

4019320

环境污染分析译文集

第十三集



环境污染分析译文集

第十三集 一九八二年六月

编辑：中国科学院环境化学研究所
情报资料研究室
(北京 934 信箱)

印刷：中国科学院
环境化学研究所印刷厂

工本费：1.60元

目 录

(一) 综述与评述

- 1、空气污染..... (1)
- 2、农药分析..... (14)
- 3、水中多环芳烃的采样及予浓缩方法..... (27)

(二) 有机污染物的分析

- 4、用计算机化气相色谱—质谱和质量碎片法鉴别与测定
自来水中痕量有机物..... (63)
- 5、利用载气中加入氧提高电子捕获检测器对多环芳烃及其取
代物的响应..... (71)
- 6、应用玻璃毛细管气相色谱法分析城市饮用水中痕量挥发性有机污染物..... (77)
- 7、用气相色谱—高分辨质谱法测定空气中卤代烃..... (82)
- 8、大气飘尘中苯并(a)芘的简易分析方法..... (89)
- 9、氮杂环化合物的液相色谱分析..... (95)
- 10、使用两套热气体分析器进行大气气溶胶表征的研究..... (106)

(三) 无机污染物的分析

- 11、用装有氮—磷检测器的顶隙气相色谱法测定水中的氰化物和硫氰酸盐..... (110)
- 12、用高性能液相色谱法测定食品中的硝酸盐和溴化物..... (115)
- 13、有关体液中铅、镉和镍测定的一些问题..... (121)
- 14、用电热原子吸收光谱法测全血和尿中镉..... (126)
- 15、用原子吸收光谱法简单、快速测定人发中微量金属..... (135)
- 16、直接分光光度法测定沉积物和土壤中用盐酸释出的砷..... (143)
- 17、利用冷原子吸收法测定环境生物试样中的汞..... (148)
- 18、铅箔薄层色谱法测定汞..... (154)
- 19、用离子浮选法富集极低浓度的六价铬..... (158)

20、测定溶解氧的 Winker 法的改进.....	(165)
21、环境水样 COD 的连续流动注射分析法.....	(167)
22、用便携式气相色谱采样及分析装置分析烟道气.....	(175)
23、几种多孔聚合物的臭味吸附效率的比较及其在环境样品中的应用.....	(181)

(四) 采样与制样

24、用不同采样方法收集的大气飘尘中八种多环芳烃的相对分布.....	(187)
25、聚氨基甲酸酯泡沫塑料和 Tenax—GC 树脂用于氯代烃类大流量 空气采样时的效率.....	(194)
26、气溶胶采样的入口及可吸入性粒子.....	(202)
27、测定淡水样品中痕量金属之前清洗聚乙烯容器的方法.....	(214)
28、新式实时等动力学烟尘质量监测装置.....	(223)
29、用微型计算机控制系统配制试剂的装置.....	(227)

1、空 气 污 染

D.L.Fox H.E.Jeffries

(〔美〕北卡罗来纳大学环境科学与工程系)

本综述包括1978年晚期到1980年10月发表的文献,资料主要来源为《化学文摘辑:污染监测》,此外还查阅了空气污染与分析化学领域内的许多期刊。对某些重要的会议文集和书籍,作者亦予以摘录并收入本文。许多不易得到的合同报告和文献未予收录。

本文包括两大部分:第一部分为气体的分析方法,这部分在参考文献编号后面标注一个字母;第二部分为气溶胶和颗粒物的分析方法,这部分在参考文献编号后面标注两个字母。在这两部分中,首先是就化合物,然后是就技术进行综述。不可能针对每种化合物一一分述,因而仅就一些最重要的物质,据其分析技术展开讨论。这种多少有些随意的分节方法并不互相排斥,举例来说,关于硫的资料即见于“气体”部分的一些章节、“硫化物”一节,同时也见于“气溶胶”部分中有关技术的一些章节。

上述主要章节后面为表1,列出了美国环境保护局(EPA)质量保证处和环境监测系统研究所最近的一些报告。

同“清洁空气法”条款有关的EPA的全部要求可见于《联邦法典》(CFR)第40题(Title 40):“环境保护”,其中第1章就是关于环境保护局的。该章以“部分”(Parts)为题目分为若干节,

其中第50—59部分为标准、州执行计划、环境空气监测、参考方法与等效方法,以及环境空气质量普查方面的资料,第60—80部分为固定源方面的资料,第85—87部分为活动源方面的资料。1979年5月10日对第1章做了大量补充,新辟了第58部分:“环境空气质量普查”,这部分介绍质量保证、监测方法和设点的准则,以及报告环境空气质量数据和资料的工作程序。美国政府出版局每年7月1日均对第40题进行修订,每年的汇编内除包括EPA已有的永久性章程外,还包括过去12个月内在联邦政府公报(Federal Register)上发表的全部新资料。

气 体

书籍和综述 美国环境保护局修订了臭氧(O_3)、二氧化氮(NO_2)和二氧化硫(SO_2)基准方面的文件,其中臭氧的文件已经公布(IA), NO_2 的文件和 SO_2 及颗粒物的文件目前尚为草案,预期明年可最后完成。这些文件包括分析方法学的章节。有些书籍也包含空气污染分析方法学方面的资料(2A—5A)。

几次会议的文集包括 NO_2 监测(6A)、植被影响(7A)和本底监测(8A)方面的资料。

~ 1 ~

综述文章有一般性综述(9A—11A), 二氧化氮分析方法(12A—14A), 有机物与致癌物分析方法(15A—17A), 遥感与遥测(18A, 19A)。

校正方法 对铝制和不锈钢制压缩气瓶内亚 ppm 浓度的 SO_2 、 NO_2 和 NO 的稳定性做了评价(1B), 结果表明, 对短期(两个月)使用而言, 可以获得较好的稳定度。然而, 如果使用期限超过三个月, 所有样品均被认为是不稳定的。

Lewis 等人(2B)介绍用渗透管校正火焰光度检测器。由缓冲溶液发生 SO_2 、 NO_x 、 H_2S 、 HCN 和 NH_3 , 据介绍其精密度和准确度同渗透管法相当, 浓度变差低于 3%(3B)。Anderson 等人(4B)介绍了 230 多种化合物(包括气体、蒸气、烟雾和气溶胶, 浓度范围 0.05—2000ppm)的发生技术, 为了同时获得几种不同的浓度水平, 采用了一种特殊稀释系统。

Barsocci 和 Knobel(5B)介绍了一种采用催化氧化和提纯方法的大容量自动化零气制备方法, 在设计最优化当中考虑到了经济因素, 还介绍了可以扩充的标准单元组合系统。

采用了输送清洗气体的同心管装置, 以便对 NO 、 CO_2 和不透明度的工位(in situ)连续监测器进行例行的零点和跨度联机测定(6B)。

质量保证和协作实验 环境保护局(EPA)确定了一项政策, 要求参加全局范围的质量保证计划, 其中包括以合同、协议或补助金为基础的所有监测与检测工作(1C), 还包括州和地方的空气监测质量保证计划(通过新的条例)(2C)。这种计划包括研究提出参考方法和标准方法, 验证等效方法, 考察原地监测装置的性能, 审查环境空气监测和污染源取样质

量保证的实施情况, 研制标准物质, 以及出版质量保证手册和指导性文件。EPA 备有空气污染检测质量保证手册(共三卷, 活页装订)(3C)。

O_3 校正方法的对比研究表明, 在测定同一浓度的 O_3 时, 日本、EPA 和洛杉矶所使用的方法不能得到一致的结果(4C)。另一方面, 不透明度、 SO_2 、 NO_x 和 O_3 监测器的性能实验表明, 其标定误差、零点漂移、标定漂移、响应时间以及相对准确度均在 EPA 规定的限值以内。(5C)

臭氧 1979年2月, 美国环境保护局修订了光化学氧化剂的国家环境空气质量标准(NA AQS), 修订内容有: (1) 把标准的化学名称由“光化学氧化剂”改为“臭氧”, (2) 把一级和二级标准提高到 0.12ppm, (3) 把标准由确定的形式改为统计学形式, (4) 用基于紫外光度法的方法取代了原来的中性缓冲碘化钾校正方法(1D)。此外还介绍了一种改进的硼酸碘化钾法, 以及经过适当鉴定和验证的 O_3 转换标准, 用作 O_3 参考方法的校正手段。

有两种测定臭氧绝对浓度的方法系基于一定体积下的压力变化。第一种方法(2D)是在小体积氧气中用放电方法生成浓度约为 1% 的臭氧(即 $3\text{O}_2 \rightarrow 2\text{O}_3$) , 此时所产生的压力降用定体积压力计测量, 然后把 O_3 稀释至大体积, 用仪器标定。第二种方法(3D)与此相反, 是用臭氧热解(即 $2\text{O}_3 \rightarrow 3\text{O}_2$) 时所产生的压力增量来测定浓度为 0.02% (体积)左右的 O_3 。

空气中 O_3 测定用的一种改进式中性缓冲碘化钾法是在吸收溶液内加入硫代硫酸盐, 测定前加入过量的碘。在一项实验室间的试验中曾将此法与气相 O_3 — NO 滴

定法对比, 结果二者的一致性为0.96:1 (4 D)。介绍了一种采用没食子酸和若丹明B (在玻璃皿上) 的气—固相化学发光 O_3 监测系统 (5 D)。

Huntzicker 和 Johnson (6 D) 介绍, 在航空监测研究中, 用紫外吸收臭氧监测器时有很大正干扰。这种干扰是在飞过林中空地燃烧所产生的烟羽时出现的。实验室实验表明, 这种效应是由烟羽中能吸收紫外线的气体引起的。他们断言, 这种仪器可能不适用于烟羽研究, 因为烟羽中可能存在能吸收254毫微米波长光的物质, 导致浓度突变。

Bahe 等人 (7 D) 介绍了一种测定地面 O_3 光解速率的方法。

氮氧化物和酸 Purdue 和 Hauser (1 E) 就美国 EPA 对二氧化氮 (NO_2) 监测方法学的要求发表了一篇综述。

为了不必把 NO_2 转化成一氧化氮 (NO), Fontijn 等人 (2 E) 研究提出了一种监测方法, 它基于 NO 和 NO_2 同氢原子之间的化学发光反应。本方法适于测定 NO_x 浓度在6—4000ppm范围内的汽车尾气。介绍了一种灵敏而有选择性的薄膜半导体传感器, 它基于 NO_x 在传感器表面上的化学吸附 (3 E)。

有两种基于三乙醇胺管的方法, 用它们对比测定了盐矿内燃机设备排放的 NO_2 (4 E), 结果发现这两种方法都是适用的。

再次考察了臭氧对手动萨尔茨曼法测定 NO_2 的干扰问题 (5 E)。用两个不同的取样器收集臭氧和 NO_x 混合气, 其中一个取样器没有干扰, 另一个则有负干扰, 但未能证实早先关于干扰水平取决于 O_3 对 NO_2 之比的报导。用化学发光 NO

分析器测定烟道气内的 NO 时, 所得读数要低5—11%。如果忽视了样品本底气体组成 (CO_2 、 H_2O 和 O_2) 变化的影响, 则会出现误差 (6 E)。

用光程0.75—1公里的差分式光学吸收光谱仪测定了加利福尼亚州里弗赛德和克莱尔蒙特环境空气中浓度为355ppb的硝酸根 (NO_3^-) (7 E)。 NO_3^- 及其它物质的浓度—时间分布图是难以解释的。差分式光学吸收法还用于测定西德于利布中度污染的空气内 ≤ 0.8 ppb 的亚硝酸 (HNO_2) (8 E)。用快速化学发光 NO_x 监测器测定了农村空气中浓度为5ppb的硝酸 (HNO_3), 测定前先在填充石英管内于350℃将 HNO_3 转化成 NO_2 (9 E)。

氨 有一种连续监测氨 (NH_3) (0—10ppb) 的化学发光方法系通过加热将 NH_3 转化成 NO , 并用一个酸性洗气器交替地从样品气流中去除 NH_3 (1 F), 此高温转化器亦可将 NO_2 转化成 NO 。还有一种方法 (2 F) 是先将空气样品抽吸通过一根填有 Chromosorb T^① 的管, 以收集环境空气中的 NH_3 (0.5—25ppb, 体积比), 然后加热至100℃解吸 NH_3 , 再用纯净的空气将样品吹入化学发光检测器或其它检测器。检测器响应的积分与收集的 NH_3 总量有线性比例关系。为避免出现“穿透”现象, 取样管负荷限于60毫克, 取样时间限于40分钟。精密度约为 ± 3 毫克。

将空气抽吸通过内涂草酸的玻璃竖管以吸收 NH_3 , 这样可使测定 NH_3 时 NH_4^+ 的干扰最小 (3 F)。分析手续是先把草酸溶解在 $NaOH$ 内, 然后用离子选择电极测定 NH_3 的浓度。检出限为0.5毫克分子 NH_3 /米³空气 (取样24小时)。

① 筛分过的聚四氟乙烯担体—译注。

BOS (4 F) 介绍了一种 NH_3 的自动测定方法。

亚硝基和其它含氮化合物 对八种吸附剂就其保留亚硝胺的能力, 以及在母体胺和含 NO_x 空气存在下人为生成的亚硝胺做了评价 (1 G)。测试的吸附剂有活性炭、活性 Al_2O_3 、硅胶、Florasil®、Tenax®、Thermo Sorb/N® 装有 1N KOH 的冲击式吸附瓶、装有 pH4.5 的磷酸盐—柠檬酸盐缓冲液和 20mM 抗坏血酸的冲击式吸收瓶, 结果唯有 Thermo Sorb/N 既无人为生成的亚硝胺, 又能 100% 地保留亚硝胺。

有一种方法是用 XAD-2 ①捕集 N-亚硝胺, 然后用二氯甲烷萃取, 再用火焰离子化气相色谱和质量碎片谱—计算机定量分析, 可检出 0.2ppb 的 1-甲基-4-亚硝基吡啶 (2 G)。

Langvardt 等人 (3 G) 介绍了一丙醇胺、二丙醇胺和三丙醇胺的监测程序, 可用于个人或地区性监测, 取 35 升空气样品的典型检出限为 100ppb。用分光光度法测定了 17 辆汽车尾气中的脂族胺 (4 G), 由于浓度极低, 仅对上限 (小于 2 毫克/英里) 做了报导。

Mazur 等人 (5 G) 介绍了一种浓缩装置, 用以改进肼和二甲肼的气相色谱分析。

二氧化硫 美国环境保护局准备修改 SO_2 的参考方法, 拟要求在收集期间控制吸收剂的温度 (1 H)。

有一种 SO_2 长期 (达三个月) 监测系统基于 SO_2 渗过二甲基硅酮聚合物膜,

以及在锰盐溶液内的反应, 经测试此监测器对 SO_2 是特效的, 不受湿度影响, 适用温度范围宽, 暴露七天的检出限为 10 微克/米³ (2 H)。用三乙醇胺涂层石英晶体 (和电子振荡装置相接) 吸收 SO_2 , 能够检出 0.01ppm 的 SO_2 (3 H)。可调谐二极管激光器配用多路白池 (multipass white cell), 在实验室测得的灵敏度为 0.2ppb SO_2 (4 H)。

用差分激光雷达系统测定电站烟羽, 理论上在 2 公里的距离内能检出浓度低至 10ppb 的 SO_2 (5 H)。通过同烟囱内的测定结果对比, 估算了遥感测得的 SO_2 质量排放速率的准确度 (6 H)。当平均时间从 20 分钟增加到 12 小时时, 二者的差异从 $\pm 35\%$ 降低到 $\pm 10\%$ 。

Holt 等人 (7 H) 证明, 收集到的 SO_2 与吸收剂之间的同位素交换, 在环境 SO_2 氧化成硫酸盐以前即破坏了其中 ^{18}O 的同位素指纹。

其它含硫化合物 有一种快速响应火焰光度检测系统能够以每秒 10—50 个样品的速度测定硫、磷化合物的浓度 (1 J)。

Graedel 和 Franey (2 J) 介绍了环境中 8—5000ppb 范围内的硫化氢 (H_2S) 的测定方法, 本方法基于用铅稳定的聚氯乙烯的脱色作用。

研究了目前氢氧化镉—STRactan 比色法测定环境 H_2S 的一些作法及校正程序的改进方法, 结果表明, 只要使用类似的玻璃器皿和试剂量, 这些方法就能得到一致的结果 (3 J)。

①硅酸镁, Floridin 公司出品—译注。

②一种多孔性 2, 6-二苯基-1-苯撑氧聚合物, 应用科学研究所出品—译注。

③在还原条件下与胺捕集剂和共洗提抗氧剂一起活化过的金属硅酸盐混合物, 热电子公司出品—译注。

④一种不溶性交联聚苯乙烯—译注。

Laird 等人 (4J) 提出了烟道气内总还原硫产物的另外一种测定方法, 用以代替 EPA 方法16。本方法用一台微处理机控制配带火焰光度检测器的气相色谱仪, 检测周期为3—5分钟。

介绍了一种在现场收集 SF_6 用的自动取样方法 (5J)。

卤素化合物 Abams 等人 (1K) 介绍了多氯联苯 (PCBs) 的各种取样技术。对聚氨基甲酸乙酯薄膜 (2K, 3K) 和 Amberlite XAD—2 树脂 (4K) 用作 PCB 的收集介质进行了考察。用这些方法能够分析1毫微克/米³到50微克/米³范围内的 PCB。Clement 等人 (5K) 介绍了从飞灰中萃取的氯化6—醋酸基—2, 4—二甲基—n—二氧杂环己烷的测定方法。

介绍的方法还有: ppb 范围的氯化氢 (6K); 氯, 暴露8小时的检出限为0.013ppm (7K); 0—4 ppm 范围的光气 (COCl_2), 四种方法, 检出限为0.1ppm (8K); 0.01ppm 的氯乙酰氯 (9K); 全氯乙烯 (C_2Cl_4), 检出限为0.1ppb (10K)。

非正式地对比了实验室间对卤化碳 F11 和 F12 的测定结果, 对平均值的标准偏差为11—17% (11K), 其中约一半实验室的一致性在5%以内。Rasmussen 等人 (12K) 介绍了大气和火山气体内四氯化碳的测定方法。Foulger 和 Simmonds (13K) 介绍了一种干燥器, 在分析大气中的几种卤化碳时, 用来在低温冻出以前去除水分。介绍了一种测定大气卤化碳用的气相色谱—质谱方法, 本方法对甲基氯和二氯甲烷的灵敏度要高于电子捕获检测法 (14K)。

Burghardt 等人 (15K) 介绍了氯乙烯的气相色谱—火焰离子化分析, Krasnee (16K) 对此做了评论。介绍了一种渗透管, 用以校正分析氯乙烯的气相色谱仪 (17K)。还介绍了一种活性碳捕集管和 CS_2 解吸装置, 用以配合气相色谱和火焰离子化检测法分析乙烯二氯 (18K)。

有两篇文章讨论了用标准 ^{63}Ni 电子捕获检测器测定一卤代和二卤代有机物时提高灵敏度的方法, 第一篇文章 (19K) 讨论了 CH_3Cl 、 CH_2Cl_2 、 CHCl_3 、 CCl_4 和 CH_3Br , 第二篇文章 (20K) 讨论了氯乙烯。

EPA 方法106 (固定源排放物中氯乙烯的检测方法) 的协作试验结果表明, 操作人员的偏差平均低至0.18ppm, 标准偏差为0.72ppm (21K)。

烃 (非气相色谱法) 加入痕量的 H_2S 或 CS_2 , 使化学发光烯烃检测器的灵敏度提高了200倍 (1L)。有一种活泼烃测定方法的基本原理是用比色法测定 O_3 与环境空气气流中烃反应所生成的羰基化合物 (2L)。用 Carbowax550①作为压电石英晶体检测器的涂层, 用以测定工作场所的甲苯 (3L), 响应范围为30—300ppm。介绍了一种测定苯胺用的无源剂量计 (Passive dosimeter) (4L)。用一种固体吸附剂取样器收集烟卤和环境空气中的多环及其它有机化合物 (5L)。

用4—已基间苯二酚法测定丙烯醛时, 据报导所得结果可偏低35%, 取决于试剂制备后放置时间的长短 (6L)。

采用离子束质谱法, 以湿空气作为反应气, 离子源压力10毫米汞柱到1大气

① 一种聚乙二醇和甲氧基聚乙二醇的商品名—译注。

压,可以直接进样分析空气中的有机蒸气(7L)。

Levins(8L)讨论了废气工艺气流内有机物种类的测定方法。

烃(气相色谱法) 有几份报告对痕量有机物的分析和仪器性能做了一般性综述(1M—3M)。收集和预浓缩样品用的取样技术和捕集方法包括:气体取样容器(4M),载体键合(Support-bonded)液相吸附(5M),与n-戊烷共缩(6M),吸附树脂(如Tenax—GC和XAD—2)(7M),吸附树脂的分解(8M),活性碳管吸附甲醛(9M),柱内低温捕集(10M),致癌性蒸气在活性碳上的吸附特性(11M),致癌物吸附剂的评价(12M),以及Tenax—GC(13M,14M)和活性碳管(15M)的性能。

具体装置的介绍包括:痕量有机物分析装置(16M),采用反吹气相色谱法的非甲烷烃(NMHC)分析仪(17M),机载NMHC自动分析仪(18M),分析烟囱气体用的奥萨特式气相色谱装置(19M),普通进样口与毛细管柱联用的方法(20M),以及用集成电路技术在一块硅片上制成的一整套气相色谱空气分析仪(21M)。

具体化合物分析的介绍包括:苯和烷基苯(22M),醋酸酐(23M)和醋酸(24M),1,2-二溴乙烷,1,2-二氯乙烷和苯(25),甲醛(26M),联苯胺(27M),单萜烯烃(28M),以及糠醛(29M)。

关于色谱柱和检测器的文章有:玻璃毛细管吸附(二氧化硅)柱(30M),用硫化钼作吸附剂的柱(31M),用N₂O提高电子捕获检测器灵敏度的方法(32M),串联电子捕获检测器的工作原理(33M),

激光双光子光致电离检测器(34M),以及利用活性氮与烃类反应的化学发光检测器(35M)。

有关的气相色谱—质谱(GC/MS)方法包括:GC/MS基本技术的应用的介绍(36M),GC/MS用于测定煤和油页岩燃烧废气(37M),环境空气中有害有机蒸气的分析(38M),用序列质量碎片谱试验来普查空气中的痕量组分(39M)。

关于高效液相色谱(HPLC)的课题包括:甲醛的取样与分析(配用2,4-二硝基苯胂)(40M),气溶胶喷射—臭氧诱发化学发光检测器(41M),空气中脂族异氰酸盐的测定方法(42M),以及空气中苯酚的测定方法(43M)。

光谱法与遥感 综述性文章有:光学技术(1N),激光光谱法(2N,3N),以及可调谐二极管激光器(4N)。

介绍的具体方法包括:以微计算机为基础的多点红外环境空气分析仪(5N),用设置在中心的读出遥感系统监测工作区域(6N),用于开阔地区的光导纤维监测网(7N),激光雷达用的可调谐高压CO₂激光器(8N),开路监测用的可调谐激光器(9N),毫米波光谱仪(10N),以及测定空气污染物用的双光子电离光谱仪(11N)。

有关傅里叶转换红外光谱法(FTS)的文章有:ppm级CO、N₂O和CO₂的定量分析(12N),1—10ppb范围内多种污染物的长光程吸附(1公里)FTS检测(13N),以及气体分析中减小误差用的最小二乘法(14N)。

有一种测定NO用的不分光红外(NDIR)系统能大大降低H₂O和CO的干扰(15N),另外一种NDIR仪器能够同时检测两种组分(16N)。

用光谱法和遥感法分析的具体化合物

包括：臭氧（17N—21N），二氧化碳（22N），一氧化碳（23N—25N），丙烯和氯乙烯（26N），二氧化氮和其它氮氧化物（27N—32N）。

② 其它方法和化合物 报导了扩散式取样器扩散阻力的分析方法（1P）。分析环境普查样品中放射性核素时使用的理化程序手册已经出版（2P）。空气中氧子体的检测方法亦有介绍（3P）。

空气气流中磷酸三丁酯（TBP）的连续测定方法能够检出0.12毫克/米³的TBP（4P）。介绍了吸附管捕集的气态烷基铅的原子吸收分析方法（5P）。皮下注射针头用作精密孔口时压力变化所带来的问题亦有介绍（6P）。

气溶胶

书籍和综述 过去两年中在各种技术会议上发表的论文已编成文集出书，只有一次会议例外，出版的是“加利福尼亚气溶胶鉴定实验”文摘（1AA）。关于城市气溶胶和天然气溶胶体系的研究已有报导（2AA）。编辑并出版了颗粒物的分析鉴定、环境气溶胶的检测、固定源的检测、暴露实验用的气溶胶发生方法以及其它最新进展方面的书籍（3AA—7AA）。

对于对其他研究人员在使用各种气溶胶分级装置时所积累的经验有兴趣的读者，《气溶胶检测》一书会大有裨益（4AA）。本书包括基本原理、机械操作、校正、数据收集和解释、仪器局限性等方面的资料。其中关于惯性分级的报告有8篇，关于光散射粒子计数器的有14篇，关于电子式气溶胶分析仪的有10篇，关于凝聚核计数器和扩散电池组的有12篇。

全面综述了气态和颗粒状硫化物的取样与分析方法（8AA）。编辑了一份环境气溶胶取样技术（包括取样器的设计性能、取样点的选择及气象条件的影响）方面的参考资料，有文摘202条（9AA）。Shaw和Stevens（10AA）论述，为了获得最多结果，多元素分析技术与专用取样装置配套是很重要的。

硝酸盐和亚硝酸盐 有两篇报告证明，在各种过滤介质上均有人为生成的硝酸盐。Appel及其同事进行了实验室研究，观察到气态硝酸收集当中生成了人为的硝酸盐，其中玻璃纤维滤膜的这种问题最为严重（1BB）。Spicer和Schumacher也考察了人为生成的硝酸盐问题，发现用多数玻璃纤维滤膜收集气态硝酸时，所收集到的为硝酸盐气溶胶（2BB）。Stevens试用不同的方法测定HNO₃的环境浓度和人为生成的NO₃（3BB）。Forrest及其同事介绍用浸渍NaCl的纤维素滤膜收集气态HNO₃。当暴露于H₂SO₄气溶胶时，他们观察到了石英预滤膜所造成的颗粒状硝酸盐的损失，这说明在一定条件下存在着滤膜造成的颗粒状硝酸盐的损失问题（4BB）。报导了同时测定硝酸和硝酸铵的方法（5BB，6BB）。

有两份手稿介绍了单个亚微米级硝酸盐微粒的测定技术，它以针状晶体的外观为依据（硝酸灵薄膜法）（7BB，8BB）。

Tanner及其同事研究提出了一种分析方法，用以测定微升级水提取液中毫微克量的硝酸盐。本法基于硝酸盐与电子敏感性苯系物质之间的反应，生成一种取代的硝基苯衍生物，后者可用气相色谱法分离，并用电子捕获检测器检测（9BB）。

Koch报导，用离子色谱法测定亚硝

酸盐时, 由于在抑制柱内发生离子排斥与氧化作用, 因而存在着种种困难(10BB)。

硫化物 估价了在环境条件下几种滤膜上人为生成的硫酸盐。观察到备用滤膜上人为生成的硫酸盐与滤膜的碱性、相对湿度以及暴露于 SO_2 的累积时间有直接关系(1CC)。用X射线微量分析法和X射线荧光法考虑了酸性硫酸盐取样当中滤膜上可能生成的产物(2CC)。

硫酸测定方法一直是用 SO_3 渗透管进行校正(3CC)。介绍了亚微米级硫酸气溶胶(4CC)和硫酸铵气溶胶(5CC)的发生技术。介绍了硫酸铵和硫酸铁的实验室制备方法(6CC)。

报导了在存在硫酸铵(7CC), 但不存在硫酸氢铵(8CC)的条件下, 选择性地测定硫酸气溶胶的方法。提出即使是在硝酸盐存在下, 硫与氮的元素比大于2.28则表明存在着 H_2SO_4 (9CC)。

Woifson 报导用改进的浊度法测定悬浮颗粒物(收集在滤膜上的)水提取液中微克量的无机硫酸盐(10CC)。Appel及其同事研究提出并评价了一种简便快速的硫酸盐浊度法分析程序(11CC)。

一种对硫特效的火焰光度检测器(FPD)已用来测定含硫气溶胶。气态的硫化物用设置在检测器进气端的扩散脱气器去除(12CC, 13CC)。研究提出了一种 H_2SO_4 、 H_2SO_3 和脂族磺酸的测定技术, 它基于将收集到的气溶胶甲基化和配用 FPD 的气相色谱法(14CC)。一种基于甲基化和 FPD 的气相色谱技术已用来测定酸性气溶胶组分中的硫化物(15CC)。用一种挥发性胺中和硫酸并将其收集在滤膜上, 然后从滤膜上选择性挥发与分解, 再用 FPD 测定 H_2SO_4

(16CC)。

利用以 ^{14}C 标记的二甲胺蒸气的中和作用, 并对所致 β 射线的放射性进行计数, 从而分析收集在滤膜上的气溶胶粒子的酸度(17CC)。AP—Pel 及其同事对环境样品中强酸性颗粒物的酸度测定技术做了评价(18CC)。

用分光光度技术测定从小容量滤膜①萃取出来的低水平 SO_4^{2-} (19CC)。Eatough 及其同事报导, 用苯甲醛作为硫酸的选择性溶剂时, 硫酸盐和亚硫酸盐可能产生干扰(20CC)。

用负离子化学质谱法对硫酸气溶胶进行定性分析已有报导(21CC)。

有机气溶胶产物 研究人员采用的技术有气相色谱法和质谱法。Knight 介绍用计算机控制的高分辨质谱装置定量鉴定环境气溶胶样品的有机组分(1DD)。Macias 及其同事报导了一种技术, 用以测定同一气溶胶样品的总碳含量、元素碳含量和具体成分。他们用 γ 射线分析总碳, 用反射率分析元素碳, 然后将样品直接送入 GC/MS 装置分析具体成分(2DD)。用氘核活化分析测定环境气溶胶样品的总碳含量(3DD)。收集在四级串联冲击器挡板上的气溶胶样品用甲醇萃取, 然后用 GC/MS 测定不同粒度级的气溶胶萃取液的有机组成。样品是从一座大型工业研究所的建筑物内采取的(4DD)。

研究发现, 有机样品经贮存和处理后损失严重, 但如果用金属箔封装样品则可减少损失(5DD)。介绍了鉴定人为产物和对现场收集的不可重取的样品进行校正的技术(6DD)。Wathne 用 BF_3 将空气中的马来酸、富马酸和琥珀酸甲基

① 这里指取过20米³空气样品的滤膜——译注。

化,然后用气相色谱法分析(7 DD)。燃烧技术配合 CO_2 吸收法已用来测定总碳和总有机碳(8 DD)。

多环芳烃 微型拉曼光谱仪已作为一种检测器用于痕量多环芳烃(PAH)的鉴定。对于用气相色谱法分离的许多 PAH,检出限为10—100ppm(1 EE)。一种二阶导数紫外吸收分光仪样机已研制成功,用以分析空气中 ppb 级的 PAH(2 EE)。

对两种固体吸附剂用于环境空气中 PAH 的收集与分析做了比较,结果表明, Bondpak—C18 易于解吸且收集效率高,因而是比较好的聚氨基甲酸酯取样塞的代用品(3 EE)。用大容量取样器考察了玻璃纤维滤膜对 PAH 的收集性能。用14种 PAH 获得的数据表明,收集效率与收集周期的长短关系密切,其中易于挥发的 PAH 损失相当严重。滤膜浸渍甘油三辛酸酯以后这种损失可以降低(4 EE)。

GC/MS 已用于鉴定内燃机排气颗粒物(5 EE)以及经串联冲击器分级的悬浮颗粒物(6 EE)中的 PAH。在挪威奥斯陆,已用气相色谱法来鉴定大容量取样器滤膜上的 PAH,并同时进行致变性试验(7 EE)。研究提出了一种薄层色谱技术,用以分离多环芳烃和脂族烃(8 EE)。

Korol 和 Lysyuk 发表了一篇附有150篇参考文献的综述,专门介绍大气飘尘中 PAH 的各种色谱分析方法(9 EE)。

元素碳 过去几年内,元素碳作为颗粒物的一种组分,其数量和影响已成为大气研究工作中的一项新的课题。由于吸收过程,元素碳对于能见度降低性烟雾的形成起着重要作用。通用汽车研究所(General Motors Research Laboratories)主持的一次专题会议的文集,《碳颗

粒在大气中的寿命》,不久即将出版,其中有许多分析方法。

研究提出了一种反射率方法,用以测定大气细颗粒物内煤灰中的元素碳组分,本法系以连续或间歇方式将样品收集在滤膜上,检出下限为每平方厘米滤膜10微克碳(1 FF)。另有一种方法是用硝酸处理暴露后的滤膜以溶解非元素碳,残余物在氧气流中燃烧,所生成的 CO_2 用热导率法检测,检出下限为每平方厘米滤膜5微克碳(2 FF)。研制成功了一种自动分析仪,用以分离和检测悬浮颗粒物中的有机碳和元素碳含量。分离是在无氧环境中通过挥发作用完成的,然后燃烧元素碳,并用不分光红外 CO_2 分析仪进行测定。本系统的检出下限为每平方厘米滤膜0.1微克碳。几位作者报导了某些有机碳热解所产生的干扰(3 FF)。一种可调谐染料激光器配合光声技术已用来直接测定煤灰的光吸收作用(4 FF)。通过测量透射率,可以利用碳质烟尘在可见与近红外区的吸收系数和质量浓度之间的相关性来测定沿光路的烟尘积分质量(5 FF)。

原子吸收光谱法 原子吸收光谱法(AA)已用来测定空气中的汞。将空气取样管内的汞解吸到 Ar 气流内,然后用 AA 测定(1 GG)。空气中浓度为0.1毫微克/米³到1微克/米³的汞收集在涂 Au 石英毛上,然后 AA 测定(2 GG)。Dowd 和 Hilborn 介绍,用 AA 连续测定空气中的汞时,通过使光学池参数最优化提高了准确度(3 GG)。

介绍了一种快速、自动方法,用以测定城市空气颗粒物中的铅。本方法用装有纤维素滤膜的大容量取样器收集样品,然后将滤膜冲切成小片,放入镍铬合金微型样品杯,直接送入空气—乙炔焰。x 射线

荧光法与传统火焰原子吸收光谱法的测定结果相当一致(4GG)。用原子吸收光谱法测定滤膜收集的空气样品中的砷,据报道存在着滤膜消化所产生的干扰(5GG)。

X射线荧光光谱法/X射线光电子光谱法/扫描电子显微镜法发表了一篇关于用X射线荧光光谱法(XRF)分析滤膜收集的气溶胶粒子的综述(1HH)。薄膜XRF校正标准的制备规范包括安装用的材料和单一元素标准系列的使用(2HH)。对于采用XRF定量分析化合物时使用的公式,David介绍了另外一种推导方法,结果证明,在所有参比强度常数已经确定的条件下,内标是不需要的(3HH)。介绍了悬浮颗粒物的X射线荧光光谱的计算机数据处理技术(4HH)。

XRF分析的应用包括燃煤汽力厂的飞灰(5HH)和燃煤发电厂烟羽中的气溶胶(6HH)。用XRE测定大容量玻璃纤维滤膜上的Pb,所得结果和原子吸收法一样(7HH)。对于以两小时为周期所收集的大气气溶胶,测定了其中Al、Si、S、K、Ca、Ti、Mn、Fe、Ni、Zn、Br、Sr、Pb的浓度(8HH)。

X射线光电子光谱法(ESCA)已用来研究六种商品滤膜材料的表面组成(测定其中的C、N、O、Si、Pb、S、P)(9HH)。ESCA还用来测定在火箭发射场附近收集的气溶胶样品中三种不同化学形式的Al(10HH)。在静电除尘器前、后收集的飞灰的表面性质表明,二者的元素富集因数是不同的(11HH)。用ESCA、俄歇(Auger)电子光谱法、二次离子质谱法及离子散射光谱法对内燃机颗粒物的表面进行了研究(12HH)。

电子显微镜法已用于大气中石棉的定量估价(13HH, 14HH)。电子显微镜法还用于大气中含硫颗粒物的分析(15HH)。

中子活化分析发表了一篇关于用中子活化仪器对大气气溶胶进行化学分析的综述,附有305篇参考文献(1JJ)。中子活化分析已用于气溶胶中铝和硅的同时测定(2JJ)。Lambert和Wilshire报导了NASN®玻璃纤维滤膜的中子活化分析程序(3JJ)。这种滤膜所产生的本底问题的进一步论述亦有报导(4JJ, 5JJ)。对于在洛杉矶盆地收集的以两小时为周期的样品,用中子活化分析法测定了元素的日变化和元素微粒的粒度分布,同时与其它分析技术做了对比(6JJ)。

质子感应X射线发射(PIXE)Wolfe介绍了一种廉价的低温气体收集系统,用以研究气体和蒸气(沸点-153℃)。这些气体用PIXE分析,灵敏度为12ppm,相当于在环境空气中的浓度为10ppb(1KK)。

Hansen及其同事考察了滤膜样品(由涂敷硫酸盐标准溶液制备)上挥发性硫化物的损失(2KK)。就他们所使用的实验装置而言,高达50%的损失是由于用粒子束加热样品而造成的。他们还提出,根据以前发表的实验数据,光子激发X射线荧光光谱法同样存在着挥发性硫化物的损失。他们在结论中所做的这种推论,受到了有力的批驳(针对其数据的选择及解释方法)(3KK—5KK)。

PIXE分析用于气溶胶特性鉴定时的优点是,对于几平方毫米面积上的不挥发性薄层样品,其灵敏度在毫微克到微克范围内。Woodard及其同事报导了纽约市

①(美国)国家空气取样网一译注。

时间分辨性(2小时)粒度分级气溶胶样品的分析(6KK); Paschoa及其同事报导了里约热内卢环境样品的分析(7KK); Nottrodt及其同事报导了西德气溶胶的分析(8KK); Barfoot及其同事报导了英国气溶胶的分析(9KK)。PIXE也已用来测定工作环境空气中的Cr(10KK)。

用质子活化分析法测定大气气溶胶中的总氮已有报导(11KK)。

离子色谱法 有两篇文章概括介绍了离子色谱法的原理及其在分析环境样品(包括酸雨)内阴离子和阳离子当中的许多应用(1LL, 2LL)。研究提出了用离子色谱法测定水溶液中的 SO_4^{2-} 、 SO_3^{2-} 和 $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ (3LL)。报导了用离子色谱法测定模拟雨水样品中的阴离子和阳离子(4LL)。Slanina及其同事报导了用离子色谱装置分析雨水的自动化问题。介绍了柱恒温技术,以改进高浓度相邻重叠峰的分析(5LL)。Fishman和Pyen报导用离子色谱法同时分析同一水样中的 Br^- 、 Cl^- 、 F^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 和 SO_4^{2-} ,并已用于雨水和地面水(6LL)。

汞、铅、铍 本节的文章没有归入其它章节。本节不包括关于分析这三种元素的所有文章,例如,在原子吸收光谱法一节中就包括铅和汞的分析。

介绍了汞的四种收集技术。在0.25—0.8微克汞的浓度范围内,Hopcalite[®]的收集效率为100%,汞的回收率大于95%(1MM)。用涂金玻璃毛作汞的收集介质,据报导具有高收集效率和大容量(2MM)。活性碳、涂银海砂和涂金海砂的对比结果表明,涂金砂吸收剂是最令人满意的(3MM)。一种由聚氨基甲酸酯(50孔/英寸)制成的取样系统,后面

串接Hopcalite,已用来在氯和水蒸汽的存在下测定汞(4MM)。

有一篇综述(附193篇参考文献)报导了大气中汞的指示生物(5MM)。

对于监测环境空气中铅所使用的参考方法和等效方法,环境保护局已公布了一项规定(6MM, 7MM)。

报导了一项先以三氟乙酰丙酮络合铍,再用气相色谱法进行测定的技术,其可测浓度为0.0001—0.0015微克/米³。详细介绍了络合程序和色谱柱的条件(8MM)。

其它多元素分析 有些研究人员报导用溶出伏安法做多元素分析。Sipos及其同事用差示脉冲阳极溶出伏安法测定Cu和Hg(1NN)。这种方法还用来测定雨水中的有毒金属(2NN, 3NN)。

用X射线微量分析配合电子微衍射技术获得了单个微粒的组成(4NN)。X射线衍射法已用来鉴定悬浮微粒样品的晶相(5NN)。Jaklevic及其同事用X射线吸收光谱法分析悬浮微粒样品中的Zn、Fe和Cu(6NN)。一种电子束仪器已用于单个微粒的定量分析(7NN)。Ip及其同事用石墨炉—火焰不分光原子荧光光谱仪分析滤膜上的颗粒物(8NN)。

激光感应质谱法已用来鉴定悬浮微粒(9NN)。Newbury介绍了二次离子质谱法分析单个微粒的能力(10NN)。

一种感应偶合等离子体发射光谱仪已并入一个监测系统,样品收集时间为2—15秒,每小时能分析400个样品(11NN)。Lynch及其同事也报导用感应偶合等离子体原子发射光谱法分析颗粒物(12NN)。Priest及其同事已用质子活化分析法同时测定1—10米³空气样品中的若干种金属

① 钴、铜、银、锰等氧化物的混合物—译注。

(13NN)。

粒度分级装置 近年来研制成功并使用了“二分式”取样器形式的简单粒度分级装置,用以提供可吸入人体的环境气溶胶特性方面的信息。这样取样器分割直径的上限为15微米左右,然后再用冲击式取样器原理将可吸入的颗粒物分割成直径2.5微米以上和以下的两部分。Steven和Dzubay对二分式取样器的研制与测试做了综述(1PP)。Marple和Chien确定了冲击式取样器的理论特性,研究了通过取样头的流速、取样头直径、喷嘴喉管长度以及取样头入口设计对大、小粒子收集效率的影响(2PP)。为了测定二分式取样器入口的取样效能,Wedding及其同事进行了风洞试验,风速为5—40公里/小时,50%分割点在10—22微米之间变化。他们认为二分式取样器的入口需要改进(3PP)。

Friedlander及其同事报导了一种八级(4.0、2.0、1.0、0.5、0.26、0.12、0.075和0.05微米,空气动力学直径,分割效率50%)低压冲击式取样器的研制与校正。当收集表面涂有凡士林时,粒子弹跳和二次夹带现象并不严重(4PP, 5PP)。Brock及其同事报导了一种新的方法,它基于电子学的级联冲击作用,用以测定气溶胶粒子的粒度分布。粒子被充电后收集在冲击式取样器的级板上,级板是绝缘的,作用相当于静电计的栅极。粒子按其空气动力学直径分级,电流用来测定各级板上的沉积率。用这种装置能以实时方式研究大气气溶胶的动态特性(6PP)。

Cheng和Yeh研究了粒子在串联冲击式取样器内的弹跳问题,提出了冲击速度、粒子直径和粒子密度三者关系的半经验模式(7PP)。Berner和Luerger报

导了用低压串联冲击式取样器测得的气溶胶的质量粒度分布(8PP)。

Fuzzi及其同事介绍了一种新型线性冲击式取样器,用于雾滴取样。这种装置可把样品的变化减至最小,且取样时间极短(约0.03秒)(9PP)。

有一种携带式可吸入颗粒物监测装置系基于一台旋风分离器。详细介绍了这种装置的设计及性能指标(10PP)。对旋风分离器用于环境空气气溶胶的粒度选择性取样做了研究,其50%分割点为2.5微米(11PP)。

近来的研究成果仍然表明,自动凝聚核计数器的响应取决于粒子的粒度(12PP, 13PP)。Plomp及其同事对八种不同型号和厂家的凝聚核计数器做了对比,发现凝聚核之间有很大差异。他们提出,即使是新的凝聚核计数器也必须重新进行校正(14PP)。Hogan报导同一类型的五台计数器其结果非常接近,同时强调了操作技巧和校正设备稳定的重要性(15PP)。用可溶性盐溶液产生的多分散气溶胶测定了凝聚核计数器的粒子粒度检测效率(16PP)。

用一台5毫瓦的He—Ne激光器改装成同轴中心照射,改善了凝聚核计数器的检测极限(17PP)。Madelaine及其同事报导用乙醇作为凝聚核计数器的冷凝气(18PP)。有三种形式的扩散电池组已用来测定放射性气溶胶和不活泼凝聚核的粒度分布(19pp)。介绍了一种扩散式取样器的校正手续,该取样器系用于检测自由的氧子系产物(20PP)。

Handa及其同事报导了一种改进的光学粒子计数器,用以检测直径0.06—10微米的微粒(21PP)。粒子多普勒频移光谱法已用来检测直径2—40微米的粒子(22PP)。一种纤维状气溶胶监测器已

表1

EPA 质量保证处报告

报告号 ^a	日期	题目
环境空气检测方法		
EPA-600/7-77-128	11/77	空气中硫酸盐检测用湿化学方法和仪器方法的对比
EPA-600/4-78-018	4/78	用联邦参考方法收集二氧化硫时湿度稳定性的改进
EPA-600/4-78-024	5/78	环境空气中二氧化硫的火光光度法检测
EPA-600/4-78-047	6/78	悬浮颗粒物测定用大容量取样法流量校正手续的研究
EPA-600/4-78-048	8/78	环境空气中多氯联苯(PCBs)的取样与分析方法
EPA-600/4-79-057	9/79	环境臭氧监测器校正用技术附件
EPA-600/4-79-056	9/79	环境空气监测器臭氧分析器校正时的转换标准—技术附件
EPA-600/4-79-006	2/79	环境浓度的二氧化硫、一氧化氮和二氧化氮装于压缩气瓶时稳定性的评价
EPA-600/4-79-028	4/79	硫酸盐分析方法的改进与评价(一)
EPA-600/4-80-024	4/80	硫酸盐分析方法的改进与评价(二)
EPA-600/4-80-025	5/80	环境空气中苯的监测—六城市24小时累积取样
固定源检测方法		
EPA-600/4-77-026	5/77	固定源氯乙烯监测方法的标准化
EPA-600/4-77-030	6/77	S型指示管(Pilot Tube)准确性的研究
EPA-600/4-77-050	9/77	EPA方法13A和方法13B的协作研究
PB-278-849/5 BE		
EPA-600/4-77-048	11/77	焚化厂、电容器厂和变压器厂多氯联苯排放物的测定方法
PB-276-745/7 BE		
EPA-600/4-78-057	9/78	Tedlar塑料袋用于盛装污染源浓度水平的气态苯样品
EPA-600/4-78-056	8/78	EPA方法106(氯乙烯)作为固定源排放物标准化检测方法的协作试验
EPA-450/2-78-038	8/78	烷基铅生产厂烷基铅排放物的测定手续—铅具厂补充指示中的附录B, 111-128页
PB-286-409/8 BE		
EPA-450/2-78-038	8/78	固定源无机铅排放物的测定手续—铅具厂补充指示中的附录A, 79-110页
PB-286-409/8 BE		
EPA-600/4-79-058	9/79	污泥焚化厂汞排放物测定用的试验方法
EPA-600/4-79-025	3/79	卤代烃, 第一卷, CCl ₄ 、C ₂ H ₄ Cl ₂ 、C ₂ Cl ₄ 和C ₂ HCl ₃
EPA-600/4-79-042	6/79	适用于标准烟囱测试装置的角度流速不敏感指示管
EPA-600/4-80-018	3/80	EPA方法8的评价研究
EPA-600/4-80-022	4/80	EPA方法5和17用于非金属矿石厂的对比试验
EPA-600/4-80-023	4/80	EPA方法15和16(还原硫化物)改进方法的研究
EPA-600/4-80-029	5/80	用EPA参考方法5、6和7(1978)开展实验室间污染源性质普查的小结
质量保证手册		
EPA-600/9-76-005	3/76	空气污染检测系统质量保证手册, 第一卷: 原则
PB-254-658/8		
EPA-600/4-77-027(a)	5/77	空气污染检测系统质量保证手册, 第二卷: 环境空气专用检测方法
EPA-600/4-77-027(b)	8/77	空气污染检测系统质量保证手册, 第三卷: 固定源专用检测方法

^a PB报告由商务部国家技术情报服务处提供; EPA报告由美国环境保护局城市环境研究所(CERI)研究和展览办公室(ORD)技术刊物组提供; 质量保证手册由美国环境保护局质量保证处和环境监测系统研究所(MD-77)提供。