

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

式电解池自加工。pH-mV 计为上分二厂生产的 PHS-3 型数字式酸度计。电子计算机为中国科学院数学研究所生产的长城 203 (附有打印机)。氟离子选择电极用湖南长沙半导体材料厂产品, 氨气敏电极为上海电光器件厂产品。

(二) 试剂、标准和 TISAB 的配制

铵标准液: 用分析纯氯化铵在 105℃ (或硅胶) 干燥配制成 $10^{-1}M$ 、 $10^{-3}M$ NH_4Cl 水溶液。更稀溶液随用配随。

1M EDTA (pH=11): 称 74.45 克 EDTA 二钠盐于 100 毫升水中用 NaOH 调节至 pH = 11, 然后转移至 200 毫升容量瓶中, 稀至刻度。

10M NaOH 溶液。

0.5M NaOH—0.25M EDTA 混合液: 吸 50 毫升 10M NaOH 和 250 毫升 1M EDTA 溶液用水稀释至 1 升。

氟标准液: 称 4.200 克 NaF 保证试剂 (120℃ 烘干), 用水稀释至 1 升, 从 0.1M NaF 依次稀释至 10^{-2} 、 $10^{-3}M$, 溶液贮于塑料瓶中。更稀标准液随用随配。

5M $NaNO_3$ 溶液: 称 425 克 $NaNO_3$ 保证试剂 (105℃ 干燥) 溶于 1 升水中。

2.5M KH_2PO_4 + 2.5M $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$: 称 170 克 KH_2PO_4 和 447.5 克 $Na_2HPO_4 \cdot 12H_2O$ 溶于水, 稀至 500 毫升。

0.2M 钛铁试剂: 称 16.7 克钛铁试剂溶于 500 毫升水中, 用滤纸过滤除去杂质后, 稀释至 1 升。

2.5M $NaNO_3$ —0.125M 中性磷酸盐 0.01M 钛铁试剂—0.025M EDTA 混合液: 吸 50 毫升 2.5M 中性磷酸盐 + 50 毫升 0.2M 钛铁试剂 + 25 毫升 1M EDTA + 500 毫升 5M $NaNO_3$, 并用稀硝酸调节至 pH 约为 6.5, 最后用水稀释至 1 升。

其他试剂均为分析纯, 水皆为去离子水。

(三) 分析程序

简单的流程示于图 1, 先是清洗, 通过进

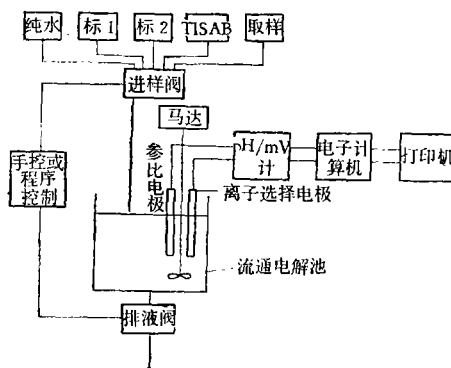


图 1 分析流程图

样阀加入离子交换水, 依次加入 TISAB (总离子强度调节缓冲剂) 使电极在流通电解池中清洗到空白电位值。加入 TISAB 的目的是减小由于离子强度改变较大而引起电极电位的漂移, 这种漂移需要一定时间才会稳定, 特别是对响应较慢的电极, 然后通过排液阀排去。接着加入标 1 (如 $5 \times 10^{-6}M$) 和 TISAB, 标准液和 TISAB 在测 NH_4^+ 时不能预先配在一起, 因 NH_4^+ 标准遇碱性的 TISAB 产生 NH_3 引起损失, 使原来的 NH_4^+ 标准降低, 故只能在测试标准液的电位时混在一起。再根据电极在此浓度时的响应时间, 等平衡后测量电位为 E_1 , 随即排去。再加入标 2 (如 $5 \times 10^{-5}M$) 和 TISAB, 平衡后测量得 E_2 , 随即排去。再次加入去离子水和 TISAB 清洗电极至空白电位值。此后即可连续进水样分析。水样和 TISAB 由进样阀进入电解池, 需平衡一段时间后测量电位 E_x , 排去废液, 连续分析水样 3—4 小时后, 再自动洗清、定标, 以判断整个分析流程是否正常, 数据是否可靠。

电子计算机根据预先编制好的计算程序由 $E_2 - E_1$ 得电极斜率 S , 由 $E_x - E_2$ 得 ΔE , 以及 C_2 (如 $5 \times 10^{-5}M$) 即可求得 C_x , 最后由打印机印出来。图 2 为电子计算机联接示意图。工作 3—4 小时后, 重新标定电极, 从新的 E'_1 、 E'_2 与上面的 E_1 、 E_2 可看出电极电位的再现性; 从 $E_2 - E_1$ 和 $E'_2 - E'_1$ 可看出斜率 S 的稳定性, 若出现反常, 就要检查系统有无

毛病,电极是否沾污,或者氨电极薄膜憎水性是否失效等。

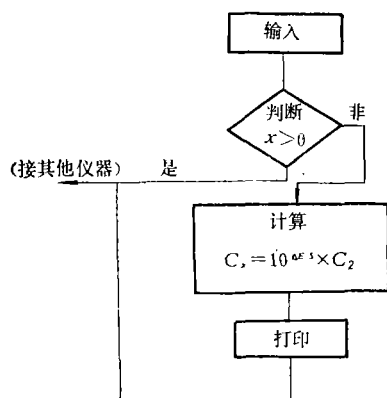


图2 电子计算机联接示意图

二、结果与讨论

(一) TISAB 的选择

1. 氨的测定

由于氨电极所选用的透气膜具有(1)高度憎水性,(2)不吸收 NH_3 , (3) NH_3 分子能自由地进出(4)水分子和各种离子不能穿过等特点,故具有更佳的选择性,只要使溶液中完全成 NH_3 形态即可测量。铵离子在强碱溶液中 ($\text{pH} \geq 11.5$) 有下述化学平衡 $\text{NH}_4^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ 。其转换率在 99% 以上;另外由于水中经常含有一定量的 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子,在碱性溶液中容易形成沉淀,故需加入适量的 EDTA,阻止沉淀形成,以免使微孔薄膜堵塞,所以最后底液选择为 0.1M NaOH + 0.05M EDTA 四钠盐。常见离子存在量及实测值见表 1 和表 2。

2. F^- 的测定

氟离子选择电极本身干扰较少,仅由于

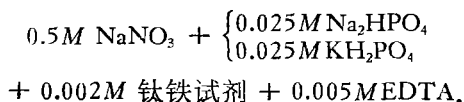
表 1 共存离子对测水中 NH_4^+ 的影响

NH_4^+ 离子浓度 (M 或微克/毫升)	干 扰 杂 质 及 其 含 量 (微 克 / 毫 升)	测得电位 (毫伏)
纯标准 $1 \times 10^{-5} \text{M}$ (即 0.18 微克/毫升)	未 加	+61
$1 \times 10^{-5} \text{M}$	$\text{Al}^{3+}(5)$, $\text{Fe}^{3+}(5)$, $\text{Ca}^{2+}(20)$, $\text{Mg}^{2+}(5)$, $\text{Ni}^{2+}(5)$, $\text{Pb}^{2+}(5)$, $\text{Zn}^{2+}(25)$, $\text{Cu}^{2+}(10)$, $\text{Mn}^{2+}(5)$	+62
$1 \times 10^{-5} \text{M}$	$\text{Al}^{3+}(10)$, $\text{Fe}^{3+}(10)$, $\text{Ca}^{2+}(40)$, $\text{Mg}^{2+}(10)$, $\text{Ni}^{2+}(10)$, $\text{Pb}^{2+}(10)$, $\text{Zn}^{2+}(50)$, $\text{Cu}^{2+}(20)$, $\text{Mn}^{2+}(10)$	+62
$1 \times 10^{-5} \text{M}$	$\text{Al}^{3+}(20)$, $\text{Fe}^{3+}(20)$, $\text{Ca}^{2+}(80)$, $\text{Mg}^{2+}(20)$, $\text{Ni}^{2+}(20)$, $\text{Pb}^{2+}(20)$, $\text{Zn}^{2+}(100)$, $\text{Cu}^{2+}(40)$, $\text{Mn}^{2+}(20)$	+62

表 2 氨气敏电极法和纳氏比色法
测定水中 NH_4^+ 的比较

水 样	纳氏比色法 (微克/毫升)	氨电极法 (微克/毫升)
合成水样(2.5 微克/毫升)	2.39 2.41	2.40 2.40
实际水样 1 号	1.80 1.80	1.80 1.70
实际水样 2 号	0.9 0.9	0.9 1.0

F^- 离子的强络合作用所产生的化学干扰(如 Fe^{3+} 、 Al^{3+} 、 La^{3+} 等),另外由于测量微量氟时 pH 在 5-7 较合适,故最后底液选择为:



常见离子存在量及实测结果见表 3 和表 4。

(二) 程序控制流程及说明

为提高分析流程的自动化程度,使整个连续自动监测系统,在规定的条件下能按次序转换,并控制所需要的动作量,故采用电子程序控制器来实现这一目的。

在我们的流程中有进样、加液、混合(或称作延迟)以及电解池放液四个程序,3—4 小时作为一个测量周期,每完成一次测定作为一个节拍,现以测氨为例,把一个工作周期的节拍程序列于表 5。

由表 5 可知每一工作节拍 $= (1/3 \times 3) + 6 = 7$ 分钟,完成一个测量周期共需 $7 \times 32 =$

表 3 共存离子对测水中 F^- 的影响
($5 \times 10^{-3} MF^-$ 在上述混合底液中之电位和
有干扰元素存在时之电位差值)

干扰元素及其含量(毫克)	电位值对标准值的偏差(毫伏)
$Fe^{3+}[Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O]$	10
	30
	40
	50
$Ca^{2+}[CaCl_2]$	5
	10
	20
	30
	40
	50
$Mg^{2+}[MgSO_4 \cdot 7H_2O]$	5
	10
	20
	25
	30
$Al^{3+}[AlCl_3]$	1
	2
	3

**表 4 氟电极法和砷素磺酸钙系
镉比色法测定水中 F^- 的比较**

水样	比色法 (微克/毫升)	电极法 (微克/毫升)
合成水样 (微克/毫升)	0.38	0.41
实际水样 1 号	0.36	0.39
实际水样 2 号	0.27	0.28
	0.27	0.28

224 分钟=3.73 小时。

以上程序和工作周期，我们利用一台 JCKM-8 型简易式程序控制器来完成。由于该程控器只能作简单程序切换，不能完成表中的工作周期，我们在程控器中加接了一些电子线路以完成表中所需的功能。

简述一下附加的电子线路，见图 3。

由表 5 可见每一工作节拍中的 1 程序都可由 JCKM-8 的 1 程序线控制，只是输出通道不同。第 1、2、5 拍为 1 通道(面板上的 1 号灯)；第 3 拍为 2 通道(2 号灯)；第 4 拍为

表 5 工作周期中的节拍程序

工作内容 节拍(名称)	程序(所需时间)	1 (20 秒)	2 (20 秒)	3 (6 分钟)	4 (20 秒)
1 (清洗)		离子交换水	加液	延迟	排液
2 (清洗)		离子交换水	加液	延迟	排液
3 (标定)		标 1 液	加液	延迟	排液
4 (标定)		标 2 液	加液	延迟	排液
5 (清洗)		离子交换水	加液	延迟	排液
6 (测定)		被测液	加液	延迟	排液
⋮		⋮	⋮	⋮	⋮
32(测定)		被测液	加液	延迟	排液

3 通道(3 号灯)；第 6 拍为 4 通道(4 号灯)。第 2、3、4 程序各节拍的内容都相同，可分别由 JCKM-8 的第 2—4 程序线控制。第 2 程序的输出通道是 5 号灯；第三程序为延迟，无输出通道，但能见到时间设定的灯在亮；第 4

程序的输出通道是 6 号灯。JCKM-8 中的第 5 程序线接复位线，以完成一个工作周期，并转入下一个周期重复工作。附加的电子线路由二块 5S4 接成二进制计数电路，由三块 CP1010 和二只与非门组成译码电路，把计数

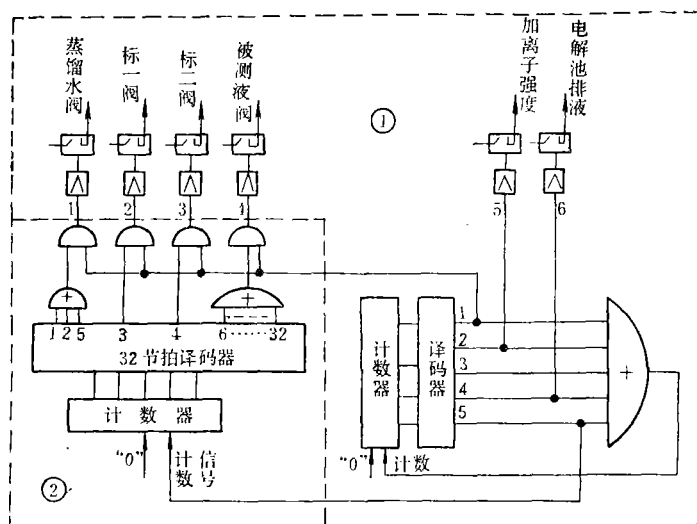


图3 程控器总逻辑框图

① 为 JCKM-8 ② 为附加控制线路

表6 水中 F^- 的测定

试样或标准	电位值(毫伏)	电子计算机打印 (微克/毫升)
离子交换水	-242	0.01
	-240	0.01
	-241	0.01
标准液 (0.095微克/毫升)	-186	0.11
	-187	0.10
	-186	0.10
标准液 (0.95 微克/毫升)	-130	0.95
	-129	1.00
	-130	1.00
标准液 (1.9 微克/毫升)	-112	1.90
	-113	2.00
	-112	2.00
标准液 (10 微克/毫升)	-72	10.09
	-72	9.89
	-71	10.00
长办临时新配标准 (1 微克/毫升)	-128	1.03
	-127	0.99
	-128	1.07
长办临时新配标准 (2 微克/毫克)	-112	1.97
	-111	1.89
	-112	2.00
长办自来水	-192	0.12
	-193	0.11
	-192	0.12
水样	-170	0.19
	-170	0.19
	-170	0.20
水样 +0.19 微克/ 毫升(加入回收)	-153	0.39
	-153	0.39
	-153	0.38

表7 水中 NH_4^+ 的测定

试样或标准	电位值(毫伏)	电子计算机打印 (微克/毫升)
离子交换水	-26	0.010
	-25	0.010
	-26	0.0095
标准液 (0.036微克/毫升)	+11	0.038
	+11	0.037
	+12	0.039
标准液 (0.09 微克/毫升)	+31	0.090
	+32	0.093
	+31	0.090
标准液 (0.18 微克/毫升)	+48	0.181
	+48	0.182
	+49	0.185
标准液 (1.8 微克/毫升)	+103	1.80
	+103	1.78
	+102	1.74
标准液 (1.8 微克/毫升)	+166	18.1
	+160	18.1
	+161	18.8
水样	+50	0.197
	+50	0.190
	+51	0.199
水样 +1.8 微克/ 毫升(加入回收)	+107	2.047
	+107	2.020
	+108	2.088

1、标2 阀；6-32 拍控制被测液阀。我们把1—6 拍的控制端接 JCKM-8 的第1 程序线，计数器的 CP 端接 JCKM-8 的第5 程序线，当 JCKM-8 完成了设定的4 个工作程序就发一脉冲信号，使外线路的计数器计数，这样译码器就相应地发生32 个节拍以控制设定的

电路译成32 节拍输出。通过门电路使1、2、5 拍控制离子交换水阀；3、4 拍分别控制标

节拍内容,并自动完成一个测量周期。如此往复循环地工作。外电路的“允许读数”接JCKM-8的第8输出通道(8号灯)。即8号灯亮就读取PHS-3上的数值,保留时间为60秒。PHS-3的8、4、2、1代码输出也可直接接LY-4、LY-6型数字打印机,打印指令也由外电路输出。

(三) 标准曲线、未知标准和实际水样的分析

表6、表7是连续自动监测仪实测的部分数据。

(四) 结论和讨论

1. 通过实际水样的测定和加入回收,证明测试方法和程控流程皆可靠。

2. 流程中所用之定量电磁阀需仔细加工,经验收合格后才能使用。要求不渗漏,浮子闭、启灵活,体积误差在5%左右。

3. 所分析之水样必须没有颗粒物,否则必须过滤。

4. 仪器长期连续运转达一个月(每天九小时)性能良好,无失控现象。标准曲线基本重合,说明电极和仪器的再现性和稳定性很好(氨电极比氟电极略差一些)。

5. 最低检出量 ≤ 0.05 微克/毫升。

植物叶片中氯、硫含量与叶龄 和季节关系的初步分析

郁梦德*

(中国科学院华南植物研究所)

植物不仅可以美化环境,净化大气,减少和防止污染,而且也可以用来作为监测环境污染、评价环境质量好坏的有效手段之一。植物受污染后,体内的生理指标及化学成分含量也会随之改变,进而会从形态上表现出不同的受害症状。分析叶片污染质含量借以监测环境和评选抗污植物等在国内外已有许多报导。虽然叶片污染质含量是受许多因素影响,但相对来讲,植物叶片的污染质含量比空气中污染质的浓度稳定。植物对环境中各种污染质都有一定的吸收和积累能力,一般是污染环境中有毒物质浓度愈大,则植物叶片中该物质含量也愈高,两者成正相关。在污染区生长的植物,叶片中污染质的含量往往比非污染区的高几倍到几十倍,所以用叶片分析来判断空气污染的程度及范围或评选优

良的净化树种是较为科学的一种方法。但必须注意正确地采集叶片分析样品,以减少因采样所带来的误差。影响叶片污染质含量的因素很多,本文主要探讨叶龄与季节变化和污染质含量之间的关系,作为叶片分析样品采集方法的依据。

一、分析材料及方法

(一) 供试植物的环境及生长状况

供试植物是我们历年试验评选出来的对氯气和二氧化硫抗性强和较强的五种植物:蒲桃(*Syzygium jambos* (Linn) Alston)、夹竹桃(*Nerium indicum* Mill)、黄槿(*Hibiscus tiliaceus* Linn)、高山榕(*Ficus altissima* Bl-)

* 参加工作的有颜其玉、孔国辉、敖惠修同志。