

改装 Model 42S 化学发光氮氧化物仪 测定大气中 NO - NO_x - NO_y

王会祥 邵可声 唐孝炎

(北京大学环境科学中心环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871)

摘要 将美国 Model 42S 化学发光 NO - NO_x 测定仪改装为 NO - NO_x - NO_y 同机测量. 使用 NH_4NO_3 标定了不锈钢 NO_y 转化器. 在 660 ± 10 °C, 不锈钢转化器对 HNO_3 和 NH_3 的转化效率分别为 100% 和 80%—90%. 在该温度下, 没有发现 N_2O 被不锈钢转化器转化为 NO . 改装后仪器的分辨率、检测限、响应速率和线性度均未改变. 根据对 HNO_3 的研究结果, 该仪器的 NO_y 转化器带来的测量误差不大于 5%. 使用改装后的仪器连续测定了大气中的 NO - NO_x - NO_y , 得到可靠、合理的数据.

关键词 NO_y , 化学发光法, 转化器, 大气监测, 仪器改装, 仪器标定.

NO - NO_x - NO_y Measuring Using Developed Model 42S Chemiluminescence NO - NO_x Analyzer

Wang Huixiang Shao Kesheng Tang Xiaoyan

(State Key Joint Lab. of Environ. Simulation and Pollution Control, Center of Environ. Sci., Peking Univ., Beijing 100871)

Abstract A Model 42S Chemiluminescence NO - NO_x analyzer has been developed to measure both NO_x and NO_y by the same instrument simultaneously. The efficiencies of the stainless steel converter to HNO_3 and NH_3 were reckoned as 100% and 80%—90% respectively at 660 ± 10 °C. It was not found during experiments that N_2O was converted to NO by stainless steel converter at 660 ± 10 °C. The resolving power, detecting limit, responding time and linearity of the developed instrument are not changed due to no changes in software and data processing program. The errors produced by the converter to HNO_3 is no more than 5%. NO , NO_x and NO_y in ambient air were determined continuously and reliable and reasonable data were obtained.

Keywords NO_y , chemiluminescence detection, converter, atmospheric measurement.

文献[1]中把所有含有活性氮的化合物统称为 NO_y , 其中包括: NO 、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 、 PAN 、 HNO_3 、 HONO 、 HO_2NO_2 和其它含有— NO_2 基团的有机化合物. 借助于测定大气中含活性氮的化合物总量 NO_y 来研究这一类化合物的反应, 就是一种分析和解决问题的方法. 如在对流层区域性的酸类输送和沉降问题上, 考虑 NO_y 的作用就比仅仅考虑 NO_x 更为全面、合理. 另外, 平流层中 O_3 被 CFCs 催化耗损的过程中起关键作用的也是 NO_y , 而不能只考虑 NO_x . 研究表明^[1], 当 CFCs 的含量超过 NO_y

的含量时, O_3 的耗损速率加快.

国外都是采用 2 台仪器分别测定 NO_x 和 NO_y . 在比较清洁的地区, 通常大气中 $[\text{NO}_y]$ 和 $[\text{NO}_x]$ 的差值小于 5×10^{-9} (V/V)^[2,3] (文献[3]中称该差值为 NO_z). 由于仪器本身的系统误差、标定误差以及进样管的位置等原因, 在比较分别由 NO - NO_x 仪器测出的 NO_x 和 NO - NO_y 仪器测得的 NO_y 数据时, 发现 $[\text{NO}_y]$ - $[\text{NO}_x]$ 的差值的误差偏大, 偶尔甚至有 $[\text{NO}_y] < [\text{NO}_x]$

王会祥: 男, 44 岁, 博士, 副教授
收稿日期: 1997-09-27

的错误. 因此, 使用同一台仪器测量 $\text{NO}-\text{NO}_x-\text{NO}_y$ 可以使测得的 $[\text{NO}_x]$ 更为准确.

1 NO_y 转化器

目前测量 NO_y 的唯一方法是转化器+ 化学发光. 转化 NO_y 为 NO 的转化器是测量的关键部件. 常见的 NO_y 转化器有 3 种: 钼、 $\text{Au}+\text{CO}$ 、不锈钢. 钼转化器用于 NO_y 转化时, 工作温度 400°C . 在该温度下被高效率转化的物质有: NO_2 、 NO_3 、 HNO_3 、 N_2O_5 、 PAN 、 CH_3ONO_2 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}_2$ 、 $n\text{-C}_3\text{H}_7\text{ONO}_2$ 、 $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{ONO}_2$ 、 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{ONO}$, 以及其它结构相近的有机氮化合物^[4-8]. HO_2NO_2 、 HONO 、 NH_4HO_3 和 RO_2NO_2 也能被转化为 NO . N_2O 、 HCN 、 CH_3CN 和 CH_3NO_2 被转化为 NO 的量很少^[4, 9, 10]. NH_3 在 400°C 时几乎不被转化^[6], 温度更高时, NH_3 的转化效率剧增. $\text{Au}+\text{CO}$ 转化器的工作温度为 300°C . 反应腔内表面是 Au 或 Au 镀层, CO 作为还原剂加入样品气, 浓度为 0.3% ^[11]. 此类转化器对 NO_2 、 HNO_3 、 N_2O_5 和 PAN 的转化效率接近 100% , 对 NO_y 中其它物种也有较高转化率^[12]. 有人研究^[12] 过 O_3 、 NH_3 、 HCN 、 N_2O 、 CH_4 、 H_2O 以及含氯、硫的化合物对此类转化器测量结果的影响. 在干燥空气中, NH_3 和 HCN 的转化率稍高, 在通常的相对湿度下, 二者的影响也可以忽略不计. 在使用中, 由于钼粉被消耗或金表面的催化活性降低, 这 2 类转化器的效率下降, 在污染严重的地点要经常更换转换器. 文献[13] 中曾研究过不锈钢转化器对 NO_2 和 HNO_3 的转化效率与温度和浓度的关系, 结果表明: 在 660°C 时, 整个浓度范围, 转化效率都接近于 100% . 从后来的研究^[14] 得知: 在 660°C 时, 不锈钢转化器除了高效率地将 NO_y 转化为 NO 之外, 还转化了 HCN 、 RCN 和 NH_3 . 因此, 测定结果中应该考虑有机氰化物、 HCN 和 NH_3 的影响. 不锈钢转化器的工作温度高、副反应多, 由于造价低、效率稳定, 在没有更理想的转化器前仍然不失为一种有效的方法. 可见, 现行的转化器方法测得的 NO_y

数据或多或少都包含了副反应的影响, 只是在通常的空气中, 或者干扰物质的浓度极低, 产生的影响与仪器本身的不确定度相比, 可以忽略不计, 或者用相应的检测手段校正干扰物质.

本文使用的不锈钢转化器采用 $1\text{Gr}18\text{Ni}9\text{Ti}$ 材料加工而成, 容积约 120ml . 工作温度为 $660\pm 10^\circ\text{C}$.

2 仪器改装

使用特殊的转化器把 NO_y 转化为 NO , 在 Model 42S 上作必要的修改, 可以实现 $\text{NO}-\text{NO}_x-\text{NO}_y$ 同机测量. 作为 USEPA 认可的商品仪器, Model 42S 具有完备的数据加工和修正算法, 能最大限度地减少切换误差. 在不改变仪器的软件前提下增加 NO_y 测量功能, 不仅避免了复杂的编程过程, 而且维持了测量结果的权威性.

图 1 是 $\text{NO}-\text{NO}_x-\text{NO}_y$ 联合测量装置的有关部分气路示意图. 图中虚线框内是测量 NO_y 的新增部分, 点划线表示仪器原来的气路. 阀门 1 和 2 处于常开状态时, 样品气不经过 NO_x 和 NO_y 转化器, 测得结果为 NO 浓度(视阀门 5 的状态, 或为动态零点); 阀门 1 和 2 处于常闭状态, 阀门 3 和 4 处于常开状态, 样品气经过 NO_x 转化器, 不经过 NO_y 转化器, 测得结果为 NO_x 浓度; 阀门 1、2、3 和 4 都处于常闭状态, 样品气经过 NO_x 和 NO_y 转化器(2 者串联), 测得结果为 NO_y 浓度. 预先设置数据的平均时间为 10s , 仪器达到完全响应的时间为 60s . 改装后, 仪器的数字显示和背面 NO_x 模拟输出端口也以 60s 为周期轮换显示和输出 NO_x 和 NO_y 的测量结果. 图 2 的电路可以实现 NO_x/NO_y 切换功能, 并且将交替出现的 NO_x 和 NO_y 信号分为 2 个通道输出. 图 2 中控制信号 2 是仪器中控制电磁阀的信号^[15].

也可以由计算机通过 A/D、D/A 转换器对控制 2 采样, 用软件实现 NO_x/NO_y 的转换测量, 并且从同一输出端口 NO_x 分开 NO_x 和 NO_y 2 组数据.

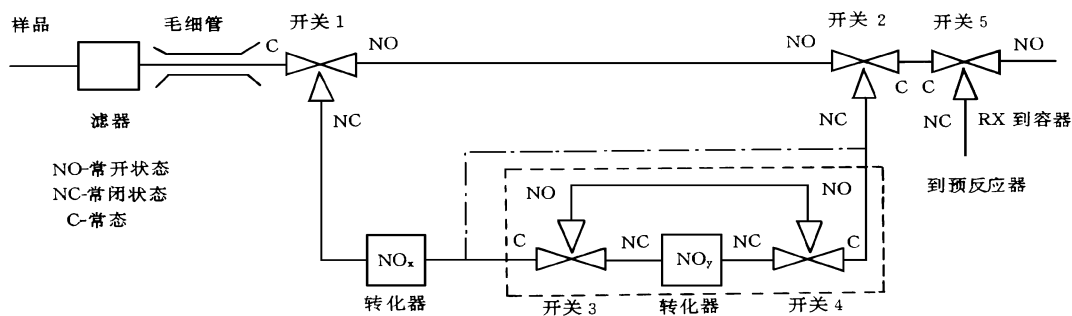


图 1 NO-NO_x-NO_y 联合测量仪样品气路

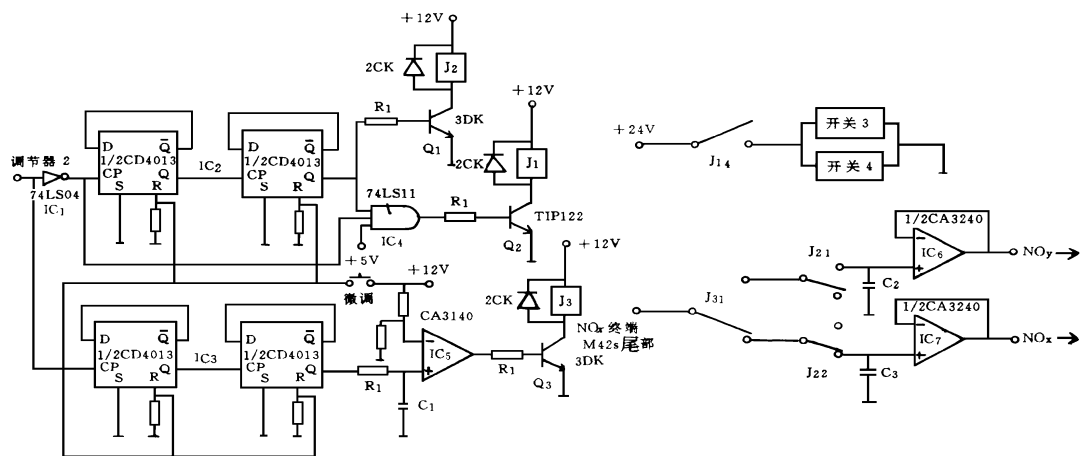


图 2 NO_x/NO_y 切换控制电路

3 仪器标定及讨论

固体 NH₄NO₃、气相 HNO₃ 和 NH₃ 存在下列化学平衡:



据文献[16], 在 10—40 区间, 可用固体 NH₄NO₃ 升华的方法提供 HNO₃ 浓度为 0.78—33.1 × 10⁻⁹ (V/V) 的稳定标准气源. 将 600g 分析纯 NH₄NO₃ 在玛瑙研钵中磨至 40 目, 再与 100g 40—80 目的聚四氟乙烯(气相色谱担体)混合均匀, 装入二个串联的玻璃干燥塔, 置于水浴恒温槽内, 温度变化 < 0.1 /h. 在预定温度下恒温 2h 以上. 以零空气或高纯氮气做载气, 按图 3 把 NH₄NO₃ 塔接入配气装置. 零空气发生器为 Model 111(Thermo Environmental Instruments Inc.). NH₄NO₃ 塔的出

口从恒温槽出来之后, 以最短的管路进入仪器, 避免气相 HNO₃ 和 NH₃ 过饱和, 出现 NH₄NO₃ 晶体. 用 NO₂ 渗透管标定^[17] Model 42S 的 NO₂ 部分.

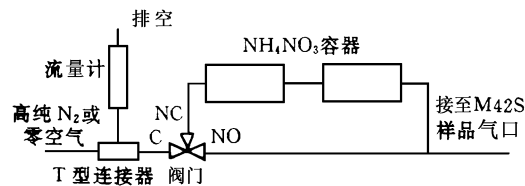


图 3 以固体 NH₄NO₃ 标定 NO_y 转化器的配气装置

以零空气通入仪器经过几个 h, 仪器的输出达到稳定(新转化器需要更长的稳定时间). 在 298K 测得零空气的本底值[10⁻⁹ (V/V)]:

$$[\text{NO}] = 0.049 \pm 0.05, [\text{NO}_x] = 2.2 \pm 0.1, [\text{NO}_y] = 6.4 \pm 0.1$$

又以高纯 N₂ 气通入仪器, 稳定后仪器显

示值为 $[10^{-9}(V/V)]$:

$[NO] = [NO_x] = [NO_y] = 0.049$

零空气的本底中 NO_y 和 NO_x 浓度都高于高纯 N_2 气中的值.

首先研究 NH_4NO_3 升华气中 NH_3 气体在 NO_x 和 NO_y 测量中的行为. 把 NH_4NO_3 恒温槽温度调节到指定温度, 恒温 2h 以后, 图 3 中电磁阀置于 NC 位置, 以零空气+ NH_4NO_3 升华气通入仪器. 经过 2—4h, 仪器读数稳定. 表 1 是仪器的显示值与文献值对比.

表 1 零空气通过硝酸铵塔后测得的 $[NO]$ 、 $[NO_x]$ 和 $[HNO_3] + [NH_3] / 10^{-9}(V/V)$

T/K	$[NO]$	$[NO_x]$	$[HNO_3] + [NH_3]$	$[HNO_3]^{[16]}$
283				0.78 ± 0.005
293	0.195	2.4 ± 0.1	8.82 ± 0.08	3.3 ± 0.04
303	1.27	5.6 ± 0.3	24.0 ± 0.4	10.4 ± 0.31
313	4.33	10.8 ± 1.2	72.5 ± 0.8	33.1 ± 0.54

又以高纯 N_2 作为载气重复了 293K 和 303K 的测量, 结果见表 2.

表 2 高纯氮通过硝酸铵塔后测得的 $[NO]$ 、 $[NO_x]$ 和 $[HNO_3] + [NH_3] / 10^{-9}(V/V)$

T/K	$[NO]$	$[NO_x]$	$[HNO_3] + [NH_3]$	$[HNO_3]^{[16]}$
293	0.14	0.27 ± 0.1	6.2 ± 0.04	3.3 ± 0.04
303	0.50	0.86 ± 0.1	17.6 ± 0.4	10.4 ± 0.31

如果认为文献[16] 的结果是准确的, 考虑到不锈钢转化器的效率接近 100%, 那么表 2 的测量值反映出 NH_3 的转化效率低于 HNO_3 . 表 1 中 $[HNO_3] + [NH_3]$ 数据扣除 $[NO_x]$ 值以后低于文献[16] 的值的 2 倍, 表明零空气中测得的 NO_y 主要是 HNO_3 和 NH_3 , 由于它们的数值低于 NH_4NO_3 塔中的平衡浓度, 没有对表 1 的结果产生影响.

为了估算不锈钢转化器对 NH_3 的转化效率, 在 NH_4NO_3 塔的出口处串联一个装有分析纯的高锰酸钾塔, 然后以高纯 N_2 作载气重复上面的测量, 结果见表 3.

KMnO₄ 塔的作用:

(1) KMnO₄ 能够去除大气中的 NO 和

表 3 高纯氮通过硝酸铵及高锰酸钾塔后测得的 $[NO]$ 、 $[NO_x]$ 和 $[HNO_3] + [NH_3] / 10^{-9}(V/V)$

T/K	$[NO]$	$[NO_x]$	$[HNO_3] + [NH_3]$	$[HNO_3]^{[16]}$
293	0.15	0.31 ± 0.1	6.8 ± 0.08	3.3 ± 0.04
303	0.46	0.8 ± 0.1	20 ± 0.65	10.4 ± 0.31

NO_2 . 实验中曾发现在 Model 42S 的入口处接入 KMnO₄ 塔前后, 测得的 $[NO]$ 由 4 降为 0, $[NO_2]$ 由 12 降为 $0.4 \times 10^{-9}(V/V)$. 这表明: 如果 KMnO₄ 对 NO 和 NO_2 的作用不完全是吸附, 还有氧化反应, 那么, 氧化产物不能被 Model 42S 的 NO_2 转化器转化为 NO.

(2) KMnO₄ 能够把 NH_3 氧化为 NO_x . 把浓度为 $10^{-9}(V/V)$ 数量级的 NH_3 气体通入改制的仪器中, 其 NO_y 转化器是钼材料, 温度为 395 . $[NO]$ 和 $[NO_x]$ 读数无改变, $[NO_y]$ 读数变化也不大. 表明, 钼转化器在 395 时对 NH_3 的转换效率很低. 再在仪器的入口处串接 KMnO₄ 塔, $[NO]$ 和 $[NO_x]$ 的读数几乎降到零, 而 $[NO_y]$ 读数明显变大. 这表明 KMnO₄ 把 NH_3 氧化为 NO_x .

比较表 2 与表 3 的数据可以估算出: 本文的不锈钢转化器, 对 NH_3 的转化效率约为 80%—90%. 使用不锈钢转化器测定 NO_y 时, 必须同时测定 NH_3 的浓度, 按照 85% 的 NH_3 被转化为 NO_y 计算从测量结果中去除 NH_3 的影响. 监测点的 HCN 和 RCN 的百分浓度达到 $10^{-9}(V/V)$ 数量级时也要校正. 另外, 大气中 N_2O 的浓度约 $304 \times 10^{-9}(V/V)^{[18]}$, 没有发现 N_2O 被不锈钢转化器转化为 NO.

从表 1 到表 3 的数据还看出: 由于 NH_4NO_3 塔接入测量气路, NO、 NO_x 的读数都增大, 表明 NH_4NO_3 升华为 HNO_3 和 NH_3 气体时, 还产生了 NO 和 NO_2 . 根据表 2 的测量数据, 估算出副产物 NO 和 NO_2 的含量分别为 $(HNO_3 + HN_3)$ 含量的 2.3%—2.9% 和 4.4%—4.8%.

以文献数据为标准, 根据上面的实验结果, 可以得出结论: 所使用的不锈钢转化器对 HNO_3 的转化效率按 100% 计算, 其误差不大

于 5%. 实际使用中, 若按仪器的显示和输出值作为 NO_y 的测量值 (即按转化率为 0.987 修正), 误差将 < 3.7%. 这一误差远小于仪器本身的测量方法所产生的不定度.

由于缺少标准物质, 本文没能用其它物质标定, 仅以 HNO_3 的标定结果计算 NO_y 的转化效率. 这样处理不会产生较大的错误, 因为许多人的研究^[13, 14] 都显示 NO_y 中的其它物质被转化为 NO 的能力与 HNO_3 相近.

4 测量结果及讨论

使用改制的 $\text{NO}-\text{NO}_x-\text{NO}_y$ 测量仪 (不锈钢转化器) 连续监测了北京大学校园大气中的 $\text{NO}-\text{NO}_x-\text{NO}_y$ 浓度. 图 4—图 6 是 1996-04-27-17:00 到 04-30-17:00 的观测曲线. 这一期间气象条件平稳, 晴天、风速一般小于 1.6m/s . 图中的曲线显示出城市机动车及其它排放源造成的污染特征. 在每天 2:00 左右, NO_y 浓度较低, 反映出该时间污染物较少的状况; 8:00 和 20:00 左右, NO_y 浓度较高, 与交通高峰时刻相关 (由于污染物的传输过程, 测量现场的浓度变化滞后于道路上的情况); 白天日照期间, NO_y 浓度呈缓慢下降趋势, 这是光化学反应的结果.

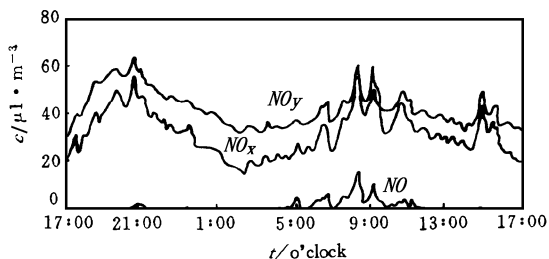


图 4 04-27-17:00 至 28-17:00 北大校园
大气中 NO 、 NO_x 和 NO_y 浓度测量曲线

其次再看 NO_y-NO_x 的差值 (NO_z) 和 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ 的比值. 差值部分包括: HNO_3 、 HONO 、 NO_3 、 PAN 以及其它含有活性氮的有机或无机物. 这一部分物质有天然源, 但是更多的是大气 (光) 化学反应产物. 文献 [3] 认为 NO_z 是 NO_x 的氧化反应产物. 例如: NO_2 与 OH 反应生成 HONO_2 , NO_2 与 O_3 反应生成 NO_3 以及 NO_2 与 NO_3 反应生成 N_2O_5 , 而生成

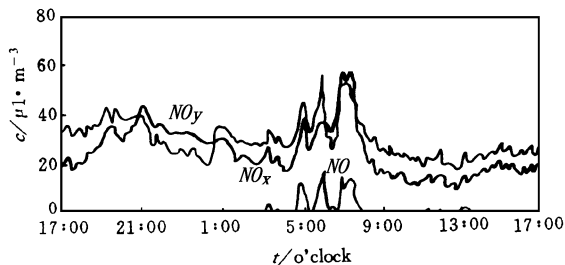


图 5 04-28-17:00 至 29-17:00 北大校园
大气中 NO 、 NO_x 和 NO_y 浓度测量曲线

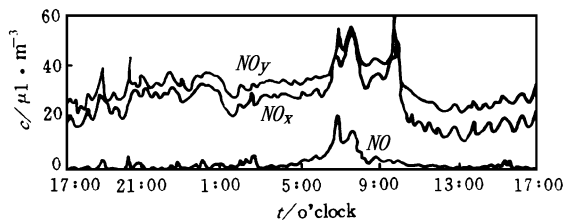


图 6 04-29-17:00 至 30-17:00 北大校园
大气中 NO 、 NO_x 和 NO_y 浓度测量曲线

PAN 和烷基硝酸酯的反应物之一就是 NO_2 . 因此, $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ 的比值直接与光化学氧化剂的浓度相关, 体现出 NO_x 的化学寿命. 当光化学氧化剂浓度高的时候, 促进 NO_x 向 NO_z 转化, $[\text{NO}_x]$ 下降, 表现为 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ 值下降, 反之比值上升. 从图 4 的观测曲线和由之推算出的 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ 变化曲线 (图 7) 看出: 在 8:00 和 2:00 左右, NO_x 上升很快, 增加的 NO_x 来不及转化为 NO_z , 使这 2 个区间 $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y] > 0.8$, 有时接近 1, 而白天日照期间, NO_x 转化为 NO_z 的速率较快, $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ 的比值一般不会很高. 夜间, NO_y 和 NO_x 的浓度比较平稳时, 随着时间推移, NO_x 转化为 NO_z 的数量增加, $[\text{NO}_x]/[\text{NO}_y]$ 的比值也缓慢下降, 夜里 2:00 左右比值降低. 这只是很粗略的解释, 没有考虑 NO_x 和 NO_z 的天然源的变化. 根据观测曲线可以认为: NO_z 部分的主要来源是 NO_x 的氧化.

在美国的清洁地区, $\text{NO}_x/\text{NO}_y = 0.3$ 左右^[3, 19]. 影响这一比值的因素很多, 如挥发性碳氢化合物的浓度、 H_2O_2 的浓度、 NO_x 的各种源强的变化、地表面气象条件等, 都直接控制了大气 NO_x 的浓度. 只有同时测得这些数据, 才能

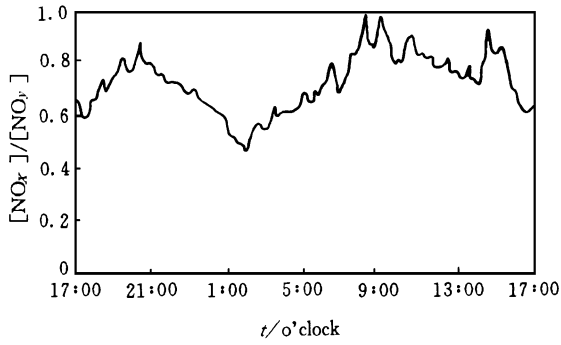


图 7 04-27-17:00—28-17:00[NO_x]/[NO_y]
变化曲线(由图 4 计算)

做出合理的解释,这里仅仅根据 NO-NO_x-NO_y 的几天观测结果,做了初步的推测,主要目的是说明 NO-NO_x-NO_y 测量仪器能够测得可靠、合理的数据。

5 结论

(1) 不锈钢 NO_y 转化器在 660 时对 HNO₃ 的转化效率按 100% 计算,误差不大于 5%;对 NH₃ 的转化效率约 80%—90%。

(2) 保持了原有数据处理和校正软件,使改装后的仪器仍然不失美国国家环保局认定的权威性。仪器的分辨率、检测限、响应速率和线性度均未改变。

(3) 改制的仪器能够同时测得可靠、合理的 NO-NO_x-NO_y 数据。

参 考 文 献

- 1 Fehsenfeld F C et al. . A Ground-based Intercomparison of NO, NO_x and NO_y Measurement Techniques. J. Geophys. Res., D: Atmos., 1987, **92**: 14710_ 14722
- 2 Edited by Fehsenfeld F C, Meagher J and Cowling E. Southern Oxidants Study: 1993 Data Analysis Workshop Report 1994: 71
- 3 Chameides W L, Cowling Ellis B. The State of the Southern Oxidants Study: Policy-Relevant Findings In Ozone Pollution Research. 1988_ 1994, 1995: 33_ 34
- 4 Winer A M, Peters J W et al. . Response of Commercial Chemiluminescent NO-NO₂ Analyzers to Other Nitrogen-Containing Compounds. Environ. Sci. Technol., 1974, **8**: 1118_ 1121
- 5 Joseph D W, Spicer C W. Chemiluminescence Method for

Atmospheric Monitoring of Nitric Acid and Nitrogen Oxides. Anal. Chem., 1978, **50**: 1400_ 1403

- 6 Dickerson R R, Delany A C, Warburg A F. Further Modification of a Commercial NO_x Detector for High Sensitivity. Rev. Sci. Instrum., 1984, **55**: 1995_ 1998
- 7 Kelly T J, Tanner R L, Newman L et al. . Trace Gas and Aerosol Measurements at a Remote Site in the Northeast U S. Atmos. Environ., 1984, **18**: 2565_ 2576
- 8 Grosjean D, Harrison J. Response of Chemiluminescence NO_x Analyzers and Ultraviolet Ozone Analyzers to Organic Air Pollutants. Environ. Sci. Technol., 1985, **19**: 862_ 865
- 9 Dickerson R R, Stedman D H, Delany A C. Direct Measurements of Ozone and Nitrogen Dioxide Photolysis Rates in the Troposphere. J. Geophys. Res. D: Atmos., 1982, **87**: 4933_ 4946
- 10 Dickerson R R. Reactive Nitrogen Compounds in the Arctic. J. Geophys. Res. D: Atmos., 1985, **90**: 10739_ 10743
- 11 Bollinger M J, Sievers R E et al. . Conversion of Nitrogen Dioxide, Nitric Acid, and *n*-Propyl Nitrate to Nitric Oxide by Gold-Catalyzed Reduction with Carbon Monoxide. Anal. Chem., 1983, **55**: 1980_ 1986
- 12 Fahey D W, Eubank C S, Hubler G, Fehsenfeld F C. Evaluation of a Catalytic Reduction Technique for the Measurement of Total Reactive Odd-Nitrogen NO_y in the Atmosphere. J. Atmos. Chem., 1985, **3**: 435_ 468
- 13 Fried A, Sams R L, Dorko W et al. . Determination of Nitrogen Dioxide in Air Compressed Gas Mixtures by Quantitative Tunable Diode Laser Absorption Spectrometry and Chemiluminescence Detection. Anal. Chem., 1988, **60**: 344_ 403
- 14 Nunnermacker L J, Dickerson R R et al. . A New Gas-Phase Nitric Acid Calibration System. Envir. Sci. Technol., 1989, **23**: 106_ 110
- 15 Thermo Environmental Instruments Inc. Model 42S Chemiluminescence Low Level NO-NO₂-NO_x Analyzer ADDENDUM.
- 16 Karlsson A, Irgum K, Lindgren P. Trace-level Standard for Gaseous Nitric Acid Based on Sublimation of Ammonium Nitrate. Atmos. Environ., 1994, **28**: 1083_ 1087
- 17 Hughes E E, Rook H L, Deardorff E R et al. . Performance of a Nitrogen Dioxide Permeation Device. Anal. Chem., 1977, **49**: 1823_ 1829
- 18 唐孝炎等, 大气环境化学. 北京: 高等教育出版社, 1990: 38
- 19 Edited by Fehsenfeld F et al. . Southern Oxidants Study: 1993 Data Analysis Workshop Report, 1994: 26