大气污染监测中 SO_2 标准气体的研制

中国计量科学研究院化学室

渗透管是用来配制低浓度（ppb 至 ppm 级）活泼气体标准的一种方法．此方法自1966年以来，国外已有一些报道[1-4]．我国近几年也有一些单位在从事研究．国外用重量法测定渗透管的渗透率，其测量的相对标准偏差在1%以内[2]-[4]，用分光光度法参比与重量法测定的偏差约为5%以上[5][6]．

我们制做的 SO_2 渗透管，经过两年多的考验，性能稳定，以重量法测定渗透率相对标准偏差为2%，用分光光度法测定渗透率与重量法测定偏差为3%．

一、渗透管结构和重量法测定原理

渗透管如图1所示，它是由一个内装液态 SO_2 的玻璃安瓶和聚四氟乙稀渗透帽所组成．在 SO_2 自身的蒸气压力下，气体分子通过渗透帽向外渗透，渗透过程服从虎克定律：

$$q = -DS\frac{dP}{dx} \qquad (1)$$

其中：q 是单位时间内通过渗透帽表面 S 的渗透量，即渗透率．

D 是渗透系数．

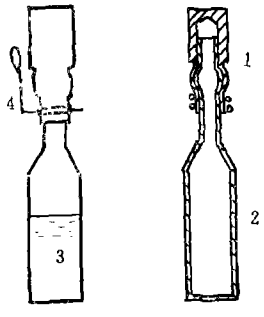

图1　渗透管外形及结构示意图

1.渗透帽 2.安瓶 3.液态 SO_2 4.不锈钢丝箍

$\frac{dP}{dt}$ 是管壁内外 SO_2 的压力梯度．

温度是影响渗透率 q 的主要因素，可由下列方程表示：

$$\ln\frac{q}{q_0} = -\frac{E}{RT} \qquad (2)$$

其中：q 是在绝对温度 T 的渗透率．

q_0 是渗透常数．

E 是活化能．

R 是气体常数．

对一支特定的渗透管，在恒定的温度下其渗透率不变．重量法测定渗透率就是在恒定温度下，以一定的时间间隔周期地用微量分析天平秤量渗透管的重量，从而得出渗透率．若 W_1 和 W_2 分别为时间 t_1 和 t_2 时渗透管的重量，则有：

$$q = \frac{W_1 - W_2}{t_2 - t_1} \qquad (3)$$

重量法测定结果用分光光度法或气相色谱法进行参比．

二、实验装置及标准气体配制

1. *渗透管材料选择及形状*　本文选用国产聚四氟乙稀作渗透帽如图2．根据对渗透率大小的要求，由实验确定渗透面的尺寸．文中选用长（l）约为10毫米，内径（r）约为4毫米，厚（δ）约为1—1.5毫米，渗透率约为0.3—0.5微克/分．

安瓶由玻璃吹制，容量约1毫升，瓶颈上有一凸出部分，比渗透管帽内径稍大，以便密封瓶内 SO_2．

2. *SO_2 灌管操作*　SO_2 原料气系用天津

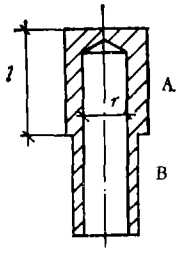

图 2　渗透帽示意图
A 为渗透面部分
B 为加固部分

图 3　盛 SO_2 安瓶

永革硫酸厂产品(纯度 99.9%)，灌管操作如图 4，SO_2 气经针形阀控制流量和针头进入安瓶，先用 SO_2 气冲洗管路和安瓶多次，由注射器抽气排出，然后将安瓶置干冰——酒精冷浴中，使流入安瓶的 SO_2 气液化．当液体 SO_2 充到适量时，关闭钢瓶，取下安瓶，迅速地将清洁干燥的渗透帽套上，用不锈钢丝扎紧，编号后放入盛有氢氧化钠和硅胶的保干器中保存．

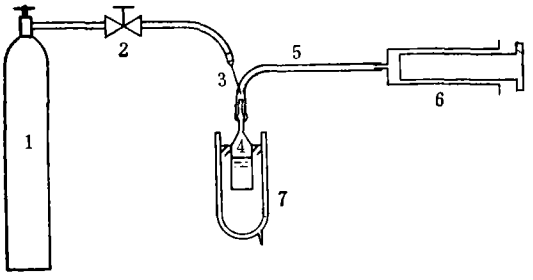

图 4　灌渗透管操作示意图
1.SO_2 钢瓶，2.针形阀，3.注射针头，4.安瓶，5.乳胶管，6.注射器，7.干冰—酒精冷浴．

3. 恒温条件的维持　每测定一支渗透管的渗透率，大约需要 30—40 昼夜维持恒温 ± 0.1℃．本实验中采用由灵敏电子继电器和水银接点温度计控制，两只马达自动切换搅拌大型恒温水浴，用 0—50℃ 分度 0.1℃(经本院检定)温度计指示温度．

4. 渗透管预处理　新制备的渗透管，先在 35℃ 下放置 3 天进行活化，然后在 25℃ ± 0.1℃ 下恒温两天，使渗透率达到稳定进行测量．已经 35℃ 处理过的渗透管，再进行测定时无需升温 35℃ 处理了．

5. 称量装置　称量采用经我院力学室检定的 20 克感量 0.01 毫克的国产微量分析天平．将经活化的渗透管按周期(2—3 天一次)从恒温槽中取出，快速称量(3—5 分钟)，记下渗透管重量及称量时间，按公式(3)算出渗透率，反复测定十余次，求其渗透率平均值．称量时取放渗透管均用夹具以防沾污渗透管．

6. 标准气体的配制　配气装置如图 5 所示，渗透管放在气体发生瓶中，维持恒温 ± 0.1℃，稀释气经 5A 分子筛，变色硅胶，氢氧化钠除去水份和杂质，经流量控制阀和蛇形预热管进入气体发生瓶将渗透出来的 SO_2 载出，混合气的 SO_2 浓度 F 可由下式表示：

$$F(\text{毫克/米}^3) = \frac{q(\text{微克/分})}{Q(\text{升/分})} \qquad (4)$$

Q 为稀释气体的流量．

q 为渗透管渗透率．

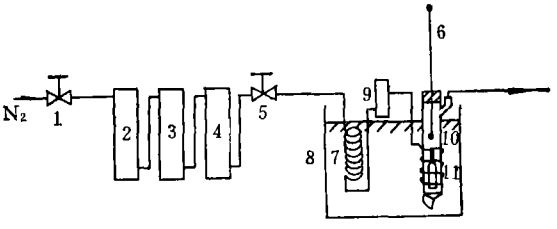

图 5　标准气体配制示意图
1.针形阀，2、3、4.分子筛、硅胶、氢氧化钠吸收柱．5.流量控制器．6.温度计．7.载气加热器．8.恒温槽．9.流量计．10.气体发生瓶．11.渗透管．

三、实验结果

1. 重量法测定结果　表 1 列出渗透管渗透率测定实例．

为了考查渗透管的稳定性，反复测定一些渗透管在 20° ± 0.1℃ 和 25° ± 0.1℃ 时的渗透率．表 2 列出在 25° ± 0.1℃ 时在不同时间里多次测定的渗透率．

表 2 说明 SO_2 渗透管在恒定的温度下，其渗透率有很高的稳定性，在本实验校正装置上单次测定的相对标准偏差一般小于2%，

表 1　二号渗透管在 25±0.1℃ 测定记录

测量次数	称量日期	时间间隔（分）	渗透管重量（克）	渗透量（毫克）	渗透率 q（微克/分）	渗透率平均值 $\bar{q}$（微克/分）	偏差 $V_i=q_i-\bar{q}$	测量结果的相对标准误差（%） $S=\sqrt{\frac{V_i^2}{n(n-1)}}\Big/\bar{q}\times 100$
0	75.5.20　14:10		6.49606					
1	75.5.23　14:09	4321	6.49384	2.22	0.514		−0.011	
2	75.5.26　14:09	4320	6.49156	2.28	0.528		+0.003	
3	75.5.29　8:20	3971	6.48950	2.06	0.519		−0.006	
4	75.5.31　13:42	3202	6.48778	1.72	0.536	0.525	+0.011	0.6
5	75.6.3　14:10	4348	6.48549	2.29	0.527		+0.002	
6	75.6.6　14:06	4316	6.48327	2.22	0.513		−0.012	
7	75.6.9　14:12	4326	6.48095	2.32	0.537		+0.012	
8	75.6.12　14:30	4338	6.49867	2.28	0.527		+0.002	

表 2　渗透管在 25±0.1℃ 下不同时间测定记录

测定时间 1975年 \ 管号 / 项目 / 单位	一号				二号				三号				四号			
	q	S	$\bar{q}$	V	q	S	$\bar{q}$	V	q	S	$\bar{q}$	V	q	S	$\bar{q}$	V
	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%
2—3 月	0.379	2.0		−1.0	0.529	1.6		0.4	0.320	1.4		0.0	0.374	1.8		+0.5
3—4 月	0.380	1.8	0.383	−0.8	0.526	1.2	0.527	−0.2	0.317	0.6	0.320	−0.9	0.372	0.8	0.372	0.0
5—6 月	0.390	0.9		+1.8	0.525	0.6		−0.4	0.324	1.2		+1.2	0.370	1.4		−0.5

表中　q 渗透率(微克/分)　S 单次测定的相对标准偏差(%)
$\bar{q}$ 渗透率的平均值(微克/分)　V 系列平均相对偏差

表 3　称量周期对测定精度的影响

测定周期 \ 管号 / 项目 / 单位	1		2		3		4	
	q	S	q	S	q	S	q	S
	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%	微克/分	%
3　天	0.390	0.8	0.536	1.1	0.333	0.9	0.389	0.9
6　天	0.391	0.8	0.537	0.8	0.326	0.5	0.386	0.6

表中　q 渗透率(微克/分)，　S 相对标准偏差(%)

系列的平均相对偏差一般为 1%，延长称量时间还可提高测定精度．表 3 列出称量周期为 3 天和 6 天时对测定精度的影响．

2. 温度对渗透率的影响　表中列出渗透管在 20℃、25℃、30℃、35℃(±0.1℃) 时的渗透率测定值．图 6 表明渗透率自然对数与

表 4　渗透管在不同温度下的渗透率

管号 \ 渗透率 q \ 温度	20℃	25℃	30℃	35℃
1	0.269	0.385	0.545	0.745
2	0.388	0.527	0.732	1.009
3	0.234	0.320	0.436	0.593
4	0.254	0.374	0.514	0.715

表 5　贮放方式对渗透率影响

管号 / 渗透率及偏差 / 贮放方式	1		2		3		4	
	q	$V\%$	q	$V\%$	q	$V\%$	q	$V\%$
碱吸收法	0.391		0.526		0.331		0.376	
氮气载带去除	0.388	−0.7%	0.532	+1.1%	0.335	+1.2%	0.381	+1.3%

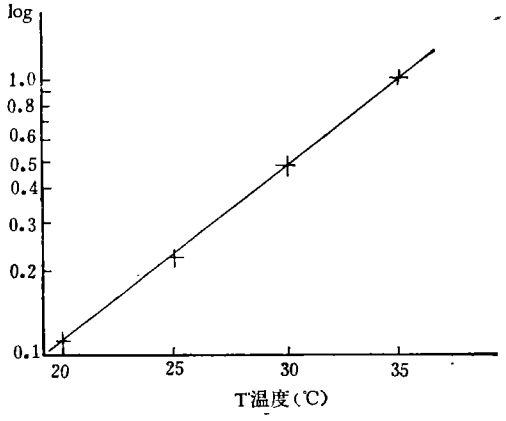

图 6　log-T 曲线

温度的线性关系.

由图 6 可算出在 25℃ 时温度变化 0.1℃ 引起渗透率测定误差为 0.6%.

3. *在测定过程中渗透管贮放方式*　测定过程中及时清除渗透管表面渗出的 SO_2,采用碱吸收法或通入氮气载去 SO_2,测定结果表明效果一致.

4. *渗透管平衡时间的测定*　渗透管的平衡时间在本文中是指当渗透管贮存温度改变后,再放进指定温度的恒温槽中,达到该温度下渗透率稳定所需的时间. 本实验用分光光度法考查一些渗透管平衡时间, 结果表明一般平衡时间需 1 天以上. 若渗透管贮存温度在 0℃ 以下的环境中,而在 25℃ 下测其渗透率则平衡时间需要 3 天以上.

5. *分光光度法测定结果*　用四氯汞钠吸收 SO_2, 品红显色分光光度测定结果列于表 6.

表 6　分光光度法测定渗透率数据(25±0.1℃)

管　号	1	2	3	4
渗透率(微克/分)	0.382	0.514	0.317	0.369
标准偏差(%)	0.7	0.5	1.0	0.9

表 7 是分光光度法与重量法测定 SO_2 渗透管渗透率的结果比较. 从表上看出分光光度法测定结果比重量法稍低. 两法的偏差在 3% 以内.

四、结　论

1. SO_2 渗透管性能稳定,有较高的测定精度,使用期限长, 操作亦方便, 可作为低浓度 SO_2 标准气体发生源使用. 提高天平称量精度,改进控温条件,还可提高测定精度.

2. 本实验对渗透管性能研究还很粗浅, 影响渗透率诸因素尚待进一步研究, 渗透率的参比测定方法亦应进一步完善.

表 7　分光光度法与重量法测定渗透率结果比较

管号 / 渗透率及偏差 / 测定方法	1		2		3		4	
	q	$S\%$	q	$S\%$	q	$S\%$	q	$S\%$
分光光度法	0.382	-0.8	0.514	-2.5	0.317	-0.9	0.369	-1.3
重量法	0.385		0.527		0.320		0.374	

JL-1 型便携式测氧仪的研制

中国科学院吉林应用化学研究所
吉 林 省 八 二 七 〇 厂 测氧仪研制组

测氧仪在工农业生产、环境保护、科学究研和国防上均有广泛的用途．例如，在环境保护和淡水养殖方面要用测氧仪监测江河、湖泊和污水的溶氧量．在制药、酿造业中用来监测微生物发酵过程中氧浓度的变化．此外，载人宇航飞船和潜艇的密封舱直到蔬菜、水果的贮藏窖都需要测氧仪监测氧分压的变化．目前、研制性能优良、响应迅速的氧传感器仍是一个亟待解决的课题．截至 1975 年、国外仍有有关这方面的专利发表．在**"独立自主、自力更生"**的方针指引下，我们坚持开门办科研与吉林省八二七〇厂共同协作，经过反复实践，研制成功了具有我国特色的氧传感器．

一、氧传感器

1. 氧传感器的结构和工作原理

氧传感器为隔膜式原电池型，其结构如图 1 所示．传感器壳体1、4 和内套管 6 由有机玻璃制成．阴极为直径 8 毫米玻璃状石墨圆片 8、嵌胶在内套管一端．阳极为一金属铅园筒 5，套胶在内套管上． 在阴极周围有直径 0.6 毫米小孔 10，作为溶液腔 3 与阴极表面之间的通道．从小孔注入电解液后、紧贴阴极表面覆盖聚四氟乙烯薄膜 9，并用橡胶圈 7 紧固，使传感器与外界环境隔离．传感器上装热敏电阻 2，作自动温度补偿用．

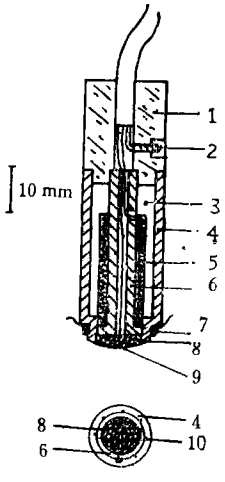

图 1 氧传感器结构图

在碱性溶液中，铅电极 Pb/Pb^{2+} 的电极电位较负．当试样中的氧分子透过薄膜扩散至玻璃状石墨电极表面时，石墨电极 O_2/OH^- 则具有较正的电位．若用导线将两电极连接则导线上有电流通过．其反应式如下：

阴极 $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

阳极 $Pb^\circ \rightarrow Pb^{2+} + 2e^-$

此电流受电极反应速率即氧分子由外界扩散至阴极表面的速率所控制，因此称为扩散电流．扩散电流的大小与试样中的氧浓度、阴极面积、薄膜材料的性质和厚度以及温度有关．在一定温度下，可用如下公式[1]表示：

$$I = \frac{nFaPc}{b} \qquad (1)$$

参 考 资 料

[1] A. E. O'Keeffe and G. C. Ortman *Anal. Chem.*, **38** 760—763 (1966).
[2] F. P. Scaringeflli, A. E. O'Keeffe, E. Rosenberg and J. P. Bell. *Anal. Chem.*, **42** 871—876 (1970).
[3] O. P. Lucero, *Anal. Chem.*, **43** 1744—1749 (1971).
[4] F. Lindgirst and R. W. Lanting, *Atmospheric Environment*, Vol. 6, No. 12, 943—946 (1972).
[5] AIHA. J. No. 28, 260 (1967).
[6] F. P. Scaringelli, B. E. Saltzman and S. A. Fray, *Anal. Chem.*, **39** 1709—1719 (1967).
[7] 中国医学科学院卫生所内部资料．