

气溶胶元素碳的测量及其与 虚折射率的相关性

郭庆臣 胡欢陵 周 军

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 230031)

摘 要 大气气溶胶的虚折射率是大气气溶胶的一个重要物理参数, 它表示气溶胶对光辐射的吸收特性。大气气溶胶中的元素碳是重要的吸光物质。因此, 对大气气溶胶中元素碳的测量及与大气气溶胶虚折射率测量的相关性研究具有重要意义。本文提供了利用 240C 元素分析仪测量大气气溶胶中元素碳含量的方法, 并对大气气溶胶元素碳含量与大气气溶胶虚折射率的测量结果作了相关性分析。结果表明, 两者之间存在明显的正相关。

关键词 气溶胶 虚折射率 元素碳

1 引言

大气气溶胶中的碳分为有机碳、元素碳和碳酸盐中的碳。其中有机碳、元素碳含量较高, 而碳酸盐中的碳在大气气溶胶中的含量较低, 有些分析中将其忽略^[1]。据有关资料分析表明, 在大气气溶胶对光的吸收中, 有机碳只占其中的 6% 左右^[2]。元素碳是大气气溶胶的主要吸光物质, 因此, 大气气溶胶中元素碳含量的测量对研究大气气溶胶的吸收特性显得特别重要。国外对大气气溶胶中碳含量的测量工作进行得很早, 提出了不少测量方法。张秋彭、苏维瀚^[3]及王伟、陈宗良^[4]等对这些方法进行了概括总结和评论, 在此就不再赘述了。国内外研制了许多利用相应方法进行测量的仪器^[5, 6]。240C 元素分析仪可以测量颗粒物中的碳、氢、氮在样品中的重量百分比。它虽然不是专为测量大气气溶胶中的碳而设计的, 但我们的试验研究表明 240C 元素分析仪可以方便地用于测量大气气溶胶中元素碳的含量。

本文首先讨论利用 240C 元素分析仪测量大气气溶胶元素碳含量的实验方法, 分析测量误差来源。然后, 将大气气溶胶元素碳含量与大气气溶胶虚折射率的测量结果作相关性分析。既然元素碳是大气气溶胶的主要吸光物质, 那么, 大气气溶胶的元素碳含量与其虚折射率之间应存在正相关。从后面测量结果的分析表明, 两者之间确实存在明显的正相关。证明了我们测量结果的可靠性。

2 取样和测量仪器

我们在合肥市西郊安徽光学精密机械研究所 159 楼楼顶用小孔孔径为 0.4 μm 的核

孔膜和石英膜同时对大气气溶胶进行了取样。两个取样膜分别装在同一台抽气泵上的两个取样头上,核孔膜用于测量大气气溶胶的虚折射率,石英膜用于测量大气气溶胶中元素碳的含量。每旬进行一次取样(连续阴雨天除外),由于气溶胶在大气中的滞留时间一般为一至两周,每次取样基本反映了该旬大气气溶胶特性。为了能够得到足够的气溶胶样品又不致于在抽样过程中使核孔膜破裂,根据我们的经验,核孔膜的取样流量用 15 L/min ,石英膜的取样流量用 30 L/min (石英膜的取样流量也可以更大),取样时间一般在 24 h 以上。对取样时的气象条件也作了详细的记录。

本实验使用的是美国 Perkin-Elmer 公司制造的 240C 元素分析仪。有关仪器的结构和使用说明可以参阅该仪器的使用说明书,限于篇幅在此就不赘述了。值得一提的是,该仪器燃烧样品时使用的是纯氧(纯度在 99.9% 以上),从下面的分析可以看到,这对测量元素碳时防止有机物碳化是非常有利的。所使用的惰性气体是氦气,纯度也在 99.9% 以上。

3 测试方法

本实验采用分步热解法。张秋彭、苏维瀚在对大气气溶胶含碳量测定的讨论^[5]中指出:有机物、元素碳和碳酸盐在热谱图上燃烧分解峰值温度分别出现在室温至 350°C 、 350°C 至 600°C 、 600°C 至 700°C 之间。为了测量大气气溶胶中的元素碳,以及考虑到有机物的碳化现象,我们可以利用 240C 元素分析仪先在 350°C 下通氧(纯度 99.9% 以上)燃烧样品,使低分子有机物燃烧分解,然后在 650°C 通氧加热,使剩余的高分子有机物分解挥发,同时也有部分碳酸盐分解。然后在 650°C 温度下通氧(纯氧)测量元素碳的含量。从测得氢的数值是否在仪器灵敏度(0.3%)以下可以判定 650°C 下通入氧时,高分子有机物是否已分解挥发完毕。这样可以控制通氧时间使高分子有机物充分分解挥发。值得注意的是,碳酸盐中的碳不会对元素碳测量结果有影响。原因是 650°C 下在燃烧的情况下能分解的碳酸盐在 650°C 通氧加热时已分解完毕。碳酸盐在某一温度下分解时并不需要氧,因此,通氧加热和通氧燃烧对碳酸盐的分解是同样的效果。下面对这一测试方法进行实验验证。

我们将 11 号样品膜等分成 4 份。取 2 份在 350°C 下通氧各燃烧 2 min,然后在 650°C 下分别通氧 10 min 和 5 min 以使 350°C 下未分解的高分子有机物分解挥发。最后都在 650°C ,在 240C 型元素分析仪的程序控制下测出元素碳的值。测量结果如表 1。

表 1 不同通氧加热时间条件下,各样品中的高分子有机物分解挥发情况

样品号	通 He 加热时间 / min	C 的 w_i / %	H 的 w_i / %	N 的 w_i / %
11-(1)	10	4.96	-0.07	-1.15
11-(2)	5	5.37	-0.32	-1.17
9309	3	12.43	0.48	-0.93
13-(1)	5	10.31	-0.15	-1.48

从表 1 可以看到,氢和氮的测量结果都是负值,这说明通氧 5 min 就足以使 350°C 下未燃烧分解掉的有机物分解挥发完毕。用 9309 号样品膜按同样的程序做实

验, 只是把通氮时间减少到 3 min, 发现测得的氢的结果为 0.48%, 超过了仪器的测量精度, 说明高分子有机物未分解完全。为了进一步验证 650°C 下通氮的燃烧效果, 我们又取了 13 号样品膜, 将其分为 4 等份。取一份, 重复上面的实验步骤, 通氮时间取 5 min, 测量结果也列于表 1。可以看到, 虽然样品中的元素碳含量较高 (可以预见, 其有机物含量也较高), 测量的氢和氮结果也都是负值, 说明 650°C 下通氮 5 min 就可以去除掉样品中在 350°C 未燃烧的有机物。由此可知, 前面的设想是可行的。

由于 240C 元素分析仪在 900°C 或 950°C 工作更稳定, 而且 K-因子及标定更准确, 因此, 最后决定在 900°C 下进行测量, 其他温度条件不变。这样测得的碳将包含在 650°C 下通氮加热未分解的碳酸盐中的碳。不过, 从上面的分析可知, 650°C 下通氮未分解的碳酸盐中的碳含量很小。我们取 11 号样品的一个 1/4 份进行试验, 测量的结果如表 2。

表 2 测量温度从 650°C 改变到 900°C 时, 11 号样品的测量结果

样品号	通 He 加热时间 / min	C 的 w_t / %	H 的 w_t / %	N 的 w_t / %
11-(3)	5	5.18	-0.10	-0.81

比较表 2 与表 1 可以看出, 11 号样品的测量结果在仪器的误差范围内 ($w_t = 0.3\%$) 符合得很好。可见, 在 650°C 下通氮加热未分解的碳酸盐对测量结果的影响可以忽略。

我们又取了 13 号样品的 1/4, 经 350°C 燃烧, 但未经 650°C 通氮分解挥发而直接在 900°C 下测量, 测量结果如表 3。

表 3 未经通氮加热分解挥发情况下 13 号样品的测量结果

样品号	通 He 加热时间 / min	C 的 w_t / %	H 的 w_t / %	N 的 w_t / %
13-(2)	0	11.95	5.89	0.61

将表 3 与表 1 中 13 号样品的实验结果比较可以看出, 650°C 通氮去除的高分子有机物中的碳是元素碳含量的 15% 左右。应该重申, 在 350°C 下通入的是纯氮, 而且通氮量足可以使低分子有机物完全燃烧, 所以, 低分子有机物的碳化对元素碳的测量的影响可以忽略。如果考虑 650°C 通氮加热分解时高分子有机物的碳化现象, 650°C 下高分子有机物的碳化使元素碳的增加应很小 (对于 13 号样品应远小于 15%)。根据 Cadle^[6]及 Huntzicker^[7]等人的分析, 一般有机化合物 6% 左右在整个测量中转化为元素碳, 个别的有机物和自然物质碳化现象较严重。由于样品在 350°C 通入纯氮燃烧只剩高分子有机物, 因此, 估计高分子有机物中 6% 的碳转化为元素碳, 由此而导致元素碳的增加对 13 号样品而言应小于 1% $[(11.95\% - 10.31\%) \times 6\% + 10.31\% = 0.95\% < 1\%]$ 。对其他样品也应有同样的结果。可见, 由于我们利用 240C 元素分析仪实现了分步分解法, 估计碳化现象使元素碳的测量结果的偏大应小于 1%。

元素碳的测量误差来源主要有以下 4 个方面: 其一, 大气气溶胶的称重引起的误差; 其二, 是碳化现象引起的误差; 其三, 是仪器精度引起的误差; 其四, 是由于 650°C 通氮时未分解的碳酸盐中的碳引起的测量结果的偏大。我们用十万分之一克的电

子天平称量取样膜片取样前后的重量,而取样重量一般在毫克量级,所以,气溶胶的重量误差应小于1%。碳化现象引起的误差使测量结果的偏大小于1%。仪器测量的重量百分比误差是0.3%,即测得元素碳的重量占气溶胶总重量的百分比的绝对误差为 $\pm 0.3\%$ 。因此,仪器引起元素碳测量结果的相对误差大小随气溶胶内元素碳含量的不同而不同,一般情况下,相对误差应在6%以内(设测得元素碳含量在5%以上,从实测结果知,低于5%的极少),而碳酸盐中的碳引起的误差可以忽略。因此,利用240C元素分析仪测量气溶胶中的元素碳,测量误差应在7%以下。

综上所述,利用240C元素分析仪测量大气气溶胶中元素碳的含量步骤是:首先将样品在 350°C 下通入纯氧燃烧2 min,然后在 650°C 下通氮加热5 min,最后,在 900°C 温度下,在240C的程序控制下测量出大气气溶胶元素碳的含量。测量误差一般小于7%。

4 大气气溶胶元素碳含量与虚折射率的相关分析

我们从1992年9月至1994年4月在合肥市西郊安光所159楼楼顶用小孔孔径为 $0.4\mu\text{m}$ 的核孔膜和石英膜同时对大气气溶胶进行了取样。利用积分片法测得气溶胶的虚

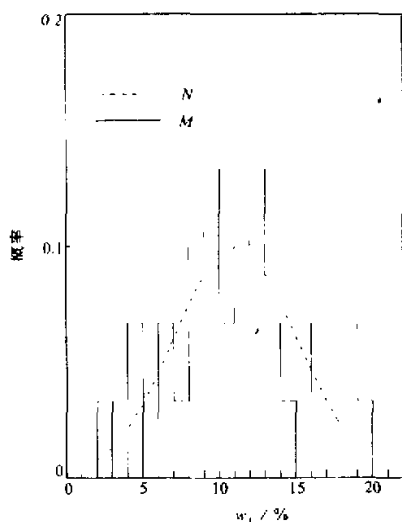


图1 元素碳含量概率密度分布(M)及正态分布(N)

折射率^[8],利用240C元素分析仪测得了气溶胶的元素碳的含量。测得的32个样品大气气溶胶虚折射率在波长550 nm处的数值范围是0.014至0.090。测得的元素碳含量的数值范围是2.90%至19.10%。以气溶胶元素碳重量百分比含量为横轴,单位元素碳重量百分比含量内出现样本的概率为纵轴,画出32个样品含碳量的概率密度分布如图1。从图1中可以看出,元素碳含量主要集中在11%附近,很大的值和很小的值出现得较少。32个样品元素碳含量的算术平均值为11.04%,标准偏差为4.01%。这与有关资料^[9]报告的大气气溶胶中元素碳平均含量为12.2%的结论相近。作为比较,图1中还画出了均值为11.04%,标准偏差为4.01%的正态分布的密度函数曲线。

既然元素碳是大气气溶胶的主要吸光物质,对它们的测量结果的对比分析,具有重要的意义。我们把1992年9月至1994年4月测量的气溶胶虚折射率及气溶胶元素碳百分含量画在图2中。

在图2中,横轴是取样日期,纵轴分别是波长为550 nm的气溶胶虚折射率和元素碳重量百分比含量(气溶胶中元素碳重量占气溶胶总重量的重量百分比)。从图2中可以明显看出,大气气溶胶虚折射率与其元素碳重量百分比含量大部分成正相关,即虚折

射率大的情况下, 元素碳的含量也高。两条曲线的形状和变化趋势非常相似。这与元素碳是大气气溶胶的主要吸光物质的结论相符合。但是, 从图 2 中同样可以看到, 两者也存在非正相关性地方。例如, 1992 年 10 月 29 日取样的元素碳含量是 2.90%, 为最小, 而气溶胶虚折射率不是最小的; 1994 年 1 月 15 日取样的元素碳含量最高, 达 19.10%, 但是气溶胶的虚折射率为 0.073, 并非为最大值。1993 年

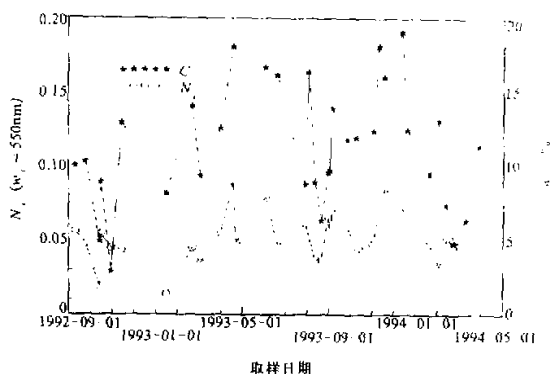


图 2 大气气溶胶虚折射率和元素碳含量

2 月 23 日气溶胶取样的虚折射率最小, 为 0.014, 而气溶胶元素碳含量为 8.13%, 是 1992 年 10 月 29 日测得的最小值 2.90% 的 2.7 倍。1993 年 5 月 25 日气溶胶取样的虚折射率为最大值 0.090, 气溶胶元素碳含量 18.08% 也较大, 但是它不是最大的。而且两条曲线变化的趋势也并非完全一致。这些差异可由 Horvath 所做的实验^[10]解释。Horvath 所做的实验表明, 如果取样核孔膜的透过率在 0.4 至 0.95 范围内时, 用积分片法测量气溶胶的吸收系数时, 引起的偏大平均为 22% 左右, 核孔膜的透过率低于 0.2 时, 积分片法测得的气溶胶吸收系数的值才接近气溶胶吸收系数的真实值。而且, 核孔膜的透过率越高, 测得的吸收系数偏大得越多, 最高偏大达 60%。吸收系数的偏大等效于气溶胶虚折射率的偏大, 也就是说, 核孔膜上所取样品量越大, 元素碳等强吸光物质的含量越高, 测得的气溶胶虚折射率值越接近其真实值; 反之, 对于取样量少, 元素碳含量又低的样品, 测量值偏大得越多, 这就在某种程度上削弱了积分片法测得的虚折射率与气溶胶中元素碳的含量的相关关系。另一方面, 这些差异说明元素碳不是大气气溶胶的唯一吸光物质, 其他物质对光也有不同程度的吸收, 而且还存在着强吸光物质。据有关资料分析表明^[11, 12], 铁、铅、汞、铜的氧化物及盐类等可见光波段对光也有较强的吸收。其他吸光并非很强但含量较高的物质, 如有机物等, 在大气气溶胶中也对光的吸收有较大的贡献。

为了更进一步阐明大气气溶胶虚折射率与其元素碳重量百分比含量的相关性, 我们以元素碳重量百分比含量为横坐标, 以虚折射率为纵坐标, 两者关系画于图 3 中。从数据点分布的大致情况来看, 两者存在线性相关性。根据最小二乘法拟合出两者线性方程为

$$N_i = 0.0022C + 0.0276, \quad (1)$$

式中, N_i 表示大气气溶胶虚折射率, C 表示大气气溶胶元素碳重量百分比含量。 C 的系数是正值, 说明大气气溶胶虚折射率与其元素碳含量是正相关的。两者的相关系数为 $r = 0.658$, 标准偏差为 0.013。我们的取样样品数为 32 个, 显著水平分别为 $\alpha = 0.01$ 及 0.05 时的相关系数的起码值, 分别为 $R_1(0.05, 30) = 0.349$ 和 $R_1(0.01, 30) = 0.449$ 。显

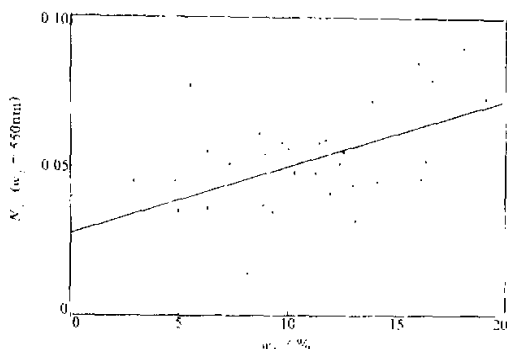


图3 大气气溶胶的虚折射率与其元素碳含量的相关关系

的含量变化很大,使得元素碳对光的吸收在大气气溶胶对光的全部吸收中所占的比重时大时小;当然,与积分片法测量误差也有关系,这些情况前面已作了分析。拟合直线的截距为 0.0276,而元素碳((1)式中的C)的变化范围在 2.90%至 19.10%之间,根据(1)式,对应于大气气溶胶对光的吸收,元素碳对光的吸收所占比重的变化范围应在 18.8%至 60.4%之间,而其他物质对光的吸收所占的比重变化范围在 39.6%至 81.2%之间。James D.Lindberg 等人把大气气溶胶中元素碳对光的吸收占气溶胶对光的总吸收的百分比随波长的变化列成一个表。表中将气溶胶分成强吸光、中等吸光、弱吸光三类,对应 500 nm 波长处,元素碳对光吸收占气溶胶对光的总吸收的百分比在 15%至 60%之间(文献[11]的表 1),与我们在 550 nm 波长的测量结果一致。综合上述可知,要全面了解大气气溶胶虚折射率与大气气溶胶各成分的相关关系,对各种成分特别是对强吸光物质含量的测量是特别重要的。

5 结论

从上面讨论可以看出,利用 240C 元素分析仪测得的大气气溶胶中元素碳的含量与其他研究人员测出的结果一致而且与气溶胶虚折射率相关性较好,可见利用 240C 元素分析仪测量大气气溶胶中的元素碳含量是可行的。

研究大气气溶胶对光的吸收与气溶胶成分的关系是一项困难而复杂的工作,这是因为大气气溶胶的成分复杂,随地区、气候及周围环境变化很大。我们对大气气溶胶的元素碳含量测量以及与大气气溶胶虚折射率测量比较的工作,初步揭示了合肥地区大气气溶胶虚折射率与大气气溶胶的主要吸光物质的相关性。从两者变化的非完全一致性,揭示了其他吸光物质的存在及其对气溶胶虚折射率贡献的大小。

致谢:南京大学分析中心的周翠微、袁钻茹同志在 240C 元素分析仪的使用方面给予作者极大的帮助并参加了测量工作。在此,作者表示衷心地感谢!

然, $r = 0.658 > 0.449 > 0.349$ 。可见,其相关系数在 $\alpha = 0.01$ 显著水平上也是显著的。所以,计算结果与图 2 相符。但是,同时还可以看到,相关系数为 0.658 并非很大,而且偏差为 0.013 也较大。这些与我们在 1992 年至 1994 年长时间跨度取样有关。在长时间跨度取样中,由于气象条件、季节及周围环境变化很大,大气气溶胶中各种元素成分的含量特别是铁、铅等的化合物

参 考 文 献

- 1 Ohta, S., Okita, T., 1984, Measurements of particulate carbon in urban and marine air in Japanese areas, *Atmos. Environ.*, **18**, 2439~2445.
- 2 Johnson, R.L., Shah, J.J., Huntzicker, J.J., 1979, Analysis of organic, elemental and carbonate carbon in ambient aerosols, *Proceedings of Conference on Sampling and Analysis of Toxic Organics in the Atmosphere*, Boulder, CO, ASTM, 111~119.
- 3 张秋彭、苏维瀚, 1985, 气溶胶颗粒含碳组分的测定, *环境化学*, **4**(4), 1~6.
- 4 王玮、陈宗良, 1991, 大气气溶胶中无机碳和有机碳, *环境科学丛刊*, **12**(2), 27~34.
- 5 张秋彭、苏维瀚, 1987, 大气气溶胶粒子中有机物含碳量及元素碳量的测定, *环境化学*, **6**(1), 24~38.
- 6 Cadle S.H., Grobillekl P.J. and Stroup D.P., 1980, Automated carbon analyzer of particulate samples, *Analytical Chemistry*, **52**(13), 2201~2206.
- 7 Huntzicker, J.J., Johnson, R.L., Shah, J.J., Cary, R.A., 1982, Analysis of organic and elemental carbon in ambient aerosols by thermal optical methods, in: *Particulate Carbon: Atmospheric Life Cycled* (ed. Wolff, G.T. and Klimisch, R.L.), New York: Plenum Press, 79.
- 8 胡欢陵、许军、黄正, 1991, 中国东部若干地区大气气溶胶虚折射指数特征, *大气科学*, **15**(3), 18~23.
- 9 Satoshi Kadowaki, 1990, Characterization of carbonaceous aerosols in the Nagoya urban area, Part 1. elemental and organic carbon concentrations and the origin of organic aerosols, *Environ. Sci. Technol.*, **24**(5), 741~744.
- 10 Horvath, H., 1993, Comparison of measurements of aerosol optical absorption by filter collection and a transmissometric method, *Atmos. Environ.*, **27A**(3), 319~325.
- 11 Lindberg J.D., Douglass, R.E. and Garvey, D.M., 1993, Carbon and the optical properties of atmospheric dust, *Applied Optics*, **32**(30), 6077~6081.
- 12 Gillespie J.B. and Lindberg J.D., 1992, Ultraviolet and visible imaginary refractive index of strongly absorbing atmospheric particulate matter, *Applied Optics*, **31**(12), 2112~2115.

Measurement of Elemental Carbon in the Atmospheric Aerosol and Correlation with its Imaginary Refractive Index

Guo Qingchen, Hu Huanling and Zhou Jun

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

Abstract The imaginary refractive index of atmospheric aerosols is an important physical parameter, which characterizes the absorbing property of the atmospheric aerosol. The elemental carbon is the essential absorbing material of atmospheric aerosols. Therefore, it is important to measure the content of the elemental carbon in atmospheric aerosols and to correlate it with the imaginary refractive index of atmospheric aerosols. In this paper, we present a method to measure the elemental carbon in atmospheric aerosols with the "Model 240C Elemental Analyzer" and then make the correlation analysis with the imaginary refractive index of atmospheric aerosols. The result shows apparently positive correlation between them.

Key words aerosol imaginary refractive index elemental carbon