

超声波萃取离子色谱法 测定固定污染源有组织废气中的硫酸雾

茅海琼

(宁波市环境监测中心, 宁波, 315012)

摘要 建立离子色谱法测定固定污染源有组织废气样品中硫酸雾的分析方法。采用 ICS-3000 型离子色谱仪, 色谱柱为 IonPacAS18, 以 23mmol/L 氢氧化钾溶液为淋洗液, 流速为 1.0mL/min; 用玻璃纤维滤筒采样, 加水超声萃取, 过阳离子交换树脂柱, 微孔滤膜过滤后测定样品中的硫酸根离子含量, 将结果换算为硫酸含量。方法的线性范围为 0.5~20 mg/L, $r = 0.9995$, 检出限为 0.1 mg/L, 在 0.5、2、10 mg/L 浓度下进行精密度试验, RSD 均小于 5.0% ($n=6$), 回收率为 95%~106%。该方法操作简便、快速、准确, 是理想的有组织废气中硫酸雾样品测定方法。

关键词 离子色谱法 污染源 硫酸雾

硫酸雾既发生在直接生产或使用硫酸的车间, 也来自以煤、石油或重油为原料的工厂排烟, 其毒性 10 倍于二氧化硫, 人体吸入后可引起上呼吸道受刺激症状, 重者发生呼吸困难和肺水肿, 高浓度时可致喉痉挛或声门水肿而危及生命^[1], 因此它是空气污染物监测的重要项目之一。目前气态污染物中硫酸雾的测定主要采用铬酸钡分光光度法和离子色谱法。其中, 铬酸钡分光光度法测定范围窄、灵敏度较低, 而离子色谱法线性范围宽、检测灵敏度高, 因此是首选方法。HJ 544-2009^[2]中未规定具体的淋洗液系统, 《空气和废气监测方法第四版》^[3]中所用的离子色谱法淋洗液为碳酸钠—碳酸氢钠系统, 本文用 23mmol/L 的氢氧化钾为淋洗液和 IonPacAS18 色谱柱测定了污染源废气中的硫酸雾, 方法简便准确。

1 实验部分

1.1 仪器

戴安 ICS-3000 型离子色谱仪; 电导检测器; 法国 MILLIPORE 公司纯水机; IonPacAS18 (4mmX250mm) 阴离子色谱分离柱; IonPacAG18 (4mmX15mm) 阴离子色谱保护柱; ASRS-4mm 阴离子抑制器。

1.2 试剂

硫酸盐标准溶液: 5000mg/L (GSB 07-1268-

2000 102002), 国家环境保护总局标准样品研究所提供; 氢氧化钾: 分析纯; 纯水: 电阻率 18.2 MΩ·cm。

1.3 色谱条件

淋洗液: 23mmol/L 氢氧化钾溶液; 流速: 1.0 mL/min; 自动进样器进样, 进样量: 25μL; 抑制模式: 自身再生; 抑制电流: 57mA。

1.4 样品采集与处理

玻璃纤维滤筒以 20L/min 的流量采气 20min 后, 置于 250mL 具塞磨口锥形瓶中, 用水 150mL 浸取, 超声波萃取 10min, 经中速定量滤纸滤入 250mL 容量瓶中, 用水洗涤锥形瓶和滤器 3 次, 每次 20mL, 洗液并入容量瓶中, 加酚酞指示液 1 滴, 加 0.1mol/L 氢氧化钾溶液至溶液呈淡粉红色 (pH 7~9), 再加水至刻度, 摇匀, 过阳离子交换树脂预处理柱, 弃去最初流出的 30mL 溶液, 续流出液经 0.45 μm 的微孔滤膜过滤后直接进样测定。按上述步骤同步分析空白滤筒样品。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线线性范围与检测限

取硫酸盐标准溶液, 用纯水稀释成标准系列, 以峰面积对浓度作回归分析。检测限根据基线噪声值的 3 倍来确定。结果见表 1, 线性良好, 检出灵敏。

2.2 准确度与精密度

表 1 硫酸根离子的校正曲线和检测限

浓度范围 (mg/L)	线性方程	相关系数	检测限 (mg/L)
0.5~20.0	$Y = -0.0324 + 0.2076X$	0.9998	0.1

表 2 准确度测定结果

样品 编号	测定值 (mg/L)	加标量 (mg/L)	加标测定值 (mg/L)	回收率 (%)
1	0.40	0.50	0.95	106
2	0.40	2.0	2.26	95
3	0.40	10.0	10.2	98

对同一份样品溶液进行了高、中、低 3 个浓度标准溶液的加标回收率试验,结果见表 2 (测定结果以硫酸根离子计),回收率在 95%~106% 之间,完全

满足准确度实验要求。

另取 0.5、2.0、10.0mg/L 的硫酸盐标准溶液重复进样 6 次,RSD 均小于 5.0%,满足精密度实验要求。

2.3 硫酸雾样品测定结果

采集有组织废气样品两个点位,具体的分析结果见表 3,图谱见图 1。

表 3 样品中硫酸雾的含量

编号	峰面积 ($\mu\text{s} \cdot \text{S}$)	硫酸根 浓度 (mg/L)	硫酸雾 含量 (μg)	硫酸雾含量 (mg/m^3)
空白	0.0575	0.28	/	/
YQ-1	0.1827	1.06	198	0.856
YQ-2	0.2453	1.28	253	1.015

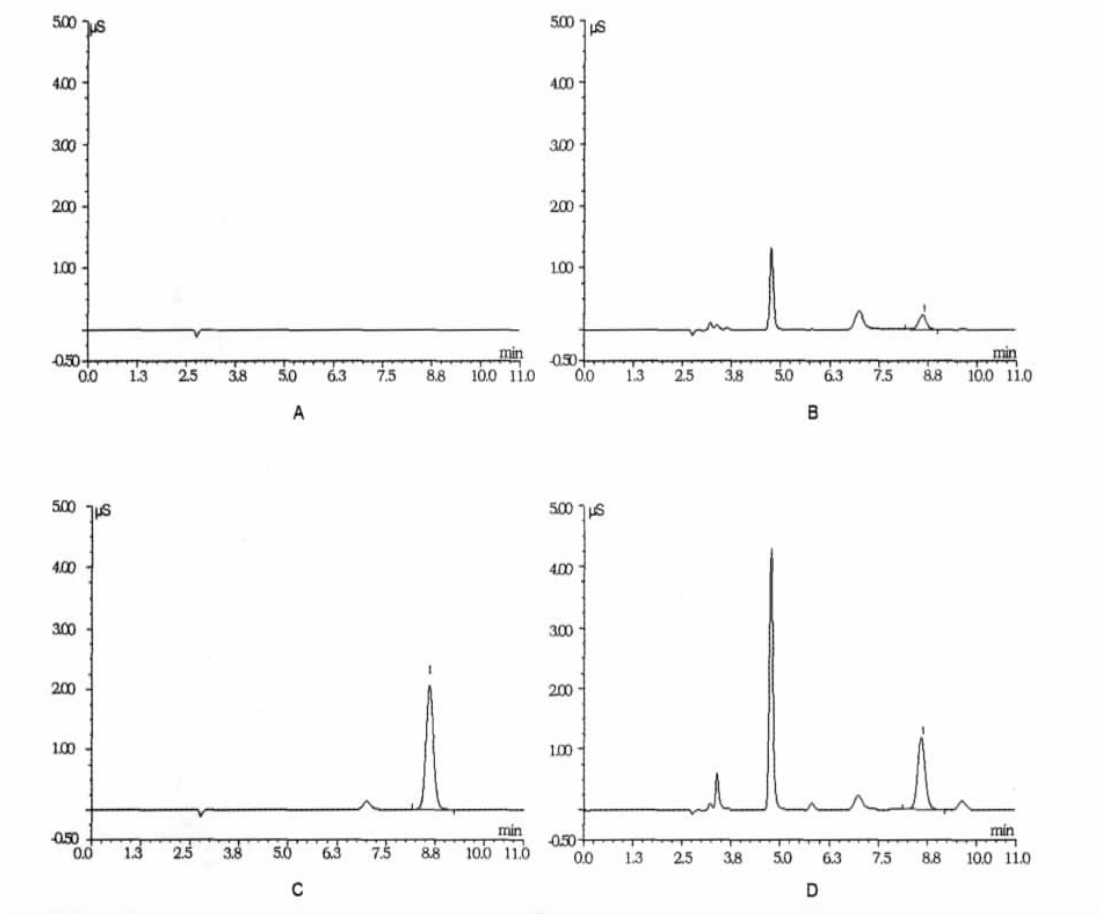


图 1 有组织废气中硫酸雾测定的离子色谱图

A—空白溶剂(水) B—空白滤筒溶液 C—硫酸盐标准溶液 D—样品滤筒溶液 1—硫酸根离子

2.4 讨论

2.4.1

从样品和标准溶液的色谱图中可以看到,硫酸根离子出峰时间在 8.6min,与相邻非待测离子峰达到基线分离,满足选择性好的要求。

2.4.2

外排硫酸雾废气中成份主要含有三氧化硫、硫酸雾及少量硫酸盐,由于硫酸雾是主要污染物,故可不考虑硫酸盐。外排硫酸雾属于液态颗粒物,采样按 GB/T 16157^[4] 中“固定污染源排气中颗粒物测定采样方法”采集样品。

2.4.3

空白滤筒中的硫酸根离子通常有检出,所以必须做空白实验来扣除本底。采样后尽快测定。

2.4.4 阳离子干扰的消除

样品中有钙、锶、镁、钡、钍、铜、铁等金属阳离子共存时对测定有干扰,通过阳离子树脂柱交换处理后可除去干扰。

2.4.5 超声波萃取法的优点

与常规的热提取技术相比,超声波萃取技术快速、价廉、高效^[5]。HJ 544-2009 标准中规定超声萃

取 30min 和加热近沸浸出 30min 任选其一,实验表明,超声萃取 10min 的效率与超声 30min 相当,故实际操作中采用超声 10min。

2.4.6

采用 KOH“只加水”淋洗液(23mmol/L),配以自动进样器后免掉了手工配制淋洗液的步骤,无需手动进样,每一针样品的分析时间为 11min,准确度高,重现性佳,适用于大批量样品的分析监测。

参考文献

- [1] 龙素群,钟志京,林涛等. 化学研究与应用. 2009(21) 9: 1304
- [2] 环境保护部. HJ 544-2009. 固定污染源废气硫酸雾的测定离子色谱法(暂行)[S]
- [3] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法(第四版)[S]. 北京: 中国环境科学出版社,2003: 479
- [4] GB/T 16157 固定污染源排气中颗粒物测定和气态污染物采样方法[S]
- [5] 李婷,侯晓东,陈文学,等. 安徽农业科学, 2006,34(13): 3188

收稿日期: 2010-08-10

Determination of sulfuric acid mist in waste gas of stationary pollution source. Mao Haiqiong (Ningbo Environmental Monitoring Center, Ningbo, 315012)

An ion chromatographic method was developed for the determination of sulfuric acid mist in waste gas of stationary pollution source. An ICS-3000 ion chromatograph was used. The separation was on an Ion PacAS18 column with KOH as eluant (1.0 mL/min). The sample was collected with a glass fiber filter tube and was ultrasonically extracted after adding water. The extracted sample was passed through a cation-exchange resin column and a filter membrane before determination. The linear range was 0.5~20.0mg/L ($r=0.9995$). The detection limit was 0.1mg/L, the RSD was 5.0% ($n=6$), and the recovery was 95%~106%. The method is simple to operate, rapid and accurate.