

# 第九章 大气成分的监测方法和技术

## 9.1 大气监测的基本概念

### 9.1.1 大气监测的意义

**主要作用** ① 记录大气组分的分布和变化 ② 分析大气化学反应机理 ③ 检验模型结果的可靠性  
**重要意义** 是最直接的研究手段，能够获取真实的一手资料，重大研究突破始于外场观测中的发现

### 9.1.2 离线与在线分析

**离线分析** 是指利用采样设备在监测点进行采样，之后对样品进行保存和预处理，进而在实验室分析仪器上进行测定的方法（“三步走”）其可以长期保存样本，可以规模化布设监测点，但时间分辨率低。  
**在线分析** 是指利用样品采集、预处理、分析测定一体化的仪器设备，在监测点进行连续自动监测的方法。对技术要求高，仪器昂贵，且部署时需要进行校准定标。

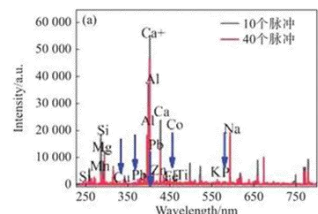
### 9.1.3 大气监测平台

**固定站点** 针对性强，可长期观测。1436 个常规监测站：PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub>、O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、CO 逐小时数据  
具有很高的稳定性，且站点代表性好。  
**移动平台** 基于移动平台（车载、海、空航测等）机动性强，获取多维空间分布信息。对污染事件进行追踪和观测。

## 9.2 大气监测原理

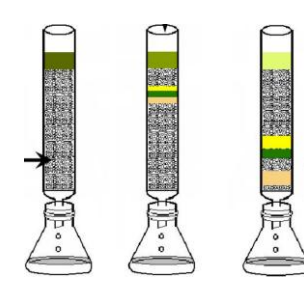
### 9.2.1 光谱分析法

**定义** 根据物质的特征光谱来鉴别物质及确定其化学组成和相对含量的方法。  
**原理** 不同物质的分子、原子、离子的能级分布不同，吸收和发射光子的能量是特征的，基于物质的特征光谱可定性分析物质的种类，基于光谱强度可定量分析其含量。  
**过程** ① 能源提供能量 ② 能量与被测物质相互作用 ③ 产出被检测信号  
**分类** 原子光谱（线状）、分子光谱（带状）、吸收光谱、发射光谱等。



### 9.2.2 色谱分析法

**定义** 对混合物的各组分分别进行分离的方法  
**来源** 最早是由俄国植物学家茨维特 Tswett 在 1906 年研究植物叶子的组成时所用的一种方法，他用碳酸钙作吸附剂，分离植物叶子的石油醚萃取物。  
**原理** 利用混合物中各组分在固定相和流动相中溶解、解析、吸附、脱附或其他亲和作用的差异性将其分离。  
**固定相**：管内保持固定、起分离作用的填充物 **流动相**：溶解所测定物质的、流经固定相的冲洗剂  
**色谱柱**：进行色谱分离用的细长管



### 9.2.3 质谱分析法

**定义** 通过对样品电离后产生具有不同质荷比（质量与所带电荷的比）的离子将其分离进行检测分析的方法。  
**原理** 样品分子受到高速电子流或强电场等作用失去外层电子生成离子，带电荷的离子在磁场中由于质荷比不同被分离，测定被分离的离子的准确质量即可实现鉴定与分析（准确质量是多位小数，决不会有两个离子的质量是一样的）



**过程** 进样→电离→真空→质量分析→检测

**质谱图** 以质荷比为横坐标，相对强度为纵坐标构成。  
质谱图上最强的离子峰为基峰并设定其相对强度为 100%，其它离子峰以对基峰的相对百分值表示。  
从质谱图上可以直观观察整个分子的质谱全貌。

## 9.3 主要污染气体监测方法



### 9.3.1 臭氧-紫外光度分析仪

**工作原理**  $O_3$  分子对紫外光具有特征吸收，光源发出一束紫外光后，在吸收池内被空气中的  $O_3$  吸收导致光强衰减，通过**检测  $O_3$  特征波长 254nm 紫外光的光强度变化来实现浓度测量。**

**定律**  $\frac{I}{I_0} = e^{-KLC}$   $I$  紫外灯经过  $O_3$  吸收后的光强  $I_0$  紫外灯未经过  $O_3$  吸收的光强  
K 分子吸收系数 L 反应室的长度 C 臭氧浓度

### 9.3.2 氮氧化物分析仪

**化学机理**  $NO + O_3 \rightarrow NO_2 + O_2 + hv$

**工作原理** **NO 模式：**NO 与  $O_3$  发生化学反应转化成  $NO_2$  并伴随特征发光，**NO 的浓度与特征发光强度呈线性比例**的关系。当收到电子刺激的  $NO_2$  分子回到基态时便会发出红外光，利用光电倍增管将这一**光能转变为电信号**输出即可推算出 NO 浓度。

**NOx 模式：**样品气体（同时含有 NO 和  $NO_2$ ）通过 325°C 的钼转化炉，使得  $NO_2$  完全转换成 NO，再经过 **NO 模式**检测得出的为  $NO_x$  总浓度。 **$NO_2$  的浓度由两者相减得出。**

### 9.3.3 脉冲荧光 $SO_2$ 分析仪

**工作原理**  $SO_2$  分子通过被过滤的**单波长紫外光子撞击**使分子中的电子跃迁到更高的能量轨道，成为**激发态的  $SO_2^*$** ，在**回落到基态过程中**， **$SO_2^*$ 会释放出更高波长的紫外荧光**。 $SO_2 + hv_1 \rightarrow SO_2^* \rightarrow SO_2 + hv_2$   
在一定浓度范围内  **$SO_2$  含量与荧光强度成正比**，发射的光信号将被光电倍增管检测到并转化为电信号，根据函数关系计算出  $SO_2$  浓度。

## 9.4 VOCs 与颗粒物监测技术

### 9.4.1 挥发性有机物测量技术

#### 9.4.1.1 质子转移反应质谱仪(PTR-MS)

**概述** 质子转移反应质谱仪(PTR-MS)可实现大气中痕量挥发性有机物的快速在线测量。因具有高灵敏度、高时间分辨率等优点被广泛应用于大气中挥发性有机污染物（VOCs）的观测中。

**工作原理** 样品分子通过**气化**引入离子化室，然后通过**化学电离**的方式生成离子，聚成**离子束**，再利用电磁场作用对离子束**按不同质荷比进行分离**，分离后的离子进入检测器检测。

### 9.4.2 颗粒物监测方法

**颗粒物采样** 颗粒物采样器有**总悬浮颗粒物（TSP）**采样器和**可吸入颗粒物（PM10）**采样器。

**可吸入采样** 采集可吸入颗粒物广泛使用大流量采样器。在连续自动监测仪器中，可采用静电捕集法、 $\beta$ 射线法或光散射法直接测定  $PM_{10}$  浓度。但不论哪种采样器都装有分离大于  $10\mu m$  颗粒物的装置（常见的有冲击式切割器和旋风式切割器）。