

《化工企业空气中有害物质
测定方法》 编写组 编

化工企业空气中 有害物质测定方法

化学工业出版社

化工企业空气中有害 物质测定方法

《化工企业空气中有害物质测定方法》编写组 编



化学工业出版社

内 容 提 要

本书汇编了测定空气中有害物质的标准方法和实际工作中常用的可靠方法,并简明介绍了有关的基本理论知识。内容包括样品的采集、标准气的配制、比色分析法和分光光度法、各种仪器分析法、快速测定法和空气中粉尘的测定。书末附有实际工作中常用数据的附录。

本书可供从事空气测定工作的人员实际使用,并供有关院校师生参考。

化工企业空气中有毒物质测定方法

《化工企业空气中有毒物质测定方法》

化工企业空气中有毒物质测定方法

《化工企业空气中有毒物质测定方法》

编写组 编

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

北京市大兴诸营印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本787×1092¹/₁₆印张37¹/₂字数941千字印数1-8,610

1983年5月北京第1版1983年5月北京第1次印刷

统一书号15063·3478定价3.80元

出版说明

化工生产车间空气中有害物质种类很多，各企业的监测工作经验较丰富。为了搞好劳动保护和安全生产，加强车间空气中有害物质的监测，推广和普及这方面的技术，特组织有关高等院校、科研院所和工矿企业有经验的教师和技术人员编写《化工企业空气中有害物质测定方法》一书。本书汇集了测定空气中有害物质的标准方法和常用的、可靠的方法，简要地阐述了有关的基本理论，同时还介绍了他们在工作中的经验和体会，希望对实际工作有所裨益。本书内容包括样品的采集、标准气的配制、比色分析法和分光光度法、各种仪器分析法和快速测定法以及空气中粉尘的测定。书末附有实际工作中常用数据。

本书编者按姓氏笔画排列如下：方加铭、王静纯、阮永道、朱汝夔、孙传经、孙维生、刘宝勋、刘黛莉、陈安之、陈美智、陈楚良、李身扬、苗凤琴、郁惟昌、夏玉亮。各编者具体分工在各章节的末尾分别列名。阮永道、苗凤琴、陈安之等同志分别对书稿进行了审阅，孙维生同志对组织编写本书做了大量工作。特此致谢。

第一章 有害气体和粉尘的测定	25
第二章 标准气的配制	25
一、直接配气	27
二、稀释配气	31
第三章 标准气的配制	31
一、渗透法配气	31
二、高压气瓶式配气	35
三、恒压鼓泡稀释式配气	37
四、动态稀释瓶配气法	38
五、气体混合器及气体混合装置配气	39
六、动态配气	40
第三章 气相色谱分析法	42
第一节 气相色谱分析法概述	42
一、气相色谱分析法的流程、设备	42
二、气相色谱分析法的特点	44
第二节 气相色谱基本原理	44
一、速率理论方程式	45
二、速率方程的意义	46
第三节 色谱分离条件的选择	47
一、色谱分离条件选择的指标	47
二、色谱分离条件的选择	48
第四节 定性、定量分析	56
一、定性分析	58
二、定量分析	67

目 录

第一章 空气样品的采集	1
第一节 空气中有害物质存在的状态及浓度的表示方法	1
一、有害物质在空气中的存在状态	1
二、有害物质浓度的表示方法及换算	2
第二节 空气样品的采集方法	5
一、直接采样	5
二、浓缩采样	7
三、最小采气量及采样效率	18
四、采样原则及注意事项	21
第二章 标准气的配制	25
第一节 概述	25
第二节 有害气体的制取	25
第三节 静态配气	27
一、常压配气	27
二、高压配气	31
第四节 动态配气	31
一、渗透法配气	31
二、高速抽气式配气	34
三、恒温鼓泡携带式配气	37
四、指数稀释瓶配气法	38
五、气体混合泵及气体混合装置配气	39
六、动态配雾	40
第三章 气相色谱分析法	42
第一节 气相色谱分析法概述	42
一、气相色谱分析法的流程、设备	42
二、气相色谱分析法的特点	44
第二节 气相色谱基本原理	44
一、速率理论方程式	45
二、速率方程的意义	45
第三节 色谱分离条件的选择	47
一、色谱分离条件选择的指标	47
二、色谱分离条件的选择	48
第四节 定性、定量分析	56
一、定性分析	56
二、定量分析	57

第五节 气相色谱仪的使用与维护	61
一、气相色谱仪的安装与调试	61
二、气相色谱仪的常规维修	63
第六节 气相色谱法的应用	65
一、采样与进样的工具	66
二、色谱柱的处理	68
三、标准气的配制与稀释	69
四、样品气的浓缩	72
五、测定方法	74
丙烯腈、乙腈	74
苯、甲苯、二甲苯等芳烃	77
涂料车间空气中的有机组分	80
氯丁二烯、二氯丁烯	81
氯乙烯	83
乙醛、丙烯醛、甲基丙烯醛、丁烯醛	85
环氧乙烷、环氧丙烷	87
环氧氯丙烷等	89
醇	90
甲醇	93
总烃(1)	94
总烃(2)	95
汽油	98
C ₁ ~C ₃ 烃类气体	98
C ₄ 烃类	100
一氧化碳、二氧化碳	102
苯	104
滴滴涕	105
六六六	107
氯乙酰氯和光气	109
硝基苯等	109
羰基镍	110
四氟乙烯、六氟丙烯、三氟氯乙烯、二氟一氯甲烷	113
八氟异丁烯	115
第四章 比色分析法与分光光度法	118
第一节 比色分析法	118
一、概述	118
二、原理	118
三、比色测定的方法	122
第二节 分光光度法	126
一、分光光度法的灵敏度与选择性	126
二、分光光度法显色条件的选择	127
三、分光光度法的测量条件	131
第三节 提高分光光度法的灵敏度与选择性的方法	133
一、萃取分离法	133
二、有机掩蔽剂的应用	135
三、消除干扰的其它方法	136
四、三元络合物的应用	137
五、动力学分析法——催化比色法	138
第四节 比色分析仪器	138
一、光电元件	138
二、分光元件	139

三、仪器工作原理	140
四、常用光电比色计和分光光度计	141
五、比色分析仪器的校正、检查与维护	143
第五节 测定方法	144
一、金属及其化合物	144
铅	144
四乙基铅	147
汞	149
锌	153
氧化镉	154
氧化锰	156
三氧化铬	158
镍及其氧化物	159
二、非金属及其化合物	169
二氧化硫	169
三氧化硫和硫酸	172
硫化氢	173
氯气	175
氯化氢	177
氟化氢及氟化物	180
氨	184
氮氧化物	185
一氧化氮、二氧化氮	187
氢氰酸(氰化氢)	187
三氧化砷	191
砷化氢	195
磷(黄磷)	197
三氯化磷	198
三、碳氢化合物	224
汽油	224
苯乙烯	225
苯	226
甲苯	228
二甲苯	229
四、醇和醚	237
甲醇	237
乙醇	240
丙醇	241
丙烯醇	242
乙二醇	243
羰基镍	160
二碘二丁基锡	162
二月桂酸二丁基锡	163
氯化钡	163
铍	164
钼	166
五氧化二钒	167
五氧化二磷	200
五硫化二磷	202
磷化氢	203
五氧化二磷、磷化氢的分别测定	205
三氯硫磷	205
溴	206
溴化氢	210
碘	211
臭氧	212
二硫化碳	214
硒	215
二氧化硒	218
光气	220
四氯化碳	223
沥青	231
乙炔	232
萘	234
松节油	235
正丁醇	245
环氧乙烷	246
环氧丙烷	248
环氧氯丙烷	249
乙醚	251

硝基苯乙醚	252	联苯-联苯醚	255
氨基苯乙醚	253	呋喃	257
联苯	254	甲硫醇	258
五、醛和酮	259	糠醛	268
甲醛	259	丙酮	269
乙醛	263	环己酮	273
丙烯醛	266		275
六、酸和酯	275	甲基丙烯酸甲酯	286
醋酸酐	275	丙烯酸甲酯	288
癸二酸	276	甲苯二异氰酸酯	289
甲酸	278	硫酸二甲酯	291
酯类	280	磷酸三甲苯酯	293
醋酸异戊酯	283		296
醋酸丁酯	285	三硝基苯酚(苦味酸)	305
七、酚和醌	296	蒽醌	307
苯酚	296	五氯苯酚及其钠盐	309
甲酚	298	对甲苯酚	310
1-萘酚	300	间苯二酚(雷锁辛)	311
β -萘酚	301	间氨基苯酚	312
对氯硫酚	303		314
2,4-二硝基苯酚	304	甲萘胺	333
八、有机含氮化合物	314	水杨酰苯胺	334
脂肪族胺	314	间二硝基苯胺	335
二乙胺	316	对苯二胺	336
二甲胺	317	苯胺、硝基苯混合物	337
乙二胺	318	乙腈	339
间苯二胺	320	丙烯腈	340
二甲基苯胺	322	苯胺	343
氯乙酰胺	323	甲基苯胺	345
己内酰胺	324	吡啶	346
环三亚甲基三硝胺(黑索金, RDX)	327	硝基苯	348
三乙烯二胺	329	三氯硝基甲烷(氯化苦)	350
二甲基乙酰胺	329	三硝基甲苯	351
乙烯亚胺	331	对硝基氯苯	353
二乙烯三胺	332		355
九、有机卤化合物	355	氯苯	360
碘甲烷	355	六六六	363
溴甲烷	356	三氯乙醛	364
二氯乙烷	358		

四氯乙烯	365	三氯乙烯	370
三氯甲烷	366	三氯苯	371
四氯化碳	367	二氯二苯三氯乙烷 (滴滴涕)	372
二氯丙醇	368	三氯苯	373
十、有机砷和有机磷化合物	374	乐果	382
有机砷化合物	374	敌百虫	385
辛硫磷	376	敌敌畏 (DDVP)	387
对硫磷 (1605)	377		
内吸磷 (1059)、甲拌磷 (3911)	379		
第五章 快速测定法	390		
第一节 试纸比色法	391		
一、概述	391		
二、测定方法	391		
氯气	391	铅尘	397
硫化氢	393	氧化锰	398
磷化氢	394	三氧化铬	399
汞	395	光气	400
铅烟	396		
第二节 溶液快速比色法	401		
一、概述	401		
二、测定方法	402		
二氧化硫	402	氨	406
硫化氢	402	苯乙烯	407
氯化氢	404	丙酮	408
苯	405	联苯胺	409
第三节 检气管法	411		
一、简介	411		
二、特点	412		
三、种类	414		
四、检气管的制作方法	415		
五、影响变色柱长度的主要因素	419		
六、检气管的质量检验	420		
七、现场使用	421		
八、各种检气管的制作方法	421		
一氧化碳比长型检气管	421	二氧化硫检气管	429
一氧化碳比色型检气管	424	氮氧化物 (氧化氮) 检气管	430
二氧化碳检气管	426	氟化氢检气管	431
磷化氢检气管	426	丙烯腈检气管	432
氯检气管	427	丙烯醛检气管	433
臭氧检气管	428	氨检气管	434

硫化氢检气管	434	甲醇检气管	438
苯检气管	435	乙醇检气管	439
甲苯检气管	435	乙炔检气管	439
二甲苯检气管	435	乙醚检气管	439
汞蒸气检气管	436	光气检气管	440
汽油检气管	438		
第四节 单项仪器测定法	446		
一、汞蒸气检测仪	446		
二、硫化氢检测仪	448		
三、二氧化硫检测仪	451		
四、一氧化碳检测仪	454		
五、有机氟化物分析报警仪	456		
第六章 其他仪器分析法	461		
第一节 原子吸收分光光度法	461		
一、基本原理	461		
二、原子吸收分光光度计	463		
三、原子吸收分光光度法的应用	468		
四、测定方法	472		
汞	472	锌	484
锰	474	铜	484
铅	478	镍	486
镉	481	铍	487
第二节 离子选择电极法	488		
一、基本原理	488		
二、电势分析法	490		
三、电极的类型与特性	492		
四、测定方法	495		
氟化氢	495		
氟化氢	500		
氟化氢	501		
第三节 荧光分光光度法	502		
一、基本原理	502		
二、荧光强度和溶液浓度的关系	504		
三、荧光强度的测定	505		
四、定性与定量	507		
五、影响荧光强度的一些因素	508		
六、荧光分光光度法的应用	512		
七、测定方法	513		
空气飘尘中的苯并(a)芘	513		
镉	517		

第四节 色谱-质谱联用分析.....	519
--------------------	-----

一、色谱-质谱联用分析特性及检测极限.....	519
-------------------------	-----

二、色谱-质谱联用中的气流问题.....	519
----------------------	-----

三、色谱部分	520
--------------	-----

四、分子分离器	520
---------------	-----

五、质谱部分	521
--------------	-----

六、应用	524
------------	-----

第七章 生产环境空气中粉尘的测定	536
------------------------	-----

一、粉尘浓度的测定	536
-----------------	-----

二、粉尘分散度的测定	539
------------------	-----

三、粉尘中游离二氧化硅含量的测定	541
------------------------	-----

四、化工企业常见粉尘测定的注意事项	545
-------------------------	-----

附录	
----------	--

一、化学工业生产中主要有害物质	546
-----------------------	-----

二、空气体积换算成标准状况下的系数	561
-------------------------	-----

三、车间空气中有害气体、蒸气及粉尘的最高容许浓度	563
--------------------------------	-----

四、有害物质的毫克/立方米与 ppm 换算数	565
------------------------------	-----

五、美国车间空气中化学物质容许浓度标准	567
---------------------------	-----

六、日本车间空气有害物质最高容许浓度	585
--------------------------	-----

第一节 空气中有害物质存在的状态及浓度的表示方法

一、有害物质在空气中的存在状态

有害物质在空气中的存在状态由它本身的性质和生产过程等因素决定。有的以气体或蒸气状态存在，有的以气溶胶状态存在，有的呈多种状态存在。

1. 气体或蒸气状态

如一氧化碳、二氧化硫、氯气等在常温、常压下本身就属于气态，消散在空气中仍以气态形式存在。有些物质在常温、常压下是液体，如苯、氯仿、汞等，但其挥发性大，它们蒸发到空气中以蒸气形式存在。有些固体物质，如萘、二硝基苯等，因有升华现象，在空气中也有它们的蒸气存在。气体或蒸气是以分子状态分散在空气中，并向空间的各个方向扩散。它们在空气中的扩散情况与其对空气的比重有关，比重小者向上飘浮，比重大者向下沉降。由于温度及气流的影响，可以随气流的方向以相应的速度散播。

2. 气溶胶

以固体或液体微小微粒分散于空气中的分散体系，称为气溶胶。我们通常遇到的气溶胶微粒的直径范围约为0.1~10微米。

根据形成的方式，气溶胶可分成分散性气溶胶和凝聚性气溶胶。分散性气溶胶是固体或液体在破碎、溶解、气流通过时因固体小微粒或液体小液滴悬浮于空气中而形成的，此类气溶胶粒度大，粒度分散的范围较大。凝聚性气溶胶是在加热过程中蒸发出来的分子遇冷而凝聚

第一章 空气样品的采集

(陈安之)

化工生产工艺过程目前还不可能完全做到连续化、管道化、机械化、自动化、密闭化，因此总会有部分有害物质逸散到空气中造成污染。化工生产的跑、冒、滴、漏或生产过程中的突然故障使有害物质逸散出来也会造成车间空气的污染。

当车间空气中有害物质超过一定浓度时，就会危害工人的身体健康和影响生产的正常进行，同时还可能造成更大范围的环境污染，危害着人们的健康、人类的生存和发展。

为了保护广大职工的安全和身体健康，给他们创造良好的工作环境和劳动条件，搞好劳动保护工作是十分重要的。监测工作是整个劳动保护工作中的重要一环。通过对车间空气中有害物质的监测，可以了解生产场所空气污染的程 度、范围以及动态变化，为改善劳动条件，改进生产工艺过程提供科学的依据；可以为职业中毒的诊断提供依据；可以评价通风等卫生技术措施的实施效果；同时也可以为制定工业卫生标准提供资料。

车间空气中有害物质的浓度很低，在百万分之一左右或者更低一些，属于痕量或超痕量分析的范围。又因有害物质在空气中存在的状态十分复杂，要想使分析结果准确可靠，必须重视空气样品的采集和分析方法的选择这两个环节。本章重点介绍各种采样方法及采样原则。

第一节 空气中有害物质存在的状态及浓度的表示方法

一、有害物质在空气中的存在状态

有害物质在空气中的存在状态由它本身的性质和生产过程等因素决定。有的以气体或蒸气状态存在，有的以气溶胶状态存在，有的呈多种状态存在。

1. 气体或蒸气状态

如一氧化碳、二氧化硫、氯气等在常温、常压下本身就属于气态，逸散在空气中仍以气态形式存在。有些物质在常温、常压下是液态，如苯、氯仿、汞等，但其挥发性大，它们蒸发到空气中以蒸气形式存在。有些固态物质，如萘、二硝基苯等，因有升华现象，在空气中就会有它们的蒸气存在。气体或蒸气是以分子状态分散在空气中，并向空间的各个方向扩散。它们在空气中的扩散情况与其对空气的比重有关，比重小者向上飘浮，比重大者向下沉降。由于温度及气流的影响，可以随气流的方向以相等的速度散播。

2. 气溶胶

以固体或液体细小微粒分散于空气中的分散体系，称为气溶胶。我们通常遇到的气溶胶微粒的直径范围约为0.1~10微米。

根据形成的方式，气溶胶可分成分散性气溶胶和凝聚性气溶胶。分散性气溶胶是固体或液体在破碎、振荡、气流通过时因固体小微粒或液体小珠滴悬浮于空气中形成的，此类气溶胶粒度大，粒度分散的范围较大。凝聚性气溶胶是在加热过程中蒸发出来的分子遇冷而凝聚

成液体或固体小微粒分散在空气中，此类气溶胶粒度小，分散均匀。

按存在的形式，气溶胶可分成雾、烟、尘。

(1) 雾 液态的小微粒形成的气溶胶统称为雾。液体物质在生产过程中受热产生蒸气逸散到空气中，遇冷后凝聚成雾，悬浮于空气中形成凝聚性气溶胶。例如硫酸雾就是三氧化硫蒸气（三氧化硫沸点为44.8℃）在空气中遇冷凝聚成小液滴，并同水分子作用形成雾。在金属处理车间或电镀车间的酸槽中，由于化学反应或电解产生大量气泡将酸液带入空气形成的酸雾以及喷洒农药时形成的雾滴，均为分散性气溶胶。

(2) 烟 它是固态凝聚性气溶胶。例如在熔铅过程中，铅蒸气遇冷就形成凝聚性铅烟。同时含有固体和液体两种微粒的凝聚性气溶胶也称为烟。例如敌百虫的熔点为80℃，在生产时逸散到空气中的蒸气形成由液态微粒向固态微粒（单晶）过渡的一系列形态的烟。

(3) 尘 一般固体物质被粉碎时产生的固体微粒称为尘，它是分散性气溶胶。例如碾碎石英时可产生二氧化硅粉尘；生产石棉过程中产生石棉粉尘；此外，粉末状物质在搅拌、包装过程中溢散在空气中的微粒也称尘。

有害物质在空气中的存在状态是比较复杂的，在采样前必须了解有害物质的生产工艺过程及现场环境，从而判断其主要存在状态。例如低沸点、小分子的化合物多以气体或蒸气状态存在；高沸点、大分子的化合物易形成气溶胶；生产过程的粉碎、吹气、喷洒一般易使物质以气溶胶状态存在；自然挥发、漏气等多以气态或蒸气状态分散到空气中；又如采样现场温度低、湿度大，蒸气易达到过饱和状态，而以雾的状态存在。总之其存在状态与有害物质本身的性质和生产工艺过程等条件有关。

此外在同一车间空气中，往往有多种有害物质以不同状态共存。例如电焊时有锰烟、尘、臭氧、氟化氢、二氧化氮气体等共存。

二、有害物质浓度的表示方法及换算

空气中有害物质的含量是以单位体积空气中所含有害物质的量来表示。但空气的体积与温度、压力有关，因此必须了解其变化规律。

含有各种有害物质的空气并非理想气体，但在压力不太高，温度不太低时仍基本上符合理想气体的定律。

1. 气体的基本定律

(1) 气体体积与压力的关系——波义尔定律

波义尔定律：当温度不变时，一定量气体的体积和它的压力成反比，即

$$PV=c \text{ 或 } P_1V_1=P_2V_2 \quad (1-1-1)$$

式中 c ——常数，其大小与气体的种类和量以及温度有关，

V_1, V_2 ——气体在压力 P_1, P_2 下的体积。

(2) 气体体积与温度的关系——盖·吕萨克定律

实验测得一定量的气体，当压力不变时，温度每改变一度，则体积改变它在0℃时体积

$$(V_0) \text{ 的 } \frac{1}{273.16}, \text{ 即 } V_t = V_0 + V_0 \frac{t}{273.16} = V_0 \left(1 + \frac{t}{273.16} \right) \text{ 或 } \frac{V_t}{V_0} = \frac{273.16 + t}{273.16}.$$

式中的 t 是摄氏温度 (℃)，如果改用热力学温度 K 表示，则两者的关系为：

$$TK = 273.16 + t^\circ C$$

于是上式可以简化为:

$$V_1 = V_0 \frac{T}{T_0} \quad \text{或} \quad \frac{V_0}{T_0} = \frac{V_1}{T} \quad (1-1-2)$$

式中 T 是 $t^\circ\text{C}$ 用热力学温标表示的温度, T_0 是 0°C 时的热力学温度。此式表明, 压力不变时, 一定量气体与其热力学温度成正比, 这就是盖·吕萨克定律。

(3) 气体体积与摩尔分子数的关系——阿佛加德罗定律

阿佛加德罗定律: 在温度和压力一定的条件下, 气体的体积与其中所含的摩尔分子数成正比。即

$$\frac{V_1}{V_2} = \frac{n_1}{n_2} \quad (1-1-3)$$

式中 n_1, n_2 表示体积为 V_1, V_2 的气体所含的摩尔分子数。

(4) 气体的体积、温度、压力、摩尔分子数的关系——气态方程式

根据上述气体的三条定律可得出理想气体的状态方程式:

$$PV = nRT \quad (1-1-4)$$

式中 R 为通用气体常数。它的大小与压力、温度、体积的数值以及气体的种类无关, 只与测量时所用的单位有关。常用的有: 1.987 卡/开·摩尔或 0.08205 升·大气压/开·摩尔 或 62.4 升·毫米汞柱/开·摩尔。

在标准状况下 (即温度为 0°C , 压力为 760 毫米汞柱), 1 摩尔分子的任何气体都占有 22.4 升的体积, 这体积叫做气体的摩尔体积。

当气体的质量一定时 (n 一定时), 由式 (1-1-4) 可得气体体积与温度、压力的共同关系式:

$$\frac{P_1 V_1}{T_1} = \frac{P_2 V_2}{T_2} \quad (1-1-5)$$

(5) 混合气体的分压定律——道尔顿分压定律

不同的气体混合在一起, 只要不起化学反应, 就互不干扰, 如同单独存在一样。混合气体的总压力等于各组成气体的分压力之和:

$$P = p_1 + p_2 + p_3 + \dots \quad (1-1-6a)$$

这就是气体分压定律, 又称道尔顿分压定律。所谓分压力就是混合气体中各组成气体在温度不变时, 单独占有混合气体所占的全部体积时产生的压力。分压力的大小等于该组分在混合气体中的体积分数与混合气体的总压力之乘积。即

$$\begin{aligned} p_1 &= N_1 P \\ p_2 &= N_2 P \end{aligned} \quad (1-1-6b)$$

式中 P ——混合气的总压力;

p_1, p_2 ——组分气体 1, 2 的分压力;

N_1, N_2 ——各组分气体的体积与混合气总体积之比, 即体积分数。

2. 气体体积的换算

气体的体积随温度和压力而变化, 在测定气体体积时必须注意其温度和压力, 否则所测定的体积没有意义。为了使各种情况下所测气体体积可以相互比较, 一般都将实测气体体积换算成标准状况下的气体体积。人们规定压力为一个大气压 (760 毫米汞柱) 和温度为摄氏

零度 (0℃) 的状态为标准状况^①。应用式 (1-1-5) 可将实测气体体积换算成标准状况下的体积:

$$V_0 = V_t \times \frac{T_0}{T} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{或} \quad V_0 = V_t \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{760} \quad (1-1-7)$$

式中 P_0, V_0, T_0 ——分别为标准状况下气体的压力、体积和温度 (273K);

V_t ——温度为 t ℃时所测气体的体积;

P ——实测气体体积时的大气压, 毫米汞柱。

例: 车间温度为28℃, 大气压为750毫米汞柱, 所采空气为50升, 换算成标准状况下的体积为:

$$\begin{aligned} V_0 &= V_t \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{760} \\ &= 50 \times \frac{273}{273+28} \times \frac{750}{760} \\ &= 44.76 \text{ (升)} \end{aligned}$$

为便于计算, 本书附录二列有换算成标准状况下的换算系数。查表可知 28℃, 750 毫米汞柱时的换算系数为0.8949, 则

$$V_0 = 0.8949 \times V_t = 0.8949 \times 50 = 44.74 \text{ (升)}$$

3. 有害物质浓度表示方法

单位体积空气中有害物质的含量称为该物质在空气中的浓度。浓度的表示方法有两种。

(1) 重量、体积混合表示法 用每立方米空气中所含有害物质的毫克数表示 (毫克/立方米, 符号 mg/M^3)。

我国颁布的《工业企业设计卫生标准》中规定, 车间空气中的有害物质最高容许浓度是以毫克/立方米表示。此种表示方法对各种状态的有害物质 (气态或气溶胶) 均适用。对某些有害物质, 国外有的按粒子数规定最高容许浓度, 如西德规定含游离二氧化硅40%以上的粉尘的最高容许浓度为180个粒子/立方厘米, 含20~40%游离二氧化硅粉尘的最高容许浓度为350个粒子/立方厘米等。

(2) 体积表示法 用每立方米空气中所含有害物质的毫升数表示。因为1立方米等于一百万毫升, 故常用百万分数表示, 符号是 ppm。它与体积百分数的关系是:

$$1\% = 10000 \text{ ppm}$$

体积浓度表示法只适用于气态或蒸气状态的有害物质, 气溶胶状态的有害物质不能用此种方法表示。

在痕量分析、超痕量分析中常选用更小的体积浓度单位: ppb, ppt。它们与 ppm 的关系如下:

^① 有些国家规定的标准状态是: 温度为25℃或20℃, 压力为一个大气压 (760毫米汞柱)。

$$1\text{ppm}=10^3\text{ppb}$$

$$1\text{ppb}=10^3\text{ppt}$$

$$1\text{ppm}=10^6\text{ppt}$$

(3) 两种浓度表示方法的互相换算 上述两种浓度表示方法可以通过气体的摩尔体积和物质的分子量进行换算。ppm与毫克/立方米之间的互换公式为:

$$\text{毫克/立方米} = \frac{M \times \text{ppm}}{22.4} \quad (1-1-8a)$$

$$\text{或} \quad \text{ppm} = \frac{\text{毫克/立方米} \times 22.4}{M} \quad (1-1-8b)$$

式中 M——被测物质的分子量。

例一: 一氧化碳浓度为30毫克/立方米, 换算成ppm。一氧化碳分子量为28。

由(1-1-8b)式:

$$\text{ppm} = \frac{30 \times 22.4}{28} = 24$$

为便于换算, 本书附录四列出了有害物质的ppm与毫克/立方米的换算系数。

由表查出分子量为28, 1毫克/立方米换算成ppm的系数为0.800, 则

$$0.800 \times 30 = 24(\text{ppm})$$

例二: 已知二氧化硫浓度为5ppm, 换算成毫克/立方米。二氧化硫分子量为64。

由表查出分子量为64, 1ppm换算成毫克/立方米的系数是2.86。则

$$2.86 \times 5 = 14.30 (\text{毫克/立方米})$$

第二节 空气样品的采集方法

空气中有害物质的存在形式、浓度及其分布受工艺、气象条件等因素的影响而经常发生变化。因此要正确地反映生产场所空气污染的浓度、范围和动态变化情况, 除选择合适的分析方法外, 还必须掌握采样的基本原则和各种采样方法。正确地采集空气样品是测定空气中有害物质的第一步, 它直接关系到测定结果的可靠性, 否则任何灵敏、精密、准确的分析方法所测定的结果也不能反映真实情况。

采集空气样品的方法基本上分成两大类, 一类是直接采样, 一类是浓缩采样。

一、直接采样

当现场有害物质的浓度较高或者所用的分析方法灵敏度很高时, 不需要将空气中的有害物质进行浓缩, 直接采取小量空气样品就可供分析使用。例如用气相色谱法测定空气中的苯(用氢焰离子化检测器)、直接注入1毫升空气样品就可测定, 即使其浓度相当于最高容许浓度, 亦能测出其含量。一些简便快速测定方法, 如检气管法, 可直接抽取现场空气进行测定; 还有一些连续检测仪, 如590型汞蒸气测定仪, 直接取样就可以测得最高容许浓度范围的汞。直接采样方法简单, 用这种方法采样测定的是瞬间或短时间内空气中有害气体的浓度。

直接采样常用仪器: 真空采气瓶(图1-2-1), 一般容量为1000毫升; 采气管(图1-2-2), 可用玻璃或惰性金属制成, 一般容量为100~1000毫升; 医用100毫升注射器; 塑料袋或



图 1-2-1 真空采气瓶

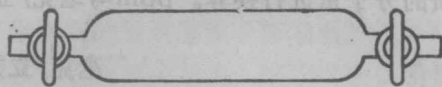


图 1-2-2 采气管

球胆。

使用真空采气瓶或采气管时，容器的体积一定要预先校正。直接采样的方法有置换法、真空法、充气法。

置换法 将双口的采气瓶或采气管，一口接上抽气动力，迅速抽取比采样体积大10~15倍的空气，使瓶中原有空气完全置换出来，先关闭瓶子与采气动力之间的活塞，然后关闭进空气的活塞。此时采样瓶中的容积即为实际采样体积。计算测定结果时应将此体积换算成标准状况下的体积。

真空法 采样前用真空泵将采气瓶中的空气抽出（图1-2-3），使瓶中绝对压力为5~10毫米汞柱，关闭活塞，带至采样地点。采样时将活塞慢慢打开，被测空气吸入瓶内，关好活塞带回实验室。

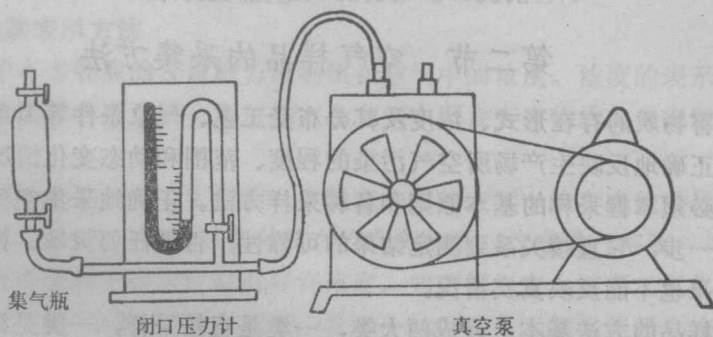


图 1-2-3 真空减压装置

抽真空时瓶子应放在布袋中，以防炸裂。采气瓶的活塞需涂上耐真空油脂，防止漏气。用真空瓶采样时，应先记录真空瓶内的绝对压力（ p_a ），根据分压定律，被采集的空气分压力为 $p - p_a$ ，然后换算成标准状况下的体积。

用开口压力计测量压力时，换算公式为：

$$V_0 = V_c \times \frac{273}{273 + t} \times \frac{P}{760} \quad (1-2-1a)$$

式中 V_c ——采样瓶的容积，升；

P ——开口压力计读数，毫米汞柱。

用闭口压力计测量压力时，换算公式为：