

CO对定电位电解法测定SO₂的影响及对策探讨

张迪生, 谢馨

(南京市环境监测中心站, 江苏 南京 210013)

摘要: 采用定电位电解法测定固定污染源废气中SO₂, 根据CO标准气体干扰SO₂测定的规律建立数学模型, 并在实验室用CO标气对数学模型进行验证。用该数学模型对5家企业固定污染源废气中SO₂监测, 将测定结果与碘量法的测定结果比对, 绝对误差与相对误差在允许范围内。

关键词: SO₂; CO干扰; 定电位电解法; 数学模型; 修正补偿

中图分类号: O657.13 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2014)02-0060-03

Influence of Carbon Monoxide on the Determination of Sulfur Dioxide by Constant Potential Electrolysis Method and Countermeasure Research

ZHANG Di-sheng, XIE Xin

(Nanjing Environmental Monitoring Center, Nanjing, Jiangsu 210013, China)

Abstract: SO₂ from stationary sources was determined using the constant potential electrolysis method. A numerical model was established according to the rule of standard CO gas interference, and verification was done in the laboratory through preparation of CO standard gases. The numerical model was applied to monitor SO₂ from five enterprises' stationary sources. The absolute error and relative error between the current method and the iodine titration method were within the acceptance scope.

Key words: SO₂; CO₂ interference; Fixed potential by electrolysis method; Mathematical model; Modifying compensation

我国对固定污染源废气中SO₂的监测主要用定电位电解法, 采用便携式仪器, 使用方便。然而, 实际烟气中组分复杂, 定电位电解法在测定固定污染源废气SO₂过程受烟气中其他气体组分(如碳氢化合物、H₂、NO_x、H₂S等)的影响较大^[1]。在采样气路中增用乙酸铅棉过滤可以消除H₂S的干扰; 烟气中NO_x主要以NO形式存在, NO对SO₂监测基本无影响; CO在监测过程中对SO₂的测定干扰最为普遍且复杂多变^[2]。因此, 如何消除CO对SO₂测定的干扰, 准确核定污染源中SO₂的排放量, 为环境管理和决策提供更加科学的依据就显得尤为重要。

1 试验

1.1 主要仪器与试剂

青岛崂应3022型烟气综合分析仪, 3072型烟气采样器, 青岛崂应应用技术研究; 3SF/F型传感器, 英国城市技术有限公司; PCS-C型手提式烟气预处理系统, 南京艾森环境有限公司。

质量浓度为61 mg/m³~6 549 mg/m³的CO标准气体^[3-5], 底气为氮气, 不确定度2.0%, 江苏省计量院标准样品所。

1.2 测试方法

将质量浓度为61 mg/m³、79 mg/m³、344 mg/m³、450 mg/m³、663 mg/m³、1 006 mg/m³、

收稿日期: 2013-12-24; 修改日期: 2014-02-24

基金项目: 中国环境监测总站转型基金资助项目(CNEMC-ZXKY2009-032)

作者简介: 张迪生(1970—), 男, 安徽舒城人, 高级工程师, 本科, 从事环境监测工作。

2 490 mg/m³、3 988 mg/m³、6 549 mg/m³ 的 CO 标准气体通入 3SF/F 型传感器,得到一系列 SO₂ 仪器示值。将各 CO 质量浓度与 SO₂ 示值拟合分析,得到数据对之间的关系。

烟气综合分析仪前增加烟气预处理系统消除其他干扰因素,现场实际测试中增加 SO₂ 修正模块和 CO 传感器的烟气综合分析仪。选择 5 家典型企业进行 CO 干扰固定污染源废气中 SO₂ 测定的验证,监测期间实时同步测定 CO 和 SO₂。

2 结果与讨论

2.1 数学模型的建立

定电位电解法测定 SO₂ 时,CO 对 SO₂ 测定的干扰较复杂。采用 CO 标准气体试验,不同质量浓度的 CO 气体对 SO₂ 仪器示值贡献见表 1。

表 1 CO 标准气体对 SO₂ 仪器示值贡献 mg/m³

Table 1 Contribution of CO standard gas to SO₂ sensor

CO 质量浓度	SO ₂ 仪器示值	SO ₂ 真实值	绝对误差
61	2	0	2
79	9	0	9
344	14	0	14
450	46	0	46
663	77	0	77
1 006	109	0	109
2 490	184	0	184
3 988	288	0	288
6 549	314	0	314

将 CO 质量浓度(X)与得到的 SO₂ 仪器示值(Y)线性回归,得到回归方程 $Y = 5.14 \times 10^{-2}X + 26.5$,相关系数 R 为 0.956 1。试验表明,CO 对 SO₂ 测定的干扰具有线性拟合关系。

2.2 分段数学模型的建立

计算上述数据对的绝对误差和相对误差,按照 SO₂ 质量浓度 < 80.0 mg/m³ 时绝对误差不超过 20 mg/m³, ≥80.0 mg/m³ 时相对误差 ≤20% 的标准评估,用总线性回归方程得出的误差较大。为了得到更小的误差,对以上数据对分段线性回归。

根据数据散点的趋势以及相关系数检验法,将上述 CO 标准系列分段。第一质量浓度范围: 0 mg/m³ ~ 600 mg/m³,拟合方程 $Y = 0.116X - 7.37$,相关系数 R 为 0.940 2; 第二质量浓度范围:

600 mg/m³ ~ 4 000 mg/m³,拟合方程 $Y = 6.14 \times 10^{-2}X + 39.5$,相关系数 R 为 0.997 1; 第三质量浓度范围: 4 000 mg/m³ 以上,拟合方程 $Y = 4.16 \times 10^{-2}X + 72.2$,相关系数 R 为 0.953 3。分段分析结果见表 2。

表 2 CO 标气对 SO₂ 仪器示值贡献分段分析 mg/m³

Table 2 Segmentation analysis on contribution of CO standard gas to SO₂ sensor

CO 质量浓度	SO ₂ 仪器示值	SO ₂ 计算值	绝对误差	相对误差/%
61	2	0	-2	
79	9	2	-7	
344	14	32	18	
450	46	45	-1	
663	77	80		4
1 006	109	101		-7
2 490	184	192		5
3 988	288	284		-1
6 549	314	328		10

2.3 分段数学模型验证试验

根据拟合区间反应曲线,用标准气体进行验证,结果见表 3。由表 3 可见,用分段线性回归方程计算的结果满足绝对误差在 20 mg/m³ 以内、相对误差 ≤20% 的要求。

表 3 CO 标气对 SO₂ 仪器示值的拟合值 mg/m³

Table 3 Fitting value of contribution of CO standard gas to SO₂ sensor

CO 质量浓度	SO ₂ 仪器示值	计算值	绝对误差	相对误差/%
85	10	2	-8	
400	45	39	-6	
750	104	86		-17
5 000	302	280		-7.3

2.4 现场测试

在现场测试中,选择一些典型生产工艺,通过监测数据结合分段数学模型,进一步归纳出 CO 对 SO₂ 测定的干扰规律。根据拟合公式对定电位电解法监测数据修正,再对 5 家企业固定污染源废气中 SO₂ 监测,并将测定结果与碘量法的测定结果比对,结果见表 4。

试验表明,进行修正补偿后的烟气综合分析仪,能在一定范围内满足环境监测准确度的需求。在 $\rho(\text{SO}_2) < 150 \text{ mg/m}^3$ 时,虽然绝对误差较大,但

能满足要求; 在 $\rho(\text{SO}_2) > 150 \text{ mg/m}^3$ 时 相对误差 较小, 准确度较好。

表 4 仪器修正后 SO₂ 测定结果
Table 4 Determination results of SO₂ after correction

监测地点	CO 测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	SO ₂ 测定值 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$		绝对误差 $\rho/(\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$
		定电位电解法	碘量法	
A 厂	651	70	60	10
B 厂	6 519	140	128	12
C 厂	7 053	108	92	16
D 厂	7 923	813	866	-6.1% ^①
E 厂	5 781	24	32	-8

①为相对误差

3 结语

根据 CO 标准气体干扰 SO₂ 测定的规律来修正补偿模型, 改进仪器设备性能, 用实际测试进行验证。试验表明: 传感器能在一定范围内满足环境监测准确度的需求。实际烟气中 SO₂ 和 CO 的质量浓度有高有低, 建议修正临界浓度, 即 CO 在 $0 \text{ mg/m}^3 \sim 6 250 \text{ mg/m}^3$ 范围内按照上述数学模型修正。通过修正 SO₂ 传感器的数学模型, 能够准确测定固定污染源废气中的 SO₂, 为国家重点监控企业 SO₂ 的排放总量核查及环境管理提供重要的技术支撑, 为“十二五”SO₂ 总量减排指标考核提供科学依据。

[参考文献]

- [1] 卢秀娟, 王玉江, 吕祥宇, 等. 定电位电解法低浓度一氧化碳气体传感器的研究——I. 半固态传感器的特性[J]. 应用化学, 1998, 15(4): 68-70.
- [2] 姜汉山, 赵辉. 定电位电解法测定烟道内二氧化硫准确性探讨[J]. 辽宁城乡环境技术, 2006, 26(3): 35-36.
- [3] 国家环境保护总局《空气和废气监测分析方法》编委会. 空气与废气监测分析方法[M]. 4 版. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [4] 国家环境保护总局. HJ/T 397-2007 固定源废气监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.
- [5] 国家环境保护总局. HJ/T 373-2007 固定污染源监测质量保证与质量控制监测技术规范[S]. 北京: 中国环境科学出版社, 2007.

(上接第 29 页)

度明显上升。2 月 10 日 00:00 与 2 月 9 日(腊月三十) 00:00 相比, K⁺ 小时质量浓度增加了 117 倍, Cl⁻ 增加了 80.7 倍, Mg²⁺ 增加了 18.0 倍。

(3) 烟花爆竹燃放高峰时段, PM_{2.5} 中 K⁺、Mg²⁺、Na⁺、Ca²⁺ 相互间相关性大于基本无烟花爆竹燃放时段, 表明它们在烟花爆竹燃放时段主要来自相同的源。

[参考文献]

- [1] 李令军, 李金香, 辛连忠, 等. 北京市春节期间大气污染分析[J]. 中国环境科学, 2006, 26(5): 537-541.
- [2] MORENO T, QUEROL X, ALASTUEY A, et al. Recreational atmospheric pollution episodes: Inhalable metalliferous particles from firework displays[J]. Atmospheric Environment, 2007, 41(5): 913-922.
- [3] 张小玲, 徐敬, 李腊平. 不同气象条件下烟花爆竹燃放对空气质量的影响研究[J]. 气象与环境学报, 2008, 24(4): 6-12.
- [4] 沈建东, 何曦, 焦荔, 等. 在线连续监测春节燃放烟花爆竹对

杭州 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度的影响[J]. 中国无机分析化学, 2012, 2(S1): 3-4.

- [5] 徐敬, 丁国安, 颜鹏, 等. 燃放烟花爆竹对北京城区气溶胶细粒子的影响[J]. 安全与环境学报, 2006, 6(5): 79-82.
- [6] DUTCHER D D, PERRY K D, CAHILL T A, et al. Effects of indoor pyrotechnic displays on the air quality in the Houston astro-dome[J]. Journal of the Air and Waste Management Association, 1999, 49: 156-160.
- [7] WU W S, WANG T. On the performance of a semi-continuous PM_{2.5} sulphate and nitrate instrument under high loadings of particulate and sulphur dioxide[J]. Atmos Environ, 2007, 41(26): 5442-5451.
- [8] HU M, WU Z, SLANINA J, et al. Acidic gases, ammonia and water-soluble ions in PM_{2.5} at a coastal site in the Pearl River Delta, China[J]. Atmos Environ, 2008, 42(25): 6310-6320.
- [9] HSIEH L Y, CHEN C L, WAN M W, et al. Speciation and temporal characterization of dicarboxylic acids in PM_{2.5} during a PM episode and a period of non-episodic pollution[J]. Atmos Environ, 2008, 42(28): 6836-6850.
- [10] 张懿华. 上海市典型霾污染过程二次无机气溶胶组分特征研究[J]. 环境监测管理与技术, 2011, 23(S0): 7-13.