



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103558063 A

(43) 申请公布日 2014. 02. 05

(21) 申请号 201310600833. 7

(22) 申请日 2013. 11. 21

(71) 申请人 重庆绿色智能技术研究院

地址 400714 重庆市北碚区水土镇水土高新
园方正大道 266 号

(72) 发明人 黄平 董阳 刘志梅 吴胜军
杨杉

(74) 专利代理机构 北京同恒源知识产权代理有
限公司 11275

代理人 赵荣之

(51) Int. Cl.

G01N 1/20 (2006. 01)

G01N 1/28 (2006. 01)

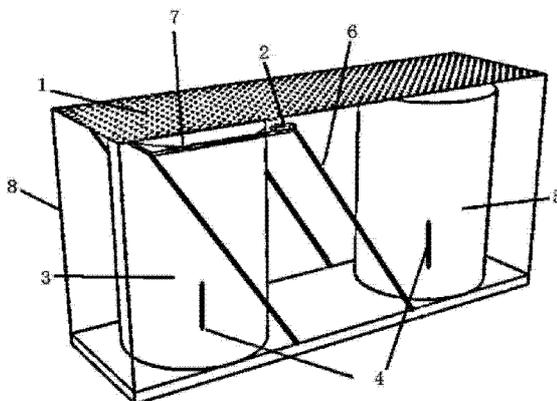
权利要求书1页 说明书6页 附图1页

(54) 发明名称

大气氮素干湿沉降全自动收集装置及样品采集与检测方法

(57) 摘要

本发明公开了大气氮素干湿沉降全自动收集装置,通过雨水传感器根据降水状况控制多连杆支架传动装置。下雨时,雨水传感器开始工作,电信号传至多连杆支架传动装置,将沉降桶盖滑动至干沉降桶上方;雨停时,多连杆支架传动装置将沉降桶盖传动至湿沉降桶。本发明采用下垫面替代法区分式收集大气氮沉降,可以通过稀释收集方式大幅消减因降水较少而受风干作用影响造成的样品损耗,避免因杂物干扰影响传统的滑动式盖板开闭,同时在干沉降收集中可以被动式收集下垫面与大气界面的可溶性气态氮。本发明还优化出一套大气氮素干湿沉降样品前处理与分析测试系统方法。本发明适用于对大气氮沉降进行收集与分析,可靠易行,在环保技术领域具有较好的应用前景。



1. 大气氮素干湿沉降全自动收集装置,其特征在于:包括沉降桶盖、用于支撑并控制沉降桶盖的多连杆支架传动装置、沉降桶盛放室和设置在沉降桶盛放室顶部的雨水传感器,所述沉降桶盛放室内并列设置有干沉降桶和湿沉降桶,所述干沉降桶和湿沉降桶中分别设置有搅拌器;所述雨水传感器根据下雨与否,控制多连杆支架传动装置,下雨时,雨水传感器开始工作,电信号传至多连杆支架传动装置,将沉降桶盖传动至干沉降桶上方,雨停时,多连杆支架传动装置将沉降桶盖传动至湿沉降桶。

2. 根据权利要求1所述的大气氮素干湿沉降全自动收集装置,其特征在于:沿干沉降桶或/和湿沉降桶桶口边缘设置有一圈密封圈。

3. 根据权利要求1所述的大气氮素干湿沉降全自动收集装置,其特征在于:还包括滤网,所述滤网覆盖在沉降桶盛放室的上方。

4. 大气氮素样品采集与检测方法,其特征在于:包括以下步骤:

步骤一. 干、湿沉降样品采集

在进行样品采集前,分别在干、湿沉降桶内倒入一定量的一级水,

下雨时,雨水传感器开始工作,电信号传至多连杆支架传动装置,将沉降桶盖滑动至干沉降桶上方,开始湿沉降样品收集;雨停时,多连杆支架传动装置将沉降桶盖滑动至湿沉降桶,收集干沉降样品;

步骤二. 干、湿沉降样品收集与保存

步骤1. 每次降水结束后第一时间将沉降桶内样品混匀,取样品 200mL 置于收集瓶内并超声振荡,

步骤2. 抽滤样品,获得滤液

步骤3. 取 150mL 的滤液盛放于收集瓶内,并保存在冰箱中以备分析测定;

步骤三. 对干、湿沉降样品分析

将样品从冰箱取出解冻到与室温一致,振荡样品 1-2min 以混匀样品,测定样品中阴阳离子浓度,测定样品中总氮、无机碳、总碳和有机碳含量,测定样品中铵态氮和硝态氮含量。

5. 根据权利要求4所述的大气氮素样品采集与检测方法,其特征在于:步骤二中,对样品进行超声振荡的时间为 25-35min。

6. 根据权利要求5所述的大气氮素样品采集与检测方法,其特征在于:对样品进行超声振荡的时间为 30min。

7. 根据权利要求4所述的大气氮素样品采集与检测方法,其特征在于:在进行干沉降样品收集时,每 3-5 天打开干沉降桶取样一次。

8. 根据权利要求4所述的大气氮素样品采集与检测方法,其特征在于:样品收集前加入干、湿沉降桶内一级水的体积为 1500-3000mL;湿沉降样品采集完成后,在湿沉降桶内倒入 1000mL 的一级水,对湿沉降桶进行至少三次润洗。

9. 根据权利要求4所述的大气氮素样品采集与检测方法,其特征在于:采用离子色谱法测定样品中阴阳离子浓度,采用总有机碳分析仪测定样品总氮、无机碳、总碳和有机碳含量,采用流动注射分析仪或离子色谱法测定铵态氮和硝态氮含量。

10. 根据权利要求4所述的大气氮素样品采集与检测方法,其特征在于:抽滤时采用 0.45 μ m 纤维膜抽滤。

大气氮素干湿沉降全自动收集装置及样品采集与检测方法

技术领域

[0001] 本发明涉及取样装置,具体涉及大气氮素干湿沉降全自动收集装置与样品检测方法。

背景技术

[0002] 大气氮沉降是氮素循环的重要组成,近年来在自然和人为的双重影响下已发生了较为深刻的变化。20 世纪中叶以来,随着化石燃料高速消耗、化学氮肥使用量大幅增长,以及畜牧业迅猛发展等,人类活动诱导的活性氮排放激增,而大气氮沉降与活性氮排放线性相关。随着人类活动强度的不断增大,活性氮排放必将大幅升高,而大气氮沉降也相应增加。

[0003] 大气氮沉降的增加,对不同生态系统的物质循环及其结构、功能等方面都有重大影响(Galloway et al., 2008; Canfield et al., 2010)。因此,定量研究大气氮沉降对揭示其对生态系统氮循环的贡献具有十分重要的意义。大气氮沉降定量化研究是开展生态环境响应评估和制定应对措施的前提,有关大气氮沉降的测定方法和联网监测近年来受到广泛关注。早在 19 世纪 50 年代英国洛桑试验站就开始了对大气氮沉降的收集和监测工作,但主要收集通过降水产生的湿沉降(Liu et al., 2011)。而干沉降的监测相对于湿沉降具有很高的难度和挑战性,其研究起步可以追溯到 20 世纪 60 年代,而 20 世纪 80 年代欧共体 NITREX 项目和美国大气沉降研究网络计划实施才标志着大气干沉降系统化、网络化研究的开始(Wesely and Hicks, 2000)。目前,大气氮沉降的研究方法通常有直接和间接两种。直接法采用野外观测,其中干沉降可采用涡流相关法、浓度梯度法、下垫面替代法和 Bowen 比法进行测定,湿沉降可以采用雨量器法和通降法等,通过收集雨水并测定其含氮化合物浓度而获得(Xie et al., 2008; He et al., 2011)。间接法采用数值模型实现对干沉降速率、湿沉降速率和气态物、气溶胶、雨水中离子浓度的模拟,定量估算干沉降量(Wesely and Hicks, 2000; Shen et al., 2011)。同时,随着自动化技术的广泛应用,一些干沉降自动收集仪也开始应用于大气氮素沉降的研究中。基于 ^{15}N 同位素稀释技术的 ITNI (Internal Total Nitrogen Input) 盆栽系统,也可以直接测定大气氮沉降的总量(Weigel et al., 2000)。然而,采用不同的监测方法获取的结果往往相差较大。当降水较少(低于 2mm),或风夹细雨时,湿沉降样品可能会受风干作用的影响,造成误差;而当特大暴雨发生时(高于 200mm),样品可能从容器中溢出,引起测定误差;而采用主动采集器难以实时模拟实际风场状况,同时由于风场与大气含氮物质扩散呈非线性变化,分段采样无法获取全时间序列的连续数据,对大气氮沉降估算带来不确定性;而且目前市场上流通的收集装置只能将氮沉降分为干颗粒态、降水结合态与气态分别收集,由于样品采集方式的差异往往带来较大的系统误差,而且难以实现同步监测;干湿沉降转换大多采用常规的水平滑动装置,降尘等杂物往往干扰桶盖的滑动,从而影响干湿沉降区分;目前尚无统一的样品前处理与分析检测方法,且不同的前处理方式和检测手段,大气氮沉降结果差别往往较大。

发明内容

[0004] 有鉴于此,本发明的目的是提供了一种具有干湿氮沉降同步监测功能的一体化装置,实现样品采集的自动化分离与混匀搅拌;同时配套样品的前处理及检测方法。

[0005] 本发明的目的之一是通过这样的技术方案实现的,大气氮素干湿沉降全自动收集装置,包括沉降桶盖、用于支撑并控制沉降桶盖的多连杆支架传动装置、沉降桶盛放室和设置在沉降桶盛放室顶部的雨水传感器,所述沉降桶盛放室内并列设置有干沉降桶和湿沉降桶,所述干沉降桶和湿沉降桶中分别设置有搅拌器;所述雨水传感器根据下雨与否,控制多连杆支架传动装置,下雨时,雨水传感器开始工作,电信号传至多连杆支架传动装置,将沉降桶盖传动至干沉降桶上方,雨停时,多连杆支架传动装置将沉降桶盖传动至湿沉降桶。

[0006] 进一步,沿干沉降桶或/和湿沉降桶桶口边缘设置有一圈密封圈。

[0007] 进一步,还包括滤网,所述滤网覆盖在沉降桶盛放室的上方。

[0008] 本发明的目的之二是通过以下技术方案来实现的,大气氮素样品采集与检测方法,包括以下步骤:

[0009] 步骤一. 干、湿沉降样品采集

[0010] 在进行样品采集前,分别在干、湿沉降桶内倒入一定量的一级水,下雨时,雨水传感器开始工作,电信号传至多连杆支架传动装置,将沉降桶盖滑动至干沉降桶上方,开始湿沉降样品收集;雨停时,多连杆支架传动装置将沉降桶盖滑动至湿沉降桶,收集干沉降样品;

[0011] 步骤二. 干、湿沉降样品收集与保存

[0012] 步骤 1. 每次降水结束后第一时间将沉降桶内样品混匀,取样品 200mL 置于收集瓶内并超声振荡,

[0013] 步骤 2. 抽滤样品,获得滤液,

[0014] 步骤 3. 取 150mL 的滤液盛放于收集瓶内,并保存在冰箱中以备分析测定;

[0015] 步骤三. 对干、湿沉降样品分析

[0016] 将样品从冰箱取出解冻到与室温一致,振荡样品 1-2min 以混匀样品,测定样品中阴阳离子浓度,测定样品中总氮、无机碳、总碳和有机碳含量,测定样品中铵态氮和硝态氮含量。

[0017] 进一步,在步骤二中对样品进行超声振荡的时间为 25-35min。

[0018] 进一步,对样品进行超声振荡的时间为 30min。

[0019] 进一步,在进行干沉降样品收集时,每 3-5 天打开干沉降桶取样一次。

[0020] 进一步,样品收集前加入干、湿沉降桶内一级水的体积为 1500-3000mL;湿沉降样品采集完成后,在湿沉降桶内倒入 1000mL 的一级水,对湿沉降桶进行至少三次润洗。

[0021] 进一步,采用离子色谱法测定样品中阴阳离子浓度,采用总有机碳分析仪测定样品总氮、无机碳、总碳和有机碳含量,采用流动注射分析仪或离子色谱法测定铵态氮和硝态氮含量。

[0022] 进一步,抽滤时采用 0.45 μ m 纤维膜抽滤。

[0023] 由于采用了上述技术方案,本发明具有如下的优点:

[0024] 1、采用下垫面替代法区分式收集大气氮沉降,可以通过稀释收集的方式大幅消减因降水较少而受风干作用影响造成的样品损耗,同时在干沉降收集中可以被动式收集下垫

面与大气界面的可溶性气态氮。

[0025] 2、采用区分式干湿沉降连续监测、定期采样的方式确保全时间序列样品收集，避免分段式集中采样给大气氮沉降估算带来的不确定性。

[0026] 3、不同形态氮沉降(包括颗粒态、水溶态和气态等)同步收集，再根据研究目的采用相应的技术手段进行分离的途径，减少非同步性监测带来的重复性误差。

附图说明

[0027] 为了使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚，下面将结合附图对本发明作进一步的详细描述，其中：

[0028] 图1为本发明的大气氮素干湿沉降全自动收集装置结构图。

[0029] 图中，1、滤网；2、雨水传感器；3、干沉降桶；4、搅拌器；5、湿沉降桶；6、多连杆支架传动装置；7、沉降桶盖；8、沉降桶盛放室。

具体实施方式

[0030] 以下将结合附图，对本发明的优选实施例进行详细的描述；应当理解，优选实施例仅为了说明本发明，而不是为了限制本发明的保护范围。

[0031] 如图1所示，大气氮素干湿沉降全自动收集装置，包括沉降桶盖7、用于支撑并控制沉降桶盖的多连杆支架传动装置6、沉降桶盛放室8和设置在沉降桶盛放室顶部的雨水传感器2，所述沉降桶盛放室内并列设置有干沉降桶3和湿沉降桶5，所述干沉降桶和湿沉降桶中分别设置有搅拌器4；所述雨水传感器根据下雨与否，控制多连杆支架传动装置，下雨时，雨水传感器开始工作，电信号传至多连杆支架传动装置，将沉降桶盖传动至干沉降桶上方，雨停时，多连杆支架传动装置将沉降桶盖传动至湿沉降桶。

[0032] 在干沉降桶或/和湿沉降桶桶口设置密封圈，可以减少应样品蒸发带来的误差。

[0033] 本发明的采集装置还包括滤网1，所述滤网覆盖在沉降桶盛放室的上方，用于防止外界的树叶或渣滓或其它污染物进入到沉降桶内。

[0034] 大气氮素样品检测方法，包括以下步骤：

[0035] 步骤一．干、湿沉降样品采集

[0036] 在进行样品采集前，分别在干、湿沉降桶(内径50cm，高40cm)内倒入一定量的一级水(18.2MΩ cm)，下雨时，雨水传感器开始工作，电信号传至多连杆支架传动装置，将沉降桶盖传动至干沉降桶上方，开始湿沉降样品收集；雨停时，多连杆支架传动装置将沉降桶盖传动至湿沉降桶，收集干沉降样品；

[0037] 步骤二．湿沉降样品收集与保存

[0038] 步骤1. 每次降水结束后第一时间将湿沉降桶内样品混匀，取样品200mL置于收集瓶内并超声振荡25-35min，优选为30min；

[0039] 步骤2. 抽滤样品，获得滤液。抽滤时采用0.45μm纤维膜抽滤(负压低于40KPa，抽滤装置小于250mL)，滤膜上的颗粒沉降物根据实验目的进行处理；

[0040] 步骤3. 取150mL的滤液盛放于收集瓶内，并保存在冰箱中以备分析测定；冰箱的温度在4℃左右。

[0041] 在进行干沉降时(取样步骤与保存方式与湿沉降一致)，每隔3-5天打开干沉降桶

进行取样,将样品收集后保存一个月;即冬季(日平均气温低于 10℃)如果期间无降水过程,干沉降取样间隔一般为 5 天,其他季节均为 3 天,同时采样时定期清洁保养降水传感器。

[0042] 步骤三. 对干、湿沉降样品检测分析

[0043] 首先将样品从冰箱取出解冻到与室温一致,超声振荡样品 1-2min,测定样品中阴阳离子浓度,测定样品中总氮、无机碳、总碳和有机碳含量,测定样品中铵态氮和硝态氮含量。

[0044] 样品收集前加入干、湿沉降桶内一级水的体积为 1500-3000mL,其中 6-9 月,干沉降桶倒入约 5000mL,湿沉降桶倒入约 1500mL。

[0045] 湿沉降样品采集完成后,在湿沉降桶内倒入 1000mL 的一级水,打开搅拌器约 2min,对湿沉降桶进行至少三次润洗。减少沉降桶内的残留污染物,提高样品收集与测量精度。

[0046] 采用离子色谱法测定样品中阴阳离子浓度,采用总有机碳分析仪测定样品总氮、无机碳、总碳和有机碳含量,采用流动注射分析仪或离子色谱仪测定铵态氮和硝态氮含量。

[0047] 表 1 不同前处理方法对主要氮素组分沉降总量的影响

前处理	组分	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	O-N
		mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²
[0048]	无超声+无抽滤	473 ± 129	49 ± 37	302 ± 57	405 ± 181
	无超声+抽滤	395 ± 31	28 ± 3	263 ± 15	293 ± 32
	超声+无抽滤	512 ± 186	61 ± 35	392 ± 69	433 ± 174
	超声+抽滤	498 ± 42	52 ± 4	361 ± 18	412 ± 27

[0049] 表 2 不同超声时间(抽滤)对主要氮素组分沉降总量的影响

时间	组分	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	O-N
		mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²
[0050]	无超声	302 ± 26	23 ± 2	209 ± 13	284 ± 17
	10 min	365 ± 21	31 ± 2	312 ± 15	343 ± 22
	20 min	391 ± 27	39 ± 3	336 ± 12	374 ± 21
	30 min	408 ± 19	44 ± 3	341 ± 15	396 ± 18
	40 min	412 ± 23	43 ± 2	338 ± 13	402 ± 19
	50 min	405 ± 31	45 ± 4	345 ± 9	406 ± 20
	60 min	413 ± 29	42 ± 3	337 ± 11	409 ± 26

[0051] 表 3. 不同下垫面容量下主要氮素组分沉降总量变化

[0052]	组 分 容 量	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	O-N
		mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²
	1500	673 ± 157	58 ± 13	318 ± 79	636 ± 131
	2500	722 ± 96	67 ± 8	335 ± 46	672 ± 83
	5000	755 ± 59	71 ± 5	347 ± 28	697 ± 39
	7000	708 ± 104	69 ± 11	326 ± 63	685 ± 98

[0053] 表 4. 不同分析测试方法对主要氮素组分沉降总量的影响

[0054]	方 法 组 分	NO ₃ -N	NO ₂ -N	NH ₄ -N	T-N
		mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²	mg m ⁻²
	紫外可见分 光光度法	213 ± 27	--	267 ± 39	--
	流动注射分 析法	482 ± 61	--	257 ± 23	--
	离子色谱法	496 ± 22	53 ± 2	263 ± 18	--
	碱性过硫酸 钾氧化-紫外 可见分光光 度法	--	--	--	1280 ± 492
	总有机碳分 析法	--	--	--	1318 ± 43

[0055] 根据上述实验数据,我们不难看出:①从表 1 可以看出,样品前处理过程中,超声振荡可以将大气沉降的颗粒物吸附的氮组分均匀混入溶液,利用超声振荡以免造成大气氮沉降的低估;抽滤处理可以减少分析测定过程中颗粒物对定量的干扰,提高样品分析数据精度和稳定性,还可以保护实验仪器;②从表 2 可以看出,超声时间 30min 溶液中颗粒态主要氮组分已基本浸出且保持相对稳定;③从表 3 可以看出,该实验条件下 2500-5000mL 一级水进行下垫面替代收集大气干湿沉降,数据相对稳定,低于该容量,可能导致被动吸收不够完全,而高于此范围,可能由于仪器精度限制,造成较大测定误差,且导致一级水奢侈使用,增大装置运行成本;④表 4 可以表明紫外可见光度法测定 NO₃-N 过程中,数据相对于离子色谱法和流动注射分析仪法往往偏低,而后二者测定数据更加稳定且彼此吻合,而对于 NH₄-N 分析测定,三种方法测定结果均能保持一致,对于 T-N 测定,碱性过硫酸钾氧化-紫外可见

分光光度法与总有机碳分析法测定结果基本吻合,但后者系统误差相对较小。

[0056] 因此,可以优化出一套大气氮沉降样品收集、前处理与分析测试系统方法,即采用下垫面替代法,一级水加入量约为 3000mL(可以根据季节适当调整),取样后超声 30min,然后进行抽滤以及样品保存;分析测定过程中采用离子色谱法测定样品中阴阳离子浓度,采用总有机碳分析仪测定样品总氮、无机碳、总碳和有机碳含量,采用流动注射分析仪或离子色谱法测定铵态氮和硝态氮含量。

[0057] 本发明采用下垫面替代法区分式收集大气氮沉降,可以通过稀释收集的方式大幅消减因降水较少而受风干作用影响造成的样品损耗,同时在干沉降收集中可以被动式收集下垫面与大气界面的可溶性气态氮。采用区分式干湿沉降连续监测、定期采样的方式确保全时间序列样品收集,避免分段式集中采样给大气氮沉降估算带来的不确定性。不同形态氮沉降(包括颗粒态、水溶态和气态等)同步收集,再根据研究目的采用相应的技术手段进行分离的途径,减少非同步性监测带来的重复性误差。

[0058] 以上所述仅为本发明的优选实施例,并不用于限制本发明,显然,本领域的技术人员可以对本发明进行各种改动和变型而不脱离本发明的精神和范围。这样,倘若本发明的这些修改和变型属于本发明权利要求及其等同技术的范围之内,则本发明也意图包含这些改动和变型在内。

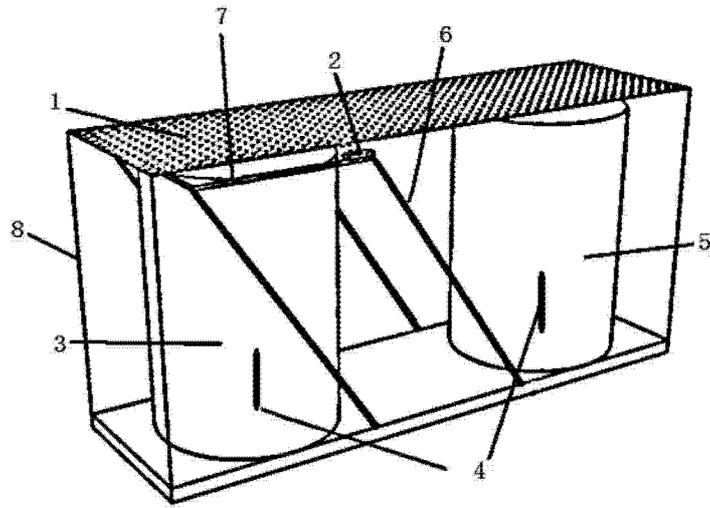


图 1