文章编号:1673-0062(2014)03-0017-05

# β射线式 PM2.5 测量仪的挥发性颗粒物补偿方案设计

杨志远,赵修良\*,刘丽艳,贺三军,周 超,刘 奎

(南华大学 核科学技术学院,湖南 衡阳 421001)

摘 要:目前β射线法加动态加热系统的PM<sub>2.5</sub>连续监测仪缺少挥发性颗粒物补偿措施,造成挥发性颗粒物在采样加热过程中丢失,从而导致测量结果存在偏差.针对这一问题,利用冲击采样原理,在理论计算的基础上设计了一种挥发性颗粒物连续补偿测量装置.该补偿测量装置设计为A、B双通道的三级冲击式采样器,可实现颗粒物粒径为10μm、5μm和2.5μm的冲击采样,采集的挥发性颗粒物由石英晶体微天平直接测量,并采用加热的方式结合双通道的设计实现连续的采样测量功能. 关键词:PM<sub>2.5</sub>;挥发性颗粒物;补偿;冲击式采样器 中图分类号:TL816 文献标识码:B

# Scheme Design of Volatile Particles Compensation in β-ray-Absorption PM<sub>2.5</sub> Measuring Instrument

YANG Zhi-yuan, ZHAO Xiu-liang<sup>\*</sup>, LIU Li-yan, HE San-jun, ZHOU Chao, LIU Kui

(School of Nuclear Science and Technology, University of South China, Hengyang, Hunan 421001, China)

Abstract: At present, the continuous  $PM_{2.5}$  monitoring instrument based on  $\beta$ -ray-absorptionmethod are equipped with dynamic heating system, but it is lack of volatile particles compensation measures, so that the volatile particles will be lost during the heating in sampling, then it will lead to measure error. To solve this problem, we design a volatile particles continuous compensation measuring device based on theoretical calculation of impact sampling principle. The compensation measuring device is designed as dual channel impactor named channel A and channel B, and each channel has three-level cascade, which can sample the particles with 10  $\mu$ m, 5  $\mu$ m and 2.5  $\mu$ m in diameter. The collected volatile particles will be measured directly by the quartz crystal microbalance. The continuous sampling and measuring function will be achieved by the heating method and the design of dual channel. **key words**: PM<sub>2.5</sub>; volatile particles; compensation; impactor

收稿日期:2014-02-24

**作者简介:**杨志远(1988-),男,四川眉山人,南华大学核科学技术学院硕士研究生.主要研究方向:核电子与核测控 技术.\*通讯作者.

# 0 引 言

随着经济社会的发展,大气污染的特征也在 逐渐发生变化,PM25就是其中一种逐渐被人们重 视的大气污染物.PM25是指空气中空气动力学当 量直径小于 2.5 μm 的颗粒物,其直径仅相当于 人类头发直径的 1/20<sup>[1]</sup>. 因其粒径小, 在空气中 停留时间长,传输距离远,对大气能见度和人体健 康的危害巨大:PM, 是造成灰(雾)霾天气的主要 原因;其作为细菌病毒的载体,可随呼吸进入人体 肺部,甚至通过肺泡直接进入人体血液,导致呼吸 系统疾病和心血管疾病. PM,,的主要来源是日常 发电、工业生产、汽车尾气产生的二次硫酸盐和硝 酸盐、挥发性有机物等,以及大气中气相化学反应 产生的细小的微粒,其中大部分具有挥发性[2-3]. 国际上对 PM, 5的监测, 普遍使用的是 β 射线吸收 法和微量振荡天平法,其中β射线吸收法的粉尘 监测仪因其操作简单、维护方便、测量准确性高且 可实现连续测量,且测量结果与颗粒物的种类、形 状、大小及化学成分无关,在工业粉尘、矿区粉尘 和大气颗粒物 PM10等监测领域都有广泛的应用.

### 1 挥发性颗粒物补偿测量的必要性

空气中 PM<sub>2.5</sub>的含量相对较少,只有 μg/m<sup>3</sup>的 量级,而水分对β射线的吸收较为敏感,采样室 内外的温差可能导致空气中的水分凝结,附在滤 膜和颗粒物上,从而使得测量结果偏高,这种影响 在环境相对湿度较高的时候尤为明显<sup>[4]</sup>.所以基 于β射线法的颗粒物监测仪都配有动态加热系 统,用以调节采样温湿度.而 PM<sub>2.5</sub>的组成成分复 杂,其中不乏挥发性成分,如硝酸铵及其他有机挥 发物<sup>[57]</sup>,在采样加热时会使其中的挥发性成分挥 发而无法被滤膜截留,从而造成颗粒物丢失,使得 测量结果偏低,在环境温度较低情况下由于加热 而损失的挥发性颗粒物将更多.有报道对比低温 环境下,由于加热导致挥发性颗粒物损失的测量 结果比标准方法的测量结果低20%~30%<sup>[8]</sup>.

目前在大气颗粒物的采样测量中,只有在微量振荡天平法测量 PM<sub>2.5</sub>时,利用膜动态测量技术 (FDMS)对挥发性颗粒物的损失做了补偿测量. 该技术是将一段时间内采样膜上的颗粒物减少量 作为挥发性颗粒物的损失量,并将其补偿到最终 的测量值上.该方法是一种相对测量方法,并没有 直接测量出采样样品中到底有多少挥发性颗粒 物.而且膜动态测量技术使用的滤膜成本较高,在 粉尘浓度较高的情况下,还经常导致仪器故障报 警,难以得到合格的监测数据<sup>[9]</sup>.而基于β射线 吸收法的 PM<sub>2.5</sub>监测仪,对于挥发性成分的丢失并 没有采取有效的补偿措施,所以测量结果存在一 定的偏差,特别是在一些大型工业城市,PM<sub>2.5</sub>中 的挥发性成分(硝酸盐、铵盐、有机挥发性物质) 能占到 30% ~50%<sup>[67,10-12]</sup>,由此造成的偏差将会 更大,严重影响测量结果的准确性和可靠性.

2 挥发性颗粒物补偿测量原理

#### 2.1 采样原理

颗粒物进入 β 射线式 PM<sub>2.5</sub>测量仪后的行为 如图 1 所示:颗粒物在抽气泵的作用下进入测量 仪,首先通过 PM<sub>2.5</sub>切割器,保证进入采样装置的 颗粒物粒径小于等于 2.5 μm;然后含尘气流经过 动态加热装置,调控采样气流的相对湿度,同时 PM<sub>2.5</sub>中的挥发性成分也将部分或全部挥发为气 态;随后气流穿过滤膜,非挥发性颗粒物将被截留 在滤膜上,而气态挥发性物质则无法被滤膜截留; 对于在采样加热时挥发的颗粒物,在其穿过滤膜 后进入一个冷凝装置,在冷凝装置中重新凝结为 颗粒物状态,随气流进入串级冲击采样器被收集, 并由石英晶体微天平进行实时测量.



串级冲击采样器的采样原理如图 2 所示:含

尘气流在抽气泵的作用下,以恒定的流量进入采 样装置,并通过喷嘴加速达到一定流速.气流从喷 嘴喷出后,由于喷嘴下方有一个捕集板,使得气流 的流动方向发生急剧变化,气流中的颗粒物在惯 性作用下会偏离气流方向,碰撞并被阻留到涂有 黏性物质的捕集板上,从而被收集<sup>[8,13]</sup>.根据每一 级的喷嘴口径和数量不同,在相同采样流量下,喷 嘴出口流速也不同,不同粒径的颗粒物的惯性也 不同,据此可捕集到不同粒径的颗粒物.



Fig. 2 Structure of impactor

#### 2.2 QCM 测量原理

石英晶体微天平(Quartz Crystal Microbalance,简称 QCM)利用的是 AT 切石英晶体的压电 效应,通过测量其频率的变化来反映质量的变化, 其具体定量关系由 Sauerbrey 方程决定:

$$\Delta f = -2.26 \times 10^{-6} f_0^{-2} \frac{\Delta m}{A} \tag{1}$$

式中:  $f_0$  为石英晶体的固有谐振频率,又称基频,Hz; A 为金属电极的面积, cm<sup>2</sup>;  $\Delta f$  为采样前后石英晶体 的频率变化,  $\Delta m$  为样品质量, g. 由此可推导出采集 到的样品质量, 如式(2)所示:

$$\Delta m = -\frac{\Delta f \times A}{2.26 \times 10^{-6} f_0^{2}}$$
(2)

其测量精度可达到 10<sup>-9</sup>g/Hz,其结构简单,成本 低廉,已广泛应用于生物医学、化学、环境监测及 航空航天领域<sup>[14]</sup>.

#### 2.3 补偿装置参数计算

颗粒物的捕集效率是冲击式采样器的重要参数,主要与气流速率、颗粒物粒径以及喷嘴直径有关<sup>[8]</sup>.在颗粒物的行为研究中,人们通常更加关心捕集效率为50%时对应的相关参数.在冲击式

的颗粒物采样系统中,颗粒物的动力学行为常用 Stocks 数来描述,流体在管道中的流动状态用雷 诺数 Re 表示,为了达到较好的采样效果,雷诺数 取值应在 100~3 000 之间<sup>[8,15-16]</sup>.结合 Stocks 数 和雷诺数的 Re,可推导出冲击式采样器的喷嘴数 *N*和喷嘴孔径 W(单位 mm)的表达式,如式(3)、 式(4)所示<sup>[13]</sup>:

$$N = \frac{12Q_m}{\pi\mu d_{p50}} \cdot \sqrt{\frac{St_{50} \cdot \rho}{c \cdot \rho_p \cdot \mathrm{Re}^3}}$$
(3)

$$W = \sqrt{\frac{c \cdot \rho_p \cdot \text{Re}}{9\rho \cdot St_{50}}} \cdot d_{p50}$$
(4)

式中: $\rho$  为空气密度,g/cm<sup>3</sup>; $\rho_p$  为颗粒物的密度, 在用空气动力学当量直径描述颗粒物时,其取值 为1 g/cm<sup>3</sup>; $Q_m$  为气流的质量流量,g/s; $\mu$  为空气 粘度,g/cm·s.  $St_{50}$  为采样器捕集效率为 50% 时 对应的斯托克斯数,在圆形喷嘴冲击式采样器设 计中  $St_{50} = 0.21$ ;  $d_{p50}$  为采样器捕集效率为 50% 时对应的颗粒物空气动力学直径, $\mu$ m;c 是康宁修 正因子,对于  $d_{p50}$  等于10  $\mu$ m、5  $\mu$ m 和 2.5  $\mu$ m 时 的康宁修正因子 c 分别为 1.017、1.050、 1.070<sup>[15]</sup>.

考虑到多喷嘴之间的交错流对捕集效率的影响, Fang等人经过大量的实验研究, 引入了错流因子 WN/4Dc来表示这种影响, 其中 Dc为喷嘴簇的直径, Fang等人根据实验结果指出, 当错流因子小于1.2时, 捕集效率较好. 另外, 喷嘴长度 H和冲击距离 S 对采样效率也有一定影响, Marple和 Newton 认为: 对于圆孔形喷嘴, S/W和 H/W的比值应在1~5之间<sup>[13]</sup>.

冲击式采样器的采样性能可用一个无量纲的 撞击参数 ¥表示,如式(5)所示<sup>[16]</sup>:

$$\Psi = \frac{d_p^2 \cdot \rho_p \cdot v}{18 \cdot \mu \cdot W} = \frac{d_p^2 \cdot \rho_p \cdot Q}{14.13 \cdot \mu \cdot W^3 \cdot N} \quad (5)$$

式中 Q 为采样体积流量,按照实际的采样流量为 278.3 mL/s(16.7 L/min). Cohen 和 Marple 提出 捕集效率为 50% 时对应的  $\Psi$ 应在 0.12 ~0.17 之 间,取  $\Psi$  = 0.13,常温下空气粘度  $\mu$  = 1.827 × 10<sup>-4</sup>g/cm·s,代人式(5)即可得到采样粒径与喷 嘴直径和喷嘴数量之间的关系,如式(6)所示:

 $W^{3} \cdot N = d_{p}^{2} \cdot 7.2 \times 10^{5}$  (6)

根据上述理论,串级冲击式采样器各级的设 计参数可通过以下步骤计算:

1)初步选取推荐范围内的雷诺数 Re,根据各级的采样粒径,由式(3)、式(4)和式(6)求出喷嘴

数量 N 和喷嘴直径 W;

2)考虑实际加工情况,将喷嘴直径修正为便 于加工的值,但修正值应与计算值相差不大,并对 N取整后结合喷嘴排布进行相应修正;

3) 将修正后的 W、N 带入式(5) 进行验算, 验 证撞击参数是否在推荐值范围内; 同时还需验证 雷诺数、错流因子、S/W、H/W 是否在推荐值范围 内. 若不在推荐范围内, 还需对步骤 1)、2) 做进一 步的计算和修正;

4)最后根据修正的 N 和 W,计算各级的理论 采样粒径,看是否满足采样粒径的要求.

按照上述步骤,目标主要实现 10 μm、5 μm 和 2.5 μm 的颗粒物收集,考虑设计加工的实际 情况,喷嘴孔径不得小于 0.5 mm,结合设计的喷 嘴簇大小,通过反复的计算和验算,最终得到具体 的喷嘴参数设计如表 1 所示.

表1 冲击式采样器各级参数

Table 1 Parameters of each level of impactor

参数	第一级	第二级	第三级
喷嘴孔径 ₩/mm	3	1.5	1
喷嘴数 N	30	61	49
喷嘴簇直径 Dc/mm	21	21	21
喷嘴长度 H/mm	5	5	5
冲击距离 S/mm	3	3	3
理论采样粒径/μm	10.6	5.3	2.5
雷诺数 Re	280	275	514
错流因子	1.07	1.09	0.58

## 3 挥发性颗粒物连续补偿方案

为了配合 β 射线法实现 PM<sub>2.5</sub>的连续测量,补 偿装置设计为双通道(A、B 通道),每一轮测量使 用一路通道,由切换阀实现通道切换,具体结构设 计如图 3 所示.

第一轮采样时,切换阀切换至 A 通道,非挥 发性颗粒物由滤膜截留并由 β 射线法进行测量, 挥发性颗粒物加热挥发为气体后穿过滤膜,进入 冷凝装置重新凝结为颗粒物状态,随后进入冲击 式采样器被捕集.捕集板由 3 部分组成,从上至下 分别为:石英晶体微天平(QCM)、电加热片、底 座.每一级捕集板上采集到的颗粒物质量可由石 英晶体微天平直接测量得到.第一轮采样结束后, 切换阀切换至 B 通道,同时 β 射线探测器和 QCM 分别对采样后的参数进行测量.测量完成后,开始 第二轮采样,同时 A 通道中的电加热片开始工 作,将A通道中捕集板上采集到的挥发性颗粒物 重新加热挥发,并随采样气流排出,以达到清洗捕 集板的目的,供下一轮采样使用,具体采样流程如 图4所示.如此两个通道循环使用,即可免除手动 拆洗冲击板;由QCM直接测量,可免除将样品取 出再测量的繁琐步骤,从而实现连续的补偿功能.



图 3 连续补偿装置结构图







挥发性颗粒物的连续补偿装置,是在现有的 β射线加动态加热系统方法的基础上设计的一种 加装改进装置,既保留了β射线法的测量优势, 又能对挥发性颗粒物进行补偿测量.通过冷凝的 方法回收已挥发的颗粒物,在微量振荡天平法的 膜动态测量技术中证实可行;串级冲击式采样器 利用惯性原理,可采集不同空气动力学直径范围 的颗粒物,已广泛应用于环境监测,环境微生物研 究等领域.该补偿装置的逐级采样设计,可在很大 程度上避免采样孔被堵塞问题,可适用于 PM<sub>2.5</sub>中 挥发性成分含量较高的地区的 PM<sub>2.5</sub>监测.

### 4 结 论

挥发性颗粒物是 PM<sub>2.5</sub>中的重要组成部分,而 目前的 PM<sub>2.5</sub>连续监测仪大多都采用加热的方式 来达到采样湿度的要求,故而挥发性颗粒物的丢 失是必然存在的,从而导致的测量结果偏差也不 可忽视.本文针对β射线法测量 PM<sub>2.5</sub>过程中,挥 发性颗粒物的损失,设计了挥发性颗粒物补偿装 置,从串联冲击采样理论出发,计算得到了相应的 参数,并利用双通道循环使用、QCM 直接测量和 电加热清洗的方法,得到了挥发性颗粒物连续补 偿测量方案.进一步还需对挥发性颗粒物的采样 效率进行实验验证,并修正相关参数;设计自动控 制方案,实现采样、测量的自动化,最终开发出含 有挥发性颗粒物补偿的β射线法 PM<sub>2.5</sub>监测仪.

#### 参考文献:

- [1] 任海燕. 认识 PM<sub>2.5</sub>[J]. 中国科技术语, 2012, 14(2): 54-56.
- [2] Khan M F, Shirasuna Y, Hirano K, et al. Characterization of PM<sub>2.5</sub>, PM<sub>2.5</sub> ~ 10 and PM > 10 in ambient air, Yokohama, Japan [J]. Atmospheric Research, 2010, 96 (1): 159-172.
- [3] Dabek-Zlotorzynskaa E, Danna T F, Kalyani Martinelangoa P, et al. Canadian National Air Pollution Surveillance (NAPS) PM<sub>2.5</sub> speciation program: Methodology and PM<sub>2.5</sub> chemical composition for the years 2003 ~ 2008
  [J] Atmospheric Environment, 2011, 45(3):673-686.
- [4] 吴凯勋,郝凯瑞.室内外温湿度差异对自动监测可吸入颗粒物测定准确性的影响[J].石油化工安全环保技术,2011,27(5):59-64,70.
- [5] Takahashi K, Minoura H, Sakamoto K. Examination of dis-

crepancies between beta-attenuation and gravimetric methods for the monitoring of particulate matter [J]. At-mospheric Environment,2008,42(21):5232-5240.

- [6] Tao Jun, Zhang Leiming, Ho Kinfai, et al. Impact of PM<sub>2.5</sub> chemical compositions on aerosol light scattering in Guangzhou—the largest megacity in South China [J]. Atmospheric Research, 2014, 135/136;48-58.
- [7] Zhang Fuwang, Xu Lingling, Chen Jinsheng, et al. Chemical characteristics of PM<sub>2.5</sub> during haze episodes in the urban of Fuzhou, China[J]. Particuology, 2013, 11(3): 264-272.
- [8] Baron P A, Willeke K. Aerosol measurement principle, technology and application[M]. 白志鹏,张灿,等译. 北 京:化学工业出版社,2007.
- [9] 只茂群.环境空气可吸入颗粒物 PM10 连续自动监测 仪 TEOM 微量震荡天平法与 Beta 射线法测定中相关 问题的分析与探讨[J].科技信息(学术研究),2007 (25):45-46.
- [10] 王东方. 上海冬春季 PM<sub>2.5</sub>中不挥发和半挥发颗粒物的浓度特征 [J]. 中国环境科学, 2013, 33 (3): 385-391.
- [11] 张懿华,段玉森,高松,等.上海城区典型空气污染过 程中细颗粒污染特征研究[J].中国环境科学, 2011,31(7):111-1121.
- [12] 袁超,王韬,高晓梅,等. 大气 PM<sub>2.5</sub>在线监测仪对 SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>、NO<sub>3</sub><sup>-</sup>和 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>的测定评价[J]. 环境化学,2012, 31(11):1808-1815.
- [13] 黄金星. 冲击式大气串级采样器的设计及应用[D]. 杭州:浙江大学,2006.
- [14] 张翼,张培仁,王琪民,等.一种微质量传感器的结构 设计与优化[J].机电一体化,2006,12(5):18-22.
- [15] 陈魁,白志鹏,朱坦,等.冲击采样器设计参数分析 [J].环境污染治理技术与设备,2004,5(8):79-82.
- [16] 韩克勤,程国伟. 撞击式分级采样器的设计及标定 [J]. 卫生研究,1985,14(3):1-5.