

文章编号:1671-6833(2004)02-0101-04

电解铝业无组织排放氟化物的监测方法研究

孙绣华

(郑州师范高等专科学校, 郑州 河南 450005)

摘 要: 通过对比实验、双膜采样梯度实验,对玻璃纤维滤膜与醋酸硝酸纤维滤膜采集的氟化物进行测定,结果表明:醋酸硝酸纤维滤膜加标回收率(95% 以上) 高于玻璃纤维滤膜加标回收率(60%~25%), 上层膜氟化物含量是下层膜氟化物含量的 3~5 倍,表明用醋酸硝酸纤维滤膜采集样品回收率高,效果较好,其监测结果是用玻璃纤维滤膜的 2~3 倍.最后指出,使用国标方法对电解铝行业无组织排放的氟化物进行监测才能保证数据的准确性、可比性.

关键词: 电解铝业; 无组织排放; 氟化物; 监测方法

中图分类号: X 831

文献标识码: A

0 引言

2002 年,我国电解铝产量达 436 万吨,约占全球产量的 16.8%,连续两年居世界第一,并由铝净进口国成为净出口国.随着经济形势的变化,电解铝价上涨,铝业新一轮投资热正在兴起,目前全国电解铝在建生产能力高达 300~350 万吨,预计 2005 年全国电解铝在建生产能力高达 700~850 万吨.

河南省是电解铝生产大省,2003 年河南电解铝产量达 220 万吨,需冰晶石等氟化盐 12 万吨.在电解铝生产过程中会产生氟化物,该氟化物由电解槽上集气装置收集后通过排气筒(有组织)排放到空气中,未被集气装置收集的氟化物通过车间(无组织)排放到环境空气中,对环境造成污染.随着新扩建项目的增加,氟化物的污染越来越引起人们的重视.对排气筒(有组织)中的氟化物监测方法已有相关文献报道^[1],通过车间(无组织)排放到环境空气中的氟化物监测方法也已有国标^[2],但经调查发现,在实际工作中,许多监测站都是用玻璃纤维滤膜^[3]采集电解铝业无组织排放的氟化物,酸浸后用氟离子选择电极方法分析,未使用国标^[2]要求的孔径为 5 μm 的醋酸硝酸纤维滤膜采集氟化物.

在长期电解铝厂的环境影响评价工作和验收监测工作中,我们发现:①验收监测中氟化物无组织排放监测浓度和环境敏感点监测浓度远低于环

境影响评价中的预测浓度;②验收监测中氟化物污染源排放监测浓度偏低,其推算出的吨铝氟化物排放量显著低于环境影响评价预测的吨铝氟化物排放量.我们通过分别用玻璃纤维滤膜和醋酸硝酸纤维滤膜采集电解铝业无组织排放的氟化物,进行对比条件试验,发现用醋酸硝酸纤维滤膜采集氟化物空白低、回收率高、校准曲线的相关性好;并根据醋酸硝酸纤维滤膜双膜采样梯度实验,对国标方法进行了验证性研究,该研究说明,使用国标方法对电解铝行业无组织排放的氟化物进行监测,才能保证数据的准确性、可比性.该研究对全国电解铝行业无组织排放的氟化物监测具有普遍的借鉴和指导意义.

1 用玻璃纤维滤膜的条件试验

空白滤膜加标作实际工作校准曲线.将空白玻璃纤维滤膜剪成小块,放入 5 个 50 mL 聚乙烯塑料杯中,分别加入不同量的氟化物标准,按照样品分析实验程序,用氟离子选择电极法^[4]测试结果,并计算各浓度点相应的加标回收率.实验结果见表 1.

从表 1 可以看出,空白玻璃纤维滤膜加标回收率小于 60%~25%,随加标量的增加而呈递减趋势.由于各浓度点回收率不是一个定值,表明其实际工作校准曲线是不存在的.

收稿日期:2004-01-10; **修订日期:**2004-02-20

作者简介:孙绣华(1963-),女,江苏省丹阳市人,郑州师范高等专科学校高级讲师,主要从事化学教育、环境化学方面的研究.

表 1 空白玻璃纤维滤膜实际工作校准曲线实验结果
Tab.1 Result of actual working calculation curve of Blank glass fiber filtration fil m

	编 号	加标量/ μg	测定量/ μg	回收率/ $\%$
第一组	空白	0	5.36	—
	1+标	100	65.23	59.9
	2+标	300	165.60	53.4
	3+标	600	257.12	42.0
	4+标	1 000	254.72	24.9
第二组	空白	0	5.44	—
	1+标	100	63.24	57.8
	2+标	300	125.61	40.0
	3+标	600	245.0	39.9
	4+标	1 000	316.30	31.0

2 用醋酸硝酸纤维滤膜的条件试验

2.1 空白滤膜加标作实际工作校准曲线

将空白醋酸硝酸纤维滤膜剪成小块,放入 6 个 50 mL 聚乙烯塑料杯中,分别加入不同量的氟化物标准,按照样品分析实验程序,用氟离子选择电极法测试结果,并计算各浓度点相应的加标回收率^[3].实验结果见表 2.

表 2 空白醋酸硝酸纤维滤膜实际工作校准曲线实验结果
Tab.2 Result of actual working calculation curve of Blank acetate nitric fiber filtration fil m

回归曲线	编 号	加标量/ μg	测定量/ μg	回收率/ $\%$
第一组	空白	0	2.1	—
	空白	0	1.7	—
	1+标	100	97.4	95.5
	2+标	300	298.0	98.7
	3+标	600	588.7	97.8
第二组	4+标	1 000	1 035.9	103.4
	空白	0	1.6	—
	空白	0	2.5	—
	1+标	100	97.5	95.5
	2+标	300	293.6	97.2
	3+标	600	596.6	99.1
	4+标	1 000	1 008.0	100.6

说明:第一组的回归曲线为 $b=1.030, a=-9.72, r=0.999\ 5, s=13.74$;第二组的回归曲线为 $b=1.006, a=-4.55, r=0.999\ 92, s=4.88$.

从表 2 可以看出,空白醋酸硝酸纤维滤膜加标回收率大于 95%,其实际工作校准曲线的相关系数大于 0.999.

2.2 实际工作校准曲线与理论校准曲线的比较检验

氟离子选择电极分析法的理论校准曲线是一条分布在通过原点且斜率为 1 的直线 $y=x$ 的两侧^[9].

检验假设:实际工作校准曲线与理论校准曲

线之间存在系统差异.

2.2.1 第一组

(1) 截距 $a=0$ 的统计检验

计算统计量:

$$t = \frac{a-0}{s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{x^{-2}}{S_{(xx)}}}} = \frac{-9.72-0}{13.74 \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{400^2}{660\ 000}}} = -1.06$$

取显著性水平 $\alpha=0.05$,查 t 分布表 $t_{0.05}(3)=3.182. |t|=1.06 < t_{0.05}(3)=3.182$. 故截距 a 与 0 无显著性差异.

(2) 斜率 $b=1$ 的统计检验

计算统计量:

$$t = \frac{b-1}{s \sqrt{\frac{1}{S_{(xx)}}}} = \frac{1.030-1}{13.74 \sqrt{\frac{1}{660\ 000}}} = 1.76.$$

取显著性水平 $\alpha=0.05$,查 t 分布表 $t_{0.05}(3)=3.182. |t|=1.76 < t_{0.05}(3)=3.182$. 故斜率 b 与 1 无显著性差异.

2.2.2 第二组

(1) 截距 $a=0$ 的统计检验

计算统计量:

$$t = \frac{a-0}{s \sqrt{\frac{1}{n} + \frac{x^{-2}}{S_{(xx)}}}} = \frac{-4.55-0}{4.88 \sqrt{\frac{1}{5} + \frac{400^2}{660\ 000}}} = -1.40.$$

取显著性水平 $\alpha=0.05$,查 t 分布表 $t_{0.05}(3)=3.182. |t|=1.40 < t_{0.05}(3)=3.182$. 故截距 a 与 0 无显著性差异.

(2) 斜率 $b=1$ 的统计检验

计算统计量:

$$t = \frac{b-1}{s \sqrt{\frac{1}{S_{(xx)}}}} = \frac{1.006-1}{4.88 \sqrt{\frac{1}{660\ 000}}} = 1.0.$$

取显著性水平 $\alpha=0.05$,查 t 分布表 $t_{0.05}(3)=3.182. |t|=1.0 < t_{0.05}(3)=3.182$. 故斜率 b 与 1 无显著性差异.

由以上第一组和第二组统计检验可以看出,实际工作校准曲线和理论校准曲线是一致的,在实际工作中可直接使用理论标准校准曲线.

2.3 实测样品加标回收率实验

将实际样品醋酸硝酸纤维滤膜分取一半测定,另一半加标测定,其回收率实验结果见表 3.

表 3 表明,用醋酸硝酸纤维滤膜采集的实际样品加标回收率在 92%~107.5%.回收效果较好.

2.4 双膜采样梯度实验

用醋酸硝酸纤维滤膜双层采集的实际样品,分别分析上层膜和下层膜氟化物含量,实验结果

见表4.表4中把上层膜和下层膜的含量之和作为100%,可以看出上层膜氟化物含量是下层膜

表3 醋酸硝酸纤维滤膜样品加标回收率实验结果

Tab.3 Result of standard call back of acetate nitric fiber filtration fil m								
编 号	1	1+标	2	2+标	3	3+标	4	4+标
加标量/μg	0.0	300.0	0.0	300.0	0.0	300.0	0.0	300.0
样品含量/μg	320.6	643.2	242.1	518.8	367.0	664.0	256.0	575.0
回收量/μg	322.4	322.4	276.7	276.2	297.0	297.0	319.0	319.0
回收率/%	107.5	107.5	92.2	92.2	99.0	99.0	106.3	106.3

表4 双膜采样梯度实验结果

Tab.4 Grads result of sampling experi ments with double fil ms								
项目	样品 1		样品 2		样品 3		样品 4	
	含量/μg	采集率/%	含量/μg	采集率/%	含量/μg	采集率/%	含量/μg	采集率/%
上层膜	641	80	484	84	738	80	512	75
下层膜	160	20	92	16	189	20	172	25

3 玻璃纤维滤膜与醋酸纤维滤膜对比实验

将醋酸硝酸纤维滤膜和玻璃纤维滤膜同时带入场进行空白实验,实验结果见表5.

3.1 现场空白样品对比实验

表5 现场空白对比实验结果

Tab.5 Result of contrast blank on the spot						μg
类别	测定值 1	测定值 2	测定值 3	测定值 4	平均值	
玻璃纤维滤膜	32.7	30.3	34.3	34.5	33.0	
醋酸硝酸纤维滤膜	2.9	3.0	2.0	2.2	2.5	

从表5可看出,现场空白玻璃纤维滤膜测定值高于现场空白醋酸硝酸纤维滤膜测定值的12.2倍.

3.2 回收率、实际工作校准曲线的相关系数对比实验

由醋酸硝酸纤维滤膜与玻璃纤维滤膜的条件试验,可以得出回收率、实际工作校准曲线的相关系数,实验结果见表6.

表6表明,醋酸硝酸纤维滤膜的回收率明显好于玻璃纤维滤膜,玻璃纤维滤膜实际工作校准曲线的相关性明显好于玻璃纤维滤膜.

表6 回收率、实际工作校准曲线的相关系数对比实验结果

Tab.6 Result of contrast of call back between actual working calculation curve		
类 别	回收率/%	相关系数r
玻璃纤维滤膜	25~60	0.771 1~0.984 8
醋酸硝酸纤维滤膜	95~103	0.999 5~0.999 9

3.3 现场实测样品对比实验

在电解铝车间,两台仪器间隔1.5 m,分别用玻璃纤维滤膜与醋酸硝酸纤维滤膜等时间采样作对比实验,实验结果见表7及图1.

表7表明,使用醋酸硝酸纤维滤膜是使用玻璃纤维滤膜采集现场样品的监测结果的2~3倍.

表7 玻璃纤维滤膜与醋酸硝酸纤维滤膜采集现场样品对比实验结果

Tab.7 Result of contrast fiber filtration fil msamples between glass and acetate nitric on the spot				
组 别	类别	标况体积/L	含量/μg	结果/(μg·m ⁻³)
第一组	醋纤样 1	2 377	653.1	275
	玻纤样 1	2 618	257.0	98
第二组	醋纤样 2	1 291	616.6	478
	玻纤样 2	1 300	295.1	227
第三组	醋纤样 3	1 290	865.0	670
	玻纤样 3	1 297	433.5	334
第四组	醋纤样 4	2 591	639.7	246
	玻纤样 4	2 604	328.1	126

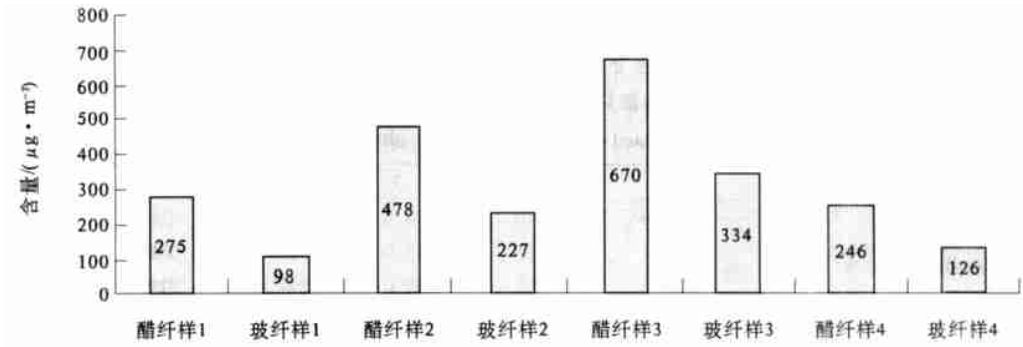


图 1 玻璃纤维滤膜与醋酸硝酸纤维滤膜采集现场样品对比图

Fig.1 Contrast of fiber filtration fil msa mples between glass and acetate nitric on the spot

4 结束语

综上所述,在测定电解铝业无组织排放的氟化物监测时,不宜使用玻璃纤维滤膜采集现场样品,宜使用醋酸硝酸纤维滤膜采样.上述条件实验表明,使用醋酸硝酸纤维滤膜,其实际工作校准曲线和理论校准曲线相吻合,相关系数 0.999 5~0.999 9,回收率 95%~103%,空白值低,均符合实际工作要求.

参考文献:

[1] 张文莉.电解铝行业氟化物监测方法研究[J].甘肃

环境研究与监测,2003,16(1):17~19.
[2] GB/T 15434—1995,环境空气氟化物质量测定——滤膜·氟离子电极法[S].
[3] 程秉珂.空气与废气监测分析方法[M].北京:中国环境出版社,1990.82~88.
[4] 章亚麟.环境水质监测质量保证手册[M].北京:化学工业出版社,1994.262~264.
[5] 刘德生.环境监测[M].北京:化学工业出版社,2001.
[6] 《空气和废气监测分析方法》编委会.空气和废气监测分析方法[M].北京:中国环境科学出版社,2003.

Research on Monitoring Fluoride of In-organizing Emitting
in Electrolyzing Aluminum Industry

SUN Xu-hua

(Zhengzhou Teacher's College ,Zhengzhou 450005,China)

Abstract :It was preliminarily introduced that the method of monitoring the fluoride of in-organizing emitting was applied into electrolyzing aluminum industry by means of the contrast and double film fluoride samples being collected with glass fiber filtration film and acetate nitric fiber filtration film . Knowing that the rate of standard callback of acetate nitric fiber filtration film (more than 95%) is higher than that of glass fiber filtration film (60%~25%) , and the fluoride in the up-film is three to five times than the fluoride in the down-film .The resultant samples being collected with acetate nitric fiber filtration are better than with glass fiber filtration film .It's concluded that the method of international standard of monitoring the fluoride of in-organizing emitting applied into electrolyzing aluminum industry is accurate and produces comparable account of data .

Key words :electrolyzing aluminum industry ;in-organizing ;fluoride ; monitoring