

基于 LED 光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术 探测 HONO 和 NO₂*

凌六一¹⁾²⁾ 秦敏¹⁾ 谢品华^{1)†} 胡仁志¹⁾ 方武¹⁾ 江宇¹⁾ 刘建国¹⁾ 刘文清¹⁾

1) (中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

2) (安徽理工大学电气与信息工程学院, 淮南 232001)

(2011 年 10 月 31 日收到; 2011 年 12 月 26 日收到修改稿)

介绍了基于近紫外发光二极管 LED (中心波长约 372 nm, 半高宽 13 nm) 光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术, 同时用于探测痕量气体 HONO 和 NO₂. LED 出射光经准直后耦合进入长度为 70 cm, 由两块高反射率镜片组成的高精密光学腔内. 分别测量了氮气消光谱和氦气消光谱, 通过两者瑞利散射截面的差异而引起光谱强度的变化来标定镜片反射率. 在 360—390 nm 反演波段内, 镜片反射率在 390 nm 处最大且为 0.99962, 对应测量 NO₂/HONO 混合物时的最大光程约 1.71 km, 并利用最小二乘拟合反演出了 HONO 和 NO₂ 的浓度值. 当光谱采集时间为 1000 s 时, HONO 和 NO₂ 的探测灵敏度 (1σ) 分别为 0.6 ppbv 和 1.9 ppbv. 实验结果表明, 该技术为实现大气痕量气体的高灵敏度在线监测提供了另一种可能的途径.

关键词: 大气光学, 非相干宽带腔增强吸收光谱技术, 近紫外发光二极管, HONO 探测

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da

1 引言

OH 自由基是一种氧化性极强的物质, 它在对流层氧化反应中起着重要的作用^[1], 而 HONO 在 300—400 nm 波段内的光解是白天产生 OH 自由基的一个重要来源^[2,3]. 但 HONO 的来源问题目前尚不清楚, 学术界普遍认为其主要来源是与 NO₂ 相关的化学反应^[4-6], 如 NO₂ 和水蒸气反应 $2\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HONO} + \text{HNO}_3$, 或 NO_x 与水蒸气反应 $\text{NO}_2 + \text{NO} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HONO}$. HONO 作为 OH 自由基的来源, 又与 NO₂ 相关的化学反应紧密相关. 因此, 同时监测 HONO 和 NO₂ 对于进一步了解对流层化学变化过程具有重要意义.

大气中 HONO 的浓度通常在几十个 pptv 到几个 ppbv 范围内^[7-12], 对于差分吸收光谱技术 (DOAS)^[13] 来说, 获取高探测灵敏度的直接办

法是增加测量光程, 如长光程 DOAS^[14] 的测量光程可达几公里到几十公里, 其探测灵敏度能达到 pptv 量级^[7,8,12]. 然而长光程 DOAS 并不适合于小区域范围内的测量, 测量装置相对复杂. 近年来发展起来的基于高精密光学腔的测量技术, 如腔衰荡光谱技术 (CRDS)^[15,16] 或腔增强吸收光谱技术 (CEAS)^[17,18], 在探测灵敏度上能与长光程 DOAS 相媲美, 而且实验装置结构简单、紧凑. Wang 和 Zhang^[19] 采用 CRDS 技术测量了 HONO 在 354.2 nm 处的吸收, 在 15 s 采集时间内探测灵敏度达 5 ppbv; Kasyutich 等^[20] 采用相敏离轴式 CEAS 技术监测了实验室空气中的 NO₂, 在锁相放大器时间常数 1 s 的情况下, NO₂ 的探测灵敏度达 1—2 ppbv. 近年来, 基于氙弧灯和发光二极管 (LED) 等非相干光源的宽带腔增强吸收光谱技术 (IBBCEAS) 也相继出现, 并成功应用于大气痕量气体和 NO₃ 自由基的测量^[21-27]. IBBCEAS 是

* 国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 60808034) 和国家高技术研究发展计划 (863 计划) (批准号: 2009AA063006) 资助的课题.

† E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

利用入射光在腔内形成多次反射来增加光程从而提高探测的灵敏度. 本文以近紫外 LED (中心波长约 372 nm) 作为光源, 建立了一套 IBBCEAS 实验装置, 测量了 NO₂/HONO 混合物, 在 1000 s 光谱采集时间内, HONO 和 NO₂ 的探测灵敏度 (1σ) 分别达到了 0.6 ppbv 和 1.9 ppbv.

2 IBBCEAS 实验装置与测量原理

2.1 IBBCEAS 实验装置

IBBCEAS 实验装置如图 1 所示, 主要包括 LED 光源、高精密光学反射腔、非球面镜、光阑、滤光片、光纤、光谱仪、探测器和计算机等. LED 光源 (LZ1-00U605, LedEngin) 中心波长约 372 nm, 半高宽 13 nm, 发光芯片尺寸 1 mm×1 mm, 光功率 130 mW, 安装在散热器上. LED 发出的光经非球面镜 f_1 (直径 45 mm, 焦距 32 mm) 准直后耦合进入由两块高反射率镜片 M1, M2 (CRD Optics) 组成的腔体内. M1, M2 均为平凹镜, 曲率半径为 1 m, 直径为 25 mm. M1 与 M2 之间的有效间距约为 70 cm, 在 360—385 nm 波段内厂家标定镜片反射率大于 0.9999. 腔体由不锈钢材料制作, 内径为 21 mm, 腔内壁镀有 Teflon, 以此减小壁效应对测量结果带来的影响. 为了减少杂散光和限定入射端反射镜上的光斑大小, 在入射端镜片 M1 前面放一光阑. 同时, 考虑到在反演波段以外 M1 和 M2 有较高的透射率, 为了抑制反演波段之外的出射光对测量结果的影响, 在非球面镜 f_1 与 LED 之间放置一带通滤光片 (ZWB2). 从镜片 M2 透射出去的光经另一个非球面镜 f_2 (直径 45 mm, 焦距 32 mm) 聚集到光纤 (直径 400 μm, NA = 0.22) 的入射端面. 出射光通过光纤耦合到光谱仪 (QE65000, Ocean Optics) 的入射狭缝, 经光谱仪分光后照射到 CCD 感光面上, CCD 探测器通过 USB 接口将转换后的光谱数据输出给 PC 计算机, 供其分析处理.

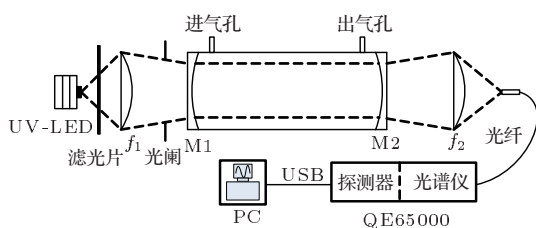


图 1 IBBCEAS 实验装置示意图

2.2 测量原理

腔增强吸收光谱技术是基于测量光源经光学腔内有无吸收气体后的光强变化来反演待测气体的浓度, 从光学腔出射端透射出去的光强 I 可表示为 [21]

$$I = I_{\text{in}} \cdot \frac{T^2(1-L)}{1-R^2(1-L)^2}, \quad (1)$$

式中 I_{in} 为光源耦合进光学腔内的光强, R 为镜片反射率, T 为镜片透过率 ($T \approx 1 - R$, 实际上 $T < 1 - R$, 因为镜片的材质还吸收一部分光强), L 为光在腔内单程传输时的损耗. 损耗 L 包括两部分, 一是待测气体的吸收损耗 L_a , 另一个是来自气体分子 Reyleigh 散射和颗粒物 Mie 散射共同构成的背景损耗 L_b . 损耗 L 可表示为 [28]

$$L = L_a + L_b + L_a L_b \approx L_a + L_b. \quad (2)$$

在非开放腔的宽带腔增强吸收光谱技术应用中, 常采用干燥的氮气或零空气作为背景. 若是对大气中的痕量气体进行连续监测时, 通常在气路中还增加过滤装置来滤去气溶胶和水汽 [22,23]. 也就是说, 背景损耗 L_b 中的 Mie 散射部分可以忽略不计. 假设光在腔内每次传输时都遵循 Lambert-Beer 定律, 则可得:

$$1 - L = e^{-(\alpha d + \alpha_{\text{Ray}} d)}, \quad (3)$$

式中 α 为所有吸收气体总的消光系数, 且 $\alpha = \sum_i \sigma_i c_i$ (σ_i 和 c_i 分别为第 i 种气体的吸收截面和浓度), α_{Ray} 为 Reyleigh 散射消光系数, d 为有效腔长. 若把腔内有无吸收气体时的出射光强分别表示为 I 和 I_0 (I_0 对应 $\alpha = 0$), 则根据 (1) 和 (3) 式可得到:

$$\alpha = \frac{1}{d} \ln \left(\frac{1}{2R^2} \left(\sqrt{4R^2 + \left(\frac{I_0 [1 - (Re^{-\alpha_{\text{Ray}} d})^2]}{I e^{-\alpha_{\text{Ray}} d}} \right)^2} + \frac{I_0 [(Re^{-\alpha_{\text{Ray}} d})^2 - 1]}{I e^{-\alpha_{\text{Ray}} d}} \right) \right). \quad (4)$$

当镜片反射率 $R \rightarrow 1$, $e^{-\alpha_{\text{Ray}} d} \rightarrow 1$, 对于弱吸收来说 ($L \rightarrow 0$), (4) 式可近似表示为

$$\alpha = \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R). \quad (5)$$

(5) 式中的 I_0 , I 和 R 都是波长的函数. 最后, 利用最小二乘拟合的方法就能从测量得到的吸收系数 α 中反演出被测气体的浓度值 c_i .

3 实验结果与讨论

3.1 镜片反射率的标定

由 (5) 式可知, 若要从吸收系数 α 中反演出被测气体的浓度值, 除了测量获取 I_0, I 之外, 还必须确定光学腔所用的高反射率镜片的反射率 R 值. 在 CRDS 技术中, 镜片反射率通过测量空腔的衰荡时间来确定. 在 IBCEAS 技术中, 也可采用这种方法来标定镜片反射率 [29,30]. 除此之外, 还可对浓度已知的吸收气体进行测量来标定 R [23-25], 若在反演波段还有 O_2-O_2 的吸收, 可通过测量 O_2-O_2 的吸收进一步优化所标定的 R 值 [25,31], 或直接使用 O_2-O_2 的吸收来标定 R [32]. 另外, 还有一种方法

就是利用不同气体分子 Reyleigh 消光的差异性来标定 R . Washenfelder 等 [22,33] 就是利用氦气和零空气或氮气两者 Reyleigh 消光有较大的差异来标定镜片反射率的, 这种镜片反射率的标定方法简单, 可适用于紫外和可见光任何波段. 本文也采用这种方法来标定镜片反射率. 下面给出的是反射率 R 的表达式, 具体的推导过程可参考文献 [22] 附录 A.

$$R(\lambda) = 1 - \frac{\frac{I_{N_2}(\lambda)}{I_{He}(\lambda)} \cdot \alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)d - \alpha_{Ray}^{He}(\lambda)d}{1 - \frac{I_{N_2}(\lambda)}{I_{He}(\lambda)}}, \quad (6)$$

式中 $I_{N_2}(\lambda)$ 和 $I_{He}(\lambda)$ 分别为腔内充入氮气和氦气后的出射光谱强度, $\alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)$ 和 $\alpha_{Ray}^{He}(\lambda)$ 分别为氮气和氦气的 Reyleigh 散射消光系数.

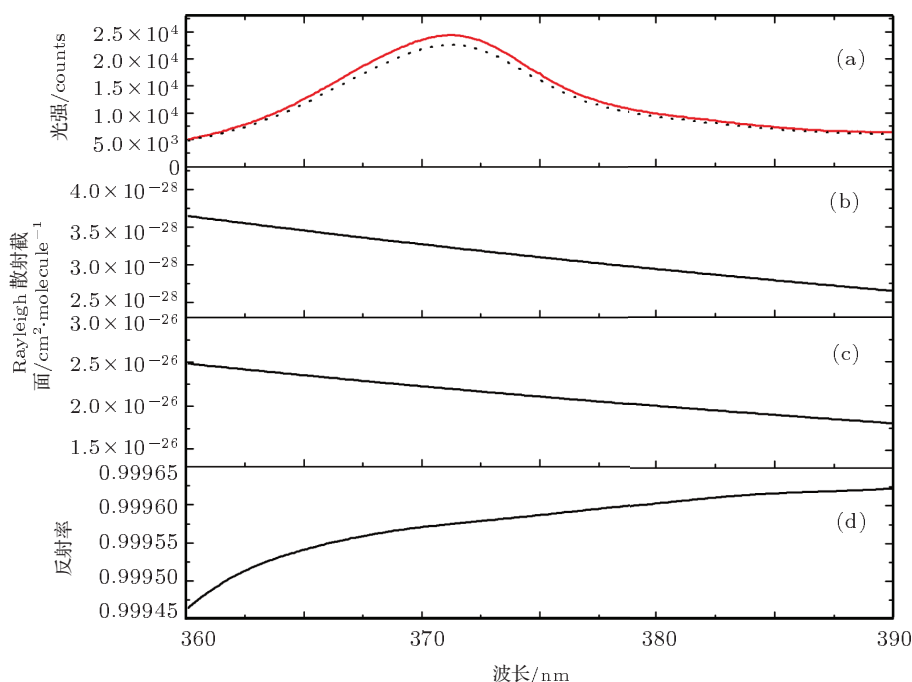


图2 镜片反射率的标定 (a) 实线是 IBCEAS 氦气谱, 点线是 IBCEAS 氮气谱; (b) 氦气 Rayleigh 散射截面; (c) 氮气 Rayleigh 散射截面; (d) 标定出的镜片反射率

图 2(a) 给出的是实验测得的 IBCEAS 氮气谱和氦气谱 (氮气和氦气的纯度均约为 99.99%), 由于氦气的 Reyleigh 散射消光小于氮气, 所以氦气谱的光强高于氮气谱. 为了得到 $\alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)$ 和 $\alpha_{Ray}^{He}(\lambda)$, 还必须知道两者的 Reyleigh 散射截面. 本文根据文献 [34] 给出的氮气和氦气在波长 363.8 nm 处的 Reyleigh 散射截面 (分别为 $2.382 \times 10^{-26} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 和 $3.5 \times 10^{-28} \text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$) 以及截面与 λ^{-4} 之间近似成线性的关

系 [35], 得到两者在 360—390 nm 波段内的 Reyleigh 散射截面分别见图 2(b) 和 (c). 图 2(d) 给出的是最终标定出的镜片反射率, 最大值为 0.99962 (390 nm 处). 实际上, 镜片的最大反射率 (0.99965) 出现在 400 nm 附近, 但由于 LED 光源的中心波长在约 372 nm 处, 为保证测量系统的信噪比, 并未选择镜片反射率最大的区域作为反演波段. 由于实验过程中镜片会有一定程度的污染, 另外厂家给出的镜片反射率标称值略高于实际值 (通常厂家是测量透

过率 T , 根据 $R = 1 - T$ 得到 R , 并没有考虑镜片材质的吸光), 从而导致镜片反射率实测值略小于厂家标称值, 与文献 [22,33] 中的镜片反射率标定结果情况相符.

根据 Platt 等 [36] 给出的有效光程表达式 $L_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{d}{1 - R(\lambda) + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d + \alpha(\lambda)d}$ (表达式中的变量含义与上述一致), 计算了空腔、腔内充入氮气、腔内含有 10 ppbv NO_2 + 10 ppbv HONO 和腔内含有 100 ppbv NO_2 + 100 ppbv HONO 四种情况下的有效光程 L_{eff} , 如图 3 所示. 从图 3 中可以看出: 除空腔外, 其他三种情况下的有效光程 (约 1.71 km) 差别很小 ($< 1\%$), 这是因为 NO_2 和 HONO 的吸收消光与镜片反射率和 Reyleigh 散射消光相比, 可以忽略不计. 如果采用更高反射率的镜片 (如 $R = 0.99996$), 此时吸收气体的消光在很大程度上将会决定有效光程的大小.

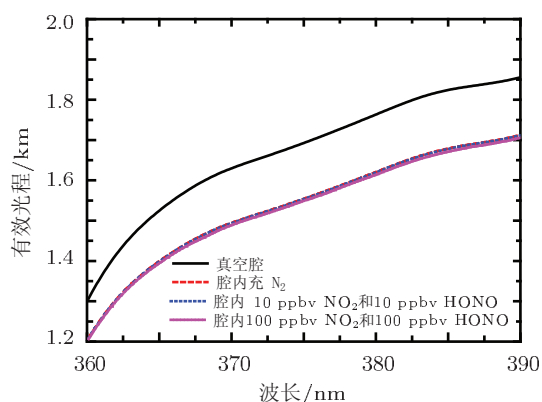


图 3 IBBCEAS 的有效光程

3.2 NO_2 和 HONO 的浓度反演

实验中的 HONO 可由以下两种反应产生 [4,5]:



实验时, 先向腔内充入约 10 ppm 的 NO_2 , 然后用含水量约 0.6% 的氮气进行稀释, 之后采集吸收光谱. 由于 NO 是 NO_2/N_2 混合物固有的杂质, 因此, 反应式 (7) 和 (8) 对 HONO 的产生均有贡献, 而且很难区分.

由实验时测得的 NO_2/HONO 混合物吸收光谱, 并根据 (9) 式利用最小二乘拟合差分截面到差分吸收系数, 便可得到 NO_2 和 HONO 的浓度值.

$$\Delta\alpha(\lambda) = \Delta\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)c_{\text{NO}_2} + \Delta\sigma_{\text{HONO}}(\lambda)c_{\text{HONO}}, \quad (9)$$

式中 $\Delta\alpha(\lambda)$ 为差分吸收系数, $\Delta\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 和 $\Delta\sigma_{\text{HONO}}(\lambda)$ 分别为 NO_2 和 HONO 的差分吸收截面, c_{NO_2} 和 c_{HONO} 分别为 NO_2 和 HONO 待反演的浓度值. NO_2 和 HONO 的吸收截面 $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 、 $\sigma_{\text{HONO}}(\lambda)$ 分别由文献 [37, 38] 中的高分辨率截面与仪器函数卷积后得到. 对吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 、 NO_2 截面 $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 以及 HONO 截面 $\sigma_{\text{HONO}}(\lambda)$ 分别进行多项式拟合. 假设三者拟合的多项式分别是 $P\alpha(\lambda)$ 、 $P\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 和 $P\sigma_{\text{HONO}}(\lambda)$, 则 $\Delta\alpha(\lambda)$ 、 $\Delta\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 和 $\Delta\sigma_{\text{HONO}}(\lambda)$ 可通过 (10) 式求得:

$$\begin{aligned} \Delta\alpha(\lambda) &= \alpha(\lambda) - P\alpha(\lambda), \\ \Delta\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) &= \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) - P\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda), \\ \Delta\sigma_{\text{HONO}}(\lambda) &= \sigma_{\text{HONO}}(\lambda) - P\sigma_{\text{HONO}}(\lambda). \end{aligned} \quad (10)$$

图 4(a) 给出的是 NO_2/HONO 混合物的差分吸收谱和拟合结果, 光谱采集时间为 1000 s. 图 4(b) 和 (c) 分别给出了 NO_2 和 HONO 的拟合结果, 对应的浓度 (体积混合比) 分别为 11.94 ± 0.55 ppbv, 14.08 ± 0.23 ppbv. 需要说明的是, 两者浓度拟合结果中的误差 (4.6% 和 1.6%) 仅代表最小二乘拟合的不确定性, 并不包括吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 的测量误差. 根据 (5) 式, $\alpha(\lambda)$ 的测量误差主要由 $(1 - R)$ (误差约 15%, 主要来源于氮气和氮气的 Reyleigh 散射截面测量误差)、 d (误差约 1%) 和 $(I_0/I - 1)$ (误差约 0.5%) 三个因子引入, 估计 $\alpha(\lambda)$ 的测量误差约 15%. 结合 NO_2 和 HONO 吸收截面的误差 (约 5%), 根据误差传递函数 ($\Delta = \sqrt{\sum_i \Delta_i^2}$) 估计 NO_2 和 HONO 浓度反演的误差在 16% 左右.

将 NO_2 差分吸收系数的峰 - 峰值 ($3.7 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$) 除以拟合残差 (见图 4(d)) 的标准偏差 ($5.89 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$), 得到 NO_2 测量信噪比 (SNR) 约为 6. 同理, 得到 HONO 测量 SNR 约为 23. 假定 SNR 为 1 时, 可以从差分吸收谱中反演出 NO_2 和 HONO 的浓度值, 则 NO_2 和 HONO 的探测灵敏度 (1σ) 分别 1.9 ppbv 和 0.6 ppbv. 通过改善 LED 光源耦合效率, 或增加采集时间, 或使用较长的光学腔 [24], 都可以进一步提高系统的探测灵敏度. 然而, 并不意味着使用更高反射率的镜片或更长的光学腔就一定能够提高探测灵敏度. 当 Rayleigh 散射所造成的光强损耗 ($\alpha_{\text{Ray}} \cdot d$) 大于镜片反射引起的光强损耗 $(1 - R)$ 时, IBBCEAS 的有效光程主要取决于

Rayleigh 散射, 而非镜片的反射率. 此时, 若使用更高反射率的镜片, 不但对有效光程的贡献不明显, 而且会使光源耦合进腔内的光谱强度减小, 使得 RNS 变得更差, 也就导致系统探测灵敏

度的降低. 尤其在紫外波段, 分子的 Rayleigh 散射消光较大, 而且 LED 光源的光功率相对较弱. 因此, 紫外波段的 IBCEAS 不宜使用反射率很高的镜片.

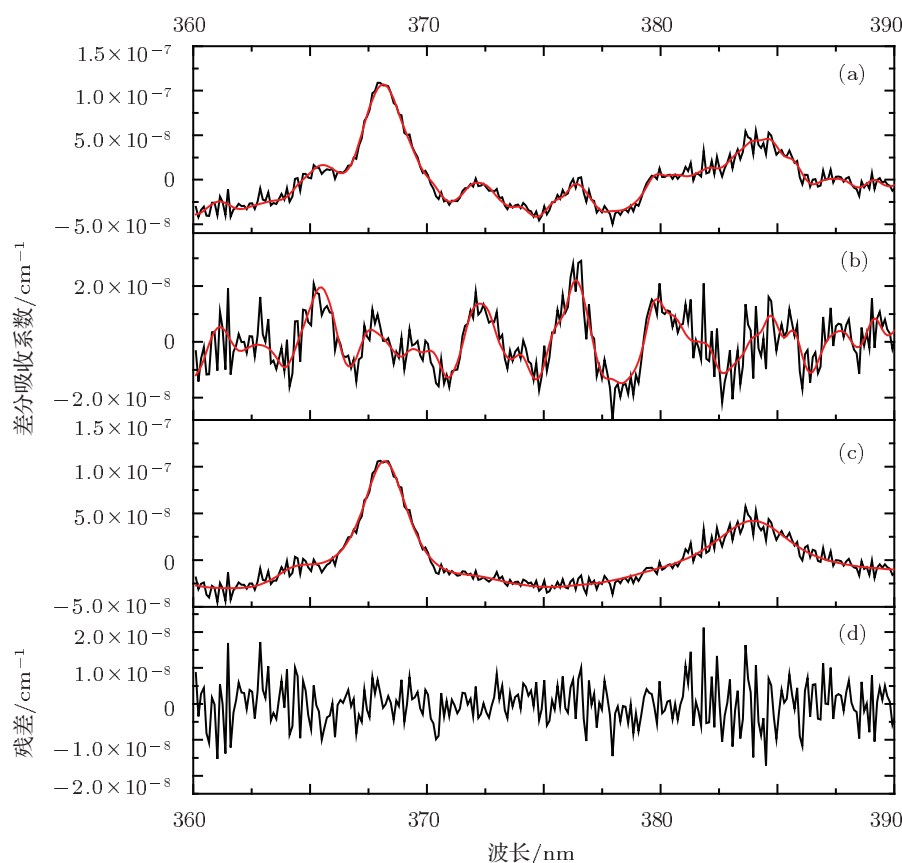


图4 NO_2 和 HONO 的浓度反演 (a) 灰线是实测的 NO_2/HONO 混合物的差分吸收谱, 红线是拟合谱; (b) 灰线是 NO_2 的差分吸收谱, 红线是拟合谱, 反演浓度为 11.94 ppbv; (c) 灰线是 HONO 的差分吸收谱, 红线是拟合谱, 反演浓度为 14.08 ppbv; (d) 拟合残差谱

4 结论

通过对 HONO 和 NO_2 的吸收测量, 验证了以近紫外发光二极管作为光源的非相干腔增强吸收光谱技术实现高灵敏度探测的可行性. 在对测量仪器空间尺寸要求比较严格的条件下, 仍要实现 HONO 和 NO_2 的高灵敏度探测, IBCEAS 是一种理想的选择, 尤其是使用 LED 作光源, 使得 IB-

BCEAS 测量装置更加简洁. 实际上, 除了 HONO 和 NO_2 之外, 还有很多大气痕量气体在近紫外波段有较强吸收, 如 HCHO , SO_2 , BrO 等, IBCEAS 技术同样可以用于这些气体的高灵敏度测量. 同时, 随着 LED 技术的发展, 更高功率、更小芯片尺寸紫外 LED 的出现, 也将会大大改善测量系统的时间分辨率.

- [1] Ehhalt D H 1994 *Sci. Total Environ.* **143** 1
 [2] Alicke B, Platt U, Stutz J 2002 *J. Geophys. Res.-Atmos.* **107** 8196
 [3] Rohrer F, Bohn B, Brauers T, Bruning D, Johnen F J, Wahner A, Kleffmann J 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 2189
 [4] Calvert J G, Yarwood G, Dunker A M 1994 *Res. Chem. Intermed.*

- 20** 463
 [5] Goodman A L, Underwood G M, Grassian V H 1999 *J. Phys. Chem. A* **103** 7217
 [6] Kleffmann J, Becker K H, Wiesen P 1998 *Atmos. Environ.* **32** 2721

- [7] Stutz J, Oh H J, Whitlow S I, Anderson C, Dibbb J E, Flynn J H, Rappenglueck B, Lefer B 2010 *Atmos. Environ.* **44** 4090
- [8] Qin M, Xie P H, Liu W Q, Li A, Dou K, Fang W, Liu H G, Zhang W J 2006 *J. Environ. Sci.-China* **18** 69
- [9] Hao N, Zhou B, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [郝楠, 周斌, 陈立民 2006 物理学报 **55** 1529]
- [10] Stutz J, Aliche B, Ackermann R, Geyer A, Wang S H, White A B, Williams E J, Spicer C W, Fast J D 2004 *J. Geophys. Res-Atmos.* **109** D03307
- [11] Wang S H, Ackermann R, Spicer C W, Fast J D, Schmeling M, Stutz J 2003 *Geophys. Res. Lett.* **30** 49
- [12] Febo A, Perrino C, Allegrini I 1996 *Atmos. Environ.* **30** 3599
- [13] Platt U, Stutz J 2008 *Differential Optical Absorption Spectroscopy: Principles and Applications* (Berlin: Springer) p597
- [14] Wang Z R, Zhou B, Wang S S, Yang S N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 060703 (in Chinese) [王焯如, 周斌, 王珊珊, 杨素娜 2011 物理学报 **60** 060703]
- [15] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, Stoeckel F 1997 *Chem. Phys. Lett.* **264** 316
- [16] Paul B, Scherer J J, Okeefe A, Saykally R J 1997 *Laser Focus World* **33** 71
- [17] Gianfrani L, Fox R W, Hollberg L 1999 *J. Opt. Soc. Am. B* **16** 2247
- [18] Provençal R, Gupta M, Owano T G, Baer D S, Ricci K N, O'Keefe A, Podolske J R 2005 *Appl. Opt.* **44** 6712
- [19] Wang L M, Zhang J S 2000 *Environ. Sci. Technol.* **34** 4221
- [20] Kasyutich V L, Martin P A, Holdsworth R J 2006 *Meas. Sci. Technol.* **17** 923
- [21] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 11
- [22] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, Brown S S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 7779
- [23] Vaughan S, Gherman T, Ruth A A, Orphal J 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4471
- [24] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, Orphal J, Ruth A A 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 890
- [25] Wu T, Zhao W, Chen W, Zhang W, Gao X 2009 *Appl. Phys. B Lasers O* **94** 85
- [26] Venables D S, Gherman T, Orphal J, Wenger J C, Ruth A A 2006 *Environ. Sci. Technol.* **40** 6758
- [27] Triki M, Cermak P, Mejean G, Romanini D 2008 *Appl. Phys. B Lasers O* **91** 195
- [28] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 023107
- [29] Ball S M, Langridge J M, Jones R L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 68
- [30] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, Jones R L 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 123110
- [31] Langridge J M, Laurila T, Watt R S, Jones R L, Kaminski C F, Hult J 2008 *Opt. Express* **16** 10178
- [32] Langridge J M, Ball S M, Jones R L 2006 *Analyst* **131** 916
- [33] Thalman R, Volkamer R 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 1797
- [34] Shardanand S, Rao A D P 1977 *NASA Technical Note* (Wallops Island: Wallops Flight Center)
- [35] Naus H, Ubachs W 2000 *Opt. Lett.* **25** 347
- [36] Platt U, Meinen J, Poehler D, Leisner T 2009 *Atmos. Meas. Tech.* **2** 713
- [37] Voigt S, Orphal J, Burrows J P 2002 *J. Photoch. Photobio. A* **149** 1
- [38] Stutz J, Kim E S, Platt U, Bruno P, Perrino C, Febo A 2000 *J. Geophys. Res-Atmos.* **105** 14585

Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of HONO and NO₂ with a LED optical source*

Ling Liu-Yi¹⁾²⁾ Qin Min¹⁾ Xie Pin-Hua^{1)†} Hu Ren-Zhi¹⁾ Fang Wu¹⁾ Jiang Yu¹⁾
Liu Jian-Guo¹⁾ Liu Wen-Qing¹⁾

1) (*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China*)

2) (*Institute of Electric and Information Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China*)

(Received 31 October 2011; revised manuscript received 26 December 2011)

Abstract

An application of incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy with a near-ultraviolet LED ($\lambda_{\text{peak}} \approx 372$ nm and FWHM is 13 nm) to simultaneously detecting HONO and NO₂ is described. The light emitted from the LED is collimated and then coupled into an 70 cm long high finesse cavity formed with two high reflectivity mirrors. The spectra are respectively recorded when the cell is filled with He and then N₂, and the mirror reflectivity is determined from the change in transmitted intensity due to the difference in Rayleigh scattering cross-section between He and N₂. The maximum of mirror reflectivity is 0.99962 at 390 nm in a spectral region of 360–390 nm, and corresponding maximum of light path length is about 1.71 km when NO₂/HONO mixture is measured. The concentrations of HONO and NO₂ are obtained using least-squares fit. Detection sensitivity (1σ) of 0.6 ppbv for HONO and 1.9 ppbv for NO₂ are achieved using an acquisition time of 1000 s. The experimental results demonstrate the possible application of this technology to in situ monitoring the trace gases in the atmosphere.

Keywords: atmospheric optics, incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy, near-ultraviolet LED, detection of HONO

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da

* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 60808034) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA063006).

† E-mail: phxie@aiofm.ac.cn