

哈尔滨地区气溶胶粒子光学常数的实验研究

林莉, 齐宏, 王希影, 阮立明

(哈尔滨工业大学 能源科学与工程学院, 黑龙江 哈尔滨 150001)

摘要:气溶胶广泛存在于环境中,对人的健康和气候有着不可忽略的影响,因此,对气溶胶的检测是环境科学领域的一项重要研究工作。本文采用透射法测量气溶胶粒子系的红外光谱透射率,并结合 Mie 理论和 K-K 关系式反演获得哈尔滨地区气溶胶粒子的等效光学常数,为哈尔滨地区气溶胶的监测提供数据参考。结论如下:对文献中的煤灰粒子的光学常数的反演表明本文所用反演模型是可靠的;哈尔滨地区沙尘暴天气与晴朗天气所采集的气溶胶粒子的等效光学常数变化规律基本相同,其实部在 1.45 和 1.7 之间,而虚部在 0 和 0.3 之间。

关键词:气溶胶粒子;光学常数;透射法;Mie 理论;K-K 关系式

中图分类号:X511 **文献标识码:**A **文章编号:**1002-6339(2013)04-0340-05

Experimental Study on the Optical Constant of Aerosol Particle in Harbin Area

LIN Li, QI Hong, WANG Xi - ying, RUAN Li - ming

(School of Energy Science and Engineering, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China)

Abstract: Aerosols exist in the environment widely, which have a non-ignorable impact on human health and climate. Therefore, the accurate detection of aerosols is an important research work in the environmental science. In this paper, combined with Mie theory and K-K relation, the transmission method is used to measure infrared spectral transmittance to retrieve the equivalent optical constants of aerosol particles in Harbin area. Simultaneously, it provides reference data for the detection of aerosols in Harbin area. The results show that: (1) the inverse model used in this paper was proved reliable by retrieving the optical constants of coal ash particles in the reference paper; (2) the equivalent optical constants of aerosol particles, which collected in sandstorm weather and sunny weather in Harbin area, have a similar change rule. The real part of optical constants in Harbin ranges from 1.45 to 1.7, and the imaginary part ranges from 0 to 0.3.

Key words: aerosol particles optical constants; transmission method; Mie theory; K-K relation

0 引言

气溶胶粒子广泛的存在于环境中,指悬浮在大气中的多种固体颗粒以及微小液滴,如锅炉燃烧矿物质产生的烟气、汽车尾气、风吹起的沙尘、云雾中的硫酸液滴等。当气溶胶的浓度达到一定程度时,会极大影响人类的健康,如 PM10 粒子可通过呼吸

收稿日期 2012-12-17 修订稿日期 2013-03-21

基金项目:国家安全重大基础研究课题和黑龙江省博士后启动基金(LBH-Q12111)

作者简介:林莉(1987~),女,硕士研究生,研究方向为粒子辐射特性。

进入人体呼吸道,PM2.5 粒子甚至可以直达支气管并在肺部沉积或者通过肺泡直接进入人体血液。此外,气溶胶粒子在云中作为凝结核能极大影响云的辐射特性,同时还有吸收和散射太阳短波辐射和地球长波辐射的作用,对地区的天气和气候产生重要的影响。因此,开展气溶胶粒子的辐射特性研究对环境医学、生态学、大气辐射学、大气光学、大气化学、气候学等学科都有重要意义。

光学常数 $m = n + ki$ 是粒子的基本物性参数之一,实部 n 主要与光的散射有关,虚部 k 则与光的吸收有关。其中吸收指数 k 是大气气溶胶吸收特性的一个重要参数,它决定了大气气溶胶在辐射和气候效应中的作用是加热还是冷却^[1]。光学常数与粒子的组分、温度及其表面状况等因素有关,且一般不能直接测量获得,需要通过实验测量粒子系的某些参数,然后结合相应理论反演模型获得。由于至今为止还没有既全面又权威的各个地区气溶胶粒子光学常数的数据库,气溶胶粒子光学常数的反演仍是粒子辐射传输领域的一个研究热点。

求取光学常数的实验方法一般分为:反射法、散射法和透射法等。其中,反射法更适于比表面积较小的块状物质的光学常数计算,在入射波长较小时,由于试样表面存在大量凹凸不平的空隙,表面不是光学光滑,故不服从 Fresnel 方程,并存在测量偏差^[2-5]。散射法能够保持粒子的自然状态,对于某一波长的光学常数需测量三个不相关方向的散射量,一般只能给出一个或者几个波长下的数据,很难得到光学常数的光谱分布^[6-8]。透射法也可使粒子保持自然状态,具有精度高、测量范围广、实验设备简单等的优点,可直接测量粒子在某一光谱范围内的透射率,但是其计算光学常数的反演模型较为复杂^[9-13]。

本文通过采集哈尔滨地区气溶胶粒子样本,观测其表面形态及粒径大小、分析样品组分,最后采用透射法测量气溶胶粒子的红外光谱透射率,并结合 Mie 理论和 K-K 关系式反演气溶胶粒子的等效光学常数。

1 反演模型

假定粒子匀质且各向同性,由 Lorenz - Mie 电磁理论知,当一束平面电磁波投射球形粒子上时,粒子的衰减因子 Q_{ext} 、散射因子 Q_{sca} 、吸收因子 Q_{abs} ,分别可以用下式表示^[14]。

$$Q_{\text{ext}} = \frac{2}{\chi^2} \text{Re} \left[\sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(a_n + b_n) \right] \quad (1)$$

$$Q_{\text{sca}} = \frac{2}{\chi^2} \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)(|a_n|^2 + |b_n|^2) \quad (2)$$

$$Q_{\text{abs}} = Q_{\text{ext}} - Q_{\text{sca}} \quad (3)$$

式中 Re ——复数实部;
 χ ——尺度参数, $\chi = \pi D/\lambda$;
 D ——粒径;
 λ ——入射电磁波的波长;
 a_n, b_n ——Mie 散射系数。

a_n 和 b_n 的表达式为。

$$a_n = \frac{\psi'_n(m\chi)\psi_n(\chi) - m\psi_n(m\chi)\psi'_n(\chi)}{\psi'_n(m\chi)\xi_n(\chi) - m\psi_n(m\chi)\xi'_n(\chi)} \quad (4)$$

$$b_n = \frac{m\psi'_n(m\chi)\psi_n(\chi) - \psi_n(m\chi)\psi'_n(\chi)}{m\psi'_n(m\chi)\xi_n(\chi) - \psi_n(m\chi)\xi'_n(\chi)}$$

其中 $m = n + ik$ 为微粒相对其周围介质的复折射率;
 $\xi_n = \psi_n + i\chi_n, \psi_n(\chi)$ 和 $\chi_n(\chi)$ 为 Ricatti - Bessel 函数。

对于粒子系,忽略多次散射的影响,并假设粒子系内各粒子的粒径为连续分布时,一维介质的光谱透射率可表示为

$$\gamma_\lambda = \exp(-\beta_\lambda \cdot L) \quad (5)$$

光谱衰减系数取^[15]

$$\beta_\lambda = \frac{\pi N_0}{4} \int_{D_{\text{min}}}^{D_{\text{max}}} D^2 Q_{\text{ext},\lambda} P(D) dD \quad (6)$$

式中 β ——粒子系的衰减系数;
 $P(D)$ ——粒子粒径分布函数;
 N_0 ——粒子系内粒子的总数密度。

若气溶胶粒子的尺度参数 χ 、粒径分布、粒子数密度等参量确定且已知,光学常数 $m = n + ik$ 直接与粒子系的透射率相关,由于 m 包括两个未知数,还需补充另外的条件。根据介质的光学色散理论,光学常数的实部与虚部存在一定的关系,该关系由 K - K (Kramers - Kronig) 关系式表示^[15]。

$$n(\lambda) = 1 + \frac{2\lambda^2}{\pi} P \int_0^\infty \frac{k(\lambda_0)}{\lambda_0(\lambda^2 - \lambda_0^2)} d\lambda_0 \quad (7)$$

式中 P ——Cauchy 主值积分。

以实验测量得到的光谱透射率作为反问题求解的已知测量值,将反演模型的目标函数定义为^[15]。

$$OF(\lambda) = \sum [\gamma_m(\lambda) - \gamma'(\lambda)]^2 \quad (8)$$

式中 $\gamma_m(\lambda)$ ——实际测量得到的光谱透射率;
 $\gamma'(\lambda)$ ——表观透射率。

即出射光谱辐射能量 $E_t(\lambda)$ 与透射黑体光谱辐射能量 $E_b(\lambda)$ 的比值^[9]。

$$\gamma'(\lambda) = \frac{E_t(\lambda)}{E_b(\lambda)} = \frac{2\pi \int_0^1 I_\lambda(\mu) \cdot \mu d\mu}{E_b(\lambda)} \quad (9)$$

给出任意假定的初值 $n(\lambda) = n_0$, 在满足各参数单值关系的取值范围内, 采用优化搜索算法, 搜索 $k(\lambda)$ 使式(8)中目标函数达到最小值; 然后将得到的 $k(\lambda)$ 值代入 K-K 关系式(7)中, 可得到新的随波长变化的 $n(\lambda)$ 值, 如此迭代直到相邻两次迭代的 $k(\lambda)$ 和 $n(\lambda)$ 分别满足下面关系式。

$$\frac{1}{M} \sqrt{\sum_{i=0}^M (k_i^j - k_i^{j-1})^2} \leq \delta \quad (10)$$

$$\frac{1}{M} \sqrt{\sum_{i=0}^M (n_i^j - n_i^{j-1})^2} \leq \delta \quad (11)$$

式中 M ——波段内按照等间距划分的波长区间的数目;

n_i^j ——第 i 个波长区间在第 j 次迭代中计算的折射指数;

k_i^j ——第 i 个波长区间在第 j 次迭代中计算的吸收指数;

δ ——迭代计算中判断是否收敛的标准(取 $\delta = 10^{-4}$)。

2 样本准备及实验

2.1 哈尔滨地区气溶胶粒子的收集

实验使用 Safelab 公司生产的 SF-800 八级颗粒物分级采样器, 分别于 2011 年 5 月 12 日 8:00 ~ 22:00 和 2011 年 6 月 1 日 8:00 ~ 22:00, 在哈尔滨工业大学一区校园内收集地面附近空气中的气溶胶粒子, 针对在同一地点、两种不同天气中收集到的气溶胶粒子展开粒子的光学常数实验研究。2011 年 5 月 12 日哈尔滨市为沙尘暴天气, 6 月 1 日为晴朗天气。

2.2 压片制备

实验以溴化钾为背景分散剂介质, 采用压片法制备红外光谱实验中的固体试样。

(1) 为获得透射性能较好的测量压片, 将待测粒子与纯 KBr 粉末按 5% 的粒子质量比例一起放入玛瑙研钵中充分研磨混合成粒径较小的粉末;

(2) 将研磨好的粉末进行干燥处理

(3) 取混合粉末 0.1 g 放入压片磨具, 在 10 t/cm^2 制成厚度约为 1 mm 的透明薄片。

(4) 取干燥后的纯 KBr 粉末 0.1 g, 在同样条件下制成 1 mm 的透明纯 KBr 薄片。

2.3 红外透射率的测量

(1) 首先将压制好的纯 KBr 薄片放在红外光谱仪内的卡座上进行测试, 并采集其红外光谱透射率, 将结果存入计算机内作为测量背景。

(2) 测量待测粒子与溴化钾粉末的混合物压片

的红外透射光谱, 将混合物压片放于卡座上, 经过控制软件的处理, 所测得曲线即为待测粒子的红外光谱透射率曲线。

(3) 实验重复 6 次, 取最佳实验测量结果讨论。

3 分析与讨论

3.1 模型验证

为检验本文模型的正确性, 采用煤灰粒子作为被测颗粒试样, 并且假定煤灰粒子系为均一粒子系, 粒径为 $2 \mu\text{m}$, 体积百分比为 $f_v = 5 \times 10^{-5}$ 。采用文献[16]中给出的 $0.6 \sim 13 \mu\text{m}$ 煤灰粒子的光学常数值作为“真实值”, 将公式(7)的计算结果作为“实验数据”, 代入反演模型进行计算, 将反演所得的光学常数与原始数据进行比较, 如图 1 所示。

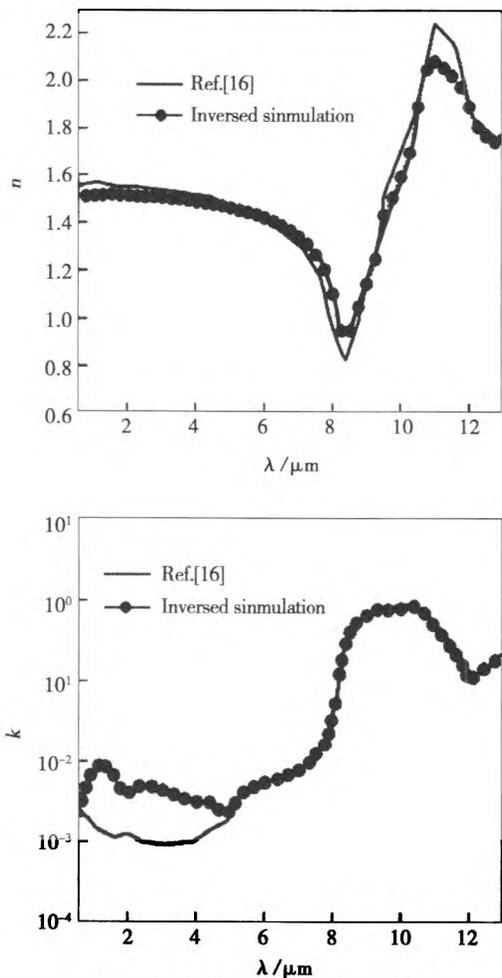


图 1 煤灰粒子的光学常数反演

模拟结果表明反演得到的煤灰粒子光学常数与原始数据基本一致。由于本文反演模型计算过程中的“实验数据”是精确的, 因此最终的反演误差仅来自于模型本身的计算误差。计算得到的煤灰粒子的光学常数实部与原始值吻合较好, 而虚部在短波处的误差比较大, 这是由于当粒径一定时, 波长越小, 尺度参数越大, 导致反演结果出现多值性, 从而使反

演值偏离原始值,因此,在实际测量计算中应保证气溶胶粒子的粒径足够小。总之,反演结果表明本文所用的粒子光学常数反演模型是可靠的。

3.2 哈尔滨地区气溶胶粒子元素分析和表面结构分析

采用场发射环境扫描电子显微镜 (QUATA 200F) 对干燥好的气溶胶粒子进行元素分析,得到气溶胶粒子的元素组成(其中,C、N、O 元素未被分析),如表 1 和表 2 所示。

表 1 和表 2 中,Wt% 表示元素的重量百分比,At% 表示原子百分比含量。并且从表中可以看出 Si、Al、Ca、Fe、Na、Rb、K 等元素含量较高,其他元素的含量较少。由于气溶胶粒子的采集地点相同,因此,不同时间所采集的气溶胶粒子的元素种类相同,只是元素含量略有所不同。

表 1 2011 年 5 月 12 日收集的气溶胶粒子元素分析

Element	Wt%	At%	Element	Wt%	At%
Na	2.11	3.10	K	4.15	3.58
Mg	1.57	2.18	Ca	11.54	9.72
Al	12.04	15.07	Ba	2.97	0.73
Rb	4.99	1.97	V	0.11	0.07
Si	41.99	50.50	Cr	0.34	0.22
Sr	2.22	0.85	Mn	0.41	0.25
P	1.76	1.92	Fe	7.16	4.33
S	2.63	2.77	Ni	0.50	0.29
Cl	1.42	1.35	Cu	0.69	0.37
Zn	1.41	0.73			

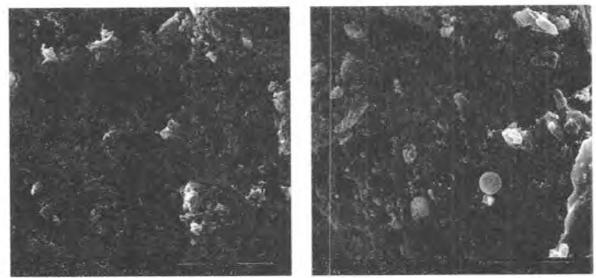
表 2 2011 年 6 月 1 日收集的气溶胶粒子的元素分析

Element	Wt%	At%	Element	Wt%	At%
Na	2.00	2.90	K	3.66	3.12
Mg	1.48	2.03	Ca	11.13	9.27
Al	13.43	16.62	Ba	2.65	0.64
Rb	3.49	1.36	V	0.41	0.27
Si	40.30	47.90	Cr	0.00	0.00
Sr	1.78	0.68	Mn	0.37	0.23
P	2.68	2.89	Fe	7.81	4.67
S	4.08	4.25	Ni	1.05	0.60
Cl	1.5	1.46	Cu	1.15	0.60
Zn	0.98	0.50			

采用 QUATA 200F 对两日所采集到的气溶胶粒子的表面结构进行观测,如图 2 所示。

3.3 光学常数的实验反演

将干燥后的气溶胶粒子进行研磨,根据前文所述的粒子压片制备方法,制备含有气溶胶粒子的 KBr 压片和纯 KBr 压片,然后采用傅立叶变换红外光谱分析仪获得 2011 年 5 月 12 日和 2011 年 6 月 1 日所收集到的气溶胶粒子的光谱透过率,如图 3 所示。



(a) (2011年05月12日) (b) (2011年06月01日)

图 2 气溶胶粒子表面结构图

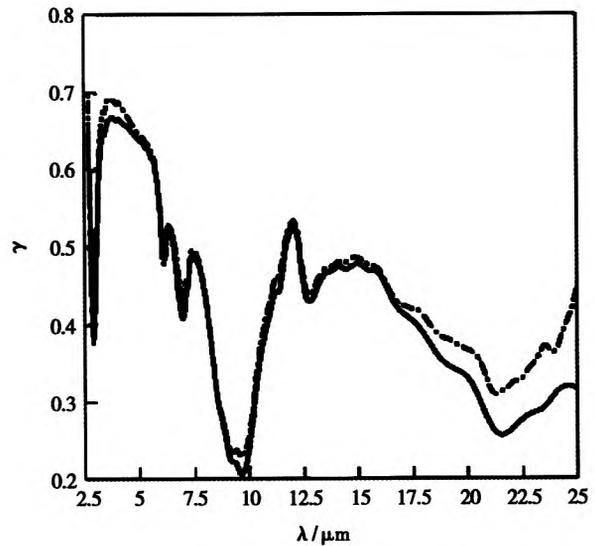


图 3 哈尔滨地区气溶胶粒子的光谱透射率

(实线为 2011 年 05 月 12 日收集的气溶胶粒子,虚线为 2011 年 06 月 01 日所收集到的气溶胶粒子)

将实验所测得的哈尔滨地区气溶胶的光谱透射率代入到粒子等效光学常数反演模型反演得到气溶胶粒子的光学常数,如图 4 所示。两日所采集的气溶胶粒子的等效光学常数变化规律基本相同。即所采集的哈尔滨地区气溶胶粒子的等效光学常数实部在 1.45 和 1.7 之间,而虚部在 0 和 0.3 之间。

4 结论

本文的反演模型通过实验测量粒子的红外光谱透过率,结合 Mie 理论和 K - K 关系式反演得到气溶胶粒子的等效光学常数,将反演结果与混合物有效介质理论计算值进行对比验证,并计算了典型气溶胶粒子和哈尔滨地区气溶胶的光学常数,得出的主要结论如下:

(1) 针对煤灰粒子的光学常数的反演表明本文所用反演模型是可靠的。

(2) 沙尘暴天气与晴朗天气所采集的气溶胶粒子的等效光学常数变化规律基本相同。

(3) 哈尔滨地区气溶胶粒子的等效光学常数实部在 1.45 和 1.7 之间,而虚部在 0 和 0.3 之间。

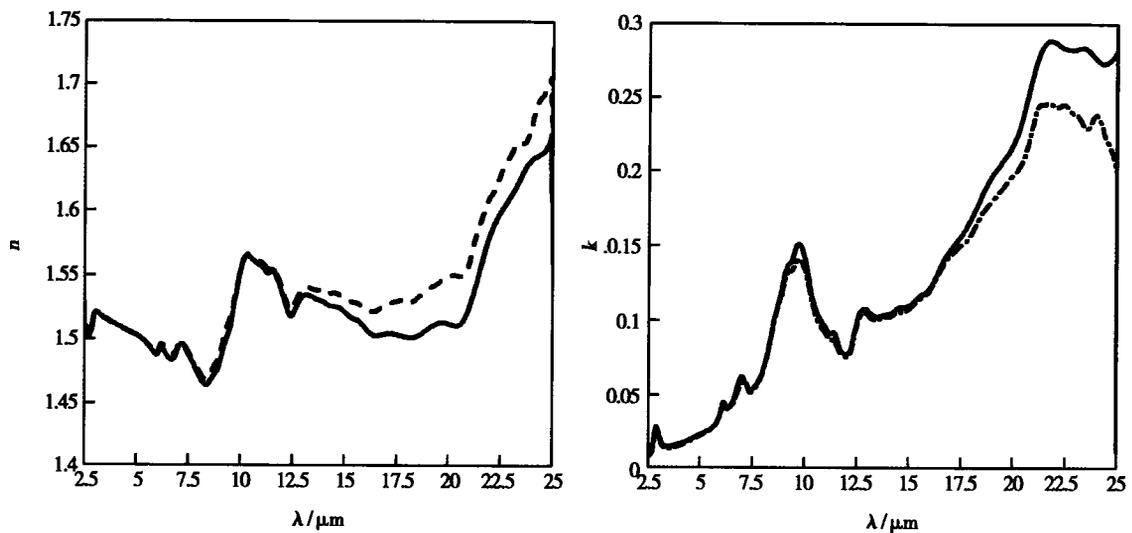


图4 哈尔滨地区气溶胶粒子的等效光学常数

(实线为2011年5月12日收集的气溶胶粒子,虚线为2011年6月1日所收集到的气溶胶粒子)

参考文献

[1]李学彬,黄印博,徐赤东,等.厦门地区气溶胶折射率的测量[J].光学精密工程,2008,16(10):1831-1835.

[2]V. P. Tomaselli, R. Rivera, D. C. Edewaald, K. D. Moller. Infrared Optical Constants of Black Powders Determined from Reflection Measurements [J]. Applied Optics, 1981, 20(22):3961-39.

[3]J. D. Felske, T. T. Charalampopoulos, H. S. Hura. Determination of the Refractive Indices of Soot Particles from the Reflectivities of Compressed Soot Pellets [J]. Combustion Science and Technology, 1984, 37(2):263-28.

[4]D. R. Huffman. The Application of Bulk Optical Constants to Small Particles [J]. Optical Effects Associated with Small Particles, Edited by P. A. Barber, P. K. Chang, World Science, 1988:279-29.

[5]B. J. Stagg, T. T. Charalampopoulos. Refractive Indices of Pyrolytic Graphite, Amorphous Carbon and Flame Soot in the Temperature Range 25°C to 600°C [J]. Combustion and Flame, 1993, 94(3):381-396.

[6]V. B. Vladimirov, G. Konstantin, S. Alexander, M. Valeri, A. L. Valery. Characterization of Spherical Particles Using High-order Neural Networks and Scanning Flow Cytometry [J]. J. of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2006, 102:62-72.

[7]R. P. Gupta, T. F. Wall. The Complex Refractive Index of Particles [J]. J. of Physics D: Applied Physics, 1981, 14(2):

95-98.

[8]W. W. Szymanski, A. Nagy, A. Czitrovsky, P. Jani. A New Method for the Simultaneous Measurement of Aerosol Particle Size, Complex Refractive Index and Particle Density [J]. Measurement Science and Technology, 2002, 13(3):303-307.

[9]齐宏. 弥散颗粒辐射反问题的理论与实验研究 [D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2008.

[10]S. G. Jernings, R. G. Pinnick, S. B. Gillespie. Relation between Absorption Coefficient and Imaginary Index of Atmospheric Aerosol Constituents. Applied Optics [J]. 1979, 18(9):1368-1371.

[11]李健云,刘朝晖,周英彪,等. 求解微粒吸收指数的改进方法 [J]. 工程热物理论. 1996, (17)1:116-120.

[12]冯明春,高闽光,等. 傅里叶变换红外光谱对水溶性气溶胶复折射率的测量分析方法研究 [J]. 光学学报, 2012, 32(4).

[13]魏秀丽,高闽光,刘建国,等. 傅立叶转换红外光谱对大气气溶胶水溶性离子化学成分的分析方法 [J]. 环境化学, 2009, 28(4):602-603.

[14]C. F. Bohren, D. R. Huffman. Absorption and Scattering of Light by Small Particles [J]. New York: Wiley, 2004.

[15]谈和平,夏新林,刘林华,等. 红外辐射特性与传输的数值计算:计算热辐射学 [M]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学出版社, 2006.

[16]S. A. Self. Optical Properties of Fly Ash [J]. DOE/PC/79903-T16, Quarterly Report, 1992.

(上接第339页)

参考文献

[1]国家发展和改革委员会能源研究所. 中国大型公共建筑节能管理政策研究 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2007.

[2]江忆. 我国建筑耗能状况及有效的节能途径 [J]. 暖通空调, 2005, 35(5):30-40.

[3]清华大学建筑节能研究中心. 中国建筑节能年度发展研究报告 2007 [M]. 北京:中国建筑工业出版社, 2007.

[4]孙成宝,金哲. 现代节电技术与节电工程 [M]. 北京:中国水利水电出版社, 2005.

[5]卓里欣. 中央空调系统循环水腐蚀分析与水处理对策 [J]. 能源工程, 2001(5):18-20.

[6]张玮. 水输送系数:水系统的重要评价指标 [J]. 暖通空调, 2004, 34(9):68-70.

[7]林守雄,谢榕. 中央空调冷却水系统的安全、经济型检测与监控 [J]. 能源工程, 2004(1):65-66.