

第五章 大气监测

- 第一节 大气污染监测方案
- 第二节 采集方法和采样仪器
- 第三节 气态污染物的测定
- 第四节 颗粒物的测定

成都理工大学环境与土木工程学院 程温莹

第一节 大气污染监测方案

- 监测的目的
- 有关资料的收集
- 监测项目
- 监测网点的布设
- 采样时间和采样频率
- 采样方法和仪器
- 监测方法

制定大气污染监测方案所需资料

资料类别	内容
污染源分布及排放情况	污染源：类型、数量、位置、排放方式（排放持续的时间）等；
	污染物：主要污染物的种类、排放量。
气象资料	监测区域的风向、风速、气温、气压、降水量、日照时间、相对湿度、温度的垂直梯度和逆温层底部高度等资料。
地形资料	地形对当地的风向、风速和大气稳定情况等有影响，因此，是设置监测网点应当考虑的重要因素。监测区域的地形越复杂，要求布设监测点越多。
土地利用和功能分区情况	如工业区、商业区、混合区、居民区等。还可以按照建筑物的密度、有无绿化地带等作进一步分类。
人口分布及人群健康情况	监测区域的人口分布、居民和动植物受大气污染危害情况及流行性疾病等资料。

监测网点的布设

(一) 布设采样点的原则和要求

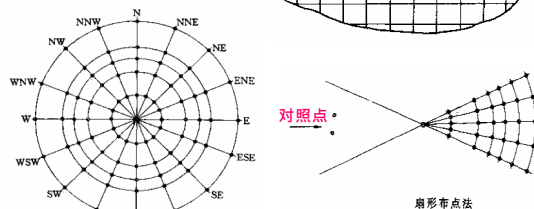
- 1、设在整个监测区域的高、中、低三种不同污染物浓度的地方。
- 2、在污染源比较集中，主导风向的下风向多设的采样点；上风向布设少量点作为对照。
- 3、工业、人口较密集的城区和工矿区及污染物超标地区，适当增设采样点。
- 4、采样点周围的干扰尽可能少。
- 5、各采样点的设置条件要尽可能一致或标准化，使获得的监测数据具有可比性。
- 6、采样高度根据监测目的而定。

(二) 采样点数目

- 在一个监测区域内，采样点设置数目是与经济投资和精度要求相应的一个效益函数，应根据监测范围大小、污染物的空间分布特征、人口分布及密度、气象、地形及经济条件等因素综合考虑确定。

(三) 布点方法

- 1. 功能区布点法
- 2. 网格布点法
- 3. 扇形布点法
- 4. 同心圆布点法



五、采样时间和采样频率

(一) 提高采样时间的方法

- 增加采样频率
- 使用自动采样仪器进行连续自动采样

(二) 采样时间和频率

- 大气采样时间和频率
- 大气降水采样时间和频率

大气采样时间和频率

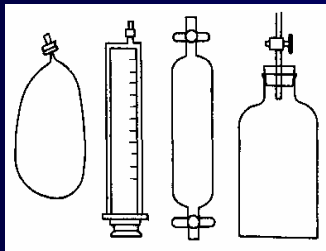
监测项目	采样时间和采样频率
二氧化硫	隔日采样，每次采样连续24h±0.5h，每月14~16d，每年12个月
氮氧化物	隔日采样，每次采样连续24h±0.5h，每月14~16d，每年12个月
总悬浮颗粒物	隔日采样，每天24h±0.5h连续监测，每月监测5~6d，每年12个月监测
灰尘自然沉降量	每月(30±1)d监测，每年12个月监测
硫酸盐化速率	每月(30±1)d监测，每年12个月监测

监测方法

- 目前我国大气环境污染监测包括80个监测项目，149个监测方法，并将这些方法分为国标、推荐和试行三类。
- 在大气污染监测中，应用最多的方法还属分光光度法和气相色谱法。

第二节 大气样品的采集方法及原理

一、采集方法



- 采样方法
- 塑料袋采样
- 注射器采样
- 采气管采样
- 真空瓶采样

真空瓶采样实际采样体积应根据剩余压力进行计算：

当用闭口压力计测量剩余压力时，现场状态下的采样体积按下式计算：

$$V = V_0 \times \frac{P - P_B}{P}$$

- 式中：
V—现场状态下的采样体积(L)；
V₀—真空采气瓶容积(L)；
P—采样点大气压力(kPa)；
P_B—闭管压力计读数(kPa)

当用开管压力计测量采气瓶内的剩余压力时，现场状态下的采样体积按下式计算：

$$V = V_0 \times \frac{P_K}{P}$$

- 式中：
P_K—开管压力计读数(kPa)；
其余符号意义和单位同前。



(二) 富集(浓缩)采样法

特点：

- 大气中的污染物质浓度一般都比较低(ppm-ppb数量级)，直接采样法往往不能满足分析方法检测限的要求，故需要用富集采样法对大气中的污染物进行浓缩。
- 富集采样时间一般比较长，测得结果代表采样时段的平均浓度，更能反映大气污染的真实情况。

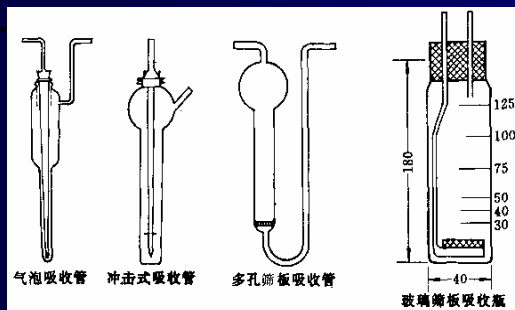
1、溶液吸收法

- (1) 方法原理：采样时用抽气装置将欲测空气以一定流量抽入装有吸收液的吸收管(瓶)。采样结束后，倒出吸收液进行测定，根据测得结果及采样体积计算大气中污染物的浓度。
- 该方法是采集大气中气态、蒸气态及某些气溶胶态污染物质的常用方法。

(2) 影响吸收效率的主要因素：

- 溶液对样气的吸收速度。欲提高吸收速度，必须根据被吸收污染物的性质选择效能好的吸收液。常用的吸收液有：水、水溶液和有机溶剂等。按照它们的吸收原理可分为两种类型：
 - 气体分子溶解于溶液中的物理作用。
 - 吸收原理是基于发生化学反应。
- 被采气体与吸收液接触面积。显然接触面积越大吸收效率越高。增大接触面积的有效措施是选用结构适宜的吸收管(瓶)。

(3) 吸收管的类型



2、填充柱阻留法

- 方法原理：填充柱是用一根长6-10cm、内径3-5mm的玻璃管或塑料管，内装颗粒状填充剂制成。采样时，让气样以一定流速通过填充柱，则欲测组分因吸附、溶解或化学反应等作用被阻留在填充剂上，达到浓缩采样的目的。采样后，通过解吸或溶剂洗脱，使被测组分从填充剂上释放出来进行测定。
- 填充柱类型
吸附型、分配型、反应型

硫酸盐化速率试样的采集

- 排放到大气中的二氧化硫、硫化氢、硫酸蒸气等含硫污染物，经过一系列氧化演变和反应，最终形成危害更大的硫酸雾和硫酸盐雾的过程称为硫酸盐化速率。常用的采样方法有二氧化铅法和碱片法。

空气中氟化物采集

- 石灰滤纸法经石灰悬液浸渍过的滤纸与空气中的氟化物反应生成氟化钙或氟硅酸钙，被固定在滤纸上，以酸溶解后，用氟离子电极测定。

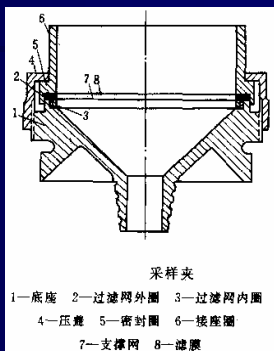
3、滤料阻留法

(1) 方法原理

• 将过滤材料放在采样夹上，用动力装置抽气时，空气中的颗粒物就被阻留在滤料上。然后称量滤料上颗粒物的重量，并据采样的体积，即可计算出空气中颗粒物的浓度。

(2) 影响其采样效率的因素：

- 滤料的性质
- 采样的速度
- 颗粒物的大小



(3) 滤料类型 (常用滤料)

类型	滤料名称	材料	特点	应用
纤维状滤料	滤纸	由纯净的植物纤维素浆制成	许多粗细不等的天然纤维素相重叠在一起，形成大小和形状都不规则的孔隙，但孔隙较少，通气阻力大。滤纸的吸水性强。	金属尘粒的采集，不利于用重量法测定颗粒性物质。
	玻璃纤维滤膜	由超细玻璃纤维制成	具有较小的不规则孔隙，耐高温、耐腐蚀、吸湿性小、通气阻力小，采集效率高。	采集大气中的飘尘，可用溶剂提取采集在它上面的有害组分进行分析。
	过氯乙烯滤膜聚苯乙炔滤膜	由合成纤维制成	通气阻力是目前滤膜中最小的，并可用有机溶剂溶成透明溶液。	进行颗粒物分散度及颗粒物中化学组分的分析。
微孔滤膜	微孔滤	硝酸(或醋酸)纤维素等基质交联而成	孔径细小、均匀，重量轻，金属杂质含量极低，溶于多种有机溶剂。	按需要可选择不同孔径膜采集气溶胶常用孔径0.8μm的膜，尤其适用于采集分析金属气溶。
	核孔滤膜	聚砷酸酯薄膜覆盖在铝箔上，用中子流轰击，使铝箔分裂产生的碎片经过薄膜形成微孔，再经化学腐蚀处理制成。	膜薄而光滑，机械强度高，孔径均匀，不亲水。	适用于精密的重量分析，但因微孔呈圆柱状，采样效率较微孔滤膜低。
	银薄膜	由微细的银粒烧结制成	具有与微孔滤膜相似的结构，能耐400℃高温，抗化学腐蚀性强。	适用于采集酸、碱气溶胶及含煤焦油、沥青等挥发性有机物的气样。

4、低温冷凝法

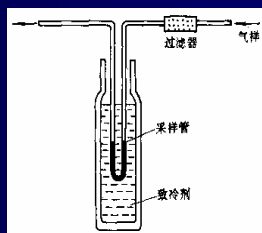
(1) 方法原理

低温冷凝采样法是将U形或蛇形采样管插入冷阱中，当大气流经采样管时，被测组分因冷凝而凝结在采样管底部。如用气相色谱法测定，可将采样管与仪器进气口连接，移去冷阱，在常温或加热情况下气化，进入仪器测定。

(2) 致冷方法

- 致冷剂法
- 半导体致冷器法

(3) 特点



5、静电沉降法

- 该法常用于气溶胶的采样。空气样品通过高压电场时，气体分子电离所产生的离子附着在气溶胶粒子上，使微粒带电荷，此带电粒子在电场作用下，就沉降到收集电极上。分析时将收集在电极表面的沉降物质洗下，即可得到试样。

(三) 无动力采样法

- 1、自然积集法 这种方法是利用物质的自然重力、空气动力和浓差扩散作用采集大气中的被测物质，不需要动力设备，简单易行，且由于采样时间长，测定结果能较好反映大气的污染情况。

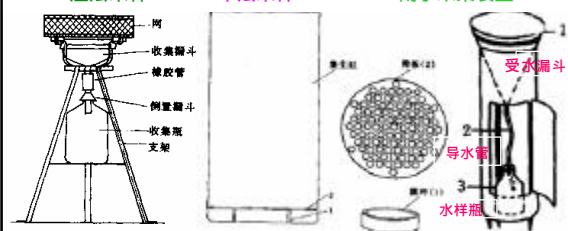
• (1) 降尘试样采集

湿法采样

干法采样

(2) 降水试样的采集

雨水采集装置



2、扩散法

- 原理：利用有机物分子自身扩散作用来完成采样。

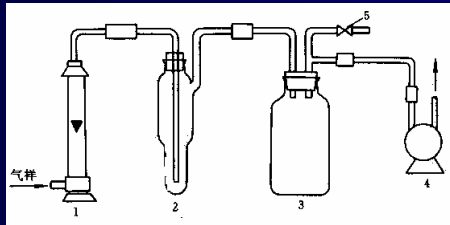
$$M = \frac{DA}{L} C_1 t$$

- 应用：空气中有有机蒸气采集
- 如襟章式采样器：在室内或生产车间内，为测定挥发性有机物(VOCs)对个人的暴露程度，可用该法(似活性炭吸附法作无动力)采样。

二、采样仪器

(一) 组成部分

收集器 流量计 采样动力



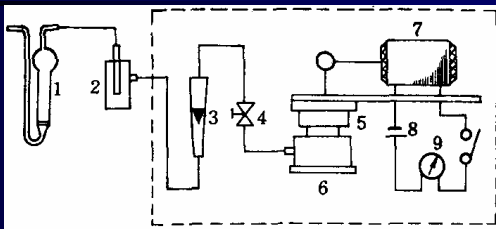
(二) 专用采样装置

- 将收集器、流量计、抽气泵及气样预处理、流量调节、自动定时控制等部件组装在一起，就构成专用采样装置。

1. 大气采样器

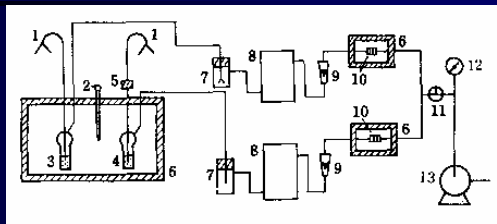
- 用于采集大气中气态和蒸气态物质（采样流量为0.5–2.0L/min）。
- 商品仪器如GS-3型、QG-B型、DK-2A型、DQ-3B型等大气采样器。

便携式采样器工作原理图



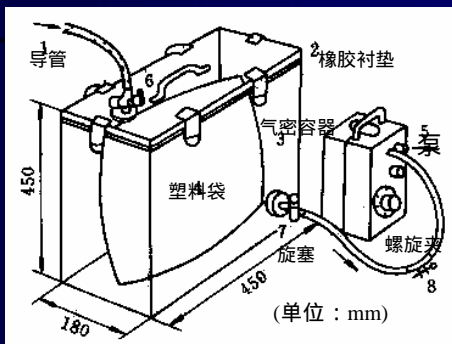
1. 吸收管, 2. 滤水阱, 3. 流量计, 4. 流量调节阀, 5. 抽气泵, 6. 稳流器, 7. 电动机, 8. 电源, 9. 定时器

恒温恒流采样器工作原理图



1. 进气口, 2. 温度计, 3. 二氧化硫吸收瓶, 4. 氮氧化物吸收瓶, 5. 三氯化铬-砂子氧化管, 6. 恒温装置, 7. 滤水阱, 8. 干燥器, 9. 转子流量计, 10. 尘过滤膜及限流孔, 11. 三通阀, 12. 真空表, 13. 泵

塑料袋直接采样装置



2. 颗粒物采样器

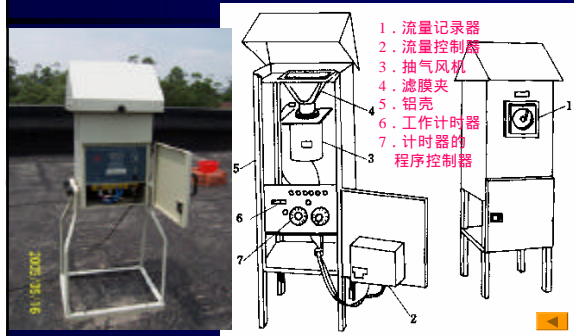
- (1) 总悬浮颗粒物采样器：
 - 大流量采样器 (1.1–1.7m³/min)
 - 中流量采样器 (50–150L/min)
 - 小流量采样器 小于30L/min)

- (2) 可吸入颗粒物 (飘尘) 采样

3. 沉积物自动采样装置

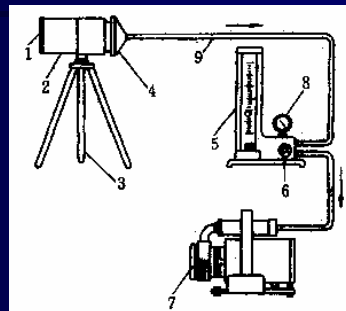
4. 个体剂量器

大流量采样器结构示意图

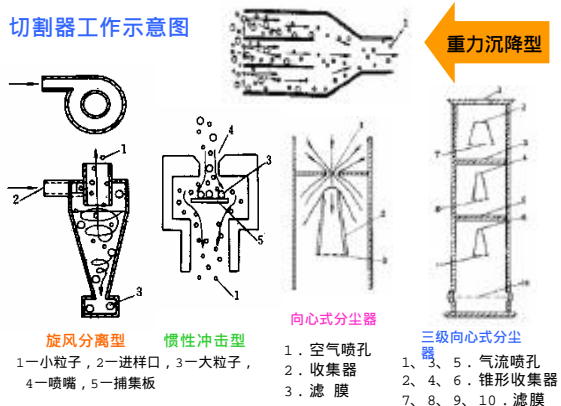


小流量采样器

- 1—空气样进口口
- 2—切割器
- 3—支架
- 4—滤膜夹
- 5—温度计
- 6—流量调节阀
- 7—抽气风机
- 8—压力计
- 9—导管



切割器工作示意图

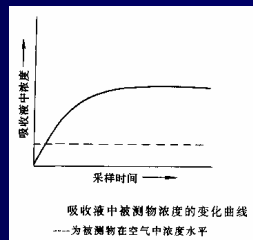


三、采样效率

- (一) 定义：一个采样方法或一种采样器的采样效率是指在规定的采样条件(如采样流量、污染物浓度范围、采样时间等)下所采集到的污染物质占其总量的百分数。

$$K = \frac{\text{总进入量} - \text{总漏穿量}}{\text{总进入量}} \times 100\%$$

- 式中，总进入量和总漏穿量指在采样时段内的气样中被测对象物进入和逸出采样器的总量。



(二) 采集气态和蒸气态污染物质效率的评价方法

1. 绝对比较法

- 精确配制一个已知浓度为 c_0 的标准气体，用所选用的采样方法采集，测定被采集的污染物浓度(c_1)，其采样效率(K)为：

$$K = \frac{c_1}{c_0} \times 100\%$$

2. 相对比较法

- 配制一个恒定的但不要求知道待测污染物准确浓度的气体样品，用2-3个采样管串联起来采集所配制的样品。采样结束后，分别测定各采样管中污染物的浓度，其采样效率(K)

$$K = \frac{c_1}{c_1 + c_2 + c_3} \times 100\%$$

• 式中 c_1 、 c_2 、 c_3 —分别为第一、第二和第三个采样管中污染物的实测浓度。

(三) 采集颗粒物效率的评价方法

- 采集颗粒数效率，即所采集到的颗粒物粒数占总颗粒数的百分数。
- 质量采样效率，即所采集到的颗粒物质量占颗粒物总质量的百分数。