

## 六氟化硫(SF<sub>6</sub>)示踪剂及其在大气扩散中的应用\*

李世奎                      王木林                      胡二邦\*\*

(中央气象局气象科学研究所)(中国科学院原子能研究所)(太原第七研究所)

### 提 要

六氟化硫(SF<sub>6</sub>)示踪剂是新发展的一种有效气体扩散示踪物。本文是国内 SF<sub>6</sub>示踪法应用于大气扩散实验研究的初次尝试的一些结果。1976 年夏,我们初步建立了大气中 SF<sub>6</sub>示踪样品的气相色谱分析法,检测灵敏度达  $2 \times 10^{-11}$ (与空气体积比,以下同),最佳达  $5 \times 10^{-12}$ ,接近国际同类方法的检测水平。1976 年秋,在沿海岸某地进行了六次扩散实验,检测了七公里范围内 SF<sub>6</sub>示踪样品,获得了沿横截风向浓度分布较清晰的廓线,其形状一部分近似正态分布。1977 年冬,用同样方法在北京西部山谷作了十次扩散实验,检测了谷内水平和空中垂直浓度分布,初步测定的  $\sigma_y$  和  $\sigma_z$  扩散系数比平坦开阔地区要偏大几倍。

### 一、引 言

野外释放示踪剂测定扩散,是大气扩散研究中常用的实验手段。特别是大气污染引人关注以来,已广泛用于考察重要污染源设施周围的大气扩散特征和模拟污染物输送、稀释或沉降规律。示踪实验获得的大量观测事实,不仅可制作污染经验模式,而且有助于验证和发展大气扩散理论。

大气扩散示踪实验的效果是与示踪剂的选择、取样及分析方法分不开的。选择气体扩散示踪剂,首先考虑的是<sup>[1]</sup>:即使高浓度也无毒,无味,无色;环境温度下保持气态,且分子量要小,与空气混合快;无论城镇或旷野的本底值低至 ppt;化学性质稳定;易于释放和采样;检测下限低达 ppb 级。以往所采用的大气扩散示踪剂,大都不能令人满意<sup>[2,3]</sup>。近十多年来,从卤素化合物中筛选出有些认为是有希望的示踪剂<sup>[1,4]</sup>,例如 Freon-12, Freon-G318(C<sub>4</sub>F<sub>8</sub>), Freon 13 B1(GBrF<sub>3</sub>),尤其较理想的是 SF<sub>6</sub>。实践指出, SF<sub>6</sub> 作为气体大气扩散示踪剂的优点是:

(1) 化学性质稳定,与周围空气混合快,能较客观地反映湍流扩散规律。例如在常温和光照下气体稳定性较高<sup>[5,6]</sup>,其惰性超过氮气<sup>[5]</sup>,能耐 600°C 高温<sup>[4,5]</sup>,气态温度较低(熔点 -50.8°C),极难溶于水<sup>[4,7]</sup>,适于通常气象条件下释放,分析前样品可保存较长时间的不变性<sup>[1]</sup>; (2) 其大气环境本底值甚低,约为  $10^{-15}$ <sup>[2]</sup>; (3) 对示踪样品的检测极为敏捷,释放和采样方便,释放量小,示踪范围广; (4) 为无毒、无色、无嗅的不燃性气体<sup>[3,5]</sup>。

\* 本文于 1979 年 1 月 5 日收到。

\*\* 杨存金、王景书、叶颀年、郑庄川、陆义清、李洪珍、林青果、张鸞琛、贾新媛、徐政国、余秀芬、宋维惠、朱家迎、薛燕玲等同志参加了部分工作。

自 Collins 等人(1965)<sup>[1]</sup>建议采用 SF<sub>6</sub> 扩散示踪剂后, 引起了有关方面的关注和研究。1965—1974 年, 国外用 SF<sub>6</sub> 示踪法在野外进行扩散实验相继获得成功<sup>[1,2,3,8]</sup>, 示踪范围扩展到 100 公里以上<sup>[3,11]</sup>。SF<sub>6</sub> 检测技术正在不断改善和发展, 首先是电子捕获器用于气相色谱仪和 5A 分子筛色谱柱的采用<sup>[9,10]</sup>, 使具有强电负性的 SF<sub>6</sub> 分析获得了极高灵敏度的检测技术, 目前检测下限高达 10<sup>-12</sup>甚至 4 × 10<sup>-13</sup><sup>[11]</sup>。可携式连续自动探测系统的研制成功, 又为用于飞行跟踪 SF<sub>6</sub> 示踪云获取扩散瞬时结构的实时资料提供了装置。SF<sub>6</sub> 示踪技术已成为当前用于大气扩散和环境大气污染研究的一种新的有效手段。

在国内, 虽从 1960 年开始试产 SF<sub>6</sub>, 但直至 1975 年尚未用于大气扩散研究。1976 年, 我们在国外有关研究的基础上初步建立了低浓度 SF<sub>6</sub> 示踪样品的分析方法<sup>[12]</sup>, 并于当年秋天在沿海某地和 1977 年冬在北京西部山谷, 分别作了六次和十次野外 SF<sub>6</sub> 扩散实验的尝试, 为国内研究、开展此种方法提供一些有益的结果。

## 二、实 验 方 法

### 1. SF<sub>6</sub> 示踪样品的检测

#### (1) 检测原理

本实验采用具有电子捕获器的气相色谱法。它具有组分分离效果好, 灵敏度高, 测定速度快等特点。图 1 是我们采用的检测流程示意图。当样品注入, 由载气带动后, 首先把样品中含有的 SF<sub>6</sub> 和 O<sub>2</sub> 分离, 该过程由色谱柱完成。色谱柱为 5A 分子筛柱子, 它对 SF<sub>6</sub> 和 O<sub>2</sub> 产生吸附力的差异, 在短暂时间经反复多次的吸解、分配过程, 使这两种组分在柱内移动产生不同的保留时间, SF<sub>6</sub> 在 O<sub>2</sub> 之前被先洗出, 而进入电子捕获器被鉴定。电子捕获器是采用不很强的放射源 H<sup>3</sup>, 其发射的 β 射线轰击检测室中的载气分子而被离子化, 由此产生的大量自由电子在电场作用下形成检测器基流。SF<sub>6</sub> 是一种很强的电负性物质, 当其进入检测室后便大量捕获室内的自由电子, 结果使基流值降

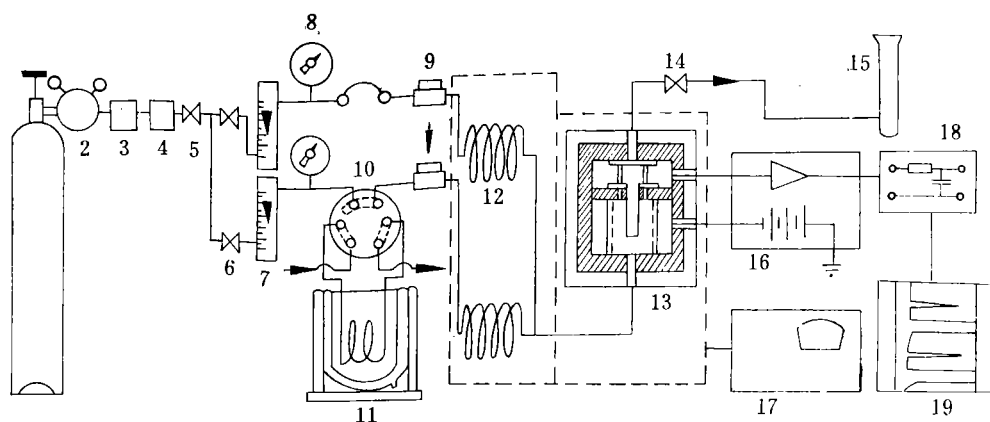


图 1 SF<sub>6</sub> 气相色谱分析流程示意图

图 1 说明: 1—高纯氮瓶 (在 2 的左侧), 2—减压阀, 3—干燥器, 4—脱氧器, 5—稳压阀, 6—针形阀, 7—流量计, 8—压力表, 9—汽化室, 10—六通阀, 11—冷冻浓集装置, 12—色谱柱, 13—电子捕获器, 14—截止阀, 15—皂膜流量计, 16—放大器, 17—温控器, 18—低通滤波器, 19—记录仪。

低, 其下降值即是 SF<sub>6</sub> 浓度响应的度量, 讯号经微电流放大器放大后, 由记录仪记录谱图。

### (2) 仪器和实验操作条件确定

1976 年采用国产 SP 2305 E 型色谱仪并给以适当改装<sup>[12]</sup>, 1977 年实验时除上述仪器外, 又增加一台国产 104 型色谱仪。这两种仪器经我们适当装置 (如配置 5A 分子筛柱子等) 和选择最佳实验条件后, 直接进样所获得的 SF<sub>6</sub> 最低检测限可达  $2 \times 10^{-11}$ , 最佳达  $5 \times 10^{-12}$ , 接近国外同类实验的灵敏度, 达到 SF<sub>6</sub> 示踪样品所需的分析灵敏度要求。按照图 1 设置, 将 SP 2305 E 型仪器改装、建立的分析略述如下: 卸下氢火焰测器, 换置中国科学院原子能研究所自制的同轴圆筒式电子捕获器, 器室内放置源强为 500 毫居里的氡钍源。饱和电压 13—15 伏, 灵敏电压 2—4 伏, 饱和基流  $5.6 \times 10^{-8}$  安。色谱柱选用内径 4 毫米、长 2 米的不锈钢管柱, 其内均匀填装 60—80 目的 5A 分子筛。在装柱前, 5A 分子筛需在高温炉烘烤 (约 400°C) 约 4 小时而活化。装柱后, 在柱温 120°C 下通载气 (高纯氮) 空吹 2—3 小时开始使用, 效果较好。载气是选用北京氧气厂生产的高纯氮, 并由干燥器内填装的 5A 分子筛脱水和银分子筛脱氧而更净化。净化后的高纯氮其含氧量降低到约 1.5 ppm, 使噪声有所降低。载气流量约 100 毫升/分 (或 60 毫升/分的载气加 40 毫升/分冲洗气), 柱前压 0.7—1.0 公斤/平方厘米。在放大器与记录仪之间加一级时间常数为 0.6—0.8 秒 (由实验确定) RC 低通滤波器, 使信噪比约提高一倍。柱温和检测器温度均以 15—25°C 为宜, 即在室温操作便可得到较佳响应。检定曲线标样制备采用低压静态体积稀释法。用注射器进样获得 SF<sub>6</sub> 浓度—响应峰高的关系曲线 (图 2)。直接进气样 2 毫升的检出下限达  $2 \times 10^{-11}$ , 进样后 35—50 秒钟 SF<sub>6</sub> 出峰, 氧在 1.5—2 分钟出峰, 故两者很易区别 (图 3)。

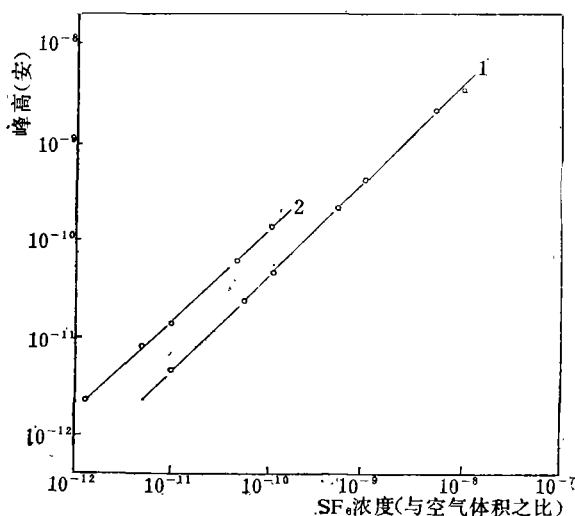


图 2 SF<sub>6</sub> 浓度与峰高的线性关系

1——直接进气样 2 毫升的线性,

2——取 100 毫升气体样品注入冷冻浓缩后进样的线性, 冷冻剂为液氮。

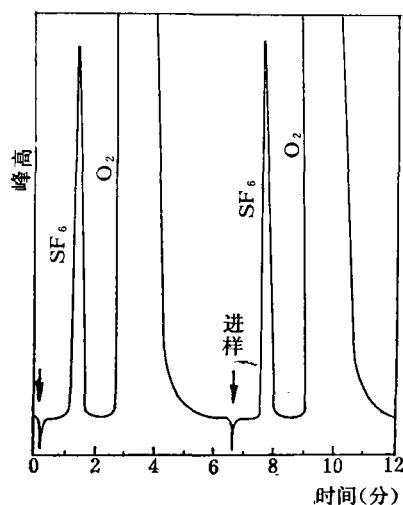


图 3 SF<sub>6</sub> 色谱图

在仪器上设置的冷冻浓缩装置, 主要是为分析接近或低于直接进样灵敏度的样品

(如环境本底值等)。这种装置是, 将进样六通阀改装为冷冻—解析—进样的三挡六通阀(见图 1 中的 10 单元), 取内径 2 毫米的不锈钢管做成 U 形或环形冷冻管, 用保温杯作冷阱, 以液氧( $-183^{\circ}\text{C}$ )作冷冻剂, 取 100 毫升样品缓慢注入冷冻, 解析后进样, 冷冻效率初步测试为 70—80%。曾用干冰加乙醇作冷冻剂(约 $-75^{\circ}\text{C}$ ), 但未获效果。

## 2. 野外扩散实验的设置

为研究  $\text{SF}_6$  示踪剂用于现场扩散, 我们分别在三种下垫面(沿海海面、海岸丘陵、山谷)做了初步实验尝试(实验条件见表 1)。表 1 中释放点除 250 米高度采用系留气球

表 1  $\text{SF}_6$  野外扩散实验条件

下垫面	时 间	释放高度 (米)	释 放 率 (升/秒)	稳 定 度	风 向	风 速 (米/秒)
沿岸海面	1976.10.7, 15:30—16:30	170*	0.36	D	SSW-SW	7.3
海岸丘陵 (地形稍开阔)	1976.9.28, 17:45—18:15	170*	0.27	D	NE	8.4
	1976.9.29, 10:00—10:30	170*	0.27	D	NNE-NE	9.2
	1976.10.6, 15:15—15:45	170*	0.54	D	E	5.1
	1976.10.11, 17:20—17:50	170*	0.36	D→E	E	0.9
	1976.10.21, 14:30—15:00	170*	0.27	D	ESE-SE	0.27
山 谷	1977.12.17, 9:35—10:00	150	0.20	D—E	WSW	0.6
	1977.12.19, 14:03—14:43	150	0.26	D	E-SE	0.5
	1977.12.21, 8:30—9:10	100	0.34	E	E-ESE	0.23
	1977.12.23, 8:30—9:20	150	0.26	E	NW	0.96
	1977.12.28, 8:50—9:46	150	0.167	D—C	SE	0.9
	1977.12.30, 8:45—9:35	250	0.281	E	SSE	0.3
	1978.1.7, 10:00—10:40	100	0.216	D	WSW	0.1
	1978.1.11, 7:20—9:20	150	0.286	E—D	WSW	1-3
	1978.1.13, 0:45—2:37	100	0.201	E	WSW	0.47
	1978.1.18, 8:27—9:17	50	0.238	D—C	WSW-SE	2.7

注: \* 为海拔高度, 释放点位于海岸小山丘 100 米高的铁塔顶上。

携带管子释放外, 其余均在铁塔上。海岸实验位置处于三面临海(伸出约 2 公里)的半岛上, 刮西南风时, 吹向海域, 在下风方 2400 米、3400 米、6200 米的海面上由固定船或流动船只沿弧采样; 刮偏东风时, 吹向沿岸丘陵, 由设置在平缓地面的四道弧采样(弧线离源 720 米、2424 米、3800 米、6080 米)。北京西部山谷实验点的地形较复杂, 谷底不足一平方公里, 四周山体相对高度 300—400 米, 释放塔位于谷底中部, 在谷底离塔基 150 米、300 米、430 米、500 米的圆弧上布采样点, 谷底各采样点的高差一般小于 10 米。

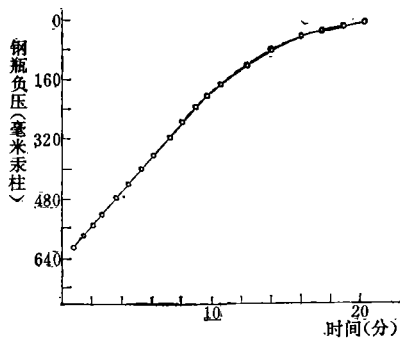


图 4 不锈钢罐真空自动进样压力随时间变化

说明: 罐容量为 5 升, 抽真空后, 插入 5 号针头孔作进气采样。

释放: 启开盛  $\text{SF}_6$  高压瓶的节门, 由气体流量计控制流量, 一般均达到较精确的匀速释放(如表 1)。

采样：采样器选用 100 毫升医用玻璃注射针筒和自制的 5 升容量不锈钢罐真空自动采样器。真空罐采样控制在 70% 进气量时关闭，这样可获得匀速采样（见图 4）。海面和地面点的采样高度为 1.5 米。采样时间以 10 分钟和 3 分钟为主，每次实验采集 3—6 组样品，分连续和间隔采样。另外，在山谷还设置有两处空中垂直采样，由气球携带采样罐自动采样，垂直采样的高度为 50 米、100 米、150 米、200 米和 250 米。

### 三、扩散检测的部分结果

#### 1. 烟体扩散浓度分布

一些观测事实与理论计算表明，在下垫面平坦、流场稳定的条件下，释放物质的平均浓度分布接近正态律。这时，高架连续点源的平均浓度，可采用高斯烟柱扩散模式来表达<sup>[13]</sup>

$$\chi(x, y, z; H) = \frac{Q}{2\pi\sigma_y\sigma_z\bar{u}} \exp\left[-\frac{y^2}{2\sigma_y^2}\right] \left\{ \exp\left[-\frac{(z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right] \right\} \quad (1)$$

式中： $H$ 为释放有效高度(米)， $\chi$ 为平均浓度(米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>)， $Q$ 为释放率(米<sup>3</sup>/秒)， $\sigma_y$ ,

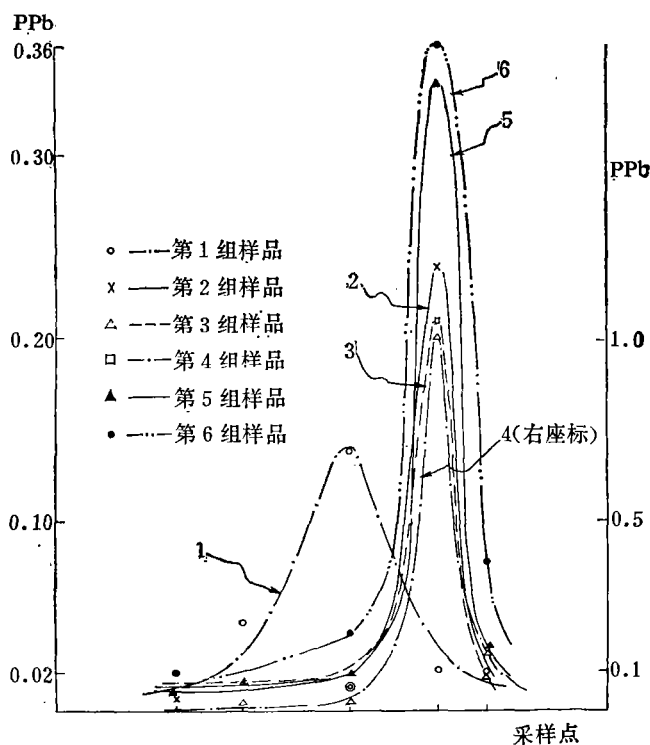


图 5 沿岸海面上横截风向 SF<sub>6</sub> 浓度分布

说明：

- ① 时间：1976 年 10 月 7 日，② 采样弧位于下风向 3.4 公里，③ 释放点拔海高度 170 米，④ 释放率 0.36 升/秒，释放时间 60 分钟，⑤ 平均风速 7.3 米/秒，⑥ 天气：晴，中性，⑦ 样品采样时间为 3 分钟

和  $\sigma_z$  分别为浓度分布在水平和垂直面上的扩散标准差(米),  $\bar{u}$  为影响烟道的平均风速(米/秒)。

本实验主要选择在中性或弱稳定层结和风向相对稳定的情况下进行。共采集了约3000多个  $\text{SF}_6$  示踪样品, 约有三分之二样品在检出限内。按照有效的资料所点绘的横截风向浓度分布图看, 海面上的廓线大部分较接近正态型, 海岸平缓地面上的也有部分略近似正态型, 但在珠窝山谷约有80%次数属不规则形状, 有15~20%次数略似正态分布。给出的图5—7, 是取自本实验中三种下垫面具有近似正态分布廓线的个例。另外,

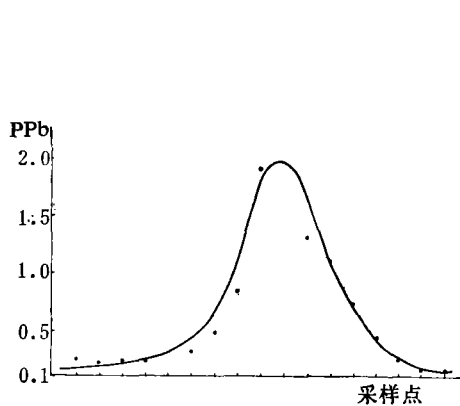


图 6a 海岸丘陵平缓地上横截风向  $\text{SF}_6$  浓度分布  
说明:

① 时间: 1976年10月11日, ② 采样弧位于下风向0.72公里, ③ 释放点海拔高度170米, 采样弧海拔高度约30米, ④ 释放率0.36升/秒, 释放时间30分钟, ⑤ 平均风速0.9米/秒, ⑥ 天气: 阴, 中性偏弱稳定, ⑦ 样品采样时间3分钟

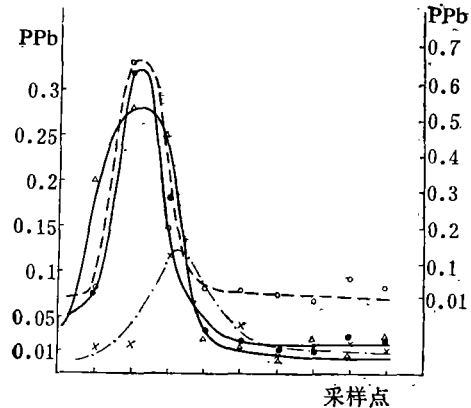


图 6b 海岸地面上横截风向  $\text{SF}_6$  浓度分布  
说明:

① 采样弧位于下风向6.08公里, ② 采样弧海拔高度10—15米, ③ 其它与图6a相同, 图中符号: x——第一组样品(左座标), O——第二组样品(右),  $\triangle$ ——第三组样品(左),  $\bullet$ ——平均值(左)

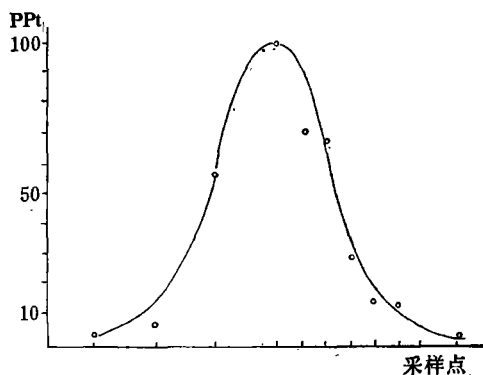


图 7 珠窝山谷内地面上横截风向  $\text{SF}_6$  浓度分布  
说明:

① 时间: 1977年12月19日, ② 采样弧位于下风向0.3公里, 弧线位于谷底, 高差不大, ③ 释放点高度150米, ④ 释放率0.26升/秒, 释放时间40分钟, ⑤ 平均风速 $\leq 1$ 米/秒, ⑥ 天气: 晴, 中性, ⑦ 样品采样时间为10分钟, 曲线为六组样品平均值。

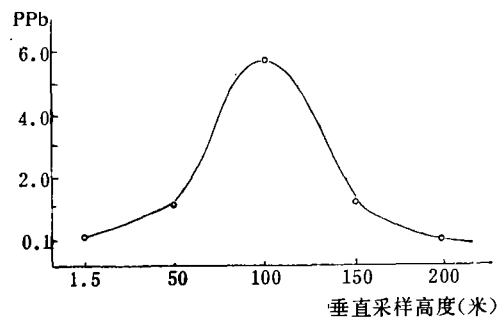


图 8 珠窝山谷  $\text{SF}_6$  扩散浓度垂直分布  
说明:

① 时间: 1977年12月23日, ② 释放高度150米, ③ 释放率0.26升/秒, ④ 平均风速1米/秒, ⑤ 天气: 晴, 弱稳定, ⑥ 下风向0.3公里, ⑦ 取样时间30分钟。

在设置有垂直采样的珠窝山谷试验中, 九次实验取得了较为完整的 17 组浓度垂直分布数据, 其中却有 13 组近似正态分布, 占总次数的 77%。这对揭示谷内烟柱垂直扩散规律很有意义, 图 8 是其中一例。当然, 上述现象的实验次数是很有限的, 有待于进一步研究。

## 2. 沿横截风向浓度分布标准偏差 $\sigma_y$ 和地面峰值浓度 $\frac{\chi\bar{u}}{Q}$

按标准偏差定义, 当某一弧线上浓度分布呈正态分布时, 其浓度分布标准偏差  $\sigma_y$  由下式给出

$$\sigma_y = \left[ \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x(y)y^2 \cdot dy}{\int_{-\infty}^{\infty} x(y) \cdot dy} \right]^{1/2} \quad (2)$$

式中,  $x(y)$  是某弧线上距中心点 (即  $y=0$ ) 为  $y$  处的浓度。

为了计算简便, 当浓度呈正态分布时, 我们采用下面图解式直接求取  $\sigma_y$ , 即

$$\sigma_y = \frac{W}{2.35} \quad (3)$$

式中,  $W$  为峰高 1/2 处的峰宽度, 即半峰宽 (米)。

当横截风向浓度不满足正态分布时, 可按下式作近似估算  $\sigma_y$ , 即

$$\sigma_y \approx L_0 \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (i-i_0)^2 \chi_i}{\sum_{i=1}^m \chi_i}} \quad (4)$$

式中:  $L_0$  为两相邻采样点间距 (假设等间距采样), (米);  $\chi_i$  为  $i$  采样点的浓度 (米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>);  $i_0$  为中点, 其位置由下式确定, 即

$$\sum_{i=1}^{i_0} \chi_i L_0 = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^m \chi_i L_0 \quad (5)$$

表 2 和表 3 给出了本实验实测的扩散参数  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$ , 并与代表平原地区的预期值作一比较。其结果是, 沿岸海域的  $\sigma_y$  略比平原值偏低, 沿海岸起伏不大的开阔地形的  $\sigma_y$  与平原预期值略为接近, 处于地形较复杂的山谷的  $\sigma_y$ ,  $\sigma_z$  分别为平原预期值的 4—6 倍和 2—4 倍。地面测得的峰值归一化浓度, 无论海陆界面或山谷的实测值均比平原预期值偏高几倍甚至一个数量级以上。这些结果可认为与下垫面有关, 港湾海面较光滑, 湍流发展要弱些, 扩散条件比陆面差些; 山谷粗糙度较大, 湍流发展较旺, 但扩散状况较复杂, 烟气浓度受山体阻挡反射的影响较大, 而闭塞山谷则浓度偏高。

## 四、讨 论

1. 本实验对样品可能来自三方面的干扰作了调研。

(1). 由于难免有泄漏等原因, 在实验室及高浓度 SF<sub>6</sub> 样品存放室内的空气本底值有时会出现高于 10<sup>-11</sup>。因此, 在分析实验室内要保持良好通风, 并经常检查室内本底及进

表 2  $\sigma_y, \frac{\% \bar{u}}{Q}$  的实测值与预期值\* 比较

实验日期	下垫面	下风向距离 (米)	稳定度 $\Delta$	$\sigma_y$ (米)		归一化峰值浓度 $\frac{\% \bar{u}}{Q}$ (米 <sup>-2</sup> )		备注
				$\sigma_{y实}$	$\sigma_{y预*}$	实	预*	
1976.10.7	沿岸海面	2400	D	136	155	$2.8 \times 10^{-5}$	$6.0 \times 10^{-7}$	
		3400		170	230	$7.1 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^{-6}$	
		6200		$\geq 247$	360	$4.5 \times 10^{-6}$	$2.4 \times 10^{-6}$	
1976.10.6和 1976.10.11	海岸低 丘陵缓地	720	D	—	50	$9.5 \times 10^{-7}$	—	实测值 为两次实 验平均
			E-D	36	37—50	$7.8 \times 10^{-6}$	—	
		2424	D	177	155	$1.1 \times 10^{-5}$	$8.0 \times 10^{-7}$	
			E-D	101	113—155	$1.5 \times 10^{-6}$	$\leq 8.0 \times 10^{-7}$	
		3800	D	198	230	$6.3 \times 10^{-6}$	$3.5 \times 10^{-6}$	
			E-D	133	180—230	$6.4 \times 10^{-7}$	$\leq 3.5 \times 10^{-6}$	
		6080	D	390	350	$5.6 \times 10^{-7}$	$2.9 \times 10^{-6}$	
			E-D	224	265—350	$4.4 \times 10^{-5}$	$\leq 2.9 \times 10^{-6}$	
1977.12.17	山谷	150	D	88	15	$1.0 \times 10^{-6}$	$< 10^{-7}$	实测值 为四次实 验平均
12.19		300	D	140	25	$1.46 \times 10^{-6}$	$< 10^{-7}$	
12.28		430	D	149	35	$5.1 \times 10^{-6}$	$< 10^{-7}$	
1978.1.7		500	D	170	45	$8.6 \times 10^{-6}$	$< 10^{-7}$	

注: \* 为参考文献[13]的查算值, 代表平原值。Δ 稳定度分类, D 为中性, E 为弱稳定。

表 3 山谷  $\sigma_z$  实测值与平原预期值\* 之比较

D 类 稳定 度				E 类 稳定 度		
序 号	日 期	下风向距离 (米)	$\sigma_z$	序 号	日 期	$\sigma_z$
1	1977.12.17	300	34.7	1	1977.12.21	30.0
2	1977.12.19	300	40.4	2	1977.12.23	32.1
3	1977.12.28	300	43.8	3	1977.12.30	34.0
4	1978.1.7	300	42.5	4	1978.1.13	44.0
5	1978.1.11	300	42.0			
实测值平均			40.7			
预期值*			17.0			
实测值与预期值之比			2.35			
				35.0		
				9.0		
				3.9		

注: \* 为参考文献[13]的查算值, 代表平原值。

样注射器的本底空白, 不要在分析室配样和存放高浓度样品。

(2) 对现场的居民煤烟、多种的国内香烟烟气及 65-1 小型烟雾弹(放烟照相用)烟气的测试结果得知, 除香烟外, 其余两者均对  $SF_6$  无明显的干扰组分。采样和分析时, 不宜吸烟。实验地区空气中  $SF_6$  本底, 均低于仪器检出限以下( $< 10^{-11}$ )。

(3) 稳静天气时释放  $SF_6$ , 测得在闭塞山谷内有滞留现象, 但在释放停止后半天或一天后便消失; 若风速达 3—4 米/秒以上时, 则未见滞留状况。在稳静天气时, 前后两次释放实验相隔不应小于一天为宜。



2. 不锈钢罐采样器对 SF<sub>6</sub> 吸附甚微, 可以忽略。本实验对玻璃针筒采样器保存低浓度 SF<sub>6</sub> 样品的测试结果是, 采样后用橡皮塞(眼药瓶塞代用)封口, 静置两天时浓度约降低 27%, 宜争取在采样后 1—2 天内分析完, 以防吸附和渗漏造成较大的误差。若采用真空采样罐自动进样, 其进气孔不宜小于注射 5 号针头的眼孔, 否则会受空中微尘堵塞。为获得匀速采样, 进气量宜控制在占罐内容量的 70% 时关闭, 分析时先用干净空气补满并摇匀, 检出的浓度采用(6)式换算

$$\chi = \frac{\chi' \cdot 760}{p_u - p_s} \quad (6)$$

式中:  $\chi$  为补气前的样品浓度(米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>),  $\chi'$  为补气后的检出浓度(米<sup>3</sup>/米<sup>3</sup>),  $p_u$  和  $p_s$  分别为采样前和采样后罐内的负压(毫米汞柱)。

3. 本实验因条件所限, 没有标准气体发生机, 而采用静态体积稀释法配制标准气样, 可能有些微小的系统误差, 但对扩散检测结果影响不大。

4. 本实验所有样品均用注射器直接进样分析, 响应的重显性及峰形都较满意; 每个样品重复进样三次, 取平均值。一般五分钟可分析一个样品, 一台仪器每天可完成 70—100 个样品分析。色谱柱柱效可维持连续工作 2—4 天, 最长超过 4 天。

5. 在小风天气, 我们借助高压瓶内 SF<sub>6</sub> 的蒸气压力, 用系留气球携带聚乙烯小管把 SF<sub>6</sub> 气体由 150 米高处延伸至 250 米高度释放获得成功, 这对研究解决一定高度无塔架释放实验有一定意义。

6. 横截风向扩散参数  $\sigma_y$  由同一水平高度取样弧线上的浓度分布确定, 当同一弧线上各取样点高度差异较大时, 首先对高差引起的浓度  $\chi$  的改变作修正。根据烟体模式(1),  $\chi$  的近似修正可采用下式:

$$\bar{\chi} = \frac{2 \exp\left(-\frac{H^2}{2\sigma_z^2}\right) \cdot \bar{\chi}'}{\exp\left[-\frac{(Z-H)^2}{2\sigma_z^2}\right] + \exp\left[-\frac{(Z+H)^2}{2\sigma_z^2}\right]} \quad (7)$$

式中:  $\bar{\chi}'$  和  $\bar{\chi}$  分别表示修正前、后的浓度,  $H$  为有效排放高度。

## 五、结 语

SF<sub>6</sub> 气体示踪剂是当前比较理想的大气扩散示踪物质, 由于性质相当稳定, 采集的样品可保持较长时间不变性且分析灵敏度很高, 用于远距离示踪更能显示其优越性。本实验方法表明, 国内 SF<sub>6</sub> 产品基本上符合示踪要求; 采用国产 SP 2305 E 型和 104 型气相色谱仪并经适当改装后, 用 60—80 目 5 A 分子筛作色谱柱, 高纯氮作载气, 直接检测 SF<sub>6</sub> 浓度下限可达 ppb 级, 基本上满足 SF<sub>6</sub> 示踪样品的分析要求。野外实验结果表明, 释放率易于控制, 采集样品较可靠, 一般在 30—50 分钟释放 4—6 公斤 SF<sub>6</sub>, 在下风向 10 公里以内可以检测。从获得各弧线上较清晰的横截风向的浓度分布廓线看, 在流场较稳定时, 海面及海岸开阔地带的烟柱扩散大致有近似正态分布的规律。

应该指出, 本实验仅是初步尝试, 从方法上仍有待进一步改进。特别是, 需要适于野外作业分析仪器的小型专门化和采样器自动化方面的装置。目前, 已初步研制轻型的

地面和空中自动大气采样器和钢罐自动采用器, 将为国内推广此法并大大节省人力和改善示踪效果。

致谢: 王鼎新、陈家宜等同志提供了宝贵意见, 张永兴、温玉璞同志在野外实验中给予许多指导和帮助, 特此致谢。

### 参 考 文 献

- [ 1 ] George F. Collins and Frederick E. Bartlett, *Journal of the Air Pollution Control Association*, **15** (1965), №3.
- [ 2 ] Harry F. Hawkins, Karl R. Kurfis, Billy M. Lewis and H. Göte Östlund, *Journal of Applied Meteorology*, **11** (1972), 221—226.
- [ 3 ] Peter J. Drivas and Fredrick H. Shair, *Atmospheric Environment*, **8** (1974), 1155—1163.
- [ 4 ] Bernard E. Saltzman, Arthur I. Coleman and Clarence A. Clemmons, *Analytical Chemistry*, **38** (1966), №.6, 753—757.
- [ 5 ] 黎明化工研究所, 六氟化硫简介 (1976).
- [ 6 ] B. E. Saltzman, et al., *Anal. Chem.*, **38** (1966), 753.
- [ 7 ] J. T. Ashton, et al., *J. Chem. Soc.*, A 1968, 1793 (1968).
- [ 8 ] G. E. Start, C. R. Dickson and L. L. Wendell, *Journal of Applied Meteorology*, **14** (1975), 333—346.
- [ 9 ] P. G. Simmonds, et al., *Anal. Chem.*, **44** (1972), 860.
- [10] R. N. Dietz and E. A. Cote, *Div. Water, Air, Waste Chem. Gen. Pap.*, **11** (1971), 208.
- [11] Russell N. Dietz and Edgar A. Cote, *Environmental Science & Technology*, **7** (1973), 338—342.
- [12] 王木林、杨存金、许蓉珠、王美中, 分析化学, **6** (1978), 第四期。
- [13] D. Bruce Turner, *Workbook of Atmospheric Dispersion Estimates*, (1970).

## SULFUR HEXAFLUORIDE TRACER AND ITS APPLICATION TO ATMOSPHERIC DIFFUSION

Li Shi-Kui

(Academy of Meteorology, The Central Meteorological Service)

Wang Mu-Lin

(Institute of Atomic Energy, Academia Sinica)

Hu Er-Bang

(The Seventh Research Institute in Taiyuan)

### Abstract

In the paper an experimental study of atmospheric diffusion using SF<sub>6</sub> as tracer is described. The gas chromatographic analysis has a sensitivity of  $2 \times 10^{-11}$ , with an optimum value  $5 \times 10^{-12}$  (parts SF<sub>6</sub> per part of air). The experiments were carried out in 1976—1977 for different kinds of topography along coastal areas. Tracer samples were taken downwind to 7 km. A distinct concentration profile of nearly normal distribution has been obtained in the crosswind direction.