



中国酸沉降综合影响 观测研究项目手册



中国环境科学研究院

EMEP 采样和化学分析手册

1 引言

“欧洲空气污染物长距离输送监测与评估合作计划”(EMEP)起始于 1977 年,它是在酸沉降对环境的影响日益受到关注的背景下启动的,并由联合国欧洲经济委员会(ECE)资助。今天,EMEP 已经成为远程跨国界空气污染协议合作的重要组成部分。

EMEP 的主要目标是为各国政府提供有关空气污染物浓度和沉降方面的信息,以及对污染物远距离迁移和跨国界通量的定量描述和定性分析。计划包括三个主要部分:即排放数据、空气和降水质量监测和大气扩散模式。各项工作由三个国际中心负责协调:两个中心负责模型模拟,另一个化学协调中心负责化学监测方面的合作。

本手册提供了 EMEP 监测网络推荐的标准采样和化学分析方法。各项方法和程序基本上得自 EMEP 的开发过程和经验,同时也参考了相似的北美计划、世界气象组织以及许多研究计划和 EMEP 研讨会的有益经验。

EMEP 中的测量均在国家实验室进行,并向 CCC 的一个共享数据库报告结果。经验表明测量活动应该尽可能标准化,这样得到的数据有足够的质量保证且适合与模式计算,趋势计算和其他统计学评估方法得出的结果进行比较。另外,质量保证应适用国家级水平并由 CCC 负责实施,以保证合格的数据质量。这一要求适用于单个样品,对长期收集得到的数据,例如季度和年度的平均值和趋势值更显必要。尤为重要的是要避免使系统产生过高或过低结果的误差,数据质量上不明确的时间性变化会使趋势分析出现问题。

对大多数方法而言,为满足必要的质量保证应使用简单而可靠的技术,使用参数详尽的设备并且使用对照样品进行化学分析。

对诸如 EMEP 的测量网络,地点的选取非常重要,采样点的确定应取决于测量的目的。对 EMEP 而言,地点的选取必须保证该地的空气质量和降水能够代表一个较大的区域。为保证采样点的代表性,必须避免局地源的影响和污染。

在 EMEP 执行期间,随着化学分析仪器的的发展,对相当多的技术作了改进。

表 1.1 EMEP 监测计划和手册推荐的测量方法

待测成分	测量时间	测量频率	现场采样方法	实验室分析方法
气体:				
SO ₂	24h	每天	KOH 浸泡滤膜	离子色谱(IC)/(钍)
NO ₂	24h	每天	NaI 浸泡玻璃材料	离子色谱(IC)/Griess 法
O ₃	已存入的 1 平均值	连续	紫外吸收法	
HNO ₃	24h	每天	扩散吸收采样器	离子色谱(IC)/减量 Griess 法
NH ₃	24h	每天	扩散吸收采样器	离子色谱(IC)/靛酚蓝
低碳氢化合物 C2 - C7	10 - 15min	每周 2 次	不锈钢瓶	气相色谱(GC)
酮和醛(VOC)	8	每周 2 次	2,4 - 二硝基苯肼吸收 (DNPH)	高性能液相色谱(HPLC)
汞	24h	每周	金制捕集器	冷蒸汽原子荧光光谱法 分析(CVAFS)

续表

待测成分	测量时间	测量频率	现场采样方法	实验室分析方法
颗粒物:				
SO ₄ ²⁻	24h	每天	气溶胶过滤器	离子色谱(IC)/(钍)
NO ₃ ⁻	24h	每天	扩散吸收采样接气溶胶过滤器	离子色谱(IC)/减量 Griess 法
NH ₄ ⁺	24h	每天	扩散吸收采样接气溶胶过滤器	离子色谱(IC)/靛酚蓝
Na ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , K ⁺ , Cl ⁻	24h	每天	气溶胶过滤器	离子色谱(IC)/AAS/AES
PM ₁₀	24h	每天	EN 12341	微平衡
PM _x	24h	每天	待定	微平衡
矿物尘	24h	每天	EN 12341	INAA, PIXE, XRF
EC 和 OC	24h	每天	EN 12341	热解吸氧化
OC-speciation	24h	每周 1 次	EN 12341	LC - MS
Cd, Pb(一类污染物)	每周	每周	EN 12341	ICP - MS/GF - AAS
Cu, Zn, As, Cr, Ni (二类污染物)	每周	每周	EN 12341	ICP - MS/GF - AAS
气体 + 颗粒物:				
HNO ₃ (气体) + NO ₃ ⁻ (颗粒)	24h	每天	串级过滤器	离子色谱(IC)/减量 Griess 法
NH ₃ (气体) + NH ₄ ⁺ (颗粒)	24h	每天	串级过滤器	离子色谱(IC)/(钍)
POPs (PAH, PCB, HCB, chlordane, lindane, α - HCH, DDT/DDE)	待定	待定	聚亚安酯取样器	GC - MS
降水:				
降水量	24h(每周)	每天(每周)	雨量计量器	重量法
SO ₄ ²⁻	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	离子色谱(IC)
H ⁺	24(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	滴定
pH	24(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	PH 计
NH ₄ ⁺	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	离子色谱(IC)/靛酚蓝
NO ₃ ⁻	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	离子色谱(IC)/减量 Griess 法
Na ⁺	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	IC/AES
Mg ²⁺	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	IC/AAS
Cl ⁻	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	离子色谱(IC)/硫氰酸盐
Ca ²⁺	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	(IC/AAS)
K ⁺	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	IC/AES
电导率	24h(每周)	每天(每周)	仅仅湿法	Cond - meter
Cd, Pb(一类污染物)	每周	每周	仅仅湿法	ICP - MS/GF - AAS
Cu, Zn, As, Cr, Ni (二类污染物)	每周	每周	仅仅湿法	ICP - MS/GF - AAS
Hg ²⁺	每周(一次 采样)或 每月(二次 采样)	每周 (或每月)	仅仅湿法, IVL 取样器	CV - AFS
POPs (PAH, PCB, HCB, chlordane, lindane, α - HCH, DDT/DDE)	待定	待定	仅仅湿法	

2 选址标准

2.1 对某一地区内代表性的考虑

采样和测量地点的选取应使其能够代表一个较大的区域。该区域的大小取决于空气和降水质量的变化程度,以及富集和沉降地区所需要的空间分辨率。城市和工业区及其邻近地区不能作为采样测量地点,因为这些地区仅构成 EMEP 覆盖面积的很小一部分,并且这些地区的高浓度是由于国家范围的排放造成的。而 EMEP 旨在为参与的各方提供空气污染物富集和沉降的信息以及对污染物远距离传播和跨国界通量的定量描述和定性分析。

有代表性地点所在地区的面积应该大于评估空气污染物远距离传播和沉降所用的大气扩散模式的分辨率。迄今为止 EMEP 模式和排放调查所采用的网格量度是 $150 \times 150 \text{ km}^2$, 在一些模式中该空间分辨率已提高到 $50 \times 50 \text{ km}^2$ 。

在影响某一地区空气质量的排放源主要位于该地区之外时,选址主要考虑的是其毗邻环境的影响和在 20km 内的排放源。这些局地源不应该影响该处空气中被测物的浓度和降水化学数据的代表性,即应对这些影响进行评估并与测量值作比较以排除其影响。在实践中,在邻近的 100m 范围内不能有二氧化硫和二氧化氮排放源,2km 范围内排放源的年排放量应小于 100kg,20km 范围内排放源的年排放量应小于 1000kg。另外,当地的气象条件,如主要风向和停滞空气的形成等也应考虑在内。

如果采样和测量点位于主要排放源所在地区内,情况就变得更加复杂。原则上,位于这种地区的特殊采样和测量点的代表性可以通过模式计算来确认,只要模式适当且有足够详细的排放源和气象学资料。由于排放的分布不均匀,地面水平的浓度是偏态分布的,典型特征是中值浓度低于地区平均浓度。在一个给定的网格区内,空气中浓度的变化是由以下原因造成的,如控制扩散和水平对流的气象学参数的短期随机波动;降水过程的影响和与地表的相互作用;以及长期的对主要排放源的暴露程度不同等。Seilkop (1994) 假定美国东部 6 个地区的一组 3~5 个相邻采样和测量点能够反映其空间代表性,在此基础上他用这些点的日测量值确定这些测量值的置信度为 95%。正如预料的那样,对于那些主要二氧化硫来源是大型电厂的地区,二氧化硫浓度每天的变化相当大。在这种情况下没有哪一个点能够反映该地区日常意义上的平均值。在 Passau 召开的 EMEP - WMO 研讨会上发表的一些论文 (EMEP/CCC-报告 2/94) 也指出用现有的模式去解释或预测个别点的日个别高浓度值是有困难的。但是在相对长期的基础上,网格间的变化程度一般要小得多。因此那些位于大型排放源所在地区的采样和测量点其代表性应仅限于月度或年度平均水平上。

对于诸如硫酸盐气溶胶和臭氧这样的二次污染物,采样和测量点的代表性比较容易满足。

由于氨的排放主要与动物饲养和农业活动有关,所以它的问题比较特殊。动物的圈养、厩肥的储存和施用、牲畜放牧等都是重要的排放源,因而在采样和测量点邻近环境中应避免存在这类活动。

对降水而言,局地二氧化硫和二氧化氮排放源一般影响不大,但应避免尘和氨的排放

源。即使只使用湿式收集器,多尘的环境也会产生严重的污染问题。

EMEP 质量保证计划(Schaug, 1998)给出了详细说明与排放源最小距离要求的指南。这些数据源自于相近的北美监测计划指南文件。表 2.1 中列出了这些推荐值。

表 2.1 排放源和污染源的最小距离

污染源类型	最小距离	备注
大型污染源(城镇,电厂,主要高速公路)	50km	视主要风向而定
小规模家用燃煤,燃油或燃烧木材取暖造成的污染	100m	在最小距离上只可以有一个排放源
辅路	100m	至多每天过往 50 辆机动车
主路	500m	至多每天过往 500 辆机动车
施用厩肥,圈养动物	2km	视动物数量大小和施肥农田或牧场面积大小而定
在施过肥的牧场上放牧	500m	视动物数量大小和施肥农田或牧场面积大小而定

表 2.1 给出的距离要求应视作指导性要求,基于当地气象条件和地形条件以及上述活动可能造成的排放等因素,还必须对局地排放对采样和测量点空气和降水化学参数造成的影响进行评估。

2.2 对地形特点代表性的考虑

采样和测量点的代表性还应考虑到空气气团造成的影响。应该避免选择山谷和其他一些在逆温条件下易于形成停滞气团的地点,也应避免选在山峰和山口(气压谷)处。理想的情形是选择一个位于起伏适度地形的充分暴露点,或者,如果不得不选择山谷,应该选点于山谷侧面最显著的夜间逆温层之上。由于陆海风效应会造成的每日风向变化,应避免选择每日风向变化显著的沿海地点。植被是许多空气污染物的汇点,因而避免选择植被掩蔽的地点是十分重要的,例如,选点在树丛附近而风从特定方向吹过时就会导致污染物浓度降低。

为保证降水样品在较大范围内的代表性,采样点的选择和降水收集器位置的正确选择也非常重要。收集器不应该暴露于强风中,也不应该被高大的树木或建筑物所掩蔽。以常规气象降水计量仪测量的某地的年降水量与在国家降水监测网中邻近测量点的测量值不应有明显差别,且日降水量也应与邻近的测量点所测数值相互关联。

采样器的安放应遵循 WMO 降水计量仪安放位置要求(WMO, 1971)。其安放点不应有障碍物,例如在降水收集器边缘向上 30 度范围内不应有树木,建筑物,栅栏等遮蔽;其周围地形特点不应引起上升或下降的气流。

来自采样点紧邻环境的壤尘颗粒物的沉降可能会造成污染。应避免在距离碎石路,耕作的农田和牧场空地 100m 至 1km 范围内选点。地表覆盖物最好是低矮草皮。

2.2.1 技术设备

空气采样和监测设备需要一个小的建筑或工棚以及电力供给。放置泵和控制设备的房间最好恒温在 20℃ 左右。必须为样品保存配备一台冰箱。数据记录器记录的臭氧测量值需要一条电话线以使经调制解调器传送至中心数据库。可以乘车进入该地点的权利限于直接负责采样和测量的人员。

2.2.2 技术文件

有关土地使用、紧邻环境的地形学资料和气象条件(风向,气候数据)资料应以地图、表格和图表的形式给出。

附近 20km 内的排放源资料同样是必须的。

为评估某一采样和测量点的代表性,一般来说需要有关其相同地区的几个点的空气和降水资料。如果有这些空气污染物排放源的详细数据,上述资料可以通过精密数学模型来给出。另一种办法是在限定时间内对几个点同时进行测量。目前已有简单而相对经济的技术,即使用被动采样器,对二氧化硫,二氧化氮和氨的长期平均浓度进行测定。对于降水来说,为确定某一采样和测量点的代表性,可以在其相同地区收集若干点的周基或月降水样品以作比较。

2.2.3 采样和测量点间的距离

在 EMEP 监测网中相邻点间的最远距离应慎重考虑。该值仍有赖于所用模式的分辨率和富集地区大范围传输,转化和沉降效应造成的空间梯度。所测的欧洲空气污染物浓度的(空间)相关性呈现高度的各向异性,取决于排放源的位置和强度,风向,地形以及不同污染物的物理和化学性质。EMEP 管理局最近一项评估结果建议在欧洲中心地带其空间相关性为 150 ~ 200km,而那些受 500km 以外污染源影响的地区为 300km。对年平均浓度值的空间协方差分析显示年与年间的协方差变化程度更大,但通常在 300 ~ 600km 之间。

2.3 参考文献

WMO (1971) Guide to meteorological instrument and observing practices. Geneva, World Meteorological Organization (WMO No. 8 TP 3).

Seilkop, S. V. (1994) Representativeness of surface site air concentrations relative to an 80 km grid. To appear in Proceedings of the Conference on Regional Photochemical Measurement and Modeling Studies.

Berge, E., Schaugh, J., Sandnes, H., Kvalvågnes, I. (1994) A comparison of results from the EMEP/MS-CORDEX acid deposition model and the EMEP monitoring sites during the four seasons of 1989. In: EMEP workshop on the Accuracy of Measurements. Passau 1993. Edited by T. Berg and J. Schaugh. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 2/94). Pp. 209 - 266.

EMEP (1994) The status of monitoring within EMEP: Distribution of monitoring sites and implementation of measurement programme. Note by the Bureau (EB. AIR/GE. 1/R. 90).

3 采样方法

3.1 降水的采样和降水样品中主要离子的测定

3.1.1 引言

降水的采样和化学分析旨在精确判定降水的化学成分,进而通过降水量换算得出短期(日-月)和长期沉降参数。

由于降水中硫酸盐、铵盐和硝酸盐的浓度与空气污染物跨国界通量和酸沉降的测定联系密切,因而它们的准确测定显得特别重要。为确定由海洋飞沫气溶胶造成的硫酸盐浓度的份额,还需要测定一种或多种海盐成分(钠、氯、镁);为给出与临界负荷有关的大范围碱沉降参数,需要测定碱性阳离子钙、钾和镁的浓度。

最后,还需要测定 pH 和导电性以判定样品的总体组成,并且检验化学分析的一致性。

3.1.2 原理

降水用带有规定水平开口的容器收集。该容器的材质不得改变样品的化学成分,并且对每日水平的降水量能够进行可靠的测量。主要阴离子和阳离子的浓度由化学分析测定。

3.1.3 选址要求

为使测量结果可用于空气污染物远距离传送和沉降模型计算,应选定若干降水收集点,并确保该点收集的雨雪样品浓度具有更大范围的代表性。为此,我们提出如下要求:

a. 以常规气象降水计量仪测量的某地的年降水量与在国家降水监测网中邻近测量点的测量值不应有明显差别,且日降水量也应与邻近的测量点所测数值相互关联。

b. 采样器的安放应遵循 WMO 降水计量仪安放位置要求(WMO,1971)。其安放点不应有障碍物,例如在降水收集器边缘向上 30°范围内不应有树木,建筑物,栅栏等遮蔽;其周围地形特点不应引起上升或下降的气流。建议在安放采样器时考虑降水过程中主要风向的影响。

c. 来自采样点紧邻环境的壤尘颗粒物的沉降可能会造成污染。应避免在距离碎石路,耕作的农田和牧场空地 100m~1km 范围内选点。其他潜在的局地污染源还包括当地居民燃烧木材,煤等造成的污染。钾是这类污染的一个指标。同样应避免由畜牧活动产生的高氨浓度。

湿式降水采样器需要电力供应。采样点应有存放样品,设备和文件的工作间,必须配备冰箱来保存收集到的降水样品。

3.1.4 采样设备

如图 3.1 所示,采样设备大体上由漏斗和接收容器组成。为避免在下大雨时样品受地面迸溅的污染,漏斗边缘应高于地面 1.5~2m。建议使用自动开闭的采样器,在降水时通过传感器指令其打开上盖,降水停止后关闭以免降尘污染和吸收气体。降水传感器的原理是在非导电表面上设置一对镀金电极,当有降水时,两电极间导电性增加从而确定降水的发

生。通过电加热保持传感器温度高于环境温度 $1 \sim 2^{\circ}\text{C}$, 当降水停止后传感器上的水膜即被蒸发掉, 于是采样器的盖子又自动盖上。传感器的敏感性很重要, 当有 0.05m/h 的降水时就应足以触发传感器, 指示打开采样器上盖。

降水收集器市场上可以买到, 表 3.1 列出了一些仪器及其生产厂址。在选择这些设备时, 应该参考现有的实地测试结果(如 Winkler et al., 1989; Granat et al., 1993), 当地的气候条件也应考虑在内。

只有在干尘降污染和气体(如氨)污染可以忽略, 降水主要形式为降雪时才建议使用干式采样器。湿式采样器不适合降雪样品的收集, 因为其空气动力学设计较差使雪无法顺利下落, 而若加热漏斗熔雪则会导致样品蒸发浓缩。另外导电性传感器对雪也不敏感。

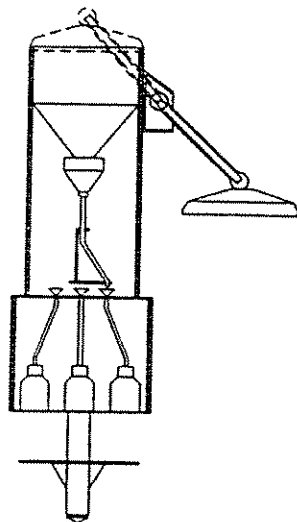


图 3.1 PR1410 型降水收集器

表 3.1 可选的湿式收集器

品名	生产厂址	备注
ERNI	Firma Eigenbrodt, Königsmor/ Kr. Harburg, D - 21255 Germany. http://www.eigenbrodt.de	设计较笨重。老型号的降水传感器不十分敏感, 漏斗由不锈钢制造。上述部件可以替换
MISU	Department of Meteorology, Stockholm University, S - 106 91, Stockholm, Sweden. http://www.misu.su.se	设计简单, 大小适中, 收集效率好
ECN (PR1410)	Van Essen Instruments BV, PO Box 553, NL - 2600 An Delft, The Netherlands. http://www.vanessen.com/	几何设计较好。无人值守 采样可达 7(日样)个
APC 70	Hydrolog Limited 63 Constitution Street Edinburgh EH6 7AF, UK http://www.hydrolog.co.uk/	
WADOZ	Dipling, A. und Kroneis, W., Werkstätten für Messgeräte G.M.B.H., Iglaseegasse 30 - 32, A - 1190 Wien, Austria. http://www.kroneis.co.at	

所有与样品有接触的材质都应是惰性的。因其化学特性优良,一般推荐采用聚乙烯,四氟乙烯和四氟乙烯氟化乙基丙烯共聚物。但在装配采样器时应考虑到这些材料的机械特性。聚乙烯暴露于阳光下会变脆,因而使用 1 年后应予以更换。硅硼玻璃应经酸洗并在使用前用去离子水漂洗,但是一般不建议使用玻璃材料。硬度不高的玻璃会对样品造成碱和碱土阳离子污染。避免使用金属和不明性质和成分的人造材料。如果不得不在连接和装配时使用这类材质,应该用去离子水煮沸该材质然后把水作为一个降水样品进行分析!

降水计量仪的安装相对简单。采样器不应过大或笨重,否则会影响其附近的空气流动。相对的,采样器的直径应足够大以提供足够化学分析用的样品量。实践中 20cm 的直径就足够了。如果使用漏斗,它的垂直高度至少为 5cm。

关于降水采样计量中误差的总体论述,请参见 Sevruck(1989)。如果使用自动开闭采样器,那么误差来源于 4 个方面:

- a. 空气动力学误差,出现在计量仪未能记录降落于表面上的等同降水量时;
- b. 蒸发误差,出现在降水过程之后,样品测量之前的降水蒸发过程中;
- c. 浸润误差,源于液体的浸润而导致部分液体不能流入计量筒;
- d. 当降雨较小或降雪时,采样器上盖未能及时打开。

通过正确设计收集器和谨慎的选点可以降低空气动力学误差。但它无法彻底消除,而且在多风的地点,特别是降雪时会变得十分严重。大部分地区以降雪形式降水的地区使用挡风板是必要的。

不过即便没有采取特别的措施,很多采样和测量点收集的降水量数据仍然能够相当好地反映该地的降水情况。在选择采样点和降水收集设备时,与管理降水计量网络的气象组织合作非常必要。

蒸发效应可以通过使用自动关闭上盖来减弱,但盖子必须与收集器边缘形成气密的封口。对于由漏斗和瓶子组成的批量收集器来说,样品沿漏斗茎的扩散可以减弱蒸发效应。

浸润误差是由于收集器内侧的液膜造成的。该液膜的当量体积与收集器的内侧面积有关,其体积可以通过实验方法测定,例如可以称量收集器的干湿重量差确定液膜重量。

出现相当于 0.2mm 降水量的浸润误差并不奇怪。Winkler et al. (1989)曾经测量过几种现有降水收集器的浸润膜数据。

蒸发的影响尤其严重,可导致样品明显浓缩。因此不提倡用电加热收集器来融化降雪,但如果收集器盖紧后加热是可以采用的。

为对降水量进行更准确的测量,WMO GAW 在现有基础上为其采样和测量点另外配备了降雨计量仪。这一做法加强了对沉降的测量,而且,如果 EMEP 最高决策机构批准,它将成为 EMEP 采样和测量点间的协调措施开始实施。

当降水形式为雪时,使用特殊的降雪收集器是明智的,如直径为 20cm 的敞口聚乙烯筒。筒高至少是其直径的两倍以防雪被“吹出”。降雪收集器配有一个紧密的聚乙烯盖子,采样完毕后盖上盖子把收集器和样品移入屋内以融化样品。

如果降水传感器和自动开闭系统出现故障,误差就会增大,因此采样设备的正确设计,组装和维护是避免严重误差的基础。传感器的设计应使当降水超过 0.05mm/h 时收集器上盖打开。

采样和测量点的其他器材还有:

- 降水收集器的备件
- 蒸馏水(去离子水)储瓶
- 聚乙烯喷雾瓶
- 滤纸或清洗用棉纸
- 一次性塑料手套
- 清洗用丙酮
- 量筒
- 漏斗
- 天平, 0 ~ 500g
- 储瓶, 运输用容器

3.1.5 采样程序

样品收集是以天为计算基准的, 采样时间与官方降水测量网络所用时间相同。通常为当地时间 0800。如果该地使用夏时制, 采样应依据“正常”时间进行。每日的采样程序包括将样品转入储瓶和运输瓶, 测量样品体积, 清洗用过的设备等。具体的操作程序依各采样点而不同。应为每个采样点准备确切详细的标准书面程序, 使用操作者的本国语言书写并随时可供参考。举例来说, 一个操作程序会包括以下步骤:

- a. 集中转换样品所用的设备。在储瓶和运输瓶上标记采样点代码和名称, 采样开始和结束的时间。
- b. 如果操作者有机会接触漏斗的内侧, 那么应该戴上一次性聚乙烯手套。
- c. 取下降水收集器的收集瓶并盖上螺旋塞。在降水传感器上滴一滴水以检查收集器工作是否正常。检查漏斗上是否有可见的污染物, 如昆虫、树叶、枯枝和有机残骸等。如果发现污染物, 清除污染物并用蒸馏水冲洗。若使用批量采样器, 漏斗应该每天清洗。蒸馏水排净后换上新的收集瓶。
- d. 将取下的收集瓶转移至采样实验室内。
- e. 称量该瓶, 转移合适的等分量(50 ~ 100mL)到已标记的储瓶和运输瓶中。(或者用量筒测量降水体积。大样品用大量筒(0 ~ 250mL), 小样品用小量筒(0 ~ 25mL)。
- f. 将储瓶和运输瓶放入冰箱直到向化学分析实验室转移时为止。
- g. 将收集瓶中的剩余样品倒掉, 用蒸馏水冲洗后倒置于干净的地方干燥。冲洗量筒。
- h. 摘下并丢弃一次性塑料手套。
- i. 填写实地采样登记表, 记录可能影响采样的正常和异常事件。具体项目如下(由于采样点情况不同, 应进一步详细):
 - 样品和漏斗上的可见污染物(对污染物进行描述, 见上文第 3 项);
 - 农业耕作和播种(周围或邻近地区);
 - 施肥;
 - 给田地施石灰;
 - 施用厩肥;
 - 燃烧茎秆或其他火源;

- 建筑活动;
- 异常气味,(尽量描述该气味);
- 浓雾(可见度);
- 花粉;
- 可见的尘降;
- 强风,如雷雨天时。

3.1.6 化学分析

降水样品中大多数主要离子可以用离子色谱法测定,一般该法用于测定氯、硫酸根和硝酸根这样的阴离子的推荐方法。表 3.2 给出了其他可供选择的方法,其具体描述和操作流程见第 4 章。该法对过滤样品不适合。

表 3.2 EMEP 化学分析推荐和替代方法

成分或参数	推荐方法	替代方法
电导率	电池和电阻桥	
氢离子(H^+)	电位计(玻璃电极) $\text{pH} < 5.0$	滴定
铵离子(NH_4^+)	离子色谱法	分光光度法(靛酚蓝颜色反应)
钠离子(Na^+)	原子吸收分光光度法(AAS)	离子色谱法
钾离子(K^+)	AAS	离子色谱法
镁离子(Mg^{++})	AAS	离子色谱法
钙离子(Ca^{++})	AAS	离子色谱法
硫酸根离子(SO_4^{2-})	离子色谱法	高氯酸钡法
硝酸根离子(NO_3^-)	离子色谱法	还原为亚硝酸盐并重氮化
氯离子(Cl^-)	离子色谱法	在 $\text{Hg}(\text{SCN})_4^{2-}$ 中置换 SCN^- , 测定有色的 $\text{Fe}(\text{SCN})$ 络合物
重碳酸盐离子(HCO_3^-)	滴定	
甲酸盐离子(HCOO^-)	离子色谱法	
醋酸盐离子(CH_3COO^-)	离子色谱法	

最后三种阴离子不是 EMEP 常规测量项目。表 3.2 列出的原因是它们在降水样品中的浓度与其他离子相当,它们可用来解释离子平衡和测量的电导率,尤其是对于当 pH 大于 5 时的样品。请注意大多数成分可以用离子色谱法测定,特别是测定氯、硫酸根和硝酸根这样的阴离子更推荐使用离子色谱法。然而对于氨和碱性阳离子的测定,离子色谱法并不比常规方法具有优越性。

3.1.7 计算和报告结果

用收集到的样品体积除以采样口面积即得出降水量。对采样误差,如漏采,蒸发或浸润效应残留等不作进一步修正。应对这些误差进行评估得到。

另外,用降雨计量仪测得的降水量应向 CCC 报告。

电导率单位为 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 。所有其他参数均以 mg/L 报告其对应元素浓度。硝酸盐、铵盐和硫酸盐浓度应折算其当量的氮和硫浓度。表 3.3 给出了报告用单位和转换因子。

表 3.3 单位和转换因子

离子	报告用单位	mol/mg
硫酸根离子(SO_4^{2-})	(S)/(mg/L)	31.19
硝酸根离子(NO_3^-)	(N)/(mg/L)	71.39
氯(Cl)	(Cl)/(mg/L)	28.21
氢离子(H^+)	pH	
铵离子(NH_4^+)	(N)/(mg/L)	71.39
钠离子(Na^+)	(Na)/(mg/L)	43.50
钾离子(K^+)	(K)/(mg/L)	25.57
镁离子(Mg^{++})	(Mg)/(mg/L)	41.13
钙离子(Ca^{++})	(Ca)/(mg/L)	24.95
电导率	$\mu\text{S}/\text{cm}$	

在结果送交 CCC 之前,应由可靠实验室进行内部相容性检验。检验程序在第 6 章另有详述。

3.1.8 质量保证

3.1.8.1 采样点操作

采样点必须配备标准操作规程,必要的设备,清洗用去离子水和降水收集器备件。操作人员应接受培训并能够在有经验的化学家或负责质控人员的监督下完成所有必需的操作。操作人员应知晓如何填写实地采样登记表并充分运用备注栏(参见上文)记录采样点情况。

若使用批量采样器,漏斗和收集容器必须每天清洗。

采样点至少每年接受一次检查,采样点的操作也应接受国家质量保证管理员的检验。

3.1.8.2 实地空白和控制样品

为检查可能的采样点污染,至少每月应进行一次实地空白测试。为此,在没有降水的某天采样时间向样品收集器中到入 50 ~ 100mL 去离子水,然后与普通降水样品进行同样的分析。

降水化学数据的质量与化学实验室的工作情况联系密切。应定期使用控制样品进行与降水样品化学分析相同的操作,以对该化学分析操作进行独立的检验。NIST 和 BCR 可以提供标准的雨水样品,建议用这种外部参考样品分析每年进行 2 ~ 4 次,而日常分析可以使用实验室自制的控制样品完成每天的质量检查。自制的控制样品浓度应接近预期的降水样品平均浓度,可由化合物硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)、硝酸、硫酸钙($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、硫酸镁($\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$)、氯化钠、氯化钾等配制。

3.1.8.3 样品运输

运输时间越短越好,运输过程中样品应与冰袋一起保存在保温箱内。这一措施意在与 WMO GAW 相协调且尚需最高管理机构认可。

3.1.8.4 化学实验室

实验室应经实验室认证体系认证,或严格遵照标准运行,如 EN 41001。

实验室必须不断检验其工作状况。为考察其最低检出限,精确度和重现性,需要反复分析已知组成的对照溶液,分析由其他实验室(最好与 NIST 或其他经检验的标准相符)制备的

人工雨水样品,并且至少应对所有样品的 5% 进行再分析。

质量控制样品掺杂在每天分析的样品系列里,如果分析结果与预计的精确度目标出入过大,那么所有样品都必须进行再分析。对照样品的分析结果须向 CCC 报告。

3.1.8.5 数据报告和认可

通过计算离子平衡和比较电导率(第 6 章),化学分析数据应用来检验数据的相容性。

对照样品的分析结果也应进行检验以确定化学实验室的工作状况是否可以接受。

结果还应参考采样点操作员的注释,看不典型的结果是否是由于采样点的特殊活动和条件造成的。如果决定剔除或修改数据,应该陈述原因并标记该数据。可作修正的情况例如附近农田施肥和耕作引起的污染,鸟粪造成的钾和铵盐污染等。这些样品在计算月度或年度加权平均值时应予以剔除。

强烈建议将报告的样品体积与采样点的标准气象雨水计量仪测得的每日降水量进行比较,通过比较可以对样品收集情况进行独立的对照检验。

在化学分析数据得出后应尽快进行上述评估,该评估应在月度水平上实施。

3.1.9 降水采样和分析过程中的特殊问题

上述程序涉及的是降水采样点的正常操作,即假设样品收集过程中没有特殊的问题出现。这是正常的情形,至少对大多数 EMEP 采样点和主要成分是如此。

每天进行采样和避光冷藏样品是为避免样品发生生物降解。由于现在降水的酸性越来越低,更应该加倍防范生物降解的发生。细菌的生长主要降低铵盐离子和有机离子的浓度。

样品的酸度通常由非海洋(“额外的”)硫酸盐和硝酸盐浓度决定,而较少受铵、钙、钾和镁等碱性阳离子浓度的影响。然而,如果 pH 大于 5,溶解的碳酸和有机酸如蚁酸和乙酸的电离也会增加氢离子浓度,而铵离子的平衡浓度是 pH 和环境空气中氨浓度的函数。有关氨和二氧化碳的化学平衡,请参见 Charlson 和 Rodhe(1982)。蚁酸和乙酸被认为主要是通过甲醛和乙醛氧化碳氢化合物产生的,而其在降水样品中的典型浓度为 2 ~ 20 微当量/L (Keene 和 Galloway, 1988)。其他有机酸也可能存在,其或者由光化学氧化过程产生,或者由有机物质分解产生。

应避免局地源土壤尘对样品的污染,然而也有证据表明飞灰,土壤尘和沙漠尘大范围传输的存在。这些污染源的碱性阳离子输入已足以影响对土壤酸化临界负荷的评估。

近几十年来排放控制设备的安装减少了飞灰和碱性尘的排放。这方面通常有的是总排放量,而缺少化学成分和分布范围的数据。

在农业地区风化会导致严重问题,有时土壤尘可以传播相当远的距离。农业耕作和收割活动可扬起大量的土壤尘和碱性物质。燃烧麦秆和茎秆除了产生烟外还可释放碱性物质。

在地中海国家经常可以观测到来自撒哈拉的沙漠尘,有时在北欧国家也可观测到。撒哈拉尘中不仅含有石英和长石,还可发现降水样品中的易溶成分方解石。

长石和粘土微溶于水并形成碱性阳离子。降水样品中还存在铝离子。

假如样品的 pH 小于 5,则可通过测定主要无机离子和 pH 进行离子平衡计算。若样品 pH 大于 5,则有必要通过测定如甲酸、乙酸和重碳酸这样的弱酸阴离子来计算离子平衡和解释电导率。

3.1.10 参考文献

Charlson, R.J. and Rodhe, H. (1982) Factors controlling the acidity of natural rainwater. *Nature*, 295, 683 – 685.

Granat, L., Areskaug, H., Hovmand, M., Devenish, M., Schneider, B., Bieber, E., Marquardt, W., Reissell, A., Järvinen, O., Hanssen, J.E., and Sjöberg, K. (1992). Intercomparison of precipitation collectors for chemical analysis, HELCOM intercalibration – second stage. (*Baltic Sea Environment Proceedings*, 41). pp. 15 – 88.

Keene, W.C. and Galloway, J.N. (1988) The biogeochemical cycling of formic and acetic acid through the troposphere, an overview of our current understanding. *Tellus*, 40B, 322 – 334.

Sevruk, B., ed. (1989) Precipitation measurement. Proceedings international workshop on precipitation measurements, St. Moritz, Switzerland, 3 – 7 December 1989. Geneva, World Meteorological Organization (WMO/TD 328) (Instruments and observing methods. Report 48).

Winkler, P., Jobst, S., and Harder, C. (1989) Meteorologische Prüfung und Beurteilung von Sammelgeräten für die nasse Deposition. München, Gesellschaft für Strahlen – und Umweltforschung (BTP – Bericht 1/89).

WMO (1971) Guide to meteorological instrument and observing practices. Geneva, World Meteorological Organization (WMO No. 8 TP 3).

3.2 采用串级过滤器的二氧化硫、硫酸盐、硝酸、氨、硝酸盐及铵的采样方法

3.2.1 各种采样方法简介

目前 EMEP 最常用的二氧化硫测量方法是碱性浸泡滤膜法。该方法为推荐方法, 适合与离子色谱法联合使用, 此方法可以从体积较大的空气样品中获得较小的萃取样品, 同时可降低测定的不确定性, 即在二氧化硫浓度较低时仍可获得很高的精确度。有些采样站点的二氧化硫年平均浓度高于 $10\mu\text{g}/\text{m}^3$, 这时也可使用溶液吸收法, 结果也很理想; 而目前很少的 EMEP 采样站点有这样的二氧化硫浓度。紫外荧光仪法也是欧共体各国中推荐的采样方法, EMEP 很多采样站点倾向于采用该方法的原因是由于其采样方便及较高的时间分辨率; 而该方法的缺点是设备需要频繁的日常维护, 因而需要熟练的操作人员, 该方法的缺陷还有, 监测仪器需定期校准, 而很多 EMEP 背景站点大多比较偏僻, 校准工作较困难。而监测仪的灵敏度通常比人工方法差, 在硫浓度低于 $1\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时, 监测的测定结果有高的不确定性。因此, 在 EMEP 的监测网络的背景采样站点中, 紫外荧光仪法不是推荐的方法。

气态的硝酸很容易与空气中的其他组成成分反应, 以空气颗粒物的形态变成硝酸盐类, 如果产生硝酸铵, 该反应是可逆的, 硝酸铵的产生需要游离的气态硝酸和氨的存在, 相反, 在合适的温度和相对湿度时, 硝酸铵可转化为硝酸和氨 (Stelson and Seinfeld, 1982)。由于硝酸铵的挥发特性和可能会与大气中的其他组分相互反应, 使用采样器通过对气溶胶进行简单过滤将这些气体和颗粒物进行分离几乎是不现实的。但可以通过一种分离器实现, 该分离器利用气体和气溶胶颗粒在采样器中的不同扩散速率进行分离, 该采样分离器是一个简单的内壁涂有一层吸收剂的试管, 该吸收剂通常是氯化钠或碳酸钠。同样的采样原理还可

以应用到氨的采样过程,使用柠檬酸、草酸或磷酸做吸收剂。由于空气中氨的扩散速率大约是柠檬酸的两倍,因此一个更短的扩散管就可以达到大于 95% 的吸收率。如果流动是层流,颗粒物的沉积量最小。如果采样试管相对与流动速率和空气中气态硝酸的扩散速率的尺寸是合适的,硝酸也可以有效地沉积到试管壁上。

两种不同的采样分离器系统可用于气态硝酸和氨的采样和测定。第一种是使用简单的圆柱型试管,该种方法是 1979 年由 Fern 提出。第二种方法使用所谓环型分离器,在分离器中空气通过两个同心柱体之间的环型空间,该方法在 1987 年由 Allegrini et al 提出。这种安排允许更大的空气流速,并使后续的化学分析更加简便。对于气态硝酸的采样和测定已做出两个较大方面的改变,一方面的改变是于 1989 年在意大利由 Allegrini et al 提出,另一方面是于 1988 年在美国由 Hering et al 提出。有关该方面改变的内容在有关的出版物中已提及。氨的采样和分析方法在此方面的比较也由 Allegrini et al 在 1992 年完成,关于应用分离器采样原理在本手册 3.4 有描述。

分离器可能是不现实的同时也比较昂贵,由于过滤采样组件在大多数情况时更可靠,并且在采样和样品的制备方面更简便,因此串级采样器应用的就较普遍。虽然该采样方法技术较落后,尤其在分离气体和颗粒物阶段,采样串级采样器只能得到硝酸和硝酸盐的总量,以及氨和铵的总量。而关于形成的颗粒物和气态之间物质的分配仅能依据推断来判断。这在很多方面造成如下情况,或者气态氨的浓度相当高,或者硝酸和氨气的浓度均如此低以至满足必要形成硝酸铵的分压条件不能达到。两种技术在 SO_2 和 SO_4^{2-} 的分离方面均是良好的。

3.2.2 过滤采样器的原理

气流中第一级过滤器为气溶胶过滤器,用于收集含有硫酸盐、铵和硝酸盐空气中的颗粒物。接下来是碱浸泡处理过的过滤器,用于收集硝酸、二氧化硫、亚硝酸、盐酸和其他挥发的酸性物质。硝酸和二氧化硫会与浸泡过滤器上的氢氧化钾反应形成硝酸钾和亚硫酸钾。二氧化硫的吸收在相对湿度大于 30% 在温度为 -10°C 是定量的 (Lewin et al., 1977)。空气的氧化作用,如臭氧,被认为是采样过程中将亚硫酸盐转化为硫酸盐的主要因素。也可能安装第三级用酸浸泡的过滤器,用于收集空气中的碱性组分,如氨气 (NH_3)。氨气可以被由柠檬酸或草酸浸泡的过滤器有效地吸收。在采用三级采样过滤器采样时,酸浸泡过滤器应放在气流中的最后一级。

既然串级过滤器不能从气溶胶中分离气态氮的组分,仅能获得所有组分总的数量。换句话说,空气中的硝酸盐的浓度与气溶胶过滤器中获得的硝酸盐的数量和碱性过滤器获得的硝酸盐的数量之和相当。同样的情况适用于铵,铵的浓度与前部的气溶胶过滤器获得的铵的数量和酸性过滤器获得的铵的数量之和相当。

滤膜材质不应吸收二氧化硫且应有可接受的亚微米颗粒收集效率。纤维素滤膜,如 Whatman 40 滤膜是可以接受的,但最好使用薄膜滤膜,如特氟龙。

3.2.3 干扰因素

在采样时,盐能与含硫酸的气溶胶颗粒反应,生成硝酸,盐酸等挥发性酸。这些酸与氢氧化钾反应进而会生成硝酸钾和氯化钾。但这并不会影响硫酸盐和二氧化硫浓度的测量

结果。

如果采样过程中滤膜变湿的话,纤维素滤膜就会吸收二氧化硫,从而造成偏差,高估硫酸盐浓度而低估二氧化硫浓度。

另一个误差来源可能是二氧化硫并未在滤膜上 100% 反应。但在第一片滤膜后再加一片滤膜进行实验,第二片滤膜上二氧化硫的量并不明显。

如果在分析之前从滤膜上提取的不完全,有可能造成组分的流失。

3.2.4 采样设备

3.2.4.1 进气装置和串联采样头

图 3.1 给出了采样原理图。进气装置应有一个宽 15cm,至少高 25cm 的圆柱状部件,该部件可减少粒径在 $10\mu\text{m}$ 以上颗粒物的吸入,如土壤尘颗粒物,海洋飞溅液滴,花粉和雾滴等。串联采样头直接置于进气装置中,内部应分别设有气溶胶滤膜和浸泡滤膜的支架以免互相污染。图 3.2 给出了串联采样头的解剖图。

避免串联采样头漏气很重要。应按生产商提供的扭矩旋紧过滤器。避免使用可污染或吸对待测二氧化硫等组分的材料。建议使用特氟龙,聚乙烯,聚丙烯,聚氯乙烯和聚碳酸酯。避免使用普通的含硫橡胶和尼龙。尼龙会吸收硝酸。

由于二氧化硫的吸收只有在相对湿度大于 30% 时才可以定量,使用串联采样头采样应该在室外进行,除空气入口外其与环境空气不应有其他间隔。若空气湿度较低则向滤膜中添加甘油有助于提高吸收效率。标准空气体积,采样流量和流速分别为 20m^3 , $15\text{L}/\text{min}$ 和 $15\text{cm}/\text{s}$ 。

3.2.4.2 泵和气量计

连接串联采样头应使用气密封口,如垫圈和螺母或推入配合管。进气装置,串联采样头,泵和气量计为串行连接。泵应为膜泵,负载量至少为 $15\text{L}/\text{min}$,压力差 $10 \sim 20\text{ kPa}$ (0.1 大气压)与两滤膜间的标准压力降相当。泵与外界空气必须气密以保证气量计量的准确。气量计可使用干式风箱式气量计,其价格适中,市场上也容易买到。市售气量计的精确度一般为 $\pm 5\%$,因而必须经常对其进行校准。若使用湿式气量计精确度会提高。上述两种气量计都可以记录在泵内压力和温度下的空气体积。如果泵和气量计在室温下运行,通常没必要对气量值进行修正,即认为该空气体积为 20°C 时的体积。如果温度有 $\pm 5^\circ\text{C}$ 的波动则应记录气量计周围环境温度并对空气体积做相应的修正。

3.2.4.3 序列采样

为方便采样操作,可以在一套泵和气量计上连接多个空气进口和串联采样头,通过时间继电器控制阀的开闭。这样可以在方便的时候取出样品(取下采样头)同时装上新的串联采样头而不影响采样过程的连续性。

3.2.4.4 质量比流量控制器

可以使用质量比流量控制器来控制采样速率或为标定而对满量程气体进行稀释。理论上,质量比流量控制器测定流经毛细管的气体或空气的热容,而通过毛细管两端的温度差控制针阀的动作进而控制流量。该系统的缺点是成本较高,并且针阀两端需要 $0.7 \sim 1.1$ 个大气压 ($10 \sim 16\text{b}/\text{in}^2$) 的压差。因而除非用其他需要压降较小的控制阀代替针阀,否则在泵前

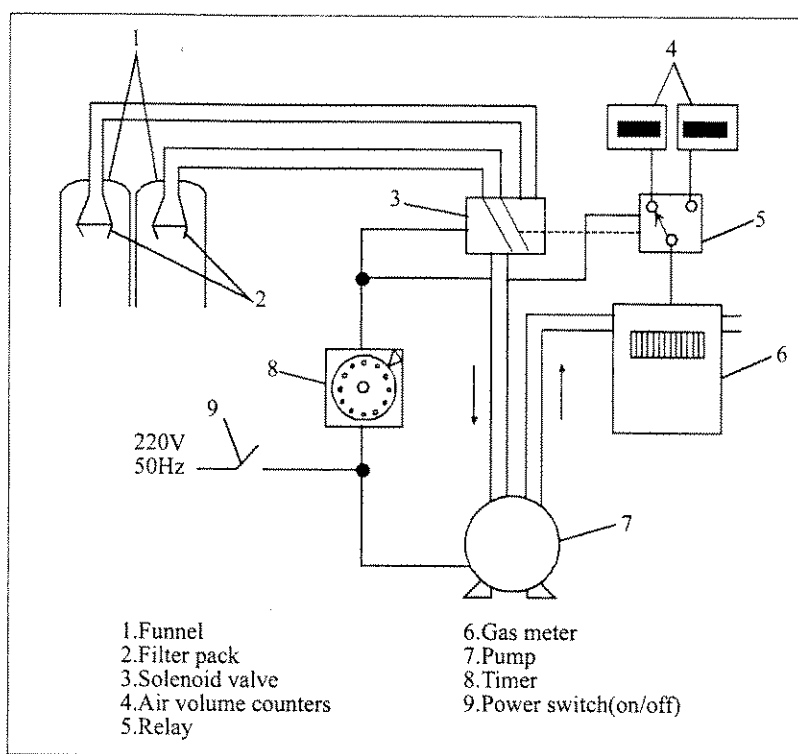


图 3.1 采样原理

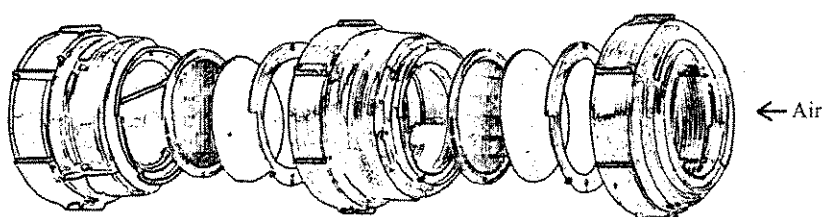


图 3.2 内含一片气溶胶滤膜和一片浸泡滤膜的串联采样头

使用该系统并不实际。但可在泵出口处使用该设备来控制采样速率恒定。低压质量比流量控制器可在市场上买到。如果仅用质量比流量计测量采样体积,那么质量比流量计必须正确校准并外加一合适的记录仪器。

3.2.4.5 可供选择的设备

气溶胶采样用预过滤器:Gelman 公司特氟龙过滤器,Zefluor $2\mu\text{m}$ 。

二氧化硫采样用可经氢氧化钾浸泡的纤维素滤膜:47mm Whatman 40(W40)纤维素滤膜——Whatman International Ltd., Maidstone, England

2 或 3 滤膜的串联采样头,配有钳子和扳手:Norwegian Institute for Air Research, Kjeller, Norway

薄膜泵:GAST, DOA - P101 - BN 型 MFG. Corp., Benton Harbor, Mich. USA

气量计:FLONIDAN, Gallus 2000 G1.6, Islandsvej 29, DK-8700 Horsens, Denmark

质量比流量控制器:TYLAN GmbH, Kirchhoffstrasse 8, Echting, Germany

3.2.5 布点要求

采样器应安放在离小型局地源,如以石油、煤或木材供热的电厂或房屋,至少 100 m 的地方。

气溶胶中二氧化硫和硫酸盐采样器应安放于有温度调节的掩体内。气量计所处温度条件应为 $20^{\circ}\text{C} \pm 5^{\circ}\text{C}$ 。

硝酸比较活泼,容易被植物及其他表面吸收。因此,对于这种物质,采样点应完全暴露,不要被采样器周围的高植被遮挡。氨主要从动物尿液分解和肥料施用过程排放,寻找典型的采样点可能很困难。有一条基本准则是所选择的采样点不应当被方圆 2km^2 的氨排放源影响,在这个范围内不应当有牲畜饲养场、牛羊的放牧和农田化肥的施用。

相对于其他污染物,氨很重要的一点是活动水平数据,如邻近地区肥料的施用数量,这些数据需要被整理成数据库。

3.2.6 采样程序

3.2.6.1 串联采样头的安装和卸下

建议串联采样头的安装和卸下仅在实验室内进行。组装串联采样头时零件应旋紧至厂家指定的扭矩以防泄漏。串联采样头两端均应盖上气密保护封盖。每隔一周应随机抽取一个串联采样头检查漏气情况。每个串联采样头在送往采样点前应在实验室内标上采样点代码。

采样后的串联采样头应在实验室中打开并将滤膜放入塑料袋,塑料袋事先应标记好采样点代码,采样开始和结束时间以及滤膜类型。这时可以对滤膜进行化学处理和分析。一般在这一操作和化学处理分析间会有时间间隔,在此期间样品应在冰箱中保存。

切记在处理滤膜和串联采样头时要带上一次性塑料手套。

3.2.6.2 在采样点更换串联采样头

在采样点装上串联采样头前操作员应在采样头上记下采样开始日期,采样后也要记录采样结束日期。进一步的细节记入采样点日志,并同时填入采样点报告中。

由于空气采样系统的差别,采样程序也会略有不同。针对所用的双线采样系统,即在预定的时间用时间继电器控制启动新采样头采样的系统,推荐的操作程序如下例。采样开始和结束的时间应在当地时间 0700 — 0900 之间:

- 标记尚未采样的串联采样头的采样开始日期;
- 在已采样的串联采样头后读取压力值并将读数记入日志;
- 读取气量计记数并记入日志;
- 卸下(旋下)盖着串联采样头的进气装置或漏斗并卸下(旋下)串联采样头;
- 取下未采样的新采样头的封盖并盖在已采样的采样头上;
- 装上未采样的新采样头和进气装置;
- 在未采样的新采样头后读取压力值并将读数记入日志;
- 若有必要,在装上新采样头后可以将气量计读数回零;
- 将新采样头开始采样时间记入日志;
- 必要的话,重新开启或为时间继电器重新编程;
- 将采样后的串联采样头放入塑料袋中,封口并放入冰箱内;
- 将日志中记录的内容填入采样点报告表。

3.2.6.3 样品在采样点和实验室间的运输

建议每周一次把一周要用的串联采样头从实验室运往采样点,反之,一周用过的串联采样头也每周一次从采样点运往实验室。外加额外的带有滤膜的串联采样头作为实地空白对照(例如,每周外加一个空白对照)。空白采样头应与其他采样用采样头进行完全相同的操作,与其他采样头一起送回实验室,拆开,其滤膜接受同样的化学处理和分析。

实地操作员每周一次从冰箱中取出采样后的采样头和未采样(实地空白)的采样头,并将采样头和本周采样点报告表一起装入运输箱中。报告表应放入塑料袋中以防运输箱中的降水样品泄漏造成污染。把运输箱邮寄至实验室。

3.2.6.4 维护和校准

采样设备应依生产厂家说明书进行维护。

精确的体积读数对测量结果的精确度很重要,因而气量计需要经常校准。校准不得少于每年1或2次。精确度必须好于5%。

采样点应有维护和校准的书面说明,且操作员应熟悉说明书的内容。

3.2.6.5 使用空白滤膜

建议在每批新滤膜中取出10个空白滤膜作为实验室空白滤膜分析。分析空白滤膜并不是为了评估实验室最低检出限,而是为了控制滤膜的质量。正常情况下空白滤膜的空白值应该低得足以忽略不计。如果空白值过高则必须找出和解决可能存在的问题,例如:使用另一批滤膜或化学品,检查实验室操作规程等。

3.2.7 滤膜的清洗

纤维素滤膜可能含有小量杂质,在使用前可能需进行必要的清洗。

一般要求情况需要清洗过程,如果每批新滤膜的滤膜空白值比表3.4所列的数值还低,则可以忽略清洗步骤。清洗过程中需要浸泡滤膜,浸泡液和提取液也要求满足表3.4的要求,更多的细节见3.2.8和3.2.9。

膜过滤片需要定期检测,以检查是否有杂质。NILU使用聚四氟乙烯滤膜,不用检测纯度。

表3.4 推荐值

成 分	浓 度
SO_4^{2-}	$\rho(\text{SO}_4^{2-}) > 0.01 \mu\text{g/mL}$
Cl^-	$\rho(\text{Cl}^-) > 0.01 \mu\text{g/mL}$
NO_3^-	$\rho(\text{NO}_3^-) > 0.01 \mu\text{g/mL}$
NH_4^+	$\rho(\text{NH}_4^+) > 0.01 \mu\text{g/mL}$

3.2.7.1 滤膜的一般清洗过程

用来清洗的设备如图3.3所示,用聚四氟乙烯制成。下面的清洗程序以Whatman—40纤维素滤膜(W40)设计。将5~7包W40滤膜放进滤膜容器内,两端用带孔的盘盖住,然后抽入20L清洗液,在清洗后用20L去离子水冲洗。

冲洗后,为了挤出滤膜更多的水分,夹紧滤膜容器两端的夹子。滤膜存放在气溶胶过滤器里,一个碱性填充过滤器和酸性填充过滤器依次连在过滤容器的入口端,同时在出口端连上真空泵,以去除剩余水份。

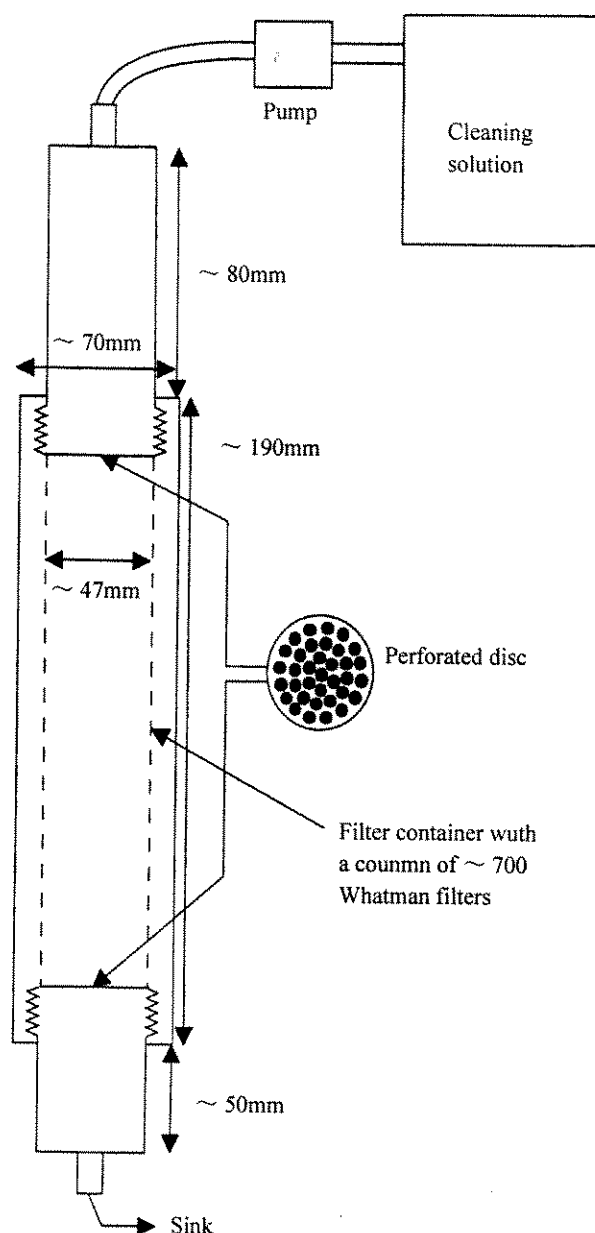


图 3.3 清洗滤膜的设备

最后一步,将连有过滤器和真空泵的容器加热到 100℃,并维持开泵一夜,以去除痕量水份。冷却后,将滤膜放入带拉链的袋子中并存放在干燥器内。袋内的滤膜不能被弯曲折叠,还应像原来那样平整。在滤膜放进袋子前,需将袋子贴上标签并用清洗液清洗。

在处理滤膜的过程中必需使用镊子和一次性手套。

在清洗后,随机选择 5 个滤膜,按手册所描述的步骤检测滤膜上的阳离子和阳阴离子浓度。如果浓度低于分析仪器检测限,将所测结果、袋子标记和日期记录在实验室日志上。如果其中一个浓度高于检测限,重复清洗步骤。

3.2.7.2 准备用氢氧化钾浸泡的滤膜的清洗

清洗程序见 3.2.7.1。为了避免过高的空白值,用于使用酸性气体的 W40 滤膜滤膜应用 20L 0.1M 碳酸钾($\rho(\text{K}_2\text{CO}_3) = 14\text{g}$)溶液进行清洗。清洗后应用 20L 去离子水冲洗。假如实验室的二氧化硫、硫酸或氨气的浓度很高,滤膜应该存放在充有干净空气的箱子里干燥。

3.2.7.3 准备用柠檬酸或草酸浸泡的滤膜的清洗

清洗程序见 3.2.7.1。滤膜应用 20L 0.1M 柠檬酸(每升溶液含两水柠檬酸 25g)溶液或 20L 0.1M 草酸(每升溶液含两水草酸 13g)溶液进行清洗,依不同的浸泡溶液而定。清洗后应用 20L 去离子水冲洗。

3.2.8 滤膜的浸泡

3.2.8.1 制备浸泡溶液的程序

溶液应在浸泡的当天制备。浸泡前必须检测该溶液的纯度,方法是在 10mL 提取溶液中加入 300 μL 浸泡溶液并进行分析。分析结果应满足如下要求,或者各离子浓度均低于仪器的最低检出限,见表 3.4。

推荐的化学用品见表 3.5。

表 3.5 浸泡用化学品的规格

试 剂	质量等级	成 分
草酸	Merck p. a.495 或等级相当的	两水草酸
柠檬酸	Merck p. a.244 或等级相当的	一水柠檬酸
KOH	Merck p. a.5033	KOH

所检测到的浓度应记入实验室日志。

由于实验室中氨的浓度可达 $1 \sim 5\mu\text{g}/\text{m}^3$,应特别注意氨可能会造成的污染。因此浸泡溶液的保护非常重要。浸泡用药品应与其他实验室药品分开保存。特别是草酸或柠檬酸容器应与浸泡滤膜仪器在干燥器中保存。

3.2.8.2 滤膜浸泡的程序

应按下述程序浸泡滤膜。将滤膜放在塑料塞上,然后将浸泡溶液(见表 3.6)滴在滤膜上。滤膜可以在空气中干燥,通常半小时就足够了。干燥后应将滤膜放入带有封口的塑料袋中。应在塑料袋上标记滤膜的类型和日期。

处理滤膜时必须使用镊子和一次性手套。

表 3.6 浸泡溶液及其纯度要求

浸泡溶液	制备方法	加入体积	纯度要求
碱性滤膜: 1.0M KOH/10% 甘油甲醇溶液	5.6g KOH, 10mL 甘油, 加甲醇 至 100mL	300 μL	$\rho(\text{Cl}^-) < 0.01\text{mg}/\text{L}$ $\rho(\text{NO}_3^-) < 0.01\text{mg}/\text{L}$ $\rho(\text{SO}_4^{2-}) < 0.01\text{mg}/\text{L}$
酸性滤膜: 0.33M 草酸溶液 或 0.1M 柠檬酸溶液	3.0g 草酸, 加甲醇至 100mL 2.1g 柠檬酸, 加甲醇至 100mL	300 μL 300 μL	$\rho(\text{NH}_4^+) < 0.01\text{mg}/\text{L}$ $\rho(\text{NH}_4^+) < 0.01\text{mg}/\text{L}$

3.2.8.3 浸泡滤膜的质量控制

干燥后应随机选取 5 个滤膜依本手册给出的方法进行分析。其浓度要求与表 3.6 中相同。若不能满足该要求则应废弃该批浸泡的滤膜并另制备一批新的滤膜。如果能够满足要求,应在塑料袋上标记其浓度情况和日期。

测得的浓度应记入实验室日志。

3.2.8.4 浸泡滤膜的储存

酸性和碱性浸泡滤膜应分别保存在干燥器中。存放氢氧化钾浸泡滤膜的干燥器底部应加入氢氧化钾,存放酸性滤膜的干燥器底部应加入柠檬酸。

浸泡滤膜的储存不应超过 3 个月。

3.2.8.5 质量保证措施

- 处理滤膜时应使用镊子和一次性手套。
- 纤维素滤膜在使用前应进行清洗。
- 清洗和干燥后应随机抽取 5 个滤膜分析其主要离子的浓度,该浓度应满足规定的要求。
- 应使用当天制备的浸泡溶液。
- 浸泡溶液在使用前应对主要离子进行分析,所有浓度均应满足规定的要求。
- 浸泡滤膜应保存在有封口的塑料袋中,塑料袋上应做标记并标注日期,塑料袋应与所用的浸泡试剂一起保存在干燥器中。
- 在干燥器的底部应加入(固体)浸泡试剂。草酸可以用柠檬酸代替。
- 浸泡和干燥后,应随机抽取 5 个滤膜分析其主要离子浓度,所有浓度均需满足所规定的要求。
- 浸泡滤膜的保存期限为 3 个月。
- 所有的质量保证措施及其结果均应记入实验室日志。

3.2.9 滤膜的提取

这节内容包括浸泡过的滤膜和气溶胶预滤器上主要离子的提取程序。如果进行了 3.2.8 那节的滤膜浸泡程序,建议进一步进行这个程序。

3.2.9.1 提取溶液的制备

当滤膜的浸泡按 3.2.8 中的方法进行时,提取溶液的成分和用量在表 3.7 中给出。暴露后的滤膜被放含装有提取液的试管或其他合适容器内。对于碱性滤膜,为了将剩余的亚硫酸盐氧化成硫酸盐,需使用过氧化氢溶液。对试剂质量的要求见表 3.8。

表 3.7 提取溶液的制备和用量

滤膜/溶液	提取溶液的制备方法	提取溶液的用量
碱性滤膜 0.3% H_2O_2	10mL 30% H_2O_2 用去离子水稀释至 1000mL	10.0mL
酸性滤膜 0.01M HNO_3	10mL 1.0M HNO_3 用去离子水稀释至 1000mL	10.0mL

制备完成后及每天使用前,应分析 10.0mL 提取溶液中主要离子的浓度并且应满足表 3.4 给出的要求或者,浓度低于仪器的最低检出限。

提取溶液的体积必须精确称量,应使用精确的 10mL 分配器。分配器的精度会随时间而改变,因此需要定期对其精度进行检查。

质量控制分析和分配器体积的校验均应记入实验室日志。

表 3.8 所用化学药品的规格要求

试 剂	质量等级	成 分
过氧化氢	Merck p. a. perhydrol 或等级相当的	H ₂ O ₂
硝酸	Merck p. a. 或等级相当的	HON ₃
水	MilliQ - water 或等级相当的	

3.2.9.2 浸泡滤膜的提取程序

处理纤维素滤膜时应小心以免使纤维变松,导致分析过程中出现问题。滤膜应在从串级采样头中取出的当天进行提取。应将滤膜直接放入自动进样器用的聚苯乙烯试管中。除非马上进行提取,应立即盖上试管的盖子。处理滤膜时应使用镊子和一次性手套。

提取溶液使用量为 10.0mL。应用手将塞住的试管反复颠倒至少 10min 以保证提取充分且溶液均匀。在分析前有必要将提取液静置几小时以使纤维沉降下来。如果分析不能在当日进行,应将试管放入冰箱中保存。

酸性滤膜的提取液在提取过程中和提取后可能会产生气体。建议含有提取液的试管在实验室中存放几小时,然后在放入冰箱前打开盖子将气体放出。

3.2.9.3 气溶胶过滤片提取

为保证提取充分,在分析之前应对特氟龙气溶胶过滤片进行超声波处理。将滤膜放入试管中,加入 10.0mL 去离子水。试管应在超声波中处理 30min。

3.2.9.4 分析前酸性提取液的预处理

酸浸泡过的滤膜提取液酸性太强,不能直接用来化学分析,必须用缓冲液或氢氧化钾将其 pH 上升到 12 才能用于分析。当分析预控制样品(示踪样品)时,提取液同样需加缓冲液或氢氧化钾。

3.2.9.5 分析前 KOH 提取液的预处理

对于有些分析方法(例如分析硝酸盐的 Griess 分光光度法和分析硫酸盐的钼分析法),碱性浸泡滤膜提取液的 pH 过高以致于不能进行直接分析。这时可在溶液中加入 10mg 潮湿的阳离子树脂并混合均匀。半小时后检查其 pH。溶液应呈中性或弱酸性。

其中剩余的离子交换树脂在分析过程中流经离子交换树脂柱而被完全除去。

3.2.9.6 质量保证措施

- 处理滤膜时应使用镊子和一次性手套。
- 在制备之后和每天使用之前,应分析 10.0mL 提取溶液中主要离子的浓度,该浓度应满足规定的要求。
- 应对 10.0mL 分配器给出的溶液体积定期进行检验。
- 滤膜应在从串级采样头中取出的当天进行提取。
- 除非提取和分析在同一天进行,溶液应在冰箱中保存。
- 所有的质量保证措施及其结果均应记入实验室日志。

3.2.9.7 结果的计算

硝酸和硝酸盐总和的浓度可以通过气溶胶滤膜提取液和碱性滤膜提取液上收集到的硝酸盐浓度的加和得到。单位为 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。其计算公式为

$$C = \frac{a_1 \cdot V_1 + a_2 \cdot V_2}{V_L} \quad (3.1)$$

式中: a_1 ——气溶胶滤膜上收集到的硝酸盐浓度, mg/L;

V_1 ——气溶胶滤膜提取液的体积, mL;

a_2 ——浸泡滤膜上收集到的硝酸盐浓度, mg/L;

V_2 ——浸泡滤膜提取液的体积, mL;

V_L ——流经采样器的空气体积, 单位 m^3 , 条件为 20℃左右, 并经海拔高度修正。

气溶胶中氨和铵离子的总浓度可以通过气溶胶滤膜提取液和酸性滤膜提取液上收集到的铵离子浓度的加和得到, 单位 $\mu g/m^3$ 。计算方法与硝酸盐总和浓度相似。

空气样品中二氧化硫的浓度可由下式(3-2)得出:(二氧化硫单位为 $\mu g/m^3$):

$$C = \frac{a \cdot V_1}{V_2} \quad (3.2)$$

式中: a ——从标准曲线上读出的以 mg/L 为单位的硫的浓度;

V_1 ——含有硫酸盐离子的液体体积, 如若使用 10mL 提取后溶液, 则为 10mL;

V_2 ——样品空气的体积, 单位 m^3 , 条件为 20℃左右, 并相对采样点高度做了修正。

3.2.10 质量保证

3.2.10.1 实验室中滤膜和串级采样头的操作

- 处理滤膜时应佩带一次性塑料手套并使用镊子;
- 浸泡滤膜应放入气密的塑料袋中保存;
- 串级采样头组装完成后在其两端必须马上加盖气密封盖;
- 组装后应按指定的扭矩旋紧以防漏气;
- 每隔一周应随机选取一串级采样头进行检漏;
- 每个串级采样头均应在实验室中加上标有采样点代码的标签;
- 采样后的串级采样头只可以在实验室中打开, 并且滤膜应放入气密塑料袋中在冰箱中保存直至下一步化学处理为止。

3.2.10.2 现场上滤膜和串级采样头的操作

- 滤膜只可以在实验室中进行操作;
- 在装上串级采样头之前操作者应在每个采样头标签上记录采样开始时间(天-小时-分钟), 采样后记录结束时间;
- 更换串级采样头时, 从新采样头上卸下的封盖应盖在采样后的采样头上;
- 串级采样头应放入塑料袋内在采样点的冰箱中保存。

3.2.10.3 现场设备的维护和校准

- 维护应根据所用现场设备的书面说明进行,
- 测量设备的校准至少每年一次。

3.2.10.4 现场空白对照

- 每周应使用一完整的串级采样头作为现场空白对照,
- 应对现场空白对照滤膜进行与正常采样的滤膜相同的分析以控制测量系统的性能, 并为评价测量的最低检出限提供数据。

3.2.10.5 化学分析

- 应在一系列样品的分析开始和结束时校准设备,该系列不能超过 50 个样品且最迟在当天完了时校准完毕。应采用样品系列开始和结束时校准值的平均值,
- 应平分 5% 的样品进行平行测试,用其结果来确定分析的精度,
- 应有 5% 的样品具有已知的,接近实际的浓度并与正常样品一同分析以控制分析系统的工作状况,
- 应该用 5% 的空白样品来确定最低分析检出限。

3.2.10.6 运输

- 运输时间应越短越好。
- 所有质量保证步骤和结果都应当记录在实验室日志上。

3.2.11 参考文献

Allegrini, I., de Santis, F., di Paolo, V., Febo, A., Perrino, C. and Pozzanzini, M. (1987) Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. *Sci. Tot. Environ.*, 67, 1—16.

Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1989) Field intercomparison exercise on nitric acid and nitrate measurements. Rome, September 18 – 24, 1988. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 22).

Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1992) Field intercomparison exercise on ammonium measurement. Rome, April 29 – May 4, 1990. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 37).

Ferm, M. (1979) Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmos. Environ.*, 13, 1385—1393.

Hering, S.V. et al. (1988) The nitric acid shootout: field comparison of measurement methods. *Atmos. Environ.* 17, 2605—2610.

Johnson, D.A. and Atkins, D.H.F. (1975) An airborne system for the sampling and analysis of sulphur dioxide and atmospheric aerosols. *Atmos. Environ.*, 9, 825—829.

Lewin, E. and Zachau – Christiansen, B. (1977) Efficiency of 0.5 N KOH impregnated filters for SO₂ – collection. *Atmos. Environ.*, 11, 861—862.

Nodop, K. and Hanssen, J.E. (1986) Field intercomparison of measuring methods for sulphur dioxide and particulate sulphate in ambient Air. Lillestrøm, Norwegian Institute of Air Research (EMEP/CCC Report 2/86).

Semb, A., Andreasson, K., Hanssen, J.E., Lövblad, G. and Tykesson, A. (1991) Vavi-hill, Field intercomparison of samplers for sulphur dioxide and sulphate in air. Lillestrøm, Norwegian Institute of Air Research (EMEP/CCC Report 4/91).

Sirois, A. and Vet, R.J. (1994) Estimation of the precision of precipitation chemistry measurements in the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMON). In: *EMEP Workshop on the Accuracy of Measurements. Passau*, 1993. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC Report 2/94). pp. 67—85.

Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.*, 16, 993—1000.

Vet, R.J. (1988) The Precision and comparability of precipitation chemistry measurements in the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMON). In: *Expert Meeting on sampling, chemical analysis and quality assurance*, Arona, Italy, October 1988. Edited by K. Nodop and W. Leyendecker. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 4/88). pp. 177—192.

Vet, R. and McNaughton, D. (1994) The precision, comparability and uncertainty of air and precipitation chemistry measurements made during the Canadian - United States eulerian model evaluation field study (EMEFS). In: *EMEP Workshop on the accuracy of measurements*. Passau, 1993. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC Report 2/94). pp. 115—134.

3.3 二氧化氮的测定

对环境空气中二氧化氮的测量使用过一些方法,包括人工和连续方法。对于城市空气分析,化学发光法代替了人工的吸收溶液法并成为 ISO 标准(ISO, 1985a)。化学发光法测量二氧化氮的原理是通过一加热催化转换器使二氧化氮还原为一氧化氮,然后计算($\text{NO} + \text{NO}_2$)和 NO 的浓度差(未经转化器的信号)。对于空气比较清洁的采样点,通常市售的监测仪不够灵敏,并且由于其他可被还原的氮化合物(如硝酸, PAN 等)的浓度水平与二氧化氮相当,所以这一方法针对性不是很强。但可使用灵敏度足够的选择性光解监测仪。

液相 NO_2 - 发光氮化学发光反应在市售的低浓度二氧化氮监测仪中也有运用(Schiff et al., 1986)。这种监测仪对二氧化氮的测量几乎没有干扰(如 Gehrig 和 Baumann, 1993)。但 Kelly et al. (1990)观察到臭氧对其有少量干扰, Neftel (1993)发现其在二氧化氮浓度低于 1ppb 时呈现出非线性结果,并且由于进气口处的压力变化和反应器内的温度变化会产生系统误差。由于这种监测仪内部有液相反应,它比普通的化学发光监测仪需要更多的常规维护。

基于采样过程中的直接 Griess 反应的人工吸收溶液法(Saltzman 法)也被收录为 ISO 标准(ISO, 1985b)。该法比较灵敏且比化学发光法的选择性好,但颜色是在采样过程中产生的,由于颜色的不稳定性必须立即进行测量。若采样点离实验室很远,特别是温度和光照无法控制时该法不适合用于测量。

有些吸收溶液可将二氧化氮转化为亚硝酸盐(EMEP, 1977)。通常这些方法在背景地区不够灵敏并且在运输过程中若温度和阳光不能控制的话其也存在不稳定的问题。吸收溶液的吸收效率也有很大的不确定性,在某种程度上随浓度而变化。使用中实验测定的吸收效率利用的很少。

Ferm 和 Sjodin(1993)发明了一种新的人工方法,原理是利用碘化钠浸泡的烧结玻璃吸收 NO_2 。由于上述方法的缺点,本手册中只收录了碘化钠法。

3.3.1 空气中二氧化氮的测定——碘化物吸收法

3.3.1.1 引言

该测定方法(Ferm 和 Sjodin, 1993)与 Pavlenko 和 Vloberg(1979, 1991)发明的方法原理相同。对于二氧化氮浓度较低和离分析实验室较远的 EMEP 采样点推荐使用该方法。

3.3.1.2 原理

环境空气以 0.5L/min 的流速流经进气装置(倒置的漏斗)和经碘化钠(NaI)和氢氧化钠(NaOH)浸泡的玻璃滤膜。二氧化氮被滤膜吸收,碘化物将二氧化氮还原为亚硝酸盐(NO_2^-)。由于采样过程中吸收了二氧化碳氢氧化物被转化为碳酸盐。在玻璃滤膜上产生的亚硝酸盐用去离子水提取。提取后的亚硝酸盐浓度可用 4.11 中描述的 Griess 法测定。

如假设其空气采样体积为 0.7m^3 , 提取体积为 4mL 的话, 该法可在二氧化氮浓度范围 $0.1 \sim 10\mu\text{g}/\text{m}^3$ 时对环境空气进行 24h 水平的测量。采样后的提取液在数周内可保持稳定, 可以送往实验室进行化学分析。

3.3.1.3 采样效率和干扰因素

当流量 0.5L/min, 相对湿度 15% 时采样效率可达 98% 以上, 而若相对湿度大于 60%, 即便流量为 4L/min 其采样效率仍可达 98% 以上。

对干扰因素的研究显示滤膜上硝酸盐的产生可以忽略不计, 没有在滤膜上观察到一氧化氮形成也没有发现亚硝酸盐被臭氧氧化。(过氧乙酰硝酸酯 PNA) 的吸收约为 20% (Ferm 和 Sjödin, 1993) 并可在滤膜上产生亚硝酸盐。这会导致正偏差并当 PAN 浓度高于二氧化氮浓度时变得更加严重。这种情况在非常边远的地区可能出现, 但在大多数 EMEP 采样点并非如此。

3.3.1.4 采样设备

图 3.4 给出了一采样系统的结构示意图。图中显示的是一自动系统, 也可使用简单些的人工换样系统。

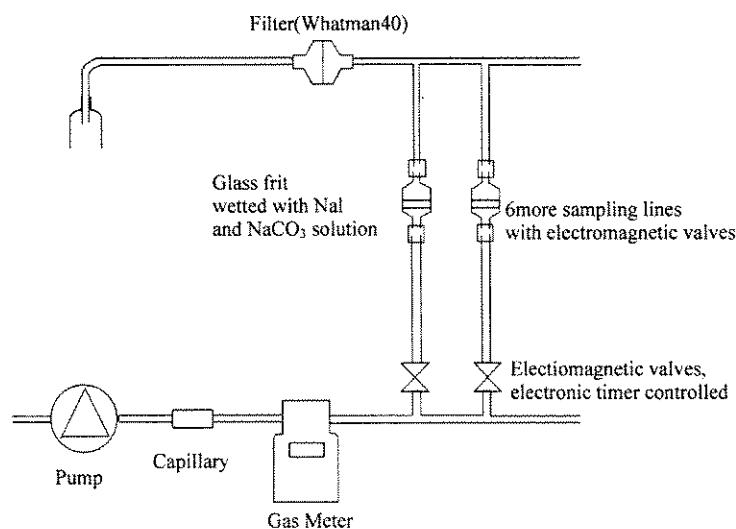


图 3.4 二氧化氮采样系统

a. 进气口

通过使用倒置的漏斗可防止降水从进气口进入, 漏斗材质可以是 PTFE 特氟龙, 聚丙烯, 硅硼玻璃或聚乙烯。

b. 管路

进气口和吸收系统间的连接管越短越好, 材质可以是 PTFE 特氟龙, 聚丙烯, 硅硼玻璃或聚乙烯。

c. 预过滤器

预过滤器应设置在吸收系统之前以过滤颗粒物。滤膜必须对二氧化氮呈惰性。可以使用孔径 $1 \sim 2\mu\text{m}$ 的特氟龙滤膜或 Whatman 40 纤维素滤膜及其相当的滤膜。预过滤器及其连接部件必须是气密性的。预过滤器使用期限为 1 周。

d. 吸收系统

用一厚 4mm, 直径 25mm, 孔隙度 $40 \sim 60\mu\text{m}$ 的烧结玻璃滤膜作为浸泡基质, 其外面用玻璃球管封闭, 如图 3.5 所示。玻璃球管应通过硅树脂管与气路连接。运输时硅树脂管必须用玻璃或塑料棒塞住。

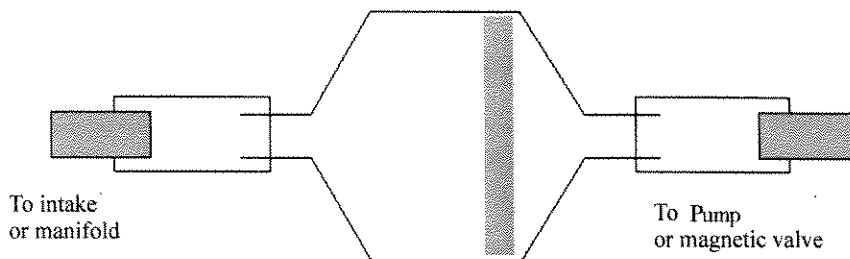


图 3.5 玻璃球管中的烧结玻璃滤膜

e. 流量控制设备

为保证流经吸收系统流速恒定, 应使用限流器(玻璃毛细管或注射器针头)或电子流量控制器。

f. 泵和气量计

推荐使用膜泵。若泵被安置在气量计之前则泵必须不能漏气。推荐使用经校准的干式或湿式气量计记录样品空气体积。精确的空气体积读数对测量精度最重要。气量计的校准至少每年一次。如果气量计装在泵前, 必须标准吸收系统后的压力降可以忽略不计。

3.3.1.5 可供选择的设备

a. 泵

GAST, Model DOA - P101 - BN

MEG. Corp., Benton Harbor, Mich, USA.

b. 气量计

FLONIDAN

Gallus 2000 G1.6

Islandsvej 29

DK - 8700 Horsens, Denmark

c. 带球管的烧结玻璃滤膜

孔隙度 $40 \sim 60\mu\text{m}$

WG - Lab

Tulegatan 19H

S - 113 53 Stockholm, Sweden

Tel: + 46 8 150 515, fax: + 46 8 150 519

3.3.1.6 选点要求

二氧化氮的选点要求与二氧化硫相同。需要特别注意的是应避免机动车、拖拉机和其
他内燃机尾气造成的污染。由于二氧化氮可被植物吸收,进气装置不应被植物遮蔽而应充
分暴露。进气装置应安放于地面以上 2~5m 处。采样点距离对公众开放的任何公路应至
少 100m,但注意与公路的最近距离还应视交通量的大小而定。有关这方面的讨论见第 2
章。泵和采样设备应安放于温度控制在 $(20 \pm 5)^\circ\text{C}$ 范围内的房间内。

3.3.1.7 吸收系统的制备

3.3.1.7.1 浸泡溶液

浸泡溶液为 90g 甲醇或乙醇中溶解 9g 碘化钠(NaI)和 1g 氢氧化钠(100mL 甲醇或乙醇
中溶解 7.9g 碘化钠和 0.88g 氢氧化钠)。由于浸泡溶液可能从实验室空气中吸收二氧化氮,
所以应为每一批新的滤膜制备新的浸泡溶液。

3.3.1.7.2 清洗已暴露过的采样器

使用过的采样器在使用前必须仔细清洗。将它们放在去离子水中过夜,以去除旧实验标签。
而后用去离子水流从管的底部冲洗(与采样流相反)。为确保干净,每个管子应当用 0.5~1L 去离
子水冲洗。保存良好的滤膜能在采样前和采样后各保存数周,低温保存比较好。

3.3.1.7.3 烧结玻璃滤膜的制备

向清洗过的烧结玻璃滤膜上加入 500 μL 浸泡溶液。烧结玻璃滤膜应由不含二氧化氮的
气流干燥。应使用碘化钠浸泡过的滤膜清洁干燥用空气。干燥结束后应尽快将玻璃球管封
闭。保护较好的烧结玻璃浸泡滤膜在采样前后可保存数周,最好在阴凉处保存。

3.3.1.8 采样程序

如图 3.4 所示在采样点组装采样设备,在玻璃球管上标记采样点代码和日期。检查设
备是否漏气。检查气量计的初始流速,其应为 0.5L/min 左右。在开始和结束时记录气量计
读数。对 24h 样品总空气体积应为约 0.72m³。若使用一周连续采样器,假设流速恒定,那么
可以记录 7 天的空气总体积,然后平分得到每天的空气体积。注意检查连续采样器实际采
样用的玻璃球管是否正确。

采样后玻璃球管必须封好并送往实验室进行化学分析。

3.3.1.9 样品的准备工作和化学分析

3.3.1.9.1 样品的准备工作

打开玻璃球管的一端并小心加入 4.0mL 0.001M (133 μL = 149mg 三乙醇胺溶于 1L 水)三
乙醇胺溶液。(加入三乙醇胺可以将采样反应中生成的碘还原为碘化物)。盖上封口摇晃玻
璃球管约 15min。然后将另一端打开并放入小瓶或试管中,打开上盖滤液即经滤膜流入试
管中。部分滤液需在上端吹气移去。大约会有 0.5mL 滤液残留在球管中,在下次采样前应
彻底清洗除去。亚硝酸盐的浓度可用 4.11 中描述的方法测定,或者用该方法的自动形式以
注射流(FIA)方式或连续流方式分析。

3.3.1.9.2 空白对照

程序中所有可能污染样品的操作都应经常予以控制并正确记录。

在使用浸泡溶液之前,应该控制亚硝酸盐的含量。为使测试样品与正常样品的碘化物
浓度相同,分析前在 4mL 去离子水中加入 0.5mL 浸泡溶液。分析程序见 4.11。浸泡溶液的
空白值应小于 0.005 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。

当新生产出一批浸泡滤膜时,应取 5% 按采样后的滤膜进行同样的提取。滤液应按正常程序进行分析,其中 NO_2^- 浓度应小于 $0.02\mu\text{g/L}$ 。

在每批送往采样点的浸泡滤膜中,必须包括空白滤膜。对于每天水平的采样,每周每个点应有一个空白对照。

3.3.1.10 空气中浓度的计算

空气样品中二氧化氮的浓度 C 可通过式(3.3)得出,单位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$:

$$C = \frac{a \cdot v_1}{v_2} \quad (3.3)$$

式中: a ——滤液中 NO_2^- 的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

v_1 ——滤液的体积,正常为 $4\mu\text{L}$;

v_2 ——样品空气体积, m^3 。

3.3.1.11 参考文献

Aas, W., Hjelbrekke, A.-G., Semb, A. and Schaug, J. (1999) Data quality 1997, quality assurance, and field comparisons. Lillestrøm. Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC 6/99).

European Monitoring and Evaluation Programme (1977) Manual for sampling and chemical analysis. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CHEM 3/77).

Fähnrich, B., Hanssen, J.E. and Nodop, K. (1993) Comparison of measuring methods for nitrogen dioxide in ambient air. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 3/93).

Fern, M. and Sjödin, Å. (1993) Proposal of an impregnated filter technique for monitoring of NO_2 at EMEP stations. In: *EMEP Workshop on measurements of nitrogen - containing compounds. Les Diablerets*, Switzerland, July 1992. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 1/93).

Gehrig, R. and Baumann, R. (1993) Comparison of four different types of commercially available monitors for nitrogen oxides with test gas mixtures of NH_3 , HNO_3 , PAN and VOC and in ambient air. In: *EMEP Workshop on measurements of nitrogen - containing compounds. Les Diablerets*, Switzerland, July 1992. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 1/93).

Hesterberg, R. and Neftel, A. (1993) Problems with the Luminol detector LMA-3. In: *EMEP Workshop on measurements of nitrogen-containing compounds. Les Diablerets*, Switzerland, July 1992. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 1/93).

International Organization for Standardization (1985a) Ambient air-Determination of the mass concentration of nitrogen oxides-Chemiluminescence method. Geneva (ISO. International Standard 7996:1985).

International Organization for Standardization (1985b) Ambient air-Determination of the mass concentration of nitrogen dioxide-Modified Griess-Saltzman method. Geneva (ISO. International Stan-

dard 6768:1985).

Kelly, T. J., Spicer, C.W. and Ward G. F. (1990) An assessment of the Luminol chemiluminescence technique for measurement of NO_2 in ambient air. *Atmos. Environ.* 24A, 2397 – 2403.

Pavlenko, A.A. and Volberg, N.S. (1979) Use of solid sorbents for determination of nitrogen oxides. *Trudy GGO*, 417, 105 – 112 (in Russian).

Pavlenko, A.A. and Volberg, N.S. (1991) Determination of NO_2 in atmosphere using thin film sorbent for sampling. In: *EMEP Workshop on quality and comparability of atmospheric measurement data*. Weilrod-Neuweilnau, Federal Republic of Germany, April 1991. Lillestrøm, Chemical Co-ordinating Centre, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC-Report 5/91).

Schiff, H. I., Mackay, G. I., Castledine, C., Harris, G. W. and Tran, Q. (1986) Atmospheric measurements of nitrogen dioxide with a sensitive luminol instrument. *Water Air Soil Pollut.*, 30, 105 – 114.

3.4 使用环状扩散吸收采样器的二氧化硫、硫酸盐、硝酸、氨、硝酸盐和铵盐的采样方法

3.4.1 导言

硝酸和氨的测定程序是在 Allegrini et al. (1987, 1989, 1992) 的工作基础上经简化得到的。它适合 $\text{HNO}_3 - \text{N}$ $0 \sim 50 \mu\text{g}/\text{m}^3$, $\text{NH}_3 - \text{N}$ $0 \sim 5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 范围的测定。若氨浓度更高则需要对采样程序进行调整。

由于扩散吸收采样器提供了测量 HNO_3 (气体) 和 NO_3^- (颗粒物) 各自的浓度, 及测量 NH_3 (气体) 和 NH_4^+ (颗粒物) 各自的浓度, 因此在 EMEP 监测网被作为推荐方法使用。使用扩散吸收采样器还是串联过滤器的讨论详见 3.2.1。

3.4.2 原理

空气经一系列环状扩散吸收采样器和滤膜吸入, 前两个扩散吸收采样器内壁涂有碳酸钠 (Na_2CO_3) 和甘油用来吸收硝酸和二氧化硫, 第三个内壁涂有柠檬酸、草酸或磷酸用来吸收氨。涂层的蒸发可能是个问题。一个有关不同涂层测定氨的效率的最新研究表明, 磷酸是最适合的扩散吸收涂剂 (Perrino and Gherardi, 1999)。

扩散吸收管后连着以一个三滤膜系统。第一个滤膜是对亚微米颗粒具有高过滤效率的薄膜滤膜, 该滤膜上可能蒸发出来的硝酸经第二个由氢氧化钾浸泡的滤膜吸收, 蒸发出来的氨经第三个由草酸浸泡的滤膜吸收。

亚硝酸 (HON_2) 也可被碱性扩散吸收采样器吸收, 但它一般会造成明显的干扰, 因为在提取样品时, 其生成物是以亚硝酸盐的形式存在的。甘油可使亚硝酸盐不被臭氧氧化为硝酸盐。二氧化氮和 PAN 以亚硝酸盐的形式被部分吸收, 它们对最终硝酸测定的干扰可以通过第一个和第二个扩散吸收采样器间的亚硝酸盐的分布来进行修正。

3.4.3 采样设备

采样设备的示意图见图 3.6。采样设备装置于一绝热箱内, 箱内置一风扇循环箱内空气保证箱内温度不高于环境温度 2°C , 箱内设有安放扩散吸收采样器和串联采样头的支架,

采样装置和支管由电磁阀连接,通过气密薄膜泵提供 15L/min 的流量,由气量计记录空气体积。电磁阀由时间继电器控制开闭。扩散吸收采样器和串联采样头也可人工开闭和更换。

采样机组包括一个进气设备,2 个长 242mm 的环状扩散吸收采样器和一个长 120mm 的扩散吸收采样器。扩散吸收采样器由特制的螺丝接口连接,不使用的时候用螺丝帽封闭。剥蚀采样机组由特制的接口与含有气溶胶滤膜,氢氧化钾浸泡滤膜和柠檬酸或草酸浸泡滤膜的 3 段串联采样头连接。泵和体积计量仪器与 3.2.4 中描述的相同。

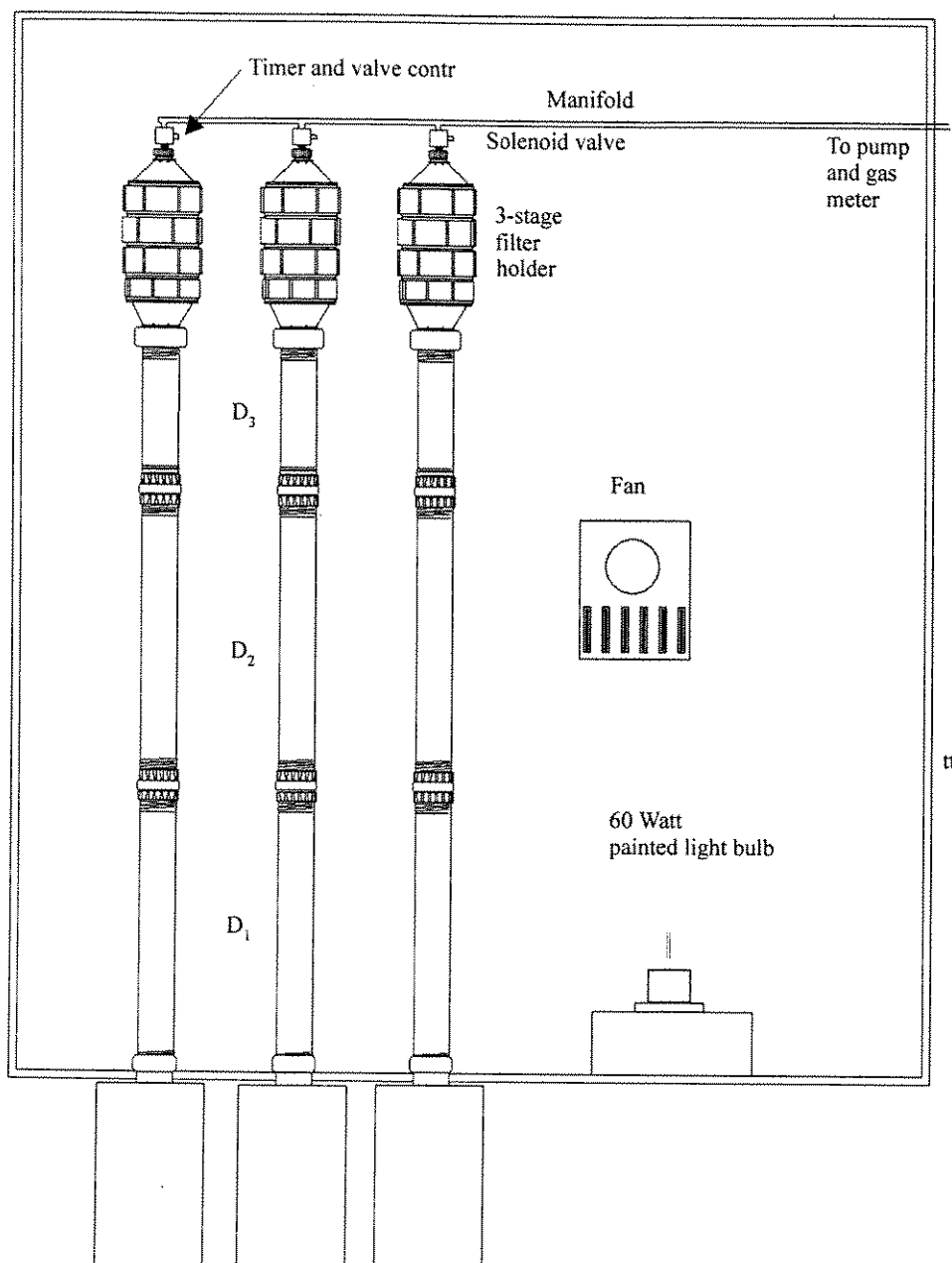


图 3.6 扩散吸收采样器的排列方式(采样机组可以扩增至 8 条)

3.4.4 可供选择的设备

扩散吸收采样器:

242 mm URG-2000-30 BWH # 30, annular denuder, heavy wall glass

120 mm URG-2000-30 BWH # 30 as above

University Research Glassware, 118 E. Main St., P. O. Box 368 Carrboro, North Carolina 27510, USA.

3.4.5 选点要求

详见 3.2.4.1。

3.4.6 采样程序

3.4.6.1 扩散吸收采样器的涂层和串级滤膜采样头的制备

应在进行样品化学分析的实验室制备扩散吸收采样器。1%的碳酸钠和1%甘油溶液的制备方法为,将1g分析纯试剂溶于50mL去离子水中,然后用甲醇稀释至100mL。相似的,制备1%柠檬酸溶液的方法是,在几滴去离子水中溶解1g柠檬酸,然后用乙醇稀释至100mL。

扩散吸收采样器应彻底清洗,最好在强洗涤剂中浸泡几小时,然后用去离子水冲洗干净。

涂层的时候需要清洁和干燥的空气源。压缩空气必须经过滤和净化。在两个管子里分别放入经碳酸钠和柠檬酸浸泡的棉花或滤纸,让空气流经这两个管子可以防止污染。可能的话也可以使用钢瓶装的干燥清洁的氮气。

在扩散吸收采样器的一端盖上螺丝帽,加入2~3mL涂层溶液,转动扩散吸收采样器使器内壁全部被浸湿。倒掉剩下的溶液,拧下螺丝帽换上干燥空气接口。让干燥空气从扩散吸收采样器内流过的同时缓慢转动。观察液膜的蒸发,在液膜蒸发完后继续几秒钟以确保蒸发彻底。盖上扩散吸收采样器的螺丝盖。

每批扩散吸收采样器至少应为空白对照多准备3个扩散吸收采样器。(或者D1和D2,可以使用氯化钠作为吸收硝酸的涂层,它会部分吸收二氧化硫且不吸收亚硝酸或PAN)。

氢氧化钾和柠檬酸浸泡滤膜的制备,滤膜空白值的测定见3.5。含有浸泡滤膜的串级采样头也应在实验室制备和组装,并密封好以备向采样点运输。每周应保留一套扩散吸收采样器和一个串级采样头供现场空白对照使用。

3.4.6.2 采样

扩散吸收采样器和采样头制备完成后应用特制的运输容器运至采样点。它们应按指定的说明与采样设备连接,并标明采样日期和时间(开始—结束),扩散吸收采样器的号码应在运往采样点前在实验室中标出。确认连接的气密性。扩散吸收采样器和串级采样头应在0800时更换,或者如果使用电磁阀则时间继电器的开闭时间应设定在0800时。气量计和气量计中的温度应每天读数和记录。

应定期检查环境空气和采样设备箱中的温度以免过热,并检查系统是否工作正常。

应填写采样表,内容包括日期,扩散吸收采样器和串级采样头的编号,气量计读数以及对评估结果有意义的观测事项等。

采样后应盖上扩散吸收采样器和串联采样头的盖子并将其放入运输箱内(与现场空白一起)。

3.4.7 化学分析的准备工作

推荐的提取扩散吸收采样器和串联采样头中滤膜的溶液见表 3.9。

表 3.9 扩散吸收采样器和串联采样头滤膜溶液

D1(Na ₂ CO ₃ - 加强)	10mL H ₂ O ₂ 去离子水溶液(0.3%)
D2(Na ₂ CO ₃ - 加强)	10mL H ₂ O ₂ 去离子水溶液(0.3%)
D3(柠檬酸)	10mL 0.01MHNO ₃
F1(气溶胶滤膜)	10mL 去离子水
F2(碱性加强滤膜)	10mL H ₂ O ₂ 去离子水溶液(3%)
F3(草酸滤膜)	10mL 0.01MHNO ₃

打开待提取的扩散吸收采样器的一端,用吸液管准确加入 10mL 提取溶液,盖上盖子摇动片刻,然后将提取液移入带有塞子的试管以备分析。操作应尽快以减小污染!滤膜应折叠并放入同样的试管中,加入 5mL 提取溶液。塞上塞子摇动片刻。如果串联采样头中使用了不易沾湿的薄膜滤膜,使用超声消解有助于提取。化学分析方法如表 3.10。

表 3.10 化学分析方法

样 品	需测定的离子	分析方法	参 考
D1	NO ₃ ⁻ - N, SO ₄ ²⁻ - S(Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ - N)	离子色谱法	第 4 章
D2	NO ₃ ⁻ - N, SO ₄ ²⁻ - S(Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ - N)	离子色谱法	第 4 章
D3	NH ₄ ⁺ - N	分光光度法或离子色谱法	第 4 章
F1	NO ₃ ⁻ - N, SO ₄ ²⁻ - S, NH ₄ ⁺ - N(Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ - N)	分光光度法或离子色谱法	第 4 章
F2	NO ₃ ⁻ - N, SO ₄ ²⁻ - S(Cl ⁻ , NO ₂ ⁻ - N)	分光光度法或离子色谱法	第 4 章
F3	NH ₄ ⁺ - N	分光光度法或离子色谱法	第 4 章

3.4.8 结果计算

各种离子的分析结果用单位 $\mu\text{g/mL}$ 表示。减去空白值后, Allegrini et al. (1987)给出了空气中 HNO₃ - N, SO₂ - S 和 NH₃ - N 浓度的计算方法:

$$\text{HNO}_3 - \text{N}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = [(D_1 - D_2)/0.94] * (10/V)$$

$$\text{SO}_2 - \text{S}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = [(D_1 - D_2)/0.96] * 10/V$$

$$\text{NH}_3 - \text{N}(\mu\text{g}/\text{m}^3) = D_3 * 10/V$$

式中: D_1, D_2 和 D_3 代表各扩散吸收采样器提取液的浓度; V 为空气体积, 单位 m^3 。修正系数的确定是根据吸收效率的理论计算并且假设在 D_1, D_2 中干扰颗粒和其他物质(如 PAN)与上述吸收效率是相同的。相应地:

$$\text{NO}_3 - \text{N}(\text{颗粒物}) = (F_1 + F_2 + 2.5 * D_2) * 10/V$$

$$\text{NH}_4 - \text{N}(\text{颗粒物}) = (F_1 + F_3)$$

$$\text{SO}_4 - \text{S}(\text{颗粒物}) = (F_1 + 2.5 * D_2)$$

请注意如果样品中氨的量超过 D_3 扩散吸收采样器的吸收能力, F_3 中就会吸收由剥蚀采样系统流过来的气态氨。因此若 F_1 和 F_2 上收集到的氨 - 氮量明显高于平衡 F_1 和 F_2

上硝酸盐和硫酸盐所需的氮的量时,应将计算出的超额量加在 D_3 测定的 $\text{NH}_3 - \text{N}$ 浓度上。

3.4.9 质量保证

3.4.9.1 采样

采样点应备有关于扩散吸收采样器和采样设备操作的详细的书面说明,以及记录采样流速,样品交接情况和空气样品体积的相关表格。气量计和流量控制设备必须在实验室中准确标定。流速记录仪器和样品体积记录仪器的现场标定至少每年一次。

3.4.9.2 化学分析

应经常性地分析现场空白样品以检查可能的污染。建议每周分析一个完整的空白采样单元。现场空白与其他采样单元用相同的方法制备,送往采样点,不经采样运回实验室分析。

对照样品应掺入正常样品中进行化学分析。对照样品应含有与滤液中相同的试剂和已知的实际的被分析物的浓度。一般 5% 的对照样品可以满足要求。

3.4.9.3 数据相容性

如 3.4.1 所述,二氧化硫和硫酸盐气溶胶可通过串联采样头采样测定。二氧化硫也可以在 D_1 和 D_2 中定量吸收,硝酸和颗粒物中硝酸盐的总和可以通过串联采样头测定。对结果的比较能够很好的反映整个采样系统和分析程序的工作状况。一般结果应在 $\pm 10 \sim 15\%$ 范围内。

3.4.10 有关扩散吸收采样程序的注意事项

该采样工艺在技术上要求较高,需要规范的化学分析,强调空白值的测定。手册中推荐的扩散吸收采样器比较昂贵和易碎。市售的不破损采样器更加昂贵。进一步资料见总导言或 Ali et al.

扩散吸收采样技术也适用于大气中盐酸、氢氟酸和亚硝酸的测定,但这些成分不在 EMEP 测量计划中。

Fern(1979, 1982, 1986)所述的简易管状剥蚀采样系统价格较低。如果空白值可以准确测定并且化学分析足够规范,那么这一系统可以作为上述环状扩散吸收采样器的替代方法。

还有一些更高级的设备可供选择,例如气态 NH_3 连续监测仪(Keukeni et al., 1988)。

3.4.11 参考文献

Ali, Z., Thomas, C.L.P. and Alder, J.F. (1989) Denuder tubes for sampling of gaseous species. *Analyst*, 114, 759—769.

Allegrini, I., de Santis, F., di Paolo, V., Febo, A., Perrino, C. and Pozzanzini, M. (1987) Annular denuder method for sampling reactive gases and aerosols in the atmosphere. *Sci. Tot. Environ.* 67, 1—16.

Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1989) Field intercomparison exercise on nitric acid and nitrate measurements. Rome, September 18—24, 1988. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 22).

Allegrini, I., Febo, A., Perrino, C., eds. (1992) Field intercomparison exercise on ammonium

measurement. Rome, April 29 – May 4, 1990. Brussels, CEC (Air Pollution Research Report, 37).

Ferm, M. (1979) Method for determination of atmospheric ammonia. *Atmos. Environ.*, 13, 1385—1393.

Ferm, M. (1982) Method for determination of gaseous nitric acid and particulate nitrate in the atmosphere. EMEP Expert meeting on chemical matters, Geneva 10—12 March.

Ferm, M. (1986) A Na_2CO_3 - coated denuder and filter for determination of gaseous HNO_3 , and particulate NO_3^- in the atmosphere. *Atmos. Environ.*, 20, 1193—1201.

Hering, S.V. et al. (1988) The nitric acid shootout: field comparison of measurement methods. *Atmos. Environ.* 17, 2605—2610.

Keuken, M.P., Schoonebeek, C.A.M., van Wensveen-Louter, A. and Slanina, J. (1988) Simultaneous sampling of NH_3 , HNO_3 , HCl , SO_2 and H_2O_2 in ambient air by a wet annular denuder system. *Atmos. Environ.*, 22, 2541—2548.

Perrino, C. and Gherardi, M. (1999) Optimization of the coating layer for the measurement of ammonia by diffusion denuders. *Atmos. Environ.*, 33, 4579—4587.

Stelson, A.W. and Seinfeld, J.H. (1982) Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos. Environ.*, 16, 993—1000.

3.5 滤膜的清洗和提取

详见 3.2.7 和 3.2.8。

3.6 滤膜的清洗和提取

详见 3.2.9。

3.7 空气中低碳氢化合物的测定

3.7.1 导言

1989 年在 Lindau 召开了有关烃类/VOC 的 EMEP 研讨会,会上建议在欧洲选取 10 ~ 15 点每周两次对 C_2 — C_5 的烃类进行测量。推荐使用电解抛光的不锈钢瓶进行采样。

3.7.2 原理

将空气抽入一钢瓶中至压力为约 40b/in^2 (2.8 大气压)。然后将钢瓶送至实验室并在 1 周内进行分析。

3.7.3 采样设备

采样容器是由 R. Rasmussen 教授制造的 1.8L “Summa” 抛光不锈钢瓶。配合的气泵也是他制造的。气泵和钢瓶在欧洲和美国被广泛使用并经历了大量的测试。所进行过的测试和与其他设备的比较结果已出版,可参见有关的论文和相互标定结果 (McClenny et al., 1991; Pate et al., 1992; Westberg et al., 1984; Olivier et al., 1986)。

3.7.4 采样程序

见图 3.7。

- a. 将容器抽真空；
- b. 卸下接头套管盖；
- c. 接上 T 形驱气头并旋紧；
- d. 开启气泵；
- e. 对 T 形驱气头加压；
打开阀门 B 排气(至少 10 次)；
- f. 打开阀门 A, 将钢瓶加压至 15b/in^2 ；
打开阀门 B 排气(至少 5 次)；
- g. 将钢瓶加压至最大压力(约 40b/in^2)；
- h. 关闭阀门 A 和气泵；
- i. 卸下 T 形驱气头盖上接头套管盖；
- j. 用铅笔填写标签。

注意:旋紧绿色的关闭阀门手柄时不能用力过大,食指和拇指的力量已足够了!

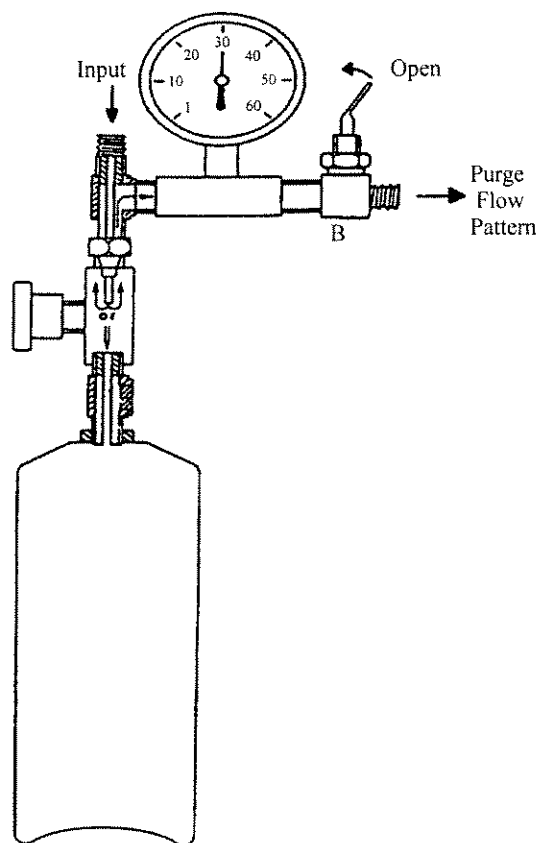


图 3.7 采样程序

3.7.5 初次使用前对钢瓶的清洗

- 在室温下将瓶内抽真空至 10^{-7} mbar 保持 24h;
- 压力保持 1bar, 加入 10 μ L 水和纯氮气保持 24h;
- 抽真空至 1bar, 加入氮气 5 次;
- 加入 10 μ L 水增湿, 抽真空至 1bar。

第一步(a)完成后应进行 1h 的检漏测试。关闭钢瓶阀门, 在 10^{-7} mbar 量级上并应有可检出的压力升高。

空白运转时不应显示有高于 2000 μ Vs 的信号(30ppt 乙烷或 10 ppt 苯)。

在 EMEP 计划购买的 200 个钢瓶中有 7 个中的 C_6 烃类和氯化溶剂浓度较高。这些钢瓶通过甲醇、丙酮和水进行了清洗, 方法如上文所示。在第一步中蒸发温度采用 70 $^{\circ}$ C 而不是室温。使用过的钢瓶的清洗方法为保持温度 50 $^{\circ}$ C, 压力 10^{-7} mbar 6 ~ 24h。Pfeiffer Balzers 制造的涡轮分子泵经 NILU 改装后可以同时清洗 6 个钢瓶。

3.7.6 可供选择的设备

钢瓶:

Prof. R. Rasmussen, Oregon Graduate Center, Biospheric Research Cooperation.

3.7.7 参考文献

McClenny, W. A. et al. (1991) Canister-based method for monitoring toxic VOCs in ambient air. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 41, 1308 - 1318.

Pate, B. et al. (1992) Temporal stability of polar organic compounds in stainless steel canisters. *J. Air Waste Manage. Assoc.*, 42, 460 - 46.

Westberg, H. et al. (1984) Analysis of individual hydrocarbon species in ambient atmospheres. In: *Identification and analysis of organic pollutants in air*. Ed. By L. H Keith. Woburn, MA, Butterworth. Pp. 323 - 327.

Oliver, K. D. et al. (1986) Sample integrity of trace level volatile organic compounds in ambient air stored in summa polished canisters. *Atmos. Environ.*, 20, 1403 - 1411.

3.8 环境空气中乙醛和酮类的测定

3.8.1 引言

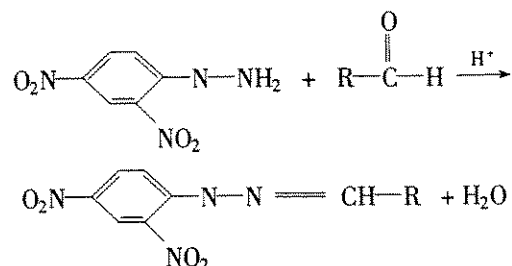
近年来研究了一些同时测定空气中乙醛和酮类的方法。迄今为止使用最广泛的方法是在固体吸附剂上涂敷 2,4-二硝基苯肼(DNPH)吸收, 然后将产生的物质通过高性能液相色谱分析, 如 Slemr(1991)。该方法经改进后在 EMEP 中使用, 其操作程序在下文中给出。

所检测的单个的乙醛和酮类的典型浓度范围为 0.1 ~ 10 μ g/ m^3 。

典型样品(样品体积 750L)的最低检出限在 0.01 ~ 0.05 μ g/ m^3 之间。在 Birkenes 进行的平行采样的初步结果显示甲醛(平均 0.3 μ g/ m^3)和丙酮(平均 0.99 μ g/ m^3)的相对标准偏差为 6%, 而乙醛(平均 0.42 μ g/ m^3)为 12%。

3.8.2 原理

使空气样品流过填充了涂有 2,4-二硝基苯肼(2,4-DNPH)二氧化硅的聚乙烯管采样筒。乙醛和酮类与酸化的 2,4-DNPH 发生反应生成相应的腙类化合物。其反应式为



采样后采样筒经乙腈洗提,提取液用反相高性能液相色谱分析,并使用紫外线测定(二极管阵列)。以 474nm 为参照波长(波段宽 50nm),在 369nm 处(波段宽 22nm)进行检测和定量。二羰基的检测和定量是以 337nm 为参照波长(波段宽 50nm),在 440nm 处(波段宽 22nm)进行检测和定量的。

3.8.3 采样设备

- Sep-PAK DNPH—二氧化硅采样筒
- 空气采样泵,DOA-p101-BN 型
- 气量计,FLONIDAN, Gallus 2000 G1.6
- 铜管,长 1m,直径 0.46cm

3.8.4 可供选择的设备

a. 吸收管:

Sep.-PAK DNPH-silica, cartridges, No. 37500
Waters, Millipore Corporation
Waters Chromatography
Millford, MA, USA.

b. 薄膜泵:

GAST, Model DOA-P101-BN
MFC Corp.,
Benton Harbor, Mich. USA

c. 气量计:

FLONIDAN
Gallus 2000 G1.6
Islandsvej 29
DK-8700 Horsens, Denmark

采样设备的结构见图 3.8。泵入口、出口和气量计的入口需要使用特氟龙带以使接口不漏气。操作时要小心,不要过分地紧固接口。

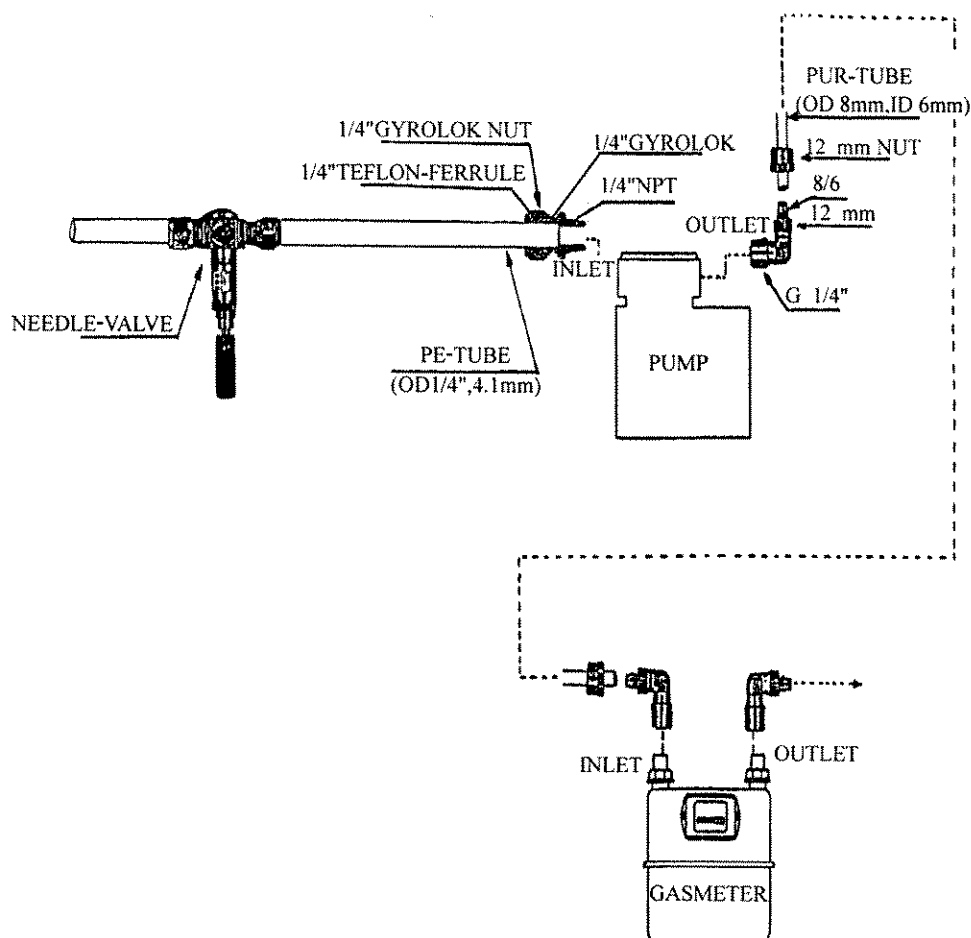


图 3.8 采样设备结构图

使用前应对设备进行检漏, 试验合适的空气流速(标准流速 1.5 ~ 2L/min)。

3.8.4.1 检漏测试

将空气入口用 Luer 凸形塞(或用拇指堵住)塞上, 开启气泵。运行 2min。在此期间气量计读数不应变化。

3.8.4.2 空气流速测试

将 DNPH - 二氧化硅采样筒(已使用过并经干燥的采样筒)与空气入口管连接(如图 3.9 所示)并开启气泵。测量 5 ~ 10min 并计算流速。若有必要的话可以调整针阀使流速达到 2L/min 或尽可能接近 2L/min(有时由于采样筒的限制而无法达到 2L/min)。

3.8.5 臭氧洗涤器的制备

用铜管(长 1m, 直径 0.46cm)绕一蛇管。将蛇管内注满碘化钾溶液(碘化钾饱和溶液用水 1:1 稀释)保持 5 ~ 10min。排空蛇管内的液体并用氮气彻底干燥。

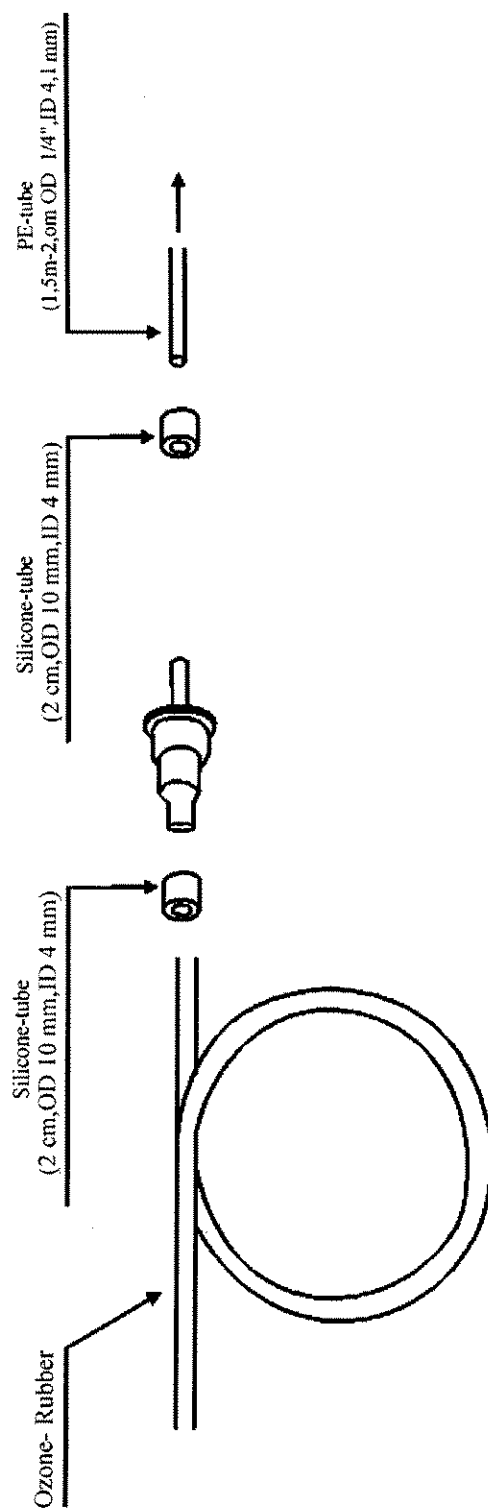


图 3.9 DNPH-二氧化硅采样筒与臭氧洗涤器和气泵入口的连接

3.8.6 采样程序

- 采样应在当地时间周一和周四 0800 至 1600 间进行。
- 样品信息应详细填入采样表格中。采样表作为样品的标识必须与样品一同送往实验室。每个玻璃瓶均应标上“样品名称”(样品名称 = 监测站名称, 采样日期(例如: 伦敦, 15/5—93 = 1993 年 5 月 15 日))。

详细说明书:

- a. 采样表中应填入如下内容: 采样筒的批号, 臭氧洗涤器号码, 样品名称, 室外温度, 室内温度, 采样技术和签名。
- b. 卸下臭氧洗涤器的盖子。
- c. 打开采样筒的包装袋。拔出 Luer 塞, 取下盖子并把它们妥善保存(采样后还会用到它们)。
- d. 依图 3.9 所示连接臭氧洗涤器、采样筒和 PE 管。(臭氧洗涤器应接在采样筒上游。) 采样筒的凸形 Luer 管尖应插入 PE 管中(“沿对沿”), 这种方式连接, 硅管就充当了支撑物而不是主要的封口(这样废气和硅管间就没有接触了)。
- e. 在采样点安装采样设备。
- f. 在采样表中填入气量计读数和采样开始时间。然后开启采样设备。
- g. 运行 5 ~ 10min 后, 调整流速至最优值。
- h. 采样结束后将采样筒用 Luer 帽和塞子封好。
- i. 在采样表中填入气量计读数和采样结束时间。
- j. 盖上臭氧洗涤器盖子。

为保证臭氧洗涤器中的碘化钾不被雨水等溶解, 应为其装上防护设备(特氟龙漏斗或特氟龙瓶的上部)。

3.8.7 采样操作

- 库存的采样筒应在 4℃ 条件下在密封袋中保存。
- 采样完成后, 应尽快将采样筒取下并盖上盖子, 插上塞子。
- 将采样筒放入带有特氟龙内衬螺丝帽的玻璃瓶内。
- 在玻璃瓶上做标记。然后将玻璃瓶放入塑料容器中送往实验室。
- 如果不得不将采样筒保存数天, 应在冷暗处(4℃)保存, 如冰箱中。不可将采样筒与羰基化合物(丙酮等)保存在一处。

3.8.8 空白样品制备的程序

- a. 采样设备准备好后, 打开与样品批号相同批号的一个包装袋。
- b. 在采样表中填入如下内容: 空白采样筒的批号, 开始时间(= 打开包装袋的时间), 样品名称(= 与真实样品名称相同), 室内温度和签名。表中气量计读数和采样结束时间填入“空白”。
- c. 采样过程中将采样筒放在采样设备附近。不要取下盖子和插头。
- d. 在真实采样结束后对空白采样筒与真实采样筒做同样的处理。在玻璃瓶上标上“样

品名称”和“空白”。

e. 空白采样筒与真实的采样筒用相同的包裹寄往实验室。切记采样表必须与样品一起邮寄。

3.8.9 参考文献

Slemr, J. (1991) Determination of volatile carbonyl compounds in clean air. *Fresenius J. Anal. Chem.*, 340, 672.

Dye, C. And Oehme, M. (1992) Comments concerning the HPLC separation of acrolein from other C_3 carbonyl compounds as 2,4 - Dimitrophenylhydrazones: A proposal for improvement. *J. High Resolut. Chromatogr.*, 15, 5.

Millipore Corp. (1992) Waters Sep-Pak DNPH-Silica Cartridge; Care and Use Manual. Milford, USA, Waters Chromatography Publications.

3.9 臭氧的测定

3.9.1 导言

过去 20 年中,化学发光法和紫外吸收法均曾在测定臭氧时使用过。经过多年的探讨和相互比较,如今普遍接受以紫外光度法作为基准标定方法。紫外吸收法被证明在现场操作中是可靠和坚固的,所以本手册推荐使用该方法。手册中对该方法的说明依据世界标准化组织(ISO)委员会草案(ISO 13964:1998)提出的原则。

对于区域站点,一般的仪器设备用来测量臭氧已足够。此外,臭氧是一种活气体,可被植被吸收,测量应当远离植被。加拿大监测网建议采样离地面 3~5m,离树木 20m 以外。

有关臭氧测量仪器的详细操作程序见各自的操作手册。

3.9.2 应用领域

手册给出的方法适用于环境空气中臭氧的连续监测。其检测范围在 $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ 至 $2\text{mg}/\text{m}^3$ ($1\sim 1000\text{ppb}$)之间。

3.9.3 原理

样品空气连续流经一光吸收室,光吸收室通过稳定的低压汞灯提供波长为 253.7nm 的单色光照射。通过样品空气对光的吸收测量环境空气中臭氧的浓度。为避免吸收相同波长的其他气体和光源不稳定的干扰,可以使用臭氧催化转换器,它可以选择性地除去臭氧。交替地将未经转换和经转换的空气流经光吸收室;也可以使用平行光吸收室,一个流过未经转换的空气,一个流过经转换的空气以考察干扰因素的影响。

下面给出 Beer-Lambert 公式,可以通过转换前后光强的比值计算臭氧的浓度:

$$I/I_0 = \exp(-acd) \quad (3.4)$$

式中: I_0 ——气体样品中没有臭氧时接收到的光强;

I ——气体样品中含有臭氧时接收到的光强;

a ——臭氧在 253.7nm 处的吸收系数($1.44 \times 10^{-5} \text{m}^2/\mu\text{g}$);

c ——臭氧的质量浓度, mg/m^3 ;

d ——光路的长度, m 。

紫外光度法也是推荐的基准标定方法。如果转换标准方法(包括非紫外方法)经过了紫外光度法的标定,那么也可以用它们进行标定。

3.9.4 试剂和材料

3.9.4.1 采样用管线

采样管线的材质应对臭氧呈惰性,如玻璃或氟塑料等,并且应越短越好以保证气体在管路中的停留时间最短。空气在管路中的停留期间,含氮氧化物会与部分臭氧发生反应而影响测量结果。管路和支管应保持清洁并正常情况下每年更换一次。如果管路中尘沉降量较大的话,则应增加更换次数。

3.9.4.2 颗粒物滤膜

样品空气在进入吸收室之前必须经滤膜过滤除去其中可能影响分析的颗粒物。滤膜及其支座应由对臭氧惰性的材料制造,如氟塑料等。依采样点的颗粒物浓度情况滤膜应定期更换。因为颗粒物在滤膜上过量堆积可能会使样品空气中的臭氧损失和导致滤膜上的压降过大。

正常情况下使用的滤膜孔径为 $5\mu\text{m}$ 。

一般新滤膜需经一段时间的调节才能正常工作,更换滤膜后开始的 $5 \sim 15\text{min}$ 的数据不应采用。

3.9.4.3 零空气

分析仪器的标定时需要使用零空气。零空气中不能含有臭氧,氮氧化物和任何对紫外光度计产生干扰的物质。在 I_0 测量阶段使用的零空气应由测量臭氧浓度时所用的空气制得。

如果使用人造空气进行标定,其氧含量应为正常大气中氧浓度的 2% 以下。

由环境空气制备零空气的具体方法可参见 EPA(1979a)。

3.9.5 仪器

3.9.5.1 紫外光度环境臭氧分析仪

图 3.10 给出了一个标准紫外分光臭氧测量系统的组件。其监测器的技术规格应为:

量程: $0.002 \sim 2\text{mg}/\text{m}^3$

输出: $0 \sim 10\text{V}$ 满标度量程

滞后时间: 20s

上升时间: 15s

下降时间: 15s

预热时间: 2h

零漂移: 每周 $\pm 2\mu\text{g}/\text{m}^3$

量程漂移: 小于每周 0.5%

重现性: $\pm 2\mu\text{g}/\text{m}^3$

无人值守工作时间: 7d

流速: $1.5 \sim 2\text{L}/\text{min}$

温度范围: $0 \sim 45^\circ\text{C}$

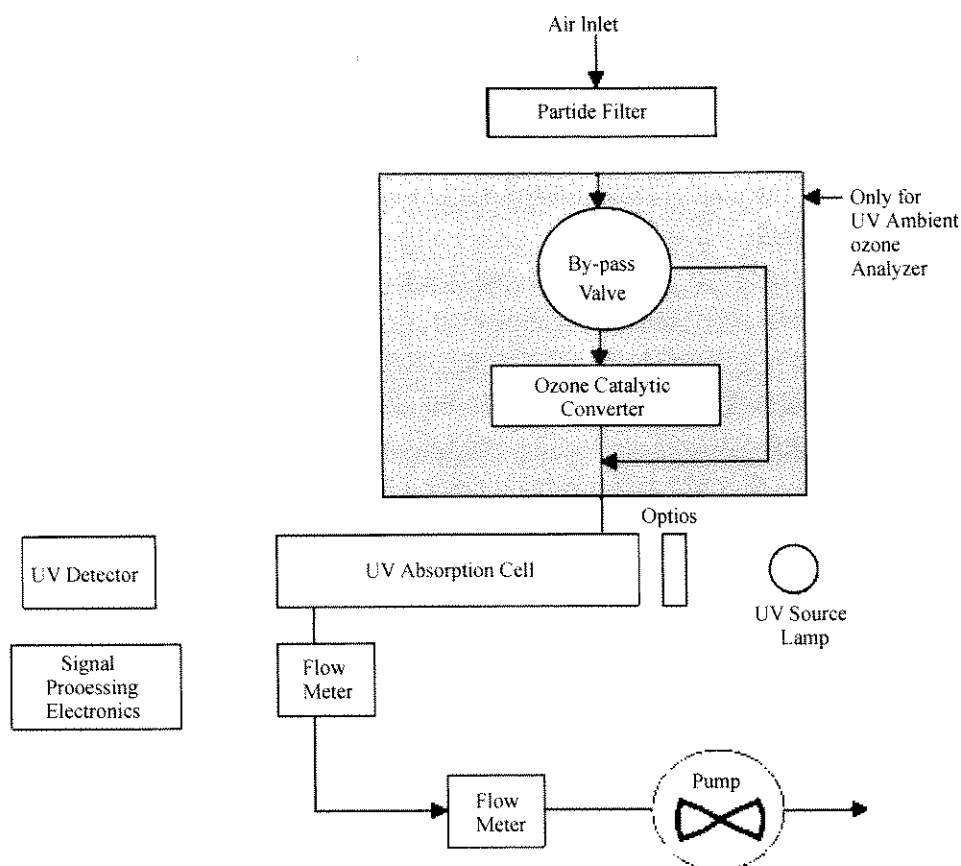


图 3.10 紫外分光臭氧测量系统

可满足上述要求的仪器容易买到。

臭氧测量仪器的一个重要部件是臭氧去除器。正常情况下仪器制造商能够保证它的寿命,但它的真实寿命还取决于采样点其他污染物的浓度。臭氧去除器损坏会降低仪器对臭氧的反应。

式(3.3)用到的臭氧吸收系数会随温度和压力的变化而变化,因此仪器应能够测量吸收室中的温度和压力,其精度要求分别为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$ 和 $\pm 0.1\text{kPa}$ 。

3.9.5.2 标定设备

图 3.11 给出了基准臭氧标定系统的简图。其中包括一个臭氧发生器和一个紫外标定光度计。

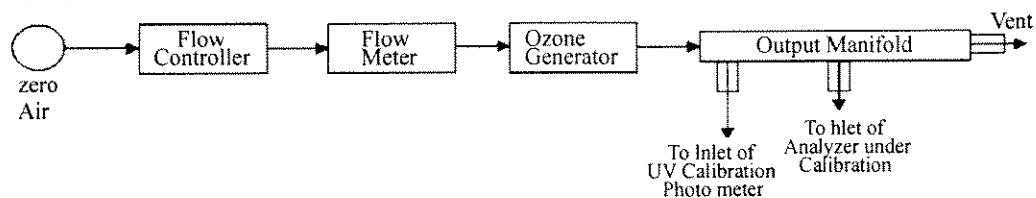


图 3.11 基准臭氧标定系统

a. 基准紫外标定光度计

基准紫外标定光度计应紧做标定使用,并且需要在稳定的实验室条件下小心养护。除了没有催化臭氧去除器外,其部件与图 3.10 中所示的相同。每一部件的制造都应十分精细。

基准标定光度计指的是一个实验室或一个国家的基准标定设备。这种基准标定光度计最好能与 NIST(美国国家标准与技术研究所)紫外光度计相一致。获得这种一致性的途径之一是向 NIST 购买会经 NIST 定期检验的 NIST 紫外光度计。另一个办法是通过其他国家的 NIST 紫外光度计进行标定,例如每年一次。根据 CCC 掌握的资料在欧洲至少有三台 NIST 紫外光度计:

Institute of Applied Environmental Research at the University of Stockholm,
Air Pollution Laboratory, Stockholm, Sweden

Phone: + 46 8 674 70 00

Fax: + 46 8 612 08 49

Swiss Federal Laboratories for Materials Testing and Research (EMPA),
Dübendorf, Switzerland

Phone: + 41 1 823 55 11

Fax: + 41 1 821 62 44

Czech Hydrometeorological Institute

Prague, Czech Republic

Phone: + 42 2 401 6719

Fax: + 42 2 401 0800

b. 臭氧发生器

此设备可产生稳定浓度的臭氧。它应具有在标定期间和指定流速情况下产生稳定臭氧浓度的能力。如果没有可调节的臭氧发生器,那么标定系统还应包括用零空气稀释的方法,可以在出口支管前安装一混合室。

c. 出口支管

出口支管应使用对臭氧呈惰性的材料,如玻璃或氟塑料。支管应有足够的内径并设有排气口以保证其内外压力相等。应小心选择排气口的位置以免环境空气进入。

d. 程序

见下一章。

3.9.5.3 环境臭氧分析仪的操作

在合适的位置安装仪器。房间温度应可调节。对于背景臭氧的测量,应远离氮氧化物局地源。进气装置应高于地面 2m 以上。

依说明书正确设置各项参数。

引入空气并通过合适的记录仪器记录臭氧浓度。

连续监测时至少每周检查一次仪器零和操作参数。如果仪器有自带的臭氧源,那么可以用它检验量程,但一般不能用它进行标定。建议每 3~4 个月进行一次多点标定。

3.9.5.4 环境臭氧分析仪的标定

3.9.5.4.1 原理

标定系统如图 3.11 所示。由臭氧发生器产生的各种臭氧浓度(空气中)通过基准紫外

标定光度计精确测量。通过共同的支管,这些臭氧标定浓度同时经环境臭氧分析仪测量。根据基准紫外标定光度计测量的结果绘制环境臭氧分析仪的标定曲线。

或者,根据基准臭氧标准标定转换标准标定方法,然后再用转换标准标定方法在采样点标定环境臭氧分析仪。

具体的标定程序参见 EPA(1979a)和仪器手册。

3.9.5.4.2 转换标准标定程序

在没有基准紫外标定光度计时就得使用转换标定方法,例如在采样点时。

转换标准标定至少每年根据基准紫外标定光度计标定一次,并且其相邻的基准标定的精度应保持在 $\pm 5\%$ 之内。

推荐的(便携式)转换标准标定设备是一套自带零空气和臭氧源的紫外光度计系统。其他转换标准标定方法还有:氮氧化物气相滴定法和实验室中性碘溴化钾(KIBR)缓冲溶液法等。详见 EPA(1979b)。

3.9.6 在地面臭氧测量方面与 WMO GAW 的合作

针对地面臭氧测量 WMO 已经开发出包括标准操作规程(WMO GAW No. 97)的质量保证计划。WMO GAW 与 EMEP 正致力于协调并很有可能采用相同的 SOPs,以及在设备的检查和标定方面开展合作。

3.9.7 参考文献

EPA(1979a) Technical Assistance Document for the Calibration of Ambient Ozone Monitors. Research Triangle Park, N.C., United States Environmental Protection Agency) EPA-600/4-79-057).

EPA(1979b) Transfer Standards for Calibration of Air Monitoring Analyzers for Ozone. Research Triangle Park, N.C., United States Environmental Protection Agency (EPA-600/4-79-056).

WMO (1994) Quality Assurance Project Plan for Continuous Ground Based Ozone Measurements. Prepared by GAW QA/SAC. Geneva (WMO GAW No.97).

3.10 雨水中重金属的采样

3.10.1 引言

1998年6月在丹麦奥尔胡斯市的有关重金属物的远距离跨界大气污染输送大会上,成员国签署了一项协议。该协议旨在提及三种显著的有害金属:镉、铅和汞。根据其中的一项基本职责,成员国必须将三种金属的排放量减少至1990年的水平之下(或者在1985年和1995年之间的任何一年的水平以下)。大气沉降中的重金属的主要来源不仅包括煤和其他化石燃料的燃烧,也有来自矿山,熔炼厂和各种类型的冶炼金属厂。汽油中添加的铅曾经一度是铅的重要来源,不过国际协议已经减轻了这个问题。

从1999年开始,重金属物已被列为 EMEP 计划中的一部分,所以需要有针对性重金属物采样和分析的同步标准化程序。这些建议主要基于 EMEP 之前的工作(NILU and IVL, 1993),也基于 EMEP 和 WMO-GAW 在 Durham, Beekbergen, Moscow, Aspenas 这些地方的工作室提供的结论(EMEP, 1993; EMEP, 1996b; EMEP, 1997a; EMEP, 1997b),还有基于

TFMM(EMEP, 2000)前两批测量和建模的工作。

由于汞的特殊性质,需要一种有别于其他元素的采样技术,所以单独写了一章汞的采样技术(3.12)。

3.10.2 场地标准

通常,作为主要组分,重金属物的测量方法不应受到来自局地源排放和局部环流影响,并且不应受到滞留气块形成的影响,而滞留气块在区域测量模型中不能再现。这个场地选择应遵循第二章中所写的标准。此外,有必要制定预防措施来阻止局部污染源,诸如水泵的金属灰尘、金属面、建筑材料、油漆等。

3.10.3 采样程序

重金属物的采样很大程度上遵循降水中主要组分的采样程序(3.1节),但是由于污染物监测灵敏度的不同,需要有特别的预防样品污染的措施。降水中的重金属浓度一般每毫升只有几毫克而已,因此,认真执行标准程序就显得尤为重要。

3.10.3.1 设备

降水采样推荐使用湿式收集器。当选择湿式采样器时,确保降水收集器的任何一部分都不是由金属制的,此外收集器的所有部件都要易于清洁而且材料所含组分要明确。至于材料方面,建议使用高密度的聚乙烯收集器。在所有湿式收集器中,德国 Eigenbrodt 的 ARS 类型和瑞典 MISU 生产的收集器比较好,也可以使用其他同种类型或是质量更好的湿式收集器。

不同的采样器的设计就会有不同的采样效率,这样在计算湿沉降时将会导致结果没有可比性。为了识别差异性,应该做一个降水量的平行测量。在做采样设备的平行测量时强烈推荐使用雨量计。两种收集器所测的降水量误差不应超过 10%。如果发现系统误差,要重新考虑采样器的设计。两次采样的降水量都要上报到 CCC 化学协调合作中心去。

当达到建议方法的降水量时也可以使用大容积的收集器,而由于干沉降的作用,将会导致收集的重金属浓度过高,但在有些区域这两种类型的收集器实际上没有任何区别,比如在北欧。使用大容积收集器时,为了便于清洁,建议使用收集漏斗和收集瓶分体的采样器。另外漏斗应有很高的边缘,一些传统的大容积收集器顶部有一个金属环,在用来重金属采样前,应该把金属环取下来。有需要用环的情况时,也应是聚乙烯制成的。1995 年在德国 Deuselbach 举行的一次有关降水中重金属采集器的野外试验中,有许多不同的大容积收集器被拿来比较(Winkler and Roider, 1997)。比较中发现漏斗瓶颈中安放的一个的细孔网($D < 1\text{ mm}$)会引发湿损失的问题,有时候阻碍水进入瓶中,而且导致漏斗和瓶子之间的衔接密封出现问题。因此建议,避免使用这种网型。然而为了阻止昆虫树叶等进入收集瓶,我们可以使用更大的过滤网,比如更大网格尺寸的聚乙烯制品。这种过滤网应该自由放置而且不能卡在漏斗瓶颈,而且可成为过滤折叠系统中的垫板。至于冬季下雪的采样点,建议同样使用雨水采样器,因为一个圆柱桶状的雪样收集器是很难彻底清洗干净的。但是,在冬季一些风雪非常强的地方也许就有必要使用一个雪样收集器了。

3.10.3.2 清洁处理

降水样品和过滤中萃取出的重金属物的浓度非常的低,介于 $0.001 \sim 10\mu\text{g/mL}$ 之间。因此,为了防止污染物,彻底清洗干净所有设备是非常重要的。降水收集瓶在使用之前应该

彻底清洁干净。这些瓶至少应在 2% 的硝酸里浸泡一天,然后用去离子水重复冲洗几次(至少三次),用干燥的木塞塞住后套上两个干净的塑料袋,拉上拉链直到在野外使用。所有重复使用的实验室器皿也应该用同样方法处理。每次室外取样间隙,漏斗也应被清洗,并且每个月送至实验室进行更彻底的清洁。

3.10.3.3 标准的操作程序

样品瓶、测量设备等都应该小心处置以防污染。收集样品时要戴上塑料手套而且不要触碰漏斗内部或者是收集器的顶部。所有样品瓶在运送和存储期间都应该用两层塑料袋包住。岗位观察员必须穿没有任何灰尘或者其他污染物的衣服。

为了防止污染,降水收集瓶应直接运送至实验室,而不应像测量降水主要成分时那样转移到体积更小的运输瓶中。断开采样以后应立即封紧样品瓶(比如用螺旋盖)然后送至实验室。降水量经测重获得,在使用前先称量带螺旋盖的空采样瓶,采样周期结束后再称一次。

降水收集瓶应该用硝酸加以保存,要不在采样前加要不在采样后加(见 3.10.4)。为了防止样品中藻类的滋长,最好在降水采样前就添加酸。在运送降水瓶至采样点前,瓶中就应加 2mL 的浓硝酸。采用这种采样方法,有一点很重要,就是要考虑硝酸蒸发的可能性是否会影响采样点的其他测量。

一些微量金属有可能吸附在漏斗表面,因此,漏斗应用精确容积(200mL)的酸溶液(1%硝酸)冲洗,冲洗下来的用单独的收集瓶收集,它可以用来分析吸附的影响。这项工作采样程序的初始显得尤为重要。如果有严重影响的话,这一步操作就应包括在下面列出的程序中。

该标准采样程序如下:

- a. 拿出一个干净的空降水收集瓶,连到取样器上
 - b. 要戴上可随时使用的聚乙烯制的手套,触碰漏斗内部时必须换新的塑料手套
 - c. 拆开瓶子并盖上螺旋盖
 - d. 检查收集漏斗里是否有肉眼可看见的污染物,诸如昆虫,树叶,木屑,有机残骸等。发现的话清除污染物
 - e. 用 200mL 酸性水(1%硝酸)清洗漏斗,让清洗水流入一个单独的瓶子,拆开瓶子并盖上螺旋盖。
 - f. 在没有放置任何收集瓶的情况下,用去离子水(≈ 100 mL)清洗两次漏斗,并且让水排干。
 - g. 对接上新的干净降水收集瓶
 - h. 降水收集瓶(以及装 200mL 酸性清洗水的瓶)用双层塑料袋包上后运至实验室加以分析。
 - i. 由于周期性的缺乏雨水,空瓶子也必须送去清洗
 - j. 称出带有木塞的采样瓶重量以此来确定降水量。
 - k. 漏斗必须定期送至实验室加以清洗,建议每月一次。在实验室,漏斗用 2% 硝酸清洗。
- 户外设备的存储通常用塑料袋包住以防污染,并尽可能放置在干净没有灰尘的地方。尤其要避免设备接触或是靠近金属表面诸如铜,锌,铝等。因为这些表面经常有可能带来金属灰尘。

以上所述的采样程序对于湿式和大容积收集器都适用。但是,当使用大容积收集器采集雪样品时,漏斗在采样期结束前往往是充满的。因此在充满时,岗位观察员须将收集器

(漏斗或是降水瓶)送至室内,然后用一个聚乙烯制的盖子盖紧漏斗。盖子在使用前必须清洗过而且在整个溶解过程中盖子始终要盖住。当样品在溶解时,安置好另外一个收集器和漏斗,当采样期结束时样品一起注入最后一个收集器中。注入之前,摇晃带有固体残渣的样品。如果量过多,两个收集器都运送至实验室。大容积采样的一个主要缺点是由于掉进采样皿中的昆虫、鸟类和其他物质造成的污染。这对于长期采样更是一大难题。这种受污染的风险可以用 2~3 个平行采样加以控制。被污染的样品可以鉴别出来并以丢弃。

3.10.4 降水样品的保存和过滤

3.10.4.1 样品保存

降水样品应储存在暗处冷冻。要是长时间稳定性的核查,六个月的存储时间时可以接受的。这其中还包括空白样品长时间存储的测试。但是,为了在开始阶段就能察觉出污染的问题,建议在采样后尽早进行分析。

通过称量储存瓶来测量采样体积,然后添加硝酸(也可以在采样前添加),可以按照每 100mL 降水中添加 1mL 浓硝酸来完成。这样可以溶解吸附在容器壁上的金属。这道程序中的设备在使用前必须用 1% 硝酸认真清洗,而且必须戴上塑料手套。在被转移至用酸清洗过的存储瓶之前,酸化的样品应在收集瓶里至少保存 24h。在分析前样品要冷冻保存(4℃)。

样品过滤通常应当避免污染,但对那些含有太多不可溶物质的样品来说是部可避免的,南欧和中欧的降水样品往往如此。

过滤程序见 3.10.4.2。

3.10.4.2 降水过滤

如上面所述酸化采样瓶中的降水样品。使用真空过滤设备。所有用来过滤的设备必须用 1% 硝酸溶液彻底清洗。应使用 0.45 μm 孔径的醋酸纤维素过滤片(比如 Sartorius, No. 1106-50-N)。如果已收集足够量的降水样品,用 20~50mL 样品来冲洗过滤片并丢弃过滤液。然后再过滤 100mL 样品并转移到一个酸洗过的瓶中用作分析。如果收集到的降水少于 120mL,用 20~50mL 1% 硝酸冲洗过滤片,丢弃滤出液。再过滤收集的降水并转移到一个酸洗过的瓶中用作分析。过滤另一样品时更换过滤片并用 1% 硝酸刷洗过滤烧瓶。为了控制过滤期间可能的污染,做好过滤的空白样品。

3.10.5 野外空白样品

带两个额外的采样瓶至采样点。一个瓶要装有 100mL 的稀释硝酸(做汞分析时可以用盐酸代替), pH 为 3~4,还有一个空瓶。移走常规的样品瓶后按平常的更换程序来清洗漏斗,安置好空瓶并将稀释的酸倒入采样装置中。其后盖上盖并送至实验室作分析。应定期提取野外样品,至少每年 4 次。如果空白值超过通常采样点测量浓度的 20%,就要采取减少空白的措施(例如更换或是清洗采样装置)。年平均空白值用来确定检测限,同时应该上报到 CCC 化学协调合作中心。

3.10.6 干沉降影响的测量

经过一段固定的时期后,比如一个星期的无雨期,将 100mL 稀释硝酸(做汞分析时可以用盐酸代替)倒入漏斗中并用空的降水收集瓶收集。取下瓶并送至实验室作分析。金属含

量将显示干沉降作用的重要性,这类的野外空白试验应定期做,这在建立一个新站点时显得尤其重要,以后应该每年都做。当考虑使用大容积收集器收集降水样品时这项作业就特别的重要了。

3.10.7 质量保证

如果不采取严格的预防措施来防止污染物和其他污染源带来的误差,痕量元素的低环境浓度会很容易引发测量上的失误。因此,为 EMEP 提供微量元素数据的实验室需要一个质量评价程序,它应当根据自己的采样和分析程序来设计。

质量评价程序应包括:

a. 野外和分析空白样品

频繁使用野外和实验室空白样品,这对于发现采样、处理和分析程序中存在的某些问题是至关重要的。必要时空白结果也可以用来修正测量值。测量方法的检出限需要量化,通常为空白样标准偏差的 3 倍。

b. 化学空白样品

被使用的化学试剂本身有可能就是一些成分的污染源,必须经过检测。

c. 清洁

被用来存储样品的玻璃皿和其他一些材料既充当重金属离子的来源,也是其转移的接受者。因此,一定要多次用稀硝酸溶液冲洗玻璃皿和聚乙烯制的设备,然后再用去离子水冲洗。

d. 手套

在样品和采样设备旁工作的任何时候都应戴上塑料手套。

e. 交叉对比分析和参考物质

为了确保得出尽可能一致的数据,多个实验室间的对比监测应作为监测计划的一部分。各种组织诸如 BCR, NIST and IAEA 提供人工降水样品和固体样品,这些样品属于合格参考物质(CRM)。此外 CCC 化学协调合作中心也分发样品,包括人工降水样品和已暴露的过滤片。一旦为鉴定过滤片上大气沉降物元素成分的参考物质(RMs)被采用的话,这些样品将会是首选。

f. 野外互相比对

在预防长期的错误数据,野外监测对比特别重要,特别在监测计划刚开始时。例如,在选择用湿式还是大容积收集器时这种比较就很关键。虽然在斯堪的纳维亚半岛(Scandinavia)这种比较差异很小,但是在欧洲其他地方的状况可能就非常的不同。

3.10.8 参考书目

EMEP (1993) Proceedings of the First Workshop on emissions and modelling of atmospheric transport of persistent organic pollutants and heavy metals. Durham, N. C., United States, 6 - 7 May 1993. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 7/93).

EMEP (1996) Proceedings of the EMEP Workshop on European monitoring, modelling and assessment of heavy metals and persistent organic pollutants. Beckbergen, Netherlands, 3 - 5 May 1994. Bilthoven (RIVM Report 722401013).

EMEP (1997a) EMEP - WMO Workshop on strategies for monitoring of regional air pollution in

relation to the need within EMEP, GAW and other international bodies. Aspenäs, Sweden, 2 – 4 June 1997. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC – Report 10/97).

EMEP (1997b) Report and proceedings of the workshop on the assessment of EMEP activities concerning heavy metals and persistent organic pollutants and their further development. Volume I. Moscow, Russian Federation 14 – 26 September 1996. Geneva (EMEP/MSC – E Report 1/97, WMO/GAW report No 117).

UN – ECE (2001) Measurements and modelling. (EB.AIR/GE.1/2001/4).

<http://www.unece.org/env/documents/2001/eb/gel/eb.air.ge.1.2001.4.e.pdf>

NILU and IVL (1993) EMEP – long term plans, Annex 1: Measurement program for heavy metals. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC – Note 2/93).

Winkler, P. and Roider, G. (1997) HELCOM – EMEP – PARCOM – AMAP Field intercomparison of heavy metals in precipitation 1995. Berlin, Umweltbundesamt (Report 104 08 540).

WMO (1971) Guide to meteorological instrument and observing practices. Geneva (WMO No.8 TP 3).

3.11 颗粒物中重金属的采样

3.11.1 导言

推荐颗粒物中重金属的采样频率为每周一次,并且建议收集 PM_{10} 部分。一种低成本高效率的策略是,颗粒物中重金属的采样结合 PM_{10} 的测量,而 PM_{10} 测量方法也是 EMEP 监测计划的一部分。由于 PM_{10} 的测量频率是每天一次,所以应将每日萃取的样品合并成每周的样品来作为重金属物的分析样品。日样品的分析应该在作业研究期间完成。光清楚什么时候去收集微粒做重金属物分析是不够的,还有必要采取额外的防止污染的预防措施无论大的还是小体积的采样器都可以使用,根据采样期来选择使用哪种。短采样期(每日采样)通常需要一个大面积的采样器。用大采样器每 24h 可以收集到 $1600m^3$ 样品,相比之下小体积采样器每小时收集 $1 \sim 3m^3$ 的样品。用来采集主要空气组分的过滤压缩法就是用小体积采样器的,如果重金属的采样期较长的话(比如每周采样),那么也可使用这种小体积采样器。需要澄清的是,要是拿它们在流速方面同速率较慢的吸收溶液作比较,如今被我们称为小体积采样器同样也可被归类为中等体积采样器。

另外一个关键的问题是应采集尺寸多大的微粒,是精细的($PM_{2.5}$),粗糙的配上精细的(PM_{10}),还是要总悬浮颗粒物(TSP)? 大部分大面积或小体积采样器既可采集总悬浮颗粒物,也可采集自己定义的一小部分,采集哪种取决于测量的最终目的。为了得到重金属沉降的最佳评价,应该确定一个合理的收集分布粒径。然而,一些研究表明,金属元素的粒度分布各不相同,为了得出一个可参考的尺寸区分,应分 7 ~ 8 段样品。这样做费用非常高,出于监测方面的考虑,通常只采集一段。 $10 \mu m$ 以下颗粒的采样在很大程度上已包括长距离输送重金属物的主要片段,建议收集这一片段。欧洲的几个站点都应完成测定粒度分布的工作。

收集颗粒物作重金属分析时,必须采取预防污染的措施。所有的设备要认真地清洗,而且无论在什么时候过滤都必须戴手套。

3.11.2 采样设备

3.11.2.1 空气采样仪

可以使用在 3.15 小节提到的测量 PM_{10} 的采样器。此外,可以使用过滤压缩系统中的小体积采样器。在 3.2 小节(有关主要成分采样中)对这种采样器有一个简要介绍。

3.11.2.2 过滤片

见 3.15.3 小节的简要介绍。重金属采样中强烈推荐聚四氯乙烯或是石英过滤片;聚四氯乙烯过滤片不适用于定向流动的大体积采样,但是适用于小体积采样。玻璃过滤片对于一些特定元素通常有很高的空白值,推荐四氯乙烯过滤片是因为在使用前它可以用酸清洗,而且通常只有很低的空白值。石英玻璃过滤片的优点就是在使用前可以在 500°C 时烘烤。同样可以使用纤维过滤片,但是必须检查它的流动速率是否保持在给定的水平上。

所有过滤的操作应该在一个干净空气的场所中完成(干净的房间或至少干净的长椅)。塑料手套和酸洗过的器皿也是必备的。所有设备应用双层塑料袋套好并放置在不灰尘的环境中,在插入过滤片前,所有可能和过滤片接触的部分都要尽可能用酸清洗,暴露的过滤片应在酸洗过的设备中保存。

3.11.3 采样程序

除了在第 2 章给出的选址标准外,保证采样口的位置远离影响气流的障碍物(建筑物墙壁,树木)也很重要。有些泵会产生含铜的灰尘,所以泵出口的空气要用一个单独的管子转移,该管子至少要离采样口 10m 远。

不同的空气采样系统间的采样程序可能有点不同。因此标准操作采样程序(SOP)应该以采样操作手册为基准,该程序还要取决于否要在测量 PM_{10} 时称量过滤片。

当过滤器在实验室和野外之间运送时,要保存在一个带有拉链的塑料袋里。触碰过滤片时,也应该使用非金属制或是裹着聚四氯乙烯的钳子,千万不能用手指触摸过滤片。暴露于空气中后,大体积过滤片两边对折(暴露边互相对折),装进塑料袋中,并运送至实验室作分析。小体积采样器的过滤片连同固定架一起运送至实验室再卸载。

装在同一个运输箱里的户外报表通常也应该放在一个单独的塑料袋中,以防降水样品的意外泄露。

3.11.4 室外空白

室外空白应该有规律地完成,至少一年四次。它们应该与同一批采样品一样处理,采用相同的化学处理和化学分析。如果空白值超过通常采样点测量值浓度的 20%,就应该在采样点采取一些措施减少空白值(例如更换或者是清洗采样设备)。由年平均空白值来确定检测极限,并上报到 CCC 化学协调合作中心去。

3.11.5 过滤片的萃取

大体积采样中使用的过滤片在萃取前应分成更小的部分,可用非金属制的工具按过滤片的 $1/4$ 或 $1/8$ 来折叠划分。另外的一种选择是用轮廓鲜明的表格来划分过滤片的一部分(比如 10%)。需萃取的那部分被更小化地细分,放在一个聚四氯乙烯小筒里,并添加 6~7mL 浓硝酸。

对于小体积采样器的过滤片,整个过滤片都浸入筒中添加 1.5mL 的浓硝酸。

装有过滤片的筒在 150 ~ 170℃ 的温度下保持 6 ~ 8h。冷却溶液至室温并转移到一个 50mL 的容量瓶中去。如果用 ICP - MS 分析,要在溶液中添加内标准物质,然后用蒸馏水稀释至刻度。溶液现在应该含有 10% HNO_3 。

3.11.6 空白过滤片

推荐从每批新的过滤片中随机选择 5% 的样品作为实验室空白过滤片的分析。除了估计实验室检测极限外,过滤空白的更重要的目的是控制过滤片质量。通常地,空白值要十分的低,它们的值可以忽略不计。一旦发现较高的空白值,就应想办法去识别和解决。比如使用另外一批过滤片或化学试剂,或是检查实验室的操作程序。

3.11.7 结果计算

有些采样的流量是按立方英尺每分钟计算的(cfm),应换算成 m^3/h 。

1 英尺³/min = $0.02832 \text{ m}^3 \times 60\text{min}/\text{h} = 1.698 \text{ m}^3/\text{h}$ 。

计算空气流量时要用到开始和结束时的流量,总的空气量(m^3)按式(3.4)计算:

总的空气量 = 平均流速 × 总采样时间(h)

空气样品中元素浓度应以 ng/m^3 表达,计算如下:

$$C = \frac{a \cdot V_{\text{extr}} - F_b}{V_{\text{air}}}$$

式中: C ——金属浓度, ng/m^3 ;

a ——元素浓度, $\mu\text{g}/\text{L}$;

V_{extr} ——萃取体积, mL

V_{air} ——采样的空气流量(m^3 , 20℃)采样点高度不同要修正;

F_b ——野外空白样中金属量的平均值, ng。

3.11.8 质量保证

见第 3.10.7。

3.12 空气和降水中汞的采样

3.12.1 引言

近十几年来,空气和降水中汞的采样和分析技术有了很大的发展。现在欧洲和北美的许多研究机构都做空气和降水中汞的日常监测。汞已经成为 EMEP 计划中的一部分,不过目前,大气汞含量的监测仅仅只在 EMEP 少数几个站点中进行。

汞的人为排放源主要是:化石燃料,秸秆燃烧和垃圾焚化。

大气汞测量棘手的一步就是空气中粒子状态汞的采样,主要是在采样和分析时会出现很多误差。在周围空气中粒子汞部分通常不到 5%,其他都由挥发汞组成,这就增加了采样期间挥发汞转化成粒子汞的可能性。所以粒子状态汞的采样分析应有详细的可操作性方法。空气中的粒子状态汞将严重影响整个大气汞的沉降,在给出公认的监测和分析技

术之前,急需这些方面技术的深入发展。

衷心感谢 IVL 的 OSPARCOM 和 John Munthe 允许我们使用他们针对汞采样分析的指导方针。本文只是对他们的报告做了小小的改动。(Munthe, 1996; OSPAR, 1997)

3.12.2 降水中汞的采样方法

3.12.2.1 采样器设计和材料

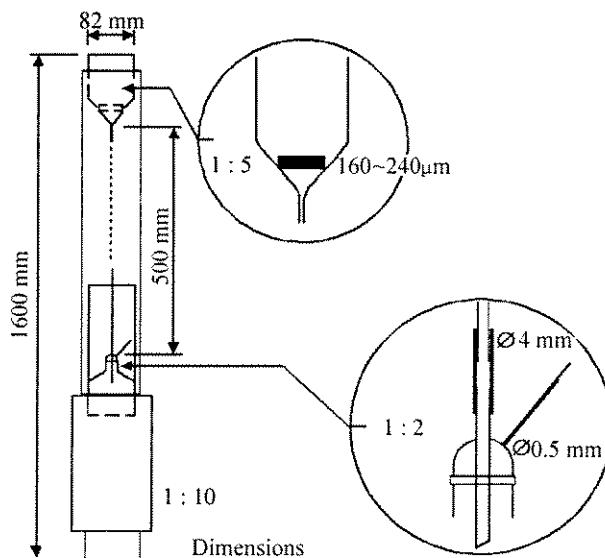
汞要用特殊的降水采样器收集。漏斗和收集瓶可以选用两种材料:硼硅酸盐玻璃和卤烃(比如聚四氟乙烯,PFA)。通常选用硼硅酸盐玻璃,因为费用低而且使用较广泛。也可以用石英玻璃,但由于成本高而普遍被淘汰。

降水物采样既可以用广口瓶也可用漏斗和普通瓶。采样皿可以是一直敞开的大容量采样器,也可以用只在降水发生时才敞开的湿式采样器,考虑到监测的目的,通常采用带有漏斗和普通瓶的大体积采样(Iverfeldt, 1991a,b; Jensen and Iverfeldt, 1994)。德国国家监测计划采用湿式采样器,此外还有北美五大湖的科研工作组(Landis and Keeler, 1996)和美国国家大气沉降计划(Vermette et al., 1995)。湿式采样器的优点是能避免粒子的干沉降作用,不过在非工业和非城市地区,气态或颗粒状态汞的干沉降相对于汞的湿沉降不会有很大的贡献(Iverfeldt and Sjöberg, 1992; Iverfeldt and Munthe, 1993)。

长期采样时,必须防止 Hg^0 溶解于收集的降水样品,因为它会通过氧化成可溶的形式来改变样品中汞的浓度。在漏斗和瓶之间装一个毛细管就可以很容易地解决这个问题。同时还必须让样品瓶避光,以此来阻止降水样品中汞的光化学还原反应。

采样瓶的设计应该适合各种季节和各种气候的采样。因此需要一个加热装置用来融雪、防止冬季漏斗和瓶结冰。根据当地的气候环境,如果夏天会有高温,装置就需要有冷却样品的功能。要改正漏斗面积和瓶子的大小来适应各个采样期。

图 3.12 是瑞典国家汞监测计划中所使用的大体积样采样器的设计。



Dimension: 直径

图 3.12 IVL - Gothenburg 用来汞分析降水采样的大体积采样器示意图

德国联邦规划署的空气污染监测网(Umweltbundesamt),使用了一种很具商业实用性的全自动(湿式)降水收集器来收集汞(型号:ARS721)。该样品收集器的漏斗是由硼硅酸盐玻璃制成的,而收集瓶是卤烃聚合物(PFA)制成的,而且还有带自动调温的加热系统。

3.12.2.2 玻璃装备的清洗程序

在作汞分析时,所有用来采样或是储存含水样品的玻璃装置在使用前都应彻底清洗。玻璃具应按照下面的程序来彻底的清洗:

在清洗程序的任何一个步骤中都应戴上塑料手套。没有在水槽中润洗过的玻璃器具应用双层的塑料袋保存起来。

- 在碱性清洁剂中浸泡 24h,用去离子水彻底地刷洗。
- 在硝酸(Puriss)和去离子水(1:3)混合的溶液中浸泡 7d,这一步应该在放置在带通风橱的水槽里进行。用去离子水彻底地刷洗。
- 在用高纯度水(比如 Milli-Q)配的 0.1M HNO_3 (P.A.)溶液中浸泡 7d,用去离子水彻底刷洗。
- 在瓶子里装满去高纯度水。添加 5 mL/L BrCl 溶液,任其放置至少 24h。
- 添加 5 mL/L 12% $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$,并放置 1h。
- 将上述溶液倒出,用大量去离子水刷洗,再用大量高纯度水刷洗。
- 在大体积采样瓶(0.5 L 硼硅酸盐玻璃)中加 2.5mL 30%的盐酸(Suprapur),所有其他瓶和容器也应加 5 mL/L 30% 盐酸(Suprapur)。其他玻璃器具应在干净空气环境下进行晾干。

被认为已受污染的瓶要在 500℃下烘烤 5h,然后按照上述的程序进行清洗,但不用再包括第一步。

对于用来降水采样和分析的容器来说,上述程序已基本能满足了。在分析汞浓度极低的样品后,用 BrCl 清洗容器(上述程序中的 d~f 步)一般能满足了。

3.12.2.3 采样程序

所有样品和替换的样品瓶都应小心地处置以避免在运输和储存过程中的污染。样品瓶只能戴上手套后进行操作,所有瓶在运输和储存时都应套上双层塑料袋。

在送到野外前降水收集瓶需装 5mL/L 的高浓度盐酸,因此操作这些瓶时应多加小心。

下面的程序建议适应于图 3.12 设计的大体积采样仪,对于那些相似的采样装置,这个程序也适用。

- 在采样仪中放进一个新的收集瓶,塑料袋和装有高纯度水的容量瓶(塑料瓶)。所有需要交换瓶的设备都应放置在铺有塑料袋的地面或是可用表面上。
- 移开外部的塑料管。
- 掀开新收集瓶的双层袋(但仍要让瓶在塑料袋里)。
- 小心的移开连接毛细管和瓶的磨口玻璃接头,双手并用,一只手松开玻璃装备,另一只手拿住漏斗。
- 拿开新收集瓶的塞子,并盖好装有降水样品的瓶子,然后把把这个瓶子放进双层塑料袋中。
- 没有安置好新瓶子前,用高纯度水刷洗漏斗和毛细管。如果存在可见物(灰尘,昆虫等),把漏斗和毛细管拆开并分开刷洗。如果碰及表面玻璃或触碰漏斗内部的话,有必要使用新的塑料手套。如果漏斗和毛细管甚至在刷洗后还有赃物,必须用新刷洗过的更换。
- 从塑料袋中拿走新的收集瓶并放置在塑料套中。接好磨砂玻璃皿,并检查所有的连

接处。确保所有的连接处没有空隙,空隙会使得硅管不必要地暴露在降水样品中。

h. 将外部塑料管放回原处

样品需储存在阴暗处并冷冻,在核查了样品的长期稳定性后可保存 6 个月,这其中还包括相应期间存储的空白样品的测试。

评测汞湿沉降的关键一步是确认合适的降水量数据的可行性,不同采样设计就有不同的降水采样效率,在计算汞的湿沉降时,即使有同步分析,都会导致结果的不可比较性。为了辨别各种方法的差异,需采用降水量的平行测量。一个标准的雨量计应与汞采样设备同步使用,并且应遵循世界气象组织的建议。如发现系统误差的话,应重新考虑采样器的设计。

3.12.2.4 质量控制和质量保证

为避免污染,有必要给工作人员书写采样操作的指示说明书。样品和采样设备的所有常规操作都应按照指定的程序完成,此外,要有容易替换的部件,这样怀疑有污染时可以更换玻璃器具。

同步使用 2~3 个采样器就可控制使用大体积采样器和长时间采样带来的污染危险。这样可鉴别出受污染的样品,将其去除,并排除相应的数据。

3.12.2.5 室外空白

每年至少要做四次室外空白。

采样点要有两个空余的采样瓶;一个装有稀盐酸(pH 在 3~4 之间),一个空的。移走常规样品瓶以后,安置好空瓶并把稀盐酸倒入采样装置中(比如漏斗和毛细管),瓶应该塞好,用双层袋套好送至实验室作分析。含有稀盐酸的汞要同储存在干净的实验室环境下的样品做比较。如果空白值超过通常采样点测量浓度的 20%,应采取措施减少空白值(比如更换或是清洗采样装置)。

由年平均空白值来确定检测极限并上报给 CCC 化学协调合作中心。

3.12.2.6 特殊问题

当开始采集降水样品做汞分析时会产生大量问题,很多都和空白值太高有关。即使已经计划好了每月采样,最初都应采取每周采样。这样就能减少无结果的采样期次数。

最常见的样品污染因素便是昆虫、掉下的鸟或者是掉进采样容器里的其他物质,这是大体积采样的主要缺点。在附近有大批鸟的区域,有必要安装阻止鸟类在采样器上栖息的装置。

长采样期应同步使用 2~3 个采样器来控制受污染的危险。这样可识别出受污染的样品并将其丢弃,以此可使信息损失最小化。两个同步使用的采样器受污染的情况很少见。

温度高时,有必要冷却样品瓶以防汞从样品中蒸发。

3.12.2.7 概要

表 3.11

	推 荐	其 他
材 料	硼硅酸盐玻璃	卤烃材料,石英
样品设计	防汞挥发和光线的大体积或湿式采样器,视天气状况而定的可加热或可冷却的样品瓶。	使用带漏斗、普通瓶或广口瓶的采样器
采样时间	一周到一月	
样品保存	每月采样前加 5 mL/L HCl (Suprapur)	采样期不到两周的采样,在采样后加 10 mL/L HCl,并且在必要时还要冷却样品
质量评价/质量控制	室外空白值,野外操作人员的书面用法说明	

3.12.3 空气中总气态汞的采样方法

3.12.3.1 采样器设计和清洗程序

空气中总气态汞的采样通常使用金制捕集器,其中空气体积的测量用气体测量仪或大体积流量计来完成。近几年来,已经有实用的大气汞采样分析自动仪。这种自动方法同手册中的基本原理一样而且已经有可比较的结果了(Schroeder et al., 1995; Ebinghaus et al., 1999)。

金制捕集器由 10 ~ 12 cm 装满黄金吸附剂的石英玻璃管组成。黄金吸附剂既可以是 1mm 粗的纯黄金丝(长为 1 ~ 2 mm)和一些碎石英玻璃组成,也可以是涂上一层薄黄金的石英玻璃,沙子或是玻璃珠子。后一种类型的捕集器空白值通常较低。

金制捕集器在室外收集的气态汞通过加热转移到一个标准的金制捕集器,同时用纯度大于 99.998% (流速在 30 mL/min) 的氩气作为运载气体,这个被称为双重汞齐化技术。采样和转移线路由聚四氯乙烯管道系统组成。玻璃管口之间(比如捕集和分析之间)应由硅树脂管衔接。入口过滤器是长 75mm 的石英管(内径 4mm, 外径 6mm),管口带有一个长 15mm 的石英棉塞。下面是设备和清洗程序的简要介绍:

- 材料:玻璃,石英,聚四氯乙烯
- 加热装置:例如带有变压器的 Perkin Elmer Part No. 102961
- 野外捕集器的清洗程序:在 500℃ 条件下热解吸附 3min,同时用流速 30 mL/min 的氩气流吹洗(如此连续操作 3 次)
- 分析捕集器的清洗程序:在 800℃ 条件下热解吸附 25s,同时用流速 30mL/min 的氩气流吹洗使汞释放(如此连续操作 2 次)。
- 入口过滤器的清洗程序:在 1200℃ 条件下热解吸附 1.5min,同时用流速 30mL/min 的氩气流吹洗使汞释放(如此连续操作 3 次)。
- 供应的氩气浓度大于 99.998 Vol. % (产家:比如 Messer Griesheim)。
- 泵:自动气体检测泵(“定长 1000”)。每次抽水体积(100 ± 5)cm³。

3.12.3.2 采样程序

空气中总气态汞的采样比较简单并没有大的困难。要谨慎选择采样点,避免受到污染或是得不到有代表性的结果。采样应在高于地面或其他表面的 1.5m 处进行,以防局部气流的影响,采样系统应包括由一个保护性的石英棉插塞串联起来的两个金制捕集器。

总气态汞(包括元素形式、有机和无机汞)的采样分析方法基于汞与金的融合。总气态汞在金表面收集。两个用来收集样品的金制捕集器串联放置,按照这种排列,经交换后穿透的汞以显著的浓度会在第二个捕集器被监测到。

需要有足够的采样时间和空气容量来收集足够量的汞以满足分析的要求,但是量也不能太大而导致汞的吸附穿透。通常在采样速率 0.1 ~ 0.5 L/min 的情况下收集 100 ~ 1000L 就够了。

大气中总气态汞采样系统的主要构造:

- 由一个石英棉塞串联好的两个现场捕集器。
- 采样速率:0.100 ~ 0.500 mL/min。
- 采样时间:12 ~ 24h(总气态汞浓度 1 ~ 10 ng/m³的采样)。

3.12.3.3 样品保存

捕集器应按固定的程序予以更新,以谨慎防止污染。在采样期前后,捕集器的口应该用塑料帽盖住,并保存在一个紧闭的玻璃瓶中。为防止保存过程的污染,应在瓶子里放置 1g 银丝,吸附气态汞使其不能进一步扩散到储存容器里。

3.12.3.4 采样体积标准化

将采样体积换算成标准状况下(0°C and 1 atm or 273.16°K and 1013.25 mB)的体积时,必须将采样体积乘以修正系数(按理想气体法计算)

$$V(\text{Std.}) = V(\text{实际}) \times 273.16 \text{ K}/T(\text{进口})$$

$$V(\text{Std.}) = V(\text{实际}) \times P(\text{进口})/1013.25 \text{ mB}$$

3.12.3.5 质量控制 - 质量保证

必要的质量控制步骤主要和金制捕集器收集和分析仪器的可靠性相关。必须定期的单独校准所有金制捕集器,用气态汞原料最容易完成这项工作,例如一个带温度调节装置的容器,容器中装有液态汞,用一个气体压力注射器可引出气态汞样品。丢弃恢复性较差的金属捕集器。

一般还没有其他大气汞采样的可行性方法。即使是有实用价值的碘碳捕集器也只能用来长期采样(Bloom et al., 1995)。

3.12.3.6 特殊问题

在特定条件下,在空气体积比上述建议的小得多的情况下会发生汞形态的转变。这主要是由于大气中微量元素的存在阻碍金属的接触表面。可能存在的污染物:含硫挥发性有机化合物和通过与空气反应(e.g. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)在金属接触表面形成实心盐的挥发性无机化合物。如果发生这种情况,应该选择较小体积的采样器,比如小于 100L。

使用自动系统时,必须多次重复校准,并应根据采样的瞬时清晰度改变校准频率,最起码每天重新校准。

3.12.3.7 概要

表 3.12

	推 荐	其 他
材 料	实心黄金捕集器	涂金捕集器
采样设计	由一个石英绵塞子 串联起来的两个黄金捕集器	聚四氟乙烯或玻璃 纤维过滤器连带两个黄金捕集器
大气流速	200 ~ 500mL/min	
采样体积	100 ~ 800 L	
QA/QC	两个连续捕集器防治汞穿透	

3.12.4 相互比较

在由不同研究所提供数据的监测网里,有必要进行规范的相互比较。在测量程序的所有步骤中都应进行相互比较。最近由德国,EMEP/CCC, HELCOM, PARCOM 和 AMAP 组织的重金属采样分析相互比较便是个很好的例子,该比较有令人鼓舞的结果(Winkler and Roider, 1997)。

1991 在瑞典 Rörvik 做过一次汞沉降相互比较的实验(Iverfeldt and Sjöberg, 1992)。这次实验得出一个结论:所测的流量由于 2~4 个因素而各不相同,这些因素是由于参与者所使用方法时产生的系统误差。1995 年 MACE 首脑会上发现了更多令人鼓舞的结果,会议对大

气和降水中汞的各种测量方法达成了良好的共识。

3.12.5 商业供应

下面的设备清单列举了几个知名的采样器。此外也有一些其他非常好的产品,但使用时,它们也必须能提供可比较和可靠的结果。

表 3.13

采 样	品 牌	厂 家	原 材 料
湿 式	改正的 Aerochem MDN1 采样器, US - NADP 中使用的 Mmetric 采样器		复合式系统: 玻璃漏斗, 玻璃毛细管和汞采样瓶。其他用于痕量元素 PE 或聚四氟乙烯瓶
	ARS 721	Eigenbrodt http://www.eigenbrodt.de/	硼硅酸盐玻璃漏斗, PFA 瓶, 加热装置
大体积	NSA 181 KD	Eigenbrodt http://www.eigenbrodt.de/	石英玻璃漏斗, 聚四氟乙烯管, 聚四氟乙烯瓶, 加热和冷却装置
	IVL and WDNR -modified IVL	IVL, P.O. Box 47086 S - 402 58 Gothenburg Sweden http://www.ivl.se/	硼硅酸盐玻璃漏斗, 玻璃过滤, 毛细管和玻璃瓶, 改正的加热装置
	GKSS	International bureau of GKSS, Germany http://www.gkss.de/	聚四氟乙烯漏斗, 棕色玻璃瓶
汞采样仪	Gold traps	Brooks Rand, US http://www.brooksrand.com/	
汞监测仪	Tekran 2537A	Tekran Inc, Toronto, Canada http://www.tekran.com/	自动的, 5min 时间分辨率
全自动水分析系统	P.S. Analytical	P.S. Analytical, Kent, UK, http://www.psanalytical.com	
	Perkin Elmer	http://instruments.perkinelmer.com/index.asp	
	Tekran 2600	Tekran Inc, Toronto, Canada http://www.tekran.com/	
探测器	P.S. Analytical	P.S. Analytical, Kent, UK, http://www.psanalytical.com	CV - AFS
	Tekran 2500	Tekran Inc, Toronto, Canada http://www.tekran.com/	CV - AFS

3.12.6 参考书目

Bieber, E. and Althoff, S. (1995) Methods for sampling and analysis of total mercury in precipitation in the air pollution network of the German Federal Environment Agency (Umweltbundesamt). In: JAMP Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. London, OSPAR (Technical Annex 2, 20—23).

Bloom, N.S., Prestbo, E.M., Hall, B. and Von der Geest, E.J. (1995) Determination of atmospheric mercury by collection on iodated carbon, acid digestion and CVAFS detection. Water, Air, Soil Pollut. 80, 1315—1318.

Ebinghaus, R., Jennings, S.G., Schroeder, W.H., Berg, T., Donaghy, T., Ferrara, R., Guentzel, J., Kenny, D., Kock, H.H., Kvietkus, K., Landing, W., Mazzolai, B., Mühleck, Munthe, J., Prestbo, E.M., Schneeberger, D., Slemr, F., Sommar, J., Urban, A., Wallschläger, D. and Xiao, Z. (1999) International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.*, 33, 3063—3073.

Fitzgerald, W.F. and Gill, G.A. (1979) Subnanogram determination of mercury by two-stage gold amalgamation and gas-phase detection applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.*, 51, 1714—1720.

Iverfeldt, Å. (1991a) Occurrence and turnover of atmospheric mercury over the Nordic countries. *Water, Air, Soil Pollut.*, 56, 251—265.

Iverfeldt, Å. (1991b) Mercury in canopy throughfall water and its relation to atmospheric deposition. *Water, Air, Soil Pollut.*, 56, 553—542.

Iverfeldt, Å. and Munthe, J. (1993) In: Proceedings from the EPA/A&WMA symposium measurement of toxic and related air pollutants, Durham, NC.

Iverfeldt, Å. and Sjöberg, K. (1992) Intercomparison of methods for the determination of mercury deposition to convention waters. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute (IVL Report B 1082).

Jensen, A. and Iverfeldt, Å. (1994) Atmospheric bulk deposition of mercury to the southern Baltic sea area. In: Mercury pollution-Integration and Synthesis. Watras, C.J., Huckabee, J.W. (Editors), Boca Raton, Lewis Publ., pp. 221—229.

Landis, M.S. and Keeler, G.J. (1996) A critical evaluation of a wet only precipitation collector designed for network operation for mercury and trace elements. Presented at the Fourth International Conference on mercury as a global pollutant, Hamburg.

Munthe, J. (1996) Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. Gothenburg (IVL-report L 96/204).

OSPAR (1997) JAMP Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. London.

Schroeder, W.H., Keeler, G., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D. and Schaedlion, F. (1995) International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water, Air Soil Pollut.*, 80, 611—620.

Vermette, S., Lindberg, S. and Bloom, N. (1995) Field tests for a regional mercury deposition network- sampling design and preliminary test results. *Atmos. Environ.*, 29, 1247—1251.

Winkler, P. and Roeder G. (1997) HELCOM-EMEP-PARCOM-AMAP field intercomparison of methods for the determination of heavy metals in precipitation 1995. Berlin, Umweltbundesamt (Report 104 08 540).

3.13 持久性有机污染物杀虫剂和 PCBs 的采样

3.13.1 原理

该方法包括下面一批组分：

有机氯杀虫剂：

- α -, β -, and γ -HCH
- HCB
- Chlordanes (包括不稳定酸组分)
- DDTs
- The Dieldrin group
- Trifluraline
- α -Endosulphan

多氯联苯,

- PCB

这些组分可以在大气样品中确定。大气样品可以由带两个 PUF 塞的微粒过滤器收集。过滤器和 PUF 塞由己烷和二乙醚比为 9:1 的混合液在萃取器里分别萃取。

这些萃取物浓缩后用吸收色谱法(硅石)清洗。浓缩到适合的体积并添加还原标准溶液后,分离组分并用气相色谱分析法进行定量,见化学分析 4.x 小节。

3.13.2 大气采样设备

可以用其他厂家生产的相类似或是质量性能更好的材料和设备。

- 铝箔
- 玻璃纤维过滤器,型号 A/E,直径 142 mm, Gelman no. 61635。清洗部分见 2.6.2
- 可任意使用的聚乙烯手套
- 镊子
- 带有拉链的塑料袋
- 聚胺酯泡沫塞 (PUF 塞), 11 cm \times 5 cm (diam. \times h.), 密度 25 kg/m³, (Ekornes industries)。清洗部分见 2.6.2.
- PUF 空气采样器

NILU PUF(聚胺酯泡沫)采样器主体是一个玻璃圆筒(内径为 10 cm),一端固定有过滤片,另一端通过速配器和管子连接一个西门子 ELMO 真空泵 2BH5。PUF 采样单元见图 3.13。

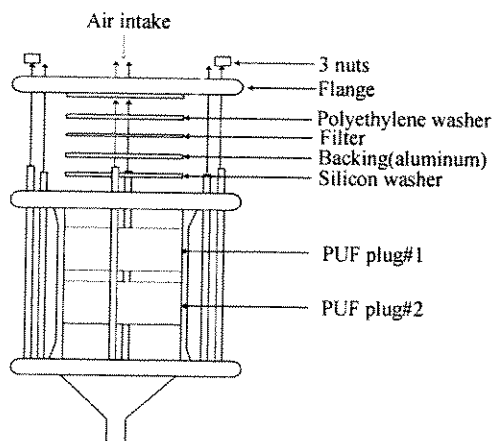


图 3.13 PUF 空气采样单元

Air intake: 空气进口 nut: 螺母 Flange: 轮缘 Polyethylene Washer: 聚乙烯清洗层
filter: 过滤片 backing(aluminium): 背垫(铝) Silicon washer: 硅清洗层 PUF plug: PUF 塞

3.13.3 采样程序

插入未暴露过的过滤片和 PUF 塞,开始采样:

- 戴上一双可使用的手套。
- 插入 PUF 塞子 #2。
- 插入 PUF 塞子 #1,确保塞子没有弯曲并且和玻璃器壁的接触表面非常光滑,插入硅清洗层。
- 用一对钳子把背垫夹进去。
- 用一对钳子把过滤片夹进去。
- 插入聚乙烯清洗层。
- 放进轮缘并拧紧三个螺母。
- 开动泵。
- 用人工气阀调节气流至所需状态,请注意:在泵到达工作温度并条件稳定前的一个半小时(大约)之内气流会急剧下降,应不断增加气流使达到所需气流。
- 记录日期,时间,流动情况和真空下的设备使用日志。

停止采样并移开暴露过的过滤层和 PUF 塞子:

- 记录日期,时间,流动情况和真空下的设备使用日志。
- 关闭泵。
- 松开三个螺母并挪开轮缘。
- 用钳子取走聚乙烯清洗层。
- 取走过滤片,折叠好它。暴露边和暴露边对折,并用铝箔包裹起来。
- 用钳子取走背垫。
- 移走硅清洗层。
- 戴上一双可使用的手套,移开 PUF 塞 #1,用铝箔包裹起来,并在铝箔上作上标记“#1”。
- 用同样的方法移开 PUF 塞 #2 并在铝箔上作上标记“#2”。
- 过滤片和 PUF 塞放置在一个带拉链的塑料袋中。

请注意:所有 PUF 塞子的操作必须戴上可使用的手套。一旦采样完成,暴露过的塞子和过滤片都必须放在冷冻箱里。

3.13.4 过滤片称量

如果要确定过滤片上的微粒重量,那么在采样前后都必须称量过滤片。

在采样前,过滤片应在温度和湿度都恒定的房间里放置 24h。解开包裹过滤片的铝箔纸,该纸在称量时可作过滤层的背垫。测量挥发性物质比如盐酸和 HCB 时,过滤片必须在限制期后称量,比如,在特定房间里 1/2 ~ 1h。

3.13.5 萃取样品

在暴露于空气后,将带有样品微粒的过滤片转移至一个 100mL 的萃取器,用 250 ~ 300mL 10% 二乙醚/己烷混合物和内标准物质,萃取 6 ~ 8h。

PUF 塞子放进一个 250mL 的萃取器中。萃取器应放在能容纳萃取液的细颈瓶上,萃取

6~8h。

为了定量确定气相和微粒状态的分配比,过滤片和 PUF 塞子可以分别单独地萃取。在这种情况下,两个萃取器内都应添加内标物。

在做样品进一步处理前,应在萃取液里加入 Na_2SO_4 以去水。认为样品是“湿”的话,可在二乙醚/己烷混合液萃取后再用丙酮萃取三个小时。萃取物合并后用 Na_2SO_4 干燥,再将体积浓缩减至 0.5mL。内标物的添加量应由样品中期望浓度值来决定。

萃取物在 TURBOVAP 500 内蒸发至 0.5mL 前,应往其内添加 20 μL 壬烷。用 A 挡或 B 挡速度,35 $^{\circ}\text{C}$ 水温。这样样品就可准备好用于下一步的清洗。

3.13.6 设备清洗

3.13.6.1 采样器的清洗

拆开采样器,玻璃、金属部分和衬垫用热水稀释过的实验室清洁剂(RBS25)加以清洗。除了衬垫,其他部分先用热水充分清洗,然后用蒸馏水,最后用丙酮清洗。衬垫用热水和蒸馏水充分清洗,不要用丙酮洗。

3.13.6.2 PUF 塞子的清洗

在 2000mL 的萃取器中装上 8 个新的塞子,用甲苯萃取(24h),丙酮(8h),再用甲苯萃取(8h)。经采样后被萃取过的塞子,用甲苯(8h)和丙酮(8h)萃取。

萃取完后,戴上抗溶剂实验室手套用手挤压塞子将大体积溶剂挤出。将塞子放在干燥器中并置于烘箱里,在 60 $^{\circ}\text{C}$ 时真空(100~200 mbar)干燥。干燥好的塞子用铝箔包起来。这些塞子和玻璃纤维过滤片一起放在一个带链子的塑料袋中。储存时间不应该超过 6 个月,截止日期写在塑料袋的标签上,序列号记录在实验室清洗日志上。每个塑料袋里放置一张采样表。

在第三步中用来清洗新塞子的甲苯可以回到第一步中使用,这样可以减少溶剂的消耗量。

玻璃纤维过滤片在 450 $^{\circ}\text{C}$ (8 h)的烘烤箱里加热,冷却后分别用铝箔包起来,储存时间不应该超过 6 个月。

3.13.6.3 玻璃仪器的清洗

所有用来大气、水、沉降、沉淀和生物样品采样分析的设备都应用颜色标码,这样才能和高浓度样品的采样设备区别开来。使用完后将玻璃设备置于 2.5%(v/v)水稀释的实验室清洁剂中(16h),然后用温水清洗 10 次,再用去离子水清洗 2 次。最后所有设备在 450 $^{\circ}\text{C}$ 的烘烤箱里烘干(6 h)。所有玻璃仪器使用前都应用 *n*-己烷刷洗。

3.13.6.4 其他设备的清洗

操作过滤层时使用钳子,PUF 塞子用 *n*-hexane 刷洗。

3.14 大气中多环芳香烃(PAH)的采样

3.14.1 原理

用一个大体积采样器进行采样操作。颗粒状多环芳香烃(PAHs)被玻璃纤维过滤片收集,多数挥发性 PAHs 被放置于过滤器后面的聚亚安酯泡沫(PUF)塞子吸收。采样完成后,

过滤器和塞子用环己胺萃取。预先浓缩的提取液由液/液萃取和 HPLC 清洗后,用高效气相色谱和质谱(GC/MS)分析。

3.14.2 采样仪器和设备

采样器: NILU 的 PUF 高容量采样器(见 3.13.2)

泵: 西门子 ELMO - 真空泵 2BH5

PUF 塞: 11 cm × 5 cm (diam.x h.), 密度 25 kg/m³ 白色的(已清洗), PUF 可以被 XAD-2 代替。

铝泊

塑料手套

钳子

XAD-2, 聚苯乙烯二乙烯基苯聚合体, 微粒大小 0.3 ~ 0.85 mm。

来自其他制造厂的相似或更好的设备也可以被使用, Sierra、Anderson 或类似高容量采样器也可以被使用。

3.14.3 设备的清洗

3.14.3.1 玻璃仪器

所有的玻璃仪器在使用前必须洗净。把仪器放在含有 2.5% RBS 的水中, 16 个小时之后取出用热的蒸馏水冲洗之后用 MilliQ 水冲洗。冲洗完毕之后, 放在一个干净的地方凉干。

3.14.3.2 玻璃纤维过滤片

放置 50 过滤片在铝泊上(Gelman—型号 A/E, 142 mm)并加热到 450℃。8h 之后, 冷却到室温, 用铝泊包裹每片即可。

3.14.3.3 timbles

在一个 600mL 萃取器中用环己胺萃取 timbles 8h(一天), 100℃时, 在一个联有真空泵的干燥器(处理能力 2.4m³/h, 80 kPa(0.8 bar), 100℃)中干燥。泵的出口连接一个冷却装置用来回流溶剂。用铝箔分别包裹已干燥的 timbles。

3.14.3.4 采样器

拆除采样器。用清洁剂(2.5% RBS 25 in water)清洗玻璃、金属器件和垫圈。用温水、蒸馏水、丙酮冲洗除了垫圈之外的所有的部分。用温水、蒸馏水清洗垫圈, 不要用丙酮清洗。

3.14.3.5 PUF 塞子

A. 甲苯

在一个 2000mL 的萃取器里用甲苯(Merck no. 8389)清洗新的 PUF 塞子, 萃取器能同时萃取 8 个塞子。用一个 3000mL 的圆底烧瓶, 在萃取器里装满甲苯直至其溢出到圆底烧瓶。添加 ca. 500 mL 甲苯到圆底烧瓶, 安上盖子和冷却器。打开加热器和冷却水, 萃取塞子 24h。

B. 丙酮, 环己胺

挤出塞子里的甲苯(戴上抗溶解性手套!), 将塞子转移至另外一个 2000mL 的萃取器中。

依照上面甲苯蒸馏的步骤,往里丙酮,萃取塞子 8h。

最后用环己胺(在新的萃取器里)萃取 8h。

留意! 使用过的塞子(先前在整个清洗程序中都使用过,包括甲苯)按下面所述清洗:

- a. 丙酮萃取液萃取 8h
- b. 环己胺萃取液萃取 8h
- c. 干燥

最后一步萃取后,将塞子中的环己胺挤出。将塞子放进干燥器中,并将干燥器置于 60℃ 的烘箱中,将干燥器和一个真空泵连接起来。干燥 16h 后用铝箔分别包好。将成对的塞子和一过滤片放置于带拉链的塑料袋中,合上拉链。

3.14.3.6 XAD—2

在 timble 中装满 XAD—2,并放入萃取器中,用甲醇、氯化甲烷和二乙醚三种溶剂依次萃取 8h。将湿的吸附剂用铝箔垫着放置于通风橱内直至干燥为止。在 35℃ 的烘烤内干燥一整夜。

3.14.4 采样

NTLU 的高容量采样器体是一个玻璃圆筒(内径为 10 cm),一端固定有过滤片,另一端用一个带软管的西门子真空泵连接。在开始采样前要确保塞子和玻璃器壁衔接紧密没有任何空隙。

使用 NTLU PUF 采样器的采样程序见 3.13.3。

在萃取前所有新的样品保存在冷冻箱里。

对于大多数挥发性 PAHs,尤其是双环化合物,“变相”将在高空气温度或者是长采样时间中发生。在采样时间超过 6h 和温度 20℃ (或更高)的情况下,双环 PAHs 通常会发生变相,做记录时这些应鉴定为不合格。

采样时 XAD—2 可代替 PUF。

3.14.5 过滤片称量

如果要确定样品中的颗粒数量,过滤片在采样前后都必须被称量。称量前过滤片 24h 都处于恒温、湿度稳定的条件下。

3.14.6 萃取

折叠好过滤片,并用环己胺清洗过的剪刀削减过滤片的边缘。将过滤片转移至一个 28 mm × 80 mm 的 timble,并放入一个 60mL 的佐克斯莱特萃取器中。使用 10, 20, 50 或 100 μ L 的注射器直接往过滤片上加内标物。在 250mL 的圆底烧瓶中加入 100mL 环己胺作过滤片萃取之用。

将两个 PUF 塞转移至 500mL 的萃取器中,添加内标物,使用一个 1000mL 的圆底烧瓶,用 500mL 环己胺萃取,过滤片和塞子萃取 8h(1 d)。

如果只想要确定样品中 PAH 的总含量,只需往过滤片使用的 1000mL 圆底烧瓶里加入所有的内标准物。过滤片萃取完后,将 60mL 的萃取器拿走,换上带有塞子的 500mL 萃取器。在不加另加内标物的情况下继续萃取。

萃取完后,将萃取器中的溶剂转移至烧瓶中。

如果要单独分析过滤片和塞子,萃取物必须分别清洗。在清洗干净之前,萃取液必须是提前浓缩好的。

XAD—2 应在一个环己胺萃取器里萃取 8h。将 XAD—2 转移至一个尺寸适中的 tumble 中,在萃取开始之前应加内标物。

3.14.7 预先浓缩

预先浓缩通常在一个增压涡轮机中进行,该系统在样品的最终体积到 0.5mL 时有一个自动停止开关。在体积到达 4mL 时,必须手动控制,停止预先浓缩。

3.15 PM₁₀微粒的测量方法

3.15.1 引言

1999 年,Interlaken 工作室(EMEP,2000)就颗粒物的测量方法提出了一系列的建议,2000 年 10 月在维也纳召开的首届 TFMM 会议进一步讨论了这些结论并且提出了测量程序的建议。首届 TFMM 会议强调了要有和欧盟现行立法规定相匹配的 PM₁₀测量方法。2002 年日内瓦第三届 TFMM 会议采纳了该手册。

在欧洲,为了估测气溶胶微粒团的远距离迁移部分,需要更多的测量数据。其中包括颗粒物的测量,主要根据 EN 12341(CEN,1998),参考方法在 EU Directive 1999/30/EC 中有详细的介绍。另外,微粒物的化学特性和形成种类也是大家迫切需要的。因此,一些比较好的测量方法被推荐,这些方法的优点在于可以测出样品的化学成分。采样时间为 24h,且样品和采样设备都必须每日更换。

3.15.2 采样设备

气溶胶颗粒物的不同测量方法被广泛地实验并反复比较过(WHO, 1999; Guidance Document, 2001)。因为不同的方法会导致结果的系统性差异,因此欧盟和欧洲标准化组织有必要制定详细的标准。

EN 12341 详细说明了测量 PM₁₀的三种参考方法。其中两种方法,都需要在 EMEP 采样点使用大容积和小容积的采样器来获取每日的样品进行称重或者后续的化学分析。EN 12341 同时给出了有关各种比较的详细说明,以此来表明不同的采样器在测定 PM₁₀相关方法中的等效性。这些要求比较适合于大气中的微粒物质主要由悬浮尘埃和粗糙微粒构成的采样点。但是,在许多 EMEP 采样点,小于 2.5 μ m 的颗粒占气溶胶团的大部分。

那些与重量法结果一致的在线记录设备也可使用。根据 CEN 的标准,比较不同的方法,在线记录设备更适合于 EMEP 采样点,可以在不同的季节使用,其结果需要适当的修正因子来修正。此外,有些设备可以同时进行重量测量和即时数据的测量,如果可得到与标准等效的结果,这些设备也可使用。用加热过的过滤器或采样嘴进行监测会产生负偏差,因为气溶胶颗粒中水分的挥发、硝酸胺和半挥发性有机化合物的蒸发会导致显著的质量损失,这种损失取决于季节和监测地点。这个问题是很难避免的,即使采用标准的重量测量设备,在采样过程中还是会有例如硝酸铵和半挥发性有机化合物的损失,过滤器处在恒定 pH 和温度值时也是如此。但是为了使挥发因素的影响降至最小化,我们建议使用未加热的采样嘴

或是过滤器。

大容量采样器 Sierra - Andersen/GMW model 1200 是符合 CEN(1998)PM₁₀测量标准的采样设备之一,如图 3.14 所示。

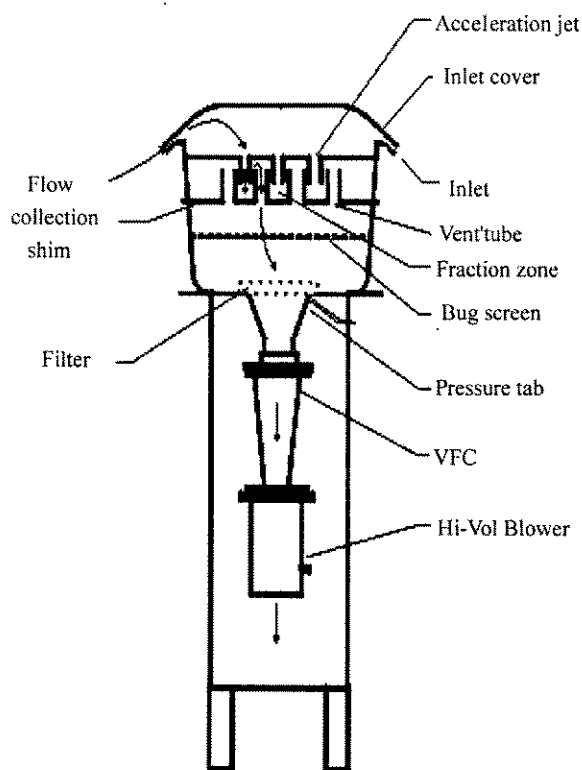


图 3.14 Sierra - Andersen/GMW Model 1200(带可测体积的流量控制器 VFC)的原理图

flow—出口; inlet—入口; collection shim—收集薄片; inlet cover—进口盖; Filter—过滤片;
acceleration jet—加速喷嘴; vent tube—通风管; Fraction zone—微量区; bug screen—昆虫掩蔽屏;
Pressure tab—气压塞; VFC—可测体积流量控制器; Hi - Vol blower—大容量吹风机

3.15.2.1 碰撞取样器采样嘴

没有任何专门采样嘴的大容量采样器,其上面的开口收集到的介于 50 ~ 100 μ m 之间的微粒称为总悬浮微粒物(TSP)。连接一个采样嘴用来收集特定大小的微粒(PM₁₀),实际上要达到这个目标碰撞取样器需去除 50% 的 10 μ m 颗粒。当周围的空气被抽入口时,加速喷嘴将大于 10 μ m 的微粒分离出来,这些微粒与一个油脂收集垫碰撞后被收集。包含 PM₁₀ 微粒成分的空气则通过狭窄通道去往过滤片。流速严格保持在 PM₁₀ 分割点处,当采用标准的碰撞取样器尺寸时,依据 CEN 的标准,大容量取样器要保持 68 m³/h (1133 L/min) 的恒定流速,小容量采样器则需要 2.3 m³/h (38L/min) 的流速。

采样嘴和采样器表面要经常清洁和涂油脂(例如用凡士林)。至少每采集 20 个样品就要进行一次清洁和上油。为了便于清洁和上油,采样入口的构造应该便于采样器盘片从碰撞室中取出。大容量和小容量 PM₁₀ 采样器的插入口的构造和标准尺寸如图 3.15 和图 3.16 所示。

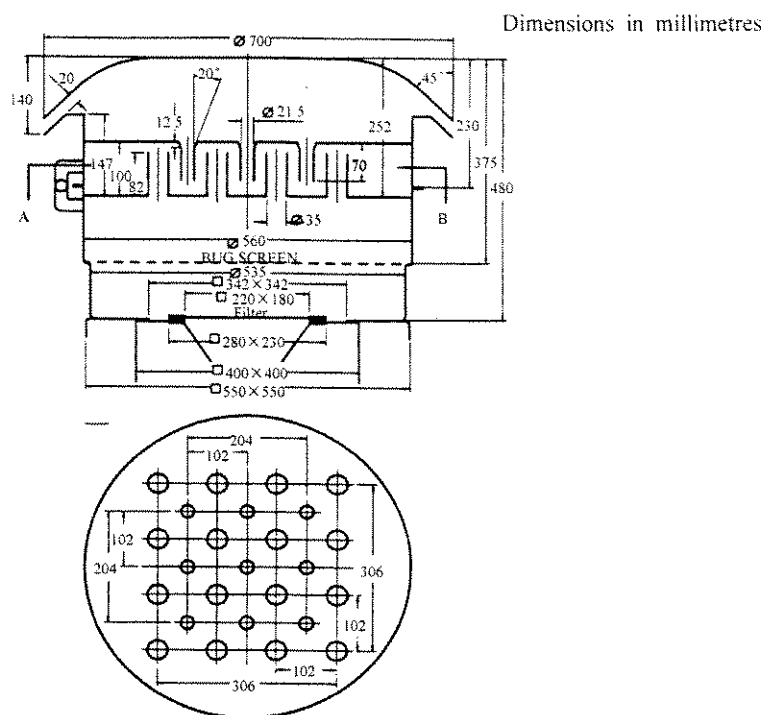


图 3.15 68 m³/h HVS-PM₁₀ 采样嘴的设计 (CEN, 1998)

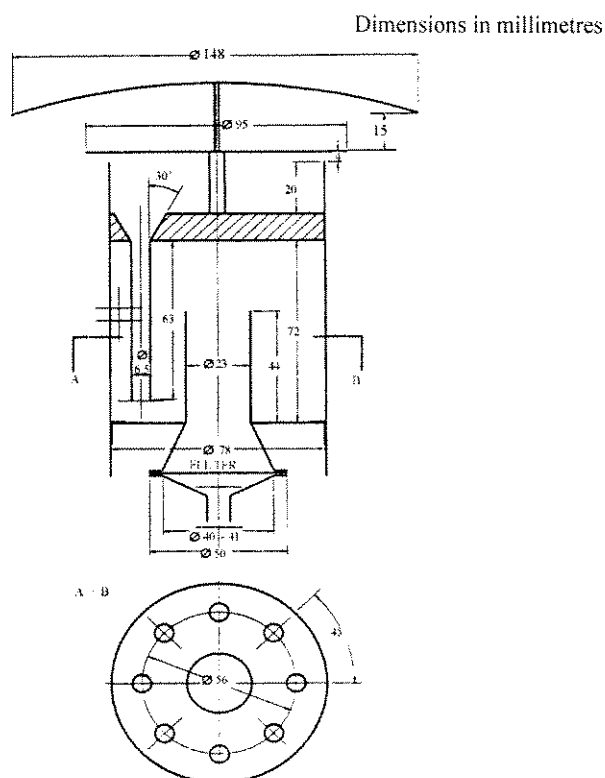


图 3.16 2.3 m³/h MVS-PM₁₀ 采样嘴的设计 (CEN, 1998)

3.15.3 过滤片

过滤片类型的选择由所使用设备和采样后所要进行的化学分析类型决定。对于 PM 采样,尤其是大容量采样,有必要使用低流动阻力材料制成的过滤器以保持指定的流速。因此,大容量采样器中采用石英纤维过滤片。这些过滤器具有非常好的过滤特性和高流速及低压降的特性,同时它们对小颗粒的收集效率非常好。石英纤维过滤片的问题在于它们的表面非常之大,并且会吸附水蒸气和其他气体。使用石英纤维过滤片时吸附二氧化硫并不是很严重的问题,但是,对于玻璃纤维过滤片和纤维素过滤片来说,存在二氧化硫吸附的可能性使其不可使用。此外,纤维素过滤片吸湿,不适宜用于微粒质量测定。

对于小容量或者中等容量的采样,也可以使用膜过滤片,例如,聚四氟乙烯过滤片或者由混合纤维素酯制成的过滤片。但是,必须进行测试看看它们是否能得到等同的结果。

如果要测量基本元素和有机碳的数量,则必须用石英过滤片进行采样。膜和纤维素过滤片包含有机材料因此不适合使用。石英过滤片的优点还在于其能在使用前,能在 500℃ 高温下烘烤,在测量有机成分时,为了避免高空白值,这一点是十分必要的。但是,加热过滤片可能会导致过滤片构成中水分的挥发。另外,对过滤片加热后会产生活性点,挥发性有机物将很容易被吸附在表面上。玻璃纤维过滤片在加热过程中会融化,不能用于采样。

但是对矿物尘埃进行分析时最好使用膜过滤片,因为石英过滤器含有硅,并且在使用 X 射线技术时会存在吸收问题。

对于重金属采样,我们强烈建议使用聚四氟乙烯过滤片或者石英过滤片。玻璃过滤片对于特定元素经常会有很高的空白值。

需进行矿物尘埃的中子活化分析和痕量金属分析时,纤维素过滤片被广泛用于这些颗粒物的采样。但是,这种过滤片不能用于称重。

3.15.4 干扰因素

正干扰是由气态物质的吸收导致的,如吸附在过滤片表面的二氧化硫和硝酸,它们随后被分别氧化成硫酸盐和硝酸盐。这个问题随着过滤片碱度的增加而增加。如果碱度低于 25 microequivalent/gram,将极少或者不会形成硫酸盐(EPA, 1997)。许多过滤片都会有形成硝酸盐的问题,包括,玻璃纤维过滤片,纤维素酯过滤片和石英纤维过滤片。另一方面,因为挥发性硝酸铵的离解,硝酸盐会产生负干扰。半挥发性有机化合物也会引起样品重量损失,损失的量取决于具体场所及其周边的温度。

3.15.5 采样程序

除了第二章给出的一般的采样点选取标准,把入口安放在远离任何会对气流产生影响的障碍物,例如建筑墙体和树木等地方,这一点很重要。一些泵是可释放粒子例如铜粒子,因此从这些泵出来的空气应用单独的管子,引到至少离过滤器入口 10m 的地方。

在实验室与室外之间运送时,必须将过滤片存放在过滤片支架或者带拉链的塑料袋里。当测定重金属元素时,应该使用镊子,最好是用非金属材料做成的或者表面用聚四氟乙烯覆盖的镊子。不要用手指触摸过滤片。暴露后大容量过滤片对折,使得暴露的两边相折,将其放入传送容器并送到实验室用于测定并分析,确保过滤片在采样期间不经受高温。

不同的空气采样系统的采样程序各不相同。因此,标准操作采样程序(SOP)必须基于采样器的操作手册。下面给出一些要牢记的要点:

- 检查过滤片是否有任何小孔或者不规则等等,如果有则另选一个。
- 在野外日志簿上记下所选过滤片的标识。
- 每次取过滤片时都使用镊子;不行的话,一定要使用防静电无粉末手套。
- 确保过滤片正确放置,记住过滤片一般都有正反面。
- 记录暴露前后的流速或者读出总流量(如果仪器给出的话)。
- 记下暴露开始和结束的时间。
- 记录所有不寻常事件,例如停电,暴风雨,火灾等等。

3.15.6 维护和校准

采样设备应当按照制造商的说明书来维护。读取精确的容积对测量的精度非常重要,容积计量器需要经常校准。流速应该用旋转式流量计来测量。无论如何,校准至少要一年两次。精度必须高于 5%。采样点必须有手写的维护和校准说明,操作者必须熟悉这些内容。

3.15.7 称重程序

所有对过滤片的操作都必须在干净的空气中进行。所有设备都必须存放在无尘环境中的塑料袋中。

EN 12341 要求,过滤片必须在温度 $(20 \pm 1)^\circ\text{C}$ 和相对湿度 50% (± 5) 环境下平衡 48h。这种平衡应该在过滤片进行采样和称重之前进行;并且,采样后,对收集有样品的过滤片在称重前也要进行平衡。

暴露的过滤片应当立即平衡,或者存放在电冰箱或冷藏室 ($< 10^\circ\text{C}$) 里等待平衡。注意防止过滤片上的水分浓缩。

有些过滤片容易破碎,对它们进行操作时必须采取特殊的预防措施。所有对过滤片的操作都应该通过镊子来进行。如果必须接触过滤片,要带上防静电无尘手套。

大容量采样器上的过滤片称量应在 0.1mg 左右,对于中级或小容量的采样器来说,应当使用精度为 $1\mu\text{g}$ 的天平。

两个参照过滤片必须放置在天平室中,并且要每天检测重量。每个星期的重量变化不应超过 $0.1\text{mg}/\text{m}^3$ 的量值。如果变化过高,则表明周围环境或者天平室被污染。另外,需要每天测量天平的标准重量以检查其稳定性,将这些重量记录在天平室的日志中。

另外,还要避免静电影响。如果过滤器在称重时垂直放置在天平上,静电可能影响过滤片的称量,至少对于大容量过滤器来说是这样。建议使用电离仪器,例如 α 离子发射器(通常是钋 210),尤其在使用膜过滤片时。关于产生和控制静电影响的进一步指导可以参阅 Cahn Technical Note: Static Control for Balances, 6/90, U.S. 这个文件在 U.S. EPA 的环境监测技术信息中心的 PM 监测信息网页可以找到:

<http://www.epa.gov/ttn/amtic/files/ambient/pm25/qa/static.pdf>

3.15.8 过滤空白

建议每个星期做一次过滤空白。在和负载过滤片相同的条件下,对空白实验的过滤片

进行预平衡。将其运送到采样点,插入至未采样的采样器,取出,在采样期间存放在隐蔽处的传送容器中。送回平衡室,称重。如果室外空白值超过 $0.3\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的量值,这表明在运送期间或者在采样点存在污染问题。

3.15.9 商业应用

EN 12341 详细说明了 PM_{10} 确定的三种相关方法。其中两种,大容积和小容积采样器,可以在 EMEP 采样点使用,为称重或者后续的化学分析提供样品。满足这些规格要求的商业采样器如表 3.14 所示。如果可以给出可比较性的结果,也可使用其他的采样器。

表 3.14

名 称	型 号	制 造 商
低容量和中级容量采样器 (KleinfILTERGERÄT)	ISAP 1050	Ingenieurbüro Schulze Im Heidewinkel 66 D - 21271 Asendorf, 德国 http://www.isap.com/
	LVS3D/ MVS6D	Ing. Büro Norbert Derenda, Bleibtreustrasse 7, D - 10623 Berlin, 德国
	LVS3/MVS6	Ing. - Büro Sven Leckel Leberstraße D - 10829 Berlin, 德国 http://www.leckel.de/
大容量采样器	ISAP 2000	Ingenieurbüro Schulze Im Heidewinkel 66 D - 21271 Asendorf, 德国 http://www.isap.com/
	ESM Andersen	ESM Andersen Instruments GmbH Frauenauracher Straße 96, D - 91056 Erlangen, 德国 http://www.esm-online.de/
	DA - 80 H	DIGITEL Elektronik AG Alte Gasse 18, CH - 8604 Hegnau 瑞士 http://www.digitel-ag.ch/
组合型重量分析 采样器和 β 监测仪	ADAM SM2000	Opsis AB, Box 244, SE - 244 02 Furulund, 瑞典 http://www.opsis.se

3.15.10 参考书目

CEN (1998) Air Quality. Determination of the PM_{10} Fraction of Suspended Particulate Matter. Reference Method and Field Test Procedure to Demonstrate Reference Equivalence of Measurement Methods. Brussels (EN 12341).

EC (2001) Working group on particulate matter. Guidance to member states on PM_{10} monitoring and intercomparisons with the reference method. Draft Final Report, 16 March 2001

EMEP (2000) EMEP-WMO Workshop on Fine Particles-Emissions, Modelling and Measurements, Interlaken, Switzerland, 22 - 25 November 1999. Kjeller, EMEP/CCC-Report 9/2000

EPA (1997) Reference Method for the Determination of Particulate Matter as PM_{10} in the Atmosphere. Federal Register, 62, No 138, Appendix M to part 50.

WHO Regional Office for Europe, Copenhagen (EUR/ICP/EHB1040102, E62010, 10 – 13.)

WHO (1999) Particulate Matter (PM_{10} and $PM_{2.5}$). Results of Intercomparison Studies. Conference Held in Berlin 3 – 5 September 1998.

3.15.11 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 的测量

为了协调颗粒物的测量方法,关于 $PM_{2.5}$ 和 $PM_{1.0}$ 的 EMEP 手册将在很大程度上依据欧共体对 PM_{10} 所作出的相关规定。CEN 正在研究关于 $PM_{2.5}$ 的相关方法,但是不可能在 2004 年之前有定案。尽管还没有一种被采纳的参考方法,但是人们迫切需要更小微粒的测量方法,越快越好。 $PM_{2.5}$ 和 PM_1 在远距离迁移成分中的比例要比 PM_{10} 的大。 PM_{10} 很多情况下受当地污染悬浮物的影响。对 $PM_{2.5}$ 、 PM_1 或其中一种开始感兴趣进行测量的国家,我们鼓励使用其中一种 CEN 指定的参考设备和这本对采样和分析方法有一般指导作用的手册。对于 PM_1 ,尚未任何 CEN 团体欲建立以其相关研究方法,但是人们也可以使用针对 PM_{10} 或者 $PM_{2.5}$ 的仪器,只要安装一个 PM_1 采样口就可以了。生产 PM_1 采样口的公司名单如下。

3.15.11.1 CEN $PM_{2.5}$ 相关设备候选清单

- MINI-WRAC, gravimetric, single filter from Fraunhofer Institute for Toxicology and Aerosol Research (FhG-ITA), Germany
 - RAAS 2.5 – 1, gravimetric single filter from ESM Andersen, USA
 - LVS 3D, gravimetric, single filter from Derenda Company, Germany
 - Partisol Plus, gravimetric, sequential and Partisol WINS, gravimetric, single filter from Rupprecht & Patashnick, USA
 - SEQ 47/50, gravimetric, sequential from Leckel Company, Germany
 - HVS-HDI 2, gravimetric, sequential from Digitel Company, Switzerland
- Candidate Equivalence Instruments (automated)
- ADAM, beta method, sequential Opsis, Sweden
 - TEOM SES, sharp cut cyclon Rupprecht & Patashnick, USA
 - FHG 2 I-R, beta method, filter tape ESM Andersen Company, Germany
 - BAM-1020, beta method, filter tape Met One, USA

3.15.11.2 $PM_{1.0}$ 采样嘴制造商

- Cyclonic separation PM – 1 Inlet from Rupprecht & Patashnick, USA
- The PMX INLET from Leckel Company, Germany
- The Dekati PM – 10 impactor measure PM_{10} , $PM_{2.5}$, and PM_1 concentrations simultaneously.
- Standard and impactor sampling heads (PM_{10} , $PM_{2.5}$, $PM_{1.0}$) for ISAP2000 with optionally heating from Schultze

Sharp Cut Cyclone, PM_1 (SCC – 2229) from BGI incorporated, USA

4 化学分析

4.1 测定硫酸根、硝酸根、氯离子、铵离子、钠离子、钾离子、钙离子和镁离子

4.1.1 应用领域

离子色谱法可用于如下样品中离子的测定:

- 降水;
- 气溶胶滤膜提取液;
- 浸泡滤膜提取液;
- 涂层扩散吸收采样器提取液。

分析前样品的预处理和采样方法见下一节。不同基质的特殊条件在本节中给出。

离子色谱法检测的典型浓度范围为 $0.01 \sim 10 \mu\text{g/mL}$ 。

4.1.2 原理

将少量样品,通常少于 0.5mL,加入离子色谱仪的注射系统。样品与洗提剂混合后依次流经防护柱,分离柱,抑制器和检测设备,检测设备一般为电导率测定电池。

分离柱是对指定离子有分离能力的离子交换柱。分离柱之前经常设有一段短一些的防护柱,其材质与分离柱相同,目的是防止分离柱过载和颗粒物侵入。阳离子和阴离子必须使用不同的分离柱,洗提剂和抑制器。根据在分离柱上的停留时间鉴别每种离子。相同的离子在检测室中进行检测,产生的信号(谱图)在纸带记录仪上显示或者通过必要的软件在计算机上记录。

离子色谱仪通过含有已知待测离子浓度的标准溶液进行标定。需绘制标定曲线并通过它对未知样品中的离子浓度进行测定。

4.1.3 干扰因素

任何与待测主要离子停留时间相近的离子均可能产生干扰。除 NO_2^- 外降水和滤膜提取液中一般不含这类离子。某种离子量过大可能会产生干扰,因为在洗提序列中它可能降低其相邻离子的峰值分辨率。这时有必要对样品进行稀释。

有些系统谱图开始时出现的所谓负水下沉可能会干扰氯离子的测定。为避免该影响,可在所有样品和标定标准溶液中加入浓缩的洗提剂以使洗提剂浓度与样品相匹配。

在分析碱性浸泡滤膜和扩散吸收采样器提取液时,样品的基质可能会影响谱图中峰的形状进而使结果出错。有时可以通过使用峰面积代替峰高度来修正,但在低浓度时也行不通。

强烈建议所用的标定标准溶液与样品基质相匹配。例如,对于浸泡滤膜的提取液,其基质可能会使谱图产生扭曲。如果标定溶液中不含有相似的离子成分,那么就会导致错误的结果。如果使用普通标定溶液且产生了问题的话,就必须经常使用含有已知的与样品基质

所含离子相同的对照样品进行校验。办法之一是用标准标定溶液和与正常样品所用体积相同的水提取未采样的浸泡滤膜。这些经修正的样品的分析结果不应与标定标准浓度有偏差。

需要对含有大于 $0.45\mu\text{m}$ 的颗粒物的样品和含有大于 $0.20\mu\text{m}$ 颗粒物的试剂溶液进行过滤以防止对柱和管路系统造成损害。如果分析前样品在试管中静置几天的话,那么可以在样品进入柱之前在管路中设一在线过滤器。

柱、管路或电导率测定电池中的气泡会使基线和峰变形。使用沸腾过的洗提剂可以减少空气的产生。

4.1.4 仪器设备

市场上有使用各种不同的柱和抑制器的仪器,其中有两种主要类型的设备。下文分别给出了两种类型仪器的例子。但并不排除使用可满足精度要求的其他类型的仪器。

4.1.4.1 Dionex (Dionex Corporation, Sunnyvale, CA, USA) 系统

现行版本的 Dionex 仪器通常配备有注射阀,由惰性材料制造的泵(梯度泵和等量泵),分离柱,抑制系统和电导率检测器(有时可能会使用 UV/V 吸收检测器)。可以使用手动注射或自动进样器。谱图可以通过纸带记录仪,积分仪或计算机进行记录。

近年来 Dionex 系统的化学抑制器有了明显的改进,开始的需要化学再生的离子交换柱被空纤维抑制器取代,进而由抑制效率高,死体积小的微膜抑制器代替。这些抑制器的现行版本配备了自行再生系统,通过电解洗提剂中的水进行再生。

表 4.1 给出了 1994 年对不同样品类型推荐使用的防护柱,分离柱和抑制器。

表 4.1 1994 年 Dionex 公司推荐的柱和抑制器

	样品类型	分离/防护柱	抑制器
阴离子	上述所有类型	AS9-SC/AG9-SC	AMMS-II 或 ASRS, 4mm
	除氢氧化钾浸泡滤膜外	AS4A/AG4A	AMMS-II 或 ASRS, 4mm
阳离子	(一价和二价)气溶胶滤膜和降水	CS12/CG12	CSRS, 4mm

色谱仪的操作程序还指定了所要使用的洗提剂及其浓度。因此本手册不再对洗提剂作进一步的说明。柱在发售时配有对不同离子分离情况和停留时间的测试谱图。在安装新柱时,应该检查其性能是否与测试谱图一致。

有关仪器的进一步资料请参见仪器手册。

4.1.4.2 Waters (Waters Association, Milford, MA, USA) 系统

Waters 系统使用电子方法来进行抑制,即不用化学反应削弱洗提液的电导率,而提高电子方法来除去洗提液的电导率。

表 4.2 是芬兰气象研究所(FMI)空气质量部给出的系统配置。

表 4.2

设 备	规 格
泵	Waters HPLC pump Model 501(具有脉动抑制功能)
注射器和自动进样器	Waters Model 712 WISP 和 Waters Model 717 可支持 96 个或 48 个样品连续分析
检测器	Waters Model 431
微机	NEC 486/66I, 20/240 MB
软件	Waters Maxima 820 and Baseline
阴离子(降水, 气溶胶滤膜和碱性浸泡滤膜)	
洗提剂	硼酸盐/葡糖酸盐
在线过滤器	Waters Guard Pak (0.22 μ m)
柱	降水和气溶胶滤膜: Waters IC - Pak A HR (4.6mm \times 75mm, 6 μ m, 30 \pm 3 μ eq/mL)
	浸泡滤膜: Waters IC - Pak A (4.6mm \times 50mm, 10 μ m, 30 \pm 3 μ eq/mL)
流速	IC - Pak A HR: 1.0mL/min IC - Pak A: 1.2mL/min
注射体积	20 - 200 μ L
运行时间	约 16min(Cl ⁻ , NO ₃ ⁻ , SO ₄ ²⁻)
阳离子(降水样品)	
洗提剂	EDTA/硝酸
在线泵	Waters (0.22 μ m, Cat no. 32472, Millipore)
柱	Waters IC - Pac C M/D (3.9mm \times 150mm, 5 μ m, 20 \pm 0.2 μ eq/mL)
流速	1.0mL/min
注射体积	20 - 200 μ L
运行时间	约 18min(NH ₄ ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺)

最低检出限

表 4.3 给出了在 FMI 使用的上述设备的最低检出限, 其被定义为(最低标准的峰值/基线杂波值)的 2 倍。

表 4.3 FMI 使用的 Waters 系统的最低检出限

离 子	最低检出限	最低标定标准
Cl ⁻	0.010	0.05
NO ₃ ⁻ -N	0.010	0.05
SO ₄ ²⁻ -S	0.020	0.05
NH ₄ ⁺ -N	0.002	0.02
Na ⁺	0.002	0.02
K ⁺	0.006	0.02
Mg ⁺	0.003	0.02
Ca ⁺	0.005	0.02

FMI 的 Anni Reissell 写过关于 Waters 系统的实用技巧, 可以从 CCC 获得。

4.1.5 试剂和标准

所有试剂必须是分析纯。稀释用水应经去离子处理和过滤,阻抗应大于 $10\text{M}\Omega/\text{cm}$,不能含有大于 $0.20\mu\text{m}$ 的颗粒物。样品,标定溶液和试剂溶液应用聚乙烯或聚丙烯瓶盛装。阴离子也可用硼硅酸玻璃瓶。

4.1.5.1 洗提溶液

应按分离柱生产商指定的化学药品和浓度配制。

4.1.5.2 标准储备溶液

标准储备溶液可以向制造商或 NIST(美国国家标准与技术研究所)购买,或者按表 4.4 和 4.5 给出的方法制备。

表 4.4 标准储备溶液的制备(盐的含量用 1000 毫克阴离子每升表示)

盐	质量/g	干燥温度/℃	干燥时间/h
NaCl	1.6485	150	1
NaNO_3	6.0679	105	2
Na_2SO_4	4.4299	105	24

表 4.5 标准储备溶液的制备(盐的含量用 1000 毫克阳离子每升表示)

盐	质量/g	干燥温度/℃	干燥时间/h
NH_4Cl	3.8190	105	1
NaCl	2.5421	150	2
KCl	1.9067	105	1
CaCO_3	2.4971	180	1
MgO	1.6581	—	—

用 CaCO_3 制备时应先加入约 600mL 水。然后缓慢加入浓盐酸(HCl)直至所有固体溶解,再用水稀释至 1000mL。

MgO 应先用 10mL 浓硝酸(HNO_3)溶解然后再稀释至 1000mL。

其他的盐应在水中直接溶解。

标准储备溶液至少在 1 年内可保持稳定。

4.1.5.3 标定溶液

绘制标定曲线需要五种标定溶液和一个零标准溶液(空白,一般用水)。标定溶液的浓度根据不同的样品会有所变化。

下面对阴离子和阳离子分别给出示例:

用标定过的分配器分别取 0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 和 10.0mL 阴离子标准储备液加入 1000mL 容量瓶,然后用去离子水稀释。基于 Cl , $\text{NO}_3 - \text{N}$ 和 $\text{SO}_4 - \text{S}$ 的计量,这些标定溶液的浓度分别为 0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 和 10.0mg/L。

用标定过的分配器分别取 0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 和 10.0mL 阳离子标准储备液加入 1000mL 容量瓶,然后用去离子水稀释。基于 $\text{NH}_4 - \text{N}$, Na, K, Ca 和 Mg 的计量,这些标定溶液的浓度分别为 0, 0.5, 1.0, 2.5, 5.0 和 10.0mg/L。

如果对照样品分析显示有必要考虑样品基质的影响(见 4.1.3 干扰因素),在稀释之前必须加入基质成分。

标定标准溶液应装入经酸洗过的聚乙烯或聚丙烯瓶中放入冰箱,保存期 3 个月。应特别注意实验室空气中氨的污染。

4.1.6 程序

应遵照制造商提供的说明操作离子色谱仪。

应按第 5 章中的方法使用标定溶液和对照样品。

停留时间窗口的宽度应根据一天中实际停留时间变化的程度确定。可以用 3 倍的变化程度计算每个离子的窗口大小。

在使用谱图时运用分析人员的经验是很重要的。

4.1.7 结果计算

样品溶液中不同离子浓度可通过标定曲线确定或直接由计算机,积分仪给出。进一步计算空气中的浓度,可使用有关采样的章节中的公式。

4.1.8 参考文献

Small, H. (1989) Ion Chromatography. New York, Plenum Press.

4.2 降水中硫酸盐的测定

虽然离子色谱法是测定硫酸盐的首选方法,但高氯酸钡和钍试剂分光光度法也可用于硫酸盐的检测,特别是自动测定时(自动分析仪或 FIA)。

4.2.1 高氯酸钡钍分光光度法

4.2.1.1 应用领域

本方法适用于浓度 0.05 ~ 4mg/L 的硫酸盐的测定。若浓度更高则在分析前应进行稀释。

4.2.1.2 原理

在有机溶剂中加入过量的 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 使硫酸盐反应生成硫酸钡。有机溶剂可使硫酸钡的溶解性降到最低。

通过与钍试剂(4-(邻-肟苯基-氮)-3-羟基-2,7-萘二磺酸的钠盐)反应,溶液中剩余的钡(II)离子浓度用 520nm 分光光度法测定。

有几种有机溶剂可以选用。效果最好的是二氧杂环己烷。

4.2.1.3 仪器

- 520nm 吸收分光光度计。
- 光学玻璃分光光度吸收池;20mm。
- 微量分配器:250 μ L。
- 球形分配器:1,2,3,4,5,6,7,8,9 和 10mL。
- 量管:50mL。
- 离子交换柱:长 15cm,直径 1cm。
- 试管:30mL。

- 容量瓶: 50, 100 和 1000mL。

所有玻璃器皿应由硅酸硼玻璃制造并在使用前用蒸馏水彻底清洗。

4.2.1.4 化学药品

除钍试剂外,所有化学药品必须是分析纯。稀释和冲洗用的水必须经双重蒸馏或去离子化处理。

- 硫酸(H_2SO_4) 0.05M
- 高氯酸, (HClO_4) 72%
- 无水高氯酸钡($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$)
- 二氧杂己烷或异丙醇
- 钍试剂(二钠盐)
- 强酸性阳离子交换树脂(如, Dowex 50 W x 8, 50 – 100 目)。

4.2.1.5 试剂

a. 0.1M 高氯酸(HClO_4)。

b. 0.01M 高氯酸(HClO_4)。

c. 高氯酸钡储备液

无水高氯酸钡 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶于 0.1M HClO_4 中然后在容量瓶中稀释至 100mL。

d. 高氯酸钡试剂溶液

将(c)溶液用二氧杂己烷稀释至 1000mL。

e. 钍试剂溶液

二钠盐溶于 5mL 0.01M HClO_4 中然后在容量瓶中稀释至 50mL。应每天制备新鲜溶液。

f. 硫酸盐标准溶液

0.05M H_2SO_4 在容量瓶中稀释至 1000mL。浓度为 50mg/L。

4.2.1.6 标定

在容量瓶中将 4.2.1.5(6)中所述的 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8mL 硫酸盐标准溶液稀释至 100mL 制备浓度为 0, 0.5, 1.0, 1.5, 2, 2.5, 3.0, 3.5, 4.0mg/L 的系列标准溶液。将每种溶液移取 4mL 于试管中。加入 10mL 高氯酸钡试剂溶液和 250 μL 钍试剂。用微量分配器移取钍试剂溶液。充分混合(切勿使用橡胶塞)。

将溶液加入吸收池。分光光度计的波长设定为 520nm, 根据光度计手册中的程序将发光量设为 0%。然后调整接收和/或缝宽度, 使空白(0mg/L)样品室读数为 0.80 吸收单位。处理应在加入钍试剂 10min 后进行, 对于低浓度或空白样品尤其重要, 因为钡 – 钍试剂化合物会从溶液中沉淀下来。

标定图根据标准溶液的吸收量绘制。低于 0.5mg/L 时标定曲线是非线性的。在所有样品和空白中加入相当于 0.5mg/L 的硫酸盐可以修正非线性部分。相应地最低检出限为 0.05mg/L。

4.2.1.7 分析程序

通过强酸性阳离子交换树脂处理去除阳离子。

将 4mL 样品移入试管然后依 5.2.1.6 程序操作。

根据吸收量和标定曲线确定硫浓度。

配合合适的设备, 高氯酸钡 – 钍试剂法可以自动化。详见下章。

4.2.1.8 干扰因素

磷酸盐可造成干扰。

4.2.1.9 参考文献

Persson, G.A. (1966) Automatic colorimetric determination of low concentrations of sulphate for measuring sulphur dioxide in ambient air. *Air Water Pollut.*

Int. J., 10, 845 – 852.

4.2.2 自动高氯酸钡钍分光光度法

4.2.2.1 应用领域

本方法处理范围为 0.05 ~ 2.5mg/L。

4.2.2.2 原理

基本原理与上述方法相同。

在样品中加入已知过量的 $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 使硫酸盐以硫酸钡形式沉淀。过量的钡离子与钍指示剂反应生成红色的化合物。在 520nm 处用比色法测定浓度。

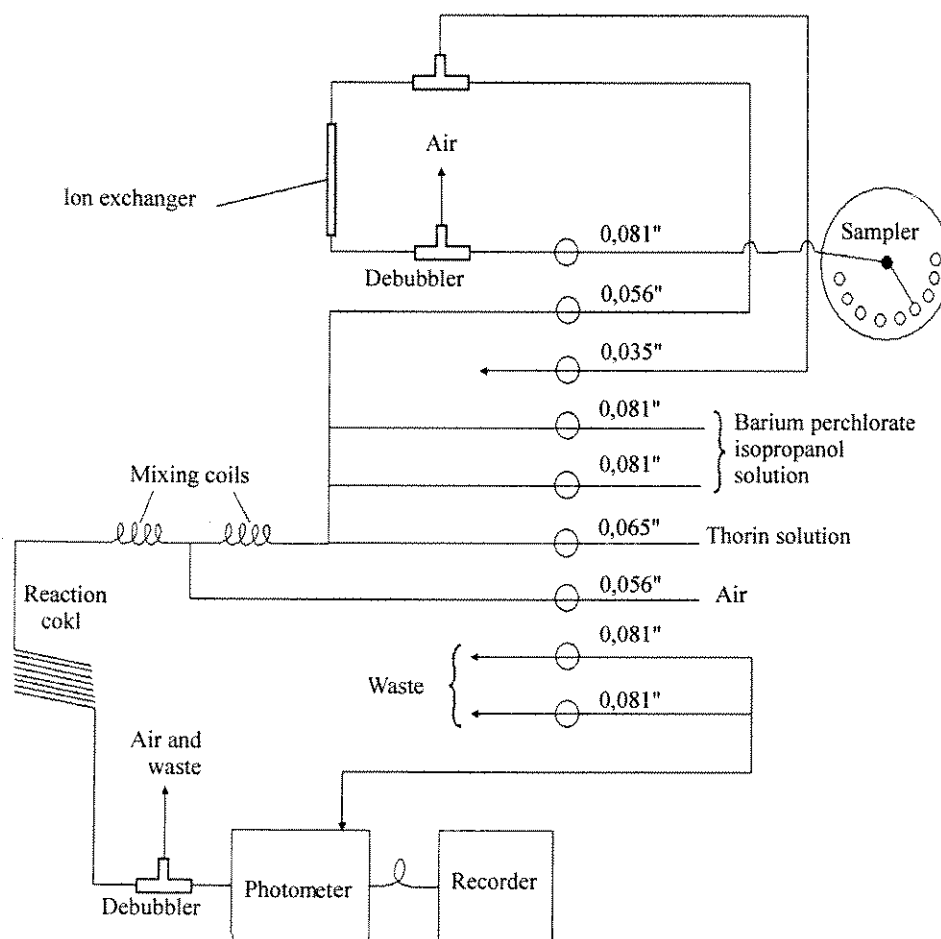


图 4.1 硫酸盐自动分光光度法分析流程图

4.2.2.3 仪器

- 配备 6mL 杯的自动进样器。
- 蠕动泵。
- 带电源和输出记录的滤色光度计。
- 贯流分析池,长 1.0cm。
- 滤色镜,透过波长 520nm。
- 记录仪。
- 阳离子交换柱:长 10cm,直径 2mm 玻璃(或聚乙烯)管,内部填充强酸性阳离子交换树脂。两端用玻璃棉固定。树脂应保持湿润。
- 软管,连接管,脉冲抑制器,消泡器和混合蛇管。

4.2.2.4 化学药品

除钪试剂外,所有化学药品必须是分析纯。稀释和冲洗用的水必须经双重蒸馏或去离子化处理。

- 异丙醇($(\text{CH}_3)_2\text{CHOH}$);
- 硫酸(H_2SO_4)0.05M;
- 高氯酸(HClO_4);
- 无水高氯酸钡($\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$);
- 二氧杂己烷或异丙醇;
- 钪试剂(二钠盐);
- 强酸性阳离子交换树脂(如,Dowex 50 W x 8, 50 – 100 目);
- 乙酸钠(CH_3COONa);
- 乙酸(CH_3COOH);
- EDTA(二钠盐);
- 氢氧化钠(NaOH)。

4.2.2.5 试剂

(1)高氯酸钡溶液:

900mg $\text{Ba}(\text{ClO}_4)_2$ 溶于 1000mL 水并加入 8.6mL HClO_4 。

(2) 乙酸钠缓冲溶液:

在 100mL 1M 乙酸钠溶液中加入乙酸至 pH 为 5.6。注意需使用 pH 计。

(3) 高氯酸钡 – 异丙醇溶液:

10mL 高氯酸钡溶液(1)和 4mL 乙酸钠缓冲溶液(2)加入异丙醇至 1000mL。充分混合。

(4)钪试剂溶液:

用少量水在 500mL 容量瓶中溶解 100mg 钪试剂,稀释。应每天制备新鲜溶液。

(5)标准硫酸盐溶液,50mg/L:

用量管移取 31.25mL 0.05M H_2SO_4 至 1000mL 容量瓶中,加水稀释至 1000mL。冷藏保存。

(6)清洗溶液:

100g EDTA 和 10g NaOH 加水稀释至 2L。

4.2.2.6 标定和分析程序

在容量瓶中用水将 0, 2, 10, 20, ..., 50mL 标准硫酸盐溶液(5)稀释至 1000mL, 制备浓度

为 0.0, 0.1, 0.5, 1.0, ..., 2.5 mg/L 的系列标准溶液。

用水作样品运行仪器, 检查液流, 接口, 管和消泡器。打开光度计和记录仪 (纸速 5 mm/min)。接入试剂溶液, 检查基线的稳定性。

在自动进样器的杯中加入样品和标准溶液。采样时间为 130s, 每个样品用水清洗时间为 180s。分析从标准溶液开始进行, 每测 10 个样品再运行一个标准溶液的系列。

当用异丙醇作有机溶剂时, 管用后必须进行彻底清洗。用水冲洗直至所有试剂被洗去, 用清洗溶液清洗 5min, 再用水清洗。关闭记录仪, 光度计, 进样器和泵, 卸下与泵连接的管路。

以标准溶液浓度为横轴, 吸收量为纵轴绘制标定曲线。

4.2.2.7 结果表达

通过标定曲线将吸收量转换为 mg/L。

处理多个样品时, 在透明纸上标出不同标准溶液的刻度可以节省时间。

4.2.2.8 参考文献

Henriksen, A. And Bergmann - Paulsen, I.M. (1974) An automatic method for determining sulphate in natural soft water and precipitation. *Vatten*, 2, 187 - 192.

Persson, G.A. (1966) Automatic colorimetric determination of low concentrations of sulphate for measuring sulphur dioxide in ambient air. *Air Water Pollut.*

Int. J., 10, 845 - 852.

4.3 降水中硝酸盐的测定

离子色谱法是测定硝酸盐的首选方法, 手动或自动分光光度法也适用于硝酸盐的测定。应注意下文中给出的 Griess 法所给出的是硝酸盐和亚硝酸盐的总和。

4.3.1 手动 Griess 分光光度法

4.3.1.1 应用领域

本方法适用于硝酸盐浓度在 0.02 ~ 0.23 mg/L (0.1 ~ 1.0 mg/L) 之间的降水分析。

4.3.1.2 原理

以镉处理的硫酸铜作还原剂, 在氯化氨环境中将硝酸盐还原为亚硝酸盐。以此确定硝酸盐和亚硝酸盐的总量。

氨苯磺胺与亚硝酸盐生成一偶氮化合物, 进而与 N-(1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物生成一种红色偶氮染料。其在溶液中的浓度通过分光光度法在 520nm 处测定。

4.3.1.3 仪器

- 分光光度计。
- 光学玻璃吸收池, 20mm。若使用多个吸收池, 则他们的光度特性应一致。
- 搅拌器。
- 三角烧瓶: 25mL 带瓶塞。
- 容量瓶: 100 和 1000mL。
- 试管。
- 移液管: 1.0, 2.0, 4.0, 6.0, 8.0, 12.0 和 20.0mL。

- 微量移液管:100,250,500 μm 。
- pH 计。
- 烧杯:200mL。

4.3.1.4 化学药品

必须使用分析纯试剂。稀释和冲洗用的水必须经双重蒸馏或去离子化处理。

- 氯化铵(NH_4Cl)。
- 氨苯磺胺。
- (1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物。
- 镉,40-60 目。
- 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 盐酸(HCl)。
- 硝酸钾(KNO_3)。
- 氨(NH_3)。

4.3.1.5 试剂

a. 5%氯化铵溶液:

在100mL 容量瓶中用水将 5g 氯化铵溶解,加入稀释的氨调节 pH 至 8.6,加水稀释至 100mL。

b. 1.2M 盐酸:

在 100mL 容量瓶中将 10mL 浓盐酸稀释至 100mL。

c. 2M 盐酸:

在 100mL 容量瓶中将 16.7mL 浓盐酸稀释至 100mL。

d. 1%氨苯磺胺溶液:

在 100mL 容量瓶用 1.2M 盐酸(b)溶解并稀释 1.0g 氨苯磺胺至 100mL。

e. 0.1%(1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物溶液:

在 100mL 容量瓶中用水溶解并稀释 0.1g(1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物至 100mL。

f. 2%硫酸铜溶液:

在 100mL 容量瓶中溶解并稀释 2.0g 硫酸铜至 100mL。

g. 硝酸盐还原剂:

在烧杯中加入 10g 镉,加入 2M 盐酸(c)漫过镉并搅动。用水彻底冲洗。立即加入 100mL 2%硫酸铜溶液(f)并混合均匀。倒掉剩余的溶液,用水冲洗直至冲洗水中不再有沉淀的铜为止。还原剂不得与空气接触。

h. 标准硝酸盐溶液 I,1000mg/L:

在 1000mL 容量瓶中溶解并稀释 1.6305g 硝酸钾至 1000mL。

i. 标准硝酸盐溶液 II,100mg/L:

在容量瓶中稀释 10mL 标准硝酸盐溶液 I 至 100mL。

4.3.1.6 标定

标定曲线的绘制:

a. 在 100mL 容量瓶中加入 0,100,250,500 和 1000 μL 标准硝酸盐溶液 II,用水充分稀释。稀释后的浓度依次为 0.0,0.1,0.25,0.50 和 1.00mg/L

b. 用移液管分别将上述标准溶液加入 25mL 三角烧瓶, 加入 6.0mL 5% 氯化铵溶液和约 0.5g 硝酸盐还原剂。剧烈振荡 10min。用移液管转移 8.0mL 该溶液至试管, 加入 2.0mL 1% 氨苯磺胺溶液和 2.0mL 0.1% (1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物溶液, 混合均匀, 静置 10min 发色。然后将发色后的溶液转移至 20mm 吸收池中。在 520nm 处测量溶液的吸光量。

用吸光量相对硝酸盐浓度作图绘制标定曲线。

4.3.1.7 分析程序

用移液管转移 4.0mL 降水样品至 25mL 三角烧瓶, 依 4.3.1.6(b) 进行测量。

根据标定曲线将样品的吸光量转换为 $\rho(\text{NO}_3)/\text{mg/L}$, 结果乘以 0.226 其单位变为 $\rho(\text{N})/\text{mg/L}$ 。浓度 $\rho(\text{NO}_3)$ 高于 1mg/L 的样品在分析前必须稀释。

分析中用到的镉可以再生利用。

若配以合适的设备, 该方法可以自动化, 详见 4.3.2。

4.3.1.8 参考文献

Morris, A.W. and Riley, J.P. (1963) The determination of nitrate in sea water. Anal. Chem. Acta, 29, 272 - 279.

4.3.2 自动 Griess 分光光度法

4.3.2.1 应用领域

本方法适用于硝酸盐浓度在 N 浓度 0.03 ~ 1.13mg/L, NO_3 浓度为 0.13 ~ 5.0mg/L 之间的降水样品分析。本方法也可以测定溶液中的铵盐浓度, 详见 4.4.2 和图 4.2。

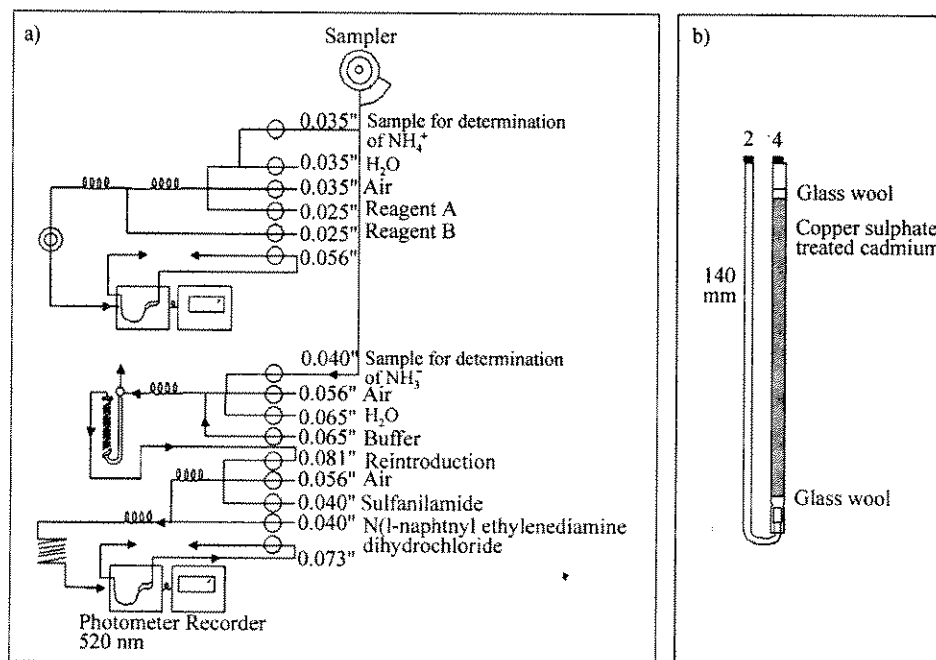


图 4.2 a) 降水中硝酸盐和铵盐浓度的自动测定
b) 硝酸盐还原柱

4.3.2.2 原理

基本原理与人工方法相同(见 4.3.1)。

以镉处理的硫酸铜作还原剂,在氯化氨环境中将硝酸盐还原为亚硝酸盐。以此确定硝酸盐和亚硝酸盐的总量。

氨苯磺胺与亚硝酸盐生成一偶氮化合物,进而与 N-(1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物生成一种红色偶氮染料。其在溶液中的浓度通过分光光度法在 520nm 处测定。

4.3.2.3 仪器

- 蠕动泵,20-槽。
- 有 4 个杯的自动进样器。
- 520nm 吸收光度计(若测铵盐波长为 630nm)。
- 记录仪。
- 恒温油浴,70℃。
- 软管,接管,波动消除器,消泡器,混合蛇管和还原柱(图 4.2)。
- 移液管:50,25,20,10,5,2.5 和 2mL。
- 分析天平。
- 干燥器。

4.3.2.4 化学药品

必须使用分析纯试剂。稀释和冲洗用的水必须经双重蒸馏或去离子化处理。

- 氯化铵(NH_4Cl)。
- 氨(NH_3)。
- 氨苯磺胺。
- N-(1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物。
- 镉,40-60 目。
- 硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$)。
- 硝酸钾(KNO_3)。
- 盐酸(HCl)。

4.3.2.5 试剂

测定硝酸盐所用的试剂:

a. 缓冲溶液:

在 1000mL 容量瓶中用约 700mL 水溶解 100g 氯化铵,用稀释的氨调节 pH 至 8.6。稀释至 1000mL。

b. 氨苯磺胺溶液:

在 1000mL 容量瓶中用 10% 盐酸溶解并稀释 10g 氨苯磺胺至 1000mL。

c. 0.1% (1-萘基)-乙烯二胺-二氢氯化物溶液:

在 1000mL 容量瓶中用水溶解并稀释 1g (1-萘基)乙烯二胺-二氢氯化物至 1000mL。

d. 还原剂:

制备 2% 硫酸铜溶液。用 0.1M 盐酸和水清洗镉试剂。加入适量 2% 硫酸铜溶液并搅拌 1~2min。倒掉剩余溶液,用水冲洗还原剂直至冲洗水无杂物为止。如图 4.2(b)所示将还原剂填入还原柱。还原剂不得暴露于空气。

还原剂再生方法:

从还原柱中取出镉试剂,用 0.1M 盐酸清洗。加入 2% 硫酸铜溶液并搅拌直至溶液的蓝色消失为止。

e. 标准溶液(测定硝酸盐和铵盐用):

标准溶液 I, $\rho(\text{NO}_3) = 500\text{mg/L}$ 和 $\rho(\text{NH}_4) = 200\text{mg/L}$ 。

105℃ 干燥硝酸钾和硫酸铵 1h, 在干燥器中冷却 20min。

在 1000mL 容量瓶中溶解并稀释 0.815g 硝酸钾和 0.735g 硫酸铵至 1000mL。溶液在冰箱中保存。

f. 标准溶液 II, $\rho(\text{NO}_3) = 5.0\text{mg/L}$ 和 $\rho(\text{NH}_4) = 2.0\text{mg/L}$ 。

在容量瓶中稀释 5mL 标准溶液 I(5)至 500mL。

4.3.2.6 标定和分析程序

依表 4.6 制备标定溶液。

表 4.6 硝酸盐和铵盐标定溶液

标定溶液序号	$\rho(\text{NO}_3)/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{NH}_4)/(\text{mg/L})$	
1	5.0	2.0	标准溶液 II
2	2.5	1.0	稀释 100mL 标准溶液 II 至 200mL
3	0.5	0.2	稀释 20mL 标准溶液 II 至 200mL
4	0.25	0.10	稀释 10mL 标准溶液 II 至 200mL
5	0.125	0.05	稀释 5mL 标准溶液 II 至 200mL
6	0.0	0.0	水

上述溶液可在冰箱中保存数天。

开启泵,用水试运行,检查流速,接口,管和消泡器。打开光度计和记录仪(纸速 10mm/min)。将管路连接试剂,检查基线是否稳定。

避免吸收柱中通过空气。为此,在仪器中尚未充满液体时不要与吸收柱连接。

向自动进样器中加入样品和标准溶液。测量时间为 90s,清洗时间为 105s。以标定溶液开始测量,每 10 个样品间运行 1,3,5 和 6 号标定溶液。

分析后用水运行仪器直至所有试剂均被清洗掉为止。关闭记录仪,光度计,进样器和泵,卸下泵的管路以免其变松。

依 520nm 处的吸收量绘制标准曲线(每种标定溶液相对其硝酸盐浓度)。

4.3.2.7 结果表达

依标定曲线将吸收量转换为 $\rho(\text{N})/(\text{mg/L})$ 。

4.3.2.8 干扰因素

亚硝酸盐对硝酸盐测定有干扰。

4.3.2.9 参考文献

Henriksen, A. And Selmer - Olsen, A.R. (1970) Automatic methods for determining nitrite in water and soil extracts. Analyst, 95, 514 - 518.

4.4 降水中铵盐的测定

如果有离子色谱仪,铵盐可以与降水中其他主要阳离子一同测定。若没有离子色谱仪,下述方法可以较好的替代。

4.4.1 靛酚蓝分光光度法

4.4.1.1 应用领域

本方法使用于浓度 $\rho(\text{NH}_4)$ 在 0.04 ~ 2.0 mg/L 之间的铵盐浓度的测定。

4.4.1.2 原理

在一碱性溶液(pH 10.4 ~ 11.5)中铵离子与次氯酸盐反应生成单氯胺。用硝普盐作催化剂,在苯酚和过量的次氯酸盐存在下,单氯胺会生成蓝色化合物靛酚。铵盐浓度可以用分光光度法在 630nm 处测定。

4.4.1.3 仪器

- 分光光度计。
- 光学玻璃吸收池,10mm。若使用多个吸收池,则他们的光度特性应一致。
- 恒温水浴:50℃。
- 容量瓶:10,500 和 1000mL。
- 试管:30mL。
- 移液管:1.0,2.0,4.0,5.0,10.0,20.0,25.0 和 50.0mL。
- 微量移液管:250 μ m。

4.4.1.4 化学药品。

必须使用分析纯试剂。稀释和冲洗用的水必须经双重蒸馏或去离子化处理。

- 苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)。
- 硝普钠 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
- 氢氧化钠(NaOH)。
- 次氯酸钠溶液(NaOCl) 1M: 在 0.1M 氢氧化钠中含有约 3.5% 活性氯(35 g/L)的溶液。
- 氯化铵(NH_4Cl)。
- 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

4.4.1.5 试剂

a. 试剂 A:

在 100mL 水中溶解 3.5g 苯酚和 0.040g 硝普钠。溶液应在暗处冷藏保存。如果溶液颜色变绿,则应废弃并制备新的溶液。

b. 试剂 B:

在 100mL 容量瓶中用少量水溶解 1.8g 氢氧化钠。加入 4.0mL 1M 次氯酸钠溶液,然后稀释至 100mL。溶液应在暗处冷藏保存。若溶液被保存数周,应用硫代硫酸钠滴定检验溶液的浓度。

c. 标准铵盐溶液 I($\rho(\text{NH}_4) = 100\text{mg/L}$):

氯化铵在使用前必须在 100℃ 干燥 1h。

在 1000mL 容量瓶中溶解 0.2965g 铵盐, 稀释至 1000mL。若在冰箱中保存, 溶液可在 6 个月内保持稳定。

d. 标准铵盐溶液 II ($\rho(\text{NH}_4) = 4\text{mg/L}$):

用移液管转移 20.0mL 标准铵盐溶液 I 至 500mL 容量瓶并稀释至 500mL。本标准溶液以及绘制标定曲线的溶液必须保证新鲜。

4.4.1.6 标定

标定曲线的绘制:

a. 在 100mL 容量瓶中分别加入 0.0, 1.0, 2.0, 5.0, 10.0, 25.0 和 50.0mL 标准溶液 II, 稀释至 100mL。制得的溶液浓度 $\rho(\text{NH}_4)$ 分别为 0.00, 0.04, 0.08, 0.2, 0.4, 1.0 和 2.0mg/L。分别转移 5.0mL 上述制得溶液和 5.0mL 水于 30mL 试管中。

b. 用微量移液管向试管中加入 250 μL 试剂 A 并混合均匀。然后用微量移液管向试管中加入 250 μL 试剂 B 并混合均匀。用惰性材料盖住试管。将试管 50 $^{\circ}\text{C}$ 水浴 2h。

c. 冷却至室温, 转移溶液至 10mm 吸收池。在 630nm 处测量吸收量。

d. 将吸收量依其不同铵盐浓度绘制标定曲线。对每一批样品均应绘制新的标定曲线。

e. 微检验试剂中的铵盐, 应对空白溶液 (0.00mg/L) 和水进行测量。吸收量不应超过 0.020。

4.4.1.7 分析程序

转移 5.0mL 样品和 5.0mL 水于 30mL 试管。根据 4.4.1.6(b) 和 (c) 进行操作。通过标定曲线将吸收量转换为 $\rho(\text{NH}_4)/(\text{mg/L})$ 。该浓度也可以乘以 0.778 变成 $\rho(\text{N})/(\text{mg/L})$ 。含量 $\rho(\text{NH}_4) > 2.0\text{mg/L}$ 的样品必须经稀释。配以合适的设备“靛酚法”可以自动化。详见 4.4.2。

4.4.1.8 干扰因素

三价铁浓度若高于 2mg/L 会造成干扰。这种情况在降水样品中并不常见。

如果样品 $\text{pH} < 3$ 则需要中和。

如果样品是浑浊的, 则样品和空白均需经白带滤膜过滤。

4.4.1.9 参考文献

Koroleff, F. (1970) Direct determination of ammonia in natural water as indophenol blue. In: Information on Techniques and Methods for Seawater Analysis. Charlottenlund, Internat. Counc. Exploration of the sea (Interlab. Rept. 3). pp. 19—22.

4.4.2 靛酚蓝分光光度法测定铵盐

4.4.2.1 应用领域

本方法适用于浓度 $\rho(\text{NH}_4)$ 在 0.05 ~ 2.0mg/L 之间的铵盐浓度的测定。

4.4.2.2 原理

基本原理与人工法相同(见 4.4.1)。

在一碱性溶液($\text{pH } 10.5 \sim 11.5$ 中铵离子与次氯酸盐反应生成单氯胺。用硝普盐作催化剂, 在苯酚和过量的次氯酸盐存在下, 单氯胺会生成蓝色化合物靛酚。铵盐浓度可以用分光光度法在 630nm 处测定。

4.4.2.3 仪器

- 蠕动泵, 20-槽。
- 有 4 个杯的自动进样器。
- 520nm 和 630nm 吸收光度计。
- 2 个记录仪。
- 恒温油浴, 70℃。
- 软管, 接管, 波动消除器, 消泡器, 混合蛇管和还原柱(图 4.3)。
- 移液管: 50, 25, 20, 10, 5, 2.5 和 2mL。
- 分析天平。
- 干燥器。

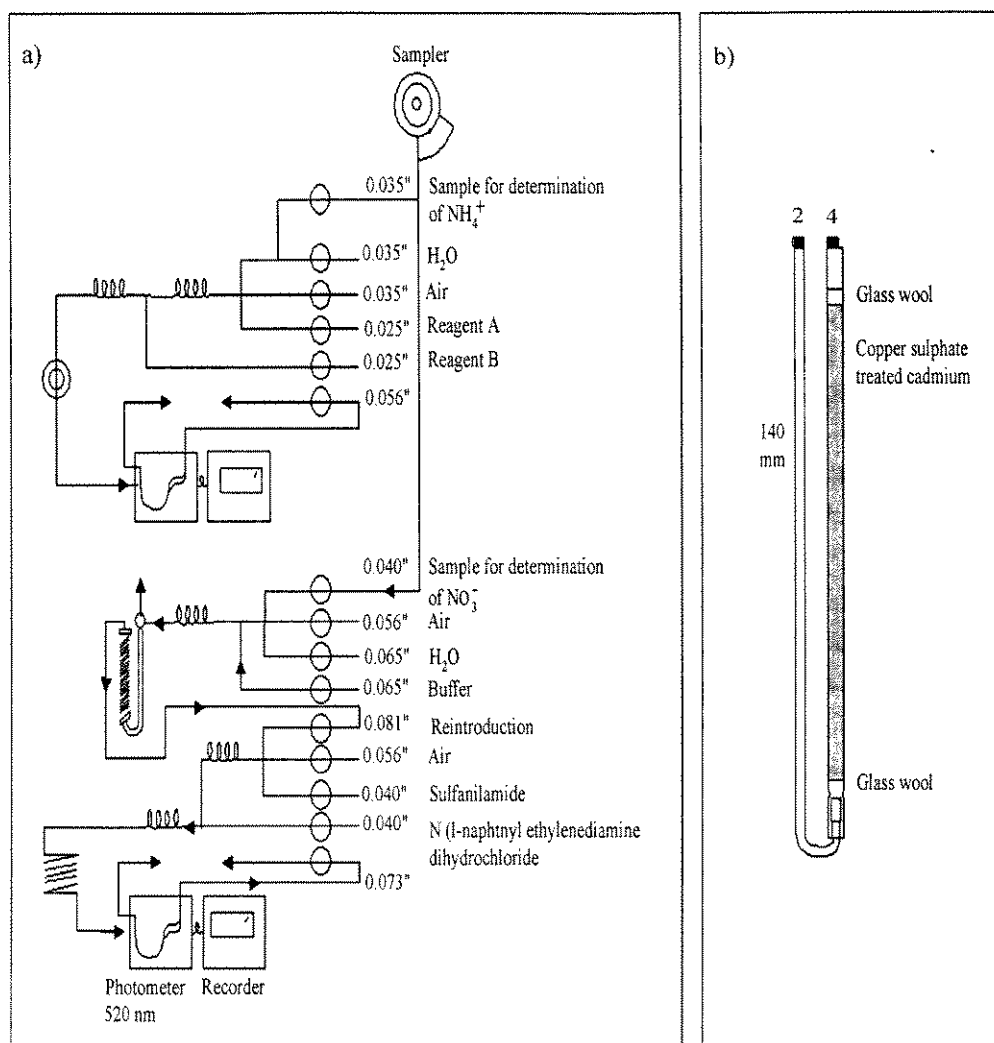


图 4.3 a) 降水中硝酸盐和铵盐浓度的自动测定
b) 硝酸盐还原柱

4.4.2.4 化学药品

必须使用分析纯试剂。稀释和冲洗用的水必须经双重蒸馏或去离子化处理。

- 硝酸钾(KNO_3)。
- 苯酚($\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$)。
- 硝普钠 $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{NO})(\text{CN})_5 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。
- 氢氧化钠(NaOH)。
- 次氯酸钠溶液(NaOCl)1M:在 0.1M 氢氧化钠中含有约 3.5% 活性氯(35g/L)的溶液。
- 硫酸铵($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$)。
- 硫代硫酸钠($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)。

4.4.2.5 试剂

铵盐测定用试剂:

a. 在 100mL 水中溶解 3.5g 苯酚和 0.040g 硝普钠。溶液应在暗处冷藏保存。如果溶液颜色变绿,则应废弃并制备新的溶液。

b. 在 100mL 容量瓶中用少量水溶解 1.8g 氢氧化钠。加入 4.0mL 1M 次氯酸钠溶液,然后稀释至 100mL。溶液应在暗处冷藏保存。若溶液被保存数周,应用硫代硫酸钠滴定检验溶液的浓度。

使用前用水以 1:4 稀释试剂(a)和试剂(b)。上述溶液应每天制备。

标准溶液(硝酸盐和铵盐):

c. 标准溶液 I, $\rho(\text{NO}_3) = 500\text{mg/L}$ 和 $\rho(\text{NH}_4) = 200\text{mg/L}$:

105℃干燥硝酸钾和硫酸铵 1h,然后在干燥器中冷却 20min。在 1000mL 容量瓶中溶解并稀释 0.815g 硝酸钾和 0.735g 硫酸铵至 1000mL。溶液应在暗处冷藏保存。

d. 标准溶液 II, $\rho(\text{NO}_3) = 5.0\text{mg/L}$ 和 $\rho(\text{NH}_4) = 2.0\text{mg/L}$:

在 500mL 容量瓶中稀释 5mL 标准溶液 I(c)。

4.4.2.6 标定和分析程序

依表 4.7 制备系列标定溶液。

表 4.7 铵盐和硝酸盐标定溶液

标定溶液序号	$\rho(\text{NO}_3)/(\text{mg/L})$	$\rho(\text{NH}_4)/(\text{mg/L})$	
1	5.0	2.0	标准溶液 II
2	2.5	1.0	用水稀释 100mL 标准溶液 II 至 200mL
3	0.5	0.2	用水稀释 20mL 标准溶液 II 至 200mL
4	0.25	0.10	用水稀释 10mL 标准溶液 II 至 200mL
5	0.125	0.05	用水稀释 5mL 标准溶液 II 至 200mL
6	0.0	0.0	水

上述溶液可冷藏保存数天。

开启泵,用水试运行,检查流速,接口,管和消泡器。打开光度计和记录仪(纸速 10mm/min)。将管路连接试剂,检查基线是否稳定。

避免吸收柱中通过空气。为此,在仪器中尚未充满液体时不要与吸收柱连接。

向自动进样器中加入样品和标准溶液。测量时间为 90s,清洗时间为 105s。以标定溶液开始测量,每 10 个样品间运行 1,3,5 和 6 号标定溶液。

分析后用水运行仪器直至所有试剂均被清洗掉为止。关闭记录仪,光度计,进样器和泵,卸下泵的管路以免其变松。

依 630nm 处的吸收量绘制标准曲线(每种标定溶液相对其硝酸盐浓度)。

4.4.2.7 结果表达

依标定曲线将吸收量转换为毫克氮/升。

4.4.2.8 干扰因素

三价铁浓度若高于 2mg/L 会造成干扰。这种情况在降水样品中并不常见。

4.4.2.9 参考文献

Harwood, J.E. and Huysen, J.J. (1970) Automated analysis of ammonia in water. Water Res., 4, 695 – 704.

4.5 降水中氯的测定

如果没有离子色谱法,可以通过如下的分光光度法测定。

4.5.1 硫氰酸铁汞分光光度法

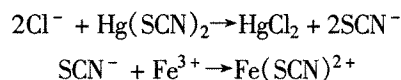
4.5.1.1 应用领域

本方法适用于氯浓度在 0.05 ~ 5mg/L 之间的降水样品的测定。

4.5.1.2 原理

氯离子取代非游离硫氰酸汞中的硫氰酸根离子。游离出的硫氰酸根离子与铁离子生成深红色的硫氰酸铁络合物。

在 460nm 处测量吸收量。



4.5.1.3 仪器

- 分光光度计,配有 50mm 光学吸收池;
- 移液管;
- 容量瓶;
- 三角烧瓶。

4.5.1.4 化学药品

必须使用分析纯试剂。稀释和冲洗用的水必须经双重蒸馏或去离子化处理。

- 高氯酸(HClO_4), 72%;
- 汞(II)(硫氰酸汞($\text{Hg}(\text{SCN})_2$);
- 九水硝酸铁(III)($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$);
- 氯化钠(NaCl);
- 乙醇($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$)。

4.5.1.5 试剂

- a. 高氯酸, 1:1:

72%高氯酸与水 1:1 混合。

b. 饱和硫氰酸汞(II)溶液:

在 1000mL 乙醇中震荡 1g $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, 24h 后过滤该溶液。溶液可在室温下保存。

c. 6%硝酸铁(III)溶液:

在 100mL 1:1 高氯酸中溶解 6g $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。24h 后过滤该溶液。

d. 标准氯溶液 I, 1000mg/L:

氯化钠在 140 ~ 200℃干燥, 在水中溶解并稀释 412.5mg ~ 250mL。

e. 标准氯溶液 II, 10mg/L:

用水稀释标准氯溶液 I 10.0mL ~ 100mL。

4.5.1.6 标定

标定曲线的绘制:

a. 转移 2.5, 5.0, 7.5, 10, 15, 20 和 25mL 标准氯溶液 II 于 50mL 容量瓶中, 稀释至刻度。这些溶液含氯分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 3.0, 4.0 和 5.0mg/L。

b. 转移 25mL 标定溶液至 100mL 三角烧瓶中。用移液管在每个三角烧瓶中加入 5mL 硫氰酸汞(II)溶液和 2mL 硝酸铁(III)溶液。加入之前和之后应混合均匀。20min 后, 用 50mm 吸收池在 460nm 处测量吸收量。

用 25mL 水与 5mL 试剂(b)和 2mL 试剂(c)混合均匀进行测量以作参考。

绘制标定曲线。

4.5.1.7 分析程序

转移 25mL 降水样品于 100mL 三角烧瓶中。依 4.5.1.6a 操作。根据标定曲线读取氯离子浓度。

4.5.1.8 干扰因素

溴和碘与氯的吸收量相同。

4.5.1.9 参考文献

Iwasaki, I., Utsumi, S., and Ozawa, T. (1952) New colorimetric determination of chloride using mercuric thiocyanate and ferric ion. Bull. Chem. Soc. Japan, 25, 226.

Zall, M., Fisher, D., and Gamer, Q. (1956) Photometric determination of chlorides in water. Anal. Chem., 28, 1665 - 1668.

4.6 降水样品中钠, 钾, 镁和钙的测定

钠, 钾, 镁和钙可以通过原子光谱法或离子色谱法分析。火焰法(AAS 和 AES)和等离子法(ICP-AES 和 ICP-MS)均可, 本手册仅给出了火焰法。对于灵敏度和精度离子色谱法并不比光谱法对于这些离子的测定有优势, 但火焰法 AAS 或 AES 不能在一次运转中对全部离子进行分析。

4.6.1 火焰光谱法(AAS 或 AES)测定

4.6.1.1 应用领域

本方法一般可用于降水样品中浓度在 0.01 ~ 2mg/L 之间的钠, 钾, 镁和钙离子的测定, 但具体浓度范围依市场上的不同仪器而会有所变化。

4.6.1.2 原理

样品溶液中的离子在空气/乙炔火焰中被转化为中性原子。使空心阴极灯或无电极放电(EDL)灯发出的光通过火焰。火焰中原子对光的吸收与样品离子浓度成比例,光线通过合适波长的单色光镜被检测器测量。以上为 AAS 方式的原理。对于 AES,火焰中原子发出的光被检测器测量。大多数市场上销售的光谱仪可以在上述两种状态下运行。对于钠,发射方式测量效果更好。

4.6.1.3 干扰因素

在原子吸收光谱法中,电离和化学干扰都会发生。这些干扰是由于样品中其他离子的影响并导致火焰中中性原子的减少。可以在样品和标定溶液中加入大量的易电离的元素以避免电离干扰。对于钠和钾的测定,可以加入铯。在样品和标定溶液中加入镧可以清除化学干扰,如铝和磷酸盐。

4.6.1.4 仪器

配有数字式读数装置,合适的记录仪或计算机的原子吸收光谱仪。波长必须在 200~800nm 之间。最好可以在发射方式下运行。

EDL 或空心阴极灯。单元素灯最好,但不排除使用多元素灯。EDL 比空心阴极灯光度强烈更适合钾和钠的测定。发射方式不需要光源。

不同规格的移液管和容量瓶。

4.6.1.5 化学药品

- 去离子水;
- 盐酸(HCl),超纯,37%;
- 氯化铯(CsCl),超纯或专为 AAS 制备的 Cs 溶液;
- 氧化镧(La_2O_3),99.99%或专为 AAS 制备的 La 溶液;
- 氯化钠(NaCl),光谱纯;
- 氯化钾(KCl),光谱纯;
- 氧化镁(MgO),光谱纯;
- 碳酸钙(CaCO_3),光谱纯。

乙炔和空气的压缩气体及减压阀。空气也可以通过压缩机供给。

4.6.1.6 试剂

铯-镧溶液:铯 100.000mg/L + 镧 50.000mg/L

在 100mL 容量瓶中加入 5.865g La_2O_3 和 12.67g CsCl。加入约 50mL 去离子水和 25mL 超纯盐酸,用去离子水稀释至刻度。

也可使用市售的专为 AAS 制备的溶液。

因为将向样品中加入高浓度的上述溶液,所以该溶液中钠、钾、镁和钙的含量必须很低。

4.6.1.7 标定溶液和储备溶液

钠,1000mg/L:

将氯化钠 140℃干燥 1h,转移 2.542g 于 1000mL 容量瓶中,加入 50mL 去离子水和 1mL 盐酸,震荡直至全部溶解,加去离子水至刻度。将溶液保存在聚乙烯瓶中。

钾,1000mg/L:

将氯化钾 110℃干燥 1h,转移 1.907g 于 1000mL 容量瓶中,加入 50mL 去离子水和 1mL

盐酸,震荡直至全部溶解,加去离子水至刻度。将溶液保存在聚乙烯瓶中。

镁,1000mg/L:

转移 1.658g 氧化镁于 1000mL 容量瓶中,加入 10mL 盐酸,震荡直至全部溶解,加去离子水至刻度。将溶液保存在聚乙烯瓶中。

钙,1000mg/L:

将碳酸钙 180℃干燥 1h,转移 2.497g 于 1000mL 容量瓶中,加入 50mL 去离子水和少量的盐酸,震荡直至全部溶解,加去离子水至刻度。将溶液保存在聚乙烯瓶中。

工作标准溶液,Na,K,Mg 和 Ca,10mg/L:

用移液管转移上述每种储备溶液 10.0 ~ 1000mL 容量瓶,用去离子水稀释至刻度。将溶液保存在聚乙烯瓶中。在每次制备标定溶液时应使用新鲜的溶液。

Na,K,Mg 和 Ca 的标定溶液:

用移液管转移 1,2,5,10,15,20,40 和 50mL 上述工作标准溶液于 100mL 容量瓶中。加入 1mL 铯-钼溶液并用去离子水稀释至刻度。所得溶液浓度分别为 0.1,0.2,0.5,1.0,1.5,2.0,4.0,和 5.0mg/L。1mL 铯-钼溶液稀释至 100mL 作为空白。

标定溶液和空白溶液应保存在聚乙烯瓶中且每次分析应使用新鲜溶液。

4.6.1.8 仪器标定

在仪器预热后,依表 4.8 给出的数据设定待分析元素的波长,依仪器说明书设定缝隙宽度和空气/乙炔比例。点燃火焰。用空白调零。测量标定溶液并作标定曲线。

每 20 ~ 30 个样品应进行一次标定。每次标定后应测量一个对照样品。

表 4.8 波长设定值

元 素	钠	钾	镁	钙
波长/nm	589.6	766.5	285.5	422.7

4.6.1.9 分析程序

转移 10mL 样品于试管中。用微量移液管加入 100 μ L 铯-钼溶液并混合均匀。记录吸收(或发射)读数。根据标定曲线确定样品的浓度。

注意:请仔细阅读并遵守仪器说明书的要求。

4.7 降水 pH 的测定

4.7.1 电位测定法

4.7.1.1 原理

本方法基于一对电极的电位差进行计算。其中一个电极为玻璃电极,它对样品溶液和其内部填充溶液中氢离子浓度的差别很敏感,另一个电极为参考电极,其电位被认为与所浸入的溶液无关而是一常数。测得的电位差与在已知溶液或缓冲溶液中测得的电位差相比较。pH 由式(4.1)计算:

$$\text{pH}_{(\text{样品})} = \text{pH}_{(\text{参考})} + (E_{(\text{样品})} - E_{(\text{参考})}) F / RT \ln 10 \quad (4.1)$$

式中: E 为电极电位, R 为通用气体常数, T 为绝对温度, F 为法拉第常数。

上述为操作上定义的 pH。已知 pH 的缓冲溶液由国家标准局指定,现为国家标准技术研究所(NIST)。pH 计标定所使用的最广泛的标准溶液是 0.05M 邻苯二甲酸氢钾溶液,其 20℃时的 pH 为 4.00,氢离子浓度为 10^{-4} M。氢离子浓度是基于理论计算(Bates - Guggenheim 会议)。

降水样品中典型的离子强度为 $10^{-3} \sim 10^{-5}$ 。相应的,单价阳离子的活性系数在 0.95 ~ 0.99 之间,pH 和 $-\lg(\text{H}^+)$ 间的差小于 0.02。更关键的是对参考电极从相对高浓度的邻苯二甲酸氢钾溶液向极度稀释的降水样品移动时其电位不变的假设。问题可能出在参考电极的内部溶液和样品溶液间会形成接界电位。如果两种溶液的离子强度差较大的话,液体接界电位会变大。减弱这种效应的方法是使浓的内部溶液和样品溶液间的接界尽量明显。为此已提出了各种 pH 电池的设计方案。对市售的电极的测试显示现代 pH 计和电极系统已经极大地解决了这一问题。

但是我们强烈建议通过测量已知 pH 的溶液定期检验电极系统。pH 读数与理论值间差值应小于 0.02 或 0.05。若大于上述值或在搅动溶液时读数不稳定则应更换参考电极。新的玻璃电极至少应用两种缓冲溶液检验其反应是否正常。

参考电极最好保存在稀释的氯化钾溶液中(0.1M)。

4.7.1.2 仪器

可读出 0.02 pH 单位的 pH 计,最好 0.01 pH 单位。

pH 计必须使用玻璃电极和参考电极。参考电极应适合低离子强度溶液的测量,最好是填充饱和氯化钾溶液的甘汞电极。其他参考电极或复合电极也可以使用,但在使用前应经过检验。

磁力搅拌器,搅拌棒应有特氟龙涂层。

烧杯材质为硅硼玻璃或聚乙烯。

4.7.1.3 化学药品

pH 计标定用缓冲溶液。最好按美国国家标准技术研究所(NIST)推荐的标准,即 4.7.1.4 中给出的两种缓冲溶液。

4.7.1.4 试剂

国家标准局指定的已知 pH 的溶液。

(1) 0.05M 邻苯二甲酸氢钾($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$)

20℃时 pH = 4.00

25℃时 pH = 4.01

邻苯二甲酸氢钾($\text{C}_6\text{H}_4(\text{COOH})(\text{COOK})$)在 120℃干燥,溶解 10.12g 于 1000mL 蒸馏水。

(2) 0.025M 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和 0.025M 磷酸氢二钠(Na_2HPO_4)

20℃时 pH = 6.88

25℃时 pH = 6.86

分别在 1000mL 蒸馏水中溶解 3.39g 磷酸二氢钾(KH_2PO_4)和磷酸氢二钠(Na_2HPO_4) (120℃干燥)。若不使用无水磷酸氢二钠,可以使用未经干燥的 $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

可以使用市场上购买的缓冲溶液,但应与上述基准标准溶液进行比较。缓冲溶液应在密封的硅硼玻璃和聚乙烯瓶中在暗处保存。

4.7.1.5 标定

根据 pH 计说明书用一种,最好是两种缓冲溶液标定 pH 计。必须清楚缓冲溶液的温度。每批样品应重新标定。

4.7.1.6 分析程序

根据仪器说明书测量样品的 pH。可以搅拌溶液,但不能过于剧烈。样品溶液的温度必须与标定用的缓冲溶液的温度相同。

在每次测量之间应用蒸馏水彻底冲洗并用软纸擦去剩余的水。

电极应在 0.1M 氯化钾溶液中或依生产商推荐的方法保存。参考电极不能在蒸馏水中保存!

4.7.1.7 电极对的性能测试

如 4.7.1.1 中所述 pH 计的主要误差来源是参考电极的性能好坏,特别是在溶液的离子强度较低时。为检验参考电极的性能,应用稀释的酸溶液或稀释的缓冲溶液进行对照测量以确认测得的低离子强度的值是否正确。可以使用 pH ~ 4.00 的溶液。浓度为 10^{-4} M 的盐酸溶液其 pH 为 3.99 ± 0.05 。

电极对还应能够显示出低离子强度溶液经搅动和未经搅动之间测量的最小差别。

通常溶液和参考电极中饱和氯化钾溶液之间的液体接合是在陶瓷纤维的多孔塞中形成的。缓慢搅动溶液会使高浓度的氯化钾溶液经毛细管缓慢流出而稀释。

如果搅动过于剧烈,多孔塞中自身的离子媒体会被稀释而增加液体接界电势,这种情况应予以避免。如果多孔塞被杂质堵塞的话也会导致接界电势的升高。

4.7.2 参考文献

Bates, R.G. (1965) Determination of pH, theory and practice, New York, J. Wiley and Sons.

Linnet, N. (1970) pH measurements in theory and practice. Copenhagen, Rediometer.

Westcott, C.C. (1979) pH measurement. New York, Acad. Press.

Davison, W. And Woof, C. (1985) Performance tests for the measurement of pH with glass electrodes in low ionic strength solutions including natural waters. Anal. Chem., 57, 2567 - 2570.

4.8 降水中强酸和弱酸的测定

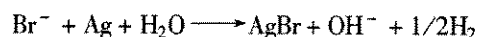
4.8.1 库仑滴定法

4.8.1.1 应用领域

本方法适用于降水中浓度范围在 $10^{-5} \sim 10^{-3}$ M 之间的强酸的测定。一般降水中不会出现更高的酸性。低浓度与没有碱性矿物尘的背景地点的浓度相近。

4.8.1.2 原理

在库仑滴定法中 (Liberti et al., 1972), 酸经铂电极释放的羟基离子以恒定电流滴定, 银 - 溴化银电极作为记数电极。总反应式为:



玻璃甘汞电极对的电动势以固定间隔读数, 其结果用于绘制 Gran 曲线 (Gran, 1952; Rosotti and Rosotti, 1965), 通过外推该曲线的直线部分可以得出滴定终点。

仅需要的修正是需要在滴定前加入恒定的, 已知数量的酸, 以排除二氧化碳对弱酸或碱

性样品的影响。

4.8.1.3 仪器

- 扩展刻度的 pH 计(辐射计 PHM 26 或有相似规格的仪器)。
- 恒流源(2~10mA 可调)。
- 一带有可调并联电阻的 4.5V 干电池和毫安计,但市场上可以买到库仑计(如 Metrohm)。

- 滴定管,100mL。

应有合适的带孔的盖子以安放电极和引入氮气,并应配有恒温包层。

- 恒温器(25 ± 1)℃。
- 感应电极

一个普通的玻璃电极(pH 0~10)和一个甘汞参比电极,或者一个复合电极。

- 工作电极

铂电极(2cm×2cm)由亮铂制造(条状或网状)。银电极由纯度 99.9% 的银制造,为直径 1.0mm、长 30cm 的银丝缠绕而成。

- 移液管:50mL。
- 微量移液管:0.5,1.0mL。
- 容量瓶:1000mL。

4.8.1.4 化学药品和试剂

分析中只能使用经过验证的分析级试剂。稀释和冲洗用的水必须是经过双重蒸馏或去离子和蒸馏过的。

- 氮气(N_2)99.9%;
- 溴化钾(KBr);
- 硫酸(H_2SO_4)0.05M;
- 缓冲溶液 pH = 4.00。

溶液 I:1M KBr 和 2.5×10^{-3} M H_2SO_4

在 1000mL 容量瓶中加入 120.0g KBr 和 50mL 0.05M H_2SO_4 。用水稀释至刻度。

4.8.1.5 分析程序

打开所有仪器,预热半小时。利用缓冲溶液调节 pH 计读数至 4.00。在恒温滴定管中加入 50mL 样品和 1mL 溶液 I。开始吹入氮气并调节流量以保持对溶液的连续的搅动。气泡不应干扰感应电极或工作电极之间的溶液。测量溶液的 pH。如果样品的 pH 高于 5.6,有必要再加入 1mL 溶液 I。

pH 计读数稳定后,转换 pH 计至毫伏挡(玻璃电极阳极电压范围 0~240mV)并开始电解。

每隔 20s 读取玻璃电极与甘汞电极之间的电位差直至电位差改变正负为止(pH 约为 8)。停止电解。

依电解时间(s)绘制 Gran 函数,25℃时 Ψ 见表 4.9。曲线与横坐标交于平衡点 t_e , (F = 法拉第常数, R = 普适气体常数, T = 绝对温度)。

$$25^\circ\text{C 时}, \Psi = 10^{\frac{EF}{RT \ln 10}}$$

表 4.9 Gran 函数

E_{mv}	Ψ	E_{mv}	Ψ	E_{mv}	Ψ	E_{mv}	Ψ
1	1.04	41	4.93	81	23.4	121	111
2	1.08	42	5.13	82	24.4	122	115
3	1.14	43	5.33	83	25.3	123	120
4	1.17	44	5.55	85	27.4	125	130
5	1.22	45	5.77	85	27.4	125	130
6	1.26	46	5.98	86	28.4	126	135
7	1.31	47	6.22	87	29.6	127	140
8	1.36	48	6.47	88	30.7	128	146
9	1.42	49	6.75	89	32.0	129	152
10	1.48	50	7.00	90	33.3	130	158
11	1.54	51	7.28	91	34.6	131	164
12	1.60	52	7.57	92	36.0	132	171
13	1.66	53	7.87	93	37.4	133	177
14	1.73	54	8.19	94	38.8	134	185
15	1.80	55	8.51	95	40.4	135	192
16	1.90	56	8.85	96	42.0	136	199
17	1.94	57	9.20	97	43.6	137	207
18	2.02	58	9.57	98	45.3	138	216
19	2.10	59	9.94	99	47.2	139	224
20	2.18	60	10.3	100	49.1	140	233
21	2.26	61	10.7	101	51.0	141	242
22	2.36	62	11.1	102	53.1	142	252
23	2.45	63	11.6	103	55.2	143	262
24	2.54	64	12.1	104	57.4	144	272
25	2.65	65	12.5	105	59.7	145	283
26	2.75	66	13.0	106	61.9	146	294
27	2.86	67	13.5	107	64.4	147	306
28	2.97	68	14.1	108	67.0	148	318
29	3.09	69	14.6	109	69.7	149	331
30	3.21	70	15.2	110	72.4	150	344
31	3.34	71	15.8	111	75.3	151	351
32	3.48	72	16.5	112	78.3	152	371
33	3.61	73	17.1	113	81.5	153	386
34	3.75	74	17.8	114	84.7	154	402
35	3.90	75	18.5	115	88.1	155	418
36	4.06	76	19.3	116	91.6	156	434
37	4.23	77	20.0	117	95.1	157	452
38	4.39	78	20.8	118	98.9	158	470
39	4.56	79	21.7	119	103	159	489
40	4.74	80	22.5	120	106	160	507

4.8.1.6 结果表达

样品中强酸的浓度由式(4.2)计算:

$$c(\text{H}^+) = \frac{i \cdot t_e}{F \cdot V_0} - \frac{N(\text{H}_2\text{SO}_4) \cdot V(\text{H}_2\text{SO}_4)}{V_0} \quad (4.2)$$

或

$$c\text{H}^+ = \frac{i \cdot t_e \cdot 1000}{96500 \cdot 50} - 1 \cdot 10^{-4} \text{mol/L}$$

式中: i ——电解电流, A;

t_e ——到达平衡点的电解时间(s);

F ——法拉第常数, C/mol;

V_0 ——其实样品体积, L;

$N(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ——加入硫酸的当量浓度;

$V(\text{H}_2\text{SO}_4)$ ——加入硫酸的体积, L。

注:

硼硅酸玻璃可用于样品的储存。

在使用前玻璃器皿必须经热稀酸处理并用蒸馏水彻底浸泡。90℃ 10% 盐酸处理 12h, 然后用蒸馏水浸泡 24h 是足够的。如果不经酸洗和浸泡, 玻璃中的碱金属会扩散到样品中。

市场上可以购买到能自动绘制 Gran 函数的仪器。详见 4.8.2。

4.8.1.7 参考文献

Gran, G. (1952) Determination of the equivalence point in potentiometric titrations. Part II. Analyst, 77, 661 – 671.

Liberti, A., Possanzini, M. And Vicedomini, M. (1972) The determination of the non – volatile acidity of rain water by a coulometric procedure. Analyst, 97, 352 – 356.

Rosotti, F.J.C. and Rosotti, H.J. (1965) Potentiometric titrations using Gran's plots. Chem. Educ., 42, 375 – 378.

4.8.2 通过 Gran 函数自动绘制仪对强酸进行库仑滴定

4.8.2.1 适用范围

本方法适用于降水中浓度在 $10^{-5} \sim 10^{-3} \text{M}$ 之间的氢离子浓度的测定。

4.8.2.2 原理

基本原理与 4.8.1 中人工法相同。

在目前方法中, 通过将 pH 计输出送往可自动绘制 Gran 曲线的仪器 (APGRAF) 而可以连续检测 pH, 该仪器向记录仪输出信号, 当 pH 为 7 时, 电压 1.0mV, pH 为 3 时, 电压 10V, 因而该信号强度与溶液中氢离子浓度成比例。由于库仑滴定时溶液的体积不变, 同时氢氧根离子连续供给, 记录仪可以直接绘出 Gran 曲线。

APGRAF 包括两个放大器和一个电流源, 电流源可以为库仑滴定提供恒定的范围 3.5 ~ 7.5mA 的电流, 电流最大可到 20mA。APGRAF 设计上是与 RADIOMETER PHM 26c pH 计配套使用的。

4.8.2.3 仪器

- 扩大量程 pH 计(RADIOMETER PHM 26c 或性能相当的仪器)
- 恒流源(2 ~ 10mA 可调式)
- Gran 曲线自动绘制设备(APGRAF, 见下)
- 恒温滴定瓶, 100mL, 配有带孔盖子, 以通过电极和氮气
- 恒温器($25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$)
- 感应电极: 铂电极, 由亮铂制成条状或网状($2\text{cm} \times 2\text{cm}$)。银电极由 99.9% 银丝制成, 30cm 长, 直径 1.0mm, 缠绕成合适的形状
- 容量瓶, 硅酸硼玻璃, 1000mL
- 移液管: 25mL, 50mL
- 微量移液管: 0.5mL, 1.0mL
- 记录仪

APGRAF 的结构

图 4.4 给出了 APGRAF 的示意图, 详细的线路图见图 4.5。pH 计输出的 $10\text{mV}/\text{pH}$ 作为输入信号进入预放大器 A1。该放大器增益调节为 pH 每变化一度, 电压变化 1000mV , 经平衡后, 其 pH 为 7 时, 电压为 $+2.0\text{V}$, pH 为 4 时, 电压为 -1.0V 。对数放大器 A2 电压每变化 1V , 输出变化一个进位, 电压降低, 输出进位, 即输入 -2V , 输出 $+10\text{V}$, 输入 $+1\text{V}$, 输出 10mV 。

增益由 $5\text{k}\Omega$ 输入电阻(分压器)调节。平衡通过 100Ω 分压器经 $10\text{k}\Omega$ 电阻与 A1 的 3 号针相连调节。ZF 5.6 齐纳管用来稳定“平衡”相对于温度的变化。

放大器 A3 是单一增益, 非转换放大器, 它为放大器 A4(电流源)提供一个低源电阻。放大器 A4 输出电流与输入电压成比例, 但输出极性相反。

所需电流通过选择进入 A3 的不同电压分配器输出来设定。

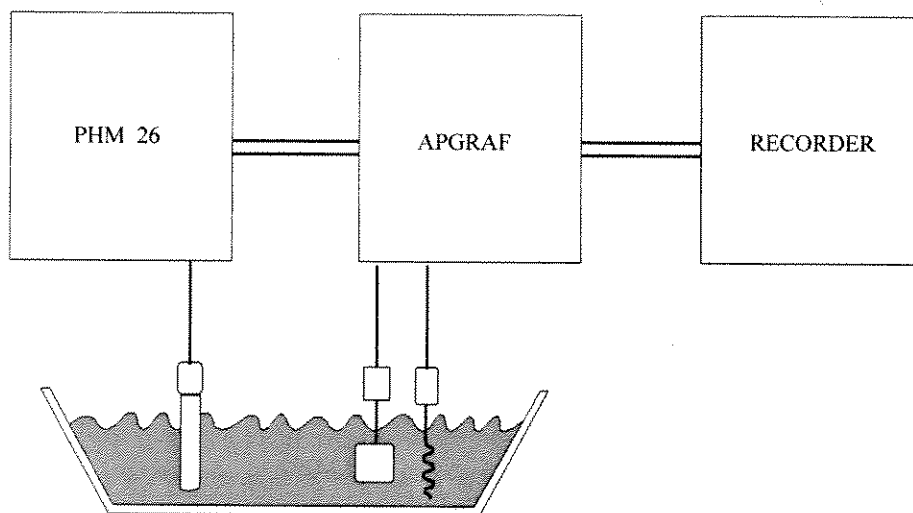
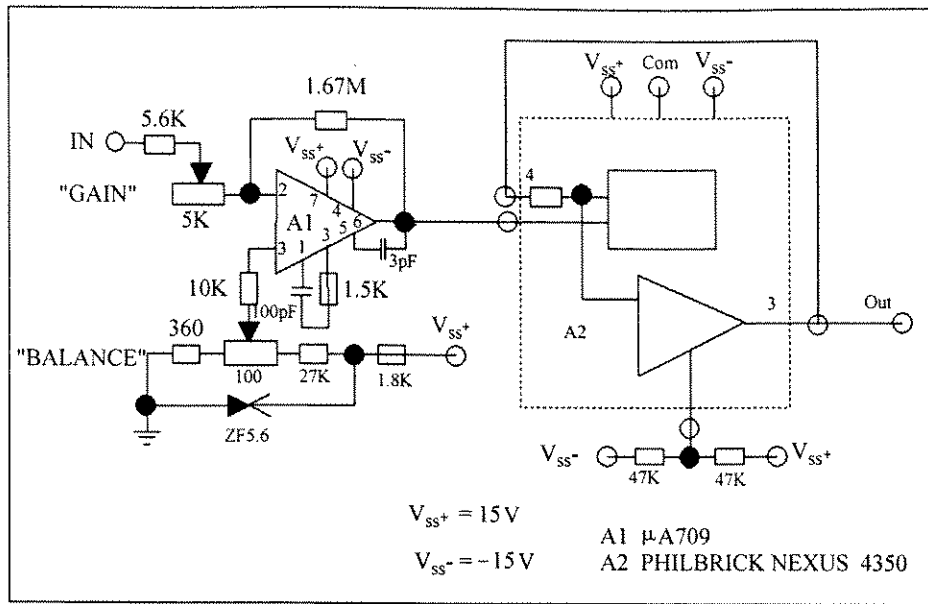
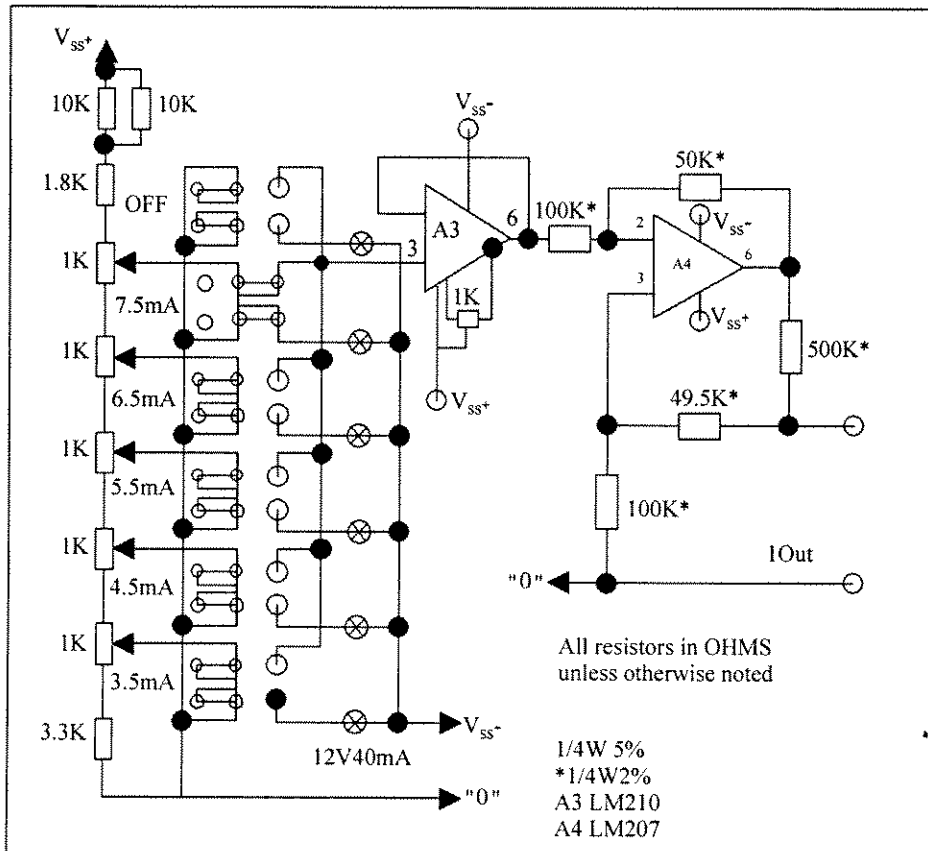


图 4.4 自动 Gran 曲线绘制仪示意图



(a)



(b)

图 4.5 APGRAF(7.5mA)的放大器(a)和恒流源(b)的线路图

4.8.2.4 药品和试剂

只能使用分析纯试剂。水必须经双重蒸馏或去离子后蒸馏。

- 溴化钾(KBr);
- 硫酸 0.05M(H₂SO₄);
- 氮气 99.9%(N₂)。

溶液 I: 1M KBr 和 2.5×10^{-3} M H₂SO₄:

在 1000mL 容量瓶中加入 120.0g KBr 和 50mL 0.05M H₂SO₄, 加水至刻度。

4.8.2.5 标定

- 将 APGRAF 与 pH 计连接。
- 将甘汞电极置于 pH = 4 的缓冲溶液中。
- 使预放大器(A1)的输出稳定。
- 读取预放大器的电压读数。
- 将上述电压调节至约 -1.0V。
- 重新检查 pH 计和预放大器的读数并记录。
- 在检查一遍。

例:

	pH4.0		输出	- 0.900V
	pH7.0		输出	+ 2.230V
差值	pH3.0	差值	输出	3.130V

$$\frac{3130\text{mV}}{3 \text{ pH}} = 1043\text{mV/pH}$$

该比值应调节为 1000mV/pH。

试着将电位计“增益”顺时针旋转几圈。

重复 1~9 的步骤。

“增益”和“平衡”相互作用。如果增益设置正确而平衡需要调节,则需重新检查并且必要的话重新调节增益(“跟踪调节”)。

4.8.2.6 分析程序

打开所有仪器,预热 30min。用缓冲溶液调节 pH 计 pH 为 4.00。在恒温滴定管中加入 50mL 样品和 1mL 溶液 I。开始吹入氮气并调节气流使其对溶液进行连续搅拌。气泡不应搅动感应电极和工作电极之间的溶液。测量溶液的 pH。如果样品的 pH 仍高于 4.0 则加入更多的溶液 I 直至 pH 低于 4.0。将 pH 计调至毫伏挡,打开记录仪(纸速 1mm/s)。选定电解电流(3~5mA)并开始滴定。这会导致记录曲线上出现一个“跳跃”,因为电极电势受到工作电极间电势的影响。正确安置电极可以减小这一效应。在记录纸上标记开始点。连续电解直至记录仪输出信号为零(基线)。停止电解,关闭记录仪。在记录纸上注明样品标识、电解电流和酸(溶液 I)的用量。

4.8.2.7 结果表达

在记录纸上从开始点起画一条垂直线至基线。延长滴定曲线开始时的一段直线至与基线相交,见图 4.6。(滴定曲线靠近终点时通常不是直线。)沿基线测量这两点间的距离(mm)。

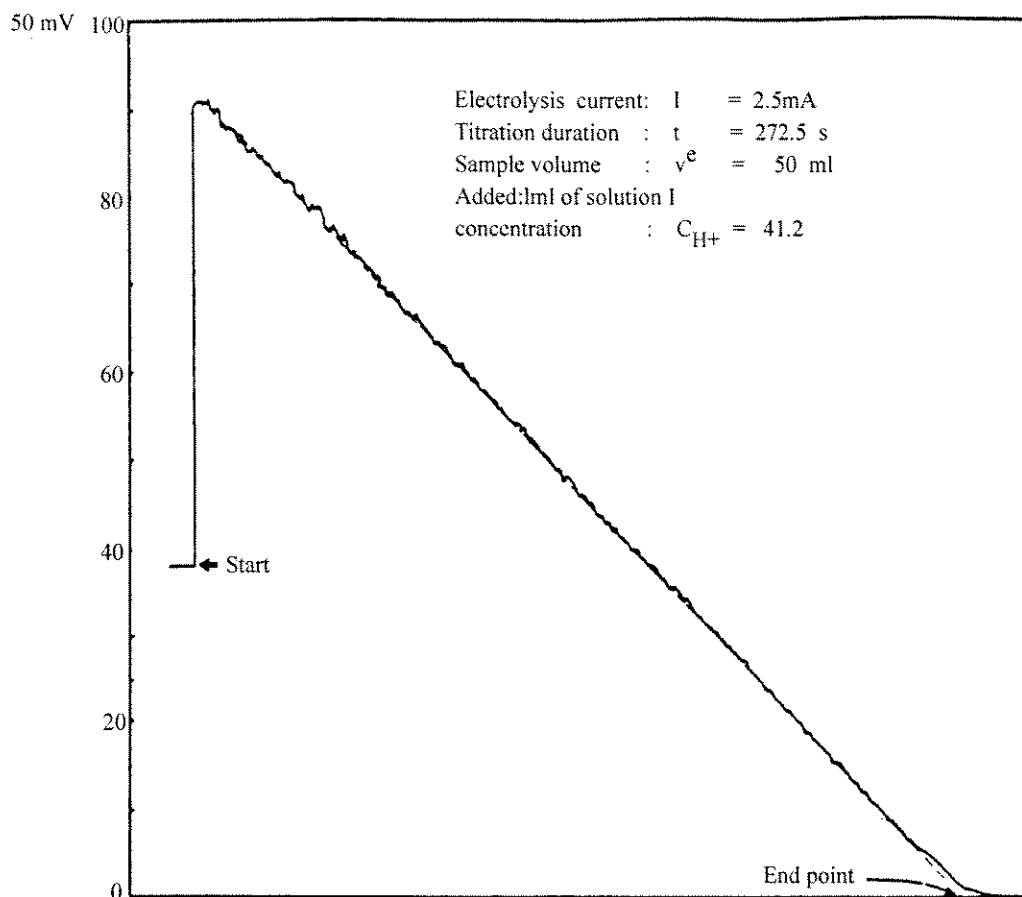


图 4.6 一个实际降水样品的滴定曲线图

强酸的浓度(mol/L)由式(4.3)得出:

$$c(H_+) = \frac{1000 \cdot i \cdot t_e}{F \cdot V_0} - \frac{N(H_2SO_4) \cdot V(H_2SO_4)}{V_0} \quad (4.3)$$

式中: i ——电解电流, A;

t_e ——分析持续时间(s), 取决于图中开始点和终点间的距离以及纸速;

F ——法拉第常数(96500C/mol);

V_0 ——样品体积(mL), 一般为 50mL;

$N(H_2SO_4)$ ——所加入硫酸的当量浓度;

$V(H_2SO_4)$ ——所加入硫酸的体积(mL)。

4.9 电导率的测定

降水样品的电导率取决于溶液中各种离子的浓度以及它们运输电荷的不同能力, 即离子当量电导率。电导率与温度有关, 温度升高一度, 大多数离子在溶液中的电导率会增加 2%。

4.9.1 原理

电导是溶液电阻的倒数,电导率是电阻率的倒数。电导率通过一个电桥和测量电池测定,取决于电极间的距离和面积。这是测量电池的特点因而可以表示为电池常数。电阻 R , 可以表示为

$$R = \rho \frac{l}{A}$$

式中, l 为电极间的距离, A 为电极的面积, ρ 为电阻率。电导率 k 为:

$$k = \frac{1}{\rho}$$

或

$$k = \frac{1}{R} \cdot \frac{l}{A}$$

式中, l/A 为电池常数。

4.9.2 仪器

电导率测定仪量程应为 $1 \sim 1000 \mu\text{S}/\text{cm}$, 精密度在 0.5% 之内, 准确度在 1% 之内。电导率测定仪应能够给出指定参考温度下的电导率, 而精确值是在室温下测定的。其他测量仪器的测量电池需要一个水浴以给出 25°C 时的结果, 该温度是 EMEP 和 WMO GAW 指定的电导率测量温度。除了电导率测定仪, 还需要一个铂电导电池、水浴和温度计。

4.9.3 化学药品

- 去离子水, 电导率 $< 0.5 \mu\text{S}/\text{cm}$
- p. a. 级氯化钾

4.9.4 标定溶液

0.1M 氯化钾储备溶液

氯化钾至少在 110°C 干燥 2h, 在容量瓶中加入 7.4560 g, 用去离子水稀释至 1000.0 mL。该溶液应移入塑料瓶中。溶液的稳定期不超过 1 年。

一系列基于 0.1M 氯化钾储备溶液配制的标定溶液将用于标定程序, 见表 4.10。这些溶液应在室温下密闭保存在塑料瓶中。起稳定性不超过 6 个月。

表 4.10 25°C 时电导率的标定标准

浓 度	电 导 率	上 限	下 限
M KCl	$\mu\text{S}/\text{cm}$	$\mu\text{S}/\text{cm}$	$\mu\text{S}/\text{cm}$
0.0500	6668	6801	6535
0.0200	2767	2822	2711
0.0100	1413	1441	1395
0.0050	717.8	735	700
0.0010	147.0	149	145
0.0005	73.9	77.8	70.2
0.0001	14.94	16.5	13.5

4.9.5 仪器的标定

电池常数的标定

当 0.0010M 氯化钾标定溶液的电导率超过表 4.10 中给出的上下限时应对仪器进行标定。在标定前应检查标定溶液是否过期。标定后记下新的电池常数。参考温度(或测量温度)应为 25℃。

用标定溶液标定

在样品测量之前应用 0.0001, 0.001 和 0.0100 M 氯化钾进行测量。检查标定溶液是否过期。如果测量结果超出表 4.10 中给出的限值, 那么仪器必须按制造商提供的手册进行检查, 然后用表 4.10 中的所有溶液进行标定。参考温度应为 25℃。其他温度下获得的结果可以校正至 25℃, 见下节。

4.9.6 测量程序

必须按仪器手册中的程序进行测量。一般来说测量电池应用去离子水仔细冲洗, 用纸巾擦干, 再用测量溶液冲洗几次。读数显示也需经一段时间的稳定。参考温度应为 25℃, 结果以 $\mu\text{S}/\text{cm}$ 表示。如果测量再不同的温度下进行, 结果须校正至 25℃。溶液的温度系数约为每度 2%。在 t 温度的测量值 l_t 可由式(4.4)校正为 25℃的电导率 κ_{25} :

$$\kappa_{25} = \frac{l_t}{(1.0 + 0.02(t - 25))} \quad (4.4)$$

4.9.7 测量电池的维护和保存

应遵从制造商提供的方法。如果发现有污染应进行清洗。

4.10 浸泡滤膜上二氧化硫的测定

从碱浸泡滤膜上提取硫酸根的方法见 3.6。钼试剂法提取的 pH 太高以至于不能直接进行分析, 溶液须经阳离子交换树脂处理。

4.10.1 离子色谱法测定二氧化硫

从滤膜提取后, Dionex 和 Waters 系统的操作程序见 4.1。

4.10.2 高氯酸钼钒分光光度法测定二氧化硫

4.10.2.1 应用领域

本方法适用于以被氢氧化钾浸泡滤膜(见 3.6)吸收的环境空气中的二氧化硫的测定。量程为每升洗出溶液 0.1~8mg 二氧化硫。

4.10.2.2 原理

二氧化硫在氢氧化钾浸泡滤膜上以亚硫酸盐的形式被吸收。在采样过程中及储存时部分亚硫酸盐会被氧化为硫酸盐。滤膜用水进行提取, 并加入过氧化氢氧化剩余的亚硫酸盐。在钼法分析(见 3.6.3)前, 提取液须经阳离子交换树脂处理除去钾离子并中和溶液。

4.10.2.3 仪器

与 4.2.1 中所列相同。另外,尚需若干 100 ~ 150mL 聚乙烯烧杯或 30mL 离心试管。

4.10.2.4 化学药品

与 4.2.1 中所列相同。另外,尚需 30% 过氧化氢。离子交换树脂中以前剩余的硫酸盐可以用 0.1M 氢氧化钠,0.1M 盐酸和蒸馏水洗去。

4.10.2.5 试剂

与 4.2.1 中所列相同。

4.10.2.6 标定

依 4.2.1 中方法进行。

4.10.2.7 分析程序

4.10.2.7.1 滤膜的浸洗

依 3.6.1.2 中方法进行。

4.10.2.7.2 分析

依 4.2.1 中方法进行。

4.10.2.8 结果表达

空气中二氧化硫浓度计算:

$$C = 1000 \cdot \frac{a \cdot v_1}{v_2}$$

式中: a ——每升洗出溶液中硫(mg),从标定曲线得出;

v_1 ——洗出溶液的体积, L;

v_2 ——空气药品的体积, m^3 。

4.10.2.9 参考文献

Healy, C. and Atkins, D. H. F. (1975) The determination of atmospheric sulphur dioxide after collection on impregnated filter paper. Harwell, U. K. Atomic Energy Authority (AERE - R 7956).

4.11 二氧化氮的测定

TGS 法只在以前版本的手册中给出过(EMEP/CHEM 3/77)。推荐的方法是用碘化物浸泡的玻璃烧结滤膜采样,然后按下述方法测定。

4.11.1 浸泡烧结滤膜提取液中亚硝酸根的测定

4.11.1.1 应用领域

本方法适用于碘化物浸泡玻璃烧结滤膜(见 3.3.1)提取液中亚硝酸盐的测定,测量范围 $0.02 \sim 3 \mu\text{m NO}_2^- - \text{N/mL}$ 。样品浓度高于上述浓度的须经稀释后分析,并且浸泡基质也应考虑在稀释步骤中以配合标定标准溶液的基质。

4.11.1.2 原理

亚硝酸根(NO_2^-)与磺胺在酸溶液中经络合剂 NEDA, N - (1 - 萘基) - 乙二胺 - 二氢 - 氯,作用生成偶氮化合物,呈红色。其在溶液中的浓度由分光光度法在 540nm 处确定。标定标准溶液必须通过加入碘化物基质与样品溶液匹配。

4.11.1.3 仪器

a. 能在 540nm 处测量的分光光度计或滤色光度计。

b. 光学玻璃池, 10, 20 或 50mm。

- c. 球吸管,微量移液管(可调式)和分配器(可调式)。
- d. 有盖的小瓶或试管,10mL。
- e. 容量瓶。

4.11.1.4 化学药品

所有药品必须是分析纯。稀释用水应经去离子处理,电阻大于 $10\text{M}\Omega/\text{cm}$ 。盛装样品,标定标准溶液和试剂溶液的瓶子应由硼硅酸玻璃,聚乙烯或聚丙烯材质。

- a. 浓磷酸(H_3PO_4);
- b. 磺胺($\text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_2\text{NH}_2$);
- c. NEDA, N-(1-萘基)-乙二胺-二氢-氯($\text{C}_{10}\text{H}_7\text{NHCH}_2\text{NH}_2 \cdot 2\text{HCl}$);
- d. 碘化钠(NaI);
- e. 碳酸钠(Na_2CO_3);
- f. 亚硝酸钠(NaNO_2)。

4.11.1.5 试剂和溶液

碘化物基质溶液

10x 浸出液: 9.8g NaI , 1.46g Na_2CO_3 和 $133\mu\text{m}$ 三乙醇胺用去离子水溶解并稀释至 100mL。

混合试剂

磺胺-NEDA 溶液: 在 1000mL 容量瓶中加入约 500mL 去离子水, 8mL 磷酸, 8g 磺胺和 0.2g NEDA。用去离子水溶解并稀释至 1000mL。

亚硝酸钠储备液, $1000\mu\text{g NO}_2 - \text{N}/\text{mL}$

亚硝酸钠 105°C 干燥 1h。用适量去离子水溶解 4.927g NaNO_2 然后稀释至 1000mL。该溶液在硼硅酸玻璃瓶中冷藏可保存数月。

亚硝酸盐 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 工作标准溶液, $10\mu\text{g}/\text{mL}$

用去离子水将 10mL 亚硝酸钠储备标准溶液稀释至 1000mL。该溶液在硼硅酸玻璃瓶中冷藏可保存 1 个月。

亚硝酸盐标定标准溶液

分别在 100mL 容量瓶中加入 0, 0.5, 1.0, 5.0, 10.0 和 30.0mL 亚硝酸盐工作标准溶液, $10\mu\text{g}/\text{mL}$ 和 10mL 碘化物基质溶液。用去离子水稀释至刻度。这些标定标准溶液分别含有 $\text{NO}_2 - \text{N}$ 0, 0.05, 0.10, 0.50, 1.0 和 $3.0\mu\text{g}/\text{mL}$ 且与样品有相同的碘化物浓度。标定标准溶液的浓度可能会有所不同, 但 5 个标定标准溶液和 1 个空白是必要的。这些标定标准溶液应每天配制新鲜溶液。

4.11.1.6 分析程序

移取 0.5mL 样品浸出液于 10mL 小瓶或试管中并加入 3.0mL 混合试剂。盖上小瓶或试管, 充分振摇, 至少 15min 后测量其在 540nm 处的吸收量。用 0.5mL 亚硝酸盐标定溶液重复上述程序并绘制标定曲线。对现场空白的浸出液执行同样的程序, 在进行 3.3.1.10 中的计算之前应减去一个现场空白的代表值(以 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 为单位)。

4.12 浸泡滤膜上硝酸和氨的测定

由于物理过程和化学反应, 主要是于硫酸的反应, 处于气溶胶滤膜之后的浸泡滤膜上收集到的硝酸和氨(和盐酸)往往不能反应空气中的真实浓度。通过把气溶胶滤膜上和浸泡滤

膜上的离子数量相加,可以分别确定硝酸和气溶胶硝酸盐的总浓度,氨和气溶胶铵盐的总浓度以及盐酸和气溶胶氯化物的总浓度。而通过 denuder 可以分别确定各自的浓度。

自浸泡滤膜(3.6.1.2)提取后的硝酸盐和氨的推荐分析程序见 4.1,4.3 和 4.4。若含有硝酸根的提取液的碱性太强,则须经阳离子交换树脂处理(3.6)。若含有氨提取液的样品的对于 4.4 中的方法酸性太强,则须加入氢氧化钠或缓冲溶液进行中和。

4.12.1 离子色谱法测定硝酸根离子

分析方法见 4.1。

4.12.2 分光光度法测定硝酸(还原为亚硝酸盐并与磺胺反应)

分析方法见 4.3.1。

4.12.3 自动分光光度法测定硝酸(还原为亚硝酸盐并与对氨基苯磺酸反应)

分析方法见 4.3.2。

4.12.4 离子色谱法测定铵离子

分析方法见 4.4.1。

4.12.5 分光光度法测定氨(通过铵离子靛酚蓝法)

分析方法见 4.4.2。

4.12.6 自动分光光度法测定氨(通过铵离子靛酚蓝法)

分析方法见 4.4.3。

4.13 气溶胶滤膜中硫酸盐的测定

4.13.1 离子色谱法测定硫酸根离子

从气溶胶滤膜(3.6.2)提取后,对于 Dionex 和 Waters 系统的程序见 4.1。

4.13.2 高氯酸钼钡分光光度法测定硫酸盐

4.13.2.1 应用领域

本方法适用于滤膜上收集到的水溶性硫酸盐颗粒物的测定。测量范围 $1 \sim 80 \mu\text{g/L}$ 。

4.13.2.2 原理

在水中溶解滤膜上收集到的硫酸盐颗粒物。溶液中的硫酸盐浓度依 4.2.1 或 4.2.2 中的方法进行测定。

4.13.2.3 仪器

与 4.2.1 中所列相同。另外:50mL 三角烧瓶。

4.13.2.4 化学药品

与 4.2.1 中所列相同。

4.13.2.5 试剂

与 4.2.1 中所列相同。

4.13.2.6 标定

程序同 4.2.1。

4.13.2.7 分析程序

将暴露过的滤膜和空白滤膜分别放入 50mL 三角烧瓶中。加入 20mL 水,摇动并静置 30min。(小滤膜或低浓度时用 10mL 水即可)依 4.2.1.7 或 4.2.2.6 中的程序进行分析。

4.13.2.8 结果表达

空气样品中可溶解硫酸盐颗粒物的浓度为,以每立方米毫克硫计:

$$C = 1000 (a - b) \frac{V_1}{V_2}$$

式中: a ——毫克硫每升,自标定曲线得出;

b ——空白样品硫的浓度;

V_1 ——水的体积,L(用于提取滤膜)。

4.14 气溶胶滤膜中硝酸盐和铵盐的测定

由于物理过程和化学反应,主要是于硫酸的反应,气溶胶滤膜上收集到的硝酸盐和铵盐(和氯化物)往往不能反应空气中的真实浓度。通过把气溶胶滤膜上和在其后面的酸性和碱性浸泡滤膜上的离子数量相加,可以分别确定硝酸和气溶胶硝酸盐的总浓度,氨和气溶胶铵盐的总浓度以及盐酸和气溶胶氯化物的总浓度。而通过 denuder 可以分别确定各自的浓度。

气溶胶滤膜的提取见 3.6。

4.14.1 离子色谱法测定硝酸根离子

分析方法见 4.1。

4.14.2 分光光度法测定硝酸盐(还原为亚硝酸盐并与对氨基苯磺酸反应)

分析方法见 4.3.1。

4.14.3 自动分光光度法测定硝酸盐(还原为亚硝酸盐并与对氨基苯磺酸反应)

分析方法见 4.3.2。

4.14.4 离子色谱法测定铵离子

分析方法见 4.1。

4.14.5 分光光度法测定氨(通过铵离子靛酚蓝法)

分析方法见 4.4.1。

4.14.6 自动分光光度法测定氨(通过铵离子靛酚蓝法)

分析方法见 4.4.2。

4.15 轻质烃的测定

下述分析方法是通过气相色谱和 FID 实现的。

NILU 过去几年一直适用着一套手工制造的,耗时的非自动方法。该方法是基于对至多 1L 空气的两步浓缩,在载体上经 K_2CO_3 和 NaOH(除去 CO_2)干燥,经气相色谱分离(Al_2O_3 PLOT 柱)和 FID 检测(Schmidbauer and Oehme, 1985, 1986)。

由于在采样后有大量的样品需要分析,所以十分需要自动仪器。在 Lindau 工作室 Jack Mowrer (IVL, Gothenburg, Sweden)提出了新设备的原型机(EMEP/CCC - 报告 3/90)。该仪器可以对背景水平的 $C_2 - C_5$ 烃进行连续的自动测量。该仪器由 Chrompack (Middelburg, the Netherlands)一同设计并建造。在 Lindau 工作室之后的数年中 Chrompack 与 H. Bloemen (RIVM, Bilthoven, the Netherlands)合作又进一步改进了该仪器。从那以后越来越多的实验室开始采用此仪器的市售型号来进行在线的烃的测量,特别是在 EUROTRAC/TOR 内。越来越多的使用是我们采用此仪器进行 EMEP 的分析的原因之一。该仪器在出厂后须经一定的修改以适应需要。用户们已经提出了一些改进方法。

下面给出了该仪器结构和使用的简要情况。分析是复杂的,最好通过培训来掌握。

4.15.1 仪器

4.15.1.1 VOC 空气分析仪 Chrompack (Middelburg, the Netherlands)

图 4.7 给出了带有原始 Nafion 干燥器(NILU 并不使用此配件)和 10 罐流水选择器的仪器结构。

图 4.8 给出了 NILU 使用的干燥器的结构。

在阀 V3 和 V4 之间加入了带有回洗和加热功能的干燥管。(10cm 特氟龙管 1/4" 两端带有 $20\mu m$ 钢烧结接口,两端各填入 3cm K_2CO_3 ,在中间的基质上填入 4cm NaOH)。

第一圈是填充了碳筛的 1/4"玻璃管,碳圈和碳圈 C - 重聚焦圈,一个 10cm 的熔硅涂层 (Poraplot U)。

图 4.9 和图 4.10 给出了热解吸单元的一个分析循环的流程图。

4.15.1.2 气相色谱(GC 9000 Chrompack)

Al_2O_3/KCl PLOT 柱,50m,内径 0.32 (Chrompack)。

基于色谱数据处理系统的 VG Minichrom PC。

4.15.1.3 气体和材料

所有气体为 4 级或更好。气体进一步经两个不同的 200mL 分别填有活性炭和分子筛的筒过滤。对于 FID 气体上述清洗过程已经足够,但对于载体气氦气还不够。氦气进一步在液氮温度下经填有分子筛的 1/4"钢圈清洗。所有与样品有接触的管均为最优品质的不锈钢或特氟龙管(干燥管)。

4.15.2 分析程序

此设备的分析程序在图 4.9 和图 4.10 中给出。

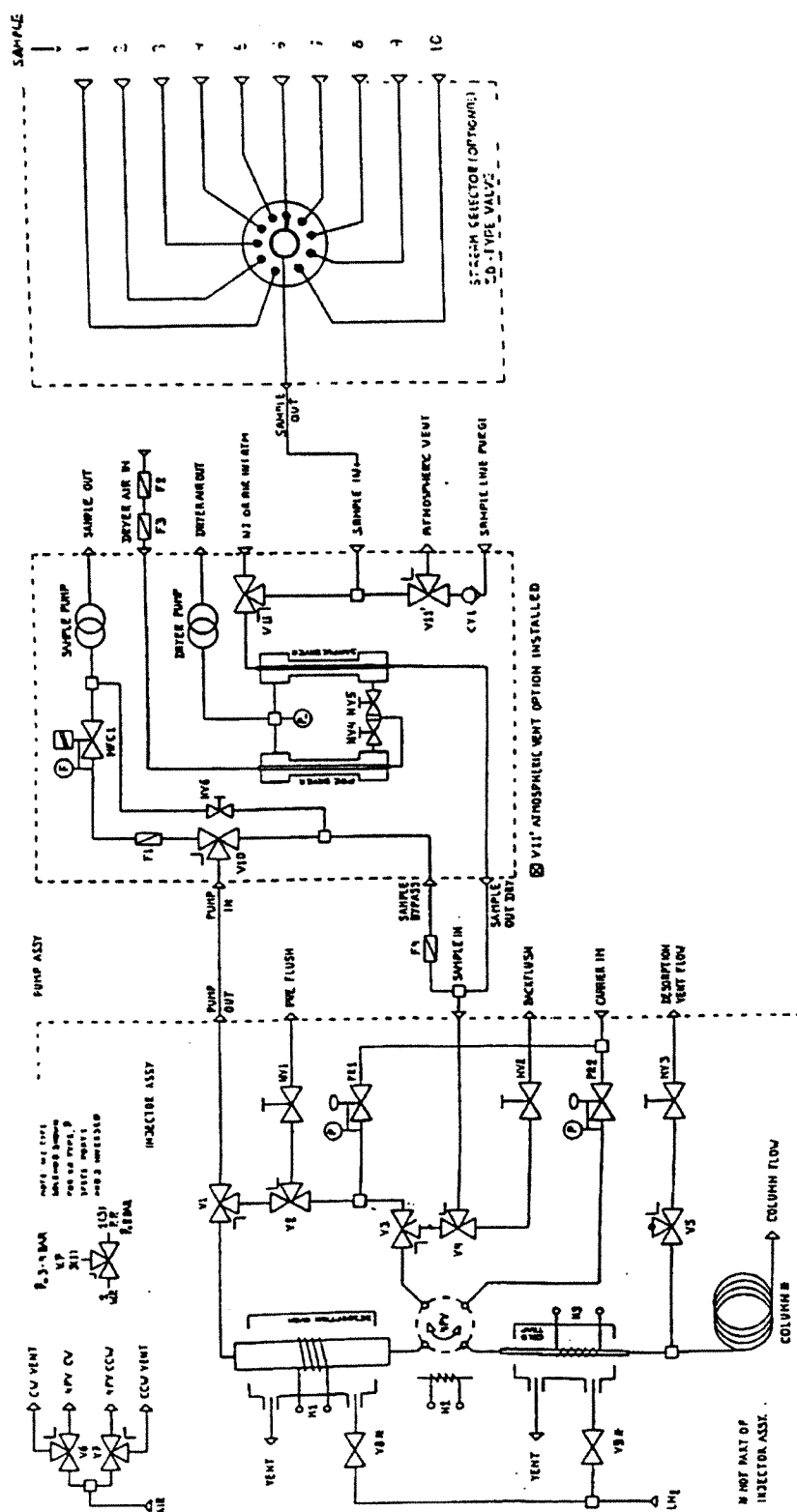


图 4.7 带有原始 Nafion 干燥器(N1LU 并不使用此配件)和 10 罐流水选择器的仪器结构

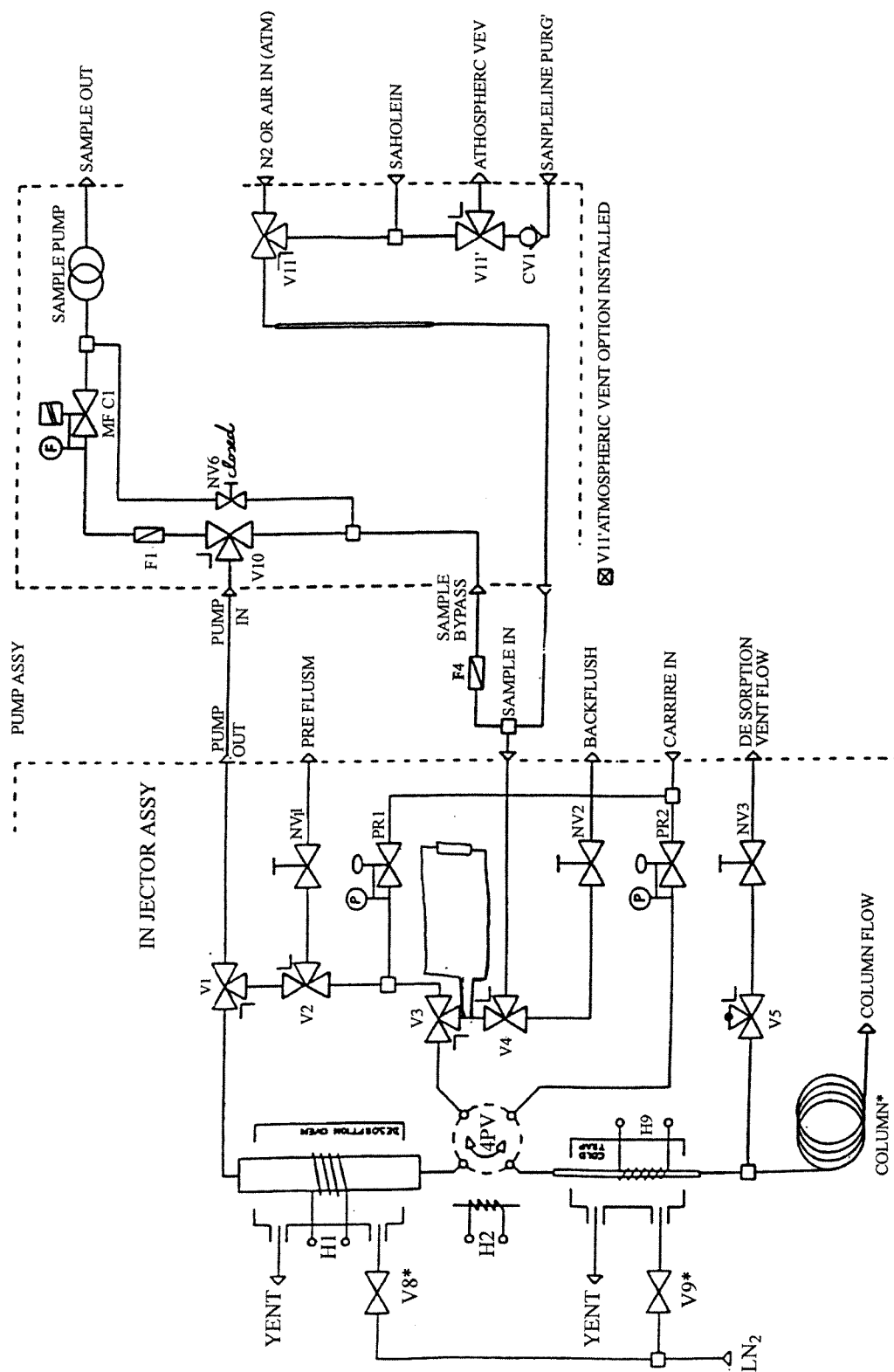
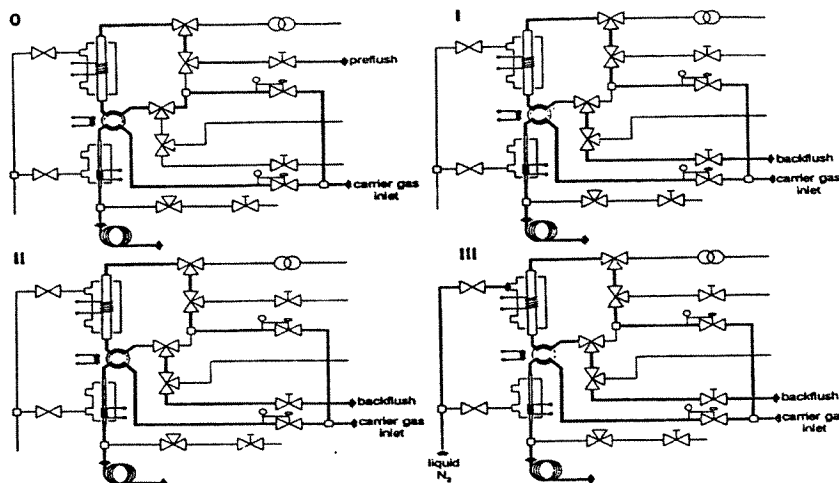


图 4.8 带有 NILU 使用的干燥器的仪器结构



0 运行

按下 < Standby > 键,并关掉 LED,使系统处于运行模式。可以在上面看到:Run mode。

注意:从 SWL 1.03L 修订版本以后,系统不能在其他任何阶段启动。

I 反冲注射

加热冷捕获器,然后将样品注射进毛细色谱柱,同时加入吸收管,用反冲气流清洗以备下次使用。

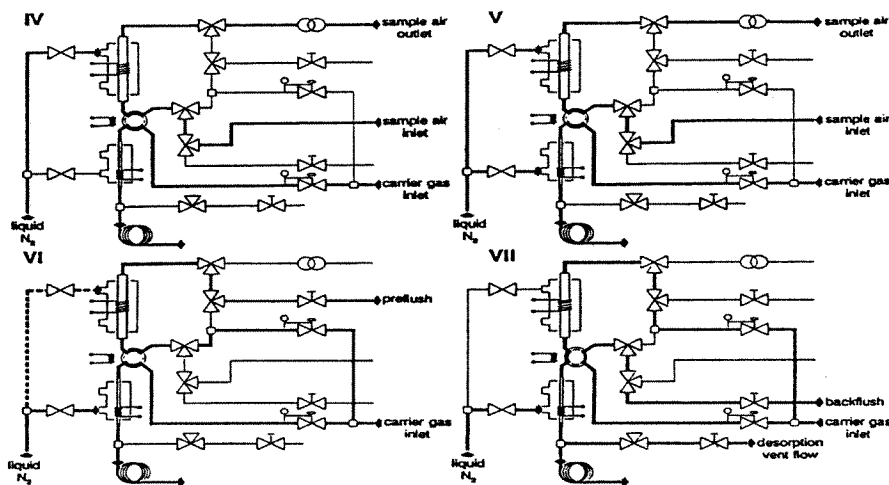
II 反冲/停顿—等待

这阶段允许操作者使自动 TCT 与 GC 温度程序或每日采用频率同步。

III 反冲/炉预冷却

采样管需冷却到 -170°C 至 28°C 之间,以备下次采样收集。

图 4.9 分析循环的流程图——步骤 0—III



IV 样品收集

通过使用真空泵或某种压迫方式,空气样品经吸收管被吸进。

V 样品收集/捕获器预冷却

在样品收集的同时,冷捕获器被冷却到 -100°C 至 -150°C ,以备用来将分析组分聚集到硅土捕获器上。

VI 预冲洗

在实际吸收开始和组分转移到冷捕获器之前,必要时,用干燥载气流去除吸收管的水份。

VII 吸收/捕获

加入吸收管,分析组分通过载气流被转移到冷捕获器并聚集

图 4.10 分析循环的流程图——步骤 IV—VII

表 4.11 热解吸单元的一个分析循环的不同步骤中的温度、气体、流向和气流参数

步骤	圈 1	气体	方向	气流	圈 2	气体	时间
I	270℃	He	后	20mL	120℃	He	26min
II	环境	He	后	20mL	环境	He	60min
III	- 30	He	后	20mL	环境	He	6min
IV	- 30	样品	前	25mL	环境	He	14min
V	- 30	样品	前	25mL	- 180	He	6min
VI	- 30	He	前	5mL	- 180	He	1min
VII	250	He + HC	后	8mL	- 180	He + HC	8min

液氮的消耗约为每个样品 2L。

图 4.11 给出了一个色谱图。

4.15.3 质量保证

4.15.3.1 标定

NILU 使用 NIST(USA)提供的标定气体混合物来确定 FID 所需的碳数响应。

标准气体混合物连接于 10 个流水选择器中的一个接口并在与样品相同的条件下(相同的压力,流速,体积和时间段)进行分析。因而质流控制器的读数的绝对精度对于浓度计算不再是至关重要的了。

NILU 目前正在使用从 10ppb NIST 标准气体计算出的正丁烷响应作为计算碳数响应的基础。

标准气体接在多流选择器的接口 1 上,这样它总是第一个而后是每到十是标准气体。

色谱图中所有烃的峰都是手工鉴别和综合的。

出于鉴别的考虑,Scotty 提供的标准气体混合物或自制的标准气体通过国产的加注系统注入色谱中。

4.15.3.2 维护

载气的空白值通过使其直接与多位阀的接口相连进行检查。载气的良好清洗对挥发性烃的分析至关重要。

仪器,特别是圈的空白值需要经常控制。高沸点化合物可能载圈中分解而对一些化合物造成干扰。

失败的色谱操作表明干燥剂需要更换。一般干燥管应每周更换。

经过一段较长的时间后,标准运行的原始面积记录对于判定仪器的状态很有价值。

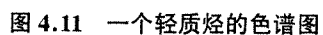
所有气体流量计都需要经常检查。

4.15.4 参考文献

Schmidbauer, N. And Oehme, M. (1985) Analysis of light hydrocarbons ($C_2 - C_6$) at ppt levels by high resolution gas chromatography. J. High Res. Chrom. & Chrom. Commun., 8, 404 - 406.

Schmidbauer, N. And Oehme, M. (1986) Improvement of a cryogenic preconcentration unit for ($C_2 - C_6$) hydrocarbons in ambient air at ppt levels. J. High Res. Chrom. & Chrom. Commun., 9, 502 - 505.

Reported on 09-mar-93 at 23:14:18



4.16 环境空气中醛和酮的测定

醛和酮经浸泡管采样后生成的 2,4-二硝基苯基腙可通过高性能液相色谱(HPLC)进行

分析。

4.16.1 仪器

• 惠普 1050 模块系统, 由 79852A 四元溶剂供给系统, G1306A 二极管阵列检测器和 79855A 自动进样器组成

- Nova – Pak C₁₈, 4 μ m 颗粒 (No. 86344, Waters Associates), 150mm \times 3.9mm 内径。
- Waters 串联预置柱过滤器, No. 84560。
- 注射和盛量玻璃器皿。

4.16.1.1 化学药品

- 乙腈, HPLC 级, Rathburn Chemicals Ltd., No. RH 1016。
- 甲醇, Merc No. 6009。
- 四氢呋喃, Merck No 8101。
- 水, 石英蒸馏并使用 Millipore “MilliQ” 水净化系统进行离子交换。
- 碘化钾, p. a., Fluka No. 60400。
- 硫酸, Merc No. 714。
- 乙醇。
- 羰基化合物。
- 2,4 – 二硝基苯肼, Fluka No. 42210。

4.16.2 分析程序

在注射器中加入 5mL 乙腈。(在 3mL 窄颈瓶中收集样品提取液)。缓慢(约 1.5mL/min)推注乙腈通过机芯以洗脱衍生物。到达 3mL 标记时停止冲洗。转移约 0.5mL 样品溶液至 2mL 自动进样器小瓶并密封。样品现在可以进行 HPLC 分析了。

10 μ L 样品或标准溶液通过使用四元混合物(甲醇/水/乙腈/四氢呋喃)。表 4.12 各成分的梯度变化情况。

检测和定量在 369nm 处进行(带宽 22nm), 参考波长为 474nm(带宽 50nm)。二羰基化合物的检测和定量在 440nm 处进行(带宽 22nm), 参考波长 337nm(带宽 50nm)。

羰基化合物之后要检测的是: 甲醛, 乙醛, 丙烯醛, 丙醛, 丙酮, 2 – 甲基 – 丙烯醛, 丁醛, 2 – 丁酮, 3 – 丁 – 2 酮, 戊醛, 苯碳醛, 乙二醇, 氧丙醛。

表 4.12 分离(EMEP)感兴趣的羰基物的四元成分梯度(流速 0.8mL/min)

时 间	四氢呋喃 %	乙腈 %	水 %	甲醇 %
0.0	18.0	22.0	60.0	0.0
0.5	18.0	22.0	60.0	0.0
20.0	8.4	37.4	54.2	0.0
24.0	0.0	0.0	34.0	66.0
40.0	0.0	0.0	15.0	85.0
41.0	0.0	0.0	15.0	85.0
45.0	0.0	100.0	0.0	0.0
48.0	18.0	22.0	60.0	0.0

4.16.3 空白

每日进行的羰基化合物分析,应准备一份实验室空白。每周应加入一次现场空白。甲醛,乙醛和丙酮的空白值水平可能会随机芯批号和乙腈批号的改变而改变。在 750L 的样品羰基化合物中空白值水平不应超过 $0.05\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

4.16.4 腈的制备

(1)在 2mL 96%硫酸中溶解 400mg 2,4-二硝基苯腈。该溶液边搅拌边加入 13mL 75%乙醇中。借助巴氏移液管除去所有未溶解固体。

(2)移取 500mg 羰基化合物于 20mL 乙醇中。

(3)边搅拌边将羰基溶液(第 2 步)加入 DNPH 溶液(第 1 步)。让混合溶液反应 15min。

(4)过滤第 3 步的溶液,在液态乙醇中使腈再结晶。(未饱和芳香羰基化合物中的腈应在液态乙腈中再结晶)。

(5)干燥腈并做纯度测试(HPLC-UV)。

4.16.5 标定

在 100mL 乙腈中溶解约 5mg(+ - 1%)羰基腈来制备储备溶液。(这些储备溶液应即可用)。稀释储备溶液即得标定溶液($1 \sim 2\mu\text{g}/\text{mL}$ 对大多数分析都是合适的)。

4.16.6 定量

羰基化合物在空气样品中的浓度以 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 表示:

$$C = \frac{H(p)cvk}{H(s)V}$$

式中: C ——空气样品中的羰基化合物浓度, $\mu\text{g}/\text{m}^3$;

c ——标准溶液中羰基化合物的浓度, $\mu\text{g}/\text{mL}$;

$H(s)$ ——标准溶液中羰基化合物峰的高度/面积, 读数;

$H(p)$ ——样品中羰基化合物峰的高度/面积, 读数;

k ——转换系数(例如腈至羰基)甲醛 0.1429, 乙醛 0.1964, 丙烯醛 0.2373 等;

V ——样品体积, m^3 ;

v ——制备样品的体积, mL。

4.16.7 干扰因素

如果臭氧去除不够会导致对某些羰基腈的严重低估。

4.16.8 参考文献

Vairavamurthy, A., Roberts, J.M. and Newman, L. (1992) Methods for determination of low molecular weight carbonyl compounds in the atmosphere: a review. Atmos. Environ., 26A, 1965-1993.

Slemr, J. (1991) Determination of volatile carbonyl compounds in clean air. Fresenius J. Anal. Chem., 340, 672-677.

Dye, C. And Oehme, M. (1992). Comments concerning the HPLC separation of acrolein from other C₃ carbonyl compounds as 2,4 - dinitrophenylhydrazones: a proposal for improvement. J. High Res. Chrom., 15,5—8.

4.17 重金属测定的分析方法

4.17.1 引言

在 EMEP WMO - GAW 学术讨论会(EMEP,1997a),EMEP 选择感应耦合等离子体质谱测定法(ICP - MS) 作为其参考技术。汞的分析比较特殊,采用冷蒸汽原子荧光光谱法(CV - AFS),这种技术将在汞的那一章单独介绍。如果其他的技术和推荐的方法也能够获得同等质量的结果,那也可以应用。技术的选择取决于所需要的监测极限。

在这本手册中,表 4.13 描述的技术显示了方法的最低监测极限。在 EMEP 网络中有 23 个国家监测和报告重金属数据。如表 4.14 显示的是各种不同技术使用情况(Berg et al, 2000)。这本手册中介绍的方法包括以下四种技术:ICP - MS、石墨炉原子吸收光谱法(GF - AAS)、火焰 - 原子吸收光谱学(F - AAS)和 CV - AFS。这些方法来源于 EMEP 网络的成果和经验,同时参考 EPA 的环境监测技术信息中心(AMTEC)提供的信息。

表 4.13 最小监测极限

元 素	ICP - MS ng mL ⁻¹ a)	GF - AAS ng mL ⁻¹ b)	F - AAS ng mL ⁻¹ c)
As	< 0.01	0.056	0.02
Cd	< 0.01	0.0014	0.5
Cr	< 0.01	0.0038	2
Cu	< 0.01	0.015	1
Ni	< 0.03	0.072	2
Pb	< 0.001	0.007	10
Zn	< 0.02	0.006	0.8
Hg		0.2	0.001

注:这些监测极限是不考虑试剂和过滤器的空白数据以后的最终数据。

a) Fisons Scientific equipment, VG Instrument Group, Bulletin No.5M/AMSG/390, England

b) Perkin Elmer, "new AnalystTM 800 detection limits", technical note, Norwalk, USA, 1998

c) Parsons, M.L. and Forster, A.L., Applied Spectroscopy, 37 (1983) 411 - 418

表 4.14 EMEP 网络里金属测定的分析技术 (Berg et al. 2000)

技 术	实验数据	手册中的描述
NAA	0	
ICP - MS	6	X
GF - AAS	4	X
ICP - AES	1	
PIXE	1	
XRF	1	
F - AAS	5	X
CV - AFS	7	X

4.17.2 洗涤步骤

在使用之前应该将所有可以重复使用的实验室器具(玻璃、塑料、polyethylene等)仔细清洗以避免样品污染。抽取样品的瓶子应该用去离子水冲洗并且在3% HNO_3 中浸泡24h。用来装降水样品的瓶子在用酸洗后应该用蒸馏水冲洗3遍,然后再装满1%的 HNO_3 溶液,用瓶塞塞住。

抽取样品的瓶子应该用去离子水冲洗3遍,干燥,密闭,放进干净的带拉链的双层塑料袋里。

应该将吸液管的顶端放在装有1% HNO_3 溶液的塑料瓶里,翻转瓶子几次保证顶端充满酸溶液,让吸液管的顶端至少在酸液中浸泡12h,倒出酸液,用蒸馏水冲洗顶端3次,尽可能甩出吸液管的水,然后保存在密封的瓶子里备用。

过滤器包上的过滤器及其支架应该放在1%的 HNO_3 溶液中浸泡12h,取出后用去离子水冲洗3次。

自动取样器和杯子(聚苯乙烯或 polyethylene)应该用去离子水洗净,在浓度为1%的 HNO_3 溶液中至少浸泡12h并且在使用之前用蒸馏水冲洗3次。

4.17.3 用感应耦合等离子体质谱测定法(ICP-MS)测定 Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni 和 As

4.17.3.1 引言

ICP-MS 是一种适合痕量分析的多元素技术。这项技术为大多数元素分析提供了一个广的线性范围和低的背景值。所获得的监测极限与石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)相比,有较好的效果。但是这项技术有一些干扰问题,将会在下面详细介绍。不同的样品导入装置都可以与 ICP-MS 结合使用,允许非液体样品,例如固体样品、泥浆和气体样品的导入。在这节中,只会介绍传统的溶液导入方法。

4.17.3.2 原理

ICP-MS 一种是利用感应耦合等离子体区产生的离子被质谱分析仪分离并监测的技术。样品溶液通过一个泵进入一个喷雾器,这个喷雾器把液体样品转换成均匀的浮雾,然后随氦气流进入等离子区之内,这种氦气流通常被称为运送气或喷雾气。用普通的空气喷雾器,只有1%~2%的样品可以到达等离子区。在等离子区内,样品被蒸发、解离、分裂,然后电离成不同的形态。产生阳离子、分子离子被吸进质谱分析仪。在10%的峰值高度处所对应的峰值宽度,一个简单的四极产生1amu甚至更高。离子按质荷比(m/z)分离并用一个电子倍增管测量。ICP-MS 技术的详细描述能在各种不同的教科书中找到(Jarvis et al.1992; Montaser, 1998)。

4.17.3.3 干扰

在用 ICP-MS 的分析中,应该考虑下列干扰因素:

4.17.3.3.1 同质异位素重叠

当两种元素有相同质量数的同位素时,它们在 ICP-MS 存在重叠现象。有以下两种方法克服这个问题:1)选择被分析物的一个不同的同位素;2)测量干扰元素另一种同位素的信号,利用自然丰度信息,从分析物的同位素信号中减去干扰元素的信号。

4.17.3.3.2 多原子离子同质异位素的重叠

多原子颗粒也可能产生同质异位素的重叠。正如名字所示,多原子颗粒由两种或更多

的原子组成,例如 ArO^+ 。它们是由溶剂或样品的成分和等离子区产生的离子经离子-分子反应快速形成的。在等离子区和它周围区域,占优势的核素是 Ar、O、N 和 H,这些物质能彼此结合形成各种多原子离子。在样品准备期间使用的溶剂或酸的主要元素也可能参与这些离子-分子反应。大量多原子颗粒能引起同质异位素的重叠干扰。多原子离子产生的展宽取决于几种因素,包括抽取样品、等离子区和喷雾器的状况、酸和溶剂的样品母体性质。通过对 ICP-MS 仪器的最佳化,它可以将多原子颗粒的影响维持在最小值,分析元素的灵敏度接近最大值。如果不能通过选择分析物的其他替代同位素来避免多原子颗粒的干扰,就应该对数据进行适当的修正。

4.17.3.3.3 二价离子同质异位素的重叠

二价离子能在半质量($m/2$)处被检测到。在等离子区生成的大部分离子是单价的。可能生成二价离子的元素主要是碱金属、碱土金属和一些过渡金属。等离子区和喷雾器在常规操作状态下,二价离子的生成率很小($<1\%$)。

4.17.3.3.4 物理干扰

物理干扰与喷雾、传送过程和离子转变效率有关。喷雾和传送过程的效率取决于被吸收溶液的粘性和表面张力。因此,当样品溶液和校准标准溶液有不同的母体时,物理干扰(母体效应)就可能发生。除了样品和校准标准物的母体相匹配外,内标物的使用也可能减少这些问题。

ICP-MS 系统不能承受含大量可溶性固体的溶液。喷雾器的堵塞和锥顶积压的盐份将在短时间内导致低灵敏度和显著的信号漂移。总可溶性固体(TDS)的水平一般应维持在 $0.1 \sim 2$ (w/w) % (Perkin Elmer, 1993)。高母体浓度通常导致低精度。流动注射的样品导入方式可能减少一部分问题。

4.17.3.3.5 存储效应

如果样品或被分析的标准溶液在浓度方面存在显著差别,存储效应就可能发生。存储效应由锥顶和喷雾室的样品沉积引起。存储效应也取决于使用哪种类型的喷雾器。不同样品之间的冲洗时间一定要足够长以便让系统回到空白状态。

4.17.3.3.6 干扰控制

测量样品中主要成分的浓度可以预知可能影响被分析物的干扰效应。在分析项目中应该检测下列离子:

^{25}Mg , ^{24}Na ^{27}Al , ^{31}P , ^{34}S , ^{35}Cl , ^{44}Ca , ^{55}Mn 和 ^{57}Fe 。

4.17.3.3.7 试药和标准

硝酸 (HNO_3) 65%

亚砷酸钠 (NaAsO_2)

镉 (Cd)

铬酸钾 (K_2CrO_4)

五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$)

六水硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \times 6\text{H}_2\text{O}$)

硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$)

锌 (Zn)

ICP-MS 储备溶液可以从纯度极高的化学药品(99.9%或更好的)中制备或购买。标准

试剂应该在一种合适的分析用的酸(HNO_3 , HCl , HF)中溶解。除了储备溶液的化合物,所使用的酸也应该有详细说明。这使它可以计算那些会引起干扰问题的离子的数量(Cl^- , SO_4^{2-})。 HNO_3 有一种非常简单的质谱,因此成为理想的母体。必须使用去离子水(电阻 $> 18 \text{ MW/cm}$)和高纯度(99.99% 或更好的)的氩气。

4.17.3.3.8 标准溶液配制 ($1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$)

As $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 9.733 g NaAsO_2 倒入一个 1000mL 的容量瓶中。加蒸馏过的去离子水溶解盐。加 5mL 1:1 HNO_3 并用去离子水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Cd $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 1.000 g Cd 倒入一个烧杯中。用 10mL 1:1 HNO_3 溶解金属。将溶液移到一个 1000mL 的容量瓶中。用去离子水稀释到刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Cr $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 3.734g K_2CrO_4 倒入一个 1000mL 的容量瓶中。加蒸馏水溶解盐。加 5mL 1:1 HNO_3 并用去离子水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Cu $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 3.930g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 倒入一个 1000mL 的容量瓶中,加去离子水溶解盐。加 5mL 1:1 HNO_3 并用去离子水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Ni $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 4.477g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 1000 mL 的容量瓶中。加去离子水溶解盐。加 5 mL 1:1 HNO_3 并用去离子水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Pb $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 1.599g $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ 加入 1000 mL 的容量瓶中。加去离子水溶解盐。加 5mL 1:1 HNO_3 并用去离子水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Zn $1000 \text{ mg} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 1.000g Zn 加入一个烧杯中。用 10mL 1:1 HNO_3 溶解金属。将溶液倒入一个 1000mL 的容量瓶并用去离子水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

也可以通过购买得到标准溶液。

4.17.3.3.9 二级储备标准溶液的准备

在配制混合校准标准液时,配制包含 $1000 \mu\text{g/mL}$ 所有影响元素的二级储备溶液是很方便的,其用 10% (v/v) HNO_3 保存。这种溶液可以被储存使用 1 年。在准备混合标准溶液时一定要使各种元素能够共处并且稳定。

4.17.3.3.10 混合校准标准溶液的准备

混合的测定标准溶液是二级储备标准溶液在一个线性范围内稀释配制而成。在测定标准溶液时用的酸的浓度和方法与样品是一样的。

4.17.3.3.11 内标物

在很多分析中,比较有利的是利用 3 个内标物:一个对应低质量区域,一个中等质量区域和一个高质量区域。在选择作为内标物的元素的时候一定要小心:

- 内标物不应在样品中被检测到。
- 内标物不应该出现同质异位素的重叠、多原子离子的干扰。

下列各项元素常被当作内标物使用:

Sc	m/z 45
Rh	m/z 103
In	m/z 115
Re	m/z 185

Sc 极易受来自 $_{89}\text{Y}^{2+}$, $_{14}\text{N}_{216}\text{OH}^{+}$, $_{28}\text{Si}_{16}\text{OH}^{+}$ 和 $_{44}\text{CaH}^{+}$ 的同质异位素重叠的影响。只有当母体离子的浓度非常高的时候,这才是一个问题。如果有同质异位素重叠的危险,在计算结果的时候,就应该减去 Sc 的影响。

当标准样品溶液有内标物时,添加的峰值(spike)溶液的精确度应该高于 1%。内标物可以在稀释到一定体积以前添加,也可在稀释后添加,但是在校准标准溶液、空白液和样品一定要用同样的添加方式!

4.17.3.3.12 质量控制标准溶液

QC - 标准溶液(质量控制标准溶液)是最初的校准确定溶液。这个标准溶液是由经过鉴定的参考溶液制成的独立的溶液,而参考溶液源之经鉴定的参考样品。独立标准液被定义为与校准标准溶液不同来源的分析物组成的标准溶液。QC - 标准溶液一定要在与校准标准溶液相同的酸中制备而且含有相同浓度的内标物。QC - 标准溶液的浓度由溶液的使用情况决定,典型的浓度是 $10\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$,最大的可接受偏离取决于灵敏度、背景信号等。测量的浓度应该在分析物结果平均值的 3 倍标准偏差以内,这个分析物来自一系列的 QC 标准溶液。如果测量出的浓度超过 3 倍标准偏差,就要再做一次校准。

4.17.3.3.13 空白溶液

需要 3 个不同的空白溶液:校准空白溶液、过程空白溶液和冲洗空白溶液。

- 校准空白溶液

是用来绘制校准曲线的。校准空白溶液由用于稀释校准标准液的相同浓度的酸组成。除此之外,还要添加适当浓度的内标物。

- 过程空白溶液(或试剂空白溶液)

是用来监测因样品准备过程产生的污染。过程空白溶液一定要与样品溶液有相同的操作程序而且有相同体积的试剂。除此之外,也要添加适当浓度的内在标准溶液。

- 冲洗空白溶液

由 1% ~ 2(v/v)的 HNO_3 组成,用来冲洗在标准溶液和样品之间的样品导流系统。

4.17.3.3.14 调节溶液

调节溶液是用来调节仪器的标度的。这种溶液由稀释的二级储备溶液和 1% (v/v) 的 HNO_3 制备,每种元素的浓度为 10mg/mL 。通常调节溶液包含的元素包括整个的块范围例如 Be, Co, In, La, Pb 和 U。

4.17.3.3.15 样品的准备

加 $100\text{ mL } 10\text{ng}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的内标物到适当大小的自动取样管内。然后取 10 mL 样品到同一个管内。准备好的样品用来分析。

4.17.3.4 校准和标准化

4.17.3.4.1 工具的最佳化和稳定化

在分析元素前、等离子区点火后至少要给仪器 30min 的平衡时间。最佳化程序将会因

仪器的不同而改变。关于最佳化的程序和规格数据应该查阅相关的仪器手册。基本上所有的 ICP-MS 系统可以最佳化,达到最大的灵敏度和最小量的氧化物和二价离子。下列各项是需调整的工具参数:

- 火炬盒子的 XYZ-位置
- 离子透镜的设定
- 喷雾器的气体流速。
- a. 吸收含中等质量区元素(^{103}Rh 或 ^{115}In)的合适浓度(一般是 10ng/mL)的标准溶液。按照仪器手册,调整上面提到的仪器参数,获得被吸收元素的最大灵敏度。
- b. 吸收含 10ng/mL ^{140}Ce 的标准溶液选择条件 a 的情况下可以检验氧化物的水平。在 m/z 156 和 m/z 140 获得的信号比应该比较低(准确数据查阅仪器说明)。
- c. 吸收含 10ng/mL ^{138}Ba 能检查存在二价离子的水平。在 m/z 69 和 m/z 138 获得的信号比应该比较低(准确数据查阅仪器说明)。
- d. 如果在高和低的质量区域中需要相同的灵敏度,透镜设定应该调整为对 10ng/mL ^{24}Mg 和 ^{207}Pb 有相同的反应值。这将会使 a 中已获得的灵敏度降低。

如果获得灵敏度比较低,就应该采取以下行动:

- 检查泵抽取样品的流速,如果有必要就改变管道系统。
- 检查取样器是否需要清洁。
- 检查喷雾器,水沫室和火炬可能存在的盐沉析、堵塞或泄漏。
- 检查在火炬—水沫室—喷雾器的集结处是否泄漏。
- 增加检波器的电压。

4.17.3.4.2 质谱校准

进行质谱的校准,使仪器测得的调节溶液的质谱与标准谱相符。如果观察到超过 0.1 原子量单位的信号变化,就应按照仪器手册的描述进行质谱的校准。

4.17.3.4.3 分析顺序

应该分析三个校准空白溶液,建立一个具有代表性的空白水平,然后分析校准标准溶液。之后,为了修正校准,应该分析质量控制标准溶液。用空白溶液冲洗样品引导系统,然后分析空白溶液检查残余量和空白量。如果空白值可以接受,接着可以分析样品。如果空格量太高,重复冲洗样品引导系统并分析空白溶液,直到达到可以接受的空白量。校准空白值和仪器反应的绝对值一样,必须低于方法的检测限。

那些浓度超出已建立的线性范围的样品应该稀释到范围内并再次分析。

表 4.15 典型分析顺序的例子

序列号码	样品类型	
1~3	校准空白溶液	建立空白水平
4~9	校准标准溶液	校准
10	质量控制标准溶液	校准测定(准确性)
11	校准空白溶液	检查残余物
12~41	样品	
42	质量控制标准溶液	
43	校准标准溶液	
44	校准标准溶液	

表 4.16 优先的重金属同位素和一些可能的干扰

元素	块同位素	相关的丰度	同质异位素重叠 (% 丰度)	多原子种类
Cr	52	83.76		ArC ⁺ , ³⁵ ClOH ⁺ ³⁷ ClOH ⁺
	53	9.55		
Ni	58	67.88	⁵⁸ Fe	⁴² CaO ⁴⁴ CaO ⁴⁶ CaO ⁴⁸ CaO
	60	26.23		
	61	1.19		
	62	3.66		
	64	1.08		
Cu	63	69.09		TiO ⁺ , ArNa ⁺ , PO ₂ ⁺ ArMg ⁺
	65	30.91		
Zn	64	48.89	⁶⁴ Ni (1.8)	SO ₂ ⁺ , SS ⁺ , ArMg ⁺ ArMg ⁺
	66	27.81		
As	75	100		Ar ³⁵ Cl ⁺
Cd	111	12.75	¹¹⁴ Sn (0.66)	⁹³ MoO ⁺
	114	28.86		
Pb	204	1.48	²⁰⁴ Hg (6.85)	
	206	23.6		
	207	22.6		
	208	52.3		

4.17.4 用石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)测量 Cd, Pb, Cu, Zn, Cr, Ni 和 As

4.17.4.1 引言

石墨炉原子吸收光谱法(GF-AAS)是适合痕量分析的技术。这项技术的灵敏度高(分析物的绝对量为 $10^{-8} \sim 10^{-11}$ g),有处理微量样品的能力($5 \sim 100 \mu\text{L}$),而且火炉中产生的噪音极低。这项技术中来自样品和分析物中成分的母体效应比 flame-AAs 要强烈得多。使用 GF-AAS 的精度通常在 5% ~ 10%。

4.17.4.2 原理

石墨管位于 AA 分光计的样品区,有一束来自外部光源的光通过它。一个小体积的样品放置在管子里,然后用穿越它的电压加热。分析物从它的化学键断开解离,基态原子碎片会吸收一部分光。光柱的衰减可以被测量。随着分析物原子的产生和扩散出管子,对应的吸收峰会上升和下降。比尔-朗伯定律描述了所测量的衰减和分析物浓度之间的关系。GF-AAS 技术的详细描述能在各种不同的教科书中查到(Montaser, 1998)。

4.17.4.3 干扰

4.17.4.3.1 背景吸收

背景吸收是在分析波长由母体成份引起的不特定的衰减。为了弥补背景吸收,应该使用一些修正技术,例如连续的光源(D_2 -灯),Zeeman 或 Smith-Hieftje。母体修正引起增强的母体移动可能会降低背景吸收度。

4.17.4.3.2 非光谱干扰(母体效应)

当样品母体成份改变包含分析物粒子的汽化特性时,非光谱干扰就会发生。为了弥补

这种干扰,可以使用标准的附加方法。通过母体的修正来增加母体移动或使用 aL'vov 平台可减少非光谱干扰。

4.17.4.4 仪器的使用

单一或双倍光束的原子吸收分光光度计有一个巨大的单色器、光电倍增检波器、可调裂缝,无烟原子分化器(石墨炉)和一个记录机或电脑。波长范围在 190~800 nm 之间。

为 As, Cu, Cr, Ni, Pb 和 Zn 选择阴极灯。比较常用的是单一元素灯,但是如果没有光谱干扰,也可以用多元灯。如果可以,也可以用无电极的放射灯。

涂上一层热解物的石墨管。

4.17.4.5 试药和标准

所有的化学药品一定要是分析级的或是更好的。

- a. 经蒸馏的去离子水;
- b. 硝酸 (HNO_3) 65%;
- c. 亚砷酸钠 (NaAsO_2);
- d. 镉 (Cd);
- e. 铬酸钾 (K_2CrO_4);
- f. 五水硫酸铜 ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$);
- g. 六水硫酸镍 ($\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- h. 硝酸铅 ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$);
- i. 锌 (Zn);
- j. 硝酸铂 ($\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$);
- k. 硝酸镁 ($\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$);
- l. 六水硝酸镧 ($\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$);
- m. 磷酸铵 ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$);
- n. 当做净化气的氩 (Ar)。

标准储备溶液 ($1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$)

As $1000 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$:

将 9.733g NaAsO_2 倒入一个 1000 mL 的容量瓶中,加经蒸馏的去离子水溶解盐。加 5 mL 1:1 HNO_3 并用经蒸馏的去离子水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Cd 1000 mg mL^{-1} :

将 1.000g Cd 倒入一个烧杯中。用 10mL 1:1 HNO_3 溶解金属。将溶液移到一个 1000mL 的容量瓶中,用蒸馏水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Cr 1000 mg mL^{-1} :

将 3.734g K_2CrO_4 倒入一个 1000 mL 的容量瓶中。加蒸馏水溶解盐。加 5 mL 1:1 HNO_3 并用蒸馏水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Cu 1000 mg mL^{-1} :

将 3.930g $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 倒入一个 1000 mL 的容量瓶中。加蒸馏水溶解盐。加 5 mL 1:1 HNO_3 并用蒸馏水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Ni 1000 mg mL^{-1} :

将 4.477g $\text{NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 加入 1000 mL 的容量瓶中。加蒸馏水溶解盐。加 5 mL 1:1 HNO_3

并用蒸馏水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Pb 1000 mg mL⁻¹:

将 1.599g Pb(NO₃)₂ 加入 1000 mL 的容量瓶中。加蒸馏水溶解盐。加 5 mL 1:1 HNO₃ 并用蒸馏水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

Zn 1000 mg mL⁻¹:

将 1.000g Zn 加入一个烧杯中。用 10 mL 1:1 HNO₃ 溶解金属。将溶液倒入一个 1000 mL 的容量瓶并用蒸馏水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

也可以用直接购买的标准溶液。

校准标准溶液

校准标准溶液是由金属存储溶液一次或多次稀释而成。准备一个试剂空白溶液和至少 3 个校准标准溶液,其中校准标准溶液的量都必须在线性曲线的适当范围内。校准标准溶液必须与后续程序中的样品含有同浓度的酸。对于降水样品,就要有 1% (v/v) HNO₃,对于悬浮颗粒物需采用 10% (v/v) HNO₃。校准标准溶液应该放在聚乙烯瓶中保存。

表 4.17 校准范围

	As	Cd	Cr	Cu	Pb	Ni	Zn
校准范围 (μg·L ⁻¹)	0 ~ 100	0 ~ 5	0 ~ 40	0 ~ 50	0 ~ 50	0 ~ 40	0 ~ 5

4.17.4.6 仪器使用步骤

操作步骤根据各种合格仪器不同的商标和型号改变。事实上不可能有一个精确具体的 GF - AAS 方法保证减少所有仪器产生的干扰效应。仪器手册应该确定操作步骤。特殊的仪器手册所给的干扰研究和校准程序一定要由分析员完成。一些一般的指导方针如下所述:

- 在分析之前给光源 10 ~ 15min 的稳定时间。
- 将单色器设定到适当的波长。
- 校正火炉使射线达到最大输出功率。
- 如果使用了背景校正,就要平衡空的阴极灯和 D2 - 灯的强度。
- 校准炉的温度。
- 最佳化自动取样器毛细管的注入位置,使样品小滴逐渐地滴入石墨管的底部。大部分分析采用 20mL 的样品体积。
- 保证炉区中的硅石窗户是干净的以确保射线的最大传输功率。
- 所有新的石墨管一定要在厂商描述的热条件下工作。
- 建议量化吸收信号峰面积。

4.17.4.7 建立温度程序

一个温度程序普遍包括 4 个步骤:干燥,热分解,原子化和清洁。

4.17.4.7.1 干燥步骤

在溶剂的沸点 15℃ 下有一个陡的斜坡(5s),然后经一个缓的斜坡(25 s)直到溶剂沸点。这保证了一个温和而没有喷溅的蒸发。保持炉在设定的温度直到完全干燥(5 ~ 10 s)。干燥时间根据样品体积和盐含量而变化。一般净化气流速在 250 ~ 300 mL·min⁻¹。

4.17.4.7.2 热分解步骤

应该绘制一个热分解曲线,从中找出这一步骤的适当温度使分析物不受损失。查阅仪器手册关于绘制热分解曲线的步骤。在热分解步骤中一条典型的斜坡位于 20 ~ 50℃·s⁻¹之

间。太陡的斜坡可能会引起喷溅。一般净化气流速在 $250 \sim 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

4.17.4.7.3 原子化步骤

应该绘制一个原子化曲线,从中找出这个步骤的适当温度。查阅仪器手册关于绘制原子化曲线的步骤。应该使用可以产生最大信号的最低温度,这样可以延长石墨管的使用寿命。这个步骤使用零斜坡时间。建议在原子化过程中停止气体传输。

4.17.4.7.4 清洁步骤

在测量分析物之后应该做一个清洁步骤,来除去样品残余并借此避免记忆效应。一般用 $250 \sim 300 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 流速的净化气。

按照指导数据调节所有的时间和温度。

4.17.4.8 仪器的使用

特征质量(有时叫做灵敏度)被定义为会吸收 1% 入射光的元素的绝对质量。这等于 0.0044 吸光率(AU)的信号。特征质量可以被当作仪器最佳化的一个指示来用。特征质量的值大多都在仪器文件中给出。对比实验值可以通过测量一个已知质量的分析物的吸收信号(面积)来得到,用式(4.5)计算:

$$m_o = V_s \times C_s \times 0.0044 \text{ AU} / A \quad (4.5)$$

式中: m_o ——特征质量, ng;

V_s ——标准注入体积, mL;

C_s ——标准浓度, ($\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$);

A ——观察得的峰面积。

其他的操作参数应该按照具体的仪器厂商的说明设定。

4.17.4.9 化学调节剂

在原子化之前,为了使分析物和母体之间达到比较好的分离,可以使用一种化学调节剂。调节剂的作用是稳定分析物,使得在热分解步骤比较高的温度下尽可能没有任何分析物的损失。大多数调节混合剂的浓度通常是在 ppm 水平上。注入体积大多是在 $5 \sim 20 \mu\text{L}$ 范围。调节混合剂应该在注入样品前注入并且干燥。推荐的各种不同元素的化学调节剂见表 4.18。

表 4.18 建议的仪器参数

	波长/nm	裂缝	干燥温度	热分解温度	原子化温度	修正化合物	热分解温度	原子化温度
As	193.7	0.7	120	500	2300	$\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1300	2300
Cd	228.8	0.7	120	350	1800			
Cr	357.9	0.7	120	1350	2660	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	1650	2500
Cu	324.7	0.7	120	900	2600			
Pb	217.0	0.7	120	550	2000	$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ or $\text{La}(\text{NO}_3)_2$	700	1800
Ni	232.0	0.2	120	1200	2600			
Zn	213.9	0.7	120	350	1800	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$	700	1800

4.17.4.10 分析顺序

- 用一个“空管”开始分析。如果获得显著的信号,应该重复一个清洁步骤 (2650℃, 2~3s)除去管中的残余物。如果这还没有充分清洁,就应该用另一个石墨管替换。
- 化学调节剂(如果用的话)应该单独进行污染检查。
- 应该分析空白溶液建立一个空白标准。
- 除了空白溶液,至少要选择 3 个覆盖线性范围的标准溶液。重复分析直到获得一个一致的线性校准曲线。
- 分析质量控制标准溶液验证校准程度。
- 如果样品浓度比最高的标准样品的浓度还要高,就要把样品稀释到浓度范围内并且再次分析。
- 检测石墨管的性能,在测定了 10 个样品后,需运行一个中间水平的标准溶液和一个空白标准溶液。

4.17.5 用火焰原子吸收光谱法(F-AAS)测定 Zn

4.17.5.1 引言

F-AAS 是一种干扰效应很少的特殊的技術。F-AAS 是一种单元素分析技术,常用来分析在 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 量级的常规元素。

4.17.5.2 原理

一个液体样品雾化后形成一个均匀的气溶胶,与燃料和氧化剂气体混合并且进入火焰之内。在火焰中,样品分离成自由原子。一束来自外部光源的光通过火焰,这束光可以具有特定的波长。波长的选择应该与所分析元素的基态原子吸收能量相对应。在 F-AAS 中要测量的参数是光的衰减度。朗伯—比尔定律描述了光的衰减度和分析物的浓度之间的关系。

4.17.5.3 干扰

F-AAS 一项干扰效应极少的技术。对少许元素的分析,火焰的类型和温度是至关重要的。在不适当的情况,离子化和化学干扰也可能发生。

4.17.5.3.1 离子化

火焰中的分析物原子的离子化削减了可吸收光的自由态原子的数量。这将会降低对应波长下的原子吸光度,导致错误的结果。金属离子化的程度强烈地受火焰中其他离子化金属的出现的影响。通过增加空白溶液中一个非常容易离子化的元素至过量,标准溶液和样品的离子化效应一般就可以消除。在高温火焰如氮的氧化物-乙炔火焰中,往往存在离子化现象。在分析碱性金属和碱土金属时,在乙炔-空气火焰中离子化时常成为一个问题。

4.17.5.3.2 化学干扰

当样品包含与分析物形成热稳定化合物的成分,并因此降低分析物原子化程度时,最通常的化学干扰就会发生。增加过量的化合物可以消除化学干扰,这种化合物可以形成含干扰元素的热稳定化合物。举例来说,磷酸钙在火焰中不完全分离,添加镧就会束缚住磷酸盐,允许钙原子化。第二种避免化学药品干扰的方法是,如果可能的话,使用温度比较高的火焰。使用标准的添加剂也可以控制化学干扰。

4.17.5.3.3 物理干扰

如果样品和标准溶液的粘度、表面张力等物理性质有显著不同,样品吸收效率或雾化效率就可能不同并且会导致错误的结果。标准添加剂的方法或稀释样品方法或两者一起可以控制这一类型的干扰。

4.17.5.3.4 背景吸收和光散射

不是被 100% 原子化而且有宽频吸收带的母体成分可能在分析波长吸收。在火焰区的微固体颗粒可能导致一个宽的波长区域内的光线散射。背景吸收可以通过使用背景修正技术来计算,例如连续的光源(D2 - 灯)或 Smith - Hieftje。

4.17.5.4 仪器的使用

单束光或双束光的原子吸收分光光度计有一个光栅单色器、光电倍增检测器、可调裂缝、空气 - 乙炔燃烧头和一个合适的记录仪或电脑。波长范围一定是在 190 ~ 800 nm。

- 测量 Zn 的空阴极灯。
- 如果可以,无电极的放射灯也可以用来测量 Zn。
- 调节乙炔和空气的减压装置。
- 有各种不同大小的带拆解式吸头的吸液管 (μL)。

4.17.5.5 试药和标准溶液

所有的试剂一定要是分析级的或是更好的。

- 蒸馏过的去离子水。
- 硝酸 (HNO_3)。
- 锌 (Zn)。
- 乙炔气 (99.99% 或更好的)。
- 空气补给。
- 标准储备溶液 (1000mg mL^{-1})。

Zn 1000 mg mL^{-1} :

将 1.000g Zn 加入一个烧杯中,用 10 mL 1:1 HNO_3 溶解金属。将溶液倒入一个 1000mL 的容量瓶中并用蒸馏水稀释至刻度线。把配好的溶液装在一支聚乙烯瓶子中。

也可以直接用购买的标准溶液。

校准标准溶液

校准标准溶液是由金属存储溶液一次或多次稀释而成。准备一个试剂空白溶液和至少 3 个校准标准溶液,其中校准标准溶液的量都必须在线性曲线的适当范围内。校准标准溶液必须与后续程序中的样品含有同浓度的酸。对于降水样品,就要有 1% (v/v) HNO_3 ,对于悬浮颗粒物需采用 10% (v/v) HNO_3 。校准标准溶液应该放在聚乙烯瓶中保存。

4.17.5.6 仪器的使用步骤

操作步骤会根据仪器的牌子不同而改变,因此应该严格遵守仪器手册。观察的位置和燃料:氧化物的比一定要最佳化。一些一般的指导方针如下所述:

- 如果使用了背景修正,就要点燃空的阴极灯或电极放射灯和 D2 - 灯。将灯光设定为厂商指定的数据。
- 设置单色器在 213.9 波长,选择裂缝宽度为 0.7,裂缝高度为“高”。
- 如果使用了背景修正,就要小心地平衡空的阴极灯和 D2 - 灯的强度。

- 排列炉头保证光线中心穿过火炉的缝。
- 点燃火焰并且调节燃料和氧化剂的流量,生产氧化火焰(偏蓝色的)。
- 吸入校准空白溶液并且建立一个零点。
- 吸入标准溶液并且建立一个校准曲线。
- 在每个溶液或样品内滴入蒸馏水。

4.17.5.7 仪器的性能

“特性浓度”(有时被叫做灵敏度)被定义为将会吸收 1% 进入射线的元素($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)的浓度。这等于 0.0044 吸光率单位(AU)的信号。“特性浓度”是由仪器决定并且依式(4.6)计算的:

$$C = (S \times 0.0044 \text{ AU}) / \text{测量的吸光率} \quad (4.6)$$

式中: C ——特性浓度, $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$;

S ——测量过的标准溶液的浓度, ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)。

知道“特性浓度”就可以让分析员检查:仪器是否被正确的最佳化,是否是按照指定的方法操作。

4.17.5.8 分析的顺序

- 吸入校准空白溶液并且建立一个空白的水平量
- 吸入校准空白溶液和标准溶液并构造一个校准曲线。除了空白校准溶液,至少使用 3 份标准溶液覆盖在线性范围内。如果可能,校准曲线上的每点应该反复分析。在每份溶液和样品后都应该吸入蒸馏水。
- 应该分析质量控制标准溶液来验证校准度。
- 应该分析校准空白溶液来检查记忆效应。
- 吸入未知样品。
- 在每分析 10 个样品后吸入质量控制标准溶液检查漂移。
- 如果样品浓度比最高标准溶液还高,就应该稀释并且再次分析。

4.17.6 参考书目

Berg, T., Hjellbrekke, A.G. and Larsen, R. (2000) Heavy metals and POPs within the EMEP region 1998. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC – Report 2/2000).

EMEP (1997) EMEP – WMO workshop on strategies for monitoring of regional air pollution in relation to the need within EMEP, GAW and other international bodies. Aspenäs, Sweden, 2 – 4 June 1997. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC – Report 10/97).

Jarvis, K.E., Gray, A.L. and Houk, R. S. (1992) Handbook of inductively coupled plasma mass spectrometry. Glasgow, Blackie.

Montaser, A. (1998) Inductively coupled plasma mass spectrometry. New York, Wiley.

4.18 在降水和空气中的汞分析

4.18.1 降水中的汞分析

4.18.1.1 使用仪器

最通常的降水中的汞分析步骤是用 BrCl 氧化,用 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 进行初步还原,将水合 Hg

转化成 Hg^0 , 随之用金制捕集器清洗, 进行热解吸附, 最后用冷蒸汽原子荧光光谱法分析 (CVAFS) (Bloom and Crecelius, 1983; Bloom and Fitzgerald, 1988) 分析程序可以用人工方法或自动方法运行。对于偏远站点降水样品中总汞的精确分析, 检测限(定义为 3 倍空白浓度的标准偏离)需到达 2ng/L 。

分析汞最可靠的技术是原子荧光光谱分析法(AFS)。也可以用原子吸收光谱分析法(AAS), 但是需要大体积的样品, 相应的检测限也比较高。AFS 和 AAS 仪器从许多不同的厂商处都可以得到。

对于汞的浓缩、蒸发等预处理需用到的反应瓶和清洗瓶, 推荐使用硼硅酸盐玻璃材料。应该用酸洗过的聚四氟乙烯试管。普通的聚乙烯管或橡皮管不适用。

4.18.1.2 样品的储藏和处理

所有分析汞的液体样品一定要仔细处理避免污染。应该在处理过纯的或高浓度汞及任何汞化合物的实验室中处理装样品的瓶子。总汞分析用的样品应该与低空白值的 HCl ($5\text{ mL } 30\% \text{ 酸/L}$) 一起储存。降水样品应该储存在收集瓶中, 放进密封的塑料袋中, 避光放置在冰箱或冷房间中。6 个月的储藏时间是可以接受的, 但是它需要测试一些个别实验室的条件下的储藏情况。如果分析甲基汞, 建议储存时间要短些。打开塑料袋的时候, 一定要戴塑料手套。如果可能, 在分析期间塑料袋应该放在瓶子附近。瓶子不应该放置实验室表面, 那些表面可能暴露过汞或包含汞的化学药品。

4.18.1.3 化学药品和玻璃容器

a. SnCl_2 - 还原的清洗瓶:

用酸洗过的硼硅酸盐玻璃(耐热玻璃)洗瓶。

b. 无 Hg 氮/无 Hg 氩:

气体应该穿过金制捕集器或煤过滤器。

c. 高纯度水:

电阻 $> 18\text{MW}$ 和低汞空白值的净化水。

d. 在实验室中的空气:

应该在含有低浓度汞(如果可能, 不多于 10 ng/m^3) 的实验室中处理所有的玻璃容器和样品。应该在干净的台子上处理试剂、样品和干燥玻璃容器。

e. 盐酸:

建议使用来自 Merck 的 $30\% \text{ HCl}$ (Suprapur)。其他厂商也可能提供相同高质量的盐酸。应该有规律地做空白检查。准备 SnCl_2 溶液时, $37\% \text{ HCl}$ (P.A.) 是必需的。

f. 氯化溴溶液:

一定要小心地在通风橱中制备, 并且戴安全的护目镜。把 11.0g KBrO_3 和 15.0g KBr 加入到 200 mL 高纯度水中用一根磁力棒搅拌溶液 1h , 非常缓慢地添加 $800\text{ mL } 30\% \text{ HCl}$ 。大量的酸臭气和自由卤素气体将会形成并且从溶液中蒸发。溶液要在一支空的装有 HCl 的瓶子中制备。

g. 氯化羟铵:

溶解 $120\text{g NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 于 1L 高纯度水中。这种化学试剂有时包含高浓度的汞。增加 1g 鳌化物 100 离子交换材料可以降低汞含量。一定要仔细检查溶液空白值。

h. 锡的氯化物溶液:

在 100 mL 37% HCl(p.a)中溶解 200g $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 并用高纯度水稀释到 1L。用无汞的 N_2 冲洗溶液 12h, 然后避光保存。可以以 100 mL 为单位移取作为分析的工作溶液。这些溶液应该连续用无汞 N_2 冲洗。

i. 汞校准溶液:

标准溶液可以直接从购买的汞标准溶液中制备。建议使用两个来源不同的标准溶液做平行检查。其中的一个可以用纯化学药品制备(举例来说, Hg^0 在高浓度的 HNO_3 中溶解并且稀释到适当的体积)。

4.18.1.4 预处理

收集到的样品在储藏前或取样过程中要与 HCl 一起保存。在分析之前, 用 BrCl 完成一个化学氧化步骤。这种试剂有效地将稳定的汞转换成能容易地被 SnCl_2 还原的水溶性的形态。在分析样品之前, 用中性物质, 例如 $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 或抗坏血酸(Ascorbic acid)中和过量的 BrCl。

4.18.1.5 还原容器的准备

将洗瓶装上大约 50mL 水, 这些水中含有 2.5mL SnCl_2 溶液和 2mL 30% HCl。在检查空白值之前用 N_2 清洗溶液 20min。

每天, 瓶子都应该用蒸馏水彻底清洗并且装满王水(至少覆盖玻璃瓶)直到下次使用。在开始下个分析之前, 王水应该转移到一支储藏瓶子(王水可以再次使用直到 1 个月), 并且清洗还原容器, 先用去离子水然后用高纯度水(例如, Milli-Q)。

4.18.1.6 还原步骤

连接一个金制捕集器到还原容器, 用 N_2 冲洗溶液 20min, 然后分析收集到的汞, 检测出还原容器的空白值。在捕集器上收集的汞是还原容器的空白值, 不应该超过皮克(picogram)量级。

在所有的收集和冲洗步骤中, 含有烘焙过的石英棉的玻璃管应该连接在瓶子和捕集器之间避免将金表面暴露于酸液。

检查还原容器的空白值之后, 应该将一个干净的捕集器连接到出口, 添加整量的预处理过的降水样品到还原容器中。然后, 还原容器应该被放置在电子秤上, 称增加的样品重量。还原和冲洗应该持续 10 ~ 20min。

4.18.1.7 检测

分析前, 捕集器应该用大约 40℃ 的无汞 N_2 干燥 5min, 然后按顺序连接到 AFS 检测器, 接上氦气流, 汞被释放出来直接进入探测器或一个分析用捕集器上。如果用分析用捕集器, 在检测之前还应该完成第二个加热步骤。双重汞齐化技术的好处是: 可以降低在第一个捕集器上被吸附的任何干扰物的影响, 在第二个捕集器上吸附的汞更容易被解吸附, 并且形成一个尖峰。

在分析步骤后捕集器应该冷却。然后从气流中移走并且用聚四氟乙烯塞子塞住。如果不马上使用, 就应该储存在一个塑料袋中。

4.18.1.8 校准

标准溶液可以直接从购买的汞标准溶液准备。每次运行, 校准应该由 4 个标准溶液完成。

4.18.1.9 质量控制 - 质量保证

校准测定步骤是至关重要的。基本的原则是使用两个独立的校准溶液, 一个是利用纯化学药品做成的(例如 Hg^0 溶解在浓 HNO_3 中并且稀释到适当的体积)。对于汞, 可以用购买

的标准溶液,但是一定要依据参考标准溶液做定期检查。如果可以,可以使用被鉴定过的参考标准溶液,但是参考标准溶液也可以从纯汞试剂制备。描述重现是一个重要的步骤,所有的标准溶液一定要依据参考材料进行有规律的检查。如果没有液态的参考标准溶液,也可以用固体材料。

作为分析结果的独立检查,可以用 Hg^0 蒸汽进口,它是来之一个密封容器里的液态汞,气态样品可以用注射器抽出。

4.18.1.10 特别的问题

液态样品中低汞浓度的分析有许多潜在的问题,他们多数与空白溶液的问题和弱的还原能力有关。

空白值通常从低质量试剂的使用或玻璃容器、管子中产生。在分析过程中小心地检查和记录是必需的,这样可以识别空白数据的来源。

4.18.1.11 摘要

	建 议	可接受的替代品
样品预处理	BrCl 氧化, $\text{NH}_2\text{OH}\cdot\text{HCl}$ 预还原	Ascorbic acid
预富集	SnCl_2 还原,清洗,金制捕集器收集	
检测	AFS	AAS
检测限	$< 2 \text{ ng/L}$	
QA/QC	空白测定,使用可追踪的参考材料	

4.18.2 在空气中的汞分析

在汞解吸附后,分析金制捕集器上收集到的汞。

4.18.2.1 样品预处理

在分析捕集器上汞含量之前,建议先进行一个干燥步骤。少量的水汽可能附着在捕集器表面上并可能在分析过程中造成干扰。在干燥的 N_2 流中,捕集器可以在 $40 \sim 50^\circ\text{C}$ 下加热 $5 \sim 10\text{min}$,没有任何可测量的汞损失。

4.18.2.2 分析

空气样品中的汞分析通常使用双重汞齐化的 CVAFS (Fitzgerald 和 Gill, 1979; Bloom 和 Fitzgerald, 1988)。在这个程序中,在通向 CVAFS 探测器的气流中,按顺序安装两个金制捕集器。用加热丝加热(例如 NiCr)。在第一个步骤中,汞从第一个捕集器解吸附到第二个分析捕集器。第二个捕集器迅速被加热,汞被送到一个带积分器的 CVAFS。

分析依下列步骤进行:

- 从第一个捕集器热解吸附到分析捕集器: 500°C 持续 4min , 30mL/min 的流速。
- 从分析捕集器热解吸附到 AFS: 800°C 持续 25s , 30mL/min 的流速。
- 总气态汞的计算:完整的 AFS 信号的峰面积。

4.18.2.3 校准

饱和汞蒸气由一个密闭的细颈瓶(ca 350 mL)供应,包含 $30 \sim 40\text{mL}$ 的汞 (Dumarey et al., 1985)。由一只侧管保持内部压力与大气压力相同,侧管通过一个毛细管接触周围环境。细颈瓶被放在一个自动调温器内($20 \pm 0.1^\circ\text{C}$)。用一个注射器(Hamilton # 1810)通过移动隔膜注入 0.1mL 饱和气体。按照理想气体定律,在 20°C 和 101.325 Pa 下的 0.1 mL 气体含有

1.316ng Hg(表 4.19)。它的准确性主要取决于饱和汞蒸气的温度。饱和汞蒸气的温度必须比周围温度低以防汞在注射器中冷凝。通过预处理注射器,避免了由吸附作用引起的不能重复的测量。在最佳条件下,0.1 mL($n = 10$)的注射量的标准偏差应该小于 10%。重新建立在液态和气态汞之间的平衡则取决于池表面的清洁度。一段时间后,表面的汞被大气中的氧气氧化,上面一层一定要移走。

表 4.19 一定温度下对应的汞饱和蒸气浓度

温度 °C	ng Hg/mL	温度 °C	ng Hg/mL	温度 °C	ng Hg/mL	温度 °C	ng Hg/mL
17.0	10.22	20.5	13.72	22.2	15.79	23.9	18.14
18.0	11.12	20.6	13.83	22.3	15.92	24.0	18.29
19.0	12.10	20.7	13.95	22.4	16.05	24.1	18.44
19.1	12.20	20.8	14.06	22.5	16.18	24.2	18.59
19.2	12.31	20.9	14.18	22.6	16.31	24.3	18.74
19.3	12.41	21.0	14.30	22.7	16.45	24.4	18.89
19.4	12.52	21.1	14.42	22.8	16.58	24.5	19.04
19.5	12.62	21.2	14.54	22.9	16.72	24.6	19.20
19.6	12.73	21.3	14.66	23.0	16.86	24.7	19.35
19.7	12.83	21.4	14.78	23.1	17.00	24.8	19.51
19.8	12.94	21.5	14.90	23.2	17.13	24.9	19.67
19.9	13.05	21.6	15.03	23.3	17.28	25.0	19.83
20.0	13.16	21.7	15.15	23.4	17.42	26.0	21.49
20.1	13.27	21.8	15.28	23.5	17.56	27.0	23.27
20.2	13.38	21.9	15.40	23.6	17.70		
20.3	13.49	22.0	15.53	23.7	17.85		
20.4	13.60	22.1	15.66	23.8	17.99		

4.18.2.4 质量保证

必需的质量控制步骤主要与捕集器的收集效率和分析仪器的可信度有关。

所有的捕集器一定要在固定的时间间隔内一个个校准。这个用一个汞蒸气源非常容易实现,例如,可以用气体压力注射器从附带自动调温器的液态汞容器中抽出气态汞。回收率低的捕集器一定要丢弃。

为了给野外结果提供内在的控制,在野外研究过程中,一个有 3 或 4 个捕集器的组合通常被放在玻璃杯容器中。然后连同另一个领域样品一起分析。在几乎所有的情形中,可以观测到一个典型的汞空白值(5 ~ 30pg)。

4.18.2.5 检测极限

如果捕集器空白值是从分析数据中得到的,捕集器分析的检测限就被定义为 3 倍于捕集器空白值的标准偏差。检测限用 ng Hg 单位表达,可以利用典型的空气采样体积,转换成气体浓度。检测限应满足捕集器上的汞空白含量不超过在一个正常样品期间被收集的汞总

含量的 10%。具体数据取决于取样时间和气体流速。下面的例子可以作为一个指引: 包含 2 ng Hg/ m^3 的气体, 流速为 0.5 L/ min , 收集 6 小时的样品含有汞 0.36 ng 。在这种情况下, 捕集器上的空白含量不应该超过 0.36 的 10%, 也就是 0.036 ng 。如果空白含量高于这个数据, 那么检测限就超过了 2 ng/ m^3 , 就需要一个比较大的样品体积。

4.18.2.6 特别的问题

如果有规律地检查捕集器的收集效率, 在捕集器上收集的汞分析通常可以直接进行。

4.18.2.7 摘要

	建 议	可接受的替换物
样品预处理	如果可能, 在 $30\sim 50^\circ\text{C}$ 干燥	
分析	双重汞齐化的 CVAFS.	CVAAS
检测限	捕集器空白 (trap blank) 的 3σ 或捕集器空白小于样品值的 10%	
QA/QC	检查捕集器 (gold trap) 的收集效率和回收率	

4.18.3 参考书目

Bloom, N.S. and Crecelius, E.A. (1983) Determination of mercury in seawater at subnanogram per litre levels. *Mar. Chem.*, 14, 49 – 59.

Bloom, N.S. and Fitzgerald, W.F. (1988) Determination of volatile mercury species at the picogram level by low temperature gas chromatography with cold – vapour atomic fluorescence detection. *Anal. Chim. Acta*, 208, 151 – 161.

Bloom, N.S., Prestbo, E.M., Hall, B. and Von der Geest, E.J. (1995) Determination of atmospheric mercury by collection on iodated carbon, acid digestion and CVAFS detection. *Water, Air, Soil Pollut.* 80, 1315 – 1318.

Dumarey, R., Temmerman, E., Dams, R. and Hoste, J. (1985) The accuracy of the vapour – injection calibration method for the determination of mercury by amalgamation/cold – vapour atomic absorption spectrometry. *Anal. Chim. Acta*, 170, 337 – 340.

Ebinghaus, R., Jennings, S.G., Schroeder, W.H., Berg, T., Donaghy, T., Ferrara, R., Guentzel, J., Kenny, D., Kock, H.H., Kvietkus, K., Landing, W., Mazzolai, B., Mühleck, Munthe, J., Prestbo, E.M., Schneeberger, D., Slemr, F., Sommar, J., Urba, A. Wallschläger, D. and Xiao, Z. (1999) International field intercomparison measurements of atmospheric mercury species at Mace Head, Ireland. *Atmos. Environ.*, 33, 3063 – 3073.

Fitzgerald, W.F. and Gill, G.A. (1979) Subnanogram determination of mercury by two – stage gold amalgamation and gas – phase detection applied to atmospheric analysis. *Anal. Chem.*, 51, 1714 – 1720.

Iverfeldt, Å. and Sjöberg, K. (1992) Intercomparison of methods for the determination of mercury deposition to convention waters. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute (IVL Report B 1082).

Munthe, J. (1996) Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. Göteborg, Swedish Environmental Research Institute (IVL – report L 96/204).

OSPAR (1997) JAMP Guidelines for the sampling and analysis of mercury in air and precipitation. London.

Schroeder, W.H., Keeler, G., Kock, H., Roussel, P., Schneeberger, D. and Schaedlion, F. (1995) International field intercomparison of atmospheric mercury measurement methods. *Water, Air, Soil Pollut.*, 80, 611 – 620.

4.19 持久有机污染物测定(杀虫剂和 PCBs)

4.19.1 原理

这个方法包括以下一组化合物:

该方法包括下面一批组分:

有机氯杀虫剂:

- α -, β -, and γ -HCH
- HCB
- Chlordanes (包括不稳定酸组分)
- DDTs
- The Dieldrin group
- Trifluraline
- α -Endosulphan

多氯联苯,

- PCB

这些成分可以在空气样品中检测到,这在 3.13 章已描述过。过滤片和 PUF 塞子在盛有正己烷/二乙基醚 9:1 混合液的佐氏萃取器分别萃取。这些萃取物浓缩后用吸收色谱法(硅石)清洗。浓缩到适合的体积并添加还原标准溶液后,分离组分并用气相色谱分析法进行定量。

4.19.2 材料和仪器

4.19.2.1 玻璃器具

- 烧杯, 50, 100 和 250mL, Schott Duran 或类似的。
- 磨口干燥皿, 不涂油脂, 直径为 150mm 和 300mm。
- Erlenmeyer 长颈瓶, 带玻璃塞子, 250mL。
- 漏斗, 直径 20 ~ 150 mm, Schott - Duran 或类似的。
- 取样瓶。
- 小瓶, 0.9 mL, Chromacol 0.9 - CTV 的或类似的, 有磨砂盖(涂上一层聚四氟乙烯的硅), 褐色系列 No.151261 或类似的。
- 小瓶, 1.5 mL, 褐色系列 No.150900, 有 scew 盖和聚四氟乙烯密封, 褐色系列 No.150931 或类似的。
- 小瓶, 带一个毛细管(直径 1.5 mm 和长度 20mm) 和螺口的盖子(聚四氟乙烯 Schott GL14), 2 mL (国产)。
- 小瓶, 8 mL, 螺口的盖子(聚四氟乙烯), Supelco 系列 No.2 - 3295。
- 有 100mL 插孔的小瓶, Chromacol 0.3 - FIV。

- Hamilton 注射器, 5, 10, 25, 100, 250, 500 mL
- 色谱柱, 长度 20 cm, 直径 1.5 cm, Schott Duran
- 微型吸液管, 准确性好于 $\pm 0.25\%$, 10, 20, 25, 50 和 100mL
- 测定体积的细颈瓶, 有玻璃盖, 准确性比 $\pm 0.025\%$ 好, 10, 25, 50, 100 mL, Schott Duran
- 量筒, 25, 50, 100, 250, 500, 1000 mL, 准确性比 $\pm 0.75\%$ 好, Schott Duran 或类似的
- Pasteur 吸液管 150 mm 和 220 mm
- 圆底烧瓶, 100, 250, 500 mL, 带玻璃接口 NS 24/29, Schott Duran 或类似的
- 锥形离心过滤玻璃器, 10mL
- Soxhlet 萃取器 200, 500, 2000 mL, 带冷凝器, 250 mm, Schott Duran 或类似的
- TurboVap 500 取样管

4.19.2.2 其他的仪器

- 铝箔。
- 分析天平, 0 ~ 160g, 精度 $\pm 0.0001\text{g}$ 或更好的。
- 棉花球, 清洁化学药品(清洁: 第 2.6.4.6 节)。
- Soxhlet 的纤维素套管, Schleicher & Schuell(预处理: 第 2.6.4.5 节)。
- 聚乙烯手套, 用完即可丢弃的。
- PE/EVOH/ PE 积层塑料板的手套, 抗溶剂。
- 冰箱。
- 样品, 未经处理的和在化学处理后的萃取物。
- 标准溶液。
- 可以自动停止的蒸发器, TurboVap 500, Zymark。
- 烘箱, Hagan 22, 200 ~ 1030°C, 精密度 $\pm 10^\circ\text{C}$ 。
- 电冰箱, 防爆, 储存二乙基醚和工作标准溶液。
- 各种不同的形式的软木塞。
- 薄膜真空泵。
- 供应氮气的蒸发器, 带活性炭筒和准确调节氮气流量的阀。
- 各种不同大小的镊子。
- 烘箱: Heraeus, RE4125, 50 ~ 1100°C, $\pm 5^\circ\text{C}$ 。
- 注射器: 5, 10 和 25 mL, 固定针头和钢活塞, Hamilton。1 mL, 固定针头和顶端是聚四氟乙烯的活塞, Hamilton。

- 超声波浴器, Sonorex RK 100, Bandelieu, 100 W。
- 气体压力调节器, L' Air 干 Liquide BS 300。
- 水净化器, MilliQ plus, Millipore。
- 500mL 球形瓶的加热器。
- 烘箱, 精密度为 3°C , 50 ~ 300°C。
- 干燥柱子的振动器。

4.19.2.3 分析仪器和附件

- 带一个低分辨率质谱仪的气体色谱仪; HP 5890II 气体色谱仪, Hewlett Packard, Avondale 美国。

§ HP5890 II 体色谱仪,带有缝/无缝的注射器和 HP7673 自动取样器

§ HP5989 质谱仪(MS 引擎)

§ HPG1034C MS 化学综合系统(MSChemstation integration system)

• 气体色谱仪,带一个高分辨率质谱仪 VG AutoSpec, MICROMASS, Wythenshawe 曼彻斯特,英国

§ HP5890 II 体色谱仪,带有缝/无缝的注射器和 HP7673 自动取样器

§ VG GC/MS,带锁封的物质进样系统

§ 带 AutoSpec 的 VG AutoSpec 三部分高分辨率质谱仪

§ 有 OPUS MS 软件系统的 EC3100 数据系统

• GC 毛细管柱的例子:

§ 长度为 60m,30m,直径(i.d.)为 0.25 mm,壁厚为 0.10mm,95%二甲基-5% 联苯聚硅氧烷,固定不动,例如,来自美国 Restek 公司,Bellefonte 的 Rtx-5

§ 长度为 25m,直径(i.d.)为 0.20 mm,壁厚为 0.11mm,5% phenylmethylpolysiloxane HP-5(Ultra),Hewlett Packard 公司,阿姆斯特丹,荷兰

§ 长度为 50 m,直径(i.d.)为 0.22 mm,壁厚为 0.15mm,8% phenylpolycarbonsiloxane 例如,HT-8 SGE,澳洲

§ 长度为 30m,直径(i.d.)为 0.25 mm,壁厚为 0.10mm,14% cyanopropylphenyl-86% methylpolysiloxane,固定不动,例如,来自美国 Restek 公司,Bellefonte 的 Rtx-1701

§ 长度为 30m,直径(i.d.)为 0.25 mm,壁厚为 0.10mm,90% biscyanopropyl 10% phenylcyanopropyl,例如来自美国 Restek 公司, Bellefonte 的 Rtx-2301

• GC 注射器;Hamilton, 10 μ L, 带固定针头和钢活塞,HP 系列 No. 80397;人工进样器,系列 No.80366。

4.19.2.4 化学药品和气体

有机溶剂

- 丙酮,Merck no. 12
- 二乙基醚,Rathburn RG 2013
- 异辛烷,Merck no.15440
- 甲醇,Merck no.6011
- MS lockmass 标准;低沸点的 perfluorokerosene(PFK),Merck no.10145
- n-己烷,Merck no.4371
- n-壬烷,Merck no.806838
- Perfluorotributylamin MS 校准溶液,HP 系列 no. 0571-60571
- 环己胺,Merck no.2817
- 正十四烷,Fluka no.87140
- 甲苯,Merck no.8382

所有的溶剂,除二乙基醚都可以直接使用。

无机化学药品、吸附剂和各种不同的附件

- 活性碳,1.5 mm 直径,Merck 2514 号
- 氧化铝,ICN Biomedicals 02072 号 氧化铝 B,Act.I

- 棉花, Apotekernes Felleskjøp
- 去离子水, 微孔过滤装置
- 玻璃棉, 经硅烷化, Alltech 系列 4037 号
- 分子筛, 0.5 ~ 2 mm, Merck 5707 号, 在 300℃ He 气流中活化
- 硫酸钠, Merck 6649 号, 加热, 见 2.6.4.3
- RBS 25 实验室清洁剂, KEBO
- 6 N 盐酸, 从浓酸中稀释, Merck 319 号
- 硅胶, Merck 7734 号, 预处理, 见 2.6.4.4
- 硫酸, 96%, Merck 731 号

气体

- 氦, Norsk Hydro 4.5, 99.995%
- 氮, N₂ Norsk Hydro 4.0, 99.99%
- 甲烷, CH₄ 3.5, Mess Griesheim, 99.9%

4.19.3 清洁和预处理

4.19.3.1 取样器的清洁

见第 3.16.3.1 章

4.19.3.2 PUF – 塞子的清洁

见第 3.16.3.2 章

4.19.3.3 玻璃仪器的清洁

见第 3.16.3.3 章

4.19.3.4 其他仪器的清洁

见第 3.16.3.4 章

4.19.3.5 溶剂和化学药品的检查和预处理

所有的溶剂一定是“杀虫剂等级”或同等质量的。在 α -HCH 到 OCN 的洗脱范围内, 溶剂一定要对色谱无干扰峰 ($S/N < 3$)。操作一个完整的空白测试也可能检查这个。

4.19.3.6 二乙基醚的清洁处理

因为包含阻止过氧化物形成的抑止剂, 所以一定要清洗二乙基醚: 用 20cm 碱性氧化铝包装的色谱柱 (diam 20 mm) 过滤 250 mL 二乙基醚。没有抑制剂的二乙基醚在时间充足的情况下可能形成过氧化物, 表现出爆炸的危险, 尤其用循环的蒸发器进行预浓缩时。因此最多只能清洁 1 个月的用量。在温度 $< 5^{\circ}\text{C}$ 的条件下, 溶剂避光保存。

4.19.3.7 硫酸钠的预处理

硫酸钠放在一个磁器盘子中, 在一个烘箱中加热到 600℃ 持续 8h, 在干燥器中冷却到室温。储存在一个密闭的玻璃瓶中。瓶子一定要贴上标有硫酸钠储存截至日期的标签。最长的储藏时间是 1 个月。在截至日期之后要丢弃硫酸钠。

4.19.3.8 硅石的预处理

将 400 g 硅石放在一个磁器盘子中, 并且在一个烘箱中以 600℃ 加热至少 8 h。加热后, 把硅石放在干燥器中冷却到室温, 在到达室温之前不能用。硅石被储存在有玻璃塞的玻璃瓶中。瓶子一定要贴上标有硅石储存截至日期的标签。最长的储藏时间是 1 个月。

4.19.3.9 soxhlet 套管的清洁

用 n -hexane 在 Soxhlet 萃取器里萃取 8h。室温下,在烟罩里干燥套管一整夜并且分别用铝箔包装。

4.19.3.10 脱脂棉的清洁

用 500 ~ 2500 mL(取决于棉花的量) n -己烷或二氯甲烷在 Soxhlet 萃取器里萃取 24h。棉花在一个真空干燥器中以 60℃ 烘干。

4.19.4 气体清洁

4.19.4.1 气体瓶子的更换

- 当压力到达 20bar 时,一定要替换气体瓶子。瓶子压力应该不低于 15bar。
- 在更换 GC-运送气瓶之前,设定 GC-烤箱温度低于 50℃。
- 瓶子交换应该快速完成。在分离一个旧的瓶子之前准备好新的瓶子。
- 如果储藏室中只有一个剩余瓶子,就要准备一批新的。
- 在连接减压阀之前,要冲洗新瓶上的阀两次(car protection)。
- 紧密地连接减压阀然后打开。
- 用测漏仪检查是否会漏气(Ion Sciences: Gas Check B4 or Supelco: Snoop leak detector)。
- 把阀门保护帽盖在空瓶子上,然后把瓶子搬到储藏室里。
- 一定要当心瓶子掉下来。

4.19.5 特殊的步骤

氮 GC 运送气体的清洁:

- 把气体脱色过滤器(有活性炭)和气体脱水过滤器按顺序连接在减压阀后。在换过 5 只瓶子或一年之后要换这些设备。
- 把两个金属筒按顺序装在每个 GC 入口之前的气体线上。第一个装满活性炭,第二个装满分子筛。每 3 年和在出现异常后更换一次吸附剂(空的气体瓶)。

作为最后样品收集/预富集使用的氮,用装满活性炭的金属筒清洁。更换气体瓶时换吸附剂。

4.19.6 吸附剂的处理

脱色过滤器在使用后要丢弃。

关于分子筛的活化:把分子筛装进金属筒中,在 300℃(3h)的烘箱中激活,用提前过滤过的氮气以 20 mL/min 的流速冲洗。

活性炭在使用之后要丢弃。

4.19.7 样品的准备

样品的预处理,例如,过滤器和萃取物的称重,在第 3.17.5 章中已经讨论过了。

4.19.7.1 原理

少量的干扰物可以用一个单一方法从样品中移走。按照测量的成分,选择不同的清洁程序;用硫酸处理酸稳定成分的萃取物,用碱性物处理酸不稳定物的萃取物。两种方法都遵循吸附色谱法的使用。当酸稳定和不稳定的物质都需测量,而他们各自的数量都未知的时

候,浓缩应该在进一步的处理之前被分为两个相等的部分。在清洁之后,样品应该进一步浓缩,然后添加还原标准溶液(TCN 或 OCN),这样就可以在样品准备用 GC/MS 来分析之前测定内标物的量。

4.19.7.2 用硫酸处理酸稳定物质

浓缩的样品(0.5~1 mL)转移到 10~15 mL 的离心管中,加 8~10 mL 浓硫酸,然后放在架子上直到第二天。正己烷转移到新的离心管内,逐滴加入 1 mL MilliQ 水。移走水相,正己烷用半勺 Na_2SO_4 干燥。

4.19.7.3 用弱碱处理酸-不安定的物质

1 mL 浓缩的样品,要加含 0.2 g KOH 溶液,其中溶液由 1 mL 乙醇和 0.1 mL MilliQ 水组成。混合物在 50℃ 水浴上加热 30 min。加 5 mL MilliQ 水,摇动样品,用离心机分离,通过蒸发浓缩有机相,在 GC/MS 分析之前添加还原标准溶液。如果水解样品在蒸发之后被染色,样品要用硅石色谱法清洁。(下一节)

4.19.7.4 硅石色谱法

棉花放在玻璃柱(20 cm × 1.5 cm)的底部,往里装 4 g 在 600℃ 下激活的硅石。一层 1 g 的 Na_2SO_4 放在顶部。填充的时候使用振动器。柱子在 30 mL 含 10% 二乙基醚的正己烷中清洗。柱子一定不能弄干! 样品(0.5~1 mL)在清洗之后被移到柱子里,装样品的容器用 2~3 mL 杯子中的二乙基醚/正己烷混合物冲洗,并一起转移到柱子里。用 30 mL 的二乙基醚/正己烷混合物冲洗柱子,下来的样品用 TurboVap 玻璃瓶(里面原有 20 μL 壬烷)收集。样品的体积小心用 TurboVap 减少直到 0.5 mL,然后转移到有锥形口的玻璃瓶中。TurboVap 容器用 0.15 mL 正己烷冲洗 3 次,然后把液体添加到样品中。样品在一股慢的氮气流中被减少到需要的体积(0.1~0.5 mL)。添加还原标准溶液,装样品的容器用螺口盖或有自动注射隔膜的非沿盖密封。这个样品准备用来做 GC/MS 分析。如果样品不是立刻(当日)分析,一定要避光保存在 -20℃ 的冰箱里。如果样品保存超过 1 个月,就应该将此记录在数据报告中。

4.19.7.5 如果样品中包含硅石粒子

用正己烷冲洗底部含有脱脂棉的 pasteur 吸量管。用吸量管收集样品。在体积减少到 0.1~0.5 mL 之前用少量的正己烷冲洗。

4.19.8 标样

标样含有已知浓度的所需成分,其作用是用来鉴定或量化。标样最好使用纯度超过 99% 的晶体。如果只能以溶液形式存在的话,这些溶液必须用鉴定过的标准溶液来鉴定或校准,标准溶液需来之国际标准组织,如 NIST 或 BCR。

只含一种或很小几种组分的浓缩标样准备好后,在 GC/MS 用全扫描的方式检测。如果在浓缩标样中发现杂质,它在色谱上的显示量必须少于主要成分的 3%。其他标样,如校准标样、内标样和还原标样都是浓缩标样的不同稀释产物。

在称量样品中各种晶体物质的总量时需要非常小心。操作时要戴一次性手套和脸罩。称量盘和药匙必须事先用甲苯和己烷洗净并在空气中风干。为减去称量盘的重量,调零,并用小药匙取尽可能接近所需量的标准物于盘上。为了避免污染,在两次称量之间需冲洗小匙并凉干。当所有的成分都测完之后,把称量盘上的物质移入一个定容瓶中,加 *n*-己烷或 iso-辛烷至刻度线,并用超声波加热使晶体完全溶解。浓缩标样移入一个带有塑料旋塞的

细颈瓶中,并用聚四氟乙烯封口。

称重数量、标准浓度、标准数量、标准瓶的重量等都必须记录在标准日志上。浓缩标样应当被保存在 4℃ 的冰箱里。但准备用来稀释更多溶液时,需将浓缩标样从冰箱里取出放置 2h 后使用。为了使所用固体物质溶解,需将浓缩标样在超声波里放置 5min,这对难溶组分尤为重要,如 β -HCH。为了使最终溶液获得高精度,在所有步骤稀释倍数不应大于 1:100,如 10mL 定容瓶中最多只能放 100 μ L 原溶液。当需要很多稀释溶液时,应当准备二级标样。盛浓缩标样的瓶在移走稀释用的体积前后都需称量,并将重量记录在日志上。

稀释溶液要使用定容的细颈瓶和吸液管。一次性吸液管是制备不同标样的首选,因为它更能避免污染。整个稀释过程都必须以称重的方法来检查操作的准确度。

4.19.8.1 浓缩标样

下列成分可能包含在一套标样内,见表 4.20。

表 4.20

杀虫剂	缩写	多氯联苯	IUPAC No.
六氯苯	HCB	2,2',5 - TriCB	18
α -六氯环己烷	α -HCH	2,4,4' - TriCB	28
β -六氯环己烷	β -HCH	2,4',5 - TriCB	31
		2',3,4 - TriCB	33
		3,4,4' - TriCB	37
γ -六氯环己烷	γ -HCH	2,2',4,4' - TetCB	47
氟乐灵	Trifl	2,2',5,5' - TetCB	52
六氯	CDen	2,3,4,4' - TetCB	60
七氯	HepC	2,3',4,4' - TetCB	66
氧基六氯	oxy-CD	2,4,4',5 - TetCB	74
顺-七氯丙烷	cis-Hepex	2,2',4,4',5 - PenCB	99
反-六氯	tr-CD	2,2',4,5,5' - PenCB	101
顺-六氯	cis-CD	2,3,3',4,4' - PenCB	105
反-壬氯	tr-NO	2,3,4,4',5 - PenCB	114
顺-壬氯	cis-NO	2,3',4,4',5 - PenCB	118
		2',3,3',4,5 - PenCB	122
α -硫丹	α -Endo	2',3,4,4',5 - PenCB	123
狄氏剂	Diel	2,2',3,3',4,4' - HexCB	128
艾氏剂	Ald	2,2',3,4,4',5' - HexCB	138
		2,2',3,4,5,5' - HexCBC	141
异狄氏剂	End	2,2',3,4',5',6 - HexCB	149
o,p'-二氯联苯二氯乙烷	op-DDD	2,2',4,4',5,5' - HexCB	153
p,p'-二氯联苯二氯乙烷	pp-DDD	2,3,3',4,4',5 - HexCB	156
o,p'-二氯联苯二氯乙烯	op-DDE	2,3,3',4,4',5' - HexCB	157
p,p'-二氯联苯二氯乙烯	pp-DDE	2,3',4,4',5,5' - HexCB	167
杀虫剂	缩写	多氯联苯	IUPAC NO.
o,p' - Diklorodifenyltrikloroetane	op-DDT	2,2',3,3',4,4',5 - HepCB	170
o,p' - Diklorodifenyltrikloroetane	pp-DDT	2,2',3,4,4',5,5' - HepCB	180
		2,2',3,4,4',5',6 - HepCB	183
		2,2',3,4',5,5',6 - HepCB	187
		2,3,3',4,4',5,5' - HepCB	189
		2,2',3,3',4,4',5,5' - OctCB	194

续表

杀虫剂	缩 写	多氯联苯	IUPAC No.
^{13}C -p,p'-二氯联苯二氯乙烯	^{13}C -p,p'-DDE	2,2',3,3',4,4',5,5',6-NonCB	206
^{13}C - γ -四氯环己烷	^{13}C -2D- γ -HCH	2,2',3,3',4,4',5,5',6,6'-DecaCB	209
^{13}C - α -四氯环己烷	13C- α -HCH	^{13}C -2,4,4'-三氯联苯	^{13}C -PCB-28
		^{13}C -2,2',5,5'-四氯联苯	^{13}C -PCB-52
		^{13}C -2,2',4,5,5'-五氯联苯	^{13}C -PCB-101
		^{13}C -2,3',4,4',5-五氯联苯	^{13}C -PCB-118
		^{13}C -2,2',4,4',5,5'-六氯联苯	^{13}C -PCB-153
$^{13}\text{C}_4$ -艾氏剂			
$^{13}\text{C}_4$ -狄氏剂			
$^{13}\text{C}_4$ -七氯			
^{13}C -六氯苯	^{13}C -HCB	^{13}C -2,2',3,4,4',5,5'-七氯联苯	^{13}C -PCB-180
恢复标样			
1,2,3,4-四氯代萘	TCN		
八氯代萘	OCN		

4.19.8.2 校准标样

GC/MS 标样所含成分浓度应与待测物的估计浓度值近似。

4.19.8.3 内在标样(ISTD)

内在标样可以是含标记同位素的杀虫剂溶液或 PCBs。

4.19.8.4 恢复剂 (RSTD)

一种含四氯代萘的溶液就能起到恢复剂作用。它在定量前的最后一步中加入到样品中去。

4.19.8.5 标样的添加量

加入的标样总量,在取样之前(ISTD)和样品制备(RSTD)后,其浓度应与样品成分的估计浓度接近。

4.19.8.6 标样的质量保证

标样的纯度在得到承认前都得经过 GC/MS 全扫描模式的检测。如果在浓缩标样中发现杂质,它在色谱上的显示量必须少于主要成分的 3%。当浓缩标样保存在阴暗的冷藏库中时,它的稳定性会非常好。为了验证它的稳定性,重复全面扫描检测的时间间隔不得长于 3 年。通常这项工作在两年后制备工作标样时进行。工作标样要储存在冷藏库的阴暗处,但新的标样至少每两年制备一次。保存在带毛细管的细颈瓶中的工作标样,不必测试它的质量丢失(样品在封闭好的情况下每六个月减少 1mg)。用上述方法储存的工作样品一般能稳定保存 2 年。

新配制的标样系列在使用前必须与以前用过的进行对比。仅当差异不影响分析方法的重现性时才可被接受。工作标样应至少每年与鉴定过的相关参考物进行一次对比,如 NIST SRM 1492“己烷中的氯杀虫剂”和 BCR CRM 365“异辛烷中的多氯联苯”。也可使用实验室对比标样。这些标样应保存在冷藏室中。

4.19.9 分离和量化

4.19.9.1 原理

清洁过的样品用气相色谱法(GC/MS)来分析。标准混合物可用来定性和定量。

辨认各成分的依据是它们的 GC 保留时间和质谱碎片。

使用内标物定量分析各成分。用校准混合液进行校准,其中混合液包含浓度已知的被测成分和一种或多种待测样品中不存在的成分(内标物)。校准后,注入含内标物(浓度已知)的待测样品。定量结果与内标物有关。用这种方式,样品萃取体积不参加计算,并且不必要准确测量蒸发后最终样品体积和注入体积。

4.19.9.2 气相色谱法的运用条件

给出的 GC - 参数应大致一样,色谱柱需很好的调试,因为即使相同的气柱分离实际样品时也会有些微差别。

- 毛细管柱: Rtx - 5, 60m × 0.25mm × 0.10 μ m
- 携带气体: 氮气, 185kPa (1.85bar, 27psi)
- GC - 温度系统:

在 60℃ 时, 无缝注入 1 μ L (自动注入或“热针注入”), 在 60℃ 时, 保留 2min; 在 60 ~ 190℃ 温度段, 速度 20°/min; 在 190 ~ 230℃ 温度段, 速度为 3°/min; 在 230 ~ 280℃ 温度段及 280℃ 恒温段需 15min。

毛细管: Rtx - 5 或类似的, 30m × 0.25mm × 0.10 μ m

携带气体: 氮气, 75kPa (0.75bar, 11.5psi)

GC - 温度系统:

在 60℃ 时, 无缝注入 1 μ L (自动注入或“热针注入”), 在 60℃ 时, 保留 2min; 60 ~ 150℃, 20°/min; 150 ~ 280℃, 1°/min; 280℃ 时恒温保持 10min。

毛细管柱: Rtx - 2330 或类似的, 30m × 0.25mm × 0.10 μ m

携带气体: 氮气, 83kPa (0.83bar, 12psi)

GC - 温度系统:

在 60℃ 或 100℃ (依据溶剂来定) 时, 无缝注入 1 μ L (自动注入或“热针注入”), 在 60℃ 或 100℃ (依据溶剂来定) 时, 保留 2min; 至 170℃, 20°/min; 170 ~ 230℃, 3°/min; 230 ~ 270℃ 和 270℃ 时需要 6.5min。

毛细柱: HP Ultra - 2, 25m × 0.20mm × 0.11 μ m

携带气体: He, 110kPa (1.1bar, 15psi)

GC - 温度系统:

在 60℃ 时, 无缝注入 1 μ L (自动注入或“热针注入”), 在 60℃ 时, 保留 2min; 60 ~ 150℃, 20°/min, 150 ~ 230℃, 4°/min, 230 ~ 280℃, 25°/min, 275℃ 恒温保持 5min。

另外, 以下参数也是需要的:

进样缝气流 (Split gas flow): (40 ± 10) mL/min。

净化隔膜气流 (Septum purge flow): 3mL/min。

注入温度: 260℃。

GC/MS—界面温度: 260 ~ 280℃。

为了节省携带气体, 当不使用仪器时, 进样缝气流的流速减小到 < 5mL/min。

自动注射器要求的使用条件为(大致上):

• 溶液 A: 甲苯。

溶液 B: *n* - 己烷。

清洗样品次数:0。

样品抽取次数:5。

样品体积:1 μ L。

溶剂 A 清洗次数:8。

溶剂 B 清洗次数:8。

清洗注射器的溶剂 A 和 B 必须每天更换。溶剂瓶必要时也需清洗。

注射器隔膜在注射 50 次后需更换,或者每周更换一次。玻璃腔内壁在使用 100 次后或者当 GC - 分离效果差时,必须检查其清洁程度。

4.19.9.3 GC/MS 分析

量化时,可使用带有 EI 或 NCI 离子化的 GC/MS。为了检查 GC/MS - 系统的稳定性,每批样品操作前后都需注入校准标样。

GC/MS 系统的操作方法在仪器说明书中有所介绍。

4.19.9.3.1 校准和检测 EI(VG - AUTOSPEC GC/MS)时的条件:

气相色谱:GC/MS 界面,260 $^{\circ}$ C

离子来源:电子碰撞离子源

离子源温度:260 ~ 300 $^{\circ}$ C

最大加速电压:8000V

电能:30 ~ 40eV

稳定物质(Lock substance):Perfluorokerosene(PFK)

在安装毛细管柱时,应将柱口(在 MS 一边)应深入离子源区 1 ~ 2mm。

使用 perfluorokerosene(PFK,沸点范围为 70 ~ 240 $^{\circ}$ C)的 $m/z = 330, 97$ 质量碎片,人工调节仪器使获离子产生能力和质谱分辨能力最佳化。在分辨能力 10,000 时(以 5% 峰谷处 $m/\Delta m = 10,000$ 来定义),对于 500fg γ - HCH,信噪比为应满足 $S/N \geq 3$ 。

质量数标度对于每个 SIM 功能块(单一离子追踪)有可能被自动校准。离子源、质谱分辨能力和质量数标度校准的最佳化由每个 SIM 功能块中的每个 PFK 模块控制。

为了进一步减少辨认错误可能性,检测每个碎片束中的两个质谱(见杀虫剂的 SIM 程序表)。

这种 SIM 程序可以应用于半定量分析。如果需要更高的精确度,一个 ^{13}C - 标记的内标样必须加入每个 SIM 组中,以补偿不同的 SIM 功能块灵敏度的差异。

因为质谱仪都有较大的线性范围,往一个系列的样品中加入一个校准标样就可以了。

4.19.9.3.2 校准

对于每种化合物 i ,与内标物(ISTD)相关的响应因子 Rf_i 由浓度已知的校准标样的分析得到。

$$a_i = \frac{a_{\text{ISTD}} \times A_i}{Rf_i \times A_{\text{ISTD}}}$$

式中: Rf_i ——化合物 i 的响应因子;

a_{ISTD} ——注入的内标物的量;

a_i ——注入化合物 i 的量;

A_i ——化合物 i 的峰面积;

A_{ISTD} ——内标物的峰面积。

4.19.9.3.3 定量

运用在校准中测定的响应因子 Rf_i 、一个数量已知的内标物和定量分析中测得的峰面积,可以计算出每个化合物 i 的量。

$$a_i = \frac{a_{ISTD} \times A_i}{Rf_i \times A_{ISTD}}$$

式中: a_i ——样品中化合物 i 的总量;

a_{ISTD} ——加入样品中的内标物的总量;

A_i ——化合物 i 的峰面积;

Rf_i ——化合物 i 的响应因子;

A_{ISTD} ——内标物的峰面积。

内标的恢复(在样品清洗之前加入的)估计,与在定量之前加入的恢复标样(RSTD)的总量有关。基于恢复标样(RSTD)的相关反应因子(RRF_g),可以通过定量标准分析中的单个ISTD化合物计算出来。

$$RRF_g = \frac{a_{RSTD} \times A_{ISTD}}{a_{ISTD} \times A_{RSTD}}$$

$$Rec.(\%)ISTD = \frac{a_{RSTD} \times A_{ISTD} \cdot 100}{RRF_g \cdot a_{ISTD} \times A_{RSTD}}$$

式中: a_{ISTD} ——萃取前加入的内在标物的量;

a_{RSTD} ——定量前加入的恢复标物的量;

A_{ISTD} ——内在标物的峰面积;

A_{RSTD} ——恢复标物的峰面积。

表 4.21 测 PCB 化合物的 SIM 程序

SIM - function	异构体	¹² C - 块 1	¹² C - 块 2	¹³ C - 块 1	¹³ C - 块 2
1	HCB	283,8102	285,8072	293,8244	295,8214
	PFK	292,9825			
2	TCN	263,9067	265,9038		
	TrCB	255,9613	257,9584	268,0016	269,9986
	TeCB	289,9224	291,9194	301,9226	303,9597
	PFK	280,9825			
3	TeCB	289,9224	291,9194		
	PeCB	325,8804	327,8775	337,9207	339,9177
	PFK	342,9792			
4	PeCB	325,8804	327,8775	337,9207	339,9177
	HxCB	359,8415	361,8385	371,8817	373,8788
	HpCB	393,8025	395,7995		
	PFK	342,9792			
5	HxCB	359,8415	361,8385		
	HpCB	393,8025	395,7995	405,8428	407,8398
	PFK	380,9760			

表 4.22 DDT 化合物的 SIM 程序

SIM - 次序	异构体	¹² C - 块 1	¹² C - 块 2	¹³ C - 块 1	¹³ C - 块 2
1	TCN	263,907	265,904	258,041	260,038
	PFTBA	218,986			
	DDE	246,000	247,997		
	DDD	235,008	237,005		
	DDT	235,008	237,005		
	DDT(control)	246,000	247,997		

所有的质谱碎片及其面积清单在分析后都要打印出来。质谱碎片必须用下列项目评估:

- 是否是干净未受干扰的质谱碎片,有无丢失或特殊信号?
- 是否经过有效的气体色谱分离?
- 正确的保留时间:相对于 OCN 保持时间的相对保持时间偏离不得超过 $\pm 3s$ 。
- 强度比率:计算每种化合物的质谱 1 对质谱 2 的面积比。偏离值应少于理论值的 20%。
- 信噪比是否足够? 即 $S/N > 3$ 。

NCI(HP 5989 GC/MS)的校准 - 监测条件:

- 气相色谱:见 2.4
- GC/MS - 界面:260℃
- 离子源:CI 离子源
- 离子源温度:200℃
- 电能:90 ~ 150eV
- CI - 气压:0.4 ~ 0.6 托(近似值)
- CI - 气:甲烷

仪器参数通过 perfluorotributylamine (PFTBA) 达到最佳化,它有自动和手动调谐两种。为进一步减少错误可能性,检测每种碎片丛中的个质谱线(M 和 M + 2)(见 SIM 程序表)。

因为质谱仪都有较大的线性范围,往一个系列的样品中加入一个校准标样就可以了。履行与 EI GC/MS 相同的分析程序。分析后,将所有的质谱碎片及其面积清单打印出来。

表 4.23 POP 的 SIM 程序(用于指导)

SIM 功能块	异构体	质量 1	质量 2
1	HCH	252.9	254.9
	¹³ C - HCH	262.9	264.9
	Chlordene	263.9	265.9
	¹³ C - 2D - HCH	264.9	266.9
	HCB	282.8	284.8
	¹³ C - HCB	295.8	297.8
	Trifluralin	335.1	336.1
	Heptachlor	299.8	301.8

续表

SIM 功能块	异构体	质量 1	质量 2
2	TCN	263.9	265.9
	Aldrin	329.9	331.9
	Oksychlordane	349.8	351.8
	Heptachlorepoxyde	387.8	389.8
	Trans - Chlordane	407.8	409.8
3	o, p - DDE	245.9	247.9
	PCB 101, PCB - 118	325.9	327.9
	¹³ C - PCB - 118	337.9	339.9
	Dieldrin, Endrin	379.9	381.9
	α - Endosulfane	405.8	407.8
	cis - Chlordane	407.8	409.8
	trans - Nonachlor	441.8	443.8
4	o, p - DDD	245.9	247.9
	p, p - DDE	315.9	317.9
	PCB 105	325.9	327.9
	PCB - 153	359.8	361.8
	¹³ C - PCB 153	371.8	373.8
	cis - Nonachlor	441.8	443.8
5	p, p - DDT	280.9	282.9
	PCB 138	359.8	361.8
	PCB 156	359.8	361.8
6	PCB 156	359.8	361.8
	PCB 180	393.8	395.8
	OCN	401.7	403.7
	¹³ C - PCB 180	405.8	407.8

4.19.10 仪器校准

GC/MS 仪器应该每天校准。例如,通过选定已知数量的成分(如 PCB - 101 那样的成分),每天测定其信噪比,从而控制质谱仪的灵敏度。

4.19.10.1 浓缩标样的控制

每种新的工作标样在取用前都应 与现有标样对比。在过程重现范围内的偏差是允许的。工作标样至少一年控检一次,其参考标样可以是内部比较过的,也可以是通过国际参考实验室鉴定了的。

精确度应在过程的不确定性范围内($\pm 20\%$)。保证恒定标样浓度的方法在第 4.19.8.2 节中的“标样的质量保证”中有所描述。

4.19.10.2 定量分析标样的 GC 注射频率

定量标样应在每个样品系列的 GC - 操作开始时加入。在注入新的定量标样之前,最多能分析 10 个样品。如果样品系列的组成小于 10 个样品,定量标样应在最后一个样品之后注入。控制标样也应随每个样品系列一起注入。

4.19.10.3 控制样品的分析

在这里,没有鉴定过的参考物能用于空气样品中有机化合物的测定。因此,实验室建立一个控制样品是有必要的。这个样品应足够大,它要符合大约 40 个真实空气样品。此样品可用普通方法萃取。萃取物均分成 40 个独立样品,并在 -20°C 下,储存于合适的细颈瓶中。每年,至少应分析这些样品中的 4 个。每种组成(如 HCH , tr-CD 和 PCB-153)中的至少一种成分,其分析结果应标在质量控制表上(QCC, Vogelsang, 1991)。质量控制表能够表示出测量结果长期稳定性的良好概况。

4.19.11 恢复测试

内标样应在开始时加入,恢复标样(e.g. octachloronaphtalene)应在定量即将开始时加入。除此之外,一个种类的每 100 个样品都应用示踪(含 C^{12} 成分)样品或溶剂进行恢复测试。在这个工作,对控制样品和空白样品的分析也是重要的部分。内标样的恢复应该是在 40% ~ 120%。而 C^{12} 示踪组分的恢复值相当于过程的不确定值(例如 $\pm 20\%$),这个不确定值与每种成分的理论添加量有关。对于挥发性成分,如 HCB 或 HCH ,其浓度在体积减少的步骤中趋于减少。对于相应的 C^{13} 示踪成分,其较低的一个恢复限为 20%。

4.19.12 质量保证

4.19.12.1 一般原理

质量保证的目是为了获得已知结果必要的精确度和可塑性。

用来测定在很低浓度环境样品中有机化合物的方法可能包含许多错误的可能性:

- 在采样前后或样品处理过程中,存在丢失或污染。
- 采样后发生了反应或衰减。
- 干扰因素。
- 由于样品母体中存在许多或部分未知数量的有机化合物,检测或量化过程中就可能产生错误。

- 仪器或操作过程中的错误

为了尽可能的消除上述错误,应该做到:

- a. 实验人员必须有足够的能力,每位工作人员必须熟悉操作规程。
- b. 仪器、化学试剂和其他材料必须与实验目的很好地吻合。品质按规定控制并备案。
- c. 操作过程应符合目的,并且需有效、充分地备案;
- d. 应记录每个步骤和程序;
- e. 结果应能完全追踪。

4.19.12.2 管理规程

操作程序

操作程序是每个质量保证措施的基础。它能保证实验室执行的每个步骤的连续性和可信度。他们也是教育、训练新操作员及每个人员继续训练的重要部分。操作程序应该包括下列各项的描述规范:

- 每个工作步骤、常规及所有的仪器、化学药品和工具,从抽取样品到报告都要使用正确的方法(如,该如何叙述结果的“真实性”)。

- 对器具进行校准。
- 所涉及的材料和工作标样的处理。
- 应遵循的操作规程。例如：采样日志，样品操作过程，报告和储藏应遵循的操作规程。

4.19.12.3 采样日志

实验室一旦接受了一个新样品，就应把它记录在样品日记或日志上。日记应包括样品类型、取样位置、取样时间等信息。如必要的话，还需记录储存地点。每个样品应该给定一个独立的样品序号，举例来说：年/序号(99/102)。

4.19.12.4 样品操作过程

当样品注册到样品日记中后，就应确定一种样品操作过程。除了关于样品型号，样品序号和其他信息外，样品处理中重要的步骤应详细记录在日记中，特别是与程序有所偏离的内容。添加标样的数量、电子数据文件的名称和位置也应有所说明。日记中的所有记录都应标记(起首)并注明日期。

4.19.12.5 仪器日志

每个每种分析工具都应有一个仪器日志。在这个日志中，每个样品的操作连同方法，温度程序或其他仪器参数都有记录。如分离不好、“拖尾”等仪器异常也要做记录。此外，仪器灵敏度和个别仪器维护，如注射器隔膜的更换和玻璃腔的清洗，也要做记录。

4.19.12.6 标样日志

每个标样都应有唯一的身份标识。标样应登记在标样日志中。浓度、溶剂、准备时间和容器称重都应记录。容器应在室温下，移取标样前后分别称量，重量和日期应该在日记中记载。装在带毛细口的玻璃容器中的工作标样不须称重。

4.19.12.7 结果的验收

为了得到在有机化合物的鉴定和量化中的一个必要的置信度，以下各项标准应该执行：

- 空白值应与检测限相当或者是少于最低预期浓度的 1/10(对于背景范围样品，例如北极圈，空白值应少于最低期待浓度的 1/5)。另一种办法就是，如果系列包含 5 个以上空白样品，量化的界限可定为空白值的平均值加上 3 倍标准偏差。

- 校准：在多级校准中须对特殊调整进行控制。

- 定性和定量：

——碎片块是否纯净未受干扰，或者是否有特殊或丢失信号的情况？

——气体色谱分离是否充分？

——保留时间：相对于相关的用同位素标记了的定量标样的保留时间，偏差应在 0 ~ 3s 之间。相对于相关的未用同位素标记的定量标样的保留时间，偏差应在 + 2 ~ - 2s 之间。

——信噪比应大于 3:1。

——两个测试的同位素信号比应在理论值(或是标样值)的 $\pm 20\%$ 之内。

4.19.12.8 结果报告

报告应包括：

- 样品身份鉴定、类型和数量
- 操作程序、检测和定量方法
- 检测限结果

- 不确定量

4.19.12.9 保存

下述物品须保存:

- 样品操作过程、采样日志、工具日志、标样日志和报告应该被保存至少 5 年。
- 数据文件在一种适当的媒体上保存 5 年。

色谱图或质谱图的纸质副本不须保存。

4.19.12.10 方法的确定

通常还有些可能的误差会影响结果的质量。要消除所有误差是不可能的,因为许多因素使得样品是不同的,每个程序步骤也有发生误差的内在可能性。因此,方法的确定是个持续的过程。

下列是一些在测量和控制规程中可能发生的较为重要的误差。

a. 采样后的损失:每个样品都要好好包装,如用铝箔和带拉锁的塑料袋,并尽快的送往实验室。如果样品必须储存起来,则要在黑暗中保存。气体样品应在 -20°C 下保存。

b. 样品制备过程和清洗过程中的损失。

c. 采样、储存或制备、清洗过程中造成的污染:见第 4.19.10 章节的“空白值的测定”。

d. 大量未完全知晓的有机物(样品母体)使大气样品中有机化合物的测定变得更加复杂。完全除去这些有机化合物(或样品母体)并不太可能的,有时这会使干扰和错误鉴定的机会增加(见 5.3.2)。

4.19.12.11 空白值的测定

结果的质量控制的一个重要的部分是将已测样品浓度与方法空白值(以样品总数为基础计算)比较。样品的每个新系列的准备和清洗或新的样品类型开始之前,一个空白的样品应该全程序测定。这个样品的结果将会表现出此方法的空白价值。

在含有相同的类型样品的比较大的系列时,为每 30 个真实样品提供一个空白样品(过滤器和 PUFs)已经足够了,除非有其他考虑,否则不需要更多的空白样品。考虑之一是分析意想不到的高浓度样品(超过正常的水平的 100 倍以上)需要分析。每个采样点每年都应进行 2~3 次的野外空白样品检测(表现为包括整个程序的空白值,包括采样、运输、准备和清洗)。

空白值可接受的标准

如果每个待定成分的空白值低于检测限(信噪比大于 3:1)或低于最小期待浓度水平的 1/10,那么空白样品的结果可以接受。对于一个更大的空白样品系列(超过 5 个空白样品),可以用定量极限来衡量。定量水平定义为空白值的平均值加上三倍标准偏差。

4.19.12.12 实验室内部比较的参与

内部比较是确定操作过程的一个重要方法。实验室应尽力参与每种样品类型(气体,沉淀和生物样品)的内部比较,一年至少一次。

4.19.12.13 参考书目

Vogelsang, J. (1991) 质量控制图的规则:运用于对空气中残留杀虫剂的常规分析中。
Fresenius J. Anal. Chem., 340, 384—388。

4.20 空气中多环芳香烃(PAHs)的测定

4.20.1 引言

使用一个大体积取样器采样。粒子形态的多环芳烃(PUF)在一个玻璃纤维过滤片上被收集,更多挥发性的 PAHs 被吸附在放置于过滤片之后的聚亚安酯泡沫塞子(PUF)上。过滤片和塞子在取样之后用环己胺萃取。浓缩后的萃取物用液/液萃取和 HPLC 清洗,然后使用高分辨率的气相色谱法(GC/MS)分析。

4.20.2 设备和工具

4.20.2.1 气相色谱/质谱(GC/MS)

- 自动取样器: Hewlett – Packard 7673 或类似的
- 检测器: Hewlett – Packard 5970 大型选择性检测器(MSD), 5973MSD 或类似的
- 色谱: Hewlett – Packard 5890 或带无缝注射器的相近产品
- GC 柱: 毛细管柱, 25 ~ 30m × 0.25cm, CP – Sil 8CB, SE 52 或相近的, 壁厚 0.1μm
- 综合系统: Hewlett – Packard Pascal 3.2 Chem Station 或类似的

4.20.2.2 液相色谱

- 注射器: 带 2mL 取样环的 Rheodyne 7125
- 柱子: Lichrosorb Si – 60 – 5, 5μm, 4.6mm × 25cm
- 泵: LDC Constametric model III
- 洗涤器: 1000μL, Hamilton No. 1001
- UV 检测器: LDC UVIII 监测器 model 1203
- 溶剂转换阀: Hamilton No. 86414

4.20.2.3 萃取设备(Soxhlet equipmen)

- 抽出器: 60mL, male glass joint 24/29 and female glass joint 34/35
500mL, male glass joint 24/29 and female glass joint 60/48
2000mL, male glass joint 34/35 with flat lid, size 34/35
- 萃取器: 28mm × 80mm, cellulose, Schleicher & Schuell
53mm × 145mm, cellulose, Schleicher & Schuell
60mm × 180mm, cellulose, Schleicher & Schuell
- 冷却器: double surface, 345mm long with male glass joint 34/35
cooler, 260mm long with male glass joint 34/35
cooler, 330mm long with male glass joint 24/29
- 连接器: female glass joint 34/35 to male glass joint 60/48

4.20.2.4 玻璃仪器

- 干燥器: 内径 30cm, 真空连接的盖。
- 微型吸液管: 10, 20, 25, 50, 100μL, < + 0.25%, Brand 或相似的。
- 量筒: 100, 200 和 500mL。
- 巴斯德吸液管: 长 150 和 230mm。

- 样品瓶: 1.5mL(Brown cat No.150900)带聚四氟乙烯螺纹的帽(Brown cat No.150930)
- 圆底烧瓶: 250, 500 和 1000mL, 圆形玻璃接口 24/29; 3000mL, 圆形玻璃接口 34/35。
- 离心管: 15mL, 圆锥形带玻璃塞的 14/15, 以 10mL 为刻度

4.20.2.5 其他仪器

分析天平, 0 ~ 160g, 精密度 $\pm 0.02\text{mg}$ 。

薄的聚乙烯手套, KEBO。

抗溶剂 PE/EVOH/PE 的手套。

有 Teflon 薄膜(不溶)的薄膜真空泵, $2.4\text{m}^3/\text{h}$ 。

金属盒(金属圆筒), 用于活性碳或分子筛过滤器。

微量天平, 容量 3000mg, 精密度 $\pm 1\text{g}$ 。

微孔过滤器, MilliQ 附件, 净水器。

压力阀 GA2(L' Air Liquide), 针形阀, ALG 2B(L' Air Liquide)。

瓷碟

TurboVap 500 预浓缩器, Zymark。

棉纸 Kimwipes, Kimberly - Clark。

超声波浴器

500, 1000 和 3000mL 圆底烧瓶的加热器。

电炉, 50 ~ 500℃。

4.20.3 化学药品和气体

氮, 4.6 99.996%, 氢

液氮(Nitrogen Hydro Ultra), 5.0 99.999%, 氢

活性碳, 粒径 1.5mm, Merck no. 2514

Chrompack 气体干燥过滤器, No.7971

Chrompack 气体氧/炭过滤器, No.7972

分子筛, 粒径 0.5 ~ 2mm, Merck No.5707

丙酮, Merck No.12

氰代甲烷, Rathburn No. RH1016

二乙醚, Rathburn No. RG2013

2,2 - 二甲氧丙烷, Merck No.802936

二甲基甲酰胺, Rathburn No. RG2014

醋酸, Merck No.62

己烷, Merck No.4371

氯仿, Merck No.2445

甲醇, Merck No.6011

硫酸钠, Merck No.6649

PAH - 标样, 见 6.1

RBS 25, 实验室清洁剂

环己胺, Merck No.2817

甲苯, Merck No.8389

4.20.4 仪器和化学药品的清洗

4.20.4.1 玻璃仪器

所有的玻璃仪器在使用之前一定要洗净。仪器置于 2.5% 的 RBS 水溶液中 16h。先用热水冲洗,再用 Millio 水洗净。在一个干净的表面上自然晾干。

4.20.4.2 玻璃纤维过滤片

把 50 个过滤片(Gelman 型 A/E, 142mm)置于铝箔上,在 450℃ 下加热 8h。冷却至室温时,将每个过滤器单个地用铝箔包好。

4.20.4.3 萃取管

把萃取管置于一个装有环己胺的 600mL soxhlet 萃取器中 8h(“一天内”)。在连有真空泵(容量 2.4m³/h, 80kPa(0.8bar), 100℃)的干燥器中干燥。泵的出口连有一个冷凝器,它能浓缩溶液。用铝箔包裹干燥管。

4.20.4.4 取样器

拆除取样器。用温和的清洁剂(2.5% RBS 25 在水中)清洗玻璃、金属部分和垫圈。除了垫圈,所有部件依次用热水,蒸馏水和丙酮冲洗。垫圈用热水,蒸馏水冲洗,不用丙酮。

4.20.4.5 硫酸钠

取 100g 硫酸钠于一个瓷盘中,在 600℃ 下加热 20h。存放在一个 250mL 耐热玻璃瓶中,用紧的螺纹帽封瓶,瓶子上标记清洗日期,最大储藏时间是 1 个月。

4.20.4.6 PUF 塞子

甲苯

在一个 2000mL 的萃取器里用甲苯(Merck no.8389)清洗新的 PUF 塞子,萃取器能同时萃取 8 个塞子。用一个 3000mL 的圆底烧瓶,在萃取器里装满甲苯直至其溢出到圆底烧瓶。添加 ca.500mL 甲苯到圆底烧瓶,安上盖子和冷却器。打开加热器和冷却水,萃取塞子 24h。

丙酮,环己胺

挤出塞子里的甲苯(戴上抗溶解性手套!),将塞子转移至另外一个 2000mL 的萃取器中。依照上面甲苯蒸馏的步骤,往里丙酮,萃取塞子 8h。

最后用环己胺(在新的萃取器里)萃取 8h。

留意! 使用过的塞子(先前在整个清洗程序中都使用过,包括甲苯)按下面所述清洗:

- a. 丙酮萃取液萃取 8h;
- b. 环己胺萃取液萃取 8h。

4.20.4.7 干燥

最后一步萃取后,将塞子中的环己胺挤出。将塞子放进干燥器中,并将干燥器置于 60℃ 的烘箱中,将干燥器和一个真空泵连接起来。干燥 16h 后用铝箔分别包好。将成对的塞子和一过滤片放置于带拉链的塑料袋中,合上拉链。

4.20.4.8 XAD-2

在 timble 中装满 XAD-2,并放入萃取器中,用甲醇、氯化甲烷和二乙醚三种溶剂依次萃取 8h。将湿的吸附剂用铝箔垫着放置于通风橱内直至干燥为止。在 35℃ 的烘烤内干燥一整夜。

4.20.5 气体除杂

4.20.5.1 装气瓶的更换

- 当压力接近 20bar 的时候,气体瓶子一定要更换掉。瓶子压力应该不低于 15bar。
- 在更换 GC 携带气的气瓶前,把 GC 炉的温度调至 50℃ 以下。
- 气体瓶的调换动作要快。在脱离旧瓶前就应准备好新瓶。
- 如果只有一个剩余瓶子在储藏室中,订新的一批。
- 在连接减压装置前,冲洗新瓶上的真空阀两次(ear protection)。
- 紧紧连好减压装置,打开它。
- 用检漏器检漏(Ion Sciences: Gas Check B4 or Supelco: Snoop leak detector)。
- 在空瓶上装真空阀保护帽,把瓶子放进储藏室中。
- 所有瓶子防止摔碎。

4.20.5.2 特殊操作

氮 GC 携带气体的除杂:

- Chrompack 气体净化氧过滤器(用木炭)和 Chrompack 气体净化湿气过滤器依次连在减压阀之后。在交换 5 支瓶子之后或一年之后更换一次。
- 在每个 GC 插入孔的气体线上依次安放二个金属筒。第一个装了活性炭,另一个装入了分子筛。每 3 年和在不规范操作(气体瓶空)之后交换吸附剂。

用于最后的样品吹散和预浓缩的氮气,净化它需使用一个装有活性炭的金属筒。当更换气瓶时就得更换吸附剂。

4.20.6 吸附剂的处理

Chrompack 过滤器在使用之后就丢弃了。

分子筛的再生:把分子筛连同金属筒放入一个 300℃ 的炉子中活化 3 小时,然后用 20mL/min 预先过滤过的氮气冲洗金属筒。

活性炭在使用后丢弃。

4.20.7 分析

取样,萃取,预浓缩和称重方法在第 3.14.4~3.14.7 节中有所说明。

4.20.7.1 内标样的加入

根据样品类型加入内标样,其浓度与样品的预期浓度相当。

4.20.7.2 清洁

萃取物在环己胺和二甲基甲酰胺(DMF)中用液/液分离的方法净化。DMF 和水的混合比为 9:1(DMF 水),如:用 180mL DMF 与 20mL 去离子水配置而成(加入 MilliQ)。

- 从 5.2 来的萃取物(4mL)被转移到 15mL 离心分离管(10mL 一级)。用吸液管加入 (3.2 ± 0.1) mL DMF 水(9:1)。插入管子并摇动。

- 以 2500r/m 的转速离心分离 5min。使用一个 Pasteur 吸液管转移环己胺组分到新的管,同时再向里加 (1.2 ± 0.1) mL DMF 水(9:1)。摇匀,离心分离并且把 DMF/水组分加到点 1 的 DMF/水溶液中。在摇匀后没有乳状液形成,离心分离步骤可以省略。环己胺用后丢

弃。

c. 加入 (5.2 ± 0.2) mL (10 mL 吸液管) 水和 (3.2 ± 0.1) mL 环己烷于 DMF 水组分中 (总共 12.8 mL 在离心分离管中)。摇匀, 离心分离并移出 (但要保留) 环己烷组分。DMF/水组分再一次用 (1.0 ± 0.1) mL 环己烷, 合并 2 个环己烷组分。DMF 水溶液倒掉。

d. 加入 2 mL 水“冲洗”环己烷组分。把环己烷萃出物移到一个新的玻璃容器中, 加入 1/2 茶匙的无水硫酸钠干燥。萃出物移入一个新试管中, 初步浓缩至 0.5 mL。

通常进行到这一步, 样品可以用 GC/MS 分析了。脏的样品可能需要一个特殊的 HPLC 清洁步骤。

4.20.7.3 用 HPLC 法净化样品

净化过的环己烷萃出物, 除了来自背景区的低浓度样品以外, 再用硅柱 (Lichrosorb SI-60-7, 250 mm \times 4.6 mm) 净化。极性胜于未取代的 PAHs 的化合物将会吸附到硅柱上, 然而 PAHs 部分被快速地洗提、收集。紫外线探测器 (UV-detector) 的操作波段在 254 nm 处。硅柱在每个样品之后用氯仿清洗。

在泵和洗提液池之间有一个转换开关, 它能轻易地从一种洗提液换到另一种。饱和环己胺水溶液和氯仿被作为洗提液使用。水饱和环己胺是把几毫升水 (外加 MilliQ) 加入一瓶环己胺中而成的。超声波作用瓶子 30 min。让它自然分离一个晚上, 然后于第二天轻轻倒出环己胺到另外一个瓶子中。

启动:

a. 打开检测器。把灵敏度调到 2.048 个吸光度单位。

b. 打开抽气泵, 把挡开到 1 mL/min。检查管中有没有空气。

如果有空气的话, 拆开柱子, 把系统中的空气排出再连接仪器。

c. 用环己胺冲洗柱子几分钟。打开记录仪, 并检查基线是否稳定。记录仪设置为 10 mV 和 30 cm/h。

d. 注射萘和六苯并苯 (Coronene) 标准混合物 1 mL (1000 μ L 注射器), 并且把注射点标记在记录纸上。洗提混合物。测量从注射点到萘出现峰值处的距离和注射点到六苯并苯峰值结束处的距离。

用萘开始值 90% 和到六苯并苯结束值 125% 的区间来收集 PAH 组分。

样品的净化:

a. 打开泵 (1 mL/min) 和记录仪并且用一个干净的注射器注入样品。把注入点在记录纸上作个标记

b. 在上小节测量得到的区间, 把收集的 PAH 组分放在一个 15 mL 的离心管中。

c. 转换至氯仿洗提液池并且把流量增加到 2 mL/min。

d. 在冲洗大部分的硅柱吸附的混合物 (约 5 min) 之后, 转回到环己胺这边。当基线到达以前相同的水平时, 系统可以进行下一个注射了。

e. 在清洗了 10 个样品之后, 用 5.3.1.1 介绍的方法注入一个新的标样。

f. 首先使用 Turbo Vap, 然后使用温和的氮气流预浓缩收集到的组分。避免将样品蒸干。

4.20.7.4 色谱柱的清洗

随着时间, 色谱柱的分离效果将会变差, 此时就需对它进行清洗。制备甲醇/水 1:1 的

混合物(50%体积的水)和甲醇/水 19:1(5%的水)和己烷/醋酸/二氧化丙烷 44:5:1(88%体积的己烷,10%体积的醋酸和 2%体积的二氧化丙烷)。以 2mL/min 的流量使用下列各项溶剂。

- a. 氯仿 ca 5min
- b. 甲醇 ca 5min
- c. 1:1 甲醇/水 ca 30min
- d. 甲醇 ca 5min
- e. 氯仿 ca 5min
- f. 甲烷/乙酸/二氧化丙烷 44:5:1 ca 20min
- g. 氯仿 ca 5min
- h. 含水 5%的甲醇 ca 5min
- i. 氯仿 ca 5min
- j. 用水饱和的环己胺溶液直到基线稳定。

4.20.8 标度和定量

4.20.8.1 PAH 标样

标样应尽可能地纯净,并且如果可能的话,还须通过鉴定。

经 Community Bureau of Reference (BCR)鉴定了的标样:

	纯度(%)
荧蒽	99.49
芘	99.75
苯基[ghi]荧蒽	99.4
苯基[a]蒽	99.78
屈	99.20
三苯	99.77
苯基[a]蒽	99.5
苯基[b]荧蒽	99.5
苯基[j]荧蒽	99.5
苯基[e]芘	99.0
苯基[a]芘	99.3
茚基[1,2,3-cd]芘	99.8
二苯基[a,c]蒽	99.5
苯基[a,h]蒽	99.8
苯基[ghi]二萘嵌苯	99.0
六苯并苯(Coronene)	99.83

日本 Tokyo Kasei Kogyo, Ltd. 的标样:

	纯度 (%)
联苯	> 99
芴	> 99

菲	Zone Refined, 30 passes
蒽	Zone Refined, 30 passes
芴	Zone Refined, 30 passes

德国 Dr. Ehrendorfer GmbH 制造的标样:

纯度(%)

硫芴(Dibenzothiophene)	99.7
----------------------	------

德国 Promochem GmbH, Wesel, 公司制造的标样:

Purity (%)

萘	99.8
1-甲基萘	97
2-甲基萘	98
二氢萘	99.8
3-甲基菲	99.8
2-甲基菲	99
2-甲基蒽	> 99
9-甲基菲	99.9
苯基[b]芴	99.5
戊基[cd]芘	99
蒽嵌蒽	> 99
二萘嵌苯	99.6
二苯基[a,e]芘	99.8
二苯基[a,i]芘	99.9
二苯基[a,h]芘	99.8

美国 Chem Service, Inc., West Chester 的标样:

纯度(%)

1-甲基菲	99.5
氧芴	98
苯基[a]芴	99
1-甲基-7-异丙基菲	85
苯基[k] 1-甲基-7-异丙基菲	99.0

加拿大 C/D/N Isotopes Inc. 制备的标样:

纯度(%)

2-甲基萘-D ₁₀	99.3
萘-D ₁₀	99.7
蒽-D ₁₀	99.3
荧蒽-D ₁₀	98.8
芘-D ₁₀	99.9
苯基[a]蒽-D ₁₀	99.1
苯基[e]芘-D ₁₂	99.6

苯基[ghi]二萘嵌苯 - D₁₂ 99.1

4.20.8.2 主要的标样

下列化合物可能包括在主要标样中:

萘	苯基[ghi]荧蒹
2-甲基萘	Syklopenta[cd]芘
1-甲基萘	苯基[a]蒹
联苯	屈
联苯	三亚苯基
芴	苯基[b]荧蒹
氧芴	苯基[j]荧蒹
芴	苯仰基[k]荧蒹
硫芴	苯基[a]荧蒹
菲	苯基[e]芘
蒹	苯基[a]芘
3-甲基菲	二萘嵌苯
2-甲基菲	茚并[1,2,3-cd]芘
2-甲基蒹	二苯基[a,c]蒹
9-甲基菲	二苯基[a,h]蒹
1-甲基菲	苯基[ghi]二萘嵌苯
荧蒹	蒹
芘	六苯并苯
苯基[a]芴	二苯基[ae]芘
1-甲基-7-异丙基菲	二苯基[ai]芘
苯基[b]芴	二苯基[ah]芘

用微量天平称重。戴上手套和防尘面罩。刮刀和其他工具在使用前要用甲苯洗净。所有化合物都称量完毕后,使用巴斯德吸液管和甲苯把他们移到 25mL 的定容细颈瓶中。加液至细颈瓶刻度线,用超声波至所有的 PAH 都溶解完全。计算每种化合物的精确浓度($\text{ng}/\mu\text{L}$)。单个化合物的浓度应在 $(15 \pm 10)\text{ng}/\mu\text{L}$ 的范围内。这与每个个体化合物 $(300 \pm 100)\mu\text{g}$ 是相符的。

把混合物移入贴标签的小瓶里,用带聚四氟乙烯螺纹的瓶帽盖好。称量瓶子并存放在冷藏室中。

4.20.8.3 内标样

下列化合物可能包含在内部标样中:2-甲基萘 - D₁₀(ISTD I),芴 - D₁₀(ISTD II),蒹 - D₁₀(ISTD III),芘 - D₁₀(ISTD IV),苯基[a]蒹 - D₁₂(ISTD V),苯基[e]芘 - D₁₂(ISTD VI),苯基[ghi]二萘嵌苯 - D₁₂(ISTD VII)。

用 6.1.1 介绍的方法称量 1mg ISTD I, II, III, IV 中的钙和 0.5mg ISTD V, VI, VII, 并且移入一个 25mL 的定容瓶中,加入环己胺至刻度线。浓度范围在 $20 \sim 40\text{ng}/\mu\text{L}$ 。把混合物移入贴标签的小瓶里,用带聚四氟乙烯螺纹的瓶帽盖好。称量瓶子并存放在冷藏室中。

转移 1mL 到一个样品瓶中,把瓶子贴上标签作为工作标样。无须称量瓶重,把它存放

在冰箱内。

4.20.8.4 恢复标样

荧蒽 - D₁₀ 可以用来作为恢复标样使用。称量 1mg, 移入一个 25mL 的定容瓶中, 加入环己胺至刻度线, 方法见 6.1.1。把混合物移入贴标签的小瓶里, 用带聚四氟乙烯螺纹的瓶帽盖好。称量瓶子并存放在冷藏室中。

转移 1mL 到一个样品瓶中, 把瓶子贴上标签作为工作标样。无须称量瓶重, 把它存放在冰箱内。

4.20.8.5 定量标样

将盛有主要标样、内在标样和恢复标样的细颈瓶从冰库中取出来, 放在室内室温融化。使用铝箔保护细颈瓶让它免受日光的照射。除去箔, 用超声波作用细颈瓶 5min。检查所有的 PAH 是否都已溶解。如果依然看得见晶体的话, 重复使用超声波。检查细颈瓶的重量损失而且用溶剂补充最终的损失。使用一个 2mL 吸量管移取 2mL 主要标样到一 50mL 定容瓶中。再移取 1mL 内在标样和 2mL 恢复标样到相同的瓶内。用环己胺定容至刻度线。把混合物移入贴标签的小瓶里, 用带聚四氟乙烯螺纹的瓶帽盖好。称量瓶子并存放在冷藏室中。

转移 1mL 到一个样品瓶中, 把瓶子贴上标签作为工作标样。无须称量瓶重, 把它存放在冰箱内。

4.20.8.6 控制标样

这种标样是用来检测 GC/MS 定量的性能(见 6.2.4 章)。标样可能含有下列化合物:

联苯

菲

荧蒽

苯基[a]蒽

苯基[e]芘

苯基[g hi]二萘嵌苯

首先用 6.1.1 介绍的方法制作一个原始标样。称取每种化合物(300 ± 100)μg, 并在一个 10mL 的定容瓶中用环己胺溶解。给定容瓶贴上标签, 称重并存放在冰箱内。

工作溶剂用 6.1.2 介绍的方法制备。1mL 原始标样在一个 50mL 的定容瓶中用环己胺稀释至 50mL。把它冷藏保存。

转移 1mL 至一个 2mL 的样品瓶中。给它贴上标签, 用作为工作标样。无须对它称重。存放在电冰箱内。

4.20.8.7 保留标样, HPLC

这种标样是用来在 HPLC 净化前测试保留时间。

把 5mg 萘及 10mg 六苯并苯溶解在 100mg 的环己胺中。浓度为每毫升含 50μg 萘和 100μg 六苯并苯, 把它存放在冰箱内。

4.20.9 分离和定量

使用气相色谱法(GC/MS)分析样品萃取物。化合物依照他们的保留时间和分子量识别, 并用内标物定量。

4.20.9.1 GC 分离法

4.20.9.1.1 GC 的条件

- 柱子: CP-Sil 8CB, 25m × 0.25mm × 0.12μm 壁厚或与之近似的
- 注射器温度: 300℃
- 温度程序: 50 ~ 100℃下 20℃/min., 100 ~ 300℃下 10℃/min, 300℃时 5 ~ 10min
- 携带气, 氮: 85 kPa
- 分离气流(Split gasflow): (40 ± 10)mL/min.
- 取样体积: 1μL 无缝隙的, (自动取样器或“热针”注射器)

4.20.9.1.2 自动取样器的条件

- 溶剂 A: 甲苯
- 溶剂 B: 环己胺
- 样品洗涤次数: 0
- 取样次数: 6
- 取样体积: 1μL
- 溶剂 A, 清洗次数: 6
- 溶剂 B, 清洗次数: 6

清洗注射器的溶剂 A 和溶剂 B 必须每天更换。

4.20.9.2 质谱(MS)

电子碰撞离子化(EI)在此需要使用。在每个样品系列之前和每 10 个样品之后注射定量标样。

EI 的 MS 条件(MSD 5970 和 MSD 5973):

- GC/MS 界面: 290℃
- 电能: 70 eV
- 校准化合物: Perfluorotributylamine (PFTBA)

自动调谐 (“Autotune”), 或利用 PFTBA 在 m/z 69.0, 219.0 的 502.0 处的碎片来手工调节, 使质谱刻度和质谱滤波器(四极)的传输最佳化。质谱的分辨率, 质谱信号的半宽: 0.55 ± 0.03。质谱的校准为 ± 0.05 amu。

表 4.24 所列的 SIM 程序可能在定量过程中需要使用。

表 4.24 SIM 程序

SIM 功能块	化合物	质 量
1	拉扶他灵(Naphtalene)	128.1
	2-甲基拉扶他灵	142.1
	1-甲基拉扶他灵	142.1
	d ₁₀ z-甲基拉扶他灵	152.1
	联苯	154.1
2	二氢茚	152.1
	茚	154.1
	d ₁₀ 茚	164.1

续表

SIM 功能块	化合物	质 量
3	氧芴	168.1
	芴	166.1
	硫芴	184.1
	菲	178.1
	蒽	178.1
	d ₁₀ 蒽	188.1
	3-甲基菲	192.1
	2-甲基菲	192.1
	2-甲基蒽	192.1
	9-甲基菲	192.1
	1-甲基菲	192.1
4	荧蒽	202.1
	d ₁₀ 荧蒽	212.1
	芘	202.1
	d ₁₀ 芘	212.1
	苯基[a]芴	216.1
	蒽烯	234.1
	苯基[b]芴	216.1
5	苯基[ghi]荧蒽	226.1
	芘基[cd]芘	226.1
	苯基[a]蒽	228.1
	d ₁₂ 苯基[a]蒽	240.1
	屈/三亚苯基	228.1
6	苯基[b/j/k]荧蒽	252.1
	苯基[a]荧蒽	252.1
	苯基[e]芘	252.1
	d ₁₀ 苯基[e]芘	264.1
	苯基[a]芘	252.1
	二萘嵌苯	252.1
7	茚[1,2,3-cd]芘	276.1
	二苯基[a,c/a,h]蒽	278.1
	苯基[ghi]二萘嵌苯	276.1
	d ₁₀ 苯基[ghi]二萘嵌苯	288.1
	蒽嵌蒽	276.1
	六苯并苯	300.1
	二苯基[a,e]芘	302.1
	二苯基[a,i]芘	302.1
	二苯基[a,h]芘	302.1

如果化合物的浓度值出现在检测仪的最大检测限以外,这些化合物的定量可来自化合物中的同位素¹³C的信号,用一个比表中显示数字稍微高的质谱段检测。

4.20.9.3 定量

4.20.9.3.1 相关的响应因子 RRF_i,是在分析了已知浓度的定量标样之后,根据内标样

(ISTD)相关的单一化合物计算出来。

$$RRF_i = \frac{a_{ISTD} \cdot A_i}{a_i \cdot A_{ISTD}}$$

式中: RRF_i ——化合物 i 的相关响应因子;

a_{ISTD} ——注射的内在标样的量;

a_i ——注射的化合物 i 的量;

A_i ——化合物 i 的峰面积;

A_{ISTD} ——标样的峰面积。

4.20.9.3.2 以相关响应因子、相关反应物为基础的,加入内在标样的量和化合物 i 的峰面积为基础进行样品定量。

$$a_i = \frac{a_{ISTD} \cdot A_i}{RRF_i \cdot A_{ISTD}}$$

式中: a_i ——样品中化合物 i 的量;

a_{ISTD} ——加入的内在标样的量;

A_i ——化合物 i 的峰面积;

RRF_i ——化合物 i 的相关响应因子;

A_{ISTD} ——内在标样的峰面积。

在定量之前,检查色谱可能发生的干扰,矫正保留时间。

4.20.9.3.3 内标的恢复(在样品清洗之前加入的)估计,与在定量之前加入的恢复标样(RSTD)的总量有关。基于恢复标样(RSTD)的相关反应因子(RRF_g),可以通过定量标准分析中的单个 ISTD 化合物计算出来。

$$RRF_g = \frac{a_{GSTD} \cdot A_{ISTD}}{a_{ISTD} \cdot A_{GSTD}}$$

$$Rec.(\%)_{ISTD} = \frac{a_{GSTD} \cdot A_{ISTD} \cdot 100}{RRF_g \cdot a_{ISTD} \cdot A_{GSTD}}$$

式中: a_{ISTD} ——萃取前加入的内在标样的量;

a_{GSTD} ——定量前加入的恢复标样的量;

A_{ISTD} ——内在标样的峰面积;

A_{GSTD} ——恢复标样的峰面积。

4.20.9.4 GC/MS 分析

a. 在每个样品系列之前定量标样被注射两次。第一注射是用来浸润注射器,并非用于定量。

b. 至少每 10 个样品之后注射一次定量标样。

c. 最后注射的必须为定量标样。

4.20.9.5 检测限

检测限定义为噪音水平的 3 倍(化合物的信号/噪声 = 3:1),如图 4.12 所示。

对于室外空气,检测限通常以 pg/m_3 为单位报告。检测限依据样品中浓度水平、样品体积、样品萃出物的纯度、在净化和预浓缩中的样品损失等不同因素而改变。

S: Peak height
N: Noise

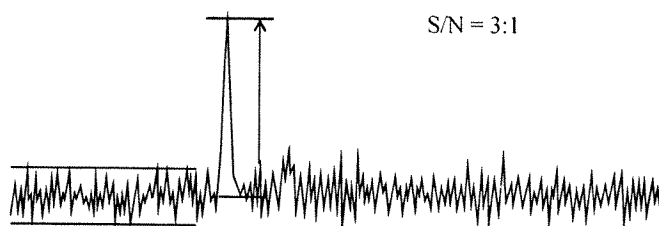


图 4.12

S—峰高; N—信息

4.20.10 质量保证

4.20.10.1 样品的接受和保存

新进的样品一定在一本样品日志中登记日期、样品序号和在整个的分析期间跟随样品的分析形式。

一个净化过后预备进行 GC/MS 分析的样品提取物可以在分析之前储存于冰库中 6 个月。

4.20.10.2 标准混合液

溶解于环己胺中的 PAHs 能在冷藏室(黑暗的)中稳定保存数年。主要标样,定量标样,内在标样,控制标样和恢复标样必须保存在冷藏室($\leq 18^{\circ}\text{C}$)中。为重量损失而进行的重量控制和重量校正必须有所记录。最长保存时间是 5 年。

工作溶液保存在冰箱($4 \sim 6^{\circ}\text{C}$)中,不必要进行重量损失控制。最长保存时间是 6 个月。

所有的新标样必须用旧的标样对其进行检验,浓度偏差应在 $\pm 10\%$ 以内。

4.20.10.3 控制标样

为检验 GC/MS 定量分析,必须对一个控制标样进行分析。该标样覆盖了要被定量的 PAHs 的所有挥发范围。

必须在每 20 个样品后分析一次控制标样,当分析样品少于 20 个时,可以每 14 天分析一次控制标样。对于长时间没有任何检测活动的情况(数月),标样必须每月分析一次。

必须有能反映出每个化合物各自的结果和最后 10 次分析结果平均值的图表。

4.20.10.4 内在标样的恢复

在 GC/MS - 分析之前,一个恢复样品得加入到样品中去,加入的量根据加入的内在标样的量决定。

内在标样的恢复应该在下列界限之中:

ISTD II > 10 到 100%

ISTD III, IV > 20 到 100%

ISTD V, IV, VII: > 30 到 120%

因为双环 PAHs 的结果是不确定的,而且这些化合物的响应值很低,因此对于 ISTD I 没

给出界限。

如果恢复值超出了界限范围,有关这个结果的注释必须在分析报告中给出。低的恢复值可能是由净化和预浓缩期间的损失引起的。其结果相对于正常的恢复值的结果来说较不可靠。

过高的恢复值可能是 ISTD 信号的干扰引起的。在这个情况下,定量应该用另一种在正常恢复值范围的 ISTD。

4.20.10.5 空白

空白测试一定使用完全的方法并且用干净的过滤器和 PUF 塞子进行操作。2 个未使用过的塞子和 1 个未暴露过的过滤器要当作普通样品一样对其进行萃取和分析。这个步骤至少要在每 20 个样品之后做一次。

4.20.10.6 结果的控制

为了得到满意的定性和定量结果,以下规则必须遵守:

- 干净未受干扰的质量碎片谱
- 充分的 GC 分离
- 正确的保留时间。相对于定量标样中化合物的保留时间,时间偏差应在 $\pm 3s$ 以内。
- 信噪比应为 $> 3:1$
- 空白值应该比样品中的最低预计值还低 10 倍。

4.21 化学组分

4.21.1 引言

气溶胶团的无机部分主要由硫酸盐、铵和硝酸盐微粒构成。其他离子在无机成分中所占的比重很少。我们建议测量所有常见的可溶性阳离子:钠、钾、钙、镁和氯化物。用 EMEP 气溶胶过滤器过滤硫酸盐、硝酸盐和铵,用离子色谱仪对其进行分析(见 3.2 章节),应该能获得每日的常见阳离子和氯化物的浓度。

我们推荐的测量程序也包括 EC/OC 测量法。碳元素构成气溶胶的 30%,包含元素碳和很多不同的有机碳化合物。我们建议每个站点从实验开始阶段,每星期至少测定一个样品的 EC 和 OC 数量。虽然对(部分)有机成分非常感兴趣,但这往往是一个需要应用先进实验室设备和相当复杂的化学程序的研究活动,并不适用于所有的 EMEP 采样点。

4.21.2 萃取

为了从 PM 过滤片中萃取出水溶性组分,我们建议使用打孔机(punch)来精确移走采样过滤片的暴露部分。应该选取适当的直径使得类似的副样本可以用来测定元素碳和有机碳。适宜的尺寸形状为直径 3~5cm 的圆形打孔机。萃取容积至少为 10mL。过滤片被放置在试管内,加入去离子水,试管应当放在超音速浴室中至少 30min 以获得彻底的萃取。使用石英或者其他纤维过滤器时,谨防不要因为不必要的搅动弄坏过滤片,因为溶液中的松散的纤维会使得离子色谱不能顺利进行。萃取物的过滤是必不可少的。如果要用例如 ICP-MS 那样的方法来测定重金属,我们有必要采用酸性萃取装置,详见 3.11.5 章节。

4.21.3 无机组分的测定

化学形成主要包括样品过滤器中硫酸盐、硝酸盐、铵和其他水溶性离子的测定,后者也包括海盐(它对西欧海滨地区 PM_{10} 有显著贡献)。气溶胶中硫酸盐、硝酸盐、和铵离子通常按 EMEP 测量程序进行测定,使用离子色谱法来测定这些过滤萃取液中的水溶性离子的同时,也能提供有关钠、钾、镁、钙和氯化物的数据(尤其是采取 4.1 ~ 4.6 小节的采样建议时, Tørseth et al. 1999)。

4.21.4 重金属的测定

重金属在微粒团质量中不占显著比重,仅仅为了质量闭合而对这些成分进行测量也是不重要的。但是,气溶胶作为重金属的载体起很重要的作用。微粒中重金属的采样方法见 3.11 节,分析方法见 4.17。另外,重金属可以使用 PIXE 和 INAA 来测定,这个将在 4.21.7 矿物尘埃一节中详细介绍。

4.21.5 EC/OC 的测定

对气溶胶微粒中元素碳和有机碳的定量十分重要。EC 和 OC 的比值通常是研究空气团来源的一个有价值工具。元素碳呈现为小的烟球链状集合,并且对过滤器上收集的材料有少量吸附。不过这种少量的吸附取决于碳颗粒的分布,也与碳颗粒和气溶胶微粒、采样过滤片中的其他物质的联合方式有关。因此,测量 EC 的光学方法是半量化的,校准因子也随情况不同而变化。见例子(Liousse 和 Jennings, 1993)。

测定元素碳的推荐方法是:将样品连续挥发和氧化,直接测定产生的 CO_2 ,也可以待其转变成 CH_4 时用火焰离子化检测器(FID)测定。这个程序同时给出总碳量,可以通过计算气溶胶微粒中有机碳含量推测出有机物的量。这种方法仍然有缺陷,尤其是有机化合物的不完全去除和炭化,将会导致对 EC 过高的估计。为了弥补这个缺点,建议在 OC 挥发的最后阶段对过滤片进行暗色化的光学检测(Chow et al. 1993; Huntzicker et al. 1982)。这种方法目前是 USEPA 程序的一部分,而且 Birch and Cary (Birch and Cary, 1996)所提及的设备已经有商业供应了。CCC 化学协调合作中心可以分析石英纤维过滤片上收集到的样品,在欧洲的其他实验室同样可以使用该仪器。我们推荐使用的将有机碳转化成总有机微粒质量的转化因子是 1.4。

对气溶胶微粒样品中有机组分的进一步化学分析在现阶段还是个过分要求,虽然对水溶性有机气溶胶团及其中某些详细组分的测定已经有所进展。通过气相色谱或其他可取的方法,选定某些化合物进行定量,由于单个化合物的数量十分庞大,因此化学分析应通过对这些标志性化合物的测定来进行,这些化合物预示着某些特殊群或者特定的排放源(如木头的燃烧)。

4.21.6 OC 成分的化学特性

高效液相色谱仪和质谱分析仪的组合可以鉴别出未知化合物,所需剂量仅 1ng。通过精确的质量测量,可以计算出未知物的元素构成。通过 HPLC 获得的保留时间,相对应的紫外光谱,质谱中同位素比例,这些信息的组合能够使我们了解其元素构成。市场可获得的化

学资料库可以使气溶胶样品中的未知化学成分得到鉴别。基于其可溶性,颗粒物质能够被划分为水溶性有机碳成分(WSOC)和非水溶性有机碳成分(WINSOC)。依据 Zappoli 及其合作者(Zappoli et al. 1999),非水溶性有机碳成分可以进一步划分为溶剂可萃取极性有机物(SEPOC)和溶剂可萃取非极性有机物(SENOC)以及不可萃取有机物(NEC)。

Alkylchloroformates 的衍生物有助于微量元素的分析。Alkylchloroformates 具有独特的性质,它能同时派生出很多极性化合物:苯酚类,有机酸类,羧基酸类,胺类等。Alkylchloroformates 的衍生物可用来获取下面步骤所需的补充样品。

对于极性有机化合物,可以用下面的样品制备和分析方法:

- 微粒中有机组分的分子粒度分布可以由 LC/MC 获得,这项工作要通过高分辨凝胶渗透色谱仪帮助完成。

- LC/MC 用于高碳含量的微粒中强极性有机化合物的极性鉴别。这种方法是源描述的重要手段。

- 为了最优化产量和效率,比较不同溶剂萃取方法的萃取物含量。

- 将传统的派生法和 GC-MS 分析法(高清晰度的 MS)同改进的方法作比较,得出比较信息用作质量保证。

- 对于微粒萃取液中强极性有机化合物,发展基于 alkylformates 的一般的派生程序。

为了区别水溶性 OC 和非水溶性 OC 化合物,可以采用如下技术:

- a. 用水进行温和的过滤片清洗,形成水溶性组分和非水溶性组分。

- b. 将留在过滤片上的非水溶性成分烘干,分成两部分。一部分作为纤维素分析,另一部分用氢氧化钠进行萃取,进行两次萃取,氢氧化钠的浓度渐增,这样做是为了获得腐蚀酸和胡敏素组分。以上都要依据 Havers et al(Havers et al.1998)的程序来完成。腐蚀酸和胡敏素组分的定量值可以通过微量燃烧分析获得。燃烧方法见 Puxbaum et al(Puxbaum et al.2000)。

- c. 水溶性成分经过两次固体萃取被分成三部分:低极性化合物(脂肪酸,脂肪醛,脂肪醇,酯),强极性化合物(二羧基酸和其他多功能化合物),以及微分子水溶性化合物(棕黄酸)。弱极性和强极性化合物可以由 Limbeck 和 Puxbaum 给出的方法测定(Limbeck and Puxbaum, 1999)。微分子组分的测定则通过上面提及的微量燃烧技术进行。

4.21.7 矿物尘埃的分析

矿物尘埃在微粒质量中占很大的成分,为了得到总质量,这部分的测定非常重要。空气污染的监测主要集中在人为的污染源,由于矿物尘埃主要来源于自然界,传统上矿物尘埃一般都没有被测定(即使空气尘埃是土地利用和人类活动的间接结果)。矿物尘埃源于地球外壳,它主要由硅酸盐、硅的氧化物、铝和铁构成。矿物尘埃在颗粒物之中的相对重要性取决于地点,季节和颗粒大小,主要集中在粗糙部分。基于不同的来源,会有很大的地区差异。例如撒哈拉沙漠的尘埃在欧洲南部的 PM_{10} 浓度中占很大比重。

矿物尘埃的可溶性较低,因此很难使用如 ICP-MS、ICP-AES、AAS 等等这些仪器来进行分析。必须使用氢氟酸之类的强溶剂才能够溶解硅之类的元素。但是这种溶剂对很多仪器来说都是不可用的,需要特别的预防措施。因此通常用 XRF, INAA 和 PIXE 这些技术来分析矿物尘埃,见表 4.25。这些技术有个主要优点是样品能够从过滤片中直接分析,避免

了在使用溶剂技术时,出现是否所有物质已溶解这种不确定性问题。使用 PIXE、INAA 或 XRF 的另外一个优点是多元分析,从而可以得到颗粒物中重金属的浓度信息。

表 4.25 用于分析矿物尘埃的分析方法

分析方法	缺 点	优 点
质子感应 X 射线发射分析(PIXE)	要求太高	灵敏,多元分析
中子活化分析(INAA)	要求太高,无法分析硅,消耗时间	灵敏,多元分析
X 射线荧光分析法(XRF)	对硅有较高的监测限,吸收	多元分析
X-ray 衍射分析法(XRD)	不灵敏	混合成分
显微镜方法	难以定量	颗粒特性

对于尘埃分析,质子感应 X 射线分析(PIXE)和中子活性分析(INAA)是很好的分析手段。但是它们都是要求很高的方法,分别需要质子和中子加速器,对于大多数的实验室来说,X 射线荧光分析法(XRF)更为容易接受,但其灵敏度更低。技术中的相关理论可以在很多书中找到(见 e.g. a review by Török et al, 1996),这里不再赘述。详细的分析描述也不再赘述,因为这取决于设备本身,并且制造商的使用手册会给出标准的操作程序。

分析矿物尘埃含量的主要问题是许多分析技术对硅元素都很不灵敏。PIXE 是唯一被证明适用于该元素的方法。根据已知的地壳构成,通过分析铝或者铁元素可能估算出样品中地壳成分的质量(Mason, 1966)。由于受到一些地壳元素富集源的影响,我们应该假设矿物尘埃的化学组成是不固定的(Rahn, 1976 and 1999)。

X 射线荧光分析可用于元素周期表上第一行的所有元素,它的检测限依不同元素而不同,对于 49 种元素中的 44 种,其值为 $20 \sim 200 \text{ ng/cm}^2$ (Willeke and Baron, 1993)。可以使用两种不同类型的设备,波长分散仪(WD-XRF)和能量分散仪(ED-XRF)。ED-XRF 提供多种元素的同步测量。而 WD-XRF 通常一次测量只能测量一种元素。后者对低原子序数的元素有较低的检测限,并且具有比 ED-XRF 更好的光谱分辨率,ED-XRF 中存在干扰和线重叠问题(Claes et al, 1998)。基态的和发射态的 X 射线的吸收是个问题,但是如果沉积比较少,X 射线不会被母体吸收,浓度转化也会相对简化。过滤片同样会吸收 X 射线,薄膜过滤片将气溶胶收集在表面,同其他将气溶胶收集在材料中的过滤片相比有更好的特性。为了使本底散射最小化,最好采用低质量的过滤片,通常使用聚四氟乙烯薄膜过滤片。不能使用玻璃纤维过滤器,因为它有较高的吸收性并且不能检测硅元素。也可使用核孔过滤器(Willeke and Baron, 1993; Claes et al., 1998)。粒子尽量小些,而且沉积应该尽量均匀。对于只能使用过滤片很小一部分的 PIXE 技术,要求将更为严格。PIXE 不同于 XRF, XRF 以 X 射线荧光作为激发源,而 PIXE 使用高能质子。应当使用核孔过滤片,因为聚四氟乙烯过滤片中的氟化物会对 PIXE 分析产生影响。该技术的细节问题可以参见 Maenhaut(1987)的描述。在检测限制方面,INAA 与 PIXE 相类似,INAA 适合用于测量样品中的大量元素(Willeke 和 Baron, 1993)。INAA 的优点是几乎没有母体效应、自身吸收和干扰。它也可用于分析高浓度、成分多样的样品,缺点是需要核反应堆和特殊技术。

X 射线衍射法(XRD)的使用取决于浓度水平。XRD 的优点在于,它能给出矿物质的构成,前面提到的几种元素分析方法都没有这项功能。XRD 最重要的用途是用于检测硅(Lodge, 1989)。这种技术的问题在于灵敏度较低,对于背景值采样点,浓度水平通常都偏低。为了提高较低的峰强度和背景值比,通常将尘埃沉积在银过滤片或者硅(510)板上

(Queralt et al., 2001)。

显微镜是区分粒子中各种矿物质的很有用的工具。但是,在实际应用中,很难用于定量。

4.21.8 参考书目

Birch, M.E. and Cary, R.A. (1996) Elemental carbon – based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust. *Aerosol Sci. Technol.*, 25, 221 – 241.

CEN (1998) Air quality. Determination of the PM10 fraction of suspended particulate matter. Reference method and field test procedure to demonstrate reference equivalence of measurement methods. Brussels (EN 12341).

Chow, J.C., Watson, J.G., Pritchett, L.C., Pierson, W.R., Frazier, C.A. and Urcell, R.G. (1993) The DRI thermal/optical reflectance carbon analysis system: description, evaluation and application in U.S. air quality studies. *Atmos. Environ.*, 27A, 1185 – 1201.

Claes, M., Gysels, K., van Grieken, R. and Harrison, R.M. (1998) Inorganic composition of atmospheric aerosols. In: *Atmospheric particles*. Ed. by R.M. Harrison and R. van Grieken. Chichester, Wiley. p. 95 – 146.

Havers, N., Burba, P., Lambert, J. and Klockow, D. (1998) Spectroscopic characterisation of humic – like substances in airborne particulate matter. *J. Atmos. Chem.*, 29, 45 – 54.

Huntzicker, J.J., Johnson, R. Lo., Shah, J.J. and Cary, R.A. (1982) Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosol by a thermal – optical method. In: *Particulate carbon. Atmospheric life cycle*. Ed. by G.T. Wolff and R.L. Klimisch. New York, Plenum. p. 79 – 88.

Limbeck, A. and Puxbaum, H. (1999) Organic Acids in continental background aerosols. *Atmos. Environ.*, 33, 1847 – 1852.

Liousse, C. and Jennings, S.G. (1993) Optical and thermal measurements of black carbon aerosol in different environments. *Atmos. Environ.*, 27A, 1203 – 1211.

Lodge Jr., J.P. (1989) *Methods of air sampling and analysis*. 3rd ed. Chelsea, Mi: Lewis.

Maenhaut, W. (1987) Particle induced X – ray emission spectrometry: An accurate technique in the analysis of biological, environmental and geological samples. *Anal. Chem. Acta*, 195, 125 – 140.

Mason, B. (1966) *Principles of geochemistry*. 3rd ed. New York, Wiley.

Puxbaum, H., Rendl, J., Allabashi, R., Otter, L. and Scholes, M.C. (2000) Mass balance of atmospheric aerosol in a South – African subtropical savanna (Nylsvley, May 1997). *J. Geophys. Res.*, 105, 20697 – 20706.

Queralt, I., Sanfeliu, T., Gomez, E., Alvarez, C. (2001) X – ray diffraction analysis of atmospheric dust using low – background support. *J. Aerosol Sci.*, 32, 453 – 459.

Rahn, K.A. (1976) Silicon and aluminium in atmospheric aerosols: Crust – air fractionation? *Atmos. Environ.*, 10, 597 – 601.

Rahn, K.A. (1999) A graphical technique for determining major components in a mixed aerosol I. Descriptive aspects? *Atmos. Environ.*, 10, 597 – 601.

Tørseth, K., Hanssen, J.E. and Semb, A. (1999) Temporal and spatial variations of airborne

Mg, Cl, Na, Ca and K in rural areas of Norway. *Sci. Total Environ.*, 234, 1-3, 75-85.

Török, S.B., Lábár, J., Imjok, J. and van Grieken, R.E. (1996) X-ray spectrometry. *Analytical Chem.*, 68, 467R-485R.

Willeke, K. and Baron, P.A. (1993) *Aerosol measurement. Principles, techniques and applications*. New York, Van Nostrand Reinhold.

Zappoli, S., Andracchio, A., Fuzzi, S., Facchini, M.C., Gelecsér, A., Kiss, G., Krivacsy, Z., Molnar, A., Meszaros, E., Hansson, H.-C., Rosman, K. and Zebühr, Y. (1999) Inorganic, organic and macromolecular components of fine aerosol in different areas of Europe in relation to their water solubility. *Atmos. Environ.*, 33, 273-2743.

5 质量保证

EMEP 工作中的质量保证总则在 EMEP 质量保证计划(EMEP/CCC-报告 1/88)中给出。尽管近年来 EMEP 质量保证工作已有不小的进步,但还是需要进一步提高。在 Passau 召开的关于测量精确性(EMEP/CCC-报告 2/94)的 EMEP/WMO 会议推荐了一系列关于质量保证的建议。这些建议在 1994 年被 EMEP 审查委员会接受,并将在 EMEP 内作为质量保证计划的基础。在此计划中的重要步骤有:

- 在 CCC 设立 EMEP QA 管理员,在每个参与国家设立国家 QA 管理员。他们将负责国家间质量保证系统的协调工作,包括标准物质文件和参考材料。

- 基于本手册的建议开发标准操作规程。
- 在不同国家中安排实验和仪器比较以记录精确度情况和对内部网络差别进行定量。
- 继续努力完成采样点的特征分析。

获得共识的还有与 WMO 继续加强观点和信息的交流,因为 WMO GAW 网络共享着一批监测站和测量数据。此后,在 EMEP 和 WMO/GAW 之间又进行了进一步的讨论,他们一致认同迫切需要协调与合作以避免重复劳动。

上述工作将从设立国家 QA 管理员开始逐步展开。

质量保证工作的准则在下文中给出。

5.1 EMEP 国家质量保证管理员(NQAM)的工作内容

质量保证活动的总目标是提供满足 EMEP 数据质量目标(DQO)(见 5.2)的数据。

EMEP 质量管理和质量系统是基于 EMEP 质量保证计划和 EMEP 采样和化学分析手册建立,它在总体上遵循 ISO 9004 标准及 EN 45001 规范、ISO/IEC 准则 25 和 WELAC 准则文件 No. WGD 2 或其升级版 EAL-G4。

因此质量保证活动是遵从被普遍接受的合格测试标准和建议。当质量系统得以贯彻实施后数据质量是可以得到保证的。

质量体系实施的内容即是要求 NQAM 在国家水平上的权利和职责。

国家质量保证管理员负责在其所在国实施 EMEP 质量系统和监督质量保证。

其他具体责任还有:

- 当 EMEP 有推荐方法的标准操作规程(SOP)时,负责标准操作规程的准备
 - 开发其他正在使用方法的 SOP
 - 证明其他方法至少和 EMEP 推荐方法同样准确和精确,且具有更低的检出限
 - 配合 CCC 进行实验比较,如通过与参考设备的比较对测量系统间的差别进行定量;通过比较相同的国家测量系统来确定精度
 - 向 CCC 及时报告数据测定结果
 - 向 CCC 报告符合数据质量目标的质量得到保证的数据,CCC 负责将数据编辑为年度报告
- 其他重要职责如下:
- 同 CCC 合作完成数据的审计
 - 记录采样点和采样点周围环境、测量方法以及使用的参考材料
 - 质量控制包括数据检查和确认

国家质量保证管理员应有权获得最高级别的有关测量政策和资源的管理信息,并将与 EMEP 质量保证管理员密切合作。

5.2 EMEP 数据质量目标(DQO)

5.2.1 酸性和富营养化化合物数据质量目标

- 在硫氧化物和氮氧化物的单项实验室分析中,准确度 10%或更好。
- 对于其他的化合物,实验室分析的精确度 15%或更好。
- pH 分析精确到 0.1 个单位。
- 对于混合采样和化学分析,应保证分析的不确定性在 15% ~ 25% (具体涉及的化合物后面有关内容)。
- 保证每日数据 90%的完整性。
- 考虑到实验室准确性,对地区监测站要求的降水中浓度最低的主要成分必须遵循 WMO GAW(1992)的建议,具体如下:

	准确度	
SO_4^{2-}	0.032mg/L	1 $\mu\text{mol/L}$
NO_3^-	0.014mg/L	1 $\mu\text{mol/L}$
NH_4^+	0.028mg/L	2 $\mu\text{mol/L}$
Cl^-	0.107mg/L	3 $\mu\text{mol/L}$
Ca^{2+}	0.012mg/L	0.3 $\mu\text{mol/L}$
K^+	0.012mg/L	0.3 $\mu\text{mol/L}$
Mg^{2+}	0.007mg/L	0.3 $\mu\text{mol/L}$
Na^+	0.007mg/L	0.3 $\mu\text{mol/L}$

从空气滤膜中提取的成分的湿法分析的目标与降水样品的相同。对于二氧化硫来说,上述对硫酸根的限值对于中等体积浸泡滤膜法是有效的。对于二氧化氮对应的亚硝酸根其最低浓度的准确度为 0.01mg/L。

数据完整性的目标对于目前 CCC 使用的定义是有效的。当然该定义会同 WMO GAW 的定义进行协调和修改。

5.2.2 重金属数据质量目标

- 保证数据 90% 的完整性。
- 年平均数据应保证 30% 的精确度。
- 实验室分析应保证的精确度如下(c 代表浓度):

Pb: 精确度为 15%, 如果 $c > 1\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 1\text{g/L}$ 。

Cd: 精确度为 15%, 如果 $c > 0.5\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 0.5\text{g/L}$ 。

Cr: 精确度为 15%, 如果 $c > 1\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 1\text{g/L}$ 。

Ni: 精确度为 15%, 如果 $c > 1\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 1\text{g/L}$ 。

Cu: 精确度为 15%, 如果 $c > 2\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 2\text{g/L}$ 。

Zn: 精确度为 15%, 如果 $c > 10\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 10\text{g/L}$ 。

As: 精确度为 15%, 如果 $c > 1\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 1\text{g/L}$ 。

Hg: 精确度为 15%, 如果 $c > 0.01\text{g/L}$; 精确度为 25%, 如果 $c < 0.01\text{g/L}$ 。

5.3 质量保证计划

1986 年在德国 Freiburg 的 EMEP 工作会议上首次讨论了质量保证计划, 之后它开始作为独立的 CCC 报告进行散发 (EMEP/CCC – 报告 1/88)。质量保证的目标是确保数据满足 DQO 要求和记录采样点、测量情况以及收集到的数据的质量。它由下述要素组成:

- 所有监测站都应满足第 2 章中定义的选址标准。任何对前述保证的更改均应进行记录并检查它们对测量的影响。

- 仪器、样品收集和处理、化学分析和数据报告的标准操作规程以及描述设备和操作程序的文件应提供给负责采样和化学分析的操作员和技师以及 EMEP QA 管理员。应严格遵守这些成文的程序。所有参与人员均应受到正确的指导和培训, 职责应明确。

- 如本手册中所述, 采样和化学分析序列应包含现场空白和对照样品以记录准确度、精确度和检出限。

- 应进行采样和测量的比较, 或者在同一设备上比较以确定总体的测量精度, 或者在不同设备间比较以获得由于采样方法不同造成的不确定性。非标准的采样设备或测量方法应与推荐的标准的仪器和采样方法比较, 以了解内部工作的一致性情况。

- 应开发措施以避免由于仪器失灵造成的测量上的间隙。包括预防性的维护、零部件的供应和仪器的更换。

- 应准备国家级的质量保证工作年度报告, 其中应包含以上内容。

- 应定期对系统进行审计, 以查看采样设备和仪器是否适当, 采样和化学分析是否是依本手册中的规范进行以及采样点和实验室是否拥有书面的程序文件。

5.4 测量点要求

选点标准见第 2 章。对个别成分的注意事项见第 3 章中的采样部分。

5.4.1 监测点情况介绍

有关 EMEP 采样点环境的情况见 EMEP/CCC – 报告 1/81。从那时起又建立了很多新监测站。

有关采样点和采样点环境的更详细的表格已填写并返还给 CCC,如包括采样点距源的距离信息等。所收集的重要信息已经存入新的 EMEP 数据库。此类信息的表格作为质量保证活动的一部分将被修订,新表格更容易填写并耗时减少。

站点信息可从 CCC 的主页获得,地址为:<http://www.nilu.no/projects/ccc/network.html>

5.5 现场和实验室操作

5.5.1 现场和实验室工作的一般准则

当准则与参与国的测量有关时,CCC 提供的准则应在提供给监测站或实验室之前进行翻译。

在采样点和实验室的工作人员应拥有它们工作的指导文件和说明他们的责任和被赋予的权利的文件复本。这些文件在需要时应予以更新。

工作人员在给予工作前应接受正确的指导并应对其提供定期的更新培训,如该工作可与国家审计工作共同进行。

应具备足够的国家资源以保证工作人员在现场和实验室所使用的设备和附件,保证工作与 EMEP 质量保证计划和建议相一致。

有关定期处理、维护和标定仪器和采样器的日常条例应予以确立,并提供给采样点和实验室遵照执行。

应确立校正的日常条例以获得高度的数据完整性,在采样点和实验室应保存最常用部件的储备。

标定、维护等应记录在现场日志或实验室日志中。每个仪器旁均应有一本日志。

我们强烈建议实验室申请 EN45001 或相近标准的认证。

任何仪器方面的改变均应向 CCC 报告。

5.5.1.1 审计

运行情况审计应每年由操作采样点机构的技术人员代表执行以查看现场工作是否依原计划进行。系统审计应定期由 EMEP QA 管理员与国家 QA 管理员合作执行。

应制作在检查过程中填写的详细的清单,在对湿沉降进行审计时应采用 WMO GAW 清单(WMO,1994)。填完的表格应由一位科学家评估以保证监测站的操作是按原计划进行的。审计员应携带最近检查的已填写的表格,必要的话应立即采取校正措施。

系统审计应:

- 检查系统的总体质量;
- 检查采样点及其周围环境,自最近一次访问后发生的任何改变均应注明;
- 跟踪工作人员的日常工作,改正对设备的错误操作;
- 检查和标定仪器设备;
- 检查现场日志;
- 评价对改进的需要。

为此,应制定审计计划和准则。

5.5.2 现场操作

5.5.2.1 仪器

仪器或材料的采购是获得现场使用的仪器和材料的过程,即有关合同、采购、测试等的

说明。仪器和材料的采购程序应包括若干质量保证步骤。采购的数量和复杂性通常与该仪器或材料对现场操作的重要性有关。

采购由美国环保局协调(US EPA, 1976), 同时如针对加拿大空气和降水网络(CAPMoN)等的程序也已建立(见 Vet and Onlock, 1983)。

每个参与方均应具备包含所有国家网络中使用仪器的预防性维护计划。该计划应列出所有仪器、每台仪器的维护程序以及预防性维护的时间表。该计划应进一步包含所需更换的零件的清单, 管子和其他在采样点容易更换的零部件在采样点有储存以减少由于更换配件造成的时间损失和获得较高的数据完整性。

预防性维护应由负责该采样点的机构的技术人员或仪器制造商的技术人员执行。每个仪器均需具备日志并且应对预防性维护进行记录。对管路和接口的检漏应作为每日样品交接程序的一部分。气体采样时的低压力往往意味着有泄漏存在, 而管子显得不干净则需更换。

对某一采样点的各种不同仪器的标定方案和程序应提供给所有的采样点。对于气体和气溶胶成分来说准确的体积读数对测量结果的准确性最为重要, 因此体积计量仪器应经常标定。体积计量仪器的准确度应好于 5%。标定的结果也应记入日志。一般对仪器的标定需要由制造商指定。作为总的原则需要每年标定至少两次, 但绝不能少于每年一次。负责测量的机构在对该仪器获得更多经验的基础上可以修改标定程序或频率。

采样点必须具备仪器维护和标定的书面说明, 并且操作者应熟悉其内容。

5.5.2.2 换样

推荐的换样方法的详细程序见本手册第 2 章中有关部分。测量仪表读数和其他重要数据应记入采样点现场日志, 且这些信息的拷贝应填入现场报告表中。现场报告表应随已暴露样品和空白样品一同送往实验室。

5.5.2.3 样品储存和运输

建议在实验室和采样点间每周运送一次供给, 反之亦然。供给应含一个空白样品。

样品应存放于冰箱中, 每周一次操作者从冰箱中取回 7 个已暴露的样品和一个空白样品, 将串级采样头连同以前记录的现场报告表一同放入运输箱中。现场报告表应放入单独的塑料袋中以免同一运输箱中降水样品泄漏造成污染。为保证降水样品在运输过程中能保持冷藏, 运输箱应是绝热的并且应在箱中放入冰袋(“蓝冰”)。

在分析工作没有结束之前样品应保存在实验室的冰箱中。化学分析之前的存放应尽可能短。在数据的质量检查结束之前样品的等分试样应保存以备再分析(如 3 个月)。

降水样品中的生物物质如昆虫、树叶等和尘在储存过程中会改变样品的质量并影响样品中水合氢离子、铵离子和其他离子的浓度。为检测样品中可能出现的改变, 应在采样点测量样品的 pH 合电导率并在样品到达实验室后进行比较。含有可见污染的样品在到达实验室后应尽快过滤掉。

5.5.2.4 现场空白

现场空白除未经暴露外, 在制备、处理和分析上与正常样品相同, 因而它不应含有待测物质。每周应使用空白样品以检查可能的样品污染或采样误差。现场空白应定期向 CCC 报告。测量的检出限从现场空白计算, 计算程序见 5.5。

现场空白可以是未暴露的串级采样头、吸收溶液、盛降水的容器等, 其未经暴露即从

现场送往实验室并进行分析。空白样品在处理和储存上与正常样品相同且保存时间也相同。

有些降水收集系统使用可重复使用的设备,当每天样品收集完毕用去离子水在现场进行清洗,因此很容易导致误差。对于这样的系统使用空白样品尤为重要,应在清洗后向容器中倒入已知容量的去离子水并立即取出,象正常样品一样进行处理并运至实验室。

我们还建议对尘和气体对降水样品的影响进行调查。一般在此前 24h 未发生降水的时候进行,时间为通常收集样品的时间(当地时间上午 7~9 时),方法与上述相同。

5.5.2.5 不同现场仪器的比较

在今天的 EMEP 网络中使用了不同的空气组分采样方法和不同的降雨、降雪收集器。各种降水收集器的效率和性能取决于降水的类型(雨、雪等)、风速、温度和一系列与收集器设计和制造有关的内部因素。

与降水收集器相反,一个空气采样器只能收集 EMEP 测量计划中的部分成分,且会使用不止一个采样器。

大量的气体、气溶胶和降水采样器的使用使得将它们与参考采样器进行比较很重要,提供比较可以评价结果间的不同,即网络间偏差。已经进行过三次大规模的针对气体组分和气溶胶的现场比较并获得了偏差的深入理解和对其原因的了解。然而经验表明,由于采样器的问题和失灵以及数据时间过短,从这些大型实验中获得定量的联系并不容易。

因此将来的比较将进行更长的时间,最好两年以包含不同的气象条件。但由于 EMEP 每天都进行测量,只需选择较少的样品进行分析就可获得合理的对偏差的定量估计。比较应在每个国家的一个采样点与一个参考采样器和一个国家级采样器之间进行。

当在某参与国中从一种类型的空气或降水采样器转换为另一种类型的采样器时也存在可比性的问题。这是应依上述方法将两个收集器平行运行。

推荐的计算方法取自北美比较,见 5.6.1 中 Sirois 和 Vet (1994)的描述。

5.5.2.6 现场仪器和测量系统的精度

两个相同的采样器或收集器在经过一段时间后应平行运行测试以评价数据的精度。同上,建议进行两年期的比较。5.6.2 给出了计算方法。

5.5.3 实验室操作

在某一参与国中进行样品的化学分析时,应尽量避免在不同机构间进行操作以消除国家中的不一致性。

正常的实验室分析程序包括一系列必须遵守的注意事项,以此来保证所需的数据准确度和精确度。对于推荐方法的注意事项在第 4 章化学分析中做了阐述。为避免重复本章中给出了概况。标准操作规程总是要使用的。

5.5.3.1 化学分析

标定应在一系列样品的开始和结束时进行,其间不能超过 50 个样品,最迟不能迟于当天结束。应使用样品系列前后标定值的平均值。

为在实验室中定量精确度、准确度和检出限:

- 应对 5% 的样品进行分割,结果用于定量分析精度,精度的计算见 5.6.2;
- 5% 的样品应具有已知和真实的浓度并在正常样品间运行以对照分析系统的运行情况;

- 5% 的样品应为空白样品,用以定量分析检出限,检出限的计算见 5.7。

5.6 准确度的确定

通过与已知浓度的样品的内部检查和由 CCC(Hanssen 和 Skjelmoen, 1995)组织的年度实验室比较操作,实验室化学分析的准确性是可以达到的。但原则上不可能评价在采样点进行的空气浓度测量的准确度,因为其准确度的定义是与真实的、未知浓度的偏差。针对大量不同的采样方法和实验室,甚至数据的可比性都是严重的问题。但通过与参考测量系统进行比较是有可能确定系统误差(偏差)和测量精度的。与标准系统的偏差以及精度共同确定了测量的不确定性,其在通过网络的评价后与常规数据一起给出可比的数据组。

偏差的评价是通过平行采样,或者使用一个参考方法和一个国家测量系统给出(相对)偏差,或者通过两个相同的国家测量系统的运行给出精度。

样品应涵盖所有季节,并且实验最好应延伸两年以在某种程度上代表不同的测量条件。但为进行评价只需选取部分数据进行分析,且每周随机选取一个或两个样品就足以代表年度的平均值。通过随机选取样品,由于周末和工作日的差别引起的可能的系统误差会被减小。这同样也会减少数据的自相关从而简化某些类型的统计。测量中的偏差和随机误差必须被认为是多种因素造成的并且数据的分析需要分层次进行,对偏差和精度应给出一个以上的估算,例如每个季节的不同结果。在进行计算之前我们强烈建议对空白进行检查,包括将数据作图分析。对于加拿大的降水数据,Sirois 和 Vet(1994)曾得出结论,即降水深度、降水类型、浓度、位置以及季节和年度对精度都有影响。在这种情况下,可能需要比上文指出的更多的样品数量。

5.6.1 系统误差的确定

评价与参考化学分析方法或参考测量系统的系统误差(偏差)的基础是两个系统间的平行采样,例如网络间偏差。

应再次强调标准操作规程的重要性,因为如果没有这些规程平行采样的操作是没有用的。

在 Sirois 和 Vet(1994)之后,两个测量系统的总体差值已可以用差值的平均值或中值来表示,或者通过修正的中值绝对差值估计法(M.MAD)用差值的变异率表示,还可以用变化系数(CoV)表示。

一个简单的模型被用于测量:

$$C_i^l = T_i + B_i^l + e_i^l$$

$$C_i^r = T_i + B_i^r + e_i^r$$

C_i^l 和 C_i^r 分别是在样品(日) i 从当地或国家测量系统获得的浓度及在参考系统获得的浓度。 T_i 是与测量系统无关的所检测的成分的真实和未知的浓度。 B_i^l 和 B_i^r 是在两个系统获得的样品 i 中可能的偏差,而 e_i^l 和 e_i^r 包含在精度中反映出的数据中的随机误差。当两者的 B_i 的平均值在总体上不为 0 时两者的随机误差 e_i 的平均值被认为是 0。

在某一特定天 i 两个测量的差值为:

$$C_i^l - C_i^r = (B_i^l - B_i^r) + (e_i^l - e_i^r)$$

并且一年或在某一层次,如在冬季,系统误差间的平均差值是可以计算的。假设有足够多样品的平均值,随机误差 e_i 的平均值约为 0。

$$\bar{D} = \frac{1}{n} \sum (C_i^1 - C_i^2) = \frac{1}{n} \sum (B_i^1 - B_i^2) + (0)$$

并且系统误差间的差值的平均值 \bar{D} 可被估定。

算术平均值经常被 $C_i^1 - C_i^2$ 的中值取代,因为数据的统计分布经常从正态分布偏离,而中值却很少受到少数特别大和特别小的测量值的影响。

设 $\epsilon_i^h = C_i^1 - C_i^2$, M.MAD 和 CoV 的定义是:

$$\text{M.MAD} = \frac{1}{0.6756} \text{median}(|\epsilon_i^h - \text{median}(\epsilon_i^h)|)$$

$$\text{CoV} = \frac{\text{median}(\epsilon_i^h)}{\text{median}(C^*)}$$

计算时不应考虑极端的数值,这些结果显示存在需要解决的测量问题。

实验应在参与到网络中并使用相同标准测量系统的国家中重复进行。假设一个国家不同采样点间的偏差差值可以忽略,那么对常规数据的年平均值或上述可能某一层次的平均值可以进行更正。

有必要用类似散点图这样的图表来补充平行测量的计算,并且也要经常用其他统计方法来进一步调查可能出现的差值。

5.6.2 精度的确定

对于数据使用者来说,用测量的总体精度比用实验室精度来衡量随机误差更有用。评估测量精度的基础是在两个相同采样设备间进行平行采样,然后使用相同的采样和分析程序。

可以使用集中精度测量方法,例如,在上一节中提到的(Vet 和 McNaughton, 1994; Sirois 和 Vet, 1994)修正的中值绝对差值法(M.MAD),我们也将使用此方法。这是一种对数据中散布的分析方法,它与正态分布的标准偏离方法效果相同。在后一种情形中,约有 68% 的数据会在平均值的一个标准偏差中。如上节所述,M.MAD 是基于相应测量(通常是每日结果)的差值的中值,而该中值对几个极端数值的出现并不敏感。

公式与上节的相似。测量的统计模型为

$$C_i^1 = T_i + B_i + e_i^1$$

$$C_i^2 = T_i + B_i + e_i^2$$

i 为样品号, C_i^1 为从一采样系统中获得的浓度。第 i 日的真实值为 T_i , 而偏差(假定两个系统相同)为 B_i 。随机误差为 e_i^1 , 其平均值为 0。精度即由 e_i 的散布来描述。假设两个采样器的 e_i 从相同的分布中得出:

$$e_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (C_i^1 - C_i^2) \text{ 或者}$$

$$e_i = \frac{1}{\sqrt{2}} (e_i^1 - e_i^2)$$

引入括号前的因子是因为两个测量的误差 e_i 是从相同的分布中得出的。

$$M.MAD = \frac{1}{0.6745} \text{median}(|e_i - \text{median}(e_i)|)$$

引入因子 1/0.6745 是为使 M.MAD 与正态分布的标准偏差相同。

变化系数定义如下：

$$CoV = \frac{M.MAD}{\text{median}(\bar{C})}$$

其中 \bar{C} 为两个对应结果(通常为日常)的平均值。

$$\bar{C}_i = \frac{1}{2}(C_i^1 + C_i^2)$$

5.6.3 精度计算示例

下面的计算示例取自于 1994—1995 年冬季在挪威 Birkenes(NO 1)所进行的一系列对醛/酮的平行测量。其采样和分析方法在本手册中另有论述,数据为丙酮的浓度。在 EMEP 中挥发性有机物每周采样两次,通常在周二和周四。

表 5.1 和 5.2 中为使用修正的中值绝对差值法(M.MAD)和变化系数法(CoV)表达的精度结果。表 5.2 中最右列中“中值(H)”给出了用 0.6745 除得的 M.MAD,而 CoV 是用“中值(\bar{C})”除 M.MAD 并乘 100 得到的百分数。

表 5.1 用修正的中值绝对差值法(M.MAD)和变化系数法(CoV)表达的丙酮测量精度

M.MAD $\mu\text{g}/\text{m}^3$	CoV 百分数
0.042	4.5

表 5.2 精度的计算(左边两列中为两次平行测量的丙酮的 8h 平均值)

$S_1 =$	$S_2 =$	$\bar{C} = \frac{(S_1 + S_2)}{2}$		$D = S_1 - S_2$	$E = \frac{D}{\sqrt{2}}$		$G = E - F$	$H = F - G $	
Birke nes 1	Birke nes 2			差值		$F =$			
		平均值	中值(C)			中值(E)			中值(H)
1.57	2.49	2.49	= 0.9300	- 0.92	- 0.6505	= - 0.0212	- 0.6293	0.6293	= 0.0283
1.37	1.42	1.42		- 0.05	- 0.0354		- 0.0141	0.0141	
2.27	2.41	2.41		- 0.14	- 0.0990		- 0.0778	0.0778	
2.16	2.23	2.23		- 0.07	- 0.0495		- 0.0283	0.0283	
1.48	1.52	1.52		- 0.04	- 0.0283		- 0.0071	0.0071	
4.09	4.22	4.22		- 0.13	- 0.0919		- 0.0707	0.0707	
0.93	0.89	0.89		0.04	0.0283		0.0495	0.0495	
1.21	1.24	1.24		- 0.03	- 0.0212		0.0000	0.0000	
1.41	1.45	1.45		- 0.04	- 0.0283		- 0.0071	0.0071	
3.54		2.46		1.08	0.7637		0.7849	0.7849	
1.80		1.94		- 0.14	- 0.0990		- 0.0778	0.0778	
2.31	2.46	2.21		0.10	0.0707		0.0919	0.0919	
1.39	1.94	1.42		- 0.03	- 0.0212		0.0000	0.0000	
1.36	2.21	1.45		- 0.09	- 0.0636		- 0.0424	0.0424	
0.81	1.42	0.90		- 0.09	- 0.0636		- 0.0424	0.0424	
0.93	1.45	0.97		- 0.04	- 0.0283		- 0.0071	0.0071	

续表

$S_1 =$	$S_2 =$	$\bar{C} = \frac{(S_1 + S_2)}{2}$		$D = S_1 - S_2$	$E = \frac{D}{\sqrt{2}}$		$G = E - F$	$H = F - G $	
Birkenes 1	Birkenes 2			差值		$F =$			
		平均值	中值(C)			中值(E)			中值(H)
0.69	0.90	0.76		-0.07	-0.0495		-0.0283	0.0283	
0.78	0.97	0.84		-0.06	-0.0424		-0.0212	0.0212	
0.57	0.76	0.56		0.01	0.0071		0.0283	0.0283	
0.78	0.84	0.83		-0.05	-0.0354		-0.0141	0.0141	
0.86	0.56	0.96		-0.10	-0.0707		-0.0495	0.0495	
0.63	0.83	0.74		-0.11	-0.0778		-0.0566	0.0566	
0.66	0.96	0.63		0.03	0.0212		0.0424	0.0424	
0.56	0.74	0.56		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
0.60	0.63	0.65		-0.05	-0.0354		-0.0141	0.0141	
1.01	0.56	1.00		0.01	0.0071		0.0283	0.0283	
0.54	0.65	0.55		-0.01	-0.0071		0.0141	0.0141	
0.63	1.00	0.63		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
0.75	0.55	0.73		0.02	0.0141		0.0354	0.0354	
1.00	0.63	0.95		0.05	0.0354		0.0566	0.0566	
0.55	0.73	0.51		0.04	0.0283		0.0495	0.0495	
0.41	0.95	0.44		-0.03	-0.0212		0.0000	0.0000	
0.42	0.51	0.44		-0.02	-0.0141		0.0071	0.0071	
0.62	0.44	0.62		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
0.87	0.44	0.93		-0.06	-0.0424		-0.0212	0.0212	
0.95	0.62	0.95		0.00	0.0000		0.0212	0.0212	
1.14	0.93	0.94		0.20	0.1414		0.1626	0.1626	
1.53	0.95	1.54		-0.01	-0.0071		0.0141	0.0141	

图 5.1 给出了两次平行测量的时间变化;图 5.2 为结果的散点图。

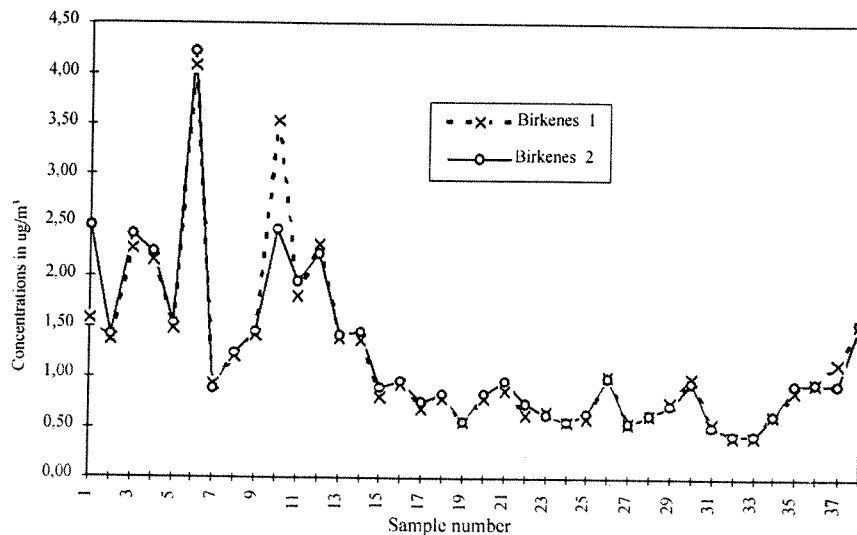


图 5.1 1994—1995 年冬季在 Birkenes(NO1) 进行的两次平行采样中的丙酮浓度时间变化曲线。单位 mg/m^3

除了在第 10 对数据出现过一次错误外,图中两者的一致性很好。

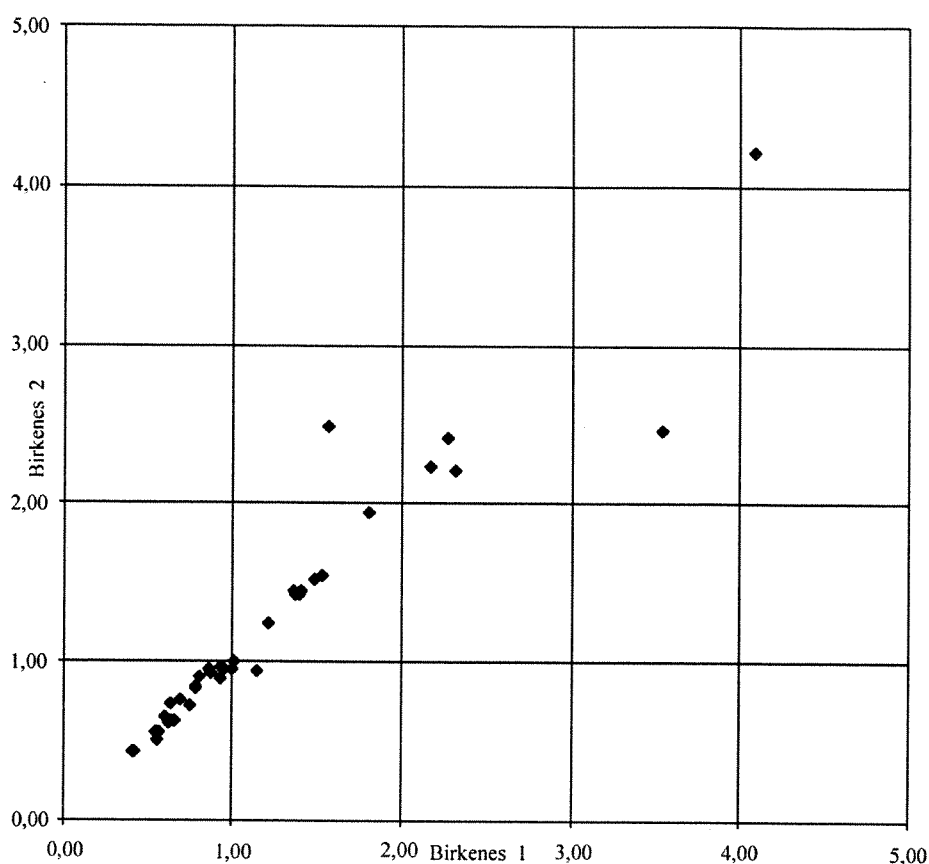


图 5.2 1994—1995 年冬季在 Birkenes(NO1) 进行的两次平行采样中的丙酮浓度散点图。单位 mg/m^3

5.7 检出限的计算

文献中有各种不同的关于检出限的定义,而在本手册的最初版本中根据 Currie(1986), Wilson(1973)和 Kirchmer(1983)有所定义。一个关于检出限的通用的定义很重要,因为它可以高度简化数据的使用并能简化数据文件。作为讨论的结果,以及和 WMO GAW 协调的需要,最终选择了与上述方法不同的方法。下面的方法和 Currie(1986)等人给出的方法均基于正态分布的数据,而检出限中数值的不同来自于需与标准偏差相乘的不同的参数。在我们工作的情况下,Currie(1986)的方法给出的检出限将比下述方法高出 50% 左右。

为使检出限适合于一个完整的测量过程,它必须通过现场空白进行计算。

应予以强调的是即便浓度低于检出限,所计算的浓度仍应尽可能报告而不是给出“低于检出限”。数据使用者通常会考虑这些数据并意识到它们的限度。

5.7.1 基本的假设

假定所报告的 EMEP 数据在空白样品和正常暴露样品间是不同的。现场空白样品的定义是一个在制备、处理、运输和分析上与正常样品完全相同的样品,只是没有有意进行暴露,

因而不应含有待测物质。

空白值应在用以修正测量结果之前合计为平均值。需要调查可能的空白样品的季节性变化,如果变化存在,则应合计空白样品的季节或半年平均值,更好的话用中值,而不是使用年平均值来进行修正工作。

必须弄清楚在测量中出现的意外的高空白值并解决问题。这些数值不应用于修正数据和计算检出限。相关联的数据应进行标记,表示其准确度低于正常样品。作为彻底剔除逸出值的变通方法,我们推荐“人工筛选”程序。

假定空白值的分布与正态分布偏差不大。

5.7.2 统计问题

5.7.2.1 数据分布

众所周知空气污染数据具有偏态分布,通常更接近于对数正态分布而不是正态分布。经常使用的假设是,尽管不是严格意义的正态分布,对检出限的讨论和简单的统计还是能够基于正态分布而给出比较合理的结果。

图 5.3 中为 1994 年在挪威 Birkenes 提取的浸泡滤膜的二氧化硫的现场空白。该分布看起来是双峰,因为在低浓度的一端有一些空白的累加,它们的值在所应用方法的(离子色谱法)检出限左右或更低。但这个分布在用 Kolmogorov - Smirnov 统计方法时可以被接受为正态分布。这仅仅是为了说明关于空白样品正态分布的假设是合理的,尽管这不总是成立的。

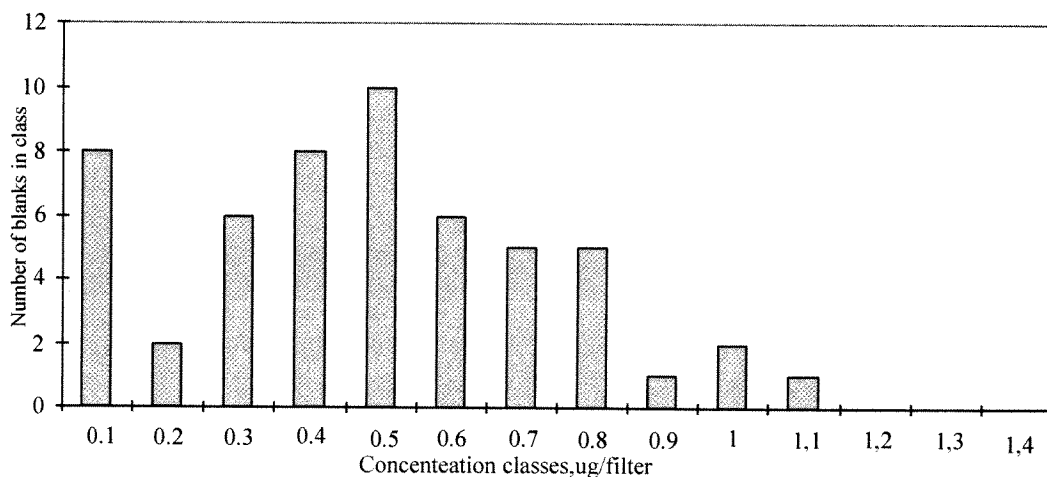


图 5.3 1994 年 Birkenes SO₂ 现场空白的频率。单位: 微克硫/KOH 浸泡滤膜

5.7.2.2 检出限

检出限应为空白结果标准偏差的 3 倍。空白样品与检出限大小相当的可能性小于 0.5%。

检出限可从式(5.1)计算:

$$L_d = 3.0 \cdot S_b \quad (5.1)$$

而标准偏差定义为:

$$S_b = \left(\frac{1}{N-1} \sum_{i=1}^N (C_i - \bar{C})^2 \right)^{1/2}$$

N 为现场空白的数量, C_i 为第 i 个现场空白的浓度而 \bar{C} 为剔除了“极端”空白值的现场空白的平均值。 M 为中值。

$$\bar{C} = \frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N C_i$$

5.7.2.3 人工筛选程序

应遵从下述程序“人工筛选”逸出值, 例见 Gilbert(1987)。逸出值应依检查和经验来鉴别而不是通过统计学程序。

举例, 假设有两个极端高的空白值。

- 用紧随其后的较低的值代替所出现的两个极高的值。
- 用紧随其后的较高的值代替所出现的两个极低的值。
- 依 5.7.2.2 计算新数据的平均值和标准偏差。
- 计算人工筛选后的标准偏差。
- 用人工筛选后的标准偏差计算 5.7.2.2 中的 L_d 。

人工筛选后的标准偏差, S_w 为:

$$S_w = \frac{S_b(n-1)}{v-1}$$

其中 n 为空白值的数量, S_b 为经上述替换后计算出的标准偏差。数据的数量没有替换, $v = n - 2k$, k 为逸出值数量(在上例中 k 为 2)。

5.7.3 计算示例

图 5.3 中为 1994 年在挪威 Birkenes(NO1)提取的浸泡滤膜的二氧化硫的现场空白。单位为微克硫/升, 标准空气体积为 24 立方米, 即在挪威采样点使用的仪器(NILU EK air sampler)的正常的空气体积。每周相采样点运送一次串级采样头, 一周后取回并分析。图 5.4 为 1994 年现场空白二氧化硫的浓度变化图。在计算示例中所有的空白值均合计到一个年度数据集中。但我们建议对每季度进行分别的计算。

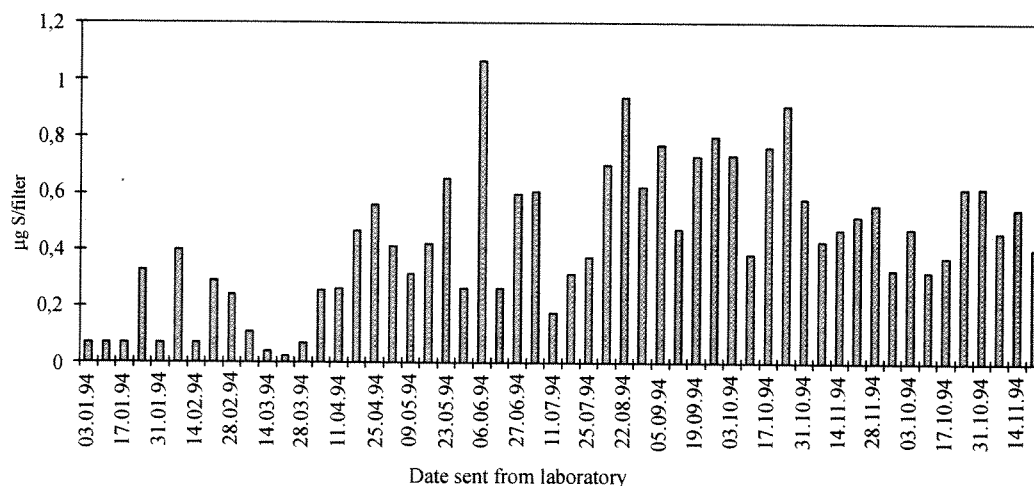


图 5.4 1994 年 Birkenes SO₂ 现场空白值

由图 5.4 中数据可得表 5.3 中所列的结果,以 $24\text{m}^3/\text{d}$ 为基础。

表 5.3 1994 年 Birkenes 的 SO_2 恐怕空白值和检测限

	jan – mar		apr – jun		jul – sep		oct – dec	
	$\mu\text{g}/\text{filter}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{filter}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{filter}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\mu\text{g}/\text{filter}$	$\mu\text{g}/\text{m}^3$
\bar{C}	0.149	< 0.01	0.418	0.02	0.574	0.02	0.544	0.02
S_b	0.129	< 0.01	0.258	0.01	0.222	0.01	0.166	< 0.01
M	0.071	< 0.01	0.364	0.02	0.609	0.03	0.521	0.02
L_0	–	0.02	–	0.03	–	0.03	–	0.02

5.8 人员培训

培训课程可由 CCC 与其他机构合作组织。

5.8.1 监测站人员的培训

对现场操作人员的正确的培训和指导对于数据质量很重要,所有新现场操作人员均应直接从负责监测站的科学家那得到指导。培训和指导应在实际测量的监测站进行,如必要的话可在实验室进行基础的指导。操作者在现场的职责必须与其技术资格相对应,而复杂采样仪器的操作需要技术教育。

5.8.2 实验室人员培训

实验室人员在开始常规分析前应接受关于样品处理和分析工作的正确的培训。在安排他们进行新方法或仪器的常规工作之前,他们应最好在单独的样品上工作过以保证能够满足有关精确度和准确度的要求。

5.9 参考文献

CEN (1989) General criteria for the operation of testing laboratories. Brussels (EN 45001).

EMEP (1995) The status of monitoring within EMEP: Quality of measurements and data completeness. Monitoring strategy. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC – Note 3/95).

EURACHEM/WELAC Chemistry Working Group Secretariat (1993) Accreditation for chemical laboratories. Guidance on the interpretation of the EN 45000 series of standards and ISO/IEC Guide 25. Teddington, United Kingdom (WELAC WGD 2/EURACHEM GD 1).

Gilbert, R.O. (1987) Statistical methods for environmental pollution monitoring. New York, Van Nostrand Reinhold.

Hjellbrekké, A.G., Lövblad, G., Sjöberg, K., Schaug, J. and Skjelmoen, J.E. (1995) Data Report 1993. Part 1: Annual summaries. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC – Report 7/95).

ISO (1990) General requirements for the competence of calibration and testing laboratories.

Geneva (ISO/IEC Guide 25).

ISO (1994) Quality management and quality assurance standards. Part 1: Guidelines for selection and use. Geneva (ISO 9000 - 1).

ISO (1994) Quality management and quality assurance vocabulary. Geneva (ISO 8402).

ISO (1994) Quality management and quality system elements. Part 1: Guidelines. Geneva (ISO 9004 - 1).

ISO (1991) Quality management and quality system elements - Part 2: Guidelines for services. Geneva (ISO 9004 - 2).

ISO (1993) Quality management and quality system elements - Part 4: Guidelines for quality improvement. Geneva (ISO 9004 - 4).

Hanssen, J.E. and Skjelmoen, J.E. (1995) The fourteenth intercomparison of analytical methods within EMEP. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 3/95).

Schaug, J. (1988) Quality assurance plan for EMEP. Lillestrøm, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 1/88).

Sirois, A. and Vet, R.J. (1994) Estimation of the precision of precipitation chemistry measurements in the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMoN). In: EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 2/94). pp. 67 - 85.

Sirois, A. and Vet, R.J. (1994) The comparability of precipitation chemistry measurements between the Canadian air and precipitation monitoring network (CAPMoN) and three other North American networks. In: EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 2/94). pp. 88 - 114.

Vet, R.J. and McNaughton, D. (1994) The precision, comparability and uncertainty of air and precipitation chemistry measurements made during the Canada - United States Eulerian Model Evaluation Field Study (EMEFS). In: EMEP Workshop on the accuracy of measurements. Passau, 1993. Edited by T. Berg and J. Schaug. Kjeller, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC - Report 2/94). pp. 115 - 134.

WMO (1992) Report of the WMO meeting of experts on the quality assurance plan for the Global Atmosphere Watch. Garmisch - Partenkirchen, Germany, 26 - 30 March 1992. Geneva (WMO/GAW No. 80).

WMO (1994) Report of the workshop on precipitation chemistry laboratory techniques. Hradec Kralove, Czech Republic, 18 - 21 October 1994. Edited by V. Mohnen, J. Santroch and R. Vet. Geneva (WMO/GAW No. 102).

6 数据处理和数据报告

6.1 数据检查

数据检查或确认是基于如下方法：

- 早期测量获得的数据的经验；
- 空气中化学成分和降水之间的关系；
- 有关空间变化的知识；
- 有关时间变化的知识；
- 测量和从理论或模型得到的估计值之间的比较。

旧数据能够用于建立简单的统计，如百分等分分布、中值和标准偏差。对数转换的数据更好。这些统计可与控制图联用或用于新数据与旧数据合计的比较上。

应利用各种化学成分间的关系，如离子平衡关系、海盐成分间的关系、矿物中成分之间的关系和其他来源的尘之间的关系等。与临近监测站位的测量结果比较也是有帮助的；另外，时间序列图，如4~5年的每种成分的月平均值的时间变化图也能够指出测量中的问题。电导率的估计值应与测量值进行比较。而通常不测量的pH高于5~6的弱酸样品同样会出现，这种情况在许多EMEP采样点位的降水样品中是经常出现的问题。

在这种情况下除非对所缺少的阴离子也经过测量，即通过滴定方法测量，否则离子平衡测试及电导率之间的比较将出现问题。另外，需注意的是水合氢离子的当量电导率比其他离子当量电导率高很多，因而酸性样品的电导率测试就倾向于对pH值的测定。

6.1.1 统计测试

统计测试是将新的测量结果和已存入数据库中的数据进行比较。统计测试可判别出可能的逸出值和可能是错误的结果。该方法是基于数据分布的假设，如对数正态分布，或基于累积频率分布而进行的。

利用对数正态分布，气态的、气溶胶和降水样品中的成分可以分别与早些的数据相比较。数据可以按不同季节或冬季和夏季进行分类比较。在3倍或4倍标准偏差之外的数据应人工进行检查，即将其与其他成分的数据及前几天和后几天的浓度数据以及临近监测站的浓度数据进行比较。

不同种类的数据的分布可能会与理论上的对数正态分布相偏离。偏差在分布的低浓度段会特别明显，所以当所有浓度都低于检出限时，我们把低浓度值设为一个相等的较小的值。由于该测试仅用于应仔细检查的测量值，所以与理论正态分布函数较小的偏差是可以接受的。

测试一个数据集事实上是否遵从理论正态分布函数的方法之一是使用Kolmogorov-Smirnov单样品双尾测试法(Siegel, 1956)。

其他有关统计方面的书籍可见Gilbert(1987)和Conover的有关著作(1980)。

6.1.2 离子平衡

EMEP 降水计划包括降水中所有主要成分,因此正负离子的微当量/升浓度差应为零。或者以微当量/升表示的阴阳离子的浓度比应接近一。

而次要成分的影响,如通常不做分析的磷酸和有机酸,在酸性降水中可以忽略。

假设空气中的二氧化碳和降水中的碳酸是平衡的,那么当 pH 小于 5 时碳酸氢盐的作用可以忽略,在 pH 为 6 时,其作用只有 5 当量/L。碳酸氢根离子会离解为碳酸根离子,但这种情况在 pH 低于 8 时可以忽略。

当降水样品的 pH 高于 6 时,经验表明样品中明显存在无法解释的大量过剩阴离子。即使从简单平衡计算所得的碳酸氢根浓度被加上之后,这种情况仍可能存在。

在 EMEP 开始阶段,通过滴定方法测定了弱酸和强酸的浓度,这些结果显示出在一些采样点所测量的弱酸和通过假设的平衡计算出的碳酸氢根的浓度之间的巨大差异。降水样品中有时会由于二氧化碳过饱和从而会含有比预期更多的碳酸氢盐。很明显,如果某一采样点的降水样品的 pH 值经常高于 6,那么对酸浓度的滴定应作为日常的工作以保证降水样品的数据质量。

在储存过程中,土壤尘和有机物质等会溶解,或者在一些不利条件下存在生物过程。离子总数偏差零的情况可以说明这一问题的出现。

样品的离子平衡检查应尽快进行,虽然化学分析工作需要重复完成。对于降雨样品,5.2 中的 DGO 对其中重要成分有 10% ~ 15% 的实验室精度目标。作为一般的准则,按照阴阳离子的浓度和及浓度差的关系,离子浓度总和的百分比表示的离子浓度的差值应低于 10% ~ 15% (除非样品中的离子总和低于 50 微当量/L)。如果已进行了完整的化学分析,离子平衡测试对气溶胶样品同样有用。

6.1.3 电导率

降水样品的电导率应测量并应与通过离子当量电导率加和计算得出的电导率进行比较。电导率的测量应在 25℃ 时进行。电导率的正确测定可以显示离子浓度和是否过高或过低。当电导率与离子平衡计算和其他信息一同分析时,如受海洋影响的采样点的海盐成分之间的关系,它可以确认可能是错误的一小部分的成分。

但应注意在 pH 较低时(低于 4)溶液的电导率主要由氢离子确定,此时,其他种类离子浓度产生的错误就不易被发现。

由于该测试是基于离子平衡测试的离子浓度,所以与上述情况相同,当 pH 值高于 6 时会有同样的情况出现。

6.1.4 离子平衡和电导率的计算

符号解释

(A) 元素 A 的浓度, mg/L, 是数据库报告的重要降水参数。

[A] 元素 A 的浓度, 微当量/L, 用于离子和及电导率的计算。

E_A 离子 A 的当量, g/L。

F_A 离子 A 的当量电导率, 姆欧/厘米 = S/cm (S = 西门子)。当量电导率 F_A 表示对应于

—当量离子 A/L 的电导率。

浓度转换

由式(6.1)将(A)转换为[A]:

$$[A] = \frac{(A) \cdot 1000}{E_A} \quad (6.1)$$

不同离子的当量 E_A 见下表 6.1。

由表中可见参数 4, H^+ 是一个例外。在数据库中它的单位是微当量/升。式(6.1)不适用于该离子。

表 6.1 25°C 时不定溶液中不同离子的当量(E_A)和当量离子电导率(F_A)
(WMO GAW 报告 85, CRC, 1985—1986)

种 类	E_A	F_A
$SO_4^{2-} - S$	16.0	80.0
$SO_4^{2-} - S$ (校正)	—	—
H^+	—	349.7
$NH_4^+ - N$	14.0	73.5
$NO_3^- - N$	14.0	71.4
Na^+	23.0	50.1
Mg^{2+}	12.2	53.0
Cl^-	35.5	76.3
Ca^{2+}	20.0	59.5
pH	—	349.7
K^+	39.1	73.5
HCO_3^-	—	44.5

a. 校正的海盐硫酸根离子不用于离子和及电导率的计算。

b. 与其他降水种类不同,其单位为微当量/升,而不是 mg/L,因而没有给出转换参数 E_A 。

c. pH 不能直接用于电导率计算。第一个 $[H^+]$ 从 pH 计算得出,使用这一值与 pH 的 F_A 计算电导率。

d. 碳酸氢根离子, HCO_3^- , 不是数据库中的重要参数。在计算特定电导率之前,它也是从 pH 计算得出。

正离子和

计算公式为:

$$ISP = [H^+] + [NH_4^+ - N] + [Na^+] + [Mg^{2+}] + [Ca^{2+}] + [K^+] \quad (6.2)$$

如果 H^+ 由滴定测量且为负值,那么在此计算中设其为零(见下面有关弱酸的论述)。

如果 H^+ 未测量,但 pH 有确定的合法值(pH 大于 0),那么 $[H^+]$ 由式(6.3)代替:

$$[H_{comp.}^+] = 10^{(6.0 - pH)} \quad (6.3)$$

如果需要报告,公式(6.2)中其余成分由公式(6.1)计算,如果不需要报告则设其为零。

弱酸

如果通过滴定测定的 $[H^+]$ 为负,它就不再能反映降水中的强酸的浓度。而是反映各种弱酸的浓度和,包括碳酸氢根离子, HCO_3^- 。当出现这种情况时,在进行离子和计算之前应进行以下两步处理:

$$[\text{弱酸}] = -[H^+] \quad (6.4)$$

$$[H^+] = 0 \quad (6.5)$$

负离子的和

基本的公式为:

$$ISN = [\text{弱酸}] + [HCO_3^-] + [SO_4^{2-} - S] + [NO_3^- - N] + [Cl^-] \quad (6.6)$$

式中 $[\text{弱酸}]$ 由式(6.4)定义。

如果 $[\text{弱酸}]$ 未测量,且 pH 大于 5.0 则计算时使用 $[HCO_3^-]$ 。

$$[H_{\text{comp}}^+] = 10^{(6.0 - \text{pH})} \quad (6.7)$$

$$[HCO_3^-] = \frac{5.1}{[H_{\text{comp}}^+]} \text{微当量/升 (Topol 等, 1985)} \quad (6.8)$$

如需报告,式(6.6)中其余元素由公式(6.1)计算。

电导率

电导率计算的基本公式为:

$$\text{电导率} = 10^{-3} \cdot \sum_A [A] \cdot F_A \frac{\mu S}{cm} \quad (6.9)$$

$[A]$ 由公式(6.1)计算得出。

6.1.5 在数据检查中时间序列的使用

个人计算机和 Unix 系统已使作图变得容易,因而应该在数据控制时利用它。虽然误差应该在早期检查出来,但是 3~4 年的月平均值曲线已经显示出 EMEP 数据中的错误。我们强烈建议使用这一测试作为附加的测试。对每日浓度或降水量的作图也应作为日常工作的一部分。曲线应与按半年、季度甚或月度合计的历史数据相比较。由于 EMEP 拥有大量的数据,我们可以从前期的数据中计算出 5% 以下和 95% 以上的合格数据集。在此限度之外的数据应作为日常工作更加仔细的检查。

6.1.6 其他数据检查方法

应利用有关的成分间的关系,如海盐成分。

6.2 数据的剔除

不应单独由计算机程序自动剔除任何数据;在剔除数据前应总是使用人工检查。

EMEP 的目的是提供有关远距离人为源造成的空气污染、自然污染和地区内其他源(在与采样点标准相一致的情况下)造成的污染的有关信息。

带有其他信息的数据,如污染的样品或处理疏忽的样品等,只有在污染被认为是可以忽略时才可以进入数据库,且这些数据需进行标记。

6.3 降水样品分类

EMEP 质量保证计划(EMEP/CCC 报告 1/88)和本手册的草稿中包含了降水样品结果的分类方法,该方法根据离子平衡测试以及测量和估计的电导率之间的比较为基础。鉴于 EMEP 中引入的数据质量目标,使用 5.2 中的标准进行分类似乎是合理的。因此前两个报告中给出的分类方法不应再使用,在本手册的下一版中将制定新的分类方法。

6.4 数据标记

以前我们已经使用了几种标志来提供数据库中数据质量的信息。这些标志已被修订,目前正在评估过程中。新的数据标志系统包含老的标志,且将来需要时还会扩充。

一些 EMEP 采样点位于海岸上,并一直高度暴露于海盐颗粒物环境中。这显然会影响降水中的某些成分,从而需要在数据库中进行标记。特别是那些降水中两个大数出现很大差异,其中的“过剩硫酸盐”具有很大的不确定性而应予以标记。

每个参与国中负责数据报告的人是数据原始报告人(DO)。DO 有权使用 NILU 的外部计算机并参与将数据传输至 CCC 中央数据库的工作。

标志必须严格分类。250 以上的标志指示例外情况,如数据质量无效或数据质量已被降低。

250 以下的标志指示数据是有效的,即使这些数据没有通过简易的有效性测试,如数据可能偏大,但已被测定发现数据是正确的。

标志 100 被用来指示数据是有效的,即使这些数据也已经被 900 - 250 的例外标志标记。在这种情况下,标志 100 必须标记在其他标志的前面。而在所有的其他情况下,如果数据需多次标记,最严重的标志必须排列在最前面。

所有的标志被分成 2 个目录,即 V,表示测定是有效的和 I,表示测定是无效的。

6.4.1 第 9 组:缺失

当一个测量值缺失且没有任何特别的信息时,我们不能为该测量值指定任何数值(没有合适的替代值)。测量值必须由转移文件缺失标志代替。对于这一组中的所有标志,测量值均为不可恢复性丢失,并且没有任何替代值可以被计算或估计出。DO 在标志变量栏中填入下列标志之一(在设置转移文件缺失标志之外):

标 志	助记码	V/I	描 述
999	MMU	I	测量值缺失,未说明原因
990	MSN	I	由于降雪原因未进行降水测量,需要历史数据,不需要新数据
980	MZS	I	由于校准或量程检查的数据缺失

6.4.2 第 8 组:未定义

在一些情况下没有进行测量是因为待测参数未被定义。如上所述,当降水量为零时,降水中污染物的浓度是未被定义的。这种情况不是测量缺失,数据的可获得性也没有下降。为未定义的测量估计或计算替代值是不可能的。DO 将设置下列标志之一:

标 志	助记码	V/I	描 述
899	UUS	I	测量未定义,未说明原因
890	UNP	I	降水中浓度未定义,未发生降水

6.4.3 第 7 组:数值不详

本组标志适用于确切数值不详,但却有重要的附加信息的情况。例如测量值低于设备或方法的检出限,或被认为不如正常时精确。

对于很多数据使用者来说知道数值低是很重要的,即使是没有具体数值。有些使用者还会需要使用或制造一个替代值。替代值可以基于检出限(如果报告了的话)或其他估计值。统计学家给出了根据所有已报告的数值的分布方程估计低于检出限的数值的平均值的方法。

标 志	助记码	V/I	描 述
799	MUE	I	测量缺失(未说明原因),数据中包含估计值
784	LPE	I	降水量低,采用浓度估算值
783	LPU	I	降水量低,浓度不详
781	BDL	V	数值低于检测限,数据中包含检出限值
780	BDE	V	数值低于检出限,数据中包含估计值
771	ARL	V	数值超出量程,数据中包含上限值
770	ARE	V	数值超出量程,数据中包含估计值
750	ALK	I	在碱性样品中未测 H ⁺ 浓度
701	LAU	I	低于通常精度,未说明原因(仅采用旧的数据,新数据见第 6 组和第 5 组)

6.4.4 第 6 组:机械问题

这组标志适用于由于恶劣天气或严重仪器故障造成的数据精确性低于正常状态的情况。测量值会被报告,但如果质量控制严格的话,不应使用。

标 志	助记码	V/I	描 述
699	LMU	I	机械问题,未说明原因
679	LUM	V	未说明气象条件
678	LHU	V	飓风
677	LAI	I	入口处结冰或结霜
659	LSA	I	未说明的采样不正常情况
658	LSV	I	空气体积过小
657	LPO	V	降雨采样器溢出,下暴雨(伴狂风)
656	LWB	V	仅使采样器润湿,造成采样失败,如使用量收集器
655	LMI	V	由于采样器没有及时取回,造成两个样品混合。采样平均值的估算值
654	ILS	V	采样时间较正常时间长,观察值作为数据被报告
653	LSH	V	采样时间较正常时间短,观察值作为数据被报告
649	LTP	V	暂时无电影响了采样器的工作

6.4.5 第 5 组:化学问题

这组标志适用于由于某些化学污染造成的数据精度低于正常的情况。测量值会被报

告,但如果质量控制严格的话,不应使用。

标志	助记码	V/I	描述
599	LUC	I	不能说明污染原因或当时的影响
593	LNC	I	工业污染物
591	LAC	I	农业污染物
578	LSS	I	较大的海盐影响(海水和饱和硫酸盐的比率大于 2.0)。仅采用旧数据,对于新数据应用 451/450
568	LSC	I	由于砂的影响钙测定数据无效
567	LIC	I	由于昆虫的污染 pH、NH ₄ 和 K 测定数据无效
566	LBC	I	由于鸟屎的混入 pH、NH ₄ 和 K 测定数据无效
565	LPC	I	由于花粉和/或树叶的影响 K 测定数据无效
558	SCV	V	砂的污染,但数据认为是有效的
557	LIV	V	昆虫污染,但数据认为是有效的
556	LBV	V	鸟屎的混入,但认为数据是有效的
555	LPV	V	花粉和/或树叶的污染,但认为数据是有效的
549	LCH	I	不纯的化学药品
540	LSI	I	实验室光谱干扰
532	LHB	V	由于现场空白值偏高,数据比正常值精度偏低
531	LLR	V	分析重现率偏低,分析精度不够
521	LBA	V	在温度较高环境中,样品中加入杀菌剂。数据被认为有效

6.4.6 第 4 组:极端或不一致的数据

在对测量值的可信性评估后由 DO 设置本组标志。如果测量值极高或极低,那么测量值从统计的角度看将被怀疑是错误的。对于保守的数据集来说,不应包含这些数据。

而一些测量值与其他测量值或与计算的参数(如离子平衡,电导率等)不一致。出现如上所述情况,这些测量值的使用应小心,如果质量控制严格的话,不应使用。

标志	助记码	V/I	描述
499	INU	V	数据与另一种不能说明原因的测定不一致
478	IBA	I	无效的数据,由于发现与离子平衡计算不一致
477	ICO	I	无效的数据,由于测定的电导率与估算的电导率不一致
476	IBV	V	数据与离子平衡计算的结果不一致,但认为是有效的
475	COV	V	测量的和估算的电导率不一致,但认为是有效的
460	ISC	I	怀疑被污染
459	EUE	I	极端值,不明误差原因
458	EXH	V	极端高的值,超出对数正态分布标准偏差的 4 倍
457	EXL	V	极端低的值,超出对数正态分布标准偏差的 4 倍
456	IDO	I	DO 认为数据无效
451	SSI	I	由于过多海盐的影响,数据无效
450	SSV	V	出现海盐的影响,但认为数据是有效的

6.4.7 第 3 组

这组标志(标志 301 - 399)目前尚未定义。

6.4.8 第 2 组:DC 指定的例外标志

这组标志保留给数据库管理员(DC)使用。这组标志与上述第 4 组标志相同。他们仅在发现了不一致性且数据原始提供者没有标记这种情况时由数据库管理员设置。

标 志	助记码	V/I	描 述
299	CNU	V	数据与另一种不能说明原因的测定不一致
278	CBA	I	无效的数据,由于发现与离子平衡计算不一致
277	CCO	I	无效的数据,由于测定的电导率与估算的电导率不一致
276	CIV	V	数据与离子平衡计算的结果不一致,但认为是有效的
275	CCV	V	测量的和估算的电导率不一致,但认为是有效的
260	CSC	I	怀疑被污染
259	CUE	I	预期的未说明原因的误差
258	CXH	V	极端高的值,超出对数正态分布标准偏差的 4 倍
257	CXL	V	极端低的值,超出对数正态分布标准偏差的 4 倍
251	CSI	I	由于过多海盐的影响,数据无效
250	CSV	V	出现海盐的影响,但认为数据是有效的
249	QDT	V	明显的已更正的打印错误,无效测定
211	QDI	V	已查无规律数据,数据库协调(DCO)员已接受,有效测定
210	QDE	V	已查个别数据,数据库协调(DCO)员已接受,有效测定

6.4.9 第 1 组:可接受及不规则数据的例外标志

标 志	助记码	V/I	描 述
147	QOD	V	低于理论的检出限或质量控制限,但数据已被测量和报告,数据被认为是有效的
120	QOR	V	对样品重新分析后有同样的结果,有效测定
111	QOI	V	数据管理员检查和接受的不规则数据,有效测定
110	QOE	V	数据管理员检查和接受的个别数据,有效测定
100	QOU	V	数据管理员检查的数据,有效测定

6.4.10 第 0 组

这组标志(标志 001 - 099)目前尚未定义。“标志”值 0 不是误差情况标志。对于正常质量的所有测量值,在其标志变量中均需设定“标志”值 0。DO 以这种方式确认数据的合法性(没有应进行标记的例外)。

6.5 数据报告

新的相关数据库包含浓度或测量,带有对数据的标志和备注,以及关于采样点和仪器等的信息。

CCC 曾制定数据报告表,有三种表来报告浓度,一个报告空气,一个报告降水,一个报告空气和降水成分。包含采样点信息的表也曾制定,而简化的表和包含有关数据报告格式的信息会在 1996 年制定并散发。

1995 年引入的数据报告格式遵从 NASA/AMES 1001 类。除此之外,ISO 7168 格式仍是合法的。已填入表的旧的数据报告格式(磁带)和 MS - DOS 格式磁盘可在 1995 年使用,我

们有希望在 1996 年停止使用这些方式。磁带不应使用。对于 NASA/AMES 和 ISO 7168 使用者,会在 NILU 外部计算机建立一个数据库,使用者可以通过互连网直接向数据库传送数据。

每年应向 CCC 提交数据两次,一次在九月份提交一至六月的数据,一次在三月份提交六至十二月的数据。由于计算和编辑工作耗时较长,因此在下一年末没有收到的数据将从 CCC 年度数据报告中排除。

有关数据提交的更多细节可以到 CCC 网页上寻找:<http://www.nilu.no/projects/ccc/submission.html>。

数据可以在网页 <http://www.nilu.no/projects/ccc/emepdata.html> 上获得。此外年度和季节也会总结出来。

经验表明即使在最终数据中也会发现误差。发现误差时会尽可能进行修正。在任何时候最正确的数据应是 CCC 数据库中的数据。科学使用的数据应总是向 CCC 索取。

6.6 参考文献

Chemical Rubber Co. (1985) Handbook of chemistry and Physics. 66th Edition, 1985—1986. Boca Raton, CRC Press.

Conover, W.J. (1980) Practical Nonparametric Statistics. New York, John Wiley & Sons.

Gilbert, R.O. (1987) Statistical Methods for Environmental Pollution Monitoring. New York, Van Nostrand Reinhold.

Krognes, T., Gunstrom, T.O. and Schaug, J. (1995) Air Quality Databases at NILU. EBAS version 1.01 Kjeller (NILU TR 3/95).

Schaug, J. (1988) Quality assurance plan for EMEP. Killestrom, Norwegian Institute for Air Research (EMEP/CCC – Report 1/88).

Siegel, S. (1956) Nonparametric Statistics for the Behavioral Sciences. New York, McCraw – Hill.

Sverdrup, H.U., Johnson, M.W. and Fleming, R.H. (1942) The Oceans, their Physics, Chemistry, and General Biology. New York, Pretice – Hall.

Topol, L.E., Lev – On, M., Flanagan, J., Schwall, R.J., Jackson, A.E. and Mitchell, W.J. (1985) Quality assurance Manual for Precipitation Measurement Systems. Research Triangle Park, NC., u.S. Environmental Protection Agency.

WMO (undated) Chemical analysis of precipitation for GAW: Laboratory analytical methods and sample collection standards. Geneva (WMO/GAW No. 85). (WMO/TD – 550).