

大气气溶胶粒子数密度和质量浓度的测量

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, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

摘要:介绍了光学测量技术在环境监测中的应用,利用多元回归方法分析了大气气溶胶数密度和质量浓度的相关性。运用该技术和方法对北京地区2月份大气气溶胶不同粒径段的粒子数密度与质量浓度进行了测量和相关性分析,得出了利用粒子数密度谱获取颗粒物(PM₁₀)质量浓度谱的经验公式,并对公式进行了实验验证,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:光散射; 数密度; 质量浓度; 数密度谱; 质量浓度谱; 空气动力学粒径

中图分类号:X513 **文献标识码:**A **文章编号:**1003-6504(2007)05-0035-03

气溶胶是大气中很重要的微量成分,在自然干净的大气中含量非常低,但由于工业污染、交通扬尘、沙尘暴等因素的影响,大气中气溶胶粒子明显增多,大气气溶胶对于大气能见度、大气辐射平衡和全球气候以及环境变迁等都有重要影响。它们一方面通过对太阳光吸收和散射改变地面的温度分布;另一方面气溶胶不但是形成云的凝结核,也是各种病毒和细菌的传输载体^[1]。因此,近年来对大气气溶胶各种特性的研究已引起了人们的广泛重视。为了实现大气气溶胶的实时、在线监测,人们常利用气溶胶粒子的光学特性对其进行测量。例如,利用气溶胶的消光特性可以直接测定空气中的颗粒物浓度(浊度仪或是能见度仪)^[2],利用光的散射特性可以直接测定气溶胶粒子大小或粒子数密度或质量浓度^[3]。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以测其质量浓度。本课题组近期在国家“863”计划支持下,根据气溶胶粒子米氏散射和空气动力学原理制造出一台可以实时、在线监测大气气溶胶空气动力学尺度的数密度谱变化的仪器——空气动力学粒谱仪。本文在介绍这台仪器原理的基础上,研究了一种已知大气气溶胶粒子数密度谱,在不需知道颗粒物母体密度的情况下,估算出气溶胶颗粒物质量浓度的方法,扩展了仪器的应用功能。

1 仪器的结构及原理

本课题组受国家“863”计划支持自行研制并通过验收的空气动力学粒谱仪 APS (aerodynamic particle sizer)是一种利用空气动力学原理和光学特性来测量气溶胶粒子空气动力学直径的仪器,其主要依据是 Prather 等提出的双束激光的空气动力学粒径测量方

法^[4-6]。1980年,Dahneke第一次提出气溶胶粒子的飞行速度与其粒径大小有关的观点^[7]。气溶胶粒子束在发生绝热超声膨胀过程后,由于气溶胶粒子惯性的不同,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,而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的关系的定标曲线,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的粒径。这种方法不像传统的光学测量方法那样,易受气溶胶粒子理化特性的影响,能够大大提高粒子粒径测量的精确度。仪器原理图如图1所示。对气溶胶粒子速度的测定利用的是光散射方法。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球面反射镜汇聚到雪崩二极管(APD:avalanche photodiode)上,APD产生的电信号经过放大整形,输入作者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从而获得粒子的数密度谱。

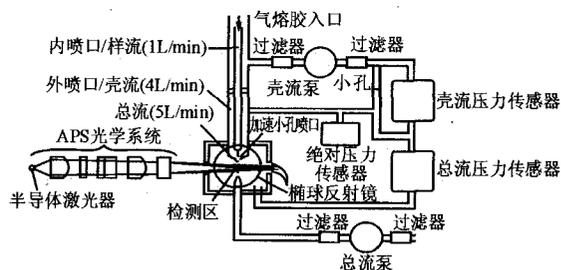


图1 仪器原理图

要产生两束激光,既可以采用双光源光路,也可以采用单光源结合双折射率晶体的方法。夏柱红等在进行气溶胶粒径测量的仪器中采用的是双光源光路的方法^[8]。这种方法的优点是可以任意调节两束光路之间的夹角,消除测量中的片面性,但也带来了光路的设计、安装、调试的复杂性。更重要的是双光束距离很难控制在很小的范围内(百 μm 量级),测量腔真空

基金项目:国家高技术研究发展计划“863”资助项目(2002AA641020);中科院知识创新工程重要方向项目(KJ9X2-SW-H08)

作者简介:王蓓(1981-),女,在读硕士,主要从事环境监测仪器的应用研究,(电话)0551-5593068(电子信箱)wangbei@aiofm.ac.cn。

度的要求就会提高。因此在光路部分的设计上采用的是单激光光源结合双折射率晶体和旋光器的光束整形技术,既简化了光路设计,便于调试和维护,又可以降低测量腔的真真空度要求。整个光学系统如图2所示。仪器中使用的连续激光为半导体激光器,激光为波长650nm的红光,激光输出功率为50mW。激光器与一个准直透镜组成准直光路。垂直极化的激光经半波片偏振特性旋转45°后,激光束经过两个柱面镜聚焦,最终经过钽酸铋晶体在粒子流经的中心轴线上产生相距90~100μm的双光斑。靠近喷嘴的光斑由水平偏振光汇聚而成,远离喷嘴的光斑则是垂直偏振光汇聚而成。两个光斑的间距可以通过改变通过钽酸铋晶体的厚度来控制。APS可以获得空气动力学直径在0.5~20μm之间的不同粒径段的气溶胶粒子数。实验之前,APS已用TSI公司的3450型标准气溶胶粒子发生器VOAG(vibrating orifice aerosol generator)进行了标定^[9]。

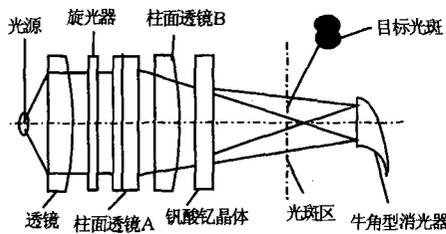


图2 APS光学系统

颗粒物质量监测器振荡天平TEOM (tapered element oscillating microbalance) 是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,通过测量这个变化可以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≤10μm的气溶胶粒子的质量浓度,记为M(PM₁₀)(单位μg/m³)。

2 试验结果的分析与处理

实验使用的仪器主要是上述空气动力学粒谱仪APS(aerodynamic particle sizer)和颗粒物质量监测器

振荡天平TEOM(tapered element oscillating microbalance)。2006年02月16日~2006年02月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(39°51.558', 116°16.551'),四环路车流量大,夜间10点以后,允许重型货车驶入。实验期间的天气状况是15日、16日两天是阴天,大风,能见度高。17日开始风力减弱,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。整个实验过程中仪器均工作正常,两台仪器都是24h连续测量,其中TEOM的取样间隔为10min,而APS的取样间隔为5min。

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。本次工作主要是通过APS测出的数密度谱和TEOM测出的对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。空气动力学粒谱仪将空气动力学直径在0.5~20μm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,将APS的通道进行重新分段。将空气动力学直径在0.5~10μm之间的粒子分成9段,其中第一段为空气动力学直径<0.543μm的粒子,其余各段粒子的中值粒径分别为0.60μm,0.90μm,1.60μm,2.74μm,4.07μm,5.42μm,7.50μm,10.00μm,每一个通道的粒子数记为N_i(个/μm³),i=1,2,⋯,9。将M(PM₁₀)与N_i的线性回归系数记作a₀,a₁,a₂,⋯,a₉;于是就有

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

在19~28日早中晚各取若干组数据,对颗粒物PM₁₀的质量浓度及其对应时间的粒子数密度进行多元线性回归分析^[12]。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。从表2可以看出,相关系数在0.99以上,相对标准偏差为3.41%。上述分析表明 M(PM₁₀)与N_i具有很好的相关性。图3给出了22日的M(PM₁₀)及其多元线性回归结果。

表1 质量浓度与粒子数密度回归系数

	a ₀	a ₁	a ₂	a ₃	a ₄	a ₅	a ₆	a ₇	a ₈	a ₉
M(PM ₁₀)	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

相关系数	标准偏差(μg/m ³)	相对标准偏差(%)	数据组
0.998	3.666	3.408	60

利用公式(1)和表1给出的回归系数,以及其他各日相应时刻APS所测的各粒径的N_i计算M(PM₁₀)。图4给出了北京市2006年2月19日~24日各时刻实测颗粒物质量浓度M(PM₁₀)以及用公式计算的结果。标准偏

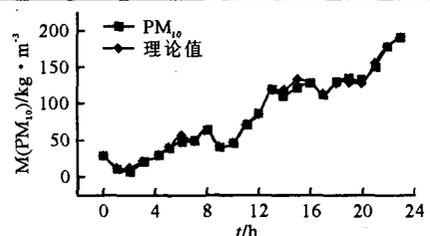


图3 颗粒物质量浓度及其多元线性回归

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,理论计算值和实测值的一致性相当好。从实验结果来看,北京市四环地带的大气气溶胶粒子主要来源于汽车尾气排放。因为傍晚之后大气气溶胶的质量浓度基本呈上升趋势,这与一般城市大气气溶胶日变化规律^[13]并不一致,但与测量地点的实际情况完全相符,测量地点在傍晚之后的车流量增加。

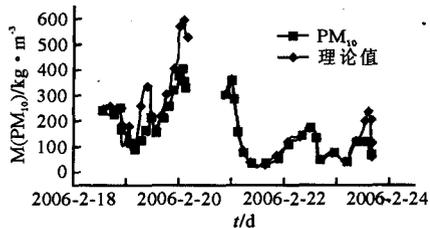


图4 PM_{10} 的实测值和理论计算值

3 结论

本文介绍了利用单光源双束激光的空气动力学粒径测量方法来测量气溶胶粒子粒径的原理、特点。这种方法的主要特点是精确度高,而且可以做到实时测量单个粒子的粒径。并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,拓展了激光测量技术在环境监测中的应用。

[参考文献]

- [1] 赵德山,汤大钢,周舟,等. 北京市区冬季大气气溶胶空气动力学尺度谱分布研究[J]. 大气科学, 1988, 12(2):140-146.

- [2] Whitby K T. Response of single particle counters to non ideal particles[J]. Environ Sci Technol, 1963, 1(8):801-810.
- [3] Quenzel H. Influence of refractive index on accuracy of size determination of aerosol particles with light scattering aerosol counters[J]. Appl Optics, 1969, 8(2):165-170.
- [4] 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.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Dahneke B. Sampling and Analysis of Suspended Particles and Vapors by Continuum Source Particle Beams [J]. AIChE Symp.Ser., 1980, 76:134-143.
- [8] 夏柱红,方黎,郑海洋,等. 气溶胶单粒子粒径的实时测量方法研究[J]. 物理学报, 2004, 53(1):320-324.
- [9] 刑建勇,刘建国,黄书华,等. 空气动力学粒径谱分析仪标定方法研究[J]. 量子电子学报, 2006.
- [10] 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.
- [11] 赵德山,王明星. 煤烟型城市污染大气气溶胶[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1991. 76-95.

(收稿 2006-07-10;修回 2006-10-26)

(上接第 34 页)

3 结论

根据可酸化性与酸化度理论,通过测定蔗糖-蛋白胨人工配水的可酸化性与酸化度,得出了如下结论:

(1)通过不同稀释梯度废水酸化性与酸化度的测定,得到了该废水的可酸化性为0.80,而且结果比较一致。振荡条件下COD为1065~31950mg/L的废水均已酸化完全, α 为100%;426100~63900mg/L的废水酸化度 α 介于79%~90%。静态条件下COD为1065~63900mg/L的废水酸化度 α 介于64%~99%。

(2)改善传质条件可提高酸化速度,缩短酸化时间。因此在实际生产过程中,可以采用改善传质条件来加快酸化速度,从而缩短水力停留时间。

[参考文献]

- [1] 刘敏,任南琪,王爱杰,等. UASB 反应器酸化后的状态及恢

复研究[J]. 中国沼气, 2003, 21(2):7-10.

- [2] 张仁江,张振家,谷成,等. 糖蜜酒精废水两相 UASB 处理工艺的酸化段特征[J]. 城市环境与城市生态, 2000, 13(2):60-62.
- [3] 穆军,章非娟,黄翔峰,等. 可酸化性与酸化度作为高浓度有机废水厌氧酸化指标的研究[J]. 环境科学学报, 2005, 25(5):650-654.
- [4] 穆军,章非娟,黄翔峰,等. 厌氧酸化-光合细菌法处理含硫酸盐高浓度废水[J]. 中国环境科学, 2005, 25(3):500-504.
- [5] 穆军,章非娟,黄翔峰,等. 含硫酸盐高浓度有机废水酸化规律研究[J]. 中国环境科学, 2005, 25(2):241-244.
- [6] 国家环保局《水和废水监测方法》编委会. 《水和废水监测方法》(第四版)[M]. 北京:中国环境科学出版社, 1989. 211-213, 227-231, 250-252.
- [7] 贺延龄. 废水的厌氧生物处理[M]. 北京:中国轻工业出版社, 1998. 509-511.

(收稿 2006-08-29;修回 2006-11-09)