

大气污染测定法



人民卫生出版社

111
112

大 气 污 染 測 定 法

〔苏联〕M. B. 阿列克謝耶娃 著

王菊凝 鄭克捷 張九乾 譯

徐 方 張九乾 校

汪 德 晉 审閱

人民卫生出版社

一九六二年·北京

內 容 提 要

本书是供卫生防疫站及其他研究大气污染的部門的檢驗工作者用的参考书，可据以进行大气污染的調查研究工作。书中收集了各种最新的測定大气中有害物質的具体方法。

М. В. АЛЕКСЕЕВА

ОПРЕДЕЛЕНИЕ АТМОСФЕРНЫХ ЗАГРЯЗНЕНИЙ

МЕДГИЗ—1959—МОСКВА

大气污染測定法

开本: 787×1092/32 印張: 8¹⁴/16 字数: 105 千字

王菊凝 郑克捷 張九乾 譯

人 民 卫 生 出 版 社 出 版

(北京書刊出版業營業許可證出字第〇四六號)

• 北京崇文區綾子胡同三十六號 •

人 民 卫 生 出 版 社 印 刷 厂 印 刷

新华书店北京发行所发行 • 各地新华书店經售

統一書号: 14048·2522

1962年7月第1版—第1次印刷

定 价: 0. 6 5 元

印 数: 1—2,500

序

大气的卫生防护是现代最重要的卫生问题之一。在资本主义国家的大城市中，大气污染已达到直接威胁居民健康的严重程度，在不良的气象条件下引起死亡率的显著增高，例如1952年12月在伦敦发生的所谓的毒雾事件。

在我们国家里，由于有计划地发展国民经济和国家对改善工业中心卫生条件的重视，以及由于实行广泛的预防性卫生监督，大气污染问题不像在资本主义国家那样尖锐。但是，进一步发展工业的前景要求我们必须重视大气净化工作。为此目的，通常实行各种不同的措施：将企业迁到居民点以外，改变企业生产性质或生产工艺过程，安装有益的废弃物的回收利用设备，建筑净化装置，设立企业与住宅之间的防护地带，加高烟囱，等等。在每一具体情况下采用何种措施，应根据当地条件、技术情况、不同方案的经济价值对比来决定。通常总是采取综合措施，其中包括排出物的非完全净化措施。不能采用排出物的完全净化措施，因为代价非常高，而且也没有必要。

外界环境的任何有害因素，其中也包括大气污染，在减低其强度时，总可达到对机体无害的程度，这是人所皆知的事实。卫生学就要找出这样一个界限：在此界限以下，不管是哪一种外界环境因素，均对人体无害；相反，如高于此界限，则对人体有害。制定卫生学标准的实质也就在于找出这些界限。有科学根据的卫生学标准可以保证各种外界环境因素对人体完全无害。因此，要求把工业排出物净化到百分之百的程度

是毫无根据的；只淨化到无害化的程度就够了。用最高容許濃度来評定达到无害化的程度。根据一些卫生学教研組、研究所以及大气污染最高容許濃度委员会所进行的实验研究，通过了22种物质的最高容許濃度(參看卷末附录2)。

以大气污染最高容許濃度作为标准，将調查大气污染的资料与之比較，即可評定空气污染的程度，从而来选择淨化措施。最高容許濃度也可用来檢查淨化措施的效果以及評价居民点大气状况动态观察的結果。

鉴于应用大气污染最高容許濃度的上述目的，卫生医师应当掌握空气分析資料。工业卫生化学已制定了測定工矿企业空气中各种有害物质的一套完整方法，但是这些方法不是經常可以用于大气的分析。大气中有害物质的最高容許濃度要比車間的低得多。因此，为分析大气污染，必須制定灵敏度較高的方法或修改現有的一些方法，使之适于測定大气中微量的污染物。这就使大气污染最高容許濃度委员会从一开始成立起，就把制定卫生学标准和拟定有害物质的測定方法作为自己的任务。因此，委员会內成立了方法組，該組在評价大气的各种分析方法、使这些方法更准确以及提高它們的灵敏度和特异性方面，做了很多工作。这些工作成果曾发表于委员会的資料汇编中。大家知道，委员会的資料汇编已出版三卷，但印的冊数較少，很快就卖完了。

现在有必要把委员会所拟定的一些方法完全收集起来，汇编成一本书，以供研究大气污染的实验室参考。受委员会的委托，M. B. 阿列克謝耶娃完成了这一汇编工作。M. B. 阿列克謝耶娃根据实际工作经验对以往发表过的方法作了細致的修改；此外，还补充了一些在委员会的出版物中未发表过、但在个别工作(这些工作是受委员会委托进行的)中应用

过的方法。

由于有許多熟練的化学家参加了书中方法的制定工作，本书才得以出版。各种方法的原著者姓名見下頁所附文献。值得提出的是，大气污染最高容許濃度委员会方法組的最积极的参加者 Н. Г. Полежаев、Д. П. Сендерикина、В. В. Добровольская、А. А. Васильева、Р. А. Герасимович、В. А. Хрусталева，他們在一些方法的制定和改进上發揮了創造性的作用。

委员会今后將繼續去寻求新的研究方法和改进以前所提出的方法。这些資料将在以后出版的委员会資料汇编中发表。

我們希望本书能有助于一切从事研究大气污染的部門的实验室工作，并成为进一步研究这方面工作的推动力。委员会將感激地接受对本书的批評意見。

苏联国家卫生监督总局大气污染
最高容許濃度委员会主席
В. А. Рязанов 教授

参 考 文 献

- Алексеева М. В., Андронов Б. Е., Гурвиц С. С., Житкова А. С. Определение вредных веществ в воздухе производственных помещений. Госхимиздат, 1954.
- Бабко А. К. и Пилипенко А. Т. Колориметрический анализ. Госхимиздат, 1951.
- Быховская М. С., Гинзбург С. Л., Халезава О. Д. Руководство по промышленно-санитарной химии. Медгиз, 1954.
- Карякин Ю. В. Чистые химические реактивы. Госхимиздат, 1955.
- Лазарев Н. В. Химические вредные вещества в промышленности. Ч. I и II. Госхимиздат, 1954.
- Перельман В. И. Краткий справочник химика. Госхимиздат, 1955.
- Предельно допустимые концентрации атмосферных загрязнений. Под ред. проф. В. А. Рязанова. В. 1, 2 и 3. Медгиз, 1951, 1955 и 1957.
- Рязанов В. А. Санитарная охрана атмосферного воздуха. Медгиз, 1954.
- Сендел Е. В. Колориметрическое определение следов металлов. Госхимиздат, 1949.
- Химические реактивы и препараты (справочник). Составители: В. И. Кузнецов и др. Под ред. В. И. Кузнецова. Госхимиздат, 1953.

目 录

序

緒言	1
空气的采样和所需仪器	4
氯的測定	11
有硫酸存在时氯化氢——盐酸气溶胶的測定	14
有硫酸存在时盐酸气溶胶(氯化氢)和氯化物的 分別測定	18
氟化物的測定	22
· 二氧化硫的比浊測定法	25
· 二氧化硫的比色測定法	28
· 硫化氢的比色法測定	31
· 硫化氢的亚甲藍比色測定法	34
硫酸霧的測定	38
二氧化硫和硫酸霧的分別測定	41
二硫化碳的測定	43
二氧化氮的測定	47
亚砷酸酐的測定	50
磷酐的測定	56
亚砷酸酐和磷酐的分別測定	58
汞的比色法測定	61
汞的比浊法測定	64
鉛气溶胶的測定	67
銅气溶胶的測定	70

鋅氣溶膠的測定	75
錳的測定	79
用五氧化二碘測定一氧化碳	82
用氣體分析器測定一氧化碳	86
用氣體分析器測定碳氫化合物	92
不飽和烴的測定	95
氯代烴的測定	98
苯的測定	103
甲苯的測定	106
酚的測定	109
甲醛的測定	111
丙烯醛的測定	115
丙酮的測定	118
煤煙的比色測定	121
灰塵的測定	122
灰塵中樹脂物質的測定	125
大氣灰塵中 3,4-苯呋二萘的測定	128
附錄	136
附注	147

緒 言

随着工业和交通运输业的飞跃发展，居民区的大气被气体、蒸气以及气溶胶的污染也随之增加。卫生化学正在进行这些污染物的分析工作。从事测定大气污染的分析化学工作者的任务在于制定灵敏的分析方法及采样方法。

测定大气的微量污染物需要有灵敏的特异的分析方法。比较灵敏的方法有比色法和比浊法、光电比色法、微量滴定法及重量法。重量法只适用于测定灰尘。最近，荧光法和光谱法也开始在卫生化学的实际工作中应用。

化学试剂作用于溶液后能使溶液生色，这是比色法的原理。此时，溶液的颜色深度与溶液中的物质浓度成比例地增加。将样品溶液的颜色与同一物质的已知浓度溶液的颜色相比较，可测定出样品中该物质的含量。

比色法的原理是溶液能吸收一定波长的光线，并透过其余的光线。朗伯-比耳(Lambert-Beer)定律确定了射到溶液上的光线强度和透过溶液的光线强度与溶液中物质浓度和液层厚度之间的关系。这种关系用下列公式表示：

$$\log \frac{I_0}{I_t} = Ehc$$

式中： I_0 —射到溶液上的光线强度； I_t —透过溶液的光线强度； $\log \frac{I_0}{I_t}$ —此数值可说明光线经过溶液时强度减弱的程度，称为溶液的光密度，以 D 表示之； E —吸光数，与溶解物的性质、射入光线的波长及溶液的温度有关； h —光线通过的液

层厚度; C —溶液濃度。

从上式中可看出, 光密度与物质濃度和液层厚度的积成正比。

測定溶液顏色强度可用主觀的方法和客觀的方法。

在卫生化学分析中应用最广泛的标准色列法就是主觀的方法。这个方法簡單, 不要求复杂的設備, 有相当大的灵敏度, 并能快速进行。此法还适合測定不符合朗伯-比耳定律的物质, 因被测溶液和标准溶液配制的方法相同。用这种方法測定溶液顏色的强度是用肉眼觀察的。

标准色列法是将被测溶液的顏色同含有濃度逐漸增高的被测物质的标准色列相比較。在无色平底比色管中配制标准溶液; 管的容积和直徑大小与样品管一致。标准色列管中应含有样品溶液中的所有成分。此外, 在同样条件下配制对照管, 在管中含有标准色列的全部試剂, 但不含被测物质。对照管应当透明无色。将显色試剂同时加入标准色列和被测样品中。測定前必須在白色背景上由上往下觀察标准色列, 檢查顏色强度是否按次序增加。經過規定時間后, 将样品与标准色列进行比較。

客觀的光电比色法的原理是測定透过帶色溶液的光綫作用于光電池时产生的光电流。用光电比色計进行測定。根据測得的数据算出光密度, 画出校准曲綫。这种客觀測定方法比主觀測定法准确, 能加速和減輕化学分析工作者的工作, 但也有缺点, 即光電池受長時間照射会減低灵敏度, 产生“疲劳”現象。此外, 測定大气污染物时, 溶液的顏色可能很淺, 光密度的差別不大。在这类情况下, 应采用标准色列法。

除比色法外, 測定大气中的微量污染物时还采用比浊法。比浊法的原理是測定悬浮液中由悬浮粒子所吸收或散射的光

的强度。但这种方法只在悬浮物的溶解度很小、无色并且稳定的条件下才能应用；要在非常稀釋的溶液中进行測定。粒子数及其大小都影响散射光的强度。因此，为得到正确的分析結果，必須規定統一的配制悬浮液的条件。一系列因素对悬浮粒子的結構产生影响：(1)加液的次序；(2)沉淀物的离子濃度；(3)混合溶液的速度；(4)存在电解质或非电解质；(5)溶液溫度；(6)完全沉淀所需要的时间。

測定溶液的渾濁度采用主觀的方法或客觀的方法，即标准色列法和用比浊計測定。

測定大气中微量污染物采用螢光分析法。这种方法的原理是根据物質具有以光的形式放出被吸收能的特性。发光的性質可区别为螢光現象(螢光发生在紫外綫照射于該物質时，停止照射，螢光立即消失)和磷光現象(磷光現象在停止照射后繼續发生)。分析化学中应用物質能发生螢光的現象进行分析測定。用汞石英灯做激发光源，用氧化鎳濾光板截留光譜中可見光綫的部分。螢光定量分析法的原理是基于发光强度的測定，这时利用标准色列法和特殊仪器—螢光計。

在卫生化学檢驗的实际工作中，測定致癌物質(3,4-苯呋二萘)采用螢光光譜分析法。这个方法是把被測物質的螢光光譜攝在感光板或胶卷上，根据光譜中一定波长的光譜带数的半定量來測定苯呋二萘含量的百分率。致癌物質的定量測定应用色层分离法。此法的原理在于：从含有几种化合物的溶液中，只有一种物質吸附分离出来，到該物質的濃度降为零时再开始分离其他物質。用氧化鋁作吸附剂。这样，可从溶液中把測定物質分离出来，攝下它的光譜，然后根据一定光譜带的变黑强度确定它的含量。

最近几年拟定了超微量分析法，用来測定极微量的物質。

但这些方法不能应用在测定大气中的污染物，因为在分析之前必须先采样，也就是说从空气中分离被测物质。

空气的采样和所需仪器

在分析中，采样是一件困难而重要的工作。困难在于大气中污染物的浓度不稳定，它不仅受工业企业排出物、家庭炉灶、交通运输的影响，也受气象条件、风向、风速、温度、湿度、地势和其他因素的影响。大气污染最高容许浓度委员会对采样问题极其重视，因为它关联到所得结果与标准相比较的问题。

为测定最高一次浓度和日平均浓度，委员会拟定了一定的采样条件。检查企业周围工业排出物时，为测定最高一次浓度，要在污染最严重的时刻，直接在烟波内，在气象条件恶劣情况下于企业全力生产时进行采样。采样时间为10—20分钟。当距离污染源达1,000—2,000米时，采样的时间也随之增加。烟波改变方向时停止采样。在被测点采样数不应少于25个。

测定日平均浓度时，在24小时内连续采样，或在一昼夜内经过相同间隔时间通过一个吸收管采样12个。在某些情况下，长时间采样是不允许的，例如用对氨基二甲基苯胺测定硫化氢时，由于吸收的结果产生硫化钠，在长时间采样时硫化钠被氧化。在测定氮氧化物时，长时间采样也不可能，因为快速换气法或真空法是氮氧化物采样的最有效方法。采样要选在不良的季节空气污染最严重的时期，在反气旋、无风的日子，于风向由污染源吹向观察点时进行。每个指定点采样数不得少于10个。

在研究工业企业周围污染扩散距离时，实验应在不同季节、不同方位和距污染源不同距离处进行。采样时应遵守下列条件：在距企业不同距离处，同时按扇形方位各采三个样品，各样品彼此间隔为 30—50 米。要注意所得浓度最高的样品。这种采样法接近实际的浓度，因为在野外条件下观测排出物烟波的偏向方位往往是比較困难的。

为对居民区大气的清洁情况进行系统的观察，应在城市中污染程度不同的地方设固定观察点。这种观察点不应少于三个。这些点最好设有昼夜連續采样装置或自动采样器；后者能在一昼夜内以适当间隔进行一次采样。在沒有这些设备的情况下，可以在每天同一个时间（8、14、20 点钟）連續抽气 1.5—2 小时，采集三个样品。根据这些样品算出平均值，有条件地作为日平均浓度。

受檢空气吸入吸收管时被測物质就被截留住；或者用气体接受器（采气管、采气瓶），通过容器抽取相当于容器 10 倍体积的样品，或者利用装满溶液（与被測物质不起作用的溶液）的采气瓶，借放流液体抽取空气样品。抽气法采样需用下列仪器：抽气瓶、气体流量计和吸收管。

水抽气瓶（图 1）是由两个带有严密橡皮塞的玻璃瓶构成的，每个塞上各插入两根弯成直角的玻璃管。一个长管接近瓶底，另一个短管止于瓶颈处。用带有螺旋夹

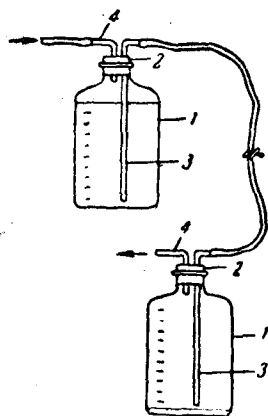


图 1 由两个玻璃瓶构成的抽气瓶

1. 瓶； 2. 瓶塞； 3. 长虹吸管；
4. 短管。

的1.5—2米长的橡皮管将两瓶的长玻管相连接。在一瓶中加水至瓶塞处，然后将部分水吹入另一瓶中形成虹吸。将螺旋夹关好。检查瓶子是否漏气。为此，在瓶子的短管上接一根带有螺旋夹的短橡皮管，打开连接管的夹子，然后将装水的瓶放在较高处。水由上瓶流至下瓶。然后将上瓶短管的夹子关好。如果水流逐渐停止，这证明瓶是严密的。以同样方法检查第二个瓶的严密程度。

抽气瓶有两种用处：(1)做吸收器；(2)它可记录吸入空气的量(为此，两瓶要标量)。标量时，首先将瓶装满水，然后把水放出至圆柱部分，于水面处划一长线作为零点。然后放0.5升水于量筒中，于水面处划一短线。随后再放水0.5升，再于水面处划一长线并标上数字1。用这种方法将整个瓶加以标量。最后不要将水放完，应使长管末端仍浸在水中。

用抽气瓶采样时，将两个瓶子放在不同的高度。上瓶装满水至瓶塞，下瓶只在底部盛水。连接管应充满水。打开螺旋夹，放水至零点处。然后将该螺旋夹关好，在上瓶的短橡皮管上连接吸收管。这时用作采样的抽气瓶才算准备好。采样时将连接管上的螺旋夹打开，水由上瓶流出，致使上瓶内的压力低于大气压力，因此通过吸收管将空气吸入。

现在有用两个金属制的体积为5—6升的圆罐(图2)来代替玻璃抽气瓶的。这种抽气罐的好处是比较坚固，并且不易漏气。

上述抽气装置一般是应用于测定一次浓度。用它们测定日平均浓度是不合适的，因为需要经常观察。测定日平均浓度可应用 В. А. Рязанов 设计的水式抽气装置(图3)。这种采样器是由两个容积各为250升、大小为 $500 \times 500 \times 1,000$ 毫米的箱子组成。箱的大小也可以是其他规格的。上箱放在

类似桌子的木架上。另一个箱子放在木架下。上箱是密闭的，盖上有二个孔紧紧地堵有橡皮塞。在一个塞上插有玻管，管的下端至箱的底部。此管的上端弯成直角形。采样时将吸收管连接于此玻管的末端。另一孔是为了向箱中加水以及利用水银压力计测量抽气装置内的剩余负压。上箱底部有一个孔，安有带活塞的管，采样时可由此孔放水和调节水流量。

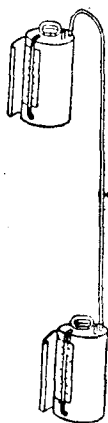


图2 白鉄抽气罐

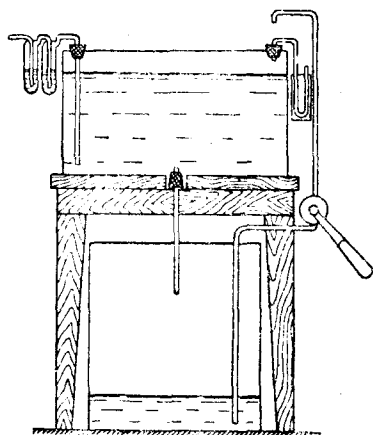


图3 昼夜采样器

用此装置进行采样的方法如下：将上箱装满水，二孔用塞塞紧。往插至箱底的玻管上连接吸收管。然后打开下孔的活塞，用活塞调节通过吸收管的抽气速度。速度应保持能使上箱内的水在23—24小时内全部流入下箱。水流完后取下吸收管，记录箱内剩余负压和空气温度。然后再把水由下箱汲到上箱，连接新的吸收管，预备下一次采样。这种采样器比较方便，不需要经常检查。如在观察地点有自来水，可利用水流唧筒和气量表。这种装置也不需要经常检查，但每一次在

晚上都应降低抽气速度,因为在夜间水压大大增高,抽气速度也随之大增。

在观察地点有电源时,可采用以 И. М. Губкин 院士命名的石油研究所制造厂出产的效率为 50 升/分的抽气机做为固定的电力采样器。用 0.25 伏特电压、每分钟 750—1,000 转的速度的马达带动抽气机。用流量计计算抽气量。用这种电抽气机可抽取大量空气;测定空气中灰尘和铅时必须抽取大量空气。

在野外采样可利用 ГА3-51 型汽车作为采样器。用软橡皮管把流量计连同吸气管连接在内燃机的吸气口上。用螺旋夹调节通过吸气管的空气速度。这种采样器可同时采取相隔各 10—20 米远的样品 4—6 个。

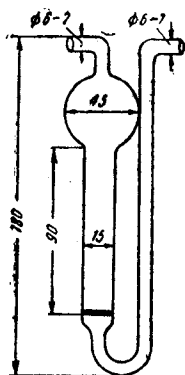


图4 装有多孔玻璃滤板的U型吸气管

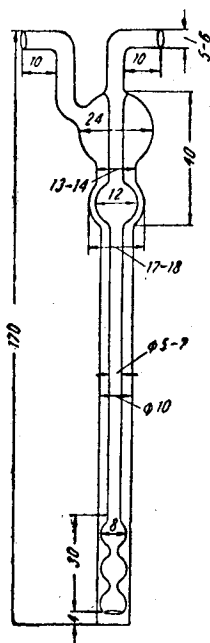


图5 雷氏吸气管