

大气臭氧测定中的 BAKI 法与 BAKI-淀粉法的比较

陈旦华 李文 唐艺 龚晴 李金龙 唐孝炎
(北 京 大 学)

目前我国推荐硼酸碘化钾化学法 (BAKI 法) 为近期我国大气光化学氧化剂的一级标准分析方法。该法有两种: BAKI 法和 BAKI-淀粉法。国内外许多工作^[1,2]表明, BAKI 法作为各种臭氧仪的一级标定方法准确度高, 重现性好。但作为大气中光化学氧化剂的标准监测方法, 尚未见报道。

本工作在兰化公司环保所实验^[3]的基础上对上述二种方法进行了比较, 为确定大气光化学氧化剂一级标准分析方法提供依据。

一、仪器、试剂及装置

(一) 主要仪器

自制臭氧源, 72 和 751 型分光光度计, 紫外光度臭氧测定仪, 冲击式、包式、玻板式吸收管。

(二) 主要试剂

1. 净化空气源 空气经硅胶、碱石灰、活性炭、分子筛处理。
2. 净化水 重蒸馏水或三次蒸馏水。
3. 吸收液 BAKI 法 (1% KI + 0.1 M H₃BO₃); BAKI-淀粉法 (1% KI + 0.1 M H₃BO₃ + 0.02% 淀粉*).

(三) 装置(见图 1)

二、实验方法

将净化空气通过臭氧发生器, 发生相当于环境浓度的臭氧(0.05—0.2ppm), 用两种方法进行平行实验。BAKI 法采用双管串接吸收, BAKI-淀粉法用单管吸收(见图 1)。采样时间为 60 分钟。流量控制为 0.5 升/分。采样后溶液分别在 751 型分光光度计 352 纳

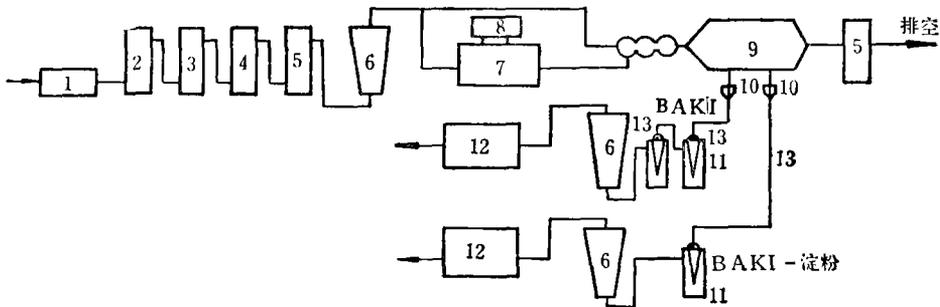


图 1 实验装置示意

- 1—空气泵 2—硅胶 3—碱石灰 4—分子筛 5—活性炭 6—转子流量计
7—臭氧源 8—稳压电源 9—气体混合管 10—采样口 11—吸收管
12—湿式气体流量计 13—聚四氟乙烯管

* 100 毫升 0.5% 淀粉中加 1 毫升 0.0018% H₂O₂ 放置 2 小时后使用。

米波长下^[4]和 72 型 560 纳米波长下用 1cm 玻璃皿测定吸光度。

三、实验结果与讨论

(一) 工作曲线

1. BAKI 法

不同温度下, BAKI 法的工作曲线经线性回归法处理, 结果列于表 1。

表 1 BAKI 法工作曲线
($A = (b + Sb)c + a$) 参数

温度 (°C)	斜率 b ($l, \text{mole}^{-1}, \text{cm}^{-1}$)	截距 a (吸光度)	相关系数 r	标准差 Sb ($l, \text{mole}^{-1}, \text{cm}^{-1}$)
15	26180	0.000	0.99998	89
24	25740	-0.005	0.9998	293
30	25740	-0.003	0.99999	50
15-30	25880	0.000	0.99963	290

2. BAKI-淀粉法

不同温度下, BAKI-淀粉法的工作曲线见表 2。

表 2 BAKI-淀粉法工作曲线参数

温度 (°C)	斜率 b ($l, \text{mole}^{-1}, \text{cm}^{-1}$)	截距 a (吸光度)	相关系数 r	标准差 Sb ($l, \text{mole}^{-1}, \text{cm}^{-1}$)
15	27742	-0.002	0.99973	369
24	24252	-0.006	0.9995	435
30	21211	-0.008	0.9994	442

在 15—30°C 范围内, BAKI 法工作曲线斜率的变化小于 2%; BAKI-淀粉法工作曲

表 3 相同浓度 I_2 淀粉液、不同温度下吸光度

温度(°C)	30	24	17.5
吸光度	0.073	0.131	0.150

线斜率变化为 25%。

(二) 温度对淀粉显色的影响

1. 相同浓度 I_2 -淀粉溶液在不同温度下的吸光度变化 结果列于表 3。温度愈高, I_2 -淀粉液的吸光度愈低。

2. 同一份 I_2 -淀粉液在不同温度下吸光度变化 结果列于表 4。 I_2 -淀粉溶液对温度敏感, 同一份溶液经历了几个温度, 再回到起始温度时, 吸光度值不能重复。淀粉浓度的改变对吸光度的重现性并无明显改善。

(三) 吸收效率

吸收效率 CE% 可按下法求得: 用两支形状及尺寸基本相同的吸收管串接采样, 若进样气体中臭氧总量为 $M(\mu\text{g})$, 吸收管 1、2 中臭氧量分别为 $M_1(\mu\text{g})$ 及 $M_2(\mu\text{g})$, 所相应的吸光度分别为 A_1 及 A_2 。假定吸收效率 CE% 不随臭氧浓度改变, 则有:

$$M_1 = M \times \text{CE}\%$$

$$M_2 = (M - M_1) \times \text{CE}\%$$

$$\text{CE}\% = \frac{M_1 - M_2}{M_1} \times 100\%$$

$$\therefore \text{臭氧浓度 } [O_3] = \text{常数} \times A$$

$$\therefore \text{CE}\% = \frac{A_1 - A_2}{A_1} \times 100\%$$

表 4 同一份 I_2 淀粉液不同温度 (T) 下吸光度 (A)

实验序号	淀粉浓度 0.02%					实验序号	淀粉浓度 0.05%			
	T(°C)	A	A	A	A		T(°C)	A	A	A
1	24	0.131	0.126	0.152		4	17.5	0.312	0.304	0.330
2	25	0.455	0.472	0.446	0.465	5	25	0.315	0.310	0.337
3	17.5	0.479	0.455	0.516						

1. 采样流速对吸收效率的影响, 结果见表 5. 采样的流速对 BAKI 法的 CE% 影响较大, 流速增大, CE% 显著减小; 流速对 BAKI-淀粉法的 CE% 无明显影响.

表 5 吸收效率 CE% 随采样流速的变化

温度 (°C)	流速 (升/分)	CE%	
		BAKI 法	BAKI-淀粉法
22	0.5	88 (n = 10)	99.5 (n = 10)
22	1.0	75 (n = 10)	99.3 (n = 10)

2. 温度对吸收效率的影响 结果见表 6. BAKI 法的 CE% 随温度升高很快降低, 30°C 时 CE% ≈ 60%; BAKI-淀粉法的 CE% 基本不随温度改变, 30°C 以下均在 97% 以上. 因此, BAKI 法必须双管串接采样, 计算臭氧浓度时, 应将测得吸光度值 A_1 除以 CE% 加以校正.

3. 吸收管类型对吸收效率的影响 结果见表 7. 对于 BAKI-淀粉法三种吸收管 CE% 均大于 99%; 对 BAKI 法, 三种常用吸收管

表 6 吸收效率 CE% 随采样温度的变化

流速 (升/分)	温度 (°C)	CE%	
		BAKI 法	BAKI-淀粉法
0.5	15	86.4 (n = 5)	>99 (n = 5)
0.5	23-27	83.1 (n = 17)	>97 (n = 5)
0.5	30	59.4 (n = 5)	>97 (n = 5)

的 CE% 相近. 25°C 时约为 85%. 玻板式两支串接后, 气阻很大. 故采样时, 使用小型冲击式或包式为好.

(四) 采样后体系的稳定性——溶液吸光度随放置时间的相对变化率

1. BAKI 法 结果见图 2. 当采样一放置温度相同时, BAKI 法的吸光度不随放置时间变化; 当采样一放置温度不同时, 吸光度在 2—5% 的范围内变化 (24 小时内).

2. BAKI-淀粉法

(1) 温度对稳定性的影响 温度对 BAKI-淀粉法稳定性影响显著, 并且情况复杂. 当采样一放置温度相同时, 吸光度随放置时间

表 7 吸收效率 CE% 随吸收管类型的变化

温度 (°C)	流速 (升/分)	吸收管	CE%	
			BAKI 法	BAKI-淀粉法
25	0.5	小型冲击式	86.7 ± 4.8 (n = 8)	>99 (n = 3)
25	0.5	包式	84.8 ± 5.0 (n = 8)	>99 (n = 3)
25	0.5	玻板式	83.2 ± 5.6 (n = 8)	>99 (n = 3)

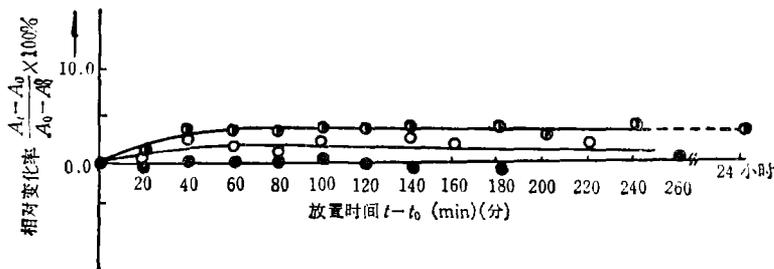


图 2 BAKI 法吸光度随放置时间的相对变化率曲线

A_0 采样后立即测得吸光度 A_1 放置 t 时间后吸光度 A_0 本底吸光度
 ● 30°C 采样 25°C 放置 ○ 25°C 采样 30°C 放置 ● 30°C 采样 30°C 放置

表 8 BAKI 法与 BAKI-淀粉法立即测量值比较

实验号	[O ₃] _{ppm}		实验号	[O ₃] _{ppm}		实验号	[O ₃] _{ppm}	
	BAKI	BAKI-淀粉		BAKI	BAKI-淀粉		BAKI	BAKI-淀粉
1	0.095	0.091	6	0.105	0.108	11	0.184	0.194
2	0.094	0.097	7	0.116	0.126	12	0.191	0.192
3	0.081	0.089	8	0.120	0.129	13	0.192	0.198
4	0.101	0.095	9	0.165	0.172	14	0.183	0.187
5	0.112	0.104	10	0.176	0.186	15	0.217	0.214

表 9 两种方法结果对照

[O ₃] _{ppm}		$\frac{[O_3]_{BAKI}}{[O_3]_{BAKI-淀粉}}$	CE% BAKI	未经 CE% 校正 $\frac{[O_3]_{BAKI}}{[O_3]_{BAKI-淀粉}}$
BAKI-淀粉	BAKI			
0.128	0.172	1.34	60.4	0.811
0.105	0.153	1.45	62.1	0.903
0.104	0.146	1.41	59.4	0.836
0.122	0.169	1.39	58.3	0.812
0.123	0.170	1.38	57.0	0.789
		平均值=1.39±0.04		平均值=0.83±0.04

表 10 BAKI 法与 U. V. 法测定结果比较

[O ₃] _{ppm(U.V.)}	0.020	0.030	0.050	0.080	0.150	0.200	0.300
[O ₃] _{ppm(BAKI)}	0.020±0.003 (n=12)	0.026±0.002 (n=12)	0.051±0.002 (n=12)	0.079±0.003 (n=12)	0.157±0.008 (n=12)	0.217±0.003 (n=6)	0.306±0.006 (n=6)

缓慢上升,两小时后,相对变化率达~15%。此慢变色过程与中性碘化钾体系的吸光度变化类似。BAKI-淀粉液吸收臭氧后可能有二次产物生成。鉴于BAKI法未加淀粉,就无此现象,故可认为淀粉有利于二次产物的生成;当采样温度高于放置温度时,相对变化率更大,两小时后约达30%;当采样温度低于放置温度时,吸光度随放置时间下降。最低可达10%,两小时后又略有上升。

(2) 淀粉量对稳定性的影响 淀粉量不同时,相对变化率—放置时间的变化趋势相同。淀粉浓度由0.02%变到0.05%时,相对变化率由10%改变到15%。

综合(1)和(2),BAKI-淀粉法的稳定性显然不如BAKI法。影响BAKI-淀粉法稳定性的主要因素是温度。

(五) BAKI 法与 BAKI-淀粉法测量结

果对照

1. 室温,采样后立即测量值的比较 结果见表8。根据表8,经线性回归处理得:

$$[O_3]_{ppm(BAKI-淀粉)} = (0.97 \pm 0.04) \times [O_3]_{(BAKI)} + 0.002$$

室温(约25℃),采样后立即测量,两种方法结果基本一致。

2. 30℃采样,24℃下放置5小时后测量值对照 结果见表9。BAKI法测定值较BAKI-淀粉法约高40%。若不考虑BAKI法的CE%校正,则BAKI法测定值较BAKI-淀粉法低~20%。

(六) BAKI 法与紫外光度法(U. V.) 的比较 (见表10)

根据表10数据经线性回归处理得:

$$[O_3]_{ppm(U.V.)} = (0.95 \pm 0.01)[O_3]_{ppm(BAKI)} + 0.002$$

BAKI 法在大气采样条件下测得结果与紫外光度法基本一致。

四、结 论

BAKI 法在大气采样条件下,与紫外光度法测定结果基本一致。即该法用于大气臭氧监测时,准确度较高;稳定性好。吸光度对温度,放置时间均不敏感,也没有二次产物生成,故该法用于大气臭氧监测时是稳定的。BAKI 法的缺点是吸收效率比较低,因此用于大气 O₃ 监测时,必须采用双管串接采样,并应对吸收效率加以校正,否则结果将偏低。

BAKI-淀粉法的主要优点是采样吸收效率高,一般均在 97% 以上,故该法用于大气 O₃ 监测时,单管吸收即可;该法的主要缺点是重现性差,原因有两点,一是淀粉与碘形成的

蓝色络合物的热稳定性差,颜色随环境温度的变化呈现一种复杂的情况,很难予以校正;二是有二次产物生成,而二次产物的生成量以及与碘离子作用的程度又随采样一放置的温度、时间等条件变化,在大气采样时,要严格控制这些条件是非常困难的。重现性差,准确度就无法保证。

李孝珍、白玉华同志参加了部分实验工作,在此表示感谢。

参 考 文 献

- [1] Hodgeson, J. A. et al., *Pis-264232*(1977).
- [2] Flamm, D. U., *Environ. Science & Technol.*, **11** (10), 978(1977).
- [3] 杨林肯等,中国环境科学,6,66(1982).
- [4] *Annu. Meet. —Air Pollution Control Assoc.*, Vol.4, No.53.4, 1978.

锅炉烧型煤时的烟气排污评价

沈迪新 姚渭溪 李玉琴 曹美秋 王玉荣 何占元 何宇联

(中国科学院环境化学研究所)

我国现有工业锅炉约十八万台,年耗煤量两亿多吨。燃烧中排放的大量烟尘、BaP、SO₂、NO_x、CO 和其他有机、无机污染物,是我国大气污染的主要来源之一。因此,人们在研究大气污染防治对策的同时,首先要了解和研究污染物的来源与特性。国内对烟道气的测试尚未有系统的报道(只有对其中少数几种污染物浓度进行过间断测定),缺少可供全面评价的数据。

本文介绍了对混煤、块煤和型煤进行燃烧对比试验的结果。在锅炉额定负荷及稳定工况下,测定了锅炉的热工特性和烟气中的烟尘、BaP、CO、CO₂、SO₂、NO_x、HC、烟度等污染物的含量。试验结果表明:锅炉燃烧每吨混煤排放一氧化碳 10.42 公斤,氮氧

化物 4.61 公斤,二氧化硫 5.28 公斤,苯并(a)芘 2.7×10^{-7} 公斤,烟尘 23.7 公斤。如果采用添加 6—8% 沥青作粘结剂的型煤,燃烧时排放的 BaP 略有减少,而排放的烟尘则比混煤减少约一倍左右(12.7 公斤)。所以锅炉改烧型煤即能节煤又能减少污染,是一种较好的燃料。

试 验

一、煤种

试验所用的混煤、块煤和型煤均为大同煤。其中型煤添加 6—8% 沥青作粘结剂,机械加工成扁椭圆形(三个方向的尺寸为 45 × 35 × 28 毫米)。三种煤的筛分组成见表 1。

二、热工试验