

# 一个检测水中冻结核含量的新装置<sup>\* 1</sup>

杨绍忠 鄢大雄

中国气象科学研究院中国气象局云雾物理重点开放实验室,北京,100081

## 摘 要

为了检测降水物中冻结核的相对浓度,在 Vali 均匀水滴冻结实验方法的基础上,研制了一种可自动检测冻结信号和处理实验数据的装置。其主体是由一组热电偶制冷的冷台,49 个热敏元件等间隔地贴在冷台上,其中一个贴上小型的 Pt100 测温元件,另一个作为信号参考,其他 47 个热敏元件各滴上一个被测水滴。试验进行时冷台和水滴线性降温,降温率由 818P4 欧陆控温仪控制。每个水滴冻结时释放的潜热被热敏元件检测,经电路转换为电压信号,全部水滴冻结产生的一串等值信号由计算机实时跟踪监测。可得到水滴冻结的温度谱和时间谱。通过软件计算可方便地推导出水中所含冻结核的微分和积分浓度的温度谱。与以前的同类装置相比,提高了效率和检测精度。文中简要地介绍了该系统的结构、软件功能、试验程序,并给出了几种人工和自然水样的初步检测结果。这个装置对检测水中冻结核和播云催化剂研究都是有用的。人工冰核(如 AgI)常用于人工增雨作业,如果对催化前后的降水样品取样检测它们的冻结核含量,可能发现其中的差别,有助于评估播云效果。

**关键词:** 均匀水滴冻结试验,装置的结构,运行软件。

## 1 引 言

大气中水的三态的相互转化在成云致雨过程中起着重要作用,其中汽态和液态水向固态(冰)的转化称为冰核化。核化分为均质核化和异质核化两类,前者完全靠低温下水分子运动动能的降低使其自身产生冰相;后者是过冷水以外来其他物质为核心形成冰相,两者的核化概率都随温度降低而呈指数函数增加。大气中小体积液态水如云滴,常保持过冷状态,但当温度低于 $-40^{\circ}\text{C}$ 时,均质核化的概率达到 100%,过冷云滴全部冻结转变为冰晶。大气中一部分气溶胶粒子可充当成冰核心,即所谓“冰核”,它们能在远高于 $-40^{\circ}\text{C}$ 的温度下在云中产生冰晶。按冰核的冻结机制不同,可分为凝华核和冻结核两大类,后者通过凝结-冻结、接触冻结和浸入冻结产生冰晶。冰核化一直是云和降水物理的重要研究课题,一方面因为冰相在降水过程中扮演十分重要的角色,另一方面使用催化剂促使云中产生冰晶以启动贝吉龙过程或提高降水效率,是当前人工增

雨的主要途径。对冰核化的研究必须首先测量冰核核化的温度谱及其浓度,其方法主要是在模拟的自然云条件下进行各种实验,实验的大量工作集中在了解自然冰核和人工冰核的性质。由于冰核化机制的多样性,半个多世纪以来研制了多种仪器或实验装置,但都难以作精确地测量,各家的测量结果(冰核浓度)相差达一至两个量级,到目前为止,任何一种仪器都难以客观地模拟并响应各种核化机制<sup>[1]</sup>。因此,着重研究某一种核化机制的一些仪器或实验装置就显得十分重要了。

Vali<sup>[2-3]</sup>用均匀水滴冻结实验检测水中的冻结核含量有两个基本假设,其一是各个均匀水滴中所含的杂质微粒是相同的;其二是在线性降温的条件下,每个水滴的冻结是某温度下水滴中所含的最高成冰活性的粒子的核化引起的。他提出了从均匀水滴群的冻结温度谱推算冻结核含量的方法,并对加拿大 Alberta 地区的雨水和冰雹融化水进行了实验,得到了这些水样中的冻结核含量<sup>[4]</sup>。

2000 年杨绍忠等<sup>[5]</sup>研制出一个自记式水滴冻

\* 初稿时间:2007 年 1 月 19 日;修改稿时间:2007 年 5 月 9 日。

资助课题:国家自然科学基金项目“播云前后降水物中冻结核含量的检测与对比”(40475001)。

作者简介:杨绍忠,从事人工影响天气研究。Email:yangsz@cams.cma.gov.cn

结实实验装置。在该装置中,用半导体制冷组件使水滴降温,利用 818 欧陆控温仪的编程功能实现水滴温度的线性降低。实验时,数十个均匀水滴被滴定在一块高度为 3 mm 的封闭冷腔内的金属板上,随其温度的线性降低,群滴陆续发生冻结,水滴冻结释放的潜热通过感应板转换成电信号,而后输入到一个笔式纸质记录仪中,该记录仪便以一个个“脉冲”的形式自动地跟踪记录群滴的冻结过程。这样,就实现了线性降温的自动控制并取消了目测冻结个数的环节。虽然提高了实验效率和数据的可靠性,但在群滴随线性降温发生冻结的过程中,由于冻结潜热在金属板上释放积累,使水滴产生的“脉冲”高度随冻结个数的增加而越来越低,而且当几个水滴同时或几乎同时冻结时,在记录纸上表现为突升直线,冻结个数仍需人工判读,数据统计工作仍然繁琐。

鄂大雄等用上述的自记式水滴冻结实验装置曾做过去离子纯净水滴冻结特性的检测,所得结果与 Vali 的非常相似。另外,还用它对北京地区的各类降水(雨、雪、雹、阵雨、毛毛雨等)中的冻结核含量进行过检测<sup>[6]</sup>,对自然降水中的冻结核含量及冻结特征有了一个基本认识。通过对催化作业前后的降水样本的尝试性检测,发现它们的冰核含量有差别,提出了用水滴冻结实验方法,探索检验人工增雨作业效果的设想,特别是在使用碘化银类播云催化剂时,由于其成核率高,成冰阈温也比自然冰核高得多,因而有可能从催化前后的降水样本的冰核含量差异中探索出一种检验播云效果的物理判据。

为了克服上述水滴冻结实验装置的不足,2005 年杨绍忠研制了本文介绍的新水滴冻结实验装置。

## 2 工作原理

在一个线性降温的铜板上分布着相互隔开并产生水滴冻结信号的 49 个热敏感应件,其中 47 个用于承放均匀水滴,水滴温度随设定的速率线性降低,在线性降温过程中水滴随机发生冻结。利用水滴冻结释放的潜热,经多套转换电路产生一系列等量的电压信号,再由数据采集器输入到计算机中。在专用数据处理软件环境中,实时显示、处理和存储数据,以数据、表格和曲线等形式给出具有统计意义的检测结果。

### 2.1 硬件构成

#### 2.1.1 水滴冻结实验装置的结构

如图 1 所示:它是由铜板、制冷板、感应件、绝热边框、玻璃盖板、散热槽、电路板等组成。铜板尺寸为 140 mm×140 mm×5 mm,表面镀铬,用导热硅脂粘贴在制冷板(总面积与镀铬铜板面积基本相等)的冷面上,再由绝热边框、推拉式玻璃盖板构成高 50 mm 的封闭小室。封闭小室主要起到与外界隔热、防尘的作用,同时便于观察。铜板上表面均匀分布的 49 个感应件(10 mm×10 mm)的中心间距(水滴间距)均为 18 mm,这样,水滴冻结释放的热量被各自的感应件所吸收,对其他水滴在线性降温过程中的随机冻结不会产生影响。另外,将制冷板热面贴在漩涡式散热槽上,再与一个装满冷媒(乙二醇-水溶液)的容器相连,冷媒由另一个独立的制冷机组冷却。在水泵的推动下,冷媒循环流动,不断地将制冷板热面产生的热量带走。散热槽内循环冷媒的温度由一个测温仪监测。

铜板温度均匀是实验的重要条件之一,实验表

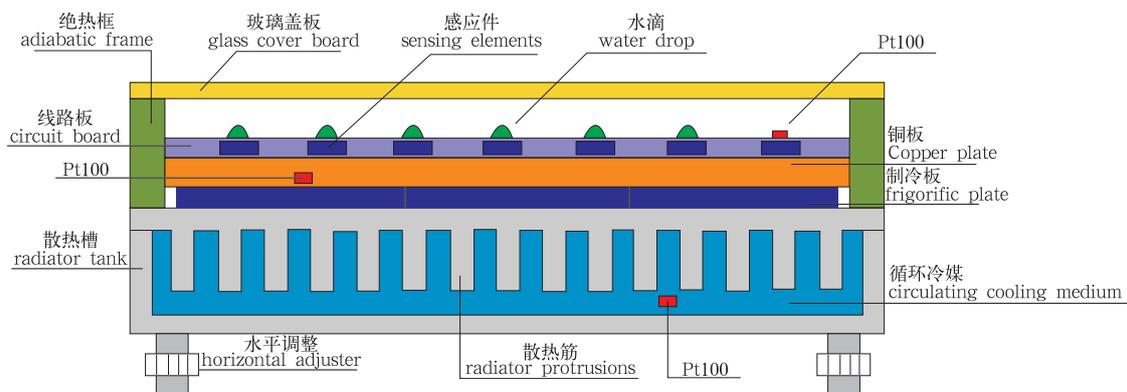


图 1 水滴冻结实验冷台的结构示意图

Fig. 1 The configuration of the cold stage for drops freezing experiment

明:在线性降温过程中,水滴的冻结是随机的,即不存在某处的水滴总是先冻结或后冻结,说明群滴处于相同的温度条件下。另外,由升温时水滴同时融化现象也可证明铜板温度是均匀的。

### 2.1.2 水滴温度的线性降温控制与测量

水滴的线性降温由 818P4 欧陆控温仪完成。方法是:在某一感应件的上表面粘贴一微型铂膜 Pt100 热电阻,用于模拟测量水滴的实际温度。在铜板下表面的凹槽内用导热硅脂嵌入另一个微型铂膜 Pt100 电阻,用于温度控制回路的温度感应。因为上下两个 Pt100 之间相隔几层,故感应件表面温度与控温感应元件处的温度有差别(实测温度差为 4 ℃左右)。为保证水滴温度的线性降低,利用控温仪控温程序可分段设定功能,事先进行多次实验,通过分别设定每段的控温参数,最后组合成一条控温

程序,执行该程序便可实现水滴的线性降温。在控温仪中共预设了 1 ℃/min、2 ℃/min 等几条控温程序,可根据实验需要选择使用,对于一般检测多用 2 ℃/min 的程序。此外,也可使水滴处于某一恒温值,对水滴冻结与时间的依赖关系进行实验。

### 2.1.3 水滴冻结信号的感应及其传输处理

滴定水滴前,先用丙酮或无水酒精清洗每个感应件表面,随后滴布一层特制的可溶性憎水胶膜(防止前后组次水滴相互污染和维持统一的相对干净的本底),再用同一个带 6 号针头的注射器(更换水样前进行清洗,以防交叉污染)在每个憎水胶膜上滴定水滴(体积为 9.42 μl),当水滴随温度线性降低陆续发生冻结并释放潜热时,47 套相同的电路分别将感应件产生的信号处理为(10±0.1) mV 的电压串,再经求和电路叠加(图 2)。

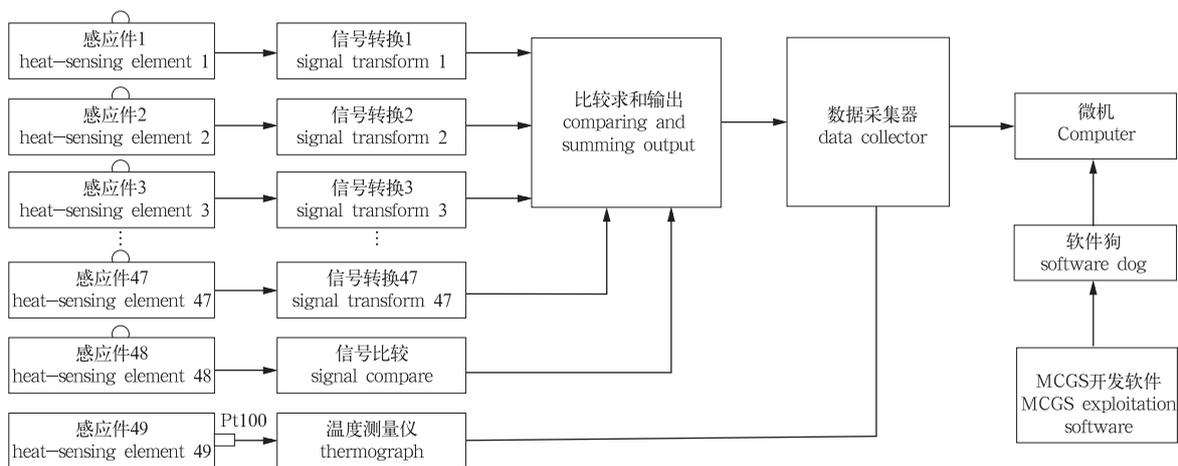


图 2 水滴冻结信号的感应及其传输处理部分的示意图

Fig. 2 Schematic diagram for the induction and transfers of the drop frozen signal

为了能和计算机实现通讯,实时跟踪群滴的冻结过程并计算水样的冻结核浓度,选用了—个双通双显式数据采集器,它可同时输入和分别显示两个不同的物理量。实际使用时,输入给第一通道的是 Pt100 测量的水滴温度,输入给第二通道的是响应水滴冻结事件由处理电路产生的电压。系统工作时,它以 50 ms 的采样周期对第一通道的温度值和第二通道的电压值进行采集并通过 RS232 接口输出给计算机,在计算机中运行下面介绍的专用软件,即可实时得到水滴冻结实验数据。另外,利用数据采集器的报警设置功能,设置为:只有从正温线性降低到 0 ℃时水滴冻结事件的感应及其传输处理电路才接通电源工作,以避

免滴定水滴等操作时产生错误记录。

## 2.2 运行软件

新装置的专用软件是对 MCGS(Monitor and Control Generated System)编程软件的二次开发。MCGS 软件适用于多种测试仪表,是一套“积木”式的全中文工控组态软件,可根据不同目的和要求方便地构成各种计算机监控应用系统,实现数据的现场采集处理。开发的专用软件有多个界面,由于文章篇幅有限,不可能一一给出并详细介绍,使用频率较高的主要界面如下:

### (1) 主控界面

主控界面其功能是建立一次新的监测水滴冻结

过程、显示水滴温度的实时曲线、显示水滴冻结感应电压实时累积曲线。图 3 是对某水样检测时主控界面的屏拷贝。

(2) 检测结果及数据处理——记录表  
 该记录表界面如图 4 所示。为获得具有统计意义的结果,每个水样在同一降温速率下做 5 组(每组

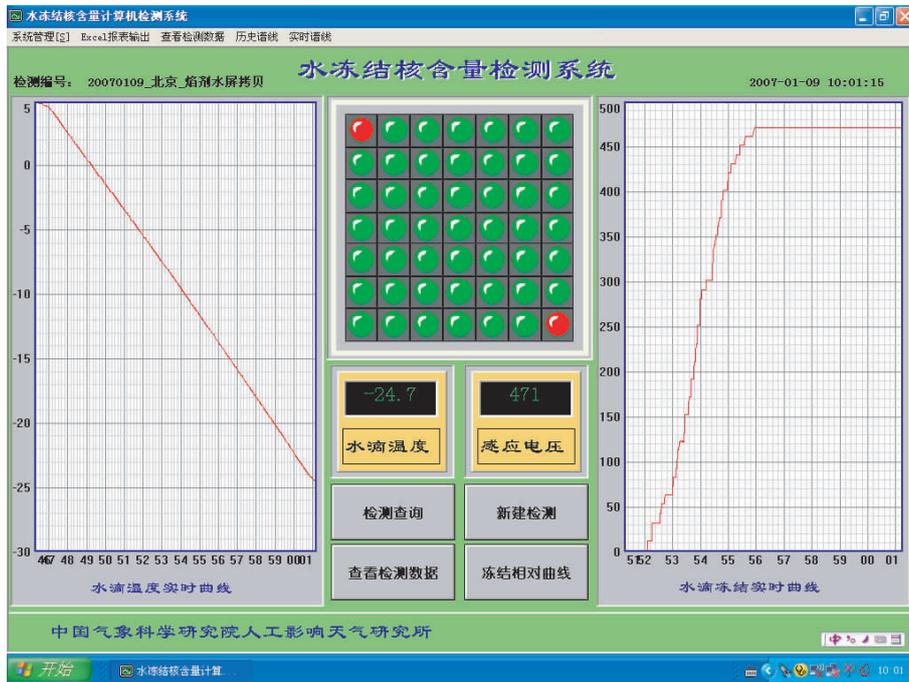


图 3 运行软件的主控界面

Fig. 3 The main interface of the software operation



图 4 检测数据实时记录界面

Fig. 4 A real time interface of data recording

47 个水滴)检测。记录水滴冻结个数的温度间隔为  $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 即每降低  $0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  冻结的水滴个数将自动填到相应的表格单元中。每组检测完成后都会给出一列数据, 在相应的实时谱线和历史谱线图上分别用不同颜色表示各组的冻结谱。5 组检测值均按温度间隔自动累加冻结个数, 得到最原始的水滴冻结温度谱。后续的处理包括: 与前后相邻温度间隔 ( $\pm 0.2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) 的冻结个数分别按  $1/4$ 、 $1/2$  和  $1/4$  作加权处理(相邻间隔的权重为  $1/4$ ), 得到加权后的冻结温度谱; 根据  $k(T) = 1/VN(T) \times dN/dT$  计算各温度下冰核的微分浓度, 单位为  $\text{个}/^{\circ}\text{C} \cdot \text{cm}^3$ ; 根据  $K(T) = [\text{Ln}N_0 - \text{Ln}N(T)]/V$  计算高于温度为  $T$  时冰核的累积浓度, 单位为:  $\text{个}/\text{cm}^3$ , 其中  $N_0$  为实验水滴总数,  $N(T)$  为温度  $T$  时未冻结的水滴数,  $V$  为水滴的体积。这些处理均按编就的程序实时进行, 5 组检测完成后总保存上述结果, 系统将提示用户以 EXCEL 格式保存数据, 以便今后作进一步的处理。

### (3) 历史资料查询

数据库的存储量随检测样本数量增加。为方便资料的日后调用分析, 软件还专门设计了历史资料查询功能。查询时只要在提示框中输入要查询的信息, 如: 水样编号, 检测日期等, 即可调出相应的资料。调出的资料有时间地点等信息、5 组水滴冻结分谱、加权后的水滴冻结总谱、冻结核微分浓度谱  $k(T)$  和积分浓度谱  $K(T)$  等曲线。此外, 还能提取相应的 EXCEL 电子表格, 对调出的资料进行更详尽的分析。

## 3 初步使用结果及分析

作为该装置的性能考核和验证, 对 3 种自然水样(冰雹融化水, 雪融化水和雷阵雨水)和 4 种人工水样分别进行了检测和对比。3 种自然水样都是在北京地区接取的。4 种人工水样为去离子蒸馏水、双蒸饮用纯净水、混入 AgI 焰剂燃烧产生的气溶胶的纯净水(简称焰剂水)和溶有少许 Snomax 细菌冰核的纯净水(简称含生物冰核水), 在相同的操作程序下对这 7 种水的检测结果见图 5 和 6。

从图 5 和 6 可见, 各种水样水滴冻结的谱型差异十分明显, 计算出的冻结核微分浓度谱及积分浓度谱也都有很大差别。人工水样中双蒸饮用纯净水和去离子蒸馏水含冻结核最少, 在  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右水滴

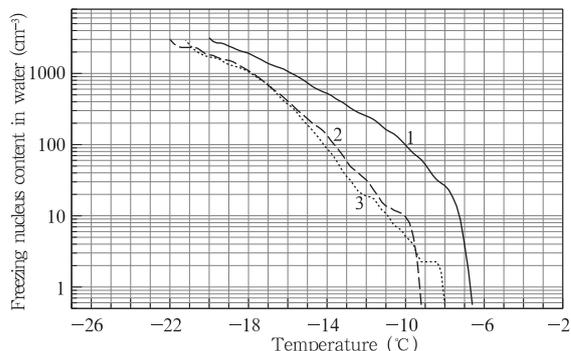


图 5 3 种自然水样的冻结核积分浓度谱  
(1. 冰雹融化水, 2. 雪融化水, 3. 雷阵雨水)

Fig. 5 The accumulative concentration-temperature spectra of freezing nuclei for three kinds of natural rainfall samples  
(1: Melting water of hailstone, 2: Melting water of snow, 3: Thundershower)

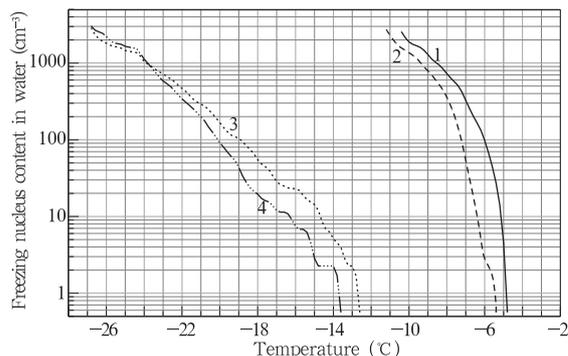


图 6 4 种人工水样的冻结核积分浓度谱  
(1. 焰剂水, 2. 含生物冰核水, 3. 去离子蒸馏水, 4. 双蒸水)

Fig. 6 The accumulative concentration-temperature spectra of freezing nuclei for four kinds of man-made water samples

(1: Water mixed with aerosols produced by burning AgI-pyrotechnics, 2: Water containing bacteria IN, 3: Distilled de-ion water, 4: Doubly distilled water)

才开始冻结, 一直到  $-27\text{ }^{\circ}\text{C}$  水滴才全部冻结完; 而焰剂水和含生物冰核水中因为含有很多高温下活化的冰核, 在  $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$  左右水滴即开始随机冻结, 在  $6\text{ }^{\circ}\text{C}$  的温度间隔内(高于  $-12\text{ }^{\circ}\text{C}$ )全部冻结, 积分谱表现为两条很陡的曲线, 其中焰剂水又具有更多的冻结核。3 种自然水样的检测表明, 冰雹融化水在较高负温段的冻结核含量明显高于其他两种, 与过去的检测结果一致<sup>[4,6]</sup>; 雪融化水和雷阵雨水冻结核浓度相对较低, 而两者间的差别则不太明显。

初步分析为: 饮用水和去离子水是经过除尘灭

菌等工艺处理的,经再次蒸馏后,其中含有的可激发水滴冻结的冰核数量减少,致使成冰活性降低。当加入人工冰核后,增加了冰核的数量,提高了冻结温度,使整个谱型向高温方向移动。冰雹是强对流云产物,在雹云的入流区,上升气流将地面大量尘粒输送入云,形成的雹胚在云中反复升降不断长大,收集到更多尘埃粒子,高活性冰核数量也随之增加,致使冰雹融化水的初始冻结温度提高,完成冻结的温度范围也明显缩小。

#### 4 结论与使用前景

本文介绍的水滴冻结实验装置比 2000 年研制的同类装置有了很大改进,主要体现在:

(1) 将性能完全相同的感应件平均分布在铜质冷台上,独立感应水滴的冻结,避免了因水滴陆续冻结释放的潜热在冷台上积累及对周围水滴温度的影响。

(2) 每个感应件分别对应有独立的冻结信号处理电路,产生互不干扰且等量的电压信号,为实现由软件实时自动处理数据奠定了技术基础。

(3) 从 MCGS 工控组态软件研发了该系统的专用软件,实现了水滴冻结实验过程的自动跟踪和数据的实时处理,大大提高了实验效率和检测精度。

本文还给出了用本装置对几种自然降水和人工水样的初步检测结果,得到了这些水中的冻结核含量的微分浓度和积分浓度,可以看出它们之间的差别,检测结果是合理的,因为是初试,并未对加入的人工冰核的浓度作测量,结果只是定性的。

本项研究的目的是希望研制一套使用方便且可靠的冻滴实验装置对自然降水的冻结核性质作进一步测量和研究,如:不同类型降水冻结核随时间的变化、与雨强的关系、与低层空气污染情况的关系等。在此基础上对人工增雨催化前后的降水进行重点检

测,由于使用人工冰核(如 AgI 类催化剂)进行播云,降水中冻结核含量是否会有变化?其变化程度与播云催化时间和强度又有什么样的联系,这种变化将持续多长时间等,探索是否可能为人工增雨提供一种检验催化效果的物理判据。目前有关收集自然降水和催化作业后降水及检测工作正在进行中。

通过均匀水滴冻结实验反演水中冻结核含量是一种非化学的独特方法,将在冰核化研究中发挥作用,若与过滤技术相结合还可以测量大气气溶胶中冻结核的含量。它也可作为测量不同水溶液冻结性质的一种方法,在一些领域中得到应用,如:在食品腌制行业中可掌握不同品种的加工温度,提高产品质量;特别是,由于大气中的气溶胶粒子可通过干湿两种沉降过程被永久性地封冻在冰川之中,因而冰芯中也应包含着冻结核含量随气候变化的信息,如果利用冰芯融化水做水滴冻结实验,得到冻结核含量随年代变化的资料,有可能给出与气候变化有关的某些信息。

#### 参考文献

- [1] Vali G. Quantitative evaluation of experimental results on the heterogeneous freezing nucleation of supercooled liquids. *J Atmos Sci*, 1971, 28: 402-409
- [2] Vali G. Atmospheric ice nucleation: A review. *J Rech Atmos*, 1985, 19: 105-115
- [3] Vali G, Stansbury E J. Time-dependent characteristics of heterogeneous nucleation of ice. *Canadian Journal Physics*, 1968, 44: 477-502
- [4] Vali G. Freezing nucleus content of hail and rain in Alberta. *J Appl Meteor*, 1971, 10(1): 73-78
- [5] 杨绍忠, 鄧大雄. 改进的人工增雨水滴冻结实验装置. *气象科技*, 2005, 33(5): 451-455
- [6] 鄧大雄, 杨绍忠, 陈汝珍等. 水滴冻结实验测量降水物中的冻结核含量. *气象学报*, 2002, 60(2): 370-377

## A NEW APPARATUS FOR DETECTING THE CONCENTRATION OF FREEZING NUCLEI IN WATER

Yang Shaozhong Feng Daxiong

*Key Laboratory for Cloud Physics and Weather Modification of CMA,  
Chinese Academy of Meteorological Sciences, Beijing 100081*

### Abstract

In order to measuring the relative concentration of freezing nuclei in hydrometeors, based on Vali's even drops freezing experiment method, a new system of automatically detecting drop frozen signals and processing test data have been developed. The main body is a cold stage cooled by a set of thermocouples, 49 thermosensitive elements are adhered to the stage with proportional spacing. One of them is affixed with a small Pt100 temperature element to measure the temperature, another one acts as a signal reference, and each of the rest 47 thermosensitive elements supports one drop of tested water sample. When experiment running the stage and drops are linearity cooled at a cooling rate controlled by an 818P4 Eurotherm temperature controller. The freezing latent heat released by each freezing drop will be detected by the thermosensitive element, then transformed into a voltage signal by the arithmetic circuitries, a series of equal signal produced by all drops freezing will be real time monitored by computer. The freezing-temperature and freezing-time spectra of drops are then obtained, and the differential and accumulative concentration-temperature spectra of freezing nuclei are derived by a suit of software. The apparatus works well with better precision and efficiency than our former device. The apparatus structure, functions of software, and experiment procedure are introduced, and the testing results for several water samples are given in this paper. The apparatus would be useful for testing the freezing nuclei in water and the research of cloud seeding agent. The artificial ice nuclei (such as AgI) is often used in precipitation enhancement operations, if taking the rain water samples before and after cloud seeding, the apparatus might help to find the differences in their freezing nuclei contents, thus beneficial to the assessment of the cloud seeding effect.

**Key words:** Even drops freezing experiment, Configuration of apparatus, Operation software.