

AccuSizer 780A 光学粒径检测仪在冰川微粒研究中的应用

朱宇漫 李忠勤 尤晓妮

(中国科学院寒区旱区环境与工程研究所 / 冰芯与寒区环境联合重点实验室 / 天山冰川站
兰州 730000)

E-mail: qianj@ lzb.ac.cn

摘 要 冰芯微粒的研究对反映大气粉尘变化具有重要意义。根据雪冰样品的特点,为寻求一种更便捷更适合的微粒检测方法,选择 AccuSizer 780A 光学粒径检测仪并尝试将其应用于冰川微粒的分析研究。通过对新疆天山 1 号冰川的大量雪冰样品微粒的检测分析,结果表明 AccuSizer 780A 光学粒径检测仪可满足冰川微粒研究的需要。

关键词 AccuSizer 780A; 冰川微粒

中图分类号 TH74

Application In Glacier by AccuSizer 780A Optical Particle Sizer

Zhu Yuman, Li Zhongqin, You Xiaoni

(Tianshan Glaciological Station/Key Laboratory of Ice Core and Cold Regions Environment, CAREERI,

CAS, Lanzhou 730000, China)

Abstract Study on microparticle in ice cores is very important because it can reflect the change of the atmospheric dust loading. Based on the characteristics of snow-ice samples, the "AccuSizer 780A Optical Particle Sizer" apparatus is choosed, and is used for the first time to analyze the microparticle in snow-ice samples retrieved from Glacier No.1 at the Urumqi river head, Tianshan Mountains, Xinjiang, in order to obtain a convenient and helpful analytical method of microparticle in ice cores. The experimental results show that the apparatus can satisfy the need of the microparticle research in ice cores.

Key words AccuSizer 780A; microparticle in glacier

1 引言

研究大气粉尘微粒和全球变化的关系,对直接或间接地揭示气候、环境变化规律有重要意义。大气中的粉尘是反映气候变化的一项重要指标,在全球变化中起着重要作用。而冰芯中的微粒是大气粉尘变化的最佳反映,不仅直接记录粉尘源区的气候和环境变化特征,还能反映不同地区和不同高度的大气粉尘变化差异。同时,微粒粒径的分布特征又与风力大小、传输距离和高度以及沉降机理等都有着密切关系,并存在着季节性变化。

我国西部山地冰芯是最靠近中亚粉尘源区的粉尘沉积介质,它是中亚粉尘传输过程中的必经之路,也是最基础的一个环节。作为研究大气粉尘演化和运动的理想观测点,它具有不同的沉积高度和搬运距离,是反映粉尘源区环境变化的显著代表。我们选择新疆乌鲁木齐河

源天山 1 号冰川作为取样点,定期、连续采集不同深度的雪坑雪冰样品,对其粉尘记录及其微粒浓度和粒径分布变化进行测定分析。这里,我们选用 AccuSizer 780A 微粒粒径检测仪,首次并试验性地将其应用于冰川雪冰样品的微粒分析,分析结果符合研究需要。

2 测量仪器

2.1 仪器的选择

现代粒度测量技术中,较先进的、普遍采用的粒度分析仪器,以激光粒度仪和颗粒计数器为代表,如英国马尔文公司的 MasterSizer 系列激光粒度仪和美国贝克曼库尔特有限公司 Coulter Counter-Multisizer 系列颗粒计数器。而在冰川研究领域普遍使用 Coulter Counter 颗粒计数器来分析冰芯样品。

冰川雪冰样品,具有这几个方面的特点:一、由于

收稿日期:2005-03-30

基金资助:国家自然科学基金项目(40571033, 40371028, JO130084);中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX3-SW-341);国家自然科学基金创新群体项目(40121101)资助。

作者简介:朱宇漫(1968-),实验员。

受采样地点、环境及储存运输等条件的限制, 取样体积很有限, 而且对这有限的样品需要分析多个项目, 往往是用于微粒检测的样品仅有几十毫升。二、冰川雪冰样品区别于乳剂、颜料等样品的特殊性是, 颗粒物浓度相对较低, 分散相比比例 < 分散剂。三、与工业化生产的油漆、药剂、染料等不同, 冰川雪冰样品中的颗粒是自然形成, 颗粒大小分布不均, 分布范围连续, 粒径从纳米级至肉眼所见的几百微米都有覆盖, 绝大多数颗粒集中在 20 μm 以下, 偶有几十、上百微米的少量颗粒出现。因有这些特点, 使用先进的激光粒度仪和颗粒计数器因此受到某些限制。特别是应用 Coulter Counter 颗粒计数器时, 检测的粒径范围受到小孔管直径的限制, 使得测量范围的粒径很狭窄 (小孔管直径的 2% ~ 60%)。而山地冰芯中的微粒粒径范围很广, 跨度达数个量级。所以, 有必要探索新的仪器和测量方法。我们经过多方调研和送样试测, 决定选用美国 PSS (Particle Sizing Systems) 公司出产的新一代微粒粒径分析仪— AccuSizer 780A。其普遍应用于半导体工业、材料制造、制药业、生物技术、特殊化学制品、食品业……我们尝试将其应用于冰芯微粒研究, 在国内尚属首次。希望寻求最适合的雪冰样品微粒测量仪器。

2.2 AccuSizer 780A 光学粒径检测仪介绍

AccuSizer 780A 采用的是单粒子光学传感 (SPOS—Single Particle Optical Sensing) 技术。其原理是: 含有颗粒的悬浮液被充分稀释后 (目的是避免粒子集中成一致的流动通路), 通过一个小的、窄的、平板状的、由波长 630 μm 的大功率红色激光二极管发光所产生的均匀亮度的一个“成像带”, 通过的每个颗粒会引起此感应带通路上一个可测的脉冲, 该值取决于粒子的平均粒径和被测的物理量—光散射 (LS) 和光消减 (LE) 的关系 (如图 1)。在传感器中设计了脉冲高度随粒子直径增加而单调地增加的光亮 / 检测系统, 通过比较检测的脉冲高度和由一组均质的已知粒径的标准粒子获得的一条标准校正曲线, 建立粒子在一个时间段的粒度分布。

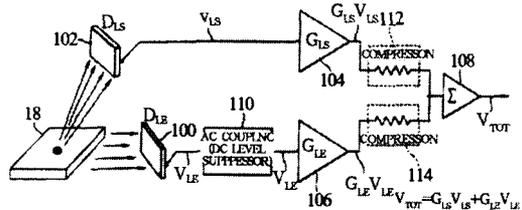


图 1 AccuSizer 780A 光学粒径检测仪原理图

如此的结构特点决定了其性能方面存在的优势: 一、模块化设计结构便于故障检修和部件更换; 二、应用单粒子光学传感 (SPOS) 原理, 将两种物理作用—光消减和光散射技术 (LE+LS) 有机结合, 通过光消减获得较

大的动态粒径检测范围 (高分辨率) (0.5 ~ 400 μm), 通过光散射为小粒子提供了高灵敏度, 测量结果呈现粒径的连续分布, 得到的是真实的粒径“尾部”分布图, 而不是近似的粒径分布图, 其颗粒数是一颗一颗数出的, 检测结果即是真实情况的描述。三、仪器的流体控制、传感器系统、自动稀释泵和大多数阀门仅同纯水相接触。不需要特殊的电解质溶液, 仅用经过滤的去离子水做稀释剂, 节省了分析和维持费用。四、传感器要求粒径在量程范围内的粒子浓度非常低, 小于 9000 个 /mL, 因此对于绝大多数的样品, 需经过稀释才能达到。有自动稀释系统可大大减少样品的取用量, 有 1mL 样品即可满足分析; 自动稀释功能还避免了在人工稀释操作过程中因部分污染物的侵入而导致检测误差的产生。五、由于集自动稀释、自动检测、数据处理及自动冲洗等自动检测功能于一身, 所以分析时操作便捷、高效。测量时间只需 1~2 分钟。8~512 个测量通道便于灵活选取。六、定期用已知粒径的标准颗粒进行校正, 保证结果的准确性。正是这些与众不同的设计特点满足了雪冰样品分析的要求。

3 实验方法

3.1 实验条件

雪冰样品的采集、运输至室内分析全过程均采取了严格的防污染措施。样品存贮于干净、密封的容器内, 至分析前始终保持在摄氏零度以下, 以保证其原始状态。样品从冰柜中取出, 在洁净等级为百级的超净工作台和恒定室温下自然融化。分析时我们设置的操作参数如表 1:

表 1 微粒分析过程操作参数设置

传感器文件	保持稀释 液体积	液体 流速	稀释 极限	测量 时间	通道数	取样量
光散射范围	30mL	60mL/min	≤ 8000 个/mL	60Sec	128 个	1mL

每个样品检测完毕自动冲洗系统一次 (必要时可冲洗多次), 每次 60 秒。

3.2 实验过程

实验操作在超净工作台中进行。首先反复冲洗管路和系统, 直至洗到颗粒 50 个 /mL 以下即为干净 (此指标是仪器设计规定)。在首次分析及更换稀释液后, 先测定稀释液中颗粒的背景浓度 (测量结果将自动扣除背景浓度)。将完全融化的样品摇动均匀, 用移液器从中吸取 1mL 样品注入仪器, 然后操作软件, 仪器开始自动搅拌、稀释及分析。

3.3 测量的误差来源与不确定性及其消除

雪冰样品直接在密闭的采样容器中融化成为水, 即可注入仪器测量, 不需经过其他的前处理过程, 避免了样品的二次污染。能造成样品污染或者引起测量误差及

给测量结果带来不确定性的因素有稀释液（既超纯水）、取样定量、取样部位、实验环境和人为带入以及样品停放时间。

稀释液即超纯水，首先要经仪器内部的 MILLIPORE ϕ 0.22 μ m 的 MILLIPAK®100 过滤器过滤后流入稀释杯。而仪器的设计测量范围 $> 0.5 \mu$ m，因此来源于稀释液的污染影响可以排除。经测量，这种超纯水中微粒的背景值为 430 个/mL（多次测量的平均值），粒径范围集中在 10 μ m 内，这可能源自储水容器本身或空气中微粒的进入和水中的微小气泡。这一背景低于被分析的山地冰川雪冰样的最低浓度 200 倍以上。此结果对测量造成的误差可忽略，可在样品分析结果中加以扣除。

取样时定量的准确与否也会造成误差。我们用 Eppendorf (1000~5000 μ L) 的移液器定在 1000 μ L 固定刻度来吸取样品。经测定，移液器 1mL 定量误差为 0.49%，此误差相对于天山冰川雪冰样的微粒浓度在 10^5 数量级及其以上来说，完全可以忽略不计。

测量取样时，样品中微粒的分散程度和取样部位会直接影响被测部分的真实性和代表性。雪冰融化后，其中的较大颗粒受重力影响沉降在容器底部，造成微粒分散不完全均匀。若取样的移液管从容器中部和底部取样，会使测量结果偏高几倍甚至几十倍。移液管从容器上部和接近瓶壁处取样又会使测量结果偏低。取样方法引起的误差是不可避免的，关键是选择最合理的取样位置，尽可能减小因取样给结果带来的不确定性。我们的经验是：先摇晃样品容器，使融化过程中沉降在底部的较大颗粒和悬浮在上面的小颗粒混合均匀，并均匀分散在样液中，然后在临近底部、溶液的 1/3 处，半径 1/2 处吸样品，（中心及下部会因晃动产生涡流而聚集大部分较大微粒），才能保证取样基本真实，测量精度在 5% 以内。同时注意尽量保证所有样品在相同的部位取样。

实验环境和人为污染所造成的系统误差是不可避免和始终存在的。所以我们从融化、取样、注样到分析整个实验过程都在洁净等级设计标准为 100 级的超净工作台内完成，以尽可能减小这一系统误差。

雪冰样品测量前融化、停放时间的长短也是影响到测量结果真实性和准确性的一个重要因素。因为随着时间的改变，样品微粒也发生着化学和物理的变化。如雪冰样品中部分 Ca 盐和 Mg 盐型微粒，本是不易溶解在融化的水中，若融化停放时间过长，可能会发生少量分解和溶解，相反水中可溶性离子又有结合成不溶性盐而沉淀下来的机会；同时，随着停放时间的延长，水中分散的微粒可能会发生聚集或重新结团变成大颗粒；水中溶解的气体会逐渐集集成大气泡等。这些变化会改变微粒的数量和粒径，使测量失去真实性，更不能保证结果的

准确性。我们取了五个不同样品，每个样品约 20mL，延长停放时间后测量与刚融化时测量结果比较（见表 2）。

表 2 延长融化停放时间后与刚融化时微粒测量

表征量的变化结果比较			
融化停放时间	数量浓度变化	平均粒径变化	相对表面积变化
4 小时	+(0.81%~3.60%)	-(1.32%~5.08%)	0.5~15 μ m 间稍有升高 15~70 μ m 间稍有下降
16 小时	-(4.22%~11.89%) +(15.58%~19.28%)	+(4.18%~9.30%)	0.5~20 μ m 间降低 20~100 μ m 间升高
24 小时	-(13.20%~21.33%) +(17.23%~38.23%)	+(1.25%~9.02%)	0.5~10 μ m 间稍有下降 10~50 μ m 间升高不显著

经多次试验，我们建议雪冰样品（对于体积 20mL 左右）融化时间不宜超过 4 小时，停放 3 小时内测量偏差小于 4.3%。

4 结果与讨论

4.1 结果的表达

AccuSizer 780A 为每一个样品提供了丰富的原始数据报告形式，包括粒径分布图（柱状图和对应的曲线图）以及粒径分布表。以 030410.3 号样品测量结果为例，图 2(a)~图 5 为各项目的分布柱状图，每图还有对应的曲线图，例如图 2(b)(其它略)。

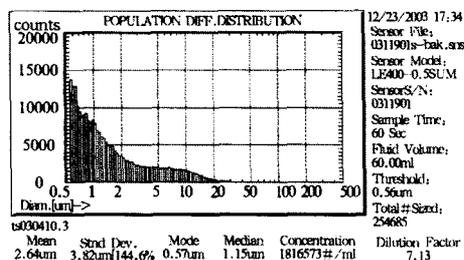


图 2(a) 总数微分分布（柱状图）

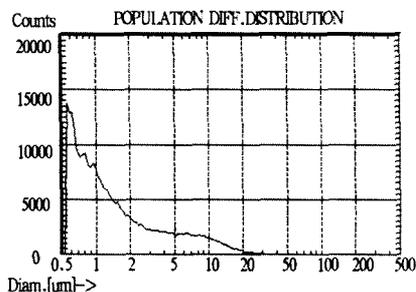


图 2(b) 总数微分分布（曲线图）

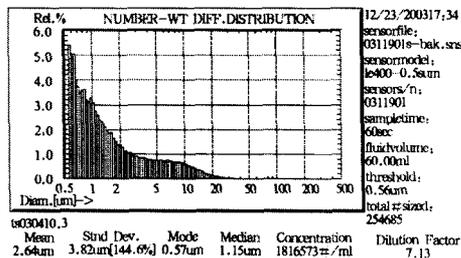


图 3 数量百分比微分分布

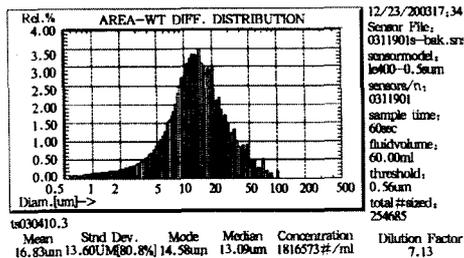


图4 表面积百分比微分分布

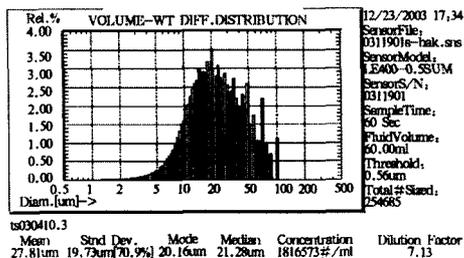


图5 体积百分比微分分布

对于各通道微粒粒径详细分布和累计分布分别见表3(截取部分分布,其余略)和表4。

表3 详细分布一览表

Summary of Detailed Distribution, Weightings					Page	
Diameter Range [microns]	#part. Sized	Cum Num >=Diam.	Num%	Vol%	Cum Num% >=Diam.	Cum Vol% >=Diam.
0.56 - 0.59	13778	254685	5.410	0.003	100.000	100.000
0.59 - 0.62	12829	240907	5.037	0.003	94.590	99.997
0.62 - 0.65	12831	228078	5.038	0.004	89.553	99.994
0.65 - 0.69	10235	215247	4.019	0.003	84.515	99.991
0.69 - 0.73	9445	205012	3.709	0.004	80.496	99.987
0.73 - 0.77	8790	195567	3.451	0.004	76.788	99.983
0.77 - 0.81	9079	186777	3.565	0.005	73.336	99.979
0.81 - 0.86	9177	177698	3.603	0.006	69.772	99.975
0.86 - 0.91	8153	168521	3.201	0.006	66.168	99.969
0.91 - 0.96	7904	160368	3.103	0.007	62.967	99.963
0.96 - 1.01	8327	152464	3.270	0.009	59.864	99.956

表4 累计表

Cumulative Summary Table							Page1
Diameter [microns]	#Part. Sized	Cum Num >=Diam.	#Part./ml >=Diam.	Cum Num% >=Diam.	Cum Vol% >=Diam.	Max.#/ml	P/F
0.56	155289	254685	1816573	100.000	100.000	0	F
1.49	59003	99396	708955	39.027	99.858	0	F
4.51	25132	40393	288108	15.860	98.496	0	F
9.47	11747	15261	108851	5.992	89.510	0	F
16.46	2732	3514	25064	1.380	65.157	0	F
25.35	589	782	5578	0.307	41.739	0	F
36.50	149	193	1377	0.076	24.839	0	F
49.78	28	44	314	0.017	12.776	0	F
64.32	14	16	114	0.006	7.516	0	F
82.00	1	2	14	0.001	1.956	0	F
100.39	1	1	7	0.000	1.211	0	F
121.26	0	0	0	0.000	0.000	0	P
144.51	0	0	0	0.000	0.000	0	P
169.91	0	0	0	0.000	0.000	0	P
197.09	0	0	0	0.000	0.000	0	P
225.56	0	0	0	0.000	0.000	0	P

4.2 结果评价

因微粒测量测出的基本结果是粒度分布,它是一组数而不是单独一个数,这是粒度仪的重复误差特殊性所在。经过对第516号样品进行连续八次同等条件下测量,叠加 AccuSizer 780A 给出的八次测量的总数分布图结果(如图6),得到一条重叠性非常好的曲线。

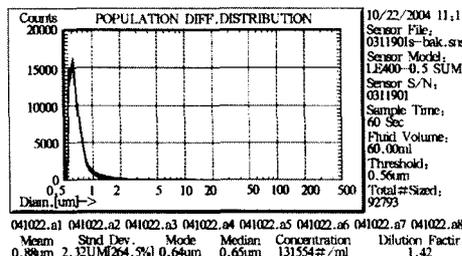


图6 八次测量总数分布叠加图

微粒总计数多次测量的平均值为94275.5,标准偏差为4017.4,精度是4.26%,其重复性误差<5%,仪器测量重现性很好。

4.3 结论

利用 AccuSizer780A 光学粒径检测仪对取自天山乌鲁木齐河源1号冰川的近两千个微粒样品进行分析,测定结果表现出明显的规律性:微粒浓度在雪层中的变化具有明显的季节性,冬季是浓度曲线较稳定的时期,进入春季,可以观察到离子曲线的下移和减弱趋势。春末夏初,表层雪微粒含量出现明显峰值。根据仪器检测结果,夏末微粒浓度急剧减小。此外,微粒浓度是冰面污化的重要表征。通过仪器输出的粒径分布曲线发现,1号冰川微粒粒径以0.7~2 µm为主。测定结果与山地冰川微粒的分布变化规律一致。实验表明用 AccuSizer 780A 测量微粒是可行的、适合的,结果的重复性也是符合要求的并且其分析过程简便、快捷;0.5~400 µm的测量范围满足需要。采用该仪器和方法同样适用于测定其它地区雪冰样品中的微粒分布。

使用过程中发现此仪器也存在一定的局限性,表现在针对特殊样品(如极地冰芯)测量范围下限不够小、进样系统还未达到自动化,这还有待于进一步开发完善。

参考文献

- [1] 郭光剑. 慕士塔格和古里雅冰芯中微粒记录研究.[博士后研究报告] 兰州: 中国科学院寒区旱区环境与工程研究所冰芯与寒区环境重点实验室, 2004
- [2] 李志勤, 孙俊英, 侯书贵, 等. 冰雪化学及其环境指示意义. 中国冰川与环境——现在 过去和未来. 施雅风主编, 科学出版社, 2000
- [3] 陈培榕, 邓勃主编. 现代仪器分析实验与技术. 清华大学出版社, 1999.12
- [4] AccuSizer AD User Manual. Release Date:02/03,[美国 PSS 公司]
- [5] 徐剑青. 使用 AccuSizer™ 仪的 CMP—slurry 的粒径检测, [美国 PSS 公司资料]