



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 103674891 B

(45)授权公告日 2017.02.01

(21)申请号 201310637745.4

审查员 刘佳伦

(22)申请日 2013.12.02

(65)同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 103674891 A

(43)申请公布日 2014.03.26

(73)专利权人 中国科学院安徽光学精密机械研究所

地址 230031 安徽省合肥市蜀山湖路350号

(72)发明人 胡仁志 王丹 谢品华 方武
李传新 陈浩 刘建国 刘文清

(74)专利代理机构 安徽合肥华信知识产权代理有限公司 34112

代理人 余成俊

(51)Int.Cl.

G01N 21/39(2006.01)

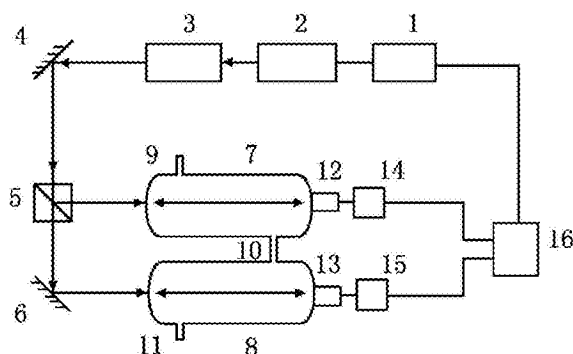
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54)发明名称

基于双腔式腔衰荡技术的大气NO₃自由基浓度测量系统

(57)摘要

本发明公开了一种基于双腔式腔衰荡技术的大气NO₃自由基浓度测量系统,利用两个衰荡腔来同时测量衰荡时间和本底衰荡时间,包括函数发生器、二极管激光器、光隔离器、第一衰荡腔、第二衰荡腔、窄带滤色片、光电探测器、采集卡。外部调制的二极管激光器输出脉冲激光,经过一个光隔离器,通过分束镜将脉冲激光分成两束,分别进入第一衰荡腔和第二衰荡腔,两个衰荡腔后接光电探测器。由第一衰荡腔采集获得的衰荡信号提取出NO₃自由基的衰荡时间;同时由第二衰荡腔获得的衰荡时间提取出NO₃自由基的本底衰荡时间。在已知NO₃自由基吸收截面 σ 的情况下,通过下面的公式计算获得NO₃自由基的浓度: $[NO_3] = \frac{R_L}{\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$,其中 R_L, c 为常数。



1. 基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统, 其特征在于: 包括函数发生器、二极管激光器、光隔离器、第一反射镜、分束镜、第二反射镜、第一衰荡腔、第二衰荡腔、两组窄带滤色片、两组光电探测器、采集卡, 所述函数发生器与二极管激光器连接, 第一、第二衰荡腔各自两端分别设置有入光口、出光口, 第一、第二衰荡腔内后部分别设置有高反镜, 第一衰荡腔上设置有进气口, 第二衰荡腔上设置有出气口, 且第一、第二衰荡腔通过衰荡腔接口连通, 由第一衰荡腔的进气口与衰荡腔接口之间、第二衰荡腔的出气口与衰荡腔接口之间构成气体吸收区域, 两组窄带滤色片一一对应设置在第一、第二衰荡腔出光口处, 两组光电探测器与两组窄带滤色片一一对应光学配合, 且两组光电探测器分别接入采集卡;

二极管激光器经过函数发生器外部调制后产生脉冲光, 脉冲光通过光隔离器后入射至第一反射镜, 经过第一反射镜反射后入射至分束镜, 通过分束镜将入射的脉冲光分成两束, 其中一束从第一衰荡腔的入光口进入第一衰荡腔, 另一束经过第二反射镜反射后从第二衰荡腔的入光口进入第二衰荡腔, 含有 NO_3 自由基的待测气体通过第一衰荡腔后, 进入尼龙管中, 在尼龙管中的壁碰撞会去除待测气体中的 NO_3 自由基, 再进入第二衰荡腔中, 脉冲光在第一、第二衰荡腔内分别多次反射, 每次反射都有少量的光透过高反镜, 透过高反镜的脉冲光分别从第一、第二衰荡腔出光口出射, 并经过对应的窄带滤色片后, 由对应的光电探测器探测, 两光电探测器探测的信号分别由采集卡进行采集, 采集的光强信号是随时间单指数衰减的, 通过拟合获得衰减过程的时间即衰荡时间, 衰荡时间的变化量反映了待测气体的浓度;

所述光隔离器由入射偏振片, 磁场法拉第旋转器和出射偏振片组成, 脉冲激光通过入射偏振片进入法拉第旋转器, 法拉第旋转器使得线偏振的脉冲激光旋转 45° , 然后通过出射线偏振片, 在通过高反镜返回的光路上, 法拉第旋转器同样使得反向光同一方向旋转 45° , 因此反向光的偏振态与入射光形成 90° 的夹角, 使得反向光不能通过; 光隔离器防止衰荡腔前腔镜反射的脉冲激光进入二极管激光器。

2. 根据权利要求1所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统, 其特征在于: 衰荡腔由多个高反镜、高反镜调整架、PFA腔和铝槽支架组成, 将PFA腔放入铝槽支架中固定, 两端连接高反镜调整架, 将高反镜放入调整架内, 脉冲激光先通过作为前腔镜的第一块高反镜进入到衰荡腔内, 通过调整其旋钮, 使脉冲激光在第一块高反镜和作为后腔镜的第二块高反镜之间多次反射, 形成衰荡过程。

3. 根据权利要求1所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统, 其特征在于: 每个衰荡腔的高反镜的反射率需大于99.995%, 衰荡腔的腔体材料为 NO_3 自由基碰撞损失低的PFA管。

4. 根据权利要求1所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统, 其特征在于: 所述采集卡采集透过高反镜的激光光强信号, 由调制二极管激光器的函数发生器来触发采集卡, 采集同步信号。

基于双腔式腔衰荡技术的大气NO₃自由基浓度测量系统

技术领域

[0001] 本发明涉及大气中NO₃自由基的检测系统领域,具体为一种基于调制二极管激光器的双腔式腔衰荡技术的大气NO₃自由基浓度测量系统。

背景技术

[0002] NO₃自由基是夜间大气中最重要的氧化剂,测量夜间大气中NO₃自由基的浓度是开展夜间大气化学研究的前提。目前,主要的测量方法有基质隔离电子顺磁共振光谱(MI-ESR)技术,激光诱导荧光(LIF)技术,差分吸收光谱(DOAS)技术等三种,其中,MI-ESR技术是将基质隔离技术与电子顺磁共振技术相结合用于测量高化学活性自由基的技术,需要低温捕获空气样品然后进行实验室分析,不适合在线的浓度测量。LIF技术需要复杂的定标才能定量测量,且维护费用较高。DOAS技术利用NO₃自由基的窄带吸收特性,根据窄带吸收强度来反演其浓度,但需要在大气中有较长的吸收光程(如3km),受环境影响较大。

[0003] 腔衰荡光谱技术是一种基于衰荡腔的高灵敏测量技术,主要通过测量光在衰荡腔中的衰荡时间,衰荡时间与衰荡腔的腔长,基长以及腔内介质的散射和吸收有关,与光源光强的变化无关,具有灵敏度高,信噪比高,抗干扰强的特点。脉冲激光进入由高反镜组成的衰荡腔后,会有一部分光透过高反镜射出,随着光在高反腔中来回反射,透过的光会随时间按单指数的方式衰减,对这样一个过程称之为一个衰荡过程,对这个衰荡过程单指数拟合可以获得该过程的衰荡时间。测量不含有待测气体时的衰荡时间为本底衰荡时间 τ_0 ,含有待测气体时的衰荡时间为 τ ,在已知待测气体吸收截面 σ 的情况下,通过下面的公式可以获得待测气体的浓度:

$$[0004] \quad [A] = \frac{R_L}{\sigma c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

[0005] 其中 R_L 为腔长和待测气体吸收长度的比值, c 为光速。

[0006] 由于NO₃自由基在660nm处有一强的宽带吸收,而且吸收截面已知,可以通过腔衰荡技术准确测量其浓度。由于NO₃自由基活性强,寿命短,采用两个衰荡腔在测量NO₃自由基的衰荡时间时,同步测量除NO₃自由基外其他气体的本底衰荡时间,避免本底衰荡时间不同步引起测量误差,准确获得NO₃自由基的浓度。然而,由于一般采用YAG激光器泵浦染料激光器为脉冲光源,体积大,费用高,维护困难,不利于小型化,难以发展为仪器。随着连续二极管激光器的发展,使用外部调制的红光二极管激光器为光源代替传统的YAG和染料激光器组合成为可能。

发明内容

[0007] 本发明的目的是提供一种基于双腔式腔衰荡技术的大气NO₃自由基浓度测量系统,以解决现有技术存在的不足。

[0008] 为了达到上述目的,本发明所采用的技术方案为:

[0009] 基于双腔式腔衰荡技术的大气NO₃自由基浓度测量系统,其特征在于:包括函数发

生器、二极管激光器、光隔离器、第一反射镜、分束镜、第二反射镜、第一衰荡腔、第二衰荡腔、两组窄带滤色片、两组光电探测器、采集卡,所述函数发生器与二极管激光器连接,第一、第二衰荡腔各自两端分别设置有入光口、出光口,第一、第二衰荡腔内后部分别设置有高反镜,第一衰荡腔上设置有进气口,第二衰荡腔上设置有出气口,且第一、第二衰荡腔通过衰荡腔接口连通,由第一衰荡腔的进气口与衰荡腔接口之间、第二衰荡腔的出气口与衰荡腔接口之间构成气体吸收区域,两组窄带滤色片一一对应设置在第一、第二衰荡腔出光口处,两组光电探测器与两组窄带滤色片一一对应光学配合,且两组光电探测器分别接入采集卡;

[0010] 二极管激光器经过函数发生器外部调制后产生脉冲光,脉冲光通过光隔离器后入射至第一反射镜,经过第一反射镜反射后入射至分束镜,通过分束镜将入射的脉冲光分成两束,其中一束从第一衰荡腔的入光口进入第一衰荡腔,另一束经过第二反射镜反射后从第二衰荡腔的入光口进入第二衰荡腔,脉冲光在第一、第二衰荡腔内分别多次反射,每次反射都有少量的光透过高反镜,透过高反镜的脉冲光分别从第一、第二衰荡腔出光口出射,并经过对应的窄带滤色片后,由对应的光电探测器探测,两光电探测器探测的信号分别由采集卡进行采集,采集的光强信号是随时间单指数衰减的,通过拟合可以获得衰减过程的时间即衰荡时间,衰荡时间的变化量反映了待测气体的浓度。

[0011] 所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统,其特征在于:采用两个衰荡腔,同时测量 NO_3 自由基的本底衰荡时间和衰荡时间;两个衰荡腔之间是通过尼龙管构成的衰荡腔接口连接的,当第一衰荡腔内含有 NO_3 自由基的气体通过尼龙管时, NO_3 自由基将会被碰撞消失,当气体进入到第二衰荡腔后,已经不含有 NO_3 自由基。

[0012] 所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统,其特征在于:衰荡腔由多个高反镜、高反镜调整架、PFA腔和铝槽支架组成,将PFA腔放入铝槽支架中固定,两端连接高反镜调整架,将高反镜放入调整架内,脉冲激光先通过作为前腔镜的第一块高反镜进入到衰荡腔内,通过调整其旋钮,使脉冲激光在第一块高反镜和作为后腔镜的第二块高反镜之间多次反射,形成衰荡过程。

[0013] 所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统,其特征在于:每个衰荡腔的高反镜的反射率需大于99.995%,衰荡腔的腔体材料为 NO_3 自由基碰撞损失低的PFA管。

[0014] 所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统,其特征在于:所述二极管激光器的输出线宽较窄,小于1nm,调制后脉冲输出的下降沿时间远小于系统的衰荡时间。

[0015] 所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统,其特征在于:所述光隔离器由入射偏振片,磁场法拉第旋转器和出射偏振片组成,脉冲激光通过入射偏振片进入法拉第旋转器,法拉第旋转器使得线偏振的脉冲激光旋转 45° ,然后通过出射线偏振片,在通过高反镜返回的光路上,法拉第旋转器同样使得反向光同一方向旋转 45° ,因此反向光的偏振态与入射光形成 90° 的夹角,使得反向光不能通过;光隔离器主要防止衰荡腔前腔镜反射的脉冲激光进入二极管激光器。

[0016] 所述的基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统,其特征在于:所述采集卡采集透过高反镜的激光光强信号,由调制二极管激光器的函数发生器来触发采集

卡,采集同步信号。

[0017] 本发明的优点与有益效果在于:

[0018] (1)本发明能够实现同时测量衰荡时间为 τ 和本底衰荡时间 τ_0 ,满足对环境大气或烟雾箱中 NO_3 自由基的连续测量。主要通过第一衰荡腔及其探测系统测量待测气体的衰荡时间 τ ,经过尼龙管去除待测气体中的 NO_3 自由基,再使用第二衰荡腔及其探测系统测量衰荡时间 τ_0 。同时获得 τ 和 τ_0 ,就可以实时获得 NO_3 自由基的浓度。同时测量避免了本底衰荡时间 τ_0 的改变给系统测量带来误差,满足高活性 NO_3 自由基的快速实时精确测量的目的。

[0019] (2)本发明采用连续的二极管激光器为光源,通过调制实现其脉冲输出;代替由YAG激光器泵浦的染料激光器光源,具有低功耗、小型化、低费用的优点,便于实现整套系统的移动测量。

[0020] (3)本发明采用高反射率的反射镜作为腔镜,实现外部高重频调制的脉冲激光在衰荡腔内多次反射,达到几十公里的吸收光程,提高系统的探测灵敏度,实现 NO_3 自由基的高灵敏、高时间分辨的测量需求。

附图说明

[0021] 图1为本发明的结构示意图。

具体实施方式

[0022] 如图1所示。基于双腔式腔衰荡技术的大气 NO_3 自由基浓度测量系统,包括函数发生器1、二极管激光器2、光隔离器3、第一反射镜4、分束镜5、第二反射镜6、第一衰荡腔7、第二衰荡腔8、两组窄带滤色片12和13、两组光电探测器14和15、采集卡16,函数发生器1与二极管激光器2连接,第一、第二衰荡腔7、8各自两端分别设置有入光口、出光口,第一、第二衰荡腔7、8内后部分别设置有高反镜,第一衰荡腔7上设置有进气口9,第二衰荡腔8上设置有出气口11,且第一、第二衰荡腔7、8通过衰荡腔连接口10连通,由第一衰荡腔7的进气口9与衰荡腔连接口10之间、第二衰荡腔8的出气口11与衰荡腔连接口10之间构成气体吸收区域,两组窄带滤色片12、13一一对应设置在第一、第二衰荡腔7、8出光口处,两组光电探测器14、15与两组窄带滤色片12、13一一对应光学配合,且两组光电探测器14、15分别接入采集卡16;

[0023] 二极管激光器2经过函数发生器1外部调制后产生脉冲光,脉冲光通过光隔离器3后入射至第一反射镜4,经过第一反射镜4反射后入射至分束镜5,通过分束镜5将入射的脉冲光分成两束,其中一束从第一衰荡腔7的入光口进入第一衰荡腔7,另一束经过第二反射镜6反射后从第二衰荡腔8的入光口进入第二衰荡腔8,脉冲光在第一、第二衰荡腔7、8内分别多次反射,每次反射都有少量的光透过高反镜,透过高反镜的脉冲光分别从第一、第二衰荡腔7、8出光口出射,并经过对应的窄带滤色片12、13后,由对应的光电探测器14、15探测,两光电探测器14、15探测的信号分别由采集卡16进行采集,采集的光强信号是随时间单指数衰减的,通过拟合可以获得衰减过程的时间即衰荡时间,衰荡时间的变化量反映了待测气体的浓度。

[0024] 采用两个衰荡腔,同时测量 NO_3 自由基的本底衰荡时间和衰荡时间;两个衰荡腔之间是通过尼龙管构成的衰荡腔连接口连接的,当第一衰荡腔内含有 NO_3 自由基的气体通过

尼龙管时, NO_3 自由基将会被碰撞消失, 当气体进入到第二衰荡腔后, 已经不含有 NO_3 自由基。

[0025] 衰荡腔由多个高反镜、高反镜调整架、PFA腔和铝槽支架组成, 将PFA腔放入铝槽支架中固定, 两端连接高反镜调整架, 将高反镜放入调整架内, 脉冲激光先通过作为前腔镜的第一块高反镜进入到衰荡腔内, 通过调整其旋钮, 使脉冲激光在第一块高反镜和作为后腔镜的第二块高反镜之间多次反射, 形成衰荡过程。

[0026] 每个衰荡腔的高反镜的反射率需大于99.995%, 衰荡腔的腔体材料为 NO_3 自由基碰撞损失低的PFA管。

[0027] 二极管激光器的输出线宽较窄, 小于1nm, 调制后脉冲输出的下降沿时间远小于系统的衰荡时间。

[0028] 光隔离器由入射偏振片, 磁场法拉第旋转器和出射偏振片组成, 脉冲激光通过入射偏振片进入法拉第旋转器, 法拉第旋转器使得线偏振的脉冲激光旋转 45° , 然后通过出射线偏振片, 在通过高反镜返回的光路上, 法拉第旋转器同样使得反向光同一方向旋转 45° , 因此反向光的偏振态与入射光形成 90° 的夹角, 使得反向光不能通过; 光隔离器主要防止衰荡腔前腔镜反射的脉冲激光进入二极管激光器。

[0029] 采集卡采集透过高反镜的激光光强信号, 由调制二极管激光器的函数发生器来触发采集卡, 采集同步信号。

[0030] 本发明利用同时测量衰荡时间和本底衰荡时间的方法实现对 NO_3 自由基的实时在线测量。根据本发明的方法, 含有 NO_3 自由基的待测气体通过第一衰荡腔7后, 进入尼龙管中, 在尼龙管中的壁碰撞会去除待测气体中的 NO_3 自由基, 再进入第二衰荡腔中。由函数发生器控制的二极管激光器输出脉冲激光通过光隔离器后经分束镜分成两束, 分别进入第一衰荡腔和第二衰荡腔。激光在两个衰荡腔中多次反射, 由后腔镜透射出的激光经过滤色片后由光电探测器接收, 再通过采集卡采集光电探测器接收的光强信号。采集到的光强信号会随时间以单指数形式衰减。拟合由第一衰荡腔获得的衰减信号可以获得衰荡时间, 拟合由第二衰荡腔获得的衰减信号可以获得本底衰荡时间。

[0031] 本发明的具体工作流程为: 首先, 通过设置函数发生器1, 使之输出一个TTL信号, 有这个TTL信号控制二极管激光器2采用脉冲模式输出, 输出的脉冲激光的重复频率由TTL信号的重复频率控制, 输出激光的脉宽由TTL信号的占空比控制。通过二极管激光器内部的温度控制选择合适的温度来控制激光输出波长。输出的激光通过一个光隔离器3, 再通过反射镜4将光束反射到分束镜5上, 通过分束镜5将光束分成两部分, 其中一部分光进入第一衰荡腔7, 光束在第一衰荡腔内多次反射, 每一次在腔内高反镜上的反射都伴随这少量的光透过高反镜, 通过滤色片12, 进入光电探测器14中, 光电探测器将光信号转化为电信号, 由采集卡16采集电信号。另一部分光通过反射镜6反射进入第二衰荡腔8, 同样, 光在第二衰荡腔内多次反射, 每次反射从高反镜透射的少量光经过滤色片13后, 由第二个光电探测器15接收。光隔离器3的主要作用是阻止由高反镜反射回的光通过, 防止其损坏二极管激光器或导致二极管激光器升温, 影响输出波长的稳定性。

[0032] 下面将通过一个具体的例子来说明数据采集控制以及处理的过程。

[0033] 首先设置函数发生器, 使之输出一个重复频率为500Hz, 占空比为50:50, 高电压为5V, 低压为0V的TTL信号, 通过这个信号控制二极管激光器使之输出一个重复频率为500Hz, 脉宽为1ms的脉冲激光, 该激光开始进入衰荡腔后, 很快衰荡腔内进入的光和透射出去的光

将会有有一个平衡；当1ms后，激光没有输出了，由于衰荡腔内气体的散射、吸收、高反镜的透射等过程，腔内的激光将会随着反射而缓慢衰减，而透过高反镜的光也会随之衰减，由光电探测器接收的光强将随时间呈单指数衰减。当第一衰荡腔内通过含有NO₃自由基的待测气体时，腔内的消光主要是NO₃自由基的吸收和其他因素（散射、臭氧、二氧化氮、水蒸气等吸收）引起的，由第一衰荡腔获得的衰减信号通过单指数拟合获得的时间称之为衰荡时间；当第一衰荡腔内的气体通过衰荡腔接口9时，会通过壁碰撞，将NO₃自由基膨胀消除进入第二衰荡腔，同样，在第二衰荡腔内的消光只是由于其他因素（散射、臭氧、二氧化氮、水蒸气等吸收）引起的，由此通过单指数衰减信号拟合获得的时间称之为本底衰荡时间。在已知R_L、c、σ时，通过下面的公式，

$$[0034] \quad [A] = \frac{R_L}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right)$$

[0035] 可以计算获得NO₃自由基的浓度。由于本发明是可以同时获得衰荡时间和本底衰荡时间，所以可以及时获得NO₃自由基的浓度；在本底衰荡时间随时变化的环境中，同步测量本底衰荡时间，避免了测量误差；尤其适合在外场环境大气和烟雾箱中NO₃自由基的测量。

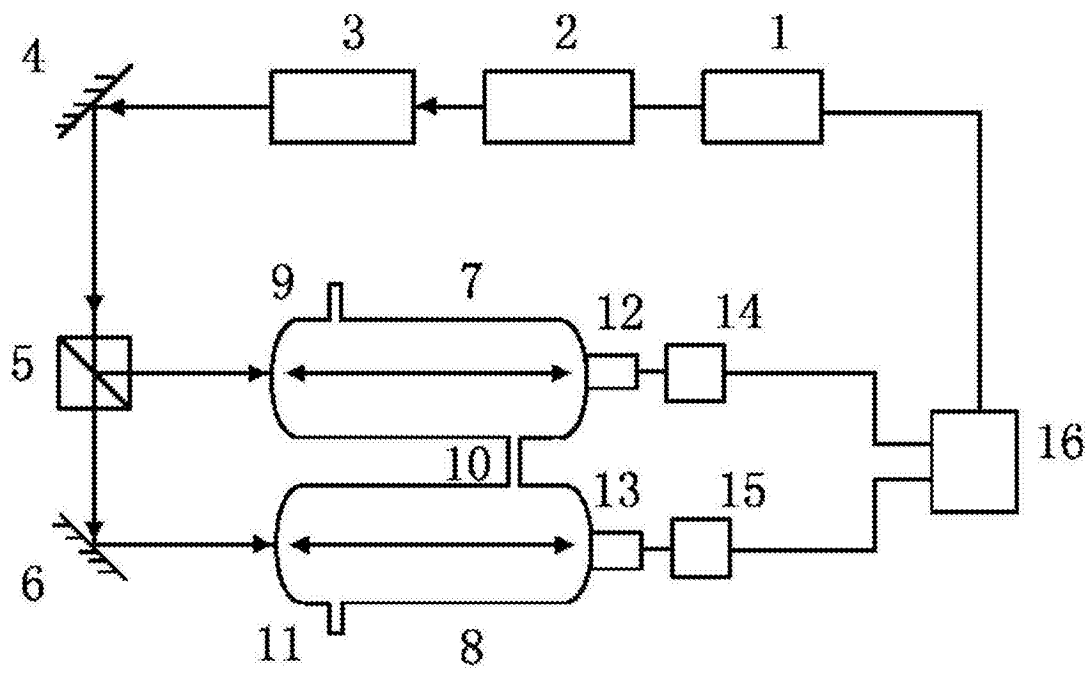


图1