



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 114166920 B

(45) 授权公告日 2023.09.01

(21) 申请号 202010838171.7

(22) 申请日 2020.08.19

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 114166920 A

(43) 申请公布日 2022.03.11

(73) 专利权人 香港理工大学深圳研究院
地址 518057 广东省深圳市南山区高新园
南区粤兴一道18号香港理工大学产学
研大楼205室

(72) 发明人 汪维昊 彭翔 王韬

(74) 专利代理机构 深圳中一专利商标事务所
44237

专利代理师 高星

(51) Int. Cl.

G01N 27/62 (2021.01)

(56) 对比文件

CN 106769929 A, 2017.05.31

CN 206920410 U, 2018.01.23

CN 107228923 A, 2017.10.03

CN 109001364 A, 2018.12.14

WO 2015199870 A1, 2015.12.30

JP 2020016468 A, 2020.01.30

Xia Men et al..Significant
production of ClNO₂ and possible source
of Cl-2 from N₂O₅ uptake at a suburban
site in eastern China.AMOSPHERIC
CHEMISTRY AND PHYSICS.2020,全文.

审查员 张耀天

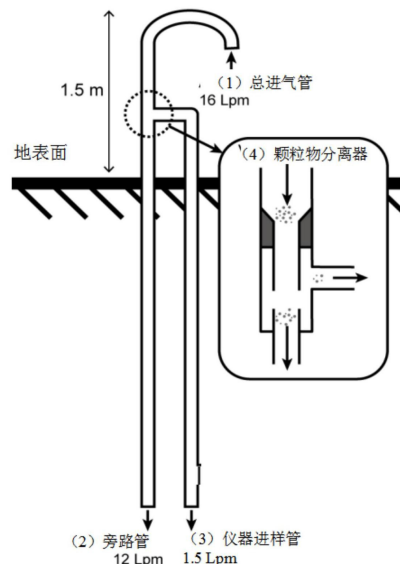
权利要求书2页 说明书13页 附图5页

(54) 发明名称

环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法及系统

(57) 摘要

本发明提供了一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法。通过以碘离子为试剂离子的化学电离质谱仪技术,直接采样快速进行测定,响应时间迅速,可以有效且准确地观测短时间内气态亚硝酸的变化,为更好地分析大气氧化性及污染成因提供基础;该检测方法能够对低浓度的气态亚硝酸进行测定,检出限为几十ppt级别,保证具有较高的灵敏度;该检测过程中不需要依赖于吸收溶液,操作简单、使用安全,该方法检测速度快、检测灵敏度高、检测干扰小,为更好地分析大气氧化性及污染成因提供基础。



1. 一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,包括如下步骤:

确定仪器灵敏度及背景信号:确定真空反应室的压强,通过N组不同相对湿度的零气将HONO标准气体进行稀释,得到N组不同相对湿度下的HONO标准气体,且N大于等于5;分别检测所述N组不同相对湿度的HONO气体的灵敏度和背景信号,根据所述N组不同相对湿度与所述灵敏度绘制HONO气体灵敏度的标准曲线,获取HONO气体灵敏度的方程,根据所述N组不同相对湿度与所述背景信号绘制HONO气体背景信号的标准曲线,获取HONO气体背景信号的方程;

采集大气样品:采集环境大气样品并测定所述环境大气样品的相对湿度,采用所述HONO气体灵敏度的方程计算得到环境大气样品的灵敏度,利用所述HONO气体背景信号的方程计算得到环境大气样品的背景信号;

计算HONO浓度:向真空反应室提供碘离子,控制所述环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量,将所述环境大气样品与所述碘离子进行反应得到反应物,测定所述反应物中IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度,I⁻试剂离子、IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度以及背景信号;根据气态亚硝酸浓度的计算公式计算得到所述环境大气中气态亚硝酸的浓度。

2. 根据权利要求1所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,所述气态亚硝酸浓度的计算公式为:

$$HONO浓度 = \frac{(SIG_{174/127} - BKG_{环境大气样品}) - 1.2\%(SIG_{173/127} - BKG_{173/127})}{SENS_{环境大气样品}};$$

其中,SIG_{174/127}为所述IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度与所述I⁻试剂离子的质谱信号强度的比值;BKG_{环境大气样品}为所述环境大气样品的背景信号;SIG_{173/127}为所述IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度与所述I⁻试剂离子的质谱信号强度的比值;BKG_{173/127}为所述IHCOOH⁻干扰离子的背景信号与所述I⁻试剂离子的背景信号的比值;SENS_{环境大气样品}为所述环境大气样品的灵敏度;1.2%(SIG_{173/127} - BKG_{173/127})为甲酸中的¹³C同位素比例的信号强度。

3. 根据权利要求1所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,提供碘离子的步骤中,在离子源中采用α放射源对甲基碘和氮气的混合气体进行电离处理得到碘离子;其中,所述α放射源选自²¹⁰Po、²²⁶Ra、²²⁸Th、²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴¹Am的任意一种。

4. 根据权利要求3所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,所述甲基碘的流量为1~10sccm,且所述甲基碘的浓度为3000~4000ppm;和/或,所述氮气的流量为100~1000sccm,且所述氮气的纯度≥99.99%。

5. 根据权利要求1~4任一所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,确定真空反应室的压强的步骤中,所述真空反应室的压强为20~80torr;和/或,

控制所述环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量的步骤中,所述环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量为0.5~2.0slpm。

6. 根据权利要求1~4任一所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,将所述环境大气样品与所述碘离子进行反应得到反应物的步骤中,所述反应步骤于真空反应室中进行,其中,所述真空反应室的材质为304不锈钢,且所述真空反应室的形状为圆柱形。

7. 根据权利要求6所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,所述真空反应室的长度为3~10cm,内径为4~8cm。

8. 根据权利要求1~4任一所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,其特征在于,

将所述环境大气样品与所述碘离子进行反应得到反应物的步骤中,采用化学电离化系统进行反应;和/或,

测定所述反应物中 IHONO^- 聚合离子的质谱信号强度, I^- 试剂离子、 IHC00H^- 干扰离子的质谱信号强度以及背景信号的步骤中,采用四极杆质谱系统进行测定。

9. 一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统,其特征在于,所述测量系统包括标定系统、采样系统、化学电离化系统以及四极杆质谱系统,所述标定系统与所述化学电离化系统连接,所述采样系统与所述化学电离化系统连接,所述化学电离化系统与所述四极杆质谱系统连接;

其中,标定系统包括零气发生器、酸洗涤器、HONO发生器、湿度控制器、湿度传感器、采样管和旁路管,零气发生器与HONO发生器连接,酸洗涤器与HONO发生器连接,HONO发生器与采样管连接,湿度控制器与HONO发生器并联连接,湿度传感器一端连接于HONO发生器与采样管之间,另一端与旁路管连接,采样管的输出端与化学电离化系统的真空反应室连接;

采样系统包括总进气管、颗粒物分离器、旁路管和仪器进气管,总进气管通过颗粒物分离器与旁路管、仪器进气管连接,仪器进气管与化学电离化系统的真空反应室连接;

化学电离化系统包括离子源和真空反应室,离子源与真空反应室连接,真空反应室与四极杆质谱系统的碰撞解离室连接;

四极杆质谱系统包括碰撞解离室、四极杆质谱过滤室和离子检测器,碰撞解离室与四极杆质谱过滤室连接,四极杆质谱过滤室与离子检测器连接。

10. 根据权利要求9所述的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统,其特征在于,所述采样系统中,总进气管、旁路管、仪器进气管的材料选自特氟龙材料。

环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法及系统

技术领域

[0001] 本发明涉及分析检测领域,尤其涉及一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法及系统。

背景技术

[0002] 气态亚硝酸(HONO)是大气环境中经典氧化剂氢氧自由基(OH·)的重要来源,可以直接影响大气氧化能力,进一步控制二次污染物的形成比如灰霾、臭氧等,因此成为大气化学和大气污染成因研究中的重要物质。在大气中,虽然气态亚硝酸(HONO)的浓度通常非常低,在0.1~10ppb之间,但是其具有非常高的化学活性。在白天,HONO的大气寿命仅为30分钟至2小时,在光照条件下HONO可快速光解并产生OH·自由基和一氧化氮(NO)。并且这一光解在污染地区尤为重要,最近的科学研究表明,在污染地区HONO的光解对OH·自由基的贡献可高达80%。OH·自由基是大气中重要的经典氧化剂,是大气化学和空气质量研究中的核心物质,它能氧化挥发性有机化合物(VOCs)、一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、二氧化硫(SO₂)等,进而影响多种污染物的产生,包括二次气溶胶,臭氧(O₃)以及二氧化碳(CO₂)。但是由于OH·自由基的活性强,浓度低,寿命短等特点,使得对其进行直接测量十分困难,因此测量OH·自由基的前体物(主要是HONO,O₃和醛类化合物)是分析OH·自由基浓度,进行大气氧化性研究和大气污染物成因分析的重要手段。

[0003] 目前,气态亚硝酸的来源较为复杂。已知的来源认知包括机动车直接排放,二氧化氮(NO₂)的非均相转化,土壤释放和硝酸盐光解等来源,来源情况较复杂,不利于进行一一分析。然而,最近的一些研究也表明,在白天发现有未知的HONO的来源,并且HONO在大气中生成的机理研究并未得到清晰的认识,因此需要能实验快速精准测量HONO的仪器与方法去进一步探究HONO的来源,化学机理及其在大气中的影响。

[0004] 目前,测定大气HONO浓度的方法有很多种,主要包括光谱法和湿化学方法等。其中光谱法是测定HONO浓度的经典方法,但是光谱仪的检测限一般较高,一般来说在数百ppt左右,且在外场实验中仪器稳定性较差,不利于对含量较低的大气HONO浓度进行分析,因此光谱仪一般适用于实验室研究。而湿化学方法的特点是检测限较低,并且其中商业化非常成功的一台仪器为德国QUMA公司的长光程吸收光谱(LOPAP),该仪器基于双通道采样和长光程吸收比色测定,可有效消除干扰并达成较低检测限(10ppt左右)。但是由于HONO经吸收液吸收后需要经过较长的液路通道才能进行测量,所以仪器的响应时间较长(数分钟),通常大气测量使用的时间分辨率为十分钟,测定时间长。此外,LOPAP仪器售价昂贵、维护繁琐、容易因液体泄漏发生故障,影响设备安全和广泛使用。

发明内容

[0005] 本发明的目的在于提供一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法及系统,旨在解决现有技术中,对环境大气中低浓度的气态亚硝酸的测量方法响应速度慢、灵敏度差且操作复杂的问题。

[0006] 为实现上述发明目的,本发明采用的技术方案如下:

[0007] 第一方面,本申请提供一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,包括如下步骤:

[0008] 确定仪器灵敏度及背景信号:确定真空反应室的压强,通过N组不同相对湿度的零气将HONO标准气体进行稀释,得到N组不同相对湿度下的HONO标准气体,且N大于等于5;分别检测所述N组不同相对湿度的HONO气体的灵敏度和背景信号,根据所述N组不同相对湿度与所述灵敏度绘制HONO气体灵敏度的标准曲线,获取HONO气体灵敏度的方程,根据所述N组不同相对湿度与所述背景信号绘制HONO气体背景信号的标准曲线,获取HONO气体背景信号的方程;

[0009] 采集大气样品:采集环境大气样品并测定所述环境大气样品的相对湿度,采用所述HONO气体灵敏度的方程计算得到环境大气样品的灵敏度,利用所述HONO气体背景信号的方程计算得到环境大气样品的背景信号;

[0010] 计算HONO浓度:向真空反应室提供碘离子,控制所述环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量,将所述环境大气样品与所述碘离子进行反应得到反应物,测定所述反应物中 IHONO^- 聚合离子的质谱信号强度, I^- 试剂离子、 IHCOOH^- 干扰离子的质谱信号强度以及背景信号;根据气态亚硝酸浓度的计算公式计算得到所述环境大气中气态亚硝酸的浓度。

[0011] 第二方面,本申请提供一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统,所述测量系统包括标定系统、采样系统、化学电离化系统以及四极杆质谱系统,所述标定系统与所述化学电离化系统连接,所述采样系统与所述化学电离化系统连接,所述化学电离化系统与所述四极杆质谱系统连接;

[0012] 其中,标定系统包括零气发生器、酸洗涤器、HONO发生器、湿度控制器、湿度传感器、采样管和旁路管,零气发生器与HONO发生器连接,酸洗涤器与HONO发生器连接,HONO发生器与采样管连接,湿度控制器与HONO发生器并联连接,湿度传感器一端连接于HONO发生器与采样管之间,另一端与旁路管连接,采样管的输出端与化学电离化系统的真空反应室连接;

[0013] 采样系统包括总进气管、颗粒物分离器、旁路管和仪器进气管,总进气管通过颗粒物分离器与旁路管、仪器进气管连接,仪器进气管与化学电离化系统的真空反应室连接;

[0014] 化学电离化系统包括离子源和真空反应室,离子源与真空反应室连接,真空反应室与四极杆质谱系统的碰撞解离室连接;

[0015] 四极杆质谱系统包括碰撞解离室和四极杆质谱过滤室和离子检测器,碰撞解离室与四极杆质谱过滤室连接,四极杆质谱过滤室与离子检测器连接。

[0016] 本申请第一方面提供的一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法中,采用碘离子作为反应试剂,由于碘离子与水的反应活性很强,环境中的湿度会影响反应的灵敏度,因此在分析样品之前,通过在一定真空反应室的压强条件下,利用HONO发生器产生的HONO标准气体对仪器灵敏度进行标定,针对不同相对湿度稀释得到的HONO气体的灵敏度和背景信号进行标定,且N大于等于5,确保有一定数量的不同湿度的样品能够绘制“相对湿度-HONO气体灵敏度”以及“相对湿度-HONO气体背景信号”的标准曲线,以进行后续的采样分析。

[0017] 其次,直接采集环境大气样品进行分析,无需对环境大气样品进行预处理或浓缩,

保证能够检测到低浓度的HONO气体;将待测的环境大气样品与碘离子进行反应,与待测的环境大气样品中HONO气体发生加成反应,形成IHONO⁻聚合离子,再测定所述反应物中IHONO⁻聚合离子以及各杂质离子的质谱信号强度等信息,进一步计算即可得到HONO的浓度。

[0018] 上述测试方法通过直接采样并利用化学离子化质谱的方法,快速进行测定,响应时间迅速,可以有效且准确地观测短时间内气态亚硝酸的变化,该检测方法能够对低浓度的气态亚硝酸进行测定,检出限为几十ppt级别,保证具有较高的灵敏度;该检测过程中不同于传统的湿化学法,不需要依赖于吸收溶液,操作简单、使用安全,该方法检测速度快、检测灵敏度高、检测干扰小,为更好地分析大气氧化性及污染成因提供基础。

[0019] 本申请第二方面提供的一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统,所述测量系统包括标定系统、采样系统、化学电离化系统以及四极杆质谱系统,采用所述测量系统对环境大气中气态亚硝酸浓度的进行测定,检测速度快、灵敏度高、干扰小,且整个测量系统中没有需要经常更换的耗材,设计上无需担心溶液泄露对电子设备的可能危害,操作简单方便,可以实现运维工作量小,使用安全,有利于广泛运用于户外环境大气的HONO测量。

附图说明

[0020] 为了更清楚地说明本申请实施例中的技术方案,下面将对实施例或现有技术描述中所需要使用的附图作简单地介绍,显而易见地,下面描述中的附图仅仅是本申请的一些实施例,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他的附图。

[0021] 图1是本发明实施例提供的环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统的示意图。

[0022] 图2是本发明实施例提供的标定系统的示意图。

[0023] 图3是本发明实施例提供的采样系统的示意图。

[0024] 图4是本发明实施例提供的化学电离化系统的示意图。

[0025] 图5是本发明实施例提供的四极杆质谱系统的示意图。

[0026] 图6是本发明实施例提供的不同相对湿度与灵敏度绘制HONO气体灵敏度的标准曲线。

[0027] 图7是本发明实施例提供的不同相对湿度与背景信号绘制HONO气体背景信号的标准曲线。

[0028] 图8是本发明实施例2提供的对环境大气测量结果的各离子质谱信号图。

[0029] 图9是本发明实施例4提供的HONO气体的响应时间测量结果。

[0030] 图10是本发明对比例1提供的实施例2(CIMS)的测量结果与对比例1(LOPAP仪器)对HONO气体的测量结果。

具体实施方式

[0031] 为使本发明实施例的目的、技术方案和技术效果更加清楚,下面将对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述,显然,所描述的实施例是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。结合本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有作出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

[0032] 在本发明的描述中,需要理解的是,术语“第一”、“第二”仅用于描述目的,而不能

理解为指示或暗示相对重要性或者隐含指明所指示的技术特征的数量。由此,限定有“第一”、“第二”的特征可以明示或者隐含地包括一个或者更多个该特征。在本发明的描述中,“多个”的含义是两个或两个以上,除非另有明确具体的限定。

[0033] 本发明实例提供一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量方法,包括如下步骤:

[0034] S01. 确定仪器灵敏度及背景信号:确定真空反应室的压强,通过N组不同相对湿度的零气将HONO标准气体进行稀释,得到N组不同相对湿度下的HONO标准气体,且N大于等于5;分别检测N组不同相对湿度的HONO气体的灵敏度和背景信号,根据N组不同相对湿度与灵敏度绘制HONO气体灵敏度的标准曲线,获取HONO气体灵敏度的方程,根据N组不同相对湿度与背景信号绘制HONO气体背景信号的标准曲线,获取HONO气体背景信号的方程;

[0035] S02. 采集大气样品:采集环境大气样品并测定环境大气样品的相对湿度,采用HONO气体灵敏度的方程计算得到环境大气样品的灵敏度,利用HONO气体背景信号的方程计算得到环境大气样品的背景信号;

[0036] S03. 计算HONO浓度:向真空反应室提供碘离子,控制环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量,将环境大气样品与碘离子进行反应得到反应物,测定反应物中 IHONO^- 聚合离子的质谱信号强度, I^- 试剂离子、 IHCOOH^- 干扰离子的质谱信号强度以及背景信号;根据气态亚硝酸浓度的计算公式计算得到环境大气中气态亚硝酸的浓度。

[0037] 本发明的环境大气中气态亚硝酸浓度的测试方法,通过直接采样并利用化学离子化质谱的方法,快速进行测定,响应时间迅速,可以有效且准确地观测短时间内气态亚硝酸的变化,为更好地分析大气氧化性及污染成因提供基础;该检测方法能够对低浓度的气态亚硝酸进行测定,检出限为几十ppt级别,保证具有较高的灵敏度;该检测过程中不同于传统的湿化学法,不需要依赖于吸收溶液,操作简单、使用安全,该方法检测速度快、检测灵敏度高、检测干扰小,为更好地分析大气氧化性及污染成因提供基础。

[0038] 具体的,在上述步骤S01中,该步骤为确定仪器灵敏度及背景信号。确定真空反应室的压强,通过N组不同相对湿度的零气将HONO标准气体进行稀释,得到N组不同相对湿度下的HONO标准气体,且N大于等于5;分别检测N组不同相对湿度的HONO气体的灵敏度和背景信号,根据N组不同相对湿度与灵敏度绘制HONO气体灵敏度的标准曲线,获取HONO气体灵敏度的方程,根据N组不同相对湿度与背景信号绘制HONO气体背景信号的标准曲线,获取HONO气体背景信号的方程,本发明的测试方法中,采用碘离子作为反应试剂,由于碘离子与水的反应活性很强,环境中的湿度会影响反应的灵敏度,因此在分析样品之前,通过在一定真空反应室压强条件下,针对不同相对湿度稀释得到的HONO气体的灵敏度和背景信号进行分析,且N大于等于5,确保有一定数量的不同湿度的样品能够绘制“相对湿度-HONO气体灵敏度”以及“相对湿度-HONO气体背景信号”的标准曲线,以进行后续的实验分析。

[0039] 具体的,由于体系中真空反应室的压强与检测灵敏度有一定的影响,在不同真空反应室的压强体系下,灵敏度会有不同,故确定真空反应室的压强为一定条件下进行试验,且保证该真空反应室的压强数值与后续采样过程中真空反应室压强大小一致,以方便后续计算环境大气样品的灵敏度以及环境大气样品的背景信号。

[0040] 优选的,确定真空反应室的压强的步骤中,真空反应室的压强为20~80torr。在本发明具体实施例中,控制压强为62torr。进一步的,当压强为62torr时,可同时有效地监测其他重要大气氧化剂的前体物包括 NO_3 自由基前体物 N_2O_5 、Cl自由基前体物(ClNO_2 、 Cl_2 和

BrCl) 和Br自由基前体物(Br₂和HOBr)等多种污染物,大大提高了应用范围。

[0041] 优选的,相对湿度为20%~80%。在上述湿度条件下,能够分析得到不同相对湿度对检测HONO气体的影响。其中,相对湿度是指空气中水汽压与相同温度下饱和水汽压的百分比。

[0042] 优选的,在确定的压强条件下,采用标定系统对不同相对湿度对检测HONO气体的影响进行分析。

[0043] 优选的,如附图2所示,标定系统包括零气发生器(1)、酸洗涤器(2)、HONO发生器(3)、湿度控制器(4)、湿度传感器(5)、采样管(6)和标定旁路管(7)。零气发生器与HONO发生器连接,酸洗涤器与HONO发生器连接,HONO发生器与采样管连接,湿度控制器与HONO发生器并联连接,湿度传感器一端连接于HONO发生器与采样管之间,另一端与旁路管连接,采样管的输出端与化学电离化系统的真空反应室连接。

[0044] 在一些实施例中,零气发生器选自Thermo公司生产的Model 111型号,产生的零气需要再经过含有由覆盖有碳酸钠的玻璃纤维的酸性气体吸收盒进一步除掉微量的HONO气体。

[0045] 在一些实施例中,HONO发生器是由德国QUMA公司所生产,HONO发生器包括螺旋管反应器和冷却循环水。

[0046] 在一些实施例中,湿度控制器为调节零气的湿度,进一步控制不同相对湿度对检测HONO气体的影响。

[0047] 在一些实施例中,酸洗涤器的目的是提供稀硫酸和亚硝酸混合溶液,以制备得到亚硝酸气体。

[0048] 在一些实施例中,湿度传感器是用于测量通入的HONO标准气体的湿度。

[0049] 其中,采样管的输出端与化学电离系统的真空反应室连接,将HONO标准气体通入化学电离系统进行分析。

[0050] 在一些实施例中,采用标定系统进行气体标定的过程中,酸洗涤器中的稀硫酸(1M)溶液和亚硝酸溶液通过蠕动泵按固定流速泵入HONO发生器的螺旋管反应器中,在混合后反应产生亚硝酸,经由零气发生器提供的2L/min的零气吹出;采用湿度控制器进行调节,零气发生器提供的总流量为8L/min的稀释零气,分别经过两路,一路经过水泡器加湿,另一路则未加湿,利用湿度传感器检测载有亚硝酸气体的零气湿度,将其与HONO发生器产生的2L/min亚硝酸气体混合得到混合气体后由采样管通入四极杆质谱系统进行分析不同湿度下的HONO气体的灵敏度情况。

[0051] 在本发明优选实施例中,提供标定系统将HONO气体通过N组不同相对湿度的环境进行稀释得到N组不同相对湿度的HONO气体,分别检测N组不同相对湿度的HONO气体的灵敏度和背景信号。进一步的,采用化学电离化系统对将不同相对湿度的HONO气体进行灵敏度和背景信号的检测。

[0052] 具体的,根据N组不同相对湿度与灵敏度绘制HONO气体灵敏度的标准曲线,获取HONO气体灵敏度的方程,根据N组不同相对湿度与背景信号绘制HONO气体背景信号的标准曲线,获取HONO气体背景信号的方程。其中,由于空气中的水分子与IHONO⁻离子发生可逆反应,如下反应式所示: $\text{IHONO}^- + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{IH}_2\text{O}^- + \text{HONO}$,因此,仪器对HONO的测量的灵敏度和背景信号会随着相对湿度(RH)的增加而减少,根据N组不同相对湿度与灵敏度和背景信

号绘制HONO气体灵敏度的标准曲线为指数衰减曲线。由于反应过程中的压强会同时影响 I^- 与HONO的反应速度,以及 $I\text{HONO}^-$ 与 H_2O 的反应速率,因此伴随着反应过程中气压的减少,灵敏度和背景信号会随之降低,但受RH的影响会变缓。

[0053] 在上述步骤S02中,该步骤为采集大气样品。采集环境大气样品并测定环境大气样品的相对湿度,优选的,对采集得到的环境大气样品进行除气溶胶颗粒,减少大气中气溶胶颗粒在采样管路的累积从而对HONO的测量产生干扰,保证能够检测到低浓度的HONO气体,该检测方法能够对低浓度的气态亚硝酸进行测定,检出限为几十ppt级别,保证具有较高的灵敏度以及较少的干扰。

[0054] 优选的,如图3所示,采样系统包括总进气管(1)、颗粒物分离器(4)、旁路管(2)和仪器进样管(3)。总进气管通过颗粒物分离器与旁路管、仪器进气管连接,仪器进气管与化学电离化系统连接;当气体由进气口进入系统之后,通过总进样管到达颗粒物分离器,将气体中气溶胶颗粒去除,使气溶胶颗粒由旁路口除去;将除气溶胶颗粒后的气体通过仪器进样管引出至化学电离化系统中进行后续分析。

[0055] 优选的,采样系统的材料选自特氟龙材料,提供由特氟龙材料制备得到的采样系统进行采集环境大气样品,搭配颗粒物分离器以去除环境大气样品的气溶胶颗粒;采用采样系统进行样品采集以及气溶胶颗粒去除,能够减少气溶胶颗粒在采样管壁上的沉积,从而避免管路非均相反应引起的管路干扰。

[0056] 优选的,采用采样系统采集环境大气样品的步骤中,使环境大气样品由进气口进入,通过颗粒物分离器,采用流量为 $12\sim 15\text{ lpm}$ 的气流从旁路管除去环境大气样品的气溶胶颗粒,采用流量为 $1.5\sim 2.5\text{ lpm}$ 的气流从大气样品收集管收集含有HONO的环境大气样品。在上述条件下,采用包括颗粒物分离器的采样系统,同时利用大流量的气流,可保证将大气样品中的大气溶胶颗粒从旁路口出去,再采用小流量的气流,将除气溶胶颗粒得到的含有HONO的环境大气样品进行收集并进行仪器检测,保证样品免受气溶胶颗粒的非均相反应干扰,有利于对低浓度的HONO气体进行检测。

[0057] 优选的,采用外接湿度检测仪测定环境大气样品的相对湿度,通过测定环境大气样品的相对湿度,进而将测得的相对湿度数值采用HONO气体灵敏度的方程计算得到环境大气样品的灵敏度,采用HONO气体背景信号的方程计算得到环境大气样品的背景信号,以便进行后续试验。

[0058] 在上述步骤S03中,该步骤为计算HONO浓度。向真空反应室提供碘离子;优选的,提供碘离子的步骤中,在离子源中采用 α 放射源对甲基碘和氮气的混合气体进行电离处理得到碘离子,其中, α 放射源选自 ^{210}Po 、 ^{226}Ra 、 ^{228}Th 、 ^{238}Pu 、 ^{239}Pu 、 ^{241}Am 的任意一种。

[0059] 优选的,如附图4,化学电离化系统包括离子源和真空反应室。离子源与真空反应室连接,真空反应室与四极杆质谱系统的碰撞解离室连接。

[0060] 在一些实施例中,化学电离化系统选自化学电离化质谱仪。在一些实施例中,化学电离化质谱仪选自由美国佐治亚洲THS Instruments LLC研究所制备得到的。

[0061] 在一些实施例中,在化学电离化系统中,采用 α 放射源快速电离得到碘离子,将待测的环境大气样品与碘离子进行反应,由于碘离子具有较强的电子亲和性,与待测的环境大气样品中HONO气体发生加成反应,加成反应的反应式如下: $I^- + \text{HONO} + \text{M} = \text{IHONO}^- + \text{M}$,反应形成 IHONO^- 聚合离子,该检测方法由于快速释放碘离子,与样品快速反应进行测定,响应时间

迅速,可以有效且准确地观测短时间内气态亚硝酸的变化。

[0062] 优选的,选择甲基碘(CH₃I)进行电离得到碘离子,与待测的环境大气样品中HONO气体发生加成反应,形成IHONO⁻聚合离子,有利于对HONO气体的浓度进行测定,采用碘离子作为反应离子。在本发明优选实施例中,采用甲基碘与氮气进行混合制备得到甲基碘/氮气钢瓶气进行使用。

[0063] 优选的,甲基碘的流量为1~10sccm,且甲基碘的浓度为3000~4000ppm。控制甲基碘的流量和浓度,能够保证后续电离得到适当浓度的碘离子。若甲基碘的流量或浓度过低,采用α放射源进行电离处理的过程中,无法迅速产生碘离子,影响检测的响应时间,导致检测时间较长;若甲基碘的流量或浓度过高,由于甲基碘在室温条件下为液态,易残留于管壁内部,影响检测的灵敏度。

[0064] 优选的,提供氮气与甲基碘进行混合,混合的目的是为了调整甲基碘的浓度,使电离效果更好。优选的,氮气的流量为100~1000sccm,且氮气的纯度≥99.99%,控制氮气的流量较大,与甲基碘混合,可进一步调整甲基碘的浓度,有利于后续快速电离得到碘离子;选用纯度为99.99%的高纯氮的目的为减少O₂⁻离子的产生,进而对避免干扰。

[0065] 优选的,采用α放射源对混合气体进行电离处理得到碘离子,α放射源是一种发射α粒子的核素所制成的,以发射α粒子为主要特征的放射源。优选的,α放射源选自²¹⁰Po、²²⁶Ra、²²⁸Th、²³⁸Pu、²³⁹Pu、²⁴¹Am的任意一种,选择任意一种α放射源进行试验,均可快速电离得到碘离子。在本发明优选实施例中,选择²¹⁰Po进行试验。

[0066] 进一步,控制环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量,由于采样得到的真空反应室压强和流量较大,在真空反应室中与碘离子进行反应的过程中,若压强和流量过大,会导致碘离子迅速被中和,不能确保碘离子仅与HONO气体反应,不能保证反应物中仅包括IHONO⁻聚合离子,会形成其他的反应杂质,影响测定的灵敏度。在一些实施例中,通过限流孔控制环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量。

[0067] 优选的,控制环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量的步骤中,环境大气样品经过采样管路进入真空反应室的流量为0.5~2.0slpm,控制环境大气样品的压强、流量较小,确保与碘离子的反应完全,使产物中仅生成IHONO⁻聚合离子,有利于后续测定,保证具有较高的灵敏度。

[0068] 具体的,将环境大气样品与碘离子进行反应得到反应物,与环境大气样品中HONO气体发生加成反应,加成反应的反应式如下:I⁻+HONO+M=IHONO⁻+M,反应形成IHONO⁻聚合离子。

[0069] 优选的,将环境大气样品与碘离子进行反应得到反应物的步骤中,采用化学电离化系统进行反应。进一步优选的,将环境大气样品与碘离子进行反应得到反应物的步骤中,反应步骤于化学电离化系统的真空反应室中进行,其中,真空反应室的材质为304不锈钢,且真空反应室的形状为圆柱形。在一些实施例中,选择304不锈钢材料的真空反应室进行反应,由于304不锈钢材料具有良好的耐蚀性、耐热性,低温强度和机械特性,冲压、弯曲等热加工性好,无热处理硬化现象,因此选用304不锈钢材质制备得到的真空反应室,能够提高保证反应过程无杂质掺杂,提高了反应的准确度;同时也保证该反应室耐用,能够重复使用。在另一些实施例中,真空反应室的形状为圆柱形,采用圆柱形的反应式,有利于气体流通,提高响应时间,减少气体与管壁的接触,保证反应速率。

[0070] 进一步优选的,真空反应室的长度为3~10cm,内径为4~8cm。若真空反应室的体积太小,则会导致反应时间不够,反应不完全;若真空反应室的体积太大,则会造成气体与碘离子发生二次反应,形成杂质,影响检测结果的灵敏度。

[0071] 优选的,测定反应物中IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度,I⁻离子、IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度以及背景信号的步骤中,采用四极杆质谱系统进行测定。

[0072] 优选的,如图5所示,四级杆质谱系统包括碰撞解离室、四极杆质谱过滤室和离子检测器。碰撞解离室与化学电离化系统的真空反应室连接,碰撞解离室与四极杆质谱过滤室连接,四极杆质谱过滤室与离子检测器连接。

[0073] 在本发明优选实施例中,四极杆质谱系统选自四极杆质谱仪。在一些实施例中,四极杆质谱仪选自由美国佐治亚洲THS Instruments LLC研究所制备得到的。

[0074] 优选的,IHONO⁻聚合离子进行质谱检测时,其质核比为174,在质核比为174下能够检测得到IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度;I⁻离子进行质谱检测时,其质核比为127,在质核比为127下能够检测得到I⁻离子的质谱信号强度;IHCOOH⁻干扰离子进行质谱检测时,其质核比为173,在质核比为173下能够检测得到IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度。

[0075] 具体的,根据气态亚硝酸浓度的计算公式计算得到环境大气中气态亚硝酸的浓度。优选的,根据环境大气样品的灵敏度、环境大气样品的背景信号、IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度、I⁻试剂离子的质谱信号强度以及背景信号、IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度以及背景信号计算得到环境大气中气态亚硝酸的浓度。

[0076] 其中,环境大气中气态亚硝酸的浓度与测定的反应物中IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度成正比例的关系,为了避免化学电离化质谱仪中杂质离子的影响,所测定的反应物中IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度需要与试剂离子I⁻离子进行标准化校正,还需要考虑IHCOOH⁻干扰离子的¹³C同位素信号对HONO信号的干扰,同时还需要考虑环境大气样品中HONO气体的背景信号及灵敏度跟相对湿度的校正曲线。

[0077] 优选的,气态亚硝酸浓度的计算公式为:

$$[0078] \quad HONO \text{ 浓度} = \frac{(SIG_{174/127} - BKG_{\text{环境大气样品}}) - 1.2\%(SIG_{173/127} - BKG_{173/127})}{SENS_{\text{环境大气样品}}};$$

[0079] 其中,SIG_{174/127}为IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度与I⁻试剂离子的质谱信号强度的比值;BKG_{环境大气样品}为环境大气样品的背景信号;SIG_{173/127}为IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度与I⁻试剂离子的质谱信号强度的比值;BKG_{173/127}为IHCOOH⁻干扰离子的背景信号与I⁻试剂离子的背景信号的比值;SENS_{环境大气样品}为环境大气样品的灵敏度;1.2%(SIG_{173/127} - BKG_{173/127})为甲酸中的¹³C同位素比例的信号强度。

[0080] 上述测试方法通过直接采样并进行快速测定,响应时间迅速,可以有效且准确地观测短时间内气态亚硝酸的变化,该检测方法能够对低浓度的气态亚硝酸进行测定,检出限为几十ppt级别,保证具有较高的灵敏度;该检测过程中不同于传统的湿化学法,不需要依赖于吸收溶液,操作简单、使用安全,该方法检测速度快、检测灵敏度高、检测干扰小,为更好地分析大气氧化性及污染成因提供基础。

[0081] 相应的,本发明实施例还提供了一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统,测量系统包括依次连接的采样系统、化学电离化系统以及四极杆质谱系统。

[0082] 本发明提供的一种环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统,如附图1所示,测量系

统包括标定系统、采样系统、化学电离化系统以及四极杆质谱系统。标定系统与四极杆质谱系统连接,采样系统与化学电离化系统连接,化学电离化系统与四极杆质谱系统连接。

[0083] 采用测量系统对环境大气中气态亚硝酸浓度进行检测,检测速度快、灵敏度高、干扰小,且整个测量系统中没有需要经常更换的耗材,设计上无需担心溶液泄露对电子设备的可能危害,操作简单方便,可以实现运维工作量小,使用安全,有利于广泛运用于户外环境大气的气体检测。

[0084] 具体的,环境大气中气态亚硝酸浓度的测量系统所包括的标定系统,采用标定系统能够分析不同相对湿度对检测HONO气体的影响,进一步确定检测HONO气体的灵敏度。

[0085] 具体的,如附图2所示,标定系统包括零气发生器(1)、酸洗涤器(2)、HONO发生器(3)、湿度控制器(4)、湿度传感器(5)、采样管(6)和旁路管(7)。零气发生器与HONO发生器连接,酸洗涤器与HONO发生器连接,HONO发生器与采样管连接,湿度控制器与HONO发生器并联连接,湿度传感器一端连接于HONO发生器与采样管之间,另一端与旁路管连接,采样管的输出端与化学电离化系统的真空反应室连接。

[0086] 在一些实施例中,零气发生器选自Thermo公司生产的Model 111型号,产生的零气需要再经过含有由覆盖有碳酸钠的玻璃纤维的酸性气体吸收盒进一步除掉微量的HONO气体。

[0087] 在一些实施例中,HONO发生器是由德国QUMA公司所生产,HONO发生器包括螺旋管反应器和冷却循环水。

[0088] 在一些实施例中,零气发生器为调节零气的湿度,进一步控制不同相对湿度对检测HONO气体的影响。

[0089] 在一些实施例中,酸洗涤器的目的是提供稀硫酸和亚硝酸混合溶液,以制备得到亚硝酸气体。

[0090] 在一些实施例中,湿度传感器是用于控制通入的亚硝酸气体的湿度;

[0091] 进一步的,采样管的输出端与化学电离化系统连接,将HONO标准气体直接通入化学电离化系统进行标定。

[0092] 在一些实施例中,采用标定系统进行气体标定的过程中,酸洗涤器中的稀硫酸(1M)溶液和亚硝酸溶液通过蠕动泵按固定流速泵入HONO发生器的螺旋管反应器中,在混合后反应产生亚硝酸,经由零气发生器提供的2L/min的零气吹出;采用湿度控制器进行调节,零气发生器提供的总流量为8L/min的稀释零气,分别经过两路,一路经过水泡器加湿,另一路则未加湿,利用湿度传感器检测亚硝酸气体的湿度,将其与HONO发生器产生的2L/min亚硝酸气体混合得到混合气体后由采样管通入化学电离化系统进行分析不同湿度下的HONO气体的灵敏度情况。

[0093] 在本发明优选实施例中,提供标定系统将HONO气体通过N组不同相对湿度的环境进行稀释得到N组不同相对湿度的HONO气体,分别检测N组不同相对湿度的HONO气体的灵敏度和背景信号。进一步的,采用化学电离化系统对将不同相对湿度的HONO气体进行灵敏度和背景信号的检测。

[0094] 具体的,如图3所示,采样系统包括总进气管(1)、颗粒物分离器(4)、旁路管(2)、仪器进样管(3),总进气管通过颗粒物分离器与旁路管、仪器进样管连接,仪器进样管与化学电离化系统连接;当气体由总进气口进入系统之后,通过总进气管到达颗粒物分离,将气体

中气溶胶颗粒去除,使气溶胶颗粒由旁路口除去;将除气溶胶颗粒后的气体通过仪器进样管引出至化学电离化系统中进行后续分析。

[0095] 优选的,采样系统中,总进气管、旁路管、仪器进气管的材料选自特氟龙材料。采用特氟龙材料制备采用系统,有利于样品采集以及减少管路干扰。

[0096] 具体的,如附图4,化学电离化系统离子源和真空反应室。离子源与真空反应室连接,真空反应室与四极杆质谱系统的碰撞解离室连接。

[0097] 在一些实施例中,化学电离化系统选自化学电离化质谱仪。在一些实施例中,化学电离化质谱仪选自美国佐治亚洲THS Instruments LLC研究所制备得到的。

[0098] 在一些实施例中,在化学电离化系统中,采用 α 放射源快速电离得到碘离子,将待测的环境大气样品与碘离子进行反应,由于碘离子具有较强的电子亲和性,与待测的环境大气样品中HONO气体发生加成反应,加成反应的反应式如下: $I^- + HONO + M = IHONO^- + M$,反应形成 $IHONO^-$ 聚合离子,该检测方法由于快速释放碘离子,与样品快速反应进行测定,响应时间迅速,可以有效且准确地观测短时间内气态亚硝酸的变化。

[0099] 优选的,化学电离化系统包括真空反应室,其中,真空反应室的材质为304不锈钢,且真空反应室的形状为圆柱形。在一些实施例中,选择304不锈钢材料的真空反应室进行反应,由于304不锈钢材料具有良好的耐蚀性、耐热性,低温强度和机械特性,冲压、弯曲等热加工性好,无热处理硬化现象,因此选用304不锈钢材质制备得到的真空反应室,能够提高保证反应过程无杂质掺杂,提高了反应的准确度;同时也保证该反应室耐用,能够重复使用。在另一些实施例中,真空反应室的形状为圆柱形,采用圆柱形的反应式,有利于气体流通,提高响应时间,减少气体与管壁的接触,保证反应速率。

[0100] 进一步优选的,真空反应室的长度为3~10cm,内径为4~8cm。若真空反应室的体积太小,则会导致反应时间不够,反应不完全;若真空反应室的体积太大,则会造成气体与碘离子发生二次反应,形成杂质,影响检测结果的灵敏度。

[0101] 具体的,如图5所示,四极杆质谱系统包括碰撞解离室、四极杆质谱过滤室和离子检测器,碰撞解离室与化学电离化系统的真空反应室连接,碰撞解离室与四极杆质谱过滤室连接,四极杆质谱过滤室与离子检测器连接。

[0102] 在本发明优选实施例中,四极杆质谱系统选自四极杆质谱仪。在一些实施例中,四极杆质谱仪选自美国佐治亚洲THS Instruments LLC研究所制备得到的。

[0103] 优选的, $IHONO^-$ 聚合离子在四极杆质谱反应室进行质谱检测时,其质核比为174,在质核比为174下能够检测得到 $IHONO^-$ 聚合离子的质谱信号强度; I^- 离子进行质谱检测时,其质核比为127,在质核比为127下能够检测得到 I^- 离子的质谱信号强度; $IHCOOH^-$ 干扰离子进行质谱检测时,其质核比为173,在质核比为173下能够检测得到 $IHCOOH^-$ 干扰离子的质谱信号强度,质谱信号强度直接由结果处理模块输出。

[0104] 进一步优选的,根据环境大气样品的灵敏度、环境大气样品的背景信号、 $IHONO^-$ 聚合离子的质谱信号强度、 I^- 试剂离子的质谱信号强度以及背景信号、 $IHCOOH^-$ 干扰离子的质谱信号强度以及背景信号计算得到环境大气中气态亚硝酸的浓度。

[0105] 下面以具体实施例的内容进一步进行说明。

[0106] 实施例1

[0107] 灵敏度与湿度的校正曲线、背景信号与湿度的校正曲线的获取

[0108] 分别设定真空反应室的压强为24torr、50torr、62torr、74torr;提供HONO标定系统,采用HONO发生器产生HONO标准气体,同时将HONO标准气体经过可调节湿度的零气湿度调节系统进行稀释得到不同相对湿度的HONO气体,其中,不同相对湿度的HONO气体包括相对湿度为20%~80%的HONO气体,当压强为24torr,不同相对湿度的HONO气体选自20%~80%;当压强为50torr,不同相对湿度的HONO气体选自20%~60%;当压强为62torr,不同相对湿度的HONO气体选自20%~70%;当压强为74torr,不同相对湿度的HONO气体选自20%~60%。

[0109] 采用化学电离质谱仪对将不同压强条件下,不同相对湿度的HONO气体进行灵敏度和背景信号的检测。

[0110] 结果分析:

[0111] 对N组不同相对湿度与灵敏度绘制HONO气体灵敏度的标准曲线进行分析,如附图6所示,当压强为24torr时,对不同相对湿度的HONO气体进行检测,HONO气体灵敏度与相对湿度相关的方程为 $y=1.2E-6e^{-0.007x}$;当压强为50torr时,对不同相对湿度的HONO气体进行检测,HONO气体灵敏度与相对湿度相关的方程为 $y=5.1E-6e^{-0.022x}$;当压强为62torr时,对不同相对湿度的HONO气体进行检测,HONO气体灵敏度与相对湿度相关的方程为 $y=6.0E-6e^{-0.023x}$;当压强为74torr时,对不同相对湿度的HONO气体进行检测,HONO气体灵敏度与相对湿度相关的方程为 $y=7.0E-6e^{-0.024x}$ 。

[0112] 对N组不同相对湿度与背景信号绘制HONO气体背景信号的标准曲线进行分析,如附图7所示,当压强为62torr时,对不同相对湿度的HONO气体进行检测,HONO气体背景信号与相对湿度相关的方程为 $y=0.0043e^{-0.023x}$ 。

[0113] 由此可见,仪器对HONO的测量的灵敏度和背景信号会随着相对湿度(RH)的增加而减少,根据N组不同相对湿度与灵敏度和背景信号绘制HONO气体灵敏度的标准曲线为指数衰减曲线。由于反应过程中的压强会同时影响 I^- 与HONO的反应速度,以及 $I\text{HONO}^-$ 与 H_2O 的反应速率,因此伴随着反应过程中气压的减少,灵敏度和背景信号会随之降低。

[0114] 实施例2

[0115] 对环境大气中气态亚硝酸浓度进行测量分析

[0116] 2017年12月,在河北望都地区对环境大气中气态亚硝酸浓度进行测量分析

[0117] 提供由特氟龙材料制备得到的采样系统进行采集环境大气样品,使环境大气样品由进气口进入,通过碰撞式切割器,采用流量为12~15lpm的气流从旁路口除去环境大气样品的杂质,采用流量为1.5~2.5lpm的气流从主路口收集含有HONO的环境大气样品进行测定;采用外接湿度检测仪测定环境大气样品的相对湿度,采用实施例1得到的HONO气体灵敏度的方程计算得到环境大气样品的灵敏度,采用实施例1得到的HONO气体背景信号的方程计算得到环境大气样品的背景信号;

[0118] 在化学离子质谱仪,控制环境大气样品的压强为62torr,流量为1.5slpm流入分子离子反应室,其中,分子离子反应式为304不锈钢材料制成的圆柱形,高度为5cm,内径为6cm;在分子离子反应室中,提供甲基碘与氮气进行混合制备得到甲基碘/氮气钢瓶气,控制甲基碘的流量为5sccm,浓度为3000ppm;与纯度 $\geq 99.99\%$ 、流量为500sccm的氮气混合得到混合气体;采用 ^{210}Po 放射源对混合气体进行电离处理得到碘离子;将环境大气样品与碘离子进行反应得到反应物;

[0119] 采用四极杆质谱仪分别进行测定反应物中IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度,I⁻离子、IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度以及背景信号,并计算得到HONO的浓度,

[0120] 结果分析:

[0121] 采用四极杆质谱仪分别进行测量反应物中IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度,I⁻离子、IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度,如图8所示,可以,明确分析得到反应物中IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度,I⁻离子、IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度,并通过如下公式计算得到

$$\text{HONO的浓度, HONO浓度} = \frac{(\text{SIG}_{174/127} - \text{BKG}_{\text{环境大气样品}}) - 1.2\%(\text{SIG}_{173/127} - \text{BKG}_{173/127})}{\text{SENS}_{\text{环境大气样品}}};$$

[0122] 其中,SIG_{174/127}为IHONO⁻聚合离子的质谱信号强度与I⁻离子的质谱信号强度的比值;BKG_{环境大气样品}为采用HONO气体背景信号的方程计算得到环境大气样品的背景信号;SIG_{173/127}为IHCOOH⁻干扰离子的质谱信号强度与I⁻离子的质谱信号强度的比值;BKG_{173/127}为质谱过程中IHCOOH⁻干扰离子的背景信号与I⁻离子的背景信号的比值;SENS_{环境大气样品}为采用HONO气体灵敏度的方程计算得到环境大气样品的灵敏度;1.2%(SIG_{173/127}-BKG_{173/127})为甲酸的¹³C同位素信号的比例。

[0123] 通过计算,得到的河北望都地区对环境大气中气态亚硝酸HONO的浓度为80-8200ppt。

[0124] 实施例3

[0125] 干扰物测试试验

[0126] 采用实施例2的对环境大气中气态亚硝酸浓度进行测量分析的过程,对采样管道加入NO,NO₂和HNO₃等气体,其他操作步骤与实施例2一致。

[0127] 结果分析:

[0128] 测试结果如下表1所示,NO和HNO₃的含量低于检出限,未能检测处理出来,因此完全不会对监测到的HONO浓度产生影响。而仅有大约0.5%的NO₂会转化为HONO,对HONO浓度的测量影响可以忽略。

[0129] 表1

	干扰物	干扰物浓度 (ppb)	HONO 信号浓度 (ppt)
	NO	42.5	U.D.
[0130]	NO ₂	54.2	103
	NO ₂	8.9	U.D.
	O ₃	113.5	U.D.
	HNO ₃	23.1	U.D.
	PAN	46.4	U.D.

[0131] *U.D.表示低于检出限(30ppt)

[0132] 实施例4

[0133] 高时间分辨率的测量与响应时间的测量

[0134] 将HONO气体通入设备中,测试其响应时间。

[0135] 结果分析:

[0136] 如附图9所示,HONO气体在设备中响应十分迅速,响应时间小于1s,同时HONO气体不会在设备和采样管道内壁形成附着从而导致滞后效应。由于该监测方法无需对样品进行预处理,而化学电离化反应响应十分迅速,再加上通过质谱仪作为检测器。使得该方法可以实现HONO气体的高时间分辨监测以及快速响应。

[0137] 对比例1

[0138] 采用LOPAP仪器对环境大气中气态亚硝酸浓度进行测量分析

[0139] 2017年12月,在河北望都地区对环境大气中气态亚硝酸浓度进行测量分析

[0140] 采用LOPAP仪器于2017年12月在河北望都地区对环境大气中气态亚硝酸浓度进行测量分析,将测量结果与实施例2的测量结果进行比对分析。

[0141] 结果分析:

[0142] 如附图10所示,实施例2(CIMS)的测量结果与对比例1(LOPAP仪器)对HONO气体的浓度基本一致,两台仪器测到的HONO浓度基本一致, R^2 高达0.9。证实了该方法的可行性。表明本发明实施例2提供的测量方法的准确性高,可采用实施例2提供的方法对大气中HONO气体进行测试。

[0143] 以上仅为本发明的较佳实施例而已,并不用以限制本发明,凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

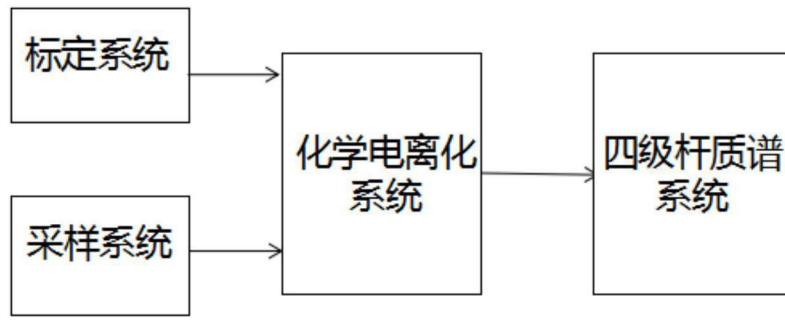


图1

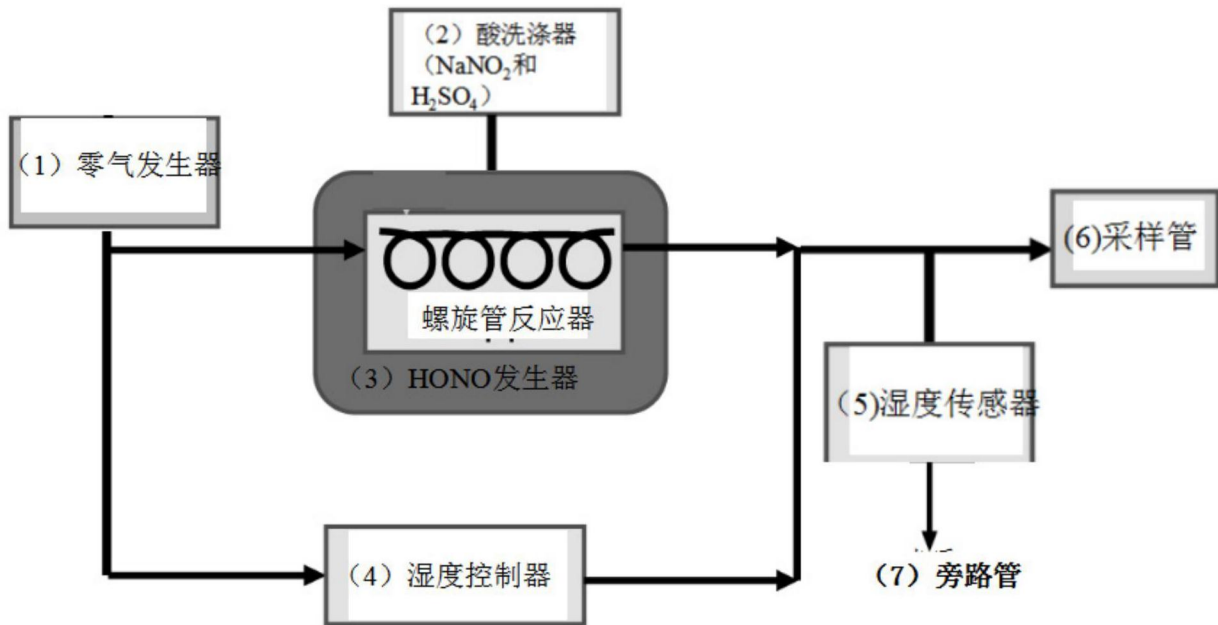


图2

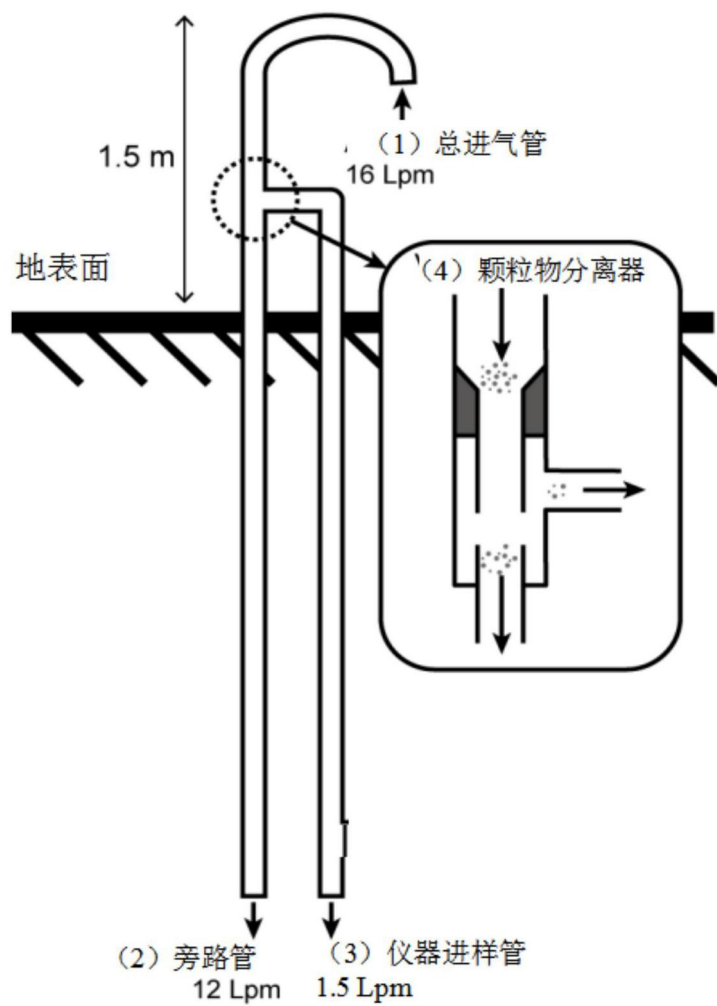


图3

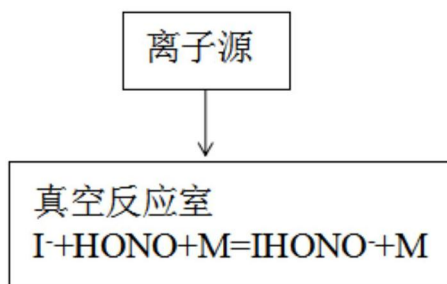


图4

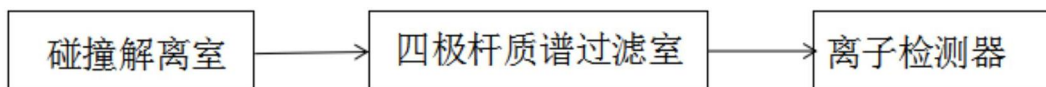


图5

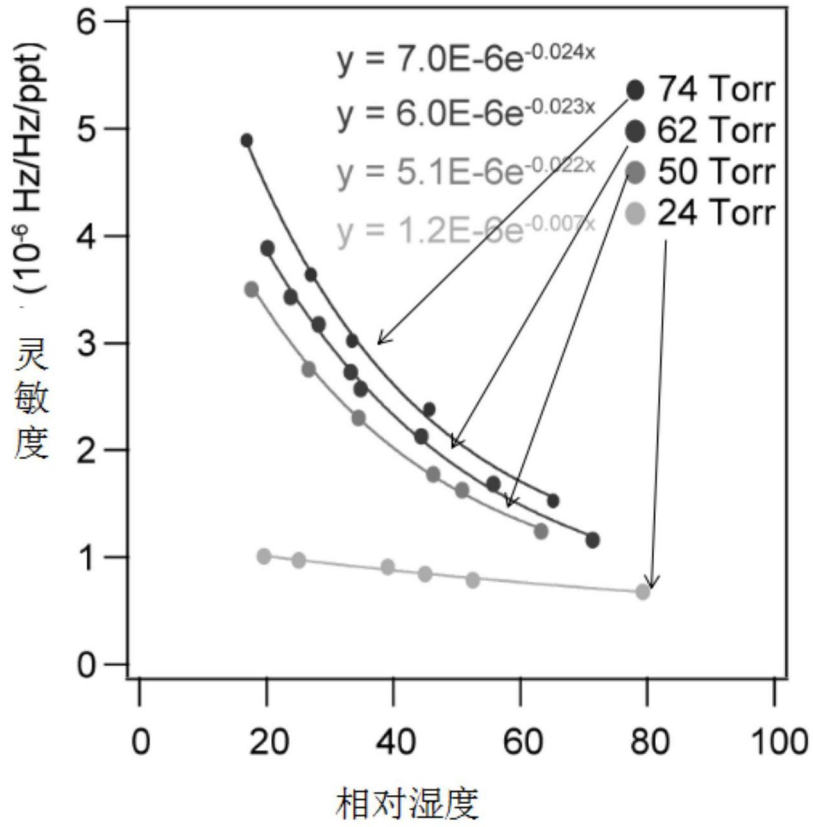


图6

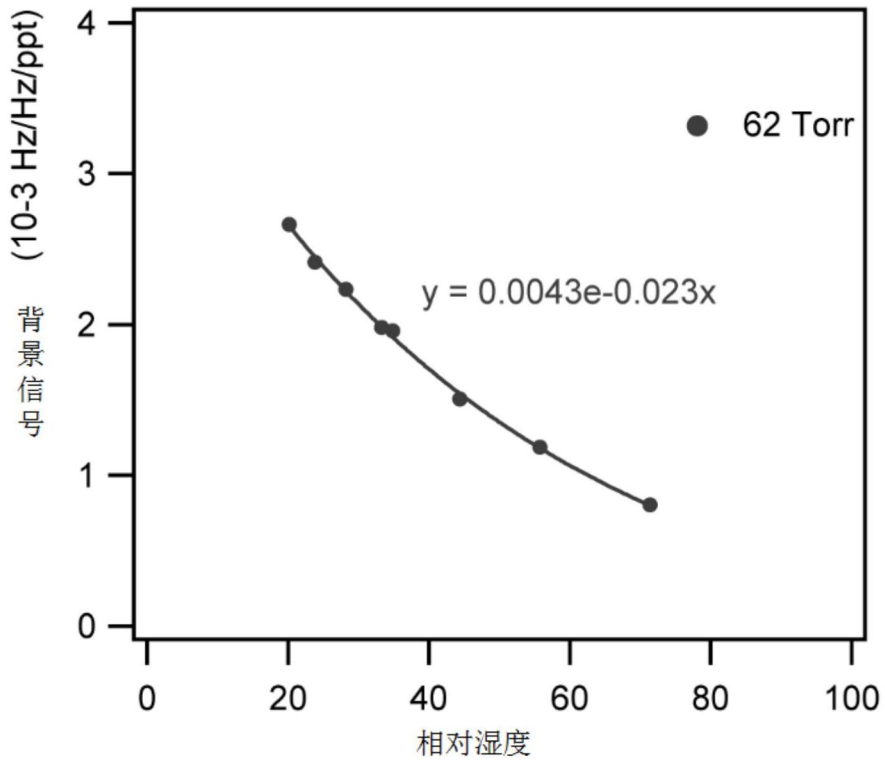


图7

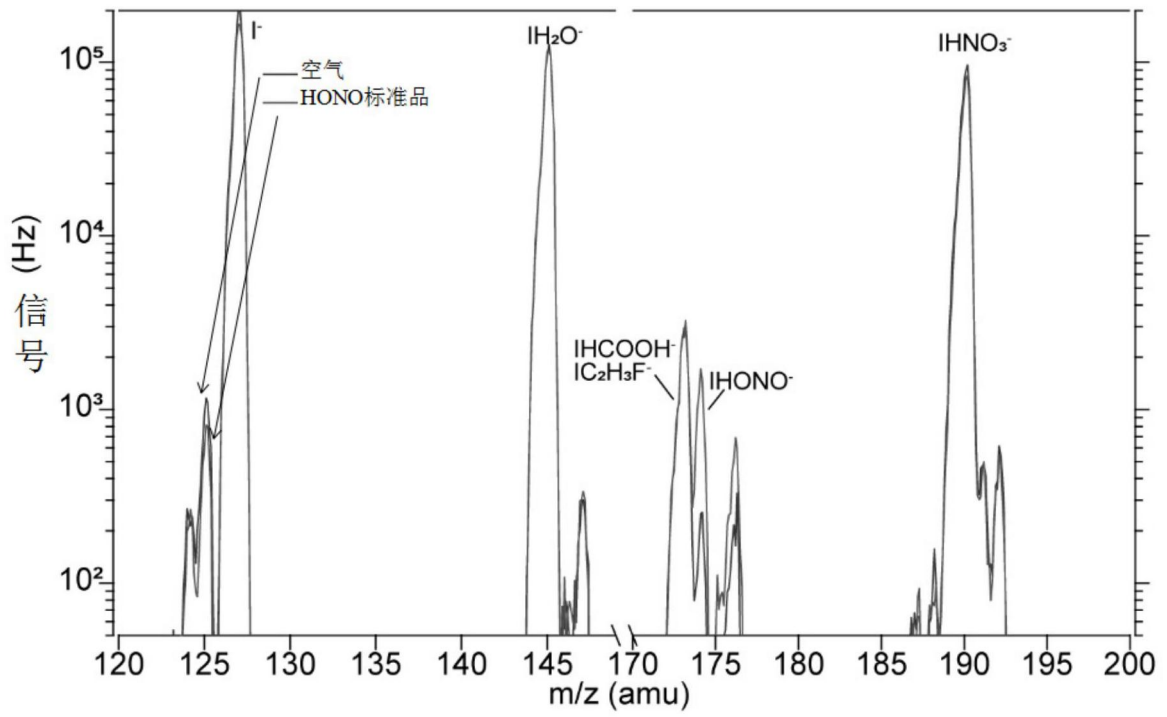


图8

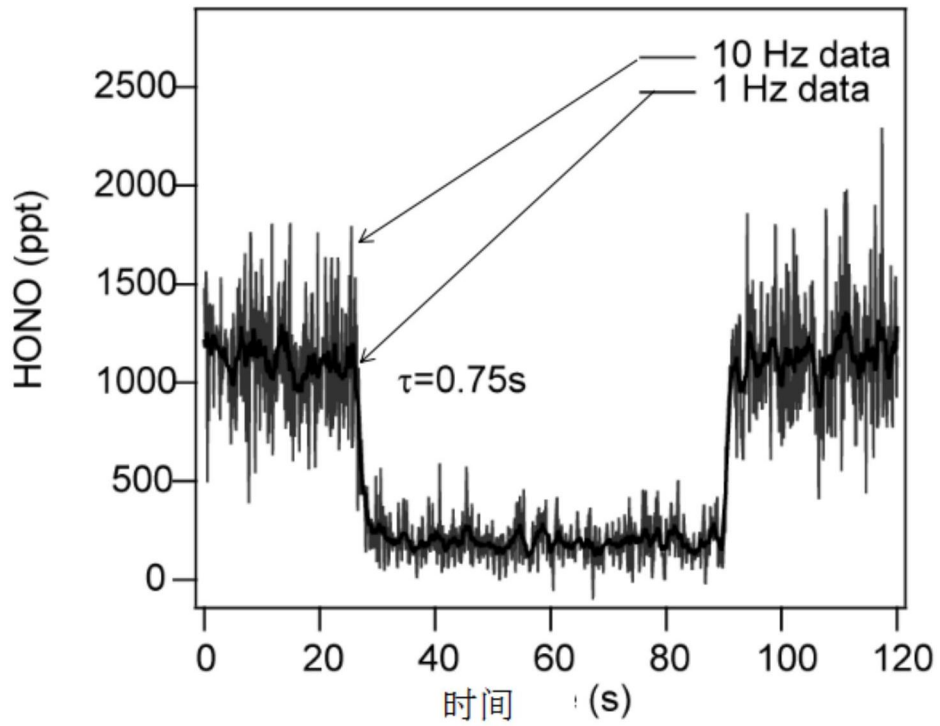


图9

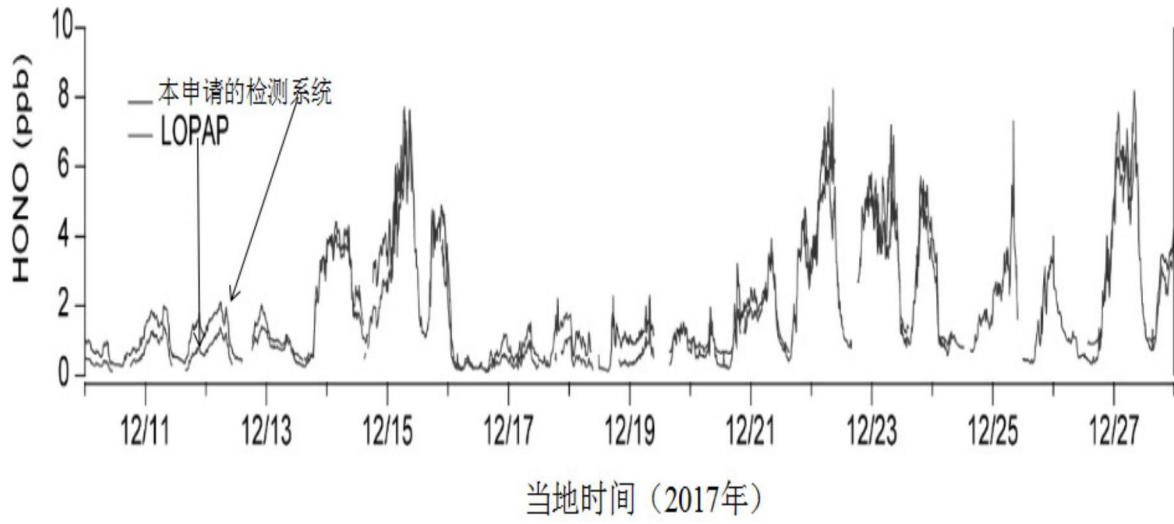


图10