

## 第一章:空气理化检验概论

1 空气理化检验是一门以保护人群健康为目的,以分析化学为技术手段,研究空气污染物采样、理化检验的方法和原理的科学。

室内空气理化检验的主要内容:化学污染物:11项,CO、CO<sub>2</sub>、NO<sub>X</sub>、SO<sub>2</sub>、NH<sub>3</sub>、O<sub>3</sub>、甲醛、苯、VOC、苯并芘、氡及其子体。检测室内甲醛和 VOC 具有重要意义。

优先检验原则:①污染范围较大的优先检验;②污染严重的优先检验;③样品具有广泛代表性的优先检验。

2.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

选择适宜的检验方法:1.选择国家标准方法、推荐方法。2.根据样品中待测组分的含量选用分析方法。3.分析多组分样品时,尽可能选择既可分离组分又可测定组分的分析方法。

4.尽可能选择具有专属性单项成分检验仪器

5.尽可能选用连续自动测定仪

3.空气理化检验的主要发展趋势:1.主要检验对象由无机物转向有机物 2. 主要检验范围由室外转向室内 3.在颗粒物的检验中,由主要开展 TSP 检验转向主要进行细颗粒物对人体健康影响的监测

4.大气监测项目趋于全面、合理,监测范围不断扩大

5.检验技术向高度自动化方向发展

## 一、空气污染

1.空气的主要成分:氮气 78%, 氧气 21%。次要成分:氩气,二氧化碳。痕量成分:氦、氟、氢、氨、臭氧、一氧化碳、二氧化氮、二氧化硫等

2.空气污染:由于人为的或自然的原因,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。

常见的空气污染物主要有颗粒物、SO<sub>2</sub>、NO<sub>x</sub>、CO、碳氢化合物(包括多环芳烃等)。

空气中常见的对人体健康影响较大的微量污染物主要是苯并芘、二恶英、H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>、羟自由基、甲醛、铅、氟化物等。

3.空气污染指数 API:是表示空气综合质量状况的指标。API 就是将常规监测的几种空气污染物浓度简化成为单一的概念性指数值形式,并分级表征空气污染程度和空气质量状况,适合于表示城市的短期空气质量状况和变化趋势。

空气污染指数的计算方法: $I=(I_{大}-I_{小})(C_{大}-C_{小})/(C_{大}-C_{小}+I_{小})$

污染指数的计算结果只保留整数,小数点后的数值全部进位。各种污染物的污染分指数都计算出以后,取最大者为该区域或城市的空气污染指数 API,该项污染物即为该区域或城市空气中的首要污染物。当污染指数 API 值小于 50 时,不报告首要污染物。

## 二、空气污染的来源及危害

1.人为污染源:固定+流动 1工业企业:燃料燃烧、生产过程排放

2.生活性污染:生活炉灶与采暖锅炉

3.交通运输:交通工具

2.室内空气污染物包括物理性污染物、化学性污染物、生物性污染物、放射性污染物。根据室内污染物形成的原因进入室内的渠道,主要污染来源有:1、室内燃烧或加热 2、室内人的活动 3、家用电器和办公用具 4、建筑材料和装饰材料 5、来自室外的污染物

三、空气污染物浓度的表示方法:1.质量体积表示法: $\text{mg}/\text{m}^3$  2.体积表示法: $\text{ml}/\text{m}^3$ , ppm

3.个数、体积表示法:个数/ $\text{m}^3$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$  与 ppm 的换算: $\text{mg}/\text{m}^3 = M * \text{ppm} / 22.4$ )

## 四、空气中有害物质的卫生标准

1.职业接触限值 OEL:是职业性有害因素的接触限制量值,指劳动者在职业活动中长期反

复接触对机体不引起急性或慢性有害健康影响的容许接触水平。化学因素的职业接触限值可分为时间加权平均容许浓度、最高容许浓度和短时间接触容许浓度。

2.时间加权平均容许浓度 PC-TW A 指以时间为权数规定的 8h 工作日的平均容许接触水平。

## 第二章空气样品的采集

1.风向频率:从某个方位吹来的风的重复次数与各个方位吹来的风的总次数的百分比。

主风向的下风向受污染严重,风向频率最小的下风向污染程度最小。

烟污强度系数=某方位的风向频率/该方位的平均风速

烟污强度系数百分比(%= 某方位的烟雾强度系数/各方位烟污强度系素的总和  
×100

烟污强度系数百分比是判断污染程度的指标。烟污强度系数百分比最大的下风向区域受污染最严重,最小的下风向受污染最轻。

2.当平行样品测定结果的偏差不超过 20% 时,所采样品为有效样品,否则为无效样品。平行样品间的偏差计算公式为: $D=2(a-b*100\% / (a+b$

3.气态污染物的采样方法通常分为直接采样法、浓缩采样法

直接采样法:将空气样品直接采集在合适的空气收集器内,再带回实验室分析的采样方法。主要:气体和蒸气状态的污染物。测定瞬时浓度、短时间内平均浓度。适用范围:空气污染物浓度较高、分析方法灵敏度较高、不适宜使用动力采样的现场。

方法种类:注射器采样法、塑料袋采样法、置换采样法、真空采样法。

优点:方法简便,可在有爆炸危险的现场使用。缺点:注意防止收集容器器壁的吸附和解吸现象。

浓缩采样法:是大量的空气样品通过空气收集器时,其中的待测物被吸收、吸附或阻留,将低浓度的待测物富集在收集器内。待测物浓度较低、分析方法的灵敏度较低。采样期间内待测物的平均浓度。分为有动力采样法、无动力(无泵采样法

4.有动力浓缩采样法:以抽气泵为动力,将空气样品中气态污染物采集在收集器的吸收介质中而被浓缩。以液体为吸收介质时,可用吸收管为收集器;用颗粒状或多孔状的固体物质为吸附介质时,可用填充柱等为收集器。分为溶液吸收法、固体填充柱采样法、低温冷凝浓缩法等。

**A 溶液吸收法:**空气中待测物能迅速溶解于吸收液,或能与吸收剂迅速发生化学反应。

吸收速度的影响因素: $v=A \cdot D \cdot c_g$  ( $v$  为气体吸收速度, $A$  为气—液接触面积, $D$  为气体的扩散系数, $c_g$  为平衡时气象中待测组分的浓度)

关键:实际工作中应根据待测污染物的理化性质和分析方法选择吸收液。常用水、水溶液或有机溶剂等。吸收液要求:待测物在吸收液中应有较大溶解度,发生化学反应速度快,稳定时间长;吸收液的成分对分析测定无影响;选用的吸收液还应价廉、易得、无毒害作用。**B 固体填充柱采样法**优点:可以长时间采样;克服了溶液吸收法的缺点;较高的采样效率:气体、蒸气、气溶胶;比溶液法更稳定:几天、数周;采样管携带方便

5. 穿透容量:在室温、相对湿度 80% 以上的条件下,用固体填充柱采样管以一定的流量采样,当柱后流出的被采样组分浓度为进入浓度的 5% 时,固体填充剂所采集被测物的量称,以  $mg(g)$  (被测物/固体填充剂)表示。通过填充剂采样管的空气总体积称为穿透体积,也称为该填充柱的最大采样体积,以  $L$  表示。穿透容量和最大采气体积越大,表明浓缩效率越高。

6. 气溶胶的采样方法主要有沉降法、滤料法和冲击式吸收管法。

滤样采样法:将滤料(滤纸或滤膜)安装在采样夹上,抽样,空气穿过滤料时,空气中的悬浮颗粒物被阻留在滤料上,用滤料上采集污染物的质量和采样体积,计算出空气中污染物浓度,这种采样方法称。

常用滤料:1、定量滤纸 2、玻璃纤维滤纸:低浓度、 $\times$ 金属 3、聚氯乙烯滤膜/测尘滤膜:粉尘 4、微孔滤膜:金属 5、聚氨酯泡沫塑料

要求:滤料应该采样效率高,采气阻力小,重量轻,机械强度好,空白值低,采样后待测物易洗脱提取。

7.能同时采集气态和气溶胶两种状态污染物的采样方法主要有浸渍试剂滤料、泡沫塑料、多层滤料、环形扩散管与滤料联用的采样方法

8.空气采样仪器由收集器+流量调节装置+抽气动力

测量气体流量的仪器称为气体流量计。四种:孔口流量计、转子流量计、皂膜流量计、湿式流量计。基准流量计:皂膜、湿式

流量计的校正:皂膜流量计体积刻度的校准:滴定管、称重法校正体积。湿式气体流量计的体积校准:容量瓶法。转子流量计校正:用皂膜流量计校正,作校正曲线。孔口流量计校正:用皂膜、湿式流量计校准:绘制校准曲线。

最小采气量:指保证能够测出空气中被测有害物质最高容许浓度值所需采集的最小空气体积。最小采气量= $2 \cdot S \cdot a / (T \cdot b)$

9、采样效率:在一定条件下,能够被收集的空气中污染物的量,占通过收集器的该物质总量的百分比。采样效率应大于 90%。

### 第三章气象参数的测定

1.气温:空气的温度。距离地面 1.5 m 左右,处于通风、防辐射条件下,用温度计测得的温度。以摄氏和开氏温标属国际单位制,最常用。 $K = ^\circ C + 273.16$

温度计:水银温度计(测高温、酒精温度计(测低温。由球部(温包和玻璃细管组成。原理:热胀冷缩。读数:视线与液柱上端平行,水银温度计读取凸出弯月面最高点对应的数字。酒精温度计则读取凹月面最低点对应的数字

2.一个大气压/一个标准大气压:北纬 45 度的海平面上,0°C 时的正常气压(101.3 kPa。

测定气压的常用仪器:空盒气压计,动槽式水银气压计(杯状水银气压计)。数字显示式气压计,月记型或周记型自记气压计(连续测量、记录气压的变化情况)

3.气湿:空气的湿度称为气湿,表示空气的含水量。气湿变化较大,一般随气温升高而增大。气湿与地理位置有关。

通风干湿计法:通风温湿度计、干湿球温湿度计。这两种仪器结构相似,测湿原理相同,操作方便,应用广泛。干球温度计,它可以单独测定气温,与湿球温度计配合又可用于测定气湿。

测定原理:一定温度的气流匀速通过干湿球温湿度计时,干球温度计显示空气的温度。湿球温度计由于水分蒸发,温度示值低于干球温度计。被测空气愈干燥,湿球水分蒸发越快,干、湿球温度计温差越大,利用温差值可以测定空气的湿度。温差值越大,说明空气越干燥,湿度越小。

4.气流:空气的流动称为气流,又称为风。空气作水平运动时具有方向和速率。水平气流的来向称为风向。风的速率称之为风速,是指单位时间内空气在水平方向流过的距离,单位为  $\text{m/s}$ ,或  $\text{km/h}$  等。

测定气流就是测定风向和风速。仪器:三杯风向风速表,翼状风速计,热球式电风速计。三杯风向风速表:该仪器由风向仪和风速表两部分组成,可同时测定风向和风速。

5 相对湿度: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。相对湿度% =  $\frac{\text{绝对湿度}}{\text{同温度时最大湿度}} \times 100$

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。对人体来说,最适气温为  $18 \sim 22^\circ\text{C}$ ,最适的相对湿度为 40%~70% 。

新风量: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:m<sup>3</sup>/h。新风量不足是产生“不良建筑物综合征”的一个重要原因。

在空气运动研究工作中,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。

#### 第四章:空气检验的质量保证

1、标准物质 **RM**:是指具有一种或多种足够均匀和很好确定其特性量值的一种材料或物质。主要用于校准测量仪器、评价测量方法、评价物质的量值和进行质量管理等。

有证标准物质,是经权威机构认证的标准物质,其一种或多种特性量值是用建立了计量溯源性的方法确定的,使之可溯源到准确复现的用于表示该特性量值的计量单位,确定的每个特性量值均附以一定置信水平的不确定度。

标准气体,是一种高度均匀、稳定性良好和量值准确的气体。具有复现、保存、传递量值的基本功能,主要用于校准仪器、仪表,评价测量方法,计量标准的传递和量值仲裁等

2.标准气体是已知准确浓度的某一污染物或某几种污染物的空气或惰性气体混合物。标准气体在空气污染物分析中作为标准物质:可广泛用于定性、定量及质量控制等,评价分析方法、分析仪器及检测技术。配气方法通常可分为静态法和动态法两种。

静态配气是在已知体积的容器中,准确加入一定量的气态或蒸气态的原料气,然后再加入稀释气体,混合均匀。根据加入的原料气和稀释气的量以及容器的体积,即可计算标准气体的浓度。 $(C_1 V_1 = C_2 V_2)$ 可分为:大瓶配气法、注射器配气法、塑料袋配气法和高压钢瓶配气法等。



动态配气是将已知浓度的原料气,以较小的流量,恒定不变地送到气体混合器中,稀释气以较大的流量恒定不变地通过混合器,与原料气混合并将其稀释,稀释后的混合气连续不断地从混合器中流出作为标准气体使用。可分为:渗透膜法(最常用的方法、气体扩散法、饱和蒸气法、负压喷射法、电解法和气相滴定法等

静态配气法优点:设备简单,操作容易,耗费标准气体及稀释气的量小。缺点:容器壁对气体吸附造成配气浓度不准或浓度随放置时间而变化。所以静态配气法一般只用于配制少量化学性质活性较差的标准气体

动态配气法优点:可用标准气量大;同时配制多组分的混合标准气体;配气浓度稳定;还可根据需要,随时改变配气浓度。缺点:设备装置较复杂,需用大量的稀释气等。

3.渗透管瓶内的气体分子通过渗透膜向外渗透,单位时间内的渗透量称为渗透率。

渗透率的测定方法有称量法、化学法、电量法等。

影响渗透率的因素:温度、渗透面积、渗透膜厚度及所装物质的性质等。渗透率随渗透面积增大而增加,随渗透膜厚度增大而降低。温度每升高 $1^{\circ}\text{C}$ ,渗透率升高10%。温度恒定至 $\pm 0.1^{\circ}\text{C}$ 。说明:渗透管配气的主要误差来源为恒温精度及气体流量的准确度及稳定。

4.渗透管配气法和扩散管配气法的异同。

气体扩散法的原理、配气装置与渗透管配气法极为相似。区别在于前者的原料气通过扩散口扩散而来,后者的原料气通过渗透膜渗透而来。

5.饱和蒸汽法中的串联蒸气发生瓶、加热器的作用。

配气时,将两个饱和蒸汽发生瓶串联,增大了液体蒸发面,有利于尽快达到气液平衡,确保第二个瓶中蒸发出来的蒸气浓度近似于饱和蒸气浓度;实际工作中,为了更加

最好使第一个饱和瓶的温度略高于第二个饱和瓶的温度。

为了防止饱和蒸气冷凝而改变浓度,必须将发生瓶与混合室之间的管路加热保温,使管路温度略高于液体恒温温度。

6.采样的质量保证主要包括采样仪器的检验和校正、采样系统气密性检验、现场空白检验以及平行样品检验等。

现场空白检验:在现场采样中,每批应留有两个空白采样管(即未采样但经历了采样和分

析的全过程,并按其他样品管一样处理,作为采样过程中空白检验。

平行样检验:采样时,每批样品中平行样数量不得低于 10%。每次平行采样,测定值之差与平均值比较的相对偏差不得超过 20%。

采样效率的界限值。采样效率应在 90% 以上。

## 第五章:空气中颗粒物的测定

1.颗粒物 **PM** 空气中固态和液态颗粒状态的物质。颗粒物可能是由多个分子集结而成的微粒。分为:总悬浮颗粒物(TSP)、可吸入颗粒物(PM10)、细粒子(FP)。

生产性粉尘:在生产过程中形成,并且能够长时间悬浮于空气中的固体微粒。分类:三类 1、无机粉尘:矿物性、金属性、人工无机 2、有机粉尘:植物性、动物性、人工有机 3、混合性粉尘:生产过程中常见。

2.总粉尘浓度的测定 滤膜重量法:1原理:采集一定体积含尘空气,将粉尘阻留在已知质量的测尘滤膜上,由采样前后滤膜的质量之差和采气体积,计算空气中粉尘的浓度  $C$  ( $\text{mg}/\text{m}^3$ )。

若采样过多,会造成微孔堵塞,阻力增大,且粉尘容易脱落;若采样过少,会增加称量误差。通常认为采量尘量在 10mg 作业为最适宜。

四个关键性操作步骤:1采样前调节好采样流量,检查仪器密封性能。2 粉尘采样量应控制在 1~20mg,10mg 左右最为适宜。3 现场空气湿度大于 90% 时,应先将滤膜放在硅胶干燥器中干燥至恒重。4 安装滤膜时,滤膜的受尘面必须向外。

3.粉尘分散度是指各粒径区间的粉尘数量或质量分布的百分比。数量分散度:各种粒径粉尘粒子数量的百分比。质量分散度:各种粒径粉尘粒子质量的百分比。主要测定方法:自然沉降法和滤膜法

#### A 自然沉降法(沉降法、格林氏沉降法)

原理:将现场含尘空气采集到格林氏沉降器的金属圆筒中,水平静置 3h,粉尘自然沉降在圆筒底部的盖玻片上,在显微镜下测量粉尘颗粒的大小,按粒径分组计算其尘粒数的百分率。B 滤膜法(滤膜溶解涂片法)

原理:用测尘滤膜采样,再将采有粉尘的过氯乙烯纤维滤膜放入小烧杯中,滴加乙酸丁醋 1~2 ml,用玻棒轻轻搅拌制成均匀的粉尘悬浊液,取悬浊液一滴置于载玻片上,制成涂片,自然挥干成透明薄膜。然后按沉降法进行显微镜测定不同大小的尘粒数,并计算其分散度。滤膜法比自然沉降法的真实性差:该法尘样经溶剂稀释、搅拌等操作,部分大颗粒、特别是因荷电性凝集的尘粒可能破碎;可溶于有机溶剂的粉尘,在乙酸丁醋中溶解变形。

#### 4.焦磷酸重量法测定粉尘中游离二氧化硅

原理 220~250 磷酸 脱水→焦磷酸;245~250°C 焦磷酸+ 硅酸盐、金属氧化物 →可溶焦磷酸盐。游离二氧化硅难溶→残渣。以质量法能测定游离二氧化硅含量。

$C\%=(w_1-w_2)/W$ 。W :分析用粉尘样品的质量(g)W1 :瓷坩埚的质量(g;W2:恒重后坩埚与残渣质量(g

严格控制温度、时间,条件分别为  $245\sim 250$  、15 min。2. 加入氧化剂硝酸铵,分解尘样中的硫化物和氧化尘样中的有机物。3. 难以被焦磷酸溶解的物质,用氢氟酸处理。

#### 5. 碱熔钼蓝光度法测定粉尘中游离二氧化硅的原理。检

将粉尘与混合溶剂( $\text{NaHCO}_3$  和氯化钠混匀,加热至  $270\sim 300$ 度时, $\text{NaHCO}_3$  转变成  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,继续加热至  $800\sim 900$ 度, $\text{Na}_2\text{CO}_3$  与  $\text{SiO}_2$  生成水溶性  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 。酸性条件下, $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ +钼酸铵 黄色硅钼酸铵配合物;用还原剂还原成钼蓝。在  $680\text{nm}$  下测定吸光度,用标准曲线法定量。

总悬浮颗粒物(TSP:指能悬浮在空气中,空气动力学当量直径 $\leq 100$ 微米的颗粒物。

可吸入颗粒物(PM<sub>10</sub>:指悬浮在空气中,空气动力学当量直径 $\leq 10$ 微米的颗粒物。

## 第六章空气中无机污染物的测定

### 第一节:二氧化硫 $\text{SO}_2$

1. 熔炼硫化矿石或燃烧含硫燃料排放的烟气是空气中二氧化硫污染的主要来源。

$\text{SO}_2$  主要分析方法:盐酸副玫瑰苯胺比色法,气相色谱法,库仑滴定法,荧光法。  
盐酸副玫瑰苯胺分光光度法:甲醛吸收、四氯汞盐吸收。

#### 2. 盐酸副玫瑰苯胺光度法

.原理:空气中的二氧化硫经 TCM、甲醛或吗啡啉溶液吸收后,再在适宜条件下与盐酸副玫瑰苯胺(PRA 反应生成玫瑰紫色化合物,根据颜色深浅比色定量。 $570\text{nm}$  处测吸光度。

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/066214112200010102>