

# 碱片 - 离子色谱法测定硫酸盐化速率影响因素初探

刘晶, 沈敏, 董晶晶

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

**摘要:**采用碱片 - 离子色谱法测定空气的硫酸盐化速率, 方法在硫酸盐质量浓度为 1.00 ~ 20.0 mg/L 范围内线性良好 ( $r \geq 0.9990$ ); 碱片剪碎或不剪碎对空白碱片中硫酸根离子质量浓度的测定无明显影响, 且高低两种加标浓度的回收率均在 80.0% ~ 120% 之间; 对于碱片实际样品, 碱片剪碎更有利于硫酸根离子的快速溶出; 随浸泡时间的延长, 碱片中溶出的硫酸根离子质量浓度呈上升趋势, 7 h 硫酸根离子基本溶出完全, 从保证结果质量和节省时间的角度考虑, 确定最佳浸泡时间为 3.5 h, 建议碱片全部采取剪碎处理。

**关键词:**碱片 - 离子色谱法; 硫酸盐化速率; 浸泡时间; 剪碎

中图分类号: X831; O657.7<sup>+5</sup>

文献标志码: B

文章编号: 1674 - 6732(2016)02 - 0037 - 03

## Preliminary Investigation of Influence Factors in the Determination of Sulfation Rate by Alkaline Sampling Paper Coupled with Ion Chromatography

LIU Jing, SHEN Min, DONG Jing - jing

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

**Abstract:** The determination of sulfation rate in the air using alkaline sampling paper coupled with ion chromatography was investigated. The results showed that a good linear relationship of sulfate was obtained ( $r \geq 0.9990$ ) in the mass concentration range of 1.00 - 20.0 mg/L. The effect of cutting up or not was not obvious for the blank alkaline sampling paper. The recoveries of sulfate were between 80.0% - 120% at high and low spiked levels. Cutting up mode was more suitable for real samples, which was good for the rapid and sufficient release of sulfate. The mass concentration of sulfate increased gradually with increasing the immersion time. When the alkaline sampling paper was immersed 7 h, the sulfate could be considered dissolved completely. In the considerations of data quality and saving time, it was suggested that both blank and real alkaline sampling papers were cut up, and determined after immersed for 3.5 h.

**Key words:** Alkaline sampling paper - ion chromatography; Sulfation rate; Immersion time; Cutting up

排放到大气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、硫酸蒸汽等含硫污染物, 经过一系列的氧化演变过程, 生成对人类更为有害的硫酸雾和硫酸盐雾, 这一演变过程的速率称为硫酸盐化速率<sup>[1]</sup>。硫酸盐化速率作为监测空气质量的一项指标<sup>[2-3]</sup>, 目前大多采用碱片法进行测定。碱片法的主要原理是: 将碳酸钾溶液浸渍过的玻璃纤维滤膜(碱片)暴露于空气中, 与空气中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、硫酸雾等发生反应, 生成硫酸盐, 测定生成的硫酸盐含量, 计算硫酸盐化速率。其结果以每日在  $100 \text{ cm}^2$  碱片上所含三氧化硫毫克数表示。硫酸盐的测定方法则主要有 EDTA 络合滴定法<sup>[4]</sup>、离子色谱法<sup>[5-12]</sup>、重量法<sup>[1, 12-13]</sup>、分光光度法<sup>[8, 12]</sup>。其中, 滴定法、重量法和分光光度法

的操作步骤烦琐、费时、对操作者技术要求较高, 灵敏度低, 精密性及准确度不易保证。离子色谱法分析快速, 简单, 准确度和灵敏度高, 已成为分析工作者普遍采用的分析方法。现采用碱片 - 离子色谱法测定空气的硫酸盐化速率, 并对碱片剪碎和不剪碎两种前处理方式及浸取时间对测定结果的影响进行探讨。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与设备

ICS - 2000 离子色谱仪 (Dionex, 美国), 配备

收稿日期: 2015 - 12 - 31; 修订日期: 2016 - 01 - 18

基金项目: 南京市环保科研基金资助项目 (201004)

作者简介: 刘晶 (1982 - ), 女, 工程师, 博士, 从事环境中污染物分析工作。

AS-DV 自动进样器(配进样瓶及瓶塞), EGC III KOH 淋洗液发生器, ASRS300 抑制器, DS6 电导检测器。Milli-Q 超纯水机(Millipore, 美国)。

## 1.2 试剂与材料

硫酸盐标准溶液(500 mg/L, 环保部标样所), 碳酸钾(AR, 国药集团化学试剂有限公司), 玻璃纤维滤膜(直径7 cm, 天津市东绿环保科技有限公司), 0.45 μm 水系针式过滤器, 10.0 mL 塑料注射器。

## 1.3 分析方法

将碱片放入100 mL 比色管中, 加入100.0 mL 浸提液(淋洗液或纯水), 超声30 min 后, 离子色谱法检测其中的硫酸根离子。同样程序制作空白2份。空白玻璃纤维滤膜在制作的过程中会残存一定量的硫酸根离子, 在计算硫酸盐化速率时需要扣除空白碱片中硫酸根离子的含量。

## 1.4 色谱条件

色谱柱: Dionex IonPac AG19 保护柱(50 mm × 4 mm), IonPac AS19 分离柱(250 mm × 4 mm); 淋洗液: 15.00 mmol/L KOH 溶液等度洗脱; 流速: 1.00 mL/min; 抑制电流: 40 mA; 柱温箱温度: 35 ℃; 电导检测器温度: 35 ℃; 进样体积 20.0 μL。

## 2 结果与讨论

### 2.1 标准曲线

配制质量浓度分别为1.00, 5.00, 10.0, 15.0, 20.0 mg/L 的硫酸盐标准溶液系列, 按照质量浓度从低到高的顺序依次进样, 以保留时间定性, 峰面积外标法定量, 结果在1.00 ~ 20.0 mg/L 范围内线性良好, 线性方程为  $y = 0.254x + 0.037$ , 相关系数  $r \geq 0.9990$ 。

### 2.2 剪碎和不剪碎处理对硫酸根测定结果的影响

为了尽可能的消除不同碱片上硫酸根离子含量的个体差异, 考察碱片剪碎和不剪碎两种前处理方式对硫酸根离子测定结果的影响, 现将一张碱片进行两等分, 一份剪碎, 一份不剪碎, 按照1.3步骤进行分析, 其中浸提液体积减半, 结果见表1。由表1可见, 空白碱片是否剪碎对硫酸根离子的浓度影响不大; 碱片实际样品剪碎和不剪碎处理对硫酸根的测定结果影响无显著规律, 原因可能是在样品采集中, 硫酸根离子是非均匀的分布在碱片, 每半张碱片上的硫酸根离子含量不同。

表1 硫酸根离子的测定结果

样品	空白碱片		实际样品	
	剪碎	不剪	剪碎	不剪
1	3.02	3.05	1.61	1.56
2	2.74	2.99	1.51	2.00
3	2.97	2.95	0.55	0.48
4	2.99	2.82	4.37	3.17
5	3.00	3.00	—	—

### 2.3 剪碎和不剪碎处理对加标回收率的影响

为了考察空白碱片和碱片实际样品在剪碎和不剪碎下, 高低两种加标浓度水平的回收率。现将一张碱片两等分, 一份作本底, 另一份做加标实验, 按照1.3步骤进行分析, 其中浸提液体积减半, 结果见表2。由表2可见, 空白碱片无论是否剪碎, 高低两种浓度的加标回收率均在80.0% ~ 120% 范围内, 准确度高; 实际样品, 高低两种浓度的加标回收率均存在 > 120% 的现象, 这可能是实际样品采集过程中, 由于硫酸根离子分布不均匀, 每半张碱片上硫酸根离子的含量不同, 因而使得回收率存在较大差异。

表2 加标回收率

样品	空白碱片		实际样品	
	剪碎	不剪	剪碎	不剪
1 <sup>①</sup>	94.5	92.9	98.8	143
2 <sup>①</sup>	104	107	104	95.1
3 <sup>①</sup>	81.7	86.3	93.7	106
4 <sup>②</sup>	98.7	103	125	139
5 <sup>②</sup>	97.6	100	110	109
6 <sup>②</sup>	99.6	102	115	125

①加标量为2.00 mg/L, ②加标量为10.0 mg/L。

### 2.4 浸泡不同时间对硫酸根离子测定结果的影响

为了考察碱片在浸提液中浸泡不同时间及浸泡相同时间剪碎与不剪碎情况下对硫酸根离子溶出浓度的影响, 现将一张碱片两等分, 一份不剪碎, 一份剪碎, 按照1.3的方法进行分析, 其中浸提液体积减半, 超声后, 浸泡不同时间, 分别取样进行分析, 结果见图1(a)(b)。

由图1可见, 剪碎与不剪碎的碱片, 整体趋势上相似, 随着浸泡时间的延长, 浸出硫酸根的质量浓度均呈上升趋势, 0 ~ 7 h 内, 浓度变化较大, 7 h 之后, 浓度变化相对缓慢。对于空白碱片, 浸泡7 h 与3.5 h 相比, 不剪碎与剪碎情况下硫酸根离子的质量浓度分别增加0.9% 和0.6%; 浸泡相同时间

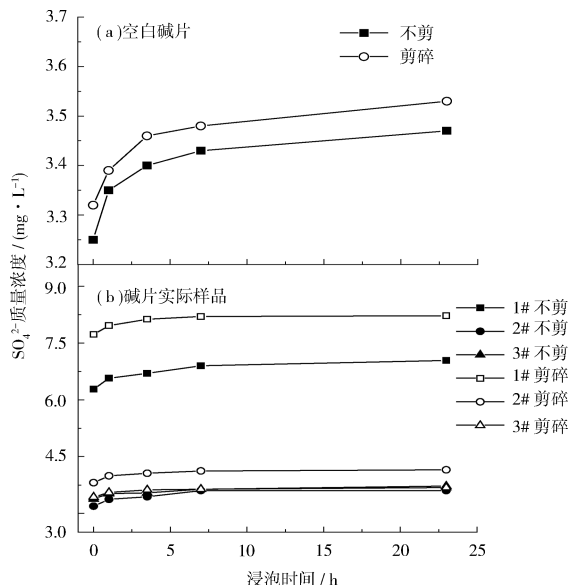


图1 不同浸泡时间下碱片浸出硫酸根离子的质量浓度

时,剪碎与不剪碎二者测定的硫酸根离子质量浓度差异不大。对于碱片实际样品,浸泡7 h和23 h,不剪碎的碱片硫酸根离子的质量浓度分别增加7.7%~12.8%和10.1%~12.8%,剪碎的碱片硫酸根离子的质量浓度分别增加6.1%~8.1%和6.3%~8.9%;对比浸泡7 h和23 h硫酸根离子质量浓度的增加程度,说明剪碎可以使硫酸根离子较为快速的从碱片溶出,7 h左右可以认为溶出完全;浸泡相同时间时,剪碎情况下硫酸根离子的质量浓度较高,说明剪碎更有利于碱片样品上硫酸根离子的溶出。此外,浸泡7 h与3.5 h相比,实际碱片样品中硫酸根离子的质量浓度增加仅为0.6%~1.5%,二者差异不明显,结合空白碱片的数据,从保证数据质量和节省时间的角度综合考虑,建议碱片浸泡时间选为3.5 h,并采用剪碎的方式进行前处理。

### 3 结语

本文采用碱片-离子色谱法测定空气中硫酸盐化速率,从剪碎与不剪碎的前处理方式和碱片浸泡时间的角度,考察了其对空白碱片和碱片实际样品中硫酸根离子质量浓度测定结果的影响。对于空白碱片,硫酸根离子主要来源于玻璃纤维滤膜制作过程的残留,分布较为均匀,剪碎或不剪碎对浸

提液中硫酸根离子的质量浓度影响不大,高低两个加标浓度下的回收率均在80.0%~120%之间,随着浸泡时间的延长,硫酸根离子的质量浓度总体呈现增大的趋势。对于碱片实际样品,推测由于采样过程中硫酸根离子在碱片上分布不均匀,部分样品加标回收率>120%;随着浸泡时间的延长,硫酸根离子的浓度同样呈增加趋势。实际样品采用剪碎的方式进行前处理,有利于硫酸根离子充分快速的从碱片上溶出。因此,从数据质量和分析效率两方面综合考虑,建议在实际分析工作中,空白和实际样品碱片均采用剪碎的方式,超声提取后浸泡3.5 h再进行测定。

### [参考文献]

- [1] 刘二蕾,赵瑞臣,李颖,等.快速准确测定大气硫酸盐化速率的方法[J].河北环境科学,2010(增刊):55-56.
- [2] 张璘,刘雷,王霞,等.加强环境监测点位管理的思考——以江苏省“十二五”环境监测网络调整为例[J].环境监控与预警,2014,6(5):50-53.
- [3] 吴晏妍,成国兴,薛媛媛,等.环境质量监测数据综合管理平台的设计及应用[J].环境监控与预警,2014,6(4):56-58.
- [4] 颜志明.EDTA络合滴定法测定硫酸盐化速率[J].环境监测管理与技术,1996,9(2):29-31.
- [5] 蔡慧,方东明,王建军.离子色谱法测定硫酸盐化速率[J].仪器仪表与分析监测,2010(4):31-32.
- [6] 王晓燕.空白滤膜对硫酸盐化速率测定的影响[J].化学工程与装备,2010(9):193-194,153.
- [7] 孙华林.离子色谱法同时测定硫酸盐和硫酸盐化速率[J].仪器仪表与分析监测,2005(1):38-39.
- [8] 王坚.大气硫酸盐化速率的两种分析方法比较[J].广东化学,2005(5):44-45.
- [9] 徐海申.离子色谱法测定大气中硫酸盐转化速率的研究[J].内蒙古科技与经济,2002(2):101-102.
- [10] 崔丽英,王泽俊,冷家峰.离子色谱法测定大气硫酸盐化速率方法的改进[J].化学分析计量,2002,11(2):40,42.
- [11] 锥彦军,陈燕春.IC法测定大气硫酸盐化速率方法的改进[J].黑龙江环境通报,2000,24(3):56-57.
- [12] 国家环境保护总局.空气和废气监测分析方法[M].4版增补版.中国环境科学出版社,2003.
- [13] 任磊,王媛媛.硫酸盐化速率测定中影响因素的探讨[J].山东环境,1998,(4):32-33.

栏目编辑 胡伟