

大气有机碳/元素碳测量中的光学校正方法

丁 晴 刘建国 陆亦怀 陆 钊 王亚平 石建国 申 永

(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 根据热光法原理,设计并实现了有机碳(OC)/元素碳(EC)测量系统。在此基础上分析了影响光学校正法准确判断 OC 和 EC 分割点的因素,对热分解过程中激光强度的温度效应进行激光补偿校正。描述了激光在滤膜中的传输特性,探讨了造成热光透射法(TOT)和热光反射法(TOR)所确定的 OC 和 EC 的分割点存在差异的原因。

关键词 测量;热光法原理;光学校正;有机碳;元素碳

中图分类号 X851 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201239.0208007

Optical Correction Method of the Atmosphere Organic and Elemental Carbonaceous Measurement

Ding Qing Liu Jianguo Lu Yihuai Lu Fan Wang Yaping Shi Jianguo Shen Yong

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract A measurement system has been developed for organic and elemental carbonaceous based on the thermal-optical method. The factors are analyzed which interfered the split of the organic carbon from the elemental carbon. The laser intensity correction is used to compensate the laser intensity's fluctuation induced by the temperature's severe changes during the thermal analysis. The radiative transfer model of transmittance and reflectance through the filter is developed, and the measurement theories of the thermal-optical transmittance and reflectance are described. The influence of different optical correction methods to the organic carbon and elemental carbon measurement results are discussed.

Key words measurement; thermal-optical method; optical correction; organic carbon; elemental carbon

OCIS codes 120.4630; 120.4640; 120.6810

1 引 言

碳颗粒物是大气颗粒物的重要组成部分,它主要包括有机碳(OC)、元素碳(EC)和少量碳酸盐(CC)。OC 一般具有挥发性,对可见光吸收较弱;EC 的化学性质比较稳定,对可见和红外光有强烈的吸收。碳颗粒物通过直接或间接作用于辐射强迫,影响区域乃至全球气候;OC 的光散射作用和 EC 的强吸光作用不同程度地降低了大气能见度^[1];OC 中含有大量致癌、致畸和致突变的物质,对人类健康构成巨大威胁。因此,科学而准确地测量大气中 OC 和 EC 的含量,是研究碳颗粒物的形成机制

并对其进行源解析的基础,对于揭示碳颗粒物对城市大气污染的影响以及对人体健康的危害具有重要意义^[2~6]。

早在 20 世纪 70 年代国外就展开了对碳颗粒物的研究^[7],至今已经发展出多种碳颗粒物的分析方法,主要有热学法、光学法和热光法 3 类。热学法是最早的碳颗粒物分析方法,其基本原理是在一定的载气条件下,逐级加热待测滤膜,使颗粒物中的各种含碳组分依次从膜上逸出,并催化氧化成 CO₂(或者还原为 CH₄),再由检测器定量检测。热学法的固有缺陷是不能解决热分解过程中部分 OC 炭化成

收稿日期: 2011-10-13; **收到修改稿日期**: 2011-11-08

基金项目: 国家 863 计划(2006AA06A302)资助课题。

作者简介: 丁 晴(1984—),女,博士研究生,主要从事环境光学监测技术方面的研究。E-mail: dingqing@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,研究员,博士生导师,主要从事环境污染光学监测新技术、目标散射特性和遥感监测技术等方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn(通信联系人)

EC 的问题。从导致无法准确分割 OC 和 EC。光学法是利用光学原理测量 EC 的分析方法,包括光吸收法和光散射法。光学法粗略地认为相对于 EC 的光吸收,颗粒物的其他成分对可见光的吸收忽略不计,其测量实际上是 EC 和吸光性 OC 的总和。热光法是在热学法测量 OC 和 EC 质量的基础上,引入光学校正法,以热分解过程中滤膜上的激光强度变化为依据,准确判断 OC 和 EC 的分割点^[1~4],是目前国际上使用最广泛、公认较成熟的碳颗粒物分析方法。热光法又可以分为热光透射法(TOT)和热光反射法(TOR)。两者的基本原理相同,都是采用一束激光垂直入射到滤膜上,TOT 测量的是透过滤膜的激光强度变化,而 TOR 测量的是从滤膜表面后向散射回来的激光强度变化。使用这两种方法的商业化仪器(Sunset OC/EC 分析仪和 DRI OC/EC 分析仪)测得的总碳(TC)大致相当,但两者所确定的 OC 和 EC 分割点却经常有所差异。

本文根据热光法原理,设计并实现了 OC/EC 测量系统。并在此基础上分析了影响光学校正法准确分割 OC 和 EC 的因素,探讨了造成 TOT 和 TOR 测量结果存在差异的原因。

2 光学校正法原理

图 1 为一个典型的 OC/EC 分析谱图^[8],图中的 4 条曲线分别对应检测出的碳浓度、激光后向散射强度、激光透射强度和滤膜表面温度。热分解过程的第一阶段(He),有部分 OC 转化成 EC,激光后向散射强度和激光透射强度逐渐降低;第二阶段(He/O₂),当 EC 氧化分解,激光后向散射强度和激光透射强度又会逐渐增强,认为激光后向散射强度和激光透射强度恢复到初始值的时刻即为 OC 和 EC 的分割点(分别对应图 1 中 TOR split 和 TOT split)

split),即此时此刻之前检测到的碳为 OC,之后检测到的碳为 EC^[1,4],从 EC 的分析开始到分割点之间检测到的碳为 OC 炭化产生的碳,即裂解碳(PC)。

利用光学校正法判断 OC 和 EC 的分割点,基于以下的假设^[9]:1) EC 是唯一的吸光性物质,影响激光后向散射强度和透射强度;2) PC 和原本就存在的 EC 具有相同的光吸收系数;3) PC 先于原本存在的 EC 氧化分解。由图 1 可见,激光后向散射强度先于透射强度恢复到初始值,TOR 确定的 OC 和 EC 分割点较之 TOT 有所提前。

3 OC/EC 测量系统

根据热光法原理,设计了 OC/EC 测量系统。该系统的样品分析步骤:1) 在不同温度和载气环境下,使颗粒物中的各种含碳化合物依次从滤膜上逸出;2) 将这些化合物和 MnO₂ 在 870 °C 下发生催化氧化反应,转化成 CO₂;3) 用非分散红外(NDIR) CO₂ 检测器定量。分析过程用到的载气是纯 He 气和 He/O₂ 气,步骤 1) 的参数(温度、He 气和 He/O₂ 气的比例),根据不同的升温程序进行调整。

3.1 系统结构

图 2 为 OC/EC 测量系统结构图,其核心为分析炉系统,由内炉、炉膛和温控模块组成。内炉采用高纯度石英烧制而成,其主干为样品炉,滤膜竖直放置于其中;右上方分支中放置测量滤膜温度的热电偶;左上方分支为内部填充了 MnO₂ 的氧化炉。炉膛使用高温耐火砖砌筑而成,内部填充保温材料,以减少热损失、提高内炉温度的稳定性。图 2 中的温控模块用于实现内炉逐级加热^[10]。

透射和反射光光路基于内炉之上,内炉主干的左半部分为入射光导光管,右半部分为透射光导光管,主干下方、与入射光导光管成 30° 夹角(散射光扩散遵循朗伯余弦定律)的分支为反射光导光管。半导体激光器(波长为 650 nm)发出的激光光束,通过入射光导光管垂直入射到滤膜上,经滤膜及其上颗粒物的吸收和散射作用后,一部分透过滤膜,沿透射光导光管,被探测器 1 接收,表征激光透射强度;另一部分从滤膜表面后向散回来,沿反射光导光管,被探测器 2 接收,表征激光后向散射强度。在探测器前放置的窄带滤光片(中心波长为 650 nm、带宽为 15 nm)用以滤除热分解过程中加热元件发出的宽光谱范围的杂散光,防止其干扰激光信号的测量。

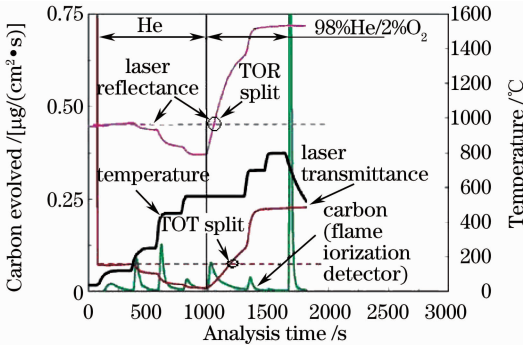


图 1 典型的 OC/EC 分析谱图

Fig. 1 Typical thermogram of an OC/EC sample

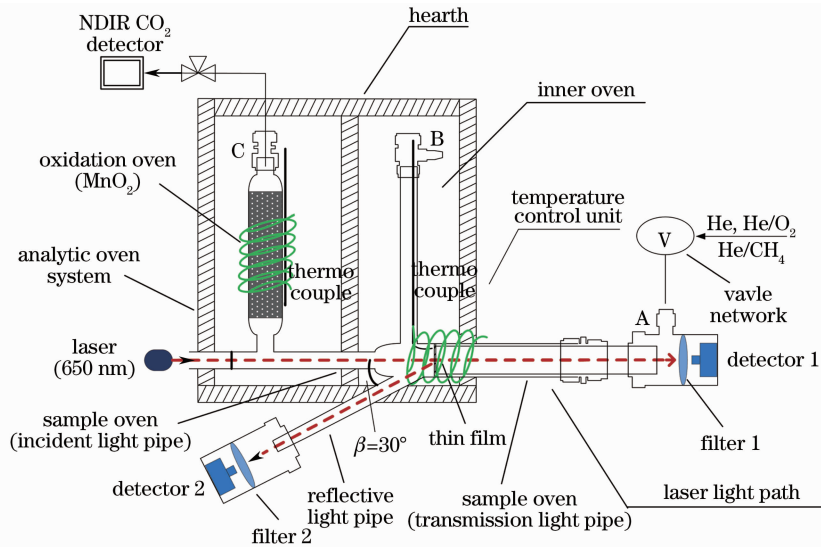


图 2 OC/EC 测量系统结构图

Fig. 2 Structure diagram of the OC/EC measurement system

3.2 控制系统

测量系统还包括由气路系统、检测器和控制单元等模块组成的控制系统。阀控网络由电磁阀、质量流量控制器和 CH_4 定量环等组成^[11,12], 实现以稳定流量往样品炉注入不同载气、并在分析过程最后自动标定进样内标物的功能。使用 NDIR CO_2 传

感器作为系统的检测器, 直接测量氧化炉流出的 CO_2 。控制单元的结构框图如图 3 所示, 以单片机为核心, 协调系统各部件相互配合, 完成样品分析, 并实现人机交互和上位机数据通讯等功能, 其中 RS232 是数据终端和数据通讯设备间串行二进制数据交换接口技术标准, MCU 是微处理器控制单元。

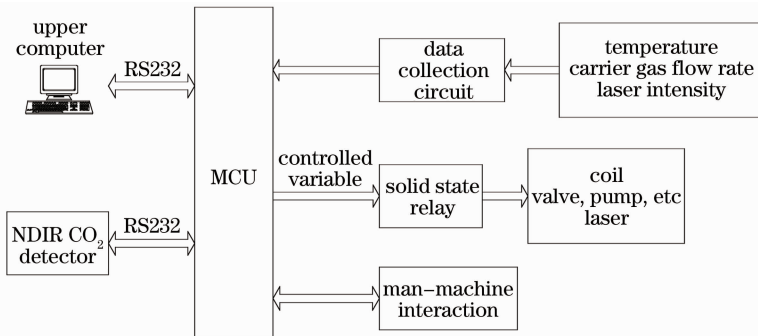


图 3 控制单元结构框图

Fig. 3 Construction of the control unit

3.3 系统标定

使用内标和外标^[13]相结合的方法对 OC/EC 测量系统进行标定, 这种方法能够克服每天都可能发生的分析仪运行状态的轻微波动, 确保标定的准确性。

内标是指在每个样品分析流程的最后, 测量已知含碳量的内标物 He/CH_4 , 根据被测组分和内标物的峰面积之比 $A_{\text{sample}}/A_{\text{CH}_4}$, 计算出被测组分的含碳量。外标是指用 OC 的纯物质蔗糖配制一系列不同浓度的蔗糖标准溶液, 取相同体积的不同浓度蔗糖标准溶液进行分析, 以蔗糖标准溶液和内标物的峰面积之比 $A_{\text{TC}}/A_{\text{CH}_4}$ 为纵坐标, 以蔗糖标准溶液的

含碳量 x 为横坐标作图 4, 得到外标标准工作曲线, 确定内标物的含碳量, 其中 R^2 是横纵坐标的相关系数, 由图系统内标物的含碳量为 $21.3 \mu\text{g}$ 。

4 光学校正法

4.1 激光强度的温度补偿

实验中发现, 除了 OC 炭化和 EC 氧化会影响透过滤膜的激光透射强度和后向散射强度外, 温度的剧烈变化也会影响激光透射强度和后向散射强度。即使是对干净的空白滤膜, 热分解过程中得到的激光透射强度和后向散射强度也不是一条直线。图 5 为一次空白样品分析过程中激光透射强度和后

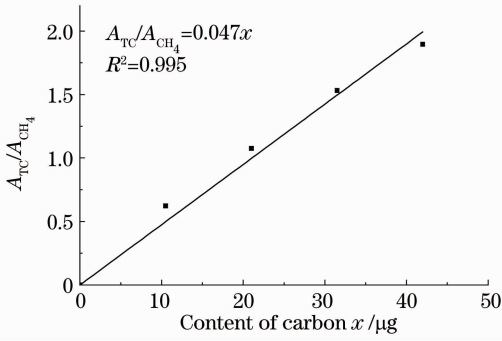


图 4 标准标定曲线

Fig. 4 Standard curve of the calibration

向散射强度的变化曲线,可见两者变化趋势基本一致:滤膜表面温度升高,激光透射强度和后向散射强度降低;温度下降,激光透射强度和后向散射强度增强。激光透射强度和后向散射强度的变化幅度均超过 10%,相对标准偏差均接近 3%。这是由于温度的剧烈变化导致了滤膜质地发生变化,进而影响了激光透射强度和后向散射强度^[14]。

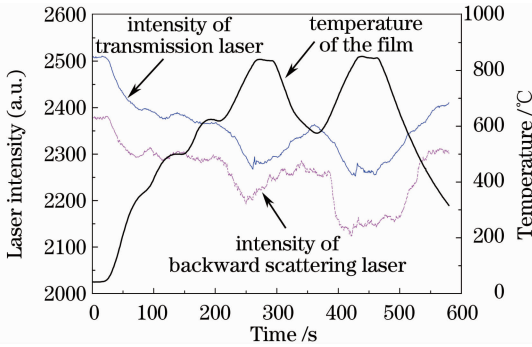


图 5 空白滤膜激光透射强度和后向散射强度的变化趋势

Fig. 5 Transmittance and reflectance laser intensity of the blank film versus time

对激光透射强度和后向散射强度的这种温度效应,进行激光补偿校正。以激光透射强度为例,分析空白样品时,首先记录分析初始(未加热时)的激光透射强度 I_0 ,然后记录热分解过程中的激光透射强度 I 和滤膜表面温度 T_{temp} ,将激光透射强度变化 $\Delta I(I - I_0)$ 和 T_{temp} 进行拟合,得到 ΔI 关于 T_{temp} 的函数 $\Delta I(T_{temp})$ 。在实际分析样品时,从测量的激光透射强度中扣除 $\Delta I(T_{temp})$,得到仅由 OC 炭化和 EC 氧化引起的激光透射强度变化。如图 6 所示,对于空白样品,校正后的激光透射强度的变化幅度小于 3%,相对标准偏差小于 1%。

4.2 透射光和反射光校正法的比较

4.2.1 样品滤膜的激光透射和后向散射特性

对附着颗粒物的石英滤膜,可以使用 Kubelka-

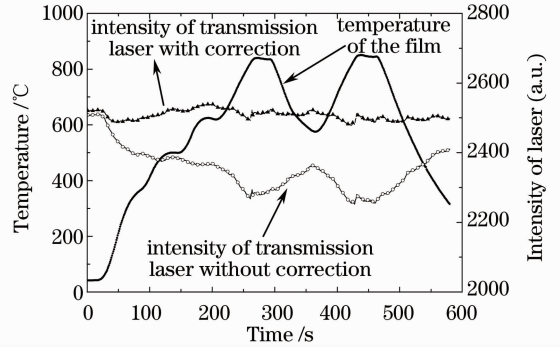


图 6 校正前、后的空白滤膜激光透射强度对比

Fig. 6 Comparison of the intensity of transmission laser with and without correction

Munk(K-M)理论模型^[15]来解释其对激光的透射和后向散射特性。图 7 为 K-M 理论中激光在滤膜上的传输理论模型图。图中 I_0 为激光入射强度, I_T 为激光透射强度, I_R 为激光后向散射强度, D 为滤膜的厚度, z 为激光入射进滤膜的深度, i_T 为激光入射到深度 z 处的激光前向散射强度, i_R 为 z 处的激光后向散射强度,对 i_T, i_R 和 z 做归一化处理, $i'_T = i_T/I_0, i'_R = i_R/I_0, z' = z/D$ 。滤膜对光的衰减有吸收和散射两方面贡献, σ_a 和 σ_s 分别为吸收系数和散射系数。 βI_R 为角度 β 处的激光后向散射强度(反射光探测器只能安装在与入射光成 β 角的位置,所测值为 β 角处的激光后向散射强度), $\beta\sigma_s$ 为相应的光散射系数, σ_{ATN} 为滤膜吸收和前向散射的衰减系数, $\beta\sigma_s$ 和 σ_{ATN} 都是 z 的函数。

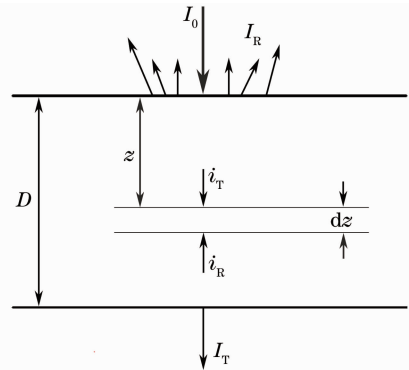


图 7 滤膜上的散射特性

Fig. 7 Scattering characteristic of the film

颗粒物对可见光主要是吸收作用,散射作用较小,因此激光入射强度的衰减 $\Delta\sigma'_{ATN}(z')$ 可以表示为 $\Delta\sigma'_{ATN}(z') = \Delta\sigma'_a(z') + \Delta\sigma'_s(z') \approx \Delta\sigma'_a(z')$ 。

(1)

随着颗粒物在滤膜表面累积,会直接减小滤膜的散射截面积, $\beta\sigma'_s(z')$ 也随之减小,如果不考虑颗粒物对散射角相位的影响(因为相位的改变,在 β 角处测

到反射率即激光后向散射强度 I_R 与激光入射强度 I_0 之比 R 也会发生变化), $\beta\sigma'_s(z')$ 由空白滤膜的后向散射系数 $\beta\sigma'_{s,0}$ 和颗粒物对散射截面的干扰系数 $\Delta[\beta\sigma'_s(z')]$ 两部分组成:

$$\beta\sigma'_s(z') = \beta\sigma'_{s,0} + \Delta[\beta\sigma'_s(z')] \approx \beta\sigma'_{s,0} + \eta\Delta\sigma'_{ATN}(z'), \quad (2)$$

式中 η 为增加的后向散射系数。根据比尔-朗伯定律, 可知 $\Delta\sigma'_{ATN}(z')$ 和颗粒物的浓度成正比。采样期间, 颗粒物在滤膜上的渗入深度取决于颗粒物粒径、滤膜材料和气流流速, 如果滤膜的捕集效率是一个常数, 那么滤膜上颗粒物分布由表及里呈指数衰减^[16]。具体关系式为

$$\Delta\sigma'_{ATN}(z') = A \exp(-z'/d_e), \quad (3)$$

$$\Delta[\beta\sigma'_s(z')] = \eta A \exp(-z'/d_e), \quad (4)$$

式中 d_e 为颗粒物在滤膜上的有效渗入深度, A 为归一化系数。如果存在气体吸附, 会渗入得比颗粒物更深, d_e 将增大。滤膜上捕集等量的颗粒物, 如果 d_e 越大, 分布在里层的颗粒物越多, 表层的颗粒物就越少, 滤膜反光率 R 也就越大; η 增大, 后向散射会增强, 反光率也会增大。而透光率即激光透射强度 I_T 与激光入射强度 I_0 之比 T 几乎和 d_e 与 η 无关, 因此更合适用来表征滤膜上颗粒物的累积情况。

4.2.2 TOT 和 TOR 测量结果分析

用所设计的 OC/EC 测量系统分析了大量的颗粒物样品, 图 8 为一个典型样品谱图, 记录了滤膜表面温度、 CO_2 、激光透射强度和后向散射强度变化趋势。对谱图定量, 并根据 TOT 和 TOR 原理对谱图进行 OC 和 EC 的分割, 得到 TOT 法测得的 OC 质量浓度 $f_{\text{OC-TOT}} = 16.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TOT 法测得的 EC 质量浓度 $f_{\text{EC-TOT}} = 4.4 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TOR 法测得的 OC 质量浓度 $f_{\text{OC-TOR}} = 16.1 \mu\text{g}/\text{m}^3$, TOR 法测得的 EC 的质量浓度 $f_{\text{EC-TOR}} = 5.0 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 可见 TOT 法测得的 EC 比 TOR 法测得的低 12%。这可能是由于采样过程中样品膜不可避免地吸附了挥发性有机物 (VOCs), 或是沉积于滤膜内部的颗粒物挥发扩散形成类似 VOCs 的物质, 在热分解过程中发生炭化, 产生 PC。由于滤膜的吸附性, 滤膜厚度方向上会发生不同程度的黑化, 而不仅仅是膜表面黑度发生变化。由 (3), (4) 式可知, 使用激光透射强度作为判断依据时, 透光率 T 几乎和 d_e , η 无关, 反映的是整层滤膜透光率的变化; 而使用激光后向散射强度作为判断依据时, 反映的仅是滤膜表面的黑度变化。因此, 激光后向散射强度一般会比激光透射强度提前恢复到初始值, 造成 TOR 测量的 EC 偏大、OC

偏小。

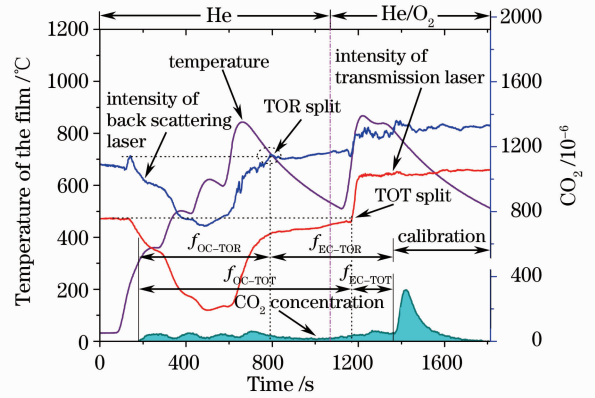


图 8 TOT/TOR 样品分析谱图

Fig. 8 Thermogram of an TOT/TOR sample

另外, 不管是激光透射强度还是后向散射强度, 都在第一阶段尚未加入 He/O_2 气时, 就开始逐渐回升。这可能是由于样品中的一些金属氧化物 (如 Fe_2O_3) 在热分解过程中释放出氧气, 使 EC 提前氧化分解^[17]; 也有可能是由于样品中含有 Na, K, Pb 等金属元素, 使 EC 受到催化在较低的温度下挥发出来。

5 结 论

根据热光法原理, 设计了同时使用 TOT 和 TOR 进行光学校正的 OC/EC 测量系统。描述了热分解过程中, 温度的剧烈变化对激光透射强度和激光后向散射强度的影响, 并对作为 OC 和 EC 分割点判断依据的激光透射强度和后向散射强度的温度效应, 进行激光补偿校正。使用 K-M 理论模型, 分析了激光在样品滤膜上的传输特性, 探讨了造成 TOT 和 TOR 测量结果存在差异的原因, 并分析了激光透射强度和后向散射强度在无氧阶段就开始回归的原因。

参 考 文 献

- 1 Lei Chengxin, Zhang Huaifu, Liu Hanfa. Study of extinction characteristics of solar radiation by soot aerosols[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(12): 3373~3377
类成新, 张化福, 刘汉法. 煤烟气溶胶粒子对太阳辐射的消光特性研究[J]. *光学学报*, 2010, **30**(12): 3373~3377
- 2 M. E. Birch, R. A. Cary. Elemental carbon-based method for monitoring occupational exposures to particulate diesel exhaust [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1996, **25**(3): 221~241
- 3 Duan Fengkui, He Kebin, Liu Xiande et al.. Review of carbonaceous aerosol studies: organic carbon and elemental carbon [J]. *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 2007, **1**(8): 1~8
段凤魁, 贺克敏, 刘咸德等. 含碳气溶胶研究进展: 有机碳和元素碳[J]. *环境工程学报*, 2007, **1**(8): 1~8

- 4 Huang Hong, Li Shuncheng, Cao Junji *et al.*. Progress of sampling and analysis of aerosol organic and elemental carbon[J]. *Journal of Analytical Science*, 2006, **22**(2): 225~229
黄虹, 李顺诚, 曹军骥等. 大气气溶胶中有机碳和元素碳监测方法的进展[J]. *分析科学学报*, 2006, **22**(2): 225~229
- 5 Xun Ning, Zeng Limin, Shao Min. Review of measurement techniques about organic carbon and elemental carbon in atmospheric particles [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 2005, **41**(6): 957~964
郇宁, 曾立民, 邵敏. 气溶胶中有机碳及元素碳分析方法进展[J]. *北京大学学报: 自然科学版*, 2005, **41**(6): 957~964
- 6 Xie Shaodong, Yu Miao, Jiang Ming. Research progress in source and formation of organic aerosol [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2006, **26**(12): 1933~1939
谢绍东, 于淼, 姜明. 有机气溶胶的来源与形成研究现状[J]. *环境科学学报*, 2006, **26**(12): 1933~1939
- 7 B. R. Appel, P. Colodny, J. J. Wesolowski. Analysis of carbonaceous materials in southern California atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science and Technology*, 1976, **10**(4): 359~363
- 8 J. C. Chow, J. G. Watson, L. W. Chen *et al.*. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols [J]. *Environmental Science and Technology*, 2004, (38): 4414~4422
- 9 B. J. Turpin, R. A. Cary, J. J. Huntzicker. An in situ-time resolved analyzer for aerosol organic and elemental carbon [J]. *Aerosol. Sci. Technol.*, 1990, **12**(1): 161~171
- 10 Li Ping, Li Yarong. Design of temperature controller based on MAX6675 [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2004, (7): 29~30
李平, 李亚荣. 基于 MAX6675 的温度控制器设计 [J]. *仪表技术与传感器*, 2004, (7): 29~30
- 11 Tian Jing. Developing PWM signal generator for high speed on-off valve [J]. *Journal of Civil Aviation University of China*, 2003, **21**(6): 26~30
田静. 高速开关阀 PWM 控制电路的开发 [J]. *中国民航学院学报*, 2003, **21**(6): 26~30
- 12 Liu Qiang. Widely Adaptability digital controller for electrohydraulic proportional valve based on PLC [J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2009, (3): 75~77
刘强. 基于 PLC 的通用型电液比例阀数字控制器 [J]. *仪器仪表与传感器*, 2009, (3): 75~77
- 13 Wang Zhengfan. Chromatography Qualitative and Quantitative Research [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000
汪正范. 色谱定性与定量 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2000
- 14 Liu Qiaoling. Development of a New On-Line OCEC Analyzer [D]. Beijing: Environmental Science and Engineering Institute of Peking University, 2010
刘巧铃. 在线气溶胶碳质组分(OCEC)分析仪的研制 [J]. 北京大学硕士研究生学位论文, 2010
- 15 P. Kubelka, F. Munk. Ein Beitrag zur Optik der Farbanstriche [J]. *Zeitschrift für Technische Physik*, 1931, **12**: 593~601
- 16 Chunxia Feng, Lihua Huang, Jianbo Wang *et al.*. Theoretical studies on bioaerosol particle size and shape measurement from spatial scattering profiles [J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2011, **9**(9): 092901
- 17 J. C. Chow, J. G. Watson, L. W. A. Chen *et al.*. Equivalence of elemental carbon by thermal/optical reflectance and transmittance with different temperature protocols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2004, **38** (16): 4414~4422

栏目编辑: 宋梅梅