

- [5] 严忠等, 环境科学, 3, (2), 1(1982).
 [6] Volkel, W., *J. of Membrane Science*, 6, 19 (1980).
 [7] Martin, T. P., Davies, G. A., *Hydrometallurgy*, 2, 315 (1977).
 [8] Frankenfeld, J. W. et al., *Separation Science and Technology*, 16 (4), 385 (1981).
 [9] Strzelbiki, J. et al., *J. Inorg. Nucl. Chem.* 40 (5), 1415 (1978).
 [10] Kondo, K. et al., *J. Chem. Eng. Jpn.* 12(3), 203 (1979).
 [11] Nakashio, F. et al., *Separation Science and Technology*, 15(4), 1171 (1980).

大气中二氧化硫自动连续监测仪的研制*

王先明 杜晓兰 于宝祥 王维德

(山东省环境保护科学研究所)

微库仑法以高灵敏度和高精度的特点而获得了较快的发展^[1,2]。国内在七十年代研制成功的微库仑仪很多^[3-7],但四电极微库仑法用于大气中污染物连续监测的尚不多见,我们基于它的原理研制了二氧化硫自动连续监测仪。

原 理 与 电 路

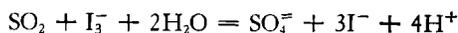
一、微库仑计的工作原理

微库仑计是由放大器与滴定池组成的。滴定池中电解电极对与放大器输出端构成电解回路;检测电极对由敏感电极与参比电极构成;参比电极是浸在饱和碘液中的铂电极,它与池内极稀碘液中的敏感铂电极组成一个浓差电池,此电池电势在常温下由方程式(1)确定:

$$E = 59 \log \frac{[I_3^-]_{\text{参}}}{[I_3^-]_{\text{敏}}} \quad (\text{mv}) \quad (1)$$

式中 $[I_3^-]_{\text{参}}$ 为参比电极中碘的浓度,在确定浓度的碘化钾溶液中为常量。 $[I_3^-]_{\text{敏}}$ 为滴定池中碘的浓度。由(1)式可知,它决定 E 的大小。 E 与仪器中的给定电位 $E_{\text{给定}}$ 进行比较,构成讯号源。进样前 E 与 $E_{\text{给定}}$ 处于平衡状态,由于碘在样气搅拌下的挥发,有一个极小的差值讯号,它便是基流的来源;进样后,样

气中的二氧化硫与滴定池中的碘按下式反应:



碘的浓度变化由敏感电极感知,随着碘浓度的降低, E 增大, $E - E_{\text{给定}} \gg 0$ 。此差值讯号输入放大器,输出端便给出电解电流。根据法拉第电解定律,电解电流与二氧化硫之间有如下关系:

$$C = \frac{0.01988}{F} \cdot I \quad (2)$$

式中 C 为空气中 SO_2 浓度(毫克/米³); I 为电解电流(微安); F 为采样量(升/分),本机 F 为 0.2 升/分,则

$$C = 0.099I \quad (3)$$

二、放大器电路

放大器(图 1)采用湖北化肥厂的成果^[6]。为了记录调零,在末级电源中取出一个小电压讯号构成一个简单的调零装置。为了抑制滴定池中电解电极对检测电极的噪声反馈,输出部分增一个限噪装置,用于低量测定时抑制影响灵敏度的噪声,从而提高了讯噪比与灵敏度,起到了用复杂电子门电路与继电门电路的相同作用^[5]。

* 金丽莎、高虹、孙洪诚、隋培斌、曾廷玉等参加了部份工作。

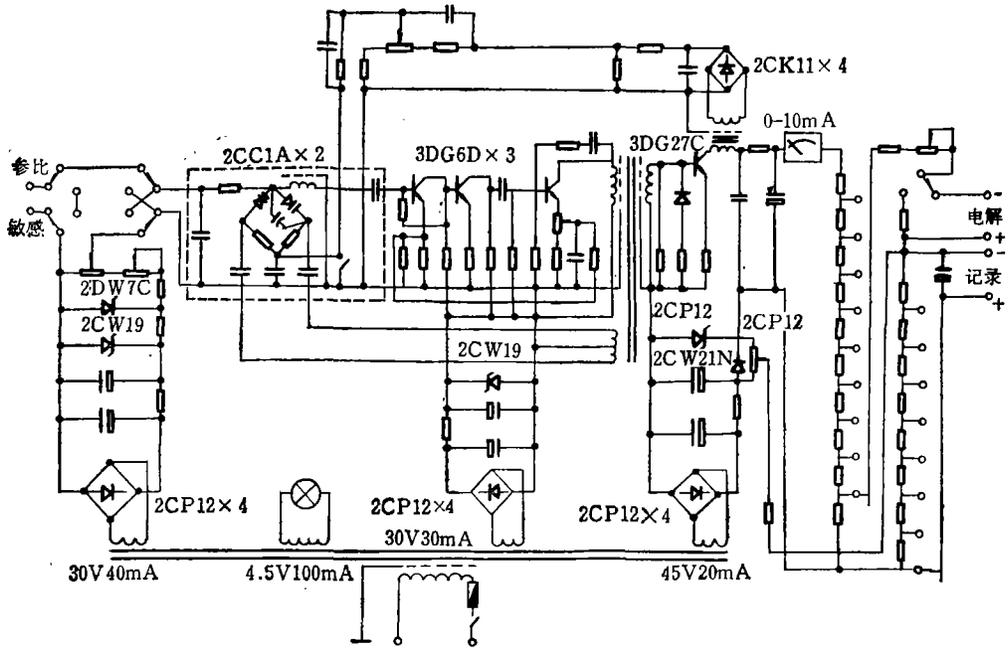


图 1 微库仑计放大器电路原理图

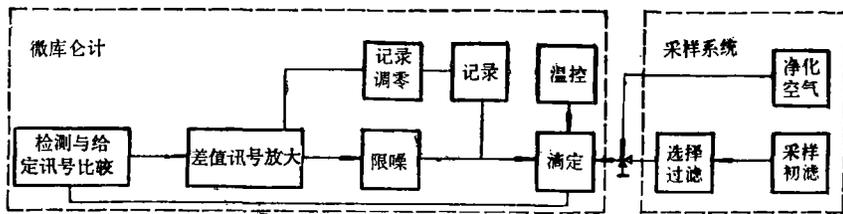


图 2 工作示意图

本机放大器为高阻抗输入，输入阻抗大于 10^9 欧姆，放大器放大倍数大于 500，输入与输出隔离。

整机由微库仑计与采样系统构成，其工作示意图如图 2 所示。

结果与讨论

一、采样装置：

采样装置由采样管，洗气瓶及温控装置组成。用 20 米聚乙烯软管与仪器主体连接，可于离建筑物 20 米处采样，避免了建筑物的屏蔽作用。

采样管中装有纯铜屑，置此管于 70°C 恒

温铝块中，以除去样气中全部硫化氢。洗气瓶的作用是除去样气中的水汽。样气中无水汽，可保持气路中管道壁干燥，减少管道壁对 SO_2 的吸附；而且溶解在水汽中的 SO_2 能被解脱出来，保护了处于常温下的选择性过滤剂，并减少了它对 SO_2 的吸附。

二、选择性过滤装置：

硫酸亚铁是常用的氧化物过滤剂，但由于寿命限制不能长期使用，而且对二氧化硫有吸附作用。本机采用的过滤剂具有多孔性、效率高及寿命长的特点，硫酸亚铁经过特殊处理能克服常温下吸附二氧化硫的弱点。在常温下，它对氧化性干扰气体（如 NO_2 、 Cl_2 ，

表 1 本机的抗干扰性能

1# 渗透管相当 0.520 mg/M³ SO₂; 6# 渗透管相当 1.75 mg/M³ H₂S
 5# 渗透管相当 2.93 mg/M³ NO₂; 7# 渗透管相当 8mg/M³ Cl₂

序 号	mg/M ³ 条 件	加 采 样 装 置 (70°C) 及 选 择 性 过 滤 管					
		不加采样装置及过滤管	SO ₂	SO ₂ + H ₂ S	SO ₂ + NO ₂	SO ₂ + NO ₂ + Cl ₂	SO ₂ + NO ₂ + Cl ₂ + H ₂ S
1		0.570	0.506	0.520	0.520	0.515	0.555
2	—	—	0.510	0.510	0.520	0.515	0.555
3	—	—	0.520	0.510	0.520	0.515	0.555
平 均		0.570	0.512	0.513	0.520	0.515	0.555*

* 增量 0.035mg/M³ 是 H₂S 在 NO₂, Cl₂ 氧化下,部份呈 SO₂ 所致.

等)有很好的抑制能力,实验表明(表 1), 2.9 毫克/米³的 NO₂、8 毫克/米³ Cl₂ 对测定无影响.

三、滴定池:

滴定池如图 3 所示.自搅拌是它与 Dhormann-C-300-P 型滴定池的第一个区别,它保证了气液的充分接触,省去了磁力搅拌器;池容小是本池的第二个特点,它保证了高灵敏度与快响应;能自动补液是本池的第三个特点,它保证了较长时间的连续监测.本池不用毛细管束,使烧制简化,电极所用铂丝仅 0.4 克,为所有铂电极滴定池中用铂量最少者.

四、温控:

在连续监测中,基线漂移影响结果的可靠性.而漂移首先取决于放大器的稳定性,但是以碘为滴定剂的微库仑法来说,碘的挥

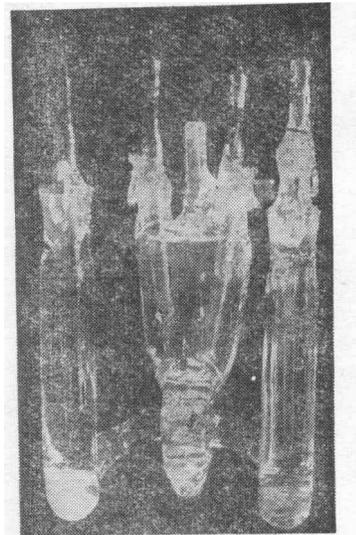


图 3 滴定池

发量受控于电解液中碘的浓度、通气速率与环境温度.前二者是容易控制的,后者则受季节影响较大.目前国内所有的用碘量法的

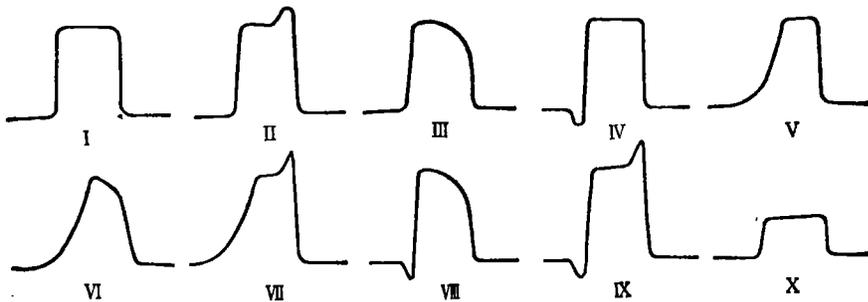


图 4 偏压与限流的选择对图形的影响

表 2 对仪器各档的考核数据*

衰减档 5.0mg/M ³ 2#管相当 2.19 mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	2.20	2.15	2.20	2.20	2.17	2.17	2.22	2.21	2.19	2.15
	回 收 %	100.4	98.2	100.4	100.4	99.1	99.1	101.4	100.9	100.0	98.2
	平 均	2.19±0.025mg/M ³			变差系数		1.1%	平均回收		100%	
衰减档 2.0mg/M ³ 3#管相当 1.77mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	1.74	1.73	1.75	1.75	1.76	1.76	1.76	1.77	1.77	1.76
	回 收 %	98.3	97.7	98.9	98.9	99.4	99.4	99.4	100.0	100.0	99.4
	平 均	1.76±0.013mg/M ³			变差系数		0.7%	平均回收		99.4%	
衰减档 1.0mg/M ³ 1#管相当 0.52mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	0.512	0.512	0.512	0.510	0.511	0.508	0.508	0.510	0.508	0.508
	回 收 %	98.5	98.5	98.5	98.1	98.3	97.7	97.7	98.1	97.7	97.7
	平 均	0.510±0.002mg/M ³			变差系数		0.3%	平均回收		98.1%	
衰减档 0.5mg/M ³ 4#管配成 0.047mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	0.046	0.045	0.046	0.046	0.046	0.046	0.046	0.045	0.045	0.045
	回 收 %	97.9	95.7	97.9	97.9	97.9	97.9	97.9	95.7	95.7	95.7
	平 均	0.046±0.0004mg/M ³			变差系数		1.1%	平均回收		97.9%	
衰减档 0.2mg/M ³ 4#管配成 0.047mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	0.045	0.045	0.044	0.047	0.047	0.047	0.047	0.046	0.047	0.047
	回 收 %	95.7	95.7	93.6	100.0	100.0	100.0	100.0	97.9	100.0	100.0
	平 均	0.046±0.001mg/M ³			变差系数		2.4%	平均回收		97.9%	
衰减档 0.1mg/M ³ 4#管配成 0.047mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	0.048	0.048	0.047	0.047	0.047	0.048	0.047	0.046	0.045	0.045
	回 收 %	102.0	102.0	100.0	100.0	100.0	102.0	100.0	97.9	95.7	95.7
	平 均	0.047±0.001mg/M ³			变差系数		2.4%	平均回收		100%	
衰减档 0.05mg/M ³ 4#管配成 0.047mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	0.044	0.045	0.045	0.045	0.046	0.046	0.046	0.045	0.046	0.045
	回 收 %	93.6	95.7	95.7	95.7	97.9	97.9	97.9	95.7	97.9	95.7
	平 均	0.045±0.0006mg/M ³			变差系数		1.4%	平均回收		95.7%	
衰减档 0.02mg /M ³ 1#管配成 0.011mg/M ³		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	测 值 mg/M ³	0.0010	0.0010	0.0009	0.0011	0.0011	0.0010	0.0011	0.0010	0.0009	0.0010
	回 收 %	90.9	90.9	81.8	100.0	100.0	90.9	100.0	90.9	81.8	90.9
	平 均	0.0010±0.0001mg/M ³			变差系数		7%	平均回收		90.9%	

* 电解液: 0.05% KI - 0.04% HAc; 参比电极: 电解液中溶解饱和碘; 1#管 0.104 μg/min, 2#管 0.437 μg/min, 3#管 0.354 μg/min, 4#管 0.600 μg/min; 配气均用本所研制的配气装置(另文发表)。

二氧化硫监测仪中，对滴定池均未恒温。本机基于上述原因对滴定池室的温度用可控硅电路来控制^[7]。考虑到不同地区、不同季节的日最高气温不同，温控分为 5、15、25、35、45℃五档，精度达 ±0.2℃，如此处理之后，基线漂移 24 小时小于满度的 ±1%。

五、偏压选择：

本机采用电位法跟踪滴定，给定适宜的偏压是正确进行跟踪滴定的关键。已有文献^[1]报道正确选择偏压与获得良好图形及准确结果的关系。本机除偏压给定装置外还有限流装置，二者对图形与结果有交互作用，因此，选择偏压要同时考虑限流程度。图 4 中的 I 是偏压和限流选择适当的图形，其余九种均为不正常情况。这里特别要强调的是

X，表面看来，它和 I 似乎是一致的，但它却是限流过大的典型图例，它响应值低，且切断气源后由于电解电流太小记录笔不立即响应，灵敏电极电位不能立即被电解出来的碘恢复。

这里还要讨论一下合适的限流与响应时间的关系。如果偏压与限流合适时得到 I，其响应值的 90% 响应时间均小于 1 分钟；如果限流太大则会得到 III、VI、VIII，使响应时间延长；如果限流太小，则会得到 II、VII、IX，虽然响应时间能满足要求，但上部出现畸峰，说明滴定过终点。

六、采样量：

本滴定池池容约 10 毫升，可测下限为亚毫克级的样品，使我们具备了少采样的前

表 3 相应时间内本法结果与比色法结果对照*

方 法		时 间		mg/M ³				
		23 日	24 日			25 日		
		20:00	8:00	14:00	20:00	8:00	14:00	20:00
比 色 法		1.105	1.394	0.118	0.118	0.601	0.171	0.631
本 法		1.18	1.44	0.13	0.10	0.90	0.26	0.90
日 均 值	比 色 法		0.543			0.467		
	本 法		0.48			0.56		

* 表中结果系济南市监测站的结果，比色法系国家规定的例行分析方法。

表 4 本机与国外同类商品仪器的主要性能比较

	荷兰 Philips PW9755	美国 Beckman 906A	本机 SH. SO ₂ -I
可测范围 ppm	0—3	0—1.4	0—1.75
最小可测量 ppb	>2	>20	≥0.4
响应时间(90%)	<4 分钟	<4 分钟	≤1 分钟
漂移(相对满度)	4%	4% (24 小时)	±1% (24 小时)
抗干扰性能	H ₂ S, O ₃ , NO, NH ₃		H ₂ S, 1.7mg/M ³ , NO ₂ 2.9mg/M ³
	NO ₂ , CO, HCl, Cl ₂		Cl ₂ , 8mg/M ³ , 微量有机物, 水
精 度	±3%	±5%	0.5—5mg/M ³ 档 ±1.5%
			0.05—0.2mg/M ³ 档 ±3%
			0.02mg/M ³ 档 ±10%
长期运转	三个月无人看管、自动		至少 96 小时

题。当然,兼顾到取样代表性与充分搅拌,采样量也不宜过少。实验表明,200 毫升/分的采样量就能获得满意的结果。

七、回收、灵敏度与精度:

我们用中国计量科学研究院及上海测试技术研究所的二氧化硫标准渗透管配制标气,对仪器各档进行考核,结果列于表 2。

本机已经获得的可测下限为 0.0011 毫克/米³, 相当 0.4 ppb, 换算成绝对灵敏度为 0.22ngSO₂。

图 5 是本机最灵敏度档 0.02 毫克/米³档所得的典型记录图。配气浓度为 0.0011 毫克/米³, 相当 0.4ppbSO₂。从图 5 可以看出,在高灵敏度时,本机的响应时间、噪声与回收的直观印象。

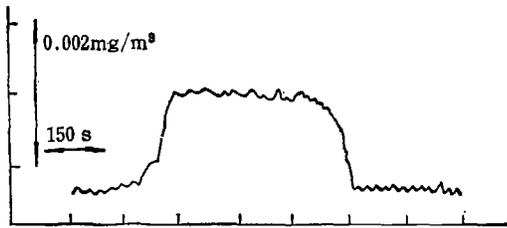


图 5 0.0011 mg/M³ SO₂ 的记录图

八、对比

用本机在济南、沈阳、贵阳、厦门等现场对大气中的 SO₂ 浓度进行了 72 小时连续监测,结果列于表 3。由表 3 可以看出,相应时

间内本法与比色法结果很吻合,但日均值差异甚大,这是因为比色法的日均值是一天中三次间歇测定结果的平均值,而本法日均值是 24 小时中每小时均值的平均值,日均值的差异正反映了漏测带来的影响。

本机与荷兰飞利浦 pw9155 型二氧化硫连续监测仪及美国贝克曼 906A 型二氧化硫分析器比较,灵敏度高、响应快、稳定性能好(表 4)。由于具有较高灵敏度,本机除作一般环境监测外,还可进行本底值的测定。另外,由于采样装置具有去湿能力,使仪器气路部分的管道不再吸附二氧化硫,保证了选择性过滤剂的寿命。

致谢: 本文放大器与滴定池承湖北化肥厂中心化验室协助和庞曼功同志指导,特致谢意。

参 考 文 献

- [1] F. Killer and K. Underhill, *The Analyst*, **95**, 505 (1970).
- [2] A. Cerdergren, *Talanta*, **20**, 621 (1973).
- [3] 荆门炼油厂研究所,石油炼制, **2**, 31(1976).
- [4] 北京大学化学系,化学通报, **2**, 86(1976).
- [5] 黄建国等,分析仪器, **2**, 61—64. (1981).
- [6] 中国医学科学院卫生研究所,卫生研究, **3**, 215 (1975).
- [7] 应用电子技术,江苏科学技术出版社, 659—660.

国际会议消息

1983 年国际水与卫生大会已基本筹备就绪,并定于 7 月 12—15 日在伦敦召开。大会分学术讨论会与有关设备、技术展览会两部分。这个会每三年举行一次,是由英国土木工程师协会及有关环境、水及市政工程等近三十个学术团体、研究机构共同主办的。讨论会涉及的主要内容有饮用水的供给与设备维护;农村与城市环境中的水卫生问题;水源保护、城市废水处理问题;水与人体健康及有关的财政

国际水问题会议将在伦敦举行

经费、人员训练、管理等。许多国家的公司要求参加展出有关设备,展览会已确定了 93 家参加展出。

讨论会和展览会两部分还分别设立了负责联系有关事项的办事机构,可向需要资料者提供会议论文资料。该机构设置在伦敦大乔治街英国土木工程师协会的办事处。目前已有四十多个国家的科研、管理等有关人员和它们取得了联系。

(环科信供稿)