

利用颗粒物数密度谱计算质量浓度的方法研究

王 蓓, 刘建国, 刘增东, 黄书华

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 利用自行研制的空气动力学粒谱仪和颗粒物质量监测器振荡天平, 于 2006 年 2 月在北京测量了大气气溶胶的粒子数密度与质量浓度。在对二者进行相关性分析的基础上, 运用多元回归方法, 得出了利用粒子数密度谱获取颗粒物 (PM_{10}) 质量浓度谱的经验公式, 并对公式进行了实验验证。同时分析了北京市初春气溶胶的有关特征, 以期对北京市大气污染总量控制方案及对策提供科学依据。

关键词: 数密度; 质量浓度; 数密度谱; 质量浓度谱; 空气动力学粒径; PM_{10}

中图分类号: X513

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2007)04-0296-05

Mass Concentration Calculation with Particulate Matter Number Density Spectrum

WANG Bei, LIU Jian-guo, LIU Zeng-dong, HUANG Shu-hua

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: According to different aerosol parameters measured by aerodynamic particle sizer (APS) and tapered element oscillating microbalance (TEOM) in February 2006 in Beijing, relationship between aerosol mass concentration distribution and number distribution is described, and empirical formulas is given by multiple regression. The characteristics of atmospheric aerosol are also analyzed. It's our aim to provide references to air pollutant controlling scheme and strategy of Beijing city.

Key words: number concentration; mass concentration; number concentration distribution; mass concentration distribution; aerodynamic diameter; PM_{10}

1 引 言

大气气溶胶研究可以归纳为气溶胶的基本特征、气溶胶的气候效应、沙尘气溶胶、气溶胶的环境健康效应等 4 个主要方面^[1]。气溶胶的基本特征研究一直是大气物理和大气化学研究的重要课题。近年来, 随着研究资料的不断积累和手段的不断进

步, 其内容也在不断扩展。目前, 由研究气溶胶总悬浮颗粒物 (TSP) 转向研究可吸入颗粒物 PM_{10} 。人们期望能够发展一种既可以测量大气气溶胶粒子的数密度又可以测量其质量浓度的仪器。然而目前测量大气气溶胶参数的仪器功能比较单一, 至今还没有一台仪器能够既测量气溶胶粒子数密度同时又可

收稿日期: 2006-06-09; 修改日期: 2006-12-22

基金项目: 中科院知识创新工程重要方向项目 (KJCX2-SW-H08); 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2002AA641020)

E-mail: wangbei@ajofm.ac.cn

以测其质量浓度。美国 TSI 公司研制的 APS-3321 软件只能在假设大气气溶胶粒子为同一母体密度时估计出质量浓度的相对变化趋势。本课题组近期在国家 863 计划支持下, 研制了实时测量大气气溶胶空气动力学直径的数密度谱的仪器 - 空气动力学粒谱仪, 发展了一种在不需估算颗粒物母体密度的情况下, 由气溶胶粒子的数密度计算出质量浓度的方法, 实现了一种仪器的多种用途。

2 仪器和实验

2006 年 2 月 16~28 日在北京对大气气溶胶进行了测量。测量地点位于北京市西四环南路的聚丰宾馆六楼顶 (N39°51'33", E116°16'33"), 四环路车流量大, 夜间 22:00 以后, 允许重型货车驶入。实验期间的天气状况是: 15 日、16 日阴天、大风、能见度高; 17 日风力减弱, 能见度开始下降; 18 日、19 日地面风较小, 实验后期风力都较小。

使用的仪器主要有本单位受国家 863 计划支持自行研制并通过验收的空气动力学粒谱仪 (aerodynamic particle sizer, APS) 和颗粒物质量监测器振荡天平 (tapered element oscillating microbalance, TEOM)。APS 利用气溶胶粒子的空气动力学原理和光学特性来测量粒子的空气动力学直径, 其主要依据是 Prather 等人提出的双束激光的空气动力学粒径测量方法^[2-4], 仪器原理如图 1 所示。这种方法使用两束连续激光, 两激光束相距一定的距离, 将这两束激光垂直照射到粒子飞行轴线上, 粒子与激光束碰撞产生的散射光先后经过同一椭圆面反射

镜会聚到雪崩二极管 (APD) 上, APD 产生的电信号经过放大整形, 输入我们自行设计的时标电路, 通过该电路就可以得到气溶胶粒子在这两束激光间的飞行时间, 由此即可计算出该粒子的飞行速度。

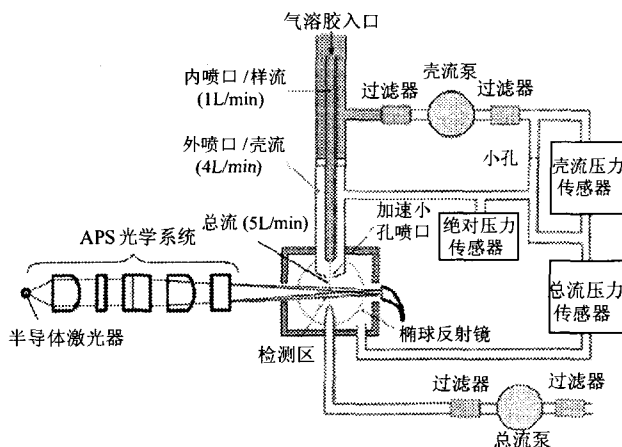


图 1 APS 原理图

Fig.1 Schematic diagram of APS

而气溶胶粒子的飞行速度与其粒径大小是紧密相关的。气溶胶粒子束在发生绝热超声膨胀过程中, 由于粒子的惯性不同, 气溶胶粒子将获得一个速度分布 (一般在百米每秒的数量级), 较小的粒子获得较大的速度, 较大的粒子则获得较小的速度。利用这个性质, 先用已知粒径的标准粒子得到粒子飞行速度与粒径大小之间关系的定标曲线, 有了此定标曲线, 以后只要测出待测气溶胶粒子的飞行速度即可得到该粒子粒径的大小。通过 APS 可以获得空气动力学直径在 0.5~20 μm 之间的不同粒径段的气

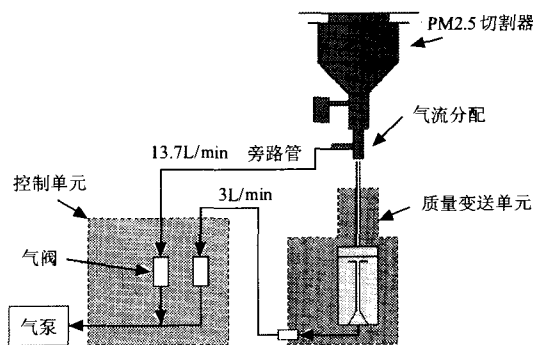


图 2 TEOM 原理图

Fig.2 Schematic diagram of TEOM

溶胶粒子数。实验之前, APS 已用 TSI 公司的 3450 型标准气溶胶粒子发生器进行了标定。

TEOM 通过吸入气流来获取空气样本, 空气样本经过一个附在锥形振荡管上的滤膜, 而锥形振荡管连接在一个变频器上。锥形振荡管以它的自然频率振荡, 颗粒在滤膜上不断积累, 锥形振荡管的振荡频率会随着颗粒积累量的变化成比例变化, 从而获得颗粒物的质量浓度。通过自行研制的 TEOM 可以获得空气动力学直径不大于 $10 \mu\text{m}$ 的气溶胶粒子的质量浓度, 记为 $M(\text{PM}_{10})$ (单位 $\mu\text{g}/\text{m}^3$), 仪器原理图见图 2。整个实验过程中仪器均工作正常, 两台仪器都是 24 小时连续测量的, 其中 TEOM 的取样间隔为 10 min, 而 APS 的取样间隔为 5 min。

3 大气气溶胶粒子数密度与颗粒物质量浓度之间的相关性分析以及颗粒物的质量浓度谱

3.1 气溶胶的日变化特征

将 2 月 22 日各时刻所测的 PM_{10} 的数密度和质量浓度用图 3 表示。从实验结果来看, 谱形基本呈双峰型。早上 9:00 为一天中污染最严重的时刻, 数密度为 $256.55/\text{cm}^3$, 质量浓度达到 $694.25 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 下午 16:00 为一天中气溶胶浓度最低值, 这一观测结果和中国北方城市早晨污染大于傍晚污染的结论一致^[9]。第一峰值出现在早上 9:00, 一方面原因是人为活动加剧, 不连续的源排放开始大量增加, 如车辆、锅炉、饮食炉灶等大量排放的烟尘, 导致了空气的污染; 另一方面是地面温度低, 形成贴地逆

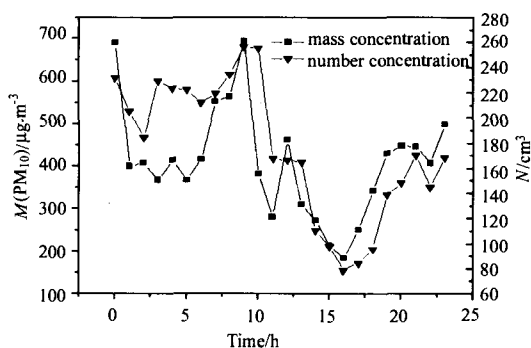


图 3 气溶胶数密度、质量浓度日平均谱

Fig.3 Diurnal distribution of atmospheric aerosol particle concentration

温, 对流弱, 气溶胶粒子不易向上扩散。第二峰值出现在晚上 20:00~21:00, 一方面是由于人为活动增强, 导致各种尘的增加, 使气溶胶污染加大; 另一方面由于地表及低层大气温度降低, 上层空气冷却较慢, 对流较弱, 从而使污染浓度升高。另外, 从图 3 中可以清楚地看到, 数密度与质量浓度曲线变化趋势基本吻合, 只有凌晨 3:00~5:00 成反位相, 说明此时北京市较小的粒子较多。

3.2 大气气溶胶粒子数密度反演颗粒物的质量浓度

大气气溶胶粒子数密度定义为单位体积空气中所含的大气气溶胶粒子数, 而质量浓度的定义是单位体积空气中所含大气气溶胶的质量。阎逢旗等曾在大气气溶胶粒子数密度与颗粒物质量浓度相关性分析的基础上, 给出利用光学粒子计数器测出的粒子数密度计算颗粒物质量浓度的经验公式^[5], 但是由于光学粒子计数器仅考虑了粒子数密度, 而忽略了气溶胶粒子的数密度谱, 所以经验公式存在一定缺陷^[6]。本次工作主要是通过对 APS 测出的数密度谱和 TEOM 测出的相应时刻的质量浓度进行多元线性回归分析, 获得由粒子数密度计算颗粒物质量浓度的转化公式, 从而分析北京地区气溶胶粒子空气动力学直径的质量浓度谱的特征, 为大气污染控制提供依据。APS 将空气动力学直径在 $0.5\sim 20 \mu\text{m}$ 之间的粒子分成 52 个粒径段。为了简化计算, 按照美制 Anderson 采样器的分段规则, 我们将 APS 的通道进行重新分段。将空气动力学直径在 $0.5\sim 10 \mu\text{m}$ 之间的粒子分成 9 段, 其中第 1 段为空气动力学直径小于 $0.543 \mu\text{m}$ 的粒子, 其余各段粒子的中值粒径分别为 $0.60 \mu\text{m}$, $0.90 \mu\text{m}$, $1.60 \mu\text{m}$, $2.74 \mu\text{m}$, $4.07 \mu\text{m}$, $5.42 \mu\text{m}$, $7.50 \mu\text{m}$, $10.00 \mu\text{m}$, 每一个通道的粒子数记为 N_i 。将 $M(\text{PM}_{10})$ 与 N_i 的线性回归系数记作 a_0 、 a_i , 于是就有

$$M(\text{PM}_{10}) = a_0 + \sum_{i=1}^9 a_i N_i (Da). \quad (1)$$

在 19~28 日早中晚各取若干组数据, 对颗粒物 PM_{10} 的质量浓度及其相应时间的粒子数密度进行多元线性回归分析^[7]。表 1 给出了回归系数, 表 2 给出了相关系数、标准偏差和相对标准偏差。由表 2 可知, 相关系数在 0.99 以上, 相对标准偏差为

3.41%, $M(\text{PM}_{10})$ 与 N_i 具有很好的相关性。

表 1 回归系数

Table 1 Regression coefficients

a_0	a_1	a_2	a_3	a_4	a_5	a_6	a_7	a_8	a_9
0.594	0.009	0.190	-0.182	-0.208	11.141	423.96	-141.74	-126.71	675.27

表 2 相关系数和标准误差

Table 2 Multiple correlation coefficient and standard deviations

相关系数	标准偏差 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$)	相对标准偏差 (%)	数据组
0.998	3.666	3.408	60

将公式 (1) 和表 1 给出的回归系数应用于其他各相应时刻, 利用 APS 所测的各粒径的 N_i 计算 $M(\text{PM}_{10})$ 。图 4 给出了北京市 2006 年 2 月 19~24 日各时刻实测颗粒物质量浓度 $M(\text{PM}_{10})$ 以及用公式计算的结果。标准偏差和相对标准偏差分别为 $49.75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 、32.67%。从图 4 和误差可以看出, 计算值和实测值的一致性相当好。

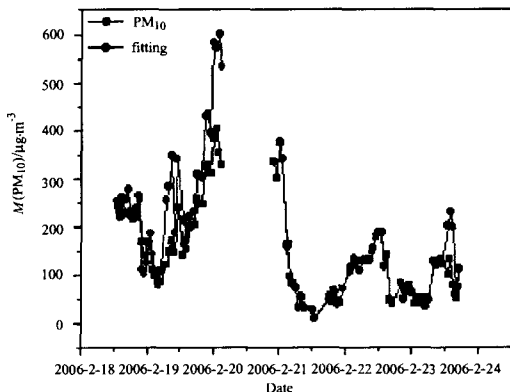


图 4 实测和计算的 PM_{10}

Fig.4 Measured and calculated particulate mass concentrations

3.3 气溶胶空气动力学直径的数密度谱及质量浓度谱

将 21 日 7:00~11:00 之间 APS 所测的数密度谱用图 5 表示。由图 5 可以看出, 测量地点的数密度谱符合我国大气物理所提出的三参数谱分布特征。在 $0.5\sim 10 \mu\text{m}$ 区域为单峰型, 峰值中心出现在 0.5

μm , 且 $0.5 \mu\text{m}$ 的粒子占 $10 \mu\text{m}$ 以下粒子总数的 64% 左右。与赵德山 [8] 等的报道相比, 北京地区测量点小粒子的数密度增多。利用公式 (1) 以及表 1 给出的回归系数, 对 21 日 7:00~11:00 之间 APS 所测的大气气溶胶的数密度谱计算质量浓度谱。图 6 给出了计算结果, 由图 6 可以看出北京市区的大气气溶胶 ($Da < 10 \mu\text{m}$) 空气动力学直径的质量谱是双峰结构: 第一峰出现在直径小于 $2 \mu\text{m}$ 区域,

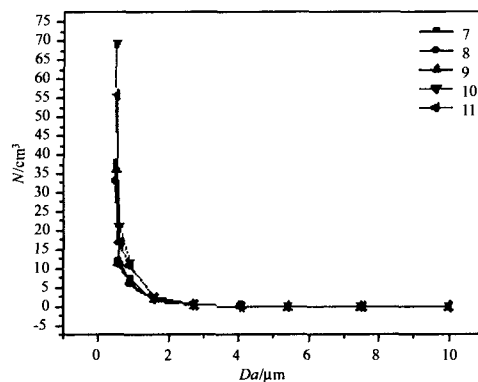


图 5 空气动力学直径的数浓度谱

Fig.5 Aerodynamic number concentration distribution

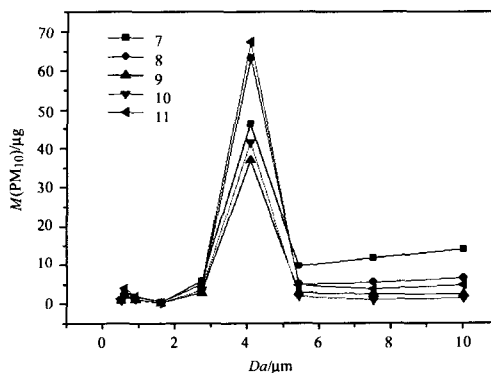


图 6 空气动力学直径的质量浓度谱

Fig.6 Aerodynamic mass concentration distribution

峰值位于 $0.5\sim 0.8\ \mu\text{m}$ 之间; 第二峰出现在直径 $2\sim 8\ \mu\text{m}$ 区域, 峰值位于 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 之间。上述实验结果与赵德山等的分析结果具有一致性^[8]。

4 结 论

本文用多元线性回归的方法获得了由粒子数密度谱转化成质量浓度谱的经验公式, 实验证明这种计算方法是可行的。分析了北京市区初春大气气溶胶中 PM_{10} 的日变化特征, 以及数密度谱和质量浓度谱分布。

参考文献:

- [1] Wang Mingxing, Zhang Renjian. Research of climate and environment [J]. *Climatic and Environmental Research*, 2001, **6**(1): 119-124(in Chinese). 王明星, 张仁健. 大气气溶胶研究的前沿问题 [J]. 气候与环境研究, 2001, **6**(1): 119-124.
- [2] Gard E, Mayer J E, Morrical B D, et al. Real-time characterization of individual aerosol particles using time-of-flight mass spectrometry [J]. *Anal. Chem.*, 1994, **66**: 1403-1407.
- [3] Prather K A, Nordmeyer T, Salt K. Real-time analysis of individual atmospheric aerosol particles: design and performance of a portable ATOFMS [J]. *Anal. Chem.*, 1997, **69**: 4083-4091.
- [4] Salt K, Noble C A, Prather K A. Aerodynamic particle sizing versus light scattering intensity measurement as methods for real-time particle sizing coupled with time-of-flight mass spectrometry [J]. *Anal. Chem.*, 1996, **68**: 230-234.
- [5] Yan Fengqi, Hu Huanling, Yu Tong, et al. Analysis of atmospheric aerosol concentration and size distribution in Beijing [J]. *The Chinese Journal of Process Engineering*, 2002, **2**: 310-313(in Chinese). 阎逢旗, 胡欢陵, 虞 统. 北京市冬季大气气溶胶粒子数密度及数密度谱演变分析 [J]. 过程工程学报, 2002, **2**(增刊): 310-313.
- [6] Yan Fengqi, Hu Huanling, Wu Yonghua, et al. Analysis of correlations between aerosol parameters in the summer and winter in Beijing [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2004, **17**: 34-40(in Chinese). 阎逢旗, 胡欢陵, 吴永华, 等. 北京地区夏冬季气溶胶不同参数的相关性分析 [J]. 环境科学研究, 2004, **17**: 34-40.
- [7] Sha Dingguo. *Applied Error Theory and Data Analysis*[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1995, 167-168(in Chinese). 沙定国. 实用误差理论与数据处理 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995, 167-168.
- [8] Zhao Deshan, Wang Mingxing, et al. *Atmospheric Aerosol of Sooted Polluted Cities*[M]. Beijing: Environmental Sciences Press, 1991, 76-95 (in Chinese). 赵德山, 王明星, 等. 煤烟型城市污染大气气溶胶 [M]. 北京: 环境科学出版社, 1991, 76-95.

作者简介: 王 蓓 (1981-), 女, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 硕士。