

尘毒监测与质量控制学习班 参 考 资 料

中国预防医学中心卫生研究所

1984年11月

目 录

- 1、采集气溶胶的滤料选择 徐伯洪
- 2、个体剂量计 徐伯洪
- 3、气相色谱法—浓缩进样 杭世平
- 4、实验室标准气的配件 杭世平
- 5、分析质量控制 缘引林

采集气溶胶的滤料选择

徐伯洪

采集空气中气溶胶的方法常用的有冲击式吸收管(瓶)、滤料采样夹、静电沉降器和撞击式分级采样器等法。为了采集可吸入尘,已有带“旋风”的采样器。目前,最常用的还是滤料采样方法。它具有操作简单,使用设备材料便宜,采得的样品通常体积小,易于存放和较长时间保存,携带方便,不易破损;可根据分析需要选择合适的滤料、抽气动力、采样流量和滤料大小等。这里主要介绍滤料采样所用的滤料及其选择问题。

一、常用滤料 目前用于采集气溶胶的滤料种类很多,而且不断增加,使用较多的有纤维素滤纸、玻璃纤维滤纸、测尘滤膜、薄膜滤膜(微孔滤膜)和核孔滤膜等。

1、纤维素滤纸 由纯化过的天然纤维素浆制成,由许多粗细不均的纤维交织成网状,形成大小和形状不规则的孔隙。滤纸厚度较厚,一般接近 $250\text{ }\mu\text{m}$ 。常用于气溶胶采集的是慢速定量滤纸,国内多用新华牌红带滤纸,国外多用Whatman NO. 41。这类滤纸的优点是灰分低,机械强度好,来源广,较便宜。缺点是质地,孔隙不均匀,采样效率不稳定;特别是小于 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的颗粒,阻留效率低。吸湿性较大,使准确称重困难;采集的气溶胶颗粒不仅分布在表面,而且进入滤纸内,造成洗脱不易完全。如采集氧化镉尘后,用 3NHCl 浸泡振摇 $30'$,洗提回收率约 87.3% 。通气阻力高,且随气溶胶的负荷量增加而迅速上升,随采样时间增长,阻力上升,流量下降,以致影响采样体积的测量和测定结果。因此,纤维素滤纸已逐渐被其它

滤料代替。

2. 玻璃纤维滤纸 由纯的玻璃纤维(加或不加粘合剂)制成,细微的纤维交织成网状,形成的孔隙不规则但较细。滤纸厚度一般小于 $1000\mu\text{m}$ 。其优点是亲水性差;耐高温,可在 $400\sim 500^{\circ}\text{C}$ 烘烤;阻力小,因膜厚、孔细,故采样效率较高;但对小于 $0.1\mu\text{m}$ 颗粒,阻留率也不高。可用苯、水或硝酸等萃取收集在它上面的颗粒;所以适用于高容积采样。它的缺点是灰分高(金属空白值高),用纯石英制的玻璃纤维滤纸可改善空白值;消解难,需用氢氟酸消解之;机械强度较差,质地疏松,尤其是不加粘合剂的,在操作过程中,可能因纤维脱落而造成重量分析的误差。

3. 测尘滤膜 由过氯乙烯纤维素制成,其纤维粗细介于滤纸和玻璃纤维滤纸之间,孔隙也是不规则的。它的厚度一般小于 $100\mu\text{m}$ 。其优点是亲水性差;阻力小;有较大的静电吸引力;在相当条件下,采样效率较高;溶于丙酮,醋酸乙酯等有机溶剂;机械强度较好。缺点是消解较困难,若加高氯酸消解,常出现剧烈氧化而爆燃现象;用硫酸消解需要较长的挥干时间。不耐热,遇热发生变形。滤膜正反面表现不同的采样性能,用反面采样,随着负荷的增加,平行样品的结果差别增大。〔11〕

4. 微孔滤膜 是有机薄膜的一种。最常用的是硝酸纤维素和醋酸纤维素制成的滤膜。我国现在生产的多为硝酸纤维和醋酸纤维混合滤膜,〔1〕〔2〕这种混合滤膜比纯纤维滤膜有较好的性能。它的优点是质轻、表面光滑,厚度约为 $150\mu\text{m}$;灰分可忽略不计,金属元素的空白值低;能溶于丙酮、甲基异丁酮、醋酸乙酯等有机溶剂,混合纤维滤膜的溶介性小于纯硝酸纤维滤膜;能溶于热的浓酸(如硝酸、盐酸和硫酸等);有利于消解和分析操作;采集的气溶胶颗粒沉积在

表面和浅表，易于洗脱或用于显微境观察，例如采集氧化镉尘后，用 3 NHCl 浸泡摇 30'，洗脱回收率比滤纸高，为 100 %；微孔滤膜可在沸水中煮沸，乃至高压蒸煮。孔呈筛孔状，孔径较均匀，使用时，可选择不同孔径（0.1~1.2 μm ）的滤膜；阻力低于定量滤纸，高于玻璃纤维滤纸和测尘滤膜；采样效率高，因微孔滤膜有一定的静电吸引作用，所以，即使用大孔径采集小颗粒，也有高的采样效率，例如用 0.8 μm 孔径的微孔滤膜采集铅烟，采样效率可达 99.4 % 以上。微孔滤膜的缺点是机械强度较差，在干燥条件下，容易折裂。

5、核孔滤膜 由聚碳酸酯薄膜在核反应堆中经核裂变碎片击穿成孔，再经化学腐蚀形成所需大小的孔径而制得。它的优点是质轻，膜很薄，厚度仅约 10 μm ，质地均匀透明，而且不亲水，很适用于灵敏的重量分析；孔径均匀，可以选择所需的不同孔径（0.2~8 μm ）；孔呈园柱状且垂直于滤膜表面，可以根据孔径、采样流量等，用空气动力学方法计算出理论采样效率；〔7·8〕质薄透明，表面光滑，适合于显微镜和电子显微镜观察；机械强度好。缺点是孔较少，又呈园柱状，故采样效率低于微孔滤膜；制造较复杂，因而来源少、价格贵。

6、银薄膜 是由细微的金属银粒烧结而成的，具有有机薄膜的相似结构，厚度一般为 50~100 μm 。其优点是孔径均匀；可在 -129~407 $^{\circ}\text{C}$ 范围内使用；抗化学腐蚀，能采集酸碱气溶胶以及带有机溶剂的有机物（如煤焦油沥青等挥发物）的样品；经处理后，可重复使用；可用于采集空气中石英，作 X 线衍射分析。其缺点是价格贵，含有微量金属杂质。

图 1 是四种滤料的扫描电镜的照片，可以清楚地看到这几种滤料的细微结构的共同点和不同点。慢速定量滤纸，测尘滤膜和玻璃纤维

滤纸都是有粗细不同的纤维网织而成，形成不同大小和形状的孔隙，因此，它们具有相似的采集气溶胶的性能。从纤维直径来看，玻璃纤维滤纸<测尘滤膜<滤料定量滤纸，滤料厚度则玻璃纤维滤纸>慢速定量滤纸>测尘滤膜，仅从滤料的结构而言，采样效率应为玻璃纤维滤纸优于测尘滤膜和慢速定量滤纸。实验结果也证明了这一点。〔9.10〕

微孔滤膜和核孔滤膜有相似的细微结构，为较均匀孔径的筛网结构，微孔滤膜所示的孔径是平均值，如图中孔径为 $0.8\mu\text{m}$ ，实际上小的只有 $0.3\mu\text{m}$ ，大的可达 $1\mu\text{m}$ 以上，但 $0.8\mu\text{m}$ 为主。核孔滤膜的孔径大体上一致，但单位面积内的孔数较少。

银薄膜不同于上述滤料，它是由银粒烧结成筛网状，构成不规则的孔隙，在比较均匀的孔隙间，夹杂着一些大孔隙。

二、滤料的选择

滤料的品种很多，上面仅介绍了最常用的几种。一种理想的滤料应具备机械强度好，理化性质稳定，采样速度宽，采样效率高，空白值低，易进行处理等性能。在选择滤料时，主要根据采样和分析的需要。采样环境的条件等来选择性能合适的滤料。

(一) 采样和分析的需要

1. 采样效率要高，这是首先要考虑的因素。采样效率有颗粒采样效率和质量采样效率，前者指被采集的气溶胶颗粒占颗粒总数的百分比，后者指被采集的气溶胶颗粒的重量占气溶胶颗粒总重量的百分比。当所有颗粒大小相同时，这两种效率才在数值上相等，在实际情况下，几乎总是质量采样效率高于颗粒采样效率。当采集颗粒物质的总质量浓度时，或采集气溶胶组成的质量浓度时，我们注重的是质量采样效率。在研究气溶胶颗粒分散度时，则注重颗粒采样效率。不同的滤料在不同采样速度下，对不同的粒径有不同的采样效率，图2表

示了核孔滤膜的理论计算采样效率曲线，〔7〕在一定的采样速度下，小颗粒因扩散、大颗粒因惯性碰撞而有效地被收集，中等大小的颗粒，在采样效率曲线上呈一最小，其位置随采样速度的增加向较小粒径方向移动。

采样效率与滤料的孔径、气溶胶颗粒直径和采样速度等有关。由于滤料采集气溶胶的机理是多方面的，包括阻截作用，惯性碰撞作用、扩散作用、静电吸引和重力作用等，不同于机械筛子的作用，在滤料孔径与颗粒直径的情况下，滤料仍能获得满意的采样效率。例如用孔径为 $1\text{ }\mu\text{m}$ 的核孔滤膜采样速度为 $0.4 \sim 1.2$ 升/分采集超细气溶胶（粒径 $0.062 \sim 0.071\text{ }\mu\text{m}$ ），平均采样效率可达 92.6% 。〔12〕

图3是定量滤纸的采样效率与采样速度的关系，对于 $0.3\text{ }\mu\text{m}$ DOP 气溶胶，采样速度低，采样效率也较低，所以，滤纸要获得高的采样效率，必须在较高采样速度下采样。微孔滤膜和核孔滤膜的孔径小而均匀，采样效率高。在采样速度大的情况下，较大颗粒可在光滑的表面上发生弹性碰撞，颗粒出现“弹回”而影响收集。

2、符合分析的需要。在化学分析中，要从大量的粉尘中测定微量乃至痕量的元素，若分析分析的灵敏度低，或空气中气溶胶的浓度低，则需要采集大量空气，在选择滤膜时，必须选择采样流量大，并能承受足够量的颗粒，而不产生脱落现象的滤料，或者采用大的滤料夹，加大有效采样面积。玻璃纤维滤纸和测尘滤膜阻力小，采样流量大，微孔滤膜的采样流量也较大。随着滤膜上颗粒的沉积，阻力不断增加，流量不断下降。但是，不同滤料阻力改变不同。由于颗粒直径和采样速度的不同，颗粒在薄膜滤膜上的沉积部位有所不同，采样速度大，颗粒大，它的惯性就大，容易碰撞沉积于滤膜的表面上；颗粒小，采样速度小，颗粒多扩散沉积于滤膜表层；采样速度较大，较大

的颗粒可受静电吸引沉积于孔边上。颗粒沉积在滤膜表面上，对阻力影响小；沉积在孔边或孔壁上，对阻力影响大。因此，薄膜滤膜（包括微孔和核孔滤膜）可得到如图4的负荷量与阻力增加的曲线，曲线第一部分几呈水平，即阻力几乎不随颗粒负荷量的增加而上升；当颗粒增加到一定量时，阻力迅速上升〔1，8〕。滤纸等纤维素滤料则不同，颗粒沉积在纤维交织成的孔隙中和纤维上，对孔径影响大，所以，滤料的阻力随颗粒负荷量的增加迅速上升（图4）〔1〕。表1列出了常用滤料的阻力与采样速度。因此，在采样时，不应超过滤料的负荷量，否则，阻力上升，影响采样速度，以及采样体积，从而影响测定结果。根据分析所需样品量，选择适宜的滤料。

在需要进行显微镜或电镜观察气溶胶颗粒直径和形状时，宜选择表面沉积型的滤料，如微孔滤膜和核孔滤膜。同样，在进行放射性颗粒测量的某些情况下，尤其是核孔滤膜更为适用。

欲进行称量分析的采样，宜选用亲水性差的滤料。各种滤料具有不同的吸湿性，图5和图6是两种滤料从干燥器中取出后，吸湿量随时间的变化情况〔13〕。核孔滤膜虽属不亲水性，但也吸附空气中水份；微孔滤膜的吸附水份远远高于核孔滤膜。同时可以看到：滤料的吸湿是很快的，在头1分钟内吸湿量直线上升，3—5分钟后达到平衡。因此，在进行重量分析时，采样前后将滤膜放在温湿度相同的天平室内一定时间，是保证称重准确的一个实用手法。

对于大多数化学分析来说，通常要将样品从滤料上转移下来或消解滤料。无机物分析常用湿法消解或高温灰化或低温灰化法先将滤料破坏，再将样品转移入溶液供分析。微孔滤膜消解容易，玻璃纤维滤纸则难。若用酸浸洗法或酸抽提法，也是微孔滤膜和核孔滤膜效果较好。在有些情况下，将滤膜溶于有机溶剂内，供测定用。在有机物或

表2 滤料的空白值

滤料	空白值 (ng/cm ²)											参考文献
	Be	Cd	Co	Cr	Mn	Fe	Ni	Pb	Zn	Cu	As	Sb
新华牌慢速定量滤纸				4	7			6				(1)
测尘滤膜				5	3		<6	>60	40			(1)
上海红光造纸厂 玻璃纤维滤纸	< 0.9			34	11			17.1		1410	7900	(15) (14)
上海第十制药厂 微孔滤膜	<1			2	1		<6	1	30			(1)
Whatman No. 41	0.022	<1			0.66	28		2.0	<30	2.5		(8) (4)
Glass filter 80				80	400	4000	<80	800	16000	20	80	30 (5)
Org membrane 0.3	5	0.02		2	10	30	1	8	2	6		0.1 (5)
Ag membrane 200				60	30	300	100	200	10	20		(5)

表1 滤料的阻力和采样速度

滤料种类	采样速度 (升/分)	阻力 (mmHg)
上+微孔滤膜 φ60mm, 0.8u	20.0	39.5
新华慢速定量滤纸 φ60mm	20.0	>66
Millipore AA φ40mm, 0.8u	10.0	44
醋酸纤维素滤膜 [6] φ47mm, 0.8u	20.6	76.2
银薄膜 (S) [6] φ47mm, 0.8u	21.5	81.0

酸、碱雾的采样时，玻璃纤维滤纸和银薄膜将是可采用的滤料。后者更适用于有机溶剂萃取的情况，因它几乎没有重量的损失。

在作金属元素微量或痕量分析时，滤料的空白值是十分重要的。各种滤料，不同厂家的同类滤料有着不同的空白值。表2列举了国内外几种滤料的空白值。由表看出：玻璃纤维滤纸的空白值高，即使是稀酸浸泡，也有微量元素萃出，所以，用于金属元素分析要慎重。有机薄膜的空白值一般都低。尤其微孔滤膜等更为理想。

在重量分析中，要考虑滤料本身的大小和重量，愈小愈轻则愈有利于准确的，简速的采样和称重，因为所需气溶胶量小，采样时间短，样品浓缩消解处理等操作也简单。另外，还需考虑到在采样和处理过

表 3 用苯萃取后空白滤料的重量损失

滤料种类	重量损失 (mg)	备 注
玻璃纤维滤纸 1106 BH	2.0 ~ 33.0	8 × 10 吋滤料的一半, 无有机固着剂
醋酸纤维滤膜 (Gelman)	12.6	一张 Ø 47 mm, 0.8 u, 三张平均值
醋酸纤维滤膜 (Millipore)	3.7	一张 Ø 47 mm, 0.8 u, 二张平均值
Whatman NO. 41 滤纸	3.0	一张 Ø 4 吋, 四张平均值
银薄膜 (S)	0.0	一张 Ø 47 mm, 0.8 u, 用四位天平称
银薄膜 (L)	0.04	一张 Ø 37 mm, 0.8 u, 四张平均值, 用五位天平称

表4 滤料的最高操作温度和张力强度

滤料种类	最高操作温度 (°C)	张力强度 (磅/吋 ²)
上十厂 微孔滤料	120	3~4 kg/cm ²
Millipore AAO47	125	175
聚氯乙烯滤膜	65	430
尼龙滤膜	75	315
醋酸纤维滤膜	75	800
聚四乙烯滤膜	260	250
核孔滤膜	140	
玻璃纤维滤纸	500	600g
银薄膜	400	

程中，滤料本身的重量变化，特别是重量损失，表3是几种滤料用苯萃取后空白滤料的重量损失〔6〕。在其他操作时，也要注意某些滤料的重量变化。

3. 适合采样的环境条件。在高温环境下采样，需要选用较耐热的滤料。如采集烟囱排出物，和在冶炼炉附近采样等，温度高达四十度以上，辐射热高达10卡/厘米²·分以上，宜使用玻璃纤维滤料或银薄膜等无机滤料。表4是几种滤料的最高操作温度。

在高湿环境中采样，必须选择采样效率基本上不受湿度影响的滤

料。如果滤料的采样效率与静电吸引有关,则在吸湿后静电作用大为减小,从而影响采样效率。另外,像滤纸这样的滤料,吸湿量大后机械强度下降,容易破裂。微孔滤膜吸湿后,对采样效率影响不明显,机械性能尚可得到改善。不同的滤料都能吸附水,不论其亲水性如何,但吸附水量有很大不同;而且空气中含水量越高吸水量越大,图7和图8是几种滤料的吸水量曲线[13]。在同一空气含水量下,纤维素酯滤料的吸水量约为聚氯乙烯和聚碳酸酯滤料的40~50倍。因此,在高湿环境中,宜选择不受或少受湿度影响的滤料。

以上讨论了滤料选择的几个方面,主要是从采样效率和采样的实施以及采样后的分析操作来考虑的。此外在选择滤料时还需考虑到滤料的来源,价格等因素,如作大批量调查时,滤料用量大,就要选择来源有保证,价格便宜的滤料。在质量控制中,还要注意到每批产品和不同产地之间的质量差异。

总的来说,选择滤料时要从多方面加以考虑,首先从测定需要出发,根据所采气溶胶的性状(状态、酸碱性、颗粒大小分布等),和各种滤料的性能,选择合适的滤料。要获得满意的采样效率,必须选择适宜的滤料孔径和采样速度,更重要的是采样速度。在比较各种滤料的采样效率时,最好是在多种采样速度下测定采样效率。

参考文献

- 1、徐伯洪等:国产微孔滤膜采集金属烟尘的性能研究。卫生研究,待出版。1982
- 2、Amer Public Health Assoc: Methode of Air Sampling and Analysis, Led Edition, 187, 1977
- 3、Geladi P. and ADAMS, F: Anal Chim Acta,

105: 219, 1979

4、Geladi P. and Adams, F: Anal Chim Acta,
96: 229, 1978

5、Hwang J. Y: Anal Chem, 44(14): 20A, 1972

6、Richards R. T, Donovan D. T. and Hall J. R:
Amer Ind Hyg Ass J 28: 590, 1967

7、Melo O. T and Phillips, C. R: Environ Sci
Technol 8: 67, 1974

8、Spurny K. R et al: Environ Sci Technol
8: 758, 1974

9、朱宝华等: 中华预防医学杂志, 16: 117, 1982

10、木成义等: 劳动保护技术, 1981: 43

11、耿兴斌: 中华预防医学杂志, 16: 72, 1982

12、Gentry, J. W, Spurny K. R, and SchoermannJJ:
Atmosph Environ, 16: 25, 1982

13、Charell P. R and Hawley R. E: Amer Ind
Hyg Assoc J. 42: 353 (1981)

14、阳州地区卫生防疫站等: 超纤维玻璃纸对空气中铅采样效率
试验小结。(内部资料), 1980年

15、关窝辉等: 空气中铅的阳极溶出伏安测定法。(内部资料)
1980年

图2 核孔滤膜的采样效率曲线

q = 采样速度
(厘米/秒)

孔径: $3.0\mu\text{m}$

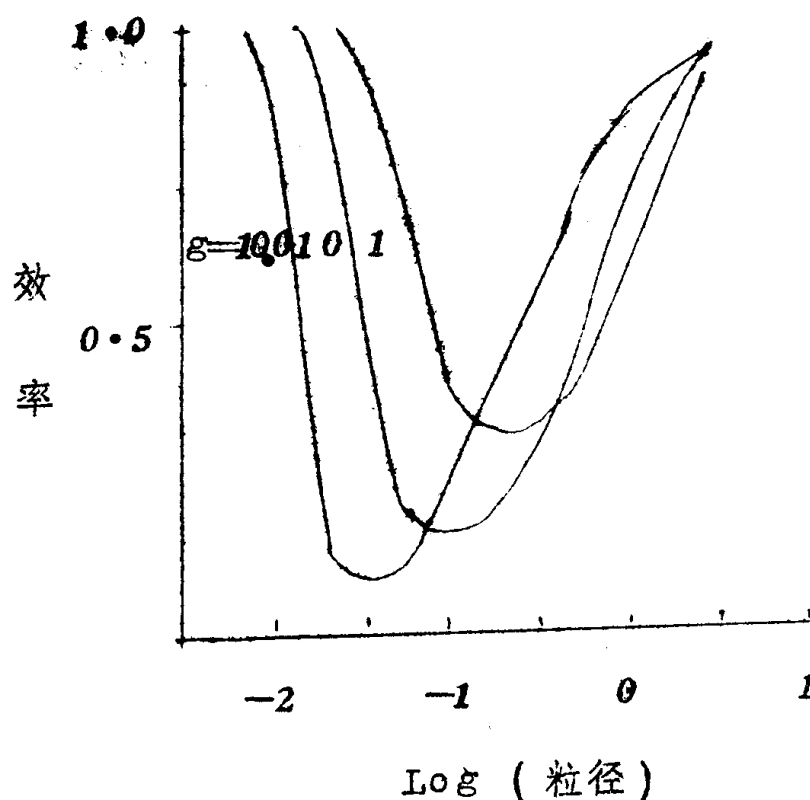


图3 Whatman NO41 滤纸的采样效率与采样速度的关系

