

表 1 回收率试验

水样编号	水样含铬量 (g/ml)	加入 Cr(III) 量 (g/ml)	加入 Cr(III) 后的测定值 (g/ml)	回收率 (%)	加入 Cr(VI) 量 (g/ml)	加入 Cr(VI) 后的测定值 (g/ml)	回收率 (%)
1	2.14×10^{-9}	2.00×10^{-9}	3.88×10^{-9}	94	2.00×10^{-9}	5.88×10^{-9}	96
2	1.24×10^{-9}	2.00×10^{-9}	3.10×10^{-9}	96	2.00×10^{-9}	4.92×10^{-9}	94
3	4.88×10^{-10}	4.00×10^{-10}	9.22×10^{-10}	104	6.00×10^{-10}	16.02×10^{-10}	108
4	2.74×10^{-10}	4.00×10^{-10}	6.44×10^{-10}	96	6.00×10^{-10}	11.96×10^{-10}	94

表 2 水样测定结果对比

水样编号	水样含铬量汞电极-流动电池法 (g/ml)	水样含铬量滴汞电极-示波法 (g/ml)	相对偏差
1	2.48×10^{-9}	2.53×10^{-9}	-2.1
2	1.65×10^{-9}	1.65×10^{-9}	0
3	8.30×10^{-10}	8.60×10^{-10}	-3.6
4	7.76×10^{-10}	8.34×10^{-10}	-7.0
5	3.58×10^{-10}	3.40×10^{-10}	+5.4
6	2.40×10^{-10}	2.48×10^{-10}	-3.2

(2) 回收率试验 对 4 批水样经氧化后测定总铬量,作为已知含铬量的水样,并进行 Cr(III)和 Cr(VI) 的回收试验,结果见表 1。

(3) 不同方法测定结果 见表2, 1号与 2号为不同地区的井水, 3号与 4号为自来水, 5号为地下水, 6号为池塘水。

参 考 文 献

- [1] 厦门大学分析教研室,厦门大学学报, 2, 41(1965).
- [2] 周继兴,鲍其儿,分析化学, 8(2), 99(1980).
- [3] 李南强,高小霞,北京大学学报(自然科学版), 1, 49(1980).

紫外分光光度法测定低浓度臭氧*

徐通敏 孙星炎 叶建农

(华东师范大学环境科学研究所)

臭氧是高效杀菌剂,也是形成光化学烟雾大气污染的一个重要因素。大气环境中臭氧浓度天然本底在 20 至 40ppb 水平,超过 200ppb 时,对人体健康影响已明显^[1],长期生活在过量的臭氧环境中,可能诱发癌,因此监测臭氧已成为大气污染的重要指标之一。

前人应用的测定臭氧的方法各有优劣^[2-5],本文选用 BKI (硼酸缓冲剂碘化钾)吸收剂,用紫外分光光度法测定低浓度臭氧。

实 验 部 分

1. 仪器

日立 808 型双光束双单色仪分光光度计,附 1 厘米石英比色皿。HGS-805 型标准臭氧发生器,华东师大环科所、上海第二分析仪器厂研制。

* 本文得到方禹之副教授的指导,特致谢意。

2. 主要试剂

BKI 吸收剂配制法 称取碘化钾 10 克, 硼酸 6.2 克, 用高纯水稀释至 1 升, 溶液 pH 值为 5.5。将吸收剂贮存于棕色瓶中, 在暗处放置一天后可在一周内使用, 保证吸收剂的本底吸光值漂移在 0.010 以下。

3. 实验方法

(1) 标准曲线绘制

移取以 BKI 为稀释剂的碘液 ($1 \times 10^{-3}N$) 0.25, 0.50, 1.00, 1.50, 2.00, 2.50, 3.00, 3.50 毫升, 半小时内测定吸光度。标准曲线如图 1. ($\lambda = 287$ 纳米为直线 a, $\lambda = 352$ 纳米为直线 b)。碘的浓度为 $5 \times 10^{-6}M - 7 \times 10^{-5}M$ 时服从比耳定律。

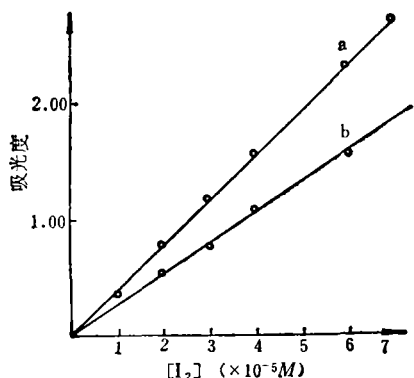


图 1 标准曲线

(2) 实验步骤

移取 10 毫升 BKI 吸收剂于 U 形多孔吸收管中, 待臭氧发生器正常工作后, 向吸收管中通入臭氧(在实际测定时直接采样), 用节流孔控制气体流量为 0.4—0.5 升/分, 记录通气时间, 停止通气 10 分钟后, 半小时内在 352 或 287 纳米处, 以吸收剂为参比测定吸光值, 用下式测定臭氧浓度:

$$[O_3] = 6.24 \times 10^4 \frac{TA V}{P \epsilon R t}$$

式中 T——实际温度 (°K), P——实际气压 (毫米汞柱), A——吸光度, ϵ ——碘的摩尔吸光系数 (升/厘米·摩尔), V——吸收剂体

积 (毫升), R——气体采样流速 (升/分), t——采样时间 (分)。

计算时可忽略气压校正因素, 即 P 值以 760 毫米汞柱代入。

结 果 和 讨 论

1. 吸收光谱

碘在 BKI 吸收剂中的吸收光谱见图 2, 其中碘的浓度为 $5 \times 10^{-5}M$ 。由图 2 可见, 两个吸收峰对应的波长为 $\lambda_1 = 287$ 纳米, $\lambda_2 = 352$ 纳米, 相应的摩尔吸光系数为 $\epsilon_1 = 38100$ 升/摩尔·厘米及 $\epsilon_2 = 25700$ 升/摩尔·厘米, BKI 吸收剂在 280 纳米以下才开始吸收, 并不影响 287 纳米处的吸收峰。

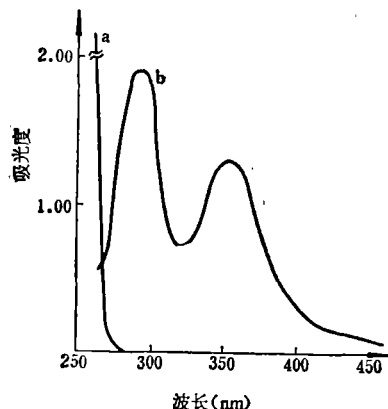
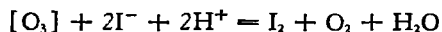


图 2 碘在 BKI 中的吸收光谱

a——BKI 吸收剂的吸收线(以高纯水为参比)
b——碘在 BKI 中的吸收曲线(以 BKI 为参比)

2. 臭氧在 BKI 吸收剂中的吸收效率

臭氧在 BKI 吸收剂中的吸收反应为:



I_2 在 KI 中以 I_3^- 形式存在, 低浓度臭氧在大量碘化钾中能被充分吸收。串级实验结果见表 1, 结果表明在第一吸收器中臭氧被吸收的效率在 98% 以上。实验条件: 吸收剂 10 毫升, 流速 0.5 升/分。1—5 号采样 10 分钟, 在 352 纳米处测定。6 号采样 1 小时, 在 287 纳米处测定。

3. 微量碘在 BKI 吸收剂中的稳定性

表 1 臭氧在 BKI 吸收剂中的吸收效率

编 号	温度 (°C)	第一吸收器			第二吸收器		
		吸光度	[O ₃](ppm)	吸收效率(%)	吸光度	[O ₃](ppm)	吸收效率(%)
1	24	0.189	0.358	99	0.001	0.002	1
2	20	0.197	0.369	100	0	0	0
3	18	0.150	0.279	98	0.003	0.006	2
4	24	0.193	0.366	99	0.001	0.002	1
5	20	0.168	0.314	99	0.002	0.004	1
6	25	0.064	0.014	99	0.001	0.0002	1

低浓度臭氧被 BKI 吸收后生成的碘浓度很低,为了研究微量碘在体系中的稳定性,对 1.028ppm 臭氧源,在 15℃,10 毫升吸收剂,0.5 升/分,采样 8 分钟条件下,以停止通气时做为起始时间,随着时间的增加,在 352

纳米处的吸光度变化如图 3 曲线 a 所示. 为了进行对照,在同样温度. 流量的情况下,用洁净空气以同样的时间通过同样体积的吸收剂,在同样的波长下测了一组数据,见图 3 曲线 b.

由图 3 曲线 a 可知,10 分钟起,90 分钟内吸光度不变,90 分钟后吸光度开始有所下降. 测定大气环境本底臭氧时,因浓度较低,为了提高测定时的吸光度,可适当延长采样

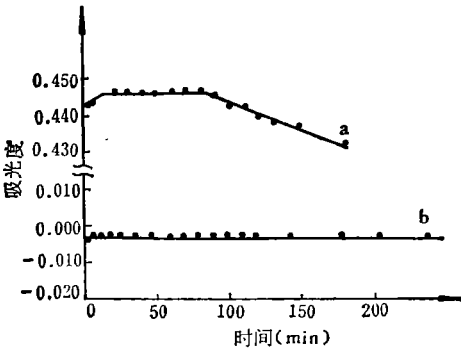


图 3 碘在 BKI 中的稳定性

表 2 对照实验

序号	1	2	3	4	平均值
BKI 法 [O ₃](ppm)	0.629	0.644	0.651	0.646	0.643
碘量法 [O ₃](ppm)	0.631	0.638	0.631	0.661	0.640

表 3 重现性实验

编 号	室 温 T(°C)	采样时间 t(min)	吸光度 A	[O ₃](ppm)	平均值 [O ₃](ppm)	标准偏差	变异系数
1	22	15	0.210	0.327	0.3246	0.006	1.8%
2	22	15	0.209	0.325			
3	22	17	0.242	0.333			
4	22	15	0.204	0.318			
5	22	15	0.206	0.320			
1	23	10	0.277	0.648	0.641	0.006	1.0%
2	23	10	0.277	0.648			
3	23	10	0.272	0.636			
4	23	10	0.272	0.636			
5	23	7	0.191	0.638			
1	22	7	0.289	0.965	0.965	0.017	1.7%
2	22	7	0.282	0.941			
3	22	7	0.287	0.958			
4	22	7	0.292	0.975			
5	22	7	0.295	0.985			

表 4 测定结果

编 号	采样流量 (l/min)	采样时间 (min)	吸光度 (A)	[O ₃](ppm)	平均值 (ppm)	标准偏差	变异系数(%)
1	0.5	60 90	0.064* 0.102*	0.014 0.015	0.015	0.0007	4.7
2	0.5	70 60 60	0.117* 0.100* 0.107*	0.022 0.022 0.024	0.023	0.001	5.0
3	0.5	10 10 10 10 10	0.342 0.345 0.327 0.357 0.343	0.640 0.646 0.612 0.669 0.642	0.642	0.020	3.2
4	0.5	5 5 5 5 5	0.148 0.152 0.150 0.143 0.160	0.550 0.565 0.558 0.532 0.595	0.560	0.023	4.1
5	0.8	10 10 10 10 10	0.189 0.193 0.185 0.194 0.197	0.162 0.165 0.158 0.166 0.168	0.164	0.040	2.4
6	0.4	7 7 7 7	0.343 0.343 0.339 0.347	1.121 1.121 1.108 1.134	1.121	0.011	0.9

*在 287 纳米处测定,其余均在 352 纳米处测定时间。如 60 至 90 分钟。由于停止采样后 10 分钟内吸光度有上升趋势,故本文采取放置 10 分钟后再测定。

4. 对照实验

本法与采样富集后的碘量法作了对照。碘量法系用 [O₃] = 0.65ppm, 流量 0.4 升/分, 通气 2 小时三级串级富集后, 用硫代硫酸钠进行微量滴定, 两种方法所测数据相近, 见表 2。

5. 重现性

调节标准臭氧发生器浓度为 0.32, 0.65, 0.97ppm, 流量 0.4 升/分, 在 352 纳米处测定, 进行重复性实验, 结果见表 3。以上结果表明, 臭氧浓度在 0.32—0.97ppm 范围内, 变异系数在 2% 之内。

6. 实测结果

在实验室及大气环境中实测结果见表 4。1, 2 在华东师大校园, 温度 25℃。3, 4, 5, 6, 在华东师大环科所实验室, 温度各为 20℃, 18℃, 20℃, 20℃。

小 结

用硼酸-碘化钾 (BKI) 吸收剂紫外分光光度法测定低浓度臭氧, 是一种简易、可靠、便于推广的测定方法。利用 BKI 吸收剂被臭氧氧化生成的微量碘, 在 352 纳米或 287 纳米处直接测定, 可用来标定标准臭氧发生器及测定大气或局部环境中的臭氧, 实测范围为 20ppb 至 1.1ppm, 变异系数小于 5%。

参 考 文 献

- [1] Becker, K. H., Schurath, U., *Umschau* 73, 310 (1973).
- [2] EPA, Fed. Regist., 39 (223), 22392 (Nov. 25, 1971).
- [3] Hodgeson, J. A., Hughes, E. E., Schmidt, W. P., Bass, A. M., EPA, -600/3-77-001a Vol. 1-PB 264, 232, 3—12.
- [4] Flamm, D. L., *Environ. Sci. Technol.*, 11, 978 (1977).
- [5] Demore, W. B., Patapoff, M., *Environ. Sci. Technol.*, 10, 897 (1967).