

环境污染分析技术 资料汇编

第二集

823

中国建筑工业出版社

环境污染分析技术资料汇编

(第二集)

北京市环境保护监测站
北京市环境保护科学研究所
中国医学科学院卫生研究所
中国科学院环境化学研究所

编

• 限国内发行 •

中国建筑工业出版社

本书主要包括大气、水体、土壤、生物等环境介质内有害气体、络阴离子、重金属、农药、有机物、放射性核素等环境污染物的采样、样品处理、分析监测技术以及有关的综述评论等内容，可供从事环境保护和环境污染分析监测工作的人员参考。

环境污染分析技术资料汇编

(第二集)

北京市环境保护监测站
北京市环境保护科学研究所
中国医学科学院卫生研究所
中国科学院环境化学研究所

编

• 限国内发行 •

*

中国建筑工业出版社出版(北京西郊百万庄)
新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售
中国建筑工业出版社印刷厂印刷(北京阜外南礼士路)

*

开本: 787×1092毫米1/16 印张: 24 1/2 字数: 590 千字

1980年5月第一版 1980年5月第一次印刷

印数: 1—8,640 册 定价: 3.00元

统一书号: 15040·3738

前 言

为了交流环境污染分析技术方面的经验，促进环境污染分析工作的开展，北京市环境污染分析方法协作组于一九七八年九月召开了第三次交流会议。我们从会议交流资料中选出五十二篇，汇编成册，供从事环境保护和环境污染分析工作的人员参考。本集包括大气、水体、土壤、生物等环境介质内有害气体、络阴离子、重金属、农药、有机物、放射性核素等环境污染物的采样、样品处理、分析监测技术以及有关的综述评论等内容。

参加审稿工作的有庞淑薇、朱祥岩、曹守仁、刘远嵘、梁熙彦、丁国斌、赵振华、罗惠员等同志以及北京大学技术物理系徐通敏同志，谨此致谢。本书由吴鹏鸣、田曰灵同志最后审定。参加汇编工作的有周天泽、郑星泉、李凤鸟、佟树德、佟亮同志。

由于我们水平有限，汇编中如有错误之处，恳请读者批评指正。

编 者

1978年12月

目 录

1.大气污染监测技术及其发展动向.....	1
2.污染水平同气象因素的关系.....	23
3.环境放射性污染分析.....	33
4.标准参考物质及其在环境分析中的应用.....	49
5.氢化法原子吸收在环境污染研究中的应用.....	58
6.用盐酸副玫瑰苯胺法分析大气中的二氧化硫.....	62
7.应用气相色谱法测定微量光气.....	70
8.氨标准气体的配制和氨转化成氧化氮的研究.....	74
9.原电池库仑法测定大气中一氧化碳.....	79
10.气敏氨电极测定废水中的铵.....	84
11.异菸酸—吡唑啉酮法测定地表水中微量氰化物.....	92
12.几种络合氰化物在不同预处理条件下分解率的比较.....	98
13.吡啶—巴比妥酸法测定工业废水中氰化物的实验报告.....	103
14.气相色谱法测定水中的硝酸盐.....	111
15.硝酸根测定方法的进展.....	115
16.水中亚硝酸盐和硝酸盐的紫外吸收直接测定法.....	123
17.水中铜的快速测定法.....	131
18.石墨炉原子吸收法测定冶炼废水中的重金属离子镉、铅、铜、锌、锰、铁.....	137
19.铬的无机气相色谱测定.....	144
20.水中六价铬的快速测定：二苯碳酰二肼比色法的改进（供水质速测箱使用）.....	151
21.工业废水中总铬的快速测定.....	156
22.玻碳汞膜电极阳极溶出伏安法测定血铅和尿铅.....	167
23.镉的选择萃取和用5-Br-PADEP分光光度测定.....	175
24.无火焰原子吸收光谱法测定土壤中痕量汞.....	181
25.石墨炉原子吸收光谱法测定水中超痕量铍.....	186
26.锡在环境中的污染及其测定方法的研究.....	193
27.大气飘尘中锰的测定方法.....	209
28.炼油化工污水中微量砷的原子吸收光谱测定.....	215
29.天然水中三价砷测定方法的研究.....	220
30.用黄金电极逆向伏安法测定硒.....	224
31.质谱同位素稀释法测定痕量铀、钍.....	230
32.双波长分光光度法在微量铀测定中的应用.....	289
33.COD快速测定方法介绍.....	246

34.污水和水中TOC测定的方法和意义·····	250
35.地面水中油的测定·····	257
36.向阳化工厂污水中总酚的紫外测定·····	268
37.污水中水合氯醛的目视比色分析·····	272
38.水中微量三氯乙醛的比色测定法·····	280
39.用表面活性剂提高 α -TNT等多硝基化合物的显色灵敏度·····	285
40.工业废水中微量高碳脂肪醇测定方法的研究·····	294
41.水中硝基苯类化合物的比色测定·····	300
42.自来水中氯乙烯的气相色谱测定法·····	305
43.土壤中3,4-苯并芘的测定方法·····	308
44.高压液相色谱法对大气飘尘、降尘、土壤和电厂粉煤灰中苯并(a)芘的 分离和测定·····	313
45.示波极谱法测定聚合物中的偶氮二异丁腈·····	322
46.示波极谱法测定工业废水中的偶氮二异丁腈·····	330
47.北京农药二厂治理后污水中有机磷化合物的气相色谱测定·····	335
48.污水中有机磷农药的气相色谱分析·····	349
49.农村饮用水水质速测箱的研制·····	356
50.激光光声光谱测污仪·····	364
51.关于皮毛行业癌症化学病因的初步探讨·····	368
52.大气中砷化物的测定法·····	375

1. 大气污染监测技术及其发展动向

北京市环境保护监测站 梁熙彦

大气污染是由固定污染源（如工厂烟囱）和流动污染源（如汽车）排放的污染物经扩散形成的。而污染扩散是污染物排放量、时间、空间的函数。因此，大气污染的特点是大范围的，随时间变化，受气象、季节、地形、地物等因素的强烈影响。这样，对大气污染的监测就必须在一个地区内同时进行多点连续地测定，才能较准确地掌握这一地区环境大气污染的现状。只有及时掌握污染现状才能进一步研究污染的分布、变迁的规律，研究污染对人体、生物生态的影响，从而为污染预报及污染控制提供科学依据。

目前对大气污染的监测，最有效的技术是建立大气污染自动监测系统。

一、大气污染自动监测系统

对大气污染的监测，大体上经历了一个由手工采样网一半自动或自动采样器网一半自动或自动连续分析器监测网的发展过程，到70年代，世界上许多国家相继建立了大气污染自动监测系统（简称APMS或RAMS），即在一个城市或一个区域甚至一个国家，设置若干个装有连续监测仪器的自动监测站，如美国密苏里州，圣路易斯地区建有25个监测站，日本神奈川县建有70个监测站，荷兰国家监测网建有250个监测站。每个监测站装有一系列大气污染连续监测仪器，通常监测的项目有 SO_2 、 NO_x 、 O_3 、 CO 、THC（总烃）、飘尘等污染物的浓度及风向、风速、温度、湿度等气象参数。各监测站连续检出的污染数据，用有线电或无线电实时地遥传到监测中心站，中心站设有电子计算机及各种外围设备，执行数据收集（汇集各监测站的实时数据）、数据运算（计算时平均、日平均、月平均浓度）、数据显示（数码或CRT直接显示、打印作表、绘制污染图形）、数据存储（穿孔纸带、磁带存储）、并向各监测站发送各种指令（开停机、校正仪器零点和跨度、询问数据错误等），以及向各污染源、行政管理部门发出警报等功能。中心站是大气污染自动监测系统的神经中枢，对各监测站进行指挥调度，及时显示污染现状，作出短期污染预报及长期污染数据的累积统计。

下面将该系统的监测网，监测仪器及数据处理等作一简单介绍。

（一）监测站的设置

大气污染自动监测系统的设置，决定于所需完成的监测目的。环境监测的目的，通常可分为两类：一类是常规性监测，对确实存在或潜在有大气污染问题的地区进行例行监测，判断环境空气是否符合大气质量标准，观察污染的长期趋势以及评价控制污染方案的有效程度；另一类是研究性监测，对环境科学中的某些课题进行系统的研究，如研究污染扩散规律，验证污染数学模式，评价污染对人体健康和对生物生态的影响，确定城市土地功能分区规划以及其它特殊问题等。相应的大气污染监测系统也可分为常规性监测系统及

研究性监测系统。一般说来，一个监测系统只能达到某些目的，而不能同时达到所有的目的。当然，对主要为某一目的服务的系统进行适当的调整，有可能使之适用于另一些目的^[7]。

1. 监测站的布局

一个区域性的监测系统，各个监测站通常采用的布点方法有两种：一种是几何图形布点法，在污染源较为分散的情况下，可采用方格座标平均布点，各点间距为28公里（或更小），在污染源较为集中的情况下，可采用同心圆布点，以污染源群为中心，同心圆半径分别为4、10、20及40公里，相应各圆环设6、6、8及4个点，也可结合地方常年主导风向，以污染源群为中心按阿基米德螺线布点，这种几何图形布点法获得的监测数据易于绘制污染图形及研究污染数学模式；另一种是功能分区布点法，可根据功能划分工业区、居民稠密区、商业繁华区、交通频繁区、公园游览区等，各功能区分别设置若干个点，这种布点法便于了解工业污染源对其它功能区的影响。在实际布点时往往将上述两种方法结合起来。在进行布点时应首先考虑：

- (1) 什么地方污染浓度最高？
- (2) 居民可能接触哪些空气污染物？
- (3) 主要污染源对污染物的浓度分布有何影响？
- (4) 控制（治理）方案对污染物的浓度将有何影响？
- (5) 污染物是否向所关切的地区转移？
- (6) 为了评价复合源的影响，哪些点的数据是最必需的？

因此在研究监测站布局方案时，必须确实掌握该地区的固定污染源、流动污染源、人口分布、气象因素、地形条件、城市发展规划、大气质量标准、过去和现在大气污染监测数据、居民健康状况以及设置监测站的主要目的等一系列基本资料。

监测站布局方案确定后，在具体实施过程中可能会由于用地等问题受到种种限制，然而在监测站的选址上必须保证该站能够代表周围的地区，站的水平方向不能有任何障碍物，通常允许障碍物的高度不大于障碍物与站水平距离的十分之一。同时应注意地形的特点，避免附近水源及地方性风的影响。采样口距地面的垂直高度通常为3~6米^[1~5,7]。

2. 监测站的密度

一个区域性监测系统需要设置多少个监测站才能正确地鉴定空气质量呢？对于监测站的密度Stalker^[8]等指出：在一定置信限度内，鉴定空气质量所需的监测站数与样品值的变差系数的平方成正比，与平均时间成反比。例如为了使测定结果与真实值相差±20%以上的机会仅为5%时，测SO₂日平均浓度需设置4站/平方英里，测SO₂季平均浓度则需设置2站/平方英里。这种定量的描述尚在研究过程中，最终的期望是要以最小的投资获得最大的收益。目前确定监测站密度常用的方法有两种：一种是以污染程度和污染区域面积为基础的，其计算监测站数的经验公式为^[8]：

$$N = N_x + N_y + N_z$$

$$N_x = 0.0965 \frac{C_m - C_s}{C_s} X$$

$$N_y = 0.0096 \frac{C_s - C_b}{C_s} Y$$

$$N_z = 0.0004Z$$

式中 X ——污染浓度高于空气质量标准的地区面积，平方公里；
 Y ——污染浓度高于本底但低于标准的地区面积，平方公里；
 Z ——现有浓度，即为本底的地区面积，平方公里；
 N_x, N_y, N_z ——上述各类地区所需站数；
 N ——总站数；
 C_m ——等浓度线最高值（等浓度线间隔为10），微克/立方米；
 C_e ——环境空气质量标准值，微克/立方米；
 C_b ——等浓度线最低值（即本底浓度），微克/立方米。

另一种是以人口量为基础的，美国环境保护局（USEPA）推荐按人口量确定监测站数量的方法，如表1所示^[8]。

EPA推荐的空气质量监测站的数量

表 1

区域 级别	污 染 物	测 定 方 法	区 域 人 口	监测站最低数量	最低采样频率
I	飘 尘	大容量采样器	100000以下 100000~1000000 1000000~5000000 5000000以上	4 $4+0.6/100000$ 人 $7.5+0.25/100000$ 人 $12+0.16/100000$ 人	每六天采样24小时
		纸带采样器	—	$1/250000$ 人最多8个	每两小时采样一次
	二氧化硫	副玫瑰苯胺法或等效法	100000以下 100000~1000000 1000000~5000000 5000000以上	2 $2.5+0.5/100000$ 人 $6+0.15/100000$ 人 $11+0.05/100000$ 人	每六天采样24小时 (气体鼓泡器)
			100000以下 100000~5000000 5000000以上	1 $1+0.15/100000$ 人 $6+0.05/100000$ 人	连续采样
			100000以下 100000~5000000 5000000以上	1 $1+0.15/100000$ 人 $6+0.05/100000$ 人	连续采样
			100000以下 100000~5000000 5000000以上	1 $1+0.15/100000$ 人 $6+0.05/100000$ 人	连续采样
II	二氧化氮	24小时采样法 (Jacobs-Hochheiser法)	100000以下 100000~1000000 1000000以上	3 $4+0.6/100000$ 人 10	每14天采样24小时 (气体鼓泡器)
	飘 尘	大容量采样器	—	3	每六天采样24小时
	飘 尘	纸带采样器	—	1	每两小时采样一次
III	二氧化氮	副玫瑰苯胺法	—	3	每六天采样24小时 (气体鼓泡器)
	飘 尘	大容量采样器	—	1	每六天采样24小时
III	二氧化氮	副玫瑰苯胺法	—	1	每六天采样24小时 (气体鼓泡器)

3. 监测站的类型

大气污染自动监测系统，主要是由监测环境大气的定点设置的固定监测站组成的。有些国家的监测系统除设置固定站外，还设有若干流动监测站、垂直监测站、排放源监测站及遥测监测站。如日本大阪府的大气污染自动监测系统设有40个固定站、3个流动站、1个垂直监测站、44个排放源监测站。

流动监测站：即监测车，是将连续监测仪器安装在汽车或拖车上进行流动监测，监测数据用无线电遥传到中心站，其主要作用是作为固定监测站的补充，当某个固定站出现故障需维修时，监测车开去可作为一个代替站，当发现固定站布点不合理时监测车可作为一个灵活的增设站，当发生紧急污染事故时监测车可迅速开赴现场作为一个机动的临时站。流动站的主要特点是机动灵活可弥补固定站的某些不足，在未设置固定站前流动站还可协助普查确定固定站的布点。

垂直监测站：经常是结合气象高塔设置的，一般固定监测站监测的是二维空间的污染分布，没有第三维（垂直方向）的数据，利用气象高塔除可获得与污染有关的不同高度的气象参数以及预报逆温层的出现外，也可监测不同高度的污染物浓度，如荷兰卡鲍设有一200米高的气象塔，在塔的3米、100米、200米处各装有一台SO₂连续监测器，可监测污染物的垂直分布，并提供远距离污染迁移的情报。

排放源监测站：用来直接监测污染源烟囱的排放量，固定站获得的是环境污染数据，在研究污染与排放间的关系时需要直接监测污染源，监测的数据遥传到中心站，并可接受中心站的报警指令来监视各排放源排放超标时是否采取措施及监测采取措施后排放量的削减率。

遥测监测站：有固定型及流动型，目前主要用来遥测污染源排放总量，以检测烟囱为基础的排放源监测站，由于未检测跑、冒、滴、漏的排放，监测数据往往低于实际排放量，而且不大可能对大大小小的排放源都设有监测站，即便根据排放源清单逐个进行调查往往也得不到确切的排放总量数据，因此有的监测系统已开始应用激光、相关光谱等技术遥测大气中污染物总携带量及排放总量，这种监测形式与固定站的监测构成了默契的配合。

以上各种类型的监测站使大气污染自动监测系统更趋完善^{[7][24][25]}。

虽然监测站有各种类型，但总的大气污染自动监测系统都是由取样装置、污染监测仪器、数据遥传及数据处理四个部分组成，从整体上看四个部分是同样重要的，哪一环节出问题，系统就运转不起来。从目前的技术水平来看，关键是大气污染连续监测仪器，因为作为化学成分分析仪器要做到长期、连续、可靠地运转需要解决一系列困难。

（二）大气污染连续监测仪器

大气污染监测仪器的研制，有很多分析方法可供选择，但根据环境污染的特点在研制过程也遇到一系列困难，诸如：环境污染监测的对象很广泛，对不同的对象一般来说需应用不同的原理来设计仪器；同一监测对象，由于测定的浓度范围不同（如SO₂环境监测0~3ppm，排放源监测0~2000ppm），也往往需要采用不同的原理；同一监测对象，同一浓度范围，但由于背景条件不同（共存干扰物不同），也会影响测定结果，甚至迫使选用不同的原理；作为污染物成分分析仪器，从原理上需应用化学反应、物理化学反应、或物理反应，与一般纯电子学仪器比较，增加了设计上的许多复杂因素；某些污染物的监测（如飘尘的化学组分）试样需一系列前处理，这些操作还不可能完全自动控制，限制了某

些方法的仪器化；目前的监测仪器从原理上大多采用相对值来计量，仪器的准确度决定于校正的标准，特别是微量成分的测定，标准物的标定还有很多困难；环境污染监测仪器要在野外使用，成天累月连续运转而不受环境条件的影响，在设计上要付出很大的努力。虽然如此，目前很多国家还是生产出一系列性能尚好的适用于大气污染自动监测系统的连续监测仪器。这些仪器需符合下列要求：

- (1) 给出的数据要准确、可靠。
- (2) 能无人操作，自动运行。
- (3) 能长期连续工作（如三个月内不需维修）。
- (4) 能向遥控站自动输出信息。
- (5) 能根据遥控指令或在预先设定的时间内，自动进行零点及跨度的校正。
- (6) 测量范围及各项技术指标需符合各国规定的环境质量标准的要求。
- (7) 仪器最好能系列化，标准化，易于维修。

总之，作为连续监测仪器的主要技术关键是仪器长期自动运行的可靠性^[24]。

1. 环境用连续监测仪器

70年代前后各国建立的大气污染自动监测系统所选用的连续监测仪器是多种多样的，尽管各国的环境保护部门推荐了标准方法及参考方法，但即使在同一国家里当前也未做到完全统一。主要倾向是在符合环境质量标准要求的前提下，根据自己的技术水平，采用的原理不一定是最先进的，但其连续运行的性能一定要可靠，同时必须判定所选用的方法是否与标准方法等效。

表2^{[1][24][25]}列出了几个大气污染自动监测系统所选用的连续监测仪器，反映了这些国家选择的倾向。

2. SO₂ 连续监测器

电导法：用酸性过氧化氢溶液吸收大气中的SO₂， $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{SO}_2 \longrightarrow \text{H}_2\text{SO}_4$ ，由测定溶液电导率的变化，求出大气中SO₂的含量。

仪器操作简单、费用低、响应快，但线性较差、干扰多，最近一些国家对电导法仪器作了很多改进。如日本DKK公司的GRH-72型，采取了自动调零的方法消除CO₂的干扰，首先在反应液中加入 $1 \times 10^{-5} \text{NH}_4\text{SO}_4$ 做为本底，降低CO₂的溶解度，空气中一般含300~400ppm的CO₂，可在1.25秒达到吸收饱和，仪器通气1.25秒后自动调零，即可避免CO₂干扰；采用草酸选择性过滤器除去NH₃的负干扰；采用响应迅速的热敏电阻进行温度补偿，使测量结果稳定可靠；仪器设计成每小时一个测量周期，每个周期的测量、排液、洗涤、计量加液、量程转换、零点校正等程序均可自动控制，测量结果以锯齿波图形显示，并于周期终点指示该周期的平均浓度，最小检出量可达0.25ppb，可适用于大气污染自动监测系统。

库仑法：库仑法测SO₂很早就有使用，通常采用三电极动态库仑滴定法，一对Pt电极，一个活性碳参考电极外加一恒电流，当SO₂进入库仑池时，由于 $\text{SO}_2 + \text{Br}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{HBr}$ 破坏了电极反应平衡，阴极电流降低，降低的部分从第三个活性碳参考电极流出，由测定参考电极电流即可求出与之成比例的SO₂含量。此法活性碳参考电极需要经常维护和更换。最近的发展是采用四电极系统，即为一对工作电极（Pt指示电极及Ag/AgBr参比电极），一对发生电极（Pt发生电极及Pt辅助电极）。将工作电极产生的

大气污染自动监测系统采用的连续监测仪器

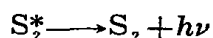
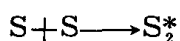
表 2

监测项目	美国 密苏里州圣路易斯区 大气污染监测系统	日本 神奈川县 大气污染监测系统	荷兰 国家大气污染 监测系统	西德 法兰克福大气 污染监测系统
SO ₂	色谱法(FPD) Tracor 270HA	溶液电导法 DKK GRH-72	动态库仑滴定法 Philips Pw 9755	溶液电导法 Picoflux 2T
NO _x	化学发光法 Monitor Labs 8440	Saltzman 溶液吸收比 色法	化学发光法 Philips Pw 9762	电化学法 Picos
O ₃ (OX)	化学发光法(乙烯) Monitor Labs 8410A	中性KI溶液吸收比色法	化学发光法(罗丹明 B) Philips Pw 9775	—
CO	色谱法(甲烷转化) Beckman 6800	非分散红外吸收法	动态库仑滴定法 Philips Pw 9775	非分散红外吸收 法 Uras 2T
THC	气相色谱法(FID) Beckman 6800	气相色谱法(FID)	气相色谱法 Philips Pw 9785	气相色谱法 (FID) Fidas 2T
飘尘	标准大容量采样器 Sicera 305	光散射法	β射线吸收法 Philips Pw 9790	β射线吸收法 FH 62A2
风向	风旗式、两段滑线电位器 Meteorology Research 1022D	风旗式	风旗式	风旗式
风速	风杯式、光电转换 Meteorology Research 1022S	风杯式转换电压	风杯式	风杯式
温度	热敏电阻 Meteorology Research 840-2	铂电阻转换电压	—	热敏电阻
湿度	自动光敏冷凝露点湿度计 FG8G 880	毛发湿度计	—	毛发湿度计

电流再加到发生电极上,使 $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2$,反馈补偿 SO_2 所消耗的 Br_2 ,由测定发生极的电位差即可求出 SO_2 的含量。由于采用测定输出电位差较三电极法测定输出电流更为稳定可靠,而且体系的反应液可再生使用,不需更换反应液及电极,使之更适于长期连续操作。荷兰为使 Philips Pw 9775 SO_2 监测器适于长期连续运行,在仪器结构上进行了细致的设计,例如为避免环境温度变化的影响,对灰尘过滤器、选择性过滤器($\text{Ag}_2\text{SO}_4/\text{FeSO}_4$)、流量计、库仑池、标准气源等部件均设有独立的恒温装置,库仑池的出气端设有半导体致冷器控制反应液液面。为保证运转可靠,甩掉转子流量计,采用不受抽气泵压力波动影响的孔板流量计;甩掉通用的电磁阀,采用马达驱动的孔板组合三通阀,同时在电气系统上对电子元件的精度和级别也相应提高了要求,以保证仪器的控制、放大、恒温、指示和输出信号的稳定及准确。目前该种类型的仪器可连续三个月无人自动运行。

火焰光度法(FPD):空气中的硫化物进入富氢火焰时,在还原焰中形成的硫原子结

合成激发态的硫分子，回到基态时，发射出光量子。



$\lambda_{max}=394\text{nm}$ ，用光电倍增管经一窄带滤光片接收总硫的特征光谱，即可求出空气中的总硫，若空气进入火焰光度鉴定器前先经一色谱柱分离，则可分别测出 SO_2 、 H_2S 、 RSH 及 TS （总硫）。

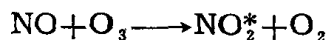
该方法已用于大气污染自动监测系统连续测定 SO_2 ，操作简单，响应快，选择性好，最小检出量可达 5ppb ；缺点是需氢气源，要增加安全措施。

3. NO_x 连续监测器

比色法：将空气中的 NO_2 转换成 NO_2^- ，与 Saltzman 试剂反应生成偶氮染料再进行比色测定。该法虽使用较久，但目前仍存在着 NO 的氧化效率、 NO_2 的吸收效率及 NO_2 的显色效率（即 Saltzman 系数）等问题影响测定的准确度，一些新的吸收液也还在实验过程中。

库仑法：利用库仑法可以测定 NO_x ，但库仑法是非选择性的，作为测定某一特定气体的监测器必须成功的解决选择性过滤器，以除去干扰气体，对于库仑法测 NO_x ，一般认为尚未找到满意的选择性过滤器。同时在库仑池的反应中，由于存在有水解反应，歧化反应等，使电流转换率较低，故此法虽有使用但不普遍。

化学发光法：应用 NO 与 O_3 的化学发光反应：



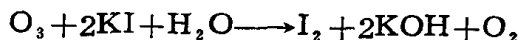
$\text{NO}_2^* \longrightarrow \text{NO}_2 + h\nu$ （光谱中心在 1200nm 附近）用红敏光电倍增管接受，即可测出 NO 浓度。对于总氮氧化物 NO_x ，需先经转化器，将 NO_2 定量转化成 NO ，再进行测定，即可求出 $\text{NO} + \text{NO}_2$ 以 NO_x 表示的浓度，两次测定的差值即为 NO_2 浓度。

由于该发光反应放出光量子的波长在近红外区，刚好是一般光电倍增管吸收的不灵敏区，为了提高信噪比，减少暗电流，光电倍增管需加半导体致冷装置，同时为了进一步克服零点漂移，必须自动校正零点，如 Philips Pw 9762 NO_x 监测器，采用 7.5 分校正一次零点。零气过滤器是由产生臭氧的紫外灯及活性碳过滤器组成，空气先进入转化器再经紫外灯臭氧发生器使气体中 NO 与 O_3 反应完后进入活性碳过滤器吸收，从而获得很纯的不含氮氧化物的零气来校正零点。 $\text{NO}_2 \longrightarrow \text{NO}$ 的转化，通常采用高温转化但 NH_3 有干扰。Pw 9762 采用低温转化，温度 110°C ，触媒 FeSO_4 ，转化率 100% ，使用寿命可达三个月，并可避免 NH_3 的干扰。化学发光反应的反应腔也采用常压，避免采用减压方式所需的真空泵及恒压系统，使之更适于长期连续运行。

化学发光法测 NO_x ，灵敏度高，选择性好，响应也很快。

4. O_3 连续监测器

比色法：用中性碘化钾作为吸收液

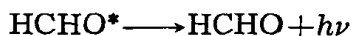
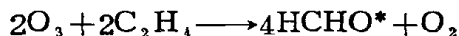


在 352nm 进行比色测定，吸收管的长度是影响准确度的重要因素， SO_2 有负干扰， NO_2 有正干扰，前者可用 CrO_3 过滤器除去，但 CrO_3 易受潮失效。

中性碘化钾比色法实际测定的是总氧化剂 O_x ，在日本的空气质量标准中认为参与光化学烟雾反应的是总氧化剂而不仅是 O_3 ，因此在日本的大气污染自动监测系统中多采用

此法。

化学发光法：应用O₃与乙烯的气相化学发光反应，



在常压下可产生 $\lambda_{\text{max}}=435\text{nm}$ 的可见光，用光电倍增管接受，即可测出O₃的浓度。方法的灵敏度高，选择性好，响应迅速，但因反应需用乙烯，乙烯钢瓶易引起爆炸，同时反应后排出的过剩乙烯也必须燃烧掉，这对无人操作的监测站是不安全的。因此最近O₃与罗丹明B的气固化学发光反应又重新引起人们的兴趣。

为了改进O₃与罗丹明B反应的不稳定性，将罗丹明B涂于半透性烧结玻璃片上，并混入没食子酸以减少罗丹明B的挥发，虽然如此，罗丹明B仍有所消耗，发光灵敏度仍不断变化，为克服此困难，利用现代仪器可自动校正零点及跨度的特性，在每两次校正期间测量一次样品，如Philips Pw 9771 O₃监测器，采用80秒一个周期，用20秒校正跨度，40秒校正零点，接着20秒进行测定，然后又是20秒校正跨度……依次循环，以保证仪器的测量精度。由于采用频繁的跨度校正，必须有一准确可靠的O₃标准气源，Pw 9771采用了笔型紫外灯臭氧发生器，O₃浓度的稳定性决定于紫外灯辐射强度的稳定性，该O₃发生器恒温于 $45 \pm 0.1^\circ\text{C}$ ，仪器启动后即一直不断工作，在不校正跨度时，发生的O₃由零气过滤器吸收，此发生器可连续工作三个月，O₃浓度变化小于3%。

5.CO连续监测器

非分散红外吸收法（NDIR）：NDIR法是监测CO最常见的方法，利用CO对红外线的特征吸收来测定CO的浓度。由炽热金属丝辐射出的红外线，不经分光直接照射到参比池及测定池，两池间的红外吸收差，由薄膜微音式检测器检出。该检测器利用光——声效应，吸收差在膜的两端形成压力差，此压差改变了电容器极间距离，从而产生充放电电流，由测此电流即可求出CO浓度。

对环境CO的监测要求测定范围为0~50ppm，目前的技术水平要求吸收池的长度至少为9英寸，灵敏度可达0.5ppm。主要的干扰物是水蒸汽及CO₂，可采用干燥，冷冻脱水，选择性过滤器除CO₂，或采用可滤掉H₂O、CO₂吸收区的窄带滤光片。为了进一步提高方法的灵敏度及选择性，研制了1~10米的长光程多次反射吸收池，以及研究红外相关技术，双同位素—红外荧光技术等新的方法。

气相色谱法：空气样品经气相色谱柱分离出CO，再经Ni触媒（300°C以上），将CO转换成CH₄，由氢火焰离子化检定器（FID）测定CH₄，即可求出CO浓度。该法灵敏度高，选择性好，但作为长期连续监测仪器，还需解决不少困难。

库仑法：CO是非电化学活性物质，但CO可与I₂O₅反应， $5\text{CO} + \text{I}_2\text{O}_5 \longrightarrow 5\text{CO}_2 + \text{I}_2(\text{g})$ ，可用双电极动态库仑滴定法由测定I₂的量来求CO的浓度。如Philips Pw 9775 CO监测器可检出30ppb的CO，较NDIR法灵敏度高，较色谱法简便，关键是CO与I₂O₅的定量转换。I₂O₅易吸潮，空气样品需经彻底干燥，选择性过滤器一段装活性碳除去NO_x、SO₂等的干扰，另一段装加Br₂的活性碳除去不饱和碳氢化合物的干扰。其它电化学方法如定电位电解法，控制电位电化学法等已有携带式测CO的商品仪器，但作为长期连续监测仪器还处于发展之中。

6.总碳氢化合物THC连续监测器

气相色谱法：总碳氢化合物的分析方法不多，通常采用气相色谱火焰离子化法(FID)。FID 检定器本质上是一种碳原子计数器，其响应与空气样品中有机碳原子数大致成正比，给出的数据需用甲烷、丙烷或己烷来校正，通常是以甲烷浓度来表示总碳氢化合物的含量（以甲烷计）。这种方法精度欠佳。

在自然环境中甲烷本底浓度较高，在总碳氢化合物中约占60~70%，空气质量标准规定对碳氢化合物的监测主要是针对光化学烟雾，而甲烷又不参与光化学反应，因此在大气污染监测中人们关心的是非甲烷碳氢化合物。目前设计了许多非甲烷碳氢化合物的监测仪器，主要有两种类型：一种是间接法，采用双气路双火焰离子化检定器，一路直接测总碳氢化合物，另一路经用甲烷饱和的色谱柱吸留非甲烷碳氢化合物，测定流出的甲烷再经减法运算器求出非甲烷碳氢化合物。对甲烷的测定也有采用选择性燃烧器法的，即在燃烧管中程序控制温度将除甲烷以外的全部碳氢化合物燃烧生成水及 CO_2 ，再测定甲烷，同样经减法运算器求出非甲烷碳氢化合物。这种间接法也可采用单火焰离子化检定器切换工作。另一种是直接法，空气样品先经色谱柱分离成甲烷及非甲烷碳氢化合物两个“峰”，先用FID测流出的甲烷，再用FID测反吹出的非甲烷碳氢化合物，该法因不测总碳氢化合物，从而避免THC测定精度较差的缺点。

气相色谱法测碳氢化合物，对于火焰的状态及样品的流速是非常敏感的，为保证仪器工作的稳定性必须周期的进行自动标定，作为长期连续监测仪器，色谱柱的使用寿命需进一步改进。

7. 飘尘连续监测仪器

光学法：对大气中粒度在 $0.1\sim 10\mu$ 范围的飘尘浓度的测定，可据微粒的光学效应采用各种光学方法，如光散射法，使样品空气流经一可见光光路，由测定微粒的前向散射光或直角散射光强度即可求出飘尘的浓度。另外也可将飘尘抽吸在滤纸带上测定尘班的透射比或反射比，再校正为飘尘的浓度（微克/立方米）。一般来说这些光学方法测定的精度欠佳，很多国家目前还习惯于使用大容量取样器测定飘尘重量。

压电晶体差频法：传感器由一对完全相同的石英晶片及振荡器组成，一片晶片作参比，另一片作测量用。石英晶片位于采样室内，由振荡器振荡，获得一定的谐振频率，当飘尘微粒通过采样室时由于被高压静电针放电电离，成为带负电的微粒，沉积于测量晶片的表面，从而使振动频率降低，由测频率的变化（差频），即可求出飘尘的浓度。此法由于晶片有一定负荷需定时清洗，作为长期连续监测仪器还存在不少困难。

β 射线吸收法：应用 β 射线吸收原理，用一低能量的 β 射线源（如 Pm^{147} 、 Kr^{85} 、 C^{14} ），首先照射到一清洁的滤纸带上，用盖格-缪勒（Geiger-Muller）计数器测量透过纸带的 β 射线强度，采用加法计数器记下照射时间 a 分钟内的脉冲数为空白值，停止照射，将滤纸带移至空气样品进口处取尘样，取样结束后，将吸有尘粒的滤纸带移至 β 射线源处再进行照射，采用减法计数器，从空白值的总脉冲数，逐渐减去直到指示为零，由于灰尘对 β 射线的吸收，显然透过吸尘滤纸带的 β 射线脉冲数将比空白值减少，减至零所需的时间 b 将比空白所需时间 a 要长，两者的差值 n 分钟与样品灰尘浓度成正比，将时间信号标定为浓度值（微克/立方米），即可测出灰尘浓度。

此法由于采用弱 β 源，能量变化很小，仪器的短期零点、跨度飘移可忽略不计，长期飘移可用标准膜片校正。仪器结构简单，不需清洗，适于长期运行，仪器的测量范围广

(决定于取样时间), 如Pnिल्ps Pw 9790 最小量程为70微克/立方米, 最大量程为1080毫克/立方米。另外此仪器不但可测灰尘的浓度, 而且还可作为灰尘采样器, 将测定后样品保存下来以便进一步作灰尘的粒度分布及成分分析用。

目前的飘尘监测器, 在取样器部分虽然装有分离器、冲击器等装置, 但灰尘粒度很难完全控制在可呼吸的 $0.1\sim 10\mu$ 的范围内。最近的研究证明, 空气中灰尘的粒度分布呈双峰型, $0.1\sim 1\mu$ 有一峰值, 5μ 附近有一峰值, $0.8\mu\sim 3\mu$ 为两峰间的谷值, 而且峰的形状与微粒的外形及微粒的成分相关。有人建议空气质量标准对灰尘的监测应分为 $0.1\sim 1\mu$ 的细粒区及 $5\sim 10\mu$ 的粗粒区, 才能反应实际情况。已设计出一种双质量 (Twomass) 型 β 射线吸收法的灰尘监测器, 可同时测出细粒区及粗粒区灰尘的浓度。

要全面评价和比较大气污染监测的各种方法及各种监测仪器是困难的, 表3所列^[23]大气污染自动监测系统用各种监测仪器的比较及表4所列^{[27][32][33][34]}大气污染自动监测系统用监测仪器技术指标举例, 可供参考。

大气污染自动监测系统用各种监测仪器的比较 表 3

项目	测定原理	使用例	优点	缺点
SO ₂	溶液电导法	一般大气污染测定法	可用于低浓度的测定	需补充试剂, 选择性差, 测定的是平均值, 海水蒸汽有影响
	FPD法	新方法	瞬时测定, 选择性好	需燃料气
	二氧化铅法	简易测定法	累积测定、简易、价廉	不能连续记录
	副玫瑰苯胺比色法	美国EPA测定法	选择性好	吸收液寿命短
	碘电极法	新方法	选择性好	需补充试剂, Cl ₂ 有影响
	库仑法		连续测定	需补充试剂, O ₃ 、Cl ₂ 、C ₂ H ₄ 有影响
CO	非分散红外法 (NDIR)	一般大气污染测定法, EPA法	连续测定	价 高
	色谱法 (FID)	新方法	灵敏度高	间歇测定、价高
NO _x	Saltzman比色法	一般大气污染测定法, EPA法	NO ₂ 选择性好	需补充试剂、精度差、间歇测定
	化学发光法	新方法	连续测定	价 高
O ₃	碘化钾比色法	一般大气污染测定法	连续测定	需补充试剂, NO ₂ 有影响
	碘量库仑法	一般大气污染测定法	连续测定、响应快	卤素有影响
	化学发光法 (CLD)	新方法, EPA测定法	连续测定, 测定O ₃	价高, 需乙烯
	橡胶日晒分割法	简易测定法	累积测定、简易、价廉	精度差、响应慢
HC	氢焰离子化法 (FID)	总碳氢测定法	连续测定, 灵敏度高	与大气污染的关系小
	FID-洗涤器法	碳氢化合物分离测定	分离碳氢化合物	洗涤器寿命短
	FID-色谱法	非甲烷测定法, EPA测定法	活性碳氢化物的测定	柱寿命短
	紫外线吸收法	新方法	与光化学烟雾有关	间歇测定
尘	数字粉尘计 (光散射)	一般的飘尘测定法	累积连续测定	精度差
	纸带透射光法采样器	光学的比较测定法	连续测定	比较法
	大容量采样器 (过滤式)	短时间大粒子测定	重量浓度	需要分析
	低容量采样器 (过滤式)	长时间微粒子测定	重量浓度	需要分析
	其它种类很多			

大气污染自动监测系统用监测仪器技术指标举例

表 4

	SO ₂ PW9755	NO/NO ₂ /NO _x PW9762	O ₃ PW9771	CO PW9775	尘 PW9790
测定原理	连续库仑滴定	化学发光(NO与O ₃ 反应)	化学发光(罗丹明B)	连续库仑法	β射线吸收法
操作周期	3 个月	3 个月	3 个月(特别干燥的环境平均露点 <0°C时 1 个月)	3 个月	3 个月
测量范围	0.3ppm≈0.8mg/m ³ 1.0ppm≈2.7mg/m ³ 3.0ppm≈8.0mg/m ³	NO ₂ 0~4ppm NO ₂ 0~1ppm NO _x 0~5ppm(以NO计)	0.17ppm≈0.34mg/m ³ 0.50ppm≈1.00mg/m ³	6ppm≈7.0mg/m ³ 18ppm≈21.0mg/m ³ 60ppm≈70.0mg/m ³ 80ppm≈210.0mg/m ³	最小量程70μg/m ³ 最大量程1080mg/m ³
最小检出量	小于0.002ppm(约5.3μg/m ³)此值为SO ₂ 浓度等于零时噪音的两倍	当NO/NO ₂ 浓度为零时噪音的两倍	小于0.3ppb(约0.6μg/m ³)此值为O ₃ 浓度等于零时噪音的两倍	<30ppb当CO浓度为零时噪音的两倍	<满量程的2%,最小检出绝对值5μg/m ³
零点漂移	<±0.006ppm/24小时 <+0.0003ppm/°C	<0.2%/24小时	<±0.2ppb/24小时	<±0.2ppm/24小时 <+5ppb/°C	
跨度漂移	<满量程的2%/24小时	<±2%/24小时, <±7%/3个月, <0.2%/°C	<满量程的±2%/24小时, <满量程的±3%/3个月 <0.3%/°C	<满量程的±2%/24小时	
线性	误差<指示值的±2%	误差<指示值(最小0.001ppm)的±1%	误差<量程的±3%	误差<指示值的±1%	误差介于指示值-1.5%到+3.5%之间
重现性	误差<指示值(最小0.002ppm)的±2%	误差<指示值(最小0.001ppm)的±1%	误差<指示值(最小0.5ppb)的±2%	误差<指示值(最小0.03ppm)的±1%	误差<满刻度的5%
响应时间	<40秒(0~90%)	60秒	周期时间80秒	<200秒, 浓度为55ppm时, 低浓度时响应时间为10/√C分	
校正源	校正源: 液体渗透管 校正信号: 0.2~0.3ppm之间	无内装的校正源, 需要时可外接校正源	臭氧发生器 笔型紫外灯	校正源: 渗透膜外接钢瓶气 校正信号: 在6~12ppm间	标准膜片
输出信号	负载电阻最大500Ω时0~20mA 负载电阻最小500Ω时0~100mV	模拟输出: 最大负载电阻800Ω时0~20mA, 最小负载电阻10KΩ时0~10V BCD输出, 数字显示;	负载电阻最大800Ω时0~20mA或4~20mA 负载电阻最小500Ω时0~100mV或4~100mV	负载电阻最大500Ω时0~20mA 负载电阻最小500Ω时0~100mV	模拟: 0~20mA 0~10V 数字: 正比于浓度的脉冲数