

基于光声光谱技术的大气气溶胶吸收系数测量

刘 强¹, 王贵师^{1,2}, 刘 锟^{1,2}, 陈卫东³, 朱文越¹, 黄印博¹, 高晓明^{1,2}

- (1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 中国科学院大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031;
3. 法国滨海大学 大气物理化学实验室, 法国 敦刻尔克 59140)

摘 要: 气溶胶光吸收特性是影响气溶胶大气辐射强迫的重要因素, 光声光谱技术被认为是测量气溶胶光吸收特性的理想方法之一。利用扫描电迁移率粒径谱仪和自行设计的气溶胶吸收光声光谱仪对合肥郊区大气气溶胶的粒径分布和吸收系数进行了连续测量, 获得了某一时段大气气溶胶粒径谱和吸收系数的变化趋势, 分析发现大气气溶胶的吸收系数与其数浓度和粒径分布存在较好的正相关性, 且碳质气溶胶的排放是影响该地区大气气溶胶光吸收特性的主要原因。

关键词: 大气气溶胶; 光学特性; 光声光谱

中图分类号: O433.5 **文献标志码:** A **文章编号:** 1007-2276(2014)09-3010-05

Measurements of atmospheric aerosol optical absorption coefficients using photoacoustic spectrometer

Liu qiang¹, Wang Guishi^{1,2}, Liu Kun^{1,2}, Chen Weidong³, Zhu Wenyue¹, Huang Yinbo¹, Gao Xiaoming^{1,2}

- (1. Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 2. Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China; 3. Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, 189A, Av. Maurice Schumann, Dunkerque 59140, France)

Abstract: Atmospheric aerosol absorption capacity is a critical parameter determining its direct and indirect effects on climate. Accurate measurement is highly requested for study of the radiative budget of the Earth, photoacoustic spectroscopy is commonly recognized as one of the best candidates to measure the optical absorption coefficient (OAC) of aerosols. A Scanning mobility particle sizer (SMPS) and a homemade photoacoustic aerosol absorptionmeter were used to monitor the size distribution and OAC of the ambient aerosols at suburb of Hefei city, the real-time trends of OAC and size distribution in a serial time were acquired. Properties of the size distribution at different time which was classified into two distribution mode were analyzed in detail. The measured data shows that OAC has a well positive correlation with size distribution and number concentration of the atmospheric aerosol respectively and the emission of carbonaceous aerosol is the chief factor of the effect on OAC.

Key words: atmospheric aerosol; optical property; photoacoustic spectroscopy

收稿日期: 2014-01-05; 修订日期: 2014-02-10

基金项目: 国家自然科学基金(41175036, 41205120)

作者简介: 刘强(1982-), 男, 博士生, 主要从事大气气溶胶光学特性方面的研究。Email: lqsh6@126.com

导师简介: 高晓明(1965-), 男, 研究员, 博士生导师, 博士, 主要从事高灵敏度激光光谱技术方面的研究。Email: xmgao@aiofm.ac.cn

0 引言

大气气溶胶是指悬浮在大气中直径在0.001~100 μm之间的尘埃、烟粒、微生物以及由水和冰组成的云雾、冰晶等固体和液体微粒共同组成的多相体系,在全球和局部地区气候变化过程中也扮演着重要的角色^[1]。传统观点认为气溶胶对大气具有冷却作用,然而由于碳质气溶胶的存在,它可以吸收太阳辐射加热大气,抵消矿物气溶胶和硫酸盐气溶胶(散射)的冷却效果^[2]。研究表明,黑碳气溶胶已经成为影响全球变暖仅次于二氧化碳的第二重要因素^[3]。大气气溶胶还是影响大气激光传输的重要因素^[4]。因此,对气溶胶光吸收特性的研究具有十分重要的意义。

与常见使用过滤器技术的仪器不同,光声光谱技术不受气溶胶粒子多次散射的影响^[5],并且测量过程不改变气溶胶粒子的自然悬浮状态,已经成为测量气溶胶吸收的有效途径^[6]。美国沙漠实验室 Arnott 小组建立的便携式光声光谱气溶胶检测装置已广泛用于大气气溶胶的检测^[7-8],并实现了机载探测^[9]。德国水质化学研究所利用建立的可移动式差分结构光声光谱仪进行了汽车发动机的性能研究,对人为气溶胶和汽车发动机排放的黑碳气溶胶的检测限分别为 10 μgm⁻³ 和 2 μgm⁻³^[10];匈牙利赛格德大学的 Ágnes Filtp 小组建立了一套多波长 (1064/532/355/266 nm) 光声光谱仪,研究了石化燃料燃烧产生的气溶胶和实际大气气溶胶的光吸收谱特征^[11]。由于大气环境的变化,大气气溶胶的物理、化学参数的时空变化十分复杂,准确测量大气气溶胶的吸收系数仍具有很大的挑战性。

文中报道了利用自行设计的一套气溶胶吸收光声光谱仪对合肥郊区的气溶胶吸收进行了测量,结合扫描电迁移率粒径谱仪的测量数据,分析了大气气溶胶的粒子数浓度、粒径分布等物理参数和粒子成分对气溶胶吸收系数的影响。

1 测量原理

光声光谱技术是以美国科学家 A.G Bell 于 1880 年发现的光声效应^[12]为基础的高灵敏度和高动态范围的光谱技术,属于光热范畴。在气溶胶吸收测量过程中,气溶胶粒子吸收脉冲光束或振幅调制后的光束能量,将电磁能转化为内能,引起粒子温度升

高并加热粒子周围的空气,产生压力波,即声波。产生的光声信号需要利用声敏元件进行探测,目前常见的声敏元件包括高灵敏度麦克风、石英音叉两种。基于石英音叉的光声光谱技术 (QEPAS) 是由美国 Rice 大学的 Frank Title 研究小组于 2002 年发明的一种新型光声光谱技术,QEPAS 具有固定的工作频率,约为 3.276×10⁴ Hz。然而,大气气溶胶粒子的热弛豫时间较长,通常在 1~50 μs 量级^[13],因此限制了该光声系统在较高频率(大于 2×10⁴ Hz)工作的可能。因此,具有宽带响应(2 Hz~20 kHz)的高灵敏度麦克风是气溶胶吸收测量的理想选择。

气溶胶吸收光能量产生的光声信号的幅值可以表述为:

$$S = P \times M \times C_{\text{cell}} \times \alpha_0 \times c + S_b \quad (1)$$

式中: S 为光声信号的强度,单位 V ; P 为激光功率,单位 W ; M 为微音器的灵敏度,单位 $mV \cdot Pa^{-1}$; C_{cell} 为光声池的池常数,单位 $Pa \cdot (cm^{-1} \cdot W)^{-1}$; 与光声池自身的几何参数、测量条件等因素有关; α_0 为单位浓度样品(气体或气溶胶)的吸收系数,单位 $cm^{-1} \cdot (g \cdot m^{-3})^{-1}$,即比吸收系数; c 为样品的浓度,单位 $g \cdot m^{-3}$; $\alpha_0 \times c$ 即为样品的吸收系数; S_b 为背景噪声,单位 V 。由于气溶胶是连续宽带吸收,无明显的吸收峰,所以在进行气溶胶吸收测量前,常使用已知吸收系数 α 的吸收气体对光声池的池参数进行标定。实验中利用 NO_2 气体在 532 nm 处的吸收,对光声光谱仪的池参数进行了标定,标定过程及结果在参考文献[14]中进行了详细的说明。标定过程中的背景噪声由通入流量相同的高纯氮气测得,实际测量过程中的背景噪声则是过滤气溶胶粒子后测得的信号。

2 实验装置

实验装置简图如图 1 所示,主要由两部分成,分

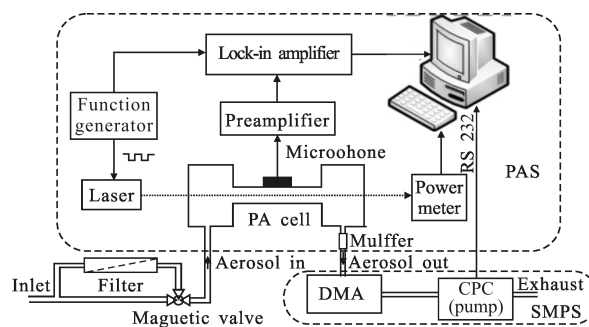


图 1 实验装置简图

Fig.1 Schematic diagram of apparatus

别是光声光谱仪 (Photoacoustic Spectrometer, PAS) 和扫描电迁移率粒径谱仪 (Scan Mobility Particle Sizer, SMPS)。

2.1 光声光谱仪(PAS)

该研究中使用的光声光谱仪已在参考文献[14]中进行了详细的介绍,其结构如图 1 所示。PAS 使用 532 nm 固体激光器作为光源,经 TTL 信号振幅调制后的平均激光功率约 160 mW, 光束经 TTL 信号调制后沿光声池中轴线入射到光声池, 池内样品吸收入射光产生的光声信号由安装在共振腔中间紧贴内壁位置的麦克风探测, 探测到的光声信号经前置放大器放大后,输入锁相放大器进行信号解调,解调后的信号由基于计算机和 Labview 的采集程序采集并存储。PAS 采用一阶纵模声共振腔,共振频率约为 1 616 Hz, Q 值约为 21.3, 宽带适中 Q 值的光声池可以有效降低环境温度、湿度变化引起的共振频率漂移造成的光声信号衰减。该 PAS 的最小可探测探测灵敏度为 $1.3 \text{ Mm}^{-1}(1\sigma)$, 系统探测极限为 $1.4 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。PAS 的积分时间设为 10 s, 为了便于和 SMPS 测得的气溶胶粒子数浓度进行对比, 将测量结果进行 5 min 的平均。

2.2 扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS)

SMPS(TIS, 3936)主要包含两部分:静电分级器(DMA, TSI, 3080)和凝聚核粒子计数器(CPC, TSI, 3075)。它采用 DMA 对气溶胶样品进行粒径分级, 然后由 CPC 测量分级后的气溶胶粒子的数浓度。SMPS 最大可测颗粒物浓度为 $108 \text{ 个}/\text{cm}^3$, 根据所选撞击器型号的不同, 可测量 $0.01 \sim 1.0 \mu\text{m}$ 粒径范围的颗粒物, 总测量通道为 167 个。实验中选用内径为 0.0457 cm 的撞击器, 可测量的粒径范围为 $0.014 \sim 0.661 \mu\text{m}$, 共分为 102 个通道。大气气溶胶的采样由 CPC 内置的采样泵抽运实现。SMPS 的样品流量设为 $0.3 \text{ L}/\text{min}$, 鞘流流量为 $3 \text{ L}/\text{min}$, 扫描周期为 5 min。

3 测量结果和分析

3.1 采样地点及天气条件

大气气溶胶采样点位于合肥西郊董铺水库附近, 远离城市污染源, 采样高度约为 5 m, 采样时间为 2013 年 2 月 23 日 17 时至 2013 年 2 月 26 日 9 时, 持续约 64 h。采样过程中的天气状况如表 1 所示, 平

均气温在 $10 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 非雨天的相对湿度低于 55%, 这是典型的合肥地区冬春季节转换期间的气候。

表 1 采样期间的天气状况

Tab.1 Weather in the sampling process

Date	Sample time/h	Weather	Temperature / $^\circ\text{C}$	Relative humidity
2.23 (17:00-24:00)	0-7	Sunny	4-18	40%-48%
2.24 (0:00-24:00)	8-31	Cloudy to overcast	5-17	41%-54%
2.25 (0:00-24:00)	32-55	Drizzle to overcast	10-16	55%-77%
2.26 (0:00-9:00)	56-64	Drizzle to overcast	9-14	76%-79%

3.2 大气气溶胶的粒径谱分布

采样过程中大气气溶胶的粒径谱如图 2 所示, 图中横坐标为采样时间, 纵坐标为粒径, 右侧色谱中的不同颜色代表粒子数浓度的大小。从图中可以看

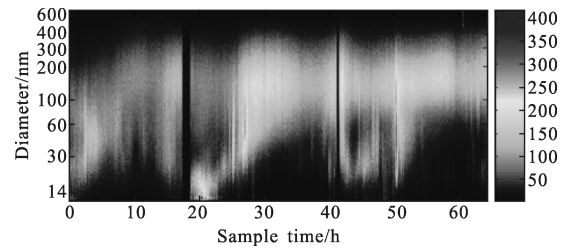


图 2 采样期间的大气气溶胶粒径谱

Fig.2 Size distribution of the atmospheric aerosol in the sampling process

出, 大气气溶胶的粒径谱呈现出两种不同的分布模式:单峰模式和双峰模式。在大部分采样时间里处于单峰模式, 粒径峰值 $D_{\text{max}} < 200 \text{ nm}$; 粒径谱呈现双峰模式时, 较大的峰值中心在 $D_{\text{max}1} = 130 \sim 190 \text{ nm}$, 较小的峰值中心 $D_{\text{max}2} < 30 \text{ nm}$ 。在采样的初期, 受前几日降水的影响, 空气中的粒子数浓度相对较低, 粒径相对较小, 粒径中值 $D_{\text{median}} < 70 \text{ nm}$, 粒径峰值位于几十个纳米左右; 随着采样时间的推移, 大气气溶胶的粒径逐渐增大, 数浓度也明显变大, 在采样的最后几个小时, 由于降水的出现, 导致大气中的气溶胶粒子数浓度略有减小。图 3 分别给出了采样第 4、10、20、28 和 45 h 的大气气溶胶粒径谱, 其中第 4、10、28 h 大气气溶胶粒径谱呈现单峰模式, 粒径峰值分别为 $D_{\text{max}} = 44.5 \text{ nm}$ 、 194.6 nm 、 91.4 nm , 第 20 和 45 h 呈现双峰模式, 粒径峰值分别为 $D_{\text{max}1} = 151.2$ 、 140.7 nm 和

$D_{max2}=22.5, 31.1$ nm。在采样的第 20h 左右大气中的气溶胶粒子浓度有所增加,且大部分集中在 $D<30$ nm 的范围内,引起这一变化的原因尚未明确,需要进一步研究。

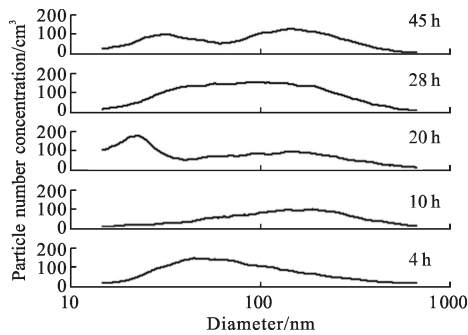


图 3 采样期间 5 个典型的粒径分布(分别为采样过程
的第 4、10、20、28、45 小时)

Fig.3 Five typical size distribution in the sampling process
(the 4 h, 10 h, 20 h, 28 h, 45 h)

3.3 大气气溶胶的吸收系数

大气气溶胶的粒子数浓度和粒径分布是决定大气气溶胶吸收系数大小的重要因素,图 4 给出了在采样期间大气气溶胶粒子数浓度和吸收系数的变化趋势。从图中可以看出气溶胶数浓度与吸收系数具

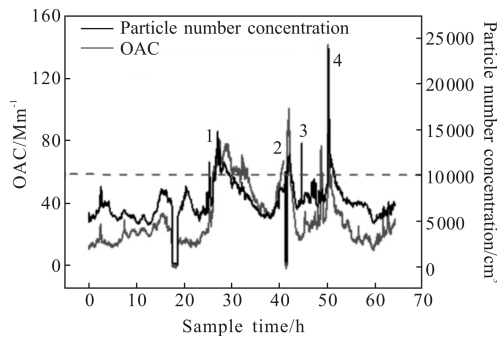


图 4 大气气溶胶在 532 nm 波长的吸收系数和粒子数浓度
实时测量

Fig.4 Real-time measurement of the OAC at 532 nm and
the number concentration of the ambient aerosol

有相同的变化趋势,即二者具有正相关性。然而,在气溶胶数浓度相同时,由于粒径分布的不同吸收系数存在较大的差异。以采样的第 20.5、26 和 31.5 时刻为例,在这 3 个时刻,气溶胶数浓度基本相同,约为 8570 个/ cm^3 ,吸收系数分别为 15.6 Mm^{-1} 、 37 Mm^{-1} 和 60.5 Mm^{-1} ,粒径中值分别为 40.9 nm、 91.6 nm 和 139 nm,由此可见粒径分布也是决定气溶胶吸收系

数大小的重要因素。气溶胶数浓度相同时,粒径分布的差异直接引起气溶胶粒子表面积浓度(即单位体积内所有粒子表面积之和)的不同。

SMPS 的数据采集软件根据采集到的气溶胶数浓度和粒径分布数据,假定气溶胶粒子均是球体,计算出了大气气溶胶的表面积浓度。图 5 给出了采样期间气溶胶表面积浓度和吸收系数的变化趋势的对比,从图中可以看出二者同样具有正相关性。利用统计方法计算可得大气气溶胶吸收系数与其数浓度和表面积浓度的相关系数分别为 0.75 和 0.69,可见大气气溶胶的这两个物理特性与其光吸收特性具有较强的相关性,且数浓度对吸收系数的影响更大。由于绝大多数大气气溶胶粒子并不是球体,SMPS 软件给出的气溶胶表面积浓度显然低估了大气气溶胶表面积浓度的真实值,故此数据并不能代表粒子的真实表面积浓度。

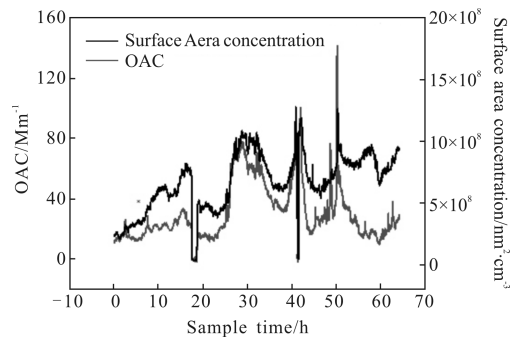


图 5 采样时间内粒子表面积浓度和吸收系数的变化趋势

Fig.5 Real-time trends of the OAC at 532 nm and the surface area
concentration of the ambient aerosol

除了物理特性外,气溶胶的化学成分同样是影响其光学特性的决定性因素。碳质气溶胶是大气气溶胶中主要的光吸收成分,其在人类聚集区的主要来源是各种燃烧过程,也是大气污染物的主要来源。从图 4 可以看出,在采样过程中出现了四次高粒子数浓度事件(粒子数浓度 $>10^4$ 个/ cm^3),除了第三次之外,其余的三次吸收系数均达到了 60 Mm^{-1} 以上。其中第一次持续时间最长,约 5 h,始于采样的第 25 h,即 2013 年 2 月 24 日(元宵节)下午 6 点左右,大气气溶胶吸收系数和粒子数浓度都显著增大,且吸收系数的增大速度明显快于粒子数浓度的增大速度,即粒子的吸收截面逐渐变大,说明气溶胶中强吸收成分在增加,这要归咎于大量烟花的燃放以及烟花包

装的不完全燃烧所释放的大量烟雾, 碳质气溶胶是其中的主要成分。

4 结 论

利用扫描电迁移率粒径谱仪和气溶胶吸收光声光谱仪对合肥郊区某一时段的气溶胶粒径谱和吸收系数进行了测量, 通过测量结果发现: 该地区气溶胶粒径谱随时间变化较为明显, 粒径分布呈现单峰和双峰两种模式, 且以单峰模式为主; 在空气较为干净时, 大气气溶胶的吸收系数在 30 Mm^{-1} 左右, 空气污染时, 大气气溶胶的吸收系数在 60 Mm^{-1} 以上, 最高可达 140 Mm^{-1} ; 粒子数浓度和粒径分布与大气气溶胶的光吸收特性均具有较强的相关性, 且数浓度的相关性更强; 周围地区碳质气溶胶的排放是引起该地区大气气溶胶光吸收特性增强的主要因素。

参考文献:

- [1] M Schulz, C Textor, S Kinne, et al. Radiative forcing by aerosols as derived from the AeroCom present-day and pre-industrial simulations [J]. *Atmos. Chem Phys.* 2006, (6): 5225–5246.
- [2] 2845–2852.
- [3] Jacobson M Z. Strong radiative heating due to the mixing state of black carbon in atmospheric aerosols [J]. *Nature*, 2001, 68(21): 695–697.
- [4] Rao Ruizhong. Combined effect of turbulence and thermal blooming of laser propagation in atmosphere [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2006, (35): 130–134. (in Chinese)
饶瑞中. 激光大气传输湍流与热晕综合效应[J]. *红外与激光工程*, 2006, (35): 130–134.
- [5] Weingartner E, Saathoff H, Schnaiter M, et al. Absorption of light by soot particles: determination of the absorption coefficient by means of aethalometers [J]. *J Aerosol Sci*, 2003, 34(10): 1445–1463.
- [6] Arnott W P, Moosmüller H, Rogers D F. Photoacoustic spectrometer for measuring light absorption by aerosols: instrument description [J]. *Atmos Environ*, 1999, 33 (17): 2845–2852.
- [7] Arnott W P, Moosmüller H, Sheridan P J, et al. Photoacoustic and filter-based ambient aerosol light absorption measurements: Instrument comparisons and the role of relative humidity [J]. *J Geophys Res*, 2003, (108): 4034–4044.
- [8] Lewis K, Arnott W P, Moosmüller H, et al. Strong spectral variation of biomass smoke light absorption and single scattering albedo observed with a novel dual-wavelength photoacoustic instrument [J]. *J Geophys Res*, 2008, (113): D16203.
- [9] Arnott W P, Walker J W, Moosmüller H, et al. Photoacoustic insight for aerosol light absorption aloft from meteorological aircraft and comparison with particle soot absorption photometer measurements: DOE southern great plains climate research facility and the coastal stratocumulus imposed perturbation experiments [J]. *J Geophys Res*, 2006, (111): D05S02, doi: 10.1029/2005JD005964.
- [10] Beck H A, Niessner R, Haisch C. Development and characterization of a mobile photoacoustic sensor for on-line soot emission monitoring in diesel exhaust gas [J]. *Anal Bioanal Chem*, 2003, (375): 1136–1143.
- [11] Tibor Ajtai, Ágnes Filtp, Gabriella Kecskeméti, et al. Wavelength dependent mass-specific optical absorption coefficients of laser generated coal aerosols determined from multi-wavelength photoacoustic measurements [J]. *Appl Phys A*, 2010(103): 1165–1172.
- [12] Bell A G. On the production and reproduction of sound by light [J]. *Am J Sci*, 1880, (20): 305–324.
- [13] Chan C H. Effective absorption for thermal blooming due to aerosols [J]. *Appl Phys Lett*, 1975, (26): 628–629.
- [14] Liu Qiang, Niu Mingsheng, Wang Guishi, et al. Development of a photoacoustic spectroscopy system for the measurement of absorption coefficient of atmospheric aerosols [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33 (7): 1729–1733. (in Chinese)
刘强, 牛明生, 王贵师, 等. 适用于测量大气气溶胶吸收系数的光声光谱系统的研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(7): 1729–1733.