

环境污染分析译文集

第十二集

目 录

(一) 综述、评述

1. 美国空气污染物的分析方法..... (1)
2. 空气污染物的采样、化学特征与致变实验..... (11)
3. 城市大气中有机化合物的分布、收集与分析..... (21)
4. 颗粒物采样和测定的进展..... (37)

(二) 有机污染物的分析

5. 多环芳族化合物的毛细管柱气相色谱法..... (45)
6. 烃及卤代烃化学离子化质谱法..... (60)
7. 地表饮用水中致突变性有机物的GC/MS/COM鉴定..... (74)
8. 用色谱和GC/MS分析水中重点有机污染物..... (92)
9. 气相富集柱与液体色谱的直接连接..... (105)
10. 用激光激发的Shpol'Skii光谱法直接测定煤液化物和页岩油中的多
 环芳烃..... (110)
11. 用氧化裂解和四极质谱检测法测定地面水中有机悬浮物的元素组成..... (113)
12. 施用于农业土壤的城市污泥中的二甲基亚硝胺和二乙基亚硝胺的测定..... (118)

(三) 无机污染物的分析

13. 使用原子吸收分光光度法测定污泥中镉、铬、铜、镍、铅和锌的简便方法
..... (123)
14. 用石墨炉原子吸收分光光度法测定人发中的铊..... (137)
15. 用试镉灵和曲拉通 X-100和分光光度法测定废水中的微量镉..... (140)
16. 利用反应热测定废气中的氮氧化物..... (146)
17. 废水中臭味硫化化合物的分析及其归宿..... (152)
18. 海水中痕量元素测定方法的比较..... (160)
19. 雨水酸度测定中的一些问题..... (167)

(四) 质量控制与标准化

20. 六国悬浮微粒物的空气质量标准、测定方法及空气污染的研究..... (171)
21. 大流量采样器和分级采样器所采飘尘中八种多环芳烃分布的比较..... (174)
22. 制备标准PPM级气体的新方法..... (182)
23. 说明环境数据的简单统计学..... (187)

1、美国空气污染物的分析方法

Morris Katz

加拿大 约克大学

环境保护局的仲裁方法

1971年,环境保护局(EPA)公布了六种空气污染物的仲裁分析方法⁽²⁹⁾,这六种污染物是:悬浮颗粒物、二氧化硫、一氧化碳、光化学氧化剂、非甲烷烃以及二氧化氮。

悬浮颗粒物

测定大气中总悬浮颗粒物用的仲裁方法是基于使用大容量取样器,令空气以 $1.13 \sim 1.70 \text{米}^3/\text{分}$ 的流量通过玻璃纤维滤膜,取样24小时。这种方法在正常情况下可收集直径在 $0.1 \sim 100$ 微米范围内的颗粒物。悬浮颗粒物的质量浓度以微克/米³表示;根据收集到的颗粒物的质量和取样体积,用重量法测定。即使是在大气中颗粒物浓度低至 $1 \text{微克}/\text{米}^3$ 的条件下,用这种取样器以 $1.70 \text{米}^3/\text{分}$ 的平均流量取样24小时,仍能取得足够量的样品。如果大气中的颗粒物水平异常高,取样 $6 \sim 8$ 小时即可获得令人满意的样品。

市、州及联邦有关部门采用这种取样器已有多年的历史。如果要把颗粒物的浓度与其对人体健康的影响联系起来,那末用这种取样器可能会引出错误的结果,因为这种取样器收集的颗粒物粒度范围很宽,而影响人体健康的只是可随呼吸进入人体的颗粒物。能够进入并保留在支气管和肺

内的颗粒物,其直径小于10微米。较大的颗粒物一般可由呼吸系统的口、鼻排出。

另一方面,粒径远大于10微米的非吸入性颗粒也可能对样品的质量浓度有显著影响,因为单位密度的颗粒其质量与其直径的三次方成正比。

这种方法的干扰主要是由空气流量以异常速度锐减所造成的,油性颗粒物,例如光化学烟雾、柴烟或含油滴的其它烟气,都会产生这种干扰。在浓雾或高温条件下,吸湿性或湿的颗粒也会导致滤膜堵塞。因此,用这种取样器测得的真实平均浓度,其准确度取决于空气流量的稳定性。测得的平均浓度其误差可为真实平均浓度的 $\pm 50\%$ 以上,视24小时采样周期内颗粒物质量浓度的变化以及空气流速的降低程度而定。根据协作试验的结果,这种方法重复性的相对标准偏差为 3.0% ,其相应的重现性值为 3.7% 。

二氧化硫

这种仲裁方法基于众所周知的韦斯特-盖克法,在此法中,空气样品内的二氧化硫被四氯汞钾(TCM)溶液吸收,生成一种抗氧化作用的络合物。这种络合物在强氧化剂如臭氧和氮氧化物存在下是稳定的,它与副玫瑰苯胺和甲醛反应生成粉红色的副玫瑰苯胺甲磺酸,后者用分光光度法通过测定溶液的吸光度来测定。这种有色溶液在 $0.03 \sim 1.0$ 吸光度单位或 $0.8 \sim$

27微克亚硫酸盐离子/25毫升溶液(以 SO_2 计)的范围内遵循比尔定律。检测下限为0.75微克 SO_2 /10毫升TCM,它表示在30升空气样品内的浓度为25微克/米³(0.01ppm)。如果所用取样系统的吸收效率是已知的,那末通过加大取样体积即可测定比上述更低的浓度。在仲裁方法规定的条件下,可测定的浓度达1050微克/米³(0.4ppm)。在更高的浓度下,可通过减小取样体积、加大吸收液体积(仲裁方法规定取样1小时用10毫升TCM溶液,取样24小时用50毫升TCM溶液)或适当等分收集到的样品进行测定。

采用下述步骤或加入下述试剂可以消除这种方法的干扰因素:氨基磺酸,防止氮氧化物的干扰;延时,去除臭氧;乙二胺四醋酸二钠(EDTA)和磷酸,去除重金属。用标准样品测得的相对标准偏差为4.6%(95%置信水平)。取样以后贮存期间 SO_2 的损失速度,22℃时仅为1%/天,5℃时贮存30天以后未测到 SO_2 的损失。EDTA的存在提高了 SO_2 在溶液中的稳定性。分析方法的校正和标准化可用经过准确标定的流量计和标准亚硫酸盐溶液的吸光度图线进行。另外,还可以用渗透管和适当的气体稀释系统在恒温条件下制备空气和已知量 SO_2 的混合气。上述仲裁方法对于测定环境空气内的 SO_2 来说是特效而准确的,其标准偏差和置信水平均在规定之内。

一氧化碳

EPA关于CO的仲裁方法是基于CO对红外线的吸收,用发射能量在这一频带内的光源,以非分散光谱法测定。这一光能被分割成两束平行的光束,通过配对的样品池和参比池,每个池内装有一个选择性检测器,检测器对CO吸收的红外线特征频率是敏感的。从这两个检测器来的信

号,在参比池内有非吸收性气体(氮或氩),样品池内没有CO的条件下进行电平衡。当含有CO的空气样品引入样品池时,吸收的辐射能降低了检测池内的温度和压力,使膜片产生位移。用电子方法检测这种位移,经放大产生一个输出信号。为了确定检测器响应的线性,各型仪器均必须用零气、满标气和标定气在工作温度和流量下进行标定。样品引入系统中孔径为2~10微米的滤膜,以防颗粒物进入样品池;还带有干燥管以去除水分,或冷冻装置以保持温度恒定。

有市售仪器可供使用,它们可以测定环境空气中浓度为0~58毫克/米³(0~50ppm)或更高的CO。灵敏度通常为1%满刻度响应/0.5ppm。环境空气中常见浓度的二氧化碳产生的干扰很小。主要干扰源之一是水蒸汽,它产生的CO当量值高达12毫克/米³。在正常环境水平下,烃类不产生干扰。在0~50ppm的范围内,用标定气测得的精密度的满量程的 $\pm 0.5\%$ 。准确度取决于仪器的线性和标定气的纯度。在0~50ppm的范围内,可以获得的准确度为满刻度的 $\pm 1\%$ 。室温的变化可使仪器的浓度当量产生变化,高达0.5毫克CO/米³/℃。仪器在恒温室工作时没有这种干扰。

光化学氧化剂

这种仲裁方法包括对二氧化硫和氮氧化物引起的干扰进行校正。环境空气样品和乙烯进入一个混合室,空气中的臭氧或氧化剂在此同乙烯发生反应,发出的光用光电倍增管检测。放大后的光电流可由记录仪显示。可以测定的臭氧浓度范围为9.8~1960微克/米³或更高(臭氧体积浓度0.005~1ppm以上)。环境空气中常见的其它还原性或氧化性物质不产生干扰。方法的准确度在 $\pm 7\%$ 以内。

仪器系统包括空气引入管, 聚四氟乙烯滤膜 (能够去除直径大于 5 微米的颗粒物), 空气流量计, 乙烯流量计, 混合室 (装有密封的硼硅酸玻璃窗), 高增益光电倍增管 (在 430 毫微米处有最大增益), 直流放大器以及记录仪。为了发生标定用的标准气, 需要一台臭氧发生器。此臭氧源包括一支石英管, 其中引入不含臭氧的空气, 然后用稳定的低压汞灯照射。汞灯外面有一个可调节的铝套, 用来控制照射水平以改变臭氧的浓度, 在一定照射水平以改变臭氧的浓度, 在一定照射水平下臭氧产率是恒定的。精心控制通过石英管的稀释空气流量, 可获得各种浓度的臭氧标准气。标准气内臭氧的浓度可用化学方法 (缓冲的碘化钾法) 测定

非甲烷烃

环境空气中的总烃含量 (THC) 是通过把一定体积的空气样品以每小时 4~12 次的速率注入氢火焰离子化检测器 (FID) 测定的。把同一空气样品的等分试样注入预分离柱, 去除水、二氧化碳和甲烷以外的烃类。甲烷和一氧化碳定量地通过气相色谱柱进行分离。甲烷首先流出, 通过催化还原管 (甲烷不发生变化) 进入 FID。CO 也流入此催化还原管, 被还原成甲烷, 然后进入 FID。预分离柱装在分析色谱柱和催化转化器恒温箱 (保持恒定的高温) 的外边。样品引入系统包括气泵、流量控制阀、自动开关阀和流量计。空气样品通过孔径为 3~5 微米的滤膜以去除尘粒。载气为氦或氮, 燃气为氢或氢与惰性气体的混合气, 零气为提纯的空气, 它也用作助燃气。用甲烷 (提纯的) 标定 THC 和甲烷的测定结果, 标定用甲烷的浓度范围相当于满刻度的 10%、20%、40% 和 80%。浓度用色谱图的峰高测量。非甲烷烃浓度由 THC 值与甲烷值之差确定。

对大气分析来说, 有各种量程组份的仪器可供使用, THC 范围达 0~20 ppm (以 CH_4 计), 甲烷范围达 0~10 ppm。在高浓度范围内, 对 THC 的灵敏度为 85 微克/米³ (0.1 ppm), 对甲烷的灵敏度为 33 微克/米³ (0.05 ppm)。在低浓度范围内, 对 THC 和甲烷的灵敏度均为 16 微克/米³ (0.025 ppm)。甲烷测定中不存在干扰。THC 测定中的空气峰干扰可用电子方法消除。在高浓度范围内用标定气测得的精密度为满刻度的 +0.3%。准确度取决于仪器的线性和标定气的绝对浓度。分析高浓度范围内的大气时, 准确度可为满刻度的 1%, 分析低浓度范围内的大气时, 准确度可为满刻度的 2%。室温变化可使流量、压力和恒温箱温度产生相应的偏移, 导致仪器性能的变化。室温变化 $\pm 3^\circ\text{C}$ 时, 仪器应符合其性能指标。

二氧化氮

这种仲裁方法是基于把一定体积的空气鼓泡通过氢氧化钠溶液, 鼓泡过程是用带有烧结玻璃尾端 (最大孔径 70~100 微米) 的气体扩散管, 在聚乙烯管组成的吸收器完成的。收集到的二氧化氮被转化成硝酸钠。溶液所收集的空气样品中的二氧化硫通过加入过氧化氢转化成硫酸。鼓泡后的溶液与磷酸、磺胺及 N-1-萘基乙烯胺二盐酸化物 (N-1-naphthylethylene diamine dihydrochloride) 反应, 用分光光度法测定溶液中的亚硝酸盐离子。在 540 毫微米处测定所得有色络合物的吸光度。用亚硝酸钠标准溶液制取标准曲线。这种方法可适用于在现场取样 24 小时然后在实验室进行分析。

在吸收剂为 50 毫升, 取样流速为 200 毫升/分, 取样周期为 24 小时的条件下, 本方法的测定范围为 20~740 微克二氧化氮/米³ (0.01~0.4 ppm)。用 1 毫米的吸

收池时,0.04微克/毫升的亚硝酸盐离子可产生0.02的吸收光度。进行比色分析以前把SO₂转化成硫酸从而消除其干扰。根据以标准气为样品进行的自动分析结果,NO₂浓度为140微克/米³ (0.072ppm)和200微克/米³ (0.108ppm)时,相对标准偏差分别为14.4%和21.1%没有提供准确度方面的数据。样品贮存期间,至少在六周以内是稳定的。本方法是基于雅各布斯和霍克海色的研究成果。

EPA等效方法

为了验证一种正在使用的或新提出的手动或自动监测方法是否等效于“国家环境空气质量标准”为气体污染物所规定的五种方法当中的任何一种,EPA已经公布了验证的一般要求、性能指标以及实验手续。监测二氧化硫、臭氧和一氧化碳用的自动仪器其性能指标列于表1。

标准气的制备方法和所得标准气浓度的验证方法列于表2。

根据要求,候选的方法或仪器应就表

表1 自动方法的性能指标

项 目	单位 ^a	SO ₂	O ₃	CO
1. 范围	ppm	0~0.5	0~0.5	0~50
2. 噪声	"	0.005	0.005	0.50
3. 检出下限	"	0.01	0.01	1.0
4. 干扰当量				
单一干扰	ppm	+0.02	+0.02	+1.0
总体干扰	"	-0.06	-0.06	-1.5
5. 零点漂移				
12小时	ppm	±0.02	±0.02	±1.0
24小时	"	±0.02	±0.02	±1.0
6. 跨度漂移	"	±0.02	±0.02	±1.0
7. 滞后时间	分钟	20	20	10
8. 上升时间, 95%	"	15	15	5
9. 下降时间, 95%	"	15	15	5
10. 精密度				
上限的20%	ppm	0.02	0.02	1.0
上限的80%	"	0.02	0.02	1.0

^a. 在25℃和760毫米汞柱时,将ppm乘以M/0.02447即换算成微克/米³, M为气体的分子量。

表2 标准气发生方法

标准气	发 生 方 法
1. 氮	渗透管系统
2. 二氧化碳	气瓶, 空气零气, CO ₂ 浓度为750ppm
3. 一氧化碳	气瓶, 空气零气, CO浓度规定为10ppm和50ppm
4. 乙烷	气瓶, 空气零气, 含10ppm乙烷, 用空气零气稀释至浓度为0.5 ppm
5. 乙烯	“预先纯化的”氮气气瓶, 含20ppm乙烯, 用空气零气稀释至浓度为0.2ppm
6. 氯化氢	“预先纯化的”氮气气瓶, 含100ppm气体HCL, 用空气零气稀释至浓度为0.2ppm
7. 硫化氢	渗透管系统
8. 甲烷	气瓶, 空气零气甲烷浓度规定为2 ppm
9. 一氧化氮	“预先纯化的”氮气气瓶, 含100ppm NO, 用空气零气稀释至浓度为0.5ppm
10. 二氧化氮	1. 气相滴定法; 2. 渗透管系统
11. 臭氧	标定过的臭发生器, 手续见光化学氧化剂的仲裁方法
12. 二氧化硫	渗透管系统, 手续见SO ₂ 仲裁方法
13. 水蒸汽	令空气零气通过温度已知并恒定(在20°~30℃之间)的蒸馏水, 使气流饱和, 用空气零气稀释到浓度为25,000ppm
14. 二甲苯	“预先纯化的”氮气气瓶, 含100ppm二甲苯, 用空气零气稀释到浓度为0.2ppm
15. 空气零气	水含量小于1000ppm, 烃含量(以甲烷计)小于或等于0.1ppm, 二氧化碳含量为350±30ppm, 氧含量为21.0±0.5%的空气

3 所列有关污染物的全部干扰物进行试验,以确定一种等效方法的有效性。这种干扰试验旨在用已知的或怀疑的干扰物来考验每一种候选方法。一种干扰物产生的干扰既可能是正的,也可能是负的,取决于存在这种无扰物时仪器的输出是增大还是减小,这种干扰试验的方法是把每种干扰物与污染物按表3规定的浓度混合,将这种混合物产生的仪器输出与同一浓度污染物单独产生的仪器输出相比较。干扰物与污染物之间发生的已知气相反应在表3中标明,在这种场合,干扰响应是在不存在污染物时测定的。

表 3

自动方法的干扰试验浓度 (ppm) *

污染物	测定原理	盐酸	氨	氯化氢	二氧化硫	二氧化氮	一氧化碳	乙烷	臭氧	二甲苯	水蒸汽	一氧化碳	甲烷	乙烷
SO ₂	火焰光度法(FPD)			0.1	0.14 ^c		750				25,000 ^b	50		
SO ₂	气相色谱法(FPD)			0.1	0.14 ^c		750				25,000 ^b	50		
SO ₂	分光光度—湿化学法 (副玫瑰苯胺反应)	0.020	0.1 ^b	0.1	0.14 ^c	0.5	750		0.5					
SO ₂	电 化 学 法	0.2	0.1 ^b	0.1	0.14 ^c	0.5	0.5	0.2	0.5		25,000 ^b			
SO ₂	电 导 法	0.2	0.1 ^b		0.14 ^c	0.5	750							
SO ₂	分光光度—气相				0.14 ^c	0.5	0.5		0.5	0.2				
O ₃	化学发光法 (不是仲裁方法)			0.1 ^b			750		0.08 ^c		25,000 ^b			
O ₃	电 化 学 法		0.1 ^b		0.5	0.5			0.08 ^c		25,000 ^b			
O ₃	分光光度—湿化学法 (碘化钾反应)		0.1 ^b		0.5	0.5	0.5 ^b		0.08 ^c					
O ₃	分光光度—气相				0.5	0.5	0.5 ^b		0.08 ^c					
NO ₂	化学发光法		0.1 ^b		0.05	0.1 ^c	0.5				25,000 ^b			
NO ₂	分光光度—湿化学法 (偶氮染料反应)				0.05	0.1 ^c	0.5		0.5					
NO ₂	电 化 学 法				0.05	0.1 ^c	0.5		0.5		25,000 ^b	50		
NO ₂	分光光度—气相				0.05	0.1 ^c	0.5			0.2				
CO	红外(不是仲裁方法)						750				25,000	10 ^c		
CO	气相色谱法(FID)										25,000	10 ^c		0.5
CO	电 化 学 法						0.5	0.2			25,000	10 ^c		
CO	催化燃烧—温度检测		0.1				750	0.2			25,000	10 ^c	5.0	0.5
CO	红外荧光法						750				25,000	10 ^c		0.5
CO	汞置换—紫外光度法							0.2				10 ^c		0.5
THC/ CH ₄	催化燃烧—FID							0.2			25,000	50	2.0 ^c	0.5

a. 表中所列干扰物的浓度, 制备时应为其规定值的±20%, 然后控制在±10%。

b. 不要与污染物混合。

c. 用于试验的污染物浓度, 这些污染物的浓度, 制备时应为其规定值的±10%, 然后控制在±5%。

学会联席委员会的方法

为了评价和拟定空气取样和分析方法, 1963年3月成立了学会联席委员会(ISC), 它是一个联合机构, 参加单位有: 空气污染控制学会、美国化学学会、美国政府工业卫生学者会议、美国工业卫生协会、美国化学工程师学会、美国公共卫生协会、美国机械工程师学会、美国公用工程协会、美国土木工程师学会、汽车工程师学会、美国仪器学会、卫生物理学

学会及分析化学家协会。

每个参加单位指定一名代表参加ISC, 其作用相当于一个政策制定和编辑委员会。ISC的工作由参加单位派出的专家代表所组成的分委会进行。有八个分委会负责准备各类环境空气污染物取样和分析方法制定手续的详细说明。第九个分委会负责编写《ISC手册》中关于“取样和分析的一般注意事项和技术章节。第十个分委会负责拟定污染源的取样方法。第十一个分委会负责方法的评价, 以便标准化和

协作。

大多数 ISC 的方法早已在美国公共卫生协会的杂志《卫生实验室科学》(Health Laboratory Science)上发表(始于1969年4月,第6卷,第2期)。《ISC手册》(第一版)于1972年出版,包括57种环境空气取样和分析方法。1971年,ISC的工作范围扩大,把污染源的取样和分析方法也包括了进去。1973年ISC承担了车间内的化学物质以及与车间暴露有关的生物样品内的化学物质分析方法的制订工作。《ISC手册》(第二版)于1977年出版,包括108种环境空气和污染源的取样和分析方法,以及37种与车间环境和生物样品有关的方法。另外,该手册在“一般注意事项和技术”这一部分共28节中,谈到了气溶胶和气体的标定方法、取样及贮存;各种光谱方法如紫外、红外、荧光及原子吸收;气相、液相及薄层色谱法,非破坏性中子活化分析,离子选择电极的应用;放射性分析,过滤介质,质量保证,以及一般安全措施。

已经发表的ISC环境空气和污染源的取样和分析方法列于表4。本表将污染物分为八类:烃及其它碳和有机化合物、一氧化碳、含卤化合物、金属、无机氮化合物及氧化剂、含硫化合物、颗粒物(包括光散射和可见度)以及放射性,针对每种污染物简单介绍了取样和分析方法的原理。美国材料试验学会(ASTM)直到1973年才加入ISC,因此表4所列方法有些是和ASTM公布的方法类似的。EPA对于“国家环境空气质量标准”的六种仲裁方法也与ISC公布的相应方法类似。

美国材料试验学会的方法

二十多年以来,美国材料试验学会(ASTM)大气取样和分析方法委员会(D-22)一直从事空气污染物试行方法和标准方法的拟订和出版工作。总的来说,这些方法的格式包括下述各节:1.适用范围,2.方法简介,3.意义,4.定义,5.干扰,6.装置,7.试剂与材料,8.取样,9.标定,10.手续,11.计算,12.精确度与准确度,13.参考文献。这些方法作为《ASTM标准》(第26部分)每年出版一次。

除了上述方法的详细内容以外,第26部分还包括一些章节,涉及到:空气取样和分析用术语的定义标准;大气取样计划和取样的推荐作法;稀释法测定臭味;气体和蒸气分析用取样的推荐作法;空气测定介质如滤膜的评价;渗透管标定方法的推荐作法;评价与大气和污染源取样有关的实验室时的标准作法;D-22委员会方的精确度和准确度的评价。

表5列出了环境空气和烟囱排气中污染物取样和分析用的26种ASTM标准方法和2种试行方法。其中有19种方法与ISC公布的相应方法类似。作为美国国家标准协会(ANSI)采用的标准,ASTM标准方法均带有一个共同的编号。D-22委员会还为车间空气提出了六种方法(参见表4),其中两种已被指定为ANSI/ASTM标准方法,另外四种已作为试行方法介绍。

表 4

ISC 空气取样和分析方法简介

污 染 物	方 法 的 原 理
烃和其它有机化合物	
脂肪族烃, $C_1 \sim C_8$	气相色谱法 (GC) 检定与分析
总烃	火焰离子化检测器 (FID) 连续分析
脂族烃	颗粒物的苯溶部分在浸涂罗丹明 G 的硅胶薄层色谱 (TLC) 板上分离, 荧光法分析
甲烷	通过处理过的活性碳柱和 FID 连续分析
悬浮颗粒物当中的多环芳烃 (PAH)	溶剂萃取法、柱色谱法和分光光度法分析 12 种 PAH
焦炉气和汽车尾气中的 PAH	用 GC 和紫外 (UV) 配合内标法分析样品—已烷溶液
颗粒物和污染源排放物中的苯并(a)芘 (BaP)	有机萃取物用氧化铝 TLC 分离, 用纯 BaP 作内标物, 用分光光度法 (UV 或荧光) 测定
BaP 和苯并(k)荧蒽 7H-苯并(de)蒽-7-酮和 Phenalen-1-酮	颗粒物的萃取物用活性氧化铝柱分离, 流出物用荧光法分析
甲醛	颗粒物的苯溶部分在浸涂硅胶的玻璃纤维板 (带纯标准) 上分离, 斑点洗脱后用荧光法分析
空气和工业排气中的脂肪族醛(低分子量)	气相样品中的甲醛与铬托品硫酸溶液反应, 或收集在 3-甲基-2-苯并 thiazolone 胺—HCl 水溶液中, 用氯化铁—氨基磺酸溶液氧化, 用比色法测定
丙烯醛	样品收集在 $NaHSO_3$ 溶液内, 甲醛和丙烯醛用比色法分析, $C_2 \sim C_5$ 醛用气相色谱法分析
硫醇	样品中的丙烯醛与 4-巴基间苯二酚 (在乙醇—三氯醋酸溶剂中) 在氯化汞存在下反应, 分光光度法分析
酚	样品收集在醋酸汞—醋酸水溶液中, 与 N,N-二甲基—P-苯撑二胺和氯化铁的酸液反应, 分光光度法分析
汽车尾气或其它来源的芳香胺	收集到的样品用蒸汽蒸馏, 酚与含有氧化剂的碱性介质内的 4-氨基安替花反应, 或用 GC 配合 FID 分析
伯胺和仲胺	样品收集在二硝基苯酚的 HCl 溶液中, 沉淀物溶解在苯内, 用 GC 配合纯标准分析
过氧乙酰硝酸酯 (PAN)	空气样品中的胺用酸化的异丙醇收集, 溶液与印三酮反应生成紫色络合物, 比色法测定
一氧化碳	样品注入 GC 分离柱, 用电子捕获检测器测定 PAN
一氧化碳 (CO) 标准混合气	用体积稀释法制备, 用 Hopcalite (钴、铜、银、锰等氧化物的混合物—译注) 催化剂将 CO 氧化成 CO_2 再标定
空气中的 CO	方法包括: (1) 样品中的 CO 与对氨基苯磺酸的银盐反应; (2) 去除颗粒物, 水蒸气和焰以后与热的氧化汞反应; (3) 样品经活性碳过滤、干燥后在 Hopcalite 催化剂上氧化; (4) 样品经分离柱后将 CO 和甲烷引入 GC (甲烷先流出), 将 CO 催化还原为甲烷, 再用 FID 测定; (5) CO 在检测管内染色; (6) 红外吸收; (7) 非分储红外吸收
CO 、 CO_2 甲烷	GC 分析
CO 、 CO_2 、 O_2 、 N_2	恒压容量气体分析
卤素和含卤化合物	
氯化物	样品中的溶解性氯化物在二苯卡巴踪—溴酚蓝指示剂共同存在下与硝酸汞溶液反应
游离氯	Cl_2 与甲基橙于 pH 3.0 反应, 比色测定
空气和植物组织中的氯化物	颗粒状和气态氯化物收集在碱性纤维素滤膜上, 样品在马福炉内加热以氧化含碳的物质; 植物用石灰熔融, 同法加热; 氯化物用蒸汽从高氯酸和二氧化硅中蒸出; 用离子交换或扩散法从干扰物中分离氯化物; 用滴定、分光光度或电位法分析
空气中气态和颗粒状的氯化物	用涂有碳酸氢钠的玻璃管和颗粒物滤膜或用双纸萃取器分离和收集样品

续表 4

污 染 物	方 法 的 原 理
金 属	
合学方法	空气经滤膜玻璃纤维滤器过滤收集样品, 金属与特定的化学试剂反应以生成有色的络合物, 用光度法分析砷、砷、铍、镉、铁、无机铅、锰、钼、硒
原子吸收光谱法	含镉、铬、铜、铁、铅、锰、钼、镍、钒、锌的颗粒物用原子吸收光谱法分析, 环境空气及工作环境中的元素采用银毛收集
无机氮化合物和氧化剂	
氮	样品收集在稀硫酸内, 硫酸铵同苯酚和碱性次氯酸钠反应以生成蓝色的靛酚, 或氧化成亚硝酸盐, 再转化成偶氮染料, 比色分析
硝酸盐	颗粒状样品收集在玻璃纤维滤膜上, 硝酸盐的水取物酸化后与2,4-二甲酚或二甲马钱子碱反应, 光度法分析
一氧化氮 (NO)	空气样品鼓泡通过 Griess—Saltzman 偶氮染料试剂溶液以去除二氧化氮, NO 通过含有三氧化铬的氧化装置氧化成 NO ₂
二氧化氮 (NO ₂)	空气样品通过偶氮染料试剂溶液, 粉红颜色用光度法分析; 对于 24 小时平均样品, 吸收液为三乙醇胺, 用偶氮染料试剂分析
NO ₂ 和 NO	连续比色分析仪用三乙醇胺吸收剂 (测 NO ₂) 或三氧化铬氧化剂 (测 NO) 进行标定, 比色用试剂如上述, 用 NaNO ₂ 标准溶液标定
总氮氧化物 (NO _x), 以硝酸盐计	空气样品中的 NO _x 在含有硫酸和过氧化氢的真空烧瓶中氧化, 硝酸盐离子与苯酚二磺酸反应, 光度法测定
氧化剂 (O ₃)	空气样品收集在 pH6.8 的 1% 碘化钾溶液内; 所得三碘化物离子用光度法测定; 连续分析仪基于三碘化物转变成碘化物离子时的电流测量; 三碘化物离子用光度法在 362 毫微米处连续测定; 臭氧与乙烯的气相化学发光反应发射出可见光
含硫化合物	
硫化氢	空气样品抽过碱性氢氧化镉悬浮液以生成硫化物, 反应生成亚甲蓝, 光度法测定
硫酸盐化作用率	把涂有二氧化铅膏的纱条缠在圆筒上, 放入百叶箱后在野外暴露 3 天左右, 硫酸盐作为硫酸钡用重量法测定; 另一种方法是把二氧化铅涂在陪替氏培养皿内, 作为“铅板”倒置暴露
二氧化硫 (SO ₂)	空气样品中的 SO ₂ 吸收在四氯汞钾溶液内, 液体用 EDTA 处理以络合重金属, 用氨基磺酸处理以去除亚硝酸盐离子; 酸式亚硫酸盐与甲醛和漂白的副玫瑰苯胺反应以生成有色的络合物; 光度法测定
二氧化硫	电导法, 样品抽过酸化氢氯溶液, 测定溶液电导率的变化; 手动方法和自动方法都不是特效的
含硫气体	在电流测量仪器中, 空气通过含有电生游离碘或溴的检测池, 检测池内卤素滴定剂的浓度保持不变; 其它方法包括气相色谱分析 (配用 FPD) 或直接用 FPD 测定
烟道气内的二氧化硫 和三氧化硫	烟道气内的三氧化硫作为硫酸冷凝, SO ₂ 用稀的过氧化氢氧化; 每种溶液内的硫酸盐浓度用滴定法测定, 或者是与氯钼酸钡反应, 再用光度法于 530 毫微米处测定
400℃ 以下热解的硫酸盐气溶胶	气溶胶用醋酸处理过的玻璃纤维滤膜或配带纯铜片的小型冲击器收集, 收集到的物质在氮气保护下加热到 400℃, 释放出作的 SO ₂ 吹过热的铜还原成 SO ₂ 再行分析
颗 粒 物	
悬浮颗粒物	用大容量取样器将空气抽过称过重的玻璃纤维滤片, 然后进行重量测定, 结果以微克/米 ³ 表示, 与 EPA 仲裁方法类似
一定风向范围内的颗粒物	过滤后的空气样品中的颗粒物按一定风向收集, 装置包括风向标组件以及与电源和大容量取样器相接并对一定风向范围敏感的控制部件
降尘	收集器为直径 7 3/8 英寸, 高 8 1/4 英寸的聚乙烯容器, 带锥形套筒和密封盖, 收集器支架包括直径为收集器 1.5 倍的防鸟环, 暴露时加入 200~1000 毫升蒸馏水和一些杀菌剂或杀真菌剂, 暴露 30 天左右, 测定可溶性和不溶性物质
污斑指数	空气以一定流量通过清洁的滤纸, 然后用透光度测定颗粒物造成污斑程度
光散射性气溶胶	空气样品抽过积分式浊度计, 定期用氙闪光灯照射, 气溶胶散射的光量用光电倍增检测器测量

续表 4

污 染 物	方 法 的 原 理
可见度	用积分式浊度计监测大气中悬浮颗粒物散射的光量, 仪器刻度应为散射系数的尺度, 范围从 0.1×10^{-3} /米到 10×10^{-3} /米, 对应于可见度范围40公里到0.4公里
粒度分布	颗粒物质量的粒度分布用多级串联冲击器或惯性冲击器测定
烟囱内的不透明度	烟囱内的不透明度用透射表测定, 灯光射过烟囱至一个光敏元件, 测定烟气内可见颗粒物吸收和散射光所造成的衰减
碳酸盐碳和非碳酸盐碳	空气中的颗粒物用大容量取样器收集在玻璃纤维滤膜上, 部分滤膜放入瓷舟, 再放入管内, 在氦气流下加入酸, 产生的 CO_2 收集在液氮温度下冷阱内, 其余滤膜放入另一个瓷舟, 在燃烧管内氧化以获得总碳(以 CO_2 计), 这两种方法得到的 CO_2 均用GC测定
风携颗粒物	颗粒物被风吹送撞到缠在标准直径(2 3/4 英寸)圆筒上的粘性收集介质上, 取样周期结束时将粘性冲击取样器与预先计数的可见颗粒标准比较
放 射 性	
总 α 含量	收集在高表面截留滤纸上的颗粒物用 α 敏感检测器计数以测定样品中 α 放射体的总浓度
总 β 含量	按上法收集样品, 用 β 敏感检测器计数以确定 β 放射体的总浓度
碘-131	样品用和活性碳滤筒串联的高效颗粒物滤膜收集, ^{131}I 放射性用 γ 谱仪定量测定
铅-210	^{210}Pb 是正常大气中的痕量组分, 它是由钋-222(由废物中镭源扩散出来的一种气体)衰变生成的, 可因冲刷, 降水和沉降去除; 经过滤膜抽取大量空气样品, 溶解滤膜, 加入铊作为载体, 载带 ^{210}Pb 的子体铋-210(半衰期5天), 测定相对于铋-210标准的计数率
钋	用高效过滤器过滤 $10,000\text{米}^3$ 空气样品以收集颗粒物, 用 ^{238}Pu 汞载体和钋达到平衡, 再用氟化铈和氟化铈共沉淀分离, 经二次阴离子交换柱纯化以后, 将 Pu 电沉积在铂片上, Pu 同位素用 α 谱仪分析
氡-222	空气中的氡-222用四种方法估测: (1)把颗粒物收集在孔径为0.8微米的滤膜上以捕集氡子体产物, 测定 α 放射性; (2)方法的原理与测 α 的方法类似, 不同之处是测定子体 RaB 和 RaC 的 β 放射性; (3)用空气过滤器去除氡子体, 然后把样品通过干燥柱, 冷却槽和活性碳吸附阱吸附氡, 加热活性碳吸附阱使吸附的氡释放出来, 转入计数室, 待其与它的子体产物达到平衡以后, 进行 α 计数; (4)按方法(3)取样, 达到平衡以后对活性碳吸附阱计数, 根据 RaC 子体产物的 γ 放射性推算 ^{222}Rn 的含量
铯-90	大约 $10,000\text{米}^3$ 空气样品中的颗粒物收集在高效滤膜上, 加入 Na_2CO_3 后放入马福炉于 500°C 灰化, 向熔融物中加入少量铯和钡载体, 然后用浓硝酸处理以转化成硝酸铯, 铯、钡、钡用铈酸钡去除, 其它微量裂变产物用氢氧化铁去除, 产物贮存两周以使 ^{90}Sr 和 ^{90}Y 达到平衡, ^{90}Y 作为氢氧化物沉淀, 转化成草酸盐计数, 铯的化学产额用碳酸铯称重法测定
铯-69	用上述程序分离出来的铯, 在测定 ^{90}Sr 的同时测定 ^{89}Sr , ^{89}Sr 的半衰期为50.6天, ^{90}Sr 则为27.8年
氡	空气样品通过硅胶柱以去除水分, 将水分从硅胶上解吸下来, 用液体闪烁 β 计数器分析氡

表 5

ASTM D—22委员会大气取样和分析方法

污 染 物	方 法 简 介	ASTM 编号
二氧化氮	NO ₂ 吸收在Griess—Saltzman偶氮染料生成试剂上, 用光度法于 550 毫微米测定色度	D1607—76 S
氮氧化物	气体燃烧产物中的NO _x 氧化成硝酸盐, 与苯酚二磷酸反应, 比色测定	D1608—77 S
氧化物(O ₃)	样品吸收在碱性KI溶液内, 于352毫微米测定酸化以后生成的三碘化物离子的吸光度	D1609—69 S
氧化物(O ₃)	样品吸收在 pH6.8的缓冲KI溶液内, 于352毫微米测定三碘化物离子的吸光度	D2912—76 S
氧化剂	连续分析, 空气在湿壁吸收器内用 2 % 缓冲的中性 KI 溶液冲洗, 色度用光度法测定与记录	D2011—76 S
氮氧化物	NO 用铬酸氧化剂转化成NO ₂ , 加入Griess—Saltzman 试剂, 用分光光度计于 550毫微米测定色度	D3608—77 T
二氧化硫	空气样品中SO ₂ 的分析有两种手动方法和两种自动方法, 基于韦斯特—盖克 TCM 吸收剂; 与甲醛和酸漂白的副玫瑰苯胺反应生成的色度用光度法测定; 手动方法A相当于EPA仲裁方法, 自动方法相当于EPA等效方法	D2914—78 S
硫 醇	空气样品吸收在醋酸—醋酸溶液内, 与 N,N—二甲基—P—苯二胺反应以生成有色的络合物	D2913—75 S
总硫酸盐化作用	过氧化铅膏涂于纤维支承物, 缠在圆筒上, 在百叶箱内暴露 30 天, 硫酸盐作为硫酸银测定	D2010—67 S
一氧化碳	用非分散红外光谱法(利用两束平行的红外光束和一个选择性检测器)连续测定	D3162—78 S
一氧化碳	过滤后的空气样品在真空烧瓶内与银盐的P—氯磺酰苯酸碱性溶液反应, 生成胶状银, 光度法测定	D3669—78 S
颗粒状和气态氟化物(自动方法)	空气样品首先通过酸处理的纸带以去除颗粒状氟化物, 再通过碱处理的纸带以去除气态氟化物, 用方法D3269或 D3270分析	D3266—79 S
颗粒状和气态氟化物	空气样品首先通过预滤纸(酸处理的纸带), 再通过含有纯水的冲击式吸收瓶, 以吸收集颗粒状和水溶性气态氟化物, 用方法D3269或D3270分析	D3267—78 S
颗粒状和气态氟化物	空气与涂有碳酸氢钠的玻璃管反应以去除气态氟化物, 颗粒状氟化物收集在管后面的滤膜上, 用方法D3296或 D3270分析	D3268—78 S
空气和植物组织的氟化物含量	手动方法, 同ISC公布的方法	D3269—79 S
空气和植物组织的氟化物含量	半自动方法, 同ISC公布方法	D3270—78 S
C1~C6烃	空气样品用配带FID的GC分析	D2820—78 S
总烃、甲烷及一氧化碳	用预分离柱去除其它烃类以分析甲烷(CH ₄)和CO, CH ₄ 和CO通过GC的分析柱, 再通过催化还原管, CH ₄ (不加改变)用 FID 测定, CO 被转化成CH ₄ 再用FID 测定	D3416—78 S
有机蒸气的取样	有机蒸气吸附在活性炭取样管内	D3686—78 S
有机蒸气的分析	有机蒸气用二硫化碳从活性炭上洗脱, 然后用气液色谱法配合 FID 分析	D3687—78 S
氟	空气样品通过 600~650℃, 填有氧化铜催化剂的加热炉, 所得氟化水蒸汽吸附在硅胶上, 水由硅胶中蒸出, 用液体闪烁计数器测定	D3442—75 S

续表 5

污 染 物	方 法	ASTM 编号
粉尘(颗粒物)	空气样品先经筛滤以去除 40 微米以上的颗粒, 再通过一定面积的滤纸, 污迹的光密度用透射率或反射率测定	D1704—78 S
降 尘	样品用一定尺寸和形状的容器在现场收集, 在实验室分析 pH, 降尘总重, 水溶物与苯溶物, 可燃物和不可燃物	D1789—78 S
大气中的颗粒物	过滤收集样品, 然后测定质量负荷, 颗粒个数浓度和粒度分布	D2009—78 S
从烟囱采取颗粒物样品	测量烟道气流量, 取样系统包括取样头, 颗粒物过滤器、去除水分用的冷凝器、表头、泵、温度计及压力表	D2028—71 S
空气中的颗粒物 (浓度及粒度分布)	颗粒物样品收集在装有液体的冲击式吸收瓶内, 悬液液制通过限定的孔口, 根据选定的粒度水平用电子计数器对粒子计数	D3365—77 S
烟囱中的颗粒物	收集在刚玉石套筒内的颗粒物用超声波分离, 用方法 D—3365 中的电子计数器测定	D3563—75 T
烟囱排气内的颗粒物	用重量法测定烟囱排气内颗粒物的质量	D3635—78 S
铅(颗粒状和蒸气)	空气样品经孔径 0.45 微米的滤膜吸入, 然后通过活性炭管, 酸取 Pb 用双硫脲比色分析	D3412—77 S

注: ASTM D—22 委员会已为车间空气内的污染物拟订了下述方法: 无机铅, 原子吸收法, D3413—75T (与 ISC 方法类似); SO_2 , 高氯酸钡法, D3449—79S (与 ISC 方法类似); 甲苯二异氰酸盐, 偶氮染料比色法, D3422—76T; 双(氯甲基)醚, 气相色谱—质谱法, D3476—79S; 铬, 与均二苯卡巴腈反应发色, D3586—77T; 锡(无机的), 与儿茶酚紫生成络合物, D3587—77T。
S=标准方法; T=试行方法。

本表摘自《Journal of the Air Pollution Control Association》, Vol. 30, No. 5, 1980。

2、空气污染物的采样、化学特征 与致变实验

T. J. HUGHES 和 E. PELLIZZARI 等

摘 要

本文讨论了空气污染的来源和类型, 空气样品的采集、分离和化学分析方法, 以及对这些空气样品及其组份能够进行定量致变试验的体外生物试验方法。对应用生物试验检测致变活性的原因作了评论,

这些实验包括紫露草属植物试验(现场实验)和 Ames 的鼠沙门氏突变细菌试验(实验室方法)。对样品粒度的大小, 空气样品的复杂性和人工效应的产生等问题进行了讨论。评论了把生物学和化学方法结合起来对空气污染进行分析的新技术, 对进一步研究的方向提出了建议。

对空气颗粒物质和挥发性物质的采样方法,以及用溶剂萃取法将颗粒物质进一步分离成不同的化学组份(即酸性组份、碱性组份、PNA、PN、NPN等组份)进行了综述。也介绍了用GC/MS/电子计算机系统鉴定单个化合物的化学方法,以及对挥发相组份的采样与试验方法。

对比了紫露草属试验和Ames试验的结果,某些挥发相有机物对紫露草属植物的雄蕊有很高的致变性。空气颗粒物及其萃取物的细菌突变试验结果表明:酸性组份、碱性组份和PNA组份是致变活性的主要部分。讨论了在空气颗粒萃取物各组份中鉴定出的不同类型的致变剂。推荐了用化学分析和生物筛选体系相结合的方法进一步研究有毒的空气污染物。

一、概 述

1、空气污染物的来源和类型

大气污染物的化学和生物特征主要取决于污染源、污染物在大气中的化学转换途径和它们对于环境和人群的潜在危险。这些测定工作对于发展合理的控制策略是至关重要的。由于大气中的化学物质包括挥发相的有机物(VPO)¹³⁵和颗粒有机物(POM)¹³⁶两大类,因此就十分需要能够对这些物质进行全部收集和分析。空气污染物可分为初级污染物和次级污染物,初级污染物包括自然产生的(如灰尘、植物污染等)和人为产生的(如烟卤烟气和交通所产生的污染等),次级污染物是初级污染通过大气反应(光化学反应)产生的。根据VPO/POM鉴定出的化合物所编辑的资料通常是基于平均条件,从而不能代表夏季和冬季之间的循环变化⁽²⁾。美国人为产生挥发相有机物估计为 1.9×10^{13} 克/年,全世界的排放量约为 7.5×10^{13}

克/年, VOP 约为 POM 的 10—15 倍¹³⁸。

绝大多数的大气污染物样品是极为复杂的,可能含有几千种不同分子种类的化合物,而且浓度的动态范围变化很大,所以必须用高分辨的色谱技术才能进行良好的化学分析^{26, 94, 149—156}, 气相色谱(GC)和质谱(MS)联用近来已成为分析空气污染物的一种重要工具。POM和VPO空气污染物之间的相对分布极大地依赖于它们的蒸气压和极性。大气中的颗粒物质在气相介质中也可分为分散的固体和液体物质,包括小分子到半径很大(20 μ m)的颗粒,要是它仍具有足够的极性,挥发相的有机物还能被吸附到颗粒上,这种相互关系受温度条件的影响很大¹⁷⁹。POM和VOP之间的复杂关系和平衡条件不仅依赖于这些分子的蒸气压和极性,而且直接依赖于城市大气的温度条件,对VPO和POM进行有效的化学分析和生物分析取决于操作中的若干重要步骤,包括开始的采样方法和予浓缩技术。

大气中颗粒物(印气溶胶)的来源有二:自然和人类活动,按照Hidy等⁸⁵的资料,地球上由于灰尘、海啸、森林火灾等自然因素产生的颗粒物约为 8×10^{11} 克/天,因人类活动所产生的约为 5.6×10^{11} 克/天,大部分来自燃烧和工业生产过程。同人类有关的污染物相联系的生物活动和由于局部排放而造成的主要污染问题,空气中气溶胶的浓度范围是100—200 μ g/ m^3 ,根据对空气中气溶胶生存时间的研究,认为直径小于5微米的颗粒可在空气中停留100小时以上⁵³,尽管降雨的去除作用可缩短其保留时间。对人类健康和生态系统有影响的的城市大气有机物主要为多环的有机化合物,特殊的工业排放物(例如卤代碳氢化合物)和农药等化合物都有其特异的环境问题。目前正以最大的注意力

对多环有机物进行研究。结合在空气颗粒物上的多环有机化合物主要来自有机物的不完全燃烧,像森林火灾等自然因素也是原因之一,但主要是由于工业发展(煤、石油和天然气等的燃烧,交通、冶炼工业)所致¹³⁰。对于苯并(a)芘、苯并(a)蒽和其它多环化合物的致癌危害已有很好的了解¹³⁰,它们对于人类健康的威胁也有资料说明¹³⁴,虽然具有潜在危险的某些其它种类的化合物也结合在颗粒物上了,但近来绝大多数的研究都集中于大气中的多环有机化合物。从动物实验、流行病学调查和临床研究都证明了它们的有害作用。

2、采样和予处理方法

采用和予处理方法的准确度和精确度是很重要的,因为它必须能够代表大气中VPO和POM的实际组成。从大气中采样和予处理有机物质的设计方案、布点和采样时间都极为重要,长期连续采样或间歇采样均需要不同的采样技术和设备,一般的采样技术只能适用于VPO和是POM,二者不可兼得。由于很多有机物质能同时在两相中存在,而且两相之间有机物的分配变化很大,所以样品要同时具有气相组份和颗粒物这一点是重要的,对空气污染物的良好分析应能同时检测两相的物质。

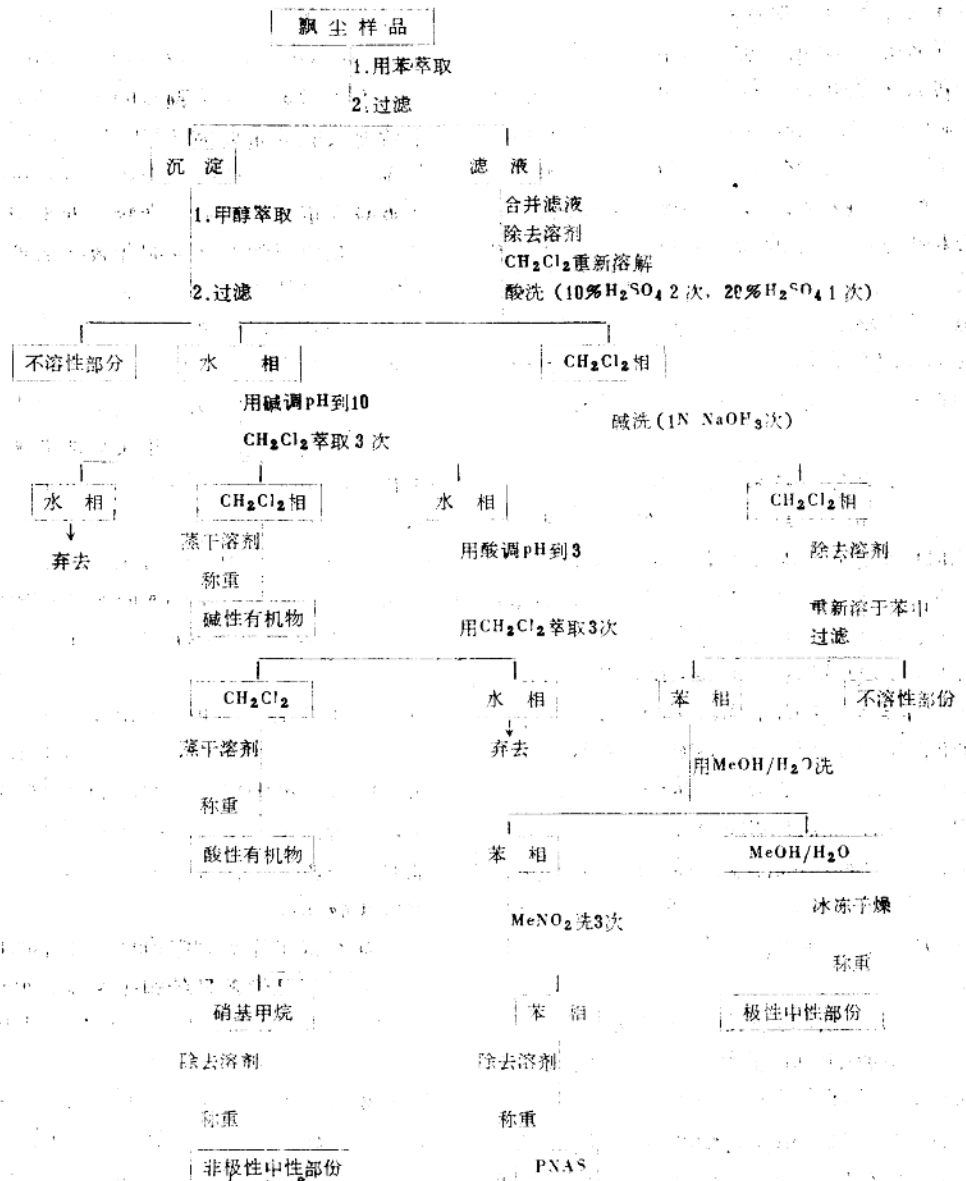
(1) 颗粒有机物 (POM)

通常使用沉降系统、静电引力系统和过滤作用的采样器来收集POM。常用的大流量采样器能定量采集直径小于20微米的颗粒物,24小时内能采集2000M³的空气,使用玻璃纤维滤膜,这种方法细则在联邦法规⁵⁵中已规定。利用多级沉降作用采样器可把气溶胶分为不同组份,例如安德森沉降器⁽⁹⁾可采集到六个组份,颗粒物的直径范围为<0.5到>9微米。最

近又发展了一种新的采样器 Massive air Sampler (MAS)⁸²,24小时内的采样体积大于2000M³,能提供三种大小不同的气溶胶(>3.5,1.7—3.5和<1.7微米),这一点很重要,因为颗粒的大小是进行定量致变实验的重要因素^{110,137,211},较小的颗粒代表较大的比表面积,故单位颗粒能够吸附更多的有机污染物。近来用煤炭粉尘⁵⁸和空气颗粒物证明了致变活性是随着颗粒直径的降低而增加的。流行病学研究显示:在肺脏下部颗粒物易于沉积的地方也易于诱发肿瘤¹⁷⁶。

分析POM的分离方法最初是按照Pellizzari的操作法¹⁴⁸。此法是把极性和非极性的化学物质分为13个组份。但这些组份之间的化学差异不大,而且由于分的组份多,致使每个组份的量不足5毫克,从而限制了进一步的生物实验和化学鉴定。因此对这一分离步骤进行了改善。分离流程如图1所示。把样品分为酸性、碱性、PNA、极性组份、非极性组份和不溶性组份共六个部份。这种分法可使每个组份代表不同种类的物质。曾用已知致癌物证实了这种方法不会使致变活性受到损害¹¹¹,而且每个组份的得量较大,有利于进行更好的生物实验。

使分析工作受到限制的一个主要因素是不易得到足够数量的飘尘样品,Bafflelle大型空气采样器⁸²在十天内所采到的飘尘量通常只有1—4克,能萃取到的有机组份只有5—10%,即只有50到400毫克的萃取物可供分离、化学鉴定和生物致变试验。Teranishi等¹³⁹和Tokiwa等¹³⁷需要100—2000微克的飘尘萃取物才能产生剂量相关的致变反应,每个平板至少需要250微克飘尘萃取物才能进行没有令人怀疑的致变活性试验,美国EPA规定进行这种初始试验的必备量是178毫克⁴⁹。



图一 大气飘尘Pellizzaui法分离图式(148)

不完善的致变试验所获得的阴性结果是没有多大的确证意义的。因为不能保证这种实验是在非毒性剂量范围内进行,所以一定要坚持使用大流量采样器⁵⁵,采集的数量不应低于 Baffele 大流量采样器者。

(2) 有机物的蒸气相 (VPO)

近十年来对 VPO 的采样方法进展很大,这些方法可用阱收集在吸附剂表面(94, 149—153, 155, 156),使用冷凝/冰冻低温阱^{12, 202},或是把污染物用封闭在真空的不锈钢筒或袋子中。

在 VPO 的采样中遇到的一个主要问题是水的存在。大气中水的含量相当丰富,同我们所能收集到的和感兴趣的有机物相比常常要高出 100 倍以上,而我们所使用的分析方法如 GC 和 GC-MS 等技术不允许有大量水的存在。同时水的存在也稀释了样品中的有机物,使分析的灵敏度降低。样品的可挥发性也使以后的浓缩步骤受到限制。

评价用于 VPO 采样的吸附剂的几个主要指标是:(1)能够去除水,使之有利于浓缩我们所感兴趣的 VPO;(2)采得样品的本底值要低;(3)在进行采集和回收时,样品成份的分解或聚合作用很小;(4)要能定量地捕集和回收;(5)过滤体积失和;(6)收集系统不产生人工效应(126, 94, 149—156)。

活性炭已被用作研究 VPO 的吸附材料(174),但通常不能全部和恒定地从活性炭上回收 VPO,有时它还对存在于复杂混合物中的个别有机物有催化反应^{130, 208}。也有用低温采样,随后使高度挥发性物质(C_1-C_6)馏出(149, 155, 201)的方法。一般可惜蒸馏作用从冰冻样品中回收挥发性很高的 VPO,但是残留水使这一技术受到限制。用干燥剂预先从冷阱中去除水也不适用,因为很多 VPO 能被干燥剂吸附。大气

中的 VPO 包括数百种化合物,要对这些化合物进行完全的测定至少同时要有三种采样方法。冷阱通常用于采集 C_2-C_4 的碳氢化合物; C_6-C_{10} 的化合物要用 Tenax 或 XAD 树脂进行吸附,极性很高和不稳定的 VPO 化合物要用衍生化技术收集。

有关 C_6-C_{10} 挥发性物质的现代空气污染资料主要是利用 Tenax GC 吸附采集法得到的。用这种技术定量测定 VPO 的方法已有很大发展(26, 94, 149—156),另外也用 Tenax 进行了定性鉴定研究¹⁵⁴。Rasmussen¹⁸⁵发展了一种携带式的低温冷凝器,对于采集大量空气样品提供了很多方便。在分析前连续加温度以使冷阱中 C_2-C_6 的 VPO 同水蒸气分离。

(3) 人工效应

Piffs 等¹⁶¹设计了一个实验以了解采样过程中的人工效应。把 2 毫克 BaP 涂在滤膜上,在采样机开机运转数天后检查滤膜上的致变活性,曾发现有直接致变活性,这是由于形成了 BaP 的二羟基型、三羟基型、酚型和醌型化合物。在受控大气实验中 BaP 也能和臭氧或 NO_3 反应形成直接致变剂($HO-BaP$, 1,3 和 6-硝基 BaP),可见在大气中并不存在一种由采样作用而使前致变物变为终致变物,使两种或更多种的非致变物转变为致变物,如苯在有 NO_2 存在时能形成有致变作用的 3-硝基苯的机制。

3. 空气污染物的化学分析方法

近代各种分析方法已应用于空气有机成份的分析,由于空气污染问题的重要,在这一领域中的研究非常活跃,有关近代的空气分析技术可查阅有关综述(76, 124, 171)。表 1 汇总了对各种 POM 和 VPO 类化合物的分析方法和测定能力。

(1) 颗粒有机物

同颗粒物结合着的有机物十分复杂,