



21世纪全国高等院校
环境系列 实用规划教材

董德明 花修芝 康春莉 主编



赠送
电子课件

PUP6



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材

环境化学实验

主 编 董德明 花修艺 康春莉



北京大学出版社
PEKING UNIVERSITY PRESS

内 容 简 介

本书作为 21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材之一, 主要面向高等教育应用型环境科学本科专业, 与该系列教材中的《环境化学》配套使用。本书共包括 22 个实验, 内容涵盖大气环境化学、水环境化学和土壤/植物环境化学等, 并涉及部分污染控制化学的内容。本书附有 9 个附录, 以便读者查阅。本书既注重对学生在环境化学领域基本实验技能的培养和锻炼, 同时也在一定程度上反映了当前环境化学领域的一些新的研究动态和方法, 在内容设计上特别注意与配套《环境化学》教材的衔接, 又尽量避免与《环境监测实验》、《环境仪器分析实验》等其他相关实验课程重复, 同时还注意适应不同层次高校的不同实验教学条件, 具有很强的实用性和适应性。

本书可作为高等院校环境科学专业本科生的专业教材, 也可作为环境工程、生态学等其他相关专业本科生、研究生以及环境科学工作者的参考用书。

图书在版编目(CIP)数据

环境化学实验/董德明, 花修艺, 康春莉主编. —北京: 北京大学出版社, 2010.1

(21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材)

ISBN 978-7-301-15738-1

I. 环… II. ①董…②花…③康… III. 环境化学—化学实验—高等学校—教材 IV. X13-33

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 167052 号

书 名: 环境化学实验

著作责任者: 董德明 花修艺 康春莉 主编

责任编辑: 张 玮

标准书号: ISBN 978-7-301-15738-1/X·0037

出 版 者: 北京大学出版社

地 址: 北京市海淀区成府路 205 号 100871

网 址: <http://www.pup.cn> <http://www.pup6.com>

电 话: 邮购部 62752015 发行部 62750672 编辑部 62750667 出版部 62754962

电子邮箱: pup_6@163.com

印 刷 者: 三河市欣欣印刷有限公司

发 行 者: 北京大学出版社

经 销 者: 新华书店

787 毫米×1092 毫米 16 开本 8.5 印张 180 千字

2010 年 1 月第 1 版 2010 年 1 月第 1 次印刷

定 价: 18.00 元

未经许可, 不得以任何方式复制或抄袭本书之部分或全部内容。

版权所有, 侵权必究

举报电话: 010-62752024

电子邮箱: fd@pup.pku.edu.cn

21 世纪全国高等院校环境系列实用规划教材

编写指导委员会

- 顾 问：左玉辉(南京大学)
- 主 任：张远航(北京大学)
- 常务副主任：邵 敏(北京大学)
- 副 主 任：(按姓名拼音排序)
- 董德明(吉林大学)
- 段昌群(云南大学)
- 韩宝平(中国矿业大学)
- 胡洪营(清华大学)
- 李光浩(大连民族学院)
- 全 燮(大连理工大学)
- 曾光明(湖南大学)
- 委 员：(按姓名拼音排序)
- 陈孟林(广西师范大学)
- 程 刚(西安工程大学)
- 冯启言(中国矿业大学)
- 李润东(沈阳航空工业学院)
- 李小明(山东大学)
- 李 晔(武汉理工大学)
- 林 海(北京科技大学)
- 潘伟斌(华南理工大学)
- 彭书传(合肥工业大学)
- 邵 红(沈阳化工学院)
- 沈珍瑶(北京师范大学)
- 孙德智(北京林业大学)
- 王成端(西南科技大学)
- 夏北成(中山大学)
- 杨 军(北京航空航天大学)
- 赵 毅(华北电力大学)
- 郑西来(中国海洋大学)
- 周敬宣(华中科技大学)
- 朱灵峰(华北水利水电学院)
- 庄惠生(东华大学)

丛 书 序

当今社会随着经济的高速发展,人民生活质量的普遍提高,人类在生产、生活的各个方面都在不断影响和改变着周围的环境,同时日益突出的环境问题也逐渐受到人类的重视。环境学科以人类—环境系统为其特定的研究对象,主要研究环境在人类活动强烈干预下所发生的变化和为了保持这个系统的稳定性所应采取的对策与措施。环境问题已经成为一个不可忽视的、必须要面对和解决的重大难题。多年来,党和国家领导人多次在不同场合提到了环境问题的重要性,同时对发展环境教育给予了极大的关注。为推进可持续发展战略的实施,我国的环境工作在管理思想和管理制度方面也都发生了深刻的变化,不仅拓宽了环境学科的研究领域急需的综合性学科,也使其成为科学技术领域最年轻、最活跃、最具影响的学科之一。

环境学科是一门新兴的学科,并且还处在蓬勃发展之中,许多社会科学、自然科学和工程科学的部门已经积极地加入到了环境学科的研究当中,它们相互渗透、相互交叉,从而使环境学科变得更加宽广和多样化。为了更好地向社会展示环境学科的研究成果,进一步推进环境学科的发展,北京大学出版社于2007年6月在北京召开了《21世纪全国高等院校环境系列实用规划教材》研讨会,会上国内几十所高校的环境专家学者经过充分讨论,研究落实了适合于环境类专业教学的各教材名称及其编写大纲,并遴选了各教材的编写组成员。

本系列教材的特点在于:按照高等学校环境科学与环境工程专业对本科教学的基本要求,参考教育部高等学校环境科学与工程教学指导委员会研究制定的课程体系和知识体系,面向就业,定位于应用型人才的培养。

为贯彻应用型本科教育由“重视规模发展”转向“注重提高教学质量”的工作思路,适应当前我国高等院校应用型教育教学改革和教材建设的迫切需要,培养以就业市场为导向的具备职业化特征的高等技术应用型人才,本系列教材突出体现教育思想和教育观念的转变,依据教学内容、教学方法和教学手段的现状和趋势进行了精心策划,系统、全面地研究普通高校教学改革、教材建设的需求,优先开发其中教学急需、改革方案明确、适用范围较广的教材。

环境问题已经成为人类最为关注的焦点,每位致力于环境保护的人士都在为环境保护尽自己最大的努力,同时还有更多的人加入到这个队伍中来,为人类能有一个良好的居住环境而共同努力。参与本系列教材编写的每一位专家学者都希望把自己多年积累的知识和经验通过书本传授给更多的有志于为人类——环境系统的协调和持续发展出一份力的同仁。

在本系列教材即将出版之际,我们要感谢参加本系列教材编写和审稿的各位老师所付出的辛勤劳动。我们希望本系列教材能为环境学科的师生提供尽可能好的教学、研究用书,我们也希望各位读者提出宝贵意见,以使编者与时俱进,使教材得到不断的改进和完善。

《21世纪全国高等院校环境系列实用规划教材》

编写指导委员会

2008年3月

前 言

环境化学是一门实践性较强的课程,在进行理论知识学习的同时进行环境化学实验的训练,使学生掌握必要的环境化学实验技能,同时加强了学生对环境化学基础知识和理论的理解和认识,为将来的实际工作打下扎实的基础。本书为满足环境科学应用型人才培养的需要,针对应用型人才培养的特点,参照国内外近年应用较广、较成功的教材,结合配套教材—《环境化学》的教学内容编写而成,具有很强的实用性和适用性。

本书包括 22 个实验,内容涵盖大气环境化学、水环境化学和土壤/植物环境化学等,以污染物在环境中的存在与迁移转化等化学行为为主,部分实验的内容涉及某些重要污染物或指标的分析和一些有代表性的污染控制化学反应,教学时可根据“环境化学”课程教学情况和实验条件有选择地开展部分实验。本书附有 9 个附录,包括实验室的一些基本常识、常见环境样品的采集方法、一些常见缓冲溶液的配制方法、一些基准物质和浓酸的基本参数、环境质量标准等,以便读者查阅。

对比现有的研究型环境科学本科专业所用环境化学实验教材,本书增加了基础性实验内容,适当降低部分实验难度。在实验内容上特别注意与配套《环境化学》教材中重要知识点的衔接,避免国内外一些同类教材中存在的单纯的污染物分析测试或监测实验,尽量避免与《环境监测实验》、《环境仪器分析实验》等其他相关实验课程重复。考虑到教材的实用性和适用性,本书降低了那些对仪器设备和其他实验条件要求较高的实验所占的比例,增加了一些简单易行的实验,同时也增加了少量综合性实验,并尽量设计在不同的实验中能够使用到一些不同的常见仪器设备、实验方法和分析测试手段,有些实验甚至提供两种实验或分析测试方法供选择使用。这样既保证学生能够有机会接触更多的实验方法和测试手段,又保证不同条件的学校都能够顺利开展大部分实验。此外,实验中的分析测试方法参照国家标准或国外标准,在部分实验的设计中还适当地引入了一些绿色化实验设计的理念。

本书由吉林大学环境与资源学院董德明、花修艺和康春莉共同编写,最后由董德明教授统稿并审阅。在教材的编写过程中,梁大鹏讲师,赵蕴珠、吕继涛、王文涛、丁晓欧等研究生也参加了部分实验的验证和文稿整理等工作。

本书部分实验的内容参照了国内外的一些相关教材、标准、论文和著作等,在此向这些材料的作者表示衷心的感谢!

由于编者水平有限,疏漏之外在所难免,敬请读者批评指正。

编 者

2009 年 9 月

目 录

实验一 环境空气中直链烷烃的光催化氧化反应	1	实验五 气体温室效应的测定与评估 ...	15
一、实验目的	1	一、实验目的	16
二、实验原理	1	二、实验原理	16
三、仪器和试剂	1	三、仪器与试剂	17
四、实验步骤	2	四、实验步骤	17
五、数据处理与分析	3	五、数据处理与分析	17
六、注意事项	3	六、注意事项	18
七、思考题	3	七、思考题	18
实验二 交通干线附近空气中 NO 和 NO ₂ 的含量日变化规律	4	实验六 天然水的主要离子组成	19
一、实验目的	4	一、实验目的	19
二、实验原理	4	二、实验原理	19
三、仪器与试剂	5	三、仪器与试剂	20
四、实验步骤	6	四、实验步骤	21
五、数据处理与分析	7	五、数据处理与分析	23
六、注意事项	8	六、注意事项	23
七、思考题	8	七、思考题	23
实验三 环境空气中烯烃与臭氧的反应 ...	9	实验七 湖泊富营养化程度的评价	24
一、实验目的	9	一、实验目的	24
二、实验原理	9	二、实验原理	24
三、仪器和试剂	10	三、仪器和试剂	26
四、实验步骤	10	四、实验步骤	27
五、数据处理与分析	11	五、数据处理与分析	29
六、说明	11	六、注意事项	30
七、思考题	11	七、思考题	30
实验四 环境空气中 SO ₂ 液相氧化模拟	12	实验八 有机物的正辛醇-水分配系数 ...	31
一、实验目的	12	一、实验目的	31
二、实验原理	12	二、实验原理	31
三、仪器与试剂	13	三、仪器和试剂	32
四、实验步骤	14	四、实验步骤	32
五、数据处理与分析	14	五、数据处理与分析	33
六、思考题	14	六、思考题	33
		实验九 水中有机物挥发速率的测定 ...	34
		一、实验目的	34

二、实验原理	34	三、仪器和试剂	55
三、仪器和试剂	36	四、实验步骤	55
四、实验步骤	36	五、数据处理与分析	57
五、数据处理与分析	37	六、思考题	57
六、思考题	38		
实验十 底泥对苯胺和硝基苯的吸附 ...	39	实验十五 工业废水与生活污水的	
一、实验目的	39	BOD 与 COD 的相关性	58
二、实验原理	39	一、实验目的	58
三、仪器与试剂	40	二、实验原理	58
四、实验步骤	41	三、仪器和试剂	60
五、数据处理与分析	42	四、实验步骤	61
六、注意事项	43	五、数据处理与分析	63
七、思考题	43	六、注意事项	63
		七、思考题	64
实验十一 苯酚的光降解与光催化		实验十六 河流沉积物中汞的存在	
降解速率测定	44	形态分析	65
一、实验目的	44	一、实验目的	65
二、实验原理	44	二、实验原理	65
三、仪器和试剂	45	三、仪器和试剂	66
四、实验步骤	46	四、实验步骤	67
五、数据处理与分析	47	五、数据处理与分析	69
六、思考题	47	六、注意事项	69
		七、思考题	69
实验十二 邻苯二甲酸二丁酯的		实验十七 土壤中铅和铜的形态分析 ...	70
微生物降解	48	一、实验目的	70
一、实验目的	48	二、实验原理	70
二、实验原理	48	三、仪器与试剂	70
三、仪器和试剂	49	四、实验步骤	71
四、实验步骤	49	五、数据处理与分析	72
五、数据处理与分析	50	六、思考题	72
六、思考题	50		
实验十三 甲萘威在水环境中的水解 ...	51	实验十八 土壤中的有机氯农药残留 ...	73
一、实验目的	51	一、实验目的	73
二、实验原理	51	二、实验原理	73
三、仪器和试剂	52	三、仪器和试剂	73
四、实验步骤	52	四、实验步骤	74
五、数据处理与分析	53	五、数据处理与分析	75
六、注意事项	53	六、注意事项	75
七、思考题	53	七、思考题	75
		实验十九 铜在不同土壤-溶液体系中	
实验十四 水体中悬浮颗粒物和表层		的分配	76
沉积物对重金属的富集	54	一、实验目的	76
一、实验目的	54	二、实验原理	76
二、实验原理	54		



三、仪器和试剂	76	二、实验原理	86
四、实验步骤	77	三、仪器与试剂	87
五、数据处理与分析	78	四、实验步骤	87
六、思考题	78	五、数据处理与分析	88
实验二十 土壤-粮食体系中的重金属 ...	79	六、注意事项	88
一、实验目的	79	七、思考题	88
二、实验原理	79	附录 1 实验室安全常识	89
三、仪器和试剂	79	附录 2 实验室常用器皿的洗涤	91
四、实验步骤	80	附录 3 实验室常用纯水的制备	94
五、数据处理与分析	81	附录 4 常见环境样品采集方法概述 ...	97
六、思考题	81	附录 5 常见基准物质	105
实验二十一 活性炭吸附法处理废水 ...	82	附录 6 常见酸碱的解离常数	106
一、实验目的	82	附录 7 常见标准缓冲溶液的配制	
二、实验原理	82	及其 pH	108
三、仪器和试剂	83	附录 8 市售酸碱试剂的基本特征	112
四、实验步骤	83	附录 9 环境质量标准摘编	113
五、数据处理与分析	84	参考文献	121
六、注意事项	85		
七、思考题	85		
实验二十二 Fenton 氧化法处理模拟			
有机废水	86		
一、实验目的	86		

实验一 环境空气中直链烷烃的光催化氧化反应

碳氢化合物(烃类)是环境空气中的一类重要污染物,主要来自汽油等石油产品的燃烧和挥发、天然气等可燃气体的燃烧和泄漏、溶剂的蒸发、一些焚烧过程以及一些自然作用等。大气中以气态形式存在的碳氢化合物的碳原子数主要在1~10之间,包括可挥发性的所有烃类。大气中已检测出的烷烃有100多种,其中直链烷烃最多,其碳原子数目为1~37个。带有支链的异构烷烃碳原子数目多在6个以下。低于6个碳原子的烷烃有较高的蒸气压,在大气中多以气态形式存在。碳链长的烃类常形成气溶胶或吸附在其他颗粒物质上。

烷烃,特别是直链正构烷烃,性质较稳定,在空气中一般不易降解,但在一些光催化剂存在时,也可以发生光降解作用。目前,有关半导体粒子光催化降解烷烃的研究受到人们的重视。

一、实验目的

- (1) 了解半导体粒子对大气光化学反应的催化作用。
- (2) 掌握气相光化学反应的研究方法和基本操作。

二、实验原理

所谓半导体粒子的光催化效应是指半导体材料的外层具有特殊的电子结构,即具有较深的价带能级,当它们受到大于禁带宽度能量的光照射后,处于价带(VB)上的电子就被激发到导带(CB)上,因而在导带上产生带负电的高活性光生电子,在价带上生成带正电荷的空穴,形成氧化-还原体系:光生电子具有强的还原活性,而空穴则有很强的得电子能力,可夺取半导体颗粒表面的有机物或体系中的电子,使原本不吸收光的物质被活化氧化。空穴与含羟基(如水蒸气)的物质或氧反应,生成具有高氧化活性的羟基自由基和 O_2^- 离子等,实现对有机物的氧化。半导体光催化剂可将许多有机化合物经过一系列过程后最终氧化为 CO_2 和 H_2O 及其他无机物,常见的半导体催化剂主要是过渡金属氧化物和硫化物等,其中催化效率较高的包括 TiO_2 (锐钛矿)、 Fe_2O_3 、 CdS 和 ZnS 等。

本实验以 TiO_2 (锐钛矿)为光催化氧化剂,在有 TiO_2 存在的体系中加入正庚烷,在紫外线照射下,正庚烷会发生光催化氧化降解,生成 CO 和 CO_2 。在不同时间取样分析体系中正庚烷和 CO 的含量,了解正庚烷浓度下降过程。 CO_2 的生成通过定性实验证明。

三、仪器和试剂

1. 仪器

- (1) 气相色谱仪:带氢火焰离子化检测器。

- (2) 400W 高压汞灯。
- (3) 石英玻璃光化学反应器。

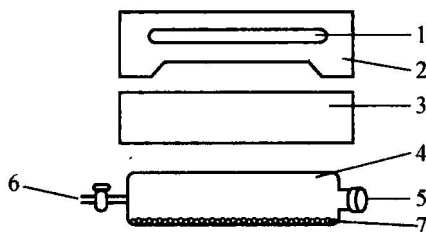
2. 试剂

- (1) 正庚烷：色谱纯。
- (2) 二氧化钛(锐钛矿)：分析纯。
- (3) 一氧化碳标准气体：色谱纯。
- (4) 氮气：高纯。
- (5) 氧气：高纯。
- (6) 氢氧化钡：分析纯。
- (7) 盐酸：分析纯。

四、实验步骤

1. 光化学反应系统的建立

光化学反应系统示意如图 1.1 所示。其中石英玻璃反应器外径约 50mm，长约 200mm，侧面有两个开口，分别用于配气与取样。光源汞灯由一个两侧开有窗口的金属筒罩住，以获得稳定而集中的辐射。光源与反应器相距 110mm，中间用柱形石英管隔开，以保证反应器不因受到长时间光照而温度升高(若光源配石英冷阱，则可不用石英管)。反应器及汞灯均水平放置以便引入的催化剂可平铺在反应器内。



1—高压汞灯；2—金属罩；3—隔热石英管；4—反应器；5—取样口；6—配气口；7—催化剂(TiO_2 粒子)

图 1.1 光化学反应系统示意图

2. 配气

石英玻璃反应器经自来水洗涤后在洗液中浸泡数小时，再用蒸馏水洗净，于烘箱中烘干。配气口盖一反口胶塞，在配气口与反口胶塞之间加一层聚四氟乙烯薄膜，防止在光照时反口胶塞上的物质进入反应体系。

称取 1.0g TiO_2 催化剂，加入反应器中，将反应器与配气系统相连。先把反应器抽真空，用无汞压力计控制真空度。在抽真空过程中用热吹风加热反应器，使器壁上吸附的物质尽量抽净，然后用高纯氮冲洗，再抽真空，反复 4~5 次。

将正庚烷和氧气在真空状态下注入反应器，使正庚烷的浓度为 $1.66 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ，氧气的体积百分比为 20%。最后用高纯氮充至略高于常压，以提供在反应过程中测气样时抽气所需的压力。

在配气时，若反口胶塞上已经有注射器针孔，为防止针孔漏气，可在胶塞外面贴上



胶带。

配气完成后，从配气系统取下反应器，仔细振荡，使催化剂平铺于器壁底部。

3. 光化学反应的过程与产物

开启高压汞灯，分别在光照 0、0.5、1.0、1.5、2.0、2.5、3.0h 时用玻璃注射器从反口胶塞处取样，用气相色谱仪分析体系中反应物正庚烷和产物 CO 的含量。同样，为防止取样时注射器扎出的孔漏气，也需在胶塞外面贴上胶带以保持体系的稳定性。

反应物正庚烷的参考气相色谱分析条件如下：SE-30 石英毛细管柱(50m×0.245)；载气为高纯氮，柱前压 $2.4\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}$ ($1\text{kgf}\cdot\text{cm}^{-2}=9.80665\times 10^4\text{Pa}$)，柱温 60°C ；分流速度 $68\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ；吹扫速度 $33\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ；气化室温度 200°C ；检测室温度 220°C 。

产物 CO 的参考气相色谱分析条件如下：分子筛柱；柱温 50°C ；流速 $30\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ；电流 180mA。用 CO 标气定量。

反应结束后，用高纯氮将反应器中的气体赶出，通入 $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 饱和溶液中，体系中应有白色 BaCO_3 沉淀生成，遇盐酸沉淀溶解，证明 CO_2 的生成。

五、数据处理与分析

绘制反应过程中正庚烷和 CO 的浓度随时间的变化曲线，作相关分析，并根据正庚烷浓度的变化，确定正庚烷光催化降解反应动力学的级数。

六、注意事项

光化学反应系统工作时需进行有效的遮蔽(如金属箱或双层遮光布)，以避免汞灯的紫外辐射。从取样口取样时，也要注意自我防护，避免紫外辐射。

七、思考题

- (1) 分析影响空气中正庚烷光催化降解的可能因素有哪些？
- (2) 讨论空气中烃类的光催化降解在环境保护方面可能有哪些应用？

实验二 交通干线附近空气中 NO 和 NO₂ 的含量日变化规律

大气中存在的含量比较高的氮的氧化物主要包括氧化亚氮(N₂O)、一氧化氮(NO)和二氧化氮(NO₂)。其中氧化亚氮(N₂O)主要来自于天然源,在低层大气中非常稳定,一般认为其没有明显的污染效应。NO和NO₂是大气中主要的含氮污染物,通常统称为氮氧化物(NO_x)。NO_x对呼吸道和呼吸器官有较强的刺激作用,会严重危害健康,还会影响植物的光合作用。与SO₂等其他污染物共存时,NO_x会与之产生协同作用,危害变大。另外,NO_x还是导致大气光化学污染的重要污染物质,也是形成酸雨的原因之一。从全球范围看,NO_x主要来自天然过程,如生物源、闪电等。但在城市近地面大气中,主要由人类活动排放。它们的人为来源主要是燃料的燃烧过程。燃烧源可分为流动燃烧源和固定燃烧源。城市大气中的NO_x一般有1/3来自固定源的排放,2/3来自汽车等流动源的排放。因此,交通干线附近空气中NO_x的含量与车流量密切相关,而汽车流量往往随时间变化,因而空气中NO_x的含量也随之变化。无论是流动源还是固定源,燃烧直接产生的NO_x主要是NO,占90%以上;NO₂的含量很少,占0.5%~10%,受温度等因素所影响。环境中的NO₂主要是由已排入环境中的NO在大气中的氧化而生成。因此,交通干线附近空气中NO和NO₂含量随时间变化的规律是不同的。

一、实验目的

- (1) 掌握大气中NO和NO₂含量测定的基本原理和方法。
- (2) 绘制交通干线附近空气中NO和NO₂的浓度日变化曲线,了解两者间变化规律的异同。

二、实验原理

空气中NO和NO₂的测定参照国家标准(GB/T 15436-1995)《环境空气 氮氧化物的测定 Saltzman 法》:采用空气采样器采集空气样品,空气中的NO₂被串联的第一支吸收瓶中的吸收液吸收,生成粉红色的偶氮染料。空气中的NO不与吸收液反应,通过氧化瓶被氧化为NO₂后,被串联的第二支吸收瓶中的吸收液吸收,生成偶氮染料。最后,在波长为540~545nm时分别测定两种吸收液的吸光度,推算空气中NO和NO₂的含量,NO_x的含量为NO和NO₂含量之和。当采样体积为4~24L时,本方法适于测定的空气中NO_x的含量为0.015~2.0 mg·m⁻³。

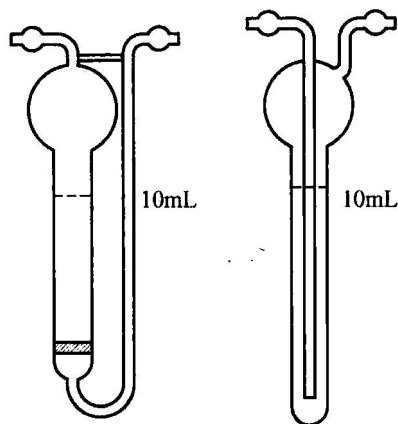
在吸收瓶的吸收液中,NO₂转变为亚硝酸(根),与对氨基苯磺酸发生重氮化反应,再与盐酸萘乙二胺偶合,生成粉红色的偶氮染料。在氧化瓶中装有酸性高锰酸钾溶液,可以把NO氧化为NO₂。

采集并测定一天内不同时间段交通干线附近空气中为NO、NO₂和NO_x的含量,可绘制空气中NO、NO₂和NO_x含量随时间变化的曲线,可直观比较NO和NO₂含量变化规律的差异。

三、仪器与试剂

1. 仪器

- (1) 便携式空气采样器: 流量为 $0 \sim 1.0 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。
- (2) 采样探头: 硼硅玻璃、不锈钢、聚四氟乙烯或硅橡胶管, 内径约 6mm, 不超过 2m, 尽可能短, 空气入口朝下。
- (3) 棕色多孔玻板吸收瓶: 2 个, 10mL, 液柱不低于 80mm。
- (4) 氧化瓶: 10mL, 液柱不低于 80mm。较适用的参考吸收瓶和氧化瓶分别如图 2.1 中的(a)和(b)所示。
- (5) 分光光度计。
- (6) 比色管: 10mL。



(a) 多孔玻璃吸收瓶 (b) 氧化瓶

图 2.1 多孔玻板吸收瓶和氧化瓶示意图

2. 试剂

(1) N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备液质量浓度: $1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$ 。称取 0.50g N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐 $[\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NH}(\text{CH}_2)_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}]$ 于 500 mL 棕色容量瓶中, 用水溶解稀释至刻度。冰箱冷藏保存。

(2) 显色液: 称取 5.0g 对氨基苯磺酸 $[\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}]$ 溶解于约 200mL 热水中, 冷却至室温后转移至 1000mL 容量瓶中, 加入 50mL N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐储备液和 50mL 冰乙酸, 用水稀释至刻度。贮于密闭的棕色瓶中暗处保存。若溶液呈现淡红色, 应弃之重配。

(3) 吸收液: 使用时, 将显色液和水按 4:1 的体积比混合即得吸收液。

(4) 亚硝酸盐标准储备溶液: NO₂⁻ 质量浓度 $250 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。准确称取 0.3750g 亚硝酸钠(NaNO₂, 优级纯, 预先在干燥器内放置 24h)溶于水, 移入 1000mL 容量瓶中, 用水稀释至标线。溶液贮存于密闭棕色瓶中暗处储存。

(5) 亚硝酸盐标准工作溶液： NO_2^- 质量浓度 $2.5\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 。吸取亚硝酸盐标准储备液 1.00mL 于 100mL 容量瓶中，用水稀释至标线。使用时现配。

(6) 硫酸溶液浓度： $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。取 15mL 浓硫酸，徐徐加入 500mL 水中。

(7) 酸性高锰酸钾溶液：称取 25g 高锰酸钾，稍微加热使其全部溶解于 500mL 水中，然后加入 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硫酸溶液 500mL ，摇匀。贮存于棕色试剂瓶中。

(8) 所有试剂均用不含亚硝酸根的蒸馏水或同等纯度的水配制。必要时蒸馏水可在全玻璃蒸馏器中加少量高锰酸钾和氢氧化钡重蒸。水纯度的检验方法：用实验用水配制的吸收液的吸光度不超过 0.005 ($540 \sim 545\text{nm}$, 10mm 比色杯，水为参比)。

四、实验步骤

1. 氮氧化物的采集

取两支内装 10.0mL 吸收液的多孔玻板吸收瓶和一支内装 $5 \sim 10\text{mL}$ 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶(液柱不低于 80mm)，用尽量短的硅橡胶管将氧化瓶串联在两支吸收瓶之间，整个取样(又称采样)系统的连接如图 2.2 所示。以 $0.4\text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ 流量采气 30min 。取样高度为 1.5m ，采集交通干线空气中的氮氧化物时，应将取样点设在人行道上，距马路 1.5m ，同时统计汽车流量。若氮氧化物含量很低，可增加取样量，避光取样至吸收液呈浅玫瑰色为止。

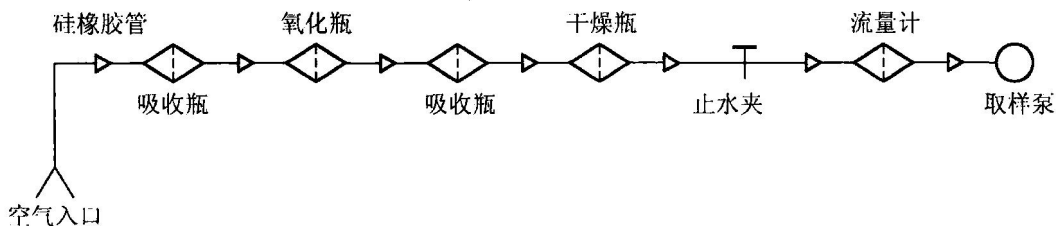


图 2.2 氮氧化物取样装置的连接图

取样时当发现氧化瓶中有明显的沉淀物析出时，应及时更换。

取样结束时，为防止溶液倒吸，应在取样泵停止抽气的同时，闭合连接在取样系统中的止水夹。

记录取样时间和地点，根据取样时间和流量，算出取样体积。根据当地交通情况，可把 1 天分成几个时段取样，例如 $7:00 \sim 7:30$ 、 $7:30 \sim 8:00$ 、 $8:00 \sim 8:30$ 、 $8:30 \sim 9:00$ 、 $9:00 \sim 9:30$ 、 $9:30 \sim 10:00$ 、 $10:00 \sim 10:30$ 、 $15:30 \sim 16:00$ 、 $16:00 \sim 16:30$ 、 $16:30 \sim 17:00$ 、 $17:00 \sim 17:30$ 、 $17:30 \sim 18:00$ 等。注意，至少包括一个完整的交通高峰。

2. 氮氧化物的测定

1) 标准曲线的绘制

取 6 支 10mL 具塞比色管，按表 2-1 配制亚硝酸盐标准溶液系列。

将各管摇匀，于暗处放置 20min (室温低于 20°C 以下放置 40min)，以蒸馏水为参比，用 10mm 比色皿，在波长 $540 \sim 545\text{nm}$ 之间处测定吸光度。用最小二乘法建立吸光度与 NO_2^- 质量浓度 ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) 间的线性相关关系(即标准曲线的线性回归方程)。



表 2-1 标准溶液系列

编 号	0	1	2	3	4	5
NO ₂ ⁻ 标准工作溶液(mL)	0.00	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
水(mL)	2.00	1.60	1.20	0.80	0.40	0.00
显色液(mL)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
NO ₂ ⁻ 质量浓度(mg · L ⁻¹)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

2) 样品的测定

采样后放置 20min(室温低于 20℃ 以下放置 40min), 用水将采样瓶中吸收液的体积补充到标线, 混匀, 与标准曲线同法测定吸光度。若样品的吸光度超过标准曲线的上限, 应用空白吸收液稀释, 再测定其吸光度。采样后应尽快测定样品的吸光度。若不能及时测定, 应将样品于低温暗处存放。

五、数据处理与分析

用最小二乘法计算标准曲线的回归方程式

$$A=bC+a$$

空气中 NO₂ 含量按下式计算

$$C_{\text{NO}_2} = \frac{(A_1 - a) \times V \times D}{b \times V_0 \times f}$$

空气中 NO 含量(以 NO₂ 计)按下式计算

$$C_{\text{NO}} = \frac{(A_2 - a) \times V \times D}{b \times V_0 \times f \times k}$$

空气中 NO_x 含量(以 NO₂ 计)按下式计算:

$$C_{\text{NO}_x} = C_{\text{NO}_2} + C_{\text{NO}}$$

式中 A——标准溶液吸光度;

C——标准溶液中 NO₂⁻ 质量浓度, mg · L⁻¹;

b、a——标准曲线回归方程的斜率(吸光度 · L · mg⁻¹)和截距;

C_{NO₂}——空气中 NO₂ 含量, mg · m⁻³;

C_{NO}——空气中 NO 含量, 以 NO₂ 计, mg · m⁻³;

C_{NO_x}——空气中 NO_x 含量, 以 NO₂ 计, mg · m⁻³;

A₁、A₂——分别为串联的第一支和第二支吸收瓶中样品的吸光度;

V——吸收液体积, mL;

V₀——换算为标准状态(1.013 × 10⁵ Pa, 273 K)下的空气采样体积, L;

k——NO 到 NO₂ 的氧化系数, 0.68;

D——样品的稀释倍数;

f——Saltzman 实验系数, 0.88 (当空气中 NO₂ 的含量高于 0.720 mg · m⁻³ 时, f 值为 0.77)。

根据公式, 分别计算不同时段交通干线附近空气中 NO₂、NO 和 NO_x 的含量, 并绘制 NO₂、NO 和 NO_x 含量随时间变化的曲线, 观察不同曲线之间的异同, 并结合所学知识以及统计的车流量变化情况, 分析其原因。

六、注意事项

(1) 采样期间, 样品运输和存放过程中应避免阳光照射。气温超过 25°C 时, 长时间 (8h 以上) 运输和存放样品应采取降温措施。

(2) 空气中臭氧浓度超过 $0.250\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, 对 NO_2 的测定产生负干扰。采样时可在吸收瓶入口端串接一段长 $15\sim 20\text{cm}$ 的硅橡胶管排除干扰。

(3) 氧化瓶使用后, 应使用 $0.2\sim 0.5\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$ 的盐酸羟胺溶液浸泡洗涤, 去除附着物。

七、思考题

(1) 氮氧化物与光化学烟雾有什么关系?

(2) 评价交通干线附近空气中氮氧化物的污染状况。

(3) 交通干线附近空气中 NO_2 、 NO 和 NO_x 的浓度变化曲线反映了什么问题?

(4) 查阅有关文献, 分析 Saltzman 实验系数大小反映的是什麼关系, 它的大小可能与哪些因素有关?