



文章栏目：环境监测技术

DOI 10.12030/j.cjee.202308025

中图分类号 X513

文献标识码 A

骆亮, 刘喆, 王红燕, 等. 基于分级采样的大气颗粒相硝酸盐浓度测定正负偏差[J]. 环境工程学报, 2023, 17(12): 4126-4130. [LUO Liang, LIU Zhe, WANG Hongyan, et al. The deviation in size-resolved atmospheric particulate phase nitrate determination[J]. Chinese Journal of Environmental Engineering, 2023, 17(12): 4126-4130.]

基于分级采样的大气颗粒相硝酸盐浓度测定正负偏差

骆亮^{1,2}, 刘喆¹, 王红燕¹, 刘佳¹, 田世丽^{1,✉}, 邵鹏^{1,✉}

1. 北京市科学技术研究院分析测试研究所 (北京市理化分析测试中心), 北京 100089; 2. 首都师范大学化学系, 北京 100048

摘要 为确定前体物吸附和硝酸铵挥发造成的分粒径段硝酸盐测定的正负偏差, 基于安德森分级采样器, 通过采样器前置扩散管和后置滤膜等方法来确定夏季颗粒相硝酸盐浓度测定的偏差。首先, 通过条件实验, 确定了夏季采样过程中质量分数 5%KOH 和 10% 甘油甲醇为前置扩散管的最佳涂层溶液浓度, 其对硝酸气体的吸附率可达到 92.1%。前置扩散管串联采样器和单独采样器的同步采样确定了前体物吸附造成的各粒径段硝酸盐正偏差平均值为 4.4%±2.6%, 0.65~1.1 μm 的偏差最大 (为 8.4%±4.5%), >9μm 的偏差最小 (为 0.9%±0.6%), 即细粒径段偏差大于粗粒径段。通过后置滤膜确认了硝酸铵挥发造成的夏季总悬浮颗粒物中硝酸盐测定负偏差为 27.5%±10.2%。利用 PM₁、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 采样器分别加后置滤膜将这一负偏差分配到不同粒径段, PM₁、PM_{1-2.5} 和 PM_{2.5-10} 的硝酸盐负偏差分别为 35.6%±8.4%、28.3%±9.3% 和 14.8%±6.6%。不考虑正负偏差的校正, 造成的细颗粒物和粗颗粒物硝酸盐低估比率分别为 19.1%±5.6% 和 10.9%±6.7%, 对细颗粒物的低估更多。具体到各个粒径段, <0.43 μm 的低估程度最高 (为 21.2%±4.4%), 4.7~5.8 μm 的低估程度最低 (为 10.7%±3.7%)。该研究结果有利于优化分粒径段硝酸盐的监测方案, 并提高硝酸盐数据准确性。

关键词 硝酸盐; 分粒径段; 正负偏差; 前体物吸附; 硝酸铵挥发

硝酸盐是大气颗粒物的重要化学组成, 在颗粒物的气候、生态和环境影响中起着至关重要的作用^[1-4]。近年来, 由于前体物排放量的变化, 我国大气颗粒物的化学组成发生巨大改变, 硫酸盐浓度已显著降低, 而硝酸盐对大气颗粒物的贡献则逐渐增大, 并逐步成为我国大气霾污染的重要成因^[5-7]。在重污染阶段, 硝酸盐在细颗粒物质量浓度中的占比达 30% 以上^[8]。硝酸盐的影响或效应主要与其浓度和粒径分布有关, 相关的研究备受关注^[9-13]。在 2013 年初的严重霾污染过程中, 硝酸盐的细粒径段峰值从清洁天的 0.43~0.65 μm 变为重度污染天的 1.1~2.1 μm, 这表明积聚模态硝酸盐的吸湿增长和非均相化学生成是霾污染爆发的重要原因^[10]。基于碰撞原理的分级采样是研究其粒径分布的普遍方法^[14-16]。然而, 二次生成硝酸盐是由 NO_x 在大气中发生反应形成 HNO₃ 之后, 再与 NH₃ 气体反应而生成硝酸铵 (NH₄NO₃) 颗粒物或与已有细颗粒物反应的产物^[17]。NH₄NO₃ 具有强挥发性, 当气温高于 30 °C 时主要以气态 HNO₃ 和 NH₃ 的形式存在^[18]。样品采集过程中前体物吸附和 NH₄NO₃ 挥发分别会造成颗粒物硝酸盐测定的正负偏差^[19]。

在通常情况下, 可通过在采样滤膜前置扩散管来确定前体物吸附造成的正偏差^[20]。扩散管去除前体物是基于气体的扩散系数远远大于颗粒物, 气体分子扩散到管壁上被吸附剂选择吸附, 而颗粒物则因扩散系数小

收稿日期: 2023-08-07; 录用日期: 2023-10-14

基金项目: 北京市自然科学基金资助项目 (8222044, 8232025); 北京市科学技术研究院创新工程项目 (23CA005-05) 和创新培育项目 (23CB030)

第一作者: 骆亮 (2000—), 男, 硕士研究生, 2220702078@cnu.edu.cn; ✉通信作者: 田世丽 (1986—), 女, 博士, 副研究员, tianshili@bcpeca.ac.cn; 邵鹏 (1980—), 男, 博士, 副研究员, ses_shaopeng@163.com

而穿过管子，达到被吸附的气体与其他组分分离的目的^[21-22]。另一方面，通过采样滤膜后置滤膜来确定硝酸铵挥发造成的负偏差^[23]。美国南加州地区的长滩、洛杉矶市中心采样过程中硝酸盐的挥发显著，修正硝酸铵挥发造成的偏差后，PM_{2.5} 质量分数增加 13%~16%^[24]。北京不同季节的 PM_{2.5} 采样研究表明，后置滤膜收集的硝酸盐占总硝酸盐的 19% (冬季)~47% (夏季)^[25]。然而，以上研究结果多针对 PM_{2.5}、PM₁₀ 等单一粒径段颗粒物采样，对分粒径段硝酸盐采样的正负偏差估算还未见报道^[26]。

鉴于此，本研究以安德森分级采样器为基础，通过采样器前置扩散管和后置滤膜等方法来确定前体物吸附和硝酸铵挥发造成的分粒径段硝酸盐测定正负偏差。以期优化分粒径段硝酸盐的监测方案，提高数据准确性，为后续硝酸盐来源、形成机制、气候环境和健康影响的精细化研究提供参考。

1 材料与方法

1.1 实验设计

扩散管有筒式、集束式和环状扩散管等不同种类。环状扩散管是由 2 个同轴玻璃圆管套合而成，内管两端封口，采样气流从两管的夹缝里穿过。其优点在于单位长度的吸附效率比其它扩散管高，而且允许大流量采样，吸附容量也较大。因此，本研究选用环状扩散管 (30 mm×242 mm-3CSS, 美国 URG 公司) 来考察前体物吸附的影响。

为确定环形扩散管涂层溶液的最佳浓度，根据前期研究经验和文献 [21]，设计了 1%~7%KOH 和 10% 甘油甲醇 7 个浓度梯度条件优化实验。环形扩散管内管为 Teflon 涂层的空心玻璃管，采用不锈钢外壳封装，临用前，先将 50 mL 涂层溶液分 3 次倒入清洁干净的环形扩散管内，使涂层溶液均匀地涂在内外管间的环形表面上，然后将扩散管垂直放置，让多余的涂层溶液流出后，用净化的空气流干燥，密闭待用。在安德森分级采样器前串联 2 个扩散管，当扩散管 1 可以吸附 90% 以上的 HNO₃ 前体物则认为该涂层溶液浓度可满足去除前体物吸附的影响。

为确定前体物吸附造成的分粒径段硝酸盐测定的影响，进行前置扩散管串联采样器和单独采样器的同步采样，共获得 6 组样品，两者的差异被认为是前体物吸附造成的正偏差。通过安德森采样器后置石英滤膜 (6 组样品) 确定硝酸铵挥发造成的总悬浮颗粒物 (TSP) 中硝酸盐测定负偏差。为将这一负偏差尽可能分配到各个粒径段，在 PM₁、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 采样器后分别加后置滤膜，并进行同步采样 (6 组样品)。后置滤膜放置在一圆形过滤器中，直径 47 mm，过滤器通过短管与安德森采样器及抽气泵相连。

1.2 样品采集

在北京市海淀区设置采样点，该采样点位于三环和四环之间，受交通源影响显著。于 2022 年 6 月—2022 年 8 月使用安德森撞击式分级采样器 (Andersen, Series20-810) 采集大气颗粒物，粒子的 50% 切割等效空气动力学粒径为 <0.43 μm、0.43~0.65 μm、0.65~1.1 μm、1.1~2.1 μm、2.1~3.3 μm、3.3~4.7 μm、4.7~5.8 μm、5.8~9.0 μm 和 >9.0 μm。采样流量为 28.3 L·min⁻¹，采样时长为 24 h，采样介质为石英滤膜 (直径 81 mm)。采用武汉市天虹仪表有限责任公司 TH-16E 型大气颗粒物智能采样仪分别采集 PM₁、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品，采样流速为 16.7 L·min⁻¹，采样时长为 24 h，采样介质为石英滤膜 (直径 47 mm)。为去除有机物干扰，采样前将石英滤膜在 550 °C 马弗炉中灼烧 2 h。采样结束后将样品放入冰箱冷冻保存。

1.3 化学分析方法

安德森分级采样样品取 1/4 面积滤膜，PM₁、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 样品取 1/2 面积滤膜，使用 30 mL 去离子水 (18.2 MΩ·cm) 超声 30 min 浸提，利用离子色谱仪 (DionexICS-90) 测量浸提液中 NH₄⁺、NO₃⁻ 和 SO₄²⁻ 的浓度；扩散管用 H₂O₂ 浸提，浸提液用离子色谱仪测定 NO₃⁻ 质量浓度。阳离子检测采用 Ionpac CS12A 4×250mm 色谱柱，CSRS 300-4mm 抑制器，淋洗液为 22 mmol·L⁻¹ 的 MSA；阴离子检测采用 Ionpac AS14A 4×250mm 分离柱，ASRS 300-4mm 抑制器，淋洗液为 3.5 mmol·L⁻¹ 的 Na₂CO₃ 和 1 mmol·L⁻¹ 的 NaHCO₃ 混合溶液进样量为 10 μL (阳离子) 和 100 μL (阴离子) 时，各离子的最低检测限均小于 0.015 mg·L⁻¹。

1.4 质量控制

为了保证样品采集的准确性，每次采样前用流量计对采样器的流量进行校正。采样和实验操作过程中，全程佩戴一次性手套，镊子、剪刀等工具接触滤膜前，均用酒精擦拭。采样过程中，将一张滤膜放在采样器旁作为外场空白，空白样品的硝酸盐质量浓度均低于 0.05 μg·m⁻³。

2 结果与讨论

2.1 扩散管涂层溶液浓度的确定

选择 KOH 和甘油甲醇混合溶液作为扩散管的涂层溶液, 设置质量分数 1%~7%KOH 和 10% 甘油甲醇 7 个梯度进行条件优化实验^[21, 27]。在安德森分级采样器前串联 2 个扩散管, 当扩散管 1 可以吸附 90% 以上的 HNO₃ 前体物则认为该涂层溶液质量浓度可满足去除前体物吸附的影响。图 1 为不同 KOH 涂层溶液浓度下环形扩散管对气体的吸附率变化。结果表明, KOH 涂层溶液质量分数由 1% 升到 5% 时, 气体的吸附率基本呈增加趋势, 当 KOH 溶液质量分数为 5% 时吸附率达到 92.1%; KOH 溶液质量分数由 5% 升到 7% 时, HNO₃ 的吸附率没有明显变化。质量分数 5%KOH 和 10% 甘油甲醇条件下可吸附 90% 以上的前体物^[22], 综合考虑到过高浓度的涂层溶液会使扩散管吸附颗粒物造成硝酸盐测定的负偏差, 因此, 确定质量分数 5%KOH 和 10% 甘油甲醇为扩散管的最佳涂层溶液质量浓度。这与文献 [21] 的研究结果较为接近。

2.2 前体物吸附造成的硝酸盐正偏差

于 2022 年夏季, 进行前置扩散管串联采样器和单独采样器的同步采样, 以确定前体物吸附造成的硝酸盐正偏差。图 2 为 2 组采样获得的硝酸盐粒径分布对比。结果表明, 2 组采样获得的硝酸盐均呈双峰分布, 细粒径段峰值出现在 0.65~1.1 μm, 粗粒径段峰值出现在 4.7~5.8 μm。前体物吸附造成的各粒径段硝酸盐正偏差平均值为 4.4%±2.6%。其中, 0.65~1.1 μm 的偏差最大(为 8.4%±4.5%), >9 μm 的偏差最小(为 0.9%±0.6%)。整体来看, 细粒径段偏差较大, 粗粒径段偏差较小。这可能与细粒径段颗粒物的含水率较高, 从而对前体物的吸附能力较强有关。之前的研究结果显示, 应用热力学模型计算夏季不同粒径段颗粒物的含水率, 其中 0.65~1.1 μm 颗粒物的含水率最高, 细粒径段颗粒物含水率整体高于粗粒径段颗粒物^[11]。

2.3 确定硝酸铵挥发造成的负偏差

为考察硝酸铵挥发造成的硝酸盐测定负偏差, 在安德森采样器后置石英滤膜用于承接采样膜上挥发的气态硝酸。结果表面, 硝酸铵挥发造成的 TSP (9 层滤膜加和) 中硝酸盐测定负偏差为 27.5%±10.2%。为将这一负偏差尽可能分配到各个粒径段, 在 PM₁、PM_{2.5} 和 PM₁₀ 采样器后分别加后置滤膜, 并进行同步采样。结果表明, 硝酸铵挥发造成的负偏差在各粒径段间差异显著, PM₁ 的负偏差最高(为 35.6%±8.4%), PM_{2.5-10} 最低(为 14.8%±6.6%), PM_{1-2.5} 的负偏差为 28.3%±9.3%。这一结果低于之前北京夏季硝酸铵挥发造成的 PM_{2.5} 中硝酸盐 47% 的测定偏差^[25]。由此对应假设 <0.43 μm、0.43~0.65 μm、0.65~1.1 μm 的负偏差为 35.6%, 1.1~2.1 μm 的负偏差为 28.3%, 2.1~3.3 μm、3.3~4.7 μm、4.7~5.8 μm、5.8~9.0 μm 粒径段的硝酸盐负偏差为 14.8%, 将安德森采样器获得的 TSP 中硝酸盐测定负偏差数值与 <9 μm 粒径段的负偏差值差减, 获得 >9 μm 粒径段颗粒相硝酸盐的测定负偏差为 9.2%±4.9%。由此确定了校正正负偏差后的夏季颗粒相硝酸盐粒

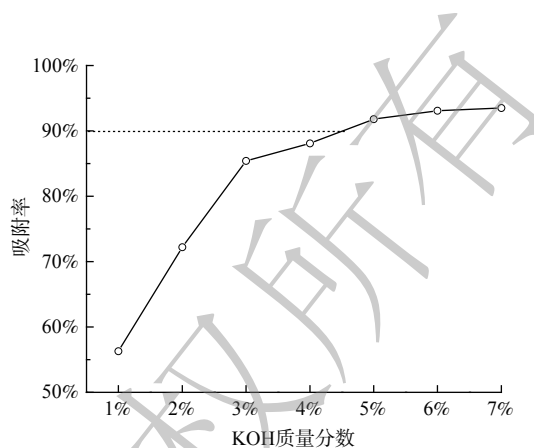


图 1 不同 KOH 涂层溶液浓度下环形扩散管对气体的吸附率变化

Fig. 1 Variation of adsorption ratios of gases by annular denuder with different concentrations of potassium hydroxide coating solution

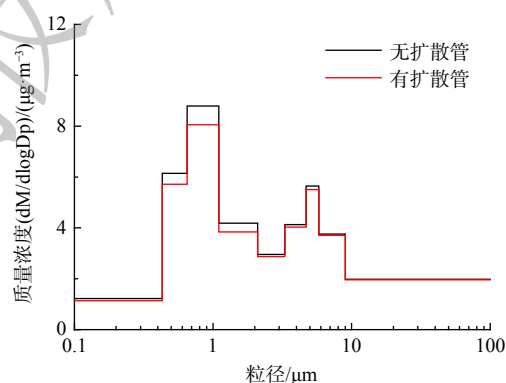


图 2 有和无扩散管情况下的硝酸盐粒径分布

Fig. 2 Size distributions of nitrate with and without diffusion tubes

径分布特征 (图 3)。

校正后的硝酸盐呈双峰分布, 细粒径段峰值出现在 $0.65\sim 1.1\ \mu\text{m}$, 粗粒径段峰值出现在 $4.7\sim 5.8\ \mu\text{m}$, 故不考虑正负偏差的校正, 并不影响硝酸盐的粒径分布整体特征的特征。然而, 校正前的 $\text{PM}_{2.1}$ 中硝酸盐质量浓度为校正后的 $80.9\%\pm 5.6\%$, 校正前的 $\text{PM}_{2.1,9}$ 中硝酸盐浓度为校正后的 $89.1\%\pm 6.7\%$, 不考虑正负偏差的校正, 造成的细颗粒物和粗颗粒物硝酸盐低估比率分别为 $19.1\%\pm 5.6\%$ 和 $10.9\%\pm 6.7\%$, 对细颗粒物的低估更多。具体到各个粒径段, $<0.43\ \mu\text{m}$ 的低估程度最高 (为 $21.2\%\pm 4.4\%$), $4.7\sim 5.8\ \mu\text{m}$ 的低估程度最低 (为 $10.7\%\pm 3.7\%$)。

2.4 不确定性分析

本研究通过采样器前置扩散管和后置滤膜等方法确定了前体物吸附和硝酸铵挥发造成的安德森分级采样测定夏季颗粒相硝酸盐浓度的正负偏差, 研究过程中也存在着一定的不确定性。首先, 本研究根据前期研究经验, 选择质量分数 $1\%\sim 7\%$ KOH 和 10% 甘油甲醇作为涂层溶液。只选择一种涂层溶液具有很大的局限性, 未来研究中有必要比较 NaOH、 Na_2CO_3 、KOH 等多种不同涂层溶液的吸附效果。得到质量分数 5% KOH 和 10% 甘油甲醇为最佳涂层溶液浓度, 也是适用于气温较高、前体物浓度较高的夏季, 需要在今后的研究中考察不同季节和环境因素情况下的最佳涂层溶液浓度。其次, 前期研究中一般放置一张后置膜用于考察硝酸铵挥发损失造成的颗粒相硝酸盐测定负偏差, 本研究借鉴了这一方案, 但在无法确认夏季气温偏高情况下, 后置膜是否能完全吸附前膜的挥发部分。再次, 温度、湿度、采样时长、采样流量、昼夜变化等因素都会影响硝酸盐测定的正负偏差, 温度较高和采样时长过长会导致硝酸盐测定的负偏差增大, 而高湿度会增大正偏差, 但是由于本研究的样品数有限, 采样时间均为 $24\ \text{h}$, 未能分情况充分考察这些因素对硝酸盐测定正负偏差的具体影响。最后, 利用多级采样器采样时, 上个粒径段 (粗颗粒物) 硝酸盐的挥发可能会对下个粒径段 (细颗粒物) 的硝酸盐的采集有部分影响, 造成粗颗粒物硝酸盐测定的负偏差被低估, 而细颗粒物硝酸盐测定的正偏差较高, 目前的研究中未能得出有效方案以量化这一偏差。

3 结论

1) 通过条件实验, 确定了夏季采样过程中质量分数 5% KOH 和 10% 甘油甲醇为前置扩散管的最佳涂层溶液浓度。2) 前体物吸收和硝酸铵挥发造成的硝酸盐测定正负偏差分别为 $4.4\%\pm 2.6\%$ 和 $27.5\%\pm 10.2\%$ 。且正负偏差均为细粒径段较大, 粗粒径段较小。3) 不考虑正负偏差的校正, 造成的细颗粒物和粗颗粒物硝酸盐低估比率分别为 $19.1\%\pm 5.6\%$ 和 $10.9\%\pm 6.7\%$, 对细颗粒物的低估高于粗颗粒物。分粒径段硝酸盐测定过程中的正负偏差不能忽略。

参考文献

- [1] PAN Y P, WANG Y S, ZHANG J K, et al. Redefining the importance of nitrate during haze pollution to help optimize an emission control strategy [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 141: 197-202.
- [2] LIU J J, MAUZERALL D L, HOROWITZ L W. Evaluating inter-continental transport of fine aerosols: (2) Global health impact [J]. *Atmospheric Environment*, 2009, 43(28): 4339-4347.
- [3] SINGH A, DEY S. Influence of aerosol composition on visibility in megacity Delhi [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 62(1): 367-373.
- [4] HAN Z W, LI J W, XIA X A, et al. Investigation of direct radiative effects of aerosols in dust storm season over East Asia with an online coupled regional climate-chemistry-aerosol model [J]. *Atmospheric Environment*, 2012, 54: 688-699.
- [5] 王跃思, 李文杰, 高文康, 等. 2013~2017 年中国重点区域颗粒物质量浓度和化学成分变化趋势 [J]. *中国科学: 地球科学*, 2020, 50(4): 453-468.
- [6] 刘庆阳, 刘艳菊, 杨峥, 等. 北京城郊冬季一次大气重污染过程颗粒物的污染特征 [J]. *环境科学学报*, 2014, 34(1): 12-18.
- [7] LI Z J, Sun Y L, Wang Q Q, et al. Nitrate and secondary organic aerosol dominated particle light extinction in Beijing due to clean air action [J]. *Atmospheric Environment*, 2022, 269: 118833.
- [8] XU J, CHEN J, ZHAO N, et al. Importance of Ammonia Gas-Particle Conversion Ratio in Haze Formation in the Rural Agricultural Environment [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2020, 20(12): 7259-7269.

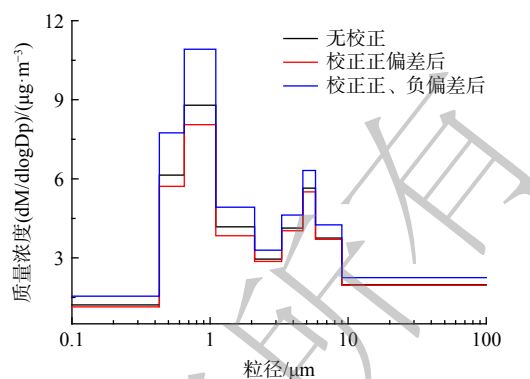


图 3 有、无校正、校正正偏差和校正正负偏差情况下的硝酸盐粒径分布

Fig. 3 Size distributions of nitrate with and without correction

- [9] ZHANG G H, BI X H, CHAN L Y, et al. Size-segregated chemical characteristics of aerosol during haze in an urban area of the Pearl River Delta region, China[J]. *Urban Climate*, 2013, 4: 74-84.
- [10] TIAN S L, PAN Y P, LIU Z R, et al. Size-resolved aerosol chemical analysis of extreme haze pollution events during early 2013 in urban Beijing, China[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2014, 279: 452-460.
- [11] TIAN S L, PAN Y P, WANG Y S. Ion balance and acidity of size-segregated particles during haze episodes in urban Beijing[J]. *Atmospheric Research*, 2018, 201: 159-167.
- [12] TIAN S L, PAN Y P, WANG Y S. Size-resolved source apportionment of particulate matter in urban Beijing during haze and non-haze episodes[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2016, 16(6): 9405-9443.
- [13] BLANCO-ALEGRE C, CALVO A I, ALONSO-BLANCO E, et al. Evolution of size-segregated aerosol concentration in NW Spain: A two-step classification to identify new particle formation events[J]. *Journal of Environmental Management*, 2022, 304: 114232.
- [14] 田世丽, 潘月鹏, 刘子锐, 等. 不同材质滤膜测量大气颗粒物质量浓度和化学组分的适用性——以安德森分级采样器为例[J]. *中国环境科学*, 2014, 34(4): 817-826.
- [15] HUANG X J, LIU Z R, ZHANG J K, et al. Seasonal variation and secondary formation of size-segregated aerosol water-soluble inorganic ions during pollution episodes in Beijing[J]. *Atmospheric Research*, 2016, 168: 70-79.
- [16] TIAN S L, PAN Y P, WANG J, et al. Concurrent measurements of size-segregated particulate sulfate, nitrate and ammonium using quartz fiber filters, glass fiber filters and cellulose membranes[J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 145: 293-298.
- [17] STELSON A W, SEINFELD J H. Relative humidity and temperature dependence of the ammonium nitrate dissociation constant[J]. *Atmospheric Environment*, 1982, 16(5): 983-992.
- [18] CHOW J C. Measurement Methods to Determine Compliance with Ambient Air Quality Standards for Suspended Particles[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 1995, 45(5): 320-382.
- [19] LUO L, PAN Y Y, ZHU R G, et al. Assessment of the seasonal cycle of nitrate in PM_{2.5} using chemical compositions and stable nitrogen and oxygen isotopes at Nanchang, China [J]. *Atmospheric Environment*, 2020, 117371.
- [20] 李红, 王峰威, 邓利群, 等. 环形溶蚀器大气颗粒物采集系统条件实验研究[J]. *中国粉体技术*, 2010, 16(1): 89-92.
- [21] 田世丽, 刘学军, 潘月鹏, 等. 应用扩散管测量霾污染期间大气氮硫化合物浓度的方法[J]. *环境科学*, 2017, 38(9): 3605-3609.
- [22] 王峰威, 李红, 柴发合, 等. 环形溶蚀器大气颗粒物采样系统条件实验研究: 涂层溶液浓度的确定[J]. *中国科技成果*, 2009, 10(9): 11-14.
- [23] 张攀, 仲勉, 管晶晶, 等. 应用溶蚀器/后置膜系统分析上海大气 PM_{2.5} 中水溶性离子的组成及采样误差[J]. *地球化学*, 2013, 42(3): 197-204.
- [24] CHRISTOFOROU C S, SALMON L G, HANNIGAN M P, et al. Trends in fine particle concentration and chemical composition in southern California[J]. *J Air Waste Manage*, 2011, 50(1): 43-53.
- [25] HE K B, YANG F M, MA Y L, et al. The characteristics of PM_{2.5} in Beijing, China[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(29): 4959-4970.
- [26] 杨复沫, 段凤魁, 贺克斌. PM_{2.5} 的化学物种采样与分析方法[J]. *中国环境监测*, 2004(5): 14-20.
- [27] 田世丽, 竺夏英, 潘月鹏, 等. 华北玉米农田大气/植被界面氨气和铵盐动态变化研究[J]. *农业环境科学学报*, 2018, 37(10): 2327-2333.

(责任编辑: 靳炜)

The deviation in size-resolved atmospheric particulate phase nitrate determination

LUO Liang^{1,2}, LIU Zhe¹, WANG Hongyan¹, LIU Jia¹, TIAN Shili^{1,*}, SHAO Peng^{1,*}

1. Institute of Analysis and Testing Beijing Academy of Science and Technology (Beijing Center for Physical and Chemical Analysis), Beijing 100089, China; 2. Department of Chemistry, Capital Normal University, Beijing 100048, China

*Corresponding author, E-mail: tianshili@bcpca.ac.cn; ses_shaopeng@163.com

Abstract To investigate the deviation in size-resolved nitrate determination, the experiments for determining the optimal concentrations of annular denuders coatings were performed, and size-resolved nitrate samples were collected by a 9-stage Andersen sampler with pre-denuder and post-filter membrane in Beijing in the summer of 2022. The results showed that when the concentration of KOH coating solution was 5%, the removal rate of acid gases in the atmosphere reached 92.1%. The positive deviation caused by precursor absorption was 4.4%±2.6%, the maximum deviation was 8.4%±4.5% in the size fraction of 0.65~1.1 μm, and the minimum deviation was 0.9%±0.6% in the size fraction of >9 μm. The negative deviation of nitrate determination in total suspended particulates caused by volatilization of ammonium nitrate was 27.5%±10.2%. This negative deviation was assigned to different size fractions by using PM₁, PM_{2.5} and PM₁₀ samplers with post-filter membrane, respectively. The negative deviations of nitrate determination were 35.6%±8.4%, 28.3%±9.3% and 14.8%±6.6% in PM₁, PM_{1-2.5} and PM_{2.5-10}, respectively. Without considering the correction of positive and negative deviations, the nitrate underestimation rates of fine and coarse particles were 19.1% and 10.9% respectively. These results are beneficial to optimize the monitoring scheme of nitrate in size-resolved particles and improve the data accuracy.

Keywords Nitrate; size distribution; positive and negative deviation; precursors absorption; Ammonium nitrate volatilizes