

大气中一氧化碳测定仪的研制

曹守仁 李宝成

王维风 吴英华

(中国医学科学院卫生研究所) (燕山石油化工厂环境保护监测站)

近几年为开展大气中一氧化碳本底调查,监测工作要求能测出 ppb 级水平。不少研究工作者在气—固反应的原理上作了许多工作。六十年代中期国外将汞置换的反应重新提出加以研究,并解决了不少问题^[1-3]。到七十年代初制成了各种型号的专用仪器并逐步完成了自动化监测系统^[4,5]。在我国尚未见到研制这种高灵敏的监测仪的报导。根据大气污染研究工作的需要,我们参考了有关资料,在前人工作的基础上对我国原测汞仪的设计加以改进,同时对氧化汞反应室的类型,反应剂的制作及选择、进样系统的设计,干扰物的去除,标准气的制备及校准进行了试验研究,完成了条件试验,确定了操作步骤。业已和江苏金坛电子仪器厂共同协作制出了样机,目前已投入批量生产。

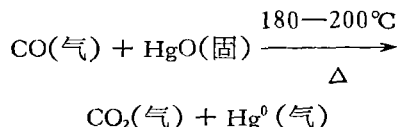
仪器具有以下特点:

1. 反应速度快:进样后 1 秒钟内即起峰,每个样品在 2 分钟内即可完成测定。
2. 灵敏度高:最小可检浓度为 0.05ppm,可以测出大气本底中 CO 含量 (0.08ppm)。
3. 仪器分为间歇测定和连续测定,可以间断测定大气中 CO 浓度和连续监测大气中 CO 浓度变化规律

一、原理

经净化后的含 CO 的空气样品与热的氧化汞反应 (180—200℃) 置换出汞蒸气,根据汞蒸气对波长 2537 Å 有强烈吸收,利用光电转换鉴定器测出汞含量,换算成 CO 浓度。

反应式如下:



汞蒸气对 2537 Å 的吸收在一定范围内符合比耳定律

$$T = I/I_0 \quad \log_{10} I_0/I = KCL$$
$$\lg I_0/I = E \quad E = KCL \quad (1)$$

式中, T ——透光率; I_0 ——入射光强度; I ——透射光强度; E ——消光值 (光密度), K ——吸收系数; L ——光路长度; C ——汞蒸气浓度。

由(1)式可知,测出 I_0 和 I 后,便可知汞蒸气的浓度。

$$C = \frac{\lg I_0/I}{KL} = \frac{E}{KL} \quad (2)$$

二、工作流程 (见图 1)

三、实验条件的选择及讨论

方法的关键问题是当氧化汞加热时,所产生的自身热解引起一个高而不稳定的汞蒸气本底,从而基线漂移和噪音很大,不能测定。另外此反应为氧化还原反应,大气中各种还原性物质均可与其反应产生汞蒸气而影响测定的准确度,故降低并保持恒定的本底及去除干扰物质是本方法的关键问题。我们从仪器设计、反应条件、试剂选择、选择性过滤器等方面进行了实验。

1. 反应条件的确定:影响一氧化碳与灼热氧化汞反应的灵敏度的因素有反应温度、通过氧化汞表面载气的流速、氧化汞表面积等。

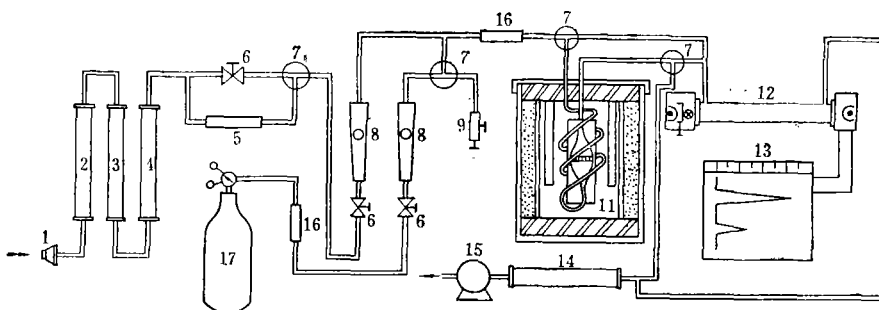


图1 CO-1型一氧化碳测定仪流程图

1.灰尘过滤器, 2, 3, 4.净化空气管(氯化钙,分子筛,硅胶), 5.氧化银管, 6.流量调节阀, 7.三通阀, 8.转子流量计, 9.选样阀, 10.恒温加热炉, 11.预热管反应室, 12.检测器, 13.记录仪, 14.碘-活性炭管, 15.真空泵, 16.小分子筛管, 17.CO标准气。

(1) 反应温度: 载气流速恒定(1.5升/分),氧化汞表面积一定,4毫升10ppmCO标准气,在不同温度下进样,以峰高和反应温度作图,示于图2。温度在180—200℃之间均能得较高灵敏度。

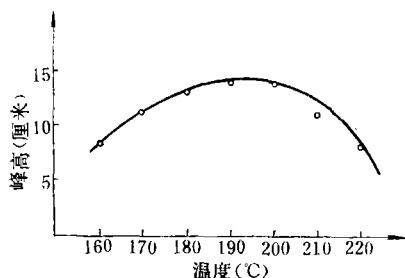


图2 温度选择曲线

(2) 载气流速: 反应温度恒定(180℃),4毫升10ppmCO标准气,在载气流速为0.5—3升/分进样,以峰高对流速作图,示于图3。选用1—1.5升/分。

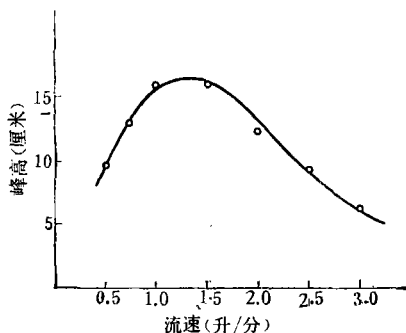


图3 流速选择曲线

(3) 氧化汞的选择及活化: 氧化汞有红色和黄色二种。选择以热解汞量在操作过程中减到最小,并且一氧化碳的瞬时定量反应完全且稳定为前提。黄色氧化汞较红色的活性高,温度要求低。同时,黄色氧化汞是用氯化汞和氢氧化钠溶液反应所得沉淀制的颗粒成品,其表面吸附游离汞很少。虽然,黄色氧化汞离解压不稳定,无一定的物理性质,但只要严格控制操作条件,可以得到稳定而低的汞蒸气本底。红色氧化汞虽然在一定温度下有一定的离解压,物理性质一定,但活性较低,反应温度要求较高,制备方法繁琐不易控制。本试验采用了黄色氧化汞。而红色氧化汞具有稳定的优点,故有些国家还应用它。

新装入反应室的氧化汞颗粒由于在制备过程中的分解而混入单质汞,并且可能带进一些杂质,为了维持一个低而恒定的本底,使氧化汞具有活性,所以在使用前需要活化。由于氧化汞在一定温度下有一定的离解压,当仪器停载气时,氧化汞表面会有少量游离汞。仪器长期使用后,氧化汞表面有吸附水或混入其它杂质而被污染,因此,当发现灵敏度下降或本底不稳时,需要再次活化氧化汞。

氧化汞活化温度及时间,以除去吸附的游离汞得到恒定而低的汞本底为止,一般在比操作温度高60℃左右加热通气10小时以上。注意在停机时应先降温再停气,以免在

氧化汞表面残留汞,影响测定结果。下次开机仍需在反应温度下稳定1小时左右再进行样品测定。

氧化汞颗粒大小及反应床厚度,直接关系到接触面积的大小及气流阻力,是影响测定灵敏度的重要因素。我们用0.6克,直径为0.3—0.8毫米黄色氧化汞,铺成1毫米厚的反应面,结果比较理想。

(4) 氧化银:在样品进入反应室前,加入氧化银能去除载气中的CO,用以调零。其反应是将CO转换成CO₂。根据实验,我们选用的粒度为2—4毫米,装入量为80克。一般使用三个月效果未见明显下降。

(5) 进样量:增加进样量,灵敏度相应提高。我们所用的吸收池容积为100毫升,一般进样量2—10毫升即可。当进样50毫升时,能测出ppb级的CO,见图5。为考虑线性关系及减少氧化汞的消耗,进样量随浓度而异,一般低浓度为50毫升,中浓度为10毫升,高浓度为2毫升。

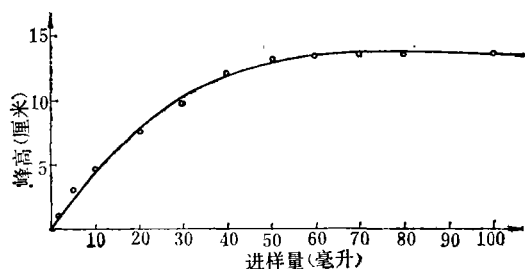


图5 进样量与峰高关系

四、干扰

大气中某些还原性物质如甲醛、乙烯、乙炔、氢、丙酮、苯及水蒸气都能与氧化汞反应,影响测定结果。所以测定时必须去除这些干扰物质。

我们取一定量10ppm的一氧化碳混入不同量的干扰物质,通过5A分子筛管与不通过分子筛管进样观察干扰程度和去除效果。试验结果说明,丙酮在0.03ppm以上、甲醛在40ppm以上、乙烯在0.001ppm以上、乙炔在0.01ppm以上、二氧化硫在1.5ppm以上

时均有干扰。通过5A分子筛净化后可完全去除,但当分子量和一氧化碳相近的还原性碳氢化合物如乙烯、乙炔仍能漏过,故必须在5A分子筛管后加一段涂以硫酸亚汞(Hg₂SO₄)的硅胶管,以去除痕量的乙烯和乙炔。

水蒸气对氧化汞是一种复杂的催化反应,是影响灵敏度和稳定性的一个重要因素。所以载气在进入反应室前要严格干燥,以保证水分含量小于1ppm。

样品空气通过干燥剂和选择性过滤器系列后,样品中只有氢、甲烷和一氧化碳。甲烷在这种操作条件下与氧化汞不起反应,氢气进入系统后与氧化汞反应生成的汞蒸气和氧化汞自身热解的汞蒸气混在一起,在仪器零位调节中消除。这样,样品中除一氧化碳以外的干扰物质均已消除。

五、标准曲线

在温度为180℃、载气流速为1.5升/分的条件下,以一定体积不同浓度的一氧化碳标准气间歇进样和连续进样,以峰高对浓度作图,绘制一氧化碳标准曲线。曲线在一定范围内呈线性关系。

六、计算

1. 标准曲线法:按操作条件进样,测出未知样品峰高,在标准曲线上查得CO含量。

2. 外标法:按下式计算

$$\frac{C_{\text{测}}}{C_{\text{标}}} = \frac{h_{\text{测}} - h_{\text{空}}}{h_{\text{标}} - h_{\text{空}}} \quad (3)$$

$$C_{\text{测}} = \frac{C_{\text{标}}}{(h_{\text{标}} - h_{\text{空}})} \times (h_{\text{测}} - h_{\text{空}}) \quad (4)$$

式中, $C_{\text{测}}$ ——欲测定的空气样品CO浓度(ppm); $C_{\text{标}}$ ——CO标准气浓度(ppm); $h_{\text{测}}$ ——欲测定的CO峰高(厘米); $h_{\text{标}}$ ——CO标准气峰高(厘米); $h_{\text{空}}$ ——空白值(厘米)。

用外标法计算时,标气浓度与被测样品浓度峰高均取满量程的50%以内,如超过50%,需换高量程档或将样气稀释后再测定。

七、仪器反应单元中主要结构设计

1. 氧化汞反应室^[2]:一根内径5毫米、

长 1.5 米的不锈钢管以螺旋状绕在不锈钢制成的反应室上作为预热管。反应室中空最膨大处直径为 18 毫米,内装 0.6 克颗粒状黄色氧化汞(粒度 0.3—0.8 毫米),两端用经处理过的玻璃毛填充并塞紧。进气口与预热管相通,出气口与仪器的吸收池相通,预热管与反应室共同安装在一个加热炉内,见图 5。

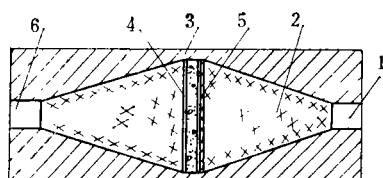


图 5 反应室内部结构示意图

1. 进气口 2. 玻璃毛 3. 玻璃纤维滤膜
4. 氧化汞 5. 不锈钢筛网片 6. 出气口

气流通过反应室使流速减慢,增加了反应接触时间,同时在单位时间内带出的本底汞量也较少。接头的气密性是个技术问题,国外在中间接口,我们经试验后改在反应室顶端接口,用锥形金属垫密封,解决了由于温度变化而造成的漏气问题。用较长的预热管可使进入反应室的载气稳定,而且预先加热到与反应温度相近的温度,以减少噪音及波动,并使反应完全,从而提高了稳定性和测定灵敏度。反应室出口管路很短,使载气流瞬时进入吸收池而测出结果。反应室和导管要求内壁光滑,减少汞吸附。

2. 热交换炉^[2]: 设计一个升降温迅速,并能准确地保持反应温度的热交换炉,对测定的精度起决定作用。我们采用了整体铝块,打孔放入 4 支 100 瓦电烙铁芯加热,用可控硅控制反应温度可得到温度精度为 $\pm 0.3^{\circ}\text{C}$ 的热交换炉。炉体同膨体珍珠岩隔热保温,炉的四周加围金属板与其它部件隔开,仪器上安装一个小型轴流风扇。

3. 进样阀: 我们采用拉杆式密封阀,同时将金属三通阀改成针头进样,保证了进样的气密性。

采用以上反应单元中部件设计上的改进,使仪器运转三个月保持了良好的稳定性及灵敏度。

八、一氧化碳标准气的制备^[5]

一种低浓度恒定的标准气经常校正仪器的满量程是很重要的。我们采用动态稀释配气效果较好,图 6 为示意图。

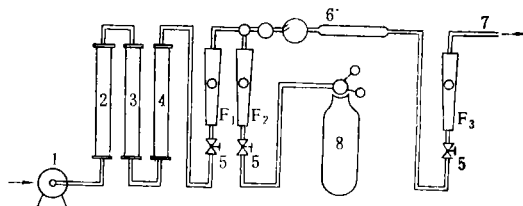


图 6 动态稀释配气示意图

1. 吹气泵 2. 氯化钙管 3. 硅胶、分子筛管
4. 氧化银管 5. 气体调节阀 6. 气体混合室
7. 气体出口 8. CO 原料气钢瓶 F_1 ——稀释
气指示流量计 F_2 ——CO 原料气指示流量计
 F_3 ——混合气指示流量计

动态稀释配气公式:

$$F_1 + F_2 = F_3$$

$$C_{\text{配}} = \frac{C_{\text{原}} \cdot F_2}{F_1 + F_2}$$

式中, $C_{\text{配}}$ ——欲配制 CO 标准气浓度(ppm);
 $C_{\text{原}}$ ——CO 原料气浓度(ppm); F_1 ——稀释
气流量(毫升/分); F_2 ——CO 原料气流量
(毫升/分); F_3 ——总气体流量(毫升/分)。

用此法所配制的 CO 标准气与国家计量院的标准气结果一致。

九、现场验证

用此仪器在北京某厂现场运行,并与该厂的 SP-2307 色谱仪进行对照。仪器在此有害气体污染严重的地区运行,一切较正常,基线飘移和噪音均未超过指标,顺利地完成了测定。我们选择了几个采样点,共测定了 35 个样品,部分数据列于表 1。从数据看基本一致,所以数据是可信的。

本仪器的特点是能灵敏地测定大气中低浓度的 CO,我们选择了北京游览区进行现场采样、测定,CO 浓度在 0.49—0.92ppm 之

表1 CO-1型一氧化碳测定仪与
SP-2307 色谱仪测定结果对照

编 号	CO-1 型测定值	SP-2307 测定值
	毫克/立方米	毫克/立方米
1	2.1	2.2
2	1.4	1.4
3	1.6	1.6
4	4.3	4.2
5	2.5	2.6
6	2.1	2.1
7	1.0	0.8
8	3.3	3.4
9	4.3	4.4
10	5.0	5.0
11	5.8	5.6

间,该地区污染较轻,数据可信。

十、讨论

1. 需严格控制流量、反应温度、氧化汞的表面积和载气干燥程度以保持本底恒定。

2. 氧化汞的活性随着使用时间的增长而有所下降,灵敏度因而降低。要采用再次活化的办法来提高灵敏度。如多次活化无效,则需更换氧化汞。需经常用标准气校正和检

验灵敏度。

3. 水蒸气对本方法测定有严重干扰,因此,注意勤换固体干燥剂。其它干扰物如乙烯、乙炔可用硫酸亚汞除去。

4. 反应室加工精度要求高,内壁光滑。反应室出口至吸收池的管路尽量短,以减少微量汞的吸附。

5. 仪器量程分四档,如果大气中 CO 浓度超出仪器的测量范围,可先将样气稀释后再进样测定。

6. 仪器重复性良好,误差为 $\pm 0.6\%$,各仪器间测定偏差为 $\pm 0.43\%$ 。

参 考 文 献

- [1] Robbins, R. C. *et al.*, *J. Air Poll. Contr. Assoc.*, **18**, 106 (1968)
- [2] Robbins, R. C., U. S. Patent 3 420 436, Jan. 7 1969.
- [3] Palanous, P. N., Bacharach Instrument Company West Coast Operation Mountain View California, 1971.
- [4] U. S. Patent 3871827, Mar. 18 1975.
- [5] Amer. Publ. Health Assoc., *Method of Air Sampling and Analysis*, 2nd ed. 1977, p.342—347

水中氟、氨的连续自动监测

——离子选择电极和电子计算机联用

邹爱民 黄信诚

(中国科学院上海冶金研究所)

丁庸佑 吴文浩 夏震雷

(上海第二分析仪器厂)

本文用氟离子选择电极和氨气敏电极对各种水质进行连续自动监测,通过电磁阀调节,完成对电极的清洗、标定以及加液、取样、排液等操作程序,并用直流数字电压表直接显示测量池所获得的相应电位,输入到电子计算机进行计算,最后把有关数据快速连续地打印出来。

一、实 验

(一) 仪器设备

进样阀用自加工的定量电磁阀(10毫升和40毫升),手控操作按电钮进行,电子程序控制器是上海交通电器厂生产的JCKM-8型改装。排液阀用经改装的普通电磁阀。流通