

doi: 10.3788/gzxb20164505.0501002

基于宽范围粒径谱仪的气溶胶探测方法

刘宪云, 方佳怡, 李磊, 元春梅

(常州大学 数理学院, 江苏 常州 213164)

摘 要:通过改变基于宽范围粒径谱仪的温度控制方法, 研究温度变化对气溶胶浓度的影响和作用. 本文首先对宽范围粒径谱仪进样系统温度控制方法进行改进, 即采用钽管加热器及不加热切换的温度控制方法来改变宽范围粒径谱仪进样部分温度, 使用改进后的系统测量室内外大气气溶胶, 对不同温度下大气气溶胶的浓度分布情况进行讨论与分析. 结果表明室外粒子数浓度分布的峰值与室内粒子数浓度分布的峰值相比, 室内空气中粒子数浓度峰值明显要小, 即室外大气中的粒径大的粒子更多. 证实了宽范围粒径谱仪适用于大气气溶胶的检测, 在环境检测中有广泛的应用前景.

关键词:光谱探测; 环境检测; 温度控制; 宽范围粒径谱仪; 大气气溶胶

中图分类号: O411.1

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)05-0501002-5

Aerosol Detection Method Based on Wide-Range Particle Spectrometer

LIU Xian-yun, Fang Jia-yi, LI Lei, YUAN Chun-mei

(School of Mathematics and Physics, Changzhou University, Jiangsu Changzhou 213164, China)

Abstract: In light of the interest that this class of atmospheric compounds currently attracts, the response of temperature on aerosol particle concentration was reviewed, through changing the temperature controlling method based on the Wide-range Particle Spectrometer (WPS). Firstly, the temperature of the sampling system of the wide range particle spectrometer is changed by the switching of the tantalum tube heater and the non-heating temperature control system. With the improving sampling system, the ambient and room aerosol were detected. According to the distribution of atmospheric aerosol at different temperatures, the distribution of atmospheric aerosol is discussed and analyzed. Results show that compared with the room aerosol, the peak value of the number concentration for ambient aerosol is obviously larger than the room air, which means there are more large diameter particles in ambient aerosol. This research will lay the basis that Wide-range Particle Spectrometer is very suitable for the detection of aerosol, and provide a scientific basis for the detection of atmospheric aerosol pollution.

Key words: Spectrum detection; Environmental monitoring; Temperature control; Wide-range particle Spectrometer; Atmospheric aerosol

OCIS Codes: 280.1120; 010.1100; 300.6170

0 引言

大气气溶胶是指由大气介质和混合于其中的固体或液体颗粒物组成的体系, 粒径范围一般为 $10^{-3} \sim 10^2 \mu\text{m}$. 人为源排放的大气气溶胶可以分为一次气溶胶和二次气溶胶, 一次气溶胶是指原始排放的直接进入大气的颗粒物粒子; 二次气溶胶是指经过化学反应生成的新的颗粒物粒子. 它们由不同相态物体组成, 对

许多物理、化学过程都有很大的影响^[1].

如今, 环境问题已经成为一个热点问题. 虽然大气气溶胶只是大气成分中的一小部分, 因为其对环境有着重要影响而越来越被人们重视, 例如, 环境问题中 70~80% 都是由烟尘或者气态污染物造成的^[2]. 另外, 空气中气溶胶粒子浓度过高, 会造成大气能见度变低, 阴霾天气等环境问题, 同时对人体健康造成不良影响, 如人体呼吸系统和心血管疾病^[3]. 大气气溶胶粒径(颗

基金项目: 教育部第 46 批留学回国人员科研启动基金(No. [2013]693), 国家自然科学基金(No. 11404039)资助

第一作者: 刘宪云(1977-), 女, 副教授, 博士, 主要研究方向为光电子学. Email: xyliu@cczu.edu.cn

收稿日期: 2015-10-16; 录用日期: 2015-12-25

<http://www.photon.ac.cn>

粒物的大小)是气溶胶最重要的性质之一,它反映了颗粒物的来源,对光散射特性和气候效应有很大影响,大气颗粒物许多重要的性质(如体积、质量和沉降速度等)都与粒子大小密切相关.气溶胶组成成分、粒子大小、物理性质、化学性质等决定了粒子在大气中的行为.因此测量颗粒物的粒谱分布,可以分析出气溶胶粒子的来源、结构等性质,有利于研究大气中的化学、动力学过程等,也为治理环境污染提供了帮助,同时也是研究气溶胶粒子其他理化特性的基础^[4-5].

要测大气气溶胶的粒径分布,首先必须分离或分辨其尺度,大气气溶胶粒子尺度分离或分辨的方法有静电分级法和光散射法两种^[16],前者一般用于测量 $0.5\ \mu\text{m}$ 以下的细粒子,后者一般用于测量 $0.5\ \mu\text{m}$ 以上的粗粒子.随着时代的发展,测量气溶胶的仪器也越来越多,测量技术也逐渐成熟.19世纪70年代,差分迁移率分析仪(Differential Mobility Analyzer, DMA)问世,成为气溶胶测量仪器进步的里程碑^[7].差分迁移率分析仪工作原理是利用电迁移技术将气溶胶按粒子大小分类并对分类的粒子计数^[8,9].其后 Winklmayr 等^[10]对差分迁移率分析仪的传输率加以研究.人们对气溶胶的研究,从亚微米级向着纳米级发展,传统的测量仪器已经无法满足测量者的要求. Agarwal^[11]等设计了凝结核计数器(Condensation Particle Counters, CPC),此仪器主要测量粒径小于 $10\ \text{nm}$ 的气溶胶粒子,其工作原理是,先让气溶胶粒子通过一热气流发生器,使其变为饱和的凝结蒸汽,然后让饱和的凝结蒸汽在冷凝器中冷却,粒子在其中增长到可以被测量到的范围,约 $10\ \mu\text{m}$ ^[12].后来,人们将 DMA 和 CPC 组合起来,用于粒子分级和计数,次组合也是大部分气溶胶测量仪器的基础,包括常用的仪器:3081/3085型气溶胶粒径谱仪和宽范围粒径谱仪.国内外学者采用差分迁移率分析仪和凝结核计数器组合对气溶胶的微物理特征及颗粒物的成核过程开展了大量研究,分析了气溶

胶浓度的分布特征和可能的来源^[13].3321型空气动力学粒径谱仪(3321-APS)是美国 TSI 公司利用空气动力学原理和光散射特性开发出的专利仪器,它的前身(3300-APS, 3310APS, 3320-APS)早已在实验室及各领域应用了近30年,其极高的测量准确度^[14]已经得到公认.宽范围粒径谱仪(Wide Particle Spectrometer, WPS)也是系统的组合,主要包括 DMA、CPC 和激光气溶胶分光计,DMA 可以测量的粒径范围较宽,DMA 和 CPC 用来测量气溶胶 $0.01\sim 0.5\ \mu\text{m}$ 的粒径分布特征,激光气溶胶分光计用来测量 $0.35\sim 10\ \mu\text{m}$ 的气溶胶粒径分布.这些气溶胶分析仪器的开发为了解大气颗粒物的物理化学特性提供了条件^[15-17].我国颗粒物特别是 $\text{PM}_{2.5}$ 相关的污染物排放量巨大,造成严重的环境污染,对气候变化及人体健康产生很大影响.

宽范围粒径谱仪将激光散射原理、微分电迁移率分析及凝结核粒子计数等技术结合在一起,可测量 $5\sim 10\ 000\ \text{nm}$ 范围内的气溶胶粒子的数量浓度和直径,可快速得到环境中小于 $10\ \mu\text{m}$ 颗粒物粒径组成成分布信息^[18].最常见的应用之一就是城市受污染的环境和原生态环境大气气溶胶粒径分布的检测.由于宽范围粒径谱仪可以半连续的抽样检测气溶胶的粒径分布随时间的变化,所以宽范围粒径谱仪很适合用于对大气溶胶的检测.

本文通过改变 WPS 温度控制方法,深入探讨进样系统温度控制及颗粒物的浓度分布特征,研究温度变化对气溶胶浓度的影响和作用,以期能为空气污染评价提供科学依据.

1 实验与温度控制方法

本实验使用的颗粒物粒子数浓度粒径分析仪为美国 MSP 公司生产的宽范围粒径谱仪(WPS-Wide Particle Spectrometer Model 1000XP),WPS 装置原理如图 1. WPS 可以实现大气颗粒物粒径及浓度的实时

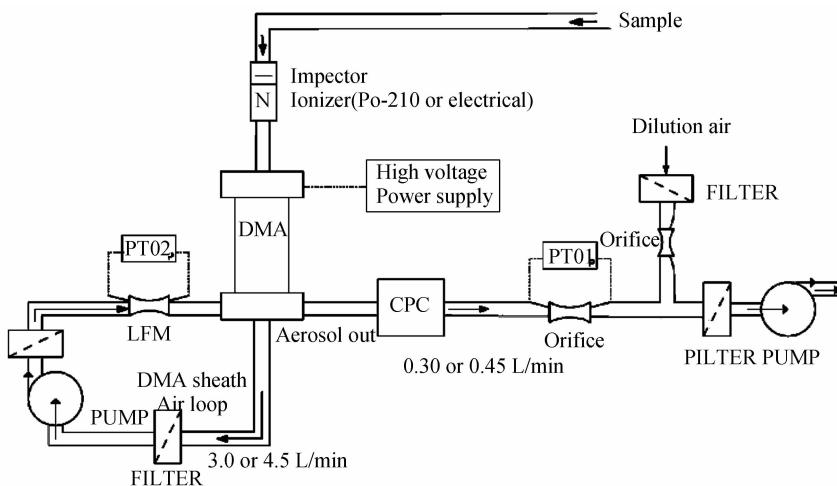


图 1 WPS 实验装置

Fig. 1 Schematic flow diagram of the WPS

在线测量,可测量粒径从 10 nm~10 μm 的颗粒物.该系统广泛应用于常规空气质量监测、重污染天气空气质量监测、高污染环境空气中颗粒物浓度监测、高洁净环境空气质量监测等.宽范围粒径谱仪主要由凝结核粒子计数激光粒子仪(Laser Particle Spectrometer, LPS)、微分电迁移率分析仪(DMA)及凝结核粒子计数器(CPC)三者相结合.

激光粒子谱仪探测器固定在单色光源的激光束轴线上,该检测器由一个球面反射镜,准直透镜和一个光电倍增管组成,收集孔径由反射镜来确定.颗粒以 0.70 L/min 的流速吸入气溶胶入口并通过 3 L/min 的循环清洁鞘气流向带状激光束聚集.每个粒子的光散射被散射角在 $20^\circ\sim 100^\circ$ 的球面镜收集,并被投影在红色增强的光电倍增管中.光电倍增管产生的电流是由 LPS 前置放大器板转换成电压的脉冲.由于 LPS 的广角收集光学系统,粒径与中等范围颗粒的折射率的变化是单调的.粒径测量根据特定的折射率,可以把折射率范围转换成粒径范围.

微分迁移率分析仪需进行粒径校准.在 DMA 中,形成一个电场,空气悬浮颗粒根据其电迁移性能在 DMA 中漂移,然后根据迁移分布计算粒径.

凝聚核粒子计数器测量微分迁移率分析出口的气溶胶浓度.

实验中样品以恒定的 1.00 或 1.15 L/min 体积流量进入系统,其中 0.70 L/min 进入激光粒子谱仪(LPS),0.30 或者 0.45 L/min 进入微分迁移率谱仪(DMA)及凝结核粒子谱仪(CPC).激光粒子谱仪(LPS)中的样品通过 3 L/min 的循环清洁鞘气流向带状激光束聚集,每个粒子的光散射被散射角在 $20^\circ\sim 100^\circ$ 的球面镜收集,并被投影在光电倍增管中进行实时脉冲高度分析.因此,光粒子谱仪(LPS)提供 350~10 000 nm 范围,24 个通道的实时粒子大小.

实验中温度控制方法如图 2.用两根外径为 10 mm,内径为 7.5 mm,长度为 60 cm 的钽管和不锈钢管进气,在钽管上装上加热装置,并在两根管的进气端与出气端分别装上气阀,因此,加热和不加热这两种模式可以切换使用.

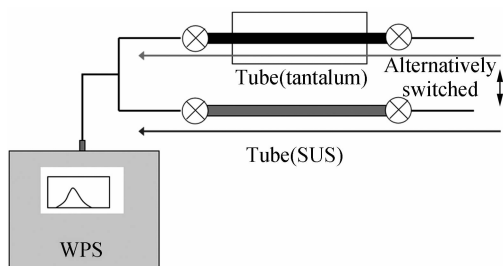


图 2 温度控制设计示意图

Fig. 2 Schematics diagram of the temperature control system

2 结果与讨论

用宽范围粒径谱仪测量室内外气体,对测量的数据进行整理及对数正态分布拟合.

2.1 室内空气测量结果分析

首先对室内空气进行测量.本研究采用热学方法测量,即先加热和氧化采集气溶胶,通过测量释放出来的碳来确定气溶胶的浓度,这一方法能准确测量大气气溶胶碳的含量^[19-21].具体方案是:首先测量常温下气溶胶,然后加热到 300 $^\circ\text{C}$ 进行测量,再加热到 700 $^\circ\text{C}$ 进行测量.测量得到如图 3 所示不同温度下的粒径分布图.从图中可以看出,室内空气中粒子数粒径分布基本符合正态分布,并且随着温度的升高,室内空气中的粒子数目逐渐减少.

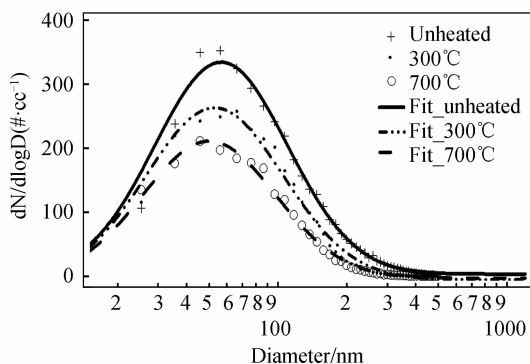


图 3 不同温度下室内空气中粒子数浓度的粒径分布
Fig. 3 Size distribution of room air particles in different temperature

2.2 大气气溶胶测量结果分析

对大气气溶胶测量实验过程中同样对温度进行控制,温度由室温升到 300 $^\circ\text{C}$ 、700 $^\circ\text{C}$ 、750 $^\circ\text{C}$ 、800 $^\circ\text{C}$ 、900 $^\circ\text{C}$ 、1 000 $^\circ\text{C}$,进行多次测量,得到如图 4 的不同温度下大气气溶胶粒子数分布图,从图中可以看出,大气气溶胶中粒径分布也基本符合正态分布,并且随着温度的升高,大气气溶胶中的粒子数目逐渐减少,减少的速度比室内空气更加显著.

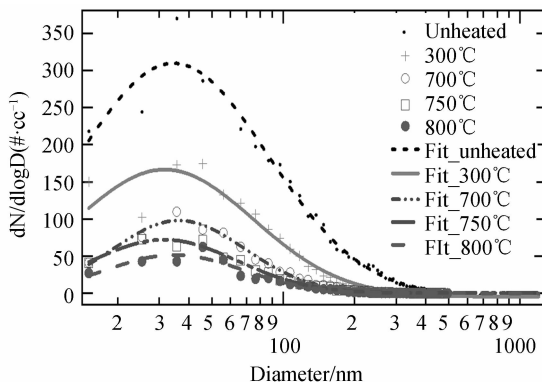


图 4 不同温度下大气气溶胶中粒子数浓度的粒径分布
Fig. 4 Size distribution of ambient particles in different temperature

三次测量得到的大气气溶胶中总的粒子数浓度的实验结果如图 5。从图中可以看出,随着温度的升高,单位体积内所含的粒子数浓度越来越低,加热到 1 000℃时,粒子数浓度仅有 100 左右。从图中可以明显看出,在 300~900℃,随着温度升高,粒子数浓度比率是减少的;当温度达到 900℃以上,大气中的粒子数浓度已经很低。

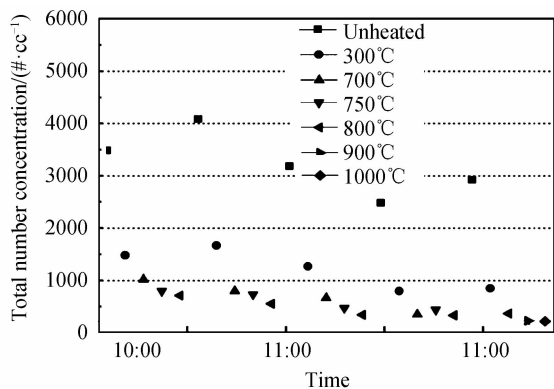


图 5 不同温度下大气气溶胶总粒子数浓度的测量结果
Fig. 5 Number concentration of ambient aerosol particles in different temperature

图 6 为三次实验不同温度下的平均粒子浓度比率及其标准偏差,粒子数浓度比率 $\text{ratio} = \text{加热(不同温度)浓度} / 300 \text{度浓度}$,标准偏差取自三次测量结果的平均。从图中可以看出,温度升高时,加热到不同温度时大气中所含粒子数浓度与加热到 300℃比例从接近 1 逐渐下降,加热到 900℃时,比率只有 0.3 左右,即加热温度超过 900℃时,大气中的粒子数浓度已经很低。同样可以明显看出,在 300~900℃中,当温度升高时,粒子数浓度比率逐渐减少;当继续升温到 1 000℃时,由于粒子数浓度已经很低,粒子数浓度比率基本达到平衡。

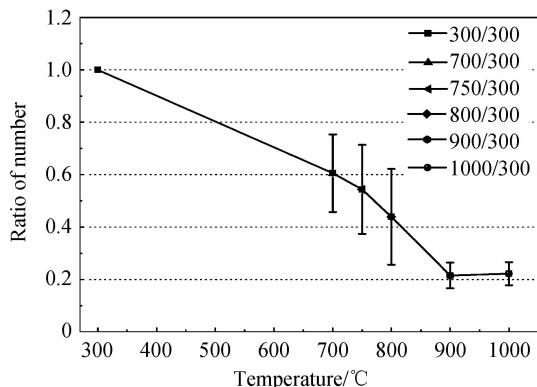


图 6 不同温度下的平均粒子浓度比率及其标准偏差
Fig. 6 Ratio and standard deviation of number concentration for ambient aerosol particles in different temperature

3 结论

本文使用宽范围粒径谱仪测量不同温度下,室内

外大气气溶胶,测量分析结果表明:

1) 宽范围粒径谱仪适用于大气气溶胶的检测,对不同温度下的室内外大气进行测量,并通过数据的处理、拟合,结果表明当温度在 300~900℃内升高时,相同粒径的粒子浓度比率逐渐减小;当温度升到 1 000℃时,粒子浓度已经很低并且粒子浓度比率基本达到平衡。

2) 室外粒子数浓度分布的峰值与室内粒子数浓度分布的峰值相比,峰值左移,即室外大气中的粒径大的粒子更多。

总之,宽范围粒径谱仪可以实时在线检测大气气溶胶,对于空气质量研究,排放源颗粒分析等方面已有广泛应用,但宽范围粒径谱仪在环境检测方面还存在大量的待研究领域,有较大的研究价值。

参考文献

- [1] 唐孝炎,张远航,邵敏. 大气环境化学[M]. 高等教育出版社, 2006.
- [2] PANDIS S N, SEINFELD J H. Atmospheric chemistry and physics[J]. *Chapter*, 1998, **9**: 491-537.
- [3] BISWAS P, WU C Y. Nanoparticles and the environment[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2005, **55**(6): 708-746.
- [4] MAO Jie-tai, ZHANG Jun-hua, WANG Mei-hua. Summary comment on research of atmospheric aerosol in China[J]. *Acta Meteorological Sinica*, 2002, **60**(5): 625-634.
- [5] 毛节秦, 张军华, 王美华. 中国大气气溶胶研究综述[J]. *气象学报*, 2002, **60**(5): 625-634.
- [6] SUESS D T, PRATHER KA. Mass spectrometry of aerosol [J]. *Chemical Reviews*, 1999, **99**: 3007-3035.
- [7] HAN Yong, WANG Ti-jian, RAO Rui-zhong, et al. Progress in the study of physic-optics characteristics of atmospheric aerosols[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(11): 7396-7407.
- [8] 韩永, 王体健, 饶瑞中等. 大气气溶胶物理光学特性研究进展 [J]. *物理学报*, 2008, **57**(11): 7396-7407.
- [9] KNUTSON E, WHITBY K. Aerosol classification by electric mobility: apparatus, theory, and applications[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1975, **6**(6): 443-451.
- [10] LIU B Y H, ROMAY F J, WOO K-S, et al. Wide-range particle spectrometer for aerosol measurement from 0.010 μm to 10 μm [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, **10**: 125 - 139.
- [11] CHEN D R, PUI D Y H, HUMMES D, et al. Design and evaluation of a nanometer aerosol differential mobility analyzer (Nano-DMA)[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1998, **29**(5-6).
- [12] WINKLMAYR W, REISCHL G, LINDNER A, et al. A new electromobility spectrometer for the measurement of aerosol size distributions in the size range from 1 to 1000 nm[J]. *Journal of Aerosol Science*, 1991, **22**(3): 289-296.
- [13] AGARWAL J K, SEM G J. Continuous flow, single-particle-counting condensation nucleus counter [J]. *Journal of Aerosol Science*, 1980, **11**(4): 343-357.
- [14] SAROS M, WEBER R, MARTI J, et al. Ultrafine aerosol measurement using a condensation nucleus counter with pulse height analysis[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1996, **25**(2): 200-213.
- [15] RUSSELL Lynn M., FLAGAN R C, SEINFELD J H. Asymmetric instrument response resulting from mixing

- effects in accelerated DMA-CPC measurements[J]. *Aerosol Science and Technology*, 1995, **23**(4): 491-509.
- [14] QI Chao-long, KULKARNI P. Unipolar charging based, hand-held mobility spectrometer for Aerosol size distribution measurement[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2012, **49**: 32-47.
- [15] LIU B Y H, ROMAY F J, DICK W D, *et al.* A wide-range particle spectrometer for aerosol measurement from 0.010 μm to 10 μm [J]. *Aerosol and Air Quality Research*, 2010, **10**(2): 125-139.
- [16] ZHANG He-feng, HU Da-wei, CHEN Jian-min, *et al.* Particle size distribution and polycyclic aromatic hydrocarbons emissions from agricultural crop residue burning [J]. *Environmental Science & Technology*, 2011, **45**(13): 5477-5482.
- [17] AN Jun-lin, WANG Hong-lei, SHEN, Li-juan, *et al.* Characteristics of new particle formation events in Nanjing, China: Effect of water-soluble ions [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, **108**: 32-40.
- [18] RODRIGUE J, RANJAN M, HOPKE P H, *et al.* Performance comparison of scanning electrical mobility spectrometers[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, **41**: 360-368.
- [19] LIOUSSE C, CACHIER H, JENNINGS S G. Optical and thermal measurement of black carbon aerosol content in different environment variation of the specific attenuation cross section, Sigma[J]. *Atmospheric Environment*, 1993, **27**(8): 1203-1211.
- [20] BABICH P, DAVEY M, ALLEN G, *et al.* Method comparisons for particulate nitrate, elemental carbon, and PM_{2.5} mass in seven U.S. cities[J]. *The Journal of the Air & Waste Management Association*, 2000, **50**(7): 1095-1105.
- [21] ZHAN Jian-qiong, CHEN Li-qi, ZHANG Yuan-hui, *et al.* Prospect of research on arctic black carbon aerosol [J]. *Chinese Journal of Polar Research*, 2010, **22**(1): 56-68. 詹建琼,陈立奇,张远辉,等. 北极黑碳气溶胶研究现状和展望[J]. *极地研究*, 2010, **22**(1): 56-68.