

DOI:10.7524/j.issn.0254-6108.2020080203

秦艳红, 秦玮, 蒋自强, 等. 湿式旋转溶蚀器对二氧化硫吸收效率和测量干扰的评估[J]. 环境化学, 2021, 40(12): 3947-3954.

QIN Yanhong, QIN Wei, JIANG Ziqiang, et al. Evaluating the absorption efficiency and measurement interference of wet rotating denuder for sulfur dioxide[J]. Environmental Chemistry, 2021, 40 (12): 3947-3954.

湿式旋转溶蚀器对二氧化硫吸收效率和测量干扰的评估*

秦艳红^{1**} 秦玮¹ 蒋自强¹ 袁琦¹
陈诚¹ 高洁² 刘晨³

(1. 江苏省环境监测中心, 南京, 210019; 2. 励强科技(上海)有限公司, 上海, 200335;
3. 南京国思源商贸有限公司, 南京, 210002)

摘要 利用大气细颗粒物水溶性离子在线监测仪(Marga 1S)分别与API 100E和Thermo 43i同时测量环境空气和二氧化硫(SO₂)标气,进而评估了湿式旋转溶蚀器对SO₂吸收效率及其测量干扰.研究结果显示,基于API 100E和Marga 1S测得的2017年南京市环境空气SO₂浓度分别为(17.1±7.7) μg·m⁻³和(9.6±5.9) μg·m⁻³,Marga 1S较API 100E低43.8%,当API 100E监测SO₂浓度低于25 μg·m⁻³时,API 100E和Marga 1S的相对误差较大,秋、冬季Marga 1S测量结果与API 100E最为接近,夏季Marga 1S测量结果偏低;基于实验室研究发现,Marga 1S和Thermo 43i的相关系数*r*为0.999,相关性较好,Marga 1S的测量结果偏低,与环境空气结论一致.湿式旋转溶蚀器对SO₂吸收效率为82.1%—91.7%,随着SO₂浓度逐渐升高,湿式旋转溶蚀器的吸收效率逐渐升高,60 μg·m⁻³附近时吸收效率趋于稳定.高浓度SO₂条件下,颗粒态中SO₄²⁻残留率介于0.43%—1.34%之间,高浓度SO₂对颗粒物SO₄²⁻组分监测影响较小.

关键词 Marga 1S, 湿式旋转溶蚀器, 二氧化硫, 吸收效率.

Evaluating the absorption efficiency and measurement interference of wet rotating denuder for sulfur dioxide

QIN Yanhong^{1**} QIN Wei¹ JIANG Ziqiang¹ YUAN Qi¹
CHEN Cheng¹ GAO Jie² LIU Chen³

(1. Jiangsu Environmental Monitoring Center, Nanjing, 210019, China; 2. Sino-Metrohm Technology Ltd., Shanghai, 200335, China; 3. Nanjing Guosiyuan Trading Co., Ltd., Nanjing, 210002, China)

Abstract Utilizing Marga 1S together with API 100E and Thermo 43i to simultaneously measure sulfur dioxide (SO₂) concentration in ambient air and standard gas respectively, we evaluated the absorption efficiency of SO₂ by wet rotating denuder and its measurement interference. Atmospheric SO₂ concentration in Nanjing in 2017 measured by API 100E and Marga 1S were (17.1±7.7) μg·m⁻³

2020年8月2日收稿(Received: August 2, 2020).

* 江苏省PM_{2.5}与臭氧协同控制重大专项(2019023),国家自然科学基金(41601193),江苏省自然科学基金(BK20160622),国家重点研发计划(2016YFC0200506)和江苏省环境监测科研基金(1918)资助.

Supported by Jiangsu Provincial Fund on PM_{2.5} and O₃ Pollution Mitigation (2019023), the National Natural Science Foundation of China (41601193), and Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20160622), National Key Research and Development Project (2016YFC0200506) and Jiangsu Environmental Monitoring Research Fund Project (1918).

** 通讯联系人 **Corresponding author**, Tel: 17625926948, E-mail: 17625926948@163.com

and $(9.6\pm 5.9) \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ respectively, with Marga 1S 43.8% lower than API 100E. When atmospheric SO_2 concentration was below $25 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ monitored by API 100E, Marga 1S had a large relative deviation from API 100E. Marga 1S measurements in ambient air were closest to API 100E in autumn and winter, and lower in summer. While measuring standard gas, Marga 1S had a high correlation of 0.999 with Thermo 43i. However its measurement were still lower than Thermo 43i, as was stated by the measurements in ambient air. The absorption efficiency of wet rotating denuder for SO_2 was 82.1%—91.7%, gradually increased with SO_2 concentration and tended to stabilize near $60 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$. At high SO_2 concentration, the SO_4^{2-} residual ratio in the particulate state was 0.43%—1.34%. Therefore high SO_2 concentration had little effect on the measurement of particulate SO_4^{2-} component.

Keywords Marga 1S, wet rotating denuder, sulfur dioxide, absorption efficiency.

细颗粒物($\text{PM}_{2.5}$)是影响我国秋冬季空气质量的首要污染物,其化学组分包括有机物、水溶性离子、无机元素等.硫酸盐(SO_4^{2-})、硝酸盐(NO_3^-)和铵盐(NH_4^+)(合称 SNA)是最主要的水溶性离子,在 $\text{PM}_{2.5}$ 中的占比超过一半^[1-4].以往水溶性离子的测量主要通过离线膜采样-离子色谱分析的方法,但该方法时间分辨率低,无法精准捕捉环境大气污染过程.为了提高颗粒物监测数据的时间分辨率,在线离子色谱仪被广泛应用于大气复合污染的研究中^[5-10].

在线离子色谱仪能够同时测量颗粒物水溶性离子和气态污染物,主要利用颗粒物和气体在溶液中扩散系数和自身质量的差异而实现分离.为了保证在线离子色谱仪的准确性和可比性,已有研究开展了颗粒物膜采样/离线实验室分析和在线离子色谱仪的比对研究. Wittig 等^[11]发现,半连续的湿式在线离子色谱仪对 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 的测量偏高 10%;袁超等^[12]发现,在线 URG-900B 对 NH_4^+ 和 NO_3^- 的监测结果较好,但对 SO_4^{2-} 存在明显的高估;杨懂艳等^[13]的研究显示,在线 URG-900 获得的离子总量高于滤膜测试结果, SO_4^{2-} 和 NH_4^+ 明显偏高, NO_3^- 的年均浓度差异不大.整体来看,在线离子色谱仪对颗粒物组分如 SO_4^{2-} 和 NO_3^- 均有不同程度的偏差^[11-18].然而现有研究主要集中于颗粒物组分间的比对,鲜有研究针对气态污染物开展比对工作,同时缺乏湿式旋转溶蚀器(WRD,在线离子色谱仪核心部件)对气态污染物吸收效率的研究,成为在线离子色谱仪测量研究的“盲点”.

本研究利用 Marga 1S 和 API 100E 测量的 2017 年环境大气 SO_2 监测数据,评估不同测量方法的差异性.同时,配制不同浓度的 SO_2 标准气体,测量湿式旋转溶蚀器对不同浓度 SO_2 的吸收效率,估算测量干扰,对提升在线离子色谱仪性能的认识存在积极意义,也为在线离子监测设备在大气复合污染精细化和科学化中的应用提供依据.

1 材料与方法(Materials and methods)

1.1 实验时间和仪器

2018 年 7 月 17—19 日 9:00—20:00 进行了为期 3 d 的连续测试实验,实验地点位于江苏省南京市凤凰西街某实验室内.实验仪器为荷兰能源所、Metrohm 和 Applikon 公司共同研制的在线气体组分及气溶胶监测仪 Marga 1S(以下简称 Marga 1S)和美国赛默飞公司 Thermo 43i 系列 SO_2 分析仪(以下简称 Thermo 43i). Marga 1S 利用气体和气溶胶扩散性质的不同来实现分离,通过湿式旋转溶蚀器(WRD)来采集 NH_3 、 HNO_2 、 HNO_3 、 HCl 、 SO_2 等痕量气态污染物,湿式旋转溶蚀器是 Marga 1S 收集气体的核心部分,其水平放置并不断旋转,使得溶蚀器表面形成一层液膜而吸收气体;气溶胶被蒸汽喷射气溶胶收集器(SJAC)收集,颗粒物在过饱和蒸汽的环境下长大,随后通过离子色谱法可测量 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 SO_4^{2-} 、 NO_3^- 、 Cl^- 等水溶性离子,其检出限分别为 0.09、0.06、0.05、0.05、0.09、0.04、0.05、0.01 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$.仪器以 LiBr 为内标追踪仪器状态,其时间分辨率为 1 h. Thermo 43i 主要通过紫外荧光法进行 SO_2 测量,体积分数检出限为 0.5×10^{-9} (5 min 平均时间),此外利用美国 API 100E 二氧化硫分析仪(以下简称 API 100E)对南京市环境空气 SO_2 进行了为期一年的观测,其测量原理为紫外荧光法,

Thermo 43i 和 API 100E 的测量原理均是国标推荐方法.

1.2 实验方法

本实验具体流程如图 1 所示, 首先将体积分数为 19.8×10^{-6} 的 SO_2 标准气体通入 Sabio 公司生产的 4010 型智能化气体稀释校准仪, 对其进行一级稀释, 一级稀释气浓度分别为 25×10^{-9} 、 40×10^{-9} 、 50×10^{-9} 、 100×10^{-9} (体积分数), 输出流量为 5 L, 将稀释后的 SO_2 标气全部通入稀释瓶, 与零气按 1:5—1:7 左右的比例进行二级稀释, 稀释后 SO_2 的浓度范围在 $14.4\text{--}73.8 \mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 之间. Marga 1S 和 Thermo 43i 同时从稀释瓶中采集二级稀释后的 SO_2 标气, 多余气体利用旁路排空.

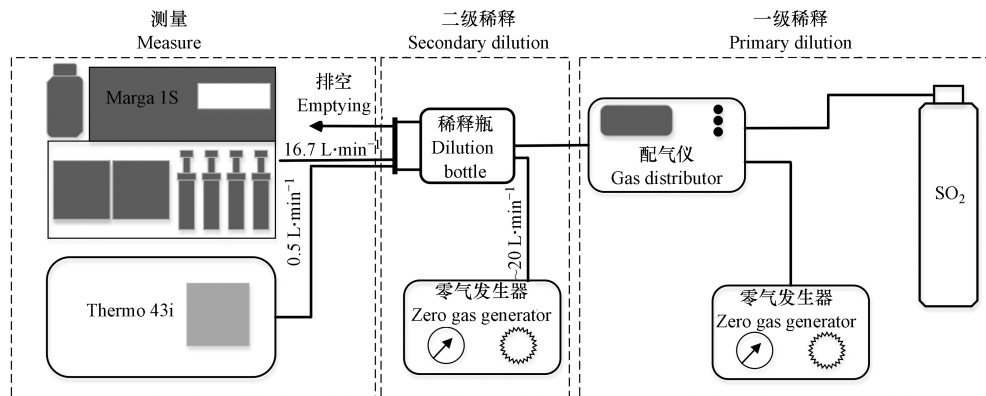


图 1 SO_2 吸收效率实验示意图

Fig.1 Schematic of SO_2 absorption efficiency

1.3 质量保证与质量控制

Marga 1S 监测的每个环境样品自带内标 LiBr, 用以监控设备运行的稳定性. 观测期间, Br 和 Li 基本在真值的 $\pm 10\%$ 内浮动. 此外, Marga 1S 仪器内部自带标线, 每隔 3 个月需对仪器内部的离子色谱模块进行单点验证, 验证溶液的浓度梯度分别为 50、100、150、250 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$, 每个梯度重复 6 次. 母液为美国 Merck 公司生产的标准溶液, 溶液浓度为 $1000 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$. Marga 1S SO_4^{2-} 的验证结果如图 2(a) 所示, 相关系数 r 为 0.9991, 斜率为 1.002, 各溶液浓度的精密度均小于 $4.2 \mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$. Thermo 43i SO_2 的标定结果如图 2(b), 体积分数为 0 、 75×10^{-9} 、 150×10^{-9} 、 225×10^{-9} 、 300×10^{-9} 、 400×10^{-9} , 相关系数 r 为 0.9998, 斜率为 1.003, 各体积分数的精密度均小于 1.8×10^{-9} , 符合《环境空气气态污染物(SO_2 、 NO_2 、 O_3 、 CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ654—2013)等标准要求.

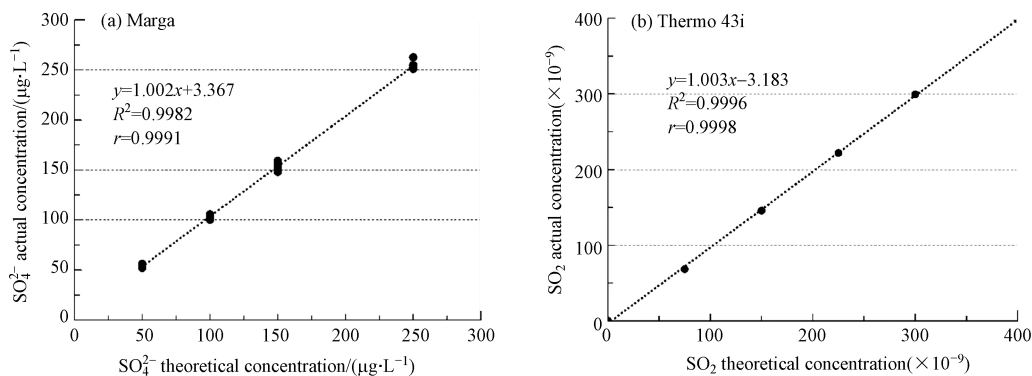


图 2 Marga(a) 验证和 Thermo 43i(b) 标定结果

Fig.2 The calibration results of Marga(a) and Thermo 43i(b)

2 结果与讨论 (Results and discussion)

2.1 环境空气 SO_2 比对

参考《环境空气质量标准》(GB3095—2012)中数据有效性规定, 将每日不足 20 h 的视为无效数

据,观测期间 API 100E 和 Marga 1S 都有数据的共计 326 套. 图 3 是 API 100E 和 Marga 对 2017 年南京市环境空气 SO₂ 监测结果的逐日变化. 从图 3 中可以看出, API 100E 和 Marga 监测的 SO₂ 变化趋势基本一致, 其中 API 100E 测量结果的日均值范围介于 2—45 μg·m⁻³, 均值为 (17.1±7.7) μg·m⁻³, Marga 测量结果的日均值范围介于 0.6—32.7 μg·m⁻³ 之间, 均值为 (9.6±5.9) μg·m⁻³, Marga 的均值较 API 100E 低 43.8%.

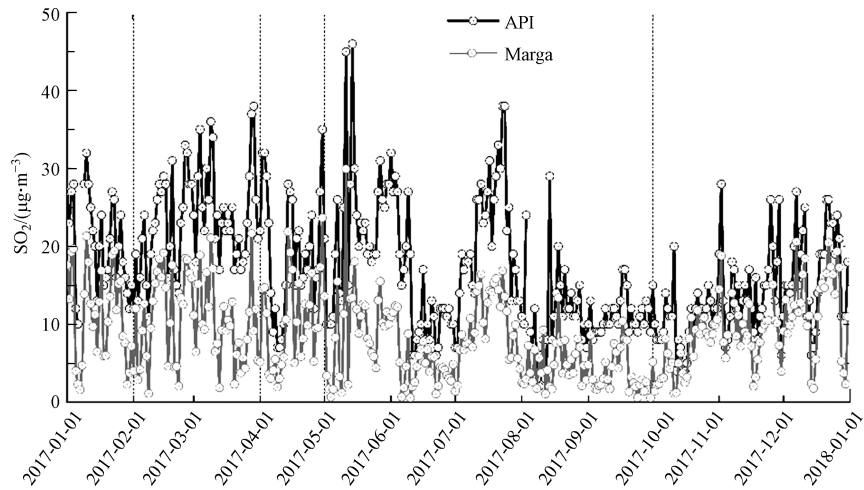


图 3 2017 年南京市环境空气 SO₂ 浓度变化

Fig.3 Diurnal variations of SO₂ in Nanjing in 2017

从图 4(a)可以看出, API 100E 和 Marga 日均值相对误差的频率分布基本呈正态分布, 数学期望 μ 为 -44.7%, 标准偏差 σ 为 49.7%. API 100E 和 Marga 对环境空气 SO₂ 监测结果的相关性如图 4(b) 所示, 图中散点利用相对误差进行染色, 相对误差的计算原理是将《环境空气气态污染物(SO₂、NO₃、O₃、CO)连续自动监测系统技术要求及检测方法》(HJ654—2013)中提到的紫外荧光法(API 100E)看成真值, Marga 测量结果为实测值, 具体如式(1)所示.

$$\text{相对误差} = \frac{(\text{Marga} - \text{API 100E})}{\text{API 100E}} \times 100\% \quad (1)$$

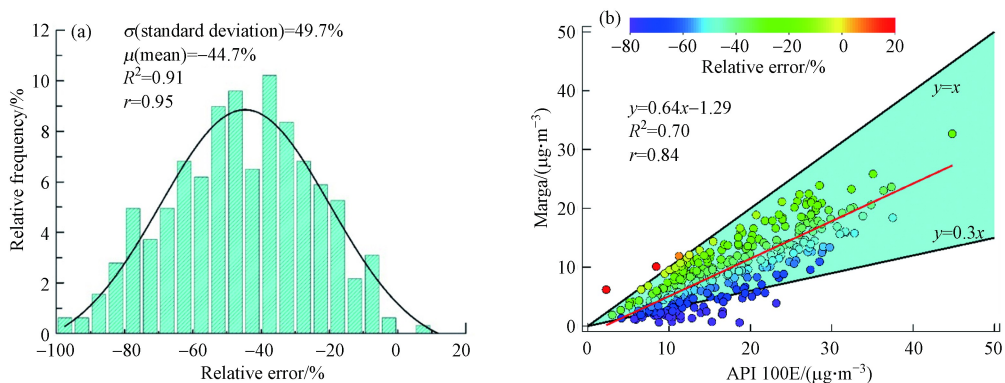


图 4 Marga 和 API 100E 相对误差的频率分布(a)和对比较散点图(b)

Fig.4 Frequency distribution of relative error between Marga and API 100E monitoring results (a) and Scatter plot (b)

API 100E 和 Marga 日均值的相关性较好, 相关系数 r 为 0.84, 截距为 -1.29, 斜率为 0.64, 决定系数 R^2 、斜率低于同等设备 2016 年比对结果、2009 年^[19] 和 2011 年^[20] 美国环保署 (USEPA) 环境技术认证 (Environmental Technology Verification, ETV) 项目中的结果, 具体拟合结果如表 1 所示, 此外当 API 100E 监测 SO₂ 浓度低于 25 μg·m⁻³ 时, API 100E 和 Marga 的相对误差较大.

表 1 Marga 和 API 100E 线性拟合参数

Table 1 Marga and API 100E linear fitting parameters

参数 Parameters	美国环保署ETV2009报告 ^[19] ETV2009 report of EPA		美国环保署ETV2011报告 ^[20] ETV2011 report of EPA		本研究 This study	
	Marga1	Marga2	Marga1	Marga2	2016	2017
斜率	0.79	0.78	0.962	0.890	0.66	0.64
截距	0.36	0.34	0.498	0.437	1.06	-1.29
R^2	0.88	0.86	0.979	0.982	0.70	0.70

从 API 100E 和 Marga SO_2 季节散点图来看(图 5), 春季(3—5 月)、夏季(6—8 月)、秋季(9—11 月)及冬季(1、2、12 月)的线性相关系数 r 分别为 0.87、0.84、0.80 和 0.87, 拟合性相对较好, 季节分布的斜率表现为秋季 > 冬季 > 春季 > 夏季, 秋、冬季 Marga 测量结果与 API 100E 最为接近, 夏季 Marga 测量结果偏低, 一方面这可能是由于 Marga 和 API 100E 尽管均采用多种方法提高监测结果的准确度和稳定性, 但由于 Marga 和 API 100E 的工作原理不同. 对于 Marga 而言, 温度越高, SO_2 在水溶液中的溶解度越低. 而 API 100E 的工作原理为紫外荧光法, 温度越高 SO_2 分子的碰撞增加, 激发态 SO_2 分子返回基态的机率增加^[21-22]. 张凯等^[21] 研究显示, 紫外荧光法测量 SO_2 最合适的温度为 $50\text{ }^\circ\text{C}$, 因此方法的差异性使得两种设备测得的 SO_2 的监测结果存在一定的偏差. 另一方面, 夏季时大气扩散条件良好, SO_2 浓度相对较低, 不同浓度梯度下 Marga 对 SO_2 的吸收效率存在差异, 为此针对不同浓度 SO_2 的吸收效率开展了测试.

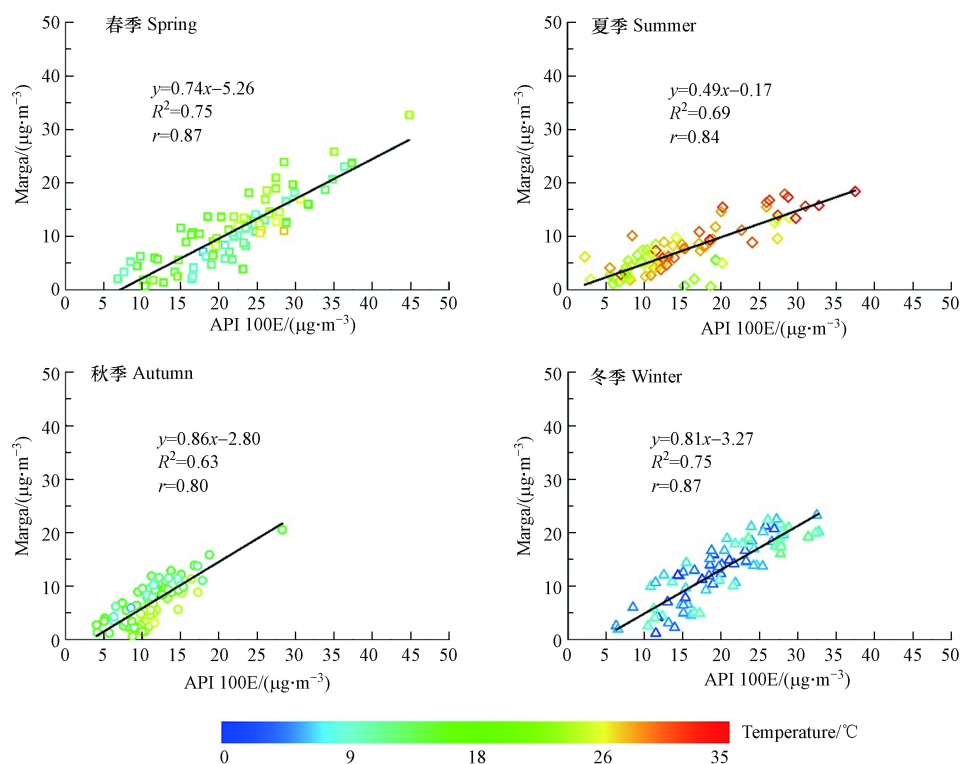


图 5 不同季节 Marga 和 API 100E 对比散点图

Fig.5 Scatter plot of Marga and API 100E in different seasons

2.2 湿式旋转溶蚀器对 SO_2 吸收效率

本研究参考美国环保署 (USEPA) 对 Marga 的环境技术认证方法, 使用 Thermo 43i 和 Marga 同步进行 SO_2 监测. 吸收效率计算方法如式 2 所示.

$$\rho = \frac{C_{\text{实测}}}{C_{\text{标准}}} \times 100\% \quad (2)$$

式中, ρ 为溶蚀器对气体的吸收效率; $C_{\text{实测}}$ 为 Marga 中监测的 SO_2 浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); $C_{\text{标准}}$ 为 Thermo 43i 监测的 SO_2 的浓度 ($\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$);

图 6 为 Thermo 43i 和 Marga 对 SO_2 标准气的对比散点图, 结果显示 Marga 和 Thermo 43i 的相关系数 r 为 0.999, 相关性较好, 表明 Marga 与 Thermo 43i 的变化趋势基本一致. 斜率为 0.93, 截距为 -1.49, Marga 的测量结果偏低, 本研究中的斜率介于 2011 年美国环保署 (USEPA) 环境技术认证项目结果之间, 高于 2009 年的认证结果^[19-20].

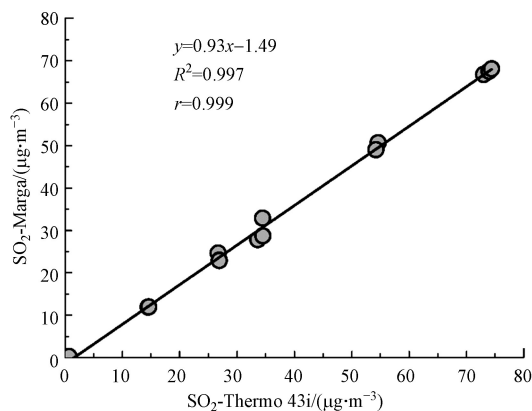


图 6 Marga 和 Thermo 43i 的对比散点图

Fig.6 Scatter plots of SO_2 concentration between Marga and Thermo 43i

以 Thermo 43i 监测的 SO_2 浓度为横坐标, 以湿式旋转溶蚀器对 SO_2 的吸收效率为纵坐标, 绘制了湿式旋转溶蚀器对不同浓度 SO_2 的吸收效率曲线, 具体如图 7 所示. 从图 7 可以看出, 本研究获得的湿式旋转溶蚀器吸收效率曲线的方程为: $y = -4 \times 10^{-5}x^2 + 0.0048x + 0.7624$, 相关系数 r 为 0.9765. 对应于 14.4—73.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 浓度的 SO_2 , 湿式旋转溶蚀器对其吸收效率为 82.1%—91.7%, 随着 SO_2 浓度逐渐升高, 湿式旋转溶蚀器的吸收效率逐渐升高, 60 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$ 附近时吸收效率在 91.0% 左右趋于稳定.

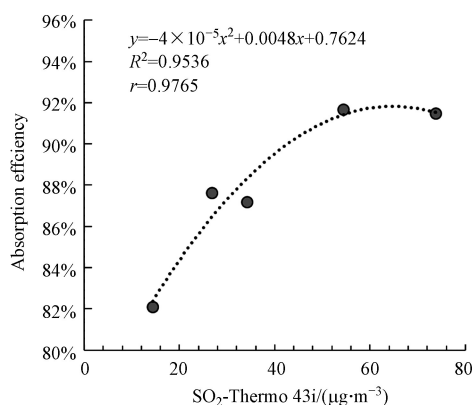


图 7 湿式旋转溶蚀器对不同浓度 SO_2 的吸收效率曲线

Fig.7 Absorption efficiency of wet rotating denuder for different concentrations of SO_2

利用本研究获得的 13 组有效数据计算了 Marga 对 SO_2 的平均吸收效率, 结果为 $88.2\% \pm 4.8\%$, 低于邹强等^[18]的研究结果. 一方面可能是由于邹强等^[18]利用的是平行版溶蚀器, 且测定的是极端高浓度条件下 SO_2 的吸收效率, 其质量浓度范围介于 171.4—1428.6 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$, 本研究测定的是与环境大气接近的浓度范围 (14.4—73.8 $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$); 另一方面可能是由于本研究使用的 Marga 已经连续运转 5 年, 仪器内部不可避免的产生磨损、老化和变形, 仪器内部的参数可能发生变化.

2.3 SO_2 的测量干扰分析

袁超等^[12]在上海和泰山观测中溶蚀器的吸收液使用超纯水, 相较于膜采样的结果, URG-9000B 监测的 SO_4^{2-} 浓度分别高估了 25% 和 64%, 香港观测时将吸收液更换为 5 $\text{mmol}\cdot\text{L}^{-1}$ H_2O_2 , URG-9000B 仍存在高估现象; Wu 等^[17]比对了 URG-9000B 和膜采样方法中 SO_4^{2-} 的结果, 在 SO_2 高浓度条件下, 存在

SO₄²⁻高估的现象. 为进一步探讨不同浓度 SO₂ 对蒸汽喷射气溶胶收集器(SJAC)的影响程度, 本实验分析了不同 SO₂ 浓度梯度下颗粒态 SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺浓度变化情况, 具体如图 8 所示. 结果显示, SO₂ 浓度从 14.4 μg·m⁻³ 升高到 73.8 μg·m⁻³ 时, SO₄²⁻、NO₃⁻、NH₄⁺的变化幅度分别为 0.19、0.002、-0.01 μg·m⁻³, 整体来看, 随着 SO₂ 浓度的升高, SO₄²⁻的浓度呈现升高的趋势, 但升幅微弱, 高浓度的 SO₂ 对 NO₃⁻和 NH₄⁺的影响并不显著, NO₃⁻的浓度水平趋于平稳, NH₄⁺的浓度呈现略微下降. 与袁超等^[12]和 Wu 等^[17]的结果略微不同, 这可能是由于本实验 Marga 的溶蚀器为旋转型, 吸收液中 H₂O₂ 的浓度为 1 mmol·L⁻¹, URG-9000B 的溶蚀器为平版型, 吸收液分别为纯水和添加了 5 mmol·L⁻¹ H₂O₂ 的纯水, 仪器构造和测量方法存在一定差异.

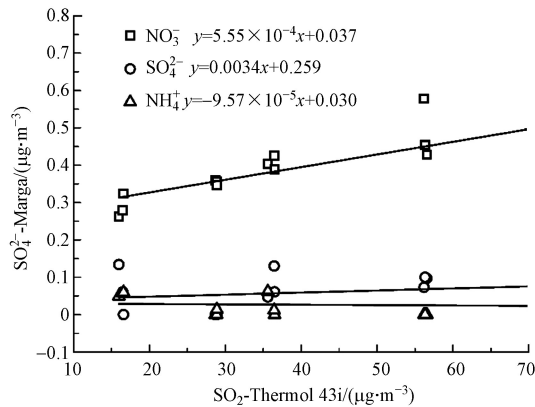


图 8 溶蚀器对不同浓度 SO₂ 的吸收效率曲线

Fig.8 Absorption efficiency curves of wet rotating denuder for different concentrations of SO₂

表 2 计算了不同 SO₂ 浓度时 SO₄²⁻ 残留效率, 结果显示 SO₂ 浓度在 14.4—73.8 μg·m⁻³ 范围时, 采样体积为 1 m³ 颗粒态中 SO₄²⁻ 残留率介于 0.43%—1.34% 之间, 其中 SO₂ 浓度越低, SO₄²⁻ 残留率越高, SO₂ 达到 73.8 μg·m⁻³ 时, 其残留率为 0.43%, 较低浓度 SO₂(14.4 μg·m⁻³) 的残留率低 0.91 个百分点, 表明高浓度的 SO₂ 气体对颗粒物中的 SO₄²⁻ 的监测分析影响较小; 此外 SO₂ 在低浓度时残留量高, 可能是由于低浓度时放大了仪器噪声的影响.

表 2 不同 SO₂ 浓度时 SO₄²⁻ 残留效率

Table 2 SO₄²⁻ residue efficiency at different SO₂ concentrations

SO ₂ 浓度/(μg·m ⁻³)	14.4	26.8	34.2	54.4	73.8
SO ₄ ²⁻ 浓度/(μg·m ⁻³)	0.29	0.35	0.41	0.49	0.48
残留率/%	1.34	0.87	0.80	0.60	0.43

3 结论(Conclusion)

(1) 通过离子色谱法和紫外荧光法同时监测了 2017 年南京市环境空气 SO₂, 其中 API 100E 日均值范围介于 2—45 μg·m⁻³, 均值为 (17.1±7.7) μg·m⁻³, Marga 日均值范围介于 0.6—32.7 μg·m⁻³ 之间, 均值为 (9.6±5.9) μg·m⁻³, Marga 的均值较 API 100E 低 43.8%, 二者相关系数 *r* 为 0.84, 截距为 -1.29, 斜率为 0.64; 当 API 100E 监测 SO₂ 浓度低于 25 μg·m⁻³ 时, API 100E 和 Marga 1S 的相对误差较大; 秋、冬季 Marga 测量结果与 API 100E 最为接近, 夏季 Marga 测量结果偏低.

(2) 基于实验室研究发现, Marga 和 Thermo 43i 的相关系数 *r* 为 0.999, 相关性较好, Marga 的测量结果偏低, 与环境空气监测结果结论一致. 湿式旋转溶蚀器对 SO₂ 吸收效率为 82.1%—91.7%, 平均吸收效率为 88.2%±4.8%, 随着 SO₂ 浓度逐渐升高, 湿式旋转溶蚀器的吸收效率逐渐升高, 60 μg·m⁻³ 附近时吸收效率趋于稳定.

(3) SO₂ 浓度从 14.4 μg·m⁻³ 升高到 73.8 μg·m⁻³ 时, SO₄²⁻ 浓度呈现升高趋势, 但升幅微弱, 高浓度的 SO₂ 对 NO₃⁻ 和 NH₄⁺ 的影响并不显著, NO₃⁻ 的浓度水平趋于平稳, NH₄⁺ 的浓度呈现略微下降, 颗粒态中

SO₄²⁻残留率为 0.43%—1.34%。SO₂ 为 73.8 μg·m⁻³ 时, 其残留率为 0.43%, 低浓度 SO₂(14.4 μg·m⁻³) 的残留率低 0.91 个百分点, 高浓度的 SO₂ 气体对颗粒物中的 SO₄²⁻ 的监测分析影响较小。

参考文献 (References)

- [1] YANG F, TAN J, ZHAO Q, et al. Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(11): 1025-1051.
- [2] ZHENG J, HU M, PENG J, et al. Spatial distributions and chemical properties of PM_{2.5} based on 21 field campaigns at 17 sites in China [J]. *Chemosphere*, 2016, 159: 480-487.
- [3] 王永慧, 刘芃岩, 于泊藁, 等. 保定市日间、夜间大气PM_{2.5}中无机组分的特征及来源分析 [J]. *环境化学*, 2017, 36(9): 1941-1948.
WANG Y H, LIU P Y, YU B Q, et al. Characteristics and source analysis of inorganic components in PM_{2.5} samples collected during daytime and night in Baoding City [J]. *Environmental Chemistry*, 2017, 36(9): 1941-1948 (in Chinese).
- [4] 丁新航, 梁越, 肖化云, 等. 太原市采暖季清洁天与灰霾天PM_{2.5}中水溶性无机离子组成及来源分析 [J]. *环境化学*, 2019, 38(6): 1356-1366.
DING X H, LIANG Y, XIAO H Y, et al. Composition and source analysis of water-soluble inorganic ions of PM_{2.5} in clean and haze days during heating season in Taiyuan City [J]. *Environmental Chemistry*, 2019, 38(6): 1356-1366 (in Chinese).
- [5] 张子燕, 陆晓波, 任兰, 等. 秸秆焚烧期间空气中细颗粒的组分特征 [J]. *环境监测与预警*, 2011, 3(5): 38-41.
ZHANG Y Y, LU X B, REN L, et al. Features of components of fine particles in air during the period of burning stalks [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2011, 3(5): 38-41 (in Chinese).
- [6] 操文祥, 陈楠, 田一平, 等. 武汉地区秋冬季清洁与重污染过程的水溶性离子特征研究 [J]. *环境科学学报*, 2017, 37(1): 82-88.
CAO W X, CHEN N, TIAN Y P, et al. Characteristic analysis of water-soluble ions during clean and heavy pollution processes in autumn and winter in Wuhan [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2017, 37(1): 82-88 (in Chinese).
- [7] 俞梁敏, 杨倩, 邱亮, 等. 昆山市夏秋季节大气PM_{2.5}中水溶性无机阴离子的污染特征 [J]. *环境监测与预警*, 2014, 6(5): 44-46.
YU L M, YANG Q, QIU L, et al. Pollution characteristics of water-soluble inorganic ion in atmosphere PM_{2.5} in Kunshan in summer and fall [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2014, 6(5): 44-46 (in Chinese).
- [8] 高韩钰, 魏静, 王跃思. 北京南郊区PM_{2.5}中水溶性无机盐季节变化及来源分析 [J]. *环境科学*, 2018, 39(5): 1987-1993.
GAO H J, WEI J, WANG Y S. Seasonal variation and source analysis of water-soluble inorganic salts in PM_{2.5} in the southern suburbs of Beijing [J]. *Environmental Science*, 2018, 39(5): 1987-1993 (in Chinese).
- [9] 顾芳婷, 胡敏, 王渝, 等. 北京2009—2010年冬、春季PM_{2.5}污染特征 [J]. *中国环境科学*, 2016, 36(9): 2578-2584.
GU F T, HU M, WANG Y, et al. Characteristics of PM_{2.5} pollution in winter and spring of Beijing during 2009—2010 [J]. *China Environmental Science*, 2016, 36(9): 2578-2584 (in Chinese).
- [10] MAKKONEN U, VIRKKULA A, MANTYKENTTA J, 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]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(12): 5617-5631.
- [11] WITTIG A E, TAKAHAMA S, KHLYSTOV A Y, et al. Semi-continuous PM_{2.5} inorganic composition measurements during the Pittsburgh Air Quality Study [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(20): 3201-3213.
- [12] 袁超, 王韬, 高晓梅, 等. 大气PM_{2.5}在线监测仪对SO₄²⁻、NO₃⁻和NH₄⁺的测定评价 [J]. *环境化学*, 2012, 31(11): 1808-1815.
YUAN C, WANG T, GAO X M, et al. Evaluation of SO₄²⁻, NO₃⁻ and NH₄⁺ measurements using ambient PM_{2.5} real-time monitoring instruments [J]. *Environmental Chemistry*, 2012, 31(11): 1808-1815 (in Chinese).
- [13] 杨懂艳, 刘保献, 石爱军, 等. PM_{2.5}在线水溶性离子与滤膜采集-实验室检测的比对分析 [J]. *环境科学*, 2016, 37(10): 3730-3736.
YANG D Y, LIU B A X, SHI A J, et al. Comparison test between on-line monitoring of water-soluble ions and filterbased manual methods for PM_{2.5} [J]. *Chinese Journal of Environmental Science*, 2016, 37(10): 3730-3736 (in Chinese).
- [14] DREWNICK F, SCHWAB J J, HOGREFE O, et al. Intercomparison and evaluation of four semi-continuous PM_{2.5} sulfate instruments [J]. *Atmospheric Environment*, 2003, 37(24): 3335-3350.
- [15] SCHAAP M, OTJES R P, WEIJERS E P. Illustrating the benefit of using hourly monitoring data on secondary inorganic aerosol and its precursors for model evaluation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(5): 265-272.
- [16] RUMSEY I C, COWEN K A, WALLKER J T, et al. An assessment of the performance of the Monitor for Aerosols and Gases in ambient air (MARGA): A semi-continuous method for soluble compounds [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2014, 14(11): 5639-5658.
- [17] WU W S, WANG T. On the performance of a semi-continuous PM_{2.5} sulphate and nitrate instrument under high loadings of particulate and sulphur dioxide [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(26): 5442-5451.
- [18] 邹强, 王静, 蔡琪, 等. 湿式平行板溶蚀器对气体吸收效率的实验研究 [J]. *现代科学仪器*, 2013(4): 210-213.
ZOU Q, WANG J, CAI Q et al. Experimental study for gas collection efficiency of wetted parallel plate denuder [J]. *Modern Scientific Instruments*, 2013(4): 210-213 (in Chinese).
- [19] 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]. [2009-11-06]. <http://www.epa.gov/nrmrl/std/etv/pubs/600r09083.pdf>.
- [20] 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]. [2012-11-05]. <http://nepis.epa.gov/Exe/ZyPDF.cgi?Dockey=P100CH7N.PDF>
- [21] 张凯, 李晓苇, 李红莲. 紫外荧光法测量二氧化硫的温度响应特性分析 [J]. *制造业自动化*, 2010, 32(9): 33-35.
ZHANG K, LI X W, LI H L. Analysis of the temperature response characteristic in the measurement of sulfur dioxide using UV fluorescence [J]. *Manufacturing Automation*, 2010, 32(9): 33-35 (in Chinese).
- [22] 郑海明, 靳伟佳. 温度对二氧化硫紫外吸收特性的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(3): 776-779.
ZHENG H M, JIN W J. Effects of temperature on the ultraviolet absorption characteristics of SO₂ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(3): 776-779 (in Chinese).