

专题评述

冰晶核浓度的过滤测量法

王明康

(南京大学气象系)

一、前言

Bigg^[1] 提出大气冰晶核的过滤测量法之后,引起了广泛的注意。这种冰晶核的测量方法具有很多优点。首先,取样体积很大,一片滤膜可以收集几百升空气内的冰晶核,取样方法又很简便。从取样的仪器来看,仅仅是小型的气泵,简易的流量计和定时器,不但在地面上,而且在飞机中都不难取样。由于几百升空气内的冰晶核集中在薄薄一片滤膜上,就有可能在温度梯度扩散云室内处理它。在这种云室中,不但可以独立控制温度和湿度,而且对湿度的控制可以十分精确。此外,取样后经相当长时间再分析滤膜,其冰晶核浓度的变化可以忽略不计。从而取样和读数分析可分别进行,这势必减轻视场工作的负担。还可以动员非专业人员在较大范围内取样,然后集中在专门实验室内进行统一的分析。

另一方面,过滤法也有其固有的缺陷,主要的是所谓“体积效应”,即随着取样体积的增大,冰晶核浓度的观测值不但不应增加,却反而减少。本文在介绍过滤法的各环节之后将专门讨论“体积效应”问题。值得注意的是,近年来过滤法本身在不断发展之中,至于过滤法与其他测量方法的比较,本文亦将分别讨论。

二、过滤法测量的各环节

这一节介绍静态云室中过滤法测量冰晶核浓度的典型过程,同时讨论测量中必须注意的一些环节。

首先,应该选择一种适宜于冰晶核浓度测量的滤膜。为了防止滤膜本身吸收水汽,显然以憎水型滤膜更适宜。Zamurs 等^[2]同时用标准型和憎水型毫孔滤膜(Millipore)测量冰晶核浓度,结果表明:后者测定的冰晶核浓度提高两倍,此外,对不同工厂生产的滤膜也进行一些比较测量。由于 Sartorius 滤膜的本底冰晶数比较低,近年来在冰晶核浓度测量中倾向于选用这类憎水型滤膜。

至于滤膜的孔径,在不同测量中应区别对待。Zamurs 等^[2]用 0.45 和 0.05 微米两种不同孔径的 Sartorius 憎水型滤膜同时测量大气冰晶核,结果表明两者的浓度值相差很小,因而他们的结论是:选用 0.45 微米孔径的滤膜测量大气冰晶核是适宜的。Langer^[3]则进一步指出:在测量碘化银微粒的成冰能力时,由于这种微粒十分细小,可以深入甚至穿透滤膜中的微孔,所以他建议在这种场合不妨选用 0.22 微米孔径的滤膜。

至于滤膜的取样,应该说是比较简便的。以地面取样为例,可以设计一简单的支架,高约 1.5 米,再取直径约 8 厘米的金属管一段,其上端闭合,和支架联结,其下端和泵接通,在金属管侧面每隔 90° 开孔,分别和特制的塑料盒联结,可同时对 4 片滤膜取样。塑料盒由两部分合成:前一部分大致呈圆锥形,锥顶在前,圆锥底部直径和滤膜尺寸接近,约 5 厘米。后一部份实际上是滤膜的多孔衬底。取样时空气从塑料盒的锥顶进入,穿过滤膜中的微孔,再经过多孔的衬底而流出盒外,而空气中气溶胶粒子则被截留在滤膜的微孔之中。其详细的过滤过程可以用扫描电子显微镜进行研究,但已超出本文的范围。

取样时的空气流率和流量分别由流量计和定时器控制。此种流量计十分简单,取长方形有机玻璃一段,空气自下而上通过中心部份。途中支托一金属精球体,球体所在的高度即可表示流率,对不同量程适用不同流量计。其主要差别在于精球体的质量不同,若预定每片滤膜的取样体积为 100 升,则流率可控制在 20 升/分,4 片滤膜在 20 分钟内可完成取样工作。

已取样的滤膜在进入云室处理前应堵塞其微孔,其目的将在下节讨论。为了防止在填孔过程中对取样的滤膜带来种种污染因素,简易而又切实可行的方法是:设计一有机玻璃箱,长宽各约 1 米和半米,其高度则从前面向后逐渐从 0.3 米增加到 1 米,箱的前方开口,长宽约 40 和 20 厘米,可开启和关闭,填孔工作在此箱内完成,整个有机玻璃箱又可关闭在橱内。

一般用凡士林填孔,对凡士林的纯度不苛求,也曾用其他油脂填充,与凡士林相比较,其差别可不计。填孔的操作过程是:按滤膜大小制备一些铝板,在铝板上用注射针挤出 0.5 厘米³的凡士林,加热凡士林使其融化,冷却后在铝板上应形成一均匀的凡士林膜层,然后把已取样的滤膜紧贴在凡士林膜层上,应尽量排出其间的空气。再在 45℃ 的金属板上加热,使铝板上的凡士林融化并渗入滤膜的微孔之中,但不能渗透出膜的另外一面。此时应十分注意控制加热时间,当膜的颜色稍有变化立即停止加热,否则在滤膜的表面上将出现很多由凡士林渗透而引起的斑点,滤膜中不同厚度的凡士林将导致不同的温度梯度。

填孔后的滤膜与铝板一起移入处理云室,它实际上是一个放在冰箱内的温度梯度扩散云室,顶板是一块极光滑的透明冰块,底板是一块铝板,直径都是 10 厘米左右,可同时容纳 4 片滤膜进行处理。滤膜的温度取决于底板的温度,一般取 -15℃ 或 -20℃,滤膜表面上的温度则由两板的温差决定,相对湿度的设计值一般取 100%。由此看来,两板的温度控制无疑是十分重要的。其可靠的方法是固定冰箱的温度,用电阻丝加热顶底两板。不难设想,对温度测量精度的要求也很高,两板之间的距离对滤膜上出现的冰晶数,在相同的条件下,具有决定意义。Zamurs 等^[2]指出:冰晶核的浓度是云室高度的指数函数,云室高度一般不超过 1 厘米;应尽可能设计得小一些。

滤膜在云室内处理时间一般为1小时,根据多次的实验结果,1小时以后滤膜上的冰晶数不再随时间增加。

计数时须加外照明。其方法是:垂直向下的冷光源由 45° 镜面反射后水平地照射到滤膜上,在低倍长焦距显微镜下六角形冰晶清晰可数。问题是:一切莫把滤膜上出现的一切都看作是冰晶,其次,计数工作除了要求正确之外,还要求迅速,以免在计数之前冰晶因升华作用而消失,这在测量高浓度冰晶核的场合尤其重要。

在处理取样滤膜的同时,还必须测量其本底值。在4片同时处理的滤膜中,3片为取样的滤膜,1片为空白滤膜,空白滤膜上可出现多达20个的冰晶。根据Zamurs等^[2]的解释:由于空白滤膜上包含的吸湿粒子远少于取样的滤膜,在云室处理时,其表面上可出现比较高的湿度峰值,有利于更多冰晶的核化。

在同一次处理的3片取样滤膜上形成的冰晶数也并不一致,Zamurs等^[2]共分析222片滤膜测量结果,其中某一片滤膜上测定的冰晶核浓度与同时处理的3片的平均结果相比较,其偏差为21.7%,看来,云室的水平湿度分布应力求均匀。

三、过滤法的体积效应

Bigg等^[4]对过滤法的体积效应提出几种可能的解释,其中一种是:用滤膜取样时,除了冰晶核以外,还有大量吸湿性粒子进入滤膜的微孔之中,在处理滤膜时,所提供的水汽中相当一部分被吸湿性粒子所占有,因而在很多冰晶核的周围湿度太低,不足以形成冰晶。取样的体积越大,滤膜上集中的吸湿性粒子越多,但所提供的水汽量却固定不变,因而核化的冰晶数越少。

Mossop等^[5]在干净空气或氮气中同时分散高岭土和氯化钠,用过滤法测量高岭土微粒的成冰能力,结果表明:随着取样体积的增大,冰晶核浓度反而减小,其次在相同条件下,随着氯化钠粒子浓度的增大,冰晶核浓度指数地减小,这些实验结果无疑支持以上的解释。

Stevenson等^[6]对体积效应提出不同的解释,她认为毫孔滤膜并不是一种良好的导热体,因而滤膜中存在相当大的温度梯度,水汽往往通过微孔在其底部较冷的表面上凝结,这种形式的水汽消耗同样使冰晶核浓度的观测值偏低。她认为解决“体积效应”的有效途径是堵住水汽的漏洞,让稍稍加热的凡士林渗入滤膜中的微孔,当取样体积从100升增加到500升时,Stevenson指出,在这种滤膜上出现的冰晶数线性地增加,由此看来,Stevenson把体积效应仅仅归结于Bigg的观测方法并不完善。

Gagin和Arfovy^[7]选用扩散云室处理滤膜,分别按Stevenson和Bigg方法测量冰晶核浓度,结果表明:前种方法的测定值大约为后种的6倍,但和Stevenson的结论相反,当取样体积从100升增加到1000升时,冰晶核浓度却线性地减少,并且在同样条件下,冰晶核浓度随着凝结核浓度的增加而减少,这一实验表明:Stevenson所改进的过滤法只能避免一部分水汽的消耗,但不能排除凝结核的影响,只是在她的观测场合凝结核本底值很低,不能像Mossop等的实验那样明显地显示它的影响而已。

Huffman和Vali^[8]对以上的解释又加以补充,他们在实验中改用碘化银产生冰晶,

由于碘化银的成冰性能良好, 仅仅几升的取样体积就能提供大量的冰晶。他们的实验旨在说明: 不但吸湿性粒子必须消耗水汽, 而且, 冰晶的增长同样消耗水汽, 甚至是更重要的因素。在讨论过滤法的体积效应时, 应同时考虑此两种水汽消耗的因素。Mossop 等的实验未能推出这一现象, 乃是由于实验中出现的冰晶浓度比较低, 其影响不显著。

在定量计算体积效应方面, Lala 和 Jirto^[10] 迈出第一步。他们用一维扩散方程对滤膜上水汽密度的时间变化进行数值计算。假设水汽的凝结和冰晶的增长都消耗水汽, 设凝结核由氯化钠构成, 其大小按 Jung^[11] 定律分布, 而冰晶核的个数则固定不变。在增长的初期, 冰晶可以看成球状, 大于 0.5 微米以后, 看作是板状。计算结果表明: 滤膜上的相对湿度峰值始终小于 100%; 随着凝结核和冰晶核浓度的增大, 此种峰值相应地减小。当取样体积从 100 升增加到 1000 升时, 峰值从 97.3% 下降到 93%。在峰值以前, 消耗水汽的主要因素是凝结作用; 之后则以冰晶增长作用为主, 并且迫使一部分水滴蒸发。

Hoffman 和 Val^[12] 指出: 为了求解滤膜上三维时变的水汽场, 冰晶核的活性谱必须为已知, 而实际上这正是过滤法的测量对象, 并且不可能找到其他独立的方法解决这一矛盾, 因而他们倾向于采用经验性的订正方法。

在试验解决体积效应的各种可能途径之中, 改变滤膜处理云室的设计, 无疑是其中的一种。Jäger^[13] 提出连续流处理云室, 或动态云室。建的主要设计思想是: 用泵不断输送饱和空气以补充水汽的损耗。此外, 空气通过滤膜时, 水汽分子经过薄薄的边界层就可以扩散到滤膜上, 而在静态处理云室中, 水汽必须经过几个毫米的距离才能扩散到滤膜。相对来说, 连续流处理云室的设计更为合理。实验表明: 在此种云室中, 滤膜上的湿度高于静态云室, 但问题是: 连续的水汽供应仍不足以使滤膜上的水汽达到对水面饱和。

Meyer 和 Gravenhorst^[14] 提出一种低压扩散云室用以处理滤膜。他们把注意力集中到滤膜表面上相对湿度从初始值上升到终止值这一增湿过程的时间常数上。他们认为在处理云室中这一时间常数力求量短, 以便在最湿核和冰晶消耗水汽之前就激活冰晶核。减少时间常数的方法是: 抽出云室内的空气, 减少空气分子对水汽扩散的阻力; 水汽源和滤膜应尽快下降到预定的湿度; 水汽源和云室之间用阀门联结, 在达到预定湿度之前, 不让水汽分子进入云室。这种云室的试验结果表明: 云室冷却的时间常数减小, 冰晶的增长加速, 但滤膜上的湿度峰值未必大于静态云室。

在结束这一节之前, 应该再次强调指出: 体积效应是过滤法的要害问题。例如, Val^[12] 认为“体积效应”难以解决, 因而影响过滤法的实用价值, 但从下一节可以看到, 过滤法还在改进之中。

四、过滤法的推广

从核化方式的角度来看, 过滤法测定的冰晶核主要属于凝华核。除了这一种核化方式之外, 还有接触核化和冻结核化。为测量后两种核化方式提供的冰晶, Schnell^[15] 和 Cooper^[16] 试图推广以上讨论的过滤法。

如果说上述的过滤法实际上是过滤取样和扩散云室处理相结合, 那么 Schnell 推广的方法便是过滤取样和水滴冻结技术相结合。

水滴冻结技术是由 Vali^[45] 提出,它和一般测量方法的重要区别在于:它并非测量空气中的冰晶核浓度,而是分析雨水中冰晶核浓度的温度谱。由收集到的雨水产生几十个或上百个相同大小(几个毫米直径)的水滴,排列在等速下降的半导体冷却器的金属板上,以一定的温度或时间间隔记录冻结的水滴数,然后按照 Vali^[46] 提出的方法推算冰晶核浓度的温度谱。由于冻结水滴的温度上升到 0°C 远高于周围空气的温度,因而在冻结水滴的周围产生高度饱和,常常导致结霜。金属板的温度越低,冻结的水滴数越多,则结霜现象越严重,在霜的增长过程中,一旦伸展到附近的过冷水滴,立即促成水滴冻结。为了尽量减少结霜引起的误差,一是环境湿度应尽量低;二是金属板应置于有机玻璃盒内,并尽量减少盒内气溶胶粒子。冷却率的大小对冻结温度也有一定的影响,冷却率一般在 0.5°C/分和 4°C/分之间。当冷却率增加一倍,平均冻结温度下降 0.2°C。为了避免长时间目测的劳累,Vali 和 Knowlton^[47] 曾设计一种水滴冻结的自动测量系统。

Schnell 测量方法大意介绍如下:用 Sartorius 憎水型滤膜在空气中收集冰晶核,方法同上。取样体积大致为 100—300 升,在半导体冷却器的金属板上先涂薄薄一层油,以使滤膜与金属板之间的接触良好,还可降低滤膜上出现的本底值。Schnell 在测量中选用一种清漆,Cooper 则采用显微镜观察中使用的浸润油,这种油浸入滤膜后使之透明。比较容易识别水滴是否冻结。把已取样的滤膜放在油层上。用特制滴管在滤膜上排列约 30 个相同体积的蒸馏水滴,直径约 2—3 毫米,由于滤膜为憎水型,在其表面上的水滴大致呈半球状,每一水滴的冻结温度系由水滴所占据的表面积内最有效的冻结核决定。用热电偶分别测定冷却板和滤膜的溫度,两者之间存在一定的温差,应力求减小这温差。冰晶核浓度温度谱的计算公式为:

$$N(T) = -\frac{\ln f}{S \cdot a/A}$$

式中 $N(T)$ 为冰晶核浓度, f 为未冻结水滴数与水滴总数的比值, S 为取样体积, A 为滤膜的表面积, a 为每个水滴在滤膜上重叠的面积。应该区别 Vali 和 Schnell 两种方法不同之处,前者采集的雨水样品产生水滴,冰晶核位于水滴内,水滴直接排列在冷却板上。后者用蒸馏水产生水滴,用滤膜收集冰晶核,水滴排列在滤膜上,在冷却过程中,滤膜中冰晶核促使一个覆盖它的水滴冻结。

Schnell 认为这种过滤法的优点之一是:可以检测阈温高达 -2°C 的冰晶核。根据他的观测,在 -8°C 时大气冰晶核浓度可高达 1 个/升。如果这一测量结果确能反映大气情况,那么对某些积云中高浓度冰晶的解释可以提供一些线索。

Cooper 进而又把过滤取样和沉降云室结合起来。

从原理上看, Ohtake^[48] 提出的沉降云室实际上是温度梯度扩散云室和等温云室的结合。沉降云室的优点是:可以避免混合云室中湿热空气与冷空气混合而引起的瞬时饱和现象,为冰晶的核化提供均匀的湿度条件。沉降云室中湿度的均匀性已由 Weickmann^[49] 的数值计算定量证明。其次,这种云室中的云滴浓度很大,足以出现接触核化,从而可用于接触核浓度的测量。

在 Cooper 的测量中,沉降云室高 75 厘米,直径为 20 厘米,四壁用流动的乙二醇防止霜的发生。云室底部为一块铜板,涂一层浸润油,把已取样的滤膜放在油上,待铜板冷

却到云室的温度,按 Bergland 和 Liu^[20] 的方法用蒸馏水产生直径 70 微米均匀的水滴。这种大小的水滴在沉降到云室底部以前和云室温度达到平衡,约 1 分钟后,在滤膜的 1/4 面积上出现水滴。在滤膜上加盖约 10 分钟,使核化的冰晶可增大到目力可测,从云室中移出滤膜,对冰晶计数。在整个滤膜上,由于湿度接近对冰面饱和,可以由凝华核化产生冰晶,在水滴沉降处(占 1/4 面积)可同时出现冻结核化和接触核化。由常规的过滤法和 Schnell 法分别同时测定凝华核和冻结核的浓度,从沉降云室测定值中减去两种浓度,考虑到仅 1/4 滤膜上沉降水滴,不难求得接触核的浓度。Cooper 指出:按此种方法测定的接触核浓度比其他两种核高一个量级。

五、与其他测量方法比较

1970 年,在第二届国际凝结核和冰晶核会议上,在同样的环境条件下,对两种同样的气溶胶(大气冰晶核和碘化银),用 18 种不同类型或同一类型不同设计的仪器进行比较测量。测量的方法包括沉降云室、过滤法、声计数器、快慢膨胀云室以及水滴冻结技术等。根据 Bigg^[21] 的总结,从测量的重复性以及与理论值的比较来看,Agin 的过滤法和 Ohtake 的沉降云室值得推荐为标准仪器。

Hobbs^[22] 同时用过滤法和声计数器测量大气冰晶核。

声计数器系由 Langer^{[23],[24]} 设计,实际上是混合云室和声检测器的结合。这种计数器的优点是可以连续工作。但它和混合云室具有同样的缺点,在空气的进口处出现瞬时的高度过饱和。此外,计数效率太低。一部份冰晶在计数以前已在云室中沉降,为此, Langer 用实验方法求得一些订正因子。

Hobbs 指出:两种测量方法的比较表明,过滤法测定值大于声计数器,仅一次例外,最大的差值为 20 倍。其次,两种方法测定的日变化趋势可相反。

Wisniewski^[25] 用过滤法、水滴冻结法和声计数器三种不同技术同时在美国佛罗里达州南部进行冰晶核浓度的测量。其结果和 Hobbs 相反,前两种方法测定的浓度远小于声计数器。作者认为这种差别系由沿海地区空气中含有丰富的有机物所造成。

为了研究城市对云的结构及其演变的影响,Braham 和 Spyers-Duran^[26] 同时用过滤法和膨胀云室测量美国圣路易斯上空,上下风向的冰晶核浓度,由于城市中空气污染较严重,过滤法的体积效应问题更尖锐。为了克服此种困难,采取了三种措施:减小取样体积;用连续流云室处理滤膜;同时测量凝结核浓度,按 Huffman-Vali 方法订正冰晶核浓度。从比较两种测量方法的角度来看,膨胀云室的观测值小于过滤法一个量级。其次过滤法可以提供城市影响冰晶核浓度的统计数据,而膨胀云室的观测结果可能由样品起伏引起。分析其原因:一是不同方法所测定的冰晶核属于不同的核化方式,二是随着城市的兴起空气中的有机物增多,一旦覆盖在冰晶核的活性位置上,使其丧失了成冰能力。

以上初步的比较就足以反映大气冰晶核测量的复杂性。

参 考 文 献

- [1] Bigg, E. K., Miles, G. T. and Heffernan K. J., Stratospheric nuclei, *J. Meteor.*, 18, 804—806,

- 1961.
- [2] Zamurs, J., Lala, G. and Jiusto, J., Factors affecting ice nucleus concentration measurements with a static vapordiffusion chamber, *J. Appl. Meteor.*, 16, 419—424, 1977.
 - [3] Langer, G. and Rogers, J., An experimental study of the detection of ice nuclei on membrane filters and other substrates, *J. Appl. Meteor.*, 14, 560—570, 1975.
 - [4] Bigg, E. K., Mossop, S. C., Meade, B. T. and Thorndike, N. S. C., The measurement of ice nucleus concentrations by means of Millipore filters, *J. Appl. Meteor.*, 2, 266—269, 1963.
 - [5] Mossop, S. C. and Thorndike, N. S. C., The use of membrane filters in measurements of ice nucleus concentrations, 1. Effect of sampled air volume, *J. Appl. Meteor.*, 5, 474—480, 1966.
 - [6] Stevenson, C. M., An improved millipore filter technique for measuring the concentration of freezing nuclei in the atmosphere, *Quart. J. Roy. Meteor. Soc.*, 94, 35—43, 1968.
 - [7] Gagin, A. and Aroyo, M., A thermal diffusion chamber for the measurement of ice nucleus concentrations, *J. Rech. Atmos.*, 4, 115—122, 1969.
 - [8] Huffman, P. J. and Vali, G., The effect of vapor depletion on ice nucleus measurements with membrane filters, *J. Appl. Meteor.*, 12, 1018—1024, 1973.
 - [9] Lala, G. G. and Jiusto, J. E., Numerical estimates of humidity in a membrane filter ice nucleus chamber, *J. Appl. Meteor.*, 11, 674—683, 1972.
 - [10] Langer, G., NCAR filter processing results. Third Intern. Workshop on Ice Nucleus Measurements, 123—127, 1976.
 - [11] Meyer, D. and Gravenhorst, G., A low pressure diffusion chamber, Third Intern. Workshop on Ice Nucleus Measurements, 128—145, 1976.
 - [12] Vali, G., Ice nucleus measurements-workshop summary and current status, Preprints Intern. Conf. on Cloud Phy., 43—46, 1976.
 - [13] Schnell, R. C., A new technique for measuring atmospheric ice nuclei active at temperatures from -20°C to 0°C , with results. Seventh Conf. on Inadvertent and Planned Weather Modification, 110—111, 1979.
 - [14] Cooper, W. A., A method of detecting contact ice nuclei using filter samples, VIII Conf. Intern. sur la Physique des Nuages, 665—668, 1980.
 - [15] Vali, G. and Stanbury, E. J., Time-dependent characteristics of the heterogeneous nucleation of ice, *Can. J. Phys.*, 44, 477—502, 1966.
 - [16] Vali, G., Quantitative evaluation of experimental results on the heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids, *J. Atmos. Sci.*, 28, 402—409, 1971.
 - [17] Vali, G. and Knowlton, D., An automated drop freezer system for determining the freezing nucleus content of water, Second Intern. Workshop on Condensation and Ice Nuclei, 75—79, 1971.
 - [18] Ohtake, T., Cloud settling chamber for ice nuclei count, Preprints Intern. Conf. Weather Modification, 38—41, 1971.
 - [19] Weickmann, K. M. and Barchet, W. R., Supersaturation regime within a settling cloud chamber, Preprints Intern. Conf. Cloud Physics, 602—606, 1976.
 - [20] Berglund, B. N. and Liu, B. Y. H., Generation of monodisperse aerosol standards, *Environmental Science and Technology*, 7, 147—153, 1973.
 - [21] Bigg, E. K., Report on the ice nucleus workshop, Second Intern. Workshop on Condensation and Ice Nuclei, 95—106, 1971.
 - [22] Hobbs, P. V., Comparison of ice nucleus concentration measured With an acoustical counter and millipore filters, 1970.
 - [23] Langer, G., A continuous ice nucleus counter and its application to tracking in the troposphere, *J. Appl. Meteor.*, 6, 114—125, 1967.
 - [24] Langer, G., Evaluation of NCAR ice nucleus counter. Part 2: Basic operation, *J. Atmos. Sci.*, 12, 1690—1610, 1973.
 - [25] Wisniewski, J., Observing south Florida's ice nuclei spectrum, Preprints Intern. Conf. Cloud Physics, 64—67, 1976.
 - [26] Braham, R. R. and Spyers-Duran, J. R., Ice nucleus measurements in an urban atmosphere, *J. Appl. Meteor.*, 13, 940—945, 1974.