

度下,在相同条件下进行的等浓度测量,电极斜率 S 、液接电势 E_j 和标准电极电位变化趋于最小,所以在以往的标准添加法中,由于 S 的变化,或由于 S 的测量和校正的误差,以及由于 ΔE 测量的误差而引起的对测量结果的影响,在本方法中则大为减少。系统误差也不影响定量结果。

(2) 在直线图法中,误差大的数据偏离直线,易于发现。

(3) 选取适当的 C_s/C_x 值和 V_x , 使方法的相对误差可大幅度减少。理论分析和实验证明,当 V_x 取 50 ml, C_s/C_x 的值选在 5—10 之间时,可使浓度的相对测量误差在 0.6—1.7% 内。

在一般情况下,Gran 作图法的 V_x 和 C_s/C_x 值均取 100,对于 V'_x 和 V_e 的同样的测量误差,等电势法引起的浓度相对测量误差

只相当于 Gran 作图法误差的 $\frac{1}{3} - \frac{1}{8}$, 所以等电势法的准确度优于 Gran 作图法。

4. 作图与线性回归分析

测量数据经过作 $E-V_x(V'_x)$ 曲线和 V'_x-V_x 直线图,很容易地即可求出试液的浓度值 C_x 。如果 E 轴每小格代表 0.1mv, V_x 或 V'_x 轴每小格代表 0.02 ml, 那么作图可准至 0.02 ml, 则 $\frac{\Delta C_x}{C_x} \approx 0.6\%$ 。

同样,也可根据最小二乘法原理,使用可编程程序的计算器,对测量数据进行线性回归分析。结果表明:等电势作图法和线性回归的结果比较一致,如表 3 所示。

参 考 文 献

- [1] 松下宽,石川德久,岡田勝,日本化学会誌(化学と工業化学), 125(5),775(1982)。

库仑法测定水中溶解氧*

雷志芳 严辉宇

(中国科学院环境化学研究所)

一、引 言

水中溶解氧是天然水质的指标之一,是水质的一个重要物理化学参数,对天然水中的水生物有着特殊的意义。因此在湖泊生物学、海洋学、在评价饮用水、工业水源、水体污染及自净作用上是不可缺少的研究项目。测定水中溶解氧的方法很多,有光度法^[1]、酶流动注射分析法^[2]、猝灭发光法^[3]、极谱法^[4]、阳极溶出伏安法^[5]、膜电极法**恒电位库仑法^[6-8]等电化学方法。恒电位库仑法某些操作需要隔绝空气,测定前电解池需要通 N_2 除氧,电极面积大且较复杂,最经典的方法是 winkler 提出来的滴定法,经完善后作为标准方法延

用到今天**,与其它方法比较,此法较准确可靠,但操作不方便,体积较大。作为惯常分析,工作量较大且指示终点不易判断。本文提出了以电生碘为中间体的恒电流库仑滴定法测定水中溶解氧。双铂电极电流法指示终点,测定了各种典型水样,获得了满意的结果。

二、仪器与试剂

1. 在 0—20 mA 内可调的恒流源

市售的电器元件可组成终点指示系统,微安表 ($1\mu A/cm$),毫伏表 (0—50mv),甲

* 该课题得到国家自然科学基金资助。

** 环境监测分析方法(1983)。

电池,电解池用 60—80 ml 的锥形瓶。发生电极面积为 $1 \times 1 \text{ cm}^2$ 的铂片。对电极为 $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ 的铂片,并置于底部为垂熔玻璃管中,其电解质为 0.5 mol/L 的硫酸。指示电极为 2 个平行放置的 $0.3 \times 0.3 \text{ cm}^2$ 的铂片,指示电极间应加 25 mv 的电压。电磁搅拌机。

2. 硫酸锰溶液

称取 480 g 四水硫酸锰溶解于水中。过滤后稀释至 1L。

3. 碱性碘化钾溶液

称取 500 g 氢氧化钠溶解于 300—400ml 水中,另称取 150 g 碘化钾溶于 200 ml 水中,待氢氧化钠溶液冷却后,将两种溶液合并、混合,用水稀释至 1 L,若有沉淀则放置过夜倾出上清液,贮于塑料瓶中,用黑纸包裹避光。

4. 0.129 mol/L 硫代硫酸钠标准溶液

称取 32 g 五水硫代硫酸钠溶于 1 L 煮沸冷却后的蒸馏水中,加入 0.5 g 氢氧化钠,贮于棕色瓶中。此溶液临用前稀释 10 倍,并用 $4.167 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 重铬酸钾标准溶液标定。

5. 碘化钾溶液

1000 ml 蒸馏水中溶有 24 g 碘化钾,加入一粒硫代硫酸钠固体,使该溶液中还原剂为微量,供调电解液到等当点用。

所用试剂均为分析纯试剂。

三、结果与讨论

1. 溶解氧 (DO) 与电量的关系

化学处理后水样中的氧已定量地将其中的碘离子氧化成碘分子,取一定量的此溶液,加入适当过量的硫代硫酸钠,以电解产生的碘滴定过量的硫代硫酸钠。根据法拉第电解定律,电解任何一克当量的物质需要 96500C 的电量,所以

$$\text{DO}(\text{mol/L}) = \frac{I(\text{mA}) \times [t_1(\text{s}) - t_2(\text{s})]}{96500(c) \times V(\text{ml}) \times 4}$$

式中 t_1 为加入的硫代硫酸钠被电生碘

滴定的时间, t_2 为过量的硫代硫酸钠被电生碘滴定的时间。 I 为电流强度。 V 为所加样品之体积。 96500 为法拉第常数。

2. 电生碘的电流效率

我们以铂电极为发生电极。双铂电极电流法指示终点。观察了发生电解质碘化钾的浓度,电解液的酸度以及发生电流的密度对电生碘的电流效率的影响。实验结果表明,在电解液的酸度较低的情况下 (0.025—0.2 mol/L),当碘化钾浓度高于 0.1 mol/L 时,电生碘的电流效率可以在电流密度比较宽的范围内达到或接近 100%。

3. 共存离子的影响及消除

在溶解氧测定的标准方法中主要干扰物质是亚硝酸盐、铁离子和亚铁离子。试验表明 $7.1 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 的二价铁离子不影响库仑法测定水中的溶解氧,而在化学方法中 $3.5 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 就会引起负 2% 的偏差。对于 1.6×10^{-3} 亚硝酸盐的影响在库仑方法中 1 ml 叠氮化钠可完全消除。三价铁离子对库仑法测定溶解氧有影响,但加入 2.5 ml 饱和焦磷酸钾溶液并用磷酸酸化就可消除 $4.4 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ 三价铁离子引起的干扰。测得结果见表 1。

4. 样品分析

水样采集后,用虹吸法将样品转移到 100 ml 锥形瓶中,然后将移液管插入液面下,依次加入 0.5 ml 硫酸锰溶液及 1 ml 碱性碘化钾溶液,盖好瓶塞,勿使瓶内有气泡。颠倒混合 15 次,静置,待沉淀降到一半时再颠倒几次,分析时打开瓶塞,加入 1—1.5 ml 浓硫酸(需要时加浓磷酸),使沉淀完全溶解,放置暗处 5 min。

取 32 ml 碘化钾电解液于锥形瓶中、加入 1 ml 6 mol/L 的硫酸、加入搅拌子,在磁力搅拌的情况下以电生碘库仑滴定到等当点。在此电解液中准确加入 1 ml 硫代硫酸钠标准溶液,继续滴定至终点。所需时间为 t_1 (此值不必每天测,只测出稳定值即可)。

表 1 干扰元素的影响及消除

干扰物质	测定方法	干扰物质浓度 (mol/L) $\times 10^{-4}$	消除方法	DO测定值 (mol/L) $\times 10^{-4}$	相对偏差 (%)
Fe^{3+}	库仑法	0	*,	2.563	14.5 38.5 1.3
		1.79		2.934	
		4.46		3.550	
		4.46		2.597	
	化学法	4.46			1.8
NO_2^-	库仑法	0	*,	2.553	2.7 17.3 0.25
		0.163		2.622	
		0.326		2.994	
		16.3		2.559	
	化学法	10.9	*,		1.5
Fe^{2+}	库仑法	00		2.581	0.6 0.5
		3.57		2.597	
		7.41		2.594	
	化学法	0.357			-2.1

*, 饱和焦磷酸钾 2.5ml 并磷酸酸化 *₂ 0.15mol/L 的叠氮化钠溶液 1ml *₃ 0.15mol/L 的叠氮化钠溶液 3ml

表 2 库仑法与标准法的相关性

样品来源	库 仑 法		标 准 法		库仑法 标准法
	取样量 (ml)	测得 DO 值 (mol/L) $\times 10^{-4}$	取样量 (ml)	测得 DO 值 (mol/L) $\times 10^{-4}$	(%)
二次蒸馏水	5.00	2.428	100	2.413	100.5
自来水	5.00	1.506	100	1.472	102.3
陶然亭水样	5.00	2.387	100	2.356	101.1
月坛水样	5.00	2.734	100	2.719	100.6
后海水样	5.00	2.356	100	2.338	100.8
北海水样	5.00	2.272	100	2.225	102.1
玉渊潭水样	5.00	2.219	100	2.234	99.3
动物园水生动物池水	5.00	1.556	100	1.528	101.8
紫竹院荷花池	5.00	2.278	100	2.259	100.8
昆明湖荷花池	5.00	2.400	100	2.375	101.1

表 3 精密度

序号	$t_1 - t_2$ (s)	DO(mol/L) $\times 10^{-4}$	序号	$t_1 - t_2$ (s)	DO(mol/L) $\times 10^{-4}$
1	125.9	3.262	6	128.4	3.325
2	127.6	3.306	7	129.0	3.340
3	127.0	3.290	8	128.3	3.325
4	128.1	3.319	9	127.9	3.313
5	127.1	3.294	10	127.5	3.303

平均值 $\bar{x} = 3.318 \times 10^{-4}$

$\sigma = \pm 2.22 \times 10^{-6}$

$\frac{\sigma}{\bar{x}} = \pm 0.7\%$

(下转第 47 页)

$$\eta'_i = 1 - P'_d = 1 - \exp[-0.36d_c^{0.747}]$$

计算的全效率 $\eta'_q = 90.81\%$, 北京煤矿设计院的实测值 $\eta_q = 90.4\%$ ^[3]。两者的相对误差

$$\Delta\eta = \frac{90.81 - 90.4}{90.4} = 0.44\%$$

上面从三个方面对相似旋风除尘器基本关系式进行了验算。验算结果表明, 无论是实验室试验, 还是工程应用; 无论是自己的试验数据, 还是外单位的试验数据, 计算值和实测值均很相近。这说明相似旋风除尘器基本关系式可以应用于工程实际。

相似旋风除尘器基本关系式的应用。

1. 应用相似特性可评价不同旋风除尘器的性能。不同型号的旋风除尘器如何进行性能评价, 是工程界很关心的问题。应用本文提出的关系式, 在冷态试验的基础上, 即可对不同型号旋风除尘器的冷、热态性能进行评价。

2. 在冷态试验的基础上, 可直接预测该类型除尘器在任何运行工况下的性能。这样可省去大量的现场测定工作, 加快科研工作的进程。

3. 使用者根据研制单位给出的某一特定工况下的分级效率曲线(或表达式), 可以较精确地选出满足工艺或排放标准要求的除尘

器。避免粗略地估计。

结 论

1. 通过理论分析和试验研究所导出的相似旋风除尘器基本关系式, 适用于在冷、热态工况下运行的、不同类型的相似旋风除尘器。

2. 通过相似旋风除尘器基本关系式, 设计者只要有了模型除尘器在冷态下试验求得的分级效率表达式, 即可推算出该系列不同尺寸的旋风除尘器应用于不同工况(包括热态)时的性能。这样可以避免大量的现场实测工作量, 直接预测出除尘器的性能。这就为新型除尘器的研制、不同型号除尘器的评价和旋风除尘器的选择计算提供极大的方便。

3. 今后在研制新的旋风除尘器时, 最好把试验数据整理成下列分级效率方程式:

$$\eta_i = 1 - P_d = 1 - \exp[-ad_i^m]$$

同时说明试验研究的具体条件。这样使用者就可以根据相似旋风除尘器基本关系式, 推算出在其它工况下使用时的性能。

参 考 文 献

- [1] [日]通商产业省公害保安局主编, 李金昌译, 除尘技术, 6 页, 中国建筑工业出版社, 1977 年。
- [2] 李之光编著, 相似与模拟(理论及应用), 203—214 页, 国防工业出版社, 1982 年。
- [3] 郑德临, XLP/GII 型旋风除尘器试验研究, 通风除尘, 1, 38(1985)。

(上接第 74 页) 然后在此电解液中准确加入 1 ml 硫代硫酸钠, 然后加 5 ml 样品溶液, 滴定至终点, 所需时间为 t_2 , 按上述公式算出样品中的溶解氧。从表 2 可以看出本库仑法与标准法所测得的结果是一致的。

5. 方法的精密度

我们采用了经过长时间放置的各种水样, 北海水, 昆明湖水, 陶然亭水以及青龙桥和后海水样的混合样品测定了方法的标准偏差。其结果见表 3。从表 3 可以看出该方法的标准偏差小于 1%, 因此该法是比较理想的方法。

参 考 文 献

- [1] 成田荣一, Han Kook-Nam, Lawson Frank, 日本化学会誌, 3, 530(1982)。
- [2] Oesson Bo, Ögren Lars and Johansson Gillis, *Anal. Chim. Acta*, 145, 101(1983)。
- [3] A. И. Захаров, И. Т. Грымаева, Ж. Аналит. Химии, 37(10), 1753(1982)。
- [4] Griffiths, S. V., Jackman, I. M., *Talanta*, 9, 205(1962)。
- [5] 廖 明; 仰蜀薰, 分析化学, 11(3), 207(1983)。
- [6] Keidel, A. F., *Industrial and Engineering Chemistry*, 52(6), 490(1960)。
- [7] И. А. Костромин, Ф. И. Абдуллин, Л. А. Дмитриев, З. Т. Бадретдинова, Ж. Аналит. Химии, 36(5), 884(1981)。
- [8] Karlsson Ronald, Torstensson Lars-Gunnar, *Talanta*, 21, 957(1974)。