

Chernin 型多通池用于气溶胶消光系数的测量研究

张启磊¹ 徐学哲² 赵卫雄² 崔执凤¹ 张为俊²

¹安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241000

²中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 本文将 Chernin 型多通池用于气溶胶消光系数的测量研究, 在 38.4 m 吸收光程上可实现的探测灵敏度为 18 Mm^{-1} (5 s 积分时间, 30 次平均)。结合标准气溶胶发生系统, 通过对粒径为 250 nm 不同浓度单分散硫酸铵气溶胶消光系数的测量, 得到在 300、532、600 nm 波长处的消光截面分别为 1.410×10^{-9} 、 3.727×10^{-10} 、 $2.948 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$, 对实验结果进行误差分析表明该多通池系统可以用于气溶胶光学特性的定量研究。

关键词 光谱学; 气溶胶; Chernin 池

中图分类号 O433.5+1 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0930001

Measurement of Aerosol Optical Properties Using a Chernin Multipass Cell

Zhang Qilei¹ Xu Xuezhe² Zhao Weixiong² Cui Zhifeng¹ Zhang Weijun²

¹School of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241000, China

²Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract Using the Chernin multipass cell for measurement of aerosol extinction coefficient is reported. Within 38.4 m absorption optical path can realize detection sensitivity to 18 Mm^{-1} (5 s integrating time, and 30 times average). Combining a laboratory aerosol generation system, the extinction coefficients of 250 nm diameter monodispersed ammonium sulfate aerosol are measured under different particle concentrations. Three cross sections of 1.410×10^{-9} , 3.727×10^{-10} , $2.948 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ for ammonium sulfate aerosols at 300, 532, 532 nm is obtained, respectively. Error analysis carried out on the experimental results shows that this system can be used in the quantitative study of aerosol optical properties.

Key words spectroscopy; aerosol; Chernin cell

OCIS codes 300.1030; 300.6540; 010.1030

1 引言

气溶胶是指空气动力学直径在 3 nm ~ 100 μm 悬浮于空气中的液体或固体微粒。气溶胶的来源、尺度、浓度以及化学组分的时空多变性, 导致气溶胶光学特性的时空差异。虽然气溶胶颗粒在大气中只占很少比例, 但是其对空气质量、能见度和大气辐射平衡等均能产生重要影响。近年来随着我国经济快速发展, 灰霾天气(细粒子污染事件)日益增多, 对大气能见度及大气环境产生重要影响, 因此, 开展气溶胶消光特性的测量研究具有重要意义。

气溶胶消光系数的测量方法有腔衰荡吸收光谱技术(CRDS)^[1-2]、腔增强吸收光谱技术(CEAS)^[3]和消光池

收稿日期: 2015-04-20; 收到修改稿日期: 2015-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(41330424)、公益性行业(气象)科研专项(GYHY201406039)、安徽省杰出青年科学基金(1508085J03)

作者简介: 张启磊(1988—), 男, 硕士研究生, 主要从事光谱分析方面的研究。E-mail: zhangqilei08@126.com

导师简介: 张为俊(1962—), 男, 博士, 研究员, 主要从事环境痕量污染物检测方法、光化学二次污染物形成过程及形成机理等方面的研究。E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn(通信联系人)

(OES)。CRDS是利用脉冲激光通过测量透过谐振腔光强的衰荡时间来获得腔内介质的消光系数,2002年,Thompson等^[4]研制了铜蒸气激光器为光源的CRDS装置,利用该装置在510 nm和578 nm波长处连续测量了当地火灾事件中大气消光系数的变化情况。2007年,Riziq等^[5]用腔衰荡光谱技术测量了(NH₄)₂SO₄和NaCl等气溶胶在532 nm处的消光截面,系统最小探测极限为0.38 Mm⁻¹。2011年,复旦大学Li等^[6]利用腔衰荡技术对实验室发生的聚苯乙烯(PSL)气溶胶进行了研究,得到了聚苯乙烯在532 nm处的复折射率为1.597+0.00i,系统探测极限达到0.61 Mm⁻¹,并就上海实际大气消光系数展开了实时测量。

腔增强吸收光谱技术是通过测量透过谐振腔的光强获得样品消光系数。2007年,Thalman等^[7]利用LED作为光源得到了443 nm和477 nm波长处PSL的消光系数,结果和米氏散射理论结果相一致。2012年,董美丽等^[8]利用腔增强吸收光谱技术对单分散硫酸铵气溶胶进行了研究,实验获得了在532 nm波长处粒径为600 nm的硫酸铵的消光截面为1.12×10⁻⁸ cm²,系统探测极限为0.18 Mm⁻¹。凌六一等^[9]利用基于LED为光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术,在20 s采样时间内系统对NO₂的探测灵敏度达到了0.25×10⁻⁹。

2013年,中国科学院安徽光学精密机械研究所Zhao等^[10]基于LED为光源,利用非相干宽带腔增强光谱技术(IBBCEAS)在445~480 nm波段内测量了实验室发生的PSL气溶胶和硫酸铵气溶胶消光系数,其探测灵敏度达到0.1 Mm⁻¹。

腔衰荡和腔增强技术都可以获得很高的探测极限,然而只能在单波长或很窄波段内获得样品的消光系数,要想获得在很宽波段内的气溶胶消光特性可以利用消光吸收多通池。2005年,Schnaiter等^[11]利用长程消光池对烟尘气溶胶和生物质燃烧气溶胶作了研究,在10 m和7 m的光程下,探测极限分别为20 Mm⁻¹和40 Mm⁻¹。2005年,Virkkula等^[12]利用光学消光池(OES)实现了467、530、660 nm处气溶胶消光系数,不过其光程只有330.2 cm。2007年,Mogili等^[13]利用紫外-可见光谱结合吸收池测量矿尘的消光系数,该系统光程仅有66.5 cm,因此只能测量很高浓度的样品气溶胶。2012年,Chartier等^[14]利用氙灯结合White^[15]型多通池在19.51 m光程内对PSL的消光系数进行了测量研究,其平均探测极限为32.5 Mm⁻¹。White型多通池需要3块反射镜,这种多通池优点是可以实现具有较大发散角光束的多次反射,缺点是体积过大,腔镜利用率低,像差严重,稳定性差等,而Chernin型多通池则很好地克服了White型多通池的缺点。2013年,程跃等^[16]利用Chernin型对烟雾箱内痕量气体成分浓度进行了测量研究,结果表明该系统在24 m吸收光程内对NO₂的探测极限可达到20.0×10⁻⁹。

本文利用Chernin^[17]型多通池对单分散硫酸铵气溶胶消光系数进行了测量研究。Chernin型多通池采用5块相同曲率半径的凹面反射镜,能够有效的利用腔镜面积,最大限度减小了多通池体积,有效克服多通池的像差^[18-19]和稳定性等问题,且调节方便,可以根据实验需要随时改变有效光程,通过对NO₂的测量验证了该系统的稳定性和可靠性,在基长为1.2 m,光程为38.4 m内探测极限达到18 Mm⁻¹。

2 实验原理

根据Lambert-Beer定律,强度为 $I_0(\lambda)$ 的光,经过厚度为 L 的气溶胶样品消光系数 $\alpha_{\text{ext}} = \frac{1}{L} \ln \left(\frac{I_0}{I} \right)$,单位为cm⁻¹, I 为透射气溶胶后的光强,消光系数包含散射和吸收两部分,即 $\alpha_{\text{ext}} = \alpha_{\text{abs}} + \alpha_{\text{scat}}$,在波长 λ 处气溶胶的消光可写成^[20]

$$\alpha_{\text{scat,abs}} = \int \sigma_{\text{scat,abs}} [m(\lambda), D_p, \lambda] N(\ln D_p) d \ln D_p = \int \frac{\pi}{4} D_p^2 Q_{\text{scat,abs}}(m, \chi) N(\ln D_p) d \ln D_p, \quad (1)$$

式中尺度参数 $\chi = \pi D_p / \lambda$, $N(\ln D_p)$ 为粒径分布,粒径为 D_p 的粒子在波长 λ 处的消光截面 $\sigma_{\text{scat,abs}} = \frac{\pi}{4} D_p^2 Q_{\text{scat,abs}}(m, \chi)$, $m(\lambda)$ 是气溶胶在波长 λ 处的复折射率,效率因子 Q 为气溶胶复折射率、尺度参数 χ 以及粒子的形状的复合函数。对均相球形粒子而言, Q 可通过米氏理论计算得到。

3 实验装置

Chernin型多通池光路图如图1所示,该多通池由5块材料和曲率半径均相同的凹面反射镜组成,场镜 F_1 尺寸为35 mm×30 mm,场镜 F_2 尺寸为25 mm×5 mm,物镜 O_1 、 O_2 、 O_3 半径均为15 mm,可在场镜 F_2 上形成任意行

偶数列光斑。场镜 F_1 和 F_2 上的“ \times ”分别代表物镜 O_1 、 O_2 、 O_3 的曲率中心 O'_1 、 O'_2 、 O'_3 ，光斑行间距为 l_r ，列间距为 l_c 。“0”表示为入射光，首先调节入射光在物镜 O_3 的中心，再调节物镜 O_3 使反射光在副场镜 F_1 上形成光斑“1”，调节副场镜 F_1 使光斑在物镜 O_2 中心，调节物镜 O_2 使光斑在主场镜 F_2 上合适位置，形成光斑“2”，调节主场镜 F_2 使光斑在物镜 O_1 中心，调节物镜 O_1 使光斑“3”在光斑“1”的正下方并与光斑“2”在同一水平线上，此时场镜 F_1 、 F_2 位置、物镜 O_1 、 O_2 水平方向和物镜 O_3 垂直方向已确定。继续增加行和列只需调节物镜 O_1 、 O_2 垂直方向和物镜 O_3 水平方向即可。

实验装置如图2所示，实验选用 Newport 公司的氙灯作为光源，氙灯发出的光，经过2块焦距分别为75 cm 和50 cm 透镜组耦合入射到吸收池内，为了减小光在透镜中传播时紫外波段的光损失，实验室中所用的透镜材料均为 JGS1。石英管的尺寸为118 cm，内径为52 mm，外径为58 mm。光谱仪为 Ocean Optics 公司的 Maya 2000 Pro 光谱仪，在常温下工作时，分辨率为0.2 nm。它采用对称的交叉式 Czerny-Turner 装置，采用2048 pixel 的线性 CCD 阵列，波长范围为240~690 nm，相对孔径为 $F/4$ ，焦距 F 为101.6 mm。靠近物镜的一端由一个量程为15 L/min 的隔膜真空泵提供动力，将样品从池中抽出。抽速有转子流量计控制，实验前经过校准流速定为1.8 L/min。

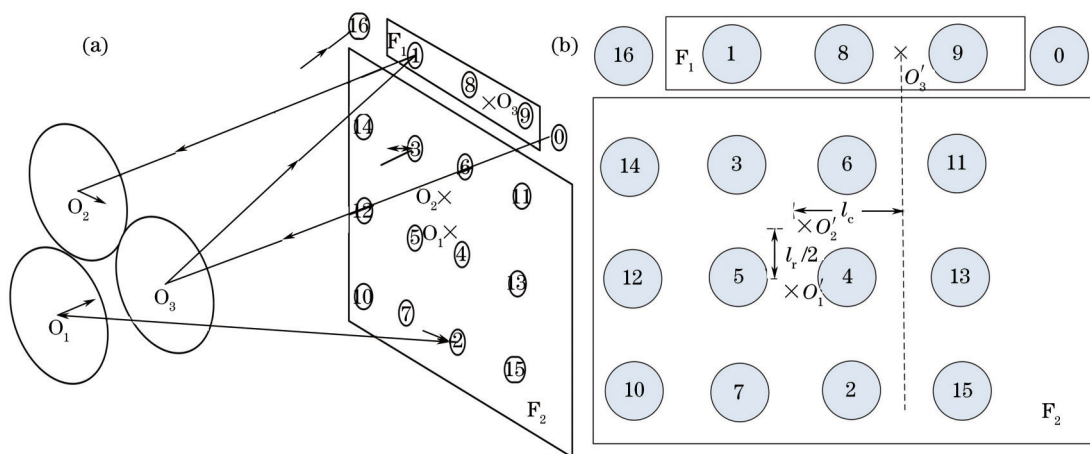


图1 Chernin型多通池(a)光路图和(b)光斑分布

Fig.1 (a) Light path diagram of Chernin multipass cell and (b) light distribution

实验室研究气溶胶光学特性时，标准气溶胶粒子由 TSI3076 雾化器发生，经过 TSI3062 扩散干器干燥，TSI3077 电荷中和器中和后，得到电荷平衡的多分散气溶胶粒子。然后再经过 DMA3080 静电气溶胶分级器进行粒径选择，获得单分散气溶胶样品。单分散气溶胶粒子经过吸收池之后分2路，一路接凝聚核粒子计数器，CPC(TSI3776)计数，另一路接隔膜泵后排出室外。

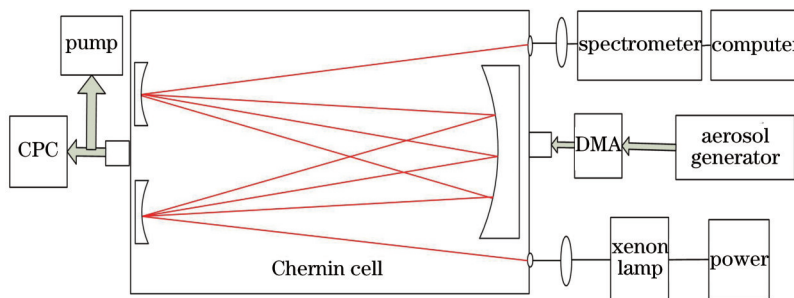


图2 气溶胶实验装置流程图

Fig.2 Aerosol flow chart of experimental apparatus

4 实验结果与分析

4.1 Chernin 型多通池性能测试

为了验证吸收系统的稳定性和准确性，本文对痕量气体 NO_2 浓度进行了测量，图3为340~380 nm 波长范围内 Chernin 型多通池对 NO_2 的测量结果，积分时间为5 s，平均30次。其中图3(a)为实验室测量得到的 NO_2 和 HONO

在 340~380 nm 波长范围的吸收光谱及拟合光谱,用空白光谱 I_0 除以吸收光谱 I ,通过对数变换得到光学厚度,然后再与 NO_2 和 HONO 的参考吸收截面^[21]进行最小二乘拟合,可反演出 NO_2 和 HONO 的浓度分别为 581.18 nmol/mol 和 3.80 nmol/mol。图 3(b)是剩余光谱,通常采用剩余光谱的标准偏差作为系统的测量噪声^[22]。系统的检测极限是采用实验光谱和拟合光谱的剩余光谱^[23-24]来评估,对剩余光谱进行统计分析可得剩余光谱的标准偏差为 $1.80 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (18 Mm^{-1})。

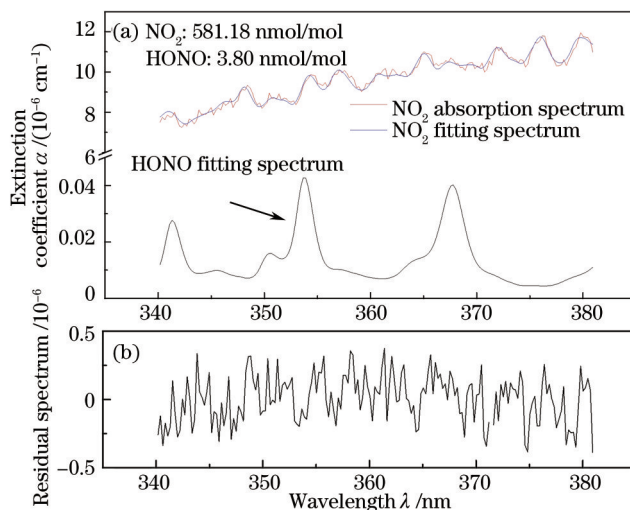


图 3 NO_2 浓度反演结果。(a) 吸收光谱和拟合光谱;(b) 剩余光谱

Fig.3 NO_2 concentration retrieval. (a) Absorption spectrum and fitting curves; (b) residual spectrum

与此同时,用 NO_x 分析仪(Thermo 42i)在同样条件下对实验样气进行测量,测量结果和实验结果对比如图 4 所示,将实验测定的浓度为横坐标, NO_x 分析仪测得的结果为纵坐标,通过拟合得到二者的相关度如图 4 所示,由图可知两者结果相关性很好($R^2=0.998, y=1.014x+0.381$),进一步验证了该系统的稳定性和准确性。

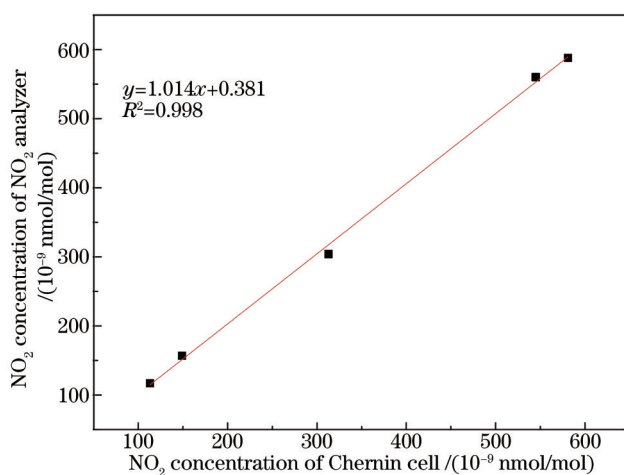


图 4 不同浓度的 Chernin 池反演结果与 NO_x 分析仪测量结果比较

Fig.4 Different concentrations of Chernin cell inversion results compared with NO_x analyzer

4.2 单分散硫酸铵气溶胶消光测量

实验室配制 5 g/L 硫酸铵溶液,经标准气溶胶发生系统后产生多分散硫酸铵气溶胶。调节 DMA(鞘流流速设为 5 L/min)电压筛选粒径为 250 nm 的单分散硫酸铵,通过调节发生器出口处气流,改变进入 DMA 的气溶胶粒子数,由式 $\alpha_{\text{ext}} = \sigma \times N$ 可知,通过测量不同浓度的单分散硫酸铵气溶胶的消光系数可得到消光截面。实验结果如图 5 所示,以浓度为横坐标,消光系数为纵坐标,斜率表示消光截面,线性拟合得到 300、532、600 nm 3 个波长处的消光截面分别为 1.410×10^{-9} 、 3.727×10^{-10} 、 $2.948 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$ 。

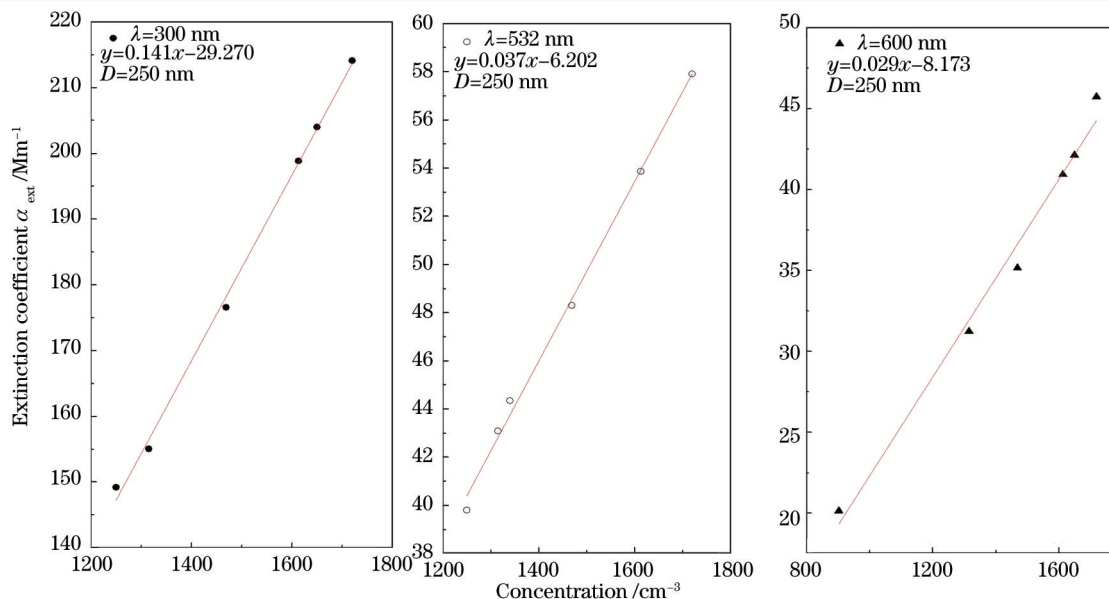


图5 硫酸铵消光系数测量结果

Fig.5 Ammonium sulfate extinction coefficient measurement results

同时,利用文献报道的复折射率,通过米氏散射理论 $\sigma_{\text{scat, abs}} = \frac{\pi}{4} D_p^2 Q_{\text{scat, abs}}(m, X)$ 计算消光截面与实验测量值进行比较。Li等^[6]报道了在波长 532 nm 处硫酸铵的复折射率为 $m = 1.518 + i0.002$,由米氏散射理论计算得到粒径为 250 nm 硫酸铵的消光截面 $\sigma_{532} = 3.802 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$,对于 300 nm 波长处的复折射率目前尚无报道,本文选用文献[25]报道的波长为 355 nm 复折射率 $m = 1.553 + i0.002$ 计算得到粒径为 250 nm 硫酸铵消光截面 $\sigma_{300} = 1.676 \times 10^{-9} \text{ cm}^2$ 。实验误差主要来源于 DMA 的粒径选择偏差和 CPC 计算效率,文献[10]对 CPC 计数效率进行了测量,结果表明 TSI3776 计数效率比 TSI3775 高约 2.7%。实验过程中由于空压机间断性工作导致气压不稳,在 150 s 采样时间内气溶胶粒子数波动约 7%,532 nm 波长处测量结果与理论值比较误差约为 2%,300 nm 误差较大约为 16%,原因是光谱在 300 nm 处的光强较弱,约为 532 nm 处光强的 1/3,受光谱漂移等影响更大,实验结果在误差允许范围内。

5 结 论

将 Chernin 型多通池用于气溶胶消光截面的测量。通过对痕量气体浓度的探测,验证的该系统的稳定性和可靠性。利用该系统对实验室发生的硫酸铵气溶胶的研究,实验得到 250 nm 单分散硫酸铵气溶胶在波长 300、532、600 nm 处的消光截面分别为 1.410×10^{-9} 、 3.727×10^{-10} 、 $2.948 \times 10^{-10} \text{ cm}^2$,表明该系统不仅可用于痕量气体探测,而且适用于气溶胶光学特性方面的研究。在 38.4 m 光程内探测极限为 18 Mm^{-1} 。实验误差主要来源于 DMA 的粒径选择偏差和 CPC 计算效率,以及长时间测量粒子数波动较大且光谱存在漂移。后期工作将致力于优化系统,进一步增加光程来提高系统的探测极限。

参 考 文 献

- 1 Scherer J J, Paul J B, O'Keefe A, *et al.*. Cavity ring down laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams[J]. *Chem Rev*, 1997, 97(1): 25-52.
- 2 Berden G, Peeters R, Meijer G. Cavity ring-down spectroscopy: Experimental schemes and applications[J]. *Int Rev Phys Chem*, 2000, 19(4): 565-607.
- 3 Engeln R, Berden G, Peeters R, *et al.*. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. *Rev Sci Instrum*, 1998, 69(11): 3763-3769.
- 4 Thompson J E, Smith B W, Winefordner J D. Monitoring atmospheric particulate matter through cavity ring-down spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2002, 74(9): 1962-1967.
- 5 A Abo Riziq, C Erlick, E Dinar, *et al.*. Optical properties of absorbing and non-absorbing aerosols retrieved by cavity ring down

- (CRD) spectroscopy[J]. *Atmos Chem Phys*, 2007, 7: 1523–1536.
- 6 Li L, Chen J, Chen H, *et al.*. Monitoring optical properties of aerosols with cavity ring-down spectroscopy[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2011, 42(4): 277–284.
- 7 Thalman R, Volkamer R. Inherent calibration of a blue LED-CE-DOAS instrument to measure iodine oxide, glyoxal, methyl glyoxal, nitrogen dioxide, water vapour and aerosol extinction in open cavity mode[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(6): 1797–1814.
- 8 Dong Meili, Zhao Weixiong, Cheng Yue, *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for trace gases detection and aerosol extinction measurement[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(6): 060702.
董美丽, 赵卫雄, 程跃, 等. 宽带腔增强吸收光谱技术应用于痕量气体探测及气溶胶消光系数测量[J]. *物理学报*, 2012, 61(6): 060702.
- 9 Ling Liuyi, Xie Pinhua, Qin Min, *et al.*. Open-path incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of atmospheric NO₂[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(1): 0130002.
凌六一, 谢品华, 秦敏, 等. 开放光路非相干宽带腔增强吸收光谱技术测量大气 NO₂[J]. *光学学报*, 2013, 33(1): 0130002.
- 10 Zhao Weixiong, Dong Meili, Chen Weidong, *et al.*. Wavelength-resolved optical extinction measurements of aerosols using broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy over the spectral range of 445–480 nm[J]. *Atmos Chem*, 2013, 85(4): 2260–2268.
- 11 M Schnaiter, O Schmid, A Petzold, *et al.*. Measurement of wavelength-resolved light absorption by aerosols utilizing a UV-VIS extinction cell[J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(3): 249–260.
- 12 Virkkula A, Ahlquist N C, Covert D S, *et al.*. A three-wavelength optical extinction cell for measuring aerosol light extinction and its application to determining light absorption coefficient[J]. *Aerosol Sci Tech*, 2005, 39: 52–67.
- 13 Mogili P K, Yang K H, Young M A, *et al.*. Environmental aerosol chamber studies of extinction spectra of mineral dust aerosol components: Broadband IR-UV extinction spectra[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112: D21204.
- 14 R T Chartier, M E Greenslade. Initial investigation of the wavelength dependence of optical properties measured with a new multipass aerosol extinction differential optical absorption spectrometer (AE-DOAS)[J]. *Atmos Meas Tech*, 2012, 5: 709–721.
- 15 J U White. Long optical paths of large aperture[J]. *J Opt Soc Am.*, 1942, 32(5): 285–288.
- 16 Cheng Yue, Zhao Weixiong, Hu Chang, *et al.*. Experimental study of the photochemical reaction in the smog chamber using a Chernin multipass cell[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(8): 0830001.
程跃, 赵卫雄, 胡长进, 等. Chernin型多通池用于烟雾箱光化学反应过程的实验研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(8): 0830001.
- 17 Chernin Semen. Development of optical multipass matrix systems[J]. *Journal of Modern Optics*, 2001, 48(4): 619–632.
- 18 Reesor T R. The astigmatism of a multiple path absorption cell[J]. *J Opt Soc Am*, 1951, 41(12): 1059–1060.
- 19 Olson W B. Minimization of volume and astigmatism in white cells for use with circular sources and apertures[J]. *Appl Opt*, 1984, 23(10): 1580–1585.
- 20 Pettersson A, Lovejoy E R, Brock C A, *et al.*. Measurement of aerosol optical extinction at with pulsed cavity ring down spectroscopy[J]. *J Aerosol Sci*, 2004, 35(8): 995–1011.
- 21 A Bongartz, J Kames, U Schurath, *et al.*. Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using two different techniques[J]. *J Atmos Chem*, 1994, 18(2): 149–169.
- 22 Wu Tao, Zhao Weixiong, Li Jinsong, *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on LED[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(11): 2469–2472.
吴涛, 赵卫雄, 李劲松, 等. 基于LED的非相干宽带腔增强吸收光谱技术[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(11): 2469–2472.
- 23 T Gherman, D S Venables, S Vaughan, *et al.*. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: Application to HONO and NO₂[J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(3): 890–895.
- 24 T Wu, W Zhao, W Chen, *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode[J]. *Appl Phys B*, 2009, 94(1): 85–94.
- 25 Trainic M, Abo Riziq A, Lavi A, *et al.*. The optical, physical and chemical properties of the products of glyoxal uptake on ammonium sulfate seed aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 2011, 11(18): 9697–9707.

栏目编辑: 史敏