

大气吸收性成分的光热干涉法测量

李树旺^{1,2}, 邵士勇¹, 梅海平¹, 饶瑞中^{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. 中国科学技术大学 研究生院科学岛分院, 安徽 合肥 230026)

摘要: 大气气溶胶粒子吸收对地球辐射收支平衡、激光在大气中的传输等具有重要影响, 其吸收特性的准确测量越来越受到重视。介绍了气溶胶吸收系数的光热干涉法的测量原理、解调算法与标定原理。通过搭建的全光纤结构光热干涉实验装置, 对 N_2 、 NO_2 和含碳气溶胶进行了定性测量, 利用 NO_2 气体在 532 nm 波段的吸收实现了实验装置的初步标定, 获得目前装置对 NO_2 气体的最小可探测浓度为 $3.976 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。分析结果表明光热干涉法在实际大气气溶胶粒子吸收特性的测量上潜力巨大。

关键词: 大气气溶胶; 吸收系数; 光热干涉法

中图分类号: 427.1 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA201645.S111002

Photo-thermal interferometer measurement of absorbent constituents in atmosphere

Li Shuwang^{1,2}, Shao Shiyong¹, Mei Haiping¹, Rao Ruizhong^{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. Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: The absorption of atmospheric aerosol particle affects earth's radiation balance and laser transmission in atmosphere, especially high energy laser. The precise measurement of aerosol light absorption is paid more and more attention. The basic principles of the photo-thermal interferometry for measuring aerosol absorption coefficient, demodulation algorithms and calibration principle were introduced. A fiber structure photo-thermal interferometer instrument was developed, and the feasibility was verified by measuring the absorption of N_2 , NO_2 and black carbon aerosol. Finally, quantitative analysis was executed with the standard NO_2 gas at 532 nm whose detection limitation was $3.976 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$. The qualitative and quantitative analysis demonstrate that the fiber structure photo-thermal interferometer has great potential in practical aerosol absorption measurement.

Key words: atmospheric aerosol; absorption coefficient; photo-thermal interferometry

收稿日期: 2016-01-05; 修订日期: 2016-02-03

基金项目: 国家自然科学基金(41205022, 41475024, 41205010)

作者简介: 李树旺(1988-), 男, 博士生, 主要从事气溶胶光学特性方面的研究。Email: lswang6@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 饶瑞中(1963-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光大气传输、大气湍流、光辐射与图像的大气传播等方面的研究。Email: rao@aiofm.ac.cn

0 引言

大气气溶胶粒子吸收虽然一般比较微弱,但其光吸收在地球大气系统中的直接、半直接辐射强迫作用中扮演着重要角色,气溶胶对于辐射强迫的贡献依然是全球气候变化模型中最不确定的因素^[1-2];随着各种近地面光电工程应用的日益增多,气溶胶光吸收引起的传输性能恶化问题日渐凸显^[3-4]。因此,大气气溶胶粒子的光吸收对地球辐射收支平衡以及高能激光在大气中的传输均具有重要影响,其吸收特性的准确测量越来越受到重视^[5-7]。

气溶胶的吸收系数通常为 $10^{-3} \sim 10^{-6} \text{ m}^{-1}$,地理条件与来源的不同使其产生了量级上的差别。目前常见的测量方法是滤膜富集后进行测量的滤膜采样法(积分片法、颗粒物烟尘吸收光度计、多角度吸收光度计等)与利用光热转换的光声光谱法。前者破坏了气溶胶粒子的自然悬浮状态,且忽略滤膜导致的多次散射影响,而后者的光声池共振频率易受环境温度湿度变化的影响而产生漂移,因此需要频繁校准共振频率来降低对测量结果的影响^[8]。

光热干涉法(PTI)有效克服了滤膜采样技术的缺陷,测量中可保持气溶胶粒子的自然悬浮状态,测量结果有效避免了散射光影响、常温下即可工作、灵敏度高、响应速度快、是一种理想的气溶胶吸收的直接测量方法。H.B.Lin 等^[9]采用 Mach-Zehnder 干涉仪结构,波段的二氧化碳激光器作为激励激光,探测灵敏度达到了 10^{-6} m^{-1} 。M.A. Owens 等^[10]使用 Jamin 干涉仪对氨气进行了探测,根据吸收特性对于氨的测量精度达到 $10^1 \sim 10^2 \text{ ppt}$ 。A.J.Sedlacek 等^[11]采用折返式 Jamin 干涉仪结构一定程度上削弱了振动影响,实现了实验室和野外环境的实际测量,取得了较大进展。然而,上述系统普遍存在光路调节复杂、加工难度大、存在转相差点、对振动极其敏感的问题,离实用化尚有较大距离。

针对上述问题与实际大气气溶胶粒子吸收特性的测量需要,介绍了光热干涉法的测量原理,利用初步搭建的全光纤结构光热干涉实验装置,对大气成分中具有不同吸收特性的样品进行了定性测量,初步完成了实验装置的标定工作。

1 测量原理

当受激励激光射向大气气溶胶粒子时,粒子将

吸收光能量,导致自身温度迅速升高,达到热平衡后将传递给能量周围空气使其产生热膨胀,导致周围空气的折射率变化,利用光热干涉技术测量大气气溶胶粒子吸收系数就是通过测量空气折射率改变量实现的。

干涉光源采用高频调制激光,输出光强信号可表示为:

$$V=A+B\cos[C\cos\omega_0 t+\Delta\varphi] \quad (1)$$

式中: A 为与干涉仪输入光强、耦合器插入损耗有关的直流项; B 为与光纤干涉仪输入光强、光纤耦合器的分光比、干涉仪的消光比等有关; C 为相位调制幅度; ω_0 为高频调制信号频率; $\Delta\varphi$ 包括光热信号 φ_{signal} 与相位噪声 φ_{noise} 。将公式(1)用 Bessel 函数展开:

$$V=A+B \begin{pmatrix} [J_0(C)+2\sum_{k=1}^{\infty}(-1)^k J_{2k}(C)\cos 2k\omega_0 t] \\ \cos\Delta\varphi \\ -2[\sum_{k=0}^{\infty}(-1)^k J_{2k+1}(C)\cos(2k+1)\omega_0 t] \\ \sin\Delta\varphi \end{pmatrix} \quad (2)$$

其中的 $J_k(C)$ 为第一类 k 阶 Bessel 函数,该式表明干涉信号包括调制信号的基频和无穷项高次倍频,实验中调制频率远大于被测信号频率,将公式(2)分别乘以 $\cos\omega_0 t$ 和 $\cos 2\omega_0 t$ 后进行低通滤波,通过微分、交叉相乘、相减并积分后可得:

$$B^2 J_1(C) J_2(C) \Delta\varphi \quad (3)$$

上述过程即相位载波零差法^[12],去除系统参数的影响后,即获得相位 $\Delta\varphi$,可以表示为:

$$\Delta\varphi=k \times N \times \alpha_0 \times \varphi_{\text{noise}} \quad (4)$$

式中: $\Delta\varphi$ 相位差信号; $k=\frac{Pl_{\text{eff}}}{f a^2 \lambda_{\text{probe}}}$ 为系统参数,包括干涉光波长 λ_{probe} ,激励光功率 P 、光束半径 a 、调制频率 f 和有效作用距离 l_{eff} ; $N=\frac{(n-1)}{C_p T}$ 表示与样品相关的参数,包括样品的折射率 $n-1$ 、温度 T 、和恒压比热容 C_p ,当样品与测量条件一定时,其为常数; $\alpha_0[\text{m}^{-1} \cdot (\text{g} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}]$ 表示样品的比吸收系数,物理意义为单位浓度样品(气体或气溶胶)的吸收系数; φ_{noise} 为系统的背景噪声。

公式(4)表示单位浓度样品受激励光诱导产生的相位差,为了测量大气气溶胶粒子吸收系数,需要利用不同浓度的已知吸收特性 α_0 的吸收气体(二氧

化氮)进行仪器标定,获得相关的系统参数,因此最终光热信号强度可以表示为:

$$S = k \times N \times \alpha_0 \times c \times S_b \quad (5)$$

光热干涉系统的标定过程如下:通过测量已知吸收特性的不同浓度 c 的气体,获得不同强度的光热信号 S ,对测量得到的数据进行线性拟合,并进行相应的归一化处理后,线性拟合斜率即为 $k \times N$,扣除与样品相关的参数 N 后即获得 k ,同时根据光热信号即可计算得到所测样品的吸收系数。在光热干涉系统中背景噪声 S_b 主要来源包括干涉仪(干涉光源频率抖动、光纤焊接点等)的相位噪声、激励光(功率稳定)产生的噪声、样品流动噪声与外界环境(振动)产生的噪声等,可以通过测量洁净的无吸收的样品(如高纯氮气)来获得背景噪声,且流量应与实际测量时保持一致。

2 实验装置的结构与设计

2.1 光纤干涉仪

实验中采用创新性的光纤式迈克尔逊干涉结构,由传统的双光路改为单光路设计,从源头上降低了振动对其影响,结构更加简单。光路如图 1 所示,图中实

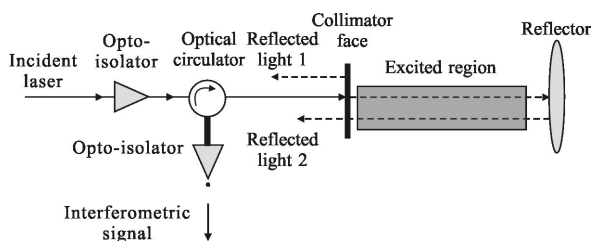


图 1 光纤式迈克尔逊干涉结构光路图

Fig.1 Light diagram of fiber structure photo-thermal interferometer

线表示光纤中传播的载波调制激光,虚线表示反射光和透射光,反射光与入射光实际上重合于光纤中独立传播,此处分开画是为了方便说明,点实线表示干涉光。单模光纤中的载波调制激光经过光隔离器与光环形器后射向光纤准直器端面,该端面镀有 30% 的增反膜,使得一部分入射光由准直器端面反射后再次回到光纤中;另一部分光透过准直器端面在样品腔中向前传播,经反射镜后再次穿过样品腔进入准直器端面,这样具有一定相位差的两束光在单模光纤内形成干涉并通过光环形器输出,干涉光信号由数据采集系统接收。由于光热转换,脉冲激励激光在样品腔产生周

期性诱导相位差,通过解调获得该诱导相位差,掌握样品腔中样品的吸收特性。

干涉仪采用全光纤结构,以光纤作为传光介质,使得干涉仪中的光直接在低损耗可弯曲的光波导中传播,而不必经过自由空间。探测光与参考光的光纤传输使得外界影响产生的附加相位差降到最小,并且全光纤的器件设计使得干涉仪紧凑小巧,省去了繁琐的调节过程。

2.2 实验装置

实验装置如图 2 所示。样品腔为硬铝材料制成,可分上下两部分,中间有一圆柱形腔,供激励光与探测光通过。样品腔两侧安装高透玻璃密封,并设有样品缓冲池降低流动带来的振动影响。样品腔采用一体化设计,将激励光路与光纤干涉仪固定在同一腔体上,结构更加紧凑,并大大降低了外界环境对其影响。激励光源采用 532 nm 固体激光器,通过函数发生器进行方波调制。干涉光源采用 1 310 nm 固体激光器,通过函数发生器进行高频正弦调制,光纤准直器与全反镜分别安装在样品腔两端,探测光路与激励光路成小角度掠射结构,中间交叉并尽量靠近,以达到最好的激励效果。周期调制的激励光加热样品并引起其折射率周期性变化,探测光两次穿过激励区域,探测激励光诱导相位差并经光电二极管转化为电信号,通过数据解调获取相应的相位信息。

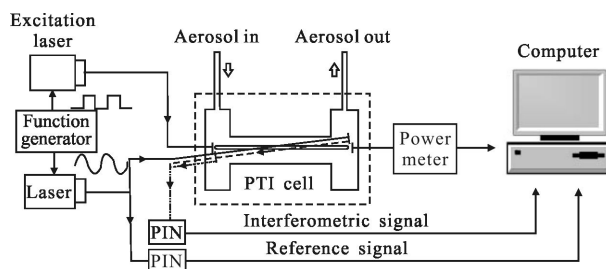


图 2 光热干涉法框架图

Fig.2 Schematic of photo-thermal interferometer

解调算法采用相位载波零差法,可有效消除相位衰落现象,不需要调节转向差点,大大降低了系统复杂性,同时避免了压电陶瓷性能对测量精度的限制,具有灵敏度高、动态范围大、线性度好等优点。相位载波零差法基于 Lab-VIEW 编写,可同时实现仪器控制、数据采集、解调处理与数据存储,实现全数字化处理,并提供友好直观的可视化界面。

干涉仪采用全光纤结构,以光纤作为传光介质,

使得干涉仪中的光直接在低损耗柔软可弯曲的光波导中传播,而不必经过自由空间。探测光与参考光的光纤传输使得外界影响产生的附加相位差降到最小,并且全光纤的器件设计使得干涉仪紧凑小巧,省去了繁琐的调节过程。

对于光热干涉测量,激励光必须与干涉仪的探测光路存在重叠区域。常用耦合方式如图 3 所示,图 3(a)为共线耦合方式,理想情况下激励光与探测光可无限接近,两者共线效果最好。实际应用中,若两者共线则需要公用的光学元件,而激励激光能量较高,光学元件由于被加热所产生的形变将对测量结果带来不利影响;图 3(b)为垂直耦合方式,该方法重叠区域仅在两光路交叉处,相互作用区域较小;图 3(c)为掠射式耦合方式,激励光与探测光相互交叉且夹角约为 θ ,该耦合方式结构简单,相互作用区较长,实际应用中最为广泛。该实验装置采用掠射式结构。

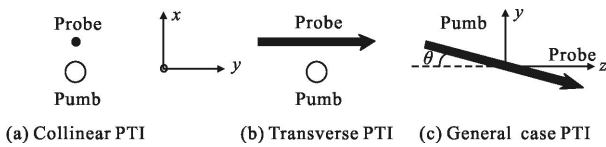


图 3 探测与激励光路三种不同耦合方式

Fig.3 Pump and probe beam configurations for general case

3 结果和讨论

3.1 定性实验

以 532 nm 固体激光器作为激励光源,针对不同物质在激励光波段的吸收特性,分别采用在 532 nm 波段无吸收的氮气、吸收特性已知的 NO_2 气体和强吸收的含碳气溶胶作为样品进行定性实验,需要说明的是,尽管大气中 NO_2 所占比重很小,但对于 532 nm 波段, NO_2 气体是重要的吸收性成分之一,含碳气溶胶同样如此。实验期间保持激光器功率为 2 W,光束直径为 2 mm,通过频率 20 Hz 的方波进行调制。实验结果如图 4 所示,图中为激励光激励不同样品时光热相位信号的变化趋势,从下到上依次为激励光触发信号、氮气信号、 NO_2 气体信号与含碳气溶胶信号。

在相同方波调制激励光激励下,不同吸收特性的样品产生了不同的激励光诱导相位信号。对于强吸收性的含碳气溶胶,激励产生的诱导相位差呈现出三角波的变化趋势,整体幅值较大,信号也较为光滑;对于 NO_2 气体,激励产生的诱导相位差同样呈现

出三角波的变化趋势,但整体幅值较前者小,信号毛刺增多;对于无吸收的氮气,激励产生的诱导相位差呈现无规律变化,可以作为测量装置的相位基线,该基线包含干涉仪噪声、样品流动噪声、振动噪声和环境变化引起的噪声等。

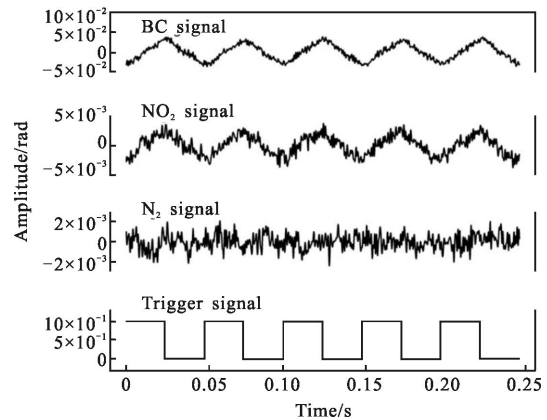


图 4 不同吸收特性样品下光热激励相位信号的变化趋势

Fig.4 Phase change of different aerosols induced by excited laser

只要样品对激励光存在吸收,诱导相位差均呈现出类似三角波的变化趋势,验证了 Monson B 等^[13]进行的理论推导结果。在激励激光开启阶段,激励光诱导相位差随时间累积将呈线性增大,在相同激励时间下,吸收特性越强,对应的线性斜率越大,产生的相位差也越大;当激励激光关闭后,样品中存在一个中心温度较高的温度场,由于温度梯度的存在,能量将通过热传导和热对流等热传递方式向外传递,直到样品内各点的温度均匀,研究结果表明激励激光关闭后的温度为线性下降。

3.2 定量实验

以 532 nm 固体激光器作为激励光,进行了高纯氮气与二氧化氮气体交替注入样品腔的标定实验,实验条件如上。结果如图 5 所示,将 10 ppm 的二氧化氮气体以 50 ml/min 的流量通过进气口持续注入样品腔,通过出气孔排出腔外。当样品腔中二氧化氮气体浓度稳定时,信号幅值维持在 4.1×10^{-3} rad 左右,此时信号幅值即为上述类似三角波的相位差幅值。激励激光输出功率(稳定性 $\pm 30\%$)漂移是导致信号起伏波动的重要因素之一。当高纯氮气以同样流量注入样品腔后,信号幅值迅速下滑到 8×10^{-4} rad 左右,幅值保持平稳。氮气在此波段并无吸收,因此该幅值即为实验装置的背景噪声。

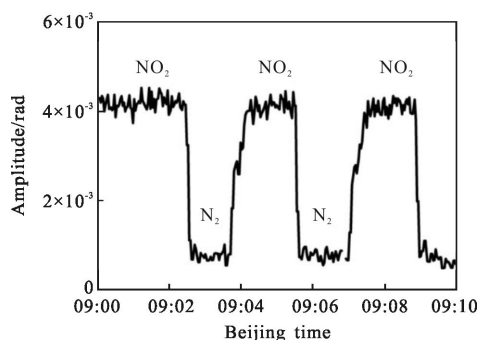


图 5 高纯氮气与 10 ppm 二氧化氮的 PTI 信号

Fig.5 PTI signal of Nitrogen and Nitrogen dioxide of 10 ppm

利用 NO₂ 气体在 532 nm 波段的吸收对实验装置进行了初步的定量研究。所用 532 nm 固体激光器发射谱半高全宽为 1.2 nm。NO₂ 在可见光波段具有一个很宽的强吸收带，图 6 为激光器发射谱相对 NO₂ 气体吸收带所处的位置，图中 NO₂ 吸收截面由 HITRAN 数据库给出。

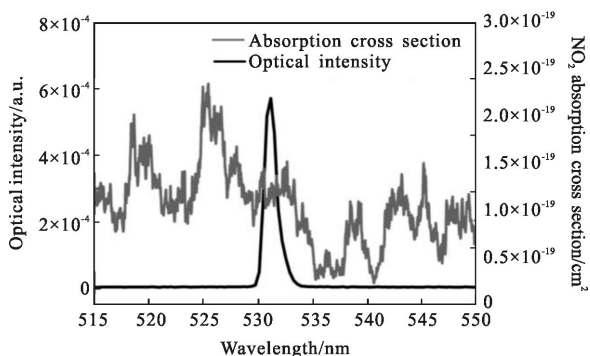


图 6 固体激光发射谱与 NO₂ 气体在 532 nm 处吸收光谱

Fig.6 Comparison between the solid laser emission spectrum and the absorption spectrum of Nitrogen dioxide at 532 nm

Arnott 小组^[14]对 NO₂ 的比吸收系数进行了测量，在 294.7 K, 84 600 Pa 条件下测得 NO₂ 的比吸收系数为 (160.16±7.94)mm⁻¹·(mg·m⁻³)⁻¹，不同实验条件下的 NO₂ 比吸收系数可以表达为：

$$\alpha_0 = 162.16 \frac{p}{84600} \frac{294.7}{T} \text{ mm}^{-1} \cdot (\text{mg} \cdot \text{m}^{-3})^{-1}$$

根据实验条件 (300 K, 101 325 Pa)，计算得到 NO₂ 的比吸收系数为 190.72 mm⁻¹·(mg·m⁻³)⁻¹。实验所需的不同浓度 NO₂ 气体是通过对 10 ppm NO₂ 标准气体经高纯氮气稀释得到的 (1 ppm=1.87 mg·m⁻³) 实验条件与前述相同，标定结果如图 7 所示。

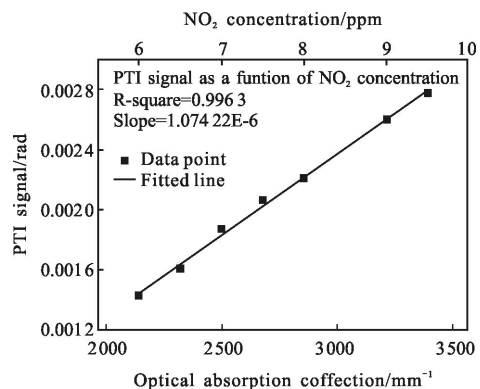


图 7 不同浓度下二氧化氮气体的 PTI 信号

Fig.7 PTI signal of different Nitrogen dioxide concentration

图 7 拟合斜率即为 $k \times N$ ，扣除 N 的影响后，即获得实验装置的参数 k ， N 与样品种类有关^[15]。由上述标定结果可知实验装置对于 NO₂ 气体的最小探测浓度为 3.976 mg·m⁻³，对应的吸收系数为 739.16 mm⁻¹。对于大气气溶胶吸收系数的测量来说，代入相应参数即可获得其 N 值，结合标定获得的装置参数 k ，即可实现吸收系数的测量。

目前实验条件下，装置的信噪比相对较小，因此进行实际大气气溶胶吸收系数测量就必须提高系统的信噪比。拟从以下两个方面入手，一方面降低实验装置噪声：(1) 光纤干涉仪为非等臂长结构，由于臂长差的存在将干涉光源的频率漂移转化为干涉系统的相位噪声，目前光源的频率稳定性在 kHz 水平，由此产生的相位噪声在 10⁻³ rad 左右，采用稳频(kHz 水平) 手段可有效降低相位噪声；(2) 干涉仪自身具有振动敏感性，外界振动将转化为相位噪声，虽然单光路设计和样品腔一体化设计可以有效去除振动影响，但在目前的低信噪比情况下仍需进一步减振；(3) 样品流动噪声，样品以一定的流速进入样品腔将产生一定噪声，通过样品腔的优化，例如设置缓冲区有效降低样品影响；另一方面即提高信号幅值，根据光热干涉原理，激励光与探测光相互作用距离越长，产生的信号幅值越大，因此通过结构设计有效提高相互作用距离可大幅提高信号幅值，下一步拟采用光学长程池技术来提高信号幅值。

4 结论

文介绍了光热干涉的测量原理和自研的光纤干

涉仪测量装置,初步定性与定量试验表明:

(1) 在相同功率、相同频率的 532 nm 方波调制激励光作用下,对该波段吸收特性逐渐增强的 N_2 、 NO_2 和黑炭气溶胶样品产生了越来越大的激励光诱导相位信号;在样品对激励光存在吸收的前提下,诱导相位差均呈现出类似三角波的变化趋势,激励光开启,其呈线性增大,激励光关闭,其呈线性下降;

(2) 当样品腔中注入浓度为 10 ppm 的 NO_2 气体时,激励引起的吸收信号幅值平稳且维持在 4.1×10^{-3} rad 左右,当以同样流量向样品腔中注入在此波段并无吸收的高纯氮气后,信号幅值迅速下滑并平稳保持在 8×10^{-4} rad 左右,后者即为实验装置的背景噪声,定性证明了该光热干涉装置对于弱吸收的探测能力。

(3) 当样品腔中注入不同浓度的 NO_2 气体时,伴随浓度升高,吸收信号幅值逐渐增大,实验装置获取的一一对应的 PTI 信号与样品浓度呈线性关系,相关性较好($R^2=0.9963$)。

上述试验证明了全光纤结构光热干涉实验装置是一种具有潜力的气溶胶吸收系数测量方法。光纤干涉仪结构紧凑,光路简单,安装后无需调试,不含有源器件,抗干扰能力强,同时成熟的现代光纤通信技术可提供价格低廉、性能优良、通用性极高的光纤器件,为进一步发展奠定了良好的基础。目前光纤式光热干涉法可实现具有一定吸收性样品的测量,经过进一步发展,有望成为新的气溶胶吸收系数测量手段。

参考文献:

- [1] Helen C P. The geography and climatology of aerosols [J]. *Progress in Physical Geography*, 2003, 27(4): 502–547.
- [2] Schwartz S E. Uncertainty Requirement in radiative forcing of climate change [J]. *Air & Waste Manage Assoc*, 2004, 54(11): 1351–1359.
- [3] Rao Ruizhong. Probability analysis of effects of optical proper ties of atmosphere on laser engineering [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2007, 36(5): 583–587. (in Chinese)
- [4] Rao Ruizhong. Modern Atmospheric Optical [M]. Beijing: Science Publishing Company, 2012. (in Chinese)
- [5] Shao Shiyong, Mei Haiping, Huang Yinbo, et al. Analysis of effective absorption for atmospheric aerosol[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(4): 1057–1061. (in Chinese)
- [6] Li Shuwang, Shao Shiyong, Mei Haiping, et al. Progress on measurement of atmospheric aerosol particle absorption with photo-thermal interferometry[J]. *Journal of Atmospheric and Environment Optics*, 2014, 9(6): 409–420. (in Chinese)
- [7] Li Shuwang, Shao Shiyong, Mei Haiping, et al. Simulation of atmospheric aerosol particle absorption characters based on photo-thermal interferometry[J]. *Journal of Optics*, 2015, 11(35): 1101004. (in Chinese)
- [8] Miismuller H, Chakrarty R K, Arnott W P. Aerosol light absorption and its measurement: A review [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2009, 110: 884–878.
- [9] Lin H B, Anthony J Campillo. Photo-thermal aerosol absorption spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 1985, 24: 422–433.
- [10] Owens M A, Davis C C, Dicerson R R. A photo-thermal interferometer for Gas-Phase ammonia detection [J]. *Anal Chem*, 1999, 71(7): 1391–1399.
- [11] Sedlacek A J. Real-time detection of ambient aerosols using photo-thermal interferometry: folded jamin interferometer [J]. *Rev Sci Instrum*, 2006, 77(6): 064903.
- [12] Jiang Yi. Advanced Fiber Sensor Technique [M]. Beijing: Science Publishing Company, 2009: 94. (in Chinese)
- [13] Monson B, Reeta Vyas, Gupta R. Pulsed and cw photo-thermal phase shift spectroscopy in a fluid medium: theory [J]. *Applied Optics*, 1989, 28(13): 2554–2560.
- [14] Arnott W Patrick, John W Walker, Hans Moosmüller, et al. Photo-acoustic 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]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2006, 111: D05S02.
- [15] David R Lide. Handbook of Chemistry and Physics[M]. Boca Raton: CRC Press, 2003: 4–133.