

大气二氧化氮在线监测仪器的研制

杨闻达^{1,2}, 程鹏^{1,2}, 张曼曼^{1,2}, 虞小芳^{1,2}, 李慧蓉^{1,2}, 田智林^{1,2}

(1.暨南大学质谱仪器与大气环境研究所, 广州 510632; 2.广东省大气污染在线源解析系统工程技术研究中心, 广州 510632)

摘要: NO₂ 是光化学烟雾的重要前体物, 也是我国发布的环境空气质量指数指标之一。本研究基于湿化学采样和长光程吸光光度法测量, 搭建了一套在线监测大气二氧化氮的仪器。该仪器包含三个单元, 分别是外置采样单元、泵送单元和检测单元。通过优化测量波长, 提高了仪器准确性和稳定性, 改善了吸收液配方, 降低了维护需求。该仪器的吸收效率高(>99.5%), 检测限低(40 ng/m³), 响应时间短(4 min), 测量不确定度为 ±10%, 测量范围广(40 ng/m³~410 μg/m³), 可用于从背景环境大气到污染源的监测。干扰测试表明, 大气中主要干扰物种对仪器的影响可以忽略。和商业化的氮氧化物分析仪(型号 thermo 42i)比对, 决定系数 R² 可达到 0.98, 两者测量结果相差仅 3%, 体现了较高的准确性和可靠性。

关键词: 长光程吸收光谱仪; 在线测量; 二氧化氮; 干扰;

Development of On-line Monitoring Instrument for Atmospheric NO₂

Yang Wenda^{1,2}, Cheng Peng^{*1,2}, Zhang Manman^{1,2}, Yu Xiaofang^{1,2},
Li Huirong^{1,2}, Tian Zhilin^{1,2},

(1. Institute of Mass Spectrometry and Atmospheric Environment, Jinan University, Guangzhou 510632, China;
2. Guangdong Provincial Engineering Research Center for On-line Source Apportionment System of Air Pollution, Guangzhou 510632, China)

Abstract: Nitrogen dioxide(NO₂), as an important precursor to photochemical smog, is commonly included as one of the environmental air quality indicators released by my country. Based on wet chemical sampling and long path absorption photometry, an instrument for on-line monitoring atmospheric nitrogen dioxide was developed. The instrument contains three parts: the external sampling unit, the transfer unit, and the detection unit. By optimizing the measurement wavelength, the accuracy and stability of the instrument were improved, and the absorption liquid formula was changed to reduce the maintenance requirement. The instrument has high absorption efficiency (>99.5%), a low detection limit (40 ng/m³) at a response time of 4 min, and measurement uncertainty of ± 10%. With a wide measurement range from 40 ng/m³ to 410 μg/m³, it can be used to monitor from the background environment atmosphere to the pollution source.

The interference test showed that the main interference species in the atmosphere had negligible influences on the instrument. Compared with the commercial nitrogen oxide analyzer (Thermo 42i), the coefficient of determination R^2 could reach 0.98, and the difference between the two measurement results was only 3%, which reflected high accuracy and reliability.

Keywords: Long path absorption spectrometer; On-line detection; Nitrogen dioxide; Interferences

1 引言

NO_2 是光化学烟雾的重要前体物和大气光化学氧化剂(Ox)之一, 也是我国新发布的环境空气质量指数(Air Quality Index)指标之一, 其参与的化学反应直接或间接影响着环境空气质量、大气化学循环、颗粒物酸度以及大气氧化能力^[1-3]。 NO_2 可以通过自身光解反应生成臭氧, 该反应被认为是对流层唯一已知的臭氧产生机制; NO_2 还会与大气中 OH 自由基反应, 形成气态硝酸, 在 NH_3 存在的情况下, 进而形成硝酸盐气溶胶 (NH_4NO_3) 等二次无机气溶胶 (SIA); NO_2 也会与某些 VOCs 反应形成有机硝酸等二次有机气溶胶 (SOA)。除此之外, NO_2 在夜间也参与大气氧化剂 (如 NO_3 、 N_2O_5) 的生成, 以及 HONO 的形成过程, 因此准确测定其在大气中浓度水平对监测环境空气质量和研究大气化学循环有着重要意义^[4-8]。

由于 NO_2 在大气化学中扮演的重要作用, 因此开发了多种技术方法来测量 NO_2 , 国内外关于 NO_2 的测量方法主要分为两类: 光学法和湿化学法。其中, 以光学法为代表的技术包括化学发光法(CL)、差分吸收光谱法(DOAS)、光腔衰荡光谱法(CRDS)、非相关宽带光腔增强光谱法 (IBBCEAS)、激光诱导荧光法(LIF)等, 以湿化学法为代表的技术包括 Saltzman 染色法和鲁米诺化学发光法^[9-16]。光谱法以 DOAS、CRDS 和 IBBCEAS 技术为代表, 其中 DOAS 技术的光程长、腔体体积大、灵敏度低, 检测限甚至高达 $0.4\text{mg}/\text{m}^3$ ^[17]。CRDS 和 IBBCEAS 技术虽然有效减小了腔体体积, 但容易受到光程测量误差的影响, 检测限仍然也高达数百 $\mu\text{g}/\text{m}^3$, 并且造价昂贵^[18,19]。应用最广泛、研究最多、商业化程度最好的 NO_2 测量方法则是基于 NO 的间接测量技术的化学发光法, 包括钼转化炉化学发光法(MCL)和光解化学发光法(PCL)。钼转化炉化学发光法(MCL)是美国和欧洲环保署推荐的标准方法, 目前也被我国空气质量监测监测站点广泛使用。但是大量观测实验证实^[20-25], 钼转化法所获得的 NO_2 数据存在高估的问题, 其高估程度在不同地区各研究中也不尽相同, 其中 Xu 等人^[26] 在中国研究发现从城市中心地区到高山地区 NO_2 数据高估程度从 6%到甚至高达 280%。经