

酸雨的测定及其质量控制

吴福全

(苏州市环境监测中心站, 江苏 苏州 215006)

摘要: 提出选择酸雨项目时, 应考虑酸雨成分受地域化学离子影响的因素, 阐述了测定酸雨中 pH、电导率、阴离子、阳离子及金属成分时容易出现的问题及解决办法。指出了我国在酸雨的测定及其质量控制方面存在的问题。介绍了欧美和日本酸雨测定的质量控制办法, 认为根据离子浓度平衡进行的质量控制有着非常重要的意义。

关键词: 酸雨; 测定方法; 质量控制

中图分类号: X830.5

文献标识码: B

文章编号: 1006-2009(2002)03-0042-02

Determination of Acid Rain and Its Quality Control

WU Furquan

(Suzhou Environmental Monitoring Center, Suzhou, Jiangsu 215006, China)

Abstract: Before determination of acid rain, it need to concern the affecting of regional chemical ion for the component of acid rain. The most common issues when detecting pH, EC, cation and metal components in acid rain and their countermeasure were discussed. Quality control in acid rain detection in Europe and America and Japan were introduced. The quality control according to the balance of ion concentration was very important.

Key words: Acid rain; Detection method; Quality control

酸雨问题一直是介于城市区域公害和全球性环境公害之间的一个问题, 由于酸雨发生的原因及对环境影响的多样性, 世界各国都十分重视对酸雨问题的研究。对酸雨的测定及其控制, 既要求在酸雨点位布设上充分考虑各种因素^[1], 又要求在测定地点的设置、降水的采集及分析方法等诸多方面尽可能统一, 否则, 酸雨的测定结果和研究结论就不能反映酸雨的真实情况和变化规律。但是, 在酸雨测定和质量控制的实际工作中仍然存在着一些问题。

1 酸雨的测定

1.1 测定项目选择

酸雨的测定项目, 一般为 pH、电导率、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ , 但各地应根据实际情况, 补充必须的测定项目。日本的酸雨监测数据表明, 阴离子 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 3 项测定值与阳离子 H^+ 、 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Na^+ 、 K^+ 6 项测定值之间阴阳离子电荷基本能平衡, 而其他地区, 如美国明尼苏达 1981 年夏季在其东北部酸雨测定值中的阳离子浓度明显高于阴离子浓度, 且含有其他重金属离子, 这说明酸雨成分受地域化学离子影响。因此, 测定酸雨要对本地区酸雨中的各种成分全面分析。

1.2 测定中应注意的问题

1.2.1 pH 的测定

对 pH 的测定一般采用玻璃电极法。市售的 pH 计及玻璃电极在测定电导率为 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以上的样品时非常简便易行、准确可靠^[2]。但测定电导率在 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 以下的样品时, 稳定性和重现性都较差。这是因为溶液中离子强度低的缘故, 并且, 与标定 pH 计所用的两种标准溶液的离子强度相差较大也有关。这时电极达到平衡的时间会延长, Brennan^[3]认为 pH 4~ pH 5 样品的平衡时间为 1.9 min \pm 0.8 min, pH 5~ pH 6 样品的平衡时间为 4.6 min \pm 1.9 min, pH 6~ pH 7 样品的平衡时间为 5.6 min \pm 1.3 min。解决办法是在测定这些样品时, 适当延长溶液搅拌时间, 待溶液静止后再测定。

另外, 电极本身也是测定误差来源, 当用标准溶液标定 pH 计时, 如果测定值与标准溶液 pH 值之差超过 0.1pH 值时, 应更换电极。

1.2.2 电导率的测定

电导率测定采用电导仪法, 这是世界各国普遍

收稿日期: 2001-09-24; 修订日期: 2002-02-24

作者简介: 吴福全(1961-), 男, 江苏苏州人, 高级工程师, 大学, 从事环境监测工作。

采用的测试电导的方法。溶液温度对电导率的影响很大, 溶液温度上升 1°C , 其电导率约增加 2% , 因此在测定电导率前必须作温度校准。此外, 在测量时电极表面不得有气泡。

1.2.3 阴离子的测定

自从 1975 年 Small 等人^[4]发明了离子色谱后, 阴离子测定通常采用离子色谱法。在用离子色谱分析样品时, 要将样品中的颗粒物等杂质过滤掉, 否则会影响离子色谱柱的寿命, 最终影响分析结果的准确性。

1.2.4 阳离子及金属成分的测定

酸雨中阳离子除了可以用离子色谱法测定外, 还可以用火焰光度法和原子吸收法测定。金属成分的测定一般采用火焰原子吸收法及石墨炉原子吸收法。用原子吸收法分析阳离子时, 要注意消除干扰。如测定 Ca^{2+} , 当 PO_4^{3-} 存在时, 在较高温度下易形成磷酸盐或者焦磷酸盐, Ca^{2+} 难以原子化, 因此测定时应注意对温度的控制。另外 K^+ 、 Na^+ 是碱金属, 在高温下易电离并减少基态原子的数量使测定值偏低。由于 Na^+ 、 Cl^- 等阴阳离子普遍存在于环境中, 监测过程中样品极易被污染, 所以, 在采样、储存、分析等各个环节都要十分注意, 尤其是人手表面因出汗含有大量 Na^+ 、 Cl^- , 如果不小心, 样品被污染, 也会影响分析结果的准确性。

2 酸雨测定中的质量控制

2.1 国内酸雨测定的质控措施

国内酸雨测定的质控措施是空白试验、平行样分析、加标回收分析等, 这些措施基本能够保证某些分析方法测试样品的准确程度。但这些质控措施是孤立的, 只能对某一方法分析的样品中某一成分的质量予以保证, 不能反映分析数据在样品整体中的合理性。

2.2 国外酸雨测定的质控措施

国外已有一整套的质量控制方案, 例如北美的酸雨监测网络内部就有一整套的质量控制体系。除了一般性的平行、加标回收的质控方法外, 国外非常注意酸雨监测网络系统的准确性及样品分析数据的合理性, 主要的检查手段有两个, 一是进行整个监测网络的酸雨标样考核, 二是进行酸雨测定数据的离子平衡分析, 尤其是根据离子浓度平衡进行的质量控制, 有着非常重要的现实意义。

根据离子浓度平衡进行质量控制的主要理论

依据是酸雨样品的电中性, 即一个酸雨样品中的阴离子和阳离子的量浓度应该是相等的。日本根据多年测定的实际情况, 得出当地阳离子浓度 $C_c = [\text{H}^+] + [\text{NH}_4^+] + [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{K}^+]$ 和阴离子浓度 $C_A = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] + [\text{Cl}^-]$ 大致相等。因此, 采用这种质控方法简单明了, 简便易行。

但是, 当 $\text{pH} > 6.0$ 时, 要考虑 HCO_3^- 的含量, 当其他金属离子和其他有机酸存在时应考虑把这些因数计算在内; 当 pH 值在 $2 \sim 3$ 时, 要考虑 HSO_4^- 的存在, 计算时要进行修正。

通过对酸雨的电导测定值和理论计算值比较也可以进行质量控制。图 1 是日本石川县保健环境中心 1995 年酸雨实测电导率和理论计算电导率的相关关系图。

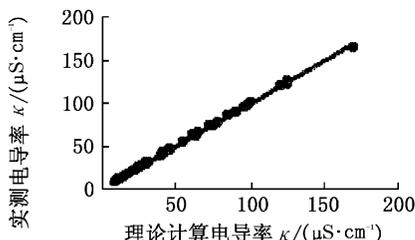


图 1 实测电导率和理论计算电导率相关关系

图 1 表明, 实测电导率和理论计算电导率几乎一致, 两者的相关系数为 $r = 0.9997$, 回归方程为 $y = 0.9763x + 0.3329$, 因此, 用电导率控制酸雨的测定是可行的。

文献[5]认为, 实际测量的电导率与理论计算电导率相对误差在 20% 以内的监测数据是可以接受的。否则要找出原因, 重新测定。

[参考文献]

- [1] 关东地方公害对策推进本部大气污染部会, 一都三县公害防止协议会. 关东地方における“いちゆる酸性雨(湿性大气汚染)[J]. について, 1975, 45-57.
- [2] 友部正志, 野崎武. 降水 pH の簡易測定法の検討[R]. 茨城县公害技術センター研究报告, 1992, (4): 71-72.
- [3] Brennan C J, Peden M E. Theory and practice in the electrometric determination of pH in precipitation[J]. Atmos Environ, 1987, 21(4): 901-907.
- [4] Small H, Stevens T S, Bauman W C. Novel ion exchange chromatographic method using conductimetric detection[J]. Anal Chem, 1975, (47): 1801-1809.
- [5] 环境大气保全局大气规制课. 酸性雨調査法[J]. 1994, 296-299.

本栏目责任编辑 张启萍 李延刚