

二氧化氮标准气体的配制和转换系数的测定

中国医学科学院卫生研究所

萘乙二胺比色法是目前测定空气中二氧化氮的常用方法^[1,2]。这个方法测定的是亚硝酸根离子的含量。但是,由 NO_2^- (液) 换算为 NO_2 (气) 的转换系数,即 NO_2^- (液)/ NO_2 (气) 的比值的测定问题,尚未很好地解决。由于二氧化氮气体比较活泼,用静态法难以配制已知浓度的标准气体。此外,它还与吸收液的成分、吸收效率和显色反应条件等有很大关系。因此,过去测得的转换系数值差别较大^[3-6],波动范围大致在 0.5—1 之间。

渗透管法是近年来发展起来的一种制备低浓度混合气的动态配气方法^[7],已成功地用于配制恒定的低浓度二氧化硫标准气体^[8]。本文介绍用这种配气方法配制恒定的低浓度二氧化氮标准气体,并用以测定萘乙二胺比色法的转换系数。

一、二氧化氮渗透管的制备和校准

纯二氧化氮气体的制备装置如图 1^[9]所

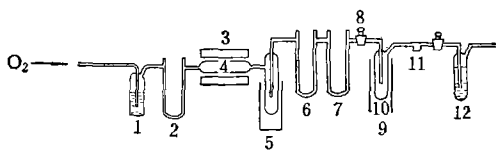
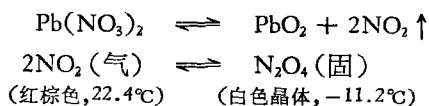


图 1 制备二氧化氮的装置

1——浓硫酸; 2——碱石灰; 3——管状电炉; 4——高熔点玻璃管, 内装 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$; 5——冰盘冷浴; 6—— PbO_2 ; 7—— P_2O_5 -变色硅胶; 8——三通活塞; 9——干冰-乙醇冷阱; 10——收集瓶; 11——注射器针头接口(封口); 12—— NaOH 溶液。

示。干燥的 $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 在氧气流中加热(约 360°C), 分解产生红棕色 NO_2 气体。经净化除水后, 冷凝收集在乙醇-干冰冷阱里的

收集瓶中, 得到的是白色的晶体。反应式如下:



二氧化氮渗透管是一个内装液体二氧化氮的玻璃安瓿 1, 在细颈部紧紧地套上一个聚四氟乙烯塑料帽 2 (图 2)。塑料帽的孔径比安瓿颈部外径小 0.2—0.3 毫米。安瓿颈部有扣纹, 用强力将塑料帽套上, 再在扣纹处用不锈钢丝加固, 使塑料帽和安瓿牢固密封, 可耐受几个大气压力而不漏气。塑料帽薄壁部分 4, 厚度在 1 毫米以下, 作为渗透面。二氧化氮气体分子在本身的蒸气压力作用下, 由此向外渗透。渗透面越大, 壁越薄, 渗透率就越大。根据需要可用塑料棒车制成一定大小的渗透面和壁厚。我们制作的渗透管的渗透面, 其大小为: 内径 3.8 毫米, 长 5—12 毫米, 壁厚 0.5—1.2 毫米, 渗透率约为 0.5—5 微克/分。



图 2 渗透管的结构

1——安瓿(内装液体 NO_2);
2——聚四氟乙烯塑料帽;
3——加固环;
4——渗透面。

灌管操作见图 3。二氧化氮收集瓶在冷阱中抽真空几分钟, 然后将收集瓶提出冷阱, 将安瓿插入冷阱中。这时收集瓶的白色晶体融化, 并沸腾变为 NO_2 红棕气体, 冲过尼龙注射器针头转移到安瓿中, 又冷凝成白色晶

体。有时在收集瓶进气口以很小流量(几毫升/分)吹入干燥的氧气流,使二氧化氮气体加速转移到安瓿中。待安瓿中装到三分之二处时,将收集瓶再用另一个冷阱冷凝。取下安瓿,封闭注射器针头出气口,同时立即在安瓿颈部套上聚四氟乙烯塑料帽,再用不锈钢丝加固。灌好的渗透管在冷阱中的凝固状态应是白色的晶体,如果出现淡黄或蓝色即表示二氧化氮不纯。制备气体和灌管操作应在通风橱中进行。灌好的渗透管放在装有固体氢氧化钠的干燥器中,低温保存备用。

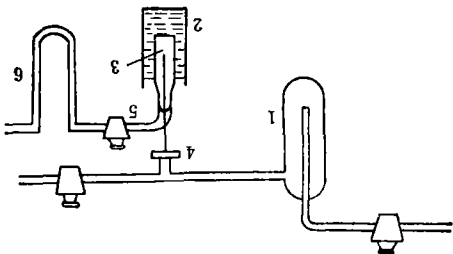


图3 灌管操作示意图

1——NO₂收集瓶; 2——干冰-乙醇冷阱; 3——安瓿; 4——尼龙注射器针头; 5——三通活塞; 6——碱石灰

渗透管的渗透率用称重法校准。用一个小的干燥瓶,底部装有颗粒状固体氢氧化钠,上面隔着一层尼龙纱网,将渗透管放在干燥瓶中。渗透出来的二氧化氮气体很快被氢氧化钠所吸收。然后将干燥瓶放在恒温水浴中,恒温控制精度要求达到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。为了能够长时间保持恒温,恒温水浴用两个搅拌马达自动轮换转动。经过一定时间周期,用精密天平(十万分之一)快速称量渗透管重。两次称重之差(失重)即为渗透量,渗透率用下式计算:

$$\text{渗透率(微克/分)} = \frac{W_1 - W_2(\text{毫克})}{t_2 - t_1(\text{分})} \times 1000 \quad (1)$$

式中 W_1 和 W_2 (毫克)分别为时间 t_1 和 t_2 (分)的渗透管的重量。记录一系列的称重数据,用公式(1)计算渗透率。也可以重量为纵坐标,时间为横坐标绘制渗透管特性曲

线(见图4),其斜率即为渗透率。所制作的渗透管开始时渗透率很低,当平衡建立后,渗透率很快上升到恒定。从开始到恒定这一段时间为渗透管的活化时间,一般需三天左右。渗

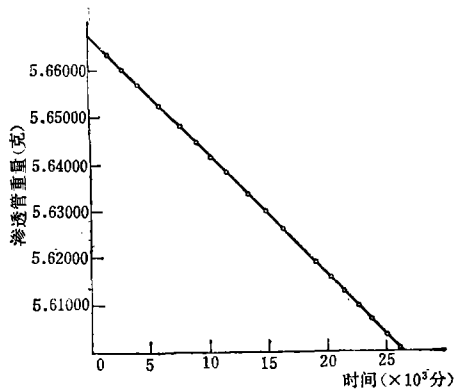


图4 1号渗透管特性曲线

透管经活化后,渗透率很快达到恒定,以后无需再加以活化,即可直接使用。称重时间周期主要取决于天平的最小感量和渗透率大小。若用十万分之一的精密天平称重,渗透率为2微克/分的渗透管,则一个称重时间周期至少在12小时以上,才能获得足够的称重精确度。称重时动作要快速,以尽量减少因将渗透管从恒温中取出称重而对渗透量的影响。一般在10分钟之内完成称重,所引起的影响可忽略不计。称重时要用镊子夹取渗透管,以免污染渗透管而引起称重误差。称重法校准的主要误差来源,除恒温的控制外,天平的精密度的是很重要的。我们所使用的天平,由于没有恒温、恒湿设备等原因,达不到十万分之一的精密密度,所以误差较大。所校准的十多支渗透管的渗透率在0.5—6微克/分,相对平均偏差为 $\pm 2-6\%$ 。二氧化氮渗透管随着放置

表1 渗透管的渗透率的变化

校 准 日 期	渗透率(微克/分)	
	1号管	2号管
1973年8月	2.13	0.926
1974年6月	2.54	1.18
变化率(%)	+19	+27

时间的延长,其渗透率有所增大。从表 1 可看出,1 号和 2 号渗透管校准后放置 10 个月渗透率分别增大 19% 和 27%。因此二氧化氮渗透管必需定期校准。

二、转换系数的测定

用渗透管法配制二氧化氮标准气体,其装置见图 5。

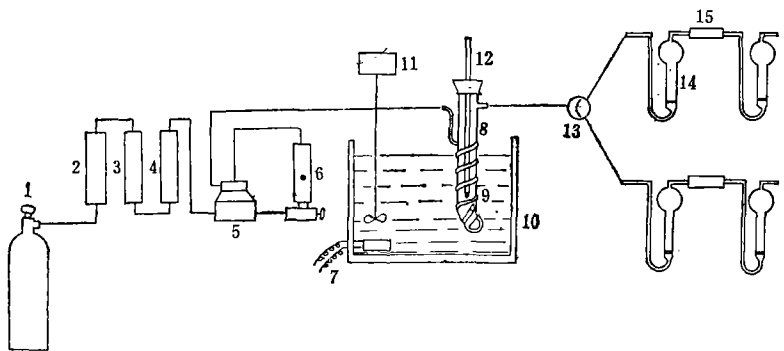


图 5 渗透管动态配气装置

1——空气钢瓶；2——变色硅胶；3——活性炭；4——氢氧化钠；5——流量控制器；6——流量计；7——加热控制器；8——气体发生瓶；9——渗透管；10——恒温水浴；11——搅拌器；12——温度计（0.1℃ 刻度）；13——三通阀；14——U 型多孔玻板吸收管；15——氧化管。

经校准的渗透管放在气体发生瓶中,瓶中插有 0.1℃ 分度的温度计,用恒温水浴恒温,控制到 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 。稀释气(空气)经三个过滤器净化除水分和杂质后,用流量控制器稳定流量,经蛇形预热管进入气体发生瓶中,将渗透出来的二氧化氮带出。在气体发生瓶的出口处,接玻璃三通活塞,一通排气管,另一通接 U 型多孔玻板吸收管,吸收管中装 5 毫升吸收液,吸收二氧化氮气体。用秒表记录采样时间(分)。然后用萘乙二胺比色法测定吸收管中由 NO_2 气体产生的 NO_2^- 的含量。单位时间内所生成的 NO_2^- 量,称为渗透管的表观渗透率,用下式计算:

$$\text{表观渗透率} (\text{NO}_2^- \text{ 微克/分}) = \frac{\text{吸收液中 NO}_2^- \text{ 含量(微克)}}{\text{采样时间(分)}} \quad (2)$$

由于用我们制备的渗透管配制的气体中,发现有少量的 NO 气体(约含 5%),因

此,从称重法测定的渗透量中应扣除这一部分 NO 的量,才是 NO_2 的渗透量。为此我们用两个内装 5 毫升吸收液的吸收管,中间串联一个酸性 KMnO_4 ——玻璃棉氧化管进行采样。从前管流出的 NO 经过氧化管被氧化成 NO_2 ,再被后管吸收^[10]。然后用萘乙二胺比色法分别测定前管和后管中 NO_2^- 的含量。前管为 NO_2 生成的 NO_2^- 含量,后管为 NO 氧化

为 NO_2 后生成的 NO_2^- 含量。为了避免吸收管和氧化管阻力引起气体浓度的误差,我们挑选了阻力为 30—50 毫米汞柱(流量 0.5 升/分)的 U 型多孔玻板吸收管进行采样,并在排气口接上和采样相同的装置,以平衡气体压力的波动。用此装置先后测定了十多支渗透管的表观渗透率,表 2 为 3 号渗

透管用比色法测定的结果。

表 2 3 号渗透管的表观渗透率
(比色法测定,恒温 $30 \pm 0.1^\circ\text{C}$)

日期	采样时间(分)	流量(毫升/分)	吸收液中 NO_2^- 含量(微克/5 毫升)		表观渗透率(NO_2^- 微克/分)	
			前管	后管	前管 ρ_2	后管 ρ_3
6 月 11 日	2	250	5.52	0.41	2.76	0.21
	2	250	5.32	0.41	2.66	0.21
	2	250	6.22	0.44	3.11	0.22
6 月 13 日	2	250	5.56	0.34	2.78	0.17
	2	250	5.72	0.40	2.86	0.20
	2	250	5.62	0.34	2.81	0.17
	2	250	5.84	0.45	2.92	0.23
	2	250	5.62	0.35	2.81	0.18
6 月 24 日	2	250	5.36	0.35	2.68	0.18
	2	250	5.40	0.35	2.70	0.18
	2	250	5.60	0.35	2.80	0.18
	2	250	5.60	0.40	2.80	0.20
	2	250	5.60	0.40	2.80	0.20
	2	250	5.60	0.40	2.80	0.20
	2	250	5.64	0.32	2.82	0.16
			平均值: 2.81 0.19			

根据称重法和比色法测定的结果,可用下式计算转换系数:

$$K = \frac{\rho_{\text{NO}_2(\text{液})}}{\rho_{\text{NO}_2(\text{气})}} = \frac{\rho_2}{\rho_1 - \frac{\rho_3}{K} \cdot \frac{\text{NO}}{\text{NO}_2}}$$
$$= \frac{\rho_2}{\rho_1 - \frac{\rho_3}{K} \cdot 0.652}$$
$$K = (\rho_2 + 0.652\rho_3)/\rho_1 \quad (3)$$

式中: K 为由 $\text{NO}_2(\text{气})$ 换算为 $\text{NO}_2(\text{液})$ 的转换系数; ρ_1 为称重法测定的渗透率(微

克/分); ρ_2 和 ρ_3 为比色法测定的前管和后管的表观渗透率(微克/分)。

表 3 列出了用 11 个渗透管测定转换系数的结果。 ρ_1 和 ρ_2 、 ρ_3 是各渗透管多次测定结果的平均值,将各个渗透管的 K 值再加平均,得到 K 值为 0.766 ± 0.019 。这个数值与国外用渗透管法配气所得的测定值 $0.764 \pm 0.005^{[6]}$ 相一致。

因此,我们建议在用萘乙二胺比色法测定空气中二氧化氮时,所得的 NO_2 含量应除以转换系数 0.76,才是二氧化氮气体的含量。

表 3 萘乙二胺比色法测定二氧化氮的转换系数

渗透管号	ρ_1 (微克/分)	ρ_2 (微克/分)	ρ_3 (微克/分)	$0.652\rho_3$	$\rho_2 + 0.652\rho_3$	K
1	2.13	1.50	0.127	0.083	1.58	0.742
2	0.93	0.68	0.067	0.044	0.72	0.774
3	2.83	1.94	0.149	0.097	2.04	0.720
4	5.23	3.99	0.230	0.150	4.14	0.790
5	4.58	3.41	0.200	0.130	3.54	0.773
6	4.53	3.39	0.200	0.130	3.52	0.776
7	5.57	4.00	0.230	0.150	4.15	0.745
8	4.33	3.16	0.190	0.124	3.28	0.758
9	3.36	2.60	0.120	0.078	2.68	0.794
10	5.47	4.00	0.210	0.137	4.14	0.757
11	3.70	2.81	0.190	0.126	2.94	0.794

平均 0.766 ± 0.019

参 考 资 料

[1] 中国医学科学院卫生研究所编: 空气中有害物质测定方法, 人民卫生出版社 (1974), p. 240—242.
[2] B. E. Saltzman, Anal. Chem., **26**, 1949 (1954).
[3] H. Stratmann, M. Buck, Intern. J. Air and water Poll., **10**, 313 (1966).
[4] B. E. Saltzman, A. F. Wartburg, Anal. Chem. **37**, 1261 (1965).
[5] W. E. Gill, Amer. Ind. Hyg. Assoc. J., **21** 87 (1960).

[6] F. P. Scaringelli, E. Rosenberg, K. A. Rehme, Envir. Sci. Techn., **11**, 924 (1970).
[7] 环境污染分析译文集, 科学技术文献出版社 (1974), p. 227.
[8] 中国医学科学院卫生研究所二氧化硫检测仪研制组: 卫生研究 (1975), p. 227.
[9] 何泽人编译: 无机制备化学手册 (上册), 燃料化学工业出版社 (1972), p. 295.
[10] 中国医学科学院卫生研究所: 工业三废卫生工作资料汇编 (1971), p. 21.