

5.1 环境参数检测（一）废气

5.1.1 主要有害物质测定

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 $0.025 \sim 1.0 \text{ mg/m}^3$ 。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) $0 \sim 0.5$ 、 $0 \sim 1$ 、 $0 \sim 2$ 、 $0 \sim 4 \text{ mg/m}^3$ 。
氮氧化物 (换算成 NO_2)	(1) 化学发光法。 (2) 盐龄萘乙二胺比色法。 (3) 定电位电解法。	(1) 快速、准确, 该法适用于大气中 $0.009 \sim 18.8 \text{ mg/m}^3$ 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 L/min , 采样 $10 \sim 15 \text{ min}$ 测定 NO_2 范围是 $11 \sim 9400 \mu\text{g/m}^3$ 。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 $0.03 \sim 50 \text{ mg/m}^3$ 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 $0.05 \sim 63 \text{ mg/m}^3$ (分档进样)。

项目	方法	方法比较
光化学氧化剂	<p>(1) 磷酸盐缓冲的中性碘化钾法 (NBKI 法)。</p> <p>(2) 改进的中性碘化钾法 (KIBRT 法)。</p> <p>(3) 硼酸碘化法 (BAKI 法)。</p> <p>(4) 紫外比色法。</p> <p>(5) 化学发光法。</p>	<p>(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%。</p> <p>(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%。</p> <p>(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。</p> <p>(4) 标准偏差$S = 7.3$；变异系数3.8%。</p> <p>(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。</p>
H_2S	<p>(1) 锌氨铬盐吸收法。</p> <p>(2) 氢氧化镉-聚乙烯醇磷改接吸收法。</p> <p>(3) 膜量法。</p>	<p>(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。</p> <p>(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。</p> <p>(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。</p>
氨	<p>(1) 纳氏试剂比色法。</p> <p>(2) 靛酚蓝比色法。</p> <p>(3) 亚硝酸盐比色法。</p>	<p>(1) 方法简便，选择性略差。</p> <p>(2) 方法较灵敏、准确、选择性好，但操作复杂。</p> <p>(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$1 \mu g/5 mg$。</p>
硫酸盐化速率	<p>(1) 二氧化铅法。</p> <p>(2) 减片法。</p>	<p>(1) PbO_2有毒，难以获得合格试剂，采样复杂。</p> <p>(2) 操作简便，试剂毒性低。检出下限SO_3为$0.05 mg/100 cm^2$。</p>
酚	<p>(1) 4-氨基安替吡啉比色法。</p> <p>(2) 气相色谱法。</p>	<p>(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。</p> <p>(2) 检出下限为$0.5 \mu g/10 mL$液晶PBOB柱FID检测器。</p>
甲醛	<p>(1) 酚试剂比色法。</p> <p>(2) 乙脒丙酮比色法。</p>	<p>(1) 灵敏度较好，选择性略差。采样简便可用常规监测。</p> <p>(2) 灵敏度略低，但选择性好，操作复杂。</p>

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 $0.05 \sim 5.0 \text{ mg/m}^3$ 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 $0.2 \sim 20 \text{ mg/m}^3$ 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 $0.05 \sim 5.0 \text{ mg/m}^3$ 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。