

文章编号 1004-924X(2017)07-1777-06

气溶胶颗粒折射率在光学粒径测量中的影响

左晨泽, 吕且妮, 葛宝臻*

- (1. 天津大学 精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072;
2. 光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072)

摘要:针对单颗粒光散射测量方法中被测颗粒折射率会影响测量结果的问题,根据 Mie 理论和光辐射能通量计算公式,对 13 种常见气溶胶颗粒,在不同采光中心角 θ 和采光接收半角 β 下的散射光辐射能通量 F 与粒径 D 关系曲线进行了计算,提出一种基于相对测量误差平均值的评价标准,依据该评价标准定量分析了 13 种折射率对测量的影响。通过对模拟结果的分析,得出采光结构接收到的光辐射能通量包含前向散射光的条件下,13 种颗粒的 F - D 曲线较为接近,折射率对测量结果的影响相对较小。

关键词:气溶胶颗粒;散射;折射率;采光参数; F - D 曲线

中图分类号:O436.2 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20172507.1777

Impact of refractive index of aerosol particles on particle diameter optical measurement

ZUO Chen-ze, LÜ Qie-ni, GE Bao-zhen*

- (1. School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering,
Tianjin University, 300072, China;

2. Key Laboratory of Opto-Electronics Information Technology of Ministry of Education,
Tianji 300072, China)

* Corresponding author, E-mail: gebz@tju.edu.cn

Abstract: Regarding the negative effect of refractive index of particles in single particle light scattering measurement, the relationship curves between the scattering radiant flux F and the particle diameter D were calculated for 13 kinds of common aerosol particles at different light-receiving central angle θ and light-receiving half-angle β , according to the Mie theory and the light radiant flux calculation formula. Thereby an evaluation standard based on the average of the measured relative errors was presented and employed to evaluate the impact of 13 kinds of refractive index on the measurement quantitatively. Through the analysis of simulation results, it is concluded that if the light radiant flux received by the light-receiving system includes the forward scattered light, the F - D curves of 13 kinds of particles are close to each other, and the impact of refractive index in the measurement is remarkably reduced.

收稿日期:2017-01-02;修订日期:2017-02-05.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 61275012)

Key words: aerosol particle; scattering; refractive index; light-receiving parameter; F - D curve

1 引言

气溶胶颗粒为悬浮在空气中,空气动力学粒径在 $1\text{ nm}\sim 100\text{ }\mu\text{m}$ 的固态或液态颗粒物,是空气环境中组成复杂、危害较大的污染物之一^[1]。目前,在现有的多种气溶胶颗粒粒径测量方法中^[2-3],基于单颗粒光散射的粒径测量方法的应用最为广泛^[4-7]。该方法基于 Mie 散射理论,通过测量颗粒散射光得到粒径,由接收系统收集一定角度范围的散射光,事先标定出某一折射率的标准颗粒在固定接收参数下光辐射能通量 F 与粒径 D 的关系曲线,实际测量中通过测量光辐射能通量即可得到粒径。然而实测颗粒折射率与标定用的标准颗粒不一致,这会影 响测量结果,因此,研究颗粒折射率对测量结果的影响,并以此为依据寻求降低折射率影响的方法,对基于单颗粒光散射粒径测量仪器的设计及应用具有理论和实用意义。

光学粒径谱仪(Optical Particle Spectrometers, OPS)是基于单颗粒光散射技术的成熟仪器。它采用激光光源进行照明,当颗粒通过仪器的传感区域时,单颗粒产生的一定角度范围的散射光被透镜或者反射镜聚焦到光电探测器,转换成电脉冲,电脉冲的幅值即为系统响应,从而求出颗粒粒径。OPS 的采光结构大多为采集侧向散射光的侧向散射结构^[8-9]。文献[10]针对折射率为 1.1, 1.3, 1.5, 1.7 和 1.9 的颗粒,得出采光中心角 θ 为 45° , 采光接收半角 β 为 50° 的条件下这几种颗粒的 F - D 曲线比较接近。文献[11]针对大气气溶胶颗粒常见的 5 种折射率进行分析,得出采光中心角 θ 为 40° , 采光接收半角 β 为 45° 的采光参数下,上述 5 种颗粒的 F - D 曲线较为接近且单调性较好。本文基于侧向散射结构,在照明波长 $\lambda=650\text{ nm}$, 粒径为 $0.1\sim 10\text{ }\mu\text{m}$ 的不同采光结构参数下对大气气溶胶中常见的 13 种不同折射率颗粒的 F - D 曲线进行分析,提出了基于相对测量误差平均值的评价标准,量化了折射率对测量结果的影响。研究表明,通过确定合适的接收参数可以降低折射率的影响。

2 光散射法的测量原理

图 1 所示为球形颗粒的光散射示意图。对于非偏振单色平面波入射,基于 Mie 散射理论观察面上任意一点 P 点的散射光强为^[12-13]:

$$I = \frac{\lambda^2 I_0}{8\pi^2 r^2} [i_1(\alpha, m, \theta) + i_2(\alpha, m, \theta)] \quad (1)$$

其中: $\alpha=\pi D/\lambda$ 为尺寸参数, D 为颗粒直径, m 为颗粒的复折射率, I_0 为入射光强, λ 为入射光波长, θ 为散射角, r 为颗粒到观察点之间的距离, $i_1(\alpha, m, \theta)$ 和 $i_2(\alpha, m, \theta)$ 分别是 Mie 散射的平行与垂直强度函数。侧向散射结构中,在 $\theta-\beta\sim\theta+\beta$ 内收集的颗粒散射光的辐射能通量为^[14]:

$$F(\alpha, m, \theta, \beta) = \frac{\lambda^2 I_0}{4\pi^2} \cdot$$

$$\int_{\theta-\beta}^{\theta+\beta} [i_1(\alpha, m, \tau) + i_2(\alpha, m, \tau)] S(\tau) d\tau \quad (2)$$

其中:

$$S(\tau) = \sin \tau \times \arccos\left(\frac{\cos \beta - \cos \tau \cos \theta}{\sin \tau \sin \theta}\right),$$

θ 是采光中心角, β 为采光接收半角,且 $\beta < \min(\theta, (180^\circ - \theta))$ 。

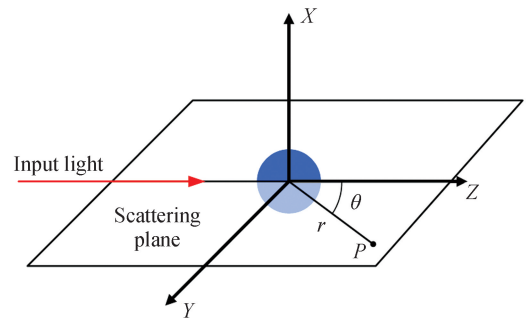


图 1 光散射法测量基本原理

Fig. 1 Schematic principle of light scattering method

由式(2)可知, F 为 $\alpha, m, \lambda, \theta$ 和 β 的函数。在 $\lambda, \theta, \beta, m$ 确定的条件下, F 是 α (或 D) 的函数;若得到 F , 那么由式(2)即可得到 D 。

3 折射率及多值性影响评价标准

表 1 给出了大气气溶胶颗粒的 13 种主要成

分及其折射率^[15-18]。对于表面粗糙的颗粒,其散射特性等价于相同粒径下折射率增加一定吸收的光滑球体的散射,仍可采用 Mie 散射理论来计算。根据经验,修正折射率的虚部约为 $0.01i$, $0.1i$, $1i$ 。

表 1 气溶胶颗粒的主要成分及其折射率

Tab.1 Main compositions and their refractive index of aerosol particles

类型	化学成分	折射率	修正折射率 虚部
液体	水	1.332	
	80%硫酸	1.408	
	硝酸铵	1.410	1.410-0.01i
	硫酸氢铵	1.479	1.479-0.01i
	硅酸盐	1.500-0.01i	
无机盐及 氧化物	硫酸铵	1.531	1.531-0.01i
	氯化钠	1.544	1.544-0.01i
	粘土	1.600-0.01i	
有机碳	二氧化硅	1.486	1.486-0.1i
	氧化铝	1.765	1.765-0.1i
	有机碳	1.550	1.550-0.1i
	孢子	1.500-0.1i	
炭黑	炭黑	1.960-0.66i	1.960-1i

根据文献[19],大气气溶胶颗粒按体积分数加权的平均折射率 m_{average} 的实部为 1.566 ± 0.012 , 虚部为 $(0.015 \pm 0.008)i$ 。本文中,设 $m_{\text{average}} = 1.566 - 0.015i$ 。

折射率对测量的影响可通过相对测量误差来描述。折射率为 m_j 的颗粒,在其代表粒径 D_i 下的相对测量误差为:

$$|D_i - D_{ij}|/D_i = \Delta D_{ij}/D_i, \quad (3)$$

其中:代表粒径 D_i 为仪器标准响应 F_i-D_i 曲线中的标准值, F_i 可通过 D_i 由式(2)得到; D_{ij} 为折射率为 m_j 的颗粒产生光辐射能通量 F_i 时的实际颗粒直径。

若标准响应曲线的代表粒径 D_i 在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 内是一组值,则 13 种折射率在所有的代表粒径下相对测量误差的平均值即为本文中折射率对

测量的影响,其表达式为:

$$E = \frac{1}{p \times q} \sum_{j=1}^p \sum_{i=1}^q \frac{\Delta D_{ij}}{D_i}, \quad (4)$$

其中: p 表示气溶胶颗粒折射率的种类数目, $p=13$; q 表示仪器标准响应曲线中代表粒径 D_i 在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 内的个数。 E 越小,则表明颗粒折射率对测量结果的影响越小。给定折射率 m_j , 对非单调的 $F-D$ 曲线,式(3)、式(4)中的 ΔD_{ij} 可用如下式子来修正:

$$\Delta D_{ij} = \frac{1}{l} \sum_{k=1}^l |D_{ijk} - D_i|, \quad (5)$$

式中: D_{ijk} 为方程 $F(D, m_j) = F_j$ 第 k 个解,该方程在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 区间上总共有 l 个解。

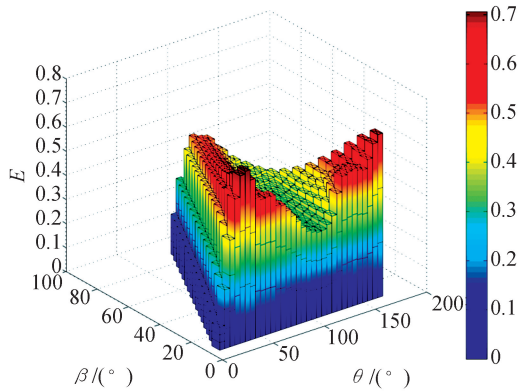
在某一采光结构下,仪器的标准响应曲线 F_i-D_i 是由平均折射率 $m_{\text{average}} = 1.566 - 0.015i$, 根据式(2)计算给出的,其他折射率的 $F-D$ 曲线与这条曲线进行比较可得出相对误差值,从而得到折射率对测量误差的影响。

4 评价结果及分析

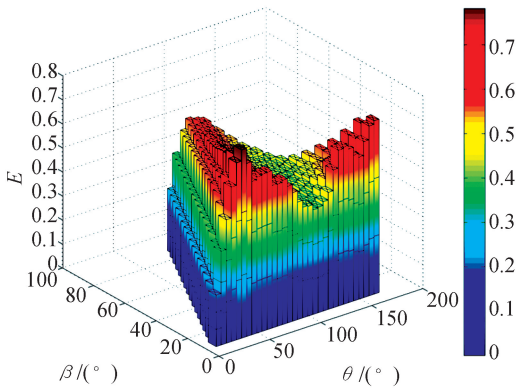
由上述分析可知,若要在某一采光结构下,得到折射率为 m_j 的颗粒光辐射能通量 F_i 所对应的粒径 D_{ij} , 需要求解方程 $F(D, m_j) = F_i$, 但该方程很难得到解析解。本文采用密集取点,通过线性插值和查找曲线法来求解方程 $F(D, m_j) = F_i$ 。在 $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, 每隔 $0.001 \mu\text{m}$ 取点; 在 $1 \sim 10 \mu\text{m}$, 每隔 $0.01 \mu\text{m}$ 取点,在两点之间线性插值,得到解析的近似曲线,再通过查找曲线法得到式(3)中的 D_{ij} (或式(5)中的 D_{ijk})。

将 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 中选取的代表粒径代入式(2)即可求得 F_i 。本文选取两组不同的代表粒径分别在不同采光结构参数下求解式(4)中的 E 值。两组代表粒径分别为:(a) $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, 每隔 $0.01 \mu\text{m}$ 取代表粒径; $1 \sim 10 \mu\text{m}$, 每隔 $0.1 \mu\text{m}$ 取代表粒径,共 181 个代表粒径,即式(4)中的 $q=181$ 。(b) $0.1 \sim 1 \mu\text{m}$, 每隔 $0.1 \mu\text{m}$ 取代表粒径; $1 \sim 10 \mu\text{m}$, 每隔 $1 \mu\text{m}$ 取代表粒径,共 19 个代表粒径,即式(4)中的 $q=19$ 。采光结构参数如下:采光中心角 θ 为 $11^\circ \sim 166^\circ$, 采光接收半角 β 为 $10^\circ \sim 90^\circ$, 均每隔 5° 遍历。对每一个采光结构参数,分别在两组代表粒径选取方式下,由式(4)计算 E 值,结果如图 2 所示。由图 2

可以看出,两组代表粒径下的结果趋势一致。图 2(a)、2(b)中,最左侧 E 值最小的一列对应的是 $\theta - \beta = 1^\circ$ (θ 为 $11^\circ \sim 86^\circ$, 对应的 β 为 $10^\circ \sim 85^\circ$) 的情况,说明在这一列的接收参数下,折射率对于测量结果的影响较小,此时接收到的光辐射能通量中包含了前向散射光。



(a) $q=181$



(b) $q=19$

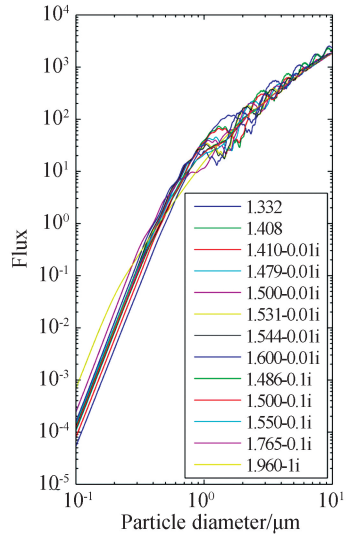
图 2 两组不同代表粒径下各个采光参数的 E 相对测量误差平均值

Fig. 2 Mean values of relative error of each light-receiving parameter with two different representative particle diameters

为了说明本文评价标准的作用,对两种不同采光参数下不同折射率的 $F-D$ 曲线进行比较。对第一种采光参数:采光中心角 $\theta = 11^\circ$, 采光接收半角 $\beta = 10^\circ$, 由式(4)计算第一组代表粒径的 $E = 0.0952$, 第二组代表粒径的 $E = 0.2138$ 。对第二种采光参数:采光中心角 $\theta = 90^\circ$, 采光接收半角 $\beta = 60^\circ$, 由式(4)计算第一组代表粒径的 $E = 0.4913$, 第二组代表粒径的 $E = 0.5536$ 。可以看

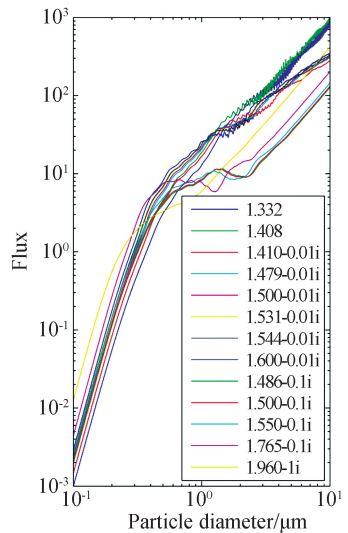
出,第一种采光参数下的 E 值较小。

由式(2)分别对上述两种采光参数下,粒径在 $0.1 \sim 10 \mu\text{m}$ 内 13 种折射率的 $F-D$ 曲线进行计算,其中 $\lambda = 650 \text{ nm}$, 计算结果如图 3 所示。图 3 (a)为第一种采光参数情况下的 $F-D$ 曲线, E 值较小,各折射率下 $F-D$ 曲线的重合度相对较好,



(a) 采光中心角 $\theta = 11^\circ$, 采光接收半角 $\beta = 10^\circ$

(a) Light-receiving central angle $\theta = 11^\circ$, light-receiving half-angle $\beta = 10^\circ$



(b) 采光中心角 $\theta = 90^\circ$, 采光接收半角 $\beta = 60^\circ$

(b) Light-receiving central angle $\theta = 90^\circ$, light-receiving half-angle $\beta = 60^\circ$

图 3 两种采光参数下 13 种折射率的 $F-D$ 曲线

Fig. 3 $F-D$ curves of 13 refractive indexes with two kinds of lighting-receiving parameters

$F-D$ 曲线随折射率 m 的变化较小,说明折射率变化对粒径 D 的测量结果影响较小。图 3(b)为第二种采光参数情况下的 $F-D$ 曲线, E 值较大,与图 3(a)相比,各折射率变化对粒径 D 的测量结果影响较大。因此, E 可以用来评价折射率对颗粒粒径测量结果的影响,即 E 值越小,影响越小; E 值越大,影响越大。

5 结 论

基于光散射的气溶胶颗粒粒径测量方法中,

气溶胶颗粒的折射率会影响粒径的测量结果,在实际应用中,可以选择合适的采光中心角和采光半角等接收参数,使得不同折射率颗粒的 $F-D$ 曲线基本重合,从而降低折射率对测量的影响。本文提出了一种折射率对测量影响的评价标准,针对大气中 13 种常见的气溶胶颗粒,在不同采光中心角 θ 和采光半角 β 下计算与分析 E 。结果表明,采光结构接收到的光辐射能通量包含前向散射光的条件下,13 种颗粒的 $F-D$ 曲线较为接近,相对测量误差的平均值 E 较小,在此接收参数下,折射率对测量结果的影响相对较小。

参考文献:

- [1] 韩永,王体健,饶瑞中,等. 大气气溶胶物理光学特性研究进展[J]. 物理学报, 2008, 57(11): 7396-7407.
HAN Y, WANG T J, RAO R ZH, *et al.*. Progress in the study of physic-optics characteristics of atmospheric aerosols [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, 57(11): 7396-7407. (in Chinese)
- [2] BARON P A, WILLEKE K. *Aerosol Measurement: Principles, Techniques, and Applications* [M]. 2nd ed.. New York: John Wiley & Sons, 2005.
- [3] LEE S H, ALLEN H C. Analytical measurements of atmospheric urban aerosol [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(3): 1196-1201.
- [4] KUHLI M, WEISS M, STECKEL H. A new approach to characterise pharmaceutical aerosols: measurement of aerosol from a single dose aqueous inhaler with an optical particle counter [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 2010, 39(1-3): 45-52.
- [5] YOUTHAPOLNAVEE A, CHEWPRADITKUL W, CHAISAWADI A. A construction of particle counter by using laser light scattering [C]. *6th International Conference on Electrical Engineering/ Electronics, Computer, Telecommunications and Information Technology, IEEE*, 2009: 452-455.
- [6] NAGY A, SZYMANSKI W W, GÁL P, *et al.*. Numerical and experimental study of the performance of the dual wavelength optical particle spectrometer (DWOPS) [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2007, 38(4): 467-478.
- [7] MILES R E H, CARRUTHERS A E, REID J P. Novel optical techniques for measurements of light extinction, scattering and absorption by single aerosol particles [J]. *Laser & Photonics Reviews*, 2011, 5(4): 534-552.
- [8] PINNICK R G, PENDLETON J D, VIDEEN G. Response characteristics of the particle measuring systems active scattering aerosol spectrometer probes [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000, 33(4): 334-352.
- [9] SZYMANSKI W W, LIU B Y H. On the sizing accuracy of laser optical particle counters [J]. *Particle & Particle Systems Characterization*, 1986, 3(1): 1-7.
- [10] 许德毓,蔡小舒. 激光散射法测量 TSP 和 PM₁₀ 的最佳采光角及立体角的研究[J]. 上海理工大学学报, 2001, 23(1): 57-60, 65.
XU D Y, CAI X SH. A theoretical study on light scattering method for measuring TSP and PM₁₀ [J]. *Journal of University of Shanghai for Science and Technology*, 2001, 23(1): 57-60, 65. (in Chinese)
- [11] 葛宝臻,钟现奎,刘俊杰,等. 基于激光散射法的气溶胶颗粒测量系统的接收参数分析[J]. 天津大学学报: 自然科学与工程技术版, 2013, 46(1): 22-28.
GE B ZH, ZHONG X K, LIU J J, *et al.*. Reception parameters of aerosol particle measurement system based on light scattering method [J]. *Journal of Tianjin University: Science and Technology*, 2013, 46(1): 22-28. (in Chinese)
- [12] MIE G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen [J]. *Annalen der Physik*, 1908, 330(3): 377-445.
- [13] VAN DE HULST H C. *Light Scattering by Small Particles* [M]. New York: John Wiley &

- Sons, 1957.
- [14] SZYMANSKI W W, NAGY A, CZITROVSZKY A. Optical particle spectrometry-problems and prospects [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(11): 918-929.
- [15] PINNICK R G, PENDLETON J D, VIDEEN G. Response characteristics of the particle measuring systems active scattering aerosol spectrometer probes [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000, 33(4): 334-352.
- [16] PÖESCHL U. Atmospheric aerosols: composition, transformation, climate and health effects [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(46): 7520-7540.
- [17] WANG H B, SHI G M, TIAN M, *et al.*. Aerosol optical properties and chemical composition apportionment in Sichuan Basin, China [J]. *Science of the Total Environment*, 2017, 577: 245-257.
- [18] HAN T T, XU W Q, CHEN C, *et al.*. Chemical apportionment of aerosol optical properties during the Asia-Pacific Economic Cooperation summit in Beijing, China [J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2015, 120(23): 12281-12295.
- [19] HAND J L, KREIDENWEIS S M. A new method for retrieving particle refractive index and effective density from aerosol size distribution data [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2002, 36(10): 1012-1026.

作者简介:



左晨泽(1991—),男,山西榆次人,2013年于上海理工大学获得学士学位,主要从事光学仪器及颗粒光散射测量方面的研究。E-mail: zuochenze@163.com

导师简介:



葛宝臻(1964—),男,内蒙古卓资人,教授,博士生导师,1987年、1990年、1993年于天津大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事激光三维彩色数字化理论与技术、粒子场测量理论与技术和数字全息理论与应用等方面的研究。E-mail: gebz@tju.edu.cn

(本栏目编辑:曹 金)