

空气中一甲肼监测的固体 吸附/分光光度法*

朱明生

(北京试验技术研究所, 北京, 100074)

摘 要: 研究了用固体吸附和分光光度监测空气中一甲肼浓度的方法, 试验了标准气、采样管、比色酸度范围、温度、光强和干扰气对测试结果的影响。结果表明: 以研制成的固体采样管富集采样, 用对二甲氨基苯甲醛作显色剂, 在 470nm 波长, 2cm 光径的比色皿, 采集 100L 气样时, 方法最低检出浓度为 $0.0031\text{mg}/\text{m}^3$, 平均变异系数 $\overline{CV}_T=0.036$, 平均相对误差 5.5%, 测量范围为 $0.010\text{mg}/\text{m}^3\sim 2.50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

主题词: 推进剂污染, 甲基肼, 大气监测, 吸收光谱分析

分类号: V511.1, O623.752

SOLID-SORBENT AND SPECTROPHOTOMETRIC METHOD FOR DETECTING MONOMETHYLHYDRAZINE IN AIR

Zhu Mingsheng

(Beijing Inst. of Testing Technology, Beijing, 100074)

Abstract: The test procedure of monomethylhydrazine concentration in air detected by solid-sorbent and spectrophotometric method was investigated. The effects of standard gas, sampling tube, acidity of sample, environmental temperature, light source and interfering gas on detecting accuracy were tested. The results shown that when special sampling tube of solid-sorbent was employed and the p-dimethylaminobenzaldehyde was used as color-producing reagent at 470 wave length, the minimum detectable concentration of $0.0031\text{mg}/\text{m}^3$, mean variation coefficient of 0.036 and relative error of 5.5% were obtained with 2 cm colorimetric disc and within measurement range of $0.001\text{mg}/\text{m}^3\sim 2.50\text{mg}/\text{m}^3$.

Subject terms: Propellant pollution, Monomethylhydrazine, Atmospheric monitoring, Absorption spectrographic analysis

1 引 言

一甲肼燃料具有优良的性能, 但属高毒性化合物。因此, 使用时必须严格控制其蒸气向周围空间的扩散, 要求发展高灵敏度的监测技术。70 年代以来发展的各种测定空气中肼类燃料含量的方法, 包括比色法、电化学法、溶液捕集衍生/气相色谱法、吸附剂富集/液相色谱

* 收稿日期: 19970130, 修回日期: 19970412, 本课题获航天工业总公司科技进步二等奖

法、化学发光法等,都属累计积分测定,不能报告瞬时浓度,而且主要适用于肼和偏二甲肼的测定。迄今美国仍采用职业安全与卫生研究所(NIOSH)1977年推荐的鼓泡吸收/磷钼酸比色法(S149)^[1]监测空气中的一甲肼。该方法操作繁琐,抗干扰能力差,肼、偏二甲肼存在亦有严重的干扰。因此,本课题研究了灵敏度与S149方法相当且操作程序及抗干扰能力均优于S149法的固体吸附/分光光度法。

2 实 验

2.1 原 理

用大气采样器抽吸一定体积含一甲肼(MMH)的空气,穿过装有涂硫酸的固体吸附剂采样管,气中MMH即与 H_2SO_4 作用,生成稳定的肼盐而被捕集,与测定肼的原理^[2]相同。

解吸后的肼盐在酸性条件下,与对二甲氨基苯甲醛(PDAB)反应,生成黄色联氮化合物。稀溶液(在测定范围内)时,符合比耳定律,用分光光度法测定。

2.2 方法步骤

(1) 标准气的配制:用低渗透率的渗透管和动态配气装置为本实验提供标准气。用分流和二次稀释的方法,可提供 $0.01mg/m^3 \sim 7.00mg/m^3$ 的MMH标准气。渗透管的不确定度小于3%,配气系统的准确度为3%~5%。

(2) 固体采样管的制作:称取5.0g经筛选的40/60目白色担体,经洗净处理,并漂洗至透明,干燥后装瓶备用。第二步为称取4.0g干燥洁净的担体,用11.0ml硫酸-乙醇溶液进行担体涂酸处理,干燥后装瓶备用。第三步为称取300mg涂酸担体,注入玻璃采样管中,用洁净的60目不锈钢网片夹固担体,再用聚乙烯帽密封两端。

(3) 标准曲线的绘制:取10支25ml具塞比色管,分别加入0.3mol/L硫酸10ml和涂酸担体300mg,用MMH标准使用液配制MMH含量为 $0\mu g \sim 20\mu g$ 的标准色列。各管分别加3%PDAB试剂10ml,用0.3mol/L硫酸稀至刻度,混匀后发色30min。用2cm比色皿,在波长470nm处,以水为参比,测定吸光度 A 和空白吸光度(A_0),以 $(A-A_0)$ 对一甲肼含量(μg),绘制标准曲线。

线性回归方程为 $y=0.0590x+0.0006$;相关系数 $r=0.9998$;平均摩尔吸光系数 $\bar{\epsilon}_{470}=3.38 \times 10^4 L/(mol \cdot cm)$ 。

(4) 样品测定:将已采集样品的采样管与两支同批号的空白采样管中固体吸附剂分别倒入25ml具塞比色管中,用0.3mol/L硫酸10ml分次洗涤采样管壁和金属网,洗涤液倒入对应的比色管中,各加3%PDAB试剂10ml,再用0.3mol/L硫酸稀释至刻度,发色。按制作标准曲线的步骤测净吸光度。从标准曲线查得,或按线性方程计算MMH含量(μg)。按下式计算样品气中MMH浓度 $N(mg/m^3)$:

$$N = (W/V_n)F$$

式中: W 为所采样品液测出的MMH含量(μg), V_n 为标准状态下采样体积(L), F 为稀释倍数。

3 结果与讨论

3.1 比色液酸度对测定的影响

取 $1\mu g$ 标准MMH,以0.5mol/L硫酸与蒸馏水调节比色液的酸价,测定各种酸度(C)对

吸光度 (A) 的影响, 绘制 C - A 曲线, 如图 1。由图可知, 比色液酸度在 $0.2\text{mol/L} \sim 0.4\text{mol/L}$ 范围内, 吸光度最大而且较稳定。

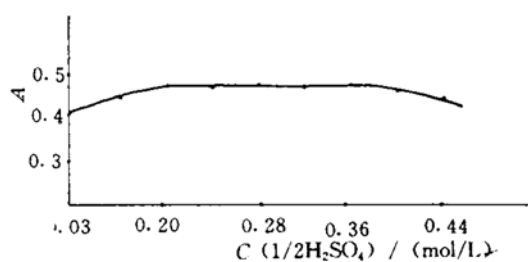


Fig. 1 Relationship between acidity of sample and absorptivity

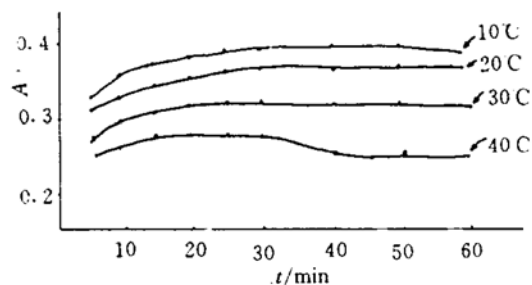


Fig. 2 Chromophoric time dependence of absorptivity at different environmental temperature

3.2 环境温度对测定的影响

在不同温度条件下, 进行一甲胂与 PDAB 发色反应, 分别测定吸光度 (A) 随发色时间 (t) 的变化, 结果如图 2 所示。由图可知, 吸光度随环境温度升高而有所降低, 在 $10^\circ\text{C} \sim 30^\circ\text{C}$ 范围内, 成色基团在 $25\text{min} \sim 50\text{min}$ 内是稳定的, 当环境温度升高到 40°C 时, 稳定时间只在 $15\text{min} \sim 30\text{min}$ 范围内。由于环境温度对吸光度有影响, 因此分析当天应用标准液进行校验。

3.3 光照对发色的影响

在不同强度光照射下发色, 测定吸光度。从图 3 的光强-吸光度曲线可知, 在正常实验条件下, 一般室内柔和光线对发色无影响, 但必须避免阳光直射。

3.4 方法的精密度与最低检出量

取一组 (20 支) 具塞比色管, 各加入 300mg 涂碳担体, 按标准程序测空白液吸光度, 结果列于表 1。

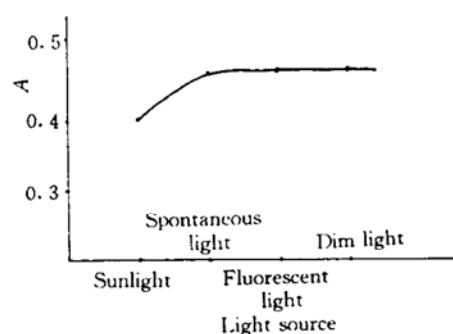


Fig. 3 Effect of light source on absorptivity

Table 1 Accuracy of analysis for method*

Number	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A_i	0.07	0.067	0.078	0.068	0.062	0.082	0.072	0.064	0.070	0.060
ΔA	0	0.003	0.008	0.002	0.008	0.012	0.002	0.006	0	0.010
$\Delta A^2 (\times 10^{-6})$	0	9	64	4	64	144	4	36	0	100
Number	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
A_i	0.074	0.069	0.061	0.074	0.065	0.072	0.074	0.074	0.063	0.077
ΔA	0.004	0.001	0.009	0.004	0.005	0.002	0.004	0.004	0.007	0.007
$\Delta A^2 (\times 10^{-6})$	16	1	81	16	25	4	16	16	49	49

* Mean absorptivity $\bar{A}_i = 0.070$; $\Delta A = A_i - \bar{A}_i$.

空白吸光度的测量精密度 $S_0 = \sqrt{\sum \Delta A^2 / (n-1)}$ 所以 $S_0 = \sqrt{698 \times 10^{-6} / (20-1)} = \pm 0.0061$ 。

按 3 倍空白精度和线性回归方程斜率 b (0.0590) 计算最低检出量。根据 $C_L = 3S_0/b = 3 \times 0.0061/0.059 = 0.31 \mu\text{g}/25\text{ml}$ 。说明溶液中 MMH 最低检出浓度为 $0.31 \mu\text{g}/25\text{ml}$ 。所以当采样气体为 100L 时, 方法最低检出浓度为 $C_L = 0.31/100 = 0.0031 \text{mg}/\text{m}^3$ 。

3.5 标准气对方法的验证

(1) 采样管的穿透性: 将两支采样管串联, 7 组标准气样, 每组为 6 次采集同一浓度的平均结果。由表 2 可知, 尽管采集量均低于检出量。因此, 前管采集完全, 无穿透。

(2) 采样效率: 以标气为基准, 由采集样分析结果计算样品回收率。表 2 说明, 对 MMH 浓度在 $0.010 \text{mg}/\text{m}^3 \sim 2.50 \text{mg}/\text{m}^3$ 范围内的各种浓度样品, 平均回收率为 96%, 总平均变异系数 $\overline{CV}_T = 0.036$ 。

Table 2 Experimental verification for standard sample at different concentration

No.	Standard sample concentration (mg/m^3)	Detection concentration (mg/m^3)	Standard error $S/$ (mg/m^3)	Recovery (%)
1	0.0100	0.0106	0.0004	106
2	0.0180	0.0168	0.0015	93
3	0.100	0.091	0.0013	91
4	0.205	0.203	0.0054	99
5	0.5002	0.455	0.0094	91
6	0.989	0.944	0.0018	95
7	2.496	2.440	0.099	98

3.6 采样管的有效期

用一组采样管, 同一天采集相同浓度的标气, 依不同有效时间分别测定样品浓度。观察被采集样品浓度随时间的变化, 以浓度降低不超过 5% 为有效。结果见表 3。由测定结果可知, 采样后的采样管有效保存期为一个月。

Table 3 Useful life of sampling tube

(Standard sample cocentration: $0.500 \text{mg}/\text{m}^3$)

Shelf-time (d)	0	1	7	15	30	60	90
Decection concentration (mg/m^3)	0.455	0.451	0.452	0.450	0.447	0.407	0.410
Recovery (%)	91.0	90.2	90.4	90.0	89.4	81.4	82.0

3.7 干扰气试验

对环境中可能存在的二氧化氮、二氧化硫、氨、偏二甲胂和胂五种气体进行了干扰试验。干扰气试验前,首先对无胂类排放的环境进行了背景检测,均未测出 MMH,证明方法有实用价值。

用配气系统,同时将 MMH 标气和各干扰气定量导入混合室,按正常程序采集混合气,测定其中 MMH 浓度、与标气比较,结果见表 4。

Table 4 Influence of interfering gas on MMH detection concentration

Interfering gas	NO ₂		SO ₂		NH ₃		UDMH	N ₂ H ₄
N_{Int} (mg/m ³)	0.158	0.621	0.123	0.350	0.078	0.049	0.20	0.10
N_{MMH} (mg/m ³)	0.0199	0.229	0.0187	0.229	0.0198	0.229	0	0
$N_{\text{Int}}/N_{\text{MMH}}$	7.94	2.71	6.58	1.53	3.94	0.213	—	—
Detection N_{MMH} (mg/m ³)	0.0143	0.184	0.0168	0.229	0.0232	0.232	0.025	0.231
Interference ratio (%)	-28	-20	-10	0	17	1	+	++

由试验结果可知,在给定的浓度范围内,NO₂ 对 MMH 有明显负干扰。NO₂ 是强氧化剂,在气相中能迅速破坏 MMH 之故。SO₂ 浓度大于 MMH6.5 倍时,对低浓度 MMH 略显负干扰。当 NH₃ 浓度大于 MMH 4 倍时,对低浓度 MMH 显正干扰。UDMH 和 H₂ 来加入 MMH 时均能测出 MMH,说明它们对 MMH 都显正干扰,尤其是胂,而且显色剂 PDAE 对 H₂ 的灵敏度高于对 MMH 的。因此,PDAB 也是测定微量 H₂ 的显色剂。

4 结 论

(1) 本试验建立的一甲胂监测方法,用对二甲氨基苯甲醛作显色剂,采 2cm 比色皿,波为 470nm,采气量 100L 时,测量范围为 0.010mg/m³~2.50mg/m³,方法最低检出浓度为 0.0031mg/m³,平均变异系数 $\overline{CV}_T=0.036$ 。

(2) 用固体富集采样管,提高了采样效率,有利于降低干扰,提高了方法灵敏度。扩大了应用范围,适合于野外现场采样。到中心化验室进行分析,采样管有效期为 30 天。

(3) 环境中 NO₂ 气体对测定 MMH 有负干扰,其他胂类蒸气共存时有正干扰,尤其是胂蒸气对 MMH 测定有严重正干扰。

参 考 文 献

- 1 NIOSH Manual of analytical methods. 2nd ed S149,DHEW(NIOSH),1977
- 2 权桂香. 空气中胂监测基准方法的研究——固体采样/分光光度法. 空气和废气监测分析方法,国家环境保护局组,1990