

臭氧和总氧化剂自动连续测定仪的研制*

严辉宇 朱祥岩 马惠昌 刘秀娣 吴景学

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本仪器采用双铂阴极和炭阳极的示差原电池法,以卤化物的中性缓冲溶液为电解质,当含有臭氧或其它氧化剂的试样气体进入测定池后与电解质中的卤化物反应,析出的卤素被电解液带到阴极并重新还原为卤素离子,而电解液则通过阴极连续循环。臭氧浓度可按法拉第定律进行计算。

本仪器可单独测定大气中的臭氧或总氧化剂,也可二者同时测定。最小检量为10ppb,平均相对误差约5%,响应时间小于5分钟,背景电流稳定,在长时间使用中非累积性漂移很小。

臭氧在大气污染,工业卫生,气象学以及有机反应等方面起着很重要的作用。在一些国家,空气中的氧化剂已经成为最严重的污染物质^[1]。在这些氧化剂中,臭氧的成分通常占90%。因此臭氧是大气污染监测方面一个很重要的指标。

测定臭氧的方法很多。有中性碘化钾分光光度法^[2,3],连续安培法^[4],以及库仑法^[5,6,7]等。由于这些方法的基本原理是基于臭氧与碘离子的反应,因此空气中凡能将碘离子氧化成碘的氧化剂都被当作臭氧测出,所以这些方法的测定结果是代表空气中的总氧化剂。近几年来,利用乙烯与臭氧的化学发光原理来测定臭氧的方法^[8-11]颇引人注意。此法的灵敏度和选择性都比较好。

Hersch 和 Devringer^[12]研究了一种原电池测定臭氧的方法。用铂网作阴极,活性炭为阳极,电解质由3M NaBr, 0.001M NaI, 0.1M Na₂HPO₄ 和 0.1M NaH₂PO₄ 组成。这种方法

简易,快速,不需外加电压或外加电流,可以在一定时间内不更换电解质的情况下进行自动连续测定。由于采用大量溴化钠作为电解质的主要成分,降低了NO₂的影响。二氧化硫等还原性气体的干扰可以用三氧化铬过滤器除去。但对于空气中其它氧化剂的干扰目前还没有一种过滤器能够有效地把它们除去。Lindqvist^[13]提出一种示差原电池自动连续测定臭氧的方法。这种方法提高了电化学法测定臭氧的选择性。

一、原 理

我们在上述工作的基础上,采用示差测量技术研制成大气中臭氧和总氧化剂同时自动连续测定的仪器。测定原理见图1。当空气被吸入电解池后,电解液就经过阴极连续

* 叶松、张文斌、田宝熙、高建翔、孙景芳、张琴及北京分析仪器厂董玲、梁金铭、张振明等同志参加部分研究工作。

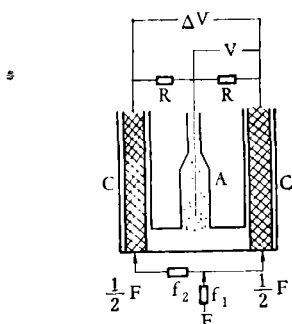
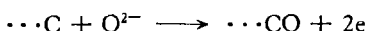
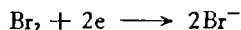
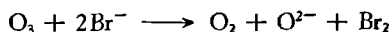


图1 臭氧及总氧化剂同时连续测定示意图

C. 阴极 A. 阳极 R. 负载电阻
F. 空气样品流量 f_1 . 除还原剂的过滤器 f_2 . 除臭氧的过滤器

循环。如果空气中含有臭氧或其它氧化剂，则电解液中的卤素离子立刻被氧化成卤素，而析出的卤素被电解液带到阴极区，并在阴极上重新被还原成卤素离子。电解池中发生的反应如下：



式中“ $\cdots\text{CO}$ ”为不定形氧的化学吸附物。如果臭氧与卤素离子的反应是按化学计量进行的，析出的卤素在阴极的还原是定量的，而且卤素在阴极还原之前不损失，则臭氧的浓度与原电池电流成正比，并可通过法拉第定律计算出来。若空气样品流量为每分钟 F 毫升（在 20°C 和一个大气压下测量），臭氧的浓度为每立方米 x 微克，则由臭氧产生的原电池电流为：

$$i = 6.69 \times 10^{-5} Fx \text{ (微安)} \quad (1)$$

由于空气中除了臭氧之外，还可能存在其它氧化剂。为了同时测出臭氧和总氧化剂，将空气试样分成两股相等的气流，分别通过两个相等阴极池，而在气流进入阴极池之前使其中一股通过一个适当的选择性过滤器（图1中的 f_2 ），将臭氧除去。这样就可以使两股气流中其它氧化剂所产生的电流互相抵消，实际产生的电流仅是臭氧的电流。从图1可以看出，测得的 ΔV 是臭氧的含量，而 V

则是总氧化剂的含量。

二、测定池结构

本法所用的测定池的结构如图2所示。两个相同的阴极池和一个阳极置于密封的有机玻璃圆筒中。阴极由12厘米长，5厘米宽，每平方厘米20网目的铂网卷成，上端接一根铂丝作为阴极的引线。

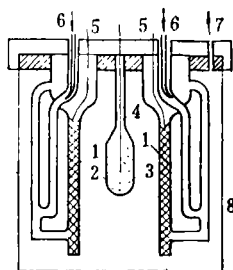


图2 测定池结构示意图

1. 铂网阴极 2. 素烧陶瓷 3. 活性炭(糊状) 4. 阳极铂丝引线 5. 阴极铂丝引线 6. 气体试样入口(聚四氟乙烯毛细管) 7. 气体出口 8. 有机玻璃圆筒

阳极是把活性炭用吸收液浸泡成浆糊状，放入素烧陶瓷管（一端封闭，另一端开口）中，用铂丝与活性炭接触。

所用活性炭系山西太原新华化工厂产品。原品为条状，经粉碎筛选60—100目浸泡于苯或甲苯中，以除去有机物质。过夜后，用蒸馏水洗涤多次，装入陶瓷管中，在管状电炉中加热至 $430-450^\circ\text{C}$ ，用蒸汽吹洗活性炭孔隙杂质，直至冷凝液无乳白色物质为止。在 $130-150^\circ\text{C}$ 用净化过的压缩空气吹洗2—3小时，干燥装瓶，密封备用。

三、气路系统

气路系统示于图3。空气经除尘器和活性炭过滤器净化后作为零气，抽入测定池，调试零点。随后将臭氧发生器产生的标准臭氧气体吸进测定池，校正仪器的刻度。仪器正常运转时，气路通畅，流量稳定，吸气泵和排风

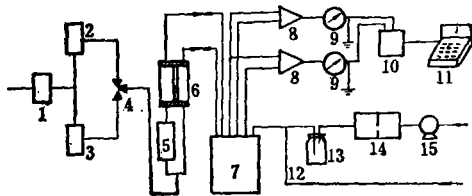


图3 臭氧和总氧化剂分析仪气路和电路系统示意图

1. 除尘器 2. 氧化铬过滤器 3. 活性炭过滤器
4. 三通阀 5. 除臭氧过滤器 6. 双管流量计
7. 测定池 8. 放大器 9. 毫伏表 10. 双笔记录仪
11. 电子计算机 12. 旁路 13. 干燥器
14. 缓冲器 15. 抽气泵

扇转动有序无异音，记录仪和电子计算机同时对应显示。

测量时气样由三通阀控制经除尘器到氧化铬过滤器，除去 H_2S 、 SO_2 等还原性物质。然后分成两路，一路经流量计，针形阀后进入测定池；另一路经选择性过滤器除去臭氧后，再经流量计及针形阀，然后进入测定池。气样进入测定池后首先与卤素离子发生化学反应，析出的卤素随即在铂阴极上发生电化学反应重新生成卤素离子。从测定池出来的气体，经干燥器到缓冲器，最后经抽气泵排出。

四、电路系统

由样气进入测定池后产生的原电流，直接或通过负载电阻作为输出信号。通过放大器接二次仪表，双笔记录仪或电子计算机。本仪器同时指示臭氧(O_3)和总氧化剂(O_x)，使用二个相同的阴极和共用一个阳极，输出负载电阻为 1000 欧姆以下，将其电压降作为浓度信号输入二次仪表，同时测定大气中的臭氧和总氧化剂。

五、实验部分

(一) 臭氧的发生和标定

含有臭氧的空气是由一定比例的空气和氮气的混合气体，经过 4 瓦的 U 形紫外灯照射而产生的。改变电压或调节氮气和空气的比例，可以获得不同浓度的臭氧化的空气。关

于臭氧发生器的装置见图 4。

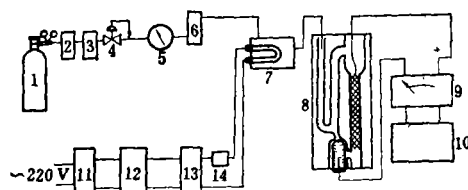


图4 臭氧发生器装置示意图

1. 空气压缩钢瓶 2. 硅胶干燥器 3. 活性炭
4. 稳压阀 5. 压力表 6. 流量计 7. 紫外灯
8. 测定池 9. 微安表 10. 记录仪 11. 稳压器
12. 调压器 13. 电压表 14. 漏磁变压器

为了标定臭氧的浓度，我们采用恒电流库仑滴定法，用双铂电极电流法指示终点。取一定量的硫代硫酸钠标准溶液和吸收液（由 1.5M KBr, 0.1M KI, 1/30M Na_2HPO_4 和 1/30M KH_2PO_4 组成）于吸收管中，通入一定量的臭氧化的空气，然后转入库仑滴定池中并以电生卤素进行库仑滴定。消耗的电量等于滴定池中剩余的硫代硫酸钠所需要的电量。若加入滴定池中硫代硫酸钠所需要的总电量为 Q_1 （事先经过滴定求得），通臭氧后剩余的硫代硫酸钠消耗的电量为 Q_2 ，则相当于臭氧的电量为：

$$\Delta Q = Q_1 - Q_2 \quad (2)$$

根据法拉第定律可以求出臭氧的量为：

$$W = \frac{Q_1 - Q_2}{96493 \times n} M \quad (3)$$

式中 $M = 48$ 为臭氧的分子量； $n = 2$ ，为电子转移数。将测得的臭氧量换算成臭氧的浓度，再代入公式(1)，就可以计算出原电池电流。

(二) 电解质的选择

臭氧从卤化物的水溶液中析出卤素是各种电化学分析法测定大气中臭氧或总氧化剂的基础。为使卤素定量析出和有较快的响应时间，卤化物组成的选择是很重要的。我们对电解质的组成和浓度进行了实验，结果见图 5。

从图 5 可看出，当固定适当的碘化钾的

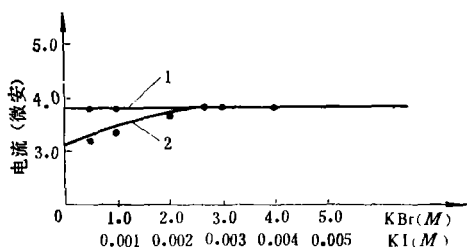


图5 碘化钾及溴化钾的浓度对原电池电流的影响

1. 在磷酸氢二钠和磷酸二氢钠的缓冲液 (pH6.5) 中, 固定碘化钾的浓度, 原电池电流与溴化钾浓度的关系
2. 在相同的缓冲液中, 固定溴化钾的浓度, 原电池电流与碘化钾浓度的关系。

浓度时, 溴化钾的浓度从 0.5—4M, 原电池电流是恒定的, 而且与理论计算的电流值是一致的。但从实验中观察到, 当溴化钾的浓度低于 1.5M 时, 响应时间较长, 而浓度太高时则容易析出溴化钾结晶将入气管堵住。因此我们选用 1.5M 溴化钾。

从曲线(2)可以看出, 当碘化钾浓度低于 0.002M 时, 原电池电流显著偏低。在 0.002M 以上时, 电流与计算值完全一致。为了保证 NO_2 与碘离子的充分反应, 我们选用了 0.1M KI。

(三) pH 的影响

在 1.5M 溴化钾, 0.1M 碘化钾及磷酸氢二钠和磷酸二氢钾的不同 pH 溶液中, 观察了原电池电流与 pH 值的关系。结果见图 6。

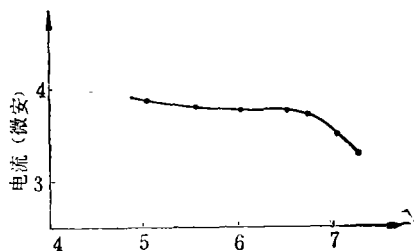


图6 pH 值对测定的影响

从图 6 的曲线表明电解质溶液的 pH 值对测定结果有显著的影响。当溶液的 pH 值高于 6.7 时, 原电池电流将低于理论值, 而低于 5.5 时, 则碘离子有可能被分子氧氧化而使电流偏高。因此电解质溶液的 pH 值最好控

制在 6 附近。

(四) 干扰物质及过滤器试验

1. 还原性物质的影响及氧化铬过滤器: 臭氧浓度在 200—1000 微克/立方米范围, 通二氧化硫(1390 微克/立方米), 乙烯(1000 微克/立方米), 氨(2000 微克/立方米) 进行观察, 若无三氧化铬过滤器时, 除了氨以外, 二氧化硫和乙烯均干扰测定。但通过氧化铬过滤器后没有观察到对测定结果的影响。

关于三氧化铬过滤器的制备方法如下: 取 10 克分析纯 CrO_3 溶于 15 毫升水中, 加 100 克 20—40 目的砂子(经 1:1 HCl 浸泡一夜, 洗净, 烘干, 并用磁铁处理过)。搅拌均匀后, 在红外灯下烘干后保存在棕色瓶中, 使用时装入过滤管中。冬季气候干燥, 制备时可加入 1—2% 磷酸或硫酸。过滤管形状以 U 型管状为好。砂粒不应太粗, 以 20—40 目为宜。

2. 选择性除臭氧过滤器: 大气中其它一些氧化剂如 NO_2 , Cl_2 及有机过氧化物等具有与臭氧相类似的氧化性能。因此如何定量地除去臭氧而不影响其它氧化剂通过是示差法测定臭氧的关键。文献 [13] 报道了除臭氧的铝过滤器和氧化银过滤器。我们验证的结果表明前者加热至 120℃ 时虽能定量除去臭氧, 但同时也将 NO_2 还原为 NO , 而且 Cl_2 也被大部分滤去。氧化银过滤器也能定量除去臭氧, 但氯分子也被定量除去。

文献 [14] 报道, 约在 300℃ 时臭氧分解, 这是区别于其它氧化剂的一个重要特性。我们根据臭氧加热分解的特性研究了臭氧与 NO_2 和 Cl_2 等共存时除去臭氧的效率和选择性。实验结果表明, 利用加热管在适当的温度下能够定量分解臭氧而使 NO_2 和 Cl_2 的通过率部分达到 100% 和 90% 以上。此外我们还发现定量分解臭氧所需的温度与臭氧的含量有关。当臭氧含量较高时, 定量分解臭氧的温度也需相应增高。从图 7 可以看出, 对于含量为 1ppm 的臭氧, 需加热至 330℃ 以

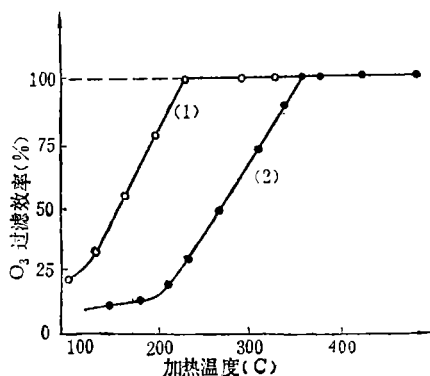


图7 温度与O₃过滤效率的关系
曲线 (1) 臭氧含量为 0.016ppm
(2) 臭氧含量为 1ppm

上才能定量分解。若臭氧的含量为 0.016ppm 时,加热至 220℃ 即可完全分解。

加热过滤器的制作如下: 将内径为 6 毫米的玻璃管弯成 U 型, 加热部分的有效长度为 16 厘米。管内填充毛细管玻璃, 两端的连接部分内径为 3 毫米, 长约 2 厘米, 在 U 型管外绕以 $\phi 0.2$ 毫米锰铜丝约 90 欧姆。用改变外加电压的办法使加热器达到各种所需的温度。

(五) 测定结果

根据上述条件试验, 我们以 1.5M KBr, 0.1M KI, 1/30M Na₂HPO₄ 和 1/30M KH₂PO₄ 的混合溶液为吸收液和电解液测定了 0.068—0.738ppm 的臭氧, 并与库仑滴定法进行了对照, 结果见表 1。

此外我们还进行了较长时间现场测定, 以便观察大气中臭氧和总氧化剂的变化情况。图 8 是某次测定的结果。从图 8 可以看

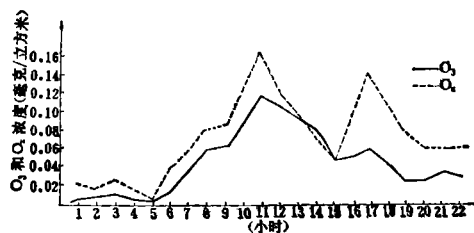


图 8 1977 年 9 月 3 日某交通路口测得 O₃ 和 O_x 变化情况

表 1 库仑滴定法与原电池法测定臭氧的结果对照

库仑法滴定结果		原电池法测定结果		误差 (%)
浓度 (ppm)	原电池电流 (微安)	测得电流 (微安)	测得浓度 (ppm)	
0.738	19.40	19.30	0.734	-0.5
0.726	19.10	18.70	0.711	-2.0
0.749	19.70	19.40	0.738	-1.5
0.463	12.17	12.40	0.471	+1.0
0.417	10.97	10.90	0.414	-0.7
0.388	10.20	10.40	0.395	+2.0
0.224	5.90	5.90	0.224	±0.0
0.224	5.90	5.95	0.226	+1.0
0.224	5.90	5.90	0.224	±0.0
0.177	4.62	4.80	0.182	+2.5
0.182	4.82	4.80	0.182	±0.0
0.188	4.94	4.90	0.187	-0.5
0.068	1.80	1.85	0.070	+3.0
0.067	1.77	1.75	0.066	-2.0
0.068	1.80	1.85	0.070	+3.0

出某交通路口 24 小时内 O₃ 和 O_x 的变化情况, 随着阳光强度的变化, O₃ 浓度也相应地发生变化, 在中午附近 O₃ 浓度达到最高值。这个变化规律与一般文献上报道的结果是一致的^[5]。关于总氧化剂(包括 NO₂)浓度的变化, 不仅与阳光有关而且与汽车通行的数量也有关系。

参 考 资 料

- [1] 川岛健一, 石油と石油化学, **18**, 88(1974).
- [2] Saltzman, B. E., Gilbert, N., *Anal. Chem.*, **1974** (1959).
- [3] Saltzman, B. E., Wartburg, A. F., *Anal. Chem.*, **37**, 779 (1965).
- [4] Regener, V. E., *Advan. Chem.*, Ser. **21**, 124 (1959).
- [5] Bowen, I. G., Regener, V. H., *J. Geophys. Res.*, **56**, 307 (1951).
- [6] Brewer, A. W., Milford, J. R., *Proc. Roy. Soc.*, (A) **256**, 470 (1960).
- [7] Brewer, A. W., Milford, J. R., *U. S. Patent*, 3,038,848 (June 12, 1962).
- [8] Nederbragt, C. W., A. van der Horst and J. van Duijn, *Nature*, **206**, 87 (1965).
- [9] Harren, G. J., Babcock, G., *Rev. Sci. Inst.*, **41**, 280 (1970).
- [10] EPA, *National Primary and Secondary Ambient Air Quality Standards*.
- [11] Guicherit, R., *Z. Anal. Chem.*, **256**, 177 (1971).

重金属对草鱼、鲢鱼胚胎发育的影响

姜礼藩 黄穆桂

(国家水产总局长江水产研究所)

研究毒物对鱼类胚胎发育的影响,对于水体污染的生物监测和制定渔业水质标准都有一定的意义。

近年来,国内外有关资料表明,对应用化学毒物的胚胎毒性研究已日益受到重视,但研究对象大多数是哺乳类动物,对鱼类的胚胎毒性研究比较少。本文仅着重介绍重金属汞、镉、铅、锌、铜、铬、银、砷等八种毒物,分别对草鱼、鲢鱼胚胎急性中毒的实验研究结果,结合应用组织学方法观察鱼胎畸变及发育迟缓等情况。现将实验方法和结果介绍如下。

材料与方 法

实验鱼卵与容器

实验鱼卵,采自湖北荆州地区水产技术推广站和本所试验场经人工催产出草鱼(*ctenopharyngodon idellus*)、鲢鱼(*hypophthalmichthys molitrix*)的受精鱼卵。由于草、鲢鱼卵属于半漂浮性卵,孵化期比较短(水温22至25℃经30—36小时化苗),尤其是草鱼卵胚,于发育初期有明显的淡蓝色,比鲢卵胚的淡灰色易于观察。卵胚孵化容器要求经过消毒的玻璃培养皿或磁皿,可盛液300毫升。

实验毒物与处理

实验的重金属毒物,属分析试剂的二氯化汞(HgCl_2)、硫酸铜(CuSO_4)、硫酸铅 $[\text{Pb}(\text{NO}_3)_2]$ 、三氧化二砷(As_2O_3)、硫酸镉(CdSO_4)、

重铬酸钾($\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$)、硫酸锌(ZnSO_4)及硝酸银(AgNO_3)等八种。毒液制备,按重金属离子成分稀释成贮备液使用。鱼胚胎的毒物处理分以下三种方式。

一、把实验的八种毒物,分别配制不同浓度的实验液,浓度范围铜、汞、银为0.1—1毫克/升,铅、镉0.1—10毫克/升,砷、锌1—20毫克/升,铬1—100毫克/升。于每种浓度中均分别放入鱼卵实验孵化。

二、把实验的鱼卵分别在高浓度(10毫克/升)的汞、银、铅溶液中处理0.5、1.5及2.5小时后,取出卵胚,用清水处理三分钟,移至未污染的水中实验孵化。

三、把鱼卵分配在八组重金属的混合液中实验孵化。

以上三种实验方式均同时设置平行浓度,每浓度放入鱼卵20粒。

实验水质与观察

实验用水取自经除氯的自来水。pH值6.7—7.5,硬度8.75度,溶氧不少于5毫克/升,实验水温21—25℃。

实验要求连续观察鱼胚胎发育,划分阶段:囊胚期、原肠期、神经胚期、嗅板期、尾芽期、听囊期、眼晶体形成期、肌肉效应期及孵化期等。发现卵胚畸变,发育迟缓及胚胎不正常的,均予记录及取样固定;死卵及时清除,以防变坏水质,影响实验。

[12] Hersch, P., Douringer, R., *Anal. Chem.*, **35**, 897 (1963).

[13] Lindqvist, *Analyst*, **97**, 549 (1972).

[14] N. W. Washington, *Ozone Chemistry and*

Technology, American Chemical Society, (1959).

[15] 山县登、大喜多敏一编,中土井隆著,环境污染分析法,7,123页,大日本图书株式会社,1973.年