

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

冯明春 高闽光 徐 亮 魏秀丽 程巳阳 童晶晶 李相贤 金 岭 李 胜 焦 洋

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 当前大气气溶胶的成分比较复杂,其水溶性离子成分影响着大气质量,并且对人类健康不利。因此,对水溶性离子成分进行快速可靠的检测是环境科学领域中的一项重要研究工作。以 SO_4^{2-} 为例,研究采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术,对水溶性气溶胶离子的消光系数进行测量,并通过理论分析计算得到其复折射率 N 的过程。通过测量大气气溶胶水溶性 SO_4^{2-} 离子的质量消光截面 k 和消光系数 α ,再根据消光系数 α 来计算复折射率 N 的虚部 n_i ,使用 KK(Kramers-Kronig)关系,来计算复折射率 N 的实部 n_r ,并对实验结果进行了分析和讨论。

关键词 大气光学;傅里叶变换红外光谱;气溶胶;复折射率;测量方法

中图分类号 O433.4 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201232.0401002

Measurement and Analysis Method of the Complex Refractive Index on Water-Soluble Aerosol by FTIR

Feng Mingchun Gao Minguang Xu Liang Wei Xiuli Cheng Siyang
Tong Jingjing Li Xiangxian Jin Ling Li Sheng Jiao Yang

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Studies indicate that current composition of atmospheric aerosol is complex, and its water-soluble ions affect air quality. The ions can produce significant negative effect on the human health. Therefore, rapid and reliable detection of water-soluble ion is an important research work in environmental science. Take SO_4^{2-} ion as an example, the extinction coefficient of water-soluble aerosol is measured by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) technology, and the complex refractive index N is also calculated through theoretical analysis. By measuring the mass extinction cross section k and extinction coefficient α of the atmospheric aerosol water-soluble ion, the imaginary part n_i of the complex refractive index N is calculated according to the extinction coefficient α and the real part n_r of the complex refractive index N is also calculated by using the KK (Kramers-Kronig) relationship. The experimental results are also analyzed and discussed.

Key words atmospheric optics; Fourier transform infrared spectroscopy; aerosol; complex refractive index; measurement method

OCIS codes 010.1110; 010.1030; 070.4790

1 引 言

大气气溶胶是指悬浮在大气中的固体或液体小颗粒,其直径范围在 $0.001 \sim 100 \mu\text{m}$ 之间,在大气环境、空气污染等方面有重要影响,受到了广泛和深

入的研究^[1~4]。当前,随着全球工业化进程的不断加快,大气环境的污染日益严重,现已成为人们极为关注的一个课题。大气气溶胶是大气物理化学过程中的一个重要因素,大气科学的很多领域都与气溶

收稿日期: 2011-10-23; 收到修改稿日期: 2011-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(40905011)和中国科学院安徽光学精密机械研究所所长基金(Y03AG11143)资助课题。

作者简介: 冯明春(1980—),男,硕士研究生,主要从事生物气溶胶红外光谱方面的研究。E-mail: mcfeng@aiofm.ac.cn

导师简介: 高闽光(1962—),男,博士,研究员,博士生导师,主要从事大气成分探测及光谱分析等方面的研究。

E-mail: mggao@aiofm.ac.cn

胶有关,大气气溶胶对气候变化有重要的直接和间接影响,通过气溶胶粒子吸收和散射太阳辐射,可直接改变地气系统的能量收支,大气气溶胶粒子作为云凝结核可改变云的光学特性、分布和生命期,间接影响着气候。复折射率 $N = n_r + in_i$ 是大气气溶胶粒子的重要物理参数。复折射率实部 n_r 主要与光散射有关,而复折射率虚部 n_i 主要与光吸收有关,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^[5]。

光学技术是气溶胶遥感和测量的重要方法,激光雷达是研究气溶胶的有力工具^[6]。李学彬等^[7]综合利用能见度仪、微脉冲激光雷达和光学粒子计数器对大气气溶胶消光特性和折射率进行测量,通过分析消光系数、消光后向散射比、粒子谱分布和折射率之间的关系,结合已知的消光系数和消光后向散射比,反演出大气气溶胶的折射率。李放等^[8]利用消光谱反演气溶胶复折射率,应用消光差法来反演复折射率指数,该方法反演比较稳定,有利于实际应用。国外有用激光雷达、太阳光度计来研究气溶胶的复折射率的报道^[9],分析了气溶胶的光学厚度和复折射率。

以上方法的研究不仅要受到物理参数如粒径分布支配,而且无法对不同成分的气溶胶进行针对性探测,因此,一方面无法解释气溶胶污染的来源,另一方面无法实现某些特定的有害气溶胶如生物气溶胶的预警。傅里叶变换红外光谱(FTIR)能够解释生物气溶胶污染的来源并实现有害生物气溶胶的预警。

魏秀丽等^[10]使用 FTIR 光谱仪,测量和分析了大气气溶胶的 SO_4^{2-} 、 NH_4^+ 和 NO_3^- 成分和粒径的关系。本文采用 FTIR 技术,根据测量的 SO_4^{2-} 透射率吸收谱,计算其复折射率的虚部(消光系数),使用 KK (Kramers-Kronig)关系,得出复折射率的实部,采用文献^[11,12]的分析方法,分析了大气气溶胶水溶性 SO_4^{2-} 的复折射率。

2 基本原理

2.1 消光截面的计算

质量消光截面是指单位质量离子的消光截面,它是反映离子消光性能的一个重要参数。根据朗伯-比尔定律,在任一波数 ν 处,被测物质对红外光的消光服从以下公式:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-k(\nu)\rho L], \quad (1)$$

式中 $I(\nu)$ 为离子消光后的光强, $I_0(\nu)$ 为输入光强,

k 为单位质量离子的消光截面, ρ 为被测物质的密度, L 为总的消光光程。

令

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp[-k(\nu)\rho L], \quad (2)$$

则(1)式简化为

$$I(\nu) = I_0(\nu) T(\nu), \quad (3)$$

式中 T 为测量光程内离子的透射率, I_0 是输入光强, I 是离子消光后的光强。

2.2 复折射率的计算

根据复折射率的虚部 n_i 计算公式

$$n_i(\nu) = \frac{\lambda \ln(1/T)}{4\pi L} = \frac{\alpha(\nu)}{4\pi\nu}, \quad (4)$$

即

$$\alpha(\nu) = 4\pi\nu n_i(\nu), \quad (5)$$

式中 λ 为波长,消光系数 $\alpha(\nu) = \frac{\ln(1/T)}{L} = k(\nu)\rho$,

离子的等效光程为

$$L = \frac{C \times L'}{\rho}, \quad (6)$$

式中路径长 L' 为滴入锗片上的溶液体积除以锗片面积,由于溶液浓度 C 和密度 ρ 都已知,可以求出等效厚度 L ,然后把 L 代入(4)式,根据透射率 $T(\nu)$ 以及波长 λ ,就可以算出复折射率的虚部 n_i 。

再根据 KK 关系^[13],复折射率的实部

$$n_r(E) = 1 + \frac{2}{\pi} P \int_0^{\infty} \frac{E' n_i(E')}{(E')^2 - E^2} dE', \quad (7)$$

式中 E 为光子能量, P 为柯西主值 $E' = hc\nu'$, h 为普朗克常数, c 为光速, ν' 为波数。把(4)式代入(7)式,再通过积分,可以计算出复折射率的实部 n_r 。

3 实验方法

3.1 样品的准备

采用溶液铸膜方法制备样品。将 47.4 mg Na_2SO_4 (密度 $\rho = 2.68 \text{ g/mL}$) 溶解在 50 mL 的蒸馏水中,配成 50 mL 的溶液, Na_2SO_4 溶液浓度 $C = 0.948 \text{ mg/mL}$,然后将溶液滴在锗晶片(直径为 3 cm)上,使溶剂挥发掉就可以得到薄膜。使溶剂挥发的方法很多,如自然挥发、加热挥发等,本文采用的是自然挥发。在锗晶片上成膜后可以直接测定,不必再取下薄膜。锗晶体的长波透光限与温度、厚度、纯度密切相关,很纯的锗的长波透光范围可到微波区。具体操作如下:在锗晶片上分别滴入 Na_2SO_4 溶液 6 次,6 次的溶液量分别为 0.61, 0.85,

1.09, 1.33, 1.48, 1.91 mL。根据每次滴入的溶液量, 可以计算出锗晶片上 Na_2SO_4 的质量, 进一步可以推导出 SO_4^{2-} 的质量, 如表 1 所示。

表 1 Na_2SO_4 和 SO_4^{2-} 的质量

Table 1 Mass of Na_2SO_4 and SO_4^{2-}

Solution of Na_2SO_4 /mL	Mass of Na_2SO_4 /mg	Mass of SO_4^{2-} /mg
0.61	0.578	0.391
0.85	0.806	0.545
1.09	1.03	0.698
1.33	1.26	0.852
1.48	1.40	0.948
1.91	1.81	1.22

3.2 实验仪器

采用 TENSOR27 傅里叶变换红外光谱仪, 使用高灵敏度快速响应的液氮制冷 MCT 探测器, 分辨率为 4 cm^{-1} , 光阑为 1 mm , 探测波段为 $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$, 扫描次数为 32 次。

4 结果分析和讨论

4.1 质量消光截面的测量

图 1 为背景的透射率谱和 SO_4^{2-} 的透射率谱, 彩图见电子版, 其中线 1 代表背景的透射率谱, 线 2~7 分别代表上述不同质量膜情况下的透射率谱。

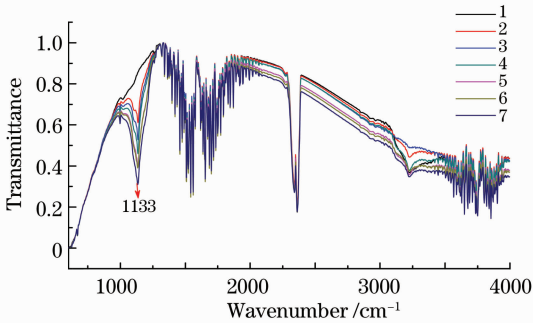


图 1 SO_4^{2-} 在 $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波段测量的单光谱

Fig. 1 Measured single spectrum of SO_4^{2-} from 700 to 4000 cm^{-1}

根据朗伯-比尔定律计算 SO_4^{2-} 的质量消光截面, SO_4^{2-} 的吸收峰位置在波数 1133 cm^{-1} 处, 分别计算了在吸收峰位置处 6 次测量所对应的质量消光截面 $k(\nu)$ 。根据(4)式和(7)式, 分别计算了在吸收峰位置处 6 次测量所对应的复折射率的虚部 n_i 和实部 n_r , 结果如表 2 所示。

表 2 SO_4^{2-} 的复折射率

Table 2 Complex refractive index of SO_4^{2-}

Mass of SO_4^{2-} /mg	$k / (\text{m}^2/\text{g})$	n_i	n_r
0.391	0.403	0.758	1.05
0.545	0.414	0.779	1.07
0.698	0.418	0.787	1.09
0.852	0.424	0.798	1.11
0.948	0.395	0.742	1.11
1.22	0.396	0.745	1.14

从表中可以看出, SO_4^{2-} 在波数 1133 cm^{-1} 处的质量消光截面约为 $0.408\text{ m}^2/\text{g}$ 。 SO_4^{2-} 在吸收峰位置处的 n_i 平均值为 0.768, n_r 平均值为 1.10。同时给出了 SO_4^{2-} 在整个测量波段的质量消光截面和复折射率, 如图 2 和图 3 所示。

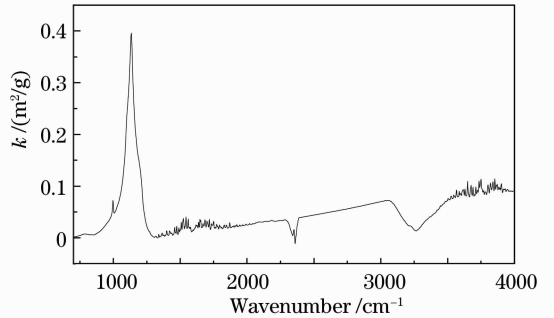


图 2 SO_4^{2-} 在 $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波段的质量消光截面

Fig. 2 Mass extinction cross section of SO_4^{2-} from 700 to 4000 cm^{-1}

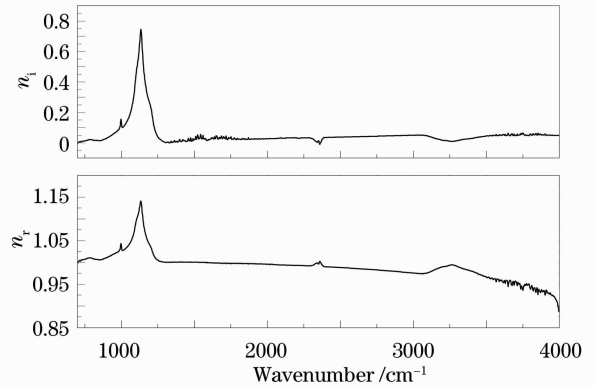


图 3 SO_4^{2-} 在 $700\sim 4000\text{ cm}^{-1}$ 波段的复折射率

Fig. 3 Complex refractive index of SO_4^{2-} from 700 to 4000 cm^{-1}

4.2 讨论

通过上面的分析和计算, 可知复折射率 (n_r 和 n_i) 可由光谱的透射率分析得到, 并且与波长有关。从图 2 可以看出, SO_4^{2-} 的质量消光截面最大值在 1133 cm^{-1} 处, 同样从图 3 可以看出, SO_4^{2-} 的复折射率最大值也在 1133 cm^{-1} 处, 这是因为 SO_4^{2-} 特征吸

收峰在 1133 cm^{-1} 处。这与文献[14]所报道的基本吻合。在计算复折射率 N 时,首先通过吸收系数来求得复折射率的虚部 n_i ,然后使用 KK 关系,计算复折射率的实部 n_r 。 n_i 和 n_r 有不同的计算方法,这里使用 KK 关系是合理的^[15]。实际上,大气气溶胶是由不同化学成分组成的,计算过程中没有考虑化学成分的影响,主要是因为测量的是同一种化学成分。复折射率与粒子的尺度、形状有密切的关系。复折射率随波长变化很大,同时复折射率也随粒径变化,在计算过程中没有考虑离子的粒径,主要是因为离子粒径小,可以忽略粒径的影响,但在实际大气气溶胶中,情况要比这复杂得多。在测量透射率吸收谱的过程中没有考虑光的散射,由于离子对入射光的散射使散射光没能到达探测器,导致测量的透射率吸收谱强度降低,使得计算的 n_i 变大。因此,如果要考虑离子的形状和大小以及散射光对复折射率的影响,在计算离子复折射率时,需要进一步修正。

5 结 论

利用 FTIR 技术分析了 SO_4^{2-} 的质量消光截面和复折射率, SO_4^{2-} 在吸收峰 1133 cm^{-1} 处,质量消光截面为 $0.408\text{ m}^2/\text{g}$,虚部 n_i 平均值为 0.768,实部 n_r 平均值为 1.10。此方法也可以用于分析其他大气气溶胶水溶性离子以及某些生物气溶胶的水溶性成分的质量消光截面和复折射率。结果表明。通过红外光谱方法可以有效获取气溶胶的特征光学参数。该方法为实现对大气气溶胶和生物气溶胶的红外光谱法预警和遥感提供了特征数据支持。

参 考 文 献

- Li Xuebin, Xu Qingshan, Wei Heli *et al.*. Study on relationship between extinction coefficient and mass concentration[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1655~1658
李学彬, 徐青山, 魏合理等. 气溶胶消光系数与质量浓度的相关性研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(9): 1655~1658
- Dong Yunsheng, Liu Wenqing, Liu Jianguo *et al.*. Lidar study of the aerosol characteristic in Beijing during traffic controlled[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(2): 292~296
董云升, 刘文清, 刘建国等. 北京城区限行期间气溶胶特征激光雷达观测研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(2): 292~296
- Chi Ruli, Wu Decheng, Liu Bo *et al.*. Dual-wavelength Mie lidar

- observations of tropospheric aerosols [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(6): 1468~1472
迟如利, 吴德成, 刘 博等. 双波长米散射激光雷达探测对流层气溶胶消光特性[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(6): 1468~1472
- M. Segal-Rosenheimer, Y. Dubowski, R. Linker. Extraction of optical constants from mid-IR spectra of small aerosol particles [J]. *J. Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2009, **110**(6-7): 415~426
- G. Yamamoto, M. Tanaka. Increase of global albedo due to air pollution [J]. *J. Atmospheric Sciences*, 1972, **29**(8): 1405~1412
- Sun Jingqun. *Atmosphere Detection by Laser* [M]. Beijing: Science Press, 1986
孙景群. *激光大气探测* [M]. 北京: 科学出版社, 1986
- Li Xuebin, Hu Shunxing, Xu Qingshan *et al.*. Characteristics measurement of extinction and refractive index of aerosol particles [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2007, **19**(2): 207~210
李学彬, 胡顺星, 徐青山等. 大气气溶胶消光特性和折射率的测量[J]. *强激光与粒子束*, 2007, **19**(2): 207~210
- Li Fang, Lu Daren. A new method of retrieving complex refractive index of atmospheric aerosols from the spectral extinction and its application[J]. *Remote Sensing Technology and Application*, 1995, **10**(2): 1~8
李 放, 吕达仁. 利用消光谱反演气溶胶复折射率的一种新方法及其应用[J]. *遥感技术与应用*, 1995, **10**(2): 1~8
- Tamio Takamura, Yasuhiro Sasano, Tadahiro Hayasaka. Tropospheric aerosol optical properties derived from lidar, sun photometer, and optical particle counter measurements [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(30): 7132~7140
- Wei Xiuli, Gao Minguang, Liu Jianguo *et al.*. Chemical composition analysis method of atmospheric aerosol water-soluble ions by FTIR [J]. *Environmental Chemistry*, 2009, **28**(4): 602~603
魏秀丽, 高闽光, 刘建国等. 傅里叶变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
- P. S. Tuminello, E. T. Arakawa, B. N. Khare *et al.*. Optical properties of Bacillus subtilis spores from 0.2 to 2.5 μm [J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(13): 2818~2824
- A. Soldera, E. Monterrat. Mid-infrared optical properties of a polymer film: comparison between classical molecular simulations, spectrometry, and ellipsometry techniques [J]. *Polymer*, 2002, **43**(22): 6027~6035
- F. Stern. *Elementary Theory of the Optical Properties of Solids*. In F. Seitz, D. Turnbull eds. *Solid State Physics Vol. 15* [M]. New York: Academic Press, 1963. 299~408
- Judith A. Hopey, Kirk A. Fuller, Venkataraman Krishnaswamy *et al.*. Fourier transform infrared spectroscopy of size segregated aerosol deposits on foil substrates [J]. *Appl. Opt.*, 2008, **47**(13): 2266~2274
- C. L. Nagendra, G. K. M. Thutupalli. Determination of optical properties of absorbing materials: a generalized scheme [J]. *Appl. Opt.*, 1983, **22**(4): 587~591

栏目编辑: 李文洁