

基于光腔衰荡光谱的大气气溶胶消光系数 测量及校准技术研究

潘孙强 陈哲敏* 张建锋 胡朋兵 李国水

浙江省计量科学研究院, 浙江 杭州 310018

摘要 气溶胶消光系数与大气能见度、气候变化直接相关。采用 532 nm 脉冲激光腔衰荡光谱仪实现对气溶胶消光系数的测量, 气溶胶消光仪的检测限为 0.3 Mm^{-1} , 并采用 CO_2 、氟利昂 R134 纯气以及不同浓度的 NO_2 气体对消光仪进行全量程验证、校准。在此基础上, 与积分浊度仪、黑碳仪开展气溶胶消光系数现场比对测量, 测量数据符合良好。

关键词 大气光学; 气溶胶; 消光系数; 腔衰荡; 校准

中图分类号 O433.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.020102

Cavity Ring Down Detection and Calibration Techniques for the Measurement of Aerosol Extinction

Pan Sunqiang Chen Zhemin Zhang Jianfeng Hu Pengbing Li Guoshui

Zhejiang Province Institute of Metrology, Hangzhou, Zhejiang 310018, China

Abstract The Aerosol extinction coefficient is of crucial importance for atmospheric visibility and climate change. The aerosol extinction coefficient is measured based on the cavity ring down spectrometer using 532 nm pulsed laser. The detection limit of the aerosol extinction spectrometer is 0.3 Mm^{-1} . Pure CO_2 , pure Freon R134, and different concentration NO_2 are used for full scale calibration. Comparative field measurement of aerosol extinction using aerosol extinction spectrometer, nephelometer and aethalometer are carried out, and the data are in good agreement.

Key words atmospheric optics; aerosol; extinction coefficient; cavity ring down; calibration

OCIS codes 010.1100; 290.2200; 300.6190

1 引言

大气气溶胶可以通过散射和吸收太阳辐射影响地球大气的能量收支, 影响气候变化, 该效应称为气溶胶的直接辐射效应^[1]。气溶胶的直接辐射效应取决于气溶胶的光学特性, 包括气溶胶散射系数、吸收系数和消光系数。气溶胶消光系数的准确测量是开展气候辐射强迫研究的必要前提^[2]。同时, 近年来我国灰霾天气日益增多, 对大气能见度产生重要影响, 而大气能见度与消光系数直接相关, 因此有必要开展气溶胶消光系数研究。

大气气溶胶的垂直分布一般采用激光雷达进行测量^[3-5], 而近地面气溶胶消光系数的直接测量一般采用光腔衰荡气溶胶消光系数测量仪^[6-7], 通过高反射率腔镜使得光在衰荡腔内往返, 可以在很短的衰荡腔长上实现数公里到数十公里的光程, 具有很高的探测灵敏度。衰荡时间与腔镜反射率直接相关, 因此往往需要往腔镜通氮气或者干净的空气作为保护气, 以防止腔镜被气溶胶污染、保证测量准确性。2011年, 上海复旦大学的 Li 等^[8]采用不同粒径、不同浓度的聚苯乙烯球对消光仪进行校准、验证。但是这种方法需要使用静电气溶胶分级器(DMA)获得单一粒径颗粒物, 以及粒子计数器(CPC)获得粒子数浓度, 进而由米氏散射理论计算得到消光系数, 这种校准方法成本高、操作复杂。

收稿日期: 2015-09-07; 收到修改稿日期: 2015-09-29; 网络出版日期: 2016-01-16

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201210061)、浙江省省属科研院所专项(2013F10058, 2015F10024)、杭州市重大科技创新专项(20142013A25)、浙江省质监系统重大科研项目(20130110, 20140111)

作者简介: 潘孙强(1986—), 男, 博士后, 主要从事激光光谱技术方面的研究。E-mail: pansunqiang@gmail.com

*通信联系人。E-mail: czmasm@gmail.com

本文报道了一种脉冲光腔衰荡气溶胶消光系数测量仪,采用CO₂、氟利昂R134纯气以及不同浓度的NO₂气体对消光仪进行验证、校准,在此基础上进行大气气溶胶消光系数的测量。

2 消光仪实验装置

腔衰荡气溶胶消光系数测量仪结构如图1所示,采用532 nm脉冲激光,脉冲重复频率为1 kHz。偏振器(Polarizer)和1/4波片($\lambda/4$ plate)组成光学隔离器,脉冲激光偏振方向与偏振器方向一致,为p偏振光,可通过偏振器,通过1/4波片时由线偏光变为圆偏光,经高反射率腔镜(CRDS mirror)反射,再次通过1/4波片由圆偏光变为s偏振光,被偏振器反射输出,防止激光重新进入激光器。耦合透镜焦距为200 mm,高反射腔镜反射率 R 大于99.99%,曲率半径为1000 mm,衰荡腔腔长 L 为600 mm。为保护高反射率腔镜,将腔镜置于密闭盒内,密闭盒侧壁开有小孔用于通气,同时密闭盒内通入氮气,氮气从小孔吹出,防止气溶胶进去密闭盒污染腔镜。衰荡信号由光电倍增管(PMT)探测,由示波器卡(高速数字化仪)触发采集衰荡信号,再通过指数曲线拟合得到衰荡时间。示波器卡的采样频率为100 MHz,采样间隔为10 ns,而衰荡时间一般为微秒量级,因此可以保证在衰荡时间内采样到足够多的点数,保证拟合的准确性。

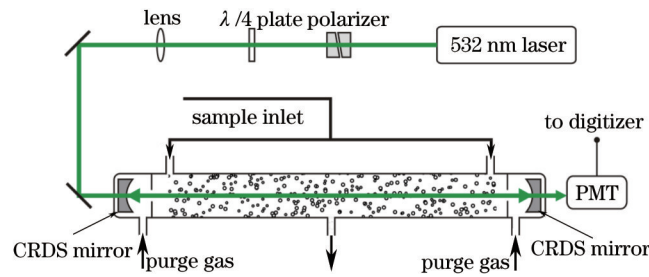


图1 腔衰荡气溶胶消光仪结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the cavity ring down aerosol extinction spectrometer

当腔内无消光介质(即空腔)时,衰荡时间可表示为

$$\tau_0 = L/c(1 - R), \quad (1)$$

式中 c 为真空中的光速。

当腔内有消光介质时,衰荡时间可表示为

$$\tau = \frac{L}{c(\sigma_{\text{ext}}l + 1 - R)}, \quad (2)$$

式中 l 为介质长度, σ_{ext} 为介质的消光系数。

由(1)、(2)式可得介质的消光系数为

$$\sigma_{\text{ext}} = \frac{L}{lc} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (3)$$

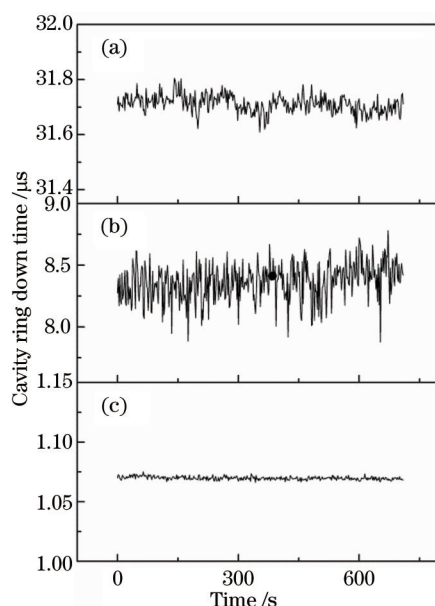
往衰荡腔内通入纯的氮气,测得空腔衰荡时间随时间变化曲线如图2(a)所示。空腔衰荡时间平均值为31.71 μs ,标准差为0.03 μs ,衰荡时间的检测限为0.09 μs (3倍标准差),根据公式

$$\sigma_{\text{min}} = \frac{L}{lc} \frac{\Delta\tau}{\tau_0^2}, \quad (4)$$

计算出消光系数的检测限约为0.3 Mm^{-1} 。

气溶胶消光仪直接抽取大气进行测量,测得衰荡时间如图2(b)所示,衰荡时间平均值为8.36 μs ,计算得到消光系数为293.38 Mm^{-1} 。衰荡时间的标准差为0.15 μs ,比空腔时的标准差要大,这是由于大气中气溶胶空间分布不均匀、气溶胶粒径分布不均匀导致的。

往衰荡腔内通入一定浓度NO₂气体,测得衰荡时间如图2(c)所示,衰荡时间平均值为1.06979 μs ,标准差为0.00137 μs ,计算得到消光系数为3010.76 Mm^{-1} 。消光系数越大,衰荡时间越短,衰荡时间标准差也随之减小。

图2 腔衰荡时间。(a) 空腔; (b) 气溶胶; (c) NO₂Fig.2 Cavity ring down time. (a) Empty cavity; (b) aerosol; (c) NO₂

3 消光仪的验证与校准

光腔衰荡气溶胶消光系数测量仪测量的是消光系数,消光系数等于散射系数加上吸收系数。直接采用单一粒径气溶胶对消光仪进行验证、校准存在着操作复杂、需要其他配套测量设备等问题,本文采用具有一定散射系数或者吸收系数的气体对消光仪进行验证、校准。

气体分子大小远小于激光波长,存在着瑞利散射。不同气体的分子大小不同、折射率不同,其瑞利散射系数也不相同^[9-11]。积分浊度仪用于测量气溶胶的散射系数,通用采用不同气体对其进行校准。标准状况(273.15 K, 101.325 kPa)下,各种气体的散射系数如表1所示^[11],瑞利散射系数跟波长的四次方成正比,消光仪使用的激光器输出的中心波长是532.4 nm,532.4 nm时的散射系数为

$$\sigma(\lambda_{532.4}) = \sigma(\lambda_{525}) \left(\frac{525}{532.4} \right)^4 \quad (5)$$

表1 不同气体的散射系数

Table 1 Scattering coefficient of different gases

Gas	Scattering coefficient /Mm ⁻¹	
	525 nm	532.4 nm
Air	14.82	14.01
N ₂	15.23	14.40
CO ₂	38.68	36.57
fm200	226.75	214.40
SF ₆	99.89	94.45
R12	226.89	214.54
R22	111.59	105.51
R134	108.93	103.00

上述气体在532.4 nm没有吸收,因此散射系数等于消光系数,可以用于消光仪的校准。七氟丙烷(fm200)不易获得,六氟化硫(SF₆)产品不纯时含高毒性的有毒气体,氟利昂R12、R22、R134中,R12和R22会对臭氧层造成破坏,因此选用CO₂(纯度大于99.99%)和R134(纯度大于99.9%)作为校准气体。

CO₂和R134的消光系数分别为36.57 Mm⁻¹和103.00 Mm⁻¹,而消光仪的测量范围要远大于这一数值,无法进行全校准。NO₂气体在532.4 nm处有较强的吸收,标况下NO₂的吸收系数为424.36 Mm⁻¹/(μmol·mol⁻¹)^[12],可用不同浓度的NO₂对消光仪进行校准。

上述消光系数都是在标况(273.15 K, 101.325 kPa)下的消光系数,实际测量时气体不处于标况。气体的

消光系数正比于分子数密度,根据理想气体状态方程,分子数密度可表示为

$$n/V = p/RT \propto p/T \propto \sigma_{\text{ext}}, \quad (6)$$

式中 n 为分子数密度, V 为气体体积, n/V 为分子数密度, p 为气体压强, R 为普适气体常数, T 为温度。可通过测量气体压强和温度,利用(5)式将非标况下的消光系数转化为标况下的消光系数。

为验证消光仪测量准确性,分别将 CO_2 、R134 纯气、 $2 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{NO}_2$ 、 $4 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{NO}_2$ 、 $6 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{NO}_2$ 、 $8 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{NO}_2$ 通入衰荡腔,测量其消光系数,与理论值进行比对,结果如图 3 所示,横坐标为气体消光系数的理论值,纵坐标为气体消光系数的实验测量值,并对其进行拟合,斜率 $k=0.97529$,决定系数 $R=0.99998$ 。

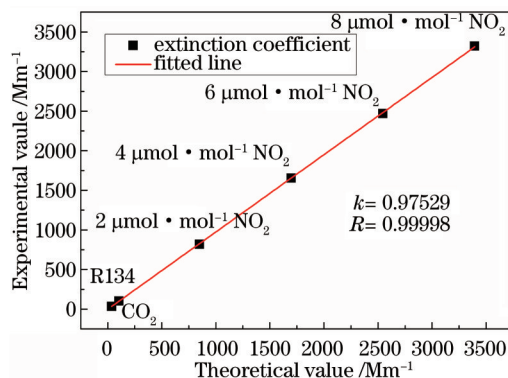


图3 消光系数的理论值与实验测量值

Fig.3 Experimental and theoretical value of extinction coefficient

4 气溶胶测量结果

为进一步验证气溶胶消光仪,在杭州国家基准气候站(杭州市雾霾温室气体监测杭州中心站)将气溶胶消光仪和积分浊度仪(Aurora-3000)、黑碳仪(AE-31)进行了现场比对测量。积分浊度仪测量气溶胶的散射系数,黑碳仪测量气溶胶的吸收系数,两者之和为气溶胶消光系数,将其与气溶胶消光仪测量的数据进行比对,结果如图 4 所示。从图中可以看出积分浊度仪和黑碳仪的数据要比气溶胶消光仪的数据延迟一段时间。在不考虑数据延迟的情况下,二者符合良好。

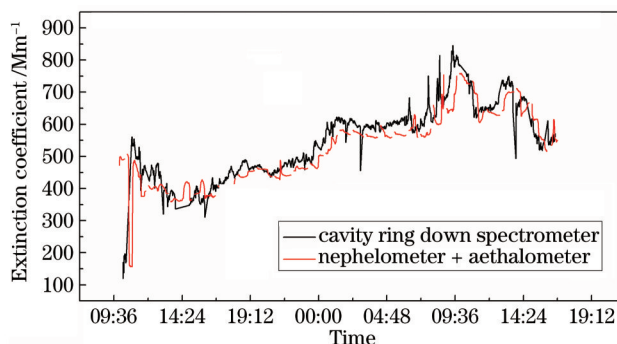


图4 测量的气溶胶消光系数

Fig.4 Measured aerosol extinction coefficient

5 结 论

采用 532 nm 脉冲激光和高反射率腔镜,研制完成了一套用于测量大气气溶胶的光腔衰荡系统。采用保护气保护腔镜,防止镜面污染,保证了测量准确性。气溶胶消光仪的检测限为 0.3 Mm^{-1} 。利用 CO_2 和氟利昂 R134 纯气的瑞利散射,以及不同浓度 NO_2 气体对 532 nm 激光的吸收,实现了对气溶胶消光仪的全量程验证、校准。与积分浊度仪、黑碳仪开展气溶胶消光系数现场比对测量,两者测量数据符合良好。

参 考 文 献

- 1 Charlson R J, Schwartz S E, Hales J M, *et al.*. Climate forcing by anthropogenic aerosols[J]. Science, 1992, 255(5043): 423-

430.

- 2 Mishchenko M I, Cairns B, Hansen J E, *et al.*. Monitoring of aerosol forcing of climate from space: Analysis of measurement requirements[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2004, 88(1): 149–161.
- 3 Liu Cong, Su Lin, Zhang Chaoyang, *et al.*. Comparative analysis of vertical distribution of aerosols by using spaceborne lidar [J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(4): 0413001.
刘 聪, 苏 林, 张朝阳, 等. 星载激光雷达对气溶胶垂直分布的对比分析[J]. *中国激光*, 2015, 42(4): 0413001.
- 4 Bo Guangyu, Liu Dong, Wu Decheng, *et al.*. Two-wavelength lidar for observation of aerosol optical and hygroscopic properties in fog and haze days[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(1): 0113001.
伯广宇, 刘 东, 吴德成, 等. 双波长激光雷达探测典型雾霾气溶胶的光学和吸湿性质[J]. *中国激光*, 2014, 41(1): 0113001.
- 5 Zhao Hu, Hua Dengxin, Di Huige, *et al.*. Development of all time multi-wavelength lidar system and analysis of its signal to noise ratio[J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(1): 0113001.
赵 虎, 华灯鑫, 狄慧鸽, 等. 全天时多波长激光雷达系统研制与信噪比分析[J]. *中国激光*, 2015, 42(1): 0113001.
- 6 Xu Xuezhe, Zhao Weixiong, Dong Meili, *et al.*. Monitoring aerosol extinction with cavity enhanced/ring-down spectroscopy: A brief review[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2014, 31(4): 477–488.
徐学哲, 赵卫雄, 董美丽, 等. 腔增强/衰荡光谱应用于气溶胶消光检测研究进展[J]. *量子电子学报*, 2014, 31(4): 477–488.
- 7 Dong Meili, Zhao Weixiong, Cheng Yue, *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for trace gases detection and aerosol extinction measurement[J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(6): 060702.
董美丽, 赵卫雄, 程 跃, 等. 宽带腔增强吸收光谱技术应用于痕量气体探测及气溶胶消光系数测量[J]. *物理学报*, 2012, 61(6): 060702.
- 8 Li L, Chen J, Chen H, *et al.*. Monitoring optical properties of aerosols with cavity ring-down spectroscopy[J]. *Journal of Aerosol Science*, 2011, 42(4): 277–284.
- 9 Bodhaine B A. Measurement of the Rayleigh scattering properties of some gases with a nephelometer[J]. *Applied Optics*, 1979, 18(1): 121–125.
- 10 Sneepe M, Ubachs W. Direct measurement of the Rayleigh scattering cross section in various gases[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 92(3): 293–310.
- 11 Thalman R, Zarzana K J, Tolbert M A, *et al.*. Rayleigh scattering cross-section measurements of nitrogen, argon, oxygen and air[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2014, 147(5): 171–177.
- 12 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.
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.

栏目编辑: 史 敏