

便携式大气飘尘浓度测定仪

中国医学科学院卫生研究所卫生防护研究室

按照独立自主、自力更生的方针,几年来我们开展了各种环境监测仪器的研制工作。对于大气中飘尘,国内外一般都用大流量滤膜采样法测定,但由于操作繁杂,测定所需时间长,在监测实际中受到一定的限制。利用石英谐振器作为测尘的敏感元件是七十年代才发展起来的新技术^[1-6],它可以直接测定飘尘的重量浓度,具有灵敏度高,测量迅速,使用简便等优点。经过两年多的反复试验,研制成便携式大气飘尘浓度测定仪。仪器性能基本上达到国外同类仪器的水平,为我国环境监测提供了一种新的测尘方法和仪器。

一、工作原理

仪器的基本工作原理是:用静电采样器将飘尘微粒采集在石英谐振器的电极表面上后,因电极上增加了尘粒重量,其振荡频率就会发生变化,根据频率变化即可求出大气飘尘浓度。

石英谐振器是用压电石英(水晶)制成的。其固有的谐振频率,除略受电路参数、温度的影响之外,主要受晶体电极表面附着物多少的影响。如果在电极表面粘附一薄层外来物质,并与石英谐振器一起振动,石英谐振器的固有谐振频率就要降低。附着物越多,频率降的越多,并且是线性关系。石英谐振器实际上相当于一个超微量天平。

理论计算和实验均表明^[1],对于AT切型的石英谐振器,若附加物的质量为 ΔM ,则由此而引起的频率变化 Δf 为:

$$\Delta f = - \frac{1}{\rho \cdot N} \cdot \frac{F^2}{S} \Delta M \quad (1)$$

式中:

Δf ——频率的变化(赫兹);

F ——石英谐振器的固有频率(兆赫);

S ——电极的面积(厘米²);

ΔM ——附加物的质量(微克);

ρ ——石英的密度(克/厘米³);

N ——AT切型石英的频率常数(兆赫·厘米)。

负号表明附加物使晶体的频率降低。

设空气中飘尘浓度为 C (毫克/米³),采样流量为 Q (升/分),采样时间为 t (分),如全部尘粒均被采集,则 $\Delta M = CQt$ 。代入公式(1)可得:

$$C = A \cdot \frac{\Delta f}{Q \cdot t} \quad (2)$$

其中 $A = \frac{S}{2.27 \cdot F^2}$,对一特定的石英谐振器来说,它是一常数。于是,若保持采样流量和采样时间为一定,则 C 与 Δf 成线性关系。测出频率变化 Δf ,即可求出空气的飘尘浓度 C 。

在上述计算中,假定采样装置能将空气中的飘尘全部均匀地采集在整个晶体的电极表面上,而且尘粒与电极表面粘附在一起,使尘粒能与晶体本身一起振动。点-面式静电采样器基本上可满足这些要求。其结构示意图1。

图1中1是放电针,接在直流高压的负端。2是收集极,接在直流高压的正端,在仪器中又是石英谐振器的一个电极。放电针磨得很尖,曲率半径很小,电场强度很大,在针

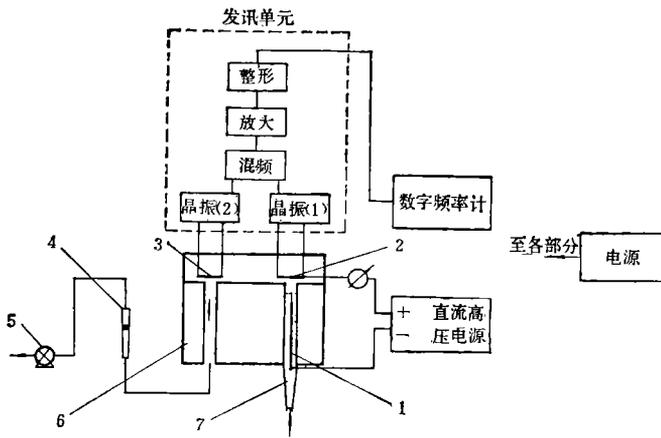


图1 仪器原理图

1. 放电针 2. 测量晶体 3. 补偿晶体 4. 流量计
5. 抽气泵 6. 传感器壳体 7. 进气加热管

尖和收集极之间将产生电晕放电。含尘空气经过放电针附近的电晕放电区时，尘粒被充电带上负电荷，在电场和气流的作用下，落于收集极上。并且由于异号电荷之间巨大的吸引力而牢固地附着在电极表面上。

为了补偿环境变化对石英谐振器频率的影响，在测量晶体的下游，安置了一块补偿晶体，它的频率选择与测量晶体相近。它和测量晶体处于相近似的气流环境之中，仅无尘粒沉降于电极上，环境对两块晶体的影响是相近的，从而部分补偿了环境变化的影响。将两块晶体产生的频率讯号混频，得出两频

率之差即差频，它只是飘尘浓度的函数。差频的数值比晶体频率降低了几个数量级，测频线路较为简单。只要测出采样前后差频的频率，即可算出飘尘的浓度。

二、仪器的设计和结构

(一) 组成

整个仪器由主机和电源两部分组成(图2)，内装两块石英谐振器和静电采样器，是仪器的关键部分。

1. 石英谐振器：经过一系列实验，我们采用了5兆赫和6兆赫两种频率的AT切型镀铂电极石英谐振器。

AT切型石英谐振器，温度系数较小，而且它的振动方式是厚度切变，电极表面不存在波节点和线，可使粘附在其上的尘粒全部参与振动而改变频率。

根据公式(1)可知，频率 F 增加，灵敏度也增高，且与频率的平方成正比。但是频率越高，石英片越薄，机械强度也随之降低。石英片太薄则易损坏。我们选用5兆赫和6兆赫两种频率的石英片，其厚度分别为0.335毫米和0.279毫米。在擦洗及更换时，只要略加小心，不致于破损。而且其灵敏度也足

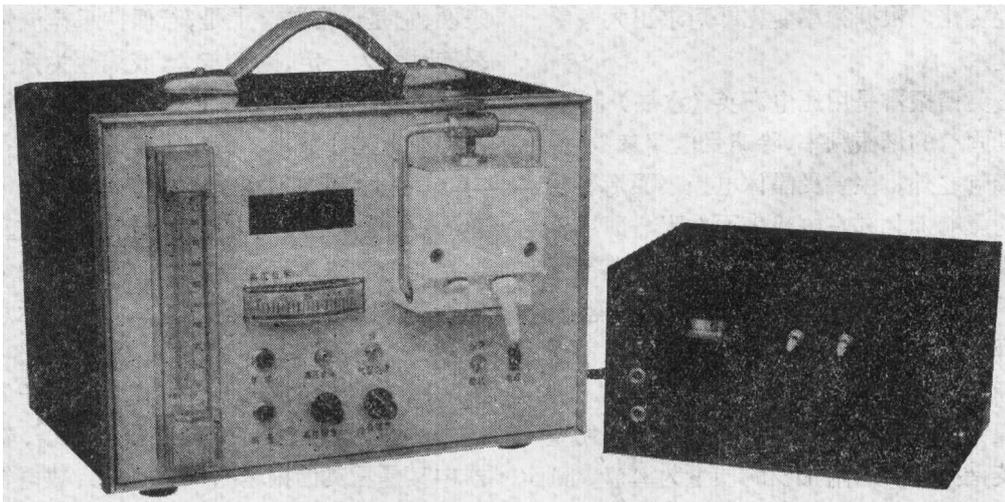


图2 仪器外形

够高,可满足测量飘尘的要求。

试验证明,电极材料的选择很重要。银膜电极在高压电晕放电的作用下会很快发黑脱落,根本无法使用。金膜电极在一定条件下尚可应用,但也存在发黑变质现象。我们最后采用的镀铂石英片,经长期采样实验,性能是稳定的,符合实际使用要求。

至于电极的直径,除了灵敏度方面的考虑外,还要和静电采样器的气流通道相配合,使尘粒恰沉降于电极的全部表面上。我们选取电极直径为6—7毫米。

2. 静电采样器: 静电采样器的作用是将进样空气中的尘粒全部均匀地沉降在收集极上。仪器中采用的点-面式静电采样器,使气流顺着放电针的轴向流动,同时在放电针的尖端部位形成缩口,使尘粒都经过针尖附近,有充分的接触机会使之带电。实验说明,这种形式采样器的效率较高。

收集极接于高压正端,放电针接于负端,因是负电晕放电,电极之间不易跳火。只要极间距离足够大,收集极附近的电场可近似看作是均匀的。而且在电晕放电过程中引起了气流的湍流运动形成“电风”。二者的综合作用使得电极上的沉降层近于均匀。

为防止尘粒附着于管壁,进样管比较短,传感器又用氟塑料制成,它的表面带有高密度的负电荷,与放电针极性相同。图3是我们设计的静电采样器,尘粒能较均匀地沉降于电极表面,采样效率可达99%或更高。

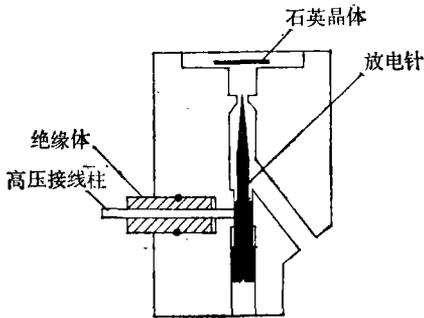


图3 静电采样器结构

(二) 电路

仪器中电路各部分的作用和相互联系已在图1中绘出,简述如下:

发讯单元的作用是将测量晶体的频率讯号与补偿晶体的频率讯号混频后,经放大、整形,变为其电位能与MOS集成电路相匹配的矩形波脉冲,送入数字频率计单元。

数字频率计单元由MOS集成电路组成,并选用晶体管电钟中的音叉振荡器作频率标准,频率为400赫兹。实验表明,它的频率稳定度约 10^{-4} ,由它分频而来的一秒开门讯号的精度约为 10^{-5} 数量级(十五分钟内)。可满足实际使用要求。测频结果由萤光数码管显示。MOS集成电路和萤光数码管,有功耗小、成本低、工作可靠的特点,比较适于便携式仪表使用。一年半的使用证明,仪器中虽有一高压电源,MOS电路仍然工作可靠,未发现损坏。

直流高压由直流高压变换器产生,电压约5000伏,供静电采样器使用。

仪器自带电源,除供数码管灯丝和音叉振荡器使用的1.5伏为手电池外,其余均由镉-镍蓄电池供电,并可反复进行充电。充电一次后在现场间断使用一天是没有问题的。

(三) 气路

仪器气路十分简单。被测空气先进入传感器,然后经流量计、抽气泵排空。调节供电电压,改变电机的转速便可调节流量。抽气泵为小型薄膜泵,后抽气泵电机耗电约1瓦。

三、仪器的性能

(一) 采样效率

采样效率直接影响仪器的性能。我们先后采用了两种方法来测定静电采样器的采样效率。一种是用钠焰滤料试验仪测定计重效率,一种是用光电粒子计数器测定计数效率。

钠焰仪的系统见图4。经过滤的定压压缩空气将喷雾器内2%的氯化钠水溶液喷成雾状。经冲淡及干燥后送入试验管路,气流

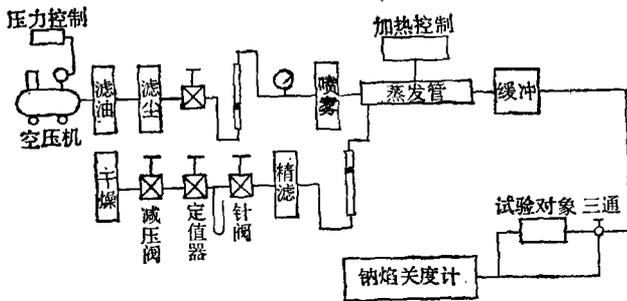


图4 钠焰测料试验仪示意图

中所含的便为固体氯化钠粒子。这种装置所产生的尘粒中,大于5微米的粒子极少,绝大多数小于3微米,用以作飘尘采样效率实验比较适宜。实验时,是将静电采样器安装在图4中试验对象的位置上,用钠焰光度计分别测出通过采样器和不通过采样器的钠盐浓度,从而算出采样效率。计算效率时,使用下列公式:

$$\eta = \left(1 - \frac{I_t - I_{i0}}{I_0}\right) \times 100\% \quad (3)$$

其中:

- I_{i0} ——洁净空气产生的本底电流值;
- I_0 ——原始浓度产生的光电流;
- I_t ——经采样器后剩余浓度产生的光电流;
- η ——采样效率。

用光电粒子计数器测定采样器的计数效率方法较为简单。用仪器分别测量出通过采样器和不通过采样器的粒子数,从而算出计数效率。计算公式为:

$$\eta = \left(1 - \frac{\eta_i}{\eta_0}\right) \times 100\% \quad (4)$$

其中:

- η ——计数效率;
- η_0 ——不通过采样器测出的粒子数;
- η_i ——通过采样器后测出的粒子数。

影响静电采样器采样效率的因素很多。除前面所述外,采样器的结构对效率影响甚大。首先,放电针头附近要形成缩口。其次,在不影响气流畅通的前提下,石英片要尽可

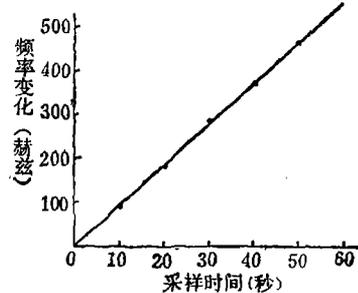
能地贴近射流的出口,使尘粒从电极周围逃逸的可能性减少。石英片中心还应与气流出口同心。

除结构外,高压电晕电流的大小也直接影响采样效率。刚加上高压还未产生电晕电流时,采样效率甚低。高压加至临界状态,开始有电晕电流产生时,采样效率也很低。随着电晕电流的产生和增加,采样

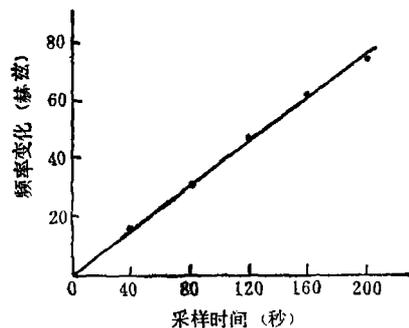
效率也迅速提高。流量为1升/分时,电流约2微安左右,效率将可达99%。考虑到流量的影响,电晕电流一般取5微安,最大不超过10微安。

(二) 线性和线性范围

由于 $\Delta f \ll F$, 由公式(1)可知仪器灵敏度 $\Delta f / \Delta M$ 在相当一个范围内应当是恒定的,即 Δf 与 ΔM 成线性关系。图5的实验结果完全证明了这一点。知道了频率变化 Δf , 再除以一个常数,便可求出飘尘浓度。仪器在校对过程中的大量数据,也完全重复了校对



(A) 气溶胶浓度固定(高浓度)



(B) 气溶胶浓度固定(低浓度)

图5 仪器的线性实验结果

曲线的直线性。

按照公式(1),仪器的线性范围比较宽,事实上并非如此。因为,当采集的尘粒厚到一定程度后,便只有部分尘粒参与振动而影响晶体的频率,灵敏度便开始下降。如沉积更厚,落在其上的尘粒可能完全不参与振动,此时仪器的灵敏度等于零。我们用镀金石英片作实验的结果其线性范围相当于累积质量30微克左右,镀铂石英片的累积质量约20微克左右。这样的线性范围相当于测定一般清洁大气200次。可满足实际工作的需要。

(三) 石英晶体的频率稳定性

石英谐振器的频率是比较稳定的。但它处于大气环境中后,外界条件的变化也会多少引起频率的一些变化。对清洗干净的镀金和镀铂石英片,我们分别测定通气与不通气时其差频频率稳定性。结果见表1和图6。实验时,对抽气的温度和湿度没有加以控制。结果表明,石英片的频率稳定性可满足使用要求。实验还表明,洁净的石英片,其频率稳定性较高。因此,在测定低浓度的飘尘时,应使用较为干净的石英片。

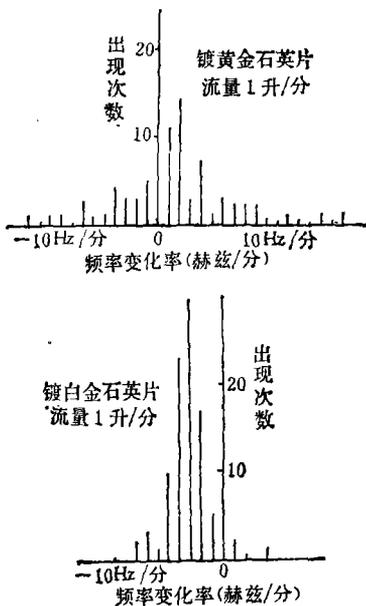


图6 石英晶体频率稳定性

表1 石英谐振器的频率稳定性

电极材料	测量时间(分)	总频率变化(赫兹)	频率变化率(赫兹/分)	最大频率变化率(赫兹/分)	流量(升/分)
金	122	-3.2	-0.03	0.9	0
金	85	8.7	0.1	1.7	1
铂	73	10.0	0.14		0
铂	97	-33.7	-0.34	0.8	1

(四) 温度影响

温度对仪器性能的影响主要反映在对石英谐振器的频率上。单块石英谐振器在室温范围内温度系数小于 35×10^{-6} 。由于使用了补偿晶体,温度系数还会降低。实验表明,仪器差频的温度系数约为 1.3 赫兹/°C。大气环境变化是比较缓慢的。一般不会带来大的测量误差。

(五) 湿度的影响

1. 在低湿时的影响: 根据静电采样器的理论,湿度对采样效率会有影响。湿度很低时,往往导致效率降低。我们将空气经过硅胶干燥,水汽含量很低,通入仪器后发现电晕电流不稳定,最后几乎降为零。但这是一种极限的情况。实验表明,相对湿度低至20%以下,甚至到6%时,采样效率仍在99%以上(表2)。只是在低湿条件下电晕电流不太稳定,须密切注意,防止电流减少。

表2 镀铂石英片低湿时的采样效率

相对湿度(%)	电晕电流(微安)	η_n	η_r	η (%)
20	7.5	14256	71	99.5
11	7.5±2	34450	140	99.7
11	2	34450	521	98.3
11	7.5±2	10983	34	99.6
6*	7.5	19863	93	99.5

* 进气湿度15%,加热后6%

2. 在高湿时的影响: 石英谐振器对其表面质量的变化十分敏感。空气中飘尘浓度一般为 10^{-1} 毫克/米³数量级。而水汽含量每立方米常以克计。尽管在大多数情况下不以水滴状态存在,但它与晶体电极表面之间的作

用,往往会对频率带来影响。因此,必须十分注意高湿可能带来的影响,对亲水性的镀铂石英片尤其如此。

高湿时,如果通入仪器的是经过滤的干净空气,加高压一段时间后,石英晶体的频率应当不发生较大的变化。事实上,当相对湿度增加到30%以上,晶体的频率就开始发生显著变化,湿度越高,变化越大(见表3)。这种变化幅度有时大到超过因尘粒的沉降而引起的变化。此时,仪器的信噪比很低,测量误差很大。对镀铂石英片这种效应更为显著。

表3 相对湿度对仪器本底值的影响

水汽分压 (毫米汞柱)	该温度下饱和水汽分压 (毫米汞柱)	相对湿度 (%)	频率变化率 (赫兹/分)	换算成飘尘浓度 (微克/米 ³)
5.0	29.5	17	0	0
10.5	23.7	44	4	25
13.5	24.5	55	7	44

由于考虑到湿度低时,影响就小,为了消除高湿所产生的影响,我们在进样管处加接一段加热管,使进气湿度降低。经加热后,测量晶体处气流温度达41.2℃。实验结果表明(表4),采用进气加热装置后,基本解决了高湿对仪器“零点”的影响,保证了仪器的正常使用。如果加热温度再高一些,使晶体处气温必要时保持在50℃左右,则在高湿时效果还会更好。

表4 被测空气加热后相对湿度影响

进气湿度 (%)	加热温度 (℃)	内部湿度 (%)	频率变化率 (赫兹/分)	换算成飘尘浓度 (微克/米 ³)
70	41.2	26	-0.1	-0.4
79	41.2	29	0.6	2.1
84	41.2	28	1.4	5.2

在大气环境中,湿度一般比较恒定,变化很缓慢。同时,采用进气加热装置,外界相对湿度即使有所变化,进入传感器后的变化幅度也会大大降低。这样,由于尘粒的吸湿性带来的湿度影响也将大大减少。

(六) 仪器的校准和灵敏度

由公式(1)虽可求出仪器的灵敏度,但毕竟是理论推导,尚需用实验加以验证。但由于仪器的灵敏度高,测量时间很短,校准实验困难很大。我们使用了钠焰滤料试验仪发生的氯化钠气溶胶作为标准尘源,通入仪器进行标定。

用喷雾法形成的气溶胶,在条件控制适当时,其浓度还是比较稳定的。但所发生的尘粒浓度太高,须稀释后才能应用。我们制作了一种稀释系统,可稀释30倍左右。浓度波动在±10%以下。

在我们制作的样机中,分别测定镀铂石英片和镀金石英片的灵敏度,结果说明:

1. 不论是铂还是金电极,所测得的灵敏度与理论灵敏度十分接近。

2. 只要频率和电极直径不变,不同的石英片其灵敏度是相同的。亦即不同的片子具有互换性。

3. 将同一石英片,放在不同的仪器上,只要传感器结构相同,其灵敏度是相同的。也具有互换性。

4. 仪器的灵敏度很高。相应的飘尘浓度最小可检量分别为6.2微克/米³(5兆赫石英片)和4.3微克/米³(6兆赫石英片)(抽气流量1升/分,采样时间为1分钟时)。

因此,在实际使用时,完全可以用理论灵敏度作为仪器的实际灵敏度,这时读数仍在允许误差范围之内。

四、仪器的实际试用

表5列出1号样机和2号样机同时测定室内空气的结果。表6列出1号样机与美国3200B型仪器同时测定室内空气的结果。室内尘粒浓度有一定波动,但测定结果表明各台仪器读数均十分相近。

图7是在某医院测定的结果,图中出现高峰的当时,有两辆汽车在十米外通过。仪器反映相当灵敏,可以反映出浓度的瞬时变

化。此外,这次测定时气温为 0℃ 左右,仪器仍能正常工作。

表 5 1号样机与2号样机同时测定室内空气的结果

序号	1号样机测试结果		2号样机测试结果	
	频率变化赫兹	浓度毫克/米 ³	频率变化赫兹	浓度毫克/米 ³
1	41	0.172	46	0.198
2	39	0.168	43	0.185
3	48	0.207	50	0.215
4	69	0.297	70	0.302
5	153	0.660	175	0.755
6	113	0.488	104	0.449
7	84	0.363	77	0.332
8	107	0.462	100	0.432
平均		0.352	平均	0.359

表 6 1号样机与 3200B 型仪器同时测定室内空气的结果

序号	1号样机测定结果		3200B 仪器测定结果	
	频率变化赫兹	浓度微克/米 ³	频率变化赫兹	浓度微克/米 ³
1	28	100	19	105
2	27	96	15	83
3	24	86	22	122
4	26	93	31	172
5	31	110	19	105
6	26	93	21	116
7	30	107	20	111
8	29	103	18	100
9	30	107	19	105
10	28	100	19	105
11	29	103	20	111
12	31	110	16	89
13	29	103	20	111
14	27	96	17	95
15	29	103	21	116
16	28	100	18	100
平均值		101		108

在北京市大气污染监测车会战中,我们与北京分析仪器厂协作,研制了大气飘尘浓度自动测定仪。其原理及传感器结构与便携式仪器相同,只增加了浓度计算器部分,可以自动连续进行测定。这台仪器曾在北京市几

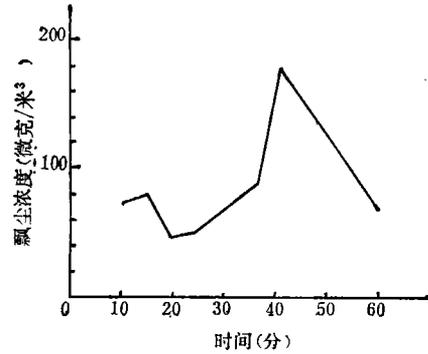


图 7 在某医院的测定结果

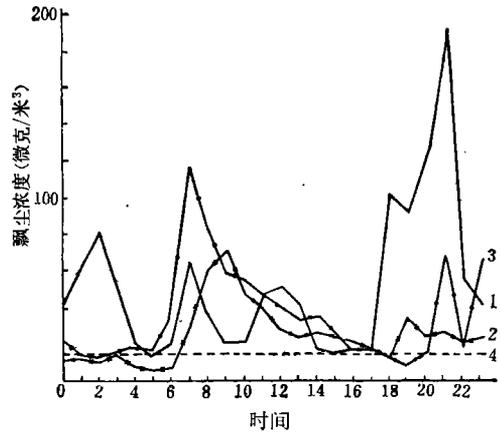


图 8 在北京三个地点的测定结果

1.首钢苹果园 2.东炼医院 3.北海 4.东炼医院其余两天的平均水平

个有代表性的地点连续运转了一个多月。运转中曾与便携式仪器进行过对照,读数十分相近。图 8 选了其中三天的测定结果。这些曲线是根据车上电子计算机算出的小时平均值绘出的。上述这些资料如用大流量采样法是难以取得的,表明仪器有其独特的优点。

五、小 结

在仪器的研制过程中,分别比较了镀银、镀金、镀铂石英谐振器的性能,发现镀银及镀金石英片在高压电晕放电的作用下,电极均有发黑变质现象,只有铂电极能保持其稳定性,适于在仪器中使用。

对不同结构的静电采样器进行了试验,使最后定型的结构保持其稳定性,适于在仪

器中使用。

对不同结构的静电采样器进行了试验,使最后定型的结构保证有 99% 以上的采样效率。探讨了电晕电流与采样效率的关系,找出合适的工作条件。

采用数字频率计具有测频准确的优点。由于使用了 MOS 集成电路,为仪器的小型化和低功耗创造了条件。使制成的仪器体积小、重量轻。仪器包括电源在内总重为 7.5 公斤,可以由单人携带到现场工作。

仪器的反应曲线是一条直线,运算简单,而且具有较宽的线性范围。20 微克的线性范围可以对飘尘浓度为 100 微克/米³ 的大气测定 200 次,完全可以满足实际工作的需要。

石英谐振器的频率稳定性良好。在测量飘尘浓度很低的大气时,可适当延长采样时间,仪器本底不发生变化。

湿度是影响测量准确度的重要因素。我们设计采用了进气加热装置,可消除高湿和湿度变化对测量结果的影响。

使用了 NaCl 气溶胶作为校准尘源对仪器进行标定,仪器的实际灵敏度与理论灵敏度在允许误差范围内是一致的。对目前结构的仪器,可以用理论灵敏度作为实际灵敏度,测量误差在 ±10% 之内,可满足一般要求。

仪器的灵敏度很高,使用了 5 兆赫和 6 兆赫的晶体,其称重灵敏度分别为 161 赫兹/微克和 232 赫兹/微克。采样时间可以缩短至 1 分钟,实现了快速测定。采样时间为 1 分钟,采样流量为 1 升/分时,相应的飘尘浓度最小可检量分别为 6.2 微克/米³ 和 4.3 微克/米³。测量低浓度时适当增加采样时间可以提高测量准确度。

总之,仪器用压电微量天平称量采集的飘尘重量可以测量飘尘的重量浓度。具有快速、准确、操作简便、可以携带等优点。为

我国环境监测提供了一种新的测尘方法和仪器。

但仪器还存在一些缺点和不足,例如,还未用更多种类的尘源对仪器进行校准,校准的准确度也还应提高,仪器现在还分成电源和主机两部分,在携带和使用上,存在不便之处。还应增加采样定时装置,使使用更为方便等。

仪器在研制过程中,我们得到了 707 厂、中国科学院半导体研究所、上海无线电十四厂和北京分析仪器厂的大力支持和协作。二机部二院、北京西城区半导体材料厂对钠焰滤料试验仪的改进提供了资料、图纸和经验,北京市卫生防疫站、北京市环境监测技术研究所协助进行了仪器的现场试验。

参 考 资 料

- [1] Sauerbrey, G. Z.: Verwendung von schwingquarzen zur wagung junner schichten und zur microwagung. Zeits. Phys. 155: 206 (1959).
- [2] Olin, J. G. and Sem, G. J.: Piezoelectric microbalance for monitoring the mass concentration of suspended particles. Atmospheric environment, 5: 653 (1971).
- [3] Olin, J. G., Sem, G. J. and Christenson, D. L.: Piezoelectrostatic aerosol mass concentration monitor. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 32: 209 (1970).
- [4] Olin, J. G.: Design and operation of a piezoelectric/electrostatic particle microbalance for automatic monitoring of the mass concentration of air-borne particles. Advances in instrumentation. Vol. 26. Part 1 71—558. Proceedings of the 26th Annual ISA Conference Chicago-October 4—7, 1971.
- [5] Carpenter, T. E., and Brenchley, D. L.: A piezoelectric impactor for aerosol monitoring. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 33: 503 (1972).
- [6] Daley, P. S. and Lundgren, D. A.: The performance of piezoelectric crystal sensors used to determine aerosol mass concentration. Amer. Ind. Hyg. Assoc. J. 36: 518 (1975).