

高等院校规划教材

作业环境空气检测 原理与技术

王志亮 编著

ZUOYE HUANJING KONGQI JIANCE YUANLI YU JISHU

中国矿业大学出版社

China University of Mining and Technology Press

高等院校规划教材

作业环境空气检测原理与技术

王志亮 编 著

中国矿业大学出版社

内 容 提 要

本教材主要内容分为四章,分别介绍了作业环境中有毒有害物质的检测要求,矿井有害气体的特性及现场检测方法,检测数据的处理和测评,气相色谱法的仪器构造、检测原理、操作条件及注意事项等。

本书可作为高等学校安全工程、环境工程等专业的教材,也可作为现场工程技术人员及安全管理人员的参考书。

图书在版编目(CIP)数据

作业环境空气检测原理与技术/王志亮编著. —徐
州:中国矿业大学出版社, 2013. 12
ISBN 978 - 7 - 5646 -2164 -3
I. ① 作… II. ① 王… III. ① 矿井空气—质量检验
IV. ① TD71

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 292304 号

书 名 作业环境空气检测原理与技术

编 著 王志亮

责任编辑 陈 慧

出版发行 中国矿业大学出版社有限责任公司
(江苏省徐州市解放南路 邮编 221008)

营销热线 (0516)83885307 83884995

出版服务 (0516)83885767 83884920

网 址 <http://www.cumtp.com> E-mail: cumtpvip@cumtp.com

印 刷 徐州中矿大印发科技有限公司

开 本 787×1092 1/16 印张 7 字数 172 千字

版次印次 2013 年 12 月第 1 版 2013 年 12 月第 1 次印刷

定 价 22.00 元

(图书出现印装质量问题,本社负责调换)



前 言

随着我国工业化的快速发展,国民经济和人民生活水平得到极大提高,但伴随着工业生产而产生的各种有毒有害气体也迅速增加,造成中毒、燃烧、爆炸、窒息等事故不断增多,对人民生命财产安全构成极大威胁。煤矿是人类最早认识到需要对有毒有害气体进行检测的场所,煤矿生产过程中可能存在的有害气体主要有一氧化碳、硫化氢、氮氧化物、二氧化硫、甲烷和二氧化碳等,这些气体都可能导致中毒性职业病,甚至死亡。《矿山安全法》第十七条规定:“矿山企业必须对作业场所中的有毒有害物质和井下空气含氧量进行检测,保证符合安全要求。”这条规定是为保障矿山作业场所人员的健康和安全而对矿山企业提出的法律要求。对作业场所有毒有害物质进行检测的方法、时间、允许有毒有害物质的浓度等,各矿山行业安全规程都有明确规定。对作业环境空气中有害物质的特性及其检测技术进行系统分析和研究,对有效减少事故隐患,预防和控制重大事故的发生,保障国民经济和工业生产可持续发展具有重大现实意义。本教材涵盖了有害气体检测要求、现场检测手段和方法、气样采集、实验室气相色谱法检测及检测数据的处理和测评,具有较强的实用性。

在本书的编写过程中,兰泽全、张跃兵、朱建芳及刘国兴等老师审阅了书稿并提出了许多宝贵的建议,苗增、单金彪、杨礼刚和李萍等同学进行了资料收集整理、图形绘制及文字输入等大量工作,华北科技学院教材建设专项资金对本书的出版给予了资助,同时本书还参考了许多专家学者的著作,在此一并表示感谢。

由于编者学术水平及专业知识所限,书中错误和不足之处在所难免,祈望广大读者提出宝贵意见,批评指正。

编 者

2013 年 10 月

目 录

第一章 绪论	1
第一节 毒物的基本知识	1
第二节 毒物检测	5
第三节 空气中有害物质的特点	6
第四节 有害物质的接触限值	6
第五节 气体浓度的表示方法	7
第二章 矿井大气特性及其现场检测	9
第一节 气体采样分析	9
第二节 氧气的特性及其测定	19
第三节 瓦斯的特性及其测定	24
第四节 一氧化碳的特性及其检测	35
第五节 其他气体的特性及检测	42
第三章 数据处理与测评	48
第一节 定量检测的误差分析	48
第二节 有效数字及其运算规则	52
第三节 测定结果的数据分析	55
第四节 定量分析结果的测评	58
第五节 测试结果分析曲线	65
第六节 实验室质量控制与评价	69
本章习题	76
第四章 气相色谱法	78
第一节 概述	78
第二节 气相色谱仪	80
第三节 气相色谱法的基本理论	84
第四节 气相色谱固定相	89
第五节 色谱操作条件	92
第六节 检测器	94
第七节 定性分析	98
第八节 定量分析	99
本章习题	103
参考文献	104

第一章 绪 论

进入 20 世纪以来,随着工业化的快速发展,人们生活水平得到极大提高,但伴随着工业生产而产生的各种有毒有害气体也迅速增加,造成中毒、燃烧、爆炸、窒息等事故不断增多,对人民生命财产安全造成极大威胁,由此对作业环境中有毒有害气体的检测显得尤为重要。

第一节 毒物的基本知识

一、基本概念

(1) 毒物:从广义上讲,凡是作用于人体并产生有害作用的物质都叫毒物;从狭义上讲指少量进入人体而引起中毒的物质。

毒物的含义具有相对性,它与数量和作用条件直接相关,比如人体内本身就含有一定数量的铅、汞等物质,但不能说由于这些物质的存在就意味着发生中毒,通常只有这些物质达到中毒剂量时,才能称之为毒物。食盐(氯化钠)是我们每天必须食用的,但是如果一次服用 200~500 g 就会致死。氮气是空气的主要成分,但是当其在 9.1 MPa 的压力下就会有显著的麻醉作用。

(2) 中毒:毒物侵入人体后与人体组织发生化学或物理化学反应作用,并在一定条件下破坏人体的正常生理功能,引起某些器官和系统发生暂时性或永久性的病变,这种病变称为中毒。如人误食农药、吸入一氧化碳、眼睛接触到刺激性气体等,所引起病变的症状。

(3) 职业中毒:在劳动过程中由于工业毒物引起的中毒称为职业中毒。

(4) 气体中毒:有毒有害气体作用于人的皮肤、眼睛或吸入体内,引起人体机能发生暂时或永久性病变的症状称为气体中毒。

二、毒物的分类

1. 按物理形态分类

(1) 气体或蒸气:如一氧化碳、二氧化碳、氯气等在常温常压下本身就属于气态,悬浮在空气中仍以气态形式存在。有些物质在常温、常压下呈液态,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。有些固体物质,如二硝基苯,因有升华现象,在空气中就会有它的蒸气存在。

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,比重大的向下沉降,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) 烟:为悬浮在空气中的固体微粒,其直径往往小于 $0.1\ \mu\text{m}$ 。有机物加热或燃烧时可产生烟,如塑料、橡胶热加工时产生的烟;金属熔炼,如熔铜、熔铅时产生的蒸气在空气中

迅速冷凝及氧化后也能形成烟。

(3) 雾: 混悬于空气中的液体微粒, 多系蒸气冷凝或液体喷散所形成。如电镀时形成的铬酸雾, 喷漆作业时产生的漆雾等。

(4) 粉尘: 为飘浮于空气中的固体微粒, 直径大于 $0.1\ \mu\text{m}$, 多为固体物料经机械粉碎、研磨时形成。如制水泥、耐火材料加工的粉尘等。

在上面的分类中, 烟、雾、尘等混合物又统称气溶胶, 它是以固体或液体细小微粒分散于空气中形成的体系, 通常气溶胶微粒直径范围约为 $0.1\sim 10\ \mu\text{m}$ 。根据气溶胶形成的方式可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于空气中, 此类气溶胶粒度小, 分散均匀。

2. 按化学类属分类

毒物按照化学成分结合的形态可分为无机毒物(金属与金属盐、酸、碱、气体及其他无机化合物)和有机毒物(脂肪族碳氢化合物、芳香族碳氢化合物及其他有机物)两大类。由于化学合成工业的迅速发展, 有机化合物的种类日益增多, 有机毒物也随之增加。

3. 按毒物外用性质分类

毒物按其对机体产生的毒化作用, 结合其临床特点大致可分为以下几类:

(1) 刺激性毒物: 能引起机体组织发炎的物质, 如酸的蒸气、氯、氨、二氧化硫等。

(2) 腐蚀性毒物: 强酸、强碱性气体通过皮肤的渗透作用较强, 可吸收机体组织中的水分而放热, 或吸热迅速, 并与蛋白质和脂肪结合, 使组织细胞被烧死或冻死, 导致发炎、溃烂, 甚至进入血液组织, 造成全身性中毒。

(3) 麻醉性毒物: 某些毒物具有强亲脂性(脂溶性强), 由于脑组织和细胞膜脂类含量高, 当吸入这些毒性物质时会抑制大脑功能, 对神经系统有麻醉作用。芳香族化合物、醇类、脂肪族硫化物、苯胺、硝基苯等均属此类毒物。

(4) 窒息性毒物: 窒息性危害分为物理窒息和化学窒息两种。物理窒息是指空气中某些无毒或低毒物质(如二氧化碳、氮气、氢气等)增多, 致使空气中含氧量降低, 阻止了氧气进入肺部, 造成窒息性危害。化学性窒息是指某些气体, 如一氧化碳、硫化氢, 能与血液中的血红蛋白结合, 使血液失去输氧功能, 造成窒息性危害。

(5) 溶血性毒物: 破坏血液中的红细胞, 造成骨髓造血功能不足而引发贫血。这类毒物如砷化氢、二硝基苯等。

(6) 致敏性毒物: 对人体皮肤和黏膜产生过敏性反应, 如苯二胺、甲苯二异氰酸酯等。

三、毒物的毒性

1. 毒性及其评价的指标

毒物的剂量与反应之间的关系用“毒性”一词来表示。毒性的计算单位一般以化学物质引起实验动物某种毒性反应所需的剂量或浓度来表示: 剂量通常用毒物的毫克与动物的每千克体重之比(即用 mg/kg)来表示, 浓度常用 $1\ \text{m}^3$ (或 $1\ \text{L}$)空气中含毒物的毫克或克数(如 mg/m^3 、 g/m^3 、 mg/L)表示。对于气态毒物的浓度, 可用百分含量表示, 有时还常用一百万份空气容积中某一毒物所占容积份数($\times 10^{-6}$)表示。目前通常用实验动物的死亡数来反映

物质的毒性,常用的评价指标有以下几种:

(1) 绝对致死剂量或浓度(LD100 或 LC100):指使全组染毒动物全部死亡的最小剂量或浓度。

(2) 半数致死剂量或浓度(LD50 或 LC50):指使全组染毒动物半数死亡的剂量或浓度,是将动物实验所得的数据经统计处理而得的。

(3) 最小致死剂量或浓度(MLD 或 MLC):指全组染毒动物中有个别动物死亡的剂量或浓度。

(4) 最大耐受剂量或浓度(LDO 或 LCO):指使全组染毒动物全部存活的最大剂量或浓度。

2. 影响毒性的因素

在工业毒物的作用下是否发生中毒,影响因素是多方面,主要与毒物的化学结构、理化特性、联合作业关系,个体身体状况,环境和劳动强度有关。

(1) 化学结构和与毒性的关系

毒物的化学结构决定它在人体内可能参加和干扰的生化过程,毒物的参与程度和速度决定于毒作用的性质与毒性的。随着碳原子数量的增多其毒性增大,但一般认为当碳原子数超过一定限度,如 7~9 个碳原子时,醇类的毒性反而迅速下降。

(2) 物理化学性质与毒性的关系

毒物的理化特性是多方面的,但影响人体健康最主要的有三方面:

① 溶解度:毒物在水中的溶解度愈大,其毒性愈大。同时还要注意毒物在其他的液体中(包括酸、碱、盐类及类脂的血液、胃液、淋巴液等)的溶解度。如硫化铅虽不溶于水,但在胃液中却能溶解 2.5%;又如氯气易溶于呼吸道的黏液中,因而氯气对上呼吸道可产生损害;黄丹虽微溶于水,但易溶于血清中等等。总之,毒物在体液中的溶解度愈大,其毒性也愈大。

② 分散度:毒物的颗粒愈小,分散度愈大,不仅其化学活性增大,同时易随呼吸过程进入人体,因而毒性作用愈大。只有直径 $<5\ \mu\text{m}$ 的才可以进入肺泡。另外,分散度愈大,其表面活性增大,溶解速度也会加快。如锌和一些金属本身并无毒,但加热形成烟状氧化物时,可与体内蛋白质作用,产生异性蛋白而引起发烧,称为铸造热。

③ 挥发性:毒物的挥发愈大,释放在空气中毒物的浓度愈高,进入人体的可能性愈大。如苯、三氯甲烷、四氯化碳等都是挥发性很大的物质,它们对人体的危害也很严重。乙二醇的毒性虽高但挥发性小,故严重中毒的事故很少发生。

(3) 毒物的联合作用

在生产环境中,操作者所接触到的毒物往往不是单一的,而是多种毒物。毒物联合作用的综合毒性有下述三种情况:

① 相加作用:即当多种毒物同时存在于作业环境中时,它们的毒性表现为其毒性的总和。如碳氢化合物在麻醉方面的联合作用。

② 相乘作用:即多种毒物联合作用的毒性大大超过这几种毒物毒性的总和,亦即增毒作用。例如,二氧化硫被单独吸入时,多数引起上呼吸道受害;如果将二氧化硫混入含锌烟雾气溶胶中,就会使毒性加大 1 倍以上。因此在实际工作中若有两种或两种以上毒物共存,在制定最高容许浓度及采取有关预防措施时要注意加以考虑。

此外,生产性毒物与生活性毒物的联合作用也很常见。如嗜酒的人易发生中毒,是因酒精可增强铅、汞、砷、四氯化碳、甲苯、二甲苯、氨基和硝基苯、硝化甘油、氮氧化物等毒物的吸引能力,所以接触这类物质的人员不宜饮酒。

③ 拮抗作用:即多种毒物联合作用的毒性低于各种毒物毒性的总和。如氨和氯的联合作用。

(4) 生产环境和劳动强度的影响

不同的生产方法影响毒物产生的数量和存在状态,不同的操作方法影响人与毒物的接触机会。生产环境如温度、湿度的增大可使毒性增大,高压气可使溶解于体液中的毒物增多。劳动强度对毒物的吸收、分布、排泄均有明显影响。劳动强度大,呼吸量也大,能促进皮肤充血,汗量增多,代谢及吸收毒物速度加快,耗氧量增加,使工人对某些毒物所致的缺氧更敏感。

(5) 人体对毒物的耐受性

在同样条件下接触同样的毒物,往往有些人长期不中毒,而有些人却发生中毒,并且病情轻重也各异,这是由于人体对毒物耐受性不同所致。有时还可见到有的人长期接触毒物耐受能力反而增强,这种现象我们把它称为“适应性”。当某一脏器官已有缺陷时,接触可能损害该器官的毒物后,更易发生中毒。肝脏是毒物在体内被转化的主要器官,而肾脏是多种毒物排泄的途径,故肝、肾功能不良者接触毒物时,这两个器官更易受损害。

未成年者由于各器官尚处在发育阶段,抵抗力低,也易发生中毒,故不应参加有毒物作业。妇女在孕期、哺乳期生理功能发生变化,对某些毒物敏感性增高。如在经期对苯、苯胺的敏感性就会增高,而在孕期、哺乳期参加汞、铅作业,对胎儿及婴儿的健康将会产生不利的影响,因此应暂时调做其他工作。

总之,接触毒物后能否中毒是受多种因素影响的,了解这些因素间相互制约、相互联系的规律,有助于控制不利因素,发展有利因素,防止劳动者中毒事故的发生,保护劳动者的健康,使生产顺利进行。

四、有害气体进入人体的途径

在作业环境空间中,有害气体通常按如下途径作用于人体而引起中毒。

(1) 吸入:吸入是有害气体作用人体机能的最主要和最常见的途径,许多工业中毒都是由于呼吸的空气中含有各种有害物质,如有害气体 CO 、 CO_2 、 SO_2 、 H_2S 、 NO_x 等,以及蒸汽、汽油、环烷烃化合物等。

(2) 作用皮肤:人的皮肤上有许多毛细孔与人体内部相连通,有毒气体可以从皮肤渗入,如氨气和二氧化硫等气体极易从皮肤渗入人体作用。

(3) 吞入:能够吞入的物质主要是颗粒状物质,如粉尘。对于有害气体主要是吸入,但有些可溶性气体,如氨、硫化物气体、氯化物气体等,它们可以溶解在汗液中,以汗液形式流入口中被而吞下,因而增加了中毒作用。

第二节 毒物检测

一、作业环境检测要求

作业环境中有害物质的浓度超过一定限度就可能导致火灾、爆炸、中毒等事故的发生,因此在有害气体环境中或设备容器内工作时,必须进行安全检测。在实际工作中可根据下列三种情况进行安全检测。

(1) 在容器外动火:只需在动火的部位取样做动火分析即可。通常情况下若混合性气体的爆炸下限 $>4\%$,则现场检测的可燃性气体含量 $\leq 0.5\%$ 时方可动火;若爆炸下限 $\leq 4\%$,则可燃性气体含量 $\leq 0.2\%$ 时方可动火。

(2) 通风不良环境工作:人需进入通风不良的环境(如管道、塔、罐、炉内等),但不从事动火作业时,只需在该作业区取试样做毒气及含氧量进行分析。氧气含量应控制在 $19\% \sim 21\%$,有毒气体含量不得超过国家规定的最高容许浓度。

(3) 通风不良环境动火作业:人在通风不良的环境做动火作业,此时不但要做动火分析,还需做有毒气体及氧含量分析。这三方面数据合格后才能从事动火作业。

二、有毒作业场所分级

有毒作业分级是正确评价作业场所毒物危害程度的关键,通常有以下三种。

(1) 毒性性质:按照物质毒性大小对人体的危害程度,可分为Ⅰ级毒物(极度危害)、Ⅱ级毒物(高度危害)、Ⅲ级毒物(中度危害)和Ⅳ级毒物(轻度危害)。常见毒物对应的毒性分级可查表而得。

(2) 工人实际接触毒物时间:在8 h工作中,并非全部时间都是有毒作业,只是一部分时间在有毒作业环境中工作,通过考虑接毒时间,基本上反映了一天內所吸收的有毒物质的总含量。

(3) 作业环境或某一工种有毒物质浓度的超标倍数:即一年内按一定的采样规范,在工作地点、不同时期测定的毒物浓度分别算出超过该种物质最高容许浓度(MAC)的倍数,取其平均值。“超标倍数”较客观地反映了有毒物质在作业场所的实际浓度。

三、作业环境检测的作用

(1) 通过检测,可以确定企业或车间的职业危害程度等级,使得企业掌握本单位作业环境毒物分布情况,从而重点突出、有的放矢地开展防治工作。

(2) 通过定期检测作业环境空气中有毒物质浓度,可以掌握职工职业危害程度。

(3) 检测数据可以为技术监督部门提供执法依据。

(4) 检测结果可以作为防护措施效果评价的依据。

(5) 促进行业管理水平的提高。

四、检测的任务

作业环境空气中有毒物质检测的任务是给出能真实反映作业环境空气中有毒物质浓度

的数据。检测数据需经空气样品的采集、分析、数据处理三个环节才能得到。

- (1) 根据《有毒作业场所空气采样规范》(GB 13733—1992)采集有代表性的空气样品;
- (2) 根据被测物质理化性质选择适合的分析方法进行测定;
- (3) 测定结果经统一的数据处理方法处理。

第三节 空气中有毒物质的特点

空气中的有毒物质主要有以下几个特点:

(1) 有毒物质种类多

作业环境空气中的有毒物质源于生产的原料、中间产物、产品及副产物等,其中有的是已知物,有的是未知物,有的毒性大,有的毒性小,有的浓度高,有的浓度低,加之地面扬尘及其他散发到空气中的物质,使空气样品的成分更加复杂。

(2) 有毒物质存在状态复杂

由于各种有毒物质的物理和化学性质不同,以及生产工艺过程不同,它们在空气中的存在状态也就不同。有的以气体或蒸气状态存在于空气中,有的则以烟、尘、雾等气溶胶形式存在。对于不同状态的有毒物质应选择不同的采样方法才能保证达到预期的采样效率。

(3) 有毒物质的浓度在 ppm 级

有毒物质的浓度一般在 ppm 级(百万分之几),有的在 ppb 级(十亿分之几),例如:二氧化硫的最高容许浓度为 15 mg/m^3 ,相当于 5.2 ppm。因此对空气中有毒物质的分析属于痕量分析的范畴。痕量分析与化学分析中的微量或超微量分析含义不同。微量分析是指样品取量少(毫克)而待测成分含量一般大于 1%的分析;而痕量分析是样品取量可多一些(如数十克或数十升、数百升),而待测成分的浓度通常在 ppm 或 ppb 级的分析。

(4) 有毒物质浓度随时间、空间变化

作业环境空气中有毒物质浓度与生产方式有着密切的关系,连续性生产(如流水线生产过程)的作业环境,空气中有毒物质浓度的波动较小,间歇式生产(如手工喷漆)则有毒物质浓度波动性大。作业环境空气中有毒物质浓度不仅随时间变化,而且还与空间位置有关,一般情况下,在产毒源附近有毒物质浓度较高,距产毒源越远,浓度越低。

(5) 有毒物质浓度受气象因素影响很大

作业环境的温度、湿度、气压、风向、风速等气象因素对环境空气中有毒物质的浓度影响很大。温度升高,气体体积膨胀,气体分子和有毒物质微粒的运动速度加大且扩散速度也加大;气压升高,气体体积缩小,不利于有毒物质的挥发和扩散;空气中的有毒物质随气流变化而变化,风向和风速直接影响作业环境中各采样点的浓度;温度则影响采样效率。

第四节 有毒物质的接触限值

一、接触限值的制定

作业环境空气中有毒物质接触限值是保护作业人员健康而规定的。该接触限值作为衡量作业环境状况的尺度,是改善劳动条件的奋斗目标及实施劳动卫生监督的依据。各种

有害物质接触限值的制定是以化学物质的理化特性、动物实验与人体毒理学资料、现场劳动卫生调查与流行病学调查资料为依据。制定过程如下:

(1) 首先做毒理试验,测得毒物毒性的基本特性及相关资料,如侵入途径,LD₅₀,LC₅₀,急性吸入浓度,毒作用特点,蓄积毒性及体内代谢,有无致畸、致突变、致癌等。

(2) 通过吸入染毒实验确定慢性毒作用的阈浓度。

(3) 选择一定的安全系数,提出接触限值的初步建议。

(4) 在初步建议试行过程,通过现场卫生学调查和接触者健康状况的动态观察,根据所得结果对此建议数值的安全性及可行性加以验证,最后定出既安全、合理又切实可行的接触限值。

(5) 随着社会发展、科技水平提高和流行病学资料的完善,不断对接触限值做修改。

二、接触限值的指标

1. 最高容许浓度(maximum allowable concentration, MAC)

最高容许浓度是指在不超过该浓度的情况下,工人长期接触作业环境中有害物质不会产生用现代检查方法所能发现的任何病理改变。该浓度是以保障生产工人健康为目的,在劳动者作业环境中,长期多次有代表性地采样测定均不得超过的数值。

2. 阈限值(threshold limit value, TLV)

(1) 时间加权平均阈限值(time weighted average, TLV-TWA):正常 8 h 工作日或 40 h 工作周的时间内,多次采样浓度的加权平均浓度的允许限值。在此浓度下反复接触对几乎全部工人都不致产生损害效应。

(2) 短时间接触阈限值(short term exposure limit, TLV-STEL):在此浓度下工人能够短时间连续接触,不致引起刺激作用,产生慢性的或不能恢复的组织改变,麻醉程度不会因之增加意外伤害的危险、减退自救能力或明显降低工作效率。接触的具体规定是每次接触时间不得超过 15 min,每天接触不得超过 4 次,且前后两次接触至少要间隔 60 min。

(3) 上限值(threshold limit value-ceiling, TLV-C):瞬息也不超过的最高浓度。

第五节 气体浓度的表示方法

一、质量、体积混合表示方法

用每立方米空气中含有有害物质的毫克数表示,单位符号 mg/m^3 。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。

二、体积表示法

用每立方米空气中含有有害物质的毫升数表示,单位符号 mL/m^3 。因为 1 m^3 等于 100 万 mL (10^6 mL),故常用百万分数表示,符号是 ppm。它与体积百分数的关系是: $1\% = 10\,000 \text{ ppm}$ 。

体积浓度表示方法只限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 或 ppt,它们与

ppm 的关系如下: $1 \text{ ppm} = 10^3 \text{ ppb}$, $1 \text{ ppb} = 10^3 \text{ ppt}$, $1 \text{ ppm} = 10^6 \text{ ppt}$ 。

三、不同浓度表示方法的换算

体积浓度表示法和质量体积浓度表示法可以通过气体的摩尔体积和物质的相对分子质量 M 进行换算。在 0°C , 1 个标准大气压下 ppm 与 mg/m^3 之间的互换公式为:

$$\text{mg}/\text{m}^3 = \frac{M \times \text{ppm}}{22.4} \quad \text{或者} \quad \text{ppm} = \frac{\text{mg}/\text{m}^3 \times 22.4}{M}$$

四、标准状态与测试状态的体积转换

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。欲使测定结果有可比性,应按照气态方程式将测试环境下的气体体积换算成标准状况(0°C , 1 个标准大气压下)下的气体体积。

气态方程式如下:

$$\frac{p_0 V_0}{T_0} = \frac{pV}{T}$$

式中: V_0 为标准状况下的气体体积; p_0 为标准状况下的压力, $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$, 或 760 mmHg ; T_0 为标准状况下的热力学温度 273.16 K ; p 为作业环境的大气压, Pa 或 mmHg ; T 为作业环境的热力学温度, K ; V 为作业环境下实际采气体积。

例 车间温度 28°C , 大气压为 750 mmHg , 所采空气为 50 L , 计算标准状况下该气体的体积。

解: 按照气态方程式有:

$$V_0 = \frac{pVT_0}{Tp_0} = \frac{750 \times 50 \times 273}{(273 + 28) \times 760} \approx 45 \text{ (L)}$$

第二章 矿井大气特性及其现场检测

第一节 气体采样分析

一、采样分析的目的

煤矿井下是人类认识到需要对作业场所有毒有害气体进行检测的场所。当地面空气进入矿井后,由于受到污染,其成分和性质要发生一系列变化,如氧气浓度降低,二氧化碳浓度增加,混入各种有毒有害气体和矿尘。这些被污染的空气对井下作业人员的生命安全和身体健康危害极大。《煤矿安全规程》明确规定:采掘工作面的进风流中,氧气浓度不低于20%,二氧化碳浓度不得超过0.5%。为保证井下作业环境中各气体浓度符合相关规定,防止对人体产生危害,必须对各种有害气体经常进行检查测定,依据测定结果采取相应的防范措施。由于煤矿井下为半封闭作业空间,因此必须依据气体产生及流动特性、作业场所类别、采样分析的目的等具体情况合理选择采样点。通常情况下,煤矿井下的采样环境有巷道、硐室、煤壁、裂缝、冒落区、工作面上下隅角、密闭墙、煤仓、采空区、管道等。煤矿井下有害气体最高容许浓度(体积百分比)如表 2-1 所列。

表 2-1 矿井有害气体最高容许浓度

气体名称	最高允许浓度	气体名称	最高允许浓度
一氧化碳 CO	0.002 4%(24 ppm)	硫化氢 H ₂ S	0.000 66%(6.6 ppm)
氧化氮(换算成二氧化氮 NO ₂)	0.000 25%(2.5 ppm)	氨 NH ₃	0.004%(40 ppm)
二氧化硫 SO ₂	0.000 5%(5 ppm)		

二、采样设备及器具

气体采样器具主要由收集器、流量计和采样动力三部分组成。

1. 收集器

收集气样的容器就是收集器,应根据具体用途和使用要求来选取,煤矿井下常用的收集器有采样袋、采样管、真空采气瓶、医用注射器和吸收管等。

2. 流量计

流量计是测量空气流量的仪器,使用抽气机作为抽气动力时,需安设流量计来计算采样体积。气体流量计通常有转子流量计、湿式流量计和皂膜流量计。流量计的设计流量是在常温、常压条件下设定的,在现场测定流量后,需依据现场温度和流量计阻力进行修订。常用的流量计有以下三种。

(1) 转子流量计(浮子流量计)

组成:主要由锥形管(玻璃管或塑料管)和转子(不锈钢金属、塑料、玻璃球、玛瑙、有机材料)组成。

特点:转子流量计是工业上和实验室最常用的一种流量计。它具有结构简单、直观、压力损失小、维修方便等特点。转子流量计适用于测量通过管道直径 $<150\text{ mm}$ 的小流量,也可以测量腐蚀性介质的流量。转子流量计具有较强的耐腐蚀性能,可检测酸(氢氟酸除外)、碱、氧化剂和其他腐蚀性气体或液体的流量。

检测原理:当测量流体的流量时,被测流体从转子流量计锥形管下端流入,流体的流动冲击着转子,并对它产生一个作用力(这个力的大小随流量大小而变化);当流量足够大时,所产生的作用力将转子托起,并使之升高。同时,被测流体流经转子与锥形管壁间的环形断面,从上端流出。当被测流体流动时对转子的作用力,正好等于转子在流体中的重量时(称为显示重量),转子受力处于平衡状态而停留在某一高度。转子在锥形管中的位置高度,与所通过的流量有着相互对应的关系。因此,观测转子在锥形管中的位置高度,就可以求得相应的流量值。

应用范围:广泛应用于化工、石油、轻工、医药、环保、食品及计量测试、科学研究等部门,测量单相非脉动流体(液体或气体)的流量。

(2) 湿式气体流量计

结构:由壳体、鼓轮、计数器等组成。

种类:一种是 LML 普通型,采用黄铜材料,一般在无腐蚀气体范围内使用;另外一种 LMF 防腐型,采用不锈钢材质,可测量腐蚀性气体。

特点: LMF/LML 系列湿式气体流量计是实验室常用的仪表之一。在测量气体体积总量时,其准确度较高,特别是小流量时,它的误差小,可直接用于测量气体流量,也可用来做标准仪器检定其他流量计。

工作原理:湿式气体流量计转鼓是由圆筒及四个弯曲形状的叶片所构成。四个叶片构成四个体积相等的小室。转鼓的下半部浸没在水中。充水量由水位器指示。气体从背部中间的进气管处依次进入各室,并相继由顶部排出时,迫使转鼓转动。转动的次数通过齿轮机构由指针或机械计数器计数,也可以将转鼓的转动次数转换为电信号作远传显示。

(3) 皂膜流量计

结构:皂膜装置结构是由稳定的气源、流量调节阀、压力计、温度计和带有刻度的皂膜管、计时器等构成。

测定原理:由稳定的气源流出的气体,经过流量计、流量调节阀、皂膜流量计流入大气。挤压胶球,使其中的皂膜液上升到皂膜管的气路出口,堵塞气路,气流吹动皂膜液,形成皂膜。皂膜附着在皂膜管的内壁上,完全割断皂膜管内的气路。由进出口的压力差,推动皂膜沿着皂膜管匀速上升。当皂膜升到皂膜管下刻线时,启动秒表开始计时,当皂膜升到皂膜管的上刻线时,停止秒表计时。由测得的时间和皂膜管两刻线间的容积计算出皂膜管的瞬时气体体积流量。

3. 采样动力

采样动力的要求:体积小、重量轻、便于携带;抽气功率大、能克服较高的通气阻力;抽气量恒定;能连续长时间运转;噪声小。

采样动力设备:采样动力设备有很多种,不同设备的量程及使用范围都有很大差别,在使用时应根据实际需要选取合适的设备和型号。常用的抽气动力设备有真空泵、电磁泵、引射器、抽气筒和抽气瓶等。

4. 采样器

将收集器、流量计和抽气动力组合在一起成为专用采样器,它具有体积小、重量轻、携带使用方便等优点,目前在气体采集中已经普遍采用。常用的采用器有以下几种。

(1) J-1 型采样器

J-1 型采样器结构如图 2-1 所示,由铝合金管及气密性良好的活塞所组成,在活塞杆上有吸入试样的毫升 (mL) 数。采样器的前端有个三通阀,当三通手柄 3 平放时,是吸取气样位置,如取样地点采样器不便进入时,可在气样入口 1 处接胶管来吸取;三通手柄 3 处于垂直位置时,可将吸入唧筒的气样通过检定管插孔 2 压入检定管;而三通手柄 3 处于 45° 位置时,三通阀为关闭状态。

(2) AQY-50 型采样器

AQY-50 型采样器的结构与 J-1 型采样器相似,其结构如图 2-2 所示。

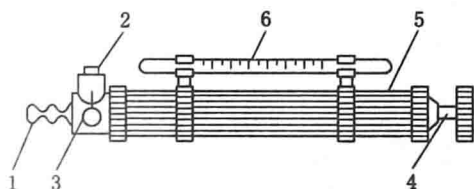


图 2-1 J-1 型采样器结构示意图

- 1——气样入口;2——检定管插孔;
3——三通手柄;4——活塞杆;5——吸气筒
6——检定管

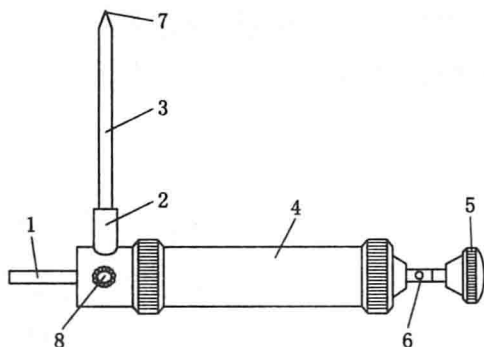


图 2-2 AQY-50 型采样器结构示意图

- 1——气嘴;2——胶管接头;
3——检定管;4——活塞筒;5——手柄;
6——拉杆;7——检定管末端

(3) 二联球式采样器

图 2-3 所示即为二联球式采样器的结构。

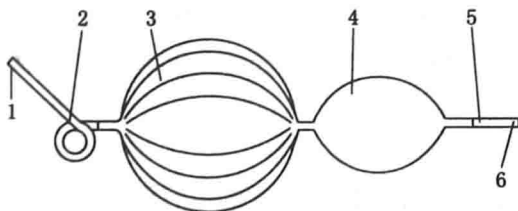


图 2-3 二联球式采样器结构示意图

- 1——检定管安装口;2——橡胶管;3——空气存储球;4——握压气球;5——橡胶管;6——气体入口

(4) DQJD-2 型多种气体采样器

DQJD-2 型多种气体采样器可与各种气体检定管配合组成多种气体检定器,从而测定

各种环境下的一氧化碳、二氧化碳、硫化氢、氨、氧、汞、氯等多种气体或蒸气的浓度。这种采样器属于送入式采样器的类型。DQJD-2 型多种气体采样器的结构如图 2-4 所示。

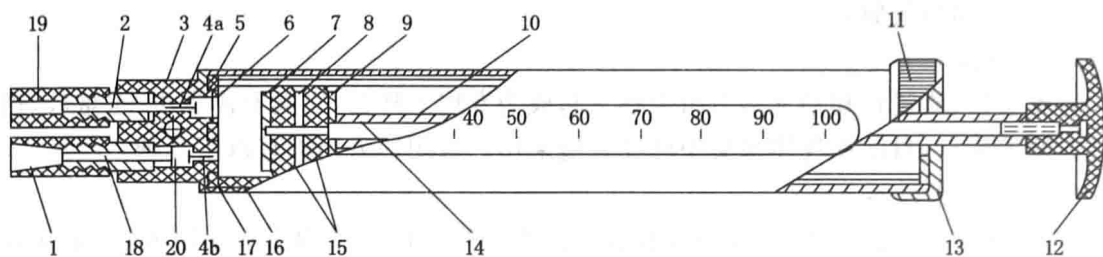


图 2-4 DQJD-2 型多种气体采样器结构示意图

- 1——检定管插入口；2——进气嘴；3——阀体；4a——上阀芯；4b——下阀芯；5——上垫片；6——销轴；
7——活塞环外挡片；8——活塞环压片；9——活塞环内挡片；10——活塞压杆；11——外筒压盖；12——手柄；
13——下垫片；14——拉紧杆；15——活塞环；16——内筒；17——外套筒；
18——出气嘴；19——导气管；20——阀体孔

(5) DQJD-1 型多种气体检定器

DQJD-1 型多种气体检定器主要由一个橡胶波纹管构成的吸气泵与检定管配合使用。吸气泵的结构如图 2-5 所示。吸气泵一次动作吸气体积为 50 mL。

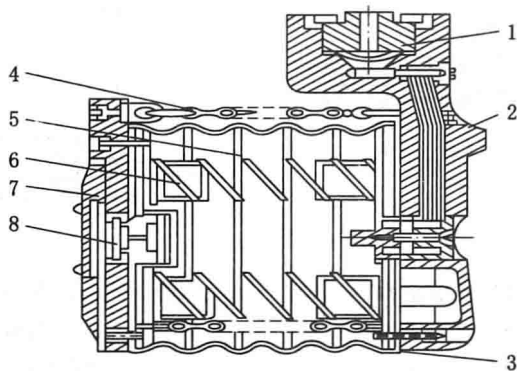


图 2-5 DQJD-1 型多种气体检定器结构示意图

- 1——插管座；2——上压盖；3——橡胶管；4——链条；5——支撑环；6——弹簧；7——下压盖；8——出气阀门

(6) XR-1 型气体检测器

XR-1 型气体检测器的抽气球是一个 60 mL 的医用洗耳球，其使用容积为 (50 ± 2) mL，根据需要可在球嘴上安一个金属三通活塞以便测定时增加取气次数，其结构如图 2-6 所示。

三、采样方法

正确的采集空气样品是测定有害物质浓度的第一步，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。作业环境中有害物质存在形式复杂，各种物质理化性质不同，使得空气采样方法复杂多样。采样方法要与环境条件和采样对象相适应，常用的采样方法有集气法和富集法。

1. 集气法

(1) 原理