、MS)的解析。

### (二) 基本技能

#### 1. 样品采集装置的使用

这些采样装置有:大气颗粒物采样器、气溶胶采样器、水采样器、沉积物采样器,要了解对不同的环境样品,应采用何种采样装置进行样品的采集。例如,对大气环境样品,欲研究大气中的总悬浮颗粒物,应采用大气颗粒物采样器,为研究气溶胶测定可采用气溶胶采样器等。

#### 2. 样品前处理的操作

样品前处理的基本单元操作有环境样品的净化,目标化合物与基质的分离,目标化合

物的富集与浓缩等。例如,水样品中目标化合物的提取,可采用液-液萃取方法、固体吸附剂吸附方法等。固体基质中目标化合物的提取,可采用索氏提取器提取方法、振荡提取方法等。提取后样品的净化,对液体样品,可采用液-固相色谱法等。对于采用有机溶剂提取后体积较大的液体样品,可采用KD-浓缩器或氮吹仪除去大部分溶剂。另外,近年发展的集样品前处理、提取、富集与分析为一体的固相微萃取方法,大大简化了样品前处理的繁琐步骤,节约了时间,提高了分析检测限。

### 3. 仪器的操作

通过环境化学实验课,一方面,应加深对环境化学常用仪器(如可见-紫外分光光度计、气相色谱仪、原子吸收分光光度计等)、设备基本原理的理解;另一方面,还要掌握实际操作这些仪器的基本技能,能够较为熟练地操作这些仪器与设备。

### 4. 环境化学常用软件的使用

在进行环境化学研究或处理实验数据时,要运用许多计算机软件,例如化学作图软件(Chemical Draw)、统计与作图软件(Origin)、环境介质分配平衡软件(EPI Suite, Fugacity Model)等。

总而言之,环境化学是一门实践性很强的学科,只学好理论课程是远远不够的,必须重视环境化学实验课程的学习。

## 参考文献

Boehnke D N, Delumyea R D. Laboratory Experiments in Environmental Chemistry. London: Prentice Hall, 1999.

## 第二章 大气中臭氧的测定与性质

臭氧是氧气的同素异形体,化学式为 $O_3$ ,常温常压下为天蓝色气体,有鱼腥味。臭氧是大气中的痕量组分之一,主要分布在平流层,能吸收绝大多数对人体有害的短波紫外线,防止其到达地球表面,是人类赖以生存的保护屏障。在对流层中,微量臭氧决定了 $HO\cdot$ 和 $NO_3\cdot$ 等活性自由基的产生,其本身也是强氧化剂,对近地大气中的很多天然和人为释放的污染物的清除起到了重要作用,如 $CH_4$ 、 $CO$ 、 $NO_x$ 及挥发性有机物(VOCs)等,避免了这些物质在大气中的累积。然而,在浓度过高的情况下,对流层中的臭氧则成为污染物,对生态系统和人类健康产生负面影响。在20世纪之前,对流层中的臭氧90%来自平流层的输送,其他10%来自对流层中光化学反应。然而,随着工业的发展,人类活动对于对流层臭氧的扰动显著增加,表现为光化学反应导致臭氧在对流层积累。汽车尾气和工业排放所产生的氮氧化物( $NO_x$ )以及挥发性有机物(VOCs)发生光化学反应是对流层生成臭氧的主要原因。在严重的情况下形成的光化学烟雾中,臭氧的浓度可达85%,因而光化学烟雾显出淡蓝色。光化学烟雾是一种氧化性很强的烟雾,对人体呼吸系统、植物生长等都会产生很强的破坏作用。此外,由于臭氧具有非常强的氧化性,可以用于杀菌消毒或污水处理等。近年来,大量的臭氧产品问世,应用于冰箱除味、蔬菜水果消毒、卫生间除臭、办公室除烟等,对室内空气带来的环境风险不容忽视。因此,臭氧浓度是室内空气及大气环境监测的重要内容,也是评估空气质量的重要指标。

### 一、目的与要求

- (1)学习臭氧的基本性质;
- (2)掌握测定空气中臭氧浓度的紫外光度法;
- (3)掌握测定空气中臭氧浓度的靛蓝二磺酸钠分光光度法。

### 二、基本原理

紫外光度法和靛蓝二磺酸钠分光光度法是常用的大气中臭氧浓度的测定方法。

紫外光度法的物理基础是臭氧对紫外线的特征吸收。臭氧能吸收短波紫外区(200~300nm)哈特雷波段的紫外光,在约253.7nm处具有最大吸收。臭氧对紫外线的特征吸收遵循朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,即当波长为253.7nm的紫外线通过含臭氧的气体吸收池时,吸光度与臭氧的浓度和吸收池光程成正比,因此,可以根据吸光度计算得到臭氧浓度。紫外光度法已被我国作为环境空气中臭氧测定的标准方法(HJ 590—2010)。

紫外光度法的基本检测过程如下:恒定流速的待测空气经过除湿和颗粒物过滤后,分成两路:一路为样品空气,另一路通过选择性臭氧洗涤器除掉臭氧后成为零空气(即不含

臭氧、氮氧化物、碳氢化合物及任何其他能产生紫外吸收的物质的空气), 样品空气和零空气交替进入样品吸收池, 或分别进入吸收池和参比池。分别检测波长为 253.7nm 的紫外线通过样品空气和零空气后的光强度, 根据朗伯-比尔定律公式(2-1)计算样品空气中臭氧的浓度。

$$\ln(I/I_0) = -a \times d \times c \quad (2-1)$$

式中:

$I_0$ ——零空气通过吸收池(或参比池)后的光强度;

$I$ ——样品空气通过吸收池后的光强度;

$I/I_0$ ——样品的透光率;

$a$ ——臭氧在 253.7nm 处的吸收系数,  $a = 1.44 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\mu\text{g}$ ;

$d$ ——吸收池的光程, m;

$c$ ——采样温度压力条件下臭氧的质量浓度,  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ;

紫外光度法适用于环境空气中臭氧的瞬时测定, 也适用于大气中臭氧的连续检测。

靛蓝二磺酸钠分光光度法检测大气中的臭氧浓度依据的也是朗伯-比尔定律。不同之处在于本方法中空气中的臭氧先被靛蓝二磺酸钠(IDS)溶液吸收, 臭氧与靛蓝二磺酸钠按等摩尔计量比反应, 生成靛红磺酸钠, 用分光光度计测量吸收液在 610nm 处的吸光度, 计算靛蓝二磺酸钠的残余浓度, 继而计算生成的靛红二磺酸钠和被吸收的臭氧的量, 从而可以计算得到空气中臭氧的浓度。靛红二磺酸钠分光光度法也被我国作为测定空气中臭氧浓度的标准方法(HJ 504—2009)。靛蓝二磺酸钠分光光度法相对复杂, 适用于大气中以及相对密闭环境(如室内、车内等)空气中臭氧浓度的测定。

### 三、仪器与试剂

#### (一) 紫外光度法

##### 1. 采样管

须用不与臭氧发生化学反应的惰性材质, 如玻璃、聚四氟乙烯等。尽量采用短的采样管, 缩短样品空气在管线中的停留时间。

##### 2. 颗粒物过滤器

由滤膜及支架组成。滤膜的材质为聚四氟乙烯, 孔径为  $5\mu\text{m}$ , 通常新滤膜需要在工作环境中适应 5~15 min 后再使用。

##### 3. 零空气

可以由零气钢瓶或者零气发生装置提供。不同来源的零空气可能含有不同的残余物质, 因此, 向光度计提供零气的气源须与发生臭氧所用的气源相同。

##### 4. 环境臭氧分析仪

主要由以下几部分组成:

(1) 紫外吸收池: 由不与臭氧反应的惰性材质构成。

(2) 紫外光源灯: 紫外发射光集中在 253.7nm 处。

(3) 紫外检测器: 能定量接收波长在 253.7nm 处辐射的 99.5% 的光。

- (4)带旁路阀的涤气器：能选择性地去除空气流中的臭氧。
- (5)采样泵：安装在气路末端，抽吸空气流过臭氧分析仪，能保持流量为1~2 L/min。
- (6)气体流量控制器：可适当调节流过臭氧分析仪的空气流量。
- (7)气体流量计：测定流量范围为1~2 L/min。
- (8)温度指示器：能测量紫外吸收池中气体的温度，准确度为 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。
- (9)压力指示器：能测量紫外吸收池内的气体压力，准确度为 $\pm 0.2\text{ kPa}$ 。
- 典型的紫外光度法臭氧测量系统示意图如图2-1所示。

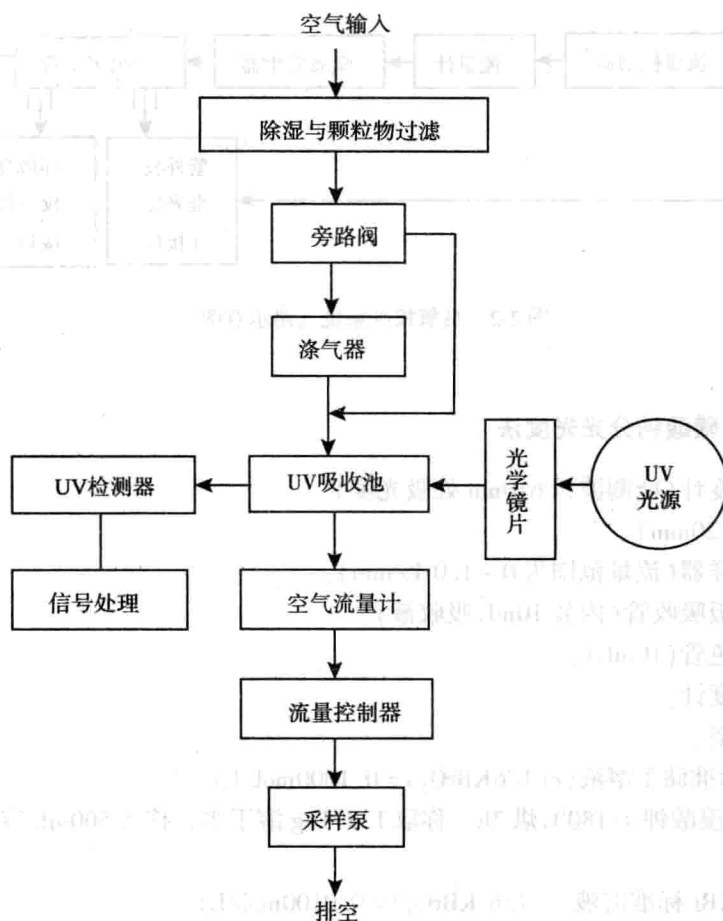


图2-1 紫外光度法臭氧测量系统示意图

## 5. 校准设备

主要由以下几部分组成：

- (1)气体流量计。

- (2) 气体流量控制器。
- (3) 紫外校准光度计。必须放在干净、专用的试验室内，并且固定、避免震动。只能通入清洁、干燥、过滤过的气体，而不可以直接测定环境空气。可将紫外校准光度计通过传递标准作为现场校准的标准。
- (4) 臭氧发生器。能稳定、均匀的发生接近系统上限浓度的臭氧，作为传递标准使用。
- (5) 紫外臭氧分析仪。构造与环境臭氧分析仪相同，作为传递标准使用。
- (6) 输出多支管。使用硅硼玻璃或聚四氟乙烯等臭氧惰性材质。
- 典型的紫外光度计校准系统示意图如图 2-2 所示。



图 2-2 臭氧校准系统气路示意图

## (二) 靛蓝二磺酸钠分光光度法

- (1) 分光光度计(能测波长 610nm 处吸光度)。
- (2) 比色皿(20mm)。
- (3) 空气采样器(流量范围为 0 ~ 1.0 L/min)。
- (4) 多孔玻板吸收管(内装 10mL 吸收液)。
- (5) 具塞比色管(10mL)。
- (6) 水银温度计。
- (7) 恒温水浴。
- (8)  $\text{KBrO}_3$  标准储备溶液( $c(1/6 \text{KBrO}_3) = 0.1000 \text{mol/L}$ )。

将优级纯的溴酸钾于 180℃ 烘 2h，称取 1.3918g 溶于水，移入 500mL 容量瓶，定容至标线。

- (9)  $\text{KBrO}_3$ -KBr 标准溶液( $c(1/6 \text{KBrO}_3) = 0.0100 \text{mol/L}$ )。

吸取 10.00mL  $\text{KBrO}_3$  标准储备液置于 100mL 容量瓶中，加入 1.0g KBr，定容至标线。

- (10)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准储备溶液( $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1000 \text{mol/L}$ )。

- (11)  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准工作溶液( $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.0050 \text{mol/L}$ )。

用新煮沸并冷却到室温的水稀释  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准储备溶液制备，现配现用。

- (12)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液(1+6 (V/V))。

- (13) 淀粉指示剂溶液。

称取 0.20g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 100mL 沸水中, 煮沸至溶液澄清。

(14) 磷酸盐缓冲溶液 ( $c(\text{KH}_2\text{PO}_4-\text{Na}_2\text{HPO}_4)=0.050\text{mol/L}$ )。

称取 6.8g  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和 7.1g  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 溶于水, 稀释至 1000mL。

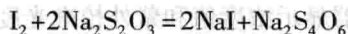
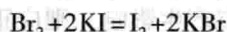
(15) 靛蓝二磺酸钠 ( $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{Na}_2\text{O}_8\text{S}_2$ , 简称 IDS, 分析纯、化学纯或生化试剂)。

(16) IDS 标准储备溶液。

称取 0.25g IDS 溶于水, 用水稀释至 500mL, 摇匀, 24h 后标定。此溶液于 20℃ 以下暗处存放可稳定两周。

标定方法: 取 20.00mL IDS 标准储备液置于 250mL 碘量瓶中, 加入 20.00mL  $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  标准溶液, 再加入 50mL 水, 盖好瓶塞, 放入  $16\pm 1^\circ\text{C}$  水浴中, 经过足够长时间使温度达到平衡后, 加入 5.0mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液, 立即盖好瓶塞, 在  $16\pm 1^\circ\text{C}$  水浴中避光反应  $35\pm 1\text{min}$ 。然后加入 1.0g KI, 盖好瓶塞并摇匀至完全溶解, 避光放置 5 min。用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准工作液滴定至红棕色刚好褪至淡黄色, 加入 5mL 淀粉指示剂, 溶液变成蓝色, 用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准工作液滴定至蓝色消褪至亮黄色。记录所消耗的  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准工作溶液的体积。

标定 IDS 过程中发生的化学反应如下:



$\text{O}_3$  与 IDS 等摩尔反应, 故每毫升 IDS 溶液相当于  $\text{O}_3$  的质量浓度  $c(\mu\text{g/mL})$  可按式 (2-2) 计算:

$$c = \frac{c_1 V_1 - c_2 V_2}{V} \times 12.00 \times 10^3 \quad (2-2)$$

式中:

$c$ ——每毫升 IDS 溶液相当于  $\text{O}_3$  的质量浓度,  $\mu\text{g/mL}$ ;

$c_1$ —— $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  标准溶液的浓度  $c(1/6 \text{ KBrO}_3)$ ,  $\text{mol/L}$ ;

$V_1$ —— $\text{KBrO}_3\text{-KBr}$  标准溶液的体积, mL;

$c_2$ ——滴定用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的浓度  $c(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ,  $\text{mol/L}$ ;

$V_2$ ——滴定用  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  标准溶液的体积, mL;

$V$ ——IDS 标准储备溶液的体积, mL;

12.00——臭氧的摩尔质量 ( $1/4\text{O}_3$ ),  $\text{g/mol}$ 。

(17) IDS 标准工作溶液。

将标定后的 IDS 标准储备溶液用磷酸盐缓冲溶液稀释成每毫升相当于  $1.0\mu\text{g}$  臭氧的 IDS 标准工作溶液。此溶液于 20℃ 以下避光存放可稳定一周。

(18) IDS 吸收液。

取适量 IDS 标准储备溶液, 根据空气中臭氧浓度的高低, 用磷酸盐缓冲溶液稀释成每毫升相当于  $2.5\mu\text{g}$  或  $5\mu\text{g}$   $\text{O}_3$  的 IDS 吸收液。此溶液于 20℃ 以下避光存放, 可使用一个月。

## 四、实验步骤

### (一) 紫外光度法

#### 1. 臭氧分析仪的校准

根据实验室条件, 可选用臭氧发生器类型的传递标准或者臭氧分析仪类型的传递标准作为环境臭氧分析仪的工作标准。

##### (1) 用紫外校准光度计校准臭氧发生器类型的传递标准。

①按图 2-2 连接零空气、臭氧发生器和紫外校准光度计, 通电使整个系统充分预热至稳定。

##### ②零点调整。

调节零空气的流量, 使零空气流量超过接在输出多支管上的紫外校准光度计和臭氧分析仪的总需要量, 以保证无环境空气从多支管倒吸。调节臭氧发生器的零点电位器至零。

##### ③跨度调节。

调节臭氧发生器, 使产生所能发生的最高摩尔分数的臭氧, 记录紫外校准光度计显示的臭氧浓度稳定响应值  $c_m$ 。调节臭氧发生器的跨度电位器, 使之与紫外校准光度计显示的浓度值一致。如果跨度调节对零点产生影响, 则应重复多次进行零点调整和跨度调节, 直至不做任何调节, 臭氧发生器显示浓度值和紫外校准光度计保持一致为止。

##### ④多点校准。

调节进入臭氧发生器的零空气流量, 产生不同浓度的臭氧(至少 4 个不同浓度点, 不包括零浓度点和满量程点), 记录紫外校准光度计测定的每个浓度点浓度值。按公式 (2-3) 计算每个浓度点的线性误差:

$$E_i = \frac{c_0 - c/R}{c_0} \times 100\% \quad (2-3)$$

式中:

$E_i$ ——各浓度点的线性误差, %;

$R$ ——稀释率, 等于初始浓度时零空气流量除以特定浓度点零空气总流量;

$c_0$ ——初始的臭氧浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$c$ ——稀释后的臭氧浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

各浓度点的线性误差必须小于  $\pm 3\%$ , 否则, 检查流量稀释的准确度。

##### (2) 用紫外校准光度计校准臭氧分析仪类型的传递标准。

按图 2-2 连接零空气、臭氧发生器、紫外校准光度计和紫外臭氧分析仪, 按与校准臭氧发生器类型的传递标准相同的步骤, 进行零点调节、跨度调节和多点校准, 紫外校准光度计和紫外臭氧分析仪同时进行浓度测定, 以紫外校准光度计的测量值对应紫外臭氧分析仪的响应值作图, 用最小二乘法绘制校准曲线。校准曲线的斜率应在  $0.97 \sim 1.03$  之间, 截距应小于满量程的  $\pm 1\%$ , 相关系数应大于  $0.999$ 。紫外臭氧分析仪作为传递标准使用时, 不可同时用于环境空气检测。

##### (3) 用传递标准校准环境臭氧分析仪。

按图 2-2 连接零空气、臭氧发生器、环境臭氧分析仪和作为传递标准的紫外臭氧分析仪,按与校准传递标准相同的步骤,依次进行零点调节、跨度调节和多点校准,同时记录环境臭氧分析仪显示的浓度值和环境标准对应的浓度值。以传递标准的参考值对应环境臭氧分析仪的响应值作图,以最小二乘法绘制校准曲线。校准曲线的斜率应在 0.95 ~ 1.05 之间,截距应小于满量程的  $\pm 1\%$ ,相关系数应大于 0.999。

## 2. 环境空气中臭氧的测定

接通电源,打开仪器主电源开关,仪器预热 1h 以上。按生产厂家的操作说明设置参数,包括紫外光源灯的灵敏度、采样流速、激活电子温度和压力补偿功能等。待仪器稳定后连接气体采样管,将空气连续抽入吸收池进行现场测定。

## (二) 靛蓝二磺酸钠分光光度法

### 1. 采样

将 10.00mL IDS 吸收液装入多孔玻板吸收管,罩上黑布套,以 0.5 L/min 流量采气 5 ~ 30L。当吸收液退色约 60% 时,应立即停止采样。样品于室温避光处存放至少可稳定 3d。

每批样品至少带两个现场空白样品,即将与用于采样的同一批配制的 IDS 吸收液装入多孔玻板吸收管,带到采集现场,不参与采集空气样品,但环境条件保持与采集空气的采样管相同。

### 2. 标准曲线的绘制

取 6 支 10mL 具塞比色管。分别加入 IDS 标准工作液 10.00、8.00、6.00、4.00、2.00、0mL,再分别加入磷酸盐缓冲溶液 0、2.00、4.00、6.00、8.00、10.00mL。配制成的标准系列相当于臭氧的含量分别为 0、0.20、0.40、0.60、0.80、1.00 $\mu\text{g/mL}$ 。各管摇匀,用 20mm 比色皿,在波长 610nm 处以水为参比测定其吸光度,以臭氧浓度为横坐标,以标准系列中零浓度样品与各管样品的吸光度之差为纵坐标绘制标准曲线,用最小二乘法计算回归方程。

### 3. 样品测定

将采样后的吸收液转入 25mL 或 50mL 的容量瓶中,用水多次洗涤吸收管,洗液也转入容量瓶,定容至刻度。用 20mm 比色皿,在波长 610nm 处以水为参比测定其吸光度。

按式(2-4)计算空气中臭氧的浓度:

$$c = \frac{(A_0 - A - a) \times V}{b \times V_0} \quad (2-4)$$

式中:

$c$ ——空气中臭氧的浓度,  $\text{mg/m}^3$ ;

$A_0$ ——现场空白样品的吸光度平均值;

$A$ ——样品溶液的吸光度;

$b$ ——校准曲线的斜率;

$a$ ——校准曲线的截距;

$V$ ——样品溶液的总体积, mL;