

表 2 重现性实验

测定次数	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$I(\mu A)$	39.5	39.0	39.5	40.0	39.0	39.7	39.7	38.9	39.0	38.7	40.0	39.0
平均值	39.3											
变异系数	1.1%											

果见表 2。

向已知浓度样品中加入不同量的标准溶液，作回收实验，回收率为 95—104%。

参 考 文 献

- [1] Geoffrey, M. et al., *Anal. Chem.*, 53 (12) 1761 (1981).
 [2] 中国医学科学院, 卫生研究所, 空气中有害物质的测定, 187 页, 卫生出版社, 1980 年。

气相色谱法测定内燃机尾气中的甲醇

赵 瑞 兰

(中国科学院环境化学研究所)

近年来国内外广泛开展了甲醇代用燃料的研究。这种新燃料应用后, 排气中的甲醇会随着掺烧比例不同而变化。当前国内外还没有规定甲醇的排放标准, 也没有看到有关排气中甲醇监测的统一方法。甲醇对环境和生态的影响是不容忽视的。如将这种燃料商品化, 须先对它做出环境影响评价, 并规定甲醇监测的统一方法。

甲醇通常采用比色法^[1], 也可以用气相色谱法或气液色谱法^[2-4]测定。内燃机排气里的甲醇用比色法测定, 操作繁琐, 分析时间长。色谱法则比较简便, 可以及时得到所测样品的结果, 而且能适应发动机工况变化的需要。为了缩短分析周期, 并解决尾气中其他组份对甲醇测定的干扰, 国外在色谱系统里采用了串联双柱进行分离和反吹技术。本文仅采用了单分离柱和 FID 检测器, 测定了汽车 (使用甲醇-汽油混合燃料和纯甲醇燃料) 车厢内空气中的甲醇和发动机台架试验排气中的甲醇, 可以达到定量要求。

实 验 部 份

一、仪器和试剂

SP-2305E 型气相色谱仪, FID 检测器 (北京分析仪器厂)。

色谱柱: 内径 4 毫米长 2 米的不锈钢柱, 内装 401 有机担体 (60—80 目)。

甲醇: 分析纯 (北京化工实验厂)。

二、标准曲线的制作

测定用的标气根据所需的浓度配成气样。取一定体积的甲醇液体注入到配气瓶内, 使其汽化。根据甲醇在室温 (15—30℃) 下的蒸汽压^[5]配成 1% 以内的气态样是可以保证完全汽化的。计算方法如下:

$$C = \frac{v\rho 10^{-3}}{VM} \times 22.4 \frac{T_0}{T}$$

式中, C : 所需标气的浓度 (ppm),

ρ : 甲醇的比重,

M : 甲醇的分子量,

v : 所取甲醇液体的体积 (μl),

V : 配气瓶体积,

T_0 : 标准状态温度 298°K,

T : 配气时的室温。

配气所用的稀释气为高纯 N_2 , 采用这样的方法配成的气样偏差小于 2%。

标准曲线是依据所测样品的浓度范围制成不同浓度的一组气样, 选择适合的色谱条件, 做出浓度—峰高曲线(图1)。测低浓度样品时, 火焰条件应调到最佳, 柱温要比测高浓度时要高些, 测百分之几的浓度样品时静电放大要放在“2”挡处。

三、采样

车厢里的样品用 100 毫升注射器采样, 带回实验室分析。

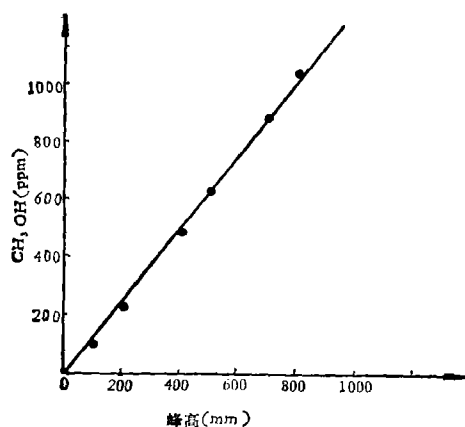


图1 甲醇浓度—峰高曲线

测定条件: 柱温 122℃, 载气 N_2 44 ml/min, 进样: 1 ml.

发动机台架试验尾气的测定是在现场做的。采样是通过在排气管离发动机 80—100 厘米处引出一根内径 8 毫米的不锈钢管, 用电热丝加热, 使管内温度保持在 150℃ 左右, 而后通过加热的六通阀进入色谱仪。采样管路加热是为了防止甲醇在管路中冷凝。

结果和讨论

一、色谱柱的选择

汽车发动机尾气是一个含有多种烃类及燃烧产物的多种物质的混合气。要定量地测定排气中的甲醇含量, 首先就要使它与别的物质能较好地分离。为此我们曾用 20% PEGA 涂在酸洗的 101 担体 (60—80目)、15% PEG-20M、5% PEGA 4000 涂在酸洗 101 担体 (60—80目) 以及 GDX-403 和 401 有机担体等柱进行了分离试验, 认为 401 有机担体 2 米柱与其它柱相比, 可满足测定不同浓度样品的要求, 峰形好, 不拖尾, 分析周期短, 可适应台架试验的要求。图 2 给出了三种不同样品的色谱图。

二、几种样品的测定结果

表 1 给出了几种车辆在行车过程中车厢内空气

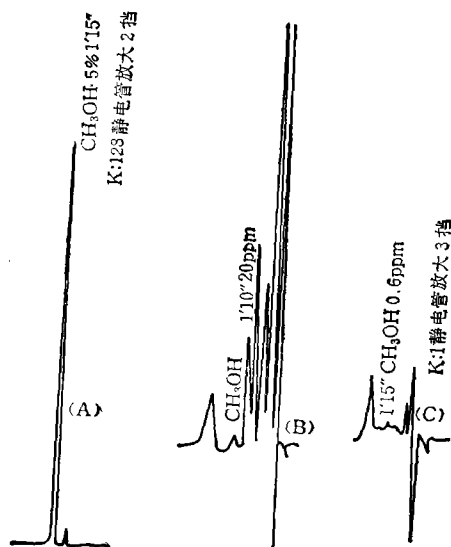


图2 三种不同样品的色谱图

- A. 100% 甲醇燃料, 二冲程发动机尾气, 柱温 118℃, 载气 N_2 44ml/min, 进样 1ml.
B. M15% 汽油混合燃料, 尾气, 柱温 122℃, 载气 N_2 44ml/min, 进样 1ml.
C. 车厢内样品, 柱温 134℃, 载气 N_2 38 ml/min, 进样 5 ml.

表 1 几种车辆行车过程中车厢内空气中的甲醇

车 型	燃 料	甲醇含量 (mg/m ³)
北京 212 型吉普车	汽 油	<1.3
	10%甲醇+汽油	<1.3
BK 640 型大客车	汽 油	未检测到
	10%甲醇+汽油	
北京 东风牌三轮摩托车	100% 甲醇	1.4
		1.1
		1.4
		0.6

中甲醇的含量。行车过程中门窗关闭, 每次测定在不同时间分别取样 4—6 个。表中给出的是它们的平均值。

表 2 给出了甲醇汽油混合燃料在 BJ 492Q 四冲程发动机应用排气里甲醇的测定结果。

此外, 还测定了二冲程发动机使用 100% 甲醇做燃料时各工况排气里的甲醇含量。

结 论

一、测定结果表明, 选用长 2 米内径 4 毫米的

表 2 492 Q 发动机负荷特性测定尾气中甲醇含量 (ppm)

功率 (马力)	燃料 汽油+M15%	功率 (马力)	燃料 汽 油
54.5	8.5	59.9	12.5
46.8	3.0	55.3	3.0
42.3	1.5	45.2	1.5
38.9	1.9	40.0	2.8
27.7	2.0	32.5	6.0
25.9	7.0	22.5	11.0
20.1	3.2	15.5	28.0
9.9	6.5	6.3	86.0

401 有机担体分离柱,通过调节柱温、火焰条件、放大灵敏度等,可应用于测定甲醇-汽油混合燃料,纯甲醇燃料发动机排气中的甲醇,也可以测定汽车车厢内空气中的甲醇含量。该方法测定甲醇的浓度范围可从 1 ppm 到百分之几。采用注射器进样 13 次测定的平均值为 100 ppm 时,标准偏差为 ± 3.2 。

二、汽车尾气是一个含有多种物质的混合物体系,用 401 有机担体柱分离该体系时,甲醇峰在 C_3 烃类峰后面。 C_3 产物含量的多少与发动机燃烧状况有关。当 C_3 量较大时会把甲醇峰掩盖(个别情况),这时就不能得到所测样品的结果。为了解决这个别情况,可把柱子加长。

三、汽车尾气里含有相当多的水蒸汽,尤其是用甲醇做燃料后水蒸汽含量会有明显增加,为了避免因水蒸汽的进入而引起基线的改变,载气可调到足够大。

参 考 文 献

- [1] 大气监测检验方法科研协作组,大气监测检验方法,39,人民卫生出版社,北京,1979。
- [2] 电力中央研究所报告(日),研究报告 275029,(1976)。
- [3] Raible, C. J. and Cox, F. W., SAE 790690。
- [4] Allsup, J. R., BERG/R-76/15. (Bartlesville Energy Research Center), 1977. 1。
- [5] Handbook of Chemistry and Physics, 37 TH (2) 2176, (1955—1956)。

ICP-AES (等离子体-原子发射光谱) 法测定树木年轮中 22 种元素

冯凤娣 方名均 林溪生 钱 君 龙

(上海市测试技术研究所) (中国科学院南京地理研究所)

近年来树木中微量元素的分析常采用干法或湿法溶解样品后再进行仪器分析^[1]。本文对干法和湿法处理样品进行了比较,并用 ICP-AES 法测定树木年轮中 22 种元素。

一、仪器与工作条件

本方法使用美国 Jarrell-Ash 公司 96—975 型等离子体直读光谱仪,主要操作参数见表 1。

二、样品溶液制备

1. 干法

称取树木年轮样 0.2—1 克于石英小坩埚中,在 500℃ 马福炉中灰化 2 小时。冷却后加 1:1 盐酸 2 毫升和 2—3 滴浓硝酸于灰份中^[2],将坩埚加热,直至样品沸腾(不蒸干)。加 0.5 毫升 1:1 盐酸于石英

表 1 等离子体工作参数

高频发生器	JA-96-980
入射功率	1 KW
反射功率	<5W
冷却气流量	18 l/min
等离子气流量	11 l/min
载气流量	0.5 l/min
喷嘴	固定式直角流动型
压力	1.8 kg/cm ²
提吸速度	1.2 ml/min(采用蠕动泵)
观察高度	感应线圈之上 18 毫米
积分时间	10s
波长	(见表 4)

坩埚中,用二次蒸馏水将样品溶液移到 10 毫升容量瓶中,并稀释至刻度。