

第 1 章

雾 霾 概 述

随着经济的快速发展,大量烟尘、烟气、粉尘等污染物被排放到大气中,造成大气污染。这些大气污染物既包括气态污染物,如二氧化硫、氮氧化物、挥发性有机化合物,又包括悬浮颗粒态污染物。悬浮颗粒物(或大气颗粒物)是由固体颗粒或小液滴在气体介质中形成的悬浮体系,又被称为大气气溶胶,根据其空气动力学直径(简称粒径)大小,可将其分为总悬浮颗粒物(TSP)、粗颗粒和细颗粒。TSP指的是粒径小于 $100\mu\text{m}$ 的所有颗粒物;粒径小于 $10\mu\text{m}$ 的颗粒物称为可吸入颗粒物,用 PM_{10} 表示。其中粒径范围为 $2.5\sim 10\mu\text{m}$ 的颗粒物叫做粗颗粒,用 $\text{PM}_{2.5}\sim\text{PM}_{10}$ 表示; $2.5\mu\text{m}$ 以下的颗粒物则称为细颗粒,表示为 $\text{PM}_{2.5}$ 。

$\text{PM}_{2.5}$ 被认为是造成雾霾天气的“元凶”,雾霾是雾和霾结合后的产物。其中雾是由近地面空气中的水汽、微冰晶等构成的水溶胶系统,霾是由空气中的细粒子硝酸、硫酸、碳氢有机化合物以及尘埃等构成的气溶胶系统。雾霾则是雾和霾各自形成的气溶胶系统再次生成的二次气溶胶系统。

雾霾作为一种特殊的天气条件在近年来受到了人们的普遍关注,它的影响涉及社会生活及经济发展的方方面面。在雾霾影响交通、生活等方面的同时,它对电力系统的影响也受到了电力部门及电力科研单位的重视。

1.1 典型地区雾霾特征及规律

近30年来,随着经济和城市化进程的快速发展,机动车保有量一路攀升,随之而来的则是难以治理的大气污染。例如,2011年10月底至11月初,北京、天津等多个省市都遭受了一次重度霾污染过程,2013年1月,北京地区共出现4次严重霾污染过程,全月仅有5天没出现霾污染。

我国雾霾的地域分布特点总体为中东部污染要高于西部,北方高于南方,但在西北部较大城市,如西安、兰州、银川、乌鲁木齐等,颗粒物污染水平也

较高。时间分布特点为冬季高，夏季低，冬季 PM_{2.5} 浓度显著高于其他季节的原因主要为燃煤排放加大和气象特征不利于空气污染物扩散。

1.1.1 京津冀

京津冀地处东北亚核心地理位置，历史上一直是区域政治和文化中心。京津冀 13 市 2013 年 12 月~2015 年 8 月期间共 21 个月的 PM_{2.5} 浓度 ($\mu\text{g}/\text{cm}^3$) 值及月均值如图 1-1 所示。按照月均值排名的顺序是：保定 (116.3) > 邢台 (116.1) > 石家庄 (108.7) > 邯郸 (107.4) > 衡水 (103.4) > 唐山 (96.4) > 廊坊 (91.9) > 沧州 (82.0) > 天津 (80.7) > 北京 (79.8) > 秦皇岛 (57.6) > 承德 (48.6) > 张家口 (34.7)。

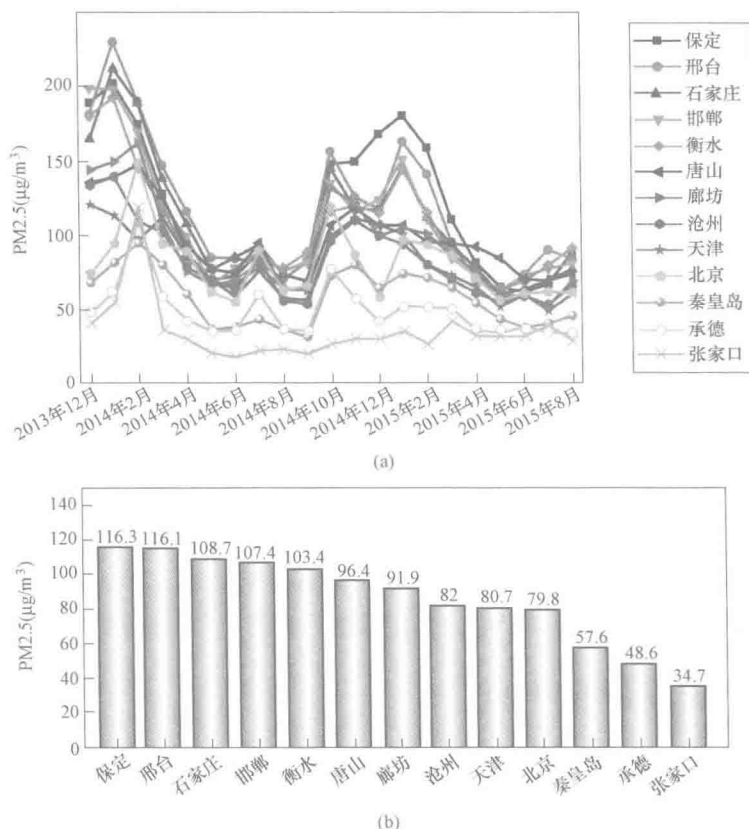


图 1-1 京津冀 13 市 2013 年 12 月~2015 年 8 月期间 PM_{2.5} 浓度
(a) PM_{2.5} 浓度月变化；(b) PM_{2.5} 浓度月均值排序

北京的 PM_{2.5} 浓度受到广泛关注，其 PM_{2.5} 浓度与其最邻近的保定、承

德等7个城市月PM_{2.5}浓度比较如图1-2所示,可以看出统计时间段内北京PM_{2.5}浓度水平和天津相当,高于张家口、承德,低于保定、唐山、廊坊。

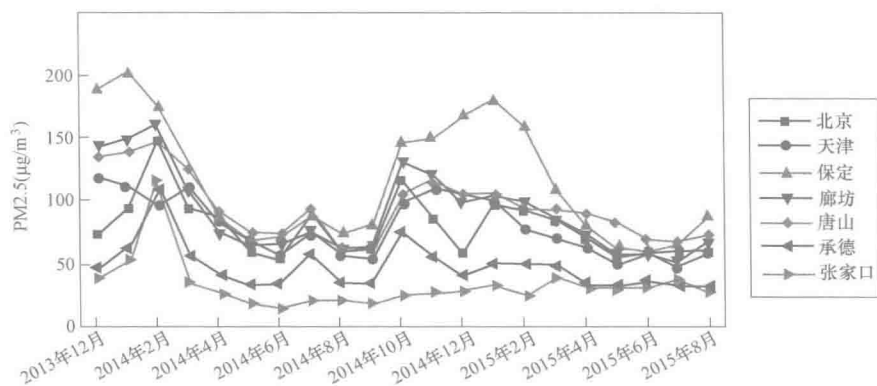


图 1-2 北京月PM_{2.5}浓度和周边城市比较

1.1.2 长江三角洲

长江三角洲城市群是中国经济最具有活力、开放程度最高的区域之一,其30个城市在2013年12月~2015年8月期间共21个月的PM_{2.5}浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)及月均值如图1-3所示。PM_{2.5}浓度月均值(浓度)高低顺序为:合肥(77.5)>泰州(70.89)>南京(70.39)>淮安(69.02)>徐州(68.76)>无锡(68.23)>常州(67.87)>宿迁(67.5)>镇江(66.35)>苏州(66.11)>马鞍山(65.86)>扬州(65.26)>湖州(64.4)>金华(63.65)>芜湖(62.71)>南通(62.62)>绍兴(62)>连云港(61.84)>杭州(61.8)>盐城(57.95)>嘉兴(57.92)>上海(55.65)>滁州(54.79)>衢州(54.21)>温州(48.19)>宁波(48.17)>台州(47.89)>丽水(43.77)>淮南(40.53)>舟山(31.17)。

上海的PM_{2.5}浓度月变化及其与邻近城市比较如图1-4所示。可以看出其月浓度变化趋势相同,总体来看上海PM_{2.5}浓度比相邻的苏州、南通、嘉兴低,较宁波高。

1.1.3 珠江三角洲

珠江三角洲是我国先进制造业和现代服务业的重要基地,南方地区对外开放的门户。珠三角的9个城市在2013年12月~2015年8月期间共21个月的PM_{2.5}浓度及月均值如图1-5所示。统计时间内,PM_{2.5}浓度($\mu\text{g}/\text{m}^3$)月均值高低顺序为:肇庆(49.9)>广州(45.3)>佛山(43.9)>东莞(41.9)>

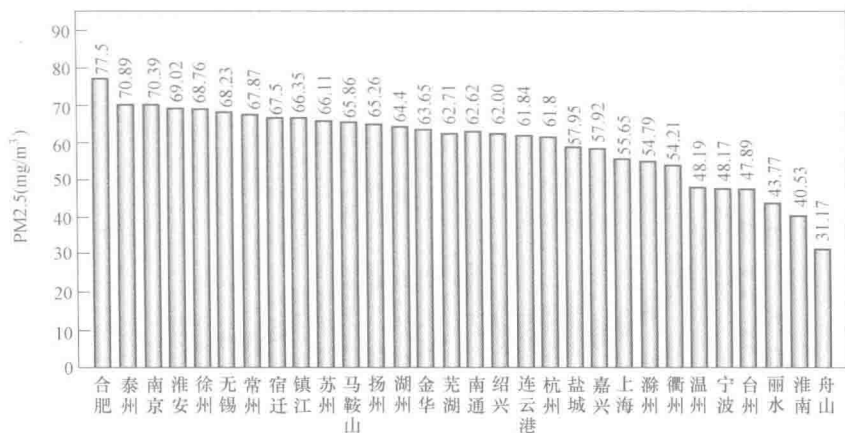


图 1-3 长三角 30 城市 2013 年 12 月~2015 年 8 月 PM2.5 浓度

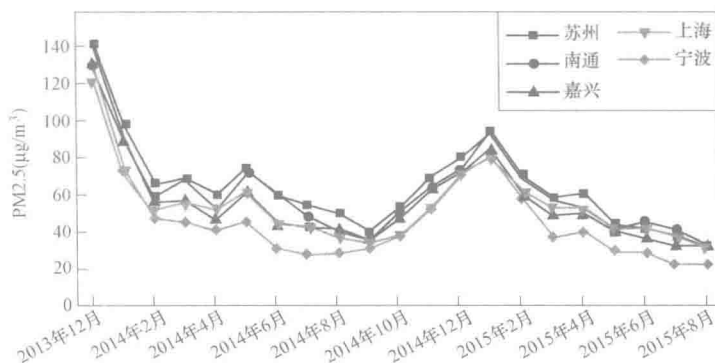


图 1-4 上海及其邻近城市 PM2.5 浓度月变化

江门 (41.8) > 中山 (36.8) > 珠海 (34.4) > 深圳 (33.1) > 惠州 (33)。

1.1.4 成渝地区

成渝地区中成都、重庆 2 个城市 2013 年~2015 年 8 月 PM2.5 月浓度如图 1-6 所示。统计时间内，成都月平均浓度比重庆高约 $10 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。这两个城市与长三角污染较重的合肥等城市相比，基本属于同等的水平。

1.2 雾霾、雾与常规污秽的差异性对比

带电运行的绝缘子在自然环境中受到二氧化硫、氮氧化物以及颗粒性尘埃等大气环境的影响，其表面逐渐沉积了一层污秽物。绝缘子表面自然污秽成分

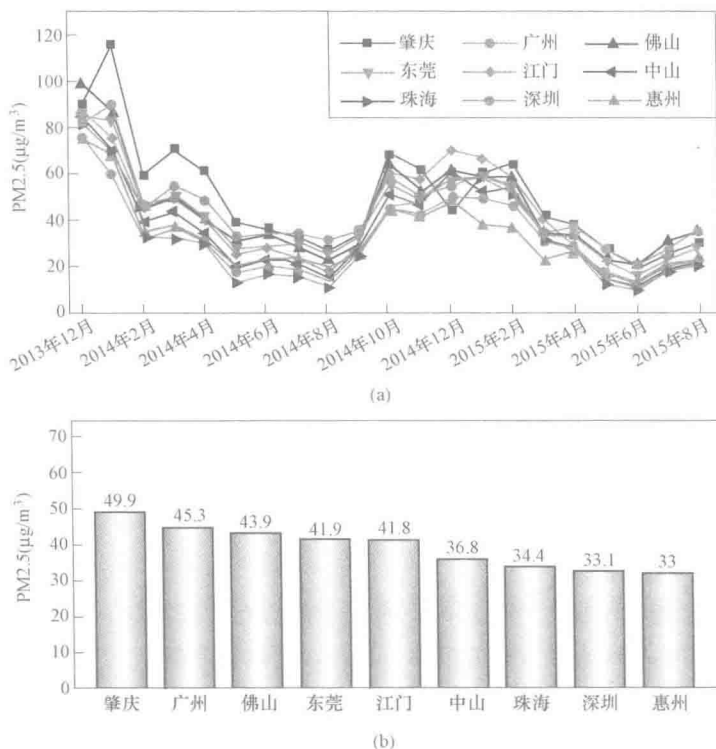
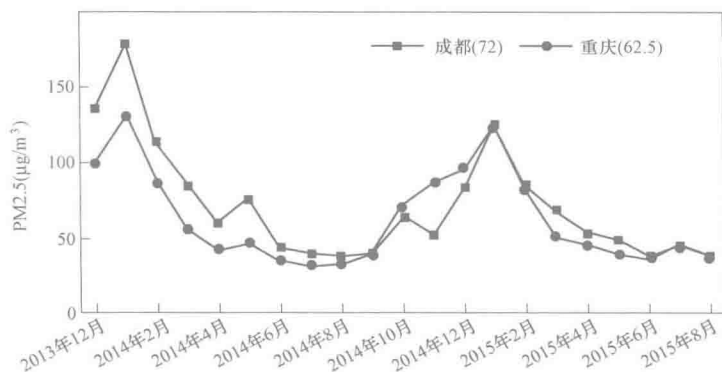


图 1-5 珠三角 9 个城市 2013 年 12 月~2015 年 8 月 PM2.5 浓度
(a) PM2.5 浓度月变化; (b) PM2.5 浓度月均值

种类繁多，主要有以下分类方法：

- (1) 根据污秽中碳的含量及形式，可以分为有机物和无机物；
- (2) 根据污秽的溶解特性，分为可溶物和不可溶物；
- (3) 根据可溶物是否可以电离，可以分为电解质和非电解质。

绝缘子污秽主要包括无机可溶性阳离子，如 NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 等，无机可溶性阴离子，如 SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} ，金属氧化物，如 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 CuO 、 Al_2O_3 、 ZnO ，有机物，如 $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ 等。目前，污秽中无机物的成分及其在污闪中的作用研究较多，污秽中无机物的测量方法也基本成熟，包括原子吸收分光光度法、等离子发射光谱法等。近来发现污秽中可溶性有机物的量占污秽可溶物总量的 25%~44%，并对无机物的溶解和电离具有重要的影响，因此有机物的主要成分及在污闪中



注：图例括号内为月均值。

图 1-6 成渝地区 2 个城市 2013 年 12 月~2015 年 8 月 PM2.5 浓度月变化

的作用需要深入研究。

1.2.1 雾霾与雾的对比

雾和霾都能对能见度产生影响，霾粒子的分布比较均匀，尺度比较小，从 $0.003 \sim 10 \mu\text{m}$ ，平均直径大约在 $0.3 \sim 1 \mu\text{m}$ ，所以霾和晴空的交界线并不明显。雾滴的平均直径比较大，从几微米到 $100 \mu\text{m}$ ，肉眼可以看到，所以雾和云一

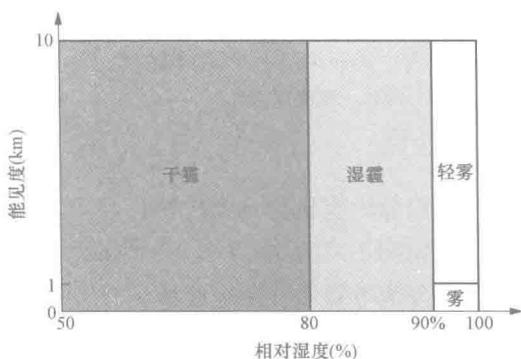


图 1-7 霾与雾区分

样，与晴空区之间有明显的边界。从能见度可以简单的判断雾和霾，多数水平能见度降低到 1km 以内的天气现象是雾，而水平能见度小于 10km 的多数是霾造成的（如图 1-7 所示）。

1.2.2 雾霾与污秽对比

(1) 大气污染物粒径及其沉降。大气污染物种类很多，有二氧化硫 (SO_2)、悬浮颗粒物 (suspended particulate matter, SPM)、氮氧化物 (NO_x)、挥发性有机化合物 (volatile organic carbon, VOC) 及有毒重金属等。大气颗粒物在大气中的迁移转化、输送、清除过程及其物理化学性质均与粒径有着直接的关系。所以一般采用空气动力学直径 (简称粒径) 大小对大气颗粒物进行区分。

大气颗粒物通常呈三模态分布，即粒径小于 $0.08\mu\text{m}$ 的爱根 (aitken) 核模态、粒径 $0.08\sim 2\mu\text{m}$ 的积聚模态 (accumulation mode) 和粒径大于 $2\mu\text{m}$ 的粗粒子模态 (coarse particle mode)，如图 1-8 所示。

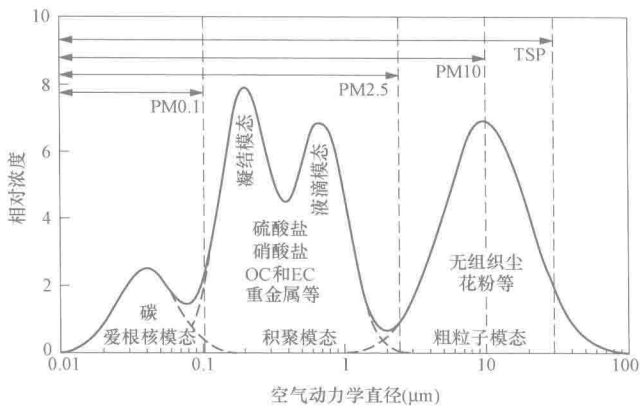


图 1-8 大气颗粒物的三模态分布

一般将爱根核模态和积聚模态的颗粒物称为细颗粒物（即 $\text{PM}_{2.5}$ ），大气颗粒物中大部分硫酸、硫酸氢铵、硫酸铵、硝酸铵、元素碳（EC）和有机碳（OC）等存在于这一粒径范围之内。不同粒径的大气颗粒物与气态污染物在大气中的传输距离和滞留时间是不同的。小于 $2\mu\text{m}$ 的细颗粒物比粗颗粒物在大气中的滞留时间更长、传输距离更远，因而其影响范围与持续时间更长。

不同粒径的颗粒物在大气中的滞留时间主要取决于其沉降速度与去除方式。不同粒径颗粒物的沉降速度见表 1-1，一般情况下粒径相差 1 个数量级，沉降速度相差 2 个数量级以上。

表 1-1 不同粒径的大气颗粒物在大气中的沉降速度、滞留时间与去除过程

粒径 (μm)	沉降速度 (cm/s)	滞留时间	去除过程
0.001	4.0×10^{-7}	约 1 天	凝并
0.01	1.5×10^{-4}	约 1 周	凝并
0.1	2.5×10^{-2}		成核（雨除、冲刷）
1	2.5	约 1 月	沉降
10	150	约 12h	沉降
100		约 10min	沉降

在考虑不同粒径大气颗粒物沉降时，需要考虑凝并作用和传输范围。小于

等于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒物虽然沉降速度极低, 但通过凝并与成核作用而很快长大; 大于 $1\mu\text{m}$ 的颗粒物由于重力作用而很快沉降下来。粒径为 $0.1\sim 1.0\mu\text{m}$ 的颗粒物可以输送到高度 20km 、距离 8000km 以外; 小于 $0.1\mu\text{m}$ 的颗粒物通过碰并 (coagulation) 而长大, 如粒径为 $0.01\mu\text{m}$ 、原始浓度为 10^6 个/ m^3 的颗粒物经过 30min 即可减少一半。因此, PM_{10} 被认为是局地或城市尺度的污染物, 而 $\text{PM}_{2.5}$ 传输的距离要远得多, 被认为是地区性甚至是跨边界输送的污染物。

综上所述, 雾霾主要成分 $\text{PM}_{2.5}$ 是细颗粒, 在大气中的滞留时间长达数小时, 甚至好几天, 最后通过沉降的方式沉积于建筑物、输电设备表面。降尘等普通污秽一般为大于 $10\mu\text{m}$ 的粗颗粒, 其在大气中的滞留时间非常短, 一般为几分钟。

(2) 绝缘子污秽物的粒径大小。雾霾环境会加速绝缘子积污, 在电场的作用下, 积污更复杂, 直流电场下被极化的颗粒物更容易富集到绝缘子上, 所以积污比交流电场下的严重。另外, 积污也与绝缘子的伞裙结构、绝缘子的材质、表面粗糙度、相对湿度、环境风速等因素有关。

对北京郊区所悬挂的绝缘子经过一年雾霾和普通污秽协同积污后分析表明, 玻璃和瓷绝缘子的污秽中 $0\sim 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒占 10% , 有机涂层上 $0\sim 2.5\mu\text{m}$ 的颗粒占 5% , 由此可见, 雾霾对绝缘子的积污影响较小, 自然环境中较大颗粒是绝缘子污秽的主要来源。

另外, 交流、直流、不带电三种情况下污秽颗粒的粒径分布存在差异, 其中直流电压下的平均粒径较小。

(3) 雾霾与降尘的化学组成。

1) 雾霾的主要成分 $\text{PM}_{2.5}$, 它是由人为源和自然源排放的大量化学物质所构成的复杂混合物。主要成分有三种: 水溶性离子 (电解质)、含碳组分 (有机碳和无机碳)、无机元素 (又可分为痕量元素和地壳元素, 多为不溶物)。

a. 水溶性离子主要包括 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ (合称为 SNA), 此外还含有少量 Cl^- 、 K^+ 、 Mg^{2+} 及水溶性有机组分等。该部分主要来自于气粒转化, 其浓度高低与其气态前体物 (SO_2 、 NO_x 和 NH_3) 在大气中的转化率有关, 并受温度和湿度等因素的影响。

b. 含碳组分一般占 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的 $20\%\sim 60\%$, 是大气复合污染物的关键组分之一。

c. 地壳物质和痕量元素主要包括 Na、Mg、Al、S、P、Cl、K、Ca、Br、Ni、Cu、Fe、Mn、Zn、Pb 等近 40 种金属及非金属元素, 这些元素均为一次

颗粒物,其来源包括自然源(主要是风沙和火山爆发)和人为源。人为源主要是化石燃料的燃烧过程、高温燃烧的工业过程及无组织排放(如物料的机械破碎、转运等)。

2) 降尘,又称“落尘”,指空气动力学当量直径大于 $10\mu\text{m}$ 的固体颗粒物。降尘可分为城市扬尘、土壤尘及建筑水泥尘。

a. 城市扬尘是指一次颗粒物源类排放进入环境空气中的颗粒物沉降到地面后,在外力作用下,再次或多次进入环境空气中的空气颗粒物。

b. 土壤尘是指城市周边或市区内裸露土地上的土壤受外力作用进入到环境空气中的空气颗粒物。

c. 建筑水泥尘是指由于人类的建筑施工活动而进入环境空气中的空气颗粒物。由于降尘粒径大,其自然沉降能力主要取决于自重和粒径大小。

降尘也属于雾霾的一部分来源,它对各地雾霾的贡献不一,整体中东部地区相对较低,而西部地区较高。如在西安 2010 年 4 月的沙尘暴期间,雾霾质量浓度高达 $272.8\mu\text{g}/\text{m}^3$,其中矿物尘的贡献为 56.6%;在其他城市地区,雾霾中的矿物尘浓度往往可占到 10%。

研究表明,降尘与雾霾在化学组成种类上相差不大,二者都基本包括水溶性离子、含碳组分、无机多元素等三大类。但是两者中各组分的浓度不同:

1) 地壳元素在降尘中可高达 20%,而在 $\text{PM}_{2.5}$ 中约占 10%。以长三角为例,所有元素之和在降尘中的贡献为 19%,而在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的贡献为 8.9%。

2) 可溶离子含量差别不大。如以长三角为例,所有离子之和在降尘中的贡献为 29%,而在 $\text{PM}_{2.5}$ 中贡献为 33%。

3) SNA、OM 和矿物气溶胶三大组分之和在降尘和雾霾中差别不大。如其在降尘中的总含量为 79.53%~91.73%,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的总含量为 78.42%~88.67%。

(4) 绝缘子污秽物化学组成。在自然环境中,在线运行的绝缘子,受到二氧化硫、氮氧化物以及颗粒性尘埃等大气环境的影响,所以绝缘子表面自然污秽成分非常复杂,如果按污秽中碳的含量及形式,可以分为有机物和无机物;如果按污秽的溶解特性,分为可溶物和不可溶物;其中可溶物按是否可以电离,又可以分为电解质和非电解质。

据研究统计,绝缘子污秽中的无机可溶性阳离子主要有: NH_4^+ 、 Ca^{2+} 、 K^+ 、 Na^+ 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Al^{3+} 、 Mn^{2+} 、 Fe^{3+} 等;无机可溶性阴离子主要有: SO_4^{2-} 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 HCO_3^- 、 CO_3^{2-} 。不溶物中主要以金属氧化物

和粉尘颗粒为主,如 Fe_2O_3 、 CaO 、 MgO 、 K_2O 、 Na_2O 、 CuO 、 Al_2O_3 、 ZnO 等。

绝缘子污秽中可溶性有机物的量占污秽可溶物总量的 25%~44%,有机物主要有: $\text{CH}_4\text{N}_2\text{O}$ 、 $\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_2\text{HCl}$ 、 $\text{C}_7\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ 等,它们对无机物的溶解和电离具有重要的影响,但有机物的主要成分及对污闪的影响需要进一步研究。

总的来说,绝缘子污秽的化学成分种类与大气雾霾污染物差别不大,但是具体浓度不同。绝缘子污秽的具体特征与其所处的地理环境和大气环境密切相关,如煤烟污染地区的绝缘子上 SiO_2 、 Al_2O_3 、 Fe_2O_3 和 CaCO_3 等成分居多,沿海地区的绝缘子上 NaCl 盐含量比内陆地区高。

1.3 小结

雾霾是雾和霾结合后的产物,是雾和霾各自形成的气溶胶系统再次生成的二次气溶胶系统。雾与霾最大的区别是相对湿度:相对湿度达到 90%以上的低能见度现象称为雾,低于 80%的为霾。相对湿度为 80%~90%,是雾和霾的混合物,但主要是霾。

从整体分布特征看,我国雾霾的分布特点为中东部污染要高于西部,北方高于南方;冬季高,夏季低。对于典型地区而言,京津冀地区,采暖季二次污染高于其他季节;长三角地区各城市雾霾组成差异不大,有机组分贡献最大。

雾霾是以粒径小于 $2.5\mu\text{m}$ 的细颗粒物为主,在大气中的滞留时间较长、传输距离较远,因而其影响范围与持续时间更长。而普通降尘和绝缘子污秽的粒径较大,来源一般是局部污染物短程的沉降造成的。从化学组成上来看,雾霾、降尘和绝缘子污秽都差别不大,但具体成分的浓度不同。

第 2 章

雾霾样品采集与测试

雾霾样品采集的规范性和有效性直接影响样本质量和测量结果的准确性。笔者介绍了常规和新型雾霾样品的采样方法和原理,对雾霾质量浓度,雾霾中多环芳烃、金属元素、无机水溶性金属离子成分等的分析方法进行了介绍,并对实际样品进行了分析和对比。

2.1 雾霾样品采集

2.1.1 常规雾霾样品 PM_{2.5} 采样

2.1.1.1 仪器与材料

(1) 中、大流量 PM_{2.5} 采样器:有效切割粒径 $D_{50} = (2.5 \pm 0.2) \mu\text{m}$, 捕集效率的几何标准差为 $\sigma_g = (1.5 \pm 0.1) \mu\text{m}$; 采样流速 $v \geq 100 \text{L/min}$ 。

(2) 滤膜:直径 90mm,包括玻璃纤维滤膜和石英纤维滤膜。滤膜对 $0.3 \mu\text{m}$ 标准粒子的截留效率不低于 99.7%;在气流速度为 0.45m/s 时,单张滤膜阻力不大于 3.5kPa;在此条件下,抽取经高效过滤器净化的空气 5h,每平方厘米的失重不大于 0.012mg。

玻璃纤维滤膜:用于 PM_{2.5} 质量浓度及多环芳烃成分分析。

石英纤维滤膜:用于 PM_{2.5} 重金属和无机水溶性离子成分分析。

2.1.1.2 采样前准备

(1) 玻璃纤维滤膜烘烤:用铝箔将滤膜包好,并留有开口,放入马弗炉中 400℃下加热 5h,目的是去除有机物及增加滤膜韧性。注意滤膜不能有折痕。

(2) 滤膜平衡与称重:将滤膜放在恒温恒湿箱中平衡至少 24h 后进行称量。

平衡条件:温度 $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$;湿度 $(50 \pm 5)\% \text{RH}$ 。记录恒温恒湿箱平衡温度和湿度,应确保滤膜在采样前后平衡条件一致。

滤膜平衡后用分析天平对滤膜进行称量。天平室的温度和湿度应该与恒温

恒湿箱保持一致；称量前应使用静电去除器去除滤膜静电。记录滤膜质量、编号和天平室温湿度等信息。

滤膜首次称量后，在相同条件平衡 1h 后需再次称量。为满足恒重要求，当使用中流量或小流量采样器时，同一滤膜两次称量质量之差应不大于 0.04mg；以两次称量结果的平均值作为滤膜称重值，将称量后的滤膜放入滤膜保存盒中备用。

2.1.1.3 样品采集

(1) 采样点：采样点周围应避开污染源及障碍物，如食堂、交通道路等。监测高度为 10~15m，切割器应垂直放置。

(2) 采样时间及频次：每天采样时间不少于 20h，在颗粒物污染严重时，应一天采集两张滤膜，即在采样 10h 时更换一次滤膜。

(3) 采样操作：采样时，将已编号、称量的滤膜用无锯齿镊子放入洁净的采样器滤膜夹内，滤膜毛面应朝向进气方向，将滤膜牢固压紧。设置采样时间等参数，一般情况下采样时间 20h 左右，采样流量大于 100L/min，启动采样器采样。采样结束后，用镊子取出滤膜，放入滤膜保存盒中，记录采样体积等信息。

(4) 样品运输与保存：样品采集完成后，将滤膜夹置于密闭袋中避光保存，并应尽快平衡称重及进行成分提取。样品应在 4℃ 密闭、避光保存，需于 7 日内完成多环芳烃提取；或于 -15℃ 以下密闭、避光保存，需于 30 日内完成多环芳烃提取。

2.1.2 新型雾霾采样装置

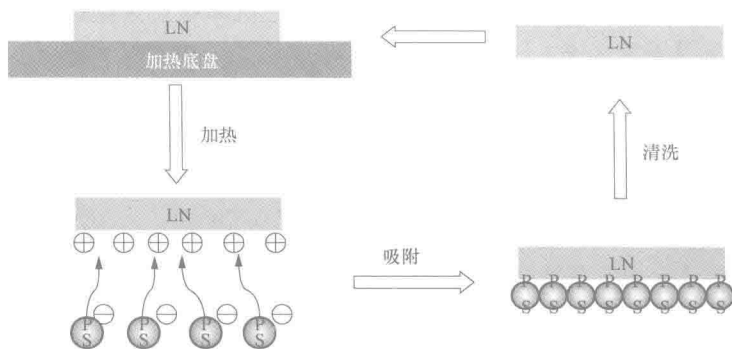
由于常规采样方法受天气影响较大，日常维护不方便，且采样效率较低，为提高雾霾颗粒收集的效果和速度，有关人员设计了基于热释电材料的新型雾霾采集装置。

2.1.2.1 原理

新型采集器利用热释电晶片吸附颗粒物，热释电晶片的原理如图 2-1 所示。

2.1.2.2 装置组成

采样装置由采集架、硅橡胶加热垫和热释电晶片等三部分组成。采集架基本形状如图 2-2 所示。该采集架充分考虑到户外的复杂环境和天气等因素的影响，采用了全方位百叶窗，既可以防雨雪，也不影响收集颗粒物，能保证收集部位的气流稳定，进行全天候长周期的积污。



注：图中 LN 是热释电材料晶片。

图 2-1 热释电晶片的吸附颗粒物原理

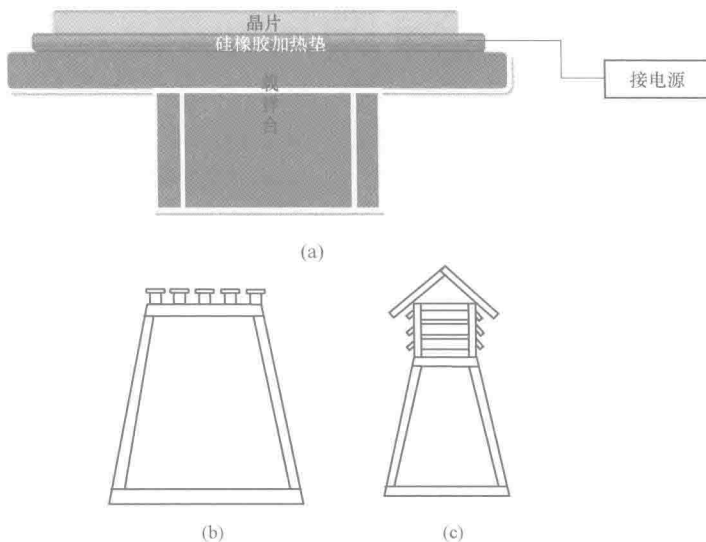


图 2-2 采集架设计图

(a) 吸附颗粒物的核心部位；(b) 采集架收集样品台的正视图；(c) 采集架整体外观

2.1.2.3 装置的安装和使用

先将采集架固定在目标场所，将加热垫放置在样品托盘上，然后把晶片固定在加热垫上，插上电源，持续性加热会将晶片加热到 $80\sim 90^{\circ}\text{C}$ ，开始收集雾霾颗粒。

如果雾霾天气比较严重时可以持续性插上电源加热，使晶片加快吸收颗粒

物，如果天气状况较好，可以不加热，利用自然沉降收集雾霾颗粒。

2.1.2.4 采集效果对比

新型采集装置的采集效率明显比常规采样器要高，相同采样时间（24h）后效果对比如图 2-3 所示。

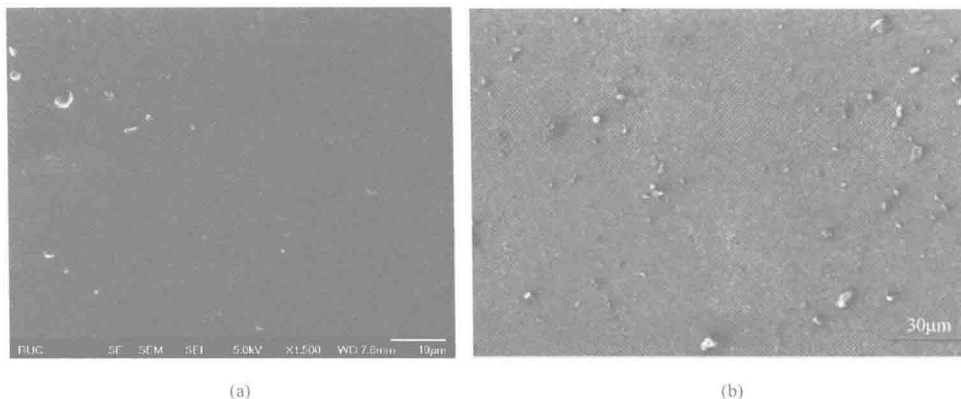


图 2-3 常规和新型采样装置采样对比
(a) 常规采样装置采样；(b) 新型采集装置采样

2.2 分析方法

2.2.1 质量浓度分析

2.2.1.1 实验方法介绍

打开采样器，取出积污样品，将样品放在恒温恒湿箱（室）中，在采样前相同的温度和湿度条件下平衡 24h，记录平衡温度与湿度。在上述平衡条件下，用感量为 0.01mg 的分析天平称量样品，记录质量。同一样品在恒温恒湿箱（室）中相同条件下再平衡 1h 后称重。两次质量之差小于 0.04mg 为满足恒重要求，以两次称量结果的平均值作为最终样品质量。

2.2.1.2 质量浓度计算

(1) PM_{2.5} 质量浓度计算方法为

$$\rho = \frac{w_2 - w_1}{v_0} \times 1000 \quad (2-1)$$

式中， ρ 为 PM_{2.5} 浓度，mg/m³； w_2 为采样后滤膜的质量，g； w_1 为采样前滤膜的质量，g； v_0 为已换算成标准状态（101.325kPa，273K）下的采样体积，m³。

(2) PM_{2.5}日均浓度计算。针对常规滤膜采样,同一天前后采集两张滤膜时,计算PM_{2.5}日均浓度为

$$\rho = (\rho_1 \times t_1 + \rho_2 \times t_2) / (t_1 + t_2) \quad (2-2)$$

式中, ρ 为PM_{2.5}日均浓度,mg/m³; ρ_1 为第一张采样滤膜计算的PM_{2.5}浓度,mg/m³; ρ_2 为第二张采样滤膜计算的PM_{2.5}浓度,mg/m³; t_1 为第一张滤膜采样时间,min; t_2 为第二张滤膜采样时间,min。

2.2.1.3 质量控制和质量保证

(1) 空白试验。

1) 实验室空白:对于滤膜采样方式,每批大约20张玻璃纤维滤膜取1张进行多环芳烃空白试验,空白中萘、菲小于50ng,其他多环芳烃小于10ng。

每批大约20张石英滤膜取1张进行重金属及阴、阳离子空白试验,空白滤膜的测定值不得大于方法的测定下限(测定下限为方法检出限的3~4倍)。

2) 现场空白:采样过程中应配置空白滤膜,空白滤膜应与采样滤膜一起进行恒重、称量,并记录相关数据。空白滤膜应和采样滤膜一起被运送至采样地点,不采样并保持和采样滤膜相同的时间,与采样后的滤膜一起运回实验室。

空白滤膜前、后两次称量质量之差应远小于采样滤膜上的颗粒物负载量(小于等于2%),否则此批次采样监测数据无效。对于新型采样器的热释电晶片的现场空白试验与上述处理过程相同。

滤膜现场空白的重金属及多环芳烃测定值要求同实验室空白。

(2) 采样前质量控制。

1) 玻璃纤维滤膜烘烤:用铝箔将滤膜包好,并留有开口,放入马弗炉中400℃下加热5h,目的是去除有机物及增加滤膜韧性。注意滤膜不能有折痕。

2) 称重前样品平衡:将样品放在恒温恒湿箱中平衡至少24h后进行称量。平衡条件:温度(25±1)℃;湿度(50±5)%RH。记录恒温恒湿箱平衡温度和湿度,应确保样品在采样前后平衡条件一致。

2.2.2 多环芳烃的测定——高效液相色谱法

2.2.2.1 原理及实验方法介绍

高效液相色谱是用高压输液泵将具有不同极性的单一溶剂或不同比例的混合溶剂、缓冲液等流动相泵入装有固定相的色谱柱,经进样阀注入待测样品,由流动相带入柱内,由于混合物中各组分在性质和结构上的差异,与固定相之间产生的作用力的大小、强弱不同,随着流动相的移动,使得各组分被固定相

保留的时间不同,从而按一定次序流出,该方法具有分析速度快、分离效能高、灵敏度高及应用范围广等优点,因而成为了重要的分离分析技术。

多环芳烃是煤、石油、木材、烟草、有机高分子化合物等有机物不完全燃烧时产生的碳氢化合物,是一类毒性较高的环境污染物。关注度较高的多环芳烃主要包括:萘、苊烯、苊、芴、菲、蒽、荧蒽、芘、苝、苯并(a)蒽、苯并(b)荧蒽、苯并(k)荧蒽、苯并(a)芘、茚并(1,2,3-c,d)芘、二苯并(a,h)蒽、苯并(g,h,i)芘。

实验中,颗粒物中的多环芳烃收集于滤膜,滤膜用10/90(V/V)乙醚/正己烷的混合溶剂提取,提取液经过浓缩、净化后,用具有荧光及紫外检测器的高效液相色谱仪分离检测。

2.2.2.2 试剂和材料

除非另有说明,分析时均使用符合国家标准的分析纯化学试剂和蒸馏水。

(1) 使用溶剂:乙腈(CH_3CN),二氯甲烷(CH_2Cl_2),正己烷(C_6H_{14}),乙醚($\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$)。

(2) 纯度:色谱纯。

(3) 干燥剂:无水硫酸钠(Na_2SO_4),在马福炉中于450℃下烘烤2h,冷却后,储于磨口玻璃瓶中密封保存。

(4) 标准溶液:

1) 多环芳烃标准储备液: $\rho=200\mu\text{g/mL}$ 。购买市售溶剂为乙腈的有证标准溶液。

2) 多环芳烃标准使用液: $\rho=20.0\mu\text{g/mL}$:量取1.0mL多环芳烃标准储备液于10mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,混匀。

3) 十氟联苯标准储备液: $\rho=1000\mu\text{g/mL}$,购买市售溶剂为乙腈有证标准溶液,或用标准物质配制。

4) 十氟联苯标准使用液: $\rho=40.0\mu\text{g/mL}$:量取1.0mL十氟联苯标准储备液于25mL容量瓶中,用乙腈稀释至刻度,混匀。

注:所有标准溶液均转移至具有聚四氟乙烯衬垫的螺口玻璃瓶内,4℃以下避光冷藏。

(5) 样品提取液:1/9(V/V)乙醚/正己烷混合溶液。

(6) 洗脱液:

1) 层析柱洗脱液:2/3(V/V)二氯甲烷/正己烷混合溶液;

2) 固相柱洗脱液:1/1(V/V)二氯甲烷/正己烷混合溶液。

(7) 氮气:纯度大于等于99.999%,用于样品的干燥浓缩。

2.2.2.3 仪器和设备

(1) 液相色谱仪 (HPLC): 配备可调波长紫外检测器、荧光检测器, 具有梯度洗脱功能。

(2) 色谱柱: C_{18} 反相色谱柱 (4.60mm $\times$ 250mm, 5.0 μ m)。

(3) 索氏提取器: 规格 500mL 或 1000mL 的提取器若干个, 用于提取样品。亦可采用其他性能相当的提取装置。

(4) 恒温水浴: 控制温度精度在 $\pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

(5) 浓缩装置: 旋转蒸发装置或 K-D 浓缩器、有机样品浓缩仪等性能相当的设备。

(6) 萃取柱: 硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱。

2.2.2.4 样品的前处理

(1) 提取: 将滤膜放入索氏提取器中, 在滤膜上加 0.1mL 十氟联苯溶液, 加入适量乙醚/正己烷 (1/9, V/V) 提取液, 以每小时回流不少于 4 次的速度提取 16h。回流完毕, 冷却至室温, 取出底瓶, 清洗提取器及接口处, 将清洗液一并转移入底瓶, 于提取液中加入无水硫酸钠至硫酸钠颗粒可自由流动, 放置 30min, 脱水干燥。

(2) 浓缩: 将提取液转移至浓缩瓶中, 用浓缩装置温度控制 45°C 以下浓缩至 1.0mL。

(3) 净化: 硅胶或氟罗里硅土固相萃取柱净化: 用 1g 硅胶柱或弗罗里硅土柱作为净化柱, 将其固定在固相萃取净化装置上。先用 4mL 二氯甲烷冲洗净化柱, 再用 10mL 正己烷平衡净化柱, 待柱内充满正己烷后, 关闭流速控制阀浸润 5min, 打开控制阀, 弃去流出液。在溶剂流干之前, 将浓缩后的样品提取液加入到柱内, 再用约 3mL 正己烷分 3 次洗涤装样品的浓缩瓶, 将洗涤液一并加到柱上, 用 10mL 二氯甲烷/正己烷 [1/1(V/V)] 洗脱液洗涤吸附有样品的净化柱, 待洗脱液流过净化柱后关闭流速控制阀, 浸润 5min, 再打开控制阀, 继续接收洗脱液至完全流出, 浓缩至 0.5~1.0mL, 加入 3mL 乙腈, 再浓缩至 1mL 以下, 最后准确定容到 1.0mL 待测。如不需净化, 向浓缩液中加入 3mL 乙腈, 再浓缩至 1mL 以下, 将溶剂完全转换为乙腈, 最后准确定容到 1.0mL 待测。

注: (1) 净化过程中柱内液体不能流干。

(2) 只要能达到本标准规定质量控制要求, 亦可采用其他样品净化方法。

(3) 制备的样品在 4°C 以下冷藏保存, 30 日内完成分析。