

# 气体流动注射分析和连续流动分析系统的研究 ——二氧化硫气体的电化学测定

刘善军\* 沈含熙 冯建兴  
(南开大学化学系 天津 300071) (南开大学环境科学系 天津 300071)

**摘要** 本文以电化学气体传感器为检测器,将流动注射技术直接用于二氧化硫气体分析.详细研究了气体流动体系的连接方式、气体流速以及体系中压强的变化对分析信号的影响,得到最佳连接方式,比较了载气流速对气体流动注射分析和连续流动分析的影响.气体流动注射分析法重现性较好,测定  $2890 \times 10^{-6} \text{ mol/mol SO}_2$  的相对标准偏差为 0.7% ( $n=12$ ),测定速度快,可达 50 样/时.连续流动分析能达到气体传感器的稳态响应信号,灵敏度较高.

**关键词** 气体流动注射分析,连续流动分析,电化学气体传感器,二氧化硫

流动体系中的测定正变得越来越重要,特别是在临床和环境分析方面,这些测量除了包括物质的连续监测外,还包括连续流动分析,流动注射分析以及对色谱流出物的测定<sup>[1,2]</sup>.近年来,不同的流动注射方式和检测体系被用于测定  $\text{SO}_2$ <sup>[3~5]</sup>,  $\text{HCN}$ <sup>[6]</sup>,  $\text{Br}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ <sup>[7]</sup>,  $\text{O}_2$ <sup>[8]</sup> 等气体,这表明了用流动注射技术测定气体的可能性.然而这些测定或采用了膜渗透扩散装置和吸收液流<sup>[3,6]</sup>,或把气体样品直接插入载流溶液中<sup>[4,5]</sup>,或利用气体-固体界面上发生的颜色变化以光度法测定<sup>[7]</sup>.未见有以气体流动注射方式直接测定二氧化硫气体的文献报道.

本文采用气体流动注射和连续流动分析方式,以电化学气体传感器为检测器,空气为载流,直接测定气体样品中的二氧化硫.首次详细研究了气体流动体系的连接方式及体系内压强的变化对分析信号的影响,得到可以减少气体压力变化的最佳连接方式.考查了进样体积和气体流速的影响,结果表明气体流动注射分析与溶液流动注射分析一样,具有较好的精密度.

## 1 实验

实验装置如图 1 所示,  $\text{SO}_2$  检测器是采用定电位电解原理<sup>[9,10]</sup>,实验室自制的两电极电化学气体传感器.电极体用有机玻璃加工而成,工作电极为金电极,对极兼参比电极

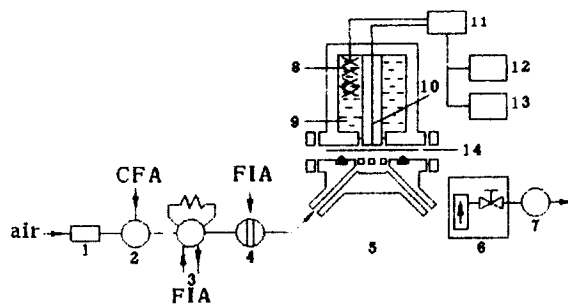


图1 气体流动体系示意图

- 1—活性炭管;2—三通阀;3—定量进样阀;4—注射阀;  
5— $\text{SO}_2$  传感器;6—流量计(带有调节阀);7—电磁气泵;  
8—Ag 网;9— $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液;10—Au 电极;11—电子线路;  
12—数字多用表;13—记录仪;14—膜;  
FIA—流动注射分析;CFA—连续流动分析

为  $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{SO}_4$  电极, 透气膜为  $0.012\text{cm}$  厚的硅橡胶膜, 内充  $0.5\text{mol}\cdot\text{dm}^{-3}\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液作为电解液.  $\text{SO}_2$  气体传感器的极限扩散电流区为  $+0.40\sim+0.70\text{V}$  (相对于参比电极), 在此范围内, 电流几乎不受电压变化影响. 因此, 实验中电解电压固定在  $+0.50\text{V}$  并于  $15.5\pm0.5^\circ\text{C}$  条件下测定. 该装置可采用注射器、不锈钢六通定量进样阀 (SP-2305 气相色谱仪六通进样阀, 北京分析仪器厂, 进样体积  $3.0\text{cm}^3$ ) 和连续流动三种进样方式分析气体样品. 管路采用内径为  $0.5\text{cm}$  聚乙烯管连接, 进样阀与传感器间的距离为  $10\text{cm}$ . 采用电磁泵 (天津市第三分析仪器厂, JB771 电磁泵, 气体最大流量为  $0.4\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$  和  $2\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ). 空气经过活性炭管除去氧化性和还原性物质, 作为载流气体和零气, 用流量计 (北京朝阳流量计厂, 701HB 转子流量计, 指示范围  $0.05\sim0.5\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ; 常州勤丰流量仪表厂, LZB-3T 玻璃转子流量计, 范围  $0.1\sim1.0\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ) 上的调节阀调节、控制气体流速. 取一定量的  $\text{SO}_2$  标准气体 (国家标准物质研究中心, 北京,  $\text{SO}_2/\text{N}_2 2890\times10^{-6}\text{mol/mol}$ , 样品编号 450777) 用注射器配制, 或用发生的  $\text{SO}_2$  气体经稀释配气得到不同浓度的  $\text{SO}_2$  气体, 用标准气体校准其浓度. 流动注射方式测量峰值信号, 连续流动分析方式测其稳定信号.

信号处理装置为实验室自制的电子线路, 采用线性放大器 (TL 081) 可精确控制施加于传感器上的电压. 用数字繁用表 (天津无线电一厂) 测量响应信号, 并用台式自动平衡记录仪记录信号响应曲线.

## 2 结果与讨论

### 2.1 传感器响应特性

$\text{SO}_2$  气体传感器对流动注射 (FIA) 和连续流动 (CFA) 两种分析方式的典型响应曲线如图 2 所示, FIA 方式, 注入样品后, 传感器几乎瞬间响应, 响应信号 (I) 为良好峰形, 并能很快回到基线. CFA 方式,  $\text{SO}_2$  气体传感器达到 90% 稳态值的响应时间为  $40\sim50$  秒, 且达到稳态值以后, 信号将不随时间的增加而改变. 由于传感器的响应相对较慢, FIA 信号灵敏度低于 CFA 的灵敏度, 但 FIA 测定速度提高了, 每小时可分析 50 个样品.

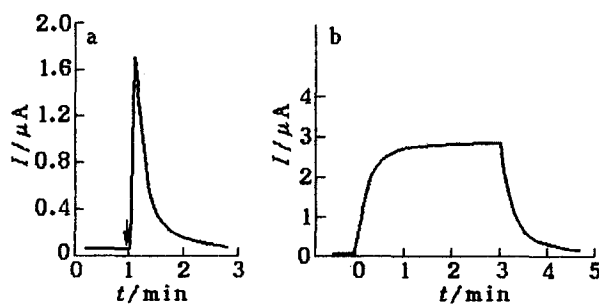
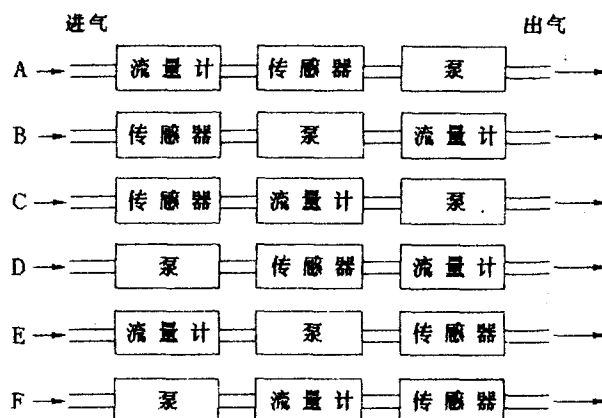


图 2  $\text{SO}_2$  传感器典型响应曲线

a—FIA 方式,  $2890\times10^{-6}\text{mol/mol}$ ,  $\text{SO}_2/\text{N}_2$ , 注射器进样  $3.0\text{cm}^3$ , 载气流速  $0.05\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$ ;  
b—CFA 方式,  $819\times10^{-6}\text{mol/mol}$ ,  $\text{SO}_2/\text{空气}$ , 流速  $1.0\text{dm}^3\cdot\text{min}^{-1}$

### 2.2 流动体系连接方式、流速及压强的影响

由于气体的可压缩性, 使其具有与溶液体系不同的特性. 在 CFA 方式, 用流量计上的针阀调节流量时, 使流动体系内气体的压力也发生变化<sup>[11]</sup>. 气泵、流量计 (包括针阀) 和传感器三者, 在连续流动分析体系中共有以下六种连接方式:



注: 流量计带有调节阀

其中 A, D 方式体系内气体压力受流量影响较大, B, C, E 和 F 四种连接方式体系内压力几乎与流量的变化无关<sup>[11]</sup>. 因此, 选择 A, C, D 三种典型连接方式, 研究流速、压力和信号三者间的关系.

调节针阀改变气体流速, 导致体系中传感器处气体压力和响应信号变化, 其结果如图 3 所示. 其中压力是由接在传感器附近的 U 形水银压力计测得. 可见, 压力与流速的关系与响应信号和流速的关系是一致的. 即流速影响信号的实质是由于体系中气体压力变化引起的, 两者间存在良好的线性关系(图 4):

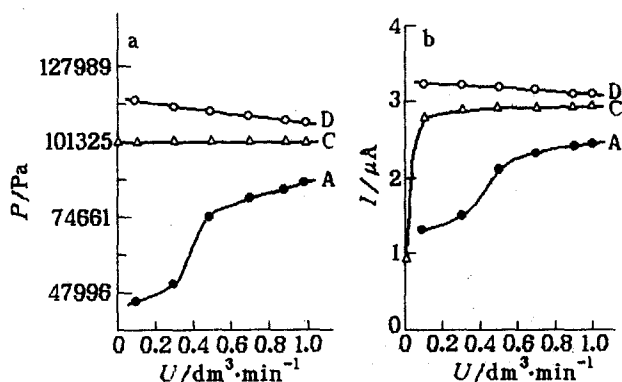


图 3 流动体系压力(P)、信号(I)与气体流速(U)的关系

a—压力与流速关系; b—信号与流速关系

$$I(\mu\text{A}) = 0.062 + 2.80 \times 10^{-5} P(\text{Pa}) \quad r = 0.9991 \quad (1)$$

故以下实验均采用 C 接法, 即图 1 所示接法, 以减小压力变化引起的误差.

对于 FIA 方式, 进样体积一定, 改变载气流速将直接影响到  $\text{SO}_2$  气体与传感器的接触时间, 从而影响信号灵敏度. 图 5 表明了 FIA 载气流速  $U$  对分析信号的影响, 流速较低时, 信号灵敏度较高, 选择  $0.05 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$  载气流速进行 FIA 测定.

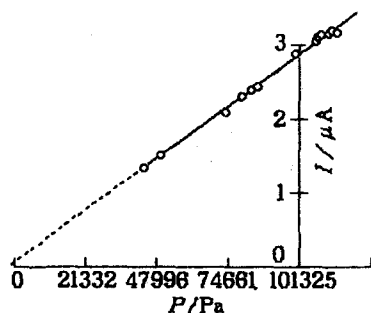


图 4 传感器信号与压强的关系

### 2.3 进样体积与进样方式的影响

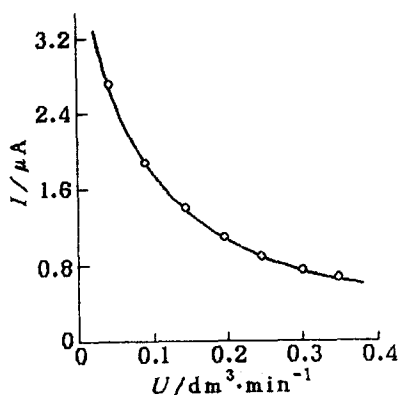


图5 FIA 载气流速( $U$ )影响

$\text{SO}_2/\text{N}_2$   $2890 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ , 进样体积  $5.0 \text{ mL}$

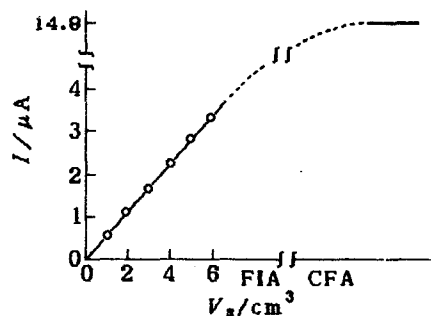


图6 进样体积( $V_s$ )的影响

$\text{SO}_2$  浓度  $2890 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$ ,

载气流速  $0.05 \text{ dm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$

对于 FIA 方式, 载气流速一定时, 增大进样体积, 信号峰值也随着增大(图 6). 在一定范围内, 峰高与进样体积间存在线性关系:

$$I(\mu\text{A}) = 0.019 + 0.559 V_s(\text{cm}^3) \quad r = 0.9996 \quad (2)$$

$V_s$  代表进样体积. 继续增加进样体积, 即由 FIA 方式过渡到 CFA 方式, 此时信号将与进样体积无关.

此外, 定量进样阀进样的精密度明显优于用注射器进样的精密度, 测定  $2890 \times 10^{-6} \text{ mol/mol}$   $\text{SO}_2/\text{N}_2$  的相对标准偏差为  $0.7\%$  ( $n = 12$ ).

### 2.4 工作曲线及检出限

取一定的  $\text{SO}_2$  标准气体配制成不同浓度的  $\text{SO}_2$  气体, 用注射器进样, 以平均峰值信号对  $\text{SO}_2$  浓度作图, 呈线性关系, FIA 工作曲线方程为:

$(9 \sim 347) \times 10^{-6} \text{ mol/mol SO}_2$ , 进样体积  $5.0 \text{ cm}^3$

$$I(\mu\text{A}) = 0.060 + 1.2 \times 10^{-3} c_{\text{SO}_2}(10^{-6} \text{ mol/mol}) \quad r = 0.9980 \quad (3)$$

$(116 \sim 2890) \times 10^{-6} \text{ mol/mol SO}_2$ , 进样体积  $3.0 \text{ cm}^3$

$$I(\mu\text{A}) = 0.124 + 6.26 \times 10^{-4} c_{\text{SO}_2}(10^{-6} \text{ mol/mol}) \quad r = 0.9983 \quad (4)$$

按三倍标准偏差计算, FIA 检出限为  $10 \times 10^{-6} \text{ mol/mol SO}_2$ . 低浓度  $\text{SO}_2$  响应曲线见图 7,  $9 \times 10^{-6} \text{ mol/mol SO}_2$  也有明显的响应信号.

CFA 方式,  $\text{SO}_2$  浓度在  $0 \sim 5737 \times 10^{-6} \text{ mol/mol SO}_2/\text{空气}$  范围内(未做上限), 传感器响应值与  $\text{SO}_2$  浓度间存在良好线性关系:

$$I(\mu\text{A}) = 0.400 + 4.98 \times 10^{-3} c_{\text{SO}_2}(10^{-6} \text{ mol/mol}) \quad r = 0.9997 \quad (5)$$

检出限为  $2.4 \times 10^{-6} \text{ mol/mol SO}_2$ .

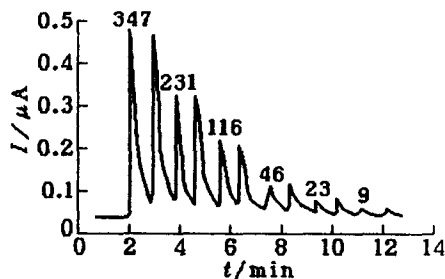


图7 工作曲线

FIA 方式, 进样体积  $5.0 \text{ cm}^3$

## 2.5 其它气体的影响

分别考查了 CFA 方式下四种气体与 SO<sub>2</sub> 共存时对 SO<sub>2</sub> 响应值的影响, 结果列于表 1. 可见 CO 和 CO<sub>2</sub> 的存在对 SO<sub>2</sub> 测定没有影响, NO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>S 对 SO<sub>2</sub> 测定产生负干扰, 需设法除去.

## 2.6 样品测定

以 FIA 方式对 SO<sub>2</sub> 标准气体(国家标准物质研究中心, 北京; SO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 2002 × 10<sup>-6</sup> mol/mol, 样品编号 448417)进行了测试, 测定结果为 1977 × 10<sup>-6</sup> mol/mol(4 次结果平均值), 相对标准偏差为 2.6%.

表 1 其它气体的影响

气体组成 × 10 <sup>-6</sup> mol/mol	归一化信号 *	相对偏差 %
SO <sub>2</sub> (820)	1.000	
SO <sub>2</sub> (820) + CO <sub>2</sub> * (3100)	1.007	+ 0.7
SO <sub>2</sub> (820) + CO <sub>2</sub> * (4980)	1.002	+ 0.2
SO <sub>2</sub> (820) + NO <sub>2</sub> (930)	0.428	- 57.2
SO <sub>2</sub> (820) + CO(465)	1.013	+ 1.3
SO <sub>2</sub> (820) + CO(930)	0.976	- 2.4
SO <sub>2</sub> (820) + H <sub>2</sub> S(187)	0.768	- 23.2

\* 所有数据对 SO<sub>2</sub>(820 × 10<sup>-6</sup> mol/mol) 信号电流取作 1, 进行归一化;

\* \* 包括空气中的 0.03% CO<sub>2</sub>(v/v).

## 参考文献和注

- 1 V. Pacakova, K. Stulik, D. Brabcova, J. Barthova, *Anal. Chim. Acta*, **1984**, 159, 71.
- 2 K. Stulik, *Anal. Chim. Acta*, **1993**, 273, 435.
- 3 W. Frenzel, *Fresenius J. Anal. Chem.*, **1992**, 342, 817.
- 4 S. M. Ramasamy, H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, **1982**, 54, 283.
- 5 A. Rios, M. D. Luque de Castro, M. Valcarcel, H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, **1987**, 59, 666.
- 6 V. Kuban, P. K. Dasgupta, *Anal. Chem.*, **1992**, 64, 1106.
- 7 S. M. Ramasamy, S. M. A. Jabbar, H. A. Mottola, *Anal. Chem.*, **1980**, 52, 2062.
- 8 A. Mills, C. Lawrence, *Analyst*, **1984**, 109, 1549.
- 9 日本高立理化公司 KNOS-600 型烟道气分析仪使用说明书.
- 10 D. T. Sawyer, R. S. George, R. C. Rhodes, *Anal. Chem.*, **1959**, 31, 2.
- 11 Shan - Jun Liu, Han - Xi Shen, Jian - Xing Feng, *Anal. Chim. Acta*, **1995**, 313, 89.

## Studies on Gas Flow Injection and Continuous Flow Analysis System —— Electrochemical Determination of Sulfur Dioxide Gas

LIU Shan - Jun\*      SHEN Han - Xi

(*Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, 300071*)

FENG Jian - Xing

(*Department of Environmental Science, Nankai University, Tianjin, 300071*)

**Abstract** A flow injection analysis system based on electrochemical gas sensor is used for the direct determination of sulfur dioxide in the form of gas. The influence of connective modes of the flow system, gas flow rates and gas pressure in the flow system is discussed in detail. Flow injection analysis (FIA) is compared with continuous flow analysis (CFA) in signal response curves, carrier gas flow rates, and sample volume. The method of FIA has good reproducibility with a RSD of 0.7% ( $n = 12$ ,  $2890 \times 10^{-6}$  mol/mol SO<sub>2</sub>) and rapid analysis of 50 samples/h, while the steady state can be achieved and the signal sensitivity is higher in CFA.