

论文

北京春季大气中氨的气粒相转化及颗粒态铵采样偏差研究

韦莲芳^①, 段菁春^②, 谭吉华^{①*}, 马永亮^③, 贺克斌^{③④}, 王书肖^③, 黄晓锋^⑤, 张元勋^①

① 中国科学院大学资源与环境学院, 北京 100049;

② 中国环境科学研究院环境基准与风险评估国家重点实验室, 北京 100012;

③ 清华大学环境学院环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100084;

④ 国家环境保护大气复合污染源与控制重点实验室, 北京 100084;

⑤ 北京大学深圳研究生院城市人居环境科学与技术实验室, 深圳 518055

* 联系人, E-mail: tanjh@ucas.ac.cn

收稿日期: 2014-04-13; 接受日期: 2014-09-07; 网络版发表日期: 2015-01-20

国家自然科学基金项目(批准号: 41105111, 41275134, 21190054, 21221004)和环保公益性行业科研专项(编号: 201309009)资助

摘要 利用 Partisol 2300 型化学物种采样器, 通过溶蚀器-膜-后置膜采集了北京 2013 年春季大气颗粒物及酸性气体样品, 利用离子色谱分析获得 $PM_{2.5}$ 中主要无机组分和气体 SO_2 , HNO_2 , HNO_3 和 HCl 浓度. 结果表明, NH_3 , NH_4^+ 和 $PM_{2.5}$ 的昼夜变化特征相似, 晚间浓度均高于日间. 非雾霾天 $[NH_3]:[NH_4^+]$ 均大于 1, 而雾霾期间 NH_3 , NH_4^+ 和 $PM_{2.5}$ 浓度大幅度增加, NH_3 转化率加快, 导致该比值小于 1, 表明 NH_3 在灰霾的形成过程中起着重要作用. 采样偏差研究表明, 采样过程中普遍存在颗粒态 NH_4^+ 的正、负偏差, 半挥发无机组分在低污染水平下损失明显, 但整体上单一滤膜采样高估 NH_4^+ 浓度. NH_4^+ 的挥发损失受气象条件影响, 而由于溶蚀器对酸性气体的吸收, $[NH_3]:[N(-III)]$ 和 $[HNO_3]:[NH_3]$ 对 NH_4^+ 的损失影响显著. 因此对颗粒物中半挥发性组分进行采样偏差补偿, 有利于提高大气颗粒物化学质量重构、污染物形成机制及其来源解析等研究结果的准确性.

关键词
氨
气粒相转化
 $PM_{2.5}$
铵盐
采样偏差
日内变化

无机组分(SO_4^{2-} , NO_3^- , NH_4^+ 等)是大气细粒子的重要组成部分, 可占 $PM_{2.5}$ 质量浓度的 30%~70%, 其浓度受季节、区域和采样时间等因素影响(He 等, 2001; Yang 等, 2011; 邓利群等, 2011). NH_4^+ 作为最主要阳离子, 通常以 NH_4NO_3 , $(NH_4)_2SO_4$ 和 NH_4Cl 等结合方式存在于颗粒物中(Seinfeld 和 Pandis, 2012). 则 NH_3

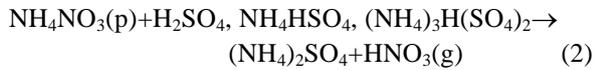
作为大气中唯一碱性气态物质和颗粒态 NH_4^+ 的唯一来源, 在二次无机盐生成中起着重要的作用, 特别是灰霾形成过程中(Sharma 等, 2007; Wang 等, 2011; Ye 等, 2011; 刘煜等, 2005). 因此开展关于 NH_3 - NH_4^+ 的气固相转化研究有利于准确了解灰霾形成机制和评估细粒子的环境效应(Baek 等, 2004; Sharma 等, 2007;

中文引用格式: 韦莲芳, 段菁春, 谭吉华, 等. 2015. 北京春季大气中氨的气粒相转化及颗粒态铵采样偏差研究. 中国科学: 地球科学, 45: 216-226

英文引用格式: Wei L F, Duan J C, Tan J H, et al. 2015. Gas-to-particle conversion of atmospheric ammonia and sampling artifacts of ammonium in spring of Beijing. Science China: Earth Sciences, 58: 345-355, doi: 10.1007/s11430-014-4986-1

Ye 等, 2011).

通常条件下 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 等半挥发性铵盐常以气相和颗粒相的平衡态存在(式(1))(Pathak 等, 2009; Wang 等, 2013; Ye 等, 2011). 膜采样过程中 NH_4NO_3 与膜上颗粒物中酸性物质发生反应(式(2)), 释放气态 HNO_3 , 从而引起颗粒物采样负偏差(Cheng 和 Tsai, 1997; Pathak 等, 2009; Zhang 和 McMurry, 1992). 另一方面, 目前国内颗粒物膜采样一般均未在采样膜前添加溶蚀器对大气中的酸碱性气体(如 SO_2 , HNO_2 , HNO_3 , HCl 和 NH_3)进行去除, 而这些酸碱性气体会和膜基质或者膜上的颗粒物床发生反应, 引起采样正偏差.



因此国内普遍采用的常规单一滤膜颗粒物采样(未加任何校正措施)或者只加前置溶蚀器去除部分气体的采样方法, 都有一定的缺陷. 相反, 国外对大气颗粒物中半挥发无机组分(NH_4NO_3 和 NH_4Cl)的采样偏差

开展了较多的研究, 已形成了成熟的溶蚀器-膜-后置滤膜的颗粒物采样方法. 鉴于现今国内尚缺乏关于 NH_4^+ 采样偏差的研究, 以及国内外大气环境存在的较大差异. 本研究将从这一研究角度出发, 在参考美国 EPA 颗粒物采样以及一些溶蚀器-膜采样偏差修正方法的基础上, 利用溶蚀器-膜-后置滤膜的采样系统定量分析北京大气颗粒物中常规离线膜采样过程 NH_4^+ 的采样偏差. 研究数据对于提出适合国内大气颗粒物中 NH_4^+ 采样偏差的校正公式, 进而准确进行大气颗粒物化学质量重构、来源解析、气溶胶热力学平衡研究以及空气质量模型的优化具有十分重要的意义.

1 采样与实验方法

1.1 采样

采样地点(图 1)位于北京市石景山区中国科学院大学(University of Chinese Academy of Sciences,

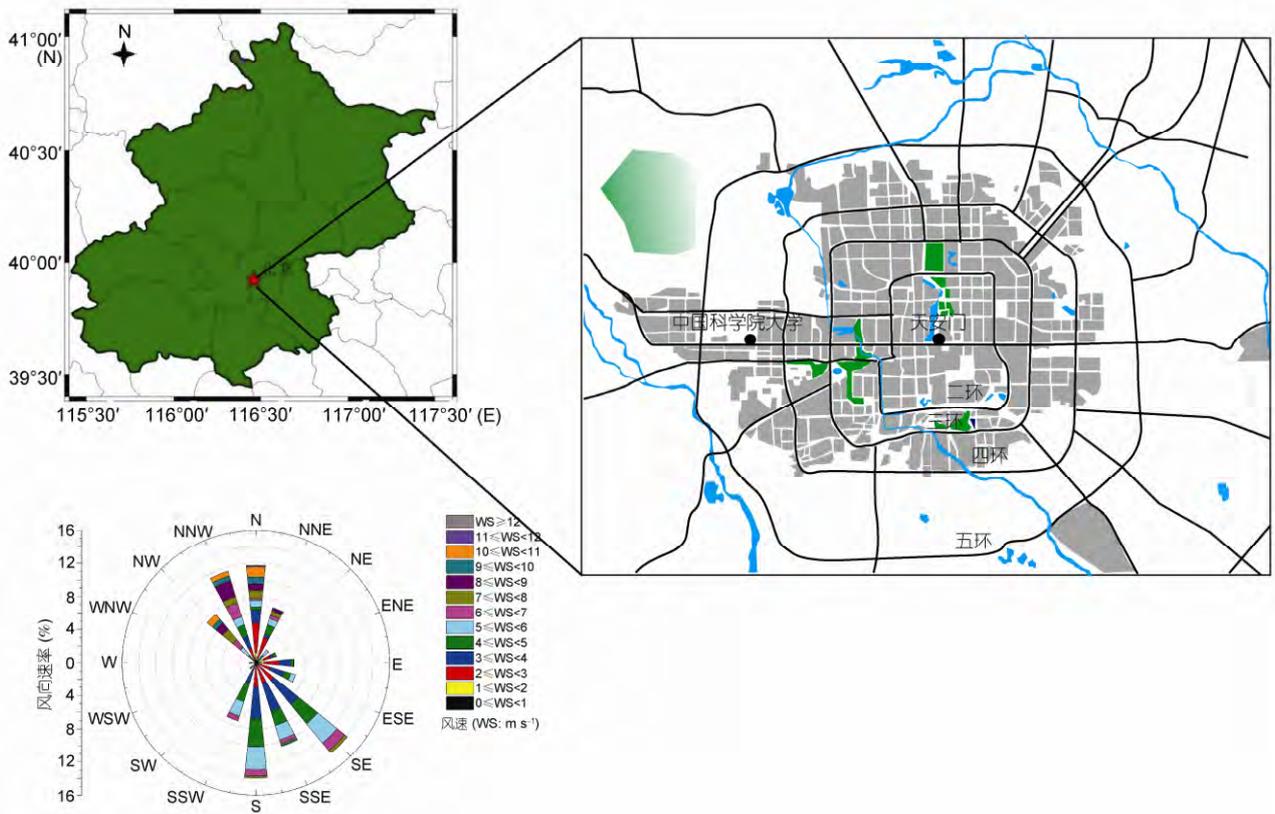


图 1 采样点位图

UCAS)科研楼楼顶(39.91°N, 116.24°E). 该地点位于校园内, 附近没有明显的工业区以及局地污染源. 采样时间为 2013 年 4 月 9~27 日(强风和降雨天气未采集), 每天分两个时间段(8:00~20:00; 20:30 至次日 8:00)进行 PM_{2.5} 以及相关气态污染物进行采集及分析, 共收集样品 180 个. 采样期间平均温度(*T*)为 12.9°C, 平均相对湿度(Relative Humidity, *RH*)为 41.5%, 风向以南风、东南风和北风为主.

1.2 采样方法

采样器为 Partisol 2300 型化学物种四通道采样器(Thermo Scientific, USA), 采样方法如图 2 所示. A 通道垫置一张 Teflon 滤膜, 流量为 16.7 L min⁻¹, B 通道采用溶蚀器-膜-后置膜的方法, 采样系统为酸性气体溶蚀器-碱性气体溶蚀器-Teflon 膜-Nylon 膜-柠檬酸浸泡过的石英膜, 流量为 10.0 L min⁻¹.

酸性气体溶蚀器制备: 酸性气体溶蚀器涂抹 1% 碳酸钠溶液(将 2.5 g 甘油加入 125 mL 甲醇中配成的溶液与 125 mL 超纯水中溶有 2.5 g 碳酸钠的溶液进行混合配制而成), 用来吸收酸性气体. 在充有氮气

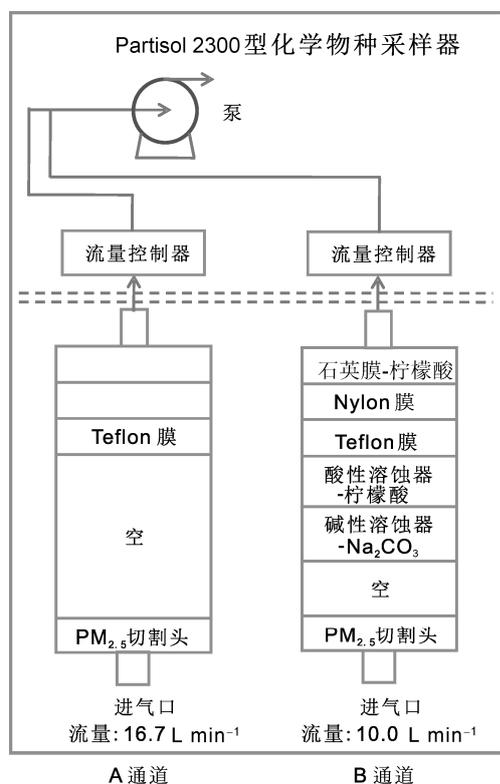


图 2 采样方法示意图

的操作箱内进行蜂窝状玻璃溶蚀器的涂抹, 随后用氮气吹干溶蚀器后装入洁净的密封盒中备用.

碱性气体溶蚀器制备: 碱性气体溶蚀器涂抹 1% 的柠檬酸溶液(将 2.5 g 柠檬酸和 2.5 g 甘油与 250 mL 甲醇配制而成), 用来吸收气体 NH₃. 涂抹方法同以上酸性气体溶蚀器制备, 溶蚀器采样方法参照 Partisol 2300 采样器操作手册以及 USEPA 标准(USEPA, 1999).

后置石英滤膜制备: 在马弗炉中 450°C 灼烧 6 h 去除杂质, 采样前用配好的上述柠檬酸溶蚀液浸湿后隔绝空气自然风干.

1.3 样品前处理及分析

称重: 采样前后在北京大学恒温恒湿洁净实验室内对膜进行 48 h 平衡, 用 AX105DR 电子天平(Mettler Toledo, USA, 灵敏度为 10 μg)不少于三次称重(质量差不超出 30 μg).

膜预处理: 由于 Teflon 膜疏水, 样品提取前在膜表面滴加 100 μL 的 ACS 级无水乙醇(Sigma-Aldrich, USA), 之后加入 10 mL 超纯水超声, 紧接着用滤头对样品进行过滤. Nylon 膜与石英膜各加 10 mL 超纯水超声过滤, 滤液于 4°C 冰箱内保存待分析.

溶蚀器提取: 在充满氮气的操作箱内分别用 10 mL 超纯水提取酸碱性气体溶蚀器. 取 3 mL 的酸性气体溶蚀器提取液, 加入 0.1 mL 3% 过氧化氢溶液将 SO₃²⁻ 全部氧化为 SO₄²⁻.

样品分析: 在北京师范大学分析测试中心进行. 分别采用戴安 DX-600 对阳离子(Na⁺, NH₄⁺, K⁺, Mg²⁺ 和 Ca²⁺)和 ICS-2100 对阴离子(F⁻, Cl⁻, NO₂⁻, SO₄²⁻ 和 NO₃⁻)进行分析.

1.4 气象数据

气象数据采用 wunderground(<http://www.wunderground.com/>)北京市后海气象站(40.1°N, 116.6°E)每隔 30 min 的地面气象观测数据(气温、气压、露点、相对湿度、风向风速和降水活动等).

2 结果与分析

2.1 NH₃, NH₄⁺与 PM_{2.5}变化特征

气态污染物以及大气细粒子的形成易受气象条件、排放因子以及光化学反应过程等因素的影响, 会表现出一定的日内变化特征. 图 3 给出了观测期间

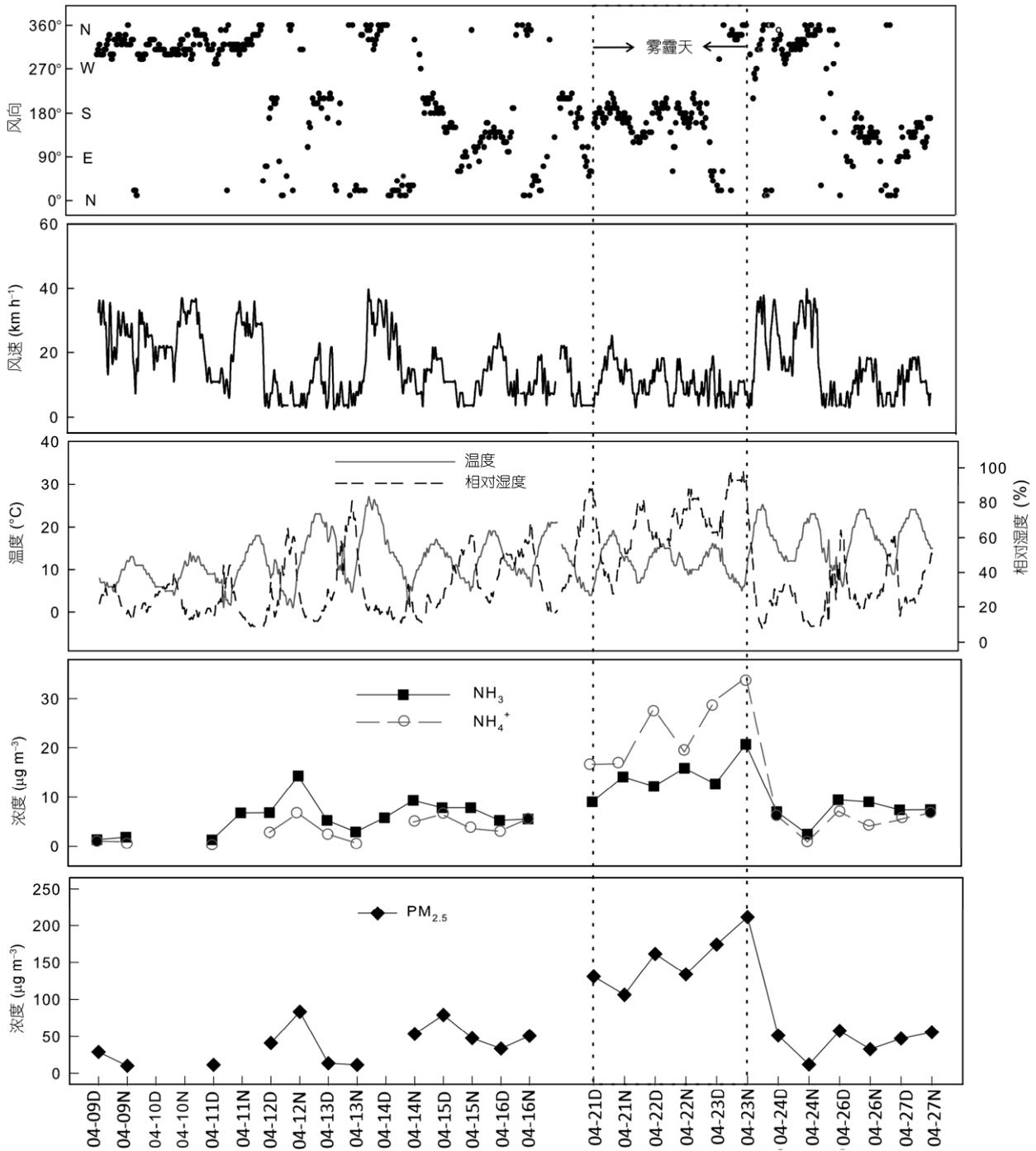


图3 NH₃, NH₄⁺, PM_{2.5}和气象参数的时间序列变化
D代表白天, N代表晚上

NH₃, NH₄⁺和 PM_{2.5}及气象参数(*T*, *RH* 以及风向风速)的时间序列变化图, NH₃, NH₄⁺与 PM_{2.5}有相似的变化趋势, 呈现相似的昼夜变化特征. 结合图3与表1可

以看出, 在昼夜风向不发生改变的情况下, NH₃, NH₄⁺和 PM_{2.5}浓度晚间要高于日间, 三者晚间/日间比例均值分别为 1.5, 1.2 和 1.3. 晚间 NH₄⁺在细粒子

表 1 春季 NH_3 , NH_4^+ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平及气象参数情况^{a)}

	NH_3	NH_4^+	$\text{PM}_{2.5}$	$\text{NH}_4^+/\text{PM}_{2.5}$ (%)	$[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4^+]$	$\text{RH}(\%)$	$T(^{\circ}\text{C})$
日间	7.0 (1.3~12.7)	8.6 (0.8~29.7)	61.3 (9.7~170.4)	10.5 (3.5~15.0)	1.5 (0.5~2.6)	30.8 (11.8~68.4)	17.1 (11.3~22.2)
晚间	9.1 (1.2~20.7)	8.2 (0.7~34.3)	62.7 (4.1~209.2)	10.5 (5.4~17.8)	2.0 (0.6~4.5)	50.5 (16.5~90.8)	11.5 (5.6~14.8)
晚间/日间	1.5 (0.3~5.1)	1.2 (0.1~2.7)	1.3 (0.1~3.4)	1.1 (0.28~1.29)	1.5 (0.6~2.5)	-	-
非雾霾天	6.3 (1.2~14.3)	3.7 (0.7~7.1)	35.6 (4.1~80.4)	11.2 (5.7~25.8)	1.1 (2.1~4.5)	32.6 (11.8~57.4)	14.8 (5.6~22.2)
雾霾天	14.1 (9.0~20.7)	24.1 (16.7~34.3)	150.1 (103.6~209.2)	15.9 (13.1~17.7)	0.7 (0.4~0.9)	67.7 (43.7~90.8)	12.8 (10.5~15.6)

a) 数值表示方法为平均值(最小值~最大值), 单位为 $\mu\text{g m}^{-3}$

中的比例出现小幅度的增长, 可能是夜间易形成逆温层, 此时不利于污染物的扩散, 造成二次无机盐以及颗粒物在近地面积累。

采样期间 NH_4^+ 对 $\text{PM}_{2.5}$ 的贡献率为 3.5%~20.5%, 平均值为 10.8%, 相比于其他阳离子的贡献, NH_4^+ 是颗粒中主要的阳离子。观测期间观测到一个雾霾的生消过程, 自 21~23 日 NH_3 , NH_4^+ 和 $\text{PM}_{2.5}$ 出现明显增长, 并维持较高的浓度水平, 23 日晚间分别达到最大值 20.7, 34.3 和 209.2 $\mu\text{g m}^{-3}$, 24 日白天因地面低压的东移, 北京处于偏北风状态, 结束了这一次的雾霾污染过程。雾霾期间三者平均质量浓度分别为 14.1, 24.1 和 150.1 $\mu\text{g m}^{-3}$, 较非雾霾天分别增长了 1.2, 5.5 和 3.2 倍。 NH_4^+ 增长倍数显著高于 NH_3 和 $\text{PM}_{2.5}$, 且雾霾期间其对 $\text{PM}_{2.5}$ 贡献率均值在 15.9% 左右, 较非雾霾天气状况下也有所增长。因此, NH_4^+ 作为细粒子生成的关键性成分, 在雾霾形成中有重要作用。

2.2 NH_3 - NH_4^+ 气粒相转化

SO_2 和 NO_x 在大气自由基作用下氧化为硫酸和硝酸, 与气态 NH_3 反应生成颗粒态 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4HSO_4 等物质。而 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 蒸气压较低, 容易出现 NH_3 向颗粒态 NH_4^+ 转化以及颗粒态 NH_4^+ 的气态挥发情况, 因此 NH_3 与 NH_4^+ 气粒的相互转化是它们在大气中迁移和归宿的重要途径之一。

由图 4 和表 1 可以看出, 观测期间 $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4^+]$ (NH_3 与 NH_4^+ 摩尔体积浓度比值) 通常大于 1, NH_3 和 NH_4^+ 浓度在 4 月 13 日晚达到最低值, $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4^+]$ 达到最大值 4.5。 NH_3 向颗粒态 NH_4^+ 的转化受温度、相对湿度、大气辐射状况和二次转化前体

物(酸性气体)等影响, 高温低湿以及低浓度气态污染物都不利于 NH_4^+ 的生成。空气质量较好的情况下, NH_4^+ 生成率低, 容易出现 NH_3 的富余。日内变化研究显示, 绝大部分 $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4^+]$ 比值日间小于晚间, 可能是因为日间化学反应引起 NH_3 - NH_4^+ 气粒相转化的作用大于晚间逆温层引起的污染物近地面积累的作用。

相比于非雾霾天, 21~23 日雾霾期间 $[\text{NH}_3]:[\text{NH}_4^+]$ 比值小于 1。对比分析酸性气体(SO_2 , HNO_2 , HNO_3 和 HCl) 浓度以及气象参数, 发现雾霾天酸碱性气体和 $\text{RH}(67.7\%)$ 较其他时期明显升高, NH_3 与酸性物质之间的反应速率加快, 促进 NH_3 向颗粒态 NH_4^+ 的转化。以往研究表明当 $\text{RH}>80\%$ 时, NH_3 极易与 H_2SO_4 , HNO_3 和 HCl 等气态污染物发生反应, 从而导致颗粒物及其无机组分浓度上升(Baek 和 Aneja, 2004; Turšič 等, 2004)。且在高湿条件下, 当 NH_3 充足时, 硫酸根的生成率与时间差不多成线性关系(Turšič 等, 2004)。所以在雾霾天, NH_3 的气相或非均相反应会提高气态前体的转化率和二次无机盐的生成率, 引起颗粒物中 NH_4^+ 和 SO_4^{2-} 等组分大幅度的增加, 导致 NH_3 - NH_4^+ 气粒相比比例降低。因此可以通过控制 NH_3 的排放, 来减少 NH_3 与酸性气体(SO_2 , NO_x 等) 的反应, 从而减少 NH_4^+ 的浓度, 进而达到降低大气二次无机盐及 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度水平的目的。

2.3 大气颗粒物 NH_4^+ 的采样偏差

2.3.1 采样负偏差

SO_4^{2-} , NO_3^- 和 NH_4^+ 是大气颗粒物中主要水溶性无机离子, 其倾向于以 NH_4NO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 NH_4Cl 等结合方式在颗粒物中存在(Seinfeld 和 Pandis, 2012)。但在传统常规手动大气采样中, 颗粒态 NH_4NO_3 和

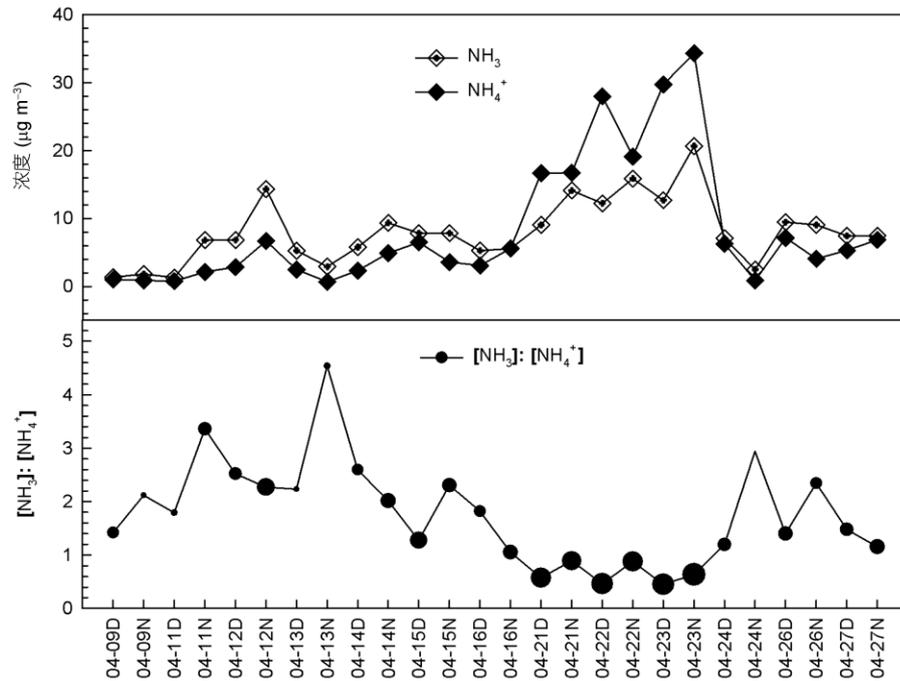


图4 NH₃, NH₄⁺质量浓度和[NH₃]:[NH₄⁺]的时间序列变化

圆圈大小代表 PM_{2.5} 的质量浓度

NH₄Cl 通过滤膜被采集后, 采样过程中因滤膜前后产生的压降、NH₃ 浓度或者温湿度的变化等原因改变了半挥发性铵盐的平衡条件, 导致了颗粒物 NH₄⁺ 损失 (Cheng 和 McMurry, 1997).

本研究通过添加溶蚀器对进气酸碱性气体去除, 消除了酸碱性气体与膜基质或者膜上的颗粒物床之间反应引起的采样正偏差, 因此后置滤膜上检出物质为采样过程挥发损失, 即为采样负偏差. 后置石英膜均检出 NH₄⁺ 离子, 表明北京春季大气颗粒物采样过程普遍存在 NH₄⁺ 的挥发损失. 采样期间 NH₄⁺ 的损失平均值为 0.7 µg m⁻³, 损失范围为 0.1~1.9 µg m⁻³, 并且 NH₄⁺ 损失浓度变化幅度不大. 但 NH₄⁺ 损失比例 (损失 NH₄⁺ 与颗粒物总 NH₄⁺ 浓度 (等于 Teflon 膜与石英膜的 NH₄⁺ 浓度总和) 的比值) 的变化范围很大, 为 1.6%~68.4%, 平均损失率达 16.1% (图 5). 进一步分析表明, NH₄⁺ 损失比例与颗粒物 NH₄⁺ 浓度呈负相关 ($R = -0.50, P < 0.01, N = 26$), 当颗粒物 NH₄⁺ 浓度增大时, 损失比例有减小趋势, 雾霾期间损失比例达到最小值, 但损失量依然可观, 最大可达 1.9 µg m⁻³. 因此重污染天 NH₄⁺ 的损失对于其准确测定 NH₄⁺ 影响可能不大, 但对于清洁天, NH₄⁺ 的损失往往会造成 NH₄⁺

的严重低估. 同时 NH₄⁺ 挥发损失率日间大于晚间, 因为日间高温低湿环境条件促进了 NH₄NO₃ 和 NH₄Cl 的分解 (Stelson 和 Seinfeld, 1982).

2.3.2 采样偏差评估

为评估传统单一滤膜颗粒物的采样偏差, 本研究对比了 A 和 B 两个采样通道 PM_{2.5} 及 NH₄⁺ 的质量浓度 (图 2 和 6). 其中 B 通道的 PM_{2.5} 和 NH₄⁺ 均进行采样负偏差补偿, 即 $PM_{2.5-B} = PM_{2.5-Teflon} + NH_{4+}^{-石英膜} + NO_{3-Nylon} + Cl^{-}_{Nylon}$; $NH_{4+}^{-B} = NH_{4+}^{-Teflon} + NH_{4+}^{-石英膜}$. A 通道单一滤膜采样结果为 PM_{2.5} 采样正、负偏差间的综合反映. 从图中可以看出, 两个通道 PM_{2.5} 质量浓度之间无显著差异 ($t = -0.27, P = 0.79, N = 26$), 而 NH₄⁺ 浓度差异显著 ($t = 4.36, P < 0.05, N = 26$), 单一滤膜采样法高估了 NH₄⁺ 浓度, 采样偏差率绝对均值为 29.8%. 因此, 北京春季颗粒物采样中 NH₄⁺ 的采样正偏差大于采样负偏差. 同时图 6 显示, PM_{2.5} 及 NH₄⁺ 的采样偏差集中在低浓度采样期, 清洁天采样更容易出现对 PM_{2.5} 及其无机组分采样偏差. 但值得注意的是, 影响采样偏差的因素很多, 不同季节、不同区域以及不同污染水平, 采样正负偏差变化特征也会不一样, 消

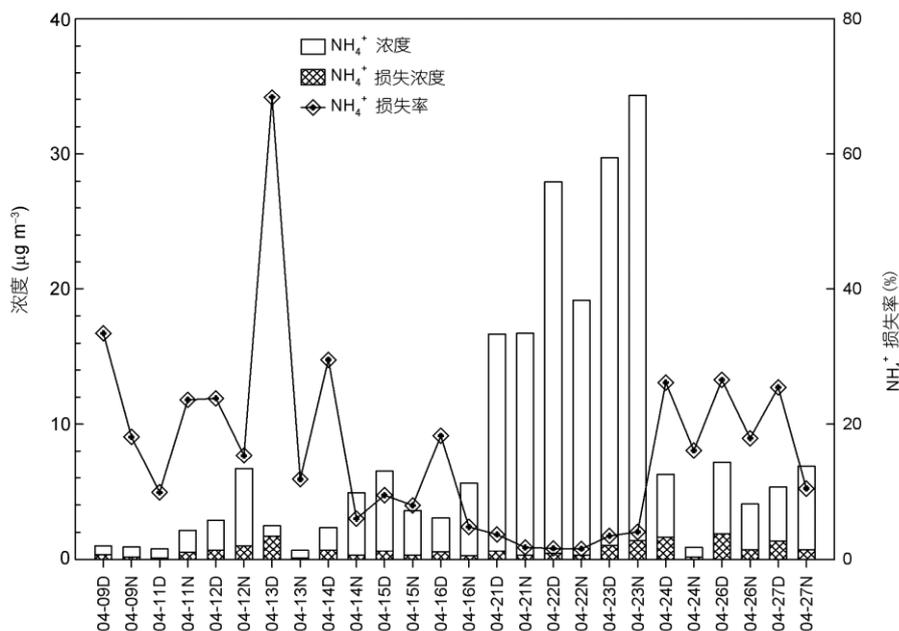


图5 NH₄⁺挥发损失浓度、总NH₄⁺浓度及其损失比例的昼夜变化

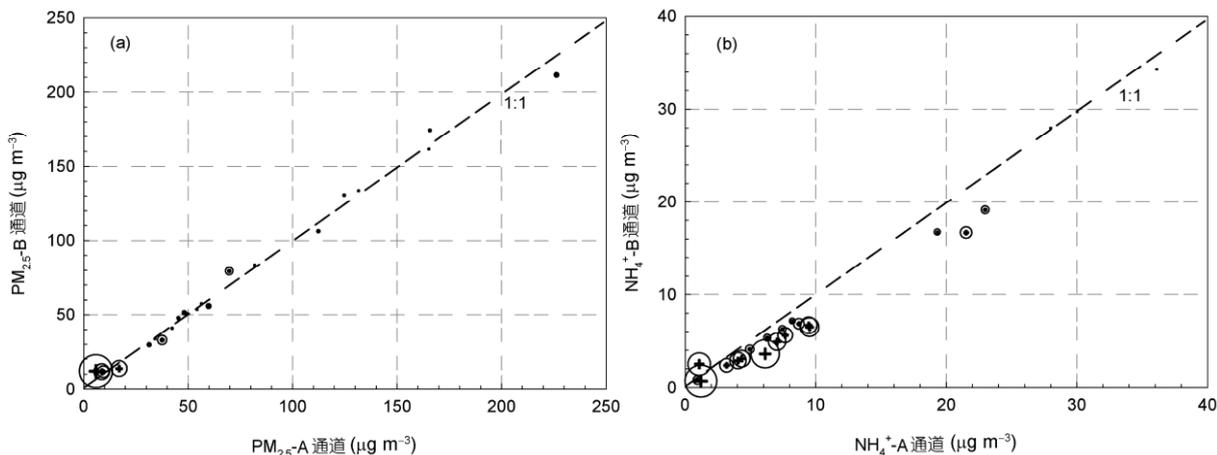


图6 A, B 采样通道颗粒物与 NH₄⁺质量浓度的对比

A 采样通道为单一滤膜, B 通道为溶蚀器-膜-后置膜采样系统; 圆圈大小代表对应各组分采样偏差率大小, 即 $|(PM_{2.5-B})-(PM_{2.5-A})|/(PM_{2.5-B})$

除颗粒物及其无机组分的采样偏差必须从改变传统单一滤膜采样入手。

2.4 影响颗粒态 NH₄⁺采样负偏差的因素

2.4.1 相对湿度和温度

在传统膜采样过程中, 影响 NH₄NO₃ 与 NH₄Cl 等半挥发物质气-固相平衡的因素很多, 除了 NH₄⁺浓

度之外, 还受到温度、相对湿度、气态前体物(NH₃, HNO₃ 等)浓度以及采样过程中采样膜前后的压降等因素影响(Baek 等, 2004). 本研究通过考察采样期间温差($\Delta T = T_{max} - T_{min}$)、相对湿度差($\Delta RH = RH_{max} - RH_{min}$)、平均温度(T_{ave})、平均相对湿度(RH_{ave})与颗粒态 NH₄⁺挥发损失率之间的关系来初步判定其对半挥发性铵盐平衡的影响(图 7).

从图 7 中可以看出, T_{ave} , ΔT , RH_{ave} 和 ΔRH 对 PM_{2.5}

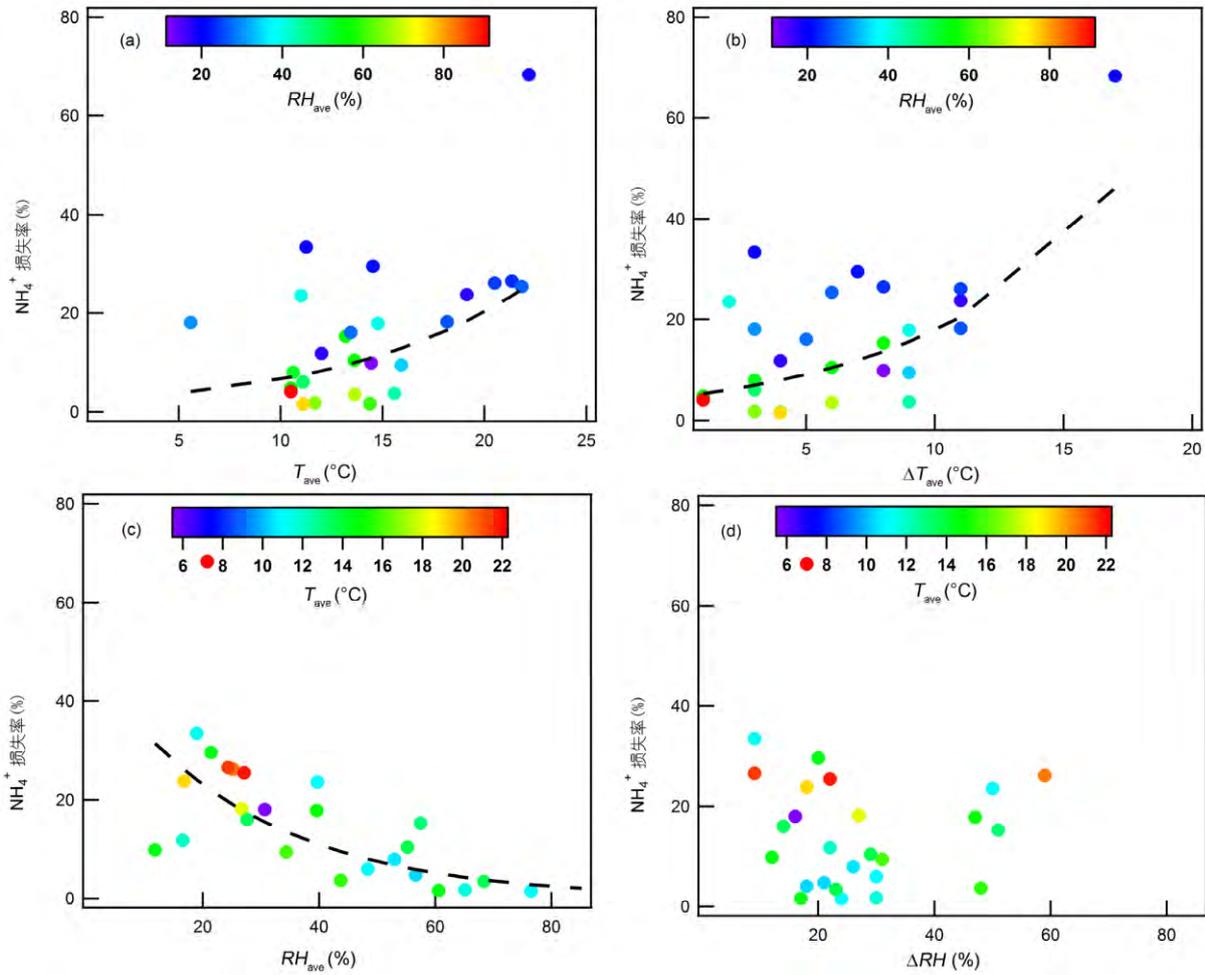


图7 NH₄⁺挥发损失率与温度和相对湿度的关系图

中NH₄⁺挥发损失有不同程度的影响. 通过SPSS软件对各影响参数与损失率之间做曲线估计, 发现除ΔRH和损失率之间无明显相关性外, T_{ave}, ΔT, RH_{ave}与损失率之间呈指数关系. 其中T_{ave}, ΔT与损失率之间呈弱正相关, 相关系数分别为R=0.36(P<0.1, N=26)和R=0.39(P<0.1, N=26), RH_{ave}与损失率之间呈明显的负相关性(R=-0.73, P<0.001, N=26). 图7中分别给出T_{ave}, ΔT, RH_{ave}与损失率之间的指数关系曲线.

由于本研究样品数量有限, 且影响颗粒态NH₄⁺物质平衡的条件之间并不是独立的(Yu等, 2006), 因此无法确定单一因素与损失率之间的函数关系, 图中给出的拟合曲线以虚线表示, 仅用于表征变化趋势(下同2.4.2节的拟合曲线).

通过观察NH₄⁺挥发损失率与ΔT之间的关系, 发现NH₄⁺的损失率随着ΔT的增加有一定程度的增加.

这主要是因为当大气温度升高时, NH₄NO₃的平衡被打破, 并向气态NH₃和HNO₃转化. 当ΔT达到18℃时, 当天的平均温度也达到最大值, 此时NH₄⁺损失比例最大. 而对于平均温度对NH₄⁺挥发损失率的影响而言, 由于NH₄NO₃的吸湿和结晶过程非逆向, 且结晶点低于潮解点, 有一定的滞后性, 所以在18~23℃, NH₄⁺挥发损失率变化不大. 虽然在此温度段NH₄NO₃平衡常数对温度变化不敏感, 但其挥发分解量依然可观(Seinfeld和Pandis, 2012).

以往研究表明, 在298.15 K温度下, 当RH小于NH₄NO₃的潮解点(61.8%)时, 其挥发损失明显; 而当RH~100%时则损失很小, 甚至可以忽略不计(Forrest等, 1980; Tang, 1980). 本研究结果也表明, 当平均RH低于60%时, NH₄⁺挥发损失明显, 且随RH的降低, 有增大趋势; 而当RH高于60%后, NH₄⁺损失比例接

近于零. 由于实际大气中颗粒物中的其他物质(如 NaNO_3)会导致 NH_4NO_3 潮解点的降低, 所以本研究的损失比例与相对湿度之间关系的陡变点会往前低 RH 方向偏移. 综合来看, ΔT , T_{ave} 和 RH_{ave} 因素都会影响 NH_4^+ 的挥发损失, 尤其在高温低湿的天气条件下, 半挥发性铵盐的平衡更易被打破, 促进其向气态 NH_3 转化等(Du 等, 2010).

2.4.2 气态物质

考虑 NH_4NO_3 以及 NH_4Cl 平衡时, 不能忽略维持其平衡状态的气态物质. 图 8 给出了 $[\text{NH}_3]:[\text{N}(-\text{III})]$ 与 NH_4^+ 损失率之间的关系(图 8), 两者呈指数关系, 且显著相关($R=0.49$, $P<0.001$, $N=26$). 当气态 NH_3 在总铵中的比例增大时, NH_4^+ 损失率呈现指数增长, 且当 $[\text{NH}_3]:[\text{N}(-\text{III})]$ 比值约超出 0.5 后, 颗粒态 NH_4NO_3 的损失量出现显著性增大, 这与 Zhang 等(1992)的理论预测结果一致.

另外, HNO_3 , HCl 等气体浓度与 NH_3 共同影响 NH_4NO_3 以及 NH_4Cl 的平衡. 从图 8 中 $[\text{HNO}_3]:[\text{NH}_3]$ 与 $[\text{NH}_4^+]$ 损失摩尔浓度值之间的关系, 可以看出 $[\text{NH}_4^+]$ 损失摩尔浓度与 $[\text{HNO}_3]:[\text{NH}_3]$ 成二次增长关系($R=0.50$, $P<0.05$, $N=26$). $[\text{HCl}]:[\text{NH}_3]$ 与 $[\text{NH}_4^+]$ 间无显著性相关, 因为颗粒物中 NH_4Cl 浓度较低. 因前置溶蚀器对酸碱性气体的吸收, 破坏了 NH_4NO_3 等铵盐的平衡条件, 促使其向气态转化, 颗粒物中铵盐损失量对气体浓度变化很敏感. 当溶蚀器对气体 NH_3 和 HNO_3

吸收量增多时, 膜上 NH_4 的挥发损失愈明显. 因此后置膜的采样负偏差补偿尤为重要.

2.5 半挥发性无机组分采样偏差补偿

后置 Nylon 膜吸收前置 Teflon 膜上颗粒物(如 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 等)挥发的 HNO_3 和 HCl . 采样期间颗粒物中两者损失量范围为 $0.08\sim 10.53 \mu\text{g m}^{-3}$, 均值为 $2.99 \mu\text{g m}^{-3}$. 假设挥发损失主要是 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 引起, 那 Nylon 和石英膜上 $[\text{NH}_4^+]$ 与 $[\text{NO}_3^-]$ 和 $[\text{Cl}^-]$ 应该平衡, 即两者比值应约为 1. 但研究结果发现后置滤膜 $[\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-]$ 浓度大于 NH_4^+ , 摩尔浓度比值最大值为 3.03, 平均比值为 1.49(图 9), 说明颗粒物中 HNO_3 和 HCl 损失过量, 这一现象在贫铵区域(颗粒物中 $[\text{NH}_4^+]:[\text{SO}_4^{2-}]<1.5$)尤其明显(Pathak 等, 2004). 这与 Matsumoto 和 Okita 的研究有很大的不同, 其研究结果表明日本城区颗粒物采样中损失的 $[\text{NO}_3^- + \text{Cl}^-]:[\text{NH}_4^+]$ 比值约为 1, NH_4^+ 的损失主要是以 NH_4NO_3 和 NH_4Cl 的形式挥发损失的(Matsumoto 和 Okita, 1998).

因此在实际采样中, 如果仅对 NH_4^+ 或者 NH_4^+ , NO_3^- 进行损失补偿, 都可能会低估采样偏差补偿(图 10), 以后还需要继续探讨颗粒物中除 NH_4NO_3 与 NH_4Cl 之外的其他半挥发性组分的平衡特征及其挥发损失, 如 Yu 等(2006)发现大雾山国家公园夏季颗粒物中有机胺的挥发, 导致有些情况下 NH_4^+ 挥发损失量远远大于 Teflon 膜上 NO_3^- 总量, 引起 NH_4^+ 的严

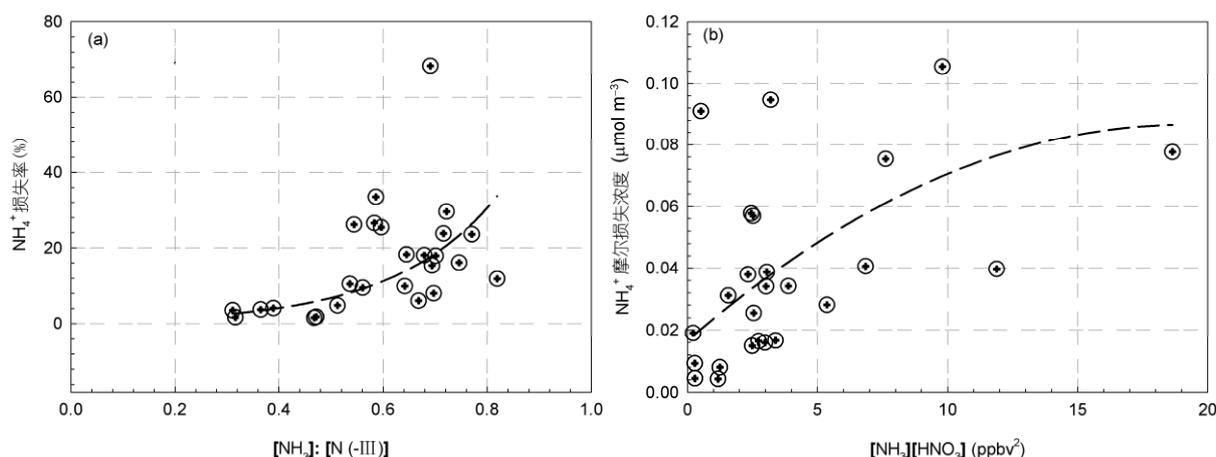


图 8 $[\text{NH}_3]:[\text{N}(-\text{III})]$, $[\text{NH}_3]:[\text{HNO}_3]$ 和 NH_4^+ 挥发损失比例之间的关系图

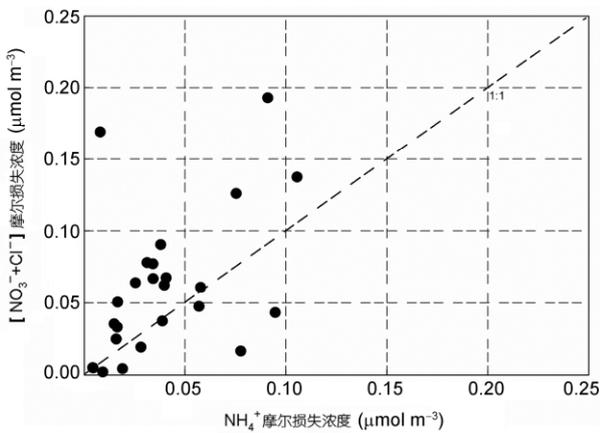


图9 挥发损失的NO₃⁻, Cl⁻与NH₄⁺之间的关系图

重低估。从图10可以看出, 颗粒物中NH₄⁺, NO₃⁻和Cl⁻挥发损失量比较大, 总和最大可达到12.17 μg m⁻³, 平均总损失量为3.68 μg m⁻³。三者损失量占颗粒物质量浓度的比例为1.85%~41.44%, 大部分在10%左右波动。所以对于单一Teflon膜采样, 如果没有进行半挥发性组分采样偏差补偿, 这将在一定程度上低/高估二次无机盐与颗粒物质量浓度, 进而引起气溶胶酸度, 气溶胶二次盐生成机制以及源识别与解析

等的研究结果偏差。

3 结论

(1) 北京春季大气[NH₃]:[NH₄⁺]比值大于1, NH₃易出现富余。雾霾期间NH₃与酸性气体发生非均相反应, NH₃转化率提高, NH₄⁺出现大幅度增加, [NH₃]:[NH₄⁺]小于1。

(2) 采样过程普遍存在颗粒态铵的挥发损失, 其挥发损失比例范围为1.56%~68.35%。雾霾天NH₄⁺的损失率最小, 但损失浓度却达到1.90 μg m⁻³。气象参数对铵盐损失有一定影响, 相对湿度影响最为显著。因溶蚀器对酸碱性的吸收, 颗粒态NH₄⁺损失量有所增大, 但由于采样正偏差的影响, 传统单一滤膜采样会高估NH₄⁺。

(3) 北京大气采样过程颗粒物NH₄⁺, NO₃⁻和Cl⁻损失量可占颗粒物质量浓度比例范围为1.85%~41.44%, 易出现HNO₃和HCl损失过量。因此开展颗粒物采样偏差的研究与进行半挥发性组分的采样偏差补偿, 有利于更准确地评估气溶胶酸度, 其二次盐生成机制及其源识别与解析等研究结果。

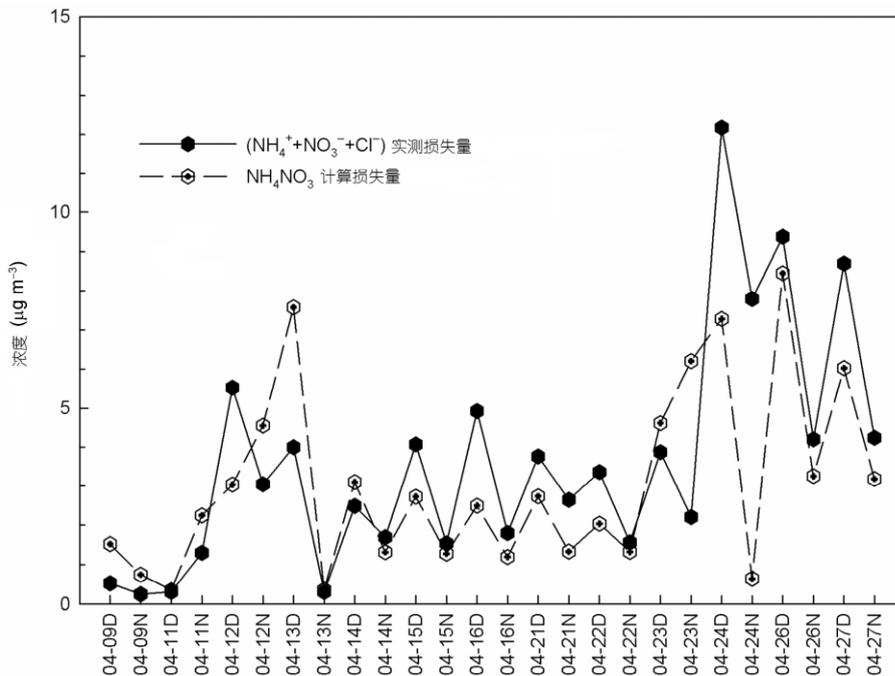


图10 实测挥发损失量与NH₄NO₃采样偏差补偿计算值之间的关系

参考文献

- 刘煜, 李维亮 周秀骥. 2005. 夏季华北地区二次气溶胶的模拟研究. 中国科学 D 辑: 地球科学, 35: 156–166
- 邓利群, 李红, 柴发合, 等. 2011. 北京东北部城区大气细粒子与相关气体污染特征研究. 中国环境科学, 31: 1064–1070
- Baek B H, Aneja V P. 2004. Measurement and analysis of the relationship between ammonia, acid gases, and fine particles in Eastern North Carolina. *J Air Waste Manage*, 54: 623–633
- Baek B H, Aneja V P, Tong Q. 2004. Chemical coupling between ammonia, acid gases, and fine particles. *Environ Pollut*, 129: 89–98
- Cheng Y H, Tsai C J. 1997. Evaporation loss of ammonium nitrate particles during filter sampling. *J Aerosol Sci*, 28: 1553–1567
- Du H H, Kong L D, Cheng T, et al. 2010. Insights into ammonium particle-to-gas conversion: Non-sulfate ammonium coupling with nitrate and chloride. *Aerosol Air Qual Res*, 10: 589–595
- Forrest J, Tanner R L, Spandau D, et al. 1980. Determination of total inorganic nitrate utilizing collection of nitric acid on NaCl-impregnated filters. *Atmos Environ* (1967), 14: 137–144
- He K B, Yang F M, Ma Y L, et al. 2001. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China. *Atmos Environ*, 35: 4959–4970
- Matsumoto M, Okita T. 1998. Long term measurements of atmospheric gaseous and aerosol species using an annular denuder system in Nara, Japan. *Atmos Environ*, 32: 1419–1425
- Pathak R K, Wu W S, Wang T. 2009. Summertime PM_{2.5} ionic species in four major cities of China: Nitrate formation in an ammonia-deficient atmosphere. *Atmos Chem Phys*, 9: 1711–1722
- Pathak R K, Yao X, Chan C K. 2004. Sampling artifacts of acidity and ionic species in PM_{2.5}. *Environ Sci Technol*, 38: 254–259
- Seinfeld J H, Pandis S N. 2012. *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change*. 2nd ed. Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons. 491–544
- Sharma M, Kishore S, Tripathi S, et al. 2007. Role of atmospheric ammonia in the formation of inorganic secondary particulate matter: A study at Kanpur, India. *J Atmos Chem*, 58: 1–17
- Stelson A W, Seinfeld J H. 1982. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant. *Atmos Environ*, 16: 983–992
- Tang I N. 1980. On the equilibrium partial pressures of nitric acid and ammonia in the atmosphere. *Atmos Environ*, 14: 819–828
- Turšič J, Berner A, Podkrajšek B, et al. 2004. Influence of ammonia on sulfate formation under haze conditions. *Atmos Environ*, 38: 2789–2795
- USEPA. 1999. Compendium method for the determination of inorganic compounds in ambient air: Compendium method IO–4.2: Determination of reactive acidic and basic gases and strong acidity of atmospheric fine particles (<2.5 μm). EPA/625/R–96/010a
- Wang S X, Xing J, Jang C, et al. 2011. Impact assessment of ammonia emissions on inorganic aerosols in East China using response surface modeling technique. *Environ Sci Technol*, 45: 9293–9300
- Wang Y, Zhang Q Q, He K, et al. 2013. Sulfate-nitrate-ammonium aerosols over China: Response to 2000–2015 emission changes of sulfur dioxide, nitrogen oxides, and ammonia. *Atmos Chem Phys*, 13: 2635–2652
- Yang F M, Tan J H, Zhao Q, et al. 2011. Characteristics of PM_{2.5} speciation in representative megacities and across China. *Atmos Chem Phys*, 11: 5207–5219
- Ye X N, Ma Z, Zhang J C, et al. 2011. Important role of ammonia on haze formation in Shanghai. *Environ Res Lett*, 6: 024019
- Yu X Y, Lee T, Ayres B, et al. 2006. Loss of fine particle ammonium from denuded nylon filters. *Atmos Environ*, 40: 4797–4807
- Zhang X Q, McMurry P H. 1992. Evaporative losses of fine particulate nitrates during sampling. *Atmos Environ Part A General Topics*, 26: 3305–3312