

固体吸收管携带式采样—离子色 谱法测定大气中SO₂和NO₂

牟世芬 刘克纳

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

本文用简单的携带式采样技术、用浸渍三乙醇胺的分子筛13X装填的固体吸收剂采样管采样、用淋洗液(0.003M NaHCO₃/0.0024M Na₂CO₃)把定量吸附在分子筛上的NO₂和SO₂提取出来。提取液为含NO₂⁻、NO₃⁻、SO₃²⁻和SO₄²⁻的混合液,加入过氧化氢把SO₃²⁻氧化成SO₄²⁻,继用离子色谱法测定NO₂⁻、NO₃⁻和SO₄²⁻,以NO₂⁻和NO₃⁻的离子浓度之和换算出样品中的NO₂浓度。文中讨论了固体吸附剂的制备、影响固体吸附剂吸收效率的因素、固体吸收管的吸收容量以及吸收剂的稳定时间,并与几种液体吸收剂作了对照。

二氧化硫和二氧化氮是大气污染物的重要成分,特别是我国以煤和石油为主要燃料,因此研究一个简便可靠的测定方法和采样方法非常必要。虽然文献中已报道了很多测定二氧化硫和二氧化氮的方法^[1-4],但采用简单的携带式采样技术和同时测定二氧化硫和二氧化氮的方法报道不多^[5,6,9]。本文用浸三乙醇胺的分子筛13X装填的固体吸收剂采样管采样,采样之后,用洗淋液(0.003M NaHCO₃/0.0024M Na₂CO₃)提取,继用离子色谱法测定亚硝酸离子、硝酸离子和硫酸根离子。因为NO₂水解之后生成的NO₂⁻和NO₃⁻的比率随反应条件不同变化很大(50%—95%),用分别测定NO₂⁻和NO₃⁻的化学法和其它方法都难以得到准确结果。而离子色谱法同时测定样液中的NO₂⁻和NO₃⁻,以NO₂⁻和NO₃⁻的总离子浓度换算出样品中的NO₂浓度,因此测定结果不受NO₂水解产物比率变化的影响。本文详细地讨论了固体吸收剂的制备;影响吸收效率的因素以及吸收剂的稳定时间,并与几种液体吸收剂作了对照。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

1. 美国Dionex14型离子色谱仪,4×50mm塑料前置柱,4×250mm塑料分离柱,6×250mm玻璃抑制柱。

2. 日立056型双笔记录仪。

3. 标准浓度二氧化硫和二氧化氮气体发生系统(见图1)。由具有恒定渗透率的二氧化硫和二氧化氮渗透管同时提供所需二氧化硫和二氧化氮标准浓度的气体。为了使渗透管得到准确而再现的渗透率,使用时温度需恒定到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,且温度必须测准到 0.1°C 。使用前,必须将渗透管置于恒温水槽中恒温($25^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$)6小时以上,当渗透管的存放温度超过校准温度(即 $25^\circ\text{C} \pm 10^\circ\text{C}$)时,需要10小时的平恒时间方能得到稳定的渗透率。所用流量计用皂膜流量法校正。

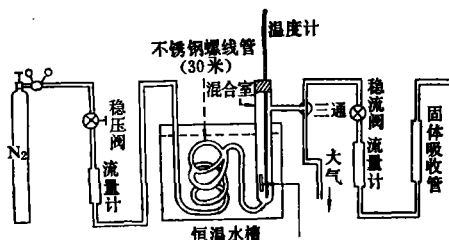


图1 标准二氧化硫和二氧化氮发生系统

4. LB-801型超级恒温器(辽阳市恒温仪器厂)。

5. CD-1型大气采样器(北京环保仪器厂)。

6. 二氧化硫和二氧化氮渗透管(中国计量科学研究院)。

7. 淋洗液 $0.003\text{M NaHCO}_3/0.0024\text{M Na}_2\text{CO}_3$

8. 吸收液 a) 于98毫升去离子水中加入2毫升30% H_2O_2 和10微升 0.6N HCl , 摇匀。此溶液用于吸收 SO_2 。b) 于50毫升去离子水中加入1.5克三乙醇胺和50微升正丁醇, 用去离子水稀至100毫升, 摇匀。此溶液用于吸收二氧化氮。

9. 固体吸附剂的制备 于100毫升容量瓶中先后加入25克三乙醇胺, 4克乙二醇, 50毫升丙酮, 加水至刻度, 摇匀。将此混合溶液转移到一个250毫升烧杯中, 加入40克分子筛13X(上海分子筛厂), 搅拌此混合物5分钟, 静置2小时。尽可能多地倾出上层清液。转移浸有三乙醇胺(以下简称TEA)的分子筛于玻璃盘中, 在红外灯下 100°C 烘干并搅碎, 盛于带磨口的玻璃瓶中, 存放于干燥器中备用。

10. 采样管的制备 采样管为一长10厘米, 内径5毫米的玻璃管。先用少量玻璃棉填在一端作支持物, 继装入800毫克制备好的分子筛固体吸附剂(注意边装边用手指轻敲管壁使其填装均匀), 再填入少量玻璃棉, 两端密封, 存放于干燥器中备用。

11. 液体吸收管 采用通用的气泡吸收管^[10]。

12. NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 混合标准溶液 混合溶液中 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的浓度分别为2ppm, 2ppm和3ppm。使用时当天用 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的储备液配制。

13. 仪器色谱条件 进样体积100微升, 流速150毫升/小时, 灵敏度选择 $10\mu\text{MHO}$, 双笔记录仪0.5V, 和0.2V。

二、实验步骤

打开吸收管两端的封口, 安装吸收管于工人身上或采样区的任何位置(作吸收管校正时接在图1“固体吸收管”位置)。为了避免形成沟流, 吸收管应放在垂直位置。吸收管的一端接到一个能提供恒定流速的便携式空气采样泵上本实验用CD-1型大气采样器(北京环保仪器厂), 另一端为进样口。调整气体流速为0.05至0.5升/分。采样后如不立即测定, 应将两端封死(最简单的办法是在两端各套上一段约5厘米长的医用乳

胶管,再用夹子或橡皮筋将口封死,用时再打开),存放于干燥器中。

采样之后,转移固体吸附剂到已加入10毫升0.003M NaHCO_3 /0.0024M Na_2CO_3 的烧杯中,弃去玻璃棉,搅拌5分钟,转移5毫升上层清液至1小试管中,加入0.1毫升,1%(V/V) H_2O_2 摇匀,放试管于沸水浴上加热5分钟,冷至室温,离心或过滤之后注入离子色谱仪,记录峰高。同时用800毫克分子筛作空白,并用标准溶液作工作曲线。 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的离子色谱图见图2。

用液体吸收剂时,采样之后直接注入离子色谱仪。

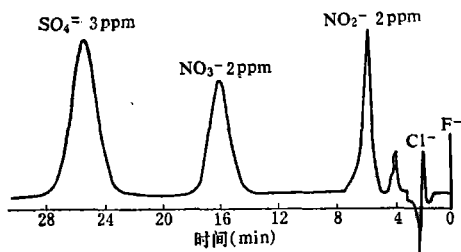
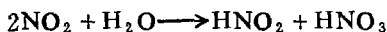


图2 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的标准离子色谱图

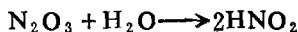
结果和讨论

一、原理

气样中的 SO_2 和 NO_2 定量地吸附在涂三乙醇胺的分子筛13X上,用0.003M NaHCO_3 /0.0024M Na_2CO_3 ,把吸附在分子筛上的二氧化硫和二氧化氮提取出来。提取液为 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} 的混合液,加入过氧化氢并于水浴上加热使 SO_3^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} 。注入离子色谱仪,把测得的 NO_2^- 和 NO_3^- 换算成样品中的 NO_2 。 SO_4^{2-} 换算成样品中的 SO_2 。样品中加入氧化剂 H_2O_2 是非常必要的,因为在离子色谱中在本实验所用的色谱条件下, NO_2^- 和 SO_3^{2-} 的保留时间相同,峰重叠,而且 H_2SO_3 的酸性比 H_2SO_4 弱得多,因此用 H_2O_2 把 SO_3^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} 既可消除干扰又可提高灵敏度。 H_2O_2 在本实验条件下不氧化 NO_2^- ,对 NO_2^- 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 也无干扰。加热可加速 SO_3^{2-} 的氧化和使未消耗的 H_2O_2 分解,实验中观察到一个有趣的现象:若样品中 SO_2 的含量比 NO_2 的含量小得多时,在离子色谱的测定中几乎无 NO_2^- 峰,90%以上为 NO_3^- 峰,而 NO_2^- 的水解反应应按下式进行:



按上式理论上1摩尔的 NO_2 水解之后应生成0.5摩尔的 NO_2^- 和0.5摩尔的 NO_3^- 。而IC的色谱中几乎无 NO_2^- 峰。只有假设 NO_2 的存在形态主要是 N_2O_3 才有可能主要为 NO_2^- 峰。



当气样中 SO_2 的含量较高时,离子色谱测定中可观察到 NO_2^- 峰。虽然对这些复杂的机理和存在形态目前还不够清楚,但本实验是用同时测得的 NO_2^- 和 NO_3^- 的总离子浓度来计算 NO_2 的量,其测定结果不受这些复杂的机理和存在形态的影响。这也正是本法用于测定气体中 NO_2 和 SO_2 的特点之一。

当使用接近耗尽的抑制柱做 NO_2^- 的测定时,误差较大,这是因为 NO_2^- 在抑制柱上的氧化和离子排斥。使淋洗液脱氧,每天用当天配制的标准使用液(标准储备液脱氧后存放于冰箱中)校正可减轻其影响^[6,7]。另外由于本实验是用 NO_2^- 和 NO_3^- 的总离子浓度来计算 NO_2 的量,所以由于氧化而导致的变化对测定结果影响也不大。减少弱酸(NO_2^-)

在接近耗尽的抑制柱上由于离子排斥而导致峰高的改变的最好方法是用连续再生的纤维抑制柱^[8]。

二、固体吸收管的吸收效率

固体吸收管的吸收效率实验结果列于表 1, 表 1 中理论值按下式计算而得:

$$C(\text{ppm}) = \frac{P(\mu\text{g}/\text{min}) \cdot (Q(\text{l}/\text{min}) \cdot T(\text{min}))}{T_{DA}(\text{l}/\text{min}) \cdot V(\text{ml})}$$

式中: C ——二氧化硫或二氧化氮的理论浓度 (微克/毫升)

T_{DA} ——稀释气高纯氮 (或空气) 的流速 (升/分)

P ——渗透管渗透率 (微克/分、25°C ± 0.1°C)

Q ——通过吸收管的标气流速 (升/分)

V ——提取液的体积 (毫升)

两种液体吸收剂的吸收效率实验结果列于表 2。其中理论值一项仍按上式计算。从表 1 的数据可见, 吸收效率均大于 90%。与液体吸收剂相比, 其回收率相当。

三、固体吸收管的吸收容量

用两支固体吸收管串联吸收 NO₂ 和 SO₂, 以考察固体吸收管的吸收容量。实验表明, SO₂ 在 4.2 至 88 微克, NO₂ 在 9 至 120 微克范围内第二支吸收管中无 SO₂ 和 NO₂。气体体积分别为 2—22 升, 和 2—26 升。

表 1 固体吸附剂的吸收效率

二 氧 化 硫			二 氧 化 氮		
理 论 值 (ppm)	实 测 值 (ppm)	回 收 率 (%)	理 论 值 (ppm)	实 测 值 (ppm)	回 收 率 (%)
1.64	1.53	93.4	1.37	1.38	100
3.03	3.03	100	2.55	2.19	86.0
4.56	4.48	98.4	3.83	3.70	96.9
6.13	6.13	100	5.11	4.86	95.1
9.10	8.31	91.3	7.66	7.52	98.8

表 2 液体吸收剂的吸收效率

SO ₂ (HCl-H ₂ O ₂ 吸收液)			NO ₂ (TEA-乙二胺-丙酮吸收液)		
理 论 值 (ppm)	实 测 值 (ppm)	回 收 率 (%)	理 论 值 (ppm)	实 测 值 (ppm)	回 收 率 (%)
0.71	0.71	100	0.65	0.62	96.7
1.54	1.65	107	4.80	4.90	102
2.30	2.25	97.8			
3.07	3.03	98.7			

四、固体吸收剂的空白

配制固体吸附剂时,发现分子筛含 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 和 PO_4^{3-} 很高,而且各批不同,不能直接使用,必须预先处理降低空白,推荐先用水洗至空白接近零,再用淋洗液洗至空白为零(3—4次)。用于提取吸附在分子筛上的 NO_2 和 SO_2 的溶液为淋洗液,这种碱性(pH9.4)的淋洗液对 NO_2 和 SO_2 的洗脱能力比水强。为了使实验得到再现的结果,用水洗后必须用淋洗液洗。

五、分子筛浸渍TEA的时间对吸收效率的影响

文献^[5,6]中介绍加分子筛于TEA溶液中,浸渍30分钟。我们在实验中发现浸渍30分钟的分子筛只能定量地吸收二氧化硫,不能定量地吸收二氧化氮。当浸渍时间大于1.5小时后,方可能定量吸收 NO_2 。实验结果见表3。本实验选用浸渍时间2小时。浸渍之后应尽可能多地倾出上层清液,因留在溶液中的TEA和乙二醇不易被蒸发。在110℃延长烘干时间或在较高温度下烘干(高于110℃)都会使分子筛颜色加深,从而明显降低吸收效率。实验中观察到在约100℃烘1.5小时,吸收效率最高。

表3 分子筛浸渍TEA的时间对吸收效率的影响(NO_2)

浸渍时间(h)	0.5	1	1.5	2	4
回收率(%)	61.0	80.5	94.6	97.2	99.7

六、稳定时间

浸渍TEA的分子筛盛于磨口玻璃瓶中,置于干燥器内,至少两个月其吸收效率无变化。固体吸收管采样后,立即将两端封死置于干燥器内,室温保存。实验结果列于表4。实验结果表明:17天内 NO_2 和 SO_2 的损失少于15%。

表4 固体吸收剂对 NO_2 和 SO_2 的保留时间

放置时间 (day)	NO_2			SO_2		
	理论值 (ppm)	实测值 (ppm)	回收率 (%)	理论值 (ppm)	实测值 (ppm)	回收率 (%)
6	1.70	1.60	96.0			
12	3.66	3.52	96.4	2.60	2.44	93.9
13	5.58	5.35	95.9	3.97	3.65	91.9
17	5.49	5.29	96.2	3.91	3.32	85.0

七、其它成份的影响

实验表明大气中除 H_2S 之外,其它成份均不干扰。 H_2S 为正干扰,因为过氧化氢将 S^{2-} 氧化成 SO_4^{2-} 。

八、湿度对分子筛吸附效率的影响

湿度在0—60%范围内,湿度对分子筛的吸附效率无明显影响。(若在更高的湿度下取样,最好串联一干燥管)。

九、样品分析

采样环境 环化所某实验室化学操作间,通风橱内正在用HNO₃消解样品。将固体采样管的一端接在CD-1型大气采样器上,调采样速度为0.5升/分。样品1采样640分钟,采样320升;样品2采样600分钟,采样300升。测定结果列入表5。如果空气中二氧化硫和二氧化氮的浓度较低,须改用大功率采样泵或延长采样时间。

表5 样品分析结果

NO 项目	1		2	
	测 得 值 (μg)	标准加入回收 (%)*	测 得 值 (μg)	标准加入回收 (%)*
SO ₄ ⁻	4.1	98.6	4.1	95.0
NO ₃ ⁻	0	103	0	100
NO ₂ ⁻	6.1	90.0	7.4	106

* 直接加标准溶液于已处理的样液中。

我所李从同志对本实验气路部分给予很大帮助,特此致谢。

参 考 文 献

- [1] Black, M.S. et al., *Anal.Chem.* 50(7), 848(1978).
- [2] Sawicki, E. et al., *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*, pp.23—40. Ann Arbor Science, Ann Arbor, Mich. (1978).
- [3] Tompkins, jr., F.C., Goldsmith, R.L., *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*, 38(8), 371(1977).
- [4] Bruno, P. et al., *Talanta*, 26(11), 1011(1979).
- [5] Vingamoort, D.V. and Chaur-Sun Ling, *Anal. Chem.*, 53(11), 1689(1981).
- [6] Willey, M.A. et al., *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*, 38(8), 358(1977).
- [7] Koch, W.F., *Anal.Chem.*, 51(9), 1571(1979).
- [8] Dionex, Technical note 14, LPN 32249 10/82.
- [9] Smith, D.L. et al., *Am.Ind. Hyg. Assoc.J.*, 41, 485(1980).
- [10] 中国医学科学院卫生研究所, “空气中有毒物质的测定方法”第12页, 人民出版社。

1983年11月22日收到