

- ④当有明显的风向和风速时，可参考图 3-1-14 设点。
- ⑤如无明显风向和风速时，可根据情况于可能的浓度最高处设点。

2) 排放源上、下风向设置参照点与监控点的方法：

- ①于无组织排放源的上风向设置参照点、下风向设置监控点。
- ②监控点应设置下风向的浓度最高点，不受单位界限的限制。
- 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。

④参照点应以不受被测无组织排放源影响为原则，只设一个参照点。

⑤参照点与监控点距无组织排放源的距离不得少于 2m。

⑥当有明显的风向和风速时，可参考图 3-1-15 设点。

按上述方案的监测结果，以四个监控点的浓度最高点测值与参照点浓度之差计值。

(2) 环境样品采集

将 0.3 μ m 的滤膜装在滤膜夹内，后面串联两支各装 5ml 吸收液的吸收管，以 1L/min 流量采气 30~60min。长时间采样，需适当补充蒸发的吸收液。

(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 $^{\circ}$ C 保存，保存期不得超过 48h。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

取八支 10ml 干燥的具塞比色管，按表 3-1-21 配制标准系列。

表 3-1-21 氯化钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
氯化钾标准使用液(ml)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	1.50	2.00
0.2%氢氧化钠吸收液 (ml)	5.0	4.8	4.6	4.4	4.2	4.0	3.5	3.0
氯化氢含量(μ g)	0	2.0	4.0	6.0	8.0	10.0	15.0	20.0

显色，在上述各管中加入 3.0%硫酸铁铵溶液 2.00ml，混匀，加硫氰酸汞-乙醇溶液 1.00ml，混匀。在室温下放置 20~30min。用 2cm 比色皿，于波长 460nm 处，以水为参比，测定吸光度。将标准溶液测得的吸光度扣除试剂空白（零浓度）的吸光度，便得到校正吸光度 y ，以校正吸光度 y 对氯化氢含量 (μ g)，建立回归方程 ($y=bx+a$) 或绘制标准曲线。

(2) 样品测定

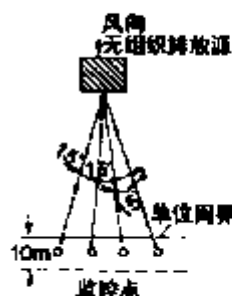


图 3-1-14 单位边界设置监测点示意图



图 3-1-15 排放源上、下风向设置参照点与监控点示意图

采样后将第一、第二支吸收管中的样品溶液分别移入两支 10ml 干燥的具塞比色管中, 用少量吸收液洗涤吸收管, 洗涤液并入比色管, 稀释至 10ml, 摇匀。从各管吸取适量溶液于另两支比色管中, 以下步骤同标准曲线的绘制。

6. 计算

$$\text{氯化氢}(\text{HCl}, \text{mg}/\text{m}^3) = \left(\frac{W_1}{V_1} + \frac{W_2}{V_2} \right) \times \frac{V_1}{V_{\text{标}}}$$

式中: W_1 、 W_2 ——分别为从第一、第二支吸收管所取样品溶液中氯化氢含量, μg ;

V_1 、 V_2 ——测定时从第一、第二支吸收管所取溶液的体积, ml;

V_1 ——定容体积, ml;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下 (0°C , 101.325kPa) 的采样体积, L。其计算同本章九、氟化氢。

7. 说明

①方法的精密性: 五个实验室分别测定浓度为 $28\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准样品, 方法的重复性标准偏差为 $0.45\mu\text{g}/8\text{ml}$, 重复性相对标准偏差为 1.6%, 重复性为 $1.3\mu\text{g}/8\text{ml}$; 方法的再现性标准偏差为 $0.60\mu\text{g}/8\text{ml}$, 再现性相对标准偏差为 2.1%, 再现性为 $1.7\mu\text{g}/8\text{ml}$ 。

②方法的准确度: 五个实验室分别测定浓度为 $28\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准样品, 测定结果的总平均值为 $27.5\mu\text{g}/8\text{ml}$, 总平均值的相对误差及置信区间范围为 $1.30\% \pm 1.42\%$, 加标回收率总平均值及置信区间为 $96.7\% \pm 5.4\%$ 。

③空白液吸光度较高主要是由于分析时所用的试剂及去离子水均含有微量 Cl^- 所致。

④在采集环境空气样品时, 滤膜夹与第一吸收管, 第一吸收管与第二吸收管之间不可用乳胶管连接, 应采用聚四氟乙烯或聚乙烯塑料管以内接外套法连接, 即将塑料管插入滤膜夹出口及吸收管管口, 用聚四氟乙烯胶带缠好, 接口处再套一小段硅橡胶管。

⑤用过的吸收瓶和具塞比色管、连接管等将溶液倒出后, 直接用去离子水洗涤, 不要用自来水洗涤。在操作过程中应注意防尘, 手指不要触摸吸收管口、比色管磨口处, 以防氯化物污染。

⑥采样分析时, 样品溶液、标准溶液和空白溶液必须用同一批试剂同时操作, 所加试剂量也要求准确。

⑦试剂空白液吸光度较高而且不够稳定时, 应多次测定其吸光度, 在获得稳定数值后, 再绘制标准曲线及测定样品。

(二) 离子色谱法 (B)

1. 原理

空气样品经过 $0.3\mu\text{m}$ 微孔滤膜阻留含氯化物的颗粒物后, 用碳酸氢钠-碳酸钠溶液吸收氯化氢气体, 样品溶液中的氯离子用离子色谱法测定, 原理见本章七、硫酸盐化速率(三) 磷片-离子色谱法。

方法检出限为 $0.02\mu\text{g}/\text{ml}$, 当用 10ml 吸收液、采气 60L 时, 最低检出浓度为 $0.003\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①滤膜采样夹：滤膜直径 30~40mm。
- ②大型气泡吸收管：10ml。
- ③微量注射器：50 μ l。
- ④抽气过滤装置。
- ⑤聚四氟乙烯或聚乙烯塑料瓶。
- ⑥空气采样器：流量 0~1L/min。
- ⑦离子色谱仪：具电导检测器。

3. 试剂

- ①0.3、0.45 μ m 乙酸纤维微孔滤膜。
- ②去离子水：电导率小于 1 μ S/cm。凡进入离子色谱仪的水，需经过 0.45 μ m 微孔滤膜过滤。
- ③淋洗贮备液：称取 23.52g 碳酸氢钠(NaHCO₃，优级纯)和 23.32g 无水碳酸钠(Na₂CO₃，优级纯)，溶解于水，稀释至 1000ml，贮于聚四氟乙烯或聚乙烯瓶中，封好，可长期保存。
- ④淋洗液：使用时，取淋洗贮备液 20ml，用水稀释至 2000ml。此溶液浓度为 C(NaHCO₃)=0.0028mol/L、C(Na₂CO₃)=0.0022mol/L，经 0.45 μ m 微孔滤膜过滤后使用。
- ⑤再生液：按仪器使用说明书规定的方法配制。
- ⑥氯化钾标准贮备溶液：称取 2.103g 氯化钾(优级纯，110℃烘干 2h)，溶解于淋洗液，移入 1000ml 容量瓶中，用淋洗液稀释至标线。贮于塑料瓶中。此溶液每毫升相当于含 1000 μ g 氯离子。
- ⑦氯化钾标准使用溶液：吸取 10.00ml 氯化钾标准贮备溶液，置于 1000ml 容量瓶中，用淋洗液稀释至标线。贮于塑料瓶中。此溶液每毫升相当于含 10.0 μ g 氯离子。

4. 采样

将 0.3 μ m 微孔滤膜装在滤膜采样夹内，后面串联两支各装 10ml 淋洗液的吸收管，以 1L/min 流量，采气 60~120L。

5. 步骤

(1) 色谱条件

流动相：碳酸氢钠-碳酸钠淋洗液 C(NaHCO₃-Na₂CO₃)=2.8mmol/L-2.2mmol/L。

进样流量：2ml/min；进样体积：50 或 100 μ l。

记录仪纸速：2.5mm/min。

柱温：室温(不低于 18℃)±0.5℃。

(2) 离子色谱图

见本章七、硫酸盐化速率(二) 碱片-离子色谱法图 3-1-10。

(3) 标准曲线的绘制

取六个 10ml 容量瓶，按表 3-1-22 配制标准系列。

表 3-1-22 氯化钾标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
氯化钾标准使用液(ml)	0	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00
氯离子浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.25	0.50	1.00	1.50	2.00

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，以吸光度对氯离子含量 (μg) 绘制标准曲线。

各瓶用淋洗液稀释至 10ml 标线，摇匀，按离子色谱条件，测定各标准溶液的保留时间和峰高，以峰高对氯离子浓度 ($\mu\text{g/ml}$)，绘制标准曲线。

(4) 样品测定

采样后，将第一、二吸收管的样品溶液分别移入两支 10ml 具塞比色管中，用少量淋洗液洗涤吸收管，洗涤液并入比色管，稀释至 10ml 标线，摇匀。在与绘制标准曲线相同的条件下，测定保留时间和峰高。

6. 计算

$$\text{氯化氢}(\text{HCl}, \text{mg/m}^3) = \frac{(C_1 - C_2) \times 10.0}{V_n} \times \frac{36.45}{35.45}$$

式中： C_1 、 C_2 ——分别为第一、二吸收管样品溶液中氯离子浓度， $\mu\text{g/ml}$ ；

36.45——1mol 氯化氢分子的质量，g；

35.45——1mol 氯离子的质量，g；

V_n ——标准状态下的采样体积，L。

7. 说明

①当相对湿度较高时（例如大于 75%），氯化氢气体吸湿生成盐酸雾，被滤膜阴留，使测定结果偏低。记录采样时的相对湿度，以利比较。0.3 μm 微孔滤膜为疏水性，氯离子本底值低，适合于滤除颗粒物。

②滤膜夹与第一吸收管、第一吸收管与第二吸收管之间，不可用乳胶管连接，应采用聚四氟乙烯或聚乙烯塑料管以内接外套法连接，即将塑料管插入滤膜夹出口及吸收管管口，用聚四氟乙烯生胶带（或生料带）缠好，接口处再套一小段乳胶管。

③若需同时测定颗粒物中氯化物，可将滤膜浸在 10.00ml 淋洗液中，用超声波清洗器萃取 5~10min，经 0.45 μm 微孔滤膜干过滤后，用离子色谱法测定。

④本法灵敏度高，吸收管、连接管及各器皿均应仔细洗涤；操作中注意防止自来水及空气微尘中氯化物的干扰；进样时手指勿触摸注射器内筒。

第二章 颗粒物及其元素

一、TSP

总悬浮颗粒物，简称TSP，系指空气中空气动力学直径小于 $100\mu\text{m}$ 的颗粒物。

测定TSP采用重量法。所用的采样器按采气量大小，分为大流量采样器和中流量采样器，方法的检出限为 $0.001\text{mg}/\text{m}^3$ 。TSP含量过高或采气量大采样使滤膜阻力大于 10kPa 时，本方法不适用。

用超细玻璃纤维滤膜采样，在测定TSP的质量浓度后，样品滤膜可用于测定无机盐（如硫酸盐、硝酸盐及氯化物等）和有机化合物（如苯并[a]芘等）。若要测定金属元素（如砷、铬、锰、铁、镍、铜、锌、硒、镉、钴及铅等），则用聚氯乙烯等有机滤膜。

（一）大流量采样 重量法（A）

1. 原理

通过具有一定切割特性的采样器，以恒速抽取定量体积的空气，空气中粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的总悬浮颗粒物，被截留在已知重的滤膜上，根据采样前、后滤膜质量之差及采气体积，计算总悬浮颗粒物的质量浓度。滤膜经处理后，可进行组分分析。

2. 仪器

①大流量采样器：采样器采样口的抽气速度为 $0.3\text{m}/\text{s}$ ，采气流量（工作点流量）为 $1.05\text{m}^3/\text{min}$ 。

②滤膜：超细玻璃纤维滤膜或聚氯乙烯等有机滤膜， $20\text{cm}\times 25\text{cm}$ 。

滤膜性能：滤膜对 $0.3\mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于99%，在气流速度为 $0.45\text{m}/\text{s}$ 时，单张滤膜阻力不大于 3.5kPa 。在同样气流速度下，抽取经高效过滤器净化的空气5h，每平方米滤膜失重不大于 0.012mg 。

③滤膜袋：用于存放采样后对折的采尘滤膜。袋面印有编号、采样日期、采样地点、采样人等项栏目。

④滤膜保存盒：用于保存滤膜，保证滤膜在采样前处于平展不受折状态。

（A）本方法与GB/T 15432—1995等效。

⑤镊子：用于夹取滤膜。

⑥X光看片机：用于检查滤膜有无缺损。

⑦打号机：用于在滤膜及滤膜架上打号。

⑧恒温恒湿箱（室）：箱（室）内空气温度要求在 15~30℃ 范围内连续可调，控温精度±1℃；箱（室）内空气相对湿度应控制在 45%~55% 范围内。恒温恒湿箱（室）可连续工作。

⑨大天平：感量 0.1mg。

⑩大流量孔口流量计：量程 0.8~1.4m³/min；准确度不超过±2%。附有与孔口流量计配套的 U 型管压差计（或智能流量校准器），最小分度值 10Pa。

⑪气压计。

⑫温度计。

3. 步骤

(1) 大流量采样器流量校准（用孔口流量计校准）

新购置或维修后的采样器在启用前，需进行流量校准；正常使用的采样器每月需进行一次流量校准。大流量采样器流量校准示意图见图 3-2-1。

①从气压计、温度计分别读取环境大气压和环境温度。

②将采样器采气流量换算成标准状态下的流量。计算公式如下：

$$Q_n = Q \times \frac{P_1 \cdot T_n}{P_n \cdot T_1}$$

式中：Q_n——标准状态下的采样器流量，m³/min；

Q——采样器采气流量，m³/min；

P₁——流量校准时环境大气压力，kPa；

T_n——标准状态的绝对温度，273K；

T₁——流量校准时环境温度，K；

P_n——标准状态下的大气压力，101.325kPa。

③将计算的标准状态下的流量 Q_n 代入下式，求出修正项 y。

$$y = bQ_n + a$$

式中斜率 b 和截距 a 由孔口流量计的标定部门给出。

④计算孔口流量计出差值 ΔH (Pa)。

$$\Delta H = \frac{y^2 \cdot P_n \cdot T_1}{P_1 \cdot T_n}$$

⑤打开采样头的采样盖，按正常采样位置，放一张干净的采样滤膜，将大流量孔口流量计的孔口与采样头密封连接。孔口的取压口接好 U 型管压差计（或智能流量校准器）。

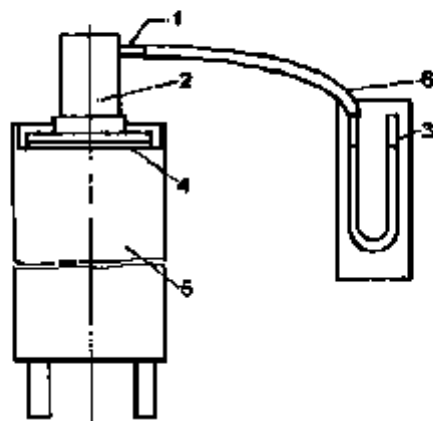


图 3-2-1 大流量采样器流量校准示意图

1—取压口；2—孔口；3—U 型管压差计（或智能流量校准器）；4—采样滤膜夹；

5—大流量采样器；6—乳胶管

④接通电源, 开启采样器, 待工作正常后, 调节采样器流量, 使孔口流量计压差值达到计算的 ΔP 值, 记录表格见表 3-2-1。

校准流量时, 要确保气路密封连接, 流量校准后, 如发现滤膜上尘的边缘轮廓不清晰或滤膜安装歪斜等情况, 可能造成漏气, 应重新进行校准, 校准合格的采样器, 即可用于采样, 不得再改动调节器状态。

表 3-2-1 用孔口流量计校准 TSP 采样器记录表

采样器 编 号	采样器 采气流量 $Q(\text{m}^3/\text{min})^*$	孔口流量 计编号	环境温度 $T_1(\text{K})$	环 境 大气压 $P_1(\text{kPa})$	孔口流量 计算值 $\Delta P(\text{Pa})$	校准日期	校准人
------------	---	-------------	-------------------------	---------------------------------	--------------------------------------	------	-----

*: m^3/min 为大气流量采样器流量单位, 中流量采样器流量单位应为 L/min 。

(2) 空白滤膜准备

①每张滤膜均需用 X 光看片机进行检查, 不得有针孔或任何缺陷。在途中的滤膜光滑表面的两个对角上打印编号, 滤膜袋上打印同样编号备用。

②将滤膜放在恒温恒湿箱(室)中平衡 24h, 平衡条件: 温度取 $15\sim 30^\circ\text{C}$ 中任一点, 相对湿度控制在 $45\%\sim 55\%$ 范围内, 记录平衡温度与湿度。

③在上述平衡条件下称量滤膜, 滤膜称量精确到 0.1mg , 记录滤膜重量。

④称量好的滤膜平展地放在滤膜保存盒中, 采样前不得将滤膜弯曲或折叠。

(3) 采样

①打开采样头顶盖, 取出滤膜夹, 用清洁干布擦去采样头内及滤膜夹的灰尘。

②将已编号并称量过的滤膜毛面向上, 放在滤膜网托上, 然后放滤膜夹, 对正、拧紧, 使不漏气。盖好采样头顶盖, 按照采样器使用说明操作, 设置好采样时间, 即可启动采样。

③当采样器不能直接显示标准状态下的累积采样体积时, 需记录采样期间测试现场平均环境温度和平均大气压。

④采样结束后, 打开采样头, 用镊子轻轻取下滤膜, 采样面向里, 将滤膜对折, 放入号码相同的滤膜袋中。取滤膜时, 如发现滤膜损坏, 或滤膜上尘的边缘轮廓不清晰、滤膜安装歪斜等, 表示采样时漏气, 则本次采样作废, 需重新采样, TSP 现场采样记录见表 3-2-2。

表 3-2-2 TSP 现场采样记录表

日 期	采样器 编 号	滤膜 编 号	采样起 始时间	采样终 了时间	累积采 样时间	采样期间 环境温度 [*] $T_2(\text{K})$	采样期间 大气压 [*] $P_2(\text{kPa})$	测试人
-----	------------	-----------	------------	------------	------------	--	---	-----

*: 当采样器不能直接显示标准状态下的累积采样体积时, 需记录此项。

(4) 尘膜的平衡及称量

- ① 尘膜放在恒温恒湿箱(室)中,用同空白滤膜平衡条件相同的温度、湿度,平衡 24h。
- ② 在上述平衡条件下称量尘膜,尘膜称量精确到 0.1mg。记录尘膜重量。

4. 计算

$$\text{TSP}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W_1 - W_0)}{V_n} \times 1000$$

式中: W_1 ——尘膜重量, g;

W_0 ——空白滤膜重量, g;

V_n ——标准状态下的累积采样体积, m^3 。

当采样器未直接显示标准状态下的累积采样体积 V_n 时,按下式计算:

$$V_n = Q \times \frac{P_2 \cdot T_0}{P_0 \cdot T_2} \times t \times 60$$

式中: Q ——采样器采气流量, m^3/min ;

P_2 ——采样期间测试现场平均大气压力, kPa;

T_2 ——标准状态的绝对温度, 273K;

t ——累积采样时间, h;

P_0 ——标准状态下的大气压力, 101.325kPa;

T_2 ——采样期间测试现场平均环境温度, K。

滤膜称量及 TSP 浓度记录见表 3-2-3。

表 3-2-3 TSP 滤膜称量及浓度记录表

月日	滤膜 编号	采气流量 Q (m^3/min)	采样期间 环境温度 [*] T_2 (K)	采样期间 大气压 ^{**} P_2 (kPa)	累积采 样时间 t (h)	累积采样 标准体积 V_n (m^3)	滤膜重量(g)			TSP 浓度 (mg/m^3)	测试人
							空膜	尘膜	尘重		

*: m^3/min 为大流量采样器流量单位, 中流量采样器流量单位为 L/min 。

**: 当采样器不能直接显示标准状态下的累积采样体积时, 请记录此项。

5. 说明

① 滤膜称量时的质量控制: 取清洁滤膜若干张, 在恒温恒湿箱(室)内, 按平衡条件平衡 24h, 称量。每张滤膜连续称量 10 次以上, 求每张滤膜的平均值为该张滤膜的原始质量。以上述滤膜作为“标准滤膜”。每次称空白或尘滤膜的同时, 称量两张“标准滤膜”。若标准滤膜称出的重量在原始重量 $\pm 5\text{mg}$ (中流量为 $\pm 0.5\text{mg}$) 范围内, 则认为该批样品滤膜称量合格, 数据可用。否则应检查称量条件是否符合要求并重新称量该批样品滤膜。

若恒温恒湿箱(室)控温精度达不到 $\pm 1^\circ\text{C}$, 滤膜平衡与称量时需温度在要求范围内, 温度变化不得大于 $\pm 3^\circ\text{C}$, 滤膜称量时要消除静电的影响。

②采样器应定期维护，通常每月维护一次，所有维护项目应详细记录。

③要经常检查采样头是否漏气，当滤膜安放正确，采样后滤膜上颗粒物与四周白边之间出现界线模糊时，则表明应更换滤膜密封垫。

④对电机有电刷的采样器，应在可能引起电机损坏以前更换电机电刷，更换时间凭经验决定。更换电刷后要重新校准流量。新更换电刷的采样器应在负载条件下运转 1h，待电刷与转子的整流子良好接触后，再进行流量校准。

(二) 中流量采样 重量法 (A)

1. 原理

同方法 (一)。

2. 仪器

①中流量采样器：采样器采样口的抽气速度为 0.3m/s，采气流量（工作点流量）为 100L/min。

②滤膜：超细玻璃纤维滤膜或聚氯乙稀等有机滤膜，直径 9cm，滤膜性能要求同方法 (一)。

③~⑤同方法 (一) 2 ③~⑤。

⑥分析天平：感量 0.1mg。

⑦中流量孔口流量计：量程 75~125 L/min，准确度不超过±2%，附有与孔口流量计配套的 U 型管压差计（或智能流量校准器），最小分度值 10Pa。

⑧气压计。

⑨温度计。

3. 步骤

①中流量采样器流量校准（用中流量孔口流量计校准），参见方法 (一)，其中标准状态下的采样器流量 Q_0 和采样器采气流量 Q 的单位为 (L/min)。

②空白滤膜准备：同方法 (一)。

③采样：参见方法 (一)。

④滤膜的平衡及称量：同方法 (一)。

4. 计算

见方法 (一)。

若采样器不能直接显示标准状态下的累积采样体积 V_0 时，按下式计算：

$$V_0 = Q \times \frac{P_2 \cdot T_1}{P_1 \cdot T_2} \times t \times 0.06$$

式中： Q ——采样器采气流量，L/min；

(A) 本方法与 GB/T 15432—1995 等效。

P_2 ——采样期间测试现场平均大气压力, kPa;

T_s ——标准状态的绝对温度, 273K;

t ——累积采样时间, h;

P_0 ——标准状态下的大气压力, 101.325kPa;

T_2 ——采样期间测试现场平均环境温度, K。

滤膜称量及 TSP 浓度记录同方法 (一)。

5. 说明

①~③同方法 (一) 5 ①~③。

④当采样器的采气流量不为 100L/min, 应符合采样器采样口的抽气速度为 0.3m/s 的要求。

二、PM₁₀

PM₁₀ 是指悬浮在空气中, 空气动力学直径小于 10 μ m 的颗粒物。

空气中 PM₁₀ 的测定有自动和手动两种方法, 本部分介绍手动方法, 即重量法。此方法所用的采样器按采样流量不同, 可分为大流量采样器和中流量采样器两种。方法的检出限为 0.001mg/m³。

(一) 大流量采样 重量法 (B)

1. 原理

以恒速抽取定量体积的空气, 使其通过具有 PM₁₀ 切割特性的采样器, PM₁₀ 被收集在已恒重的滤膜上。根据采样前、后滤膜重量之差及采样体积, 计算出 PM₁₀ 的质量浓度, 滤膜样品还可进行组分分析。

2. 仪器

①PM₁₀ 大流量采样器: 采气流量 (工作点流量) 一般为 1.05m³/min。

②滤膜: 超细玻璃纤维或聚氟乙烯等有机滤膜, 滤膜性能同 TSP 方法 (一)。

③~⑫同 TSP 方法 (一) 2 ③~⑫。

3. 步骤

①PM₁₀ 大流量采样器流量校准 (用孔口流量计校准): 校准 PM₁₀ 大流量采样器流量时, 摘掉采样头中的切割器, 流量校准方法与 TSP 方法 (一) 相同。记录表格见表 3-2-4。

②空白滤膜准备: 同 TSP 方法 (一)。

③采样: 按照说明书要求操作仪器, 采样要求参见 TSP 方法 (一)。PM₁₀ 现场采样记录见表 3-2-5。

表 3-2-4 用孔口流量计校准 PM₁₀ 采样器记录表

采样器 编号	采气流量 Q (m ³ /min) [*]	孔口流量 计编号	环境 温度 T_1 (K)	环 校 大气压 P_1 (kPa)	孔口流量 计算值 ΔP (Pa)	校准日期	校准人
-----------	--	-------------	-----------------------	---------------------------	--------------------------------	------	-----

*: m³/min 为大流量采样器流量单位, 中流量采样器流量单位为 L/min。

表 3-2-5 PM₁₀ 现场采样记录表

月 日	采样器 编 号	滤膜 编号	采样起 始时间	采样终 了时间	累积采 样时间	采样期间 环境温度 [#] T_1 (K)	采样期间 大气压 [#] P_1 (kPa)	测试人
-----	------------	----------	------------	------------	------------	--	---	-----

#: 当采样器不能直接显示标准状态下的累积采样体积时, 需记录此项。

④ 尘膜的平衡及称量: 同 TSP 方法 (一)。

4. 计算

$$PM_{10}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W_1 - W_0) \times 1000}{V_0}$$

式中: W_1 ——尘膜重量, g;

W_0 ——空白滤膜重量, g;

V_0 ——标准状态下的累积采样体积, m³。

当采样器未直接显示出标准状态下的累积采样体积 V_0 时, 按 TSP 方法 (一) 4 中给出的公式计算。

滤膜称量及 PM₁₀ 浓度记录见表 3-2-6。

表 3-2-6 PM₁₀ 滤膜称量及浓度记录表

月 日	滤膜 编号	采气流量 Q (m ³ /min) [*]	采样期间 环境温度 [#] T_1 (K)	采样期间 大气压 [#] P_1 (kPa)	累积采 样时间 t (h)	累积采样 标准体积 V_0 (m ³)	滤膜重量 (g) 空膜 尘膜 尘重	PM ₁₀ 浓度 (mg/m ³)	测试人
-----	----------	---	--	---	-----------------------	---	----------------------	---	-----

*: m³/min 为大流量采样器流量单位, 中流量采样器流量单位为 L/min。

#: 当采样器不能直接显示标准状态下的累积采样体积时, 需记录此项。

5. 说明

①参见 TSP 方法 (一) 5 ①, 但在滤膜称量的质量控制中, 若标准滤膜称出的重量在原始重量 $\pm 0.5\text{mg}$ 范围内, 则认为该批样品滤膜称量合格, 数据可用。

②~④同 TSP 方法 (一) 5 ②~④。

⑤根据 PM_{10} 采样器的切割特性, 其采集的微粒是空气动力学当量质量中位径为 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物。

(二) 中流量采样 重量法 (B)

1. 原理

同 PM_{10} 方法 (一)。

2. 仪器

① PM_{10} 中流量采样器: 采气流量 (工作点流量) 一般为 $100\text{L}/\text{min}$ 。

②~④参见 TSP 方法 (一) 2 中②~④。

⑤中流量孔口流量计: 量程 $75\sim 125\text{L}/\text{min}$; 准确度不超过 $\pm 2\%$ 。附有与孔口流量计配套的 U 型管压差计 (或智能流量校准器), 最小分度值 10Pa 。

⑥气压计。

⑦温度计。

3. 步骤

① PM_{10} 中流量采样器流量校准 (用中流量孔口流量计校准): 校准 PM_{10} 中流量采样器流量时, 摘掉采样头中的切割器, 流量校准方法参见 TSP 方法 (一) 3 (1)。其中标准状态下的采样器流量 Q_0 和采样器采气流量 Q 的单位为 (L/min) 。记录表格见表 3-2-4。

②空白滤膜准备: 参见 TSP 方法 (一) 3 (2)。

③采样: 按照说明书要求操作仪器, 采样要求参见 TSP 方法 (一) 3 (3)。 PM_{10} 现场采样记录见表 3-2-5。

④尘膜的平衡及称量: 同 TSP 方法 (一) 3 (4)。

4. 计算

PM_{10} 浓度的计算同方法 (一) 4。

当采样器未直接显示出标准状态下的累积采样体积 V_0 时, 按 TSP 方法 (二) 4 给出的公式计算。

滤膜称量及 PM_{10} 浓度记录见表 3-2-6。

5. 说明

①~③同 TSP 方法 (一) 5①~③。

④当 PM_{10} 含量很低时, 采样时间不能过短, 要保证足够的采尘量, 以减少称量误差。

(三) TEOM 微量振荡天平法 (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) Beta 射线衰减法 (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、降尘**重量法 (A)****1. 原理**

空气中可沉降的颗粒物, 沉降在装有乙二醇水溶液为收集液的集尘缸内, 经蒸发、干燥、称重后, 计算降尘量。

降尘量为单位面积上、单位时间内从大气中沉降的颗粒物的质量, 其结果以每平方公里面积每月测定沉降的颗粒物的吨数表示 [即 $t/(km^2 \cdot 30d)$]。

方法检出限为: $0.2t/(km^2 \cdot 30d)$ 。

2. 仪器

- ①集尘缸: 内径 $15 \pm 0.5cm$, 高 $30cm$ 的圆筒形玻璃缸, 缸底要平整。
- ②瓷坩埚: $100ml$ 。
- ③电热板: $2000W$ (具调温分档开关)。
- ④搪瓷盘。
- ⑤分析天平: 感量 $0.1mg$ 。
- ⑥滤帚: 在玻璃棒的一端, 套上一段乳胶管, 然后用止血夹夹紧, 放在 $105^\circ C \pm 5^\circ C$ 的烘箱中, 烘 $3h$ 后使乳胶管粘合在一起, 剪掉不粘合的部分制得, 用来扫除尘粒。

3. 试剂

- ①乙二醇 ($C_2H_6O_2$): 分析纯。
- ②实验用水: 蒸馏水。

4. 采样**(1) 采样点的设置**

- ①应选择集尘缸不易损坏的地方, 且易于操作者更换集尘缸。通常设在矮建筑物的屋顶, 必要时可以设在电线杆上, 集尘缸应距离电线杆 $0.5m$ 为宜。
- ②采样点附近不应有高大建筑物及高大树木, 并避开局部污染源。
- ③集尘缸放置高度应距离地面 $5 \sim 12m$, 在某一区域内采样, 各采样点集尘缸的放置高

(A) 本方法与 GB/T 15265-94 等效。

度尽力保持在大致相同的高度。如放置屋顶平台上, 采样口应距平台 1~1.5m, 以避免平台扬尘的影响。

④集尘缸的支架应该稳定并坚固, 以防止被风吹倒或摇摆。

⑤在清洁区设置对照点。

(2) 样品的收集

①放缸前的准备: 于集尘缸中加入 50~80ml 乙二醇, 以占满缸底为准, 加水量视当地的气候情况而定, 譬如: 冬季和夏季加 50ml, 其他季节可加 100~200ml。加好后, 罩上塑料袋, 直到把缸放在采样点的固定架上再把塑料袋取下, 开始收集样品。记录放缸地点、缸号、时间(年、月、日、时)。

②样品的收集: 按月定期更换集尘缸一次(30d±2d)。取缸时应核对地点、缸号, 并记录取缸时间(月、日、时), 罩上塑料袋, 带回实验室。取换缸的时间规定为月底 5d 内完成。在夏季多雨季节, 应注意缸内积水情况, 为防止水满溢出, 及时更换新缸, 采集的样品合并后测定。

5. 步骤

(1) 瓷坩埚的准备

将瓷坩埚洗净、编号, 在 105℃±5℃下, 烘箱内烘 3h, 取出放入干燥器内, 冷却 50min, 在分析天平上称量, 再烘 50min, 冷却 50min, 再称量, 直至恒重(两次称量之差小于 0.4mg), 此值为 W_0 。

(2) 降尘量的测定

用尺子测量集尘缸的内径(按不同方向至少测定三处, 取其算术平均值), 再用镊子夹取落入缸内的树叶、昆虫等异物, 并用水将附着在上面的细小尘粒冲洗下来后弃去, 先用少量水湿润缸壁, 然后用浣帚将附着于缸壁的尘粒刷下, 再用水冲洗缸壁使尘粒全部移入溶液中, 将缸内溶液和尘粒全部或分次转入 1000ml 烧杯中, 置通风柜内, 在电热板上蒸发, 使体积浓缩到 10~20ml, 冷却后用少量水湿润烧杯壁, 然后用浣帚将附于烧杯壁上的尘粒刷下, 将烧杯内溶液和尘粒分数次全部转移到已恒重的瓷坩埚中, 放在搪瓷盘里, 在电热板上小心蒸发至干(溶液少时注意不要崩溅), 然后放入烘箱于 105℃±5℃烘干, 按上述方法称量至恒重, 此值为 W_1 。

将与采样操作等量的乙二醇, 放入 1000ml 烧杯中, 并加同等量的水, 在电热板上蒸发浓缩至 10~20ml, 然后将其转移至已恒重的瓷坩埚内, 将瓷坩埚放在搪瓷盘中, 再放在电热板上蒸发至干, 于 105℃±5℃烘干, 按上述条件称量至恒重, 减去瓷坩埚的重量 W_0 , 即为 W_2 。

6. 计算

$$\text{降尘量} [V(\text{km}^2 \cdot 30\text{d})] = \frac{W_1 - W_0 - W_2}{S \times \pi} \times 30 \times 10^4$$

式中: W_1 ——降尘、瓷坩埚和乙二醇蒸发至干并在 105℃±5℃恒重后的重量, g;

W_0 ——在 105℃±5℃烘干的瓷坩埚重量, g;

W_2 ——与采样操作等量的乙二醇蒸发至干并在 105℃±5℃恒重后的重量, g;

S ——集尘缸缸口面积, cm^2 ;

n ——采样天数 (精确到 0.1d)。

计算结果保留一位小数。

7. 说明

- ① 大气降尘系指可沉降的颗粒物, 故应除去树叶、枯枝、鸟粪、昆虫、花絮等干扰物。
② 每一个样品所使用的烧杯、瓷坩埚等编号必须一致, 并与其所对应的集尘缸的缸号一并及时填入记录表中。

③ 瓷坩埚在烘箱、瓷盘及干燥器中, 应分离放置, 不可重叠。

④ 蒸发浓缩实验要在通风柜中进行, 应注意保持柜内清洁, 防止异物落入烧杯内, 影响测定。样品在瓷坩埚中浓缩时, 不要用水淋洗坩埚, 否则将在乙二醇与水的界面上发生剧烈沸腾使溶液溢出。当浓缩至 20ml 以内时应降低温度并间歇性的徐徐摇动, 使降尘粘附在瓷坩埚壁上, 避免样品溅出。

⑤ 应尽量选择缸底比较平的集尘缸, 可以减少乙二醇的用量。

⑥ 在室温温度较高时, 冷却 50min~1h, 使坩埚冷却至室温方可称量。

⑦ 收回降尘缸中溶液较多时, 须分数次转移到 1000ml 烧杯中, 但每次加液最多为烧杯 2/3 体积, 因尘粒会“爬上”烧杯口, 会使尘粒损失。

⑧ 在蒸发过程中, 要调节电热板温度, 使溶液始终处于微沸状态。

⑨ 精密度和准确度: 同一实验室测定 5 份样品, 相对标准偏差为 0.86%, 回收率为 98%~105%。

⑩ 若需测定降尘中可燃物含量, 操作如下: 将空的瓷坩埚 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干、称量至恒重, 为 W_0 , 再将其在 600°C 灼烧 2h, 冷却, 称量至恒重, 此值为 W_1 。

瓷坩埚与尘粒于 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干, 称量至恒重, 为 W_1 , 再将其放入马弗炉中, 于 600°C 灼烧 3h, 待炉内温度降至 300°C 以下时取出, 放入干燥器中, 冷却 50min, 称量, 再在 600°C 灼烧 1h, 冷却 50min, 称量, 直至恒重 W_2 。

吸取乙二醇 (与采样时体积相同), 放入已恒重的瓷坩埚内, 小心蒸干, 在 $105^\circ\text{C} \pm 5^\circ\text{C}$ 烘干, 按上述条件称量至恒重, 减去瓷坩埚重 W_0 , 即为 W_3 。然后在 600°C 灼烧, 称量至恒重, 减去瓷坩埚重 W_1 , 即为 W_4 。测定 W_3 、 W_4 时所用乙二醇溶液与加到降尘缸的乙二醇溶液应是同一批溶液。

$$\text{降尘中可燃物的量} [\nu(\text{km}^2 \cdot 30\text{d})] = \frac{(W_1 - W_0 - W_3) - (W_2 - W_1 - W_4)}{S \times n} \times 30 \times 10^4$$

式中: W_1 ——降尘样品、瓷坩埚和乙二醇蒸发至干并在 105°C 恒重后的重量, g;

W_2 ——降尘样品、瓷坩埚及乙二醇于 600°C 灼烧后的重量, g;

W_0 ——在 105°C 烘干的瓷坩埚重量, g;

W_3 ——与采样操作等量的乙二醇蒸发至干并在 105°C 恒重后的重量, g;

W_1 ——瓷坩埚于 600°C 灼烧后的重量, g;

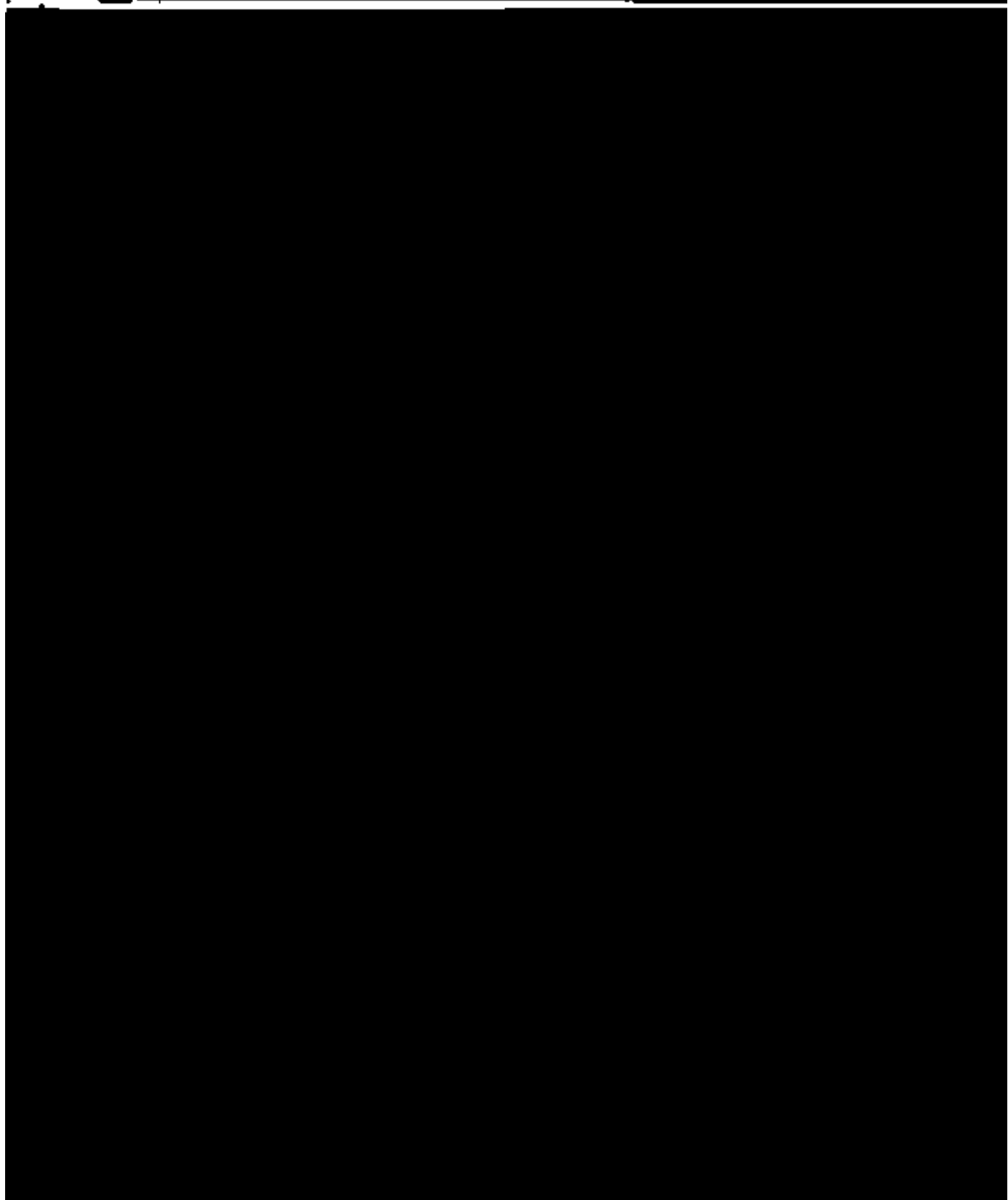
W_4 ——与采样操作等量的乙二醇蒸发残渣于 600°C 灼烧后的重量, g;

S ——集尘缸缸口面积, cm^2 ;

n ——采样天数 (精确到 0.1d)。

四、汞

甲基汞富集-冷原子荧光分光光度法可分别测定无机汞及有机汞,灵敏度较高,但操作复杂,对试剂的纯度要求高,本实验室采用原子吸收分光光度法测定汞,结果如下:



①将采样后硫基棉采样管放在 10ml 容量瓶的瓶口上, 以 1~2ml/min 流量, 滴加 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液, 使汞及其化合物解吸, 用 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液稀释至标线, 摇匀, 即为样品溶液。

②吸取适量样品溶液于 5ml 反应瓶中, 用 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液稀释至标线, 以下步骤同标准曲线的绘制。

6. 计算

$$\text{汞}(\text{Hg}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_0 \times 1000} \times \frac{V_1}{V_2}$$

式中: W ——测定时所取样品中汞的含量, ng;

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_0 ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

①试验用的试剂, 包括硫基棉、10%氯化亚锡盐酸溶液、pH3 盐酸溶液、溴酸钾-溴化钾溶液、盐酸羟胺-氯化钠溶液及 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液等, 均需先用冷原子荧光测汞仪检查, 试剂中汞的空白值应不超过 0.1ng。

②如欲分别测定有机汞及无机汞, 采样后, 将硫基棉采样管放在 5ml 容量瓶的瓶口上, 以 1ml/min 流量, 滴加 2.0mol/L 盐酸溶液解吸有机汞, 用 2.0mol/L 盐酸溶液稀释至标线, 以下步骤同标准曲线的绘制。

继续将上述采样管, 用 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液解吸无机汞, 方法同前。

③本方法还可以分别测定颗粒态汞及气态汞, 可在硫基棉采样管前加一有机纤维素微孔滤膜捕集颗粒态汞, 用 10%硝酸溶液溶解, 用上述方法测定。

④硫基棉采样后, 也可用冷原子吸收法测定, 但汞气量、试液及试剂用量须相应加大。

⑤硫基棉吸附效率的测定: 于反应瓶中加入氯化汞标准溶液, 加入氯化亚锡盐酸溶液后, 用氮气将产生的元素汞通入硫基棉采样管, 用 4.0mol/L 盐酸-氯化钠饱和溶液解吸, 测定回收率, 以求得硫基棉对汞的吸附效率。

将 1000ppm 甲基汞 (CH_3HgCl) 水溶液放在 100ml 聚乙烯瓶中, 配以硅橡胶塞, 密封, 保持温度为 22℃。此时, 蒸气中甲基汞浓度为 $27.8\text{ng}/\text{ml} \pm 4.1\text{ng}/\text{ml}$ 。用气密注射器抽取一定体积的蒸气, 随采样器气流注入硫基棉采样管, 用 2.0mol/L 盐酸溶液解吸有机汞, 测定回收率, 以求得硫基棉对有机汞的吸附效率。

(二) 金膜富集-冷原子吸收分光光度法 (B)

1. 原理

用金膜微粒富集管在常温下可富集空气中的微量汞, 生成金汞齐。采样后加热至 500℃以上, 将金汞齐中的汞定量地释放出来, 被载气带入测汞仪内, 利用汞蒸气对波长 253.7nm 紫外光的吸收作用, 用冷原子吸收分光光度法测定。

当富集管加热至 300℃ 通气时, 即可排除苯、丙酮等有机蒸气的干扰。

方法检出限为 0.6ng (1% 吸收), 当采样体积为 60L 时, 最低检出浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{mg/m}^3$ 。

2. 仪器

① 汞蒸气发生瓶: 50ml。

② 干燥管: 装无水氯化钙或高氯酸镁。

③ 金膜微粒汞富集管 (简称富集管) 内径为 5mm, 长 17cm 的石英管, 中间装有 10mm 长的金膜微粒 (约 0.45g), 两端用石英棉塞紧。该管对汞的饱和吸收量为 1 μg 。也可购买商品汞富集石英管。

④ 汞蒸气尾气净化器: 含碘活性炭管。

⑤ 空气采样器: 流量 0~1L/min。

⑥ 汞富集-解吸器。

⑦ 冷原子吸收测汞仪。

⑧ 记录仪。

3. 试剂

① 硫酸溶液 $C(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)=0.2\text{mol/L}$: 用优级纯浓硫酸配制。

② 30% (m/V) 氯化亚锡溶液: 称取 30g 氯化亚锡 ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) 于 150ml 干燥烧杯中, 加 25ml 浓盐酸, 加热至全部溶解后, 用水稀释至 100ml。以 1L/min 流量, 通入高纯氮气, 以除去本底汞。

③ 氯化汞标准储备液: 称取 1.354g 氯化汞 (HgCl_2), 溶解于 0.05mol/L 硫酸溶液中, 移入 1000ml 容量瓶中, 以 0.05mol/L 硫酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含 1000 μg 汞, 或购买标准汞溶液 (安瓿瓶) 使用。

④ 氯化汞标准使用液: 临用前, 用 0.05mol/L 硫酸溶液将氯化汞标准储备液逐级稀释为每毫升含 0.10 μg 汞的标准使用液。

4. 采样

将经过加热除汞处理的富集管连接在空气采样器上, 使富集管处于垂直位置, 进口朝下, 以 1L/min 的流量, 采样 60~100min (采样时间视汞浓度而定)。操作时避免手指沾污富集管管端。采样后, 两端用塑料帽密封。

5. 步骤

(1) 气路系统

按图 3-2-3 连接好气路系统, 检查气路, 不得漏气, 调整富集和解吸的流量在 0.8L/min, 待仪器运转稳定后, 即可进行测定。

(2) 标准曲线的绘制

① 取六支 10ml 具塞比色管, 按表 3-2-8 配制标准系列。

② 富集: 依次将各管溶液移入汞蒸气发生瓶, 使汞蒸气发生瓶与富集管连接, 富集管插入汞富集-解吸器的“富集”孔内, 将气路开关拨到“富集”档, 富集时间调至 2min。

然后在汞蒸气发生瓶内加入 30% 氯化亚锡溶液 0.30ml，立即按“启动”开关，仪器即自动进行富集，2min 后自动停止。

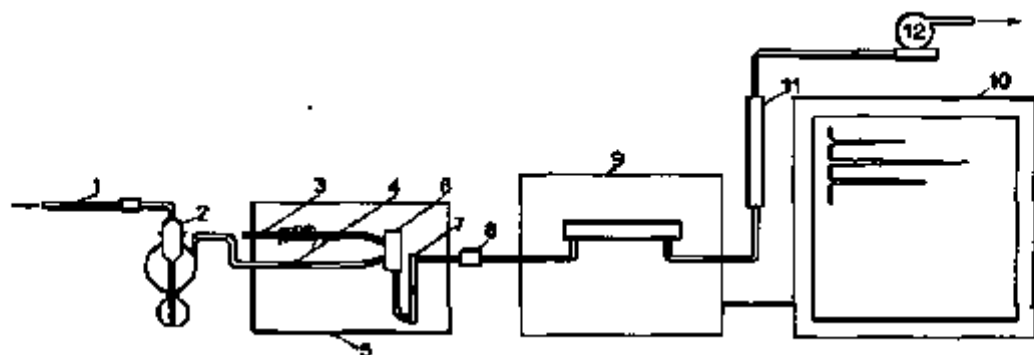


图 3-2-3 汞蒸气测定气路流程图

- 1—净化空气(或金膜微粒)富集管；2—汞蒸气发生瓶；3—“解吸”时的富集管；
4—“富集”时的富集管；5—汞富集-解吸器；6—电磁气路转换阀；7—流量计；8—干燥管；
9—测汞仪；10—记录仪；11—汞蒸气尾气净化器；12—抽气泵

表 3-2-8 氯化汞标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
氯化汞标准使用液(ml)	0	0.10	0.30	0.50	0.70	1.00
0.2mol/L 硝酸(ml)	5.0	4.9	4.7	4.5	4.3	4.0
汞含量(μg)	0	0.010	0.030	0.050	0.070	0.10

③解吸：取下富集管，将其插入“解吸”孔内，将气路开关拨到“解吸”档，解吸时间调到 25s（根据气温等因素调整解吸时间，在 20~30s 之间），按“启动”开关，仪器即自动进行加热解吸，可在记录仪上得到一个峰值，以峰高对汞含量（μg），绘制标准曲线。

(3) 样品测定

采样后，将富集管插入汞富集-解吸器的“解吸”孔内，按标准曲线绘制的解吸步骤进行，测定样品中汞含量。

6. 计算

$$\text{汞}(\text{Hg}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V_s}$$

式中：W——富集管中测得的汞含量，μg；

V_s ——标准状态下的采样体积，L。

7. 说明

①采样前，应将富集管在汞富集-解吸器上加热解吸一次，以除去本底或残存的汞和其它干扰物质，当记录仪指针回到基线时，表示富集管已净化，冷却后，两端用塑料帽密封，

贮于无汞的容器中。

②富集管中金膜微粒的制备方法：称取 0.20g 氯金酸 ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$) 溶解于 50ml 水中，加入 5.0g 石英砂 (50~80 目)，搅拌均匀，在沸水浴上蒸干，然后装入石英管中。在管状电炉内加热到 800℃ 以上灼烧，同时吹入净化的空气使氯金酸分解，在石英砂颗粒表面形成金膜薄层，然后放在干燥器中冷却，装瓶备用。

③富集管若被油污、水汽等所污染，必须再生后使用，其方法是将此管加热到 800℃ 以上通气 2min，去除杂质。

④富集管反复使用后，金膜微粒在石英管中会发生松动，因而影响对汞的富集效果，故使用时需注意塞紧。

⑤金膜富集法采样流量一般不宜过大，1L/min 以下捕集效率达 100%；1.5L/min 达 95%；2L/min 达 90%。

⑥金膜上的汞汞齐，释放汞的加热温度在 500℃ 以上，因此要求加热器在 30s 内可将管内温度升高至 600℃，以达到瞬时解吸的目的。

⑦若先通气，后加热富集管，则吹气流量对峰形有影响，一般流量越大峰形越锐；若先加热富集管 30s，然后再通入载气，则流量对峰形影响很小。此外，这两种情况方法灵敏度也有很大差异，后一种情况峰值要比前一种情况高一倍左右。

⑧经金膜富集，于高温后释放出的汞，也可用原子吸收分光光度法测定，只需在原子吸收分光光度计的燃烧头上，安装一个带有石英窗的玻璃吸收池即可。

五、铅

(一) 火焰原子吸收分光光度法 (A)

1. 原理

用滤膜采集颗粒物样品，经消解制备成样品溶液，直接吸入空气-乙炔火焰中原子化，在特征谱线 283.3nm 处测定基态原子对空心阴极灯特征辐射的吸收。在一定的条件下，根据吸光度与待测样中金属浓度成正比进行定量分析。

方法检出限为 0.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (1%吸收)。当采样体积为 100 m^3 时，最低检出浓度为 2.5 $\times 10^{-4}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①原子吸收分光光度计：光源选用空心阴极灯。
- ②真空抽滤装置。
- ③微波消解装置或电热板。
- ④总悬浮颗粒物采样器：中流量或大流量采样器。

(A) 本方法与 GB/T 15264—94 等效。

3. 试剂

试验用水为无铅去离子水。

①铅：含量不低于 99.99%。

②硝酸 (HNO_3)： $\rho=1.40\text{g/ml}$ ，优级纯。

③过氧化氢 (H_2O_2)：约 30% (m/m)。

④氢氟酸 (HF)：约 40% (m/m)。

⑤硝酸溶液 (1%)：用 $\rho=1.40\text{g/ml}$ 的硝酸配制。

⑥铅标准贮备液：称取 $1.000\pm 0.001\text{g}$ 铅于器皿中，加入 $\rho=1.40\text{g/ml}$ 的硝酸 15ml，加热，直至完全溶解，冷却后移入 1000ml 容量瓶中，用 1% 的硝酸溶液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 $1000\mu\text{g}$ 铅。

⑦铅标准使用液：临用时，吸取 10.00ml 铅标准贮备液至 100ml 容量瓶中，用 1% 的硝酸溶液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 $100\mu\text{g}$ 铅。

⑧燃气：乙炔，纯度不低于 99.6%。用钢瓶气供给。

⑨滤膜：聚氟乙烯等有机滤膜。空白滤膜的最大含铅量，要低于本方法的最低检出浓度。

4. 样品

用总悬浮颗粒物采样器（大流量或中流量采样器），采样 $80\sim 150\text{m}^3$ 。采样时应将滤膜毛面朝上，采样时应详细记录采样条件。

5. 步骤

(1) 原子吸收分光光度计工作条件

波长：283.3nm；灯电流：4mA；火焰类型：空气-乙炔。

(2) 标准曲线的绘制

①取七个 100ml 容量瓶，按表 3-2-9 配制标准系列，用 1% 硝酸溶液稀释至标线，摇匀。

表 3-2-9 铅标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
铅标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00
1%硝酸溶液(ml)	100	99.5	99.0	98.0	96.0	92.0	90.0
铅浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.50	1.00	2.00	4.00	8.00	10.00

②根据选定的原子吸收分光光度计工作条件，测定标准系列的吸光度。以吸光度对铅浓度 ($\mu\text{g/ml}$)，绘制标准曲线。

(3) 样品预处理及空白溶液制备

1) 样品预处理：

①微波消解法：取试样滤膜，放入微波消解的溶样杯中，加入 $\rho=1.40\text{g/ml}$ 的硝酸 5ml，30% 过氧化氢 2ml，用微波消解器在 1.5MPa 下消解 5min。取出冷却后用真空抽滤装置过滤，再用 1% 稀硝酸冲洗数次。待滤液冷却后，转移至 50ml 容量瓶中，用 1% 稀硝酸稀释至

标线,即为试样溶液。

②硝酸-过氧化氢溶液浸出法:取试样滤膜,置于聚四氟乙烯烧杯中,分别取 $\rho=1.40\text{g/ml}$ 的硝酸5ml和30%过氧化氢溶液5ml,混合浸泡2h以上,在电热板上沙浴加热至沸腾,保持微沸状态10min,冷却后加入30%过氧化氢10ml,沸腾至微干,冷却,加1%硝酸溶液20ml,再沸腾10min,热溶液通过真空抽滤装置,收集至试管中,用少量热的1%硝酸溶液冲洗过滤器数次,待滤液冷却后,转移至50ml容量瓶中,再用1%硝酸稀释至标线,即为试样溶液。

2)空白溶液制备:取同批号等面积空白滤膜,按上述两种样品预处理方法操作,分别制备空白溶液。

(4) 样品溶液的测定

按与标准曲线绘制相同的工作条件,分别对空白和试样溶液进行测定,记录吸光度的。

6. 计算

$$\text{铅}(\text{Pb}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(C - C_0) \times V}{V_n \times 1000} \times \frac{S_t}{S_a}$$

式中: C ——样品溶液中铅浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

C_0 ——空白溶液中铅浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V ——样品溶液体积, ml;

V_n ——标准状态下的采样体积, m^3 ;

S_t ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_a ——测定时所取滤膜面积, cm^2 。

7. 说明

①精密度和准确度:采用微波消解法处理样品时,平行测定结果的相对标准偏差为2.5%,空白滤膜或实际样品的加标回收率为96.0%~99.4%。采用浸出法处理样品时,平行测定的相对标准偏差为4.0%,样品加标回收率为95.5%。利用微波消解法和浸出法处理同一样品时,分析结果相对误差为3.0%。

②铅含量低时,可用石墨炉原子吸收法测定,但须注意样品空白。

③用浸出法处理样品时,要小心低温加热烘干,勿使其崩裂。

(二) 石墨炉原子吸收分光光度法(C)

1. 原理

用滤膜采集颗粒物样品,经消解制备成样品溶液,铅在石墨管中,高温下被原子化,于光路中吸收从钨空心阴极灯发射出的特征谱线(283.3nm),致使辐射光离开石墨管时,其强度被减弱,根据能量吸收和浓度的关系,进行定量。

方法检出限0.001 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (1%吸收)。当采样体积为10 m^3 时,最低检出浓度为5 $\times 10^{-3}\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①聚四氟乙烯烧杯。
- ②电热板。
- ③总悬浮颗粒物采样器（小流量或中流量）。
- ④原子吸收分光光度计，备有带背景校正的石墨炉原子化器。

3. 试剂

试验用水为无铅去离子水。

①~⑤同本章四、铅（一）火焰原子吸收分光光度法试剂①~⑤。

⑥硝酸溶液（1+1）：用 $\rho=1.40\text{g/ml}$ 的硝酸配制。

⑦硝酸-过氧化氢混合液：用 $\rho=1.40\text{g/ml}$ 的硝酸和30%的过氧化氢，按（1+1）配制，临用现配。

⑧铅标准贮备液：准确称取 $0.100\text{g}\pm 0.001\text{g}$ 铅于烧杯中，加入 $\rho=1.40\text{g/ml}$ 的硝酸15ml，加热，直至完全溶解，冷却后移入1000ml容量瓶中，用1%的硝酸溶液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 $100\mu\text{g}$ 铅。

⑨铅标准使用液：临用时，吸取10.00ml铅标准贮备液至1000ml容量瓶内，用1%硝酸溶液稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 $1.00\mu\text{g}$ 铅。

⑩气体：氧气（高纯）。

⑪滤膜：乙酸纤维滤膜或超细玻璃纤维滤膜。

4. 采样

用总悬浮颗粒物采样器（小流量或中流量），以 $1\sim 80\text{L/min}$ 流量，采样 $2\sim 20\text{m}^3$ ，采样时应注意滤膜“毛”面向上，采样时应详细记录采样条件。

5. 步骤

（1）石墨炉原子吸收分光光度计建议使用条件

波长： 283.3nm ；灯电流： 8mA ；狭缝宽度： 0.7nm 。

干燥温度与时间： $(90^\circ\text{C}, 15\text{s})$ ， $(120^\circ\text{C}, 15\text{s})$ ；分两级干燥不要使液体飞溅而损失。

灰化温度与时间： $(700^\circ\text{C}, 20\text{s})$ 。

原子化温度与时间： $(1900^\circ\text{C}, 5\text{s})$ 。

烧净温度与时间： $(2600^\circ\text{C}, 5\text{s})$ 。

（2）标准曲线的绘制

取六个100ml容量瓶，按表3-2-10配制标准系列，用1%硝酸溶液稀释至标线，摇匀。

表 3-2-10 铅标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
铅标准使用液(ml)	0	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
1%硝酸溶液(ml)	100	99.0	98.0	97.0	96.0	95.0
铅浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05

从各瓶取 20 μ l 注入石墨管, 按选定仪器的工作条件, 测定吸光度, 以吸光度对铅浓度 (μ g/ml), 绘制标准曲线。

(3) 样品预处理及测定

①样品预处理: 取适量采样滤膜, 置于聚四氟乙烯烧杯中, 加入 10ml (1+1) 硝酸-过氧化氢混合液浸泡 2h 以上, 微火加热至沸腾, 保持 10min, 冷却, 滴加 40% 氢氟酸 2ml 加热, 使氢氟酸挥发殆尽, 冷却, 加 1% 热硝酸溶液 20ml, 冷却后, 转移到 50ml 容量瓶中, 再用 1% 硝酸溶液稀释至标线, 即为样品溶液。取同批号等面积空白滤膜, 按以上条件同时制备空白溶液。

②样品测定: 按标准曲线绘制时的仪器工作条件对空白和样品溶液进行测定, 记录吸光度值, 根据所测的吸光度值, 在标准曲线上查出样品溶液和空白溶液的浓度, 并由公式计算出空气中铅的含量。

6. 计算

$$\rho(\text{Pb, mg/m}^3) = \frac{(C - C_0) \times V}{V_0 \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: C ——样品溶液中铅浓度, μ g/ml;

C_0 ——空白溶液中铅浓度, μ g/ml;

V ——样品溶液体积, ml;

V_0 ——标准状态下的采样体积, m^3 ;

S_1 ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_2 ——测定时所取滤膜面积, cm^2 。

7. 说明

①精密度和准确度: 平行分析含铅 5 μ g 的滤膜, 相对标准偏差为 2.1%~3.3%; 分析加标 5 μ g 铅标准溶液的滤膜, 加标回收率为 91.1%~104.7%。

②本法对试剂纯度要求较高, 应选用优级纯试剂, 各容器清洗后应用 (1+1) 硝酸溶液浸泡过夜, 再用无铅水冲洗后使用, 试验中需使用普通蒸馏水经二次离子交换后的无铅水。

③采样滤膜应选空白含铅量低, 且空白值稳定的滤膜, 以不影响分析测定为准。

④在样品预处理过程中, 用硝酸-过氧化氢混合液加热后, 若滤膜消解完全, 可不加氢氟酸, 用 1% 硝酸直接定容。

⑤在样品溶液制备时, 应低温加热蒸干, 勿使其崩溅。

⑥当样品的背景较高, 可考虑加 0.2mg 磷酸二氢铵 ($\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$) 作为基体改进剂, 适当提高灰化温度, 消除基体干扰。

⑦铅含量较高时, 用火焰原子吸收分光光度法测定。

六、砷

二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法, 方法较为成熟, 结果准确、可靠, 设备简单, 但该方法使用了三氯甲烷做溶剂, 三氯甲烷的毒性较大, 且方法灵敏度不高; 新银盐分光

光度法不使用三氯甲烷等有毒试剂，且灵敏度高，但稳定性稍差；原子吸收分光光度法具有灵敏度高、简单快速的优点，但对环境样品的测定基体干扰较大；原子荧光法测定痕量砷具有灵敏度高、稳定性好、试剂毒性小、干扰少，且操作简便等优点。

(一) 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法 (B)

1. 原理

用聚乙烯氧化吡啶浸渍滤纸采集空气中蒸气态及气溶胶态的无机砷化合物，样品用盐酸溶解后，被碘化钾、氯化亚锡和锌粒还原为气态砷化氢，吸收在二乙基二硫代氨基甲酸银 (Ag (DDC))—二乙基胺—三氯甲烷溶液中，并反应生成红色胶体银。根据颜色深浅，用分光光度法测定。

样品中含有锑时，将形成三氢化锑 (SbH_3)，它与 Ag (DDC) 反应，干扰砷的测定。但颗粒物中锑的含量一般很低，其干扰可以忽略。实验表明， $100\mu g$ 的汞、锰、铜、镍、钴、铅和铁， $50\mu g$ 的镉， $30\mu g$ 的钼， $10\mu g$ 的钨， $20\mu g$ 铈及 $50\mu g$ 以下铊，基本上没有干扰。大量硫化物的干扰，可通过乙酸铅棉消除。

方法检出限为 $0.4\mu g/5m^3$ (按与吸光度 0.01 相对应的砷浓度计)。当采样体积为 $5m^3$ ，取 1/2 张样品滤纸测定时，最低检出浓度为 $1.6 \times 10^{-4} mg/m^3$ 。

2. 仪器

① 砷化氢发生与吸收装置，见图 3-2-4。

② 恒温水浴。

③ 总悬浮颗粒物采样器。

④ 分光光度计。

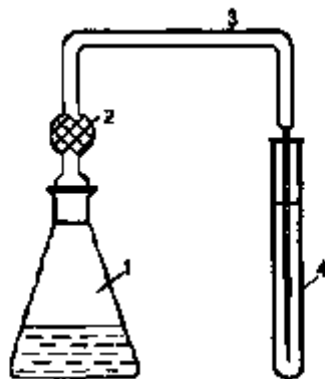


图 3-2-4 砷化氢发生与吸收装置

1—砷化氢发生瓶(具磨口塞)；2—乙酸铅粉过滤器；

3—导气管；4—吸收管(内径 8mm, 5ml)

3. 试剂

① 聚乙烯氧化吡啶： $(C_2H_3C_3H_4 \cdot NO)_n$ ，又称克砂平，简称 P_{204} 。

② 甘油。

③ 定量滤纸：慢速 (或中速) 定量滤纸，直径 5 或 9cm，每张含砷量不超过 $0.4\mu g$ 。

④ 浸渍滤纸：称取 10g 聚乙烯氧化吡啶和量取 10ml 甘油，加 100ml 水，搅拌作为浸液。将滤纸投入此溶液中，6h 后取出，平放在洁净的瓷盘内，于红外灯下烘干，贮于聚乙烯袋或盒中备用。

⑤ 二乙基二硫代氨基甲酸银 (AgDDC)。

⑥ 15% (m/V) 碘化钾溶液。

⑦ 40% (m/V) 氯化亚锡溶液：称取 40g 氯化亚锡，溶解于 50ml 浓盐酸中，加水至 100ml。

⑧ 无砷锌粒。

⑨ 三乙基胺。

⑩ (3+2) 盐酸溶液。

⑪ 乙酸铅棉: 将 10g 脱脂棉浸入 10% 乙酸铅溶液 100ml 中, 30min 后取出, 于室温下晾干, 装瓶备用。

⑫ 显色剂: 称取 0.25g 二巯基二硫代氨基甲酸银 (AgDDC), 加 1.0ml 三乙胺, 溶解于 100ml 三氯甲烷中, 摇匀, 放置过夜, 如有沉淀物需要过滤, 贮于棕色细口瓶中。

⑬ 砷标准贮备液: 称取 0.1320g 三氧化二砷 (在 105℃ 烘干 2h), 溶解于 1mol/L 氢氧化钠溶液 2.0ml, 加 50ml 水, 再加 1mol/L 盐酸溶液 2.0ml, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液每毫升含 1000 μ g 砷。

⑭ 砷标准使用液: 临用前, 用水将砷标准贮备液逐级稀释成每毫升含 1.00 μ g 砷的标准使用液。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法, 当滤纸过滤直径为 5cm 时, 以 10~15L/min 的流量, 采样 5m³; 当滤纸过滤直径为 8cm 时, 以 50~70L/min 的流量采样 10~15m³。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

① 取八只砷化氢发生瓶, 于各瓶内放入 1/2 张剪碎的浸渍滤纸, 按表 3-2-11 配制标准系列。

表 3-2-11 砷标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
砷标准使用液(ml)	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.00	15.00	20.00
水(ml)	70	69	68	67	65	60	55	50
砷含量(μ g)	0	1.00	2.00	3.00	5.00	10.0	15.0	20.0

② 向各瓶中, 加 (3+2) 盐酸溶液 30ml、15% 碘化钾溶液 2.0ml 及氯化亚锡溶液 0.40ml 摇匀, 放置 15min。

③ 向溶液中, 加 5.0g 无砷锌粉, 立即与装有乙酸铅棉过滤器和 5.00ml 显色剂的吸收管相连, 反应 1h 后, 各管分别补加三氯甲烷至 5ml 标线。

④ 在波长 520nm 处, 用 1cm 比色皿, 以试剂空白液为参比, 测定吸光度, 以吸光度对砷的含量 (μ g), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

采样后, 用光亮无锈的剪刀, 将样品滤纸均匀地剪成 4 份, 取对称的两份 1/4 张样品滤纸, 剪成碎片, 放在砷化氢发生器中, 加 (3+2) 盐酸溶液 30ml, 在 60℃ 恒温水浴中放置 2h, 取出冷至室温, 加 70ml 水, 以下步骤同标准曲线的绘制②~④。

取同批号、等面积的浸渍滤纸, 按样品测定步骤测定空白管。

6. 计算

$$\text{砷}(\text{As}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_n} \times \frac{1}{1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

- 式中: W ——样品溶液中砷的含量, μg ;
 W_0 ——空白溶液中砷的含量, μg ;
 S_1 ——样品滤纸总面积, cm^2 ;
 S_2 ——测定时所取样品滤纸面积, cm^2 ;
 V_n ——标准状态下的采样体积, m^3 。

7. 说明

①聚乙烯氧化吡啶为碱性高分子聚合物, 溶解于水中呈高分子胶状溶液, 浸渍在滤纸上, 晾干后呈粘胶状, 再加入一定量甘油, 保持滤纸湿润, 对蒸气态及气溶胶态的无机砷化合物, 采集效率在 97% 以上。

②不能采用含砷量高的玻璃纤维滤膜采集样品。

③空气中砷浓度甚低时, 可加大测定时所取样品滤纸的面积, 绘制标准曲线时亦用相同面积的浸渍滤纸。

④为保证所发生的砷化氢全部被显色剂溶液吸收, 应控制砷化氢产生的速度。当砷粒过小, 反应温度过高, 导致反应速度过快时, 可将砷化氢发生瓶放在冷水浴中冷却。

⑤显色后, 溶液的颜色在 24h 内是稳定的, 如将溶液装在具塞比色管中, 可避免因三氯甲烷逐渐挥发而引起的颜色变化。

⑥吸收管必须用水洗净, 烘干后使用。导气管尖端洗净后, 也要用无水乙醇清洗, 晾干, 避免有微量水分在三氯甲烷溶液中产生混浊而影响测定结果。

⑦若因颗粒物难以分解造成分析结果偏低时, 可将采样后滤纸先用硫酸、硝酸、高氯酸溶解后, 再按操作步骤进行分析测定。

(二) 新银盐分光光度法 (B)

1. 原理

用聚乙烯氧化吡啶浸渍滤纸采样, 样品用混合酸消解后制备成样品溶液, 在酸性介质中, 加入碘化钾 (钠) 产生新生态碘, 将溶液中三价及五价砷还原为气态砷化氢, 吸收于硝酸-硝酸银-聚乙烯醇-乙醇混合溶液中。砷化氢将吸收液中银离子还原成黄色胶体银, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

试样中含有大于 $2\mu\text{g}$ 的 Sn^{4+} 、 Sb^{3+} 、 Bi^{3+} 、 Ni^{2+} ; $10\mu\text{gMn}^{2+}$ 、 Al^{3+} ; $100\mu\text{gFe}^{3+}$; $1\mu\text{gSn}^{2+}$ 时, 干扰 $2\mu\text{g}$ 砷的测定。加入抗坏血酸、硫脲、碘化钾并将气体通过吸有二甲基甲酰胺 (DMF) 和乙醇胺混合液的脱脂棉可消除上述离子的干扰, 硫化物的干扰可用乙酸铅棉消除。

方法检出限为 $0.05\mu\text{g}/4\text{ml}$ (按与吸光度 0.01 相对应的砷浓度计), 当采样 10m^3 , 取 1/2 样品滤纸测定时, 最低检出浓度为 $9 \times 10^{-6}\text{mg}/\text{m}^3$ 砷。

2. 仪器

①砷化氢发生及吸收装置：如图 3-2-5、图 3-2-6 所示。此装置由不同形状的玻璃管、拉细的高压聚乙烯管及乳胶管相连而成。砷化氢发生器上端带有橡皮塞，吸收管上端配有 14 号标准玻璃磨口塞，内插入管口直径为 0.4mm 的高压聚乙烯毛细管（见图 3-2-5）。导气管全长 500mm 左右（视试验台位置而定）。

- ②红外干燥箱。
- ③总悬浮颗粒物采样器。
- ④分光光度计。

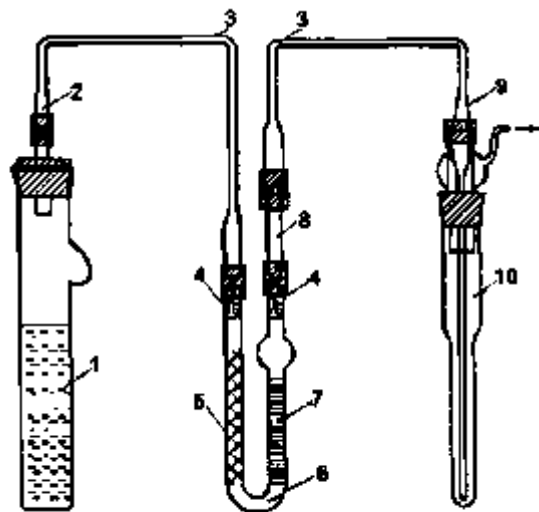


图 3-2-5 砷化氢发生与吸收装置

- 1—砷化氢发生器 (50ml)；2—导气管接头；3—导气管；4—脱脂棉；
- 5—0.3g 乙酸铅棉花；6—U 型管；7—0.3g 吸有 1.5mDMF 混合液的脱脂棉；
- 8—高压聚乙烯管，内涂涂无水硫酸钠和硫酸铬钾混合粉 (9+1) 的脱脂棉；
- 9—导气管接头；10 砷化氢吸收管

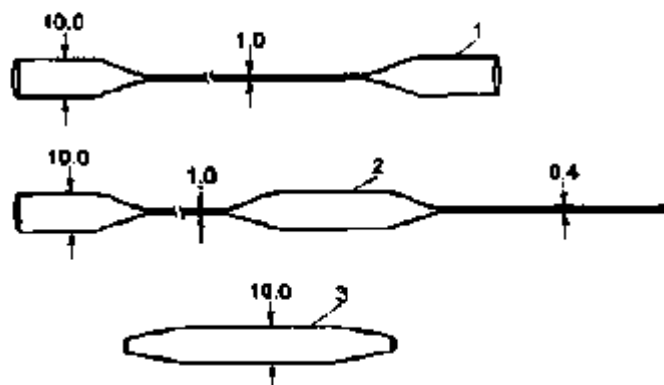


图 3-2-6 导气管接头 (图中单位为 mm)

- 1—导气管接头 (图 3-2-5, 2)；2—导气管接头 (图 3-2-5, 9)；3—高压聚乙烯管 (图 3-2-5, 8)

3. 试剂

- ①~④同本节(一)二乙基二硫代氨基甲酸根分光光度法。
- ⑤硝酸、硫酸、高氯酸。
- ⑥抗坏血酸。
- ⑦硼氢化钾(或钠)(KBH_4)，片状。
- ⑧0.50mol/L 盐酸溶液。
- ⑨(1+1)氨水。
- ⑩碘化钾-硫酸溶液：称取15g碘化钾和1.0g硫酸，溶解于水，稀释至100ml。
- ⑪硝酸-硝酸银溶液：称取2.5g硝酸银，用少量水溶解，移入250ml容量瓶中，加5.0ml浓硝酸，用水稀释到标线，摇匀，贮于棕色细口瓶中。
- ⑫0.2% (m/V) 聚乙烯醇溶液：称取0.40g聚乙烯醇(平均聚合度为1750±50)于250ml烧杯中，加200ml水，在不断搅拌下加热至全部溶解，盖住表面皿，煮沸10min，冷却后，贮于玻璃细口瓶中。
- ⑬20% (m/V) 酒石酸溶液：称取20g酒石酸，溶解于水，稀释到100ml。
- ⑭砷化氢吸收液：将硝酸-硝酸银溶液、聚乙烯醇溶液及95%乙醇按(1+1+2)的体积比混合，充分摇匀，临用现配。
- ⑮二甲基甲酰胺混合溶液：将二甲基甲酰胺(DMF)与乙醇按(9+1)体积比混合，贮于冰箱，可使用1个月。若溶液变黄，则不可再用。
- ⑯乙酸铅棉：将10g脱脂棉浸入10%的乙酸铅溶液100ml中，30min后取出，于室温下晾干，装瓶备用。
- ⑰硫酸钠混合粉：称取无水硫酸钠与硫酸氢钾，按(9+1)重量比混合，在研钵中研细，装瓶，贮于干燥器中备用。
- ⑱0.1%甲基橙指示剂。
- ⑲砷标准贮备液，同方法(一)。
- ⑳砷标准使用液，同方法(一)。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法，当滤纸过滤直径为8cm时，以50~70L/min的流量，采样10~20m³。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取七支砷化氢发生器，按表3-2-12配制标准系列。

表3-2-12 砷标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
砷标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
20%酒石酸溶液(ml)	10	10	10	10	10	10	10
水(ml)	40.0	39.5	39.0	38.5	38.0	37.5	37.0
砷含量(μg)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00

②取 4.00ml 砷化氢吸收液于干燥吸收管中，按图 3-2-5 连接好装置，把 1 片硼氢化钾加到发生器的小泡中，再放一片于溶液中，立即盖紧盖子。待反应完毕（3~5min），再将小泡中的一片硼氢化钾倒入溶液中，反应 5min，使砷化氢全部释放出来。

③在波长 400nm 处，用 1cm 比色皿，以砷化氢吸收液为参比，测定吸光度。以吸光度对砷含量（ μg ），绘制标准曲线。

(2) 样品测定

取对称的两份 1/4 张样品滤纸，用不锈钢剪刀剪成碎片，放入 100ml 烧杯中，加入 10ml 硝酸，盖上表面皿，在电热板上低温加热至滤纸呈糊状，取下，冷却后用少量水冲洗杯壁，再加 10ml 硝酸、2ml 硫酸及 1ml 高氯酸，继续加热至冒浓厚白烟，将表面皿开小缝赶酸至近干，冷却，用 0.50mol/L 盐酸溶液 15ml 冲洗表面皿及杯壁，加热至沸，取下冷却后，加抗坏血酸 20.0mg 和碘化钾-硫酸溶液 2.0ml，放 15min 后，加热煮沸 1min，冷却后，加 1 滴甲基橙指示剂，滴加 (1+1) 氨水至溶液呈现黄色，再滴加 0.50mol/L 盐酸溶液至溶液刚刚变红，加入 20% 酒石酸溶液 10.0ml，将样品溶液移入砷化氢发生器中，用水稀释到标线。以下步骤同标准曲线绘制。

取同批号、等面积的浸渍滤纸，按样品测定步骤测定空白值。

8. 计算

$$\text{砷}(\text{As}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W - W_0}{V_n} \times \frac{1}{1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中：W——样品溶液中砷的含量， μg ；

W_0 ——空白溶液中砷的含量， μg ；

S_1 ——样品滤纸总面积， cm^2 ；

S_2 ——测定时所取样品滤纸面积， cm^2 ；

V_n ——标准状态下的采样体积， m^3 。

7. 说明

①~③同本节（一）二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法说明①~③。

④高压聚乙烯毛细管每次用完后，需浸泡在 4mol/L 硝酸溶液中。

⑤U 型管中的脱脂棉必须松紧适当和均匀一致，向脱脂棉上加二甲基甲酰胺混合液后，用吸耳球慢慢吹气约 1min，使溶液均匀地吸附在脱脂棉上。

⑥新更换的二甲基甲酰胺脱脂棉在测样前，需用含 $2\mu\text{g}$ 砷的标准使用液，按操作步骤吹洗一次装置，以防样品吸光度偏低。

⑦U 型管中的二甲基甲酰胺混合液变黄时，必须更换。

⑧U 型管中的乙酸铅棉有 1/4 变黑时，需更换。

⑨显色最好在 15~30℃ 下进行，若温度过高或过低时，可适当的改变反应的酸度，以控制反应的速度。

(三) 原子吸收分光光度法 (B)

1. 原理

用浸渍聚乙烯氧化吡啶试剂的滤纸采集空气中蒸气态和气溶胶态的砷化物后, 经混合酸湿法消解, 在 5% 的盐酸溶液介质中, 加硼氢化钠, 将溶液中的砷还原成气态砷化物, 由载气 (氮气或高纯氩气) 直接吸入石墨炉, 用原子吸收分光光度法测定。

方法检出限为 $0.005 \mu\text{g}/\text{ml}$ (1% 吸收)。

2. 仪器

- ①聚四氟乙烯高压密封式消解罐: 40ml。
- ②氢化物发生器。
- ③总悬浮颗粒物采样器: 小流量或中流量采样器。
- ④石英亚沸水提纯器。
- ⑤原子吸收分光光度计: 备有石墨炉原子化器。

3. 试剂

- ①~④同本节 (一) 二乙基二硫代氨基甲酸银分光光度法。
- ⑤20% (m/V) 碘化钾溶液。
- ⑥硝酸、高氯酸、氢氟酸。
- ⑦盐酸溶液: 5% (V/V) 及 50% (V/V)。
- ⑧硼氢化钠溶液: 称取 10.0g 硼氢化钠 (NaBH_4), 溶解于 0.10mol/L 氢氧化钠溶液 1000ml, 临用前配制。

⑨砷标准贮备液: 称取 0.1320g 三氧化二砷 (在 $105\sim 110^\circ\text{C}$ 烘 2h), 加 8ml 浓盐酸溶解, 移入 100ml 容量瓶中, 用石英亚沸蒸馏水稀释至标线, 贮于棕色细口瓶, 低温下保存, 此溶液每毫升含 $100.0\mu\text{g}$ 砷。

⑩砷标准使用液: 临用时, 取 5.00ml 砷标准贮备液于 100ml 容量瓶中, 用 0.5mol/L 盐酸溶液稀释至标线, 此溶液每毫升含 $5.00\mu\text{g}$ 砷。

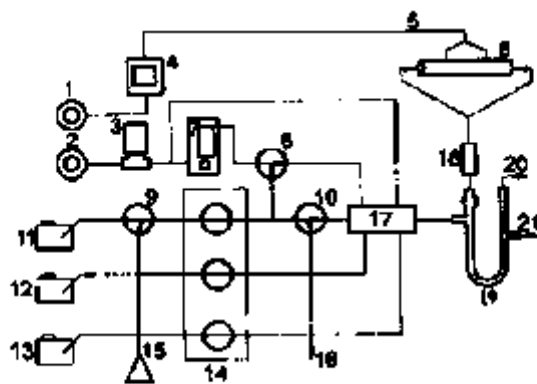


图 3-2-7 进气系统和样品导入方法示意图

- 1、2—气源; 3—压力阀; 4—原子吸收光源; 5—包膜气路;
- 6—石英管; 7—流量计; 8、9、10—阀门; 11—水 (稀释) 容器;
- 12—盐酸溶液容器; 13—硼氢化钠溶液容器; 14—泵系统;
- 15—样品瓶; 16—液样注射口; 17—集合管; 18—下限位;
- 19—反应器; 20—过流排出口; 21—反抽排出口

4. 采样

同本节()三乙基-硫代氨基甲酸银分光光度法。

5. 步骤

(1) 工作条件

①送气系统和样品导入方法, 见图 3-2-7。

②仪器工作条件: 石墨管: 管型; 干燥温度: 80~120℃; 干燥时间: 30s; 灰化温度: 400℃; 灰化时间: 25s; 原子化温度: 2800℃; 原子化时间: 12s; 灯电流: 18.0mA; 波长: 193.7nm; 采样时间: 37s; 反应时间: 23s; 取样体积: 3ml。

(2) 标准曲线的绘制

①取六支 100ml 容量瓶, 按表 3-2-13 配制标准系列:

各加 20%碘化钾溶液 5.0ml, 用石英亚沸蒸馏水稀释至 100ml 标线, 摇匀。

②按图 3-2-7 将硼氢化钠溶液、5%盐酸溶液和水(载体)分别装入规定的塑料容器中, 然后将氧化物发生器与原子吸收光谱仪的气路连接好, 并按仪器工作条件操作, 测定峰高或浓度直读, 用标准曲线法定量。

表 3-2-13 砷标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
砷标准使用液(ml)	0	0.25	0.50	1.00	2.00	3.00
砷含量(μg)	0	1.25	2.50	5.00	10.0	15.0

(3) 样品测定

①取适量样品滤纸, 置于 40ml 聚四氟乙烯高压消解罐中。加少量水将样品润湿, 加 (2+6+5) 硝酸-高氯酸-氧氟酸混合酸 10ml, 密封, 置于 170℃±5℃ 的烘箱中恒温消化 4~6h。待自然冷却后开盖, 于 150℃ 电热沙浴上蒸发至近干, 残渣用 50% 盐酸溶液 5ml 溶解。

②将样品消化液全部移入 50ml 容量瓶中, 用 20ml 水分数次洗涤消解罐内壁, 洗涤液并入容量瓶中, 加入 20% 碘化钾溶液 5.0ml, 用石英亚沸蒸馏水稀释至标线。按绘制标准曲线的工作条件, 进行原子吸收测定。

③取同批号、等面积的浸渍滤纸, 按样品测定步骤测定空白值。

6. 计算

$$\rho(\text{As}, \text{mg/m}^3) = \frac{(W - W_0) \times S_1}{V_n \times S_2}$$

式中: W ——样品滤纸上砷的含量, μg ;

W_0 ——空白滤纸上砷的含量, μg ;

S_1 ——样品滤纸总面积, cm^2 ;

S_2 ——测定时所取样品滤纸面积, cm^2 ;

V_n ——标准状态下的采样体积, L。

7. 说明

①~②同本节(一)二甲基二巯代氨基甲酸根分光光度法说明①~②。

③本方法的灵敏度和重现性在一定程度上受砷化氢导管长度和内表面活化的影响。因此在实际使用中应将砷化氢导管的长度控制在30~50cm以内,并使内表面去活化,能显著提高灵敏度 and 增加重现性。去活化的方法是:用10%(m/v)的二甲基二巯硅烷-甲苯溶液处理乳胶管内表面,再用甲苯和甲醇清洗,在室温下通氮气干燥。

④当样品中含砷量较高时,蒸馏水可用一般去离子水,当用标样进行质量控制时,必须用石英亚沸蒸馏水配制标准溶液。

(四) 原子荧光法(B)

1. 原理

用聚乙烯氧化吡啶和甘油混合液浸泡过的滤纸采集空气中蒸气态和气溶胶态的砷化物,经硝酸湿法溶解,加入5%的硫脲和5%的抗坏血酸混合液将溶液中五价砷预先还原为三价,在10%的盐酸介质中加入1%的硼氢化钾还原剂,生成的砷化氢由载气(氮气)送入原子化器,氮气和氢气形成的氢氧火焰,将待测元素原子化,激发光源砷灯发射的特征谱线激发砷原子,发出荧光,其荧光强度与砷含量成正比。得到的荧光信号由光电倍增管接收,然后经放大、解调,再由数据处理系统得到结果。

其相关反应式如下:



本方法抗干扰能力强,100倍于砷的钾、钠、钙、镁、锌、汞、硒、铝、铁、铍、铬、镉、锰、镍、铜、锡、铜不干扰20.0 $\mu\text{g/L}$ 砷样的测定,由于空气中上述物质的含量低,所以在实际测定中不需要考虑其它因素的干扰,可直接进行测定。

方法检出限为0.36 $\mu\text{g/L}$ 。当采样30 m^3 ,取1/2张样品滤纸测定时,测定浓度范围为 $2.4 \times 10^{-6} \sim 3.3 \times 10^{-4} \text{mg/m}^3$ 。

2. 仪器

- ①原子荧光光度计:带砷灯,配有断续流动氢化物发生装置。
- ②总悬浮颗粒物采样器:中流量采样器。
- ③中速定量滤纸: $\phi 9\text{cm}$ 。
- ④红外灯。
- ⑤电热板。

3. 试剂

试验用水均为二次蒸馏水。

- ①三氧化二砷(As_2O_3):分析纯。
- ②聚乙烯氧化吡啶($\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_5\text{H}_4\text{NO}$) $_n$:简称P₂₀₄,分析纯。
- ③甘油($\text{C}_3\text{H}_8\text{O}_3$):分析纯。

- ④氢氧化钾 (KOH): 分析纯。
- ⑤硝酸 (HNO₃): 优级纯。
- ⑥盐酸 (HCl): 优级纯。
- ⑦浸渍滤纸: 称取 10g 聚乙烯氧化吡啶和量取 10ml 甘油, 加水 100ml, 混合均匀后, 将中速定量滤纸浸入, 6h 后取出, 置于红外灯下烘干, 贮于聚乙烯盒中备用。
- ⑧5% (V/V) 盐酸溶液 (载液): 吸取 25ml 盐酸于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。
- ⑨1% (m/V) 硼氢化钾溶液 (KBH₄): 称取 2.5g 氢氧化钾, 溶解于 50ml 水中, 称取 5g 硼氢化钾溶解于上述氢氧化钾溶液中, 转入 500ml 容量瓶内, 用水稀释至标线, 临用现配。
- ⑩5% (m/V) 硫脲和 5% (m/V) 抗坏血酸混合液: 称取硫脲和抗坏血酸各 5g, 用水溶解配成混合液, 转入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 置于 4℃ 冰箱内可保存 3~4d。
- ⑪砷标准贮备液: 准确称取 0.1320g 三氧化二砷 (在 105℃ 烘 2h), 溶解于 2.5ml 20% (m/V) 氢氧化钾溶液中, 加水 50.0ml, 再加 10% 盐酸溶液 2.0ml, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 砷。
- ⑫砷标准中间液: 吸取 1.00ml 砷标准贮备液, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液每毫升含 10.0μg 砷。
- ⑬砷标准使用液: 吸取 1.00ml 砷标准中间液, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 此溶液每毫升含 100ng 砷。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法。用镊子将事先准备好的浸渍滤纸放入采样夹内, 拧紧。以 50~80L/min 的流量采样 30~50m³, 采样后, 用镊子取下滤纸, 尘面朝里, 对折两次, 叠成扇形, 放入纸袋中, 详细记录采样条件。

5. 步骤

(1) 仪器工作条件

光电倍增管负高压: 310V; A 道灯电流: 60mA; 辅阴极: 30 mA; 载气流量: 500ml/min; 屏蔽气流量: 1000ml/min; 原子化器高度: 8mm; 测定方法: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积; 进样体积: 0.8ml; 载液液体积: 2.5ml; 读数时间: 12s; 延迟时间: 0.5s; 重复次数: 1次; A 道分析液单位: μg/L。

(2) 标准曲线的绘制

- ①取六个 50ml 容量瓶, 按表 3-2-14 配制标准系列。

表 3-2-14 砷标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
砷标准使用液(ml)	0	1.00	2.00	4.00	10.00	25.00
砷浓度(ng/ml)	0.00	2.00	4.00	8.00	20.0	50.0

各瓶加入 5.0ml 5% 硫脲和 5% 抗坏血酸混合液、5.0ml 优级纯盐酸, 用水稀释至 50ml

标线,摇匀。

②以上溶液放置 20min 后使用,若室温低于 15℃,应放置 0.5h 后使用。

③设置好仪器工作条件,点火预热 0.5h。

④以 1%的硼氢化钾作还原剂,5%的盐酸溶液作载流液,按照断续流动程序绘制标准曲线。

(3) 样品测定

①样品的预处理:取对称的两份 1/4 张样品滤纸,用剪刀剪碎,放入 100ml 烧杯中,加入 10ml 硝酸,盖上表面皿,置于电热板上低温加热,当滤纸呈糊状时,取下,用少量水冲洗烧杯内壁及表面皿,继续加热水沸,将表面皿开小缝赶酸至近干,冷却,用中速定量滤纸过滤,并用水少量多次洗涤烧杯及过滤滤纸,定容为 100ml,吸取 25.0ml 上述溶液于 50ml 容量瓶中,加入 5%的硼脲和 5%的抗坏肌酸混合液 5.0ml,盐酸 5.0ml,用水稀释至标线,摇匀,放置 20min,待测,同时用相同方法取同批号、等面积浸渍滤纸做样品空白。

②样品测定:以 1%的硼氢化钾作还原剂,5%的盐酸作载流液,按照断续流动程序,用浓度直读法和标准曲线法定量,进行样品测定。

6. 计算

$$\text{值}(\text{As}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{W \times 0.05}{V_s \times 1000} \times \frac{S_t}{S_s} \times 4$$

式中: W ——样品溶液中砷的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$, 即仪器直接读出的样品浓度(已扣除空白滤纸中的砷);

V_s ——标准状态下采样体积, m^3 ;

S_t ——样品滤纸总面积, cm^2 ;

S_s ——测定时所取样品滤纸面积, cm^2 ;

0.05——所测样品体积, L;

4——样品消解后溶液中砷含量为仪器测定溶液中砷含量的四倍。

7. 说明

①玻璃纤维滤膜含砷量偏高,不宜用来采集砷样,必须用中速定量滤纸采集样品。

②对于较高浓度的试样,应适当稀释后测定,其值在标准系列浓度值范围内为佳。

③硼氢化钾溶液必须临用现配,最好置于塑料瓶内,避光保存,避免因光照而分解。

④硼氢化钾溶液和盐酸载流液不宜用棕色容量瓶或粗糙的磨口玻璃试剂瓶盛装,否则会造成空白值升高。

⑤样品的采集体积应根据不同地区空气中砷含量的高低而定,若浓度低于 $0.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的环境空气,可采样 $30 \sim 50 \text{m}^3$;对于含砷量在 $0.1 \sim 1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 之间的环境空气,可采样 $15 \sim 25 \text{m}^3$;对于含砷量高于 $1.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的空气(如玻璃厂、金属冶炼厂附近),采样 $5 \sim 10 \text{m}^3$ 即可。

⑥将两张浸渍滤纸重叠放置,采集样品,做穿透实验,第一张浸渍滤纸对砷的采集率应达 97%以上。

⑦四个实验室,在标准系列浓度值范围内,对浓度为 $8.00 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $20.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 、 $40.0 \mu\text{g}/\text{L}$ 的

砷样做加标回收实验,其加标回收率分别在 97.4%~103.8%、89.0%~113.0%、91.0%~108.0%之间。

⑧本方法经四个实验室,对浓度为 8.60 $\mu\text{g/L}$ 、44.6 $\mu\text{g/L}$ 的砷标准样品进行测定,其室内相对标准偏差分别为 2.9%和 2.5%;室内相对标准偏差分别为 4.8%和 6.7%;平均值分别为 8.53 $\mu\text{g/L}$ 、43.5 $\mu\text{g/L}$;相对误差分别为 0.8%和 2.5%。

⑨本方法提供的仪器工作条件适用于 AFS-2202 型双道原子荧光光度计,此条件仅供参考,实验人员可根据不同型号的仪器作适当调整,但应注意实际进样量的控制,不宜过多,否则会造成灵敏度偏高,不利于测定。

⑩实验室温度应保持在 15~35 $^{\circ}\text{C}$ 之间。

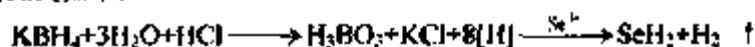
七、硒

原子荧光法 (B)

1. 原理

用超细玻璃纤维滤膜采集空气中颗粒状的硒化物,经硝酸和高氯酸混酸溶解后,加入盐酸将溶液中六价硒还原为四价,在 20%盐酸介质中加入 1%的硼氢化钾还原剂,生成的硒化氢由载气(氩气)送入原子化器,氩气和硒气形成的硒氢火焰,将待测元素原子化,激发光源硒灯发射的特征谱线激发硒原子,发出荧光,其荧光强度与硒含量成正比。得到的荧光信号由光电倍增管接收,然后经放大、解调,再由数据处理系统得到结果。

其相关反应式如下:



本方法抗干扰能力强,100 倍于硒的钾、钠、钙、铁、锌、汞、砷、铝、铁、铍、铬、镉、锰、镍、铅、锡;40 倍于硒的铜不干扰 20.0 $\mu\text{g/L}$ 硒样的测定。由于空气中上述物质的含量低,所以在实际测定中不需要考虑其它因素的干扰,可直接进行测定。

方法检出限为 0.25 $\mu\text{g/L}$ 。当采样体积为 100 m^3 ,取整张样品滤膜测定时,测定浓度范围为 2.5 $\times 10^{-7}$ ~5.0 $\times 10^{-5}$ mg/m^3 。

2. 仪器

- ①原子荧光光度计:带硒灯,配有断续流动氯化物发生装置。
- ②总悬浮颗粒物采样器:中流量采样器。
- ③超细玻璃纤维滤膜: $\phi 9\text{cm}$ 。
- ④电热板。

3. 试剂

试验用水均为二次蒸馏水。

- ①高纯硒粉 (Se)。

②硝酸 (HNO_3): 含量 65%~68%, 优级纯。

③高氯酸 (HClO_4): 含量 70%~72%, 优级纯。

④盐酸 (HCl): 含量 36%~38%, 优级纯。

⑤氢氧化钾 (KOH): 分析纯。

⑥慢速定量滤纸: $\phi 9\text{cm}$ 。

⑦5% (V/V) 盐酸溶液 (载液): 吸取 25.0ml 盐酸于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

⑧1% (m/V) 硼氢化钾溶液 (KBH_4): 称取 2.5g 氢氧化钾, 溶解于 50ml 水中; 称取 5g 硼氢化钾溶于上述氢氧化钾溶液中, 移入 500ml 容量瓶内, 用水稀释至标线, 临用现配。

⑨硒标准贮备液: 准确称取 0.1000g 高纯硒粉, 溶于少量硝酸中, 低温煮沸至冒棕色的烟, 冷却, 移入 100ml 容量瓶, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00mg 硒, 置于 4℃ 的冰箱内可长期保存。

⑩硒标准中间液: 吸取 1.00ml 硒标准贮备液, 移入 100ml 容量瓶中, 加 (1+1) 盐酸 5.0 ml, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 10.0 μg 硒。

⑪硒标准使用液: 吸取 1.00ml 硒标准中间液, 移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 100ng 硒。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法。用镊子将超细玻璃纤维滤膜的毛面朝上, 放入采样夹, 拧紧, 以 80~120L/min 的流量采样 24h。采样后, 用镊子取下滤膜, 毛面朝里, 对折两次, 叠为扇形, 放回纸袋中, 详细记录采样条件。

5. 步骤

(1) 仪器工作条件

光电倍增管负高压: 310V; A 道灯电流: 70mA; 辅助极: 35 mA; 载气流量: 600ml/min; 屏蔽气流量: 1000ml/min; 原子化器高度: 8mm; 测定方法: 标准曲线法; 读数方式: 峰面积; 进样体积: 0.8ml; 载液液体积: 2.5ml; 读数时间: 12s; 延迟时间: 0.5s; 重复次数: 1 次; A 道分析液单位: $\mu\text{g/L}$ 。

(2) 标准曲线的绘制

①取六个 50ml 容量瓶, 按表 3-2-15 配制硒标准系列

表 3-2-15 硒标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
硒标准使用液(ml)	0	1.00	2.00	4.00	10.00	25.00
硒浓度(ng/ml)	0	2.00	4.00	8.00	20.0	50.0

各瓶加入 10.0ml 优级纯盐酸, 用水稀释至 50ml 标线, 摇匀

②上述标准系列放置 20min 后使用, 若室温低于 15℃, 放置 0.5h 后使用。

③设置好仪器工作条件, 点火预热 0.5h。

④以 1%的硼氢化钾作还原剂, 5%的盐酸溶液作载液, 按照断续流动程序绘制标准曲线。

(3) 样品测定

样品的预处理: 取适量样品滤膜, 用剪刀剪碎, 置于 50ml 的锥形瓶中, 加 10ml 硝酸溶液, 置于电热板上低温加热微沸 1h, 取下冷却后, 加入 1.0ml 高氯酸, 置于电热板上低温加热微沸 1h, 取下冷却后, 加少量水, 继续煮沸几分钟, 以驱尽氮氧化物。冷却, 用慢速定量滤纸过滤, 并用纯水少量多次洗涤锥形瓶及过滤滤纸, 转入 100ml 容量瓶中, 定容。吸取 20.0ml 上述溶液于 50ml 容量瓶中, 加入盐酸 10ml, 用水稀释至标线, 摇匀, 放置 20 min 后直接测定, 同时用相同方法取同批号、等面积玻璃纤维滤膜测定空白值。

样品的测定: 以 1%的硼氢化钾作还原剂, 5%的盐酸作载液, 按照断续流动程序, 用浓度直读法和标准曲线法完成样品的测定。

6. 计算

$$\text{硒}(\text{Se}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{W}{V} \times \frac{0.05}{1000} \times \frac{S_1}{S_2} \times 5$$

式中: W ——样品溶液中硒的浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$, 即仪器直接读出的浓度(已扣除空白滤膜中的硒);

V ——标准状态下采样体积, m^3 ;

S_1 ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_2 ——测定时所取样品滤膜面积, cm^2 ;

0.05——所测样品的体积, L;

5——样品消解后溶液中硒含量为仪器测定溶液中硒含量的五倍。

7. 说明

①采样体积视本地区空气中硒含量高低而定, 由于一般生活区域环境空气中硒含量很低, 采样总体积应大于 100m^3 为宜, 但某些含硒量较高的区域(如金属冶炼行业等), 采样体积控制在 $30\sim 50\text{m}^3$ 即可。

②样品消解应在通风橱内进行, 小心加热, 防止暴沸。

③所用过的玻璃器皿应用 (1+1) 硝酸浸泡, 并洗净。

④对于高浓度样品应先进行稀释, 样品浓度大小应在标准系列浓度值范围内为宜。

⑤硼氢化钾溶液必须临用现配, 最好置于塑料瓶内, 避光保存, 避免因光照而分解。

⑥四个实验室, 在标准系列浓度值范围内, 对浓度为 $8.00\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $20.0\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $40.0\mu\text{g}/\text{L}$ 的硒标准样品做加标回收实验, 其加标回收率分别为 $89.8\%\sim 109.0\%$ 、 $97.0\%\sim 109.0\%$ 、 $90.0\%\sim 109.0\%$ 之间。

⑦本方法经四个实验室, 对浓度为 $10.4\mu\text{g}/\text{L}$ 、 $40.0\mu\text{g}/\text{L}$ 的硒标准样品进行测定, 其室内相对标准偏差分别为 1.9%和 2.2%; 室间相对标准偏差分别为 6.5%和 4.1%; 所测样品的平均值分别为 $10.6\mu\text{g}/\text{L}$ 和 $41.3\mu\text{g}/\text{L}$, 相对误差分别为 1.9%和 3.3%。

⑧本方法提供的仪器工作条件适用于 AFS-2202 型双道原子荧光光度计, 此条件仅供参考, 实验人员可根据不同型号的仪器作适当调整。

④实验室温度应保持在 15~35℃ 之间。

八、铬（六价）

二苯碳酰二肼分光光度法（B）

1. 原理

空气中六价铬化合物主要呈气溶胶态。将空气中铬的化合物采集在玻璃纤维滤膜上，用水浸取其中的六价铬。在酸性介质中，六价铬氧化二苯碳酰二肼形成可溶性的紫红色化合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

五价铬与试剂反应产生的黄色很不稳定，显色后 10~15min 可自行褪色。六价铬与试剂也形成紫色络合物，但其灵敏度远低于六价铬，故无明显干扰，铁的干扰可用 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 掩蔽。

方法检出限为 $0.3\mu\text{g}/25\text{ml}$ 。当采样体积为 30m^3 ，取 1/4 张滤膜（直径 8~10cm）进行测定时，最低检出浓度为 $4\times 10^{-5}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①具塞比色管：25ml。
- ②总悬浮颗粒物采样器：中流量采样器。
- ③分光光度计。

3. 试剂

- ①超细玻璃纤维滤膜。
- ②（1+9）硫酸溶液。
- ③0.04%二苯碳酰二肼溶液：称取 0.10g 二苯碳酰二肼($\text{CO}(\text{NH}\cdot\text{NH}\cdot\text{C}_6\text{H}_5)_2$)，溶于 95%乙醇 50ml，再加入（1+9）硫酸溶液 200ml，贮存在棕色细口瓶中，置冰箱内保存。试剂应无色，变色后不宜使用。
- ④铬标准贮备液：称取 0.5658g 重铬酸钾（优级纯，130℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $200.0\mu\text{g}$ 铬。
- ⑤铬标准使用液：临用时，取 1.00ml 铬标准贮备液于 200ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 $1.00\mu\text{g}$ 铬。

4. 采样

同总悬浮颗粒物的采样方法。以 50~150L/min 的流量，采样 20~30 m^3 ，采样后应及时测定。

5. 步骤

- （1）标准曲线的绘制

取八支 25ml 具塞比色管, 按表 3-2-16 配制标准系列。

表 3-2-16 铬标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
标准使用液(ml)	0	0.30	0.60	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
铬(六价)含量(μg)	0	0.30	0.60	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00

各管用水稀释至 25ml 标线, 再向各管中加入 0.040% 二苯碳酰二肼溶液 1.50ml, 立即振荡, 15min 后, 在波长 540nm 处, 用 3cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度, 以吸光度对铬的含量 (μg), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

取对称的两份 (1/4 或 1/8 张) 样品滤膜, 放入 25ml 烧杯中, 加入 10ml 热水 (50~60℃), 不断搅拌, 进行浸取, 用中速滤纸将溶液过滤到 25ml 具塞比色管中, 用少量热水洗涤烧杯及滤膜, 加水稀释至标线。以下步骤同标准曲线绘制。

取同批号、等面积的滤膜, 按样品测定步骤测定空白值。

6. 计算

$$\text{铬}[\text{Cr}(\text{VI}), \text{mg}/\text{m}^3] = \frac{(W - W_0)}{V_0 \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: W ——样品滤膜的铬(六价)含量, μg;

W_0 ——空白滤膜的铬(六价)含量, μg;

S_1 ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_2 ——测定时所取样品滤膜面积, cm^2 ;

V_0 ——标准状态下的采样体积, m^3 。

7. 说明

①铬(六价)的化合物为强氧化剂, 滤膜上的还原性物质对其测定有影响, 故采样后应尽快测定。

②切勿用重铬酸钾洗液洗涤试验所用的各种玻璃器皿。

③当样品中三价铁离子含量高时, 可加 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 掩蔽; 有机物含量高时, 应加高锰酸钾将其氧化, 然后用还原剂将过量高锰酸钾还原, 加热除尽过量还原剂后, 再进行分光光度测定。

九、铈

5-Br-PADAP 分光光度法 (B)

1. 原理

采集在过氧乙烯滤膜上的含铈颗粒物, 用混合酸消解后制备成样品溶液。在 0.020~

0.10mol/L 盐酸介质中、碘化钾存在下，以丙酮做增溶剂，三价锡与 2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基酚) (简称 5-Br-PADAP) 生成稳定的紫红色络合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

在 25ml 显色溶液中，与锡等量的 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 及 Co^{2+} 产生正干扰， Cr^{3+} 产生负干扰。在硫酸存在的酸性试液中，加入硼氢化钾产生新生态的氢，将一价锡还原为气态三氯化锡 (SnH_3) 而与 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Co^{2+} 、 Cr^{3+} 等离子分离，以消除其干扰。

方法检出限为 $0.5\mu\text{g}/50\text{ml}$ (按与吸光度 0.01 相对应的锡浓度计)，当采样体积为 50m^3 时，最低检出浓度为 $1 \times 10^{-4} \text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①聚四氟乙烯杯：200ml。
- ②三氯化锡发生与吸收装置：见图 3-2-8。
- ③总悬浮颗粒物采样器：大流量采样器或中流量采样器。
- ④分光光度计。

3. 试剂

- ①过氧乙酸滤膜。
- ②硝酸、硫酸、高氯酸、氢氟酸。
- ③(1+1) 盐酸溶液。
- ④盐酸溶液 $C(\text{HCl})=0.50$ 、 2.0 及 6.0mol/L 。
- ⑤吸收液，含 0.03% (m/V) 高锰酸钾的 0.015mol/L 硫酸溶液。
- ⑥ 5% (m/V) 硫酸溶液。
- ⑦ 20% (m/V) 碘化钾溶液。
- ⑧硼氢化钾：片剂，每片含硼氢化钾 0.30g 。
- ⑨ 5-Br-PADAP 乙醇溶液 $C=2.0 \times 10^{-3}\text{mol/L}$ ：称取 0.7982g [2-(5-溴-2-吡啶偶氮)-5-二乙基酚] (简称 5-Br-PADAP)，溶解于 1000ml 乙醇中。
- ⑩丙酮。
- ⑪锡标准贮备液：称取 0.1197g 三氧化二锡 (光谱纯)，用少量 6.0mol/L 盐酸溶液溶解，移入 100ml 容量瓶中，用 6.0mol/L 盐酸溶液稀释至标线。此溶液每毫升含 $1000\mu\text{g}$ 锡。置冰箱内保存，可使用一周。
- ⑫锡标准使用液：临用时，取适量锡标准贮备液用 6.0mol/L 盐酸溶液逐级稀释成每毫升含 $10.0\mu\text{g}$ 锡的标准使用液。

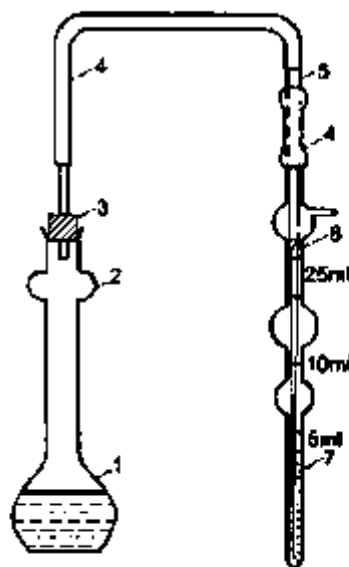


图 3-2-8 三氯化锡发生与吸收装置

1—三氯化锡发生器，100ml；2—硼氢化钾片剂存放处；3—橡皮塞；4—乳胶软管；5—高压聚乙烯塑料管，下端拉成毛细管，出气口内径小于 1mm ；6—14mm 标准磨口塞；7—三氯化锡吸收管，吸收液高度不低于 5cm 。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法。用大流量采样器时，以 $1.1 \sim 1.7 \text{ m}^3/\text{min}$ 的流量采样 24h，或采用中流量采样器：滤膜过滤直径为 8cm 时，以 $50 \sim 150 \text{ L}/\text{min}$ 流量，采样 $20 \sim 40 \text{ m}^3$ 。用镊子揭去过氧乙烯滤膜的衬纸，将“毛”面朝上，放入采样夹，拧紧。采样后，用镊子取下滤膜，尘面朝里，对折两次，卷成扇形，夹在原衬纸中间，放回原纸袋中，详细记录采样条件。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取八个 50ml 氯化钾发生瓶，按表 3-2-17 配制标准系列。

表 3-2-17 磷标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6	7
磷标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00	3.50
水(ml)	9	8.5	8.0	7.5	7.0	6.5	6.0	5.5
磷含量(μg)	0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0	35.0

②向各发生瓶中分别加入 5% 硫酸溶液 4.0ml，(1+1) 盐酸溶液 12.0ml，摇匀。

③向各吸收管中加入 5.0ml 吸收液。在碘化钾存放处各放一片碘化钾，迅速接好导管，塞紧橡皮塞。轻轻将发生瓶向一侧倾斜，让一片碘化钾落入溶液中，待反应停止后，再将发生瓶向另一侧倾斜，让另一片碘化钾落入溶液中。

④待反应停止后，用少量水洗涤导管，向吸收液中加入 0.50mol/L 盐酸溶液 2.5ml，5% 硫酸溶液 3 滴，摇匀。

⑤待紫色褪去后，加入 20% 碘化钾溶液 0.50ml，丙酮 12ml，加入 $2.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 5-Br-PADAP 乙醇溶液 2.00ml，用水稀释至 25ml 标线，摇匀。

⑥在波长 610nm 处，用 1cm 比色皿，以试剂空白液为参比，测定吸光度。以吸光度对磷含量 (μg)，绘制标准曲线。

(2) 样品测定

①取适量样品滤膜，放入 200ml 聚四氟乙烯杯中，用少量水润湿，加硝酸 20ml 及硫酸 7.0ml，(视滤膜面积大小而定)，在电热板上加热 5~10min (至滤膜碳化) 后，小心加入高氯酸 10ml (分两次加入，每次加 5ml) 至溶液变为淡黄色为止 (若溶液仍为棕色，应再补加适量高氯酸)，然后加氢氟酸 10ml，加热至白烟冒尽，溶液呈透明状为止 (若溶液浑浊，应再补加适量氢氟酸)。加热蒸发至近干后，取下冷却，沿杯壁加入硝酸 2ml，再蒸至近干，如此重复三次后，取下冷却，加入 (1+1) 盐酸溶液 10ml，微热使残渣溶解，移入 100ml 容量瓶中，用 2.0mol/L 盐酸溶液洗涤聚四氟乙烯杯，洗涤液并入容量瓶中，用 2.0mol/L 盐酸溶液稀释至标线，摇匀。

②吸取上述样品溶液 20~50ml，放入 50ml 发生瓶中，加入 5% 硫酸溶液 4.0ml，以下步骤同标准曲线的绘制。

③取同批号、等面积的空白滤膜按样品测定步骤，测定空白值。

6. 计算

$$\text{锡}(\text{Sb}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_n \times 1000} \times \frac{V_t}{V_s} \times \frac{S_t}{S_0}$$

式中： W ——测定时所取样品溶液中锡的含量， μg ；

W_0 ——空白溶液中锡的含量， μg ；

V_t ——样品溶液总体积， ml ；

V_s ——测定时所取样品溶液体积， ml ；

S_t ——样品滤膜总面积， cm^2 ；

S_0 ——测定时所取样品滤膜面积， cm^2 ；

V_n ——标准状态下的采样体积， m^3 。

7. 说明

①发生瓶必须严密不漏气，以免气态三氯化锡泄漏，导致测定结果偏低。

②导管出口的内径不能大于1mm，吸收液高度不能低于5cm，否则吸收不完全，造成结果偏低。

③当 Fe^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Sn^{4+} 、 Co^{2+} 及 Cr^{3+} 等离子含量很低时，可不经亚砷化钾还原分离。

④显色反应迅速完成，显色液颜色可稳定24h。

十、砷

(一) 原子吸收分光光度法 (B)

1. 原理

用过氧乙酸滤膜采集颗粒物样品，经干灰化消化或湿法消解制备成样品溶液。放在石英管中，高温下被原子化，于光路中吸收从砷空心阴极灯发射出的特征谱线(234.9nm)，根据特征谱线强度的变化，用原子吸收分光光度法测定。

用氘灯扣除背景，消除干扰。

方法检出限为 $3 \times 10^{-13}\text{g}$ (按全程序空白信号的二倍标准差对应的绝对量计)。当将采集 10m^3 气样的滤膜制成10ml样品溶液时，最低检出浓度为 $3 \times 10^{-10}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

①具塞比色管：10ml。

②瓷坩埚：30ml。

③微量注射器：10、20、50、100~250 μl 。

④总悬浮颗粒物采样器，大流量采样器或中流量采样器。

⑤原子吸收分光光度计，备有石墨炉原子化器。

3. 试剂

- ①硝酸、盐酸、硝酸，优级纯。
- ②基体改进剂：浓氨水。
- ③过氯乙烯滤膜。

④铍标准贮备液：称取 0.5000g 金属铍（99.99%），置于 250ml 烧杯中，用（1+1）盐酸溶液 10ml 溶解，定量移入 500ml 容量瓶中，缓慢滴加硫酸 5ml，冷却后，用水稀释至标线，摇匀，移入 500ml 聚乙烯塑料瓶内，于冰箱中保存。此溶液每毫升含 1000 μg 铍。

⑤铍标准使用液：临用前，吸取铍标准贮备液 100 μl 于 100ml 容量瓶中，滴加硫酸 1.0ml，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.00 μg 铍。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法，参见本章八、锦。

5. 步骤

石墨炉原子吸收分光光度法工作条件，见表 3-2-18 及表 3-2-19。

表 3-2-18 石墨炉工作条件

步 骤	干 燥		灰 化	原 子 化	清 除
	1	2	3	4	5
温度(°C)	150	500	1100	2600	2700
升温时间(s)	3	10	20	1	2
保持时间(s)	10	20	3	5	3
氩气流量(ml/s)				低气	60

表 3-2-19 分光光度计工作条件

波长 (nm)	灯电流 (mA)	狭 缝		原子化时间 (s)	测量方式	
		nm	档类		1	2
234.9	10	0.2	低	6.0	峰高	积分景

(1) 标准曲线的绘制

①取八支 10ml 具塞比色管，根据样品浓度，按表 3-2-20 选配标准系列。

表 3-2-20 铍标准系列

管 号		0	1	2	3	4	5	6	7
系 列 I	标准使用液(μl)	0	20.0	30.0	40.0	50.0	60.0	70.0	80.0
	盐酸(μl)	100	100	100	100	100	100	100	100
	铍浓度(ng/ml)	0	2.00	3.00	4.00	5.00	6.00	7.00	8.00
系 列 II	标准使用液(μl)	0	100	120	150	200	220	250	300
	盐酸(μl)	100	100	100	100	100	100	100	100
	铍浓度(ng/ml)	0	10.0	12.0	15.0	20.0	22.0	25.0	30.0

②各管用水稀释至标线。

③依次向石墨管中注入标准溶液 20 μ l, 基体改进剂 10 μ l, 按照所选定的仪器工作条件, 逐个测定其峰高, 以峰高对铍浓度 (ng/ml), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

①任选下述方法之一制备样品溶液。

干灰化消解: 取适量样品滤膜置于 30ml 瓷坩埚中, 在马弗炉内, 800 $^{\circ}$ C 下灰化 2h, 冷却后, 取出用 (1+1) 盐酸 2ml 加热溶解灰分, 加硫酸 250 μ l, 用中速定量滤纸过滤并用水定容至 25ml 待测。

湿法消解: 取适量样品滤膜置于 150ml 锥形瓶中, 加硝酸 10ml, 硫酸 2ml, 在电热板上小心加热到溶液冒浓厚白烟, 趁热滴加硝酸 5~10ml, 继续加热直至溶液清亮, 近干, 冷却后, 加硫酸 250 μ l 及少量水, 微热使残渣溶解, 用中速定量滤纸过滤到 25ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

②样品溶液的测定, 按照与标准曲线绘制相同的仪器工作条件进行。

③取同批号、等面积空白滤膜, 按样品测定步骤测定空白值。

6. 计算

$$\text{铍}(\text{Be}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(C - C_0) \cdot V_T}{V_s \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: C——样品溶液中铍浓度, ng/ml;

C_0 ——空白溶液中铍浓度, ng/ml;

V_T ——样品溶液的总体积, ml;

S_1 ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_2 ——测定时所取样品滤膜面积, cm^2 ;

V_s ——标准状态下的采样体积, m^3 。

7. 说明

①干灰化消解操作简便, 空白值低, 但需用马弗炉等设备; 而湿法消解, 在用硝酸趁热除碳时则要求操作熟练, 确保消解完全。否则, 空白值不稳定。

②基体改进剂浓氨水不能预先加到样品中, 必须分别注入石墨管, 使硫酸铍和氢氧化铍的反应在石墨管中进行。若样品中铍浓度低时, 进样体积可在 20~100 μ l 之间选择, 并按样品溶液与氨水的比例为 20:10 加入氨水。

③制备样品溶液时, 硫酸应在过滤前加入, 以使样品中铅、钡等离子生成硫酸盐沉淀, 过滤时除去。

④铍及其化合物属极毒物质, 试验要在通风良好的环境中进行, 切勿与皮肤有直接接触。

⑤到铍作业区采样时, 必须严格遵守铍作业的安全防护规定, 以防发生中毒事件。

⑥若需测定总悬浮颗粒物的质量浓度, 在采样前后, 将滤膜放在平衡室(箱)内平衡 24h, 称量至恒重。可将过氯乙烯滤膜放在铝箔中间称量, 以减少吸湿。称量不带衬纸的过氯乙烯滤膜时, 在取放滤膜后, 用金属镊子触一下天平盘, 以清除静电的影响。

⑦不同仪器的最佳工作条件不相同, 因此要根据所用仪器的说明书精确选择波长、干燥、灰化和原子化的温度及时间, 以使测定的灵敏度高、重现性好及线性范围宽。

(二) 桑色素荧光分光光度法 (B)

1. 原理

采集在过氯乙烯滤膜上的含铍颗粒物, 经硝酸-硫酸混酸溶解, 制备成样品溶液, 在碱性溶液中, 铍离子与桑色素作用生成络合物, 在紫外光照射下, 产生黄绿色荧光。根据荧光强度, 用荧光分光光度法测定。

在本操作条件下, 8 倍铍含量的锆; 1000 倍铍含量的铜、钙、锰、锌; 2000 倍铍含量的铁、铝、镁以及 $500\mu\text{g/ml}$ 的 ClO_4^- 、 PO_4^{3-} 、 SiO_3^{2-} 均不干扰测定。

方法检出限为 $0.001\mu\text{g}/10\text{ml}$, 当将采集 10m^3 气样的滤膜制备成 25ml 样品溶液, 取 5ml 测定时, 最低检出浓度为 $5 \times 10^{-7}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①锥形瓶: 150ml 。
- ②玻璃漏斗: 直径 40mm 。
- ③具塞比色管: 10ml 。
- ④总悬浮颗粒物采样器: 大流量或中流量采样器。
- ⑤荧光分光光度计。

3. 试剂

- ①硝酸、硫酸、盐酸、高氯酸, 优级纯。
- ②氢氧化钠溶液 $C(\text{NaOH})=0.60\text{mol/L}$: 用优级纯试剂配制。
- ③三乙醇胺 $(\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH})_3)$ 。
- ④盐酸溶液: 0.5% 、 5% 。
- ⑤消解液 A: 硫酸+硝酸=1+3。
- ⑥消解液 B: 高氯酸+硝酸=1+1。
- ⑦桑色素乙醇贮备液: 称取 50.0mg 提纯后的桑色素, 用无水乙醇溶解, 移入 100ml 棕色容量瓶中, 用无水乙醇稀释至标线, 于冰箱内保存, 可稳定两个月, 此溶液每毫升含 0.50mg 桑色素。
- ⑧桑色素使用液: 临用时, 将贮备液用无水乙醇稀释 10 倍后使用。
- ⑨掩蔽剂: 称取 5.0g 乙二胺四乙酸二钠盐 ($\text{Na}_2\text{-EDTA}$) 和 1.0g 亚硫酸氢钠, 溶解于 100ml 水中, 加入三乙醇胺 1.0ml , 摇匀。
- ⑩铍标准贮备液: 称取 0.1965g 硫酸铍 ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 用水溶解, 加盐酸 5ml , 移至 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 于冰箱内保存, 此溶液每毫升含 $100\mu\text{g}$ 铍。
- ⑪铍标准使用液: 临用前, 用 0.5% 盐酸溶液将铍标准贮备液逐级稀释成每毫升含 $0.010\mu\text{g}$ 铍的标准使用液。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法, 参见本章八、铊。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取 10 支 10ml 具塞比色管, 按表 3-2-21 配制标准系列。

表 3-2-21 铍标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
铍标准使用液(ml)	0	0.10	0.30	0.40	0.50	0.70	0.80	1.00	1.50	2.00
水(ml)	5.00	4.90	4.70	4.60	4.50	4.30	4.20	4.00	3.50	3.00
铍含量(μg)	0	0.001	0.003	0.004	0.005	0.007	0.008	0.010	0.015	0.020

②向各管中分别加入掩蔽剂 1.0ml, 用 0.60mol/L 氢氧化钠溶液调节至溶液使刚果红试纸刚变红色 (pH7~7.2), 再加 0.60mol/L 氢氧化钠溶液 1.00ml, 轻轻摇匀, 加桑色素使用液 1.00ml, 用水稀释至标线, 室温下放置 5min。

③在荧光分光光度计上, 于激发波长 430nm, 激发狭缝宽 5nm, 发射波长 530nm, 发射狭缝宽 3nm 处, 用 10mm 石英比色皿, 测定荧光强度。以荧光强度对铍含量 (μg), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

①取适量样品滤膜, 放入 150ml 锥形瓶中, 加 10ml 消解液 A, 瓶口上放一小漏斗, 将锥形瓶置于电热板上, 小心加热至滤膜完全碳化, 取下冷却, 用少量水吹洗漏斗及瓶壁, 加入 5ml 消解液 B, 继续加热至溶液清亮, 将溶液蒸干, 驱尽三氧化硫白烟, 取下冷却, 加 5% 盐酸溶液 5.0ml, 微热使残渣溶解, 移入 25ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 摇匀。

②取适量样品溶液, 加水至 5.00ml, 按标准曲线绘制步骤②、③测定荧光强度。

③取同批号、等面积空白滤膜按样品测定步骤测定空白值。

6. 计算

$$\text{铍}(\text{Be}, \mu\text{g}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0) \cdot V_1}{V_0 \times V_2} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: W ——样品溶液中铍含量, μg;

W_0 ——空白滤膜溶液中铍含量, 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_1 ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_2 ——测定时所取样品滤膜面积, cm^2 ;

V_0 ——标准状态下的采样体积, m^3 。

7. 说明

①硝酸根干扰测定, 样品消解时, 必须注意加热驱尽氮氧化物。

②桑色素-铍络合物的荧光强度受温度变化的影响较大, 因此测定每批样品时必须同时绘制标准曲线。

③市售的桑色素需经提纯后使用，否则空白值太高。提纯方法如下：

称取 2.0g 桑色素，置于 100ml 烧杯中，加无水乙醇 25ml，搅拌使其全部溶解，加重蒸蒸馏水 25ml，沉淀析出，过滤。重复上述操作一次，用 90% 乙酸 25ml 将沉淀洗入小烧杯中，加热至沸，趁热加入氢溴酸 15ml，沉淀为纯黄色，用 G3 砂芯漏斗抽滤，再用 90% 乙酸洗 2~3 次，最后用热重蒸蒸馏水将沉淀洗至滤液呈中性，沉淀于 105℃ 烘干，贮于棕色瓶中，于干燥器内存放。

④样品溶液中若有不溶性残渣，需离心分离或过滤除去，再进行荧光测定。

⑤桑色素本身呈黄色，对荧光有吸收作用，故桑色素使用液的加入量应准确。桑色素在光照下容易氧化，其贮备液必须在棕色瓶中低温保存。

⑥若采样滤膜中含锌量较高，锌可用氰化钾掩蔽，如果锌量太高，最好加入三价锡盐作载体，用氨水共沉淀进行分离。

⑦同本节（一）法说明④。

十一、铁

（一）4, 7-二苯基-1, 10-菲啉分光光度法（B）

1. 原理

用过氧乙烯滤膜采集颗粒物样品，经干灰化及酸消解后制备成样品溶液。在酸性介质中，亚铁离子与 4, 7-二苯基-1, 10-菲啉生成红色络合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。

其它金属离子或酸根不干扰测定。当铜、钴含量大于铁含量时干扰测定，但在空气颗粒物样品中，此种情况很少遇到。

方法检出限为 0.02μg/ml。当将采集 8.6m³ 气样的滤膜制备成 100ml 样品溶液，取 5ml 测定时，最低检出浓度为 2.3×10⁻⁴mg/m³。

2. 仪器

- ①具塞比色管，25ml。
- ②分液漏斗，250ml。
- ③聚四氟乙烯坩埚，50ml。
- ④瓷坩埚，50ml。
- ⑤总悬浮颗粒物采样器：中流量采样器。
- ⑥酸度计。
- ⑦分光光度计。

3. 试剂

- ①硝酸、盐酸、高氯酸、氧氟酸，优级纯。
- ②过氧乙烯滤膜。

③BP 显色剂(0.01mol/L):称取 0.332g 4,7-二甲基-1,10-菲啉(Bathophenanthroline),溶解于 100ml 95%乙醇中,贮存于冰箱,可保存 30d。

④10% (w/V) 盐酸羟胺溶液:称取 20g 盐酸羟胺,溶解于 200ml 水中,按以下步骤除去其中微量铁:

将溶液转移至 250ml 锥形分液漏斗中,加入 20~40ml 三氯甲烷, BP 显色剂 10ml,振荡 2min,静置分层后,弃去有机相,重复此提纯步骤,直到三氯甲烷层为无色为止,弃去有机相,保留的水相即为无铁的 10%盐酸羟胺溶液。

⑤乙酸-乙酸钠缓冲溶液:称取 32.8g 乙酸钠溶解于少量水中,加入 23ml 冰乙酸,用水稀释到 200ml,将此溶液移入 250ml 锥形分液漏斗中,按试剂④的方法除铁,所得溶液即为 pH4 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液。

⑥铁标准贮备溶液:称取 0.4000g 高纯铁粉(99.999%),加(1+1)盐酸溶液 30ml,待全部溶解后,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 400 μ g 铁。

⑦铁标准使用溶液:吸取 5.00ml 铁标准贮备溶液,置于 100ml 容量瓶中,加(1+1)盐酸溶液 2.0ml,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 20.0 μ g 铁。临用时配制。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法,以 50~150L/min 流量,采样 8~10m³。

5. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取八支 25ml 具塞比色管,按表 3-2-22 配制标准系列。

表 3-2-22 铁标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
铁标准使用液(ml)	0	0.30	0.60	0.90	1.20	1.50	1.80	2.00
铁含量(μ g)	0	6.00	12.0	18.0	24.0	30.0	36.0	40.0

②向各管中加入 10%盐酸羟胺 2.0ml, pH4 乙酸-乙酸钠缓冲溶液 5.0ml, 95%乙醇 6.0ml 和 BP 显色剂 1.00ml, 用水稀释至标线, 摇匀。

③在波长 535nm 处, 用 1cm 比色皿, 以水为参比, 测定吸光度, 以吸光度对铁的含量(μ g), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

取适量样品滤膜置于瓷坩埚内, 放入马弗炉中于 500℃ 下灰化 30min, 断电, 待炉温降至 300℃ 以下时, 取出瓷坩埚, 冷却后, 加 5ml 硝酸, 1ml 高氯酸, 于电热板上加热消解, 反复加入少量硝酸及高氯酸消解样品, 直至溶液清澈透明为止。若样品中含硅量较高时, 将溶液及残渣转移到聚四氟乙烯坩埚内, 加 1ml 氢氟酸, 3ml 硝酸及 1ml 高氯酸交替消解数次, 直至残渣全部溶解, 蒸至近干, 加 5ml 盐酸溶解残渣, 定量移入 100ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 取适量溶液, 加水至 5.0ml, 按标准曲线的绘制步骤②、③测定吸光度。

取同批号、等面积空白滤膜，按样品测定步骤测定空白值。

6. 计算

$$\text{铁}(\text{Fe}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(W - W_0)}{V_s \times 1000} \times \frac{V_1}{V_2} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中： W ——测定时所取样品溶液中铁的含量， μg ；

W_0 ——空白滤膜中铁的含量， 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_1 ——样品滤膜总面积， cm^2 ；

S_2 ——测定时所取样品滤膜面积， cm^2 ；

V_s ——标准状态下的采样体积， m^3 。

7. 说明

同本章中，铍（一）原子吸收分光光度法说明⑥。

（二）原子吸收分光光度法（B）

1. 原理

用过氧乙烯滤膜采集颗粒物样品，经干灰化及酸消解后制备成样品溶液，在空气-乙炔火焰中，铁被原子化，于光路中吸收从铁空心阴极灯发射出来的特征谱线（248.3nm），根据特征谱线光强度的变化，用原子吸收分光光度法测定。

硅严重干扰铁的测定，可用氢氟酸去除，铜、锌等超过铁含量100倍时仅产生轻微的干扰，锰浓度达200mg/L，镍为100mg/L，钙为300mg/L时干扰铁的测定。

方法检出限为0.1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ （1%吸收），当将采集7.2 m^3 气样的滤膜制备成10 ml 样品溶液时，最低检出浓度为1.4 $\times 10^{-4}\text{mg}/\text{m}^3$ 。

2. 仪器

- ①容量瓶或具塞比色管，10 ml 。
- ②铂坩埚或聚四氟乙烯坩埚。
- ③总悬浮颗粒物采样器，中流量采样器。
- ④原子吸收分光光度计。

3. 试剂

- ①过氧乙烯滤膜。
- ②硝酸，优级纯。
- ③氢氟酸，优级纯。
- ④硝酸溶液：0.1%、（1+1）及（1+1.6）三种。
- ⑤铁标准溶液：称取1.000g纯金属铁（99.99%以上），于烧杯中，沿壁加入（1+1.6）硝

酸溶液 20ml, 溶解后, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1000 μg 铁。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法, 以 50~150L/min 的流量, 采样 7~8 m^3 。

5. 步骤

(1) 原子吸收分光光度计工作条件

波长: 248.3nm; 灯电流: 5mA; 火焰类型: 空气-乙炔; 气体流量: 乙炔 2.0L/min; 空气 8.0L/min; 燃烧器高度: 6.0mm。

(2) 标准曲线的绘制

①取七支 100ml 容量瓶, 按表 3-2-23 配制标准系列, 用 0.1%硝酸溶液稀释至标线。

表 3-2-23 铁标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
铁标准液量(ml)	0	0.10	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60
铁浓度($\mu\text{g}/\text{ml}$)	0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0

②按照仪器工作条件测定吸光度, 以吸光度对铁的浓度 ($\mu\text{g}/\text{ml}$), 绘制标准曲线 (或由仪器自动绘制标准曲线)。

(3) 样品测定

取适量样品滤膜, 放入铂坩埚内, 在马弗炉中加热至 500 $^{\circ}\text{C}$, 保持 30min, 待炉温降至 300 $^{\circ}\text{C}$ 时取出坩埚, 冷却至室温, 沿壁加入 (1+1) 硝酸溶液 2.5ml 和氢氟酸 0.5ml, 在电板上缓慢加热蒸至近干, 再加入 (1+1) 硝酸溶液 1ml 和氢氟酸 0.5ml, 小心蒸干, 再重复此操作一次, 最后加入 (1+1) 硝酸溶液 1ml, 摇动坩埚, 加热蒸至约有 0.5ml 时, 用 0.1%硝酸溶液定量转移至 10ml 容量瓶中, 并稀释至标线, 摇匀后进行测定。

取同批号, 等面积的空白滤膜, 按样品测定步骤测定空白值。

6. 计算

$$\text{铁}(\text{Fe}, \text{mg}/\text{m}^3) = \frac{(C - C_0) \cdot V}{V_n \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: C ——样品溶液中铁浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

C_0 ——空白溶液中铁浓度, $\mu\text{g}/\text{ml}$;

V ——样品溶液体积, ml;

S_1 ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

S_2 ——测定时所取样品滤膜面积, cm^2 ;

V_n ——标准状态下的采样体积, m^3 。

7. 说明

①加氢氟酸溶解样品时, 需加热驱尽氢氟酸。

②加入适量 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 以掩蔽铁; 亦可用反复加氢氟酸的方法消除硅的干扰。

③用本法测定标准样品煤飞灰(NBS),测定值为9.25%,加标回收率的平均值为98.4%,测定的变异系数为1.32%。

④同本章九、钡(一)原子吸收分光光度法说明⑦。

十二、铜、锌、镉、铬、锰及镍

原子吸收分光光度法(B)

1. 原理

采集在过氧乙烯滤膜上的颗粒物,用硫酸-灰化法消化,制备成样品溶液,然后将溶液引入火焰或石墨炉原子化器内,用标准曲线法或标准加入法测定溶液中各元素的浓度。

除铜外,其他元素均未见到明显的干扰。测定镉时,可用碘化钾-甲基异丁基酮(KI-MIBK)进行萃取分离(见说明②)以消除干扰。如用石墨炉测定,则可用氘灯扣除背景,消除干扰。

各元素测定范围见表3-2-24(按采样 10m^3 ,定容 10ml 计)。

表3-2-24 各元素测定范围(火焰原子吸收法)

元素	Cu	Zn	Cd*	Cr	Mn	Ni
测定范围($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	0.2~8	0.3~3	0.05~0.5	0.4~5	0.2~5	0.5~5

*经KI-MIBK萃取测定。

2. 仪器

- ①总悬浮颗粒物采样器:大流量采样器或中流量采样器。
- ②马弗炉。
- ③铂坩埚或裂解石墨坩埚:20~30ml。
- ④原子吸收分光光度计:具有火焰、石墨炉原子化器。

3. 试剂

- ①过氧乙烯滤膜。
- ②硝酸、盐酸、氢氟酸:优级纯。
- ③0.7% (V/V) 硫酸溶液:用优级纯硫酸配制。
- ④1% (V/V) 硝酸溶液:用优级纯硝酸配制。
- ⑤硝型溶液 $C(\text{HNO}_3)=0.16\text{mol/L}$ 。
- ⑥5% (m/V) 抗坏血酸溶液:称取5.0g抗坏血酸,溶解于水中并稀释至100ml,临用时配制。
- ⑦甲基异丁酮。
- ⑧碘化钾溶液 $C(\text{KI})=1.0\text{mol/L}$ 。
- ⑨铜、锌、镉、铬、锰及镍标准贮液:称取上述金属(99.99%)各0.5000g,分别用(1+1)盐酸溶液5.0ml、硝酸5.0ml溶解,移入500ml容量瓶中,用水稀释至标线,摇

匀，上述溶液每毫升含相应元素 1.00mg，贮于聚乙烯塑料瓶中，冰箱内保存。

⑩铜、锌、镉、铬、锰及镍标准使用液：临用时，吸取 10.00ml 标准储备液于 100ml 容量瓶中，滴加 1.0ml 硝酸，用水稀释至标线。此溶液每毫升含铜、锌、镉、铬、锰及镍各元素 100 μ g。

4. 采样

同总悬浮颗粒物采样方法。

5. 步骤

(1) 原子吸收分光光度法工作条件

①火焰原子吸收分光光度法工作条件，见表 3-2-25。

表 3-2-25 火焰原子吸收分光光度法工作条件

元素	波长 (nm)	狭缝 (nm)	灯电流 (mA)	火焰类型	线性范围 (μ g/ml)
Cd	228.8	0.7	2	贫燃焰	0.2~1
Cr	357.9	0.7	20	富燃焰	0.5~5
Cu	324.7	0.7	6	贫燃焰	0.5~8
Mn	279.5	0.2	6	贫燃焰	0.5~5
Ni	232.0	0.2	12	中性焰	0.5~5
Zn	213.9	0.7	15	贫燃焰	0.2~3

②石墨炉原子吸收分光光度法工作条件，见表 3-2-26。

表 3-2-26 石墨炉原子吸收分光光度法工作条件

元素(波长, nm)		Cd(228.8)	Cr(357.9)	Ni(232.0)
1	干燥(°C/s)	150/15	150/15	150/15
2	灰化(°C/s)	350/30	1000/30	1100/30
3	原子化(°C/s)	1700/6	2600/6	2600/6
4	热除(°C/s)	2000/5	2700/5	2700/5
线性范围(ng/ml)		0.1~2.0	1.0~50	20~400
背景(钨灯)		扣	不扣	不扣

(2) 标准曲线的绘制

取八个 100ml 容量瓶，按照表 3-2-27 配制各待测元素的标准系列，并按照原子吸收分光光度法的工作条件，测定吸光度，以吸光度对各相应元素的浓度 (μ g/ml)，绘制标准曲线。

表 3-2-27 六元素混合标准系列

瓶号		0	1	2	3	4	5	6	7
Cd	铜标准使用液(ml)	0	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.80	1.00
	铜浓度(μ g/ml)	0	0.20	0.30	0.40	0.50	0.60	0.80	1.00
Cr	铬标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00

瓶号	0	1	2	3	4	5	6	7	
Cu	铜浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00
	铜标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	8.00
Mn	铜浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00	8.00
	锰标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00
Ni	镍浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00
	镍标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00
Zn	铜浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00
	锌标准使用液(ml)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	2.00	3.00
	锌浓度($\mu\text{g/ml}$)	0	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00	2.00	3.00
	水(ml)	100	97.6	95.3	92.5	89.7	85.4	80.2	75.0

(3) 样品测定

①样品溶液制备, 硫酸-灰化法: 取适量样品滤膜于铂坩埚或裂解石墨坩埚中, 加入 0.7% 硫酸溶液 2ml, 使样品充分润湿, 浸泡 1h, 然后在电热板上加热, 小心蒸干。将坩埚置于马弗炉中 $400^{\circ}\text{C} \pm 10^{\circ}\text{C}$ 加热 4h, 至有机物完全烧尽。停止加热, 待炉温降至 300°C 以下时, 取出坩埚, 冷至室温, 加 4~6 滴氢氟酸, 摇动使其中残渣溶解, 在电热板上小心加热至干, 再加 7~8 滴硝酸, 继续加热至干, 用 0.16mol/L 硝酸溶液将样品定量转移至 10ml 容量瓶中, 并稀释至标线, 摇匀, 即为待测样品溶液。

②按与标准曲线绘制相同的仪器工作条件测定样品溶液的吸光度。

③取同批号、等面积的空白滤膜, 按样品测定步骤测定空白值。

6. 计算

以铜为例:

$$\text{铜}(\text{Cu}, \text{mg/m}^3) = \frac{(C - C_0) \cdot V}{V_n \times 1000} \times \frac{S_1}{S_2}$$

式中: C ——样品溶液中铜浓度, $\mu\text{g/ml}$;

C_0 ——空白溶液中铜浓度, $\mu\text{g/ml}$;

V ——样品溶液体积, ml;

S_1 ——样品滤膜总面积, cm^2 ;

V_n ——标准状态下的采样体积, m^3 ;

S_2 ——测定时所取滤膜面积, cm^2 。

7. 说明

①不同型号仪器的最佳工作条件有所不同, 因此要根据所用仪器的说明书精确选择波长、干燥、灰化和原子化的温度及时间, 以使测定的灵敏度高、重现性好及线性范围宽。

②碘化钾-甲基异丁基酮 (KI-MIBK) 萃取铜的操作手续: 取适量样品溶液, 加入 0.10mol/L 硝酸溶液使总体积在 25ml 左右, 加 1.0mol/L 碘化钾溶液 5.0ml, 5% 抗坏血酸溶液 2.5ml, 摇匀。加入甲基异丁基酮 5.00ml, 振荡 1.5min, 静置分层后, 小心地沿瓶壁加入水, 使有机相上升到瓶颈部。将吸样毛细管插入有机相中进行测定, 并按上述步骤配制

镉浓度为 0、0.050、0.100、0.150、0.200、0.300、0.400 及 0.500 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的标准系列供绘制标准曲线用。

③在制备样品溶液蒸发过程中，温度不能过高，防止崩溅。

十三、电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) (C)

电感耦合等离子体原子发射光谱法 (ICP-AES) 可测定溶液中的金属和非金属元素。本方法用于测定空气总悬浮颗粒物中成分时，先用玻璃纤维滤膜或过氯乙烯滤膜采集颗粒物样品，样品经过消解处理后进行测定。

本方法具有快速、简便、检出限低、灵敏度和精密度高、线性范围宽、基体效应小且可以有效校正、可同时进行多元素分析等特点。

1. 原理

将消解处理好的样品溶液直接雾化引入电感耦合等离子体炬中，分析物在高温等离子体炬中激发并发射出元素的特征谱线，根据谱线的强度，确定待测样品中元素的浓度。

2. 仪器

①总悬浮颗粒物采样器：大流量采样器或中流量采样器。

②电感耦合等离子体原子发射光谱仪。

影响 ICP-AES 分析特性的因素很多，主要工作参数为入射功率、载气流量和观察高度。不同的分析项目，工作参数有所不同。

3. 试剂

除非另有说明，分析时均使用符合国家标准或专业标准的分析纯试剂和去离子水。所有盐类（基准物质）在称量前都应在 105 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1h，保存在干燥器中。

1) 滤膜：聚氯乙烯等有机滤膜，根据分析项目确定。

2) 盐酸 (HCl)：含量 36%~38%，优级纯。

3) (1+1) 盐酸：用 2) 配制。

4) 硝酸 (HNO₃)：含量 65%~68%，优级纯。

5) (1+1) 硝酸：用 4) 配制。

6) 高氯酸 (HClO₄)：含量 70%~72%，优级纯。

7) 单元素标准贮备液：

①铝标准贮备液：准确称取 0.1000g 金属铝，置于 100ml 烧杯中，加入 4ml 混合酸((1+1) 盐酸：硝酸=4：1) 微热溶解，冷却至室温，加入 (1+1) 盐酸 10ml，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μg 铝。

②镉标准贮备液：准确称取 0.2669g 酒石酸氧镉钾 (K(SbO)C₄H₄O₆)，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后加入 (1+1) 盐酸 10ml，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μg 镉。

③砷标准贮备液：准确称取 0.1320g 三氧化二砷 (As₂O₃)，置于 200ml 烧杯中，加入

4g/L 氢氧化钠溶液 100ml, 用水溶解后移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钾。

④钡标准贮备液: 准确称取 0.1516g 无水氯化钡 (BaCl_2 , 在 250 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 2h), 置于 100ml 烧杯中, 加入 (1+1) 盐酸 1ml 和水 10ml 溶解, 再加入 (1+1) 盐酸 10ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钡。

⑤铍标准贮备液: 准确称取 1.9660g 硫酸铍 ($\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 置于 100ml 烧杯中, 用水溶解后, 加入 10ml 硝酸, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 铍。

⑥硼标准贮备液: 准确称取 0.5720g 硼酸 (H_3BO_3 , 无需干燥, 但要密封瓶塞并保存在干燥器中), 置于 100ml 烧杯中, 用水溶解后移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 硼。

⑦镉标准贮备液: 准确称取 0.1000g 金属镉, 置于 100ml 烧杯中, 加入 4ml 硝酸溶解, 再加入 (1+1) 硝酸 8ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 镉。

⑧钙标准贮备液: 准确称取 0.2497g 碳酸钙 (CaCO_3 , 在 180 $^{\circ}\text{C}$ 干燥 1h, 冷却至室温后称量), 置于 100ml 烧杯中, 加入少量水制成悬浊液, 滴加 (1+1) 硝酸至完全溶解, 再加入 (1+1) 硝酸 10ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钙。

⑨铬标准贮备液: 准确称取 0.1923g 三氧化铬 (CrO_3), 置于 100ml 烧杯中, 用水溶解后加入 10ml 硝酸, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 铬。

⑩钴标准贮备液: 准确称取 0.1000g 金属钴, 置于 100ml 烧杯中, 加入少量硝酸溶解, 再加入 (1+1) 硝酸 10ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钴。

⑪铜标准贮备液: 准确称取 0.1000g 金属铜, 置于 100ml 烧杯中, 加入 2ml 硝酸溶解, 再加入 10ml 盐酸, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 铜。

⑫铁标准贮备液: 准确称取 0.1000g 铁丝, 置于 100ml 烧杯中, 加入 10ml (1+1) 盐酸和 3ml 硝酸溶解, 再加入 5ml 硝酸, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 铁。

⑬铅标准贮备液: 准确称取 0.1598g 硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), 置于 100ml 烧杯中, 用少量 (1+1) 硝酸溶解后, 加入 (1+1) 硝酸 10ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 铅。

⑭锂标准贮备液: 准确称取 0.5323g 碳酸锂 (Li_2CO_3), 置于 100ml 烧杯中, 用少量 (1+1) 硝酸溶解后加入 (1+1) 硝酸 10ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 锂。

⑮镁标准贮备液: 准确称取 0.1658g 氧化镁 (MgO), 置于 100ml 烧杯中, 用少量 (1+1) 硝酸溶解后加入 (1+1) 硝酸 10ml, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 镁。

⑤ 锰标准贮备液：准确称取 0.1000g 金属锰，置于 100ml 烧杯中，加入 10ml 盐酸和 1ml 硝酸溶解，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 锰。

⑩ 钼标准贮备液：准确称取 0.2043g 钼酸铵 $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ ，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钼。

⑪ 镉标准贮备液：准确称取 0.1000g 金属镉，置于 100ml 烧杯中，加入 10ml 硝酸加热溶解，冷却至室温，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 镉。

⑫ 钾标准贮备液：准确称取 0.1907g 氯化钾 (KCl，在 110 $^{\circ}$ C 干燥 2h)，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钾。溶液保存在聚乙烯瓶中。

⑬ 硒标准贮备液：准确称取 0.2190g 硒酸钠 $(\text{Na}_2\text{SeO}_3)$ ，置于 100ml 烧杯中，用含有 10ml 盐酸的水溶解后，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 硒。

⑭ 硅标准贮备液：准确称取 1.0119g 硅酸钠 $(\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O})$ ，无需干燥，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后加入 10ml 硝酸，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 硅。溶液保存在聚乙烯瓶中。

⑮ 银标准贮备液：准确称取 0.1575g 硝酸银 (AgNO_3) ，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后加入 10ml 硝酸，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 银。

⑯ 钠标准贮备液：准确称取 0.2542g 氯化钠 (NaCl，在 140 $^{\circ}$ C 干燥 2h)，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后加入 (1+1) 硝酸 10ml，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钠。溶液保存在聚乙烯瓶中。

⑰ 锶标准贮备液：准确称取 0.1685g 碳酸锶 (SrCO_3) ，置于 100ml 烧杯中，加入少量水制成悬浊液，滴加 (1+1) 硝酸至完全溶解，再加入 (1+1) 硝酸 10ml，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 锶。

⑱ 铊标准贮备液：准确称取 0.1303g 硝酸铊 (TlNO_3) ，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后加入 10ml 硝酸，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 铊。

⑲ 钒标准贮备液：准确称取 0.2297g 钒酸铵 (NH_4VO_3) ，置于 100ml 烧杯中，加入少量硝酸加热溶解，冷却至室温，再加入 10ml 硝酸，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 钒。

⑳ 锌标准贮备液：准确称取 0.1000g 金属锌，置于 100ml 烧杯中，加入 40ml 盐酸加热溶解，冷却至室温，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 锌。

㉑ 硫标准贮备液：准确称取 0.5435g 无水硫酸钾 (K_2SO_4) ，在 110 $^{\circ}$ C 干燥 2h，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，混匀。此溶液每毫升含 100 μ g 硫。

㉒ 磷标准贮备液：准确称取 0.4394g 磷酸二氢钾 (KH_2PO_4) ，在 110 $^{\circ}$ C 干燥 2h，冷却至室温后称量，置于 100ml 烧杯中，用水溶解后移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。

混匀。此溶液每毫升含 100 μg 磷。

8) 多元素混合标准溶液

进行多元素同时测定时,可根据元素间的相互干扰情况和标准溶液的性质,同时兼顾元素之间的兼容性和稳定性,用单元素标准储备液分别配制多元素混合标准溶液。为了避免贮存过程中溶液浓度发生变化,混合标准溶液应在临用前配制,并贮于聚乙烯瓶中。混合标准溶液的酸度应尽量与待测样品溶液的酸度保持一致。制作校准曲线时,要用质量控制样对混合标准溶液的准确度和稳定性进行测试。使用表 3-2-26 时,可使用下列组合,也可以使用另外的组合。

①混合标准溶液 I: Mn、Be、Cd、Pb、Zn。

②混合标准溶液 II: Mo、As、Sr、Li、Si。

③混合标准溶液 III: Ba、Cu、Fe、V、Co。

④混合标准溶液 IV: Ca、Na、K、Al、Cr、Ni。

⑤混合标准溶液 V: B、Mg、Ag、Tl。

⑥混合标准溶液 VI: Se、Sb。

9) 校准空白溶液:取 (1+1) 硝酸 2ml 和 (1+1) 盐酸 10ml, 移入 100ml 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。校准空白溶液主要用于分析过程中仪器的清洗。

10) 质量控制样:由外源获得的已鉴定过的水基准标样。质量控制样的酸度应与标准溶液的酸度保持一致。

11) 氮气:钢瓶气,纯度不低于 99.9%。

4. 样品

(1) 样品采集

采样方法同总悬浮颗粒物。

(2) 样品制备

①取试样滤膜置于烧杯中,加入 (1+1) 盐酸 10ml, 在较低温度下加热溶解 30min。倒出盐酸溶液,用去离子水浸取固体物 3 次,每次 15min。合并盐酸溶液和固体物浸取液,蒸发至近干,加入 (1+1) 盐酸 10ml 重新溶解,再加入 (1+1) 硝酸 10 滴,移入 50ml 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。用此法制备的样品溶液,可用于除砷、硫、磷以外的其他元素测定。

②取试样滤膜置于烧杯中,加入 (1+1) 硝酸 10ml, 盖上表面皿,在通风橱内放置过夜。在电热板上慢慢加热至起泡停止,冷却后加入 2ml 高氯酸,蒸发至近干。冷却后,加入 10ml 水和 (1+1) 盐酸 2ml 重新溶解,再加入 (1+1) 硝酸 10 滴,移入 50ml 容量瓶中,用水稀释至标线,混匀。用此法制备的样品溶液可用于砷、硫、磷的测定。

③取空白滤膜,制备样品空白溶液,步骤同样品溶液制备。

5. 步骤

①工作条件:按仪器使用说明书的要求设定仪器最佳工作参数。

②仪器校正:预热仪器,使之达到稳定状态。进行相应的光路准直和标准化。

③样品分析:先分析样品空白溶液,检查样品制备过程的污染情况,然后分析样品。

每分析 10 个样品加测 1 个质量控制样,用以检验校准曲线的准确度和仪器的稳定性。当质量控制样的测定值超出允许范围时,需用标准溶液对仪器重新标准化,必要时还要对仪器进行光路准直。

6. 计算和校正

- ①空白校正:扣除空白值的元素测定值即为样品中该元素的浓度。
- ②稀释校正:如果样品在制备过程中进行了稀释或浓缩,应进行相应的稀释校正。
- ③测定结果:测定结果保留三位有效数字,单位以 mg/m^3 计。

7. 说明

1) 表 3-2-28 列出了本法宜采用的元素特征谱线波长和估计检出限,实际检出限则取决于样品的采样量。

表 3-2-28 元素特征谱线波长和估计检出限

测定元素	推荐波长 (nm)	估计检出限 ($\mu\text{g}/\text{L}$)	转换波长 (nm)
Al	396.15	28	308.22
Sb	296.83	30	217.58
As	189.04	50	193.70
Ba	455.40	2	493.41
Be	313.04	0.3	234.86
B	249.77	5	249.68
Cd	214.44	3	228.80
Cu	393.37	0.2	396.85
Cr	267.72	7	206.15
Co	238.89	6	228.62
Cu	324.75	6	327.40
Fe	238.20	5	239.56
Pb	220.35	40	217.00
Li	670.78	2	610.36
Mg	279.55	0.2	280.27
Mn	257.61	2	279.48
Mo	202.03	8	203.84
Ni	221.65	10	232.00
K	766.49	60	769.90
Se	196.03	50	203.99
Si	251.61	12	212.41
Ag	328.07	7	338.29
Na	589.00	29	589.59
Sr	407.77	0.5	421.55
Ti	190.86	40	276.79
V	292.40	8	309.31
Zn	213.86	2	202.55
S	180.67	40	180.73
P	213.62	40	214.91

2) 分析元素砷、硒、铈、铊时, 应采用真空型的或以惰性气体充气的通路系统。

3) 对于砷、硒、铈、铊等易于氢化的元素, 可采用氢化物发生-ICP-AES 法进行测定, 以提高检测的灵敏度。

4) 干扰及校正: ICP-AES 法的干扰效应包括光谱干扰和非光谱干扰。其中光谱干扰主要包括连续背景干扰、谱线重叠干扰和杂散光干扰。非光谱干扰主要包括化学干扰、电离干扰、物理干扰和去溶干扰等。

①光谱干扰的校正: 选择替换分析波长可避免谱线重叠干扰, 采用背景扣除法或干扰系数校正法以及仪器制造商提供的计算机软件校正光谱干扰。

②非光谱干扰的校正: 物理干扰与样品的雾化和运送过程有关, 粘度与表面张力的变化将产生较大的误差。化学干扰与基体种类和被测元素有关, 生成分子化合物、电离作用和溶质蒸发的影响较大。优化实验条件、选择最佳工作参数或采用基体匹配法和标准加入法校正非光谱干扰。

③当样品中含有较多可溶性的固体物质时, 在测试前, 须用含 HCl-HNO₃ 的试剂空白溶液冲洗喷嘴, 或者采用稀释样品的方法以及使用质量流速控制器控制喷雾器的载气流量, 以防在喷雾器的喷嘴处积存盐类, 从而影响气溶胶的流速, 使测定结果产生漂移。

第三章 大气水平能见度

水平能见度是指视力正常的人在当时天气条件下，能够从天空背景中看到和辨认出的目标物（黑色、大小适度）的最大水平距离，夜间则是能看到和确定出的一定强度灯光的最大水平距离。

所谓“能见”，在白天是指能看到和辨认出目标物的形体和轮廓，在夜间是指能清楚地看见目标灯的发光点，凡是看不清目标物的轮廓，分不清其形体或者所见目标灯的发光点模糊，灯光散乱，都不算“能见”。

水平能见度的测定是在观测地点四周不同方向、距离上选定若干固定目标物，根据这些目标物能见与否及其清晰程度来确定观测时的能见度。

目前能见度的测量方法有目测法及仪器法。

一、目测法（B）

（一）目标物的选择

①目标物的颜色越深越好，而且亮度应四季不变或少变，浅色、反光强的物体不适宜选为目标物。

②目标物应尽可能以天空为背景，若以其他物体为背景时，则要求目标物在背景的衬托下轮廓清晰，且与背景距离尽可能远一些。

③目标物的大小以视角表示，可用经纬仪分别测出其高度角和宽度角，要求出目标物的视角。

$$\text{视角} = \sqrt{\text{高度角} \times \text{宽度角}}$$

目标物的视角要适度，以 $0.5^\circ \sim 5.0^\circ$ 之间为宜。

④目标物的仰角不宜超过 6° ，越接近水平方向越好。

（二）目标物的测绘

目标物选定后，要测定观测点与目标物的距离和目标物所在的方位。

对近距离的目标物，可用卷尺、测绳等测定，远距离的目标物可用经纬仪、平板仪、测距仪等测定，或从大比例尺的地图上量取。

(三) 观测和记录

观测有效能见度是指四周视野中 1/2 以上的范围都能看到的最大水平距离，记录以 km 为单位，取一位小数，不足 0.1km 记“0.0”。

1. 白天能见度的观测

观测四周事先测定的各目标物，根据“能见”的最远目标物和“不能见”的最近目标物的可见程度判定当时的能见距离。如观测到某方向某一目标物刚好“能见”，而再远一些的目标物就不“能见”时，刚好“能见”的目标物的距离就是该方向的能见距离，如某一目标物轮廓清晰，但没有更远或看不见更远的目标物时，可参考下述几点酌情判定。

- ①目标物的颜色、细微部分清晰可辨时，能见度通常可定为该目标物距离的 5 倍以上。
- ②目标物的颜色、细微部分隐约可见时，能见度通常可定为该目标物距离的 2.5~5 倍。
- ③目标物的颜色、细微部分很难分辨时，能见度通常可定为大于该目标物的距离，但不应超过 2.5 倍。

运用以上几点参考指标时，应考虑目标物的大小、背景颜色以及当时的光照情况，并注意判定距离，绝不能大到该方向接近“不能见”的最近目标物的距离。

靠近海岸的观测点，面向海方向的能见度，还可根据水天线的清晰程度，参照表 3-3-2 来判定。

表 3-3-2 海面能见度参照表

水天线清晰程度	能见度(km)	
	眼高出海面≤7m 时	眼高出海面>7m 时
十分清楚	≥50.0	
清楚	20.0~50.0	≥50.0
勉强可以看清	10.0~20.0	20.0~50.0
隐约可辨	4.0~10.0	10.0~20.0
完全看不清	<4.0	<10.0

2. 夜间能见度的观测

夜间能见度观测最好用发光物体（如灯光）作为目标物，根据灯光强度和距离，查出相应的能见距离。在无条件利用目标灯进行观测的情况下，只能根据天黑前能见度的变化趋势，当时天气现象和气象要素的变化情况，结合实践经验加以估计。

观测时，应在黑暗处停留至少 5min，待眼睛适应环境后进行观测。

利用目标灯进行观测时应注意：

- ①应选择孤立的点光源作为目标灯，不宜选择成群、成带、重叠的灯光。
- ②目标灯的灯光强度应恒定不变。
- ③选用没有灯罩的白色光源。
- ④目标灯应位于开阔地带，不受地方性烟雾的影响。

选定目标灯后，应测定目标灯至观测点的距离，并了解其功率（W），从灯光能见距离换算图（图 3-3-2）查出相当的能见距离。

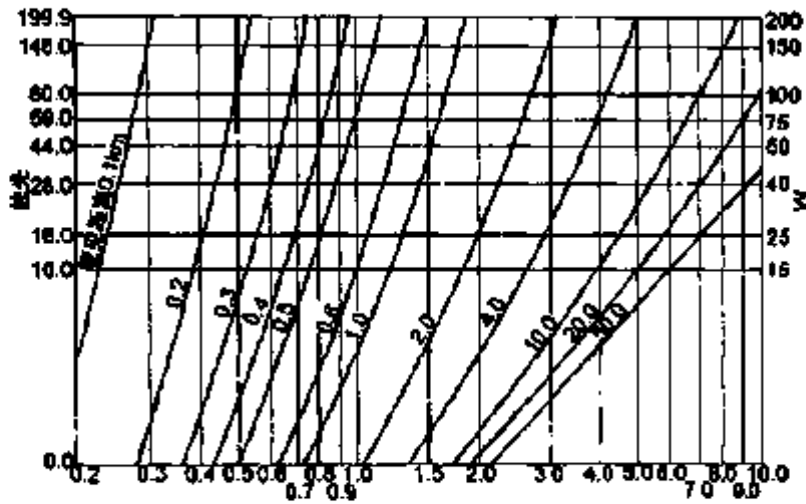


图 3-1-2 灯光能见距离换算图

二、仪器法 (B)

前散射能见度仪是专门用来测定气象光学能见度 (MOR) 的仪器, 可以长期连续自动运行。在机场、高速公路、港口、舰船上的能见度测量以及常规气象观测和对雾的探测等领域得到广泛应用。仪器的基本工作原理如图 3-3-3 所示。

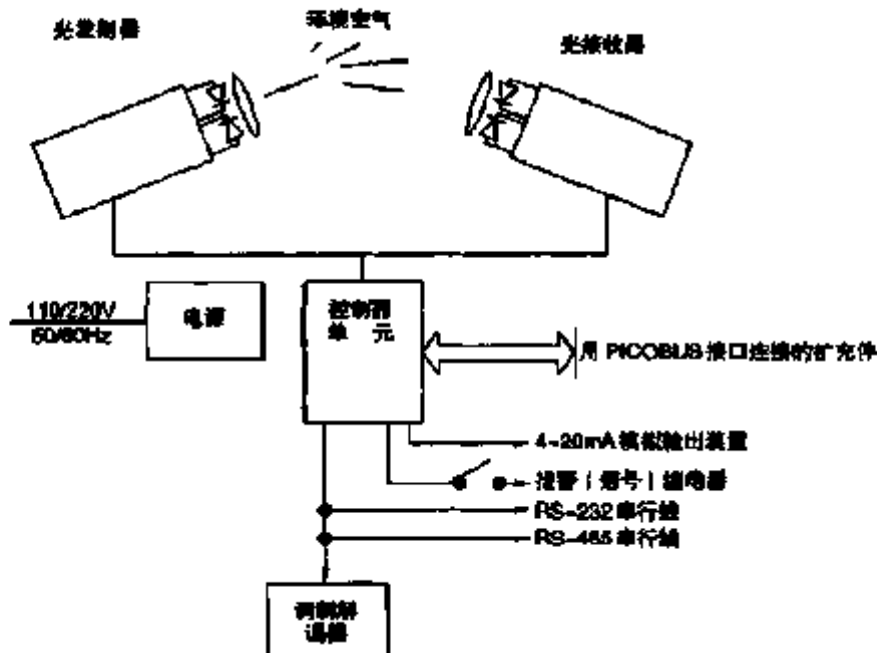


图 3-3-3 能见度测定仪工作原理图

前散射能见度仪包括光发射器、光接收器和控制器单元。光发射器连续向大气中发射经过透镜汇聚的近红外短脉冲光束,接收器接收被大气中固体或液体微粒散射的部分光线,并转换成频率信号传至控制器进行处理。系统中同时测量背景光强和后向散射信号以进行补偿计算。

频率信号与能见度有固定的对应关系,1Hz 对应能见度为 4500m,10Hz 对应 800m,100Hz 对应 150m,0.1Hz 对应 20km。当信号低于 0.23Hz 时,需要对测定值作进一步计算修正,通过比较和平滑处理,给出对能见度的判别值。前散射能见度仪对能见度的探测范围是 10m~50km。

能见度测定仪必须按照仪器使用说明书进行校准和操作。

第四章 空气质量连续自动监测系统(B)

一、空气质量连续自动监测系统概述

自20世纪70年代开始发达国家陆续建立起环境空气质量连续自动监测系统,用于采集和分析环境空气质量的状况和变化,我国自20世纪80年代开始引进国外的系统设备,至今已有百余个城市拥有这类监测系统,国内也已具备一定的该系统设备的生产能力。自动监测系统的运转,对空气质量日报和预报的发布发挥了重要作用,并使我国的空气质量监测能力达到新的水平,自动监测已成为我国城市环境空气质量监测的主要技术手段。

(一) 系统用途

环境空气质量连续自动监测系统的主要用途可归纳为以下几个方面:

- 1) 掌握区域环境空气质量状况,判断它是否符合国家近期和中长期的环境质量标准。
- 2) 掌握监测系统覆盖区域内空气污染最严重的地点和时间区域内人群暴露水平。
- 3) 分析污染物排放源对空气质量的影响,评价环境治理措施的效果,为环境管理和决策提供支持。
- 4) 积累长期空气质量数据,掌握背景水平及其发展趋势,为制定和修改环境标准提供科学依据。
- 5) 为进行空气污染预测预报工作和污染影响评价、空气扩散数学模式等研究工作提供大量的基础数据。

(二) 系统基本结构

空气质量连续自动监测系统是一套区域性空气质量的实时监测网络,它的组成有各种形式,实时化和自动化程度可有所不同,但它们的基本结构是相同的,如图3-4-1所示。

1. 中心计算机室

中心计算机室是整个系统运行的中心,它一般由计算机、应用软件、输出设备和通讯设备等组成,图3-4-2所示为中心计算机室设备配置和结构示意图。中心计算机室的主要任务是:

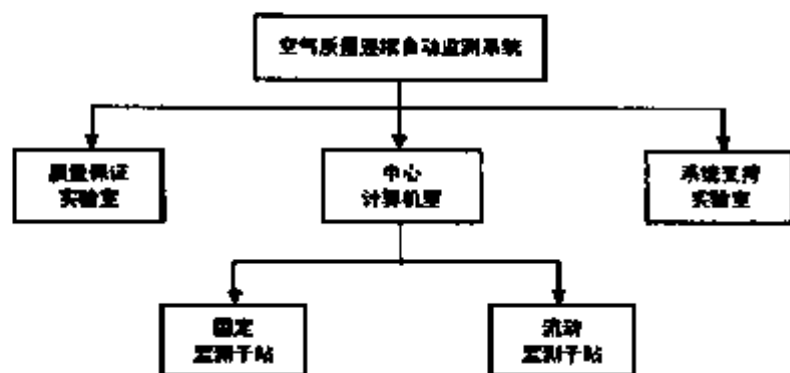


图 3-4-1 空气质量连续自动监测系统基本结构框图

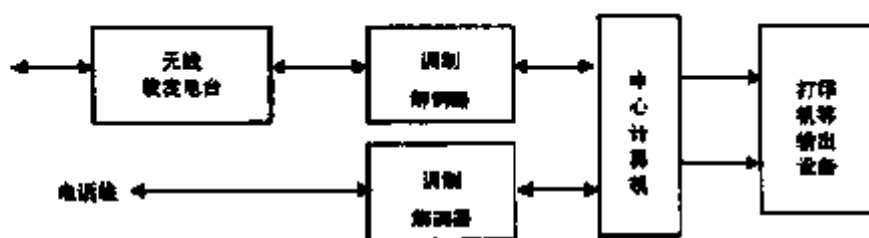


图 3-4-2 计算机机房设备配置和结构框图

①定时或随时收取各监测子站的监测数据，并对所收取的监测数据进行判别、检查、合取和存储等。

②以报表和图表等形式输出各类监测数据报告。

③对监测子站的监测仪器进行零点和标点检查校准、多点校准和远程诊断，随时收集仪器设备的工作状态信息等。

2. 质量保证实验室

系统的质量保证实验室是系统质量保证工作的核心，建立完整的质量保证实验室的目的是为了保证系统的正常运行，获得准确可靠的监测数据，因此它担负着控制、监督和改进整个系统运行的重任，它的任务大致可归纳为以下几点：

①按质量保证程序，对系统使用的标准样品进行追踪标定和保管。

②按质量保证程序，对系统仪器设备进行标定、校准。

③按质量保证程序，在规定的时间内将需要计量认证的仪器设备送至权威计量部门进行检定和对自检的仪器设备组织力量进行检定。

④按质量保证程序，对检修后的仪器设备进行校准和主要技术指标的运行考核。

⑤对各监测子站运行状况进行检查，配合有关部门实施系统的审核工作。

⑥负责监测子站日常运行记录的检查、审核及记录的汇总归档保存。

⑦参与对监测数据的检查、检验、确认和对系统运行情况进行分析。

3. 系统支持实验室

系统支持实验室是整个系统的支持保障中心,它的任务主要是:根据仪器设备的运行要求定期对其进行预防性维护和保养、及时对发生故障的仪器设备进行针对性检修和负责系统的仪器设备、备品备件和有关器材的保管和发放。

4. 监测子站

监测子站是整个系统的基础,它由采样系统、污染物监测仪、校准设备、气象监测仪、计算机/数据采集器等组成,图 3-4-3 所示为监测子站设备配置和结构示意图。

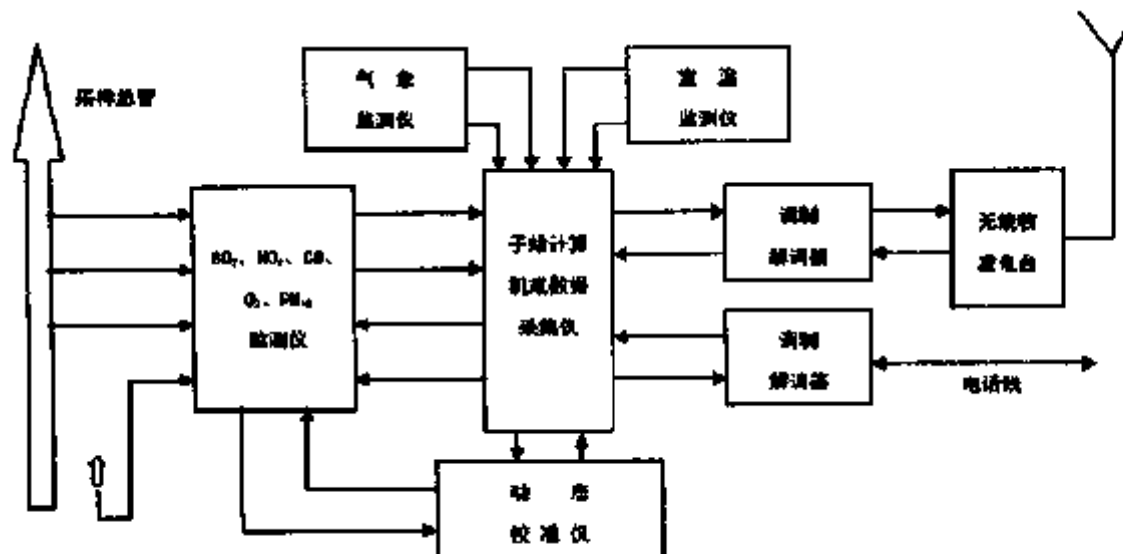


图 3-4-3 监测子站设备配置和结构示意图

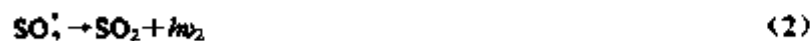
监测子站的任务主要是:

- ① 实施对环境空气质量和气象状况进行连续自动实时监测。
- ② 对监测数据进行采集、处理和存储。
- ③ 按中心计算机指令向中心传输监测数据和设备状态信息。

二、空气质量连续自动监测仪工作原理

(一) 紫外荧光仪测定 SO_2

该法的原理是基于紫外灯发出的紫外光 (190~230nm) 通过 214nm 的滤光片, 激发 SO_2 分子使其处于激发态, 在 SO_2^* 分子从激发态衰减返回基态时产生荧光 (240~420nm), 荧光强度由一个带着滤光片的光电倍增管测得, 下式描述了这个反应:



$$I_a = I_0(1 - e^{-\alpha(SO_2)x}) \quad (3)$$

式中： I_a ——被吸收的光强；

I_0 ——紫外灯光强；

α —— SO_2 吸收系数；

x ——激发光光程；

(SO_2) —— SO_2 浓度。

当 SO_2 浓度相对较低，激发光的光程较短，样品气是空气，以上等式可简化为：

$$F = K(SO_2)$$

因此光电倍增管测得的荧光 F 与 SO_2 浓度成正比。 K 由荧光室几何尺寸、荧光效率等决定。

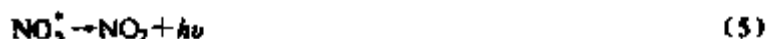
监测系统用 SO_2 分析仪的主要技术指标应满足：

测量范围	0~0.5ppm	80%跨度精密度	±10ppb
最低检出限	2ppb	20%跨度精密度	±5ppb
零点漂移	±5ppb/24h	上升响应时间	5min
80%跨度漂移	±10ppb/24h	下降响应时间	5min
噪音	1ppb		

如果分析仪器的紫外光源以脉冲方式工作，则称为紫外脉冲荧光法 SO_2 分析仪。

(二) 化学发光仪测定 NO 、 NO_2 、 NO_x

该法的工作原理是基于 NO 与 O_3 的化学发光反应生成激发态的 NO_2^* 分子，在返回基态时放出与 NO 浓度成正比的光，以下的等式描述了此反应。



用红敏光电倍增管接收此光即可测得 NO 浓度。

对于总氮氧化物 ($NO_x = NO + NO_2$) 的测定，须先将样气中的 NO_2 转换成 NO ，再与 O_3 反应后进行测定，即测得 NO_x 浓度，两次测定值的差值 $NO_x - NO$ 即为 NO_2 浓度。

该方法灵敏度高、选择性好、响应快、检出限低；为降低光电倍增管的噪声，要使用制冷器使光电倍增管工作在较低的温度下。

监测系统用 NO_2 分析仪的主要技术指标应满足：

测量范围	0~0.5ppm	80%跨度精密度	±10ppb
最低检出限	2ppb	20%跨度精密度	±5ppb
零点漂移	±5ppb/24h	转换器效率	>98%
80%跨度漂移	±10ppb/24h		

(三) 气体滤波相关红外吸收仪测定 CO

该法的工作原理与红外吸收光谱法相同，采用了气体相关滤波技术。它是基于被测气体红外吸收光谱的结构与其它共存气体红外吸收光谱的结构进行相关比较，比较时使用高浓度的被测气体作为红外光的滤光器，在有其它干扰气体存在的情况下，比较样品气中被

测气体红外吸收光谱。

该方法灵敏度高,稳定性好,检出限低。

监测系统用 CO 分析仪主要技术指标应满足:

最低检测限: $0.063\text{mg}/\text{m}^3$; 线性度: 满量程的 $\pm 1\%$; 精度: 读数的 0.5% 。

(四) 紫外光度仪测定 O_3

该法的工作原理是基于臭氧分子内部电子的共振对紫外光(波长 254nm)的吸收,直接测定紫外光通过臭氧时减弱的程度就可计算出臭氧的浓度,紫外光照射于一个交替地充满样品气和充满零气的玻璃管吸收池,光通过零气吸收池时的光强为 I_0 ,通过充满样品气吸收池的光强为 I ,得到一个 I/I_0 的比率,由朗伯比尔定律从光强的比率计算出臭氧浓度。

$$\text{O}_3 = \frac{10^9}{\alpha \times l} \times \frac{T}{273\text{K}} \times \frac{29.92\text{inHg}}{P} \times \ln \frac{I}{I_0} \quad (6)$$

式中: I ——光通过样品池后的光强;

I_0 ——光通过零气池后的光强;

α ——吸收系数;

l ——吸收池长度;

O_3 ——臭氧浓度;

T ——样品温度;

P ——样品压力。

该方法线性良好,响应很快;主要干扰是颗粒物和湿气,

监测系统用 O_3 分析仪主要技术指标应满足:

最低检测限: $0.0043\text{mg}/\text{m}^3$; 线性度: 小于满量程的 $\pm 1\%$; 精度: 读数的 0.5% 。

(五) 长光程差分吸收光谱仪测定多种成分

该法的工作原理为从氙灯发射出的紫外可见光束,在其光程中的 SO_2 、 NO_2 、 O_3 等气体分子会对光产生特征吸收,形成特征吸收光谱,通过对特征吸收光谱的鉴别及依据朗伯比尔定律进行差分拟合计算得到整段光程内各种气态物质的平均浓度,该方法的仪器目前有同轴反射式、发射单元在光程的另一端式和接收/光谱分析单元合为一体式的三种类型,该方法各类监测仪的工作原理可参见有关仪器说明书。

该方法对自然光强的变化及影响能见度的雨、雾、尘、雪的干扰在一定程度内可作自动修正,但当光强被大雨、浓雾或沙尘大幅度衰减,而使接收端得不到足够的光强信号时,该仪器不能正常运行。

本方法适宜环境空气中 SO_2 、 NO_2 、 O_3 的测定,其检出限与光程长度有关,当光程为 500m ,平均时间为 1min 时,该方法最低检出浓度: SO_2 为 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, NO_2 为 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$, O_3 为 $3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

(六) PM_{10} 监测仪

PM_{10} 连续自动监测仪的采样切割装置一般设计成旋风式,它在规定的流量下,对空气中 $10\mu\text{m}$ 直径的颗粒物具有 50% 采集效率。 PM_{10} 连续自动监测仪应满足下表 3-4-1 所列的

技术性能指标。

表 3-4-1 可吸入颗粒物 PM₁₀ 连续自动监测仪技术性能指标

项 目	指 标
测量范围	0~1mg/m ³ 或 0~10mg/m ³ (可选)
50%切割粒径	10±1μm
最小显示单位	0.001mg/m ³
采样流量偏差	≤5% 设定流量/24h
仪器平行性	≤7% 或 5μg/m ³
校准重现性	≤±2 标准值
与参比方法 比较	斜率: 截距: 相关系数
	1±0.1 0±5μg/m ³ ≥0.93
工作环境温度	0~40℃

1. TEOM 微量振荡天平仪

该方法是在质量传感器内使用一个振荡空心锥形管，在空心锥形管振荡端上安放可更换的滤膜，振荡频率取决于锥形管特性和它的质量。当采样气流通过滤膜，其中的颗粒物沉积在滤膜上，滤膜质量变化导致振荡频率变化，通过测量振荡频率的变化计算出沉积在滤膜上颗粒物的质量，再根据采样流量、采样现场环境温度和气压计算出该时段的颗粒物标志质量浓度。颗粒物质量与振荡频率之间的关系可由下式表示：

$$dm = K_0 \left[\left(\frac{1}{f_1^2} \right) - \left(\frac{1}{f_0^2} \right) \right] \quad (7)$$

式中：dm——变化的质量；

K_0 ——弹性常数（包括质量变换因子）；

f_0 ——初始频率；

f_1 ——最终频率。

该方法主要技术指标为：测量范围小于 5μg/m³—几个 mg/m³；噪声：<1.0dB (A)；质量传感器误差：<2.5%；流量稳定性：优于±1%。

该方法对空气湿度的变化较为敏感，为降低湿度的影响，对样气和振荡天平室一般进行 50℃ 加热，这样会损失一部分不稳定的半挥发性物质。

2. Beta 射线仪

该方法工作原理可简述为：利用 Beta 射线衰减量测试采样期间增加的颗粒物质量。环境空气由采样泵吸入采样管，经过滤膜后排出，颗粒物沉积在采样滤膜上；当 β 射线通过沉积着颗粒物的滤膜时 β 射线能量衰减，通过对衰减量测定计算出颗粒物的浓度。它们之间的关系由下式表示：

$$I = I_0 \exp(-\mu x) \quad C = -\frac{S}{\mu V} \ln \left(\frac{I}{I_0} \right) \quad (8)$$

式中：I——通过沉积着颗粒物滤膜的 β 射线量；

- I_0 ——通过滤膜的 β 射线量;
 μ ——质量吸收系数, cm^2/mg ;
 M ——颗粒物质质量, mg/cm^2 ;
 C ——质量浓度, mg/m^3 ;
 S ——捕集面积, cm^2 ;
 V ——捕集气流体积, m^3 。

(七) 校准系统工作原理

1. 零气发生器工作原理

图3-4-4所示为零气发生器的零气制作流程, 空气压缩机提供一定压力的干燥压缩空气作为供气动力, 气体通过氧化池和催化装置将 NO 转化为 NO_2 、将 CO 和包含甲烷在内的烃类转化成 CO_2 和水; 最后通过洗涤池中的洗涤剂, 输出符合要求的零气。

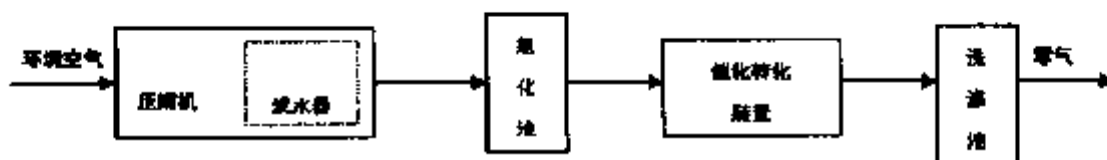


图3-4-4 零气发生器的零气制作流程

2. 多点动态气体校准器

由零气发生器提供零气源及空气动力, 标准气由钢瓶气接入口进入, 电磁阀控制入口的开启, 进入的气体流量由质量流量控制器控制, 钢瓶标准气和零气进入混合室进行混合产生所需浓度的标准气, 最后经输出口输出。气相滴定的过程为电磁阀和限流孔控制一定流量的零气进入 O_3 发生器产生一定量和浓度的 O_3 , 然后在反应室与 NO 标准气发生气相滴定反应产生所需浓度的 NO_2 标准气, 最后经输出口输出。渗透管放置在温度控制非常精确的渗透装置内, 由限流孔控制的一定流量的气体通过渗透装置使通过渗透管渗透膜渗出的气体进入混合室与零气混合产生所需浓度的标准气, 最后再经输出口输出。

三、空气质量连续自动监测系统组成

空气质量连续自动监测系统主要由监测子站、中心站(包括中心计算机室、质量保证实验室和支持实验室)组成, 要确保各组成部分的正常运行, 使所获得数据准确可靠并具有良好的代表性, 就必须明确系统建设目标, 并根据所定目标进行系统设计, 这包括监测子站的数量、子站布局、要测试的污染物项目、数据捕获率和数据质量要求等。

(一) 监测点位

1. 监测点位数和监测点位的布局

监测点位数一般根据空气质量连续自动监测网络覆盖区域的人口数、城市规模、该区域被测污染物污染状况及发展趋势,经济建设的发展情况和要求来确定。

监测点位的选择是一个较复杂的问题,对于以掌握区域内污染物的时空分布和人群的暴露状况为目的的城市区域空气质量监测网络,主要采用几何图形布点法和按人口和功能区域布点法等方法。为能客观反映一定空间范围的大气污染水平和变化规律、空气污染对人群和生活的影响,无论采用哪一种方法,监测点位的布局应考虑区域类别或特征、区域内污染状况、人口布局、地形和气象条件等因素,尽可能分布均匀及兼顾未来发展的需要,尽可能地排除监测点位周围环境中可能干扰监测结果的因素,各监测点位之间的条件尽可能一致,另外还应在远离监测区域的主导风向上风方位设置背景对照点。

2. 监测子站设置

在监测点位布局已确定的前提下,监测站的具体定位是相当重要的,子站的位置在系统的总体规划中所选择的区域范围内应具有代表性,使监测结果能反映该区域内空气污染物的实际浓度,因此监测站的设置应满足以下的要求:

采用点式监测仪的子站在 50m 范围内不能有明显的污染源;采样口附近一定范围内不能有障碍物阻碍环境空气流通;从采样口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的两倍以上;点位周围建设情况相对稳定并地处相对安全和防火措施有保障的地方。

采用差分吸收光谱法的子站,光程附近不应有局地污染源;80%的光程必须在离地面 3~25m 的高度上,距下垫面小于 1m 的光程不能超过总光程的 10%;整个光程不能穿越车流量大于 10000 辆/天的道路,且至少 90%的光程离道路 20m 以上;至少 90%的光程周围要开阔,离建筑物距离至少是建筑物高度的 2 倍以上和至少 90%的光程离绿化带的距离大于 20m。

(二) 监测子站

1. 采样系统

(1) 采样系统组成

采样系统由采样头、采样总管室外室内部分、采样支管和采样抽气风机组成,采样总管有垂直层流多路支管和竹节式多路支管两种。无论采用哪种,在设计时应考虑到诸如防雨、防粗大的颗粒物落入采样总管和防止结露水流入采样支管,采样管直径和长度应与采气流量、管内压力等综合考虑,采样管一般采用对被测物无吸附和反应、无干扰物质释放的硼硅酸盐玻璃或聚四氟乙烯材料制成。样品气体在总管的滞留时间应小于 10s。

(2) 采样系统设置

采样系统的设置应保证在采样口周围一定范围内没有遮挡物,采样口离地面高度应为

3~15m、与支撑物之间的垂直或水平距离应大于 1m, 并要充分考虑到附近道路上行使的机动车辆的影响。

2. 仪器设备

仪器的分析方法、测量范围和各项技术指标必须符合国家颁布的技术标准和规范的要求, 获得国际上和国内权威机构的认证, 具有国内外先进水平, 长期运行安全可靠, 故障率低。设备供应厂商具有现场技术支持能力。

3. 子站站房

(1) 子站站房建设

一个合适的采样环境要求控制所有能影响样品稳定性、样品内的化学反应或样品组分性能的外部物理要素, 所以监测子站站房建设应满足以下要求:

①站房应为无窗或双层密封窗结构, 有一小隔间作为进门与仪器室之间的缓冲, 面积 10~25m², 室内温度应控制在 25℃±5℃、相对湿度在 80%以下, 并避免室外阳光直射至仪器设备。

②站房周围应有疏通雨水渠道, 防止因雨水排泄不及时而进入站房, 并应采取防雨、防虫、防尘、防渗漏、防雷电和防电磁波干扰的措施。

③抽气风机排气口与监测仪器排气口应设在靠近站房下部 20~30cm 的位置。

④电源电压波动不能超过±10%, 供电系统应配有电源过压、过载和漏电保护装置。

(2) 站房内仪器设备安置

子站内仪器设备安置可根据站房具体情况而定, 但空调的出风不能直对采样管, 钢瓶应放置在安全固定装置内。

(三) 中心站

1. 中心计算机室

(1) 中心计算机室装备

中心计算机室一般应配置两台或两台以上能满足系统软件工作要求的计算机, 一台作为主机, 另一台作为辅机, 配置 UPS 不间断电源, 调制解调器、打印机和绘图仪, 也可加配磁带机、磁盘阵列或光盘刻录机等。中心站与子站可采用有线或无线通讯方式, 无论采用哪种方式, 传播速率都应在 2400b/s 以上, 误码率在 10⁻⁶以下。

(2) 系统应用软件

系统应用软件应具有在线控制、数据、检查、判别、确认、记录和报警显示, 报表图形输出及其它诸如编辑、图形数字输入、数据库管理、各种应用软件设计和开发等功能。

(3) 计算机机房建设

①建议采用密封窗结构, 有一小隔间作为进门与机房之间的缓冲, 面积一般不小于 25m², 室内温度控制在 25℃±5℃、相对湿度在 80%以下。

②安装净化换气装置, 以使机房工作环境保持空气清新。

③应提供一定容量的电源, 电源电压的波动不能大于±10%, 并配有电源过压、过载和

漏电保护装置，接地电阻应小于 4Ω 。

④应符合计算机房防火安全要求。

2. 质量保证实验室

(1) 质量保证实验室装备

1) 校准系统:

校准系统包括零气发生器和多点动态气体校准仪，两者的配合使用组成一个为标准物质传递或溯源和监测仪器校准所用的标准气体发生系统。

①零气发生器：零气供监测仪器标定零值用，并与气体标准物质按不同的稀释比混合为监测仪器提供不同浓度值的标准气体。标准物质传递或溯源和监测仪器校准是否准确，与零气的纯净程度有关，零气发生器应能提供满足动态校准的正常运行所需气源的压力，且流量不少于 $10\text{L}/\text{min}$ 。零气应不含待测组分和干扰物，如含待测组分和干扰物，则其浓度应低于检测限或不超过满刻度值的 0.2% 。

②多点动态气体校准器：在多点动态气体校准仪中一般包含有：两个质量流量控制器、渗透管装置（可选）、臭氧发生器、气相滴定装置和混合室，并设有各路标准气体入口，可分别提供多种组分的气体。

多点动态气体校准仪中的质量流量控制器的准确性是相当重要的，它直接决定着所配气体是否准确，它的误差不能超过 $\pm 1.5\%$ ，校准曲线的相关系数要大于 0.9999 。渗透管恒温装置温度的准确恒温，直接影响着渗透管渗透率的稳定，它只允许在规定温度范围内波动 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ ，在 $25\sim 30^\circ\text{C}$ 温度范围内，温度每变化 0.1°C 将导致渗透率 1% 的误差。臭氧发生器中的紫外灯，要求具有很高的稳定性和较长的使用寿命。气相滴定和混合室装置应有足够的容积，使反应气体在气相滴定和混合室装置内保持足够的滞留时间，以使混合气体达到完全反应。

2) 流量标准传递设备:

①皂膜流量计：范围 $0\sim 150\text{ml}/\text{min}$ ，等级 0.5 级。

②浸式流量计：范围 $0\sim 15\text{L}/\text{min}$ ，等级 0.5 级。

③活塞式流量计：范围 $0\sim 150\text{ml}/\text{min}$ ， $0\sim 15\text{L}/\text{min}$ ，等级 0.5 级。

④质量流量计，包括流量读数装置或干式电子皂膜流量计，准确度 $\pm 2\%$ 以内。

⑤标准温度计：测量范围 $0\sim 60^\circ\text{C}$ ，在 5°C 范围分辨率达到 $\pm 0.01^\circ\text{C}$ ，溯源到国家标准。

⑥标准气压表：准确度 $\pm 2.7\times 10^{-3}\text{Pa}$ ，溯源到国家标准。

⑦精密电阻箱：阻值在 $0.1\sim 99.999\text{k}\Omega$ ，最小变化阻值 0.1Ω 。

3) 基准标准物质：备有权威标准部门提供的各种基准标准物质，如标准钢瓶气和标准渗透管。

4) 质量保证专用仪器：包括监测仪、多点气体动态校准仪和零气发生器。

5) 气象仪器校准设备。

6) 便携式校准设备。

7) 数字万用表：可溯源到国家标准。

(2) 质量保证实验室建设

①建议采用密封窗结构，有一小隔间作为进门与实验室之间的缓冲，面积与监测系统

规模有关,一般其面积可在 $25\sim 40\text{m}^2$,室内温度控制在 $25^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 、相对湿度在80%以下。

- ②安装良好的通风设备保持室内空气畅通和安装废气排出口以便于有害气体及时排出。
- ③提供一定容量的电源,电源电压的波动不能大于 $\pm 10\%$ 。
- ④配备冷冻柜,用于存放渗透管,标准气钢瓶放置在全固定装置内。
- ⑤配备一定数量的实验台、存储柜及用于清洗器皿和物品的清洗池,清洗池位置应远离工作台。

3. 系统支持实验室

(1) 系统支持实验室装备

配备通用和专用测试、调整和维修用电子仪器和工具,仪器气路检漏用的压力表和真空表,还应有一定数量的备份仪器,用于故障检修和预防性维修。

(2) 系统支持实验室建设

①仪器维修间、仪器运行考核间和仪器设备仓库应互相独立,仪器维修间和仪器运行考核间面积视系统规模而定,一般可在 $25\sim 40\text{m}^2$,其温度控制在 $25^\circ\text{C}\pm 5^\circ\text{C}$ 、相对湿度在80%以下,仪器设备仓库面积在 $40\sim 60\text{m}^2$ 。

②仪器设备仓库应为无窗或双层密封有色玻璃窗结构,以便阻挡灰尘、雨水进入仓库和防止阳光直接照射存放的仪器和物品。

③应提供一定容量的电源,电源电压的波动不能大于 $\pm 10\%$ 。

④仪器维修应采取宽面维修台,以便放置仪器和工具;还应配备一定数量的存储柜,以便存放维修零件、工具和仪器等。

四、空气质量连续自动监测系统质量保证和质量控制

(一) 概述

空气质量连续自动监测系统是由采样系统、监测仪器、数据通讯、计算机、系统管理及操作人员等多个环节构成,系统中无论哪个环节出现问题都将影响整个系统的正常可靠运行,监测仪器在长时间连续运行过程中由于电路、光路、气路的变化必然会产生仪器的零点、标点漂移及出现各种各样的故障,还有供电质量的波动、临时停电干扰、气候条件的变化、操作人员和维护人员的技术素质差异等都直接影响监测数据的准确性,另外系统是无人值守连续自动运行,维护管理周期一般较长,运行期间出现的问题有时不能及时发现,所以必须对整个系统实施全面的质量保证,对系统所有的监测和校准过程执行严格的质量控制。

在实际工作中有时往往会将质量保证和质量控制两者概念混淆,使两者的工作发生错位,所以区别两者的异同是非常重要的。质量保证是指为了提供足够的信任表明系统能够满足质量要求,而在系统中实施的全部有计划和有系统的活动;其目的在于提供可满足监测目的且合乎质量要求的数椐,将由于仪器故障及各种干扰影响导致数据的损失降至最低和确保系统提供的监测数据有效、准确、可靠、可比。质量控制是指为了达到质量要求所采取的作业技术和活动;其目的在于监视控制某一活动或工作的全过程,排

除所有导致不合格、不满意的原因，识别不合格、不满意的结果。

图 3-4-5 所示为空气质量连续自动监测系统的质量保证框图。

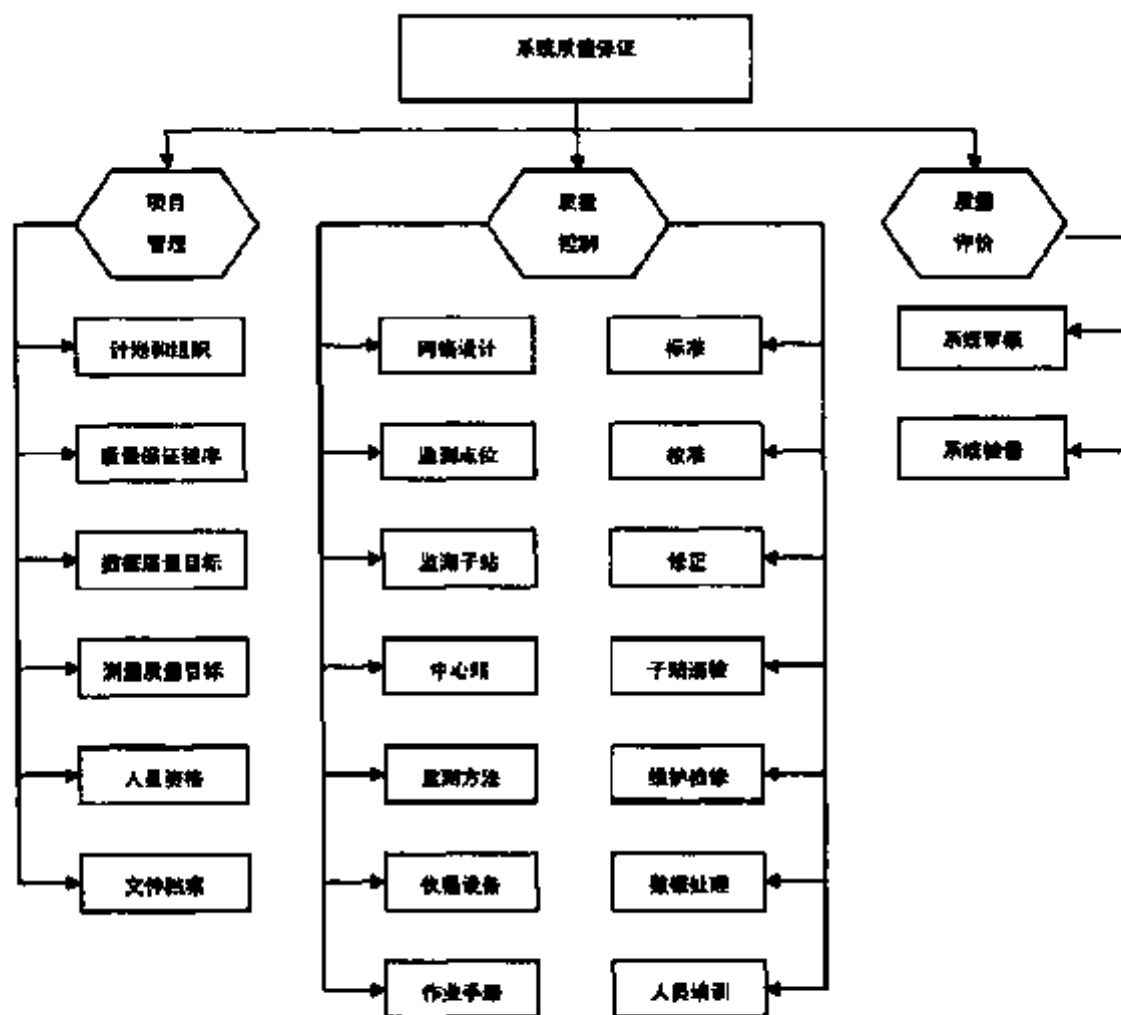


图 3-4-5 空气质量连续自动监测系统的质量保证框图

（二）标准的追踪与传递

1. 气体流量测量装置的质量控制程序

监测仪器的准确性与校准监测仪器所用的气体流量测量装置和标准物的准确性有着重要的关系，因此对于气体流量标准和气体标准物质的基本质量保证要求是建立各级标准的质量控制程序，实施各种类型标准对一级标准的追溯并提供报告及记录文件。在通常情况下应每半年一次对气体流量测量装置进行标准的追踪传递，追踪传递的方法一般有两种，即间接传递和直接传递。

（1）流量标准的间接传递

流量标准的间接传递是一种两级方式的传递过程,第一级传递是指经国家计量部门检验和标准传递过的一级标准流量测量装置如皂膜流量计、湿式流量计等,对用于现场校准的传递标准如质量流量计等进行校准标定,第二级系指用经过一级标准校准标定过的传递标准对现场的流量测量装置即校准标准如质量流量控制器进行校准标定。

校准设备安装和气路连接及质量流量计校准标定过程如下:

1) 质量流量计校准(第一级校准):

①按图 3-4-6 所示进行校准设备安装和气路连接。

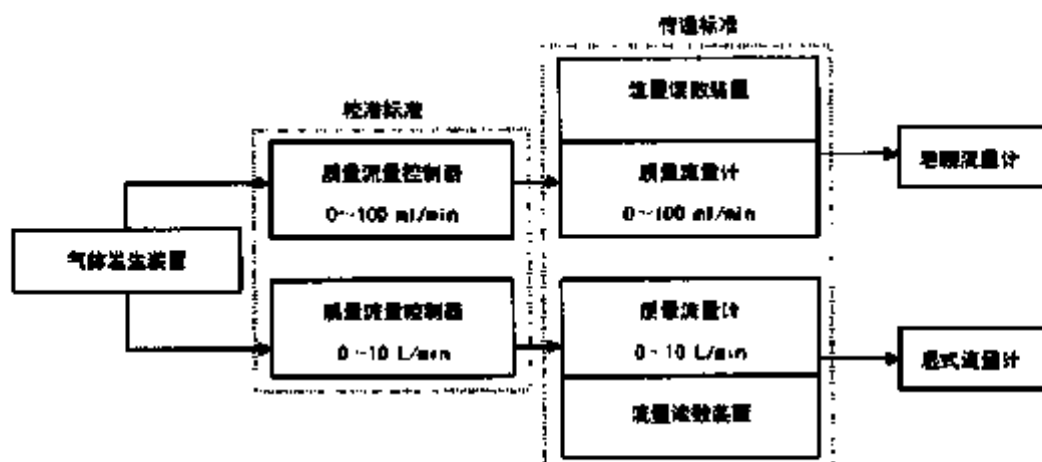


图 3-4-6 流量标准间接传递质量流量计校准设备安装和气路连接图

②在校准标定期间记录现场环境温度、大气压力等参数,温度、压力测试设备应经国家计量部门检验标定,并在有效使用期限内。

③确保整个气路无气流通过,观察质量流量控制器的读数(RC),调节零电位,使(RC)、质量流量计流量显示读数(RM)和一级标准流量测定装置的质量读数为零。

④开启气体通路,通过调节质量流量控制器,设置质量流量控制器的流量于满量程的 100%,待读数稳定后,观察质量流量计读数与经计算修正至标准状态下由一级标准流量测定装置测得的质量流量(Q_s)是否相符,如不符,调节质量流量计内部电位器使读数(RM)与所通入气体的质量流量相符,以上过程至少重复三次,对三次进行算术平均。

如一级标准流量测定装置是皂膜流量计,则每次测量时应记录测量气体体积和测量时间。

⑤通过设定质量流量控制器,使读数(RC)在满量程的 50%,待读数稳定后,观察读数(RM)与经计算修正至标准状态下由一级标准流量测定装置测得的质量流量是否相符,如不符,调节质量流量计内部电位器使读数与所通入气体的质量流量相符,以上过程至少重复三次,对三次进行算术平均。

⑥重复步骤②~④直至不用调节质量流量计内部电位器,使读数(RM)稳定地达到所要求的值。

⑦分别通过设定质量流量控制器,使读数(RC)在满量程的 20%、40%、60%和 80%,并观察和记录相应的读数(RM)、实际流量和质量流量(Q_s)。

③校准曲线的绘制和检验：校准曲线的绘制是基于线性回归的原理。根据最小二乘法计算得到质量流量 (Q_s) 和质量流量计流量读数 (RM) 之间的校准曲线。其校准曲线应满足以下方程：

$$Q_s = b \times (RM) + a \quad (9)$$

式中： Q_s ——质量流量值；

RM——质量流量计流量读数装置读数；

b ——校准曲线斜率；

a ——校准曲线截距。

为确保对质量流量计进行的流量标准传递的准确度在 $\pm 1\%$ 范围内，对所获校准曲线的检验指标应符合以下要求：

相关系数： $r > 0.9999$ ；斜率： $0.99 \leq b \leq 1.01$ ；截距： $a < \text{满量程} \pm 1\%$ 。

④流量修正：一级标准流量测量装置实测流量修正到标准状态下 (273K、101.325kPa) 的质量流量 Q_s 计算公式为：

$$Q_s = F \cdot K \quad (10)$$

式中： F ——实测流量；

K ——流量修正系数。

$$\text{流量修正系数 } K = \frac{P_s}{P_a} \times \frac{T_a}{T_s} \quad (11)$$

式中： P_a ——经修正后校准时的环境大气压，kPa；

P_s ——标准状况下的压力，101.325kPa；

T ——校准时的环境温度，K；

T_s ——标准状况下的温度，273K。

$$P_c = P_a - P_T \quad (12)$$

式中： P_a ——校准时的环境气压，kPa；

P_T ——温度对压力计压力读数的修正，kPa。该修正参数可由压力计使用手册查得。

如一级标准流量测定装置是皂膜流量计，还应考虑水饱和蒸气压，则

$$P_c = (P_a - P_T) - P_v \quad (13)$$

式中： P_v ——给定温度下的水饱和蒸气压，kPa，可从有关表上查得。

2) 质量流量控制器校准 (第二级校准)：

校准设备安装和气路连接及质量流量控制器校准标定过程如下：

①按图 3-4-7 所示进行校准设备安装和气路连接。

②确保整个气路无气流通过，观察质量流量控制器读数，调节零电位，使读数 (RC)、质量流量计读数 (RM) 为零。

③开启气体通路，通过调节质量流量控制器，设置读数 (RC) 于满量程的 100%，待读数稳定后，读数 (RC) 与读数 (RM) 是否相符，如不符，调节质量流量控制器内部电位器使读数 (RC) 与读数 (RM) 相符。以上过程至少重复三次，对三次进行算术平均。

④通过设定质量流量控制器，设置质量流量控制器于满量程的 50%，待读数稳定后，观察读数 (RC) 与读数 (RM) 是否相符，如不符，调节质量流量控制器内部电位器使读

数(RC)与读数(RM)相符。以上过程至少重复三次,对三次进行算术平均。

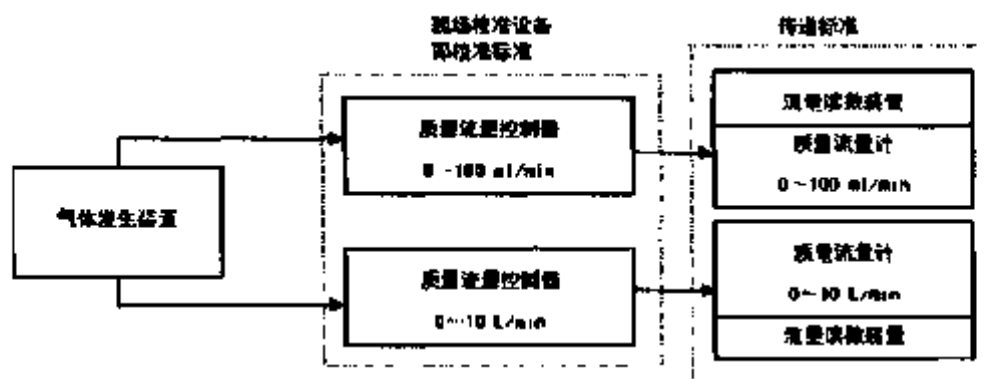


图 3-4-7 流量标准间接传递质量流量控制器校准设备安装和气路连接图

⑤重复步骤②~④直至不用调节质量流量控制器内部电位器,使读数(RC)稳定地达到所要求的值。

⑥分别通过设定质量流量控制器,使读数(RC)在满量程的20%、40%、60%和80%。

⑦根据流量标准间接传递的第一级传递所得的质量流量(Q_s)和质量流量计读数(RM)之间的校准方程,将相应各个质量流量计读数(RM)换算成相应标准状态下的质量流量(Q_s)。

⑧校准曲线的绘制和检验与质量流量计校准(第一级校准)中的③相同。

⑨将校准结果记录于相应的记录表内。

(2) 流量标准的直接传递

流量标准直接传递也就是指经国家计量部门检验或标准传递过的一级标准流量测量装置直接对用于现场校准的校准标准如质量流量控制器进行校准标定。

校准设备安装和气路连接及质量流量控制器校准标定过程如下:

①按图 3-4-8 所示进行校准设备安装和气路连接。

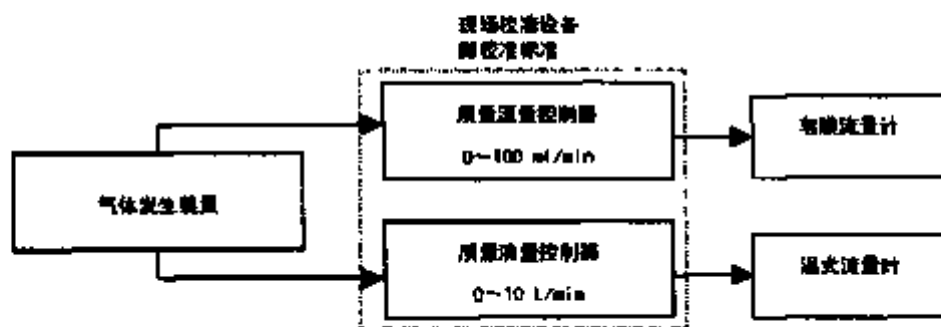


图 3-4-8 流量标准直接传递质量流量控制器校准设备安装和气路连接图

②确保整个气路无气流通过,观察质量流量控制器读数(RC),调节零电位器,使读数(RC)为零,一级标准流量测量装置的流量为零。

③开启气体通路，通过设定质量流量控制器，使读数（RC）于满量程的 100%，待读数稳定后，观察读数（RC）与经计算修正至标准状态下由一级标准流量测量装置测得的质量流量（ Q_s ）是否相符，如不符，调节质量流量控制器内部电位器使读数（RC）与所通入气体的质量流量相符，以上过程至少重复一次，对三次进行算术平均。

如一级标准流量测定装置是皂膜流量计，则每次测量时应记录测量气体体积和测量时间。

④通过设定质量流量控制器，使（RC）在满量程的 50%，待读数稳定后，观察读数（RC）与经计算修正至标准状态下由一级标准流量测量装置测得的质量流量是否相符，如不符，调节质量流量控制器内部电位器使读数（RC）与所通入气体的质量流量相符，以上过程至少重复三次，对三次进行算术平均。

⑤重复步骤②~④直至不用调节质量流量控制器内部电位器，使读数（RC）稳定地达到所要求的值。

⑥分别通过设定质量流量控制器，使读数（RC）在满量程的 20%、40%、60%和 80%，观察相应的质量流量控制器读数、实测流量和质量流量（ Q_s ）。

⑦校准曲线的绘制和检验与质量流量计校准（第一级校准）中的⑧相同。

⑧将校准结果记录于相应的记录表内。

2. 气体标准物质的质量控制程序

（1）渗透管传递标定的质量控制程序

在空气质量连续自动监测系统中经常采用 SO_2 渗透管作为标准气源，通过使用作为标准传递用的监测仪，一级标准渗透管传递待标定的工作标准渗透管，以建立其对一级标准的追踪。一级标准渗透管，在规定的有效期内，不必再作鉴定，作校准用渗透管一般应每半年标定一次。这种标准传递一般有仪器传递和称重两种方法，由于称重法较麻烦且很少使用，本文只介绍仪器传递法。图 3-4-9 所示为仪器传递标定法的气路连接图。

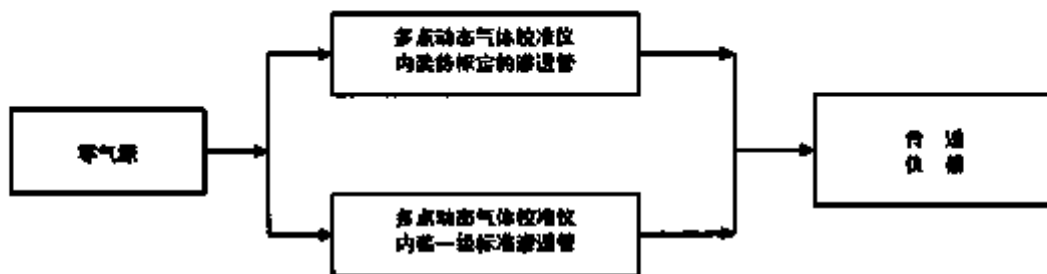


图 3-4-9 渗透管仪器传递标定法的气路图

传递标定过程如下：

①进行标准传递前，将渗透管放入多点动态气体校准仪的渗透恒温装置内平衡 48h 以上。渗透管周围应有恒定的零气通过，通过的零气流量可参照仪器说明书。

②两台动态气体校准仪的流量控制器和渗透炉应使用同一标准进行校准，并满足要求。

③在作传递以前检查传递仪器以前所做的多点线性校准是否仍然有效，先通入零气，观察并设置仪器的零点，然后用一级标准渗透管分别产生两个浓度为满量程 50%和 90%的

标气, 观察仪器响应, 任何一点响应值与标准曲线对应值之间的偏差应小于±2%。否则必须重新对传递仪器进行多点线性校准。

④改变稀释零气流量, 使待传递标定的渗透管分别在仪器满量程 60%~85%范围内产生一至二个浓度值。

⑤再次改变稀释零气流量, 使待传递标定的渗透管分别在仪器满量程 20%~50%范围内产生一至二个浓度值。

产生标准气体浓度的计算公式如下所示:

$$C = \frac{P_t \cdot K}{F_D + F_C} \quad (14)$$

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

F_D ——稀释零气流量, L/min ;

F_C ——流经渗透管的载气流量, L/min ;

K ——转换成 ppm 的系数, 在标准状态(101.325kPa, 0℃)下 $K(\text{SO}_2)=0.350(\mu\text{l}/\mu\text{g})$ 。

对于 SO_2 渗透管, 在标准状态下, 公式可简化为:

$$C = P_t \times \frac{0.35}{F_s} \quad (15)$$

$$P_t = C \times M \times \frac{F_s}{G} \quad (16)$$

式中: P_t ——被传递渗透管实际渗透率, $\mu\text{g}/\text{min}$;

M ——渗透管中气体的量, g/mol ;

C ——来自传递仪器校准曲线上响应的一级标准浓度值, ppm;

F_s ——零气流量, L/min ;

G ——体积, 在标准状态下为 22.4L/mol。

对于 SO_2 渗透管, 在标准状态下, 公式可简化为:

$$P_t = C \times \frac{F_s}{0.35} \quad (17)$$

⑥通过计算得到渗透管的两组实际渗透率值的误差应在 4%范围内, 对它们取平均, 则完成了对被传递渗透管的标定工作。如果得到渗透管的两组实际渗透率值的误差超过 4%, 则应检查传递仪器的线性及零气流量。

⑦检查和核实。

按经传递标定后的渗透管实际渗透率代入公式 $C = \frac{P_t \cdot K}{F_D + F_C}$ 产生三个不同浓度的气

体, 并通入仪器, 得到仪器的响应值记为 V_2 , 该响应值与一级标准渗透管相应的响应值 V_1 之间的百分偏差应在±1.5%的范围内。百分偏差 δ 计算公式如下所示:

$$\delta = \frac{(V_2 - V_1)}{V_1} \times 100\% \quad (18)$$

传递法的误差主要来自于渗透管恒温装置内指示温度的精度和温控精度, 温控精度应在±0.1℃范围内, 并按规定定期对温度指示器读数进行校准。传递标定法简便迅速, 只要渗透管达到稳定状态, 传递仪器的主要技术指标符合要求, 即具有足够的准确性。

④将校准结果记录于相应的记录表内。

(2) 渗透管恒温装置质量控制程序

渗透管的渗透率随周围温度变化而改变，渗透率的自然对数与温度呈线性关系。温度每变化 0.1°C ，将导致渗透率 1% 的误差，因此放置渗透管的恒温装置温度必须严格控制。必须定期对渗透管恒温装置的温度指示器读数进行校准标定，以确保渗透管的渗透率在所规定的温度下准确恒定。对渗透管恒温装置的温度指示器读数进行校准标定有直接标定—恒温水浴和间接标定—电阻模拟两种方法，由于恒温水浴方法较麻烦且很少使用，本文只介绍间接标定—电阻模拟法。

电子模拟法是用精密电阻箱模拟测温电子在规定温度下相应的阻值，作为对渗透管恒温装置的温度指示器读数的标定方法。

①仪器设备：

- a. 精密电阻箱：阻值在 $0.1\sim 99.999\text{k}\Omega$ 范围内，最小变化阻值为 0.1Ω 。
- b. 渗透管恒温装置：包括渗透炉、控温和测温用的热敏电阻和被标定的温度指示器。

②标定方法：

- a. 从恒温装置上断开测温热敏电阻，用一个精密电阻箱取代其位置。
- b. 在精密电阻箱上设置与渗透管温度相应的热敏电阻阻值，调节渗透管恒温装置中有关电位器，使恒温装置的温度指示器准确指示所规定的温度值。
- c. 在精密电阻箱上设置低于渗透管所规定温度 0.1°C 的电阻值，调节有关电位器，使渗透管恒温装置的温度指示器准确指示低于所规定温度 0.1°C 的温度值。
- d. 重复上述步骤，反复调节至满意结果为止。
- e. 在恒温装置上接上热敏电阻，确保渗透管恒温装置中有适量的气流通过，等待温度指示器读数稳定，如果该读数超出所规定温度 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ ，则调节有关电位器，使温度指示在规范范围内波动。

此方法操作简便，所标定的温度读数值可准确到 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。对具备多台多点动态校准仪的大气自动监测系统，渗透管的渗透率误差可维持在 $\pm 2\%$ 范围内。

(3) 钢瓶气体传递标定的质量控制程序

一级标准钢瓶气对工作标准钢瓶气传递标定的气路连接如图 3-4-10 所示。

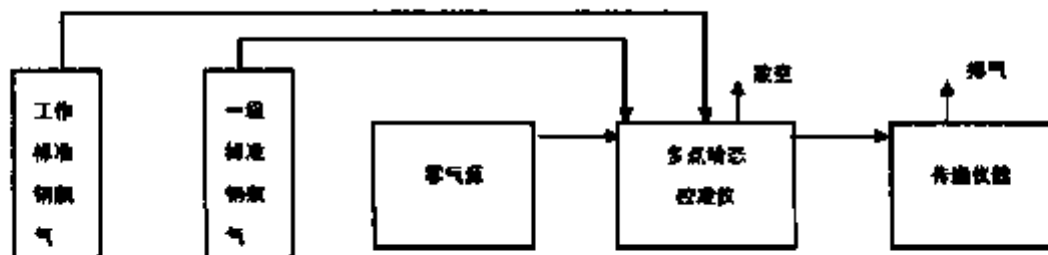


图 3-4-10 一级标准钢瓶气对工作标准钢瓶气传递标定气路连接图

传递标定过程如下：

- ①用一级标准钢瓶气对拟作传递用的分析仪器进行多点线性校准，以确保该仪器具有良好的线性，即要满足以下的要求：

截距 $a < \text{满量程的} \pm 1\%$; 斜率 b $0.99 < b < 1.01$; 相关系数 $r > 0.9999$ 。

②向传递仪器通入零气, 检查和设置仪器的零点, 然后用一级标准钢瓶气分别产生满量程 50% 和 90% 浓度的标准气, 观察仪器响应值, 任一点响应值与校准曲线响应值之间的偏差应小于 $\pm 2\%$, 否则必须重新对传递仪器进行多点线性校准。

产生标准气的浓度由以下公式计算得到:

$$C(\text{gas}) = C(\text{CYL}) \times \frac{F_G}{F_Y + F_G} \quad (19)$$

式中: $C(\text{gas})$ ——拟配制所需的标准气浓度, ppm 或 mg/m^3 ;

$C(\text{CYL})$ ——钢瓶气浓度, ppm 或 mg/m^3 ;

F_G ——钢瓶气流量, ml/min ;

F_Y ——稀释零气流量, L/min 。

③按以上公式用一级标准钢瓶气产生浓度为满量程 90% 的标准气, 并使传递仪器吸入该标准气, 待仪器响应稳定后, 将该响应值记为 V_1 。

④按以上公式使待传递标定工作标准钢瓶气产生浓度为满量程 90% 的样品气, 并使传递仪器吸入该样品气, 待仪器响应稳定后, 将该响应值记为 V_2 。

⑤用以下公式计算被传递标定后的工作标准钢瓶气的真实浓度。

$$C = C(\text{CYL}) \times \frac{V_2}{V_1} \quad (20)$$

式中: C ——待传递标定工作钢瓶气的真实浓度值, ppm 或 mg/m^3 ;

$C(\text{CYL})$ ——待传递钢瓶气的标称浓度, ppm 或 mg/m^3 。

⑥为了检查和核实, 根据传递标定后工作标准钢瓶气的真实浓度值, 使用公式 19 产生浓度为满量程 90% 的样品气, 使传递仪器吸入该样品气, 待仪器响应稳定后, 将此值记为 V_2 。此值与相应的一级标准钢瓶气稀释浓度响应值 V_1 之间的百分偏差 (δ) 应在 $\pm 1.5\%$ 范围内。百分偏差 (δ) 的计算公式如下所示:

$$\delta = \frac{V_2 - V_1}{V_1} \times 100\%$$

⑦重复上述③~⑥的步骤三次, 在此期间不再调节传递仪器, 分别得到三个待传递标定钢瓶气的真实浓度值, 计算三个真实浓度值的平均值, 此值即为待传递标定钢瓶气的真实浓度值。三个浓度的响应值 V_2 中的任何一个与平均值之间的百分偏差 (δ) 不能大于 $\pm 1.5\%$, 否则应查明原因, 并重做一组合格的数据取代它。

⑧将校准结果记录于相应的记录表内。

(4) 臭氧发生器的质量控制程序

一般以笔形紫外灯为主体的 O_3 发生器作为 O_3 监测仪器的标准气源。凡作为 O_3 监测仪器的一级标准 O_3 校准器, 必须通过严格的技术指标考核, 如线性测试、 O_3 损失、 O_3 浓度测定值精密度检查等。校准器中 O_3 发生器的紫外灯, 要求具有很高的稳定性和较长的使用寿命。一般要求每半年用一级标准 O_3 校准器对多点动态校准仪内的工作标准 O_3 校准器进行传递标定, 在通常情况一级标准 O_3 校准器无需进行再鉴定。传递标定有直接和间接两种方法, 由于直接方法简单方便, 本文只介绍直接传递标定法。直接传递标定法气路连接由图 3-4-11 所示:

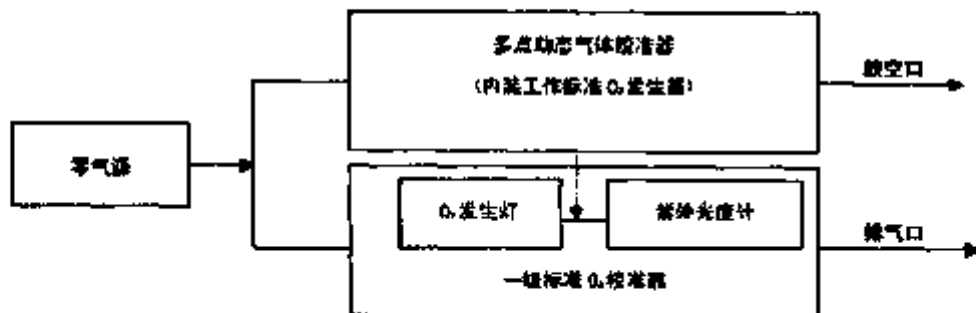


图 3-4-11 直接传递标定法气路连接图

传递标定过程如下：

①按以上图所示将零气源、一级标准 O_3 校准器和内部装有工作标准 O_3 发生器的多点动态气体校准仪相连。

②断开一级标准 O_3 校准器中 O_3 发生器到紫外光度计的气路，将动态校准仪的输出管线与后者相连接。

③启动所有仪器设备，达到稳定后再开始测试，在多点动态气体校准仪上设置的稀释零气流量必须大于一级标准 O_3 校准器所需的量。

④在保证稀释零气流量恒定的前提下，通过改变多点动态气体校准仪 O_3 的标度设置而相应改变工作标准 O_3 发生器的紫外灯电压，使一级标准 O_3 校准器分别显示所选量程 0%、15%、30%、45%、60%、75%和 90%的 O_3 标准浓度值。

⑤通过上述的测定，确定工作标准 O_3 发生器的 O_3 的设置值与一级标准 O_3 校准器相应的 O_3 标准浓度值之间的校准曲线，此曲线不一定呈线性关系。

⑥将校准结果记录于相应的记录表内。

(三) 监测仪器校准

要保证监测结果的准确、可靠和可比，不但要使监测仪器处于良好的运行环境，保持良好的技术性能指标，使其保持良好的精密性；还要确保监测仪器良好的准确度。监测仪器的校准分为多点线性校准和单点校准。

1. 监测仪器多点线性校准

(1) 概述

对监测仪器进行多点线性校准是使用标准物通过直接方法或通过间接方法对监测仪器进行传递标定，即与国家一级标准进行比较，确认其响应的可追溯性。由于各个测试点误差是不相同的，而多点校准注意了各个测试点的误差和多点的平均影响，它的准确性比单点校准更好。校准点一般取七个，除一个点为零点、一个点取在仪器测量量程 90%处作为标点外，其余五个点在零点和标点之间等距离分布。仪器分析多个已知浓度的污染物，观察仪器的响应，并调节仪器使仪器的响应和实际浓度达到最佳拟合程度。

因此，对监测仪器进行多点线性校准的目的在于确认仪器的线性状况，在实际污染物浓度和仪器响应之间建立一个良好的定量关系，在实际监测时利用此定量关系将仪器响应

准确地转化为实际的污染浓度,使仪器的响应能准确地反映环境空气中污染物的实际浓度。

多点线性校准周期一般每半年一次,在仪器更换某些重要部件、仪器停机一段较长时间重新开机后和仪器到货开箱调试及验收时也应进行多点线性校准。为了确保校准的准确,必须使仪器充分预热和稳定,校准时的气流通路必须与实际监测时的气流通路相一致。如果监测仪器具有多量程自动切换或手动切换功能,并在监测过程中量程可能发生切换,则应分别对各量程进行校准。

(2) 多点线性校准结果统计分析

多点校准结果的统计分析一般是根据最小二乘法原则,绘制基于线性回归分析的校准曲线。回归分析就是研究两变量之间相互关系的一种统计方法,最小二乘法的原则要求各数据点的偏差平方和应降至最小。

它们之间的关系可用以下绘制校准曲线的线性方程表示。

$$y = bx + a \quad (21)$$

式中: y ——标准浓度值;
 x ——监测仪器响应值;
 b ——校准曲线的斜率;
 a ——校准曲线的截距。

基于线性回归分析的校准曲线的截距反映了监测仪器的零点漂移情况,斜率反映了监测仪器的线性指标,相关系数反映了所得到的直线与各校准数据点吻合的程度。

(3) 二氧化硫监测仪器多点线性校准

校准二氧化硫监测仪的标准气源有二氧化硫渗透管和二氧化硫标准钢瓶气,可根据渗透管稀释原理,通过多点动态校准系统用不同流量的零气稀释渗透管气源,配制所需的标准气对二氧化硫监测仪进行多点线性校准。

1) 校准器具:

① SO_2 标准渗透管: SO_2 标准渗透管应经一级标准或传递标准传递标定确认并在有效期内。

② 零气发生器: 零气发生器所产生的零气应符合要求。

③ 多点动态气体校准仪: 多点动态气体校准仪内的质量流量控制器应经一级标准或传递标准传递标定确认,所有指标都符合要求并在有效使用期内,多点动态校准仪内渗透管恒温装置必须准确地控制在规定温度的 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 范围内。

④ 对待测气体组分无吸附的连接管线,最好是聚四氟乙烯管。

⑤ 数字电压表。

⑥ 最好还配置一台较高分辨率的记录仪。

2) 校准程序:

① 将 SO_2 标准渗透管置于渗透管恒温装置内,确保恒温装置无泄漏现象,恒温装置温度不超过要求温度的 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,渗透管平衡 48h 左右方能达到正常工作状态。

② 校准开始前,将监测仪器的采样支管从采样总管处断开,把它连接到多点动态气体校准仪的气体输出口;也可不断开采样支管,而将多点动态气体校准仪的气体输出管连接到采样总管。总之要求校准时校准用气体进入监测仪器的路径一定要保持和通常环境采样时所经过的路径相一致。

③多点动态气体校准仪产生不含 SO_2 待测气体组分的零气，零气的流量应超过监测仪器采样流量的 10%~50%，设置仪器于零输出，用电压表测量仪器输出端电压，调节零输出电位器直至仪器输出为零伏电压值。

④设置监测仪器于满量程输出，用电压表测量监测仪器输出端电压，调节满量程输出电位器，直至监测仪器输出为满量程电压值。

⑤继续使监测仪器吸入零气，直至达到稳定的响应值为止，最好在监测仪器输出端接上较高分辨率的记录仪，观察记录曲线，待记录曲线走稳，如必要的话调节零点使仪器的响应值达到稳定的零值，响应值的变化不应大于满量程的 $\pm 1\%$ 。

⑥改变多点动态校准仪的稀释零气流量以产生不同浓度的 SO_2 标准气体， SO_2 标准气体浓度按以下公式计算配制：

$$(\text{SO}_2)_{\text{out}} = \frac{K \cdot P_r}{F_c + F_D} = \frac{K \cdot P_r}{F_1} \quad (22)$$

式中： $(\text{SO}_2)_{\text{out}}$ ——拟配制的 SO_2 标准气体浓度，ppm；

P_r ——有效期内 SO_2 渗透管实际渗透率， $\mu\text{g}/\text{min}$ ；

K —— mg/m^3 转换成 ppm 的系数， $K=0.350$ ；

F_c ——流经渗透管恒温装置的载气流量，L/min；

F_D ——稀释零气流量，L/min；

F_1 ——总的 SO_2 标准气流量，L/min。

⑦先配制一个浓度为仪器满量程 90% 的最高浓度的 SO_2 标准气，通入被校准监测仪，如接记录仪的话，观察记录曲线，待仪器响应稳定后，必要的话，调节标点，使仪器的响应值稳定地达到满量程 90% 的输出值，响应值的变化不应超过测定满量程的 $\pm 1\%$ 。

⑧重复步骤⑥和⑦，直到不用作任何调节，仪器的响应值均符合要求为止。

⑨用上式分别计算产生满量程 75%、60%、45%、30% 和 15% 的 SO_2 标准气，并分别通入仪器，得到稳定的响应值。

⑩校准结束，确保有关仪器设备恢复到通常的采样状态，将校准结果和有关情况记录于相应记录表内，记录表应归档保存。

3) 校准结果统计分析：

用最小二乘法计算得到监测仪器的校准曲线，其中斜率 b 应在 0.99~1.01 之间、截距 a 应小于满量程浓度值的 $\pm 1\%$ 、相关系数 r 应大于 0.999。当相关系数 r 不符合要求时，查找各校准点对应数据组中偏差最大的点，对该组数据重新校准，直至得到满意的结果为止。

(4) 一氧化碳监测仪多点线性校准

校准一氧化碳监测仪的标准气源是一氧化碳标准钢瓶气，可根据动态稀释的原理，通过多点动态配气系统用不同流量零气稀释标准气源，配制所需的标准气，对一氧化碳监测仪进行多点校准。根据实际量程需要，钢瓶气浓度可在 200~1000ppm 范围选择。

1) 校准器具：

①在有效期内的 CO 标准钢瓶气。

②本章四(三)1 零气发生器，零气发生器所产生的零气不能含有 CO 待测气体组分和水分。

③~⑥与本章四(三)1(3)1) ③~⑥相同。

2) 校准程序:

①与本章四(二)1(3)2)②相同。

②使多点动态校准仪输出不含 CO (<0.1ppm) 待测组分和水分的零气, 零气流量应超过监测仪器采样流量的 10%~50%, 设置仪器于零输出, 用电压表测量仪器输出端电压, 调节零输出电位器直至仪器输出为零伏电压值。

③④与本章四(二)1(3)2)④⑤相同。

⑤改变多点动态校准仪的稀释零气流量或标准钢瓶气流量以产生不同浓度的 CO 标准气体, CO 标准气体浓度按以下公式计算配制:

$$(\text{CO})_{\text{标}} = (\text{CO})_{\text{S}} \times \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{CO}} + F_{\text{D}}} = (\text{CO})_{\text{S}} \times \frac{F_{\text{CO}}}{F_{\text{T}}} \quad (23)$$

式中: $(\text{CO})_{\text{标}}$ ——CO 标准气浓度, ppm;

$(\text{CO})_{\text{S}}$ ——在有效使用期内的 CO 标准钢瓶气真实浓度, ppm;

F_{CO} ——CO 标准钢瓶气流量, ml/min;

F_{D} ——稀释零气流量, L/min;

F_{T} ——流入输出总管的 CO 标准气流量, L/min。

⑥先配制一个浓度约为仪器满量程 90% 的最高浓度的 CO 标准气, 通入被校准监测仪, 如接记录仪的话, 观察记录曲线, 待仪器响应稳定后, 必要的话, 调节标点, 使仪器的响应值稳定地达到满量程 90% 的输出值, 响应值的变化不应超过测定满量程的 $\pm 1\%$ 。

⑦重复④至⑥步骤, 直到不用作任何调节, 仪器的响应输出均符合要求为止。

⑧用上式分别计算产生满量程 75%、60%、45%、30% 和 15% 的 CO 标准气, 并分别通入仪器得到稳定的响应输出。

⑨校准结束, 确保有关仪器设备恢复到通常的采样状态, 最后将校准结果和有关情况记录于 CO 监测仪线性校准记录表内, 记录表应归档保存, 如接记录仪的话, 校准曲线记录纸与其一起保存。

3) 校准结果统计分析:

用最小二乘法计算得到监测仪器的校准曲线, 其中斜率 b 应在 0.99~1.01 之间, 截距 a 应小于满量程浓度值的 $\pm 1\%$, 相关系数 r 应大于 0.9999。当相关系数 r 不符合要求时, 查找各校准点对应数据组中偏差最大的点, 对该组数据重新校准, 直至得到满意的结果为止。

(5) 氮氧化物监测仪多点线性校准

校准氮氧化物监测仪的标准气源有一氧化氮钢瓶气和二氧化氮渗透管。

使用 NO 标准钢瓶气对 NO-NO₂-NO_x 监测仪进行校准, 可根据动态稀释原理, 用不含 NO 和 NO₂ 待测气体和其它干扰气体 (如 O₃ 和烃类物质) 组分的零气稀释 NO 钢瓶气, 配制产生不同浓度的 NO 标准气, 以实现 NO 和 NO_x 通道进行校准; 根据气相确定的原理, 将 O₃ 加到过量的已知浓度的 NO 气体中, NO 和 O₃ 之间将发生气相确定反应, 产生化学计量的 NO₂, 以实现 NO₂ 通道进行校准, 如果与 O₃ 反应发生完全, 则一份 O₃ 产生一份 NO₂, 同时也可使用此方法计算监测仪器 NO₂—NO 的转换率。

1) 校准器具:

①在有效期内的 NO 标准钢瓶气: 钢瓶气应经一级标准或传递标准传递标定确认并在

有效期内, 浓度 50~100ppm, NO_2 不能超过 1ppm。

②零气发生器: 零气发生器能有效去除待测组分和 O_3 及烃类等气体组分。

③多点动态气体校准仪: 内装有 O_3 发生器和气相滴定反应室。

④~⑥与本章四(一)1(3)1)④~⑥相同。

2) 校准程序:

①与本章四(三)1(3)2)②相同。

②使多点动态校准仪产生不含待测组分的零气, 零气流量应超过监测仪器采样流量的 10%~50%, 设置仪器于零输出, 用电压表测量仪器的 NO 、 NO_2 和 NO_x 通道输出端电压, 调节零输出电位器直至仪器输出为零伏电压值。

③设置监测仪器于满量程输出, 用电压表测量监测仪器 NO 、 NO_2 和 NO_x 通道输出端电压, 调节满量程输出电位器, 直至监测仪器输出为满量程电压值。

④ NO 和 NO_x 通道校准:

a. 继续使监测仪器吸入零气, 直至达到稳定的响应值为止, 最好在监测仪器输出端接上较高分辨率的记录仪, 观察记录曲线, 待记录曲线走稳, 如必要的话, 调节零点电位器使仪器的响应值达到稳定的零响应值, 响应值的变化不大于测量满量程的 $\pm 1\%$ 。

b. 改变多点动态校准仪的稀释零气流量或标准钢瓶气流量以产生不同浓度的 NO 和 NO_x 标准气体。

NO 标准气体浓度按以下公式计算配制:

$$(\text{NO})_{\text{out}} = (\text{NO})_s \times \frac{F_{\text{NO}}}{F_{\text{NO}} + F_0 + F_D} \quad (24)$$

NO_x 标准气体浓度按以下公式计算配制:

$$(\text{NO}_x)_{\text{out}} = ((\text{NO})_s + (\text{NO}_2)_{\text{imp}}) \times \frac{F_{\text{NO}}}{F_{\text{NO}} + F_0 + F_D} \quad (25)$$

式中: $(\text{NO})_{\text{out}}$ ——拟配制的 NO 标准气浓度, ppm;

$(\text{NO})_s$ ——在有效使用期内的 NO 标准钢瓶气真实浓度, ppm;

$(\text{NO}_2)_{\text{imp}}$ ——钢瓶气中含有 NO_2 杂质的浓度, ppm;

F_{NO} —— NO 标准钢瓶气流量, ml/min;

F_D ——稀释零气流量, L/min;

F_0 ——流经 O_3 发生器的零气流量, L/min。

c. 先配制一个浓度一般为仪器满量程 90% 的最高浓度的 NO 标准气, 通入被校准监测仪, 如接记录仪的话, 观察记录曲线, 待仪器响应稳定后, 必要的话, 调节标点, 使仪器的响应值稳定地达到满量程 90% 的输出值, 响应值的变化不应超过测定满量程的 $\pm 1\%$ 。

d. 重复①和③步骤, 直到不用调节任何电位器, 仪器的响应输出值均符合要求为止。

e. 用上面两式和分别计算产生满量程 75%、60%、45%、30% 和 15% 的 NO 标准气, 并分别通入仪器得到稳定的响应输出值。

f. 校准结果统计分析: 用最小二乘法计算得到监测仪器的校准曲线, 其中斜率 b 应在 0.99~1.01 之间, 截距 a_0 、 a_1 应小于满量程浓度值的 $\pm 1\%$ 、相关系数 r 应大于 0.999, 当相关系数 r 不符合要求时, 查找各校准点对应数据组中偏差最大的点, 对该组数据重新校准, 直至得到满意的结果为止。

⑤NO₂通道校准:

a. 在完成了对 NO 和 NO_x 通道校准的基础上, 重新向被校准仪器通入浓度为满量程 90% 的 NO 标准气, 并将 NO、NO₂ 和 NO_x 各通道响应按 NO 和 NO_x 的线性回归方程转换为未加 O₃ 时 NO 和 NO_x 各通道相应的标准浓度, 以作为未加 O₃ 时 NO 和 NO_x 各通道的初始浓度, 将它们分别记录为 [NO]_{orig} 和 [NO_x]_{orig}。

b. 启动动态多点气体校准器的 O₃ 发生器, 通过改变 O₃ 发生器产生的 O₃ 浓度, 在 NO₂ 通道相继产生逐渐下降的浓度分别为满量程 75%、60%、45%、30% 和 15% 的 NO₂ 标准气, 使监测仪分别采入, 待监测仪器响应稳定。

c. 加入不同浓度 O₃ 后的 NO 和 NO_x 的响应值按 NO 和 NO_x 的线性回归方程分别换算成标准浓度, 作为 NO 和 NO_x 的剩余浓度, 并分别记为 [NO]_{rem} 和 [NO_x]_{rem}。

d. 由气相滴定产生的 NO₂ 的标准浓度, 记为 [NO₂]_{tit}, 可由下式计算得到:

$$(\text{NO}_2)_{\text{out}} = (\text{NO})_{\text{orig}} - (\text{NO})_{\text{rem}} + F_{\text{NO}} \times \frac{(\text{NO}_2)_{\text{imp}}}{(F_{\text{NO}} + F_{\text{O}_3} + F_{\text{D}})} \quad (26)$$

当钢瓶中无 NO₂ 杂质时, 公式可简化为:

$$(\text{NO}_2)_{\text{out}} = (\text{NO})_{\text{orig}} - (\text{NO})_{\text{rem}} \quad (27)$$

e. 用最小二乘法绘制 NO₂ 通道的校准曲线, 它的斜率、截距相关系数的要求与 NO 和 NO_x 的相同。

f. 校准结束, 确保有关仪器设备恢复到通常的采样状态, 记录校准结果, 并将记录表归档保存, 如接记录仪的话, 校准曲线记录纸与其一起保存。

3) NO₂-NO 转换炉转换效率测试:

在 NO₂ 监测仪中安装的 NO₂-NO 转换炉的主要功能是将 NO₂ 转换为 NO, 为保证监测结果的准确, 需定期测试 NO₂-NO 转换炉转换率。

对各 NO₂ 校准的点的转换效率可由下式计算得到:

$$\eta = \frac{([\text{NO}]_{\text{orig}} - [\text{NO}]_{\text{rem}}) - ([\text{NO}_x]_{\text{orig}} - [\text{NO}_x]_{\text{rem}})}{[\text{NO}]_{\text{orig}} - [\text{NO}]_{\text{rem}}} \quad (28)$$

通常取 NO₂ 满量程 60%~75% 的浓度点计算 NO₂-NO 转换率, 该值应大于 96%, 否则应对转换炉再生或更换。

(6) 臭氧监测仪多点线性校准

校准臭氧监测仪的标准气来自于多点动态气体校准仪内的 O₃ 发生器, 该 O₃ 发生器应经一级标准或传递标准传递标定并随认在有效期内, 按动态稀释的原理, 通过多点动态气体校准仪内的动态配气系统, 用零气稀释产生不同浓度的 O₃ 标准气, 或通过调节 O₃ 发生器的紫外灯电压或电流, 产生不同浓度的 O₃ 标准气, 实现对 O₃ 监测仪的校准。

也可用被权威机构认可的一级标准 O₃ 发生器产生不同浓度的标准气, 并用符合朗伯比尔吸收定律的紫外光度法验证 O₃ 浓度值, 直接对 O₃ 监测仪进行多点线性校准。

1) 校准器具:

①零气发生器: 能有效去除待测组分气体、NO、NO₂ 及能起反应的烃类等气体组分。

②多点动态气体校准仪: 内装有 O₃ 发生器, 要求紫外灯在 45~50℃ 的恒温条件下工作, 以保证其电流稳定, 从而获得稳定辐射强度。

③~⑥与本章四(三)1(3)1)③~⑥相同。

2) 校准程序:

①~④与本章四(三)1(3)2)②~⑤相同。

⑤启动 O_3 发生器, 产生不同浓度的 O_3 标准气, 可用两种方法获得不同浓度的 O_3 标准气, 一种方法为稀释零气流量不变而改变 O_3 灯的电压或电流来产生不同浓度的 O_3 标准气; 另一种方法是 O_3 发生器产生的 O_3 量不变而改变稀释零气的流量来产生不同浓度的 O_3 标准气。

可由以下公式计算得到通过改变稀释零气流量来产生不同浓度的 O_3 标准气:

$$(O_3)_{\text{out}} = F_0 \times \frac{O_3}{F_0 + F_D} \quad (29)$$

式中: $(O_3)_{\text{out}}$ ——拟配制的 O_3 标准气浓度, ppm;

O_3 —— O_3 发生器产生的 O_3 浓度, ppm;

F_0 ——流经 O_3 发生器的零气流量, L/min;

F_D ——稀释零气流量, L/min。

⑥先产生影响一个浓度一般为仪器满量程 90% 的最高浓度的 O_3 标准气, 通入被校准监测仪, 如接记录仪的话, 观察记录曲线, 待仪器响应稳定后, 必要的话, 调节点, 使仪器的响应值稳定地达到满量程 90% 的输出值, 响应值的变化不应超过满量程的 $\pm 1\%$ 。

⑦重复步骤④和⑥直至达到符合要求的结果。

⑧使多点动态气体校准仪分别产生浓度为测量满量程 75%、60%、45%、30% 和 15% 的标准气, 并分别观察监测仪的响应。

⑨校准结束, 将校准结果和有关情况记录于 O_3 监测仪多点线性校准记录表, 该表应归档保存, 如接记录仪的话, 校准曲线记录纸与记录表一起保存。

3) 校准结果统计分析: 用最小二乘法计算得到监测仪器的校准曲线, 其中斜率 b 应在 0.99—0.01 之间、截距 a 应小于满量程浓度值的 $\pm 1\%$ 、相关系数 r 应大于 0.9999。

当相关系数 r 不符合要求时, 查找各校准点对应数据组中偏差最大的点, 对该组数据重新校准, 直至得到满意的结果为止。将统计分析结果记录于相关记录表。

2. 监测仪器单点校准

(1) 概述

由于运行的监测仪器有一个随时间而产生漂移的趋势, 所以定期对运行的监测仪器进行单点校准的目的不仅在于及时修正运行监测仪器的漂移, 使运行的监测仪器的测量响应与实际污染物浓度尽可能保持一致; 还在于经常地检验和监视它们的主要技术指标, 及时地发现它们在日常运行过程中并不明显的某些缺陷和有助于判断可能出现故障的原因, 以确保监测仪器处于良好的工作状态。

监测仪器的单点校准通常指只对监测仪器的零点和标点进行的校准, 标点通常在监测仪器满量程 75%—90% 之间任取一点, 如果监测仪器通入零气和标气后, 由监测仪器的响应确认不需对零点和标点进行校准, 则称为对监测仪器的零点和标点进行检查。校准周期可根据实际经验及监测仪器的零点和标点漂移情况而定, 另外在下述情况下也应对监测仪器进行单点校准:

- ①仪器到货开箱调试及检查,
- ②仪器维修或更换任何部件后,
- ③仪器的零点和标点漂移超过规定的调节控制限。
- ④仪器停机一段时间重新开机后。

(2) 校准器具

校准器具与多点校准所需器具相同。

(3) 校准程序

①先将监测仪器的采样管从采样总管处断开,把它连接到多点动态校准器的气体输出口,也可不断开采样支管,而将多点动态气体校准仪的气体输出管连接到采样总管。总之要求在校准时校准用气体进入监测仪器的路径一定要保持和通常环境采样时环境空气进入监测仪器的路径相一致。

②将数字式电压表和记录仪接入仪器的输出端。

③使仪器吸入零气,零气的流量应超过仪器采样流量的10%以上,待仪器得到稳定的响应值,如果响应超出规定范围(零点漂移控制和调节限请参见本节八(一)“监测仪器调整”)则调节零点,直至仪器得到稳定的零点响应值。零点漂移按公式(30)计算。

④仪器吸入由多点动态气体校准仪产生的一个浓度为监测量程70%~90%的标准气,直至达到稳定的响应值,如果响应超出规定范围(标点漂移控制和调节限请参见本节八(一)“监测仪器调整”),则调节标点,直至仪器得到稳定的标点响应值。标点漂移按公式(34)计算。

⑤检查校准结束,确保有关仪器设备恢复到通常的采样状态,监测仪器恢复到正常的采样工作状态。

⑥将校准结果记录于有关记录表。该记录表应归档保存。

(4) 校准结果统计分析

①零点百分漂移:零点的百分漂移由以下公式计算得到:

$$ZD = \frac{ZD'}{URL} = \frac{Z' - Z}{URL} \quad (30)$$

式中: ZD ——零点百分漂移, %;

ZD' ——零点漂移;

Z' ——监测仪器不经调节对零气的响应值;

Z ——校准用零气的浓度值;

URL ——监测仪器的监测上限。

如果校准用零气浓度为0,则:

$$ZD = Z' / URL \quad (31)$$

②标点百分漂移:标点的百分漂移由以下公式计算得到:

$$SD = \frac{S' - ZD' - S}{S} \times 100 \quad (32)$$

式中: SD ——标点百分漂移, %;

S' ——监测仪器不经调节对标气浓度的响应值;

S ——校准用标气浓度值。

如果监测仪器零点经调节后为 0, 则:

$$SD = \frac{S' - S}{S} \times 100 \quad (33)$$

3. 差分吸收光谱法 (DOAS) 监测仪校准

(1) 校准器具

1) 校准用气体标准物: SO_2 、 NO_2 、 O_3 标准气体, 应经一级标准或传递标准传递标定确认并在有效期内, 产生的光程有效浓度满足质量保证的要求。

2) 零气发生器: 零气发生器所产生的零气不能含有待测气体组分、水分和对仪器分析产生干扰的物质。

3) 多点动态校准仪: 多点动态校准仪内的质量流量控制器应经一级标准或传递标准传递标定确认, 所有指标都满足要求并在有效期内。

4) 臭氧发生器及臭氧光度计: 能产生满足质量保证要求的臭氧, 并能对所产生的臭氧进行测定, 从而提供臭氧标准气体。

(2) 校准程序

差分光谱法的校准方法主要有以下两种。

1) 校准方法 1:

在原光程上叠加一个校准池, 通入标准气体, 使其光程有效浓度达到上述要求。首先应调节发射装置、接收装置或反射装置的位置, 使它们在同一轴线上, 光点应集中在接收器或反射器的中心部位, 最终使接收到的光最强。校准步骤如下:

①在原光程上装上校准池。

②测定空气中本底浓度。

③将标准气体通入校准池, 测定出浓度, 此浓度为本底和标准气体有效浓度之和。

④向校准池通入空气 5min 后, 测定空气中本底浓度。

实测标准气体有效浓度计算公式如下:

$$\text{实测标准气体有效浓度 } C_4 = C_2 - \frac{C_1 - C_3}{2} \quad (34)$$

式中: C_1 ——空气中本底浓度, mg/m^3 ;

C_2 ——本底和标准气体有效浓度之和, mg/m^3 ;

C_3 ——向校准池通入空气 5min 后, 空气中本底浓度, mg/m^3 。

2) 校准方法 2:

采用另外一个与实际监测相同的钨灯源和一个短光程, 通过调节吸收池的长度和通入的标准气体, 来调节标准气体的浓度, 使有效浓度达到上述几个校准点的要求。

3) 说明:

①校准时尽量与测定时的条件保持一致, 校准时段最好选在空气本底浓度低而且稳定的时候, 如果通入标准气体前后的空气本底浓度差异达有效标准气体浓度的 20% 以上时, 校准试验无效, 必须重做。

②仪器除了日常的质量保证要求外, 当仪器出现故障需要更换某些关键性元件时, 要按上述步骤对仪器进行检查和多点校准后再开始运行。

③用该方法测定 O_3 时,要选用 B 型氙灯。A 型氙灯主要用于短波区气体的分析,会对 O_3 的分析产生干扰。

④光程有效浓度为通入校准池标准气体换算为整段光程的平均浓度。

换算公式如下:

$$\text{光程有效浓度} = \frac{\text{标准气体浓度} \times \text{校准池长度}}{\text{光程长度}} \quad (35)$$

⑤光程测量误差要控制在 $\pm 3\%$ 以内,因为光程测量的准确性直接影响分析结果。

4. 可吸入颗粒物 (PM_{10}) 监测仪校准

可吸入颗粒物 (PM_{10}) 监测仪的校准程序可参见仪器说明书。

(四) 修正

1. 监测仪器调整

(1) 漂移控制限的规定

监测仪器零点和标点漂移限值的确定对确保监测数据的质量相当重要,通常使用质控图的形式规定仪器零点和标点漂移控制限,以便及时地对监测仪器的超限情况采取相应的措施,确保监测数据的质量。图 3-4-12 所示为推荐使用的零点和标点漂移控制图。

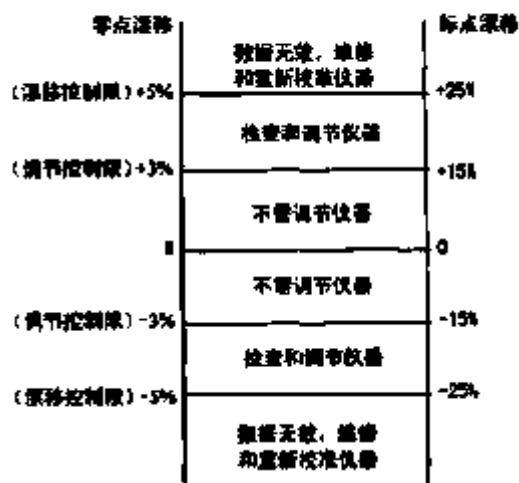


图 3-4-12 推荐使用的零点和标点漂移的质控图

(2) 相应采取的措施

每次对仪器进行零点和标点例行检查后,应根据零漂和标漂质控图,决定是否对仪器进行调节、校准和维修。操作人员应对仪器零点和标点漂移的检查、调节和校准结果进行观察分析,如果一台仪器的标点需不断地进行调节,则意味着该仪器的性能正在恶化;如零点和标点漂移较快地等于或超过控制限,则表明仪器本身出现较大故障,需要进行维修或更换有关部件。在对监测仪器进行维修或更换有关部件后,应重新对仪器进行多点线性校准。

2. 监测数据修正和有效性判别

无人值守的自动运行监测系统, 维护周期较长, 使得一些仪器故障和外界因素的干扰不能及时排除, 导致获取了一些异常数据, 因此对系统实施质量控制的重要环节之一, 也可以说最后的一环是要对所获数据是否有效进行最终的判定, 通过对数据进行检查、检验和确认的处理程序, 修正漂移的数据, 删除无效的数据, 从而确保系统所采集数据的准确可靠。

(1) 数据有效性的判定方法

①检查是否有不正常的高低值, 如有则应对数据采集系统和监测仪器进行检查, 还应了解在出现不正常的高低值时监测点位附近是否有异常污染源或干扰物影响, 是否因工作人员对仪器的维护操作不当而使数据值突变或短时不正常。

②当气体特测组分的浓度极低时(如: 背景值), 由于零点漂移等原因, 监测仪器可能出现负值, 此值可能无任何物理意义, 可将此值作为未检出处理。

③如对仪器进行手工校准时, 发现监测仪器零点漂移或标点漂移超出漂移控制限, 应从发现超出控制限时刻的前一天算起, 到监测仪器恢复至调节控制限时为止的时段内的数据作无效数据处理, 不参加统计, 但要对该数据作标记, 作为参考数据保留。

④如果零点或标点漂移超出了规定限度, 那么从知道的最近一个有效测量时间点开始以来的测量是无效的, 除非能够确认零点或标点漂移超出规定限度是在其它的时间点。

⑤在监测仪器校零和校标期间的数据作无效数据处理, 不参加统计, 但对时段数据作标记, 作为监测仪器检查和校准的依据予以保留。

⑥由于监测了站临时停电或断电原因使数据丢失, 从停电或断电时起, 到恢复供电监测仪器完成预热为止的时段内数据都作无效数据处理, 不参加统计。

⑦正常的监测结果不会出现突变, 也不会长时间停留在某个水平不变, 若监测结果出现突变成长时间停留在某个水平不变时, 一般都是由仪器故障引起的; 应从仪器运行状况、数据采集系统和当地环境污染情况及时查找原因, 再作取舍, 数据出现异常到数据正常这时段内的数据作为异常值, 不参加统计。

⑧对于低浓度未检出结果, 取仪器最低检出限值的 1/2, 作为监测结果参加统计。

(2) 具有自动调节功能系统的数据修正

①具有自动校准功能的系统, 仪器在校零和校标期间, 发现零点或标点漂移超出漂移控制限, 应从发现超出控制限的时刻算起, 到仪器恢复到调节控制限时段内的监测数据作无效数据处理, 不参加统计, 但要对该数据作标记, 作为参考数据保留。

②有些仪器具有周期性自动进行零点漂移和标点漂移校准、调节零点和标点漂移的能力, 如能满足所有手动校准时的要求并进行调节, 或未进行调节的响应读数能够从数字记录装置上得到, 这些数据将自动地不参与 1h 等平均值计算, 那么所作的零点漂移和标点漂移自动校准是有效的, 否则无效, 应启用手动校准功能。

③对于数据采集和处理系统具有自动修正功能的系统, 可根据仪器当日或近期的零点和标点校准值, 对漂移控制限之内的仪器零点和标点漂移进行修正, 以保证所获监测数据的准确性, 修正公式如下:

$$C = (S - Z) \times \frac{(C_0 - Z' + Z)}{S' - (Z' - Z)} \quad (36)$$

式中: C ——被修正后的监测仪器响应浓度值, ppm 或 mg/m^3 ;

C_0 ——监测仪器实际响应浓度值, ppm 或 mg/m^3 ;

Z ——规定检查用零气的浓度值, ppm 或 mg/m^3 ;

Z' ——监测仪器不经调节对检查用零气响应值, ppm 或 mg/m^3 ;

S ——规定用标气的浓度值, ppm 或 mg/m^3 ;

S' ——监测仪器不经调节对检查用零气响应值, ppm 或 mg/m^3 。

(五) 空气质量连续自动监测系统例行质量控制

为了确保空气质量连续自动监测系统所获数据的准确性,还必须对系统运行实施例行的质量控制,建立和实施监测子站日常巡检制度,这是整个系统质量控制的重要内容之一。子站工作人员应定期(一般情况下每5~7d一次)对子站进行巡检,发现有异常情况应及时排除,这是整个系统质量控制的重要内容之一。

1. 采样系统的例行检查

采样系统是确保监测数据质量的第一环节,除采样管制作材料和安置应符合要求外,工作人员在对监测子站进行巡检时应检查采样管的连接处是否有泄漏、采样管内是否明显受污、颗粒物过滤膜是否明显受污、引风机是否有明显积灰和异常杂声,并及时采取清洗或更换的措施。检查结果应记录于表,并作为采样系统检查档案给以保存。采样管泄漏检查和采样管清洗的具体要求和步骤参见本章六(二)2。

2. 监测仪器零点和标点漂移的例行检查

每次巡检时应对监测仪器进行零点和标点检查,并根据漂移控制限判定是否对监测仪器的零点、标点进行校准、是否对监测仪器维护保养及检修。

3. 监测仪器运行状况的例行检查

每次进行日常巡检时,还应对反映仪器运行状况的一些技术指标进行检查并将结果记录于表,作为仪器运行档案给以保存。如某个技术指标已接近限值,则应对仪器进行预防性维护保养;如某个技术指标已超出限值,则表示运行仪器已处于故障状态,所出数据无效,应立即对仪器进行检修;如在检修中更换了主要的部件,还应对仪器重新进行多点线性校准。

(六) 作业指导书

编写作业指导书的目的是为了保持每一个人或不同的人无论在何时何地所做同一工作在方法、过程及步骤上的一致性,以便减少错误的产生,提高数据的可比性和可信性。为了使工作人员能容易地了解和掌握,作业指导书应该明了易懂、步骤明确。

本系统主要有仪器操作、仪器维护保养检修、数据采集系统操作、计算机操作等的作业指导书,可按本系统的具体情况和仪器设备的说明书等编制适合本系统的作业指导书。

五、空气质量连续自动监测系统的性能审核

(一) 性能审核的目的和要求

性能审核是对测量系统的质量评价,是一个独立确认和评价数据质量的手段,它是质量目标实现的关键。衡量一台长期连续运行仪器的稳定性和可靠性的标志是测量的精密度,衡量一台长期连续运行监测仪器测量结果与被测对象真值拟合程度的标志是准确度。因此对运行仪器定期进行性能审核的目的是为了控制和评价仪器的偏差、精密度和准确度,在确保精密度的基础上进一步实施对仪器精密度的控制和进一步提高测量结果的准确度。

性能审核的实施一般是使用一套与监测系统不同的校准系统和标准气源,通过仪器采入一个或一组审核者已知而被审核者未知浓度的样品进行分析去评价数据的偏差、精密度和准确度,并确认所获数据是否满足数据质量目标和测量质量目标。

(二) 审核项目和工作原理

系统中气体污染物监测仪器性能审核工作的项目视各监测子站和系统监测项目而定,工作原理与气体污染物的监测原理相同,可吸入颗粒物监测仪的审核请参见有关仪器说明书,每季度应完成全系统 1/4 监测子站的审核。

(三) 审核方法和周期

1. 精密度审核

①用一级标准气体或传递标准气体,由审核人员每半月至一月对每台仪器进行一次精密度审核,如果由于仪器响应漂移超出控制限,而使数据无效,则这些漂移的结果不能用于精密度审核。

②在精密度审核过程中不能对仪器进行零点和标点调节校准。

③精密度审核点的浓度取决于被审仪器所选测量量程,一般在测量量程下限或在日常所测得的污染物浓度频率较高的范围内选择一个审核点。

2. 准确度审核

①用一级标准气体或工作标准气体,由审核人员对仪器进行准确度审核,审核频次视被审系统所具有的监测子站数目及运行情况,一般每季度应完成全系统 1/4 监测子站的准确度审核工作。

②准确度审核点的浓度取决于被审监测仪器所选测量量程,一般在测量量程范围内选择 5~6 个审核点,审核点的浓度值可取在仪器测量量程的 80%~90%、40%~45%、15%~20%、3%~8%和 0%范围内,或取在测量量程的 90%、60%、40%、20%、10%和 0%。

(四) 审核设备

审核设备主要有审核用动态校准器、标准气体,审核的特点是审核者定期到监测现场进行巡回检查,因此动态校准器既要功能齐全,又要便于携带,审核用标准气体可使用小

型 SO_2 、 NO 、 CO 钢瓶气。对配气系统中的质量流量控制器等主要部件的要求与子站所用的相同。

(五) 审核程序

对 SO_2 、 NO-NO_2 、 NO_x 、 CO 和 O_3 等监测仪器进行审核时尽管配气方法及工作原理各有不同,但审核所遵循的基本原则和采用的程序基本相同,审核程序一般分为准备阶段、审核阶段和总结阶段三个阶段。

1. 准备阶段

①准备一套完全独立于被审监测仪器的性能审核设备和标准气源,审核设备中的流量测量装置、渗透管恒温装置等和标准气源在审核前都应用一级标准和传递标准进行传递标定,具体方法可参见本章四(二)。

②检查审核设备中零气发生器中的干燥器、氧化剂和吸收洗涤剂以确保审核用零气纯度。

③审核前应对所有拟被审核仪器进行预防性维护和检查,确保仪器处于正常工作状态。

④使用监测系统中的动态校准器和标准气体对被审监测仪器进行满量程 90%和 0%浓度点的检查校准,使被审监测仪器的零点和标点的漂移降至最小,确保被审仪器处于正常的质量控制状态。

⑤向审核者提供有关仪器校准和运行状况的记录。

⑥审核开始前记录审核开始时间、被审仪器型号和编号、子站内校准仪型号和编号等。

⑦使被审仪器处于非采样状态,并与审核设备相连接,审核用气的路径必须与正常采样所经过的路径完全相同。

2. 审核阶段

(1) 精密度审核

①被审仪器吸入超过被审仪器采样流量要求 10%到 50%的满足要求的零气,直至得到稳定的响应值,并将审核浓度和仪器响应值记录于审核记录表。

②被审仪器吸入由审核设备分别配制审核用标准气, SO_2 、 NO 和 O_3 标准气浓度范围为 0.03~0.10ppm, CO 标准气浓度范围为 8~10ppm, 通入被审仪器直至得到稳定的响应值,并将审核浓度和监测仪器响应值记录于记录表。

③审核工作结束,应把监测仪器的采样管重新连接到子站的采样总管上,确保仪器恢复到正常采样工作状态,记录审核结束时间,并提供给系统数据处理人员。

(2) 准确度审核

准确度的审核方法和过程与监测仪的多点线性校准方法和过程相似。

(六) 数据的处理和分析

为了能正确全面反映审核浓度点与被审仪器响应值之间的关系和监测仪器所获数据的可靠性和准确性,一般用以下的数据处理和统计计算方法。

1. 百分误差

用以下公式计算被审监测仪器响应值对各标准审核浓度值的百分误差 d_i 。

$$d_i = \frac{Y_i - X_i}{X_i} \times 100\% \quad (37)$$

式中: X_i ——审核设备提供的审核标准气浓度, ppm;

Y_i ——被审监测仪器响应值, ppm。

2. 最小二乘法

(1) 线性回归方程

采用线性回归的分析方法有助于综合评价被审仪器的性能水平, 所得的审核校准曲线应符合以下公式所示的线性方程:

$$y = bx + a \quad (38)$$

式中: y ——被审监测仪器的响应值;

x ——所提供的审核标准气浓度值;

a ——校准曲线截距;

b ——校准曲线斜率。

(2) 评价标准

对仪器进行审核的统一标准至今没有明确规定, 一般由审核部门根据实际工作经验和审核设备、审核用标准气及具体工作人员的素质等而定, 表 3-4-2 所列为评价参考标准。

表 3-4-2 评价参考标准

线性回归系数	性能审核标准	评 价
截距 (a)	< ±3% 的监测仪器满量程	满意
	> ±3% 的监测仪器满量程	不满意
斜率 (b)	< ±5% 的偏差	很好
	±5% ~ ±15% 的偏差	满意
	> ±15% 的偏差	不满意
相关系数 (r)	0.9950 ~ 0.9999	满意 (监测仪器对审核浓度呈线性响应)
	< 0.9950	不满意 (监测仪器对审核浓度呈非线性响应)

3. 精密度

(1) 精密度计算

①用下式计算被审监测仪器每次审核时的百分偏差。

$$d_i = \frac{Y_i - X_i}{X_i} \times 100\%$$

②用下式计算被审监测仪器每季度或全年的平均百分偏差:

$$d_j = \frac{\sum d_i}{n} \quad (n=1, 2, 3, \dots, n) \quad (39)$$

式中: n ——一个季度或一年被审监测仪器的精密度审核次数。

③用下式计算被审监测仪器每季度或全年的标准偏差,作为该被审核监测仪器每季度或全年的精密度。

$$S_j = \left[\frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{n}}{n-1} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (40)$$

式中: n ——一个季度或一年被审监测仪器的精密审核次数。

④用下式计算被审监测子站或全系统每季度或全年的平均百分偏差。

$$D = \frac{1}{K} \times \sum d_j \quad (K=1,2,3,\dots,j) \quad (41)$$

式中: K ——被审某子站的监测项目数或全系统的子站数。

⑤用下式计算被审子站或全系统每季度或全年的标准偏差,作为该被审子站或全系统每季度或全年的精密度。

$$S_s = \left[\frac{1}{K} \times \sum S_j^2 \right]^{\frac{1}{2}} \quad (42)$$

⑥如果每台被审仪器的精密审核次数不相同,则使用以下公式计算被审子站或全系统每季度或全年的平均百分偏差的加权平均值和被审子站或全系统每季度或全年的精密度的加权平均值。

$$D = \frac{n_1 d_1 + n_2 d_2 + \dots + n_j d_j + \dots + n_k d_k}{n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots + n_k} \quad (43)$$

$$S_s = \left[\frac{(n_1 - 1)S_1^2 + (n_2 - 1)S_2^2 + \dots + [(n_j - 1)S_j^2 + \dots + (n_k - 1)S_k^2]}{n_1 + n_2 + \dots + n_j + \dots + n_k} \right] \quad (44)$$

(2) 精密度控制区间

使用下式分别计算报出数据精密度 95% 的可信度区间:

$$\text{报出数据精密度 95\% 的可信度区间上限} = D + 1.96S_s \quad (45)$$

$$\text{报出数据精密度 95\% 的可信度区间下限} = D - 1.96S_s \quad (46)$$

作为一个目标,在 95% 的置信区间,精密度应小于 ±15%。

4. 准确度

(1) 准确度计算

①用公式 $d_i = \frac{Y_i - X_i}{X_i} \times 100\%$ 计算被审监测仪器。作准确度审核时每个审核点的百分偏差。

②用下式计算被审监测仪器作准确度审核时平均百分偏差:

$$D = \frac{\sum d_i}{k} \quad (k=1,2,3,\dots,i) \quad (47)$$

式中: k ——审核点数;

d_i ——每个审核点的百分误差。

③用下式计算被审仪器各审核点的标准偏差, 作为该被审核监测仪器准确度。

$$S_s = \left\{ \frac{\sum d_i^2 - \frac{(\sum d_i)^2}{k}}{k-1} \right\}^{1/2} \quad (48)$$

④用最小二乘法计算被审监测仪器的响应值与所提供的审核标准气浓度值之间回归系数的截距 a 、斜率 b 和相关系数 r , 并按表 3-4-2 所列性能审核参考标准对被审监测仪器进行评价和分析。

⑤用公式 $D = \frac{1}{K} \times \sum d_i$ 计算被审子站或全系统的平均百分误差。

⑥用公式 $S_s = \left[\frac{1}{K} \times \sum S_i^2 \right]^{1/2}$ 计算被审子站或全系统每季度或全年的标准偏差, 作为该被审子站或全系统每季度或全年的准确度。

(2) 准确度控制区间

用公式 (45) 和 (46) 分别计算报出数据准确度 95% 的可信度区间。作为一个质量目标, 在 95% 的置信区间, 准确度应小于 $\pm 20\%$ 。

六、空气质量连续自动监测系统的管理

衡量一个正常运行的监测系统技术水平高低的标准在于整个系统运行的可靠性和所获取监测数据的准确性。由于环境监测仪器与一般分析仪器相比, 在性能上有其特殊性, 不但分析测试范围的数量级较低, 而且还要适合于长时间无人值守连续工作, 因此保证系统运行可靠性的关键还在于对整个系统高质量的管理。

(一) 系统的设施管理

1. 监测子站外部环境的管理

①经常对监测子站周围的环境进行观察, 如近距离是否新建高大建筑物, 采样口周围的气流情况是否有异常等。

②加强监测子站周围污染源变化情况的监视, 如有变化和异常情况应及时采取对策。

③夏季应加强对于站站房周围环境卫生的管理, 保证监测子站室外环境空气的通畅, 防止潮湿的环境空气进入室内和采样管中产生冷凝水。

2. 监测子站内部的管理

在每次监测子站日常巡检时, 须做到:

①检查站房内温度、湿度和电源电压, 夏季适当将站房内温度调至 28~30℃, 防止在采样管中结冷凝水。

②夏季和多雨季节应加强对各子站的巡检, 检查是否有漏水部位。

③加强对标准钢瓶气的管理, 检查钢瓶气的消耗情况, 严防气体泄露。

- ④做好站房内的清洁工作,做到物品堆放有序,地面、仪器表面等处无明显积灰。
- ⑤检查维护工作应作记录成文并归档保存。

3. 中心站的管理

(1) 中心站计算机室

①管理人员每天上班即收取各监测子站的监测数据,如发现数据有异常,应填写数据异常报告单并经有关负责人确认签字后归档保存。

②管理人员在收取各监测子站的数据时,应检查各监测子站计算机或数据采集仪时钟和日历设置,若发现错误,及时调整。

③如系统具有远程遥控诊断功能,管理人员每天上班后立即察看各监测子站内仪器运行状况,如有异常,将异常情况及时报告有关子站负责人。

④为保证中心站计算机房内设施的正常工作,无关人员不得随意进入机房。

⑤机房内要保持物品堆放有序,地面、计算机台面无明显积灰。

⑥每天检查计算机房内的温度和湿度,常年温度控制在 25°C 左右,相对湿度不超过80%。

⑦应对检查作记录并归档保存。

(2) 中心站质量保证室

①做到质保室仪器专用,加强对质保室专用仪器的管理和预防性维护(每半年至一年一次)。

②加强对质量保证室内的标准钢瓶气的管理,检查钢瓶气的消耗情况,严防气体泄漏。

③精密计量仪器设备由专人负责和管理,并按期接受国家计量部门的检定认证或权威部门的校准,只有经检定认证或校准并在有效期内方能使用。

④非质量保证室工作人员未经许可不得入内。

⑤质量保证室机房内要保持物品堆放有序,地面、计算机台面无明显积灰。

⑥质量保证室室内温度应保持在 25°C 左右,相对湿度不超过80%;每天记录室内温度、湿度和气压。

⑦应对检查作记录并归档保存。

(3) 中心站仪器维修室

①维修仪器用专用设备由专人负责和保管,并定期(每半年至一年)检查各专用设备工作状况。

②保持物品堆放有序,地面、计算机台面无明显积灰。

③对检查作记录并归档保存。

(二) 系统仪器设备器材管理

1. 监测子站内运行的仪器设备管理

①对没有启动自动校零和校标的系统,定期(5~7d)对子站运行监测仪器进行零点和标点的检查、校准,零点和标点的检查、校准程序见本章四(三)2。

②定期(每半年至一年)对子站运行仪器进行多点线性校准,多点线性校准程序见本章四(三)1。

③定期(每月不少于一次)对子站运行仪器进行精密度和准确度审核,精密度和准确

度审核程序见本章五。

④定期(5~7d)检查了站内仪器和其它设备的工作状况,检查内容见本章四(五)3。

⑤按仪器手册要求定期对子站运行仪器进行预防性维护检修。

2. 仪器使用保管

①建立仪器运行使用档案。

②所有仪器设备由专人负责管理,在监测了站内的仪器设备由相关的使用人负责管理,中心站仪器设备由仪器设备管理员负责管理,并建立仪器领用或借用制度。

③运行仪器设备发生故障,使用人应及时报告有关人员,并立即进行检修排除故障。

④经检修后的仪器交给质保员,质保员应尽快实施对仪器的调试和校准。

⑤经维修、调试和校准的仪器入库备用。

⑥仪器的故障、维修、调试和校准情况应作记录并归档保存。

3. 备品备件的管理

①备品备件应造册登记,每年年初及时向有关部门提出下一年度的备品备件申购目录。

②建立备品备件领用或借用制度。

③更换下的关键备品备件应交给备品备件管理人员。

4. 标准物品管理

①标准物品使用应作记录。

②用完后的标准物品应交给标准物品管理人员统一处理。

③标准物品过有效期后,及时交给质保人员做追踪标定,并在标准物品的容器标签追踪标定的日期和重新标定后的浓度和不确定度等。

④不用的渗透管应保存在干燥且密封的容器中,并置于冰箱(约5℃)低温保存。

⑤气体钢瓶应置于温度和湿度都适宜的工作环境,且用钢瓶架固定。

⑥气体钢瓶装上减压阀后,应首先检漏。置于监测了站中的气体钢瓶,使用人每次应记录减压阀高、低压表头的读数。

(三) 系统维护

为了使长期连续自动运行的监测系统保持良好的运行状态,除强调对监测仪器的合理选型,执行严格的质量控制程序,充足的备品备件等为必要的保证条件外;建立系统维护检修制度,有效的预防性维护保养减少故障的发生;及时地针对性检修迅速地排除故障是所需的充分条件,同时也是系统质量保证的重要组成部分。

1. 预防性维护

预防性维护是指在规定的时间内,对系统各个环节正在运行的仪器设备进行预防故障发生的例行检查和预防性维护,维修结果应作记录并归档保存,这样可以减少仪器设备发生故障的频率,延长使用寿命。

(1) 中心站仪器设备

- ① 定期检查中心计算机的时间、参数设置、A/D 转换精度和各项控制功能。
- ② 为保证计算机输出功能的完备和正常,至少每三个月用有关软件进行一次功能测试。
- ③ 为防止计算机病毒感染,造成数据丢失和存储资料的损坏,除计算机必须安装防病毒软件外,还应按公安部门有关要求及时更换防病毒软件。
- ④ 对通讯系统每年至少进行一次信道误码率的测试。
- ⑤ 定期对质量保证室专用监测仪器进行预防性维护检修。维护检修具体要求和内容可参见有关仪器说明书。
- ⑥ 定期对仪器维修室专用测试检修设备进行维护保养,保持其测试检修功能的完备和正常。

(2) 监测子站仪器设备

监测子站仪器设备的日常预防性维护,除按规定完成以上本节三(一)中所述的在对监测子站进行日常巡检时所做的工作外,还应根据仪器设备使用手册中的规定和实际运行经验,对仪器中某些关键性部件制定出维护保养计划。

① 根据仪器使用和维修手册的要求,每半年对仪器电路各测试点进行测试及调整;对仪器的输出零点和满量程进行检查和校准及检查仪器的输出线性;对仪器进行气路检漏和流量检查;对光路、气路、电路板和各种接头及插座进行检查和清洁工作。

② 每年一次检查和清洁仪器的反应室、滤光片、光电倍增管、限流孔和抽气泵膜等;对各台仪器进行整台仪器及内部各组件除尘。

③ 根据使用寿命及时更换监测仪器中的紫外灯、光电倍增管、制冷装置、转换炉和抽气泵膜等。

④ 若零气发生器连续使用,应及时将压缩机内积水排出。

⑤ 若零气发生器使用氧化钼载体涂 CrO_2 或 KMnO_4 的氧化剂,观察氧化剂的变色情况,并以此确定是否更换氧化剂,一般每半年更换一次。零气发生器使用铂加拉特或铜转换炉,应按使用手册和质量保证书,定期更换或再生。

⑥ 零气发生器中洗涤剂的更换主要靠平时积累的经验判断或观察各项的零点漂移是否普遍增大,经查明原因确定是否需更换,一般每半年更换一次。

⑦ 在每次对仪器进行全面预防性维护检修或更换了诸如紫外灯、光电倍增管、转换炉和主要电子部件等关键零部件后,都应对仪器重新进行多点线性校准和性能考核,确认仪器工作正常后才能将仪器投入使用。

(3) 采样系统

采样系统的日常预防性维护除本章四(五)1 中所述的工作外,还应对清洗后重新组合的采样总管进行检测测试。

2. 针对性检修

针对性检修是指对出现故障的仪器设备进行针对性检查和维修,保证维修水平,提高故障排除速度,是将故障时间减至最小,提高系统数据捕获率的关键之一。所以维修人员应不断提高技术素质,提高判断故障的速度和排除故障的能力,扩展专业知识面,注重日常经验的积累,维修人员相互之间要经常开展技术和经验的交流,同时在备品备件、测试手段和交通工具上给予保证,针对性维修应做到:

①仪器设备的检修方法取决于仪器故障的性质和仪器的结构特点,应根据仪器结构特点、维修手册的要求和积累的工作经验,制定适合的常见故障判断和检修的方法及程序,以便于故障快速排除。

②对一些诸如电磁阀控制失灵、抽气泵泵膜破损、气路堵塞和灯源老化等容易诊断的故障,可携带备件到监测子站现场进行针对性检修。更换下来的非消耗性故障部件送回仪器维修室作进一步检查和维修,以确认能否再使用。

③对一些不易诊断和检修的故障,可用备用仪器替代故障的仪器,将故障的仪器送回仪器维修室进行诊断检修。

④如在检修中只是对诸如电磁阀、抽气泵泵膜、散热风扇、气路接头等普通易损件进行检修和更换,只需对仪器作零点、标点校准及短期运行考核。

⑤如在检修中更换了诸如紫外灯、光电倍增管、转换炉等关键零部件后,应对仪器重新进行多点线性校准,还需连续运行进行诸如 24h 有关性能考核,确认仪器工作正常后,仪器方可投入使用。

⑥检修情况应作记录并归档保存。

(四) 系统文件档案的管理

对空气质量连续自动监测系统科学、有效管理的另一体现是系统文件档案的健全化和管理的完整化,为此需对系统运行的各个环节建立和维持严格的和完整的文件档案。它的内容、特点和管理要求如下:

1. 技术文件档案内容

- ①系统的描述和监测点位的特征报告(包括监测点位的地图和照片)
- ②新购仪器设备开箱验收情况记录
- ③作业指导书
- ④系统审核报告
- ⑤流量测量装置校准记录
- ⑥标准物质传递或溯源记录
- ⑦监测仪器单点和多点校准记录
- ⑧监测仪器运行状况例行检查记录
- ⑨监测子站、质量保证实验室、计算机室运行环境状况检查记录
- ⑩仪器设备管理和维护保养检修记录
- ⑪备品备件、标准物品管理记录

2. 文件档案的特点和管理要求

①执行统一的标准格式登记制度,要具有唯一标识。

②文件档案可以是程序性文件、报告、表格和记录等,它的承载媒体可以是纸张、磁盘、光盘或其它电子媒体、照片或它们的组合。

③所有的记录简明、清晰、完整,用签字笔填写、字迹清楚、数据准确,并有登记填写日期和工作人员的签名。

④所有监测数据必须用表格文件形式记录,包括监测的原始资料、计算公式、数据处理和最终结果,并应体现结论数据的可追踪性。

⑤可以从记录文件中了解到仪器设备使用、维修和性能检验等全部的历史资料,以便对各台仪器设备作出正确的评价。

⑥所有登记的文件应装订成册,作为档案,妥善保管。

⑦在作业现场应备有有关相应的作业指导书。

⑧无效或作废的文件应及时撤离使用场所。

主要参考文献

1. 国家环境保护局. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
2. 夏炳尔等. 色谱. 2001, 19 (4): 378~379
3. 何继源. 环境污染物分析监测. 北京: 化学工业出版社, 2001
4. 崔九思, 王铁源, 冯汉平主编. 大气污染监测方法 (第二版). 北京: 化学工业出版社, 1997
5. 国家环境保护总局. 水和废水监测分析方法 (第四版). 北京: 中国环境科学出版社, 2002
6. 美国公共卫生学会联合委员会编, 中国医学科学院卫生研究所钱引林等译. 空气采样与分析方法. 364~367. 北京: 人民卫生出版社, 1982
7. 江志刚. 氯化物-原子荧光法测定粮食中的砷. 分析测试学报, 1999, 18 (1): 58~60
8. 叶阿德. 氯化物-原子荧光法测定饮用水中痕量砷. 环境与健康杂志, 1997, 14 (3): 127~128
9. 高萃, 刘中笑. 原子荧光光谱法测定蔬菜中微量砷. 现代科学仪器, 2000, (6): 38~39.
10. 中国环境监测总站等译. 固体废物实验分析评价手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1992
11. [英]M. 扬普森 J.N. 沃尔什 著. 曾斌, 殷欣平译. ICP 光谱分析手册. 北京: 冶金工业出版社, 1987
12. 穆家驹编译. 原子吸收分析方法手册. 北京: 原子能出版社, 1989
13. 魏源澄, 陈新坤等编著. 原子发射光谱分析原理. 天津: 天津科学技术出版社, 1991
14. 水质 硫化合物的测定 直接显色分光光度法 GB/T 17133-1997
15. 环境保护产品认定技术要求 总悬浮颗粒物采样器 HBC 3-2001
16. 环境保护产品认定技术要求 标定总悬浮颗粒物采样器用的孔口流量计 HBC 4-2001
17. EPA-Quality Assurance Handbook for Air Pollution Measurement Systems Volume II: Part I Ambient Air Quality Monitoring Program Quality System Development
18. U.S.EPA. Ambient Air Monitoring Reference and Equivalent Methods. Federal Register Vol. 60, No. 84, 1995
19. 吴邦灿等. 现代环境监测技术. 北京: 中国环境科学出版社, 1999.9
20. 吴鹏鸣等. 环境空气监测质量保证手册. 北京: 中国环境科学出版社, 1985
21. George M. Roeswurm and Jeffrey W. Childers. FT-IR OPEN-PATH MONITORING GUIDANCE DOCUMENT. Air Measurements Research Division National Exposure Research Laboratory Research Triangle Park, North Carolina 27711.

第四篇 降水监测

第一章 布点、采样及质量保证

一、概述

1. 监测目的、任务

降水监测的目的是准确、及时地了解全国或某一个区域的酸雨污染现状和发展趋势，确定酸雨污染的范围和酸雨污染程度，掌握酸雨污染的主要污染组分和特征，为控制酸雨污染提供科学依据。

2. 降水监测项目及监测方法选择

降水监测的项目有：降水量、pH、电导率、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 、 F^- 、 K^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 等项目，有条件的情况下应加测有机酸（甲酸、乙酸）。

监测方法首先选用国家标准方法，可根据各自实验室的条件和监测人员的经验，也可采用与国家标准方法具有可比性的等效方法。

3. 监测频次

对 pH、降水量两个项目，要做到逢雨必测；连续降水超过 24h 时，每 24h 采集一次降水样品进行监测分析。对确定开展全部项目监测的测站，在当月有降水的情况下，每月应至少进行一次全部项目的测定，可随机选一个或几个降水量较大样品进行测定。

二、采样点位设置

1. 采样点位的设置原则

降水监测点位设置原则是：一般 50 万人口以上的城市，在郊区设一个采样点，在城区设两个采样点；50 万人口以下的城市，在郊区和城区各设一个采样点；一般的县城可只设一个采样点。

郊区点应设置在该城市的主导风上风向位置，且受到本城市污染影响较小的地点。一般应离开城市中心区 20km 以上，如受条件限制，无法满足此要求时，应尽可能选择受到

本城市污染影响较小的地点。

原已开展降水监测的市、县，原则上应保留原点位，若不符合上述要求时，可作适当调整。

2. 监测点位环境要求

①采样点应位于开阔、平坦的地区，测点周围的下垫面无裸露土壤，以免风沙扬尘的影响。

②采样点应避开局地污染排放源，包括排放酸碱物质的烟尘、粉尘和生活排放源、废物堆场、停车场以及交通干道等。

③采样点周围应无遮挡雨、雪的障碍物，其中包括房屋、桥梁、高大树木等，障碍物与采样器之间的水平距离不得小于该障碍物高度的2倍，或从采样器至障碍物顶部与地平线夹角应小于 30° 。

④采样器与雨量器的水平距离应大于2m。

三、降水采样

1. 降水自动采样器采样

最适宜的降水自动采样器是直入式的湿式采样器（雨水能直接落入采水容器，不通过其它部件如漏斗、管道等再进入采水容器）。如果采用非直入式采样器，它所使用的收集漏斗、管道等辅助装置对雨水中各种化学成分必须呈化学惰性。

降水自动采样器基本上由一个降水传感器、一个可自动打开、关闭的盖子和一个接水容器构成，对采样器的性能应符合以下条件：

①传感器反应灵敏，当降水开始1min内、结束后10min内采样器能自动打开和关闭盖子。

②机械操作性能灵活，采样器内的电机、传动机构、盖子等部件，必须材质好、精度高、配合紧密，保证采样器运转灵活。

③使用电源电压的范围宽，在180~250V（187~242V）电压范围内仪器能正常工作。

④采样器的密封性好，采样器内的接水容器在未打开盖子前不应受到大气中尘类污染物的影响。

⑤接水容器或漏斗，应使用聚乙烯或聚四氟乙烯等对降水化学成分呈惰性的材料。

⑥采样器的高度应使接水容器上口离基础面的距离在1.2m以上。

2. 降水手工采样

雨水样品采集使用聚乙烯塑料桶，上口直径30cm，高度不小于30cm。

雪水样品采集使用聚乙烯塑料容器，上口直径50cm以上，高度不低于50cm。

3. 采样容器的清洗

采样容器在第一次使用前需用10%（V/V）盐酸或硝酸溶液浸泡一昼夜，用自来水洗至

中性，再用去离子水冲洗多次，然后加少量去离子水振摇，用离子色谱法检查水中的 Cl^- 含量，若和去离子水相同，即为合格。倒置晾干后加盖保存在清洁的橱柜内。

采样容器每次使用后应用刷子刷洗，用自来水冲洗干净，再用去离子水冲洗一次后，晾干、加盖保存。

也可采用采样桶加采样袋的采样方式，采样桶可重复使用，采样袋为一次性使用。采样袋由聚乙烯制作，尺寸与采样桶相配合，展开后能够完全贴附于桶的内壁上，且上沿能够翻出采样桶 5cm，便于固定。

4. 降雨量的测量

降雨量的测量应采用标准雨量仪，与降水采样器同步、平行进行，不得使用降水采样器采集降雨量。

5. 雪样采集

降雪样品可采用手工采样，应使用 50cm 以上的聚乙烯塑料容器，容器高度应不低于 50cm。

6. 采样时间

采样时按下列要求进行：

- ①原则上应逢雨必采，采集每次降水（雨、雪）的全过程样品（自降水开始到结束）。
- ②当连续数天降雨，可每隔 24h 收集一次样品（每天上午 8:00 至第二天上午 8:00）。
- ③当一天中有几次降雨过程，对使用自动采样器的采样点可合并为一个样品测定。

四、降水样品的保存与处理

1. 现场样品保存

①样品在送到分析实验室前应在 4℃ 条件下冷藏。

②保存降水样品的容器必须是专用的聚乙烯塑料瓶，不得与其它地表水、污水采样瓶混用。存放样品容器的清洗与接水容器相同，样品存放时要拧紧瓶盖。

③用于降水样品成分测定的贮存容器、贮存方式及保存时间见表 4-1-1。

表 4-1-1 降水样品的保存

待测项目	贮存容器	贮存方式	保存时间
电导率	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	24h
pH 值	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	24h
NO_2^-	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	24h
NO_3^-	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	24h
NH_4^+	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	24h
SO_4^{2-}	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	一个月
Cl^-	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	一个月
F^-	聚乙烯瓶	冰箱 4℃ 冷藏	一个月

待测项目	贮存容器	贮存方式	保存时间
K ⁺	聚乙烯瓶	冰箱 4℃冷藏	一个月
Na ⁺	聚乙烯瓶	冰箱 4℃冷藏	一个月
Ca ²⁺	聚乙烯瓶	冰箱 4℃冷藏	一个月
Mg ²⁺	聚乙烯瓶	冰箱 4℃冷藏	一个月

2. 样品记录

采样后应立即对样品进行编号和记录, 具体内容如下:

- ①采样点名称和点位环境。
- ②样品编号。
- ③采样开始日期, 结束日期, 开始时间, 结束时间。
- ④样品体积或者重量(降水量)。
- ⑤降水类型(雨、雪、冻雨、冰雹)。
- ⑥样品污染情况(明显的悬浮物、鸟粪、昆虫)。
- ⑦采样设备情况(运转正常/不正常)。
- ⑧采样员临时观察到的情况(意外的环境问题、车辆活动)。
- ⑨采样人员签名。

样品记录表应连同样品一起送到分析实验室。

3. 样品运输

为保持样品的化学稳定性, 应最大限度地减少运输时间, 并保证样品在运输期间处于低温状态(3~5℃)保存样品。样品运送过程中, 应避免样品溢出和污染。运输样品的瓶子一定要足够结实而不至于破损和渗漏。

4. 样品处理

(1) 降水样品处理

降水样品送到实验室后, 应先取一部分样品先测定电导率, 然后测定 pH 值。如进行离子组分测定, 应将其余样品用 0.45μm 有机微孔滤膜过滤, 滤液收集到洁净的聚乙烯塑料瓶中, 加盖后, 贴上标签并编号, 立即进行离子组分测定或置于冰箱内低温 4℃保存。

滤膜使用前要用去离子水浸泡 24h, 并用去离子水洗涤数次。过滤器的清洗与采样容器清洗方法相同。

(2) 降雪样品的处理

测定雪样时, 应在实验室内待其自然融化完全后, 先取部分样品测定电导率和 pH 值, 其余样品经滤膜(0.45μm 有机微孔滤膜)过滤后放入聚乙烯塑料瓶中, 于冰箱内低温(4℃)保存。不得在雪样完全融化前取部分样品进行测定。

五、数据处理

1. 数据保留位数

- ① pH 值（无量纲）、阴阳离子浓度（单位：mg/L）小数点后保留两位数字。
- ② 电导率（单位： $\mu\text{S}/\text{cm}$ ）保留一位小数。
- ③ 降雨量（单位：mm）保留一位小数。

2. 计算

① 降水 pH 平均值的计算：按计算月、季、年多次降水的 pH 值，一般采用 (H^+) 浓度—雨量加权平均计算，氢离子浓度单位应为 mol/L。

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]_{\text{平均}} = \frac{\sum [\text{H}^+]_i \cdot V_i}{\sum V_i}$$

$$\text{pH}_{\text{平均}} = -\log[\text{H}^+]_{\text{平均}}$$

式中： $[\text{H}^+]_i$ ——第 i 次降水的氢离子浓度，mol/L；

V_i ——第 i 次降水的降雨量，mm。

② 阴阳离子浓度平均值的计算：同降水 pH 平均值计算方法，即采用雨量加权平均值计算。

$$[\text{X}] = \frac{\sum_{i=1}^n [\text{X}]_i \cdot V_i}{\sum_{i=1}^n V_i}$$

式中： $[\text{X}]_i$ ——第 i 次降水中某离子的浓度，mg/L；

V_i ——第 i 次降水的实测降雨量，mm。

六、质量保证

1. 现场采样质量保证

① 定期检查湿沉降自动采样器运转是否正常，主要确保传感器和连动盖子的开启达到要求。

② 应有专人负责检查各采样点的采样器皿，包括接水容器、漏斗、管道等是否按规定清洗干净。检查方法：用 200ml 去离子水清洗采样容器，然后再测其清洗液的电导率 L_1 ，

同时检查去离子水质量，要求电导率 $< 1.5 \mu\text{S}/\text{cm}$ 为 L_2 ，要求 $\frac{L_1 - L_2}{L_2} < 50\%$ 。

③ 手工采样时应确保降雨时及时将接水桶放在采样点位置，雨停后及时取走雨样，以防下沉对降水样品的影响。

④ 在现场测量样品体积。样品在带回实验室称重前，天平应该用标准砝码检查。

⑤采样记录应完整、准确。

2. 实验室内质量保证

(1) 测试仪器要求

①实验室内所用的 pH 计、电导率仪、分析天平、分光光度计、原子吸收分光光度计、离子色谱仪、各类玻璃量器等应按规定定期送当地计量部门检定，严禁使用不合格的测试仪器。

②测试人员应备有所使用测试仪器的说明书，便于随时查阅。

(2) 实验室空白试验

①每月至少两次测定实验室用去离子水的电导率，要求去离子水电导率低于 $1.5\mu\text{S}/\text{cm}$ 。

②除 pH 和电导率外，所有离子成分分析项目在每次测定时均应带试剂空白，对结果加以校正。

(3) 校准曲线线性检验

要求每批样品分析前先绘制校准曲线，其相关系数 ≥ 0.999 ，否则要查找原因，重新制作校准曲线。

(4) 准确度和精密度控制

①精密度控制：凡可以进行平行双样分析的测定项目，在样品分析时，要求做 100% 的平行双样。平行双样实验室内最大偏差应在表 4-1-2 所规定的允许范围内。

表 4-1-2 平行双样测定值的精密度和准确度允许差

项目	样品含量 范围 (mg/L)	精密度(%)		准确度(%)			适用的监测分析方法
		室内	室间	加标回 收率	室内相 对误差	室间相 对误差	
pH	1~14	≤ 0.05 pH 单位	≤ 0.1 pH 单位				玻璃电极法
SO_4^{2-}	1~10	≤ 15	≤ 20	80~120	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	离子色谱法、钼酸钼光度法、 钼蓝比色法
	10~100	≤ 10	≤ 15	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	
NO_3^-	< 0.5	≤ 25	≤ 30	80~120	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	离子色谱法、 紫外分光光度法
	0.5~4.0	≤ 20	≤ 25	85~115	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	
Cl^-	1~50	≤ 20	≤ 25	80~120	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	离子色谱法
NH_4^+	0.1~1.0	≤ 15	≤ 20	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	纳氏试剂光度法、次氯酸钠- 水杨酸光度法、离子色谱法
	> 1.0	≤ 10	≤ 15	90~110	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	
K^+ 、 Na^+	1~10	≤ 15	≤ 20	80~120	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	原子吸收分光光度法、离子色 谱法
Ca^{2+} 、 Mg^{2+}	1~10	≤ 10	≤ 15	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	
F^-	10~100	≤ 10	≤ 15	85~115	$\leq \pm 15$	$\leq \pm 20$	离子选择电极法、离子色谱法
	0.01~1.0	≤ 10	≤ 15	85~115	$\leq \pm 10$	$\leq \pm 15$	

②准确度控制：实验室内准确度控制，应通过质控样进行。质控样的室内最大相对误差应在允许范围内，质控样应采用国家标准样品。若无质控样也可采用加标回收率测定作为准确度控制手段。

3. 阴、阳离子平衡的评价

当对降水样品进行阴、阳离子平衡计算时，可通过下面方程计算相应的值，再结合国内外有关资料推荐的参考标准来判断降水样品分析结果的好坏（是否漏测了重要离子）。评价标准见表 4-1-3。

$$R = \frac{B - A}{B' + A'} \times 100\%$$

式中：A——阴离子微克当量总数；

$A' = 10^3 \times \sum A_i$ / 克当量， A_i 是第 i 个阴离子的浓度，mg/L；

B——阳离子微克当量总数（包括 H^+ ）；

$B' = 10^3 \times \sum B_i$ / 克当量， B_i 是第 i 个阳离子的浓度，mg/L。

表 4-1-3 R 值的参考标准

$B+A$ ($\mu\text{eq/L}$)	R (%)	$B+A$ ($\mu\text{eq/L}$)	R (%)
<50	± 30	≥ 100	± 8
50~100	± 15		

注：对于南方地区降水样品要加测有机酸离子（甲酸、乙酸），对北方地区（ $\text{pH} \geq 5.6$ ）应加测 HCO_3^- ，否则由于漏测离子，就无法平衡。

第二章 降水监测分析方法

一、电导率

电导率是用数字来表示降水样品传导电流的能力,这种能力主要与降水总离子浓度、离子的电荷和水合半径、浓度及测量时的温度有关。降水中含有的无机酸、碱、盐具有良好的导电作用。而有机化合物在降水中溶解度低,且浓度也低,对降水电导率影响较小。

电极法(A)

1. 原理

测定降水电导率的方法是测定降水的电阻率,电阻率的倒数即为电导率。距离1cm,截面积为1cm²的电极间所测得的电阻称为电阻率(Ω/cm)。距离1cm,截面积为1cm²的电极间所测得的电导称为电导率。用K表示。电导率的国际单位是S/m(西门子/米),也常用mS/m(毫西门子/米)或μS/cm(微西门子/厘米)表示。

$$K = \frac{C}{R} \quad (1)$$

式中: C——电极常数;

R——电阻。

测量电导率的电极是由两块平行的铂黑片或铂片组成,根据本地区降水电导率的高低,可分别选用铂黑或铂电极。对于给定电极, C为常数,由(1)式可知,只要测出样品的R值,即可算出K。

电极常数C的测定,可选用一种电导率已知的标准溶液,利用该电极测其电阻,用下式计算出C值,常用的标准溶液为氯化钾溶液。

$$C = K_{KCl} \times R_{KCl} \quad (2)$$

对于0.01000mol/L标准氯化钾溶液,25℃时K_{KCl}为1413μS/cm,则(2)式变为:

$$C = 1413 \times R_{KCl} \quad (3)$$

电导率多在25℃时进行测定,如果温度不是25℃,必须进行温度校正,校正的方法包括图解法和经验公式计算法。经验的温度校正计算公式为:

(A) 本方法与GB 13580.3—92等效。

$$K_t = \frac{K_r}{1 + \alpha(t-25)} \quad (4)$$

式中： K_t ——温度为 t 时的电导率；
 K_r ——25℃时的电导率；
 α ——各种离子电导率的平均温度系数 0.022；
 t ——测定电导时溶液的温度。

2. 仪器

- ①容量瓶：1000ml。
- ②烧杯：50ml。
- ③电导仪。
- ④恒温水浴器。

3. 试剂

标准氯化钾溶液 $C(\text{KCl})=0.01000\text{mol/L}$ ：称取 0.7455g 氯化钾，溶解于重蒸蒸馏水中（重蒸蒸馏水必须煮沸以除去水中溶解的 CO_2 ，放冷后使用），移入 1000ml 容量瓶，用水稀释至标线。

4. 步骤

（1）温度调节

调节恒温水浴的温度为 25℃，将盛有标准氯化钾溶液 30ml 的 4 支试管放入水浴中，恒温 0.5h，使溶液温度达到 25℃。

（2）电极常数的测定

用 3 支试管中的标准溶液依次冲洗电极和 50ml 烧杯，将第 4 支试管中的标准氯化钾溶液倒入烧杯中，插入电极，测量电阻 R_{KCl} 值，按（3）式计算电极常数 C 。

（3）样品测定

使待测样品保持在 25℃ 或接近于室温，用样品冲洗 50ml 烧杯和电极，然后装入 30ml 样品，测量杯中样品温度和电阻 R_t 值（ R_t 为温度 t ℃ 时的电阻）。

利用（1）式计算出样品的电导率 K_t ，再用（4）式求出 K_r 。

5. 说明

①测量完电导率的降水可用于 pH 值的测定，但不能用测量过 pH 值的降水样品来测量电导率，因为 pH 计的参比电极（甘汞电极）中的饱和 KCl 溶液会渗漏到降水中而改变它的电导率。同样道理，测过 pH 值的样品也不能用于降水离子成分的分析。

②新鲜蒸馏水的电导率为 $0.5 \sim 2\mu\text{S/cm}$ ，存放数月后会增加到 $2 \sim 4\mu\text{S/cm}$ ，原因是吸收了空气中 CO_2 造成的，若实验室有酸、碱性气体污染则影响更大，因此降水样品应密封保存，尽快在采样后 24h 内测定完毕。

二、pH 值

空气中 CO_2 溶解于降水和从降水中逸出达到动态平衡时的 pH 约为 5.60, 因此通常称 $\text{pH} < 5.60$ 的降水为酸雨, 其实除了 CO_2 影响降水 pH 值外, 还有天然的植物、海藻等在阳光照射下发生蒸腾而释放出萜烯、异戊二烯、 α -蒎烯等, 经一系列氧化作用而形成甲酸、乙酸, 使降水 pH 值达到 4.80~5.00, 这是自然因素造成的。在全球降水背景站的观测, 发现降水中 pH 值背景在 5.00 左右。人为污染的酸性物质主要是 SO_2 、 NO_x , 在空气中被氧化形成硫酸盐、硝酸盐等酸性气溶胶, 是形成酸雨的主要原因。此外空气中的氨及颗粒物的酸碱性对酸雨有中和与缓冲作用。降水 $\text{pH} < 4.50$ 则会对生态系统有一定的不利影响, $\text{pH} < 4.0$ 对生态系统则有明显的危害。

电极法 (A)

1. 原理

pH 定义为水中氢离子活度的负对数。用电极法测定, 即以饱和甘汞电极为参比电极, 以玻璃电极为指示电极, 组成电池。在 25℃ 下, 溶液中每变化一个 pH 值单位, 电位差变化 59.1mV。将电位表刻度转换为 pH 刻度, 便可直接读出溶液的 pH 值。溶液的温度对测量有影响, 可用温度补偿器调节到溶液实际的温度处进行修正。

2. 仪器

各种型号的酸度计或离子活度计 (测量精度一般应为 0.05pH 单位)。

玻璃电极的选择: 通常用相对校液法来检验电极的优劣。可在 25℃ 时用 pH4.008 的标准溶液定位, 然后测量 pH 为 6.865 的标准溶液和 pH 为 9.180 的标准溶液, 求出测量值与标准溶液给定值的误差, 或者用 pH6.865 的标准溶液定位, 测量其它两种标准溶液, 求出测量误差, 也可用 pH 为 9.180 的标准溶液定位, 测量其它两种标准溶液, 求出测量误差。测量误差大于 0.2pH 的电极不宜使用。

3. 试剂

做校正用的标准 pH 值缓冲溶液一般可用计量部门出售的 pH 标准物质直接溶解定容而成, 也可以按表 4-2-1 配制。

表 4-2-1 pH 标准溶液的配制

标准缓冲溶液浓度	pH(25℃)	1000ml 水溶液所含试剂质量
0.05mol/L 邻苯二甲酸氢钾	4.008	10.12g $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$
0.025mol/L 磷酸二氢钾+0.025mol/L 磷酸氢二钠	6.865	3.388g KH_2PO_4 +3.533g Na_2HPO_4 均需在 110~130℃ 烘 2h
0.01mol/L 四硼酸钠	9.180	3.80g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$

(A) 本方法与 GB 13580.4—92 等效。

配制标准溶液的去离子水的电导率应小于 $2\mu\text{S}/\text{cm}$ 。使用前煮沸数分钟，放冷。配好的溶液应贮存于聚乙烯瓶中，有效期一个月。

4. 步骤

①根据仪器说明书要求，启动仪器，预热 20min 以上。

②用两种或三种标准缓冲溶液对仪器进行定位和校正。

③样品测量：仪器经校正定位后用于测量，在测量前先用水冲洗电极 2~3 次，用滤纸把水吸干，将电极插入水样中。搅动水样至少 1min（用磁力搅拌器），按下读数开关，重复 2~3 次，读取稳定后的读数。测量完毕，用水冲洗电极，把甘汞电极擦干并套上橡皮套，把玻璃电极浸泡在蒸馏水中待用。

5. 说明

①pH 值与温度有关，应在测量前测试溶液的温度，然后把温度补偿旋钮调到相应的位置。

②酸度计应定期进行检验，换新电极时应对电极进行认真挑选，使之与仪器能够较好的匹配。

③样品若敞开放置，空气中微生物、二氧化碳、实验室的酸碱性气体等对 pH 值的测定有影响，应尽快测定。

三、硫酸根

降水中硫酸根主要来自空气中气溶胶，颗粒物中可溶性硫酸盐及气态污染物二氧化硫被空气中的 O_3 、自由基及重金属氧化物催化氧化作用而形成硫酸或硫酸盐。硫氧化物既有自然源（如火山爆发释放出 SO_2 ，动植物残体分解释放出 H_2S ，进而氧化为 SO_2 ，森林火灾等）又有人为污染源（如化石燃料燃烧产生的 SO_2 ，化工生产排放出的 SO_3 ，以及有色金属矿石焙烧排放大量 SO_2 等，其污染对降水酸化起着重要的作用，我国现阶段仍属煤烟型污染，酸性离子中 SO_4^{2-} 的贡献最大，有些大城市 NO_3^- 对降水酸化的贡献也有随 NO_x 污染上升而上升的趋势），降水中 SO_4^{2-} 的浓度介于几个~100mg/L 之间。

硫酸根的监测方法有：离子色谱法，铬酸钡-二苯砷二胂分光光度法；改良硫酸钡比浊法；硫酸钡比浊法。

硫酸钡比浊法是一种经典方法，操作条件要求较严格，技术熟练方可获得好的结果。但标准曲线在低浓度段弯曲，应直接从曲线上查未知样浓度即可，但现在已很少应用。改良硫酸钡比浊法有良好线性关系， $r \geq 0.999$ ，可作线性回归。铬酸钡分光光度法和离子色谱法的精密度和准确度均好。监测 SO_4^{2-} 首选方法为离子色谱法和铬酸钡分光光度法，其次为改良硫酸钡比浊法。

经 16 个实验室验证，测定 SO_4^{2-} 为 6.00mg/L，并含有 F^- 0.20mg/L、 Cl^- 1.00mg/L、 NO_3^- 1.20mg/L、 K^+ 2.98mg/L、 Na^+ 0.44mg/L 的合成水样，这四种方法之间是有可比性的，测定的精密度和准确度较好。结果见表 4-2-2。

表 4-2-2 四种硫酸根测定方法的精密度和准确度

方法	实验室 个数	\bar{x}	s	C. V(%)	相对误差 (%)	实际降水样品加标回收率范围 (%)
比浊法	7	5.69	0.307	5.40	-5.2	87.3~103.3
改良比浊法	5	5.93	0.440	0.74	-1.2	85.3~107.9
分光光度法	5	5.93	0.191	3.21	-1.2	98.8~107.0
离子色谱法	4	5.90	0.094	0.80	-1.7	99.3~106.5

(一) 离子色谱法 (A)

1. 原理

离子色谱法测定阴离子是利用离子交换原理进行分离。由抑制柱抑制淋洗液，扣除背景电导，然后利用电导检测器进行测定。根据混合标准溶液中各阴离子出峰的保留时间及峰高可定性和定量样品中的 F^- 、 Cl^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 离子。

本方法的适宜浓度范围和最低检出浓度依仪器的不同灵敏度档而定。

2. 仪器

- ①离子色谱仪，具电导检测系统。
- ②色谱柱：阴离子分离柱和阴离子保护柱。
- ③抑制器。
- ④记录仪、积分仪（或微机数据处理系统）。
- ⑤微孔滤膜过滤器。

3. 试剂

①淋洗贮备液 (0.18mol/L Na_2CO_3 -0.17mol/L $NaHCO_3$)：称取 19.078g 碳酸钠（优级纯，105℃烘干 2h）和 14.282g 碳酸氢钠（优级纯，105℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，过滤，贮存于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内保存。

②淋洗使用液：吸取淋洗贮备液 20.00ml 于 2000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，摇匀贮存于聚乙烯塑料瓶中。此溶液碳酸钠浓度为 0.0018mol/L；碳酸氢钠浓度为 0.0017mol/L。

③再生液：根据仪器要求配制。

④氟化钠标准贮备液：称取 2.210g 氟化钠（优级纯，105℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释至标线，贮存于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内保存。此溶液每毫升含 1.000mg 氟离子。

⑤氯化钠标准贮备液：称取 1.6485g 氯化钠（优级纯，105℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释至标线，贮存于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内保存。此溶液每毫升含 1.000mg 氯离子。

(A) 本方法与 GB13580.5—92 等效。

④亚硝酸盐标准贮备液：称取 1.4997g 粒状亚硝酸钠（优级纯，干燥器中干燥 24h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释至标线，贮于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内保存。此溶液每毫升含 1.000mg 亚硝酸根。

⑤硝酸盐标准贮备液：称取 1.3780g 硝酸钠（优级纯，105℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释至标线，贮于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内保存。此溶液每毫升含 1.000mg 硝酸根。

⑥硫酸盐标准贮备液：称取 1.8142g 硫酸钾（优级纯，105℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，加入 10.00ml 淋洗贮备液，用水稀释至标线。贮于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内保存。此溶液每毫升含 1.000mg 硫酸根。

⑦五种阴离子混合标准使用液，配制混合标准溶液的浓度应与降水中待测离子浓度接近。例如，配制含有氟 5.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、氯 10.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、亚硝酸根 20.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、硝酸根 40.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 、硫酸根 50.0 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的混合标准使用液，分别吸取 5.0ml 氯化钠标准贮备液、10.0ml 氯化钾标准贮备液、20.0ml 亚硝酸钠标准贮备液、40.0ml 硝酸钠标准贮备液及 50.0ml 硫酸钾标准贮备液于 1000ml 容量瓶中，加入 10.0ml 淋洗贮备液，用水稀释至标线。贮于聚乙烯塑料瓶中，于冰箱内保存，可使用 1 个月。

4. 步骤

(1) 色谱条件

不同型号的仪器，可根据仪器说明书自行选定。

降水样品的处理：降水样品均需经微孔滤膜过滤，除去降水中尘埃颗粒物、微生物体。进样前将样品与淋洗贮备液按 99:1 体积混合（有的分离柱则不需要这一步骤）。

(2) 标准曲线的绘制

①用标准使用液，配制五个浓度水平的混合标准溶液测定峰高或峰面积，标准谱图见图 4-2-1。

②以峰高（或峰面积）为纵坐标，以离子浓度为（mg/L）为横坐标，用最小乘法计算校准曲线的回归方程或绘制工作曲线。

(3) 样品测定

①降水样品的处理：降水样品均需经微孔滤膜过滤，除去降水中尘埃颗粒物、微生物体。

②进样前将样品与淋洗贮备液按 99:1 体积混合后再进样，根据峰高（或峰面积）在标准曲线上查得样品浓度。

(4) 空白试验

以试验水代替水样，经 0.45 μm 滤膜过滤后进行色谱分析。

(5) 标准曲线的校准

用标准样品对校准曲线进行校准。

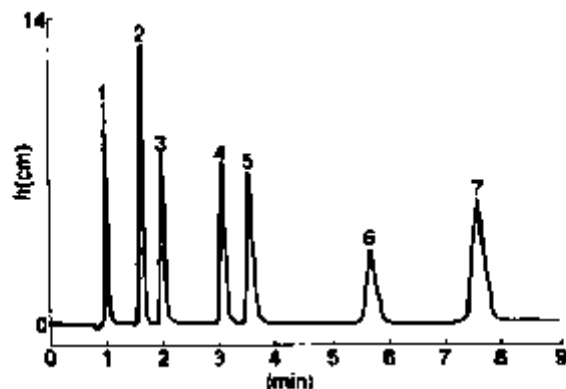


图 4-2-1 七种阴离子的色谱图

1—F (5ppm); 2—Cl⁻ (10ppm); 3—NO₂⁻ (15ppm);
4—Br (25ppm); 5—NO₃⁻ (25ppm); 6—HPO₄²⁻
(40ppm); 7—SO₄²⁻ (30ppm)

5. 计算

按下式计算降水中阴离子的浓度:

$$\text{阴离子}(\text{mg/L}) = \frac{h - h_0 - a}{b}$$

式中: h ——样品的峰高 (或峰面积);

h_0 ——空白峰高 (或峰面积) 测定值;

b ——回归方程的斜率;

a ——回归方程的截距。

6. 说明

①离子色谱法所用去离子水的电导率应小于 $0.5\mu\text{S/cm}$, 并用微孔滤膜过滤。

②离子色谱分析时, 样品中需加入一定量的淋洗贮备液, 使其浓度与淋洗液相同, 以克服负峰干扰。

③因为不同分离柱、环境温度对分离度及保留时间均有影响, 操作者可根据具体情况和经验对淋洗贮备液 (碳酸钠-碳酸氢钠溶液) 的浓度比进行适当的调整。

④注意整个系统不要进气泡, 否则会影响分离效果。

⑤在与绘制校准曲线相同的色谱条件下测定样品的保留时间和峰高 (或峰面积)。

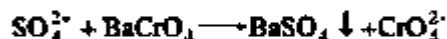
⑥在淋洗液、再生液改变时, 或分析 20 个样品后, 都要对校准曲线进行校准。

假如任何一种离子的响应值或保留时间大于预期值的 $\pm 10\%$ 时, 必须用新的校准标样重新测定。如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$ 时, 则需要重新绘制标准曲线。

(二) 铬酸钡-二苯砷酰二肼分光光度法 (A)

1. 原理

在弱酸性溶液中, 硫酸根与铬酸钡悬液发生下述交换反应:



在氨-乙醇溶液中, 分离除去硫酸钡及过量的铬酸钡, 交换释放出的 CrO_4^{2-} 与二苯砷酰二肼反应, 生成紫红色产物, 用分光光度法测定, 间接测定 SO_4^{2-} 浓度。

本方法的适宜浓度范围为 $0.3 \sim 10.0\text{mg/L}$, 最低检出浓度为 0.1mg/L , 降水中一般共存离子不干扰硫酸根的测定。

2. 仪器

①具塞比色管: 10ml 、 25ml 。

② $\phi 25\text{mm}$ 的抽滤装置及 $0.45\mu\text{m}$ 的微孔滤膜。

③分光光度计。

(A) 本方法与 GB 13580—92 等效。

3. 试剂

①硫酸盐标准储备液：称取 1.8142g 硫酸钾（优级纯，105℃烘 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，加水至标线摇匀，此溶液每毫升含 1.00mg 硫酸根。

②硫酸盐标准使用液：吸取硫酸钾标准储备液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 10.0 μ g 硫酸根。

③铬酸钡的制备：称取 5.0g 氯化钡、3.0g 重铬酸钾，分别溶解于 50ml 水中，混匀，加入 16.7ml 浓盐酸，再加水至 500ml，加热 70~80℃使之溶解，然后加入 0.1%溴代百里酚蓝指示剂 3 滴，用 2.0mol/L 氨水中和至溶液呈蓝色。析出铬酸钡沉淀，用温水以倾注法洗涤沉淀 2 至 3 次，再用冷水洗涤 2 至 3 次，经微孔滤膜抽气过滤，沉淀物在 105~110℃烘箱中烘干 2h，研细备用。

④铬酸钡悬浊液：称取 0.50g 铬酸钡于 200ml 含有 0.42ml 浓盐酸和 14.7ml 冰乙酸的水中，得悬浊液。贮存于聚乙烯塑料瓶中，使用前充分摇匀。

⑤氯化钙-氨溶液：称取 1.1g 氯化钙，用少量稀盐酸溶解，加入 6.0mol/L 氨水至 400ml。

⑥0.50%二苯碳酰二肼溶液：称取 0.50g 二苯碳酰二肼，溶解于 100ml 乙醇中，加 1.0mol/L 盐酸溶液 1.0ml 作为稳定剂，于冷暗处保存。试剂应近无色，颜色变深后不能使用。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取七支 25ml 比色管，按表 4-2-3 配制标准系列。

表 4-2-3 硫酸钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
硫酸钾标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	4.00	6.00	10.00
去离子水(ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	6.00	4.00	0
铬酸钡悬浊液(ml)	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00	2.00
氯化钙-氨溶液(ml)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
95%乙醇(ml)	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0	10.0
硫酸根含量(μ g)	0.0	5.0	10.0	20.0	40.0	60.0	100

注意：每加一种试剂均需摇匀。

②加水至标线，摇匀。置于冷水（低于 15℃）中冷却 10min，取出，经微孔滤膜抽气过滤于干燥的比色管中。弃去 2~3ml 初滤液，吸取 5.00ml 滤液于 10ml 比色管中，加入 0.50%二苯碳酰二肼溶液 1.00ml、2.0mol/L 盐酸 1.00ml，加水至标线，摇匀。10min 后，用 1cm 比色皿，在波长 545nm 处，以水为参比，测定吸光度，以吸光度 ($A-A_0$) 对硫酸根含量 (μ g) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

根据本地区降水中硫酸根含量，吸取 1.00~10.00ml 样品于 25ml 比色管中，以下步骤同标准曲线的绘制，从标准曲线上查得硫酸根的含量。

5. 计算

$$\text{硫酸根}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得硫酸根含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积(ml)}}$$

6. 说明

①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交换反应释放出可溶性的 CrO_4^{2-} 与悬浮态 BaCrO_4 、 BaSO_4 沉淀的定量分离，对结果的准确度与重现性影响很大，一般用滤膜抽气过滤，速度快，几能除去细微颗粒状的 BaCrO_4 及 BaSO_4 ，效果优于用定量滤纸。

③若没有抽气过滤装置，可用离心机分离 5min（转速 3000r/min），溶液清亮即可。

④不要用铬酸洗液洗涤玻璃仪器，以防止铬酸根的污染。

(三) 改良硫酸钡比法法 (A)

1. 原理

在酸性介质中硫酸根与氯化钡反应，生成硫酸钡悬浊液，根据浊度大小，用分光光度法测定。用明胶作为分散剂和稳定剂，所生成硫酸钡悬浊液的浊度比较稳定。本方法的检出限为 0.4mg/L，测定上限为 70mg/L。

2. 仪器

- ①容量瓶：100ml、1000ml。
- ②烧杯：50ml。
- ③分光光度计。
- ④磁力搅拌器。
- ⑤秒表。

3. 试剂

①硫酸盐标准贮备液：见（二）铬酸钡-二苯酮脒二肼分光光度法试剂①。

②硫酸盐标准使用液：吸取硫酸钾贮备液 10.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 100 μg 硫酸根。

③0.30% (m/V) 明胶溶液：称取 3.0g 明胶，搅拌溶解在 1000ml 70℃水中，冷却后，放在冰箱中冷藏 24h 以上。

④2.0% (m/V) 氯化钡-明胶溶液：称取 10.0g 氯化钡 ($\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)，溶解于 0.30% 明胶溶液 500ml，用浓盐酸调节 pH 至 1~2。此溶液可稳定一个月以上。

(A) 本方法与 GB13580.6-92 等效。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

取 10 个 50ml 烧杯按表 4-2-4 配制标准系列。

表 4-2-4 硫酸钾标准系列

序号	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
硫酸钾标准使用液(ml)	0	0.10	0.20	0.60	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00	5.00
去离子水(ml)	9.00	8.90	8.80	8.40	8.00	7.50	7.00	6.00	5.00	4.00
稳定剂(ml)	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
硫酸根含量(μg)	0	10	20	60	100	150	200	300	400	500

②将配制成的标准系列溶液的烧杯，逐个放在磁力搅拌器上，搅拌 10s，迅速加入 2.0% 氯化钼-明胶溶液 2.00ml，同时用秒表准确计时，搅拌 2min，静置 1.5min 后，用 2cm 比色皿，在波长 420nm 处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度对硫酸根含量 (μg)，绘制标准曲线。

(2) 样品测定

根据本地区降水中硫酸根含量，吸取 5.00~10.00ml 样品，加入适量的水，使总体积为 10.00ml，以下步骤同标准曲线的绘制。从标准曲线上查得硫酸根的含量。

5. 计算

$$\text{硫酸根}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得硫酸根含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积}(\text{ml})}$$

6. 说明

①也可用聚乙烯醇溶液代替明胶溶液，结果相似。

②配制方法：称取 2.0g 聚乙烯醇，加入 150ml 水，在 70℃ 水浴上不断搅拌加热溶解。另称取 59g 氯化钼溶解于 300ml 水中，边搅拌边加热混合两种溶液，冷却，再加入 15ml 浓盐酸，最后滴加数滴二甲苯，放于冰箱中可保存一个月以上。

四、硝酸根

空气中 NO、NO₂ 经一系列复杂的光化学反应，最后生成硝酸盐和亚硝酸盐，随着降水的淋溶和吸收而沉降到地面。NO_x 污染是形成酸雨的重要原因之一。

降水中硝酸根 (NO₃⁻) 浓度一般为零至几毫克/升，出现数十毫克/升的情况较少见。测定方法有：紫外分光光度法；镉柱还原-盐酸萘乙二胺分光光度法；离子色谱法。经 12 个实验室验证，测定 NO₃⁻ 为 1.20mg/L，并含有 F⁻ 0.20mg/L、Cl⁻ 1.00mg/L、SO₄²⁻ 6.00mg/L、K⁺ 2.98mg/L、Na⁺ 0.44mg/L 的合成水样，三种方法之间是有可比性的，测定的精密度和准确度较好。结果见表 4-2-5。但镉柱还原法操作烦琐，现在已很少应用。

表 4-2-5 三种硝酸根测定方法的精密度和准确度

方法	实验次数	\bar{x}	s	C. V(%)	相对误差 (%)	实际降水样品加标回收率范围(%)
紫外分光光度法	5	1.21	0.085	7.1	+0.83	95--103
分光光度法	3	1.26	0.032	2.5	+3.0	98--104
离子色谱法	4	1.19	0.020	1.7	0.83	99--100

(一) 离子色谱法 (A)

见本章三、硫酸根 (一) 离子色谱法。

(二) 紫外分光光度法 (A)

1. 原理

硝酸根离子对紫外光有强烈的吸收, 可利用它在 220nm 处的吸光度进行定量测定。但三价铁、六价铬及一些有机物在此波长也有吸收, 产生正干扰。这些成分在降水中含量甚微, 其影响可通过测定 275nm 处的吸光度加以修正。

本方法的检出限为 0.2mg/L, 测定上限为 10.0mg/L。

2. 仪器

- ①具塞比色管, 25ml。
- ②容量瓶, 500ml、1000ml。
- ③紫外分光光度计。

3. 试剂

①硝酸盐标准贮备液: 称取 1.3780g 硝酸钠 (优级纯, 105℃烘 2h), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.000mg 硝酸根。

②硝酸盐标准使用液: 吸取硝酸钠标准贮备液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 10.0 μ g 硝酸根, 临用现配。

③1.0% (m/V) 氨磷酸水溶液。

④盐酸溶液 C(HCl)=1.0mol/L。

实验用水为重蒸蒸馏水或高纯去离子水。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取七支 25ml 比色管, 按表 4-2-6 配制标准系列。

②向各管中加入 1.0% 氨磷酸水溶液 0.10ml, 1.0mol/L 盐酸溶液 1.0ml, 用水稀释至标

(A) 本方法与 GB 13580.6—92 等效。

线。摇匀。用 1cm 石英比色皿，分别在波长 220nm 和 275nm 处，以试剂空白为参比，测定吸光度。以 $\Delta A = A_{220} - 3A_{275}$ 对硝酸根含量 (μg)，绘制标准曲线， A_{220} 为于波长 220nm 处测得的吸光度； A_{275} 为于波长 275nm 处测得的吸光度。

表 4-2-5 硝酸盐标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5	6
硝酸盐标准使用液(ml)	0	1.00	2.00	4.00	5.00	10.00	20.00
硝酸根含量(μg)	0	10	20	40	50	100	200

(2) 样品测定

吸取 20.00ml 样品（如果硝酸根含量超过 10mg/L，可适当少取）于 25ml 比色管中，以下步骤同标准曲线的绘制，从标准曲线上求得硝酸根含量。

5. 计算

$$\text{硝酸根}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得硝酸根含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积(ml)}}$$

6. 说明

①加氨磺酸可使 NO_2^- 分解，以排除其干扰，加盐酸可除去 CO_3^{2-} 的干扰。当 SO_4^{2-} 100mg/L、 SO_3^{2-} 100mg/L、 Br^- 4mg/L、 NO_2^- 1mg/L、 Fe^{3+} 1mg/L、 Cr(VI) 0.2mg/L 时，不干扰 2mg/L 硝酸根的测定，丙酮、乙醇、甲醛各 1mg/L 时对本方法无干扰。

②若 $A_{275}/A_{220} \geq 0.2$ ，证明有干扰，对样品进行预处理。

③玻璃容器要用 (1+2) 的盐酸-乙醇混合溶液洗涤，不要用硝酸溶液洗涤，以免带来沾污。

④因氨磺酸水溶液逐渐水解生成重硫酸铵，所以该溶液存放时间不宜过久。

五、亚硝酸根

降水中亚硝酸根 (NO_2^-) 浓度一般很低，测定方法有：盐酸萘乙二胺分光光度法，离子色谱法。经五个实验室验证，测定 NO_2^- 为 0.254mg/L，并含有 Na^+ 0.134mg/L 的合成水样，其相对标准偏差为 3.8%、3.9%，实际降水样品加标回收率范围是 95%~103%。

(一) 离子色谱法 (A)

见本章三、硫酸根 (一) 离子色谱法。

(A) 本方法与 GB13580.7-92 等效。

(二) 盐酸萘乙二胺分光光度法 (A)

1. 原理

在氯化铵介质中,亚硝酸根(NO_2^-)与对氨基苯磺酰胺发生重氮化反应,再与盐酸萘乙二胺偶合,生成红色的偶氮染料,根据颜色深浅,用分光光度法直接测得亚硝酸根含量。

本方法的最低检出浓度为 0.004mg/L ,测定上限为 0.2mg/L 。降水中一般共存离子不干扰亚硝酸根的测定。

2. 仪器

- ①容量瓶:100ml、500ml、1000ml,
- ②具塞比色管:25ml,
- ③分光光度计。

3. 试剂

①亚硝酸盐标准贮备液:称取 1.4997g 粒状亚硝酸钠(优级纯,干燥器中干燥 24h),溶解于水,移入 1000ml 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 1.000mg 亚硝酸根。

②亚硝酸钠标准使用液:吸取亚硝酸钠标准贮备液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中,用水稀释至标线,此溶液每毫升含 $10.0\mu\text{g}$ 亚硝酸根。临用现配。

③ 1.0% 磺胺溶液:称取 5.0g 对氨基苯磺酰胺,于 50ml 浓盐酸和 330ml 水的混合液中溶解,加水至 500ml 。

④ 0.10% (m/V) 盐酸萘乙二胺(NEDD)溶液:称取 0.50g NEDD,于 500ml 水中溶解,贮于棕色瓶中。

⑤ 20% 和 0.5% (m/V) 氯化铵溶液。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取六个 25ml 比色管,按表4-2-7配制标准系列。

表4-2-7 亚硝酸钠标准系列

瓶号	0	1	2	3	4	5
亚硝酸钠标准使用液(ml)	0	0.05	0.10	0.20	0.60	1.00
亚硝酸根含量(μg)	0	0.5	1.0	2.0	5.0	10.0

②于各瓶中加入 20% 氯化铵溶液 2.0ml ,用水稀释至标线,混匀。

(2) 显色反应

在上述 25ml 溶液中,分别加入 1.0% 对氨基苯磺酰胺溶液 0.50ml ,摇匀。 5min 后加入 0.10% NEDD 溶液 0.50ml ,摇匀。 20min 后,用 1cm 比色皿,在波长 540nm 处,以水为参比,测定吸光度,以吸光度($A-A_0$)对亚硝酸根含量(μg),绘制标准曲线。

(3) 样品测定

吸取 5.00~20.00ml 样品于 25ml 中, 加入 20%氯化钼溶液 2.0ml, 用水稀释至标线, 以下步骤同标准曲线的绘制, 从标准曲线上查得亚硝酸根的含量。

5. 计算

$$\text{亚硝酸根}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得亚硝酸根含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积}(\text{ml})}$$

六、氯离子

降水中氯离子 (Cl^-) 主要来源于气溶胶中氯化物的溶解、气态氯化氢的污染以及海雾中的氯化物。降水中氯离子浓度一般在 (0.1~1.0) mg/L 之间, 有时浓度高达数十毫克/升, 测定方法有: 硫氰酸汞分光光度法、离子色谱法。经 10 个实验室验证, 测定 Cl^- 为 1.00mg/L, 并含有 F^- 0.20mg/L、 SO_4^{2-} 6.00mg/L、 NO_3^- 1.20mg/L、 K^+ 2.98mg/L、 Na^+ 0.44mg/L 的合成水样, 测定的精密度和准确度较好, 结果见表 4-2-8。

表 4-2-8 两种氯离子测定方法的精密度和准确度

方法	实验室个数	\bar{x}	s	CV(%)	相对误差(%)	降水样品加标回收率(%)
硫氰酸汞分光光度法	5	0.97	0.040	4.1	-3.0	88.5~103.0
离子色谱法	6	0.982	0.020	2.1	-1.8	94.8~99.0

(一) 离子色谱法 (A)

见本章三、硫酸根 (一) 离子色谱法。

(二) 硫氰酸汞分光光度法 (A)

1. 原理

氯离子与硫氰酸汞反应, 生成难电离的二氯化汞分子, 置换出的硫氰酸根离子与三价铁离子反应, 生成樱红色的硫氰酸铁络合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

本方法的检出限为 0.3mg/L, 测定上限为 6.0mg/L。

2. 仪器

- ① 具塞比色管, 10ml。
- ② 容量瓶: 500ml、1000ml。
- ③ 砂芯漏斗: G_3 或 G_4 。
- ④ 分光光度计。

(A) 本方法与 GB13580.9—92 等效。

3. 试剂

①硫氰酸钾溶液 40g/L: 称 4g 硫氰酸钾 (KCNS) 溶于水, 稀释至 100ml。

②0.40% (m/V) 硫氰酸汞-乙醇溶液: 称取 0.40g 硫氰酸汞, 用无水乙醇配成 100ml 溶液。放置一周后将上清液吸于另一棕色细口瓶备用。

硫氰酸汞的制备: 称 5g 硝酸汞 ($\text{Hg}(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) 溶于 200ml 硝酸溶液中, 加 3ml 硫酸铁铵溶液, 在搅拌下, 滴加 4% 硫氰酸钾溶液至试液呈微橙红色为止。生成硫氰酸汞白色沉淀, 用 G3 砂芯漏斗过滤, 并用水充分洗涤 (用倾洗法), 将沉淀放入干燥器中自然干燥, 贮于棕色瓶中。

③ (1+2) 高氯酸溶液。

④6.0% (m/V) 硫酸铁铵溶液: 称取 6.0g 硫酸铁铵, 用 (1+2) 高氯酸溶解并稀释至 100ml。如浑浊应过滤。

⑤氯化物标准贮备液: 称取 2.103g 氯化钾 (105℃ 烘干 2h), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.000mg 氯离子。

⑥氯化物标准使用液: 吸取氯化钾标准贮备液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 10.0 μg 氯离子。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取八支 10ml 干燥的比色管, 按表 4-2-9 配制标准系列。

表 4-2-9 氯化钾标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
氯化物标准使用液(ml)	0	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00	2.50	3.00
蒸馏水(ml)	5.00	4.80	4.50	4.00	3.50	3.00	2.50	2.00
氯离子含量(μg)	0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	25.0	30.0

②向各管中加入 6.0% 硫酸铁铵溶液 2.00ml, 混匀。再加 0.40% 硫氰酸汞-乙醇溶液 1.00ml, 加水至 10.00ml 混匀。于室温下放置 20min, 用 2cm 比色皿, 在波长 460nm 处, 以水为参比, 测定吸光度。以吸光度 ($A - A_0$) 对氯离子含量 (μg), 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

吸取 5.00ml 水样 (若样品中氯离子含量超过 30 μg , 可酌情少取, 加蒸馏水至 5.00ml) 于 10ml 干燥的比色管中, 以下步骤同标准曲线的绘制。从标准曲线上查得氯离子的含量。

5. 计算

$$\text{氯离子}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得氯离子含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积(ml)}}$$

6. 说明

①用过的比色管和玻璃容器, 均需用 (1+1) 硝酸溶液洗涤, 再用蒸馏水或去离

子水充分洗涤，不能用自来水冲洗，以防止有氟化物沾污。

②一般试剂空白吸光度较高，且不稳定，应多次测其吸光度，在获得稳定读数后，再绘制标准曲线及进行样品测定。测定时一定要注意实验室环境的清洁，注意防尘。

③本方法受其他卤化物、硫化物及氰化物的干扰，但一般降水中这些离子含量极微，不致影响样品测定。

七、氟离子

降水中氟离子的浓度通常较低，约在 0.01~1mg/L，主要来自工业污染、燃料及空气颗粒物中可溶性氟化物。监测降水中氟化物对局部地区氟污染治理是很重要的。测定方法有：氟试剂分光光度法；离子色谱法。经八个实验室验证，测定 F 为 0.20mg/L，并含有 Cl^- 1.00mg/L、 SO_4^{2-} 6.00mg/L、 NO_3^- 1.20mg/L、 K^+ 2.98mg/L、 Na^+ 0.44mg/L 的合成水样，测定的精密度和准确度较好。结果见表 4-2-10。

表 4-2-10 两种氟离子测定方法的精密度和准确度

方法	实验室个数	\bar{F}	s	C.V.(%)	相对误差(%)	实际降水样品加标回收率范围(%)
分光光度法	3	0.199	0.03	1.3	-0.5	94.5~105
离子色谱法	5	0.199	0.002	1.1	-0.5	97~102

(一) 离子色谱法 (A)

见本章二、硫酸根 (一) 离子色谱法。

(二) 氟试剂分光光度法 (A)

1. 原理

在 pH4.1 的乙酸缓冲介质中，氟离子与氟试剂及硝酸镉反应生成蓝色的三元络合物，络合物颜色深度与氟离子浓度成正比，可于波长 620nm 处测定吸光度。

本方法的检出限为 0.05mg/L，测定上限为 1.8mg/L。降水中共存离子不干扰氟离子的测定。

2. 仪器

- ①具塞比色管：25ml。
- ②容量瓶：100ml、1000ml。
- ③分光光度计。
- ④酸度计。

(A) 本方法与 GB 13580.10—92 等效。

3. 试剂

①氟化物标准贮备液：称取 0.2210g 氟化钠（优级纯，105℃烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，贮于聚乙烯塑料瓶中。此溶液每毫升含 100.0 μ g 氟离子。

②氟化物标准使用液：吸取氟化钠标准贮备液 2.00ml 于 100ml 容量瓶中，用水稀释至标线，贮于聚乙烯塑料瓶中。此溶液每毫升含 2.00 μ g 氟离子。临用现配。

③0.001mol/L 氟试剂溶液（3-氨基-4-甲基-6-萘酚-N, N'-二乙酸）：称取 0.193g 氟试剂，用少量水润湿，滴加 1.0mol/L 氢氧化钠溶液使之溶解，再加 0.13g 乙酸钠（CH₃COONa · 3H₂O），用 1.0mol/L 盐酸溶液调 pH 至 5.0，用水稀释至 500ml。

④0.001mol/L 硝酸镧溶液：称取 0.433g 硝酸镧（La(NO₃)₃ · 6H₂O），用少量 1.0mol/L 盐酸溶液溶解，用乙酸钠调 pH 为 4.1，加水稀释至 1000ml。

⑤pH4.1 缓冲溶液：称取 35g 无水乙酸钠，溶解于 800ml 水中，加冰乙酸 75ml，用水稀释至 1000ml 用酸度计校准。

⑥混合显色剂：按（3+1+3+3）（体积比）的比例，吸取 0.001mol/L 氟试剂溶液、pH4.1 的缓冲溶液、丙酮、0.001mol/L 硝酸镧溶液混合即得。临用现配。

4. 步骤

（1）标准曲线的绘制

①取六支 25ml 比色管，按表 4-2-11 配制标准系列。

表 4-2-11 氟化钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
氟化物标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00
蒸馏水(ml)	10.00	9.50	9.00	8.00	7.00	6.00
混合显色剂(ml)	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00	10.00
氟离子含量(μ g)	0.00	1.00	2.00	4.00	6.00	8.00

②各管用水稀释至标线，摇匀，放置 0.5h。用 3cm 比色皿，在波长 620nm 处，以试剂空白为参比，测定吸光度 A。以吸光度 A 对氟离子含量（ μ g）绘制标准曲线。

（2）样品测定

吸取降水样品 1.00~10.00ml（视降水样品中氟离子含量而定）于 25ml 比色管中。以下步骤同标准曲线的绘制。从标准曲线上查得氟离子含量。

5. 计算

$$\text{氟离子}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得氟离子含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积}(\text{ml})}$$

6. 说明

①用增色反应的氨试剂法测定氨，灵敏度较用茜素络合色法时高，色泽可稳定 24h 左右，蓝色络合物的吸光度受显色剂的 pH 值、丙酮及缓冲溶液用量的影响较大。

②温度对显色有影响，因此样品测定要与标准曲线绘制的条件一致。

八、铵离子

降水中铵离子来自空气中的氨及颗粒物中的铵盐。氨是某些工业的排放物，以及含氮化肥的分解挥发释放到空气中，也是含氮有机物质腐败时生物分解的产物。在气温低的冬天，浓度普遍很低，有时甚至检不出。而在炎热的夏天，浓度则较高，它对降水中的酸性物质具有中和作用。其浓度一般为零至几毫克/升。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；离子色谱法。经 11 个实验室验证，测定含 NH_4^+ 1.03mg/L，并含有 Cl^- 0.943mg/L 的合成水样，纳氏试剂分光光度法和次氯酸钠-水杨酸分光光度法之间是有可比性的，测定的精密度和准确度较好，结果见表 4-2-12。

表 4-2-12 两种铵离子测定方法的精密度和准确度

方法	实验室个数	\bar{x}	s	C.V.(%)	相对误差(%)	实际降水样品加标回收率范围(%)
纳氏试剂分光光度法	7	1.02	0.047	4.6	-1.0	98.2~104.3
次氯酸钠-水杨酸分光光度法	4	1.03	0.049	4.7	0.0	89.1~100.1

(一) 纳氏试剂分光光度法 (A)

1. 原理

在碱性溶液中，铵离子同纳氏试剂反应生成黄棕色化合物，根据颜色深浅，用分光光度法测定。在强碱性介质中 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 等离子会析出氢氧化物沉淀，干扰测定，可用酒石酸钾钠掩蔽。

本方法的检出限为 0.02mg/L，测定上限为 2.00mg/L。

2. 仪器

- ①具塞比色管：25ml。
- ②容量瓶：250ml、500ml。
- ③分光光度计。

3. 试剂

所有试剂均用无氨水配制。无氨水的制备：

(A) 本方法与 GB13580.11—92 等效。

a. 蒸馏法：每升水中加 0.10ml 浓硫酸进行蒸馏，馏出液收于玻璃容器中。

b. 离子交换法：将蒸馏水通过混合型离子交换纯水器来制备大量的无氨水。

① 纳氏试剂：称取 5.0g 氯化汞 (HgCl_2)，溶解于 20ml 热水中，搅拌使氯化汞溶解（必要时微微加热）。再称取 10.0g 碘化钾，溶解于 10ml 水中，然后将氯化汞溶液分数次缓慢地加到碘化钾溶液中，不断搅拌，至有砖红色沉淀出现为止。待冷却后，加入氢氧化钾溶液（将 30g 氢氧化钾溶解于 60ml 水中），充分冷却后，加水稀释至 200ml。再加入 0.5ml 氯化汞溶液，静置 1d，贮于棕色细口瓶中备用。使用时勿摇动溶液，取上清液为显色剂。

② 酒石酸钾钠溶液：称取 50g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)，溶解于水中，加热煮沸以驱除氨，待冷却后稀释至 100ml。

③ 铵标准贮备液：称取 3.819g 氯化铵（优级纯，105℃ 烘干 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.000mg 铵离子。

④ 铵标准使用液：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，摇匀。此溶液每毫升含 10.0 μg 铵离子。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

① 取六支 25ml 比色管，按表 4-2-13 配制标准系列。

表 4-2-13 氯化铵标准系列

管号	0	1	2	3	4	5
铵标准使用液(ml)	0	0.40	0.80	1.60	2.00	2.40
铵离子含量(μg)	0	4.0	8.0	16.0	20.0	24.0

② 各管加水至标线，并加入 1~2 滴 0.05~0.1ml 酒石酸钾钠溶液，摇匀。再加入 0.50ml 纳氏试剂，盖塞摇匀。放置 10min 后，用 3cm 比色皿，在波长 420nm 处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度 ($A-A_0$) 对铵离子含量 (μg) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

吸取 25.00ml 样品于干燥的 25ml 比色管中，以下步骤同标准曲线的绘制。从标准曲线上查得铵离子的含量。

5. 计算

$$\text{铵离子}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得铵离子含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积}(\text{ml})}$$

6. 说明

① 当铵离子浓度高达 2mg/L 时，铵离子标准使用液的吸取量要加大 1 倍。用 2cm 或 1cm 比色皿测定吸光度、绘制标准曲线及进行样品测定。

② 当溶液温度低于 10℃ 时，应在水浴上加热到正常温度 (20℃ 左右) 或适当延长反应时间，再测定吸光度。

③ 当废水样品浑浊时，应先将样品预处理：于 100ml 样品中，加入 1ml 硫酸锌溶液和

25%氢氧化钠溶液 0.1~0.2ml, 调节 pH 约为 10, 混匀即生成白色沉淀, 放置 10min, 过滤, 弃去初滤液 10~20ml, 再取滤液分析。

④铵离子是降水中的主要阳离子之一, 但在降水中很不稳定, 取样后应尽快进行分析。

⑤汞盐剧毒, 使用过程中要小心, 用后的比色管用稀硫酸清洗后, 再用自来水和蒸馏水冲洗后空干 (切勿在烘箱中烘干! 因为未洗掉的汞挥发到空气中, 会引起中毒)。

(二) 次氯酸钠-水杨酸分光光度法 (A)

1. 原理

在碱性介质中, 氯与次氯酸盐和水杨酸反应生成一种非常稳定的蓝色化合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。

本方法的检出限为 0.01mg/L, 测定上限为 1.2mg/L。降水中, 一般共存离子不干扰测定。

2. 仪器

- ①具塞比色管: 10ml。
- ②容量瓶: 200ml、250ml、500ml。
- ③分光光度计。

3. 试剂

所有试剂均用无氨水配制, 无氨水制备方法 (一) 纳氏试剂分光光度法。

①按标准制备液和使用液: 同 (一) 纳氏试剂分光光度法试剂③和④。

②水杨酸-酒石酸钾钠溶液: 称取 10g 水杨酸于 150ml 烧杯中, 加适量的水, 再加入 5.0mol/L 氢氧化钠溶液 15ml, 搅拌使之溶解, 另称取 10g 酒石酸钾钠 ($\text{KNaC}_4\text{H}_4\text{O}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$), 溶解于水, 加热煮沸以除去氧, 冷却后, 与上述溶液合并移入 200ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 混匀, 此溶液 pH 为 6.0~6.5。

③1.0% (m/V) 硝普钠溶液: 称取 0.10g 硝普钠 (亚硝基铁氰化钠), 于 10ml 比色管中, 加水至标线, 振荡使之溶解, 临用现配。

④次氯酸钠溶液: 可用市售的安替福民溶液, 也可自制, 自制的方法为: 将浓盐酸逐滴作用于高锰酸钾, 将逸出的氯气导入 2mol/L 氢氧化钠溶液中。

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量。

有效氯的标定: 吸取 1.00ml 次氯酸钠溶液于碘量瓶中, 加入 50ml 水、2g 碘化钾, 混匀, 然后加入 6mol/L ($\text{C}(1/2\text{H}_2\text{SO}_4)$) 硫酸溶液 5ml, 盖上塞子, 混匀, 置于暗处 5min 后, 用硫代硫酸钠标准溶液 ($\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3)=0.1\text{mol/L}$) 滴定到溶液呈淡黄色, 加入 1ml 淀粉溶液, 继续滴定至溶液蓝色刚消失时即为终点, 其有效氯按下式计算。

$$\text{有效氯 (Cl}_2\text{ \%)} = \frac{\text{C}(\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3) \cdot V \times 35.45}{1000} \times 100$$

(A) 本方法与 GB 13580.10—92 等效。

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 ——滴定时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 ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) 的氯气 ($1/2\text{Cl}_2$) 的质量, g。

游离碱的标定: 吸取 1.00ml 次氯酸钠溶液于 150ml 锥形瓶中, 加入适量水, 以酚酞作指示剂, 用 0.1mol/L 盐酸标准溶液滴定至红色消失时即为终点。

取上述部分溶液用稀氢氧化钠溶液稀释至溶液中含有有效氯为 0.35% (m/m)、游离碱为 0.75mol/L (以 NaOH 计) 的次氯酸钠溶液, 贮于棕色滴瓶, 可稳定一周。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取七支 10ml 比色管, 按表 4-2-14 配制标准系列。

表 4-2-14 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
铵离子含量(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, 1.0% 硼酸溶液 2 滴, 用水稀释至 9ml 左右, 加入 2 滴次氯酸钠溶液, 用水稀释至标线, 摇匀。放置 1h, 用 1cm 比色皿, 在波长 698nm 处, 以水为参比, 测定吸光度, 以吸光度对铵离子含量 (μg) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

吸取样品 5.00ml 于 10ml 比色管中, 以下步骤同标准曲线的绘制。从标准曲线上查得铵离子的含量。

5. 计算

$$\text{铵离子}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得铵离子}(\mu\text{g})}{\text{取样体积}(\text{ml})}$$

6. 说明

①当降水中铵离子浓度较高时, 可将标准系列中铵离子含量提高至 4~24 μg , 用 0.5cm 比色皿测定吸光度。当铵离子浓度较低时, 可将标准液稀释成每毫升含 1.0 μg 铵离子的标准使用液, 用于配制含铵离子 0.5~4 μg 的标准系列, 用 3cm 比色皿测定吸光度。

②当室温高于 20℃时, 0.5h 即可发色完全; 当室温低于 15℃时, 1h 足可以发色完全。溶液发色完全后, 颜色可稳定 24h。

(三) 离子色谱法 (C)

1. 原理

离子色谱法测定阳离子是利用离子交换原理进行分离。由抑制器抑制淋洗液, 扣除背

景电导, 然后利用电导检测器进行测定。根据混合标准溶液中各阳离子出峰的保留时间以及峰高(或峰面积)可定性和定量样品中的 K^+ 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 。

本方法的适宜浓度范围和最低检出浓度依仪器的不同灵敏度档而定。

2. 仪器

- ①离子色谱仪具电导检测器。
- ②色谱柱: 阴离子分离柱和阴离子保护柱。
- ③抑制器。
- ④记录仪、积分仪(或微机数据处理系统)。
- ⑤微孔滤膜过滤器。

3. 试剂

①淋洗贮备液(18mol/L): 称取磷酸(优级纯, 105℃烘2h)溶解于水, 移入1000ml容量瓶中, 水稀释至标线, 过滤, 贮存于冰箱内。

②淋洗液使用液: 吸取淋洗液贮备液1.00ml于1000ml容量瓶中, 用水稀释至标线。

③再生液: 根据仪器要求配制。

④铵标准贮备液: 称取3.8190g氯化铵(优级纯, 105℃烘2h), 溶解于水, 移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含1.000mg铵离子。

⑤钾标准贮备液: 称取1.9068g氯化钾(优级纯, 150℃烘2h), 溶解于水, 加入(1+1)硝酸2ml, 稀释至1000ml, 均匀。此溶液每毫升含1.000mg钾离子。

⑥钠标准贮备液: 称取2.5422g氯化钠(优级纯, 150℃烘2h), 溶解于水, 加(1+1)硝酸2ml, 稀释至1000ml, 均匀。此溶液每毫升含1.000mg钠离子。

⑦钙标准贮备液: 称取2.4973g碳酸钙(优级纯, 105℃烘2h), 置于100ml烧杯中, 加20ml水润湿, 小心滴加(1+1)硝酸溶液至完全溶解后, 再加10ml, 加热煮沸除去二氧化碳, 冷却后移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含1.000mg钙离子。

⑧镁标准贮备液: 称取0.1658g氧化镁(MgO, 光谱纯, 800℃灼烧至恒重), 置于100ml烧杯中, 加20ml水润湿, 滴加(1+1)硝酸溶液至完全溶解后, 再加10ml, 加热煮沸, 冷却后移入1000ml容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含0.100mg镁离子。

⑨五种阳离子混合标准使用液: 配制混合标准溶液的浓度应与降水中待测离子浓度接近。例如, 配制含有钾5.0μg/ml、钠5.0μg/ml、铵10.0μg/ml、钙20.0μg/ml、镁20.0μg/ml的混合使用液, 分别吸取5.0ml钾离子标准贮备液、5.0ml钠离子标准使用液、10.0ml铵离子标准贮备液、20.0ml钙的标准贮备液、20.0ml镁离子的标准贮备液于1000ml容量瓶中, 用水稀释至标线, 贮于聚乙烯塑料瓶中, 于冰箱中保存, 可使用1个月。

4. 步骤

(1) 色谱条件

不同型号的仪器, 可根据仪器说明书自行选定。

(2) 校准曲线的绘制

①用混合标准使用液，配制五个标准系列，测定其峰高（或峰面积），标准谱图见图 4-2-2。

②以峰高（或峰面积）为纵坐标，以离子浓度（mg/L）为横坐标，用最小二乘法计算校准曲线的回归方程，或绘制工作曲线。

(3) 样品测定

降水样品的处理：降水样品均滴微孔滤膜过滤，除去降水中尘埃颗粒物、微生物体。

(4) 空白试验

以试验水代替水样，经 0.45 μm 滤膜过滤后进行色谱分析。

(5) 校准曲线的校准

用标准样品对校准曲线进行校准。

5. 计算

按下式计算降水中阳离子的浓度

$$\text{阳离子}(\text{mg/L}) = \frac{h - h_0 - a}{b}$$

式中： h ——样品的峰高（或峰面积）；

h_0 ——空白峰峰高（或峰面积）测定值；

b ——回归方程的斜率；

a ——回归方程的截距。

6. 说明

①离子色谱法所用去离子水的电导率应小于 0.5 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ，并用微孔滤膜过滤。

②因为不同分离柱、环境温度对分离度及保留时间均有影响，操作者可根据具体情况和经验对淋洗液浓度进行适当的调整。

③整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

④在与绘制校准曲线相同的色谱条件下测定样品的保留时间和峰高（或峰面积）。

⑤在淋洗液、再生液改变时，或分析 20 个样品后，都要对标准曲线进行校准。

假如任何一个离子的响应值或保留时间大于预期值的 $\pm 10\%$ 时，必须用新的校准标样重新测定，如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$ 时，则需要重新绘制校准曲线。

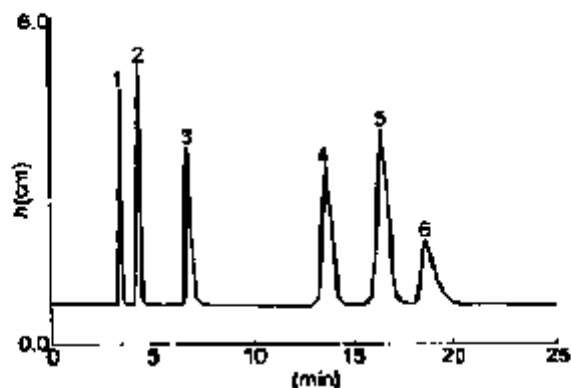


图 4-2-2 六种阳离子标准谱图

- 1— Li^+ (1.0ppm); 2— Na^+ (4.0ppm);
3— NH_4^+ (10.0ppm); 4— Mg^{2+} (5.0ppm);
5— Ca^{2+} (10.0ppm); 6— K^+ (10.0ppm)

九、钾、钠离子

降水中钾、钠离子的浓度为零至几个毫克/升。测定方法中，空气-乙炔贫焰原子吸收法灵敏度较高，而火焰光度法灵敏度较低。经五个实验室验证，用原子吸收分光光度法测定 K^+ 为 1.00mg/L、 Na^+ 为 1.20mg/L，并含有 Ca^{2+} 5.00mg/L、 Mg^{2+} 0.40mg/L、 Cl^- 2.76mg/L 的合成水样，测定的精密度和准确度较好。结果见表 4-2-15。

表 4-2-15 钾、钠离子测定的精密度和准确度

	实验室个数	\bar{x}	s	C.V.(%)	相对误差(%)	实际降水样品回收率范围(%)
钾离子	5	1.03	0.021	2.0	-3.0	98.1~104.2
钠离子	5	1.23	0.040	3.2	+2.5	96.7~100.9

(一) 原子吸收分光光度法 (A)

1. 原理

火焰原子吸收分光光度法是根据某元素的基态原子对该元素的特征波长辐射产生选择性吸收来进行测定的分析方法。将降水试样吸入空气-乙炔火焰中，分别在波长 766.4nm 和 589.0nm 处测定钾、钠离子的吸光度，绘制标准曲线。由于钾、钠离子易电离，有干扰。因此在试样中加入消电离剂（氯化铯或硝酸铯）即可消除。

本方法的适宜浓度范围：本方法的检出限：钾离子为 0.01mg/L，钠离子为 0.01mg/L。测定上限：钾离子为 4.0mg/L，钠离子为 4.0mg/L。

2. 仪器

- ① 具塞比色管：10ml。
- ② 容量瓶：200ml、500ml、1000ml。
- ③ 原子吸收分光光度计。
- ④ 钾、钠元素空心阴极灯。

3. 试剂

① 钾标准贮备液：称取 1.907g 氯化钾（110℃ 烘 2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 1.000mg 钾离子。

② 钠标准贮备液：称取 2.542g 氯化钠（140℃ 烘 1h~2h），溶解于水，移入 1000ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 1.000mg 钠离子。

③ 钾、钠混合标准使用液：分别吸取氯化钾、氯化钠标准贮备液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，用水稀释至标线，此溶液每毫升含 10.00μg 钾离子、10.00μg 钠离子。

④ 硝酸铯溶液：称取 2.9g 硝酸铯 ($CsNO_3$)，溶解于水，稀释至 200ml。此溶液每毫升约含 10mg 铯离子。

(A) 本方法与 GB 13580.12—92 等效。

4. 步骤

根据不同类型的原子吸收分光光度计说明书,选择最佳仪器参数。开机预热 0.5h,待仪器稳定后进行测定。选用贫燃型空气-乙炔火焰,测量高度 7.0~7.5mm。

(1) 标准曲线的绘制

①取八支 10ml 比色管,按表 4-2-16 配制标准系列。

表 4-2-16 氯化钾、氯化钠标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6	7
钾、钠混合标准使用液(ml)	0	0.20	0.50	1.00	1.50	2.00	3.00	4.00
钾离子含量(μg)	0	2.0	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0
钠离子含量(μg)	0	3.0	5.0	10.0	15.0	20.0	30.0	40.0

②向各瓶中加入 0.50ml 硝酸铯溶液,用水稀释至标线,摇匀。顺次喷入空气-乙炔火焰中,测定吸光度。分别以钾、钠离子的吸光度对其相应的含量(μg)绘制标准曲线。

(2) 样品测定

吸取 10.00ml 样品于干燥的 10ml 比色管中,加入 0.50ml 硝酸铯溶液,摇匀,以下步骤同标准曲线的绘制,从标准曲线上查得钾、钠离子的含量。

5. 计算

$$\text{钾(钠)离子}(\mu\text{g/ml}) = \text{测得浓度} \times 1.05$$

式中:系数 1.05 = (样品体积+硝酸铯溶液体积)/样品体积。

6. 说明

①钠的 589.0nm (最灵敏线)和 589.6nm (次灵敏线)两条谱线相距很近,为提高测定的灵敏度和获得较宽的线性范围,应选择较小的狭缝宽度。

②降水中共存离子对钾、钠离子测定均无干扰,在火焰中出现的电离干扰可加入硝酸铯溶液予以消除。

③玻璃器皿均用 5%硝酸溶液浸泡,用去离子水冲洗,并做空白检验。操作中注意防尘。

(二) 离子色谱法(C)

见本章八,按测定方法(三)离子色谱法。

十、钙、镁离子

钙、镁离子是降水中的主要阳离子之一,其浓度一般在 0.x~xx mg/L 之间,它对降水中酸性物质起着重要的中和作用。测定方法有:原子吸收分光光度法;络合滴定法;偶氮胂(Ⅲ)分光光度法。经 17 个实验室测定 Ca^{2+} 为 5.00mg/L,并含有 Mg^{2+} 0.401mg/L、 K^+ 1.00mg/L、 Na^+ 1.20mg/L、 Cl^- 2.76mg/L 的合成水样。三种方法之间是有可比性的,

测定的精密度和准确度较好, 结果见表 4-2-17。离子色谱法可作为试行方法。

表 4-2-17 三种钙离子测定方法的精密度和准确度

方法	实验室个数	\bar{x}	s	C.P.(%)	相对误差(%)	实际降水样品加标回收率范围(%)
原子吸收分光光度法	8	5.02	0.054	1.0	+0.4	93.6~103.6
络合滴定法	5	5.36	2.19	4.1	+7.2	97.7~102.0
分光光度法	4	5.10	0.118	2.3	+2.0	88.8~104

(一) 原子吸收分光光度法 (A)

1. 原理

火焰原子吸收分光光度法是根据某元素的基态原子对该元素的特征光谱辐射产生选择性吸收来进行测定的分析方法。将降水试样喷入空气-乙炔火焰中, 分别在波长 422.6nm 和 285.2nm 处测定钙、镁离子的吸光度, 绘制标准曲线。样品中若有 Al^{3+} 、 Be^{2+} 、 Ti^{4+} 等离子存在, 会产生负干扰, 可加入释放剂氯化铜、硝酸铜或氯化锶予以消除。

本方法的适宜浓度范围: 本方法的检出限: 钙离子为 0.02mg/L, 镁离子为 0.003mg/L。测定上限: 钙离子为 7.0mg/L, 镁离子为 0.50mg/L。

2. 仪器

- ①具塞比色管: 10ml。
- ②容量瓶: 100ml、500ml、1000ml。
- ③原子吸收分光光度计。
- ④钙、镁元素空心阴极灯。

3. 试剂

①钙标准贮备液: 称取 2.4973g 碳酸钙 (优级纯, 105℃烘 2h), 置于 100ml 烧杯中, 加 20ml 水润湿, 小心滴加 (1+1) 硝酸溶液至完全溶解后, 再加 10ml, 加热煮沸除去二氧化碳, 冷却后移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 1.000mg 钙离子。

②镁标准贮备液: 称取 0.1658g 氧化镁 (MgO , 光谱纯, 800℃灼烧至恒重), 置于 100ml 烧杯中, 加 20ml 水润湿, 滴加 (1+1) 硝酸溶液至完全溶解后, 再加 10ml, 加热煮沸, 冷却后移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 100.0 μ g 镁离子。

③钙、镁混合标准使用液: 分别吸取硝酸钙、硝酸镁标准贮备液 10.00ml 和 5.00ml, 置于 100ml 容量瓶中, 加 (1+1) 硝酸溶液 2.0ml, 用水稀释至标线。此溶液每毫升含 50.0 μ g 钙离子、5.0 μ g 镁离子。

④硝酸铜溶液: 称取 23.5g 氧化铜 (La_2O_3), 用少量 (1+1) 硝酸溶液溶解, 蒸至近干,

(A) 本方法与 GB 13580.13—92 等效。

加 5% (V/V) 硝酸溶液 200ml, 微热溶解。此溶液中铜的浓度为 10% (m/V)。

4. 步骤

根据不同型号的原子吸收分光光度计说明书, 选择最佳仪器参数, 开机预热, 待仪器稳定后进行测定。

(1) 标准曲线的绘制

①取七支 10ml 比色管, 按表 4-2-18 配制标准系列。

表 4-2-18 硝酸铜、硝酸镁标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
混合标准使用液(ml)	0	0.10	0.20	0.40	0.60	0.80	1.00
钙离子含量(μg)	0	5.0	10	20	30	40	50
镁离子含量(μg)	0	0.5	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0

向各管中加水至标线, 再加入硝酸铜溶液 0.20ml, 摇匀。依次吸入空气-乙炔火焰中, 测定吸光度。分别以钙、镁离子的吸光度对其相应的含量 (μg) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

吸取 10.00ml 样品于干燥的 10ml 比色管中 (若样品中钙、镁离子浓度分别超过 5.0mg/L 和 0.5mg/L, 可酌情少取样品, 然后加水至 10ml), 加入硝酸铜溶液 0.20ml, 摇匀。以下步骤同标准曲线的绘制。从标准曲线上查得钙、镁离子的含量。

5. 计算

$$\text{钙(镁)离子}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得钙(镁)离子含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积(ml)}}$$

6. 说明

①降水中 K^+ 、 Na^+ 、 Fe^{3+} 、 PO_4^{3-} 各 10mg/L, HCO_3^- 、 SiO_3^{2-} 各 100mg/L 均不影响钙、镁离子的测定。加入硝酸铜溶液 0.20ml, 可消除 20mg/L Al^{3+} 的负干扰。其它干扰离子在降水中含量很低, 可以不考虑。

②玻璃容器用 (1+1) 硝酸溶液浸泡 24h 后, 再用去离子水冲洗。

③硝酸铜溶液在使用前要检查该试剂的纯度, 同时每批样品分析应做全程序试剂的空白检验。

(二) 偶氮氯磷 III 分光光度法测定钙 (B)

1. 原理

在 pH2.2 的酸性介质中, 钙离子与偶氮氯磷 (III) 反应生成蓝紫色络合物, 根据颜色深浅, 用分光光度法测定。当有掩蔽剂 $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 存在时, 降水中共存离子不干扰测定。本方法的检出限为 0.007mg/L, 测量上限为 1.2mg/L。

2. 仪器

- ①具塞比色管：25ml。
- ②容量瓶：100ml、500ml。
- ③分光光度计。

3. 试剂

①钙标准贮备液：称取 0.6243g 碳酸钙 (CaCO_3 ，含量 $\geq 99.9\%$ ， 180°C 烘干 2h)，置于 100ml 烧杯中，加 20ml 水润湿，小心滴加 (1-1) 盐酸溶液 5ml，使之溶解，小心加热除去二氧化碳，冷却后，移入 500ml 容量瓶中，加水稀释至标线。此溶液每毫升含 500.0 μg 钙离子。

②钙标准使用液：吸取钙标准贮备液 5.00ml 于 500ml 容量瓶中，加水稀释至标线。此溶液每毫升含 5.00 μg 钙离子。

③0.02% (m/V) 偶氮氯膦 (III) ($(\text{ClC}_6\text{H}_4)_2(\text{PO}_2\text{H})_2\text{N:N}_2\text{C}_{11}\text{H}_2(\text{OH})_2(\text{SO}_2\text{NHC}_6\text{H}_5)_2$) 溶液：称取 0.10g 偶氮氯膦 (III) 溶解于水稀释至 500ml。

④ Na_2EDTA 溶液 $C=0.05\text{mol/L}$ ：称取 1.86g 二水合乙二胺四乙酸二钠盐，溶解于水，稀释至 100ml。

⑤0.02mol/L 氢氧化钠溶液。

⑥盐酸溶液：0.01mol/L、0.10mol/L。

⑦1% (m/V) 邻硝基酚指示剂：用含 50% 的乙醇水溶液配制。

4. 步骤

(1) 标准曲线的绘制

①取七支 25ml 比色管，按表 4-2-19 配制标准系列。

表 4-2-19 氯化钙标准系列

管号	0	1	2	3	4	5	6
钙标准使用液(ml)	0	0.50	1.00	2.00	3.00	4.00	5.00
钙离子含量(μg)	0	2.5	5.00	10.0	15.0	20.0	25.0

②向各管中加入 1 滴邻硝基酚指示剂，滴入 0.02mol/L 氢氧化钠溶液至出现黄色，再滴入 0.01mol/L 盐酸溶液至黄色刚好消失，然后加入 0.10mol/L 盐酸 2.00ml、0.05mol/L $\text{Na}_2\text{-EDTA}$ 溶液 2.00ml，混匀后加入 0.02% 偶氮氯膦 (III) 溶液 5.00ml，用水稀释至标线。用 3cm 比色皿，在波长 664nm 处，以水为参比，测定吸光度。以吸光度 ($A-A_0$) 对钙离子含量 (μg) 绘制标准曲线。

(2) 样品测定

吸取降水样品 1.00~10.00ml (视样品中钙离子含量而定) 于 25ml 比色管中，以下步骤同标准曲线的绘制，从标准曲线上查得钙离子含量。

5. 计算

$$\text{钙离子}(\mu\text{g/ml}) = \frac{\text{测得钙离子含量}(\mu\text{g})}{\text{取样体积(ml)}}$$

(三) 离子色谱法 (B)

见本章八、铵的测定方法 (三) 离子色谱法。

十一、甲酸、乙酸

在边远地区和海洋, 由于植物、藻类生长旺季在有阳光照射下会释放出异戊二烯、萜烯和 α -萜烯及其他一些挥发性有机物, 经过一系列光化学氧化反应, 最终形成甲酸、乙酸。这些甲酸和乙酸是自然源产生的, 在边远地区对降水酸度贡献率达 60%。在一般地区对降水酸度的贡献率可达 10%~20%。在大中城市人为污染的甲醛、乙醇、乙醛及挥发性有机物也可经光化学氧化形成甲酸、乙酸, 可见在城市中降水的甲酸、乙酸有一部分来自人为源的污染。

离子色谱法 (C)

1. 原理

离子色谱法测定甲酸、乙酸离子是利用离子交换原理进行分离, 由抑制器抑制淋洗液, 扣除背景电导, 然后利用电导检测器进行测定, 根据混合标准溶液中各阴离子出峰的保留时间以及峰高 (或峰面积) 可定性和定量样品中的甲酸、乙酸离子。

本方法的适宜浓度范围和最低检出浓度依仪器的不同灵敏度档而定。

2. 仪器

- ① 离子色谱仪, 具电导检测器。
- ② 色谱柱: 阴离子分离柱和阴离子保护柱。
- ③ 抑制器。
- ④ 记录仪、积分仪 (或微机数据处理系统)。
- ⑤ 微孔滤膜过滤器。

3. 试剂

① 淋洗贮备液 (0.24mol/L Na_2CO_3 -0.3mol/L NaHCO_3): 称取 25.44g 碳酸钠 (优级纯, 105℃烘干 2h) 和 25.20g 碳酸氢钠 (优级纯, 105℃烘干 2h), 溶解于水, 移入 1000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线, 过滤, 贮存于聚乙烯塑料瓶中, 于冰箱内保存。

② 淋洗使用液: 吸取淋洗贮备液 20.00ml 于 2000ml 容量瓶中, 用水稀释至标线。

③ 再生液: 根据仪器配制。

④ 甲酸标准贮备液: 称取 1.511g 甲酸钠 (105℃烘干 2h), 溶解于水, 移入 1000ml 容

量瓶中,加入 10.00ml 淋洗贮备液,用水稀释至标线,贮于聚乙烯塑料瓶中,于冰箱内保存,此溶液每毫升含 1.000mg 甲酸根离子。

⑤乙酸标准贮备液:称取 1.390g 无水乙酸钠(105℃烘干 2h),溶解于水,移入 1000ml 容量瓶中,加入 10.00ml 淋洗贮备液,用水稀释至标线,贮于聚乙烯塑料瓶中,于冰箱内保存,此溶液每毫升含 1.000mg 乙酸根离子。

⑥两种阴离子混合使用液:取 1.00ml 甲酸标准贮备液,2ml 乙酸标准贮备液于 100ml 容量瓶中,用水稀释到标线。

4. 步骤

(1) 色谱条件

不同型号的仪器,可根据仪器说明书自行选定。

(2) 校准曲线的绘制

①用标准使用液,配制五个浓度水平的混合标准溶液,测定其峰高(或峰面积),标准谱图见图 4-2-3。

②以峰高(或峰面积)为纵坐标,以离子浓度(mg/L)为横坐标,用最小二乘法计算校准曲线的回归方程,或绘制工作曲线。

(3) 样品测定

①降水样品的处理:降水样品均需微孔滤膜过滤,除去降水中尘埃颗粒物和微生物体。

②进样后得出峰高(或峰面积),在校准曲线上查得样品浓度。

(4) 空白试验

以高纯水代替水样,经 0.45 μ m 滤膜过滤后进行色谱分析。

(5) 校准曲线的校准

用标准样品对校准曲线进行校准。

5. 计算

按下式计算降水中甲酸、乙酸离子的浓度:

$$\text{甲酸(乙酸)}(\text{mg/L}) = \frac{h - h_0 - a}{b}$$

式中: h ——样品的峰高(或峰面积);

h_0 ——空白峰峰高(或峰面积)测定值;

b ——回归方程的斜率;

a ——回归方程的截距。

6. 说明

①离子色谱法所用去离子水的电导率应小于 0.5 μ S/cm,并用微孔滤膜过滤。

②因为不同分离柱,环境温度对分离度及保留时间均有影响,操作者可具体情况

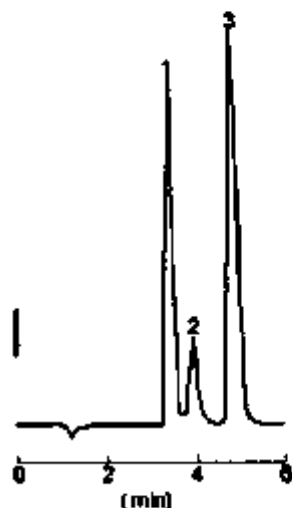


图 4-2-3 标准谱图

1—F⁻ (1.0ppm); 2—乙酸 (20.0ppm); 3—甲酸 (10.0ppm)

和经验对淋洗液各液（碳酸钠-碳酸氢钠溶液）的浓度比进行适当的调整。

③注意整个系统不要进气泡，否则会影响分离效果。

④在与绘制校准曲线相同的色谱条件下测定样品的保留时间和峰高（或峰面积）。

⑤在淋洗液、再生液改变时，或分析 20 个样品后，要对校准曲线进行校准。假如任何一种离子的响应值或保留时间大于预期值的 $\pm 10\%$ 时，必须用新的校准标样重新测定。如果其测定结果仍大于 $\pm 10\%$ 时，则需要重新绘制标准曲线。

主要参考文献

1. 国家环保局. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 1990
2. 中国环境保护标准汇编. 大气质量分析方法. 北京: 中国标准出版社, 2000
3. 东亚地区酸沉降监测网中国分析中心. 东亚地区酸沉降监测技术指南. 北京: 中国环境科学出版社, 2002
4. 牟胜芬, 刘克刚编著. 离子色谱方法及应用. 北京: 化学工业出版社, 2000

Vertical line on the left side of the page.

第五篇

污染源监测

第一章 采样

一、采样位置与采样点

有组织排放污染源有害物质的测定，通常是用采样管从烟道中抽取一定体积的烟气，通过捕集装置将有害物质捕集下来，然后根据捕集有害物质量和抽取的烟气体积，求出烟气中有害物质的浓度。根据有害物质的浓度和烟气的流量计算其排放量。这种测试方法的准确性很大程度上取决于抽取烟气样品的代表性，这就要求选择正确的采样位置和采样点。

无组织排放源有害物质的测定，通常是采集大气中的污染物，在监控点捕捉污染物的最高浓度。监控点的设置，要考虑排放源和建筑物的位置、单位周界围墙的高度和性质，单位区域内的主要地形的变化和气象条件，才能选择具有代表性的测点。

下面主要介绍有组织排放源采样位置、采样点的设置及采样方法，简要地描述无组织排放源的采样原则和恶臭污染物的采样原则。

(一) 采样位置

①采样位置应优先选择在垂直管段，应避开烟道弯头和断面急剧变化的部位。采样位置应设置在距弯头、阀门、变径管下游方向不小于6倍直径，和距上述部件上游方向不小于3倍直径处。对矩形烟道，其当量直径 $D=2AB/(A+B)$ ，式中 A 、 B 为边长。

②测试现场空间位置有限，很难满足上述要求时，则选择比较适宜的管段采样，但采样断面与弯头等距离至少是烟道直径的1.5倍，并应适当增加测点的数量。采样断面的气流最好在 5m/s 以上。

③对于气态污染物，由于混合比较均匀，其采样位置可不受上述规定限制，但应避开涡流区。如果同时测定排气流量，采样位置仍按①选取。

④采样位置应避开对测试人员操作有危险的场所。

⑤必要时应设置采样平台，采样平台应有足够的工作面积使工作人员安全、方便地操作。平台面积应不小于 1.5m^2 ，并设有 1.1m 高的护栏，采样孔距平台面约为 $1.2\sim 1.3\text{m}$ 。

(二) 采样孔和采样点

烟道内同一断面各点的气流速度和烟尘浓度分布通常是不均匀的，因此，必须按照一定原则在同一断面内进行多点测量，才能取得较为准确的数据。断面内测点的位置和数目，

主要根据烟道断面的形状、尺寸大小和流速分布均匀情况而定，不同形状的烟道，其采样孔和采样点的设置按下述方法确定。

1. 采样孔

①在选定的测定位置上开设采样孔，采样孔内径应不小于 80mm，采样孔管长应不大于 50mm。不使用时应用盖板、管堵或管帽封闭（图 5-1-1、图 5-1-2、图 5-1-3）。当采样孔仅用于采集气态污染物时，其内径应不小于 40mm。

②对正压下输送高温或有毒气体的烟道应采用带有闸板阀的密封采样孔（图 5-1-4）。

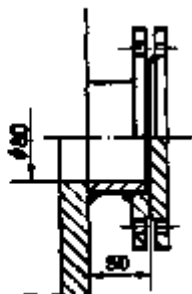


图 5-1-1 带有盖板的采样孔
(单位: mm)

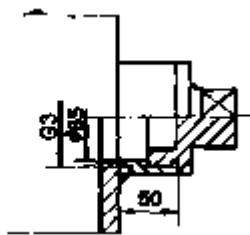


图 5-1-2 带有管堵的采样孔
(单位: mm)

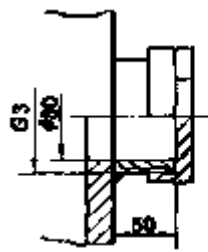


图 5-1-3 带有管帽的采样孔
(单位: mm)

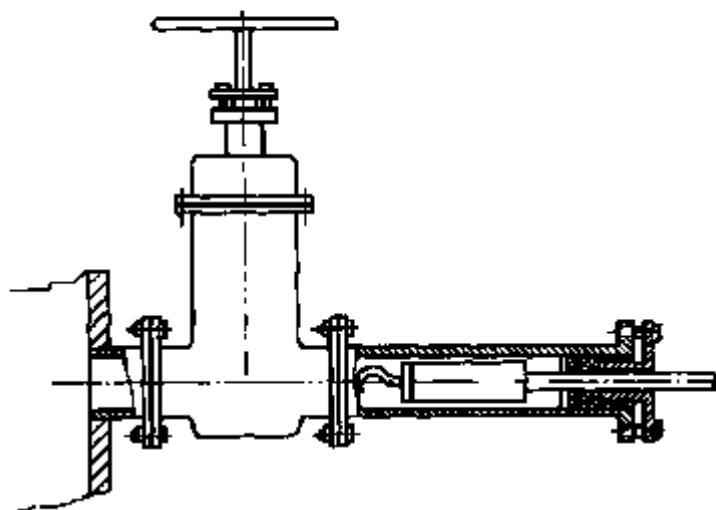


图 5-1-4 带有闸板阀的密封采样孔

③对圆形烟道，采样孔应设在包括各测定点在内的互相垂直的直径线上（图 5-1-5），对矩形或方形烟道，采样孔应设在包括各测定点在内的延长线上（图 5-1-6、图 5-1-7）。

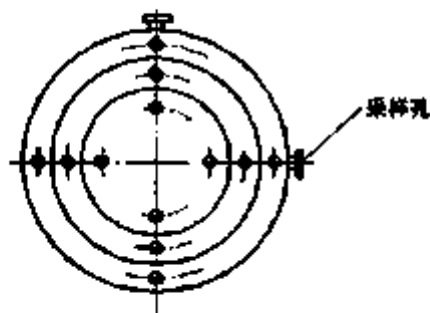


图 5-1-5 圆形断面的测定点

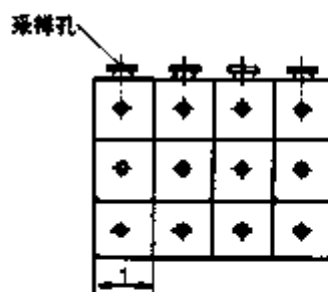


图 5-1-6 长方形断面的测定点

2. 采样点

(1) 圆形烟道

①将烟道分成适当数量的等面积同心环，各测点选在各环等面积中心线与呈垂直相交的两条直径线的交点上，其中一条直径线应在预期浓度变化最大的平面内，如当测点在弯头后，该直径线应位于弯头所在的平面 A-A 内（图 5-1-8）。

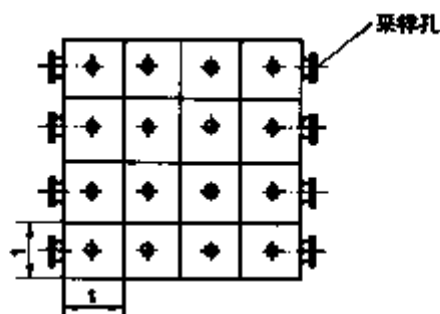


图 5-1-7 正方形断面的测定点

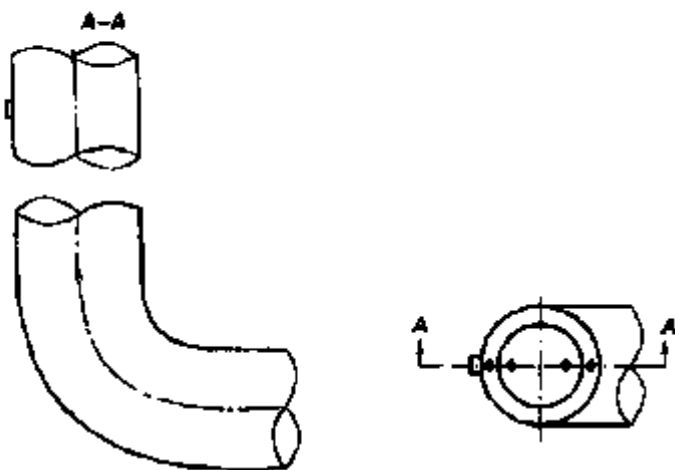


图 5-1-8 圆形烟道弯头后的测点

②对符合（一）采样位置①要求的烟道，可只选预期浓度变化最大的一条直径线上的测点。

③对直径小于 0.3m、流速分布比较均匀、对称并符合（一）采样位置①要求的小烟道，可取烟道中心作为测点。

④不同直径的圆形烟道的等面积环数、测量直径数及测点数见表 5-1-1，原则上测点不超过 20 个。

表 5-1-1 圆形烟道分环及测点数的确定

烟道直径(m)	等面积环数	测点直径数	测点数
<0.3			1
0.3~0.6	1~2	1~2	2~8
0.6~1.0	2~3	1~2	4~12
1.0~2.0	3~4	1~2	6~16
2.0~4.0	4~5	1~2	8~20
>4.0	5	1~2	10~20

⑤测点距烟道内壁的距离见图 5-1-9, 按表 5-1-2 确定。当测点距烟道内壁的距离小于 25mm 时, 取 25mm。

⑥当水平烟道内积灰时, 测定前应尽可能将积灰清除, 原则上应将积灰部分的面积从断面内扣除, 按有效断面布设采样点。

(2) 矩形或方形烟道

①将烟道断面分成适当数量的等面积小块, 各块中心即为测点。小块的数量按表 5-1-3 的规定选取。原则上测点不超过 20 个。

②烟道断面面积小于 0.1m^2 , 流速分布比较均匀、对称并符合 (一) 采样位置①要求的, 可取断面中心作为测点。

③与 2. 采样点 (1) 中⑥相同。

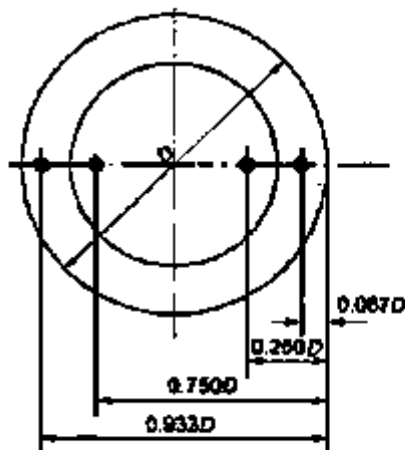


图 5-1-9 采样点距烟道内壁距离

表 5-1-2 测点距烟道内壁距离 (以烟道直径 D 计)

测点号	环数				
	1	2	3	4	5
1	0.146	0.067	0.044	0.033	0.026
2	0.854	0.250	0.146	0.105	0.082
3		0.750	0.296	0.194	0.146
4		0.933	0.704	0.323	0.226
5			0.654	0.677	0.342
6			0.956	0.806	0.658
7				0.895	0.774
8				0.967	0.854
9					0.918
10					0.974

(3) 烟道采样位置不能满足要求

当烟道采样位置不能满足 (一) 采样位置①要求时, 应增加采样线和测点。

表 5-1-3 矩(方)形烟道的分块和测点数

烟道断面面积(m ²)	等面积小块长边长度(m)	测点总数
<0.1	<0.32	1
0.1~0.5	<0.35	1~4
0.5~1.0	<0.50	4~6
1.0~4.0	<0.67	6~9
4.0~9.0	<0.75	9~16
>9.0	≤1.0	≤20

(三) 无组织排放源的采样原则

要按照法定手续确定边界,若无法法定手续则按目前的实际边界确定。采样时要在排放源上、下风向分别设置参照点和监控点。二氧化硫、氮氧化物、颗粒物和氯化物的监控点设在无组织排放源下风向 2~50m 范围内的浓度最高点,相对应的参照点设在排放源上风向 2~50m 范围内;其余物质的监控点设在单位周界 10m 范围内的浓度最高点。监控点最多可设四个,参照点只设一个。进行无组织排放监测时,实行连续 1h 的采样,或者实行在 1h 内以等时间间隔采集四个样品计平均值,为捕捉到监控点最高浓度的时段,采样时间可超过 1h。在无组织排放监测中所得的监控点的浓度值不扣除低矮排气筒所作的贡献值。

水泥厂粉尘无组织排放指水泥厂厂区内物料堆扬尘、物料输送和磨粉机等设备的粉尘泄漏等。要求在距厂界外 20m 处(无明显厂界,以车间外或堆场外 20m 处)上风向与下风向同时布设参考点和监控点。每个监控点连续采集时间为 1~4h/次,总采样时间为 4h;参考点和监控点同步采样,选取监控点 1h 均值的最高浓度值(扣除上风向的监测值)。

工业炉窑无组织排放指烟尘、生产性粉尘和有害污染物不通过烟囱或排气系统的泄漏等。无组织排放烟尘及生产性粉尘监测点设置在厂房门窗排放口处;若工业炉窑露天设置(或有顶无围墙),监测点应选在距烟(粉)尘排放源 5m、最低高度 1.5m 处任意点。每个监控点连续采集时间为 1~4h/次,总采样时间为 4h;选取监控点 1h 均值的最大浓度值。

炼焦炉、机械化炼焦炉无组织排放的采样点位于焦炉炉顶煤塔侧第 1 至 4 孔炭化室上升管旁。在炉顶的连续采样时间为 4h/次。取 1h 均值。

大气污染物无组织排放监测点的设置,除大气污染物排放标准中另有规定外,其余有关问题按上述原则执行。无组织排放烟(粉)尘采用中流量采样器(无罩、无分级采样头)采样。

(四) 恶臭污染物的采样原则

排气筒内恶臭污染物的采样位置和采样点见本章二(一)采样原则,采样时应根据排气状况的调查结果,确定采样的时机和采样时充气速度;环境恶臭污染物采样位置和采样点的布设要具有较好的代表性,保证采集到的样品能客观地反映监测对象的真实性,采样要方便。当要确定恶臭污染物对厂界周围的影响时,见本章一(三)无组织排放源的采样原则,监控点设在单位周界 10m 范围内的最高浓度点,以捕捉瞬时最大浓度,而不是小时平均浓度值。在实际操作中应根据源的排放特性,即连续排放还是间歇排放制订采样时间

段,并在该时间段内取得最大浓度的代表样品,用此样品的测定数值,做为评价是否达标的依据。一般来说,根据 GB14554—93《恶臭污染物排放标准》的规定,对连续排放源每 2h 采一次样品,共采集 4 次,取其最大测定值,对间断排放源选择气味最大时间采样,其数量不小于 3 个。

恶臭采样要根据不同恶臭污染物质、浓度和准备采用的测定方法有所不同,如硫化氢、甲硫醇、甲基硫、二硫化甲基可使用聚四氟乙烯薄膜袋进行采样;苯乙烯可用玻璃真空瓶采样;氨和三甲胺可用酸性滤纸法进行采样;乙醚、三甲胺和氨也可用溶液吸收法进行采样。上述采样都是基于样品将用仪器进行测定的采样方法。对盲能测定法可用 10L 聚脂薄膜或聚四氟乙烯薄膜嗅味袋采样,也可用真空瓶采样,用嗅味袋进行采样一般需要 30s,用真空瓶一般 5s 左右即可。

二、烟气采样方法

(一) 采样原则

采样位置原则上应符合本章一(一)采样位置的要求,要注意避开漏风部位,以免空气漏入造成浓度分布不均,由于气态或蒸气态有害物质分子在烟道内分布一般是均匀的,不需要多点采样,可在靠近烟道中心位置采样,同时由于一般气体分子可忽略质量,不考虑惯性作用,不需要等速采样,采样时采样管入口可与气流方向垂直,或背向气流,当气体中含有固态有害物质或雾滴时,则应按烟尘采样方法进行等速采样。

(二) 采样系统与装置

气体采样系统和装置随分析方法,使用仪器而定。通常有下列几种类型,

1. 化学法采样法的采样系统和装置

(1) 原理

通过采样管将样品抽入到装有吸收液的吸收瓶或装有固体吸附剂的吸附管、真空瓶、注射器或气袋中,样品溶液或气态样品经化学分析或仪器分析得出污染物含量。

(2) 采样系统

①吸收瓶或吸附管采样系统,由采样管、连接导管、吸收瓶或吸附管、流量计量箱和抽气泵等部分组成,见图 5-1-10,当流量计量箱放在抽气泵出口时,抽气泵应严密不漏气。

②真空瓶或注射器采样系统,由采样管、真空瓶或注射器、洗涤瓶、干燥器和抽气泵等组成,见图 5-1-11 和 5-1-12。

③包括有机物在内的某些污染物,在不同烟气温度下,或以颗粒物或以气态污染物形式存在。采样前应根据污染物状态,确定采样方法和采样装置,如系颗粒物则按颗粒物等速采样方法采样。

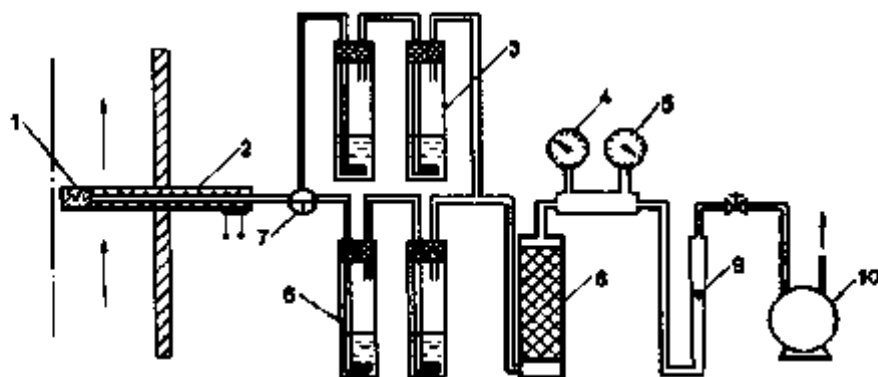


图 5-1-10 烟气采样系统

1—烟道；2—加热采样管；3—旁路吸收瓶；4—湿度计；5—真空压力表；
6—吸收瓶；7—三通阀；8—干燥器；9—流量计；10—抽气泵

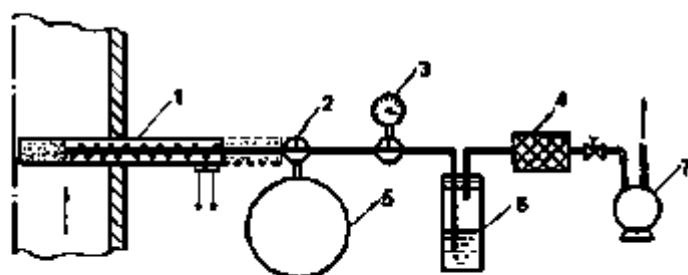


图 5-1-11 真空瓶采样系统

1—加热采样管；2—三通阀；3—真空压力表；4—过滤器；5—真空瓶；6—洗涤瓶；7—抽气泵

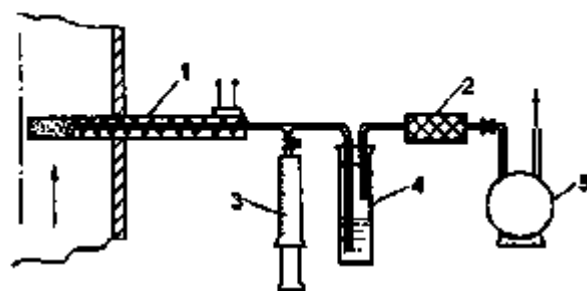


图 5-1-12 注射器采样系统

1—加热采样管；2—过滤器；3—注射器；4—洗涤瓶；5—抽气泵

2. 仪器直接测试法采样系统与装置

(1) 原理

通过采样管和除湿器，用抽气泵将样气送入分析仪器中，直接指示被测气态污染物的含量。

(2) 采样系统

由采样管、除湿器、抽气泵、测试仪和校正用气瓶等部分组成，见图 5-1-13。

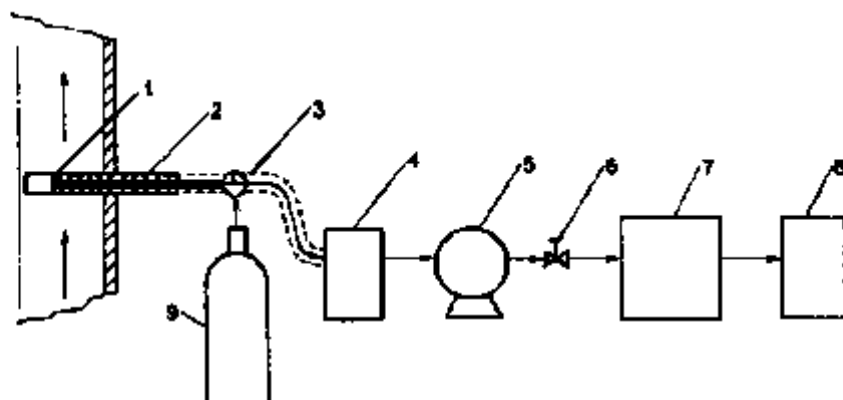


图 5-1-13 仪器测试法采样系统

1—滤料；2—加热采样管；3—气温调；4—除湿器；5—抽气泵；
6—调节阀；7—分析仪；8—记录器；9—标准气瓶

3. 采样装置

(1) 采样管

1) 采样管的型式：根据被测污染物的特征，可以采用以下几种型式采样管，见图 5-1-14。

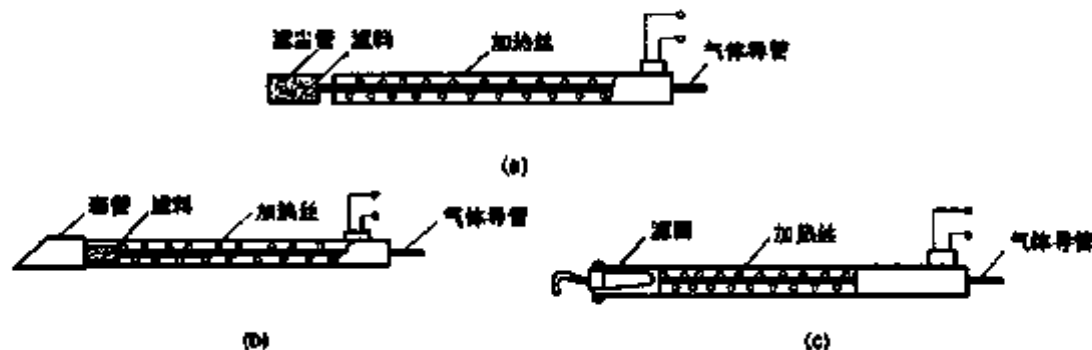


图 5-1-14 几种加热式采样管

① (a) 型采样管：适用于不含水雾的气态污染物的采样。

② (b) 型采样管：在气体入口处装有斜切口的套管，同时装滤料的过滤管也进行加热，套管的作用是防止排气中水滴进入采样管内，过滤管加热是防止近饱和状态的排气将滤料浸湿，影响采样的准确性。

③ (c) 型采样管：适用于既有颗粒物又有气态污染物的低湿烟气的采样，滤筒采集颗粒物，串连在系统中的吸收瓶则采集气态污染物。

2) 材质应满足以下条件：

- ①不吸收亦不与待测污染物起化学反应。
- ②不被排气中腐蚀成分腐蚀。
- ③能在排气温度和流速下保持足够的机械强度。

3) 滤料: 为了防止烟尘进入试样干扰测定, 在采样管入口或出口处装入阻挡尘粒的滤料, 滤料应选择既不吸收亦不与待测污染物起化学反应的材料, 并能耐受高温排气, 不同污染物适用滤料见表 5-1-5。

4) 尺寸: 考虑到采气流量、机械强度和便于清洗, 采样管内径应大于 6mm, 长度应能插到所需的采样点处, 一般不宜小于 800mm。

5) 保温和加热: 为了防止采集的气体中的水分在采集管内冷凝, 避免待测污染物溶于水产生误差, 需将采样管加热, 几种污染物的加热温度见表 5-1-4。加热可用电加热或蒸汽加热, 使用电加热时, 为安全起见, 宜采用低压电源, 并有良好的绝缘性能。保温材料可用作热带, 表 5-1-5 中列出了不同污染物适用的采样管材质。

表 5-1-4 16 种气态污染物所需加热的最低温度

气体种类	加热温度(°C)	备注
二氧化硫	>120	考虑到温度对气体成分转化的影响, 以及防止连接管的损坏, 加热温度应不超过 160°C
氮氧化物	>140	
硫化氢	>120	
氯化物	>120	
氟化氢	>120	
溴	>120	
酚	>120	
氨	>120	
光气	>120	
内酯酸	>120	
氯化氮	>120	
碳醇	20~30	
氧	常温	
一氧化碳	常温	
二氧化碳	常温	
水	常温	

(2) 连接管应选择既不吸收亦不和待测污染物起化学反应并便于连接与密封的材料, 不同污染物适用的材质见表 5-1-5。

为了避免采样气体中水分在连接管中冷凝, 从采样管到吸收瓶或从采样管到除湿器之间要进行保温, 连接管线较长时要进行加热, 连接管内径应大于 6mm, 管长应尽可能短。

(3) 除湿和气液分离

在使用仪器直接监测污染物时, 为防止采样气体中水分在连接管线和仪器中冷凝干扰测定, 需要在采样管气体出口处进行除湿和气液分离。

①对含有少量水分不影响测试结果, 只是为了避免连接管线和仪器内部管路和部件不产生冷凝水时, 可根据条件利用自然空气冷却, 强制空气冷却或水冷却装置, 见图 5-1-13。

②对水分干扰测定的监测仪器, 应采用冷冻液或其他型式冷却装置进行除湿, 冷冻温

度应使气样中水分不结冰。

表 5-1-5 16 种气态污染物使用的采样管、连接管和滤料的材质

气体名称	采样管和连接管	滤料
二氧化硫	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	9, 10
氮氧化物	1, 2, 3, 4, 5, 8	9
氟化物	1, 5	10
氯	2, 3, 4, 5, 6	9, 10
氯化氢	2, 3, 4, 5, 6, 8	9, 10
硫化氢	1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8	9, 10
溴	2, 3, 5, 8	9
酚	1, 2, 3, 5, 8	9
苯	2, 3, 5, 8	9
硫化碳	2, 3, 5, 8	9
硫酸	1, 2, 3, 5	9
氨	1, 2, 3, 4, 5, 6	9, 10
氯化碳	1, 2, 3, 4, 5, 8	9, 10
丙烯醛	1, 2, 5, 8	9
光气	1, 2, 3, 5	9
氰化氢	1, 2, 3, 4, 5, 6	9, 10

注: 1. 不锈钢; 2. 硬质玻璃; 3. 石英; 4. 陶瓷; 5. 有机酚或有机橡胶; 6. 氯乙烯树脂; 7. 聚氯橡胶; 8. 硅橡胶;
9. 无碱玻璃棉或硅酸铝纤维; 10. 金刚砂。

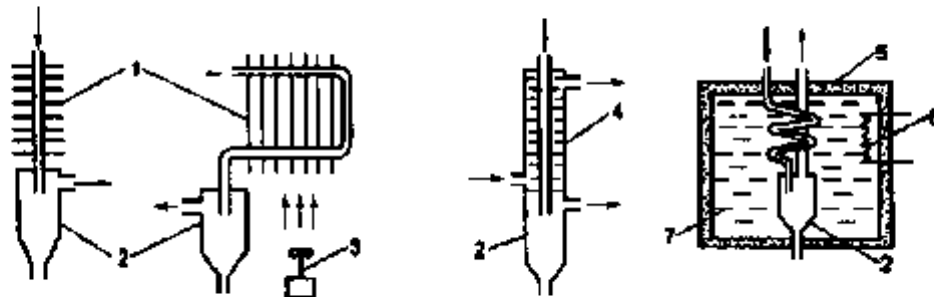


图 5-1-15 常用的几种除湿器

1—冷却片; 2—气液分离器; 3—冷却用风机; 4—冷却水; 5—隔热材料; 6—冷冻剂; 7—不冻液

③也可使用干燥剂或其他方式除湿。

④除湿装置的设计、选定, 应使除湿装置除湿后气体中污染物的损失不大于 5%。

⑤除湿时, 如能使通过除湿器气样中的水气含量保持恒定, 其对测量值的影响经测定得出后, 可作为常数进行修正, 以减少水气对测定值干扰所产生的误差。

(4) 吸收瓶

根据待测污染物不同可选用图 5-1-16 所列几种吸收瓶。

①多孔筛板吸收瓶。鼓泡要均匀, 在流量为 0.5L/min 时, 其阻力应在 $5\text{kPa} \pm 0.7\text{kPa}$ 。

②冲击瓶。应按图 5-1-16 尺寸加工。

③采用标准磨口, 应严密不漏气。

④连接嘴应作成球形或锥形。

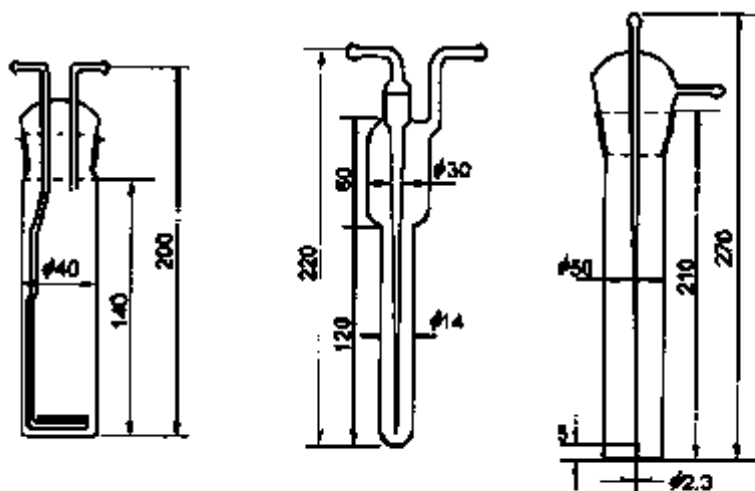


图 5-1-16 常用的几种吸收瓶

(5) 吸附管

①吸附剂，可根据被测污染物性质选用硅胶、活性炭或高分子多孔微球等颗粒状吸附剂。

②吸附管内吸附剂填充要紧密，不得松动或有隙流，采样前后，吸附管两端要密封。

③吸附剂填充柱长度，应根据被测污染物浓度、采样时间确定。

(6) 流量计量装置

用于控制和计量采样流量，主要部件应包括：

①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。

②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式温度计，其精确度应不低于 2.5%，温度测量范围上限应不大于 60℃，最小分度值应大于 2℃。

③真空压力表：测量通过转子流量计或累积流量计气体压力，其精确度应不低于 4%

④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，当用其他型式吸收瓶时，流量计流量范围要与吸收瓶最佳采样流量相匹配，精确度应不低于 2.5%。

⑤累积流量计：用以计量总的采气体积，精确度应不低于 2.5%。

⑥流量调节装置：用针形阀或其他相应阀门调节采样流量，流量波动应保持在 ±10% 以内。

(7) 抽气泵

采样动力，可用隔膜泵或旋片式抽气泵，抽气能力应能克服烟道及采样系

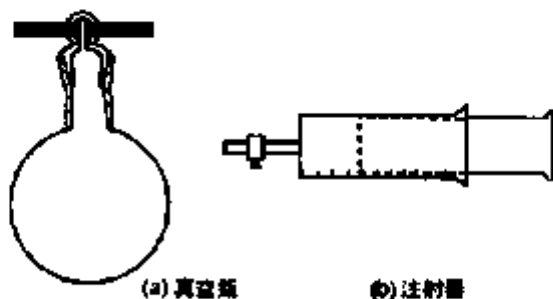


图 5-1-17 真空瓶和注射器

阻力。当流量计量装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

(8) 采样用真空瓶

用硬质玻璃或不与待测物质起化学反应的金属材料制作，容积为 2L，结构见图 5-1-17。

(9) 采样用注射器

用硬质玻璃制作，容积为 100 或 200ml，最小分度值 1ml，结构见图 5-1-17。

(10) 仪器法采样装置的其他部件

①滤膜：为了保护仪器和抽气泵不被污染，可在分析仪入口装置滤纸、微孔滤膜或玻璃纤维滤膜以去除气样中尘粒，所用滤料应不吸收亦不与待测污染物起化学反应。

②干燥剂和去除干扰物质：为防止水分或其他干扰成分对测定结果影响，所用干燥剂去除干扰物质不应影响待测物质的测量精度。

③当抽气泵装在仪器入口一侧时，要使用无油、不漏气的隔膜泵，制作泵的材料应亦不与待测物质起化学反应。

④校正用气体：采用已知浓度的标准气体，高浓度应在量程 80%~100%，中浓度 50%~%，零气应小于 0.25%。

⑤测量仪器性能：仪器的灵敏度、精确度等技术指标，应符合国家标准或经有关部门。

(三) 采样步骤

1. 使用吸收瓶或吸附管采样系统采样

(1) 采样管的准备与安装

①清洗采样管，使用前清洗采样管内部，干燥后再用。

②更换滤料，当充填无碱玻璃棉或其他滤料时，充填长度为 20~40mm。

③采样管插入烟道近中心位置，进口与排气流动方向成直角，如用 b 型采样管，其斜口应背向气流。

④采样管固定在采样孔上，应不漏气。

⑤在不采样时，采样孔要用管堵或法兰封闭。

(2) 吸收瓶或吸附管与采样管、流量计量箱的连接

①吸收瓶、吸收液与吸收瓶贮存，按实验室化学分析操作要求进行准备，并用记号笔标上顺序号。

②按图 5-1-10 所示用连接管将采样管、吸收瓶或吸附管、流量计量箱和抽气泵连接，接管应尽可能短。

③采样管与吸收瓶和流量计量箱连接，应使用球形接头或锥形接头连接。

④准备一定量的吸收瓶，各装入规定量的吸收液，其中两个作为旁路吸收瓶使用。

⑤为防止吸收瓶接口处漏气，可以用硅密封胶涂抹。

⑥吸收瓶和旁路吸收瓶在入口处用玻璃三通阀连接。

⑦吸收瓶或吸附管应尽量靠近采样管出口处，当吸收液温度较高而对吸收效率有影响时，应将吸收瓶放入冷水槽内冷却。

⑧采样管出口至吸收瓶或吸附管之间连接管要用保温材料保温，当管线长时，须采取

加热保温措施。

⑨用活性炭、高分子多孔微球作吸附剂时，如烟气流中水分含量体积百分数 $>3\%$ ，为了减少烟气流中水分对吸附剂吸附性能的影响，应在吸附管前串一硅胶干燥管，硅胶吸附的被测污染物含量，应计入到样品中去。

(3) 漏气试验

①将各部件按图 5-1-10 连接。

②关上采样管出口三通阀，打开抽气泵抽气，使真空压力表负压上升到 13kPa ，关闭抽气泵一侧阀门，如压力计压力在 1min 内下降不超过 0.15kPa ，则视为系统不漏气。

③如发现漏气，要重新检查、安装，再次检漏，确认系统不漏气后方可采样。

(4) 采样操作

①预热采样管。打开采样管加热电源，将采样管加热到所需温度。

②置换吸收瓶前采样管路内的空气。正式采样前令排气通过旁路吸收瓶，采样 5min ，将吸收瓶前管路内的空气置换干净。

③采样。接通采样管路，调节采样流量至所需流量，采样期间应保持流量恒定，波动应不大于 $\pm 10\%$ 。

④采样时间。视被测污染物浓度而定，但每个样品采样时间一般不少于 10min 。

⑤采样结束。切断采样管至吸收瓶之间气路，防止烟道负压将吸收液与空气抽入采样管。

⑥样品贮存。采集的样品应放在不与被测物产生化学反应的玻璃或其他容器内，容器要密封并注明样品号。

(5) 采样时应详细记录采样时工况条件、环境条件和样品采集数据

(6) 采样后应再次进行漏气检查，如发现漏气，应重新取样

(7) 在样品贮存过程中，如污染物浓度随时间衰减时，应在现场随时进行分析

2. 使用真空瓶或注射器采样

(1) 真空瓶、注射器安装

①真空瓶与注射器在安装前要进行漏气检查。真空瓶漏气检查，将真空瓶与真空压力表连接，抽气减压到绝对压力为 1.33kPa ，放置 1h 后，如果瓶内绝对压力不超过 2.66kPa ，则视为不漏气。注射器漏气检查，用水将注射器活栓润湿后，吸入空气至刻度 $1/4$ 处，用橡皮帽堵严进气孔，反复把活栓推进拉出几次，如活栓每次都回到原来的位置，可视为不漏气。

②在真空瓶内放入适量的吸收液，用真空泵将真空瓶减压，直至吸收液沸腾，关闭旋塞，采样前用真空压力表测量并记下真空瓶内绝对压力。

③取 100ml 的洗涤瓶，内装洗涤液，如待测气体呈酸性，则装入 5mol/L 氢氧化钠溶液，如系碱性用 3mol/L 硫酸溶液洗涤气体。

④真空瓶或注射器与其他部件连接，使用球形或锥形接头连接。

⑤将真空瓶或注射器按图 5-1-11 和 5-1-12 所示连接，真空瓶与注射器要尽量靠近采样管。

⑥采样系统漏气检查，堵死采样管出口端连接管，打开抽气泵抽气，至真空压力表压

力升到 13kPa 时, 关上抽气泵一侧阀门, 如压力表压力在 1min 内下降不超过 0.15kPa, 则视为系统不漏气。

(2) 采样

①采样前, 打开抽气泵以 1L/min 流量抽气约 5min, 置换采样系统的空气。

②打开真空瓶旋塞, 使气体进入真空瓶, 然后关闭旋塞, 将真空瓶取下。使用注射器采样时, 打开注射器阀门, 推动活塞, 将气样一次抽入预定刻度, 关闭注射器进口阀门, 取下注射器倒立存放。

③采样时记下采样的工况、环境温度和大气压力。

3. 使用仪器连续采样

(1) 准备和安装

1) 采样管的准备和安装同 1. 使用吸收瓶或吸附管采样系统采样中 (1)。

2) 在采样管山口与除湿器前装置三通阀, 与校正气体连接。

3) 除湿器准备和安装:

①根据所用仪器除湿要求将选用的除湿器连接到采样系统中, 除湿器尽量靠近采样管出口。

②冷却管必须垂直安装, 当用冷却盘管时, 盘管要有一定坡度, 使冷凝水能迅速排出。

③为使冷凝水能迅速完全地从气样中分离出来, 应在气液分离管下方安装带有水封的回水器, 当用泵连续排除冷凝水时, 也可以不使用水封回水器。

④气液分离管应装在低于所有连接管的位置和温度最低的部位。

4) 连接管准备与安装:

①连接管尺寸, 一般应不小于 6mm, 管线要尽可能短, 当必须使用长管线时, 应采用无接头长管, 并注意防止气样中水分冷凝, 必要时应对管线加热。

②连接管与其他部件连接, 应采用法兰或球形接头连接。

5) 干燥剂和去除干扰物质:

①为防止干燥剂和去除干扰物质的微粒进入监测仪器, 应在干燥剂和去除干扰物质容器的出口放置滤膜或相当的滤料。

②使用干燥剂和去除干扰物质时, 要掌握其有效时间, 以便及时更换。

6) 监测仪器准备与安装:

①尽可能安装在采样地点, 以减少管线长度对测试结果造成的滞后影响。

②对于长时间连续监测, 仪器应放置在空气清洁的室内或专用箱中, 要便于检查和维修, 当仪器放置在气温低于 0℃ 的环境时, 应有加热措施, 防止出现冷凝水或结冰。

7) 系统漏气检查:

①采样系统连接后应进行漏气检查, 方法同 1. 使用吸收瓶或吸附管采样系统采样中 (3)。

②对不适于较高减压或增压的监测仪器, 使用下列方法进行检查: 堵住进气口, 打开抽气泵抽气, 2min 内流量示值降至 0 时, 可视为不漏气。

(2) 采样

①按仪器要求的流量, 调节采样流量。

②采样开始,由于需要置换管路中空气和用样气洗涤与饱和滤料,应过30~60min后再读数,测试仪如无数据自动记录和打印装置,应根据测定时间长短,定时记录测试结果。

③采样时,记下环境温度、大气压力和工况运行条件。

(四) 采样体积的计算

(1) 使用转子流量计时的体积计算

①当转子流量计前装有干燥器时,标准状态下干采气体积按下式计算:

$$V_{nd} = 0.27Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{M_{sd}(273 + t_r)}} \cdot t$$

式中: V_{nd} ——标准状态下干采气体积, L;

Q_r ——采样流量, L/min;

B_a ——大气压力, Pa;

M_{sd} ——干排气气体分子量, kg/kmol;

P_r ——转子流量计前气体压力, Pa;

t_r ——转子流量计前气体温度, °C;

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,标准状态下干气体体积按下式计算:

$$V_{nd} = 0.05Q_r \sqrt{\frac{B_a + P_r}{273 + t_r}} \cdot t$$

(2) 使用干式累积流量计时的体积计算

使用干式累积流量计,流量计前装有干燥器,标准状态下干采气体积按下式计算:

$$V_{nd} = K(V_2 - V_1) \frac{273}{273 + t_a} \cdot \frac{B_a + P_d}{101325}$$

式中: V_1 、 V_2 ——采样前后累积流量计的读数, L;

t_a ——流量计前气体温度, °C;

P_d ——流量计前气体压力, Pa;

K ——流量计的修正系数。

(3) 使用湿式累积流量计时的体积计算

使用湿式累积流量计,流量计前装有干燥器,标准状态下干采气体积按下式计算:

$$V_{nd} = K(V_2 - V_1) \frac{273}{273 + t_w} \cdot \frac{B_a + P_w - P_{ww}}{101325}$$

式中: t_w ——流量计前气体温度, °C;

P_w ——流量计前气体压力, Pa;

P_{ww} ——温度为 t_w 时饱和水蒸气的压力, Pa。

(4) 使用注射器采样时的体积计算

使用注射器采样时,标准状态下干采气体积按下式计算:

$$V_{\text{标}} = V_f \frac{273}{273 + t_f} \cdot \frac{B_s - P_{\text{水}}}{101325}$$

式中: V_f ——室温下注射器采样体积, L;

t_f ——室温, °C;

$P_{\text{水}}$ ——在 t_f 时饱和水蒸气压力, Pa。

(5) 使用真空瓶采样时的体积计算

使用真空瓶采样时, 标准状态下干采气体积按下式计算:

$$V_{\text{标}} = (V_b - V_l) \frac{273}{101325} \left(\frac{P_f - P_{\text{水}}}{273 + t_f} - \frac{P_i - P_{\text{水}}}{273 + t_i} \right)$$

式中: V_b ——真空瓶容积, L;

V_l ——吸收液体积, L;

P_f ——采样后放置至室温, 真空瓶内压力, Pa;

t_f ——测 P_f 时的室温, °C;

P_i ——采样前真空瓶内压力, Pa;

t_i ——测 P_i 时的室温, °C;

$P_{\text{水}}$ ——在 t_f 时的饱和水蒸气压力, Pa;

$P_{\text{水}}$ ——在 t_i 时的饱和水蒸气压力, Pa。

注: 被吸收液吸收的样品, 由于体积很小而忽略不计。

三、颗粒物采样方法

(一) 采样原则

1. 原理

将烟尘采样管由采样孔插入烟道中, 使采样嘴置于测点上, 正对气流, 按颗粒物等速采样原理, 即采样嘴的吸气速度与测点处气流速度相等 (其相对误差应在 10% 以内), 抽取一定量的含尘气体。根据采样管滤筒上所捕集到的颗粒物量和同时抽取的气体量, 计算出排气中颗粒物浓度。

维持颗粒物等速采样的方法有普通型采样管法 (即预测流速法)、皮托管平行测速采样法、动压平衡型采样管法和静压平衡型采样管法等四种, 可根据不同测量对象状况, 选用其中的一种方法。

2. 等速采样

为了从烟道中取得有代表性的烟尘样品, 需等速采样, 即气体进入采样嘴的速度 V_s 应与采样点的烟气流速 V_0 相等, 其相对误差应在 10% 以内, 采样速度大于或小于采样点的

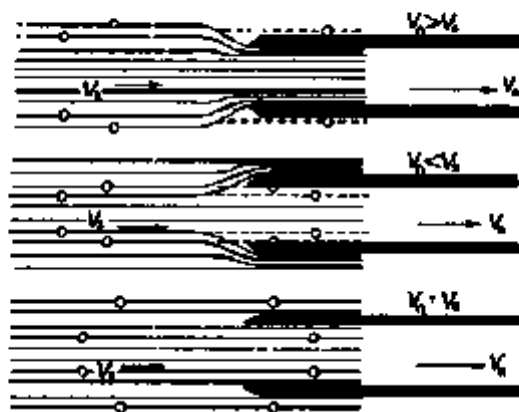


图 5-1-18 在不同采样速度时尘粒运动状况

烟气速度都将使采样结果产生偏差。图 5-1-18 表示了不同采样速度下尘粒运动状况，当采样速度 V_0 大于采样点烟气速度 V_s 时，处于采样边缘以外的部分气流进入采样嘴，而其中的尘粒则由于本身运动的惯性作用，不能改变方向随气流进入采样嘴，继续沿着原来的方向前进，使采取样品浓度低于采样点的实际浓度。当采样速度 V_0 小于采样点烟气速度 V_s 时，情况恰好相反，样品浓度高于实际浓度。只有采样速度 V_0 等于采样点的烟气速度 V_s 时，样品浓度才与实际浓度相等。

3. 维持等速采样的方法

(1) 普通型采样管法（预测流速法）

①原理：采样前预先测出各样点处的排气温度、压力、水分含量和气流速度等参数，结合所选用的采样嘴直径，计算出等速采样条件下各采样点所需的采样流量，然后按该流量在各测点采样。

②等速采样的流量按下式计算：

$$Q_r = 0.00047d^2 \cdot V_s \left[\frac{B_s + P_s}{273 + t_s} \right] \left[\frac{M_{sd}(273 + t_r)}{B_s + P_r} \right]^{1/2} (1 - X_{sw})$$

式中： Q_r ——等速采样流量的转子流量计计算读数，L/min；

d ——采样嘴直径，mm；

V_s ——测点气体流速，m/s；

B_s ——大气压力，Pa；

P_s ——排气静压，Pa；

P_r ——转子流量计前气体压力，Pa；

t_s ——排气温度的，℃；

t_r ——转子流量计前气体温度，℃；

M_{sd} ——干排气气体分子量，kg/kmol；

X_{sw} ——排气中的水分含量体积百分数，%。

当干排气成分和空气近似时，等速采样流量 Q_r 按下式计算：

$$Q_r = 0.0025d^2 \cdot V_s \left[\frac{B_s + P_s}{273 + t_s} \right] \left[\frac{273 + t_r}{B_s + P_r} \right]^{1/2} (1 - X_{sw})$$

普通型采样管法，适用于工况比较稳定的污染源采样，尤其是在烟道气流速度低，高温、高湿，高粉尘浓度的情况下，均有较好的适应性，并可配用惯性尘粒分级仪测量颗粒物的粒径分级组成。

(2) 皮托管平行测速采样法

此法与普通型采样管法基本相同，将普通采样管、S 型皮托管和温度计固定在一起，采样时将三个测头一起插入烟道中同一测点，根据预先测得的排气静压、水分含量和当时测得的测点动压、温度等参数，结合选用的采样嘴直径，由编有程序的计算器及时算出等速采样流量（等速采样流量的计算与预测流速法相同），手动调节采样流量至所要求的转子流量计读数进行采样或由微电脑迅速计算出颗粒物等速采样流量并自动调节采样流量至等

速采样的流量进行采样。采样流量与计算的等速采样流量之差应在 10% 以内。此法的特点是当工况发生变化时, 可根据所测得的流速等参数值, 及时调节采样流量, 保证颗粒物的等速采样条件。

(3) 动压平衡型等速采样管法

将装有孔板的采样管、S 型皮托管、温度计组装成一体, 采样时将组合式采样管插入烟道测点处。

①借助于双联斜管微压计或双联微压差表, 手动调节采样流量使采样抽气时孔板产生的压差与采样管平行放置的皮托管测出的气体动压相等进行采样。

②或借助于微压差传感器, 由微电脑自动调节采样流量使采样抽气时孔板产生的压差与采样管平行放置的皮托管测出的气体动压相等进行采样。

此法的特点是, 当工况发生变化时, 它通过双联斜管微压计或双联微压差表的指示和微压差传感器, 可及时调节采样流量, 保证等速采样的条件。

(4) 静压平衡型等速采样管法

静压平衡型等速采样管法是利用在采样管入口配置的专门采样嘴, 在嘴的内外壁上分别开有测量静压的条缝, 手动或自动调节采样流量使采样嘴内、外条缝处静压相等, 达到等速采样条件。此法用于测量低含尘浓度的排放源, 操作简单, 方便。但在高含尘浓度及尘粒粘附性强的场合下, 此法的应用受到限制, 也不宜用于反推烟气流速和流量, 以代替流速流量的测量。

4. 采样方法

①移动采样: 用一个滤筒在已确定的采样点上移动采样, 各点采样时间相等, 求出采样断面的平均浓度。

②定点采样: 每个测点上采一个样, 求出采样断面的平均浓度, 并可了解烟道断面上颗粒物浓度变化状况。

③间断采样: 对有周期性变化的排放源, 根据工况变化及其延续时间, 分段采样, 然后求出其时间加权平均浓度。

(二) 采样系统与装置

采样系统通常由采样管、颗粒物捕集器、干燥器、流量计量和控制装置、抽气泵等几部分组成。当采集的烟气含有二氧化硫等腐蚀性气体时, 在采样管出口应设置腐蚀性气体的净化装置 (如双氧水洗涤瓶等), 以防止仪器受侵蚀。采样系统如图 5-1-19 至 5-1-24 所示。

(1) 普通型采样管法固体颗粒物采样装置

(2) 手动调节流量皮托管平行测速法固体颗粒物采样装置

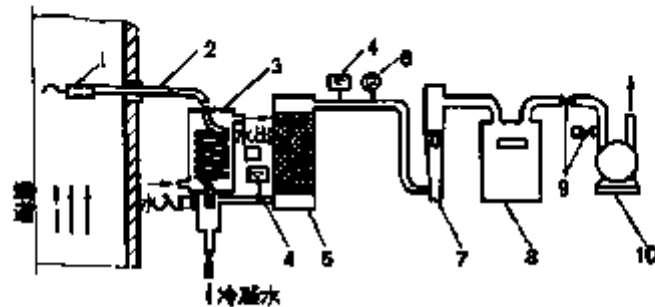


图 5-1-19 普通型采样管法固体颗粒物采样装置

1—滤筒; 2—采样管; 3—冷凝管; 4—温度计; 5—干燥器; 6—真空压力表; 7—转子流量计; 8—累积流量计; 9—调节阀; 10—抽气泵

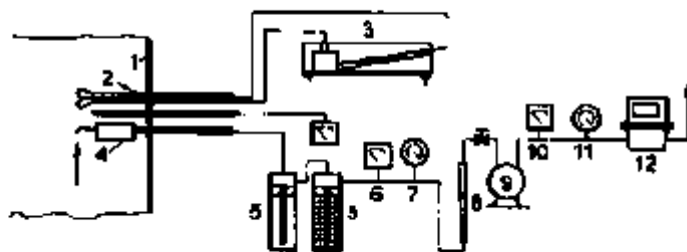


图 5-1-20 手动调节流量皮托管平行测速法固体颗粒物采样装置

1—烟道；2—皮托管；3—斜管微压计；4—采样管；5—除硫干燥器；6—温度计；
7—真空压力表；8—转子流量计；9—真空泵；10—温度计；11—压力表；12—累积流量计

(3) 自动调节流量皮托管平行测速法固体颗粒物采样装置

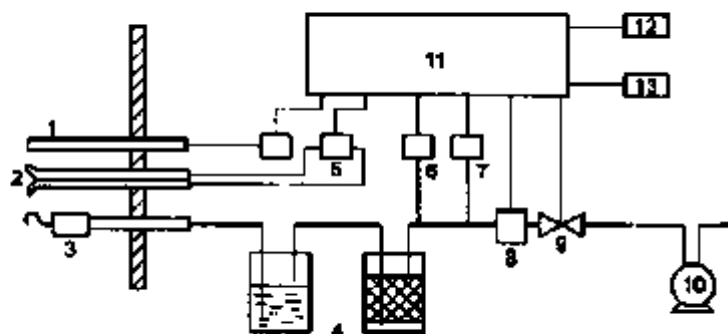


图 5-1-21 自动调节流量皮托管平行测速法固体颗粒物采样装置

1—热电偶或热电阻温度计；2—皮托管；3—采样管；4—除硫干燥器；5—微压传感器；
6—压力传感器；7—温度传感器；8—流量传感器；9—流量调节装置；10—抽气泵；
11—微处理系统；12—微型打印机或接口；13—显示器

(4) 手动调节流量动压平衡法固体颗粒物采样装置

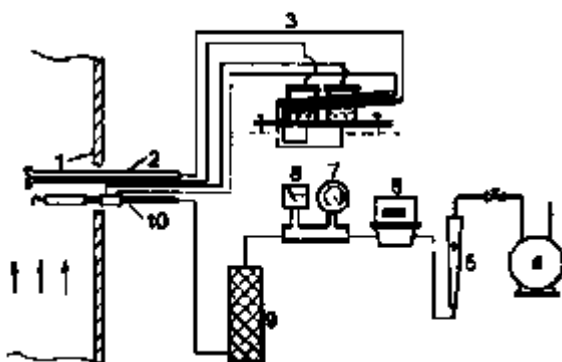


图 5-1-22 手动调节流量动压平衡法固体颗粒物采样装置

1—烟道；2—皮托管；3—双联斜管微压计或双联微压差表；4—抽气泵；5—转子流量计；
6—累积流量计；7—真空压力表；8—温度计；9—干燥器；10—采样管

(5) 自动调节流量动压平衡法固体颗粒物采样装置

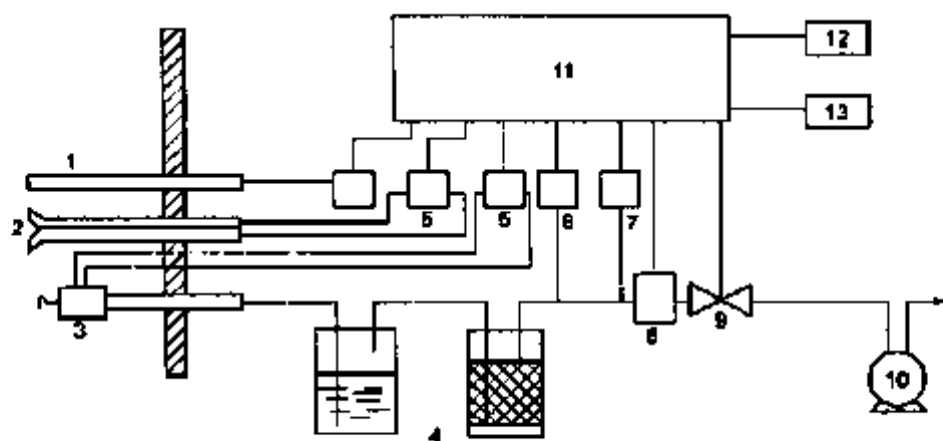


图 5-1-23 自动调节流量动压平衡法固体颗粒物采样装置

- 1—热电偶或热电阻湿度计；2—皮孔管；3—采样管；4—除湿干燥器；5—微压传感器；
6—压力传感器；7—温度传感器；8—流量传感器；9—流量调节装置；10—抽气泵；
11—微处理系统；12—微型打印机或接口；13—显示器

(6) 静压平衡法固体颗粒物采样装置

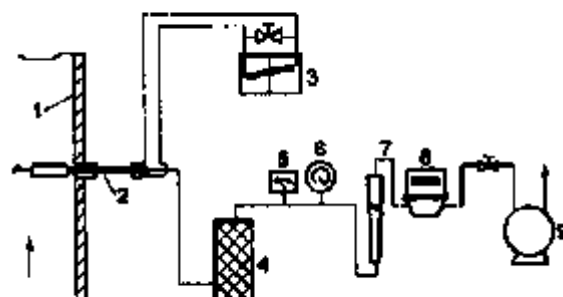


图 5-1-24 静压平衡法固体颗粒物采样装置

- 1—烟道；2—采样管；3—压力偏差指示器；4—干燥器；5—温度计；
6—真空压力表；7—转子流量计；8—累积流量计；9—抽气泵

1. 普通型采样管

采样管有玻璃纤维滤筒采样管和刚玉滤筒采样管两种。

①玻璃纤维滤筒采样管：由采样嘴、前弯管、滤筒夹、滤筒、采样管主体等部分组成（图 5-1-25）。滤筒由滤筒夹顶部装入，靠入口处两个锥度相同的圆锥环夹固定。在滤筒外部有一个与滤筒外形一样而尺寸稍大的多孔不锈钢托，用以承托滤筒，以防采样时滤筒破裂。采样管各部件均用不锈钢制作及焊接。

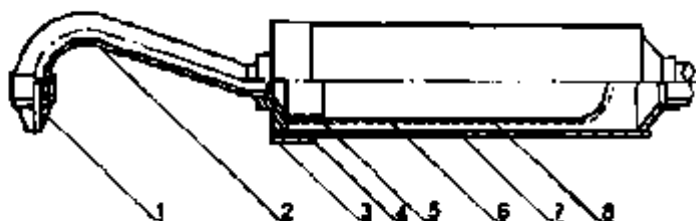


图 5-1-25 玻璃纤维滤筒采样管

- 1—采样嘴；2—前弯管；3—滤筒夹压盖；4—滤筒夹；
5—滤筒夹；6—不锈钢托；7—采样管主体；8—滤筒

②刚玉滤筒采样管：由采样嘴、前弯管、滤筒夹、刚玉滤筒、滤筒托、耐高温弹簧、石棉垫圈、采样管主体等部分组成（图 5-1-26）。刚玉滤筒由滤筒夹后部放入，藉滤筒托、耐高温弹簧和滤筒夹前体压紧在滤筒夹前体上。滤筒进口与滤筒夹前体和滤筒夹与采样管接口处用石棉或石棉垫圈密封。采样管各部件均用不锈钢制作和焊接。

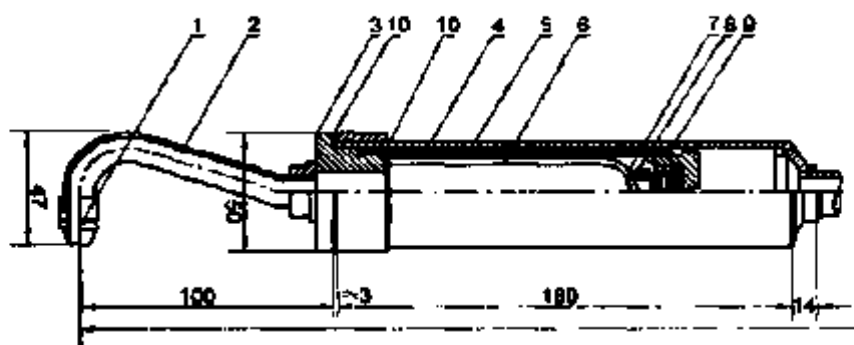


图 5-1-26 刚玉滤筒采样管

- 1—采样嘴；2—前弯管；3—滤筒夹前体；4—采样管主体；5—滤筒夹中体；
6—刚玉滤筒；7—滤筒托；8—耐高温弹簧；9—滤筒夹后体；10—石棉垫圈

③采样嘴：采样嘴入口角度应不大于 45° ，与前弯管连接一端的内径 d_1 应与连接管内径相同，不得有急剧的断面变化和弯曲（图 5-1-27）。入口边缘厚度应不大于 0.2mm，入口直径 d 偏差应不大于 $\pm 0.1\text{mm}$ ，其最小直径应不小于 5mm。

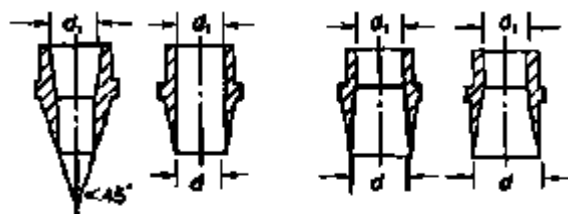


图 5-1-27 采样嘴

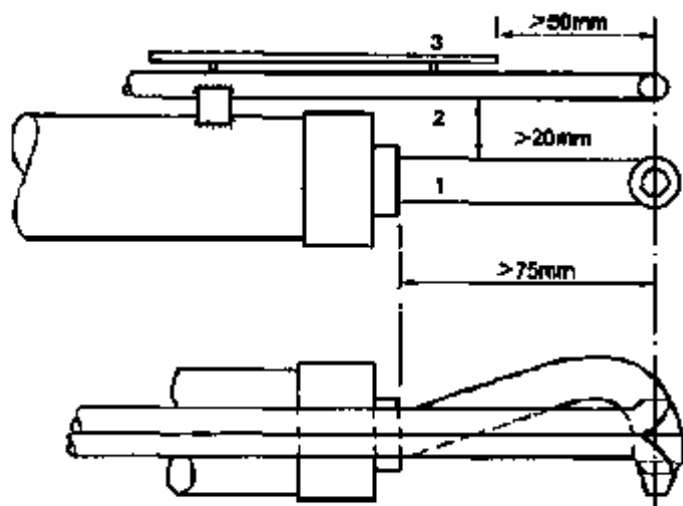


图 5-1-28 组合采样管相对位置要求

1—采样管；2—S型皮托管；3—热电偶或热电阻温度计

2. 组合采样管

组合采样管由普通型采样管和与之平行放置的 S 型皮托管、热电偶或热电阻温度计固定在一起组成。三者之间的相对位置见图 5-1-28。

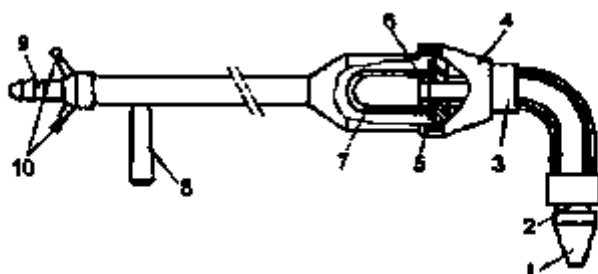


图 5-1-29 静压平衡采样管结构

1—采样嘴；2—内容管；3—取样座；4—紧固联接套；

5—垫片；6—密封压环；7—滤筒；8—平衡筒；

9—采样管出口接头；10—静压管出口接头

3. 等速采样管

①动压平衡型等速采样管：系由滤筒采样管和与之平行放置的 S 型皮托管构成。采样管的滤筒头后装有孔板，用于控制等速采样流量。S 型皮托管用于测量排气流速。二者间的相对位置应满足图 5-1-28 的要求。标定时孔板上游应维持 3kPa 的真空度，孔板的系数和 S 型皮托管的系数相差应不超过 2%。采样嘴直径要与孔板匹配，不得随意更换嘴径，但采用自动调节流量技术的动压平衡等速采样管可更换嘴径。采样管各部件均用不锈钢制作及焊接。

②静压平衡型等速采样管：其构造是在靠近采样嘴内外壁上开有一圈小孔或窄缝，用来指示管嘴内外静压以控制等速条件。图 5-1-29 是静压平衡型等速采样管的一种结构形式。采样管各部件均用不锈钢制作及焊接。

4. 滤筒

滤筒是一种捕集效率高、阻力小、便于放入烟道内采样的捕尘装置，有玻璃纤维滤筒和刚玉滤筒两种。

①玻璃纤维滤筒：由超细玻璃纤维制成，有直径 32mm 和 25mm 大小两种型号。对 0.5 μm 以上尘粒的捕集效率达 99.9% 以上。适用于 500 $^{\circ}\text{C}$ 以下烟气采样。根据滤筒失重试验，在 200 $^{\circ}\text{C}$ 下使用 1h，大滤筒失重在 2mg 以下。在 400 $^{\circ}\text{C}$ 温度下使用 1h，失重约 5mg。为了减少滤筒在高温下失重的影响，在采样前可放在 400 $^{\circ}\text{C}$ 高温炉中烘烤 1h，将易燃烧的有机物去掉，滤筒失重可降到 1mg 下。

硅酸铝纤维滤筒，可承受 1000 $^{\circ}\text{C}$ 高温，其阻力和捕集效率等性能和玻璃纤维滤筒基本相同。

②刚玉滤筒：由刚玉砂等烧结而成。规格为 $\phi 28\text{mm}$ (外径) $\times 100\text{mm}$ ，壁厚 1.5mm \pm 0.3mm。对 0.5 μm 的粒子捕集效率应不低于 99%，失重应不大于 2mg，适用温度为 1000 $^{\circ}\text{C}$ 以下。但由于采样管材质和密封垫圈耐温限制，目前只用于 850 $^{\circ}\text{C}$ 以下烟气采样。刚玉滤筒失重较小，在 400 $^{\circ}\text{C}$ 高温下烧灼 1h 后，再在 800 $^{\circ}\text{C}$ 下采样 1h，失重在 2mg 以下。当流量为 20L/min 时，空白滤筒阻力应不大于 4kPa。

6. 流量计量和控制装置

流量计量和控制装置是指示和控制采样流量的装置，由冷凝水收集器、干燥器、温度计、压力计等组成。在等速采样管采样系统中，还装有控制等速的压力指示装置。在自动调节流量采样器中，还装有自动调节流量系统。

(1) 普通型采样管法（预测流速法）

①冷凝水收集器：用于分离、贮存在采样管、连接管中冷凝下来的水。冷凝水收集器容积应不小于 100ml，放水开关关闭时应不漏气。出口处应装有温度计，用于测定排气的露点温度，其技术要求见第二章二（二）2②。

②干燥器：容积应不小于 0.8L，高度应不小于 150mm，内装硅胶。气体出口应有过滤装置，装料口处应有密封圈。用于干燥进入流量计前的湿排气。

③温度计：测量上限应不大于 60 $^{\circ}\text{C}$ ，精确度应不低于 2.5%，最小分度值应不大于 2 $^{\circ}\text{C}$ 。分别用于测量气体的露点和进入流量计的气体温度。

④真空压力表：真空度量程上限应不大于 50kPa，精确度应不低于 4%，最小分度值应不大于 1kPa，用于测量进入流量计的气体压力。

⑤转子流量计：测量范围下限应不大于 6L/min，上限应不大于 60L/min，精确度应不低于 2.5%，最小分度值应不大于 1L/min，用于控制和测量采样时的瞬时流量。

⑥累积流量计：精确度应不低于 2.5%，用于测量采样时段的累积流量。

⑦抽气泵：泵的空载抽气流量应不少于 60L/min，当采样系统负载阻力为 20kPa 时，流量应不低于 30L/min。当流量计量装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

抽气泵在常温下，在入口负载阻力为 5kPa 真空度下运行，其平均无故障时间 (MTBF) 应不小于 1000h。

抽气泵在 13kPa 阻力下以 30L/min 的流量连续运行 30min，流量波动应不超过 2L/min。

(2) 皮托管平行测速法

1) 手动调节流量：

①干燥器、温度计、真空压力表、转子流量计、累积流量计、抽气泵与普通型采样管

法相同。

②除硫干燥箱。由气体洗涤瓶和干燥器串联组成，气体洗涤瓶用有机玻璃制作，容积应不小于0.8L，高度应不小于150mm，洗涤瓶盖应有密封圈。

2) 自动调节流量：

①除硫干燥箱、温度计、抽气泵与1) 手动调节流量相同。

②动压测量微压传感器。测量范围应不大于0~2000Pa，分辨率应不大于2Pa，精确度应不低于2%，温度补偿下限应不高于-10℃，上限应不低于60℃。

③静压测量压力传感器。测量范围0~±10kPa，分辨率应不大于10Pa，精确度应不低于4%，温度补偿与动压测量微压传感器相同。

④流量传感器前压力传感器。测量范围应不超过0~±50kPa，分辨率应不大于0.1kPa，精确度应不低于2.5%，温度补偿与动压测量微压传感器相同。

⑤流量传感器前温度传感器。测量上限应不大于150℃，分辨率应不大于1℃，精确度应不低于1.5%。

⑥流量传感器。流量线性范围下限应不高于15L/min，线性范围上限应不低于50L/min，精确度应不低于2.5%。

(3) 动压平衡等速采样管法

1) 手动调节流量：

①与皮托管平行测速法手动调节流量①、②相同。

②斜管微压计或微压差表。斜管微压计技术要求见第二章三、压力2.仪器中④。微压差表测量范围应不大于0~1000Pa，精确度应不低于1%，最小分度值应不大于10Pa。用于测定S型皮托管的动压和孔板的压差，两个微压计或微压差表之间的误差应不大于5Pa。

2) 自动调节流量：

与皮托管平行测速法2) 自动调节流量相同，动压和孔口压差测量微压传感器之间的误差不应大于5Pa。

(4) 静压平衡等速采样管法

①干燥器、温度计、真空压力表、转子流量计、累积流量计与普通型采样管法相同。

②压力偏差指标计。它是一倾斜角较小的指零微压计。用以指示采样嘴内外条缝处的静压差。零点前后的最小分度值应不大于2Pa。

(三) 采样步骤

1. 采样前准备工作

①滤筒处理和称重。用铅笔将滤筒编号，在105~110℃烘烤1h，取出放入干燥器中冷却至室温，用感量0.1mg天平称量，两次重量之差应不超过0.5mg。当滤筒在400℃以上高温排气中使用，为了减少滤筒本身减重，应预先在400℃高温箱中烘烤1h，然后放入干燥器中冷却至室温，称量至恒重，放入专用的容器中保存。

②检查所有的测试仪器功能是否正常，干燥器中的硅胶是否失效。

③检查系统是否漏气，如发现漏气，应再分段检查，堵漏，直到合格。检查漏气的方法见第二章二(二)3③。

2. 采样步骤

(1) 普通型采样管法

- ①记下滤筒编号, 将滤筒装入采样管, 用滤筒压盖或滤筒托, 将滤筒进口压紧。
- ②对采样系统进行检漏, 方法同第二章“(二)3③”。
- ③根据烟道断面大小, 确定采样点数和位置, 然后将各采样点的位置用胶布在皮托管和采样管上作出记号。
- ④打开烟道的采样孔, 清除孔中的积灰。
- ⑤按顺序测定排气温度、水分含量、静压和各采样点的气体动压。如排气成分与空气的成分有较大差异时, 还应测定排气的成分。进行各项测定时, 应将采样孔封闭。
- ⑥根据测得的排气温度、水分含量、静压和各采样点的流速, 结合选用的采样嘴直径, 算出各采样点的等速采样流量。
- ⑦装上所选定的采样嘴, 开动抽气泵调整流量至第一个采样点所需的等速采样流量, 关闭抽气泵, 记下累积流量计初读数 V_1 。
- ⑧将采样管插入烟道中第一采样点处, 将采样孔封闭, 使采样嘴对准气流方向(其与气流方向偏差不得大于 10°) 然后开动抽气泵, 并迅速调整流量到第一个采样点的采样流量。
- ⑨采样期间, 由于颗粒物在滤筒上逐渐聚集, 阻力会逐渐增加, 需随时调节控制阀以保持等速采样流量, 并记下流量计前的温度、压力和该点的采样持续时间。
- ⑩一点采样后, 立即将采样管按顺序移到第二个采样点, 同时调节流量至第二个采样点所需的等速采样流量, 依次类推, 顺序在各点采样, 每点采样时间视颗粒物浓度而定, 原则上每点采样时间应不少于 3min, 各点采样时间应相等。
- ⑪采样结束后, 关闭抽气泵, 小心地从烟道取出采样管, 注意不要倒置。记录累积流量计终读数 V_2 。如采样管倒置采样, 采样结束时, 应及时记下采样时间及累积流量计终读数 V_3 , 并迅速从烟道中取出采样管, 正置后, 再关闭抽气泵。
- ⑫用镊子将滤筒取出, 轻轻敲打前弯管, 并用细毛刷将附着在前弯管内的尘粒刷到滤筒中, 将滤筒用纸包好, 放入专用盒中保存。
- ⑬每次采样, 至少采取三个样品, 取其平均值。
- ⑭采样后应再测量一次采样点的流速, 与采样前的流速相比, 如相差大于 20%, 样品作废, 重新取样。
- ⑮样品分析, 采样后的滤筒放入 105°C 烘箱中烘 1h, 取出置于干燥器中, 冷却至室温, 用感量 0.1mg 天平称量至恒重, 采样前后滤筒重量之差, 即为采取的颗粒物量。

(2) 皮托管平行测速采样法

1) 手动调节流量:

- ①根据烟道尺寸确定采样点的数目和位置, 将各采样点的位置在采样管上作出标记。
- ②记下滤筒的编号, 将已称重的滤筒装入采样管内, 并装上所选定的采样嘴。
- ③打开烟道的采样孔, 清除孔中的积灰。
- ④测量排气中水分含量。
- ⑤测量排气的静压。将组合采样管小心地插入烟道近中心处, 使 S 型皮托管的测压孔平面平行于气流, 将其一侧出口用橡皮管与 U 形压力计相连, 测出排气的静压。

⑥测量排气的动压。将S型皮托管的两个测压出口用橡皮管与斜管微压计连接（连接时应将橡皮管气路切断），将测压孔准确地置于第一采样点上。旋转90°使其全压测孔正对着气流方向（偏差应小于10°），测出排气的动压。

⑦将组合采样管旋转90°，读出热电偶或热电阻温度计指示的排气温度。

⑧将所测得的排气的水分含量 $X_{m,1}$ 、静压 P_1 、动压 $P_{d,1}$ 、温度 t_1 和采样嘴直径 d 输入到编成程序的计算器中，计算出第一点采样的流量计读数 $Q_{d,1}$ 。

⑨记下累积流量计初读数 V_1 。

⑩将组合采样管旋转90°，使采样嘴及S型皮托管全压测孔正对着气流，开动抽气泵，记录采样开始时间，迅速调节采样流量到第一测点所需的等速采样流量值 $Q_{d,1}$ ，进行采样。采样流量与计算的等速采样流量之差应在10%以内。

⑪采样期间当动压、温度等有较大变化时，需随时将有关参数输入计算器，重新计算等速采样流量，并调节流量计至所需的等速采样流量。另外，由于颗粒物在滤筒内壁逐渐聚集，使其阻力增加，也需及时调节控制阀以保持等速采样流量。记录排气的温度、动压、流量计前的气体温度、压力及该点的采样延续时间。

⑫一点采样后，立即将采样管移至第二采样点。根据在第二点所测得的动压 $P_{d,2}$ 、排气温度 t_2 ，计算出第二采样点的等速采样流量 $Q_{d,2}$ ，迅速调整采样流量到 $Q_{d,2}$ ，继续进行采样。依次类推，顺序在各点采样。

⑬采样完毕后，关闭抽气泵，从烟道中小心地取出采样管，记录累积流量计的终读数 V_2 。

⑭采样前的检漏、其他操作与普通型采样管法相同。

2) 自动调节流量：

①~④同手动调节流量。

⑤与手动调节流量相同，但将其一侧出口用橡皮管与采样器静压接头测孔相连，测出排气的静压。

⑥与手动调节流量⑦相同。

⑦将所测得的排气水分含量、静压、大气压、温度和采样嘴直径，以及采样点数和每一个采样点的采样时间输入到采样器中。

⑧采样。将S型皮托管的两个测压出口用橡皮管与采样器动压接头测孔相连，将组合采样管旋转90°，使采样嘴及S型皮托管全压测孔正对气流，位于第一个采样点。开动抽气泵，一点采样后，采样器自动发出鸣笛声，立即将采样管移至第二采样点继续进行采样。依次类推，顺序在各点采样，采样过程中，采样器自动调节流量保持等速采样。

⑨采样完毕后，关闭抽气泵，从烟道中小心地取出采样管。

⑩采样前的检漏、其他操作与普通型采样管法相同。

⑪用打印机打印出排气温度、压力、流速、采干排气体积（标准状态下）、流量等排气参数。

(3) 动压平衡等速采样管法

1) 手动调节流量：

①将仪器放在平整的地方，调整双联斜管微压计至水平位置和液柱至零点，按图5-1-22连接仪器各部件，连接时要注意微压计正负方向，并保持管路畅通，以免一端压力过大，将微压计溶液抽出。当使用微压表时，按仪器说明书的方法，对仪器进行调整和

连接管路。

②记下滤筒编号，将已称重的滤筒装入采样管内，使采样嘴对着气流方向插入管道，置于第一个采样点处，此时连接皮托管的微压计即指示采样点处气体动压。记下累积流量计的初读数 V_1 。

③打开抽气泵，调节采样流量，使孔板的压差读数等于皮托管的气体动压读数，即达到了等速采样条件。采样过程中，要随时注意调节流量，使两微压计读数相等，以保持等速采样条件。

④采样的同时，记下测点气体的动压、流量计前气体的温度、压力和每一点的采样持续时间。

⑤一点采样后，将采样管移到下一个采样点处继续采样，操作同前。采样完毕，记下累积流量计的终读数 V_2 。

⑥采样前采样系统的检漏，其他操作与普通型采样管法相同。

2) 自动调节流量：

①~⑦与皮托管平行测速采样法自动调节流量①~⑦相同。

⑧采样。将 S 型皮托管的两个测压出口用橡皮管与采样器动压接头测孔相连，采样管孔板的两个测压出口用橡皮管与采样器的测定孔板压差接头测孔相连。其余同皮托管平行测速采样法自动调节流量⑧。采样过程中，采样器自动调节流量，使孔板前后的压差与采样管平行放置的皮托管所测出的气体动压相等，保持等速采样。

⑨~⑪与皮托管平行测速采样法自动调节流量⑨~⑪相同。

(4) 静压平衡等速采样管法

①将仪器箱放在水平位置，调节压力偏差指示器的液面至零点位置，然后将采样管与静压管出口用橡皮管分别接到仪器的相应位置上。记下累积流量计的初读数。

②将测点位置在采样管上作出标记，然后将已称重的滤筒放在滤筒夹内。记下滤筒编号，放滤筒时要注意滤筒托座顶面和密封垫片是否干净，紧固联接套是否压紧，防止管内外静压串通和漏气。

③将采样管插入烟道的第一测点，对准气流方向，封闭采样孔，打开抽气泵，同时调节流量，使管嘴内外静压平衡在压力偏差指示器的零点位置，即达到了等速采样条件。

④采样系统的检漏同第二章二(二)3③，但检漏时应将采样嘴内静压测孔的连出管口封闭。静压管的检漏同第二章三3(1)④。其他操作与普通型采样管相同。

(四) 采样体积的计算

使用转子流量计、干式累积流量计、湿式累积流量计计量采样体积，流量计前装有干燥器时，标准状态下干排气采样体积的计算方法与本章二(四)采样体积的计算方法相同。

四、排放浓度、排放量的计算

(一) 排放浓度的计算

(1) 颗粒物或气态污染物浓度的计算

①颗粒物或气态污染物的浓度按下式计算:

$$C_i = \frac{m}{V_{nd}} \times 10^6$$

式中: C_i ——颗粒物或气态污染物浓度, mg/m^3 ;

m ——采样所得的颗粒物或气态污染物质, g ;

V_{nd} ——标准状态下干气采样体积, L 。

②颗粒物或气态污染物的平均浓度按下式计算:

$$\bar{C} = \frac{\sum_{i=1}^n C_i}{n}$$

式中: \bar{C} ——颗粒物或气态污染物的平均浓度, mg/m^3 ;

n ——采集的样品数。

③定点采样时, 颗粒物或气态污染物的平均浓度按下式计算:

$$\bar{C} = \frac{C_1 V_1 F_1 + C_2 V_2 F_2 + \dots + C_n V_n F_n}{V_1 F_1 + V_2 F_2 + \dots + V_n F_n}$$

式中: \bar{C} ——颗粒物或气态污染物的平均浓度, mg/m^3 ;

C_1, C_2, \dots, C_n ——各采样点颗粒物或气态污染物浓度, mg/m^3 ;

V_1, V_2, \dots, V_n ——各采样点排气流速, m/s ;

F_1, F_2, \dots, F_n ——各采样点所代表的面积, m^2 。

④周期性变化的生产设备, 若需确定时间加权平均浓度, 则按下式计算:

$$\bar{C} = \frac{C_1 t_1 + C_2 t_2 + \dots + C_n t_n}{t_1 + t_2 + \dots + t_n}$$

式中: \bar{C} ——时间加权平均浓度, mg/m^3 ;

C_1, C_2, \dots, C_n ——颗粒物或气态污染物在 t_1, t_2, \dots, t_n 时段内的浓度, mg/m^3 ;

t_1, t_2, \dots, t_n ——颗粒物或气态污染物浓度为 C_1, C_2, \dots, C_n 时的时间段, min 。

(2) 颗粒物或气态污染物折算排放浓度的计算

颗粒物或气态污染物折算排放浓度按下式计算:

$$\bar{C} = \bar{C}' \cdot \frac{\alpha'}{\alpha}$$

式中: \bar{C} ——折算成过量空气系数为 α 时的颗粒物或气态污染物排放浓度, mg/m^3 ;

\bar{C}' ——颗粒物或气态污染物实测浓度, mg/m^3 ;

α' ——在测点实测的过量空气系数;

α ——有关排放标准中规定的过量空气系数。

(3) 过量空气系数的计算

$$\alpha = \frac{21}{21 - X_{O_2}}$$

或

$$\alpha = \frac{21}{21 - 79 \frac{X_{O_2} - 0.5X_{CO}}{100 - (X_{O_2} + X_{CO_2} + X_{CO})}}$$

式中： X_{O_2} 、 X_{CO_2} 、 X_{CO} ——排气中氧、二氧化碳、一氧化碳的体积百分数。

(二) 排放量的计算

颗粒物或气态污染物排放速率按下式计算：

$$G = \bar{C} \cdot Q_{m0} \times 10^{-6}$$

式中： G ——颗粒物或气态污染物排放速率，kg/h；

Q_{m0} ——标准状态下干排气流量， m^3/h 。

第二章 烟气参数的测定

一、温度

(一) 玻璃水银温度计 (A)

1. 原理

封闭在玻璃管内的水银柱，在受热膨胀时，其上升高度与温度成一定比例，根据水银柱高度，确定温度的高低。

测定烟道温度的温度计，一般采用长杆温度计，其刻度要求应露在烟道壁外，以便于读数。

2. 仪器

水银玻璃温度计，精确度应不低于 2.5%，最小分度值应不大于 2℃。

3. 步骤

将温度计球部放在靠近烟道中心位置，待读数稳定不变时读数，注意不要将温度计抽出烟道外读数，以免产生误差。由于玻璃温度计易被打碎，且测杆较短，使用受到一定限制。

(二) 热电偶温度计 (A)

1. 原理

将两根不同的金属导线连成一闭路，当两接点处于不同温度环境时，便产生热电势，两接点的温差越大，热电势越大。如果热电偶一个接点的温度保持恒定（称为自由端），则热电偶产生的热电势大小便完全决定于另一个接点的温度（称为工作端），用测温毫伏计或数字式温度计测出热电偶的热电势就可以得到工作端处的烟气温度。

(A) 本方法与 GB/T 16157—1996 等效。

2. 仪器

①热电偶，镍铬-镍铜，用于 800℃ 以下烟气；镍铬-镍铝，用于 1300℃ 以下烟气；铂-铂铑，用于 1600℃ 以下烟气。

②测温毫伏计或数字式温度计。

③热电偶温度计的示值误差应不大于 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。

3. 步骤

①当用高温毫伏计时，按图 5-2-1 连接，打开仪表短路锁，调整仪表指针，使指针指示在热电偶自由端温度的相应刻度上，如指针调在零刻度上，则测出的读数应加上自由端温度。如果使用带有自由端温度自动补偿的数字式温度计，其读数即为实测温度。

②热电偶插入烟道后，须使热电偶工作端位于烟道中心位置，等读数不变时读数。

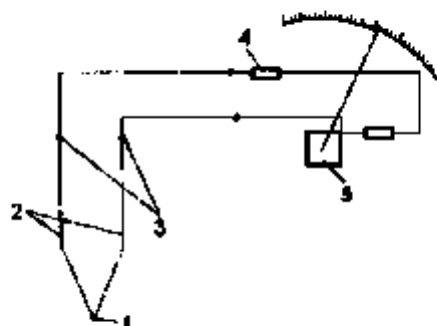


图 5-2-1 热电偶测温毫伏计示意图

1—工作端；2—热电偶；3—自由端；

4—调整电阻；5—高温毫伏计

（三）电阻温度计（A）

1. 原理

电阻温度计由电阻、显示仪表和连接导线组成。它是利用某些导体或半导体的电阻值随温度变化的性质来测定温度的。

2. 仪器

①铂电阻温度计，通常用于 500℃ 以下烟气。

②铂电阻温度计的示值误差应不大于 $\pm 3^\circ\text{C}$ 。

3. 步骤

将铂电阻温度计测温探杆插入烟道后，须使探头位于或靠近烟道中心位置，等读数稳定后记录示值。

二、含湿量

（一）重量法（A）

1. 原理

由烟道中抽取一定体积的排气，使之通过装有吸湿剂的吸湿管，排气中的水分被吸湿

(A) 本方法与 GB/T 16157—1996 等效。

剂吸收，吸湿管的增重即为已知体积排气中含有的水分量。

2. 仪器

重量法测定排气中水分含量的装置见图 5-2-2。

①头部带有颗粒物过滤器的加热或保温的气体采样管，详见第一章二（二）。

②U 型吸湿管（图 5-2-3）或雷菲尔德吸湿管（图 5-2-4）。内装氯化钙或硅胶等吸湿剂。

③真空压力表，精确度应不低于 4%。

④温度计，精确度应不低于 2.5%，最小分度值应不大于 2℃。

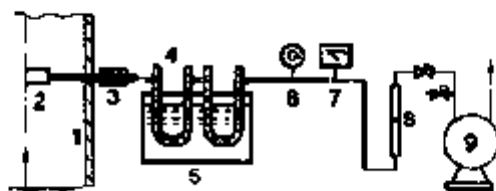


图 5-2-2 重量法测定排气水分含量装置

1—烟道；2—过滤器；3—加热器；

4—吸湿管；5—冷却水槽；6—真空压力表；

7—温度计；8—转子流量计；9—抽气泵

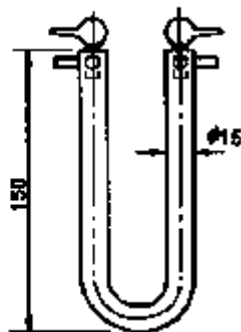


图 5-2-3 U 形吸湿管

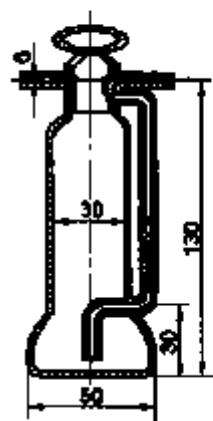


图 5-2-4 雷菲尔德吸湿管

⑤转子流量计，精确度应不低于 2.5%，测量范围 0~1.5L/min。

⑥抽气泵，流量为 2L/min，抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力，当流量计量装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

⑦天平，感量应不大于 1mg。

3. 吸湿管准备

将粒状吸湿剂装入 U 形或雷菲尔德型吸湿管内，并在吸湿剂进、出口两端充填少量玻璃棉，以防止吸湿剂随气流带出。关闭吸湿管阀门，擦去表面的附着物，用感量 1mg 天平称重。

4. 采样

①将仪器按图 5-2-2 连接。

②检查系统是否漏气。

检查漏气的方法是将吸湿管前的连接橡皮管堵死，开动抽气泵，至压力表指示的负压

达到 13kPa 时, 封闭连接抽气泵的橡皮管, 如真空压力表的示值在 1min 内下降不超过 0.15kPa, 则视为系统不漏气。

③将装有滤料的采样管由采样孔插入烟道中心后, 封闭采样孔, 对采样管进行预热。

④打开吸湿管阀门, 以 1L/min 流量抽气, 同时记下采样开始时间。采样时间视排气的水分含量大小而定, 采集的水分量应不小于 10mg。

⑤记下流量计前气体的温度、压力和流量计读数。

⑥采样结束, 关闭抽气泵, 记下采样终止时间, 关闭吸湿管阀门, 取下吸湿管。

⑦擦去吸湿管表面的附着物后, 用天平称重。

5. 计算

排气中水分含量按下式计算。

$$X_w = \frac{1.24G_m}{V_d \left(\frac{273}{273 + t_f} \times \frac{B_a + P_f}{101325} \right) + 1.24G_m} \times 100$$

式中, X_w ——排气中水分含量的体积百分数, %;

G_m ——吸湿管吸收的水分重量, g;

V_d ——测量状况下抽取的干气体体积 ($V_d \approx Q_r t$), L;

Q_r ——转子流量计读数, L/min;

t ——采样时间, min;

t_f ——流量计前气体温度, °C;

P_f ——流量计前气体压力, Pa;

B_a ——大气压力, Pa;

1.24——在标准状态下, 1g 水蒸气所占有的体积, L。

(二) 冷凝法 (A)

1. 原理

由烟道中抽取一定体积的排气使之通过冷凝器, 根据冷凝出来的水量, 加上从冷凝器排出的饱和气体含有的水蒸气量, 计算排气中的水分含量。

2. 仪器

测量排气中水分含量的采样系统如图 5-2-5 所示, 它由烟尘采样管、冷凝器、干燥器、温度计、真空压力表、转子流量计和抽气泵等部件组成。

①烟尘采样管。用不锈钢制成, 内装滤筒, 用以除去排气中的颗粒物。

②冷凝器。由不锈钢制作。用于分离、贮存在采样管、连接管和冷凝器中冷凝下来的水。冷凝器总体积应不小于 5L, 冷凝管 ($\phi 10\text{mm} \times 1\text{mm}$) 有效长度应不小于 1500mm, 贮存冷凝水容器的有效容积应不小于 100ml。排放冷凝水的开关应严密不漏气。

③温度计。精确度应不低于 2.5%, 最小分度值应不大于 2°C。

④干燥器。用有机玻璃制作, 内装硅胶, 其容积应不小于 0.8L, 用于干燥进入流量计

的湿烟气。

⑤真空压力表。精确度应不低于4%，用于测定流量计前气体压力。

⑥转子流量计。精确度应不低于2.5%。

⑦抽气泵。当流量为40L/min时，其抽气能力应能克服烟道及采样系统阻力。当流量计装置放在抽气泵出口端时，抽气泵应不漏气。

⑧量筒。10ml。

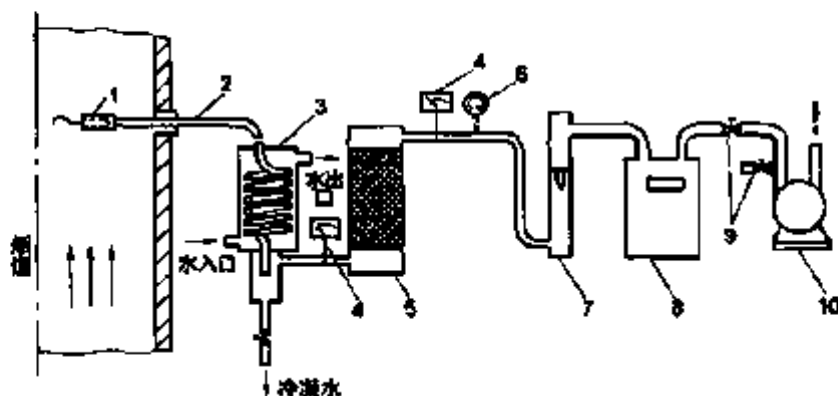


图5-2-5 冷凝法测定排气水分含量装置

1—滤筒；2—采样管；3—冷凝器；4—粗度计；5—干燥器；6—真空压力表；
7—转子流量计；8—累积流量计；9—调节阀；10—抽气泵

3. 步骤

①将冷凝器装满冰水，或在冷凝器进、出水管上接冷却水。

②将仪器按图5-2-5所示连接。

③检查系统是否漏气，如发现漏气，应分段检查、堵漏，直到满足检漏要求。

流量计量装置放在抽气泵前的，其检漏方法有两种。

方法一：在系统的抽气泵前中一满量程为1L/min的小量程转子流量计。检漏时，将装好滤筒的采样管进口（不包括采样嘴）堵严，打开抽气泵，调节泵进口处的调节阀，使系统中的压力表负压指示为6.7kPa，此时，小量程流量计的流量如不大于0.6L/min，则视为不漏气。

方法二：检漏时，堵严采样管滤筒夹处进口，打开抽气泵，调节泵进口的调节阀，使系统中的真空压力表负压指示为6.7kPa，关闭连接抽气泵的橡皮管，在30s内如真空压力表的指示值下降不超过0.2kPa，则视为不漏气。

在仪器携往现场前，已按上述方法进行过检漏的，现场检漏仅对采样管后的连接橡皮管到抽气泵段进行检漏。

流量计量装置放在抽气泵后的检漏方法：在流量计量装置出口接一三通管，其一端接U型压力计，另一端接橡皮管。检漏时，切断抽气泵的进口通路，由三通的橡皮管端压入空气，使U型压力计水柱压差上升到2kPa，堵住橡皮管进口，如U型压力计的液面差在1min内不变，则视为不漏气。抽气泵前管段仍按前面的方法检漏。

④打开采样孔，消除孔中的积灰。将装有滤筒的采样管插入烟道近中心位置，封闭采样孔。

⑤开动抽气泵，以 25L/min 左右的流量抽气，同时记录采样开始时间。

⑥抽取的排气量应使冷凝器中的冷凝水量在 10ml 以上。采样时每隔数分钟记录冷凝器出口的气体温度 t_c ，转子流量计读数 Q_t ，流量计前的气体温度 t_f ，压力 P_f 以及采样时间 t 。如系统装有累积流量计，应记录开始采样及终止采样时的累积流量。

⑦采样结束，将采样管出口向下倾斜，取出采样管，将凝结在采样管和连接管内的水倒入冷凝器中。用量筒测量冷凝水量。

4. 计算

排气中水分含量按下式计算：

$$X_{m\%} = \frac{461.8(273+t_c)G_w + P_f V_s}{461.8(273+t_f)G_w + (P_a + P_f)V_s} \times 100$$

式中： $X_{m\%}$ ——排气中的水分含量体积百分数，%；

G_w ——冷凝器中的冷凝水量，g；

P_f ——流量计前气体压力，Pa；

P_c ——冷凝器出口饱和水蒸气压力（可根据冷凝器出口气体温度 t_c 从空气饱和时水蒸气压力表中查得），Pa；

t_f ——流量计前气体温度，℃；

V_s ——测量状态下抽取烟气的体积（ $V_s \approx Q_t \times t$ ），L；

Q_t ——转子流量计读数，L/min；

t ——采样时间，min。

（三）干湿球法（A）

1. 原理

使气体在一定的速度下流经干、湿球温度计，根据干、湿球温度计的读数和测点处排气的压力，计算出排气的水分含量。

2. 仪器

干湿球法采样装置见图 5-2-6。

①采样管。

②干湿球温度计。精确度应不低于 1.5%，最小分度值应不大于 1℃。

③真空压力表、转子流量计、抽气泵等的技术要求同冷凝法。

3. 步骤

①检查湿球温度计的湿球表面纱布是否包好，然后将水注入盛水容器中。

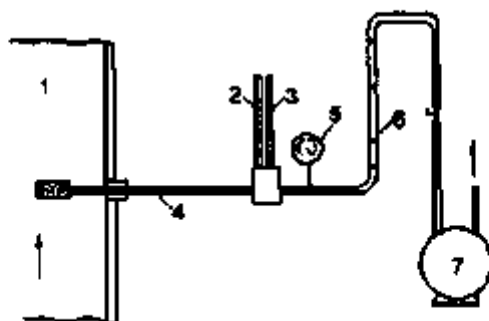


图 5-2-6 干湿球法测定排气水分含量装置

1—烟道；2—干球温度计；3—湿球温度计；

4—保温采样管；5—真空压力表；

6—转子流量计；7—抽气泵

- ②打开采样孔,消除孔中的积灰。将采样管插入烟道中心位置,封闭采样孔。
- ③当排气温度较低或水分含量较高时,采样管应保温或加热数分钟后,再开动抽气泵,以 15L/min 流量抽气。
- ④当干、湿球温度计温度稳定后,记录干球和湿球温度。
- ⑤记录真空压力表的压力。

4. 计算

排气中水分含量按下式计算:

$$X_{sw} = \frac{P_{sw} - 0.00067(t_c - t_b)(B_a + P_b)}{B_a + P_s} \times 100$$

式中: X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数, %;

P_{sw} ——温度为 t_b 时饱和水蒸气压力(根据 t_b 值,由空气饱和时水蒸气压力表查得), Pa;

t_b ——湿球温度, °C;

t_c ——干球温度, °C;

P_b ——通过湿球温度计表面的气体压力, Pa;

B_a ——大气压力, Pa;

P_s ——测点处排气静压, Pa。

5. 说明

干湿球法是依据湿球中水分蒸发速度与被测气体湿度相关的原理建立的一种测量方法。水分的蒸发需要吸收湿球的热量,又导致湿球温度下降,因此湿球温度下降值与气体湿度大小相关,其相关关系服从上述计算式。在以下几种条件下这种相关关系被破坏,该法的运用受到限制。

- ①被测气体处于饱和状态,湿球水分不再蒸发,不宜用于干湿球法测量气体的含湿量。
- ②被测气体温度过高,导致湿球温度升至 100°C,这时湿球温度不再受气体湿度的影响,因此不能用干湿球法测量这种状态下气体的含湿量。
- ③湿球水分蒸发殆尽后,湿球温度明显上升,测量机理消失,必须给湿球补充水后再进行测量。此法不适合于连续测量烟气的含湿量。
- ④连续对多源进行测量时,需要待湿球温度与环境平衡后再进行下一个源的测量。

三、压力(A)

1. 原理

气体的压力(静压、动压和全压)通常用连接压力计的测压管测定,常用的仪器有皮托管和压力计。

(A) 本方法与 GB/T 16157—1996 等效。

7 仪器

图 5-2-7 所示。标准型皮托管和标准型皮托管的构造如图 5-2-7 所示。它是一个弯成 90° 的双层同心圆管。前部呈半球形，正面方有一小孔，与内管相通，用来测全压。在前部半球状前部外管壁上开有一圈直径为 3mm 的小孔，通至后面的侧出口，用于测定静气压力。

按照上述尺寸制作的皮托管其修正系数为 0.99 ± 0.01 。如果未经标定，使用时可取修正系数 K_p 为 0.99。

标准型皮托管的测孔结构中，当测区内颗粒物流速大时，易被堵塞，它是用于测较清洁的排气。

图 5-2-8 所示 S 型皮托管的结构如图 5-2-8。

图 5-2-8，它是由两根相同的金属管并联而成，侧壁有方向相反的两个开口。测定时，面向气流的开口测得的压力为全压，背向气流的开口测得的压力为静压。按照图 5-2-4 设计要求制作的 S 型皮托管，其修正系数 K_p 为 0.94 ± 0.01 。制作尺寸与上述要求有差别的 S 型皮托管的修正系数需进行修正。反之，反方向的修正系数和差值不大于 0.01。S 型皮托管的测压孔开口较大，不易被颗粒物流堵塞，以便于在厚壁烟道中使用。

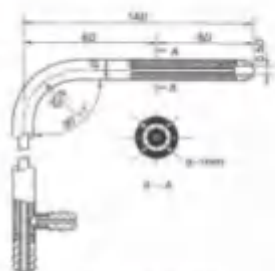


图 5-2-7 标准型皮托管

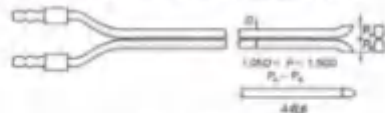


图 5-2-8 S 型皮托管

S 型皮托管在使用前应同标准皮托管在风洞中进行校正。S 型皮托管的速度修正系数按下式计算：

$$K_{ps} = K_{pn} \sqrt{\frac{P_{pn}}{P_{ps}}}$$

式中： K_{ps} 、 K_{pn} ——分别为标准皮托管和 S 型皮托管的速度修正系数。

P_{pn} 、 P_{ps} ——分别为标准皮托管和 S 型皮托管测得的动压值。

测压压力计、U 型压力计用于测定排气的全压和静压，其最小分度值应不大于 10Pa。压力计由不锈钢管制成，内装测压液体，常用测压液体有汞、乙醇和油。液体测压计常用玻璃，在力 P 按下式计算：

$$P = g \cdot \rho \cdot h$$

式中: P ——压力, Pa;

h ——液柱差, mm;

ρ ——液体密度, g/cm^3 ;

g ——重力加速度, m/s^2 。

在实际工作中, 常用 mmH_2O 表示压力, 这样, 压力 $P = \rho \cdot h$

U形压力计的误差较大, 不适宜测量微小压力。

④斜管微压计, 斜管微压计用于测定排气的动压, 测量范围 $0 \sim 2000\text{Pa}$, 其精确度应不低于 2%, 最小分度值应不大于 2Pa。



图 5-2-9 斜管微压计

1—容器, 2—斜玻璃管

斜管微压计, 构造见示意图 5-2-9。一端为截面积较大的容器, 另一端为可调角度的玻璃管, 管上刻度表示压力的读数。测压

时, 将微压计容器开口与测定系统中压力较高的一端相连, 斜管与系统中压力较低的一端相连, 作用于两个液面上的压力差, 使液柱沿斜管上升, 压力 P 按下式计算:

$$P = L \times \left(\sin \alpha + \frac{S_1}{S_2} \right) \rho \cdot g$$

$$\text{令 } K = \left(\sin \alpha + \frac{S_1}{S_2} \right) \rho \cdot g$$

式中: P ——压力, Pa;

L ——斜管内液柱长度, mm;

α ——斜管与水平面夹角;

S_1 ——斜管截面积, mm^2 ;

S_2 ——容器截面积, mm^2 ;

ρ ——测压液体密度, g/cm^3 , 常用密度为 0.81 的乙醇。

过去工厂生产的斜管微压计, 刻度都以 mmH_2O 作单位, 修正系数 K 通常为 0.1、0.2、0.3、0.6 等几档。

⑤大气压力计, 最小分度值应不大于 0.1kPa。

3. 测定方法

(1) 准备工作

①将微压计调整至水平位置。

②检查微压计液柱中有没有气泡。

③检查微压计是否漏气, 向微压计的正压端 (或负压端) 入口吹气 (或吸气), 迅速封闭该入口, 如微压计的液柱位置不变, 则表明该通路不漏气。

④检查皮托管是否漏气。

用橡皮管将全压管的出口与微压计的正压端连接，静压管的出口与微压计的负压端连接。由全压管测孔吹气后，迅速堵严该测孔，如微压计的液柱位置不变，则表明全压管不漏气；此时再将静压测孔用橡皮管或胶布密封，然后打开全压测孔，此时微压计液柱将跌落至某一位置，如液面不继续跌落，则表明静压管不漏气。

(2) 测量气流的动压 (图 5-2-10)

① 将微压计的液面调整到零点。

② 在皮托管上标出各测点应插入采样孔的位置。

③ 将皮托管插入采样孔。使用 S 型皮托管时，应使开孔平面垂直于测量断面插入。如断面上无涡流，微压计读数应在零点左右。使用标准皮托管时，在插入烟道前，切断皮托管和微压计的通路，以避免微压计中的酒精被吸入到连接管中，使压力测量产生错误。

④ 在各测点上，使皮托管的全压测孔正对着气流方向，其偏差不得超过 10° ，测出各点的动压，分别记录在表中，重复测定一次，取平均值。

⑤ 测定完毕后，检查微压计的液面是否回到原点。

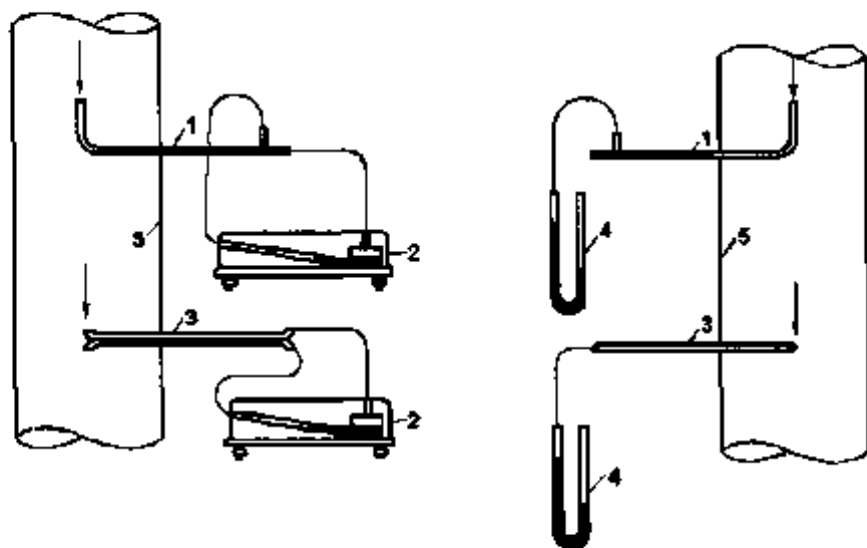


图 5-2-10 动压及静压的测定装置

1—标准皮托管；2—斜管微压计；3—S 型皮托管；4—U 型压力计；5—烟道

(3) 测量排气的静压 (图 5-2-10)

① 将皮托管插入烟道近中心处的一个测点。

② 使用 S 型皮托管测量时只用其一路测压管。其出口端用胶管与 U 型压力计一端相连，将 S 型皮托管插入到烟道近中心处，使其测量端开口平面平行于气流方向，所测得的压力即为静压。

③ 使用标准型皮托管时，用胶管将其静压管出口端与 U 型压力计一端相连，将皮托管伸入到烟道近中心处，使其全压测孔正对气流方向，所测得的压力即为静压。

(4) 测量大气压力

① 使用大气压力计直接测出。

②也可以根据当地气象站给出的数值,加或减因测点与气象站标高不同所需的修正值,即标高每增加10m,大气压力约减小110Pa。

4. 说明

①在管道中流动的气体同时受到两种压力的作用,即静压和动压。

②静压是单位体积气体所具有势能,它表现为气体在各个方向上作用于管壁的压力,管道内气体的压力比大气压力大时,静压为正,反之,静压为负。

③动压是单位体积气体所具有的动能,是使气体流动的压力,由于动压仅作用于气体流动的方向,动压恒为正值。

④静压和动压的代数和称为全压,是气体在管道中流动时具有的总能量,全压和静压一样为相对压力,有正负之分。

⑤通常在风机前吸入式管道中,静压为负,动压为正,全压可能为负,也可能为正。在风机后的压入式管道中,静压和动压都为正,全压也为正。在烟道系统中,风机后大都串连烟气温度较高的烟囱,在热压作用下烟气也产生较大的能量,在这种情况下,风机后至烟囱某一断面之间烟道,静压也多为负值,全压可能为负,也可能为正。

四、流速(A)

1. 原理

由于气体流速与气体动压的平方根成正比,可根据测得的动压计算气体的流速。

2. 仪器

- ①皮托管。
- ②斜管微压计或流速测定仪。

3. 测定方法

按本篇第一章一、采样位置与采样点的规定,在选定的测量位置和各测点上,用皮托管和斜管微压计或皮托管和流速测定仪测定各点的动压,重复测定一次取平均值。

4. 计算

①测点气流速度 V_s 按下式计算:

$$V_s = K_p \sqrt{\frac{2P_d}{\rho_s}} = 128.9K_p \sqrt{\frac{(273+t_s)P_d}{M_s(B_s + P_s)}}$$

当干排气成分与空气近似,排气露点温度在35~55℃之间,排气的绝对压力在97~103kPa之间时, V_s 可按下式计算,

(A) 本方法与GB/T 16157—1996等效。

$$V_s = 0.076 K_p \sqrt{273 + t_s} \cdot \sqrt{P_d}$$

对于接近常温、常压条件下 ($t=20^{\circ}\text{C}$, $B_s+P_s=101325\text{Pa}$), 通风管道的空气流速 V_a 按下式计算:

$$V_a = 1.29 K_p \sqrt{P_d}$$

式中: V_s ——湿排气的流速, m/s ;

V_a ——常温常压下通风管道的空气流速, m/s ;

B_s ——大气压力, Pa ;

K_p ——皮托管修正系数;

P_d ——排气动压, Pa ;

P_s ——排气静压, Pa ;

ρ_s ——湿排气的密度, kg/m^3 ;

M_s ——湿排气气体的分子量, kg/kmol ;

t_s ——排气温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

②平均流速的计算: 烟道某一断面的平均流速 \bar{V}_s 可根据断面上各测点测出的流速 V_{si} 按下式计算:

$$\bar{V}_s = \frac{\sum_{i=1}^n V_{si}}{n} = 128.9 K_p \sqrt{\frac{273 + t_s}{M_s(B_s + P_s)}} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{P_{di}}}{n}$$

式中: P_{di} ——某一测点的动压, Pa ;

n ——测点的数目。

当干排气成分与空气相近, 排气露点温度为 $35\sim 55^{\circ}\text{C}$ 之间, 排气绝对压力在 $97\sim 103\text{kPa}$ 之间时, 某一断面的平均气流速度 \bar{V}_a 按下式计算:

$$\bar{V}_a = 0.076 K_p \sqrt{273 + t_s} \cdot \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{P_{di}}}{n}$$

对于接近常温、常压条件下 ($t=20^{\circ}\text{C}$, $B_s+P_s=101325\text{Pa}$), 通风管道中某一断面的平均空气流速 \bar{V}_a 按下式计算:

$$\bar{V}_a = 1.29 K_p \frac{\sum_{i=1}^n \sqrt{P_{di}}}{n}$$

5. 说明

计算排气流速中的排气密度和气体分子量的计算方法如下:

(1) 排气密度的计算

①排气密度和其分子量、气温、压力的关系由下式计算:

$$\rho_s = \frac{M_s(B_s + P_s)}{8312(273 + t_s)}$$

式中: ρ_s ——湿排气的密度, kg/m^3 ;

M_s ——排气气体的分子量, kg/kmol ;

B_s ——大气压力, Pa;

P_s ——排气的静压, Pa;

t_s ——排气的温度, $^{\circ}\text{C}$ 。

$$8312 = \frac{22.4 \times 101325}{273}, \text{J/K}。$$

②标准状态下湿排气的密度按下式计算:

$$\rho_n = \frac{M_s}{22.4} = \frac{1}{22.4} [(M_{\text{O}_2} X_{\text{O}_2} + M_{\text{CO}} X_{\text{CO}} + M_{\text{CO}_2} X_{\text{CO}_2} + M_{\text{N}_2} X_{\text{N}_2} (1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) + M_{\text{H}_2\text{O}} X_{\text{H}_2\text{O}}]$$

式中: ρ_n ——标准状态下湿排气的密度, kg/m^3 ;

M_s ——湿排气气体的分子量, kg/kmol ;

M_{O_2} 、 M_{CO} 、 M_{CO_2} 、 M_{N_2} 、 $M_{\text{H}_2\text{O}}$ ——排气中氧、一氧化碳、二氧化碳、氮气和水的分子量, kg/kmol ;

X_{O_2} 、 X_{CO} 、 X_{CO_2} 、 X_{N_2} ——干排气中氧、一氧化碳、二氧化碳、氮气的体积百分数, %;

$X_{\text{H}_2\text{O}}$ ——排气中水分含量的体积百分数, %。

③测量状态下烟道内湿排气的密度按下式计算:

$$\rho_s = \rho_n \frac{273}{273 + t_s} \times \frac{B_s + P_s}{101325}$$

式中: ρ_s ——测量状态下烟道内湿排气的密度, kg/m^3 ;

P_s ——排气的静压, Pa。

(2) 排气气体分子量的计算

①排气气体分子量的计算

已知各成分气体的体积百分数 X_i 和其分子量 M_i , 排气气体的分子量按下式计算:

$$M_s = \sum X_i M_i$$

式中: M_s ——排气气体的分子量, kg/kmol ;

X_i ——某一成分气体的体积百分数, %;

M_i ——某一成分气体的分子量, kg/kmol 。

②干排气气体分子量的计算

干排气气体的分子量 M_d 按下式计算:

$$M_d = X_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + X_{\text{CO}} M_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} + X_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}$$

③湿排气气体分子量的计算

湿排气气体分子量 M_s 按下式计算:

$$M_s = (X_{\text{O}_2} M_{\text{O}_2} + X_{\text{CO}} M_{\text{CO}} + X_{\text{CO}_2} M_{\text{CO}_2} + X_{\text{N}_2} M_{\text{N}_2}) (1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) + X_{\text{H}_2\text{O}} M_{\text{H}_2\text{O}}$$

五、流量(A)

1. 原理

由测定断面的湿排气平均流速和测定断面面积,得到工况下的湿排气流量;由工况下的湿排气流量和大气压力、排气静压、排气温度的、排气中水分含量体积百分数得到标准状态下干排气流量。

2. 仪器

- ①温度计。
- ②皮托管。
- ③斜管微压计或流速测定仪。
- ④U型压力计。
- ⑤大气压力计。
- ⑥排气中水分含量测定装置。

3. 测定方法

按本章温度、含湿量、压力、流速的测定方法测定排气的温度、水分含量体积百分数、压力、气流流速和大气压力。

4. 计算

- ①工况下的湿排气流量 Q_s 按下式计算:

$$Q_s = 3600 \cdot F \cdot \bar{V}_s$$

式中: Q_s ——工况下湿排气流量, m^3/h ;

F ——测定断面面积, m^2 ;

\bar{V}_s ——测定断面的湿排气平均流速, m/s 。

- ②标准状态下干排气流量 Q_{sn} 按下式计算:

$$Q_{sn} = Q_s \cdot \frac{B_a + P_s}{101325} \cdot \frac{273}{273 + t_s} (1 - X_{sw})$$

式中: Q_{sn} ——标准状态下干排气流量, m^3/h ;

B_a ——大气压力, Pa;

P_s ——排气静压, Pa;

t_s ——排气温度的, $^{\circ}C$;

X_{sw} ——排气中水分含量体积百分数, %。

- ③常温常压条件下,通风管道中的空气流量按下式计算:

(A) 本方法与 GB/T 16157—1996 等效。

$$Q_a = 3600 \cdot F \cdot \bar{V}_a$$

式中： Q_a ——通风管道中的空气流量， m^3/h 。

六、烟气成分

烟气成分分析主要是测定烟气中的 O_2 、 CO 、 CO_2 。目前，烟气含氧量分析有电化学法，如定电位电解法、氧化锆法；物理分析法，如磁性测氧法；一氧化碳分析有非分散红外吸收法，定电位电解法等；二氧化碳分析有非分散红外吸收法，奥氏气体分析法能同时测定二氧化碳、氧含量和高浓度的一氧化碳。

(一) 非分散红外吸收法与定电位电解法测定一氧化碳

非分散红外吸收法测定 CO 见本篇第四章十一（一）非分散红外吸收法。

定电位电解法测定 CO 见本篇第四章十一（二）定电位电解法。

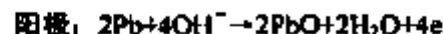
(二) 奥氏气体分析法测定氧、一氧化碳、二氧化碳（A）

奥氏气体分析法测定 O_2 、 CO 、 CO_2 见本篇第四章十一（三）奥氏气体分析法。

(三) 电化学法测定氧（B）

1. 原理

被测气体中的氧气，通过传感器半透膜充分扩散进入铅合金—空气电池内。经电化学反应产生电流，其电流大小遵循法拉第定律与参加反应的氧原子摩尔数成正比，放电形成的电流经过负载形成电压，测量负载上的电压大小得到氧含量数值。图 5-2-11 为氧传感器工作原理示意图。传感器工作时的化学反应如下：



测定范围：0~25%，精密度：0.1%。

2. 仪器

- ①由气泵、流量控制装置、控制电路及显示屏组成。
- ②采样管及样气预处理器。
- ③技术指标：参见本篇第四章二（三）定电位电解法测定一氧化碳测试仪的技术指标。

3. 测试

按仪器使用说明书的要求连接气路，并对气路系统进行漏气检查，开启仪器气泵，当

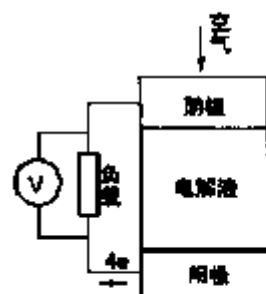


图 5-2-11 氧传感器工作原理示意图

仪器自检完毕,表明工作正常后,将采样管置入被测烟道中心或靠近中心处,待3min后读取稳定的氧含量数据。

4. 说明

- ①当被测气体中含有 Cl_2 、 H_2S 、 HF 时对传感器有损坏和干扰测定,应避免使用。
- ②仪器使用的环境条件,应按照说明书要求执行。
- ③一般传感器使用寿命为1至2年,当在清洁空气中测定氧含量小于20.9%时,传感器可能失效,应及时更换,在高原地区要按照当地空气氧含量数值标定。
- ④仪器使用中要防止排气口堵塞,造成传感器损坏。
- ⑤仪器的标定、校准及技术指标的计算方法参见本篇第四章—(二)定电位电解法测定二氧化硫。

(四) 氧化锆氧分析仪测定氧(B)

1. 原理

利用氧化锆材料添加一定量的稳定剂以后,通过高温烧成,在一定温度下成为氧离子固体电解质。在该材料两侧焙烧上铂电极,一侧通气样,另一侧通空气,当两侧氧分压不同时,两电极间产生浓差电动势,构成氧浓差电池,两电极反应如下:



浓差电势理论值符合奈斯特脱方程:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \frac{P_0}{P}$$

式中: R ——气体常数;

F ——法拉第常数;

T ——电池的绝对温度;

n ——参加反应的电子数;

P_0 ——参比气体氧分压;

P ——被测气体氧分压;

E ——浓差电池的电动势。

由氧浓差电池的温度和参比气体氧分压,便可通过测量仪表测量出电动势,换算出被测气体中的氧分压。

与磁性氧分仪比较,氧化锆氧分仪具有结构简单,反应迅速和维护工作量小等特点,广泛用于连续监测锅炉或窑炉内气体中的含氧量。

测量范围: 0~5%, 0~10%, 0~21%, 0~25%; 测量精度 0.1%。

2. 仪器

- ①氧化锆氧分仪。
- ②采样管及样气预处理器。

③技术指标：参见本篇第四章二（三）定电位电解法测定一氧化氮测试仪的技术指标。

3. 试剂

清洁空气或浓度为仪器量程 50%左右的氧标准气体。

4. 测试

按仪器使用说明书的要求连接气路，并对气路系统进行漏气检查，接通电源，并按仪器说明书要求的加热时间使检测器加热炉升温，开启仪器气泵，当仪器自检完毕，表明工作正常后，将采样管置入被测烟道中心或靠近中心处，待指示稳定后读取氧含量数据。

5. 说明

①如果有在高温下与氧反应的可燃气体或者腐蚀氧化锆元件的气体存在，测定结果会有误差。

②仪器使用的环境条件，应按照说明书要求执行。

③一般传感器使用寿命为 1 年，当传感器失效时，应及时更换。在高原地区应按照当地空气氧含量数值标定。

④仪器的标定、校准及技术指标的计算方法参见本篇第四章（二）定电位电解法测定二氧化硫。

（五）热磁式氧分仪法测定氧（B）

1. 原理

氧受磁场吸引的顺磁性比其他气体强许多，当顺磁性气体在不均匀磁场中，且具有温度梯度时，就会形成气体对流，这种现象称为热磁对流，或称为磁风。磁风的强弱是由混合气体中含氧量多少而决定的。通过把混合气体中氧含量的变化转换成热磁对流的变化，再转换成电阻的变化，测量电阻的变化，就可得到氧的百分含量。

测量范围：0~25%；测量精度：0.1%。

2. 仪器

①热磁式氧分仪。

②采样管及样气预处理器。

③技术指标：参见本篇第四章二（三）定电位电解法测定一氧化氮测试仪的技术指标。

3. 试剂

清洁空气或浓度为仪器量程 50%左右的氧标准气体。

4. 测试

按仪器使用说明书的要求连接气路，并对气路系统进行漏气检查，开启仪器气泵，当仪器自检完毕，表明工作正常后，将采样管置入被测烟道中心或靠近中心处，待指示稳定

后读取氧含量数据。

5. 说明

- ①仪器使用的环境条件，应按照说明书要求执行。
- ②严格按仪器使用说明书的要求使用、维护和保养仪器。
- ③仪器的标定、校准及技术指标的计算方法参见本篇第四章·(二)定电位电解法测定二氧化硫。

(六) 磁力机械式氧分仪法测定氧 (B)

1. 原理

磁力机械式氧分析器，也是利用氧的顺磁性而设计的。氧在非均匀磁场中受磁场吸引，使磁场周围的分子密度发生变化，产生沿磁场方向分布的密度梯度，即导致压力差。且此压力差随着氧浓度的变化而变化。在检测器当中，悬挂了一个“哑铃”形的敏感元件，此元件受压力差的推动而转动，贴在“哑铃”形敏感元件中间的反射镜也跟着偏转。一束投射在反射镜上的光被反射到一对差动连接的硅光电池上，随着反射镜偏转，反射光也跟着偏转角度，使两个硅光电池的光能量不相等，于是有差动信号输出。该信号的大小与被测气体中氧含量成比例。其工作原理见图 5-2-12。

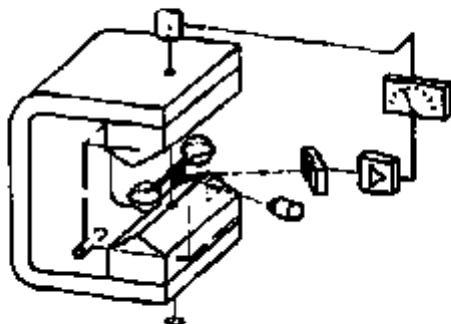


图 5-2-12 工作原理

最低测量范围为：0%~1%；最高测量范围为：0%~100%；检出限：0.01%。

2. 仪器

- ①抽气泵（流量 1L/min）。
- ②除尘过滤器。
- ③除水器。
- ④取样探头及聚四氟乙烯软管。
- ⑤磁力机械式氧分仪。
- ⑥技术指标：参见本篇第四章二（三）定电位电解法测定一氧化氮测试仪的技术指标。

3. 试剂

- ①高纯氮气：纯度高于 99.99%。
- ②氧气标准气：浓度为仪器测量范围的 50%~100%。

4. 步骤

- ①启动仪器：将仪器放置平稳的地方，接通电源，预热 1~2h。

②零点校准：将高纯氮气，经相应的减压阀和流量调节器，以 0.5L/min 的流量，通入仪器的进气口，待仪器指示稳定后，进行仪器的零点校准。

③终点校准：将氧气标准气，经相应的减压阀和流量调节器，以 0.5L/min 的流量，通入仪器的进气口，待仪器指示稳定后，进行仪器的终点校准。

④样品测定：将采样预处理好的被测气体，以 0.5L/min 的流量，通入仪器的进气口，待仪器指示稳定后，即可读数记录。

5. 计算

$$\text{氧}(\text{O}_2, \text{mg}/\text{m}^3) = 1.43C$$

式中：C——被测气体中氧浓度，ppm；

1.43——氧浓度从 ppm 换算为标准状态下质量浓度（ mg/m^3 ）的换算系数。

6. 说明

①仪器启动后，必须充分预热（参照仪器的说明书），再进行仪器的校准和测定，否则影响测定的准确度。

②仪器一般用高纯氮气调零；在测量浓度接近空气的情况下，可用新鲜的空气进行仪器终点校准。

③必须保证通入仪器的气体是经过预处理的干净气体，以保证仪器的测量精度和使用寿命。

④仪器可在实验室对采集袋中气体进行气体的测定，也可以在现场进行连续的测量。对于一些仪器，甚至可以进行无人值守的全自动测量、校准、数据传输等。

⑤用采集样气注入仪器进行分析时，一定要确保采集的气体具有代表性，采集量一般为 500ml。为了保证分析的准确性，采集气体后应尽快分析。

⑥仪器的标定、校准及技术指标的计算方法参见本篇第四章一（二）定电位电解法测定二氧化硫。

第三章 颗粒物及金属化合物测定

一、颗粒物

重量法 (A)

1. 原理

按等速原则从烟道中抽取一定体积的含颗粒物烟气, 通过已知重量的滤筒, 烟气中的尘粒被捕集, 根据滤筒在采样前后的重量差和采气体积, 计算颗粒物排放浓度。

2. 仪器

①普通型采样管烟尘采样器, 皮托管平行测速采样管烟尘采样器, 动压平衡型等速采样管烟尘采样器或静压平衡型等速采样管烟尘采样器, 可任选其中一种。

②烟气温度、压力、含湿量、烟气成分、压力和流速测试装置, 可参考本篇第二章烟气参数的测定部分。

③玻璃纤维滤筒或刚玉滤筒。

④空盒大气压力计, 最小分度值应不大于 0.1kPa。

⑤分析天平, 感量 0.1mg。

3. 采样前的准备

①深入现场了解颗粒物排放情况, 按本篇第一章一、采样位置与采样点的要求确定开口位置和采样点, 如测定位置离地面较高, 应设置符合安全要求的工作平台。

②检查采样器是否漏气, 干燥器中硅胶是否失效, 以便及时维修更换。

③用铅笔或圆珠笔将滤筒编号, 在 105~110℃烘箱中烘干 3h, 取出放入干燥器中冷却至室温, 用大天平称。为了减少滤筒在高温下失重的影响, 采样前滤筒应进行减重处理。处理方法见本篇第一章三、颗粒物采样方法有关部分。

4. 采样步骤

①采样步骤及等速采样流量的计算见本篇第一章三、颗粒物采样方法有关部分。当用

(A) 本方法与 GB/T 16157—1996 等效。

普通型采样管采样器测定常温下管道颗粒物浓度时,气体的含湿量和气体成分可忽略不测,等速采样流量按下式简化公式计算:

$$Q'_t = 0.047 \times V \cdot d^2$$

式中: Q'_t ——等速采样流量,即转子流量计的流量读数, L/min;

V ——采样点气体流速, m/s;

d ——采样嘴内径, mm。

②采样体积的计算,见本篇第一章三、颗粒物采样方法(四)采样体积的计算。

5. 计算

$$\text{颗粒物}(\text{mg}/\text{m}^3) = \frac{m}{V_{\text{标}}} \times 10^6$$

式中: m ——滤筒收集的颗粒物量, g;

$V_{\text{标}}$ ——标准状态下干气的采样体积, L。

工业锅炉、垃圾焚烧炉、危险废物焚烧炉颗粒物排放浓度,需要按规定的过量空气系数进行折算,计算公式见本篇第一章四、排放浓度、排放量的计算有关部分。

6. 说明

1) 对锅(窑)炉采样的基本要求:

①对于新锅炉安装后,锅炉出口原始颗粒物浓度和颗粒物排放浓度的验收测试,应在设计出力下进行。

②对于在用锅炉颗粒物排放浓度的测试,必须在锅炉设计出力 70% 以上的情况下进行,并按锅炉运行三年内和三年以上两种情况,将不同出力下实测的颗粒物浓度乘以表 5-3-1 中所列出力影响系数 K ,作为该炉额定出力情况下的颗粒物排放浓度。对于手烧炉应在不低于两个加煤周期的时间内测定。

表 5-3-1 锅炉影响系数 K 值表

负荷率(%)	70~<75	75~<80	80~<85	85~<90	90~<95	>95
运行三年内的 K 值	1.6	1.4	1.2	1.1	1.05	1
运行三年以上的 K 值	1.3	1.2	1.1	1	1	1

4. 锅炉负荷率=实测出力/额定出力×100%。

③窑炉测试负荷,应在最大的热负荷下进行,当窑炉达不到或超过设计能力时,也必须在最大生产能力的热负荷下测定,即在燃料耗量较大的稳定加温阶段进行。

④水泥厂日常监督性监测,采样期间工况应与当时正常运行工况相同;竣工验收监测,应在设备正常生产工况和达到设计规模 80% 以上时进行。

⑤除标准、规范等中有明确规定外,竣工验收监测时,应在设备正常生产工况和达到设计规模或额定出力 75% 以上测定。

⑥鼓风机、引风机系统完整,调风门灵活可调,除尘系统运行正常,不积灰、不漏风,耐磨涂料不脱落,不吹灰,不打焦。

2) 采样前, 采样系统要进行漏气检查, 检查方法见本篇第二章二、含湿量的测定。

3) 滤筒在采样前应检查滤筒外表有无脱毛、裂纹或孔隙等损坏现象, 如有应更换滤筒。当用刚玉滤筒采样时, 滤筒在称重前, 要用细纱将滤筒口磨平, 以防止因口部不平而密封不严。为了校正在实际采样过程中滤筒外表脱毛引起的测定误差, 应在清洁的环境条件下, 测定两个空白样品。每个空白样品的采样时间等于在烟道或管道内采集每个颗粒物样品的时间; 恒流采样, 采样流量等于在烟道或管道内采集每个颗粒物样品的平均采气量 (L/min)。

4) 使用等速采样管采集高浓度颗粒物时, 采样过程中注意采样管侧孔是否有积灰或堵塞现象, 如有堵塞应及时清除, 保证等速精度。

5) 测试仪器装的流量计要定期校正, 转子流量计每年校正一次, 累积流量计每半年校正一次, 如使用频繁, 应缩短校正时间。

二、尘粒分散度

尘粒分散度的测定可分为计数法和计重法两大类。计数法中最常用的有显微镜法, 光散射法等。计重法中有筛选法、沉降法、离心法、惯性冲击法及库尔特法等。显微镜法测得的是不同大小的尘粒个数, 即计数分散度; 惯性冲击法、巴氏离心式尘粒分级法测得的是尘粒重量分散度。冲击式尘粒分级仪能在现场采样时分级, 仪器结构简单紧凑, 便于现场应用, 用于尘粒分散度测试有较多优点。

惯性冲击仪法 (B)

1. 原理

冲击式尘粒分级是由几级串联的由不同大小喷嘴及接尘板组成的冲击器组成。含尘气流进入尘粒分级仪后, 逐级提高速度通过各级冲击器的喷嘴, 含尘气流遇到喷嘴正前方的接尘板时, 气流改变方向经专门设计的通道流入下一级, 而大的尘粒由于其动量大, 将脱离气流流线撞击到接尘板上, 被捕集下来 (接尘板上涂漆油或放棉尘玻璃纤维纸垫), 小粒子则随气流进入下一级。以后含尘气流以更高的速度通过下一级板的喷嘴, 又将次大的粒子捕集到该级接尘板上。这样可将不同大小的尘粒分别捕集到数级接尘板上。末级冲击器不能捕集的微小粒子, 被捕集到最后一级的高效滤膜或滤纸上, 从而可得出尘粒的重量分散度。

尘粒测量范围: $1.1 \sim 42 \mu m$ 。

多级串联冲击器原理见图 5-3-1。

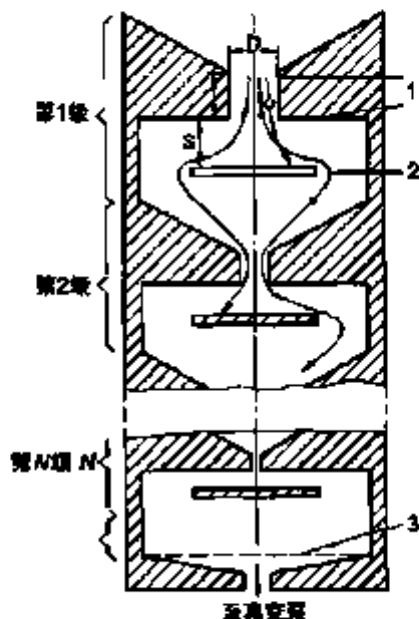


图 5-3-1 冲击式尘粒分级器原理示意图
1—喷嘴; 2—接尘板; 3—滤膜