

8#

大气监测检验方法

人民卫生出版社

4

大气监测检验方法

大气监测检验方法科研协作组 编

LB05/11



人民卫生出版社

大气监测检验方法

大气监测检验方法科研协作组 编

人民卫生出版社出版
外文印刷厂印刷
新华书店北京发行所发行

787×1092毫米32开本 52印张 124千字

1979年9月第1版第1次印刷

1981年3月第1版第2次印刷

印数：13,801—17,600

统一书号：14048·3756 定价：0.55元

前 言

50.15.100
3

为了贯彻实施《工业企业设计卫生标准》(简称《标准》),加强大气监测检验,正确评价大气质量,保护环境,造福人民,需要根据《标准》中所规定的“居住区大气中有害物质最高容许浓度”的要求,制定出大气监测检验方法,作为《标准》的配套方法。卫生部委托中国医学科学院卫生研究所组织的大气监测检验方法科研协作组,经过三年来大量的研究和验证工作,多次召开大气监测检验方法科研协作组会,对推荐出来的方法,进行了广泛的征求意见,最后由中国医学科学院卫生研究所会同北京市卫生防疫站、湖北省武汉市卫生防疫站、江苏省扬州市卫生防疫站编写成书。全书共有四十三个项目,计六十三个方法。

本书第一项至第三十五项,是《标准》中所规定的项目的监测检验方法,应按本书提出的方法执行。第三十六项至四十三项,不是《标准》中所规定项目的监测检验方法,考虑到这些方法,已为卫生和环境保护部门所广泛采用,作为推荐方法编入书中供参考使用。

对执行本书的监测检验方法,如遇到需要修改和补充之处,请函告中国医学科学院卫生研究所,以便今后改正和修订。

大气监测检验方法科研协作组

一九七九年一月

说 明

1. 本书所列检验方法主要是根据《工业企业设计卫生标准》所规定的，“居住区大气中有害物质最高容许浓度”表中的监测项目而确定的。

2. 水：方法中所用的水，除另有规定者外，一律为蒸馏水或去离子水。

3. 溶液：在试剂配制中，除注明者外，均为水溶液。

4. 试剂：在试剂配制中，除注明者外，均为二级试剂。

5. 试剂中所述 1:2, 3:9 等比例浓度，除注明者外，第一个数字为溶质的体积，第二个数字为水的体积。例如 1:2 盐酸，就是 1 体积盐酸加 2 体积的水。

6. 溶液的百分浓度，除明确规定者外：

(1) 溶质是固体的，是指每 100 毫升溶液中，所含溶质的重量（克）。

(2) 溶质是液体的，是指每 100 毫升溶液中，所含溶质的毫升数。

7. 吸收管：方法中所用玻璃吸收管，计有下列 4 种，图的尺寸均以毫米为单位。

(1) 多孔玻板吸收管：装入 5~10 毫升吸收液，以 0.1~1 升/分流量采样。见图 1。

(2) 大型气泡吸收管：装入 5~10 毫升吸收液，以 0.5~2 升/分流量采样。见图 2。

(3) 大型冲击式吸收管：装入 75 毫升吸收液，以 28~30 升/分流量采样。见图 3。

[1]

110434 i

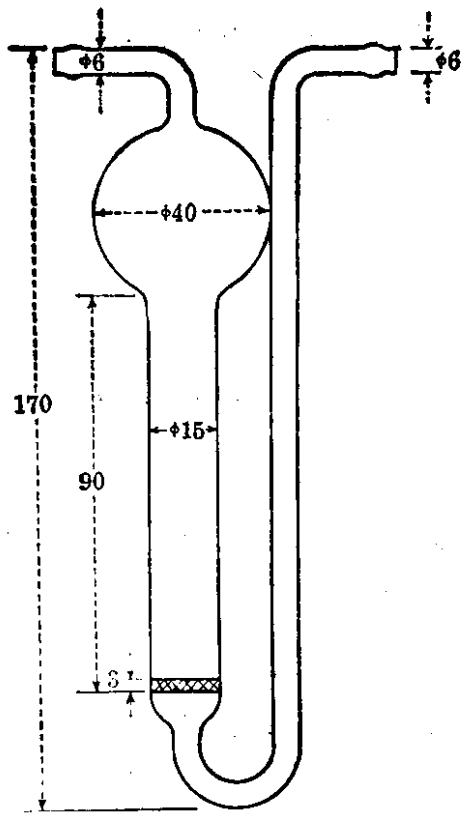


图1 多孔玻板吸收管

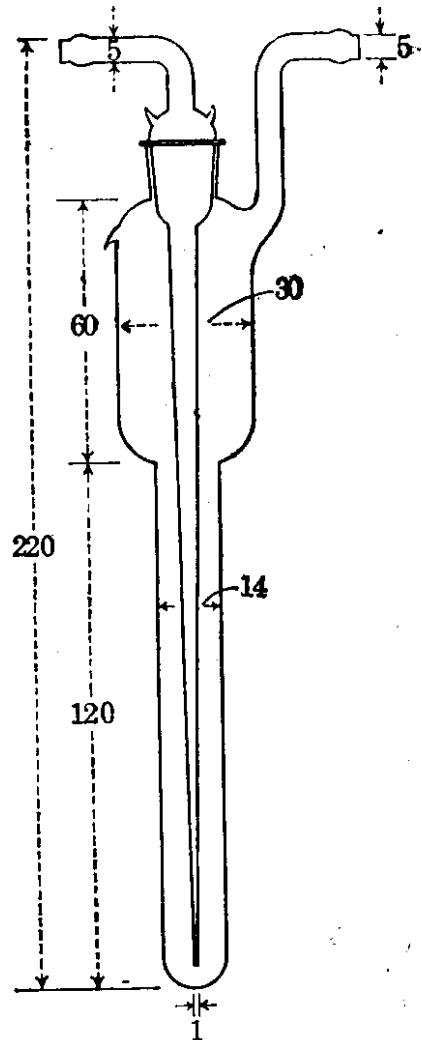


图2 大型气泡吸收管

(4) 小型冲击式吸收管：装入 10 毫升吸收液，以 2.8~3 升/分流量采样。见图 4。

8. 滤料（滤膜和滤纸通用）采样夹：装上直径 40 毫米滤纸或滤膜，以 5~30 升/分流量采样。见图 5。

9. 采样体积：方法中所规定的采样体积，是指大气中有害物质的浓度在最高容许浓度附近时；所应采的样品体积。如遇浓度较高，则采样体积可酌情减少。

10. 有害物质浓度的表示方法：

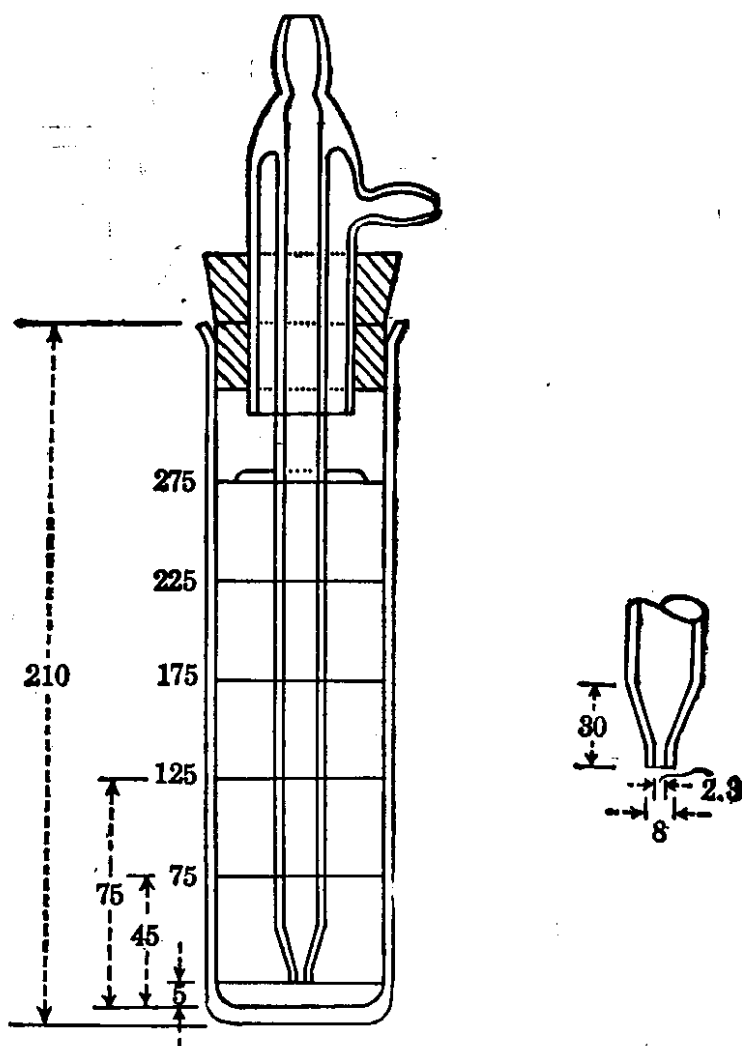


图 3 大型冲击式吸收管

- (1) 浓度用毫克/立方米表示。
- (2) 计算时应将采样体积换算成标准状况下的体积，换算公式如下：

$$V_0 = V_t \cdot \frac{273}{273 + t} \cdot \frac{P}{760}$$

V_0 ——换算成标准状况下的采样体积，毫升（升或立方米）。

V_t ——采样地点温度为 $t^{\circ}\text{C}$ 时，所采气样的体积，毫升（升或立方米）。

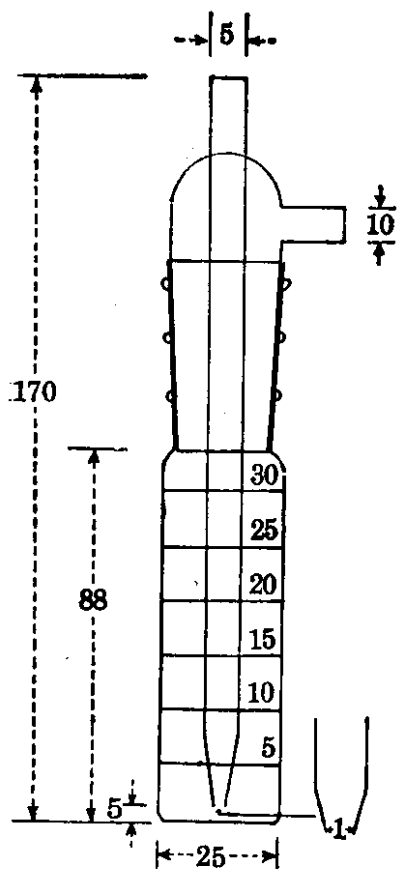


图4 小型冲击式吸收管

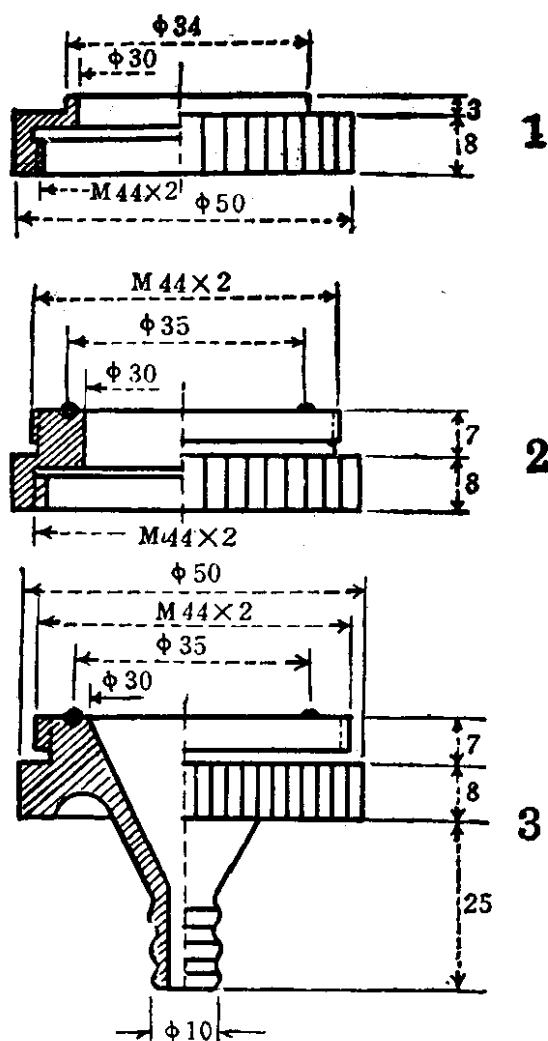


图5 滤料采样夹

1.顶盖 2.压环 3.底座

P——采样地点的大气压力，毫米汞柱。

(3) 标准状况下，大气中有害物质的浓度可按下式换算：

$$\text{mg/m}^3 = \frac{\text{ppm} \cdot M}{22.40}$$

mg/m^3 ——毫克/立方米。

ppm——百万分之几。

M——分子量。

目 录

说明	[1]
一、一氧化碳	1
气相色谱法	1
二、乙醛	3
气相色谱法	3
三、二甲苯	5
气相色谱法	5
四、二氧化硫	7
甲、对品红比色法	7
乙、库仑滴定法	11
五、二硫化碳	16
二乙胺比色法	16
六、五氧化二磷	19
钼蓝比色法	19
七、丙烯腈	21
甲、吡啶啉酮比色法	21
乙、吡啶-苯胺比色法	24
八、丙烯醛	26
气相色谱法	26
九、丙酮	30
甲、气相色谱法	30
乙、糠醛比色法	30
十、甲基对硫磷 (甲基 E 605)	32
甲、盐酸萘乙二胺比色法	32

乙、酶化学比色法	35
十一、甲醇	39
甲、变色酸比色法	39
乙、气相色谱法	41
十二、甲醛	43
甲、酚试剂比色法	43
乙、乙酰丙酮比色法	45
十三、汞	47
甲、冷原子吸收法	47
(一)高锰酸钾氧化法	47
(二)金-汞齐富集法	50
乙、沉淀比色法	53
十四、吡啶	56
巴比妥酸比色法	56
十五、苯	58
气相色谱法	58
十六、苯乙烯	59
气相色谱法	59
十七、苯胺	62
盐酸萘乙二胺比色法	62
十八、环氧氯丙烷	64
甲、乙酰丙酮比色法	64
乙、变色酸比色法	66
十九、氟化物(换算成F)	68
甲、氟离子电极法	68
(一)液体采样法	68
(二)滤纸采样法	72
乙、氟试剂比色法	74
二十、氨	78

甲、纳氏试剂比色法·····	78
乙、靛酚蓝比色法·····	79
二十一、氧化氮(换算成 NO_2)·····	82
✓甲、盐酸萘乙二胺比色法·····	82
乙、化学发光法·····	85
二十二、砷化物(换算成 As)·····	88
二乙氨基二硫代甲酸银比色法·····	88
二十三、敌百虫·····	91
硫氰酸汞比色法·····	91
二十四、酚·····	94
4-氨基安替比林比色法·····	94
二十五、硫化氢·····	96
亚甲基蓝比色法·····	96
二十六、硫酸·····	100
硫酸钡比浊法·····	100
二十七、硝基苯·····	102
盐酸萘乙二胺比色法·····	102
二十八、铅及其无机化合物(换算成 Pb)·····	105
甲、双硫脲比色法·····	105
乙、无火焰原子吸收分光光度法·····	109
二十九、氯·····	111
甲基橙比色法·····	111
三十、氯丁二烯·····	114
重氮盐比色法·····	114
三十一、氯化氢·····	116
硫氰酸汞比色法·····	116
三十二、铬(六价)·····	118
二苯碳酰二肼比色法·····	118
三十三、锰及其化合物(换算成 MnO_2)·····	121

甲、高碘酸钾比色法·····	121
(一)氢氟酸-硫酸分解法·····	121
(二)焦磷酸分解法·····	123
乙、无火焰原子吸收分光光度法·····	125
三十四、飘尘·····	128
重量法·····	128
甲、大流量采样法·····	128
乙、低流量采样法·····	130
三十五、灰尘自然沉降量·····	132
重量法·····	132
三十六、3,4-苯并芘·····	134
甲、纸层析法·····	134
乙、薄层层析法·····	141
丙、高压液相色谱法·····	144
三十七、总氧化剂(臭氧)·····	146
甲、碱性碘化钾比色法·····	146
乙、化学发光法·····	148
三十八、镉·····	153
无火焰原子吸收分光光度法·····	153
三十九、氰化氢·····	155
巴比妥酸比色法·····	155
四十、铍·····	158
桑色素荧光法·····	158
四十一、总碳氢化合物·····	161
气相色谱法·····	161
四十二、乙烯、丙烯、丁二烯·····	165
气相色谱法·····	165
四十三、硫酸盐化速率·····	168
二氧化铅法·····	168

一、一 氧 化 碳

气相色谱法

原理

一氧化碳在氢气流中，经分子筛柱分离后，于镍催化剂 $380 \pm 10^\circ\text{C}$ 下转化成甲烷，再用氢火焰离子化检测器测定。

灵敏度为 0.5 毫克/立方米 (3 毫升气样)。

仪器

1. 聚乙烯塑料袋：500 毫升，或注射器：100 毫升。
2. 气相色谱仪 (附一氧化碳转化炉)：氢火焰离子化检测器。
3. 色谱柱：
 - (1) 分子筛与碳多孔小球 (TDX-01) 串联柱：分子筛柱：内径 3 毫米，长 1.2 米不锈钢管，内装 13X 分子筛 (60~80 目)。碳多孔小球柱：内径 3 毫米，长 0.8 米不锈钢管，内装 TDX-01 (60~80 目)。
 - (2) 分子筛柱：内径 3 毫米，长 2 米不锈钢管，内装 13X 分子筛 (60~80 目)。
4. 转化柱：内径 3 毫米，长 25 厘米 U 形不锈钢管，内装镍催化剂。
5. 除二氧化碳过滤管：内径 4 毫米，长 20 厘米，内装碱石棉。

试剂

1. 13X 分子筛 (60~80 目)：于 550°C 下活化二小时，

取出，置干燥器中，放 10~15 分钟后，立即装柱使用。

2. 一氧化碳标准气体（贮于小钢瓶中）：浓度为 6~20 毫克/立方米（约 5~20ppm）标准气体。

采样

用聚乙烯塑料袋或 100 毫升注射器，抽取现场空气洗 3~4 次，采气 100 毫升，密封进样口。

分析步骤

1. 色谱条件：

柱温：80℃。

转化炉温度：380±10℃。

检测器温度：130℃。

载气：氢，56 毫升/分。

助燃气：空气，540 毫升/分。

辅助气：氮，30 毫升/分。

2. 测定定量校正值和保留时间：将标准气钢瓶与六通阀相连，使用 3 毫升定量管，用标准气冲洗进样气路 3~4 次，然后转动六通阀，将定量管中标准气经碱石棉管滤去二氧化碳后，进入色谱柱和转化炉。测量色谱峰高和保留时间，重复三次，取平均值。用一氧化碳含量（微克）除以峰高（毫米）得定量校正值（微克/毫米），作为样品定量，以保留时间作样品的定性。

3. 样品测定：按测量定量校正值和保留时间的操作步骤。在同一条件下进样，得色谱图。从保留时间确认一氧化碳色谱峰，测量峰高，记录分析时的室温和大气压力。

计算

$$C = \frac{h \cdot k \cdot 1000}{V_0}$$

C—— 一氧化碳浓度，毫克/立方米。

h—— 一氧化碳的峰高，毫米。

k—— 一氧化碳定量校正值，微克/毫米。

V_0 —— 换算成标准状况下的进样体积，毫升。

注意事项

1. 测量大气中一氧化碳时，其峰前，有较大的空气峰干扰测定，为使空气峰宽度压缩，可选择适当载气流速。
2. 单用分子筛柱时，各峰顺序为：空气、甲烷、一氧化碳。而用分子筛和碳多孔小球串联柱时，各峰顺序为：空气、一氧化碳、甲烷。13×分子筛易吸水失效，每次用前需活化处理。
3. 用于去除二氧化碳的碱石棉有一定的吸附饱和度，久用后会失效，故需注意更换。

二、乙 醛

气相色谱法

原理

乙醛于低温下浓缩在 6201 担体上，然后加热解吸，经聚乙二醇 20M 柱分离，用氢火焰离子化检验器测定。

灵敏度为 0.05 毫克/立方米，(100 毫升气样)。

仪器

同丙烯醛气相色谱法，见 26 页

试剂

1. 丙酮：色谱纯。
2. 乙醛。

采样

用 100 毫升注射器，抽取现场空气洗 3~4 次后，采气 100 毫升，密封进气口。

分析步骤

1. 色谱条件：同丙烯醛气相色谱法。
2. 配制标准气体：以丙酮为外标物质配气。

配制方法：同丙烯醛气相色谱法，见 28 页。

3. 测定乙醛的相对重量响应值和相对保留时间。相对响应值可以从有关资料中查得，也可用下述方法测定，根据检测器的灵敏度，按上述方法分别配制一定浓度的丙酮和乙醛，各注入色谱柱中，分别记录其保留时间。然后精确配制乙醛和丙酮浓度比，为已知的混合标准气。取 1 毫升注入色谱柱中，记录相对保留时间和测量峰高，如此，重复三次，取其平均值。以外标气（丙酮）的重量响应值为 1，计算乙醛的相对重量响应值，作为样品定量。又以丙酮保留时间为 1，计算乙醛的相对保留时间，此作为样品定性。

4. 样品的测定：除定量方式按测量峰高计以外，其余均同丙烯醛气相色谱法，见 29 页

计算

$$C = \frac{h \cdot k \cdot 1000}{V_0 \cdot S}$$

C——乙醛浓度，毫克/立方米。

h——乙醛的峰高，毫米。

k——外标气（丙酮）定量校正值，微克/毫米。

S——乙醛的相对重量响应值。

V_0 ——换算成标准状况下的进样体积，毫升。

三、二甲苯

气相色谱法

原理

二甲苯于低温下浓缩在 6201 担体上，然后加热解吸，经邻苯二甲酸二壬酯及有机皂土柱分离，用氢火焰离子化检测器测定。

灵敏度为 0.01 毫克/立方米，（100 毫升气样）。

仪器

1. 注射器：磨口，100 毫升。
2. 气相色谱仪：氢火焰离子化检测器。
3. 色谱柱：内径 4 毫米、长 3 米不锈钢管，内装 1.5% 邻苯二甲酸二壬酯 + 1.5% 有机皂土/101 白色担体（60~80 目）。
4. 浓缩柱：内径 2 毫米 U 型不锈钢管，内装 25 毫米经 550℃ 处理 3 小时的 6201 担体（60~80 目）两端用玻璃棉堵塞。
5. 致冷器：将干冰和乙醇倒入小型保温瓶中，搅拌成粘稠状，温度约为 -78℃。
6. 加热器：温度控制在 $200 \pm 2^\circ\text{C}$ 。
7. 六通阀：同丙烯醛气相色谱法，见 27 页

试剂

二甲苯

邻二甲苯（色谱纯）。

间二甲苯（色谱纯）。