

5.1 环境参数检测（一） 废气

5.1.1 主要有害物质测定

注：标*为重点

项目	方法	方法比较
二氧化硫 *	(1) 盐酸付玫瑰苯胺比色法。 (2) 双氧水吸收-络合滴定法。 (3) 定电位电解法。 (4) 库仑滴定法。	(1) 灵敏，选择性好；吸收剂毒性大。其一可以是试剂空白值高，灵敏度高，可用手校正仪器，测盘浓度范围 $0.025\sim 1.0\text{mg}/\text{m}^3$ 。其二也可以是试剂空白值低，灵敏度低，可用于常规监测。 (2) 可消除酸性物质干扰，结果较准确。 (3) 干扰物质少，结构简单，移动性能稳定。 (4) 和计算机联用，可将环境大气二氧化硫小时平均浓度和日平均浓度测量范围：（分4个量程） $0\sim 0.5$ 、 $0\sim 1$ 、 $0\sim 2$ 、 $0\sim 4\text{mg}/\text{m}^3$ 。
氮氧化物 *（换算成 NO_2 ）	(1) 化学发光法。 (2) 盐酸萘乙二胺比色法。 (3) 定电位电解法。	(1) 快速、准确，该法适用于大气中 $0.009\sim 18.8\text{mg}/\text{m}^3$ 浓度范围的 NO 测定。 (2) 方法灵敏，可一边采样，一边显色；以 $0.6\text{L}/\text{min}$ ，采样 $10\sim 15\text{min}$ 测定 NO_2 范围是 $11\sim 9400\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。采用高浓度三氧化铬氧化管两种串联氧化，可基本上消除 SO_2 、 H_2S 的干扰。 (3) 干扰物质少，可携带，适于现场连续测定。
一氧化碳 *	(1) 红外吸收法（NDIR法）。 (2) 五氧化二碘氧化法。 (3) 气相色谱法。 (4) 汞置换法。	(1) 流量对其影响不大，不需化学溶液；测量范围宽；响应时间短。缺点是零点飘移，标气昂贵，灵敏度不高。 (2) 采用锌铵络盐溶液、碱性双氧水溶液及铬酸、硫酸混合溶液进行串联预吸收可以消除 SO_2 、 NO_x 的干扰。 (3) 方法无干扰，并能测量 $0.03\sim 50\text{mg}/\text{m}^3$ 范围的一氧化碳。需配专门训练人员操作。 (4) 灵敏，快速，响应时间 $< 10\text{s}$ ，一氧化碳浓度测量范围 $0.05\sim 63\text{mg}/\text{m}^3$ （分档进样）。

项目	方法	方法比较
光化学氧化剂	(1) 磷酸盐缓冲的中性碘化钾法 (NBKI 法)。 (2) 改进的中性碘化钾法 (KIBRT 法)。 (3) 硼酸碘化法 (BAKI 法)。 (4) 紫外比色法。 (5) 化学发光法。	(1) 适于采样时间最高为30min。由于碘络合物随时间而损失, 因此, 必须迅速分析; NO_2 、 SO_2 为严重干扰物, 灵敏度低, 标准偏差 $S = 22.4$, 变异系数13.1%。 (2) 由于在吸收液中加入 $3Na_2S_2O_3$ 及 KBr , 提高了样品的稳定性及采样效率。操作不简便。标准偏差 $S=4.0$, 变异系数1.4%。 (3) 操作简便, I_2/Q_2 当量关系接近于1:1的关系, 可用于常规监测。 (4) 标准偏差 $S = 7.3$; 变异系数3.8%。 (5) 本法适于测大气中臭氧浓度在 $0.01 \sim 2.0 mg/m^3$ 的范围。正常状态的大气测量推荐是 $0 \sim 0.5 mg/m^3$ 以及 $0 \sim 1 mg/m^3$ 两种满刻度量程。
H_2S^*	(1) 锌氨铬盐吸收法。 (2) 氢氧化镉-聚乙烯醇磷改接吸收法。 (3) 膜量法。	(1) 方法灵敏, 显色稳定, 干扰小。由于低浓度的硫化氢在水溶液中极不稳定, 易氧化因此, 解决采样过程和存放过程中硫化氢稳定性问题是该法的关键。 (2) 用锌氨铬盐级收液测定结果普遍都比用氢氧化镉-聚乙烯醇胺吸收液低。说明该法在现场采样更有利 H_2S 稳定。 (3) 用酸性双罩水预吸收, 在 SO_2 浓度 $< 2500 ppm$, N_2 浓度 $< 300 ppm$ 时, 测定误差 < 10 。
氨 *	(1) 纳氏试剂比色法。 (2) 靛酚蓝比色法。 (3) 亚硝酸盐比色法。	(1) 方法简便, 选择性略差。 (2) 方法较灵敏、准确、选择性好, 但操作复杂。 (3) 方法较灵敏、操作较复杂, 要求严, 标准曲线, 在 $NH_3 0 \sim 8 \mu g/5 mg$ 范围是直线关系。检出下限为 $1 \mu g/5 mg$ 。
硫酸盐化速率	(1) 二氧化铅法。 (2) 减片法。	(1) PbO_2 有毒, 难以获得合格试剂, 采样复杂。 (2) 操作简便, 试剂毒性低。检出下限 SO_3 为 $0.05 mg/100 cm^2$ 。
酚	(1) 4-氨基安替吡啉比色法。 (2) 气相色谱法。	(1) 可测大气中低浓度的酚, 该法较好适用范围广、重现性好, 干扰小, 但不能测出对位酚。 (2) 检出下限为 $0.5 \mu g/10 mL$ 液晶PBOB柱FID检测器。
甲醛 *	(1) 酚试剂比色法。 (2) 乙脒丙酮比色法。	(1) 灵敏度较好, 选择性略差。采样简便可用常规监测。 (2) 灵敏度略低, 但选择性好, 操作复杂。

项目	方法	方法比较
二甲基甲酰胺 (DMF)	气相色谱法	适于大气中微量DMF的测定。
丙烯醛	(1) 气相色谱法。 (2) 4-己基间苯二酚比色法。	(1) 本法适于测大气中 $0.05\sim 5.0\text{mg}/\text{m}^3$ 的两烯醛，当浓度高于此范围上限时可直接进样，方法灵敏、准确。分子微球GOX-103,氢火焰检测器。 (2) 丙烯醛在 $1\sim 30\mu\text{g}$ 时，在波长605nm下比色符合比耳定律，检出下限 $5\mu\text{g}/10\text{mL}$ 。
乙腈	气相色谱法	本法适于测大气中 $0.2\sim 20\text{mg}/\text{m}^3$ 的乙腈，当波度高于此范围上限时，可直接进样测定。方法灵敏、准确。聚乙二醇-20M,氢火焰检测器。
丙烯腈	气相色谱法	聚乙二醇-20M,氢火焰检测器。
乙醛	气相色谱法	方法灵敏，应用广泛。高分子微球GOD-103,氢火焰检测器。
丙酮	(1) 气相色谱进法。 (2) 糠醛比色法。	(1) 本法适于测大气中 $0.05\sim 5.0\text{mg}/\text{m}^3$ 的丙酮，当波度高于此范围上限时，可直接进样方法灵敏、快速。 (2) 灵敏、重现性好、误差小，检出下限 $2\mu\text{g}/5\text{mL}$ 。
硫醇	对氨基二甲基苯胺比色法	本法虽然对低分子量的烷基硫醇最灵敏，但是测定的是总硫醇。
过氧乙酰硝酸酯 (PAN)	气相色谱法	本法的准确度可达到5%范围内。“PAN”标气难得；操作要求严格。
苯基丙烯酸甲酯	羟肟酸比色法	
苯乙烯	(1) 气相色谱法。 (2) 硝化比色法。	(1) 测定ppb级的苯乙烯，采用色谱法。 (2) 放空的塔顶气体通入燃烧炉中，环氧乙烷的含量必须严格控制。
环氧乙烷 (环氧丙烷)	气相色谱法	角鲨烷，氢火焰检测器。
环氧氯丙烷	气相色谱法	丁二酸、乙二醇聚酯和硅油DC-200，氢火焰检测器。
总烃及非甲烷总烃	色谱直接进样法	一次分析仅需5s无氧干扰。同时出甲烷和总经量，二者之差求出非甲烷烃。
乙烯、丙烯、丁二烯	吸附富集气相色谱法	采用GDX-TDX复合富集柱采样，氮气流下热解析，可消除氧和 CH_4 的干扰，使测定准确。

项目	方法	方法比较
苯、甲苯、乙苯、异丙苯	气相色谱法	
二硫化碳	二乙胺比色法	
光气*	(1) 气相色谱法。 (2) N,N-二甲基对苯二胺比色法。	硅油DC-200, 电子捕获检测器。
甲醇*	(1) 变色酸比色法。 (2) 气相色谱法。	有机担体401, 氢火焰检测器。
有机硫化物	气相色谱法	TCEP固定液, 火焰光度检测器。
脂肪胺	气相色谱法	(1) 5% KOH 涂于102上, 氮磷检测器。 (2) FFAP、 H_3PO_4 氢火焰检测器。

5.1.2 烟道尘量及烟尘浓度的测定方法

- 测试方法采用过滤定量烟气, 由集尘器增重而得其尘量, 再结合所测得流量即可计算出单位时间内的排放量和排烟浓度。

$$G = C \cdot Q_{snd} \cdot 10^5$$

- 式中:
 - G : 排尘总量, kg/h 。
 - C : 烟尘浓度, mg/m^3 。
 - Q_{snd} : 标况下排气量干气, m^3/h 。
- 尘称量一般采用精密天平称重, 目前又发展为用 β 射线吸收法和利用压电晶体法测量集尘器增重的方法。适用于连续监测的情况。这类方法可以克服湿法采样时由于某些离子溶解而产生的称量误差。

5.1.3 大气颗粒物中苯并(a)芘测定方法

- 大气颗粒物中苯并(a)芘要经过提取、分离和测定等步骤。每一步骤有几种可选用的方法, 常用的方法如下表。

提取	分离	测定
1、真空充氮升华法 2、索氏器连续提取法 3、超声波提取法	1、硅胶G、乙酰化纤维素薄板层析 2、乙酰化滤纸层析 3、高压液相色谱柱层析	1、紫外分光光度法 2、荧光分光光度法

- 方法比较:

- - 紫外分光光度法的灵敏度虽不及荧光分光光度法，但仪器易得，其检出限为 $0.3\mu\text{g}/5\text{mL}$ 。
 - 荧光分光光度法在定性与定量方面较为优越，其检出限为 $0.001\mu\text{g}/5\text{mL}$ ；
 - 高压液相色谱法用紫外检测器时，检出限 $10\text{ng}/1\sim 10\mu\text{L}$ ；用荧光检测器时，检出限为 $0.1\text{ng}/1\sim 10\mu\text{L}$ 。它的操作时间短，程序简单，灵敏度高，能够有选择性地分离一些多环芳烃。
- 苯并(a)芘(Bap)为强致癌物，操作时要防止受沾污。试验时应在瓷盘中进行。在操作Bap标准溶液或层析后的Bap洗脱液时，要戴不会渗透有机溶剂的手套（例如聚乙烯手套）。Bap及其标准溶液应严格保管。用过的玻璃器皿、石英皿要用重铬酸钾—浓硫酸浓液浸泡后洗净。
- Bap废液应集中存放，统一处理。
- 本试验要在避光下进行，以防Bap光分解。