



环境科学丛书

大气污染物分析

〔西德〕W. 莱特 著

科学出版社

环境科学丛书

大 气 污 染 物 分 析

W. 莱特 著

程俊人 译

科 学 出 版 社

内 容 简 介

本书系统地介绍了大气污染的历史、现状、成因、来源、种类、防治措施及污染物的测定仪器、采样和分析化验方法。书中注意了大气污染这一问题和化学、医学、气象学、生物学以及工程技术等学科的联系。全书共分六章：一、概论；二、方法学；三、配制空气混合物的实验室研究；四、检测仪器；五、专题；六、有机大气污染物的分析。书中同时给出各种有关的数据，书末列有参考文献。

本书可供从事环境保护工作的分析化验人员、管理干部、研究工作者以及大专院校中环境保护和化学、生物、医学等专业师生参考。

W. Leithe

THE ANALYSIS OF AIR POLLUTANTS

Ann Arbor Science Publishers, Inc. 1971

环 境 科 学 丛 书

大 气 污 染 物 分 析

W. 莱特 著

程俊人 译

*

科 学 出 版 社 出 版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1978 年 12 月 第 一 版 开本：787×1092 1/32

1978 年 12 月 第一次印刷 印张：11 1/2

印数：0001—13,100 字数：259,000

统一书号：13031·747

本社书号：1073·13—4

定 价：1.40 元

译 者 的 话

大气污染不仅和人们的身体健康密切相关，而且也涉及到经济发展和环境保护之间的关系，做到既要发展生产又要保护我们赖以生存的环境。因此，对大气污染的现状及防治措施各国都做了大量研究。

《大气污染物分析》一书的德文原著 *Die Analyse der Luft und ihrer Verunreinigungen in der freien Atmosphäre und am Arbeitsplatz* 出版于 1968 年，比较系统地论述了大气污染领域中的各种问题。并就大气污染的历史、现状、来源、成因、种类、防治措施及采样，分析方法一一做了阐述，有简有繁。对于我们开展大气污染的调查研究工作有一定参考价值。

作者 W. 莱特 (W. Leithe) 是维也纳大学的教授，同时又担任一家化学工厂的总工程师。作者在阐述上述问题时，特别指出了大气污染的研究工作要和化学、医学、气象学、生物学以及工程技术等有关学科结合起来，强调了大气污染和这些学科的联系。

在讨论污染物分析时，作者不仅提出了许多分析方法以供读者根据实际遇到的情况加以选择，而且指出了这些污染物的可能来源及其对人和动物的危害，同时还结合 MAK-值及 MUK-值作了具体说明。

在检测仪器一章，介绍了某些现代检测仪器的原理、性能以及这些仪器的发展趋向。特别详细地介绍了目前在大气污染检测中广泛使用的气相色谱分析仪，并在有机大气污染物一章中结合具体污染物作了叙述。

贯穿全书的内容包含二类。一类是介绍大气污染的一般性问题，可供从事环境保护工作的行政干部参考。另一类是专门讨论各种污染物的分析方法，适用于分析化验人员。

中译本系从原著的英译本转译而成，翻译时对其中一些意义不大的仪器制造厂家名字略而未译。原文中出现的一般性错误及印刷上的漏误，译文中均已作了改正。由于环境保护是一门新发展起来的科学，加之译者水平有限，不妥之处在所难免，尚希读者批评指正。

译者

1976年2月

序

随着人口密度的增长、交通运输量的增加以及工业的发展使得防止环境最重要的组成部分——即我们呼吸着的空气，免受污染已经成为一个极为复杂和极为严重的问题。社会上很大一部分人和许多职业全然不同的专家：化学家、医生、工程师、生物学家以及法律学家都和这个问题发生了联系。在讨论污染和采取必要的措施之前，我们必须准确地知道来自不同污染源的各种污染物的类型及其浓度。物理和化学分析工作者的任务就是在工业及商业现场中收集这些污染物的证据。为了保护工人的健康和使产品免受污染，必须知道大气分析的结果。

任何一个化学家，不论是在研究部门，工业部门或是在公共机关工作都应当研究大气污染问题并懂得必要的技术。

有关大气分析的技术资料可以在许多文献中查到。一些重要的分析方法在 VDI (Verein deutscher Ingenieure——德国工程师协会)“防止大气污染”工作小组的条例中及 ICI (Imperial Chemical Industries——英国化学工业)手册中均有论述。某些国际性组织如“经济合作和发展组织 (OECD)”、“国际理论及应用化学联合会 (IUPAC)”也出版了方法指要的汇编。英国和美国的商业组织也有这一类的条例、规定。许多论述气体分析的著作都包括有大气分析部分。另外，在许多杂志上也可以找到有关大气分析的论文。

对于著者来说，研究当代大家都非常关心的大气分析问题是一项令人鼓舞的工作。由于这些分析方法，甚至在许多

情况下,从卫生和立法的观点来看,也仍在审议之中,所以这一任务就更加有其实际意义。鉴于这一领域的教科书没有能够提供确立的论据,这就需要以个人的见解来推进这方面的研究。然而在理论尚未成熟之前,大气污染的分析工作是刻不容缓的,因为,目前全世界都迫切需要解决污染问题。

著者在稠密居民区附近一个大型化工厂担任总化学师工作。这种经历,使得著者能从更广泛的范围去深入研究大气污染问题。同时,著者还在维也纳大学讲学并积极参与防止大气污染的各种国际委员会的活动。

本书对实际分析中所遇到的问题做了详细的说明,并使若干方法适应于某些特殊的问题。这些说明取材于西德、英国和美国的各种文献。本书的目的不是对大气分析做一般性的介绍,与其说是为了行政机关,毋宁说是为了实验室的实际应用。读者应具备一般分析实践的基础知识。因而诸如滴定法、滴定液的配制、比色测定等一些常用的方法,本书不再作详细介绍*。

不论在何处工作,分析工作者都不应只局限在采集大气试样、分析化验和得出结果了事。因此,一本关于大气分析的著作,如果只是研究分析方法的理论问题和操作技术,其实用价值是很有限的。鉴于大气分析的需要和目的,分析工作者要和医生、工程师,有时甚至要和法律学家一起进行事先的磋商。确定了分析目的之后,就要安排实验和选择合适的分析方法。这样,分析工作者与要求进行这种分析的当局遇到了共同的问题,即同医生一道搞卫生调查,和工程师一起消除那些已验明的排放物及其所造成的后果,与法律学家一同解决民事纠纷上的诉讼问题。

* 有关分析工作的一般技术问题,可参考著者的《工业生产中的分析化学》一书。1964年法兰克福出版。

为了便于研究与分析领域相邻接的学科中的一些问题，借以保证和医生、工程师及法律学家的共同工作获得成效，本书第一章介绍了与卫生、工艺和立法等方面有关的内容。结合气象因素，对照大气污染对人和植物的危害考察了大气污染的来源及其波及范围。根据这些情况，规定了必要的法律限制（MIK-值和 MAK-值）。同时也对防止大气污染基本技术的可能性做了探讨。

概论一章，对大气分析中怎样安排实验及如何采样做了较为全面的叙述。我们把长期的测量过程和单一的测定项目区分开。后者可用检测仪器进行快速示向测定或者对气体浓度作精确测量。依照现代检测技术朝着连续自动记录方向发展的趋势，我们首先对相应仪器的发展做了一般介绍。而把气相色谱分析法放在单独的一节中另行叙述。有些章节对新分析方法的试验以及由气体配制试验混合物都作了阐述。

在“专题”一章中，首先讨论粉尘和烟尘的污染以及有关的许多分析方法。这种污染经常是物理与化学两方面都无人过问的问题。在这一章中，对放射性污染物的研究也做了简单的介绍。然后，对于一些比较重要的气体和蒸气污染物作了广泛的研究。在关于较重要污染物的一些章节中，讨论了它们的分析化学、来源、扩散、卫生学以及处理这些废气技术的目前状态。在大多数场合下，分析研究远较原始文献详尽而且全面。本书的分析部分对于选择合适的方法甚为方便，它还给出了估计浓度、其它污染物的存在，以及可用的仪器设备。

W. 莱特

1968 年 3 月于奥地利 林茨

目 录

第一章 概论	1
1.1 引言	1
1.2 “清洁空气”、“大气污染物”、“排放物”和“注入物”的定义	3
1.3 空气污染的历史	5
1.4 立法和公共措施	7
1.5 有关大气分析和防止大气污染的书籍和期刊	10
1.6 污染源及其控制的概论	12
1.6.1 污染的家庭来源	12
1.6.2 汽车废气造成的空气污染	13
1.6.3 工业污染物	15
1.7 气象对污染物扩散的影响	20
1.8 大气污染物的卫生学	22
1.8.1 大气污染对植物生长的影响	24
1.8.2 MAK-值(工作场地最大允许浓度)	25
1.8.3 MIK-值(最大地面浓度)	25
1.8.4 “技术条例”规定的注入物浓度	27
第二章 方法概论	30
2.1 引言	30
2.1.1 浓度	31
2.1.2 特效性	32
2.1.3 要求的精确性	33
2.1.4 分析次数	35
2.1.5 分析时间	35
2.1.6 分析费用	35
2.2 大气分析的目的和任务是选择方法和实验条件的基础(参看 VDI 条例 2450)	36

2.3	选择方法和仪器的一般原则	37
2.4	大气采样	41
2.4.1	作为独立步骤的采样与分析	42
2.4.2	采样地点空气成分的富集	47
2.4.3	溶液采样法	51
2.4.4	现场分析用的流动化验室	56
第三章	制备空气混合物的实验室研究	58
3.1	制备已知污染物浓度的空气混合物	58
3.1.1	静止配气法	59
3.1.2	流动配气法	60
3.2	研究大气移动的示踪物质	63
第四章	仪器分析法	64
4.1	光度分析法	64
4.2	袋式、钟式连续积累收集法	67
4.3	气体检测管	68
4.4	连续自动分析污染物的仪器和装置	74
4.4.1	大气自动分析方法的分类及研究	76
4.4.2	以光吸收为原理的物理方法	78
4.4.3	自动比色分析法	85
4.4.4	基于电导率的自动大气分析法	89
4.4.5	电量法	93
4.4.6	电位分析法	95
4.5	用于大气分析的气相色谱法	96
4.5.1	引言	96
4.5.2	克罗伯-卡明斯基法测定大气和车间中的有机毒物	99
4.5.3	空气中微量乙炔的气相色谱测定法	107
4.5.4	城市空气中汽车废气的分析	109
4.5.5	具有电子俘获鉴定器的气相色谱分析法	115

4.5.6	正常空气组分中 O_2 , N_2 和 CO_2 的测定	116
4.5.7	用气相色谱仪分析蒸气及溶剂混合物	118
4.6	质谱法在大气分析中的应用	120
4.7	气味分析	121
第五章	专题	124
5.1	粉尘	124
5.1.1	概论	124
5.1.2	粉尘分析法概论	125
5.1.3	重量法	125
5.1.4	粉尘分离及间接定量测定的方法	128
5.1.5	以空气试样的物理参数为依据的粉尘测定法	130
5.1.6	粉尘测量的粒子计数法	133
5.1.7	落尘量的测定	135
5.2	大气中的放射性物质	141
5.3	惰性气体	146
5.4	含氧的空气组分	148
5.4.1	氧气	148
5.4.2	臭氧	155
5.4.3	空气湿度	167
5.5	含硫的大气污染物	176
5.5.1	硫化氢	176
5.5.2	二氧化硫	183
5.5.3	硫酸和三氧化硫	207
5.6	含氮的大气污染物	208
5.6.1	氨	208
5.6.2	空气中乙醇胺的测定	214
5.6.3	联氨(胂)	215
5.6.4	一氧化二氮	216
5.6.5	一氧化氮和二氧化氮	218
5.7	含碳的大气污染物	233

5.7.1	二氧化碳	233
5.7.2	一氧化碳	241
5.7.3	氧硫化碳	247
5.7.4	甲烷	248
5.8	卤素	250
5.8.1	氟	250
5.8.2	氯	262
5.8.3	氯化氢	266
5.8.4	用萤光素试纸测定溴蒸气	267
5.8.5	光气(碳酰氯)	269
5.9	用二乙基二硫代氨基甲酸银测定砷	269
5.10	空气中铅含量的测定	271
5.10.1	概述	271
5.10.2	极谱测定法	272
5.10.3	双硫脲测定法 (ICI 手册)	273
5.10.4	用吸收火焰光度计测量含铅蒸气	275
5.11	汞的测定	277
5.11.1	吸收法测定汞蒸气	277
5.11.2	双硫脲比色分析	278
第六章	大气中有机污染物的分析	281
6.1	氢氰酸	281
6.1.1	概述	281
6.1.2	分析方法	281
6.2	工作场地中二硫化碳的测定 (英国工厂管理局 测试手册 No.6)	284
6.3	醛	285
6.3.1	概述	285
6.3.2	甲醛的测定	286
6.3.3	碘量滴定法测定醛	287
6.3.4	甲醛的品红测定法	288

6.3.5	醛的催化测定法	290
6.3.6	用4-己基间苯二酚测定丙烯醛	291
6.4	空气中丙酮的测定	292
6.5	脂肪族氯代烃	292
6.5.1	概述(见表6.5)	292
6.5.2	一般分析用的数据	294
6.5.3	有机氯按氯离子的测定法	295
6.5.4	氯代烃的比色测定法	296
6.5.5	气相色谱法测定氯代烃	299
6.6	环氧乙烷 (CH_2CH_2) (MAK-值为 50ppm=90毫克/米 ³)	299
6.7	环氧氯丙烷	301
6.8	丙烯腈 (MAK-值 20ppm=45毫克/米 ³)	302
6.9	低级脂肪酸酯的比色测定	304
6.10	芳香族烃	305
6.10.1	气相色谱法测定苯、甲苯及二甲苯	306
6.10.2	利用甲醛反应测定芳烃	306
6.10.3	苯乙烯	307
6.11	酚	308
6.12	联苯胺	310
6.13	空气中苯胺的测定	311
6.14	硝基苯的测定 (ICI 手册)	314
6.15	苯并芘及其他多环芳烃	316
6.15.1	概述	316
6.15.2	灰尘中苯并芘的分离和测定	320
6.15.3	格里默尔-希尔德布兰特法	322
6.15.4	佩勒法	324
附录		328
参考文献		345
附加参考文献		354

第一章 概 论

1.1 引 言

我们周围的空气(大气)是自然环境中最重要的一部分。停止供给可呼吸的空气,立即就要死亡。在自然的生物条件下,只要空气的成分适当而且均匀,呼吸是毫无危险的。但人类的活动以对生物有害的物质污染了空气。只是在个别情况下,这些污染物才是无关重要的。因而,现在连呼吸满意的空气有时也会发生危机。遗憾的是,我们的感官并不能恰当地评价空气的质量。

人的嗅觉不能对全部有害的空气污染物,例如,象一氧化碳、二氧化碳、一氧化二氮、一氧化氮等气体作出反应。某些有毒物质,如氢氟酸,虽然以很低的浓度存在时,也能感觉到它,但并不能引起人体的保护性反应。而且,某些气体的刺激性和有害作用并非同时发生;以氨为例,首先是人体器官受到刺激,然后发生有害作用,而二氧化硫和二氧化氮则与此相反。此外,只有在一定的限度内,嗅觉才能对空气做出定量的估计。人们除了对许多空气污染物的气味具有不同的敏感性而外,还能习惯于某些有毒物质,如硫化氢、一氧化氮等。人们的感觉器官根本不能觉察到放射性污染物的存在,而过去几十年当中,这种污染物的重要性却显著增加了。

这些例子说明,随着有毒物质用途的不断增长,大气污染物的种类及浓度也都随着增加了,这就必须另外寻找鉴定和分析它们的方法。最初只是使用一些经验方法,例如,观察燃

着的蜡烛，根据它的明灭不定或熄灭可估计出一氧化碳是否过量。或者在危险地区观察某些鸣禽的神态也可以知道是否有一氧化碳侵入。后来，人们开始用化学分析和物理测定的方法来检查和计量污染物的存在。

大气调查的任务大致可分为两类：

1. 为了保护人们的身体健康，对居民区的大气进行调查。调查农业地区的大气污染以便了解动植物受害的情况。

2. 检查工厂和车间的工作地点受废气危害的程度，作为人身防护的一个措施。

值得注意的是城市居民在住房、办公室内的时间要比在户外的时间长得多，但室内的空气质量很少为人们分析过。显然，人们假定对室外空气的测定值也可以来说明室内的情况。但这种假定并不正确。例如，在刚刚刷过石灰浆的房间里测定的二氧化硫值很快就降低了。二氧化氮、氟化氢及其他一些遇水能生成酸的气体也是这样。另外房屋周围大气中的粉尘浓度和房屋中的粉尘浓度也是不一样的。

应当指出，现代技术虽然导致了大气恶化，但是，由于它改进了照明、供热和污水排除设备的条件，使得室内空气的质量获得了很大改善。因此，象由于蜡烛和油灯的黑烟所引起的肺部疾病今天已经几乎没有了。

正如在其它许多分析实践中一样，大气分析的结果，在公共卫生及工程领域中引起了巨大的影响。另一方面，由于实践的需要，对大气分析的灵敏性、特效性、快速性以及分析次数的要求不断增加并且也愈来愈复杂化。这种情况及两次世界大战中的化学战课题对微量分析和连续工作的自动检测仪器的系统发展起了重要推动作用。分析工作和实际要求之间的相互推进，不断地，迅速地使得大气分析方法产生许多重要的和有意义的革新，从而获得了防止空气污染方面新的重要

资料和技术上的进展。

1.2 “清洁空气”、“大气污染物”、“排放物” 和“注入物”的定义

“清洁空气”，亦即在离开人类活动地点或其他不良影响一定距离地方的空气，按照 VDI 中第 2104 条规定，应当具有下列组成(表 1.2a)。

这项规定中，氢气约占空气总体积的 0.01%。但是按照最近更准确的数据，这个数值显著偏低。

表 1.2a VDI 规定的空气组成

空气组分	体 积 %	空气组分	体 积 %
N ₂	78.10	氮	0.0001
O ₂	20.93	氧	0.0018
氩	0.93	氩	0.0005
CO ₂	0.03—0.04	氙	0.00001

有关空气中水分含量(空气湿度)见 5.4.3 节。

“清洁”空气中也还存在有浓度低至 1ppm 以下的污染物(见表 1.2b)。

表 1.2b “清洁”空气中的污染物

空气组分	ppm (体 积)	空气组分	ppm (体 积)
CO	$(1-20) \cdot 10^{-2}$	N ₂ O	0.25—0.6
臭氧	$(0.5) \cdot 10^{-2}$	NO + NO ₂	$(0-3) \cdot 10^{-3}$
H ₂	0.4—1	NH ₃	$(0-2) \cdot 10^{-2}$
CH ₄	1.2—1.5		

这些微量物质一部分来自高空大气层(O₃)，一部分是由

于分解和腐败过程 (NH_3 , CO , 可能还包括 N_2O), 或者是因气候条件造成的 (NO_2).

空气中的成分种类繁多, 同时又以低浓度广泛地分布着(它们常常是含量均匀而与采样位置无关), 因此, 要确定“空气污染物”或“空气中的外来物质”这两个术语的界限, 通常是很困难的.

“技术条例”(Technische Anleitung) TAL (见 8 页)和 VDI 条例 2104 条将“空气污染物”定义为“使大气的自然组成发生改变的固体、液体或气体的物质”.

按照 TAL 的规定, 排放物是离开工厂后进入大气中的空气污染物. 同一规定定义注入物为发生源附近(一般指离开地面, 即离开植物的上限高度 1.5 米或高出建筑物顶部 1.5 米)的空气污染物.

VDI 条例中 2104 条将排放物定义为逸入大气中的各种形式与来源的固体、液体或气体物质. 将注入物定义为向地面附近永久或暂时排放的固体、液体或气体污染物.

在日常习惯上, “污染 (pollution)” 这个词具有毁损的含义. 因此, 实际上, 只在所研究的物质具有不利的或显然有害的浓度时, 我们才称它为“空气污染物”或“有毒物质”.

从这个意义来说, 世界卫生组织 (WHO) 把空气污染定义为: “大气受到污染是指室外空气中出现一种或几种污染物, 其含量和存在时间达到一定程度以致对人体、动植物和物品有害, 所造成的损失或对安宁的破坏以及对物品使用的影响达到可测的程度”. 美国材料试验学会 (D 2356-67a) 将空气污染物定义为“空气中存在有多余物质”. 术语“多余物质”是指这样的物质, 在一定环境下, 当其浓度和存在时间达到一定程度时, 将明显地影响人们的舒适、健康、安宁或者妨碍充分使用和享受物品.