

脉冲电晕等离子体洗消芥子气染毒空气

芥子气蒸气或气溶胶可以通过人的呼吸系统或接触眼睛引起中毒。但是到目前为止对化学毒剂染毒空气的洗消还没有理想的方法, 等离子体中含有大量的高能电子、激发态分子或原子、自由基等活性粒子, 具有足够的能量破坏毒剂分子的化学键, 引发化学反应, 理论上可以快速高效地消除污染, 达到消毒目的, 成为防化洗消领域关注的热点。

本文采用脉冲电晕放电等离子体对芥子气模拟剂 2-氯乙基乙基硫醚 (2-chloroethyl ethyl sulfide, 2-CEES) 进行洗消实验, 在最佳条件下对不同浓度的芥子气染毒空气和洗消产物进行分析。

1 实验方法

采用鼓泡法配制芥子气 (或其模拟剂) 的染毒空气, 染毒空气动态流经脉冲电晕放电反应器进行消毒反应。在反应器入口和出口处分别设采样点以检测洗消效果。

脉冲电晕放电反应器壳体材质为不锈钢, 尺寸 $\Phi 46\text{mm}(\text{ID}) \times 1000\text{mm}(\text{L})$, 电晕极为 $4\text{mm} \times 4\text{mm}$ 星形线, 有效放电长度 865mm , 有效容积约 1425ml 。脉冲高压通过旋转火花隙开关和成形电容产生。其脉冲高压电源的特性参数为: 正极性输出, 脉冲峰压 $0\text{--}60\text{kV}$, 脉冲频率 $0\text{--}200\text{Hz}$, 前沿上升时间 $\leq 50\text{ns}$, 脉宽 $\leq 300\text{ns}$ 。

2 分析方法

染毒气体浓度采用气相色谱外标法定量分析: SP3420 型气相色谱仪, 配备 $30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.32\mu\text{m}$ 的 DB-5 石英毛细管柱和火焰光度检测器。载气 (N_2) 流量 $10\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 燃气 (H_2) 流量 $140\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 助燃气 (空气): 流量 1 为 $80\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 流量 2 为 $170\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 分流比 10:1。

2-CEES 的分析条件为: 初始柱温 50°C 保持 1min , 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 100°C 并保持 8min , 然后以 $30^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 240°C 保持 1min , 气化室温度 200°C , 检测器温度 130°C 。

芥子气的分析条件: 初始柱温 80°C 保持 1min , 以 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温至 240°C 保持 1min , 气化室温度 250°C , 检测器温度 140°C 。

采用 XAD-2 型吸附剂对尾气中残留的芥子气进行吸附富集, 然后用 CCl_4 淋洗解吸再由 GC-MS 分析, 并对该法的回收率进行了计算。

配制浓度为 $54.8\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (GC 定量测定) 的染毒空气, 在反应器出口处连接大气采样器 (内置 XAD-2 吸附剂) 进行吸附采样 5min , 采样速度为 $1200\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 然后用 $2\text{ml} \text{CCl}_4$ 淋洗, 对淋洗液用 GC 定量分析, 浓度为 $126.8\text{ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$, 将淋洗液浓度换算为气体浓度, 计算公式如下:

$$C_g = (C_l \cdot V_l) / (Q \cdot t) \times 1000 \quad (1)$$

式中, C_g 为转换后的气体浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$; C_l 为淋洗液的浓度, $\text{ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$; V_l 为淋洗液的体积, ml ; Q 为采样速度, $\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; t 为采样时间, min 。

采用 (1) 式计算出的气体浓度为 $42.3\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 据此按 (2) 式计算回收率:

$$\xi = (C_g / C_0) \times 100\% \quad (2)$$

式中, ξ 为回收率; C_0 为通入反应器的染毒空气的浓度, $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。

计算出的回收率为 77.1% , 引入回收率后, (1) 式修正为:

$$C_g' = C_g \cdot \xi = (C_l \cdot V_l) / (Q \cdot t) \times 1000 \times (1/\xi) \quad (3)$$

GC-MS 联用仪采用 Trace GC2000 & TSQ7000 GC-MS (美国), 配备 DB-5 石英毛细管柱 ($30\text{m} \times 0.25\text{mm} \times 0.25\mu\text{m}$)。其中, GC-MS 分析条件: 载气 (He) 流量: $1.2\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 进样口温度: 280°C , 柱温 (程序升温): 50°C 保持 2min , 以 $12^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升至 280°C 后保持 5min 。离子化方式: EI 离子化电压: 70eV , 离子化电流: $600\mu\text{A}$, 离子源温度: 180°C , 倍增器电压: 1400V , 扫描时间间隔: 0.5s , 扫描范围: m/z 109 (选择离子扫描)。

该法对芥子气的最小检出浓度为 $0.0378\text{ng} \cdot \mu\text{l}^{-1}$, 相应对尾气的最小检出浓度为 $0.0027\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (对尾气采样时 V_l 为 2ml , Q 为 $1200\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$, t 为 30min)。

产物分析采用化学法与仪器分析法 (GC-MS 和离子色谱) 相结合进行。

GC-MS 分析条件除扫描范围为 $33\text{--}550\text{amu}$ (全离子扫描) 外, 其它条件同上。

离子色谱采用 DIONEX ICS1500 离子色谱仪 (电导检测器), 载气: N_2 ; 淋洗液: Na_2CO_3 $3.5\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$, NaHCO_3 $1.0\text{mmol} \cdot \text{l}^{-1}$; 淋洗液流速: $1.2\text{ml} \cdot \text{min}^{-1}$; 柱温: 30°C 。

2006 年 12 月 19 日收稿。

* 通讯联系人。

© 1994-2010 China Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. <http://www.cnki.net>

3 对模拟剂 2-CEES的洗消 3.1 脉冲峰压对洗消率的影响

配制初始浓度为 $205\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的模拟染毒空气，保持流量 $75\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，脉冲频率 60Hz 探索脉冲峰压对洗消率的影响。脉冲峰压增大使反应器中的活性粒子密度增加，洗消率随之提高。在脉冲峰压为 24kV 时，反应器出口气体中已检测不到 2-CEES 的存在。气相色谱对 2-CEES 气体的最小检出浓度为 $9.0\text{ng}\cdot\text{m}^{-3}$ ，根据此浓度计算洗消率高于 95.6% 。

3.2 脉冲频率对洗消率的影响

保持气体初始浓度为 $205\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，流量 $75\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ ，脉冲峰压 24kV ，随着脉冲频率的增加洗消率增大，脉冲频率达一定值后 ($>60\text{Hz}$)，出口气体中已检测不到 2-CEES。随着脉冲频率的升高单位时间内向反应器输入的能量增加，因此，可以得到与脉冲峰压相似的结论。

3.3 气体流量的影响

气体初始浓度为 $205\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，脉冲峰压 24kV ，脉冲频率 60Hz 流量低于 $75\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时，放电后出口气体中测不到 2-CEES。随着气体流量的增大，洗消率明显减小，其中流量达到 $150\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 时，洗消率降至 87.2% 。这是因为流量增大，气体在反应器中的停留时间减小，就不能充分与活性粒子反应，造成洗消效果变差。

4 对芥子气染毒空气的洗消

通过以上条件探索实验，脉冲电晕放电在脉冲峰压 24kV 和脉冲频率 60Hz 的条件下，对气体流量为 $75\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ 的芥子气染毒空气具有良好洗消效果。故在该条件下对不同浓度的芥子气染毒空气进行洗消，采用 GC-MS 选择离子扫描方式检测残余芥子气浓度，发现吸附剂淋洗液中均未检测到芥子气，尾气的残余浓度均低于 $0.0027\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ，结果如表 1 所示。

表 1 脉冲电晕放电对芥子气的洗消

初始浓度 / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	72.4	94.4	153.1	175.7	268.3
残余浓度 / $\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	≤ 0.0027	≤ 0.0027	≤ 0.0027	≤ 0.0027	≤ 0.0027
洗消率 /%	≥ 99.996	≥ 99.997	≥ 99.998	≥ 99.998	≥ 99.999

对普通人群（包括免疫力低下人员）来说，在芥子气染毒气氛中暴露 8h 而无不良反应的安全允许浓度为 $0.0083\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 。由此可见，本研究采用的脉冲电晕放电反应器在实验条件下对芥子气浓度在 $72.4\text{—}268.3\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$ 的染毒空气一次洗消后即可满足无防护人群安全停留的要求。

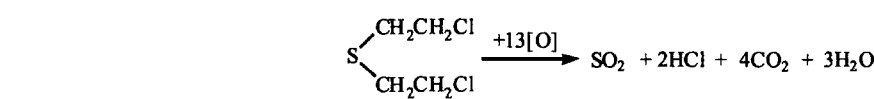
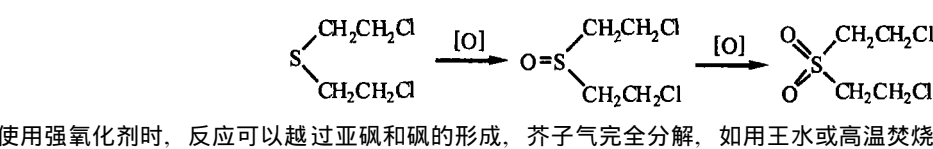
5 芥子气洗消产物的分析

在反应器进出口管路中分别加入一定量的变色硅胶，开启反应器约 3min 即发现出口处硅胶明显变色，而入口处硅胶几乎没有变化，表明有水产生。

用去离子水吸收反应尾气，取少量吸收液向其中滴加澄清 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 饱和水溶液，吸收液立即出现浑浊，加稀 HCl 后浑浊消失，表明有 CO_2 产生。将吸收液用苯萃取后，采用离子色谱检测水相中的无机离子，发现含有 Cl^- 和 SO_4^{2-} ，表明有 HCl 和 SO_3 产生。

用 QC-3 型大气采样器和装填 XAD-2 吸附剂的吸附管对反应尾气进行采样。采样条件为：气体流量 $1200\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，采样时间 30min 。用 2mL 乙酸酯淋洗吸附管进行解吸处理，GC-MS 分析未发现芥子气及有机产物。

采用传统的湿法（次氯酸盐水溶液）对芥子气洗消，一般是通过氧化反应生成毒性较小的芥子亚砷和芥子砷：



而脉冲电晕等离子体对芥子气洗消后，产物中未发现芥子亚砷和芥子砷，其主要产物为 CO_2 ， H_2O ， HCl 和 SO_3 等无机小分子物质，与强氧化法相似，但其洗消条件却简单易实现，优于强氧化法。

李战国* 胡 真 孙小亮 李 颖 饶 刚 供稿

(防化研究院，北京，102205)