

元学奎,王欣欣,张婷婷,等. 环形扩散管法测定北京市大气中 HNO_3 和 HNO_2 的条件优化与应用研究[J]. 环境工程技术学报,2017,7(1): 120-124.

QI X K, WANG X X, ZHANG T T, et al. Conditions optimization and application for determining concentrations of HNO_3 and HNO_2 in atmosphere of Beijing by annular denuders method[J]. Journal of Environmental Engineering Technology,2017,7(1):120-124.

环形扩散管法测定北京市大气中 HNO_3 和 HNO_2 的条件优化与应用研究

元学奎¹,王欣欣¹,张婷婷¹,汪雨¹,刘艳菊²,武彦文¹,孙珍全³

1. 北京市理化分析测试中心,北京 100089

2. 北京麋鹿生态试验中心,北京 100076

3. 中国科学院理化技术研究所,北京 100190

摘要 为研究北京市大气中 HNO_3 和 HNO_2 的污染特征,进行了环形扩散管法涂层溶液最佳浓度确定条件优化试验,并于2014年秋季在北京市开展了应用研究。结果表明:环形扩散管中 Na_2CO_3 涂层溶液的浓度为2%时,大气中酸性气体的去除率达到90%以上;利用优化的环形扩散管方法对北京市城区大气中的 HNO_3 和 HNO_2 浓度进行了测定,观测期间大气中 HNO_3 和 HNO_2 的浓度分别为0.77~3.23和1.12~5.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$,平均值分别为2.33和2.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。研究区大气中 HNO_2 浓度高于 HNO_3 ,一方面可能由于采样期间光照较弱, HNO_2 光解能力降低,另一方面可能由于采样点位于交通干道附近,来自汽车尾气排放的 NO_x 发生均相和非均相反应。大气中 HNO_3 浓度在雾霾天时最高,其次为晴天; HNO_2 浓度也是雾霾天最高,且远高于晴天。

关键词 环形扩散管;涂层溶液浓度;硝酸气体;亚硝酸气体;北京

中图分类号:X511 文章编号:1674-991X(2017)01-0120-05 doi:10.3969/j.issn.1674-991X.2017.01.018

Conditions optimization and application for determining concentrations of HNO_3 and HNO_2 in atmosphere of Beijing by annular denuders method

QI Xuekui¹, WANG Xinxin¹, ZHANG Tingting¹, WANG Yu¹, LIU Yanju², WU Yanwen¹, SUN Zhenquan³

1. Beijing Center for Physical and Chemical Analysis, Beijing 100089, China

2. Beijing Milu Ecological Research Centre, Beijing 100076, China

3. Technical Institute of Physics and Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

Abstract In order to study the pollution characteristics of HNO_3 and HNO_2 in ambient air of Beijing City, the experiments for determining the optimal concentrations of annular denuders coatings were performed, and application study carried out in Beijing in the autumn of 2014. The results showed that when the concentration of Na_2CO_3 coating solution was 2%, the removal rate of acid gases in the atmosphere reached over 90%. The concentrations of HNO_3 and HNO_2 in air sampled in downtown Beijing were determined by the optimization approach. The concentrations of HNO_3 and HNO_2 in the measurement period ranged from 0.77 to 3.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and from 1.12 to 5.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, with an average value of 2.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ and 2.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, respectively. HNO_2 concentration was higher than that of HNO_3 in the study area. The weak light during sampling might result in HNO_2 photolysis reduction. Also, because of the sampling point nearby trunk road, the homo- and heterogeneous

收稿日期:2016-05-25

基金项目:国家自然科学基金项目(41475133);北京市科学技术研究院创新团队项目(IG201307N);北京市科学技术研究院青年骨干计划(2012-008)

作者简介:元学奎(1986—),男,助理研究员,硕士,主要从事环境污染物的分析与控制研究,qixkll@163.com

reactions of NO_x from automobile exhaust may lead to a higher HNO_2 concentration. The highest concentration of HNO_3 occurred in haze day, followed by sunny day, while HNO_2 had the highest concentration in haze day, which was far more than that in sunny day.

Key words annular denuder; concentrations of coating solution; HNO_3 ; HNO_2 ; Beijing

目前大气化学的研究重点大多与氮氧化物 (NO_x) 有着直接或间接的关系,如灰霾天气现象、城市的光化学烟雾现象和平流层的“臭氧空洞”等。城市大气中的 NO_x 主要来自汽车尾气和一些固定源的排放^[1-2],此外,生物质燃烧也会产生少量的 NO_x ^[3-4]。硝酸 (HNO_3) 和亚硝酸 (HNO_2) 是大气中重要的酸性气体,可影响大气的光化学氧化能力并对大气酸沉降有重要贡献^[5]。 HNO_3 气体是大气中 NO_x 的氧化产物,白天 HNO_3 气体主要源于 NO_2 和羟基自由基 ($\cdot\text{OH}$) 的反应,晚上则主要来源于 N_2O_5 的液相反应^[6]。 HNO_2 主要来自直接排放以及 NO_x 的均相与非均相反应^[7-8]。 HNO_2 在波长为 300 ~ 405 nm 光照下极易发生光解,大气中约有 30% 的 $\cdot\text{OH}$ 来自 HNO_2 的光解^[9]。此外, HNO_2 还是一种重要的室内污染气体,可迅速与机体组织的胺反应形成致癌物质——亚硝胺^[10-11]。

大气中酸性气体的采集是研究大气污染和大气化学的一个重要环节,常规的溶液吸收法、固体阻留法和低温冷凝法均不能有效地分离气态和颗粒态大气污染物,且收集效率不高;扩散采样管是基于扩散原理,使空气以层流状态穿过涂有吸收剂的管子,利用气体和颗粒物扩散系数的差异,使气体分子很快扩散到管壁上被吸附剂吸收,而颗粒物可以一直通过扩散管,从而有效地分离气体和颗粒物,美国国家环境保护局 (US EPA) 为此专门制定了测试规范。由于在不同时间、不同地点大气中酸性气体的浓度存在差异,在利用环形扩散管法进行 HNO_3 和 HNO_2 测量分析时需要首先进行优化涂层溶液浓度的条件试验^[12-13]。本研究在采集 HNO_3 和 HNO_2 的过程中首先进行了优化涂层溶液浓度的条件试验,之后利用优化的扩散管法采集了北京市西三环交通干道的大气样品,分析了大气中 HNO_3 和 HNO_2 的浓度,并探讨了其影响因素。

1 试验

1.1 试验设计

为确定北京秋季大气中 HNO_3 和 HNO_2 采样时环形扩散管涂层溶液的最佳浓度,设计了确定

Na_2CO_3 涂层溶液的条件优化试验,并按照 US EPA 测试规范的说明配制一系列浓度 (分别为 1%、2%、3%、4%) 的 Na_2CO_3 涂层溶液。环形扩散管 (30 mm × 242 mm-3CSS, 美国 URG 公司) 内管为 Teflon 涂层的空心玻璃管,采用不锈钢外壳封装,临用前,先将 45 mL 相同浓度 Na_2CO_3 涂层溶液分 3 次倒入一段清洁干净的环形扩散管内,使涂层溶液均匀地涂在内外管间的环形表面上,然后将扩散管垂直放置,让多余的涂层溶液流出后,用净化的空气流干燥,密闭待用。每次采样将涂渍相同浓度 Na_2CO_3 溶液的 2 个扩散管串联相接,然后垂直固定,空气入口向下,同时,准备对应浓度的涂层溶液扩散管空白样品。

1.2 样品采集

通过空气污染物采样仪 (APDA-370, 日本 HORIBA 公司) 采集大气样品,采样流量为 16.7 L/min。于 2014 年 10 月 21—24 日和 11 月 19—23 日分别进行了环形扩散管涂层溶液浓度的条件试验和北京市城区大气中 HNO_3 和 HNO_2 浓度测定的采样。采样点设在北京市理化分析测试中心 (116°18'108"E, 39°56'50.7"N)。每次采样时间为 08:00—次日 07:00。每次采样结束后从采样器中小心取下扩散管,分 2 次每次加入 10 mL 去离子水以提取吸附在扩散管上的气体,将萃取的溶液转移到洁净的棕色试剂瓶中,放入冰箱冷藏保存,待分析。样品采集期间的气象条件见表 1。

1.3 样品分析

采用离子色谱仪 (DX-2000 型, 美国 Dionex 公司) 对萃取溶液中的 NO_2^- 和 NO_3^- 进行分析。仪器为 IonpacAS19 型阴离子分析柱 (250 mm × 4 mm); 抑制器采用外接水模式,抑制电流为 59 mA;淋洗液为 EGC 淋洗液自动发生器在线自动产生的 15 mmol/L KOH,流速为 1 mL/min,进样量为 25 μL 。在选定的色谱条件下考察了方法的检出限、精密度和线性范围。配制 2 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 混合标准溶液,连续进样 7 针,按照峰面积计算,得到相对标准偏差 (RSD) 小于 5%;按照信噪比 (S/N) 为 3 计算,得到检出限低于 0.02 $\mu\text{g}/\text{mL}$;所检测的无机离子浓度在 0.01 ~ 100 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 范围内线性良好,线性系数大于 0.999 0。

另外,空白样品中各离子浓度均低于检出限,对分析测定结果无影响。

表 1 采样期间气象条件

Table 1 Meteorological information during sampling period

采样日期	温度/℃	风速/(m/s)	天气	PM _{2.5} 浓度/($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	气压/hPa	相对湿度/%
10月21日	9~17	0~6.6	雾转晴	33	1 025	40
10月22日	7~19	0~5.8	晴	71	1 022	65
10月23日	8~20	0~5.3	多云转霾	116	1 015	70
10月24日	12~18	0~2.7	霾	212	1 011	82
11月19日	0~10	0~2.9	多云转阴	217	1 013	70
11月20日	0~12	0~3.3	雾转霾	291	1 008	83
11月21日	-1~12	0~8.0	霾转晴	176	1 011	67
11月22日	0~11	0~4.5	晴	31	1 017	32
11月23日	0~8	0~3.1	阴	117	1 016	78

2 结果与讨论

2.1 环形扩散管涂层溶液浓度的确定

由于 HNO_3 和 HNO_2 在萃取溶液中对应的离子为 NO_3^- 和 NO_2^- , 所以, 用萃取溶液中对应的离子浓度计算 HNO_3 和 HNO_2 的吸收率。设第 1 段扩散管

和第 2 段扩散管萃取溶液离子的浓度分别为 C 和 C' , 则扩散管吸收率为 $C/(C+C') \times 100\%$ 。4 次性能试验共采集 8 个样品, 每个样品重复测定 3 次, 相对标准偏差均小于 6%, 扩散管样品萃取溶液的离子浓度如表 2 所示。

表 2 在不同 Na_2CO_3 涂层溶液浓度下环形扩散管样品萃取溶液中的 NO_3^- 和 NO_2^- 浓度

Table 2 The concentrations of anions in extract solution of annular denuder samples with different concentrations of sodium carbonate coating solution

Na_2CO_3 浓度/%	NO_3^-				NO_2^-			
	第 1 段管		第 2 段管		第 1 段管		第 2 段管	
	浓度/(mg/L)	RSD/%	浓度/(mg/L)	RSD/%	浓度/(mg/L)	RSD/%	浓度/(mg/L)	RSD/%
1	2.37	2.13	0.31	4.16	2.73	2.16	0.62	3.12
2	3.82	1.68	0.26	4.57	2.41	2.34	0.26	4.35
3	2.16	2.57	0.14	5.66	4.57	1.62	0.45	3.43
4	2.13	3.01	0.15	5.27	4.65	1.59	1.01	2.27

扩散管对气体的吸收率变化如图 1 所示。由图 1 可见, Na_2CO_3 溶液浓度为 1%~4% 时, HNO_3 的吸收率为 91%~94%, HNO_2 的吸收率为 81%~91%。

由图 1 可见, Na_2CO_3 涂层溶液浓度由 1% 升到 3% 时, 气体的吸收率基本呈增加趋势。其中, Na_2CO_3 涂层溶液浓度为 2% 和 3% 时, HNO_2 的吸收率(91% 和 90%) 相差不大; Na_2CO_3 溶液浓度由 3% 升到 4% 时, HNO_3 的吸收率没有明显变化, 而 HNO_2 的吸收率却突然降低。说明涂层差异对 HNO_2 的影响较大, 考虑到尽可能选择低浓度的 Na_2CO_3 涂层溶液浓度的原则^[13], 将 Na_2CO_3 涂层溶液浓度定

为 2%。

2.2 实际应用

于 2014 年 11 月 19—23 日利用优化的扩散管方法对北京市西三环交通干道大气中的 HNO_3 和 HNO_2 进行了采集测定, 结果如图 2 所示。

由图 2 可见, 研究区观测期间大气中 HNO_3 浓度为 0.77~3.23 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值为 2.33 $\mu\text{g}/\text{m}^3$; HNO_2 浓度为 1.12~5.51 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值为 2.96 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。大气中 HNO_2 浓度高的原因: 一方面可能由于采样期间光照较弱, HNO_2 光解能力降低; 另一方面可能由于采样点位于西三环交通干道附近, 来自

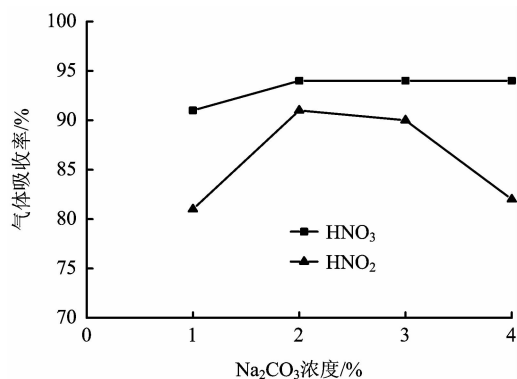


图1 不同 Na_2CO_3 涂层溶液浓度下环形扩散管对气体的吸收率变化

Fig.1 Variation of adsorption ratios of gases by annular denuder with different concentrations of sodium carbonate coating solution

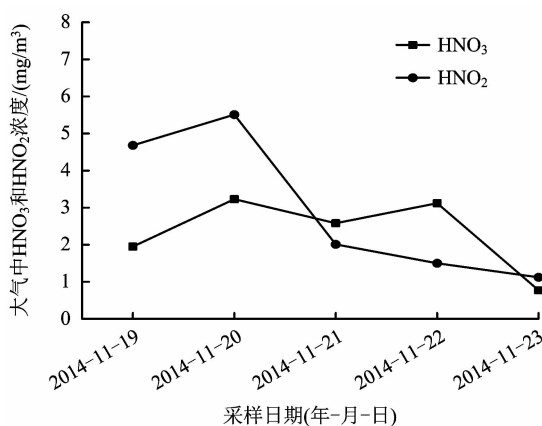


图2 研究区观测期间大气中的 HNO_3 和 HNO_2 浓度

Fig.2 Concentrations of HNO_3 and HNO_2 in the study area during the measurement period

汽车尾气排放的 NO_x 发生均相和非均相反应。另外, Bari 等^[14] 研究发现, 大气中 NO_x 和过氧乙酰硝酸酯(PAN)可与扩散管涂层上 Na_2CO_3 发生反应生成 NO_2^- , 导致对大气中 HNO_2 浓度估计过高。大气中 HNO_3 浓度低的原因: 一方面可能是因为采样期间温度较低, NH_4NO_3 分解能力降低; 另一方面可能由于低温和大气中较低的 $\cdot\text{OH}$ 浓度不利于 NO_x 发生氧化反应; 此外, HNO_3 在地面或其他表面也可能发生光降解形成 HNO_2 和 NO_x ^[15]。

通过比较样品采集期间的天气条件可以看出, 研究区观测期间大气中 HNO_3 浓度在雾霾天最高, 其次为晴天, 二者浓度差异不大, 阴天浓度最低。与大气中 HNO_3 相似, HNO_2 浓度也是雾霾天最高, 阴天浓度最低, 但是雾霾天大气中 HNO_2 的浓度远高

于晴天, 这与李非非等^[16] 对青岛大气的研究结果一致。有研究显示, 在重度污染的天气, 汽车尾气的一次排放是城市大气中 HNO_2 的主要来源^[17]。分析原因可能是由于雾霾天大气层比较稳定, 汽车排放的 HNO_2 在大气中累积造成的。

3 结论

确定了北京市秋季用来采集大气中 HNO_3 和 HNO_2 的 Na_2CO_3 溶液的最佳浓度为 2%。利用优化的环形扩散管采集了北京市西三环交通干道的大气样品, 分析了大气中 HNO_3 和 HNO_2 的浓度, 观测期间大气中 HNO_3 和 HNO_2 的浓度分别为 $0.77 \sim 3.23$ 和 $1.12 \sim 5.51 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 平均值分别为 2.33 和 $2.96 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。研究区大气中 HNO_2 浓度高于 HNO_3 , 一方面可能由于采样期间光照较弱, HNO_2 光解能力降低; 另一方面可能由于采样点位于西三环交通干道附近, 来自汽车尾气的 NO_x 发生均相和非均相反应。另外, HNO_3 在地面或其他表面也可能发生光降解形成 HNO_2 和 NO_x 。研究区大气中 HNO_3 浓度在雾霾天时最高, 其次为晴天; HNO_2 浓度也是雾霾天最高, 且远高于晴天。

参考文献

- [1] SHANCITA I, MASJUKI H H, KALAM M A, et al. A review on idling reduction strategies to improve fuel economy and reduce exhaust emissions of transport vehicles [J]. Energy Conversion and Management, 2014, 88: 794-807.
- [2] MAYER H. Air pollution in cities [J]. Atmospheric Environment, 1999, 33: 4029-4037.
- [3] LIU X J, DUAN L, MO J M, et al. Nitrogen deposition and its ecological impact in China: an overview [J]. Environmental Pollution, 2011, 159(10): 2251-2264.
- [4] ZHAO H M, TONG D Q, GAO C Y, et al. Effect of dramatic land use change on gaseous pollutant emissions from biomass burning in Northeastern China [J]. Atmospheric Research, 2015, 153: 429-436.
- [5] ADON M, GALY-LACAUX C, YOBOU' E V, et al. Long term measurements of sulfur dioxide, nitrogen dioxide, ammonia, nitric acid and ozone in Africa using passive samplers [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2010, 10(15): 7467-7487.
- [6] 胡敏, 何凌燕, 黄晓锋, 等. 北京大气细粒子和超细粒子理化特征、来源及形成机制 [M]. 北京: 科学出版社, 2009: 67.
- [7] ARENS F, GUTZWILLER L, BALTENSPERGER U, et al. Heterogenous reaction of NO_2 on diesel soot particles [J]. Environmental Science and Technology, 2001, 35(11): 2191-2199.
- [8] WANG S S, ZHOU R, ZHAO H, et al. Long-term observation of

- atmospheric nitrous acid (HONO) and its implication to local NO₂ levels in Shanghai, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2013, 77:718-724.
- [9] SU H, CHENG Y F, OSWALD R, et al. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals [J]. *Science*, 2011, 333: 1616-1618.
- [10] GANDOLFO A, BARTOLOMEI V, ALVAREZ E G, et al. The effectiveness of indoor photocatalytic paints on NO_x and HONO levels [J]. *Applied Catalysis B (Environment)*, 2015, 166/167: 84-90.
- [11] FEBO A, PERRINO C. Prediction and experimental evidence for high air concentration of nitrous acid in indoor environments [J]. *Atmospheric Environment*, 1991, 25A(5/6):1055-1061.
- [12] GENFA Z, SLANINA S, BORING C B, et al. Continuous wet denuder measurements of atmospheric nitric and nitrous acids during the 1999 Atlanta Supersite [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(9/10):1351-1364.
- [13] 李红, 王峰威, 邓利群, 等. 环形溶蚀器大气颗粒物采集系统条件试验研究 [J]. *中国粉体技术*, 2010, 16(1):89-92.
LI H, WANG F W, DENG L Q, et al. Experimental study on annular denuder coating condition of an aerosol particle sampling system [J]. *China Powder Science and Technology*, 2010, 16(1): 89-92.
- [14] BARI A V, FERRARO L R, WILSON D, et al. Measurements of gaseous HONO, HNO₃, SO₂, HCl, NH₃, particulate sulfate and PM_{2.5} in New York, NY [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(20):2825-2835.
- [15] ZHOU X L, GAO H L, HE Y, et al. Nitric acid photolysis on surfaces in low-NO_x environments: significant atmospheric implications [J]. *Geophysical Research Letters*, 2003, 30(23): 2217-2220.
- [16] 李非非, 石金辉, 李丽平, 等. 青岛大气中 HNO₃、HNO₂ 和 NH₃ 的浓度及其影响因素 [J]. *环境科学学报*, 2013, 33(10): 2671-2678.
LI F F, SHI J H, LI L P, et al. Concentration and impact factors of atmospheric nitric acid, nitrous acid and ammonia in Qingdao, China [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2013, 33(10): 2671-2678.
- [17] QIN M, XIE P, LIU W, et al. Observation of atmospheric nitrous acid with DOAS in Beijing, China [J]. *Journal of Environmental Science*, 2006, 18:69-75. ▷

声 明

本刊已被美国《化学文摘》(CA)、美国《乌利希期刊指南(网络版)》(Ulrichsweb)、英国《农业与生物科学研究中心文摘》(CAB Abstracts)、俄罗斯《文摘杂志》(AJ)收录,被《中国核心期刊数据库》、《万方数据-数字化期刊群》、《中国学术期刊网络出版总库》及 CNKI 系列数据库、《中文科技期刊数据库》(维普)、《超星期刊域出版平台》全文收录,作者的网络及电子版著作权使用费已与本刊稿酬一次性给付,特此声明。如作者不同意将文稿编入以上数据库,请在来稿时向本刊声明,本刊将做适当处理,否则视作同意。

《环境工程技术学报》编辑部