

监测分析

测定 SO_2 时消除无机气体干扰的研究

谢 玉 祥

(广州有色金属研究院)

摘要 本文研制了一种经过特殊处理后的脱脂棉玻璃管分离过滤器,他能消除氯化氢、硫化氢、臭氧、二氧化氮与氯气等无机气体对品红光度法测定大气中二氧化硫时的干扰影响。

大气中二氧化硫的测定,不论采用哪种测定方法都必须考虑其他气体存在时的干扰问题。品红或盐酸付玫瑰苯胺光度法测定 SO_2 时,一般认为氮氧化物的干扰可在吸收液中加入氨基磺酸铵即可消除,但其他气体存在时的干扰则报道很少。

本文着重选用氯气、硫化氢、臭氧与二氧化氮等气体对品红光度法测定 SO_2 时的干扰情况进行了试验,并对消除各种无机气体干扰条件进行了一系列探索,结果表明脱脂棉经过特殊处理后具有选择性分离、过滤某些干扰气体(如 Cl_2 、 O_3 、 NO_2 、 H_2S 、 HCl 等)的作用,而对所要测定的 SO_2 则无任何影响。这种分离过滤器制作简单,成本低、选择性强、适用性广、具有推广使用价值。

一、仪器设备、试剂

1. KGJ-2 型分光光度计
2. SX-78 型臭氧发生器
3. 20L 玻璃瓶
4. 10, 20, 100ml 医用注射器
5. A 棉 取 0.2g 荧光素、1.5g 溴化钾、0.5g 碳酸钾溶于 50ml 水中,并加入 0.5ml 10% 氢氧化钾溶液混匀后,将医用脱脂棉浸泡 30 分钟,取出于室温下晾干即成。
6. B 棉 取 1.5g 铜试剂银盐溶于 100ml 36% 醋酸中,将脱脂棉浸泡 30 分钟后晾干

备用。

7. C 棉 将脱脂棉于铜试剂银-三氯甲烷溶液中浸泡 30 分钟晾干。

8. D 棉 取 1.2g 氨基磺酸铵溶于 100ml 水中,脱脂棉经过处理后晾干。

9. E 棉 脱脂棉浸泡于 10% 醋酸铅溶液 30 分钟后晾干。

10. F 棉 脱脂棉浸泡于 10% 醋酸锌溶液 30 分钟后晾干。

11. G 棉 脱脂棉浸泡于铜试剂银-醋酸与 10% 醋酸铅混合(体积比 1:1)液中 30 分钟晾干。

二、试 验

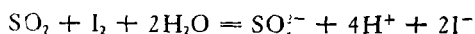
1. 气体的制备

(1) 臭氧的制备 采用 SY-78 型臭氧发生器,制备一定浓度的臭氧均匀连续地通入 20L 玻璃瓶底部,试验时从瓶口固定处取气样。

(2) 其他几种气体的配制 采用静态配气法即将一定量的原料气 (HCl 、 H_2S 、 Cl_2 、 NO_2 、 SO_2 、 AsH_3) 通入到两个 20L 玻璃瓶内(两瓶上、下口串联)并放置一天,使瓶内气体分布均匀,然后用常规方法测定瓶内所需气体浓度。

2. 碘量法和库仑法测定 SO_2 时几种干扰气体的影响。

(1) 方法测定的基本原理 两方法都是利用二氧化硫与吸收液中碘分子起反应生成硫酸根和碘离子, 反应式为



碘量法是利用硫代硫酸钠标准溶液滴定剩余的碘后换算求出 SO_2 量, 库仑法是利用电化反应所引起的电流变化求出 SO_2 含量。

(2) 大气中存在的 H_2S 、 Hg (气)、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{HgCl}$ 、 CH_3HgCl 等气体则能与吸收液中碘分子反应消耗碘量, 因而产生正干扰, 大气中存在的 NO_2 、 NO 、 Br_2 、 Cl_2 、 O_3 、 F_2 等气体则能与吸收液中的反应生成物碘离子作用生成碘分子, 因而产生负干扰。

3. 品红(或盐酸付玫瑰苯胺)光度法测定 SO_2 时几种干扰气体的影响试验

(1) 二氧化硫标准曲线绘制 于 10ml 比色管中分别加入 0, 0.5, 2.5, 5.0, 10.0, 15.0, 20.0 μg 二氧化硫标准液, 用四氯汞钠吸收液稀释至 5ml, 加入 0.5ml 1.2% 氨基磺酸铵溶液, 0.5ml 0.2% 甲醛, 0.5ml 0.016% 品红溶

液混匀显色后, 于分光计 580nm 波长处测其吸光度并绘制工作曲线。

(2) 氯气存在的影响 于一系列 10 ml 吸收管内分别加入 5 μg 和 20 μg SO_2 标准液, 用四氯汞钠吸收液稀释至 5ml, 将已制备的氯气以每分钟 0.5L 速度通入吸收液中 (如图 1-A), 通入量分别为 2, 6, 24, 48 μg , 然后加入 0.5ml 1.2% 氨基磺酸铵, 以下步骤与二氧化硫标准曲线绘制同, 其结果列入表 1。

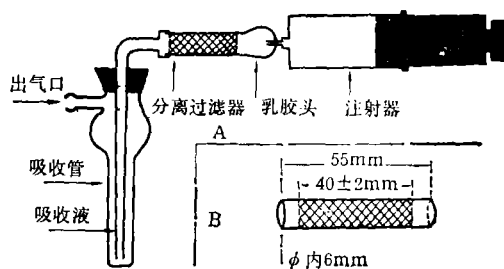


图 1 气体吸收分离过滤装置

(3) 硫化氢、臭氧和二氧化氮存在的影响 试验步骤与氯气存在时的试验步骤基本

表 1 几种气体对品红光度法测定 SO_2 时的干扰

干扰气体 加入量 (μg)		SO_2 加入量 (μg)							
		2		5		10		20	
		检出量	回收率%	检出量	回收率%	检出量	回收率%	检出量	回收率%
Cl_2	2			0.5	10			15	75
	6			0.3	6			13	65
	24			0.2	4			1	5
	48			0.0	0			0.2	1
H_2S	20			2.6	52			6.5	33
	40			2.6	52			6.5	33
	60			2.3	46			6.0	30
	80			2.0	40			5.0	25
O_3	2.5	2.0	100			10	100		
	10	1.5	75			10	100		
	15	1.0	50			10	100		
	20	0.2	10			7.5	75		
NO_2	0.7	2.0	100			10	100		
	1.4	2.0	100			10	100		
	2.8	2.0	100			10	100		
	5.6	1.5	75			10	100		

相同,其二氧化硫测定结果均列入表 1。

4. 抗干扰气体物质的选择

(1) 玻璃管棉分离过滤器制作 取长度为 55mm、直径为 6mm 的透明玻璃管,管内均匀填塞经过特殊处理的脱脂棉,管内棉柱长度为 40 ± 2 mm,棉重约 0.09 ± 0.01 g (如图 1-B)。

(2) 试验步骤 如图 1-A 所示,用医用注射器将已知浓度的试验气体(如 Cl_2 等)以每分钟 0.5L 速度注入乳胶头内,使之流经各

种不同化学处理后的玻璃管棉分离过滤器,再用导管进入该气体吸收显色液中进行吸收,根据呈色深浅与标准级差比较,即可知道已进入吸收液中该气体的量,再根据注入该气体的总量与之差值便可求出经过特殊处理后该玻璃管棉分离过滤器抗干扰能力的容量,其结果列入表 2。

(3) 其他各种抗干扰气体物质对各种干扰气体的选择试验步骤基本与 4-(2) 相同,只是试验某气体时就注入某种气体,并使之

表 2 抗干扰气体物质的选择

抗干扰气体 物质的种类	气体种类 及容许量 (μg)	HCl	H_2S	O_3	NO_2	Cl_2	AsH_3	SO_2
玻璃管 A 棉分离过滤器		194	87	247	25	884	0	2386
玻璃管 B 棉分离过滤器		66	31	102	15	2024	0	0
玻璃管 C 棉分离过滤器		66	0	42	15	356	0	0
玻璃管 D 棉分离过滤器		65	0	6	3	143	0	60
玻璃管 E 棉分离过滤器		396	1344	6	0	29	0	621
玻璃管 F 棉分离过滤器		347	170	5	0	50	0	2393
玻璃管 G 棉分离过滤器		264	3560	6	6	1520	0	252

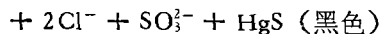
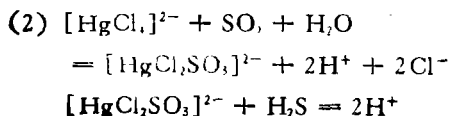
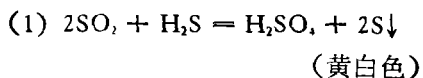
流经各种不同处理后的玻璃管棉分离过滤器,吸收液则换上该气体吸收液,吸收显色后与该气体标准级差比较,即可求出经各种不同处理后的玻璃管棉分离过滤器抗某种干扰气体能力的容量,其试验结果均列入表 2。

三、结果与讨论

(一) 从表 1 中可以看出:

1. 氯气的存在对用四氯汞钠溶液吸收,品红光度法测定二氧化硫时产生严重负干扰,并随着氯气量增加,干扰愈严重,回收率愈低。

2. 硫化氢的干扰也很严重,干扰原因根据试验表现现象,可能由下述反应所引起。



试验进行中发现吸收液中逐渐产生黄白色沉淀物,而在吸收管壁上则有黑色沉淀物生成,沉淀物生成量随着硫化氢通入量增加而增多,这样一方面由于 H_2S 直接与 SO_2 反应而降低了 SO_2 的测定浓度,另一方面 H_2S 的存在又可能破坏 SO_2 与 $[\text{HgCl}_4]^{2-}$ 所生成的络合结构(二氯汞亚硫酸盐络合物),因而影响下步显色测定,使结果严重偏低。

3. 当臭氧量大于 $2.5 \mu\text{g}$ 并逐渐增高时,对低含量 ($2 \mu\text{g}$) 的 SO_2 所产生的负干扰渐趋严重,相对对高含量 SO_2 ($10 \mu\text{g}$) 的影响则较小。

(二) 从表 2 中可以看出:

1. 二氧化硫能百分之百的通过 B 棉和 C 棉分离过滤器,而且 B 棉抗氯气、抗臭气和抗硫化氢干扰能力比 C 棉分离过滤器强,抗干扰气体种类多,所以测定二氧化硫时最好选用 B 棉分离过滤器。

2. 用盐酸萘乙二胺光度法测定二氧化氮时, 可选用 E 棉或 F 棉分离过滤器来消除大量二氧化硫、氯气、硫化氢以及盐酸气的影响。

3. 若用比浊法或光度法测定硫化氢, 则可选用 C 棉或 D 棉分离过滤器来消除大量氯气及臭气和盐酸气等的影响。

4. 用铜试剂银盐-三氯甲烷光度法测定微量砷时, 选用 E 棉或 G 棉分离过滤器均可达到消除大量硫化氢干扰的目的。

5. A 棉和 F 棉分离过滤器都有很好的抗二氧化硫的能力。

6. 经试验, 7 种抗干扰棉分离过滤器对砷化氢气体都无分离过滤能力, 但由于它是一种极弱还原性气体, 故对其他气体测定方法无影响。

四、结 论

1. 用一般气体采样器(或排水采气法等)采集大气或烟气中二氧化硫, 以碘量法(或库仑法)作为测定方法时, 则凡存在能与吸收液中碘分子反应的其他气体都产生正干扰, 凡存在能与吸收液中碘离子反应的其他气体则

产生负干扰。

2. 以品红或盐酸付玫瑰苯胺光度法测定大气中二氧化硫时, 氯气、硫化氢、臭氧或氮氧化物的存在都会产生不同程度的负干扰而使测定结果偏低, 其中氯气的干扰最为严重, 故需特别注意。

3. 测定二氧化硫时, 为了消除上述气体存在的干扰, 可在吸收管的进气口处接上本文中研制的玻璃管 B 棉分离过滤器就可消除 Cl_2 、 O_3 、 H_2S 、 NO_2 和 HCl 等气体干扰, 而对所要测定 SO_2 则无任何影响。

4. 品红和盐酸付玫瑰苯胺这两种显色剂的结构、性质和显色等条件都基本相似, 故这两种试剂可互相代用。

参 考 文 献

- [1] 中国医学科学院卫生研究所,《空气中有毒物质的测定方法》, 189, 人民卫生出版社, 1974 年。
- [2] Meixner F. X. and W. A. Jaeschke, *Environ. Anal. Chem.*, 10(1), 51(1981).
- [3] Francesco Zilio Grandi, Aldo Del Turco and Marino Ravasio, *Analyst*, 107, 17(1982).
- [4] 谢天蒸等编著《冶金环境污染分析》, 228, 江西省金属学会出版, 1981 年。

(收稿日期: 1988 年 7 月 6 日)

激光荧光法测定环境介质中微量铀

吴锦海 李金全

(上海市放射医学研究所)

自然环境中存在天然放射性核素铀及其子体, 它的含量一般在 ppm 水平, 过去常用于微量铀的分析方法有分光光度法, 固体荧光和中子活化法, 这些方法由于灵敏度低和实验条件繁杂给分析带来一定困难。七十年代末激光荧光法测定微量铀技术获得成功, 克服了长期以来环境样品分析操作繁杂等过

程。该技术测量具有灵敏度高, 检出下限低, 测量速度快, 操作简便, 取样少等优点, 尤其对天然水样测定更为方便, 可直接取自来水, 井水, 泉水, 雨水进行测量。

本文应用激光铀分析仪对上海自来水、土壤、植物和长江水中微量铀进行分析。该仪器分析基本原理是依据铀酰络合物的荧光