

空气中总悬浮颗粒物的三种测定方法比较

庄马展 吴宇光 周志林 杨 青 庄世坚

(厦门市环境监测中心站, 厦门, 361004)

摘 要

本文采用大流量采样、 β -射线衰减测尘仪与 TEOM 测尘仪分析测定空气中的总悬浮颗粒物, 对比实验结果表明: TEOM 法与经典大流量测定方法、 β -射线衰减法测量结果均具有可比性, TEOM 法与大流量法更具有有一致性. TEOM 法测量精度较高, 更适合空气质量在线监测需要.

关键词: 空气, 总悬浮颗粒物, 微量振荡天平, 回归, t -检验.

目前, 总悬浮颗粒物自动监测仪器有两种不同的分析方法和原理: 一种是最早应用在空气质量自动监测系统的 β -射线衰减 TSP 测尘仪; 一种是九十年代美国 R&P 公司开发应用的新型测尘仪——TEOM 微量振荡天平. 两种测尘方法的仪器性能如何, 与经典的大流量法是否存在一致性, 本文将对此进行讨论.

1 三种测尘方法的原理、性能对比

1.1 大流量空气采样-称重法

大流量空气采样-称重法是一种传统的总悬浮颗粒物 (TSP) 测量方法, 它的测量是基于质量的第一种基本特性——万有引力特性. 其工作原理为: 利用空气流体力学的原理, 将空气中悬浮颗粒物 (粒径 $0.1\text{--}100\mu\text{m}$) 采集到已恒重的滤膜上, 根据采样前后滤膜重量之差及采样总体积, 计算出总悬浮颗粒物的重量浓度.

大流量采样法是一种手工测量的方法, 其日均浓度检出限较低、准确度较高; 其滤膜可用于组分分析. 但是, 该仪器维护工作量较大, 费时费力. 需要花费大量人工、交通工具来完成分析过程, 且质量控制较烦琐, 容易引起人为测量误差. 因此, 该方法无法适应空气质量日报与预报的技术要求.

1.2 β -射线衰减 TSP 测尘仪

TSP 分析仪的工作原理为: 当 β -射线通过介质时, 粒子与介质中的电子相互碰撞损失能量而被吸收. 它测量的是 β -射线通过物质时的衰减特性. 后者与颗粒物的成分、粒径、及其在滤膜上的分布状况是有一定关系的. 通过与参比滤膜的对比, 计算出一段时间内 TSP 的浓度.

β -射线衰减 TSP 测尘仪是一种间接的测量方法, 其检出限与准确度与大流量法相当; 其原理简单, 容易操作与维护. 但最小仅可测量到小时均值, 无法实现在线实时监测, 且滤膜无法用于组分分析. 同时, 由于 β -射线无法分辨水滴与固态颗粒物, 通常仪器工作的湿度条件只能小于 95%, 我国南方潮湿多雨的天气会严重影响测量结果. 目前, 美国 METONE 公司的分析仪对采样系统进行了改进, 用加热套缠绕进样管室内部

分将水汽蒸发, 雨天测量结果有一定程度改善。

1.3 TEOM 微量振荡天平测尘仪

这是一种九十年代在欧美国家被广泛应用的环境空气颗粒物在线、连续、自动测量仪器。它的测量是基于质量的第二种基本特性——惯性特性, 这是无重力条件下测量质量的一种方法。其工作原理为: TEOM (Tapered Element Oscillating Microbalance) 是基于航天技术的锥形元件振荡微量天平原理, 由美国 R&P 公司研制成功。此锥形元件于其自然频率下振动, 振荡频率由此振荡器件的物理特性、参加振荡的滤膜质量和沉积在滤膜上的颗粒物质量决定。当充满微粒之空气流入空锥形管时, 微粒则聚集在滤膜上, 通过测定整个系统频率的变化, 可测得一段时间内滤膜质量的差异, 通过计算可得出一段时间内的 TSP 或 PM_{10} 的质量浓度。

TEOM 微量振荡天平测尘仪是一种直接测量空气中尘质量浓度的方法, 其灵敏度与准确度均较上述两种仪器高出一个数量级。该仪器能够实现实时、在线监测 (每 2s 出一个 10min 的质量浓度滑动平均值), 无需再校准、无放射性源、可自动进行温度和压力补偿。仪器诊断功能强、机械结构简单、控制单元具有存储功能、数据量及模拟量两种输出方式: 随时对流量进行监控, 保证采样流量始终如一; 仪器控制器包含存储器可直接下载数据, 内存容量大, 可保留四十周数据, 滤膜可应用于组份分析。为保护旁路流量传感器, 在南方潮湿气候条件下, 旁路室内部分需加上加热管及气液分离器。但是, 由于该仪器是为测定 PM_{10} 而设计的, 雨天测量 TSP 时在空气比较干净的地区有时会出现小时均值为负值的现象, 影响实际结果的判定。

表 1 为三种测量方法性能指标的对比情况, TEOM 法明显优于其它两种方法。

表 1 三种测尘方法的性能指标对比

Table 1 Comparison of high vacuum sampling, β -Gauges monitor and TEOM

测量方法	分辨率/ $\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3}$	准确度/%	存储量/d	维护量/m
大流量	1	± 4	—	每天
β -射线衰减	± 2	$\pm 2 (> 100\mu\text{g}\cdot\text{m}^{-3})$	3	2
TEOM	0.1	± 0.75	280	2—3

2 大流量法与 β -射线衰减法的对比

采样地点: 大气国控点编码 72 (厦门市大生里站)。此采样点远离城市主干道, 四周为开阔地带, 大流量采样器紧邻 β -射线衰减法 TSP 切割头。

仪器: 大流量采样器 (美国 WEDDING 公司); GBAM 1020 型 β -射线衰减测尘仪 (美国 METONE) 公司)。

采样步骤: 1997 年 5—6 月每天下午 3:00 进行大流量法采样 (周末除外), 后经实验室称重分析得出 TSP 日均浓度值; β -射线衰减法每小时抽样 15min 测出 TSP 每小时均值。共进行 39d 比较。

结果分析: β -射线衰减法测量结果通过数据采集器传回中心站产生小时均值日报表。根据大流量的采样时段确定日均浓度值计算时间, 计算相应 β -射线衰减法测量结

果, 保证数据时段的一致性. β -射线衰减法与大流量采样法的测量结果日均值数据变化如图 1 所示. 从图 1 可以看出:

(1) β -射线衰减法的测量结果明显高于大流量法, 平均值相对偏差为 41%. 由于 β -射线衰减法分析仪采样总管未加加热套, 而厦门 5—6 月正是阴雨潮湿天气, β -射线衰减法无法分辨水滴与颗粒物而使测量结果明显偏高.

(2) 通过线性回归分析, 计算得出相关系数 $r = 0.61$, 查表 $r_{0.05(35)} = 0.325$, $|r| > r_{0.05(35)}$; 表明两组数据具有低度的线性相关, 两种方法具有可比性.

(3) 对两种测量方法进行一致性 t -检验, 统计得出 $|t| = 11.912 > t_{0.05(39)}$ 临界 (查表值 $t = 1.992$), 说明两种测量方法存在明显差别.

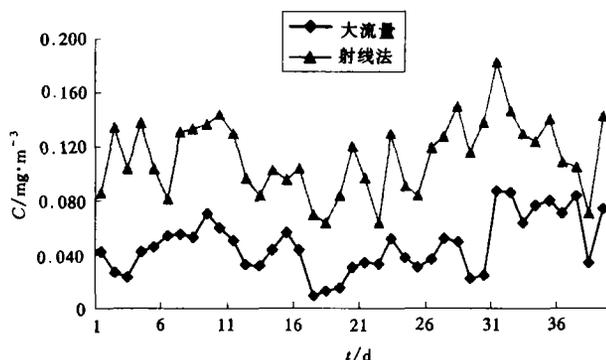


图 1 大流量法与 β -射线衰减法的对比结果变化曲线

Fig. 1 Comparison of high vacuum sampling and β -Gauges monitor

3 β -射线衰减法与 TEOM 法的两组对比实验

采用 GBAM 1020 型 β -射线衰减质量分析仪和 TEOM 1400a 环境颗粒物分析仪 (Rupprecht & Patashnick Co., Inc.) 进行监测.

3.1 1997 年 11 月国控点大生里对比结果

为了考察 TEOM 法的仪器性能, 为厦门市空气质量自动监测系统仪器重新选型做准备, 我们在国控点大生里进行 β -射线衰减法与 TEOM 法的对比. β -射线衰减法抽样时间为 45min, 两采样头相距 1m, 两种测定方法日均值随时间变化的曲线如图 2 所示.

统计结果表明: β -射线衰减法测定结果较大, 平均值相对偏差为 17%. 1—10 日两组数据基本平行变化, 相对偏差 7%—12%, 11 日以后, 由于开始出现阴雨天气, 结果变化趋大, 相对偏差 18%—35%. 说明阴雨天气确实影响 β -射线衰减法测定结果. 通过线性相关分析, 两组数据相关系数 $r = 0.68$ (查表 $r_{0.05(14)} = 0.50$), 说明两种方法具有中度的线性相关关系, 具有一定的可比性. 若以 1—10 日数据进行相关分析, 则 $r = 0.99$, 为高度线性相关.

3.2 1998 年 5—6 月国控点鼓浪屿对比结果

为了对 TEOM 分析仪的性能进行进一步的比较, 我们进行了 TEOM 法与 β -射线衰减

法的再次对比. β -射线衰减法采样管加上加热套, 每小时抽样 45min 测出小时均值, 两台分析仪的采样头相距 1m. 采样点设在风景如画的海上花园鼓浪屿岛上, 远离局部污染源, 采样头四周开阔. 对比实验结果如图 3 所示.

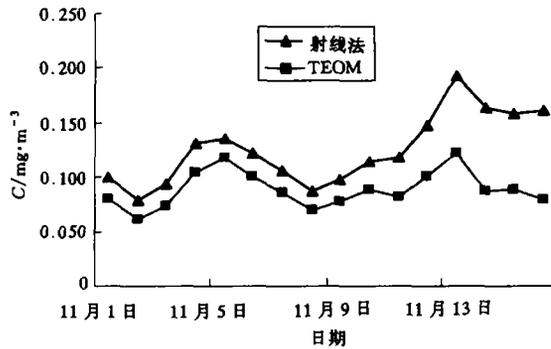


图 2 1997 年 11 月 TEOM 法与 β -射线衰减法测定结果变化曲线

Fig. 2 Comparison of β -Gauges monitor and TEOM in November, 1997

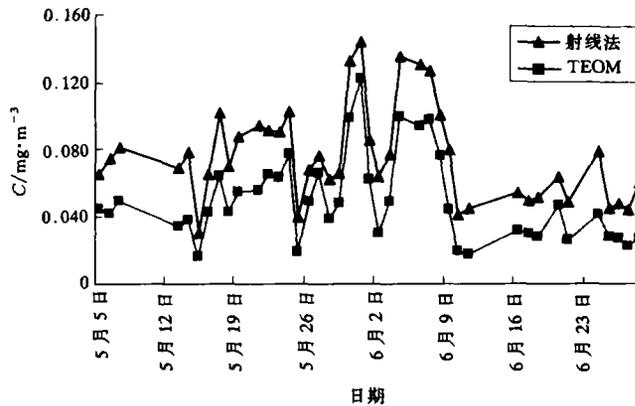


图 3 1998 年 5—6 月 TEOM 法与 β -射线衰减法的对比结果变化曲线

Fig. 3 Comparison of β -Gauges monitor and TEOM in May—June 1998

从图 3 可以看出: β -射线衰减法测定结果较大, 41 组测量结果的平均值相对偏差为 21%, 对应日均值相对偏差范围为 7%—38%, 比大生里 11 月份干燥天气测量偏差大. 说明阴雨天气必定导致 β -射线衰减法测量结果的正偏差. 通过线性回归分析, 得出相关系数 $r = 0.97$. 对两种测量结果做散点图如图 4 所示, 说明两种测量方法的结果具有高度线性相关. 对两种方法测量结果进行一致性 t-检验, 统计得出 $|t| = 4.477 > t_{0.05(41)}$ 临界 (查表值 $t = 1.990$), 说明两种测量方法测量结果存在明显差异.

4 大流量法与 TEOM 法的对比实验

时间: 1999 年 1 月 9 日至 2 月 6 日每天下午 16:00 大流量定时开机第二天 15:00 定时关机. 其中, 2 月 2 日上午停电, 故 2 月 1 日样品扣除.

地点：大气国控点 11（厦门洪文站），采样点四周极为开阔，无局部污染源影响，周围为农科所试验地，对比实验期间无耕作。

仪器：CD-ⅢA 型 TSP 大流量采样器（浙江苍南三维仪表公司），TEOM 1400a 环境颗粒物分析仪。

为了保证测量数据比较的时间一致性，TEOM 测量结果日均值从第一天 16:00 开始计算，至第二天 15:00 为一日，样品编号以大流量开始采样日期为准。两种方法测定的结果随时间变化曲线如图 5 所示。

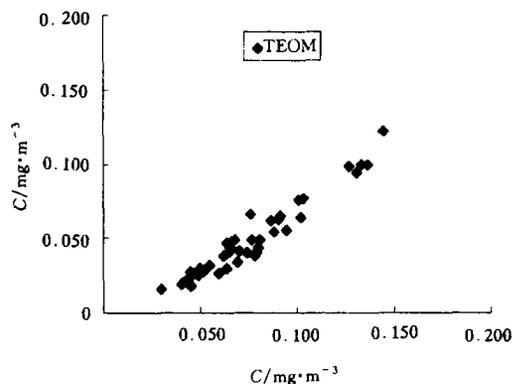


图 4 TEOM 法与 β -射线衰减法对比测量结果散点图

Fig. 4 Dispersion of β -Gauges monitor and TEOM in May—June 1998

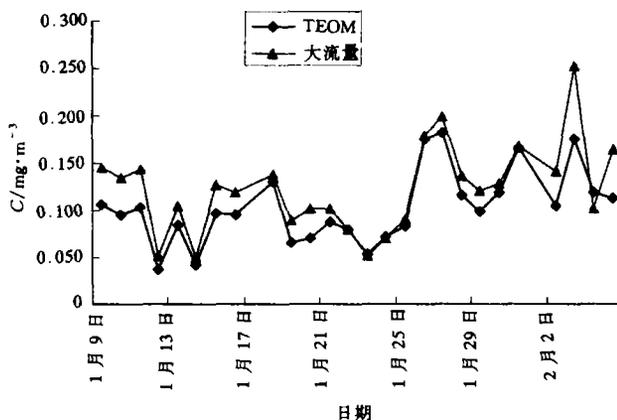


图 5 1999 年 1—2 月 TEOM 法与大流量法的对比曲线

Fig. 5 Comparison of high vacuum sampling and TEOM in January—February 1999

统计分析表明：大流量 TSP 测定法测量结果较 TEOM 法高，25 组对比实验平均值相对偏差为 8.8%。对应日均值相对偏差范围：-7.8%—18.4%，仅 1 月 23 日，1 月 24 日及 2 月 4 日为负偏差。通过线性相关分析， $r = 0.91 > r_{0.05(23)}$ ；说明大流量法与 TEOM 法测量结果具有高度线性相关关系。对两种方法测定结果进行一致性 t-检验，统计得出 $|t| = 1.434 < t_{0.05(25)}$ 临界（查表值 $t = 2.011$ ）。说明两种方法测定结果不存在差异。

5 结论

实验结果表明:(1) β -射线衰减法、TEOM法与传统经典总悬浮颗粒物大流量分析法均具有可比性。(2) β -射线衰减法与大流量分析法 TSP 测定结果具有低度的线性相关关系,两种方法还存在一定的可比性。但 t 检验结果较差,说明两种方法测量结果不具一致性。这可能与 β -射线衰减测量法的原理与大流量采样法及 TEOM 法绝然不同有关。(3) TEOM 法与 β -射线衰减法测定 TSP 结果具有高度线性相关、具有可比性,但两种方法测量结果不具一致性。(4) TEOM 法与大流量采样法测定 TSP 结果不仅高度线性相关,具有可比性,而且具有一致性。另外,从仪器性能指标来看,TEOM 环境颗粒物分析仪分辨率与精确度均优于大流量及 β -射线衰减法。而从费用及维护量来看:大流量法仪器设备本身费用低廉但运行费用巨大,耗时耗力; β -射线衰减法设备费用较 TEOM 法低些,两者运行费用相当, β -射线衰减法分析仪操作简单易学,维护量较少;TEOM 环境颗粒物分析仪尽管仪器结构较复杂,操作须具一定专业知识,但维护量与故障率均较低,而且 1400a 仪器操作说明书及维护手册极为规范、非常详细。

参 考 文 献

- [1] 国家环境保护局,环境监测技术规范.第二册,1986
- [2] 吴鹏鸣,梁照彦,黄丽影等编,环境空气监测质量保证手册.北京:中国环境科学出版社,1989
- [3] 李广才,于所亭,李国育主编,分析测试质量控制.北京:中国医药科技出版社,1991
- [4] 美国 EPA 分析方法:EQPM-1090-079

1999年9月16日收到.

THE COMPARISON OF THREE MEASUREMENTS FOR TOTAL SUSPENDED PARTICLES IN AIR

Zhuang Mazhan Wu Yuguang Zhou Zhilin Yang Qing Zhuang Shijian
(Xiamen Environment Monitoring Center, Xiamen, 361004)

ABSTRACT

There are three kinds of developing measurements of ambient TSP: high vacuum sampling, β -Gauges monitor and tapered element oscillating microbalance monitor. Comparative experiment result show that the result of TEOM is comparable with high vacuum sampling and β -Gauges monitor respectively. TEOM monitor is unanimous with high vacuum sampling. Precision of TEOM monitor is the highest, TEOM monitor is more fit for on-line ambient air quality monitoring than the other TSP monitor.

Keywords: ambient air, total suspended particles, TEOM, regression, t-test.