

环境中臭氧气体的被动采样-离子色谱方法*

施超欧^{1**} 王文佳¹ 徐方圆² 王 荣¹ 张薇薇¹

(1. 华东理工大学化学与分子工程学院, 上海, 200237;
2. 馆藏文物保存环境国家文物局重点科研基地(上海博物馆), 上海, 200050)

臭氧是大气中一种重要的微量气体,具有强氧化性.环境中的臭氧主要由光化学烟雾引起,汽车、电厂等尾气的大量排放使环境污染日益严重,臭氧的不断累积威胁着人类健康^[1-2].因此检测臭氧成为空气监测的一个重要方面.

空气样品的采集方法主要有主动采样和被动采样两种^[3].臭氧的检测方法有碘量法、靛蓝褪色反应法、间接紫外分光光度法和碘化钾-DPD 分光光度法^[4]等.国家标准(GB/T 18204.27—2000)根据臭氧与靛蓝二磺酸钠(IDS)发生的褪色反应,采用主动采样法测定环境中的低浓度臭氧.该方法特异性强,灵敏度高,试剂、样品稳定性较好.陈乐恬^[4]曾采用被动采样方法,根据臭氧与靛蓝二磺酸盐褪色反应,测定大气中的臭氧.该方法在测定高浓度臭氧时准确度较高,但阳光也会使靛蓝二磺酸盐褪色,对低浓度(低于 $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)臭氧的检测干扰较大.

本实验设计了一套新型臭氧被动采样-离子色谱检测方法,干扰物少,分析速度快,灵敏度和精密度高,适用于环境中不同浓度臭氧的检测.

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

Dionex-320 离子色谱仪, RFC-30 淋洗液自动发生器, CTS-10 柱温控制器, Chromeleon 6.8 色谱工作站; BRANSON 2510 超声波清洗仪; 被动采样器; DZF-6050 真空干燥箱, 2XZ-2 旋片真空泵; 250 mL 聚丙烯(PP)瓶.

亚硝酸, 磷酸氢二钾, 分析纯(上海凌峰化学试剂有限公司); 硝酸根标准溶液($100.0 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, 上海市计量测试技术研究院); 甘油, 色谱纯(Sigma 公司); 超纯水自制 $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$.

吸收液的配制: 称取 NaNO_2 0.010 g, K_2HPO_4 0.020 g, 甘油 1.0 g, 加超纯水到 10 g.

1.2 色谱条件

离子色谱柱: Dionex IonPac AG18(50 mm × 4 mm) + AS18(250 mm × 4 mm). 淋洗程序: (1) 0—2.3 min, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH; (2) 2.30—2.31 min, 由 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ 升高到 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH; (3) 2.31—9.70 min, $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH; (4) 9.70—9.71 min, 由 $30 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH 降低至 $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH; (5) 9.71—14.0 min, $10 \text{ mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ KOH; 流速: $1.0 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$; 进样量 $25 \mu\text{L}$; 柱温 $30 \text{ }^\circ\text{C}$; 电导检测, 抑制电流: 75 mA.

1.3 被动采样器的安装

将干净的采样器各部件放入真空干燥箱干燥后,在滤纸上滴加 $100 \mu\text{L}$ 吸收液,安装好后,放入聚丙烯塑料瓶中^[5].

1.4 采样和样品提取

将采样器放到被检测环境,避免光线直射和风口,采样器间距大于 10 cm ^[5],采样 3—9 d.采样后,取出采样器后盖中的吸收膜和底膜放入样品瓶中,加 5 mL 超纯水超声提取 15 min;提取液经 $0.45 \mu\text{m}$ 滤膜过滤后用离子色谱仪测定.

2 结果与讨论

2.1 臭氧的“被动采样-离子色谱”法的建立

臭氧将亚硝酸根氧化成硝酸根,反应以化学计量比 1:1 进行,采用离子色谱检测硝酸根离子的增量,从而间接测定臭氧的含量: $\text{NaNO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NaNO}_3 + \text{O}_2$; 根据这个思路,设计了新型的被动吸收液,添加磷酸氢二钾使吸收液呈碱性(既可用来吸收酸性气体甲酸、乙酸,同时作为催化剂提高 NO_2^- 的反应速度),加甘油起保湿作用.

2.2 分析方法的线性关系及检出限与定量限

配制浓度分别为 $0.025, 0.050, 0.10, 0.50, 1.0, 2.5, 10 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 硝酸根离子.按照 1.2 节的色谱条件进样,结果表明在 $0.025—10.00 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 范围,硝酸根离子的质量浓度与峰面积有很好的线性关系,线性回归方程 $y = 0.1557x - 0.0011$, 相关系数 0.9993,方法检出限 $1.98 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N = 3$),定量限 $6.60 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ ($S/N = 10$),可满足实际检测的需求.而且检出限低.

2012年3月26日收稿.

* “十一五”科技支撑项目(2010BAK6TB15)资助.

** 通讯联系人, E-mail: shico@ecust.edu.cn

2.3 空白实验

装配 9 个空白采样器,与竞争吸附器一起保存于洁净的聚丙烯瓶中.1 周后将空白采样器取出,每个采样器中的滤纸和滤膜加 5 mL 超纯水超声提取后检测,硝酸根的空白浓度均小于 $0.06 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. 在实际采样过程中可以通过扣除预留部分空白采样器中各离子的浓度以更准确地测定臭氧气体的含量.

2.4 提取回收率

装配 6 个采样器,3 个按照常规方法滴加 $100 \mu\text{L}$ 吸收液,另外 3 个在滴加 $100 \mu\text{L}$ 吸收液后再在滤纸上加 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸根标样 $25 \mu\text{L}$. 分别在聚丙烯瓶中放置 1 h 后测定. 硝酸根提取回收率平均值为 96.33%,满足检测要求.

2.5 采样回收率

装配 12 个被动采样器,其中 3 个按常规方法装配,滴加 $50 \mu\text{L}$ 吸收液,另外 9 个分成 3 组,除了滴加 $50 \mu\text{L}$ 吸收液外,分别再在滤纸上滴加 $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸根标样 $25, 50, 100 \mu\text{L}$,将装好的采样器同时放入同一采样点采样 6 d 后取出,分别加 5 mL 超纯水超声提取后检测其中硝酸根的含量. 采样回收率为 118.6%、107.5%、86.82%,满足实际环境质量气体检测回收率的要求 80%—120% 之间.

2.6 采样精密度

装配 10 个被动采样器,平均分成 2 组,同时放入 2 个采样地点(室外和复印机房),采样 5 d 后进行检测. 所得硝酸根平均值为 $0.4067 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 和 $1.055 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, RSD 为 8.9% 和 1.7%,采样重复性良好,满足“被动采样-离子色谱”法的要求.

2.7 被动采样法的线性关系

利用 M700 质量流量校准仪产生一定浓度稳定的臭氧气体,模拟密闭的环境作为污染源进行实验,考察不同的采样时间与采样浓度之间的关系. 装配 20 个被动采样器,4 个作为空白与竞争吸附器一起保存. 在采样点放 12 个被动采样器,分别在第 3、6、9 天各取 4 个进行检测. 以硝酸根离子的平均浓度为纵坐标,以采样时间为横坐标绘制吸收曲线,得线性方程 $y = 0.5475x + 0.0416$,相关系数 0.9991,说明在 9d 内采样器为线性采样,满足实际需求.

2.8 环境中臭氧浓度的计算

$$\rho = \frac{1000 \times C \times (A - A_0) \times B_s \times V_1}{k \times t}$$

式中, ρ : 环境中臭氧的质量浓度, $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$; C : NO_3^- 与臭氧之间的质量转换系数,取 0.7742; A : 样品提取液色谱峰面积的平均值; A_0 : 空白试验的样品提取液色谱峰面积的平均值; B_s : 计算因子(以斜率的倒数作为样品测定时的计算因子), $B_s (\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1} \cdot \text{峰面积}^{-1})$; V_1 : 样品提取液体积, mL; k : 无动力扩散采样器臭氧的采样速率(实测值), $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$, $k_{\text{O}_3} = 1.175 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$; t : 采样时间, min.

检测到室外和复印机房 5 d 的平均臭氧浓度分别为 $18.61 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 $48.27 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$,数值大大高于一般情况下室内臭氧浓度,因此复印机房臭氧的含量值得关注,应考虑加强人员的安全保护措施.

2.9 与国标 IDS 法的比较

采用国标法(GB/T 18204.27—2000)测定臭氧的浓度,同时采用 IDS 被动法和 NO_2^- 被动法进行比对,经过计算,IDS 被动法的吸收系数为 $3.65 \times 10^{-3} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$, NO_2^- 被动法的吸收系数为 $1.175 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$,理论计算值为 $1.5 \times 10^{-2} \text{ L}\cdot\text{min}^{-1}$. 由于主动法采样法比被动采样法时间短,而人为产生臭氧的浓度在几天内不稳定,加上实验条件的限制,国标法存在缺陷,得到的数据与理论值差距较大,但 NO_2^- 被动法得到的数据与理论值基本吻合.

3 结论

本文建立了一套新型的环境臭氧的被动采样-离子色谱方法. 在低温加竞争吸附器的保存条件下,空白采样器的本底浓度低,可进行空白扣除;采样回收率和重复性符合要求,在 9 d 内采样呈线性. 离子色谱法操作简单,精密度好,准确度高. 同时可将这一方法应用于实际环境的初步检测.

关键词: 环境, 臭氧, 被动采样法, 离子色谱法.

参 考 文 献

- [1] 万志勇,杨辛. 南昌市环境空气臭氧污染现状分析[J]. 气象与减灾研究. 2007,30(2):69-72
- [2] 刘峰,朱永官,王效科. 我国地面臭氧污染及其生态环境效应[J]. 生态环境. 2008,17(4):1674-1679
- [3] 李静. 博物馆微环境中污染气体采样检测方法研究[D]. 上海:华东理工大学化学与分子工程学院,2009.
- [4] 陈乐恬,佟玉芹,宋文质,等. 大气臭氧扩散采样方法的初步研究[J]. 环境化学,1999,18(4):333-337
- [5] 施超欧,刘霞,左莹,等. 博物馆微环境中酸性气体被动采样方法的改进[J]. 环境化学,2009,28(3):455-456