

大气 $\text{PM}_{2.5}$ 在线监测仪对 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的测定评价*

袁 超^{1,2} 王 韬^{1,2,**} 高晓梅^{1,2} 聂 玮^{1,2}
雷国强³ 徐 政^{1,2} 王文兴¹

(1. 山东大学环境研究院, 济南, 250100; 2. 香港理工大学土木及环境工程系, 香港; 3. 香港特区政府环境保护署, 香港)

摘 要 通过两套大气细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 水溶性离子在线监测仪与蜂巢式固气分离器膜采样系统作对比, 评估了在线监测仪器对主要水溶性组分 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 和 NH_4^+ 的测定结果. 美国 URG 公司生产的在线连续监测分析系统 (AIM URG-9000B) 对 NH_4^+ 和 NO_3^- 的监测结果较好, 但对 SO_4^{2-} 的测定结果存在明显高估, 其原因是 AIM 的平板溶蚀器系统无法完全去除大气中高浓度 SO_2 , 从而对 SO_4^{2-} 的测定结果有干扰. 为解决这一问题, 进行了一系列实验, 结果表明采用两个溶蚀器串联并用 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 混合溶液作吸收液时, 高浓度的 SO_2 (甚至达到 $260 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$) 可以被完全吸收而对 SO_4^{2-} 的测定结果不产生影响. 由荷兰能源研究所 (ECN)、Metrohm 和 Applikon 共同研制的在线气体组分及气溶胶监测系统 (MARGA, ADI2080) 对 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的监测结果较好, 可以满足实验要求; 但 NO_3^- 的测定结果偏高, 其准确性需作进一步评估. 新型监测仪器在不同大气环境中投入使用前需进行对比测试, 以确定其准确性和精确性.

关键词 $\text{PM}_{2.5}$ 在线监测系统, AIM, MARGA, NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} .

硫酸盐、硝酸盐和铵盐是大气细颗粒物 ($\text{PM}_{2.5}$) 的主要组成成分^[1], 直接影响大气降水以及气溶胶的酸度, 能改变大气能见度, 并且与其它致癌有害物质富集在亚微米范围的颗粒中, 通过呼吸进入人体肺部, 对人体健康造成严重危害, 因此国内外学者对其进行了广泛的研究^[2-4]. 然而, 以往研究大多采用传统的膜采样方法, 该方法存在挥发性物种 (如 NH_4NO_3) 的丢失, SO_2 、 HNO_3 和 NH_3 等气体在膜表面被颗粒物吸收, 以及时间分辨率较低等问题^[5-6]. 近年来, $\text{PM}_{2.5}$ 水溶性离子在线连续监测仪开始应用于气溶胶研究中^[7-10]. 这些在线离子监测仪器的开发提供了高分辨率的离子成分分析技术, 有助于研究颗粒物的形成机理. 然而, 这些新型仪器对水溶性离子测定的准确性与精确性仍存在问题. 以往的对比研究表明, 在线离子监测仪器对硫酸盐和硝酸盐均有不同程度的高估或者低估, 并且在不同大气环境下的表现也各不相同^[11-12], 因此对仪器性能的测试以及改进是首要解决的问题.

美国 URG 公司生产的大气细颗粒物水溶性组分在线连续监测分析系统 (AIM URG-9000 系列) 在国内外均有较广泛应用^[13-14], 在以往监测中发现存在硫酸盐高估问题^[15]. 由荷兰能源研究所 (ECN)、Metrohm 和 Applikon 共同研制的在线气体组分及气溶胶监测系统 (MARGA, ADI2080) 则是新近研发的仪器, 在国内外也开始投入使用^[16-18].

本研究使用两套在线监测系统同时采集样品, 并与蜂巢式固气分离器系统采集的膜样品进行对比, 对两种新型在线监测系统测定结果进行评价, 并针对 AIM 硫酸盐高估问题进行了改进.

1 实验部分

1.1 采样地点与时间

采样点位于香港九龙市区的香港理工大学 EF 楼楼顶 ($22^\circ 18' \text{N}$, $114^\circ 11' \text{E}$), 距地面约 15 m. 两套在

2012 年 3 月 30 日收稿.

* 香港环境及自然保育基金项目 (2009-07); 香港理工大学 Niche Area Development (1-BB94) 资助.

** 通讯联系人, E-mail: cetwang@polyu.edu.hk

线监测仪均在楼顶实验室内,膜采样仪器位于室外,距实验室约 5 m. 采样时间为 2010 年 10 月 20 日到 12 月 11 日,在线仪器连续运行,膜采样每 3 d 进行 1 次.

1.2 观测仪器

膜采样采用蜂巢式固气分离器膜采样系统(honeycomb denuder-filter system),该采样器使用两个串联的蜂巢式溶蚀器分别去除酸性和碱性气体,采样膜使用聚四氟乙烯膜(Pall, $\Phi 47$ mm PTEF). 另外,1 张尼龙膜(Pall, $\Phi 47$ mm Nylon)用于收集从颗粒物挥发的 HCl 和 HNO₃,一张用柠檬酸浸泡过的聚四氟乙烯膜收集挥发的 NH₃. 采样仪器和具体方法参考文献[19].

AIM URG-9000B 和 MARGA ADI2080 对 PM_{2.5} 中水溶性离子的采集和分析结构原理相似,均由 PM_{2.5} 收集系统和样品分析系统组成. 基本流程是:空气进入采样管,经 PM_{2.5} 旋风切割头切割后,空气中 PM_{2.5} 首先进入溶蚀器,在溶蚀器中主要的干扰性酸碱气体(例如 SO₂、HNO₃ 和 NH₃)被去除,再进入混合室,与蒸汽发生器产生的热饱和水蒸气混合,颗粒物长大形成液滴状,经惯性分离器分离后,收集液储存在注射泵中,待到分析时刻,在注射泵的推动下将收集液送到离子色谱进行分离检测^[15,17]. 两套仪器在样品采集和分析部分构造有所不同,主要表现在以下两个方面:

(1) 溶蚀器: AIM 为平板型(Parallel Denuder); MARGA 为旋转型(Wet Rotating Denuder).

(2) 样品分析系统: AIM 配套的离子色谱仪是 Dionex ICS-1000 型,其中阴离子使用 IonPac AG14A 分离柱,淋洗液为 0.08 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ + 0.10 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液,阳离子使用 IonPac CS12A 型分离柱,淋洗液为 20 mmol·L⁻¹ 甲烷磺酸(MSA)溶液;标定方法为外标,所用标准溶液均为优级纯. MARGA 离子分析系统中阴离子使用 Metrosep A Supp 10(75/4.0)分析柱,淋洗液为 7.00 mmol·L⁻¹ Na₂CO₃ + 8.00 mmol·L⁻¹ NaHCO₃ 溶液,阳离子使用 Metrosep C4(100/4.0)分析柱,淋洗液为 32 mmol·L⁻¹ HNO₃ 溶液;选用 LiBr 做内标.

实验期间,利用美国热电公司(Thermo)生产的 SO₂ 环境监测仪对 SO₂ 气体进行同步连续观测. SO₂ 监测仪在实验中用进口标气每周进行两次校准,以保证实验数据的准确性和可靠性. 使用 Sabio 公司生产的 4010 型智能化气体稀释校准器对 SO₂ 标准气进行稀释,用于 SO₂ 环境监测仪的标定和 AIM 测试.

1.3 样品分析

采样后的膜放在膜盒中用封口袋密封置于冰柜内 -4 °C 的保存. 分析时使用 10 mL 超纯水(Milli-Q Gradient, Millipore Company 美国)超声提取,超声 60 min 以完全溶解. 经孔径为 0.2 μ m 的 PTFE 针式过滤器(13JP020AN, ADVANTEC)过滤后,样品溶液使用 Dionex ICS-1000 离子色谱仪分析检测. NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的最低检测限分别为 0.005、0.005 和 0.01 mg·L⁻¹,标准偏差均小于 5%.

2 结果与讨论

2.1 AIM 和 MARGA 的监测结果

AIM 和 MARGA 每个样品采样时间均为 1 h,故与膜采样作对比时按照膜采样时间进行平均(24 h). 数据分析方法采用压轴回归分析(Reduced major axis regression,简称 RMA 方法)^[20]. 用一定浓度的标准溶液对两台仪器的离子色谱系统进行标定,结果如表 1. AIM 浓度偏差范围在 -4.44%—0.96% 之间, MARGA 在 -0.90%—9.63% 之间,均可满足实验要求.

表 2 为 AIM、MARGA 和膜采样对 PM_{2.5} 中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的监测结果以及 SO₂ 气体的浓度. 观测期间,膜采样共采集了 16 套样品,AIM 运行正常, MARGA 因溶蚀器出现问题缺少 10 月 23 日数据. 膜采样测得的 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度范围分别为 2.22—8.43 μ g·m⁻³、0.87—6.06 μ g·m⁻³ 和 5.15—20.57 μ g·m⁻³, 24 h 均值分别为 4.78、3.18 和 12.64 μ g·m⁻³, AIM 测得的均值分别为 4.62、2.95 和 13.94 μ g·m⁻³, MARGA 测得的均值分别为 4.81、4.89 和 12.90 μ g·m⁻³. 与膜采样均值结果相比, AIM 测得的 SO₄²⁻ 高出 10.3%, 而 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 则分别低了 7.2% 和 3.2%. MARGA 测得的 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 浓度与膜采样相差不大,误差均小于 5%, 但 NO₃⁻ 浓度则明显高于膜采样结果,均值高出约 54%. 实验期间, 大气 SO₂ 小时平均浓度较低,为 10.60 μ g·m⁻³, 但小时最高值可达 144 μ g·m⁻³.

表 1 AIM 和 MARGA 两套离子色谱系统的标定
Table 1 Calibration for ICs of AIM and MARGA

标准浓度/($\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$)	AIM-ICs		MARGA-ICs	
	测量值/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	偏差/%	测量值/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)	偏差/%
SO_4^{2-}	0.25	0.25	0.27	8.01
	0.90	0.86	0.95	5.48
	1.50	1.45	1.63	8.36
NO_3^-	0.25	0.24	0.27	9.63
	0.60	0.59	0.61	1.86
	1.00	1.01	1.03	2.79
NH_4^+	1.42	1.39	1.41	-0.90

注: 偏差 = (测量值 - 标准浓度) / 标准浓度 $\times 100\%$

表 2 AIM、MARGA 和膜采样对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 的监测结果以及大气 SO_2 气体的浓度
Table 2 Statistics of NH_4^+ , NO_3^- and SO_4^{2-} concentrations measured by AIM, MARGA and filter-based methods as well as SO_2 concentration in ambient

	AIM/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			MARGA/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			膜采样/($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$)			SO_2 /($\mu\text{m}\cdot\text{m}^{-3}$)
	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	NH_4^+	NO_3^-	SO_4^{2-}	
平均值	4.62	2.95	13.94	4.81	4.89	12.90	4.78	3.18	12.64	10.60
最小值	1.88	0.89	7.08	1.96	1.24	5.98	2.22	0.87	5.15	0.19
最大值	8.15	5.34	23.04	8.65	7.82	22.74	8.43	6.06	20.57	144

注: NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 为 24 h 平均浓度, SO_2 为 1 h 平均浓度.

2.2 AIM 与膜采样的对比、存在问题和解决方法
2.2.1 AIM 与膜采样的对比

图 1(a)、1(b) 和 1(c) 分别为 AIM 与膜采样测得的 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 结果对比图. 从图 1(a) 和 1(b) 中可以看出, 对于 NH_4^+ 和 NO_3^- , AIM 与膜采样结果具有非常好的相关性, 其中 NH_4^+ 的相关系数 (R^2) 为 0.94, 斜率为 1.00, NO_3^- 的相关系数和斜率分别为 0.92 和 0.91. 这说明 AIM 对 $\text{PM}_{2.5}$ 中 NH_4^+ 和 NO_3^- 的收集和分析效果较好, 可以满足监测及研究需求. 对于 SO_4^{2-} , 图 1(c) 中显示 AIM 和膜采样对比相关系数 $R^2 = 0.75$, 斜率 = 1.16, AIM 高估约 16%. 可以看出, 高估主要是由于 AIM 测得的 SO_4^{2-} 浓度有两个点比膜采样结果高. 关于硫酸盐高估的问题, 将在下一节进行详细分析.

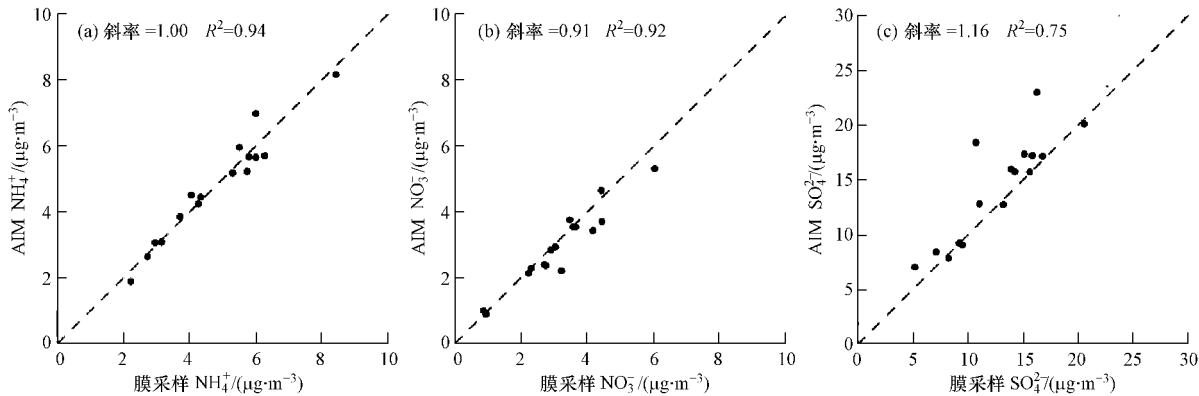


图 1 香港实验中 AIM 与膜采样结果的对比散点图(a) NH_4^+ 、(b) NO_3^- 和 (c) SO_4^{2-}
Fig. 1 Scatter plots of the measurement data between AIM and filter-based method in Hong Kong for (a) NH_4^+ , (b) NO_3^- and (c) SO_4^{2-}

2.2.2 SO_2 干扰

表 3 列出了该仪器与膜采样方法在不同实验点测得的硫酸盐对比结果. 在上海^[15]和泰山春季^[14]观测中, AIM 对硫酸盐的高估较为明显(上海: 斜率 = 1.25, $R^2 = 0.67$; 泰山春季: 斜率 = 1.64, $R^2 =$

0.52) . 该现象的主要原因是 SO₂ 气体的干扰.

表 3 不同地点 AIM 和膜采样测得的硫酸盐浓度以及 SO₂ 的浓度 (μg·m⁻³)

Table 3 Statistics of SO₄²⁻ concentrations obtained from the AIM and filter methods, and SO₂ concentrations at different sites (μg·m⁻³)

	上海			泰山春季			泰山夏季			香港		
	斜率 = 1.28, R ² = 0.67			斜率 = 1.64, R ² = 0.52			斜率 = 0.99, R ² = 0.88			斜率 = 1.16, R ² = 0.75		
	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值	平均值	最小值	最大值
AIM	23.1	1.1	140.2	19.31	0.89	68.48	22.92	0.01	74.67	14.16	4.40	42.45
膜采样	15.8	3.6	53.3	10.30	3.06	18.79	20.97	1.22	41.78	12.64	5.15	20.57
SO ₂	56.6	5.0	409.5	40.29	—	199.51	21.15	—	199.97	10.41	2.29	50.23

注: —表示低于检出限.

SO₂ 等气体的干扰主要发生在平板溶蚀器. 溶蚀器的作用是去除 SO₂、NH₃ 和 HNO₃ 等气体, 根据相关文献^[21] 和制造商的仪器说明书^[22], 其吸收效率可达 99%, 并且使用 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 或者 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ + 5 mmol·L⁻¹ NaOH 混合溶液作为吸收液比单纯用超纯水效果好^[21]. AIM 每个样品的采集时间为 1 h, 在这段时间内, 若较高浓度的 SO₂ 气体未能被溶蚀器全部去除, 未去除的 SO₂ 会与 PM_{2.5} 颗粒物一起进入混合室内, 在饱和蒸汽和大气氧化剂作用下被氧化生成 SO₄²⁻, 与 PM_{2.5} 中 SO₄²⁻ 离子一起进入分析系统, 造成该小时 SO₄²⁻ 浓度高估.

在上海和泰山观测中, 溶蚀器的吸收液采用超纯水(电阻率 > 18.2 MΩ·cm). 从观测结果来看, 上海和泰山春季观测中, AIM 分别高估 25% 和 64%, 且 R² 均小于 0.7, 溶蚀器对 SO₂ 气体的去除效果较差. 在上海观测中发现 SO₂ 浓度高于 80 μg·m⁻³ 对 SO₄²⁻ 影响较大, 而在泰山实验中 SO₂ 浓度高于 26 μg·m⁻³ 就会对 SO₄²⁻ 浓度产生干扰.

在香港观测实验中, 为提高溶蚀器的去除效率, 溶液采用 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂. 图 2 为香港观测中 AIM 和膜采样的硫酸盐对比图, 其中灰度代表 SO₂ 日均浓度. 从图 2 中可以看出, AIM 测得的 SO₄²⁻ 有两个点高估, 这两个点均发生在 SO₂ 日均浓度较高的条件下, 浓度约为 21 μg·m⁻³, 小时浓度最高可达 53 μg·m⁻³. 可见, 使用 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 作溶蚀器吸收液并不能完全去除高浓度 SO₂ 气体的干扰.

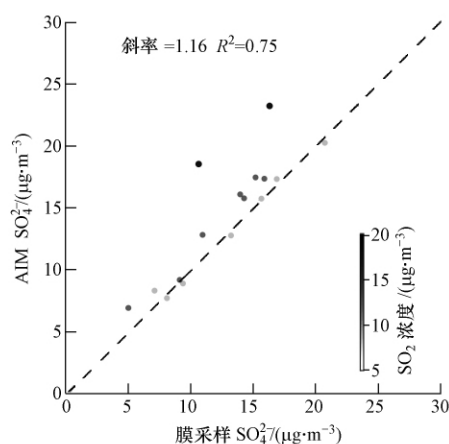


图 2 香港实验中 AIM 和膜采样测得的硫酸盐对比散点图(散点表示为 SO₂ 浓度)

Fig. 2 Scatter plots of sulfate concentrations between AIM and the filter-based method in Hong Kong

另外, 当大气中 SO₄²⁻ 浓度较低时, 由相同浓度 SO₂ 转化成的 SO₄²⁻ 质量与大气中实际存在的 SO₄²⁻ 相比所占比例变大, 即高估更为明显. 上海、泰山春季、泰山夏季和香港观测的 SO₄²⁻ 平均浓度分别为 15.80、10.30、20.97 和 12.64 μg·m⁻³, 以泰山春季最低, 香港次之, 上海略高, 泰山夏季最高. 而在泰山春季和上海实验中, SO₂ 浓度较高, 平均浓度分别为 40 μg·m⁻³ 和 57 μg·m⁻³. 一方面 SO₂ 转化生成的 SO₄²⁻ 量比较大, 另一方面由 SO₂ 生成的 SO₄²⁻ 与 PM_{2.5} 中较低浓度的 SO₄²⁻ 量相比所占比例较大, 从而使得

AIM 观测结果与膜采样的差距较大.

2.2.3 对 AIM 溶蚀器的改进

为了提高溶蚀器的去除效率,减少 SO_2 气体对硫酸盐监测的干扰,进行了一系列实验.方法如下:将一定浓度的 SO_2 气体 ($1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 和大气气溶胶 ($2 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$) 混合后通入溶蚀器,AIM 正常采样.膜采样时间为 8 h,AIM 所得结果与之对比.结果如图 3 所示,其中纵坐标 ΔSO_4^{2-} 表示 AIM 测得 SO_4^{2-} 浓度与膜采样所得结果的差值,可以认为是由 SO_2 干扰引起的 SO_4^{2-} 增加量.

图 3(a) 是溶蚀器溶液为超纯水时通入 SO_2 后 SO_4^{2-} 的增加量.当 SO_2 浓度低于 $110 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, ΔSO_4^{2-} 随着 SO_2 浓度的升高而迅速增加, SO_2 浓度为 $40 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, ΔSO_4^{2-} 约为 $6 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$,而 SO_2 增加到 $105 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, ΔSO_4^{2-} 约为 $25 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, SO_4^{2-} 生成量非常明显.

图 3(b) 中,AIM 溶蚀器吸收液换用 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 混合溶液.与超纯水相比, SO_4^{2-} 生成量明显降低,且在 SO_2 低于 $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时增加量不明显,而 $\text{SO}_2 > 50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, SO_4^{2-} 生成量迅速增加,当 SO_2 为 $140 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, ΔSO_4^{2-} 约为 $14 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$.这说明 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 混合溶液在 SO_2 浓度低于 $50 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时几乎可以全部将其吸收,但 SO_2 浓度较高时仍有部分未能吸收,造成较大的 SO_4^{2-} 偏差.

在现有条件下,一个溶蚀器并不能达到完全去除 SO_2 气体的要求,因此本实验试用两个溶蚀器串联,并用 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2 + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH}$ 混合溶液作为吸收液,结果如图 3(c) 所示.当 SO_2 浓度增加到 130、200 甚至 $260 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时,仍没有明显的 ΔSO_4^{2-} 出现.这说明两个溶蚀器串联后可以完全吸收高浓度 SO_2 ,从而达到在高 SO_2 环境下的监测和研究要求.

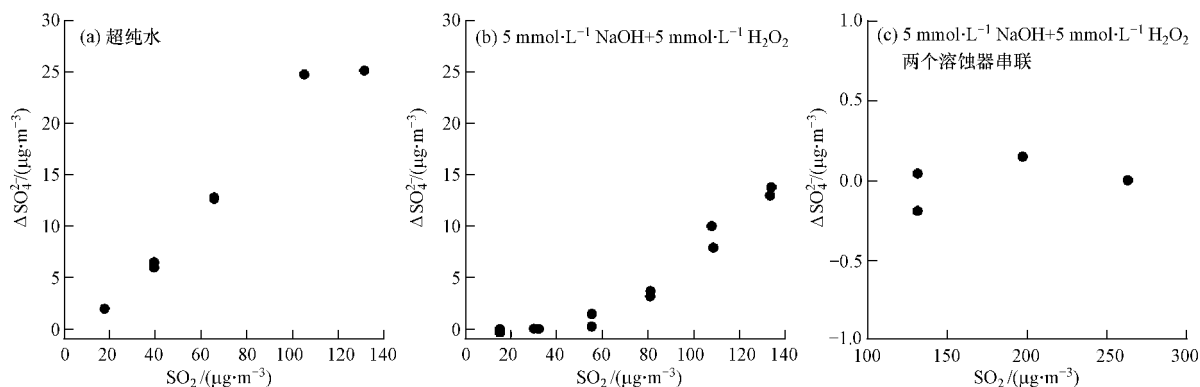


图 3 AIM 溶蚀器通入 SO_2 气体时 SO_4^{2-} 的生成量

(a) 一个溶蚀器,吸收液为超纯水; (b) 一个溶蚀器,吸收液为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH} + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液;

(c) 两个溶蚀器串联,吸收液为 $5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{NaOH} + 5 \text{ mmol} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{O}_2$ 混合溶液

Fig. 3 Sulfate production by introducing SO_2 to AIM's denuder

2.3 MARGA 与膜采样的对比

表 4 总结了本次实验、美国环保署 (USEPA) 环境技术认证 (Environmental Technology Verification, ETV) 项目^[23-24]和芬兰气象研究所^[18]对 MARGA 的测试结果,其中芬兰气象研究所数据为 PM_{10} .从表 4 中可以看出, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 与膜采样结果的相关性较好 (SO_4^{2-} : $R^2 = 0.89-0.994$, 斜率 = $0.84-1.02$; NH_4^+ : $R^2 = 0.67-0.96$, 斜率 = $0.82-1.04$),同时芬兰气象研究所 NO_3^- 的对比结果较好 ($R^2 = 0.91$, 斜率 = 0.89),但美国环保署和本次研究的 NO_3^- 的对比结果较差 ($R^2 = 0.19-0.79$, 斜率 = $0.40-2.48$).需要注意的是,对于 NO_3^- 的对比结果,美国环保署做的两次实验结果并不相同,2009 年的结果显示 MARGA 测得的 NO_3^- 低于膜采样结果 ($R^2 = 0.19-0.24$, 斜率 = $0.40-0.48$),但 2011 年结果却是 MARGA 测得的 NO_3^- 高于膜采样 ($R^2 = 0.77-0.79$, 斜率 = $1.73-2.48$).美国环保署环境技术认证报告中认为 SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 符合监测表现目标,但 NO_3^- 和参考方法结果有较大偏差.

图 4 是 MARGA 在本次实验中测得的 NH_4^+ 、 NO_3^- 和 SO_4^{2-} 与膜采样结果的对比图.从图 4 中可以看

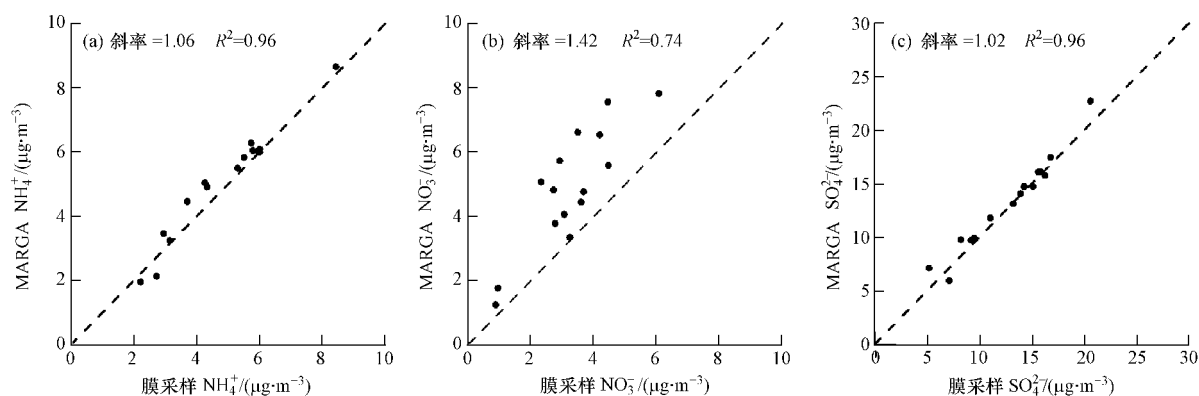
出 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 与膜采样所得结果的相关性非常好 (NH₄⁺: $R^2 = 0.96$, 斜率 = 1.06; SO₄²⁻: $R^2 = 0.96$, 斜率 = 1.02) 这说明 MARGA 对 NH₄⁺ 和 SO₄²⁻ 的采集和分析可获得满意结果, 并且不存在类似于 AIM 的 SO₂ 干扰. MARGA 的旋转式溶蚀器对去除 SO₂ 等干扰气体的效果较好. 但是 MARGA NO₃⁻ 比膜采样结果明显偏高, 从图 4 (b) 中看出 $R^2 = 0.74$, 斜率 = 1.42. MARGA 和膜采样测得的 NO₃⁻ 日均值分别为 4.89 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 和 3.18 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 前者比后者高出约 42%. 这个结果与美国环保署 ETV 2011 年的报告结果类似, 其可能原因是在离子色谱系统中, 样品经过阳离子的六通阀分流后再分别进入阴阳离子分析柱进行分析, 在此过程中阳离子淋洗液使用的 HNO₃ 溶液可能被带入阴离子分析柱内, 造成 NO₃⁻ 高估. 可将 MARGA 阳离子淋洗液换用其它不产生干扰的溶液, 例如一定浓度的甲烷磺酸, 并更换相应分析柱, 进行进一步的实验以确定高估原因.

表 4 MARGA 与膜采样的对比结果

Table 4 Comparison of the results between MARGA and filter-based method

斜率		截距		R^2	斜率		截距		R^2	
美国环保署 ETV 2009 报告 ^[23]						香港理工大学				
MARGA 1			MARGA 2							
SO ₄ ²⁻	0.92	0.68	0.91	0.87	0.63	0.89	SO ₄ ²⁻	0.999	0.55	0.958
NO ₃ ⁻	0.48	0.19	0.24	0.40	0.25	0.19	NO ₃ ⁻	1.23	0.88	0.741
NH ₄ ⁺	0.82	0.08	0.67	0.85	0.21	0.68	NH ₄ ⁺	1.04	0.06	0.957
美国环保署 ETV 2011 报告 ^[24]						芬兰气象研究所 ^[18]				
MARGA 1			MARGA 2							
SO ₄ ²⁻	1.02	0.3	0.995	0.986	0.22	0.994	SO ₄ ²⁻	0.84	0.24	0.98
NO ₃ ⁻	2.48	-0.15	0.774	1.73	-0.05	0.786	NO ₃ ⁻	0.89	0.51	0.91
NH ₄ ⁺	1.02	-0.23	0.959	0.993	-0.25	0.958	NH ₄ ⁺	0.88	-0.25	0.83

注: 芬兰气象研究所数据为 PM₁₀.

图 4 香港实验中 MARGA 与膜采样结果的对比散点图 (a) NH₄⁺、(b) NO₃⁻ 和 (c) SO₄²⁻Fig. 4 Scatter plots of the ineasural concentrations between the MARGA and filter-based method in Hong Kong for (a) NH₄⁺, (b) NO₃⁻ and (c) SO₄²⁻

3 结论

美国 URG 公司生产的大气细颗粒物水溶性组分在线连续监测分析系统 (AIM URG-9000B) 对大气 PM_{2.5} 中 NH₄⁺ 和 NO₃⁻ 监测结果准确度较高, 与膜采样相比, NH₄⁺ 相关系数为 0.94, 斜率为 1.00, NO₃⁻ 的相关系数和斜率分别为 0.92 和 0.91. AIM 对 SO₄²⁻ 的测定存在高估问题, 原因是平板溶蚀器不能全部去除大气中的 SO₂ 气体. 实验表明采用两个溶蚀器串联并用 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ + 5 mmol·L⁻¹ NaOH 混合溶液作吸收液时, 高浓度的 SO₂ (260 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$) 也能被完全去除而不产生干扰.

由荷兰能源研究所 (ECN)、Metrohm 和 Applikon 共同研制的在线气体组分及气溶胶监测系统

(MARGA, ADI2080) 对 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 的监测结果准确度较高,与膜采样对比, NH_4^+ 相关系数为 0.96,斜率为 1.06, SO_4^{2-} 的相关系数和斜率分别为 0.96 和 1.02。但 MARGA NO_3^- 的测定结果比膜采样结果明显偏高,原因需进一步进行实验验证。

本研究建议,新型仪器在不同环境下投入使用前需经过对比实验的验证,确定其测定结果的准确性和精确性。

致谢:本实验 MARGA 的操作以及数据均由香港环境保护署委托的瑞士万通公司香港工作人员提供,在此表示感谢。同时感谢香港理工大学潘振南和山东大学王新锋、周声圳在实验中提供的帮助。

免责声明:本文所表达的是作者之个人意见,不一定反映香港特别行政区政府的意见或政策,也不代表认可或建议文中提及的商号或商业产品及其使用。

参 考 文 献

- [1] Gao X, Yang L, Cheng S, et al. Semi-continuous measurement of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ in Jinan, China: Temporal variations and source apportionments [J]. *Atmospheric Environment*, 2011, 45(33): 6048–6056
- [2] Chow J. Measurement methods to determine compliance with ambient air quality standards for suspended particles [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1995, 45: 320–382
- [3] Chan C, Yao X. Air pollution in mega cities in China [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, 42(1): 1–42
- [4] Zhang Q, Jimenez J L, Canagaratna M R, et al. Ubiquity and dominance of oxygenated species in organic aerosols in anthropogenically-influenced Northern Hemisphere midlatitudes [J]. *Geophysical Research Letters*, 2007, 34(13): L13801. doi: 10.1029/2007GL029979
- [5] Hering S, Cass G. The magnitude of bias in the measurement of $\text{PM}_{2.5}$ arising from volatilisation of particulate nitrate from Teflon filters [J]. *Journal of Air and Waste Management Association*, 1999, 49: 725–733
- [6] Zhang X, McMurry P. Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling [J]. *Atmospheric Environment*, 1992, 26(18): 3305–3312
- [7] 寿幼平, 高晓梅, 王静, 等. 济南秋季大气 $\text{PM}_{2.5}$ 中水溶性离子的在线观测 [J]. *环境科学研究*, 2010, 23: 41–47
- [8] Lee B K, Kim Y H, Lee D S. An automated and semi-continuous method for the analysis of water-soluble constituents in $\text{PM}_{2.5}$ [J]. *Science of The Total Environment*, 2008, 393(1): 145–153
- [9] Du H, Kong L, Cheng T, et al. Insights into ammonium particle-to-gas conversion: Non-sulfate ammonium coupling with nitrate and chloride [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, 10: 589–595
- [10] Dall'Osto M, Harrison R M, Coe H, et al. Real time chemical characterization of local and regional nitrate aerosols [J]. *Atmos Chem Phys*, 2009, 9(11): 3709–3720
- [11] Drewnick F, Schwab J, Högrefe O, et al. Intercomparison and evaluation of four semi-continuous $\text{PM}_{2.5}$ sulfate instruments [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(24): 3335–3350
- [12] Wittig A E, Takahama S, Khlystov A Y, et al. Semi-continuous $\text{PM}_{2.5}$ inorganic composition measurements during the Pittsburgh air quality study [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(20): 3201–3213
- [13] Han J S, Moon K J, Kong B J. Characterization of physical, chemical and optical properties of ambient aerosol as a function of relative humidity at Gosan, Korea During ABC-EAREX 2005 [C]. *The 2006 International Aerosol Conference*, St. Paul, Minnesota, USA 2006
- [14] Zhou Y, Wang T, Gao X, et al. Continuous observations of water-soluble ions in $\text{PM}_{2.5}$ at Mount Tai (1534m asl) in central-eastern China [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2010, 64(2–3): 107–127
- [15] Wu W, Wang T. On the performance of a semi-continuous $\text{PM}_{2.5}$ sulphate and nitrate instrument under high loadings of particulate and sulphur dioxide [J]. *Atmospheric environment*, 2007, 41(26): 5442–5451
- [16] 周敏, 陈长虹, 王红丽. 上海市秋季典型大气高污染过程中颗粒物的化学组成变化特征 [J]. *环境科学学报*, 2012, 32(1): 81–92
- [17] Li H, Han Z, Cheng T, et al. Agricultural fire impacts on the air quality of Shanghai during summer harvest time [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, 10(2): 95–101
- [18] Makkonen U, Virkkula A, J. Mäntykenttä, et al. Semi-continuous gas and inorganic aerosol measurements at a Finnish urban site: comparisons with filters, nitrogen in aerosol and gas phases, and aerosol acidity [J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2012, 12: 4755–4796
- [19] Pathak R K, Yao X, Chan C. Sampling artifacts of acidity and ionic species in $\text{PM}_{2.5}$ [J]. *Environmental science & technology*, 2004, 38(1): 254–259
- [20] Hirsch R M, Gilroy E J. Methods of fitting a straight line to data: examples in water resources [J]. *Water Resources Bulletin*, 1984, 20(5): 705–711
- [21] Takeuchi M, Li J, Morris K J, et al. Membrane-based parallel plate denuder for the collection and removal of soluble atmospheric gases [J]. *Analytical chemistry*, 2004, 76(4): 1204–1210
- [22] Performance and Collection Efficiency of the URG-9000 Ambient Ion Monitor. URG-9000B Ambient Ion Monitor with ICS-2100 Reagent Free IC® [EB/OL]. [2012–11–5]. <http://www.urgcorp.com/beta/assets/library/technical/URG-9000B%20Performance%20and%20and%20>

20Collection%20Efficiency. pdf

- [23] Goodwin B , Deojay D , Cowen K , et al. Environmental Technology Verification Report , ETV Advanced Monitoring Systems Center. Applikon marga semi-continuous ambient air monitoring system [EB/OL]. [2012-11-5]. <http://www.epa.gov/nrmrl/std/etv/pubs/600r09083.pdf>
- [24] Cowen K , Hanft E , Kelly T , et al. Environmental Technology Verification Report , ETV Advanced Monitoring Systems Center. Applikon marga semi-continuous ambient air monitoring system [EB/OL]. [2012-11-5]. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi? Dockey = P100CH7N. PDF>

Evaluation of SO₄²⁻ , NO₃⁻ and NH₄⁺ measurements using ambient PM_{2.5} real-time monitoring instruments

YUAN Chao^{1 2} WANG Tao^{1 2*} GAO Xiaomei^{1 2} NIE Wei^{1 2}
 Peter K. K. LOUIE³ XU Zheng^{1 2} WANG Wenxing¹

(1. Environment Research Institute of Shandong University , Jinan , 250100 , China; 2. Department of Civil and Environmental Engineering , Hong Kong Polytechnic University , Hong Kong , China; 3. Environmental Protection Department , The Government of the Hong Kong Special Administrative Region , Hong Kong , China)

ABSTRACT

Field studies were conducted in Hong Kong to assess two different real-time techniques for measuring SO₄²⁻ , NO₃⁻ and NH₄⁺ in PM_{2.5} by comparison with a honeycomb denuder filter-pack system. An ambient ion monitor (AIM , URG9000B) showed good performance for NO₃⁻ and NH₄⁺ , but obvious overestimation for SO₄²⁻ , which was attributed to the positive interference by high ambient SO₂ concentrations which could not be totally eliminated in the parallel denuder. To overcome this problem , a series of experiments were conducted , which lead to an improved system including two denuders working in series and with the use of a new denuder liquid (5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ + 5 mmol·L⁻¹ NaOH) . The new system could absorb high concentration of SO₂ (even up to 260 μg·m⁻³) so that the SO₄²⁻ measurement results would not be affected. Another monitor for measuring aerosols and gases (MARGA , Model ADI 2080) , developed by ECN , Metrohm and Applikon , was also evaluated. MARGA showed excellent performance for the measurements of SO₄²⁻ and NH₄⁺ , but exhibited high NO₃⁻ measurement results. The accuracy of NO₃⁻ measurements should be evaluated further. This study demonstrated the need for evaluating new measurement techniques in different atmospheric environments to determine the accuracy and precision of the measurements.

Keywords: real-time measurements of PM_{2.5} ionic compositions , AIM , MARGA , NH₄⁺ , NO₃⁻ , SO₄²⁻ .