

扩散采样法观测氨的环境浓度*

陈乐恬 佟玉芹

(中国科学院生态环境研究中心, 北京 100085)

摘要 用被动的扩散采样方法, 以磷酸溶液为浸渍试剂吸收室内、外大气环境中的气态氨, 然后用分光光度法测定水提取液中的 NH_4^+ 。在被观测的 3 个公寓住宅中, 室内氨的平均浓度均高于同期室外氨的平均浓度。初步表明人类本身可能也是氨的一个来源。

关键词 氨, 扩散采样, 环境观测。

氨是大气中最主要的起中和作用的气体, 在大气化学和气溶胶的形成过程中起着重要的作用。城区环境空气中氨的浓度高于郊区和农村地区^[1], 而城区人类活动的大部分时间是在室内, 室内环境空气中的 NH_3 究竟对整个环境有多少贡献尚不清楚, 因此从观测 NH_3 的室内、外浓度, 研究它的时空分布具有重要意义。被动采样方法是进行这种研究的首选方法。根据气体扩散原理设计的采样器除对扩散系数进行温度校正外无需其它校正, 比渗透法简单、易行。笔者用磷酸溶液浸渍滤纸制成的采样器收集室内、外空气中的氨, 初步研究了某些地区室内外氨的浓度分布, 得到较满意结果。

1 实验部分

1.1 采样器的空白、精密度、灵敏度和吸附容量

氨是大气中活性很强的气态碱, 可以被很多酸吸收, 如草酸、硼酸、柠檬酸等, 硫酸和磷酸的蒸气压低, 它们的铵盐稳定不易挥发, 但硫酸对滤纸的腐蚀作用较磷酸强, 在贮备过程和较长时间采样时不便使用。2% H_3PO_4 浸渍的 Whatman 40 滤纸经数月存放无变化。用 50 μl 该溶液浸渍的滤纸空白仅为 5—10 nmol NH_3 , 但多次实验表明用它制成的采样器空白远远大于该值, 即使在密封的贮备器中放置 3—4 d 后空白值可高达 90 nmol 以上, 远远高于相

同材料制成的 SO_2 、 NO_2 采样器空白^[2, 3], 在与主动采样方法对比时结果往往偏高。其原因可能是这些材料的填充剂中的氨基化合物干扰所致。将采样器的有关部件在稀硫酸溶液中浸泡一昼夜, 用去离子水反复冲洗后再组装采样器, 则空白明显降低(约 18 nmol), 放置若干天后几乎无变化(约 20 nmol), 1 个月后增加较明显(约 65 nmol)但仍低于未经酸浸泡时的空白值。

7 个相同采样器测定某室内 NH_3 浓度的结果为 15.5、15.3、14.8、15.3、14.8、13.9 和 12.0 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值为 14.5 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 相对标准偏差为 8.5%。根据 NH_3 的扩散系数和采样器的几何形状计算出它的采样速度为 40.2 ml/min(25℃), 高于相同尺寸采样器对 SO_2 和 NO_2 的采样速度。当进行 24 h 连续采样时可以检出 4 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 NH_3 。

NH_3 采样器的多次暴露实验表明: 浸渍滤纸上保留 NH_3 的饱和量约为 20 μg , 超过这一数值, 铵盐的挥发、反扩散均可发生, 导致错误的结果。如果空气中 NH_3 的浓度为 20 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 根据公式计算该采样器可使用 2 周以上。

1.2 与主动采样方法的比较

在氨的分光光度测定方法中有靛酚蓝法, 奈斯勒法、次氯酸盐和次溴酸盐氧化法等。其

* 国家“八五”科技攻关项目

收稿日期: 1995-10-27

中次溴酸盐氧化法灵敏度高且具较高的精密度和准确度,操作快速简便,只有氨基化合物干扰.因此无论主动采样还是扩散采样在扣除空白后均用该法作为NH₃的测定手段.表1是生态环境研究中心室外环境大气中NH₃浓度2种方法的对比结果.除个别数据外,相关较好,用这9次结果计算出的相关系数为0.8570.若用表1结果计算这段采样间隔内NH₃的平均浓度,则主动方法结果为11.9 μg/m³,扩散法为12.3 μg/m³几乎无差别.

表1 扩散采样与主动采样的比较(1995-02—1995-03)

采样时间 (日)	主动采样 NH ₃ 浓度 /μg·m ⁻³	被动采样 NH ₃ 浓度 /μg·m ⁻³		
		1	2	平均值
21—22	11.1	9.5	10.0	9.8
22—23	15.3	14.9	14.9	14.9
27—28 ¹⁾	6.3	5.4	5.0	5.2
28—01	10.1	10.0	10.9	10.5
01—02	15.4	14.2	13.2	13.7
02—03	11.7	10.3	10.0	10.2
06—07	8.0	13.0	12.8	12.9
07—08	16.0	21.8	20.0	20.9
08—09	13.4	14.0	12.3	13.2

1) 有5、6级风

1.3 采样和浓度计算

按照我国城市居民一般的居住条件,选择没有空调设备,使用管道煤气的2和3居室公

寓房为室内采样点,在每一房间内布设2个平行采样器,同时在室外也布设一对采样器并保留3个空白采样器,选择春、夏2季进行观测.在室内,采样器距地面1.5—2 m,室外至少3—5 m.采样时间为1周.根据气体扩散原理推导出的计算浓度的公式为:

$$c = \frac{x}{t \cdot D} \cdot K$$

式中,c为待测气体NH₃在空气中的浓度(μg/m³);x为采样周期内吸附在浸渍滤纸上NH₃的量(μg);t为采样时间(s);D为NH₃在空气中的扩散系数(25℃,2.54×10⁻⁵ m²s⁻¹).K为与采样器的几何形状有关的常量(37.75 m⁻¹)^[3].

2 结果和讨论

表2是1995年春、夏2季在3个公寓房中NH₃浓度的观测结果.

(1)从表2看出,无论春季还是夏季,室内氨浓度高于室外,只有居住条件较好的C户2,3处稍有例外.表明居住者本身对环境中NH₃浓度有一定的贡献.ATKINS的研究表明,室内NH₃浓度大约高出室外1个数量级^[1],显然我国尤其是北方地区室外空气中NH₃浓度值偏高,以前国内也有过类似的报道^[4].我国南方的酸性土壤降低了环境中的NH₃浓度.表2中的例外情况发生在居住面积大而常住人口少的C

表2 室内、外环境空气中氨的平均浓度/μg·m⁻³

户别 ¹⁾	室外	室内			门厅	厨房	厕所	使用面积 (m ²)	常住 人口	采样时间
		北向房	南向房	南向房						
A	12.5	15.0	20.6		20.0	15.7	63.2	43	3	03-19—03-26
	10.6	15.7	21.1		21.1	18.7	62.7			
	33.2	39.4	37.4		42.3	35.3	60.7			08-17—08-24
	33.2	32.7	36.2		35.7	40.5	59.0			
B	11.1	12.5	15.5		15.2	22.4	22.1	44	3—4	03-20—03-27
	11.8	14.5	15.3		15.7	18.7	24.6			
	26.5	34.5	27.1		36.3	33.5	36.3			08-17—08-24
	25.9	33.2	27.9		34.5	32.0	36.3			
C	13.7	9.2	17.2	12.5	16.2	17.2	20.0	70	2—4	04-04—04-11
	12.3	12.3	15.7	10.4	14.7	19.6	20.5			
	33.3	41.1	39.4	32.0	41.8	53.4	49.2			08-24—08-31
	35.2	41.8	40.6	28.3	41.1	48.0	48.0			

1) A和C户位于生态中心附近,B户位于中关村

(下转第79页)

表 2 污染负荷削减量与投资费用

年 份	污染负荷(COD)削减量/10 ⁴ t			投资费用/10 ⁸ 元			
	清洁生产	集中处理	合 计	清洁生产		集中处理	
				10 年	年平均	10 年	年平均
1991—2000	4918.5	321.0	5239.5	820.0	82.0	87.0	8.7
2001—2010	9630.0	1083.5	10717.5	1606.0	160.0	243.0	24.3
2011—2020	15158.0	2412.0	17570.0	2526.0	252.6	319.0	31.9
合计	29810.5	3816.5	33518.0	4952.0	459.2	649.0	64.9

表 3 工业废水防治与控制的直接效益和费用效益/10⁸ 元

年份	1991—2000	2001—2010	2011—2020	合计(30 年)
工业废水产生量/10 ⁸ m ³	3082.2	3614.5	4060.5	10757.2
不治理时水污染造成损失	6232.7	7301.3	8202.2	21736.2
经治理后减少污染损失	4675.5	5476.0	6151.7	16302.2
工业废水防治总费用	994.0	2179.0	3494.0	6667.0
直接效益	4675.5	5476.0	6151.7	16302.2
间接效益	153.8	301.1	473.6	928.5
总效益				17230.5
费用/效益比	1 : 2.58 (1990 年价, 无贴现)			

5 结语

采用本文推荐的规划方案, 从本世纪末到下世纪头 20 年将削减 COD 负荷总量的 54.6% 以上, 费用效益比达 1 : 2.58. 将取得重大的社会-经济-环境效益.

参 考 文 献

1 国家环保局. 一九九四年中国环境现状公报, 1995
2 解振华. 上海环境科学, 1994, 13(1): 2
3 韩国刚等. 中国 2020 年环境保护战略目标研究. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 11, 13, 25
4 袁铭道. 美国水污染控制发展概况. 北京: 中国环境科学出版社, 1986: 38—39
5 曲格平等. 2000 年中国的环境. 北京: 经济日报出版社等, 1989: 319—322

(上接第 74 页)

户, 又因室内一些材料的潮湿表面可吸收一定量的 NH₃, 致使个别房间内 NH₃ 浓度反而稍低于室外.

(2) 不同季节观测结果有明显差别, 随着温度的升高, 室内、室外 NH₃ 的环境浓度都增加, 这与 N. Yamamoto 的结果相符^[5].

(3) 环境的通风状况对室内氨浓度的分布影响较大, 从表 2 可见, 当夏季通风状况改善时, 不同房间的 NH₃ 浓度差别比春季小, 与室外的浓度差别也减少. 这次观测没有对装有空

调的房间进行测试, 预计这种房间内由于空气的循环使用, NH₃ 浓度有可能提高.

参 考 文 献

1 Atkins D H F, David S Lee. Atmospheric Environment, 1993, 27 A(1): 1
2 陈乐恬, 佟玉芹, 张宝珠, 赵殿五. 环境化学, 1992, 11(5): 68
3 陈乐恬, 佟玉芹. 环境化学, 1994, 13(5): 460
4 庞淑薇, 佟玉芹. 环境科学, 1985, 6(6): 70
5 Yamamoto N et al.. Atmospheric Environment. 1995, 29(1): 97

08%, 90% and 90% respectively.

Key words: gangue, polyaluminum ferric chloride, preparation, structure, wastewater treatment.

Spectrophotometric Determination of Trace Fluoride Based on the Inhibitory Effect on the Formation of Trinary Complex. He Ronghuan and Xiu Huanhong (Chemistry Department of Yantai Teachers College, Yantai 264025); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 64–66

A kinetic method for the determination of trace fluoride was established based on the inhibitory effect of fluoride on the formation of trinary complex among Zr (IV), salicyl fluoronol (SAF) and cetyltrimethyl-ammonium bromide (CTMAB). The determination conditions were $[\text{SAF}] = 6.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{CTMAB}] = 8.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, $[\text{Zr (IV)}] = 1.0 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, $[\text{HCl}] = 0.08 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$, 25°C . The calibration graph was linear for $0.08 - 0.48 \mu\text{g} \cdot \text{ml}^{-1}$, and the detection limit was $2 \text{ ng} \cdot \text{ml}^{-1}$.

Key words: inhibitory on trinary complex formation, spectrophotometry, fluoride, determination.

Gas Chromatographic Determination of Chlorinated Pesticides and Polychlorinated Biphenyls in Sediment Using Ultrasonic Extraction and Steam Distillation Extraction (SDE). Zou Shichun and Zhang zhanxia et al. (Dept. of Chem, Zhongshan University, Guangzhou 510275); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 67–70

This paper described a new method for the extraction of trace organochlorinated pesticides (OCPs) and polychlorinated biphenyls (PCBs) in sediments using a combined technique of ultrasonic extraction (UE) with steam distillation extraction (SDE). The sediment sample was blended with water or n-hexane prior to the SDE step and the high recoveries for DDTs and PCBs, especially for PCBs, could be obtained by an auxiliary UE method. However, the recoveries for BHCs in sediment are unsatisfactory. Further experiments showed that the recoveries for β -, γ -BHC could be enhanced when a small amount of n-hexane was mixed with the sediment sample and was treated with the UE prior to the SDE step. It is possible that this combined technique is used in the extraction for semi-volatile compounds in other solid samples.

Key words: steam distillation extraction, ultrasonic bath, organochlorinated pesticides, polychlorinated biphenyls analysis.

A New PVC-Coated Carbon Rod Electrode for Anionic Surfactants and Its Application in Environmental Monitoring. Li Congrong (Chengdu Factory of Petroleum Chemistry, Chengdu 610083), Dan Dezhong et al. (Dept. of Environ. Sci. and Eng., Sichuan Union University, Chengdu 610065); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 71–72

A new anionic surfactant selective electrode prepared by coating a graphite rod with PVC compound containing triheptyl-dodecyl ammonium and dodecylbenzene sulfonate THDA-DBS is developed. The optimum coating membrane composition is THDA-DBS 5 mg, DBP 0.4 ml, NB0.3 ml and PVC 0.2 g. The electrode exhibits nernstain response to the surfactant anions over the concentration range 1×10^{-3} to $8.1 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ with a slope of 58 mV per decade. The detection limits are $5.6 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ for DBS and $7.4 \times 10^{-7} \text{ mol/L}$ for SDS. The electrode shows high stability and selectivity, and it is easy to make and store, and inexpensive. The electrode has been used successfully for the determination of anionic detergents in environmental water samples.

Key words: ion selective electrode, anionic surfactant, environmental monitoring, water sample.

Observation on Concentrations of Ammonia in Atmosphere by Diffusive Sampling. Chen Letian and Tong Yuqin (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085); *Chin. J. Environ. Sci.*, 17(4), 1996, pp. 73–74

Simple passive diffusion samplers were used for the determination of ammonia concentrations in atmosphere. The gas was collected by molecular diffusion on phosphoric-acid-impregnated paper and subsequently determined spectrophotometrically. In a survey of 3 apartments, concentrations of NH_3 indoors were higher than those outdoors. These preliminary data suggest that humans themselves may be a source of ammonia.

Key words: ammonia, diffusive sampling, environmental observation.

The Strategy, Countermeasures and Cost-Benefit Analysis of Industrial Wastewater Control in