

被动式 DTA 监测器的研制

张洪林 耿安朝 蒋林时

(抚顺石油学院环境工程研究所, 辽宁 113001)

摘要 被动式联苯-联苯醚(DTA)监测器以酸及硝化混合液处理过的玻璃棉为吸收介质, 被动式吸收气体中 DTA; 并通过乙醚-丙酮比色, 测定监测器所采集到的 DTA 量; 根据累积浓度与对应的采样量, 建立它们之间的关系. 所研究的监测器能准确测定 $1.5\text{--}21\text{mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 的 DTA, 重复性好, 变异系数小于 12%; 且操作简单, 具有良好的采样效率, 变异系数小于 5.5%, 平均采样速度为 $141.17\text{ml}/\text{min}$.

关键词 被动式监测器, 联苯-联苯醚, 累积浓度, 吸收量.

Developing of Passive Personal Diphenyl-Diphenylether Dosimeter

Zhang Honglin Geng Anchao Jiang Linshi

(Research Institute of Environ. Eng., Fushun Petroleum College, Liaoning 113001)

Abstract A passive personal diphenyl-diphenylether (DTA) dosimeter has been developed for determination of DTA in ambient air. The dosimeter consists of a capped glass tube packed with glass wool treated with nitrify mixture. The absorbed DTA was analyzed by ether-acetone colorimetric method and connected linear character of passive personal DTA dosimeter. The results indicated that the dosimeter is suitable over a range of DTA concentrations from $1.5\text{ mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ to $21\text{ mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$. The reproducibility is good with a relative standard deviation of less than 12%. A sampling rate of $141.17\text{ ml}/\text{min}$ has been obtained and its relative standard deviation is less than 5.5%.

Keywords passive dosimeter, DTA, accumulative concentrations, absorbed amount.

被动式取样监测装置, 不需动力, 操作简便; 特别适于无人工、长时间的监测项目上^[1-3], 但监测对象大部分为易挥发物质(如甲醛、甲醇等), 对于类似联苯-联苯醚(diphenyl-diphenylether, DTA)高沸点、难挥发物质的监测未见报道.

气相色谱法、比色法或紫外法不能满足 DTA 的特殊要求, 而被动式监测器能弥补常规测定的缺点. 本工作研制的被动式 DTA 监测器, 以酸及硝化混合液处理过玻璃棉为吸收介质, 被动式吸收气体中 DTA; 并通过乙醚-丙酮比色, 测定监测器所采集到的 DTA 的量; 根据累积浓度与对应的采样量, 建立它们之间的关系. 此监测器重复性好, 变异系数小, 操作简单,

且具有良好的采样效率.

1 被动式监测器原理^[4]

圆柱型被动式监测器的结构如图1所示.

根据 FICK 第一定律, 可推导出气体污染物从管口传递到吸收介质表面的量:

$$G_1 = D \cdot A \cdot c_a \cdot t / L \quad (1)$$

式中, G_1 : 污染物传递到介质表面量(μg); D : 污染物分子在扩散通道中的扩散系数(cm^2/s); A : 扩散通道的横截面积(cm^2); L : 管口到介质表面的长度(cm); c_a : 污染物在管口处浓度($\mu\text{g}/\text{cm}^3$); t : 取样时间(s).

从介质表面传递到介质内部的污染物质(被介质吸收的量),由下式得出:

$$G_2 = D_m \cdot A \cdot c_m \cdot t / L_m \quad (2)$$

式中, G_2 : 污染物传递到介质表面量(μg); D_m : 污染物分子在扩散通道中的扩散系数(cm^2/s); A : 扩散通道的横截面积(cm^2); L_m : 管口到介质表面的长度(cm); c_m : 污染物在管口处浓度($\mu\text{g}/\text{cm}^3$); t : 取样时间(s).

根据 Henry 定律, $c_m = Q \cdot c_a$ 得:

$$G_2 = Q \cdot D_m \cdot A \cdot c_a \cdot t / L_m \quad (3)$$

式中, Q 为 Henry 系数, $Q \cdot D_m \cdot A \cdot t / L_m$ 是与介质填充状况、吸收温度有关的量, 其为定值时, $G_2 \propto c_a \cdot t$.

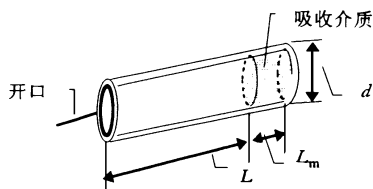


图1 圆柱型被动式监测器的结构

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 硝化混合液(称取10.0g 干燥过的硝酸铵加入100ml 浓硫酸中), 无水乙醚(分析纯), 丙酮(沸点 56 ± 1 , 分析纯), 7.5mol/L 氢氧化钠溶液, 浓硫酸(98%, 分析纯), 浓盐酸(36%, 分析纯).

仪器: 721分光光度计, 超级恒温器, 干燥箱, DTA 气体发生装置(自制, 见图2), DTA 气体暴露装置(自制, 见图3).

2.2 标准曲线的绘制

定量称取DTA, 加入到硝化混合液中, 再加入乙醚进行抽提, 蒸干抽提液中乙醚后, 加入丙酮与氢氧化钠溶液, 振荡反应, 静止分层, 在540nm 波长处测定丙酮层吸光度, 由此可得不同浓度溶液对应的吸光度, 绘制标准曲线. 本法的灵敏度为 $2\mu\text{g}/6\text{ml}$.

2.3 工作曲线的绘制

将一定流量的氮气通入到一定温度下的

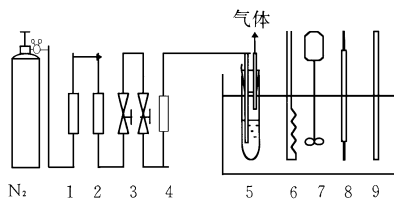


图2 TDA 气体发生装置

1. 活性炭 2. 硅胶 3. 稳压阀 4. 流量计 5. 扩散室
6. 电热丝 7. 搅拌器 8. 触点温度计 9. 温度计

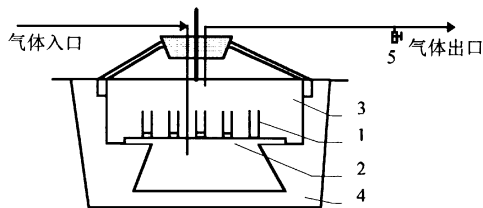


图3 TDA 气体暴露装置

1. 监测器 2. 支架 3. 暴露室 4. 恒温水槽 5. 三通

DTA 液体中, 发生DTA 气体, 改变氮气的温度与流量, 可改变气体中DTA 的浓度.

被动式 DTA 个体监测器为直径15mm、高45mm 的玻璃管, 内装1/4高度预先净化及硝化后的吸收介质, 暴露前加盖密封. 气体发生装置发生的气体通入暴露室内, 一定时间后取出监测器并分析吸收的DTA, 得出不同条件下的工作曲线, 并加以分析、回归.

3 结果与讨论

3.1 乙醚-丙酮比色法标准曲线

乙醚-丙酮比色法操作简单, 且具有较高的灵敏度与较好的再现性, 其标准曲线如图4. 曲线的线性回归方程为:

$c = 0.2136A + 0.000032$ ($n = 6$, c 的单位为 $\mu\text{g}/6\text{ml}$, A 为吸光度), 相关系数为0.9992. 当硫酸浓度低于86% 时, 硝化混合液的显色较浅, 当浓硫酸浓度在86%—96% 之间时, 显色变深, 用发烟硫酸时显色也变浅. 氢氧化钠浓度为4—10mol/L 时, 各管均呈紫红色, 显色深度也相同; 当浓度高于10mol/L 时, 颜色仍为紫红色, 但显色快, 并且在数分钟内就显著褪色; 浓度低于4mol/L 时, 颜色变为黄红色. 其它的芳香烃

也会产生不同的颜色反应.

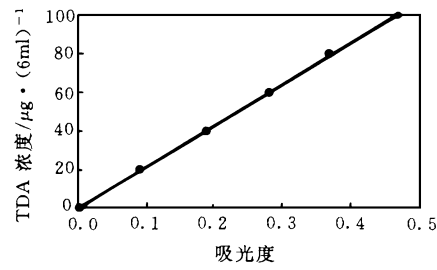


图4 乙醚-丙酮比色法标准曲线

3.2 DTA 监测器工作曲线

将 DTA 监测器暴露在不同条件下, 不同累积浓度的 DTA 气体中, 建立吸收量与累积浓度之间的关系, 实验温度为33 .

(1) 同浓度、不同暴露时间的工作曲线
监测器在 DTA 浓度为 $1.502\text{mg}/\text{m}^3$ 中暴露不同时间, 测定其不同的吸收量与累积浓度之间的关系, 得图5. 由图5可以看出, 在所测定的累积浓度范围内, 吸收量与累积浓度成良好的线性关系, 线性回归为 $Y=8.92X-0.858$, 回归系数为0.9997. 由回归式可以得出, 在吸收量为0时, 累积浓度并不为0, 这是由于气体由监测器管口扩散到吸收介质表面及内部需要一定的时间, 此值的大小将随浓度的变化而变化.

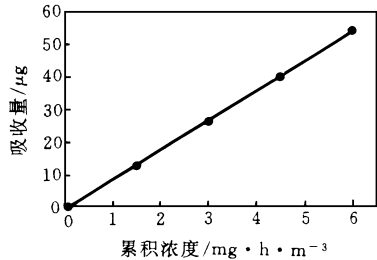


图5 同浓度、不同暴露时间工作曲线

(2) 不同浓度、同暴露时间的工作曲线
通过改变 DTA 在气体中的不同浓度, 考察累积浓度与吸收量的关系得到的结果与同一浓度下的结论相似. 图6是暴露时间为3h, 累积浓度与吸收量的关系, 线性良好, 回归方程为 $Y=8.674X-1.272$, 回归系数为0.9983. 方程与(1)节的回归方程相似.

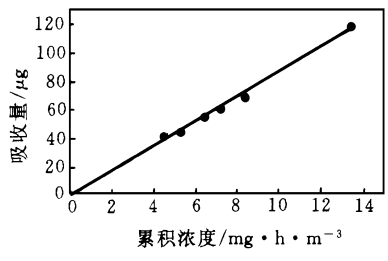


图6 不同浓度、同暴露时间工作曲线

(3) 不同浓度、不同暴露时间的工作曲线
为求得通用回归方程, 通过改变浓度与时间, 进行了大量的测定, 作了实验回归, 得出直线如图7. 线性回归方程为 $Y=8.432X-0.807$, 回归系数为0.9970. 数据的增多, 使回归系数降低, 但滞后现象减少. 此方程的检测上限为 $21\text{mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$, 即采样2h 能准确测定 $10.5\text{mg}/\text{m}^3$ 的 DTA, 变异系数小于12%. 超过此累积浓度时, 累积浓度与采样量之间对应点偏离该直线. 表1列出高累积浓度与对应采样量的值, 由表1可得出在累积浓度超过 $22\text{mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$ 时, 吸收量基本不发生变化. 说明吸收到一定程度后达到饱和, 此转折点为监测器的检测上限.

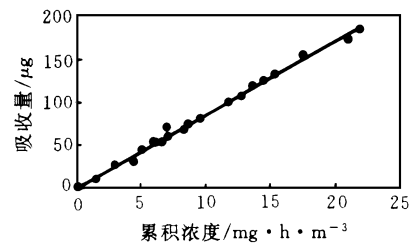


图7 不同浓度、不同暴露时间工作曲线

表1 高累积浓度与采样量关系

暴露浓度/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	7.310	7.310	5.816
暴露时间/h	4	6	4
吸收量/ μg	182.74	187.43	182.16
累积浓度/ $\text{mg}\cdot\text{h}\cdot\text{m}^{-3}$	29.420	43.860	23.264

回归方程的斜率表示灵敏度, 又反映监测器的采样速度. 采样速度为采样量与累积浓度的比值, 即为方程的斜率. 换算可得平均采样速度为 $141.17\text{ml}/\text{min}$, 变异系数为5.5.

Ni^{2+} , $\text{Sn}(\quad)(0.02)$; Ga^{3+} , $\text{W}(\quad)$, $\text{Se}(\quad)$, $\text{Fe}^{3+}(0.005)$; $\text{Ce}(\quad)$, $\text{Cu}^{2+}(0.003)$; 等量 $\text{V}(\quad)$, $\text{Mn}(\quad)$ 有正干扰; 1% F^- , 草酸有负干扰. 体系选择性较好, 常见离子 Cu^{2+} 、 Fe^{3+} 和 VO_2^+ (在水介质中 $\text{V}(\quad)$ 以 VO_2^+ 形式存在) 等干扰较严重, 超过干扰允许量时, 可用离子交换法与铬酸根阴离子分离^[7].

(8) 样品分析及结果 采集水样低温密闭保存, 尽快经预处理(除去悬浮物及油污, 用稀 HNO_3 调整水样 pH 至 3.5 ~ 4.5, 合金厂、电镀厂和冶炼厂废水用离子交换法除去 Cu^{2+} 、

表1 样品分析结果

试 样	测定值	二苯碳酰肼法	RSD	标准回收率
	$/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	$/\mu\text{g}\cdot\text{ml}^{-1}$	($n=5$)	(加 Cr() 0.2 μg)
合金厂废水	0.96	0.94	3.2	95—103
冶炼厂废水	2.10	2.18	2.5	98—105
电镀废水	7.21	7.06	1.8	93—100
昆明地下水	0.014	0.012	4.3	97—104

(上接第73页)

在理论上, 温度升高, 扩散加快, 扩散系数加大; 但亨利系数变小, 吸收量减少. 累积浓度恒定在 13.5 $\text{mg}\cdot\text{h}/\text{m}^3$, 考察了常温范围内, 温度变化对吸收量的影响, 得数据如表2. 将数据回归, 得方程 $Q(\mu\text{g})=111.45+69.3/t$ (t 为采样温度). 在测定不同温度时, 可根据此式加以校正.

表2 采样量与温度的关系

温 度/ $^{\circ}\text{C}$	14	18	24	36
采样量/ μg	116.8	115.4	114.3	113.5
标准偏差	4.21	3.64	5.38	4.16
测定次数	4	4	4	4

4 结论

本实验证明, 采用硝化混合液处理过的玻

Fe^{3+} 和 VO_2^+ 等阳离子) 后, 立即按实验方法显色测定, 结果见表1.

参 考 文 献

1 潘教麦, 裴立文, 徐钟隽. 二安替比林苯乙烯基甲烷的纯化及氧化反应的研究. 化学试剂, 1987, 9(3): 142

2 杨晓云, 尹家元, 周中万, 徐其亨. 二安替比林芳环甲烷衍生物的合成及光度性质的研究. 化学试剂, 1993, 23(5): 615

3 李强, 徐其亨. 二安替比林-(对二甲氨基)苯基甲烷与铬()的显色反应. 分析化学, 1994, 22(4): 393

4 税国洪. 环境中痕量铬光度分析进展. 环境科学与技术, 1994, 4: 15

5 高若梅, 刘鸿臬, 赵志强. 近十年吸光光度法测痕量铬的进展. 理化检验——化学分册, 1995, 31(5): 48

6 武汉大学等编. 分析化学. (第3版), 北京: 高等教育出版社, 1995: 252

7 Johnson, G A. Rapid ion-exchange technique for the separation and preconcentration of chromium() and chromium() in fresh waters. Anal. chem. Acta., 1990, 238: 273—278

璃棉作为吸收介质而制成的被动式 DTA 监测器, 具有较高的灵敏度和较大的采样速度, 其采样量与气体中的 DTA 累积浓度成较好的线型关系, 线性范围宽, 精密度高. 此采样器携带方便, 操作简单, 适于现场的整日大面积采样及个体采样等环境监测项目.

参 考 文 献

1 程祖良等. 被动式(无动力)甲醇个体监测器的研究. 环境化学, 1986, 5(1): 60—65

2 耿安朝等. 被动式甲醛监测器的研制. 环境化学, 1988, 7(6): 73—79

3 Klyong Lee et al.. A Passive Sampler for Measurement of Carbon Monoxide Using a Solid Adsorbent. Environ. Sci. Technol., 1992, 26(4): 697—702

4 Fower W K. Fundamentals of Passive Vapor Sampling In-ternational Laboratory. 1983: 40—48