

## 二氧化硫被动采样器的研制和应用

陈乐恬 佟玉芹 张宝珠 赵殿五

(中国科学院生态环境研究中心, 北京, 100085)

### 摘 要

本文叙述了一个灵敏、轻便的被动式二氧化硫采样装置, 将此装置与主动采样方法对比用于大气中SO<sub>2</sub>含量的测定, 被动方法测得的SO<sub>2</sub>浓度对主动方法测得的SO<sub>2</sub>浓度的相关系数为0.9904; 用五个相同的被动采样器在相同时间、相同地点测得的SO<sub>2</sub>浓度的相对标准偏差为2.8%; 采样周期可长达一个月或一个月以上。

**关键词:** 被动采样装置, 二氧化硫, 分析, 大气

大气化学研究和环境污染监测, 往往要求知道远离排放源处的空气污染物浓度。这一数值通常很低, 这些地区又经常无电力供应, 因此急需一种灵敏、轻便无需动力的采样装置。早在七十年代Palmes和Gunnison<sup>[1]</sup>就设计了测定水蒸汽和二氧化硫的便携式采样器, 分别用硅胶(或浓硫酸)和氯化汞作为吸收剂, 他们将这种采样器用于车间内测定ppm数量级的二氧化硫。继之在同一实验室<sup>[2]</sup>又研制出用浸渍物作吸收剂的二氧化氮采样器(用三乙醇胺浸渍不锈钢丝网), 并用在矿井中。但它只能用于低风速和较短的采样周期。Ferm<sup>[3,4]</sup>用一不锈钢丝网放在采样器的开口处作为挡风物, 用浸渍的滤纸(亲水性的滤纸可吸收大量试剂)作为吸收剂可以使采样周期延长到一至两个月, 测量的灵敏度提高到ppb数量级。自从Palmes设计出扩散管后, 有各种各样的采样装置问世<sup>[5-7]</sup>。我们仿制了该类型装置, 并已开始用于大气中SO<sub>2</sub>的测定, 得到比较满意的结果。

### 1. 采样器的结构

采样器由三部份组成, 见图1。①上盖为内径25mm, 可选用低密度聚乙烯或聚酯、聚四氟乙烯等惰性材料制成。在上盖内表面附着一直径25mm用4%K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>溶液浸渍过的Whatman 40滤纸, 此滤纸可吸收大气中的二氧化硫。②中间部分为一长10mm、外径25mm的圆环, 可用聚丙烯或聚酯、聚四氟乙烯材料制成。此部分用作二氧化硫的扩散通道。③带孔的下盖, 用与上盖相同的材料制成, 但中间开一个20mm直径的孔, 在此盖的内表面依次放入不锈钢丝网和聚四氟乙烯微孔滤膜, 它们的直径均为25mm。可阻挡颗粒物进入采样器, 并可用作挡风物, 以确保在采样器内部是平

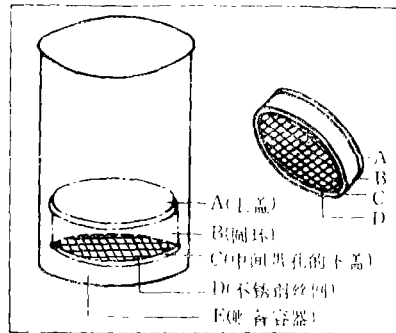


图1 采样器结构  
Fig.1 Diagram of sampler

流扩散而不是湍流。在野外使用时, 不锈钢丝网可以防止鸟类对聚四氟乙烯滤膜的破坏。整个采样器存放在一个大约40ml的聚乙烯密封容器内, 可以长时间保存和远距离传送。

## 2. 采样原理和浓度计算

空气经采样器的通气孔(不锈钢丝网和聚四氟乙烯微孔滤膜)扩散进入到采样器内的扩散层, 被测物质分子由高浓度(采样器外部)向低浓度方向(浸渍滤纸表面)扩散, 被测气体SO<sub>2</sub>的环境浓度从Fick定律导出:

$$\phi = -D \cdot dC/dL$$

式中,  $\phi$ 为SO<sub>2</sub>的流通量(即单位时间、单位面积的净传输量), 流通量 $\phi$ 可从 $\frac{x}{A \cdot t}$ 计算;  $D$ 为SO<sub>2</sub>在空气中的扩散系数;  $dC/dL$ 是浓度梯度, 它与气体的流动方向相反;  $x$ 是捕获于浸渍滤纸上SO<sub>2</sub>的量;  $A$ 是扩散层的截面积;  $t$ 是采样器在空气中暴露的时间。所以, 采样器每一个截面上的浓度差为:

$$\Delta C = -\frac{x \cdot \Delta L}{t \cdot D \cdot A} \quad (1)$$

由于使用惰性材料, 在采样过程中器壁无吸附反应发生, 即气体通过所有截面的流通量是相等的, 大气中SO<sub>2</sub>的浓度可用附加在所有截面上的全部浓度差来计算:

$$C = \frac{x}{t \cdot D} \left( \frac{L_R}{A_R} + \frac{L_F}{A_F} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LBL}}{A_R} \right) \quad (2)$$

$x$ 可由采样结束后分析浸渍滤纸的提取液求得; 扩散系数 $D$ 可由实验测定或用半经验公式估算。已知SO<sub>2</sub>的 $D = 1.32 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$  (20℃)<sup>[2]</sup>,  $D$ 值与压力无关, 温度每增加1℃,  $D$ 值增加千分之二。 $t$ 为采样时间(s)。括号内前三项为与采样器的几何形状有关的数据:  $L_R$ 是中间圆环的长度(10mm);  $L_F$ 是聚四氟乙烯微孔滤膜的厚度(0.175mm, 本实验选用Millipore产品);  $L_N$ 是不锈钢丝网的厚度(0.19mm);  $A_R$ 是圆环的截面积;  $A_F$ 是聚四氟乙烯微孔滤膜上所有孔的总面积, 它的孔隙度是85% (孔径为1 $\mu\text{m}$ );  $A_N$ 是不锈钢丝网上所有孔总面积, 它的孔隙度是19% (丝的直径为0.08mm)。括号中第四项是与层流边界层有关的数据。在采样器的外部有一个不流动的空气薄层, 在这薄层中气体是靠层流扩散到采样器内。与采样器的长度相比, 此边界层的厚度不能忽略, 它与风速和周围空气的扰动有关(大约为1—2mm)<sup>[3]</sup>。可以用另一个只带有浸渍滤纸、聚四氟乙烯薄膜和不锈钢丝网而没有中间圆环的采样器做平行采样来实际测量。如果在这个浸渍滤纸上被吸附的SO<sub>2</sub>的量是 $Y$ , 则SO<sub>2</sub>的环境浓度为:

$$C = \frac{Y}{t \cdot D} \left( \frac{L_F}{A_F} + \frac{L_N}{A_N} + \frac{L_{LBL}}{A_R} \right) \quad (3)$$

解方程式(2), (3)可求得 $C$ :

$$C = \frac{x \cdot L_R}{t \cdot D \cdot A_R} \cdot \frac{Y}{Y - x} \quad (4)$$

然后从方程式(3)计算层流边界层的厚度。我们从六月到十一月的实验中曾测量过六次 $L_{LBL}$ 的数据分别为1.6, 1.1, 0.8, 0.6, 1.3, 3mm, 平均值为1.4mm。若将 $L_{LBL}$ 的值设置为一定值, 从式(2)看出, 此时括号内为一与采样器的几何形状有关的常

数, 每次实验只需分析出 $\text{SO}_2$ 的净吸附量 $x$  ( $\mu\text{g}$ ), 即可求出环境浓度 $C$ .

### 3. 滤纸的浸渍、采样和分析

一般的原则是用碱性浸渍液吸收酸性气体, 用酸性浸渍液吸收碱性气体. Whatman 40滤纸是纤维素膜, 亲水, 具有强的吸收能力, 能保留大量溶剂. 碳酸钾和碳酸钠均可用作吸收 $\text{SO}_2$ 的浸渍试剂, 但湿度低时因钾盐更易吸湿故选用钾盐. 当相对湿度在30%以下时, 可加甘油改善吸收效率. 北京的年平均相对湿度约为50—60%, 故我们只用 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 作为浸渍液. 浸渍之前将Whatman 40滤纸用去离子水反复洗涤若干次, 尽快在低温烘干(约 $80^\circ\text{C}$ ). 将洗净、烘干的滤纸放在采样器上盖的内表面, 然后将圆环放在盖上压住滤纸, 送入真空干燥器中, 用注射器将 $50\mu\text{l}$ , 4%  $\text{K}_2\text{CO}_3$ 溶液加到滤纸上, 盖紧干燥器抽滤, 视容器大小每次可制备十几个到数十个采样器. 待浸渍液被抽干后用已准备好的下盖(不锈钢丝网在外, 聚四氟乙烯微孔滤膜在内)扣住采样器迅速放入干净的贮备容器中. 这样制备的浸渍膜,  $\text{SO}_2$ 的含量在 $10\text{nmol/l}$ 以下, 接近滤纸的空白. 采样时将整个采样器用双面胶粘在一个遮雨的罩下, 如类似于飞蝶式的塑料盘. 不锈钢丝网朝下, 把此遮雨罩钉在一个木杆上固定, 使采样器距地面3—5m. 待采样结束后将其立即放入原来的贮存器中, 同时记录下终止时间、地点、平均温度、湿度等有关数据, 直到分析之前不得打开贮备容器.

二氧化硫在 $\text{K}_2\text{CO}_3$ 浸渍膜上以 $\text{SO}_3^{2-}$ 的形式被吸收, 用5ml 0.03%的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 提取液很容易将其氧化成 $\text{SO}_4^{2-}$ , 用离子色谱法测定提取液中的 $\text{SO}_4^{2-}$ , 换算成 $\text{SO}_2$ 即得到式(2)中的 $x$ .

与此同时, 用Mulik等<sup>[8]</sup>提出的 $\text{H}_2\text{O}_2$ 溶液吸收法(下称主动方法)进行对比实验, 以验证这种被动采样器对 $\text{SO}_2$ 的吸收效率. 主动采样的具体实验方法如下: 用约250ml的硬质玻璃吸收瓶, 内装约80ml 0.3%  $\text{H}_2\text{O}_2$ 吸收液, 置于室内. 进气口处与一个口向下的聚乙烯漏斗相接, 漏斗置于室外靠近被动采样器. 漏斗口处按装一张Whatman 40滤纸以阻挡颗粒物(在采样期间一般经一至两天更换一次滤纸). 联接处均用硅橡胶管. 用KB/6C型大气采样器(青岛崂山电子仪器实验所)采集空气, 流速为 $1\text{L}/\text{min}$ . 因为此实验要与被动采样同时、同地进行, 故要备有2—3台采样器, 12h更换一次, 连续收集空气样品. 吸收液在采样过程中逐渐减少, 但采样结束时(一般为7d)液面应高于进气导管下端25mm. 待采样终止将吸收液转移至100ml容量瓶, 用去离子水洗吸收瓶二至三次, 将洗液一并转入容量瓶并定容, 然后用离子色谱法测定 $\text{SO}_4^{2-}$ . Mulik等的实验证明这种方法对 $\text{SO}_2$ 的吸收效率几乎为100%, 且吸收溶液于室温下在采样前后均可稳定一个月.

### 4. 结果和讨论

自1991年6月至11月在北京地区四个不同

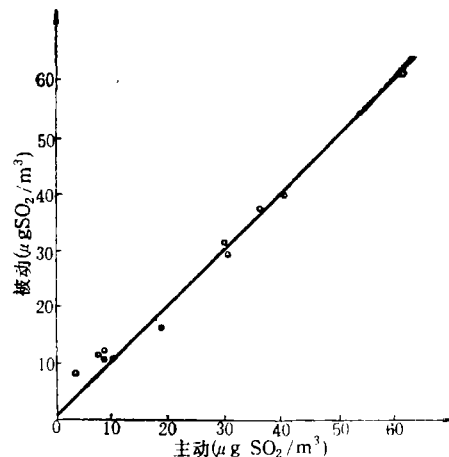


图2 被动采样与主动采样的比较  
Fig.2 Correlation plot for passive sampling vs active sampling

的采样点做了主动、被动采样对照实验; 采样器放置时间对空白的影响实验; 采样器吸附量实验和与Ferm采样器的对照实验。

表 1 空气中二氧化硫的浓度( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )  
Table 1 Concentration of  $\text{SO}_2$  in air( $\mu\text{g}/\text{m}^3$ )

采样点	起 止 日 期	被动采样测得浓度	主动采样测得浓度	备 注
A	1991, 6, 19—1991, 6, 26	31	29.9	A 靠近马路的居民区
		29.5	29.9	
B	1991, 7, 10—1991, 7, 17	8.0	3.3	B 远离市区的某生态站
		8.0	3.3	
C	1991, 9, 2—1991, 9, 9	16.3	18.2	C 较清洁的居民区
		16.3	18.2	
C	1991, 9, 16—1991, 9, 23	10.6	8.2	
		10.8	9.8	
C	1991, 9, 26—1991, 10, 4	11.4	7.8	
		12.0	7.8	
		12.3	—	
		11.7	—	
		11.9	—	
C	1991, 10, 18—1991, 10, 25	39.8	40.1	
		37.2	36.0	
C	1991, 10, 25—1991, 11, 1	61.3	60.9	
D	1991, 10, 14—1991, 10, 30	48.4	—	D 较高层的居民区 使用Ferm采样器
D	1991, 10, 14—1991, 10, 30	49.9	—	

从表 1 和图 2 看出除低浓度外 (大约  $10\mu\text{g}/\text{m}^3$  以下) 主动和被动采样结果符合得相当好, 计算出的相关系数为 0.9904。  $\text{SO}_2$  在低浓度时主动采样的吸收液中  $\text{SO}_4^{2-}$  浓度始终低于  $1\mu\text{g}/\text{ml}$ , 在长时间采样中实际浓度降低, 所以主动采样结果一般偏低, 此时被动采样的结果更接近  $\text{SO}_2$  的实际浓度。因为  $\text{SO}_2$  是以  $\text{SO}_3^{2-}$  的形式被浸渍滤纸吸收, 浸渍膜起着富集剂的作用。  $\text{K}_2\text{CO}_3$  浸渍膜同时还可吸收空气中的有机酸、硝酸等 (定量或不定量吸收) 酸性物质, 在离子色谱图上都有所呈现, 但离子色谱法测  $\text{SO}_4^{2-}$  不受这些阴离子的干扰, 因此得到的  $\text{SO}_2$  数据是定量可靠的。表 1 最后两项为用我们自己的采样器和 Ferm 采样器在同时、同地采集  $\text{SO}_2$  的结果, 符合很好。

将三个空白采样器在贮备容器中放置一个月, 再测其浸渍膜空白  $\text{SO}_2$  含量均在  $10\text{nmol}/\text{l}$  以下, 说明该采样器可以放置、传送。将 8 个同样的  $\text{SO}_2$  采样器置于 C 采样点, 经不同的暴露时间后测定  $\text{SO}_2$  的绝对含量见表 2。

由表 2 可见, 这种采样器可以长时间使用 (一个月以上), 不致出现滤纸吸附饱和。

以采样点 C 在 9 月 26 日至 10 月 4 日收集到的五个  $\text{SO}_2$  数据, 计算方法的相对标准偏差为 2.8%, 用这种方法测定的  $\text{SO}_2$  浓度为时间平均浓度, 可更准确地反映空气污染状况,

## 5. 小结

SO<sub>2</sub>被动式采样器灵敏、轻便、经济、无需动力, 可以放在密封的贮备容器中远距离传送, 为大范围监测提供了一方便的工具。目前该采样器的全部材料均可用国产材料代替, 并有批量产品供应。

本工作承蒙瑞典环境研究所 Dr. Ferm Martin 的热情指导, 谨致谢意。

表 2 二氧化硫的累积量

Table 2 Amount of sulphur dioxide

起 止 日 期	滤纸上SO <sub>2</sub> 的量(μg)	
	1	2
1991, 9, 16—1991, 9, 23	2.3	2.3
1991, 9, 16—1991, 10, 4	5.9	5.7
1991, 9, 16—1991, 10, 30	21.5	22.4
1991, 9, 16—1991, 11, 14	41.0	39.7

## 参 考 文 献

- [1] Palmes E D, Gunnison Albert F, 1973. Personal Monitoring Device for Gaseous Contaminants. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 34:78
- [2] Palmes E D et al., 1976. Personal Sampler for Nitrogen Dioxide. *Am. Ind. Hyg. Assoc. J.*, 37:570
- [3] Ferm M, 1986. Further Developments of a Diffusional Sampler for NO<sub>2</sub> 1VL-L86/180 (1986-06-30) 11pp Swedish Environmental Research Institute, Gothenburg, Sweden
- [4] Ferm M, 1991. A Sensitive Diffusional Sampler 1VL-L91/172 (1991-03-13) Swedish Environmental Research Institute, Gothenburg, Sweden
- [5] Mulik James D et al., 1989. Modification of a High-Efficiency Passive Sampler to Determine Nitrogen Dioxide or Formaldehyde in Air. *Anal. Chem.*, 61:187
- [6] Orr D B et al., 1987. The Application of a Passive Permeation Device for the Measurement of Ambient Sulfur Dioxide. *Atmospheric Environment*, 21:1473
- [7] Yoshinori Nishikawa, Keisuke Taguchi, 1987. Ion Chromatographic Determination of Nitrogen Dioxide and Sulphur Dioxide in the Atmosphere Using Triethanolamine-Potassium Hydroxide-Coated Cartridges. *Journal of Chromatography*, 396:251
- [8] Mulik J D et al., 1978. Ion Chromatographic Determination of Atmospheric Sulfur Dioxide. Ion Chromatographic Analysis of Environmental Pollutants, 23—40, ANN ARBOR SCIENCE Publishers INC.

1991年12月7日收到。

## STUDY ON SULPHUR DIOXIDE PASSIVE SAMPLER

*Chen Letian Tong Yuqin Zhang Baozhu Zhao Dianwen*

(Research Center for Eco-Environmental Sciences, Academia Sinica, Beijing, 100085)

### ABSTRACT

A sensitive SO<sub>2</sub> passive sampler for ambient air has been developed. In order to avoid turbulent diffusion inside the sampler, the inlet is covered by a thin porous membrane filter. Gases are transported by molecular diffusion in the laminar boundary layer in front of the membrane. The small device is simple and inexpensive. The performance of the sampler has been tested in the field. The concentrations of SO<sub>2</sub> in air obtained by the passive method are in good agreement with those obtained by the active method (pump-based). The correlation coefficient of SO<sub>2</sub> concentrations measured by passive method vs those measured by active method is found to be 0.9904. The relative standard deviation for quintuplicate sets of passive sampler is found to be 2.8%. The exposure time of the sampler can be lasted over period of one month.

**Keywords:** Passive sampler, sulphur dioxide, analysis, atmosphere

---

## “环境化学学科发展战略”研讨会在北京举行

国家自然科学基金委员会化学部于1992年7月29日至8月1日在北京召开了“环境化学学科发展战略”研讨会。来自中国科学院、国家环保局、化工部、轻工部、卫生部、北京大学、南京大学、南开大学、北京工业大学、北京农业大学以及北京、长沙、兰州、沈阳等环境保护科学研究单位的50多位专家出席了会议。会议主要对“环境化学学科发展战略”研究报告(初稿)提出修改意见,并对环境化学的国内外发展现状和趋势、本学科在我国战略地位、中近期战略方向和目标、应优先资助发展的前沿课题、应采取的战略措施和政策等问题进行研讨。

(陈定茂 供稿)