

第三节 气态和蒸气态 污染物质的测定

- 大气中污染物浓度表示方法
- 二氧化硫的测定
- 氮氧化物的测定
- 一氧化碳的测定

成都理工大学环境与土木工程学院 程温莹

一、大气中污染物浓度表示方法

1、污染物浓度表示方法

- 单位体积内所含污染物的质量数 (mg/m^3 或 $\mu\text{g}/\text{m}^3$)
 - 污染物体积与气样总体积的比值 (ppm或ppb)
 - 两种单位可以相互换算，其换算式如下：
- 例1：已知CO浓度为 $3\text{mg}/\text{m}^3$ ，分子量为28，换算成ppm $C_p = \frac{22.4}{28} \times 3 = 2.4 (\text{ppm})$
- 例2：已知SO₂浓度为2ppm，分子量为64，换算成 mg/m^3 $C = \frac{64 \times 2}{22.4} \times 3 = 5.71 (\text{mg}/\text{m}^3)$

2、气体体积换算

根据气体状态方程，换算式如下：

$$V_0 = V_t \times \frac{273}{273+t} \times \frac{P}{101.325}$$

二、二氧化硫的测定

(一) 分光光度法

- 四氯汞钾溶液吸收-盐酸副玫瑰苯胺分光光度法
- 钼试剂分光光度法

(二) 紫外荧光法

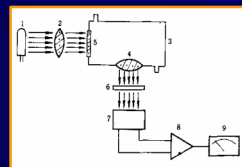
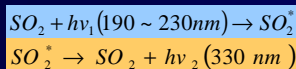
(三) 恒电流库仑滴定法

(四) 溶液电导法

(二) 紫外荧光法

SO₂监测仪荧光计工作原理

- 由光源发射的脉冲紫外线经激发光滤光片 (光谱中心220nm) 进入反应室，SO₂分子在此被激发产生荧光，即

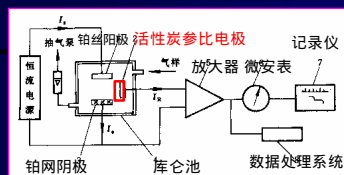


SO₂监测仪荧光计

- 经发射光滤光片 (光谱中心330nm) 投射到光电倍增管上，将光信号转换成电信号，经电子放大系统等处理后直接显示浓度读数。
- 1. 紫外光源，2、4. 透镜，3. 反应室，5. 激发光滤光片，6. 发射光滤光片，7. 光电倍增管，8. 放大器，9. 指示表。

(三) 恒电流库仑滴定法

库仑滴定式SO₂监测仪工作原理



- 发送池两电极上的反应为：
阳极： $3I^- \rightarrow I_3^- + 2e^-$ 阴极： $I_3^- + 2e^- \rightarrow 3I^-$
如果进入库仑池的气样中不含SO₂，库仑池又无其他反应，则参比电极无电流输出。
- 如果气样中含SO₂，则与溶液中的碘发生下列反应：
 $SO_2 + I_2 + 2H_2O \rightarrow SO_4^{2-} + 2I^- + 4H^+$

当气样以固定流速连续地通入库仑池时，则参比电极电流和SO₂量(P)间的关系如下：

$$P = \frac{I_R M}{96500 n} = 3.32 \times 10^{-4} I_R$$

• 式中：P—每秒进入库仑池的SO₂量 ($\mu\text{s}/\text{s}$)；I_R—参比电极电流 (μA)；M—SO₂分子量 (64)；n—参加反应的SO₂每个分子的电子变化数。

- 设通入库仑池的气样流量为F(L/min)；气样中SO₂浓度为C ($\mu\text{g}/\text{L}$)，则每秒进入库仑池的SO₂量为：

$$P = \frac{CF}{60}$$

- 则

$$C = \frac{3.32 \times 10^{-4} I_R \times 60}{F} \approx 0.02 \frac{I_R}{F}$$

- 若F=0.25L/min, 故 **C = 0.08 I_R**

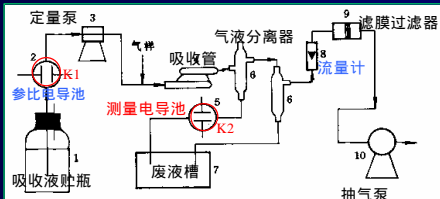
(四) 溶液电导法

- 1、原理 用酸性过氧化氢溶液吸收气样中的二氧化硫，所生成的硫酸使吸收液电导率增加，其增加值决定于气样中 SO_2 含量，故通过测量吸收液吸收 SO_2 前后电导率的变化，就可以得知气样中 SO_2 的浓度。

2、电导式 SO_2 自动监测仪

- 有间歇式：测量结果为采样时段的平均浓度；
- 连续式：测量结果为不同时间的瞬时值。

3、特点



三、氮氧化物(NO_x)的测定

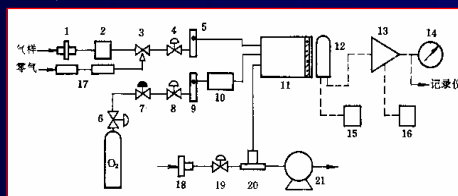
- (一) 盐酸萘乙二胺分光光度法
- (二) 化学发光法
- (三) 原电池库仑滴定法

(一) 盐酸萘乙二胺分光光度法

- 原理 用冰乙酸、对氨基苯磺酸和盐酸萘乙二胺配成吸收液采样，大气中的 NO_2 被吸收转变成亚硝酸和硝酸，在冰乙酸存在条件下，亚硝酸与对氨基苯磺酸发生重氮化反应，然后再与盐酸萘乙二胺偶合，生成玫瑰红色偶氮染料，其颜色深浅与气样中 NO_2 浓度成正比，可用分光光度法进行测定。
- 特点 该方法采样和显色同时进行，操作简便，灵敏度高，是国内外普遍采用的方法。

(二) 化学发光法

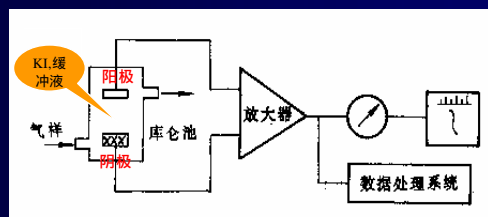
- 1、原理
- 2、化学发光 NO_x 监测仪工作原理
- 3、方法特点



1、18. 尘埃过滤器，2. NO_2 - NO 转换器，3、7. 电磁阀，4、6、19. 针形阀，5、9. 流量计，8. 膜片阀，10. O_3 发生器，11. 反应室及滤光片，12. 光电倍增管，13. 放大器，14. 指示表，15. 高压电源，16. 稳压电源，17. 零气处理装置，20. 三通管，21. 抽气泵

(三) 原电池库仑滴定法

- 1、原电池库仑滴定法测定 NO_2 原理



- 2、特点

四、一氧化碳的测定

(一) 非分散红外吸收法

- 1、原理 当 CO 、 CO_2 等气态分子受到红外辐射($1-25\ \mu\text{m}$)照射时，将吸收各自特征波长的红外光，引起分子振动能级和转动能级的跃迁，产生振动-转动吸收光谱，即红外吸收光谱。在一定气态物质浓度范围内，吸收光谱的峰值(吸光度)与气态物质浓度之间的关系符合朗伯-比尔定律，因此，测其吸光度即可确定气态物质的浓度。

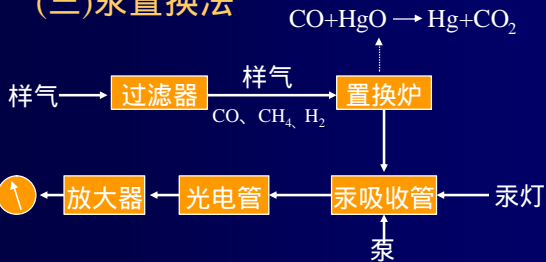
2、特点

- 3、非分散红外吸收法 CO 监测仪



(二) 气相色谱法

(三) 汞置换法



第四节 颗粒物的测定

- 总悬浮颗粒物 (TSP) 的测定
- 可吸入尘 (飘尘, IP) 的测定
- 自然降尘的测定
- 空气中颗粒物组成分析

一、总悬浮颗粒物 (TSP) 的测定

- 测定原理为用抽气动力抽取一定体积的空气通过已恒重的滤膜，则空气中的悬浮颗粒物被阻留在滤膜上，根据采样前后滤膜重量之差及采样体积，即可计算TSP的质量浓度。滤膜经处理后，可进行化学组分分析。

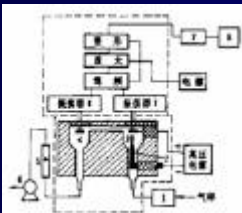
二、可吸入尘 (飘尘, IP) 的测定

(一) 重量法

- 根据采样前后滤膜重量之差及采样体积，可计算出飘尘的浓度。
- 根据采样流量不同，分为大流量采样重量法和小流量采样重量法。

(二) 压电晶体振荡法

该法以石英谐振器为测定飘尘的传感器（如图），其工作原理：当有气样进入仪器时， $f = K \sqrt{M}$ ，设大气中飘尘浓度为C(mg / m³)，采样流量为Q(m³ / min)，采样时间为t(min)，则 $M = CQt$ ，代入上式， $f = KCQt$ ，因实际测量时Q、t值均已固定，故： $C = A \cdot f$



1. 大粒子切割器
 2. 放电针
 3. 测量石英谐振器
 4. 参比石英
 5. 流量计
 6. 抽气泵
 7. 浓度计算
 8. 显示器
- 石英晶体飘尘测定仪

(三) 射线吸收法

方法原理

- 将大气中的PM₁₀颗粒捕集在滤纸上，根据滤纸和附在其上的颗粒层对射线的吸收程度，可求出大气中PM₁₀的浓度。
- 穿过的射线强度与滤纸上集尘间存在如下关系：

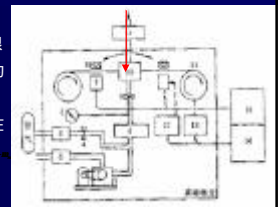
$$I = I_0 \exp(-m_m X_m)$$

- 实测的PM₁₀颗粒物的质量为：

$$X_m = \frac{QrC}{A}$$

- 由上两式得：

$$C = \frac{A}{m_m Qr} (\ln I_0 - \ln I)$$



PM₁₀自动测定装置 (射线吸收型)

1. 真空计；2. 3. 过滤器；4. 电磁阀；5. 泵；6. 确定流量装置；7. 检出器；8. 放射源；9. 电磁阀；10. 捕集器；11. 滤纸；12. 检出器输送机构；13. 滤纸输送机构；14. 切割器；15. 监测记录器；16. 程序控制器

三、自然降尘量的测定

- 常用重量法测定
- 降尘量计算公式：

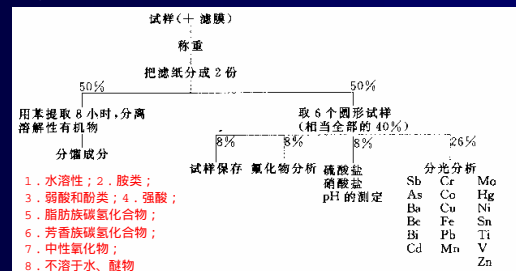
$$\text{降尘量} [t/(Km^2 \cdot \text{月})] = \frac{W_1 - W_0 - W_2}{ns} \times 30 \times 10^4$$

式中：W₁—尘+坩锅重量，g
 W₂—加入硫酸铜的干重，g
 W₀—坩锅重量，g
 S—集尘缸口的面积，cm²
 n—采样的天数（精确到0.1天）

四、空气中颗粒物组成分析

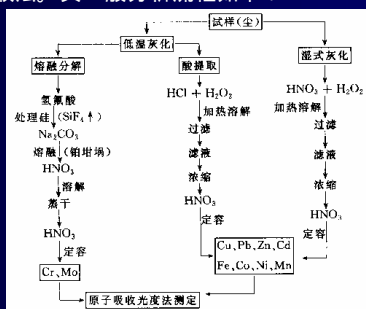
（一）颗粒物组成的分化及分析程序

- 1、降尘组分的分化及分析程序：见教材
- 2、空气颗粒物中各组分的分划



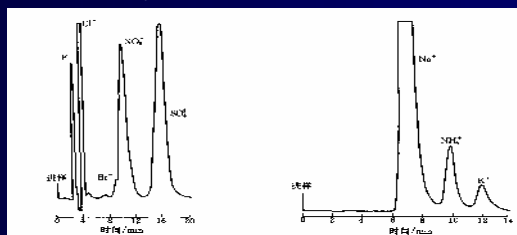
（二）颗粒物中重金属分析

- 分析颗粒物中重金属含量的最常用方法是原子吸收法。其一般分析流程如下：



（三）颗粒物中无机离子分析

- 分析颗粒物中所含无机离子的理想方法是离子色谱法。
- 基本程序：颗粒物经用热水沥取1.5h后，即可进样离子色谱仪进行测定。



（四）颗粒物中有机物分析

- 颗粒物中所含有机组分很复杂，所以经常测定的项目之一是非专一性的“苯提取物量”。颗粒物有机组分中受到普遍重视的是多环芳烃，如苯并[]芘是包括空气在内的各环境要素中广泛存在的强致癌物，也是目前颗粒物中主要受测的有机对象物。