

一种在线气体与气溶胶成分监测仪分离液的收集和富集系统

张欣捷^{1,2,3}, 孙泽宇^{1,2,3}, 宗政^{1,2}, 田崇国^{1†}

(1 中国科学院烟台海岸带研究所 中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东 烟台 264003; 2 山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东 烟台 264003; 3 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:大气气溶胶对空气质量、气候变化和太阳辐射均有重要影响, 其中水溶性离子在此过程中起重要作用, 定性定量测定气溶胶中的水溶性离子对气溶胶研究有重要意义。而传统分析方法具有样品存储易损失、费时费力、很难反映大气水溶性组分的高频变化规律等缺点。为了满足快速检测大气中水溶性组分浓度的需求, 自主研制了一套无需人力执守, 可以自动收集和富集大气中气态和颗粒态水溶性成分的模块系统, 有效地扩展了在线气体与气溶胶成分监测仪的功能, 并且可以进行水溶性离子的稳定同位素分析、可溶性有机碳分析、三维荧光分析等等, 有效拓展仪器的监测指标功能。对于全面地认识大气氮循环和来源, 大气健康风险毒性和大气组分对太阳光辐射强度、对气候变化的影响具有重要意义。

关键词: 气溶胶;水溶性离子;在线监测;大气氮循环

A collection and enrichment system for an online gas and aerosol composition monitor separation solution

Zhang Xinjie^{1,2,3}, Sun Zeyu^{1,2,3}, Zong Zheng^{1,2}, Tian Chongguo^{1†}

(1 CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai, Shandong 264003, China;)

(2 Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai, Shandong 264003, China)

(3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Aerosols have important effects on air quality, climate change and solar radiation, among which water-soluble ions play an important role. Qualitative and quantitative analysis of water-soluble ions in aerosols is of great significance for aerosol research. However, the traditional analysis method has some disadvantages, such as easy loss in sample storage, time-consuming and laborious, and difficult to reflect the high-frequency variation of water-soluble components in the atmosphere. In order to meet the demand of rapidly detecting the concentration of water-soluble

components in the atmosphere, a set of module system is developed independently, which can automatically collect and enrich the water-soluble components in the gaseous and granular state in the atmosphere without human maintenance, and expands the function of the online gas and aerosol composition monitoring effectively. It can carry out stable isotope analysis of water-soluble ions, soluble organic carbon analysis, three-dimensional fluorescence analysis and so on, which can expand the monitoring index function of the instrument effectively. The new system can also contribute to help with understanding the atmospheric nitrogen cycle and source, the atmospheric health risk toxicity, and the influence of atmospheric components on solar radiation intensity and climate change more comprehensively.

Keywords: Aerosol; Water-soluble ions; Online monitoring; Atmospheric nitrogen cycle

1 引言

改革开放以来,随着经济和工业的快速发展和城市化进程加快,我国空气污染加剧,雾霾事件频发,空气质量严重下降。大气气溶胶是大气中的重要组成部分,对于空气质量^[1]、气候变化和太阳辐射^[2]均有重要影响,其中水溶性离子在此过程中起重要作用。因此,定性和定量测定气溶胶中的水溶性离子对气溶胶研究有重要意义。

现有的采样方法主要以离线方法为主。颗粒态硝酸盐和铵盐的采集方法主要是利用主动大气颗粒物采样器的滤膜收集方法^[3,4],氮氧化物和氨气主要是利用酸碱溶液的吸收瓶方法收集^[5-7],然后对其进行氮同位素分析。这些离线形式的采样方法无法准确分离气态和颗粒态无机氮,从而影响后续各种形态无机氮的同位素分析。此外,这些方法以人工手工操作为主,很难实现较长时间的高时频样品收集,并且化学成分容易遭到破坏,难以得到准确的原始样品信息^[8]。在线气体与气溶胶成分监测仪可以有效地将大气中的气溶胶和气体分开,常用于监测大气中水溶性离子浓度的高时频变化,但通常的空气质量条件下该水残留溶液样品中的无机氮浓度低于氮同位素分析所要求的浓度,且依靠人工长时间收集这些高时频样品具有一定的难度。

新研制的在线气体与气溶胶成分监测仪分离液的收集和富集系统借助于在线气体与气溶胶成分监测仪的高性能气态和颗粒态污染物的分离能力,可以自动收集和富集大气中气态和颗粒态水溶性成分的模块系统。此系统能最大程度地保留分离液中蕴含的信息,借助于其它仪器的检测分析,可以从同位素组成、痕量物质检测以及光学特性评估等角度更加全面地

认识大气成分信息,可以满足环境科学、生态学以及地球化学等领域多样化科研需求的能力。

2 系统搭建

2.1 系统设计

该种分离液收集和富集系统的设计图如图 1 所示。此系统主要以玻璃和特氟龙材料为主,结构上分为三层,第一层为原液收集层、第二层为离子富集层、第三层为分离液储存层。首先,根据设定的时间间隔,将在线气体与气溶胶成分监测仪分离出来的大气中气态和颗粒物化学组成分离液分别引入一个储液箱内;箱内的原液分批次进入分离液富集装置,待富集完成后,通过离子转换收集置换液,置换液通过分离储存于冷藏箱内。富集液可以用于稳定同位素、可溶性金属以及吸光、三维荧光分析。另一路原液直接进入储存箱,通过分液储存于冷藏箱内。待一个设定批次的样品收集结束,利用去离子水对整个管线进行自清洗,再进行下一批次样品的收集,以保证样品原有的成分信息。该系统在运行过程中,利用紫外灯进行灭菌,同时使用进样套针保证样品存贮的密闭性。

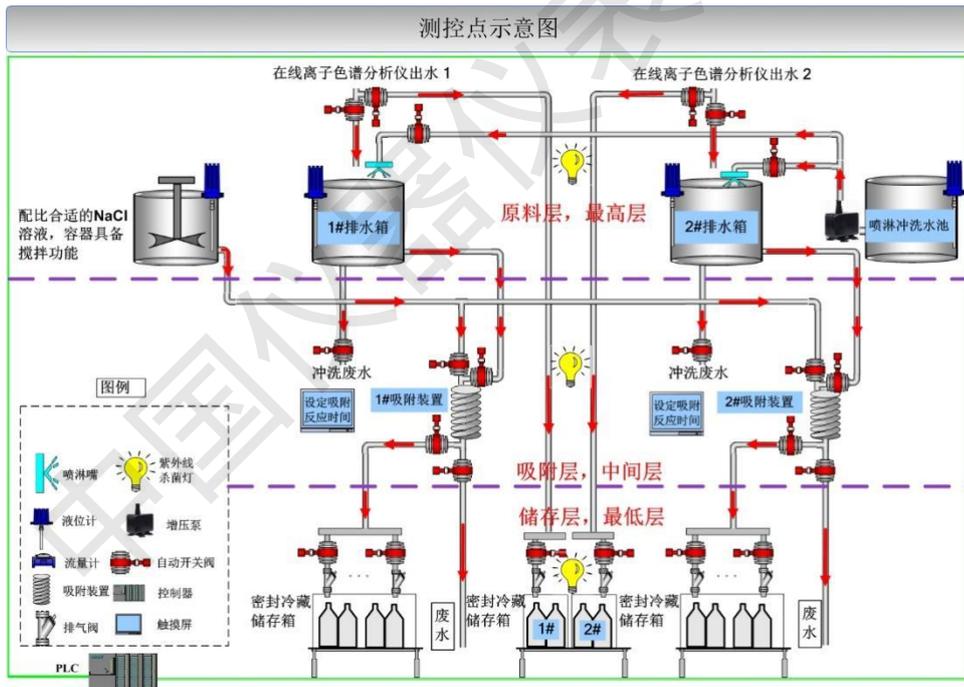


图 1 在线气体与气溶胶成分监测仪分离液的收集和富集系统设计图

2.2 系统搭建

首先根据系统的尺寸要求,定制了适合系统的零部件,主要部件的设计图见图 2-图 4。

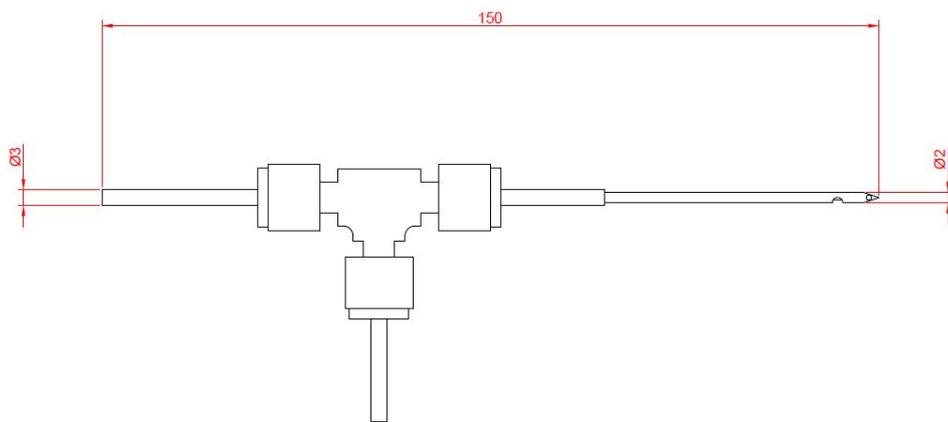


图2 进样套针设计图

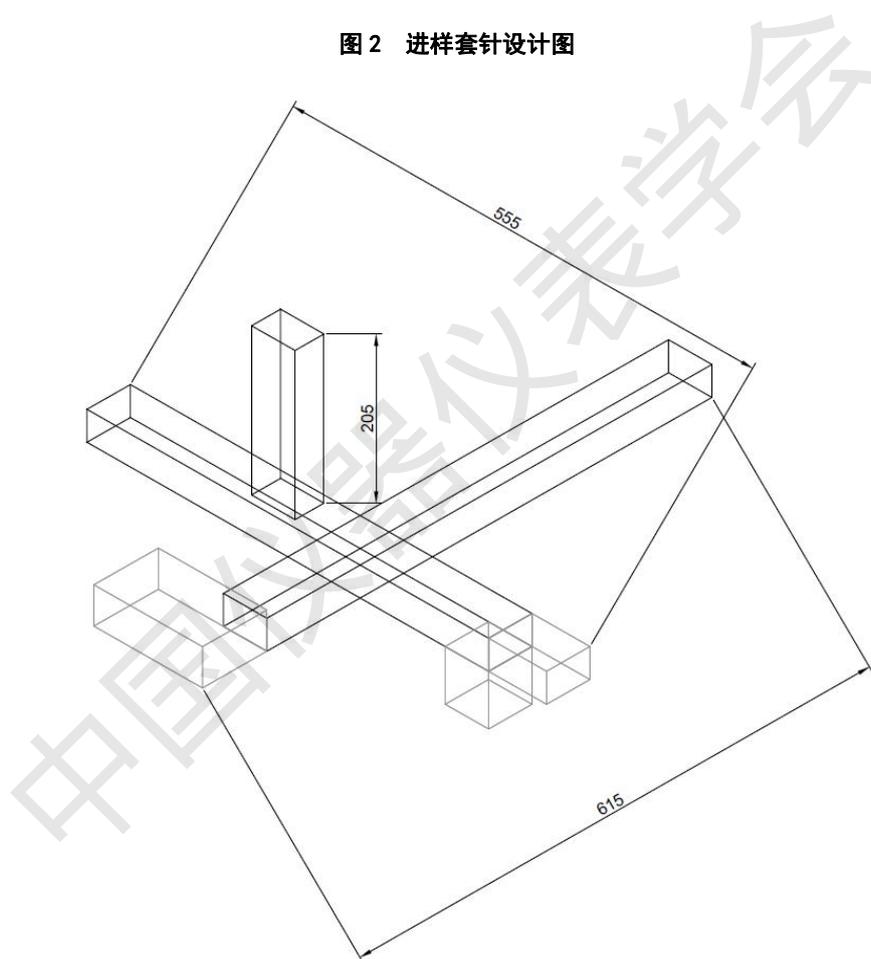


图3 三轴定位支架设计图

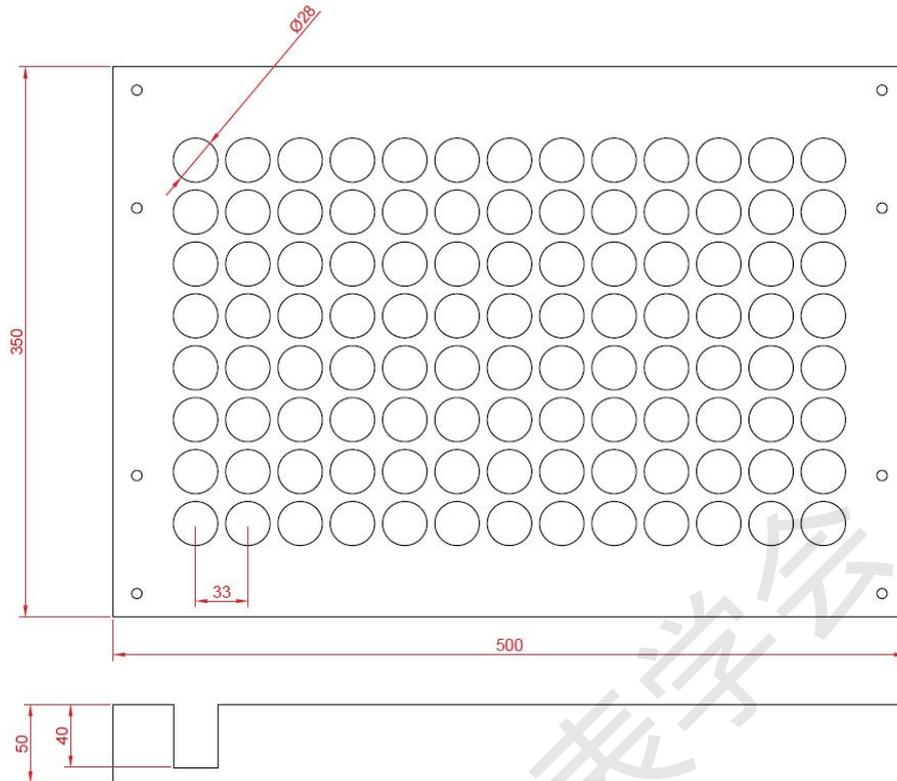


图4 样品存贮盘设计

系统的进样部分：为了保证样品可以顺利注入密封的样品瓶中，利用 304 不锈钢定制作了进样套针（如图 2 所示），内针用于向样品瓶中注入样品，外针用于排空样品中的气体；进样套针固定在利用铝材定制的三轴定位支架上（如图 3 所示），利用控制器控制三轴定位支架移动，每注入完一个样品之后，三轴定位支架自动将进针套针移动定位到下一个样品瓶的位置，等待下一个样品的注入；每个样品瓶是事先安置在利用铝材定制样品存贮盘上的（如图 4 所示）。控制系统模块实物和整机实物如图 5 和图 6 所示。控制模块为双核系统，可以根据用户设定时间间隔，控制三轴定位支架移动和水泵工作将样品注入样品瓶。整机实物用于铝材定制箱体封装，箱体的长、宽、高分别为 710mm、560mm、和 1260mm，整机重量为 130kg。



图5 控制器实物图



图 6 系统整机实物及其与 IGAC S-611 在线离子色谱联机图

3 主要的创新技术

该系统基于在线气体与气溶胶成分监测仪，自主研制出了一套无需人力执守，可以自动收集和富集大气中气态和颗粒态水溶性成分的模块系统。该系统模块采用双核系统控制电磁阀和泵的工作，利用三轴定位支架和套针实现样品的定位收集。

样品的收集和富集依次经历气相和颗粒相物质水溶液储存、离子树脂交换、洗脱反冲洗、洗脱液存贮等步骤，并且该过程是通过控制各个阀自动完成的，从而实现了对大气无机氮成分在线自动收集和 3~5 倍的浓缩富集，可以高时频地配合在线气体与气溶胶成分监测仪自动收集和富集大气中无机氮成分，富集后的样品可以利用化学法进行无机氮的同位素分析检测。本实用新型样品收集时间分辨率为 2~3 小时，并且可以连续工作 100 小时以上。同时，可以人为设定收集频率，在线监控样品收集情况，操作简便，结果可靠。

4 系统调试

为保证数据的准确性开展了一系列的系统参数的测试与验证工作。首先，对样品富集交换效率性能进行测试，同时对富集前后样品中硝酸盐和铵盐的氮同位素进行测定。将大气收集样品分别按铵盐和硝酸盐摩尔浓度稀释为 1、2、3、4、5nmol/mL 5 个梯度浓度，利用离子树脂富集交换器进行富集置换试验。每个梯度浓度样品 120mL，平均分三次注入富集置换器，每次注入后静置 15min，之后利用 30mL 的 2M NaCl 溶液平均分三次注入富集置换器进行淋洗，每次注入后也静置 15min，收集富集液。对富集液浓度以及原液和富集液的氮同位素进行测定，测定结果如表 1 所列。

表 1 原液富集效率及硝酸盐、铵盐的氮同位素分析测试

原液浓度 nmol/mL	富集液浓度		原液同位素		富集液同位素		同位素相对误差	
	NO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	δ ¹⁵ -NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ -NH ₄ ⁺	δ ¹⁵ -NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ -NH ₄ ⁺	δ ¹⁵ -NO ₃ ⁻	δ ¹⁵ -NH ₄ ⁺
1	3.6	3.7	10.2	4.8	10.5	5.1	2.94	6.25
2	7.2	7.2	10.2	4.8	9.8	5.2	-3.92	8.33
3	10.5	10.5	10.2	4.8	10.3	4.5	0.98	-6.25
4	12.8	13.2	10.2	4.8	9.5	4.4	-6.86	-8.33
5	15.5	16.0	10.2	4.8	11.5	4.4	12.8	-8.33

原液浓度和富集液浓度的对比分析可见，富集系数在 3.1-3.7 之间，富集系数随着原液浓度升高而逐渐降低，富集液和原液的硝酸盐、铵盐浓度呈现很好的线性相关关系，相关系数均达到 0.99 以上，如图 7 所示。

富集液与原液的硝酸盐和铵盐的氮同位素值差异在 -1.3‰ -0.7‰ 之间，相对误差在 -8.33% -12.8% 之间。构建具有富集功能的系统的目的是为了使大气中水溶性成分浓度可以达到同位素分析的要求，本实验说明经富集再进行同位素分析具有一定的分析误差。因此，在大气中水溶性成分浓度可以满足同位素分析的情况下，可以直接收集而不进行富集处理。

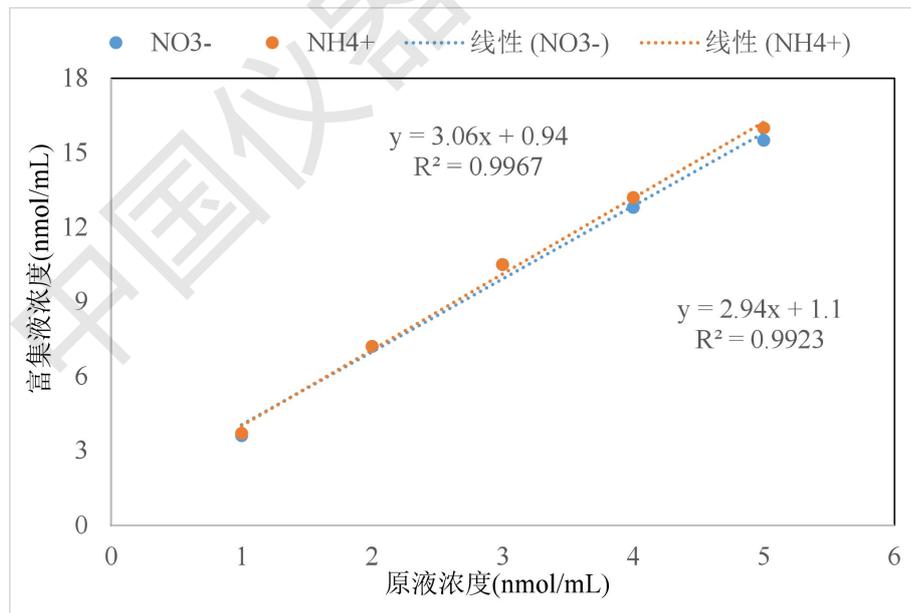


图 7 原液和富集液中硝酸盐和铵盐浓度的线性关系

5 系统应用

系统搭建成功后，与 IGAC S-611 在线气体与气溶胶成分监测仪进行了联机应用测试。在确定正常连续工作之后，对 5 月 7 日 21 时—5 月 9 日 2 时大气中铵盐、氨气的小时样品

进行了收集，对样品的浓度以及稳定氮同位素进行了分析测定，结果如图 8 所示。

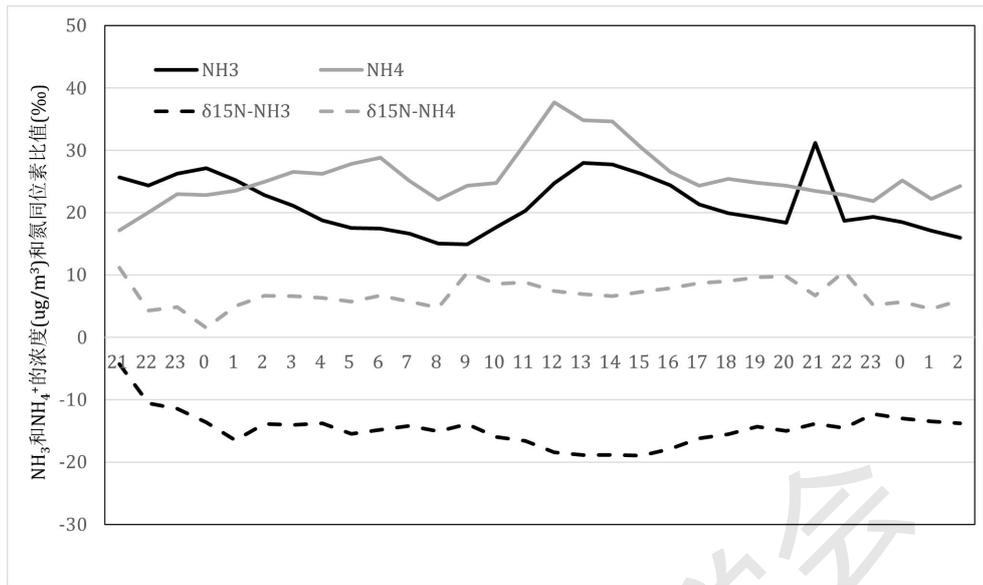


图 8 5月7日21时—5月9日2时铵盐、氨气浓度及氮同位素

以交通源排放、煤炭燃烧排放和挥发源排放氨气的氮同位素值分别为 $-8.4\text{‰} \pm 2.8\text{‰}$ 、 $-2.5\text{‰} \pm 0.84\text{‰}$ 和 $-37.8\text{‰} \pm 6.11\text{‰}$ ，且源排放的氮同位素值变化符合正态分布，考虑氨气和铵盐转化过程的氮同位素分馏以及氨气、铵盐的氮同位素因大气沉降引起的变化，利用贝叶斯同位素混合模型（MIXSIAR）对大气中氨气和铵盐的来源进行了解析，结果如图 9 所示。

结果表明交通源排放、煤炭燃烧排放和挥发源排放对大气中氨气、铵盐的贡献分别为 $49\% \pm 27\%$ 、 $41\% \pm 23\%$ 和 $10\% \pm 5\%$ ，其中交通源是最大的贡献者。交通源排放和煤炭燃烧的源贡献变化存在明显相反的趋势，源贡献具体变化可以结合气象条件、周边排放变化等因素进行有针对性的分析。

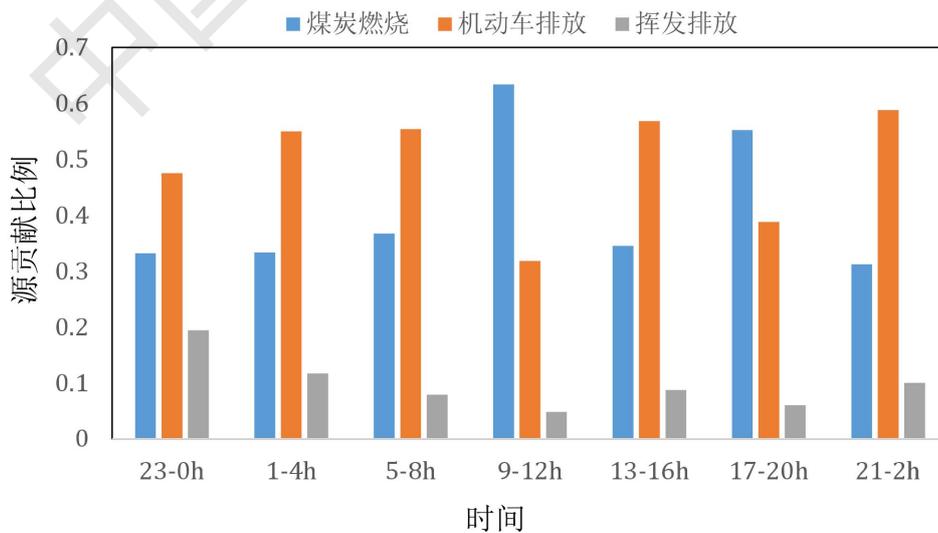


图 9 利用贝叶斯同位素混合模型（MIXSIAR）解析的源贡献结果

6 结语

定量分析大气中水溶性组分的信息对深入大气颗粒物的研究具有重要意义。大气灰霾事件的生消过程一般维系 1-3 天左右, 在这个过程中, 大气颗粒物的组分发生着明显的变化。其中, $\text{NO}_x\text{-HNO}_3\text{-NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 和 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_4^{2-}$ 的转化起着十分重要的作用。认识 $\text{NO}_x\text{-HNO}_3\text{-NO}_3^-$ 、 $\text{NH}_3\text{-NH}_4^+$ 和 $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{SO}_4\text{-SO}_4^{2-}$ 体系的来源和转化过程的变化对于有针对性地进行污染控制具有重要意义。

由于大气颗粒物转化体系具有高时空变异性, 而定量转化过程中的同位素分馏机制是精准解析这些污染物来源的关键参数。因此高时频、有效地收集气态和颗粒态样品, 开展相应的同位素分馏, 同时结合相应的气象参数, 是认识同位素分馏机制的关键, 也是深入认识大气污染物来源及影响的关键, 为改善大气污染现状有积极意义。

参考文献:

- [1] 蔡子颖, et al., 气溶胶直接气候效应对天津气象和空气质量的影响. 中国环境科学, 2017. 37(3):908-914.
- [2] 石广玉, et al., 大气气溶胶的辐射与气候效应. 大气科学, 2008. 32(4): 826-840.
- [3] Zuo, P.J., et al., New Insights into Unexpected Severe PM_{2.5} Pollution during the SARS and COVID-19 Pandemic Periods in Beijing. Environmental Science & Technology, 2022. 56(1):155-164.
- [4] Zong, Z., et al., Dual-modelling-based source apportionment of NO_x in five Chinese megacities: Providing the isotopic footprint from 2013 to 2014. Environment International, 2020. 137(1):47-50.
- [5] Felix, J.D., E.M. Elliott, and S.L. Shaw, Nitrogen Isotopic Composition of Coal-Fired Power Plant NO_x: Influence of Emission Controls and Implications for Global Emission Inventories. Environmental Science & Technology, 2012. 46(6): 3528-3535.
- [6] Fibiger, D.L., et al., Collection of NO and NO₂ for Isotopic Analysis of NO_x Emissions. Analytical Chemistry, 2014. 86(24): 12115-12121.
- [7] Chang, Y.H., et al., Human Excreta as a Stable and Important Source of Atmospheric Ammonia in the Megacity of Shanghai. Plos One, 2015. 10(12):12-14.
- [8] 朱元, et al., 大气气溶胶的检测方法研究. 环境科学与技术, 2005. 28(z1): 175-177.

