

气相色谱法测定氮氧化物混合气体中的 N_2O

赵 瑞 兰

(中国科学院环境化学研究所)

氮氧化物是污染大气的重要毒物。空气中的 N_2O 会破坏同温层臭氧的厚度,从而影响着气候,给人类带来危害。

N_2O 通常用气相色谱法或红外光谱进行测定。由于 CO_2 、 H_2O 等干扰,所以红外测定难以实现。色谱法测定低浓度样品时 (<200 ppm) 用热导池检测需要预浓缩,用电子捕获等高灵敏度的检测器可直接测定。操作简便,所需样品量少。

除空气里含有 ppb 级的 N_2O 外^[1,2], 它还常存在于硝化、 NO_x 还原、 NH_3 氧化等化学反应以及核燃料后处理的放射性尾气中^[3], 它们是含有 NO_x 、 CO 、 CO_2 、 HS 、 NH_3 、低分子 C-H 化合物、Kr、Xe 以及 H_2O 蒸汽的复杂体系。对这样一个体系往往需要几个柱子进行分离^[4,5], 至今尚未找到分离满意的单柱。

本工作研究了气相色谱法从氮氧化物、Kr、Xe 等混合物气体中分离测定 N_2O , 采用了 401-有机担体及 Porapak Q 聚合物固定相,⁶³Ni 电子捕获检测器。 N_2O 测定最低极限为 5 ppm, 误差 $<5\%$ 。

实 验 部 分

一、仪器和试剂

2305-E 型气相色谱仪(北分厂), 装有自制的 ⁶³Ni 电子捕获检测器。

所用的色谱柱均为不锈钢制。

载气: 高纯 N_2 经硅胶、5A 分子筛净化。

固定相: 401-407 有机担体、601-碳分子筛(上海试剂一厂)、TDX-01 碳分子筛(天津试剂二厂)、Porapak Q (Carr Lane Indus-

trial Estate)、Chromosorb 102 (Chrompack)。

N_2O 气: 在实验室内用硝酸铵催化分解制得^[5], 纯度 97-99%。

NO 气: 在实验室内用 1 N $FeSO_4$ 的硫酸溶液(1000 毫升+50 毫升浓 H_2SO_4) 与 1 N $NaNO_2$ 反应, 脱 H_2O 、脱 NO_2 制得。用钢瓶配制所需浓度(化学发光测定)。

NO_2 气: 计量研究院提供的渗透管, 用库仑法测定浓度。

Kr 气: 光谱纯(Henear)。

Xe 气: 光谱纯(吉林化肥厂)。

二、测定条件

1. 柱长 1 米、内径 3 毫米, 填有 401-有机担体(60-80 目)

a. 柱温 $40^\circ C$ 、载气 N_2 18 毫升/分、检测温度 $294^\circ C$ 、进样 1 毫升 (N_2O 100-600 ppm)。

b. 柱温 $40^\circ C$ 、载气 N_2 15 毫升/分、检测温度 $330^\circ C$ 、进样 2 毫升 (N_2O 0-100 ppm)。

2. 柱长 2 米、内径 4 毫米, 填有 Porapak Q (60-80 目)、柱温 $42^\circ C$ 、载气 N_2 15 毫升/分、测检温度 $294^\circ C$ 、进样 2 毫升。

柱子预先在 $150^\circ C$ 氮气流下活化 15 小时后可使用。

纸速: 300 毫米/小时。

配气: 根据用量, 分别采用不锈钢瓶或 100 毫升玻璃注射器。

结果与讨论

一、分离柱的筛选

混合气体在测试的柱子上的保留时间列

表 1 保留时间的测定

编号	柱 子	柱温 (°C)	检测温 度(°C)	载气 N ₂ (毫升/分)	保 留 时 间							
					O ₂	N ₂ O	NO	NO ₂	SO ₂	NH ₃	Kr	Xe
1	1m×3 mm 401-有机担体	47	294	15	20" 44"		36"					
2	2 m×4 mm 401-有机担体	40	294	15	1'20" 3'27"		2'20"				1'52"4'9"	
3	3 m×4 mm 401-有机担体	42	294	15	2'26" 3'54"		2'56"					
4	1 m×3 mm 402-有机担体	41	294	23	29" 1'11"	30"	1'10"					
5	3 m×4 mm 403-有机担体	47	294	18	1'26" 2'29"		2'15"					
6	1.5m×4 mm 404-有机担体	47	294	18	30" 1'17"		1500ppm 不出峰					
7	2m×4 mm 407-有机担体	42	294	15	1'20" 3'45"		2'45"					
8	1m×3mm 上试 601-碳分分子筛	135	294	15	1'10" 9'15"	1'30"	6'10"					
9	1m×3 mm TDX-01 碳分子筛	150 132	294	15	40" 4'40"	54"	3'10"					
					47" 5'56"	59"	3'50"					
10	2m×4 mm Porapak Q	43	294	15	1'20" 4'56"		3'45"	150ppm 不出峰	15'	2'6"	6'20"	
11	1m×3mm Porapak Q	40	294	27	47" 3'9"							
12	2m×4mm Chromosorb 102	53	294	15	52" 2'14"		1'50"					

于表 1.

401、407、碳分子筛、Porapak Q 以及 Chromosorb 102 对 O₂、N₂O、NO₂ 均能较好地分离。Kr、Xe 仅在 2 米长的 Porapak Q 和 401 柱上进行了测试。它们与 N₂O 的分离是

完全的，且为正峰 (O₂、N₂O、NO₂ 为负峰)。选择合适的柱温及载气流量能得到满意的峰形，如图 1、2。

二、为了考察本方法的重复性，实验用同一样品，连续作 10 次测定，共做了 4 组数

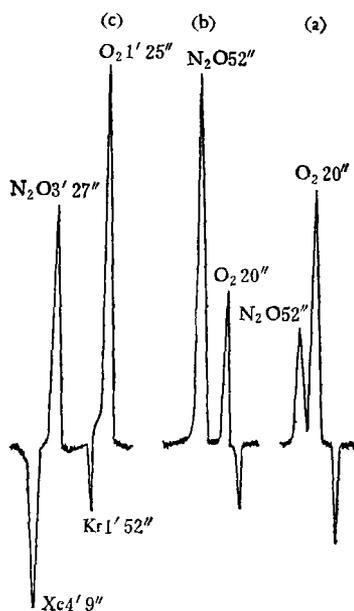


图 1 401 柱色谱分离图
a, b——1 米柱 c——2 米柱

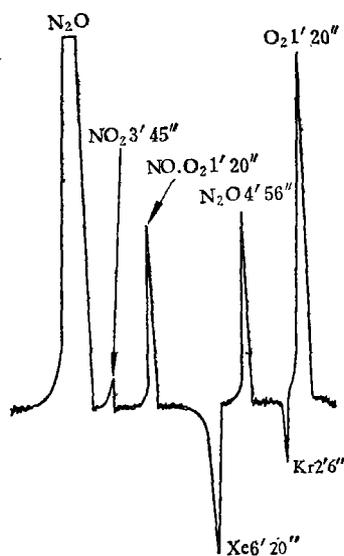


图 2 2 米 Porapak Q 色谱分离图

表 2 N₂O 的连续测定

柱子	柱温(°C)	检测温度(°C)	载气 N ₂ (毫升/分)	试样		进样量 (毫升)	峰高平均值(毫米)	标准偏差	在偏差允许范围内, 所测的最多次数
				N ₂ O(ppm)	NO _x (ppm)				
401 1米柱	40	294	15	490	—	1	174.2	±3.3	33
		330	18	98	—	2	102	±4.1	23
407 2米柱	42	294	15	485	—	2	88.5	±1.8	28
		294	15	485	4200	2	89.5	±1.4	38

表 3 含有 NO_x 与不含 NO_x 试样 N₂O 峰高比较

日期	柱温(°C)	检测温度(°C)	载气 N ₂ (毫升/分)	柱子	样品*	进样量 (毫升)	峰高(毫米)		
79.3.9	40	294	15	2米-Porapak Q	I	1	23	24	22
					II	1	23	24	24
3.9	40	294	15	2米-407	I	1	24	23	23
					II	1	24	23	23
3.11	42	294	15	2米-Porapak Q	I	1	32	32	
					II	1	32	32	
3.12	42	294	15	2米-Porapak Q	I	1	34	35	35
					II	1	35	34	34
3.12	42	294	15	2米-407	I	1	34	43	35
					II	1	35	34	35

* I——不含 NO_x 样 II——含有 NO_x (7524 ppm) 样

据, 所得结果, 峰高的标准偏差为 ± 0.97—± 3.6, 变异系数为 ± 1.0—3.0%。

三、为了考察样品中的组分对检测器(如 O₂、H₂O 会降低电子捕获测定的灵敏度)和柱子(NO_x 可能使柱子中毒)的影响, 用不同试样在两根柱子上进行了连续测定, 如表 2 所示。

由表 2 可知, 由于柱子不同累计进样次数有所差异, 柱长则容量大, 进样次数多。含有 NO_x 样品与不含有 NO_x 的试样比较, 进样次数没有明显差异。

对同一根柱子, 则和进样量的累积有关, 无论哪种情况进样次数都在 30 针左右, 超过了这个限度就会产生较大误差。其原因是试样中的 O₂、H₂O 在系统内残留所致。如果用载气连续吹 15 小时后可以恢复到原来的灵敏度。

四、共存物质 NO_x、H₂O、O₂ 等对 N₂O

测定的影响:

1. 在相同的测定条件, 配成 N₂O 浓度相同的含有 NO_x 和不含有 NO_x 的两种样品, 测定 N₂O 的峰高其结果于表 3 中。从表 3 可知, 对同一根色谱柱两种样品的峰高是平行的。

2. 为了考察 O₂、H₂O 对测定 N₂O 的影响, 实验用不同的气体做稀释气配成样品: (1) 80% N₂ + 20% O₂; (2) 钢瓶压缩空气; (3) 空气经硅胶净化; (4) 空气(相对湿度 70%)。

前三种样品连续测定在允许的限度(上述的 30 左右)内, 结果是平行的。第(4)种样品则不同, 当连续测定时峰高不稳定, 忽大忽小, 对照前三种样品, 我们认为是 H₂O 蒸汽的影响。

3. 从表 1 可知: Kr、Xe、NH₃、SO₂ 与 N₂O 的保留时间差别较大, N₂O 与各组分之间的分离是完全的。所以对 N₂O 定量分析无

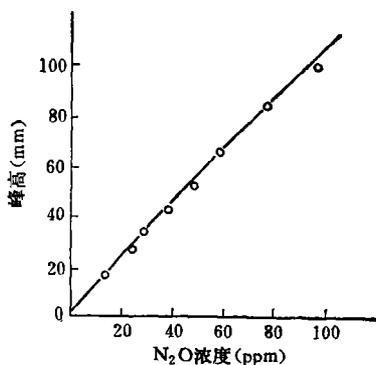


图3 401-1米柱浓度(0—100 ppm)峰高曲线

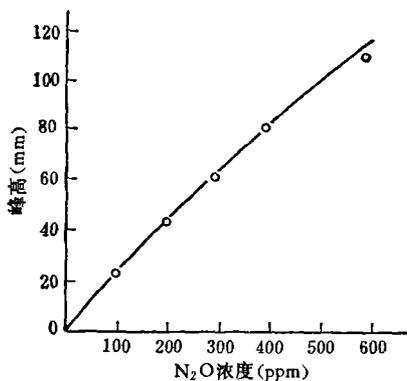


图5 Porapak Q-2米柱浓度(N₂O 0—600ppm)峰高曲线

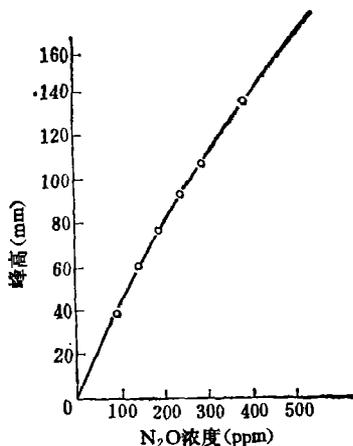


图4 401-1米柱浓度(100—500 ppm)峰高曲线

干扰。

五、标准曲线的制定

试验是针对所测定的对象的浓度范围，配成标准样进行测定。其浓度—峰高曲线见图3、4。

当样品中含氧量>0.5%时，401-1米柱不适用，因为氧峰会掩盖N₂O峰。这时可用Porapak Q-2米柱测定。其标准曲线见图5。

六、实际样品的测定

根据上述选定的试验条件用2米-Porapak Q柱分析了NO_x液相络合催化还原尾气中的N₂O含量。样品为含有O₂、N₂、NO、N₂O、NO₂以及50℃饱和水蒸汽的混合气体。样品经干冰冷阱除去其中的H₂O、NO₂后，进入色谱柱，其结果列于表4。

此外，还测定了NO₂(Mo-C)催化剂性能

表4 NO_x络合催化还原尾气中N₂O含量

样品	N ₂ O 含量 (ppm)					平均值±标准偏差
1	56	59	60	58	59	58.4±1.5
2	39	39	39			39±0
3	391	394	384	395		390.3±4.5
4	24	28	28			26.6±1.8

测定的尾气中的N₂O含量。为催化剂对NO_x的转化性能提供了有用数据。

小 结

1. 401-有机担体和Porapak Q做分离NO_x等混合气体色谱固定相，在连续三个月测试过程中未发现NO₂中毒情况。

2. 通过共存物质对N₂O测定影响的实验，认为O₂、NO、NO₂、Kr、Xe、CO₂以及SO₂、NH₃对N₂O的定量分析均无干扰。水蒸汽的存在会影响定量，当所测样品中含有较多水蒸汽时，需预先处理掉。

3. 用电子捕获测定N₂O，当检测温度>50℃时电子捕获系数与温度成线性关系⁽⁷⁾，采用⁶³Ni放射源可提高检测器的温度到395℃，对于测定ppb级的N₂O将是可能的。但我们所用的仪器由于结构、材料所限，只能在300℃以下使用才能稳定，这对提高检测灵敏度受到限制。

4. 经过实际样品的测定，我们认为本法

可用于 NO_x 还原、硝化反应等混合气体中 N_2O 的测定。如果对检测器实行改进, 将有望用于大气中 N_2O 的监测。

参 考 文 献

[1] Thijssse, Th. R.. *Atmos. Envir.*, **12**. 2001 (1978).

- [2] Briced, K. A. *et al.*, **AERE-R 8569**(1977).
[3] Million, J. G.. **ERDA-K-1885** (1978).
[4] Bethea, R. M. *et al.*, *J. Chromatog. Sci.*, **7**, 655(1969).
[5] 藤井敏昭, *分析化学(日)*, **28**(6), 388(1979).
[6] 严致英等, *化学通报*, No. 1, 24(1977).
[7] Wentworth, W. E. *et al.*, *J. Chem. Phys.*, **55**, 2075(1971).

环境样品中四烷基铅的测定

曾 北 危*

(株 州 冶 炼 厂)

烷基铅的毒性大大超过了无机铅离子。环境中的无机铅的有机化问题虽尚未完全证实^[1-3], 但是, 根据化学反应热力学的推导和电位-pH图的演示, 在某些特定的强还原性条件的环境中, 无机铅转化为有机铅, 形成四烷基铅(主要是四甲基铅和四乙基铅), 现代环境中铅的污染是引人注目的问题之一, 而铅污染的严重性又与四乙基铅直接相关。由于四乙基铅加入汽油中作为防爆剂, 现在全世界每年铅消耗量(约200多万吨)的四分之一是用以制造四乙基铅加入汽油中被燃烧(或部分挥发扩散)掉了。因此, 在环境中四乙基铅的污染必然受关注, 对环境样品中烷基铅的测定已成为环境分析中的一项重大课题。

环境中烷基铅的含量甚微, 分析较为困难, 资料报导不多^[4,5]。近年来, 作者对天然水(包括渔业用水)、底泥、鱼类等水生生物一类环境样品中烷基铅的测定作过一些实验研究^[5]。方法是基于先将样品同EDTA液混合均化, 用己烷、辛醇、苯等有机溶剂萃取富集四烷基铅, 有机提取液在硝酸存在下挥发除去, 转入水相的烷基铅用硝酸和高氯酸矿化处理, 最后用阳极溶出伏安法或无焰原子吸收法测定。

一、实验部分

(一) 试剂与仪器

1. 0.1 M EDTA液: 37.2克乙二胺四乙酸二钠盐溶于水中, 控制pH6—7。

2. 四乙基铅(99%)和四甲基铅(在甲苯中浓度68%)的标准工作液: 分别配成甲醇溶液, 浓度为 $R_4\text{Pb}$ 10微克/毫升。

3. 铅标准液: 0.1000克金属铅(99.99%)用4毫升1:4硝酸加热溶解, 蒸发至干。用0.1 N硝酸溶解, 移入1升容量瓶中, 用0.1 N硝酸稀至刻度, 此液浓度为100微克/毫升。使用时, 再分取此液稀释50倍, 配成浓度为2微克/毫升的铅标准工作液。

4. 示波极谱仪(JP-1型, 成都分析仪器厂)。三电极电池, 旋转玻碳或渗蜡石墨电极为工作电极, 铂电极为辅助电极, 饱和甘汞电极为参比电极。

5. 原子吸收光谱仪(P. E. 403或603)。

(二) 分析方法

1. 四烷基铅的提取分离

水样: 取200—500毫升水样于分液漏斗中, 加5毫升0.1 M EDTA液, 用10毫升己烷萃取, 振荡20分钟。静置20—30分钟,

* 现已调湖南环境保护科学研究所工作。