

紫外荧光法测定环境空气中的 SO₂

冯永超, 胡勇, 龚玲, 彭逸, 王海波 (重庆市环境监测中心, 重庆 401147)

摘要 [目的]采用便携式紫外荧光仪测定环境空气中 SO₂ 浓度。[方法]将紫外荧光法应用于室外监测,研究其性能,并与甲醛法用标准气体样品和环境空气监测数据进行比较。[结果]当环境空气 SO₂ 浓度小于 5 μL/m³ 时,2 种方法应采用绝对误差来评价;当环境空气 SO₂ 浓度大于 5 μL/m³ 时,2 种方法有很好的相关性,其相对误差小于 10%。[结论]紫外荧光法具有检测灵敏度高、实时性强、检测范围宽和重复性好等优点,可用于测定环境空气中 SO₂ 浓度。
关键词 环境空气;SO₂;紫外荧光法;甲醛法;比对试验
中图分类号 S181.3 **文献标识码** A **文章编号** 0517-6611(2016)18-037-03

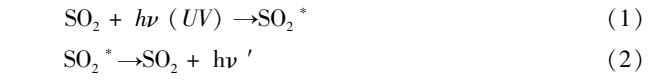
Study on the Portable Ultraviolet Fluorescence Analyzer for Determining SO₂ Concentration in the Ambient Air
FENG Yong-chao, HU Yong, GONG Ling et al (Chongqing Environment Monitoring Center, Chongqing 401147)
Abstract [Objective] The aim was to determine SO₂ concentration in the ambient air by using portable ultraviolet fluorescence analyzer. [Method] The monitoring value from the ultraviolet fluorescence and formaldehyde absorbing methods by standard gas samplings and ambient air was discussed through comparison experiment. [Result] The results showed that the two methods have obvious deviation except through the absolute error evaluation when the concentration of SO₂ is less than 5 μL/m³, while the deviation of two methods was less than 10% when the concentration of SO₂ is more than 5 μL/m³. [Conclusion] Ultraviolet fluorescence method has advantages of high sensitivity, real-time, wide detection range and good repeatability, which can be used for determining SO₂ concentration in the ambient air.
Key words Ambient air; SO₂; Ultraviolet fluorescence method; Formaldehyde absorbing; Comparison experiment

SO₂ 为环境空气中主要的污染物,是评价环境空气质量的常用指标,也是减排工作中最重要的污染指标之一。目前,环境空气中 SO₂ 的测定方法有甲醛吸收副玫瑰苯胺分光光度法(HJ 482—2009)、四氯汞盐吸收-副玫瑰苯胺分光光度法(HJ 483—2009)以及《环境空气质量标准》(GB3095-2012)规定的紫外荧光法。

甲醛法与四氯汞钾法的精密度、准确度、选择性和检出限相近,但甲醛法未使用毒性大的含汞吸收液,目前被广泛采用。环境空气中 SO₂ 监测一般应取得季节代表性的 7 d 有效数据,如采用甲醛法。采用便携式紫外荧光仪具有简便、快速、环保等优点,并能进行连续监测,获取更多的有效数据,为环评准确预测提供数据保障。目前,紫外荧光法监测环境空气 SO₂ 的研究很多,包括与甲醛法的比对研究^[1-6],但多局限于站房内环境空气的连续监测。笔者将便携式紫外荧光仪应用于户外监测,研究其性能,并与传统的甲醛法进行比对。

1 材料与方法

1.1 原理 紫外荧光法是基于分子发射光谱法。紫外光发出紫外光(190~230 nm)通过 214 nm 的滤光片,激发 SO₂ 分子使其成为激发态的 SO₂^{*};当激发态 SO₂^{*} 分子返回到基态时,会产生荧光(240~420 nm)。化学方程式见式(1)、(2):



当 SO₂ 浓度相对较低时,荧光强度与 SO₂ 浓度呈线性关系。根据紫外荧光的原理,荧光总光强(*I*)与 SO₂ 浓度之间的关系可表示为:

基金项目 重庆市环保局环保科技项目(环科字 2015 第 14 号)。
作者简介 冯永超(1982-),男,湖北江陵人,工程师,硕士,从事环境监测方面的研究。
收稿日期 2016-05-20

$$I = kc$$

(3)

式中,*c* 表示 SO₂ 样气浓度,*k* 表示一定物质、一定测定条件下的比例系数。比例系数 *k* 一般与反应室的长度、温度、材料、SO₂ 的吸收系数、空气分子质量、荧光的淬灭时间、荧光出口面积以及出口透镜的透过率等参数有关。当检测仪器系统确定后,在稳定条件下,这些参数也随之确定,*k* 可视为常数。因此,式(3)表示的紫外荧光光强(*I*)与 SO₂ 样气浓度(*c*)呈线性关系,这是紫外荧光法进行定量检测的重要依据^[7-8]。

1.2 仪器设备和标准气体 Thermo 公司的 43i 脉冲荧光 SO₂ 分析仪,量程为 0~500 μL/m³。为检验分析仪器的检测性能,分别应用美国 Thermo 公司的 Model 111 型零气发生器和 Model 146i 型配气系统。

SO₂ 标准气体来自于环境保护部标准样品研究所,浓度为 100 mL/m³,批号为 0115147。

1.3 与甲醛法比对试验 2 种方法对比试验基本参数见表 1。

2 结果与分析

2.1 仪器的基本技术指标

2.1.1 多点校准。采用上述零气发生器和配气系统,分别配出了 0、50、150、250、350 和 450 μL/m³ 的 SO₂ 标气,并分别通入到系统中,结果见表 2。由表 2 可知,在 SO₂ 标气 0~500 μL/m³,相关系数、斜率和截距符合相关技术规范的要求,其线性方程 $Y = 0.994X + 1.768$, $R = 0.9999$ 。分析仪检测得到的荧光光强与 SO₂ 标气的浓度具有很好的线性关系。

2.1.2 检出限和精密度。用零气校准仪器零点后,再通入零气,该量程满刻度的 20%、80% 浓度范围的标准气,待读数指示稳定后,记录测量值 *X_i*,重复测定 10 次,计算平均值 $\bar{X}$ 和标准偏差 *S*,最低检出限^[9]和精密度测定结果见表 3。由表 3 可知,分析仪具有较高的灵敏度和较好的重复性。

表 1 2 种方法对比试验基本参数
Table 1 The basic parameters of two different methods

方法 Method	性质 Method property	标准 Standard	监测仪器 Monitoring instrument	采样时间 Sampling time
紫外荧光法 Ultraviolet fluorescence method	自动法	ISO 10498	43i 脉冲荧光 SO ₂ 分析仪	连续
甲醛法 Formaldehyde method	手工法	HJ 482—2009	崂应 2050 空气智能综合采样器	小时值; 采样流量均为 0.5 L/min, 采 样时间 1 h

注: 采样高度和环境均相同。
Note: Sampling height and environment are the same.

表 2 多点校准曲线
Table 2 Multi-point calibration curve

校准点 Calibration point	测试气体浓度 Test gas conce- ntration// $\mu\text{L}/\text{m}^3$	分析仪器响应值 Analytical instrument response value
1	0	0.5
2	50	52.5
3	150	151.7
4	250	250.0
5	350	350.0
6	450	449.0

表 3 最低检出限和精密度

测试次数 Test times	SO ₂ // $\mu\text{L}/\text{m}^3$		
	0	20%	80%
1	-0.4	100.6	404.6
2	-0.2	102.1	406.5
3	-0.3	103.2	408.6
4	-0.1	104.2	406.5
5	-0.4	103.5	410.2
6	-0.2	102.6	405.4
7	0.1	103.4	407.2
8	0.2	101.6	403.6
9	0.3	102.8	398.1
10	0.5	99.8	401.6
均值 Mean($\bar{X}$)	-0.05	102.40	405.20
标准偏差 Standard deviation(S)	0.31	1.38	3.50
最低检出限 Minimum detection limit (R_{DL})	$R_{DL} = 2S_0 = 0.6 < 1 \mu\text{L}/\text{m}^3$		

2.1.3 24 h 零点漂移和 20% 量程漂移。待仪器运行稳定后, 通入零气标准气体, 记录分析仪器零点稳定读数为 $Z_{\text{始}}$; 然后通入 20% 量程标准气体, 记录稳定读数 $M_{\text{始}}$ 。然后待分析仪器连续运行 24 h 后重复上述操作, 并分别记录稳定后读数, $ZD = Z_{\text{终}} - Z_{\text{始}}$, $MSD = M_{\text{终}} - M_{\text{始}}$, 计算 24 h 零点漂移和 20% 量程漂移(表 4)。

表 4 24 h 零点漂移和 20% 量程漂移
Table 4 The results of zero drift and 20% span drift of 24 h

次数 Times	零点读数 Zero reading// $\mu\text{L}/\text{m}^3$		零点漂移 Zero drift// $\mu\text{L}/\text{m}^3$ ZD	20% 量程读数 20% span reading// $\mu\text{L}/\text{m}^3$		20% 量程漂移 20% span drift// $\mu\text{L}/\text{m}^3$
	起始 Origin ($Z_{\text{始}}$)	最终 Final ($Z_{\text{终}}$)		起始 Origin ($M_{\text{始}}$)	最终 Final ($M_{\text{终}}$)	
1	-0.2	-0.6	-0.4	101.5	103.5	2.0
2	-0.3	-0.9	-0.6	102.4	105.2	2.8
零点漂移 Zero drift ($\bar{X}$)		-0.5		20% 量程漂移($\bar{X}$)		2.4

表 5 2 种方法标准气体对比
Table 5 The comparison experiment of different concentration gas

气体 Gas	测试次数 Test times	紫外荧光法 Ultraviolet fluorescence method		甲醛法 Formaldehyde absorbing	
		SO ₂ 浓度	相对误差	SO ₂ 浓度	相对误差
		SO ₂ concentration// $\mu\text{L}/\text{m}^3$	Relative error//%	SO ₂ concentration// $\mu\text{L}/\text{m}^3$	Relative error//%
零气 Zero gas	1	0.3	—	ND	—
	2	-0.4	—	ND	—
	3	0.5	—	ND	—
	平均	0.2	—	—	—
SO ₂ 标气 SO ₂ standard gas 50 $\mu\text{L}/\text{m}^3$	1	49.6	-0.8	48.0	-4.0
	2	49.5	-1.0	48.8	-2.4
	3	49.2	-1.6	48.6	-2.8
	平均	49.4	-1.1	48.6	-2.8

注: ND 为未检出。
Note: ND Stands for not detected.

2.2 与传统甲醛法在采集标准气体的对比 分别用零气发生器和配气系统产生 0 和 50 μL/m³ SO₂ 的标准气体,30 min 后待系统稳定,用三通接头,一端接紫外荧光仪,另一端接甲醛法手工采样。2 种方法采样结果见表 5。由表 5 可知,测零气时,2 种方法的绝对误差小于 1 μL/m³;测 50 μL/m³ 标气时,2 种方法的相对误差小于 5%。

2.3 与传统甲醛法在监测环境空气的对比 由表 6 可知,

当环境空气 SO₂ 浓度小于 5 μL/m³ 时,2 种方法的相对误差虽然较大,但绝对误差均小于 2 μL/m³。考虑到甲醛法(HJ 482—2009)最低检出限约 2 μL/m³^[10],紫外荧光法有更低的检出限,且 SO₂ 浓度太低,测量误差较大,因此,此种情况应采用绝对误差来评价;环境空气 SO₂ 浓度大于 5 μL/m³ 时,2 种方法具有很好的相关性,其相对误差小于 10%。

表 6 2 种方法环境空气对比
Table 6 The comparison experiment of two methods in the ambient air

日期 Date	时间 Time	甲醛法 Formaldehyde method//μL/m ³	紫外荧光法 Ultraviolet fluore- scence method//μL/m ³	相对误差 Relative error//%	绝对误差 Absolute error//μL/m ³
第 1 天 First day	02:00	ND	0.32	—	≤2
	08:00	ND	1.21	—	≤2
	14:00	ND	-0.12	—	≤2
	20:00	ND	0.21	—	≤2
第 2 天 Second day	02:00	3.86	2.84	35.9	≤2
	08:00	4.81	5.30	-9.25	≤2
	14:00	ND	1.12	—	≤2
	20:00	ND	1.41	—	≤2
第 3 天 Third day	02:00	ND	1.56	—	≤2
	08:00	5.14	5.47	-6.03	—
	14:00	ND	1.42	—	≤2
	20:00	5.78	6.04	-4.30	—

注:采样高度和环境均相同,环境温度为 18~28℃,相对湿度 RH40%~60%;ND 为未检出。
Note:The sampling height and environment are the same,environment temperature is 18~28℃,relative humidity is RH40~60%; ND stands for not detected.

3 结论

该研究结果表明,紫外荧光法具有检测灵敏度高、实时性强、检测范围宽和重复性好等特点。当环境空气 SO₂ 浓度小于 5 μL/m³ 时,紫外荧光法和甲醛法应采用绝对误差来评价。当环境空气 SO₂ 浓度大于 5 μL/m³ 时,在严格设定的试验条件下,2 种方法有很好的相关性,其相对误差小于 10%,数据等效。

参考文献

[1] 翟崇治,廖小玲. 环境空气中二氧化硫的自动监测及问题研究[J]. 中国环境监测,2001,17(2): 33-35.
[2] 鲁雪生,韦淑坤,杨金星. 环境空气监测方法的比对[J]. 环境科学与技术,2003(26):31-32.
[3] 何进忠. 100 系列环境空气自动监测系统与 24 h 手动监测数据对比实

验[J]. 甘肃环境研究与监测,2003,16(4): 339-343.
[4] 卫宇明. 对空气自动监测与人工采样监测数差异的分析[J]. 陕西环境,2003,10(4): 34-37.
[5] 高松,魏海萍,李炎. 环境空气中 SO₂ 自动和手工法监测数据相关性探讨[J]. 环境科学与技术,2007,30(8): 37-39.
[6] 尚丽平. 紫外荧光法测定烟气中 SO₂ 浓度的研究[J]. 传感技术学报,2001(2): 162-165.
[7] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法(增补版)[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社,2007: 244-245.
[8] 张新祥,张胜利,黄锡全,等. 荧光光度法测定二氧化硫的基础研究[J]. 光谱学与光谱分析,1999,19(6): 878-879.
[9] 中国环境监测总站. 环境空气气态污染物(SO₂、NO₂、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测: HJ 654-2013 [S]. 北京: 中国环境科学出版社,2013.
[10] 沈阳市环境监测中心站. 环境空气 二氧化硫的测定 甲醛吸收-副玫瑰苯胺分光光度法: HJ 482-2009 [S]. 北京: 中国环境科学出版社,2009.

(上接第 33 页)

[11] 宋松泉,傅家瑞. 钙对种子萌发的调节作用[J]. 种子,1991(5): 34-37.
[12] 谢冬娣,岳君. 羧甲基壳聚糖对茄子种子萌发及幼苗素质的影响[J].

安徽农业科学,2014(33):11621-11622,11631.
[13] 卢永奋,黄锐明,谢晓凯,等. 琼脂固化法盐胁迫对茄子幼苗生长的影响[J]. 广东农业科学,2007,3(3): 23-24.