

$t < 65$  克/分。此时,可算出单位体积钢毛的最大捕集量  $q_{max} = \frac{P_{ss} \cdot \delta_m}{P_m} = \frac{2.8}{1.8} \times 7.8 = 12$  克/厘米<sup>3</sup>; 通水时允许的进水平均浓度  $SS_{进水} = \frac{6 \times 10^5 \cdot q_{max} \cdot hf}{t \times v} = 272$  毫克/升; 捕集磁性颗粒的速率  $\Sigma SS/t = (SS_{进水} - SS_{出水}) \times q \cong 68$  克/分。

式中: $P_{ss}$ ——固体悬浮物 SS 重(公斤);  $P_m$ ——钢毛重(公斤);  $\delta_m$ ——钢毛密度(克/厘米<sup>3</sup>);  $h$ ——填充层厚度(厘米);  $f$ ——填充率(%);  $t$ ——通水时间(分);  $v$ ——通水流速(米/小时);  $q$ ——分离器每分钟处理水量(升/分)。

计算结果与试验结果基本相符。说明根据单位体积钢毛最大捕集量和对出水固体悬浮物 SS 含量的要求,可预估工艺流程各项参数的范围,从而有利于高梯度磁分离工艺过程的控制。

### 六、结 束 语

试验结果表明:利用高梯度磁分离处理

热轧钢废水是完全可行的。它具有处理速率高、出水 SS 含量低、设备占地面积小等优点。如何有效地使用高梯度磁分离器,关键在于选择合适的聚磁基质及其填充方式。正如本文讨论中所指出的那样,可以根据处理对象的粒度及磁化率来确定处理流速、磁场强度和钢毛的线径。通过测定钢毛的 SS 最大捕集量及所要求的出水 SS 含量,来预估处理工艺流程的效果及各个参数的值。以上这些计算和预估方法是否适用于其他废水的处理,还需要大量的试验结果来验证,从而作出定量的分析。这些都有待于今后的深入研究。

### 主要参考文献

[1] 韦敬祥、陈志诚、吴林娣,“环境科学丛刊”(6—7), 63 (1981).  
 [2] Watson, J. H. P. *J. Appl. Phys* 44(9), 4209 (1973).  
 [3] Oberteuffer, J. A. *IEEE Trans. MAG-9*(3) 303 (1973).  
 [4] Watson, J. H. P. 1975 *Dig. INTERMAG Conf.* 24—2 (1975).  
 [5] Powers, G. J. & Cummings, D. L. 1975 *Dig. INTERMAG Conf.* 24—1 (1975).

## 累积性库仑法测定二氧化硫

严 辉 宇      朱 祥 岩

(中国科学院环境化学研究所)

### 一、概 述

测定大气中二氧化硫,目前的主要方法是将其吸收在溶液中而后进行测定。早期测 SO<sub>2</sub> 是用碘量比色法<sup>[1]</sup>, 1956 年 West 报道了盐酸副品比色<sup>[2]</sup>, 随后对此法做了不少改进<sup>[3]</sup>, 基于库仑法如文献 [4—6]。

本工作的目的是建立一种累积性, 简易快速的 SO<sub>2</sub> 测定方法。用 0.1M Na<sub>2</sub>HgCl<sub>4</sub>-

1M KBr 缓冲溶液作吸收液, 直接电生 Br<sub>2</sub> 滴定。优点是二氧化硫在四氯汞钠溶液中形成较稳定的络合物, 可长时间采样, 测定范围广。

本法测定 7 微克 SO<sub>2</sub> 平均误差 < ± 1%, 1.8 微克 SO<sub>2</sub> 平均误差 < ± 4%。检测下限为 0.02 毫克/立方米(采样 20 分钟)。1:1 的 NO<sub>2</sub> 不影响测定, 7 倍于 SO<sub>2</sub> 的 NO<sub>2</sub> 量只使 SO<sub>2</sub> 结果降低 3.3%。少量 H<sub>2</sub>S 不干扰测定(因与溶液中汞离子形成 HgS 沉淀), 主要干

扰物为臭氧和较大的硫化氢，可用适当的过滤器消除。但在一般大气中测定二氧化硫，上述干扰物质的影响均可忽略。

本方法适用于实验室研究及空气中二氧化硫的监测。

## 二、测定原理

图 1 中虚线内为库仑池，工作电极的阳极和两个指示电极均为  $\phi 0.3\text{mm}$  长 50mm 的

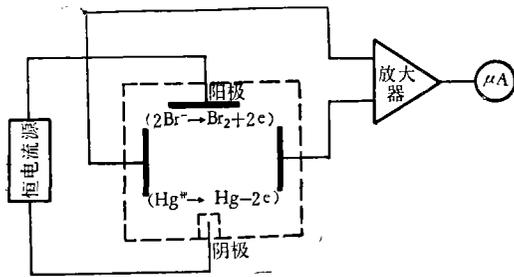
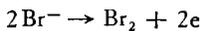
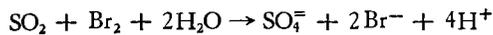


图 1 库仑滴定示意图

铂丝(双股拧成)，阴极以铂丝作接点，用砂心玻璃套管使与阳极隔开。滴定时，工作电极电生  $\text{Br}_2$ ：



与滴定液中的  $\text{SO}_2$  发生氧化还原反应：



由上反应可知，每个  $\text{SO}_2$  消耗一个  $\text{Br}_2$ ，根据法拉第电解定律：

$$W_{\text{SO}_2} = \frac{ItM}{96500n}$$

在恒电流情况下，即可从滴定时间  $t$  (秒) 求出  $W_{\text{SO}_2}$  量。式中  $W_{\text{SO}_2}$  为  $\text{SO}_2$  测得量 ( $\mu\text{g}$ )

$I$  为工作电流 ( $\mu\text{A}$ )。

$M$  为  $\text{SO}_2$  的分子量 (64)。

$n$  表示电子转移数 (2)。

## 三、实验部分

### (一) 仪器和试剂

1. 库仑仪 SQ-2 数字  $\text{SO}_2$  测定仪，环境化学研究所研制。

2. 电解池 见图 2，它既是滴定池又是

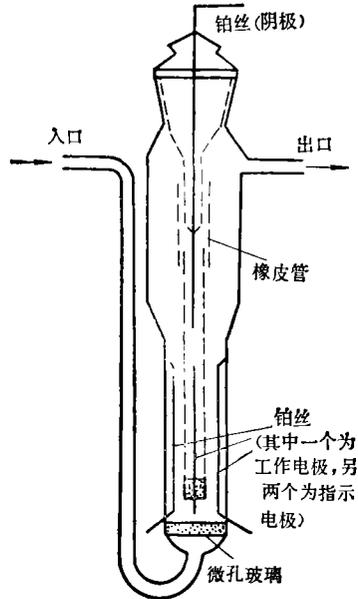


图 2 电解池

一个吸收管，滴定时利用空气搅拌代替电磁搅拌器。底部的微孔玻璃的曝气压力以 20—30 毫米汞柱为宜。

3. 0.1M 四氯汞钠磷酸盐缓冲溶液 pH 为 6。称取 27.2 克  $\text{HgCl}_2$ ，11.7 克  $\text{NaCl}$ ，7.98 克  $\text{KH}_2\text{PO}_4$  和 1.43 克  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  溶于 1 升蒸馏水中。

4. 溴化钾 二级品 (西安化学试剂厂出品)。

5. 二氧化硫渗透管 灌封有液态二氧化硫聚四氟乙烯渗透管。使用时将其置于蛇形预热管中，预热管放在恒温水浴中，保持  $25 \pm 0.1^\circ\text{C}$ 。用采气泵或压缩空气钢瓶将积余在预热管中的二氧化硫预先驱尽，空气进入预热管前经过活性炭和粒状氢氧化钠过滤器净化。标定时将蛇形预热管的出口端与滴定池(即吸收管)相接，以 500 毫升/分的流速采样、滴定。

6. 亚硫酸氢钠溶液，称取 0.5 克  $\text{NaHSO}_3$  溶于 100 毫升 0.1M 四氯汞钠溶液中，放置过夜(最好置于冰箱中)，用定量滤纸过滤，准确取 10 毫升上述溶液，按碘量法标定。然后用

0.1M 四氯汞钠溶液将部分已标定的溶液稀释成  $2\mu\text{gSO}_2/\text{毫升}$  或更大的含量。以上两种溶液置于冰箱中保存,浓溶液二周,稀溶液一周,浓度基本不变。

(二) 滴定方法

1. 取 4—5 毫升电解液于滴定池中(预先取 50 毫升 0.1M 四氯汞钠缓冲液与 5 克溴化钾混合),向滴定池通入干净空气搅拌,以恒电流进行空白滴定。然后加入 1 毫升已知

表 1 二氧化硫的库仑滴定 (N:  $\text{HSO}_2$  法)

加入 $\text{NaHSO}_3$ 溶液 (ml)	滴定电流 ( $\mu\text{A}$ )	测得 $\text{SO}_2$ 量 ( $\mu\text{g}$ )	标准偏差 (%)	
0.25	100	1.68	3.7	
0.25	100	1.73		
0.25	100	1.75		
0.25	100	1.80		
0.25	100	1.80		
0.25	100	1.94		
0.25	100	1.80		
0.25	100	1.75		
0.25	100	1.78		
0.25	100	1.80		
0.25	100	1.80		
0.25	100	平均值 1.79		
0.50	200	3.76		1.8
0.50	200	3.61		
0.50	200	3.56		
0.50	200	3.61		
0.50	200	3.59		
0.50	200	3.53		
0.50	200	3.57		
0.50	200	3.57		
0.50	200	3.60		
0.50	200	平均值 3.61		
1.00	200	7.20	0.9	
1.00	200	7.14		
1.00	200	7.00		
1.00	200	7.24		
1.00	200	7.18		
1.00	200	7.20		
1.00	200	7.15		
1.00	200	7.18		
1.00	200	7.10		
1.00	200	7.18		
1.00	200	平均值 7.16		

$\text{SO}_2$  含量的四氯汞钠-亚硫酸氢钠溶液,通恒电流滴定至终点。滴定结果与碘量法吻合,见表 1。

2. 取 5 毫升上述电解液于滴定池中,按 1 法滴定空白后,从预热管中采集渗透管中渗透出的二氧化硫,滴定结果见表 2。

表 2 二氧化硫的库仑滴定(渗透管法)\*

采气时间 (min)	渗透率 ( $\mu\text{gSO}_2/\text{min}$ )	测得结果 ( $\mu\text{gSO}_2/\text{min}$ )	注
5	0.874	0.865	1 号渗透管
5	0.874	0.850	
5	0.874	0.837	
5	0.874	0.864	
5	0.874	平均 0.857	
10	0.874	0.854	1 号渗透管
10	0.874	0.870	
10	0.874	0.874	
10	0.874	0.868	
10	0.874	平均 0.867	
20	0.458	0.458	2 号渗透管
20	0.458	0.457	
20	0.458	0.450	
20	0.458	0.446	
20	0.458	0.459	
20	0.458	0.447	
20	0.458	0.456	
20	0.458	平均 0.454	

\* 渗透管由中国计量科学院供应。

(三) 实验结果

1. 溶液的 pH 值对二氧化硫吸收率的影响

不同 pH 的吸收液吸收二氧化硫效果见图 3。为了使吸收液可以在较高二氧化硫浓度下连续使用,我们选用  $\text{pH} = 6$  的吸收液。

2. 溴化钾浓度对滴定的影响

溴化钾浓度大于 0.5M 时,滴定结果近于标准值(见图 4)。选用 1M 浓度较为理想。

3. 吸收液温度对吸收二氧化硫的影响

用不同温度的吸收液吸收  $\text{SO}_2$ , 结果见图 5, 吸收液温度高至  $40^\circ\text{C}$ , 二氧化硫的吸收效果基本不变。

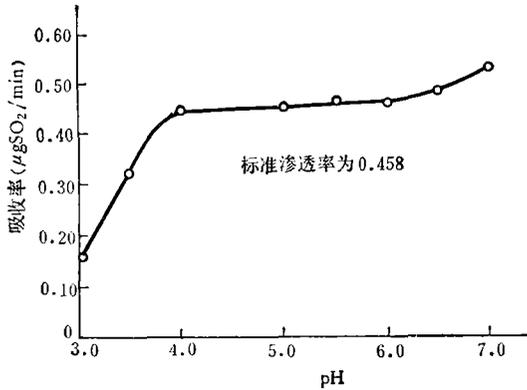


图 3 pH 值对 SO<sub>2</sub> 的吸收效果

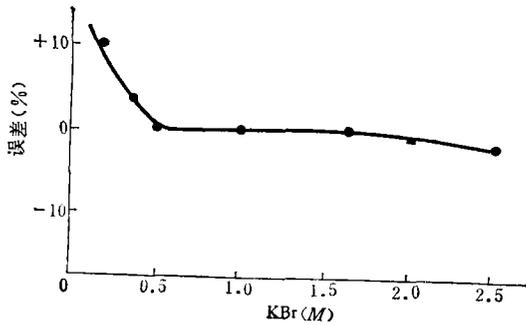


图 4 KBr 用量对滴定的影响  
图中所指误差为加入量与测得量之差。

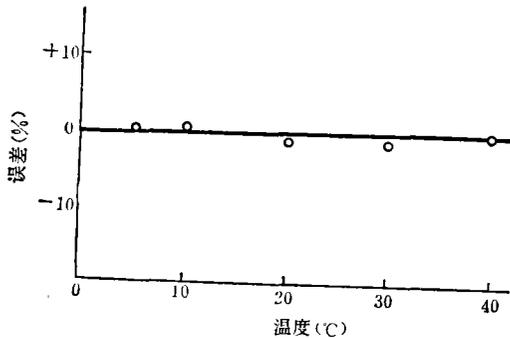


图 5 吸收液温度对吸收 SO<sub>2</sub> 的影响

#### 4. 干扰实验与去除

##### (1) 硫化氢:

实验表明,少量的硫化氢不影响二氧化硫的滴定,超过 10 微克的硫化氢,则产生 HgS 沉淀而影响滴定终点。必要时可用过滤器\*去除,结果见表 3A。

表 3A 硫化氢的干扰情况

吸收时间 (min)	加入 H <sub>2</sub> S 量 (μg)	渗透率 (μgSO <sub>2</sub> /min)	误差 (%)	注
20	0	0.345		5 次平均值
20	2	0.350	+1.5	5 次平均值
20	4	0.355	+2.9	5 次平均值
20	10	—	—	出现白色沉淀
20	10	0.343	-0.6	加过滤器
20	30	0.345	0	加过滤器
20	50	0.344	-0.3	加过滤器

##### (2) 二氧化氮

实验结果见表 3B。7 倍于二氧化硫的二氧化氮,使结果降低约 3%。但从在大气中的二氧化硫与二氧化氮的比例看,可以不考虑二氧化氮的干扰。

表 3B 二氧化氮干扰情况

通入 NO <sub>2</sub> 量 (μg)	测得 SO <sub>2</sub> 量 (μg)	误差 (%)	注
0	5.70		各数据皆为三次平均值
3	5.70	0	
6	5.68	-0.3	
9	5.62	-1.4	
12	5.62	-1.4	
20	5.60	-1.7	
24	5.64	-1.0	
46	5.50	-3.3	

##### (3) 臭氧

臭氧是一种强氧化剂,干扰二氧化硫测定。必要时可加过滤器消除\*。但一般空气中臭氧含量极微,可不考虑其影响。

\* 去硫化氢和臭氧的过滤器制备方法:

(1) 0.5 克硫酸铜,0.5 克 6201 担体和 5 毫升 5% 硼酸溶液混合后置于红外灯下烤至近干,放置 100°C 烘箱中,烘 1 小时。

(2) 0.25 克二苯胺磺酸钠和 1 克 6201 担体,用水润湿后,100°C 烘干。

将上述两种过滤剂分两段装入玻璃管中,(内径 0.4 厘米,长 10 厘米),两头用玻璃棉固定,担体的长度 4—5 厘米,使用时将过滤管接在吸收管的入口处。冬季空气干燥,过滤剂中可加 2% 甘油或磷酸。

少量的二氧化硫经过滤后,往往有较大的损失,因此过滤有时得不偿失。文献报道,过滤器在使用前需先通一段时间一定浓度的二氧化硫气体。

表 4 民用煤燃烧后的气体中二氧化硫的测定

测得序数	本法测得 SO <sub>2</sub> (ppm)	比色法测得 SO <sub>2</sub> (ppm)	注
1	0.24	0.23	
2	0.32	0.41	
3	0.73	0.93	
4	2.43	2.17	
5	6.00	5.66	
6	8.35	6.88, 8.93	平行采样
7	9.30	10.82, 9.54	平行采样
8	6.22	6.19, 5.92	平行采样
9	3.00	2.38, 2.98	平行采样
10	0.18	0.23, 0.38	煤中加有氧化剂
11	0.24	0.33, 0.33	MnO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>4</sub> <sup>-</sup> , ClO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Ce(NO <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> 等
12	0.30	0.29, 0.30	
13	0.37	0.35, 0.24	

5. 民用煤燃烧后排烟中二氧化硫的测定

一块蜂窝煤置于通风良好的炉中燃烧, 炉子放在一间空荡的实验室中, 并用电扇搅动空气. 采样管从窗户伸入, 一天中不同时间采样测定结果见表 4, 与比色法结果较接近.

参 考 文 献

[1] Zepf, K. and Vetter, F., *Microchemie, Emich Festschr.*, 1930, p. 280—288, *C. A.* 25, 3271, (1931).  
 [2] West, Philip W., et al., *Anal. Chem.*, 28, 1816, (1956).  
 [3] Scaringelli, F. P. and Frey, S. A., *Anal. Chem.*, 39, (1967).  
 [4] Shaffer, Tr., Philip, A., et al., *Anal. Chem.*, 20, 1008, (1948).  
 [5] Leithe, W., *The Analysis of Air Pollutants*, Ann. Arhor Science Publisher, 76—77, (1971).  
 [6] Glass, John R., *Anal. Chem.*, 32, 1265, (1960).

## 北京市城近郊区地下水全硬度总体的概率统计分析

黄 明 敏

(北京市水文地质总站)

地下水化学成份的形成, 经历了复杂而漫长的自然历史年代, 受到多种多样偶然因素的影响和制约. 因此从统计学观点出发, 可以把地下水的各种化学组份监测值看作随机变量. 从表面看这种随机变量似乎无规律可循, 其实不然. 当观察了大量同类随机变量后, 就会发现一种呈现平均的稳定性规律.

本文以地下水全硬度这一随机变量为例, 通过随机抽样所获得的样本, 来分析研究北京市城近郊区一千余平方公里地下水体所有部位的全硬度监测值(总体). 所谓随机抽样, 就是要求每个个体(地下水体中的某个样品)被抽到的可能性是相同的. 显然这种抽

样的结果, 使得取样点的空间分布是均匀或比较均匀的. 对任一随机抽取的地下水样品, 它的全硬度值, 当然又是不确定的. 在这种前提下, 本文通过样本(取之均匀布点的区域水质监测资料), 对本区地下水全硬度总体, 进行了分布函数的假设检验和参数估计. 由统计推断和趋势预测的各种全硬度特征数量在本区出现的概率, 又可近似看成它们在本区出现的面积百分数.

### 一、地下水全硬度总体的统计推断

本区自 1973 年开始建立系统完整的地下水水质监测网, 每年的取样分析点数量(样