

环境监测

聚酯废气的采样和分析

在聚对苯二甲酸乙二醇酯(又称聚酯)的生产过程中,产生含有乙醛、乙二醇等有机物的废气(简称聚酯废气)。由于乙醛容易氧化成乙酸,所以废气中还可能含有乙酸。废气中乙醛浓度约为2000—20000 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$,已严重超过我国《大气污染物综合排放标准》中乙醛的最高排放浓度(125 $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)。欲对其进行催化剂燃烧处理和评价处理效果,必须选择一种有效而可靠的采样和分析方法,以掌握聚酯废气的组成及其变化情况。由于现场分析条件有限,采集后的样品不能及时分析,因此,必须选择一种便于样品保存的采样方法。

目前,乙醛的采样方法有采样袋法、冷冻富集-热解析法、酸性DNPH(2,4-硝基苯肼)衍生化法、亚硫酸氢钠吸收法。分析方法通常有比色法、气相色谱法、化学发光法、高效液相色谱法。乙酸的采样及分析方法有碱性玻璃珠采样-气相色谱分析法和碱性滤膜吸收-气相色谱分析法。因为在乙酸的催化作用下,乙醛与乙二醇极易反应生成2-甲基-1,3-二氧戊环,因此,上述采样方法虽各有优点,但均无法直接用来采集聚酯废气。

本文采用碱性玻璃珠吸收乙酸(消除了乙酸对乙醛和乙二醇采样的干扰)、甲酸洗脱、气相色谱分析测定乙酸含量。然后用亚硫酸氢钠饱和水溶液吸收乙醛和乙二醇等成分,乙醛与亚硫酸氢钠反应生成 α -羟基磺酸钠晶体析出,过滤分离出的晶体用酸性DNPH分解出乙醛,乙醛与DNPH衍生化后进行色谱分析;分离出 α -羟基磺酸钠晶体后的吸收液进行气相色谱(FID)分析。

1 乙酸的采样及分析

乙酸对乙醛和乙二醇的加成反应起催化作用,因此,采样时必须考虑可能存在的乙酸对其它组分的干扰,应将其提前从废气中分离出来,以消除对其它物质反应的干扰。样品气体首先通过涂覆氢氧化钾的玻璃珠填充的采样管,经酸碱反应吸收乙酸。然后将采样管接入热解析装置,注入甲酸分解出乙酸,最后进行色谱分析(同样适用于其它低级脂肪酸)。对于含有较高水蒸汽的排气,可以将采样管加热到100℃以上,样品可以保存一个月。

在采样袋中配制一定浓度的乙酸标气,分析结果见表1。回收率在100.2%—116.8%,变异系数为6.64%。

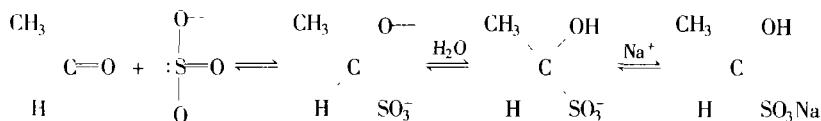
表1 乙酸回收实验结果

名称	样品量/ng	测定值/ng	平均值/ng	回收率/%	平均值/%	变异系数/%
乙酸	278	290, 325, 280, 309, 278	296.7	104.3, 116.8, 100.5 110.8, 100.2	106.5	6.64

2 乙醛和乙二醇的采样及分析

乙醛的采样方法国内常采用低温冷冻富集法和采样袋法,而美、日等国均采用酸性DNPH衍生化法采样。由于聚酯废气中含有大量的水蒸汽,冷冻富集法无法实现。实验结果表明,直接采样法在样品保存过程中可能有新的物质产生。若用酸性DNPH溶液吸收除去乙酸的聚酯废气,将同时发生乙醛与DNPH的衍生化反应(生成乙醛-2,4-二硝基苯腙)和乙醛与乙二醇的加成反应(生成2-甲基-1,3-二氧戊环),而无法判断2-甲基-1,3-二氧戊环是在采样时生成的还是废气中已经存在,因此,不能采用DNPH衍生化法直接采集聚酯废气。

醛与饱和亚硫酸氢钠溶液 (40%) 作用, 很快生成白色沉淀物 α -羟基磺酸钠 (磺酸盐):



由于 SO_3^- 的亲核性较强, 不需要添加酸对羰基进行活化 (即质子化), 此条件下, 乙二醇与乙醛发生反应的活性大大降低。

瞿建国等人, 曾用 1% NaHSO_3 溶液吸收采集空气中的乙醛, 获得了比较满意的分析结果。采样效率在 99.0% 以上, 室内精密度的相对标准偏差平均为 1.83%, 室内标样回收率在 97.6% 以上, NaHSO_3 样品溶液在低于 35℃ 的温度下避光保存长达 6d 以上。此外, 乙二醇沸点低、易溶于水, 也可以获得较高的采样效率。因此, 用饱和亚硫酸氢钠溶液吸收法采集除去乙酸的聚酯废气, 既有效地吸收了乙醛和乙二醇, 又有效地抑制了乙醛和乙二醇之间的反应。

2.1 样品预处理

由于醛与亚硫酸氢钠的反应是一个可逆过程, 为避免在长时间的保存过程中乙二醇同乙醛反应, 须将 α -羟基磺酸钠晶体预先分离出来。 α -羟基磺酸钠易溶于水, 但是不溶于饱和亚硫酸氢钠溶液而析出晶体, 在酸或碱存在下, 加水稀释又可分解为乙醛。因此, 该晶体应该立即从吸收液中分离出来, 用 DNPH 盐酸水溶液转解, 分解后的乙醛与 DNPH 反应, 生成乙醛-2,4-二硝基苯腙, 在 DNPH 盐酸水溶液中可以稳定一周。分析前用四氯化碳萃取, 乙醛-2,4-二硝基苯腙的含量在 100 μg 以下, 萃取率达到 100%, 滤除 α -羟基磺酸钠晶体的滤液可以直接保存, 然后进行色谱分析。

2.2 定量分析

首先将乙醛-2,4-二硝基苯腙晶体用四氯化碳配成不同浓度的标准溶液进行色谱分析, 用峰面积和进样量绘制标准曲线, 用外标法进行定量。然后将乙醛配制成已知浓度的标准气体, 用 DNPH 吸收后用气相色谱分析, 实验结果见表 2。回收率在 93.4%—99.5% 之间, 变异系数为 4.1%。

表 2 乙醛回收实验结果

名称	样品量 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	测定值 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	平均值 ($\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$)	回收率/%	平均值/%	变异系数/%
乙醛	1090	1022, 1040, 1018, 1085, 1077	1046	93.8, 95.1, 93.4 99.5, 98.8	96.1	4.1

3 结论

(1) 用碱性玻璃珠采样管预先采集乙酸, 然后进行气相色谱分析, 回收率在 100.2%—110.8% 之间, 变异系数为 6.64%。

(2) 采用碱性玻璃珠采样管预先除去乙酸, 避免了乙酸对乙醛和乙二醇反应的催化作用。用饱和 NaHSO_3 溶液吸收除去乙酸后的聚酯废气, 乙醛生成 α -羟基磺酸钠析出后, 用酸性 DNPH 转溶, 避免了乙醛氧化及其与乙二醇间的反应。其它不溶性物质, 可以在吸收管用采样袋直接采样, 然后用 GC/FTIR 分析。

(3) 该方法在实验室内证明是准确的、可行的, 但还需要进一步到现场实际采样分析加以验证。

单广波 曾向东 供稿

(抚顺石油化工研究院环保所)