

大气颗粒物中水溶性离子的在线捕集与提取装置

孙泽宇^{1,2,3}, 张欣捷^{1,2,3}, 宗政^{1,2}, 殷雪华^{1,2,3}, 田崇国^{1,2,†}

(1.中国科学院烟台海岸带研究所中国科学院海岸带环境过程与生态修复重点实验室, 山东烟台 264003; 2.山东省海岸带环境过程重点实验室, 山东烟台 264003; 3.中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 大气颗粒物对空气质量、人体健康和气候变化有重要影响。水溶性离子是其重要组成部分, 监测其浓度变化对于大气污染治理至关重要。但在一些采样环境艰苦的背景区域, 需要稳定环境、充足电力和水源保障的在线离子分析仪很难满足监测需求。为了在小体积、低能耗条件下实现大气颗粒物中水溶性离子的高时频在线捕集和前处理, 自主研发了一种基于膜累积采样法的系统和装置。该装置实现了样品采集和前处理的自动化、连续化, 操作简单, 制备高效, 并对环境条件要求低。通过该装置, 可以获得水溶性离子组分浓度的高时频变化规律, 对于认识污染进程中排放源贡献和形成机制具有重要作用。

关键词: 大气颗粒物; 水溶性离子; 膜累积采样法; 在线; 高时频

中图分类号: X851

文献标识码: A

Online Trapping and Extraction Device and Method for Water-Soluble Ions in Atmospheric Particulate Matter

Sun Zeyu^{1,2,3}, Zhang Xinjie^{1,2,3}, Zong Zheng^{1,2}, Tian Chongguo^{1,2,†}

(1. CAS Key Laboratory of Coastal Environmental Processes and Ecological Remediation, Yantai Institute of Coastal Zone Research, Chinese Academy of Sciences, Yantai 264003, China; 2. Shandong Key Laboratory of Coastal Environmental Processes, Yantai 264003, China; 3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: Atmospheric particulate matter has a significant impact on air quality, human health, and climate change. Water-soluble ions are an important component of particulate matter, and monitoring their concentration changes is crucial for air pollution control. However, in some challenging sampling environments, it is difficult to meet the monitoring requirements with stable

1基金项目: 国家自然科学基金项目 (42177089, 41977190)

作者简介: 孙泽宇 (1997~), 女, 博士研究生, 主要研究方向为大气颗粒物及来源解析, E-mail: zysun@yic.ac.cn

†通信作者, E-mail: cgtian@yic.ac.cn

environmental conditions, sufficient power supply, and water source guarantee for online ion analyzers. In order to achieve high-frequency online trapping and pre-treatment of water-soluble ions in atmospheric particulate matter under small volume and low energy consumption conditions, a device and method based on membrane accumulation sampling have been independently developed. The system enables automated and continuous sample collection and pre-treatment, is easy to operate, efficient, and has low environmental requirements. Through this system, the high-frequency variations in the concentration of water-soluble ion components can be obtained, which plays an important role in understanding the contribution and formation mechanisms of emission sources in the pollution process.

Keywords: Atmospheric particulate matter; Water-soluble ions; Membrane accumulation sampling method; Online; High temporal resolution

1 设计背景和应用价值

大气颗粒物（如 PM_{2.5}, PM₁₀ 等）对空气质量、人体健康、大气能见度以及全球气候变化等均有不利影响^[1-3]。近年来，随着经济社会的快速发展，人类活动排放到环境中的颗粒物导致大气环境不断恶化，大气污染成为我国面临的重要环境问题之一。水溶性离子是大气颗粒物中重要的组成部分，监测大气颗粒物中水溶性离子组分的浓度变化对于大气污染治理具有重要意义^[4]。

目前，大气颗粒物中水溶性离子组分的监测方法主要有离线和在线两种。鉴于大气颗粒物的污染进程一般在 1~3 天左右，期间颗粒物浓度经历一个升高、维持和下降的过程，颗粒物的组成也随之发生变化^[5]，因此水溶性离子组分浓度的高时频变化特征对于认识污染进程中排放源贡献和形成机制具有重要作用^[6]。由于利用离线方法获得一个污染进程中水溶性离子组分浓度的高时频变化规律需要大量的人力进行样品采集和前处理工作，在线方法成为监测水溶性离子组分浓度高时频变化的主流方法。

获得背景区域大气水溶性离子变化特征是深入认识区域尺度大气污染演变规律以及低层大气—地表物质交换重要基础数据的前提^[7]。然而，很多背景区域远离城市，采样环境艰苦，条件保障能力有限，例如陆地和海上无充足电力和淡水供应的偏远背景区域、船舶走航监测等，一些需要在环境状态稳定、有充足的电力和水源支持的固定空间内工作的在线大

气颗粒物离子分析仪很难满足类似区域的监测研究。因此，膜累积采样法仍是目前研究背景区域大气水溶性离子变化特征最常用的分析方法，该方法采用样品采集和超声处理的常规手段，无需复杂的设备仪器和充分的采样条件保障。然而，传统膜累积采样法操作繁琐，利用该方法获得一个污染进程中水溶性离子组分浓度的高时频变化规律需要大量的人力进行样品采集和前处理工作，同时样品保存和运输过程中易产生杂质和采样损失。因此，亟需开发一种可实现大气颗粒物中水溶性离子的在线监测且对工作条件要求相对较宽松的新型监测仪器。

为了解决上述提到的限制，本研究基于膜累积采样法，自主研发了一种对大气颗粒物中水溶性离子的在线捕集、提取系统和装置，构建的人机交互式的大气颗粒物高时频在线捕集和前处理系统，可在小体积和低能耗的条件下，实现样品的采集和前处理过程的自动化和连续化。与传统方法相比，该装置具有操作简单、制备高效以及对环境条件要求低的优势。通过该装置，可以获得大气颗粒物中水溶性离子组分浓度的高时频变化规律，深入了解污染过程中不同排放源的贡献和形成机制，为改善空气质量和保护人体健康提供有力的科学依据。

2 实现方案

2.1 系统设计

该种大气颗粒物中水溶性离子的在线捕集与提取装置包括大气颗粒物捕集系统、超声提取系统、样品提取液存储与废液排放系统和电力输送系统四部分，图 1 展示了其中前三个系统的系统组成与工作流程设计。首先，步进电机驱动滤膜固定架上下两部分合并，将空白滤膜罩在内部并形成密闭空间，抽气泵以稳定流速（大气颗粒物切割器的工作点流量）抽气，将经由大气颗粒物切割器分离后得到的一定粒径的大气颗粒物全部截留在滤膜上，气体则通过滤膜进入至旋转件内部的空间，经过截留瓶后由抽气泵的出气口排出。在大气颗粒物捕集系统工作的同时，进行超声提取系统的开机清洁程序，即开启紫外线灯对超声波清洗器的超声池进行灭菌，同时计量泵控制一定体积的超纯水进入超声池中进行超声清洗；系统清洁完毕后，废液管路的电子阀门开启，将超声废液排入废液罐中，而后计量泵再次控制一定体积的超纯水进入超声池内作为提取液。

达到设定的采样时间后，抽气泵停止工作，滤膜固定架打开，驱动件控制旋转件顺时针旋转，将下一个空白滤膜旋转至滤膜固定架之间，再次开始采样；同时，采样后滤膜旋转到底端超声池中与提取液接触，超声波清洗器开始超声，将捕集的大气颗粒物洗脱至提取液中。

达到设定的超声时间后，大气颗粒物中的水溶性离子完全溶解在提取液中，超声波清洗器停止工作，提取液管路的电子阀门开启，将提取液排入提取液储液罐中暂时存储。一个滤膜样品超声提取结束后，为防止样品交叉污染，进行超声提取系统的常规清洁程序；清洁完毕后，计量泵控制一定体积的超纯水进入超声池内作为提取液。超声后的清洁滤膜在旋转至滤膜固定架之间的过程中实现干燥，以持续捕集大气颗粒物，并再次与提取液接触，进行超声提取，从而实现样品采集和前处理的自动化、连续化。

大气颗粒物采样时间与大气颗粒物中水溶性离子超声提取时间按照实际情况进行设定，具体可参考《环境空气 颗粒物中水溶性阳离子（ Li^+ 、 Na^+ 、 NH_4^+ 、 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Mg^{2+} ）的测定 离子色谱法（HJ 800-2016）》和《环境空气 颗粒物中水溶性阴离子（ F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 NO_2^- 、 NO_3^- 、 PO_4^{3-} 、 SO_3^{2-} 、 SO_4^{2-} ）的测定 离子色谱法（HJ 800-2016）》国家环境保护标准；此外，考虑到样品采集与提取的连续性，同时为了避免样品交叉污染，需将超声提取时间和清洁时间总长控制在采样时间内。

此外，装置还设置了异常情况的报警提示。若系统检测到滤膜安装有误，或旋转件位置异常、运行故障等问题，则装置报警。抽气泵与配套的流量测量、控制装置，能自动测量并显示气路的瞬时流量，且至少每 1 min 自动计算一次累计工况采样体积和标况采样体积。当抽气泵测量的流量与规定的工作点流量的偏差超过 $\pm 10\%$ 时，控制装置中的脉宽调制（PWM）调速器自动调节抽气泵的功率，使采样管路恢复工作点流量；若偏差持续时间超过 60 s，则抽气泵停止抽取空气样品，同时停止采样时间累计，装置报警。此外，当该装置在工作过程中出现了断电情况时，抽气泵停止采样时间累计并记录断电时间；重新供电后自动恢复采样功能，并继续累计采样时间，同时记录来电时间，采样结束后显示采样过程中的断电、来电时间及本次采样的总采样时间。

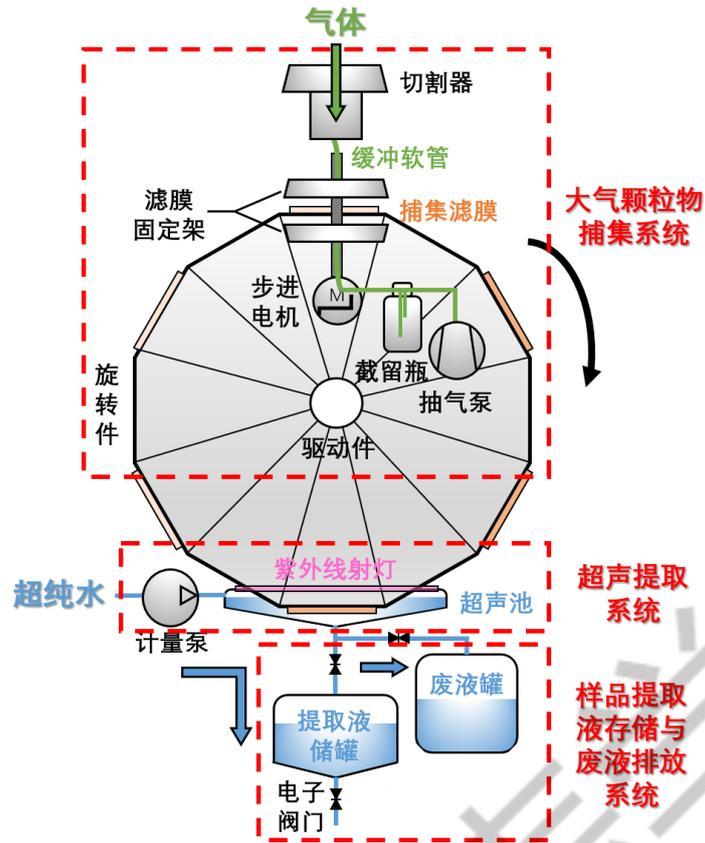


图1 大气颗粒物中水溶性离子的在线捕集与提取装置系统设计图

2.2 系统搭建

该种大气颗粒物中水溶性离子的在线捕集与提取装置各部件组成如图2所示。

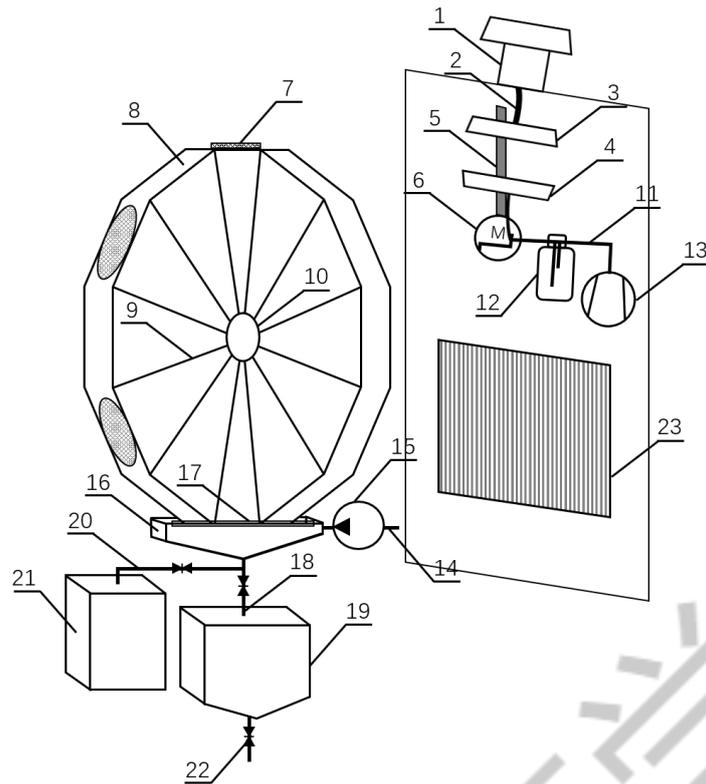


图2 大气颗粒物中水溶性离子的在线捕集与提取装置各部件组成图

1) 大气颗粒物捕集系统

大气颗粒物捕集系统包括大气颗粒物切割器 1、滤膜固定架 3 和 4、步进电机及配套的控制器和驱动器 6、捕集滤膜 7、旋转件 8、驱动件 10、截留瓶 12、抽气泵及配套的流量测量和控制装置 13。该系统主体为内部中空、横截面十二边形的旋转件，在一侧的横截面上设置由正十二边形中心沿着圆周径向分布的旋转支承架 9，由驱动件驱动按顺时针方向旋转；旋转件外侧十二个边上间隔设置支架，支架上安装有大气颗粒物捕集滤膜；旋转件上端设置滤膜固定架，由可上下开合的两部分构成，分别位于旋转件外罩的外部 and 内部，上部分进气口与大气颗粒物切割器出气口通过缓冲软管 2 连通，下部分出气口连接截留瓶和抽气泵，滤膜固定架下部分、截留瓶和抽气泵均位于旋转件外罩内部，并在该段采样管路 11 上设置配套的流量测量、控制装置；滤膜固定架上下两部分均通过支架与步进电机螺杆 5 上的螺母相连，由步进电机驱动上下滑动，上下两部分打开时可由滤膜经过，合并时可将滤膜罩在内部，形成密闭空间。

2) 超声提取系统

超声提取系统包括计量泵 15、超声波清洗器 16 和紫外射线灯 17。超声波清洗器的超声池前端开设入水口，通过超纯水管路 14 连接超纯水储罐，管路中间设置计量泵；超声池底

部开设出水口，管路一分为二为提取液管路 18 和废液管路 20，分别与提取液储液罐 19 和废液罐 21 相连；超声池内壁最上端安装紫外射线灯。

3) 样品提取液存储与废液排放系统

样品提取液存储与废液排放系统包括提取液储液罐和废液罐。提取液储液罐上下开设入水口和出水口，分别通过样品管路与超声池出水口和后续检测系统连接；废液罐开设入水口，通过废液管路与超声池出水口连接，管路均设置电子阀门 22。

4) 电力输送系统

电力输送系统包括太阳能电池板 23，为所述抽气泵、计量泵、超声波清洗器和紫外射线灯等输送电力。

2.3 主要部件设计

1) 大气颗粒物捕集系统

大气颗粒物切割器为小流量(16.67 L/min)的 TSP、PM₁₀ 和 PM_{2.5} 的大气颗粒物切割器，可精确分离不同粒径的大气颗粒物；缓冲软管连接大气颗粒物切割器与滤膜固定架上部分，内管为平滑聚四氟乙烯管，外覆不锈钢编织，耐压能力强且具有一定的柔韧性，在滤膜固定架上部分向上移动时可以适度弯曲而不影响采样流速；滤膜固定架为耐热耐寒、耐腐蚀的聚四氟乙烯材质，且上下开合的两部分边缘均有橡胶圈，确保上下两部分合并时内部形成密封空间；步进电机为具有高定位精度，推力持久，运行顺滑且噪音小的小型直线丝杆步进电机，配备耐磨损且传动效率高的 POM 螺母，在配套的控制器和驱动器的控制下可使与螺母相连的滤膜固定架上下两部分精准移动一定距离；捕集滤膜为过滤孔径 $\leq 2.5 \mu\text{m}$ 的金属烧结材料，可将粒径大于其过滤孔径的大气颗粒物截留下来，通过卡扣固定在旋转件外侧间隔设置的支架上，方便定期更换；抽气泵为体积小、功耗低，无碳刷，噪音小，使用寿命长且无油免维护的微型真空泵，与流量测量和控制装置相配合，以稳定的流量（大气颗粒物切割器的工作点流量）进行抽气，同时可以实时测量并显示气路瞬时流量，计算累计采样体积，通过 PWM 调速器自动保持流量稳定以及特殊情况下自动报警。

2) 其他

超声提取系统的计量泵为体积小、功耗低，无污染，可自吸自锁且易操作易维护的微型蠕动泵，可精准控制每次进入超声池的超纯水体积，进行超声池清洗或超声提取样品；超声波清洗器为功率 120W、超声频率 60 KHz 的小型超声波清洗器，具有定时超声、测温 and 加

热功能，可以自动开关和超声，同时当温度传感器检测到工作环境温度在 0℃ 以下时，自动启动加热及保温功能，防止提取液结冰；超声波清洗器的超声池为开口较大的扁平立方体，方便旋转件外侧的捕集滤膜与提取液接触，且便于散热。超声波清洗器的超声池、提取液储液罐内胆均为 316 不锈钢材质，底部为锥形，防止存水；提取液储液罐、废液罐和液体管路外壁均包裹隔温层，防止工作环境温度在 0℃ 以下时液体结冰。电力输送系统的太阳能电池板，为转换效率高、抗压耐腐蚀，适应温度范围广的环氧树脂封装太阳能滴胶板。

3 创新点与优势

1) 该系统基于在线气体与高时频。驱动件驱动旋转件连续不断旋转，通过控制旋转频率可任意选择采样时间，大气颗粒物被不断捕集到滤膜上，可实现无间隔连续采样，满足高时频监测的要求。

2) 自动化、连续化。旋转件外侧安装 6 个捕集滤膜，通过旋转可连续捕集大气颗粒物并在超声提取后重复利用，滤膜材质为金属纤维烧结网，强度高、耐腐蚀，无需人工频繁更换，满足在线监测的要求。

3) 便携普适。本发明提供的装置及方法结构简单，占用空间小，所需能耗低，适用于各类环境条件下的大气颗粒物中水溶性离子的监测工作。

4 系统调试

选择高强度、耐腐蚀和可重复利用的金属烧结材料作为大气颗粒物捕集滤膜，为保证大气颗粒物中水溶性离子的捕集效率，就捕集滤膜的金属加工工艺开展了一系列测试与验证工作。如图 3 所示，目前常用的金属滤材加工工艺为金属烧结网（图 3(a)）、金属纤维烧结毡（图 3(b)）和金属粉末烧结板（图 3(c)）。本研究以捕集效率和稳定性为依据，通过对比不同加工工艺的金属滤膜捕集的水溶性离子浓度与在线离子色谱和石英滤膜获取的水溶性离子浓度之间的差异，确定可以重复、稳定、高效地捕集不同粒径大气颗粒物的金属滤膜，为基于膜累积采样的大气颗粒物捕集与提取打好基础。选用的三种金属滤膜的参数如表 1 所示。

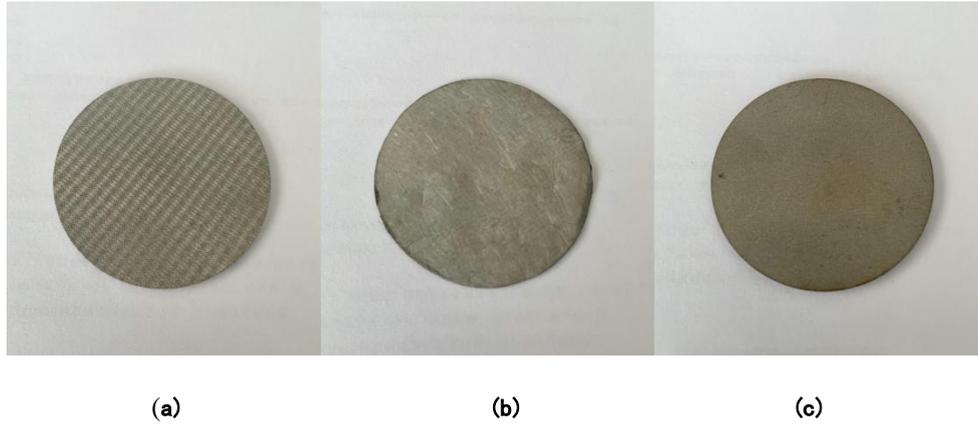


图 3 三种不同加工工艺的金属滤膜

表 1 大气颗粒物捕集滤膜参数

滤膜种类	金属烧结网	金属纤维烧结毡	金属粉末烧结板
尺寸	定制 $\phi 47$ mm 圆形		
材质	316L 不锈钢 (S31603)		
过滤精度/ μm	2		
厚度/mm	1	0.5	1.5
特点	精度相对最低, 压损小, 流量大; 具有整体刚性, 抗压强度高;	精度和压损适中, 流量比较大; 深层过滤, 纳污容量大。	精度相对最高, 压损大, 流量小
	表层过滤, 再生效果好。		

4.1 实验设计

在山东省烟台市中科院烟台海岸带所园区内采样平台 (37.48°N , 121.45°E) 设置在线离子色谱仪, 同时在其 3 m 高的楼顶设置 4 台常规小流量大气 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器同时进行采样, 以捕集到基本相同的大气颗粒物, 进而得到理论上相同的大气颗粒物中水溶性离子浓度。该采样平台周围没有高建筑物遮挡, 且周边有多个居民小区、学校、餐饮店及观海路等交通干线, 采样于 2023 年 9 月 10 日早 9:00 进行, 可以反映一般城市市区常规天气下的 $\text{PM}_{2.5}$ 污染状况。4 台小流量大气 $\text{PM}_{2.5}$ 采样器的其中 1 台采用直径 47 mm 的石英滤膜 (Munktell No.420064) 进行 $\text{PM}_{2.5}$ 的捕集, 剩余 3 台则采用相同的金属滤膜。4 个同时采集的滤膜为 1 组样品, 每组样品采集时间 30 min, 金属滤膜分别为不锈钢烧结网、不锈钢纤维烧结毡和不锈钢粉末烧结板 (如图 3 所示), 连续采集 3 组样品。采样结束后对各滤膜进行相同的超声提取处理 (提取液体积 10 mL, 将滤膜样品浸泡 30 min 后超声提取 20 min), 最后用离子

色谱仪测定 Cl^- 、 NO_3^- 、 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 、 Na^+ 、 K^+ 、 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 8 种水溶性离子浓度，与在线离子色谱仪结果进行对比。

按照公式 (1) ~ (3) 计算金属滤膜不同加工工艺测试的相关指标：

$$\bar{C}_i = \frac{1}{3} \sum_{j=1}^3 C_{ij} \quad (1)$$

式中： \bar{C}_i 为各加工工艺的金属滤膜样品最终测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度的平均值， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ； C_{ij} 为各加工工艺的金属滤膜样品最终测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ ； i 为大气颗粒物中的水溶性离子种类； j 为每次采样过程中金属滤膜样品个数 ($j=1\sim 3$)。

$$RSD = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^3 (C_{ij} - \bar{C}_i)^2}{2}} \times 100\% \quad (2)$$

式中： RSD 为每次采样过程中 3 个金属滤膜样品最终测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度的相对标准偏差，如果超过 10%，则该组金属滤膜样品的采集无效。

$$RE = \frac{|C_0 - \bar{C}_i|}{C_0} \times 100\% \quad (3)$$

式中： RE 为每次采样过程中金属滤膜样品最终测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度的平均值与在线离子色谱仪或石英滤膜样品测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度的相对误差，%； C_0 为每次采样过程中在线离子色谱仪或石英滤膜样品测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度， $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

不同加工工艺的金属滤膜测试结果的精密度和准确度分别用相对标准偏差 RSD 和相对误差 RE 表示，选用精密度和准确度较优的金属滤膜加工工艺。

4.2 测试结果

由于连续采集的 3 组样品的在线离子色谱仪数据相差不大 ($RSD < 10\%$)，将 3 组样品的在线离子色谱仪和石英滤膜测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度分别求平均值，与每组金属滤膜样品的测试结果进行比较。如表 2 所示，在精密度方面，三种金属滤膜样品测得的大气颗粒物中各水溶性离子浓度均满足 $RSD \leq 10\%$ ，其中不锈钢纤维烧结毡精密度最高 ($5\% \pm 3\%$)，不锈钢粉末烧结板 ($6\% \pm 4\%$) 与之接近，不锈钢烧结网最差 ($8\% \pm 2\%$)。准确度方面，不锈钢纤维烧结毡与在线离子色谱仪测试结果相对误差 ($19\% \pm 14\%$) 显著小于不锈钢烧结网 ($32\% \pm 19\%$) 和不锈钢粉末烧结板 ($44\% \pm 18\%$)，同时也小于石英滤膜 ($29\% \pm 14\%$)；三种金属滤膜与石英滤膜测试结果均比较接近。进一步将各滤膜捕集水溶性离子浓度与在线离子色谱仪测试结果进行线性回归，回归曲线如图 4 所示。结果表明，在三种金属滤膜中，

不锈钢纤维烧结毡捕集效率较高，与在线离子色谱仪和石英滤膜测试结果均比较接近，显著优于不锈钢烧结网和不锈钢粉末烧结板。综上，选用不锈钢纤维烧结毡作为本装置的大气颗粒物捕集滤膜材料。

表 2 大气颗粒物捕集滤膜的选用及捕集效率探究实验结果

分析项目	石英滤膜		不锈钢烧结网				不锈钢纤维烧结毡				不锈钢粉末烧结板					
	$C_0/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	$C_i/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	RE	$\bar{C}_i/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	RSD	RE	RE	$\bar{C}_i/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	RSD	RE	RE	$\bar{C}_i/\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	RSD	RE	RE	
Cl ⁻	0.40	0.33	17%	0.48	4%	23%	47%	0.45	7%	14%	37%	0.22	7%	45%	33%	
NO ₃ ⁻	3.28	1.86	43%	1.55	7%	53%	17%	1.99	1%	39%	7%	1.56	1%	52%	16%	
SO ₄ ²⁻	10.1	11.1	10%	9.41	10%	7%	16%	10.9	3%	8%	2%	6.88	4%	32%	38%	
NH ₄ ⁺	2.69	3.30	23%	2.01	4%	26%	39%	2.95	5%	9%	11%	2.18	10%	19%	34%	
Na ⁺	0.85	0.51	40%	0.57	9%	34%	11%	0.60	3%	30%	18%	0.35	0%	59%	31%	
K ⁺	0.39	0.23	40%	0.15	10%	62%	36%	0.39	2%	1%	69%	0.15	10%	62%	35%	
Mg ²⁺	0.23	0.20	13%	0.25	10%	8%	24%	0.32	7%	41%	61%	0.2	9%	13%	0%	
Ca ²⁺	1.11	0.62	44%	0.60	6%	46%	3%	0.98	9%	12%	58%	0.34	4%	69%	45%	
平均值			29%			8%±	32%±	24%±		5%±	19%±	33%±		6%±	44%±	29%±
			±14%			2%	19%	14%		3%	14%	25%		4%	18%	13%

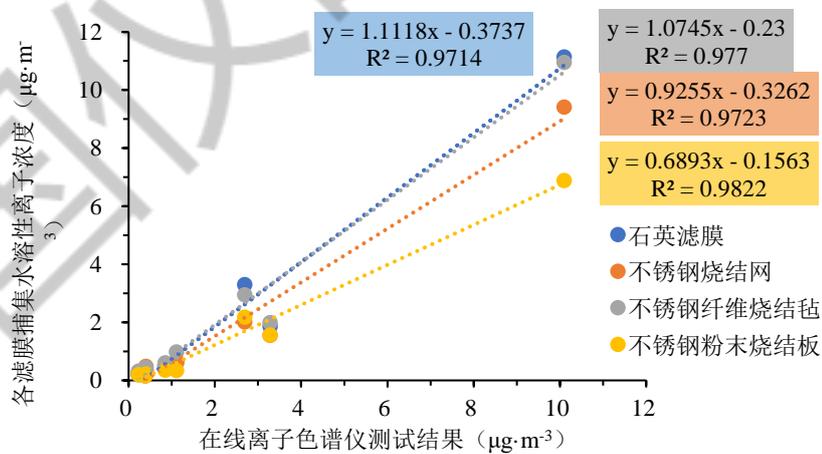


图 4 各滤膜捕集水溶性离子浓度与在线离子色谱仪测试结果对比

5 系统应用

系统搭建与调试成功后，利用该装置于 2023 年 9 月 20 日 9 时~30 日 9 时在山东省烟台市中科院烟台海岸带所园区内采样平台（37.48°N，121.45°E）对大气 PM_{2.5} 中 Cl⁻、NO₃⁻、SO₄²⁻、NH₄⁺、Na⁺、K⁺、Mg²⁺和 Ca²⁺8 种水溶性离子浓度进行了分析测定，结果如图 5 所示。由图可得，PM_{2.5} 中占比较高的二次离子（SNA，即 SO₄²⁻、NO₃⁻和 NH₄⁺）时均浓度变化趋势较为一致，峰值多出现在中午 12 时左右，受到人为活动的强烈影响；同时，在 9 月 21 日、9 月 24 日和 9 月 29 日出现极大值。

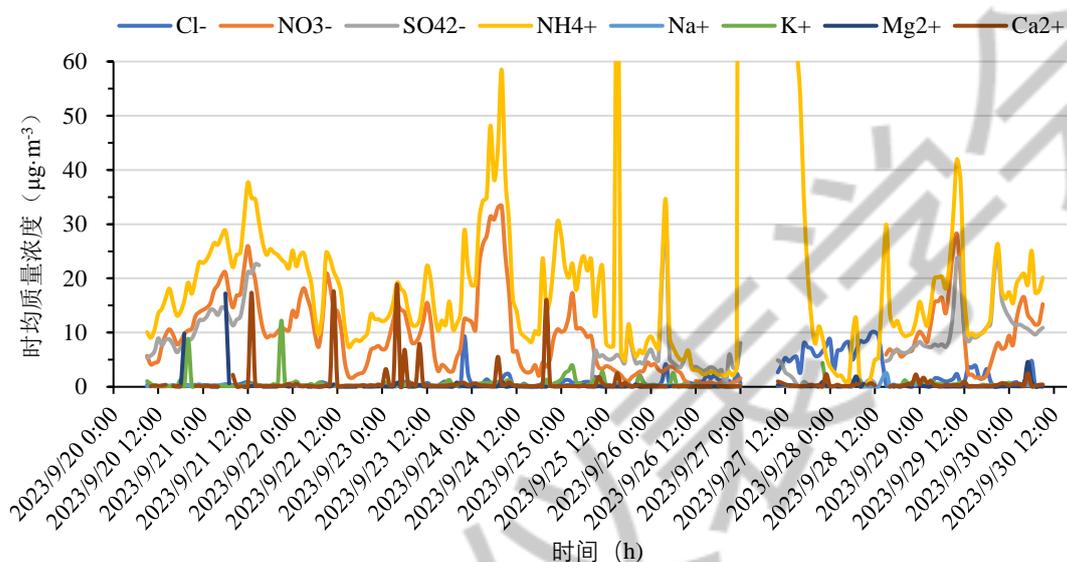


图 5 2023 年 9 月 20 日 9 时~30 日 9 时 PM_{2.5} 中水溶性离子浓度测试结果

进一步结合 PM_{2.5} 质量浓度数据对其进行相关性分析，结果如图 6 所示。热图中矩形左下角部分标注的数字为 Spearman 相关系数 R^2 ，并同时以颜色深浅和圆形面积大小在右上角部分展示；*则代表显著性。PM_{2.5} 与除 Ca²⁺以外的其他 8 种离子均存在显著相关性，其中 NO₃⁻、NH₄⁺和 SO₄²⁻ 3 种离子和 PM_{2.5} 的相关性较强，相关系数 R^2 分别为 0.939、0.906 和 0.834，说明 SNA 对于气溶胶的形成有显著影响。SNA 间 NH₄⁺与 NO₃⁻的相关性最强 ($R^2=0.917$)，NH₄⁺与 SO₄²⁻ ($R^2=0.798$)、NO₃⁻与 SO₄²⁻ ($R^2=0.778$) 的相关性接近。一次离子中，Cl⁻、Na⁺、Mg²⁺、K⁺和 Na⁺、Mg²⁺、Ca²⁺间均两两相关，前者主要受到海盐源和生物质燃烧源的影响，后者则一般来源于建筑灰尘、公路扬尘及沙尘传输等 [2, 8, 9]。

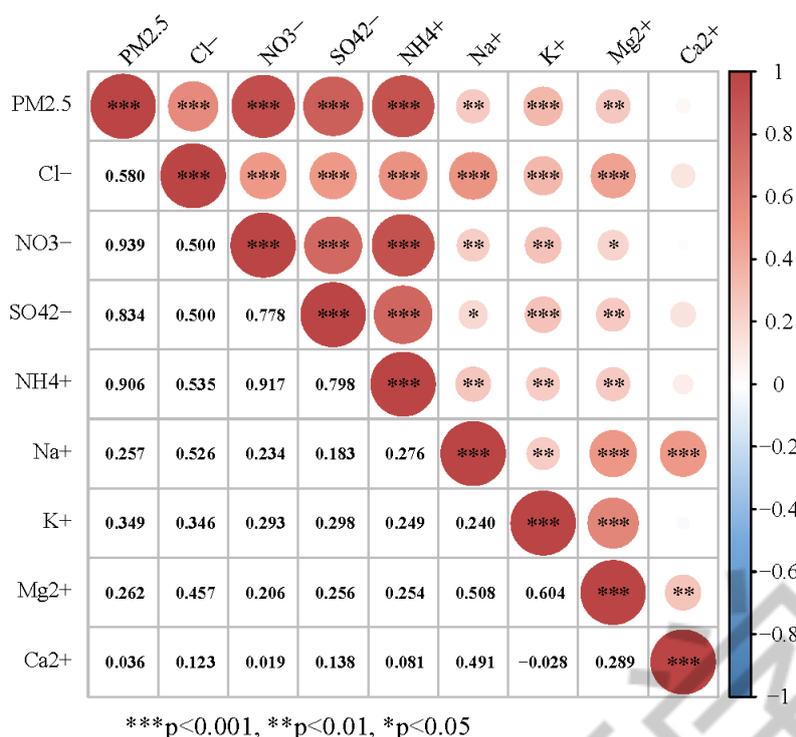


图6 2023年9月20日9时~30日9时PM2.5中水溶性离子浓度相关性分析

参考文献:

- [1]Zhang Y, Chen Y, Jiang N, *et al.* Chemical-composition characteristics of PM₁ and PM_{2.5} and effects on pH and light-extinction coefficients under different pollution levels in Zhengzhou, China [J]. *Journal of Cleaner Production*, 2023, 409: 137274.
- [2]朱淑贞, 佟洁, 鲍丰, 等. 廊坊市秋冬季大气细颗粒物污染特征及来源解析[J]. *环境科学*, 2023, 44(01): 20-29.
- [3]Usmani Raja Sher A, Anum S, Abdullahi Akibu M, *et al.* Air pollution and its health impacts in Malaysia: A review [J]. *Air Quality, Atmosphere, & Health*, 2020, 13(9): 1093-1118.
- [4]刘桓嘉, 李岚清, 李焕莉, 等. 新乡市大气PM_{2.5}中水溶性离子的污染特征、来源解析及气象影响分析[J]. *环境科学*, 2023: 1-22.
- [5]任娇, 赵荣荣, 王铭, 等. 太原市冬季不同污染程度下PM_{2.5}的化学组成、消光特征及氧化潜势[J]. *环境科学*, 2022, 43(05): 2317-2328.

- [6]Fan M-Y, Zhang Y-L, Lin Y-C, *et al.* Changes of Emission Sources to Nitrate Aerosols in Beijing After the Clean Air Actions: Evidence From Dual Isotope Compositions [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2020, 125(12): e2019JD031998.
- [7]Liu J, Zhang T, Ding X, *et al.* A clear north-to-south spatial gradient of chloride in marine aerosol in Chinese seas under the influence of East Asian Winter Monsoon [J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 832: 154929.
- [8]潘成珂, 黄韬, 高宏, 等. 张掖市城区大气细颗粒物PM_{2.5}的化学组成及来源解析[J]. *环境科学*, 2022, 43(12): 5367-5375.
- [9]Zhang G, Ding C, Jiang X, *et al.* Chemical compositions and sources contribution of atmospheric particles at a typical steel industrial urban site [J]. *Scientific Reports*, 2020, 10(1).