

HUANJING KONGQI HE
FEIQI WURANWU
FENXI CESHIFANGFA



环境监测分析方法
与检测技术丛书

环境空气和废气污染物 分析测试方法

李国刚◎主编 付强 吕怡兵◎副主编



化学工业出版社

HUANJING KONGQI HE
FEIQI WURANWU
FENXI CESHU FANGFA

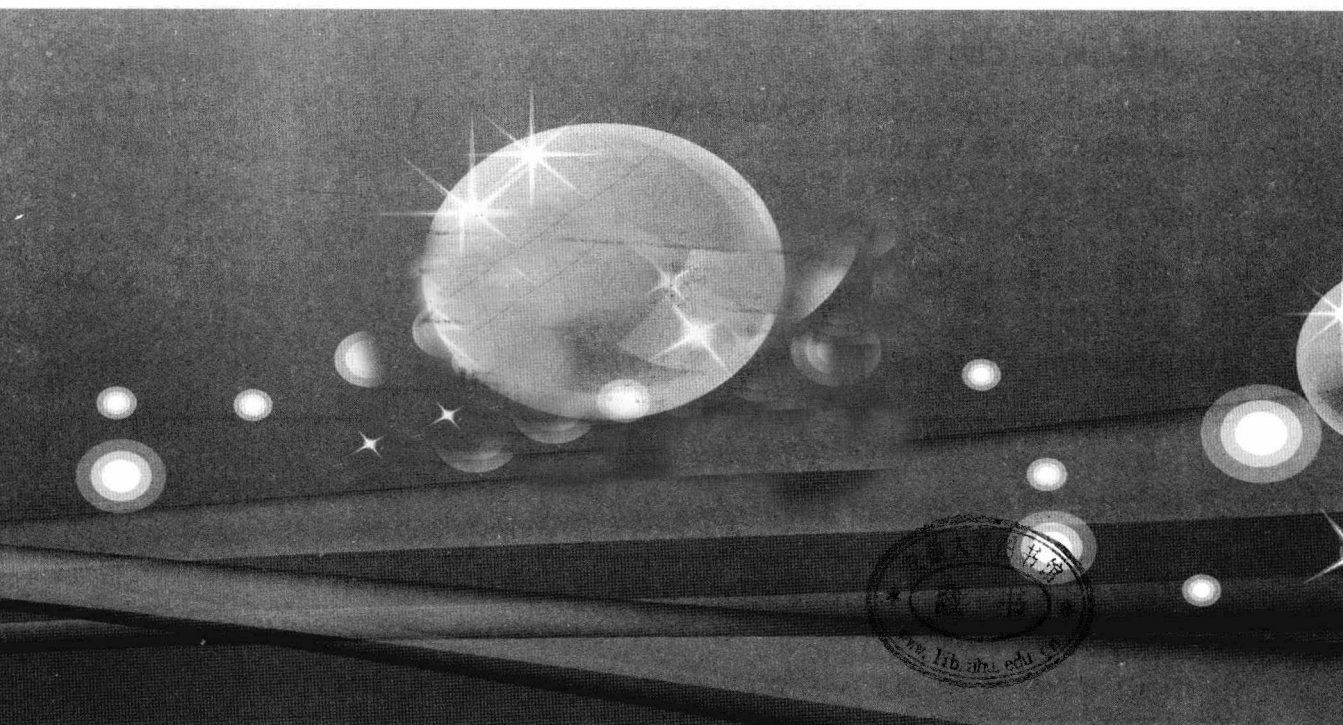


环境监测分析方法
与检测技术丛书

7

环境空气和废气污染物 分析测试方法

李国刚◎主编 付强 吕怡兵◎副主编



化学工业出版社

·北京·

本书从控制指标、标准方法、样品采集、分析测试等方面对近年来国内外有关环境空气和废气中涉及的主要无机污染物和有机污染物进行了系统分析,对环境空气和废气样品中常见的无机污染物和有机污染物的样品采集、前处理、实验室分析和应急测试方法开发过程与研究结果进行了详细的阐述,可为监测分析方法研究工作和环境监测实际工作的开展提供较好的参考借鉴。

本书可供从事环境保护、环境监测、分析测试等相关领域的技术人员、科研人员和管理人员参考,也可供高等学校相关专业师生参阅。

图书在版编目(CIP)数据

环境空气和废气污染物分析测试方法/李国刚
主编. —北京:化学工业出版社,2012.9
(环境监测分析方法与检测技术丛书)
ISBN 978-7-122-15040-0

I. ①环… II. ①李… III. ①空气污染监测
IV. ①X831

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第179913号

责任编辑:刘兴春
责任校对:王素芹

文字编辑:汲永臻
装帧设计:韩飞

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)
印刷:北京永鑫印刷有限责任公司
装订:三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张14 字数322千字 2013年2月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:68.00元

版权所有 违者必究

《环境空气和废气污染物分析测试方法》 编委会

主 编：李国刚

副主编：付 强 吕怡兵

其他参编人员（排名不分先后）：

邢冠华 邢 核 陈 焯 谭 丽

张卫东 吴丽萍 郭志顺 胡冠九

李 娟 陈素兰 多克辛 王玲玲

张丽华 刘景泰 滕 曼 罗财红

前 言

2005年，为了建立与环境保护需要相适应的、较完善的环境监测分析方法和技术体系，从而为各种环境有关的监测分析工作提供统一的方法和技术平台，奠定各类监测分析数据的代表性、准确性、精密性、可比性和完整性的基础，在科技部与原国家环保总局的支持下，中国环境监测总站联合包括国家环保总局标准样品研究所，江苏、辽宁、重庆等18个省市级环境监测站（含兵团监测站）和研究院所，着手于科技部基础条件平台项目“环境监测分析方法与检测技术体系建设”的研究工作，旨在分析我国现行环境监测方法体系与实际需求存在的差距，开展国际通用方法的转化与急需方法的开发研究，以及环境标准质控样品的研制工作。

整个项目主要有183人参加，研究团队致力于五项主要工作：一是研究建立重金属、非金属、有机污染物、生物学、物理学5类重点污染指标监测新方法；二是对存在操作技术问题的方法进行修订研究，并大力开展ISO等国际标准方法的转化；三是研究建立二氧化硫、一氧化碳、可吸入颗粒物等10项在线连续自动监测方法；四是开展检测管法、传感器法、便携式GC、便携式红外法等现场快速应急监测方法研究；五是研究开发环境标准质控样品。经过研究团队3年的共同努力，基本建立了从水与废水、环境空气与废气（包括降水）、土壤与沉积物、固体废弃物、噪声五大介质入手，涵盖各种介质的理化指标、无机污染物、有机污染物、生物指标和放射性指标的分析测试方法，涉及内容囊括了采样、前处理、分析及数据处理等分析的全过程，不管是从研究内容的广度，还是从对研究方法探讨的深度上，可以说基本建立了相对较全面的监测方法体系框架。

环境监测分析方法研究与检测技术体系建设的过程，是监测一线的人员进行方法转化、开发、优化研究的过程，极大地锻炼了监测队伍的能力，同时也是监测方法标准化一个卓有成效的前期准备过程，通过科技部基础条件平台项目的研究，筛选出来的比较成熟的方法多个列入环境保护科技标准制修订名录，并陆续进入标准化程序，极大地促进了监测方法标准体系的完善。

《环境空气和废气废物污染物分析测试方法》从控制指标、标准方法、样品采集、分析测试等方面对近年来国内外有关环境空气和废气中涉及的主要无机和有机污染物进行了系统分析，对环境空气和废气样品中常见的无机、有机污染物的样品采集、前处理、实验室分析和应急测试方法开发过程与研究结果进行了详细的阐述，可为监测分析方法研究工作和环境监测实际工作的开展提供较好的参考借鉴。

值得注意的是，所研究的方法虽然经过参加单位讨论确定，但由于时间、水平所限，难免存在不足之处，希望各监测单位及有关实验室多多批评指正。

编者
2012年8月

目 录

第 1 章 环境空气和废气污染物监测技术研究进展	1
1.1 我国环境空气污染现状	1
1.2 国内外相关环境空气和废气的控制指标及监测方法	1
1.3 环境空气和废气采样与分析测试技术研究进展	3
1.4 小结	8
第 2 章 环境空气和废气污染物的实验室监测分析方法	12
2.1 挥发性有机物的测定 Tenax 吸附 气相色谱-质谱法	12
2.2 挥发性有机物的测定 碳分子筛吸附气相色谱-质谱法	25
2.3 硝基苯类的测定 气相色谱法	31
2.4 苯胺类的测定 气相色谱法	38
2.5 颗粒物中水溶性阴离子的测定 IC 法	51
2.6 颗粒物中水溶性阳离子测定 离子色谱法	54
2.7 二氧化硫的测定 被动式吸收采样法	56
2.8 二氧化氮的测定 被动式吸收采样法	62
2.9 气相和颗粒物中汞的测定 AFS 法	65
2.10 半挥发性有机物 采样技术	68
2.11 有机硫化物的测定 气相色谱/质谱法	76
2.12 多氯联苯的测定 气相色谱/质谱法	85
2.13 二噁英类物质的测定方法 同位素稀释-高分辨气相色谱/高分辨质谱法	92
2.14 酚类化合物的测定 高效液相色谱法	114
2.15 多环芳烃的测定 气相色谱质谱法 GC-MS	117
2.16 挥发性卤代烃的测定 Tenax 吸附 气相色谱法	124
2.17 总烃与非甲烷总烃的测定 气相色谱法	131
2.18 三甲胺的测定 气相色谱法	146
2.19 二噁英的测定 同位素稀释/HRGC-LRMS 法	156
2.20 气相和颗粒物中砷的测定 AFS 法	187
2.21 大气可吸入颗粒物中金属元素的测定 ICP-MS 法	190
2.22 气相和颗粒物中金属元素的测定 ICP-AES 法	199
第 3 章 环境空气和废气污染物的应急监测分析方法	204
3.1 优先物应急监测方法 便携式红外法	204
3.2 优先物应急监测方法 苯、甲苯、二甲苯的测定 便携式气相色谱法	207
3.3 优先物应急监测方法 常见气体的测定 传感器法	210



第1章

环境空气和废气污染物监测技术研究进展

1.1 我国环境空气污染现状

空气是人类赖以生存的必需要素之一，环境空气质量的好坏直接关系到人类的身体健康甚至是生命安全。然而，随着我国城市化和工业化的快速发展与能源消耗的迅速增加，大气污染日益严重，已成为我国面临的重大环境挑战之一。20世纪70年代期间，煤烟型污染排放成为我国工业城市的特点；80年代，我国许多南方城市遭到了严重的酸雨危害；近年来，汽车尾气排放的臭氧、氮氧化物、一氧化碳及随后形成的光化学烟雾，使得许多大城市的空气质量恶化。

根据2010年公布的2009年我国环境状况公报中的数据，2009年我国612个城市开展了环境空气质量监测，其中达到一级标准的城市26个（占4.2%），达到二级标准的城市479个（占78.3%），达到三级标准的城市99个（占16.2%），劣于三级标准的城市8个（占1.3%）。全国地级及以上城市环境空气质量的达标比例为79.6%，县级城市的达标比例为85.6%。我国城市空气质量总体良好，但部分城市污染仍较严重。监测的488个城市（县）中，出现酸雨的城市258个，占52.9%，酸雨发生频率在25%以上的城市164个，占33.6%，酸雨发生频率在75%以上的城市53个，占10.5%。我国酸雨分布区域保持稳定，但酸雨污染仍较重。

在世界范围内，迄今为止已发生了多次重大环境污染事件，造成大气污染，最终导致大量人口中毒或死亡，例如马斯河谷烟雾事件、伦敦烟雾事件、洛杉矶光化学烟雾事件、四日市哮喘事件等公害事件。大气污染与人群的许多疾病，特别是呼吸系统疾病、心血管疾病、免疫系统疾病、肿瘤的患病率和死亡率密切相关。全球每年由于城市空气污染造成大约80万人死亡。亚洲地区每年因大气污染造成48.7万多人死亡。

环境监测是环境管理的耳目，监测部门对环境空气污染物实施有效监测，客观反映环境空气质量状况，可以为环境管理部门实现科学决策提供重要保障。因此，对环境空气污染物进行有效的监测十分必要，本文对近年来国内外有关环境空气污染物的控制指标、标准方法及采样分析技术进行了综述。

1.2 国内外相关环境空气和废气的控制指标及监测方法

1.2.1 国外相关控制指标及监测分析方法

1.2.1.1 国外相关控制指标

美国EPA制定了National ambient air quality standards（国家环境空气质量），其中

包括了两个层次的环境空气质量标准。Primary standards (基本标准) 是基于保护公众健康而设定的基本标准, 其中也考虑了哮喘病人、儿童和老人等对污染物敏感人群的耐受程度。Secondary standards (高级标准) 设定的目标是保护公众福祉, 其中对环境空气中各污染物限值的设定, 兼顾了防止能见度降低, 污染物对动物、植物以及建筑物造成的破坏等因素。EPA 的 National ambient air quality standards (国家环境空气质量) 基本标准和高级标准的限值都是基于六种污染物而设定, 这六种物质包括一氧化碳、铅、二氧化氮、颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5})、臭氧和二氧化硫。

澳大利亚的 Ambient air quality standards (环境空气质量标准) 同样也对一氧化碳、光化学氧化剂 (如臭氧)、二氧化硫、二氧化氮、铅和颗粒物 (PM₁₀ 和 PM_{2.5}) 这六种主要空气污染物限值进行了规定。

欧盟颁布的 Air Quality Standards (空气质量标准) 中除了囊括了上述六种主要污染物外, 还对砷、镉、镍、苯和多环芳烃的限值进行了规定, 这也反映了各国今后制定控制标准的大趋势, 即关注的环境空气污染物从无机物扩展到有机物。

1.2.1.2 国外相关分析方法

目前, 国内参考较多的国外环境空气污染物的标准分析方法主要是国际标准化组织 (ISO) 和美国国家环境保护局 (USEPA) 颁布的相关标准。

国际标准化组织 (ISO) 对环境空气、室内空气、车间空气、工作场所空气的一些类别的污染物测定以及空气质量评价、样品采集方式等都做出了规定。主要涉及石棉纤维、二氧化硫、一氧化碳、黑烟指数和铅颗粒等; 室内空气中污染物的测定主要涉及挥发性有机化合物、空气存留时间、分层采样、甲醛、羟基化合物、石棉、多氯联苯、多氯代二苯-对-二噁英 (PCDDs)、多氯代二苯-并-呋喃 (PCDFs)、多环芳烃和二氧化氮等; 空气质量中污染物的测定主要涉及无机纤维、温度、压力、湿度、臭氧和非甲烷总烃等; 工作场所空气中污染物的测定主要涉及挥发性有机化合物和气载颗粒物中六价铬; 车间空气中污染物的测定主要涉及挥发性有机化合物、挥发性氯代烃和挥发性芳香烃等。

USEPA 颁布的有关空气中污染物的测定方法主要有 TO 系列和 IP 系列标准方法。

TO1~TO14 是空气中有毒有机物的分析方法。其中, TO1~TO5、TO14 为通用型方法, 涵盖了尽可能多的化合物, 特别是大类别化合物, 应用了各种最新的采样技术、采样系统、分析技术和分析系统。其他方法 (TO6~TO13) 大多是针对一些特殊化合物和小类别化合物。主要包括的污染物种类有挥发性非极性有机物、高挥发性非极性有机物、高挥发性极性有机物、含氯农药及多氯联苯、醛酮类、碳酰氯、N-亚硝基二胺、甲酚、二噁英、甲醛、非甲烷总烃及多环芳烃。

IP1~IP10 是室内空气污染物的测定方法, 它不作为官方推出的正式标准方法, 仅供有关专业人员监测室内空气污染物时参考。其中, IP1 用于测定挥发性有机物; IP2 用于测定尼古丁; IP3 用于测定一氧化碳、二氧化碳; IP4 用于测定空气转化率; IP5 用于测定氮氧化物; IP6 用于测定醛酮; IP7 用于测定多环芳烃; IP8 用于测定农药; IP9 用于测定气溶胶; IP10 用于测定颗粒物的分散度。

1.2.2 国内相关控制指标及监测分析方法

1.2.2.1 国内相关控制指标

国内现行的有关大气环境质量的标准主要有《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)、《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)、《保护农作物的大气污染物最高允许浓度》(GB 9137—88)。

《室内空气质量标准》(GB/T 18883—2002)适用于住宅和办公建筑物,规定了室内空气物理、化学、生物和放射四个方面的质量参数的数值范围,并指定了这些指标的测试方法。其中物理指标包括温度、相对湿度、空气流速和新风量;化学指标包括二氧化硫、二氧化氮、一氧化碳、二氧化碳、氨、臭氧、甲醛、苯、甲苯、二甲苯、苯并[a]芘、可吸入颗粒物 PM_{10} 、总挥发性有机物;生物指标包括菌落总数;放射性指标包括 $^{222}R_n$ 。

《环境空气质量标准》(GB 3095—1996)适用于全国范围的环境空气质量评价,规定了环境空气质量功能区划分、标准分级、污染物类别、浓度限值等,并指定了各污染物的测试方法。其中,涉及的污染物包括二氧化硫、总悬浮颗粒物、可吸入颗粒物 PM_{10} 、氮氧化物、二氧化氮、一氧化碳、臭氧、铅、苯并[a]芘、氟化物。

《保护农作物的大气污染物最高允许浓度》(GB 9137—88)根据各种作物、蔬菜、果树、桑茶和牧草对二氧化硫、氟化物的耐受能力,将农作物分为敏感、中等敏感和抗性三种不同类型,分别制定浓度限值,并对监测方法进行了规定。

另外,我国还颁布了相关的大气污染物综合排放标准和多达四十多项的行业排放标准,例如稀土工业污染物排放标准、陶瓷工业污染物排放标准、铝工业污染物排放标准等。

1.2.2.2 国内相关分析方法

目前,有关空气污染物测定的国内标准方法主要涉及空气质量、环境空气和废气、固定污染源及生产废气等方面。

空气质量标准分析方法主要包括硝基苯、苯胺、甲醛、氨、恶臭、三甲胺、硫化氢、甲硫醇、甲硫醚、二甲二硫、二硫化碳、苯并[a]芘、一氧化碳等污染物。

环境空气和废气的标准分析方法主要包括总烃、苯系物、臭氧、氮氧化物、氟化物、二氧化硫、臭氧、氨、铅、砷、汞、五氧化二磷、氯化氢、二噁英、总悬浮颗粒物、二氧化氮、苯并[a]芘、降尘等污染物。

固定污染源及生产废气的标准分析方法主要包括铅、气态砷、汞、硫酸雾、氯气、氯化氢、烟气黑度、镍、镉、锡、氯苯类、苯胺类、二氧化硫、铬酸雾、光气、酚类、甲醇、氯乙烯、乙醛、丙烯腈、非甲烷总烃、苯并[a]芘、石棉尘、氮氧化物、一氧化碳、沥青烟等污染物。

1.3 环境空气和废气采样与分析测试技术研究进展

1.3.1 环境空气和废气采样技术

污染物在环境空气和废气中的存在形态可以分为气态、颗粒态和两态共存三种情况。

(1) 气态污染物

气态污染物常用的采样方式有直接采样、有动力采样以及被动采样等。

当空气中被测组分浓度较高或方法灵敏度足够高时，可直接采集一定量的气体样品用于分析。直接采样的结果表征的是瞬时或短时的平均情况，采样容器可使用注射器、塑料袋或固定容器，采样容器的清洁度、气密性和内表面惰性将直接影响分析结果。

实际工作中常用的多为采样袋和苏玛罐。苏玛罐在采样前需经过专用的清罐仪进行清洗。一般的清洗流程为：使用专用的加热套对苏玛罐加热，通入高纯氮气，再抽真空，反复多次，直至经质谱分析无杂质。将苏玛罐在实验室抽成真空（250Pa 以下），带到采样现场后，打开阀门瞬时将空气抽入罐中，也可以在苏玛罐上安装限流阀，采集某时段内的环境空气样品。这两种采样容器均可用于较洁净环境空气样品的采集，对于废气样品，使用苏玛罐采集后罐子清洗难度加大，故建议采用采样袋，一次性使用采集废气样品。

有动力采样法使用抽气泵，空气样品通过吸收瓶中的吸收介质后，目标污染物便浓缩于吸收介质中。吸收介质通常是液体和多孔状的固体颗粒物，其不仅浓缩了待测污染物，提高了分析灵敏度，且有利于去除干扰物质和选择不同原理的分析方法。一般需要根据分析组分的不同，选择合适的吸附剂。常用的有动力采样方式有溶液吸收法和填充柱法。

被动式采样法是基于气体分子扩散或渗透原理采集空气中气态或蒸汽态污染物的采样方法，它不需要任何电源或抽气动力进行连续采样。被动采样器的构造类型也比较多样，如按国际通用标准设计的管式、徽章式等。

被动采样方法虽然无法对污染物浓度进行实时监测，但其对污染物平均浓度较准确的定量能在许多方面得到应用，如对污染物进行长时间、大范围、高密度地监测，对污染物时空分布给出结果，也可用来对污染物进行预评估来确定主动采样站点位置，对主动采样站点的代表性进行评估和验证，其造价低、操作简单，不需要电源，能方便应用于偏远、基础设施薄弱的地区，可作为主动采样方法的有效补充。

(2) 颗粒态污染物

空气中颗粒物的采样主要有自然沉积法和滤料法。自然沉积法主要用于采集粒径大于 $30\mu\text{m}$ 的颗粒物。滤料法根据粒子切割器和采样流速等条件的不同，分别用于采集空气中不同粒径的颗粒物。目前，商品化的颗粒物采样器常见的有针对 $\text{PM}_{2.5}$ 、 PM_{10} 和 TSP（总悬浮颗粒物）的采样器，常用的为集多种粒径颗粒样品采样于一身的采样器。这些采样器被广泛地应用于科学研究及实际监测工作中颗粒态污染物样品的采集。

(3) 两态共存污染物

对于气态、颗粒态两种形态共存的污染物，早在 20 世纪 80 年代就有文献提出了利用玻璃纤维滤膜拦截大气颗粒物、利用聚氨基甲酸乙酯泡沫采集吸附气态污染物的样品采集方法。

目前常用的大流量采样器也同样是利用 XAD-2、Tenax、聚氨基甲酸乙酯泡沫等介质吸附气态污染物，利用玻璃纤维滤膜、石英纤维滤膜和铝箔滤膜等介质吸附固态颗粒物。

随后人们又研制出了扩散溶蚀采样器，它在过滤除去颗粒物之前就通过扩散吸附涂层把气相半挥发性物质从空气流中移除，滤膜后的吸附剂则将颗粒物中挥发的污染物捕集。但目前这两种采样器都存在一定的采样误差，可能造成测得的气相或固相中的污染物含量偏高。

此外，也可根据实际情况，将前述的气态、颗粒态两种形态污染物的采集方式有机结合起来用于目标污染物的采集。

1.3.2 环境空气和废气样品的前处理与分析测试技术研究进展

1.3.2.1 气态污染物

直接采样得到的气体样品，一般不需特别的前处理步骤，通常经多级冷阱将气体样品浓缩为微量的液体样品，引入仪器测定。

苏玛罐采样、气相色谱-质谱仪分析是直接采样最常用的测定方式。

苏玛罐是美国 EPA 空气监测规定的用于采集和存储气态挥发性有机物的一种空气采样罐。罐的内表面经过特殊的钝化处理，以保证采集的样品组分在储存过程中保持稳定。苏玛罐的容积有不同规格，可根据需要选择。

气相色谱-质谱联用技术既保留了气相色谱的大部分优点，又具有质谱可以准确鉴定物质结构的特点。它采用化合物的质谱图鉴定化合物类别，保证了定性的准确性。在有机物污染物分析中，特别是多组分有机污染物分析中应用十分普遍。

徐能斌等使用常温下抽真空的苏玛罐或 Tedlar 袋采样，利用实验室预浓缩仪两级低温浓缩捕集挥发性有机物，样品进入气相色谱-质谱联用仪分析。对 38 种挥发性有机污染物进行定性、定量分析。结果显示方法检出限为 $0.1 \sim 1.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，灵敏度和准确度良好。同样利用苏玛罐和采样袋采样，徐能斌等还建立了预浓缩系统和 GC-MS 测定环境空气中 5 种挥发性有机硫的方法。样品在预浓缩系统中经液氮于 -160°C 冷冻浓缩后，进入 GC-MS 分析，5 种挥发性有机硫的最低检出限在 $0.5 \sim 2.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，相对标准偏差小于 9.0%。

刘劲松等利用三级冷阱冷冻浓缩和 GC-MS，对室内空气和汽车尾气样品中的 39 种挥发性有机污染物进行有效的分离和测定，且各物质的检测灵敏度可达 10^{-9} （体积比）级。

戴军升研究了不同采样容器内壁材质对环境空气中硫化物样品采集和保存的影响。结果表明，对于硫化物这种易于被采样容器内表面吸附和氧化的物质，采用内壁经硅烷化处理的苏玛罐效果最佳。采用苏玛罐经冷阱预浓缩测定了环境空气中的硫化氢、甲硫醇、甲硫醚等六种硫化物，检出限在 $1.0 \sim 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ，RSD% 小于 8.1%，加标回收率为 93.5%~97.3%。

使用溶剂吸收法采样，目标物被吸收富集于吸收液中，转化为水溶性阴/阳离子的目标物，一般可直接引入离子色谱分析。刘霞等对主动采样法采集博物馆内气体样品的采样器种类、吸收液种类和浓度、吸收液体积、采样重复性进行了讨论，最终确定了采样条件。并利用溶液吸收主动采样、离子色谱分析成功测定了博物馆空气中的甲酸、乙酸和氨。

填充柱采样也即吸附管采样，填充柱中的吸附介质如活性炭、Tenax 吸附剂等样品

采集结束后,经溶剂解吸或热解吸将固体吸附剂上的目标物解析下来,引入气相色谱或气相色谱质谱仪测定分析。

利用 Air Toxics 吸附管采样,经热脱附仪加热,吸附管中的挥发性有机物解吸出来,进入冷阱捕集,然后快速加热冷阱使其“闪蒸”,最后经 GC-MS 分析,可以对气体样品中的 35 种挥发性有机物进行测定,方法的最低检出限为 $0.1\sim 0.9\mu\text{g}/\text{m}^3$,相对标准偏差小于 8.4%。

活性炭管也是常用的气体样品采集装置。王建华利用活性炭管采样后,用二硫化碳浸泡活性炭管解吸目标物,有机解吸液经气相色谱分析,测定了空气中对氯甲苯的含量。

胡恩宇等利用吸附管采集空气和废气中的乙酸,研究了活性炭管、硅胶管、Tenax 管的吸附效果,以及不同有机溶剂对吸附管中目标物的解吸效果。最终选定硅胶管吸附,丙酮解吸,气相色谱测定,方法定量准确、重现性好、灵敏度高。

利用被动采样器采集的气体样品,用溶剂萃取或索氏提取吸附介质中的有机目标物,无机目标物视情况使用分光光度计或离子色谱仪测定,有机目标物一般引入气相色谱-质谱分析。

陈乐恬等利用 TEA 浸渍滤纸被动采样,收集空气中的二氧化氮,提取液对滤纸进行提取后,用分光光度法测定。在被动采样的同时,也进行了主动采样,两种方法测定的结果偏差小于 10%。被动采样与主动采样的分析结果比较表明,利用被动扩散式采样器采集,离子色谱分析,可以对二氧化硫、氮氧化物、臭氧、氨气等气体污染物进行有效测定。

王俊等利用 PUF 被动采样技术对大气中的多溴联苯醚进行采集,使用气相色谱-质谱联用进行分析,研究讨论了珠江三角洲地区大气中多溴联苯醚的含量、来源及分布特征。

采用气相色谱-高分辨质谱进行分析,刘文杰等评价了大气被动采样技术的可行性,同时也对北京和卧龙大气中的有机氯污染物浓度水平进行了测定。

同样利用大气被动采样技术和气相色谱-质谱联用仪,刘向等对中国 32 个城市大气中多环芳烃的浓度与组成进行了测定,说明该方法可以很好地应用于区域大气中污染物的分布与特征的比对研究。

1.3.2.2 颗粒态污染物

目前,颗粒物中有机污染物的采样多使用滤膜安装于采样器中,在一定流量下连续采集若干时间。采样完成后,滤膜经提取、净化、浓缩步骤后,进入 GC、GC-MS、HPLC 或 HPLC/MS 分析测定。

颗粒物中有机污染物的采集常采用玻璃纤维滤膜,它具有各向同性好、孔径分布均匀、定量偏差小、耐热、阻燃、耐水等特点。一般需要将玻璃纤维滤膜在 420°C 烘烤 12h 后再使用。

气相色谱法具有分离效率高、选择性较好、样品用量少、灵敏度较高、操作简单等特点,是分析有机化合物常用的仪器,但气相色谱的定性能力较弱,往往需要采用极性不同的双色谱柱进行假阳性确认。气相色谱-质谱联用技术既保留了气相色谱的大部分优点,质谱可以准确鉴定物质结构的特点,保证了定性的准确性。

高效液相色谱一般采用 C18 柱, 以乙腈、甲醇等水溶性溶剂做流动相, 配备紫外、荧光、二极管阵列检测器。这几种检测器都是根据化合物的特征波长来进行定性的, 与气相色谱类似, 同样存在定性能力较弱的缺点。质谱检测器可以提供丰富的结构信息, 是物质定性的强大工具。液相色谱和液相色谱-质谱联用技术不受样品挥发性和热稳定性的限制, 非常适合难汽化、不易挥发、热敏感物质的分析。

刘瑞莲等利用自动空气采样器采集大同市不同功能区的大气颗粒物, 样品经索氏提取, 硅胶柱净化分离后, 分别用 GC-MS 和 HPLC 进行分析, 鉴定出了苯系物、芳烃类化合物、烷烃类化合物等共计 83 种主要有机污染物, 并对不同功能区的可吸入颗粒物的浓度水平与总悬浮颗粒物的相互关系进行了探讨。

赵真等采用玻璃纤维滤膜采集, 经索氏提取处理滤膜, 气相色谱-质谱仪分析, 研究了总悬浮颗粒物所吸附的有机污染物样品的采集、富集和分析测试方法, 对其所在地区的总悬浮颗粒物中所吸附的有机污染物的组成进行了测定, 取得了较为满意的结果。

附着于颗粒物上的无机物一般可分为金属元素和其他化合物。对于大气颗粒物中的金属元素, 常用的前处理方法如硫酸-灰化法、常压混酸消解法、高压消解法、索氏提取法等。早在 20 世纪 80 年代末期, 李振声等就对颗粒物中铜、铅、钴、镍等 7 种金属元素测定的前处理消解方法的空白值、精密度、准确度、优缺点进行了比较研究。

经前处理步骤后, 颗粒物中的金属污染物可采用原子吸收光谱仪 (AAS)、电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 等进行测定。

原子吸收光谱仪 (AAS) 的原子化方式可分为火焰原子化器和石墨炉原子化器两种。火焰原子化器具有操作简便、重现性好等特点; 石墨炉原子化器具有原子化效率高、试样用量少、灵敏度高等特点。AAS 具有灵敏度高、选择性好、特异性强、干扰少、分析速度快、操作简便等特点, 可对 70 种以上的金属元素进行定量测定。

利用原子吸收光谱仪, 栾娜等不仅对可吸入颗粒物中的 Ca、Cd、Cr 等 9 种金属含量进行了测定, 而且对颗粒粒径、洗脱步骤对样品中金属元素含量测定的影响进行了研究。

电感耦合等离子体发射光谱仪 (ICP-AES) 是一种发射光谱分析方法, 可以进行多元素的同时测定, 同时可以避免一般分析方法的化学干扰、基体干扰, 与其他光谱方法相比, ICP-AES 具有干扰水平比较低, 可以对固、液、气态样品直接进行分析 (液体雾化进样、气体直接进样、固体超微粒气溶胶进样) 等特点。

谢华林等采用五段分级采样器, 采集了衡阳市冬、夏两季空气中的不同粒径颗粒物, 用 ICP-AES 成功测定了各形态中重金属元素的含量, 并计算了元素在各形态中的分配比例。

电感耦合等离子体质谱仪 (ICP-MS) 是高灵敏度的分析仪器, 它可以快速检测少量样品中的多种元素, 具有检出限低、干扰少、线性范围宽、灵敏度高、一次进样同时测定几十种元素、既可进行同位素比值测定又可进行同位素稀释分析等优点, 能够高效率完成测定污染物的任务。

潘月鹏等利用聚氨酯泡沫膜片 (PUF), 在 10 个站点同步采集干沉降大气颗粒物, 选择 $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}_2\text{-HF}$ 作为消解酸体系, 建立了微波消解-电感耦合/等离子体质谱测定

20 多种金属元素的方法,并对京津冀地区大气颗粒物中重金属元素的浓度和分布进行测定。

廖可兵等采用 $\text{HNO}_3\text{-HCl}$ 微波消解样品后,直接用 ICP-MS 测定了大气颗粒物中的 Cr、Fe、Ni、Cu、Zn 等 14 种金属元素,14 种微量金属元素的检出限在 $0.002 \sim 0.18 \mu\text{g/L}$ 之间,回收率在 $90.64\% \sim 111.21\%$ 之间,相对标准偏差小于 3.21% 。

颗粒物中除金属外的水溶性离子则可以通过分光光度计、离子色谱仪分析。

1.3.2.3 两态共存污染物

样品采集后,用于采集气态和颗粒态污染物的滤纸、滤膜分别经溶剂提取后,即可用于仪器分析。

无机物如 HCl 、 HNO_3 、 SO_2 等污染物经提取富集后,可用离子色谱测定, NH_3 经提取富集后,可用流动注射荧光法测定。

早在 20 世纪 90 年代初,黎源倩建立了两段环形扩散管和滤膜联用采样,分别收集气态和颗粒态的污染物,样品经提取后,用离子色谱仪分析提取液中的 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} ,用流动注射荧光法测定 NH_4^+ 的方法,并成功应用于大气和室内空气样品的测定。

有机污染物样品采集后,经提取富集步骤,一般采用气相色谱或气相色谱-质谱仪进行分析。

陈晓秋采用滤膜和滤筒同时采样,滤膜和滤筒经提取后,利用 GC-FID 和 GC-ECD 分析了大气和废气中的邻苯二甲酸二丁酯和邻苯二甲酸二辛酯含量。

杨运云等使用大流量采样器同时采集颗粒态和气态中的多溴联苯醚,样品经提取、纯化后,采用气相色谱-质谱法分析,测定了环境空气中的痕量多溴联苯醚。

卢迎红利用自行研制的采样装置采集了环境空气中的气相和颗粒物中的多环芳烃,样品经混合有机溶剂提取,硅胶柱净化后,经液相色谱-紫外检测器测定得到了良好的实验结果。

1.4 小结

环境空气和废气监测的目的是通过了解环境空气状况,分析、评价与预测环境空气质量,并采取相应措施,使环境空气污染得到控制。因此,环境空气和废气监测对保护大气、改善环境质量具有十分重要的作用。

我国现行有关大气环境质量的国家标准仅有 3 个,且都颁布于 10 年前或更早。配套的标准分析方法涉及的污染物数量和种类也十分有限。随着科技的不断发展,大量新合成有机产品的使用,造成了大气有机物含量和种类大量增加。针对这些新型有机污染物的监测分析方法还需要逐步建立并完善。

参 考 文 献

- [1] 张继娟,魏世强.我国城市大气污染现状与特点.四川环境,2006,25(3):104-112.
- [2] 2009 年度中国环境状况公报,2010 年 5 月.

- [3] ISO 13794—1999, 环境空气 石棉纤维的测定 间接传递电子显微镜法.
- [4] ISO 10312—1995, 环境空气 石棉纤维的测定 直接传递电子显微镜法.
- [5] ISO 6767—1990, 环境空气 二氧化硫质量浓度的测定 四氯汞钾 (TCM)/副品红分光光度法.
- [6] ISO 10498—2004, 环境空气 二氧化硫的测定 紫外线荧光法.
- [7] ISO 8186—1989, 环境空气 一氧化碳质量浓度的测定 气相色谱法.
- [8] ISO 9835—1993, 环境空气 黑烟指数的测定.
- [9] ISO 9855—1993, 环境空气 过滤器上采集的铅颗粒的测定 原子吸收光谱法.
- [10] ISO 16000-5—2007, 室内空气 第5部分:挥发性有机化合物 (VOCs) 取样法.
- [11] ISO 16000-6—2004, 室内空气 第6部分:通过在泰纳克斯 TA 吸收剂上活性取样、热解吸和 MS/FID 气相色谱法测定室内和试验室空气中挥发性有机化合物的含量.
- [12] ISO 16000-9—2006, 室内空气 第9部分:建筑产品和家具释放挥发性有机化合物的测定 释放试验室法.
- [13] ISO 16000-10—2006, 室内空气 第10部分:建筑产品和家具释放挥发性有机化合物的测定 释放试验室法.
- [14] ISO 16000-11—2006, 室内空气 第11部分:建筑产品和家具释放挥发性有机化合物的测定 取样、样品储藏和试验样品的准备.
- [15] ISO 16000-8—2007, 室内空气 第8部分:建筑物特种通风条件下局部空气存留时间的测定.
- [16] ISO 16000-2—2004, 室内空气 第2部分:甲醛的抽样方法.
- [17] ISO 16000-4—2004, 室内空气 第4部分:甲醛的测定 分散取样法.
- [18] ISO 16000-3—2001, 室内空气 第3部分:甲醛和其它羟基化合物的测定 激活取样法.
- [19] ISO 16000-7—2007, 室内空气 第7部分:空气中石棉纤维浓度测定用取样策略.
- [20] ISO 16000-12—2008, 室内空气 第12部分:多氯联苯 (PCBs)、多氯代二苯-对-二噁英 (PCDDs)、多氯代二苯-并-呋喃 (PCDFs) 和多环芳烃 (PAHs) 的抽样策略.
- [21] ISO 16000-15—2008, 室内空气 第15部分:二氧化氮 (NO₂) 取样策略.
- [22] ISO 8672—1993, 空气质量 用相差光学显微镜法测定空气无机纤维浓度 滤膜法.
- [23] ISO 8756—1994, 空气质量 温度、压力和湿度的数据处理.
- [24] ISO 13964—1998, 空气质量 环境空气中臭氧的测定 紫外分光光度法.
- [25] ISO 14965—2000, 空气质量 非甲烷总烃的测定 低温预浓缩和直接火焰离子化检测法.
- [26] ISO 16200-1—2001, 工作场所空气质量 采用溶剂解吸作用/气相色谱法对挥发性有机化合物取样和分析 第1部分:泵激取样法.
- [27] ISO 16740—2005, 工作场所空气质量 气载颗粒物中六价铬的测定 二苯基卡巴胍离子色谱法和光谱测定法.
- [28] ISO 16200-2—2000, 车间空气质量 采用溶剂解析/气相色谱法对挥发性有机物进行采样和分析 第2部分:扩散采样法.
- [29] ISO 9486—1991, 车间空气 挥发性氟代烃的测定 活性炭管/溶剂解析/气相色谱法.
- [30] ISO 9487—1991, 车间空气 挥发性芳香烃的测定 活性炭管/溶剂解析/气相色谱法.
- [31] EPA Method TO1~TO14.
- [32] EPA Method IP1~IP10.
- [33] 室内空气质量标准 (GB/T 18883—2002).
- [34] 环境空气质量标准 (GB 3095—1996).
- [35] 保护农作物的大气污染物最高允许浓度 (GB 9137—1988).
- [36] 大气污染物综合排放标准 (GB 16297—1996).
- [37] http://kjs.mep.gov.cn/hjbhzbz/bzwb/dqhjbh/dqhjzlbz/200608/t20060825_91832.htm.
- [38] 戴军升. 气相色谱/质谱联用法测定环境空气中恶臭类硫化物. 环境监测管理与技术, 2010, 22 (5): 42-44.
- [39] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法. 北京: 中国环境科学出版社, 2003: 42-48.
- [40] 吴丹, 王跃思, 潘月鹏, 辛金元, 唐贵谦. 被动采样法观测研究京津冀区域大气中气态污染物. 环境科学, 2010, 31 (12): 2844-2851.
- [41] F. WEI, E. TENG, G. WU, W. HU, W. E. WILSON, R. S. CHAPMAN, J. C. PAU, J. ZHANG. Ambient

- concentrations and elemental compositions of PM₁₀ and PM_{2.5} in four Chinese cities. Environmental science of technology, 1999, 33: 4188-4193.
- [42] 张文丽, 徐东群, 崔九思. 大气细颗粒物污染监测及其遗传毒性研究. 环境与健康, 2003, 20 (1): 3-6.
- [43] 张淑芳. 玻璃纤维滤膜采集气体中多环芳烃时的漏滤现象. 环境保护科学, 1987, 1: 23-26.
- [44] 丁素君. 南京市环境空气中典型半挥发性有机污染物的监测研究. 南京: 南京理工大学, 2004: 3-5.
- [45] 徐能斌, 应红梅, 朱丽波, 俞杰. 预浓缩系统与 GC-MS 联用测定环境空气中痕量挥发性有机物. 分析测试学报, 2004, 23: 198-205.
- [46] 徐能斌, 朱丽波, 应红梅, 俞杰. 环境空气中痕量挥发性有机硫监测分析方法研究. 中国环境监测, 2004, 20 (2): 30-32.
- [47] 刘劲松, 叶伟红, 许亚林. 苏码罐预浓缩 GC-MS 法测定环境气体中挥发性有机化合物研究. 分析测试学报, 2005, 24: 217-220.
- [48] 刘霞, 李静, 施超欧, 徐方圆, 解玉林, 吴来明. 主动采样法采集博物馆空气中微量污染气体. 环境监测管理 & 技术, 2010, 22 (1): 25-28.
- [49] 应红梅, 朱丽波, 徐能斌. 空气中挥发性有机物 (VOCs) 的监测方法研究 [J]. 中国环境监测, 2003, 19 (4): 24-28.
- [50] 王建华. 环境空气中对氯甲苯的监测分析方法研究. 环境研究与监测, 17 (2): 16-17.
- [51] 胡恩宇, 杨丽莉, 母应峰, 王美飞, 王丽媛. 硅胶管富集-气相色谱法测定环境空气和废气中乙酸. 理化检验-化学分册, 2009, 45 (12): 1435-1436.
- [52] 陈乐恬, 佟玉芹. 被动采样法测定环境空气中二氧化氮. 环境化学, 1994, 13 (5): 460-465.
- [53] 王心宇. 离子色谱法测定被动式个体采样器中多种气体污染物. 现代科学仪器, 2002, 6: 9-11.
- [54] 陈魁, 张震, 梅鹏蔚, 张海波, 王斌, 张瑞芝, 边玮璠. 被动采样监测环境空气中 SO₂ 和 NO₂. 环境监测管理 & 技术, 2007, 19 (5): 43-45.
- [55] 吴丹, 王跃思, 潘月鹏, 辛金元, 唐贵谦. 被动采样法观测研究京津冀区域大气中气态污染物. 环境科学, 2010, 31 (12): 2844-2851.
- [56] 王俊, 张干, 李向东, 钟流举, 向运荣, 彭永焯. 珠江三角洲地区大气中多溴联苯醚的被动采样观测. 中国环境科学, 2007, 27 (1): 10-13.
- [57] 刘文杰, 陈大舟, 刘威德, 谢文明, 李炳伟, 戴天有. 被动采样技术在监测大气有机氯污染物中的应用. 环境科学研究, 2007, 20 (4): 9-14.
- [58] 刘向, 张干, 李军, 余莉莉, 祁士华, 邹世春, 郭志刚, 赵玉成. 利用 PUF 大气被动采样技术监测中国城市大气中的多环芳烃. 环境科学, 2007, 28 (1): 26-31.
- [59] 刘瑞莲, 丁中华, 马西林, 赵振华. 大同市大气颗粒物及有机污染物的分析研究. 环境科学, 1994, 16 (1): 65-67.
- [60] 赵真, 高宏, 侯继梅. 环境空气中总悬浮颗粒物 (TSP) 的有机污染物色质联用分析. 质谱学报, 1999, 20 (3-4): 27-28.
- [61] 李振声, 郎永设. 测定大气颗粒物中金属元素的样品前处理方法比较. 环境科学, 11 (3): 49-53.
- [62] 栾娜, 姜薇, 赵晓红, 梁淳. 不同处理对可吸入颗粒物和细颗粒物中金属元素含量的影响. 北京大学学报, 2007, 39 (2): 205-207.
- [63] 谢华林, 张萍, 贺惠. 大气颗粒物中重金属元素在不同粒径上的形态分布. 环境工程, 2002, 20 (6): 55-57.
- [64] 潘月鹏, 王跃思, 杨勇杰, 吴丹, 辛金元, 樊文雁. 区域大气颗粒物干沉降采集及金属元素分析方法. 环境科学, 2010, 31 (3): 553-559.
- [65] 廖可兵, 刘爱群, 聂西度, 李立波, 谢华林. 大气颗粒物中微量金属元素的质谱分析. 武汉理工大学学报, 2006, 28 (12): 52-55.
- [66] 王蕴, 李大秋. 空气颗粒物中非金属离子的特征分析. 环境保护, 1999, 5: 24-25.
- [67] 陈宗良, 徐振全, 何芬珠, 杨绍晋, 钱琴芳, 张宝珠, 赵志远. 燕山大气颗粒物中无机元素及无机离子的污染状况. 环境污染治理技术与设备, 1987, 8 (9): 6-9.



- [68] 于阳春, 董灿, 王新峰, 杨凌霄, 王文兴. 济南市秋季大气颗粒物中水溶性离子的粒径分布研究. *中国环境科学*, 2011, 31 (4): 561-567.
- [69] 黎源倩. 环形扩散管和滤膜联用采集和测定大气中气固相物质. *环境化学*, 1992, 11 (1): 12-18.
- [70] 陈晓秋. 大气和废气中邻苯二甲酸酯的监测方法. *中国环境监测*, 1998, 14 (6): 21-23.
- [71] 杨运云, 李德良, 牟德海. 大流量采样 GC-NCI-MS 测定环境空气中的多溴联苯醚. *分析实验室*, 2009, 28 (2): 61-64.
- [72] 卢迎红. 环境空气中多环芳烃类测定方法研究. *中国环境监测*, 2006, 22 (6): 19-22.