

监测分析

锅炉烟道气中多环芳烃的测定*

姚渭溪 崔文恒 何宇联 李玉琴 徐晓白

(中国科学院环境化学研究所)

燃煤锅炉是煤烟型大气污染中多环芳烃 (PAH) 的主要来源之一。研究锅炉烟道气中 PAH 的测定方法, 对于研究 PAH 的排放规律, 评价各类燃烧工艺的污染程度, 为控制污染提供依据, 无疑具有十分重要的意义。目前对于固定污染源烟道气中 PAH 的测定, 国内外在样品采集方法方面尚无统一的标准。本文介绍了采用过滤、冷凝和吸附三级串联的采样装置, 用有机溶剂超声提取和高效液相色谱 (HPLC) 紫外-荧光两检测器联用的分析技术。本方法准确、快速、实用, 可在野外和高空等工作条件较劣的现场使用。

一、实验部分

1. 主要仪器及试剂

烟尘采样器: SYC-2型 (上海宏伟仪表厂)。

采样泵: KB-120 型 (山东青岛崂山电子仪器实验所)。

超声处理机: JC-2 型 (吉林通化超声设备厂)。

高效液相色谱仪: Shimadzu LC-3A 型 (日本岛津)。玻璃纤维滤纸: 孔径小于 0.2 μm , (上海红光造纸厂), 在 500 $^{\circ}\text{C}$ 下灼烧 2 小时, 放入干燥器中恒重后备用。

玻璃冷凝器, 吸附管。

吸附剂: GDX 系列 (天津化学试剂二厂), 分别用优级苯、重蒸甲醇回馏 4 小时, 烘干后备用。

溶剂: 苯、甲醇 (北京化工厂)。分析纯重蒸后使用或直接用优级品。

PAH 标样: 进口原装或分装。

2. 实验步骤

(1) 采样: 按照《污染源统一监测分析方法》选定采样点后, 用皮托管测量烟气动压、静压, 并测量烟气温度后进行等速采样^[1]。根据烟道气的温度及其它情况, 可选用外部或内部采样方法 (图 1, 2)。

采用外部采样装置时, 盛放过滤器的恒温箱温度保持在 40—60 $^{\circ}\text{C}$ 。采样结束后, 分别收集捕获在滤膜上的颗粒物, 冷凝液以及吸附剂样品, 并用有机溶剂洗涤各部分采样管道, 收集其洗涤液。将各类样品存放在样品箱内送回实验室分析。

(2) 样品的预处理: 用苯溶剂超声提取样品中的 PAH^[2]。提取液在必要时进行浓缩。

(3) HPLC 分析: 色谱条件为, 柱: Zorbax ODS 25cm \times ϕ 4.6mm, 柱温 40 $^{\circ}\text{C}$ 。流动相: $\text{CH}_3\text{OH}/\text{H}_2\text{O}$ (CH_3OH 85—100% 梯度淋洗)。流速: 1.0 ml/min。检测器: 紫外 UVD254nm、荧光 FLD296/400 或 296/427nm 联用。

定性分析采用被测样品色谱峰与 PAH 标准样品色谱峰的保留值相比较的方法, 还可以用停留扫描法记录荧光光谱进行验证。

定量分析采用外标法。计算公式为:

* 中国科学院科学基金资助课题。

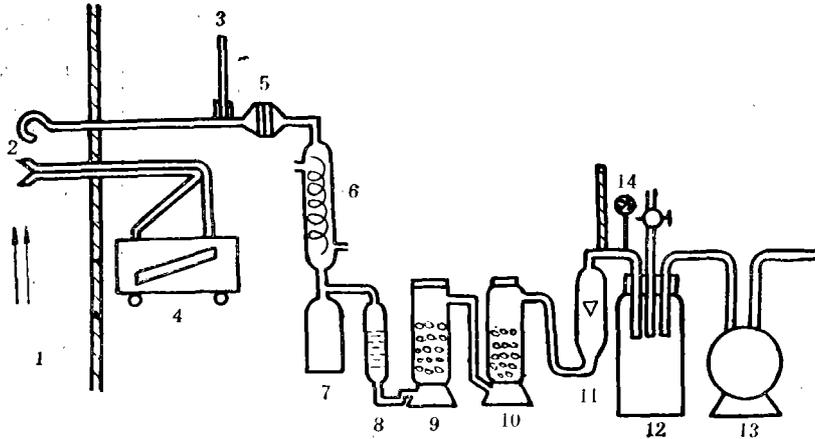


图 1 PAH 外部采样装置示意图

1.烟道 2.采样管 3.温度计 4.测压计 5.滤膜过滤器 6.冷凝管 7.冷凝液收集瓶 8.吸附剂管 9.活性炭 10.硅胶 11.流量计 12.缓冲瓶 13.采样泵 14.压力计

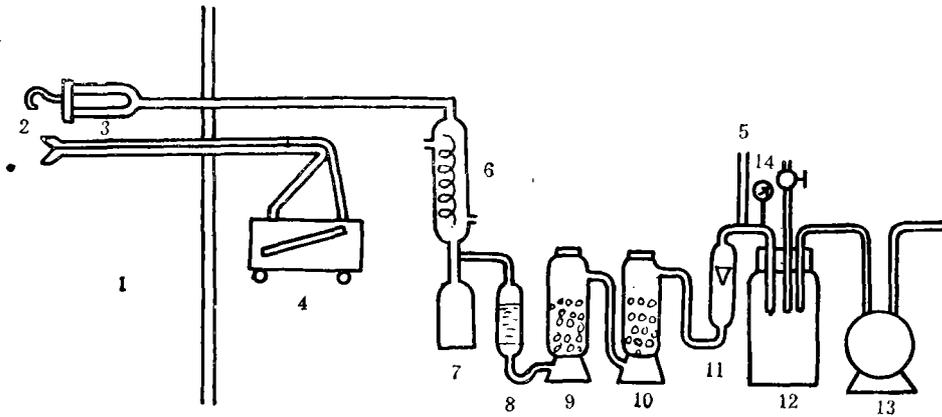


图 2 PAH 内部采样装置示意图

1.烟道 2.采样嘴 3.滤筒过滤器 4.测压计 5.温度计 6.冷凝管 7.冷凝液接收瓶 8.吸附剂管 9.活性炭 10.硅胶 11.流量计 12.缓冲瓶 13.采样泵 14.压力计

$$c_i = \frac{K_i H_i}{L_i} (V_i 10^3) \frac{10^3}{Q_r t} \times \frac{1}{\frac{273}{273 + T_1} \times \frac{P_1}{101325}}$$

$$\times \frac{1}{\eta_i}$$

c ——烟气中 PAH 的浓度 ($\mu\text{g}/\text{Nm}^3$);
 K_i ——第 i 种 PAH 的标准曲线的斜率
 倒数 ($\mu\text{g}/\text{mm}$);

H_i ——第 i 种 PAH 的色谱峰高 (mm);

L_i ——被测样品的进样量 (μl);

V_i ——被测样品的定容体积 (ml);

Q_r ——采样时的流量 (l/min);

t ——采样时间 (min);

T_1 ——烟气通过流量计的温度 ($^{\circ}\text{C}$);

P_1 ——烟气通过流量计前的压力 (Pa);

η_i ——第 i 种 PAH 的回收率;

(4) 采样器的检验: 为了检验采样器的采集效率和精度, 我们用图 3 所示的装置测定了 PAH 的回收率。

采样前, 将 PAH 标准样品加入样品舟内, 通入氮气流, 以接近实际烟道气采样时的温度, 气体流量及步骤进行采样和分析。在图 3 所示的装置中, 除去采样器中的过滤及冷凝部分, 仅用吸附管收集萘, 进行不同的吸

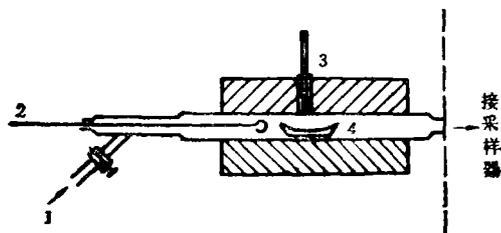


图3 采样器检验装置示意图

1. 氮气 2. 送样棒 3. 恒温电炉 4. 样品舟

附剂测定回率的比较。

二、结果与讨论

1. UVD-FLD 联用测定 PAH^[3]

本文所分析的十多种不同 PAH 的紫外-可见或紫外-萤光的最佳吸收及发射波长有不同程度的差异。用单一、固定波长的检测器不可能对各种 PAH 都具有较高的检测灵敏度。而两检测器联用进行分析则灵敏度都较高,分析效果较好,其检测限范围是5—160 μg 。检测结果如图4所示。测定时的保留时间见表1。

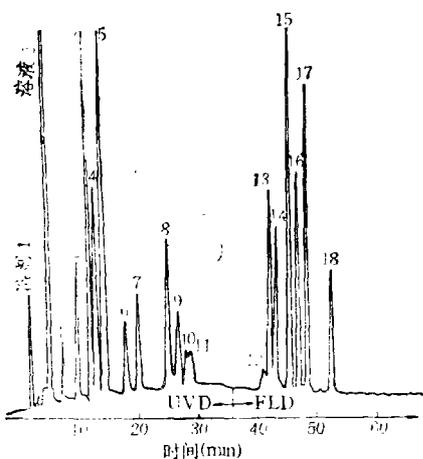


图4 采用 UVD-FLD 测定 18 种 PAH 混合标准溶液的色谱图

2. PAH 采样方法的准确度和精确度

在实际烟道气中, PAH 不仅附着在颗粒物上,而且有相当一部分存在于烟气中。在采集烟气中的颗粒物时,较易挥发的低环

表1 UVD-FLD 联用测定 PAH 的保留时间

峰号	PAH	保留时间 (min)		
		标样	样品 1	样品 2
1	苯	8.55	8.54	8.53
2	联苯	11.26	11.29	11.29
3	萘	14.08	14.09	14.09
4	菲	14.99	15.24	15.24
5	蒽	16.40	16.61	16.63
6	萤蒽	20.66	20.64	20.66
7	苊	23.04	23.07	23.13
8	苯并(a)萘	29.03	28.94	29.13
9	三亚苯	30.89		
10+11*	蒽+苯并(a)蒽	33.13	32.21	32.46
12	苯并(e)苊	43.23	43.21	43.26
13	苯并(k)萤蒽	43.73	43.60	43.60
14	苯并(a)苊	44.46	44.54	44.70
15	二苯并(ah)蒽	46.53	46.41	46.40
16	苯并(ghi)芘	48.23	48.23	48.06
17	3-甲基胆蒽	49.69		
18	晕苯	54.23	54.67	54.60

* 蒽和苯并(a)蒽合计。

表2 回收率测定实验中吸附剂收集 PAH 的相对比例*

装置	PAH					
	苯	萘	苊	苯并(e)苊	苯并(ghi)菲	晕苯
冷凝-洗管道-滤膜	0	14.7	24.9	87.5	98.9	100
吸附剂收集	100	85.3	75.1	12.5	1.10	0
总和	100	100	100	100	100	100

* 滤膜过滤器前气流温度 68—74°C, 流量 16 l/min, 采样 1h。数值为两次平均值。

PAH 则较多地透过滤膜。因此,采用一般采集颗粒物的方法,如 USEPA 方法 5^[4]等, PAH 将有不同程度的损失。在本文采用的设备中,增加了冷凝及吸附装置,以便有效地收集透过滤膜部分的 PAH。表2给出测定采样回收率实验中吸附剂收集的各 PAH 的相对比例。

从表2可见,在测定采样回收率实验中,吸附剂所收集到的 PAH 占有一定比例,尤其是低环 PAH 几乎全部被收集在吸附剂

上。

本实验装置 PAH 采样回收率如表 3 所示。

表 3 PAH 采样回收率测定结果*

	萘	蒽	苊	苯并(e)苊	苯并(ghi)苊	䟽苯
加入量 (μg)	407.9	61.10	225.7	62.95	99.85	24.05
回收率平均值%	67.8	79.1	88.3	98.0	96.2	95.1
标准偏差	2.84	5.84	5.10	3.08	2.37	3.57
变异系数%	4.18	7.39	5.78	3.14	2.47	3.76

* 10 次平均值

从表 3 可见,本装置的 PAH 采样回收率较高,一般在 79—98%。而低环 PAH 有一定损失。

3. 不同吸附剂的回收率比较

用不同吸附剂收集低环 PAH 萘,具有不同的回收率(见表 4)。

从表 4 可见: GDX 系列吸附剂也具有较高的回收率(59—68.5%)。在采样时,可根据实际情况与要求选用适当的吸附剂。本实验所用的活性炭试样回收率较低,不适用于烟道气 PAH 的采样。

4. 外部采样法和内部采样法的比较(见

表 4 用不同吸附剂测定萘的回收率*(%)

GDX101	GDX201	GDX301	GDX401	GDX501	XAD-2	XAD-7	XAD-8	活性炭D	活性炭E
66.8	68.3	59.6	64.1	68.5	84.2	84.8	75.3	34.2	36.2

* 二次测定均值

表 5)。

当采样点烟气温度较高(如工业燃煤锅炉烟道气温度通常在 160—240℃)时,一般采用外部采样法,以防止烟气以较高温度通过滤膜而造成 PAH 的较大损失。如果烟道气温度较低(低于 100℃),或烟气中含有大量的蒸汽以及粘稠状液滴时(如氧化沥青尾气中,较大的粘稠状液滴及蒸汽被引出烟道后会迅速冷凝下来),宜采用内部采样法。

表 6 列出了用外部及内部采样法同时测定 PAH 的结果。从表 6 可见,除个别 PAH 外,两种方法的结果大致相同。

表 5 两种采样方法的比较

方法	外部采样方法	内部采样方法
特点		
优点	1. 有较大的采样容量 2. 适用温度范围广	1. 操作简便 2. 不需要恒温系统
缺点	需恒温装置	1. 采样容量小 2. 只能在烟气温度的于 100℃ 条件下使用

表 6 两种采样方法测定实际样品的比较*

PAH (μg/Nm ³)	原 煤		型 煤	
	内 部 采样法	外 部 采样法	内 部 采样法	外 部 采样法
萘	20.1	26.7	24.5	28.0
联苯	22.5	27.6	17.8	15.1
芴	7.3	5.88	25.9	21.4
菲	14.3	8.86	11.8	6.65
蒽	2.88	0.82	2.08	0.37
萤蒽	40.1	31.9	28.9	34.9
苊	5.31	4.29	8.49	5.74
苯并(a)芴	4.18	0.97	3.2	1.14
三亚苯	1.35	0.75	1.6	1.04
屈+苯并(a)蒽**	4.97	2.25	2.37	3.12
苯并(e)苊+苯并(k)萤蒽***	0.10	0.1	0.097	0.056
苯并(a)苊	0.043	0.036	0.038	0.035
二苯并(a,h)蒽	0.33	0.18	0.65	0.38
苯并(ghi)苊	0.16	0.09	0.26	0.48
3-甲基-胆蒽				
䟽苯	0.048	0.059	0.04	0.059

* 本表系 UG 35/39-M 型电厂锅炉水膜除尘器后排放烟尘中 PAH 测定结果。

** 以苯并(a)蒽计。

*** 以苯并(k)萤蒽计。

三、结 论

1. 采用过滤, 冷凝和吸附联用装置测定锅炉等固定污染源 PAH 的排放浓度, 快速准确, 简单方便。不同 PAH 的回收率达 68—98%, 适用于工作条件较差的现场采样。

2. 采用紫外和萤光双检测器, 检测灵敏度高, 分析效果好。

3. 内部和外部采样法各有其特点, 可根据具体情况选择适当的方法。

致谢: 本工作得到金祖亮, 董淑萍等同志热忱帮助, 特此致谢。

参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所编, 烟气测试技术, 8—18 页, 人民卫生出版社, 北京, 1981 年。
- [2] 姚渭溪等, 环境科学, 3(1), 18(1982)。
- [3] 姚渭溪, 高效液相色谱两检测器联用测定多环芳烃, 第五届全国色谱会议论文集, 下卷, p. 421, 中国化学会编, 1985 年。
- [4] Billings, C. E., "Gas Stream Sampling" in *Air Sampling Instruments for Evaluation of Atmospheric Contaminants*, P. J. Liroy et al., Eds., 6th Ed., Chapter B, p. 13, American Conference of Governmental Industrial Hygienists, 1983.
- [5] Polcyn, A. J., *J. APCA*, 35(1), 54(1985)。
- [6] Junk, G. A. and Jerome, B. A., *International Lab.*, 14(1), 10(1984)。

催化动力光度法测定水中痕量银的研究

银 (I)- α , α' -联吡啶-过硫酸钾-还原型酚酞体系

蒋治良 梁爱惠 戴国忠

(广西师范大学化学系)

文献[1]报道通过动物实验证实银也是一种致癌物。美国公共卫生服务处(USPHS)和环保局(EPA)规定饮用水中银含量应低于 $50 \mu\text{g/L}$ [2]。因此银的环境监测愈来愈为人们所关心。研究一个适用于监测环境中痕量银的灵敏快速分析方法, 将具有十分重要意义。

水体中痕量银的测定, 目前主要沿用双硫腭萃取比色法和无焰原子吸收分光光度法, 前者方法的抗干扰能力差, 需用 CCl_4 有机溶剂进行萃取, 操作繁琐。后者方法虽然灵敏、快速, 但仪器设备昂贵, 一般实验室不易办到。

笔者发现在 α , α' -联吡啶存在下的碱性介质中, 痕量银 (I) 对过硫酸钾氧化还原型酚酞的显色反应具有强烈的催化作用, 本文

研究了这一新的指示反应——过硫酸钾氧化还原型酚酞及银 (I) 对该反应的催化效应, 利用固定时间法, 通过各种条件试验, 确立了测定痕量银的最佳条件, 建立了一个新的测定痕量银的催化动力光度分析法, 方法的灵敏度为 $4 \times 10^{-9} \text{g/ml}$, 线性范围为 0—115 ppb, 运用本法测定自来水、污染水中的痕量银, 获得了满意的结果。

实 验 部 分

一、仪器与主要试剂

1. 仪器 72 型分光光度计; LB 801 型恒温器。

2. 主要试剂 均用分析纯以上, 所有试剂溶液全部使用二次蒸馏水配制。

0.1mol/L 过硫酸钾; 0.5mol/L 氢氧化钠;