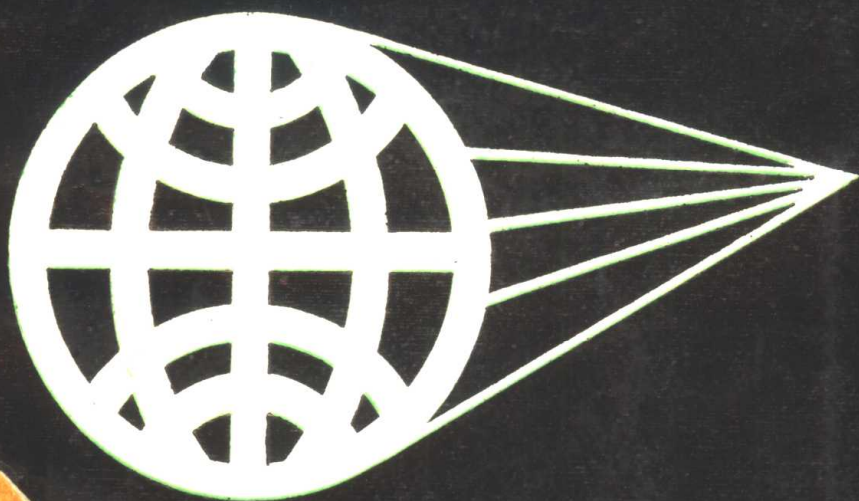


空气中污染物的监测

——核查化学裁军的大气监测方法

〔芬兰〕约尔马·K. 米耶蒂宁 等编



中国环境科学出版社

空气中污染物的监测

——核査化学裁军的大气 监测方法

[芬兰]约尔马·K·米耶蒂宁等 编

吴晓乾 唐 虎

周金琴 肖光禄 陈良润 译

冷文宣 吴晓乾 校

中国环境科学出版社

1990

内 容 简 介

本书介绍了大气监测中疑难问题及其处理方法；各种污染物的大气传播扩散规律以及空气中污染物的地面和空中（飞机、气球）采样技术。研究了二氧化硫、氮氧化物、碳氧化物、飘尘、烃类、农药、多氯联苯等的监测，同时亦研究了空气中催泪剂（CS、CN、DM、CR）和军用毒剂（沙林、梭曼、芥子气、VX、BZ）的监测；利用监测网点的微机系统立即显示空气污染物（或催泪弹或化学弹）的施放点。

可供环保、人防、化工、军事、防化、气象等部门的管理、科技人员参考，亦是大专院校师生较好的参考书。

Jorma K. Miettinen

AIR MONITORING AS A MEANS FOR VERIFICATION OF CHEMICAL DISARMAMENT

The Ministry For Foreign Affairs Of
Finland, Helsinki, 1985

空气中污染物的监测——核查化学裁军的大气监测方法

〔芬兰〕约马尔·K.米耶蒂宁等 编

吴晓乾 唐 虎

周金琴 肖光禄 陈良润 译

冷文宣 吴晓乾 校

责任编辑 吴淑岱

中国环境科学出版社出版

北京市朝阳区新源印刷厂印刷

北京崇文区东兴隆街69号

新华书店总店科技发行所发行 各地新华书店经售

1990年5月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1990年5月第一次印刷 印张：10¹/₄ 插页：

印数：1—3000 字数：230千字

ISBN 7-80010-677-2/X·366

定价：5.00元

译 者 的 话

人们一分钟也离不开空气。空气污染自然是每个人所关心的问题。

空气中的污染物，一般是工业的迅速发展而造成的，有些是突发事件。例如1976年意大利塞文索事故，高毒性的2, 3, 7, 8-四氯二苯并-对-二噁啉扩散沉降到的地区达24ha；1984年印度博帕尔市发生的异氢酸甲酯泄漏事故以及1981年苏联的切尔诺贝利核电站爆炸事故等都对空气造成严重地污染。还有些污染毒物，是由于化学武器的试验、贮存泄漏和使用所造成的。

本书原名“Air Monitoring as a Means for the Verification of Chemical Disarmament”（核查化学裁军的大气监测方法），是芬兰为了通过大气监测来核查化学裁军，集中了芬兰国内高等院校、国防军内外等十二所研究机构，29名专家、教授的研究成果、由11名专家执笔撰写的。

本书介绍了大气监测中疑难问题及其处理方法；各种污染物的大气传播规律以及空气中污染物的地面和空中（飞机、气球）采样新技术。研究了二氧化硫、氮氧化物、碳氧化物、飘尘、烃类、农药、多氯联苯等的监测。同时亦研究了空气中催泪剂（CS、CN、DM、CR）和军用毒剂（沙林、梭曼、芥子气、VX、BZ）的监测；利用监测网点微机系统立即显示空气污染物（或催泪弹或化学弹）的施放点技术。

同时，我们建议，我国的环境监测站网点可以考虑增加

监测军用毒剂方面的内容，作为备战的一项措施。

柳庸行教授对本书进行了总校，我们对此表示衷心感谢，另外，向在本书翻译和出版过程中帮助和支持我们的李信业、张彤、张炳安、曹宝瑜、杨磊、陆祖明、李级增、刘喜元、金宝源、冯朝阳等同志表示感谢。由于我们水平有限，书中错误之处，希读者批评指正。

本书可供环保、人防、化工、军事、防化、气象等部门的管理、科技人员使用，也是大专院校师生较好的参考书。

译 者

1989.11.28

目 录

第一章	绪论	(1)
第二章	对外界大气监测的可能性	(7)
第三章	大气监测的任务	(10)
§ 3.1	现存化学武器的销毁	(11)
§ 3.2	是否履行“不生产”的核查	(11)
§ 3.3	对可疑施毒的核查	(12)
§ 3.4	禁止发展新化学战剂	(13)
§ 3.5	随机进行大气遥测	(13)
第四章	大气监测的方法	(15)
§ 4.1	现场监测方法	(17)
§ 4.2	近现场的监测方法	(19)
§ 4.3	大气遥测	(19)
	参考文献	(28)
第五章	大气弥散	(31)
§ 5.1	大气扩散计算	(31)
§ 5.2	施放条件	(34)
§ 5.3	传输的计算	(35)
§ 5.4	大气扩散	(38)
§ 5.5	远距离弥散	(39)
§ 5.6	估算毒云中浓度分布的简易方法	(40)
	参考文献	(42)
第六章	大气中化学战剂的变化	(43)
§ 6.1	对流层概述	(43)

§ 6.2	气溶胶的物理变化	(45)
§ 6.3	毒剂的化学变化	(47)
§ 6.4	大气中的化学 反应	(48)
	参考文献	(51)
第七章	大气中的杂质成分	(53)
§ 7.1	矿物性燃料不完全燃烧产生的污 染物	(54)
§ 7.2	烃类的天然 源	(59)
§ 7.3	多氯联 苯	(59)
§ 7.4	二苯并-对-二噁啉类和二 苯并呋喃类	(60)
§ 7.5	农 药	(61)
§ 7.6	其它空气杂 质	(62)
§ 7.7	无机污 染物	(63)
§ 7.8	空气杂质对化学战剂分 析方法的影响	(63)
	参考文献	(64)
第八章	采样技术的 评价	(67)
§ 8.1	颗粒物的采 集	(69)
§ 8.2	挥发物的吸 附	(74)
§ 8.3	低温捕集	(79)
§ 8.4	降水净化	(80)
§ 8.5	干沉降	(84)
	参考文献	(85)
第九章	大容量空气采 样试验	(89)
§ 9.1	常规装置内用PUF与XAD-2树脂相结合捕集气态 和颗粒状化合物	(89)
§ 9.3	径向吸附柱采样装置	(93)
§ 9.2	飞机采样	(106)
	参考文献	(111)
第十章	禁用化合物的 鉴定	(112)
§ 10.1	试样净化和预分离	(112)

§ 10.2 质谱分析.....	(117)
参考文献.....	(136)
§ 10.3 酶分析法.....	(137)
参考文献.....	(148)
§ 10.4 高效液相色谱分析法.....	(148)
参考文献.....	(191)
§ 10.5 高分辨气相色谱分析法.....	(192)
参考文献.....	(272)
§ 10.6 保留“色谱”测定法.....	(274)
参考文献.....	(316)
第十一章 结 论	(317)
缩写符号.....	(318)

第一章 绪 论

芬兰关于核查化学裁军的研究计划是根据1973~1983年鉴定大量化学战剂数据基础上而建立的。1984年对选用的各种有效的核查科学方法进行了技术评价，目前这项计划已经进入研究各种专门技术应用的新阶段。

本课题主要研究将来不一定按照国际协定而进行监测的各种技术，特别是研究外界大气的遥测技术。因为大气监测不一定要求非在现场检查不成，因此它是一种非干扰性的核查方法。然而，大气遥测仅能检测所谓用实毒或模拟剂进行的军事训练或因事故大量泄漏时的有毒气氛，这是由于检测成功与否只取决于初始浓度的高低。

本课题的第一部分介绍从地面上或用飞机在距地面一定高度上采集大量空气试样的一些研究方法。还介绍了开发的、适合于鉴定严重污染城市大气中痕量化学战剂的一些新方法。对于具体的核查任务，大气遥测的一些新技术应用留待本课题的第二部分介绍，因为这些技术尚未发展到实用阶段。

为有助于裁军谈判，在本书的第二到第八章中简单介绍了大气监测的一般性问题及其可能性。在第二章中概述了化学战剂释放到大气中以后的性能；第三章讨论了采集大气试样的各种核查任务，而第四章讨论了现有的、可能适用的大气遥测的各种方法。虽然本书着重介绍大容量空气采样和分析（在第九和第十章详细叙述），对傅里叶红外光谱、激光雷

达和相干反斯托克斯-拉曼光谱等光学分析方法的评价编入第四章。

有机分子的远距离传输是一个复杂的过程。分散在大气中毒剂的计算方法常常可以用来判断该毒剂的施放点，这将在第五章中评述。对于核查任务来说，大气遥测的实际可能性取决于例如毒剂的大气降解、毒剂在该地带的沉积和雨水冲洗等参量，同时还需要估算这些参量的大小。鉴于上述理由，又因为在现有文献中从未报道过，因而对几种化学战剂的大气传输扩散进行了试验研究。

涉及影响传输扩散的种种复杂过程和主要特性，只就传输扩散作了一些简要的文献综述，概括地编入第六章内，有关这方面的内容当时仍在继续研究。第七章简单综述了影响化学战剂检测极限的大气本底杂质，并把本课题所进行的试验初步结果一并编入本书之中。

在第八章中评述了用于大气分析可能采集的各种试样，并详细讨论了所研究的各种采样技术。为了确定有机分子因降水冲洗和清除作用的重要意义，除大气采样以外，还编入了讨论雨水中有机化合物的采集和分析问题。在第九章中介绍了三种大容量空气的采样试验。其中二个试验是在地面进行的，一个是在1500m高空进行的。

在第十章中详细介绍了大气监测的分析技术，还介绍了一种新的鉴定技术，即扩展的常规气相色谱，我们称之为保留“色谱”测定法的化学战剂鉴定技术。由于这是一项不了解的技术，所以通过一些典型的有机化合物以及化学战剂予以说明。同时还对A.2报告中介绍的两级气相色谱保留指数监测系统的可能性作了评述，并介绍了色谱保留指数重现性的详细研究结果，以及监测化学战剂用的最灵敏的选择性质

谱技术。本章中还述及鉴定四种最重要神经毒剂的使用酶检测的液相色谱方法。

我们研究大气监测的最终目的是要叙述连续采集空气试样、鉴定化学战剂的自动大气监测站的应用评价。目前已有能自动对若干气象参数显示数据的气象站。有些气象站还配备了能自动分析诸如硫、氮等氧化物的无机污染物的仪器。希望将来有自动分析有机化合物，尤其是分析化学战剂的综合设备。能同时获得化学分析数据、气象条件的有关参量，并结合其它一些数据，就有可能估算出试样中测到的化合物的施放点。如果检测到禁用的毒剂，就可执行复杂的程序，以便证实这个结果。

能鉴定禁止使用的化学战剂的监测站网，类似于目前监测核试验和地震测试的站网。

与化学战剂相类似，诸如多环芳烃和有机氯化物都能加以检测和鉴定，并可以根据其大气传输来断定其可能滥放的污染物。这样一种综合性的采样和分析系统，不但可引起为空气污染物而操心的管理机构的注意，而且也会引起维护全球利益的国际性组织的关注。

今年的试验选用沙林、梭曼、塔崩、VX、芥子气、CS和BZ为试验用的典型毒剂，(见表1.1)，这些毒剂从易挥发的液态沙林到非挥发性固体BZ，物理性质的变化范围很大，当其以气相或气溶胶形式作用时都是有活性的。神经性毒剂鉴别用的数据编入B.1报告中，而非有机磷战剂鉴别用的数据可参见B.3报告。

神经性毒剂，尤其是VX的溶液，发现含有降解产物。在本书中，没有述及大容量空气浓缩试样中降解产物的检测，这些内容将在以后报道。

表 1.1 选 用 的

序号	简称	化 学 名 称	分 子 式
3	沙林	甲氟磷酸异丙酯	$C_4H_{10}O_2FP$
8	梭曼	甲氟磷酸频哪基酯	$C_7H_{16}O_2FP$
28	塔崩	二甲氨基氰磷酸乙酯	$C_5H_{11}N_2O_2P$
45	VX	o-乙基-S (α-二异丙胺乙基) 甲基磷酸酯	$C_{11}H_{26}NO_2PS$
1007	芥子气	α, α'-二氯二乙硫醚	$C_4H_8Cl_2S$
1001	CS	2-氯苯亚甲基丙二腈	$C_{10}H_5N_2Cl$
1012	BZ	二苯羟乙酸-3-唑啉环酯	$C_{21}H_{23}O_3N$

化 学 战 剂

结 构 式	分子量	冰 点 (°C)	沸 点 (°C/mmHg)
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CHO}-\text{P}(=\text{O})(\text{F})- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	140.1	-56	147
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{C}-\text{CH}-\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{F})- \\ \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{CH}_3 \end{array} $	182.1	-80	167
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{N}-\text{P}(=\text{O})(\text{CN})- \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}- \end{array} $	162.1	-49	246
$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-\text{P}(=\text{O})(\text{SCH}_2\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2)_2) \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	267.3	-30	300 100/0.25
$ \begin{array}{c} \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \\ \\ \text{S} \\ \\ \text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl} \end{array} $	159.1	14	216~218
$ \begin{array}{c} \text{Cl} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}=\text{C}(\text{CN})_2 \end{array} $	188.6	93-96	310~315
$ \begin{array}{c} \text{OH} \quad \text{O} \\ \quad \\ \text{C}_6\text{H}_5-\text{C}-\text{C}-\text{O}-\text{C}_5\text{H}_4\text{N} \\ \\ \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} $	337.4	189-190	~322

• 20°C时

续表

序号	简称	化学名称	水的溶 解 度 (%)	25℃时的 挥 发 度 (mg/m ³)	在25℃ 时的状 态	在25℃时 的蒸气压 (mmHg)	密 度 (g/ cm ³)
3	沙林	甲氟磷酸异丙酯	∞	16.400	液态	2.2	1.0887
8	梭曼	甲基氟磷酸频哪 酯	1.5	3.060	液态	0.31	1.022
28	塔崩	二甲氨基氰磷酸 乙酯	12	576	液态	0.07	1.073
45	VX	o-乙基-S(α-二 异丙胺乙基) 甲基磷酸酯	1~5	3	液态	0.00011	—
1007	芥子气	α, α'-二氯二乙 硫醚	0.05	930	液态	0.72	1.27
1001	CS	2-氯苯亚甲基丙 二腈	0.004	0.7*	固态	—	—
1012	BZ	二苯羟乙酸-3- 唑啉环酯	低	—	固态	—	—

第二章 对外界大气监测的可能性

在大气的传输中，化学物质可以随主风传遍世界各地，飘浮几周或几个月。在核试验中释放到大气中的放射性尘埃，以及诸如杀虫剂等某些持久性化学物质的这种传输过程已有许多资料记载，尤其是众所周知的与酸雨有关的远距离传输的酸性物质。

释放到大气中的化学战剂有的是偶然的，有的是有意的。因此，其中有纯毒剂或是毒剂与溶剂或其它配合剂的混合物。易挥发的毒剂散发以后很快就汽化，随后蒸汽就继续扩散。通常向上扩散，结果蒸汽冷凝成液滴并形成气溶胶，那就是在某种气体中的固体或液体微粒或在微粒上吸附着蒸汽的混合物。

如果使用的是配方毒剂或事故中释放出来溶有毒剂的混合液，则配方液中的溶剂最终会蒸发，可能使液体或固体毒剂以微小的气溶胶形式飘留在空气中。毒剂也可以以气溶胶形式施放。

以上述形式施放时，便能形成气溶胶云团，所产生的云团大小取决于毒剂的施放量和特定的分散方法。由于气溶胶具有两相性，因此在短时间内就可能产生变化，难以评价其效应。一开始气溶胶粒子云很浓密，后来由于沉积、冷凝、凝固和团聚作用而迅速下降。随着液体或固体微粒数目的减少，平均粒度则增大，上述过程进行得相当快，结果形成了近乎稳定的气溶胶浓度，被稀释在周围空气中而进行传输扩

散。

气溶胶在大气中进行传输扩散时，与其本身粒度和质量以及主要气象条件有关。粒度为 $0.1 \sim 2\mu\text{m}$ 的气溶胶可以传播到很远的距离，而粒度大于 $10\mu\text{m}$ 的气溶胶由于地心引力的作用，几小时内就从大气中沉降下来。气温及风速决定着毒剂的蒸发速度，垂直方向的气温变化影响着大气的稳定度，大气稳定性又影响毒剂的扩散。释放毒剂时，大气层愈稳定，毒云就愈浓密。在稳定条件下，远距离传输的可能性要大些。在非稳定条件下，毒云很快就会被驱散。毒剂停留在大气中的时间愈长，其化学变化可能性愈大。在对流层中（高达 $10 \sim 12\text{km}$ ），毒剂会受到空气的局部化学成分、太阳辐射能量，温度和湿度的影响。当气态的毒剂最初吸附在液滴或气溶胶粒子上时，可能会发生均匀的气相反应，或在液相中发生不均匀光解作用以及诸如与臭氧、羟基、过氧化氢、有机过氧基以及氮氧化物等反应而发生变化。

如果化学战剂在传输中能耐化学变化，则距施放点很远处也能迅速地检测出来，通过变化产物检测毒剂是不甚明确的，有时甚至根本不可能。毒剂在大气中的稳定性问题从未在公开出版的文献中报道过。

在大气中，毒剂不仅可以变化，而且还可以通过干法和湿法两种主要沉降过程把它们物理地除去。干沉降中，蒸汽和微小的气溶胶粒子（ $<10\mu\text{m}$ ）是通过湍流扩散沉降的，而粗粒子则由重力作用沉降的。湿沉降包括如下诸过程：1）雨水清除，蒸汽和气溶胶被云中水滴清除并随降水而沉降；2）冲洗，雨云下的蒸汽或气溶胶被降水排除；3）雾除，蒸汽或气溶胶被雾中的水滴清除。

对此核查为目标的大气监测法，取决于在大气中用光

学方法或用采集空气试样分析其浓度的方法检测化学战剂的可能性。空气试样可以在地面上采集，也可以借助于悬浮气球采样器和在某个高度上用飞机进行采集。

城市中采集空气试样进行分析的一个主要难点是由于严重污染，周围空气的本底较高。从这样的基质中分析毒剂，并达到合理的检测限，则需要专用的而且高度精确的分析方法（见图2.1）。

有效地利用大气监测法作为核查目标的前提是：合理而精确的气象数据以及发现远距离传输中毒剂轨迹和施放源的计算模式。

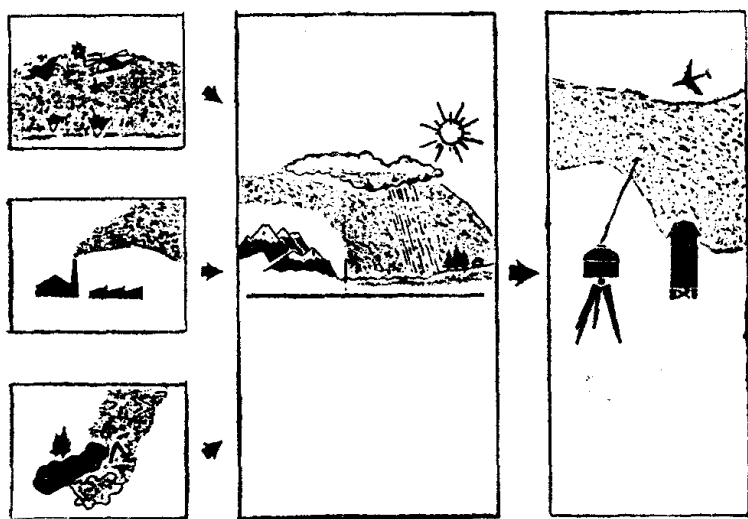


图 2.1 化学战剂施放条件、传输和检测的图解说明