

激光诱导荧光光谱方法测量气溶胶颗粒研究

连悦¹, 刘文清¹, 鹿建春², 刘建国¹, 张天舒¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心, 安徽 合肥 230031

2. 北京军事医学科学院微生物流行病学研究所, 北京 100850

摘要 采用激光诱导荧光光谱方法测量大气中气溶胶颗粒物的散射荧光特性, 同时用飞行时间方法测量颗粒物的动力学直径大小。给出了实验系统设计、测量方法、颗粒粒径分布图及散射荧光强度分布谱图的对比, 并对多组实验数据进行分析。同时讨论了利用颗粒物散射荧光百分比分析方法判别生物粒子和非生物粒子的可行性。

主题词 气溶胶; 奈维-斯托克斯; 荧光; 激光; 粒子

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)02-0198-05

引言

大气气溶胶(Aerosols)是指悬浮在大气中的固体或者液体颗粒, 平常所见到的一些现象, 如: 灰尘、熏烟、烟、雾、霾等都属于气溶胶的范畴。一般微生物在空气中被自然气溶胶化, 常常成为顺风区的生活负担。例如: 一些地方性的废水通风柜, 研究发现每分钟每立方米能产生 130 个活粒子, 约 10% 是大肠菌^[1], 所以有毒害气溶胶对人体的危害强度主要依赖于其成分、浓度、来源和粒径。

气溶胶颗粒尺寸的范围从 0.001 到 100 μm 之间, 不同尺寸气溶胶颗粒的性质往往差别很大, 例如直径较大的粗颗粒在大气中的漂浮寿命很短, 约为几个小时, 而直径较小的细颗粒寿命则可达数天, 并能飘移到数千公里以外的地方。粒子成分是主要的致病因子, 决定是否有害和导致何种疾病。一般而言粒径大于 30 μm 的颗粒, 进入下呼吸道的可能性很小, 10~30 μm 的颗粒绝大部分沉积在鼻腔, 5~10 μm 的颗粒可进入气管和支气管, 只有小于 5 μm 的颗粒 PM5 才能进入到深部呼吸道和散布于肺泡上。显而易见, 只有小于 10 μm 的粒子气溶胶才是最危险的。

本文采用激光诱导荧光法测量气溶胶颗粒, 颗粒物首先经过具有一定距离的两个汇集的激光光斑, 测量出飞行时间(相对于粒径), 然后用紫外激光脉冲照射颗粒物, 通过颗粒物散射的荧光来决定粒子的散射荧光强度及其生物特性, 并通过多种实验数据进行对比分析, 从而达到区分测量的目的。

1 测量气溶胶粒子理论^[2]

1.1 雷诺数、斯托克斯理论与测量气溶胶粒子的关系

雷诺数通常用来描述经过管道或者是绕过气溶胶颗粒等障碍物的流体的流动。雷诺数是流动范畴的一个指标, 即它是决定流体流动是层流还是湍流的标志, 正比于作用在流体的每一个微元上的惯性力与摩擦力的比值,

$$Re_p = \frac{\rho V D_p}{\mu} \quad (1)$$

式中: ρ 为气体密度; V 为气流速度; D_p 为粒子直径; μ 为粘滞系数。

在雷诺数 $Re_p < 1$ 时, 粘性力远远大于惯性力, 围绕着一个颗粒的流动是层流流动。当雷诺数 $Re_p > 1$ 时, 颗粒的下游就出现漩涡。

斯托克斯定律的一个重要应用是确定气溶胶颗粒在静止的空气中经受重力沉降的速度。当一个颗粒在空气中释放之后, 很快作用在颗粒上的空气阻力等于重力, 达到一个最终的沉降速度。与粘性力相比, 惯性力可以忽略的情况, 相当于低雷诺数和层流的情况, 它是对于在一般情况下不可能求解的 Navier-Stokes 方程的一个解。

$$3\pi\mu U_d = \frac{(\rho_p - \rho)\pi D_p^3 g}{6} \quad (2)$$

式中: g 是重力加速度; ρ_p 和 ρ 分别是颗粒和气体的密度。

考虑浮力作用时, 要考虑气体密度。而同颗粒密度相比

收稿日期: 2004-10-22, 修订日期: 2005-01-28

基金项目: 国家高技术研究发展“863”计划(2002AA641020)资助项目

作者简介: 连悦, 1974年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生

气体密度很小时浮力可以略去。由(2)式解出最终的沉降速度为

$$U_d \approx \frac{C_D D_p^2 g}{18\mu} \quad (3)$$

1.2 气溶胶粒子空气动力学直径计算

空气动力学直径通常应参考粒子沉降速度，空气动力学直径可视作待测粒子与单位密度的球形粒子具有相同的沉降速度，空气动力学直径的数学表述由(3)给出。

粒子的运动方程为

$$m \frac{\vec{U}}{dt} = \vec{F}_d + \vec{F}_b \quad (4)$$

式中： m 是粒子质量； \vec{F}_d 是作用到粒子上的牵引力； \vec{F}_b 是作用到粒子上的质量力。

斯托克斯(Stokes)定律为

$$\vec{F}_d = \frac{(\vec{u} - \vec{v}) 3\pi\eta D_p}{C} \quad (5)$$

式中： C 为坎宁安修正因子；带矢量的 \vec{u} 和 \vec{v} 分别为气溶胶粒子重心的速度和粒子周围的空气的速度。

斯托克斯定律准确地描述了具有雷诺数 $Re_p < 0.5$ 的球形粒子的牵引力

$$Re_p = \frac{|\vec{u} - \vec{v}| \rho D_p}{\mu} \quad (6)$$

若粒子在静止空气中沉降， $\vec{v} = 0$ ， $F_d = mg$ ，当牵引力等于重力时，粒子达到终极速度 U_t 。因此，在斯托克斯区域($Re_p < 0.5$) 得

$$U_t = \frac{CD_p^2 \rho_p g}{18\mu} \quad (7)$$

上述分析是对 $1 \mu\text{m}$ 以下的粒子非常重要，同时粒子应处于低雷诺数 $Re_p < 1$ 的情况下，即惯性力和粘滞力相比，惯性力可以被忽略下适用。但是对于气溶胶粒子较大或运行速度很高的时候，粒子处于高雷诺数时牛顿阻力会起作用。

粒子在运行当中所遇到的牛顿阻力为

$$F_p = \frac{\pi}{8} C_D \rho_a \nu^2 D_p^2 \quad (8)$$

式中： C_D 为阻力系数； ν 为空气介质密度。

当 $Re_p < 1$ 时

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \quad (9)$$

当 $1 < Re_p < 1000$ 时

$$C_D = \frac{24}{Re_p} \left(1 + \frac{Re_p^{2/3}}{6}\right) \quad (10)$$

综上所述通过斯托克斯定律和雷诺数及牛顿阻力等公式，如果已知粒子的直径和密度以及气体的密度，就可以估算粒子的极限沉降速度。知道了极限沉降速度就可计算出相应的粒子空气动力学直径。

2 气溶胶激光诱导荧光的检测方法

首先要对气溶胶粒子的空气动力学直径进行测量，然后再进一步利用荧光法对其气溶胶粒子的生物特性进行分析

(如图 1 所示)。

2.1 测量气溶胶动力学直径及气溶胶粒子的生物特性

红光光源是由 650 nm 半导体激光二极管产生连续光，利用透镜组形成两个互相重叠的光束经过透镜聚焦在喷口下约 0.2 mm 处，然而整个腔体是由两个椭球镜对应组成。

当粒子穿过红光光斑时，产生散射荧光。其散射荧光经椭球镜会聚在对面椭球镜的中心开孔处雪崩二极管(APD)探测器上，APD 接收到散射荧光信号后形成相对应的双峰信号，并将其转换为电信号，经过数字板专家系统处理给出相应延时信号，此信号即为 TTL 触发信号，去触发紫外激光器，使紫外激光正好照射到探测粒子上。

紫外激光器频率为 2 kHz ， $30 \mu\text{J} \cdot \text{pulse}^{-1}$ ，产生 349 nm 的谱段输出，选用这个谱段是因为一般生物气溶胶都含有核黄素及辅酶(NADH)。核黄素在 300 到 440 nm 左右被激发后，产生的散射荧光谱处于 $480 \sim 580 \text{ nm}$ ，NADH 在 $260 \sim 410 \text{ nm}$ 范围内被激发后，其散射荧光谱处于 $380 \sim 600 \text{ nm}$ 。本设计选用 349 nm 激光激发粒子，测量 $410 \sim 580 \text{ nm}$ 范围内的散射荧光强度，可以判别气溶胶粒子是否具有生物特性。在设计结构上紫外激光汇集在红色激光汇聚点的下方 1 mm 处，待粒子经过时进行激发。

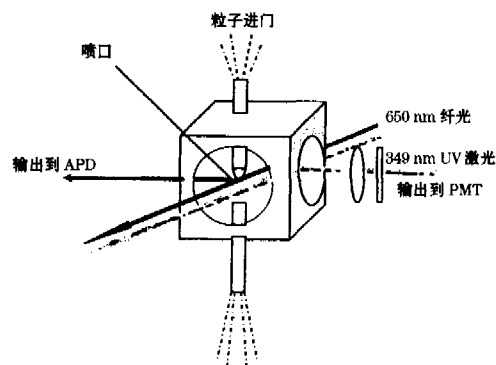


Fig. 1 Particle size signal and fluorescence signal sampling

利用紫外激光来激发经气溶胶粒子散射的荧光信号，达到与会聚椭球镜相对应的另一侧椭球镜上(其中两椭球镜的第一焦点重合，二极管红光激光和紫外激光通过该焦点后分开)，然后会聚到光电倍增管(PMT)上进行探测。在光电倍增管前端放置一个 $400 \sim 600 \text{ nm}$ 荧光带通滤光片，降低紫外激光背景的影响，消除 349 nm 对待测散射荧光信号的影响，对 650 nm 红光和 349 nm 紫外光都有阻挡作用。

2.2 生物气溶胶荧光光路的测定

首先利用雪崩光敏二极管 APD 检测散射光信号，此信号经过放大、滤波、整形，再经过数字化后，由数字板专家系统处理给出相应延时后，输出 TTL 触发信号，去触发紫外激光光源，使它输出紫外光照射在粒子上，产生粒子的散射的荧光。

首先在 PMT 前不加滤光片，观察接收到的散射光。由上位机进行定步长扫描，以 10 ns 为步长改变延迟时间，在示波器上监测探测到的红光 APD 信号、PMT 信号和数字板给出的 TTL 触发信号。调整好光路后，红光光束和紫外光

束之间的距离是一定的, 粒子以一定的速度穿过红光光束后再穿过紫外光束, 这样就可以根据由粒子穿过红光形成的双峰散射信号计算出触发紫外激光器 TTL 触发信号, 当红光的散射光信号和触发信号之间的延迟时间刚好等于粒子从第二个红光光束飞至紫外光束的时间时, 粒子被紫外光照射并产生较强的散射荧光。观察 PMT 接收到的散射光信号的强度变化, 可以得到在已知光斑间距时激发散射荧光的最佳延迟时间, 于是实现了条件延时触发的功能。第二, 在 PMT 前加滤光片, 测试变得更加准确, 再用单分散的染色邻苯二甲酸二辛酯(DOP)粒子观察经粒子散射的荧光, 可以得出相同结论。定步长改变红光散射光信号与触发电平之间的延时, 可以观察到散射荧光强度明显变化。同时可以准确地得出空气动力学直径和生物粒子荧光触发的对应关系。通过光电倍增管测量得出不同生物粒子的散射荧光强度分布。

2.3 气溶胶时序控制采样

在气溶胶粒子散射荧光检测过程中, 很重要的一方面就是时序控制问题(如图 2 所示)。

红光连续激光斑在喷嘴下方, 粒子通过光斑时产生双峰散射荧光信号(如图 2 的信号 ch2), APD 探测到的此双峰信号经过放大整形后接入数字信号处理模块, 经过适当延时后给出 TTL 信号, 去触发 UV 脉冲激光器(如图 2 的信号 ch1), 使得 UV 激光正好照射到相同的粒子, 同时 PMT 探测粒子发出的散射荧光信号(如图 2 的信号 ch3)。

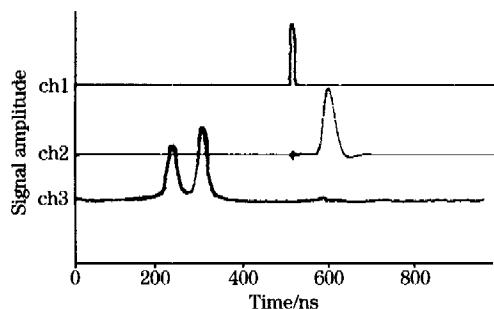


Fig. 2 Oscilloscope test correlational wave figure

3 实验

美国 TSI 公司生产的 Model 3450 振动孔气溶胶粒子发生器(vibrating orifice aerosol generator, VOAG), 产生标准粒径气溶胶粒子, 待测^[3]。在气溶胶发生器中注入溶液, 由进样泵控制以固定的流量 $Q(\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1})$ 通过一个 $20 \mu\text{m}$ 的小孔进入输出管路。实验中使用邻苯二甲酸二辛酯(DOP 分析纯)为溶质, 乙醇为溶剂, 产生单分散的气溶胶粒子。

实验中采用不同比例的 DOP 乙醇溶剂同时加入定量的染料(香豆素), 观察其粒径范围及散射荧光强度的谱分布。

4 实验结果和讨论

(1) 实验中按定量染料与 DOP 溶剂相比, 我们通过示波器看到粒径对应的双峰间距, 同时也可观察到粒子到达紫光光斑位置时, 激光器给出光的最佳延时时间(如表 1 所

示)。通过实验数据我们可以看出粒径和双峰间距及延时满足一种线形的关系, 也就是当粒径增大延时触发也跟着延长。但是触发后散射荧光强度的 128 次平均值不满足增加的变化规律。

Table 1 Relations particle size, two apices space and time lapse

| 溶液配比 | 粒径/ μm | 双峰间距/ns | 延时/ μs | 荧光平均/mV |
|------------|-------------------|---------|-------------------|---------|
| 0.005 : 40 | 0.97 | 660 | 2.72 | 139 |
| 0.5 : 40 | 1.84 | 740 | 2.92 | 159 |
| 0.2 : 40 | 2.84 | 820 | 3.12 | 186 |
| 0.3 : 40 | 3.28 | 860 | 3.44 | 197 |
| 0.8 : 40 | 4.37 | 960 | 4.10 | 137 |
| 2 : 40 | 5.43 | 1 100 | 4.80 | 148 |
| 6 : 40 | 8.35 | 1 280 | 5.16 | 139 |

实验中我们可以观察到粒子粒径的谱分布(如图 3 所示), 双峰间距、延时以及散射荧光强度等都可以示波器的波形中观测到。

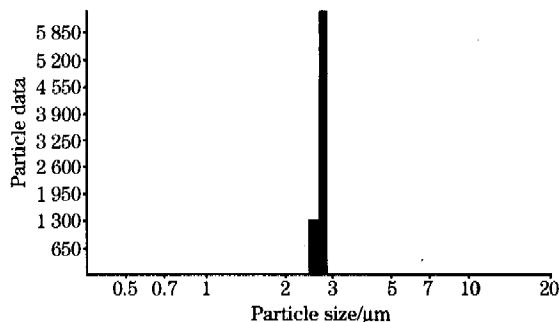


Fig. 3 Particle size distribution

(2) 在做颗粒物激光诱导散射荧光实验中, 对不同颗粒物, 实验是基本相同的测试条件下进行(如发生装置、出浓度等), 以保证实验的比对分析的准确。下面对空腔、空气、定量 DOP、油酸粒子和 NaCl, 进行散射荧光实验, 从散射荧光的强弱可以分析其生物及非生物粒子特性。

从空腔散射荧光谱分布图中我们可以看出散射荧光仅在 4 通道(如图 4 所示), 空腔是指不开紫光激光器的时候的状态。经分析, 在不开激光器的时候, 由于光电倍增管漏电流

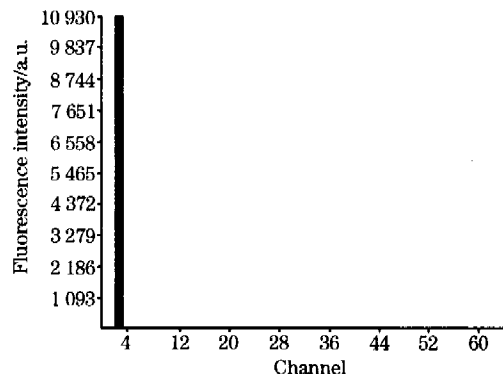


Fig. 4 Cavum fluorescence distribution

的产生, 会形成一个固定的背景, 分析时可忽略。图 5 是空气中粒子的散射荧光强度分布谱, 分布比较广, 但散射荧光在 6 通道位置时最强。

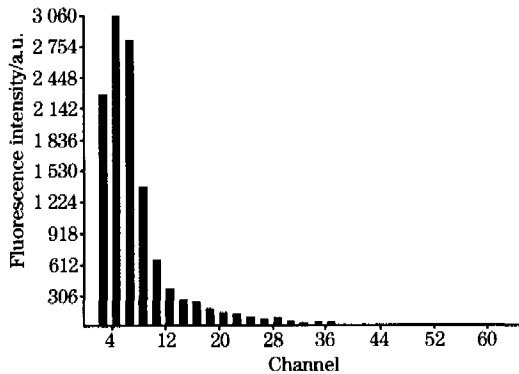


Fig. 5 Air particle fluorescence distribution

然而, 从 DOP 粒子的散射荧光谱上可以看出, 散射荧光最强是在 12 通道上(如图 6 所示)。TSI3450 油酸粒子的散射荧光谱分布中可以看出, 最强是在 14 通道(如图 7 所示)。

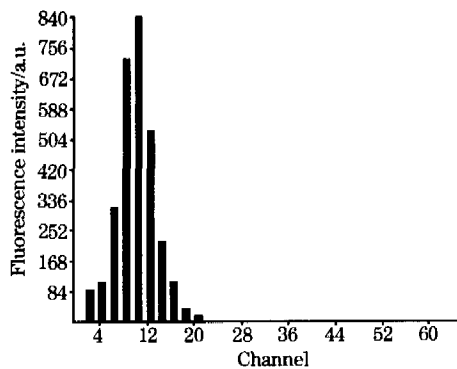


Fig. 6 DOP particle fluorescence distribution

从散射荧光光谱上可以看出, 不同生物成分的粒子, 其散射荧光谱分布有明显的不同, 从而我们能够通过其散射荧光强度的谱分布来进行区分。

(3)大量的生物粒子激光诱导散射荧光试验中, 个别粒子的散射荧光通道距离很近, 仅差一个或两个通道, 因此, 不能仅仅依靠散射荧光谱分布来进行比较分析, 还需要一种相应的计算方法, 即散射荧光百分比的分析法。

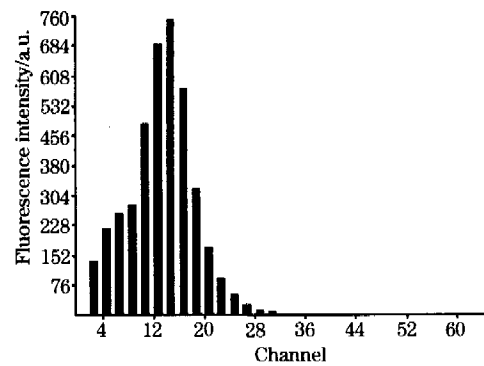


Fig. 7 Oleic acid particle fluorescence distribution

此分析方法是按照除去同样的背景噪声后, 按散射荧光粒子数占粒子总数的百分比进行。实验的前提条件是利用气溶胶发生器发生粒子, 其浓度, 流量恒定。然后在发生粒子稳定后, 进行以 30 s 为计数时间单位进行纪录, 通过对空气、生理盐水、芽孢繁殖体、枯草芽孢、营养肉汤(Trypticase soy broth)的数据分析可知, 其散射荧光百分比区分更加具体合理, 同时以生理盐水为背景进行散射荧光对比分析(如表 2 所示)。

Table 2 Fluorescence percentage of different biological particles

| | 空气 | 生理盐水 | 芽孢繁殖体 | 枯草芽孢 | 营养肉汤 |
|-----------|--------|-------|-------|-------|-------|
| 粒子总数 | 13 105 | 931 | 291 | 667 | 1 465 |
| 荧光粒子数 | 1 025 | 106 | 90 | 221 | 527 |
| 散射荧光百分比/% | 7.80 | 11.38 | 30.90 | 31.60 | 36 |

5 结 论

采用激光诱导荧光的方法可以对生物、非生物气溶胶、大气气溶胶进行粒径分布和散射荧光检测分析, 给出了两种区分鉴别的方法, 便于今后对生物气溶胶更进一步的研究。实验中完全改变了以往不能实时检测和测量不准的情况。同时该实验设备的检测和后期分析能够满足环境检测的需求, 能更好的为环保事业做出应有的贡献。

参 考 文 献

- [1] Sawyer B, Elenbogen G, Rao K C, et al. Appl. Environ. Microbiol., 1993, 59: 3183.
- [2] James Charles Wilson, Benjamin Liu Y H. J. Aerosol Sci., 1989, 11: 139.
- [3] Model 3450 Vibrating Orifice Aerosol Generator Instruction Manual P/N1933450 Revision L October, 2002.
- [4] ZHAO Zhi-min, CHEN Yu-ming, YU Xiao-lei(赵志敏, 陈玉明, 俞晓磊). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2003, 23(5): 922.
- [5] Heitbrink W A, Baron P A, Willeke K. Aerosol Sci. Technol., 1991, 14: 112.

Laser Abduction Fluorescence Spectrum for Aerosol Particle Measurement

LIAN Yue¹, LIU Wen-qing¹, LU Jian-chun², LIU Jian-guo¹, ZHANG Tian-shu¹

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

2. Institute of Microbiology Epidemiology, Academy of Military Medical Science, Beijing 100850, China

Abstract The present article describes a method to measure fluorescence characteristics of aerosol particles in air, and a technique used to measure the aerodynamic diameter of aerosol particles. Experiment system design details and measurement plans were given. Fluorescence intensity spectra were compared with particle aerodynamic diameter spectra. An analysis method of fluorescent percentage, which is useful to identify biological aerosol particles, was also discussed.

Keywords Aerosol; Navier-Stokes; Fluorescence; Laser; Particle

(Received Oct. 22, 2004; accepted Jan. 28, 2005)

中国光学学会 2006 年学术大会 2006 General Congress of Chinese Optical Society

会议时间: 2006 年 9 月 3~5 日

会议地点: 中国·广州

主办单位: 中国光学学会

承办单位: 华南师范大学, 广东省光学学会

展馆地点: 中国·深圳 (2006 年 9 月 6~9 日)

协办单位: 清华大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 广州光学学会, 深圳光学学会, 中国光学学会国际会议展览工作委员会, 中国国际光电博览会(深圳), 广州光学光电子行业协会, 深圳光学光电子行业协会

会议宗旨:

两年一次的中国光学学会年会, 将于 2006 年 9 月 3~5 日在广州举行。由华南师范大学和广东省光学学会具体承办。本次会议将总结交流我国光学、光子学和工程光学领域的最新成果, 展望 21 世纪的发展方向, 为新老学者提供探讨新思想、交流新技术的讲台, 促进本领域的科技创新和成果转化。本次会议将与光学、光电子新技术和新产品大型国际展览会——中国国际光电博览会及中国光电产业高级论坛同期举行。

会议名誉主席: 王大珩(中国科学院)

会议主席: 母国光(南开大学)

节目委员会主席: 金国藩(清华大学)

组织委员会主席: 刘颂豪(华南师范大学)

大会秘书长: 邢 达(华南师范大学)

大会安排 15 个专题会议(分会场):

1. 量子光学与非线性光学, 2. 生物与医学光学, 3. 激光物理与技术, 4. 光学功能材料, 5. 集成光子学与光纤光学, 6. 光通信与光传感, 7. 光学存储与光全息, 8. 工程光学与光学制造, 9. 光电技术与系统, 10. 光学薄膜技术, 11. 超快光学, 12. 光学微系统与微纳米技术, 13. 颜色光学、眼(科)光学和仪器, 14. 激光加工技术, 15. 光学教学研究会议论文提交截止时间: 2006 年 6 月 15 日(论文提交请见会议网站及第二轮通知)

承办单位地址: 广州市华南师范大学信息光电子科技学院

邮政编码: 510631

电话: +86-020-39310309, +86-020-85216848 **传真:** +86-020-39310311

联系人: 崔红丽, 罗爱平

电子邮箱: guangd@scnu.edu.cn (崔红丽), luoaiping2003@126.com (罗爱平)

本会议建立了会议网页, 网址为: <http://laser.scnu.edu.cn/final/index2.htm>。敬请大家访问浏览, 了解会议细节和相关的最新信息。