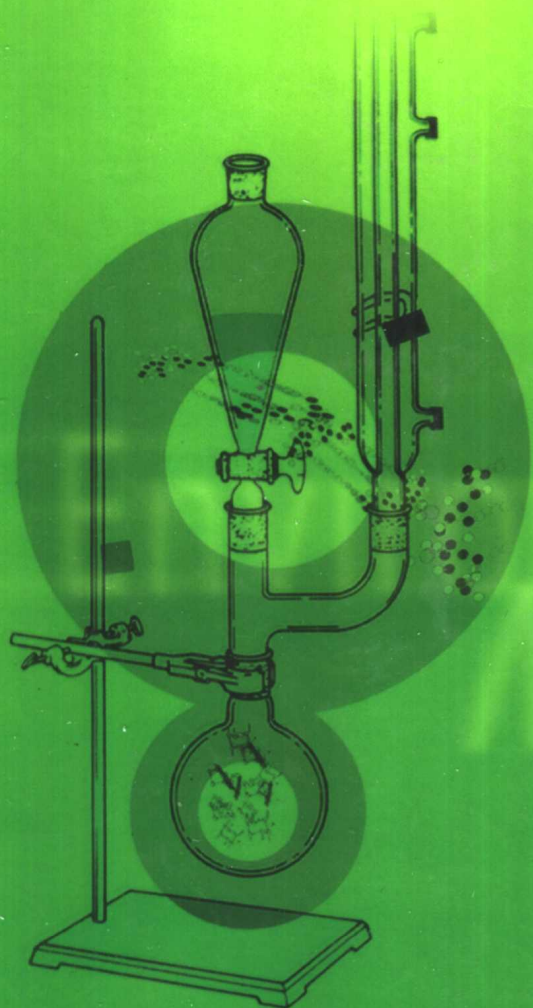


HUANJING JIANCE GUANLI HE HUANJING ZHILIANG
JIANCE FENXI FANGFA BIAOZHUN SHIWU QUANSHU

环境监测管理和 环境质量监测分析方法标准 实务全书



科学技术文献出版社

第四篇 CO、CO₂ 的监测 和降水成分分析

第一章 一氧化碳的测定

一氧化碳和二氧化碳是室内外普遍存在的气体污染物，与人体健康关系非常密切，它是衡量空气质量的重要指标。

一氧化碳 (CO) 为无色、无味气体，分子量为 28.0，对空气相对密度为 0.967，在标准状况下 1L 气体质量为 1.25g，100ml 水中可溶解 0.0249mg (20℃)。燃烧时为淡蓝色火焰。

一氧化碳为炼焦、炼钢、炼铁、炼油、汽车尾气及家庭用煤的不完全燃烧产物。更引入人们关切的是城市交通车辆增多，汽油在汽车发动机中燃烧时排放出大量的一氧化碳，空档排气时废气中一氧化碳高达 12%。因之在交通路口车辆频繁场所，空气中一氧化碳有时高达 62.5mg/m³。大气中本底一氧化碳含量为 0.1mg/m³。

一氧化碳是有毒气体，对人体有强烈的毒害作用。一氧化碳中毒时，使红血球的血红蛋白不能与氧结合，妨碍了机体各组织的输氧功能，造成缺氧症。当一氧化碳浓度为 125mg/m³ 时，无自觉症状，500mg/m³ 时会出现头痛，疲倦，恶心，头晕等感觉，750mg/m³ 时发生心悸亢进并伴随有虚脱危险，1250mg/m³ 出现昏睡，痉挛而造成死亡。

一氧化碳含量是大气污染监测最常见监控指标之一。测定空气中一氧化碳主要是用仪器测量方法，有红外线气体分析法、气相色谱法、电位法和汞置换法等。前三种方法应用比较普遍，汞置换法具有灵敏度高，响应时间快

等特点,适用于大气中低浓度一氧化碳的测定。

以上这些方法中,汞置换法已作为《居住区大气中一氧化碳卫生标准检验方法》(GB 8911—88);不分光红外线气体分析法和气相色谱法已于1990年列入国家公共场所卫生检验标准方法的报批稿。

第一节 不分光红外线气体分析法

(一) 原理

空气中的一氧化碳抽入不分光红外线气体分析仪,基于其对红外线的选择性吸收。在一定范围内,吸收值与一氧化碳浓度呈定量关系,根据吸收值测定一氧化碳的浓度。

(二) 仪器

(1) 铝箔复合薄膜采气袋或聚乙烯薄膜采气袋,充气的容积为0.5~1L,使用前应检漏。

(2) 双连橡皮球。

(3) 不分光红外线气体分析仪 采用气体滤波红外技术,依据气体对红外特定波长有选择性吸收的原理设计而成。

主要技术指标如下:

测量范围(CO_2 , mg/m^3): 50 或 1~100, 0~200, 0~500 等。

重复性跨度: 1%满刻度。

零点漂移: 1.5h 小于或等于 $\pm 2\%$ 满刻度。

跨度漂移: 3h 小于或等于 $\pm 2\%$ 满刻度。

线性度: 小于或等于 $\pm 2\%$ 满刻度。

干扰误差: 对 $500\text{mg}/\text{m}^3\text{CO}_2$ 或室温下饱和水蒸气所产生的干扰信号小于或等于 $\pm 2\%$ 满刻度。

预热时间: 15min。

滞后时间: 小于或等于 60s。

指示噪音: 不大于 0.5% 满刻度。

(4) 记录仪 量程 0~1V。

(三) 试剂

(1) 变色硅胶

于 120°C 下干燥 2h。

(2) 零点校准气

高纯氮气(纯度 99.99%)或环境空气经过霍加拉特(Hopcalite)氧化剂和变色硅胶干燥管净化后作为零点校准气。

(3) 量程校准气

50mg/m³CO/N₂ 标准气, 贮于铝合金钢瓶中, 不确定度小于 2%。

(四) 采样

用双连橡皮球将现场空气打入铝箔复合薄膜或聚乙烯薄膜采气袋中, 使之胀满后挤压放掉, 如此反复 5~6 次, 最后一次打满后密封进样口, 带回实验室分析。也可以将仪器带到现场间歇进样或连续测定环境空气中一氧化碳浓度。

(五) 分析步骤

(1) 仪器的启动和调零 按仪器说明书启动。仪器稳定后, 通入零点校准气调仪器零点。

(2) 量程校准 通气量程校准气调仪器量程的上限值标度。

(3) 调零和量程校准重复 2~3 次, 使仪器处于正常工作状态。

(4) 样品测定 采样后, 将采气袋中的样品空气通过干燥管后进入仪器的气室, 表头指示一氧化碳的浓度。如果仪器带到现场接上记录仪表, 可记录环境空气中一氧化碳浓度。

(六) 计算

仪器的标度指示是经过标准气体校准的, 空气样品中一氧化碳浓度由表头直接读出。

(七) 说明

(1) 检出限浓度为 0.1mg/m³, 测定范围为 0~50mg/m³。浓度超过最大值时, 应选择测定范围大的仪器。

(2) 精密度和准确度取决于标准气的不确定度和仪器的稳定性误差。

(3) 仪器启动后, 预热 15min, 再进行样品测定, 否则影响测定的准确性。

(4) 干扰和排除 由于水分有干扰, 在测定时, 应使空气样品经硅胶管干燥后, 再进入仪器测定。

(5) 仪器可连续测定, 用聚四氟乙烯管将被测空气导入仪器中, 接上记录仪, 可进行 24h 或长期监测空气中一氧化碳浓度变化情况。

第二节 气相色谱法

(一) 原理

空气中的一氧化碳经 TDX-01 色谱柱与空气的其他成分完全分离后, 通过镍催化剂与氢气反应, 生成甲烷, 用氢焰离子化检测器测定, 以保留时间定性, 峰高定量。

(二) 仪器

(1) 铝箔复合薄膜采气袋 容积 400~600ml。

(2) 注射器 2ml、5ml、10ml、100ml, 体积刻度应校正。

(3) 转化炉 可控温 $(360 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 转化柱 长 150mm, 内径 4mm 不锈钢管内, 填充 30~40 目镍催化剂, 柱管两端塞玻璃棉。转化柱装在转化炉内, 一端与色谱柱连通, 另一端与检测器相连。使用前, 转化柱应在炉温 360°C , 通入流量为 60ml/min 的氢气, 活化 10h。转化柱老化与色谱柱老化同步进行。当 $\text{CO} < 180\text{mg}/\text{m}^3$ 时, 转化率大于 98%。

(5) 气相色谱仪 带转化炉的气相气谱仪, 附氢焰离子化检测器。

(三) 试剂

(1) 零空气

不含一氧化碳或一氧化碳含量低于本方法的检出限。

(2) 色谱固定相

TDX-01 碳分子筛, 60~80 目。

(3) 镍催化剂

30~40 目。当 $\text{CO} < 180\text{mg}/\text{m}^3$, $\text{CO}_2 < 0.4\%$ 时, 转化率大于 98%。

(4) 标准气体 铝合金钢瓶装的一氧化碳标准气体, 含量 50~60mg/ m^3 。以氮气为本底气, 不确定度为 2%。

(四) 采样

用双连橡皮球将现场空气打入铝箔复合薄膜采气袋内, 使它胀满后挤压放掉, 如此反复 5~6 次, 最后一次打满后, 密封进样口, 带回实验室分析。

(五) 分析步骤

1. 气相色谱测试条件

分析时, 应根据气相色谱仪的型号和性能, 制定能分析一氧化碳的最佳测试条件。

色谱柱：柱长 2m，内径 mm，不锈钢柱，内装 TDX-01 碳分子筛。

柱温：78℃。

转化柱温度：360℃。

载气（H₂）流量：78ml/min。

氮气流量：130ml/min。

空气流量：750ml/min。

记录仪：满量程 10mV。纸速 mm/min。

静电放大器：高 10¹⁰Ω。

2. 绘制标准曲线和测定校正因子

在作样品测定的同时绘制标准曲线或测定校正因子。

(1) 绘制标准曲线

在 5 支 100ml 注射器中，用零空气将已知浓度的一氧化碳标准气体稀释成 0.5 ~ 50mg/m³ 范围的 4 个浓度点的气体；另取零空气作为零浓度气体。准确量取 1.0ml 各个浓度的标准气体，按气相色谱最佳测试条件分别通过色谱仪的六通进样阀，得各个浓度的色谱峰和保留时间，每个浓度作三次，测量峰高的平均值。以一氧化碳的浓度（mg/m³）为横坐标，峰高平均值（mm）为纵坐标，绘制标准曲线，并计算回归线的斜率。以斜率的倒数作为样品测定的计算因子 B_g [（mg/m³）/mm]。

(2) 测定校正因子

在测定范围内，可用单点校正法求校正因子。在样品测定同时，分别准确量取 1.0ml 零空气和与样品气浓度相接近的标准气体，按气相色谱最佳测试条件，通过色谱仪的六通阀进样测定，重复做三次，得峰高的平均值和保留时间。按下式计算校正因子：

$$f = \frac{c_s}{h_s - h_0}$$

式中 f ——校正因子，（mg/m³）/mm；

c_s ——标准气体浓度，mg/m³；

h_s ——标准气体的平均峰高，mm；

h_0 ——零空气的平均峰高，mm。

3. 样品测定

通过色谱仪六通进样阀进 1.0ml 样品空气，按绘制标准曲线或测定校正因子的操作步骤进行测定。每个样品重复做三次，用保留时间确认一氧化碳的色谱峰，测量其峰高，得峰高的平均值（mm）。

同时,另取零空气按相同的操作步骤作空白测定。

高浓度样品,应用零空气稀释至小于 $50\text{mg}/\text{m}^3$,再按相同的操作步骤逐步分析。

记录分析时的气温和大气压力。

(六) 计算

(1) 标准曲线法

$$c = (h - h_0) \cdot B_g$$

式中 c ——空气中一氧化碳浓度, mg/m^3 ;

h ——样品气体峰高的平均值, mm ;

h_0 ——零空气峰高的平均值, mm ;

B_g ——用标准气体绘制标准曲线得到的计算因子, $(\text{mg}/\text{m}^3) / \text{mm}$ 。

(2) 单点校正法

$$c = (h - h_0) \cdot f$$

式中 f ——用单点校正法得到的校正因子, $(\text{mg}/\text{m}^3) / \text{mm}$;

其他符号同上式。

(3) 根据分析时的气温和大气压力,将测定浓度值换算成标准状下的浓度。

(七) 说明

(1) 检出限浓度和测定范围

当直接进样 1ml 时,检出限浓度为 $0.5\text{mg}/\text{m}^3$;其测定范围为 $1 \sim 50\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 干扰及排除

使用本法所列举的气相色谱条件,对空气、甲烷、二氧化碳及其他有机物均不干扰测定。

(3) 重现性

一氧化碳浓度在 $6\text{mg}/\text{m}^3$ 时,10次进样分析,相对标准差为 2% 。

(4) 回收率

一氧化碳浓度在 $3 \sim 25\text{mg}/\text{m}^3$ 时,回收率为 $94\% \sim 104\%$ 。

第三节 汞置换法

(一) 原理

空气中一氧化碳在 $180 \sim 200^\circ\text{C}$ 下与氧化汞反应,置换出汞蒸气。根据

汞对波长 253.7nm 的紫外光线的吸收, 利用光电转换, 检测出汞蒸气含量, 再将其换算成一氧化碳浓度。

(二) 仪器

(1) 一氧化碳测定 江苏金坛分析仪器厂生产的 CO-2 型一氧化碳测定仪的性能指标如下:

开机稳定时间: 不大于 2h;

响应时间: 不大于 10s;

重现性: 偏差不大于 $\pm 1.5\%$ 满量程;

零点漂移: 在最小量程 8h 时, 不大于 10% 满量程;

噪声: 不大于 $\pm 2\%$ 满量程;

信号输出: 接记录仪 (各档) 0~10mV;

连续工作时间: 不小于 24h。

(2) 采气袋 用铝箔复合薄膜或聚乙烯塑料薄膜制成, 充气容积 500ml。

(三) 试剂

(1) 5A 分子筛和 12X 分子筛

球状, 于 350~400℃ 下, 活化 4h。

(2) 活性炭

20~40 目, 颗粒状, 于 120℃ 烘干 4h。

(3) 变色硅胶

经 120℃ 干燥 2h。

(4) 氧化汞

黄色, 直径为 0.3~0.8mm 颗粒。黄色氧化汞的制备: 称量 10g 二氯化汞 (HgCl_2), 在加热下溶于 100ml 水中; 再称量 6g 氢氧化钠溶于 100ml 水中。待两液冷却到 30℃ 后, 取 65ml 氢氧化钠溶液, 在搅拌下加入到 100ml 二氯化汞溶液中 (不要反过来加)。生成的氧化汞沉淀在室温下放置约 1h, 中间搅拌两次, 然后用去离子水洗涤至无氯离子为止 (用 1% 硝酸银溶液检查)。抽滤, 将沉淀于 40℃ 下干燥, 干后在暗处制成直径为 0.3~0.8mm 的颗粒, 装入棕色瓶中密封保存备用。

(5) 霍加拉特氧化剂

10~20 目颗粒。

(6) 碘活性炭

称取 1 份质量碘, 2 份质量碘化钾和 20 份质量水配成溶液。然后, 加入约 10 份质量活性炭, 用力搅拌至溶液脱色后, 用布把溶液滤去。取出活

性炭,在110℃下烘1~2h,取出,置于棕色瓶中密封保存备用。

(7) 一氧化碳标准气

60mg/m³,不确定度小于2% (贮于铝合金钢瓶中)。临用时用零空气稀释成所需浓度的标准气体。

(四) 采样

用双连橡皮球将现场空气打入铝箔复合薄膜采气袋,使之胀满后挤压放掉。如此反复5~6次,最后一次打满后,密封进气口,带回实验室分析。如用聚乙烯塑料袋,应在24h内进行测定。

(五) 分析步骤

1. 启动前的准备

(1) 安装

正确连接气路,电源开关置“关”的位置,量程选择置“断”档位置,将仪器三通阀旋至“测量”位置。

(2) 检漏

仪器进气口与空气钢瓶相连接,仪器出气口封死,打开钢瓶阀门开关,调节减压阀使压力为2MPa,此时仪器应无流量指示。30min内压力下降不得超过0.2MPa。

2. 仪器的启动

将仪器进气口与净化系统相连接,出气口与抽气泵相连接。接通电源,打开温度控制开关,启动抽气泵。调节流量为1.5/min。调节温控旋钮,使温度升至(180±0.3)℃,预热1~2h,待仪器稳定后,进行校准。

3. 仪器的校准

(1) 调零和调满度

接通记录仪电源,将仪器“量程选择”置所需量程档,调“零点调节”电位器,使电表和记录仪指示零点,调“记录满度”电位器,使电表和记录仪指示满度。

(2) 量程标定

量取与所用量程范围浓度相应的一氧化碳标准气体,经六通阀定量管进样。标准气体的响应值应落在50%~90%量程范围内。进标准气体三次,测得标准气体响应平均值(mm或mV)。

4. 样品测定

将采气袋中的现场空气样品,按3.(2)项操作,经六通阀定量管进样,测得空气样品的响应值,做三次测定,得响应平均值(mm或mV)。

记录分析时气温和大气压力。

(六) 计算

(1) 空气中一氧化碳浓度按下式计算:

$$c = \frac{c_0}{h_0} \times h$$

式中 h ——样品空气中一氧化碳浓度, mg/m^3 ;

c_0 ——一氧化碳标准气体浓度, mg/m^3 ;

h_0 ——一氧化碳标准气体平均响应值, mm 或 mV ;

h ——样品空气中一氧化碳平均响应值, mm 或 mV 。

(2) 根据分析时的气温和大气压力, 将测定浓度值换算成标准状况下的浓度。

(七) 说明

(1) 测量范围

有 4 个浓度测量范围, 当进样量 50ml 时为 $0.04 \sim 1.25\text{mg}/\text{m}^3$; 进样量 10ml 时为 $0.4 \sim 12.5\text{mg}/\text{m}^3$; 进样量 5ml 时为 $0.04 \sim 31.3\text{mg}/\text{m}^3$; 进样量 2ml 时为 $0.04 \sim 62.5\text{mg}/\text{m}^3$ 。

(2) 精密度

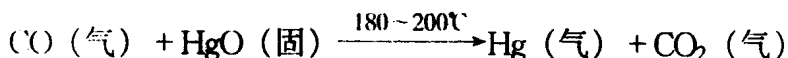
在 $0.04 \sim 30\text{mg}/\text{m}^3$ 范围内重复测定, 相对标准差小于 1.5% 。

(3) 准确度

取决于标准气的不确定度及仪器的稳定性误差, 一般情况下测量误差不大于 5% 。

(4) 空气中丙酮、甲醛、乙烯、乙炔、二氧化碳对测定有影响。因此, 对载气和样品气需经净化系统后, 再进行测定。水蒸气是影响灵敏度及稳定性的一个重要因素, 故载气需经分子筛及变色硅胶干燥管严格干燥去水。

(5) 主反应式

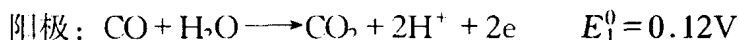


第四节 电化学法

(一) 原理

空气中一氧化碳通过电化学池时, 在多孔聚四氟乙烯粘结的铂催化气体扩散电极上, 在控制电位下氧化成二氧化碳, 放出电子, 阴阳极之间的电

流, 与一氧化碳浓度成定量关系。电极反应如下:



(二) 仪器

(1) 采气袋

铝箔复合薄膜或聚乙烯薄膜制成, 充气的容积为 0.5~1L。使用前应检漏。

(2) 一氧化碳测定仪

主要技术指标如下:

量程: 0~60mg/m³ 和 0~100mg/m³ 两档;

重复性误差: 小于或等于 ±0.2% 满刻度;

零点漂移: 小于或等于 ±3% 满刻度/4h;

量程漂移: 小于或等于 ±1.5% 满刻度;

响应时间: 滞后时间和上升时间之和小于 15s;

抽气流量: 0.5L/min。

(3) 记录仪

量程 0~10mV。

(三) 试剂

(1) 13X 分子筛

40~60 目, 450℃ 活化 2h。

(2) 活性炭

40~60 目, 120℃ 烘 2h。

(3) 零点校准气

同一法。

(4) 量程校准气

60 或 120mg/m³ CO/N₂ 标准气, 贮于铝合金钢瓶中, 不确定度小于 2%。

(四) 采样

用双连橡皮球将现场空气打入铝箔复合薄膜或聚乙烯薄膜采气袋, 使之胀满后挤压放掉, 如此反复 5~6 次, 最后一次打满后, 密封进气口, 带回实验室分析。也可以将仪器带到现场间歇进样, 或连续测定环境空气中一氧化碳浓度。

(五) 分析步骤

(1) 仪器的启动和调零

仪器启动和稳定后, 通入零点校准气校正仪器零点。

(2) 量程校准

通入量程校准气校准仪器的上限值标度。

(3) 零点和量程校准重复 2~3 次, 使仪器处于正常工作状态。

(4) 样品测定

采样后, 将采气袋中的样品空气通入 13X 分子筛, 活性炭过滤管后进入仪器电化池, 表头指示一氧化碳的浓度 mg/m^3 。如果将仪器带到现场接上记录仪表, 可连续记录环境空气中一氧化碳浓度。记录分析时的气温和大气压力。

(六) 计算

(1) 仪器的标度是经过标准气体校准的, 样品中一氧化碳浓度由表头直接读出。

(2) 根据分析时的气温和大气压力, 将测定浓度值换算成标准状况下的浓度。

(七) 说明

(1) 检出限浓度为 $0.6\text{mg}/\text{m}^3$, 测量范围为 $1.0 \sim 60\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $1 \sim 125\text{mg}/\text{m}^3$ 两档。浓度超出最大值时, 按稀释比换算。

(2) 精密度和准确度取决于标准气的不确定度和仪器的稳定性误差。

(3) 仪器备有直流电源, 当仪器短时间不用时, 应将仪器接入 220V 交流电源上, 并将“选择”开关置于“关”的位置, 此时给仪器中的电池充电。仪器长时间不用时, 应将仪器内保险丝管取下, 以保持和延长电极的使用期限。

第二章 二氧化碳

二氧化碳 (CO_2) 为无色无臭的气体, 分子量 44.01, 沸点 -78.5°C (升华), 固体二氧化碳称干冰; 相对密度 1.524, 标准状况下 1L 纯二氧化碳质量为 1.977g。城市边远郊区, 山村、原野的洁净空气中含有 0.03~0.04% (按体积比) 二氧化碳, 人呼出气中二氧化碳含量达 5%, 煤、柴、

油、气体燃料燃烧时产生二氧化碳。植物光合作用会吸收二氧化碳,因此大自然中的二氧化碳浓度基本保持平衡。近来,由于生态环境的恶化,二氧化碳浓度有缓慢上升趋势。室内空气中二氧化碳的来源主要是人呼出气和燃料燃烧产生的。二氧化碳易溶于水,0℃时1体积水能溶解1.7体积二氧化碳;20℃时1体积水溶解0.9体积二氧化碳,60℃时1体积水溶解0.36体积二氧化碳。它也极易被碱吸收。

二氧化碳是评价室内和公共场所环境空气卫生质量的一项重要指标。测定低浓度二氧化碳(0.03~0.5%)的方法有红外线吸收气体分析器法、气相色谱法、容量法、检气管法、被动式采样-容量法等。准确度高、使用方便的红外线吸收气体分析器已广泛用于公共场所监测。

第一节 不分光红外线气体分析仪法

(一) 原理

空气中的二氧化碳抽入不分光红外线气体分析仪,基于其对红外线的选择性吸收,在一定范围内,吸收值与二氧化碳浓度呈线性关系,根据吸收值测定二氧化碳的浓度。

(二) 仪器

(1) 铝箔复合薄膜采气袋

充气的容积为0.5~1L。使用前应检漏。

(2) 北京分析仪器厂生产GXH-305型便携式红外线二氧化碳分析仪主要技术指标如下:

量程:0~0.5% (或在0~100%范围内任选一档)。

重复性误差:小于或等于±1%满刻度。

零点漂移:小于或等于±3%满刻度/4h。

量程漂移:小于或等于±3%满刻度/4h。

干扰误差:1250mg/m³CO所产生的干扰信号小于或等于±1%满量程。

响应时间:滞后时间和上升时间之和小于15s。

抽气流量:0.5L/min左右。

(3) 记录仪

量程0~1V。

(三) 试剂

(1) 变色硅胶

于 120℃ 下干燥 2h。

(2) 烧碱石棉或碱石灰。

(3) 零点校准气

用高纯氮气(纯度为 99.99%)或环境空气经过烧碱石棉和变色硅胶干燥管净化后作为零点标准气。

(4) 量程校准气

0.5% CO₂/N₂ 标准气, 贮于铝合金钢瓶中, 不确定度小于 2%。临用时用纯氮气或净化除二氧化碳空气稀释成所需浓度的标准气体。

(四) 采样

用双连橡皮球将现场空气打入铝箔复合薄膜采气袋, 使之胀满后挤压放掉。如此反复 5~6 次, 最后一次打满后, 密封进样口, 带回实验室分析。也可以将仪器带到现场间歇进样或连续测定环境空气中二氧化碳浓度。

(五) 分析步骤

1. 仪器启动和校正

(1) 仪器的启动与调零

仪器启动和稳定后, 通入零点校准气调仪器的零点。

(2) 量程校准

通入量程校准气调仪器的上限值标度。

(3) 调零与量程校准重复 2~3 次, 使仪器处于正常工作状态。

2. 样品测定

采样后, 将采气袋中的样品空气通过干燥管抽入仪器的气室, 表头指示二氧化碳浓度(%)。如果仪器带到现场, 接上记录仪表, 可记录环境空气中二氧化碳浓度。

(六) 计算

仪器的标度指示是经过标准气体校准的, 样品中二氧化碳浓度由表头直接读出。

(七) 说明

(1) 检出限浓度 0.001%, 测量范围 0~0.5%, 浓度超出最大值, 应选择测定范围大的仪器。

(2) 精密度和准确度取决于标准气的不确定度和仪器稳定性误差。

(3) 仪器启动后, 必须充分预热, 稳定 1~2h 以上, 再进行样品测定, 否则影响测定结果的准确度。

(4) 干扰和排除 由于水分有干扰, 在测定样品时, 应使空气样品先经

过硅胶干燥管过滤后,再进入仪器,以防止水蒸气对测定结果的影响。 $4.3\mu\text{m}$ 为二氧化碳特征吸收峰,甲烷吸收峰为 $3.3\mu\text{m}$,对二氧化碳不干扰,一氧化碳吸收峰为 $4.65\mu\text{m}$,对二氧化碳有轻微干扰,但室内空气中一氧化碳浓度很低,达不到干扰程度。水蒸气可以使测量池内反射率下降,造成灵敏度降低,测量时,仪器入口要接干燥剂过滤器(CaCl_2 或硅胶)。灰尘也会影响光的透过。过滤器还有滤尘作用。

(5) 仪器可连续测定,对聚四氟乙烯管将被测定空气导入仪器中,接上记录仪,可 24h 或长期对空气中二氧化碳浓度进行监测。

第二节 气相色谱法

(一) 原理

空气中的二氧化碳经 GDX-102 色谱柱与空气中其他成分完全分离,用热导池检测器测定,以保留时间定性,峰高定量。

(二) 仪器

(1) 注射器

2ml、5ml、10ml、20ml、50ml 和 100ml,体积刻度应校正。

(2) 铝箔复合薄膜采气袋

容积 400~600ml。

(3) 气相色谱仪

附热导池检测器

(三) 试剂

(1) 氮气

纯度 99.99%。

(2) 色谱固定相

GDX-102, 60~80 目。

(3) 标准气体

铝合金钢瓶装的二氧化碳标准气体,浓度为 1%,纯氮气作本底气,不确定度为 2%。临用时用零空气稀释成所需浓度的标准气体。

(四) 采样

用双连橡皮球将现场空气打入铝箔复合薄膜采气袋,使之充满后挤压放掉。如此反复 5~6 次,最后一次充满后,密封进样口,带回实验室分析。

(五) 分析步骤

1. 气相色谱测试条件

分析时,应根据气相色谱仪的型号和性能,制定能分析二氧化碳的最佳测试条件。

色谱柱:柱长 3m, 内径 mm, 不锈钢柱。内装 GDX-102 高分子多孔聚合物。

柱温:室温 (10~35℃)。

检测室温度:室温 (10~35℃)。

汽化室温度:室温 (10~35℃)。

载气 (H_2) 流量: 50ml/min。

2. 绘制标准曲线和测定校正因子

在作样品测定的同时绘制标准曲线或测定校正因子。

(1) 标准曲线的绘制

在 5 支 10ml 注射器内,分别用零空气将 1% 二氧化碳标准气体稀释成 0.02%~0.4% 范围的 4 个浓度点的气体;另取零空气作为零浓度气体。每个浓度的标准气体,分别通过色谱仪的六通进样阀,量取 3ml,按气相色谱最佳测试条件进样测定,得到各个浓度的色谱峰和保留时间。每个浓度重复三次,测量峰高的平均值。以二氧化碳的浓度 (%) 为横坐标,峰高平均值 (mm) 为纵坐标,绘制标准曲线,并计算回归线的斜率。以斜率的倒数作为样品测定的计算因子 B_g (%/mm)

(2) 测定校正因子

在测定范围内,可用单点校正法求校正因子。在样品测定同时,分别取零空气和与样品气浓度相接近的标准气体 (量取 3.0ml,通过色谱仪六通阀进样),按气相色谱最佳测试条件进样测定,重复做三次,得峰高的平均值和保留时间。按下式计算校正因子。

$$f = \frac{c_s}{h_s - h_0}$$

式中 f ——校正因子, %/mm;

c_s ——标准气体的浓度, %;

h_s ——标准气体的平均峰高, mm;

h_0 ——纯氮气的平均峰高, mm。

3. 样品测定

量取 3.0ml 样品空气通过色谱仪六通进样阀进样,按绘制标准曲线或测定校正因子的操作步骤进行测定。每个样品重复做三次,用保留时间确认二

氧化碳的色谱峰,测量其峰高,得峰高的平均值(mm)。高浓度样品,应用纯氮气稀释至浓度小于0.4%再分析。

在每批样品测定的同时,取零空气按相同操作步骤作试剂空白测定。

(六) 计算

1. 标准曲线法

$$c = (h - h_0) \times B_g$$

式中 c ——空气中二氧化碳浓度,%;

h ——样品气体峰高的平均值,mm;

h_0 ——零空气峰高的平均值,mm;

B_g ——用标准气体绘制标准曲线得到的计算因子,%/mm。

2. 单点校正法

$$c = (h - h_0) \times f$$

式中 f ——用单点校正法得到的校正因子,%/mm

其他符号同上式。

(七) 说明

(1) 检出下限浓度和测定范围 当直接进样3.0ml空气样品时,检出下限浓度为0.01%;其测定范围为0.02%~0.4%。

(2) 干扰及排除 使用本法所列举的气相色谱条件,对空气、甲烷、氨、水和二氧化硫等均不干扰测定。

(3) 精密度和准确度

①二氧化碳浓度在0.1%~0.2%时,重复测定的相对标准差为5%~3%;

②二氧化碳浓度在0.02%~0.4%时,回收率为95%~105%,平均率为99%。

(4) 新装的色谱柱在使用前,应在柱温180℃,通过流量为70ml/min的氮气,老化12h,直至基线稳定为止。

第三节 容量滴定法

(一) 原理

空气中的二氧化碳被过量的氢氧化钡溶液吸收,生成碳酸钡沉淀,剩余的氢氧化钡溶液用标准草酸溶液滴定至酚酞试剂红色刚褪。由容量法滴定结果和所采集的空气体积,计算空气中二氧化碳的浓度。