

文章编号:1672-3961(2018)04-0128-09 DOI:10.6040/j.issn.1672-3961.0.2018.103

大气采样干燥技术除湿效果的测试与对比



赵亚楠,王新锋*,李锐,陈天舒,薛丽坤,王文兴

(山东大学环境研究院,山东 济南 250100)

摘要: 高湿、云雾影响大气污染物的测量结果,甚至损坏测量设备,因此在大气采样中需采用干燥技术进行除湿。测试对比了旋风切割器、加热带、Nafion 干燥管、硅胶干燥管 4 种干燥装置的除湿效果和影响因素。结果表明,旋风切割器能有效去除液态水,主要用于痕量气体和细颗粒物;加热带快速降低样品空气的相对湿度,但波动较大,平均除湿效率约为 20%~40%,用于热稳定污染物;Nafion 干燥管除湿效率通常小于 20%,适用于各种痕量气体和颗粒物;硅胶干燥管除湿效率稳定,在 50% 左右,用于颗粒物。几种干燥装置的使用均会引起痕量气体的损失,其中加热带较大,约为 10%,旋风切割器和 Nafion 干燥管不超过 10%,甚至低于 5%。不同干燥技术各有其适用性和优缺点,使用时应综合考虑。

关键词: 干燥技术;除湿装置;除湿效率;损失;大气采样

中图分类号: X851 **文献标志码:** A

引用格式: 赵亚楠,王新锋,李锐,等. 大气采样干燥技术除湿效果的测试与对比[J]. 山东大学学报(工学版),2018,48(4):128-136.

ZHAO Yanan, WANG Xinfeng, LI Rui, et al. Tests and comparison of the dehumidification effectiveness of drying techniques involving in atmospheric sampling[J]. Journal of Shandong University(Engineering Science), 2018, 48(4):128-136.

Tests and comparison of the dehumidification effectiveness of drying techniques involving in atmospheric sampling

ZHAO Yanan, WANG Xinfeng*, LI Rui, CHEN Tianshu, XUE Likun, WANG Wenxing

(Environment Research Institute, Shandong University, Jinan 250100, Shangdong, China)

Abstract: High humidity and fog water can affect the measurement results of atmospheric pollutants, or even damages the instruments. Therefore, it was necessary to dehumidify the sample air with specific drying techniques when sampling. This study tested and compared the dehumidification effectiveness and the influencing factors of four common drying devices, i.e., cyclone cutter, heating belt, Nafion drying tube, and silicone drying tube. The results showed that the cyclone cutter could effectively remove liquid water and it was suitable for trace gases and fine particulate matters. The heating belt quickly reduced the relative humidity of the sample air; however, the relative humidity exhibited large fluctuation. The average dehumidification efficiency was about 20%~40%. The heating belt was mainly suitable for the thermally stable pollutants. The dehumidification efficiency of Nafion drying tube was usually less than 20%, but it was suitable for all kinds of trace gases and particulate matters. The silica gel drying tube could quickly dry the sample air with stable and high efficiency of about 50% and it was mainly suitable for particulate matters. The use of the above drying techniques would cause a loss of trace gases in certain degree. Among them, the loss caused by heating was highest, about 10%. The loss caused by cyclone cutters and Nafion drying tubes was no more than 10% and even less than 5%. These drying devices had different applicability, advantages, and disadvantages, so it was necessary to take account into the measured component.

Key words: drying technology; dehumidifying device; dehumidification efficiency; loss; atmospheric sampling

收稿日期:2018-03-11;网络首发时间:2018-06-28 11:57:09

网络首发地址:<http://kns.cnki.net/kcms/detail/37.1391.T.20180627.1507.002.html>

基金项目:国家重点研发计划资助项目(2016YFC0200500);国家自然科学基金资助项目(41775118)

作者简介:赵亚楠(1991—),女,山东菏泽人,硕士研究生,主要研究方向为大气测量技术. E-mail: zhaoyanan1992822@163.com

* 通讯作者:王新锋(1985—),男,河南洛阳人,副教授,主要研究方向为大气环境化学与大气测量技术. E-mail: xinfengwang@sdu.edu.cn

0 引言

高山、沿海、多雨地区等大气环境云雾多、湿度高,对大气污染物的采样与现场测量造成了很大影响。在这样的条件下采样时,雾滴、雨滴、凝结水等液态水极易通过采样管进入测量仪器。一方面,液态水会影响大气污染物测量数据的准确性,比如 SO_2 易溶于水,在室温(25℃)条件下每 mL 液态水可溶解约 33 mL 气态 SO_2 ,从而导致 SO_2 测量值的低估^[1];此外,采样管路中的液态水还会造成 O_3 的显著损失,泰山高山站的云雾天气造成 O_3 测量数据无效或缺失^[2]。另一方面,液态水还会引起仪器设备测量信号的改变^[3]、造成设备无法正常工作甚至损坏,例如在瓦里关山进行 O_3 观测时,云雾或降雨天气需要将相关测量仪器关闭^[4]。因此,在高山等多云雾或高湿地区开展痕量气体(特别是活性气体,如 O_3 、 NO_x 、 SO_2 等)观测试验时,需要采用稳定、可控的干燥技术,在潮湿大气环境下对样品空气进行除湿,减小或消除过多水分对大气采样和测量的影响,以保证测量仪器的正常运行,获得准确的大气监测数据。

目前常见的大气采样除湿方式主要有:动力学切割气水分离^[5]、加热除湿^[6]、半渗透膜除水^[7-9]、硅胶吸水^[10-12]等,以及加热与其它技术的组合,如加热与逆流式虚拟撞击器的结合^[13-14],这些干燥装置通常与大气采样或测量仪器同时开机工作,之后连续长期运行。动力学切割气水分离常用旋风切割器,安装在采样管的最前端,用于切除雾滴、雨滴以及粒径较大的颗粒物,旋风切割器的管壁可涂覆 Teflon 涂层,以减少活性气体的损失^[5],在法国多姆山的大气观测中曾使用圆形喷嘴撞击器切除粒径大于 $5\ \mu\text{m}$ 的雾滴和颗粒物^[15]。加热除湿主要通过升高温度使液态水蒸发、降低样品空气的相对湿度并防止水汽冷凝,可选用控温装置对采样管进行动态加热^[16-17],在大气采样中应用较为广泛,例如 Thermo Scientific 公司的 SHARP 5030 颗粒物同步混合监测仪和 TSI 公司的 TSI 3563 气溶胶消光仪利用湿度控制的加热装置保持样品空气处于较低湿度^[18-19],另外瑞士少女峰大气气溶胶观测试验期间在大气采样管入口通过加热装置蒸发云滴以防止凝结或结冰^[6]。半渗透膜除水通常使用 Nafion 半渗透膜做成内管、塑料或金属管作为外管,干燥的吹扫气持续吹过 Nafion 半渗透膜的外表面,管内样品空气中的水汽由于分压差透过半渗透膜被吹扫气带

走^[20-21],Nafion 干燥管被应用于 Thermo Scientific 公司的 TEOM 颗粒物监测仪以降低样品空气的湿度^[22],还被用于气相色谱对样品空气进行干燥^[23]。硅胶扩散干燥管内外管之间填充高活性吸附材料细孔硅胶,吸附样品空气中的水分,硅胶干燥剂中常加入指示剂显示硅胶吸附水分的程度,吸水饱和后可通过热脱附方式将水分除去,硅胶扩散干燥技术常被用于大气气溶胶测量设备,如单颗粒气溶胶质谱仪^[8,24]、扫描电迁移率颗粒物粒径谱仪^[10-11]、吸湿串联差分电迁移率分析仪^[7],用于保持样品空气干燥。以上干燥技术在大气采样与测量仪器以及大气观测中的应用,能有效去除雾滴等液态水、降低样品空气湿度,一定程度上减弱了云雾或高湿度对大气污染物测量结果及仪器设备的影响,但目前这些干燥技术的除湿效果和性能特点尚不清楚,需要进行系统地测试和评估。

为全面了解不同干燥技术的除湿效果和性能特点,本研究在实验室利用加湿器产生不同湿度的样品空气,针对 4 种常用的大气采样干燥装置:旋风切割器、加热带、Nafion 干燥管及硅胶干燥管,测试了它们的除湿效果、稳定性、影响因素及其引起的痕量气体的损失,评估了这些除湿技术的适用性和优缺点,从而更好地应用于高山、沿海等潮湿环境下的大气监测。本研究在实验室内进行,样品空气为室温,在研究过程中实验室温度波动较小,故基本不考虑气温对各除湿装置除湿效果的影响。

1 试验方法

1.1 试验装置和设备

加湿器(小熊,JSQ-A50U1,中国):功率 25 W,利用超声波的高频震荡将水雾化成 $1\sim 5\ \mu\text{m}$ 的小液滴^[25],进入样品空气中增加其水汽含量,通过调节加湿器的功率可改变样品空气的相对湿度。

旋风切割器(URG,URG-2000-30ED,美国):当采样流量为 $3\ \text{L}/\text{min}$ 时其切割粒径为 $2.5\ \mu\text{m}$,可去除空气动力学当量直径大于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的小液滴和颗粒物。为减少痕量气体和颗粒物在切割器管壁上的损失,切割器内壁表面有光滑的特氟龙涂层。

加热带:使用了两种不同功率的加热带,一种是美国 BriskHeat 公司的 BSO 型硅胶加热带,长度 120 cm,功率 104 W;另一种是美国 Omega 公司的 STH051-040 Samox 布型加热带,长度 120 cm,功率 313 W。测试试验中加热带紧密缠绕在 $1/4$ 英寸的 Teflon 采样管上,加热带与 Teflon 管之间间隔有铝箔

纸以增强传热,加热管外面包裹有保温层以减少热量损失。

Nafion 半渗透膜干燥管(Perma Pure, MD-110-12F-4, 美国):管壳式结构,内层半渗透膜为全氟-3,6-二环氧-4-甲基-7-癸烯-硫酸和特氟龙的共聚物,半渗透管直径 2.8 mm,长度 30 cm;外管为特氟龙管,外径 1/4 英寸。测试试验中使用干燥的零空气作为 Nafion 干燥管的吹扫气。

硅胶干燥管:定制产品,外管为亚克力塑料,直径 7 cm,长度 45 cm,内管为不锈钢网(直径 1.5 cm),外管与不锈钢网之间填满变色硅胶(约 1 500 g)。

动态气体校准器(Thermo Electron Corporation, Model 146C, 美国):零气进气口接零空气钢瓶,标准气接 NO 标准气钢瓶($6.8 \times 10^4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 平衡气为氮气),分别用两个质量流量控制器控制零气和标准气的流量,按照不同的稀释比配制所需浓度样品气体。146C 内置紫外灯,可产生不同浓度的 O_3 ,过量的 O_3 可将 NO 转化成 NO_2 ,从而配制一定浓度的 NO_2 样品气体。

O_3 分析仪(Thermo Electron Corporation, Model 49C, 美国):测量原理为紫外吸收法, O_3 分子吸收波长为 254 nm 的紫外光,根据样品空气对紫外光的吸收程度计算 O_3 的浓度,检测限为 $2 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

NO_x 分析仪(Thermo Electron Corporation, Model 42C, 美国):测量原理为化学发光法,NO 与

O_3 发生化学反应产生特征光谱,发光强度与 NO 的浓度成正比,检测限为 $0.5 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。 NO_x 分析仪配备有钨转化炉,在 $325 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下将 NO_2 先转化成 NO,然后进行测定。

除以上装置和设备,测试试验中还使用了温湿度控制器(Omega, CNITH-I3244-2, 美国)、隔膜真空泵(KNF, N026.3 ANE, 德国)、转子流量计(Dwyer, RMB-50D-SSV, 美国)等装置。

1.2 测试方法

1.2.1 除湿效率的测试

对旋风切割器、加热带、Nafion 干燥管及硅胶干燥管 4 种干燥装置的除湿效率进行测试,测试试验中各装置的连接方式如图 1 所示。使用钢瓶中干燥的零空气作为样品空气,利用加湿器通过调节功率和流量阀将样品空气的湿度增加到 70%、75%、80%、85%、90%、95%。干燥装置前后分别安装一个湿度传感器,前端的湿度传感器 RH1 用来测量样品空气的初始湿度,后端的湿度传感器 RH2 用于测量干燥后的样品空气的湿度,前后两个湿度传感器显示的相对湿度的差值(RH1-RH2)用来表征干燥装置的除湿效率。末端使用真空泵抽取样品空气,通过转子流量计测量并控制样品空气的流量。为确保试验结果的可靠性,干燥装置除湿效率的测试多于两个变化周期或者稳定足够长时间后才停止,测试试验重复了 3 次,测试结果差异较小。

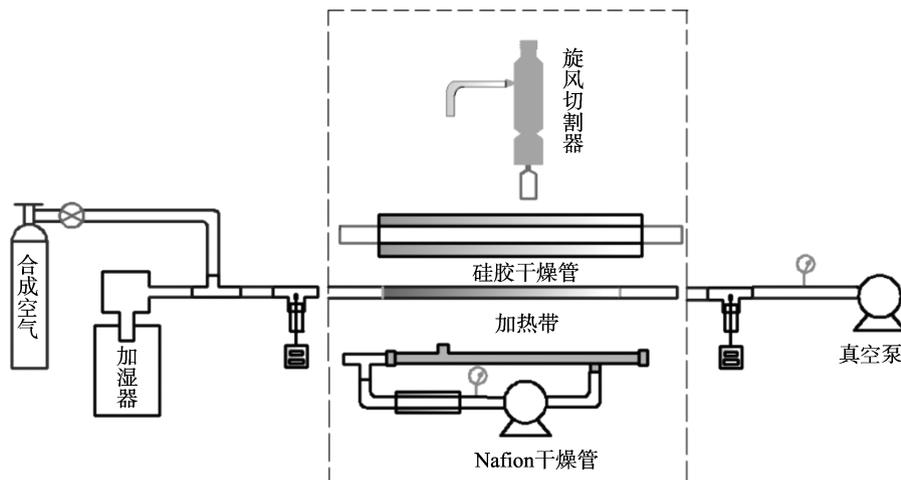


图 1 四种干燥装置除湿效率测试试验装置示意图

Fig.1 Experimental diagram for testing the dehumidification efficiency of four drying devices

旋风切割器用来去除潮湿空气中粒径较大的小液滴,测试过程中样品空气的湿度固定在 98% 左右,采样流量分别设定在 $3 \text{ L}/\text{min}$ (切割粒径为 $2.5 \mu\text{m}$) 和 $5 \text{ L}/\text{min}$ (切割粒径为 $1.1 \mu\text{m}$),采样 90 min 后,使用量筒测定旋风切割器收集(去除)的液态水的体积。

加热带通过加热采样管降低样品空气的相对湿度,加热带与温湿度控制器相连。控制器的湿度设为报警模式,样品空气的相对湿度高于 70% 时通电,温度设为控制模式,样品温度低于 $32 \text{ }^\circ\text{C}$ 时通电加热,高于 $34 \text{ }^\circ\text{C}$ 时断电。样品空气的湿度控制在 75%、80%、85%、90% 左右,采样流量为 $3 \text{ L}/\text{min}$,分别

测试了小功率加热带和大功率加热带的除湿效率。

Nafion 干燥管通过外管和内管水蒸气压的差异去除样品空气中的水分,首先测试了样品空气流量 1 L/min、吹扫气流量 3 L/min 时不同样品空气湿度 (75%、80%、85%、90%) 条件下 Nafion 干燥管的除湿效率,然后测试了 90% 样品空气湿度条件下样品空气流量 3 L/min、吹扫气流量分别为 0.5、1、2、3、4、5 L/min 时的除湿效率。此外,还测试了加热带和 Nafion 干燥管组合使用时的除湿效果,使用小功率加热带,温湿度控制器的设置保持不变,样品空气的流量控制在 3 L/min,吹扫气的流量为 3 L/min。

硅胶干燥管通过变色硅胶吸水去除样品空气中的水分,样品空气湿度控制在 80%、85%、90% 左右,另在 80% 样品空气湿度条件下将流量控制在 1、2、3、4、5 L/min,测试过程中始终保持变色硅胶为深蓝色。

1.2.2 痕量气体损失测试

旋风切割器、加热带、Nafion 干燥管可用于潮湿空气样品中痕量气体的测量,然而这些干燥装置的使用可能会引起待测组分的损失。为了解这 3 种干燥装置工作条件下引起的痕量气体的损失程度,对

接入干燥装置前后 3 种痕量气体 (NO 、 NO_2 、 O_3) 的浓度及其变化进行了测定,试验装置连接方式如图 2 所示。通过 146C 动态标定仪用零空气稀释标准气体及高浓度 O_3 , 产生约 $26.8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 NO 、 $41.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 NO_2 及 $214 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 的 O_3 。通过加湿器将含有一定浓度痕量气体的样品空气的相对湿度增加到 80%、85%、90%,之后进入 NO_x 分析仪和 O_3 分析仪测定 NO 、 NO_2 和 O_3 的实际浓度;另外,80%、85%、90% 湿度条件下的痕量气体样品空气还分别经过 3 种干燥装置,然后进入 NO_x 分析仪和 O_3 分析仪进行测定。根据经过干燥装置之后痕量气体浓度的变化,来估算这些干燥装置引起的痕量气体的损失。变色硅胶对痕量气体有一定吸附作用,通常不适合用于活性痕量气体测量仪器的采样干燥,因此本试验未测试硅胶干燥管对 NO 、 NO_2 、 O_3 造成的损失。由于无法产生特定浓度和湿度的大气颗粒物且 SO_2 分析仪故障,因此本试验未测试干燥装置引起的 SO_2 和颗粒物的损失。干燥装置引起的痕量气体损失程度的测试重复了 3 次以上,测试结果差异很小。

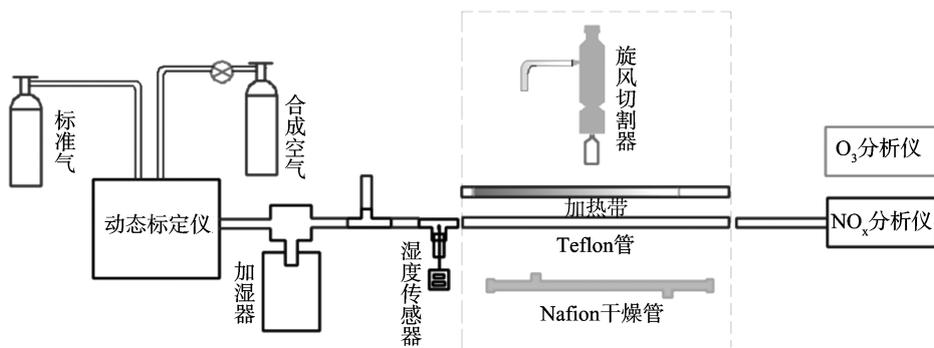


图2 痕量气体损失测试试验装置示意图

Fig.2 Experimental diagram for testing the loss of trace gases

2 结果与讨论

2.1 旋风切割器的除水效果

测试结果显示,对于 98% 湿度的样品空气,以 3 L/min 的采样流量采集 90 min 后,旋风切割器可去除(收集) $(3.0 \pm 0.3) \text{ mL}$ (均值 \pm 标准偏差/2,下同) 的液态水。提高采样流量到 5 L/min,采集 90 min 旋风切割器可去除(收集) $(4.7 \pm 0.1) \text{ mL}$ 的液态水。

上述结果表明,旋风切割器可有效去除(收集)潮湿样品空气中的液态水,避免液态水进入采样管路和测量设备,同时有助于后端样品空气的进一步干燥。旋风切割器收集到的液态水需定期查看并处理,如云雾事件结束之后进行查看,或每周检查

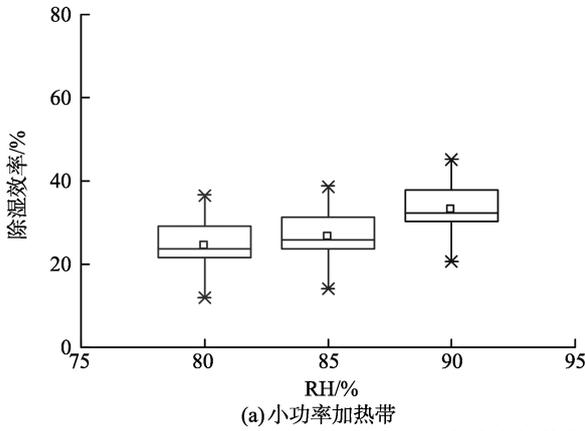
一次。

2.2 加热带的除湿效果

图 3 展示了小功率和大功率加热带工作条件下样品空气的相对湿度(干燥装置入口湿度为 90%) 随运行时间的变化特征。可以看出,使用加热带作为干燥装置时,样品空气的相对湿度迅速下降,样品空气的湿度呈周期性变化,波动很大,这可能会影响大气污染物的测量结果。此时,小雾滴或者气溶胶液态水全部或大部分蒸发变成气态水,样品空气中的液态水含量减少,但气态水含量增加。加热时相对湿度快速降低到较低数值,湿度满足要求、加热停止后,湿度逐渐回升,升高到湿度控制上限时,又开始加热、湿度降低,如此循环。使用小功率加热带时,样品空气湿度的变化范围为 48%~70%,小功率

加热带变化周期为 60 min 左右。提高加热带的加热功率,样品空气湿度下降更迅速、数值更低,变化范围达 20% ~ 70%,大功率加热带变化周期约为 30 min。样品空气相对湿度变化周期的长短与采样管的保温效果及环境温度有关,保温效果越好,变化周期越长,相对湿度更稳定。

图 4(a) 和 (b) 分别为小功率和大功率加热带在不同湿度样品空气中的除湿效率。除湿效率随样品空气湿度的升高而有所增大,当样品空气湿度为 80%、85%、90% 时,小功率加热带的平均除湿效率分别为 24.2%、26.1%、31.3%。与大功率加热带相比,小功率加热带的除湿效率较低,但波动更小,对大气污染物测量影响也更小,更适合用于大气采样除湿。当采样管为特氟龙等塑料管时,使用大功率加热带可能会导致局部过热、损坏采样管。当样品



空气温度较高时,加热带与样品的温度差缩小,加热带的除湿效率理论上会有所降低。

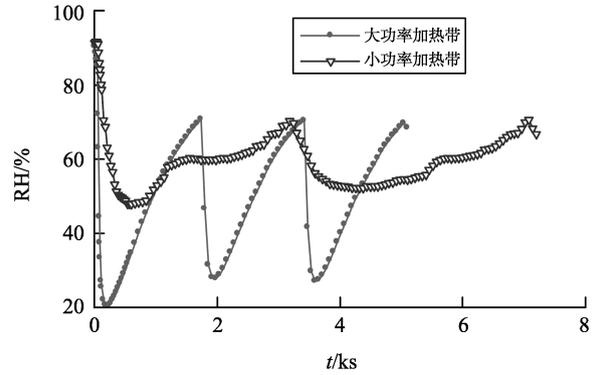


图 3 不同功率加热带工作条件下样品空气相对湿度的变化特征

Fig.3 Variation of the relative humidity in sample air with deployment of different heating belts

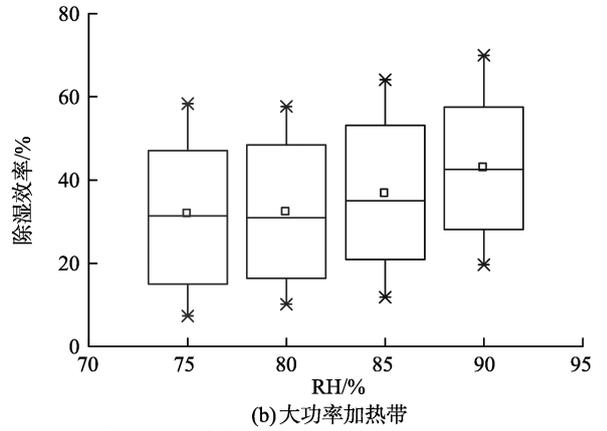


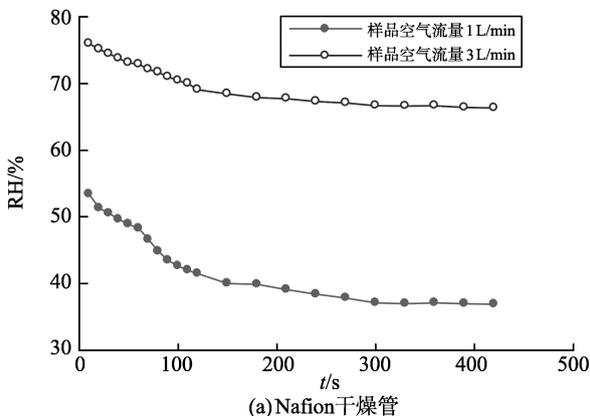
图 4 小功率和大功率加热带在不同湿度样品空气中的除湿效率

Fig.4 Dehumidification efficiency of low-and high-power heating belts in sample air with different humidity

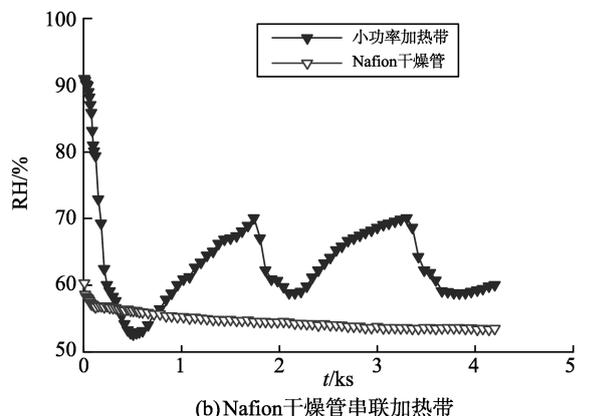
2.3 Nafion 干燥管的除湿效果

图 5(a) 展示了 Nafion 干燥管工作条件下样品空气的相对湿度(干燥装置入口湿度为 90%)随运行时间的变化特征。Nafion 干燥管开始工作后,样品空气的湿度逐渐降低,3~6 min 后湿度趋于稳定,保持在较低水平,除湿效果明显。样品空气流量越小 Nafion 干燥管的除湿效果越好,当吹扫气为

3 L/min、样品空气流量分别为 1 L/min 和 3 L/min 时,样品空气的湿度分别降低到 37% 和 66% 左右。当采样流量较小时,潮湿的样品空气在 Nafion 干燥管内的停留时间更长,更多的水分经过半渗透膜到外管被去除,而增大样品空气的流量除湿效率显著下降。此外,Nafion 干燥管长期使用后颗粒物在半渗透膜上积累会引起除湿效率下降。



(a) Nafion 干燥管



(b) Nafion 干燥管串联加热带

图 5 干燥管及其与加热带组合工作条件下样品空气相对湿度的变化特征

Fig.5 Variation of relative humidity in sample air with deployment of the Nafion drying tube and its combination with the heating belt

为了解温度对 Nafion 干燥管的影响,本试验把 Nafion 干燥管串联到加热带之后,样品空气和吹扫气的流量均设为 3 L/min,测试组合干燥装置的除湿效果。如图 5(b)所示,加热带可以快速降低样品空气的相对湿度,但不能真正除去水分,当后端样品空气的温度降低时相对湿度会有所回升。在加热带之后串联 Nafion 干燥管,样品空气的相对湿度稳定在 54%左右,除湿效率更高,说明较高温度条件下水分子扩散速率快,水气更容易通过半透膜被除去,但过高的温度可能会损坏半透膜、导致除湿效率下降。将 Nafion 干燥管与加热带组合,不仅克服了加热除湿引起的湿度波动大的问题,还进一步提高了干燥装置的除湿效率。

图 6(a)和(b)分别为 Nafion 干燥管在不同湿度样品空气中和不同流量吹扫气条件下的除湿效率。可以看出,Nafion 干燥管的除湿效率随样品空气湿度的升高而显著增大,当样品空气湿度为 75%、80%、85%、90%时,Nafion 干燥管的平均除湿效率分别为 4.3%、13.6%、17.0%、19.1%,这是由于内外管水蒸气压增大、扩散速率更快。另外,随着吹扫气流量的增加除湿效率也逐渐增大,当吹扫气的流量为 0.5、1、2、3、4、5 L/min 时,Nafion 干燥管的平均除湿效率分别为 12.6%、15.5%、18.1%、18.4%、19.1%、20.1%,当吹扫气流量为样品空气流量的 2 倍左右时,Nafion 干燥管的除湿效果较好。

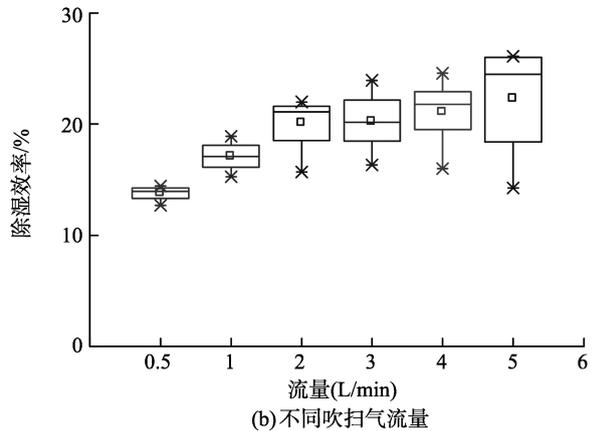
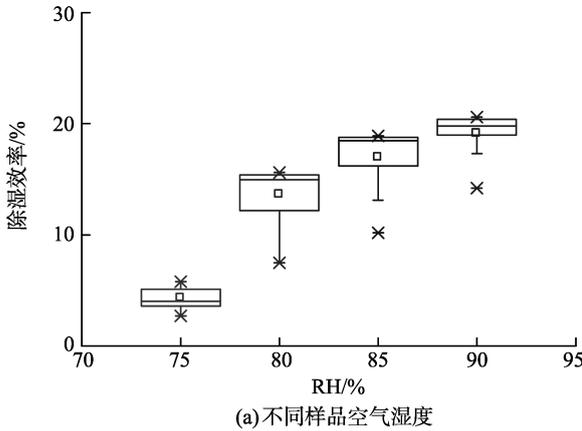


图 6 Nafion 干燥管在不同样品空气湿度和不同吹扫气流量条件下的除湿效率

Fig.6 Dehumidification efficiency of Nafion drying tube under different humidity of sample air and different flow rates of purge gas

2.4 硅胶干燥管的除湿效果

图 7(a)和(b)分别为硅胶干燥管在不同湿度和不同流量样品空气中的除湿效率。如图所示,硅胶干燥管的除湿效果非常好,干燥之后的样品空气的湿度非常稳定,当样品空气湿度为 80%、85%、90%时,硅胶干燥管的平均除湿效率分别为 45.1%、48.7%、52.9%,除湿效率随样品空气湿度的增加而有所升高。另外,样品空气流量的增加会导致硅胶

干燥管除湿效率一定程度的下降,当流量为 1、2、3、4、5 L/min 时,硅胶干燥管的平均除湿效率分别为 46.9%、46.1%、45.1%、44.1%、42.0%。随着变色硅胶不断吸水,硅胶干燥管的除湿效率可能会有所降低,通常有一半的变色硅胶达到饱和时需更换新的硅胶或再生后使用。当样品空气温度较高时,变色硅胶吸附能力减弱,因此除湿效率可能会略有降低。

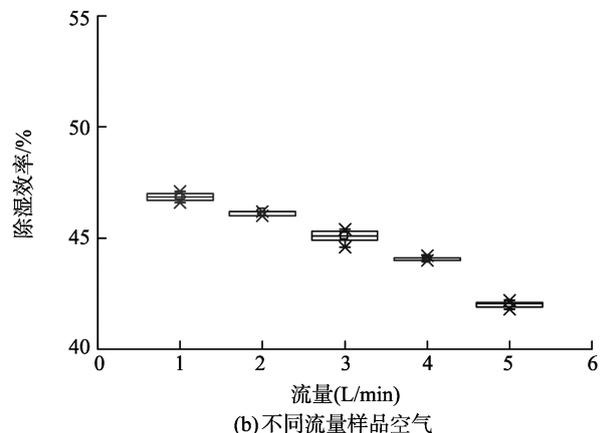
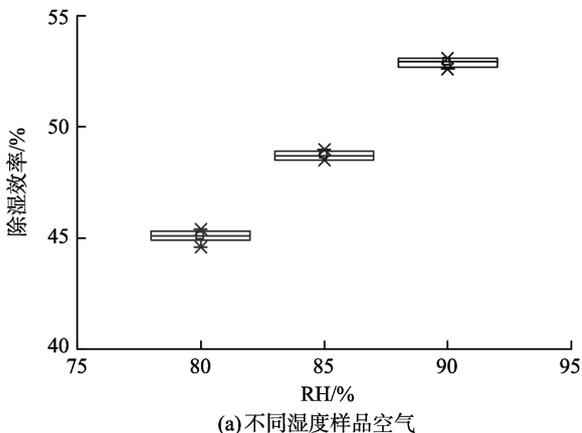


图 7 硅胶干燥管在不同样品空气湿度和流量条件下的除湿效率

Fig.7 Dehumidification efficiency of the silica gel drying tube with different humidity and flow rates of sample air

2.5 干燥装置引起的痕量气体的损失

在高山、沿海、多雨地区等潮湿大气环境下使用旋风切割器、加热带、Nafion干燥管进行大气污染物的采样和测量,可有效降低样品空气湿度、消除或减轻液态水引起的数据偏离及仪器故障,但干燥装置的使用可能会引起待测组分一定程度的损失。图8展示了旋风切割器、加热带、Nafion干燥管对NO、NO₂、O₃浓度产生的影响。可以看出,旋风切割器、加热带、Nafion干燥管3种干燥装置的使用均会引起痕量气体NO、NO₂、O₃一定程度的损失,平均损失程度均小于10%。3种干燥装置中,加热带引起

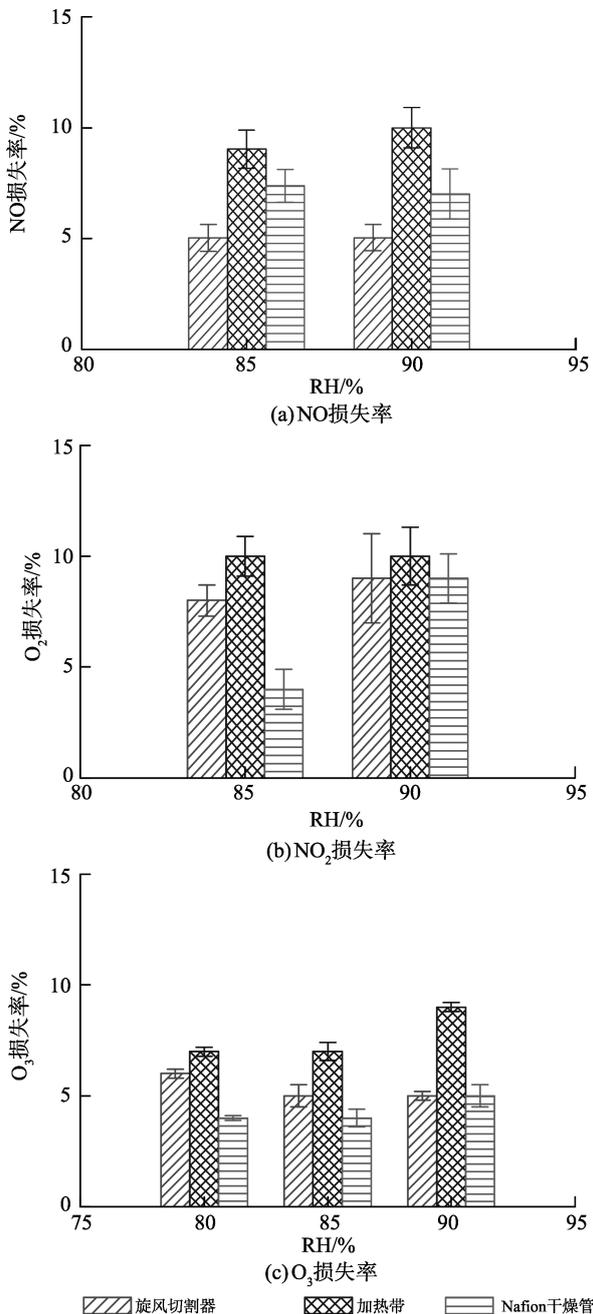


图8 三种干燥装置导致的痕量NO、NO₂、O₃的损失率
Fig.8 Loss of trace NO, NO₂, and O₃ caused by three drying devices

的损失程度最大,可能与温度较高有关,具体原因未知;旋风切割器和Nafion干燥管引起的损失相对较小,5%左右甚至低于5%。整体来看,干燥装置对NO_x造成的损失程度要高于O₃。需要说明,损失测试试验中采样管路的长度并非完全一致,使用干燥装置时的采样管路长于无干燥装置时的采样管路,因此本试验测得的损失结果可能有一定程度的高估。

2.6 4种干燥装置的比较

根据测试试验结果,旋风切割器、加热带、Nafion干燥管、硅胶干燥管4种干燥技术装置对潮湿样品空气均有一定的除湿(除水)效果,但它们在大气采样除湿中的适用性、除湿效率、引发的痕量气体损失各不相同,各有优缺点。

如表1所示,旋风切割器体积小安装方便,通常装在室外采样管前端用于切除液态水(和粗颗粒物),适用于各种气体和细颗粒物的采样测量,但不能去除气态水,切除的小液滴的粒径随着通过切割器的气体流量的增大而减小,因此在采样中需要控制流量与切割器相匹配。加热带利用加热降低样品空气的相对湿度,除湿效果较好,适用于热稳定气体和颗粒物的采样测量,但样品空气温度和湿度波动大,不能真正去除水分(水的绝对浓度不变),不适合热不稳定污染物(如N₂O₅、硝酸铵等),会对半挥发性颗粒物有显著影响。Nafion干燥管通过半渗透膜上水分子的扩散去除水分,除湿效果较好,稳定、选择性好、过程简单、没有可拆分的零部件,一般无需维护^[26],但需要另接干燥的吹扫气,半渗透膜上若积累颗粒物会导致除湿效率下降。变色硅胶利用微孔吸附去除水分,除湿效率很高,非常稳定,主要用于颗粒物采样,痕量气体可能会被吸附而导致明显损失,尤其不适用于活性气体,硅胶干燥管成本低、方法简单、易于实施,目前仍广泛使用^[26],但随着变色硅胶不断吸附水分除湿效率可能下降,需要定期更换或再生。

3 结语

旋风切割器、加热带、Nafion干燥管、硅胶干燥管4种干燥技术装置的除湿效率和性能特点有明显差异,在大气采样中各有其适用性和优缺点。旋风切割器通常安装在大气采样管前端,可有效去除液态水。加热带可快速降低样品空气的相对湿度,但湿度和温度波动较大,不能真正去除水分,不适合热不稳定污染物,加热功率不能太大,需对采样管进行

表1 四种干燥装置的特点、适用性、除湿效率、痕量气体损失及优缺点
Table 1 Characteristics, applicability, dehumidification efficiency, loss of trace gases, advantages, and disadvantages of four drying devices

干燥装置	特点和适用性	除湿效率	气体损失	优缺点
旋风切割器	前端切除液态水,用于气体和细颗粒物	只能去除液态水	损失小,小于10%	安装方便;但只能去除液态水,会同时去除粗颗粒物,需控制流量
加热带	加热降低相对湿度,用于热稳定气体和颗粒物	除湿效率较高、波动大	损失较大,小于10%	除湿效果较好;但波动较大,不能真正去除水分,不适合热不稳定污染物
Nafion 干燥管	半渗透扩散除水,用于各种气体和颗粒物	除湿效率较低、稳定	损失较小,小于10%	除湿效果较好、稳定;但需干燥的吹扫气,半渗透膜上积累颗粒物后效果变差
硅胶干燥管	微孔吸附除水,主要用于颗粒物	除湿效率很高、很稳定	对痕量气体有吸附	除湿效果好、稳定,成本低;但需定期更换或再生变色硅胶,不适合活性气体

保温。Nafion 干燥管的除湿效率较高,其除湿效率与吹扫气体的流量以及进样气体的流量有关,适用于各种颗粒物和气态污染物,Nafion 干燥管之前串联加热带可进一步提高除湿效率。硅胶干燥管的除湿效果好,除湿效率高且非常稳定,通常用于大气颗粒物采样,不适合活性痕量气体,变色硅胶需定期更换或再生。旋风切割器、加热带、Nafion 干燥管3种干燥装置应用于大气采样,会引起痕量气体的损失,损失率一般低于10%或5%。以上研究结果为高湿、云雾环境条件下大气采样干燥技术的选择和应用提供了重要参考。

参考文献:

[1] 高继慧,马春元,吴少华,等.烟气中 SO₂ 采样测量技术的应用与改进[J].环境工程,2001,19(5):48-49.
 [2] GAO Jian, WANG Tao, DING Aijun, et al. Observational study of ozone and carbon monoxide at the summit of mount Tai (1534 m asl) in central-eastern China[J].Atmospheric Environment, 2005, 39(26):4779-4791.
 [3] 都小凡,钱仙妹,刘强,等.相对湿度对光声信号的影响研究[J].光学学报,2017,37(2):315-322.
 DU Xiaofan, QIAN Xianmei, LIU Qiang, et al. Effect of relative humidity on photoacoustic signal[J].Acta Optica Sinica, 2017, 37(2):315-322.
 [4] XUE Likun, WANG Tao, ZHANG Jiamin, et al. Source of surface ozone and reactive nitrogen speciation at Mount Waliguan in western China: New insights from the 2006 summer study[J].Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2011, 116(D7):529-529.
 [5] 戴安(DIONEX).大气颗粒物及部分气态前体物的连续在线观测[J].环境化学,2010,29(2):1193-1194.
 [6] HENNING S, WEINGARTNER E, SCHWIKOWSKI M, et al. Seasonal variation of water-soluble ions of the aerosol at the high-alpine site Jungfraujoch (3580 m asl) [J]. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D1):ACH 8-1-ACH 8-10.

[7] YE Xingnan, CHEN Tianyi, HU Dawei, et al. A multi-functional HTDMA system with a robust temperature control [J].Advances in Atmospheric Sciences, 2009, 26(6):1235-1240.
 [8] 黄正旭,高伟,董俊国,等.实时在线单颗粒气溶胶飞行时间质谱仪的研制[J].质谱学报,2010,31(6):331-336.
 HUANG Zhengxu, GAO Wei, DONG Junguo, et al. Development of real-time single particle aerosol time-of-flight mass spectrometer [J]. Journal of Chinese Mass Spectrometry Society, 2010, 31(6):331-336.
 [9] 汪淑华,郇延富,冯国栋,等. Nafion 干燥器的去溶机理和日常维护[J].分析仪器,2003(1):23-26.
 WANG Shuhua, HUAN Yanfu, FENG Guodong, et al. Desolvation mechanism and maintenance of Nafion dryer [J].Analytical Instrumentation, 2003(1):23-36.
 [10] HE Hui, TIE Xuexi, ZHANG Qiang, et al. Analysis of the causes of heavy aerosol pollution in Beijing, China: A case study with the WRF-Chem model[J]. Particuology, 2015, 20(3):32-40.
 [11] QUAN Jiannong, GAO Yang, ZHANG Qiang, et al. Evolution of planetary boundary layer under different weather conditions, and its impact on aerosol concentrations[J]. Particuology, 2013, 11(1):34-40.
 [12] ZHANG Hongxing, WANG Xiaoke, FENG Zongwei, et al. Multichannel automated chamber system for continuous monitoring of CO₂, exchange between the agro-ecosystem or soil and the atmosphere [J]. Acta Ecologica Sinica, 2007, 27(4):1273-1281.
 [13] MURAMATSU K, SASAKI S, CHO Y, et al. Chemical composition of ambient aerosol, ice residues and cloud droplet residues in mixed-phase clouds: single particle analysis during the cloud and aerosol characterization experiment (CLACE 6) [J]. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2010, 14(1):31-36.
 [14] GOURIHAR K, MIKHAIL P, ARMIN A, et al. Comparison of experimental and numerical studies of the performance characteristics of a pumped counterflow virtual impactor[J]. Aerosol Science & Technology, 2011, 45

- (3):382-392.
- [15] SELLEGRI K, LAJ P, MARINONI A, et al. Contribution of gaseous and particulate species to droplet solute composition at the Puy de Dôme, France [J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2003, 3(1):1509-1522.
- [16] 高占君, 唐大勇, 纪永艺, 等. 加热型环境空气采样总管:CN98251669.X [P]. 1999-12-15.
- [17] MICHAEL H, JOHN A, STEPHEN E, et al. Evaporation of ammonium nitrate aerosol in a heated nephelometer: Implications for field measurements [J]. *Environmental Science & Technology*, 1997, 31(10):2878-2883.
- [18] SOFOWOTE U, SU Yushan, BITZOS M M, et al. Improving the correlations of ambient tapered element oscillating microbalance $PM_{2.5}$ data and SHARP 5030 Federal Equivalent Method in Ontario: a multiple linear regression analysis [J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2014, 64(1):104-114.
- [19] ANDERSON T, OGREN J. Determining aerosol radiative properties using the TSI 3563 integrating nephelometer [J]. *Aerosol Science & Technology*, 1998, 29(1):57-69.
- [20] 蒋雄杰, 李峰. Nafion 干燥器 GASS 处理系统在“超低排放”CEMS 中的工程应用研究 [J]. *分析仪器*, 2015(3):26-33.
- JIANG Xiongjie, LI Feng. Research and application of GASS preconditioning system for “Ultra low emission” CEMS in coal fired power plant [J]. *Analytical Instrumentation*, 2015(3):26-33.
- [21] 谢志勇. Nafion 除湿技术在“超低排放”CEMS 中的应用 [J]. *科学与财富*, 2016(12):399.
- [22] MEYER M B, PATASHNICK H, AMBS J L, et al. Development of a sample equilibration system for the TEOM continuous PM monitor [J]. *Air Repair*, 2000, 50(8):1345-1349.
- [23] PLEIL J, OLIVER K, MCCLENNY W. Enhanced performance of Nafion dryers in removing water from air samples prior to gas chromatographic analysis [J]. *Air Repair*, 1987, 37(3):244-248.
- [24] 郭晓霜, 李小滢, 闫才青, 等. 利用单颗粒气溶胶质谱仪研究南黄海气溶胶的变化特征 [J]. *北京大学学报*, 2017, 53(6):1042-1052.
- GUO Xiaoshuang, LI Xiaoying, YAN Caiqing, et al. Changes of marine aerosol properties over the South Yellow Sea using single particle aerosol mass spectrometer [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2017, 53(6):1042-1052.
- [25] 蔡琦. 超声波加湿器的原理与维修 [J]. *商情*, 2017(9):285.
- [26] 金义忠, 夏黎明. 在线分析样气除湿新技术的应用研究 [J]. *分析仪器*, 2010(6):65-70.
- JIN Yizhong, XIA Liming. New techniques of sample dehumidifying for on-line gas analysis [J]. *Analytical Instrumentation*, 2010(6):65-70.

(编辑:甄鹏)

(上接第101页)

- [19] CHENG X, WANG B, CHEN Q, et al. A unified design and the current ripple characteristic analysis of digital switching power amplifier in active magnetic-levitated bearings [J]. *International Journal of Applied Electromagnetics & Mechanics*, 2017, 55(3):391-407.
- [20] 王军, 徐龙祥. 磁悬浮轴承开关功率放大器等效数学模型 [J]. *电工技术学报*, 2010, 25(4):54-58.
- WANG Jun, XU Longxiang. Equivalent mathematical model of switched power amplifier for magnetic bearings [J]. *Journal of electrical technology*, 2010, 25(4):54-58.
- [21] 张亮, 房建成. 基于 MATLAB 的电磁轴承开关功放建模与仿真研究 [J]. *系统仿真学报*, 2007, 19(11):2395-2398.
- ZHANG Liang, FANG Jiancheng. Research on modeling and Simulation of switching power amplifier for active magnetic bearing applications based on MATLAB [J]. *Journal of System Simulation*, 2007, 19(11):2395-2398.

(编辑:甄鹏)