

监测分析

大气中气态氨的分离及测定

庞叔薇 佟玉琴

(中国科学院环境化学研究所)

测定大气中气态氨的时空分布,对了解大气中硫及氮氧化物气溶胶的形成、迁移、转化和清除速率是一关键性参数。氨是最难测量的一种大气中痕迹气体,但作为唯一的常见气态碱却又是非常重要。由于它的水溶性,故能与酸性气溶胶或雨水反应,肥料和生物腐化均是大气中氨的主要来源,是天然氮循环中的重要物质,虽然氨在大气中浓度很低,但对硫酸盐气溶胶的形成速率却起着重要作用。1969年 McKay^[1]推测氨有可能限制硫酸盐的形成,并渗透入气溶胶及雨水中。

迄今为止,还缺乏现场监测大气中气态氨的灵敏、可靠分析方法。因此对氨的大气本底值研究不多。1975年 Shendikar 和 Lodge^[2]用过滤法分离颗粒态铵,并将穿过滤膜的氨吸收在酸性介质中,用环炉法测定。1979年 Ferm^[3]根据气体的扩散速率较颗粒态快速,通过理论计算设计了一种分离管,并用离子选择性电极测洗脱的氨,但该法灵敏度亦不高,且制作合格的分离管较困难,不适宜用作常规采样分析。1981年美国布鲁克海文国立实验室发表用荧光衍生技术连续测定大气中气态氨的工作^[4],提出了适用于飞机采样的现场监测仪,灵敏度和反应速率均能满足现场监测要求。但仪器结构较复杂,尚未商品化。我们参考了该实验室的采样分离原理,提出用滤膜分离,稀硫酸溶液吸收,次溴酸钠氧化法测定吸收液中的氨-氮,方法灵敏、快速,具有较高的精密度和准确度,数据重现性良好,采样10分钟即能测定大气中1ppb氨,

适当延长采样时间,可测定 $< 0.1\text{ppb}$ 的氨,完全能满足大气中氨本底值的测定要求,并用于西南酸雨地区与京津大气中气态氨的采样分析。

实 验 部 分

一、试剂及设备

1. 次溴酸钠

贮备液 称取0.63克溴酸钾及5克溴化钾溶于250毫升无氨去离子水中,贮冰箱中,溶液稳定,常年不变。

使用液 取0.5毫升贮备液于棕色瓶中,用无氨去离子水*稀释至25毫升,加入1.5毫升1:1HCl,迅速盖紧瓶塞,混匀,置暗处5分钟,加入25毫升40% NaOH,混匀,此溶液临用现配。

2. 磺胺溶液

称取0.2克磺胺于100毫升1:1HCl中。

3. 盐酸萘乙二胺

称取0.1克盐酸萘乙二胺,溶于100毫升去离子水中。

以上所用试剂均为分析纯级及去离子水。

4. 滤膜

ϕ 55 毫米,孔径0.5微米,进口有机滤膜,配以聚四氟乙烯采样头。

* 本实验所有用水均是蒸馏水经由阴阳离子交换树脂组成的纯水器处理所得的去离子水(电阻率在7兆欧厘米以上)。将水密封收集在聚乙烯桶中,当天使用。

5. GS-II 型便携式交直流两用大气采样机,双管道,带有气泡玻璃吸收管。

6. 721 型分光光度计

7. 20 毫升带塞硬质玻璃反应管。

二、操作方法

1. 标准溶液配制 称取 0.3142 克经 105℃ 干燥 1 小时的 NH_4Cl (A. R.), 用少量去离子水溶解, 移入 100 毫升容量瓶中, 加水稀释至刻度。此标准贮备液每毫升含 1 毫克 NH_3 。临用时稀释成 1.0 毫升 = 20 微克 NH_3 及 1.0 毫升 = 2.0 微克 NH_3 的标准液。

2. 大气中气态氨的采集 以每分钟 1 升的速率通过 55 毫米直径的有机滤膜, 进入装有 10 毫升 $10^{-2}N$ H_2SO_4 的气泡吸收管, 管道用硅橡胶管。采样时间视大气中氨的含量而定, 一般测本底值, 采样 30—90 升已够, 吸收液直接可供测定。

3. 次溴酸钠氧化法测氨-氮^[5] 取 10 毫升吸收液, 置于带塞硬质玻璃管中, 加入 1 毫升次溴酸钠氧化剂使用液, 迅速盖紧瓶盖, 上下摇动, 放置氧化 15—30 分钟, 再加入 1 毫升磺胺溶液, 摇匀, 5 分钟后加入 0.2 毫升盐酸萘乙二胺溶液, 摇匀, 10 分钟后在 543nm 波长下比色, 用去离子水作参比, 读光密度值。

4. 标准曲线的绘制 取 1 毫升 = 2.0 微克 NH_3 的标准稀释液 0, 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5, 0.6, 0.7, 0.8, 0.9 微升 (即 0, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8, 1.0, 1.2, 1.4, 1.6, 1.8 微克), 用

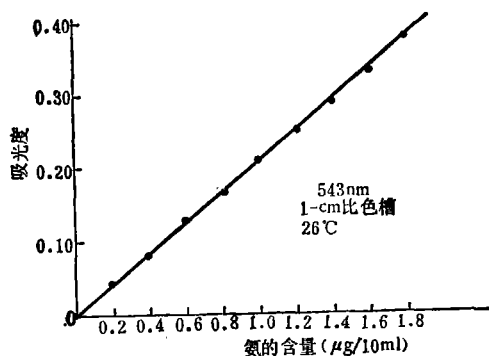


图 1 氨的标准曲线(次溴酸钠氧化法)

$10^{-2}N$ H_2SO_4 稀释至 10 毫升, 按上述方法发色, 测得光密度值, 绘制标准曲线, 见图 1。

结果与讨论

一、吸收剂(液)的选择

本文比较了石英砂、0.5% 硼酸及 0.01N 硫酸三种吸收剂(液)的吸收率。

将筛选过的石英砂 (60—70 目) 浸在 1:1 HCl 中约 2 小时, 用去离子水洗至中性, 在 105℃ 烘干, 分别浸在 0.5% 硼酸及 0.01N 硫酸中 1 小时, 阴干, 装管 (ϕ 1.1cm), 每次装 2 克, 两端堵以硅烷化玻璃棉, 将吸收管接到大气采样机上, 用 NH_3 的饱和蒸气于每分钟 3 升的气流中注入一定量(微升), 随后用 10 毫升去离子水洗脱, 收集淋洗液, 比色法测吸光度值, 发现用石英砂作吸收剂, 数据重现性差, 空白值高, 吸收效率差。用 0.5% 硼酸作吸收液, 吸光度值偏低, 只有用 $10^{-2}N$ H_2SO_4 作吸收液, 重现性好, 结果较理想, 见表 1。

二、测定方法比较

前人^[5]比较过次溴酸钠法、次氯酸钠法、靛酚蓝法、奈斯勒法测海水中氨-氮的灵敏度比较, 见图 2。从图上看次溴酸钠氧化法的灵敏度最高, 约比奈氏法高十余倍。我们着重比较了次溴酸钠法和奈斯勒法, 与前人

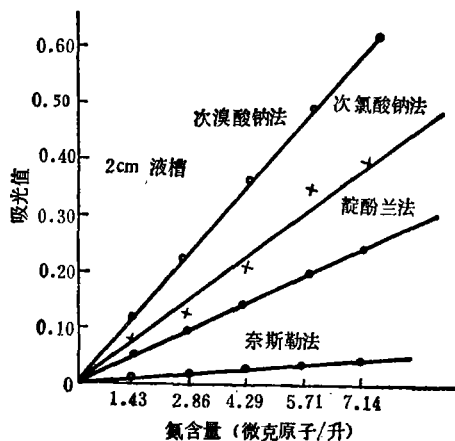


图 2 几种方法比较(抄自文献^[5])

表 1 几种吸收剂(液)的吸收效率比较

吸收剂(液)	NH ₃ 气取量 (μl)	NH ₃ 测得值 (μg)	吸收率(%)	测定次数
10 ⁻² N H ₂ SO ₄ -石英砂	10	3.4	85%	10
0.5%硼酸-石英砂	10	2.0	50%	10
0.5%硼酸	10	2.2	55%	8
10 ⁻² N H ₂ SO ₄	10	4.0	~100%	8

表 2 用有机滤膜分离气态氨

采样方式	测得值 (μg)					[NH ₃] (μg)					[NH ₄ ⁺] (μg)					备注
加滤膜	4.2	4.8	3.8	4.4	3.6	4.2	4.8	3.8	4.4	3.6	2.2	2.1	2.1	2.3	2.4	[NH ₄ ⁺] 从滤膜 上测得
不加滤膜	6.3	6.8	6.0	6.4	6.0	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	

表 3 不同采样时间的分析结果

日 期	采样地点	采样时间 (min)	[NH ₃] (ppb)	备 注
1984.7.19	环化所楼前	30	30.8	楼厅内暂
	草坪	60	30.4	存铵肥数包
1984.7.14	环化所 306	15	40.1	实验室内
	实验室	30	40.3	存放氨水

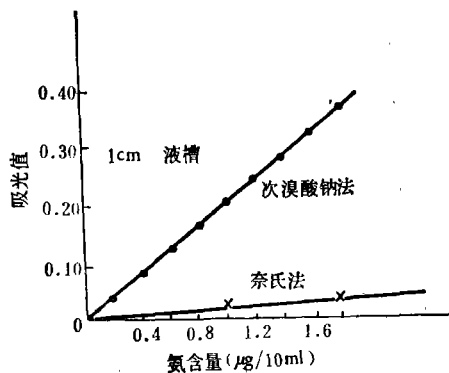


图 3 次溴酸钠法与奈氏法的比较

结果相吻合,见图 3。

另外,次溴酸钠氧化法不仅灵敏度高,并且具有较高的精密度和准确度,数据重现性好,氧化率高及操作快速、简便,较奈氏法的灵敏度高近两个数量级,而奈氏法的数据重现性差,发色后常发生混浊,影响结果的可靠性。我们采样分析大气中气态氨,均采用次溴酸钠

化法。

三、滤膜的选择

为了分离大气中颗粒态铵及气态氨,本文比较了三种滤膜,GF/A 华脱门玻璃纤维滤

表 4 次溴酸钠氧化法测氨的颜色稳定度

放置时间 (分)	[NH ₃]		
	0.6 μg/ 10ml	1.2 μg/ 10ml	1.8 μg/ 10ml
8	0.125	0.310	0.44
15	0.125	0.310	0.44
30	0.125	0.308	0.44
45	0.125	0.310	0.44
60	0.125	0.308	0.43
90	0.125	0.305	0.43
120	0.125	0.305	0.43
150	0.125	0.305	0.43
180	0.125	0.302	0.425
240	0.125	0.302	0.425
265	0.125	0.302	0.425

膜只能截留 1.6 微米以上的粒子,华脱门 No. 41 滤纸及 ZHZ U. S. A. 有机滤膜均可用,但后者更适宜用于低流量采样,故最后选用此有机滤膜作大气中颗粒态铵与气态氨的分离,试验结果见表 2。并进一步以不同采样时间验证之,见表 3。结果说明用此有机滤膜能定量分离大气中颗粒态铵及气态氨。

四、测定方法的可靠性

次溴酸钠氧化法测氨氮,是近年国家海洋局研究成功的测定海水中氨氮的分析方

法^[5],已列为标准方法。我们将此分析方法移植在测定大气中的气态氨,亦获得成功。涉及该分析方法的条件试验,如氧化剂用量,NaOH 用量,温度对回收率的影响,氧化时间的选择等,均有报道,我们补充了比色溶液颜色稳定时间的试验。

取稀释标准 0.6, 1.2, 1.8 微克 NH_3 分别置于反应管中,加入 10^{-2}N H_2SO_4 , 使体积为 10 毫升,然后用上述次溴酸钠氧化法发色,经不同放置时间,读吸光度值,发现颜色稳

表 5 京、津、渝、筑大气中气态氨采样分析结果

日 期	采样地点	采样高度 (m)	$[\text{NH}_3]$ (ppb)	采样次数 (n)	备 注
1984.7.19	北京近郊菜田旁	1.5	52	4	农业区
1984.7.2	环化所楼东道旁	1.5	17	4	近郊
1984.7.3	北京近郊农田旁	1.5	70	4	农业区
1984.7.5	怀柔水库体训房前	1.5	63	2	生活区
1984.7.31	北京东炼晒泥厂	1.5	11.7	2	工业区
1984.7.31	北京东炼污水池	1.5	31.2	2	工业区
1984.7.31	东炼装油车间	1.5	6.5	2	工业区
1984.7.31	向阳污水池	1.5	9.9	2	工业区
1984.7.31	东炼前进泵房	1.5	4.3	2	工业区
1984.7.3	北京近郊农田氨水罐旁	1.5	600	2	农业区
1984.8.17	廊坊环办楼前	1.5	55.9	2	生活区
1984.8.17	廊坊环办楼顶	10.0	86	2	生活区
1984.8.17	廊坊纬编厂楼顶	12.0	49.4	2	工业区
1984.8.17	廊坊纬编厂楼前	1.5	65	2	工业区
1984.8.17	廊坊监察院	15—18	41.6	2	卫生区
1984.8.17	廊坊监察院	1.5	57.2	2	卫生区
1984.8.21	天津和平区二机局楼顶	15	39.1	2	市区
1984.8.21	天津和平区二机局楼前	1.5	16.9	2	市区
1984.8.21	天津师大楼前	1.5	18.2	2	文教区
1984.8.21	天津师大楼前	3.0	20.8	2	文教区
1984.8.21	天津消防研究所楼前	1.5	28.6	2	文教区
1984.8.21	天津消防研究所楼顶	18	35.1	2	文教区
1984.9.12	重庆环科所	1.5	5.1	4	文教区
1984.9.13	重庆铜元局电工厂	1.5	6.5	4	工业区
1984.9.13	重庆市中心管家巷	1.5	3.9	4	生活区
1984.9.14	重庆沙坪坝区政府	1.5	5.2	4	市区
1984.9.15	重庆金紫山精神病院	1.5	0.81	4	卫生区
1984.9.18	贵州省环保所	18	6.0	8	近郊
1984.9.19	贵阳地化所	1.5	2.3	4	文教区
1984.9.20	贵阳市中心喷水池	18	1.3	4	市区
1984.9.20	贵阳太慈桥	1.5	1.2	4	工业区
1984.9.21	贵阳花溪公园	1.5	2.0	4	游览区

定,放置 8 分钟,已发色完全,经 4 小时以上放置,吸光度值几近不变,见表 4.

五、分析方法原理及计算

通过有机滤膜将大气中的颗粒态铵与气态氨分离,气态氨吸收在稀硫酸溶液中即转化为 NH_4^+ ,然后用次溴酸钠氧化法测定之.即:次溴酸钠在碱性介质中将吸收在稀硫酸中的 NH_3 氧化为亚硝酸氮 $3\text{BrO}^- + \text{NH}_4^+ + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{NO}_2^- + 3\text{H}_2\text{O} + 3\text{Br}^-$ 然后在酸性溶液中用重氮-偶氮法比色.

根据水气转换公式: $1\text{ppb} = 0.001 \text{ 微升/升}$.

$\therefore 1 \text{ 微克 } \text{NH}_3 = 0.059 \mu\text{M} \doteq 1.3 \text{ 微升 } \text{NH}_3$

$\therefore \text{NH}_3 \text{ 测得值 (微克)} \times 1.3 \text{ 微升} \times 0.001 / \text{采样升} = [\text{NH}_3]_{\text{ppb}}$

六、采样分析结果

我们在京、津及西南地区采集大气样品,

作气态氨的测定,发现京、津地区大气中气态氨的含量高于重庆-贵阳约十余倍,相差 1—2 个数量级,说明西南地区大气中对环境酸化的缓冲能力较低,初步可认为是容易形成“酸雨”的原因之一.分析数据见表 5.

致谢:采样工作得到贵州省环保所、重庆市环境科研监测所及天津师大、廊坊环办等部门的协助,特此致谢.

参 考 文 献

- [1] McKay, H. A. C., *Chem. and Ind.*, **34**, 1162 (1969).
- [2] Shendrikar, A. D. and Lodge, J. P., *Atmos. Environ.* **9**, 431(1975).
- [3] Ferm, M., *ibid*, **13**, 1385(1979).
- [4] Abbas, R. and Tanner, R. L., *ibid* **15**, 277 (1981).
- [5] 高风鸣等, *海洋湖沼通报*, (4), 41(1980).

利用短寿命核素快速中子活化分析煤和煤灰中的微量元素

李 凤 翔

(清华大学核能技术研究所)

一、前 言

本工作是使用气动传输系统传送样品,在反应堆内进行中子活化,利用短寿命核素来分析煤和煤灰中的微量元素,为评价环境污染和掌握煤资源及粉煤灰的再资源化提供资料数据.它的特点是辐照时间、冷却时间和测量时间均较短,达到了快速分析的目的.所分析的元素有二类:一类是不能利用中长寿核素分析的元素,如 Al、Mn、V、Mg、Dy 和 Ti 等;另一类是利用中长寿核素亦能分析

的元素,如 K、Na、Br、Eu、U 和 Ca 等.工作中使用双标准中子活化分析法^{[1][2]},避免了相对比较法中配制多种元素标准带来的麻烦.数据处理使用计算机.一个样品,通过一次测量可分析出近 20 种元素,所用时间(分析周期)不到一小时,连续进行大批量样品分析时,平均用 10 分钟分析一个样品,实现了样品的非破坏性快速分析.由分析美国国家标准局(NBS)标准参考物质 SRM-1632a(煤)和 SRM-1633a(飞灰)的结果表明,准确性也较好,数据可靠.此方法也适用于其它