

# 检气管法的基本理论分析及其实实验验证

王 鸿 道      赵 平 亚

(大连铁道学院环境化学研究室)

张 俊 香      张 来 荣

(中国科学院大连化学物理研究所)

**摘要** 本文由检气管的基本理论出发,首次推导出检测灵敏度与相关参数之间的理论关系式:  $L = C \cdot F / c'$ 。A,从而对检气管操作参数的选择给出明晰的指导。同时通过研制的  $SO_2$  检气管,对上述理论关系式给予实验验证。

**关键词** 检气管;理论关系;  $SO_2$  快速分析。

检气管法用于测定大气污染物显示出许多优点:灵敏度高,操作简单,携带方便,可以在现场迅速测知污染物的含量。若有手动油气泵或囊式手泵与之配套,在无电源的野外地区使用亦较方便。因此,检气管法得到了重视和应用<sup>[1-3]</sup>。

但是,迄今检气管操作参数之间缺乏系统的理论关联<sup>[1-4]</sup>,本文由检气管的基本原理出发,首次推导出参数之间的理论关系式,从理论上讨论了检气管灵敏度与各参数之间的制约关系。并结合研制的  $SO_2$  检气管进行了实验验证。

## 一、基本理论分析

### 1. 检气管的基本原理

检气管是基于污染物的特性化学反应,由化学反应所致显色深浅或显色柱长短进行定量分析的便携式设备。前者谓之比色型检气管,后者谓之比长型检气管。

### 2. 对检气管的基本要求:

(1) 化学反应迅速,且选择性好,有明显的颜色变化。

(2) 变色柱长短或变色深浅与被测污染物浓度呈线性关系。

(3) 结果可靠。

### 3. 检气管的基本理论分析及参数制约关系

根据通过检气管气流中污染物的物料守恒原理,有如下关系式:

$$c \cdot F = \frac{c'}{t} \cdot A \cdot L + c_2 F \quad (1)$$

式中,  $c$  为气体中污染物的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ );  $F$  为气体流量 ( $\text{L}/\text{sec}$ );  $c'$  为检气管吸附相中参与了反应的污染物浓度 ( $\mu\text{g}/\text{mm}^3$ );  $t$  为时间 ( $\text{s}$ );  $A$  为检气管的横截面积 ( $\text{mm}^2$ );  $L$  为检气管变色柱长

度 ( $\text{mm}$ );  $c_2$  为检气管尾气中污染物的浓度 ( $\mu\text{g}/\text{L}$ )。

检气管定量测试中要求  $c_2$  为零,至多也要低于分析误差所允许的数量范围,因而可以忽略不计,则式(1)变为:

$$c \cdot F = \frac{c'}{t} \cdot A \cdot L \quad (2)$$

由式(2)可得变色柱长与相关参数的制约关系:

$$L = \frac{c \cdot F \cdot t}{c' \cdot A} \quad (3)$$

分析式(3)可知:

(1) 变色柱长度  $L$  与吸附反应的污染物浓度  $c'$  成反比

即  $c'$  越小,则  $L$  越长。当采用比表面较小的载体(如素陶瓷),以及载体上所担指示粉浓度低时,将导致  $c'$  低。对于一定量的污染物而言,  $c'$  低则  $L$  长,检气管的分析灵敏度提高,但此时需注意克服变色不够深的缺点。

(2) 变色柱长度  $L$  与检气管横截面积  $A$  成反比  
减小  $A$ , 将导致  $L$  增长,使检气管的分析灵敏度提高。此时需注意克服检气管变细,气阻增大的缺点。

(3) 变色柱长度  $L$  与  $C \cdot F \cdot t$  成正比

即污染物在空气中浓度越高,流量(在允许的限度内)越大,通气时间越长,则均可导致检气管变色柱长度增长。通长取  $F \cdot t$  固定,则变色柱长度与污染物浓度成正比,从而实现定量分析。此时需注意变色柱不得穿透。为此,要么指示粉有足够量,要么降低流量,缩短通气时间,以便使检气管变色界限清楚和定量地显示出来。

(4) 检气管显色反应系多相过程,它要求污染物从气相到吸附相吸附反应迅速,吸附足够强,变色

化学反应速度常数大,反应完全。

如果变色反应是特性反应,则对提高检气管选择性有利。

## 二、SO<sub>2</sub> 检气管及实验验证

### 1. SO<sub>2</sub> 检气管原理

以亚硝基五氰铁酸钠、氯化锌和六亚甲基胺溶液处理素瓷粉作指示粉,当含有 SO<sub>2</sub> 的气体流经指示粉时,检气管逐步地由棕黄变为红色,其变色长度与 SO<sub>2</sub> 气体浓度成正比。

### 2. 指示粉的配制

取 0.5 g ZnCl<sub>2</sub> 溶于 0.01 mol HCl 中,配成 10% 溶液。取 3 g 亚硝基五氰铁酸钠溶于 15 ml 蒸馏水中,并往此溶液中加入 3.6 ml 用水稀释了的甘油(1:1)。溶液应置于棕色玻璃瓶中。

将 15 g 纯净的 80—100 目素瓷粉置于表面皿中,用 0.3 ml ZnCl<sub>2</sub> 溶液使其均匀润湿,然后将此颗粒以 0.75 ml 亚硝基五氰铁酸钠处理,在不断搅拌下使之干燥,至互不粘合。然后再以 0.7 ml 六亚甲基胺溶液加以润湿,重新搅拌、干燥,至颗粒互不粘合为止。

### 3. 检气管制备

为提高分析灵敏度,选用细内径(2.3—2.7 mm)的玻璃管。用脱脂棉将玻璃管一端堵塞,加入 0.25 g 指示粉,然后用脱脂棉将玻璃管另一端塞紧,再将管两端熔封备用。

### 4. SO<sub>2</sub> 检气管浓度校正表

采用已知的不同浓度的标准气体,以规定的流速分别通入一组内径一致的检气管中,各通气 20 min,求得浓度与变色长度的关系,见图 1 玻璃管内径为 2.3 mm 的一组。这样,对于未知样测定时,可根据变色柱长度,从图 1 中查出被测气体的浓度。但这要求测未知样时所用玻璃管内径与作校正线时的玻璃管内径绝对一致,即都是 2.3 mm,否则误差较大,因为要求玻璃管内径绝对一致实际困难重重。于是,人们采取各种切实可行的办法,如各管装入等量的指示粉,可以补正管内径带来的误差。更有效的方法是将几组粗细差异的检气管,通入已知的不同浓度的气体,则变色柱长度,被检测气体浓度及玻璃管内径之间有图 1 之关系。根据图 1 曲线上每整数浓度所表示的变色柱长度及该内径相应指示粉的填充长度,可画出浓度校正表(图 2)例如,检气管内径分别为 2.3、2.4、2.5、2.6、2.7 mm,指示粉长度分别为 57.0、65.3、73.5、81.8、90.0 mm,以 00' 为基线,可作出 11' 一线。当通入相当于 5 ppm 标准样

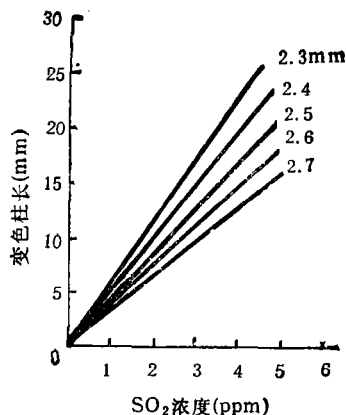


图 1 SO<sub>2</sub> 检气管浓度校正线

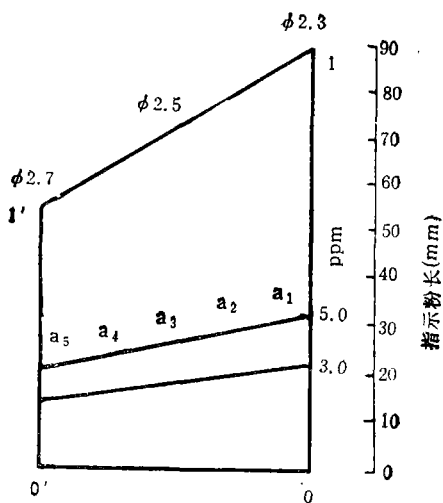


图 2 SO<sub>2</sub> 检气管浓度校正表

时,从图 1 可以查得变色柱长度分别为 21.0、24.0、27.0、30.0、33.0 mm,同样以 00' 为基线,在相应指示粉长度下,可依次作出 a<sub>1</sub>、a<sub>2</sub>、a<sub>3</sub>、a<sub>4</sub>、a<sub>5</sub> 五点,即可联成 5 ppm 一条线。同样,当通入 3 ppm 标准气时,可得 3 ppm 一条线。当用检气管对未知样进行定量分析时,可先将检气管指示粉长度在图 2 中对好,然后根据未知样的变色柱长度查出浓度(ppm)。

### 4. 检气管变色柱长度及其影响因素的考察——关系式(3)的实验验证

#### (1) 变色柱长度与检气管内径的关系

实验结果见图 1。图 1 表明同样浓度的 SO<sub>2</sub> 气体,由于管内径不同,其变色柱长度亦不同。管内径越细(即管截面积 A 越小),其变色柱越长。实验验证了式(3)的结果,即变色柱长度 L 与 A 呈反比关系。

#### (2) 变色柱长度与被检气体浓度的关系

实验结果见图 1。图 1 表明,被测气体愈浓,则其变色柱长度愈长。正如式(3)予示的结果,  $L$  与  $c$  成正比关系。

#### (3) 变色柱长度与进样体积的关系

流速固定 (50 ml/min) 条件下,我们考察了进样体积的影响,实验结果见图 3。图 3 表明变色柱长度与进样体积呈直线关系,实验结果验证了式(3)予示的结果,即  $L$  与  $F$  成正比。在允许的限度内增加进样量,可提高检气管分析灵敏度。

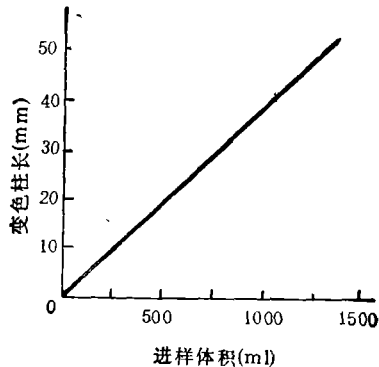


图 3  $\text{SO}_2$  进样体积与变色柱长度关系

#### (4) 进样速度的影响

进样速度太慢,则影响分析时间;进样速度太快,赶上甚至超过了化学反应速度,则变色界限不

清,轻则影响定量分析准确度,重则无法定量。实验表明本文条件下,进样速度选择为 50—70 ml/min 较合适。

### 三、结 论

1. 本文对检气管方法进行了最基本的理论分析,首次推导出检测灵敏度与相关参数之间的理论关系式,从而对检气管相关参数(包括操作参数)的选取,给予了明晰的指导。

2. 研制出  $\text{SO}_2$  检气管,并对上述理论关系式给出了满意的实验验证。

### 参 考 文 献

- [1] Lynch, A. L., *Evaluation of Ambient Air Quality by Personnel Monitoring*, p. 74, Cleveland Ohio, CRC 1974.
- [2] E.A. 佩列古德等著,李志贤等译,空气中有害物质的快速测定方法,第 46 页,中国工业出版社,1965.
- [3] 中国医学科学院卫生研究所编,空气中有害物质的测定方法,第 153 页,人民卫生出版社,1974.
- [4] 小林义隆,作业环境の有害物质测定法,第 74 页,コロナ社,1976.
- [5] 中国科学院大连化学物理研究所,大气中某些有害物质的测试及消除,第 1、34 页,科学出版社,1974.
- [6] CA 109:85365, 1988.  
CA 111:120059, 1989.

(收稿日期: 1991 年 1 月 24 日)

(上接第 68 页)

表 5 样品的回收率

| 样 品 | 样品数<br>(个) | 样品钍含量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 加入钍量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 测得钍量<br>( $\mu\text{g}$ ) | 回收率<br>(%) |
|-----|------------|----------------------------|---------------------------|---------------------------|------------|
| 土壤  | 5          | $10.7 \pm 0.9$             | 5                         | $14.5 \pm 1.1$            | 92.3       |
| 煤   | 5          | $12.1 \pm 1.0$             | 5                         | $15.7 \pm 0.9$            | 91.8       |
| 大米  | 5          | $1.1 \pm 0.2$              | 5                         | $5.5 \pm 0.6$             | 90.2       |
| 青菜  | 5          | $1.3 \pm 0.1$              | 5                         | $5.7 \pm 0.5$             | 90.5       |

回收率都在 90% 以上。在样品分析时固体样品如土壤、煤、煤渣等用 92% 的回收率,植物样品用 90% 的回收率。

用本方法分析微量钍经济、灵敏、方便,检测下限低,能适合环境本底水平样品分析。使用过的  $\text{N}_{200}$  萃取剂用 5% 碳酸钠溶液洗一次,再用 3.5 mol/L 硝酸平衡两次,即可重复使用,一般重复使用 8—10 次。在比色时加入草酸可以有效掩蔽铀的干扰,加入抗坏血酸可以排除其它稀土干扰,由于  $\text{N}_{200}$  萃

取剂粘度较大,所以在萃取及反萃取时缓慢地摇动,以免水相与有机相分层不清,影响分析结果。

### 参 考 文 献

- [1] 杨万卿,放射性地质, (1), 80 (1980).
- [2] 余耀仙,辐射防护, 9(1), 47 (1989).
- [3] 李小明,中华放射医学与防护, 6(7), 428 (1987).
- [4] 潘郁燕,中华放射医学与防护, 5(4), 275 (1985).
- [5] 金忠麟,核防护, (5), 24 (1979).

(收稿日期 1991 年 1 月 8 日)

# Abstracts

Chinese Journal of Environmental Science

analysing soil, water, coal, plant samples collected in Shanghai.

**Key Words:** Thorium analysis.

**Basic Theoretical Analysis of Gas-Detector Method Used for the Detection of Atmospheric Pollutants.** Wang Hongdao, Zhao Pingya (Research Laboratory of Environmental Chemistry Dalian Railway Institute), Zhang Junxiang, Zhang Lairong (Dalian Institute of Chemical Physics Chinese Academy of Science): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 69—71

According to the basic theory of gas-detector, the relationship between the detection sensitivity and related parameters was derived as follows:  $L = C \cdot F \cdot t / C \cdot A$ . From the equation, the controlling parameters for the operation of gas-detector can be selected easily. The relationship was experimentally verified using the developed  $H_2S$  detector.

**Key Words:** gas-detector; detection sensitivity.

**Study on Biodegradability of Coal Gasification Waste water.** Jin Chengli, Liu Xuehong, Ou Shanci, Shi Guangmei (Harbin Achi. & Civil Eng. Inst.): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(6), 1991, pp. 72—76

Experimental research on characteristics of waste water resulting from coal gasification and bio-reactor for its treatment was carried out. The research shows that when the ratio of phenol to COD is in the range of 43.7—47.7%, biodegradability of the waste water is high ( $m=0.62$ ,  $n=0.13$ ). Whereas when phenol is removed and ammonia is stripped, biodegradability of the waste water

becomes much lower ( $m=0.34$ ,  $n=0.22$ ) due to the removal of phenolic matters, but it is still biodegradable.

**Key Words:** coal-gasification wastewater; biodegradability; phenol.

**Some Problems about Wind Erosion and the Environment.** Lü Yuelai (Northwestern Forestry College): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 77—78

Soil wind erosion is one of the major environmental problems. This paper reviews the influence of wind erosion on plant growth environment, and the relation between wind erosion and dust storms, and analyses the anthropocentric factors causing the wind erosion. Some proposals are also offered to control soil erosion by wind and water in certain reaches of the Yellow River Basin.

**Key Words:** wind erosion, environment.

**An Approach to the Sensitivity and Errors of the Air Quality Model of Mountainous Region** Tang Shibao, Chen Meifang (Environmental Monitoring Station of Panzhihua, Sichuan): *Chin. J. Environ. Sci.*, 12(5), 1991, pp. 79—83

This paper analyses the relative significance of parameters of the air quality model of mountainous regions and their influence on the output of the model, based on the analysis of sensitivity and the simulation of errors of the model. It is suggested that great attention should be paid to the selection of correct model and reasonable use of parameters, particularly those like intensity of source, wind direction, wind speed, diffusion parameters, correcting factor of topography and the height of source.

**Key Words:** air quality modelling.

(上接第 78 页)

期的观测数据。因此,建立永久性的监测网点不仅对土壤风蚀与环境质量的评价而且对土壤风蚀的防治都是非常必要的。

## 参 考 文 献

- [1] 吕悦来,土壤学进展, 18(5), (1990).
- [2] 朱震达等,中国北方地区的沙漠化过程及其治理区划,第 18—19 页,中国林业出版社,1981 年.
- [3] Williams, J. R. et al., *Transactions of the ASAE*, 27(1), 129(1984).
- [4] Fryrear, D.W., *Transactions of the ASAE*, 18(3), 888(1975).
- [5] Gillette, D.A., *Transactions of the ASAE*, 20(3), 890(1977).
- [6] 中国科学院北京农业生态系统试验站,农业生态环境研究,第 421—486 页,气象出版社,1989 年.
- [7] 陆鼎煌,北京林业学院学报, (3), 19(1982).
- [8] 赵松乔,中国干旱地区自然地理,第 203—216 页,科学出版社,1985 年.
- [9] 朱震达等,中国北方地区的沙漠化过程及其治理区划,第 7—16 页,中国林业出版社,1981 年.
- [10] Dhir, R. P., 李孝泽译,世界沙漠研究, (3), 32 (1989).
- [11] Lyles, L. et al., *Transactions of the ASAE*, 24(2), 405(1981).
- [12] 吕悦来等,中国水土保持, (3), 29(1991).
- [13] 中国科学院黄土高原综合科学考察队,黄土高原地区综合治理开发研究, 153—162 页,科学出版社,1983 年.

(收稿日期: 1991 年 2 月 20 日)