

离子色谱法测定空气中氟化氢氯化氢和硫酸

田小萌

(云南省环境监测中心站,云南 昆明 650034)

摘要:以多孔玻板吸收管采样,采用离子色谱法同时测定作业场所空气中的氟化氢、氯化氢和硫酸,采样效率>92%。氟化氢在0 mg/L~2.00 mg/L、氯化氢在0 mg/L~2.50 mg/L、硫酸在0 mg/L~4.00 mg/L范围内线性良好,检出限分别为0.003 mg/m³、0.02 mg/m³、0.023 mg/m³(按采样体积60 L计),标准溶液平行测定的RSD≤8.0%,两个质量浓度水平加标的平均回收率为92.6%~106%。

关键词:氟化氢;氯化氢;硫酸;离子色谱法;空气

中图分类号:O657.7⁺5

文献标识码:B

文章编号:1006-2009(2012)02-0054-03

Determination for Hydrogen Fluoride, Chlorine Hydride and Sulphuric Acid in the Air by Ion Chromatography

TIAN Xiao-meng

(Yunnan Environmental Monitoring Center, Kunming, Yunnan 650034, China)

Abstract: The hydrogen fluoride, chlorine hydride and sulphuric acid in the air were determined by sampling of multi-hole absorbing tubes and testing of ion chromatography. The results showed the sampling efficiency >92%; good linearity ranged from 0 mg/L to 2.00 mg/L for hydrogen fluoride, from 0 mg/L to 2.50 mg/L for chlorine hydride, from 0 mg/L to 4.00 mg/L for sulphuric acid; detection limits 0.003 mg/m³ for hydrogen fluoride, 0.02 mg/m³ for chlorine hydride and 0.023 mg/m³ for sulphuric acid (air sampling volume 60 L); RSD of standard solution duplicates ≤8.0%; average spiked recoveries of two concentration levels from 92.6% to 106%.

Key words: Hydrogen fluoride; Chlorine hydride; Sulphuric acid; Ion chromatography; Air

众多工厂作业环节产生的氟化氢、氯化氢和硫酸是有毒有害物质,会危害人体健康。因此,测定空气中氟化氢、氯化氢和硫酸的含量,了解作业场所空气污染状况,对保护作业工人的身体健康具有重要意义。目前,氟化氢、氯化氢和硫酸的测定方法分别为离子选择电极法、硫氰酸汞比色法和铬酸钡分光光度法,采样和测定过程比较繁琐。离子色谱是测定阴离子的有效方法^[1-3],今用多孔玻板吸收管一次采样后,采用离子色谱法同时测定作业场所空气中的氟化氢、氯化氢和硫酸,方法灵敏度高,选择性好,操作简单,干扰少。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

DIONEX DX-600型离子色谱仪,色谱工作站,AS40型自动进样器,Inpac AS14分离柱,Inpac AG14前置柱,ASRS300抑制器,电导检测器;多孔玻板吸收管;空气采样器。

500 mg/L 氟化氢、500 mg/L 氯化氢、1 g/L 硫酸标准溶液,购自国家标准物质中心;所用试剂为优级纯或分析纯;试验用水为二次去离子水(电阻为18.2 MΩ)。

1.2 色谱条件

以0.003 5 mol/L Na₂CO₃ + 0.001 0 mol/L

收稿日期:2011-03-02;修订日期:2012-02-06

作者简介:田小萌(1977—),女,哈尼族,云南昆明人,工程师,本科,从事环境监测工作。

NaHCO₃ 混合溶液为淋洗液, 流量 1.20 mL/min; 抑制电流 24 mA; 进样体积 25 μL, 以峰面积定量。

1.3 样品采集

在多孔玻板吸收管中加入 10.0 mL 淋洗液作为吸收液, 与空气采样器连接, 以 0.5 L/min 的流量采集空气样品 30 min ~ 60 min。采样结束后, 立即封闭吸收管的进、出气口, 置于清洁容器内运输, 样品于室温下可保存 7 d。

1.4 试验方法

1.4.1 对照试验

将一只盛有 10.0 mL 淋洗液的多孔玻板吸收管带至采样点, 不与空气采样器连接, 其余操作同样品, 作为空白对照。

1.4.2 样品处理

用吸收管中的吸收液洗涤进气管内壁 3 次, 再经 0.45 μm 水系滤膜过滤至具塞刻度试管中待测。

1.4.3 标准曲线绘制

分别配制氟化氢 0 mg/L、0.500 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L, 氯化氢 0 mg/L、0.500 mg/L、1.50 mg/L、2.50 mg/L, 硫酸 0 mg/L、1.00 mg/L、2.00 mg/L、4.00 mg/L 标准溶液系列, 将仪器调节至最佳操作条件后, 进样 25 μL, 每个标准点重复测定 3 次, 以峰面积均值对应质量浓度绘制标准曲线。

1.4.4 样品测定

在仪器最佳操作条件下, 分别测定样品和空白对照液, 扣除空白峰面积后, 由标准曲线计算得到样品溶液中待测组分质量浓度。

1.5 计算

按公式(1), 将采样体积换算成标准采样体积。

$$V_0 = V \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P}{101.3} \quad (1)$$

式中: V_0 为标准采样体积, L; V 为采样体积, L; t 为采样点温度, °C; P 为采样点大气压, kPa。

按公式(2) 计算空气中各组分质量浓度。

$$X = \frac{10 \times C}{V_0} \quad (2)$$

式中: X 为空气中待测组分质量浓度, mg/m³; C 为样品溶液中待测组分质量浓度, mg/L; 10 为吸收液体积, μL。

2 结果与讨论

2.1 吸收管采样效率试验

采用串联法, 即串联两个多孔玻板吸收管, 以淋洗液为吸收液, 用 1 L/min 的流量采集空气样品, 然后采用离子色谱法测定吸收管中待测物质质量, 按公式(3) 计算平均采样效率 K ^[4]。

$$K = \frac{m}{M} \times 100\% \quad (3)$$

式中: K 为空气收集器的采样效率, %; m 为第一个收集器测得的待测物质量, mg; M 为串联收集器测得的待测物总质量, mg。

试验结果见表 1。氟化氢、氯化氢和硫酸的采样效率分别为 94.2% ~ 98.3%、92.8% ~ 99.1% 和 92.4% ~ 99.8% 符合方法学的要求。

表 1 多孔玻板吸收管的采样效率

Table 1 Sampling efficiency of multi-hole absorbing tubes

化合物	质量浓度范围 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	采样效率均值 / %	RSD / %
氟化氢	0.100 ~ 1.00	94.2	1.7
	> 1.00	98.3	1.9
氯化氢	1.00 ~ 10.0	92.8	1.6
	> 10.0	99.1	2.1
硫酸	1.00 ~ 10.0	92.4	1.2
	> 10.0	99.8	1.8

2.2 标准色谱峰

在上述色谱条件下, 几种阴离子可以得到较好的分离, 出峰时间较为理想。混合标准溶液色谱峰见图 1。

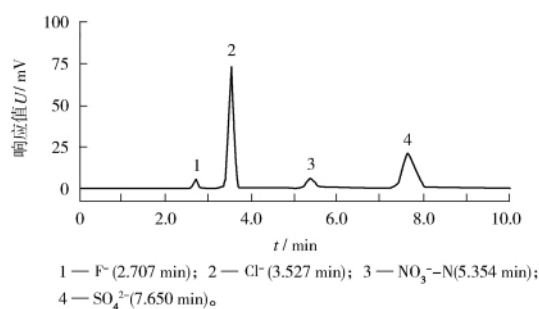


图 1 标准色谱峰

Fig. 1 Chromatograms of standard solution

2.3 标准曲线

氟化氢、氯化氢和硫酸的标准曲线回归方程与相关系数见表 2。

表2 标准曲线
Table 2 Standard curves

化合物	回归方程	相关系数 r
氟化氢	$y = 0.031x + 0.009$	0.999 7
氯化氢	$y = 0.011x + 0.184$	0.999 9
硫酸	$y = 0.013x + 2.88$	0.999 4

2.4 方法检出限

根据美国 EPA SW-846 的相关规定,方法检出限 $MDL = 3.143 \times$ 标准差^[5-6]。在试剂空白中

加入估计最低检测质量浓度 3~5 倍的标准物质,在上述色谱条件下连续测定 7 次,计算各待测物检出限分别为:氟化氢 0.003 mg/m^3 、氯化氢 0.02 mg/m^3 、硫酸 0.023 mg/m^3 (按采样体积为 60 L 计)。

2.5 精密度试验

将氟化氢、氯化氢和硫酸标准溶液分别配制成高、中、低 3 种不同质量浓度,在 6 d 内重复测定,检验方法的精密度,试验结果见表 3。

表3 精密度试验结果($n=6$)
Table 3 Test results of precision ($n=6$)

配制质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	氟化氢			氯化氢			硫酸		
	0.500	1.00	2.00	0.500	1.50	2.50	1.00	2.00	4.00
测定均值 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.500	1.01	2.00	0.510	1.51	2.49	1.02	2.01	3.98
$s / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	0.015	0.031	0.028	0.041	0.025	0.031	0.028	0.037	0.098
RSD/%	3.0	3.1	1.4	8.0	1.7	1.2	2.7	1.8	2.5

2.6 加标回收试验

在同一样品中添加两个质量浓度水平的氟化氢、氯化氢和硫酸标准溶液,在相同条件下重复测定 6 次,计算平均回收率在 92.6%~106% 范围。加标回收试验结果见表 4。

表4 加标回收试验结果
Table 4 Test results of spiked recovery

化合物	加标质量浓度 $\rho / (\text{mg} \cdot \text{L}^{-1})$	平均回收率/%	RSD/%
氟化氢	0.500	92.6	1.2
	1.00	104	0.8
氯化氢	0.500	95.8	1.6
	1.50	99.8	2.8
硫酸	0.500	98.4	2.8
	1.00	106	2.2

3 结语

以淋洗液为吸收液,用多孔玻板吸收管采集作业场所空气中的氟化氢、氯化氢和硫酸,采样效率

高($>92\%$)。采用离子色谱法同时测定,方法灵敏度高,选择性好,操作简单,能满足检测要求。

[参考文献]

- [1] 丁明玉,田松柏.离子色谱原理与应用[M].北京:清华大学出版社 2001:244-249.
- [2] 何宝庆,李宇琼.离子色谱法测定空气中乙酸和溴化氢[J].环境监测管理与技术 2006,18(3):28-29.
- [3] 丁雪梅,王红斌,高路,等.抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J].环境监测管理与技术 2010,22(6):58-60.
- [4] 徐伯洪,闫慧芳.工作场所有害物质监测方法[M].北京:中国人民公安大学出版社 2003:5.
- [5] 国家环境保护总局《水和废水监测分析方法》编委会.水和废水监测分析方法[M].4版.北京:中国环境科学出版社 2002.
- [6] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会.空气和废气监测分析方法[M].4版增补版.北京:中国环境科学出版社 2003:9.

本栏目责任编辑 姚朝英

• 简讯 •

日本将于5月关闭最后一座核电站 进入无核能源期

据英国广播公司报道,日本北海道电力公司 2012 年 3 月 26 日宣布,位于北海道泊村北电伞下的泊核电站的 3 号原子炉将于 5 月 5 日进入安检期、停止运转。

北电的这一决定标志着,如果日本政府经产省不能说服各地同意核电站重启原子炉,那么经过了 50 年发展核电的日本,将在 5 月 5 日首次被迫进入无核能源期。

摘自 www.jshb.gov.cn 2012-03-28