

大气颗粒物近前向光散射特性研究

吴金雷^{1,2} 张金碧^{1,2} 张莉^{1,2} 丁蕾¹ 郑海洋¹ 王颖萍¹ 方黎¹

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031

²中国科学院大学, 北京 100049

摘要 为了考察大气颗粒物近前向光散射特性及其在粉尘质量浓度测量中的应用,建立了大气颗粒物近前向散射光测量实验装置,通过单分散和多分散颗粒物样本的实验测量和基于米散射理论的颗粒物光散射计算,得到颗粒物近前向散射光强度与粒径及分布宽度的关系,结果表明该装置可用于测量环境大气气溶胶质量浓度。通过已知参数的单分散气溶胶样品测量,借助米散射理论计算,可以获得较为准确的响应度数值,并估计测量实际大气颗粒物的误差范围。采用亚利桑那超细标准粉尘进行质量浓度定标,测量城区自然环境颗粒物的粉尘质量浓度,需要约2.5倍的修正。

关键词 散射; 近前向光散射; 米散射; 响应度; 质量浓度

中图分类号 O436.2 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0529001

Near Forward Light Scattering Characteristics of Airborne Particles

Wu Jinlei^{1,2} Zhang Jinbi^{1,2} Zhang Li^{1,2} Ding Lei¹

Zheng Haiyang¹ Wang Yingping¹ Fang Li¹

¹Laboratory of Environmental Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

²University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract A near forward light scattering experimental apparatus is designed to investigate the light scattering properties of airborne particles and its applications in measurement of dust mass concentration. By experimental measurement and the Mie scattering theory for both monodisperse and polydisperse particulate matter samples, the relationships between near forward light scattering intensity and particle diameter, size distribution are obtained. The results demonstrate that the experimental apparatus can be used to measure the aerosol mass concentration of airborne particles in ambient air. More accurate responsivity can be obtained through experimental measurement and the Mie scattering theory for known monodisperse aerosol samples, and it is possible to estimate the error range in measurement of ambient air particles. If calibrated with the ultrafine Arizona road dust, the mass concentration readings of urban aerosols should be corrected by multiplying a factor of 2.5.

Key words scattering; near forward scattering; Mie scattering; responsivity; mass concentration

OCIS codes 290.2558; 010.1290; 290.4020; 290.5820

1 引 言

大气颗粒物与空气质量、能见度以及人体健康等密切相关,例如频发的雾霾,不仅使能见度降低,影响人们的日常活动,且空气中悬浮颗粒物易进入人体呼吸系统,从而引发各种疾病^[1]。了解大气颗粒物的状态信息,如数量、质量浓度及尺寸分布等,对地球环境、大气物理化学过程及人类健康保护等方面的研究具有重要

收稿日期: 2015-11-04; **收到修改稿日期:** 2015-12-22

基金项目: 国家自然科学基金(41275132)

作者简介: 吴金雷(1988—),女,硕士研究生,主要从事大气颗粒物光散射特性等方面的研究。

E-mail: xntcwujinlei@163.com

导师简介: 方黎(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事激光光谱、质谱及其在环境污染痕量检测中的应用等方面的研究。E-mail: FANGLI@aiofm.ac.cn(通信联系人)

意义。

大气颗粒物的化学组分、浓度、尺寸、形状及内部结构等决定其光学性质,测量颗粒物光散射可以获取大气颗粒物的状态信息^[2-7]。大气颗粒物状态信息的获取方法有很多,基于颗粒物光散射特性的测量是主要方法之一。光散射法通常具有快速、高灵敏度以及可单颗粒测量等特点,已广泛应用于颗粒物测量仪器,例如,利用光学粒子计数器(Grimm 1.108 和 1.109)测量大气颗粒物的光学粒径和浓度分布^[8],使用空气动力学粒度谱仪(TSI APS 3321)测量空气动力学粒径和浓度分布^[9],采用粉尘浓度测量仪(TSI Model 8520 DustTrak)测量粉尘的质量浓度^[10]。

颗粒物的光散射较为复杂,不仅由尺寸、折射率及形状等自身性质决定,还与照射光波长、功率及散射角度等测量条件密切相关。颗粒物光散射按照散射角度可分为前向、侧向和后向散射测量,其散射特性决定了所获取的信息。前向散射光通常强于侧向和后向散射,有利于获得较高的灵敏度,在颗粒物尺寸和质量浓度测量仪器中得到广泛应用,如实时粉尘监测仪(CEL-712)可以在很宽的质量浓度范围内对粉尘实施监测^[11];前向散射光谱仪探测器(FSSP)可以在线测量云、雾中液滴以及其他大气气溶胶的尺寸大小分布^[12]。也有较多关于前向散射特性的理论研究,如 Hodkinson 等^[13]用米散射理论分析了前向散射测量颗粒物粒径的准确性。由于实际测量环境中的气溶胶与用于仪器校准的气溶胶的折射率、尺寸分布等物理特性不同,测量结果会产生一定的误差,一般需要采用米散射理论计算修正。Jaenicke 等^[14]采用数值模拟分析了 FSSP-100 使用单色光源照射时折射率对粒径分布测量的影响,测量城区煤烟气溶胶时,粒径小于 $1\ \mu\text{m}$ 和大于 $10\ \mu\text{m}$ 的粒子数浓度小于实际浓度,约为实际浓度值的 10%。该误差可以通过已知物理参数的气溶胶对粒径进行修正。Kim 等^[15]基于米散射分别计算了乡村型气溶胶、城区型气溶胶和海洋型气溶胶在 6 种相对湿度条件下对应不同折射率时 FSSP 的响应函数,结果表明如果采用生产商提供的粒径标定数据,这些实际测量的粒径都明显偏低。

光散射适合测量单一种类的气溶胶,如水滴、粉尘等,因为不同种类颗粒物的折射率差异会造成较大的误差;如果采用多粒子测量方式,还需要知晓粒径的分布,因为不同粒径颗粒的散射强度不同。

进行实际环境大气颗粒物光散射计算时,通常只考虑几类物质。如城区大气颗粒物主要由水溶性物质、类尘土物质及煤烟组成,这些颗粒物对应的不同波长的折射率值以及粒径分布可通过查阅文献获取。针对局部环境大气测量,如测量道路上的扬尘时,颗粒物主要为类尘土物质,可用类尘土物质的折射率进行近似计算。

本文研究颗粒物近前向光散射特性,主要考察用多粒子探测方式测量颗粒物质量浓度时,粒径分布所造成的差异及相应的修正系数。在自行研制的颗粒物近前向散射光测量实验装置上,实验研究了单分散和多分散气溶胶样本的前向散射强度,并在理论上分析了该实验装置用于测量以粉尘为主的大气颗粒物质量浓度时的修正方法。

2 近前向散射测量实验原理与方法

2.1 实验装置原理

测量颗粒物近前向散射光强的实验装置原理如图 1 所示,与 Casella Measurement 公司的粉尘监测仪 CEL-712 结构类似^[11]。实验装置采用波长为 635 nm 的二极管激光器,入射激光束经透镜和光阑整形、聚焦,在颗粒物光散射腔内形成约 $2.5\ \text{mm} \times 3.5\ \text{mm}$ 的椭圆光斑,腔内作用长度约为 15 mm。颗粒物光散射腔两端开放,大气颗粒物随空气自然流动进入腔内。颗粒物的近前向散射光由平凸透镜 lens 1 收集并聚焦,散射光收集透镜对腔中心的接收角度为 $8.2^\circ \sim 16.3^\circ$ 。透镜中央区域设置消光器,吸收直接入射的激光。透镜 lens 2 将颗粒物的散射光聚焦到硅光电二极管上,转换为电压信号。这个电压信号经放大后由示波器或电压表测量,反映了激光作用路径上所有颗粒物的近前向散射光强度。

装置采用多粒子测量方式,具有开放路径、结构简单及测量区域较大的特点。假设含有单一物质成分的颗粒物数密度分布不变(如具有一定几何标准偏差的对数正态分布),若已知颗粒物(如水滴、粉尘等)的折射率和密度,则可以测量其数量和质量浓度。当数密度分布在有限范围内变化时,可通过米散射理论估算其测量偏差,加以修正。

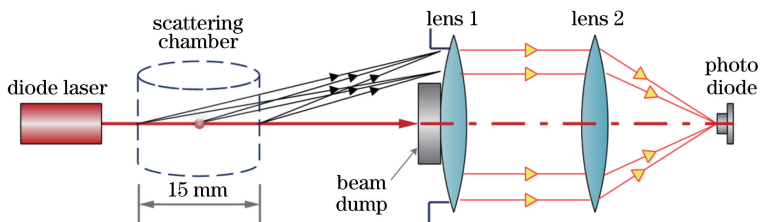


图 1 近前向散射装置光学原理图

Fig. 1 Optical diagram of near-forward scattering experimental setup

2.2 实验方法

实验主要测量单分散和多分散气溶胶样本的前向散射强度,图 2 为测量单分散气溶胶样本的装置图。选取实验室比较容易获得的样品油酸和邻苯二甲酸二辛酯(DOP),由美国 TSI 公司生产的振动孔气溶胶粒子发生器产生不同粒径的单分散测试粒子。为了获得单分散气溶胶的粒子数浓度,先通过空气动力学粒度谱仪(APS 3321, TSI 公司,美国)对单分散测试气溶胶进行采样,单次采样时间为 20 s,每一粒径采集两组数据,再通过近前向实验装置进行测量,并将探测到的信号输入到数字示波器进行存储与分析,数字示波器存储深度为 100 kS,单屏采集时间为 2 s,每一样本存储 20 组数据。

测量多分散气溶胶的前向散射强度时,同样选用油酸为测量对象,实验样品由 495 mL 异丙醇和 5 mL 油酸配比而成,并由实验室自行研制的喷雾型多分散气溶胶发生器产生粒径分布近似一致且浓度可调节的多分散气溶胶样本。

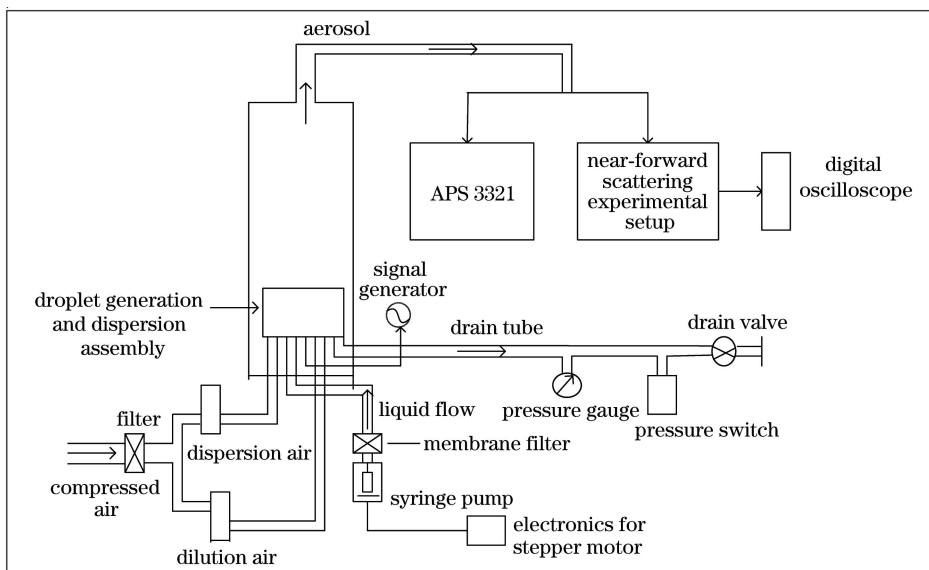


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

由于 APS 3321 测量的是空气动力学粒径,因此在计算多分散油酸的粒径分布和质量浓度时,需将空气动力学粒径 D_a 转换为几何粒径 D_p ,对于球形颗粒,在接近大气压条件下,有

$$D_p = D_a \sqrt{\frac{\rho_0}{\rho_p}}, \quad (1)$$

式中 $\rho_0 = 1 \text{ g/cm}^3$, ρ_p 为颗粒物样品的密度。

3 颗粒物光散射计算方法

3.1 颗粒物微分散射截面与积分散射截面

颗粒物的散射光强度可基于米散射理论进行计算。对于单个球形粒子,散射光斯托克斯参数与入射光斯托克斯参数的对应关系,可由 Mueller 矩阵 \mathbf{S} 表示为^[16]

$$\begin{bmatrix} I_s \\ Q_s \\ U_s \\ V_s \end{bmatrix} = \frac{1}{k^2 r^2} \begin{bmatrix} S_{11} & S_{12} & 0 & 0 \\ S_{12} & S_{11} & 0 & 0 \\ 0 & 0 & S_{33} & S_{34} \\ 0 & 0 & -S_{34} & S_{33} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{bmatrix}, \quad (2)$$

式中 I, Q, U, V 为斯托克斯参数, 下标 s 和 i 分别表示散射光辐射和入射光辐射。波数 $k = 2\pi/\lambda$, λ 为入射光波长, r 为粒子中心与观测点的距离。

根据定义, 微分散射截面为

$$\frac{dC_{sca}}{d\Omega} = \frac{I_s r^2}{I_i}. \quad (3)$$

当入射光为非偏振光时, $I_s = S_{11} I_i$, 则

$$\frac{dC_{sca}}{d\Omega} = \frac{S_{11}}{k^2} = \frac{(|S_1|^2 + |S_2|^2)}{2k^2}, \quad (4)$$

式中 $S_1(\alpha, m, \theta)$ 和 $S_2(\alpha, m, \theta)$ 分别为垂直和平行于散射平面的米散射振幅函数, 与粒子折射率 m 、粒子尺寸参数 $\alpha = \pi D_p/\lambda$ 和散射角 θ 有关, D_p 为粒子直径。

在散射光测量装置中, 总是收集一定立体角范围内的散射光, 需要将微分散射截面对极角 θ 和方位角 ϕ 进行积分, 获取实际探测器对应的积分散射截面。

对于图 1 所示的实验装置, 收集散射光关于激光入射方向轴对称, 接收立体角中方位角的范围为 2π 。由于球形粒子的微分散射截面在单色非偏振光照射时与方位角无关, 实验装置对应的立体角内的散射截面仅通过对极角 θ 积分即可获得^[17]:

$$C_{sca} = \frac{\pi}{k^2} \int_{\theta_1}^{\theta_2} (|S_1|^2 + |S_2|^2) \sin \theta d\theta, \quad (5)$$

式中探测角度 $\theta_1 = 8.2^\circ, \theta_2 = 16.3^\circ$ (对应散射腔中心位置)。

探测器接收到的散射强度为入射光功率密度与积分散射截面的乘积, 即

$$P(D_p, \lambda, m) = I_i C_{sca}. \quad (6)$$

当颗粒物的折射率已知时, 则可计算球形粒子在该探测角度范围内的散射强度。

3.2 单粒径与多分散颗粒物散射

对于环境大气颗粒物而言, 粒子之间的间距都数倍于粒子半径, 可以认为粒子之间的散射满足独立散射条件, 即粒子间的散射不相干。其次, 粒子的散射满足单次散射条件, 即忽略粒子多次散射产生的影响。因此, 多个粒径一致的粒子的散射强度可以简单地用单粒子散射强度乘以粒子数量获得^[18]。

颗粒物的散射光与粒子尺寸密切相关, 使得多分散颗粒物的散射光计算更加复杂。环境大气颗粒物的尺寸大小不一, 但通常有着某种数量分布规律, 可以通过米散射理论进行计算。在图 1 所示的实验装置中, 对于一定分布的颗粒群(假设为球形颗粒), 当受单位光强度的单色非偏振平面波照射时, 由光电二极管探测到的散射光强 R 可表示为^[19]

$$R = C_N \int_0^\infty F_N(D_p) P(D_p, \lambda, m) dD_p, \quad (7)$$

式中 C_N 为粒子数浓度, $F_N(D_p)$ 为粒子数分布的概率密度函数, 对于自然环境大气颗粒物, 可视为对数正态分布, 表示为

$$F_N(\lg D_p) = \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{(\lg D_p - \lg D_{cm})^2}{2\sigma^2} \right], \quad (8)$$

式中 σ 为标准差, D_{cm} 为粒子数中值直径。

环境中颗粒物的质量浓度是评价空气质量的标准之一, 通常基于称重法确定。图 1 所示的散射光实验装置可用于颗粒物质量浓度的测量, 其原理是基于颗粒物的散射强度与质量浓度之间的关系。当粒子数浓度 C_N 已知时, 多分散气溶胶的质量浓度 C_M 为

$$C_M = C_N \rho_p \int_0^{\infty} F_N(D_p) \frac{\pi}{6} D_p^3 dD_p \quad (9)$$

结合(7)、(9)式得

$$R = C_M \frac{\int_0^{\infty} F_N(D_p) P(D_p, \lambda, m) dD_p}{\int_0^{\infty} F_N(D_p) \rho_p \frac{\pi}{6} D_p^3 dD_p} \quad (10)$$

当颗粒物的粒子数分布 $F_N(D_p)$ 恒定不变时,多分散气溶胶的散射强度 R 与质量浓度 C_M 呈比例关系。

3.3 质量浓度响应度

颗粒物质量浓度测量仪器一般采用美国亚利桑那路尘(ARD)进行校准,由于散射光信号与颗粒物的密度、折射率、粒径分布有关,因此,当测试气溶胶与校准气溶胶的物理特性不同时,需要对仪器响应度进行校准。实验装置的仪器响应度为^[20]

$$T = k_0 R = k_0 C_M \frac{\int_0^{\infty} F_N(D_p) P(D_p, \lambda, m) dD_p}{\int_0^{\infty} F_N(D_p) \rho_p \frac{\pi}{6} D_p^3 dD_p}, \quad (11)$$

式中 T 为实验测量电压值,单位为 mV, R 为散射强度理论值,为任意单位, k_0 为将散射强度 R 转换为输出电压 T 的转换率,可通过实验得到。当仪器的校准不变时,转换系数 k_0 不变。假设实验装置采用亚利桑那 A1 超细粉尘(ISO 12103-1)进行校准,则在测量其他粒径分布的粉尘时,相同质量浓度的气溶胶对应的输出电压不同,其实质为对应的散射强度不同。因此,可以定义相同质量浓度测试气溶胶和校准气溶胶的散射强度的比值为相对响应度 R_e , 计算公式为

$$R_e = \frac{R_t}{R_c}, \quad (12)$$

式中 R_t 为测试气溶胶的散射强度, R_c 为 A1 校准气溶胶的散射强度。为简化计算,将质量浓度设为 1 mg/m^3 , 即对应单位质量浓度的响应度。A1 粉尘的主要物质为 SiO_2 , 密度为 2.65 g/cm^3 , 折射率近似为 $1.54 + 0i$ 。将 A1 粉尘的尺寸参数和物理参数代入(10)式,运用 Matlab 计算米散射系数的程序^[21], 得到散射强度 R_c 。同样,可以计算与 A1 粉尘相同质量浓度下不同粒径分布的测试粉尘的散射强度 R_t 。获得相对响应度 R_e 后,将测量值乘以相对响应度的倒数,可以获得准确的测试气溶胶的质量浓度值,即

$$C_{\text{real}} = \frac{1}{R_e} C_{\text{measured}} \quad (13)$$

因此,通过计算已知物理参数下测试气溶胶对应的相对响应度,可获得修正后的质量浓度标定关系。

当测试气溶胶为单分散颗粒物时,则(7)式可简化为

$$R = C_N P(D_p, \lambda, m) \quad (14)$$

粒子数浓度 C_N 可通过 APS 3321 测定,由于计算的散射强度 R 为任意单位,因此,需乘以一个系数将 R 转换为输出电压 T (单位为 mV), 平均转换系数 k_0 定义为^[22]

$$k_0 = \frac{1}{n} \sum_j T_j / R_j, \quad (15)$$

式中 T_j 为第 j 个测试粒径对应的输出电压, R_j 为第 j 个测试粒径对应的散射强度。

3.4 颗粒物散射光计算所用物理参数

计算所采用的亚利桑那 A1 超细粉尘(多分散)的粒径与数量分布如表 1 所示^[23]。粒子数密度由质量浓度换算得到(按照主要成分 SiO_2 的密度为 2.65 g/cm^3 计算)。

表 1 A1 标准测试粉尘颗粒分布
Table 1 Size distribution of A1 standard test dust

Particle size $D_p / \mu\text{m}$	Particle number percentage / %
1	57
2	23.7
3	9.8
4	5
5	3
7	1.3
10	0.2

用于光散射实验及质量浓度计算的油酸等实验样品的物理性质如表 2 所示。

表 2 气溶胶的物理性质
Table 2 Physical properties of aerosols

Material	Density $\rho_p / (\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	Refractive index m
Arizona road dust	2.65	$1.54+0i$
Oleic acid	0.89	$1.458+0i$
DOP	0.986	$1.485+0i$

4 实验结果与分析

4.1 单粒径散射截面

图 3 所示为折射率 $m = 1.54 + 0i$, 粒径 $D_p = 2 \mu\text{m}$ 的单个球形粒子受波长 $\lambda = 635 \text{ nm}$ 的单色光照射时, 基于(4)式由米散射系数的 Matlab 程序^[21]计算得到的不同极角处的微分散射截面(单位立体角的散射截面), 其中散射强度用对数坐标表示。

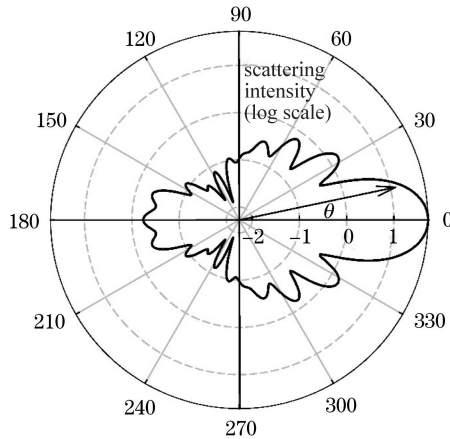


图 3 折射率 $m = 1.54 + 0i$, 粒径 $D_p = 2 \mu\text{m}$ 的单个球形粒子受波长 $\lambda = 635 \text{ nm}$ 的单色光源照射时不同极角处对应的微分散射截面(极角范围为 $0^\circ \sim 180^\circ$, 计算点间隔 $\Delta\theta = 1^\circ$)

Fig. 3 Differential scattering cross section as function of scattering angle for single spherical particle of $D_p = 2 \mu\text{m}$ and $m = 1.54 + 0i$ scattered by monochromatic light of $\lambda = 635 \text{ nm}$ (the scattering angle is $0^\circ \sim 180^\circ$, and $\Delta\theta = 1^\circ$)

从图 3 可明显看出, 不同散射角度对应的散射截面有很大不同, 30° 以内的近前向散射光强比侧向散射大数个量级(这个差异随颗粒物直径的增大而增加)。因此, 利用近前向散射光测量颗粒物时具有较高的灵敏度。

对应图 1 实验装置的散射光收集范围, 对于不同直径的粒子, 按(5)式对接收立体角进行积分计算, 可得到积分散射截面。以折射率 $m = 1.54 + 0i$ 的粒子为例, 积分散射截面的计算结果如图 4 所示。

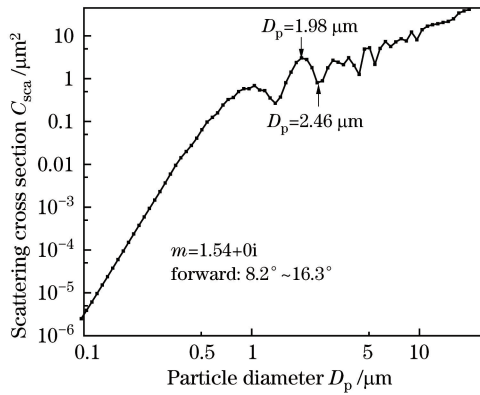


图 4 折射率 $m = 1.54 + 0i$ 的单个球形粒子受单色非偏振光照射时在前向 $8.2^\circ \sim 16.3^\circ$ 立体角内的积分散射截面与粒径的对应关系

Fig. 4 Integral scattering cross section at forward $8.2^\circ \sim 16.3^\circ$ solid angle of single spherical particle with refractive index $m = 1.54 + 0i$ as function of particle diameter

由计算结果可知,当颗粒物直径远小于照射波长时,前向散射强度与颗粒直径呈单调递增关系,与粒子直径的 6 次方成正比,米散射可近似等效于瑞利散射;随着粒径增大,散射强度与粒径的关系不再是单调递增的,而是出现振荡,如粒径为 $1.98 \mu\text{m}$ 时的散射强度约为粒径为 $2.46 \mu\text{m}$ 时的 3.9 倍。这种振荡关系,与颗粒物自身的性质(如折射率)相关,会使基于散射光的颗粒物粒子数或质量浓度的测量产生误差。

4.2 单位质量浓度的响应度

由单一粒径粉尘构成的气溶胶,当质量浓度一定时,在图 1 所示的收集光角度条件下,不同的粒径有不同的响应度,计算结果如图 5 所示。从图中可以看出,相对响应度 R_e 与颗粒物粒径的关系较为复杂。当测量几何粒径 $D_p < 0.284 \mu\text{m}$ 或 $D_p > 3.05 \mu\text{m}$ 时,响应度偏低,则测量的质量浓度值偏低;当测量几何粒径 $0.284 \mu\text{m} < D_p < 3.05 \mu\text{m}$,大部分响应度偏高,则测量的质量浓度值偏高,当 $D_p = 0.723 \mu\text{m}$ 时,测量的质量浓度值偏差最大,而在几个特殊尺寸处($0.284, 1.38, 3.05 \mu\text{m}$),可以获得准确的浓度值。

这种响应度与粒径的复杂关系是可以理解的,在相同质量浓度条件下,粒径较大的颗粒散射较强,但数量较少,两者的共同作用导致图 5 所示结果。

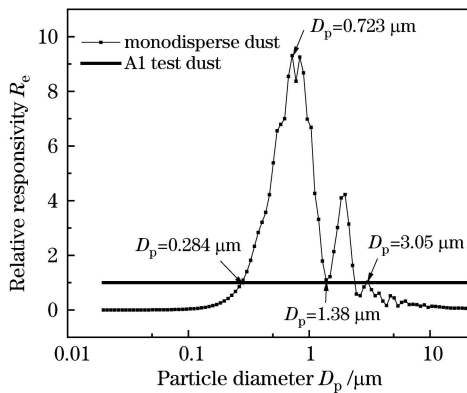


图 5 相对响应度与单分散 ARD 几何粒径的关系

Fig. 5 Relative responsivity as function of particle size of monodisperse ARD

进行实际环境大气光散射计算时,通常只考虑几类物质颗粒,如城区大气颗粒物主要由水溶性物质、类尘土物质及煤烟组成^[24],其中类尘土物质的中值粒径较大,约为 $0.942 \mu\text{m}$,分布宽度 $\sigma \approx 0.4$ 。类尘土颗粒物的数量容易发生变化,对质量浓度的影响较大。考虑到类尘土颗粒与亚利桑那路尘的性质相同,计算了粒径分布宽度 $\sigma = 0.4$ 、不同中值直径 D_{cm} 时的散射强度,与 A1 标准粉尘的相对响应度比较如图 6 所示。

图 6 中粒子中值粒径 D_{cm} 取值范围为 $0.0198 \sim 19.8075 \mu\text{m}$,按照每个对数粒径区间等间隔选取 32 个值 [$d(\lg D_p) = 1/32$],共分为 97 个中值粒径。

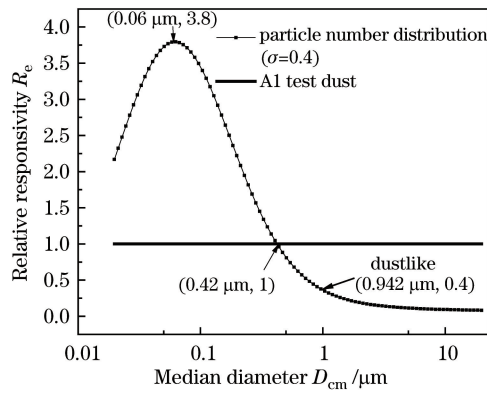


图 6 相对响应度与类尘土粒径分布的关系

Fig. 6 Relative responsivity as function of dustlike particle size distribution

与图 5 所示单粒径的响应度相比,多分散颗粒物的响应度与粒径的关系曲线更为简单,当中值粒径大于 $1 \mu\text{m}$ 时,响应度随粒径的变化较为平缓,这为质量浓度测量的准确性提供了一定的保障。

从图 6 可以得到城区类尘土颗粒的响应度约为 A1 超细粉尘的 40%,响应度偏低,将 $R_e = 0.4$ 代入(13)式中,得到

$$C_{\text{real}} = \frac{1}{0.4} C_{\text{measured}} = 2.5 C_{\text{measured}} \quad (16)$$

因此,为了获得准确的质量浓度值,需对测量结果进行 2.5 倍修正。如果不加修正,测得的质量浓度就可能有近 2 倍的误差。而当粒子中值直径约为 $0.42 \mu\text{m}$ 时,响应度与 A1 超细粉尘相同。中值粒径很小,约为 $0.06 \mu\text{m}$ 时(接近水溶性颗粒的中值粒径),响应度达到最大,为 A1 超细粉尘的近 4 倍。由于水溶性颗粒的平均折射率与尘土相近,而且通常数量巨大,可以认为,水溶性超细颗粒对粉尘质量浓度的测量可能会有较大的影响,影响大小还需要结合探测仪器进行更深入的研究。

在上述各种尺寸分布颗粒物相对强度的计算中,尽管仪器的响应度受颗粒物的尺寸分布影响比较复杂,但只要待测颗粒物的物理特性、尺寸分布变化可以估计时,通过理论计算获得相对响应度,将测量值乘以相对响应度的倒数即可获得较为准确的质量浓度值,也可以通过计算估计可能的误差范围。

4.3 单粒径油酸的响应度定标

为了获取实验装置的响应度,采用若干粒径的单分散油酸气溶胶样品对实验装置进行定标,粒子数浓度由同时监测的空气动力学粒度谱仪(APS 3321)数据获取。理论计算的响应度 R_j 与输出电压值 T_j 如表 3 所示,计算得到仪器的转换系数 $k_0 = 0.134$,且该转换系数不随气溶胶的变化而变化。

表 3 单分散油酸对应的散射强度 R_j 和输出电压 T_j

Table 3 Calculated scattering intensity R_j and output voltage T_j for monodisperse oleic acid

Particle diameter $D_p / \mu\text{m}$	Scattering intensity R_j	Output voltage T_j / mV
2.65	60.56	13.8
3.18	54.42	6.2
4.24	196.39	22.2
5.30	184.27	15.1

4.4 单粒径 DOP 的实验测量与计算

基于 4.3 节得到的实验装置光响应度数值,可以计算已知参数(密度、质量浓度、折射率)颗粒物样品的理论输出电压,即理论输出响应 $\bar{T}_j = k_0 R_j$,若干粒径的单分散 DOP 的实验测量与理论计算的输出电压如表 4 所示,表中的理论计算值与实验值很接近,同时验证了实验方法与计算方法的正确性。

在(14)式中,若散射强度 R 发生变化,则不能确定是粒子数浓度 C_N 还是颗粒直径 D_p 发生变化,为了更直观地反映散射强度与粒径的对应关系,可以将等式两边同除以颗粒物的质量浓度 C_M ,则有

$$\frac{R}{C_M} = \frac{C_N P(D_p, \lambda, m)}{C_N \rho_p \frac{\pi}{6} D_p^3} = \frac{P(D_p, \lambda, m)}{\rho_p \frac{\pi}{6} D_p^3} \quad (17)$$

表 4 单分散 DOP 对应的理论输出响应 \overline{T}_j 和实验输出电压 T_j

Table 4 Theoretical response \overline{T}_j and measured output voltage T_j for monodisperse DOP particles

Particle diameter $D_p / \mu\text{m}$	Theoretical response $\overline{T}_j / \text{mV}$	Output voltage T_j / mV
2.01	6.26	6.1
2.51	6.16	9.4
3.02	4.60	4.6
4.03	19.45	23.6
5.04	22.17	24.2

令 $R_s = R/C_M$, 其物理意义为单位质量浓度的气溶胶对应的散射强度,同理,令 $T_s = T/C_M$, 表示单位质量浓度的气溶胶对应的输出电压。

图 7 所示为单位质量浓度 DOP 的输出电压与颗粒物几何粒径 D_p 的对应关系。从理论响应曲线可以得到,当颗粒直径 $D_p = 0.9 \mu\text{m}$ 时,单位质量浓度对应的散射光通量达到最大值,由于气溶胶发生器无法产生几何粒径小于 $1 \mu\text{m}$ 的测试气溶胶,因此无法通过实验验证颗粒直径 $D_p = 0.9 \mu\text{m}$ 时,单位质量浓度的 DOP 对应的前向散射装置的输出电压取得最大值。当颗粒直径大于 $0.9 \mu\text{m}$ 时,随着颗粒直径增大,单位质量浓度对应的散射强度呈振荡性减小,并且随粒径的增大下降很快,实验测量结果也证明了这一点。

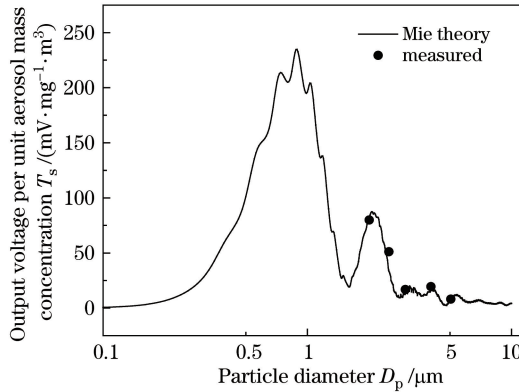


图 7 单位质量浓度 DOP 对应的输出电压与粒径的关系

Fig. 7 Relationship between output voltage per unit mass concentration and particle size

4.5 多分散油酸的实验测量与计算

多分散油酸样品的数量浓度由 APS 3321 获取,将该粒径分布函数代入(10)式,则可计算不同质量浓度的多分散油酸对应的理论输出响应 \overline{T} ,计算结果如表 5 所示。

表 5 多分散油酸的实验测量结果和理论计算结果比较

Table 5 Comparison of experimental and calculated results of polydisperse oleic acid

Mass concentration $C_M / (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})$	Theoretical response \overline{T} / mV	Output voltage T / mV
0.084	7.8	5.0
0.112	10.5	5.8
0.207	19.2	12.6
0.528	49.2	29.3
0.553	51.5	35.9
0.615	57.3	39.3
0.742	69.1	51.9

图 8 所示为输出电压与质量浓度的对应关系,从中可以看出实验测量的结果小于理论计算值,但具有相似的变化趋势。产生误差的可能原因为:1)气溶胶发生器产生的多分散油酸样品的浓度稳定性不够;2)多分散油酸的浓度比单分散高很多,可能会出现粒子重合现象,降低了光散射强度。

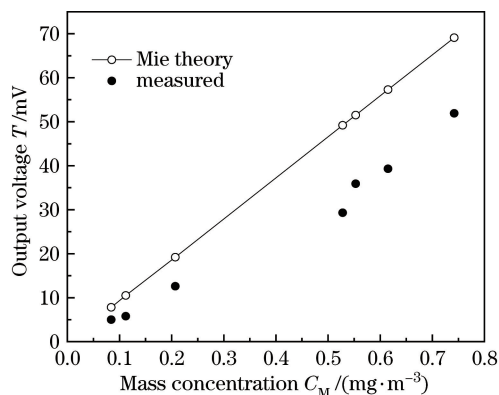


图 8 输出电压与质量浓度的对应关系

Fig. 8 Relationship between output voltage and aerosol mass concentration

5 结 论

颗粒物近前向光散射特性实验及理论研究表明,单粒径颗粒的近前向散射光强度与粒径的关系较为复杂,但在质量浓度相同时,多分散颗粒物的近前向散射光强度与粒径分布关系呈现单峰结构,峰值对应的中值粒径约为 $0.06\ \mu\text{m}$,当中值粒径大于 $1\ \mu\text{m}$ 时,强度变化较为平缓,有利于环境大气粉尘质量浓度的测量。通过已知参数的单分散气溶胶样品测量,借助米散射理论计算,可以获得实验系统较为准确的响应度。如果采用标准粉尘进行定标,测量城区自然环境颗粒物的粉尘质量浓度,应进行约 2.5 倍的修正。超微细水溶性颗粒可能对粉尘质量浓度有较大贡献,需要进行更深入的理论和实验研究。

参 考 文 献

- Dockery D W, Pope C A III. Acute respiratory effects of particulate air pollution[J]. *Annu Rev Public Health*, 1994, 15 (1): 107-132.
- Xia Zhuhong, Fang Li, Zheng Haiyang, *et al.*. Real-time measurement of the aerodynamic size of individual aerosol particles[J]. *Acta Physica Sinica*, 2004, 53(1): 320-324.
夏柱红, 方黎, 郑海洋, 等. 气溶胶单粒子粒径的实时测量方法研究[J]. *物理学报*, 2004, 53(1): 320-324.
- Hu Miao, Xie Jialiang, Wu Duanfa, *et al.*. Measurement of PM 2.5 concentration based on the charge-coupled device backward scattering lidar[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0201002.
胡森, 谢家亮, 吴端法, 等. 基于 CCD 后向散射激光信号的 PM 2.5 测量研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(2): 0201002.
- Zhang Jinbi, Ding Lei, Wang Yingping, *et al.*. Shape classification of single aerosol particle using near-forward optical scattering patterns calculation[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(5): 054202.
张金碧, 丁蕾, 王颖萍, 等. 利用近前向散射图样识别单粒子形状的理论研究[J]. *物理学报*, 2015, 64(5): 054202.
- Feng C X, Huang L H, Wang J B, *et al.*. Theoretical studies on bioaerosol particle size and shape measurement from spatial scattering profiles[J]. *Chin Opt Lett*, 2011, 9(9): 092901.
- Bu Yichuan, Zhao Yongkai, Chen Zhengyan, *et al.*. Research on real-time aerosol particle shape identification based on scattered light detection[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(4): 0413003.
卜一川, 赵永凯, 陈正岩, 等. 基于光散射的实时气溶胶粒子形状识别技术研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(4): 0413003.
- Wang Yawei, Cai Lan, Wu Dajian. Influencing upon light scattering for variety of cell's body and cytoplasm's thickness in measurement of their size distribution[J]. *Chinese J Lasers*, 2005, 32(9): 1300-1304.
王亚伟, 蔡兰, 吴大建. 细胞形体和胞质厚度变化对光散射法测量细胞大小分布的影响[J]. *中国激光*, 2005, 32(9): 1300-1304.
- Burkart J, Steiner G, Reischl G, *et al.*. Characterizing the performance of two optical particle counters (Grimm OPC1.108 and OPC1.109) under urban aerosol conditions[J]. *J Aerosol Sci*, 2010, 41(10): 953-962.
- Peters T M, Leith D. Concentration measurement and counting efficiency of the aerodynamic particle sizer 3321 [J]. *J Aerosol Sci*, 2003, 34(5): 627-634.
- Cheng Y S. Comparison of the TSI model 8520 and Grimm series 1.108 portable aerosol instruments used to monitor particulate matter in an iron foundry[J]. *J Occup Environ Hyg*, 2008, 5(3): 157-168.
- CASELLA CEL Inc. CEL-712 microdust pro real-time dust monitor [EB/OL]. [2015-04-23]. <http://www.>

casellasolutions.com/uk/en/document-library/support-docs/microdust-pro-handbook.pdf.

- 12 Wendisch M, Keil A, Korolev A V. FSSP characterization with monodisperse water droplets [J]. J Atmos Oceanic Technol, 1996, 13(6): 1152-1165.
- 13 Hodkinson J R. Particle sizing by means of the forward scattering lobe[J]. Appl Opt, 1965, 5(5): 839-844.
- 14 Jaenicke R, Hanusch T. Simulation of the optical particle counter forward scattering spectrometer probe 100 (FSSP-100) [J]. Aerosol Sci Technol, 1993, 18(4): 309-322.
- 15 Kim T J, Boatman J F. Size calibration corrections for the forward scattering spectrometer probe (FSSP) for measurement of atmospheric aerosol of different refractive indices[J]. J Atmos Oceanic Technol, 1990, 7(5): 681-688.
- 16 Bohren C F, Huffman D R. Absorption and scattering of light by small particles[M]. New York: John Wiley, 1983: 112-113.
- 17 Wang Jianhua, Xu Guandong, Wang Naining. Mathematical model of calculating the flux of laser scattering by single particle in arbitrary directions[J]. Applied Laser, 1995, 15(2): 78-80.
王建华, 徐贯东, 王乃宁. 单个颗粒激光散射在任意方向光通量计算的数学模型[J]. 应用激光, 1995, 15(2): 78-80.
- 18 van de Hulst H C. Light scattering by small particles[M]. New York: Wiley, 1981: 4-6.
- 19 Gebhart J. Optical direct-reading techniques: Light intensity systems, in aerosol measurement: Principles, techniques, and applications[M]. New York: Wiley-Interscience, 2001: 419-454.
- 20 Görner P, Bemer D, Fabriès J F. Photometer measurement of polydisperse aerosols[J]. J Aerosol Sci, 1995, 26(8): 1281-1302.
- 21 Mätzler C. MATLAB functions for Mie scattering and absorption [EB/OL]. [2016-01-20]. https://www.researchgate.net/publication/228703362_MATLAB_functions_for_Mie_scattering_and_absorption.
- 22 Bemer D, Fabries J F, Renoux A. Calculation of the theoretical response of an optical particle counter and its practical usefulness[J]. J Aerosol Sci, 1990, 21(5): 689-700.
- 23 上海瑞贝贸易有限公司. 试验粉尘检测标准 [S/OL]. [2015-09-25]. <http://www.chinarainbow.com.hk/prodetail-5139951.html>.
- 24 Levoni C, Cervino M, Guzzi R, *et al.*. Atmospheric aerosol optical properties: A database of radiative characteristics for different components and classes[J]. Appl Opt, 1997, 36(30): 8031-8041.