

· 争鸣与探索 ·

被动采样监测环境空气中 SO₂ 和 NO₂

陈魁, 张震, 梅鹏蔚, 张海波, 王斌, 张瑞芝, 边玮璠

(天津市环境监测中心, 天津 300191)

摘要: 用自主研发的采样管开展环境空气中 SO₂ 和 NO₂ 的被动采样监测。结果表明, 被动采样监测结果与自动监测结果高度相关, 经回归方程修正后, 两者的结果没有显著性差异, 被动采样的采样和分析产生的误差得以消除。

关键词: 被动采样; 自动监测; SO₂; NO₂; 相关分析; *t* 检验

中图分类号: X830.1 文献标识码: B 文章编号: 1006-2009(2007)05-0043-03

Measurement of SO₂ and NO₂ in Ambient Air by Passive Sampling

CHEN Kui, ZHANG Zhen, MEI Peng-yu, ZHANG Hai-bo, WANG Bin, ZHANG Rui-zhi, BIAN Wei-li

(Tianjin Environmental Monitoring Center, Tianjin 300191, China)

Abstract Parallel air monitoring samplings had been performed in the locations of automatic stations with passive samplers and the automatic monitoring system. The two groups of detective data had been contrasted and analyzed. The result showed the data of passive sampler and the automatic monitoring system had well correlation. The data of passive sampling did not have significant deviations after the error was modified by regression equation.

Key words Passive sampling; Automatic monitoring; SO₂; NO₂; Correlation analysis; *t*-test

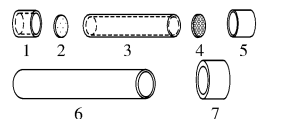
环境空气被动采样监测利用气体分子扩散的原理进行样品收集, 无需供电, 布点方便, 具有成本低、简单易行等优点。被动采样监测不仅适用于大区域环境质量调查, 热点地区跟踪调查, 还可配合空气自动站的常规监测^[1], 在西方发达国家被广泛用于环境空气质量监测及调查研究^[2-3]。近年来, 我国也开展了环境空气被动采样的研究, 但多为利用国外产品进行监测和作环境空气质量调查^[4-8]。现采用自主研发的被动采样管对环境空气中的 SO₂ 和 NO₂ 监测。

1 方法

1.1 采样

根据不同的气态污染物, 用微量加样枪在金属网片上添加吸收剂。采样时气态污染物从固定管长和内径的扩散管一端自由进入, 由金属网片上的吸收剂采集。被动采样管结构见图 1。

被动采样点设在代表天津市文化、工业、交通等不同功能区, 与 14 个自动监测站的自动监测系



1——环帽; 2——渗透膜; 3——扩散管;
4——金属网片; 5——管帽; 6——套管;
7——套管管帽

图 1 被动采样管结构

统同步开展 SO₂ 和 NO₂ 监测。根据天津市历史同期 SO₂ 和 NO₂ 的空气质量浓度水平, 确定被动采样时间为 15 d。2007 年 1 月 15 日至 1 月 30 日为第 1 批次采样, 2007 年 2 月 1 日至 2 月 16 日为第 2 批次采样。采样前后, 采样管放置在 0℃ ~ 4℃ 冰箱内保存。

1.2 样品分析

将被动扩散管的环帽和渗透膜取下, 用清洗干净的吸液管分别添加 4.0 mL H₂O₂ 溶液和 4.0 mL

收稿日期: 2007-03-23 修订日期: 2007-09-09

作者简介: 陈魁 (1975-), 男, 江苏宿迁人, 硕士, 工程师, 从事环境监测, 环境管理和空气污染控制工作。

去离子水到网片上, 振荡 30 min 放置 1 h 后用 DX-100 型离子色谱仪对 SO₂ 或 NO₂ 定量测定。SO₂ 和 NO₂ 被动采样监测方法的最低检测质量浓度分别为 3.42 μg/m³ 和 0.31 μg/m³。

1.3 数据处理

自动监测系统是连续采样, 结果为瞬时质量浓度值。被动采样的监测结果为时段平均质量浓度值。将相同地点被动采样监测值和自动监测站的自动监测同时段质量浓度的平均值比较。

2 数据分析

2.1 SO₂ 数据分析

SO₂ 被动采样监测与自动监测的结果见表 1。被动采样监测和自动监测的结果的平均相对误差为 11.5%。

表 1 SO₂ 被动采样监测与自动监测的结果

编号	ρ(SO ₂) ^① /(μg·m ⁻³)	ρ(SO ₂) ^② /(μg·m ⁻³)	相对误差 %	ρ(SO ₂) ^③ /(μg·m ⁻³)	修正后相对误差 %
1	181.8	176.4	3.1	180.1	2.1
2	219.6	204.1	7.6	207.5	1.7
3	121.2	123.4	-1.8	136.1	10.3
4	117.5	153.7	-23.6	133.4	-13.2
5	133.0	124.8	6.6	144.6	15.9
6	203.5	193.2	5.3	195.8	1.4
7	147.3	156.9	-6.1	155.0	-1.2
8	117.6	135.1	-13.0	133.5	-1.2
9	112.4	150.9	-25.5	129.7	-14.1
10	67.2	90.7	-25.9	96.9	6.8
11	163.0	187.6	-13.1	166.4	-11.3
12	105.4	123.2	-14.4	124.6	1.1
13	92.6	106.6	-13.1	115.3	8.2
14	154.8	152.8	1.3	160.5	5.0

① 被动采样; ② 自动监测; ③ 修正后被动采样。

对 SO₂ 被动采样监测数据与 SO₂ 自动监测数据进行相关性分析, 获得两者的线性回归方程为 $y = 0.726x + 48.1$, 其相关系数 r 为 0.926。取置信水平 $\alpha = 0.05$ 进行检验, r 高于临界值 $r_{0.05(12)} = 0.532$ 表明两组数据高度相关, 见图 2。

为了检验被动采样监测结果与自动采样监测结果之间的差异, 用“成对观测值情形下两个均值的比较 - t 检验法”进行显著性检验, 取置信水平 $\alpha = 0.05$ 获取临界值 $t_{0.025(13)} = 2.160^{[9]}$ 。对被动采样监测数据和自动监测数据配对进行 t 检验, 得到

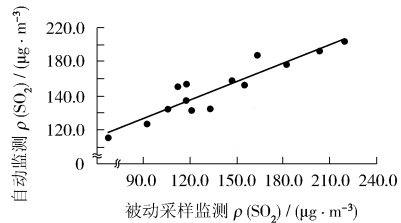


图 2 SO₂ 被动采样监测与自动监测结果的相关性

$t = 2.209 > t_{0.025(13)}$, 两者具有显著性差异。用被动采样监测结果与自动监测结果的回归方程对被动采样监测数据进行误差修正。修正后 SO₂ 的被动采样监测数据与自动监测结果的平均相对误差降低到 6.7%, 取置信水平 $\alpha = 0.05$ 对修正后的数据进 t 检验, 得到 $t = 0.001$ 小于临界值 $t_{0.025(13)}$, 经过修正后的结果没有显著性差异。结果表明, 经修正后两种方法监测结果的误差可以消除。

2.2 NO₂ 数据分析

被动采样监测和自动监测结果平均相对误差为 11.8%, 见表 2。

表 2 NO₂ 被动采样监测与自动监测的结果

编号	ρ(NO ₂) ^① /(μg·m ⁻³)	ρ(NO ₂) ^② /(μg·m ⁻³)	相对误差 %	ρ(NO ₂) ^③ /(μg·m ⁻³)	修正后相对误差 %
1	53.9	55.8	-3.4	59.4	6.5
2	66.8	86.8	-23.0	76.9	-11.4
3	57.6	51.2	12.5	64.4	25.8
4	67.5	70.9	-4.8	77.8	9.8
5	38.3	48.4	-20.9	38.3	-20.8
6	48.9	50.2	-2.6	52.7	4.9
7	49.4	54.6	-9.5	53.3	-2.3
8	53.1	62.6	-15.2	58.3	-6.8
9	38.9	37.8	2.9	39.2	3.6
10	57.0	62.3	-8.5	63.6	2.1%
11	64.6	82.2	-21.4	73.9	-10.1
12	35.5	29.8	19.1	34.6	16.0
13	40.2	46.4	-13.4	40.9	-11.8
14	44.8	41.5	8.0	47.1	13.6

① 被动采样; ② 自动监测; ③ 修正后被动采样。

用“成对观测值情形下两个均值的比较 - t 检验法”对 NO₂ 被动采样监测结果与自动监测结果进行显著性检验, 得到 $t = 2.173 > t_{0.025(13)}$, 表明两者之间也有显著性差异。

同样, NO₂ 的被动采样监测结果与自动监测结果的线性回归方程为 $y = 1.35x - 13.4$ 其相关系

数 r 为 0.905, r 高于临界值 $r_{0.05(12)} = 0.532$ 表明 NO_2 被动采样监测结果也与自动监测结果高度相关, 见图 3。

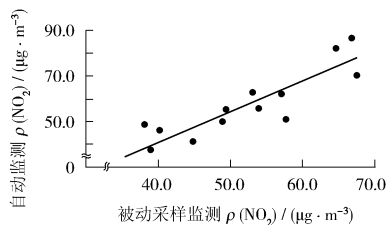


图 3 NO_2 被动采样监测与自动监测结果的相关性

利用两者监测数据的回归方程对被动采样监测数据进行修正, 修正后被动采样监测数据与自动监测结果的平均相对误差降低到 10.4%。同时, 取置信水平 $\alpha = 0.05$ 对修正后数据进行 t 检验, 得到 $t = 0.007$ 小于临界值 $t_{0.025(13)}$, 经过修正后 NO_2 的被动采样监测结果与自动监测结果没有统计学意义上的显著性差异。

3 结论

(1) 被动采样监测环境中 SO_2 和 NO_2 质量浓度时, 由于现场采样以及实验室分析等诸多因素的影响, 将可能产生误差, 被动采样监测结果与自动监测结果具有统计学意义上的显著性差异。

(2) 被动采样其结果与自动监测的结果有高度相关性, SO_2 的相关系数为 0.926, NO_2 的相关系数为 0.905, 用被动采样监测结果与自动监测结

果的线性回归方程对被动采样结果进行修正, 消除误差后, 两者的结果没有统计学意义上的显著性差异。

(3) 建议用被动采样技术开展环境空气质量调查时, 同步开展自动监测系统的结果比对, 获取相应的线性回归方程, 以消除误差, 确保监测数据真实、可靠。

【参考文献】

- [1] 刘瑛, 陶秀君, 王珍, 等. 被动扩散技术在环境空气监测中的应用 [J]. 黑龙江环境通报, 2006, 30(1): 18-20
- [2] KASPER - GIEBL A, KRENN S, PUXBAUM H. Laboratory and field measurements of a badge type passive sampler for the determination of ambient sulfur dioxide concentrations [J]. Fresenius J Anal Chem, 1999, 363: 73-76
- [3] DE S F, DOGEROGLU T, FNO A, et al. Laboratory development and field evaluation of a new diffusive sampler to collect nitrogen oxides in the ambient air [J]. Anal Bioanal Chem, 2002, 373: 901-907
- [4] 陈建江. 南京市空气质量时间变化规律及其成因 [J]. 环境监测管理与技术, 2003, 15(3): 16-17.
- [5] 李艳红. 被动扩散技术的应用 [J]. 环境保护科学, 2001, 27(6): 34-35.
- [6] 吴光英, 刘峰磊, 邹强. “分析家”被动采样器在区域空气质量评估中的应用 [J]. 污染防治技术, 2006, 19(4): 67-68
- [7] 胥学鹏, 李艳红. 应用被动扩散管采样监测室内空气中的 SO_2 和 NO_2 [J]. 环境保护科学, 2003, (29) 2: 41-42
- [8] 张彩香, 张兆年, 赵新泽, 等. 被动采样在大气监测中的应用 [J]. 环境卫生工程, 2004, 12(1): 6-8.
- [9] 何少华, 文竹青, 姜涛. 实验设计与数据处理 [M]. 北京: 国防科技大学出版社, 2002: 199

(上接第 11 页)

metabolite 1-naphthol in water samples by fluorescence spectrophotometer after anionic surfactant micelle-mediated extraction with sodium dodecyl sulfate [J]. Elsevier, 2006, 67(2): 460-464.

- [30] DIAZ A N, SANCHEZ F G, GUERRERO M M L. Modulated anisotropy fluorescence for quantitative determination of carbaryl and benomyl [J]. Talanta, 2003, (60): 629-634
- [31] SANCHEZ F G, DIAZ A N, TORIJAS M C. Selective determination of carbaryl and benomyl by fluorescence polarization [J]. Analytica Chimica Acta, 2000(414): 25-32
- [32] SOTO J J, GARCIA A M, GOMEZ L, et al. Determination of a N-methylcarbamate pesticide in environmental samples based on the application of photodecomposition and peroxyoxalate chemiluminescent detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2004(524): 235-240

- [33] MURILLO J A, MOLINA A A, LÓPEZ P F. Automatic chemiluminescence-based determination of carbaryl in various types of matrices [J]. Talanta, 2006(68): 586-593
- [34] HUERTAS J F, GARCIA A M, GOMEZ L, et al. Sensitive determination of carbaryl in vegetal food and natural waters by flow-injection analysis based on the luminescence reaction [J]. Analytica Chimica Acta, 2004(524): 161-166.
- [35] TSOGAS G Z, GOKAS D L, NIKOLAKOPOULOS P G, et al. Determination of the pesticide carbaryl and its photodegradation kinetics in natural waters by flow-injection direct chemiluminescence detection [J]. Analytica Chimica Acta, 2006(573-574): 354-359
- [36] PÉREZ T, LOZANO C M, TOMÁS V, et al. Flow injection chemiluminescence determination of carbaryl using photolytic decomposition and photogenerated tris(2,2'-bipyridyl)ruthenium (III) [J]. Analytica Chimica Acta, 2003(476): 141-148.

本栏目责任编辑 姚朝英