第 17 卷 第 5 期　　环　境　科　学　　Vol. 17, No. 5
1996 年 10 月　　ENVIRONMENTAL SCIENCE　　Oct., 1996

环状扩散采样管的研制及其在大气氨测定中的应用*

田洪海　孙庆瑞　邵可声　曾立民

（北京大学环境科学中心，北京　100871）

摘要　为解决采样过程中气体与颗粒物之间相互干扰的问题，在国内首次研制出新型大气痕量气体采样装置——环状扩散管，并应用于采集大气中的氨. 在大气条件下对氨的收集效率可达 97%，检测限为 0.15 μg/m³. 与滤膜法和湿式环状扩散管进行了对比实验，结果表明三者基本一致. 从 1985 至 1992 年，在 4—5 月份测定了北京中关村地区大气氨浓度，其变化范围 4.6—40 μg/m³，平均浓度 17 μg/m³.

关键词　环状扩散管，氨，大气监测.

大气痕量组分的采集是研究大气污染和大气化学的一个重要环节，扩散采样管(diffusion denuder)的出现[1]为解决采样过程中气体与颗粒物之间的相互干扰提供了可能. 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，由于气体的扩散系数远远大于颗粒物的扩散系数，气体分子很快扩散到管壁上被吸收剂选择吸收，颗粒物则因扩散系数较小而穿过管子，从而达到被吸收的气体与其它组分(包括颗粒物)分离的目的.

目前，国外已经将扩散管广泛应用于大气气体和颗粒物的采样当中[1—4]，而国内尚没有这方面的报道. 笔者从 1992 年开始研制扩散采样管，并用来采集(或去除)大气样品中的氨，取得了满意的效果.

1　扩散采样管的研制

1.1　环状扩散管的理论设计

环状扩散管(annular denuder，简称 AD，下同)由 2 个同轴玻璃圆管套合而成，内管两端封口，采样气流从两管之间的环状缝隙(简称环隙，下同)穿过. 环状扩散管的优点在于其单位长度的吸收效率比其它扩散管大得多[9]，而且允许大流量采样，吸收容量较大[6].

假设条件为：AD 环隙的两壁对于被吸收的对象具有理想的吸附能力；AD 环隙中的气流处于层流状态从 Fick 扩散定律[7]出发，可以推导出 AD 的性能公式，它与经验公式[4]具有类似的形式

$$c/c_0 = A\exp(-\alpha\Delta a) \tag{1}$$

式中，c_0 为进入扩散管时被测气体的浓度，c 为通过扩散管后被测气体的浓度，所以 c/c_0 为穿透率；A 和 α 是经验参数，由实验测定；Δa 是 1 个与扩散管以及被测气体的性质有关的变量.

$$\Delta a = \frac{DL}{\gamma \mathrm{Re}\delta} \tag{2}$$

式中，D 为被测气体的扩散系数，如 NH_3 的扩散系数 $D=0.234\ \mathrm{cm^2/s}$；γ 为空气的动力学粘度，20℃时，$\gamma=0.152\ \mathrm{cm^2/s}$；$L$ 为扩散管所涂吸收剂的长度；Re 为雷诺数，δ 为等效直径(即环隙宽度)，对于环状扩散管，Re 和 δ 可分别表示为

$$\mathrm{Re} = \frac{4F}{\pi\gamma(d_1+d_2)} \tag{3}$$

$$\delta = d_2 - d_1 \tag{4}$$

* 国家"八五"科技攻关项目
收稿日期：1996-03-12

其中，d_2 为外管内径，d_1 为内管的外径；F 为流量.

$$F = \frac{\pi}{4}\bar{v}(d_2^2 - d_1^2) \quad (5)$$

这里的 $\bar{v}$ 为采样时扩散管内空气的平均速度.

扩散管的吸收效率 E 定义为

$$E = (1 - c/c_0) \times 100\% \quad (6)$$

式(1)中的 2 个常数 A 和 α 已经通过实验测定得到[4]，$A=0.82\pm0.10$，$\alpha=22.52\pm1.22$ 所以(1)式为：

$$c/c_0 = 0.82\exp(-22.52\Delta a) \quad (7)$$

由(7)式可知，要想让 99%以上的被测气体扩散吸收在管壁上，即穿透率 $c/c_0<0.01$，则 Δa 越大越好. 由(2)式知 L 越大、δ 越小，Δa 就越大. 即要求扩散管长度要长，2 个同轴玻璃管之间的夹缝距离要小. 另外，由于有层流要求，雷诺数 Re 不应大于 2000，由(3)式可知，在一定的采样流量下，它限制了扩散管直径的选择. 笔者以大气中的 NH_3 作为采样对象，考虑到材料和加工等条件的限制，选择如下参数：$d_1=3.61$ cm，$d_2=3.79$ cm，$L=24.0$ cm，采样流量为 $F=35$ L/min. 由(3)，(2)和(7)式分别计算出 Re＝660，$\Delta a=0.31$，$c/c_0=0.001$. 所以从(6)式知，NH_3 在设计 AD 上的理论吸收效率大于 99%.

AD 的制作采用硬质玻璃管，外管的内壁和内管的外壁均呈毛玻璃状，以便能吸附较多的吸收剂，并使吸收剂能更均匀地涂在壁上. 为了保证空气的层流状态，扩散管入口处留下未磨毛的玻璃管长 6 cm，并且在使用时不涂吸收剂.

1.2　AD 的性能实验

为了试验 AD 对 NH_3 的吸收效率，选择 1.5%草酸-乙醇溶液(或甲酸溶液)作为吸收剂，反复 3 次将溶液吸入清洁干燥的 AD，使吸收剂均匀地涂在管壁上. 放空多余的溶液，用净化的干空气干燥，密闭待用. 将 2 个 AD 串联采样，采样流量 35 L/min. 采样后立即封闭 AD. 在实验室用 5—7 ml 去离子水沥洗 3 遍，合并洗出溶液，定容后用次氯酸钠-水杨酸比色法[8]或渗透隔膜式铵敏感池分析铵离子浓度. 前者要求在弱碱性条件下显色，而样品溶液为酸性(pH＜3)，所以在显色时加 2 滴 1 mol/L 的 NaOH 溶液，将样品溶液调节到 pH 7—8，然后进行显色分析.

渗透隔膜式铵敏感池集双向管路、渗透隔膜、电导电极、温度敏感元件于一体，采用一定孔径的聚四氟乙烯隔膜，让吸收了 NH_3 的甲酸溶液与 2 mol/L NaOH 溶液混合导入隔膜的一侧，由于隔膜的透气憎水性，只有中和反应释放的 NH_3 能够穿过隔膜，被另一侧逆向流动的去离子水吸收而进入电导池，从而测得铵离子的浓度. 同时，温度敏感元件监测待测溶液的温度，对温度波动所引起的透气率、电导率的变化进行校正. 该法对铵的测量具有极高的选择性和灵敏度.

2　结果与讨论

2.1　AD 对 NH_3 的吸收效率和检测限的影响

如果第 1 个 AD 和第 2 个 AD 吸收 NH_3 的量分别为 m_1 和 m_2，则 AD 吸收效率 E 为：

$$E = m_1/(m_1 + m_2) \times 100\% \quad (8)$$

12 次性能实验采样时间从 1 h 到 12 h 不等(见表 1)，这是为了检验 AD 对 NH_3 的吸收容量的大小. 图 1 是 1 支 AD 吸收效率对 NH_3 吸收量的曲线.

表 1　环状扩散采样管收集 NH_3 的效率(采样流量/35 L·min^{-1})

采样体积 /m^3	m_1/μg	m_2/μg	收集效率 E /%
2.1	7.5	0	100
3.0	38.7	1.6	96.0
4.2	25.9	0.02	99.9
6.3	82.9	2.6	97.0
8.4	115.4	2.5	97.9
8.4	152.9	3.1	98.0
10.5	140.4	2.5	98.3
10.5	142.9	1.6	98.9
12.6	174.2	2.1	98.8
14.7	130.7	14.2	90.2
21.0	357.9	156.2	69.6
25.2	285.4	37.4	88.4

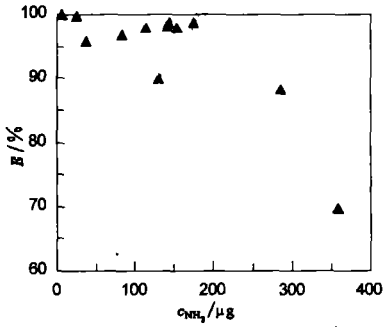

图1 AD对氨的收集效率与吸收量的关系

由表1和图1可知，当第1个AD上吸收的NH_3小于100 μg时，收集效率在96%以上. 当第1个AD上吸收的NH_3小于200 μg时，收集效率在90%以上. 但在第1个AD吸收NH_3的量达到280 μg时，收集效率下降到小于90%. 这说明1支AD吸收HN_3的量不要超过200 μg为好. 据此计算出1支AD吸收NH_3的效率为(97.5±2.8)%.

AD吸收NH_3的容量与涂层所含H^+的量有关. 用滴定法测得1支AD涂层中含70 μmol H^+，若全部吸收NH_3，则相当于1.2×10^3 μg NH_3. 因此，以较高效率吸收200 μgNH_3的实验结果是合理的. 另外，加大吸收液浓度有助于提高吸收容量. 用3.0%草酸溶液进行试验，发现1支AD的吸收容量有明显增加.

通过实验测得AD的本底值NH_3为1.6±0.5 μg(n=18)，以采样体积10 m^3计算，NH_3检测限(3σ)为0.15 μg/m^3.

2.2 方法对比实验

用3种方法同时同地采集大气中的NH_3：AD法，湿式AD法和浸渍草酸滤膜法[9]. 湿式AD是荷兰生产的湿式环状扩散管[10]，内装20 ml甲酸溶液(pH=4.0)，水平采样，流量为30—40 L/min. 扩散管在采样过程中沿轴线转动，夹缝的管壁就有1薄层甲酸溶液，以吸收大气中的NH_3. 滤膜法是用2层隔开的滤膜，第1层用预处理过的玻璃纤维膜除去颗粒物，第2层用浸渍草酸的玻璃纤维膜定量吸收NH_3. 3种方法同步采样，但采样时段有所不同，AD法10 h，滤膜法2 h，而湿式AD法每1h采集1个样品. 在数据处理时采用取多个样品平均值的办法统一到相同取样时段进行对比. 实验结果见表2. 虽然在株洲市AD法只有2个数据，但与湿式AD法的对比是取相同时段10 h的平均值，所以对比结果是有意义的. 由表2可知，3种方法的测量结果是一致的，其中滤膜法已经与国家标准方法——液体吸收法进行过现场对比实验和讨论[9]. 应该指出的是，湿式AD法与AD法比较的2个数据是10个样品的平均值，它们与AD法的结果一致，所以笔者认为AD法是可靠的，可以用于大气NH_3的采样和测定.

表2 3种方法测定大气中的氨浓度比较/μg·m^{-3}

采样地点	滤膜法	AD法	湿式AD法
北京市(1992年采样)	11.5	14.0	
	15.2	13.8	
	13.9	13.6	
	13.4	14.0	
株洲市(1993年采样)	2.34		3.81
	12.0		13.7
	5.99		6.33
	3.95		4.88
	4.22		4.30
	5.16		3.32
		5.55	5.37
		8.80	8.52

2.3 大气NH_3的浓度和日变化

把1985—1987年同期用滤膜法测得的大气NH_3浓度数据和1992年用AD法的测量结果列于表3. 由表3可知北京4—5月份的大气氨浓度变化范围为4.6—40 μg/m^3，平均值为17 μg/m^3.

表3 北京地区大气中氨的浓度/μg·m^{-3}

时间	样品数	平均浓度	标准偏差	浓度范围
1985-04	19	21	6.3	13—35
1986-04—05	16	11	7.0	4.6—24
1987-04—05	25	23	8.0	13—40
1992-04—05	15	13.3	2.5	6.2—19

为了了解氨的日变化规律，于1993-10在

株洲教育学院用湿式 AD 进行了连续采样分析，结果见图 2. 从图 2 中可以看出明显的日变化规律. 氨浓度在中午或午后(11—16 时)最低，下午 18 时开始逐渐升高，晚上 20—24 时浓度最高，0—10 时的浓度也较高. 这是因为白天大气不稳定，对流强，排放的氨容易混合，而夜间大气稳定，对流弱，氨不易扩散，所以夜间地面氨浓度往往较高.

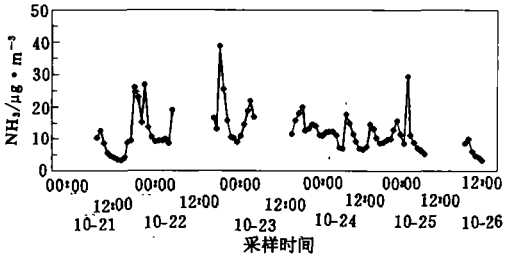

图 2　株州氨浓度日变化

3　结语

首次在国内研制建立了环状扩散采样管(AD)，性能实验结果基本与理论设计指标吻合，对 NH_3 的实际收集效率可达 97%，检测限为 0.15 $\mu g/m^3$. 与草酸滤膜法和湿式 AD 法的对比实验表明，三者结果基本一致. 研制的环状扩散管材料易得，费用低廉，并可反复使用. 实验证明 AD 法实用可靠，可以有效收集大气中的氨. 该环状扩散管采样管具有推广价值，换涂不同的吸收剂，可以用来收集或去除不同的痕量气体. 由于 AD 可以排除酸性或碱性气体对收集气溶胶的干扰，因而是研究气溶胶酸性的有力手段.

参　考　文　献

1　Ferm M. Atmos. Environ., 1979, **13**: 1385—1393
2　Davis B L et al.. Atmos. Environ., 1994, **28**(15): 2485—2491
3　Lewin E E et al.. Anal. Chem., 1984, **56**: 842—845
4　Possanzini M et al.. Atmos. Environ., 1983, **17**: 2605—2610
5　Appel B R et al.. Atmos. Environ., 1990, **24**A: 611—616
6　Lee H S et al.. Atmos. Environ., 1993, **27**A(4): 543—553
7　Winiwarter W.. Atmos. Environ., 1989, **23**(9): 1997—2002
8　国家环境保护局. 空气和废气监测分析方法. 北京：中国环境科学出版社，1990: 69—71
9　王美蓉等. 中国环境监测，1988, **4**(2): 28—31
10　Keuken M P et al.. Atmos. Environ., 1988, **22**(11): 2541—2548

《生态学报》重要启事

为解决异地印刷发行对工作造成的许多不便，《生态学报》自 1997 年起由沈阳市邮局发行改为北京市邮局发行。邮发刊号由 8-136 改为 82-7. 订购仍在全国各地邮局. 敬请广大读者周知，并望相互转告，以便及时订阅.

本刊逢单月末出刊，每期 112 面，期定价：8.00 元，年定价：48.00 元.

《生态学报》编辑部

System Eng. & Research Institute, Harbin 150046): *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 16—19

The experiment was conducted in a vertical reactor with a total length of 3.5 m and cross section of 150 mm×150 mm to simulate flue gas desulfurization with lime and carbide lime slurry injection in the duct. Effects on So_2 removal were found, of such as the approach to adiabatic temperature at the exit, molar ratio of Ca to S, flux ratio of atomizing gas and slurry, gas inlet temperature, SO_2 initial concentration and gas residence time. Also, it was showed experimetally that SO_2 removal can achieve 65% at $\Delta T = 18$℃ and Ca/S = 1.5. In addition, a reaction model was developed, i.e., $\eta = 1 - [(T_i - T_{as})/(T_0 - T_{as})]^{-\frac{\alpha\beta}{\beta+R}}$, where α and β as equation parameters were determined by the conjugate gradient optimization method, and model predictions agree well with the experimental values with relative errors lower than 7%.

Key words: duct slurry injection, flue gas desulfurization, atomization.

Design of an Annular Denuder to Measure Atmospheric Ammonia. Tian Honghai et al. (Peking University, Beijing 100871): *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 20—23

A new trace gases sampler, annular denuder (AD), was developed and evaluated for the first time in China. Theoretical consideration was given and quality tests have been executed for designed AD. Its absorption efficiency for ammonia is over 97% and the detection limit is down to 0.15 $\mu g/m^3$ (10 m^3 sample volume). The intercomparisons of AD with filter pack as well as wet AD methods showed good agreement with one another. In springs of 1985 to 1992, the atmospheric NH_3 concentrations have been measured in Zhong Guancun District in Beijing City. The results range from 4.6 to 40 $\mu g/m^3$ with the average of 17 $\mu g/m^3$.

Key words: annular denuder, ammonia, determination of atmospheric ammonia.

The Evaluation of Economic Loss by the Acid Deposition Pollution in Chongqing. Chen Nian and Yun Qihou (Dept. of Geography, Southwest China Normal University, Chongqing 630715): *Chin. J. Environ, Sci.*, **17** (5), pp. 24—27

Acid deposition pollution in Chongqing is very serious. In order to define its economic losses, to provide a foundation for the decision making of economic and social development and to select a satisfied control plan, based on investigations in human health and damage of agriculture forest pollution, on tests of materials exposed and simulated experiment of acid deposition, using the methods of market-prices, wages costs and input-output comparison between benifits and losses, the author assessed its economic losses. The total economic losses caused by acid deposition in 1990 and 1994 are 504 million yuan and 1188 million yuan respectively, which are 2.47% and 2.0% of the GNP of the same years. The striking difference in the losses between the two years is caused mainly by the price factor.

Key words: acid deposition, economic loss, evaluation.

Fe-Si Sulfur Capture Promotion During Coal Briquet Combustion. Lin Guozhen et al. (Research Center for Eco-Environmental Sciences, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100085): *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 28—29

In this paper, A new Fe-Si promoter for sulfur capture was proposed for coal-briquet combustion at high temperature. Characterization of the slag left after combustion has been carried out by means of X-ray powder diffraction. A new phase $CaFe_3(SiO_4)_2OH$ was identified, which is thermally stable. This might explain its stabilizing role in sulfur fixation.

Key words: coal briquet, sulfur capture, XRPD.

COD and BOD_5 Removal Efficiencies in a Pilot Scale Constructed Reed Bed Receiving Cheese-Processing Wastewater. Huichang Zhu (Huan Qiu Environmental Engineering Co. Shanghai 201203), D.K. Stevens (Utah State University, UT84322, USA): *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 30—32

Under the influent COD concentration between 400—800 mg/L and temperature between 15—23℃, the constructed wetland functioned efficiently for COD removal. COD mass removal efficiencies reached 97 to 98%, and total removal rates reached 23.3 to 28.2 $g/m^2 \cdot d$. BOD_5 mass removal efficiencies reached 97 to 99%, while total removal rates reached 12.6 to17.2 $g/m^2 \cdot d$. The influent trench played an important role in COD and BOD_5 removal. Nearly 70 to 90% of the COD and BOD_5 removal occurred in the influent trench. During the entire experimental period, the reed bed effluent water quality met secondary discharge standards if there was no pH shock loading.

Key words: constructed wetland, subsurface flow, reed bed, control bed.

The Study on Regeneration Efficiency of Ion Exchange Resins to Enhance Nitrate Elimination. Gong Wenli et al. (Institute of Environmental Engineering Technology, Tsinghua University, Beijing 100084): *Chin. J. Environ. Sci.*, **17**(5), 1996, pp. 33—35

The enhanced nitrate elimination from groundwater by modifications of the CARIX process was described. For raw water with relative low hardness and elevated nitrate concentrations, the process was simplified by applying only an anion exchanger. In the service cycle, sulfate and nitrate species were replaced by bicarbonate species. In the regeneration step, the resin was converted into bicarbonate form by carbonic acid and magnesium oxide. Results of experiments in the laboratory scale have demonstrated that regeneration efficiency is improved apparently by adding magnesium oxide during regeneration. The optimum concentration of magnesium oxide was 0.4%. In this case, all of the resins used in the tests gained the average reduction of nitrate above 50%.

Key words: CARIX process, nitrate carbon dioxide, drinking water.