

环境污染分析译文集

第三集

科学技术文献出版社

环境污染分析译文集

第三集

(只限国内发行)

编辑者: 中国科学技术情报研究所

出版者: 科学技术文献出版社

印刷者: 北京印刷三厂

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经销

开本 $787 \times 1092 \cdot \frac{1}{16}$ 9.5印张 243千字

统一书号: 17176·57 定价: 0.85元

1976年4月出版

编 者 的 话

为适应我国环境保护工作迅速发展的需要，进一步提高环境污染分析鉴定的水平，我们继续选编了“环境污染分析译文集（第三集）”。

本译文集着重介绍环境中存在的芳烃、酚类化合物、汞与甲基汞、各种重金属等污染物质的分析方法（包括各种化学方法、物理方法和生物检测方法）以及分析仪器的应用。分析对象包括大气、水、淤泥、土壤及生物材料等。供从事环境污染分析、环境污染调查、环境质量评价的人员及分析化学工作者参考。

由于我们政治与业务水平有限，错误和不当之处在所难免，望广大读者批评指正。

北京市环境保护科学研究所

中国医学科学院卫生研究所

中国科学院环境化学研究所

中国科学技术情报研究所

目 录

1. 地球空气污染的分析.....	(1)
2. 用先进的光谱法监测空气污染 ——各种光谱方法正在用来检测气相的空气污染物——.....	(8)
3. 二氧化氮的原电池检测仪.....	(21)
4. 空气中苛性碱气溶胶的比色测定.....	(26)
5. 高容采样器产生气溶胶的说明.....	(27)
6. 发射光谱法测定空气尘粒中微量元素.....	(28)
7. 原子吸收法测定大气尘粒中的金属元素.....	(31)
8. 原子吸收分光光度法对大气尘粒物质镉含量分析的试行方法.....	(36)
9. 用薄层层析法分别测定空气中酚、邻-甲苯酚、间-甲苯酚和对-甲苯酚.....	(40)
10. 用吸附柱采样法测定大气中有机氯类化合物.....	(42)
✓11. 水的采样.....	(46)
12. 改进古蔡氏砷化氢发生法提高测砷回收率.....	(48)
13. 光谱化学法测定工业排水中36个元素.....	(51)
14. 发电厂排出水中限量金属的测定.....	(58)
15. 石墨炉在盐分解中的应用.....	(62)
16. 水中微量砷 (Ⅲ, V), 锑 (Ⅲ, V), 硒 (Ⅳ) 的石墨炉原子吸收 分析法.....	(67)
17. 电镀废水中六价铬高分子胺提取——原子吸收光谱测定法.....	(72)
18. 用加热石墨炉无焰原子吸收光度法定量镉.....	(75)
19. 用微分脉冲溶出伏安法来检定血液中的铅.....	(80)
20. 双硫脲和二乙基二硫代氨基甲酸铅的分光光度法测定同一食物样品 中的铜和汞.....	(84)
21. 环境物质中汞和有机汞化合物微量测定法.....	(87)
22. 水中甲基汞的测定.....	(93)
23. 水生物样品中亚微量-甲基汞的测定.....	(98)
24. 废水中痕量有机成份的测定.....	(101)
25. 新紫外比值分光光度系统测定痕量酚类化合物.....	(103)
26. 漏失石油的采样及石油样品红外光谱测定的新方法.....	(109)
27. 波士顿海湾水中石油测定的采样误差.....	(111)
28. 用红外光波鉴别石油污染源.....	(114)
29. 关于致癌物N-亚硝基化合物的紧要性以及有关它们的化学分析问题.....	(120)
30. 气液色谱法测定食物中痕量(10×10^{-9})可挥发亚硝胺(转化成硝胺).....	(123)
31. 鉴别和测定饮水中的中性有机污染物.....	(129)
32. 高速液相色谱法分离酞酸酯、糖类、TCA 有机酸及有机汞化合物.....	(133)
33. 悬浮物和底质中含氯杀虫剂的测定.....	(138)
34. 环境污染的生化指示器.....	(143)

1. 地球空气污染的分析

Ebbe Almquist

在测定较重要的污染物浓度的变化时，必须要测定 CO_2 、 O_2 和 H_2O 的浓度，因为这些气体在大气化学中起着重要作用。这些维持生命的气体浓度对于大气辐射的推算是很重要的。它们同样成为许多污染物的先兆。检测出这些气体不平衡暗示着存在于生物圈中的一些自然循环的不平衡。人类活动影响这些气体不仅是通过燃烧过程，而且还通过森林以及生物群落的变化。

污染物的来源和沉降

人为造成的大气污染，存在形式为气体（90%）和气溶胶（10%）（气溶胶的定义是固体或液体微粒的气体胶状体系）。人类投入大气的气体量是相当大的，但巨大的天然来源决不能忽视。天然源是分布于整个地球的，而在工业化大陆上人造的主要污染物进入大气的是一定的分布点。大约有95%人造的一氧化碳和硫的氧化物产生在北半球。估计在1970年美国造成人类污染的一氧化碳，硫的氧化物、碳氢化合物，氮氢化合物和散式物分别占世界的1/3，3/8，1/4，1/6和1/2。

在考虑到空气污染的效果时，我们必须区分短期的和地理学上的浓缩的污染物，而后者影响是长期的，常常是世界范围的。因此，需要进行两方面的测量：一是全球规模的，另外为地区（100—1000公里）的和局部（<100公里）的。

污染物的停留时间是指污染物在特定的情况下的平均寿命。由于排放方法，气象因素，以及沉降的机理的不同，从一个发生源到另一个发生源这个量度变化是相当大的。在对流层中降落通常为化学反应、沉淀及重力沉降所引起。在同温层中停留时间一般要

比在对流层里长（常为100倍）。因为缺少有效的影响降落的因素，这使得同温层对污染物的排入要灵敏得多，这部分的大气似乎变成了人造气溶胶和火山微粒子的贮存库。

污染物的变迁

通过人类活动进入大气的重要的痕量物质是大量的，可与由于自然循环导入的量相匹敌。因此需要适当地考虑测量全球规模最重要气体的分布。污染物为风传送（可达几百公里），同时扩散到很大地方。污染物进入大气层时，就易受到光解、氧化作用或与其它物质发生反应。主要因为对流层顶部强烈的紫外线的辐射。在最上空这些影响最为显著。下面叙述一些污染物和天然气体的变迁，并摘要在表1。

二氧化碳(CO_2)：由于城市里的燃烧，使全球 CO_2 浓度每年增加 0.7—1.3ppm，因为 CO_2 分子能捕获一些从大地到大气中的太阳红外线辐射，可能引起温度升高（温室效应）。这个影响可由于浊度增加所抵销，因为混浊引起太阳辐射的散射和反射^[1,2]。

一氧化碳(CO)：直到目前，世界范围排放的 CO ，推算有80%来源于汽车。新的理论^[3]指出甲烷反应产生的 CO 至少五倍于

表 1

地球上较重要污染物和一些痕量气体的特征, 出自(1,2,3)

成份	主要的人造源	主要的天然源	估计每年排放量(百万吨)		大气中停留时间		主要沉降和去除反应		应解决的问题	
			人造的	天然的	对流层	同温层			地球	区域的/局部的
二氧化碳	燃烧	生物腐烂, 从海洋中放出	$4-5 \times 10^3$ (以 C 计)	$2-3 \times 10^4$ (以 C 计)	4 年	2 年	生物吸收, 光合作用, 海洋吸收	累积在对流层而与气候变化有关	测定源, 沉降反应	
一氧化碳	汽车排出物, 燃烧	甲烷反应, 森林着火, 从海洋中放出, 硫酸反应	250	$>10^3$	0.1—3 年		未知, 但有大量的沉降存在	可能氧化到 CO_2	累积与否? 消失在同温层中	
二氧化硫	化石燃料的燃烧	从海洋中放出(硫酸盐), 火山爆发	80 (以 S 计)	(硫酸盐 50, 以 S 计)	~ 4 天		氧化成硫酸盐, 硫酸	在对流层和同温层上空形成微粒	伤害植物危险人类健康, 微粒形成过程	
硫化氢	化学过程, 污水处理	有机物的腐烂, 火山爆发	3 (以 S 计)	100 (以 S 计)	~ 2 天		氧化成 SO_2 , 通过下雨清洗掉		氧化成 SO_2 过程, 天然源的测定	
臭氧	工厂流出物的光化学反应	由于火山爆发, 雷击, 森林着火, 氧的光离解	少	2000	1—3 个月	0.1—2 年	还原成 O_2	保护 O_3 由于超音速飞机的破坏	光化学过程,	
水蒸气	燃烧	蒸发	10^4	5×10^8	10 天	2 年	交界层 具有冷阱作用	影响 O_3 和同温层辐射平衡		
一氧化氮 二氧化氮	燃烧	土壤的生物作用	30 (以 N 计)	150 (以 N 计)	5 天		氧化成硝酸盐	对 O_3 浓度影响, 对 PAN 和微粒形成影响	损害植物 ppm 浓度的毒性	
一氧化二氮	—	—	—	400 (以 N 计)	1—4 年		同温层的光离解, 土壤的生物作用	同温层的光离解率	光化学过程	

 Δ 对流层与同温层交界层

表 1 (续)

成 份	主要的人造源	主要的天然源	估计每年排放量(百万吨)		大气中停留时间		主要沉降和去除反应	应 解 决 的 问 题	
			人 造 的	天 然 的	对 流 层	同 温 层		地 球	区域性的/局部的
硝 酸	只有同温层的硝酸应该注意						化学反应, 扩散到同温层	对 O ₃ 浓度的影响, 对产生气溶胶的影响	
氨	废料处理	生物腐烂	4	6×10^3	2—5 天		与 SO ₂ 反应生成 (NH ₄) ₂ SO ₄ 气溶胶氧化成硫酸	形成 (NH ₄) ₂ SO ₄ 气溶胶	
碳氢化物	燃烧, 排出物, 化学过程	生物过程	40	>200			光化学反应	影响气溶胶产生	
甲 烷	化学过程	天然气, 天然物的腐烂	90	>10 ³	15—100 年		光化学反应推测大部分形成 CO 沉降	影响水和臭氧在同温层的浓度和 CO 形成机理	影响城市光化学反应
过 氧 酸 盐	大气氧化工厂排出的烯类				不 知 道				毒化工业区光化学过程
氟碳化物	冰箱氟利昂和烟雾剂, 包括绝缘材料						非移动源	累积与否?	找到除去过程
卤 素	工厂排出的 HF, HCl	来自土壤, 海洋的 Br ₂ , I ₂						Br ₂ 表示海洋的生物生产率	损害有生命组织
气 溶 胶	工业排放, 农业排放	海盐, 土壤尘埃, 火山爆发和森林着火产生的微粒	200	1100	大的 ~10 天 小的 ~30 天	1—2 年	雨, 雪, 雹	大小和容量分布。由于浊度增加改变环境	

* 根据发生源, 高度, 气象学参数及有效的沉降过程, 出现很大的差别。

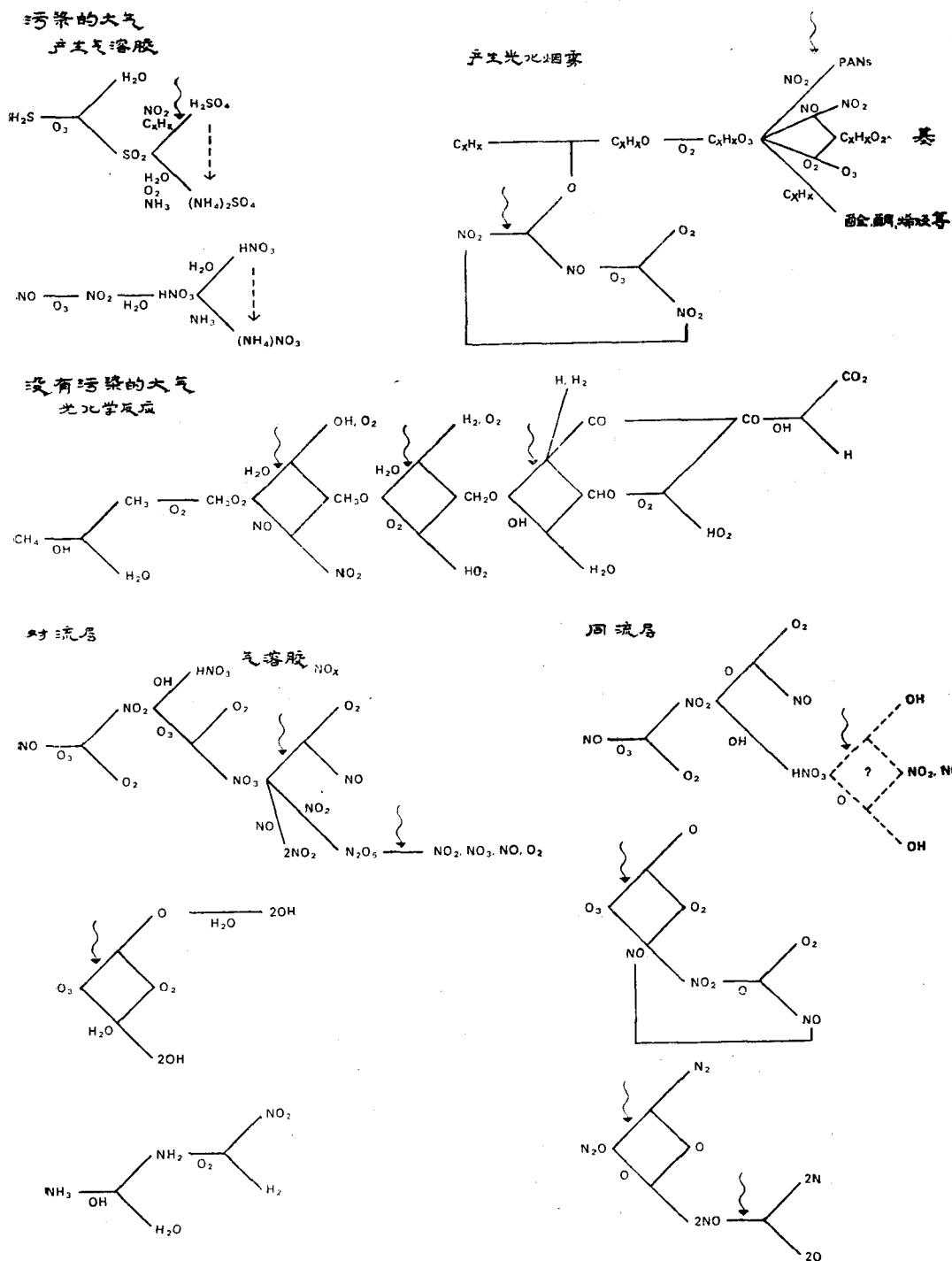


图 1B

图 1 A: 根据近来报告^[1-9], 估计地球上某些主要天然气体和污染物的产生与去除率的草图。以每年百万吨为单位。 H_2S , SO_2 和 SO_x 以 S 计, CO_2 以 C 计, NO_2 , NO , N_2O , NO_x , HNO_3 和 NH_3 以 N 计。由于缺乏对大气化学的自然过程的认识, 因此草图中给的数字有很大的推测性。

图 1 B: 大气中某些可能的主要化学反应系列 (带弯曲箭头的表示太阳辐射)

人类活动所造成的量。在城市里务须进行高浓度时的预报,因为CO对生理学过程有害。已经知道,CO是不易沉降除去,但这种气体似乎不会在对流层中累积。

二氧化硫 (SO_2):大气中的 SO_2 大部分是由硫化氢的氧化造成的。其余是因化石燃料的燃烧引起。 SO_2 氧化成硫酸盐或硫酸,这些是以气溶胶形式存在的,而部分是以重力或沉降消失。有些含硫化合物扩散到对流层上部和同温层中^[4],与 NH_3 和 NO_2 形成非常稳定的气溶胶。

硫化氢 (H_2S):硫化氢的产生主要是通过生物质的腐烂,它氧化成的 SO_2 进入空气是造成污染的主要原因。

臭氧 (O_3):臭氧主要是在22公里以上高空,由于分子氧的光分解产生的。富于活性,参与很多光化学反应。在较低的同温层(20—25公里高度)狭长带有一浓度最大区。这一臭氧层屏蔽着地球免受太阳紫外线的辐射。臭氧层由于与超音速飞机废气,主要是NO和 NO_2 ,起化学反应而受到破坏^[5]是一隐患。近十年来大气臭氧有了减少。

水蒸气 (H_2O):在过去十年,同温层的水量有了变化,也许由于火山活动之故。在臭氧光化学,形成气溶胶以及地球的辐射均衡方面,同温层中的水份起着重要的作用。

氮氧化物 (NO_x):全球范围的这一族气体的存在可导致同温层化学平衡的改变,尤其在臭氧方面。人为产生的 NO_x (主要NO和 NO_2)是由于汽车排气和工业过程产生的。高浓度的 NO_x 是有毒的,是光化学过程引起光化学烟雾^[6]的主要成份。

一氧化氮 (NO):是一种重要的污染物,而是二氧化氮的前驱,形成光化学烟雾的触发分子。估计来源于天然的NO和 NO_2 比人造的大七倍。

二氧化氮 (NO_2):仅产生于自然界土壤中微生物反应。

氨 (NH_3):主要是由于生物物质腐烂形成。在与 SO_2 作用产生气溶胶 $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ 过程中起着重要作用。这种气溶胶成为同温层气溶胶层重要部分。气溶胶层可能影响地球的热平衡。

碳氢化合物 (C_xH_x): C_xH_x 在世界范围的影响和自然循环知道的还很少。在城市地区, C_xH_x 与 NO_x 一起和强烈太阳辐射产生烟雾中起着重要作用。 NO_x 与 C_xH_x 的比率决定光化学反应的可能程度。主要的人造提供者是石油的使用和加工。天然源包括森林和萜烯的植被排出。

甲烷 (沼气, CH_4):是一天然产生的主要的碳氢化合物。最近研究出的新说法,它的作用在于形成CO。有相当量的甲烷已达到同温层。

硝酸 (HNO_3):可能起着形成气溶胶和减低 NO_2 的作用。在同温层中似乎产生一 HNO_3 层。

过氧酰硝酸盐 (PAN_x):是早期空气污染研究者在1955年发现的。 PAN_x 在实验室合成是困难的,而通常是在城市由于强阳光辐射光化学过程形成的。 PAN_x 对农作物非常有害,并刺激人的眼睛。

碳氟化合物和卤素:在某些工业地区产生局部影响。

气溶胶:地球表面气溶胶总量的一半是由于海的(盐)和陆地的(土壤,灰尘和工业流出物)微粒排出所生成的。其余一半是由于各种气体(SO_2 , H_2S , NO_x , C_xH_x 等)的反应产生,是和这些气体的一种沉降。存在着两个高浓度气溶胶的区域,一是地面层,另一为低同温层。大的气溶胶被雨滴洗下或重力降落,而小的气溶胶能凝聚而为云雾捕捉。这类微粒除了由于火山爆发放出的以外只有非常小的气溶胶(0.1—1 μm)才能进入同温层。由于气溶胶微粒的散射和吸收光辐射,使大气的能见度降低。浊度增加将使地球所得到的太阳辐射减少,估计要影响世界的光辐射平衡。

主要污染物和各种痕量气体的年排放率和消除的粗略估计列于表 1。这些数据是引用 Robinson 和 Robbins^[2], Crutzen^[8,9]和其它作者^[1-6], 用于概观当前地球情况。

造成区域和局部的污染情况

在地球上, 空气污染浓度的变化与气候、高度、地形特点、当天的时间、地区排放量等有关。在地球上对生命引起的种种问题的污染物主要限于接近地球表面的一薄层; 阻碍空气的混合则增加地面污染物浓度。所以, 很多气象学和地理学的条件对局部和地区性空气污染是有影响的。

风, 湍动和稳定性: 大气中的风, 湍动和稳定性是受大气面, 地面崎岖不平以及热的条件等联合影响控制的。有两个主要的方法混合大气的组成。其一是机械湍动, 即空气遭遇障碍物或固定于地表面, 由于剪式运

动, 而产生涡流。它受风速和地势不平强烈影响。另一方法是通过暖冷空气的垂直交换引起热湍动。

机械湍动能产生垂直的和水平的两方面扩散, 热湍动是使污染物进行垂直混合的主要机制。这是由于大气垂直温度梯度引起。随着高度的增加而引起的。温度降低的比率叫做大气正常温度梯度率 (lapse rate)。正的温度梯度率, 大气是流体静力学地稳定, 气体的垂直运动是受阻的, 即存在着温度转化 (图 2)。这种转化起着盖子作用, 将污染物捕盖在它的底下。转化层的基部和地面之间的这部分空气叫做混合层。在负的温度梯度率时, 由于流体静力学的不稳定度的增加, 增强了气体的垂直交换, 则污染物通过混合到对流层。

为了预报空气污染情况气象参数是重要

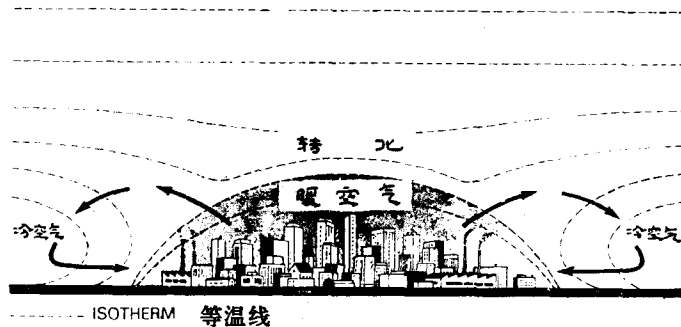


图 2 城市中构成一种典型的空气污染情况^[7]。归因于燃烧的典型的气候变化, 城市与周围农村地区的对比:

提高温度	$< 2^{\circ}\text{C}$
降低湿度	$\approx 6\%$
尘埃多	10倍
雾大	2倍
阴天多	5—10%
太阳辐射少	10—20%
降低风速	20—30%
沉降物多	5—10%

的:

——不同高度的风速和风向, 判定污染物的群移情况。

——湍动的程度, 它引起污染物的混合和快速扩散。

——大气正常温度梯度率, 是断定垂直

方向空气的稳定性或停滞的程度。

——混合层的厚度, 它在用光学的方法测定地表气体浓度上是重要的。

——太阳光辐射的强度, 用它预测烟雾和高浓度的光化学污染物。

——沉淀 (降), 这是消除空气污染物

的最重要的形式。

——浊度，是大气中散射微粒的一种量度。

在工业地区加高烟囱是对付引入污染的一种方法。对于靠近污染源的小范围内无疑可以解决问题。但是，对于区域的或许对全球来说更有害处。在我们把污染物从高处抛入“干净”的空气中以前，我们应该更多知道些关于污染物离开烟囱以后的变化情况。

参 考 文 献

- [1] Special issue on the Biosphere, Scientific American 223 (September 1970).
- [2] E. Robinson and R. C. Robbins in Global Effects of Environmental Pollution, S. F. Singer, Ed. (D. Reidel Publishing, Dordrecht, 1970).
- [3] B. Weinstock and H. Niki, Science 176, 290(1972).
- [4] M. Bufalini, Environmental Science and Technology 5, 685(1971).
- [5] P. J. Crutzen, Ambio 1, 41(1972) and B. E. Jocelyn, J. F. Leach and P. Wardman, Water Air and Soil Pollution 2, 141(1973).
- [6] A. P. Altshuller and M. Bufalini, Environmental Science and Technology 5, 39 (1971).
- [7] H. E. Landsberg, The Environment This Month, 20(August 1972).
- [8] P. J. Crutzen, Pure and Applied Geophysics 106—108, 1385(1973).
- [9] Private Communication, P. J. Crutzen, Department of Meteorology, University of Stockholm, Sweden,
- [10] This and the following article were written in the spring 1973.
(朱群岩译自“Ambio”, 1974, Vol. 3, № 5, 161
李芥春 校)

2. 用先进的光谱方法监测空气污染

——各种光谱方法正在 用来检测气相的空气污染物——

J. A. Hodgeson, W. A. McClenney, P. L. Hanst

按照1970年的清洁空气条例，环境保护局(EPA)所出版的国家环境空气质量标准，确定了各个州和一些地区的某些空气污染物的最大允许浓度〔1〕。表1列出了各种气体污染物的主要环境的空气质量标准〔1〕。要求各个州都要有一个适合空气质量标准的执行计划。为了获得空气质量的数据在这个计划中自然要求对环境污染物的浓度的测定。空气污染的测定对如下几个方面也是需要的：在决定控制工艺过程的有效性时限制污染物的排放、测定污染物浓度的长期趋向、研究污染物对健康的影响以及研究在大气中污染物的转化等等。在本文中，我们

将概述一下现在和将来光谱法在测量空气污染中的作用。为使研究工作者能够确定是否适合那些标准，测定的方法必须是灵敏的和无干扰的。

在1970年以前，为了测定气体污染物，主要是使用一些自动化的标准湿式化学方法的仪器来进行。这种仪器是复杂的，并且具有较高的维护要求、有限的灵敏度和单一性的特点。一些光谱法，不论是发射的或吸收的，都能提供直接的和连续的气相污染物的探测。吸收和发射的特征都可以用来鉴别污染物和测量其环境浓度。进而，光谱法可以提供一种手段直接观测一点上或广泛路程上

⑤ 的污染物而无需插入任何取样装置。

光谱法很早以前就被用来鉴别大气中的分子污染物。最早研究的是通过地球大气的太阳辐射的透射光谱〔2〕。大气中一些分子的特征光谱以吸收带的形式出现在太阳光谱中。在早期的实验室研究中使用了多光路池的红外吸收鉴别汽车尾气的光化学辐射中出现的化合物〔3〕。同样的方法由 Scott 等人〔4〕用来给出 O_3 的第一个光谱证据以及给出了过氧乙酰硝酸酯 (PAN) 存在于 Los Angeles 大气中的第一个证据。

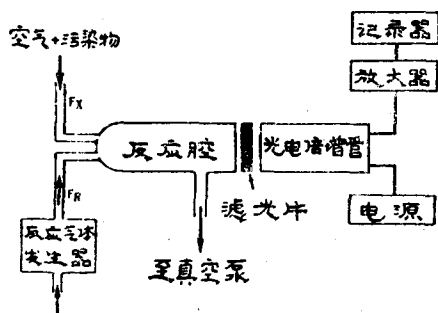


图1 化学发光探测器, F_x 污染物流量, F_R 反应气体流量

这些早期的研究, 本质上是定性的而不是定量的, 而且是由许多研究工作者用很复杂的设备实现的。到目前为止, 他们仍然还在广泛的验证一些光谱法在研究污染大气的的能力。尽管光谱法的潜力早在本世纪的五十年代和六十年代初就已经有所认识, 但是这些方法和仪器还不能预示出有可能设计简单的、专一的和灵敏的光谱监测器。

最近, 大气污染物的光谱法测定确实复兴起来。这个有意义的复兴, 部分的原因是由于70年代迫在眉睫的制定法律和监测的需要所引起的。但是, 其他一些主要的原因是某些新的光谱技术的发展以及适用于惯常监测仪器的一些先进光学部件的出现。一些气相化学发光法显然适于某种特定的和紧迫的监测需要, 例如, O_3 和氮的氧化物的大气监测 [一氧化氮 (NO) + 二氧化氮 (NO_2) =

NO_x]。红外探测器和非分光的红外技术已达到了非常可喜的程度。可调的可见和红外激光器的使用打开了远距离监测污染物新的可能性。电的部件, 如固体放大器和探测器的小型化使之发展一些紧凑的和廉价的光学监测器成为可能。

这些最新的发展, 它的最大的注意力被放在化学发光探测器和红外吸收技术以及在很长的光路中进行污染物的远距离监测等方面。在下面的一些段落中, 我们将对这些技术中的每一部分进行讨论。最后一部分将讨论一下紫外—可见的荧光和吸收以及微波吸收等技术方面的最新发展。

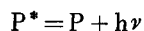
化学发光法

化学发光反应: 萤火虫的辉光是我们熟知的化学发光现象的一个例子, 现在找到了这个现象在空气污染测量方面的实际应用。化学发光通常出现在放热化学反应中, 在这些反应中某些过量的能量将引起反应物集居到激发的电子态和振动态。随着这些产物弛豫到基态的同时将能发射出一定的辐射 $h\nu$ 。

因为化学发光的发射光谱是反映产物或激发的中间物的特征, 所以长期以来使用化学发光研究反应机理和反应动力学。尽管化学发光在动力学中早已作为一种分析方法来使用, 然而仅仅在最近才应用化学发光法来解决像大气监测那种惯常的分析问题。仅在过去五年内才出现一些广泛的分析应用〔5、6〕。

我们在下面所讨论的一些方法, 仅限于那些处于环境温度下的气相物种之间的化学发光反应。发现这类反应广泛的应用于大气的监测中。我们并不讨论任何火焰化学发光法, 现在这种方法仅限于用来测定大气的硫化物〔7〕。作为一种分析方法的化学发光: 各种不同分子的化学发光方法在设计和操作中都有某些共同的特点。含有污染物 (X) 的空气在一个流动的反应器中用过量的试剂

气体(R)混合,那么(R)同(X)反应,产生一个激发态的产物P:



化学发光的强度同反应物和污染物的浓度成正比,然而当反应物过量且浓度恒定时,同污染物浓度成正比:

$$I = K[R][X]$$

$$I = K'[X]$$

式中 $K' = K[R]$ 。

一个典型的化学发光探测器的所有部件表示在图1中。反应气体往往是一种活性物种,如 O_3 或氧原子,它们必须是内部发生的。这些物种可以用放电或光化学方法产生。反应器最适宜的大小和几何形状取决于反应速度、腔内压力和样品的流速。这些参量可以随着不同的用途进行改变。

使用干涉滤光片和颜色滤光片分离给定的光谱区域,来避免反应气体的其它一些化学发光反应的干扰。反应气体通常以正压从气瓶加到反应腔内。以原子物种作为试剂的化学发光反应必须在几毫的腔压下进行,从而需要有一个机械真空泵。然而另外一些化学发光反应可以在较高的压力下(100毫到1大气压)进行研究,因而有一个小的隔膜式空气泵就可以了。

基本电子学系统是由光电倍增管,光电倍增管用的高压电源、输出电流放大器和记录器组成。光电倍增器是一个高增益的、低暗流的倍增管,应该选择得在整个光谱发射范围内具有好的量子效率。用热电法冷却光阴极往往获得低暗流的本底。在现在的工艺状况下,固体探测器对测定环境浓度的空气污染物不是很灵敏的。放大器通常是一个能够测量从 10^{-8} 到 10^{-10} 安培阴极电流的直流装置。对于大多数具有现实意义的化学发光反应来说,灵敏度是足够的,致使一些更惊人的技术如用同步探测的斩光法或光子计数法是不必要的。

化学发光监测器有一定的优点也有一定

的局限性。它们固有的优点就是高灵敏度、专一性和简单。随着高增益、低暗流的光电倍增管的使用,很低水平的化学发光发射都可以探测。在化学发光探测X时,对产生正干扰的一些其他分子来说,它一定和反应气体发生放热反应并产生化学发光,而且其化学发光一定同X产生的发射光谱区域是甚为重叠的。室温下的化学发光反应是很少的,而在上述有限的条件下干扰反应就更少了。第三组分淬灭发射有贡献的激发态是一种可能的负干扰。但是在痕量的大气探测中占控制地位的淬灭剂是分子氧(O_2)和分子氮(N_2),而它们的浓度是不变的。化学发光监测器可能是简单的和紧凑的,并且可以用市场上可以利用的一些部件组合而成。

化学发光探测法的一个局限性是缺乏通用性。虽然直至今日列入应用的是很广泛的,但是不是所有分子都能参加某些化学发光反应的。与大多数光学方法一样,化学发光探测法也不是一种绝对的测量方法。为了标定任一给定探测器的输出,必须引用已知浓度的样品。

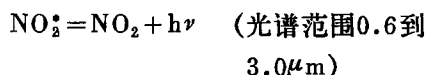
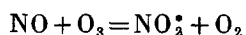
现在的应用:探测 O_3 和 NO_x 的气相化学发光法已经发展到了一个相当先进的阶段。现在市售的这些物种的探测器是有很有效的,并且正在通用于惯常监测中。尽管现在这种有效的方法仅限于用来探测 O_3 和 NO_x ,然而这是一种很重要的应用。早期的一些湿式化学分析器对这些污染物来讲是很不满意的。进而,对 O_3 和 NO_x 已经确定了国家环境空气质量标准[1]。这些污染物的惯常监测在某些州和地区里是需要的。

现在用于监测 O_3 的气相化学发光法最早由 Nederbragt 等[8]叙述过,并且后来由 Warren 和 Balcock[9]用来测量线性加速器附近的 O_3 。在这个方法中, O_3 与乙烯之间的气相反应是在大气压下发生的。发射是中心在 435nm 处的一个宽的连续谱[10、11]。根据发射物种产生的这个连续谱使人确信其中含有激发的羰基[10、12]。“Neder-

bragt”探测器的样机已由 EPA 制成并鉴定了,且证明对环境 O_3 的测量具有非常高的灵敏度和专一性[10]。Nederbragt 法成功的使用在一些现场应用中,并且已经在现实的政府空气质量标准中指定为惯常 O_3 测量的参考方法[1]。

简单的典型 Nederbragt 探测器,按其基本设计描述在图 1 中。用一个小容积的反应腔(<50 厘米³) 在光阴极附近混合样品和试剂气体。维持腔内处于一大气压,使用的样品流量约为 10^3 厘米³/分,而乙烯的流量约为 10 厘米³/分。由于没有观察到从乙烯和其他大气污染物的反应而产生的辐射,所以不需要滤光器。在 0.001 到 100 ppm (2 到 $2 \times 10^5 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 范围内得到光电倍增管的响应是 O_3 浓度的线性函数。

NO 和 O_3 之间的反应产生近红外的化学发光



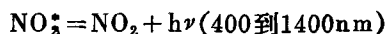
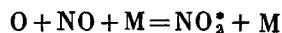
当其他组分以过量试剂存在时,这个反应可以用来探测反应中的任意一个组分。而主要的是用来探测 NO 。根据这个反应建立起来的 NO 探测器的可行性,首先由 Fontijn 等[13]演示了。随后,证明了 NO 化学发光探测器在实验室和现场评定中是非常成功的,已应用这个探测器测量总的 NO_x 和 NO_2 , 不过事先需把 NO_2 转化为 NO 。现在设计了各种方法可以在高温操作的转化器中定量的将 NO_2 还原成 NO [15、16]。初期的 NO 探测器是在几托的反应腔压下操作的并需要机械真空泵。现在发展了,环境浓度的 NO 可以在大气压下操作的反应腔内探测[16]。目前几个商品化的化学发光 NO_x 的样机正在定型中。它们都是在 200 托或更高的气压下操作的,且使用一些小型的膜式真空泵。现在,化学发光法已为 EPA 引用为测量内燃机排气中 NO_x 的参考方法[1]。

这种典型的商品化的探测器以一种循环

的方式进行操作。在这方式中将引进的空气样品以 30 秒的时间间隔交替的通过转化器及其旁路中。使用电子学的办法从先行的 NO_x 信号中扣除 NO 信号来产生 NO_2 的输出。一种通常使用的转化器装有维持在 200° 到 300°C 的某种碳基物质的衬里。 O_3 发生的是一种放电的装置,其中可以产生浓度约为 0.5% 的 O_3 (按容积计)。对于各种不同的装置来讲,样品的流量在 10^2 到 10^3 厘米³/分之间的整个范围内变化。腔压范围从 0.1 到 1 大气压。为了测定环境浓度的污染物必需一个冷却的、灵敏的红外光电倍增管。为了消除 600nm 以下的干扰辐射,需要一个斩光滤光片。探测器对 NO 浓度的线性响应的整个范围可从 0.001 到 10^4 ppm (1.3 到 $1.3 \times 10^7 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。

其他可能应用:已知其他许多化学发光反应有可能应用于监测空气污染的。现在已经验证过的一些方法如下: NO_2 光致分解法(定义见下面);探测一氧化氮(NO)、二氧化硫(SO_2)、一氧化碳(CO)和碳氢化物的氧原子化学发光法;以及用胺类物质对 PAN 的测定。在空气污染监测方面其他可能有意义的化学发光法在下面也将提出。

探测 NO_2 的光致分解法包括光分解和探测从产生的氧原子和试剂气体 NO 反应而发生的化学发光[17]。



其中 M 代表使反应发生所必需的第三种成分。因为这种方法同上面讨论的一些不同方法相比较它有可能直接用来分析 NO_2 , 所以说这个方法是很有意义的。

在初试响应的研究中,使用的实验系统的流程示在图 2 中。这个系统除在反应腔上游加了一个光介室外同图 1 所示的基本型探测器是类似的。使用近 10 托降低了腔压。 NO_2 的最小可探测限为 0.001 ppm (约 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$); 大于 1 ppm 的响应 (约 $200 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 是线

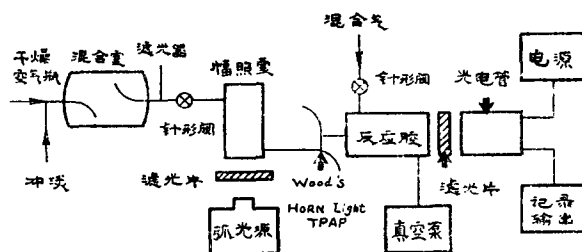
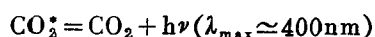
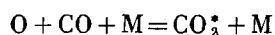
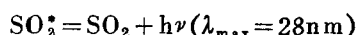
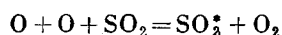


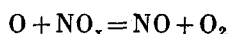
图2 光介 NO₂ 探测器 Photofragment NO₂ detector

性的，而响应时间约为1秒。可能由 O₃ 产生的干扰，由于对光介光源和光电倍增管都适当的进行了滤光而可以避免。

许多氧原子反应可以产生化学发光。对多组分污染物的探测由 Snder 和 Wooten [18] 使用氧原子作为试剂进行了研究。此外 NO_x、CO 和 SO₂ 在它们同氧原子反应的基础上进行了探测：



在 NO_x 的探测中，存在的任何量的 NO₂ 由快速气相反应都很快的转化成 NO：



因此，NO₂ 可以就地转变成 NO 而且发射强度同总的 NO_x 浓度成正比。

在这个可行的研究中，在氩气中 O₂ 的微波放电可以做为产生高浓度的氧原子源。对 NO_x 来讲得到的最小可探测限近似为 0.005ppm (约 10 μg/m³)，对 SO₂ 来讲近似为 0.001ppm (3 μg/m³)，而对 CO 则近似为 100ppm (10⁵ μg/m³)。对大气监测来说，所获得的探测 CO 的灵敏度是不够的。对 NO_x 和 SO₂ 所获得的灵敏度是很有希望的。这些应用目前仍没有实行，主要是由于长时间操作当前使用的氧原子源所带来的一些问题 [6]。

碳氧化合物和氧原子反应可以产生从紫外区到近红外的化学发光 [19、20]。从激发的自由基如 OH、CH、C₂ 和 HCO 等产生

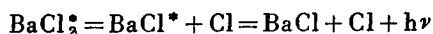
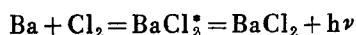
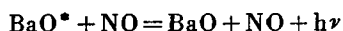
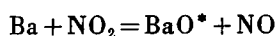
辐射，而这些自由基是由一个尚不完全知道的很复杂的机理产生的。一般来讲用碳氢化物所获得的辐射探测各别碳氢化合物，甚致探测一些碳氢化合物类别可能是很有效的。Krieger 等人 [20] 提出了 Meinel 谱带的强度 (近红外 OH 辐射) 可以对大气中光化学活性的碳氢化物提供一个很有力的指数。理论上指出其辐射强度依赖于氧原子侵蚀碳氢化物的速度。因此，在光化学烟雾体系中其辐射强度可能对碳氢化物的活性提供一个很有力的指数。虽然这点确实是一个新的提法，但是为了把这个指数同经典的碳氢化物的活性测量关联起来还需要做更多的努力。

在最近的出版物中，Pitts 等 [21] 报导一个新的 PAN 和三乙基胺之间的化学发光反应。这个反应产生一种在 665nm 处有一个峰的宽谱带发射。该反应机理是不知道的，但是在分析上的潜力确实是很明显的。以一个实验室的探测器为例，Pitts 等的文章报导了探测 PAN 的起始的灵敏度为 0.006ppm (3 μg/m³)。

Kummer 和他的同事们从 O₃ 同硫化氢 (H₂S) 或有机硫化物之间的气相反应中也观察到了化学发光，并指出用这种化学发光反应可以测定大气中的硫化物 [11]。在他们的实验中，从 H₂S 和有机硫化物中都观察到了辐射，而这些辐射是由电子激发态的 SO₂ 产生的。因此用 O₃ 作为试剂气体对气相硫化物来讲就能够得到一种多组分的探测器。

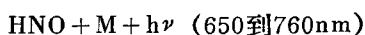
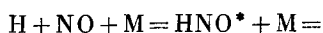
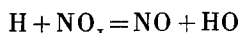
Zane 和他的同事 [22]，在包括 I 族

碱金属原子和某些有意义的分子在交叉的分子束实验中,观察到了化学发光,例如

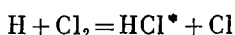
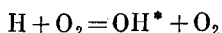


在可见区内得到了很强的辐射,该辐射可以对探测 NO_2 和分子氯(Cl_2)来讲是非常有用的。但是,对活性碱金属蒸汽和高真空的操作要求,将使这些反应的惯常应用复杂化了。

关于化学发光详细的全面的报导已经出现了〔6、23〕,在这些报导中叙述了许多可能具有潜在意义的一些反应。按一个类似于 $\text{O} + \text{NO}_x$ 的化学发光机理氢原子在其同 NO_x 反应中产生了近红外的化学发光:



氢原子在同 O_3 或 Cl_2 那样的一些分子反应时产生振动激发产物和红外化学发光也是很有效的:



为了观察 HCl 辐射,某些固体探测器是需要的,而其灵敏度可能有问题。从放电中产生的“活性”氮包括原子氮和电子和振动激发的 N_2 。这是又一种潜在的试剂气体,这种气体通常基于它同碳氢化物或卤化物的反应而产生化学发光。

上述所列的一系列反应绝对是结论而仅仅是企图说明一下化学发光法在监测空气污染物方面的可能范围。进而在上述讨论中,我们仅仅讨论了气相化学发光。在液相和固相解法中许多化学发光反应也是很有用的,而这些反应可以提供解决其他环境监测的一些问题。

红外吸收法

几乎每种有意义的气体空气污染物的红

外振一转光谱中都包含有一条或多条可以区别开来的谱带。这个光谱区域在过去20年中为许多实验小组应用于污染的研究中〔4、24、25〕。在那段时间里,仪器的改进使得在实验室里红外方法的灵敏度得到了尽可能大的提高。在最近将傅利叶变换光谱仪用于污染研究的论文中, Hanst 等讨论了许多最近的改进〔25〕。这些新的发展应用到惯常监测的仪器中是缓慢的。但是,现在正感觉到这些新发展的影响,并在不久的将来其影响将是很显著的。

对于环境空气的监测,最有希望的红外仪器的型式是非光的分析仪。已经发展了几种这种新型的分析仪。Andros 探测 CO 的仪器是基于从含有两种不同的同位素物种的 CO 吸收池透射红外萤光的比例来监测大气 CO 吸收效应的〔26〕。用于 CO 、 NO 和其他气体的 UNOR 仪器使用了一种新型的气体探测器,这种探测器的原理是观察一些两翼光谱线的吸收和中心光谱线吸收的比例〔27〕。一种由美国宇航局的 JRB 公司正在建造的可以探测几种污染物的仪器,其原理是基于利用在滤光池中许多化合物的光谱精细结构,使用气体滤光器的相关技术实现其探测的〔28〕。由 Goody 提出的仪器是使用一种调制压力的充气池使一些光谱线的吸收交变的产生〔29〕。所有这些新的技术同老的类型的非分光分析仪相比较,在选择性上和灵敏度方面都有所提高。

限制非分光方法使用的一些基本问题,在探测几个污染物的过程中为测定其环境污染物的浓度和水蒸汽的干扰首先都需要有一个多次反射池。这些困难由仪器设计中的光学、机械和电子学等方面的改进正在得到改善。

非分光仪的操作原理:一种非分光的相关方法表示在图3中。在实验室中,辐射源可以是一个热的金属丝或其他热发射体。样品可放在单光路的池中或放入一个多光路的长光池中。在田野中辐射源可以是太阳,