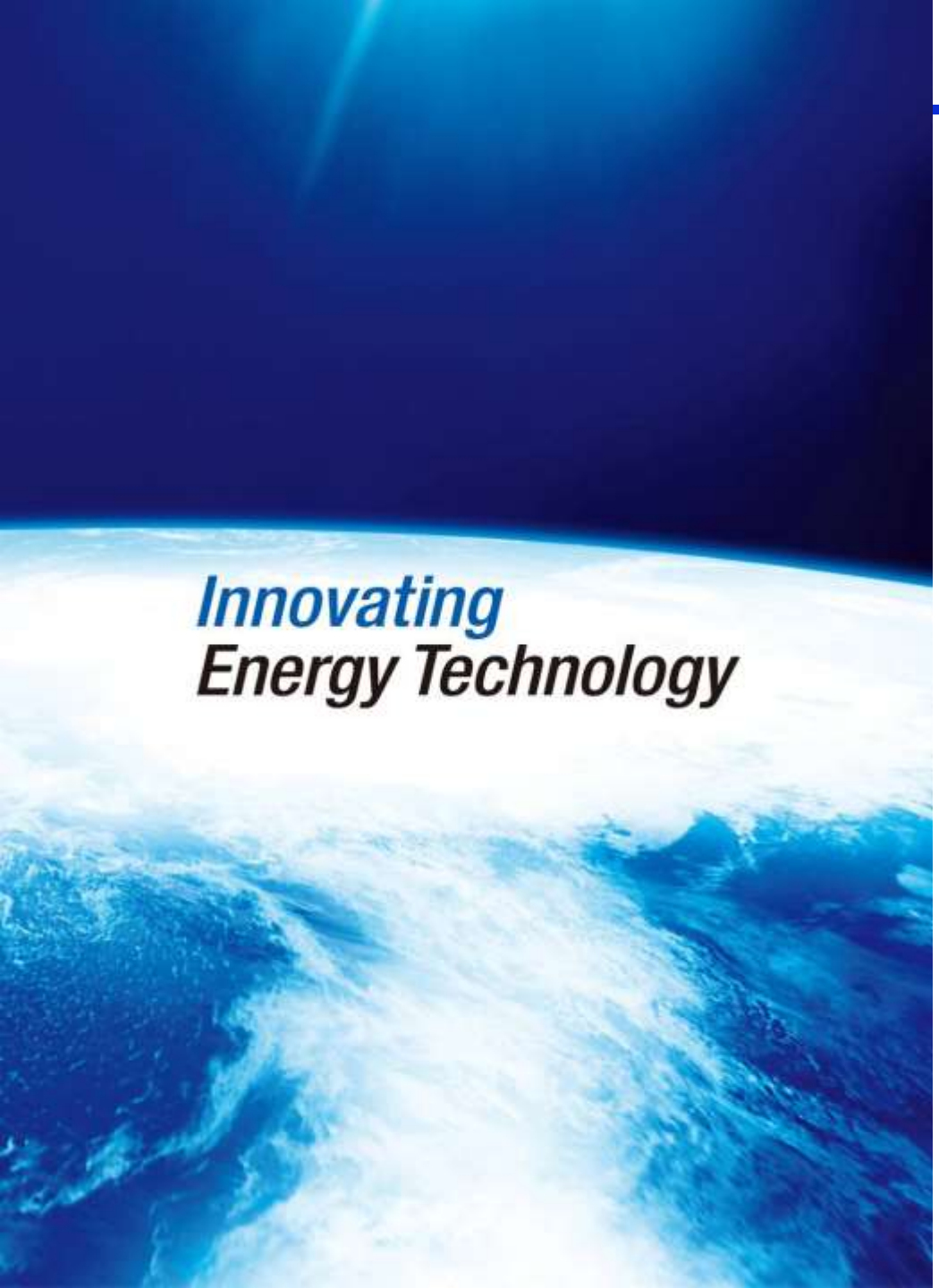


富士電機
Innovating Energy Technology

致力于PM2.5实时成分解析的气溶胶复合分析技术

富士電機株式会社

2016.5.8

< 内容 >

1.关于PM2.5

2.现行PM2.5成分实时分析技术及问题

3.富士电机的PM2.5成分实时分析技术

4.该技术的实际应用效果

5.该技术的开发历程

6.展望

关于PM2.5

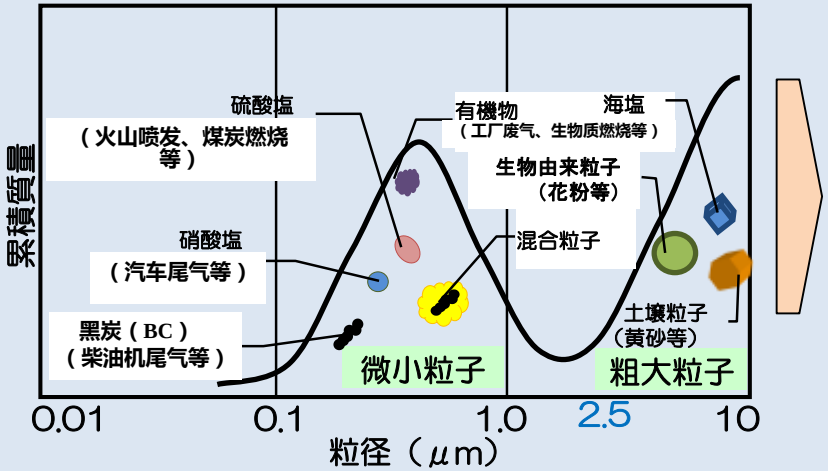
富士電機 Innovating Energy Technology

◆什么是PM2.5？

环境空气中空气动力学当量直径小于2.5μm的颗粒物，也称细颗粒物。

——《环境空气质量标准（GB3095-2012）》

◆PM2.5的来源及粒径分布



来源广泛，成分复杂

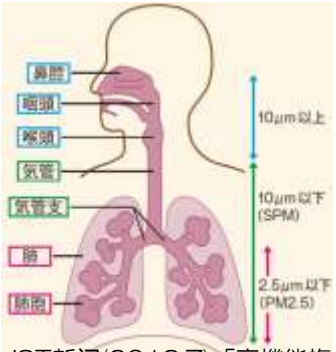
◆PM2.5的危害

粒径小，重量轻，在大气中滞留时间长，污染范围广，可吸附有毒物质，由呼吸道吸入进入人体肺泡与血液系统，危害人类健康。

◆PM2.5的污染现状

引自：美国EPA资料

图1.PM2.5的粒径



引自：JST新闻(2013.7)「高機能複合分析計でＰM2. 5の正体をとらえろ！」

图2.PM的粒径及可到达的部位

引自：凤凰新闻网

图3.空气污染现状

关于PM2.5

富士電機 Innovating Energy Technology

◆为什么要对PM2.5成分进行实时监测

△环境空气中PM2.5的监测现状

- PM2.5质量浓度⇒1小时/次

  （国控点：SO_2、NO_2、PM_{10}、$PM_{2.5}$、O_3、CO）
- PM2.5成分信息 ⇒基本为离线分析

△实时监测的必要性

离线分析的缺点：

- 时间分辨率低，不能及时反映污染的变化
- 长时间采样、存放存在物质挥发及气体吸收等问题
- 无法及时建立与其它指标的联系进行污染源分析
- 人力、时间成本耗费大

△成分监测必要性

- PM2.5是混合物，且成分复杂
- 只知道浓度不了解成分，无法进一步研究污染发生的机理及来源，无法为PM2.5污染的解决提供帮助

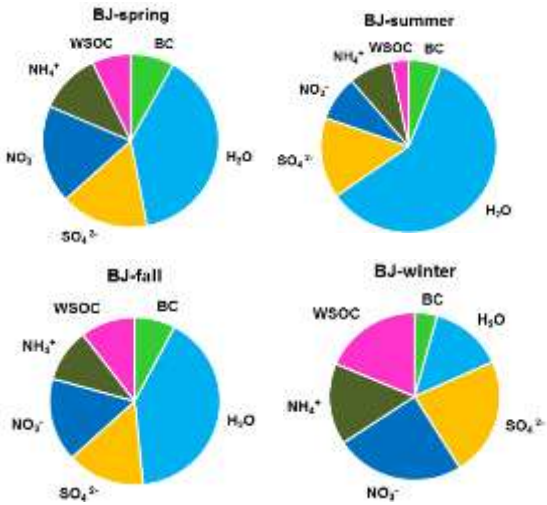


图4.PM2.5水溶性化学组成的四季变化

结论:

PM2.5的主要水溶性成分为SO_4^{2-}、NO_3^-、NH_4^+、有机物。

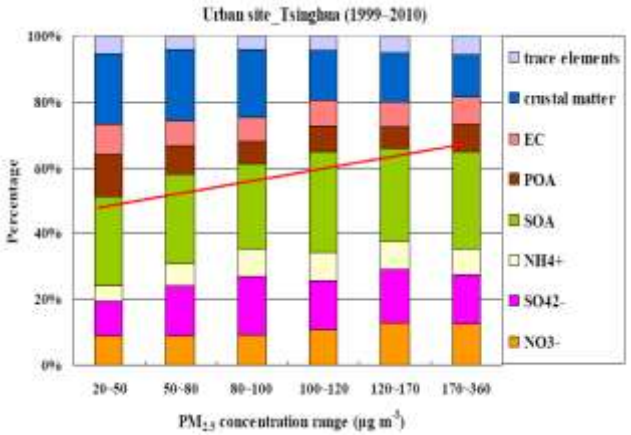


图5.不同污染程度时期各成分的比例变化

——清华大学，贺克斌院士

结论:

二次污染物是造成重度污染的主要原因

现行PM2.5成分实时分析技术及问题

富士電機 Innovating Energy Technology

◆已应用于PM2.5实时在线分析的技术

PILS（particle-into-liquid sampler：粒子液化捕集装置）	水溶性离子
XRF（X-ray Fluorescence：X射线荧光光谱法）	元素分析
……	
PAMS（Particle Analysis by Mass Spectrometry：粒子质谱分析）	激光离子化
	热解电子离子化

◆热解电子离子化存在的问题

【问题】

- 部分高速粒子由于撞击反弹不能被捕集、气化
- 捕集效率20～30%

图7.传统的气溶胶颗粒捕集技术示意

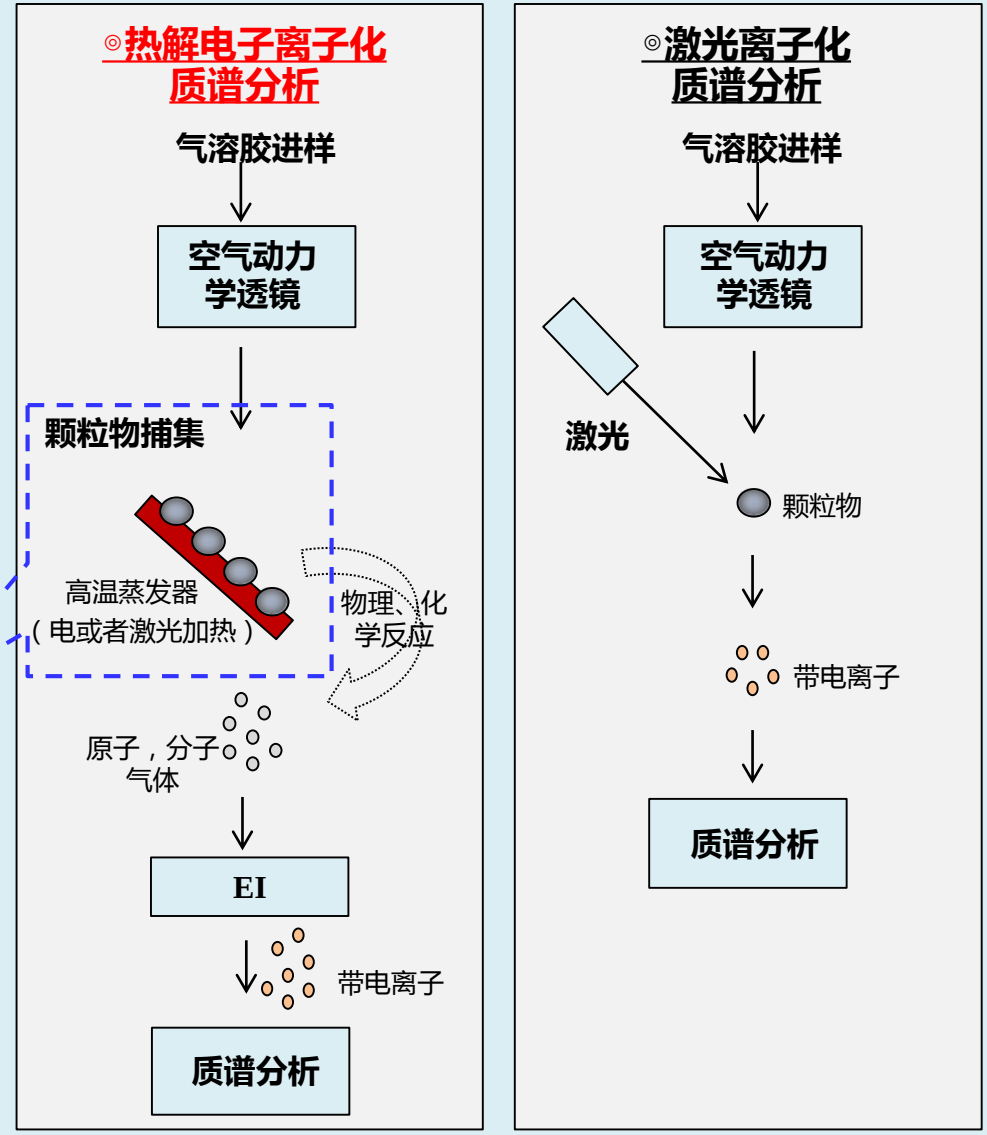


图6.在线气溶胶质谱技术比较示意图

富士电机的PM2.5成分实时分析技术

富士電機 Innovating Energy Technology

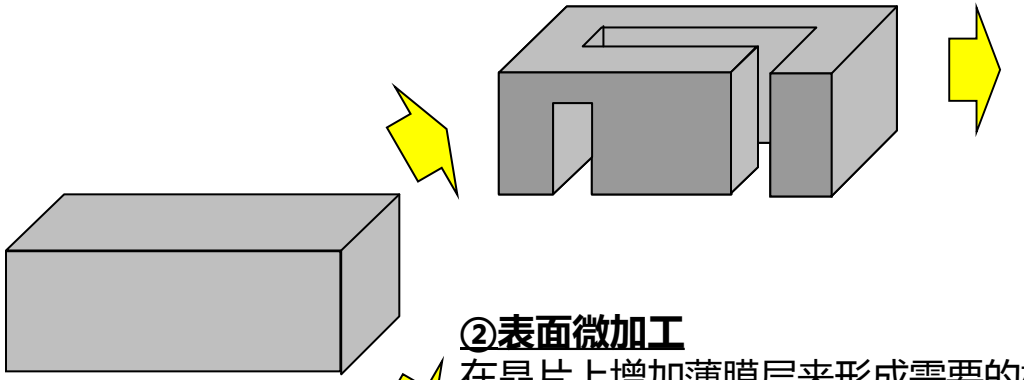
Micro Electro Mechanical Systems：微电子机械系统。

在硅晶片等上集成微传感器，微执行器等，制成微型功能器件的半导体加工技术。实现现有技术不能测量的尺度的可测定化。实现传感器的小型、节能、高精度化。

【MEMS的类型和特征】

①体硅微加工

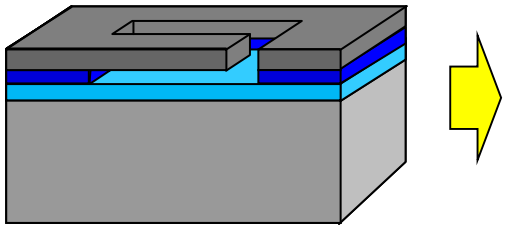
对硅体本身进行加工形成需要的构造



硅衬底（剖面）

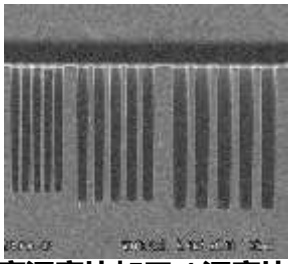
②表面微加工

在晶片上增加薄膜层来形成需要的构造

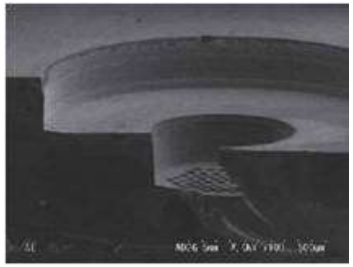


富士电机的MEMS

- 利用硅材料优良的机械特性
- 利用厚度或重量的加工实现高灵敏性
  ⇒高精度・高可靠性



高深宽比加工（深宽比>20）



多级刻蚀加工（各级深度>100μm）

- 有利于微型化
- 易于与IC一体化
  ⇒降低成本、扩大用途

图8.富士电机的MEMS技术

富士电机的PM2.5成分实时分析技术

富士電機 Innovating Energy Technology

◆基于MEMS的粒子捕集阱构造研究

【目的】解决现行技术中粒子捕集率低下的问题

【基本理念】通过设计多层微网结构，缓冲粒子动能

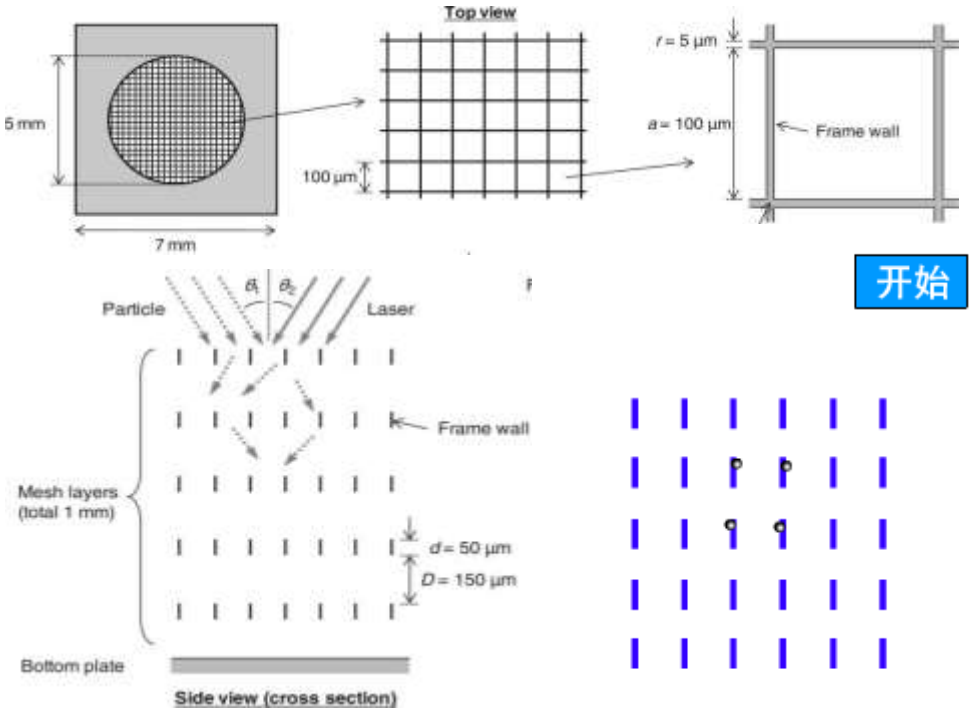


图9.MEMS捕集阱构造设计理念

面孔率：$p = \frac{a^2}{(a+r)^2}$.

粒子穿过每层的几率：$Tr = \frac{a \cdot (a\cos\theta_1 - d\sin\theta_1)}{(a+r)\cdot(a\cos\theta_1 + r\cos\theta_1)} = p\left(1 - \frac{d}{a}\tan\theta_1\right)$

粒子撞击壁面的几率：$Wi = \frac{a \cdot d\sin\theta_1}{(a+r)\cdot(a\cos\theta_1 + r\cos\theta_1)} = p \cdot \frac{d}{a}\tan\theta_1$.

· 总的撞击几率为：$1\text{-}Tr^5$

· 捕集阱的有效面积：$5\cos\theta_1$

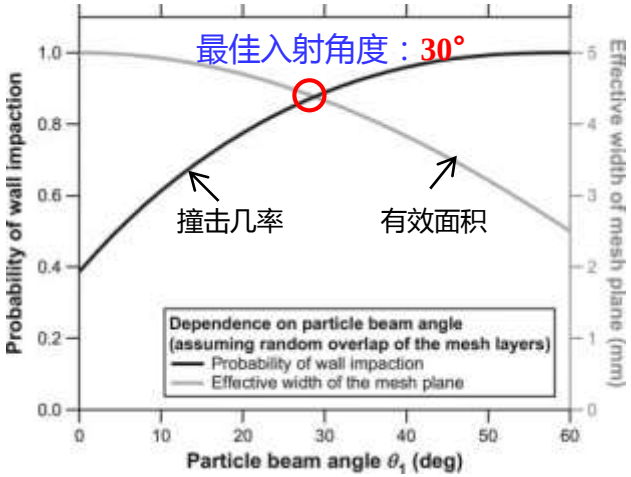


图10.粒子入射角度与撞击壁面几率和有效面积的关系

◆利用MEMS技术制造出该结构

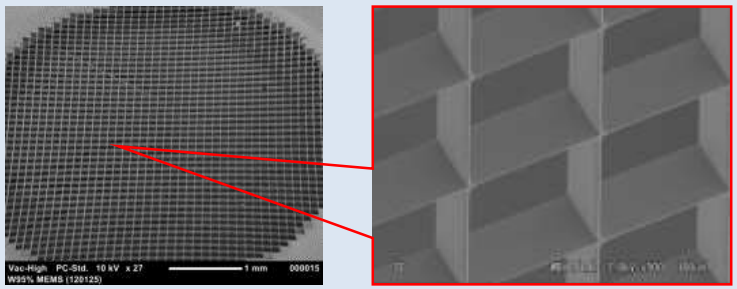


图11.MEMS捕集阱显微照片

引自：Takegawa, N., et al. "Evaluation of a New Particle Trap in a Laser Desorption Mass Spectrometer for Online Measurement of Aerosol Composition." Aerosol Science and Technology 46.4 (2012): 428-443.

富士电机的PM2.5成分实时分析技术

富士電機 Innovating Energy Technology

◆ MEMS粒子捕集阱效果研究

・SEM观察结果

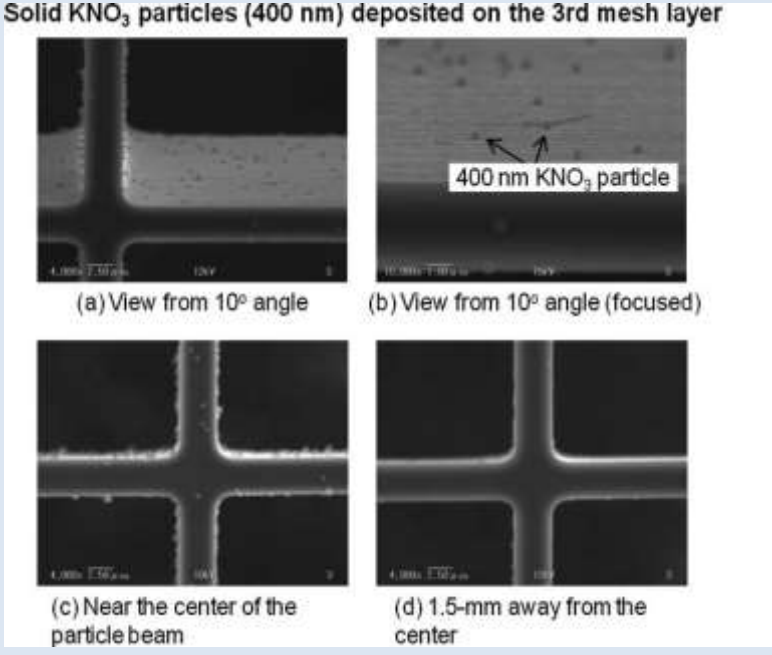


图12.粒子在MEMS捕集阱上的电子显微照片

1、粒子主要在第二，三层，底部很少
2、粒子均匀分布在壁面两边
3、粒子分布在直径2～3mm、高1mm的圆柱体区域

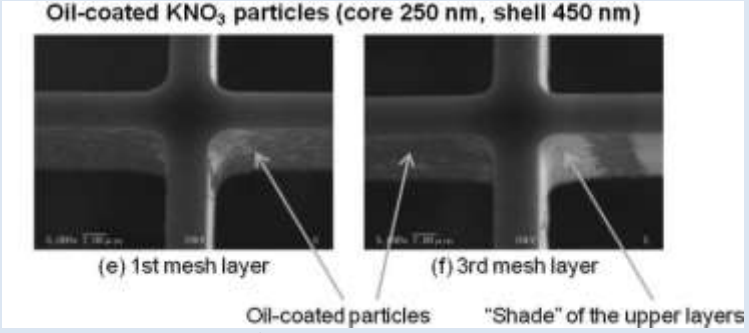


图13.油皮膜粒子在MEMS捕集阱上的电子显微照片

1、粒子主要在第一到第三层，底部很少
2、粒子明显分布在粒子束入射的墙一面
3、粒子主要分布在0.2mm×0.3mm的区域内
4、第三层在被上一层遮住的地方基本没有粒子

・MEMS阱捕集效率评价

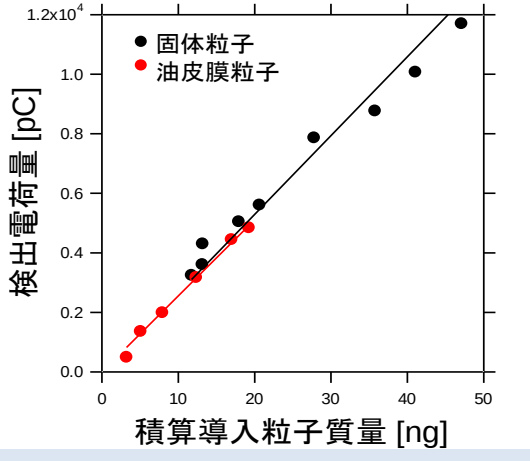


图14.普通粒子和油皮膜粒子的电荷相关性

【结论】

粒子捕集效率达到90%以上，解决了PM2.5成分在线测定难以定量化的难题。

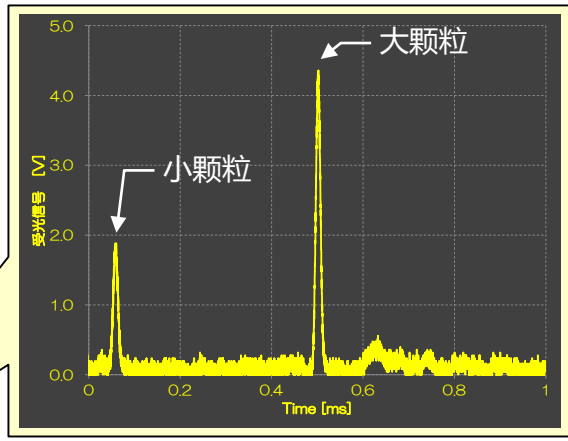
富士电机的PM2.5成分实时分析技术

富士電機 Innovating Energy Technology

◆激光散射粒子检测技术

原理 在高功率的激光共振器内部引入待测粒子束，分析散射光和白炽光

散射光：可测得待测试样全部粒子的粒径及数量
白炽光：通过黑炭吸收波长为1064nm的光线后升华辐射出的光信号测得其含量



通过激光照射粒子束时产生的散射光和白炽光的脉冲强度来计算出粒径，脉冲数计算出粒子的数量

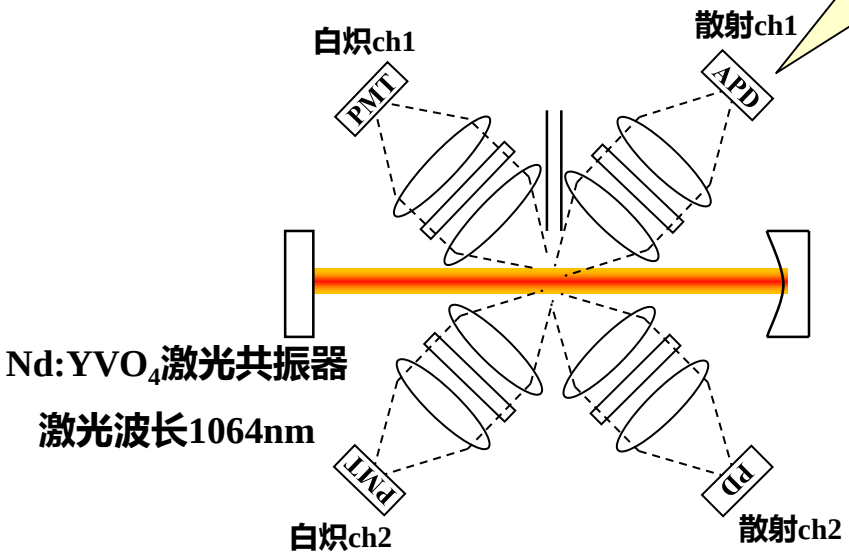


图15.激光散射检测构造示意

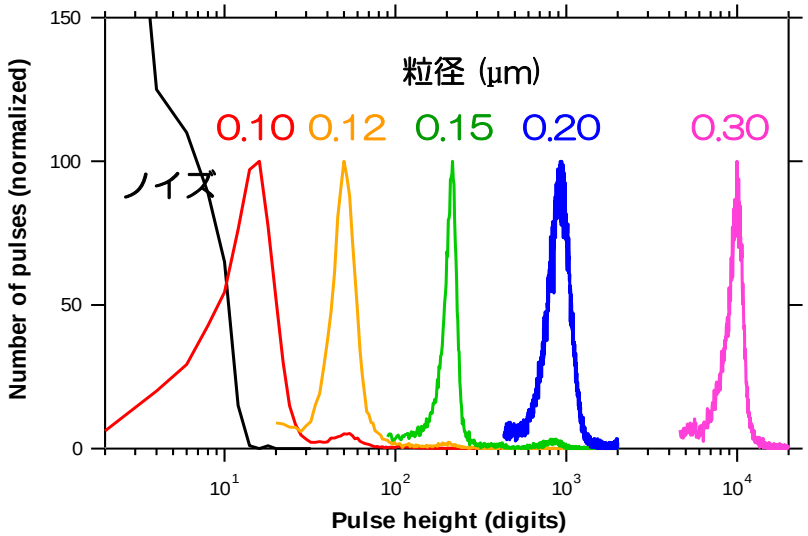


图16.激光散射检出信号示意

效果 测出PM2.5及BC的粒径(0.1～2.5μm)和质量浓度。

富士电机的PM2.5成分实时分析技术

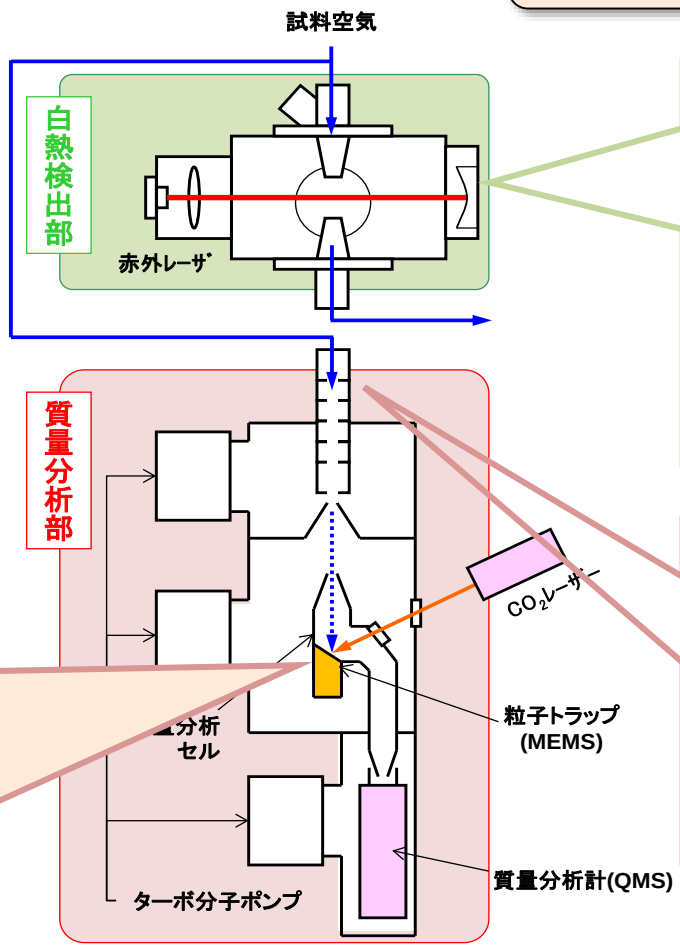
富士電機 Innovating Energy Technology

现行技术

粒子捕集效率低下，成分的定量测定困难

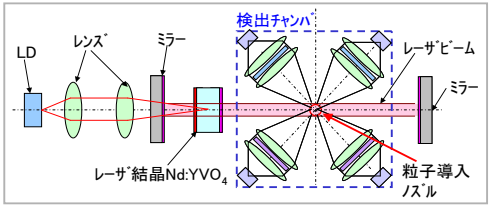
富士电机的PM2.5在线监测技术

- PM2.5、粒径、粒子数、BC
- 实现硫酸盐、硝酸盐的实时定量测定



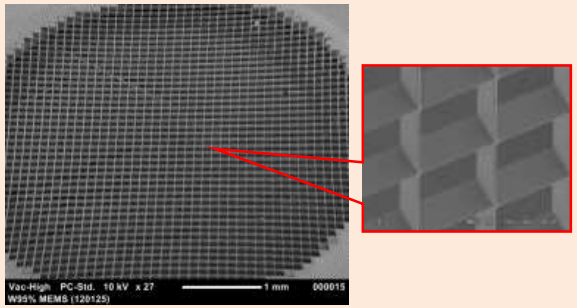
■ 光散射粒子检测技术

- 粒径、数量
- PM2.5质量浓度
- BC质量浓度



●基于MEMS的粒子捕集技术

- 利用MEMS粒子阱捕集粒子
  ⇒凭借高捕集率（90%以上），
  实现粒子成分的定量分析



● 粒子束控制技术

空气动力学透镜

- 将松散的粒子聚成束，高效率地导入真空腔内

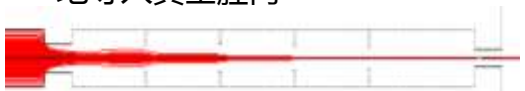


图17.富士电机PM2.5监测技术示意

富士电机的PM2.5成分实时分析技术

富士電機 Innovating Energy Technology

◆富士电机PM2.5实时成分分析仪介绍

・仪器功能参数

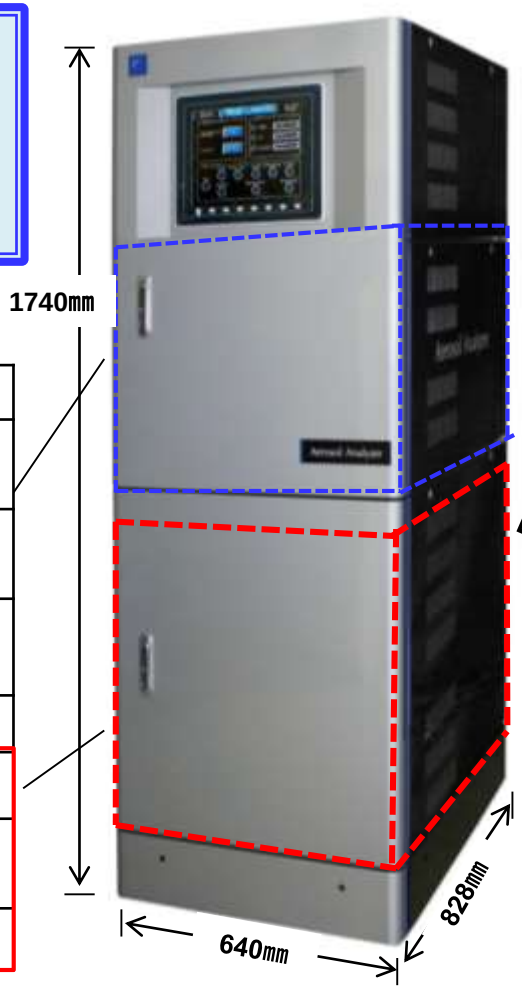
【测 定 指 标 】 PM2.5、BC、**硫酸盐**、**硝酸盐**

【时间分辨率】 **15分钟**

＜详细参数＞

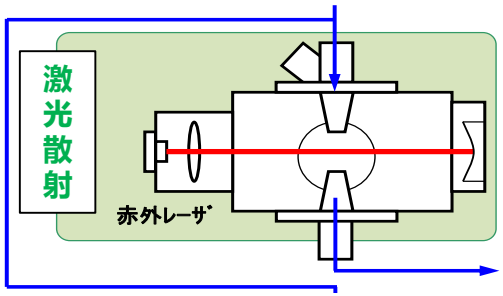
采样流量		约2L/min
激光散射测定部	测定项目	PM2.5、BC、粒径分布、个数浓度
	测量量程	0～1000μg/m³ （PM2.5） 0～300μg/m³（BC）
	粒径范围	0.12-2.5μm（PM2.5） 0.08-0.5μm（BC）
	时间分辨率	2min
质谱测定部	测定项目	**硫酸盐**、**硝酸盐**质量浓度
	测量量程	0～300μg/m³（硫酸盐、硝酸盐）
	时间分辨率	**15min**

・仪器外观



15分钟一个循环

・测定过程



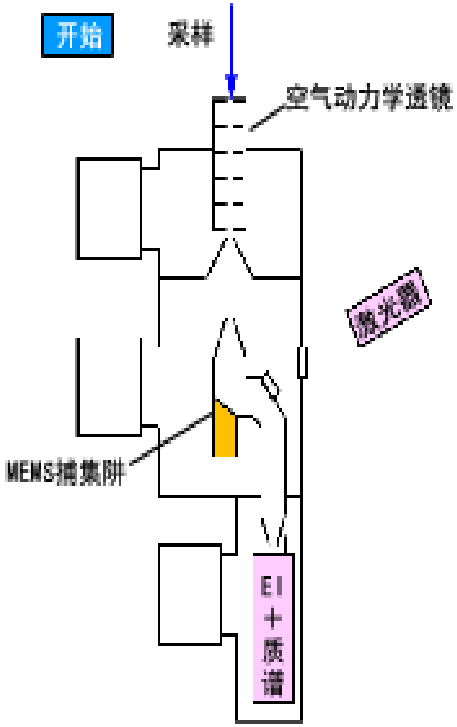


图18.富士电机PM2.5实时成分分析仪介绍

该技术的实际应用效果

富士電機 Innovating Energy Technology

◆在中国某地的连续监测数据

- 仪器实时监测的PM2.5与附近观测站的PM2.5结果一致
- 委托第三方检测单位采样分析，与国标法进行对比验证

图19.对比验证实验设备

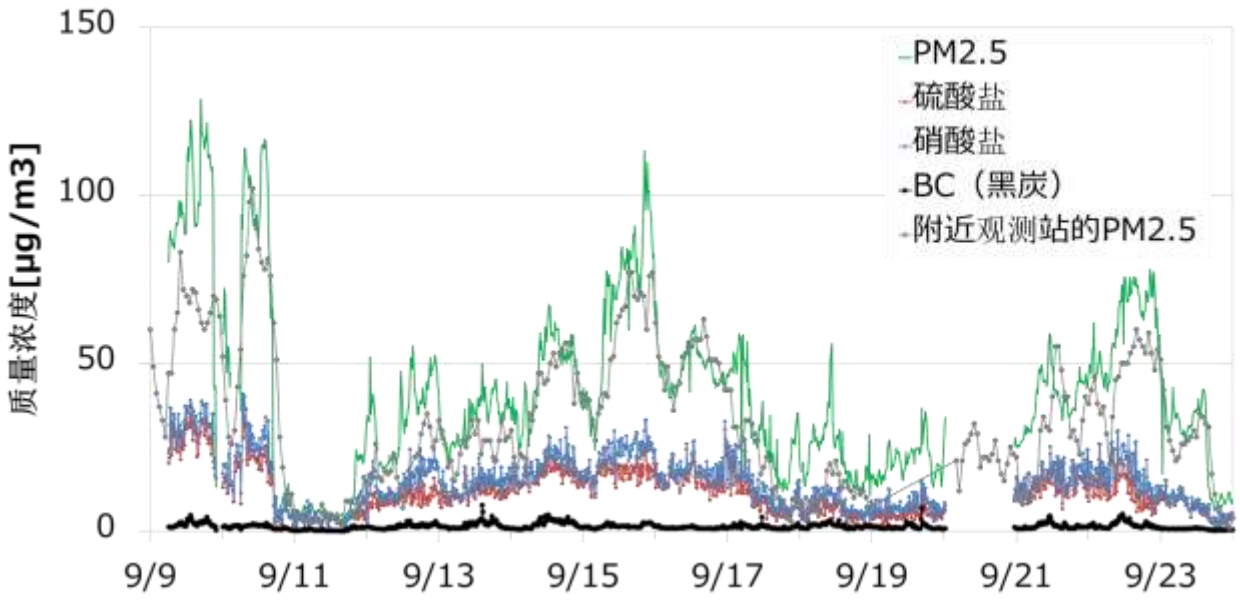


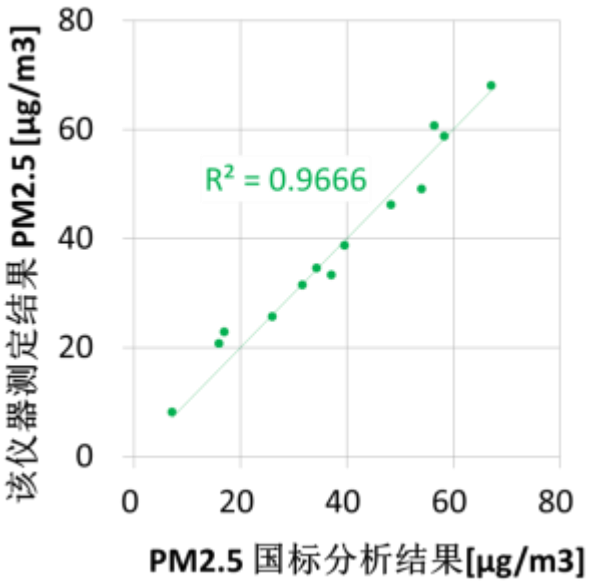
图20.对比验证期间的实时监测结果

该技术的实际应用效果

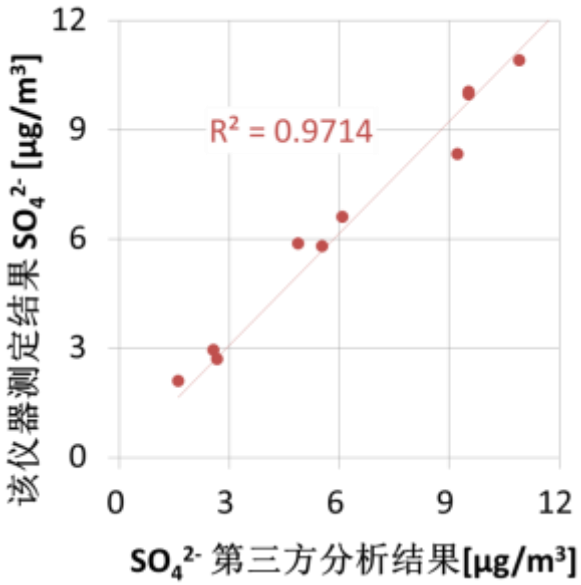
富士電機 Innovating Energy Technology

◆与国标法的对比分析结果

· PM2.5的评价结果



· 硫酸盐的评价结果



· 硝酸盐的评价结果

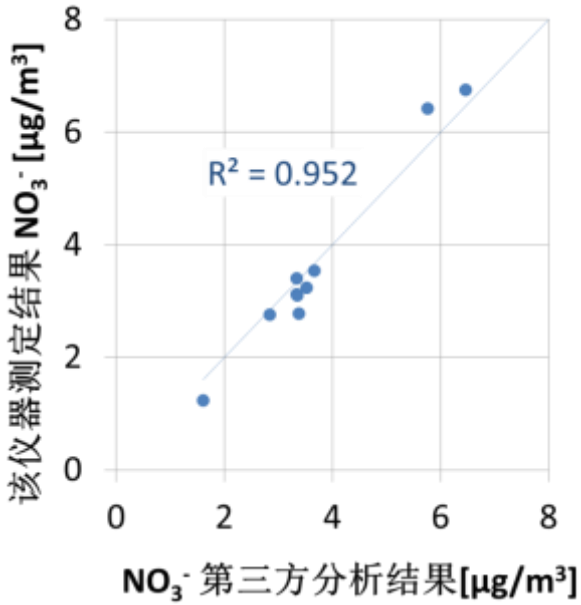


图21.对比实验相关性分析

【结论】

使用该技术测得的PM2.5、硫酸盐、硝酸盐与第三方检测结果的相关性高度一致且相关系数都在0.95以上，说明该技术在实际应用中具有高的准确性和检测可靠性。

该技术的开发历程

富士電機 Innovating Energy Technology

■ 该技术是作为JST的『先进测量分析技术・设备开发项目』的基础技术进行研发的

■ 于2008～2012年5 年实施，到2012年完成了该技术的原型机开发

●目的

・气溶胶会损害人体健康，引发气候变化

・粒子成分信息的重要性越来越突显

但是现在缺乏有效的实时成分分析手段

⇒旨在使粒子的成分实现实时分析，展开了『气溶胶复合分析仪』的研发

2008年度	2009年度	2010年度	2011年度	2012年度
基础技术开发 →			设备开发 →	
复合化概念设计 →				

●研发单位

东京大学 先端研
・质谱检测技术开发
・粒子评价技术开发
・复合化基础技术开发

富士电机
・激光检测技术开发
・信号处理电路开发
・装置复合化开发

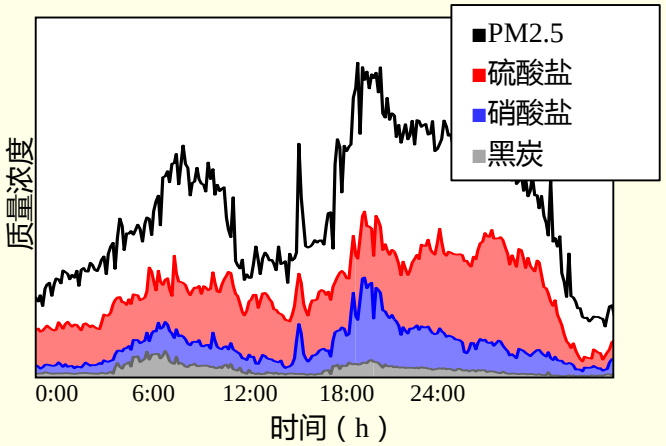
海洋研究开发机构
・荧光检测技术开发
・荧光谱解析技术开发

●研究成果

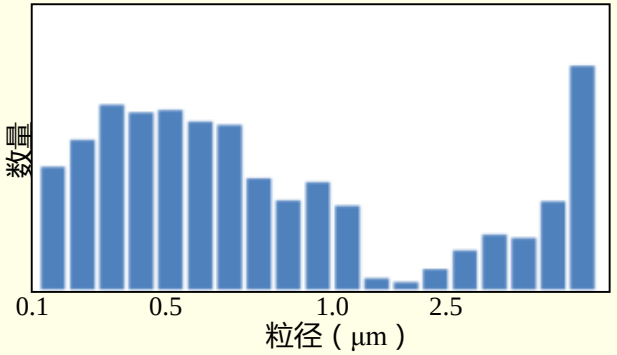
・基础基础开发完成、原型机完成

・原型机

・实现粒子的实时成分分析



・粒径同步测定



该技术的开发历程

富士電機
Innovating Energy Technology

- 被《日刊工业新闻》评选为 2015年十大新产品

展望

- 更多成分（有机物等）测定功能开发
- 应用于污染实时深度监测及源解析系统的研究

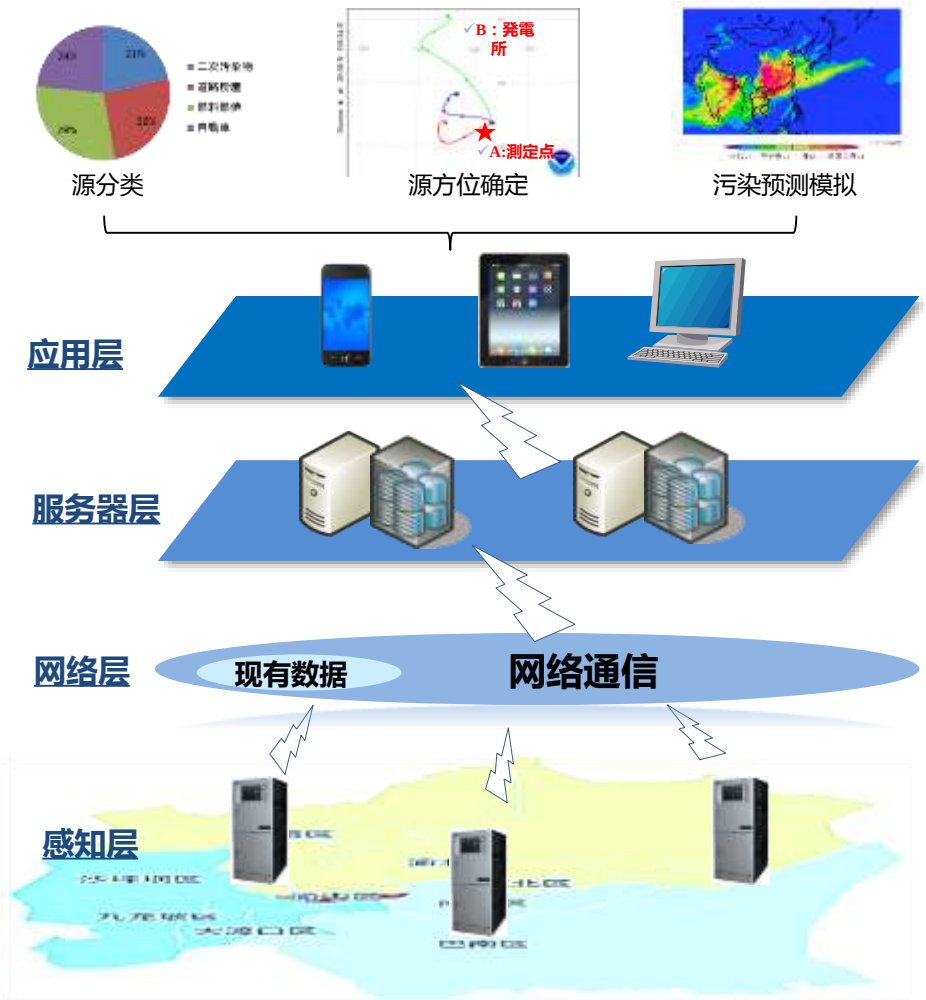


图22.污染实时深度监测及源解析系统

品尝，空气的味道…

谢谢大家！