

大气中微量过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 的色谱分析

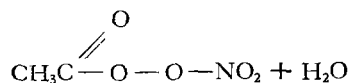
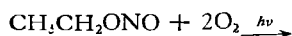
金 素 文 田 永 茂*

(甘肃省环保所大气室)

PAN 是光化学烟雾的特征性指标之一。PAN 属于电负性物质且在大气中含量极微, 由于电子捕获鉴定器灵敏度高, 用注射器直接进样就可以测得 1 ppb 含量的 PAN。

一、PAN 的合成

为了对大气中 PAN 的定性分析提供标准样品, 我们在实验室里进行了 PAN 的合成和鉴定。PAN 的合成方法报道很多, 其中最简单的实验方法是利用稀亚硝酸乙酯蒸汽在氧气或空气中进行光解反应:



PAN 的合成有动态法和静态法^[1,2], 我们采用的是静态合成法 (示意图见图 1)。把干燥管抽成真空, 然后充进干燥的氧气, 抽取亚硝酸乙酯 ($n_d^{20} = 1.3418$, 沸点 17°C) 蒸汽 0.5 毫升注入干燥管, 并将干燥管放在八支 20 瓦的黑光荧光灯中间照射, 以后每隔十五分钟加亚硝酸乙酯蒸汽 0.5 毫升, 共加八次。照射时间为 2 小时, 共加入亚硝酸乙酯蒸汽 4.0 毫升, 总浓度为 0.36%, 反应完成后, 将干燥管放在冰浴中保存待分析。

二、PAN 的鉴定

合成产品经 IR-400 型红外光谱仪鉴定, 在 12.80 微米、8.70 微米、5.78 微米均有明显的吸收峰, 与 E. R. Stephens 取得的红外光谱主要吸收峰相一致。

用 JGS-20K 气相色谱仪和 JMS-D100 型质谱仪联用鉴定, 样品的色谱分离图如图

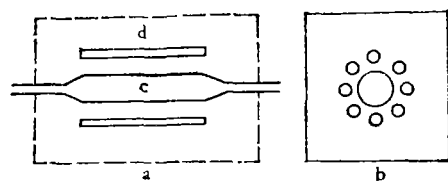


图 1 静态法合成 PAN 示意图
a——正视图 b——侧视图 c——玻璃反应管
d——黑光荧光灯

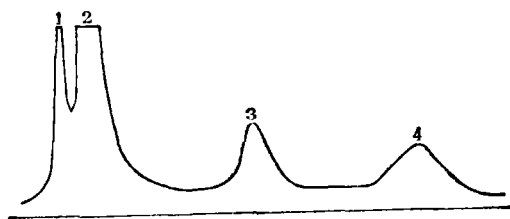


图 2 合成样在色谱联用仪上的谱图

1——硝酸甲酯 2——硝酸乙酯
3——PAN 4——水

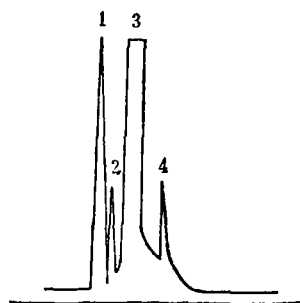


图 3 合成 PAN 谱图

1——空气 2——硝酸甲酯
3——硝酸乙酯 4——PAN

* 参加工作的还有: 徐永昌、吴仁铭、葛宁春、顾兴梅、蒋曙新。

北京大学李金龙老师曾给予帮助, 在此表示感谢。

2 所示。然后用日立 163 带电子捕获鉴定器的色谱仪定性(见图 3)。从鉴定结果可以看出我们合成的气体中含有 PAN。

三、大气样品的定性分析

采用日立 163 型带电子捕获鉴定器的色谱仪,玻璃柱长 1 米、内径 3 毫米,内装聚乙二醇 1500 (含量 30%)/Celete 545 (白色硅藻土担体 80—100 目),柱温 30℃,鉴定器温度 35℃,载气为高纯氮(流速 90 毫升/分钟),饱和电流 2.56×10^{-8} A,脉冲 100 μ s。

在上述色谱条件下,取 5 毫升空气样品(兰州地区)进行层析得到图谱 4。

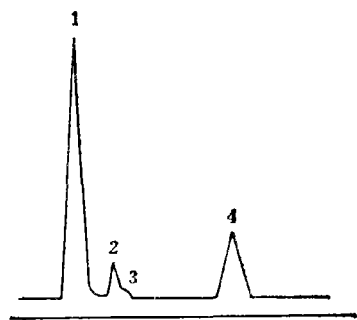


图 4 大气样品谱图

1——空气 2——PAN 3——PPN 4——水

图中 2 号峰的保留时间是 6 分 20 秒,与合成气中 PAN 的保留时间相一致。故定性 2 号峰为 PAN,从而说明兰州地区大气中存在 PAN。

四、大气样品的定量

合成气中除了 PAN 外,还有少量的硝酸甲酯和大量的硝酸乙酯,而且 PAN 浓度较低(150ppm 左右),要想得到纯的 PAN 作为定量的标样需进行浓缩再分离。我们以 E. R. Stephens. 的实验为依据^[3],以硝酸丙酯为定量标样,测定 PAN 和 npN (硝酸丙酯)在不同的饱和电流下的峰高,峰高的比例系数是相同的,如表 1 所示。为此,我们合成了硝酸丙酯作为定量标样,经红外光谱鉴定符合要求。

表 1 各种饱和电流下的峰高

鉴定池电压 (V)	电流 (A)	峰高 PAN (24ppb)	峰高 npN (25ppb)	比例系数
90	11264	1164	1088	1.07
80	5192	848	768	1.10
70	4608	560	460	1.10
60	2688	288	240	1.20
70	1920	64	64	1.00

样品浓度的计算公式为:

$$C_{\text{ppm}} = \frac{V_s \times 22.4 \times P_A \times 10^6 \times 10^3}{M \cdot P_c \cdot V_b} \quad (1)$$

其中,

V_s ——引入样品在标准状况下所占重量(毫克)

P_A ——标准大气压力 (mmHg)

P_c ——充气压力 (mmHg)

M ——硝酸丙酯的分子量

V_b ——配气瓶容积(毫升)

$$C'_{\text{ppb}} = C_{\text{ppm}} \frac{V \cdot 10^3}{V_b} \quad (2)$$

其中,

V ——取含 ppm 级的气体样品体积(毫升)

V_b ——配气瓶容积(毫升)

从饱和电流对校正因子的影响(见表 2)可以看出,在使用校正因子时必须考虑饱和电流不变。因此,测量样品的计算公式为:

$$C_{\text{ppb}} = H \cdot f \quad (3)$$

其中,

C ——PAN 含量 (ppb)

H ——PAN 峰高 (cm)

表 2 饱和电流对校正因子的影响

饱和电流 (A)	样品浓度 (ppb)	样品量 (ml)	平均峰高 (cm)	校正因子 (ppb/cm)
3.3×10^{-9}	66	5	8.30	8
3.6×10^{-9}	66	5	9.70	7

f ——校正因子 (ppb/cm), 即单位峰高相当于 PAN 的含量。

五、大气中的 PAN 含量

在 1978 年 9 月 27 日—28 日(天气晴朗、无风), 我们测定了一天內 PAN 的变化情况。PAN 的浓度随时间而变化, 清晨 PAN 浓度低, 八点以后 PAN 浓度开始增长, 至中午达到最高峰, 然后下降, 中午的高峰基本上是太阳强度起作用的结果(见图 5)。

从图 5 可以看到 PAN 的日变化曲线与美国洛杉矶 PAN 的变化曲线图基本相符。根据计算公式得出中午 12 点至 13 点 PAN 含量最高 (14—17ppb), 清晨 7 点左右含量最

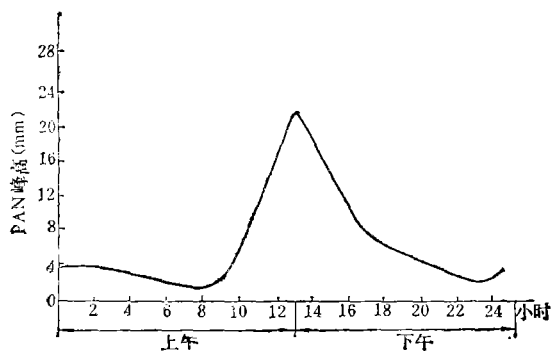


图 5 PAN 的日变化曲线

低(1ppb)。从而进一步证明兰州地区有 PAN 存在。

六、小结

1. 用亚硝酸乙酯为原料进行光解反应合成 PAN, 以静态法较简便, 但只能得到少量产品。

2. 合成样品经红外光谱、色-质联用, 气相色谱鉴定, 除含有 PAN 外, 还有少量的硝酸甲酯和大量的硝酸乙酯。

3. 大气样品在带有电子捕获鉴定器的气相色谱仪上定性, 确认兰州地区有 PAN 存在。

4. 采用硝酸丙酯作标样进行定量是可行的。

5. 根据 1978 年 9 月 27 日—28 日 24 小时的测定结果, 大气中 PAN 含量与日照有明显关系, 与美国洛杉矶日变化曲线相似。

参 考 文 献

- [1] Stephens, E. R., and M. A. Price, *J. Chem. Educ.*, **50** 351 (1973).
- [2] Stephens, E. R. et al., *J. A. P. C. A.*, **15**, 87 (1965).
- [3] Stephens, E. R., *Journal of Chemical Education*, **50** (5), 119 (1973).

黄金电极阳极溶出法直接测定水中汞

崔 春 国

(中国科学院环境化学研究所)

汞是剧毒元素, 是环境污染分析中必须监测的项目之一。目前, 在环境分析中普遍采用的是冷原子吸收法。该法灵敏度高, 而且汞能被还原分离后测定, 因此具有干扰少等特点。但汞含量特别低时, 取样量太大, 测定结果精密度较差。阳极溶出法测汞, 同

样具有很高的灵敏度。前人的研究中有用玻碳电极^[1-3], 石墨电极^[4], 铂和玻碳环盘电极^[7], 也有用金电极^[8]建立的测汞方法。我们建立了在硫酸-氯化钾体系测定总汞的方法。在此体系中, 汞具有相当高的灵敏度; 采用数阳极溶出法还能消除部分残余电流, 提高