

大气中甲醛的离子色谱法测定

牟世芬 侯小平

(中国科学院环境化学研究所)

摘 要

用国产活性炭固体吸附管采样,将吸附剂移入碱性介质中,加过氧化氢将甲醛氧化成甲酸,并用超声波处理以加速甲醛的解吸和氧化。用0.005M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 为淋洗液,电导检测器, Dionex AS3柱,离子色谱法测定生成的甲酸。文中讨论了分离柱的选择、阻尼器的使用、影响甲醛氧化的因素、固体吸附管的吸收效率和干扰等。方法的检测下限为10ppb。已试用于车间空气、大气等样品中甲醛的测定。

在潮湿的空气中甲醛与氯离子反应生成二氯甲醚,已知二氯甲醚致癌(肺癌)。低浓度甲醛的吸入会引起眼睛发热和流泪以及鼻咽膜疼痛,长期在低浓度甲醛环境工作的人上述反应不明显,但其慢性症状是眼睛发痒和发干,咽喉炎,失眠和口渴等^[1]。大气中的甲醛主要来源于化学工业和有机物的不完全燃烧以及汽车和柴油发动机的排放等。因为甲醛的较大毒性和存在广泛性,多年来,可靠的采样和分析方法一直是环境工作者关注的问题。虽然已报导了不少采样和分析方法^[2,3],但目前应用较广的方法还是灵敏度较低的铬变酸比色法^[1]。较方便的采样方法报导不多。Walter等^[1,4,5]最近研究了用固体吸附管采样,离子色谱法测定得到了较好的结果,但其固体吸附管是专利,难及直接采用。本文研究用国产活性炭固体吸附管采样,继在碱性介质中加过氧化氢将甲醛氧化成甲酸,离子色谱法测定生成的甲酸。方法的检出限为10ppb(甲酸),其灵敏度比已报导的方法均高。已试用于车间空气、大气等样品的测定。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

1. 美国Dionex公司16型离子色谱仪,电导检定器。HPIC-AG3(3×50mm)前置柱,HPIC-AS3(3×250mm)分离柱,HPIC-ASC-1(6×50mm)抑制柱。
2. 日立056型双笔记录仪。
3. 西德Bandelim型超声波发生器。
4. CD-1型大气采样器(北京环保仪器厂)。
5. 标准甲醛发生和吸收系统(见图1) 将一定量甲醛溶液滴加到填充于4×

50mm玻璃管内的玻璃棉上,如图1联接到活性炭固体吸附管的一端,置于35℃—40℃的热空气浴中,将活性炭固体吸附管的另一端联接到已校正流量的采样器上,当开动采样器时,热空气流则作为载气把分散于玻璃棉上的甲醛带到活性炭固体吸附管上。热空气浴的温度用变压器控制的电炉来调节。

6. 活性炭固体吸附管 (每根填装活性炭0.14g), 太原新华化工厂生产。

7. 淋洗液 0.005M $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。

8. 甲酸标准溶液 用甲酸钠配成每毫升1毫克的标准储备液,使用时用去离子水稀释到所需浓度。

9. 甲醛溶液 用去离子水稀释36%的甲醛溶液到所需浓度,用重铬酸钾标定的硫代硫酸钠标定之。

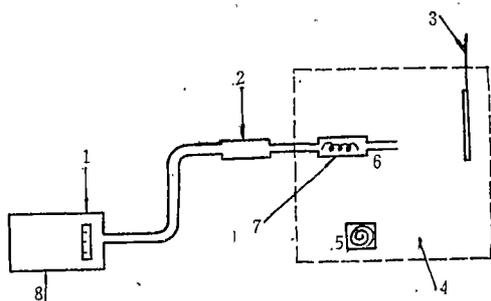


图1 气体甲醛发生器和吸收装置示意图

1. 流量计; 2. 活性炭固体吸附管; 3. 温度计; 4. 热空气浴(玻璃罩); 5. 加热电炉; 6. $4 \times 50\text{mm}$ 玻璃管; 7. 玻璃棉; 8. 便携式采样器。

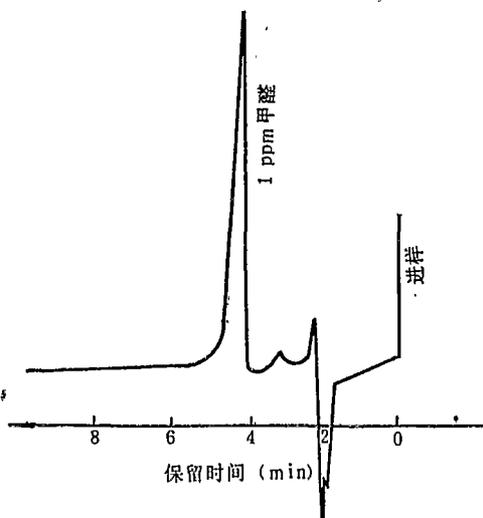


图2 甲醛标准色谱图

二、色谱条件

进样量: 100 μl ; 流速: 1.9ml/min;
灵敏度设置: 1-10 μmho (所有条件试验均用10 μmho , 作低浓度工作曲线时用1 μmho); 记录仪量程 0.5V; 纸速 0.5cm/min, 室温20—25℃

三、实验步骤

打开吸收管两端的封口, 按装吸收管于工人身上或采样点的任何位置。吸收管的一端接到恒定流速的便携式空气采样器上(本实验用CD-1型大气采样器), 另一端为进样口。调节气体流速为0.1—0.2 l/min。采样后如不立即测定, 应将两端封死。

采样后, 将吸附剂转入已盛有15ml水, 2 ml 0.05N NaOH 和 2 ml 0.3%过氧化氢的25ml容量瓶中, 用去离子水稀释到刻度, 超声10分钟, 放置2小时后, 过滤, 取滤液直接进样, 同时作空白。其标准色谱图如图2所示。甲醛的保留时间为4.3min。

结果与讨论

一、柱选择和阻尼管的使用

比较了Dionex公司AS1和AS3柱。

AS3柱对甲酸的灵敏度比AS1柱高1倍, 保留时间比AS1柱短, AS1柱为12.3min, AS3柱为4.3min, 分辨率均好, 故选用AS3柱。

16型离子色谱仪使用往复泵, 当流速为 1.9ml/min 时, 由于泵的往复运转, 其压力变化振幅为 ± 90 psi, 这样使仪器在高灵敏度档工作时噪音大。我们在泵后加一阻尼管 (3×600 mm), 把泵的往复运转所造成的压力变化振幅减少到 ± 30 psi, 因此提高了方法的检出下限。

二、甲醛的氧化

气样中的甲醛定量地吸附在活性炭固体吸收剂上, 用碱性溶液把吸附在活性炭上的甲醛提取出来, 加入 H_2O_2 , 将甲醛氧化成甲酸, 继超声波处理 10 分钟以加速对甲醛的提取和氧化。再把测得的甲酸换算成样品中的甲醛量。甲醛的氧化完全程度主要受四个因素的影响: NaOH 浓度、 H_2O_2 用量、超声时间以及超声后放置时间。实验结果如图 3—6 所示。本实验选用的最佳条件是: 在总体积为 25ml 的试液中, 2ml 0.05N NaOH、2 ml 0.3% H_2O_2 、超声时间 10 分钟、超声后放置时间 30 分钟。用固体吸收管时, 超声后需放置 1 小时以上。不超声放置夜和超过声 6 分钟的结果一致。

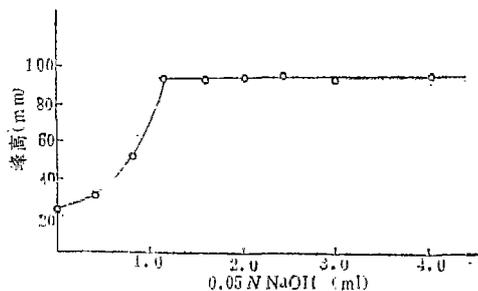


图 3 NaOH 用量对甲醛氧化的影响

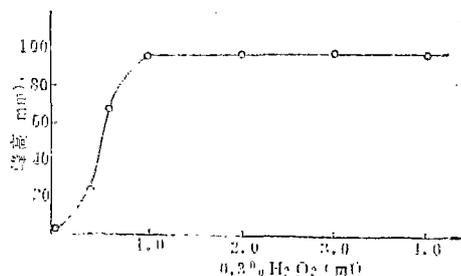


图 4 H_2O_2 用量对甲醛氧化的影响

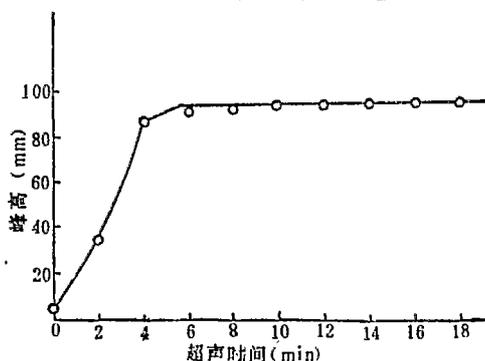


图 5 超声时间对甲醛氧化的影响

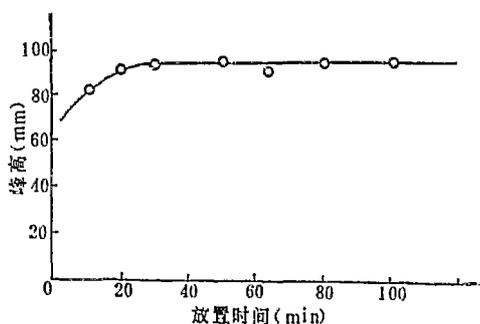


图 6 超声后放置时间对甲醛氧化的影响

三、工作曲线和最低检出限

标准甲酸溶液的工作曲线如图 7 所示。用甲醛溶液经过上述实验步骤所得到的以甲酸浓度表示的工作曲线见图 8 所示。由图看出, 在高浓度和低浓度范围均有良好的线性关系。10—200ppb 和 0.2—1.2ppm 的甲酸线性相关系数分别为 0.99989 和 0.99911。检测下限为 10ppb (甲酸)。用 30ppb 甲酸和 1 ppm 甲醛各进行 13 次重复测定, 其标准偏差分别为 0.87 和 1.07。

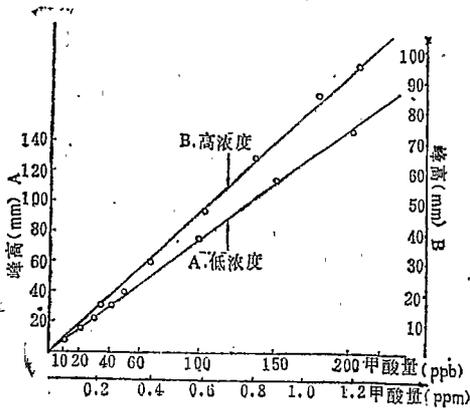


图7 甲酸工作曲线
色谱条件: A. 灵敏度选择 $1\mu\text{mho}$
B. 灵敏度选择 $10\mu\text{mho}$

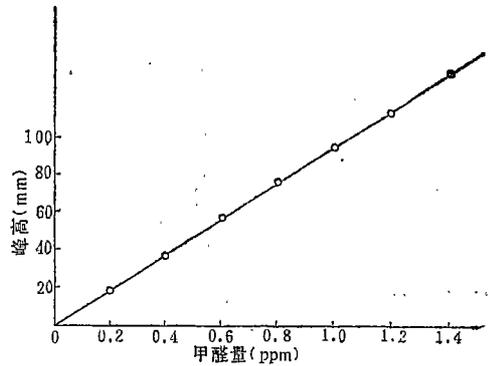


图8 甲醛工作曲线

四、固体吸收管的吸收效率

对大气中甲醛气体的吸收用水作吸收剂可得较好的回收, 见表1。但液体吸收剂携带很不便, 而且甲醛稀溶液保存困难。

表1 用水作吸收剂的吸收效率

加入量 (ppm)	测得值 (ppm)	回收率 (%)
1.00	0.975	97.5
1.00	0.940	94.0
1.00	0.990	99.0

固体吸收管的吸收效率实验结果列于表2。载气(本实验用空气)流量为 0.2 l/min 吸收时间1小时, 与液体吸收剂相比, 其回收率相当。

本实验用的活性炭固体吸附管每支管填充活性炭 0.14g , 其对甲醛的

表2 固体吸收管吸收效率

加入量 (ppm)	0.240	0.230	0.270	3.20	2.40	3.90	0.150
实测值 (ppm)	0.235	0.223	0.259	2.80	2.04	3.12	0.154
回收率 (%)	97.9	97.0	95.9	87.5	85.0	80.0	103

最大容量为 $100\mu\text{g}$, 若样品中甲醛含量大于 $100\mu\text{g}$ 需缩短采样时间或用两支管串联使用。

固体吸收管对甲醛的保留时间: 固体吸附管采样后, 立即将两端封死, 室温保存。实验结果表明8天内其损失小于15%。

五、干扰因素

考虑到样品中可能存在的组分以及在本实验的色谱条件下其保留时间可能与甲酸相同的成分, 考查了下述组分对测定 0.5 ppm 甲酸的影响, 如表3所示。

表3 干扰离子允许倍数

干扰离子	Cl^-	AC^-	NO_2^-	PO_4^{3-}	HCHO	CN^-	HCO_3^-
允许倍数	200	30	80	400	400	80	180

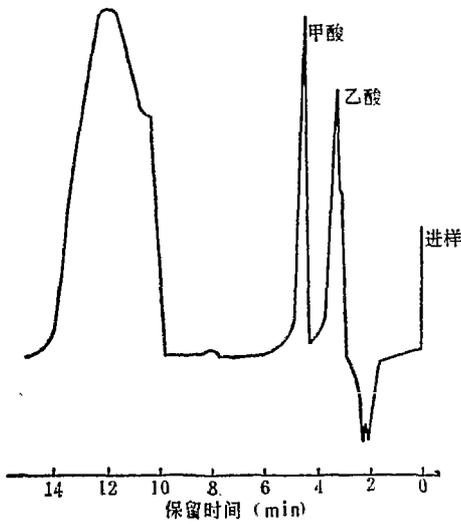


图 9

采样条件: 流速3000ml/min; 采样时间180min

大气中常见组分均不干扰, 上述离子除乙酸的保留时间靠近甲酸并在甲酸之前, 其它离子的保留时间均在甲酸之后, 而且远离甲酸因此干扰不大。图9示出平顶山某厂车间空气样品中甲醛的色谱图, 甲醛以前的峰为乙酸, 其后较远的大峰为保留时间较长的多种强酸。

六、样品分析

采样环境 平顶山某厂车间内外, 将固体采样管的一端接在 CD-1 型大气采样器上, 调采样流速为 0.2—0.3 l/min。车间内采样 30—120min, 车间外采样 2—4h。测定结果列于表 4。

表 4 样品中甲醛的测定和收率回

样品口	样品中甲醛测定 样品含量 (ppb)	加入回收		
		加入标准 (ppb)	回收量 (ppb)	回收率 (%)
1	100	400	415	103.8
2	84	400	391	97.8
3	65	400	400	100.0
4	175	400	410	103.0
5	250	400	365	91.3
6	225	400	418	105.0

参 考 文 献

- (1) Walter, S.K. et al., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 41, 334 (1980).
- (2) MacDonald, W.E., *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 15, 217 (1954).
- (3) Smith, R.G. et al., *Health Lab. Sci.*, 7, 87 (1970).
- (4) Jeffrey, M.L. et al., *Anal. Chem.*, 53, 1302 (1981).
- (5) Kim, S.W. et al., *Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants*, Vol. 2, P. 171, Mulik, J.D. and Sawicki, E., Ann Arbor Science, 1979.

1984年8月3日收到。