

• 21世纪高等教育应用型规划教材·环境系列

化学创新实验教程

HUAXUE CHUANGXIN SHIYAN JIAOCHENG

主编 黄应平



教育部直属师范大学
华中师范大学出版社

化学创新实验教程

主 编：黄应平

编 者：梅朋森 李瑞萍 杨昌英

华中师范大学出版社

内 容 提 要

在整理多年来环境科学、化学教学及科研经验的基础上,笔者将 46 个综合创新实验编著成册。本书适合普通高等学校环境类、化学类专业开设创新实验课程选用,也可作为研究生开展相关研究工作的参考资料。

新出图证(鄂)字 10 号

图书在版编目(CIP)数据

化学创新实验教程/黄应平 主编.

—武汉:华中师范大学出版社,2010.10

ISBN 978-7-5622-4317-5

I. ①化… II. ①黄… III. ①化学实验—高等学校—教材 IV. ①O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2010)第 089879 号

化学创新实验教程

主 编:黄应平◎

选题策划:华中师范大学出版社第二编辑室

电 话:027—67867362

出版发行:华中师范大学出版社

地 址:武汉市武昌路喻路 152 号

邮 编:430079

销售电话:027—67863426 67863040 67867371 67861549 67867076

邮购电话:027—67861321

传 真:027—67863291

网 址:<http://www.ccnpublish.com>

电子信箱:hscbs@public.wh.hb.cn

责任编辑:肖 颖

责任校对:张晶晶

封面设计:罗明波

印刷者:武汉理工大印刷厂

督 印:章光琼

开本/规格:787 mm×960 mm 1/16 印 张:13.5

字 数:265 千字

版次/印次:2010 年 10 月第 1 版 2010 年 10 月第 1 次印刷

定 价:25.00 元

欢迎上网查询、购书

敬告读者:欢迎举报盗版,请拨打举报电话 027—67861321。



前 言

创新是一个民族进步的灵魂，是一个国家兴旺发达的不竭动力。2010年2月发布的《国家中长期教育改革和发展规划纲要（2010—2020年）》，明确指出高等教育要培养拔尖创新人才。

广大教育工作者们都在为这一目标思考和奋斗着。自20世纪80年代以来，我国大力开展创新教育、素质教育。“创新”一词在文献资料中出现得十分频繁。现代化学、生命科学、环境科学等学科的卓越成就也正是源于不断创新的思考。各高校不同专业均安排相应的创新教育课程，开设16~32学时的创新实验教学内容，这在自然学科教学领域十分普遍。然而，到目前为止，关于创新实验教学的指导性教材相当缺乏。

笔者在总结多年来教学经验及团队科研经验的基础上，汇集46个创新实验项目，依据创新教育“好奇—兴趣—质疑—探索”的发展规律，编著了《化学创新实验教程》。全书共分8部分，由黄应平、梅朋森等编写完成，李瑞萍、杨昌英分别参与了第三章、第六章的编写工作。第一章介绍环境科学实验研究的基础内容，包括环境采样、预处理等技术及常用大型仪器设备，为后续实验教学的开展作铺垫。第二章通过7个实验项目介绍用于环境分析、环境治理的相关试剂的合成、表征及应用。第三章从环境分析的角度设置8个实验项目，激发学生应用相关实验技术、设备开展环境分析科学研究的兴趣。第四章则从环境污染治理出发，详细阐述当前应用较广泛的生物降解技术，前三节重点介绍生物降解研究的过程，其后安排3个实际应用的例子，第七节通过综合应用型实验作小结，使学生在基本理论知识的同时，进行科研、生产，以解决实际问题，培养探索、创新精神。第五章着重展现当前环境治理领域较为热点的高级氧化技术，通过9个实验的训练，让学生了解纳米技术、Fenton技术、异相催化、催化剂负载/复合等新型技术及它们在污染治理中的应用前景。第六章将实验教学拔高，提出环境科学研究中的物理化学原理等问题，希望学有余力的同学能够大胆创新，通过已有的技术探讨一些深层次的问题。值得一提的是，在编者教学过程中，有学生自主将化学常数的计算编写成简单程序（见第三节），让复杂的计算变得简捷，学生在学习过程中体验到创新乐趣，明白只要善于思考，大胆创新，就会有新收获。第七章列出几个应用性较强、综合性较高的实验项目，对全书作结，体现了开展创新教学的初衷——思考、学习、创新的价值在于综合应用。最后的附录给



出在完成相关实验项目过程中常需要查阅的资料。本书可谓是高校环境、化学、生命科学等学科开展大学生创新教育较有特色的教程，也可作为相关领域科研工作者的参考书。期望此书的出版能起到抛砖引玉的作用，期待我国各层次教育能培育更多的高质量创新型人才。

本书在编写过程中，得到了三峡大学刘德富教授、黄钰玲博士等的大力支持，在三峡大学水污染控制实验室学习和工作的本科生、研究生的创新活动为本书积累了丰富的第一手资料，在此一并表示衷心的感谢！

编者水平有限，不足之处恳请广大读者批评指正！

编 者

2010年6月



目 录	
第一章 环境分析与监测实验操作基本知识	(1)
第一节 环境样品的采集与预处理技术	(1)
(一) 土壤样品的采集与预处理	(1)
(二) 水样的采集与预处理	(4)
(三) 大气样品的采集	(7)
第二节 常用实验设备操作实践	(10)
(一) 紫外可见分光光度计	(11)
(二) 荧光分光光度计	(14)
(三) 原子吸收光谱仪	(16)
(四) 气相色谱仪	(18)
(五) 高效液相色谱仪	(22)
(六) 总有机碳测定仪	(24)
参考文献	(27)
第二章 试剂制备及表征实践	(28)
第一节 苯基荧光酮的合成、纯化、表征及分析应用	(28)
(一) 2,3,7-三羟基-9-(2,4-二羟基)苯基荧光酮试剂的合成、纯化及表征	(28)
(二) 2,3,7-三羟基-9-(2,4-二羟基)苯基荧光酮光度法测定茶叶中微量锌	(31)
(三) 2,3,7-三羟基-9-(2,4-二羟基)苯基荧光酮荧光法测定水样中微量铅	(35)
第二节 铁(II)/(III) 卤代苯磺酸吡啶的合成、纯化及表征	(36)
第三节 沸石分子筛合成及物理参数的测定	(40)
第四节 水溶性席夫碱金属配合物的合成、纯化及表征	(43)
第五节 累托石的交联及表征	(45)
参考文献	(49)
第三章 环境分析方法与技术实践	(51)
第一节 环境分析的一般步骤及方法	(51)
第二节 固相(微)萃取及其在环境分析中的应用	(53)



(一) 固相萃取及固相微萃取	(53)
(二) 固相萃取—亲水作用色谱法测定水体中四环素类抗生素	(58)
(三) 固相微萃取—气相色谱法测定废水中三乙胺和苯胺	(61)
第三节 蓝藻测定及藻毒素提取	(64)
第四节 高效液相色谱定量分析测定藻毒素	(66)
第五节 猪血中氯化血红素提取及其活性特性	(68)
第六节 河流富营养化环境参数叶绿素 a(Chl. a) 的测定	(71)
第七节 GC/MS 法测定蔬菜中 2,4-D 农药残留量	(73)
第八节 催化反应体系中氧化物测定	(77)
参考文献	(79)
第四章 生物降解技术在环境治理中的地位与应用	(83)
第一节 应用生物降解治理污染	(84)
第二节 生物降解过程中 COD 的跟踪技术	(88)
第三节 高效降解污染物工程菌株的鉴定	(90)
第四节 高效降解苯酚、邻氯苯酚、2,4-二氯苯酚菌株的筛选	(93)
第五节 高效处理草甘膦废水菌株的筛选	(94)
第六节 苯甲酸生物降解菌种驯化和选育	(97)
第七节 普通生物滤池生物膜法处理生活污水	(98)
参考文献	(100)
第五章 高级氧化技术在环境治理中的研究实践	(102)
第一节 纳米 TiO_2 的低温制备、表征及光催化活性检测	(103)
第二节 Fenton 可见光敏化降解有机染料	(106)
第三节 硅钼杂多酸的制备及光催化处理有机污染物	(109)
第四节 CdS 量子点的制备及光催化降解有机污染物	(112)
第五节 ZnS 纳米球的合成及光催化降解有毒有机污染物	(116)
第六节 $\text{TiO}_2 @ \text{SnO}_2$ 的制备及光催化降解有毒有机污染物	(120)
第七节 光电 Fenton 反应氧化降解有机染料	(123)
第八节 Fe_3O_4 复合石墨电极的制备及电催化降解有机物	(125)
第九节 铁锰矿类 Fenton 异相光催化降解有机染料罗丹明 B	(127)
参考文献	(131)
第六章 化学反应物理化学常数测定	(133)
第一节 Fenton/RhB 体系中的 H_2O_2 浓度测定及动力学常数的测定	(133)
第二节 辣根过氧化物酶酶促反应动力学及催化活性测定	(137)



第三节	2,3,7-三羟基-9-(2,4-二羟基)苯基荧光酮试剂离解作用及离解常数的测定	(139)
第四节	吡啶美辛与蛋白质 BSA 相互作用的热力学性质	(145)
第五节	介孔载体 MCM-41 对有机化合物的等温吸附性质	(148)
第六节	对苯二胺在血红蛋白修饰电极上的电化学氧化性质	(150)
第七节	根皮素与脂质体相互作用性质	(152)
	参考文献	(155)
第七章	综合实验设计	(158)
第一节	工业废水综合指标分析	(158)
	(一) 高盐废水可溶性氯化物中氯含量的测定(莫尔法)	(158)
	(二) 重铬酸钾法测定废水化学需氧量 COD	(160)
	(三) 工业废水 BOD 的测定	(162)
第二节	富营养化河流浮游动物测定及环境分析	(164)
第三节	土壤基质对 TN 和 TP 的吸附与脱附	(167)
第四节	应用土壤及改性土壤絮凝沉降水华藻类	(170)
第五节	草本植物狗牙根对重金属铅的吸收实验	(174)
第六节	生物浮岛净化富营养化水体	(177)
	参考文献	(180)
附录		(182)
附录一	常用酸碱指示剂	(182)
附录二	常用 pH 缓冲溶液的配制	(183)
附录三	温度对标准缓冲溶液的影响	(184)
附录四	常用基准物质	(186)
附录五	常见危险化学品的火灾危险与处置方法	(187)
附录六	环境保护相关资源网址	(206)



第一章 环境分析与监测实验操作基本知识

环境分析化学包括样品的采集和预处理、样品分析以及分析结果的化学计量学处理等过程。其中每一个步骤的实施准确性都关系到分析结果的质量。为拓展分析应用范围,提高分析工作效率,减少分析检测误差,人们开展了大量的研究工作,产生了不少新技术、新方法。现代分析技术可谓日新月异,在生命科学、环境科学、资源科学等众多学科领域发挥着重要的作用。这些学科的发展与创新,无不基于分析应用水平的提升。在纷繁复杂的技术方法体系中选择规范的、标准的分析手段却是一种新的困惑。本书以环境分析与监测相关的样品采集、预处理及常规分析设备为开端,所介绍的方法并非唯一,只期望为广大读者提供开展后续章节的学习及研究最实用的工具。

有统计表明在进行环境分析工作中,样品的采集、预处理占整个分析过程总时间的40%。这意味着在样品采集及预处理过程中有更多可能影响实验准确性的因素,这必须引起我们足够的重视。本章第一节着重对土壤、水体、大气样品的采集及预处理的方法进行介绍;第二节转入分析环节,讲述常用的现代分析设备的原理、基本构造和应用。

第一节 环境样品的采集与预处理技术

(一) 土壤样品的采集与预处理

1 土样采集

采集土壤样品之前,首先要实地调查研究区域及样地的自然条件(母质、地形、植被、水文、气候等)、农业生产情况(土壤利用、作物耕种、水利、肥料、农药等)、土壤性状(土壤类型、层次特征、分布等)以及土地污染历史与现状(通过水、气、农药、肥料等途径以及矿床的影响)等,在此基础上,布设采样地点,并选择一定面积的对照地区或地块。

1.1 主要工具

小土铲、封口袋、塑料袋、标签、卷尺、记号笔。

1.2 采样点选择

由于土壤在水平和垂直方向的分布具有一定的不均匀性,所以应该多点采样



并均匀混合。

下面介绍几种实用的土壤采样方法。

(1) 对角线采样法

这种方法适用于灌溉性田块,由田块进水口向对角线引一斜线,将此对角线三等分,在每等分的中央点处采样。实际操作过程中,应根据调查目的、田块面积和地形等条件,作适当变动。

(2) 梅花形采样法

适用于面积较小、地形平坦、土壤均匀的地区。一般采样点在 5~10 个以内。

(3) 棋盘式采样法

适用于中等面积、地势平坦、地形开阔地域,一般采样点在 10 个以上。这一方法也适用于固体废物污染的土壤,因为固体废物分布不均匀,采样点应在 20 个以上。

(4) 蛇形采样法

适用于面积较大、地势不太平坦、土壤不够均匀、采样点较多的地区。土壤中某些有害物质含量高于临界含量时,对植物生长产生影响。在采样前要观察田间作物生长发育情况,按其形态特征结合土壤、灌溉、施肥、施用农药情况,分为不同类型的地段,分别进行采样或最后予以混合作为一个样品进行测定。要注意采样点不能选在田边、沟边、路边或堆坝。

1.3 采样深度

如果只是一般了解土壤污染情况,只需采取 15 cm~30 cm 深土层的土样。如果了解土壤污染程度,应按土壤剖面层次分层取样。

1.4 采样时间

随土壤的测定目的而定。为了解土壤污染状况,可随时采集土壤测定。要了解在土壤上生长发育的植物污染状况,则往往根据植物的生长和收获季节,同时采取土壤样和植物样。

1.5 采样量

实际进行测定时土样需量并不太大,具体需要土壤数量视测定项目多少而定。样品量一般要求 1 kg,实际采土过程中,测定所需土壤样品是多点混合而成的,因此取土量往往较大,可反复按四分法弃取,最后留下所需的土样。

1.6 土壤本底值测定样品的采集

区域性环境本底调查中,首先要调查当地土壤类型和分布规律。样点选择必须包括主要类型土壤并远离污染源,即选择未受污染、未施农药或化肥的林地、土坡、荒坡等。土壤本底调查采样时,要特别注意成土母质的作用。因为不同土壤母质常使土壤的元素组成和含量具有很大的差异。与污染土壤采样不同之处是,同一个样点并不强调采集多点混合样,而是选取发育典型、代表性强的土壤采样。一



般采集 1 m 以内深度的表土和心土,对于发育完好的典型剖面,应按层分别采样,以研究各种元素在土壤中的分布。同一类型土壤要求有 3~5 个以上的重复样点,使检验本底值更可靠。

1.7 样品标记

采集的样品放入统一的样品袋,用铅笔写好标签,内外各一张。写明编号、采样地块名称、采样日期、采样人等有关事项。

2 土壤样品预处理

野外取回的土样,除水分、硝态氮、亚铁等需用新鲜土样测定外,一般分析项目都用风干土样。处理方法是將新鲜湿土样置于干净的纸上,弄碎,平铺(厚约 2 cm),放在室内阴凉通风处自行干燥。切忌阳光直接暴晒,防止酸、碱、蒸气以及尘埃等污染。

对于土壤样品的分析,第一步是将土壤颗粒进行消解,使其成分均匀、彻底地分散到溶质之中。因此,对土壤样品的分析准确性,很大程度上取决于消解过程的完全性和无污染性。下面将介绍 3 种常用的消解方法,在实际操作中应该根据样品情况及分析目的进行选择。

2.1 普通酸分解法

准确称取 0.50 g 风干土样于聚四氟乙烯坩埚中,用几滴水润湿后,加入 10 mL HCl ($\rho=1.19$ g/mL),于电热板上低温加热,蒸发至约剩 5 mL 时加入 15 mL HNO₃ ($\rho=1.42$ g/mL),继续加热蒸至近黏稠状,加入 10 mL HF ($\rho=1.15$ g/mL),继续加热,为了达到良好的除硅效果应经常摇动坩埚。最后加入 5 mL HClO₄ ($\rho=1.67$ g/mL),并加热至白烟冒尽。对于含有机质较多的土样,在加入 HClO₄ 之后加盖消解,土壤分解物应呈白色或淡黄色(含铁较高的土壤),倾斜坩埚时呈不流动的黏稠状。用稀酸溶液冲洗内壁及坩埚盖,温热溶解残渣,冷却后,定容至 50 mL 或 100 mL,依待测成分的含量而定。

2.2 高压密闭分解法

称取 0.50 g 风干土样于内套聚四氟乙烯坩埚中,加入少许水润湿样品,加入 HNO₃ ($\rho=1.42$ g/mL)、HClO₄ ($\rho=1.67$ g/mL) 各 5 mL,摇匀后将坩埚放入不锈钢套筒中,拧紧,放在烘箱中 180℃ 烘 2 h。取出,冷却至室温后,取出坩埚,用水冲洗坩埚盖及内壁,加入 3 mL HF ($\rho=1.15$ g/mL),置于电热板上,在 100℃~120℃ 加热除硅,待坩埚内剩约 2 mL~3 mL 溶液时,调高温度至 150℃,蒸至冒浓白烟后再缓缓蒸至近干,按 2.1 操作定容后进行测定。

2.3 微波加热分解法

微波加热分解法是以被分解的土样及酸的混合液作为发热体,从内部进行加热使试样得以分解的方法。目前报道的微波加热分解试样的方法,分常压敞口分解法、厚壁聚四氟乙烯容器的密闭式分解法和密闭加压分解法。以聚四氟乙烯密



闭容器作内筒,以能透过微波的材料如高强度聚合物树脂或聚丙烯树脂作外筒,在该密封系统内分解试样能达到良好的分解效果。微波加热分解也可分为开放系统和密闭系统两种。开放系统可分解多量试样,且可直接和流动系统相组合实现自动化,但由于要排出酸蒸气,所以分解时使用酸量较大,易受外部环境污染,易造成挥发性元素损失,时间长且多数试样难以分解。密闭系统的优点较多,酸蒸气不会逸出,仅用少量酸即可,在分解少量试样时十分有效,且样品不受外部环境的污染。在分解试样时不用实时观察及特殊操作,由于压力高,分解试样快,也不会受外筒金属的污染(为树脂外筒),可同时分解大批量试样。其缺点是需要专门的分解器具,量大时要分批处理试样,而且有发生爆炸的危险。在进行土样的微波分解时,无论使用开放系统或密闭系统,一般均使用 $\text{HNO}_3\text{—HCl—HF—HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{—HF—HClO}_4$, $\text{HNO}_3\text{—HCl—HF—H}_2\text{O}_2$, $\text{HNO}_3\text{—HF—H}_2\text{O}_2$ 等体系。当不使用 HF 时(限于测定常量元素且称样量小于 0.1 g),可将分解试样的溶液适当稀释后直接测定。若使用 HF 或 HClO_4 对待测微量元素有干扰时,可将试样分解液蒸至近干,酸化后稀释定容。

(二) 水样的采集与预处理

1 水样采集

环境样品测定中采集最多的就是水样。环境水样可分为自然水(河流水、雨雪水、海水、湖泊水等)、工业废水及生活污水。自然界中的水成分复杂,包含细菌、藻类、有机胶体、无机固体(如金属氧化物、氢氧化物、碳酸盐和黏土等),还有含量很低的微量元素和有机污染物。

采集的各种水样必须具有代表性。自然界中微量元素和有机污染物的含量与水样的深度、盐度及排放源有关,只有个别有机金属化合物如甲基锗等与采集深度及盐度无关。采样前对样品的用途应该有清楚的了解,以确定采样点、采样时间和采样频率。假若是测定一条河流中某种元素或污染物长期的变化规律,应选取在固定间隔期间内可以重复采样的地点,最好能每日采样 1 次,在丰、枯、平水期每期至少采样 2 次。对于使用管道或水渠排放的水样的采集,首先必须考虑通过实验确定微量元素或污染物分布的均匀性,应该避免从边缘、表面或地面等地方采样,因为通常这些部位的样品不具备代表性。在确知一些排放源的排放时间时,采样时间可随排放时间而变化。在有多种排放源存在的情况下,不同横断面或不同深度样品的组成和浓度变化较大,可沿横断面和水流深度设置采样点。

1.1 表面水样采集

必须将聚乙烯瓶插入水面以下 0.5 m 处,避开水表面膜,并带上聚乙烯手套,样品应充满容器。采样后立即加盖塞紧,避免接触空气。测定海水中金属元素或有机污染物时,必须注意采样器具的清洁问题。一般要在采样点用水样冲洗事先



处理好的采样器 2~3 次,同时采集的样品中不要混入固体物质。用船采集水样时,必须考虑来自船体自身的污染、采样器材本身的污染,最好用专门的采样船。若河水较浅或采样点靠近岸边水浅的地方,采样者应位于下游采集上游水样,同时避免搅动沉积物。

1.2 深水采样

目前采用的采样器大多由聚乙烯、聚丙烯、聚四氟乙烯、有机玻璃(甲基丙烯酸甲酯)等加工而成,避免使用胶皮绳、钢丝绳等含有胶皮或金属的材料,避免铁锈或油脂等的污染。采样时应将采样器沉降至规定的深度,用泵抽取水样。同样,采集底层水样时应避免搅动沉积物。

1.3 废水采集

可利用能满足高密度和连续不断采样需求的自动采集装置,有以下三种方式采集样品:(1)瞬时个别水样,某一指定时间或地点采集;(2)平均水样,相同时间间隔取等量水样混合;(3)平均比例水样,根据排放量大小,与排放量成比例采集水样量,混合。

1.4 天然水样采集

大多采用定时采集的方法。为了反映水质的全貌,必须在不同的地点和时间间隔重复取样。采集的频度须足够大,以反映水样随季节的变化。通常采用两周一次或一月一次。

1.5 雨水和雪样采集

如果是沉积物,可用体积取样器同时收集湿的和干的沉积物,如果采集湿样,只能在下雨或下雪时采集。对于高山和极地雪的采集,必须用洁净的聚乙烯容器,操作者戴洁净手套,在逆风处采样。采样时先用塑料铲刮出一个深度约 30 cm 的斜坡,用大约 1 000 mL 的聚乙烯瓶横向采集离地面 15 cm~30 cm 的雪样,采集后立即封盖并冷藏处理直到进行样品分析。

沉积物间隙中的水样在研究微量元素从水相到沉积物或从沉积物到水相的转换时具有重要意义。但这种水样的采集是很困难的,特别是要避免暴露于氧中或不同温度、压力带来的影响。离心分离被广泛用于采集沉积物间隙中的水样,它的优点是操作简单。

2 水样预处理

环境水样组成复杂,且多数污染组分含量低、存在形态各异,需要进行预处理,以得到欲测组分适于测定方法要求的形态、浓度和消除共存组分干扰的试样体系。

2.1 水样消解

当测定含有机物水样中的元素时,需进行消解处理。消解处理的目的是溶解悬浮性固体,破坏有机物,将各种价态的欲测元素氧化成单一高价态或转变成易于分离的无机化合物。



消解水样的方法有湿式消解法和干式分解法(干灰化法)。

(1) 湿式消解法

湿式消解法按照其采取消解试剂的不同分为硝酸消解法、硝酸—高氯酸消解法、硝酸—硫酸消解法、硫酸—磷酸消解法、硫酸—高锰酸钾消解法、多元消解法、碱分解法等。在具体实验过程中需根据样品情况、分析任务以及实验条件而定。

(2) 干灰化法

干灰化法又称高温分解法。其处理过程是:取适量水样于白瓷或石英蒸发皿中,置于水浴上蒸干,移入马弗炉内,于 $450^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 灼烧至残渣呈灰白色,使有机物完全分解。取出蒸发皿,冷却,用适量 2% HNO_3 (或 HCl) 溶解样品灰分,过滤,滤液定容后供测定。

本方法不适用于测定含易挥发组分(如砷、汞等)的水样。

2.2 富集与分离

当水样中的欲测组分含量低于分析方法的检测限时,就必须进行富集或浓缩;当有共存干扰组分时,就必须采取分离或掩蔽措施。富集和分离往往是不可分割、同时进行的。

常用的富集与分离方法有过滤、挥发、蒸馏、溶剂萃取、离子交换、共沉淀、吸附、层析、低温浓缩等。

(1) 挥发和蒸发浓缩

挥发是指利用待测组分挥发度大,将其转变成气体,用惰性气体带出,达到分离的目的。蒸发浓缩是指在电热板上或水浴中加热水样,使水分缓慢蒸发,达到缩小水样体积,浓缩欲测组分的目的。

(2) 蒸馏

利用水样中各组分具有不同的沸点而使其彼此分离。

(3) 溶剂萃取

基于物质在不同溶剂相中分配系数不同而达到组分的富集和分离。

(4) 离子交换

利用离子交换剂与离子发生交换反应进行分离。

(5) 共沉淀

指溶液中一种难溶化合物在形成沉淀的过程中,将共存的某些痕量组分一起载带沉淀出来。

(6) 吸附

利用多孔性的固定吸附剂将水样中一种或数种组分吸附于表面,以达到分离的目的。



(三) 大气样品的采集

1 样品采集

根据被测污染物在空气和废气中存在的状态和浓度水平以及所用的分析方法,按气态、颗粒态和两种状态共存的污染物,介绍不同原理的采样方法和应注意的问题。

1.1 气体污染物采样方法

1.1.1 直接采样法

当空气中被测组分浓度较高,或所用的分析方法灵敏度很高时,可选择直接采取少量气体样品的采样法。

(1) 注射器采样

100 mL 的注射器直接连接一活塞(如图 1-1)。采样时,先用现场空气或废气抽洗注射器 3~5 次,然后抽样,密封进样口,将注射器进气口朝下,垂直放置,使注射器的内压略大于大气压。

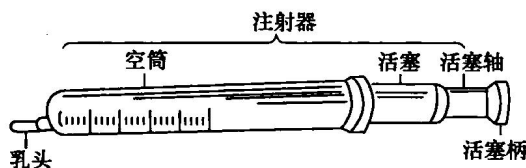


图 1-1 玻璃注射器

(2) 塑料袋采样

用的塑料袋材料有聚乙烯、聚氯乙烯和聚四氟乙烯等,用金属衬里(铝箔)的袋子采样,能防止样品的渗透。为了检验对样品的吸附或渗透,建议事先对塑料袋进行稳定性试验。

(3) 固定容器法采样

固定容器法也是采集气体样品的方法,常用的设备有两类(如图 1-2、图 1-3)。一种是用耐压的玻璃瓶或不锈钢瓶,采样前抽至真空。采样时打开瓶塞,被测空气自行充进瓶中。真空采样瓶要注意的是必须进行严格的漏气检查和清洗。另一种是以置换法充进被测空气的采样管,采样管的两端有活塞。在现场用二联球打气,使通过采气管的被测气体量至少为管体积的 6~10 倍,充分置换掉原有的空气,然后封闭两端管口。采样体积即为采气管的容积。



图 1-2 真空采样瓶

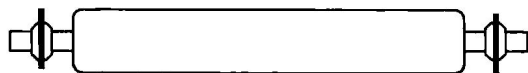


图 1-3 真空采气管



1.1.2 有动力采样法

有动力采样法是用一个抽气泵,让空气样品通过吸收瓶中的吸收介质,使空气样品中的待测污染物浓缩在吸收介质中。吸收介质通常是液体或多孔状的固体颗粒物,不仅可以浓缩待测污染物,提高分析灵敏度,而且有利于去除干扰物质和选择不同原理的分析方法。有动力采样法包括溶液吸收法、填充柱采样法和低温冷凝法。

(1) 溶液吸收法

该法主要用于采集气态和蒸气态的污染物,是最常用的气体污染物样品的浓缩采样法。根据需要,吸收管分别设计为气泡吸收管、多孔玻板吸收管、多孔玻柱吸收管、冲击式吸收管等。由于溶液吸收法的吸收效率受气泡直径、吸收液体高度、尖嘴部的气泡速度等因素的影响,为了提高吸收效率,尤其是雾状气溶胶的吸收效率,目前常用的有以下两种方法。

①让气体样品以很快的速度冲击到盛有吸收液的瓶底部,使雾状气溶胶颗粒因惯性作用被冲击到瓶底部,再被瓶中吸收液阻留。冲击式吸收管是根据此原理设计制成的。冲击式吸收管不适宜用于采集气态污染物,这是因为气体分子的惯性很小,在快速抽气的情况下,容易随空气一起跑掉。只有在吸收液中溶解度很大或与吸收液反应且速度很快的气体分子,才能被吸收完全。

②让气体样品通过多孔玻板,使其分散成极细的小气泡进入吸收液中,使雾状气溶胶一部分在通过多孔玻板时,被弯曲的孔道所阻留,然后被吸入吸收液中,一部分在通过多孔玻板后,形成很小的气泡,被吸收液吸收。所以多孔玻板吸收管不仅对气态和蒸气态污染物的吸收效率较高,而且对与其共存的气溶胶也有很高的采样效率。

(2) 填充柱采样法

用一个内径约 3 mm~5 mm,长 5 mm~10 mm 的玻璃管,内装颗粒状或纤维状的固体填充剂(如图 1-4)。填充剂可以用吸收剂,或在颗粒状、纤维状的担体上涂渍某种化学试剂。当空气样品以 0.1 L/min~0.5 L/min 或 2 L/min~5 L/min 的流速被抽过填充柱时,气体中被测组分因吸附、溶解或化学反应等作用而被阻留在填充剂上。



图 1-4 填充柱采样管

(3) 低温冷凝法

空气中某些沸点比较低的气态物质,在常温下用固体吸附剂很难完全阻留,用制冷剂将其冷凝下来,浓缩效果较好。常用的制冷体系有冰—盐水、干冰—乙醇以及半导体制冷器等。经低温采样,被测组分冷凝在采样管中,然后接到气相色谱仪



进样口撤离冷阱,在常温下或加热气化,通入载气吹入色谱柱中进行分离和测定。

1.1.3 被动式采样法

被动式采样器是基于气体分子扩散或渗透原理采集空气中气态或蒸气态污染物的一种采样装置,由于它不用任何电源或抽气动力,所以又称无泵采样器。这种采样器体积小,非常轻便,可用于个体接触剂量的评价监测;也可以放在欲测场所连续采样,用于环境空气质量的评价监测。

1.2 颗粒物采样方法

空气中颗粒物质的采样方法主要有自然沉降法和滤料法。自然沉降法主要用于采集粒径较大的尘粒;滤料法用于采集空气中不同粒径的颗粒物,或利用等速跟踪排气流速的原理采集烟尘和粉尘。常用的滤料有定量滤纸、玻璃纤维滤膜、过氧乙烯纤维滤膜、微孔滤膜和浸渍试剂滤纸(膜)等。

1.3 两种状态共存的污染物采样方法

实际上,空气中的污染物大多数都不是以单一状态存在的,往往同时存在于气态和颗粒态中,尤其是部分无机污染物和有机污染物。综合采样法就是针对这种情况提出来的。选择好合适填充剂的填充柱对某些存在于气态和颗粒态中的污染物也有较好的采样效率。若用滤膜采样器后接液体吸收管的方法,可实现同时采样。但这两种方法的主要缺陷是采样流量受到限制,而颗粒物需要在一定的速度下才能被采集下来。

所谓浸渍试剂滤料法,是将某种化学试剂浸渍在滤纸或滤膜上。这种滤纸适宜采集气态与气溶胶共存的污染物。采样中,气态污染物与试纸上的试剂迅速反应,从而被固定在滤纸上。所以它具有物理(吸附和过滤)和化学两种作用,能同时将气态和气溶胶污染物采集下来。浸渍试剂使用较广,尤其对于蒸气和气溶胶状态共存的污染物是一个较好的采样方法。

2 采样体积计算

2.1 直接采样法

用注射器、塑料袋和容器直接采样时,当压力达到平衡并稳定后,这些采样器具的容积就是空气采样体积。

2.2 有动力采样法

主要有以下几种方法。

(1) 用转子流量计和孔口流量计测定采样系统的空气流量。当采样流量稳定时,用流量乘以采样时间计算空气采样体积。

(2) 用气体体积计量器以累积的方式,直接测量进入采样系统中的空气体积。

(3) 用质量流量计测量进入采样系统中的空气质量,换算成标准采样体积。由于质量流量计测定的是空气质量流量,所以不需要对温度和大气压力校准。

(4) 用类似毛细管或限流的临界孔稳流器来测量采样的流量。