

离子色谱法测定废气中的丙酸

刁小冬,戴燕云

(江苏省泰兴市环境监测站,江苏 泰兴 225400)

摘要:建立了用离子色谱法测定有组织废气和无组织废气中丙酸的新方法,常规无机阴离子对该方法的测定没有干扰。对实际废气样品进行分析,丙酸的回收率分别为91.5%~106%。该方法分析速度快,所需样品量少,且无需复杂的前处理,简便、灵敏、可靠。

关键词:离子色谱;废气;丙酸

中图分类号: X831

文献标识码: B

文章编号: 1674-6732(2013)-02-0035-03

Ion Chromatographic Determination of Propionic Acid in Waste Gas

DIAO Xiao-dong, DAI Yan-yun

(Taixing Environmental Monitoring Station, Taixing, Jiangsu 225400, China)

ABSTRACT: A new method was established by using ion chromatography to detect the propionic acid in organized and inorganized waste gas while the conventional inorganic anions show no interference on the method. By analyzing the actual exhaust gas samples, the recoveries for propionic acid were 91.5%~106%. The method has a convenient, sensitive, and reliable performance of quick speed, with a requirement of a small amount of sample, and no need of complicated pretreatment at the same time.

KEY WORDS: ion chromatography; waste gas; propionic acid

丙酸是重要的精细化工中间体,在化工工业上得到广泛的应用。目前,中国尚未颁布丙酸的大气质量标准,也未见测定丙酸的标准分析方法。废气中丙酸的测定普遍采用气相色谱法,近年来也有离子色谱法测定水中丙酸的报道,但仍未见离子色谱法测定工业废气中丙酸的报道^[1-3]。采用IonPac AS 23阴离子分析柱,选择碳酸钠和碳酸氢钠溶液淋洗液,氢氧化钠吸收液采集有组织废气和无组织废气中丙酸,其后进入离子色谱用阴离子分离柱分离,各种阴离子在被分开后,依次进行测定,不会存在干扰,从而测得废气中丙酸的含量。

1 实验部分

1.1 仪器

Dionex ICS-90离子色谱仪,附带电导检测器,艾科浦纯化水机。

1.2 试剂

丙烯酸(AR),丙酸(AR),氯化钠、氯化钠、硝酸钠、硫酸钠、碳酸钠、碳酸氢钠均为基准试剂,所用溶液均用电阻率为18.3 mΩ/cm超纯水配制。

1.3 色谱条件

分离柱:IonPac AS 23柱;保护柱:AG 23柱;抑制器:ASRS 300-4自动再生抑制器;流速:1.0 mL/min;抑制电流25 mA;进样量为25 μL;淋洗液:4.5 mM的Na₂CO₃和0.8 mM的NaHCO₃混合溶液。

1.4 采样方法

丙酸是三个碳的羧酸,与水混溶,呈弱酸性。根据丙酸的理化特性,废气采样时选用串联两支棕色10 mL C(NaOH) = 2.0 × 10⁻³ mol/L吸收液的气泡吸收管,有组织废气以0.5 L/min流量,采样20 min,无组织废气以1.0 L/min流量,采样60 min。高浓度的丙酸能发烟易生成酸雾,采样口串联装有0.45 μm乙酸纤维微孔滤膜的滤膜夹,该滤膜为疏水性,适合滤除颗粒物。选用C(NaOH) = 2.0 × 10⁻³ mol/L吸收液以利于丙酸的吸收,同时对测定无干扰,丙酸经吸收后变成丙

收稿日期:2012-01-06;修订日期:2012-02-21

作者简介:刁小冬(1979—),男,工程师,本科,从事环境监测工作。

酸钠较稳定,不会随吸收瓶内气泡挥发。

1.5 样品前处理

样品、吸收液、淋洗液均用 0.45 μm 微孔滤膜过滤,分析前置于冰箱冷藏室中保存备用。有组织废气中待测组分浓度较高时,必须稀释后测定。用水稀释样品,会出现一个很大的水的负峰,影响样品的定量分析。实验中可加入淋洗液储备液,使样品稀释后碳酸钠和碳酸氢钠溶液浓度与淋洗液浓度保持一致。

1.6 方法的吸收采样效率试验

按《空气和废气监测分析方法(第4版)》提供的采样效率评价方法,做方法的吸收采样效率试验。在同一废气排放口采用3组相同的采样系统进行平行采样,每组采样瓶串联3个吸收瓶(10 mL 吸收液/瓶)进行采样,分别分析各管的含量,计算每组第一管和第二管丙酸的含量占各管总量的百分数,测得采样效率都在95%以上^[4]。

1.7 方法的吸收效果试验

用两组(4个/组)吸收瓶,分别装有0.5 mg/L、4.0mg/L 丙酸标准的吸收液,在洁净的空气中以1.0 L/min 流量,采样60 min,吸收液定容后测定其含量,两组吸收瓶的标物的回收率在92%~105%之间。由试验可见丙酸在采样过程中与吸收液发生反应生成较稳定的丙酸钠,而丙酸根离子不会损失或者变化。

2 结果与讨论

2.1 标准曲线的制作

准确称取丙酸0.993 4 g置于1 000 mL 容量瓶,用超纯水定容,配成标准储备液,丙酸的浓度为1 000 mg/L。用移液管移取10 mL 储备液并用超纯水定容于100 mL 容量瓶配成100 mg/L 中间溶液,用移液管分别移取0.5、1.0、2.0、4.0、8.0、10.0 mL 中间溶液并用超纯水定容于100 mL 容量瓶配成系列标准液。以丙酸和浓度C对色谱峰高H进行线性回归,得线性回归方程。校准曲线方程见表1。

表1 丙酸校准曲线

样品编号	1	2	3	4	5	6
标液	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
100.0 μg/mL						

续表1

样品编号	1	2	3	4	5	6
标物/ (mg·L ⁻¹)	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
响应值/ μs	0.120	0.146	0.170	0.251	0.393	0.476
曲线方程	$y = 0.037 0x + 0.102$					
相关系数	$r = 0.999 4$					

2.2 方法的检出限

以进样量25 μL,将产生3倍于噪声水平的信号所代表的等测组分最小浓度来计算检出限。离子色谱噪声大小为0.001 μS,4.0 mg/L 的丙酸溶液的峰高为0.251。

$$D_i(\text{丙酸}) = 3(0.001/0.251) \times 4 = 0.05 \text{ mg/L}$$

有组织废气中丙酸相应含量为0.05 mg/m³,无组织废气中丙酸相应含量为0.008 mg/m³。

2.3 精密度

在同一废气排放口采用6组相同的采样系统进行平行采样,并测定丙酸结果,丙酸根保留时间、峰高、峰面积的变异系数分别为0.06%,0.54%,0.49%。由此可见该方法精密度良好,符合分析测试质量控制要求。

2.4 干扰试验

配制丙烯酸、丙酸、氟化钠、氯化钠、硝酸钠、硫酸钠6组分的混合浓度水样,在上述色谱条件下进行分析,丙酸根与常规无机阴离子得到很好的分离(见图1)。在实际样品分析时,丙酸的测定不会受到其他阴离子干扰。

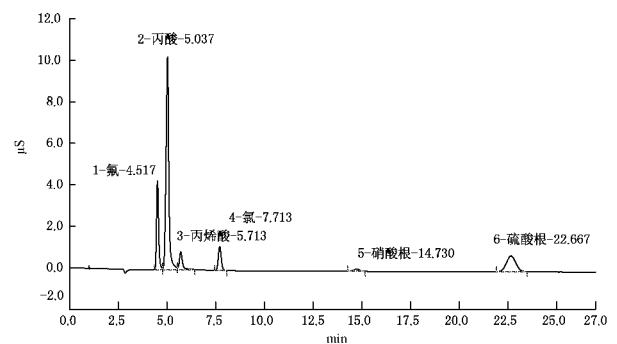


图1 常规无机阴离子共存时丙酸根的色谱分离图

1. F⁻, 2. 丙酸根, 3. 丙烯酸根, 4. Cl⁻, 5. NO₃⁻, 6. SO₄²⁻

2.5 样品测定

用该方法测定某公司有组织废气中丙酸浓度,

在测定样品同时,取 100 μL 丙酸中间液加到有 9.9 mL 吸收液的气泡吸收管中进行采样,测定计算其加标回收率,各测定 3 组。结果见表 3。

表 3 实际废气样品测定结果

样品编号	浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)	平均浓度/ ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	相对偏差/ %	加标回收 率/%
1	0.49			
1 平行样	0.50	0.50	2.02	91.5
1 样加入 标准浓液	1.41			
2	0.41			
2 平行样	0.39	0.40	5.00	95.0
2 样加入 标准浓液	1.35			
3	0.34			
3 平行样	0.32	0.33	6.07	106
3 样加入 标准浓液	1.39			

由表 3 可看出,某公司有组织废气中丙酸浓度为 0.33 ~ 0.50 mg/m^3 ,加标回收率为 91.5% ~ 106%。实测结果进一步表明,该方法是一种监测废气中丙酸较为理想的方法。

2.6 该法优于气相色谱法的特点

在实际工作中,大部分实验室都是利用活性炭吸附-二硫化碳解析-气相色谱法或高效液相色谱法测定空气和废气中丙酸,但是样品前处理较复杂,必须经过二硫化碳解析,易造成误差。丙酸在气相色谱法分析过程中会对毛细管色谱柱产生损伤,减少其使用寿命。在分析过程中大量使用二硫

化碳易造成试验室空气污染,损害分析人员身体健康。该法利用丙酸容易转变为离子的特征,以碳酸钠和碳酸氢钠溶液为淋洗液,能同时测定废气中丙酸,在分析过程中避免了有机试剂的使用,提高了工作效率。

3 结论

离子色谱法测定工业废气中丙酸,利用 IonPac AS23 阴离子分离柱分离,丙酸根和其他阴离子得到了很好的分离,有较好的线性关系、精密度和准确度,且不会受到干扰。与气相色谱法相比,减少了有机试剂的使用,提高了工作效率。丙酸的检测下限为 0.05 mg/L ,保留时间、峰高、峰面积的变异系数分别为 0.06% ,0.54% ,0.49% ,峰高线性回归系数 R 为 0.999 4。该分析方法采样效率高、简便、灵敏、检出限低,结果令人满意,可为废气中丙酸的监测提供一种新的测试方法。

[参考文献]

[1] 张银平,王海燕,薛耀华,等. 离子色谱法测定河流中乙酸、丙酸和丁酸含量的研究[J]. 中国环境监测,2011,27(1): 21-24.
[2] 丁雪梅,王红斌,高路,等. 抑制型电导-离子色谱法测定水中无机阴离子[J]. 环境监测管理与技术,2010.
[3] GBZ/T 160. 59—2004 工作场所空气有毒物质测定羧酸类化合物[S].
[4] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法(第 4 版) [M]. 北京:中国环境科学出版社,2002:50-51.

(本栏目编辑 黄 珊)

(上接第 31 页)

3 结论

从现场测试情况来看,对于同一监测断面,由于安装位置不当,监测断面流速场分布很不均匀,不同监测点位流速测量值存在较大差异,单点测量很难真实反应烟道断面实际流速。基于平均差压皮托管法为测量原理的 VPT511BF-SY 多孔流速仪,应用于在线烟气流量监测,安装位置、安装数量对测量准确性影响较大,安装数量超过 3 台时监测结果与手工监测比对结果较好,可以满足比对监测

测量准确性的要求。

[参考文献]

[1] 潘柳青. CEMS 比对监测要求探讨[J]. 环境监测管理与技术,2008,20(3):58.
[2] 邓继,万方,董励,等. CEMS 比对监测结果反映的若干问题探讨[J]. 环境科学与管理,2011,36(4):118.
[3] 裴冰,万方. CEMS 比对监测相关问题探讨[J]. 环境监测管理与技术,2010,22(2):8.