

KONGQI HE FAXI JIANCE FENXI FANGFA

国家环境保护总局  
(空气和废气监测分析方法) 编委会

# 空气和废气监测分析方法

(第四版)

中国环境科学出版社

# 空气和废气监测分析方法

(第四版)

国家环境保护总局 编  
空气和废气监测分析方法编委会

中国环境科学出版社·北京

图书在版编目(CIP)数据

空气和废气监测分析方法:《空气和废气监测分析方法》

编委会编. —4版. —北京:中国环境科学出版社, 2003.9

ISBN 7-80163-452-7

I. 空… II. 空… III. 空气污染监测-分析-方法 IV. X831.2

中国版本图书馆CIP数据核字(2003)第015657号

---

出 版 中国环境科学出版社出版发行  
(100036 北京海淀区普善南里14号)

网 址: <http://www.cesp.cn>

电子信箱: [sanyecao@cesp.cn](mailto:sanyecao@cesp.cn)

印 刷 北京联华印刷厂

经 销 各地新华书店经销

版 次 2003年9月第四版 2003年9月第一次印刷

印 数 1—14000

开 本 787×1092 1/16

印 张 48.25

字 数 1174千字

---

定 价 78.00元

## 第四版编委会成员

领导小组组长 王心芳  
小组成员 尹 改 刘启凤 万本太 丁中元 香树凡  
主 编 魏复盛  
副 主 编 滕恩江  
常务编委 (以负责章节顺序排列)  
池 靖 吴国平 易 江 赵淑莉 谭培功

### 第一篇

负责人和编写人 魏复盛  
审 稿 毕 彤 滕恩江

### 第二篇

负责人 滕恩江  
编写人员 滕恩江 李亚卿 崔九思 贾建和 阎 宁 孙志强 席俊清  
审 稿 梁熙彦 魏复盛

### 第三篇

负责人 池 靖  
编写人员 刘 伟 岳爱民 杨允彤 张玉惠 胡厚钧 池 靖 石金宝  
王玉平 陈 涛 王 娟 张玉坤 梁秋刚 于水涛 孙悦凤  
籍静钰 包一凡 李朝晖 喇国静 叶旭红 韩瑞梅 包农建  
何雁英 李铁锁 杨 海 张丽君 魏长江 张 宇 宝 荣  
肖秀芳 王启秀 田 伟 陈守福 姜旦立 姜佩华 谢玉祥  
张国莹 吴岳英 应太林 邓慧红 陈季华 刘砚华 周侶艳  
刘劲松 马荻荻 许行义 傅 罕 鹿晓露 樊颖果 俞 杰  
多克辛 徐晓力 朱叙超 邢梦林 吴 辉 李迎芳 洪世杰  
谢跃欣 王大伟 孙腊梅 康清容 潘光伟 杨三明 张元茂  
翁燕波  
审 稿 滕恩江 程秉珂 虞 统 郑晓红

### 第四篇

负责人和编写人 吴国平  
审 稿 魏复盛 王瑞斌

# 目 录

## 第一篇 空气污染及监测概论

第一章 空气污染	2	、空气污染监测的发展趋势	20
一、气体成分	2	(一) 从无机污染物向有机污染物	20
(一) 概述	2	监测发展	20
(二) 无机气体污染	3	(二) 从化学分析向仪器分析发展	20
(三) 有机气体污染	3	(三) 从手工采样—实验室分析向自	21
二、颗粒物污染	4	动监测系统发展	21
(一) 概述	4	(四) 从单一的监测分析技术向多种	21
(二) 悬浮颗粒物的特性	5	监测分析技术联用发展	21
(三) 颗粒物的化学组成	7	(五) 从粗粒子监测向细颗粒物监	21
(四) 半挥发性和有机物的污染	9	测发展, 并开展解析研究	21
三、二次污染物	9	(六) 发展突发性污染事故的监测	22
(一) 概述	9	技术	22
(二) 空气中氧化剂和自由基的形	9	第四章 空气污染监测	23
成	9	一、概述	23
(三) 二次污染物的生成	10	二、空气质量监测	23
四、室内空气污染	12	(一) 瞬时采样法	23
第二章 空气污染的危害	13	(二) 24h 连续采样—实验室分	23
一、对人体健康的危害	13	析法	23
(一) 煤烟型污染	13	(三) 空气质量自动监测系统	24
(二) 光化学烟雾污染	14	三、酸沉降监测	24
(三) 颗粒物污染危害	14	四、污染源监测	25
(四) 其它污染物质的危害	16	(一) 固定源	25
二、对动植物的危害	17	(二) 无组织排放源	25
(一) 对动物的危害	17	(三) 流动源	25
(二) 对植物的危害	17	(四) 恶臭	25
三、对建筑物和文物古迹的危害	18	五、污染事故监测	26
第三章 空气污染监测技术的发展	19	六、室内空气质量监测	26
一、空气污染防治与监测技术进展	19	七、遥感监测	26
(一) 消烟除尘阶段	19	(一) 车载式的遥感监测	26
(二) 污染物总量控制和“达标”	19	(二) 航空遥感监测	26
阶段	19	(三) 资源环境卫星监测	27
(三) 防治酸雨有毒有害化学物质污	20	主要参考文献	27
染的阶段	20		

## 第二篇 质量保证与质量控制

<b>第一章 工作任务与目标</b> .....	30	(一) 标准物质的定义与分级	54
一、监测数据质量目标的确定	30	(二) 环境气体标准	55
二、工作计划的制订	31	(三) 气体标准物质的传递与追踪	55
三、质量控制指标体系	32	<b>二、标准气体的配制</b> .....	56
<b>第二章 实验室管理与人员培训</b> .....	33	(一) 静态配气法	56
一、实验家的基本要求	33	(二) 动态配气法	64
(一) 分析实验室	33	<b>三、玻璃器皿的校准</b> .....	78
(二) 实验用水的纯化	33	<b>四、流量计及其校准</b> .....	80
(三) 实验容器材质的选择	35	(一) 流量计的种类	80
二、实验室的管理	35	(二) 流量计校准	84
三、监测技术人员的培训	37	(三) 压力和温度对流量计读数的影响	93
<b>第三章 布点与采样</b> .....	39	<b>五、颗粒物采样器流量的校准</b> .....	94
一、监测网络的设计与布点	39	<b>六、空气质量自动监测系统的校准</b> .....	95
(一) 设置环境空气监测网的目的	39	<b>第五章 实验室分析测试</b> .....	96
(二) 监测网络设计的一般原则	39	一、概念	96
(三) 网络点位设计的基本方法	40	二、校准曲线	98
(四) 环境空气质量监测点位布设的基本要求	40	<b>第六章 数据的处理及表示方法</b> .....	100
二、样品的采集	41	一、误差	100
(一) 气态污染物的采样方法	42	二、准确度	102
(二) 颗粒物的采样	47	三、精密度	103
(三) 两种状态共存的污染物的采样方法	48	<b>四、工作曲线中可疑值的检验</b> .....	103
三、采样体积的计算	48	<b>五、协作试验的数据处理</b> .....	104
四、采样效率评价方法	50	(一) Dixon 检验法	105
(一) 采样效率的评价方法	50	(二) Cochran 检验法	106
(二) 影响采样效率的主要因素	51	(三) Grubbs 检验法	107
<b>第四章 仪器的校准及检定</b> .....	54	<b>六、数据剔除时应注意的问题</b> .....	108
一、标准物质	54	<b>七、空气中污染物浓度的表示方法</b> .....	111
		<b>主要参考文献</b> .....	112

## 第三篇 空气质量监测

<b>第一章 气态无机污染物</b> .....	114	<b>二、氮氧化物</b> .....	126
一、二氧化硫	114	(一) 盐酸萘乙二胺分光光度法(A)	126
(一) 甲醛缓冲液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(A)	114	(二) 化学发光法(B)	130
(二) 四氯汞液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(A)	120	<b>三、二氧化氮</b> .....	130
(三) 紫外荧光法(B)	123	(一) 盐酸萘乙二胺分光光度法(A)	130
(四) 定电位电解法(C)	123	(二) 化学发光法(B)	131

(三) 定电位电解法 (C) .....	132
四、臭氧 .....	133
(一) 碘酸二碘酸钠分光光度法 (A) .....	133
(二) 紫外光度法 (A) .....	136
(三) 碘酸碘化钾分光光度法 (C) .....	139
五、一氧化碳 .....	142
(一) 非分散红外吸收法 (A) .....	142
(二) 气体滤波相关红外吸收法 (B) .....	144
(三) 定电位电解法 (B) .....	144
(四) 重量法 (B) .....	145
六、氟化物 .....	147
(一) 液膜-氟离子选择电极法 (A) .....	147
(二) 石灰滤纸-氟离子选择电极法 (A) .....	150
七、硫酸盐化速率 .....	153
(一) 碱片-重量法 (B) .....	153
(二) 碱片-钒钼显色分光光度法 (B) .....	156
(三) 碱片-离子色谱法 (B) .....	158
八、氨 .....	160
(一) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (A) .....	161
(二) 纳氏试剂分光光度法 (A) .....	164
(三) 氨气敏电极法 (A) .....	166
(四) 离子色谱法 (B) .....	169
九、氰化氢 .....	171
异烟酸-吡啶啉衍生物分光光度法 (A) .....	171
十、五氧化二磷 .....	176
抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法 (B) .....	176
十一、氯化氢 .....	178
(一) 气相色谱法 (A) .....	178
(二) 萘甲基蓝分光光度法 (B) .....	178
(三) 直接显色分光光度法 (B) .....	181
十二、氟气 .....	185
甲苯橙分光光度法 (A) .....	185
十三、氯化氢 .....	187
(一) 硫氰酸汞分光光度法 (A) .....	187
(二) 离子色谱法 (B) .....	190
第二章 颗粒物及其元素 .....	193
一、TSP .....	193
(一) 大流量采样 重量法 (A) .....	193

(二) 中流量采样 重量法 (A) .....	197
二、PM <sub>10</sub> .....	198
(一) 大流量采样 重量法 (B) .....	198
(二) 中流量采样 重量法 (B) .....	200
(三) TSPM 微量振荡天平法 (B) .....	201
(四) Beta 射线衰减法 (B) .....	201
三、降尘 .....	201
重量法 (A) .....	201
四、汞 .....	204
(一) 新银盐富集-冷原子荧光分光光度法 (B) .....	204
(二) 金膜富集-冷原子吸收分光光度法 (B) .....	206
五、铅 .....	209
(一) 火焰原子吸收分光光度法 (A) .....	209
(二) 石墨炉原子吸收分光光度法 (C) .....	211
六、砷 .....	213
(一) 二乙基-硫代铜基甲酸盐分光光度法 (B) .....	214
(二) 砷钼蓝分光光度法 (B) .....	216
(三) 砷离子吸收分光光度法 (B) .....	220
(四) 原子荧光法 (B) .....	222
七、硒 .....	225
原子荧光法 (B) .....	225
八、铬 (六价) .....	228
苯酚磷钼蓝分光光度法 (B) .....	228
九、镉 .....	229
5-Br-PADAP 分光光度法 (B) .....	229
十、铍 .....	232
(一) 原子吸收分光光度法 (B) .....	232
(二) 桑色素荧光分光光度法 (B) .....	235
十一、铁 .....	237
(一) 4,7-二苯基-1,10-菲罗啉分光光度法 (B) .....	237
(二) 原子吸收分光光度法 (B) .....	239
十二、铜、锌、镉、铬、锰及钒 .....	241
原子吸收分光光度法 (B) .....	241
十三、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) (C) .....	244
第三章 大气水平能见度 .....	250
目测法 (B) .....	250
(一) 目标物的选择 .....	250
(二) 目标物的描绘 .....	250

(一) 观测和记录	252
(二) 仪器法 (B)	253
<b>第四章 空气质量连续自动监测系统 (B)</b>	<b>255</b>
一、空气质量连续自动监测系统概述	255
(一) 系统用途	255
(二) 系统基本结构	255
二、空气质量连续自动监测仪工作	
原理	257
(一) 紫外荧光仪测定 $\text{SO}_2$	257
(二) 化学发光仪测定 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NO}_x$	258
(三) 气体滤波相关红外吸收仪测定 $\text{CO}$	258
(四) 紫外光度仪测定 $\text{O}_3$	259
(五) 长光程差分吸收光谱仪测定多种成分	259
(六) $\text{PM}_{10}$ 监测仪	259
(七) 校准系统工作原理	261
三、空气质量连续自动监测系统组成	261
(一) 监测点位	262
(二) 监测子站	262
(三) 中心站	263
四、空气质量连续自动监测系统质量保证	

证和质量控制	265
(一) 概述	265
(二) 标准的追踪与传递	266
(三) 监测仪器校准	274
(四) 修正	283
(五) 空气质量连续自动监测系统例行质量控制	285
(六) 作业指导书	285
五、空气质量连续自动监测系统的性能审核	286
(一) 性能审核的目的和要求	286
(二) 审核项目和工作原理	286
(三) 审核方法和周期	286
(四) 审核设备	286
(五) 审核程序	287
(六) 数据的处理和分析	287
六、空气质量连续自动监测系统的管理	290
(一) 系统的设施管理	290
(二) 系统仪器设备器材管理	291
(三) 系统维护	292
(四) 系统文件档案的管理	294
主要参考文献	295

## 第四篇 降水监测

<b>第一章 布点、采样及质量保证</b>	<b>298</b>
一、概述	298
二、采样点位设置	298
三、降水采样	299
四、降水样品的保存与处理	300
五、数据处理	302
六、质量保证	302
<b>第二章 降水监测分析方法</b>	<b>305</b>
一、电导率	305
电极法 (A)	305
二、pH 值	307
电极法 (A)	307
三、硫酸根	308
(一) 离子色谱法 (A)	309
(二) 钼锑钼-氨基磺酸-胂分光光度法 (A)	311
(三) 改良硫酸钡比浊法 (A)	313

四、硝酸盐	314
(一) 离子色谱法 (A)	315
(二) 紫外分光光度法 (A)	315
五、亚硝酸盐	316
(一) 离子色谱法 (A)	316
(二) 盐酸萘乙二胺分光光度法 (A)	317
六、氟离子	318
(一) 离子色谱法 (A)	318
(二) 氟氯酸汞分光光度法 (A)	318
七、氯离子	320
(一) 离子色谱法 (A)	320
(二) 汞试剂分光光度法 (A)	320
八、铵离子	322
(一) 纳氏试剂分光光度法 (A)	322
(二) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (A)	324
(三) 离子色谱法 (C)	325



九、铜、钠离子.....	328
(一) 原子吸收分光光度法 (A) .....	328
(二) 离子色谱法 (C) .....	329
十、钙、铁离子.....	329
(一) 原子吸收分光光度法 (A) .....	330
(二) 偶氮羧基分光光度法测定 钙 (B) .....	331

(三) 离子色谱法 (B) .....	333
十一、甲酸、乙酸.....	333
离子色谱法 (C) .....	333
主要参考文献.....	335

## 第五篇 污染源监测

<b>第一章 采样</b> .....	338
一、采样位置与采样点.....	338
(一) 采样位置.....	338
(二) 采样孔和采样点.....	338
(三) 无组织排放源的采样原则.....	342
(四) 恶臭污染物的采样原则.....	342
二、烟气采样方法.....	343
(一) 采样原则.....	343
(二) 采样系统与装置.....	343
(三) 采样步骤.....	349
(四) 采样体积的计算.....	352
三、颗粒物采样方法.....	355
(一) 采样原则.....	355
(二) 采样系统与装置.....	355
(三) 采样步骤.....	361
(四) 采样体积的计算.....	364
四、排放浓度、排放量的计算.....	364
(一) 排放浓度的计算.....	364
(二) 排放量的计算.....	366
<b>第二章 烟气参数的测定</b> .....	367
一、温度.....	367
(一) 玻璃水银温度计 (A) .....	367
(二) 热电偶温度计 (A) .....	367
(三) 电阻温度计 (A) .....	368
二、含湿量.....	368
(一) 重量法 (A) .....	368
(二) 冷凝法 (A) .....	370
(三) 干湿球法 (A) .....	372
三、压力 (A) .....	373
四、流速 (A) .....	377
五、流量 (A) .....	380
六、烟(成分).....	381
(一) 非分散红外吸收法与定电位电解 法测定 二氧化硫.....	381

(二) 奥氏气(体)分析器法测定氮、氧 化碳、一氧化碳 (A) .....	381
(三) 电化学法测定氮 (B) .....	381
(四) 氧化铬气分仪法测定氮 (B) ...	382
(五) 热磁式氧分仪法测定氮 (B) ...	383
(六) 磁力机械式氧分仪法测定 氮 (B) .....	384
<b>第三章 颗粒物及金属化合物测定</b> ...	386
一、颗粒物.....	386
重量法 (A) .....	386
尘粒分散度.....	388
微性冲击仪法 (B) .....	388
二、烟气黑度.....	391
(一) 林格曼黑度图法 (B) .....	391
(二) 测烟望远镜法 (B) .....	393
(三) 光电测烟仪法 (B) .....	394
三、右榆尘的测定.....	395
镜检法 (A) .....	395
四、铁氧化物.....	399
红外分光光度法 (A) .....	399
五、铅及其化合物.....	401
(一) 火焰原子吸收分光光度 法 (B) .....	402
(二) 石墨炉原子吸收分光光度 法 (B) .....	404
(三) 络合滴定法 (B) .....	406
六、汞及其化合物.....	408
(一) 冷原子吸收分光光度法 (B) ...	409
(二) 原子荧光分光光度法 (B) .....	411
七、镉及其化合物.....	413
(一) 火焰原子吸收分光光度 法 (A) .....	413
(二) 石墨炉原子吸收分光光度 法 (A) .....	415

(三) 对-偶氮苯重氮氨基偶氮苯磺酸 分光光度法 (A) .....	418
九、铍及其化合物 .....	421
(一) 石墨炉原子吸收分光光度 法 (B) .....	421
(二) 羊毛锦花青 R 分光光度 法 (B) .....	424
十、镉及其化合物 .....	426
(一) 火焰原子吸收分光光度 法 (A) .....	426
(二) 石墨炉原子吸收分光光度 法 (A) .....	428
(三) 丁二酮肟-正丁醇萃取分光光度 法 (A) .....	431
十一、铜及其化合物 .....	434
石墨炉原子吸收分光光度法 (A) .....	434
十二、铬酸类 .....	436
二苯基碳酰二肼分光光度法 (A) .....	436
十三、砷及其化合物 .....	440
(一) 新砷蓝分光光度法 (B) .....	440
(二) 二乙氨基二硫代甲酸银光度法 (B) .....	442
(三) 氢化物发生-原子荧光分光光 度法 (B) .....	445
十四、硒及其化合物 .....	448
(一) 氢化物发生-原子荧光分光光 度法 (B) .....	448
(二) 石墨炉原子吸收分光光度 法 (B) .....	448
<b>第四章 气态污染物的测定</b> .....	451
一、二氧化硫 .....	451
(一) 碘量法 (A) .....	451
(二) 定电位电解法 (A) .....	454
(三) 自动滴定-碘量法 (B) .....	457
(四) 非分散红外吸收法 (B) .....	458
(五) 甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰 苯胺分光光度法 (B) .....	460
(六) 溶液电导率法 (C) .....	462
二、氮氧化物 .....	464
(一) 盐酸萘乙二胺分光光度 法 (A) .....	464
(二) 紫外分光光度法 (A) .....	468
(三) 定电位电解法 (B) .....	470
(四) 非分散红外吸收法 (B) .....	472
三、氟化氢 .....	474
(一) 硫酸汞分光光度法 (A) .....	474

(二) 硝酸银容量法 (B) .....	477
(三) 离子色谱法 (B) .....	479
四、硫酸雾 .....	481
(一) 钨酸钼分光光度法 (B) .....	481
(二) 离子色谱法 (B) .....	484
五、氟化物 .....	486
(一) 离子选择电极法 (A) .....	486
(二) 钼试剂分光光度法 (B) .....	489
六、氯气 .....	495
(一) 甲苯胺分光光度法 (A) .....	491
(二) 碘量法 (B) .....	496
七、氰化氢 .....	497
异烟酸-吡啶啉分光光度法 (A) .....	497
八、光气 .....	502
(一) 苯胺紫外分光光度法 (A) .....	502
(二) 碘量法 (B) .....	505
九、恶臭剂 .....	507
量比法 (A) .....	507
十、硫化氢 .....	510
(一) 钍钼色语法 (A) .....	510
(二) 碘量法 (B) .....	510
(三) 亚甲基蓝分光光度法 (B) .....	512
十一、氨 .....	513
(一) 靛酚钠分光光度法 (A) .....	513
(二) 定电位电解法 (B) .....	516
(三) 奥氏气体分析仪法 (A) .....	517
(四) 投气袋法 (B) .....	519
十二、醛 .....	520
(一) 次氯酸钠-水杨酸分光光度 法 (B) .....	520
(二) 氨气磺电极法 (B) .....	520

<b>第五章 烟气污染物排放连续监测</b> .....	524
一、概述 .....	524
二、安装要求 .....	525
三、烟气参数的测定 .....	526
(一) 烟气温度测定 .....	526
(二) 烟气含湿量测定 .....	526
(三) 烟气成分测定 .....	527
(四) 烟气体力测定 .....	527
(五) 烟气流速和流量的测定 .....	527
四、烟尘的测定 .....	531
(一) 不透光度法 .....	531
(二) 后向散射法 .....	534
(三) β射线法 .....	534

五、二氧化硫测定.....	535	( ) 柴油车自由加速烟度的测量 滤纸烟度法 (A) .....	553
六、氮氧化物测定.....	539	( ) 汽车柴油机全负荷烟度的测量 滤纸烟度法 (A) .....	556
七、排放浓度和排放总量计算.....	541	三、一氧化碳、碳氢化合物.....	556
八、质量保证与质量控制.....	541	汽油车排气污染物的测量 总碳	
(一) 安装的质量保证.....	541	法 (A) .....	559
(二) 校准时质量保证.....	543	中文参考文献.....	562
(三) 运行质量保证.....	543		
<b>第六章 机动车尾气监测.....</b>	<b>552</b>		
一、烟度.....	553		

## 第六篇 有机污染物分析

<b>第一章 挥发性有机物.....</b>	<b>566</b>	( ) 苯吸收填充柱气相色谱 法 (B) .....	607
一、挥发性有机物 (VOCs) .....	566	( ) 毛细管柱气相色谱 (C) .....	609
(一) 固体吸附-热脱附气相色谱-质 谱法 (C) .....	566	四、苯酚类化合物.....	611
(二) 固相萃取-气相色谱-质谱 法 (C) .....	572	( ) 十烷基安替比林分光光度 法 (B) .....	611
二、挥发性卤代烃.....	577	( ) 气相色谱法 (B) .....	614
气相色谱法 (C) .....	577	( ) 气液色谱液吸收-高效液相色 谱法 (C) .....	616
三、氯丁二烯 (B) .....	581	五、苯胺类化合物.....	619
气相色谱法.....	581	( ) 盐酸苯乙二胺分光光度 法 (A) .....	619
四、氯乙烯.....	582	( ) 高效液相色谱法 (C) .....	621
气相色谱法.....	582	六、酰胺类化合物.....	623
五、总烃和非甲烷烃.....	585	高效液相色谱法 (C) .....	623
(一) 总烃和非甲烷烃测定方法 (B) .....	585	七、多环芳烃类化合物.....	626
(二) 总烃和1-甲烷烃测定方法 (B) .....	587	( ) 气相色谱-质谱法 (C) .....	627
(三) 气相色谱法测定苯甲 烷 (B) .....	589	( ) 超声波萃取-高效液相色谱 法 (C) .....	631
六、甲醛.....	593	八、苯并[a]芘.....	636
(一) 气相色谱法 (B) .....	593	( ) 乙酰化滤纸层析-荧光分光光度 法 (A) .....	636
(二) 变色酸比色法 (B) .....	595	( ) 高效液相色谱法 (A) .....	638
<b>第二章 芳烃类化合物.....</b>	<b>597</b>	( ) 高效液相色谱法 (A) .....	641
一、苯系物.....	597	九、二噁英.....	645
(一) 活性炭吸附-硫化碳解吸-气相 色谱法 (B) .....	598	<b>第三章 农药类化合物.....</b>	<b>662</b>
(二) 热脱附-气相色谱法 (B) .....	600	一、有机氯农药和多氯联苯.....	662
二、氯苯类化合物.....	602	气相色谱法 (C) .....	662
气相色谱法 (C) .....	602	二、甲拌磷.....	666
三、硝基苯类化合物.....	604	( ) 气相色谱法 (B) .....	666
(一) 锌还原-盐酸苯乙二胺分光光度 法 (A) .....	604	( ) 盐酸苯乙二胺分光光度 法 (B) .....	667

三、敌百虫.....	669	(一) 气相色谱法 (B) .....	706
砷氢酸苯分光光度法 (B) .....	669	(二) 乙酰丙酮分光光度法 (B) .....	708
四、敌百虫和敌敌畏.....	672	丙醛肟.....	710
间苯二酚荧光法 (C) .....	672	气相色谱法 (B) .....	710
五、有机磷农药.....	673	二、三甲胺.....	712
气相色谱法 (C) .....	673	气相色谱法 (A) .....	712
<b>第四章 醌酮类化合物.....</b>	<b>679</b>	四、吡啶.....	716
一、醌酮类化合物.....	679	(一) 巴比妥酸分光光度法 (B) .....	716
2,4-DNPH 吸附管吸附高效液相色谱法 (C) .....	679	(二) 气相色谱法 (B) .....	718
二、甲醛.....	682	五、异氰酸甲酯.....	720
(一) 酚试剂分光光度法 (B) .....	682	2,4-二硝基氟苯分光光度法 (B) .....	720
(二) 乙酰丙酮分光光度法 (A) .....	684	六、硝基偏二甲基胍.....	722
(三) 茚三酮法 (B) .....	687	(一) 分光光度法 (显) (B) .....	722
三、乙酸.....	689	(二) 分光光度法 (偏二甲基胍)	
气相色谱法 (A) .....	689	(B) .....	725
四、丙醛肟.....	695	(三) 气相色谱法 (显和偏二甲基胍)	
(一) 气相色谱法 (A) .....	695	(B) .....	727
(二) 4-己基间苯二酚分光光度法 (B) .....	699	七、有机砷化合物.....	730
五、低分子醇.....	701	气相色谱法 (A) .....	730
气相色谱法 (B) .....	701	八、苯可溶物.....	735
六、丙酮.....	703	重量法 (A) .....	735
(一) 气相色谱法 (B) .....	703	九、臭气.....	737
(二) 糠醛比色法 (B) .....	704	三点比较式臭袋法 (A) .....	737
<b>第五章 其它有机化合物.....</b>	<b>706</b>	<b>主要参考文献.....</b>	<b>743</b>
一、环氧氯丙烷.....	706	《空气和废气监测分析方法》选用仪器设备	
		各名录.....	744

# 第一篇 空气污染及监测概论

## 第一章 空气污染

### 一、气体成分

#### (一) 概述

在地球表面之上约 80km 的空间为均匀混合的空气层，称为大气层，与人类活动关系最密切的地球表面上空的 12km 范围，叫对流层，特别是地球表面上空 2km 的大气层受人类活动及地形影响很大。对流层干燥清洁空气的化学元素及其化合物的组成见表 1-1-1，这是未受到人为源污染，而仅是自然源产生的、在空气中充分混合均匀后的自然组成，即背景值浓度。

表 1-1-1 清洁干燥空气的组成<sup>a</sup>

成分	化学式	体积浓度	成分	化学式	体积浓度
氮	N <sub>2</sub>	98.08%±0.004%	氢	H <sub>2</sub>	0.5ppm
氧	O <sub>2</sub>	20.948%±0.002%	氧化亚氮	N <sub>2</sub> O	0.3ppm
氩	Ar	0.934%±0.001%	一氧化碳	CO	0.05~0.2ppm
二氧化碳	CO <sub>2</sub>	325ppm	臭氧	O <sub>3</sub>	0.02~10ppm
氖	Ne	18ppm	氨	NH <sub>3</sub>	4ppb
氦	He	5ppm	二氧化氮	NO <sub>2</sub>	1ppb
氪	Kr	1ppm	二氧化硫	SO <sub>2</sub>	1ppb
氙	Xe	0.08ppm	硫化氢	H <sub>2</sub> S	0.05ppb
甲烷	CH <sub>4</sub>	2ppm			

<sup>a</sup>见文献 3.空气中各成分为体积比浓度，原文如此，未作换算。

空气中 N<sub>2</sub> 为 98.08%，O<sub>2</sub> 为 20.948%，Ar 为 0.934%，这三种气体是空气的主要成分，约占空气体积的 99.94%，其余气体属微量成分，仅占空气的 0.06%。由于人类的活动，排放大量的污染物质，使空气中有关物质的浓度超过了背景浓度，当这些物质的浓度达到了对人类健康和自然生态环境产生不利影响时，我们就说空气受到了污染。

在地球上空 12km 以上的空气层叫平流层，有一层厚厚的臭氧 (O<sub>3</sub>) 层，它吸收了太阳照射到地球上大部分紫外线，使地球上的众多动植物和人类免遭强烈紫外线的伤害。由于工业革命之后，世界上大量使用能消耗 (破坏) O<sub>3</sub> 的物质 (如氟氯烃、哈龙——氟溴烃

类)。这些物质排放到空气中,挥发上升进入  $O_3$  层而消耗  $O_3$ ,致使在地球南极上空出现  $O_3$  空洞,由此可见平流层的  $O_3$  对保护地球生态系统是有好处的,在后面将进一步谈到近地面的  $O_3$  是光化学烟雾污染的最重要氧化剂,是二次污染物的重要成分,近地面空气中高浓度的  $O_3$  对人体健康和生态系统则是有害的。

## (二) 无机气体污染

化石燃料——煤、石油、天然气以及生物质能源在燃烧过程中(焚化炉、工业锅炉、窑炉)、冶金、石油化工、建材生产(砖瓦、水泥)、生活取暖、烹调等人类活动都会排放出大量有害的无机气态污染物,如  $SO_2$ 、 $SO_3$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $H_2S$ 、 $HCl$ 、 $Cl_2$ 、 $HCN$ 、 $NH_3$  等,其主要来源见表 1-1-2。

表 1-1-2 无机气体污染物的主要来源

类别	污染源	排成无机气态污染物
人为源	燃煤: 电厂、锅炉、窑炉	$SO_2$ 、 $NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO_2$ 、 $CO$
	燃油: 机动车、电厂、石油工业	$NO$ 、 $NO_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $SO_2$
	冶金、化工、化肥	$SO_2$ 、 $H_2S$ 、 $HCl$ 、 $Cl_2$ 、 $NH_3$ 、 $SO_3$ 、 $HCN$
天然源	火山爆发	$SO_2$
	森林、草原火灾	$SO_2$ 、 $NO$ 、 $CO$ 、 $CO_2$
	动植物残体分解	$H_2S$ 、 $NH_3$

## (三) 有机气体污染

进入空气中的有机污染物种类很多,比无机物要多得多,大体上可分为挥发性有机物(以  $VOCs$  表示)和半挥发性有机物(以  $S-VOCs$  表示),挥发性有机物是指那些沸点在  $260^\circ C$  以下的有机物,它们在空气中具有较高的蒸气压,容易挥发,以气态形式存在于环境空气中。按照化合物种类可分为以下若干种。

烷烃类: 甲烷( $CH_4$ )、乙烷、丙烷、正丁烷、异丁烷、正戊烷、3-甲基戊烷、正己烷、甲基环己烷、正庚烷、正辛烷、正壬烷、正癸烷、2-甲基癸烷等,在城市环境空气中多有检出。

烯烃类: 乙烯、丙烯、丁二烯、戊二烯、异戊烯、苯乙烯等,在城市环境空气中多有检出,它们是一些较活泼的有机物,是形成光化学烟雾的重要前体物。

苯系物: 苯、甲苯、二甲苯、三甲苯、乙苯、4-乙基甲苯等,在淘汰了含铅汽油后,为了保持汽油的辛烷值,在汽油中加有大量芳烃化合物(30%~50%体积比,其中对苯的限制为 1%~5%)。空气中苯系物主要来源有: 汽油车的尾气排放、加气加油站的泄漏、石油化工电线电缆等生产过程的排放及建筑装饰材料使用含苯系物溶剂的涂料等。

卤代烃类: 氟里昂(氟氯烃类)、哈龙(氟溴烃类,作灭火剂用)均是消耗  $O_3$  的物质,是禁止生产和淘汰使用的有机化合物。此外,在化工生产中大量使用三氯甲烷、四氯化碳、三氯乙烷、1,2-二氯乙烷、三氯乙烯、四氯乙烯、氯苯、一氯甲烷、二氯甲烷、一氯二溴甲烷、三溴甲烷、三氯氟甲烷、六氯-1,3-丁二烯等。

醛类: 低分子醛有甲醛、乙醛、丙烯醛、丙醛、丁醛、丁烯醛、戊醛、异戊醇、正己

醛、苯甲醛、甲基苯甲醛、2,5-二甲基苯甲醛等。环境空气中的低分子醛类污染一部分来源于人为污染源排放；另外一部分来源于光化学烟雾过程中生成的二次污染物。

**酮类：**常在空气中检出的低分子酮类化合物有丙酮、甲基乙基酮、甲基异丁基酮、甲基丁酮、苯乙酮等。与醛类相同，低分子酮部分来自人为污染源排放，部分来自空气光化学反应，是由  $O_3$  等氧化剂和氧化自由基，将烃和烯烃通过复杂氧化过程而生成的。

**醇、酸、酯类：**甲醇、乙醇、异丙醇、甲酸、乙酸、丙烯酸、乙酸乙酯、乙烯基乙酸酯、过氧乙酰硝酸酯等在环境空气中均有检出。

**有机胺：**二甲胺、三甲胺、三乙胺、乙二胺、二甲基甲酰胺、苯胺等，加上无机气态  $NH_3$ ，有强烈的氨味，或恶臭味，是重要的恶臭污染物质。

**有机硫化合物：**甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳，加上无机气体硫化氢等，有强烈的腐蛋臭气味，也是重要的恶臭污染物质。

## 二、颗粒物污染

### (一) 概述

颗粒物污染是空气中最重要污染物之一，在我国大多数地区空气首要污染物就是颗粒物。在全国 300 多个城市中 TSP 年均值超过国家二级标准的约占 2/3。根据颗粒物粒径大小通常可分为降尘、总悬浮颗粒物、可吸入颗粒物、粗颗粒物和细颗粒物。颗粒物来源有人为源和自然源之分，人为源主要是燃煤、燃油、工业生产过程等人为活动排放出来的，自然源主要有土壤、扬尘、沙尘经风力的作用输送到空气中而形成的。

#### 1. 颗粒物的当量直径和空气动力学直径

空气中颗粒物并不都是几何球体，而大多数呈不规则的形态，因此，需将其换算成球体的直径，这就是当量直径 ( $d_e$ )。

$$d_e = \left(\frac{6V}{\pi}\right)^{1/3}$$

式中： $V$ ——颗粒物的体积；

$d_e$ ——颗粒物的当量直径。

空气中颗粒物的真实直径为  $D_p$ ，由于颗粒物来源不同，其密度  $\rho$ （或比重）不同，即使直径  $D_p$  相同，它们在空气中的动力学特征也是不同的，也就是在空气中沉降的速度不同。因此引入了空气动力学直径  $D_a$  的概念。

$$D_a = D_p \sqrt{\rho}$$

如果  $\rho > 1$ ，即密度较大，其空气动力学直径  $D_a$  就比它的真实直径  $D_p$  大，反之则小。换算成空气动力学直径以后就将颗粒物在空气中的沉降速度拉在了同一水平上。

#### 2. 不同粒径颗粒物的定义

**降尘 (dust fall)：**较粗的粒子，靠自身的重量即可较快沉降到地面上的颗粒物，叫降



尘。它的粒径范围大约为  $100 \sim 1000 \mu\text{m}$ ，其实小于  $100 \mu\text{m}$  的颗粒物时间长一点也可以沉降下来，其界限并不很严格。

TSP (total suspended particulate)：指空气动力学直径小于  $100 \mu\text{m}$  颗粒物的总称，叫总悬浮颗粒物，以 TSP 表示。

PM<sub>10</sub> (inhalable particulate matter)：指空气动力学直径小于  $10 \mu\text{m}$  的颗粒物，以 PM<sub>10</sub> 表示。它可以通过呼吸进入人体的上、下呼吸道，故又名可吸入颗粒物。

PM<sub>2.5-10</sub> (coarse particulate)：指空气动力学直径小于  $10 \mu\text{m}$ ，大于和等于  $2.5 \mu\text{m}$  的颗粒物，以 PM<sub>2.5-10</sub> 表示，俗称粗颗粒物。

PM<sub>2.5</sub> (fine particulate)：指空气动力学直径小于  $2.5 \mu\text{m}$  的颗粒物，以 PM<sub>2.5</sub> 表示。通常又叫细颗粒物。

其实粗、细颗粒物的叫法不是很准确，因为有人把  $10 \sim 100 \mu\text{m}$  的颗粒物称为粗颗粒物，把小于  $10 \mu\text{m}$  的颗粒物 (PM<sub>10</sub>) 叫细颗粒物，这样容易产生混淆。因此，我们认为以 TSP、PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5-10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 来表示不同粒径的颗粒物更为科学和准确。

### 3. 颗粒物采样器的切割粒径

采集空气中不同粒径的颗粒物，主要依靠采样器的切割头，如 TSP 采样器是将大于  $100 \mu\text{m}$  的颗粒物切割除去，使它不进入采样器。PM<sub>10</sub> 采样器是将大于  $10 \mu\text{m}$  的颗粒物切割除去，但这不是说它将  $10 \mu\text{m}$  的颗粒物能全部采集下来，PM<sub>10</sub> 采样器的切割点是  $10 \mu\text{m}$ ，它保证  $10 \mu\text{m}$  的颗粒物的捕集效率在 50% 以上即可，因为这是一个采样的概率，并非“一刀切”。

## (二) 悬浮颗粒物的特性

### 1. SPM 的质量谱及相对比例

空气中悬浮颗粒物 (suspended particulate matter, 简称 SPM) 粒径范围为  $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ ，其质量谱如图 1-1-1 所示。

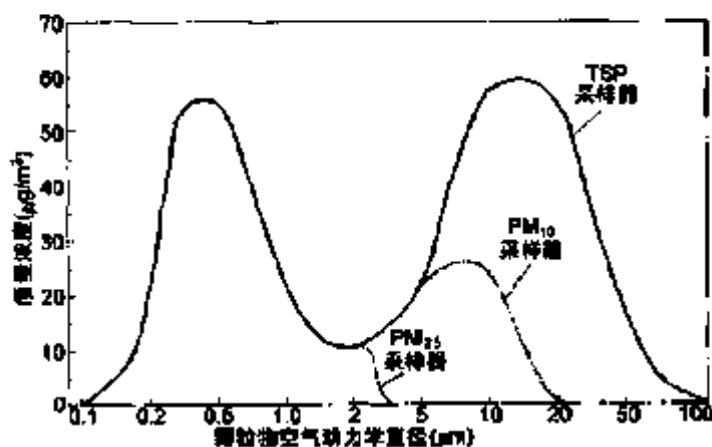


图 1-1-1 颗粒物不同粒径的质量分布示意图

从图 1-1-1 可见, SPM 质量谱出现两个峰位, 第一个峰的动力学直径在  $0.4 \sim 0.5 \mu\text{m}$ , 第二个峰的动力学直径在  $10 \sim 15 \mu\text{m}$ ; 此外不同质量浓度的悬浮颗粒物, 其不同粒径颗粒物之间的比例是不同的。一般说来,  $\text{PM}_{10}$  与 TSP 的比例随不同城市、不同季节、不同气象条件而有较大变化。如北京  $\text{PM}_{10}$ /TSP 质量浓度比值范围为  $0.37 \sim 0.61$ , 年均比值约为  $0.523$ 。北方沙尘暴天气下, SPM 中大颗粒物多, 小颗粒物少,  $\text{PM}_{10}$  与 TSP 的比值可低至  $0.10$ 。而我国南方气候湿润, 扬尘少, 相对大颗粒物较少, 小颗粒物较多,  $\text{PM}_{10}$  占 TSP 的比例高达  $60\% \sim 70\%$ 。工业除尘器容易除去大颗粒物, 而小颗粒物较难除去。因此, 消烟除尘工作的进展, 使环境空气中 TSP 浓度有逐年下降的趋势, 但  $\text{PM}_{10}$  与 TSP 的比值相对则有所上升。

表 1-1-3 列出了广州、武汉、兰州、重庆市两年颗粒物监测的结果。由表可见  $\text{PM}_{2.5}$  与  $\text{PM}_{10}$  的比值约为  $0.50 \sim 0.75$ , 干旱地区的兰州市,  $\text{PM}_{2.5}$  与  $\text{PM}_{10}$  的比例较低; 同时还可看出郊区的颗粒物  $\text{PM}_{2.5}$  与  $\text{PM}_{10}$  的比值较同一城市城区高, 这是因为  $\text{PM}_{2.5}$  可以长期漂浮在空气中, 并且可以远距离输送。

表 1-1-3  $\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$  平均比值 (1995、1996 年)

城市	年份	城区点		近郊区	
		N	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$	N	$\text{PM}_{2.5}/\text{PM}_{10}$
广州	1995	57	0.647	55	0.751
	1996	61	0.661	57	0.701
武汉	1995	46	0.526	46	0.606
	1996	48	0.605	50	0.676
兰州	1995	51	0.516	52	0.614
	1996	62	0.519	60	0.571
重庆	1995	49	0.618	51	0.585
	1996	70	0.651	74	0.655

## 2. $\text{PM}_{2.5}$ 与 $\text{PM}_{2.5-10}$ 特性比较

表 1-1-4 列出了环境空气中  $\text{PM}_{2.5}$ 、 $\text{PM}_{2.5-10}$  的来源、组成, 在空气中存在的寿命及输送距离的比较。由表可见  $\text{PM}_{2.5}$  主要来自人为污染, 在空气中停留时间长达数天至数月, 可输送到数百至数千公里之外, 难于从空气中清除。

表 1-1-4 环境空气  $\text{PM}_{2.5}$  与  $\text{PM}_{2.5-10}$  特性比较

性质	$\text{PM}_{2.5}$	$\text{PM}_{2.5-10}$
来源	燃烧产物 高温过程产物 空气反应物 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$	固体(土壤、尘)机械破碎物 雾滴挥发物
组成	$\text{SO}_4^{2-}$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_4^+$ 、Pb、Cd、 Ni、V、Cu、EC、OC、结合水	浮尘、地壳元素(Si、Al、Ti、Fe)氧化物、化 石燃料飞灰、 $\text{CaCO}_3$ 、NaCl 海盐、动植物碎屑
在空气中寿命	数天至数月	数分钟至数小时
输送距离	数百至数千公里	少于 1 公里至数十公里
危害	对人体危害大	对上呼吸道有不利影响

### (三) 颗粒物的化学组成

颗粒物按不同其化学组成是不同的。一般说来,土壤、风沙、尘土等对颗粒物贡献较大;化石燃料燃烧产生的烟尘及工业粉尘,特别在经除尘之后排放到环境空气中的尘对颗粒物贡献较大。

#### 1. 颗粒物的来源分析

北京自然中心对 TSP 来源解析表明,在不同季节和污染条件下,各种来源的贡献率是不同的,见图 1-1-2。



图 1-1-2 北京不同季节污染条件下 TSP 不同源的贡献率

图 1-1-3 列出了美国东西部地区  $PM_{10}$  的主要成分。由图可见,  $PM_{10}$  中含有化石燃料燃烧不完全的炭黑 (EC)、有机物 (OC) 及二次污染物  $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$  等, 约占总质量的 70%~85%。而矿物元素仅占 15%~30%, 说明  $PM_{10}$  主要来自人为污染源。颗粒物越小, 它的比表面积越大, 因此越容易吸附各种污染物。

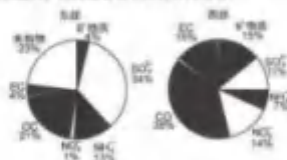


图 1-1-3 美国东西部地区  $PM_{10}$  的主要成分

#### 3. 颗粒物中元素的富集因子

空气颗粒物中的元素组成相对于土壤背景值或地壳元素的丰度值比较而言, 有些元素由于污染产生了富集, 为此引入了元素的富集因子 (Enrichment factor of element), 其定义为:

$$K_i = \frac{C_i / C_{\text{air}}}{(C_i / C_{\text{soil}})_{\text{背景}}}$$

(四)  $C_{org}$ ——有机碳元素。

$C_{org}$ ——有机碳素，一般来源于化石燃料的燃烧如  $CO$ 、 $CH_4$ 。

$(C_{org}/C_{tot})_{air}$ ——代表大气中有机元素与碳总元素之比。

$(C_{org}/C_{tot})_{soil}$ ——代表土壤中有机元素与碳总元素与有机碳素之比。

由此可见，有机碳素在总碳素中所占的比值， $AQ$  与  $PM_{10}$  的比值比土壤的比值要小； $AQ < 1$ ，说明有机元素可被氧化，与有机元素相抵消。

4. TSP 中富集的元素

由于 TSP 中相当一部分来自土壤，因此富集  $Ca$ 、 $Si$ 、 $Al$  等元素是必然。因此，在分析土壤和大气中元素富集情况时，土壤与大气中的对比，如在大气中  $Ca$  的富集程度比土壤元素富集程度分别是：As 10~40 倍，Cr 120~400 倍，Cu 30~100 倍，Se 40~100 倍，Zn 10~50 倍。

4.  $PM_{10}$  与  $PM_{2.5}$  富集的元素

在广西、武汉、兰州和北京等的例行监测站各选一个采样点，分别采样测定  $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ ，将各个采样点分析 42 个元素，包括 As、Cu、Pb、Zn、Se、Br、Cl、S 在  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中的富集量。特别在  $PM_{2.5}$  中，这些污染元素富集的程度比例行监测站高，而 Se 的富集倍数超过了 50 倍，如图 2-14 所示。说明  $PM_{2.5}$  中富集了硫酸盐、硝酸盐和有机碳素等。

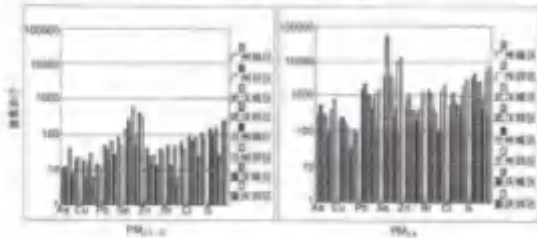


图 2-14  $PM_{10}$  和  $PM_{2.5}$  中污染元素的富集倍数

As、Al、Fe、Cu、Se 等元素的富集

在  $PM_{2.5}$  中均有富集，其中 As 元素富集倍数比较高，所以这些元素与北京非采暖（或采暖停炉期）相比，会更高了，富集倍数在  $PM_{2.5}$  中的富集倍数是 10~15，见图 2-15。

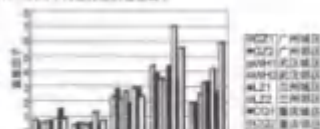


图 2-15  $PM_{2.5}$  中污染元素和富集倍数

#### (四) 半挥发性有机物的污染

概说来,半挥发性有机化合物多吸附在颗粒物上。从颗粒物上提取并检测出的有机污染物种类繁多,而且多数对人体健康有害。另外还发现这些化合物大部分集中在细颗粒物上,例如空气中多环芳烃有70%~90%都吸附在 $PM_{10}$ 的颗粒物上,其危害就更大了。从城市环境空气中检出的半挥发性有机污染物主要有以下几类:

多环芳烃类:苯并[a]芘、苯并[b]荧蒽、苯并[k]荧蒽、苯并[ghi]花、二苯并[ah]蒽等均列为致癌物。此外还有蔡、菲、葱、化、危、蒽、比、芘等二、三、四、五、六、七环的多环芳烃化合物。还含有氯取代和硝基取代的多环芳烃化合物,硝基多环芳烃是强致癌物。在环境中检出的多环芳烃多达80余种,研究发现这些多环芳烃是煤炭、石油、木材燃烧及垃圾焚烧过程中产生的副产物。汽油车、柴油车尾气也排放出一定数量的多环芳烃。在炼焦车间、煤气厂、散烧烟煤的小炉灶旁及公路隧道内都检测出高浓度的多环芳烃。例如在炼焦炉顶和炉旁的BaP为 $4.0\sim 200\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。冀威地区农民家散烧烟煤,居室内受到颗粒物和BaP的严重污染,检出的BaP浓度也高达 $6.0\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。在公路隧道内由于机动车排放尾气得不到扩散,检出的BaP浓度也达到 $0.4\sim 2.1\mu\text{g}/\text{m}^3$ ,大大超过了我国环境空气质量标准( $0.01\mu\text{g}/\text{m}^3$ )。

有机氯农药和多氯联苯类:在环境空气(颗粒物)中检出的有机氯污染物有六六六(BHC)、DDT、艾氏剂、狄氏剂、异狄氏剂、氯丹、七氯、多氯联苯等。其中有许多是属于难降解的持久性有机污染物(POPs),是要禁止生产、禁止使用或限期淘汰的有毒有害化学物质。

酞酸酯类:酞酸酯类用作塑料的增塑剂,已造成对各环境介质的普遍污染。实验研究显示这些物质是环境激素类污染物,在环境中检出的酞酸酯类主要有:邻苯二甲酸二甲酯、邻苯二甲酸二乙酯、邻苯二甲酸二丁酯、邻苯二甲酸二辛酯、邻苯二甲酸二异丁酯等。

### 三、二次污染物

#### (一) 概述

一次污染物:由污染源直接排放到空气中,且未发生化学变化的污染物质叫一次污染物,如燃煤燃油排放出的 $\text{SO}_2$ 、NO、CO、 $\text{CO}_2$ 等均是一次污染物,由化工生产过程排放出的 $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 也是一次污染物。

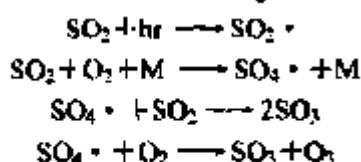
二次污染物:由污染源排出的一次污染物进入空气中,在物理、化学作用下,发生一系列化学反应,形成了另一种污染物质,叫二次污染物。例如 $\text{SO}_2$ 进入空气中,被氧化生成 $\text{SO}_3$ , $\text{SO}_3$ 与 $\text{H}_2\text{O}$ 反应生成 $\text{H}_2\text{SO}_4$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ 再与空气中 $\text{NH}_3$ 反应生成 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 粒子等。在这里生成的 $\text{SO}_3$ 、 $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 等都是二次污染物。

#### (二) 空气中氧化剂和自由基的形成

在环境空气中形成二次污染物的化学反应十分复杂,有些问题还有待进一步研究。但是有一点是明确的,即一次污染物在阳光紫外线照射下,形成了重要的氧化剂和自由基,如臭氧( $\text{O}_3$ )、羟基( $\text{O}\cdot$ )、氢氧基( $\cdot\text{OH}$ )、过氧碳氧基( $\text{RO}\cdot$ )、过氧羟基( $\text{HO}_2\cdot$ )、

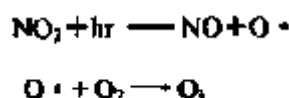
过氧化氧 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) 等, 由于这些氧化剂和自由基的反应活性很强, 可使空气中光化学反应异常活跃, 是形成光化学烟雾的引发剂。

例如,  $\text{SO}_2$  吸收太阳光紫外线而成激发态分子  $\text{SO}_2^*$ , 发生下述反应形成  $\text{SO}_3$  和  $\text{O}_3$ 。

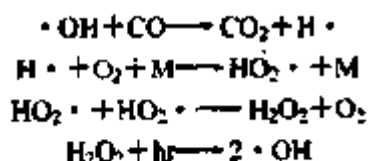


其中 M 为保护性惰性气体 (以下同)。

又如,  $\text{NO}_2$  吸收太阳光紫外线, 产生光分解, 形成 NO 和氧基 ( $\text{O}^*$ ), 再进一步反应形成  $\text{O}_3$ , 其反应式如下:



在空气中存在的  $\text{OH}^*$  自由基非常活泼, 它与 CO 反应可形成一系列的自由基, 这些自由基在光化学反应中起着十分重要的作用。

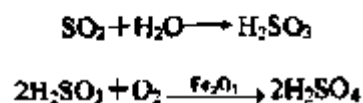


由此可见, 在阳光紫外线的作用下,  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、CO、挥发性有机物参与了一系列光化学反应, 形成的氧化剂和自由基, 是形成光化学烟雾的重要条件。

### (三) 二次污染物的生成

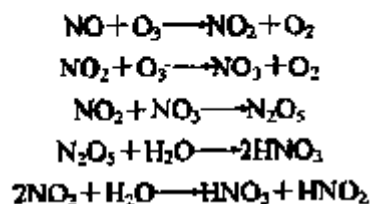
#### 1. 酸性氧化物及酸的形成

前已述及, 在太阳紫外线照射下, 可使  $\text{SO}_2$  生成  $\text{SO}_3$ 。此外,  $\text{SO}_2$  在  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  催化作用下, 可生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 。



臭氧、氧基、 $\text{H}_2\text{O}_2$  等氧化剂也可使  $\text{SO}_2$  转化生成  $\text{SO}_3$ 。

一氧化氮在  $\text{O}_3$  作用下, 经过下列反应生成  $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$  及硝酸和亚硝酸。



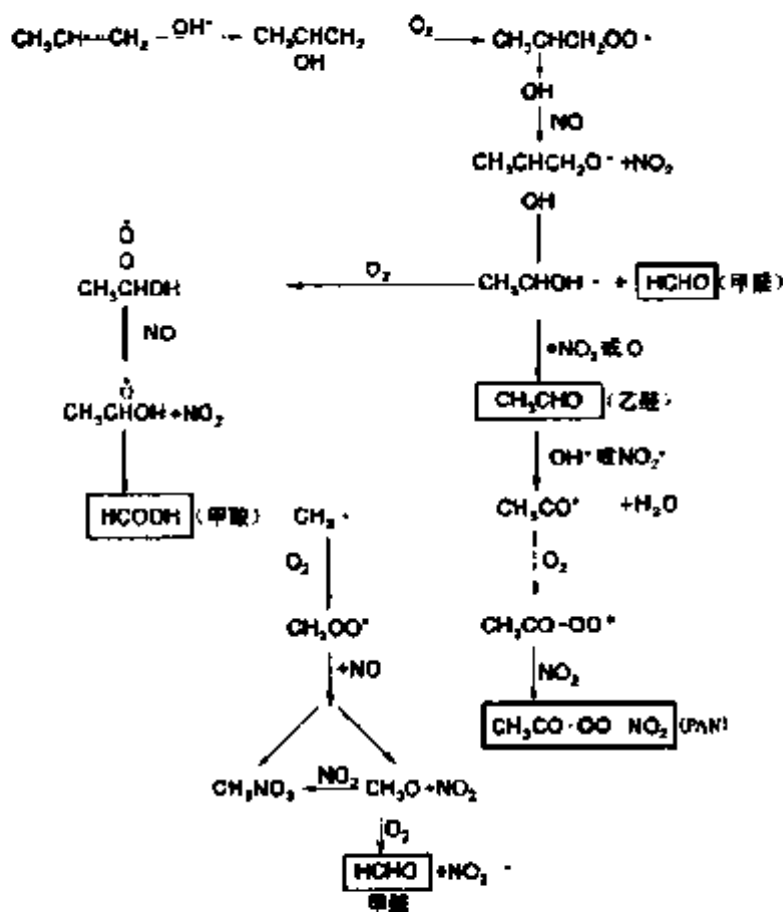
排放到空气中的一次污染物  $\text{SO}_2$ 、NO 经过这些反应生成酸性更强的氧化物  $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{N}_2\text{O}_5$ 。它们与空气中  $\text{H}_2\text{O}$  作用生成  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 、 $\text{HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_2$ , 是形成地区性酸雨的主要原因。

这些酸性物质与 H<sub>2</sub>O 结合，易形成酸雾，并被吸附在颗粒物（尤其是细粒子）上，硫酸、硝酸与空气中的氨气反应，生成相应的铵盐，这些铵盐是细粒子（如 PM<sub>2.5</sub>）的主要组成部分。

### 2. 光化学烟雾成分

光化学烟雾的主要成分有 O<sub>3</sub>、甲醛、过氧乙酰硝酸酯（PAN），酸性氧化物及含氧酸盐、气溶胶粒子等。前已介绍由 NO<sub>2</sub> 的光分解及 SO<sub>2</sub> 的分解均可生成 O<sub>3</sub>。关于酸性氧化物及含氧酸盐气溶胶的生成已作过介绍。

机动车辆、石油化工排放出的挥发性有机污染物，在空气中氧化剂、自由基和阳光紫外线作用下，发生一系列复杂的化学反应，形成醛类、过氧乙酰硝酸酯（PAN）及某些自由基。下面以丙烯为例说明这些反应：



与此反应相似还可生成过氧化苯甲酰硝酸酯 。

### 3. 光化学烟雾形成的条件和特点

光化学烟雾形成不仅和排放到空气中的污染物的种类和数量有关，还和当时的气象条

件有密切的关系。一般说来,在晴朗夏季的天气条件下,风速小,污染物难以扩散,有利于光化学反应生成 $O_3$ 。在太阳出来后早晨的8点至9点钟, $O_3$ 开始形成,其浓度也逐渐增加,在中午至下午3点钟左右, $O_3$ 浓度达到最高。当阳光变弱时 $O_3$ 浓度开始下降,到夜里 $O_3$ 即被 $NO$ 消耗殆尽。

机动车尾气排放是城市光化学烟雾的主要污染源。例如洛杉矶光化学烟雾就是以尾气排放 $NO$ 、 $CO$ 、挥发性有机物为主形成的。机动车排放出的 $NO_x$ 中, $NO$ 占90%, $NO_2$ 约占10%。 $NO$ 与 $O_3$ 快速反应生成 $NO_2$ 。大城市中心道路拥挤,流动源又多,排放出的 $NO$ 将把空气中大部分 $O_3$ 反应掉,在市中心常出现 $O_3$ 浓度较低的情况。

石油、化工行业低架污染源排放出的 $NO_x$ 、挥发性有机物,对城市光化学烟雾的形成也有重要贡献,而火电厂等高架源排放出的 $NO_x$ 、挥发性有机物,由于在高空扩散,到达地面的浓度低,相对影响较小,但对于区域酸雨的形成则有较大贡献。

## 四、室内空气污染

由于做饭、通风不良,因燃烧产生的 $SO_2$ 、 $NO$ 、 $CO$ 、颗粒物、VOCs和油烟等是室内主要的污染物。在室内吸烟也会产生烟雾污染及数百种微量有害成分如 $CO$ 、 $NO$ 、 $CO_2$ 、重金属氧化物(如 $CdO$ )、焦油、尼古丁、多环芳烃、甲醛的污染。现在流行室内装修,建材质量良莠不齐,其中的涂料、粘胶使用有毒的有机溶剂及甲醛。因此在新装修的室内检出超过居民空气质量标准几倍至数百倍的有害污染物,如有致癌活性的甲醛和致白血病的苯,普遍都有检出。此外还检出有乙醛、甲苯、二甲苯、三甲苯、四氯乙烯(洗衣店用作干洗溶剂)等。装修后经过一年至数年,这些有害物质释放量逐渐减少。

北方冬季建筑施工,在水泥中加入尿素 $[CO(NH_2)_2]$ 作防冻剂。在墙壁或地面中的尿素会逐渐分解,释放出刺人眼睛并有强烈难闻 $NH_3$ 气的臭味。

室内除了化学物质污染之外,由于人们和生物的活动,还存在生物污染,如螨虫使人过敏,真菌、细菌、病毒往往是吸附在颗粒物上并悬浮在空气中,人们通过呼吸而受到感染。

建筑物使用的石材等,若含有较高背景浓度的放射性核素,由于自然蜕变过程中释放出放射性氡,引起室内氡的污染。因此,要选好建筑装修材料,使用清洁燃料,从根本上清除污染源;另外要经常通风换气,以保持室内有良好的空气质量。



## 第二章 空气环境的危害

### 一、对人体健康的危害

#### (一) 煤烟型污染

著名的伦敦烟雾污染公害事件就是由于煤烟污染在稳定的天气条件下形成的。在1952年12月5日至8日，全英国上空大雾弥漫，并出现逆温，逆温在40~150m低空，使燃煤排放的烟尘、SO<sub>2</sub>等酸性物积聚在近地面，像一个锅盖一样笼罩在城市上空很难扩散出去。空气中SO<sub>2</sub>浓度高达3500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，烟尘达4500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。伦敦市区在烟雾笼罩的一周内死亡人数从945人增至2484人。死亡人员中多数是老人和婴幼儿，以慢性支气管炎、哮喘、肺炎和心脏病患者死亡率最高。1962年12月3日至7日伦敦又发生一次烟雾事件，烟尘和SO<sub>2</sub>虽有所下降，但污染仍处于非常高的水平。伦敦市日死亡人数与污染物浓度变化有很明显的相关性，见图1-2-1。

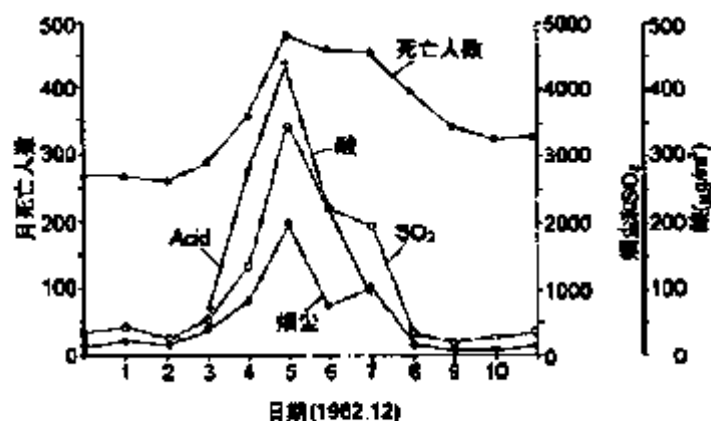


图 1-2-1 1962 年 12 月伦敦烟雾事件

由图1-2-1可见，在烟雾过去之后，日死亡率虽有下降，但仍然相当高，这主要是因为污染对人的危害有一个持续的过程。与伦敦烟雾事件类似的大气污染还在苏格兰的格拉斯哥、爱尔兰的都柏林和美国的匹兹堡发生过，这类污染事件多发生在冬季，天气稳定并

形成逆温,同时产生大雾的气象条件下,由于排出大量的烟尘、 $SO_2$ 等酸性物质无法扩散而造成污染地区死亡人数成倍增加,这是煤烟型严重污染的急性中毒。

此外,煤烟型  $SO_2$ 、烟尘污染会影响到人体呼吸系统的健康,如人们哮喘发病率随空气中  $SO_2$  浓度的增加呈显著的线性增加,见图 1-2-2。

### (二) 光化学烟雾污染

美国洛杉矶市依山临海,分布在狭长 50km 的盆地内,空气污染物不易扩散,在 1943 年该市拥有 250 多万辆汽车,每天耗油量大,排放出大量碳氢化合物、CO 和氧化剂  $NO_x$ ,在夏天强烈紫外光照射下发生一系列光化学反应(如前述),形成臭氧、甲醛、过氧乙酰硝酸酯(PAN),这些反应产物随着光化学反应不断积累,其浓度不断升高,至中午时分, $O_3$  浓度高达  $2000\mu g/m^3$ 。在低空可见到一层淡紫色的烟雾,这就是著名的洛杉矶烟雾。到 1988 年洛杉矶机动车已达 900 万辆,一年中有 225 天超过政府规定的空气质量标准(其中有 165 天是由于  $O_3$  超标造成的)。这些污染会造成健康人眼睛刺痛、流鼻涕、咳嗽、头痛、胸痛、恶心和气促。臭氧浓度高时哮喘病人可能会出现严重的呼吸问题,长期接触高浓度臭氧可能会损伤人的免疫系统。

光化学烟雾污染在美国许多城市都发生过。另外,1970 年东京的光化学烟雾污染持续一个夏季,使 2 万人患眼病。澳大利亚的悉尼,意大利的热那亚,印度的孟买也出现过这类烟雾事件。光化学烟雾污染源是机动车燃油排放出大量的挥发性有机物、CO、 $NO_x$ ,在夏季中午前后的强阳光照射下发生的,使二次污染物  $O_3$ 、 $NO_2$ 、甲醛、PAN 浓度不断积累,迅速增加而形成的。

### (三) 颗粒物污染危害

每个成人平均每天呼吸空气  $15m^3$ ,保证人们呼吸到清洁干净的空气是最重要的环保任务之一。空气中颗粒物污染被称为人类的第一大杀手,原因是细颗粒物上聚集了大量有害重金属、酸性氧化物、有害有机物、细菌、病毒等,通过呼吸作用而进入人体的上下呼吸道。不同粒径的颗粒物可沉积在不同呼吸道部位,见图 1-2-3。

由图 1-2-3 可见,  $10\sim 100\mu m$  的颗粒物被阻挡在鼻腔外,  $2.5\sim 10\mu m$  颗粒物大部分被鼻咽区截留,  $0.01\sim 2.5\mu m$  颗粒物主要沉积在支气管和肺部,特别是  $0.1\mu m$  左右的颗粒沉积在肺部,甚至可穿过肺泡进入血液之中,对人体健康危害最大。

空气中  $PM_{10}$  携带着重金属、酸性氧化物、多环芳烃等有毒有害的污染物,对人体呼吸健康有显著影响,见表 1-2-1,由表可见,  $PM_{10}$  浓度每增加  $10\mu g/m^3$ ,死亡率、去医院就诊看病、哮喘病加重以及呼吸病症发生率均有增加的趋势,而肺功能则有所降低。

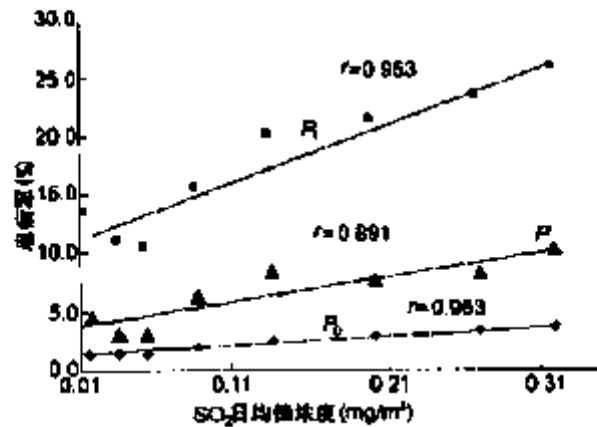


图 1-2-2 成年男子哮喘发病率与空气中  $SO_2$  浓度的线性相关

P、 $P_0$ 、 $P_1$  分别代表实际的,各种混杂因子都取最低暴露和最高暴露水平计算的患病率

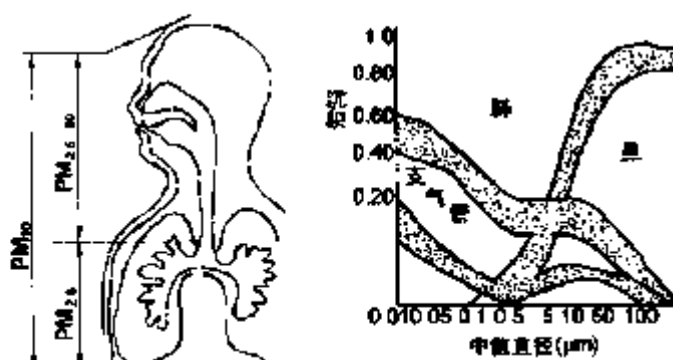


图 1-2-3 颗粒物在人体呼吸道不同部位的沉积或阻塞

表 1-2-1 空气中  $PM_{10}$  每增加  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  对人体健康的影响[注]

健康影响	增加百分数(%)	健康影响	增加百分数(%)
死亡率	1.0~3.4	呼吸病症	0.7~3.0
去医院看病	0.9~1.4	肺功能	-0.08~ -0.15
哮喘增加数	1.9~12.2		

[注]来自英国的研究报告。

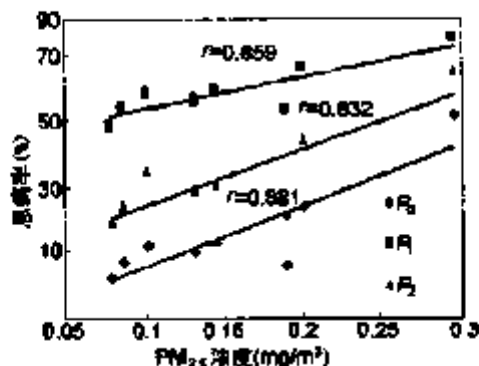
吸附在细粒子上的多环芳烃污染是肿瘤重要致癌因子之一。长期研究结果显示,云南宣威地区的农民家庭烧烟煤,造成居室内 TSP、有机物和多环芳烃,特别是苯并[a]芘的严重污染,导致肺癌死亡率比对照区高约 60 余倍(见表 1-2-2)。烧烟煤致肺癌的风险因子高达 26.5。

表 1-2-2 宣威烧烟煤室内污染与肺癌死亡率

燃料	TSP( $\text{mg}/\text{m}^3$ )	$<1.0\mu\text{m}$ 在 TSP 中比例(%)	有机物占 TSP 的比例(%)	BaP( $\text{ng}/\text{m}^3$ )	肺癌死亡率 (1/10 万)
烟煤	5.64	51.0	72.5	6269	128.3
木柴或无烟煤	1.50	6.0	55.0	457	2.08

另据报导,上海市解放后随着工业的不断发展,在近 20 年中肺癌死亡率约增加了 5.8 倍,也是全国肺癌平均死亡率(4.97/10 万)的 7 倍多,见表 1-2-3。

儿童正处于生长发育期,对外界空气污染最为敏感,受到的影响和危害也较大。例如,颗粒物浓度与儿童呼吸系统疾病的发生率呈显著正相关,与儿童肺功能指标  $FEV_1/FVC$  呈显著负相

图 1-2-4 儿童感冒咳嗽患病率与空气  $PM_{2.5}$  浓度的线性相关

$P_1$ —实际患病率;  $P_2$ —各种混杂因子取最低暴露水平;

$P_3$ —各种混杂因子取最高暴露水平计算的患病率

关。见图 1-2-4 和图 1-2-5，即颗粒物污染越重，对儿童呼吸健康越不利，并能增加小气道的阻力，使肺功能指标  $FEV_1/FVC$  下降。

表 1-2-3 上海市肺癌死亡率的年际变化

年份	1960	1965	1974	1976~1979
死亡率, 1/10 万	5.25	15.75	27.02	35.78

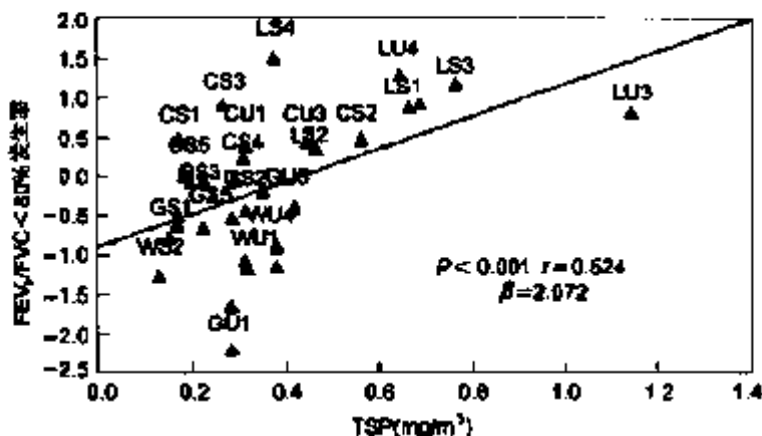


图 1-2-5  $FEV_1/FVC$  调整均值与 TSP 的线性关系

GZ1、GZ2—广州城区、郊区 WH1、WH2—武汉城区、郊区  
LZ1、LZ2—兰州城区、郊区 CQ1、CQ2—重庆城区、郊区

#### (四) 其它污染物质的危害

其它污染物质种类很多，其危害作用不仅取决于污染物的物理、化学性质及生物毒性，而且还取决于人们暴露的剂量和暴露的时间，下面仅举两个例子加以说明。

##### 1. 铅污染危害

汽油中的四乙基铅在燃烧后生成氧化铅气溶胶细粒子，其比重大，长期漂浮在近地面，使儿童受害最大，影响儿童的智力发育和神经系统。血铅是反映人体接触铅多少的一项指标，正常值在  $10\mu\text{g}/100\text{ml}$  以下，我国一些大城市调查结果多数超过  $10\mu\text{g}/100\text{ml}$ 。进入体内的铅难以排泄，它对人的肾、肝、神经系统和造血器官有不利影响，铅对人体健康的影响从增加高血压、干扰肾功能和生殖功能，一直到不可逆转的大脑损伤。自 80 年代以来淘汰含铅汽油之后，美英等国城市空气铅浓度已降低 90%，我国仅在最近几年不用含铅汽油，在大城市检测空气中铅的浓度已降低 60% 以上。这说明淘汰含铅汽油是解决铅的空气污染，保护人民群众健康的重要措施。

##### 2. 苯污染危害

机动车尾气排放的苯和 1,3-丁二烯是致癌物质，可引起白血病。在淘汰含铅汽油之后，

为了保持汽油的辛烷值，在汽油中加入芳香烃化合物，增加了空气中苯的污染。世界卫生组织和美国 EPA 认为人在一生中接触  $1\mu\text{g}/\text{m}^3$  的苯可使每百万人中有 4~8 人有患白血病的危险，而且这种危险性是与空气苯浓度增加成正比例增加。洛杉矶地区汽车尾气污染重，每百万接触苯的人中可能患白血病的高达 100~780 人。另据报导，在接触苯环境中工作 10 年以上的 748 名橡胶工人的调查表明，这些人患白血病统计数和患白血病的机会是一般人的 5.6 倍。荷兰、德国制订空气中苯浓度标准为  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，英国专家顾问组建议暂定为  $16\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，并建议最后限定标准为  $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。因此，防治环境空气中苯等挥发性有机物污染是我们面临的重要任务之一。

90 年代中期我国 300 多个城市空气 TSP、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  三项污染物监测结果表明，约有 2/3 的城市空气质量仍未达到国家二级质量标准，大部分城市首要污染物是颗粒物，部分城市首要污染物是  $\text{SO}_2$ ，一些大城市由于机动车快速增加， $\text{NO}_x$  已上升为首要污染物，可见我国空气污染防治任务仍很艰巨。

## 二、对动植物的危害

### (一) 对动物的危害

空气污染对动物的危害和影响与对人的情况相似。凡是对人造成了危害的空气污染物，都同时对动物产生一定的危害和影响，使不少动物患病或死亡。既有急性中毒，也有慢性中毒；既有直接摄入空气污染物引起的，也有通过食物链间接摄入的。

美国蒙大拿州某铜冶炼厂排放出大量  $\text{SO}_2$ 、 $\text{As}_2\text{O}_3$  污染了周围的牧草，草中含砷高达  $400\text{mg}/\text{kg}$ ，使  $24\text{km}^2$  范围内 3500 只羊中毒，死亡 625 只。蒙大拿州一磷肥厂，排放出大量氟化氢，严重污染了周围环境，牧草饲料中氟含量高达  $1000\text{mg}/\text{kg}$ ，致使牛患氟骨病，产奶减少，生殖率降低。

我国内蒙古包头钢铁厂，所用矿石含氟量很高，排放大量含氟烟气，污染了空气和牧草及水源，致使牛、羊、马等牲畜骨骼变形及骨折等。在兰州、抚顺及其它一些地方的电解铝厂因排放出高浓度的氟化氢，使食草牲畜中毒，对动物的生殖、发育均有不利影响。

### (二) 对植物的危害

污染物对植物的危害可分为急性、慢性和不可见三种。急性危害是在污染物浓度很高的情况下，短时间内所造成的危害。例如在铜冶炼厂周围，在水稻扬花和灌浆季节，由于高浓度  $\text{SO}_2$  污染使水稻不能授粉和灌浆，可使水稻绝收。因此，在这个期间铜冶炼厂要停产检修以减少农业损失。又如美国田纳西州戈斯特在几十年前有一家工厂排放高浓度  $\text{SO}_2$ ，将附近的树木和植物全部“烧死”。也有一些地方由于  $\text{SO}_2$  污染、 $\text{Cl}_2$  泄漏将附近树木烧死的报导，均是急性中毒危害。慢性危害是指植物在低浓度污染物的长期暴露下所造成的危害，可影响植物的生长、发育。例如一些砖瓦厂燃煤烟气中含硫、氟高而污染环境，影响果树挂果，使产量明显降低。例如美国加利福尼亚州由于空气污染使葡萄减产超过 60%。洛杉矶的光化学烟雾，使该州 1970 年农作物损失 2500 万美元。我国西南、华中、华南、华东地区由于酸雨污染，有局部地区的降水 pH 值低至 4.0~4.5，对森林生态系统和水生生态

态系统有不良影响，危害某些物种的生存。不可见危害只造成植物生理障碍，在某种程度上抑制了植物的生长，但在外观上不易看出。

### 三、对建筑物和文物古迹的危害

空气中的一次污染物如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ ，二次污染物如  $\text{SO}_3$ 、 $\text{NO}_2$ 、自由基、过氧化物（如  $\text{H}_2\text{O}_2$ ）、 $\text{O}_3$  等对金属制品、建筑物、桥梁等有氧化腐蚀作用，减少这些物品的使用寿命。此外，这些污染物也使车辆、衣物、家具等受到腐蚀的损害。许多珍贵的古建筑、历史文化遗产被煤烟熏黑，使之面目全非。一些大理石的雕像，由于酸性污染及酸雨的侵蚀而出现百孔千疮，造成严重损失。一些碑刻受到腐蚀后，已难于辨认。因此，各国都面临空气污染而需要对文物古迹进行抢救性的保护。

## 第三章 空气污染监测技术的发展

### 一、空气污染防治与监测技术进展

空气质量及污染源监测技术是随着国家环境污染防治工作的发展而发展起来的。回顾国际上和我国的空气污染防治与监测发展，大体上可分为以下三个阶段。

#### (一) 消烟除尘阶段

我国空气污染防治是从消烟除尘开始的，即不准燃煤锅炉冒黑烟，要求锅炉燃烧较完全，并要求安装除尘设备。此时开始对锅炉冒烟进行林格曼黑度监测，还研究了烟尘滤膜等速采样——称重法测定烟尘和工业粉尘，环境空气质量开始监测自然降尘量，即每月每平方公里降尘的吨位数，同时研究悬浮颗粒物、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$  瞬时采样监测和降水 pH 值监测。这就是第一个阶段的空气污染防治以及和它相适应的监测技术。

#### (二) 污染物总量控制和“双达标”阶段

90年代中期我们约有 2/3 的城市空气质量达不到国家二级标准，西南、华南、华中、华东形成四片酸雨区，因此，我国的空气污染防治进入了大规模工程治理和产业结构调整期。提出了酸雨控制区和  $\text{SO}_2$  控制区，主要污染物总量削减计划及污染源排放浓度和环境质量浓度达标的奋斗目标。为了检查这些政策措施的效果及强化监督管理，以遏制环境质量恶化趋势，并使一些地区的环境质量得到改善，因此开发了污染源  $\text{SO}_2$ 、烟尘、粉尘的总量控制关键监测技术，如重点源烟尘、工业粉尘、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、CO 浓度和流速、流量的在线连续监测技术，也开发了污染源排放达标监测和核实排放总量的监测技术。为了反映重点城市空气质量实时变化趋势，发展了空气质量周报、日报和预报，因而大大推进了重点城市空气质量自动监测系统的建设。

为了控制重点城市由于机动车尾气污染导致城市空气  $\text{NO}_x$  浓度上升的势头，全国加强了机动车的监督管理和监测，不仅发展了汽车尾气怠速状况下的监测技术，也发展了简易工况法的监测技术。为了控制和减轻酸雨污染的危害，在全国建成酸雨监测网络，全面开展了降水 pH、电导及化学成分的监测，形成与第二阶段空气污染治理相配套的监测技术体系。

烟尘、工业粉尘、 $\text{SO}_2$  排放总量还要继续削减，汽车尾气排放浓度还要继续降低，各

区域排放总量必须在该区域环境容量允许范围之内,环境质量才能得到根本改善,这仍然需要经过多年坚持不懈的努力,我们才能像许多发达国家那样,完成这个阶段的污染防治任务。

### (三) 防治痕量有毒有害化学物质污染的阶段

这是许多发达国家现在面临的任务。美国在1990年颁布的新清洁空气法,提出要控制和削减187种有害物质的污染,其中的一些污染物浓度虽然很低,也许污染仅是局部的,但它们关系人们的生存和健康,必须花很大代价和相当长的时间去解决。美国提出开发最佳生产工艺和处理技术,其目的是使目前有毒有害污染物排放总量要在当时的基础上减少90%。因此,他们开发了系统的超痕量有毒有机污染物的采样、分离富集和分析技术。开展了大规模空气中挥发性有机物(VOCs)、半挥发性有机物(S-VOCs)调查监测,对苯系物、烯烃类、卤代烃类、醛酮类、多环芳烃类、PCBs类、二噁英类、酞酸酯类、有机氯杀虫剂农药等进行调查研究,因此发展了气相色谱、液相色谱、色谱-质谱联用、高分辨色谱-高分辨质谱联用、液相色谱-质谱联用技术等。

为了解决对人体健康危害较大的 $PM_{10}$ 、 $PM_{2.5}$ 的监测及其来源解析,他们还发展了空气颗粒物不同粒径采样器;发展了X-荧光光谱、等离子体发射光谱等多元素的分析技术;发展了颗粒物中元素碳(EC)、有机碳(OC)及二次污染物 $NH_4^+$ 、 $NO_3^-$ 、 $SO_4^{2-}$ 的分析技术。

我国正在努力完成大气污染防治第二阶段的任务,同时也迎接第一阶段防治任务的挑战。我们正在研究建立超痕量系统的有机污染物的监测分析方法,并进行摸底调查研究。监测技术发展应走在环保工作的前面,才能为环保工作的重大决策提供技术支持和依据,否则监测工作就会是被动的,就会影响环保工作的顺利进展。

## 二、空气污染监测的发展趋势

根据发达国家空气污染监测技术发展的道路和我国空气污染监测项目、方法和技术的发展历程,以下几个发展动向值得我们注意。

### (一) 从无机污染物向有机污染物监测发展

从美国近几年空气污染监测看,有机污染物监测占70%~80%的工作量,主要集中在有机污染物监测技术的开发和有机污染物的监测与调查,如广谱性的VOCs和S-VOCs的监测,以及和光化学污染有关的前体物(如VOCs、烯烃、 $NO_x$ 、NO)及其产物( $O_3$ 、甲醛、PAN等)的监测,监测的有机污染物有300~400种之多,而且在一些地区的空气地面自动监测站还有VOCs的气相色谱自动监测系统和GC-MS自动监测系统,并纳入常规监测工作中。

### (二) 从化学分析向仪器分析发展

用化学法监测空气污染物是经典的方法,由于灵敏度不高,操作烦琐,需要长时间采样和实验室分析,因此化学法(包括分光光度法)所占的比重在逐渐减少,并被仪器方法



所取代,如阴离子的分析多用离子色谱法;金属多用原子吸收、X-荧光光谱和 ICP-AES 法等;有机化合物多用气相、液相色谱和 GC-MS 联用技术等。

### (三) 从手工采样—实验室分析向自动监测系统发展

无论空气质量监测还是排放源的监测,多采用现场采样,然后将样品带回实验室进行分析,这种方式仍然会保留。但是空气中或污染源排放污染物浓度随气象条件和工况条件随时在变,那种手工采样—实验室分析方式的监测频率低,时间代表性差,不能很好反映污染物实时的变化。因此发展了空气质量自动监测系统,一个月或一年时间内可获得 90%~95%有效数据。也发展了固定污染源烟尘、工业粉尘、烟气  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、 $\text{CO}$ 、工艺尾气及烟气参数的在线连续监测系统,可随时监测工业生产过程及排放污染物的浓度,并计算出日、月、年污染物的排放量。这种监测技术可同时对污染企业的总量控制及总量削减计划实施效果进行评价。

### (四) 从单一的监测分析技术向多种监测分析技术联用发展

任何一种监测分析技术都有它的突出优点,也都有它的局限性和不足,没有能“包打天下”的方法,只要我们能联合应用各种现代监测分析技术,扬长避短,去达到我们的监测目的,则会事半功倍。

例如用 GC-MS 联用技术作空气中 VOCs 和 S-VOCs 的广谱分析最为常见,对一些特异有机物的准确分离和定量,如酞酐类与 2,4-二硝基苯腈衍生化生成 2,4-二硝基苯腈,用高压液相色谱测定,选择性和灵敏度都很高。很多沸点较低的有机物,用气相色谱分离,用有不同选择性和灵敏度的检测器定量就是一种最佳的选择,例如含卤素取代基的,含硝基— $\text{NO}_2$ 、 $>\text{C}=\text{O}$  等具有电负性强的基团,用电子捕获检测器测定就具有很高的灵敏度(测量六六六最低检测限可达  $10^{-14}\text{g}$ )。表 1-3-1 列出各种有机分析仪器方法的一些特点和实用对象,可供参考。

### (五) 从粗粒子监测向细颗粒物监测发展,并开展源解析研究

我们进行空气质量监测是从自然降尘开始的,表示为  $t/(\text{月}\cdot\text{km}^2)$ 。后来开展了 TSP 监测。研究发现  $\text{PM}_{10}$  可进入人的上、下呼吸道,对健康影响很大,因此又转向  $\text{PM}_{10}$  的监测。研究又进一步发现更小的颗粒物  $\text{PM}_{2.5}$ ,主要是人为污染造成,且危害更大,故又开发了  $\text{PM}_{2.5}$  采样器及其监测技术。颗粒物从粗到细的监测技术发展是和人为污染、人体健康影响密切相关的。

颗粒物中的元素组成如何?有哪些污染物质?是从什么地方来的,各国的科学家为此作了大量的研究:一是组分分析,二是源的解析。颗粒物元素成分谱的分析,首选 X 射线荧光光谱分析技术,它是一种非破坏性分析(颗粒物采集在特氟隆膜上),可准确同时定量 40~50 种元素(地壳元素、金属元素、非金属元素,即原子序数大于 8 的)。其次也可选用 ICP-AES 方法,需将样品用强酸、强氧化剂分解,制成分析溶液,可作多元素的同时定量。此外还由于化石燃料产生的元素碳(EC)、有机碳(OC)、二次污染粒子( $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ )也吸附在颗粒物上,因此尚单独用石英纤维滤膜采样,用碳分析仪测 EC、OC,用离子色谱测  $\text{NH}_4^+$ 、 $\text{NO}_3^-$ 、 $\text{SO}_4^{2-}$ 。

表 1-3-1 空气有机污染物监测分析方法一览表

序号	采样方法	分离测定方法	分析化合物种类
1	液氮或液氮低温捕集采样——热解析	GC/FID 或 GC/ECD	沸点-10~200℃ 有机化合物
2	SUMMA 罐采样, 吸附富集——热解析	GC-MS 或 GC/ECD 或 GC/FID	挥发性有机物
3	Tenax 管吸附采样——热解析	玻璃或融熔石英毛细管柱 GC-MS	沸点 80~200℃ 挥发性有机物
4	磺分子筛吸附采样——热解析	玻璃或融熔石英毛细管柱 GC-MS	易挥发性有机物 (沸点 15~120℃)
5	玻璃纤维+PUF 采样	索氏提取, K-D 浓缩 GC/ECD	有机氯杀虫剂、PCBs
6	PUF+XAD-2 吸附采样	索氏提取, K-D 浓缩、纯化 HPLC/UV 或 HPLC/FID	多环芳烃类 (16 种)
7	PUF+XAD-2 吸附采样	索氏提取, K-D 浓缩、纯化、融熔石英毛细管柱 GC-MS	多环芳烃类 (16 种)
8	0.005% DAPH-2mol/L HCl 吸附采样	萃取浓缩、HPLC/UV(370nm)	酚类 (14 种)
9	0.1mol/L NaOH 吸收采样	萃取浓缩 HPLC/UV(274nm) 或化学检测, 或荧光检测	苯酚、甲酚等
10	液氮或液氮低温捕集采样后解捕	GC/FID	H <sub>2</sub> S、硫醇、硫醚、二硫化甲
11	多孔玻璃板吸附采样	GC/FID	硝基苯类
12	环境纤维膜+PUF 大流量吸附采样, 用苯萃取、经纯化	高分辨 GC-高分辨 MS	多氯二苯并对二噁英类

获得各种污染源的标准粒子成分谱 (电) 锅炉粒子、汽油车尾气粒子、建筑尘粒子、钢厂粒子等) 及环境样品颗粒物的成分谱, 可用化学质量平衡模型、污染源-受体模型等进行源解析, 确定这类颗粒物来自各种污染源的贡献率, 以便采取有针对性的措施加以防治。开始时进行了 TSP 源解析, 现在已作得少了。现在主要是 PM<sub>10</sub>、PM<sub>2.5</sub> 的源解析, 因为这是我们最需要解决的污染问题。

#### (六) 发展突发性污染事故的监测技术

突发环境污染事故频繁出现, 因此要求开发选择性好、快速, 但不要求太灵敏的仪器和方法。因此现在开发许多专用的便携式快速检测仪, 如电化学传感器一类的 SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、Cl<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、CO 检测仪; 不分离的以 FID 或 PID 作检测器的 VOCs 现场监测仪。还开发了各种污染物的快速检测管。用作有机污染物分析的便携式气相色谱仪, 配有不同色谱柱和 PID、ECD、AID、FID 等检测器, 可测定空气中数十种至百余种有机污染物。

## 第四章 空气污染监测

### 一、概述

不同的监测目的有不同的监测设计方案。我们要研究一个地区或全国环境空气质量的长期变化趋势，检验我们采取的政策措施的效果，就需在相应地区设立常规监测网，开展空气质量监测。为了在重点城市开展空气质量日报和预报，要保证监测数据的代表性和时效性，就必须建立空气质量自动监测系统，开展对  $PM_{10}$ 、 $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $O_3$ 、 $CO$ 、气象参数的监测。要进行污染源调查研究，或污染源排放浓度达标监测，或对空气中  $PM_{10}$  的来源解析，则要根据监测目的来进行布点、采样、选择监测的项目、方法和频次，以及监测数据要达到的质量目标。

### 二、空气质量监测

现在有三种技术路线在进行空气质量监测。

#### (一) 瞬时采样法

在全国开始空气质量监测时，由于缺乏必要的装备和条件，每个季度只开展 5 日采样监测，项目主要为  $SO_2$ 、 $NO_x$  和 TSP。每日分早、中、晚各采 30min 或 1h。后来发现这种方法时间代表性太差，不能全面反映空气质量变化规律，已被淘汰。现在一些欠发达地区仍有使用的，应创造条件用 24h 连续采样方法代替。

#### (二) 24h 连续采样—实验室分析法

24h 连续采样才能真实代表日均值浓度。根据项目的不同，在均匀间隔的日期进行采样 TSP、 $PM_{10}$ 、Pb。至少一年有分布均匀的 60 个日均值，每月有分布均匀的 5 个日均值。 $SO_2$ 、 $NO_x$ 、 $NO_2$  至少有分布均匀的 144 个日均值，每个月有分布均匀的 12 个日均值。经过多年研究这样测得一个监测点污染物的年日均值，与自动站的年日均值相比，其相对偏差在 10% 以内。

测定方法：颗粒物用滤膜采样称重法， $SO_2$ 、 $NO_2$ 、 $NO_x$  用吸收液采样和分光光度测定法。

### (三) 空气质量自动监测系统

#### 1. 监测项目

PM<sub>10</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、NO、O<sub>3</sub>、CO、湿度、温度、风向、风速等。有的还配有挥发性有机物自动监测仪、降水自动采样器或监测仪。

#### 2. 监测技术路线

湿化学法：如 SO<sub>2</sub> 经 H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 溶液吸收后测定电导率变化来间接测定 SO<sub>2</sub>，这类方法的装置较便宜，但故障率高，维护工作量大，现已很少使用。

传统的光学方法：指那些用得较早较成熟的光学方法，即 SO<sub>2</sub> 用紫外荧光法、NO<sub>x</sub> (NO、NO<sub>2</sub>) 用化学发光法、CO 用非分散红外吸收法 (NDIR)、O<sub>3</sub> 用紫外吸收法等，我国大多数城市采用了这种方法。

DOAS 系统方法：即长光程差分光谱法，在大约 100~1000m 距离范围内测定在一条线上污染物的浓度。光谱扫描范围 180~600nm，用计算机对在这个范围内有特征吸收的污染物进行定量，并对干扰物的干扰进行计算校正，可同时测定多种成分：SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>、NH<sub>3</sub>、苯、甲苯、二甲苯、甲醛等。

PM<sub>10</sub>，多用 β 射线吸收法或石英振荡天平法进行自动监测。

要进行城市空气质量的预测，预报就必须建立空气质量自动监测系统，根据气象条件变化趋势，对城市空气污染物浓度进行预报。

## 三、酸沉降监测

酸沉降监测包括湿沉降、干沉降、土壤、植被和内陆水环境监测。

湿沉降监测，即我们通常所说的降水监测。监测项目有电导率、pH、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、Cl<sup>-</sup>、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>等。若在计算阴、阳离子平衡时发现有较大误差，应加测 NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>、F<sup>-</sup>、甲酸根、乙酸根。如果降水 pH 值较高，应实测 CO<sub>2</sub> 浓度，并根据 H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的高解常数，计算 HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>、CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> 的浓度。

干沉降的采样和监测尚不成熟，正在探讨之中。目前，主要是直接采样测定空气中 SO<sub>2</sub>、NO、NO<sub>2</sub>、SPM 的浓度，但沉降量的计算还比较困难。

土壤和植被监测的目的是评价酸沉降对陆地生态系统的影响。一般需监测土壤的理化指标，如土壤含水量、pH 值、可交换阳离子量、可交换 Al<sup>3+</sup>、碳酸盐含量、总碳、总氮、有效磷酸盐、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 等。对森林监测主要是定期观察比较，并作详细描述，如树林的生长状态、老化情况等。

内陆水环境监测，应选择封闭水域，如清洁的淡水湖泊作监测对象。监测项目包括水温、pH、电导率、酸碱度、NH<sub>4</sub><sup>+</sup>、Ca<sup>2+</sup>、Mg<sup>2+</sup>、Na<sup>+</sup>、K<sup>+</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>、SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、Cl<sup>-</sup>、总铝、溶解性有机碳、透明度、色度、COD、NO<sub>2</sub><sup>-</sup>、PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> 等。

## 四、污染源监测

根据污染源特点不同可分为以下几种。

### (一) 固定源

燃煤燃油的锅炉、窑炉以及石油化工、冶金、建材等生产过程中产生的废气通过排气筒向空气中排放的污染源叫固定源。

常规监测项目：烟尘、粉尘、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_x$ 、CO 以及过剩空气系数、压力、流速、烟气含湿量、温度等参数。

特殊监测项目：要针对固定源排放的特殊污染物进行监测，如石化行业排放的 VOCs、苯、丙酮等，又如化工生产排放  $\text{H}_2\text{SO}_4$  雾、 $\text{HCl}$ 、 $\text{Cl}_2$  等。

监测方法与频次：根据需要而定，一般污染源可采用年审监测或抽测的方式，即一年不定期抽测几次。对于一些大型固定源可以安装在线连续监测系统，各项目采用方法是：

烟尘：非色散红外（或激光）后向散射法；光吸收法；

$\text{SO}_2$ ：稀释—紫外荧光法；非色散红外吸收法；紫外吸收法；

$\text{NO}_x$ ：稀释—化学发光法；非色散红外吸收法；紫外吸收法；

$\text{O}_2$ ：经典的方法是奥氏气体分析法；近年多用  $\text{O}_2$  电化学传感器的方法，更加方便快速；

烟气参数：温度、压力、流速、流量等可参照有关方法进行。

用在线连续监测数据计算出各种污染物的实时浓度及某一时段的排放量。这些数据可随时传输到行政主管部门。

### (二) 无组织排放源

生产装置在生产过程中产生的废气和污染物直接向外排放，即不通过排气筒无规则排放的污染源，叫无组织排放源。应在车间或厂房外的上风向设对照点，在下风向，按扇形面布设采样点，进行监测，以监测到的最高浓度作为评价依据，可采用空气质量和固定源相应的方法进行监测。

### (三) 流动源

机动车辆、轮船和飞机等属于流动污染源。目前机动车尾气监测开展得较多。机动车包括：汽油车、柴油车、摩托车，其监测项目有：

汽油车：怠速法 CO 用非色散红外仪、HC 用氢火焰离子化气相色谱仪、NO<sub>x</sub> 用化学发光法或紫外吸收法测定。

柴油车：烟度用滤纸烟度法测定。

### (四) 恶臭

恶臭气体排放标准规定有八种物质：氨气、三甲胺、 $\text{CS}_2$ 、硫化氢、硫醇、硫醚、二硫化甲、苯乙烯。是由一些工业企业、城市垃圾、畜禽养殖场粪便、下水道的厌氧分解产生的。恶臭气体既有无组织排放，也有固定源排放。恶臭气体的监测有：

①三点比较式臭袋法：是通过人的鼻子（标准鼻子用标准臭袋检查）嗅臭。按照臭气浓度分为五级：0级：无臭味；一级：勉强感到气味；二级：感觉到较弱的气味；三级：感觉到明显气味；四级：较强烈的气味；五级：强烈的气味。

②化学分析方法：苯乙烯、三甲胺用气相色谱法（FID检测），硫化物用GC/FPD法， $\text{NH}_3$ 和 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CS}_2$ 也可用采样吸收显色，用分光光度完成测定。

## 五、污染事故监测

污染事故的防治应以“预防为主”的原则，对那些有污染事故隐患的地方进行检漏监测，如对 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、煤气、石油天然气泄漏进行监测或在相应位置安装报警检测器，一旦发现泄漏，立刻采取措施以避免事故的发生。如果事故发生了，即要对污染物种类、浓度、污染范围进行监测，以便为事故处理提供依据。一般来说，事故前、事故中的监测可采用便携式快速监测仪（如 $\text{SO}_2$ 检测仪、 $\text{CO}$ 检测仪、 $\text{H}_2\text{S}$ 检测仪、 $\text{Cl}_2$ 检测仪、可燃气体检测仪等）和快速检测管（如 $\text{CO}$ 、 $\text{Cl}_2$ 、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、苯等）进行监测，因此不需要高灵敏度的仪器。对一些复杂的成分也要用现场采样、实验室分析的方法相配合。对于事故之后的观测或评价，主要用现场采样实验室分析的方法。

## 六、室内空气监测

室内空气污染已如前述，有两类室内空气污染问题：一类是人们居室的污染；另一类是工作场所、生产车间内产生的有害物质污染。居室内的污染物主要有颗粒物、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、挥发性有机物如苯系物、甲醛及醛酮类的污染，可用环境空气监测方法进行采样分析，也可采用被动式采样器进行监测。对于生产车间可根据车间内可能存在的污染物进行监测。

## 七、遥感监测

遥感监测技术用于环境空气的监测有以下三种方法。

### （一）车载式的遥感监测

在监测车上装有激光光谱监测仪，或多光谱监测仪，可对该点位几公里至数十公里范围内空气中颗粒物、 $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 等作水平方向和垂直高度的监测，可获得污染物三维空间上的分布状况及随时间变化的趋势，也可以将遥感监测仪器安装在一固定的监测点位上，完成同样的任务。目前国外已有一些遥感监测车或监测站在运行，国内正在进行研究试验。

### （二）航空遥感监测

航空遥感监测是将高光谱仪、高分辨数字照像机、激光测污测距雷达装载在飞机或直升机上，在数百米至3000m高度进行飞行监测。比地面车载或遥感监测只有站得高，看得

远、看得更全面的优点,可以监测一个城市、一个区域的空气污染状况及主要污染源的分布。

### (三) 资源环境卫星监测

将遥感遥测的仪器装在卫星上进行监测,它的优点是站得更高,看得更宽。我国开始沙尘暴、扬尘、浮尘天气预测预报,就是利用风云卫星资料作预报的。我国还计划发射一组小卫星星座对地面空气、水质、生态及自然灾害进行监测。要使遥感遥测的数据准确可靠,必须要星地监测结合,在地面选一些参照点进行实测,以便对遥感遥测的数据进行校正。

### 主要参考文献

1. 国家环保局《空气和废气监测分析方法编委会编著,空气和废气监测分析方法,北京:中国环境科学出版社,1990
2. 中国预防医学中心卫生研究所编,大气污染监测方法,北京:化学工业出版社,1984
3. 吴鹏鸣等编,环境空气监测质量保证手册,北京:中国环境科学出版社,1989
4. [英]德利克·埃尔森著,田学文等译,烟雾警报——城市空气质量管理,北京:科学出版社,1999
5. 魏复德等著,空气污染对呼吸健康影响研究,北京:中国环境科学出版社,2001
6. 费守仁主编,煤烟污染与健康,北京:中国环境科学出版社,1982
7. [日]齐藤和雄编,刘仁平等译,健康与环境,北京:中国环境科学出版社,1983
8. 国家环保总局科技标准司编,大气环境标准工作手册,1996
9. 国家环保总局科技司编,大气环境分析方法标准工作手册,1998
10. 中国人百科全书——环境科学编委会编,中国人百科全书——环境科学,北京:中国人百科全书出版社,1983
11. 何兴舟,蓝青,杨洁道,李崇发,黄朝霞,胃癌肺癌危险因素研究概述,卫生研究,1996,24(4): 263
12. 朱利中,刘勇进,沈红心等,公路隧道空气中多环芳烃的污染现状及影响因素分析,中国环境科学,1999,19(3): 201
13. 戴树桂主编,环境化学,北京:高等教育出版社,1997

Vertical line on the left side of the page.



# 第一篇 质量保证与质量控制

## 第一章 工作任务与目标

环境监测不仅对象成分复杂，且浓度在时间、空间以及量级上分布范围广，变化快，难于准确测量。而且，在区域性、大规模的环境调查监测中，常常是由许多实验室，在不同的时间、地点，采用不同的仪器、分析方法共同完成的。为了保证环境监测数据具有完整性、代表性、精密性、准确性和可比性，必须实施全程序的质量保证和质量控制，各个实验室从采样和布点、样品的运贮和预处理、仪器设备的校准、实验室分析测试、数据处理和评价等方面采用一套科学合理的环境监测质量保证程序。

环境监测质量保证和质量控制贯穿于整个环境监测过程中，也是环境监测中十分重要和关键的技术工作和管理工作，涉及获得环境监测数据和评价的全部活动和措施。质量保证的主要内容包括：制订监测工作计划；根据经济和技术上的可行性，确定监测数据的质量要求和控制目标；规定样品的采集、预处理以及实验室分析测试方法；统一数据处理和评价的要求、方法等。质量控制是对分析测试全过程的具体控制措施和方法，它是质量保证的一部分。

### 一、监测数据质量目标的确定

质量保证的目标通常确定为：精密度、准确度、代表性、可比性和完整性。一般而言，准确性表示测量值与实际值的一致程度；精密性表示多次重复测定同一样品的分散程度；代表性表示在空间和时间分布上，所采样品反映总体真实状况的程度；可比性表示在环境条件、监测方法、资料表达方式等可比条件下所获资料的一致程度。不仅要求各实验室之间对同一样品的监测结果相互可比，也要求同一实验室分析相同样品的监测结果可比，实现时间、空间上的可比性，并实现国际间、行业间数据的一致性；完整性表示取得有效监测资料的总量满足预期要求的程度或表示相关资料收集的完整性。

实际上，环境监测质量保证体系是一个复杂的系统工程，各环节相对独立，且相互联系和制约。因此，不能将监测全过程进行简单的分解，将因果关系的相互影响进行简单的加和来做质量保证工作，必须根据外部条件和内部条件、当前利益和长期效益的原则来确定某一监测工作的质量目标。所谓的外部条件和内部条件，也就是人力、财力、物力、监测技术和方法。另外，在监测工作中强调的“全程序质量保证和质量控制”，简单地说，质量保证贯穿环境监测全过程，即布点与采样、样品分析与预处理、数据处理、监测结果的综合分析评价等环节。表2-1-1描述了各环节与监测数据质量目标的影响关系。

表 2-1-1 各环节对监测数据质量目标的影响

监测环节	主要控制因素	主要影响的目标
布点系统	监测目标 监测点位、点数	代表性、可比性、完整性
采样系统	采样次数或采样频率 采样仪器技术、方法	准确度、代表性、可比性、完整性
运输系统	样品的运输 样品保存	准确度
分析测试系统	样品的预处理 分析方法准确度、精密度、检测范围控制 分析人员素质及实验室的质量控制	精密度、准确度、可比性、完整性
数据处理系统	资料整理、处理及精度检验 资料分布、分类管理制度的控制	准确度、可比性、完整性
综合评价系统	信息量的控制 结果的表述及原因分析、对策	准确度、代表性、可比性、完整性

## 二、工作计划的制订

监测数据的质量目标一旦确定后，便可编写详细的工作计划，该计划中应针对下列问题给予明确的规定：

### (1) 实验设计

根据监测工作的要求和目的，明确时间和空间上所需测试项目的种类、频次、监测点位及其布设等。对于关键问题或操作步骤、应注意的事项等作出明确的规定或对主要影响因素给予适当的解释和说明。

### (2) 组织机构

确定监测点位的布点及野外采样、实验室分析测试、数据管理及分析评价、质量控制和质量保证等工作的技术负责人，并明确详细的分工。

### (3) 实验器材的准备

详细列出完成监测工作所需要的器材和试剂等，并规定其规格要求等，包括一些专用仪器和测量装置所需要的辅助设备。

### (4) 分析测试

指定使用的分析方法和操作步骤，包括仪器的校准及频次、特殊情况或数据的处理方法以及实验室分析测试的质量控制指标体系。

### (5) 数据的处理和分析评价

描述每个测试项目的数据有效数字的位数、异常值的剔除、统计分析方法、结果或结论的表述与评价以及报告的格式等。

#### (6) 数据质量的评价

对整个监测工作的全过程和实施计划有关的质量保证活动进行总结,尤其是与原设计不同的活动要进行详细说明,对反映采样、样品的预处理及实验室分析测试等的质控指标进行汇总和评价,并编写质量保证和质量控制专项报告。

### 三、质量控制指标体系

我国环境监测系统的质量保证和质量控制工作虽起步较晚,但却随着监测工作的发展而逐渐成熟。从1980年以来,逐步开展了统一分析方法的编写和验证、质控样品和标准样品的研制、标准分析方法和监测技术规范的制订、环境空气质量保证手册的出版、举办各种监测技术培训班、实验室的质控考核和上岗证的考核、监测仪器适用性的认定检测等等,为环境监测获得“五性”数据提供了保障和基础。

随着监测技术的不断发展,环境保护管理目标的进一步量化,全程序质量保证和质量控制的重要性已逐渐被人们认识,为适应环境管理和环境执法工作的要求,质量保证和质量控制的不适应性也越来越明显,主要表现在:全程序质量保证和质量控制的体系和制度的不完善,缺乏操作性、科学的质量控制指标体系等。所谓质量控制指标体系主要是指评价室内和室间质控效果的量化指标,例如,工作曲线质控指标及评价方法、空白试验质控指标及评价方法、平行双样质控指标及评价方法、标准样品和质控样品质控指标及评价方法、加标回收试验质控指标及评价方法等。

## 第二章 实验室管理与人员培训

### 一、实验室的基本要求

实验室的质量控制是保证监测数据准确、可靠的基本条件，尤其是微量物质的分析。有文献报导，在洁净室里每立方米空气含有  $1\text{ngFe}$ 、 $2\text{ngCu}$  和  $0.2\text{ngPb}$ ，而在一般化学实验室每立方米空气则含有  $200\text{ngFe}$ 、 $20\text{ngCu}$  和  $400\text{ngPb}$ 。空气中污染物的种类和含量在各实验室中是不同的，而且，随时间变化也不相同。根据所在地区、实验室的装修、使用时间和操作条件的不同，在基态条件下进行分析操作时，几乎所有的元素和一些有机物，都将引起纳克级，有时甚至微克级、毫克级的污染。

#### (一) 分析实验室

建设洁净分析实验室的目的是为了减少污染，降低空白，由于这种空白可能来自大气、实验室、仪器、试剂和分析人员（头发、皮肤、衣物和化妆品，见表 2-2-1）等。因此，在实验室设计、建设和使用上，主要是考虑控制和消除污染源，加强管理、规范操作是控制人为过失污染的主要手段和措施。如，为了减少室内的尘埃，应避免无意义的进出和走动，分析人员穿戴合适的工作服，与分析无关的物品不带入实验室等等。选择合适的实验室装修材料和家具等，可有效地减少污染。如，地板、墙壁、天花板、室内装置和器具应是非多孔性的，并能抗氧化、腐蚀、磨损和剥落，尘埃附着力低并易清除等。另外，明确实验室的用途，避免相互之间的交叉污染等等。

#### (二) 实验用水的纯化

水是实验室中用量最大的试剂，也是影响试剂空白的主要因素之一。目前，实验室纯化水的方法较多，最常用的有以下几种。

##### (1) 去离子水

自来水通过阴、阳离子交换树脂混合柱，除去水中的离子杂质，出水管采用聚乙烯管，但水中胶态物质及微粒不能除去，还会从树脂中溶出少量有机物。

##### (2) 去离子、再蒸馏水

将去离子水用硬质玻璃蒸馏器再蒸馏纯化，蒸馏速度一般为  $4\text{L/h}$ ，这种纯水制备方法是目前实验室中最常用的，但蒸馏不是除去水中有机物质的有效方法，因此，蒸馏水中仍含有少量有机物。

## (3) 二次蒸馏水(石英器皿)

自来水直接进入石英蒸馏器,经两次蒸馏,不通过去离子水装置,避免了离子交换树脂带来有机物的沾污,但两次蒸馏效率较低,一般为2L/h。

## (4) 实验室用水规格

实验室用水的纯度一般用电导率或电阻率的大小来表示,各种方法获得的蒸馏水的电导率如表2-2-2所示,二次蒸馏水(玻璃)和混合树脂柱纯化的去离子水,都达到了试剂水的规格要求。但电阻率仪表示水中存在的带电离子,而不能测出水中的微粒物质、不电离的有机物质等。

表2-2-1 分析工作者可能引入的沾污

沾污元素	含量(ppm)								
	手	干皮肤	头发	手表和金银戒指	染发剂	涂料剂	口红	脸粉	香烟
Hg						✓			
Pb	✓		12.2		✓				✓
Zn		6	108.5				✓	✓	
Cu		0.7	18.2	✓					
Cr				✓					
Fe			22.3	✓					✓
Bi							✓		
Ag				✓					
Au				✓					
Pt				✓					
Na	✓								
K	✓								✓
Ca	✓								
Mg	✓								
B									
Cl	✓								✓
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	✓								
PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	✓								
NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	✓								

\*“✓”:能引入该元素的沾污。

表2-2-2 各种水的电阻率(25℃)

水质类型	电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )	水质类型	电阻率( $\Omega \cdot \text{cm}$ )
自来水	1900	阴、阳离子交换树脂纯化水	$0.25 \times 10^6$
一次蒸馏水(玻璃)	$0.35 \times 10^6$	混合树脂纯化水	$12.5 \times 10^6$
二次蒸馏水(玻璃)	$1.0 \times 10^6$	试剂级水(美国化学会规定)	$\geq 0.5 \times 10^6$
三次蒸馏水(石英)	$1.5 \times 10^6$	绝对纯水(理论最大电阻率)	$18.3 \times 10^6$
28次蒸馏水(石英)	$16 \times 10^6$		

### (三) 实验容器材质的选择

因实验器材不纯或不洁净,对监测数据产生影响,甚至结果不能使用往往难于避免。因采样容器等器皿的表面吸附引起的损失同样不可忽视。直接采集和运输气体样品,如何有效地防止气体样品的渗透、泄漏所造成的损失,也是实验室质量控制的关键环节。这些都是导致分析误差,影响结果准确度的主要原因之一。

最简单的采样方法是将气体直接吸入或泵入一定的容器(瓶、袋等)中,无论是用玻璃瓶或塑料袋采样,关键是尽量避免样品在分析前的损失。用塑料袋采集和存放空气样品,有两种损失比较明显。一是样品通过袋壁的渗透,二是袋壁的吸附。例如,使用 Mylar 和聚乙烯制成的塑料袋采样,结果发现渗透损失较为明显(图 2-2-1),改用高密度聚乙烯、铝箔、特氟隆(三合一)薄膜制成的采样袋采集气体样品时,虽然可以有效地防止因气体样品渗透造成的损失,但却无法克服因采样袋的表面吸附造成的损失。对吸附损失而言,惟一可取的解决办法是进行校正,即用已知浓度的待测物在与样品相同的条件下进行试验,计算出吸附损失后,对分析结果进行校正(表 2-2-3)。

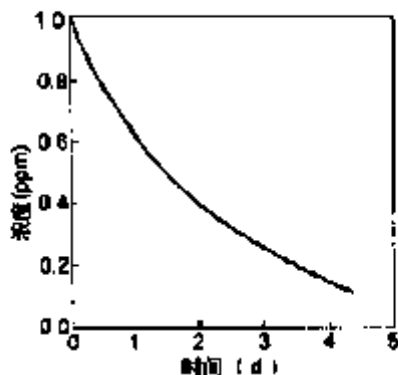


图 2-2-1 SO<sub>2</sub> 在 Mylar 袋中的渗透损失

表 2-2-3 Lanofail 膜(容积 64L)中存放 24h 的损失

化合物	浓度 (mg/m <sup>3</sup> )		化合物	浓度 (mg/m <sup>3</sup> )	
	初始值	24h 后		初始值	24h 后
四氯化碳	0.7	0.55	氟里昂 12	1.6	1.6
二氯甲烷	0.8	0.4	氟里昂 13	0.8	0.65
乙醇	4.5	1.4	氧化亚氮	1.3	1.3
丙代乙烷	0.2	0.15	甲苯	0.6	0.5

对于贮存溶液试样时,应遵循以下的一般原则:

- ①贮存周期长的溶液应为浓度较大的贮备液(一般为 mg/ml);痕量组分的溶液不宜长期放置,最好现用现制备。
- ②用作贮存的容器,在贮存前应该用少量贮存液冲洗数次,然后再注入贮存液,密封保存。
- ③需长期保存的溶液,应保存在低温和暗处。
- ④用作贮存的容器应按要求彻底清洗,一般可用 10% HNO<sub>3</sub> (V/V) 浸泡 48h 后,再用去离子水漂洗,备用。

## 二、实验室的管理

### 1. 信息资料的管理

为了保证环境监测的质量以及信息、资料的完整性和可追溯性,应对监测全过程的

切文件和材料(包括任务源、计划、布点、采样、分析数据处理等环节),按要求进行记录、存档,建立环境监测信息和监测数据库,并形成制度。这一点已越来越受到管理人员的重视。另外,除了应建立监测信息数据库外,还应建立:仪器设备档案;质量保证和质量控制档案;原始监测记录档案等等。

## 2. 实验室的管理

为保证实验室的安全,规范管理,应制订各种规章制度,并定期进行实验室计量认证。例如,各级人员的岗位责任制度;计量标准、标准物质及检测仪器设备的使用、保管、降级和报废制度;内部工作文件(包括质量管理手册、规章制度、检测实施细则或操作规程等)的制订、颁发、修改制度;检测事故分析报告制度;检定证书、检验报告及原始记录、受检产品的图纸、资料等技术文件的管理制度;检测样品的管理制度;实验室管理制度;对用户关于检测工作质量申诉的收集和处理制度;质量管理手册执行情况的检查制度等。

### (1) 实验室安全与管理制度的主要内容

①实验室内需设各种必备的安全设施(通风橱、防尘罩、排气管道及消防灭火器材等),并应定期检查,保证随时可供使用。使用电、气、水、火时,应按有关使用规则进行操作,保证安全。

②实验室内各种仪器、器皿应有规定的放置处所,不得任意堆放,以免错拿错用,造成事故。

③进入实验室应严格遵守实验室规章制度,尤其是使用易燃、易爆和剧毒试剂时,必须遵照有关规定进行操作。实验室内不得吸烟、会客、喧哗、吃零食或私用电器等。

④下班时要有专人负责检查实验室的门、窗、水、电、煤气等,切实关好,不得疏忽大意。

⑤实验室的消防器材应定期检查,妥善保管,不得随意挪用。一旦实验室发生意外事故时,应迅速切断电源,立即采取有效措施,随时处理,并上报有关领导。

### (2) 化学药品使用管理制度主要内容

①实验室使用的化学试剂应有专人负责,分类存放,定期检查使用和管理情况。

②易燃、易爆物品应存放在阴凉通风的地方,并有相应安全保障措施。易燃、易爆试剂要随用随领,不得在实验室内大量积存。保存在实验室内的大量易燃品和危险品应严格控制、加强管理。

③剧毒试剂应由两个人负责管理,加双锁存放,共同称量,登记用量。

④取用化学试剂的器皿(如药匙、量杯等)必须分开,每种试剂用一件器皿,洗净后再用,不得混用。

⑤使用氰化物等剧毒药品时,要切实注意安全,必须遵守安全使用规定,严防溅洒。废液必须经处理再倒入下水道,并用大量流水冲稀或集中处理。

⑥使用有机溶剂和挥发性强的试剂的操作应在通风橱内或在通风良好的地方进行,任何情况下都不允许用明火直接加热有机溶剂。

### (3) 仪器使用管理制度

①各种精密仪器以及贵重器皿(如铂器皿和玛瑙研钵等)要有专人管理,分别登记造册、建立立档,仪器档案应包括仪器说明书、验收和调试记录、仪器的各种初始参数,定



期保养、维修、检定、校准以及使用情况的登记记录等。

②精密仪器的安装、调试、使用和保养维修均应严格遵照仪器说明书的要求。上机人员应经考核，考核合格方可上机操作。

③使用仪器前应先检查仪器是否正常。仪器发生故障时，应立即查清原因，排除故障后方可继续使用，严禁仪器带病运转。

④仪器用完之后，应将各部件恢复到所要求的位置，及时做好清理工作，盖好防尘罩等。

⑤仪器的附属设备应妥善安放，并经常进行安全检查。

⑥计量仪器、器皿（如天平、砝码、滴定管、容量瓶、定量移液管、流量计、采样器等）要定期校验、标定，以保证量值的准确度。

#### （4）样品管理制度

①由于环境样品的特殊性，要求样品的采集、运送和保存等各环节都必须严格遵守有关规定，以保证其真实性和代表性。

②监测站的技术负责人应和采样人员、测试人员共同拟定详细的工作计划，周密地安排采样和实验室测试间的衔接、协调，以保证自采样开始至结果报出的全过程中，样品都具有合格的代表性。

③样品容器除一般情况外的特殊处理，应由实验室负责进行。对于需在现场进行处理的样品，应注明处理方法和注意事项，所需试剂和仪器应准备好，同时提供给采样人员。对采样有特殊要求时应对采样人员进行培训。

④样品容器的材质要符合监测分析的要求，容器应密塞、不渗不漏。

⑤样品的登记、验收和保存要按以下规定执行：

采集样品时应及时贴好标签，填写好采样记录。将样品连同采样登记表、送样单在规定的时间内送交指定的实验室。填写样品标签和采样记录须使用防水墨汁或用签字笔填写。

如需对采集的样品进行分装，分样的容器应和原样品容器材质相同，并填写同样的样品标签，注明“分样”字样。同时对“空白”和“副样”也都要分别注明。

实验室应有专人负责样品的登记、验收，其内容如下：样品名称和编号；样品采集点的详细地址和现场特征；样品的采集方式，是定时样、不定时样还是混合样；监测分析项目；样品保存所用的保存剂的名称、浓度和用量；样品的包装、保管状况；采样日期和时间；采样人、送样人及登记验收人签名。

样品验收过程中，如发现编号错乱、标签缺损、字迹不清、监测项目不明、规格不符、数量不足等，验收人员可拒收并建议补采样品。如无法补采，应经有关领导批准后，方可收样。完成测试后，应在报告中注明。

样品应按规定方法妥善保存，并在规定时间内安排测试，不得无故拖延。

采样记录、样品登记表、送样单和现场测试的原始记录应完整、齐全、清晰，并与实验室测试记录等一同存档。

### 三、监测技术人员的培训

环境监测人员应了解国家有关环境保护方面的政策、法规，具备所从事专业的基础理

论知识和实际操作技能，具备计量法与计量学的基本知识。按照《环境监测人员合格证制度》等有关规定，对承担监测工作的人员进行岗前培训，经上级主管部门考核合格，颁发合格证后，持证上岗。无合格证书，不得独立对外发出测试结果。环境监测人员考核的内容包括：基础理论知识、基本操作技能和实际样品分析，以及有关计量法规、计量学方面的基本知识。

各环境监测中心应定期制订系统的业务培训计划，对有关人员进行环境监测和计量学的基本理论、分析测试方法原理、质量保证技术、数理统计知识等方面的培训和实际样品的分析考核。

## 第三章 布点与采样

### 一、监测网络的设计与布点

监测任务或计划的目标是通过监测数据实现的，而监测数据的代表性主要取决于监测网点的密度，监测点位越多，获得的监测信息量就大，或者说监测网络区域内的环境质量状况越接近于实际情况。因此，监测网络设计的目的就是确定完成监测任务的最优化监测点位布设方案，力求用最少的点位，获得最有代表性的、能说明环境质量状况的监测数据。但监测网站的密度设计不仅应考虑任务目标，还受区域气候条件的变化、地形地貌以及监测经费等因素的制约。

#### (一) 设置环境空气监测网的目的

国家环境空气监测网是指由国家根据环境管理的需要，为开展环境空气质量监测而设置的监测网。其监测目的主要是：

- ①确定全国的环境空气质量变化趋势。
- ②确定空气污染物在全国范围内的水平。
- ③确定全国及各地方的环境空气质量是否满足环境空气质量标准的要求。
- ④为制定全国大气污染控制规划提供依据。

区域环境空气监测网是指根据环境管理的需要，为开展区域或特定目的的环境空气质量监测而设置的监测网，其监测目的主要是：

- ①确定监测网所覆盖区域内可能出现的空气污染物高浓度值。
- ②确定监测网所覆盖区域内各环境质量功能区的代表性浓度，判定其环境空气质量是否满足环境空气质量标准的要求。
- ③确定监测网所覆盖区域内重要的污染源（类）对环境空气质量的影响。
- ④确定监测网所覆盖区域内环境空气污染物的背景水平。
- ⑤确定监测网所覆盖区域内环境空气质量的变化趋势。
- ⑥为制定地方大气污染控制规划提供依据。

#### (二) 监测网络设计的一般原则

适用于各种监测任务或所有污染物监测的最佳网络事实上是不存在的，永久性的、一劳永逸的监测网络也是不存在的。但在进行网络设计时，应遵循如下的原则：

(1) 在监测范围内, 必须能提供足够的、有代表性的环境质量信息

代表性指能代表一定空间范围内的环境污染水平、规律及变化趋势, 污染物的污染特征及分布规律; 足够的信息是指获得的数据, 在空间分布上重复性和代表性最好。

(2) 监测网络应考虑获得信息的完整性

所设计的监测网络不仅应该掌握污染水平, 还应该能掌握监测范围内的污染源状况、区域环境污染特征以及影响环境质量的自然环境的背景信息, 不仅可以获得环境污染的共性信息, 还能获得范围内典型污染的个性信息, 便于对污染水平进行综合分析评价。一般称此为信息的全面性或完整性原则。

(3) 以社会经济和技术水平为基础, 根据监测的目的进行经济效益分析

监测任务由于受人力、财力、物力和监测技术等方面条件的限制, 应根据需要和可能, 运用系统理论的观点和方法, 寻求优化的、可操作性强的监测方案。

(4) 影响监测点位的其他因素

在决定监测点位时, 还必须根据现场的实际情况, 考虑其他一些具体的问题, 比如: 监测地点有无易获得的电源, 是否会因为设置测点而损坏文物古迹, 交通是否便利, 监测点位的微气候环境是否干扰采样等等。

### (三) 网络点位设计的基本方法

在进行监测网点位的布设时, 首先应考虑所设监测点位的代表性。根据网络范围内多年的污染状况及发展趋势, 工业、能源开发和经济建设的发展、人口分布、地形和气象条件的影响等因素, 并与代表性相结合, 以能客观反映大气污染对人群和生活环境的影响为原则, 根据监测任务的目的, 综合考虑监测的布点问题。另外, 在布点设计中, 确定监测点数量与系统资金投入有直接关系, 因此, 尚对监测点位进行合理优化。

在中小城市进行空气质量监测时, 采用功能区布点法布设三或四个测点是最为简单的方法, 因为可以选用工业区、商业区、居民区等概念进行布点。但对于大多数拟监测的环境要素来讲, 按功能区的划分实际上很困难。而且, 随着城市规模的扩大或功能区的变化等, 功能区代表点的选择, 城市间功能区的统一性和可比性均难保证, 这些问题始终存在异议。更为客观、合理和科学的监测网络设计方法, 主要有: 统计学的方法; 模拟技术的方法; 经验和统计模型技术相结合的综合技术方法。

### (四) 环境空气质量监测点位布设的基本要求

环境监测网络及其任务不同, 空气质量监测点位的布点要求、点位数量等也不相同, 环境空气质量监测的目的是为了了解污染物的含量水平及特征, 并根据污染源的分布及其特征、气象条件和地理地貌特征等因素, 分析评价污染物的现状及其变化规律。现以城市空气质量监测点位的布设为例简述如下。

#### 1. 监测点位布设的一般原则

①监测点位的布设应具有较好的代表性, 应能客观反映一定空间范围内的空气污染水平和变化规律。

②应考虑各监测点之间设置条件尽可能一致, 使各个监测点取得的监测资料具有可比

性。

③为了大致反映城市各行政区空气污染水平及规律，在监测点位的布局上尽可能分布均匀。同时，在布局上还应考虑能大致反映城市主要功能区 and 主要空气污染源的污染现状及变化趋势。

④应结合城市规划考虑环境空气监测点位的布设，使确定的监测点位能兼顾城市未来发展的需要。

## 2. 监测点位数目的确定

世界卫生组织（WHO）和美国环保局等对城市环境空气质量监测点数的确定均进行了详细的描述，主要采用以人口数量为基础的经验法，以污染程度和面积为基础的经验法，按人口和功能区的布点法。1987年国家环保（总）局颁布实施《环境监测技术规范（大气和废气部分）》也是以人口为基础，根据不同污染物确定监测点位数。

## 3. 监测点位具体位置的要求

根据《环境监测技术规范》的要求，在确定环境空气监测点具体位置时，必须满足以下要求：

①监测点位置的确定应首先进行周密的调查研究，采用间断性的监测，对本地区空气污染状况有粗略的概念后再选择设置监测点的位置。监测点的位置一经确定之后，不宜轻易变动，以保证监测资料的连续性和可比性。

②在监测点 50m 范围内不能有明显的污染源，不能靠近炉、窑和锅炉烟囱。

③在监测点采样口周围 270° 捕获空间，环境空气流动不受任何影响。如果采样管的边靠近建筑物，至少在采样口周围要有 180° 弧形范围的自由空间。

④点式监测仪器（每个监测项目对应一台监测仪器）采样口周围，或长光程监测仪器（用差分吸收光谱分析多个监测项目）发射光源到监测光束接收端之间 90% 光程附近，不能有高大建筑物、树木或其他障碍物阻碍环境空气流动。从采样口或监测光束到附近最高障碍物之间的距离，至少是该障碍物高出采样口或监测光束的两倍以上。

⑤监测点周围建设情况相对稳定，在相当长的时间内不能有新的建筑工地出现。监测点应建在能长期使用，且不会改动的地方。

⑥监测点应地处相对安全和防火措施有保障的地方。

⑦监测点位附近无强大的电磁波干扰，周围容易获得稳定可靠的电源供给，电话线容易安装和检修。

⑧为了方便进出监测点位进行维修，应有便于出入监测点位的车辆通道。

## 二、样品的采集

如果采样方法不正确或不规范，即使操作者再细心、实验室分析再精确、实验室的质量保证和质量控制再严格，也不会得出准确的测定结果。因此，监测点位确定之后，采样人员一定要严格按照采样的操作步骤及质量保证和质量控制技术规定进行采样。这要求采样人员不仅要有一定的理论基础知识，而且，工作经验非常重要，尤其是应具有责任心。

根据被测污染物在空气和废气中存在的状态和浓度水平以及所用的分析方法,按气态、颗粒态和两种状态共存的污染物,下面简单介绍不同原理的采样方法和应注意的问题。

### (一) 气态污染物的采样方法

#### 1. 直接采样法

当空气中被测组分浓度较高,或所用的分析方法灵敏度很高时,可选用直接采取少量气体样品的采样法。用该方法测得的结果是瞬时或者短时间内的平均浓度,而且可以比较快的得到分析结果。直接采样法常用的容器有以下几种。

##### (1) 注射器采样

用 100ml 的注射器直接连接一个三通活塞(见图 2-3-1)。采样时,先用现场空气或废气抽洗注射器 3~5 次,然后抽样,密封进样口,将注射器进气口朝下,垂直放置,使

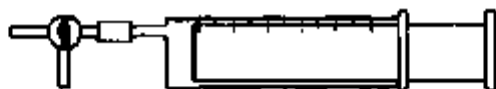


图 2-3-1 玻璃注射器

注射器的内压略大于大气压。要注意样品存放时间不宜太长,一般要当天分析完。此外,所用的注射器要作磨口密封性的检查,有时需要对注射器的刻度进行校准。

##### (2) 塑料袋采样

常用的塑料袋有聚乙烯、聚氯乙烯和聚四氟乙烯袋等,用金属衬里(铝箔等)的袋子采样,能防止样品的渗透。为了检验对样品的吸附或渗透,建议事先对塑料袋进行样品稳定性实验。稳定性较差的,用已知浓度的待测物在与样品相同的条件下保存,计算出吸附损失后,对分析结果进行校正。

使用前要作气密性检查,充足气后,密封进气口,将其置于水中,不应冒气泡。使用时用现场气样冲洗 3~5 次后,再充进样品,夹封袋口,带回实验室分析。

##### (3) 固定容器法采样

固定容器法也是采集少量气体样品的方法,常用的设备有两类(见图 2-3-2、图 2-3-3)。一是用耐压的玻璃瓶或不锈钢瓶,采样前抽至真空,采样时打开瓶塞,被测空气自行充进瓶中。真空采样瓶要注意的是必须要进行严格的漏气检查和清洗(按说明书进行操作)。另一种是以置换法充进被测空气的采样管,采样管的两端有活塞。在现场用二联球打气,使通过采气管的被测气体量至少为管体积的 6~10 倍,充分置换掉原有的空气,然后封闭两端管口。采样体积即为采气管的容积。



图 2-3-2 真空采气瓶

#### 2. 有动力采样法

有动力采样法是用一个抽气泵,将空气样品通过吸收瓶(管)中的吸收介质,

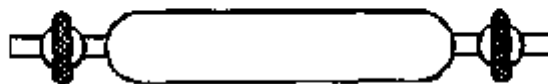


图 2-3-3 真空采气管

使空气样品中的待测污染物浓缩在吸收介质中。吸收介质通常是液体和多孔状的固体颗粒物,其目的不仅浓缩了待测污染物,提高了分析灵敏度,并有利于去除干扰物质和选择不

同原理的分析方法。自动力液稀采样法有溶液吸收法、填充柱采样法和低温冷凝法。

(1) 溶液吸收法

该方法主要用于采集气态和蒸气态的污染物，是最常用的气体污染物样品的浓缩采样法。根据需要，吸收管分别设计为：气泡吸收管（见图 2-3-4）、多孔玻板吸收管（见图 2-3-5）、多孔玻柱吸收管（见图 2-3-6）、多孔玻板吸收瓶（见图 2-3-7）和冲击式吸收管（见图 2-3-8）等。由于溶液吸收法的吸收效率受气泡直径、吸收液体高度、尖端部的气泡速度等因素的影响，为了提高吸收效率，尤其是对雾状气溶胶，目前只有两种方法：

① 让气体样品以很快的速度冲击到盛有吸收液的瓶底部，使雾状气溶胶颗粒因惯性作用被冲撞到瓶底部，再被瓶中吸收液阻隔。冲击式吸收管是根据此原理设计制成的。冲击式吸收管不适宜用于采集气态污染物，这是因为气体分子的惯性很小，在快速抽气的情况下，容易随空气一起跑掉。只有在吸收液中溶解度很大或与吸收液反应速度很快的气体分子，才能被吸收完全。

② 让气体样品通过多孔玻板，使其分散成极细的小气泡进入吸收液中，使雾状气溶胶一部分在通过多孔玻板时，被弯曲的孔道所阻留，然后被洗入吸收液中；一部分在通过多孔玻板后，形成很细小的气泡，被吸收液吸收。所以多孔玻板吸收管不仅对气态和蒸气态污染物的吸收效率较高，而且对与其共存的气溶胶也有很高的采样效率。

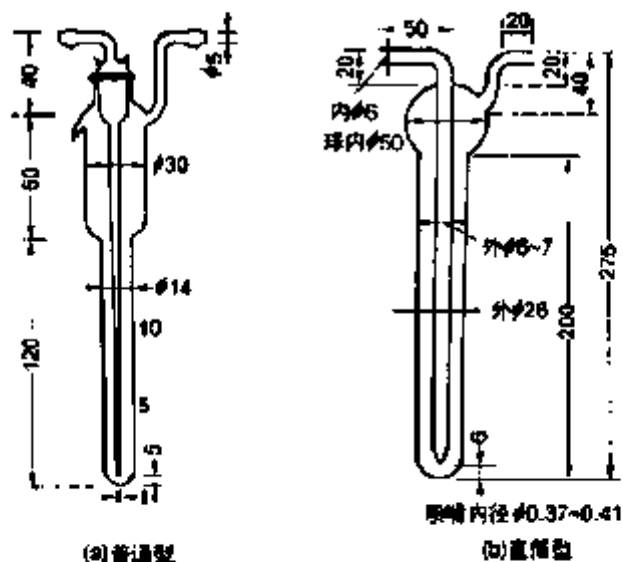


图 2-3-4 气泡吸收管

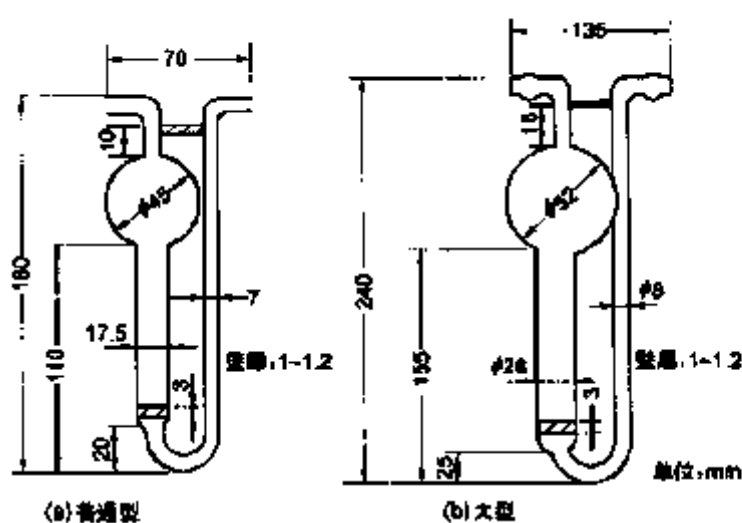


图 2-3-5 多孔玻板吸收管

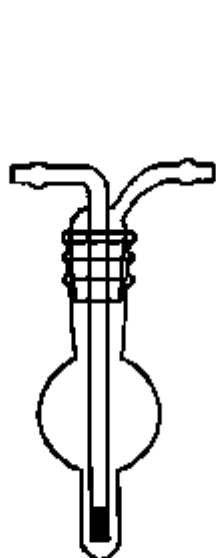


图 2-3-6 多孔玻璃柱吸收管

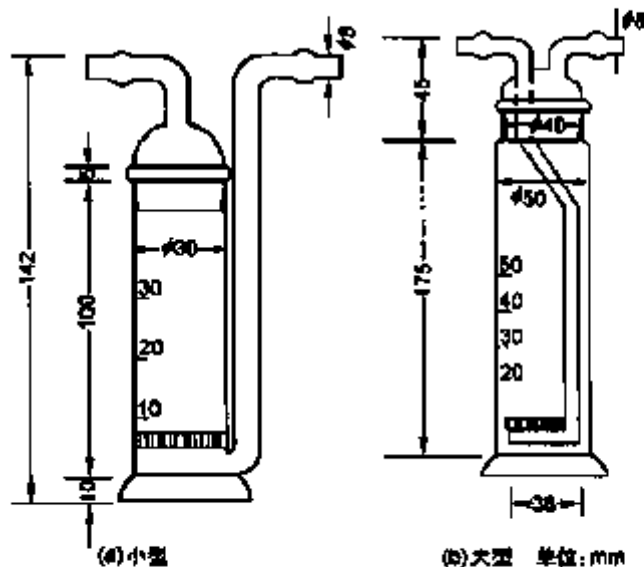


图 2-3-7 多孔玻璃吸收瓶

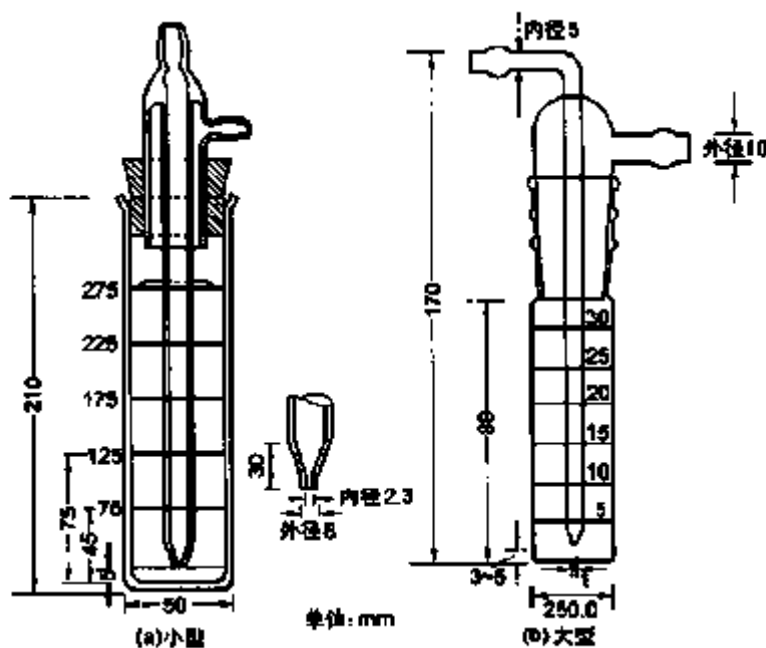


图 2-3-8 冲击式吸收管

在使用溶液吸收法时，应注意以下几个问题：

①当采气流量一定时，为使气液接触面积增大，提高吸收效率，应尽可能的使气泡直径变小，液体高度加大，尖嘴部的气泡速度减慢，但不宜过度，否则管路内压增加，无法采样。建议通过实验测定实际吸收效率来进行选择。

②由于加工工艺等问题，应对吸收管的吸收效率进行检查，选择吸收效率为 90% 以上。



的吸收管，尤其是使用气泡吸收管和冲击式吸收管时。

③新购置的吸收管要进行气密性检查：将吸收管内装适量的水，接至水抽气瓶上，两个水瓶的水面差为1m，密封进气口，抽气至吸收管内无气泡出现，待抽气瓶水面稳定后，静置10min，抽气瓶水面应无明显降低。

④部分方法的吸收液或吸收待测污染物后的溶液稳定性较差，易受空气氧化、日光照射而分解或随现场温度的变化而分解等，应严格按操作规程采取密封、避光或恒温采样等措施，并尽快分析。

⑤吸收管路的内压不宜过大或过小，可能的话要进行阻力测试，采样时，吸收管要垂直放置，进气内管要置于中心的位置。

⑥现场采样时，要注意观察不能有泡沫抽出。采样后，用样品溶液洗涤进气口内数次，再倒出分析。

## (2) 填充柱采样法

用一个内径约3~5mm，长5~10cm的玻璃管，内装颗粒状的或纤维状的固体填充剂（见图2-3-9）。填充剂可以用吸附剂，或在颗粒状的或纤维状的担体上涂渍某种化学试剂。当空气样品以0.1~0.5L/min或2~5L/min的流速被抽过填充柱时，气体中被测组分因吸附、溶解或化学反应等作用而被阻留在填充剂上。

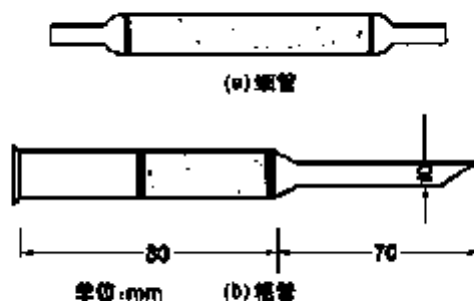


图2-3-9 填充柱采样管

填充柱的浓缩作用与气相色谱柱类似，若把空气样品看成是一个混合样品，通过填充柱时，空气中含量最高的氧和氮气等首先流出，而被测组分阻留在柱中。在开始采样时，被测组分阻留在填充柱的进气口部位，继续采样，被测组分阻留区逐渐向前推进，直至整个柱管达到饱和状态，被测组分才开始从柱中流淌出来。若在柱后流出气中发现被测组分浓度等于进气浓度的5%时，通过采样管的总体积称为填充柱的最大采样体积。它反映了该填充柱对某个化合物的采样效率（或浓缩效率），最大采样体积越大，浓缩效率越高。若要浓缩多个组分，则实际采样体积不能超过阻留最弱的那个化合物的最大采样体积。

实际上，由于进入填充柱采样管的气体浓度比较低，从流出气体中检出被测组分的流出量是很困难的。所以确定一个化合物的最大采样体积，一般常用间接的方法，即采样后，将填充柱分成三等份，分别测定各部分的浓缩量。如果后面的1/3部分的浓缩量占整个采样管总浓缩量的10%以下，可以认为没有漏出；如果大于25%，则可能有漏出损失。

填充柱采样法的特点与应注意的问题：

①可以长时间采样，可用于空气中污染物口平均浓度的测定。而溶液吸收法因吸收液在采气过程中有液体蒸发损失，一般情况下，不适宜进行长时间的采样。

②选择合适的固体填充剂对于蒸汽和气溶胶都有较好的采样效率。而溶液吸收法对气溶胶往往采样效率不高。

③污染物浓缩在填充剂上的稳定性，一般都比吸收在溶液中要长得多，有时可放几天，甚至几周不变。

④在现场填充柱采样比溶液吸收管方便得多,样品发生再污染,洒漏的机会要少得多。

⑤填充柱的吸附效率受温度等因素的影响较大。一般而言,温度升高,最大采样体积将会减少。水分和二氧化碳的浓度较待测组分大得多,用填充柱采样时对它们的影响要特别留意,尤其对湿度(含水量)。由于气候等条件的变化,湿度对最大采样体积的影响更为严重,必要时,可在采样管前接一个干燥管。

⑥实际上,为了检查填充柱采样管的采样效率,可在一根管内分前、后段填充滤料,如前段装 100 mg,后段装 50 mg,中间用玻璃棉相隔,但前段采样管的采样效率应在 90% 以上。

### (3) 低温冷凝浓缩法

空气中某些沸点比较低的气态物质,在常温下用固体吸附剂很难完全被阻留,用制冷剂将其冷凝下来,浓缩效果较好。常用的制冷剂有:冰-盐水、干冰-乙醇以及半导体制冷器(0~-40℃)等(见表 2-3-1)。经低温采样,被测组分冷凝在采样管中,然后接到气相色谱仪进样口,撤离冷阱,在常温下或加热气化,通入载气,吹入色谱柱中进行分离和测定。

低温冷凝法采样,在不加填充剂的情况下,制冷温度至少要低于被浓缩组分的沸点 80~100℃,否则效率很差。这是因为空气样品在冷却时凝结形成很多小雾滴,含有一部分被测物随气流带走。若加入填充剂可起到过滤雾滴的作用,因此,这时对温差的要求可以降低一些。例如,用内径 2mm U 型玻璃管,内装 10cm 6201 担体,在冰-盐水中低温采集空气中醛类化合物(乙醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、丁烯醛等),采样后,加热至 140℃解吸,用气相色谱测定。

表 2-3-1 常用制冷剂

制冷剂名称	制冷温度(℃)	制冷剂名称	制冷温度(℃)
冰	0	干冰-丙酮	-78.5
冰-食盐	4	干冰	78.5
干冰-二氧化碳	-60	液氮-乙醇	-117
干冰-乙醇	-72	液氮	-183
干冰-乙醚	-77	液氮	-196

用低温冷凝采集空气样品,比在常温下填充柱法的采气量大得多,浓缩效果较好,对样品的稳定性更有利。但是用低温冷凝采样时,空气中水分和二氧化碳等也会同时被冷凝,若用液氮或液体空气作制冷剂时,空气中氧也有可能被冷凝阻塞气路。另外,在气化时,水分和二氧化碳也随被测组分同时气化,增大了气化体积,降低了浓缩效果,有时还会给下一步的气相色谱分析带来困难。所以,在应用低温冷凝法浓缩空气样品时,在进样口需接某种干燥管(如内装过氧硫酸、烧碱石棉、氢氧化钾或氯化钙等的干燥管),以除去空气中水分和二氧化碳(见图 2-3-10)。

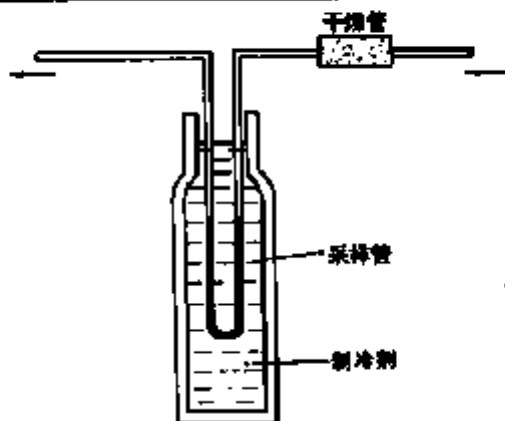


图 2-3-10 低温冷凝采样装置

### 3. 被动式采样法

被动式采样器是基于气体分子扩散或渗透原理采集空气中气态或蒸气态污染物的一种采样方法。由于它不用任何电源或抽气动力，所以又称无泵采样器。这种采样器体积小，非常轻便，可制成一只钢笔或一枚徽章大小，用作个体接触剂量评价的监测；也可放在欲测场所，连续采样，间接用作环境空气质量评价的监测。目前，常用于室内空气污染和个体接触量的评价监测。

#### (二) 颗粒物的采样

空气中颗粒物质的采样方法主要有滤料法和自然沉降法。自然沉降法主要用于采集颗粒物粒径大于  $30\mu\text{m}$  的尘粒；滤料法根据滤料切割器和采样流速等的不同，分别用于采集空气中不同粒径的颗粒物，或利用等速跟踪排气流速的原理，采集烟尘和粉尘。

##### 1. 常用滤纸（膜）及其特性

常用的滤料有定量滤纸、玻璃纤维滤膜、过氯乙烯纤维滤膜、微孔滤膜和浸渍试剂滤纸（膜）等。

①实验室分析用的定量滤纸（中速和慢速）：价格便宜，灰分低、纯度高，机械强度大，对一些金属尘粒采样效果很好，且易于溶解处理，空白值低，但抽气阻力大，有时孔隙不均匀，且吸水性较强，不宜用作重量法测定总悬浮颗粒物。

②玻璃纤维滤膜：机械强度差，但耐高温、阻力小，不易吸水，可用于采集大气中总悬浮颗粒物和可吸入颗粒物。样品可以用酸和有机溶剂提取，用于分析颗粒物中的其他污染物。但由于所用玻璃原料含有杂质，致使某些元素的本底含量较高，限制了它的使用。用石英为原料的石英玻璃纤维滤膜，克服了玻璃纤维滤膜空白值高的问题，常用于颗粒物中元素的分析。

③过氯乙烯纤维滤膜：不易吸水、阻力小，由于带静电，采样效率高，广泛用于悬浮颗粒物的采集。由于滤膜易溶于乙酸丁酯等有机溶剂，且空白值较低，可用于颗粒物中元素的分析。缺点是机械强度差，需用带筛网的采样头托住。

④有机滤膜：主要有由硝酸纤维素或醋酸纤维素制成的微孔滤膜和由聚碳酸酯制成的直孔滤膜。重量轻、灰分和杂质含量极低，带静电、采样效率高，并可溶于多种有机溶剂，便于分析颗粒物中的元素。由于颗粒物沉积在膜表面后，阻力迅速增加，采样量受到限制。若经丙酮蒸熏使之透明后，可直接在显微镜下观察颗粒物的特性。

##### 2. 选择滤纸（膜）应考虑的几个问题

①应保证有足够高的采样效率。用于大流量采样器的滤膜，在线速度为  $60\text{cm/s}$  时，一张干净滤膜的采样效率应达到 97% 以上。

②滤膜中待测元素的本底值要低，稳定，且滤膜易处理。通常情况下，做颗粒物中的元素分析时，有机滤膜的空白值是最底的，而玻璃纤维滤膜的本底含量较高。测定颗粒物中的多环芳烃等有机污染物时，不宜用有机材料的滤膜，可选用玻璃纤维滤膜，但要在  $500^\circ\text{C}$  高温下灼烧处理。一般在使用之前，要做本底值实验，并从分析结果中扣除本底值。

③玻璃纤维滤膜和合成纤维滤膜（过氯乙烯纤维滤膜等）的阻力较小，适用于大流量采样。另外，在采样过程中，由于滤膜孔隙不断被颗粒物阻塞，阻力将逐渐增加。当采气流量明显减少时，采气量的计算可用开始流量和结束时流量的平均值作近似计算，比较准确的方法是用流量自动记录仪，连续记录采样流量的变化。

④用于大流量、长时间采样的滤膜，应尽量选吸水性小、机械强度高的滤膜，价格也是经常要考虑的一个因素。

### （三）两种状态共存的污染物的采样方法

实际上，空气中的污染物大多数都不是以单一状态存在的，往往同时存在于气态和颗粒物中，尤其是部分无机污染物和有机污染物。所谓综合采样法就是针对这种情况提出来的。选择好合适的固体填充剂的填充柱采样管对某些存在于气态和颗粒物中的污染物也有较好的采样效率。若用滤膜采样器后接液体吸收管的方法，可实现同时采样。但这两种方法的主要缺陷是采样流量受到限制，而颗粒物需要在一定的速度下，才能被采集下来。

所谓浸渍试剂滤料法，是将某种化学试剂浸渍在滤纸或滤膜上，这种滤纸适宜采集气态与气溶胶共存的污染物。采样中，气态污染物与滤纸上的试剂迅速反应，从而被固定在滤纸上。所以，它具有物理（吸附和过滤）和化学两种作用，能同时将气态和气溶胶污染物采集下来。浸渍试剂使用较广，尤其是对于以蒸气和气溶胶状态共存的污染物是一个较好的采样方法。如用磷酸二氢钾浸渍过的玻璃纤维滤膜采集大气中的氟化物；用聚乙烯氧化吡啶及甘油浸渍的滤纸采集大气中的砷化物；用碳酸钾浸渍的玻璃纤维滤膜采集大气中的含硫化合物；用稀硝酸浸渍的滤纸采集铅烟和铅蒸气等。

## 三、采样体积的计算

为了计算空气中污染物的浓度，必须正确地测量空气采样的体积，它直接关系到监测数据的质量。采样方法不同，采样体积的测量方法也有所不同。

### 1. 直接采样法

用注射器、塑料袋和固定容器直接取样时，当压力达到平衡，并稳定后，这些采样器具的容积即为空气采样体积。只要校准了这些器具的容积，就可知道准确的采样体积。

### 2. 有动力采样法

常用四种方法测量空气采样体积。

①用转子流量计和孔口流量计测定采样系统的空气流量（图 2-3-11 (a)）。采样时，气体流量计连接在采样泵之前，采样泵选用恒流抽气泵，采样前需对采样系统中的气体流量计的流量刻度进行校准。当采样流量稳定时，用流量乘以采样时间计算空气采样体积。

②用气体体积计量器以累积的方式，直接测量进入采样系统中的空气体积（图 2-3-11 (b)）。如湿式流量计或煤气表，可以准确地记录在一定流量下累积的气体采样体积。气体体积计量器应连接在采样泵后面，采样泵和两者连接不应漏气。使用前需对气体体积计量器的刻度进行校准。

③用质量流量计测量进入采样系统中的空气质量，换算成标准采样体积（图 2-3-11 (c)）。由于质量流量计测定的是空气质量流量，所以不需要对温度和大气压力校准。

④用类似毛细管或限流的临界孔稳流器来稳定和测定采样的流量（图 2-3-11 (e)）。根据事先对毛细管或限流临界孔所控制的流量校准值乘以采样时间计算空气采样体积。在采样系统中，临界孔稳流器应连接在采样泵之前，要求采样泵真空度应维持至 66.7kPa 左右，否则不能保证恒流。由于环境温度会引起临界孔径的改变，使通过的气体体积的流量发生变化，所以应将临界孔处于恒温状态，这对长时间采样（如 24h 采样）尤为重要。在采样开始前和结束后，应用皂膜计测量采样的流量，采样过程中观察采样泵上真空表的变化，以检查临界孔是否被堵塞或其他原因引起流量改变。

应该指出，在有动力的采样中，所用流量计，除质量流量计外，大多数为体积流量计，体积流量计受采样系统中各种装置（如收集器、吸收管、滤膜采样夹、保护性过滤器和流量调节阀等）所产生的气阻和测定环境条件（如气温和大气压力）的影响。为此，校准流量计必须尽可能在使用状况下，按照实际采样方式进行。采样时，要记录采样时温度和大气压力，将采样体积换算成标准状况下采样体积，计算公式如下：

$$V_0 = V_1 \times \frac{T_0}{T} \times \frac{P}{P_0} = V_1 \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.325}$$

式中： $V_0$ ——标准状况下的采样体积，L 或  $m^3$ ；

$T_0$ ——标准状况的绝对温度，273K；

$T$ ——采样时的绝对温度（273+t），K；

$t$ ——采样时的温度， $^{\circ}C$ ；

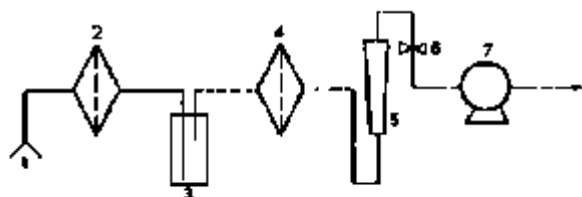
$P_0$ ——标准状况的大气压力，101.325kPa；

$P$ ——采样时的大气压力，kPa。

如果流量计的刻度是标准状况下的流量，而且使用时的大气压力和温度与流量计校正时状况差别不大时，无需再换算成标准状况下的采样体积。

### 3. 被动式采样法

用被动式采样器采样时，以采样器的采样速率  $K$  乘暴露采样时间，计算空气采样体积。 $K$  值是事先在实验室校准测得的，并对环境影响因素进行修正。



(b) 用转子流量计和孔口流量计测定空气采样体积

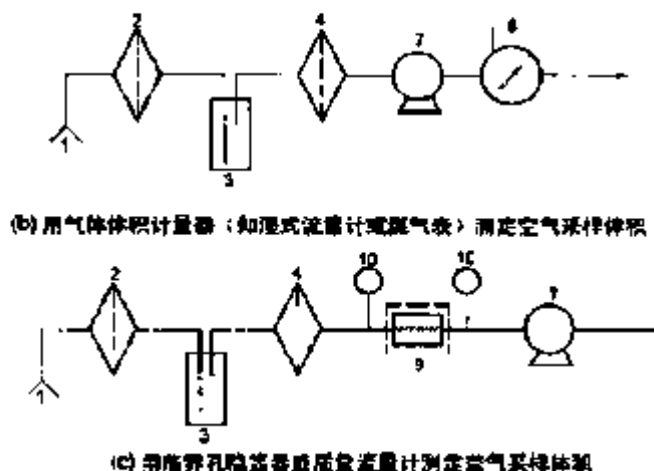


图 2-3-11 空气采样系统示意图

1—气样入口；2—颗粒物预过滤器；3—收集器（吸收管或滤膜）；4—保护性过滤器（保护后面的流量计和采样泵）；5—转子流量计或孔口流量计；6—流量调节阀；7—采样泵；8—气体体积计量器（如湿式流量计或煤气表，装有温度计和气压计）；9—临界孔径流量控制器（恒湿）；10—真空表

注：颗粒物预过滤器滤膜是化学惰性材料，如聚四氟乙烯或聚丙烯，聚内酯等有机纤维滤膜，对  $0.3\mu\text{m}$  颗粒物的捕集效率 90% 以上。必要时（如空气温度较大），加垫略高于气温  $20^\circ\text{C}$  左右，以防某些活泼性气体污染物被沉积在滤膜上的颗粒物质所吸附造成损失。滤膜需经常定期更换。对于短时间采样或空气中颗粒浓度很低，可不用这种颗粒物预过滤器。用滤膜采样夹采集气溶胶时，也可省去这种预过滤器。

## 四、采样效率评价方法

### （一）采样效率的评价方法

一个采样方法的采样效率是指在规定的采样条件（如采样流量，气体浓度，采样时间等）下所采集到的量占总量的百分数。采样效率评价方法一般与污染物在大气中存在状态有很大关系，不同的存在状态有不同的评价方法。

#### 1. 评价采集气态和蒸气态污染物的方法

采集气态和蒸气态的污染物常用溶液吸收法和填充柱采样法。评价这些采样方法的效率有绝对比较法和相对比较法两种。

##### （1）绝对比较法

精确配制一个已知浓度的标准气体，然后用所选用的采样方法采集标准气体，测定其浓度，比较实测浓度  $C_1$  和配气浓度  $C_0$ ，采样效率  $K$  为：

$$K = \frac{C_1}{C_0} \times 100\%$$

用这种方法评价采样效率虽然比较理想，但是，由于配制已知浓度标准气体有一定困难，往往在实际应用时受到限制。

### (2) 相对比较法

配制一个恒定浓度的气体，而其浓度不一定要已知，然后用两个或三个采样管串联起来采样，分别分析各管的含量，计算第一管含量占各管总量的百分数，采样效率  $K$  为：

$$K = \frac{C_1}{C_1 + C_2 + C_3} \times 100\%$$

式中的  $C_1$ 、 $C_2$  和  $C_3$  分别为第一管、第二管和第三管中分析测得的浓度，用此法计算采样效率时，要求第二管和第三管的含量与第一管比较是极小的，这样三个管含量相加之和就近似于所配制的气体浓度，有时还需串联更多的吸收管采样，以期求得与所配制的气体浓度更加接近，用这种方法评价采样效率也只适用于一定浓度范围的气体，如果气体浓度太低，由于分析方法灵敏度所限，测定结果误差较大，采样效率只是一个估计值。

### 2. 评价采集气溶胶的方法

采集气溶胶的效率有两种表示方法。一种是颗粒采样效率，就是所采集到的气溶胶颗粒数目占总颗粒数目的百分数，另一种是质量采样效率，就是所采集到的气溶胶质量数占总质量的百分数。只有当气溶胶全部颗粒大小完全相同时，这两种表示方法才能一致起来。但是，实际上这种情况是不存在的，微米以下的极小颗粒在颗粒数上总是占绝大部分，而按质量计算却只占很小部分，即一个大的颗粒的质量可以相当成千成万个小的颗粒，所以质量采样效率总是大于颗粒采样效率，由于  $10\mu\text{m}$  以下的颗粒对人体健康影响较大，所以颗粒采样效率很有实际意义，当要了解大气中气溶胶质量浓度或气溶胶中某成分的质量浓度时，质量采样效率是有用处的。目前在大气监测中，评价采集气溶胶方法的采样效率，一般是以质量采样效率表示，只是在特殊目的时，才用颗粒采样效率表示。

评价采集气溶胶方法的效率与评价气态和蒸气态的采样方法有很大的不同。一方面是由于配制已知浓度标准气溶胶在技术上比配制标准气体要复杂得多，而且气溶胶粒度范围也很大，所以很难在实验室模拟现场存在的气溶胶各种状态。另一方面用滤膜采样像一个滤筛一样，能漏过第一张滤膜的更小的颗粒物质，也有可能漏过第二张或第三张滤膜，所以用相对比较法评价气溶胶的采样效率就有困难了，评价滤纸和滤膜的采样效率要用另外一个已知采样效率高的方法同时采样，或串联在其后面进行比较得出。颗粒采样效率常用一个灵敏度很高的颗粒计数器测量进入滤膜前和通过滤膜后的空气中的颗粒数来计算。

### 3. 评价采集气态和气溶胶共存状态物质的方法

对于气态和气溶胶共存的物质的采样更为复杂，评价其采样效率时，这两种状态都应加以考虑，以求其总的采样效率。

### (二) 影响采样效率的主要因素

一般认为采样效率 90% 以上为宜，采样效率太低的方法和仪器不能适用。关于如何获得较高的采样效率已有详细介绍，这里简要归纳几条影响采样效率的因素，以使正确选择采样方法和仪器。

### 1. 根据污染物存在状态选择合适的采样方法和仪器

每种采样方法和仪器都是针对污染物的一个特定的存在状态而选定的。加以气态或蒸气态存在的污染物是以分子状态分散于空气中，用滤纸和滤膜采集效率很低。而用液体吸收管或填充柱采样，则可得到较高的采样效率。以气溶胶状存在的污染物，不易被气泡吸收管中的吸收液吸收，宜用滤膜（纸）法采样。例如用装有稀硝酸的气泡吸收管采集钨烟，采样效率很低，而选用滤纸采样，则可得到较好的采样效率。对于以气溶胶和蒸气状态共存的污染物，要应用对于两种状态都有效的采样方法，如浸渍试剂的滤膜（纸）采样法等。因此，在选择采样方法和仪器之前，首先要对污染物作具体分析，分析它在大气中可能以什么状态存在，根据存在状态选择合适的采样方法和仪器。

### 2. 根据污染物的理化性质选择吸收液、填充剂或各种滤料

用溶液吸收法采样时，要选用对污染物溶解度大的，或者与污染物能迅速起化学反应的溶液作吸收液。用填充柱或滤料采样时，要选择阻留率大的，并容易解吸下来的填充剂或滤料。在选择吸收液、填充柱中滤料时，还必须考虑采样后所应用的分析方法。

### 3. 确定合适的抽气速度

每一种采样方法和仪器都要求一定的抽气速度，不在规定的速度范围，采样效率将不理想。各种气体吸收管和填充柱的抽气速度一般不宜过大，而滤料采样则应在较高抽气速度下进行。

### 4. 确定适当的采气量和采样时间

每个采样方法都有一定采样量的限制。如果现场浓度高于采样方法和仪器的最大承受量时，采样效率就不理想。如吸收液和填充剂都有饱和吸收量，达到饱和后，吸收效率立即降低。滤膜（纸）上的沉积物太多，阻力显著增加，无法维持原有的采样速度，此时，应适当地减小采气量或缩短采样时间。反之，如果现场浓度太低，要达到分析方法灵敏度要求，则要适当增加采气量或延长采样时间。采样时间过长也会伴随着其他不利因素发生，而影响采样效率。例如长时间采样，吸收液中水分蒸发，造成吸收液成分和体积变化。长时间采样，大气中水分和二氧化碳的量也会被大量采集，影响填充剂的性能。长时间采样，其他干扰成分也会大量地被浓缩，影响以后的分析结果。此外，长时间采样，滤膜（纸）的机械性能减弱，有时还会破裂等。因此，应在保证足够的采样效率的前提下，适当地增加采气量或延长采样时间。如果现场浓度不清楚时，采气量或采样时间应根据标准规定的浓度和分析方法的测定下限来确定。最小的采气量是保证能够测出最高容许浓度范围所需的采样体积，这个最小采气量用下式初步估算。

$$V = \frac{2a}{A}$$

式中：V——最小采气体积，L；

a——分析方法的测定下限， $\mu\text{g}$ ；

A——标准限值浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ 。



### 5. 气象参数对采样的影响

空气中污染物的浓度以及存在形态等不仅与污染源的排放、采样点位置和采样技术有关,空气气象参数的影响也是非常重要的。大量扩散试验等研究结果表明,在不同的气象条件下,同一污染源的排放对地面污染物浓度的分布等影响,可使污染物的浓度相差几倍,甚至几百倍,这主要是由于气象条件对空气污染物的扩散、稀释等的影响所致。影响空气中污染物浓度分布和存在形态的气象参数主要有风速、风向、湿度、温度、压力、降水以及太阳辐射等。因此,监测空气中的污染物,必须同时测定气象参数。目前,空气地面自动监测系统主要测定风速、风向、湿度、环境温度和大气压力等五项气象参数。另外,由于气体体积的易变性,在描述空气中污染物的浓度时,必须用环境温度和大气压力等进行校正。

## 第四章 仪器的校准及检定

### 一、标准物质

#### (一) 标准物质的定义与分级

标准物质(Reference Material, 又称标准样品、参考物质等)是指具有足够均匀的一种或多种化学、物理、生物、工程技术或感官等的特性量值经过充分确定了的材料或样品,主要用于校准测量装置、评价测量方法、进行量值传递和开展质量管理。标准物质可以是纯的或混合的气体、液体或固体,也可以是一件制品或图像。有证标准物质(Certified Reference Material)是经权威部门认证的标准物质,其一种或多种特性量值通过建立了溯源性的程序确定,并可溯源到准确复现表示该特性量值的计量单位。我国有证标准物质由国家标准计量主管部门批准、颁布并授权生产,以“GSB”、“GBW”等编号。

为了合理使用标准物质,根据标准物质特性量值定值准确度的差别,我国把标准物质分为两级,即一级标准物质和二级标准物质。

#### 1. 一级标准物质

一级标准物质是用绝对测量法或两种以上不同原理的准确可靠的方法定值,若只有一种方法,可采取多个实验室合作定值。其不确定度具有国内最高水平,均匀性良好,在不确定度范围内,稳定性在一年以上,具有符合标准物质技术规范要求的包装形式。一级标准物质主要用于评价测量方法,进行仲裁分析和对二级标准物质定值,是量值传递的依据。我国一级标准物质应具备的基本条件如下:

①用绝对测量方法或两种以上不同原理的准确可靠的方法进行定值,也可以由多个实验室准确可靠的方法协作定值。

②定值的准确度具有国内最高水平。

③具有国家统一编号的标准物质证书。

④稳定时间在一年以上。

⑤均匀性保证在定值的精度内。

⑥具有规定合格的包装形式。

#### 2. 二级标准物质

二级标准物质是用与一级标准物质进行比较测量的方法或一级标准物质定值方法定

值。其不确定度和均匀性未达到一级标准物质的水平。稳定性在半年以上。能满足一般测量的要求。包装形式符合标准物质技术规范的要求。二级标准物质主要用于基层实验室常规分析。

## (二) 环境气体标准

环境气体标准样品主要用于环境空气监测仪器的校准和分析方法的标定等。经常使用的环境气体标准样品有  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_3$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  及 VOCs 等。其中的  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$  等为高压气瓶装标准气体， $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$  等多为渗透管， $\text{O}_3$  则为标准  $\text{O}_3$  气体发生器。这些环境气体标准样品目前国内均有供应。表 2-4-1 列出了我国标准计量部门已颁布的部分国家环境气体标准样品。

表 2-4-1 部分国家环境气体标准样品

名称	国家标准编号	量值范围/浓度 (mol/mol)	不确定度
标 准 气 体			
氮气中二氧化硫	GSB 07-1405-2001	20ppm~2000ppm	1%
氮气中二氧化氮	GSB 07-1406-2001	20ppm~2000ppm	1%
氮气中一氧化碳	GSB 07-1407-2001	10ppm~2%	1%
氮气中二氧化碳	GSB 07-1408-2001	300ppm~10%	1%
氮气中甲烷	GSB 07-1409-2001	10ppm~2%	1%
氮气中丙烷	GSB 07-1410-2001	5ppm~2%	1%
空气中甲烷	GSB 07-1411-2001	10ppm~2%	1%
氮气中苯系物	GSB 07-1412-2001	5ppm~50ppm	5%
氮气中丙烷和 一氧化碳(混合气)	GSB 07-1413-2001	10ppm~2%	1%
渗透管		渗透率( $\mu\text{g}/\text{min}$ )	
二氧化硫	GBW 08201	0.37~1.4	1%
二氧化氮	GBW 08202	0.6~2.0	1%
一氧化碳	GBW 08203	0.1~1.0	2%
氨	GBW 08204	0.1~1.0	2%
氯	GBW 08205	0.2~2.0	2%

## (三) 气体标准的传递与追踪

国家一级气体标准样品价格昂贵。在空气质量管理监测系统例行运行过程中通常使用工作标准级的气体标准。为了保证监测获取的资料准确可靠。且在系统内部、国内各系统之间以及与国外系统之间具有可比性。要求所用的标准样品量值的准确度必须具有可追踪性。即所用标准必须是逐级传递下来的。

气体标准的传递是指将国家一级标准气体的准确量值传递到例行工作所用的标准气体上的过程。例如一级标准传递到工作标准。传递的手段通常使用一套起传递作用的分析仪器及配气稀释装置。具体的传递方法及传递过程的质量控制参见本章标准气体的配制。

标准传递的逆过程称为标准的追踪。当进行系统误差分析时。可逆向逐级检查各步骤对误差的贡献。追踪出原因。从而保证监测数据的质量。在空气质量管理监测系统中。用户除

购置商品气体标准样品作为例行工作标准外,最好同时备有相应的一级标准,由使用者自己完成气体标准的传递和溯源工作。如果商品气体标准样品的生产厂家已经完成国家一级标准的传递过程且出具证书,可直接作为工作标准使用。

## 二、标准气体的配制

静态配气法是把一定量的气态或蒸气态的原料气,加到已知体积的容器中,然后再加入稀释气体,混合均匀。根据加入的原料气、稀释气的量以及容器的体积,即可计算气体的浓度。

静态配气所用原料气可以是纯气,也可以是已知浓度的混合气,气体的纯度或浓度需用物理法或化学法测定。

静态配气法最大的优点是所用设备简单,操作容易。小量的可以用一个注射器和玻璃瓶,大量的可用塑料袋和高压钢瓶等。但是由于大气中污染物化学性质比较活泼,长期与容器壁接触可能发生反应。同时,实际上容器壁的材料或多或少的都有些吸附现象。这些因素造成配气浓度不准或浓度随放置时间而改变,特别是在配制很低浓度气体时,常会引起很大的误差。因此,该方法的应用受到一定限制。一般对于某些活性性较差的气体,在用气量不多时,为操作简便,经常使用此方法。

### (一) 静态配气法

#### 1. 大瓶子配气法

取 20L 玻璃瓶或聚乙烯塑料瓶,洗净烘干,精确标定体积。然后将瓶内抽成负压,用净化的空气冲洗几次,排除瓶中原有的全部空气,再抽成负压(如瓶中剩余压力约 50kPa),然后加入一定量的原料气,并充进净化空气至大气压力。摇动瓶中翼形搅拌片,使瓶中气体混合均匀,即可使用。根据瓶子的容积和加入原料气的量计算瓶中气体的浓度。

若加入的原料气在常温下是气体,可用气体定量管量取已知纯度的原料气。气体定量管体积事先应精确标定好,量取气体时应考虑到定量管的活塞死体积,并进行修正。图 2-4-1 是从钢瓶中取气的方法:将气体定量管与钢瓶喷嘴相连,打开钢瓶气门,先让钢瓶气通过气体定量管放空一部分,冲洗定量管,再关闭钢

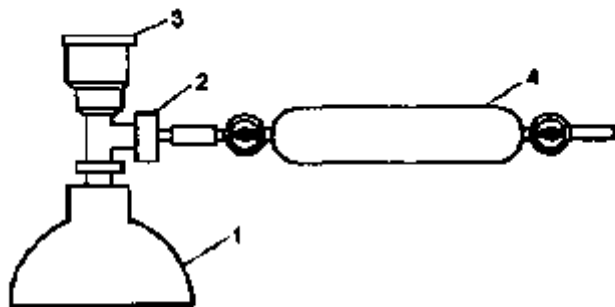


图 2-4-1 用气体定量管从钢瓶中取气

1—钢瓶; 2—钢瓶喷嘴; 3—气门开关; 4—气体定量管

瓶气门和气体定量管的两端活塞。然后按图 2-4-2 将气体定量管接到已抽成负压的大配气瓶的长管嘴,另一端与净化空气相通,打开活塞,净化空气将定量管中气体全部冲入大瓶中,待瓶内压力与大气压力相等,配气结束,瓶中气体的浓度按下面公式计算:

$$C = \frac{a \cdot b \cdot M}{V_{\text{mol}} \cdot V} \times 10^3$$

式中：C——瓶中气体浓度，mg/m<sup>3</sup>；

M——分子量，g/mol；

V<sub>mol</sub>——摩尔体积，L/mol；

a——加入原料气的体积，即气体定量管的体积，ml；

b——原料气的纯度；

V——大瓶子的体积，L。

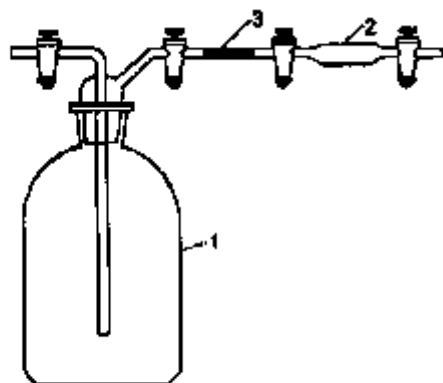


图 2-4-2 大瓶子配气装置

1—配气瓶； 2—气体定量管； 3—联接管

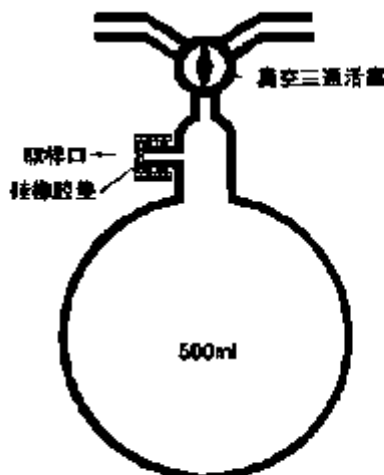


图 2-4-3 真空配气瓶

图 2-4-3 是一种常用的配气瓶，它有一个样气注入口，注射针通过硅橡胶垫，从此口插入。配气瓶是约 3L 的耐压玻璃瓶，容积事先用称水重的方法精确测量，配气装置如图 2-4-4 所示，将配气瓶抽空再充入净化的稀释气，再抽空，再充气，连续用稀释气冲洗三次，最后一次充入接近于大气压，用注射器，从样气注入口注入所需体积的原料气，继续向配气瓶内充入稀释气至瓶内压力达一定正压（如 85kPa），放置 1h 后，瓶中混合气即可使用。标准气浓度用下式计算。

$$C = \frac{P_0 \cdot a \cdot bM}{(P_0 + P) \cdot V_{\text{mol}} \cdot V} \times 10^3$$

式中：C——配气瓶气体浓度，mg/m<sup>3</sup>；

a——注入原料气的体积，ml；

b——原料气的纯度；

M——分子量，g/mol；

V<sub>mol</sub>——摩尔体积，L/mol；

P<sub>0</sub>——大气压力，kPa；

P——U 型管表压差计读数，kPa（1mmHg 柱=0.1333kPa）；

V——配气瓶体积，L。

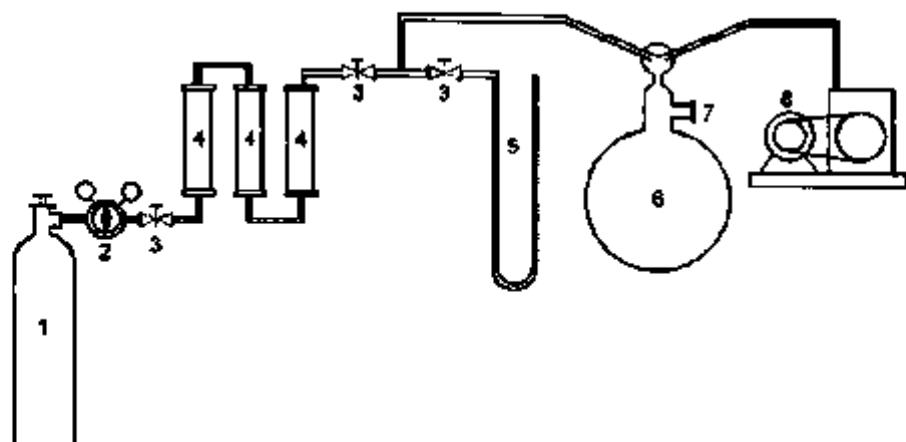


图 2-4-4 用真空配气装置

1—稀薄气钢瓶；2—减压阀；3—针阀；4—气体净化管（内装分子筛、硅胶和活性炭、烧碱石棉）；  
5—U型管液形量计；6—真空配气瓶；7—配气瓶进气入口；8—真空泵

若向大瓶中加入的是易挥发的液体，则配气方法见图 2-4-5。取一个带细长毛细管的薄壁玻璃小安瓿瓶（直径 10~15mm），洗净烘干，置于干燥器中，冷却后，在天平上精确称空安瓿瓶质量为  $m_1$ 。再将安瓿瓶稍微加热，立即将安瓿瓶毛细管尖端插入易挥发的液体中，随安瓿瓶冷却，液体被虹吸入安瓿瓶中，掌握抽液速度，可控制吸入液体的量。如吸入的量过多，再将安瓿瓶温热，因安瓿瓶中气体受热膨胀，将其中液体挤出，用一张干净滤纸接取流出的液体。将安瓿瓶放正，待毛细管口不再留有液体，在火焰上快速熔封安瓿瓶毛细管口，放在干燥器中，冷却后，在天平上精确称量，即为安瓿瓶加液体的总质量  $m_2$ 。两次称重之差为装入安瓿瓶中的液体的质量，将安瓿瓶放进大配气瓶中，按上述方法抽成负压，再摇动配气瓶，使安瓿瓶撞击在瓶壁上破裂，液体逸出挥发，向配气瓶中充净化空气，使瓶内压力与大气压力相等。混合后，大瓶中的配气浓度可由下式计算。

$$C = \frac{a \cdot b}{V} \times 10^6$$

式中：C——瓶中气体浓度， $\text{mg}/\text{m}^3$ ；  
a——加入液体的量= $m_2 - m_1$ ，g；  
b——液体纯度；

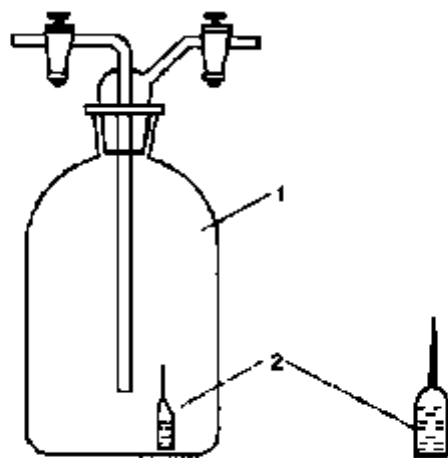


图 2-4-5 用小安瓿瓶装挥发性液体的配气  
1—配气瓶；2—小安瓿瓶（内装挥发性液体）

$V$ ——大瓶子体积, L。

若已知液体的密度,也可用微量注射器精确量取定量的液体,注入图 2-4-3 所示的真空配气瓶中。瓶子事先抽成真空,注入的液体挥发后,再充进干净空气。根据液体在室温下的密度和加入的体积,即可计算加入的液体的量,配气浓度的计算同上式,式中  $\rho$  为液体的密度  $\times$  所取液体的体积。

在常温下是液体物质,用大瓶子配气,不像气体物质那样好配,常因液体蒸发不完全,而使配气发生困难。如果将配气瓶抽成更低的真空度(如 2.7kPa),蒸发效果可能会好一些,但是,在这种情况下,用注射器注入液体时,注射器死体积中的液体也会进入瓶中,造成正误差。这种误差因瓶中真空度和注射器死体积大小而异。因此在规定的条件下,浓度计算值需要对注射器死体积的影响进行修正。表 2-4-2 是几种有机化合物用真空瓶配气的回收率,从结果看出,有的效果好,有的效果不好。这说明有些液体在蒸发过程中还可能有其他转变伴随发生,如聚合反应等,因此,对于某种液体能否用此法配气,仍需作具体深入地研究。

用大瓶子配气,浓度往往由于瓶壁的吸附而比计算值低,有时可损失 50%。针对这种情况,可将经一次配的气,放置一段时间后再抽空,然后进行第二次配气。这样瓶壁吸附已接近饱和,第二次配气吸附的影响就可减少。如需浓度更低的气体,在大瓶中配气后,用抽真空法稀释。例如,将大瓶中气体压力抽至 50.6kPa,然后再放入干净空气至与大气压相等,可得浓度为原来浓度一半的气体。

表 2-4-2 真空瓶法配气的回收率

化合物	沸点(°C)	蒸气 $k(20^{\circ}\text{C})$ , g/kPa	真空度(kPa)	回收率(%)
氯丙烷	44.6	45.3	2.7	88
环氧氯丙烷	118	2.1	(水泵)	101
1, 2-二氯乙烷	83.5	8.8	2.7	100
丙酮	48	—	4.7	不好

用一个大瓶子配完气后,当从大瓶的短支管取气时,瓶外的清洁空气即由长支管进入瓶中,而将气体稀释,所以瓶中气体浓度逐渐降低。假设进入瓶中的空气能与原有的气体迅速混合,在用掉大瓶体积 10% 的气体后,剩余气体浓度将改变约 5%,所以用大瓶配气,取气量不能太大。为了获得较为稳定的大量标准气体,可以将配成相同浓度气体的几个大瓶串联起来,使用时,干净空气从最后一个瓶进入,而第一个瓶中气体浓度可基本上不变。表 2-4-3 为串联容积相同的五个瓶时,用气体积与气体的平均浓度和剩余浓度。当取气量等于一个瓶体积的三倍时,浓度才改变 5%,这样可供使用的气样量就大大增加了。

## 2. 注射器配气法

对于配制少量的混合气,可用 100ml 注射器多次稀释制得。气体浓度根据原料的浓度和稀释倍数来计算。所用注射器要检查是否不漏气,刻度需校准。如配一氧化碳气,用注射器(见图 2-4-6)取纯的或已知浓度的一氧化碳气体 10ml,用净化空气稀释至 100ml,摇动注射器中的聚四氟乙烯薄片,使气体混合均匀。打出 90ml 所配气体,剩余 10ml 混合气,再用净化空气稀释至 100ml,如此连续稀释 6 次,最后混合气体一氧化碳浓度为

$1\mu\text{mol}/\text{m}^3$ 。用注射器配气，也可按图 2-4-7，两个注射器通过注射针相互连通，来回推动，使气体混合均匀。

表 2-4-3 静态配气串联五个瓶时的浓度变化 (%)

气体抽取量(%) (占一瓶容量的)	第一瓶		第二瓶		第三瓶		第四瓶		第五瓶	
	剩余	平均	剩余	平均	剩余	平均	剩余	平均	剩余	平均
0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
10	90.5	95.2	99.5	99.8	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
20	81.9	90.8	98.3	99.3	99.9	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0
40	67.0	82.7	93.9	97.6	99.2	99.7	99.9	100.0	100.0	100.0
60	54.9	75.6	87.8	95.2	97.7	99.3	99.7	99.9	100.0	100.0
80	44.9	69.3	80.9	92.5	95.3	98.2	99.1	99.8	99.9	100.0
100	36.8	63.7	73.6	89.4	92.0	97.2	98.1	99.5	99.6	99.9
120	30.1	58.8	66.3	86.1	88.0	96.0	96.6	99.1	99.2	99.8
140	24.7	54.4	59.2	82.7	83.4	94.4	94.6	98.6	98.6	99.7
160	20.2	50.5	52.5	79.4	78.3	92.7	92.1	97.9	97.4	99.4
180	16.5	47.0	46.3	76.0	73.1	90.8	89.1	97.1	96.4	99.2
200	13.5	43.9	40.6	72.8	67.7	88.8	85.6	96.1	94.7	98.8
220	11.1	41.1	35.5	69.7	62.3	86.5	81.9	94.9	92.7	98.3
240	9.1	38.6	30.8	66.6	57.0	84.3	77.9	93.6	90.4	97.7
260	7.4	36.3	26.8	63.8	51.9	82.0	73.7	92.2	87.8	97.0
280	6.1	34.2	23.1	61.0	46.9	79.6	69.2	90.7	84.8	96.2
300	5.0	32.4	19.9	58.4	42.3	77.4	64.7	89.1	81.6	95.4
320	4.1	30.7	17.1	56.0	38.0	75.1	60.3	85.7	78.1	94.4
340	3.3	29.1	14.7	53.6	34.0	72.8	55.9	84.4	74.5	93.3
360	2.7	27.7	12.6	51.4	30.3	70.5	51.5	83.9	70.6	92.1
380	2.2	26.4	10.7	49.4	26.9	68.3	47.4	82.1	66.9	90.9
400	1.8	25.2	9.2	47.4	23.8	66.2	43.4	80.2	62.8	89.5
420	1.5	24.1	7.8	45.6	21.0	64.1	39.6	78.4	59.0	88.2
440	1.2	23.1	6.6	44.0	18.6	62.1	36.0	76.5	55.2	86.7
460	1.0	22.2	5.6	42.3	16.3	60.2	32.6	74.7	51.3	85.3
480	0.8	21.3	4.8	40.8	14.2	58.3	29.3	72.9	47.5	83.8
500	0.7	20.5	4.0	39.9	12.4	56.6	26.4	71.1	43.8	82.2

注射器配气对于多种有机化合物都不理想，回收率都比较低。这种现象除与注射器内壁吸附和在瓶口处扩散损失有关以外，还与上面所说的液体蒸发为气体分子的完全程度有关。所以，对于某些液体用注射器在室温下自然挥发配气的方法，需要通过验证，决定能否采用。

### 3. 塑料袋配气法

向塑料袋内注入一定量的原料气，并充进一定体积的干净空气（见图 2-4-8）。然后挤压塑料袋，使其混合均匀，根据加入的原料气的量和塑料袋充气的体积，计算袋内气体的浓度。使用塑料袋配气时，要注意气体组分是否会被吸附、与塑料袋起反应以及渗透出来



等问题。聚乙烯膜铝箔头层袋可用于配气。

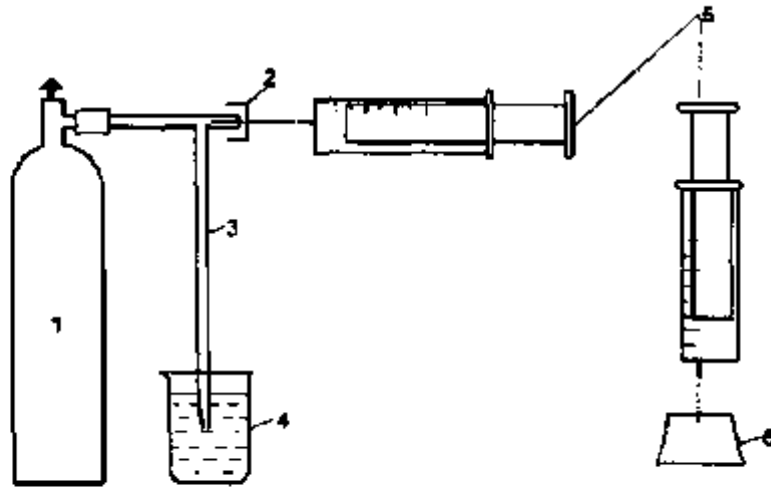


图 2-4-6 用注射器从钢瓶中取气

1—钢瓶（原料气）；2—硅橡胶垫片；3—三通管；  
4—烧杯（内装液体，加水）；5—注射器；6—硅橡胶块（封针头用）

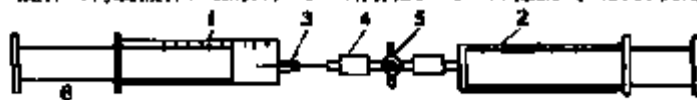


图 2-4-7 注射器中气体的混合

1、2—注射器；3—滴眼药瓶小橡胶帽；4—注射针头；5—金属小三通

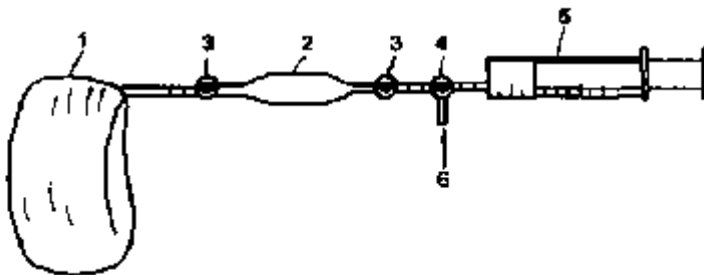


图 2-4-8 塑料袋配气

1—塑料袋；2—气体定压筒；3—三通活塞；4—三通活塞；5—注射器；6—净化空气入口

#### 4. 高压钢瓶配气法

高压配气是用高压容器（如钢瓶）作为容器，配成有较高压力的混合气的方法。由于高压容器常用的是钢瓶，所以又称钢瓶配气法。使用时，混合气经过减压阀从钢瓶中放出来，气体的浓度即为钢瓶中混合气的浓度。高压配气按配气计量方法可分为压力法、流量法、容量法和重量法四种，其中以重量法最精确。已把重量法作为配制标准气的基准方法，广泛用于配制 CO、CH<sub>4</sub> 和 NO 等标准气中。

重量法配气是应用高载荷的精密天平称量装入钢瓶中的各气体组分，依据各组分的质盆比，计算钢瓶中气体浓度。所用天平负荷量应能容许称量钢瓶的质量，天平分度值应为每格 10mg。首先将配气钢瓶进行预处理：经水压试验合格，清洗除去锈渍和污垢，然后在烘箱中减压加热，除水气，冷却后，再用稀释气冲洗。要求装入钢瓶中的各组分气体对钢瓶材料无腐蚀和吸附等作用。配气系统见图 2-4-9 和图 2-4-10。

### (1) 配气操作

①将配气钢瓶接入低压配气系统（见图 2-4-9），抽真空至钢瓶内气体压力约为 13.3~1.3Pa。

②关闭瓶阀，以另一个同等型号同容积的钢瓶作为配称物，在天平上作相对称量，得空钢瓶称得值  $A_1$ （实为二个钢瓶称量值之差），每次称量要记录天平室温度、大气压力和湿度。

③将钢瓶再接入低压配气系统，用样气冲洗系统管路，再次抽空至瓶内压力为 13.3~1.3Pa。

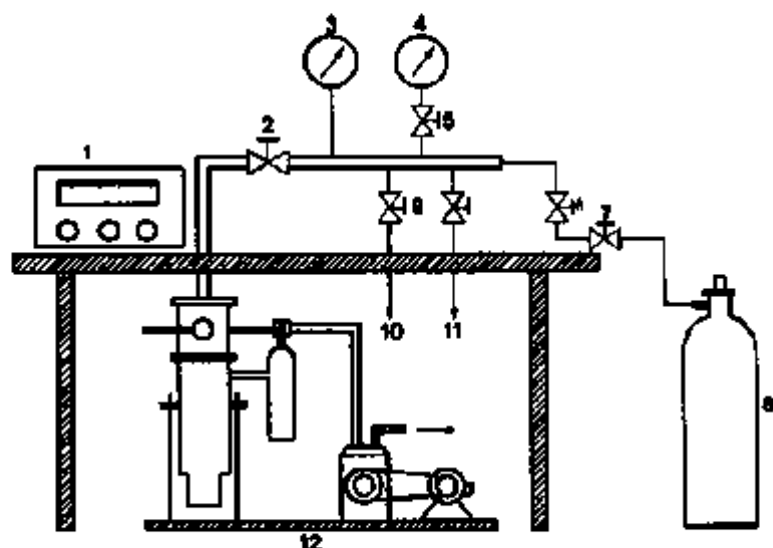


图 2-4-9 低压配气系统

1—电离真空计；2—隔膜真空阀；3—真空压力表（-74.5~0.6MPa）；

4—标准压力表（-74.5~0MPa）；5—针形阀；6—针形阀（调气用）；

7—减压阀；8—样气钢瓶；9—真空阀；10、11—接配气钢瓶；12—真空泵

④加入一定压力的样气（由标准压力表指示），关闭钢瓶阀门，在天平上作相对称量得到充有样气的钢瓶称量值  $A_2$ 。如果样气压力超出低压系统所能承受的压力时，则这一步骤应在高压配气系统（见图 2-4-10）中进行。

⑤将钢瓶接入高压配气系统，用稀释气冲洗系统管路，再向钢瓶内压入稀释气（由精密压力表指示），关闭钢瓶阀门。

⑥待钢瓶冷却至天平室温度时，在天平上相对称量充有样气和稀释气钢瓶质量  $A_3$ 。

⑦钢瓶放置一段时间，待组分气体扩散混合均匀后，提供使用。

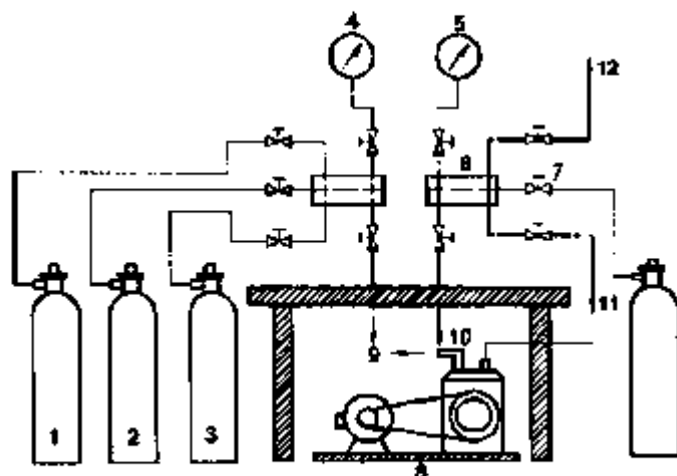


图 2-4-10 高压配气系统

- 1、2、3—稀释气(钢瓶); 4—精密压力表(0~16MPa); 5—标准压力表(0~4MPa); 6—六通接头;  
7—耐压机形阀; 8—真空泵; 9、10—接配气钢瓶的管路; 11—进气管; 12—放空管

## (2) 浓度计算

$$\text{样气质量 } W_1 = A_2 - A_1$$

$$\text{混合气质量 } W_2 = A_3 - A_1$$

钢瓶中气体浓度  $C_1$  (体积比):

$$C_1 = \frac{\frac{W_1 \cdot b}{M_1}}{\frac{W_1 \cdot b}{M_1} + \frac{W_2 - W_1 \cdot b}{M_0}} = \frac{1}{1 + \frac{M_1}{M_0} \left( \frac{W_2}{W_1 \cdot b} - 1 \right)}$$

式中:  $b$ ——样气的纯度;

$M_1$ ——样气的分子量;

$M_0$ ——稀释气的分子量。

若要配制更低浓度的标准气体, 可用第一次配制的钢瓶气作第二次配气的样气, 重复上述操作, 进行第二次配气:

$$\text{样气质量 } W_3 = A_5 - A_4$$

$$\text{混合气质量 } W_4 = A_6 - A_4$$

式中:  $A_4$ ——第二次稀释用的空钢瓶质量;

$A_5$ ——第二次稀释样气加钢瓶质量;

$A_6$ ——第二次稀释后混合气加钢瓶质量。

这样, 第二次配气浓度  $C_2$  为:

\*此式系将样气中的杂质(均作为稀释气)。

$$C_2 = \frac{1}{1 + \frac{M_s}{M_d} \left( \frac{W_2 \cdot W_1}{W_1 \cdot W_2 \cdot b} - 1 \right)}$$

同样，还可进行多次稀释，各次样气质量： $W_1, W_2, \dots, W_{2n-1}$  ( $n$  为稀释次数)；各次混合气质量： $W_0, W_2, \dots, W_{2n}$ ；则  $n$  次稀释配气浓度  $C_n$  为：

$$C_n = \frac{1}{1 + \frac{M_s}{M_d} \left( \frac{W_2 \cdot W_4 \cdot W_6 \cdot \dots \cdot W_{2n}}{W_1 \cdot W_3 \cdot W_5 \cdot \dots \cdot W_{2n-1} \cdot b} - 1 \right)}$$

### (3) 注意事项

① 样气及稀释气的纯度影响标气浓度的准确性。因此，要求两者的纯度高，否则需要净化。

② 配气过程中样气及混合气的质量均以减重法称得，在重复称量过程中，配气钢瓶及配重钢瓶本身质量应不变。为此，配气钢瓶嘴上应接一接头，改螺纹连接为“压接”，以防配气钢瓶在接入气路时磨损失重。保持钢瓶表面清洁，防止称重过程中有剥落、沾污和碰撞造成失重或增重。

③ 配称体钢瓶与配气钢瓶应型号、容积相同，外观一样，质量相当。在配气过程中不要更换，亦不能有失重或增重。

④ 配气室、天平室最好恒温，若无恒温设备，应待配气钢瓶温度与天平室的温度一致时称重。

质量法高压配气的精度除决定天平的精度和最大称量之外，对钢瓶的质量有较高的要求。特别是那些活泼气体如  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  等对钢瓶有腐蚀性，并能被瓶壁吸附，会使浓度降低或产生杂质气体，因此，钢瓶要用不锈钢或其他特种材料制成，有时还要对钢瓶内壁作特别处理，电镀或加涂层（如石蜡聚四氟等）。合金铝质钢瓶是一种值得推荐的容器，它对多种气体稳定性较好。有些气体，如  $\text{NO}$ ，在空气中会发生氧化等作用，需要用高纯氮作为稀释气。对稀释气要经过严格的净化处理，以保证钢瓶中气体浓度精确和稳定。钢瓶气在放置和使用期间还要作定期校液。

## (二) 动态配气法

动态配气是将已知浓度的原料气，以较小的流量，恒定不变地送入气体混合器中（见图 2-4-11），净化过的稀释气体以较大的流量恒定不变地通过混合室，与原料气混合并将其稀释，稀释后的混合气连续不断地从混合室中流出，供给使用。准确测量这两个气流之比就是稀释倍数，混合气的浓度可简单地从这个稀释倍数计算出来，调节气流比可以得到所需浓度的标准气体。标准气浓度计算如下：

$$C = \frac{Q_0}{Q_0 + Q} \times C_0$$

式中： $C$ ——混合气浓度；

$C_0$ ——原料气浓度；

$Q_0$ ——原料气流量；

$Q$ ——稀释气流量。

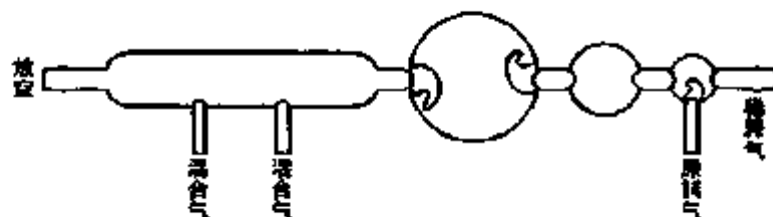


图 2-4-11 气体混合器

一般原料气的浓度是已知的标气，最简单的方法是从钢瓶中控制一定流量放出来。如果有标准气源，可以由标准气源发生，也可以用纯气或者用静态法配制一定浓度的气体，然后用一个同步马达减速器驱动一个注射器的装置，以一定的速度注入到稀释气流中。为了配制更低浓度的气体，可以用第一次稀释后的混合气体，作为第二次稀释用的原料气，逐级稀释得到所需浓度的标准气体（见图 2-4-12）。用这种连续逐级稀释的方法，配气浓度的精确度主要决定于原料气和稀释气两个流量的稳定程度和测量精度。

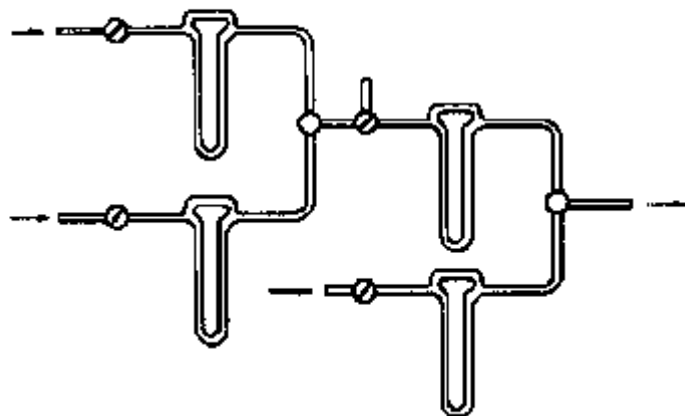


图 2-4-12 逐级稀释配气示意图

动态法虽然在配气设备上要比静态法复杂得多，但是配气方法和设备一经建立，就可以很方便地获得大量的恒定浓度的标准气体，若几种气体不相互作用，还可以很方便地配制多组分的混合气体。由于连续流动，终能达到平衡，避免了在静态配气中因对微量组分被吸附和发生反应等造成的浓度不稳定的缺点。用动态法配气只要稀释气体经过严格的净化处理，空白值可达到很低或为零。采用多级稀释方法，原则上可以配制很低浓度的标准气体。此外用同一套配气装置，根据工作需要，不但可以随时变更配气浓度，而且还可以很方便地改变标准气成分，这些都是静态法不可比的。因此动态法配气在大气污染物分析中应用很广泛。

### 1. 负压喷射法

方法原理见图 2-4-13。当稀释气以  $Q$  (L/min) 的速度进入固定喷管 A，再从狭窄的喷口处向外放空时，造成细管 B 的左端产生一个低于大气压力  $P_0$  的压力  $P'$ ，也就是说 B 管处于负压状态，容器 D 内压力为大气压，内装被检测的原料气，其浓度为  $C_0$ ，容器 D 通

过毛细管 R 和 B 管相连。由于 B 管两端有压力差  $P_0 - P'$ ，使原料气以速度  $Q_0$  (ml/min) 从容器 D 经毛细管 R，从 B 管左端喷出，混合于稀释气流中，经过充分混合，即配成一定浓度的混合气，其浓度为：

$$C = \frac{Q_0 \cdot C_0}{Q} \times 10^3$$

式中：C——混合气中浓度，mg/m<sup>3</sup>；  
 $C_0$ ——原料气浓度，mg/ml；  
 $Q_0$ ——原料气流速，ml/min；  
 $Q$ ——稀释气流速，L/min。

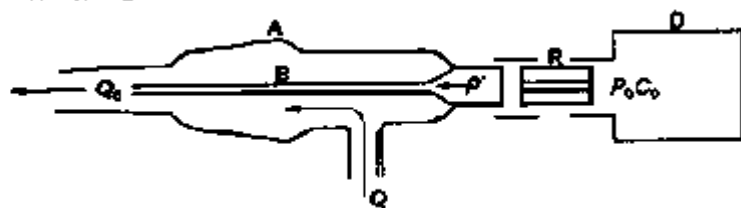


图 2-4-13 负压喷射法配气原理图

从上式可知，欲配制一定浓度的混合气，可通过改变  $Q$ 、 $C_0$  和  $Q_0$  而获得。实际上，常常是固定  $Q$ ，改变  $Q_0$  或  $C_0$ 。 $Q_0$  可用阻力毛细管来控制，通常是将阻力毛细管 R 放在原料气的后面，用微型皂膜计（可用微量吸液管尖端切成平口代替用）测量  $Q_0$ 。如  $Q=20$  L/min， $Q_0=0.2$  ml/min， $C_0=1$  mg/L，则混合气的浓度  $C=0.01$  mg/m<sup>3</sup>。由于测定更小的流量有困难，因此若要配制更低浓度的混合气，采用在旁路再加稀释气流的办法。其所需已知浓度的原料气，可采用前述的静态法获得。配制的原料气放在一个互通的六联玻璃球内，清洁空气从最后一个球进入，不影响前面几个球内浓度。原料气由第一个小球进入喷管 A 与稀释气混合。当用去前三个球中的原料气以后，就需要重新装入原料气。这种方法配气误差在 10% 左右。

## 2. 渗透膜法

渗透膜法是动态配件中最常用的方法，其原理是物质的分子通过惰性塑料膜渗透进入到稀释气流中，根据渗透量和稀释气的流量就可计算气体浓度。利用分子渗透作用原理配制低浓度混合气的方式很多，根据渗透物质的物理状态可分为两类：一类是渗透物质是气体的，称为气体分子渗透；另一类是渗透物质是液体的，称为液体分子渗透。

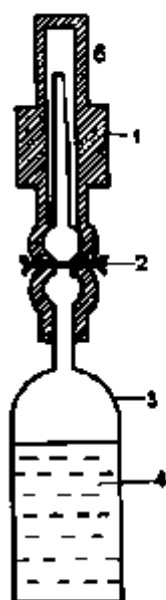


图 2-4-14 SO<sub>2</sub> 渗透管结构

- 1—聚四氟乙烯材料管；
- 2—加封环（不锈钢丝）；
- 3—玻璃小安瓿瓶；
- 4—SO<sub>2</sub> 液体；
- 5—弹壁部分

由于渗透管应用最为普遍，下面仅就渗透管法作详细介绍。

渗透管法是1966年以后发展起来的一种制备恒定低浓度混合标准气体的方法，现在已被广泛地应用于大气污染物的监测方面。经过校准后的渗透管，可以作为一个计量标准气源来传递。

### (1) 渗透管的结构和原理

渗透管的结构主要是由一个盛有液体的小容器和渗透膜所组成。容器是用耐腐蚀的和耐一定压力的惰性材料（如硬质玻璃、不锈钢、硬质材料等）做成，内装易挥发的纯液体。如果此液体在常温下是气体物质，可用冷冻或压缩的方法制成液体，然后灌至容器中。渗透管膜是用惰性塑料膜（如聚四氟乙烯等）制成的，厚度1mm以下。所选用渗透膜经长期使用不变质，整个渗透管的称重不超过10g。图2-4-14是二氧化硫渗透管的结构，它是由一个玻璃小安瓿瓶和套在安瓿瓶颈部的聚四氟乙烯塑料帽构成。玻璃安瓿瓶可装纯SO<sub>2</sub> 1ml左右。在安瓿瓶颈部有一凸纹，其外径比塑料帽内径稍大一点，塑料帽压套在安瓿瓶颈部直至凸纹以下，并在凸纹处紧紧地捆扎几圈不锈钢丝，密封瓶内气体，使安瓿瓶可耐受几个大气压力而不漏气。塑料帽是用聚四氟乙烯棒加工制成的。上部壁较薄，作为渗透面。对于一些在常温下蒸气压比较大的液体，不能用玻璃安瓿，而要用一些耐高压的材料做成。图2-4-15是硫化氢渗透管结构示意图。管子是用钛钢加工制成的。钛钢硬度大，而且很轻，很适合做耐高压渗透管的材料。管子下端焊封堵死，上方外沿有螺纹口，灌好硫化氢液体后，立即在管口上压一块聚四氟乙烯塑料膜片，再盖上用钛钢制成的、带内螺纹的盖子，旋紧螺纹盖子，压封塑料膜片而使其不漏气。在盖子上有一个小孔，此处塑料膜片暴露在外，作为渗透面。

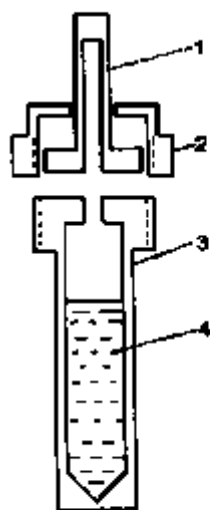


图2-4-15 H<sub>2</sub>S渗透管的结构

1—渗透膜； 2—液面；  
3—小容器（钛制）； 4—H<sub>2</sub>S液体

瓶内气体分子通过塑料膜向外渗透，单位时间内的渗透量称为渗透率。

瓶内气体分子通过塑料膜向外渗透，单位时间内的渗透量称为渗透率。

$$q = -D \cdot A \times \frac{dP}{dx}$$

式中： $q$ ——渗透率；

$A$ ——渗透面积；

$D$ ——气体分子的渗透系数；

$\frac{dP}{dx}$ ——渗透管内外气体分子压力梯度。

上式中： $-\frac{dP}{dx}$ 中的负号表示压力从管内到管外是减小的。管内压力就是瓶中液体在一定温度下的饱和蒸气压  $P$ 。渗出来的气体分子，由于在管外很快地扩展开来，立即被稀释气体带走，或不断被吸收剂吸收，所以浓度很小，一般在  $1\text{mg}/\text{m}^3$  以下。因此，管外渗透

出来的气体分子的分压可以认为零。若渗透膜厚度为  $l$ ，则  $\frac{dP}{dx} = \frac{P}{l}$ ，上式可写成：

$$q = -D \cdot A \frac{P}{l}$$

渗透率与液体的饱和蒸气压  $P$  和渗透面积  $A$  成正比, 而与渗透膜厚度  $l$  成反比。由于液体的饱和蒸气压在一定温度下是一个常数, 所以, 在确定的温度下, 渗透管的渗透面越大, 膜越薄, 渗透率就越大。因此, 可将聚四氟乙烯塑料制成渗透面积和壁厚合适、渗透率能满足要求的管子。如  $\text{SO}_2$  渗透管的塑料帽渗透膜部分, 内径约 3.8mm, 长为 12~5mm, 壁厚 0.5~1.2mm, 其渗透率约为 1~0.2  $\mu\text{g}/\text{min}$ 。对于一个特定的渗透管,  $A$  和  $l$  是固定的, 所以渗透率仅与温度有关。温度除直接影响液体的饱和蒸气压  $P$  以外, 也影响气体分子渗透系数  $D$ 。图 2-4-16 是温度对  $\text{SO}_2$  管渗透率的影响, 从图中曲线可看出, 渗透率的自然对数与温度呈线性关系。在 25 $^{\circ}\text{C}$  时, 温度变化 0.1 $^{\circ}\text{C}$ , 引起渗透率测定误差 0.6%, 所以渗透管的温度必须严格控制恒定, 精度应在  $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$  之内。当温度恒定时, 瓶内液体饱和蒸气压也是恒定的, 因此单位时间内的渗透量也就恒定不变。用稀释气体将渗透出来的气体分子带走。所配得的气体的浓度可直接由下面公式计算出来。

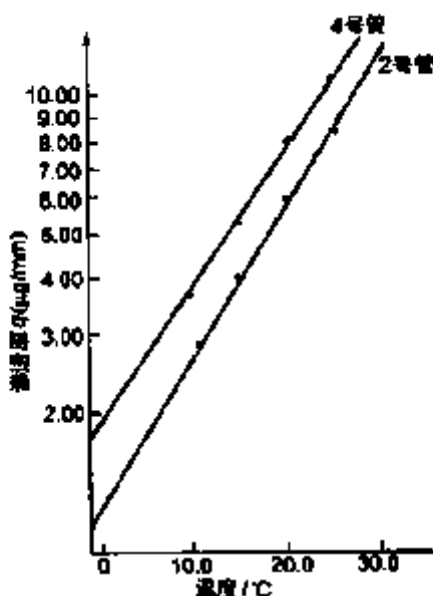


图 2-4-16 温度对二氧化硫管渗透率的影响

$$C = \frac{q}{Q}$$

式中:  $C$ ——气体浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$q$ ——渗透率,  $\mu\text{g}/\text{min}$ ;

$Q$ ——稀释气流量,  $\text{L}/\text{min}$ 。

当稀释气体流量恒定时, 气体的浓度稳定不变, 改变稀释气的流量, 可以获得各个不同浓度的标准气体。

渗透管法对于配制恒定的低浓度的混合气体是比较精确的方法, 应用范围很广, 从易挥发的有机溶剂 (如苯、丙烷、三氯甲烷等), 到一些在常温下是气体污染物 (如  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{Cl}_2$  和氯乙烯等) 都可用渗透管法配制标准气体。另外, 将不相互反应的几种气体的渗透管放在一起, 可以制得多组分的混合标准气体。

## (2) 灌管操作

在常温下是液体的物质, 在渗透管内直接装入纯的液体即成。对于气体物质需要先制备纯气体, 或者购买压缩钢瓶装的纯气体或液体, 然后在冷冻的条件下灌注管内。表 2-4-4 列出了几种常见污染物纯气体的制备方法。关于气体制备和提纯的详细步骤可参见有关的化学制备手册。



表 2-4-4 常见污染物纯气体制备方法

化合物	沸点(°C)	熔点(°C)	蒸气压力/温度 (kPa/°C)	制备方法	提纯方法
SO <sub>2</sub>	-10	-76.1	506/32.1	铜瓶 SO <sub>2</sub> , 或用浓盐酸滴加 于亚硫酸钠溶液中发生 SO <sub>2</sub>	通过浓硫酸酸洗
NO <sub>2</sub>	22.4	-11.2	101.325/21.0	硝酸铅在氧气流中加热 360~370°C 分解产生 NO <sub>2</sub>	通过 PbO <sub>2</sub> 和 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 管 过滤器和干燥, 冷阱收 集, 成纯白色固体
H <sub>2</sub> S	-59	-83	2026/25.5	20%~30% 硫酸滴加于硫化 钠饱和溶液中发生 H <sub>2</sub> S	通过 CaCl <sub>2</sub> 和 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 干燥, 冷阱收集
NH <sub>3</sub>	-33.4	77.7	101.325/25.7	铜瓶氨或浓氨水挥发	通过活性炭过滤, 并 用碱石灰和金属钠 脱水, 冷阱收集
Cl <sub>2</sub>	-34	-10.1	101.325/35.6	铜瓶氯气(或用浓盐酸滴加 于含水的二氧化锰沉淀中 发生 Cl <sub>2</sub> )	通过浓硫酸和 CaO、 P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> 管去 HCl 和水

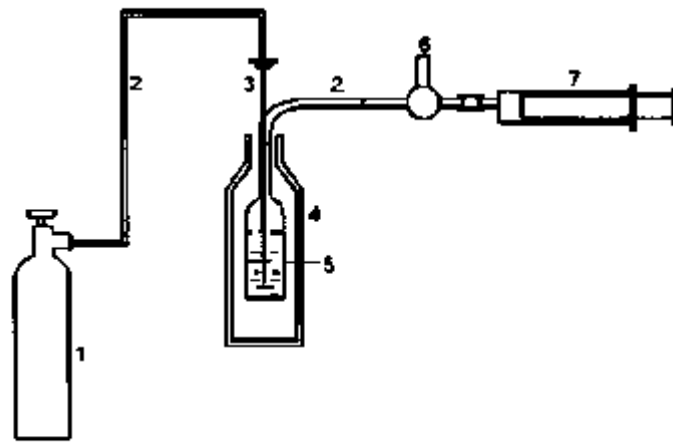


图 2-4-17 渗透管操作

1—铜瓶纯气; 2—导管; 3—注射针头; 4—冷阱; 5—小安瓿瓶;  
6—流量计; 7—注射器

透管操作见图 2-4-17。纯气体经减压阀控制合适流量, 经过不锈钢注射针头, 进入安瓿瓶中, 再由注射器抽气排出, 先用纯气体冲洗管路和安瓿瓶多次, 然后将安瓿瓶放在冷阱(干冰-乙醇或丙酮)中冷却, 使气体液化在安瓿瓶中, 当液体至透量(约安瓿瓶 1/2~2/3)时, 关闭气路, 取下安瓿瓶, 在冷却的情况下, 迅速套上渗透帽, 用不锈钢丝扎紧, 编号后, 放在盛有吸收剂和硅胶的保干器中避光保存。所有操作需在通风柜中进行。新制备的渗透管先放在(35~40°C)(即高于校准和使用温度 5°C 左右)放置 2~3d, 进行预处理, 然后在校准温度下恒温 1~2d, 使渗透率稳定后, 再进行渗透率的测定。已经预处理过的渗透管, 以后进行测定时, 无需再进行升温处理了。

### (3) 渗透率的测定

用流量计测定标准气体流量是建立标准流量计的基准。对于一特定的流量计,在恒压下,其流量是稳定的,所以测定流量是在某一个恒定流量下进行。测定流量计的常用方法有称量法、热学法和库仑法等。

①称量法:将流量计放在一个干燥瓶中,瓶中装有干燥的干燥剂,使流经流量计的气体吸收剂。在干燥剂、氯化钙或过硫酸钾等固体干燥剂干燥后,使含有湿气的化学性质不稳定、腐蚀性气体可用干燥剂吸收或吸附性固体试剂。流量计与干燥剂和吸收剂不宜直接接触,中间隔有一层滤纸,防止干燥剂和吸收剂不致产生任何反性的物质,也要经常更换。有些流量计安装在腐蚀性气体中保存,如氯化氢流量计,应将其置于空气中与氯化氢接触,初期在流量计中,影响到的流量计的性能,所以氯化氢流量计要装在氯化氢气体中保存和使用。

②热学法和库仑法的测定原理如图 2-4-18。干燥瓶中有一根热敏电阻,放在被测气体中,温度控制在 25℃±0.1℃或 20℃±0.1℃,经过一定时间后,热敏电阻阻值与(流量×时间)成正比,测出其阻值,两次称量之差即为流量,流量率按下式计算:

$$q = \frac{R_1 - R_2}{R_1 - R_2} \times (R_1 - R_2)$$

式中,  $q$ ——流量率,  $\mu\text{g}/\text{min}$ ;  
 $R_1$ ——时间  $t_1$  时的流量计的阻值,  $\Omega$ ;  
 $R_2$ ——时间  $t_2$  时的流量计的阻值,  $\Omega$ 。

③库仑法:测定流量的原理是,用上述流量计,测定平均流量,作为这个流量计在这个特定流量下的流量率。由 2-4-5 为  $\text{NO}_2$  流量率测定流量计的结果,若以所得流量为纵坐标,时间为横坐标,将流量的测量数据点在半对数上,画出曲线,称此曲线为流量计的特性曲线,图 2-4-19 为  $\text{NO}_2$  流量计特性曲线,若流量率已达到平衡状态,则为直线,直线的斜率为流量率。

流量率测定原理于天平的微小称量精度大小,若用精度为 0.01 万的精密天平称量,流量率为 0.5  $\mu\text{g}/\text{min}$  的管子,称一个称量需时 > 2h,才能得到足够的精确度。若使用,应称量快速,以重量法 50% 的精度对 50 分钟内取出称量称量,一般在 3min 之内化

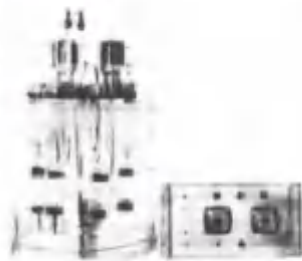


图 2-4-18 热学法测定流量的装置



图 2-4-19  $\text{NO}_2$  流量计特性曲线

成称量,所引起的误差可忽略不计。称量时要用镊子拿取渗透管,不可用手或带上手套直接接触渗透管,以免沾污渗透管,引起误差。重量法主要误差来源,除控制恒温精度外,天平的精度是很重要的,砝码要进行校正。重量法测定渗透率的相对误差一般为1%~2%。

表 2-4-6 重量法测定 SO<sub>2</sub> 管的渗透率

称量次数	称量日期		时间间隔 (min)	渗透管质量 (W/g)	渗透量 (m/mg)	渗透率 (μg/min)
	日/月	时:分				
0	20/5	14:10	—	6.49606	—	—
1	23/5	14:09	4321	6.49384	2.22	0.514
2	26/5	14:09	4320	6.49156	2.28	0.528
3	29/5	8:20	3971	6.48950	2.06	0.519
4	31/5	13:42	3202	6.48778	1.72	0.536
5	3/6	14:10	4348	6.48549	2.29	0.527
6	6/6	14:06	4316	6.48327	2.22	0.513
7	9/6	14:12	4326	6.48095	2.32	0.537
8	12/6	14:30	4338	6.47867	2.28	0.527
平均值	—	—	—	—	—	0.525 ± 0.009
CV	—	—	—	—	—	1.7%

②化学法:校准装置与配气装置(图 2-4-20)相同,只用图中一个气路 A。渗透管放在气体发生瓶中恒温,净化干燥的空气,以 300~500ml/min 流速经预热,吹进气体发生瓶中,将渗透出来的气体带出。在渗透管达到稳定以后(至少 24h),在气体发生瓶出口处,接上一个气体吸收管,管内装有吸收液,气体通过吸收管时,将渗透出来的气体采集在吸收液中,用秒表记录采气时间。采气时间取决于化学分析方法灵敏度和渗透率的大小。采样后用化学方法分析吸收液中所采气体的含量。这个操作和大气采样相类似。渗透率用下面公式计算:

$$q = \frac{W}{t}$$

式中:  $q$ ——渗透率,  $\mu\text{g}/\text{min}$ ;

$W$ ——吸收液中渗透物质的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$t$ ——采气时间,  $\text{min}$ 。

用化学法测定渗透率,采样和分析要进行多次,取其平均值。表 2-4-6 为 SO<sub>2</sub> 渗透管用盐酞副玫瑰苯胺方法测定渗透率的结果。这支管子称重法测定值为 0.503 $\mu\text{g}/\text{min}$ ,从表 2-4-6 看出化学法测定结果与称重法接近,只是略低于称重法数据,这可能与气体采样效率有关。

化学法测定渗透率较重量法方便得多,而且也快得多。用重量法测定,一般需要十多天,甚至一个月连续恒温。而化学法测定只要达到渗透率稳定后,一般 1~2d 就可完成。但是化学法测定渗透率的准确度受采样效率和分析方法准确度的影响很大,相对误差一般在 5%左右。要求所选用的采样方法和化学分析方法都要经过验证,证明是可靠的方法,否则测定误差很大。所以化学法测定值一般只是作为重量法结果的一个参考。

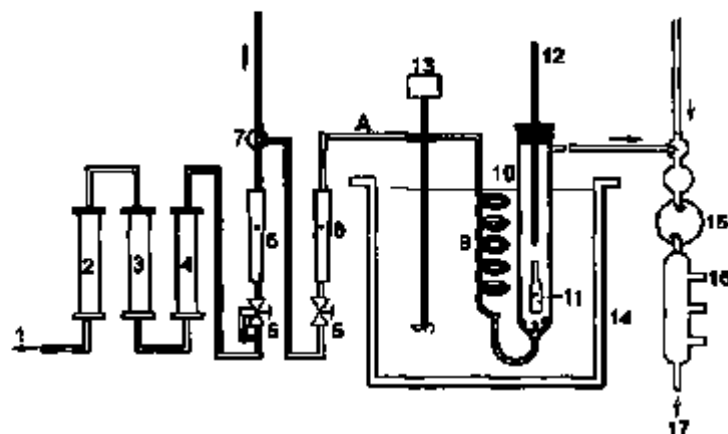


图 2-4-20 渗透管注气装置

1—稀薄气入口；2—硅胶过滤管；3—活性炭过滤管；4—分子筛过滤管；5—流量调节阀；

6—流量计；7—分流阀；8—流量计；9—气体预热管；10—气体发生器；11—渗透管；

12—精密温度计；13—搅拌器；14—恒温水浴；15—气体混合室；16—标准气体出口；17—放空口

表 2-4-6 用盐酸副玫瑰胺法测定 SO<sub>2</sub> 管的渗透率

样品号	通气流量(ml/min)	采气时间(min)	吸收液中 SO <sub>2</sub> 含量(μg)	渗透率(μg/min)
1	300	4	1.93	0.182
2	300	4	2.10	0.525
3	300	4	2.02	0.505
4	300	4	2.03	0.507
5	300	4	1.95	0.437
6	300	4	1.93	0.432
7	300	4	2.10	0.525
8	300	4	2.12	0.530
9	300	4	2.05	0.510
10	300	4	2.00	0.500
平均值	—	—	—	0.495

对于某些氧化性气体(如 NO<sub>2</sub>)或还原性气体(如 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等)的渗透管也可利用电量法进行测定。在电流效率 100%的条件下,根据法拉第电解定律可以计算渗透率。另外一些酸性气体或碱性气体也可用容量滴定法测定。所有这些测定结果都可作为重量法结果的参考。渗透率校准以后,稳定期一般比较长,如 SO<sub>2</sub> 管渗透率 1 至 2 年都没有变化。但是,有些渗透管稳定期限比较短,如 NO<sub>2</sub> 管,随着时间延长,其渗透率会增大。这可能是 NO<sub>2</sub> 与空气中水分在渗透膜壁内形成硝酸气泡造成的。又如氯乙烯管,由于空气中 O<sub>2</sub> 渗透入管内,使氯乙烯缓慢聚合,引起渗透率下降。像这样的管子,需要对其渗透率作定期校准。很严格的保存和使用条件,如充氮、干燥以及放在低温阴暗处等,都有利于延长渗透率稳定期限。

#### (4) 配气装置和操作

配气装置见图 2-4-20。将已知渗透率的渗透管放在气体发生器中,在恒温水浴中控制

在测定渗透率时的温度（精确到±0.1℃），稀释气（空气）经三个过滤器，净化除去水分和杂质后，用稳流阀和针形阀调节一定流量，再分成两路，其中A路，流量较小（500ml/min以下），气流经蛇形预热管，进入气体发生瓶中，将渗透出来的气体带走。因为流量小，不会影响渗透管的恒温。另一气路B，是稀释气路，流量可根据配气浓度的需要进行调节。两路气流在气体混合室混合均匀后，即为所需浓度的标准气体。气体浓度用下面公式计算。

$$C = \frac{q}{Q_1 + Q_2}$$

式中：C——配气浓度，mg/m<sup>3</sup>；

q——渗透率，μg/min；

Q<sub>1</sub>——A气路中气体的流量，L/min；

Q<sub>2</sub>——B气路中气体的流量，L/min。

有些渗透管，如H<sub>2</sub>S，要求在惰性气体中使用，A路气体可用纯氢或纯氧。改变流量Q<sub>2</sub>，可以很方便地获得所需浓度的标准气体。对于稀释气体，要求纯度较高，必须经过严格的净化和干燥处理，否则影响配气浓度。另外配气用的管路材料也要选择，特别是对于那些活泼性气体，SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S等，只能用聚四氟乙烯管或玻璃管，管与管之间采用头对头的连接。除上述影响渗透管配气准确度的因素外，流量控制和流量计的准确度也有很大影响，流量计的读数要进行校正，否则配气浓度误差很大。

#### (5) 渗透管法在大气污染物监测中几个应用实例

①标定连续自动分析仪器的读数：有些仪器如化学发光法测定氢氧化物的仪器具有灵敏度高、特异性好、反应速度快、线性范围宽等优点，现在已被选为测定氢氧化物的标准方法。但是其读数需要用标准气来标定，所以这种商品常备有标准气校准装置，装置中有放NO<sub>2</sub>渗透管的精密恒温槽和配气气路，仪器每24h自动调零和校准一次。有些分析仪器长期工作以后，精度会发生变化，也需要定期用标准气来进行校正，使测定值建立在可靠的基础上。

②制备模拟现场采样的标准曲线：这种标准曲线是用标准气体来制备的。以SO<sub>2</sub>测定为例，用SO<sub>2</sub>渗透管配制0.1~0.5mg/m<sup>3</sup>的一系列浓度的标准气体（一般为4~6个），每个浓度标准气体，用与现场采样相同的吸收管和抽气流量采样，所采标准气体的体积与大气采样所要求的体积完全一样。采样后，吸收液按盐酸副玫瑰苯胺比色法测定二氧化硫的操作步骤，测定各管的吸光度，以标准气体的浓度（mg/m<sup>3</sup>）对吸光度，绘制标准曲线。大气样品结果按下式计算：

$$SO_2(\text{mg/m}^3) = (A - A_0) \cdot B$$

式中：A——样品的吸光度；

A<sub>0</sub>——空白的吸光度；

B——校正系数，即标准曲线的斜率倒数，mg/m<sup>3</sup>。

用标准气制备的标准曲线，完全模拟了现场采样。这个标准曲线比用标准溶液得到的标准曲线更能代表实际操作，包括对采样效率等因素的修正，所得结果更为可靠。

③作为气相色谱定量标准：用气相色谱法分析大气中污染物，常因标准气样配制不准，使定量发生很大的困难。例如气相色谱法测定大气中氯乙烯，用注射器稀释配气，由于多次稀释引起的误差，使配气浓度重现性很差，同一天做的标准曲线的斜率就有变化。用配

气瓶配气，对于配制低浓度标准气，由于器壁吸附等原因，浓度也不稳定，用已知渗透率的聚乙烯管，可以连续不断地获得稳定的标准气体，通过六通阀和气体定量管，进入色谱柱，测量峰高，作为样品分析的定量标准，在实际操作时，进入样品气后，相继就进入标准气，根据样气中氯乙烯峰高和标准气峰高，以及标气浓度，就可计算出大气中氯乙烯浓度。

此外，在大气分析方法和仪器的研究工作中，测定一个采样方法的浓缩效率，确定一个反应的转换系数，寻找选择性合适的过滤器，以及测定仪器的各种参数等，用渗透管配制标准气体也是方便的。

### 3. 气体扩散法

气体扩散法基本原理是气体分子从液相中扩散至气相中，然后被稀释气流带走，根据扩散速度和稀释气流量即可计算出所配标准气体的浓度，控制扩散速度和调节稀释气的流量，就可以得到各种不同浓度的稳定的标准气体。气体扩散法配气方式很多，根据液相的组成可分为两类：一类是液相为纯溶剂的，如毛细管扩散法，气体分子直接从液面上扩散出来；另一类是液相为溶液的，气体分子是从溶液化学反应产生，然后再从溶液内部扩散至表面，继续扩散至气相中。后一种扩散实际上包括了液相扩散和气相扩散两个过程。

#### (1) 毛细管扩散法

扩散装置见图 2-4-21。毛细管内装纯溶剂，并保持恒温。稀释气以一定流速通过混合管，将从毛细管中扩散出来的蒸气带出，稀释气中蒸气浓度可用化学法或物理法测定，也可从精确测量经过一定扩散时间后毛细管液面的降低或称量液体的失重，来计算每秒钟被稀释气体带走的物质质量，从而得到稀释气中被测物质的浓度。由于液面高度变化很小，对其扩散速度的影响可忽略不计，因此可以认为这一段扩散时间内扩散速度不变。图 2-4-22 是一种获得恒定的低浓度的扩散瓶。两个圆底瓶用一个毛细管相联通，下瓶装入纯溶剂，置于恒温水浴中，温度控制精度为  $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，饱和蒸气从下瓶沿毛细管向上瓶扩散，再与进入上瓶中的稀释气流混合而被带走。已知蒸气的扩散速度和稀释气流量，就可计算气体浓度。

蒸气扩散速度与物质的扩散系数，管的直径和长度以及温度有关。已知液体的蒸气压和温度的曲线和扩散系数，可以用下式计算扩散速度。

$$q = \frac{D \cdot M \cdot P \cdot A}{R \cdot T \cdot l} \times \ln \frac{P}{P - P'}$$

式中： $q$ ——扩散速度，g/s；

$l$ ——扩散管长度，cm；

$M$ ——液体成分的摩尔分子量；

$A$ ——扩散管横面积， $\text{cm}^2$ ；

$T$ ——绝对温度，K；

$R$ ——气体常数， $8.3145\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ；

$P$ ——上瓶内气体总压力，Pa；

$P'$ ——下瓶内液体的蒸气压力，Pa；

$D$ ——温度为  $T$  (K) 时的气体扩散系数， $\text{cm}^2/\text{s}$ 。

由理化手册上查得标准状况下物质扩散系数  $D_0$ ，用下式计算在一定绝对温度和大气压力下的扩散系数。

$$D_{T,P} = D_0 (T/273)^m \times 101.325/P$$

表 2-4-7 中列有几种有机蒸气的  $D_0$  和系数  $m$  值。将  $D_{T,P}$  计算值代入上式即可计算在一个特定的扩散管中蒸气扩散速度。

表 2-4-7 各种有机蒸气向空气中扩散的系数

	二氧化碳	甲烷	乙烷	甲酸 甲酯	乙醇	乙酸 乙酯	乙醚	丁烷	苯	甲苯
$D_0(\text{cm}^2/\text{s})$	0.0892	0.1325	0.1064	0.0872	0.102	0.0715	0.0778	0.0821	0.077	0.0709
$m$	2.00	2.00	2.00	1.75	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00

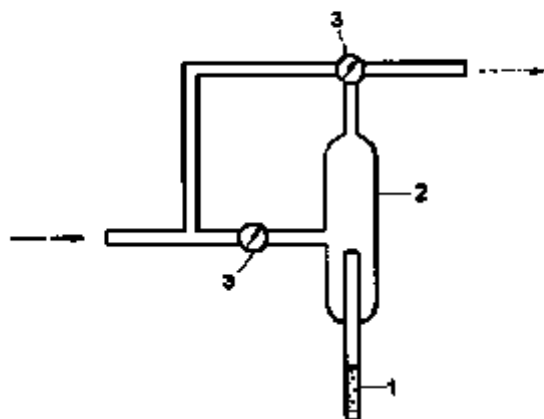


图 2-4-21 毛细管扩散法配气示意图

1—毛细管(内装液体); 2—混合室; 3—三通活塞

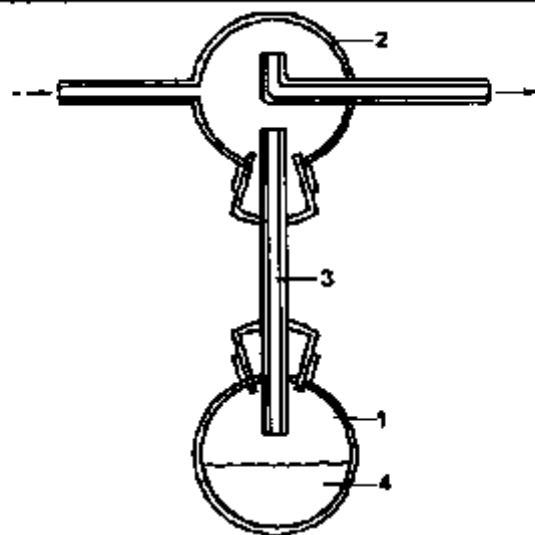


图 2-4-22 蒸气扩散瓶

1—扩散瓶; 2—混合瓶; 3—毛细管; 4—液体

## (2) 溶液中扩散法

这是另一种气体扩散法。气体是溶液中化学反应产生，再从溶液中扩散至溶液表面，逸散到气相中，然后被流过液面的空气带出。这时稀释气流中被测物的浓度不仅与气体在溶液中扩散速度有关，而且更主要的是决定于产生气体的化学反应的速度。因此严格控制 and 调节产生气体的化学反应条件（如溶液的浓度、组成、pH 值和温度），就可以得到稳定的所需浓度的标准气体。气体浓度用化学方法或其他方法测定出来。图 2-4-23 是用这种方法制备氮氧化物 ( $\text{NO}_x$ ) 标准气体的装置。100ml 玻璃瓶作为气体发生瓶，内装 60ml 一定浓度亚硝酸钠标准溶液（如  $500\mu\text{g}/\text{ml}$ ），并用缓冲溶液调节至一定 pH（如 pH5~9），放在恒温水浴中，恒温精度  $\pm 0.3^\circ\text{C}$ 。发生瓶中气体导管离液面 30mm。稀释空气流经过硅胶干燥管、分子筛和活性炭净化管，除去水分和杂质。经流量计，再经预热管预热后，流经气体发生瓶中的液面，将那里产生的  $\text{NO}_x$  气体带出来。 $\text{NO}_x$  浓度用化学发光法或其他方法测定。

亚硝酸钠溶液产生  $\text{NO}_x$  的化学反应如下:

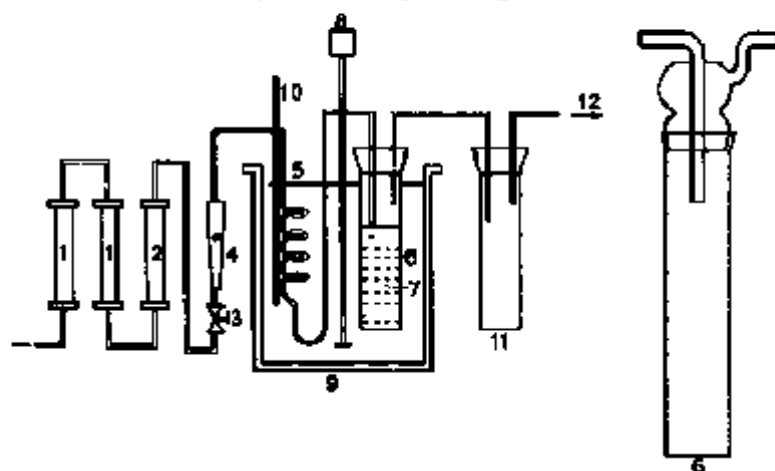
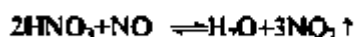


图 2-4-23 用亚硝酸钠溶液发生  $\text{NO}_x$  标准气体的装置

- 1—硅胶和分子筛干燥管；2—活性炭过滤器；3、4—流量计；5—热交换管；6— $\text{NO}$  发生器；  
7—亚硝酸钠溶液；8—搅拌器；9—恒温水箱；10—温度计；11—冷阱；12— $\text{NO}_x$  标准气体

当亚硝酸钠溶液的 pH 降低，即  $[\text{H}^+]$  浓度增加时，就生成亚硝酸，亚硝酸在水溶液中不稳定，分解生成  $\text{NO}$  和硝酸， $\text{NO}$  和硝酸进一步反应生成  $\text{NO}_2$ 。因此调节溶液至一定 pH 值时，既同时有  $\text{NO}$  和  $\text{NO}_2$  气体产生。影响产生  $\text{NO}_x$  气体的主要因素有溶液的 pH 值、亚硝酸钠浓度、溶液温度以及稀释气体的流量。所以，只要严格控制这些因素，就可得到稳定浓度的  $\text{NO}_x$  标准气体。如，当亚硝酸钠溶液浓度为  $500\mu\text{g/ml}$ ， $\text{pH}=5.0$ ，温度  $25^\circ\text{C}$ ，以  $0.9\text{L/min}$  空气流量通气  $60\text{min}$ ，就可产生  $0.72\text{mg/m}^3$   $\text{NO}_x$ ，在数小时内浓度波动在 2% 以下。这个方法设备比较简单，只要改变溶液浓度、pH 值或温度就可得到所需浓度的标准气体。缺点是长时间通入干燥气体带走溶液中水分，造成溶液浓度增加和气体中含有水分，在较低的温度下操作，湿度小，其影响可以大大地减小。应用这种方法还可制备  $\text{SO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HCN}$  等多种标准气体。

#### 4. 饱和蒸气法

饱和蒸气法是利用在恒定温度下液体饱和蒸气作原料气的一种配气方法。从有关的理化手册上查得一定温度下液体的饱和蒸气压力，饱和蒸气浓度可用下式计算出来。

$$d_i = \frac{P_i \cdot M}{RT} \times 10^6$$

式中： $d_i$ ——饱和蒸气浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

$P_i$ ——在温度  $t$  时的饱和蒸气压力， $\text{Pa}$ ；



$M$ ——化合物摩尔质量, g/mol;

$R$ ——气体常数 8314510, ml · Pa / (mol · K);

$T$ ——绝对温度, K ( $T=273+t$ ,  $t$  为恒温温度,  $^{\circ}\text{C}$ );

有时可以取一定体积的饱和蒸气, 用化学法或其他方法测定饱和蒸气浓度。饱和蒸气法配气装置见图 2-4-24。

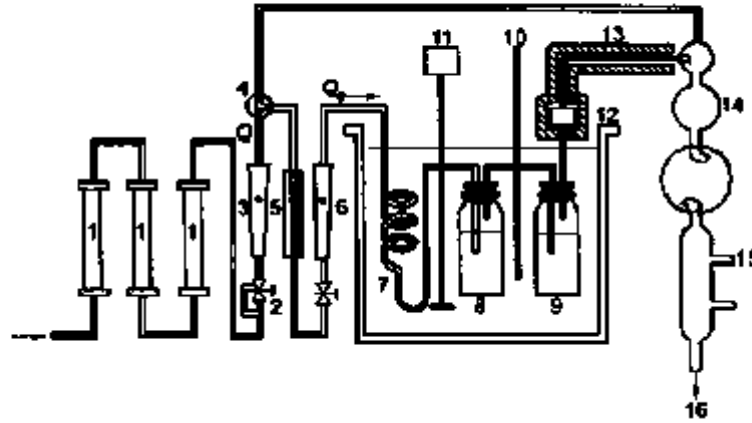


图 2-4-24 饱和蒸气法配气装置

- 1—净化柱; 2—稳流器; 3—流量计; 4—分流阀; 5—阻力毛细管; 6—小流量计;  
7—气体预热管; 8、9—饱和蒸气发生器; 10—温度计 ( $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ); 11—搅拌器;  
12—雾滴过滤器; 13—加热器; 14—气体混合室; 15—标准气体取样口; 16—放空

稀释空气经过净化后, 用稳流阀控制流量  $Q$  (L/min), 由分流阀分成两路, 一路气流经过阻力毛细管控制成很小流量  $Q_0$  (ml/min), 进入恒温水浴中的气体预热管和两个饱和蒸气发生器, 将瓶中饱和蒸气吹出, 进入雾滴过滤器后, 在气体混合室中与另一路气体混合。配气浓度由下面公式计算出, 也可用化学方法或其他方法实际测定。

$$C = \frac{d_s \cdot Q_0}{Q}$$

式中,  $C$ ——配气浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

$d_s$ ——在温度  $t$  时的饱和蒸气浓度,  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ;

$Q_0$ ——流经饱和蒸气发生器中稀释气的流量,  $\text{ml}/\text{min}$ ;

$Q$ ——稀释气的总流量,  $\text{L}/\text{min}$ 。

$Q_0$  必须控制足够小, 以使其流经每个饱和蒸气发生器时, 有足够的时间被蒸气所饱和。液体蒸发面越大, 对快速建立气-液相平衡越有利。利用两个饱和瓶 (最好第一个饱和瓶温度比第二个饱和瓶温度稍微高一点) 是为了保证在第二个瓶中出来的气体浓度, 近似于该液体在恒定温度下的饱和蒸气浓度。为了防止饱和蒸气进入混合室之前发生冷凝, 应将从饱和蒸气发生器至混合室的这段气路用加热器保温, 使其温度略大于 (或至少等于) 液体恒温温度。饱和蒸气法对于一些易挥发的液体, 只要造成稳定饱和蒸气流, 就可以很方便的获得低温度的混合气体。

### 三、玻璃器皿的校准

#### 1. 玻璃量器校准

实验室内对玻璃量器进行容量检定时通常使用称重法。

量器容量的基本单位是升，即在真空中质量为 1000g 的纯水在其密度为最大值时的温度（3.98℃）下所占的体积。校准的方法是称量一定体积的水，根据该温度下水的密度，将水的质量换算为体积。在各种温度下水的密度是已知的，现有称量技术也可满足所需准确度的要求，因而衡量法可作为校准量器容量的依据。

通常，在实验室条件下进行测量工作时规定 20℃ 为标准温度，所以，将任意温度下水的质量换算成体积时，需要考虑：水的密度随温度的变化而改变；在空气中称时空气浮力的校正值；温度改变引起玻璃仪器热胀冷缩，导致容量改变。为便于计算和应用，可将此三项校正值合并为一个总校正值。

校准容量时，首先对量器的某一容量标线内所容纳或放出的水进行称量，再查出该温度下水的密度将质量换算为体积。

$$V_1 = W_1 / d_1 \quad (1)$$

式中： $V_1$ —— $t$ ℃ 时水的体积；

$W_1$ ——在  $t$ ℃ 的空气中，以黄铜砝码称得水的质量；

$d_1$ ——在  $t$ ℃ 的空气中水的密度。

量器的标称容量通常是指在 20℃ 时的容量，温度变化引起的容量变化是对 20℃ 时量器容量相比较而言的。此变化可用下式计算：

$$V_1 = V_{20} + V_{20} (t - 20) \times 0.000026 \quad (2)$$

式中：0.000026——钠钙玻璃的温度膨胀系数（1/℃）。

将式（2）代入（1）得：

$$\begin{aligned} V_{20} + V_{20} (t - 20) \times 0.000026 &= W_1 / d_1 \\ V_{20} &= W_1 / d_1 (1 + (t - 20) \times 0.000026) \\ \text{令 } r &= d_1 (1 + (t - 20) \times 0.000026) \\ V_{20} &= W_1 / r \end{aligned} \quad (3)$$

表 2-4-8 水在 10~40℃ 间的  $r$  值<sup>1)</sup>

$t$ (℃)	$r$ (g)	$t$ (℃)	$r$ (g)	$t$ (℃)	$r$ (g)	$t$ (℃)	$r$ (g)
10	998.41	18	997.51	26	995.91	34	993.71
11	998.34	19	997.35	27	995.66	35	993.67
12	998.26	20	997.17	28	995.41	36	993.40
13	998.17	21	996.99	29	995.15	37	992.74
14	998.06	22	996.79	30	994.88	38	992.41
15	997.94	23	996.59	31	994.60	39	992.06
16	997.81	24	996.37	32	994.31	40	991.71
17	997.67	25	996.14	33	994.01		

注：校正值为 1001.07-1000→+1.07ml。

式(3)中的 $r$ 为20℃时将充满容量为1L的玻璃量器的水在空气中于不同温度下用黄铜砝码称得的质量。表2-4-8为水在10~40℃间的 $r$ 值。因此,在任何温度下校准量器的容量时,均可按式(3)进行换算。

例:在21℃校准容量为1L的量瓶,称得水的质量为998.06g,从表2-4-8查得21℃时的 $r$ 值为996.99g,则该量瓶在20℃时的真实容量为:

$$V_{20} = W/r = (998.06/996.99) \times 1000 = 1001.07\text{ml}$$

上述方法考虑了影响玻璃量器容量改变的三个因素,校准结果精密而准确,适用于准确度要求较高的分析工作。一般情况下,对玻璃量器的膨胀因素常常可忽略不计,这就可以直接根据式(1)进行玻璃量器校准。表2-4-9为温度在15~30℃时水的密度。

例:在18℃时由滴定管中放出10.00ml水,质量为9.97g,由表2-4-9查得18℃时水的密度为0.99751g/ml,则其体积为:

$$V_1 = W/\rho = 9.97/0.99751 = 0.99\text{ml}$$

即滴定管的0~10ml刻度这一段容量的校正值为9.99-10.00=-0.01ml,即在18℃时使用0~10ml这一段滴定管放得的体积标称值比真值少0.01ml。

表2-4-9 15~30℃时水的密度

温度 (℃)	1L水在真空 中的质量(g)	玻璃量器中1L水在空气中用 黄铜砝码测得的质量(g)	温度 (℃)	1L水在真空 中的质量(g)	玻璃量器中1L水在空气中 用黄铜砝码测得的质量(g)
15	999.13	997.93	23	997.67	996.60
16	998.97	997.80	24	997.32	996.38
17	998.80	997.66	25	997.07	996.17
18	998.62	997.51	26	996.81	995.93
19	998.43	997.35	27	996.54	995.67
20	998.23	997.18	28	996.26	995.44
21	998.02	997.00	29	995.97	995.18
22	997.80	996.80	30	995.67	994.91

## 2. 滴定管的校准

### (1) 活塞密合性检查

在活塞不涂凡士林的清洁滴定管中加蒸馏水至零标线处,放置15min,液面下降不超过1个最小分度者为合格。

### (2) 液面观察

判读滴定数据时,观察者的视线应和相应分度线在同一水平面上,使液体最下层弯月面的最低点与分度线的上缘水平相切。观察环形线滴定管的液面时,应使同一分度的前后线重合,此时观察者的视线即与分度线位于同一水平上,按液体弯月面的最低点读取数据。

为使弯月面最低点的轮廓能清晰地呈现出来,可在量器的背面衬以黑白纸板,使黑色在下,白色在上。当纸板的黑色上缘(即白色下缘)低于弯月面最低点约1mm时,即可清晰地反衬出弯月面轮廓。读取乳白背蓝线量器数据时,则应取蓝线尖端所在位置的数据。

将滴定管洗净,活塞两端涂好凡士林(以能达到润滑的目的为准,切勿沾污塞孔!),加蒸馏水到零标线处,记录水温,以确定的速度放出0~10ml水(相差不要超过±0.1ml)于已称量的50ml具磨口玻璃塞的锥形瓶中,再准确称量至0.01g,两次称量之差即为放出

水的质量。

同法，依次称出 0~20、0~30...ml 等分度线间水的质量。按实验水温查表 2-4-8 中相应的  $r$  值，用式 (3) 计算出滴定管各分度线间的真实容量及其校正值；也可将实验温度下水的密度（表 2-4-9）按式 (1) 计算出各分度线间的真实容量及其校正值。

表 2-4-10 为 21℃ 时校准一支 50ml 滴定管的实例数据（按式 (1) 计算），根据各点的校正值在坐标纸上画出校准曲线，连接更多的校准点，就能得到一条平滑的曲线，使用滴定管时，可从曲线查得所有滴定体积数的校正值。

表 2-4-10 滴定管校正值实例<sup>(2)</sup>

滴定管读数 (ml) I	标称容量 (ml) II	瓶加水(g) (空瓶 29.20g) III	水质重 (g) IV=III-空瓶	实际容量 (ml) $V=IV/d_4$	校正值 (ml) $IV-V-II$
10.13	10.10	39.28	10.08	10.11	+0.01
20.10	20.07	49.19	19.99	20.05	-0.02
30.17	30.14	59.27	30.07	30.16	+0.02
40.20	40.17	69.24	40.04	40.16	-0.01
49.99	49.96	79.07	49.87	50.02	+0.06

[注]：水温 21℃，1ml 水=0.99700g。

### 3. 移液管的校准

分度移液管的校准方法和滴定管的校准方法相同，无分度移液管只需校准容量即可。

### 4. 量瓶的校准

将清洁干燥的具塞空量瓶在天平上准确称量，要求的准确度应与量瓶的大小相称。例如，校准 250ml 量瓶应称至 0.01g，而校准 1000ml 量瓶则称至 0.05g（使用荷载容量为 2000g 的天平），向已称量的空量瓶注入蒸馏水到标线，记录水温。用滤纸吸干瓶颈内壁和瓶外的水滴，盖上瓶塞称量，两次称量之差为量瓶容纳水的质量。按式 (1) 计算出量瓶的真实容量，求出校正值。也可用已校准的移液管加入校正值体积的水，重新刻划一标线记号。

## 四、流量计及其校准

### (一) 流量计的种类

流量计种类很多，用于空气采样的流量计常见的有皂膜流量计、孔口流量计、转子流量计、程式流量计以及临界孔稳流器和质量流量计。

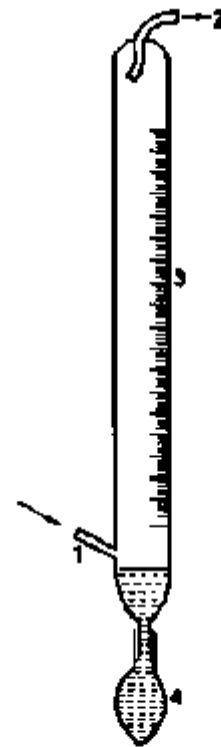


图 2-4-25 皂膜流量计

1—进气口；2—出气口；  
3—有刻度的玻璃管；  
4—橡皮球囊

### 1. 皂膜流量计

皂膜流量计(图 2-4-25)是由一根标有体积刻度的玻璃管和橡皮球组成,玻璃管下端处有一支管,橡皮球内装满肥皂水。当用手挤压橡皮球时,使肥皂水液面上升,由支管进来的气体吹起皂膜,并在玻璃管内缓慢上升。用秒表准确记录通过一定体积时所需时间。由于皂膜本身重量轻,当其在沿管壁移动时摩擦力极小(20~30Pa 的阻力),并有很好的气密性,再加上体积和时间可以准确测量,所以皂膜流量计是一种测量气体流量较为准确的量具。用它来作流量计的校准,是一个最简单和可靠的方法,在很宽的流量范围内,误差皆小于 1%。

皂膜流量计测定范围可以每分钟几毫升到几十升,测定小流量时,管径可细一些,内径 1cm,长 25cm;测定大流量时,管径可以粗一些,内径 10cm,长 100~150cm。

皂膜流量计主要误差来源是时间的测量,因此要求皂膜有足够长的时间通过刻度区,皂膜上升速度不宜超过 4cm/s,气流必须稳定。用称量水重的方法测量体积,可以得到很精确的结果。如果作精密测量,还应考虑水蒸气压的修正。用光电测量技术,可使测量皂膜通过刻度线的时间更加准确。

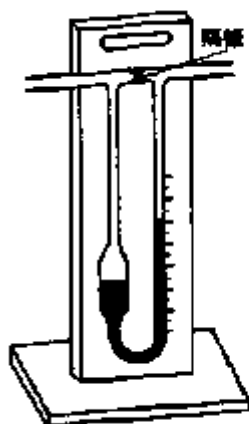


图 2-4-26 孔口流量计

### 2. 孔口流量计

孔口流量计(图 2-4-26)有隔板式及毛细管式两种。当气体通过隔板或毛细管小孔时,因阻力而产生压力差,气体的流量越大,阻力越大,产生的压力差也越大;由孔口流量计下部的 U 型管两侧的液柱差,可直接读出气体的流量。

孔口流量计流量的计算公式如下:

$$Q = K \sqrt{\frac{h \cdot \rho_L}{\rho_g}}$$

式中:  $Q$ ——流量;

$h$ ——流量计的液柱差;

$\rho_g$ ——空气的密度;

$K$ ——常数;

$\rho_L$ ——U 型管中液体的密度。

由上式看出,孔口流量计的流量和液柱差的平方根成正比,和空气密度平方根成反比,所以影响空气密度的因素,都要影响空气的流量,空气的密度与压力成正比与绝对温度成反比。故在实际工作中,应考虑压力和温度对流量计读数的影响。

孔口流量计中的液体,可用水、酒精、硫酸等。由于各种液体相对密度不同,在同一流量时,孔口流量计上所示液柱差也不一样,相对密度小的液柱差最大,通常所用液体是水,为了读数方便,可向液体中加入几滴红墨水。

### 3. 转子流量计

转子流量计(图2-4-27)是由一个上粗下细的锥形玻璃管和一个转子所组成。转子可以用不锈钢、玻璃球,也可以用塑料、玛瑙制成。当气体由玻璃管的下端进入时,由于转子下端的环形孔隙截面积大于转子上端的环形孔隙截面积,所以转子下端气体的流速小于上端的流速,下端的压力大于上端的压力,使转子上升,直到上下两端压力差与转子的重量相等时,转子就停止不动,气体流量越大,转子升得越高。其流量计算公式如下:

$$Q = K \sqrt{\frac{\Delta P}{\rho_2}}$$

流量与转子上下两端压力差( $\Delta P$ )的平方根成正比,与空气密度( $\rho_2$ )的平方根成反比。其影响因素与校正方法均与孔口流量计相同。

在使用转子流量计时,若空气中湿度太大,需在转子流量计进气口前连一干燥管,否则,转子吸收水分后增重,影响测量结果。

### 4. 湿式流量计

湿式流量计(图2-4-28)是一个密封的圆筒,内装水,在圆筒内轴上装有一个鼓轮,其内部分成四个小室,每个小室有孔与内外相通。鼓轮大部分浸设在水中。测量时,气流由中部进气管进入中间圆柱形室,通过一个小室的内孔进入小室中,对该小室壁产生一定的压力,于是小室向顺时针方向旋转。当小室转入水面时,气体被水顶出,由小室外孔经出气管排出。鼓轮每旋转一周带动表面的指针转一周,排出相当于四个小室体积的气体。记下一定时间内旋转的周数,即为气体的流量。湿式流量计测量气体流量受流量计中水温及流量计内压力的影响,要求水温与气源不差 $2^{\circ}\text{C}$ ,压力则根据流量计上方开管压力计的读数进行校正,如果作精密测量,还应考虑水蒸气压力的修正。

湿式流量计实际上是一种气体计量表,它可直接用来测量空气采样体积。当湿式流量计精确装配并正确地灌水时,测量误差不超过5%。湿式流量计安装得不正确,水的蒸发与漏失以及表内水中有气泡和仪表漏气等,均使读数误差增大。因此,在使用湿式流量计前,首先观察水平仪是否在水平位置,检查是否漏气、漏水。检查漏气的方法是:先将出气管夹紧,让进来的气体造成一定的压力,然后再将进气管夹紧,观察湿式流量计上的开管压力计读数在10min内是否下降:如下降则表示漏气,找出漏气处,修好后再使用。

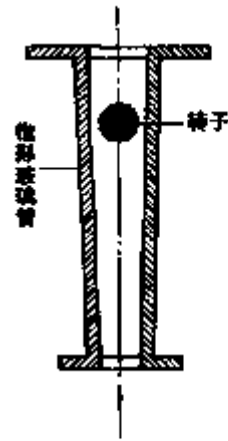


图 2-4-27 转子流量计

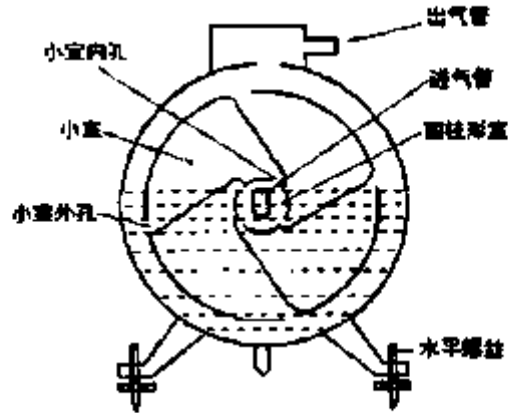


图 2-4-28 湿式流量计结构图

### 5. 临界孔稳流器

临界孔是一根很细的毛细管, 当空气流通过毛细小孔时, 如果两端维持足够的压力差 (即下游压力  $P_0 \leq 0.5$  上游压力  $P_1$ ), 则通过小孔的气流就能保持恒定, 其流量取决于毛细孔的孔径大小, 而与压力无关, 此时气流保持临界状态, 实质上它是一种流量控制装置。在气路中接上不同孔径的毛细管, 可得到不同流量。这种流量控制装置的流量值需事前校准好。临界孔稳流器被广泛地用于大气采样和一些自动监测仪器上控制流量。临界孔也可用医用皮下注射针代替, 其孔径与流量见表 2-4-11。由于流量完全取决于孔径大小, 所以保护孔径不被污染或阻塞, 是获得正确流量的关键。使用临界孔作流量计时, 前面要加一个过滤装置。这个过滤装置可用微孔滤膜或玻璃纤维滤纸等滤料装在合适的夹子上组成, 以除去气流中的尘粒, 保护这个精密临界孔。装置见图 2-4-29。如果是用液体吸收管采样时, 最好在临界孔前面再加一个干燥管或预过滤器, 以除去水雾滴或腐蚀性的蒸气。

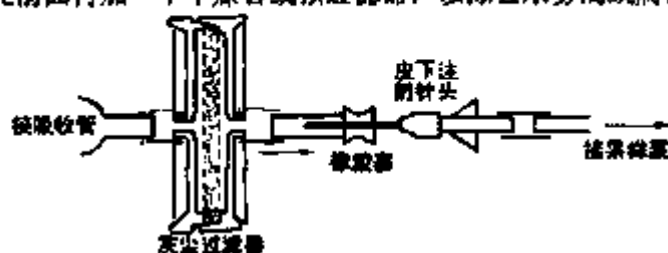


图 2-4-29 临界孔稳流器

表 2-4-11 选用注射针孔径和流量值参考表

注射针型号	孔径(mm)	温度(℃)	真空度(kPa)	流量(L/min)
4	0.20	30	66.5	0.20
5	0.25	30	66.5	0.30
6	0.28	30	66.5	0.37
6½	0.32	30	66.5	0.56
7	0.38	30	66.5	0.79
8	0.48	30	66.5	0.98

### 6. 质量流量计

质量流量计是测量单位时间通过气体的质量的仪器, 用  $\text{mg}/\text{min}$  或  $\text{kg}/\text{h}$  表示。质量流量与体积流量可用下式互相换算:

$$M = Q \cdot \rho = A \cdot V \cdot \rho_0$$

式中:  $M$ ——质量流量,  $\text{mg}/\text{min}$ ;

$Q$ ——体积流量,  $\text{ml}/\text{min}$ ;

$\rho_0$ ——气体密度,  $\text{mg}/\text{ml}$ ;

$V$ ——通过截面  $A$  处气体的平均流速,  $\text{cm}/\text{min}$ 。

图 2-4-30 为电热式质量流量计的结构示意图, 是外热电源加热被测气体, 因气体流动造成加热器两端的温度的变化 ( $\Delta t$ ), 可用电桥平衡电路中检流计测量。质量流量 ( $M$ ) 与  $\Delta t$  关系式如下:

$$M = \frac{W}{J \cdot C_p \cdot \Delta t}$$

式中： $M$ ——气体的质量流量；

$W$ ——加热器的功率；

$J$ ——热功当量；

$C_p$ ——气体的定压热容；

$\Delta t$ ——加热器前后端的温差。

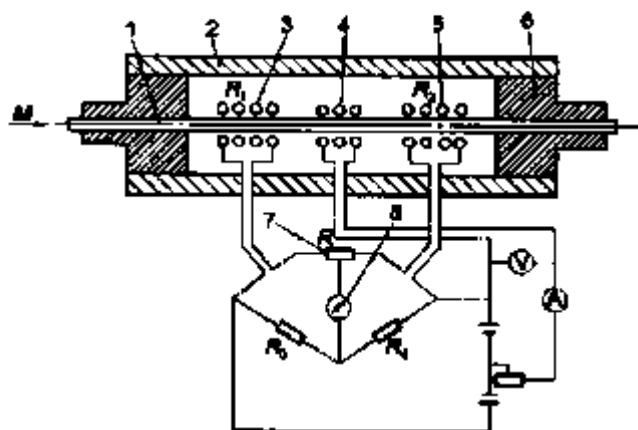


图 2-4-30 热电式质量流量计的结构

1—测量导管；2—隔热外壳；3、5—测温线圈；4—加热线圈；  
6—铜接管；7—调零电阻；8—检流计

当加热器的功率恒定时，气体的质量流量与  $\Delta t$  成反比，热电式质量流量计就是根据这一原理设计的。

以上各种气体流量计，可用体积刻度校准过的皂膜流量计校准，也可用校准过的湿式流量计校准。校准时，将被校流量计连接在采样系统中，按实际现场采样方式和状态进行流量计刻度的校准，以减小采样流量和体积的测量误差。

## （二）流量计校准

### 1. 皂膜流量计体积刻度校准

#### （1）仪器

①皂膜流量计，标称体积为 250ml、500ml 或 1000ml 的皂膜流量计。

②容量瓶：250ml、500ml 或 1000ml，体积应校准。

③秒表：分度值为 0.1s。

④天平：最大称量 1000g，感量 0.05g。

#### （2）校正步骤

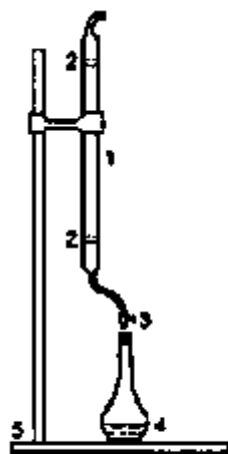


图 2-4-31 皂膜流量计体积校准

1—皂膜流量计；2—刻度线；  
3—瓶塞；4—容量瓶；5—支架



①将皂膜计管固定在一个支架上，下端橡胶管接一活塞，注水后排除管内的气泡，见图 2-4-31。

②称量一个与皂膜计标称体积相同的空容量瓶，称量精确度 0.05g。

③将皂膜流量计内装满蒸馏水静置 1h，使水温与室温相一致，控制活塞放水，使弯月面底部恰好与上刻度线相切，记录当时水温，根据表 2-4-9 查出该温度下水的密度。

④将皂膜计内两刻度线间的水放入已称重的容量瓶中，立即盖塞再称重。

⑤重复前三项步骤三次，将结果记录在表 2-4-12 中。

表 2-4-12 皂膜流量计体积校正记录表

皂膜计号 _____		校正日期 _____		
标准体积 _____ ml		校正者 _____		
皂膜流量计刻度	水温 t(℃)	容量瓶质量 W <sub>1</sub> (g)	容量瓶+水质量 W <sub>2</sub> (g)	体积 $V_d = \frac{W_2 - W_1}{D_t}$ (ml)

### (3) 计算

①皂膜流量计的体积  $V_d$  用下式计算：

$$V_d = \frac{W_2 - W_1}{D_t}$$

式中： $V_d$ ——皂膜流量计体积，ml；

$W_2$ ——水+容量瓶质量，g；

$W_1$ ——容量瓶质量，g；

$D_t$ ——在校准温度时水的密度（查表 2-4-9），g/ml。

②按下式计算三次测定体积的平均值（ $V_n$ ，ml），将平均体积（ $V_n$ ，ml）和校准时温度标记在皂膜流量计管壁上。

$$V_n = \frac{V_{d_1} + V_{d_2} + V_{d_3}}{3}$$

## 2. 采样系统中转子流量计的校准

### (1) 仪器

①秒表：分度值为 0.1s。

②皂膜流量计：体积为 250ml、500ml 或 1000ml 的皂膜流量计。

③皂膜捕集器。

④吸收管。

⑤滤水筛。

⑥转子流量计：流量范围 0~2L/min。

⑦缓冲瓶：500ml。

## ④抽气泵。

## (2) 校正步骤

①按图 2-4-32 连接好采样系统，皂膜流量计连接在装有吸收液的吸收管进气口前面，并检查和确保系统不漏气。为避免皂液进入吸收管中，在皂膜流量计及吸收管中间连接一个皂液捕集器。

②启动抽气泵，调节转子流量计的浮子在滴量程的约 20% 位置，记录室温和大气压力。

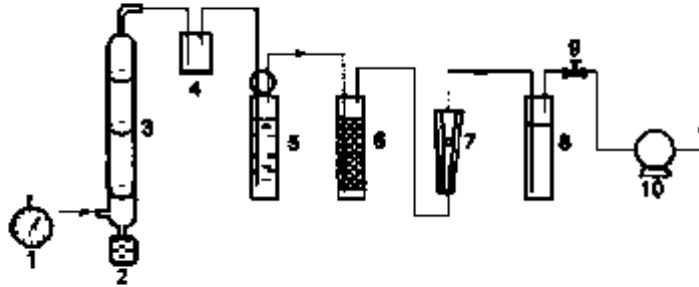


图 2-4-32 用皂膜计校准采样系统中转子流量计

1—秒表；2—装皂液的橡皮球；3—皂膜计；4—皂膜捕集器；5—吸收管；  
6—干燥剂；7—转子流量计；8—缓冲瓶（500ml）；9—针阀；10—抽气泵

③按一下皂膜流量计下面橡皮球，使皂膜流量计进气口与皂液面接触，形成皂膜。气体推动皂膜缓缓上升，重复多次，使一个皂膜能通过整个皂膜计管而不破裂，用秒表记录通过皂膜流量计上下刻度线间的时间。重复操作三次，计时误差小于±0.2s，并将结果记录在表 2-4-13 中。

表 2-4-13 校准采样系统中转子流量计的流量记录表

转子流量计型号 _____		皂膜计号 _____			
校准者 _____		校准日期 _____		校正地点 _____	
转子流量计读数	皂膜通过两刻度线的时间 $t(s)$	平均时间 $\bar{t}(s)$	皂膜计的体积 $V_m(ml)$	标准体积 $V_s(ml)$	流量 $Q_s(m^3/min)$
校准时大气压力 ( $P_0$ ) _____ kPa, 室温 ( $t$ ) _____ °C, 绝对温度 ( $T_m$ ) = _____ K, 水的饱和蒸气压 ( $P_v$ ) _____ kPa.					

④重复前二项步骤，校准转子流量计五个刻度点，从低流量到高流量，将结果记录在表 2-4-13 中。

⑤以流量计五个点读数对应校准所得流量，绘制校准曲线，并用曲线尺描出通过各点的一条平滑曲线，使全部数据点都在最佳曲线±5%以内。

## (3) 计算

①用下式将皂膜流量计的体积换算成标准状况下的空气体积。

$$V_s = V_m \left( \frac{P_b - P_v}{P_s} \right) \times \left( \frac{T_s}{T_m} \right)$$

- 式中： $V_s$ ——标准状况下的空气体积，ml；  
 $V_m$ ——皂膜流量计两刻度线间的体积，ml；  
 $P_b$ ——校准时大气压力，kPa；  
 $P_v$ ——校准温度时水的饱和蒸气压（见表 2-4-15），kPa；  
 $P_s$ ——标准状况大气压力，101.325kPa；  
 $T_s$ ——标准状况绝对温度，273K；  
 $T_m$ ——校准时的绝对温度，K；  
 $t$ ——校准时的温度，℃。

②用下式计算标准状况下的流量。

$$Q_s(\text{ml/min}) = \frac{V_s}{\bar{t}} \times 60$$

- 式中： $Q_s$ ——标准状况下的空气流量，ml/min；  
 $V_s$ ——标准状况下的空气体积，ml；  
 $\bar{t}$ ——3次测定的时间均值，s。

③如果流量计使用时的温度和大气压力与校准时的不同，应用下式将流量值换算成标准状况的流量。

$$Q_s = Q_r \left( \frac{P_s}{P_r} \times \frac{T_r}{T_s} \right)^{1.2}$$

- 式中： $Q_s$ ——换算成标准状况下的流量，ml/min；  
 $Q_r$ ——在使用状况下从校准曲线上查得的流量，ml/min；  
 $P_r$ ——使用时大气压力，kPa；  
 $P_s$ ——标准状况大气压力，101.325kPa；  
 $T_r$ ——标准状况绝对温度，273K；  
 $T_s$ ——使用时的绝对温度，K。

### 3. 采样系统中临界孔稳流器流量的校准

#### (1) 仪器

- ①皂膜流量计：体积 250ml、500ml 或 1000ml。
- ②皂膜捕集器。
- ③吸收管。
- ④滤水阱。
- ⑤干燥器。
- ⑥恒温装置：恒流控制 $\pm 1^\circ\text{C}$ 。
- ⑦临界孔：流量范围 0.2~0.9L/min。
- ⑧真空表：0~101.3kPa。
- ⑨抽气泵：使用时真空度值应大于 68kPa。

#### (2) 校正步骤

- ①将临界孔按图 2-4-33 连接到采样系统中, 并检查所有连接处应密封不漏气。
- ②启动抽气泵, 用手指按在吸收管的进气口, 以检查泵的真空度, 要求在一个大气压 (101.325kPa) 的情况下, 真空表所示真空度不少于 68kPa, 关闭抽气泵。

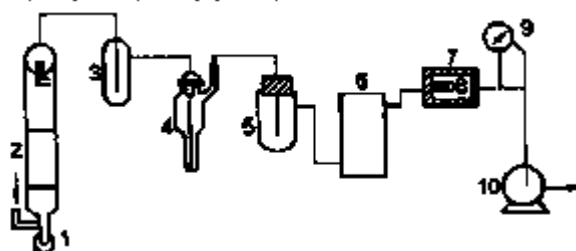


图 2-4-33 临界孔流量计流量的校准

- 1—玻璃球; 2—皂膜流量计; 3—皂膜捕集器; 4—吸收管; 5—滤水阱;  
6—干燥器; 7—恒温装置; 8—临界孔; 9—真空表; 10—抽气泵

③将皂膜流量计连接于采样系统之前, 并在吸收管和皂膜流量计之间连接一个皂膜捕集器, 以防皂液进入吸收管中。

④启动抽气泵, 将皂膜流量计进气口端与皂液面接触, 吹气形成向上移动皂膜泡, 重复多次, 使一个膜泡能通过整个皂膜流量计管壁而不破裂。

⑤用秒表准确记录皂膜通过两个刻度线之间体积的时间, 重复三次, 计时误差小于 ±0.2s, 求出时间的平均值, 将结果记录于表 2-4-14 中。

表 2-4-14 校准采样系统中临界孔流量计的流量记录表

临界孔编号	校准者		校准日期		校正地点	
	皂膜通过两刻度线的时间		平均时间		皂膜流量计的体积	标准体积
	$t$ (s)		$\bar{T}$ /s		$V_0$ (ml)	$V_s$ (ml)
						$Q$ (ml/min)

校准时大气压力( $P_0$ ) \_\_\_\_\_ kPa; 校准时室温( $t$ ) \_\_\_\_\_ °C; 绝对温度( $T_m$ )(°C+273)= \_\_\_\_\_ K;  
水的饱和蒸气压( $P_s$ ) \_\_\_\_\_ kPa。

### (3) 计算

①用下式将皂膜流量计的体积换算成标准状况下的空气体积:

$$V_s = V_0 \left( \frac{P_0 - P_s}{P_s} \right) \times \left( \frac{T_s}{T_m} \right)$$

式中:  $V_s$ ——标准状况下的空气体积, ml;

$V_0$ ——皂膜流量计两刻度线间的体积, ml;

$P_0$ ——校准时大气压力, kPa;

$P_s$ ——校准温度  $t$ °C 时水的饱和蒸气压 (见表 2-4-15), kPa;

$P_s$ ——标准状况大气压力, 101.325kPa;

- $T_v$ ——标准状况绝对温度, 273K;  
 $T_m$ ——校准时的绝对温度 (273+t), K;  
 $t$ ——校准时的温度, °C。

表 2-4-15 不同温度下水的饱和蒸气压

温度(°C)	水的饱和蒸气压(mmHg)	温度(°C)	水的饱和蒸气压(mmHg)
9	8.604	22	19.827
10	9.204	23	21.068
11	9.844	24	22.377
12	10.518	25	23.756
13	11.231	26	25.209
14	11.987	27	26.739
15	12.788	28	28.349
16	13.634	29	30.034
17	14.530	30	31.824
18	15.477	30	33.695
19	16.477	32	35.663
20	17.535	33	37.729
21	18.650	34	39.898

②用下式计算标准状况下的流量 ( $Q_s$ )。

$$Q_s = \frac{V_s}{\bar{t}} \times 60$$

- 式中:  $Q_s$ ——标准状况下的空气流量, ml/min;  
 $V_s$ ——标准状况下的空气体积, ml;  
 $\bar{t}$ ——3次测定的时间均值, s。

#### 4. 湿式气体流量计的体积校准

##### (1) 仪器

- ①湿式气体流量计: 标称体积 5L, 装有温度计与开口气压计。
- ②容量瓶: 2000ml 体积刻度 (体积已校准)。
- ③贮水器: 10L, 带下口的玻璃瓶。
- ④温度计: 0~100°C。
- ⑤气压计 (水柱)。
- ⑥水饱和器。
- ⑦大气压力计。

##### (2) 校准步骤

- ①调节湿式气体流量计水平螺丝, 使流量计水平仪呈水平状态。
- ②从滴水漏斗口向湿式流量计中灌水, 使水液面与水位口相平。
- ③移动刻度标尺或向开口气压计中加水来调节流量计上的气压计零点。
- ④按图 2-4-34 安装校准装置。此时先不连接水饱和器。在贮水器中装满蒸馏水, 使用

前平衡到室温(约需 24h)。打开贮水器下方调节阀,以大约 2000ml/min 速度放水。在容量瓶的位置处先放一个约 3L 烧杯,将水收集在烧杯内。

⑤检查流量计:如果流量计上的气压计读数  $< 98\text{Pa}$ ,流量计处于正常工作状态。如果气压计读数  $> 98\text{Pa}$ ,则说明流量计产生故障,消除故障后再进行校准。

⑥连接水饱和器,继续放水,直到装满 2L 水,用弹簧夹夹住放水管,并将烧杯拿走。

⑦在湿式流量计校准记录表上(表 2-4-16)记下湿式流量计刻度盘上的开始体积( $V_1$ )。

⑧在虹吸管下方放一个清洁干燥的 2000ml 容量瓶,打开弹簧夹,放水至 2000ml 刻度处。

⑨当水流动时,记录流量计的气压计读数( $\Delta P_m$ )二次,并记录流量计温度( $T_m$ )及贮水器温度( $T_r$ )和水饱和器气压计的读数( $\Delta P_s$ )和大气压力( $P_b$ )。

⑩当容量瓶中的水达到刻度时,记录湿式流量计刻度盘上的最后体积( $V_2$ )。用下式计算每次测量体积  $V_m$  (L):

$$V_m = V_2 - V_1$$

⑪从记录开始体积的操作开始,重复操作三次,按下式计算三次测量体积  $V_m$  平均值  $\bar{V}_m$  (L):

$$\bar{V}_m = \frac{V_{m1} + V_{m2} + V_{m3}}{3}$$

### (3) 计算

①计算湿式流量计入口处进入的空气体积  $V_c$  (L)

$$V_c = \left( \frac{P_b - \Delta P_m}{P_b - \Delta P_s} \right) \times \left( \frac{T_m}{T_r} \right) \times V_1$$

式中:  $P_b$ ——校准时大气压力, kPa;

$\Delta P_m$ ——湿式流量计气压计读数, kPa;

$\Delta P_s$ ——水饱和器气压计读数, kPa;

$T_m$ ——湿式流量计绝对温度, K;

$T_r$ ——贮水器绝对温度, K;

$V_1$ ——容量瓶的容积 (L)。

②求平均体积  $\bar{V}_c$  (L):

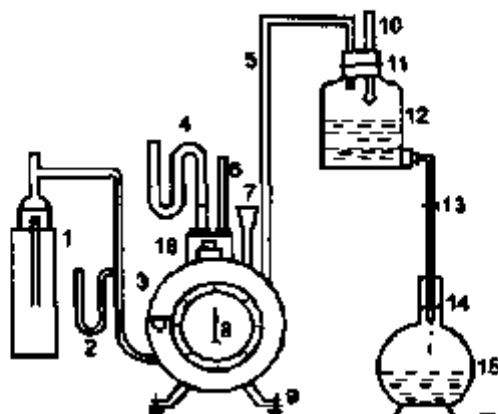


图 2-4-34 湿式气体流量计的校准装置

1—水饱和器; 2—气压计 ( $\Delta P_s$ ); 3—水位标记; 4—气压计 ( $\Delta P_m$ ); 5—空气进气管; 6—温度计 ( $T_m$ ); 7—泄水漏斗; 8—指针; 9—水平调节螺丝; 10—温度计 ( $T_r$ ); 11—橡皮塞; 12—贮水器 (10L); 13—调节旋钮; 14—容量瓶; 15—2000ml 的刻度线 ( $V_1$ ); 16—水平仪

$$\bar{V}_c = \frac{V_{c1} + V_{c2} + V_{c3}}{3}$$

③计算相对百分误差:

$$\text{误差}(\%) = \frac{\bar{V}_m - \bar{V}_c}{\bar{V}_c} \times 100\%$$

式中:  $\bar{V}_m$ ——测量体积的平均值, L;

$\bar{V}_c$ ——校准所得体积, L。

相对误差不应超过 $\pm 1\%$ 。如果误差大于此值, 应检查试验装置中的连接是否漏气; 或用重量法重新校准容量瓶容积, 并重复以上校准步骤, 如果仍不能符合要求, 则重新调节流量计液体水平, 直到符合技术要求。

④用下式将校准所得体积换算成标准状况下体积  $V_s$ :

$$V_s = \bar{V}_c \times \frac{P_b}{P_s} \times \frac{T_s}{T_m}$$

式中:  $\bar{V}_c$ ——校准时所得体积, L;

$P_b$ ——校准时大气压力, kPa;

$P_s$ ——标准状况大气压力, 101.325kPa;

$T_s$ ——标准状况绝对温度, 273K;

$T_m$ ——校准时湿式流量计绝对温度 ( $273+t$ ), K;

$t$ ——校准时温度,  $^{\circ}\text{C}$ 。

表 2-4-16 湿式气体流量计体积校准记录表

湿式流量计型号		校准日期		转盘刻度标称体积		L		校准者			
试验号	大气压 $P_b$ (kPa)	水贮存器数据		水饱和器数据		湿式流量计数据			校准状况下体积 $V_s$ (L)	误差 (%)	
		温度 $T_s$		压力计读数 $\Delta P_s$		温度 $T_m$		压力计读数 $\Delta P_m$			
		$^{\circ}\text{C}$	K	Pa	$^{\circ}\text{C}$	K	Pa	最后 $V_2$ (L)			开始 $V_1$ (L)

表中:  $T_s = \quad ^{\circ}\text{C} + 273 = \quad \text{K}$ ;  $T_m = \quad ^{\circ}\text{C} + 273 = \quad \text{K}$ ; 容量瓶的体积  $V_1 = \quad \text{L}$ 。

### 5. 用湿式流量计校准孔口流量计

#### (1) 仪器

- ①湿式流量计: 其体积已校准。
- ②缓冲瓶: 2000ml。
- ③抽气泵。
- ④秒表: 分度值为 0.1s。

⑤被校流量计。

⑥三通管。

### (2) 校正步骤

①按图 2-4-35 连接好校正系统装置，检查各部分联接处不漏气。

②调整好湿式流量计和被校流量计，启动抽气泵，使系统流量处于稳定状态。

③将湿式流量计在一确定的时间内（记秒表的读数，记时误差小于 0.2s），将转盘起始读数和终止读数，以及相应的被校流量计的读数，记录在表 2-4-18 中。每个校正点重复三次，取平均值。

④用三通管调节系统流量，使被校流量计从下到上均匀的五个点读数作为校正点。每个校正点，按上述步骤进行测定，记录校正时的大气压力（ $P_0$ ）和气温（ $t$ ），以及湿式流量计的水温（ $T_w$ ）和气体压力计的读数（ $\Delta P_m$ ）。

⑤用被校流量计五个校正点的读数和相对应的流量值绘制流量校正曲线，并用曲线尺描出通过各点的一条平滑曲线，使全部都落在最佳曲线±5%以内。

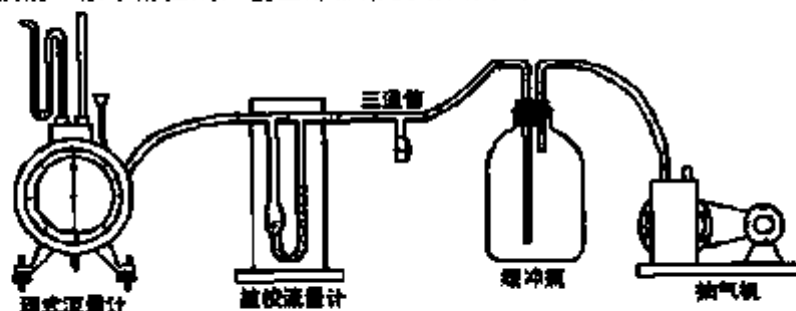


图 2-4-35 用湿式流量计校准流量计的装置

### (3) 计算

①用转盘刻度校正值得修正湿式流量计的读数，然后用下式计算校正系统的流量。

$$Q = \frac{V_2 - V_1}{\tau} \times 60$$

式中： $Q$ ——校正系统的流量，ml/min；

$V_2$ ——湿式流量计结束时修正后读数，ml；

$V_1$ ——湿式流量计开始时修正后读数，ml；

$\tau$ ——从开始到结束所需时间，s。

②用下式计算每个校正点三次测定的平均流量。

$$\bar{Q} = \frac{Q_1 + Q_2 + Q_3}{3}$$

③用下式计算标准状态下流量。

$$Q_s = \bar{Q} \cdot \frac{P_0 - \Delta P_m}{P_s} \times \frac{T_s}{T_w}$$

式中： $Q_s$ ——换算成标准状态下流量，ml/min；

$\bar{Q}$ ——实际测定的平均流量，ml/min；



$P_0$ ——校准时大气压力, kPa;

$\Delta P_{\text{湿}}$ ——校准时湿式流量计的气压计读数, kPa;

$P_s$ ——标准状态下大气压力, 101.325kPa;

$T_s$ ——标准状态绝对温度, 273K;

$T_0$ ——校准时湿式流量计中水的绝对温度, K。

用湿式流量计校准时应进行两次, 一次是把被校流量计装在湿式流量计后面; 另一次则装在前面, 然后用坐标纸描绘两次校准所得数据的流量校准曲线, 气体流量的真实数值是两条曲线的中间值, 用这个中间值作出流量计的标尺, 并记下当时的室温和大气压。如果需要时, 还可将气体体积用气体状态公式换算成标准状况下的体积, 此时湿流量计校准曲线的横坐标变成标准状况下的流量值。

### 6. 用标准流量计校准

用标准流量计(即已校准过的流量计)校准未知流量计的方法很简单, 即将两个流量计串联, 通过不同流量的气体, 以标准流量计的读数标定被校流量计, 标准流量计放置在被校流量计前后读数稍有差异, 在制定标尺时应取前后两次数据的中间值。

表 2-4-17 用湿式流量计校准孔口流量计的记录表

标准者		校准日期		校准地点	
流量计校准时 液柱上升高度 $h(\text{mm})$	时间 $t(\text{s})$	体积			流量(L/min) $= \frac{\text{体积(L)} \times 60}{\text{时间(s)}}$
		终止读数(L)	起始读数(L)	体积(L)	

湿式流量计型号\_\_\_\_, 转数制度校准值: 圈=\_\_\_\_L, 校准时室温\_\_\_\_℃, 校准时大气压力\_\_\_\_kPa。

### (三) 压力和温度对流量计读数的影响

用流量计测量气体流量时, 与气体的密度有关, 当压力和温度变化时, 会引起气体密度变化, 这时流量计的读数就不能表示气体的真实流量, 故应根据使用时的情况进行必要的修正, 修正公式如下:

$$Q_2 = Q_1 \left( \frac{T_2 P_1}{T_1 P_2} \right)^{1/2}$$

式中:  $Q_2$ ——流量计在使用状态下修正后的真实流量, ml/min;

$Q_1$ ——流量计使用时的读数, ml/min;

$T_1$ ——流量计校正时的绝对温度, K;

$P_1$ ——流量计校正时的大气压力, kPa;

$T_2$ ——流量计使用时的绝对温度, K;

$P_2$ ——流量计使用时的大气压力, kPa。

从上式看出, 只有当使用状态和流量计校准时的状态相差很大时 (如使用阻力较大的收集器或者气压和温度变化很大时), 才需要做温度和气压对流量读数的修正。在一般情况下, 使用状态和校准状态气体压力变化不大, 温差也不大于  $\pm 15^\circ\text{C}$ , 流量误差也不超过 3%。但是, 对流量做精确测量时, 要求流量计的校准状态和使用状态尽可能相一致, 如果差别很大, 需要在用状态下做重新校准。

另外, 为了使流量计使用状态和校准状态尽可能一致, 校准流量计时应将流量计连接到采样系统中进行, 这样采样系统中各种装置 (如收集器、灰尘过滤器、流量调节阀等) 所产生的气阻对流量读数造成的误差可以减至最小。

如果需要时, 可用气体状态公式将流量值换算到校准时状态的流量:

$$Q_1 = Q_2 \times \frac{P_2 T_1}{T_2 P_1} = Q_2 \left( \frac{P_2 T_1}{T_2 P_1} \right)^{1/2}$$

式中  $Q_1$  为换算到校准状态的流量。有些流量计在校准时, 已将气体体积用气体状态方程式换算到标准状态下 ( $101.3\text{kPa}$ ,  $0^\circ\text{C}$ ) 的体积, 它的流量校准曲线的横坐标表示标准状态下的流量值。此时上式可写成:

$$Q_s = Q_2 \left( \frac{P_2 T_1}{T_2 P_1} \right)^{1/2}$$

式中:  $Q_s$ ——换算到标准状态下流量,  $\text{m}^3/\text{min}$ ;

$T_1$ ——标准状态下的绝对温度,  $273\text{K}$ ;

$P_1$ ——标准状态下的大气压力,  $101.325\text{kPa}$ 。

## 五、颗粒物采样器流量的校准

### 1. 大流量采样器

①连接电路: 校准系统见图 2-4-36。

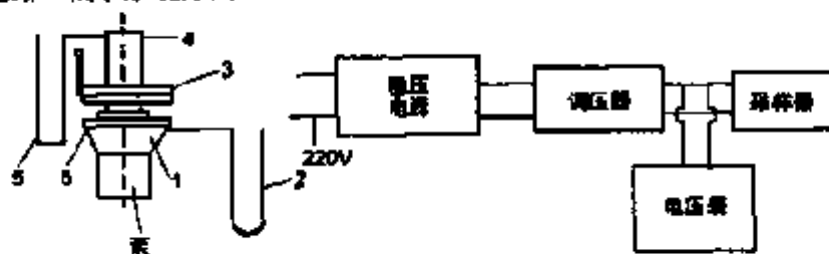


图 2-4-36 大流量采样器的校准装置示意图

1—大流量采样器采样头; 2、5—U 型压差计; 3—真空蝶阀;

4—孔口流量计; 6—校准接口

②流量的测定: 校准过程中应严格按照采样器的规定操作, 校准接口内装一张洁净滤膜, 连接装置不得漏气。在额定电压下开机, 按采样说明书将流量调节到  $1.03\text{m}^3/\text{min}$ , 流

量一经调定，在检定过程中，严禁再对流量进行调节。

③U型管测定压差值：开机后，调节调压器和真空蝶阀，分别在U型管压差计负压为3.0kPa，电压为240V，负压为6.0kPa，电压为198V两种情况下，运行10min，待流量稳定后从U型管压差计读取压差值 $\Delta P$ ，从温度计和空盒气压表分别读取温度值 $T$ （K），大气压值（kPa），按下式计算压差修正值 $Y$ ：

$$Y = \{ \Delta P \times (P/101.325) \times (273.15/T) \}^{0.5}$$

根据压差修正值 $Y$ ，按孔口流量计标定回归方程 $V=BQ_s+A$ ，计算出检定值 $Y$ ，检定状态下的流量值 $Q$ ，采样口抽气速度变化值 $\Delta V$ ：

$$Q \text{ (m}^3\text{/min)} = (101.325/273) (T/P) Q_s$$

$$V \text{ (m/s)} = Q/(60A)$$

式中： $A$ ——实测采样口面积， $\text{m}^2$ 。

$$\Delta V = \frac{0.300 - V}{0.300} \times 100\%$$

$\Delta V$ 值应符合如下要求：即采样口平均抽气速度规定为0.3m/s（气流垂直向上），当滤料负荷变化为3.0~6.0kPa、电源电压变化为220V $\pm$ 10%时，采样口抽气速度相对变化不得超过 $\pm$ 3%。

## 2. 中流量采样器

校准系统见图2-4-37。

在校准过程中，应按照采样器的操作规程，从采样头上取下采样帽，将采样口与校准器连接，连接装置不得泄漏。在额定电压下开机，调节负压调节阀，使负压为3.0kPa，按采样说明书将流量调节到0.10 $\text{m}^3\text{/min}$ 。流量调定后，在校准过程中，严禁再对流量进行调节。

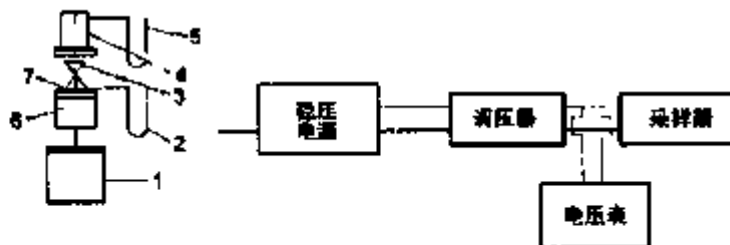


图 2-4-37 中流量采样器的校准示意图

1—采样泵；2、5—U型管压差计；3—负压调节阀；4—孔口流量计；6—采样头；T—校准接口

调节负压调节阀在负压为3.0kPa，电压为240V，负压为6.0kPa，电压为198V两种情况下，各运行10min，待流量稳定后读取孔口流量计压差值 $\Delta P$ ，从温度计和空盒气压表分别读取温度值 $T$ （K），大气压值（kPa），数据处理同大流量采样器校准计算方法。 $\Delta V$ 值的要求同大流量。

## 六、空气质量自动监测系统的校准

见第三编有关部分。

## 第五章 实验室分析测试

### 一、概念

#### 1. 试剂空白

试剂空白值（包括水作为溶剂或稀释剂）对准确性以及最低检出浓度均有影响（它包括了除样品以外所有存在组分的影响），从样品测定值减去试剂空白值才能得到样品的真实浓度。一般试剂空白实验与样品测定同时进行。

空白值的大小及其重复性，除与方法有关外，在相当大的程度上与实验条件有关。如实验用水、化学试剂的纯度、玻璃容器的洁净度、分析仪器的精密度和使用情况，实验室内环境空气的清洁度，实验条件的稳定性以及分析人员的水平和经验都会影响试剂空白的测定值。

#### 注意事项

①实验用水应符合要求，其中待测物质的浓度应低于所用方法的检出限，否则将增大空白实验值及其标准偏差而影响实验结果的精密度和准确度。

②测定方法：每天测定三个试剂空白平行样，共测定3d，根据所选用的公式计算标准偏差。

③合格要求：根据试剂空白值的测定结果，按常用的规定方法计算变异系数，该值如果高于标准分析方法的规定范围，应找出原因予以纠正，然后重新测定，直至合格为止。

#### 2. 平行样分析

由于受时间或空间的限制，严格意义上的平行样是难于采集的。因此，平行样分析一般是指将同一样品分成两份或多份在完全相同的条件下进行同步分析。一般是做双份平行。对于某些要求严格的测试，例如标定标准溶液、检校仪器等，也有同时做3~5份平行测定的。平行样分析反映的是分析结果的精密度，可以检查同批测试结果的稳定情况。

在日常工作中，可按照样品的复杂程度、所用方法和仪器的精度以及分析操作的技术水平等因素安排平行样的数量。条件允许时，应全部做平行双样分析。否则，至少应按同批测试的样品数，随机抽取10%~20%的样品进行平行双样测定。一批样品的数量较少时，应增加平行样的测定率，保证每批样品测试中至少测定一份样品的平行双样。

使用经过验证的分析方法进行平行样测定时，其结果的精密度应符合方法给定的室内标准差（或相对标准差）的要求，或按照方法的允许差进行判断。无论用哪种指标衡量，

凡不符合要求时, 即应找出原因, 并重新分析原样品。

### 3. 加标回收试验

在测定样品的同时, 于同一样品的平行样中加入一定量的标准物质进行测定, 将其测定结果扣除样品的测定值, 以计算回收率。

进行加标回收率测定时, 应注意以下各项内容。

- 1) 加标物质的形态应该和待测物的形态相同。
- 2) 加标样品和样品中所含待测物浓度应控制在精密度相等的范围内, 一般情况下规定:
  - ①加标量应尽量与样品中待测物含量相等或相近, 并应注意样品容积的影响;
  - ②当样品中待测物含量接近方法检出限时, 加标量应控制在校准曲线的低浓度范围;
  - ③在任何情况下加标量均不得大于待测物含量的 3 倍;
  - ④加标后的测定值不应超出方法的测定上限的 90%;
  - ⑤当样品中待测物浓度高于校准曲线的中间浓度时, 加标量应控制在待测物浓度的半量。

由于加标样与样品的分析条件完全相同, 其中干扰物质和不正确操作等因素所致的效果相等, 当以其测定结果的减差计算回收率时, 常不能确切反映样品测定结果的实际差错。

加标回收试验的测定率可以和平行样的测定率相同, 一般多按随机抽取 10%~20% 的样品量做加标回收率分析, 所得结果可按方法规定的水平进行判断, 或在质量控制图中检验。二者都无依据时, 可按 95%~105% 的界限做判断, 超出此界限的, 再按测定结果的标准差、自由度、给定的置信限和加标量计算可接受限  $P$ , 计算公式如下:

$$P_{95\%} = 0.95 - \frac{t_{0.05}(f) \times \frac{s}{\sqrt{n}}}{D} \quad P_{105\%} = 1.05 + \frac{t_{0.05}(f) \times \frac{s}{\sqrt{n}}}{D}$$

加标回收率的测定可以反映测试结果的准确度, 当按照平行加标进行回收率测定时, 所得结果既可以反映测试结果的准确度, 也可以判断其精密度。

### 4. 最低检出限

检测限指对某一特定方法在给定的置信水平上, 可以从样品中检测待测物质的最低浓度或量, 即断定样品中确实存有浓度高于全程序空白的待测物质。

检出限的几种算法:

①在《全球环境监测系统水监测操作指南》中规定: 给定置信水平为 95% 时, 样品测定值与零浓度样品的测定值有显著性差异即为检出限  $L$ , 零浓度样品为不含待测物质的样品。

$$L = 4.6 \sigma_{wb}$$

式中:  $\sigma_{wb}$ ——全程序空白平行测定 (批内) 标准偏差, 当空白测定次数  $n$  少于 20 时:

$$L = 2\sqrt{2} t_f \sigma_{wb}$$

式中:  $S_{wb}$ ——全程序空白平行测定 (批内) 标准偏差;

$f$ ——批内自由度, 等于  $m(n-1)$ ;  $m$  为重复测定次数,  $n$  为平行测定次数;

$t_f$ ——显著性水平为 0.05 (单侧), 自由度为  $f$  的  $t$  值。

②国际纯粹和应用化学联合会 (IUPAC) 对检出限  $L$  作如下规定。

对各种光学分析方法, 可测量的最小分析信号  $x_1$  由下式确定:

$$x_1 = \bar{x}_0 + kS_0$$

式中:  $\bar{x}_0$ ——全程序空白多次测得信号的平均值;

$S_0$ ——全程序空白多次测得信号的标准偏差;

$k$ ——根据一定置信水平确定的系数;

与  $x_1 - \bar{x}_0$  (即  $kS_0$ ) 相应的浓度或量即为检出限  $L$ :

$$L = \frac{x_1 - \bar{x}_0}{K} = k \cdot S_0 / K$$

式中:  $K$ ——方法的灵敏度 (即校准曲线的斜率)。

为了评估  $\bar{x}_0$  和  $S_0$ , 实验次数必须足够多, 例如 20 次。

1975 年, IUPAC 建议对光谱化学分析法取  $k=3$ 。由于低浓度水平的测量误差可能不遵从正态分布, 且空白的测定次数有限, 因而与  $k=3$  相应的置信水平大约为 90%。

此外, 尚有建议将  $k$  取为 4、4.6、5 及 6 者。

③在某些分光光度法中, 以扣除全程序空白值后的吸光度与 0.01 相对应的浓度值为检出限。

④气相色谱分析的最小检测量系指检测器恰能产生与噪声相区别的响应信号时所流进入色谱柱的物质的最小量。一般认为恰能辨别的响应信号, 最小应为噪声的两倍。

最小检测浓度系指最小检测量与进样量 (体积) 之比。

⑤某些离子选择电极法规定: 当校准曲线的直线部分外延的延长线与通过空白电位且平行于浓度轴的直线相交时, 其交点所对应的浓度值即为各该离子选择电极法的检出限。

## 二、校准曲线

### (1) 校准曲线的绘制

①配制在测量范围内的一系列标准气体 (或标准等效溶液), 一般为 4~6 个浓度。

②按照与样品分析完全相同的条件和分析步骤, 测定各浓度标准气体 (或标准等效溶液) 的响应值。

③选择适当的坐标纸, 以响应值为纵坐标, 浓度为横坐标, 将测得的数据标在坐标纸上。注意测量信号值的最小分度与纵坐标的最小分格相适应, 尽量使校准曲线的几何斜率接近 1 (与横坐标成 45° 角), 以使两个轴上的读数误差相近。

④应用最小二乘法计算校准曲线的斜率  $b$  和截距  $a$ , 求出校准曲线的回归方程:  $y = bx + a$ 。根据此方程求出两点的坐标, 绘制一条最佳直线。

对校准曲线进行检验, 各个实测点与校准曲线上所对应理论点的浓度误差应小于一定的范围 (根据分析方法具体确定)。校准曲线相关系数的绝对值  $|r| \geq 0.999$ 。否则应找出原因, 重新测定和绘制曲线。对于相关系数小于 0.999 的标准曲线, 不能由回归方程计算待测物的量。

线性范围: 某一方法校准曲线直线部分所对应的被测组分浓度或量的范围, 称为该方法的线性范围。

**校准曲线计算因子：**校准曲线计算因子即为斜率的倒数，根据计算因子可直接计算出样品中被测组分的浓度。

(2) 应注意的问题

①利用校准曲线响应值计算样品浓度值时，其浓度应在所作校准曲线的线性浓度范围以内，不得将校准曲线任意外延。

②绘制校准曲线时应对标准等效溶液进行与样品完全相同的分析处理，包括样品的预处理步骤。只有经过充分的验证，确认某些操作对校准曲线无显著影响时，方可免除这些操作。

③校准曲线的斜率因实验条件的变化、试剂的重新配制以及测量的稳定性等因素而改变，因此在测定样品的同时绘制校准曲线最为理想。

④由于溶液对气体存在一定的吸收效率，应用标准气体与应用标准等效溶液制备校准曲线时有一定差异，在应用标准等效溶液制备校准曲线时应把此因素考虑进去，最后计算浓度公式要乘一校正系数。

## 第六章 数据的处理及表示方法

### 一、误差

即使在同一试验室、由同一分析人员、采用相同的样品处理步骤和分析方法，分析同一样品，通常不能获得一致的测量数据，即测量结果存在差异。这是因为在实验过程中，存在一些难于控制的因素所致。简单说来，引起误差的原因可分为：

- ①测量装置（包括计量器具）的固有误差。
- ②在非标准工作条件下所增加的附加误差。
- ③所用测量原理以及根据该原理在实施测量中的运用和实际操作的不完善引起的方法误差。
- ④在标准工作条件下，被测量值随时间的变化。
- ⑤环境因素（温度、湿度、空气污染等）的变化引起被测量值的变化。
- ⑥与观测人员有关的误差因素。

因此，了解、分析和表述误差及其来源，是质量保证和质量控制工作的主要内容。

#### 1. 误差的种类

测量误差是指测量结果与被测量真值之差。它既可用绝对误差表示，也可以用相对误差表示。按其产生的原因和性质，误差可分为系统误差、随机误差和过失误差。

##### （1）系统误差

系统误差又称恒定误差、可测误差。在多次测量同一样品时，其测量值与真值之间误差的绝对值和符号保持恒定；或在改变测量条件时，测量值按某一确定规律变化的误差。确定规律是指这种误差的变化，可以归结为某个或某几个因素的函数。这种函数一般可以用解析公式、曲线或表表述。按其变化规律系统误差可分为两类：

①固定值的系统误差：其值的大小、正负号恒定。如，天平称重中标准砝码误差引起的称量误差。

②随条件变化的系统误差：其值以确定的、非通常是已知的规律随某些测量条件的变化而变化。如，随温度周期变化引起的温度附加误差。

由于系统误差所具有的特征，系统误差是可避免或应尽量消除的。而且，对于已确定或已知的系统误差，应对测量结果进行修正。一般来说，修正系统误差的方法为：

- ①仪器校准：测量前，预先对仪器进行校准，并对测量结果进行修正。



②空白实验：用空白实验结果修正测量结果，以消除实验中各种原因所产生的误差。

③标准物质对比分析：具体方法如下：

将实际样品与标准物质在完全相同的条件下进行测定，当标准物质的测定值与其保证值一致时，即可认为测量的系统误差已基本消除；

将同一样品用不同原理的分析方法进行分析。例如，与经典分析方法进行比较，以校准方法误差。

④回收率实验：在实际样品中加入已知量的标准物质，与样品于相同条件下进行测量，用所得结果计算回收率，观察是否定回收，必要时可用回收率作校正因子。

### (2) 随机误差

随机误差又称偶然误差，常用标准差表示，是由测量过程中各种随机因素的共同作用造成的。在实际测量条件下，多次测量同一量时，误差的绝对值和符号的变化，时大时小，时正时负，以不可确定的方式变化。随机误差服从正态分布，并具有：

①有界性：在一定条件下，对同一样品进行有限次测量的结果，其误差的绝对值不会超过一定界限。

②单峰性：绝对值小的误差出现次数比绝对值大的误差出现次数多。

③对称性：在测量次数足够多时，绝对值相等的正误差与负误差的出现次数大致相等。

④抵偿性：在一定条件下，对同一样品进行测量，随机误差的代数和随着测量次数的无限增加而趋于零。

由于随机误差的可变性或随机性，因此，必须严格控制实验条件，按操作规程正确的处理和分析样品，以减小随机误差。另外，增加测量次数也可减小随机误差。

### (3) 过失误差

过失误差也称粗大误差或粗差，这类误差是分析人员在测量过程中不应有的过失或错误造成的。它无一定规律可循。例如，器皿不洁净、错用样品和标准、错加试剂、操作过程中的样品损失、仪器异常而未发现、错记读数以及计算错误等等。

含有过失误差的测量数据，经常是离群数据，可按照离群数据的统计检验方法将其剔除。对于确知操作中存在失误或错误所产生的测量数据，无论结果好与坏，都必须舍去。

## 2. 误差的表示方法

### (1) 绝对误差和相对误差

①绝对误差是单一测量值或多次测量值的均值与真值之差。测量值大于真值时，误差为正，反之则为负。

$$\text{绝对误差} = \text{测量值} - \text{真值}$$

②相对误差为绝对误差与真值的比值，常以百分数表示。

$$\text{相对误差}(\%) = \text{绝对误差} \div \text{真值} \times 100\%$$

### (2) 绝对偏差和相对偏差

①绝对偏差为单一测量值( $X_i$ )与多次测量值的均值( $\bar{X}$ )之差，以 $d_i$ 表示。

$$d_i = X_i - \bar{X}$$

②相对偏差为绝对偏差与多次测量值的均值的比值，常以百分数表示。

$$\text{相对偏差}(\%) = d_i \div \bar{X} \times 100\%$$

(3) 平均偏差和相对平均偏差

① 平均偏差为单一测量值的绝对偏差的绝对值之和的平均值, 以  $\bar{d}$  表示,

$$\bar{d} = 1/n \sum_{i=1}^n |d_i| = 1/n (|d_1| + |d_2| + \dots + |d_n|)$$

② 相对平均偏差为平均偏差与多次测量值的均值的比值, 常以百分数表示。

$$\text{相对平均偏差 (\%)} = \bar{d} / \bar{X} \times 100\%$$

(4) 标准偏差 (用  $s$  或  $SD$  表示)

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}$$

(5) 相对标准偏差

相对标准偏差 ( $RSD$ ) 是样本的标准偏差与其均值的比值, 常以百分数表示。

$$\text{相对标准偏差} = \frac{s}{\bar{X}} \times 100\%$$

(6) 差方和、方差

差方和又称离均差平方和或平方和, 指绝对偏差的平方之和, 用  $S$  表示。

$$S = \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 = \sum_{i=1}^n d_i^2$$

方差用  $s^2$  或  $V$  表示。

$$s^2 = \frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2$$

## 二、准确度

准确度是用来评价在规定的条件下, 样品的测定值 (单次测定值或重复测定值的均值) 与假定的或公认的真值之间的符合程度。由于监测分析方法大多数是相对方法, 因此, 分析结果的准确度主要取决于方法的系统误差和随机误差。在对分析方法的精密度、灵敏度, 仪器的稳定性, 样品的均匀性、稳定性、代表性, 方法干扰, 基体效应、分析空白和试剂的制备等进行全面研究后, 才能将准确度控制在质量保证目标以内。

用绝对误差和相对误差表示分析方法的准确度。用测定标准物质和 (或) 标准物质加标回收率的方法来评价分析方法的准确度。

### 1. 标准样品

通过分析标准样品, 比较所获得的测定结果与标准样品的给定值, 可了解分析方法的准确度。

### 2. 加标回收率

加标回收率实验, 可以反映分析方法是否存在系统误差, 因此, 在实际工作中, 这是运用比较普遍的确定准确度的方法。

### 3. 不同方法的比较

用已知准确度或大家公认的经典分析方法与待考察的方法进行比较, 往往用于新方法准确度的确定。而且, 两种方法的原理最好是不同。

当用不同原理的分析方法对同一样品进行重复测定时, 若所得结果与待考察方法一致, 或经统计检验数据间的差异不显著时, 则可认为该方法具有可接受的准确度。若所得结果呈显著性差异, 则应以大家公认的经典分析方法为准。

## 三、精密度

精密度表示在规定的条件下, 用同一方法、对同一样品进行重复测定, 所得结果的致性, 或发散程度。它的大小由分析方法的随机误差决定, 测量过程的随机误差越小, 分析方法的精密度越好 (或越小)。分析方法的精密度可用极差、平均偏差、相对平均偏差、标准偏差和相对标准偏差表示, 而标准偏差常被采用。通常情况下, 分析方法的精密度可表述为:

### 1. 平行测定的精密度

在相同的条件下 (同一实验室、相同的分析人员、相同的仪器设备), 用同一分析方法, 在同一时间内, 对同一样品进行  $n$  次重复测定, 精密度用标准偏差或相对标准偏差表示。

### 2. 重复性精密度

在相同的条件下 (同一实验室、相同的分析人员、相同的仪器设备), 用同一分析方法, 在不同的时间内, 对同一样品进行  $m$  回  $n$  次重复测定的离散程度。计算出  $m$  个平均值  $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \bar{X}_3, \dots, \bar{X}_m$ , 重复性精密度  $S_r$  为:

$$S_r = \sqrt{\frac{\sum S_i^2}{m}}$$

### 3. 再现性精密度

用同一分析方法, 在不同的条件下 (不同的实验室、不同的分析人员、不同的仪器设备和 (或) 不同的时间内), 对同一样品重复测定的离散程度。可以是一个实验室, 进行  $m$  回  $n$  次重复测定; 或由  $m$  个实验室进行  $n$  次重复测定。由下式计算出总的标准偏差:

$$S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{m-1}}$$

式中:  $\bar{\bar{X}} = \sum \bar{X}_i / m$ 。

## 四、工作曲线中可疑值的检验

监测分析中往往是通过工作曲线来确定待测污染物的含量。一般是测定几个已知浓度的

的标准溶液，通过线性回归绘出工作曲线，再由工作曲线计算出待测污染物含量。那么，这几个已知浓度的标准溶液的测定值中，有无应剔除的可疑值呢？采用标准化残差法进行统计检验，则可回答这个问题。

测量值与最佳直线的拟合值之差叫做残差  $d_i$ ，令已知浓度的标准溶液的仪器读数为  $Y_i$ ，标准溶液的浓度为  $X_i$ ，用线性回归法求解最佳直线的截距  $a$  和斜率  $b$ ，则该测定值的残差为：

$$d_i = Y_i - (a + bX_i)$$

标准化残差的定义为： $d_i / S_{d_i}$ ，其中：残差的标准误差用下式计算：

$$S_{d_i} = S_{e_i} \sqrt{\frac{N-1}{N} - \frac{(X_i - \bar{X})^2}{\sum (X_i - \bar{X})^2}}$$

若计算的标准化残差大于临界值（见表 2-6-1、表 2-6-2），则在给定的显著性水平下，某标准溶液测定值是离群值，可考虑剔除。

表 2-6-1 不同浓度的观测值及标准化残差

溶液序号	标准溶液浓度 ( $X_i$ )	观测值 ( $Y_i$ )	拟合值 $\hat{Y}_i = a + bX_i$	残差 $d_i = Y_i - (a + bX_i)$	标准化残差
1	0.1813	0.212	0.229	-0.017	1.07
2	0.1928	0.277	0.240	0.037	2.26
3	0.5627	0.585	0.599	-0.014	-0.74
4	0.6002	0.615	0.635	0.020	1.07
5	0.9219	0.954	0.947	0.007	0.35
6	0.9873	1.004	1.011	0.007	0.36
7	1.1027	1.137	1.123	0.014	0.81
8	1.1816	1.200	1.199	0.001	0.05

表 2-6-2 标准化残差临界值表

N	显著性水平 $\alpha$			N	显著性水平 $\alpha$		
	0.10	0.05	0.01		0.10	0.05	0.01
4	1.41	1.41	1.41	11	2.30	2.43	2.64
5	1.69	1.71	1.73	12	2.35	2.48	2.70
6	1.88	1.92	1.97	14	2.43	2.57	2.80
7	2.01	2.07	2.16	16	2.50	2.64	2.92
8	2.10	2.19	2.31	18	2.56	2.71	2.99
9	2.18	2.28	2.43	20	2.60	2.76	3.06
10	2.24	2.35	2.53	24	2.69	2.85	3.17

## 五、协作试验的数据处理

协作试验的目的不是为了获得描述分析方法的各特性参数，而主要是用于研究分析方法的精密度和准确度。协作试验的设计内容主要为：参加协作试验的实验室数目，每个实

实验室测定几个样品；每个样品重复测定几次；测定的时间以及实验记录和数据表格等，而协作试验的数据处理主要取决于试验的目的，但首先应确定所获得的分析数据是否来自于一个总体，即是否存在应剔除的离群值。对于分析人员能确认的过失数据不在此范畴。离群值一般不能随便剔除，需用不同的统计检验方法多次检验，并由质控人员与分析人员共同分析研究后，才能决定取舍。常用的统计检验方法主要有：

### (一) Dixon 检验法

用于检验试验室内重复或平行测定获得数据的一致性，判断它们是否来自于同一总体，从而决定数据的取舍。

一个实验室对同一试样重复测定  $n$  次，将这些数据从小到大依次排列成  $X_1, X_2, \dots, X_{n-1}, X_n$ 。按表 2-6-3 中的计算公式计算统计量  $Q$  值，根据  $n$  和显著性水平，由表 2-6-3 查出相应的临界值，若  $Q$  大于该临界值，则被检验的最大（或最小）数据为离群值，可考虑剔除。重复上述步骤再进行检验，直到没有离群值为止。

Dixon 检验一次只能检验一个最大（或最小）可疑数据，是一个简便且适用于小样本量测定的检验方法。

表 2-6-3 Dixon 检验统计量和临界值

测定次数 $n$	统计量计算式	显著性水平 $\alpha$		
		0.10	0.05	0.01
3	$r_{10} = \frac{(X_2 - X_1)}{(X_n - X_1)}$	0.866	0.941	0.968
4	(最小值可疑)	0.679	0.765	0.889
5		0.557	0.642	0.780
6	$r_{10} = \frac{(X_n - X_{n-1})}{(X_n - X_1)}$	0.482	0.560	0.698
7	(最大值可疑)	0.434	0.507	0.637
8	$r_{11} = \frac{(X_2 - X_1)}{(X_{n-1} - X_1)}$	0.479	0.554	0.683
9		0.441	0.512	0.635
10	$r_{11} = \frac{(X_n - X_{n-1})}{(X_n - X_2)}$	0.409	0.477	0.597
11	$r_{21} = \frac{(X_3 - X_1)}{(X_{n-1} - X_1)}$	0.517	0.576	0.679
12		0.490	0.546	0.642
13	$r_{21} = \frac{(X_n - X_{n-2})}{(X_n - X_2)}$	0.467	0.521	0.615
14		0.492	0.546	0.641
15	$r_{22} = \frac{(X_3 - X_1)}{(X_{n-2} - X_1)}$	0.472	0.525	0.616
16		0.454	0.507	0.595
17	$r_{22} = \frac{(X_n - X_{n-2})}{(X_n - X_3)}$	0.438	0.490	0.577

测定次数 $n$	统计量计算式	显著性水平 $\alpha$		
		0.10	0.05	0.01
18		0.424	0.475	0.561
19		0.412	0.462	0.547
20		0.401	0.450	0.533
21		0.391	0.440	0.524
22		0.382	0.430	0.514
23		0.374	0.421	0.505
24		0.367	0.413	0.497
25		0.360	0.406	0.489
26		0.354	0.399	0.486
27		0.348	0.393	0.475
28		0.342	0.387	0.469
29		0.337	0.381	0.463
30		0.332	0.376	0.457

## (二) Cochran 检验法

用于各实验室测得数据的方差一致性检验,也叫最大方差检验法。方差也叫变动性,它的平方根就是标准偏差,它反映了一组数据的发散程度。因此, Cochran 检验法适用于检验对于不同的实验室分析同一样品,或用不同的分析方法分析同一样品所获得的数据是否属于等精度的测量值(变动性是否一致)。同时,也可看出哪个实验室或者哪种分析方法的精密度更差。

设有  $m$  个实验室分析同一样品,每个实验室进行  $n$  次重复测定,计算每个实验室  $n$  次重复测定的方差:  $S_1^2, S_2^2, \dots, S_1^2, \dots, S_m^2$ , 其中的最大方差  $S_{max}^2$  与  $m$  个方差和之比:

$$C_{m,n} = S_{max}^2 / \sum_{i=1}^m S_i^2$$

若计算值  $C_{m,n}$  大于给定显著性水平下的临界值(见表 2-6-4),则被检验的最大方差为离群值,可考虑剔除。重复上述步骤再进行检验,直到没有离群值为止。离群方差表明该实验室的测量重复性明显地比其他实验室差。但应特别注意,实际上不能轻易舍去具有离群方差的实验室的数据,而应查找原因,改进测定过程后,并做补充测定,重新进行检验。

表 2-6-4 Cochran 检验临界值表

$m$	$n=2$		$n=3$		$n=4$		$n=5$		$n=6$	
	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05
2	-	-	0.995	0.975	0.979	0.939	0.959	0.906	0.937	0.877
3	0.993	0.967	0.942	0.871	0.883	0.798	0.834	0.746	0.793	0.707
4	0.968	0.906	0.864	0.768	0.781	0.684	0.721	0.629	0.676	0.590
5	0.928	0.841	0.788	0.684	0.696	0.598	0.633	0.544	0.588	0.506

m	n=2		n=3		n=4		n=5		n=6	
	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05	0.01	0.05
6	0.883	0.781	0.722	0.616	0.626	0.532	0.564	0.480	0.520	0.445
7	0.838	0.727	0.664	0.561	0.568	0.480	0.508	0.431	0.466	0.397
8	0.794	0.680	0.615	0.516	0.438	0.467	0.425	0.391	0.403	0.360
9	0.754	0.638	0.573	0.478	0.481	0.403	0.425	0.358	0.387	0.329
10	0.718	0.602	0.536	0.445	0.447	0.373	0.393	0.331	0.357	0.303
11	0.684	0.570	0.504	0.417	0.418	0.348	0.366	0.308	0.332	0.281
12	0.653	0.541	0.475	0.392	0.392	0.326	0.343	0.288	0.310	0.262
13	0.624	0.515	0.450	0.371	0.369	0.307	0.322	0.271	0.291	0.246
14	0.599	0.492	0.427	0.352	0.349	0.291	0.304	0.255	0.274	0.232
15	0.575	0.471	0.407	0.335	0.332	0.276	0.288	0.242	0.259	0.220
16	0.553	0.452	0.388	0.319	0.316	0.262	0.274	0.230	0.246	0.208
17	0.532	0.434	0.372	0.305	0.301	0.250	0.261	0.219	0.234	0.198
18	0.514	0.418	0.356	0.293	0.288	0.240	0.249	0.209	0.223	0.189
19	0.496	0.403	0.343	0.281	0.276	0.230	0.238	0.200	0.214	0.181
20	0.480	0.389	0.330	0.270	0.265	0.220	0.229	0.192	0.205	0.174
21	0.465	0.377	0.318	0.261	0.255	0.212	0.220	0.185	0.197	0.167
22	0.450	0.365	0.307	0.252	0.246	0.204	0.212	0.178	0.189	0.160
23	0.437	0.354	0.297	0.243	0.238	0.197	0.204	0.172	0.182	0.155
24	0.425	0.343	0.287	0.235	0.230	0.191	0.197	0.166	0.176	0.149
25	0.413	0.334	0.278	0.228	0.222	0.185	0.190	0.160	0.170	0.144
26	0.402	0.325	0.270	0.221	0.215	0.179	0.184	0.155	0.164	0.140
27	0.391	0.316	0.262	0.215	0.209	0.173	0.179	0.150	0.159	0.135
28	0.382	0.308	0.255	0.209	0.202	0.168	0.173	0.146	0.154	0.131
29	0.372	0.300	0.248	0.203	0.196	0.164	0.168	0.142	0.150	0.127
30	0.363	0.293	0.241	0.198	0.191	0.159	0.164	0.138	0.145	0.124

### (三) Grubbs 检验法

用于不同实验室或不同分析方法对同一样品测得数据的平均值的—致性检验，也可用于实验室内重复测定数据的一致性的检验。

设有  $m$  个实验室分析同一样品，每个实验室进行  $n$  次重复测定，计算每个实验室重复测定的平均值，并依从小到大的顺序排列： $\bar{X}_1, \bar{X}_2, \dots, \bar{X}_p, \dots, \bar{X}_m$ 。将这些平均值作为一组新的数据，对这组数据进行平均值的—致性检验。首先算出总平均值和标准偏差，并找出最大值  $\bar{X}_{\max}$  和最小值  $\bar{X}_{\min}$ ，统计量的计算公式为：

$$T_1 = \frac{\bar{X}_{\max} - \bar{\bar{X}}}{S_{\bar{X}}}$$

$$T_2 = \frac{\bar{\bar{X}} - \bar{X}_{\min}}{S_{\bar{X}}}$$

$$\text{式中: } \bar{\bar{X}} = \sum_{i=1}^m \bar{X}_i / m, \quad S_{\bar{X}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (\bar{X}_i - \bar{\bar{X}})^2}{m-1}}$$

若计算的  $T_1$  或  $T_2$  值大于临界值(见表 2-6-5), 则在给定的显著性水平下,  $\bar{X}_{\max}$  或  $\bar{X}_{\min}$  是离群值, 可考虑剔除。

表 6-2 5 Grubbs 检验的临界值表  $T$ 

n	显著性水平 $\alpha$			
	0.05	0.025	0.01	0.005
3	1.153	1.155	1.155	1.155
4	1.463	1.481	1.492	1.496
5	1.672	1.715	1.749	1.764
6	1.822	1.887	1.944	1.973
7	1.938	2.020	2.097	2.139
8	2.032	2.126	2.221	2.274
9	2.110	2.215	2.323	2.387
10	2.176	2.290	2.410	2.482
11	2.234	2.355	2.485	2.564
12	2.285	2.412	2.550	2.636
13	2.331	2.462	2.607	2.699
14	2.371	2.507	2.659	2.755
15	2.409	2.549	2.705	2.806
16	2.443	2.585	2.747	2.852
17	2.475	2.620	2.785	2.894
18	2.504	2.651	2.821	2.932
19	2.532	2.681	2.854	2.968
20	2.557	2.709	2.884	3.001
21	2.580	2.733	2.912	3.031
22	2.603	2.758	2.939	3.060
23	2.624	2.781	2.963	3.087
24	2.644	2.802	2.987	3.112
25	2.663	2.822	3.009	3.135

## 六、数据剔除时应注意的问题

在一组分析数据中, 由于实验条件和实验操作等难于重现, 或在实验过程中出现差错、过失, 或数据计算、记录时出现失误等方面的原因, 有时个别数据与正常数据之间有显著的差别, 此类数据统称为离群数据。因此, 在分析处理和运用数据之前, 往往要进行数据检验, 以判断和剔除离群值。根据以往的工作经验, 分析测试人员往往不经任何数据处理或检验, 便将原始数据用于各种计算。或者某些监测站的质控人员完全按照数据处理的有关规定和计算公式, 对原始数据进行机械地处理和检验, 剔除提示的一切“异常值”。这两



种情形都是不对或者说不科学的。

另外,由于原始实验结果的修约程度可以严重的影响分析结果的精密度,甚至“人为挑选或修饰”数据,使原始数据的标准差或极差变小,产生了失真,因此,在进行离群值的判定时应特别注意这一因素。尤其是质控人员,千万不能根据上述检验方法的结果,直接将参加检验的数据进行简单的剔除处理。而应与分析测试人员和其他相关的研究人员进行认真的分析研究,查找原因,并结合分析化学的基本常识,再决定取舍,这一点对于监测数据的处理,尤其是协作试验的数据处理至关重要。

### 1. 有效数字

表示测定结果应该用有效数字,能精确的表示数字的有效意义。一个有效数字其倒数的第二位以上的数字应该是可靠的,即是确定的数字,而未位每位数字是可疑的,即不确定的,所谓有效数字应该是由全部确定的和一位不确定的数字构成,因此,由有效数字表示的数据必然是近似值。那么,测定值的记录和报告必须按照有效数字的计算规则进行。

数字“0”的含义非常不确定,这主要与“0”在有效数字中的位置有关,当它用于指示小数点的位置,不表示测量的准确度时,不是有效数字。当它用于表示与准确度有关的数字时,即为有效数字。例如:

①第一个非零数字前的“0”不是有效数字,例如:0.0456,仅有一位有效数字:0.006,仅有一位有效数字。

②非零数字中的“0”是有效数字,例如:2.0076,有五位有效数字;6307,四位有效数字。

③小数中最后一个非零数字后的“0”是有效数字,例如:2.7600,五位有效数字;0.760%,三位有效数字。

④以零结尾的整数,有效数字的位数较难判断,例如:27600,可能是三位、四位或者五位。为了避免出现上述情况,建议根据有效数字的准确度改写成指数形式,例如: $2.07 \times 10^4$ ,三位有效数字; $2.700 \times 10^4$ ,四位有效数字。

### 2. 数字的修约规则

按 GB 8170—87《数值修约规则》的有关规定对监测数据进行修约,进舍规则如下:

①拟舍去数字的最左一位数字小于5时,则舍去,即保留的各位数字不变。

例如:将12.1498修约到一位小数,得12.1。

例如:将12.1498修约成两位有效位数,得12。

②拟舍去数字的最左一位数字大于5,或者是5,而其后面有并非“0”的数字时,则进一,即保留的末数字加1。

例如:将1268修约到“百”数位,得 $13 \times 10^2$ 或 $1.3 \times 10^3$ 。

例如:将1268修约成三位有效位数,得 $127 \times 10$ 或 $1.27 \times 10^3$ 。

例如:将10.502修约到个數位,得11。

③拟舍去数字的最左一位数字为5,而后面无数字或皆为“0”时,若保留的末位数字为奇数(1, 3, 5, 7, 9),则进一;为偶数(2, 4, 6, 8, 0),则舍去。

例如:修约间隔为0.1(或 $10^1$ ),1.050则修约为1.0;0.350修约为0.4。

例如：将下列数字修约成两位有效位数，0.0325 则修约为 0.032；32500 修约为  $3.2 \times 10^4$ 。

④负数修约时，先将它的绝对值按上述三条规定进行修约，然后在修约值前面加上负号。

⑤不许连续修约，拟修约数字应在确定修约位数后，一次修约获得结果，而不是多次按上述规定连续修约。

例如：修约间隔为 1（即修约到个数位），15.4546 正确的修约值为 15。不正确的做法为：15.4546 → 15.455 → 15.46 → 15.5 → 16。

⑥在具体工作中，测试或计算部门有时先将获得的数值按指定的修约位数多一位或几位数报出，而后由其他部门判定。为了避免产生连续修约的错误，应按下述步骤进行：

报出数值最后的非零数字为 5 时，应在数值后面加“+”或“-”或不加符号，分别表示该数字已进行过舍、进或未舍未进处理。

例如：16.50 (+) 表示实际值大于 16.50，经修约舍去成为 16.50；16.50 (-) 表示实际值小于 16.50，经修约进一成为 16.50。

如果判定报出值需要进行修约，当拟舍弃数字的最左一位数字为 5，而后面无数字或皆为零时，数值后面有“(+)”号者进一，数值后面有“(-)”号者舍去，其他仍按前述的规定进行修约。

例如：将下列数字修约到个数位后进行判定（报出值多留一位到一位小数）：

实测值：	15.4546	16.5203	17.5000	-15.4546
报出值：	15.5	16.5 (+)	17.5	- (15.5 (-))
修约值：	15	17	18	-15

### 3. 有效数字的计算规则

在进行数据计算时，应弃去多余的数字，一般采取“四舍六入五单双”的原则，或者说“4 要舍，6 要入，5 前单数要进一，5 前双数全舍光”，而不用“四舍五入”的方式。

①对于多个数字（一般为 6 个以上）的一组数据，在进行平均值等计算时，可以保留两位可疑数字计算均值，然后再按“四舍六入五单双”的原则进行修约。

②几个数字相加减时，有效数字位数的取舍，取决于绝对误差最大的一个数据的有效数据的位数。

③几个数据相乘除时，得数的修约，以有效数字位数最少的数据为依据，或相对误差最大的为依据。在作乘除、开方、乘方运算时，若所得结果的第一位数字等于或大于 8，则其有效数字可多记一位。例如：经过乘除、开方、乘方运算后的结果前三位为 8.01，则计算结果的有效数字位数可增至四位。

④在所有计算式中，常数  $\pi$ 、 $e$  以及  $\sqrt{2}$ 、 $1/2$  等系数的有效数字的位数，可以认为是无限的，即在计算中，需要几位就取几位。

⑤在对数计算中，所取对数位数应与真数的有效数字位数一致。例如，pH12.25 和  $[H^+] = 5.6 \times 10^{-4} \text{ mol}$  等，都是两位有效数字。也就是说，对数的有效数字位数，只计小数点以后的数字位数，不计对数的整数部分。

#### 4. 数据记录规则

①记录测量数据时，只保留一位可疑（不确定）数字。

当用合格的计量器具称量物质或量取溶液时，有效数字可以记录到最小分度值，最多保留一位不确定数字。例如：用最小分度值为0.1mg的分析天平称量物质时，有效数字可以记录到小数点后第四位；用有分度标记的吸管或滴定管量取溶液时，该数的有效位数可达其最小分度后一位，保留一位不确定数字。

②表示精密度通常只取一位有效数字，测定次数很多时，方可取两位有效数字，且最多只取两位。

③在数值计算中，当有效数字位数确定之后，其余数字应按修约规则一律舍去。

④在数值计算中，某些倍数、分数、不连续物理量的数目，以及不经测量而完全根据理论计算或定义得到的数值，其有效数字的位数可视为无限。这类数值在计算中，需要几位就可以写几位。

⑤测量结果的有效数字所能达到的位数不能低于方法检出限的有效数字所能达到的数位。

## 七、空气中污染物浓度的表示方法

### 1. 空气体积的换算

①气体体积受气体温度和大气压力的影响，为了使采样体积和计算出的污染物浓度具有可比性，要将采样体积换算成标准状态（0℃，101.325kPa）下的采样体积，根据气体状态方程式，换算公式如下：

$$V_0 = V_1 \times 273 / (273 + t) \times P / 101.325$$

式中： $V_0$ ——标准状态下的采样体积，L或 $m^3$ ；

$V_1$ ——温度 $t$ 时的采样体积，L或 $m^3$ ；

$t$ ——采样时的温度，℃；

$P$ ——采样时的大气压力，kPa。

②若用真空瓶采样，应预先记录下瓶内剩余压力，然后，再根据剩余压力换算出标准状况下的采气体积。

用开管压力计测量剩余压力时，换算公式为：

$$V_0 = V_1 \times 273 / (273 + t) \times P_0 / 101.325$$

式中： $V_0$ ——采样瓶内的体积，L；

$P_0$ ——开管压力计读数，kPa。

用闭管压力计测量剩余压力时，换算公式为：

$$V_0 = V_1 \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P - P'}{101.325}$$

式中： $P$ ——采样地点的大气压力，kPa；

$P'$ ——闭管压力计读数，kPa。

## 2. 气体污染物浓度的表示方法

空气中污染物的浓度是以单位体积内所含污染物的质量来表示,即毫克每立方米( $\text{mg}/\text{m}^3$ )和微克每立方米( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ),在实际工作中,大家往往习惯于用体积分数表示气体污染物浓度,即 ppm 或 ppb,它表示 1000000 单位体积空气内含气体污染物的体积数,两个单位可用以下公式互相换算:

$$C = C' \cdot M / 22.4$$

式中:  $C$ ——以  $\text{mg}/\text{m}^3$  表示的气体污染物浓度;

$C'$ ——以 ppm 表示的气体污染物浓度;

$M$ ——污染物的分子量;

22.4——空气在标准状态下 ( $0^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ ) 的平均摩尔体积。

## 3. 固体污染物浓度的表示方法

对于存在于颗粒物中的无机污染物,尤其是重金属元素,其浓度可用体积浓度,即毫克每立方米( $\text{mg}/\text{m}^3$ )和微克每立方米( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )表示。空气中悬浮颗粒物的成分,还可用单位质量颗粒物中所含某成分的质量数来表示,常用  $\mu\text{g}/\text{g}$  或  $\text{ng}/\text{g}$ 。

### 主要参考文献

1. 国家环保局等编,空气和废气监测分析方法,北京:中国环境科学出版社,1990
2. 吴鹏鸣等编,环境空气监测质量保证手册,北京:中国环境科学出版社,1989
3. 美国环保局编,任宣平译,降水测量系统质量保证手册,北京:中国环境科学出版社,1991
4. 崔儿思等主编,大气污染监测方法(第二版),北京:化学工业出版社,1997
5. 水池敏著,李记欣译,无机定量分析的富集技术,北京:中国环境科学出版社,1996
6. 吴忠勇等编,环境监测综合技术概论,北京:中国环境科学出版社,1992
7. 潘秀荣编著,分析化学准确的保证和评价,北京:计量出版社,1985
8. 韩水志主编,标准物质手册,北京:中国计量出版社,1996
9. 中华人民共和国国家标准 GB/T15000.1-15000.5-94 标准样品 1 号导则,北京:中国标准出版社,1994
10. 中国环境监测总站等编,环境水质监测质量保证手册(第二版),北京:化学工业出版社,1994
11. 中华人民共和国国家标准 GB 8170-87 数据修约规则,北京:中国标准出版社,1988

第二篇

空气质量监测

## 第一章 气态无机污染物

### 一、二氧化硫

测定环境空气中二氧化硫的方法有甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(简称甲醛法)、四氯汞钾溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(简称四氯汞钾法)及定电位电解法。经国内 23 个实验室验证,甲醛法与四氯汞钾法的精密性、准确性、选择性和检出限相近,但甲醛法避免了使用毒性大的含汞吸收液,目前多被采用。定电位电解法简便、快速,重复性好,能进行连续监测,并且可与计算机联机进行数据处理与传输。

#### (一) 甲醛缓冲溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法(A)

##### 1. 原理

二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后,生成稳定的羟基甲磺酸加成化合物,在样品溶液中加入氢氧化钠使加成化合物分解,释放出的二氧化硫与盐酸副玫瑰苯胺、甲醛作用,生成紫红色化合物,根据颜色深浅,用分光光度计在 577nm 处进行测定。

本方法的主要干扰物为氮氧化物、臭氧及某些重金属元素。加入亚硫酸钠可消除氮氧化物的干扰;采样后放置一段时间可使臭氧自行分解;加入磷酸及环己二胺四乙酸二钠盐可以消除或减少某些金属离子的干扰。在 10ml 样品中存在 50 $\mu$ g 钙、镁、铁、镍、锰、铜等离子及 5 $\mu$ g 二价锰离子时不干扰测定。

本方法适宜测定浓度范围为 0.003~1.07mg/m<sup>3</sup>,最低检出限为 0.2 $\mu$ g/10ml(按  $2\sqrt{2}t_r \cdot S_{95}$  相对应的浓度值计)。当用 10ml 吸收液采气样 10L 时,最低检出浓度为 0.02mg/m<sup>3</sup>;当用 50ml 吸收液,24h 采气样 300L 取出 10ml 样品测定时,最低检出浓度为 0.003mg/m<sup>3</sup>。

##### 2. 仪器

①空气采样器:用于短时间采样的空气采样器,流量范围 0~1L/min;用于 24h 连续采样的空气采样器应具有恒流、恒流、计时、自动控制仪器开关的功能,流量范围 0.2~

(A) 本方法与 GB/T 15262-94 等效。

0.3L/min。

各类采样器均应定期在采样前进行气密性检查和流量校准。吸收瓶的阻力和吸收效率应满足相应的技术要求。

②分光光度计：可见光波长范围 380~780nm。

③多孔玻板吸收管：10ml 的多孔玻板吸收管用于短时间采样；50ml 的多孔玻板吸收管用于 24h 连续采样。

④恒温水浴器：广口冷藏瓶内放置圆形比色管架，插一支长约 150mm、0~40℃ 的酒精温度计，其误差应不大于 0.5℃。

⑤具塞比色管：10ml。

### 3. 试剂

①试验用蒸馏水及其制备：水质应符合实验室用水质二级水（或三级水）的指标。可用蒸馏、反渗透或离子交换方法制备。

②环己二胺四乙酸二钠溶液 C (CDTA-2Na) = 0.050mol/L：称取 1.82g 反式-1, 2 环己二胺四乙酸 ((trans)-, 2-Cyclohexylenediamino) tetraacetic acid, 简称 CDTA), 加入 1.50mol/L 的氢氧化钠溶液 6.5ml, 溶解后用水稀释至 100ml。

③甲醛缓冲吸收液贮备液：吸取 36%~38% 的甲醛溶液 5.5ml、0.050mol/L 的 CDTA-2Na 溶液 20.0ml；称取 2.04g 邻苯二甲酸氢钾，溶解于少量水中；将三种溶液合并，用水稀释至 100ml。贮于冰箱，可保存 10 个月。

④甲醛缓冲吸收液：用水将甲醛缓冲吸收液贮备液稀释 100 倍而成。此吸收液每毫升含 0.2mg 甲醛，临用现配。

⑤氢氧化钠溶液 C (NaOH) = 1.50mol/L。

⑥0.60% (m/V) 亚硫酸钠溶液：称取 0.60g 亚硫酸 ( $H_2NSO_3H$ ) 于烧杯中，加入 1.50mol/L 氢氧化钠溶液 4.0ml，搅拌至完全溶解后稀释至 100ml，摇匀。此溶液密封保存可使用 10d。

⑦碘贮备液 C ( $I_2/I_2^-$ ) = 0.10mol/L：称取 12.7g 碘 ( $I_2$ ) 于烧杯中，加入 40g 碘化钾和 25ml 水，搅拌至完全溶解后，用水稀释至 1000ml，贮于棕色细口瓶中。

⑧碘使用液 C ( $I_2/I_2^-$ ) = 0.05mol/L：量取碘贮备液 250ml，用水稀释至 500ml，贮于棕色细口瓶中。

⑨0.5% (m/V) 淀粉溶液：称取 0.5g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，慢慢倒入 100ml 沸水中，继续煮沸至溶液澄清，冷却后贮于试剂瓶中，临用现配。

⑩碘酸钾标准溶液 C ( $1/6KIO_3$ ) = 0.1000mol/L：称取 3.5667g 碘酸钾 ( $KIO_3$ ，优级纯，经 110℃ 干燥 2h) 溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。

⑪盐酸溶液 (1+9)。

⑫碘代硫酸钠贮备液 C ( $Na_2S_2O_3$ ) = 0.10mol/L：称取 25.0g 碘代硫酸钠 ( $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ )，溶解于 1000ml 新煮沸并已冷却的水中，加入 0.20g 无水碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ )，贮于棕色细口瓶中，放置一周后备用。如溶液呈现混浊，必须过滤。

⑬碘代硫酸钠标准溶液 C ( $Na_2S_2O_3$ ) = 0.05mol/L：取 250.0ml 碘代硫酸钠贮备液，置于 500ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线，摇匀。

标定方法：吸取三份 0.1000mol/L 碘酸钾标准溶液 10.00ml 分别置于 250ml 碘量瓶中。

加入 70ml 新煮沸并已冷却的水，加入 1g 碘化钾，摇匀至完全溶解后，加入 (1+9) 盐酸溶液 10ml，立即盖好瓶塞，摇匀，于暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液至浅黄色，加入 2ml 淀粉溶液，继续滴定溶液至蓝色刚好褪去为终点，硫代硫酸钠标准溶液的浓度按下式计算：

$$C = \frac{0.1000 \times 10.00}{V}$$

式中：C——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——滴定所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml。

④ 0.05% (m/V) 乙二胺四乙酸二钠盐 (Na<sub>2</sub>EDTA) 溶液：称取 0.25g Na<sub>2</sub>EDTA (C<sub>10</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>O<sub>8</sub>Na<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O)，溶解于 500ml 新煮沸并已冷却的水中，临用现配。

⑤ 二氧化硫标准溶液：称取 0.200g 亚硫酸钠 (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>)，溶解于 200ml Na<sub>2</sub>EDTA 溶液中，慢慢摇匀以防充氧，使其溶解，放置 2~3h 后标定。此溶液每毫升相当于 320~400μg 二氧化硫。

标定方法：吸取三份 20.00ml 二氧化硫标准溶液，分别置于 250ml 碘量瓶中，加入 50ml 新煮沸并已冷却的水，20.00ml 碘使用液及 1ml 冰乙酸，盖塞，摇匀，于暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠标准溶液滴定溶液至浅黄色，加入 2ml 淀粉溶液，继续滴定至溶液蓝色刚好褪去为终点，记录滴定硫代硫酸钠标准溶液的体积 V。

另取三份 Na<sub>2</sub>EDTA 溶液 20.00ml，用同法进行空白试验，记录滴定硫代硫酸钠标准溶液的体积 V<sub>0</sub>。

平行样滴定所耗硫代硫酸钠体积之差不应大于 0.04ml，取其平均值，二氧化硫标准溶液的浓度按下式计算：

$$C = \frac{(V_0 - V) \times C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 32.02}{20.00} \times 1000$$

式中：C——二氧化硫标准溶液的浓度，μg/ml；

V<sub>0</sub>——空白滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

V——二氧化硫标准溶液滴定所耗硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

C (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

32.02——二氧化硫 (1/2SO<sub>2</sub>) 的摩尔质量。

在标定出准确浓度后，立即用甲酸缓冲吸收液稀释为每毫升含 10.00μg 二氧化硫的标准溶液。临用时再用此吸收液稀释为每毫升含 1.00μg 二氧化硫的标准使用溶液，此溶液在冰箱中 5℃ 保存，可稳定 1 个月。

⑥ 0.20% (m/V) 盐酸副玫瑰苯胺 (pararosaniline 简称 PRA，即副品红、对品红) 贮备液：盐酸副玫瑰苯胺的提纯方法及纯度质量检验应达到的指标见附录 A。

⑦ 0.05% (m/V) 盐酸副玫瑰苯胺使用溶液：吸取 0.20% PRA 贮备液 25.00ml 于 100ml 容量瓶中，加入 85% 的浓磷酸 30ml，浓盐酸 12ml，用水稀释至标线，摇匀，放置过夜后使用，避光密封保存。

#### 4. 采样

① 短时间采样：根据环境空气中二氧化硫浓度的高低，采用内装 10ml 吸收液的 U 型



玻板吸收管，以 0.5L/min 的流量采样。采样时吸收液温度应保持在 23~29℃ 范围内。

②24h 连续采样：用内装 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶，以 0.2~0.3L/min 的流量连续采样 24h。采样时吸收液温度应保持在 23~29℃ 范围内。

放置在室（亭）内的 24h 连续采样器，进气口应连接符合要求的空气质量采样管路系统，以减少二氧化硫气样进入吸收管前的损失。

样品的采集、运输和贮存的过程中应避光。当气温高于 30℃ 时，采样后如不能当天测定，可将样品溶液贮于冰箱。

## 5. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

取 14 支 10ml 比色管，分 A、B 两组，每组 7 支，分别对应编号。A 组按表 3-1-1 配制标准系列。

表 3-1-1 二氧化硫标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
二氧化硫标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00
甲醛缓冲吸收液(ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	5.00	2.00	0
二氧化硫含量(μg)	0	0.50	1.00	2.00	5.00	8.00	10.00

B 组各管加入 0.05% PRA 使用溶液 1.00ml，A 组各管分别加入 0.06% 氯酸钠溶液 0.5ml 和 1.50mol/L 氢氧化钠溶液 0.5ml，混匀。再逐管迅速将溶液全部倒入对应编号并装 PRA 使用溶液的 B 管中，立即具塞摇匀后放入恒温水浴中显色。显色温度与室温之差应不超过 3℃，根据不同季节和环境条件按表 3-1-2 选择显色温度与显色时间。

表 3-1-2 二氧化硫显色温度与时间对照表

显色温度(℃)	10	15	20	25	30
显色时间(min)	40	25	20	15	5
稳定时间(min)	35	25	20	15	10
试剂空白吸光度 $A_0$	0.030	0.035	0.040	0.050	0.060

在波长 577nm 处，用 1cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。

用最小二乘法计算标准曲线的回归方程式：

$$y = bx + a$$

式中：y——标准溶液吸光度 A 与试剂空白吸光度  $A_0$  之差 ( $A - A_0$ )；

x——二氧化硫含量，μg；

b——回归方程式的斜率， $A/\mu\text{g} \cdot \text{SO}_2/12\text{ml}$ ；

a——回归方程式的截距（一般要求小于 0.005）。

本方法标准曲线斜率为  $0.044 \pm 0.002$ ，试剂空白吸光度  $A_0$  在显色规定条件下波动范围不超过 ±15%。正确掌握其显色温度、显色时间，特别在 25~30℃ 条件下，严格控制反应条件是实验成败的关键。

### (2) 样品测定

所采集的环境空气样品溶液中如有混浊物，则应离心分离除去。样品放置 20min，以使臭氧分解。

①短时间采样：将吸收管中样品溶液全部移入 10ml 比色管中，用少量甲醛缓冲吸收液洗涤吸收管，倒入比色管中，并用吸收液稀释至 10ml 标线，加入 0.60% 亚硫酸钠溶液 0.50ml，摇匀，放置 10min 以除去氯化物的干扰，以下步骤同标准曲线的绘制。

②连续 24h 采样：将吸收瓶中样品溶液移入 50ml 比色管（或容量瓶）中，用少量甲醛缓冲吸收液洗涤吸收瓶，洗涤液并入样品溶液中，再用吸收液稀释至标线，吸取适量样品溶液（视浓度高低而决定取 2~10ml）于 10ml 比色管中，再用吸收液稀释至标线，加入 0.60% 亚硫酸钠溶液 0.50ml，混匀，放置 10min 以除去氯化物的干扰，以下步骤同标准曲线的绘制。

#### 6. 计算

$$\text{二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{A - A_0}{V_1 \cdot b} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中：A——样品溶液的吸光度；

$A_0$ ——试剂空白溶液的吸光度；

b——回归方程的斜率， $\text{A}/\mu\text{g} \cdot \text{SO}_2/12\text{ml}$ ；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积，ml；

$V_3$ ——换算成标准状况下（0℃，101.325kPa）的采样体积，L。

二氧化硫浓度计算结果应精确到小数点后第三位。

#### 7. 说明

①环境空气样品采样时吸收液温度应保持在 23~29℃。此温度范围二氧化硫吸收效率为 100%，10~15℃时吸收效率比 23~29℃时低 5%，高于 33℃及低于 9℃时，比 23~29℃时吸收效率低 10%。

②进行 24h 连续采样时，进气口为倒置的玻璃或聚乙烯漏斗，以防止雨、雪进入。漏斗不要紧靠近采气管管口，以免吸入部分从监测亭排出的气体。若监测亭内温度高于气温，采气管形成“烟囱”，排出的气体中包括从采样泵排出的气体，会使测定结果偏低。

二氧化硫气体易溶于水，空气中水蒸气冷凝在进气导管管壁上，会吸附、溶解二氧化硫，使测定结果偏低。进气导管内壁应光滑，吸附性小，应采用聚四氟乙烯管。为避光，导气管外用绝缘材料（例如蛇行塑料管）保护。进气口与吸收瓶间的导气管应尽可能的短，最长不得超过 6m。导气管自上而下连接吸收瓶管口，安装中不可弯曲打结，以免积水。导气管与吸收瓶连接处采用导管内插外套法连接，即将聚四氟乙烯管插入吸收瓶进气口内，用聚四氟乙烯生胶带缠好，接口处再套一小段乳胶管，不得用乳胶管直接连接。

导气管应定期清洗，以除去尘埃及雾滴。每个采样点应配备两根导气管交替使用。导气管使用前用（1+4）盐酸溶液、水、乙醇依次冲洗，通清沾、干燥空气吹干备用。清洗周期视当地空气含尘量及相对湿度而定。

采气管上应装防护罩，以防雨雪和粗大尘埃随空气一起被吸入。采气管不得有急转

弯或呈直角、锐角的弯曲，并尽可能短，其结构应便于管道的清洗，每年至少清洗1~3次。

③多孔玻璃板吸收瓶（管）的阻力应为  $6.0\text{kPa} \pm 0.6\text{kPa}$  ( $45\text{mmHg} \pm 5\text{mmHg}$ )。要求玻璃板  $2/3$  面积上发泡微细而且均匀，边缘无气泡逸出（若玻璃板与管壁连接处未封闭完全，边缘处会逸出大气泡）。

④采样时应注意检查采样系统的气密性、流量、恒温温度，及时更换干燥剂及限流孔前的过滤膜，用皂膜流量计校准流量，做好采样记录。

⑤显色温度、显色时间的选择及操作时间的掌握是本实验成败的关键。应根据实验室条件、不同季节的室温选择适宜的显色温度及时间。操作中严格控制各反应条件，当在  $25 \sim 30^\circ\text{C}$  显色时，不要超过颜色的稳定时间，以免测定结果偏低。

⑥显色反应需在酸性溶液中进行，应将含样品（或标准）溶液、吸收液的 A 组管溶液迅速倒入装有强酸性的 PRA 使用液的 B 组管中，使混合液在瞬间呈酸性，以利反应的进行，倒完控干片刻，以免影响测定的精密度。

⑦在分析环境空气样品时，PRA 溶液的纯度对试剂空白液的吸光度影响很大。用本法提纯 PRA，试剂空白值显著下降。可使用精制的商品 PRA 试剂。

⑧氢氧化钠固体试剂及溶液易吸收空气中二氧化硫，使试剂空白值升高，应密封保存。显色用各试剂溶液配制后最好分装成小瓶使用，操作中注意保持各溶液的纯净，防止“交叉污染”。

⑨因六价铬能使紫红色化合物褪色，使测定结果偏低，故应避免用硫酸-铬酸洗液洗涤玻璃仪器。若已洗，可用 (1+1) 盐酸溶液浸泡 1h 后，用水充分洗涤，烘干备用。

⑩用过的比色皿及比色管应及时用酸洗涤，否则红色难于洗净。其塞比色管用 (1+1) 盐酸溶液洗涤，比色皿用 (1+4) 盐酸溶液加  $1/3$  体积乙醇的混合液洗涤。

⑪本方法测定环境空气中二氧化硫的标准曲线，线性很好，通过坐标原点，在低浓度的曲线下端未见明显弯曲（即无拐点）。为此，当  $y=A-A_0$  计算时，零点 (0, 0) 应参加回归计算，即  $n=7$ 。

理论上回归线应通过坐标原点，即截距  $a$  等于零，在实际操作中由于存在随机误差，一般情况下截距  $a$  不等于零。各测点，尤其是高浓度测点的波动，影响曲线的走向，使之偏离坐标原点。

当  $|a| < 0.003$  时， $a$  值可作零处理，回归方程式  $y=bx+a$  可简化为  $y=bx$ ，采用通过原点、与回归线平行的直线来估算测定结果。这样计算方法简单，可不必建立无截距经验方程式，但测定结果较用回归方程式计算时略微偏高（当  $a$  为正值时）或偏低（当  $a$  为负值时），影响很小，可以忽略。

一般情况下，本方法标准曲线的剩余标准差为  $0.002 \sim 0.007$ ，对应的相关系数  $r$  为  $0.9999 \sim 0.999$ 。在这种情况下，当  $0.003 \leq |a| \leq 0.008$  时，截距  $a$  也可以作零处理，但应建立无截距经验方程： $y=b'x$ ，其中  $b' = \bar{y}/\bar{x}$ ，相当于通过原点与均值点  $(\bar{x}, \bar{y})$  作一条与回归线相交的直线。从原点 (0, 0) 到均值点  $(\bar{x}, \bar{y})$  一段直线，适合用于估算低浓度样品的测定结果。取  $b'$  的倒数为样品测定的校正因子  $B'_x$ ，用于样品溶液吸光度低于均值点吸光度  $(\bar{y} + A_0)$ ，约为  $0.18 \sim 0.20$  的情况，计算方法简单，样品溶液吸光度低时不致出现负值结果。当样品溶液吸光度高于均值点吸光度时，仍以采用回归方程式  $y=bx+a$  估算测定结果为宜，即  $x = [(A - A_0) - a]/b$ 。

②精密度和准确度：10个实验室对浓度为 $0.10\mu\text{g}/\text{ml}$ 和 $0.515\mu\text{g}/\text{ml}$ 的二氧化硫统一样品进行了浓度测定。

精密度：重复性相对标准偏差，分别小于3.5%和1.4%；

再现性相对标准偏差，分别小于6.2%和3.8%。

准确度：实际样品加标回收率，105个样品浓度在 $0.01\sim 0.170\mu\text{g}/\text{ml}$ 的实际样品的加标回收率为96.8%~108.2%。

## 附录 A

### 盐酸副玫瑰苯胺提纯及质量检验方法

#### 1. PRA 试剂提纯方法

取正丁醇和 $1\text{mol}/\text{L}$ 盐酸溶液各 $500\text{ml}$ ，放入 $1000\text{ml}$ 分液漏斗中振荡 $3\text{min}$ ，使其互溶达到平衡，静置 $15\text{min}$ ，待完全分层后，将下层水相（盐酸溶液）和上层有机相（正丁醇）分别转入试剂瓶中备用。称取 $0.100\text{g}$ 副玫瑰苯胺放入小烧杯中，加平衡过的 $1\text{mol}/\text{L}$ 盐酸溶液 $40\text{ml}$ ，用玻璃棒搅拌至完全溶解后，转入 $250\text{ml}$ 分液漏斗中，再用平衡过的正丁醇 $80\text{ml}$ 分多次洗涤小烧杯，洗液并入分液漏斗中。振荡 $3\text{min}$ ，静置 $5\text{min}$ ，待完全分层后，将下层水相转入另一 $250\text{ml}$ 分液漏斗中，再加 $80\text{ml}$ 平衡过的正丁醇，按上述操作萃取。按此操作每次用 $40\text{ml}$ 平衡过的正丁醇重复萃取 $9\sim 10$ 次后，将下层水相滤入 $50\text{ml}$ 容量瓶中，并用 $1\text{mol}/\text{L}$ 盐酸溶液稀释至标线，混匀。此PRA储备液浓度约为 $0.20\%$ ，呈橙黄色。

#### 2. PRA 试剂质量检验方法

①储备液的检验：吸取 $1.00\text{ml}$ 盐酸副玫瑰苯胺储备液于 $100\text{ml}$ 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。取此稀释液 $5.00\text{ml}$ 于 $50\text{ml}$ 容量瓶中，加入 $1.0\text{mol}/\text{L}$ 乙酸-乙酸钠溶液 $5.00\text{ml}$ ，用水稀释至标线，混匀。1h后测定光谱吸收曲线，在波长 $540\text{nm}$ 处有最大吸收峰。

$1.0\text{mol}/\text{L}$ 乙酸-乙酸钠溶液：称取 $13.6\text{g}$ 乙酸钠（ $\text{CH}_3\text{COONa}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ）溶于水，移入 $100\text{ml}$ 容量瓶中，加入 $5.7\text{ml}$ 冰乙酸，用水稀释至标线，混匀。此溶液 $\text{pH}$ 值为 $4.7$ 。

②使用液的检验：用 $0.2\text{g}/100\text{ml}$  PRA储备液配制的 $0.05\text{g}/100\text{ml}$  PRA使用溶液，同绘制标准曲线的方法，在波长 $577\text{nm}$ 处，用 $1\text{cm}$ 比色皿，测定试剂空白溶液的吸光度应不超过以下数据： $10^\circ\text{C}$ ， $0.030A$ ； $20^\circ\text{C}$ ， $0.040A$ ； $25^\circ\text{C}$ ， $0.050A$ ； $30^\circ\text{C}$ ， $0.060A$ 。

在给定的条件下，标准曲线的斜率为 $(0.044\pm 0.002) A/\mu\text{g}\cdot 50\mu\text{l}2\text{ml}$ 。

## (二) 四氯汞钾溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法 (A)

### 1. 原理

二氧化硫被四氯汞钾溶液吸收后，生成稳定的二氯亚硫酸盐络合物，再与甲醛及盐酸副玫瑰苯胺作用，生成紫红色络合物。根据颜色深浅，用分光光度法测定。

主要干扰物质为氨氧化物、臭氧、锰、铁、铬等，加入氨基磺酸铁可消除氨氧化物的干扰，采样后放置一段时间可使臭氧自行分解，加入磷酸和乙二胺四乙酸二钠盐可以消除

(A) 本方法与 GB 8970-88 等效。

或减小某些重金属的干扰。

本法检出限为  $0.15\mu\text{g}/5\text{ml}$  (按  $2\sqrt{2}t_{0.05} \cdot S_{0.05}$  计, 见说明①), 当采样体积为  $10\text{L}$  时, 最低检出浓度为  $0.015\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

- ①多孔玻板吸收管(用于短时间采样); 多孔玻板吸收瓶,  $75\sim 125\text{ml}$ (用于  $24\text{h}$  采样)。
- ②空气采样器; 流量  $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ③分光光度计。

## 3. 试剂

①  $0.04\text{mol}/\text{L}$  四氯汞钾(TCM)吸收液: 称取  $10.9\text{g}$  氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )、 $6.0\text{g}$  氯化钾和  $0.070\text{g}$  乙二胺四乙酸二钠盐( $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ), 溶解于水, 稀释至  $1000\text{ml}$ 。此溶液在密闭容器中贮存, 可稳定 6 个月。如发现有沉淀, 不可再用。

②  $2.0\text{g}/\text{L}$  甲醛溶液: 量取  $35\%\sim 38\%$  甲醛溶液  $1.1\text{ml}$ , 用水稀释至  $200\text{ml}$ , 临用现配。

③  $6.0\text{g}/\text{L}$  氨基磺酸铵溶液: 称取  $0.60\text{g}$  氨基磺酸铵( $\text{NH}_2\text{SO}_4\text{NH}_2$ ), 溶解于  $100\text{ml}$  水中, 临用现配。

④ 碘贮备液  $C(1/2\text{I}_2) = 0.10\text{mol}/\text{L}$ : 称取  $12.7\text{g}$  碘于烧杯中, 加入  $40\text{g}$  碘化钾和  $25\text{ml}$  水, 搅拌至全部溶解后, 用水稀释至  $1000\text{ml}$ , 贮于棕色细口瓶中。

⑤ 碘使用液  $C(1/2\text{I}_2) = 0.010\text{mol}/\text{L}$ : 量取  $50\text{ml}$  碘贮备液, 用水稀释至  $500\text{ml}$ , 贮于棕色细口瓶中。

⑥  $2\text{g}/\text{L}$  淀粉指示剂: 称取  $0.20\text{g}$  可溶性淀粉, 用少量水调成糊状物, 慢慢倒入  $100\text{ml}$  沸水中, 继续煮沸直到溶液澄清, 冷却后贮于细口瓶中, 临用现配。

⑦  $3.0\text{g}/\text{L}$  碘酸钾标准溶液: 称取约  $1.5\text{g}$  碘酸钾( $\text{KIO}_3$ , 优级纯,  $110^\circ\text{C}$  烘干  $2\text{h}$ ), 准确到  $0.0001\text{g}$ , 溶解于水, 移入  $500\text{ml}$  容量瓶中, 用水稀释至标线。

⑧ 盐酸溶液 (1+9) (V/V): 量取  $100\text{ml}$  浓盐酸, 用水稀释至  $1000\text{ml}$ 。

⑨ 硫代硫酸钠溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.10\text{mol}/\text{L}$ : 称取  $25.0\text{g}$  硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ), 溶解于  $1000\text{ml}$  新煮沸并已冷却的水中, 加  $0.20\text{g}$  无水碳酸钠, 贮于棕色细口瓶中, 放置一周后标定其浓度, 若溶液呈浑浊时, 应该过滤。

标定方法: 见本节方法(-)。

⑩ 硫代硫酸钠标准溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.01\text{mol}/\text{L}$ : 取  $50.00\text{ml}$  标定过的  $0.1\text{mol}/\text{L}$  硫代硫酸钠溶液, 置于  $500\text{ml}$  容量瓶中, 用新煮沸并已冷却的水稀释至标线。

⑪ 二氧化硫标准溶液: 称取  $0.20\text{g}$  亚硫酸钠( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ )及  $0.010\text{g}$   $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ , 溶解于  $200\text{ml}$  新煮沸并已冷却的水中, 轻轻摇匀(避免振荡, 以防充氧)。放置  $2\sim 3\text{h}$  后标定。此溶液每毫升相当于含  $320\sim 400\mu\text{g}$  二氧化硫。

标定方法: 见本节方法(-)。

根据计算的二氧化硫标准溶液浓度, 用四氯汞钾吸收液稀释成每毫升含  $2.00\mu\text{g}$  二氧化硫的标准使用液, 此溶液用于绘制标准曲线, 在冰箱中保存, 可稳定  $20\text{d}$ 。

⑫  $0.2\%$  对品红亚硫酸液(PRA, 即对品红)贮备液: 称取  $0.20\text{g}$  经提纯的对品红, 溶解于  $1.0\text{mol}/\text{L}$  盐酸溶液  $100\text{ml}$ 。

⑬磷酸溶液 C ( $H_3PO_4$ ) = 3mol/L: 量取 41ml 85% 的磷酸, 用水稀释至 200ml。

⑭0.016% 对品红使用液: 吸取 0.2% 对品红贮备液 20.00ml 于 250ml 容量瓶中, 加 3mol/L 磷酸溶液 200ml, 用水稀释至标线。至少放置 24h 方可使用。存于暗处, 可稳定 9 个月。

#### 4. 采样

短时间采样, 用一个内装 5 ml 四氯汞钾吸收液的多孔玻板吸收管, 以 0.5L/min 流量采气 10~20L。测定 24h 平均浓度时, 用 50ml 吸收液, 流量为 0.2L/min, 10~16℃ 恒温采样。

#### 5. 步骤

①标准曲线的绘制: 取八支 10ml 具塞比色管, 按表 3-1-3 配制标准系列。

表 3-1-3 二氧化硫标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
(2.00μg/ml) 二氧化硫标准使用液(ml)	0	0.60	1.00	1.40	1.60	1.80	2.20	2.70
四氯汞钾吸收液(ml)	5.00	4.40	4.00	3.60	3.40	3.20	2.80	2.30
二氧化硫含量(μg)	0	1.20	2.00	2.80	3.20	3.60	4.40	5.40

在以上各管中加入 6.0g/L 氨基磺酸铵溶液 0.50ml, 摇匀。再加 2.0g/L 甲脒溶液 0.50ml 及 0.016% 对品红使用液 1.50ml, 摇匀。当室温为 15~20℃ 时, 显色 30 min; 室温为 20~25℃ 时, 显色 20 min; 室温为 25~30℃ 时, 显色 15 min。用 1cm 比色皿, 于波长 575nm 处, 以水为参比, 测定吸光度。以吸光度对二氧化硫含量 (μg), 用最小二乘法计算回归方程式或绘制标准曲线。

②样品测定: 样品中若有浑浊物, 应离心分离除去。样品放置 20min, 以便臭气分解。

短时间采样样品: 将吸收管中的吸收液全部移入 10 ml 具塞比色管, 用少量水洗涤吸收管并入具塞比色管中, 定容为 5.00ml, 加 6.0g/L 氨基磺酸铵溶液 0.50ml, 摇匀, 放置 10min 以去除氢氧化物的干扰, 以下步骤同标准曲线的绘制。

24h 采样样品: 将样品溶液移入 50ml 容量瓶中, 用少量水冲洗吸收瓶, 使样品溶液总体积为 50.0ml, 摇匀。吸取适量样品溶液置于 10ml 具塞比色管中, 用吸收液定容为 5.00ml。以下步骤同短时间样品测定。

#### 6. 计算

$$\text{二氧化硫}(SO_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_n} \times \frac{V_1}{V_s}$$

式中:  $W$ ——测定时所取样品溶液中二氧化硫含量, μg;

$V_1$ ——样品溶液总体积, ml;

$V_n$ ——测定时所取样品溶液体积, ml;

$V_s$ ——标准状态下的采样体积, L。

## 7. 说明

①温度对显色有影响, 温度越高, 空白值越大。温度高时发色快, 褪色也快, 最好使用恒温水浴控制显色温度。

②因六价铬能使紫红色络合物褪色, 产生负干扰, 故应避免用硫酸-铬酸洗液洗涤玻璃器皿。若已用硫酸-铬酸洗液洗过, 则需用(1+1)盐酸溶液浸洗, 再用水充分洗涤, 以将六价铬洗净。

③用过的具塞比色管及比色皿应及时用酸洗涤, 否则红色难于洗净。具塞比色管用(1+4)盐酸溶液洗涤, 比色皿用(1+4)盐酸加1/3体积乙醇的混合液洗涤。

④0.2%盐酸副玫瑰苯胺溶液已有经提纯合格的产品出售, 可直接购买使用。

⑤四氯汞钾溶液为剧毒试剂, 使用时应小心, 如溅到皮肤上, 立即用水冲洗。使用过的废液要集中回收处理, 以免污染环境。

含四氯汞钾废液的处理方法: 在每升废液中加入约10g碳酸钠至中性, 再加10g锌粒, 在黑布罩下搅拌24h后, 将清液倒入玻璃缸, 滴加饱和硫化钠溶液, 至不再产生沉淀为止。弃去溶液, 将沉淀物转入一适当的容器里。此方法可以除去废液中99%的汞。

⑥检出限按与 $2\sqrt{2}t_{f, S_{95}}$ 相对应的浓度计, 其中 $t_f$ 为单侧概率水平为0.05, 自由度为 $f$ 的 $t$ 分布临界值,  $S_{95}$ 为11个实验室各10次试剂空白吸光度测定值批内标准偏差。

⑦17个实验室分析含相当于 $0.9\sim 1.2\mu\text{g}/\text{ml}$ 二氧化硫的加标气样溶液(用四氯汞钾溶液采集空气样品后, 加入亚硫酸钠标准溶液), 单个实验室的相对标准偏差不超过9.0%, 回收率为93%~111%, 18个实验室分析含相当于 $4.8\sim 5.0\mu\text{g}/\text{ml}$ 二氧化硫的加标气样溶液, 单个实验室的相对标准偏差不得超过6.6%, 16个实验室回收率为94.4%~106.2%。

⑧24个实验室二氧化硫标准曲线的斜率在0.073~0.082之间, 平均值为0.0775, 相对标准偏差不得超过3.3%。

⑨汞是剧毒物质, 有条件采用其它方法的尽量不用此法。

## (三) 紫外荧光法(B)

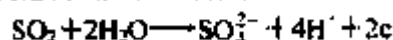
见本篇第四章空气质量连续自动监测系统, 按仪器使用说明书操作。

## (四) 定电位电解法(C)

## 1. 原理

定电位电解传感器主要由电解槽、电解液和电极组成, 传感器的三个电极分别称为敏感电极(sensing electrode)、参比电极(reference electrode)和对电极(counter electrode), 简称S、R、C。定电位电解传感器结构如图3-1-1所示。

传感器的工作过程为: 被测气体由进气孔通过渗透膜扩散到敏感电极表面, 在敏感电极、电解液、对电极之间进行氧化反应, 参比电极在传感器中不暴露在被分析气体之中, 用来为电解液中的工作电极提供恒定的电化学电位。被测气体通过渗透膜进入电解槽, 传感器电解液中扩散吸收的二氧化硫发生以下氧化反应:



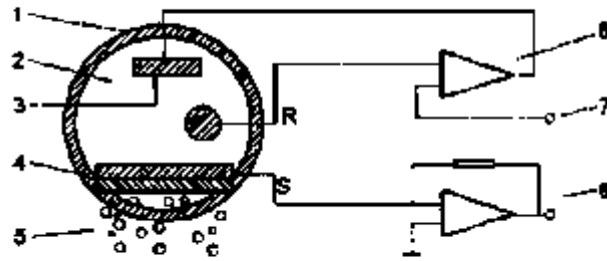


图 3-1-1 定电位电解传感器结构图

1—电解腔；2—电解液；3—电极；4—过滤层；  
5—被测气体；6—信号输出；7—基准电压；8—放大器

与此同时产生对应的极限扩散电流  $i$ ，在一定范围内其大小与二氧化硫浓度成正比，即：

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C$$

式中： $Z$ ——电子转移数；  
 $F$ ——法拉第常数；  
 $S$ ——气体扩散面积；  
 $D$ ——扩散常数；  
 $\delta$ ——扩散层厚度；  
 $C$ ——二氧化硫浓度。

在一定工作条件下， $Z$ 、 $F$ 、 $S$ 、 $D$  和  $\delta$  均为常数，因此，电化学反应中流向工作电极的极限扩散电流  $i$  与被测的二氧化硫浓度  $C$  成正比。

被测气体中的尘和水分容易在渗透膜表面凝结，影响其透气性。在使用本方法时应对被测气体中的尘和水分进行预处理。

本方法检出限：1ppb (0.003mg/m<sup>3</sup>)；

测定范围：1ppb~2ppm (0.003~6mg/m<sup>3</sup>)。

## 2. 仪器

定电位电解二氧化硫分析仪。

仪器技术指标：

响应时间：<180s

精度：≤±2%F.S.      线性：≤±2%F.S.

零点漂移：≤±2%F.S.      跨度漂移：≤±2%F.S.

输出方式：4~20mA      环境温度：0~45℃

工作方式：连续      采样流量：350ml/min

## 3. 试剂

二氧化硫渗透管或二氧化硫标准气体。



#### 4. 采样前的准备

##### (1) 采样器安装要求

采样器一般安装在房顶并高出房顶 1.5m 以上, 应有防尘、防雨措施, 附近还应设有比采样头高的避雷针以防雷击。

(2) 开机之前仔细检查仪器各部分, 按仪器说明书的要求连接好气路和电路。接通电源, 仪器预热约 1.5h。

##### (3) 调零与标定

①调零: 仪器经预热后, 接零过滤器运行 0.5h 后观察模拟输出电压值, 调整零点调节钮, 使其输出值在零附近, 输出稳定后为止。

②标定: 仪器通入量程浓度 80% 的标准气 10min 后, 调节跨度调节钮, 使仪器输出值与标气浓度值相符, 输出值稳定后停供标气, 接零气, 待输出稳定后, 再调节调零钮, 使其值接近零点, 稳定后, 去掉零过滤器, 加标气, 稳定后调节跨度调节钮, 使其值达到要求, 重复 2~3 次。

#### 5. 步骤

①打开仪器电源开关, 仪器预热的 1.5h。

②打开泵开关, 按仪器使用说明书操作, 使其进入测定状态。

③对待测气体进行连续测定, 待仪器指示值稳定后记录。

④监测完毕, 先关闭泵开关, 然后关闭仪器电源开关。

#### 6. 计算

仪器对二氧化硫测定的结果, 应以标准状态下的质量浓度表示, 若仪器二氧化硫显示值为 ppm 时, 应按下式换算为标准状态下的质量浓度:

$$\text{二氧化硫}(\text{SO}_2, \text{mg/m}^3) = C \times 2.86$$

式中: C——定电位电解二氧化硫监测仪指示浓度, ppm;

2.86——二氧化硫浓度从 ppm 换算为标准状态下质量浓度 ( $\text{mg/m}^3$ ) 的换算系数。

#### 7. 说明

①由于传感器的灵敏度高, 所以禁止过载的情况发生, 不允许用香烟、火柴测试仪器是否响应。

②保证气路的畅通, 因为传感器是在流动的气体中工作, 故不允许堵住气路, 以免传感器的透气膜受损。

③为了减少测定误差, 仪器的工作流量应与标定(校准)时的流量相等。

④仪器的进气口必须安装有去除空气中水汽的干燥过滤器, 该过滤器应对被测的二氧化硫气体无吸附作用。

⑤仪器可用于野外检测, 但不要在强光直射下使用, 如在野外最好有遮阳、遮雨篷。

⑥仪器校准周期视仪器使用情况而定, 短时间使用前必须校准; 连续使用时, 最长不得超过 7d 校准一次。

⑦在室内运行，室温不得超过 40℃，在有空调装置的室内运行要注意冷凝水不要进入仪器。

⑧在杂电讯号干扰严重的情况下运行时，要注意接好地线。

## 二、氮氧化物

### (一) 盐酸萘乙二胺分光光度法 (A)

#### 1. 原理

空气中的二氧化氮，与串联的第一支吸收瓶中的吸收液反应生成粉红色偶氮染料。空气中的一氧化氮不与吸收液反应，通过酸性高锰酸钾溶液氧化管被氧化为二氧化氮后，与串联的第二支吸收瓶中的吸收液反应生成粉红色偶氮染料。于波长 540nm 处分别测定第一支和第二支吸收瓶中样品的吸光度。

空气中臭氧浓度超过 0.250mg/m<sup>3</sup> 时，对氮氧化物的测定产生负干扰，采样时在吸收瓶入口端串接一段 15~20cm 长的硅橡胶管，排除干扰。

方法检出限为 0.12μg/10ml，当吸收液体积为 10ml，采样体积为 24L 时，氮氧化物（以二氧化氮计）的最低检出浓度为 0.005mg/m<sup>3</sup>。

#### 2. 仪器

##### (1) 采样导管

硼硅玻璃、不锈钢、聚四氟乙烯或硅橡胶管，内径约为 6mm，尽可能短一些，任何情况下不得长于 2m，配有向下的空气入口。

##### (2) 吸收瓶

内装 10ml、25ml 或 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶，液柱不低于 80mm。图 3-1-2 示出了较为适用的两种多孔玻板吸收瓶。

##### (3) 氧化瓶

内装 5~10ml 或 50ml 酸性高锰酸钾溶液的洗气瓶，液柱不得高于 80mm。使用后，用盐酸羟胺溶液浸泡洗涤。图 3-1-3 示出了较为适用的两种氧化瓶。

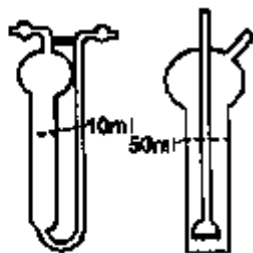


图 3-1-2 多孔玻板吸收瓶示意图

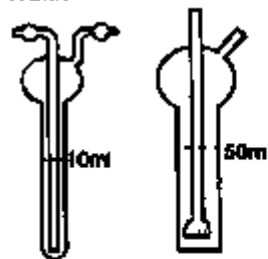


图 3-1-3 氧化瓶示意图

(A) 本方法与 GB 8969—88、GB/T 15436—1995 等效。

#### (4) 空气采样器

①便携式空气采样器：流量范围 0~1L/min，采气流量为 0.4L/min 时，误差小于±5%。

②恒温自动连续采样器：采气流量为 0.2L/min 时，误差小于±5%。能将吸收液恒温在 20℃±4℃。当采样结束时，能够自动关闭于吸收瓶和流量计之间的电磁阀。

#### (5) 分光光度计

### 3. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和未亚硝酸根的蒸馏水或同等纯度的水，必要时可在全玻璃蒸馏器中加少量高锰酸钾和氢氧化钾重新蒸馏（每升蒸馏水或去离子水中加 0.5g 高锰酸钾和 0.5g 氢氧化钾）。

①1.00g/L 盐酸萘乙二胺贮备液：称取 0.50g (N-1-萘基)乙二胺盐酸盐( $C_{10}H_7NH(CH_2)NH_2 \cdot 2HCl$ ) 于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液贮于密封的棕色试剂瓶中，在冰箱中冷藏可稳定一个月。

②显色液：称取 5.0g 对氨基苯磺酸 ( $NIH_2C_6H_4SO_3H$ )，溶解于约 200ml 热水中，将溶液冷却至室温，全部移入 1000ml 容量瓶中，加入 50.0ml 盐酸萘乙二胺贮备液和 50ml 冰乙酸，用水稀释至标线，此溶液于密封的棕色瓶中，在 25℃ 以下暗处存放，可稳定一个月。若呈现淡红色，应弃之重配。

③吸收液：临用时将显色液和水按 4+1 (1/1) 比例混合，即为吸收液。吸收液的吸光度不超过 0.005 (540nm, 1cm 比色皿，以水为参比)，否则，应检查水、试剂纯度或显色液的配制时间和贮存方法。

④亚硝酸钠标准贮备液：准确称取 0.3750g 亚硝酸钠 ( $NaNO_2$ ，优级纯，预先在干燥器内放置 24h) 溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。贮于密封的棕色试剂瓶中，可稳定一个月。此溶液每毫升含 0.250mg 亚硝酸根。

⑤亚硝酸钠标准使用液：吸取亚硝酸钠标准贮备液 1.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。临用前现配。此溶液每毫升含 2.5μg 亚硝酸根。

⑥硫酸溶液 C ( $1/2 H_2SO_4$ ) = 1mol/L：取 15ml 硫酸 ( $\rho=1.84g/ml$ ) 徐徐加入 500ml 水中。

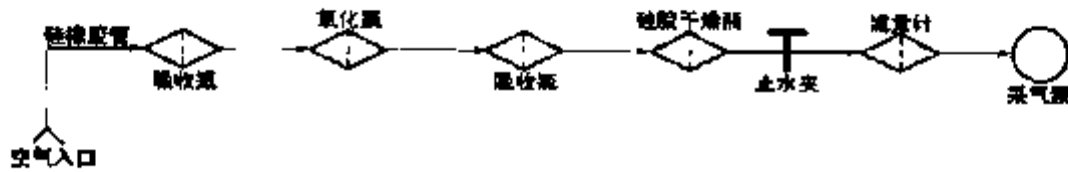
⑦酸性高锰酸钾溶液：称取 25g 高锰酸钾，稍微加热使其全部溶解于 500ml 水中，然后加入 1mol/L 硫酸溶液 500ml，混匀，贮于棕色试剂瓶中。

⑧盐酸羟胺溶液：0.2~0.5g/L。

### 4. 样品

①短时间采样 (1h 以内)：取两支内装 10.0ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶和一支内装 5~10ml 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶 (液柱不低于 80mm)，用尽量短的耐橡胶管将氧化瓶串联在两支吸收瓶之间 (见图 3-1-4)，以 0.4L/min 流量采气 4~24L。

②长时间采样 (24h 以内)：取两支大型多孔玻板吸收瓶，装入 25.0ml 或 50.0ml 吸收液 (液柱不低于 80mm)，标记吸收液液面位置，再取一支内装 50.0ml 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶，按图 3-1-5 所示接入采样系统，将吸收液恒温在 20℃±4℃，以 0.2L/min 流量采气 (288L)。

图 3-1-4 NO<sub>x</sub>手工采样系统示意图图 3-1-5 NO<sub>x</sub>连续自动采样系统示意图

一般情况下，内装 50.0ml 酸性高锰酸钾溶液的氧化瓶可连续使用 7~10d，但当氧化瓶中有明显的沉淀物析出时，应及时更换。

采样期间、样品运输和存放过程中应避免阳光照射，气温超过 24℃ 时，长时间（8h 以上）运输和存放样品应采取降温措施。

采样结束时，为防止溶液倒吸，应在采样泵停止抽气的同时，闭合连接在采样系统中的止水夹或电磁阀（见图 3-1-4 或图 3-1-5）。

## 5. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

取六支 10ml 具塞比色管，按表 3-1-4 配制亚硝酸钠标准系列。

表 3-1-4 亚硝酸钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
亚硝酸钠标准使用液(ml)	0	0.40	0.80	1.20	1.60	2.00
水(ml)	2.00	1.60	1.20	0.80	0.40	0
显色液(ml)	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00	8.00
亚硝酸根浓度(μg/ml)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50

各管混匀，于暗处放置 20min（室温低于 20℃ 时，显色 40min 以上），用 1cm 比色皿，在波长 540nm 处，以水为参比测定吸光度，扣除空白试样的吸光度以后，对应 NO<sub>2</sub> 的浓度（μg/ml），用最小二乘法计算标准曲线的回归方程。

### (2) 样品测定

采样后放置 20min（室温 20℃ 以下放置 40min 以上），用水将采样瓶中吸收液的体积补至标线，混匀，按绘制标准曲线步骤测定样品的吸光度。

若样品的吸光度超过标准曲线的上限，应用空白试样溶液稀释，再测定其吸光度。

采样后应尽快测定样品的吸光度，若不能及时测定，应将样品于低温暗处存放。样品于 30℃ 暗处存放可稳定 8h；于 20℃ 暗处存放可稳定 24h；于 0~4℃ 冷藏至少可稳定 3d。

## (3) 空白试样的测定

空白、样品和标准曲线应用同一批吸收液。

## 6. 计算

$$\text{二氧化氮}(\text{NO}_2, \text{mg/m}^3) = \frac{(A_1 - A_0 - a) \times V \cdot D}{b \cdot f \cdot V_0}$$

$$\text{二氧化氮(以NO}_2\text{计, mg/m}^3) = \frac{(A_2 - A_0 - a) \times V \cdot D}{b \cdot f \cdot k \cdot V_0}$$

$$\text{氮氧化物(以NO}_2\text{计, mg/m}^3) = C_{\text{NO}_2} + C_{\text{NO}}$$

式中:  $C_{\text{NO}_2}$ ——空气中二氧化氮的浓度,  $\text{mg/m}^3$ ;

$C_{\text{NO}}$ ——空气中一氧化氮的浓度, 以  $\text{NO}_2$  计,  $\text{mg/m}^3$ ;

$A_1$ 、 $A_2$ ——分别为串联的第一支吸收瓶和第二支吸收瓶中样品溶液的吸光度;

$A_0$ ——试样空白溶液的吸光度;

$b$ 、 $a$ ——标准曲线的斜率(吸光度· $\text{ml}/\mu\text{g}$ )和截距;

$V$ ——采样用吸收液体积,  $\text{ml}$ ;

$V_0$ ——换算为标准状态( $0^\circ\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ )下的采样体积,  $\text{L}$ ;

$k$ —— $\text{NO}$  氧化为  $\text{NO}_2$  的氧化系数, 0.68;

$D$ ——样品的稀释倍数;

$f$ ——Saltzman 实验系数, 0.88 (当空气中二氧化氮浓度高于  $0.72\text{mg/m}^3$  时,  $f$  值为 0.77)。

## 7. 说明

①测定  $\text{NO}_2$  标准气体的精密度和准确度: 五个实验室测定浓度范围在  $0.056 \sim 0.396 \text{mg/m}^3$  的二氧化氮标准气体, 重复性变异系数小于 10%, 相对误差小于  $\pm 8\%$ 。

②测定  $\text{NO}$  标准气体的精密度和准确度: 测定浓度范围在  $0.057 \sim 0.396 \text{mg/m}^3$  的一氧化氮标准气体, 重复性变异系数小于 10%, 相对误差小于  $\pm 10\%$ 。

③Saltzman 实验系数 ( $f$ ): 用渗透法制备的二氧化氮校准用混合气体, 在采气过程中被吸收液吸收, 生成的偶氮燃料相当于亚硝酸盐的量与通过采样系统的二氧化氮总量的比值。当吸收液的组成、吸收瓶类型、采样流量和采样效率一定时, 该系数的值与空气中  $\text{NO}_2$  的浓度相关。

④氧化系数 ( $k$ ): 空气中的  $\text{NO}$  通过酸性高锰酸钾溶液以后被氧化为  $\text{NO}_2$ , 生成的  $\text{NO}_2$  与通过采样系统的  $\text{NO}$  总量的比值。

⑤玻板阻力及微孔均匀性检查: 新的多孔玻板吸收瓶在使用前, 应用 (1+1)  $\text{HCl}$  浸泡 4h 以上, 用清水洗净。每支吸收瓶在使用前或使用一段时间以后, 应测定其玻板阻力, 检查气泡分散的均匀性。不要使用阻力不符合要求和气泡分散不均匀的吸收瓶。

内装 10ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶, 以  $0.4\text{L}/\text{min}$  流量采样时, 玻板阻力为  $4 \sim 5\text{kPa}$ , 通过玻板后的气泡应分散均匀。

内装 50ml 吸收液的多孔玻板吸收瓶, 以  $0.2\text{L}/\text{min}$  流量采样时, 玻板阻力为  $5 \sim 6\text{kPa}$ , 通过玻板后的气泡应分散均匀。

⑥采样效率的测定：吸收瓶在使用前和使用一段时间后，应测定其采样效率。将两支吸收瓶串联，采集环境空气，当第一支吸收瓶中  $\text{NO}_2$  浓度约为  $0.4\mu\text{g/ml}$  时，停止采样。测定第一支和第二支吸收瓶中样品的吸光度，按下式计算第一支吸收瓶的采样效率 ( $E$ )，采样效率  $E$  低于 0.97 的吸收瓶不要使用。

$$E = \frac{C_1}{C_1 + C_2}$$

式中： $C_1$ 、 $C_2$ ——分别为串联的第一支和第二支吸收瓶中  $\text{NO}_2$  的浓度， $\mu\text{g/ml}$ 。

⑦沉积在氧化瓶管壁上的高锰酸钾沉淀物，用盐酸羟胺溶液浸泡后可清洗掉。

## (二) 化学发光法 (B)

见本篇第四章空气质量连续自动监测系统，按仪器使用说明书操作。

# 三、二氧化氮

## (一) 盐酸萘乙二胺分光光度法 (A)

### 1. 原理

空气中的二氧化氮与吸收液中的对氨基苯磺酸进行重氮化反应，再与 N-(1-萘基)乙二胺盐酸盐作用，生成粉红色的偶氮染料，在波长 540nm 处，测定吸光度。

空气中臭氧浓度超过  $0.25\text{mg/m}^3$  时，可使二氧化氮的吸收液略显红色，对二氧化氮的测定产生负干扰。采样时在吸收瓶入口处串接一段 15~20cm 长的硅橡胶管，即可将臭氧浓度降低到不干扰二氧化氮测定的水平。

方法检出限为  $0.12\mu\text{g}/10\text{ml}$ ，当吸收液体积为 10ml，采样体积为 24L 时，空气中二氧化氮的最低检出浓度为  $0.005\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

同本章二、氮氧化物。

### 3. 试剂

①~⑤同本章二、氮氧化物①~⑤。

### 4. 采样

①短时间采样 (1h 以内)：取一支多孔玻板吸收瓶，内装 10.0ml 吸收液，标记吸收液液面位置后以  $0.4\text{L}/\text{min}$  的流量，采集环境空气 6~24L。

②长时间采样 (24h 以内)：用大型多孔玻板吸收瓶，内装 25.0ml 或 50.0ml 吸收液，液柱不低于 80mm，标记吸收液液面位置，使吸收液的温度保持在  $20^\circ\text{C} \pm 4^\circ\text{C}$ ，以  $0.2\text{L}/\text{min}$

(A) 本方法与 GB/T 15435—1995 等效。

的流量，采集环境空气 288L。

5. 步骤

同本章二、氮氧化物。

6. 计算

$$\text{二氧化氮}(\text{NO}_2, \text{mg/m}^3) = \frac{(A - A_0 - a) \times V \cdot D}{b \cdot f \cdot V_0}$$

式中：A——样品溶液的吸光度；

A<sub>0</sub>——试剂空白溶液的吸光度；

b——标准曲线的斜率，吸光度·ml/μg；

a——标准曲线的截距；

V——采样用吸收液体积，ml；

V<sub>0</sub>——换算为标准状态（273K、101.325kPa）下的采样体积，L；

D——样品的稀释倍数；

f——Saltzman 实验系数，0.88（当空气中二氧化氮浓度高于 0.72mg/m<sup>3</sup> 时，f 值为 0.77）。

7. 说明

①测定亚硝酸盐标准溶液的精密度和准确度：本精密度和准确度数据是 1993 年由六个实验室对三个浓度水平的试样所做的试验中确定，重复测定六次，概率水平为 95%（见表 3-1-5）。

表 3-1-5 精密度和准确度

NO <sub>2</sub> 浓度 C (μg/ml)	分析结果 (μg/ml)	精密度(μg/ml)				相对误差 (%)
		重复性		再现性		
		S <sub>x</sub>	r	S <sub>p</sub>	R	
0.715±0.03	0.700	0.0020	0.006	0.0095	0.027	-2.1
0.358±0.015	0.351	0.0015	0.004	0.0056	0.016	-2.0
0.075±0.003	0.070	0.0020	0.002	0.0014	0.004	-2.8

②测定 NO<sub>2</sub> 标准气体的精密度和准确度：五个实验室测定浓度范围在 0.056~0.480mg/m<sup>3</sup> 的 NO<sub>2</sub> 标准气体，重复性变异系数小于 10%，相对误差小于±8%。

③~⑤同本章二、氮氧化物说明③④⑤。

(二) 化学发光法 (B)

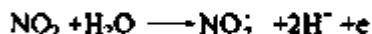
见本篇第四章空气质量连续自动监测系统，按仪器使用说明书操作。

### (三) 定电位电解法 (C)

#### 1. 原理

同本篇第一章一、二氧化硫方法 (四)。

传感器电解液中扩散吸收的二氧化氮发生以下氧化反应:



与此同时产生对应的极限扩散电流  $i$ , 在一定范围内其大小与二氧化氮浓度成正比, 即:

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C$$

式中:  $Z$ 、 $F$ 、 $S$ 、 $D$ 、 $\delta$  见本章一、二氧化硫 (四) 原理部分。

$C$ ——二氧化氮浓度。

在一定工作条件下,  $Z$ 、 $F$ 、 $S$ 、 $D$ 、 $\delta$  均为常数。因此, 电化学反应中流向工作电极的极限扩散电流  $i$  与被测的二氧化氮浓度  $C$  成正比。

被测气体中的尘和水分容易在渗透膜表面凝结, 影响其透气性。在使用本方法时应对被测气体中的尘和水分进行预处理。

本方法检出限: 1ppb ( $0.002\text{mg}/\text{m}^3$ );

测定范围: 1ppb~2ppm ( $0.002\sim 4\text{mg}/\text{m}^3$ )。

#### 2. 仪器

定电位电解二氧化氮分析仪。

仪器技术指标: 同本篇第一章一、二氧化硫方法 (四)。

#### 3. 试剂

二氧化氮渗透管或二氧化氮标准气体。

#### 4. 采样前的准备

同本篇第一章一、二氧化硫方法 (四)。

#### 5. 步骤

同本篇第一章一、二氧化硫方法 (四)。

#### 6. 计算

仪器对二氧化氮的测定结果, 应以标准状态下的质量浓度表示。若仪器显示二氧化氮值为 ppm 时, 应按下式换算为标准状态下的质量浓度:

$$\text{二氧化氮}(\text{NO}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = C \times 2.05$$

式中:  $C$ ——定电位电解二氧化氮监测仪指示浓度, ppm;

2.05——二氧化氮浓度从 ppm 换算为标准状态下质量浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 的换算系数。



## 7. 说明

同本篇第一章二、二氧化硫方法(四)。

## 四、臭氧

臭氧是一种淡蓝色的气体,是较强的氧化剂,有特殊的气味。在生活环境中,当臭氧的浓度达到 $0.02\text{mg}/\text{m}^3$ 时,就可以嗅到。

在自然界中,雷雨放电,氧气可以转化成它的同素异形体臭氧;弧光放电也可以产生臭氧;氮氧化物和碳氢化合物在阳光的作用下,所形成的二次污染物中也含有臭氧,当环境中的臭氧浓度为 $2\sim 4\text{mg}/\text{m}^3$ 时,能刺激粘膜引起支气管炎和头痛,而且能扰乱中枢神经。

## (一) 靛蓝二磺酸钠分光光度法(A)

## 1. 原理

空气中的臭氧,在磷酸盐缓冲溶液存在下,与吸收液中蓝色的靛蓝二磺酸钠等摩尔反应,褪色生成靛红二磺酸钠。在 $610\text{nm}$ 处测定吸光度,根据蓝色减褪的程度定量空气中臭氧的浓度。

二氧化氮使臭氧的测定结果偏高,约为二氧化氮质量浓度的6%。

空气中二氧化硫、硫化氢、过氧乙酰硝酸盐(PAN)和氯化氢的浓度高于 $50$ 、 $110$ 、 $1800$ 和 $2.5\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时,干扰臭氧的测定。

空气中氟气、二氧化氯的存在使臭氧的测定结果偏高。但在一般情况下,这些气体的浓度很低,不会造成显著误差。

当采样体积为 $30\text{L}$ 时,最低检出浓度为 $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。当采样体积为 $5\sim 30\text{L}$ 时,本法测定空气中臭氧的浓度范围为 $0.030\sim 1.200\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

①采样导管:用玻璃管或聚四氟乙烯管,内径约为 $3\text{mm}$ ,尽量短些,最长不超过 $2\text{m}$ ,配有朝下的空气入口。

②多孔玻板吸收管:内装 $10\text{ml}$ 吸收液,以 $0.5\text{L}/\text{min}$ 流量采气时,玻板阻力为 $4\sim 5\text{kPa}$ ,气泡分散均匀。

③空气采样器:流量范围 $0\sim 1.0\text{L}/\text{min}$ ,采样前、后用皂膜流量计或湿式流量计校准采样系统的流量,误差小于 $\pm 5\%$ 。

④分光光度计:能在 $610\text{nm}$ 处测定吸光度,具 $10\text{mm}$ 比色皿。

⑤恒温水浴或保温瓶。

⑥水银温度计:精度为 $\pm 0.5^\circ\text{C}$ 。

⑦双球玻璃管:长 $10\text{cm}$ ,两端内径为 $6\text{mm}$ ,双球直径为 $15\text{mm}$ 。

(A) 本方法与 GB/T 15437—1995 等效。

## 3. 试剂

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和重蒸馏水或同等纯度的水。

①溴酸钾标准储备溶液  $C(1/6KBrO_3) = 0.1\text{mol/L}$ : 称取 1.3918g 溴酸钾(优级纯, 180℃烘 2h) 溶解于水, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

②溴酸钾-溴化钾标准溶液  $C(1/6KBrO_3) = 0.01000\text{mol/L}$ : 吸取 10.00ml 溴酸钾标准储备溶液于 100ml 容量瓶中, 加入 1.0g 溴化钾(KBr), 用水稀释至标线。

③硫代硫酸钠标准储备溶液  $C(Na_2S_2O_3) = 0.1000\text{mol/L}$ 。

④硫代硫酸钠标准工作溶液  $C(Na_2S_2O_3) = 0.005000\text{mol/L}$ , 临用前, 准确量取硫代硫酸钠标准储备液用水稀释 20 倍。

⑤硫酸溶液: (1+6) (V/V)。

⑥淀粉指示剂溶液, 2.0g/L: 称取 0.20g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 慢慢倒入 100ml 沸水中, 煮沸至溶液澄清。

⑦磷酸盐缓冲溶液  $C(KH_2PO_4 - Na_2HPO_4) = 0.050\text{mol/L}$ : 称取 6.8g 磷酸二氢钾( $KH_2PO_4$ ) 和 7.1g 无水磷酸氢二钠( $Na_2HPO_4$ ), 溶解于水, 稀释至 1000ml。

⑧靛蓝二磺酸钠( $C_{16}H_6O_6S_2Na_2$ ) 简称 IDS, 分析纯。

⑨IDS 标准储备溶液: 称取 0.25g 靛蓝二磺酸钠(IDS), 溶解于水, 移入 500ml 棕色容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀, 24h 后标定。此溶液于 20℃ 以下暗处存放可稳定两周。

标定方法: 吸取 20.00ml IDS 标准储备溶液于 250ml 碘量瓶中, 加入 20.00ml 溴酸钾-溴化钾标准溶液, 再加入 50ml 水, 盖好瓶塞, 放入  $16^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  水浴或保温瓶中, 至溶液温度与水浴平衡时, 加入 5.0ml (1+6) 硫酸溶液, 立即盖好瓶塞, 混匀并开始计时, 在  $16^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  水浴中, 于暗处放置  $35\text{min} \pm 1\text{min}$ , 加入 1.0g 碘化钾(KI) 立即盖好瓶塞摇匀至完全溶解, 在暗处放置 5min 后, 用硫代硫酸钠标准工作溶液滴定至红棕色刚好褪去呈现淡黄色, 加入 5ml 淀粉指示剂, 继续滴定至蓝色消褪呈现亮黄色, 两次平行滴定所用硫代硫酸钠标准工作溶液的体积之差不得大于 0.10ml, IDS 溶液相当于臭氧的质量浓度  $C(O_3, \mu\text{g/ml})$  按下式计算:

$$C(O_3, \mu\text{g/ml}) = \frac{C_1 V_1 - C_2 V_2}{V} \times 12.00 \times 10^3$$

式中:  $C_1$ ——溴酸钾-溴化钾标准溶液的浓度, mol/L;

$V_1$ ——溴酸钾-溴化钾标准溶液的体积, ml;

$C_2$ ——滴定用硫代硫酸钠标准工作溶液的浓度, mol/L;

$V_2$ ——滴定用硫代硫酸钠标准工作溶液的体积, ml;

$V$ ——IDS 标准储备溶液的体积, ml;

12.00——臭氧的摩尔质量 ( $1/4 O_3$ ), g/mol。

⑩IDS 标准工作溶液: 将标定后的 IDS 标准储备溶液用磷酸盐缓冲溶液, 稀释成每毫升相当于 1.0 $\mu\text{g}$  臭氧的 IDS 标准工作溶液, 此溶液于 20℃ 以下暗处存放, 可稳定一周。

⑪IDS 吸收液: 将 IDS 标准储备溶液用磷酸盐缓冲溶液稀释成每毫升相当于 2.5 或 5 $\mu\text{g}$  臭氧的 IDS 吸收液, 此溶液于 20℃ 以下暗处存放, 可使用一个月。

⑫活性炭吸附管, 60~80 目; 临用前在氮气保护下 400℃ 烘 2h, 冷却至室温, 装入双球玻璃管中, 两端用玻璃棉塞好, 密封保存。

## 4. 采样

(1) 样品的采集: 用内装 10.00ml IDS 吸收液的多孔玻板吸收管, 罩上聚乙烯, 以 0.5L/min 的流量采气 5~30L。

(2) 零空气样品的采集: 采样的同时, 用与采样所用吸收液同一批配制的 IDS 吸收液, 在吸收管入口端串联一支活性炭吸附管, 按样品采集方法采集零空气样品。

(3) 注意事项: 当吸收管中的吸收液褪色约 50% 时, 应立即停止采样。当确信空气中臭氧浓度较低, 不会穿透时, 可用棕色吸收管采样。

每批样品至少采集两个零空气样品。

在样品的采集、运输及存放过程中应严格避光, 样品于室温暗处存放至少可稳定 3d。

## 5. 步骤

## (1) 标准曲线的绘制

取六支 10 ml 具塞比色管, 按表 3-1-6 制备标准系列。

表 3-1-6 臭氧标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
IDS 标准工作溶液(ml)	10.00	8.00	6.00	4.00	2.00	0
磷酸盐缓冲液(ml)	0	2.00	4.00	6.00	8.00	10.00
臭氧含量( $\mu\text{g/ml}$ )	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00

各管摇匀, 用 10mm 比色皿, 在 610nm 处, 以水为参比测量吸光度。以臭氧含量为横坐标, 以零管样品的吸光度 ( $A_0$ ) 与各标准样品管的吸光度 ( $A$ ) 之差 ( $A_0 - A$ ) 为纵坐标, 用最小二乘法计算标准曲线的回归方程:

$$y = bx + a$$

式中:  $y$ —— $A_0 - A$ ;

$x$ ——臭氧含量,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$b$ ——回归方程的斜率, 吸光度,  $\text{ml}/\mu\text{g}/10\text{mm}$ ;

$a$ ——回归方程的截距。

## (2) 样品测定

在吸收管的入口端串联一个玻璃尖嘴, 用吸耳球将吸收管中的溶液挤入到一个 25ml 或 50ml 棕色容量瓶中。第一次尽量挤净, 然后每次用少量磷酸盐缓冲液, 反复多次洗涤吸收管, 洗涤液一并挤入容量瓶中, 再滴加少量水至标线。按绘制标准曲线步骤测量样品的吸光度。

## (3) 零空气样品的测定

用与样品溶液同一批配制的 IDS 吸收液, 按样品的测定步骤测定零空气样品的吸光度。

## 6. 计算

$$\text{臭氧}(\text{O}_3, \text{mg/m}^3) = \frac{(A_0 - A - a) \cdot V}{b \cdot V_0}$$

式中： $A_0$ ——零空气样品的吸光度；

$A$ ——样品的吸光度；

$a$ ——标准曲线的截距；

$V$ ——样品溶液的总体积，ml；

$b$ ——标准曲线的斜率，吸光度·ml/ $\mu\text{g}/10\text{mm}$ ；

$V_0$ ——换算为标准状态（101.325kPa、273K）的采样体积，L。

所得结果表示至小数点后3位。

## 7. 说明

①六个实验室绘制 IDS 标准曲线的斜率在 0.431~0.467 吸光度·ml/ $\mu\text{g}/10\text{mm}$  之间，平均吸光度为 0.449。

②六个实验室测定浓度范围在 0.088~0.946 $\text{mg}/\text{m}^3$  之间的臭氧标准气体，重复性变异系数小于 10%，相对误差小于 5%。

③六个实验室测定三个浓度水平的 IDS 标准溶液（平行测定 6 次），精密度见表 3-1-7。

表 3-1-7 测定 IDS 溶液的精密性

浓度 ( $\text{mg}/\text{L}$ )	重复性		再现性	
	$S_x$	$r$	$S_R$	$R$
0.085	0.0011	0.003	0.0038	0.011
0.537	0.0016	0.004	0.0064	0.018
0.918	0.0014	0.004	0.0107	0.030

## （二）紫外光度法（A）

### 1. 原理

当空气样品以恒定的流速进入仪器的气路系统，样气交替地进入吸收池（直接送入分析池或通过臭氧过滤器以后再进入分析池）。由于臭氧对 254nm 波长的紫外光有特征吸收，当零空气和样气交替地通过吸收池时，由光检测器分别检测出气体流过之后的透光强度  $I_0$  和  $I$ ，每经过一个循环周期，仪器的微处理系统根据朗伯-比尔定律将测得的光强之比转换为臭氧浓度显示在显示器上。这些量之间的关系由下式表示：

$$I/I_0 = e^{-ac}$$

式中： $I$ ——臭氧样品通过吸收池时被光检测器检测的光强度；

$I_0$ ——零空气样品通过吸收池时被光检测器检测的光强度；

$a$ ——臭氧对 254nm 波长光的吸收系数；

$c$ ——臭氧浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ；

$l$ ——光路长度，m。

（A）本方法与 GB/T 15438—1995 等效。

本方法的检出限为  $1.962\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $25\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ );  $2.14\mu\text{g}/\text{m}^3$  ( $0\text{C}$ ,  $101.325\text{kPa}$ )。

## 2. 仪器

①紫外光度臭氧分析仪。

②粒子过滤器：当空气中颗粒物的浓度超过  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  时，在紫外臭氧分析仪的气体入口前应安装粒子过滤器。

③采样泵：采样泵安装在气路末端，抽吸空气流过臭氧分析仪。

④臭氧发生器：在仪器的量程范围内发生稳定浓度的臭氧。

## 3. 试剂及管线

①零空气：在测定时，向光度计提供的零空气要取自与产生臭氧所用的气源一致。

②采样管线：采用不与臭氧起化学反应的惰性材料，如玻璃、聚四氟乙烯等。

③颗粒物滤膜：滤膜及其支撑物由聚四氟乙烯等不与臭氧起反应的惰性材料制成，能脱除可改变分析器性能、影响臭氧测定的所有颗粒物。

注：①经常使用的滤膜孔径不应大于  $0.2\mu\text{m}$ ；

②通常新滤膜需要在工作环境中适应  $5\sim 15\text{min}$  后再进行测定使用。

## 4. 步骤

(1) 臭氧分析仪的校准

校准系统示意图见图 3-1-6。

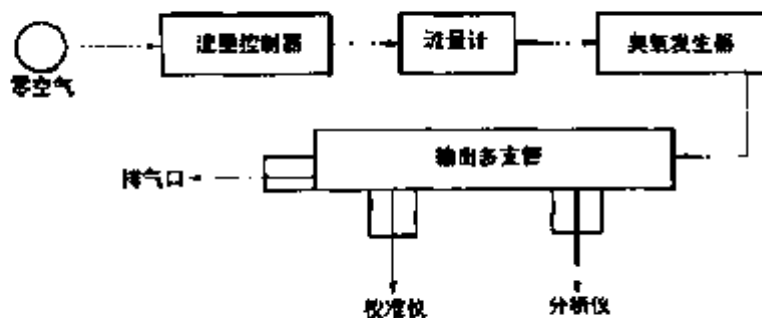


图 3-1-6 校准系统示意图

①连接臭氧分析仪的校准系统，通电使整个校准系统预热和稳定 48h。

②零点校准：调节零空气的流量，使零空气流量必须超过接在输出多支管上的校准仪与分析仪的总需要量，以保证无环境大气吸入多支管的排出口。让校准仪和分析仪同时采集零空气，直至获得稳定的响应值（零空气需稳定输出 15min）。然后调节校准仪的零点电位器至零。同时调节分析仪的零点电位器（将分析仪的零点调至记录纸量程标度 5% 的位置上，以便于观察零点的漂移）。分别记录臭氧校准仪和臭氧分析仪对零空气的稳定响应值。

③调节臭氧发生器，发生分析仪满量程 80% 的臭氧浓度。

④跨度调节：让分析仪和校准仪同时采集分析仪 80% 满量程的臭氧标气，直至获得稳定的响应值（臭氧需稳定输出 15min），调节分析仪的跨度电位器，使之与校准仪的浓度指示值一致。分别记录臭氧校准仪与臭氧分析仪对臭氧标气的稳定响应值。

⑤多点校准：调节臭氧发生器，使其在臭氧分析仪满量程标度范围内，至少发生3~5个臭氧浓度。对每一个发生的臭氧浓度分别测定其稳定的输出值，并分别记录臭氧校准仪与臭氧分析仪对每个臭氧浓度的稳定响应值。

⑥绘制校准曲线：以臭氧分析仪的响应值  $y$ ，对臭氧浓度（臭氧校准仪的响应值） $x$ ，用最小二乘法计算回归方程式（或绘制校准曲线）：

$$y=bx+a$$

式中： $y$ ——臭氧分析仪的响应值；

$x$ ——臭氧校准仪的响应值；

$b$ ——回归方程式的斜率；

$a$ ——回归方程式的截距。

$a$  值应小于满量程浓度值的 1%， $b$  值应在  $1 \pm 0.01$  范围内，相关系数  $r$  应大于 0.999。

## (2) 采样

经校准的紫外臭氧分析仪，可连续自动地从环境空气中采集样品，也可瞬时从环境空气中采集样品。

①将仪器安装在适当的位置，按照厂家说明书正确调准各项参数，保证仪器的正常运转。

②接通电源，打开仪器主电源开关，仪器至少预热 1h。

③待仪器稳定后，连接气体采样管线进行现场测定。可将臭氧分析仪与记录仪、数据记录器和计算机等适当的记录装置连接，记录臭氧的浓度。

## 5. 计算

$$\text{臭氧}(\text{O}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = 2.141 \times C$$

式中： $C$ ——空气中臭氧的浓度，ppm；

2.141——臭氧浓度（ppm）换算为标准状态下质量浓度（ $\text{mg}/\text{m}^3$ ）的换算系数。

在给定的温度、压力下，使用下述换算系数。

在  $0^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  条件下： $1 \text{ ppm} = 2.141 \text{ mg}/\text{m}^3$

在  $25^\circ\text{C}$ 、 $101.325\text{kPa}$  条件下： $1 \text{ ppm} = 1.962 \text{ mg}/\text{m}^3$

## 6. 说明

①本方法不受常见气体的干扰，但受极少数有机物的干扰，如苯及苯胺等在  $254\text{nm}$  处吸收紫外光，对臭氧的测定产生正干扰。除此之外，当被测环境空气中颗粒物的浓度超过  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$  时，也将影响臭氧的测定。视环境空气中颗粒物的浓度和聚四氟乙烯滤膜的污染程度应定期更换粒子过滤器滤膜。

②由于臭氧不稳定，易分解，要求与仪器连接的采样管线应尽可能的短。

③不同厂家及不同型号的仪器其操作程序是不同的，因此要按生产厂家的说明书设定臭氧分析仪的操作参数。仪器校准的频率因仪器和使用实际情况及质量控制要求而定。但使用仪器前必须对仪器进行校准。

④一级紫外臭氧校准仪仅仅用于一级校准。只能通入清洁、干燥、经过滤的气体，而

不能直接采用环境大气,只能放在干净、专用的实验室内,必须固定而避免震动,可将紫外臭氧校准仪通过传递标准作为现场校准的共同标准。一级紫外臭氧校准仪其吸收池要能通过254nm波长的紫外光,通过吸收池的254nm波长的紫外光至少要有99.5%被检测器所检测,吸收池的长度不应大于已知长度的±0.5%,臭氧在气路中的损失不能大于5%。

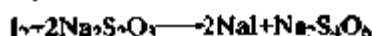
⑤由于臭氧没有标准物质,因此各验证单位无法采用统一标准样品,而是自行配制不同浓度的臭氧样品进行重复测定,五个实验室重复测定浓度范围在0.0013~1.196mg/m<sup>3</sup>的臭氧,其相对标准偏差小于1.0%;精密度≤5%;准确度小于被测浓度的±5%。

### (三) 硼酸碘化钾分光光度法(C)

硼酸碘化钾分光光度法方法灵敏、简易可行,在测定的总氧化剂浓度中,减去零空气样品浓度(零空气样品为采集通过二氧化锰过滤管后除去臭氧的气样),得臭氧浓度。

#### 1. 原理

用含有硫代硫酸钠(9.5×10<sup>-3</sup>mol/L)的硼酸碘化钾溶液为吸收液,空气中的臭氧及氧化剂氧化溶液中的碘离子,析出碘分子,碘分子立即被硫代硫酸钠还原:



空气通过吸收管前的三氧化铬氧化管,可将一氧化碳、硫化氢等还原性干扰气体除去,同时采集零空气样品,即在氧化管和吸收管之间串联臭氧过滤器,采集除去臭氧的空气。

采样后,加入1.00×10<sup>-3</sup>mol/L碘溶液5.00ml,以氧化剩余的硫代硫酸钠,剩余的碘在波长352nm处测定吸光度。总氧化剂(臭氧、二氧化氮及其它氧化性气体)吸光度减去零空气样品(二氧化氮及其它氧化性气体)的吸光度,即为臭氧析出碘的吸光度。

方法检出限为0.19μg/10ml(按与吸光度0.01相对应的臭氧浓度计),当采样体积为30L时,最低检出浓度为0.006mg/m<sup>3</sup>。

#### 2. 仪器

- ①具塞比色管:10ml。
- ②气泡式吸收管。
- ③双球玻璃管:同本章二、氮氧化物的盐酸萘乙二胺分光光度法。
- ④空气采样器:流量0~1L/min。
- ⑤紫外可见分光光度计。

#### 3. 试剂

所有试剂都用重蒸蒸馏水配制。

①重蒸蒸馏水:每升去离子水(或蒸馏水)中加入0.5g高锰酸钾和0.5g氢氧化钡(钠)进行重蒸馏。

②硼酸碘化钾溶液:称取10.0g碘化钾和6.2g硼酸,溶解于水,稀释至1000ml,室温下放置1d后使用。

③碘酸钾溶液 C ( $1/6 \text{KIO}_3$ ) =  $0.1000 \text{mol/L}$ ：称取 3.567g 碘酸钾 ( $110^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$  烘干 2h)，溶解于水，移入 1000ml 容量瓶，用水稀释至标线。

④臭氧标准溶液：称取 1.0g 碘化钾，溶解于水，移入 100ml 容量瓶，加入  $0.1000 \text{mol/L}$  碘酸钾溶液 10.00ml 及  $1.0 \text{mol/L}$  硫酸溶液 5.0ml，用水稀释至标线，即为  $0.01000 \text{mol/L}$  碘溶液，此溶液每毫升相当于含  $240 \mu\text{g}$  臭氧。贮于暗处可稳定一周。吸取  $0.01000 \text{mol/L}$  碘溶液 10.00ml，置于 100ml 容量瓶中，用硼酸碘化钾溶液稀释至标线，臭氧浓度为  $24.0 \mu\text{g/ml}$ 。临用时，吸取  $24.0 \mu\text{g/ml}$  溶液 5.00ml，置于 100ml 容量瓶中，用硼酸碘化钾溶液稀释至标线，此标准溶液相当于臭氧浓度为  $1.2 \mu\text{g/ml}$ 。

⑤吸收液：吸取  $0.05000 \text{mol/L}$  硫代硫酸钠溶液 0.95ml，置于 500ml 容量瓶中，用硼酸碘化钾溶液稀释至标线，此溶液中硫代硫酸钠浓度为  $9.5 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ 。贮于冷暗处，可稳定三周。

⑥  $1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$  碘溶液：吸取④臭氧标准液中  $0.01000 \text{mol/L}$  碘溶液 5.00ml，置于 500ml 容量瓶中，用硼酸碘化钾溶液稀释至标线。此溶液每毫升相当于含  $2.4 \mu\text{g}$  臭氧。贮于冷暗处，可稳定三周。

⑦氧化管：将 2.5g 三氧化铬溶解于 15ml 水中，加入浓硫酸 0.7ml（若空气相对湿度大于 30% 时，可不加浓硫酸），将全部溶液均匀地滴加在  $25 \times 15 \text{cm}$  玻璃纤维滤膜上（预先用  $(1+1)$  硝酸溶液浸泡 0.5h，用水洗净、烘干），于  $80 \sim 90^\circ\text{C}$  烘箱中干燥 1h。剪成  $0.6 \text{mm} \times 0.6 \text{mm}$  碎片，分别装入 8 个双球玻璃管中，通干热空气 2h 后使用。氧化管受潮后可随时通干燥空气去湿。若管中部分滤膜碎片变成绿色时，应弃去。

⑧臭氧过滤器：将  $32 \text{cm}^2$  玻璃纤维滤膜用  $(1+1)$  硝酸溶液浸泡 0.5h，用水洗净，烘干，剪成  $0.6 \text{mm} \times 0.6 \text{mm}$  碎片，与 1.0g 天然锰矿粉（生产干电池的原料，含二氧化锰 70% 以上，预先用  $(1+1)$  硝酸溶液浸泡 0.5h，用水洗净、烘干）混合均匀，装入双球玻璃管中，两端用少量脱脂棉塞好，用于采集零空气样品。

⑨硫酸溶液 C ( $1/2 \text{H}_2\text{SO}_4$ ) =  $1.0 \text{mol/L}$ 。

#### 4. 采样

用一支内装 5.00ml 吸收液的气泡式吸收管，在进气口连接一支氧化管，以采集总氧化剂；另用一支内装 5.00ml 吸收液的气泡式吸收管，在氧化管及吸收管之间串联臭氧过滤器，以采集零空气样品。两者同时以  $0.5 \text{L/min}$  流量，避光采气 30~60min。当空气中臭氧浓度超过  $0.4 \text{mg/m}^3$  时，应适当缩短采样时间。

采集总氧化剂和采集零空气样品所用的采样器，在采样过程中，应互换使用，用以抵消因流量差异引起的误差。

采样、运输及贮存过程中应严格避光，吸收管与氧化管间应采用聚四氟乙烯管以内接外套法联接（将聚四氟乙烯管插入管口，用聚四氟乙烯生料带或生胶带缠好，外面再套一小段乳胶管），不可直接用乳胶管连接。

氧化管、臭氧过滤器略向下倾斜，以防三氧化铬、二氧化锰沾污后面的吸收液。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制



取七支 10ml 凡塞比色管, 按表 3-1-8 配制标准系列。

表 3-1-8 臭氧标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
1.2 $\mu\text{g/ml}$ 臭氧标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
磷酸碘化钾溶液(ml)	5.00	4.50	4.00	3.50	3.00	2.50	2.00
臭氧含量( $\mu\text{g}/5\text{ml}$ )	0	0.60	1.20	1.80	2.40	3.00	3.60

摇匀, 用 1cm (或 2cm) 比色皿, 于波长 352nm 处, 以水为参比, 测定吸光度。以减去试剂空白的吸光度对臭氧含量 ( $\mu\text{g}$ ), 用最小二乘法计算标准曲线的回归方程式或绘制标准曲线。

用最小二乘法计算标准曲线的回归方程式:

$$y = bx + a$$

式中:  $y$ —— $(A - A_0)$ , 标准溶液吸光度 ( $A$ ) 与试剂空白液吸光度 ( $A_0$ ) 之差;

$x$ ——臭氧含量,  $\mu\text{g}$ ;

$b$ ——回归方程式的斜率;

$a$ ——回归方程式的截距。

零点 (0, 0) 参加回归计算,  $n=7$ 。

要求相关系数  $r \geq 0.999$ 。当截距  $|a| < 0.003$  时, 以斜率  $b$  的倒数为样品测定的校正因子  $B_s$ , 单位为  $\mu\text{g O}_3$  (吸光度  $\cdot 10\text{ml}$ )。当截距  $0.003 \leq |a| \leq 0.008$  时, 可建立无截距经验公式  $y = b'x$ , 其中  $b' = \bar{y}/\bar{x}$ , 以  $b'$  的倒数  $B_s'$  为低浓度样品测定时的校正因子, 即当样品溶液的吸光度等于曲线均值点 ( $\bar{x}, \bar{y}$ ) 的吸光度 (约为 0.28) 时, 用  $B_s'$  计算测定结果; 当样品的吸光度超过曲线均值点 ( $\bar{x}, \bar{y}$ ) 的吸光度时, 样品测定结果仍以采用公式  $y = bx + a$  计算为宜, 即  $x = [(A - A_0) - a]/b$ 。

## (2) 样品测定

采样后, 加磷酸碘化钾溶液使样品溶液体积为 5.00ml, 于每个样品中, 加  $1.00 \times 10^{-4} \text{mol/L}$  碘液 5.00ml, 摇匀。以下步骤同标准曲线的绘制。

## 6. 计算

$$\text{臭氧}(\text{O}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{2[(A_1 - A_0) - (A_2 - A_0)]B_s}{V_a} = \frac{2(A_1 - A_2)B_s}{V_a}$$

或

$$\text{臭氧}(\text{O}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{2 \times [(A_1 - A_2) - a]}{b \cdot V_a}$$

式中:  $A_1$ ——总氧化剂样品溶液吸光度;

$A_2$ ——零空气样品溶液吸光度;

$A_0$ ——试剂空白液吸光度;

$B_s$ ——校正因子,  $\mu\text{g O}_3 / (\text{吸光度} \cdot 5\text{ml})$ ;

2——样品测定时溶液体积 (10.00ml) 与绘制标准曲线时溶液体积 (5.00ml) 之比;

$a$ ——回归方程式的截距;

$b$ ——回归方程式的斜率, 吸光度 $(\mu\text{g O}_3 \cdot 5\text{ml})$ ;

$V_n$ ——标准状态下的采样体积, L。

### 7. 说明

①实验表明, 25℃时本方法的采样效率为100%, 30℃时为96.8%。在26℃进行试验, 不同浓度碘的加标回收率均在97%以上, 变异系数小于5%。与紫外吸收式臭氧分析仪做对比试验, 两种方法测定结果一致, 相对误差不超过±5%。

②采样后, 样品溶液于暗处放置24h, 当室温为16℃时, 吸光度没有明显变化。当室温为30℃时, 样品溶液的吸光度明显上升。但是, 总氧化剂样品和零空气样品的吸光度上升幅度大体相同。由于采用差减法计算臭氧含量, 所以对最后的测定结果影响不大。但为了尽量减少测定误差, 温度高时, 样品若不能立即测定, 应贮放于冷暗处。

③臭氧过滤器在常温下能使臭氧完全分解。实验表明, 二氧化锰催化臭氧分解的效率受空气湿度的影响, 湿度大时分解率略有下降。空气中相对湿度为60%~70%时, 过滤器可使用2h, 50%以下时使用10h。受潮后烘干可继续使用。过滤器对二氧化氮气体几乎不产生吸附作用。

④样品溶液及本方法所用的试剂溶液都应于暗处存放。

⑤对于微量碘的测定, 应特别注意玻璃器皿的洁净和无灰尘。玻璃器皿在第一次使用前, 应在(1+1)盐酸溶液中浸泡24h以上, 洗净烘干后使用。

⑥天然锰矿粉也可以从干电池中得到。剥开新电池的外壳, 取出里面的黑色物质, 放入瓷蒸发皿中, 用水洗涤5~6次。在酒精灯上边搅拌边灼烧至不冒火星时, 再灼烧10~20min。

⑦要注意塞好臭氧过滤器两端的棉花, 勿使二氧化锰粉末吸入吸收管, 否则会使样品的吸光度明显升高。

## 五、一氧化碳

非分散红外吸收法和定电位电解法测定空气中一氧化碳, 方法简便, 能连续自动检测, 也可测定采气袋中的气样。置换法具有灵敏度高、响应时间快及操作简便等优点, 适用于空气中低浓度一氧化碳的测定和本底调查。

### (一) 非分散红外吸收法(A)

#### 1. 原理

一氧化碳对以4.5 $\mu\text{m}$ 为中心波段的红外辐射具有选择性吸收, 在一定浓度范围内, 其吸收程度与一氧化碳浓度呈线性关系, 根据吸收值确定样品中一氧化碳浓度。

水蒸气、悬浮颗粒物干扰一氧化碳测定, 测定时, 样品需经变色硅胶或无水氯化钙过滤管去除水蒸气, 经玻璃纤维滤膜去除颗粒物。

(A) 本方法与GB 9801-88等效。

方法检出限为  $1.25\text{mg/m}^3$  (1ppm), 测定范围为  $0\sim 62.5\text{mg/m}^3$  ( $0\sim 50\text{ppm}$ )。

## 2. 仪器

- ①铝箔采气袋、聚乙烯塑料采气袋或铝箔塑料采气袋
- ②双联球或小型采气泵。
- ③非分散红外一氧化碳分析仪。

## 3. 试剂

- ①高纯氮气 (99.99%) 或霍加拉特管。
- ②变色硅胶或无水氯化钙。
- ③一氧化碳标准气。

## 4. 采样

用双联球或小型采气泵将现场空气抽入采气袋中, 用现场空气清洗采气袋 3~4 次, 采气 500ml, 关紧进气口。

## 5. 步骤

- ①启动: 仪器与电源连接, 打开电源开关, 按照仪器使用说明书的要求预热。
- ②零点调节: 将高纯氮气连接在仪器进气口, 调节操作板上零点调节电位器, 使仪器指示值为零, 重复 2~3 次。
- ③校准: 向仪器通入已知浓度的一氧化碳标准气 (满量程的 60%~80%), 待仪器指示值稳定后读数, 调节操作板上灵敏度调节电位器, 使仪器指示值与已知标准气浓度相符, 重复 2~3 次。
- ④样品测定: 抽入待测气体, 待仪器指示值稳定后读数, 测得一氧化碳的浓度 (ppm)。

## 6. 计算

$$\text{一氧化碳 (CO, mg/m}^3\text{)} = 1.25C$$

式中: C——分析仪指示的一氧化碳浓度, ppm;

1.25——一氧化碳浓度从 ppm 换算为标准状态下质量浓度 ( $\text{mg/m}^3$ ) 的换算系数。

## 7. 说明

- ①仪器启动后, 必须充分预热, 确认稳定后再进行样品测定, 否则影响测定的准确度。
- ②仪器一般用高纯氮气调零, 也可以用经霍加拉特管 (加热至  $90\sim 100^\circ\text{C}$ ) 净化后的空气调零。
- ③为了确保仪器的灵敏度, 在测定时, 使空气样品经硅胶干燥后再进入仪器, 防止水蒸气对测定的影响。
- ④仪器可连续测定。用聚四氟乙烯管将被测空气引入仪器中, 接上记录仪, 可进行 24h 或长期检测空气中一氧化碳浓度变化情况。

## (二) 气体滤波相关红外吸收法 (B)

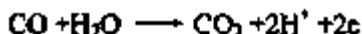
见本篇第四章空气质量连续自动监测系统, 按仪器使用说明书操作。

## (三) 定电位电解法 (B)

### 1. 原理

同本篇第一章一、二氧化硫方法(四)。

传感器电解液中扩散吸收的一氧化碳发生以下氧化反应:



与此同时产生对应的极限扩散电流  $i$ , 在一定范围内其大小与一氧化碳浓度成正比, 即:

$$i = \frac{Z \cdot F \cdot S \cdot D}{\delta} \times C$$

式中:  $Z$ 、 $F$ 、 $S$ 、 $D$ 、 $\delta$  见本章一、二氧化硫(四)原理部分。

$C$ ——一氧化碳浓度。

在一定工作条件下,  $Z$ 、 $F$ 、 $S$ 、 $D$ 、 $\delta$  均为常数。因此, 电化学反应中流向工作电极的极限扩散电流  $i$  与被测的一氧化碳浓度  $C$  成正比。

被测气体中的尘和水分容易在渗透膜表面凝结, 影响其透气性。在使用本方法时应对被测气体中的尘和水分进行预处理。

本方法检出限: 0.5ppm (0.6mg/m<sup>3</sup>);

测定范围: 0.5~50ppm (0.6~62mg/m<sup>3</sup>)。

### 2. 仪器

定电位电解一氧化碳监测仪。

仪器技术指标: 同本篇第一章一、二氧化硫方法(四)。

### 3. 试剂

一氧化碳渗透管或一氧化碳标准气体。

### 4. 采样前的准备

同本篇第一章一、二氧化硫方法(四)。

### 5. 步骤

同本篇第一章一、二氧化硫方法(四)。

### 6. 计算

仪器对一氧化碳测定的结果, 应以标准状态下的质量浓度表示。若仪器一氧化碳显示值为 ppm 时, 应按下式换算为标准状态下的质量浓度:

$$\text{一氧化碳 (CO, mg/m}^3\text{)} = C \times 1.25$$

式中:  $C$ ——定电位电解一氧化碳监测仪指示浓度, ppm;

1.25——一氧化碳浓度从 ppm 换算为标准状态下质量浓度 ( $\text{mg}/\text{m}^3$ ) 的换算系数。

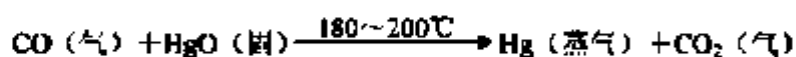
## 7. 说明

同本篇第一章一、二氧化硫方法 (四)。

### (四) 汞置换法 (B)

#### 1. 原理

空气样品经选择性过滤器去除干扰物及水蒸气后, 进入反应室中, 一氧化碳与活性氧化汞在  $180\sim 200^\circ\text{C}$  温度下反应, 置换出汞蒸气, 汞蒸气对  $253.7\text{nm}$  的紫外线具有强烈吸收作用, 利用光电转换检测器测出汞蒸气含量, 换算成一氧化碳浓度, 反应式如下:



空气中丙酮、甲醛、乙烯、乙炔、二氧化硫及水蒸气干扰测定, 使测定结果偏高。其中水蒸气是影响灵敏度及稳定性的一个重要因素, 故载气和样品气均需经过 5A 及 13X 分子筛及变色硅胶管过滤, 以除尽干扰物及水蒸气。当烯烃含量较高时, 可在 5A 分子筛管后串联一支硫酸亚汞硅胶管, 以除尽乙烯、乙炔等。

方法检出限为  $0.04\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

- ① 聚乙烯塑料采气袋、铝箔采气袋或衬铝塑料采气袋。
- ② 弹黄夹。
- ③ 双联球。
- ④ 一氧化碳测定仪, 气路流程见图 3-1-7。

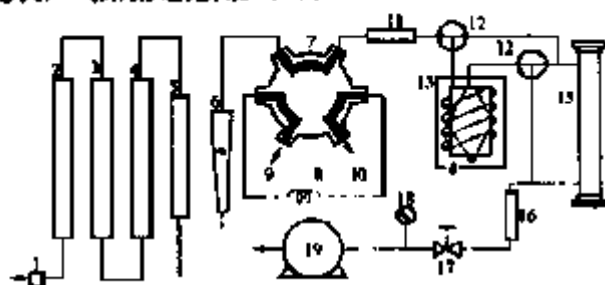


图3-1-7 一氧化碳测定仪气路流程图

- 1—灰尘过滤器; 2—活性炭管; 3—分子筛管; 4—硅胶管; 5—双联球;
- 6—转子流量计; 7—六通阀; 8—定量管; 9—样品气进口; 10—样品气出口;
- 11—小分子筛管; 12—三通阀; 13—加热炉; 14—氧化汞反应室; 15—吸收池;
- 16—载流孔; 17—流量调节阀; 18—真空表; 19—抽气泵

- a. 六通阀：附有10ml定量管。
- b. 反应室：中间大、两端小的不锈钢空腔室，内装0.6gHgO颗粒，上下两端用玻璃毛填紧，见图3-1-8。
- c. 反应室加热炉：为铝加热块，内有4支100W电烙铁芯，温度精度为 $\pm 0.2^{\circ}\text{C}$ 。
- d. 检测器：无火焰原子吸收光电转换检测器。

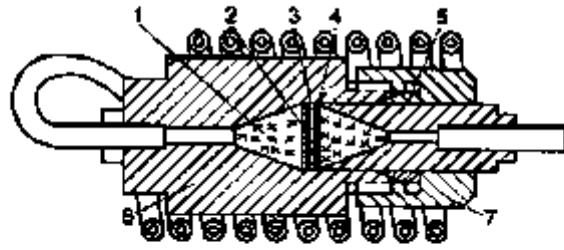


图3-1-8 氧化汞反应室剖面图

- 1—玻璃毛；2—盖板；3—氧化汞；4—隔膜；  
5—密封圈；6—反应室下部；7—反应室上部

### 3. 试剂

- ① 变色硅胶：在 $120^{\circ}\text{C}$ 烘干2h。
- ② 活性炭：在 $120^{\circ}\text{C}$ 烘干2h。
- ③ 雷加拉特催化剂：10~20Fl。
- ④ 5A和13X分子筛：球状，在 $350\sim 400^{\circ}\text{C}$ 活化4h。
- ⑤ 氧化汞：黄色，0.3~0.5mm，颗粒状。制备如下：

氧化汞的制备方法：称取10.0g二氯化汞( $\text{HgCl}_2$ )，溶解于100ml热水中，再称取6.0g氢氧化钠，溶解于100ml水中，待两液冷却至 $30^{\circ}\text{C}$ 以下，取65ml氢氧化钠溶液在搅拌下加到100ml二氯化汞溶液中（不要反过来加），室温下放置1h，中间搅拌两次，然后用去离子水洗涤至无氯离子为止（用1%硝酸银溶液检验洗涤液，至不产生白色浑浊为止）。抽滤，将沉淀在 $40^{\circ}\text{C}$ 烘干，烘干后在暗处切成直径为0.3~0.5mm颗粒，密封于棕色瓶中备用。

⑥ 一氧化碳标准气：浓度为1ppm ( $1.25\text{mg}/\text{m}^3$ )，10ppm ( $12.5\text{mg}/\text{m}^3$ )，25ppm ( $31.25\text{mg}/\text{m}^3$ )，50ppm ( $62.50\text{mg}/\text{m}^3$ )，取用动态方法配制所需浓度的一氧化碳标准气体。

⑦ 碘-活性炭：按1份碘( $\text{I}_2$ )、两份碘化钾(KI)和20份水配成溶液，加入约10份(重量)活性炭，用力搅拌至溶液脱色后，倾出溶液，将活性炭在 $100\sim 110^{\circ}\text{C}$ 烘干备用。

### 4. 采样

用双联球将现场空气抽入采气袋中，洗3~4次，采气500ml，夹紧进气口。

### 5. 步骤

① 仪器启动和调试：按仪器使用说明书将仪器调至最佳工作状态。

② 仪器量程校准：将仪器零点(或记录仪基线)调至零位，“量程”开关置于所需量程，用相应浓度的一氧化碳标准气体，连接在仪器六通阀进气口上，转动六通阀，一氧化碳标准气体经定量管进入，测量峰高( $h$ ) (使峰高在满量程的95%)，重复三次，取峰高平均值( $\text{mm}$ )。

③ 样品测定：将采有样品的采气袋连接在六通阀进气口，挤压采气袋，使空气样品充满定量管，转动六通阀，空气样品进入仪器，测量峰高，重复三次，取峰高平均值( $h_1$ ,  $\text{mm}$ )。

## 6. 计算

$$\text{一氧化碳}(\text{CO}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{C}{h} \times h_1$$

式中: C——一氧化碳标准气体浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$ ;

h——一氧化碳标准气的峰高, mm;

$h_1$ ——一氧化碳样品气的峰高, mm。

## 7. 说明

①水蒸气对测定影响较大, 它能引起基线紊乱、灵敏度下降及本底增高。因此, 仪器中的干燥剂及分子筛应经常更换。最好外接三支串联的氯化钙干燥塔, 以保证仪器正常工作。

②氧化汞寿命一般在一年以上, 用久或使用不当会造成氧化汞活性下降, 反应不灵敏或基线漂移较大, 应采用重新通气活化的办法, 活化温度 $250^\circ\text{C}$ , 活化时间10h以上, 如无效则需更换氧化汞。

③载气(即空气)中一氧化碳在霍加拉特催化剂作用下, 被氧化成二氧化碳, 而二氧化碳与氧化汞不反应, 故可通净化空气调节仪器零点。

④反应后的汞蒸气在排出之前用碘-活性炭吸附, 以免污染空气, 为保证碘-活性炭的效果, 使用1至2个月后, 应重新更换。

⑤新装入反应室的氧化汞, 由于表面有单质汞和杂质, 使用前必须活化, 以提高氧化汞活性及去除本底汞。活化温度一般比操作温度高 $60^\circ\text{C}$ 左右( $240\sim 250^\circ\text{C}$ ), 通气加热10h以上。

## 六、氟化物

氟是较活跃的非金属元素, 自然界分布较广泛, 多以氟化物(金属氟化物、氟化氢、四氟化硅)形式存在。空气中氟化物浓度超过一定量, 会对人群、牲畜及农作物等产生不良影响。空气中氟化物主要来源于金属冶炼等行业, 土壤中的氟化物也会随着飘尘等形式进入空气中。环境空气中氟化物的监测因采样方法不同分为滤膜法和石灰滤纸法。样品采集后可用离子选择电极法测定。

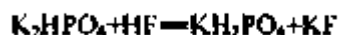
### (一) 滤膜-氟离子选择电极法(A)

空气中的无机气态氟化物以氟化氢、四氟化硅等形式存在, 颗粒物中有时也含有一定量的无机氟化物。已知体积的空气通过磷酸氢二钾(碱性)浸渍的滤膜时, 氟化物被固定或阻留在滤膜上, 滤膜上的氟化物用盐酸溶液浸溶后, 用氟离子选择电极法测定。滤膜法可测定空气中氟化物的小时浓度和日平均浓度。

#### 1. 原理

空气中的氟化物与滤膜上的磷酸氢二钾反应后被固定:

(A) 本方法与 GB/T 15434—1995 等效。



滤膜用盐酸溶液浸湿后，氟化钾(KF)中氟以氟离子(F<sup>-</sup>)形式存在，当氟电极与含氟溶液接触时，电池的电动势(E)随溶液中氟离子活度的变化而改变(遵守能斯特方程)即：

$$E = E_0 - \frac{2.303RT}{F} \times \log C_{\text{F}^-}$$

E与logC<sub>F<sup>-</sup></sub>呈直线关系，(2.303RT)/F为该直线斜率。

本方法测定的是游离的氟离子，某些高价阳离子如Fe<sup>3+</sup>、Al<sup>3+</sup>、Si<sup>4+</sup>存在时(浓度上限为20mg/L)产生干扰，可用加入总离子强度调节缓冲液来消除；若高价离子浓度大于20mg/L时，则需采用蒸馏法消除其干扰，但对于环境空气此种现象很少。

本方法可测得氟化物最低限量为5μg，当采样体积为10m<sup>3</sup>时，最低检出浓度为0.5μg/m<sup>3</sup>。

## 2. 仪器

- ①聚乙烯塑料杯：50ml。
- ②聚乙烯塑料瓶：100ml、1000ml。
- ③氟离子选择电极：灵敏度为10<sup>-6</sup>mol/L。
- ④甘汞电极：盐桥溶液为饱和氯化钾。
- ⑤小型超声波清洗器。
- ⑥磁力搅拌器，具聚乙烯包裹的搅拌子。
- ⑦离子活度计或精密酸度计：分辨率为0.1mV。
- ⑧采样器：流量范围为80~150L/min的采样泵，采样头带支撑滤膜的聚乙烯网架。
- ⑨乙酸-硝酸纤维微孔滤膜：孔径为5μm，直径与采样头配套。
- ⑩磷酸氢二钾浸渍滤膜：将乙酸-硝酸纤维微孔滤膜放入磷酸氢二钾浸渍液中浸湿后，晾干(每次用少量浸渍液，浸渍4~5张滤膜后，换新的浸渍液)，裱放在大张定性滤纸上(干净、无氟，不能用玻璃板或搪瓷盘摊放)；于40℃下烘干(应在无氟空气中进行)，装入塑料盒(袋)中，密封好放入干燥器中备用(干燥器中不加干燥剂)。

## 3. 试剂

本方法所用试剂除另有说明外均为分析纯试剂，所用水为去离子水。

- ①0.25mol/L盐酸溶液：取1000ml水，加入20.8ml盐酸(优级纯，ρ=1.18g/ml)，搅拌均匀。
- ②1.0mol/L氢氧化钠溶液：称取40.0g优级纯氢氧化钠，溶于水，冷却后稀释至1000ml。
- ③5.0mol/L氢氧化钠溶液：称取100.0g优级纯氢氧化钠，溶于水，冷却后稀释至500ml。
- ④氟化钠标准贮备液：称取0.2210g氟化钠(优级纯，于110℃烘干2h，放在干燥器中冷却至室温)，溶解于水，移入100ml容量瓶中，用水稀释至标线，贮于聚乙烯瓶中，此溶液每毫升含1000μg氟，在冰箱中可保存半年，临用时取出，待温度升至室温时使用。
- ⑤临用时用水稀释成含氟100μg/ml(取10.00ml标准贮备液稀释至100ml)、50.0μg/ml(取5.00ml标准贮备液稀释至100ml)、25.0μg/ml(取2.50ml标准贮备液稀释至100ml)。



10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$  (取 1.00ml 标准储备液稀释至 100ml)、5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$  (取 10.00ml 浓度为 50.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准中间液用水稀释至 100ml)、2.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$  (取 10.00ml 浓度为 25.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准中间液, 用水稀释至 100ml) 的标准使用液。

⑥总离子强度调节缓冲液 (TISAB): 称取 58.0g 氯化钠, 10.0g 柠檬酸钠, 量取冰乙酸 50ml, 加水约 500ml, 溶解后加 5.0mol/L 氢氧化钠溶液约 135ml, 调节溶液 pH 值为 5.2, 用水稀释至 1000ml。

⑦磷酸氢二钾浸液液: 称取 76.0g 磷酸氢二钾 ( $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ), 溶解于 1000ml 水中。上述试剂溶液均应贮存于相应的聚乙烯瓶中。

#### 4. 采样

采样时, 在滤膜夹中装入两张磷酸氢二钾浸液滤膜, 中间隔 2~3mm, 以 100~120L/min 流量 (气流线速约为 0.3~0.4cm/s), 做好采样记录 (开始和结束时间、流量、风向、风速、气温、气压、采样点、样品编号等)。采样后, 用干净镊子将样品膜取出, 对折放入塑料袋 (盒) 中, 密封好, 带回实验室, 贮存在空气干燥器中, 必须在六个星期内完成分析。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制

取六个 50ml 塑料杯, 按表 3-1-9 配制标准系列, 也可根据实际样品浓度配制, 不得少于六个点 (分别取等体积的六种标准使用液)。

表 3-1-9 氯化钠标准系列

杯号	1	2	3	4	5	6
氯化钠标准使用液 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	2.50	5.00	10.0	25.0	50.0	100
标准使用液 (ml)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
0.25mol/L 盐酸溶液 (ml)	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
1mol/L 氢氧化钠溶液 (ml)	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00	5.00
TISAB 溶液 (ml)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
水 (ml)	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00	3.00
氟含量 ( $\mu\text{g}$ )	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200

将离子活度计接通, 并按要求将清洗好的氟离子选择电极及甘汞电极插入制备好的标准系列塑料杯中, 测定从低浓度到高浓度逐个进行, 在磁力搅拌器上搅拌数分钟, 待读数稳定后 (即每分钟电极电位变化小于 0.2mV) 停止搅拌, 静置后, 读取毫伏值, 同时记录测定时的温度。用计算器建立直线回归方程, 即计算器在统计状态下, 以氟浓度的对数  $\log C$  为  $x$ , 以测出的毫伏值为  $y$ , 输入计算器进行统计, 建立回归方程  $y = bx + a$ , 要求相关系数  $r > 0.999$ , 斜率符合  $(54 \pm 0.2)$  mV; 或在半对数坐标纸上, 以对数坐标表示氟浓度, 以等距坐标表示毫伏值, 绘制标准曲线。标准曲线应在测定样品的同时绘制。

##### (2) 样品测定

①将样品膜剪成小碎块 (约为 5mm $\times$ 5mm), 放入 50ml 聚乙烯塑料杯中, 加入 0.25mol/L 盐酸溶液 20.0ml, 在超声波清洗器中提取 30min 后, 取出, 待溶液温度冷却至室温, 再加

入 1.0mol/L 氢氧化钠溶液 5.00ml, TISAB 溶液 10.00ml, 水 5.00ml, 总体积 40.00ml, 然后放置 3~5h 进行测定 (不宜放置时间过长)。

②测定方法与绘制标准曲线相同, 读取毫伏值后, 根据回归方程式计算氟含量或从标准曲线上查得氟含量。测定样品时温度与绘制标准曲线时温度之差不应超过  $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 。

### (3) 空白值测定

随机抽取未经采样的磷酸氢二钾浸渍滤膜 4~5 张, 分别用标准加入法进行测定, 即在剪碎的空白膜中加入 0.50ml 的氟化钠标准使用液 (10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ ), 然后按样品测定方法测定其氟含量, 测定溶液总体积为 40.0ml, 取上述滤膜平均值计算空白滤膜氟含量。空白膜氟含量为测定值 ( $\mu\text{g}$ ) 减去加入标准氟含量 5 $\mu\text{g}$ 。

## 6. 计算

$$\text{氟化物}(F, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(W_1 + W_2) - 2W_0}{V_0}$$

式中:  $W_1 + W_2$ ——两张滤膜样品中的氟含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——空白膜平均氟含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_0$ ——标准状态下的采样体积,  $\text{m}^3$ 。

## 7. 说明

①精密性: 四个实验室在不同地点采集平行样, 每组 4~5 个样品, 共取得 25 组, 测得均值范围为 0.57~18.2 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , 平均变异系数为 7.8%, 最大为 22%。

②准确性: 五个实验室测定统一制备的含氟 50.0 $\mu\text{g}$  的标准样品, 相对误差为 0.9%。

③氟离子选择电极法测定氟时, 标准曲线斜率与温度有关, 即斜率=54+0.2 $t$ , 但当温度  $t$  超过 30 $^{\circ}\text{C}$  时, 斜率有可能超过公式计算的结果, 一般应在室温低于 30 $^{\circ}\text{C}$  下操作。

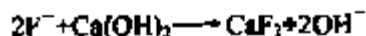
④做标准曲线和样品测定时, 磁力搅拌时间应一致, 并且待测溶液静置, 读数稳定后, 再读取毫伏值。

⑤每批磷酸纤维滤膜都应做空白实验, 并且空白滤膜的氟含量每张应小于 1 $\mu\text{g}$ 。

## (二) 石灰滤纸-氟离子选择电极法 (A)

### 1. 原理

空气中的氟化物 (氟化氢、四氟化硅等) 与浸渍在滤纸上的氢氧化钙反应而被固定, 用总离子强度调节缓冲液提取后, 用氟离子选择电极法测定, 求得石灰滤纸上氟化物的含量, 反映在放置期间空气中氟化物的平均污染水平, 石灰滤纸法又称 LTP 法, 反应方程式如下:



$\text{CaF}_2$  溶解度较小, 被固定在滤膜上, 在盐酸介质中被溶解下来:

(A) 本方法与 GB/T 15433—1995 等效。



溶液中的  $\text{F}^-$  用氟离子选择电极测定（遵守能斯特方程）。

测定体系中的高价阳离子例如  $\text{Fe}^{3+}$ 、 $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Si}^{4+}$ ，加入总离子强度调节缓冲液来消除，当其浓度上限超过 20mg/L 时，尚采用蒸馏法消除干扰。

当采样天数为一个月时，方法的测定下限为  $0.18\mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot \text{d})$ 。

## 2. 仪器

### 1) 石灰滤纸法标准采样装置

① 采样盒：外径 13cm、内径 12.6cm、高 2.5cm（不包括盖）的平底塑料盒，具盖。盒内具有塑料环状垫圈（外径 12.5cm，内径 11.0cm）和固定滤纸用的塑料焊条（或弹簧圈）。

② 防雨罩：采用盆口直径 30cm，盆高 9cm 的搪瓷盆，盆底用铁皮焊一个直径 13cm，高 3cm 的圈，用于安装采样盒。

2) 氟离子选择电极：灵敏度为  $10^{-6}\text{mol/L}$ 。

3) 甘汞电极：盐桥溶液为饱和氯化钾。

4) 小型超声波清洗器。

5) 磁力搅拌器：具聚乙烯包裹的搅拌子。

6) 离子活度计或精密酸度计：分度值小于 0.1mV。

7) 聚乙烯塑料杯：100ml（数个）。

8) 聚乙烯塑料瓶：100ml，1000ml。

9) 石灰滤纸：用两个大培养皿（直径约 15cm 以上）各放入少量石灰悬浊液，将直径 12.5cm 定性滤纸放入第一个培养皿中浸透、沥干，再放在第二个培养皿中浸透、沥干（浸渍 5~6 张滤纸后，换新的石灰悬浊液），然后摊放在大张定性滤纸上（应在干净、无氟的条件下进行），于 60~70℃ 烘干，装入塑料盒（袋）中，密封好放入干燥器中备用（干燥器中不加干燥剂）。

10) 定性滤纸： $\phi 12.5\text{cm}$ 。

## 3. 试剂

本方法所用试剂除另有说明外，均为分析纯试剂，所用水为去离子水。

① 高氯酸：72% (w/v)。

② 2.5mol/L 氢氧化钠溶液：称取 100.0g 优级纯氢氧化钠，溶于水，冷却后稀释至 1000ml。

③ 5.0mol/L 氢氧化钠溶液：称取 100.0g 优级纯氢氧化钠，溶于水，冷却后稀释至 500ml。

④ 石灰悬浊液：称取 56g 氯化钙，加入 250ml 水消化，在搅拌下缓慢加入 72% 高氯酸 250ml，加热至产生白烟，冷却后再加水 200ml，加热蒸发至产生白烟，重复三次，如有沉淀物，用玻璃砂芯漏斗（G）过滤，在搅拌下向所得透明滤液中加入 2.5mol/L 氢氧化钠溶液 1000ml 得到氢氧化钙悬浊液，静置沉降后，倾出上清液，再用水重复洗涤 5~6 次，最后加水至 5000ml，浓度约为 1%，置于冰箱中待用。用时摇匀。

⑤ 总离子强度调节缓冲液（TISAB）：称取 58.0g 氯化钠、10.0g 柠檬酸钠，量取冰乙酸 50ml，加入约 500ml 水，溶解后，加 5.0mol/L 氢氧化钠溶液约 135ml，调节溶液 pH 值为 5.2，用水稀释至 1000ml。

⑥氯化钠标准储备液：称取 0.2210g 氯化钠（优级纯，于 110℃ 烘干 2h，放在干燥器中冷却至室温），溶解于水，移入 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，贮于聚乙烯瓶中。此溶液每毫升含 1000 $\mu\text{g}$  氟，在冰箱中可保存半年，临用时取出，将温度升至室温时使用。

⑦临用用水稀释成含氟 100 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、50.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、25.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、5.00 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、2.50 $\mu\text{g}/\text{ml}$  的标准使用液。配制方法同方法（一）滤膜-氟离子选择电极法试剂⑤。

#### 4. 采样

取一张石灰滤纸，平铺在平底塑料采样盒底部，用环状塑料卡圈压好滤纸边，再用具有弹性的塑料焊条或卡簧沿盒边压紧（盒上可安装铆钉卡住焊条），将滤纸牢牢地固定，盖好盖，携至采样点。

采样点间距离一般为 1km 左右，距污染源近时，采样点间距离可缩小，远离污染源的采样点间距可加大。采样点可设在较空旷的地方，避开局部小污染源（如烟筒等），采样装置可固定在离地面 3.5~4m 的电线杆或采样架上；在建筑物密集的地方，可安装在楼顶，与基础面相对高度应大于 1.5m。

采样时，将装好石灰滤纸的采样盒盖取下，装入采样防雨罩的盆底铁圈内，固定好，使石灰滤纸面向下，暴露在空气中，采样时间为 7d 到一个月，做好采样记录（记录放样品地点、样品编号及放样、取样时间（月、日、时））。收样品时，取下样品盒，加盖密封，带回实验室，贮存在干燥器内，在六个月内完成分析。

#### 5. 步骤

##### （1）标准曲线的绘制

取六个 100ml 聚乙烯塑料杯，按表 3-1-10 配制标准系列，也可根据待测样品浓度配制，不得少于 6 个点（分别取等体积的六种标准使用液）。

表 3-1-10 氯化钠标准系列

杯号	1	2	3	4	5	6
氯化钠标准使用液浓度 ( $\mu\text{g}/\text{ml}$ )	2.50	5.00	10.0	25.0	50.0	100
标准使用液取样量 (ml)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
TISAB 溶液 (ml)	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00	25.00
水 (ml)	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00	23.00
氟含量 ( $\mu\text{g}$ )	5.00	10.0	20.0	50.0	100	200

将离子活度计接通，预热的 30min，按要求将清洗好的氟离子选择电极及甘汞电极插入制备好的标准系列溶液中，测定从低浓度到高浓度逐个进行，在磁力搅拌器上搅拌数分钟，待读数稳定后（即每分钟电极电位变化小于 0.2mV）停止搅拌，静置后，读取毫伏值，同时记录测定时的温度，以氟浓度的对数  $\log C$  为  $x$ ，以测出的毫伏值为  $y$ ，输入计算机进行统计，建立回归方程  $y = bx + a$ ，要求相关系数  $r > 0.999$ ，斜率符合  $(54 \pm 0.2t) \text{ mV}$ ，或在半对数坐标纸上，以对数坐标表示氟浓度，以等距坐标表示毫伏值，绘制标准曲线，标准曲线应在测定样品的同时绘制。

##### （2）样品测定

①取出石灰滤纸样品，剪成小碎块（约为5mm×5mm），放入100ml聚乙烯塑料杯中，加入TISAB缓冲液25.0ml及水25.00ml，总体积50.00ml，在超声波清洗器中提取30min，取出放置过夜（加盖，防止放置时污染）。

②按标准曲线的测定方法，读取毫伏值后，根据回归方程计算氟含量或从标准曲线上查得氟含量。测定样品时温度与绘制标准曲线时温度之差不应超过±2℃。

### (3) 空白值测定

随机抽取4~5张未采样的石灰滤纸，分别用标准加入法进行测定。即在剪碎的空白石灰滤纸中加入0.50ml的氟化钠标准使用液（10.0μg/ml），然后按样品测定方法测定其氟含量，测定溶液总体积为50.0ml，取其平均值计算空白石灰滤纸的氟含量（空白石灰滤纸的氟含量每张不应超过1μg）；空白石灰滤纸氟含量为测定值（μg）减去加入标准氟含量（5μg）。

## 6. 计算

$$\text{氟化物}(F, \mu\text{g}/(\text{dm}^2 \cdot d)) = \frac{W - W_0}{S \times n}$$

式中：W——石灰滤纸样品中的氟含量，μg；

W<sub>0</sub>——空白石灰滤纸平均氟含量，μg；

S——样品滤纸暴露在空气中的面积，dm<sup>2</sup>；

n——样品滤纸在空气中放置天数（准确至0.1d）。

## 7. 说明

①精密度：五个实验室在不同地点采集平行样，每组五个样品，测定均值范围为2.01~192μg/(dm<sup>2</sup>·d)，平均变异系数为5.5%，最大为16.6%。

②准确度：五个实验室测定统一制备的含氟50.0μg石灰滤纸标准样品，相对误差为0.23%。

③~④同方法（一）③~④。

⑤每批石灰滤纸都应做空白实验，并且空白石灰滤纸的氟含量每张应小于1μg。

## 七、硫酸盐化速率

碱片法测定硫酸盐化速率，不需采样动力，简单易行。由于采样时间长，测定结果能较好地反映空气中含硫污染物（主要是二氧化硫）的污染状况和污染趋势。

碱片法操作简便，试剂毒性低。

### (一) 碱片-重量法(B)

#### 1. 原理

硫酸钾溶液浸渍过的玻璃纤维滤膜暴露于空气中，与空气中的二氧化硫、硫酸雾、硫化氢等发生反应，生成硫酸盐。测定生成的硫酸盐含量，计算硫酸盐化速率，其结果以每日在100cm<sup>2</sup>碱片上所含一氧化氮毫克数表示。反应式如下：



方法检出限为  $0.05 \text{ mg SO}_2 / (100 \text{ cm}^2 \text{ 碱片} \cdot \text{d})$ 。

## 2. 仪器

①塑料皿：内径 72mm，高 10mm（可采用普通玻璃罐头瓶塑料盖）。

②塑料垫圈：厚 1~2mm，内径 50mm，外径 72mm，能与塑料皿紧密配合。

③塑料皿支架：将两块  $120 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$  聚氯乙烯硬塑料板成  $90^\circ$  角焊接，下面再焊接一个高 30mm，内径为  $78 \sim 80 \text{ mm}$  的聚氯乙烯短管，短管上钻三个螺栓眼，互成  $120^\circ$ ，各眼距塑料板面 15mm。使用时，将塑料皿倒装在支架的聚氯乙烯短管内，用三个钢螺栓固定塑料皿。见图 3-1-9。

④分析天平：感量  $0.1 \text{ mg}$ 。

⑤玻璃砂芯坩埚  $G_1$ 。

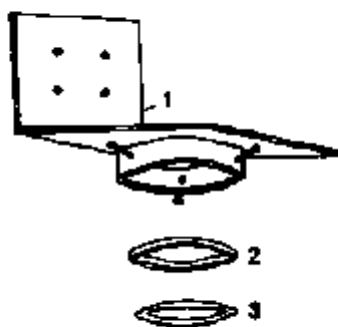


图 3-1-9 碱片采样架

1—塑料皿支架；2—塑料皿；3—塑料垫圈

## 3. 试剂

①30% (m/V) 碳酸钾溶液：称取 75g 无水碳酸钾，溶解于水，加甘油 7.0ml，用水稀释至 250ml，贮于具橡皮塞的细口瓶中。

②盐酸溶液 C (HCl) = 0.4mol/L：量取浓盐酸 33ml，用水稀释至 1000ml。

③10% (m/V) 氯化钡溶液。

④1.0% (m/V) 硝酸钡溶液。

⑤EDTA-钡溶液：称取 7.0g  $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ ，溶解于水，加氨水 5.0ml，稀释至 1000ml。

⑥(1+4) 盐酸溶液。

## 4. 采样

### (1) 碱片的制备

将玻璃纤维滤膜剪成直径 7.0cm 的圆片，毛面向上，平放在 150ml 烧杯口上。用刻度吸管均匀滴加 30% 碳酸钾溶液 1.0ml 于每片滤膜上，使溶液在滤膜上扩散直径为 5cm，滤膜在  $60^\circ \text{C}$  烘干，贮于干燥器内备用。

### (2) 放样

将碱片毛面向外放入塑料皿，用塑料垫圈压好边缘，装在塑料袋中携至采样现场，使滤膜面向下固定在塑料皿支架上。采样点除考虑气象因素的影响及采样地点之间的合理布局之外，还应注意不要接近烟囱等含硫气体污染源，并尽量避免受人的干扰。采样高度为 5~10m，如放置在屋顶上，应距离屋顶 1~1.5m，放置时间为  $30 \text{ d} \pm 2 \text{ d}$ 。放样和收样时，记录和核对放样地点、滤膜编号及时间（月、日、时）。

## 5. 步骤

①沿塑料垫圈内缘，用锋利小刀刻下直径为 5.0cm 的样品膜，置于 150ml 烧杯中，斜靠在玻璃棒上，盖住表面皿，小心地从烧杯嘴处滴加 0.4mol/l 盐酸溶液约 20ml。待二氧化碳完全逸出后，将碱片捣碎，加热至近沸 2~3min。

②用少量水冲洗表面皿，用中速定量滤纸将样品溶液滤入 150ml 烧杯中。过滤时只倾出上层清液，尽量不让碎碱片进入漏斗。用温水以倾注法洗涤碱片残渣数次。滤液和洗涤液共 60~100ml。

③将滤液加热（不得沸腾）浓缩至 40ml（采暖期二氧化碳浓度高时，体积可为 60~80ml）。

④在加热条件下，搅拌并逐滴加入 10%氯化钡溶液 1ml（18~20 滴），开始时要快搅慢滴，以获得颗粒粗大的硫酸钡沉淀。待硫酸钡沉降后，在上层清液中加 1~2 滴氯化钡溶液，检查沉淀是否完全。

加热陈化 30min，搅拌数次，冷却，放置 2h（或过夜）后过滤。

⑤将硫酸钡沉淀滤入已恒重的 G<sub>4</sub> 玻璃砂芯坩埚中，抽气过滤。用温水洗涤并将沉淀转入坩埚，最后用旋帚擦下杯壁上的沉淀并洗入坩埚。用温水洗涤坩埚中的沉淀直至滤液中不含氯离子为止（用 1.0%硝酸银溶液检查）。洗涤液总体积控制在 60~80ml，避免沉淀溶解损失。

⑥坩埚放在 105~110℃ 烘箱中烘 1.5h，在干燥器中冷却 40min，称重，再烘 0.5h，冷却，称量至恒重（两次重量之差不超过 0.4mg）。

将 2~3 片保存在干燥器中的空白碱片，按同法操作，测出空白值（mg）。

## 6. 计算

硫酸盐化速率 ( $\text{SO}_3$ , mg / (100cm<sup>2</sup> 碱片 · d))

$$= \frac{(W_a - W_b)}{S \cdot n} \times \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{BaSO}_4}} \times 100 = \frac{(W_a - W_b)}{S \cdot n} \times 34.3$$

式中： $W_a$ ——样品碱片中测得的硫酸钡重量，mg；

$W_b$ ——空白碱片中测得的硫酸钡重量，mg；

$M_{\text{SO}_3}$ —— $\text{SO}_3$  分子量；

$M_{\text{BaSO}_4}$ —— $\text{BaSO}_4$  分子量；

$S$ ——样品碱片有效采样面积，cm<sup>2</sup>；

$n$ ——碱片采样放置天数，准确至 0.1d。

## 7. 说明

①制备碱片时，滴加碳酸钾溶液应保证滤膜浸渍均匀，不得出现空白。

②坩埚恒重时各次称量、冷却时间及坩埚排列顺序要保持一致，避免因条件不一致造成误差。

③用过的玻璃砂芯坩埚应及时用水冲出其中的沉淀，用温热的 EDTA-氨溶液浸洗后，

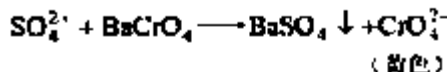
再用(1+4)盐酸溶液浸洗,用水抽滤,仔细洗净,烘干备用。

④采样支架及设备,在保证基本尺寸合乎要求的条件下,固定塑料皿的方法可根据具体情况自行设计和加工。

## (二) 碱片-铬酸钡分光光度法(B)

### 1. 原理

在弱酸性溶液中,碱片样品溶液中的硫酸根离子与铬酸钡悬浊液发生以下交换反应:



在氯-乙醇溶液中,分离除去硫酸钡及过量的铬酸钡,反应释放出的黄色铬酸根离子与硫酸根浓度成正比,根据颜色深浅,用分光光度法测定。

本方法检出限为  $10\mu\text{g}/10\text{ml}$  (按与吸光度 0.01 相对应的三氧化硫浓度计) 和  $0.03\text{SO}_2\text{mg}/(100\text{cm}^2\text{碱片}\cdot\text{d})$ 。

### 2. 仪器

- ①~③同(一)碱片-重量法①~③。
- ④具塞比色管: 25ml。
- ⑤慢速定量滤纸。
- ⑥分光光度计。

### 3. 试剂

- ①30% (m/V) 碳酸钾溶液: 同(一)碱片-重量法。
- ②硫酸钾标准溶液: 称取 0.2176g 无水硫酸钾(优级纯,在 105℃干燥 2h), 溶解于水, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升相当于 1000 $\mu\text{g}$  三氧化硫。
- ③硫酸钾标准使用液: 吸取硫酸钾标准溶液 10.00ml 于 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。在冰箱中可稳定一周。此溶液每毫升相当于 100 $\mu\text{g}$  三氧化硫。
- ④铬酸钡的精制: 称取 5.0g 氯化钡, 3.0g 重铬酸钾, 分别溶解于 50ml 水中, 混合, 生成铬酸钡沉淀。加浓盐酸 16.7ml, 再加水至 500ml, 加热到 70~80℃, 使之溶解, 加 0.1% 溴代百里酚蓝指示剂 3 滴, 用 2mol/L 氢氧化铵中和至溶液呈蓝色, 沉淀析出。以倾注法用温热的水洗涤沉淀 2~3 次, 再用冷水洗涤 2~3 次, 经 0.45 $\mu\text{m}$  微孔滤膜抽滤。在 105~110℃干燥 2h, 于研钵中研细, 在广口瓶中保存。
- ⑤铬酸钡悬浊液: 称取 0.50g 精制的铬酸钡溶解于含有浓盐酸 0.42ml 和冰乙酸 14.7ml 的 200ml 水中, 混匀。贮于聚乙烯塑料瓶中, 临用时充分振荡均匀。
- ⑥氯化钙-氨溶液: 称取 1.1g 氯化钙, 用少量 1mol/L 盐酸溶液溶解, 加 6.0mol/L 氢氧化铵至 400ml。
- ⑦0.1% (m/V) 溴代百里酚蓝指示剂。
- ⑧3.24mg/ml 氯化钾溶液: 称取 3.240g 氯化钾, 溶解于水, 稀释至 1000ml。



## 4. 采样

同(一) 碱片-重量法。

## 5. 步骤

## (1) 标准曲线的绘制

取六支 25ml 具塞比色管, 按表 3-1-11 配制标准系列。

表 3-1-11 亚硫酸标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
硫酸钾标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
3.24mg/ml 氯化钾溶液(ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	6.00
三氧化硫含量(μg)	0	50	100	200	300	400

各管加摇匀的铬酸钡悬液 2.0ml, 充分混合, 再加氯化钙-钡溶液 1.00ml, 混合后加 95%乙醇 10.0ml, 加水至标线, 振荡约 1min, 置于 15℃ 以下的冷水浴中冷却 10min, 用两层慢速定量滤纸过滤, 或用 0.45μm 微孔滤膜抽滤, 弃去初滤液 2~3ml, 再收集滤液 10~15ml 于干燥的具塞比色管中, 于波长 420nm 处, 用 3cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度。以吸光度对三氧化硫含量 (μg), 绘制标准曲线。

## (2) 样品溶液的制备

沿塑料垫圈的内缘, 用锋利小刀刻下直径为 5.0cm 的样品膜, 置于 150ml 烧杯中, 斜靠在玻璃棒上, 盖上表面皿, 小心地从烧杯嘴处滴加 0.4mol/L 盐酸溶液, 至溶液为弱酸性 (pH3~5, 用 pH 试纸试验)。待二氧化碳安全逸出后, 将碱片捣碎, 加热至近沸 2~3min。

用少量水冲洗表面皿, 用中速定量滤纸将样品溶液滤入 200ml 容量瓶中 (污染轻的地区可定容为 100ml), 过滤时尽量不计滤膜碎片进入漏斗, 再用温热的水 60ml 分三次以倾注法洗涤滤纸, 洗涤液并入容量瓶中。最后用水稀释至标线, 摇匀, 即为样品溶液。

另取存放在干燥器中的空白碱片 3 张, 一起放入 150ml 烧杯中, 与样品膜同法处理, 制成空白碱片待测溶液 (100ml)。

## (3) 样品的测定

吸取适量样品溶液于 25ml 具塞比色管中, 用氯化钾溶液稀释至体积为 10.0ml, 以下步骤同标准曲线绘制。取空白碱片溶液 10.0ml, 同法测定其三氧化硫含量, 计算出每张空白碱片所含三氧化硫的量 (μg)。

## 6. 计算

硫酸盐化速率 [ $\text{SO}_3$ , mg / (100cm<sup>2</sup> 碱片 · d)]

$$= \left( W \times \frac{V_1}{V_2} - W_0 \right) \times \frac{100}{1000 \times S \times d} = \left( W \times \frac{V_1}{V_2} - W_0 \right) \times \frac{1}{10 \times S \times d}$$

式中:  $W$ ——测定时所取样品溶液中三氧化硫含量, μg;

$W_0$ ——每张空白碱片所含三氧化硫的量, μg;

- $V_1$ ——样品溶液总体积, ml;  
 $V_2$ ——测定时所取样品溶液体积, ml;  
 $S$ ——样品碱片有效采样面积,  $\text{cm}^2$ ;  
 $n$ ——碱片采样放置天数, 准确至 0.1d。

### 7. 说明

①在溶液中加入氯化钙-氨溶液、乙醇, 并在冷水浴中冷却 10min, 可降低硫酸钡及铬酸钡的溶解度, 使方法的重现性好, 试剂空白值低而且稳定。

②玻璃仪器不要用铬酸洗液洗涤, 以免干扰测定。

③、④同(一)碱片-重量法①、④。

⑤在处理用碳酸钾浸渍的碱片时, 需加盐酸溶液, 样品溶液中含氯化钾, 故在绘制标准曲线的溶液中加入氯化钾溶液, 使之与样品溶液的组成接近。

⑥具备紫外可见分光光度计的实验室, 可在波长 372nm 处, 用 1cm 比色皿, 以水为参比, 测定铬酸根离子的吸光度。

### (三) 碱片-离子色谱法 (B)

#### 1. 原理

碱片样品溶液注入离子色谱仪, 基于待测阴离子对低容量强碱性阴离子交换树脂(交换柱)的相对亲和力不同而彼此分开。被分离的阴离子随淋洗液流经强酸性阳离子树脂(抑制柱)时, 被转换为高电导的酸型, 淋洗液组分( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ - $\text{NaHCO}_3$ )则转变成电导率很低的碳酸(消除背景电导), 用电导检测器测定转变为相应酸型的阴离子, 与标准溶液比较, 根据保留时间定性, 峰高或峰面积定量。

方法检出限为  $0.2\mu\text{g SO}_4^{2-}/\text{ml}$ 、 $0.03\text{SO}_3/\text{mg}$  ( $100\text{cm}^2$  碱片·d)。

#### 2. 仪器

- ①玻璃或聚乙烯塑料注射器: 1ml。
- ②聚乙烯塑料瓶: 120ml。
- ③聚乙烯塑料桶: 3L。
- ④微孔滤膜:  $0.45\mu\text{m}$ 。
- ⑤抽滤装置。
- ⑥超声波清洗器。
- ⑦离子色谱仪: 具电导检测器。

#### 3. 试剂

①30% (m/V) 碳酸钾溶液: 同(一)碱片-重量法。

②淋洗液: 称取 2.544g 无水碳酸钠(优级纯)和 2.520g 碳酸氢钠(优级纯)分别溶解于 1000ml 水中, 使用时各取 200ml 上述碳酸钠和碳酸氢钠溶液, 混匀, 用水稀释至 2000ml, 此溶液浓度为  $C(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 0.0024\text{mol/L}$ 、 $C(\text{NaHCO}_3) = 0.0030\text{mol/L}$ 。经  $0.45\mu\text{m}$  微孔滤

膜过滤后使用。

③硫酸钾标准溶液：称取 0.4535g 硫酸钾（在 105℃±5℃干燥 2h），溶解于少量淋洗液，移入 250ml 容量瓶，用淋洗液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 1000μg 硫酸根。使用时吸取此溶液 25.00ml 于 250ml 容量瓶中，用淋洗液稀释至标线，此溶液每毫升含 100μg 硫酸根（SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>）。

④再生液：按仪器使用说明书规定的方法配制

#### 4. 采样

同（一）碱片重量法。

#### 5. 步骤

##### （1）色谱条件

流动相：碳酸氢钠-碳酸钠淋洗液。

C(NaHCO<sub>3</sub>-Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>)=3.0mmol/L-2.4mmol/L。

淋洗液流速：3ml/min；进样体积：100μl。

记录仪转速：4mm/min。

柱温：室温（不低于 18℃）±0.5℃。

##### （2）离子色谱图

见图 3-1-10。

##### （3）标准曲线的绘制

取六个 10ml 容量瓶，按表 3-1-12 配制硫酸钾标准系列。

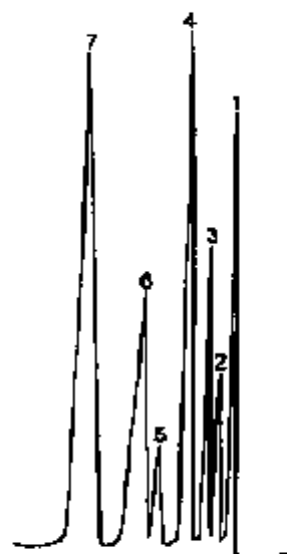


图 3-1-10 典型离子色谱图

1—氟离子；2—氯离子；3—亚硝酸根；

4—硝酸根；5—溴离子；6—硝酸根；7—硫酸根

表 3-1-12 硫酸钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
100μg/ml 硫酸钾标准溶液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
硫酸根离子浓度(μg/ml)	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0

各瓶用淋洗液稀释至 10ml 标线，摇匀。

按所用离子色谱仪的操作规程，在相同色谱条件下，测定各标准溶液的保留时间和峰高，以峰高值对硫酸根离子浓度（μg/ml），绘制标准曲线。

##### （4）样品溶液的制备

沿塑料垫圈内缘，用锋利的小刀刻下直径 5cm 的样品膜，置于内装 30ml 淋洗液的 100ml 烧杯中，捣碎。用超声波清洗器洗两次，共 15min。再用两层中速定量滤纸过滤于 100ml 容量瓶中，滤液以少量淋洗液洗涤两次，合并洗涤液于 100ml 容量瓶中，用淋洗液稀释至标线，混匀。经 0.45μm 微孔滤膜干过滤，弃去初滤液 10ml，取中段滤液 10ml 待测。

另取存放在干燥器中的空白碱片 2 张，同法处理，制备空白碱片溶液。

## (5) 测定

将空白溶液、样品溶液和标准溶液依次注入离子色谱仪分析,测定峰高。以单点外标法或标准曲线法计算硫酸根离子的浓度。

## 6. 计算

由下式分别计算碱片样品溶液和空白溶液中硫酸根离子的含量 ( $\mu\text{g}$ ):

$$W(\text{SO}_4^{2-}, \mu\text{g}) = K \cdot h \cdot V_1$$

式中:  $K$ ——硫酸根标准溶液浓度和峰高比值,  $\mu\text{g}/(\text{ml} \cdot \text{mm})$ ;

$h$ ——样品溶液硫酸根离子峰高,  $\text{mm}$ ;

$V_1$ ——样品溶液总体积,  $\text{ml}$ 。

硫酸盐化速率 [ $\text{SO}_3$ ,  $\text{mg}/(100\text{cm}^2 \text{碱片} \cdot \text{d})$ ]

$$= \frac{(W - 1/2W_0)}{S \cdot n} \times \frac{M_{\text{SO}_3}}{M_{\text{SO}_4^{2-}}} \times \frac{100}{1000} = \frac{(W - 1/2W_0)}{S \cdot n} \times 0.0833$$

式中:  $W$ ——样品溶液中硫酸根离子含量,  $\mu\text{g}$ ;

$W_0$ ——空白溶液中硫酸根离子含量,  $\mu\text{g}$ ;

$M_{\text{SO}_3}$ —— $\text{SO}_3$ 分子量;

$M_{\text{SO}_4^{2-}}$ —— $\text{SO}_4^{2-}$ 分子量;

$S$ ——样品碱片有效采样面积,  $\text{cm}^2$ ;

$n$ ——碱片采样放置天数, 准确至 0.1d。

## 7. 说明

①所用去离子水电导率应小于  $1\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

②淋洗液使用前应脱气。

③、④同(一)碱片-重量法①、④。

## 八、氮

氮以游离态或以其盐的形式存在于大气中,氮的测定方法有:纳氏试剂分光光度法、次氯酸钠-水杨酸分光光度法、离子选择电极法和离子色谱法。纳氏试剂分光光度法测定氮,方法简便,但选择性略差,且测定过程中使用的纳氏试剂含有大量的汞盐,毒性较强,容易造成二次污染;次氯酸钠-水杨酸分光光度法较灵敏,选择性好,但操作较复杂;离子选择电极法具有准确、简便,测定范围宽等优点;离子色谱法具有高选择性且灵敏、快速和简便,可同时测定多组分,但需要配备相应的仪器和阳离子分离柱,增加了测定成本。

## (一) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (A)

## 1. 原理

用稀硫酸溶液吸收空气中的氯气, 生成硫酸氯胺。在亚硝基铁氰化钠存在下, 以酒石酸钾钠作掩蔽剂, 铵离子、水杨酸和次氯酸钠反应生成蓝色化合物, 根据颜色深浅, 用分光光度计于波长 698nm 处, 用 1cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度。

本方法检出限为  $0.1\mu\text{g}/10\text{ml}$ , 当采样体积为 20L 时, 最低检出浓度为  $0.007\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

- ①大型气泡吸收管, 具 10ml 刻度线。
- ②具塞比色管: 10ml。
- ③空气采样泵: 流量范围 1~10L/min。
- ④分光光度计。

## 3. 试剂

除非另有说明, 所用试剂均为分析纯。

①无氨水制备: a 蒸馏法: 每升蒸馏水中加入 0.1ml 硫酸, 在全玻璃蒸馏器中蒸馏, 弃去 50ml 初馏液, 接收其余馏出液于具磨口塞的玻璃瓶中, 密封保存。

b 离子交换法: 使蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂柱。

②吸收液: 硫酸溶液  $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)=0.005\text{mol/L}$ 。

③5mol/L 氢氧化钠溶液: 称取 100g 氢氧化钠, 溶于水, 冷却后稀释至 500ml。

④水杨酸-酒石酸钾钠溶液: 称取 10.0g 水杨酸  $[\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})\text{COOH}]$ , 置于 150ml 烧杯中, 再加入 5 mol/L 氢氧化钠溶液 15 ml, 充分搅拌使之完全溶解。必要时, 再滴加少量 5 mol/L 氢氧化钠溶液 (由于水杨酸很难溶解, 因此需不断搅拌, 在配置过程中避免加入碱液过量)。另称取 10.0g 酒石酸钾钠  $(\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ , 溶解于约 100ml 水中, 加热煮沸至体积剩余一半以除去氨。冷却后, 与上述溶液合并, 用水稀释至 200ml, 混匀。此溶液 pH 为 6.0~6.5。贮于棕色瓶中保存, 至少可稳定一个月。

⑤亚硝基铁氰化钠溶液: 称取 0.10g 亚硝基铁氰化钠  $(\text{Na}_2[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O})$ , 置于 10ml 具塞比色管中, 加水至标线, 振荡使之溶解。临用时现配。

⑥1% (m/V) 淀粉指示剂: 称取 1g 可溶性淀粉, 用少量水调成糊状, 再用刚煮沸的水冲稀至 100ml, 冷却后贮于细口瓶中。

⑦6mol/L 硫酸溶液  $C(1/2 \text{H}_2\text{SO}_4)$ 。

⑧3.0g/L 碘酸钾标准溶液: 称取约 1.5g 碘酸钾 ( $\text{KIO}_3$ , 优级纯,  $110^\circ\text{C}$  烘干 2h), 称准至 0.0001g 溶解于水, 移入 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

⑨0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ : 称取 25g 硫代硫酸钠  $(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O})$ , 溶解于 1000ml 新煮沸并已冷却的水中, 加 0.20g 无水碳酸钠, 贮于棕色细口瓶中, 放置一周后标定其浓度, 若溶液出现浑浊时, 应该过滤。

(A) 本方法与 GB/T 14679—93 等效

标定方法：吸取碘酸钾标准溶液 25.00ml，置于 250ml 碘量瓶中，加 70ml 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾，振荡至完全溶解后，再加 6mol/L 硫酸溶液 5ml，立即塞好瓶塞，混匀。于暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至浅黄色，加淀粉溶液 1ml，继续滴定至蓝色刚消失为终点，按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3, \text{mol/L}) = \frac{W \times 100}{35.67 \times V} \times \frac{25.00}{500.0} = \frac{50 \times W}{35.67 \times V}$$

式中：W——称取碘酸钾的重量，g；

V——滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

35.67——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠溶液的碘酸钾 ( $1/6 \text{KIO}_3$ ) 的质量，g。

⑩ 甲基橙指示剂：称取 0.05g 甲基橙，溶于 100ml 水中。

⑪ 碘化钾。

⑫ 酚酞指示剂：称取 0.5g 酚酞，溶于 50ml 95% 乙醇中，用水稀释至 100ml。

⑬ 0.1000mol/L 碳酸钠标准溶液 ( $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ )：称取 2.6498g 无水碳酸钠（优级纯或基准试剂于 250℃ 烘 1-4h），溶于少量无二氧化碳水中（蒸馏水或去离子水煮沸 15min，冷却至室温），移入 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀。贮于聚乙烯瓶中，可保存一周。

⑭ 0.1mol/L 盐酸标准溶液：吸取 8.4ml 盐酸 ( $\rho=1.19\text{g/ml}$ )，用水稀释至 1000ml，此溶液浓度约为 0.1mol/L。其准确浓度按下述方法标定：

吸取 25.00ml 碳酸钠标准溶液于 250ml 锥形瓶中，加入无二氧化碳水稀释至约 100ml，加入 3 滴甲基橙指示剂，用盐酸标准溶液滴定至由桔黄色刚变成桔红色，按下式计算其准确浓度：

$$C(\text{HCl}, \text{mol/L}) = \frac{25.00 \times 0.1000}{V}$$

式中：V——盐酸标准溶液滴定的体积，ml。

⑮ 次氯酸钠溶液：可用市售商品试剂，也可自行制备。方法为：将浓盐酸加入盛有二氧化锰的反应瓶中，置于 50~60℃ 热水浴上，用 2mol/L 氢氧化钠溶液吸收逸出的氯气，即得次氯酸钠溶液。

市售或自制品均需用碘量法测定其有效氯含量，用酸碱滴定法测定其游离碱含量，方法如下：

有效氯的测定：吸取次氯酸钠溶液 1.00ml，置于碘量瓶中，加水 50ml、2.0g 碘化钾，混匀。加 6mol/L 硫酸溶液 5ml，塞好瓶塞，混匀。于暗处放置 5min 后，用 0.1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至浅黄色，加淀粉溶液 1ml，继续滴定至蓝色刚消失为终点，按下式计算有效氯：

$$\text{有效氯}(\text{Cl}, \%) = \frac{C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times V \times 35.45}{1000} \times 100$$

式中：C ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

V——滴定消耗的硫代硫酸钠标准溶液的体积，ml；

35.45——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液的氯气 ( $1/2 \text{Cl}_2$ ) 的质量，g。

游离碱的测定：吸取次氯酸钠溶液 1.00ml，置于 150ml 锥形瓶中，加入适量水，以酚酞为指示剂，用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色刚消失为终点。

取适量上述次氯酸钠溶液，加适量 5 mol/L 氢氧化钠溶液并用水稀释使配制成含有有效氯浓度为 0.15% (m/V)、游离碱浓度为 0.75 mol/L (以 NaOH 计) 的次氯酸钠溶液。贮于棕色滴瓶中，可稳定一周。

⑥氯化铵标准贮备液：称取 0.7855g 氯化铵（优级纯，105℃ 烘干 2h），溶解于水，移入 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升相当于含 1000μg 氨。

⑦氯化铵标准使用液：临用时，吸取氯化铵标准贮备液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升相当于含 10.0μg 氨。

#### 4. 采样及样品保存

①采样：采样系统由吸收管、流量计和抽气泵组成，吸收管内装 10ml 吸收液，以 1~5L/min 的流量采气 20~30L。

②样品保存：样品应尽快分析，以防止吸收空气中的氨。若不能立即分析，需转移到具塞比色管中封存好，在 2~5℃ 下存放，可保存一周。

#### 5. 步骤

①标准曲线的绘制：取七支 10ml 具塞比色管，按表 3-1-13 配制标准系列。

表 3-1-13 氯化铵标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
氯化铵标准使用液(ml)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.20
氨含量(μg)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	12.0

向各管中加入 1.00ml 水杨酸-酒石酸钾钠溶液、2 滴亚硝基铁氰化钠溶液，用水稀释至标线，加入 2 滴次氯酸钠溶液，混匀，放置 1h，用 1cm 比色皿，于波长 698nm 处，以水为参比，测定吸光度。以扣除试剂空白后的吸光度对氨含量 (μg)，绘制标准曲线。

②样品测定：采样后，将样品溶液移入 10ml 具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管，洗涤液并入比色管，加入 1 滴 1.0 mol/L 氢氧化钠溶液并用水稀释至标线，混匀。吸取一定体积（视样品浓度而定）样品溶液于另一支 10ml 具塞比色管中，以下步骤同标准曲线的绘制，测定吸光度，由扣除试剂空白后的吸光度，计算或从标准曲线上查出氨含量。

#### 6. 计算

$$\text{氨}(\text{NH}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_n} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中，W——测定时所取样品溶液中氨含量，μg；

$V_n$ ——标准状态下的采样体积，L；

$V_1$ ——样品溶液总体积，ml；

$V_2$ ——测定时所取样品溶液体积，ml。

#### 7. 说明

①本方法测定的是空气中氨气和颗粒物中可溶性铵盐的总和，不能分别测定两者的浓

度。

②为降低试剂空白值，所有试剂均用无氨水配制。

③于氯化铵标准贮备液中加1~2滴氯仿，可以抑制微生物的生长。

④酒石酸钾钠是造成空白值过高的主要原因，必要时检查酒石酸钾钠的试剂空白。

⑤当室温高于20℃时，0.5h即可发色完全；当室温低于15℃时，1h可发色完全。溶液发色完全后，颜色可稳定24h。

⑥比色管等玻璃器皿的清洗，溶解100g氢氧化钾于100ml水中，冷却后加入95%(V/V)的乙醇900ml，此溶液应贮于聚乙烯瓶中。

⑦对浓度为1.2 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 和10.8 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 的标准溶液及浓度为1.2 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 和10.8 $\mu\text{g}/10\text{ml}$ 的模拟样品，进行双份平行测定共6批次，测定的相对标准偏差分别为2.7%、0.74%和2.6%、1.3%。

## (二) 纳氏试剂分光光度法(A)

### 1. 原理

用稀硫酸溶液吸收的氨，在碱性条件下与纳氏试剂反应生成黄棕色络合物，该络合物的色度与氨的含量成正比，在420nm波长处进行分光光度测定。

样品中含有三价铁等金属离子、硫化物和脲类有机物时，干扰测定。加入一定量的酒石酸钾钠溶液可消除三价铁等金属离子的干扰。若样品因产生异色而引起干扰的情况下(如硫化物存在时为绿色)，可在样品溶液中加入稀盐酸而去除干扰。有些有机物质(如甲醛)生成沉淀干扰测定，可在比色前用0.1mol/L的盐酸溶液将吸收液酸化到pH不大于2后煮沸去除之。

在吸收液体积为50ml，采样体积为2.5~10L时，测定范围为0.5~800 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。对于浓度更高的样品，测定前必须进行稀释。本法检出限为0.5 $\text{mg}/10\text{ml}$ ，当样品溶液总体积为10ml，采样体积20L时，最低检出浓度为0.03 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

### 2. 仪器

①气体采样装置。

②大型玻璃吸收瓶或大气冲击式吸收瓶：10ml或50ml。

③具塞比色管：10ml。

④分光光度计。

⑤聚四氟乙烯管(或玻璃管)： $\phi 6\sim 7\text{mm}$ 。

### 3. 试剂

分析时只使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和按下述方法制备的水。

1) 无氨水的制备方法：

①离子交换法：将蒸馏水通过一个强酸性阳离子交换树脂(氧型)柱，流出液收集在

(A) 本方法与GB/T 14668—93等效。



磨口玻璃瓶中。每升流出液中加入 10g 同类树脂，以利保存。

②蒸馏法：在 1000ml 蒸馏水中，加入 0.1ml 硫酸并在全玻璃蒸馏器中重蒸馏。弃去前 50ml 馏出液，然后将约 800ml 馏出液收集在磨口玻璃瓶中，每升收集的馏出液中加入 10g 强酸性阳离子交换树脂（氢型），以利保存。

2) 硫酸吸收液：硫酸含量 95%~98%， $C(H_2SO_4) = 0.005 \text{ mol/L}$ 。

3) 纳氏试剂：

①称取 12g 氢氧化钠 (NaOH)，溶解于 60ml 水中冷却至室温。

②称取 1.7g 二氯化汞 ( $HgCl_2$ )，溶解于 30ml 水中。

③称取 3.5g 碘化钾 (KI)，溶解于 10.0ml 水中，在搅拌下将二氯化汞溶液慢慢加入碘化钾溶液中，直至形成的红色沉淀不再溶解为止。

在搅拌下，将冷的氢氧化钠溶液缓慢地加入到上述二氯化汞和碘化钾的混合液中，再加入剩余的三氯化汞溶液，于暗处静置 24h，倾出上清液，贮于棕色瓶中，用橡皮塞塞紧。此溶液于冰箱中保存，可稳定一个月。

4) 酒石酸钾钠溶液：称取 50 g 酒石酸钾钠 ( $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ )，溶解于 100ml 水中，加热煮沸以驱除氨，冷却后补充至 100ml。

5) 盐酸溶液  $C(HCl) = 0.1 \text{ mol/L}$ 。

6) 氨标准储备液 1.000mg/ml：准确称取 0.3142g 经 105℃ 干燥 1h 的 G.R. 氯化铵 ( $NH_4Cl$ )，用少量水溶解，移入 100ml 容量瓶中，稀释至标线。

7) 氨标准溶液 20.0 $\mu\text{g/ml}$ ：吸取 5.00ml 氨标准储备液于 250ml 容量瓶中，稀释至标线，摇匀。临用前配制。

#### 4. 采样

①采样系统由采样管、吸收瓶、流量测量装置和抽气泵等组成。用一个内装 50ml 吸收液的冲击或气体吸收瓶或大型多孔波板吸收瓶，以 0.5~1.0L/min 的流量，采气 20~30L。空气中氨的浓度较低时，则用内装 10ml 吸收液的大型气泡吸收管，以 1.0L/min 流量，采气 20~30L。

②样品保存：采集好的样品，应尽快分析。必要时于 2~5℃ 下冷藏，可贮存一周。

#### 5. 步骤

##### (1) 预处理

样品中含有三价铁等金属离子、硫化物和有机物时，干扰测定，处理方法如下：

①络合掩蔽：加入 0.50ml 酒石酸钾钠溶液可消除三价铁等金属离子的干扰。

②除硫化物：在样品溶液中加入稀盐酸而去除硫化物的干扰（硫化物存在时为绿色）。

③低 pH 条件下煮沸：有些有机物（如甲醛）生成沉淀干扰测定，可在比色前用 0.1mol/L 的盐酸溶液将吸收液酸化到 pH 不大于 2 后煮沸除之。

##### (2) 绘制标准曲线

取七支 10ml 具塞比色管，按表 3-1-14 配制标准系列。

表 3-1-14 氯化铵标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
20 $\mu$ g/ml 氯化铵标准溶液(ml)	0.00	0.10	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
0.005 mol/l 硫酸吸收液(ml)	10.00	9.90	9.75	9.50	9.00	8.50	8.00
氨含量( $\mu$ g)	0	2	5	10	20	30	40

在各管中分别加入酒石酸锑溶液 0.50ml, 摇匀, 再加入纳氏试剂 0.50ml, 摇匀, 放置 10 min 后 (室温低于 20℃ 时放置 10~20min), 在波长 420nm 下, 用 1cm 比色皿, 以水作参比, 测定各管的吸光度。以吸光度对氨含量 ( $\mu$ g), 用最小二乘法计算标准曲线的回归方程或绘制标准曲线。

### (3) 样品测定

试样溶液用吸收液定容至 50 ml, 取一定量试样溶液 (吸取量视试样浓度而定) 于 10 ml 比色管中, 再用吸收液稀释至 10 ml 标线, 以下步骤同标准曲线的绘制。

## 6. 计算

$$\text{氨}(\text{NH}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_{\text{标}}}$$

式中:  $W$ ——样品溶液中的氨含量,  $\mu$ g;

$V_{\text{标}}$ ——所采气样标准体积 (101.325kPa, 0℃), L。

## 7. 说明

①由于纳氏试剂毒性很强, 在分析过程中使用大量的汞盐, 故废液须集中回收处理。

②纳氏试剂呈浓碱性, 故不能采用滤纸过滤, 可用玻璃砂芯过滤器。但一般是静置后倾斜分离, 取其上清液。

③采样管材质应选用玻璃或聚四氟乙烯, 其他材质采样管对氨气有吸附。

④精密度和准确度: 经五个实验室分析含 1.33~1.55mg/L 氨的统一样品, 重复性标准偏差 0.018 mg/L, 变异系数 1.2%; 再现性标准偏差 0.05 mg/L, 变异系数 3.4%; 加标回收率 97%~103%。

⑤汞是剧毒物质, 有条件采用其它方法的尽量不用此法。

## (三) 氨气敏电极法 (A)

### 1. 原理

氨气敏电极为复合电极, 以 pH 玻璃电极为指示电极, 银-氯化银电极为参比电极。此电极对置于盛有 0.1mol/L 氯化铵内充液的塑料套管中, 管底用一张微孔疏水透气膜与试液隔开, 并使透气膜与 pH 玻璃电极间有一层很薄的液膜。当测定由硫酸吸收液吸收大气中的氨时, 加入强碱, 使铵盐转化为氨, 氨气通过透气膜进入氯化铵内充液层中, 使

(A) 本方法与 GB/T 14669—93 等效。

$\text{NH}_4^+ \rightleftharpoons \text{NH}_3 + \text{H}^+$  的反应向左移动, 引起氨离子浓度改变, 由 pH 玻璃电极测得其变化。在恒定的离子强度下, 测得的电极电位与氨浓度的对数呈线性关系, 由此, 可从测得的电位值确定样品中氨的含量。

本方法挥发性胺产生正干扰; 汞和银因同氨络合力强而有干扰; 高浓度溶解离子影响测定。

本方法最低检出限为 10ml 吸收液中 0.9 $\mu\text{g}$  氨, 当样品溶液总体积为 10ml, 采样体积 60L 时, 最低检出浓度为 0.015 $\text{mg}/\text{m}^3$ 。

## 2. 仪器

- ①氨气敏电极。
- ②离子计: 精确至 0.2mV。
- ③磁力搅拌器。
- ④聚四氟乙烯包裹的搅拌棒。
- ⑤空气采样器。
- ⑥U 型多孔玻璃吸收管: 10ml。
- ⑦具塞比色管: 10ml。

## 3. 试剂

除另有说明外, 分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂, 所有实验用水均用无氨水。

①无氨水: 向 1000ml 二次蒸馏水中加 0.1ml 硫酸 ( $\rho=1.84\text{g}/\text{ml}$ ), 在全玻璃蒸馏装置中进行蒸馏, 弃去 50ml 初馏液, 于具塞磨口的玻璃瓶中接取其余馏出液, 密封、保存。或将二次蒸馏水通过强酸性阳离子交换树脂柱, 其流出液收集在具塞磨口玻璃瓶中。

②0.1mol/L 氯化铵电极内充液: 称取 0.535g 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ), 用水稀释至 100ml。

③5mol/L 氢氧化钠: 称取 20g 氢氧化钠 ( $\text{NaOH}$ ), 用水稀释至 100ml。

④0.5mol/L 乙二胺四乙酸二钠: 称取 18.6g 乙二胺四乙酸二钠 ( $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_8\text{Na}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), 溶于水, 用水稀释至 100ml。

⑤碱性缓冲液: 吸取 5mol/L 氢氧化钠和 0.5mol/L 乙二胺四乙酸二钠各 100ml, 配成混合液, 混匀, 贮于聚乙烯瓶中。

⑥氨吸收液 (0.05mol/L 硫酸溶液  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ): 吸取 1000ml 水, 加入硫酸 ( $\rho=1.84\text{g}/\text{ml}$ ) 2.8ml, 搅拌均匀。

⑦氨标准储备液: 准确称取 0.3142g 氯化铵 ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , 优级纯, 经 105 $^\circ\text{C}$  干燥 2h), 溶于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液每毫升相当于含 100.0 $\mu\text{g}$  氨。

⑧氨标准使用液: 临用时, 吸取氨标准储备液 5.00ml 于 250ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液每毫升相当于含 2.00 $\mu\text{g}$  氨。

## 4. 采样

### (1) 样品采集

吸取 10.0ml 吸收液于 U 型多孔玻璃吸收管中, 根据氨污染程度, 调节采样器流量计的

流量, 确定流量和采样体积。一般流量范围在 0.5~1.0L/min, 采样体积在 20~60L。

## (2) 样品的保存

采集好的样品, 应尽快分析。必要时于 2~5℃ 下冷藏, 可贮存一周。

## 5. 步骤

1) 仪器和电极的准备: 按测定仪器及电极使用说明书进行仪器调试和电极组装。

① 电极的活化: 使用前将氨气敏复合电极按操作说明书把塑料套管内的玻璃电极取出, 在蒸馏水中浸泡 24h 左右。

② 气透膜的组装: 若复合电极的气透膜破裂或使用过久, 按说明书操作更换新膜。即将一片新膜放在玻璃段外套管上口部, 对准口径并放好胶垫圈, 再用内套管对准垫圈和口均匀压入外套管内。装好膜后把上下段接口旋紧后, 可用纯水或内充液试漏, 若不漏则按电极说明书转入适管内充液, 再将玻璃电极按原方式装好并固定锁紧电极备用。

2) 标准曲线的绘制: 取六个 25ml 烧杯, 按表 3-1-15 配制标准系列。

浸入电极后加入 1.0ml 碱性缓冲液, 在搅拌下, 读取稳定的电位值  $E$  (在 1min 内变化不超过 1mV 时, 即可读数)。以氨浓度的对数  $\log C$  为  $x$ , 以标准系列测出的电位值  $E$  为  $y$ , 输入计算器进行统计回归, 建立回归方程:  $y = \lambda x + \mu$  (式中  $x = \log C$ ,  $y = E$ ); 或在半对数坐标纸上以对数坐标表示氨浓度 ( $\mu\text{g/ml}$ ), 以等距坐标表示电位毫伏值, 绘制标准曲线。标准曲线应在测定样品的同时绘制 (0.0 点不参与回归)。也可根据实际样品浓度在线性范围 0.1~1700 $\mu\text{g/ml}$  内配制标准系列, 不得少于五个点。

表 3-1-15 氨标准系列

杯号	0	1	2	3	4	5
氨标准使用液(ml)	0	0.50	2.50	5.00	8.00	10.00
水(ml)	10.00	9.50	7.50	5.00	2.00	0
氨含量( $\mu\text{g}$ )	0	1.00	5.00	10.0	16.0	20.0
氨浓度( $\mu\text{g/ml}$ )	0	0.10	0.50	1.00	1.60	2.00

3) 样品测定: 采样后将吸收管中的吸收液倒入 10ml 比色管中, 再用少量吸收液清洗吸收管加入比色管, 最后用吸收液定容至 10ml。再将比色管中的吸收液放入 25ml 烧杯中, 以下步骤同标准曲线的绘制。样品测得的电位值代入以上回归方程, 可求出相对应的氨浓度的对数值  $\log C$ , 再取其反对数, 即为被测溶液的氨浓度值  $C$  ( $\mu\text{g/ml}$ ); 也可在半对数坐标纸所绘制的标准曲线上查得样品吸收液中氨浓度值 ( $\mu\text{g/ml}$ ), 然后计算出空气中氨的浓度 ( $\text{mg/m}^3$ )。

4) 全程序空白测定: 用吸收液代替试样溶液, 按标准曲线步骤进行测定。

## 8. 计算

$$\text{氨}(\text{NH}_3, \text{mg/m}^3) = \frac{(C - C_0) \times 10}{V_0}$$

式中,  $C$ ——样品溶液中氨浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$C_0$ ——全程序空白溶液中氨浓度,  $\mu\text{g/ml}$ ;

$V_0$ ——换算成标准状态下的采样体积, L。

### 7. 说明

①精密度和准确度: 经六个实验室分析含 0.668mg/L 的氨统一标准样品, 重复性标准偏差 0.029mg/L, 变异系数 4.3%; 再现性标准差 0.059mg/L; 变异系数 8.8%; 加标回收率 92.6%~105.0%。分析含 1.834mg/L 的氨统一标准样品, 重复性标准偏差 0.10mg/L, 变异系数 5.5%; 再现性标准差 0.160mg/L; 变异系数 8.4%; 加标回收率 94.5%~122.9%。分析含 1.226mg/L 的氨统一标准样品, 重复性标准偏差 0.060mg/L, 变异系数 4.8%; 再现性标准差 0.11mg/L; 变异系数 8.8%; 加标回收率 89.5%~124.0%。

②电极的组装及活化至关重要, 玻璃电极与气透膜间的紧从程度要适中, 不能过紧、过松, 以保证测试时的电位值保持稳定。

③气透膜不能有丝毫破损, 以防内充液泄漏。

④标准曲线斜率尽量接近理论值 25℃时 59.16mV 为佳, 若出现斜率离理论值偏低较多 (<50mV), 应重新换膜, 活化电极后再使用。

⑤测试低浓度样品时, 电极的组装尤为重要, 内充液要新鲜, 气透膜要保证透气性良好, 否则较难做准。

⑥测试前, 应将电极用无氨水洗至电极说明书要求的电位值, 然后再测试。

⑦测试样品或标准系列应由低浓度至高浓度逐级测定。

## (四) 离子色谱法 (B)

### 1. 原理

用稀硫酸吸收空气中的氨, 生成硫酸铵, 用离子色谱进行测定, 根据被测组分铵离子浓度与色谱图中出峰的峰面积或峰高成正比, 可测得空气中氨的浓度。

方法检出限为 0.2 $\mu$ g/10ml, 当用 10ml 吸收液, 采样体积为 30L 时, 最低检出浓度为 0.007mg/m<sup>3</sup>。

### 2. 仪器

- ①大型气泡吸收管: 10ml。
- ②容量瓶: 250ml, 1000ml。
- ③具塞比色管: 10ml。
- ④空气采样器: 流量范围 0~1L/min。
- ⑤离子色谱仪: 具电导检测器。
- ⑥注射器: 1.0ml。

### 3. 试剂

实验用水均为电导率小于 0.5 $\mu$ S/cm 的二次去离子水, 并经 0.45 $\mu$ m 的微孔滤膜过滤, 所用试剂均为分析纯试剂。

①吸收液: 取 0.55ml 硫酸 ( $\rho=1.84$ ), 缓慢加入盛有约 30ml 水的 100 ml 烧杯中并不

断搅拌，冷却，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液硫酸浓度为 0.01mol/L。

②淋洗液：取甲基磺酸 ( $\text{CH}_3\text{-SO}_3\text{H}$ ,  $\rho=1.48$ ) 1.3ml，溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液甲基磺酸浓度为 0.02mol/L。

③氯化铵标准贮备液：称取 0.7855g 氯化铵，溶解于水，移入 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升相当于含 1000 $\mu\text{g}$  氨。

④氯化铵标准使用液：临用时，吸取氯化铵标准贮备液 5.00ml 于 250ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升相当于含 20.0 $\mu\text{g}$  氨。

#### 4. 采样

用一个内装 10ml 吸收液的大型气泡吸收管，以 1L/min 流速，采气 20~30L。

#### 5. 步骤

根据仪器说明书选定测定条件。

##### (1) 标准曲线的绘制

取六个 10ml 具塞比色管，按表 3-1-16 配制标准系列。用离子色谱仪进行测定，以峰面积（或峰高）对氨含量 ( $\mu\text{g}$ )，绘制标准曲线。

表 3-1-16 氯化铵标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
氯化铵标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50
水 (ml)	10.00	9.50	9.00	8.50	8.00	7.50
氨含量( $\mu\text{g}$ )	0	10.0	20.0	30.0	40.0	50.0

##### (2) 样品测定

用绘制标准曲线相同的条件，测定样品的峰面积（或峰高），从标准曲线中查得相应的氨含量 ( $\mu\text{g}$ )。

#### 6. 计算

$$\text{氨}(\text{NH}_3, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_s}$$

式中：W——样品溶液中的氨含量， $\mu\text{g}$ ；  
 $V_s$ ——标准状态下的采样体积，L。

#### 7. 说明

①测定空气中的氨，也可用扩散法气采样

装置（见图 3-1-11）进行采样，用纯水作吸收液。该装置由双重套管构成，外管为玻璃管，内管为多孔聚四氟乙烯管，两管之间蓄积作为吸收液的纯水 4~5ml，有效工作长度 50cm。当以 1L/min 流速由下而上采集空气样品时，空气中的氨以其所具有的较大扩散能力向两边扩散，并通过聚四氟乙烯管膜孔，溶入吸收液。通过这种方式采样，空气中的捕集率接近

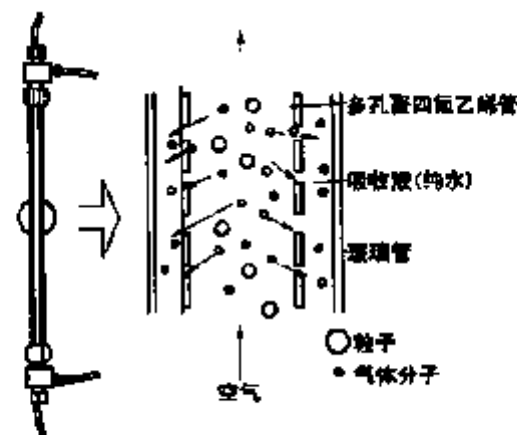


图 3-1-11 扩散法气采样装置图

100%，溶入吸收液中的组分立即转换为络离子，再用离子色谱进行分析。

②任何与待测离子保留时间相同的物质均干扰测定。

③水能形成负峰或使峰高降低或倾斜，采用淋洗液配置标准可消除负峰干扰。

④不同型号离子色谱可参照本方法选择色谱条件，作标准曲线和测定样品应在同一灵敏度下进行。

## 九、氰化氢

### 异烟酸-吡唑啉酮分光光度法 (A)

#### 1. 原理

用稀氢氧化钠溶液吸收空气中的氰化氢 (HCN)，在中性条件下与氯胺 T 作用，生成氯化氯，后者与异烟酸反应经水解生成戊烯二醛，再与吡唑啉酮进行缩聚反应，生成蓝色化合物，根据颜色深浅用分光光度法测定。

当采气体积为 30L 时，氰化氢的最低检出浓度为  $0.0015\text{mg}/\text{m}^3$ ，测定浓度范围为  $0.0015\sim 0.017\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在本方法规定的显色条件下，当采气体积为 30L 时，氯化氢 (HCl) 浓度高于  $0.33\text{mg}/\text{m}^3$ 、硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 浓度高于  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  时，对氰化氢的测定产生干扰。

#### 2. 仪器

1) 分光光度计：具 1cm 比色皿。

2) 具塞比色管：25ml。

3) 棕色酸式滴定管：25ml。

4) 采样仪器：

①引气管：聚乙烯、聚四氟乙烯软管，头部接一玻璃漏斗。

②样品吸收装置：10~25ml 多孔玻板吸收管。

③流量计量装置：用于控制和计量采样流量，主要部件应包括：

a. 干燥器：为了保护流量计和抽气泵，并使气体干燥，干燥器容积应不少于 200ml，干燥剂可用变色硅胶或其他相应的干燥剂。

b. 温度计：测量通过转子流量计或累积流量计的气体温度，可用水银温度计或其他型式的温度计，其精确度不应低于 2.5%，温度范围 10~60℃，最小分度值不大于 2℃。

c. 真空压力表：测量通过转子流量计或累积流量计的气体压力，其精确度不应低于 4%。

d. 转子流量计：控制和计量采气流量，当用多孔筛板吸收瓶时，流量范围为 0~1.5L/min，当用其他型式的吸收瓶时，流量计流量范围与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度不应低于 2.5%。

e. 累计流量计：用于计量总的采样体积，精确度不应低于 2.5%。

(A) 本方法与 HJ/T 28-1999 等效。

f. 流量调节装置：用针形阀门调节采样流量，流量波动应保持在±10%以内。

④抽气泵：采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服采样系统阻力，当流量计装置放在抽气泵出口端时，抽气泵不应漏气。

⑤连接管：硅橡胶管或内衬聚四氟乙烯薄膜的乳胶管。

### 3. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准和分析纯试剂和按①制备的纯水。

①不含有机物的蒸馏水：于2L蒸馏水中加入1mol/L高锰酸钾溶液5ml，再行蒸馏，在蒸馏的全过程中始终保持紫红色，否则应随时补加高锰酸钾。

②2% (m/V) 氢氧化钠溶液：称取2g氢氧化钠溶于少量水中，移入100ml容量瓶中，用水稀释至标线。

③0.1% (m/V) 氢氧化钠溶液：称取1g氢氧化钠溶于少量水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线。

④0.2% (m/V) 氢氧化钠吸收液：称取2g氢氧化钠溶于少量水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线。

⑤0.4% (m/V) 氢氧化钠吸收液：称取4g氢氧化钠溶于少量水中，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线。

⑥0.6% (V/V) 乙酸溶液：移取3ml冰乙酸于500ml容量瓶中，用水稀释至标线。

⑦0.02mol/L 氯化钠标准溶液：将氯化钠置于瓷坩埚内，经400~500℃灼烧至无爆裂声后，于干燥器内冷却。称取1.169g氯化钠于烧杯中，用水溶解，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。

⑧硝酸银标准溶液：称取3.4g硝酸银，溶于水，移入1000ml容量瓶中，用水稀释至标线，贮于棕色细口瓶中。

标定方法：吸取氯化钠标准液10.00ml，置于150ml锥形瓶中，加水50ml及4~5滴铬酸钾指示剂，用硝酸银标准溶液滴定，直至溶液由黄色变成浅砖红色。记下读数(V)，平行滴定所消耗硝酸银标准溶液，体积之差不应大于0.04ml。

取实验用水60ml，同法做空白滴定。按下式计算硝酸银标准溶液的浓度。

$$C(\text{AgNO}_3) = \frac{C(\text{NaCl}) \times 10.00}{V - V_0}$$

式中：C(AgNO<sub>3</sub>)——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

C(NaCl)——氯化钠标准溶液浓度，mol/L；

V、V<sub>0</sub>——分别为滴定氯化钠标准溶液、空白溶液时消耗的硝酸银标准溶液体积，ml。

⑨氰化钾标准贮备液：称取0.25g氰化钾(KCN，注意：剧毒)，溶于0.1%氢氧化钠溶液中，并用0.1%氢氧化钠稀释至100ml，混匀后避光贮存于棕色细口瓶中。此溶液每毫升约相当于含1.0mg氰化氢。

标定方法：吸取10.00ml氰化钾标准贮备液，置于150ml锥形瓶中，加50ml水和2%氢氧化钠1.0ml，加2~3滴试银灵指示剂，用硝酸银标准溶液滴定至溶液由淡黄色变为橙红色，记录消耗硝酸银标准溶液体积(V)。平行滴定所消耗硝酸银溶液体积之差应不超过



0.04ml。

另取实验用水 60ml，同法做空白滴定，记录消耗硝酸银标准溶液体积 ( $V_0$ )。

$$C = \frac{C(\text{AgNO}_3) \times (V - V_0) \times 54.04}{10.00}$$

式中：C——氰化钾标准贮备液中相当于氰化氢的浓度，mg/ml；

$C(\text{AgNO}_3)$ ——硝酸银标准溶液浓度，mol/L；

$V, V_0$ ——分别为滴定氰化钾标准贮备液、空白溶液所消耗硝酸银标准溶液体积，ml；

10.00——氰化钾标准贮备液的体积，ml；

54.04——相当于 1L 1mol/L 硝酸银标准液的氰化氢 (HCN) 的质量，g。

⑩氰化钾标准中间液：准确吸取一定体积的氰化钾标准贮备液于 100ml 容量瓶中，用 0.4% 氢氧化钠溶液稀释至标线，贮于冰箱 (2~5℃) 保存可稳定 5d，此溶液每毫升相当于含 10.0μg 氰化氢。

⑪氰化钾标准使用液：临用前吸取 10.0μg/ml 氰化钾标准中间液 10.00ml 于 100ml 容量瓶中，用 0.4% 氢氧化钠溶液稀释至标线。此溶液每毫升相当于含 1.00μg 氰化氢。

⑫磷酸盐缓冲溶液 (pH=7.0)：称取 34.0g 无水磷酸二氢钾和 35.5g 无水磷酸氢二钠，溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

⑬铬酸钾指示剂：称取 10.0g 铬酸钾，溶解于少量水，滴加硝酸银标准溶液至产生少量浅砖红色沉淀为止，放置过夜，过滤，滤液用水稀释至 100ml 待用。

⑭ 0.1% (m/V) 酚酞指示剂：称取 0.1g 酚酞，溶解于 95% 乙醇中，用 95% 乙醇稀释至 100ml。若混浊应过滤。

⑮氯胺 T 溶液：称取 0.50g 氯胺 T ( $\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NCINa} \cdot \text{H}_2\text{O}$ , Chloramine-T)，溶解于水，稀释至 50ml，贮存于棕色细口瓶中，贮于冰箱可使用 3d。

⑯试银灵指示剂：称取 0.02g 试银灵 (对二甲胺基亚下基罗丹宁, Paradimethylaminobenzalrodanine)，溶于 100ml 丙酮中，贮存于棕色细口瓶中，于暗处可稳定 1 个月。

⑰异烟酸溶液：称取 3.0g 异烟酸 ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ , iso-Nicotinic acid) 溶解于 2% 氢氧化钠溶液 48.0ml，溶解后用水稀释至 200ml。

⑱吡唑啉酮溶液：称取 0.50g 吡唑啉酮 (3-甲基-1-苯基-5-吡唑啉酮,  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ON}_2$ , 3-methyl-1-phenyl-5-pyrazolone)，溶解于 40.0ml N,N'-二甲基甲酰胺 ( $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$ , N,N'-dimethylformamide) 中。

⑲异烟酸-吡唑啉酮溶液：临用前，将异烟酸溶液和吡唑啉酮溶液按 5:1 体积混合，贮于棕色试剂瓶中。

#### 4. 采样

①采样装置的连接：按引气管、样品吸收管、流量计量装置、抽气泵的顺序连接好采样装置，连接件应尽可能短，如无必要，样品吸收管装置前可不接引气管。检查其密封性和可靠性。

②用装有 0.2% 氢氧化钠吸收液 5ml 的多孔玻板吸收管，以 0.5L/min 流量，采样 30~

60min。记录采样流量、时间、温度、气压等，密封吸收瓶进出口，避光运回实验室。

③样品保存：如果样品采集后不能当天测定，应将样品密封后置于冰箱2~5℃下保存，保存期不超过48h。在采样、运输、贮存过程中应避免日光照射。

④采样防护：采集固定源排气的人员必须两人以上，并戴好防毒面具才能进入采样现场。

## 5. 步骤

### (1) 标准曲线的绘制

取八支25ml具塞比色管，按表3-1-17配制标准系列。

表 3-1-17 氰化钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
氰化钾标准使用液(ml)	0	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
0.4%氢氧化钠吸收液(ml)	5.0	4.8	4.5	4.0	3.0	2.0	1.0	0
氰化氢含量(μg)	0	0.20	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

显色。在上述各管中加入0.1%的酚酞指示剂摇动下逐滴加入乙酸溶液，至酚酞指示剂刚好褪色为止，加磷酸盐缓冲溶液5.0ml混匀，再加氯胺T溶液0.2ml，立即盖好瓶塞，轻轻摇动，放置5min，加异烟酸-吡唑啉酮溶液5.0ml，立即盖好瓶塞，摇匀，用水稀释至标线，摇匀。在25~35℃下放置40min。于波长638nm处，用1cm比色皿，以水为参比，测定吸光度，以校正吸光度 $y$ 对氰化氢含量 $x$ (μg)，计算回归方程( $y = bx + a$ )或绘制标准曲线。

### (2) 样品测定

采样后将样品移入两支25ml干燥的具塞比色管中，用少量水洗涤吸收管两次，洗涤液并入具塞比色管中，使总体积不超过10ml，然后加0.1%酚酞指示剂1滴，以下操作同标准曲线的绘制。

## 6. 计算

$$\text{氰化氢 (HCN, mg/m}^3\text{)} = \frac{W}{V_{nd}}$$

式中： $W$ ——样品溶液中氰化氢的含量，μg；

$V_{nd}$ ——换算成标准状态下干空气的采样体积，L。 $V_{nd}$ 的计算如下：

①使用转子流量计，流量计前装有干燥器时，标准状态下排气采气体积按下式计算：

$$V_{nd} = 0.27Q_1 \sqrt{\frac{P_0 + P_1}{M_{nd}(273 + t_1)}} \times t$$

式中： $V_{nd}$ ——标准状态下干采气体积，L；

$Q_1$ ——采样流量，L/min；

$M_{nd}$ ——干排气气体分子量，kg/kmol；

$P_1$ ——转子流量计前气体压力，Pa；

$t_1$ ——转子流量计前气体温度，℃；

$t$ ——采样时间, min.

②当被测气体的干气体分子量近似于空气时, 标准状态下干采气体积按下式计算:

$$V_{nd} = 0.05 Q_1 \sqrt{\frac{B_1 + P_1}{273 + t_1}} \times t$$

③使用干式累计流量计, 流量计前装有干燥器时, 标准状态下排气采气体积按下式计算:

$$V_{nd} = K(V_2 - V_1) \frac{273}{273 + t_4} \times \frac{B_4 + P_4}{101325}$$

式中:  $V_1, V_2$ ——采样前后累计流量计的读数, L;

$t_4$ ——流量计前气体温度,  $^{\circ}\text{C}$ ;

$P_4$ ——流量计前的气体压力, Pa;

$K$ ——流量计的修正系数。

## 7. 说明

①精密度: 五个实验室分别测定含氰化氢浓度为  $1.86\mu\text{g}/\text{ml}$  的统一样品, 得到方法的重复性标准偏差为  $0.06\mu\text{g}/25\text{ml}$ , 重复性的相对标准偏差为 3.1%, 重复性为  $0.16\mu\text{g}/25\text{ml}$ , 方法的再现性标准偏差为  $0.08\mu\text{g}/25\text{ml}$ , 再现性的相对标准偏差为 4.1%, 再现性为  $0.21\mu\text{g}/25\text{ml}$ , 五个实验室测定实际样品的相对标准偏差于 0.81%~11%之间。

②准确度: 五个实验室分别测定浓度为  $1.86\mu\text{g}/25\text{ml}$  的统一样品, 测定结果的总平均值的相对误差为 2.47%, 各实验室测定均值的相对误差于 -5.9%~+2.2%之间, 五个实验室分别测定统一样品的加标回收率于 92%~102%之间; 测定实际样品的加标回收率为 90.1%~102%之间。

③氯化氰是易挥发的有毒物质, 在操作过程中, 除了加试剂以外, 比色管都应盖严。

④绘制标准曲线和样品测定时温度差不应超过  $3^{\circ}\text{C}$ 。

⑤如能获得硝酸银基准液, 可用直接法配制硝酸银标准液, 免去标定步骤。

⑥为降低试剂空白值, 实验中可选用无色的  $\text{N, N}'$ -二甲基甲酰胺为宜。

⑦含氰化钾的废液应加三价铁盐或漂白粉处理后排放, 含氰化物的溶液禁止与酸液接触。

⑧氧化剂(如氯气)和硫化氢的存在对测定有干扰, 检验试样中是否存在氧化剂和硫化氢及消除干扰的方法见本附录。

⑨检测试样中是否存在氧化剂(如, 有效氯), 可取一滴试样滴在淀粉-碘化钾试纸上, 若变蓝说明氧化剂存在, 氰化氢的测定不能进行。若氧化剂存在的量很小, 可向样品溶液中加入一定量的亚硫酸钠溶液消除其干扰。具体做法是: 量取两份相同体积的同一样品, 向其中一份样品中投入淀粉-碘化钾淀粉试纸 1~3 片, 加硫酸酸化, 用亚硫酸钠溶液滴定至淀粉-碘化钾试纸由蓝色变无色为止, 记录用量。另一份样品, 不加试纸和硫酸, 仅加上述同量的亚硫酸钠溶液, 并将此溶液进行氰化氢滴定。

⑩检测试样中是否存在硫化物, 可取一滴试样滴在乙酸铅试纸上, 若变黑, 说明硫化物存在, 若要消除干扰, 则需加大采样体积, 按水质测定中消除干扰的方法进行。

## 十、五氧化二磷

### 抗坏血酸还原-钼蓝分光光度法 (B)

#### 1. 原理

用过氯乙烯滤膜采集空气中五氧化二磷气溶胶。采样后，加水与五氧化二磷作用生成正磷酸。在酸性介质中及有钼盐存在下，正磷酸与钼酸铵反应生成磷钼杂多酸，用抗坏血酸还原为蓝色的络合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

五价砷、四价硅、六价铬对本法测定有干扰。加入混合还原剂后， $As(V) < 5\mu\text{g/ml}$ 、 $Si(IV) < 8\mu\text{g/ml}$ 、 $Cr(VI) < 16\mu\text{g/ml}$  时不干扰磷的测定。

方法检出限为  $0.8\mu\text{g}/50\text{ml}$  (按与吸光度 0.01 相对应的五氧化二磷含量计)，当采样体积为 75L 时，最低检出浓度为  $0.01\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

① 颗粒物采样器或粉尘采样器：流量 10~15L/min，滤膜直径 5cm；或流量 0~30L/min，滤膜直径 4cm。

② 分光光度计。

#### 3. 试剂

① 过氯乙烯滤膜。

② 钼酸铵溶液：称取 40.0g 钼酸铵，溶解于水，并稀释至 1000ml，混匀。贮于聚乙烯塑料瓶，在冰箱内保存。

③ 硫酸溶液  $C(1/2H_2SO_4) = 5.0\text{mol/L}$ ：量取 98% 硫酸溶液 140ml，边搅拌边缓缓注入盛有 500ml 水的烧杯中，待冷却后，用水稀释至 1000ml，混匀。

④ 抗坏血酸溶液：称取 2.6g 抗坏血酸，溶解于水，并稀释至 150ml，贮于棕色瓶中。在冰箱内保存，如不变色可长期使用。

⑤ 酒石酸锑钾溶液：称取 2.7g 酒石酸锑钾  $(K(SbO)C_4H_4O_6 \cdot 1/2H_2O)$ ，溶解于水，并稀释至 1000ml。

⑥ 磷酸二氢钾标准贮备液：称取 0.1917g 磷酸二氢钾  $(KH_2PO_4)$ ，在  $110^\circ\text{C}$  干燥 2h，溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升相当于含  $100.0\mu\text{g}$  五氧化二磷。

⑦ 磷酸二氢钾标准使用液：临用时，吸取标准贮备液 10.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升相当于含  $10.0\mu\text{g}$  五氧化二磷。

⑧ 混合还原剂：取 10% (m/V) 亚硫酸钠溶液及 1% (m/V) 硫代硫酸钠溶液各 40ml，与 20ml 水混合均匀。临用时现配。

⑨ 混合显色剂：将 5.0mol/L 硫酸溶液 250ml、钼酸铵溶液 75ml 和抗坏血酸溶液 150ml 混合在一起，再加酒石酸锑钾溶液 25ml，混匀。临用时现配。该试剂室温只能稳定 4h。

## 4. 采样

①将滤膜装在颗粒物采样器或粉尘采样器的滤膜夹内，以 15L/min 流量，采样 10~20min。

②采样后，将滤膜放在塑料样品盒中带回实验室，应于一周内测定。

## 5. 步骤

## (1) 标准曲线的绘制

取八个 50ml 容量瓶，按表 3-1-18 配制标准系列。

表 3-1-18 磷酸二氢钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6	7
磷酸二氢钾标准使用液(ml)	0	0.10	0.50	0.90	1.30	1.70	2.10	2.50
五氧化二磷含量(μg)	0	1.0	5.0	9.0	13.0	17.0	21.0	25.0

向每个容量瓶内各加水 5ml，混匀，再加入 5.0mol/L 硫酸溶液 1.00ml，振荡一次，向各瓶内加混合还原剂 2.50ml，混匀，放置 10min，再向各容量瓶中加水至约 40ml 及混合显色剂 8.00ml，混匀，加水稀释至标线，再混匀。

室温在 20℃ 以上，显色 25min；室温低于 20℃ 时，显色 35min。在波长 700nm 处，用 3cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度，以吸光度对五氧化二磷含量 (μg)，绘制标准曲线。

## (2) 样品分析

①样品溶液制备：用镊子将采样滤膜从样品盒内取出置于 50ml 烧杯中，同时取相同面积的空白滤膜于另一烧杯中，各加水 5.0ml，搅动烧杯使水浸润滤膜，然后各加 5.0mol/L 硫酸溶液 1.00ml，搅动并浸泡 15min 以上，用中速定量滤纸过滤样品及空白溶液于 50ml 容量瓶中，各用 20ml 水分数次洗涤烧杯及滤渣，洗涤液分别合并于各容量瓶中。

②样品测定：于样品溶液和空白溶液的容量瓶中各加混合还原剂 2.50ml，混匀，放置 10min，各加水 10ml、混合显色剂 8.00ml，混匀，加水稀释至标线。以下步骤同标准曲线的绘制。

## 6. 计算

$$\text{五氧化二磷 (P}_2\text{O}_5, \text{mg/m}^3) = \frac{W - W_0}{V_s}$$

式中：W——样品滤膜上五氧化二磷的含量，μg；

W<sub>0</sub>——空白滤膜上五氧化二磷的含量，μg/张；

V<sub>s</sub>——标准状态下采样体积，L。

## 7. 说明

①铜酸铵与抗坏血酸溶液混合后加入，可避免砷钼蓝生成。

②加入酒石酸锶钾可加快室温下的反应速度，因此可不加热进行显色反应，简化操作。

手续。

## 十一、硫化氢

空气中硫化氢浓度的测定方法有亚甲基蓝分光光度法、直接显色分光光度法。亚甲基蓝分光光度法作为经典方法，具有灵敏、快速等优点，但精密度、稳定性差，操作烦琐；直接显色分光光度法稳定性好、无需加热，但必须使用专用的玻璃仪器及专用的吸收显色剂。

### (一) 气相色谱法 (A)

见第六篇第五章七、有机硫化物。

### (二) 亚甲基蓝分光光度法 (B)

#### 1. 原理

硫化氢被氯化锡—聚乙烯醇磷酸铵溶液吸收，生成硫化锡胶状沉淀，聚乙烯醇磷酸铵能保护硫化锡胶体，使其隔绝空气和阳光，以减少硫化物的氧化和光分解作用。在硫酸溶液中，锡离子与对氨基二甲基苯胺溶液和三氯化铁溶液作用，生成亚甲基蓝，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

方法检出限为  $0.07\mu\text{g}/10\text{ml}$  (按与吸光度 0.01 相对应的硫化氢浓度计)，当采样体积为 60L 时，最低检出浓度为  $0.001\text{mg}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

- ①大型气泡吸收管：10ml。
- ②具塞比色管：10ml。
- ③空气采样器：流量范围  $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ 。
- ④分光光度计。

#### 3. 试剂

1) 吸收液：称取 4.3g 硫酸锡 ( $3\text{CdSO}_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ )、0.30g 氢氧化钠和 10.0g 聚乙烯醇磷酸铵，分别溶解于少量水后，将三种溶液混合在一起，强烈振荡，混合均匀，用水稀释至 1000ml。此溶液为乳白色悬浮液，在冰箱中可保存一周。

2) 三氯化铁溶液：称取 50g 三氯化铁 ( $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ )，溶解于水中，稀释至 50ml。

3) 磷酸氢二铵溶液：称取 20g 磷酸氢二铵  $[(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4]$ ，溶解于水中，稀释至 50ml。

4) 硫代硫酸钠溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = 0.1\text{mol}/\text{L}$ ：称取 25g 硫代硫酸钠 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )，溶解于 1000ml 新煮沸并已冷却的水中，加 0.20g 无水碳酸钠，贮于棕色细口瓶中，放置一周后标定其浓度，若溶液呈现浑浊时，应该过滤。

(A) 本方法与 GB/T 14678—93 等效。

标定方法：吸取碘酸钾标准溶液 25.00ml，置于 250ml 碘量瓶中，加 70ml 新煮沸并已冷却的水，加 1.0g 碘化钾，振荡至完全溶解后，再加 1.2mol/L 盐酸溶液 10.0ml，立即盖好瓶塞，混匀。在暗处放置 5min 后，用硫代硫酸钠溶液滴定至淡黄色，加淀粉指示剂 5ml，继续滴定至蓝色刚好褪去。按下式计算硫代硫酸钠溶液的浓度。

$$C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) = \frac{W \times 1000}{35.67 \times V} \times \frac{25.00}{500.0} = \frac{50 \times W}{35.67 \times V}$$

式中：C(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)——硫代硫酸钠溶液的浓度，mol/L；

W——称取的碘酸钾的质量，g；

V——滴定所用硫代硫酸钠溶液的体积，ml；

35.67——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠溶液 (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 的碘酸钾 (1/6 KIO<sub>3</sub>) 的质量，g。

5) 硫代硫酸钠标准溶液 C(Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)=0.0100mol/L：取 50.00ml 标定过的 0.1mol/L 硫代硫酸钠溶液，置于 500ml 容量瓶中，用新煮沸并已冷却的水稀释至标线。

6) 碘贮备液 C(1/2 I<sub>2</sub>)=0.10mol/L：称取 12.7g 碘于烧杯中，加入 40g 碘化钾和 25ml 水，搅拌至全部溶解后，用水稀释至 100ml，贮于棕色细口瓶中。

7) 碘溶液 C(1/2 I<sub>2</sub>)=0.010mol/L：量取 50ml 碘贮备液，用水稀释至 500ml，贮于棕色细口瓶中。

8) 0.5% 淀粉溶液：称取 0.5g 可溶性淀粉，用少量水调成糊状，搅拌下倒入 100ml 沸水中，煮沸直至溶液澄清，冷却后贮于细口瓶中。

9) 0.1% 乙酸锌溶液：称取 0.20g 乙酸锌，溶解于 200ml 水中。

10) (1+1) 盐酸溶液。

11) 对氨基二甲基苯胺溶液 (NH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> · 2HCl, *p*-Amino Dimethylaniline Dihydrochloride)：

① 贮备液：量取浓硫酸 25.0ml，边搅拌边倒入 15.0ml 水中，待冷。称取 6.0g 对氨基二甲基苯胺盐酸盐，溶解于上述硫酸溶液中，在冰箱中可长期保存。

② 使用液：吸取 2.5ml 贮备液，用 (1+1) 硫酸溶液稀释至 100ml。

③ 混合显色剂：临用时，按 1.00ml 对氨基二甲基苯胺使用液和 1 滴 (约 0.04ml) 三氯化铁溶液的比例相混合。若溶液呈现混浊，应弃之，重新配制。

12) 硫化氢标准溶液：

① 制备：按图 3-1-12 连接，从第一个瓶通入高纯氢气，吹气 5min 后，将 0.25g 硫化钠 (Na<sub>2</sub>S · 9H<sub>2</sub>O) 投入第一个瓶中，迅速盖塞，逐个瓶通氢气约 5min，待第三个瓶的溶液呈微混浊 (生成硫化锌胶体溶液)，停止通气。

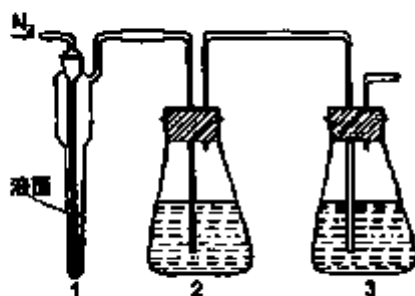


图 3-1-12 制备硫化锌胶体溶液装置

1—硫化氢发生器，内装 (1+1) 盐酸溶液 10ml；

2—洗气瓶，内装蒸馏水 200ml；

3—硫化锌 (ZnS) 胶体溶液生成器，内装 0.1% 乙酸锌溶液 200ml

该溶液经中速定量滤纸过滤后标定。此硫化锌胶体溶液贮存于冷暗处可稳定 3~7d。

②标定：吸取 0.010mol/L 碘溶液 20.00ml 于 250ml 碘量瓶中，加水 90ml、(1+1) 盐酸溶液 1.0ml 和制得的硫化锌胶体溶液 10.00ml，摇匀，放暗处 3min。用 0.0100mol/L 硫代硫酸钠标准溶液滴定至淡黄色，加新配制的 0.5% 淀粉溶液 2.0ml，继续滴定至蓝色刚消失，1min 内不变蓝为终点。记录所消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 ( $V_1$ )。

另取水 10.00ml，同法作空白滴定，记录消耗硫代硫酸钠标准溶液的体积 ( $V_0$ )。

$$\text{硫化氢}(\text{H}_2\text{S}, \text{mg/ml}) = \frac{(V_0 - V_1)C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \times 17.0}{10.00}$$

式中： $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)$ ——硫代硫酸钠标准溶液的浓度，mol/L；

$V_0, V_1$ ——分别为滴定空白溶液、硫化锌胶体溶液消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积，ml；

10.00——滴定时所取硫化锌胶体溶液体积，ml；

17.0——相当于 1L 1mol/L 硫代硫酸钠标准溶液 ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ) 的硫化氢 ( $1/2 \text{H}_2\text{S}$ ) 的质量，g。

临用时，取一定量上述溶液，用新煮沸并已冷却的水配制成每毫升含 5.00 $\mu\text{g}$  硫化氢的标准溶液。

#### 4. 采样

吸取摇匀后的吸收液 10ml 于大型气泡吸收管中，以 1.0L/min 的流量，避光采样 30~60min，8h 内测定。采样后现场加显色剂，携回实验室进行测定。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制

取七支 10ml 具塞比色管，按表 3-1-19 配制标准系列。

表 3-1-19 硫化氢标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
吸收液(ml)	10.0	9.9	9.8	9.6	9.4	9.2	9.0
硫化氢标准溶液(ml)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
硫化氢含量( $\mu\text{g}$ )	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00

向各管加入混合显色剂 1.00ml，立即加盖，倒转缓慢混匀，放置 30min。加 1 滴磷酸氢二钠溶液，以排除三价铁离子的颜色，混匀。在波长 665nm 处，用 2cm 比色皿，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对硫化氢含量 ( $\mu\text{g}$ )，绘制标准曲线。

##### (2) 样品测定

采样后，加入吸收液使样品溶液体积为 10.0ml，以下步骤同标准曲线的绘制。

#### 6. 计算

$$\text{硫化氢}(\text{H}_2\text{S}, \text{mg/m}^3) = \frac{W}{V_n}$$



式中:  $W$ ——样品溶液中硫化氢的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_x$ ——标准状态下的采样体积, L。

### 7. 说明

①显色过程中, 显色剂加入后, 要迅速加盖轻轻倒转混匀, 避免强烈振荡。

②硫化物易被氧化, 在日光照射下会加速氧化, 故在采样、样品运输及保存过程中应避光。采样后, 现场显色, 加显色剂时操作要迅速, 防止在酸性条件下, 硫化氢溢出, 造成测定误差。

③二氧化硫浓度在  $0.8\text{mg}/\text{m}^3$  以下, 氮氧化物浓度在  $0.08\text{mg}/\text{m}^3$  以下对硫化氢测定不干扰。

④本法采样吸收率可达 97% 以上, 加标回收率为 97.7%~100.3%。

⑤本法应采用气泡式吸收管采样, 避免使用多孔玻板吸收管, 以防金属硫化物氧化和堵塞玻板。

⑥硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ) 是强还原剂, 易被空气氧化生成 S、 $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  及  $\text{SO}_4^{2-}$  等。在用碘量法标定硫化钠溶液时,  $\text{SO}_3^{2-}$ 、 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$  离子也能与碘 ( $\text{I}_2$ ) 反应, 使标定出的硫化氢浓度数值偏高, 用于绘制标准曲线时, 则斜率偏低。硫化钠试剂中的微量金属杂质 (例如  $\text{Fe}^{3+}$  离子), 对  $\text{S}^{2-}$  离子的氧化起催化作用, 故硫化钠溶液很不稳定, 浓度衰减较快。

在本试验中, 用盐酸与硫化钠作用, 生成硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 及二氧化硫 ( $\text{SO}_2$ ) 气体, 二氧化硫在水中溶解度大, 故在第二个瓶中被吸收。在常温下, 硫化氢饱和溶液的浓度为  $0.1\text{mol/L}$ 。进入第三瓶的是较纯净的硫化氢气体, 与稀乙酸锌溶液反应生成均匀的硫化锌胶体溶液, 浓度稳定, 标定后用于绘制标准曲线, 重复性及再现性好。其斜率与用硫化氢标准气体绘制标准曲线时接近, 准确度较高, 标准曲线的斜率  $b$  为  $0.147\sim 0.155$  吸光度/ ( $\mu\text{g H}_2\text{S} \cdot 11\text{ml}$ )。

⑦测定样品与绘制标准曲线时温度之差应不超过  $2^\circ\text{C}$ 。

⑧显色后溶液颜色可稳定 8~14h。

### (三) 直接显色分光光度法 (B)

#### 1. 原理

硫化氢气体被“空气中硫化氢吸收显色剂”直接吸收的同时, 发生显色反应, 生成一种可稳定 5~7d 的棕黄色化合物, 于波长  $400\text{nm}$  处有最大吸收峰值。空气中氧不干扰测定;  $100\mu\text{g Cr}$ 、 $100\mu\text{g Mn}$ 、 $100\text{mg NO}_2$ 、 $10\text{mg SO}_2$  对测定无影响。氟气、氯化氢、臭氧干扰测定, 可用气体分离管去除约  $356\mu\text{g Cl}_2$ 、 $66\mu\text{g HCl}$ 、 $42\mu\text{g O}_3$  的干扰。

方法检出限为  $0.2\mu\text{g H}_2\text{S}/3\text{ml}$ , 当吸收显色剂为  $3\text{ml}$ , 采气流量为  $0.5\text{L}/\text{min}$ , 采气时间为  $60\text{min}$  时, 方法检出浓度为  $0.006\text{mg H}_2\text{S}/\text{m}^3$ 。

#### 2. 仪器

1) 吸收管: 气泡吸收管 (容积为  $15\sim 20\text{ml}$ )。

2) 大气采样器 (流量为  $0\sim 1\text{L}/\text{min}$ )。

3) 硫化氢生成反应瓶(容积约为350ml)。

4) 硫化氢反应-吸收装置(见图3-1-13)。

5) 分光光度计。

6) 气体分离管的制作。

①称取0.25g二乙氨基二硫代甲酸银,溶于100ml二氯甲烷中,混匀。

②取约5g脱脂棉浸泡①液中约30min后取出,于阴凉处晾干备用。

③取长度为50~55mm,内径约为6mm的玻璃管,将浸泡处理后的脱脂棉均匀填塞于管内,棉柱长约40mm,棉重约为 $0.09 \pm 0.01$ g。

### 3. 试剂

本方法所用试剂除另有说明外,均为分析纯试剂,所用纯水为去离子水。

①氢氧化钠溶液  $C(\text{NaOH})=1.5\text{mol/L}$ :称取15.0g氢氧化钠溶解于250ml水中,冷却后,转入250ml塑料瓶中保存。

②硫酸溶液  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=9\text{mol/L}$ :先加入400ml水于2000ml烧杯中,在不断搅拌下,缓慢加入500ml浓硫酸,待完全冷却至室温后转入1000ml玻璃瓶中,加水稀释至1000ml,混匀。

③硫酸溶液  $C(\text{H}_2\text{SO}_4)=3\text{mol/L}$ :量取9mol/L硫酸83.3ml于250ml玻璃瓶中,加水稀释至250ml,混匀。

④硝酸溶液  $C(\text{HNO}_3)=7.5\text{mol/L}$ :量取250ml浓硝酸于500ml水中,混匀,转入500ml玻璃瓶中保存。

⑤淀粉溶液(10g/L):称取0.5g淀粉于100ml烧杯内,加入50ml沸水,使其溶解,冷却后备用。

⑥不含结晶水的固体硫化钠( $\text{Na}_2\text{S}$ ):指除含负二价硫外,不含其他硫化物,试剂贮存于干燥器内保存。

⑦硫标准稀释稳定剂:专门用于配制硫化物标准液。

⑧空气中硫化氢吸收显色剂:专门用于吸收显色测定 $\text{H}_2\text{S}$ 气体,放置阴凉避光处,使用前上下充分振摇3~5次。

⑨乙酸锌溶液  $C(\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O})=1\text{mol/L}$ :称取220g乙酸锌溶于水,并用水稀释至1000ml,混匀。

⑩弱碱性水溶液:约取500ml水,用氢氧化钠(1.5mol/L)与硫酸溶液(3mol/L)调至pH8~10。

⑪碘标准溶液  $C(1/2\text{I}_2)=0.05\text{mol/L}$ :称取6.400g碘于250ml烧杯中,加入20g碘化钾,以少量水溶解后移入1000ml棕色容量瓶内,用水稀释至标线,摇匀,放置阴凉避光处。

⑫重铬酸钾标准溶液  $C(1/6\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7)=0.05\text{mol/L}$ :准确称取经105~110℃烘干2h,冷却至室温的重铬酸钾2.4530g溶于水,移入1000ml容量瓶内,用水稀释至标线,摇匀。

⑬硫代硫酸钠标准溶液  $C(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \approx 0.05\text{mol/L}$ :称取12.40g硫代硫酸钠( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ )溶于新煮沸并冷却至室温的水中,移入1000ml容量瓶内,用水稀释至标线,摇匀,放置5~7d后标定其准确浓度。

标定方法:于250ml碘量瓶中,加入1g碘化钾、50ml水,加入10.00ml重铬酸钾标

准溶液和 5ml 硫酸 (3mol/L), 盖塞摇匀, 暗处静置 5min, 用待标定的硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1ml 淀粉溶液 (10g/L), 继续滴定至蓝色刚好消失为终点, 记下硫代硫酸钠标准溶液用量, 同时作空白试验。

硫代硫酸钠标准溶液准确浓度按下式计算:

$$C = \frac{0.0500 \times 10.00}{V_1 - V_2}$$

式中: C——硫代硫酸钠标准溶液的准确浓度, mol/L;

$V_1$ 、 $V_2$ ——分别为滴定重铬酸钾标准溶液和空白溶液所消耗的硫代硫酸钠标准溶液体积, ml。

③ 硫化钠标准贮备液: 称取 0.2g 无水固体硫化钠 ( $\text{Na}_2\text{S}$ ) 溶于 100ml 弱碱性水中 (pH8~10), 用  $\Phi 9\text{cm}$  中速定量滤纸过滤于 100ml 容量瓶中, 摇匀, 待标定。

标定方法: 于 250ml 碘量瓶中, 按顺序加入 10ml 乙酸锌 (1mol/L) 溶液, 10.00ml 待标定的硫化钠标准贮备液, 摇匀, 再加入 20.00ml 碘标准溶液 (0.05mol/L), 用水稀释至 60ml, 加入 5ml 硫酸 (3mol/L), 盖塞摇匀, 放置暗处 5min, 用硫代硫酸钠标准溶液滴定至溶液呈淡黄色时, 加入 1ml 淀粉溶液 (10g/L), 继续滴定至蓝色刚好消失为终点, 记下硫代硫酸钠标准溶液用量, 同时作空白试验。

硫化钠标准贮备液准确浓度按下式计算:

$$\text{硫化物}(\text{S}^{2-}, \text{mg/L}) = \frac{(V_2 - V_1) \cdot C \times 16.03}{10.00} \times 1000$$

式中:  $V_1$ 、 $V_2$ ——分别为滴定硫化钠标准液及空白溶液时, 所用硫代硫酸钠标准溶液的体积, ml;

C——硫代硫酸钠标准溶液浓度, mol/L;

16.03—— $1/2\text{S}^{2-}$ 的摩尔质量, g/mol。

④ 硫化物标准使用液: 准确吸取 (准确至  $\pm 0.05\text{ml}$ ) 一定量标定后的硫化钠标准贮备液, 放入已盛有 150ml “硫标准稀释稳定剂”的 200ml 容量瓶内, 边加入边振荡, 最后用 “硫标准稀释稳定剂” 稀释至标线, 摇匀, 使配制的标准溶液呈均匀的乳状液, 所配制的硫化物标准使用液浓度应为  $5.0\mu\text{g S}^{2-}/\text{ml}$ , 使用前上下振荡 3~5 次, 用完后放回  $1\sim 15^\circ\text{C}$  冰箱内保存, 临用时从冰箱内取出, 这样可稳定 3~4 年不变。

#### 4. 采样

采集空气中硫化氢气体, 只需将大气采样器放于已选定的、阳光直射不到的位置, 吸取 3ml “空气中硫化氢吸收显色剂” 放入气泡吸收管内, 在吸收管进气口前连接气体分离管, 以  $0.5\text{L}/\text{min}$  的采气流量, 采集时间视现场硫化氢含量与吸收显色剂显色程度而决定, 采集  $10\sim 60\text{min}$ , 采样完毕后, 带回实验室直接测定吸光度, 从校准曲线上计算出吸收液中硫化氢含量。

#### 5. 步骤

##### (1) 校准曲线的绘制

① 取七支反应瓶, 从每支反应瓶 A 处加入 5ml 硫酸 (9mol/L), 加水至 200ml, 盖上

瓶塞A。取七支吸收管，每支管中加入3.00ml吸收显色剂。以单个反应瓶的出气口与吸收管的进气口相连为一组。

②启动大气采样器，检查采样器运转是否正常，调节流量一般控制在0.3~0.5L/min。

③将第一组吸收管的出气口与缓冲瓶及大气采样器的进气口串联，如图3-1-13所示。

④加硫化物标准使用液前，先启动采样器，检查是否有漏气现象，调节抽气量为0.3~0.5L/min，从第一组反应瓶B处加入定量硫化物标准使用液，用1~2ml水冲洗B处内壁。接着将第二组的吸收管出气口与第一组反应瓶的进气口串联。从第二组反应瓶B处加不同量的硫化物标准使用液后，每次均用1~2ml水冲洗B处内壁。以同样方式串联第三、第四组（视采样器抽气功率大小，一次可同时串联1~6组）。绘制校准曲线时，加入硫化物标准使用液的量分别为0, 0.20, 0.50, 1.00, 2.00, 3.00, 4.00ml ( $5\mu\text{g S}^{2-}/\text{ml}$ )。

⑤待最后一组硫化物标准使用液加完、冲洗后，调节采样器抽气流量至0.5L/min，并开始计时。待反应、吸收、显色15min后，先降低采样器抽气流量至0.2L/min左右，从后往前逐组取下吸收管与反应瓶，最后取下第一组。

## (2) 样品测定

以原“空气中硫化氢吸收显色剂”作参比，用1cm比色皿，于波长400nm处测量吸收显色液的吸光度，以吸光度为纵坐标，硫化物标准量为横坐标绘制标准曲线，或以最小二乘法求出标准曲线方程式：

$$y = bx + a$$

式中：y——(A-A<sub>0</sub>)，标准溶液吸光度(A)与试剂空白液吸光度(A<sub>0</sub>)之差；

x——硫化物含量， $\mu\text{g}$ ；

b——回归方程式的斜率；

a——回归方程式的截距。

## 6. 计算

$$\text{硫化氢}(\text{H}_2\text{S}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(A - A_0) - a}{b \times V_n}$$

式中：A——样品溶液吸光度；

A<sub>0</sub>——试剂空白液吸光度；

b——回归方程式的斜率；

a——回归方程式的截距；

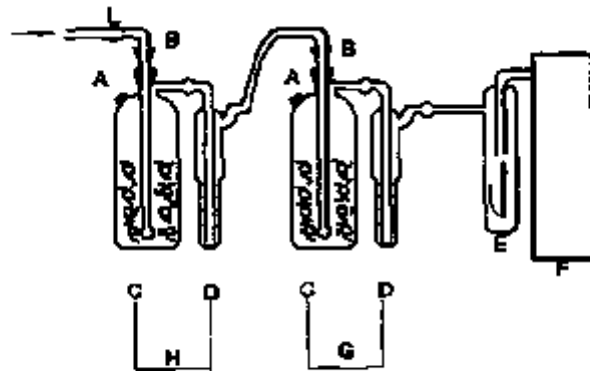


图3-1-13 硫化物反应-吸收装置

A—加样口；B—进气、加标、加酸口；

C—反应瓶；D—吸收管；E—缓冲瓶；F—大气采样器；

G、H—分别第一组、第二组；L—气体分离器

$V_n$ ——换算为标准状态(0℃, 101325Pa)下的采气体积, L。

### 7. 说明

①吸收管与比色皿用完后, 每次需用硝酸(7.5mol/L)浸泡3~5min, 然后用自来水冲洗2~3次, 最后用纯水洗2~3次, 晾干备用。

②“空气中硫化氢吸收显色剂”是一种无色、无臭、无毒透明试剂, 该试剂应放于室温、阴凉、避光处保存, 能长期稳定不变质。其物理性质与纯水相近, 属于(GB/T 17133—1997 硫化物测定方法中)“硫化氢吸收显色剂”的同类产品, 但比“硫化氢吸收显色剂”更灵敏, 能直接吸收、显色测定空气中更低量硫化氢气体含量, 生成一种可稳定(5~7d)的棕黄色化合物, 于波长400nm处有最大的吸收峰值。

③“硫标准稀释稳定剂”是一种无色、无臭、无毒、透明的稳定剂, 其物理性质与纯水相近, 专门用于配制硫化物标准, 该试剂保存于阴凉避光处, 能长期稳定不变质, 该试剂属于(GB/T 17133—1997 硫化物测定方法中)“硫标准稀释稳定剂”的同一品种。

④上述两种试剂均已成为商品试剂供应, 方法中的反应瓶与吸收管均已有厂家定点生产供货。

## 十二、氯气

### 甲基橙分光光度法(A)

#### 1. 原理

含溴化钾、甲基橙的酸性溶液能和氯气反应, 氯气将溴化钾氧化成溴, 溴能破坏甲基橙的分子结构, 在酸性溶液中将红色减退, 用分光光度法测定其褪色的程度来确定氯气的含量。

当采集空气样品体积为30L时, 方法的最低检出浓度为 $0.03\text{mg}/\text{m}^3$ , 适宜浓度范围为 $0.3\sim 3\text{mg}/\text{m}^3$ 。

盐酸气和氯化物不干扰测定, 但二氧化硫对测定有明显负干扰, 游离溴和氮氧化物有明显正干扰。

#### 2. 仪器

- ①多孔玻板吸收管: 25ml。
- ②分光光度计: 1cm比色皿。
- ③空气采样器: 流量范围 $0.2\sim 1.0\text{L}/\text{min}$ 。

#### 3. 试剂

除非另有说明, 分析过程中均使用分析纯试剂和蒸馏水。

(A) 本方法与HJ/T 30—1999等效。

①14% (V/V) 硫酸溶液：量取 100ml 浓硫酸，慢慢地、边倒边搅拌加入到 600ml 水中。

②甲基橙吸收贮备液：称取 0.1000g 甲基橙，溶解于 100ml 40~50℃ 的水中，冷却至室温，加无水乙醇 20ml，移入 1000ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溶液常温下放置暗处可保存半年。

③甲基橙吸收使用液：量取甲基橙吸收贮备液 250ml，置于 1000ml 容量瓶中，加入 14% 的硫酸溶液 500ml，再加入 5.0g 溴化钾，溶解后用水稀释至标线，混匀。

④溴酸钾标准贮备液  $C(1/6 KBrO_3) = 0.141 \text{ mol/L}$ ：称取 1.9627g  $KBrO_3$ （基准试剂，于 150℃ 烘干 2h），用少量水溶解，移入 500ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溴酸钾标准贮备液每毫升相当于 5.00mg 氯。

⑤溴酸钾标准使用液  $C(1/6 KBrO_3) = 1.41 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ ：用移液管量取溴酸钾标准贮备液 10.00ml，置于 1000ml 容量瓶中，加水稀释至标线，混匀。此溴酸钾标准使用液每毫升相当于 50.0 $\mu\text{g}$  氯。

#### 4. 采样

样品采集可参考 GB/T 16157—1996 固定污染源排气中颗粒物测定与气态污染物采样方法中第 9 节有关内容。

①样品采集：将两个内装 10.0ml 甲基橙吸收使用液的多孔玻板吸收管串联联接，以 0.6 L/min 流量采样。当甲基橙吸收使用液颜色有明显减退时，即可停止采样。如不褪色，采样时间选择 > 30min。

②样品保存：采样后，将两管样品溶液全部转移到 100ml 容量瓶中，用水洗涤多孔玻板吸收管，合并转移到此容量瓶中，加水稀释至标线，混匀，待测定。该样品显色完成后溶液颜色稳定，常温下放置暗处至少可保存 15d。

#### 5. 步骤

##### (1) 标准曲线的绘制

取六个 100ml 容量瓶，按表 3-1-20 配制标准系列。

表 3-1-20 氯标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
甲基橙吸收使用液 (ml)	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00	20.00
溴酸钾标准使用液 (ml)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50
氯含量 ( $\mu\text{g}$ )	0	5.00	10.00	15.00	20.00	25.00

各瓶加水稀释至标线，混匀。放置 40min 后，用 1cm 比色皿，在波长 507nm 处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对氯含量 ( $\mu\text{g}$ ) 绘制标准曲线。

##### (2) 样品测定

采样后转移到 100ml 容量瓶中的溶液，放置 40 min 后，用 1cm 比色皿，在波长 507nm 处，以水为参比，测定吸光度。

## 6. 计算

测得样品溶液吸光度后, 根据标准曲线的回归方程计算氯含量  $X$ ; 或者在标准曲线上读得其对应的氯含量  $X$ 。测定结果计算公式为:

$$\text{氯}(\text{Cl}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{X}{V_n}$$

式中:  $X$ ——样品溶液中氯的含量,  $\mu\text{g}$ ;

$V_n$ ——标准状态下的采样体积, L。

## 7. 说明

①标准溶液是用溴酸钾配制的, 溴酸钾与溴化钾反应生成溴:



因此, 一分子  $\text{KBrO}_3$  相当于 6 个  $\text{Br}$ , 也相当于 6 个  $\text{Cl}$ 。

②对 20.00ml 甲基橙吸收使用液, 加水稀释至 100ml, 混匀后, 用 1cm 比色皿, 在波长 507nm 处, 以水为参比, 测定得到的吸光度一般为 0.63 左右, 如相差较大应检查原因。

③温度低于 20℃ 时, 必须延长显色时间或将采样后吸收液置于 30℃ 恒温水浴中 40min。

④显色完成后溶液颜色稳定, 常温下放置暗处至少可保存 15d。

⑤方法精密性: 五个实验室对环境空气采样分析结果相对标准偏差为 23%。

⑥方法准确度: 五个实验室对环境空气采样后加标回收率区间为 91.0%~97.5%。

## 十三、氟化氢

硫氰酸汞分光光度法测定氟离子, 方法灵敏、简便, 但选择性差; 离子色谱法准确、灵敏、选择性好, 能同时测定多种阴离子, 适合于测定微量氟离子。

空气中颗粒物含有氟化物, 用微孔滤膜阻留颗粒物, 以排除其对氟化氢气体测定的干扰。

## (一) 硫氰酸汞分光光度法 (A)

## 1. 原理

用稀氢氧化钠溶液吸收空气中氯化氢 (HCl) 生成氯化钠。样品溶液中的氟离子和硫氰酸汞反应, 生成难电离的二氯化汞分子, 置换出的硫氰酸根与三价铁离子反应, 生成橙红色硫氰酸铁络离子, 根据颜色深浅用分光光度法测定。

在环境样品中, 当采气体积为 60L 时, 氯化氢的定性检出浓度为  $0.05\text{mg}/\text{m}^3$ , 定量测定浓度范围为  $0.16\sim 0.8\text{mg}/\text{m}^3$ 。

在本方法规定的显色条件下, 当采气体积为 100L, 氟化氢 (HF) 浓度高于  $0.2\text{mg}/\text{m}^3$ , 硫化氢 ( $\text{H}_2\text{S}$ ) 浓度高于  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  以及氰化氢 (HCN) 浓度高于  $0.1\text{mg}/\text{m}^3$  时, 对氯化氢的测定产生干扰。

(A) 本方法与 HJ/T 27—1999 等效。

## 2. 仪器

1) 分光光度计: 2cm 比色皿。

2) 具塞比色管: 10ml。

3) 采样装置:

①采样管: 用硬质玻璃、聚乙烯或氟树脂材料, 具有适当尺寸的管料, 并附有可加热至 100℃ 以上的保温材料。

②滤膜夹: 其尺寸与滤膜相配。

③气泡吸收管: 10ml。

④多孔玻板吸收瓶: 50ml。

⑤~⑦同本章九、氯化氢③~⑤。

4) 注射器: 100ml。

5) 皂膜流量计。

## 3. 试剂

除另有说明外, 分析时均使用符合国家标准的分析纯试剂和去离子水。

①0.04% (m/V) 硫氰酸汞-乙醇溶液: 称取 0.04g 硫氰酸汞, 用无水乙醇配成 100ml 溶液, 放置一周后将上清液吸至另一棕色细口瓶中备用。

②40% (V/V) 高氯酸溶液: 用量筒量取高氯酸 ( $\rho=1.68$ ) 50ml, 缓慢倒入 75ml 水中, 搅拌均匀后转入干净的试剂瓶中。

③3.0% (m/V) 硫酸铁铵溶液: 称取 3.0g 硫酸铁铵( $(\text{NH}_4)_2\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ), 用高氯酸溶液稀释至 100ml, 如混浊应过滤。

④0.2% (m/V) 氢氧化钠吸收液: 称取氢氧化钠 2.0g, 溶解于 1000ml 水中。

⑤氯化钾标准贮备液: 称取 2.045g 氯化钾 (优级纯, 于 110℃ 烘干 2h), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用 0.2% 氢氧化钠吸收液稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升相当于含 1000 $\mu\text{g}$  氯化氢。

⑥氯化钾标准使用液: 移取 10.00ml 氯化钾标准贮备液于 1000ml 容量瓶中, 用 0.2% 氢氧化钠吸收液稀释至标线, 摇匀。此溶液每毫升相当于含 10.0 $\mu\text{g}$  氯化氢。

⑦乙酸纤维微孔滤膜: 0.3 $\mu\text{m}$ 。

## 4. 采样

### (1) 采样位置和采样点

按以下规定确定无组织排放点的监测位置, 或按其它方面的要求确定采样点。

1) 单位周界监测点的设置方法:

①监控点应设置在周界外 10m 范围内, 但若现场条件不允许, 可将监测点移至周界内侧。

②监控点应设置在周界浓度最高点, 若经估测预算无组织排放最大落地浓度超出 10m 范围, 可将监控点移至该区域内设置。

③为了确定浓度最高点, 实际监控点最多可设置四个, 其高度范围为 1.5~15m。