

文章编号: 1001-3806(2016)02-0241-04

脉冲腔衰荡技术探测气溶胶消光系数的研究

陈莉英, 姜洪波, 沈利洋, 赵志刚

(浙江大学 现代光学仪器国家重点实验室, 杭州 310027)

摘要: 为了高灵敏度地测量气溶胶消光系数, 采用高反射率腔镜以及脉冲腔衰荡的方法, 搭建了气溶胶消光系数检测装置。对不同条件下的实际大气进行了测量, 对实验结果进行了分析和研究, 并与国内外研究成果进行比较。结果表明, 由实验装置测量的腔衰荡时间大于 $40\mu\text{s}$, 稳定性优于 0.3% , 探测灵敏度大于 $1.8 \times 10^{-7} \text{m}^{-1}$ 。高反射率腔镜及脉冲腔衰荡方法在研制高灵敏度气溶胶消光系数检测装置中具有较强的可行性。

关键词: 大气光学; 消光系数; 腔衰荡; 气溶胶; 灵敏度

中图分类号: O648.18 文献标志码: A doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.02.019

Research of detection of aerosol extinction coefficient based on pulse cavity ring-down technology

CHEN Liying, JIANG Hongbo, SHEN Lifeng, ZHAO Zhigang

(State Key Laboratory of Modern Optical Instrumentation, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China)

Abstract: In order to measure aerosol extinction coefficients with higher sensitivity, a system for measuring aerosol extinction coefficients was set up based on high-reflectivity cavity mirrors and pulse cavity ring-down technology. The actual atmosphere under different conditions was measured. The experimental results were analyzed and studied, and compared with the research results at home and abroad. The results of the experiment show that cavity ring-down time is greater than $40\mu\text{s}$, stability is better than 0.3% and detection sensitivity is greater than $1.8 \times 10^{-7} \text{m}^{-1}$. Cavity mirrors with high reflectivity and pulse cavity ring-down technology are quite feasible in development of detection systems of aerosol extinction coefficients with high sensitivity.

Key words: atmospheric optics; extinction coefficient; cavity ring-down; sensitivity; aerosol

引言

气溶胶粒子是光在大气中传播时产生散射和吸收的主要影响因素。当下环境污染日益严重, 使得大气中气溶胶粒子产生变化, 成为影响全球气候变化的原因之一, 也威胁着人类健康, 因而对气溶胶的相关检测就显得尤为重要。消光系数作为衡量气溶胶性质的一个重要参量, 对其进行高精度和高灵敏度的测量, 对于检测大气污染以及保护环境都具有重要的意义^[1-5]。

光腔衰荡光谱 (cavity ring down spectroscopy, CRDS) 技术作为一种高精度、高灵敏度的测量方法, 相比于传统的气体检测方法 (例如化学材料法、电气方法等), 具有测量结果不受入射光强起伏影响、有效光程长及测量准确度高等优点^[4-7]。本文中利用脉冲腔衰荡的方法搭建了一套高精度、高灵敏度的气溶胶

消光系数检测装置。首先对脉冲腔衰荡技术的原理进行简单介绍, 然后对具体的实验装置进行了介绍, 并用其进行了大气气溶胶消光系数的检测, 最后针对实验装置以及探测结果讨论了其稳定度、精确度和灵敏度, 并给出结论和展望。

1 腔衰荡技术测量气溶胶消光系数原理

脉冲腔衰荡技术是利用一个脉冲光源以及一个高反射率稳定衰荡腔, 通过将脉冲激光束耦合进衰荡腔, 并在两个高反镜之间来回反射, 利用探测器来探测输出光强随时间变化关系的一种测量方法。

光的吸收是光与物质作用的一种基本方式, 物质对光的吸收遵循比尔 (Beer) 定律:

$$I = I_0 \exp(-\alpha L) \quad (1)$$

式中, I_0 为入射光强, I 为经过 L (本文中即为衰荡腔的腔长) 厚度气体后的光强, α 为气体的消光系数。根据脉冲腔衰荡技术, 探测器也会探测到一个遵从指数衰减的衰荡信号:

$$I = I_0 \exp(-t/\tau) \quad (2)$$

式中, τ 为光在光腔中的衰荡时间, I 为探测器探测到

作者简介: 陈莉英 (1981-), 女, 硕士, 现从事固体激光与光学检测方面的研究。

E-mail: chen_ly126@zju.edu.cn

收稿日期: 2015-01-16; 收到修改稿日期: 2015-04-16

的 t 时刻的输出光强。当不考虑衰荡腔中介质的吸收时,衰荡时间 τ_0 可以表示为:

$$\tau_0 = L/[c(1 - R)] \quad (3)$$

式中, c 为光速, R 为衰荡腔腔镜的反射率,将(3)式带入(2)式中可以得到:

$$I = I_0 \exp[-(1 - R)tc/L] \quad (4)$$

对于含有吸收和散射介质的衰荡腔,可以进一步得到:

$$I = I_0 \exp[-(1 - R + \alpha_c L)tc/l] \quad (5)$$

式中, α_c 为腔内气体的消光系数, l 是腔内填充样品气体的实际距离。由(5)式可以直接得出消光系数的公式^[8]:

$$\alpha_c = [L/(cl)](1/\tau - 1/\tau_0) \quad (6)$$

通过测量标准无损耗气体的衰荡时间 τ_0 和样品气体的衰荡时间 τ ,然后根据(6)式使用差分的方法就可以计算得到样品气体的消光系数。

根据消光系数可以计算得到气象能见度,能见度是气象站的常规观测项目之一,能见度与消光系数的关系为^[9]:

$$V = 3.912/\alpha \quad (7)$$

式中, V 称为水平能见度(km), α 为白光的大气消光系数(km^{-1})。

2 实验装置与数据测量

根据上述的理论分析,搭建了一套脉冲光腔衰荡装置,如图1所示。整个装置分为3个部分,包括激光光源、光学衰荡腔以及探测和信号处理单元,此外还包括一些必要的光学元件和气泵(用于气体的抽送)等。为了达到更高的精确度和灵敏度,在各部分器件选择上进行了充分考虑。

激光光源选择了镭宝光电的 Dawa-200 系列激光器,激光器具体参量为:重频为 1Hz ~ 20Hz,波长为 532nm,脉宽小于 7ns,单脉冲能量最高可以达到 100mJ,能量稳定性为 2%,光束质量因子 $M^2 = 1.2$ 。

光学衰荡腔是一个长为 1m 的共焦腔,两个腔镜

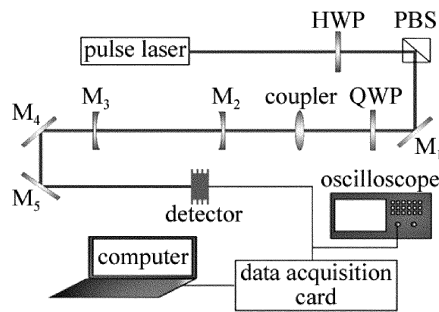


Fig. 1 Device of cavity ring-down

M_2 和 M_3 选用德国 LAYSERTEC 公司镀 532nm 高反膜的平凹反射镜,反射率为 99.995%,曲率半径为 1m。在衰荡腔和激光器之间,有多面和 M_1 一样的 532nm 高反射率、1064nm 高透射率的反射镜,目的是为了防止激光器输出的 1064nm 激光对最后探测器探测的 532nm 激光光信号产生影响,在装置图中只画了一片反射镜作为示意。 $\lambda/2$ 波片(half-wave-plate, HWP)和偏振分束棱镜(polarization beam splitter, PBS)一起可以调节光强, PBS 和 $\lambda/4$ 波片(quarter-wave-plate, QWP)构成隔离器,防止衰荡腔中的高反射率腔镜 M_2 将 532nm 的光返回而损坏激光器内部元件。透镜将光源输出的 532nm 激光进行光束变换后耦合进衰荡腔中。

探测器选用了 Thorlabs 公司的 PDB210A 大面积平衡光电探测器,具有超低噪声和大于 30dB 的共模抑制比。示波器采用的是 Tektronix 公司 TDS5032B 型号,带宽为 1GHz,实时采样率为 5G sample/s。数据采集卡使用的是 NI 公司的 USB-6351 采集卡,采样率可以达到 2Mbit/s,通过电脑中的 LabVIEW 程序,将数据采集卡采集到的数据进行处理,就可以得到具体的衰荡时间。为了检验气溶胶消光系数检测仪的实用性,在 2014-11-04 到 2014-11-13 连续 10d 对实验室所在地的杭州大气气溶胶进行了测量。实验中以杭州今工

Table 1 Measurement results of the atmospheric aerosol extinction coefficients in November 2014

date	quality grade	visibility of the meteorological bureau/km	standard gas ring down time/ μs	atmosphere ring down time/ μs	calculated extinction coefficient/ 10^{-4}m^{-1}	calculated visibility/km
2014-11-04	mode rate	7	40.39	7.03	3.92	9.989
2014-11-05	lightly polluted	5	40.38	5.11	5.70	6.866
2014-11-06	mode rate	6	40.42	6.21	4.54	8.611
2014-11-07	lightly polluted	6	40.44	6.24	4.52	8.659
2014-11-08	good	5	40.37	4.92	5.95	6.575
2014-11-09	mode rate	4	40.36	4.33	6.87	5.692
2014-11-10	lightly polluted	4	40.43	4.04	7.43	5.268
2014-11-11	lightly polluted	4	40.39	4.19	7.13	5.487
2014-11-12	moderately polluted	3	40.31	3.58	8.49	4.610
2014-11-13	moderate	6	40.41	6.47	4.33	9.041

特种气体有限公司的纯度为 99.999% 高纯氮气为标准气体。于每天 14:00 点采样实验室外大气气体,进行多次测量,计算其消光系数和能见度,具体测量结果见表 1。从表 1 中可以看到,实际测得的能见度与当天的气象台公布数据还是有所差异的,但两者在趋势上却表现一致。

3 讨论与分析

本节中以标准 N₂ 测量结果为例对测量的稳定性和测量精度进行讨论和分析。将衰荡腔中充满标准气体 N₂,测量得到的衰荡脉冲波形如图 2a 所示,图中进行了归一化处理。为了得到一个完整的脉冲图像,数据采集卡采样时包含了触发前的数据点。根据采集的数据,对衰荡脉冲(图 2a 中峰值后的数据)取对数并进行直线拟合,得到图 2b 的图像。图中纵坐标的 U 为探测器的探测电压。

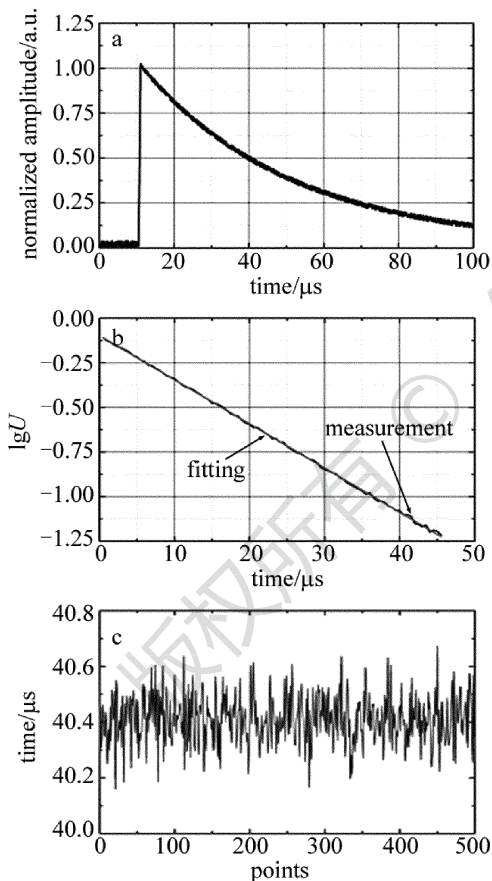


Fig. 2 Image of ring-down time

a—the normalized ring-down time image b—the exponential fitting image
c—the ring-down time image of 500 pulses

对图 2b 中的数据拟合得到衰荡时间为 $40.39\mu\text{s}$,这是单次测量得到的结果。为了测试衰荡腔的稳定性,使用了 500 个脉冲对衰荡腔进行了测量,测量结果如图 2c 所示,计算得到测量的标准差为 $0.09\mu\text{s}$ 。系统的稳定性 S 可以写为^[10]:

$$S = (\Delta\tau_{\min}/\tau) \times 100\% \quad (8)$$

式中, $\Delta\tau_{\min}$ 为测量数据的标准差, τ 为测量的平均值。根据(8)式计算得到系统的稳定性 $S=0.22\%$,这与国外文献中报道的研究值相当^[11]。

系统的灵敏度可以表示为^[12]:

$$\alpha_{\min} = [L/(cl)](\Delta\tau_{\min}/\tau_0^2) \quad (9)$$

式中, τ_0 是不考虑衰荡腔内损耗时的衰荡时间, l 为腔内填充样品气体的实际距离。当衰荡腔中充满标准气体 N₂ 时, L 与 l 相等,测量得到的衰荡时间的标准差 $\Delta\tau_{\min}=0.09\mu\text{s}$, $\tau_0=40.39\mu\text{s}$,代入(9)式得到系统的灵敏度 α_{\min} 值为 $1.8 \times 10^{-7} \text{m}^{-1}$ 。作为对比,表 2 中列出了部分国内外利用连续或者脉冲 CRDS 测量实际大气气溶胶消光系数的实验结果^[13-19]。

Table 2 List of related measurement results of aerosol extinction coefficients with CRDS method

research institution	date	spectrum technology	wavelength/nm	L/m	R/%	$\alpha_{\min}/10^{-7} \text{m}^{-1}$
Portland State University	2001	P-CRDS ^[13]	532	0.96	99.95	1
University of Florida	2002	P-CRDS ^[14]	510	1.69	99.93	1
University of Colorado	2003	P-CRDS ^[15]	532	0.9	99.997	0.3
University of Nevada System	2005	P-CRDS ^[16]	532	0.91	99.995	0.2
Texas A&M University	2008	P-CRDS ^[17]	532	0.72	99.9985	
NASA Ames Research Center	2003	CW-CRDS ^[18]	690	0.4	99.96	1.5
Weizmann Institute	2009	CW-CRDS ^[19]	532	0.72	99.995	0.36

影响脉冲腔衰荡测量稳定性和灵敏度的因素较多,以下从 3 个方面对实验结果进行分析。

首先,根据(3)式可以得到,在腔内无损耗和腔长一定情况下,衰荡时间只与腔镜的反射率有关,根据(9)式可知,衰荡时间越长测量的灵敏度越高,所以实验中应该选用反射率较高的腔镜。对于长度 $L=1\text{m}$ 的空腔,如果腔镜反射率为 99.995%,计算得到的空腔衰荡时间 $\tau_0=66.6\mu\text{s}$ 。在腔内充满 N₂ 的情况下, N₂ 的散射系数约为 10^{-5}m^{-1} ,由(6)式计算得衰荡时间为 $55\mu\text{s}$ 。再考虑到腔镜耦合和腔长失调,这与测量值 $40\mu\text{s}$ 基本相当。所以,对于脉冲腔衰荡方法,在相同外界因素条件下,更高的反射率腔镜是更高衰荡时间的保证,由(9)式可知,这对提高灵敏度起到了很大的作用。

其次,激光广场在衰荡腔内的模式耦合也会影响衰荡腔的测量精度,需对衰荡腔进行精确的模式匹配。对于基模高斯光束,要使其在腔长 1m、腔镜曲率半径为 1m 的共焦腔内稳定谐振,计算可知其在腔内的束

腰直径应为 0.582mm。对于实验中 $M^2 = 1.2$ 的光束, 谐振时光束束腰直径应为基模时的 $\sqrt{1.2}$ 倍, 即 0.638mm。在实际腔衰荡系统中, 如图 3 所示, 考虑到外部激光光场耦合进入衰荡腔内时还需要经过腔镜 M_2 , 对入射光来说, 腔镜 M_2 相当于一个焦距为 -1.923m 的平凹透镜, 因此必须考虑它作为凹透镜对于光束的变换。根据透镜对高斯光束的变换公式计算, 实验中首先通过光束变换得到一个束腰直径为 0.496mm 的高斯光束, 然后在距其束腰位置 459mm 的位置处放置腔镜 M_2 , 即可借由负透镜的发散作用获得束腰为 0.638mm 的光束, 这一光束可在长度为 1m 的共焦腔中稳定振荡, 从而实现模式匹配。其原理如图 3 所示, 虚线为未加腔镜时的光束, 实线为加腔镜后实际光束。

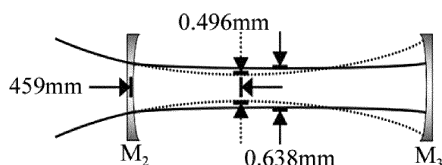


Fig. 3 Beam coupling in a ring-down cavity

最后, 对测量精度影响较大的就是探测器部分了。为了更好地减少噪声、提高探测灵敏度, 选用了平衡探测器。它通过内置两路通道, 使用两个特性完全接近的光电二极管进行光电转换, 使用差分放大电路, 将差模信号放大, 将共模信号抑制, 通过消除或抑制背景噪声、探测器噪声和激光器光强起伏引起的噪声, 从而提高灵敏度。

4 结 论

大气气溶胶检测一直是大气光学研究的重点和热点, 腔衰荡光谱技术在众多的气体测量方法中更具优势。本文中通过选取高反射率的腔镜、合理设计腔型、选用稳定性高的脉冲光源以及高灵敏度探测器等方式, 达到了更高的测量灵敏度和稳定性。

高灵敏度、高稳定性消光系数检测仪的应用前景十分广泛, 实验中搭建的消光系数检测装置, 为日后更广泛的应用进行了一次很好的尝试。通过更高反射率的腔镜、以及对衰荡腔更加精确的控制, 减少腔镜失调、更好的模式耦合, 相信可以研制出具有更高灵敏度和稳定性的消光系数检测仪。

参 考 文 献

[1] BO G Y, ZHONG Z Q, WANG B X, *et al.* Retrieval of aerosol and cloud optical parameters based on Raman lidars[J]. *Laser Technology*, 2012, 36(5): 597-601(in Chinese).
[2] YANG H, LIU W Q, LIU J G, *et al.* Monitoring and study of city tropospheric aerosol[J]. *Laser Technology*, 2006, 30(2): 174-176

(in Chinese).

[3] YAN S S, HU S X, HU H L, *et al.* Uncertainty analysis of aerosol wavelength exponent measured by Raman-Mie lidars[J]. *Laser Technology*, 2008, 32(6): 667-672(in Chinese).
[4] O'KEEFE A, DEACON D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J]. *Review of Scientific Instruments*, 1988, 59(12): 2544-2551.
[5] WANG C, SAHAY P. Breath analysis using laser spectroscopic techniques: Breath biomarkers, spectral fingerprints, and detection limits [J]. *Sensors*, 2009, 9(10): 8230-8262.
[6] BUSCH K W, BUSCH M A. Cavity-ringdown spectroscopy: an ultra-trace-absorption measurement technique [M]. Washington DC, USA: American Chemical Society, 1999: 720.
[7] TAN Z Q, LONG X W. Fast data fitting in the application of cavity ring-down technology [J]. *Laser Journal*, 2007, 28(4): 20-21 (in Chinese).
[8] ZHAO H T, LIU X J, ZHAN M S. Cavity ring-down spectroscopy and high sensitivity absorption measurement[J]. *Physics*, 2001, 30(4): 217-219(in Chinese).
[9] SUN J Q. The relationship between visibility and relative humidity [J]. *Acta Meteorologica Sinica*, 1985, 43(2): 230-234 (in Chinese).
[10] KANG M L. Design of breath acetone analyzer based on cavity ring-down spectroscopy[D]. Tianjin: Tianjin Medical University, 2013: 28-29 (in Chinese).
[11] WANG C, SURAMPUDI A B. An acetone breath analyzer using cavity ring down spectroscopy: an initial test with human subjects under various situations [J]. *Measurement Science and Technology*, 2008, 19(10): 105604.
[12] XUE H, KHALIZOV A F, WANG L, *et al.* Effects of dicarboxylic acid coating on the optical properties of soot[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2009, 11(36): 7869-7875.
[13] SMITH J D, ATKINSON D B. A portable pulsed cavity ring-down transmissometer for measurement of the optical extinction of the atmospheric aerosol [J]. *Analyst*, 2001, 126(8): 1216-1220.
[14] 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.
[15] PETERSSON A, LOVEJOY E R, BROCK C A, *et al.* Measurement of aerosol optical extinction at 532nm with pulsed cavity ring down spectroscopy [J]. *Journal of Aerosol Science*, 2004, 35(8): 995-1011.
[16] MOOSMÜLLER H, VARMA R, PATRICK A W. Cavity ring-down and cavity-enhanced detection techniques for the measurement of aerosol extinction [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2005, 39(1): 30-39.
[17] ZHANG R, KHALIZOV A F, PAGELS J, *et al.* Variability in morphology, hygroscopicity, and optical properties of soot aerosols during atmospheric processing [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2008, 105(30): 10291-10296.
[18] STRAWA A W, CASTANEDA R, OWANO T, *et al.* The measurement of aerosol optical properties using continuous wave cavity ring-down techniques [J]. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 2003, 20(4): 454-465.
[19] LANG-YONA N, RUDICH Y, SEGRE E, *et al.* Complex refractive indices of aerosols retrieved by continuous wave-cavity ring down aerosol spectrometer [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(5): 1762-1769.