

# 第一章 空气理化检验概论

## 一、空气理化检验的意义：

- 1、防止空气污染引起的急性中毒、慢性危害和远期作用
- 2、评价环境空气质量状况，评价空气污染控制和管理效果
- 3、为保护人体健康，治理空气污染提供科学依据

## 二、空气理化检验的分类：

(1) 根据检验对象的不同：

- ① 环境空气质量检验
- ② 室内空气检验
- ③ 公共场所空气检验
- ④ 工作场所空气检验

(2) 根据检验目的不同：

- ① 环境空气质量监测
- ② 特定目的监测  
包括事故性监测、仲裁监测、考核验证监测、咨询服务监测
- ③ 污染源的检测

## 三、空气理化检验的主要内容：

- ① 颗粒物的测定
- ② 无机污染物的测定
- ③ 有机污染物的测定
- ④ 空气污染物的快速测定
- ⑤ 气象参数的测定

## 四、空气理化检验的基本步骤：

- ① 现场调查，收集资料，制定采样方案
- ② 确定检验项目
- ③ 设计采样点、采样时间、采样频率和采样方法
- ④ 空气样品的保存与预处理
- ⑤ 样品的分析测定
- ⑥ 数据处理与结果报告

**五、空气污染 (air pollution)：**是由于人类活动或自然因素，使一种或多种污染物混入空气中，并达到一定浓度，超过了空气的自净能力，致使空气原有的正常组成、性状发生了改变，对人体健康和生活条件造成了危害，对动植物产生不良影响的空气状况。

## 六、我国的空气质量指数 (AQI) 分为几个级别？有何意义？

1. 空气质量指数 (Air Quality Index, AQI)：是一个用来定量描述空气质量水平的数值。AQI 的取值范围位于 0—500 之间。
2. 分为六个级别，依次为 0—50、51—100、101—150、151—200、201—300、>300
3. AQI 值的意义：根据 AQI 的大小，将空气质量分为六级，对应确定为本个类别，每个类别用一种颜色表示，指数值越大、级别越高，说明空气污染越严重，对人体健康的危害也就越大。

## 七、空气质量指数 (AQI) 与空气污染指数 (API) 有何不同？

AQI 与以前使用的 API 不同，主要有以下几方面的区别：

- ① 参与评价的污染物种类不同：API 评价的污染物只有  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  和  $\text{PM}_{10}$  三项，而 AQI 评价对象包括六项污染物，除上述三项外，还增加了  $\text{PM}_{2.5}$ 、CO 和  $\text{O}_3$  三项，监测和控制

的污染物种类更多

- ② 称谓不同：原标准中的 API 称为“空气污染指数”，新标准中的 AQI 称为“空气质量指数”
- ③ 表征空气质量状况的级别增加了：新标准的 AQI 将空气质量分为六个级别，而原标准的 API 只有五个级别
- ④ 评价时间段不一样：AQI 可衡量小时空气质量和日空气质量，而 API 只有当天 12 时至次日 12 时的空气质量评价
- ⑤ 评价结果不同：例如，一天的  $\text{NO}_2$  浓度如果是  $100\mu\text{g}/\text{m}^3$ ，用 AQI 评价为 3 级，为超标，但用 API 评价是 2 级，为达标。这主要是因为 AQI 依据新标准计算，而 API 依据原来的标准计算，新标准要求更严格

## 八、目前，与空气污染相关，影响全球环境的主要问题有哪些？

### ① 温室效应

在生产和生活过程中，人类排出的进入大气中的某些气体污染物吸收太阳和地表发射的热辐射，使大气增温，从而对地球起到保温作用称为温室效应。 $\text{CO}_2$  是导致全球气候变暖的主要原因

### ② 酸雨

$\text{pH} < 5.6$  的酸性降水，包括雨、雪、雹、雾等，其主要前体物是  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_x$ ，主要影响物是  $\text{SO}_2$

### ③ 臭氧层破坏

大气平流层中的臭氧层逐渐变薄，在南北极甚至出现臭氧空洞。这种现象称为臭氧层破坏，导致臭氧层破坏的主要原因：人类使用含氯氟烃（CFCs）和溴代氟烃等化学物质

## 九、空气污染物的存在状态/空气污染物在空气中有哪几种存在状态？

三种存在状态：气体、蒸气、气溶胶

（1）气体（gas）状态污染物：指在常温、常压下以气体状态分散在空气中的污染物

特点：在常温下以气体形式存在，从污染源进入空气时，仍然以分子形式存在。

常见的气体状态污染物有  $\text{SO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{NH}_3$ 、 $\text{H}_2\text{S}$ 、 $\text{HF}$  等，它们的沸点都比较低

（2）蒸气（vapor）状态污染物：是指固态或液态物质受热升华或挥发而分散在空气中的污染物，蒸气遇冷后，仍能逐渐恢复至原有的固体或液体状态。

（3）气溶胶（aerosol）：是由固态颗粒和液态颗粒分散在空气中形成的一种多相分散体系

### 气溶胶的分类：

#### （1）按物理形态分类

烟（smoke）：烟是指燃烧产物，是炭粒、水汽、灰分等燃烧产物的混合物； $< 1\mu\text{m}$ 。

尘（dust）：尘是指由于各种机械作用粉碎而成的颗粒，其化学性状与母体材料相同；从  $1\mu\text{m}$  到  $10\mu\text{m}$

雾（fog）：雾是指悬浮在空气中的液体微粒，一般由蒸气冷凝或液体雾化而产生，如硫酸雾、硝酸雾等。在气象学上是指使大气能见度减小到  $1\text{ km}$  内的水滴悬浮体系；在  $10\mu\text{m}$  左右

#### （2）按形成方式分类：

① 分散性气溶胶：是由固态或液态物质经粉碎或喷射，形成微小粒子，分散在大气中形成的。

分为固态分散性气溶胶液态分散性气溶胶。

② 凝聚性气溶胶：由气体或蒸气遇冷凝聚成液态或固态微粒形成的。

③ 化学反应形成的气溶胶：某些一次污染物在大气中发生化学反应，形成颗粒状物质，悬浮在大气中形成气溶胶。

如  $\text{NO}_2$ 、 $\text{SO}_2$  生成硝酸、亚硝酸和硫酸，再与空气中无机尘粒反应形成硝酸盐、亚硝酸盐和

硫酸盐气溶胶。

空气污染物的存在状态是非常复杂的，很多污染物以多种状态存在于空气中。

(3)  $PM_{2.5}$ 、雾霾和灰霾

$PM_{2.5}$ ：由一次粒子和二次粒子组成的气溶胶颗粒。

雾霾：是雾和霾的混合物。湿度大时，雾的成分多，湿度小时，霾占据主力。

灰霾：是悬浮在大气中大量极细微的干尘粒、烟粒或盐粒的集合体，使空气浑浊、能见度降低。

能见度降低的本质：可见光的传播受到阻碍（消光作用）。当颗粒物的直径与可见光的波长接近时，颗粒物对光的散射消失能力最强。

## 十、什么是一次污染物和二次污染物？

- ① 一次污染物（原始污染物）(primary pollutant)：由污染源直接排入空气环境中，其物理和化学性质均未发生变化的污染物称为一次污染物
- ② 二次污染物（次生污染物或次级污染物）(secondary pollutant)：有些一次污染物在大气中与其它物质发生化学反应，或在太阳辐射线作用下发生化学反应而形成新的污染物，称为二次污染物

## 十一、常用来表示空气污染物浓度的单位有哪几种？他们之间有何数学关系？

(1) 表示空气污染物浓度的单位：

- ① 质量体积表示法： $mg/m^3$ 或 $\mu g/m^3$   
(可用于表示气体、蒸气和气溶胶状态空气污染物的浓度)
  - ② 体积表示法： $ml/m^3$   
(仅适用于表示气体和蒸气状态空气污染物的浓度)
  - ③ 个数、体积表示法：个数/ $m^3$   
(常用来表示空气中浓度水平极低的污染物含量)
- (2)  $mg/m^3$ 与ppm换算公式：

$$mg/m^3 = \frac{M \times ppm}{22.4}$$

# 第二章 空气样品的采集

## 一、简述直接采样法和浓缩采样法的适用范围和优缺点？

1、直接采样法：

(1) 适用范围：适用于空气污染物浓度较高、分析方法灵敏度较高的场合，或者在不适合使用动力采样的现场进行采样

(2) 优缺点：

- ① 优点：操作简单、快速，可测定瞬时浓度和短时间内的平均浓度
- ② 缺点：无法对低浓度的污染物进行精确测量，且只能收集气体和蒸气状态的污染物

2、浓缩采样法：

(1) 适用范围：大量空气样品通过空气收集器时，其中待测物被吸收、吸附或阻留，富集在收集器中的采样方法

(2) 优缺点：

- ① 优点：能够测定低浓度的污染物，并且能够同时检测多种不同类型的污染物
- ② 缺点：需要较长的采用时间，而且操作较复杂，可能会受到吸附剂本身的影响

## 二、溶液吸收法的原理是什么？提高溶液吸收法采样效率的方法有哪些？

(1) 原理:

在动力作用下, 空气样品被吸入吸收液, 形成许多气泡。由于气泡中待测物的浓度高于气-液界面上的浓度, 分子的高速运动和浓度梯度促使待测物分子迅速向气-液界面扩散, 接触吸收液后被吸收, 并与空气分离

(2) 提高溶液吸收法采样效率的方法:

在溶液中, 待测物的吸收速度为  $V$ :

$$V = A \cdot D \cdot (c_g - c_l)$$

A: 气-液接触面积

D: 气体的扩散系数

$c_g$ : 平衡时气相中待测物的浓度

$c_l$ : 平衡时液相中待测物的浓度

吸收速度与气-液接触面积成正比, 增加气-液接触面积可以提高吸收效率。空气样品以气泡状态通过吸收液, 其气-液接触面积为:

$$A = \frac{6Q \cdot H}{d \cdot v_g}$$

Q: 采气流量

H: 吸收管中液体的高度

$v_g$ : 气泡通过吸收液的速度

d: 气泡的平均直径

因此, 采气流量一定时, 增加吸收管中液体的高度 (H)、减小气泡的直径 (d)、降低气泡通过吸收液的速度 ( $v_g$ ), 可以增加气-液接触面积 (A), 从而提高采样效率 (v)

### 三、为什么多孔玻板吸收管可以提高气体的采样效率?

采样时, 空气进入吸收液形成气泡, 经过多孔玻板上的微孔时, 大气泡分散成为许多小气泡, 增大了气-液接触面积, 减缓了气泡的运动速度, 从而提高了对空气污染物的采样效率, 通常用单管采样就可满足采样效率的要求

### 四、简述穿透容量、最小采气量的定义和测定方法

(1) 穿透容量:

定义: 当活性炭管后段为总含量 (前后两端相加) 的 5% 时, 前段固体吸附剂采集的待测毒物的量, 称之为穿透容量。以  $\text{mg (待测物)}/\text{g (活性炭)}$  表示。此时通过采样管的体积为穿透体积, 即最大采气量。穿透容量和最大采气量可以表示柱的采样效率, 其值越大, 表明浓缩效率越高。

测定方法:

穿透容量的测定与采样效率相似, 可以用标准气评价或采集器串联采样的方法。分别在采样 2、4、6 和 8 小时后, 测定流出管 (后管) 中的待测物量, 当流出的待测物量为标准气 (前管) 浓度的 5% 时, 固体填充剂 (前管) 采集到的待测物量即为穿透容量

(2) 最小采气量:

定义: 是指当空气中待测有害物质的浓度为其最高容许浓度值 (T) 时, 保证所采用的分析方法能够检出所需采集的最小空气体积。

测定方法:

$$V_{\min} = \frac{s \times a}{T \times b} \times 2$$

$V_{\min}$ : 最小采气量, L

S: 分析方法的绝对检出限,  $\mu\text{g}$

T: 被测物质在空气中的最高容许浓度,  $\text{mg}/\text{m}^3$

a: 样液总体积, ml

B: 为分析时所取样液量, ml

为了确保防止出现假阴性结果, 采样量扩大一倍 ( $\times 2$ )

例 (P59): 用酚试剂分光光度法测定大气中的甲醛浓度, 方法的检出限为  $0.05 (\mu\text{g}/5\text{ml})$ 。用 10 ml 含酚试剂的水溶液作吸收液, 测定时取 5 ml 样液分析。大气中甲醛的最高容许浓度 (一次) 为  $0.05 \text{ mg}/\text{m}^3$ 。

$$\begin{aligned} V_{\min} &= \frac{s \times a}{T \times b} \times 2 \\ &= \frac{0.05 (\mu\text{g} / 5\text{ml}) \times 10\text{ml}}{0.05 (\text{mg} / \text{cm}^3) \times 5\text{ml}} \times 2 = 4\text{L} \end{aligned}$$

根据上式可计算得出最小采气量为 4 L

## 五、气态和气溶胶两种状态在空气污染物的采样方法有哪些?

- ①浸渍滤料法
- ②泡沫塑料采样法
- ③多层滤料采样法
- ④环形扩散管和滤料组合采样法

## 六、现场采样仪器由哪几部分组成? 采样时, 按照什么顺序连接? 为什么?

(1) 采样仪器组成部分:

①采集器 ②流量计 ③抽气动力

(2) 采样连接顺序:

采集器 → 气体流量计 → 采气动力

(3) 原因: 确保现场空气首先进入采集器, 防止空气样品受到流量计和抽气动力的吸附和污染

# 第三章 空气物理性参数的测定

## 一、什么叫空气物理性参数? 它主要包括哪些参数?

- (1) 物理性参数: 是描述空气物理性质的基本参数
- (2) 包括: 气温、气湿、气压、气流、新风量、换气率、噪声、振动、电离辐射、非电离辐射等

## 二、空气理化检验工作中测定气象参数有何意义?

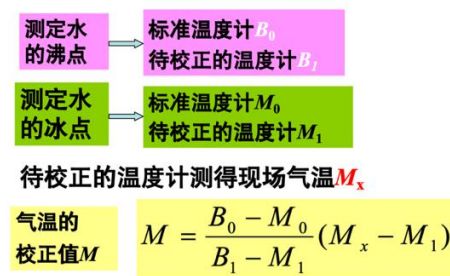
气象参数: 气温、气湿、气压、气流

意义:

- 1、气温、气压对采样体积的影响很大; 采样时必须测定气温、气压等气象参数, 换算为标准状态下体积 ( $273\text{K}$ ,  $101.325\text{KPa}$ )
- 2、气流、气湿显著影响局部空气的污染情况, 直接影响空气污染物的扩散。烟污强度系数评价气流对污染源周围区域环境受污染程度的指标

### 三、温度计的校正方法有哪些？

#### ① 标准温度计法校正温度计



#### ② 水沸点-冰点法校正温度计

#### ③ 玻璃液体温度计零点位移误差订正法

#### ④ 数显温度计读书的校正方法

### 四、什么叫相对湿度？

相对湿度 (relative humidity, RH): 是绝对湿度与最大湿度的比值, 即空气中实际含水汽的量与同一温度条件下饱和水汽量的比值, 用百分比表示。

$$\text{相对湿度}(\%) = \frac{\text{绝对湿度}}{\text{(相同温度时的)最大湿度}} \times 100$$

人们常用相对湿度来表示空气湿度。相对湿度大于 80% 时为高气湿, 小于 30% 时为低气湿。

### 五、什么叫新风量？简述示踪气体法测定新风量的主要步骤

(1) 新风量的定义: 是指在门窗关闭的状态下, 单位时间内由空调系统通道、房间的缝隙进入室内的空气总量, 单位:  $\text{m}^3/\text{h}$ 。是影响室内空气质量的首要因素。新风量不足, 是产生“不良建筑物综合征”的一个重要原因。《室内空气质量卫生标准》规定新风量为  $30[\text{m}^3/(\text{h} \cdot \text{人})]$ 。也就是说, 空间为  $30\text{m}^3$  的房子中, 仅有一个人时, 每小时要换气一次。

(2) 示踪气体浓度衰减法测定新风量的主要步骤

示踪气体: 是能与空气混合, 但本身不发生任何改变, 并且在很低的浓度时就能被测出的气体的总称。

#### 1、原理:

在待测室内通入适量示踪气体, 由于室内、外空气交换, 示踪气体浓度呈指数衰减, 根据其浓度随时间的变化值(空气交换率), 计算室内的新风量

#### 2、测定步骤:

1) 测定室内空气总量: 分别测定室内容积 ( $V_1, \text{m}^3$ )、室内物品的总体积 ( $V_2, \text{m}^3$ )

按下式计算室内空气体积 ( $V, \text{m}^3$ )

$$V = V_1 - V_2$$

2) 调试仪器: 按照仪器说明书校正示踪气体浓度测定仪, 并在清净的环境中对仪器进行归零调整和感应确认

#### 3) 采样与测定:

① 示踪气体浓度的发生和测定: 关闭门窗, 在室内通入适量示踪气体后, 将气源移至室外; 用摇摆风扇搅动空气 3~5 min, 使示踪气体分布均匀。按对角线或梅花状, 布点采集空气样品, 同时在现场测定、记录示踪气体的浓度

② 计算空气交换率 (air change rate):

定义: 单位时间内, 由室外进入室内的空气总量与该室室内空气总量之比称为空气交换率, 单位:  $\text{h}^{-1}$ 。

计算方法:

A. 平均法-简便

在室内通入示踪气体, 浓度均匀时采样、测定开始时示踪气体的浓度  $C_0$ ; 15 min 或 30 min 时, 再次采样、测定最终示踪气体的浓度  $C_t$ , 前后浓度自然对数之差除以测定时间就是平均空气交换率 A

$$A = \frac{\ln c_0 - \ln c_t}{t}$$

B. 回归方程法-较平均法复杂

当示踪气体浓度均匀时, 在 30 min 内按一定的时间 (t) 间隔测量示踪气体浓度 (c), 测量频次不少于 5 次。用浓度的自然对数与对应的时间作  $\ln c-t$  图, 用最小二乘法进行回归计算。回归方程式的斜率即空气交换率

$$\ln c_t = \ln c_0 - A \times t$$

当室内空气示踪气体本底浓度不为 0 时, 前两个公式中的  $c_t$ 、 $c_0$  要先减去本底浓度, 然后再取自然对数计算 A 值

4) 结果计算:

$$Q = A \times V$$

Q 为新风量,  $m^3/h$ ;

A 为空气交换率,  $h^{-1}$ ;

V 为室内空气容积,  $m^3$

## 第四章 空气检验的质量保证

### 一、空气理化检验工作中, 标准气体有何用途? 有哪几种主要配气方法?

#### (1) 气体标准物质的用途:

具有复现、保存和传递量值的基本功能, 主要用于

- ① 校准仪器、仪表
- ② 评价测量方法
- ③ 计量标准的传递和量值仲裁等

②主要的配气方法=

分为动态配气法和静态配气法。

1)根据储存气体所用的容器的大小,静态配气法分为=

①大瓶配气法 (气体稀释配气法和挥发性液体配气法)

②注射器配气法

③塑料袋配气法

④高压钢瓶配气法

2)根据原料气的来源,动态配气法分为=

①渗透膜法

②气体扩散法 (毛细管扩散法和溶液中扩散法)

③饱和蒸汽法

④负压喷射法

⑤电解法

⑥气相滴定法

## 二、简述渗透管法的配气原理, 简述称重法测定渗透率的操作步骤

(1) 渗透管法的原理: 利用原料液体分子通过惰性塑料薄膜, 渗透进入稀释气流, 根据渗透量和稀释气的流量计算浓度。

(2) 称重法测定渗透率:

称量法测定原理:

1、渗透管放入干燥瓶中, 同时放入干燥剂和吸收剂, 用多孔隔板将其与渗透管隔开。

2、盖好干燥瓶, 放入恒温水浴中, 每隔一个时间段周期性地取出渗透管用精密天平快速称量, 两次称量结果之差为渗透量;

按下式计算渗透率:

$$q = \frac{m_1 - m_2}{t_2 - t_1} \times 10^3$$

式中:

$m_1$ 、 $m_2$  分别为  $t_1$ 、 $t_2$  时渗透管的质量, mg

$t_1$ 、 $t_2$  分别为称量时间, min

3、用一系列渗透率的平均值作为渗透管在这一特定温度条件下的渗透率

若用渗透管的质量对时间作图, 所绘制的  $m-t$  曲线称为渗透管的特性曲线。若温度恒定, 渗透率已达到平衡状态, 特性曲线呈一条直线, 其斜率为渗透率。

## 三、气体扩散法和渗透管法两种配气法有何异同?

(1) 相同:

1. 原理相似: 原料气分子从液相进入气相配制标准气体;
2. 两法的配气装置几乎相同

(2) 不同: 进入的原理不同: 气体扩散法经扩散口扩散进入, 渗透膜法通过渗透膜渗透进



入

#### 四、采样的质量保证措施有哪些？

采样的质量保证措施主要包括：

- ① 采样仪器的检验和校正
- ② 采样系统气密性检验
- ③ 现场空白检验
- ④ 平行样品检验
- ⑤ 采样效率界限的有关规定

##### 一、采样仪器的检验和校正

###### (1) 直接采样仪器的检验与校正

**目的：**必须保证样品收集器对待测物无吸附或吸收作用，收集器材质也不释放待测物或可能干扰测定的物质。

具体检验方法是：将已知浓度的待测物充入采集器中，密封放置一定时间后，测定采集器内待测物的浓度，比较放置前后待测物浓度的变化，一般要求其浓度变化不超过 5%。

用塑料袋采样时，塑料袋表面的吸附作用几乎无法避免。所以，应事先对塑料袋进行样品稳定性试验，选择对待测组分有足够稳定时间的塑料袋。如果塑料袋对待测组分的吸附损失较大，必须对测定结果进行校正。

塑料袋采样的校正方法：即在相同的条件下，用已知浓度的待测物进行采样、测定，计算吸附损失，校正样品的测定结果

集气瓶、注射器在使用前要校正容积和刻度

###### (2) 有动力采样仪器的检验和校正

◇转子流量计 ◇孔口流量计

适用于现场采样

◇皂膜流量计 ◇湿式流量计

流量精确，适用于校正其它流量计

- A. 湿式流量计的体积校准
- B. 皂膜流量计体积刻度的校准
- C. 用湿式流量计校准孔口流量计
- D. 临界限流孔流量计的校准
- E. 采样系统中转子流量计的校准

##### 二、气密性的检查

- A. 注射器的气密性检查方法：先检查内芯与外筒之间是否滑动自如，再将注射器吸入 100ml 室气，用橡胶帽封好进气口，垂直放置 24 小时，最后剩余空气应不少于 60ml。
- B. 塑料袋和集气瓶的密气密性检查方法：先向容器内充气呈正压，用检查漏液方式或浸入水中检查有无漏气现象。
- C. 对于浓缩法采样，在采样前应对采样系统进行气密性检查。
- D. 对于溶液吸收采样，首先应对吸收管进行气密性检查：向吸收管中加入 5ml 或 2ml 水（按体积大小），封闭内管进气口，将外管出口与水抽气瓶连接。当两个水抽气瓶的水面相差 1m，吸收管不再冒气泡时开始，10 分钟内抽气瓶的水面无变化，表明其气密性好。

###### (三) 现场空白检验

在现场采样过程中，每批应留两个空白采样管，并按照其他样品管一样进行样品处理，作为采样过程中空白检验，以检查样品在采样、运输和放置过程中是否受到污染。若空白检验超

过控制范围，则这批样品作废

#### (四) 平行样检验

采样时，每批样品中平行样数量不得低于 10%。每一次平行采样，测定值之差与平均值比较的相对偏差不能超过 20%。两台采样仪器平行采样时，中间应有一定距离，否则对采样和结果有影响

#### (五) 采样效率界限的有关规定

##### A、液体吸收管采样

采样效率 > 90%，否则，应串联更多的吸收管或更换吸收液

##### B、填充柱或浸渍滤料采样

**溶剂洗脱法：**采样后，分别测定前后两段填充剂中或前后两张浸渍滤纸上待测物的含量

**热解吸法：**应串联两支填充柱采样或用两张浸渍滤纸采样，分别测定前后两支填充柱中待测物的含量或两张浸渍滤纸上待测物的含量。

用前段采集的含量占总采集量的百分数表示采样效率 > 90%

#### 六、对于有动力采样仪器，为什么说准确测定流量是采样质量保证的关键？

有动力采样主要包括吸收管采样、固体吸附剂采样、滤料采样、分级采样等。像直接采样一样，使用有动力采样仪器采样时，要保证吸收液、吸附剂、滤料等不干扰待测物的测定，采样效率、采样材料要符合要求。这些采样方法都是以抽气泵动力，用流量计计量采样量、气体的流量和采样时间决定采样体积，采样流量恒定时，采样体积等于采样流量乘以采样时间。因此，流量计计量准确是保证采样体积准确的前提，有动力采样仪器的校正主要是对流量计的校准

#### 7、简述质量控制图的绘制步骤及使用方法

##### (1) 绘制步骤：

①**收集检验数据：**至少要积累质控样品重复检验的 20 组数据，这些数据应当是一段时间的积累，不应在同一天测出，以保证数据的代表性。

②**计算统计量：**如样本平均值、极差与标准差等。

③**画出中心线与可信范围：**可信范围包括按标准偏差求得的容许限和控制限。容许限与控制限又可接置信度不同来划分，如  $\pm 2s$  ( $\pm 2s_x$ ) 叫警戒值，相等于 95% 的概率； $\pm 3s$  (或  $\pm 3s_x$ ) 叫控制值，相等于 99% 的概率。

④**以检验结果为纵坐标**，测定时间或顺序为横坐标，把各个检验结果在图上逐个标出。

##### 绘制控制图时应注意：

①如果测定结果中有超出控制限者，应予剔除，如剔除过多，其数据点少于 20 个时，应补充新的测定数据，重新计算各参数并绘制控制图，直至落在控制限内的数据不少于 20 个为止；

②落在上下辅助线范围的数据点应约占总数的 68%，如果少于 50%，则说明数据分布不合理，此图不可靠；

③连续 7 个数据点位于中心线的同一侧时，表明所测数据失控，此图不能用；

④绘制控制图时的测定条件应和样品的测定条件相同。

##### (2) 质量控制图的使用方法：

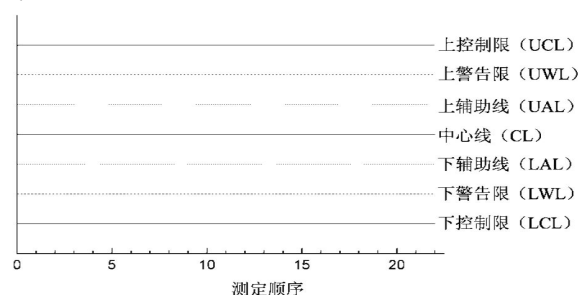
绘制控制图后，应标明实验室名称、测定项目、测定方法、浓度或浓度范围、实验温度、压力、控制指标、操作和审核人员以及绘制日期等。

在控制图的使用过程中，还应通过控制样品的测定，积累更多的合格数据（即处在控制限范围内的数据）。如以每增加 20 个数据为一单元，与原来的数据一起重新计算参数，绘制新的

控制图，不断提高控制图的准确度和灵敏度，直至中心线和控制限的位置基本稳定。

实际工作中，每隔一定时间，取两份平行的质控样品，和未知样品同时测定，并将质控样品的测定结果点在控制图上。应用质控数据的质量来评价样品检验结果的质量好坏，决定是否发报告

- A. 如果该点位于上下警告限之间的区域，则提示测定过程处于控制状态，结果是可信的。
- B. 若超出此区域但仍在控制限之间的区域，则提示检验质量开始变差，有失控倾向，应进行初步检查，采取相应的纠正措施。
- C. 如果超出控制限之间的区域，则提示检验工作出现异常，检验过程失去控制，数据不可信，应立即停止实验，查明原因，予以纠正，并重新测定该批样品。
- D. 如遇有 7 个点连续逐渐上升或下降，则提示有失控倾向，应立即查明原因，予以纠正。
- E. 即使过程处于控制状态，也可根据相邻几次测定值的分布趋势，对检验质量进行初步判断。例如，趋向性分布可能是系统误差造成的，分散度变大可能是实验参数失控或其他人为因素造成。



## 九、什么是平行样品测定？进行平行样品测定有什么意义？

(1) 定义：平行样品测定一般是指将同一样品分为两份或多份，按完全相同方法和条件同步测定。一般是做双份平行。某些要求严格的测定：3-5 份平行，如标准溶液的标定、仪器的校正等

(2) 意义：可以反映测定结果的精密度，可以检查同批测定结果的稳定情况

## 十、什么是比较实验？实验室内比较有什么意义？

比较实验-反映测定结果的准确度

(1) 定义：对同一样品采用不同的方法进行测定，比较其结果符合的程度来估计测定的准确度

意义：对于难度较大、不易掌握的方法，或对测定结果有争议的样品，常常应用比较实验。如果必要，还可以进一步交换仪器、操作者并将测定结果加以比较，以检查检验过程的稳定性和存在的问题。

(2) 实验室内比较试验的意义：

- A. 提高实验结果的可信度和准确性
- B. 促进技术交流与共享
- C. 保证实验结果的可重复性
- D. 识别实验室间差距，促进实验室间交流与共享
- E. 确保量值溯源性

# 第五章 空气中颗粒物的测定

## 一、什么是空气颗粒物？按照粒径大小，空气颗粒物可分为几种？

(1) 空气颗粒物的定义：悬浮在空气中的固态或液态颗粒状物质的总称，是空气中的不定组分之一。

(2) 按照粒径大小分类：

- ① 总悬浮颗粒物 (TSP)  $\leq 100 \mu\text{m}$
- ② 可吸入颗粒物 ( $\text{PM}_{10}$ )  $\leq 10 \mu\text{m}$
- ③ 粗颗粒物 ( $\text{PM}_{10-2.5}$ )  $2.5-10 \mu\text{m}$
- ④ 细颗粒物( $\text{PM}_{2.5}$ ):  $\leq 2.5 \mu\text{m}$
- ⑤ 超细颗粒物 ( $\text{PM}_{0.1}$ ):  $\leq 0.1 \mu\text{m}$

## 二、MMD 的含义是什么？其卫生学意义是什么？

(1) 质量中值直径 (mass medium diameter, MMD): 表示悬浮颗粒物体系的几何平均粒径, 常用  $D_{50}$  表示。指在颗粒物粒度分布曲线中, 颗粒物的累积质量占总质量一半(50%)时所对应的空气动力学粒径。

### (2) MMD 的卫生学意义:

- ① MMD 可以直接反映颗粒物在空气中的停留时间、沉降速度、进入呼吸道的可能性及在呼吸道沉积的部位,
- ② 根据肺气体动力学试验的研究结果,  $\text{MMD} > 2 \mu\text{m}$  的颗粒物大多沉积在鼻咽区,  $\text{MMD} < 2 \mu\text{m}$  的颗粒物在肺泡和支气管区的沉积率最大, 对人体健康的影响也最大。
- ③ 因此, 可作为特定地区空气颗粒物污染评价的重要参数之一。

## 三、重量法测定环境空气中 $\text{PM}_{10}$ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 的原理是什么？

原理: 在规定的流速下, 用具有  $\text{PM}_{2.5}$  (或  $\text{PM}_{10}$ ) 切割器和采样系统的采样器进行采样, 抽取一定体积的空气, 将  $\text{PM}_{2.5}$  (或  $\text{PM}_{10}$ ) 截留在恒重的滤膜上, 根据采样前后滤膜的重量差和采样体积, 计算  $\text{PM}_{2.5}$  (或  $\text{PM}_{10}$ ) 的浓度

## 四、简述粉尘的理化特性及其对采样方法选择的影响

### (1) 粉尘的粒径和分散度

粉尘的粒径: 粉尘颗粒的大小

粉尘的分散度: 各种粒径范围内颗粒物的量占颗粒物总量的百分数称为粉尘粒径分布, 又称为粉尘的分散度; 它反映物质被粉碎的程度。

粉尘的分散度有两种表示形式:

- 1) 质量分散度: 粒径较小的颗粒占总质量的百分比愈大, 质量分散度愈高。
- 2) 数量分散度: 粒径较少的颗粒愈多, 其分散度愈高。

常用质量分散度表示粉尘分散度, 分散度愈高, 形成的气溶胶体系愈稳定, 颗粒物在空气中悬浮的时间愈长, 被吸入机体的概率愈大, 比表面积愈大, 吸附其他室气中有害物质能力越强。

### (2) 粉尘的化学组成、浓度和接触时间

粉尘的化学成分决其对机体的作用性质和危害程度。对于同一种粉尘来说, 浓度愈大、接触时间愈长, 吸入到呼吸系统的量愈多, 对机体危害愈严重。

因此, 采集粉尘样品时, 浓度较高的场所, 采样时间要适当缩短; 浓度较低的场所, 则应适当延长, 以保证所采集的粉尘量能够符合要求。

### (3) 粉尘的比表面积

比表面积越大, 其吸附能力越强, 越容易吸附空气中存在的水分、化学物质, 采样时越难捕集。

### (4) 粉尘的溶解度

具有化学毒性的粉尘, 溶解度越大, 对人体的危害也越大: 无毒粉尘的溶解度虽然大, 但易被人体吸收、排泄, 毒性较小; 而致纤维化作用的粉尘, 虽然在体内溶解度较小, 但可在体内持续产生危害作用。

### (5) 粉尘的荷电性

一般粉尘粒径越小, 越容易荷电。环境温度升高、湿度降低时, 粉尘容易荷电。粉尘颗粒带

有不同电性的电荷时，有利于粉尘颗粒凝集，加速沉降。

#### (6) 粉尘的比重、形状与硬度

粉尘比重愈大、愈接近球形，沉降速度愈快；采集这类粉尘样品时，采样流量要相应加大，否则，粉尘难以到达滤膜表面。

#### (7) 粉尘的爆炸性

高分散度、高浓度的可氧化的粉尘遇到明火、火花或放电时可发生爆炸。在采集这些样品时，不能用带电的动力采样，以防爆炸。

#### 8. 粉尘的黏附性

指粉尘颗粒附着在固体表面上，或颗粒相互附着的现象。一般情况下，粉尘粒径越小、形状越不规则、表面越粗糙、含水率越高、荷电量越大，越易于产生黏附现象。粉尘的黏附性越高，采样时越易被捕获采集。

### 五、使用滤膜重量法测定粉尘浓度时，对于滤膜上的粉尘增重量有何要求？为什么？

(3) 为了减免误差，粉尘采样量（即采样后滤膜的增重量 $\Delta m$ ）不能太小，也不能太大。采样量一般在 1-20mg，根据滤膜大小确定。10mg 左右为适宜

①采样量（ $\Delta m$ ）不能小于 1mg。 $\Delta m < 1\text{mg}$  时，称量误差大；

②采样量（ $\Delta m$ ）不能太大。采样滤膜直径（d）的大小不同，对 $\Delta m$ 的要求也不同： $d \leq 37\text{mm}$

时， $\Delta m \leq 5\text{mg}$ ； $d=40\text{mm}$  时， $\Delta m \leq 10\text{mg}$ ； $d=75\text{mm}$  时， $\Delta m$  不限。 $d < 75\text{mm}$  时，若 $\Delta m > 20\text{mg}$ ，

滤膜上粉尘过厚，粉尘堵塞滤膜微孔，采气阻力增大，尘粒容易脱落，采样误差大。所以，粉尘采样量要适当。 $d=75\text{mm}$  的滤膜很大，用得不多，因此，一般要求粉尘的最适宜采样量为 1-10mg。

### 六、在测定粉尘分散度时，如何标定目镜测微尺？

物镜测微尺标定目镜测微尺：

物镜测微尺是一标准尺度，总长 1mm，100 等分刻度，每一分度值为 0.01mm(10 $\mu\text{m}$ )。目镜测微尺放在目镜内，其刻度间距固定不变，用它测定粉尘颗粒的大小。

标定时，将目镜测微尺有刻度的一面向下放在目镜内，把物镜测微尺放在显微镜的载物台上，移动载物台，使物镜测微尺的某一刻度线与目镜测微尺的某一刻度线相重合，然后找出另一条相互重合的刻度线，分别计算出两个测微尺重合的刻度数，则目镜测微尺每个刻度数标定后的长度（ $\mu\text{m}$ ）为：

$$l = \frac{a}{b} \times 10$$

式中：

D：标定后目镜测微尺一个刻度的长度， $\mu\text{m}$

a：物镜测微尺两条重合线间刻度数

b：目镜测微尺两条重合线间刻度数

10 为物镜测微尺每刻度的间距， $\mu\text{m}$

### 七、用焦磷酸质量法测定粉尘中游离二氧化硅，为何用焦磷酸溶解样品时要严格控制温度和时间？

用焦磷酸溶解样品时，必须严格控制温度和时间在 245-230，15 分钟。温度低、时间短时，硅酸盐等化合物溶解不彻底，可能残留在二氧化硅中，使测定结果偏高；时间过长时，已溶

解的硅酸盐可能脱水形成胶体。

## 第六章 空气中无机污染物的测定

### 一、简述甲醛缓冲液溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法测定 $\text{SO}_2$ 的原理，哪些因素会影响测定结果的准确度？

(1) 原理：空气中的二氧化硫被甲醛缓冲溶液吸收后，生成稳定的羟基甲基磺酸。羟基甲基磺酸与盐酸副玫瑰苯胺（简称 PRA，俗称副品红）反应，生成紫红色的化合物：在 570nm 处有最大吸收，其吸光度与  $\text{SO}_2$  含量成正比。其吸光度值与  $\text{SO}_2$  含量符合朗伯-比尔定律

(2) 影响因素：

(2) 影响测定结果准确度的因素：

1) 试剂的影响：

1、甲醇缓冲吸收液应现配现用，否则空白

2、NaOH 固体试剂及溶液易吸收空气中的  $\text{SO}_2$ ，使试剂空白值高，故应密封保存

2) 操作过程中的影响：

1、显色温度和时间的的影响：温度高，显色快，但褪色也快；温度低，显色慢，但稳定时间较长，通常采用恒温水浴控制温度

2、溶液加入顺序的影响：A 管：样品溶液、氨基磺酸钠溶液、NaOH 溶液；B 管：PRA 溶液 A 管倒入 B 管中，在酸性条件下，测定的精密度更好

3、仪器及比色皿的影响：使用前需用纯水作参比

3) 采集、运输、存储过程中的影响：

1、采样中空气流量的影响以及气温、气压的影响

2、导气管可能存在吸附作用

4) 氮氧化物、臭氧以及锰、铜、铬等离子的干扰，应加入氨基磺酸钠消除干扰

5) 空白管的影响：

1、PRA 纯度

2、PRA 浓度：浓度高，空白颜色深

3、盐酸用量：用量小、显色深；用量大，显色弱

4、甲醛浓度：浓度高、颜色深；浓度低、时间延长

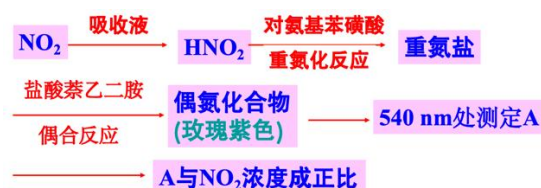
5、显色温度：颜色随温度升高而加深

一般控制空白管的吸光度  $< 0.170$

### 二、简述盐酸萘乙二胺分光光度法测定空气中 $\text{NO}_x$ 的原理，分析影响测定准确度的因素

(1) 原理：

样气中的  $\text{NO}_2$ 、NO 氧化后全部转变成  $\text{NO}_2$ ，被对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺混合吸收液吸收，与水反应形成亚硝酸；亚硝酸与对氨基苯磺酸进行重氮化反应生成重氮盐，然后与盐酸萘乙二胺偶合，形成玫瑰紫色染料。在 540nm 处分别测定第一个、第二个吸收管中溶液的吸光度值 ( $A_1$ 、 $A_2$ )，标准曲线法分别计算空气中  $\text{NO}_2$ 、NO 的浓度；两者之和即为空气中氮氧化物的浓度（以  $\text{NO}_2$  计）。



(2) 影响测定结果准确度的因素：

1、阳光的影响： $\text{NO}_2$  溶于水生成的  $\text{HNO}_2$  不稳定，容易分解成 NO、 $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$ ，因此采样必

须用棕色吸收瓶密闭，避光存放。若呈现淡红色，应重配

2、大气中其他污染物的影响：空气中臭氧浓度超过  $0.25\text{mg}/\text{m}^3$  时，对  $\text{CO}_2$  的测定产生负干扰，采样时在采样瓶进气端串接 15–20cm 长的硅橡胶管，可排除干扰

3、氧化管的氧化效率的影响：三氧化二铬氧化管内氧化剂呈红棕色，若颜色改变，应及时更换。高锰酸钾氧化管变绿，也应及时更换。若管内有结块或沉淀，系统阻力增大也会产生影响

4、吸收液倒吸产生的影响：采样流量过大，吸收液产生大量气泡（吸收液有磺酸根存在）

5、流量误差和玻板阻力的影响：采用前应确定合适的流量，并检查通过玻板后气泡的均匀性，阻力不符合和气泡分散均匀性不合格则不使用

6、样品放置时间的影响：放置时间长， $\text{NO}_x$  浓度衰减，吸光度减少

7、温度的影响：温度过高，高浓度的吸光值衰竭产生影响

### 三、简述不分光红外线吸收法测定空气中 $\text{CO}$ 和 $\text{CO}_2$ 的原理

原理：

红外线是波长为  $0.8\sim 600\mu\text{m}$  的电磁波，多数气体具有吸收特定波长红外线的特点， $\text{CO}$  吸收  $4.5\sim 5\mu\text{m}$  的红外线， $\text{CO}_2$  吸收  $4\sim 4.5\mu\text{m}$  的红外线，两者选择性吸收各自的红外线；在一定范围内，吸收值与气体浓度符合朗伯-比尔定律。根据吸收值可测定  $\text{CO}$  ( $\text{CO}_2$ ) 的浓度。

$$I/I_0 = e^{-KcL}$$

式中：

$I$  为吸收光强度， $I_0$  为红外辐射光强度， $K$  为吸收系数， $c$  为  $\text{CO}$  或  $\text{CO}_2$  的浓度， $L$  为吸收光程的长度。

### 四、测定空气中臭氧的主要方法有哪些？如何进行选择？简述紫外分光光度法测定臭氧的原理

(1) 主要方法：

分光光度法，如硼酸碘化钾比色法、中性碘化钾比色法、丁子香酚法、靛蓝二磺酸钠法，以及化学发光法、电化学法、紫外光度法和荧光法等。

(2) 选择：

- 1) 化学发光法：因其灵敏度高、专一性好、分析速度快，已得到美国环保局、日本工业标准以及世界卫生组织的认可，但其设备昂贵。
- 2) 电化学法：选择性较差，因此应用不广泛。分光光度法准确性较高，设备普及率高，易于推广使用，其中硼酸碘化钾比色法、中性碘化钾比色法及靛蓝二磺酸钠法操作简单，但空气中其他氧化还原物质对结果有干扰，相比之下，丁子香酚法干扰较少，特异性更高。
- 3) 荧光法：是一种臭氧检测新技术，具有灵敏度高、检出限低等优点，有一定的发展前景。

目前，GBZ/T 160.032-2013 工作场所空气中臭氧浓度测定的标准方法是丁子香酚分光光度法，GB/T 18204.27-2000 公共场所、室内空气以及 H504-2009 环境空气中臭氧浓度测定的标准方法是靛蓝二磺酸钠分光光度法，HJ590-2010 环境空气中臭氧的测定标准方法是紫外光度法，GB/T 18066-2000 居住区大气臭氧检测的标准方法是硼酸碘化钾比色法。

(3) 紫外分光光度法测定臭氧的原理：

原理

样品空气以恒定的流速进入仪器的气路系统，通过除湿器和颗粒物过滤器后分为两路，一路为样品空气；另一路通过选择性臭氧洗涤器成为零空气，两路空气分别进入样品吸收池和参比池，或在电磁阀的控制下交替进入吸收池，根据臭氧对  $253.7\text{nm}$  紫外光具有特征吸收的性质，检测臭氧样品的透光率，根据朗伯-比尔定律，由透光率按下式计算臭氧浓度：

$$\ln(I/I_0) = -apd$$

式中：

$I_0$ ：为零空气通过吸收池检测的光强度；

$I$ ：为样品空气通过吸收池检测的光强度；

$I/I_0$  为臭氧样品的透光率；

$a$  为臭氧在 253.7nm 的吸收系数， $1.44 \times 10^{-5} \text{m}^2/\mu\text{g}$ ；

$d$  为吸收池光程，m；

$P$  为采样温度压力条件下臭氧的浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

**五、用氟离子选择电极法测定空气中氟化物时，最适 PH 是多少？加总离子强度缓冲液的目的的是什么？**

(1) 氟离子选择电极使用的适宜酸度为  $\text{pH} = 5.0 \sim 7.0$

$\text{pH}$  过高或过低都会给测定结果带来误差。

1. 当试液  $\text{pH} < 5.0$  时，试液中的  $\text{F}^-$  将与  $\text{H}^+$  结合生成  $\text{HF}$  或  $\text{HF}_2^-$ 。由于氟离子选择电极对  $\text{HF}$  和  $\text{HF}_2^-$  不响应，故使测定结果偏低。
2. 当  $\text{pH}$  过高时，溶液中的  $\text{OH}^-$  浓度增加，由于  $\text{OH}^-$  的离子半径为 0.135nm， $\text{F}^-$  的离子半径为 0.133nm，两者相近，且都为负一价离子，所以  $\text{OH}^-$  可以置换出氟离子选择电极的氟化镧单晶中的氟，从而增加了溶液中的  $\text{F}^-$  浓度，使测定结果偏高。

**(2) 总离子强度调节缓冲溶液 (TISAB) 组成及作用：**

① 1mol/L 的 NaCl，控制试液的离子活度基本一致，从而消除由于试液之间活度差异给测定结果带来的影响

② 0.25mol/L HAc 和 0.75mol/L NaAc，维持试液  $\text{pH} = 5.0 \sim 5.5$ ，从而消除  $\text{pH}$  值过高或过低带来的影响

③ 0.001mol/L 的柠檬酸钠，缓冲液中的柠檬酸盐能与  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  形成稳定的络合物，使  $\text{F}^-$  从氟的铝、铁络合物中释放出来，从而消除试液中  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Fe}^{3+}$  的干扰。

**六、用原子荧光光谱法测定空气中的汞时，盐酸羟胺的作用是什么？**

还原加入的过量的高锰酸钾

**七、磷酸-高碘酸钾分光光度法测定空气中的锰时，磷酸的作用是什么？**

1. 掩蔽  $\text{Fe}^{3+}$ ，形成稳定的无色络合物，消除其干扰
2. 也和其他金属络合，避免一些盐类析出产生浑浊
3. 催化锰离子与高碘酸钾的氧化还原反应

## 第七章 空气中有机污染物的测定

**一、空气中甲醛测定方法有哪些？各有何优缺点？**

(1) 分光光度法

优点：

- ① 高精密度：能够准确测定甲醛含量
- ② 操作简便：与气相色谱法相比，操作更简单
- ③ 性能稳定：有色溶液可稳定存在 12h，减少了重新取样的需要
- ④ 误差小：减少了测量过程中的误差

缺点：

- ① 灵敏度较低：最低检出浓度为 0.25mg/L，不适用于低浓度甲醛的测定
- ② 反应较慢：需要较长反应时间
- ③ 易受干扰： $\text{SO}_2$  对测定存在干扰，虽然使用保护剂可以消除，但增加了操作的复杂性
- ④ 技术含量较高：需要专业人员操作，限制了非专业人士使用



## (2) 气相色谱法

优点:

- ①快速、灵敏度高, 具有较高的回收率
- ②可以通过直接进样毛细管柱进行分离, 再进行气相色谱 (FID) 测定, 分离效果好, 适用于公共场所及家庭居室空气中甲醛的测定

缺点:

- ①操作繁琐, 以及在分析监测时存在明显的滞后性
- ②样品预处理过程复杂且耗时, 需要消耗大量样品和溶剂

## (3) 高效液相色谱法

优点:

- ①分析速度快, 重现性好
- ②适用于多种类型的样品分析, 包括复杂基质中的甲醛

缺点:

- ①相对于气相色谱法, 对甲醛的分离和检测灵敏度稍低
- ②甲醛在高效液相色谱法中的分析通常需要衍生化过程, 这可能会增加分析的复杂性

## (4) 酚试剂分光光度法 (MBTH)

优点:

- ①操作简单, 在常温下可以显色, 灵敏度比乙酰丙酮分光光度法好
- ②检出限为  $1 \mu\text{g}/10\text{ml}$ , 适合测定微量甲醛

缺点:

- ①乙醛、丙醛的存在会对测量结果有干扰
- ②酚试剂稳定性较差, 检测过程受时间和温度的限制

## (5) AHMT 分光光度法

优点:

- ①特异性、选择性好, 灵敏度高
- ②在室温下显色,  $\text{SO}_2$ 、 $\text{NO}_2$  共存时不干扰测定

缺点:

- ①重现性较差, 不易操作, 且在操作过程中显色随时间逐渐加深, 标准液的显色反应和样品溶液的显色反应时间必须统一

## (6) 乙酰丙酮分光光度法

优点: 操作简单、重现性好、共存的酚和乙醛不干扰测定, 显色剂稳定

缺点: 灵敏度较低, 操作过程复杂、繁琐、时间较长

## 二、试述空气中苯、甲苯、二甲苯的采样方法和采样原理

### (1) 采样方法:

#### 1. 直接采样法—适用于现场苯系物含量较高时的样品分析

原理: 一般用铝塑采气袋直接采集现场空气, 再取  $1\text{ml}$  进行色谱测定。必须在数小时之内完成测定。测定工作场所空气中的苯系物时, 一般用铝塑采气袋或其他容器直接采集空气样品, 不需经过其他处理, 直接进行色谱分析

#### 2. 吸附采样法—适用于现场苯系物含量较低时的样品分析

原理: 先用吸附剂 (活性炭或多孔聚合物等) 制备采样管, 在现场用采样管吸附空气中的苯系物, 经过热解吸或有机溶剂解吸后, 取解吸物进行色谱分析。容积洗脱 (解吸) 法操作简便, 不需要特殊的仪器、但检出限较高; 热解吸法需用热解吸仪, 可使方法的检出限降低约 100 倍。

## 三、空气样品中 B[a]P 有哪些提取和分离技术?

在苯并[a]芘的整个检测过程中，关键是苯并[a]芘的分离提取。

#### 1. 索氏提取法

采样后，将玻璃纤维滤纸尘面向里小心放入索氏提取器的渗滤管中，加入环己烷，于沸水中连续回流提取 8 小时；把提取液转移至 K-D 浓缩器中，在 70~80℃ 水浴中减压浓缩至 0.5~1.0ml，浓缩液转移至 5ml 离心管内，离心 5 分钟，取上清液分析。减压浓缩时，不可蒸干，以防苯并[a]芘分解。

#### 2. 超声波提取法

用超声波提取苯并[a]芘时，先剪去采样玻璃纤维滤纸边缘的无尘部分，再将滤纸等分成 n 份，取 1 份，剪碎，放入玻璃离心管中，加入乙腈-水或甲醇-水溶液，超声提取，离心，取上清液用 0.45μm 滤纸过滤，保存滤液，待分析用。

#### 3. 真空升华法

将采样后的玻璃纤维滤纸卷成筒状，放入升华管内，旋紧磨口塞，接口处用少量稀石膏密封。将升华管放在管状电炉中，连接好抽真空气路，将升华管抽真空，转动三通活塞，向管内充氮气，再抽真空，以除去管内的空气。

然后，用电炉加热升温至 (300 ± 5)℃，升华 40 分钟，苯并[a]芘升华后，遇冷凝聚于毛细管中。待电炉温度降至室温且内外气压平衡后，关闭真空泵。取下升华管，用甲醇反复冲洗毛细管内壁。收集洗脱液，浓缩至 0.1~0.5ml，即为待测样品。

### 四、什么是挥发性有机化合物？可以分为哪几类？

(1) 定义：常压下，沸点为 50~250℃ 的各种有机化合物的总称，具有较快的蒸发速率和较低的分子量。VOCs 是室内空气质量检测的重要指标之一。

(2) 按其化学结构，VOCs 可进一步分烷烃类、烯烃类、芳烃类、卤烃类、酯类和醛酮类等；最常见的有苯、甲苯、二甲苯、苯乙烯、三氯乙烯、三氯甲烷、三氯乙烷、二异氰酸酯 (TDI) 和二异氰酸苯甲酯等。

### 五、如何测空气中的总烃和非甲烷烃？

测定烃类化合物的首选方法是气相色谱法。由于这些物质在空气中的浓度较低，通常需要先填充柱采样管浓缩采样，再用气相色谱法测定其含量。有些现场空气中烃类化合物的浓度较大，不必浓缩采样，可以用大注射器直接采集环境空气样品

#### (1) 热解吸-气相色谱法（测定非甲烷烃）

室温条件下，用 GDX-102 和 TDX-01 吸附采样管采集空气样品中的非甲烷烃。经 240 度加热解吸，用氮气将非甲烷烃导入气相色谱仪，以火焰离子化检测器进行检测。根据用正戊烷绘制的标准曲线，以峰面积计算非甲烷烃的浓度。

#### (2) 直接进样-气相色谱法（测定总烃）

用注射器采集空气样品，取 1.00ml 直接注入气相色谱仪，经色谱柱分离后，经火焰离子化检测器检测，在保留时间 0.184 分钟、0.185 分钟处分别出现总烃色谱峰、氧气色谱峰，据此计算样品中总烃和氧气两者的总量（以甲烷计）。此后，再取 1.00ml 除烃空气进样，依据 0.185 分钟处氧气色谱峰计算氧气的含量（以甲烷计），两次测定结果之差即为空气样品中总烃的含量

## 第八章 空气中有毒物质的快速测定

### 一、快速测定有何意义和特点？

(1) 定义：快速测定是一种应用简便的分析方法或便携式的简易仪器，在现场短时间内检测出空气中有害物质浓度的测定方法。

#### (2) 意义：

当发生有害气体泄漏等突发性环境污染事故时，需要及时了解现场空气中有毒物质的瞬间浓

度和危害程度时，需要简便快捷的分析测定方法，以满足现场快速测定的需要。因此，在实际工作中，快速测定是处理突发污染事故和公共卫生事件的常用检验手段，具有重要的意义。

(3) 特点：

1. 一方面快速测定着重于现场快速分析，因此，它必须具备设备简单、易于操作、便于携带、反应快速、采样量少等特点，测定结果具有一定的准确性。
2. 另一方面，受现场条件的限制，快速测定方法的灵敏度和准确度难以达到常规测定方法要求，通常是定性或半定量测定方法

## 二、快速测定常用的四类方法各有什么特点？

(1) 试纸法：

1. 器材简单，携带、操作简便；但测定误差较大，是一种半定量的方法。
2. 滤纸的质量、致密度和均匀度，对测定结果有很大的影响。

(2) 溶液法：

1. 检测灵敏度和准确度均比试纸法高，采样量少，反应速度快。
2. 一般用目测比色，多用小体积的吸收液和微量吸收管。
3. 不适宜在采样时显色，或因化学反应慢，在抽气时间内反应不完全的情况下，用第二种方法。

补充：

溶液法有两种方式：

一种是吸收液兼作显色剂，当待测空气通过吸收液时，边吸收边显色，根据颜色的深浅与标准色管比较，在现场测出待测物质的浓度；

另一种是待测物质的显色反应速度慢，不能在吸收的同时完成显色反应，或不宜在采样时显色。可先用吸收液将待测物质吸收，然后加入显色剂显色，再比色定量。

(3) 检气管法

1. 检气管法适于测定空气中气体或蒸气状态的有毒物质。
2. 由于指示粉颗粒会将气溶胶粒子阻留在检气管的进气端，因此，检气管法不能用来检测空气中气溶胶状态的有毒物质
3. 操作步骤简单，容易掌握；
4. 测定迅速，可以在几分钟之内出结果。
5. 灵敏度高，可达  $0.01 \text{ mg/m}^3$ ；
6. 采气量小，一般采样体积为几十毫升；
7. 应用范围广。

(4) 仪器测定法

探测空气中多种气体和蒸气，包括甲烷、一氧化碳、硫化氢、乙炔和氢气。但是，只能测定可燃性气体或可燃气体的混合气体，不能分辨其中单独的化学成分

## 三、试纸法和溶液法的异同？

(1) 不同点：

1. 原理不同：试纸法是一种以试纸为反应介质，利用空气中待测物质与显色剂在试纸上发生化学反应而产生颜色变化，再与标准色板比色定量的快速测定方法。溶液法是当空气样品通过吸收管时，空气中待测物质被吸收液吸收，然后与显色液作用，显色后与标准色管或标准色板目测比色定量。
2. 测定方式的介质不同：试纸法的测定截止为试纸，溶液法的吸收介质是洗手液
3. 溶液法的灵敏度和准确度均比试纸法高，采样量少，反应速度快

(2) 相同点：

1. 两种方法都是目前空气中有害物质快速测定的简便方法

2. 两种方法都可用于 SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S 等有毒气体的快速测定
3. 都是发生了显色反应，都是通过显色后与标准色管或标准色版目测比色定量

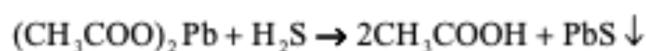
#### 四、检气管的测定原理是什么？它的准确性与哪些因素有关？

(1) 检气管又称为气体检测管。选用适当的试剂浸泡载体颗粒，制备成指示粉后装入玻璃管中，当待测空气以一定流速通过检气管时，待测组分与试剂发生显色反应，根据生成有色化合物颜色的深浅或变色柱的长度确定待测组分的浓度。

常用几种检气管的工作原理如下：

##### 1. H<sub>2</sub>S 检测管

以硅胶为载体，乙酸铅为显色剂，当空气样品通过检测管时，硫化氢与显色剂反应，生成黑色的硫化铅。



##### 2. CO<sub>2</sub> 检测管

以氧化铝为载体，NaOH 和百里酚酞为显示剂，当待测空气通过检测管时，CO<sub>2</sub> 与 NaOH 反应使其 pH 值变化，蓝色的显色剂褪色。

##### 3. 苯检测管

以硅胶为载体，发烟硫酸和多聚甲醛为显色剂，当含有苯的空气通过检测管时，苯与多聚甲醛聚合，显色剂变为紫褐色

(2) 影响准确度的因素：

##### 1. 抽气速度

抽气速度快，待测物质来不及与显色剂反应，变色柱加长，界限不清楚；抽气速度慢时，变色界限清楚，但变色柱变短。由于采样速度直接影响测定结果，必须按照标准浓度表上规定的速度进行操作，采样速度误差不能超过标定值的 10%。

##### 2. 采样体积

采样体积增加，则待测物质含量增加，变色柱长度随之增加，反之减少。但变色柱长度与待测物质浓度、采样体积不一定呈线性关系，所以当待测物质的浓度不在检测管测定范围内时，不能随意增加或减少采样体积，而应按规定的采样体积进行采样测定。

##### 3. 温度的影响

温度导致吸附平衡过程、化学反应速度和气体密度三个方面的变化。当温度升高时，平衡吸附常数改变，气体密度变小，化学反应速度加快，同时载体的物理吸附能力降低，这些变化都会影响测定的结果。因此，当实际测定时的温度与制备标准浓度表或标准比色板时的温度不一致，需要校正结果

##### 4. 采样器

采样器必须与检气管配套使用。测定时，最好使用与标定检气管时使用的相同类型的采样器。

##### 5. 装管技术

指示粉的装填紧密程度、载体的粒度大小对变色柱程度也有影响。指示粉装填太松，抽气阻力小，变色柱加长，易出现界面倾斜；反之，变色柱缩短。测定时应选用同一批检气管。

#### 五、仪器测定法有哪几种类型，它们适用于那些物质的检测？

(1) 分类：

- 1、可燃气体测定器
- 2、便携式红外光谱气体测定仪
- 3、便携式电化学气体测定仪
- 4、便携式光离子化气体检测仪
- 5、便携式可吸入粉尘测定仪

## 6、便携式气相色谱仪

### (2) 适用范围:

#### 1、可燃气体测定器

探测空气中的许多种类的气体或蒸汽，包括甲烷、硫化氢，乙炔和氢气，但它们只能测量可燃性气体或可燃气体的混合气体，不能分辨其中单独的成分

#### 2、便携式红外光谱气体测定仪

适用于化工、水泥、冶金、电工等不同领域的气体分析，实现对不同浓度、不同气体（CO<sub>2</sub>、CO、NO、NO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、CH<sub>4</sub>）等气体的高精密连续检测分析

#### 3、便携式电化学气体测定仪

可测定 CO、CO<sub>2</sub>、Cl<sub>2</sub>、SO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>S、NO<sub>2</sub> 等气体，还可检测 F<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、HCl、甲醛、乙烯等有毒有害气体

#### 4、便携式光离子化气体检测仪

对 400 多种挥发性有机化合物和 NH<sub>3</sub>、H<sub>2</sub>S、AsH<sub>3</sub>、Cl<sub>2</sub>、Br<sub>2</sub> 及 NO 等无机有毒气体都有响应，该仪器以及广泛用于 VOCs 和军事毒剂的检测

#### 5、便携式可吸入粉尘测定仪

适用于公共场所可吸入颗粒物（PM<sub>10</sub>）浓度的快速测定，工矿企业生产现场等劳动卫生方面粉尘浓度的检测

## 6、便携式气相色谱仪

测定苯、三氯乙烯、四氯乙烯、环氧乙烷等挥发性有机化合物