

Advances in Atmospheric Hydrogen Peroxide Determination Method

Anping Zhang¹, Pingping Miao^{1,2}, Xuan Chen²

¹Zhejiang University of Technology, Hangzhou

²Chinses Research Academy of Environment Sciences, Beijing

Email: azhang@zjut.edu.cn, pingping881018@126.com

Received: Feb. 20th, 2013; revised: Mar. 17th, 2013; accepted: Mar. 26th, 2013

Copyright © 2013 An'ping Zhang et al. This is an open access article distributed under the Creative Commons Attribution License, which permits unrestricted use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

Abstract: Hydrogen peroxide is a kind of important pollutants in the troposphere. This work reviewed the progress on the sampling methods including solenoid absorption, membrane diffusion scrubber, cryogenic trap, impinger, and fog liquid absorption for hydrogen peroxide. The analytical techniques for hydrogen peroxide, such as Fourier infrared method, spectrophotometry, chemiluminescence, titration, and enzymatic method, were also discussed in this work. Modification of method is very important for an accurate analysis of the hydrogen peroxide concentration, because each sampling and analytical methods has its advantages and disadvantages. The study of the sampling methods and analytical techniques is elementary for understanding the tropospheric chemistry of hydrogen peroxide.

Keywords: Hydrogen Peroxide; Sampling Method; Analytical Technique; Research Progress

大气 H₂O₂ 测定方法的研究进展

张安平¹, 缪萍萍^{1,2}, 陈 炫²

¹浙江工业大学, 杭州

²中国环境科学研究院, 北京

Email: azhang@zjut.edu.cn, pingping881018@126.com

收稿日期: 2013 年 2 月 20 日; 修回日期: 2013 年 3 月 17 日; 录用日期: 2013 年 3 月 26 日

摘 要: 近年来, 过氧化氢(H₂O₂)作为对流层大气中的一种重要污染物引起了许多研究者的关注。本文对近年来使用较为广泛的 H₂O₂ 的测定方法及其各自优缺点进行了综述。着重介绍了螺旋管吸收法、膜扩散吸收法、冷阱捕集法、鼓泡吸收法以及雾液吸收法等 H₂O₂ 的采样方法。同时还介绍了傅立叶红外法、分光光度法、化学发光法、滴定法、酶化法、荧光法等 H₂O₂ 的分析方法。每种采样和分析方法都具有各自的优缺点, 因此改进和优化 H₂O₂ 采样和分析方法仍是今后大气 H₂O₂ 研究的重点之一, 该研究对准确分析大气中 H₂O₂ 的浓度、了解 H₂O₂ 在对流层大气中的化学过程非常重要。

关键词: 过氧化氢; 采样方法; 分析方法; 研究进展

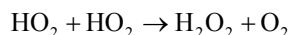
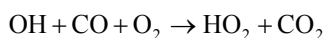
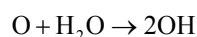
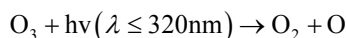
1. 引言

近年来, 我国的国民经济迅猛发展, 人口数量急剧上升, 城市特大化、现代化的步伐不断加快, 机动车保有量急剧增加。城市机动车保有量不断增长的态

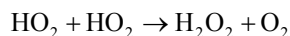
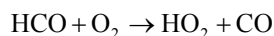
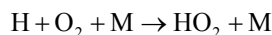
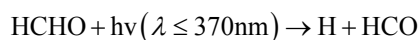
势在为城市居民带来切实利益的同时, 也产生了负面影响。随着车辆的增加, 尾气污染有愈演愈烈之势, 一些城市中机动车排放的污染物对多项大气污染指标的贡献率已达到 60%以上^[1], 大气中氮氧化物、挥

发性有机物等污染物的含量也大幅度增加, 这些污染物在大气环境中受到强烈的太阳紫外线照射能够发生一系列复杂的光化学反应, 产生臭氧(O₃)和 H₂O₂ 等有毒有害二次生成物, 不仅影响城市大气环境质量、而且影响人体健康和植物的正常生长。因此作为大气氧化剂的重要组成部分的过氧化氢(H₂O₂)则越来越多的引起了各国研究者的关注。

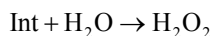
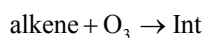
H₂O₂ 无重要的天然和人为排放源^[2], 不仅存在于污染环境中, 而且在清洁的环境中也含有 H₂O₂。在清洁环境中, H₂O₂ 主要通过以下反应产生^[3]:



在污染环境中, H₂O₂ 则主要通过甲醛的光解产生, 具体过程如下:



在森林区域, H₂O₂ 可以通过烯烃同 O₃ 反应生成^[4]:



此外, 生物质燃烧过程也可产生 H₂O₂^[5-7]。H₂O₂ 在大气中的去除途径包括: 光解、与 OH 反应、被云雨吸收以及作为氧化剂与其他物质反应^[8]。

目前已有的野外监测结果显示, 大气中 H₂O₂ 浓度大部分低于 2×10^{-9} L/L, 最高可达 1×10^{-8} L/L^[9-11]。由于 H₂O₂ 具有高水溶性和强氧化性, 因此可以影响大气中 CO、CH₄、NO_x、SO₂ 等污染物的寿命, 同时是液相(pH < 5)中将 SO₂ 氧化为 SO₄ 或 SO₄²⁻ 的主要氧化剂^[10,11]。此外, H₂O₂ 还可影响植物正常生长和人体健康^[12,13]。因此, 准确测定大气中的 H₂O₂, 了解大气中 H₂O₂ 的浓度变化、弄清楚 H₂O₂ 在对流层大气中的化学过程非常重要。

2. 采样方法

大气 H₂O₂ 的采样方法可分为两类: 连续采样法

和非连续采样法, 前者用于在线连续测定 H₂O₂ 的采样, 包括螺旋管吸收法和膜扩散吸收法; 后者则用于非连续测定 H₂O₂ 的采样, 主要包括: 冷阱捕集法、鼓泡吸收法以及雾液吸收法。

2.1. 连续采样法

2.1.1. 螺旋管吸收法

螺旋管吸收法原理是将空气和捕集液各自以一定的流速通入螺旋管, 捕集液在螺旋管内壁形成较薄的液面层, 增大空气与捕集液的接触面积, 从而使得 H₂O₂ 更好的被溶液吸收。气液经螺旋管混合后通过气液分离器分开, 气体排出系统, 液体则进入分析系统^[14,15]。由于螺旋管采集 H₂O₂ 的采样效率受温度的影响, 所以 Lee 等人在气液分离器右侧的玻璃管中嵌入一件热敏传感器, 记录采样过程中的温度, 使得采样过程更为准确^[16]。研究显示螺旋管吸收法对水溶性好的 H₂O₂ 的采样效率可高达 99%, 但是操作及装置较为复杂。

2.1.2. 膜扩散吸收法

膜扩散吸收法是通过膜扩散溶蚀器进行采样的, 其气体捕集组件是管状薄膜。原理主要是气体中的 H₂O₂ 被捕集在疏水性的微孔薄膜表面, 而捕集液则从膜的另一边被连续输送进来, 从而将被捕集在薄膜表面的 H₂O₂ 溶解并输送至分析系统。由于其对 H₂O₂ 的采样效率受采样流速和 H₂O₂ 水溶性的影响, 因此其采样效率较低。有研究将其与冷阱法对比, 采集同一浓度的 H₂O₂ 气体, 其得到的结果较冷阱法的结果低 40%^[17,18]。

2.2. 非连续采样法

2.2.1. 冷阱捕集法

冷阱采样法则是利用冷凝的原理进行的, 在低温下 H₂O₂、H₂O、SO₂ 等被易冷凝下来, 而 N₂、NO、NO₂、O₂、O₃、VOC、CO₂ 等不易被冷凝的气体则随着气体带出采样系统。该采样使用玻璃套管或者 Horibe 管捕集。将玻璃套管或者 Horibe 管浸没在装有液氮-无水乙醇溶液的杜瓦瓶中, 使温度保持在-70℃到-60℃。等玻璃套管或者 Horibe 管冷冻 10 min 后, 通过气泵将空气以 2.5 L/min 的流速流经采样管, 使得空气中的组分被冻结下来。采样时间为 1~2 h, 采

样结束后将冷阱取出并室温, 然后迅速加入 3~5 ml 洗脱液, 洗脱完成后取出样品进行分析^[19]。该法对大气 H₂O₂ 进行了预浓缩, 大幅度降低了气体的检出限。

Hiroshi Sakugawa 等的研究结果指出当采样流量为 0.5~2.5 L/min 时, 采样效率大于 99%; 当采样流量为 5 L/min 时, 采样效率为 71%; 当采样流量为 10 L/min 时, 采样效率为 55%^[19]。因此采样流量对该法的采样效率影响较大。为了保证 H₂O₂ 捕集的效率, 采样流量需低于 2.5 L/min。此外冷阱法采样过程需保持低温, 操作较为繁琐。

2.2.2. 鼓泡吸收法

鼓泡吸收法的原理是气体通过管路进入溶液产生气泡, 吸收液与气泡接触从而将气体中的 H₂O₂ 吸收。方法是通过在一个小型的撞击滤尘器(25 ml)中装入 10 ml 的纯水, 将空气以 1 L/min 的流速通入鼓泡, 从而使大气中的 H₂O₂ 被纯水吸收。采样过程中用铝箔纸将撞击滤尘器包裹住, 防止溶液发生光化学反应。采样时间为 30~120 min, 采样结束后立刻分析。该法与冷阱法类似, 对大气 H₂O₂ 同样具有预浓缩效果, 但是由于采样流量较小, 当大气中 H₂O₂ 浓度较低时, 可能无法测得 H₂O₂。其对 H₂O₂ 的采样效率 >99%^[18,19]。

2.2.3. 雾液吸收法

雾液吸收法的原理是利用空气从喷嘴处高速喷射所产生的高速气流, 在吸水管口形成负压, 吸收液在雾室内气体压力的作用下沿着吸水管迅速上升到喷嘴处, 被高速气流雾化并喷向喷雾管。气体与雾化后的吸收液混合从而将气体中的 H₂O₂ 吸收。装置包含一台流量计, 一台气泵, 一个雾室以及一套滤膜托。滤膜托分为上下两部分, 从而将雾室固定在中间。气体从下端采样口进入。上下滤膜托均垫有滤膜, 其目的分别为挡水以及去除空气中的一些颗粒物。吸收液为 6 ml pH = 3.5 的磷酸。气体流速为 3 L/min, 采样时间为 1 h。由于雾室为无色透明的玻璃所制, 为避免采集的 H₂O₂ 在光照下分解, 采样期间均用铝箔纸包裹避光。采样结束立即对其进行 HPLC 柱后衍生分析。该法操作简单, 预浓缩效果好, 且采样流量较大, 当大气中 H₂O₂ 浓度较低时仍可准确捕集, 对 H₂O₂ 的采样效率高达 99%^[20-22]。

3. 分析方法

截止目前使用过的大气 H₂O₂ 的分析方法主要有傅立叶红外法、分光光度法、化学发光法、滴定法、酶化法、荧光法等。

3.1. 傅立叶红外法

二十世纪 80 年代初, Tuazon 以及 Hanst 等人使用公里路径的傅立叶变换红外光谱法测定 H₂O₂^[23,24]。其原理是由光源发出的光经过干涉仪转变成干涉光, 干涉光中包含了光源发出的所有波长光的信息。当上述干涉光通过样品时某一些波长的光被样品吸收, 成为含有样品信息的干涉光, 由计算机采集得到样品干涉图, 经过计算机快速傅立叶变换后得到吸光度或透光率随频率或波长变化的红外光谱图, 检测限为 40~100 × 10⁻⁹ L/L。

3.2. 分光光度法

分光光度法的原理是通过测定被测物质在特定波长处或一定波长范围内光的吸光度或发光强度, 对该物质进行定性和定量分析。主要包括以下两类: 四氯化钛分光光度法, 碘离子氧化分光光度法。

四氯化钛分光光度法是工作场所空气中 H₂O₂ 的测定的标准方法。该方法用四氯化钛溶液作为吸收液, 吸收管采样。IV 价钛离子与空气中的 H₂O₂ 反应生成黄色化合物, 在 410 nm 波长下测量吸光度, 根据颜色的深浅进行定量。方法的检出限为 1.2 g/ml; 最低检出浓度为 0.8 × 10⁻³ mg/L(以采集 15 L 空气样品计)。测定范围为 1.2 × 10⁶~40 × 10⁶ mg/L; 平均相对标准偏差小于 4.1%; 采样效率为 100%。采样时, 应及时观察吸收液颜色的变化。当吸收液开始变黄, 即停止采样。O₃ 对测定有正干扰, 低于 3 × 10⁻³ mg/L 的 SO₂ 不干扰本法。为避免四氯化钛吸收液在配置过程中自色烟雾的困扰, 可改用硫酸氧钛溶液采集工作场所空气中 H₂O₂^[25]。

碘离子氧化分光光度法首先由 Plases 提出, 主要用于测定雨水和空气中微量 H₂O₂。它是基于在酸性介质中, H₂O₂ 与碘化钾、淀粉的显色反应。H₂O₂ 浓度在 0~25 mg/L 范围内有良好的线性关系, 方法的相对标准偏差为 1.2%, 精密度较好。回收率 97.2%~101.2%。由于 I⁻ 与 H₂O₂ 反应速度慢, Brode 等发现钼酸盐对该

发应具有催化作用, 并对该催化作用做了详细的研究, 使得分析灵敏度达到 0.4~1.0 mg/L。碘离子氧化分光光度法由于受空气中氧气及光照的影响, 溶液显色后稳定性较差, 需尽快分析^[25-27]。

3.3. 化学发光法

化学发光(Chemiluminescence, 简称 CL)分析法是指某些物质(鲁米诺)在催化剂作用下与 H₂O₂ 反应, 吸收反应产生的化学能, 使该物质分子激发至激发态, 该物质分子由激发态回到基态时, 便发出一定波长的光。根据化学发光反应在某一时刻的发光强度或发光总量来确定组分含量^[28]。

D. Janasek 等人用鲁米诺试剂在 Co 或者 Cu 金属片上与 H₂O₂ 反应产生光化学信号, 根据化学发光信号强度来测定 H₂O₂ 含量, 光化学信号可通过电化学来增强。该方法在流动注射条件下 H₂O₂ 的线性范围在 Co 或者 Cu 金属片上分别为 0.0034~6.8 mg/L 和 0.14~68 mg/L^[29]。该法条件温和、快速、仪器简便且不存在空白。但该方法也存在选择性不好, 且灵敏度较低等缺点^[30]。

Jin-Ming Lin 等人用一种特殊的化学发光试剂碘酸钾(KIO₄)与 H₂O₂ 在碱性条件下反应产生化学发光, 对 H₂O₂ 流动注射检测限为 5×10^{-9} mol/L, 相对标准偏差(RSD, n = 14)为 2.8%, 该方法选择性高, 许多过渡金属对测定没有干扰^[31]。

过氧草酸酯(peroxalate)类化学发光体系最早发现于 20 世纪 60 年代, 最初主要用于军事目的, 后来逐渐转入民用。该化学发光体系主要有 4 种要素化合物, 即荧光剂、草酸酯、H₂O₂、催化剂。其化学发光的基本原理是: 在合适的荧光化合物(增敏剂)的存在下, H₂O₂ 诱导氧化芳香基草酸酯放出能量, 而由化学发光染料分子吸收后转化为光能, 以荧光形式放出。Bolyky 采用 RCOOCOCOOCOR 测定 H₂O₂, 在反应过程中可产生环状过氧化中间体(C₂O₄)。该中间体不直接发光, 但是可为其他分子提供激发能。通常采用的荧光物质有芘、蒽、多环芳烃等。该法测定静态体系时线性范围可达到 5 个数量级, 采用动态体系可达到 7 个数量级。由于它的空白值低, 选择性好, 而且可用的 pH 宽^[27], 因而与鲁米诺及其类似物化学发光体系相比, 主要是具有较高的灵敏度, 金属离子和氧分

子干扰少。

3.4. 滴定法

滴定法主要包括以下三种方法: 高锰酸钾(KMnO₄)法、碘量法、铈量法。

1) 高锰酸钾法的原理是 KMnO₄ 是一种强氧化剂, 在强酸性介质中(硫酸), 以 Mn²⁺作为催化剂, 可将 H₂O₂ 氧化为氧气和水, 从而直接滴定 H₂O₂。利用过量的 KMnO₄ 溶液的颜色——淡粉红色指示终点, 同时根据 KMnO₄ 标准溶液的消耗量, 计算 H₂O₂ 的含量。其优点为 KMnO₄ 自身有颜色, 可作为指示剂。缺点为: a) 高锰酸钾试剂常含有少量杂质, 使溶液不够稳定。因此, 在测定 H₂O₂ 前, KMnO₄ 标准溶液必须先被标定。b) 受还原性物质影响较大。在测定过程中, 还原性物质能被 KMnO₄ 溶液氧化, 消耗 KMnO₄, 使测定结果偏高^[25,32]。

2) 碘量法的原理是利用碘(I₂)的氧化性和 I⁻的还原性来进行的。其原理是在酸性溶液(稀 HCl)中, H₂O₂ 与过量的 KBr 足量反应生成 Br₂; 接着, 加入一定量的 KI 固体与生成的 Br₂ 定量反应生成 I₂; 最后用 Na₂S₂O₃ 标准溶液进行滴定。根据滴定碘所消耗的 Na₂S₂O₃ 标准溶液的体积, 就可以定量地计算出 H₂O₂ 的含量。其优点是, 副反应少, 分析时采用特殊指示剂——淀粉指示终点。缺点: a) Na₂S₂O₃ 易风化, 且含有少量杂质, 使 Na₂S₂O₃ 溶液不够稳定, 不能直接用称量的方法来配制, 滴定时需另行标定。b) I₂ 易挥发及 I⁻易被空气氧化, 导致分析过程中可能产生误差^[25,33,34]。

3) 铈(Ce)量法的原理是硫酸铈是强氧化剂, 在酸性溶液中, 以硫酸铈标准溶液作为滴定剂, 滴定 H₂O₂, 其中, Ce⁴⁺在溶液中为橙黄色, 而 Ce³⁺在溶液中为无色, 当滴定至溶液呈浅黄色时, 加入适量的邻二氮菲亚铁盐指示液, 使溶液变为桔红色, 继续滴定, 溶液变为蓝色, 即为滴定终点。根据溶液中硫酸铈和 H₂O₂ 的反应定量关系, 可计算出 H₂O₂ 的含量。其优点是, 硫酸铈标准溶液很稳定, 副反应少。缺点是铈盐价贵, 实际应用不多^[25,33]。

3.5. 酶化法

张耀亭等人将过氧化氢酶的方法用于空气中 H₂O₂

的监测。方法是采样后取部分样品先测定总过氧化物；然后另外取一定量的样品，加入过氧化氢酶，测定过氧化物的含量。由于 H₂O₂ 可被过氧化氢酶分解的特点，所以测得的过氧化物为除 H₂O₂ 外的有机过氧化物总量。根据两次测定结果之差，计算样品中 H₂O₂ 的含量^[35,36]。

3.6. 荧光法

荧光法基本原理是 H₂O₂ 在过氧化物酶的作用下与对羟基苯乙酸 (PHPAA) 反应生成具有荧光的 PHPAA 的二聚物^[37,38]。Guilbault 等提出了在上述方法中使用辣根过氧化物酶 (HRP) 作催化剂测定 H₂O₂，认为该方法相对稳定、成本较低、荧光系数高^[39]。Hellpointner 等应用该荧光反应，把柱后衍生和高效液相色谱 (HPLC) 相结合，实现了环境样品中 H₂O₂ 的测定^[40]。但由于 HRP 最佳反应 pH 值 (5.8) 与荧光检测的最佳 pH 值 (11) 相差较大，所以在反应完成后需要增加一个泵输送缓冲溶液以调节 pH 值，因此 Zhang 等以氯化血红素 (Hemin) 代替 HRP。由于 Hemin 柱后衍生反应的最佳 pH 值与荧光检测 pH 值一致，因此实验系统可以减少一个泵^[41]；徐金荣等使用氯化血红素代替辣根过氧化物酶 (HRP) 作催化剂来测定大气中的 H₂O₂，认为该方法实验装置相对简单，成本较低，H₂O₂ 的气体检测限为 0.9×10^{-12} L/L^[42]。荧光法灵敏度高，但是需要昂贵的设备，操作复杂，测定过程中需注意金属离子以及微生物的干扰。

4. 展望

综上所述，H₂O₂ 的采样方法和分析方法种类较多，因此在开展外场监测时需根据采样的环境条件及实验室条件选取较为经济、准确且方便的采样方法和分析方法对大气中 H₂O₂ 进行测定。另外，H₂O₂ 的采样方法和分析方法都有各自的优缺点，因此需要开展更多的研究以获得操作更加简便，干扰因素更少，成本更加低廉的 H₂O₂ 采样方法以及灵敏度、精密度、准确度更高，分析成本更低的分析方法。

参考文献 (References)

- [1] 黄成. 我国城市大气污染现状及防治对策[J]. 科技信息, 2008, 21: 57-458.
- [2] A. V. Jackson, C. N. Hewitt. Hydrogen peroxide and organic

- hydroperoxide concentrations in air in a eucalyptus forest in central Portugal. *Atmospheric Environment*, 1996, 30(6): 819-830.
- [3] B. A. Watkins, D. D. Parrish, M. Train, et al. Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Niwot Ridge, Colorado. *Journal of geophysical research*, 1995, 100(D11): 22831-22840.
- [4] M. Das, L. Husain. Photochemical and dynamical processes affecting gaseous H₂O₂ concentrations in the lower troposphere. *Journal of Geophysical Research*, 1999, 104(d17): 21367-21383.
- [5] E. Hellpointner, S. Gab. Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature*, 1989, 337: 631-634.
- [6] C. N. Hewitt, G. L. Kok, et al. Hydroperoxides in plants exposed to ozone mediate air pollution damage to alkene emitters. *Nature*, 1990, 344(1): 56.
- [7] M. Lee, B. G. Heikes and D. J. Jacob. Enhancements of hydroperoxides and formaldehyde in biomass burning impacted air and their effect on atmospheric oxidant cycles. *Journal of Geophysical Research*, 1998, 103(D11): 13201-13212.
- [8] M. Lee, B. G. Heikes and D. W. O'Sullivan. Hydrogen peroxide and organic hydroperoxide in the troposphere: A review. *Atmospheric Environment*, 2000, 34(21): 3475-3494.
- [9] A. Takami, N. Shiratori, H. Yonekura and S. Hatakeyama. Measurement of hydroperoxides and ozone in Oku-Nikko area. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(27): 3861-3872.
- [10] B. A. Watkins, D. D. Parrish, M. Train, et al. Factors influencing the concentration of gas phase hydrogen peroxide during the summer at Niwot Ridge, Colorado. *Journal of Geophysical Research*, 1995, 100(D11): 22831-22840.
- [11] T. Elperin, A. Fominykh and B. Krasovitsov. Scavenging of soluble gases by evaporating and growing cloud droplets in the presence of aqueous-phase dissociation reaction. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(13): 3076-3086.
- [12] X. Chen, M. Aoki, A. Takami, et al. Effect of ambient-level gas-phase peroxides on foliar injury, growth, and net photosynthesis in Japanese radish (*Raphanus sativus*). *Environmental Pollution*, 2010, 158(5): 1675-1679.
- [13] D. W. Gunz, M. R. Hoffmann. Atmospheric chemistry of peroxides: A review. *Atmospheric Environment*, 1990, 24(A7): 1601-1633.
- [14] A. L. Lazrus, G. L. Kok, J. A. Lind, et al. Automated fluorometric method of hydrogenperoxide in air. *Analytical Chemistry*, 1986, 58: 594-597.
- [15] G. L. Kok, K. R. Darnall, A. M. Winer, et al. Ambient air measurements of hydrogen peroxide in the California south coast air basin. *Environmental Science and Technology*, 1978, 12(9): 1077-1080.
- [16] M. Lee, B. C. Noone, D. O'Sullivan, et al. Method for the collection and HPLC analysis of hydrogen peroxide and C1 and C2 hydroperoxides in the atmosphere. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1995, 12: 1060-1070.
- [17] P. K. Dasgupta, S. Dong and H. Hwang. Diffusion scrubber-based field measurements of atmospheric formaldehyde and hydrogen peroxide. *Aerosol Science and Technology*, 1990, 12(1): 98-104.
- [18] R. Tanner, J. Shen. Measurement of hydrogen peroxide in ambient air by impinger and diffusion scrubber. *Aerosol Science and Technology*, 1990, 12(1): 86-97.
- [19] H. Sakugawa, I. R. Kaplan. Atmospheric H₂O₂ measurement: Comparison of cold trap method with impinger bubbling method. *Institute of Geophysics and Planetary Physics*, 1987, 21(8): 1791-1798.
- [20] W. R. Cofer III, R. A. Edahl. A new technique for collection, concentration and determination of gaseous tropospheric formaldehyde. *Atmospheric Environment*, 1986, 20(5): 979-984.
- [21] W. R. Cofer III, V. G. Collins and R. W. Talbot. Improved aqueous Iscrubber for collection of soluble atmospheric trace gases. *Environmental Science and Technology*, 1985, 19: 557-560.
- [22] F. Sauer, S. Limbach and G. K. Moortgat. Measurements of hydrogen peroxide and individual organic peroxides in marine tro-

- posphere during FIELDVOC. *Atmospheric Environment*, 1997, 31(8): 1173-1184.
- [23] E. C. Tuazon, A. C. Winer, R. Graham, et al. Atmospheric measurements of trace pollutants by kilometer-pathlength FTIR spectroscopy. *Advances in Environmental Science and Technology*, 1980, 10: 259-300.
- [24] P. L. Hanst, N. W. Wong and J. Bragin. A long-path infra-red study of Los Angeles smog. *Atmospheric Environment*, 1982, 16: 969-981.
- [25] 张昊. 过氧化氢及其分析方法的研究进展[A]. 2007 年第一届劳动卫生职业病与环境医学学术研讨会论文集[C], 2007: 117-118.
- [26] 周丰举. 环境中微量过氧化氢分析方法[J]. 黎明化工, 1991, 28: 23-25.
- [27] 许淑芬, 郑展望. 国内外液相过氧化氢的测定方法及其进展[J]. 中国安全科学学报, 2007, 17(3): 166-170.
- [28] 李超, 刘树元, 李媛媛等. 化学发光分析法的发展应用[J]. 分析测试技术与仪器, 2006, 12(2): 75-81.
- [29] D. Janasek, U. Spohn. The analysis of hydrogen peroxide in aqueous solution. *Sensor and Actuators B*, 1998, 51(1): 107-113.
- [30] 庄惠生, 王琼娥, 张帆. 新化学发光试剂 ITCI 的合成及其性能研究[J]. 分析科学学报, 1995, 11: 8-12.
- [31] J. M. Lin, H. Arakawa and M. Yamada. Flow injection chemiluminescent determination of trace amounts of hydrogen peroxide in snow-water using KIO₄-K₂CO₃ system. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 371(2-3): 171-176.
- [32] 俞绍才. 大气和降水中过氧化氢的测定方法[J]. 中国环境监测, 1992, 8: 49-52.
- [33] 古映莹, 李丹. 碘量法和铈量法测定过氧化物的研究[J]. 湖南理工学院学报, 2005, 18(3): 55-58.
- [34] 姚成, 许艳, 胡燕斌等. 碘量法测定双氧水含量[J]. 江苏化工, 1996, 24: 51-53.
- [35] 张耀亭, 白世基, 张维. 改进的水中痕量过氧化氢的分光光度测定法[J]. 环境与健康, 2006, 23(3): 258-260.
- [36] 张耀亭, 白世基, 张昊等. 空气中过氧化氢的分光光度测定法[J]. 中国劳动卫生职业病, 2006, 24(5): 301-302.
- [37] C. E. Reeves, S. A. Penkett. Measurements of peroxides and what they tell us. *Chemical Reviews*, 2003, 103(12): 5199-5218.
- [38] D. W. Gunz, M. R. Hoffmann. Atmospheric chemistry of peroxides: A review. *Atmospheric Environment*, 1990, 24A(7): 1601-1633.
- [39] G. G. Guilbault, P. J. Brignac and M. Juneau. Substrates for the fluorometric determination of oxidative enzymes. *Analytical Chemistry*, 1968, 40(8): 1256-1263.
- [40] E. Hellpointner, S. Gab. Detection of methyl, hydroxymethyl and hydroxyethyl hydroperoxides in air and precipitation. *Nature*, 1989, 337: 631-634.
- [41] G. Zhang, P. K. Dasgupta. Hematin as a peroxidase substitute in hydrogen peroxide determinations. *Analytical Chemistry*, 1992, 64(5): 517-522.
- [42] 徐金荣, 陈忠明. 高效液相色谱 - 荧光检测法测定环境样品中的过氧化物[J]. 色谱, 2005, 23(4): 366-369.