

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*

董美丽 赵卫雄 程跃 胡长进 顾学军 张为俊[†]

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2011年6月21日收到; 2011年7月28日收到修改稿)

基于氙灯的非相干宽带腔增强吸收光谱系统, 并将其应用于痕量气体及气溶胶消光系数的测量. 该系统的探测灵敏度通过测量 NO_2 在 520—560 nm 波长范围内的吸收得到验证, 最小可探测灵敏度为 $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (1σ , 0.12 s 积分时间, 50 次平均), 对应的 NO_2 探测极限 $\sim 33 \text{ nmol/mol}$. 结合标准气溶胶粒子发生系统, 测量了不同浓度的单分散硫酸铵气溶胶粒子在 532 nm 波长处的消光系数, 得到粒径为 600 nm 的硫酸铵气溶胶的消光截面为 $1.12 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$, 与文献报道值 $1.167 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 相一致, 验证了气溶胶测量的可行性和准确性.

关键词: 宽带腔增强吸收光谱技术, 痕量气体探测, 气溶胶光学特性

PACS: 07.88.+y

1 引言

大气是一个复杂的混合体系, 随时间和空间的变化很快, 为了能够更好地理解大气化学过程, 对测量仪器的探测灵敏度及时空分辨能力都有着较为严格的要求. 非相干宽带腔增强吸收光谱技术 (IBBCEAS)^[1,2] 是近些年发展起来的一种新型的吸收光谱技术, 其数据处理方法与原理类似于常用的基于长程吸收池的紫外-可见吸收光谱技术^[3], 但与长程吸收池不同的地方在于: 宽带腔增强吸收光谱技术利用高精度谐振腔来增加有效吸收光程, 可以在很短的吸收基长上 (通常 $\sim 1 \text{ m}$) 实现数公里以上的吸收光程, 具有很高的探测灵敏度和很好的时空分辨能力, 对于大气中小尺度化学过程的研究有着很重要的意义, 也为实验室研究提供了一个很好的测量手段. 此外, 宽带腔增强吸收光谱装置体积小, 便携, 可适用于机载及气球平台的痕量探测, 具有很好的应用前景.

利用宽带光源 (紫外-可见-红外波段), IBBCEAS 可以在很宽的波段范围内同时实现多种

物质的痕量探测. 在过去的几年中, IBBCEAS 技术得到了迅猛的发展, 使用的光源有宽带激光^[2], 氙灯^[4,5], LED^[6-10], 钨灯^[11] 等, 实现了大气中痕量气体 (如 NO_2 , HONO, CHOCHO 等) 以及大气中 NO_3 自由基的高灵敏度探测.

到目前为止, IBBCEAS 主要应用于气体的痕量探测^[12,13], 对气溶胶光学特性测量的报道较少. 2006年 Thompson 等^[11] 利用基于钨灯的 IBBCEAS 对气溶胶消光系数进行了初步测量, 测量了 570—590 nm 处 CO_2 的 Ryleigh 散射, 并测量了 587 nm 波长处实验室发生的气溶胶的消光系数, 对于不同的平均次数及积分时间, 系统的探测灵敏度在 $(0.34-3.5) \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 之间.

本文介绍了基于氙灯的非相干宽带腔增强吸收光谱系统, 在 520—560 nm 波段, 测量了不同浓度的 NO_2 的吸收光谱, 并将结果与 NO_x 分析仪做比对, 对系统的灵敏度和准确度进行研究. 在 0.12 s 积分时间, 50 次平均的条件下, 可实现 $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 的探测极限 (1σ), 对应于 NO_2 $\sim 33 \text{ nmol/mol}$ 探测极限. 同时在实验室开展了硫酸

* 国家自然科学基金 (批准号: 41005017, 40975080)、中国科学院知识创新工程重要方向性项目 (批准号: KJCX2-YW-N24) 和中国科学院合肥物质科学研究院知识创新工程青年人才领域前沿 (批准号: O83RC11126) 资助的课题.

[†] E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn

铵气溶胶光学特性的测量研究, 利用标准气溶胶粒子发生器, 测量了 532 nm 波长处, 不同浓度的单分散气溶胶粒子的消光系数, 得到粒径为 600 nm 的硫酸铵的消光截面为 $1.12 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$, 与文献 [14] 报道的结果相一致, 验证了系统用于气溶胶光学特性定量研究的可行性和准确性.

2 实验原理

频率为 ν 的光通过样品池, 其透射光强遵从朗伯-比尔 (Lambert-Beer) 定律

$$I = I_0 \exp[-\alpha(\nu)L] = I_0 \exp[-N\sigma(\nu)L], \quad (1)$$

其中 I_0 为无吸收时透过光强, I 为有吸收时透过的光强, N 为分子数密度, σ 为吸收截面, 吸收系数 $\alpha = \sigma N$, L 为有效吸收光程.

腔增强吸收光谱技术利用高精度谐振腔来增加其有效吸收光程, 一束光强为 I_{in} 的光入射到腔内, 在谐振腔内来回多次反射, 透过腔的光强为 [1]

$$I = I_{in} \frac{(1-R)^2(1-A)}{1-R^2(1-A)^2}, \quad (2)$$

其中 $(1-A) = \exp(-\alpha d)$, R 为腔镜反射率, d 为腔内吸收介质所充满的长度, I_{in} 为入射到腔内的光强, 腔内无吸收介质时透过腔的光强 $I_0 = I_{in}(1-R)/(1+R)$. 消光系数 (包括气体的吸收和气溶胶的消光) 可以写为

$$\begin{aligned} \alpha(\lambda) &= \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R) \\ &= \alpha_{aerosol} + \alpha_{gas}. \end{aligned} \quad (3)$$

由 (3) 式可知, 气溶胶的消光可以通过分别测量无气溶胶及有气溶胶存在的情况获得

$$\begin{aligned} \alpha_{aerosol} &= \alpha_{sample(with\ aerosol)} \\ &+ \alpha_{filter\ sample(without\ aerosol)}. \end{aligned} \quad (4)$$

本实验中, 使用高效空气过滤器 (HEPA) 将气溶胶粒子有效地滤除, 获得无气溶胶时的透过光强.

3 实验装置

实验装置图如图 1 所示, 光学腔由两块高反射率透镜构成 (直径为 2.5 cm, 反射率 $R \sim 99\%$, 曲率半径 100 cm), 两个腔镜之间的距离为 112.5 cm, 腔镜的两端使用高纯氮气冲刷, 以保护腔镜不受污染. 两端的保护气、进样及抽气泵排出均通过流量计控制, 流速分别为 0.1 L/min, 0.7 L/min 以及 0.9 L/min. 保护气流速不同将导致系统有效腔长的微小变化, 通过实验验证, 流速为 0.1 L/min 时, 对于 112.5 cm 的腔长, 有效腔长约为 104.2 cm. 腔内压力通过一个压阻规监测, 腔内气压维持在 100.30 kPa 左右, 压力波动小于 0.01 kPa.

实验中使用的光源为 150 W 的短弧氙灯 (Osram XBO 150 W/4), 光强稳定性好于 0.1%, 光谱范围宽, 如图 2 所示. 氙灯发出的光经过一个焦距为 100 mm 的聚焦透镜, 耦合到石英光纤中 (芯径为 0.5 mm, 数值孔径 0.22), 再经过一个焦距为 75 mm 的消色差透镜, 耦合到谐振腔内.

由于宽带腔增强吸收光谱中, 透过谐振腔的光强很弱, 需要有效滤除高反区域之外的光, 避免背景光, 实验中使用的滤光片的带宽范围为 520—560 nm (峰值透过 $\sim 90\%$, $OD > 5$). 选用此波段是由于目前关于气溶胶消光方面的研究主要在 532 nm 处, 而 NO_2 在很宽的光谱范围内都有吸收 (图 2)[15], 对 520—560 nm 波段进行测量, 有利于将文献中数据与实验结果进行比对, 对系统在气溶胶光学特性测量的准确性进行验证. 透过谐振腔的光, 由一个焦距为 50 mm 的消色差透镜耦合到光纤光谱仪中 (海洋光学, Mayapro 2000; 耦合光纤芯径 1 mm, 数值孔径 0.22).

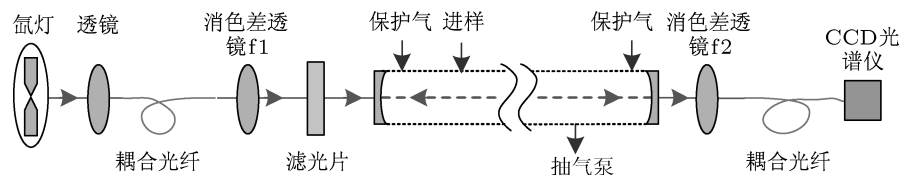


图 1 IBBCEAS 装置示意图

在实验室开展气溶胶光学特性测量时, 标准气溶胶粒子由 TSI 3076 雾化器产生, 经过 TSI 3062 扩散干燥器干燥, 再经过 TSI 3077 电荷中和器中和, 得到电荷平衡的多分散气溶胶粒子. 经过 DMA3080 静电气溶胶分级器进行粒径选择, 用于选择发生不同浓度、不同粒径的气溶胶粒子, 送入腔增强吸收光谱测量系统. 腔增强光谱测量系统出来的样品分为两路, 一路接入超细凝聚核粒子计数器 (CPC, TSI 3775), 用于测量粒子数浓度, 另外一路经采样泵过滤后排出. 为防止流速过快, 在中和器出口处加了一个转子流量计, 将流速控制在 0.3 L/min(与 DMA 的鞘流/样流流速设置相一致). 在气溶胶发生器和 DMA 之间, 接有一个三通电磁阀, 主要作用有两个: 1) 背景信号采集 三通电磁阀关闭, 经过 HEPA 过滤后的清洁空气进入 DMA. 当进行气溶胶测量时, 三通电磁阀打开, 气溶胶发生器产生的多分散气溶胶进入 DMA 进行粒径选择. 这种设计只需控制电磁阀的开关就可以实现背景和信号光谱的测量; 2) 清洗 DMA 周期性测量背景的同时, 可以实现对 DMA 的清洗, 减小气溶胶对碰撞器的堵塞和对静电分级器的污染. 经过粒径选择后的单分散气溶胶进入光腔之前, 与经过 HEPA 的清洁空气混合, 主要是为了平衡光腔内进气与出气流量. 具体气路图如图 3 所示.

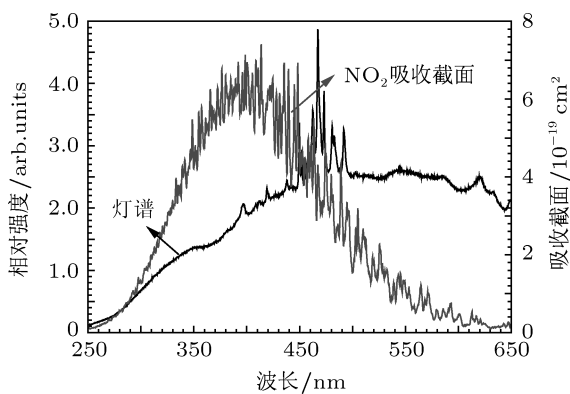


图2 紫外-可见波段汞灯光谱及 NO₂ 吸收截面

4 实验结果及讨论

4.1 腔镜反射率 R 的校准

由 (3) 式可以知道, 要想获得吸收系数的绝对值, 首先需要对腔镜的反射率进行校准. 腔镜反射率的校准方法很多, 目前采用的方法主要有利用

腔衰荡光谱的方法^[16]、测量已知浓度的待测物质的吸收^[9]、相同波长范围其他已知浓度物质的吸收^[6]或是瑞利散射截面已知的气体的散射^[17]进行校准. 利用腔衰荡的方法对腔镜的反射率校准, 需要很宽的可调谐波段的激光器, 这就增加了测量的难度和成本; 虽然瑞利散射随波长变化缓慢, 使整个待测波长范围内的腔镜反射率校准更加统一, 但是由于多数气体瑞利散射相差较小, 因此对装置的检测灵敏度要求较高. 利用已知吸收截面及浓度的物质校准是一种方便、可靠的方法, 本文将采用测量已知浓度的 NO₂ 的吸收来对腔镜的反射率进行校准.

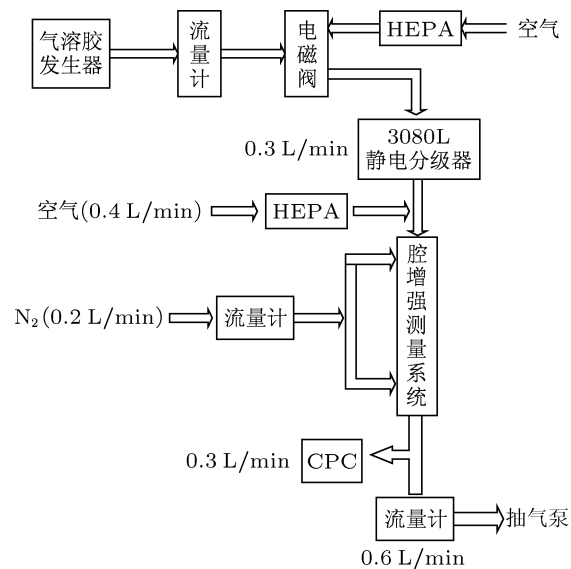


图3 气溶胶光学特性测量气路示意图

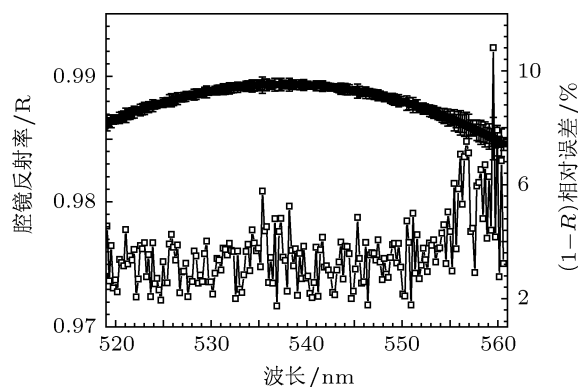


图4 反射率 R 校准结果及 (1 - R) 的相对误差

首先向腔中冲入流动的 N₂, 待光谱稳定后记录背景光谱 I₀, 然后冲入流动的浓度已知的 NO₂ 气体, 稳定后记录光谱 I, 由于吸收系数为吸收截面

和浓度的乘积: $\alpha = \sigma N$, 利用 (3) 式, 可以得到腔镜的反射率 $R(\lambda) = 1 - \sigma(\lambda)Nd/(I_0/I - 1)$, 其中 NO_2 的参考吸收截面利用 Bogumil 等 [15] 给出的高分辨光谱数据卷积仪器函数获得. 实验时每个光谱测量的积分时间为 0.12 s, 平均次数 50 次, 总的时间为 6 s. 我们对多个浓度的 NO_2 进行重复测量, 对每组测量结果得到的 R 值取平均后得到的腔镜的反射率 R 如图 4 所示. $(1 - R)$ 相对误差好于 4% (1σ), 误差与文献中的结果接近或优于文献中的结果 [5,6,18].

4.2 对痕量气体 NO_2 的测量

图 5 所示为 520—560 nm 波长范围 NO_2 的 IBCEAS 光谱, NO_2 浓度为 1660 nmol/mol, 积分时间为 0.12 s, 平均次数 50 次, 信噪比约为 50 (1σ), 得到 NO_2 的探测极限约为 33 nmol/mol. 通过拟合残差分析, 系统的探测灵敏度为 $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$. 对于同一浓度的 NO_2 进行了多次测量, 实验数据重复性很好, 相对误差好于 1%, 说明系统的稳定性较好. 为了验证系统测量的准确性, 对不同浓度的 NO_2 的吸收光谱进行多次测量, 并同时利用 NO_x 分析仪 (Thermo 42i), 比对测量结果如图 6 所示. 可以发现, IBCEAS 测量结果与 NO_x 分析仪测量结果相关性很好 ($R^2 = 0.998$), 斜率为 1.0098, 截距为 0.056 nmol/mol, 浓度相对误差好于 4%, 进一步验证了 IBCEAS 系统的准确度.

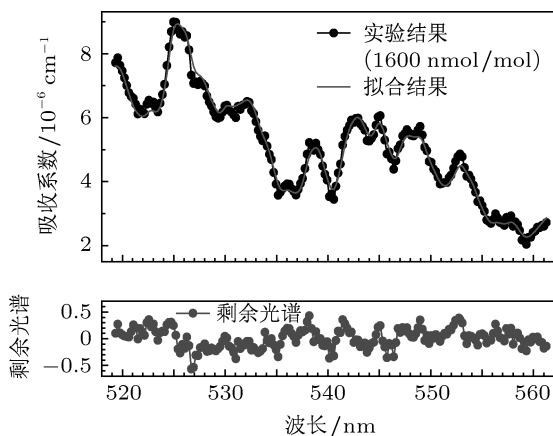


图 5 1660 nmol/mol NO_2 IBCEAS 光谱测量结果

4.3 单分散硫酸铵气溶胶消光测量

实验室开展硫酸铵气溶胶光学特性研究的时候, 配制硫酸铵溶液浓度为 5 g/L, 用气溶胶发生

系统产生多分散气溶胶 (P3076B: 26 psi) 通过调节发生器出口处气流的分支比, 改变进入 DMA 的多分散气溶胶的粒子数密度. 多分散气溶胶经过 DMA (DMA 鞘流流速设为 3 L/min, 样流设置为 0.3 L/min) 进行粒径选择, 获得单分散的硫酸铵气溶胶. 在 532 nm 波长处, 测量了不同粒子数浓度, 粒径为 600 nm 的单分散硫酸铵气溶胶粒子的消光系数, 结果如图 7 所示. 通过不同浓度的消光系数推得的消光截面为 $1.12 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$, 与文献 [14] 报道的值 $1.167 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ 一致, 表明该系统可用于气溶胶光学特性的定量化研究.

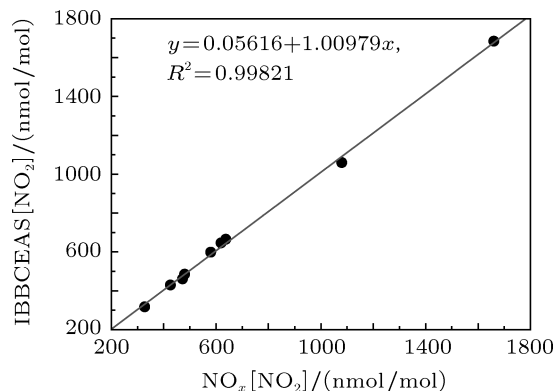


图 6 不同浓度 NO_2 IBCEAS 与 NO_x 分析仪测量结果比较

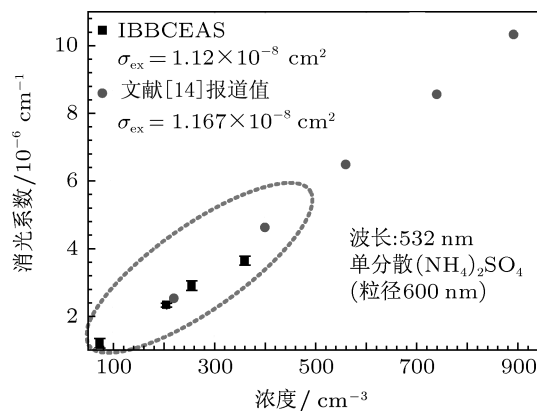


图 7 硫酸铵气溶胶消光系数测量结果

5 结论

本文报道了基于氙灯的非相干宽带腔增强吸收光谱技术, 并将其应用于痕量气体探测及气溶胶消光系数的测量, 在 6 s 平均时间内, 可实现 $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 的探测灵敏度. IBCEAS 测量结果与商用的 NO_x 分析仪测量结果相关性好, 相对误差小于 4%, 验证了系统用于气体痕量探测的

灵敏度及准确性. 该系统准确性高, 可重复性好, 能够满足痕量气体探测实时, 快速, 准确测量的需求. 同时在实验室, 对单分散硫酸铵气溶胶的消光系数进行了测量, 能够明显观察到气溶胶粒子的消光随浓度的变化情况, 并得到了单分散硫酸铵气溶

胶的消光截面, 与文献中给出的结果符合的很好, 表明该系统可以用于气溶胶光学特性的定量研究. 将 IBBCEAS 系统应用于痕量气体探测及气溶胶光学特性的定量研究, 将为研究环境污染及气候变化问题提供重要依据.

-
- [1] Fiedler S E, Hoheisel G, Ruth A A, Hese A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **382** 447
- [2] Ball S M, Jones R L 2003 *Chem. Rev.* **103** 5239
- [3] Yang X B, Zhao W X, Tao L, Gao X M, Zhang W J 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 752 (in Chinese) [杨西斌, 赵卫雄, 陶玲, 高晓明, 张为俊 2010 物理学报 **59** 752]
- [4] Ruth A A, Orphal J, Fiedler S E 2007 *Appl. Opt.* **46** 3611
- [5] Chen J, Venables D S 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 425
- [6] Ball S M, Langridge J M, Jones R L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 68
- [7] Langridge J M, Ball S M, Jones R L 2006 *Analyst* **131** 916
- [8] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, Jones R L 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 123110
- [9] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, Orphal J, Ruth A A 2008 *Environ. Sci. Tech.* **42** 890
- [10] Wu T, Zhao W, Chen W, Zhang W, Gao X 2009 *Appl. Phys. B* **94** 85
- [11] Thompson J E, Spangler H D 2006 *Appl. Opt.* **45** 2465
- [12] Nitschke U, Ruth A A, Dixneuf S, Stengel D B 2011 *Planta* **233** 737
- [13] Ventrillard-Courtillot I, O'Brien E S, Kassi S, Mejean G, Romanini D 2010 *Appl. Phys. B* **101** 661
- [14] Riziq A A, Erlick C, Dinar E, Rudich Y 2007 *Atmos. Chem. Phys.* **7** 1523
- [15] Bogumil K, Orphal J, Homann T, Voigt S, Spietz P, Fleischmann O C, Vogel A, Hartmann M, Bovensmann H, Frerick J, Burrows J P 2003 *J. Photochem. Photobiol. A* **157** 167
- [16] Bitter M, Ball S M, Povey I M, Jones R L 2005 *Atmos. Chem. Phys.* **5** 2547
- [17] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, Brown S S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 7779
- [18] Dixneuf S, Ruth A A, Vaughan S, Varma R M, Orphal J 2009 *Atmos. Chem. Phys.* **9** 823

Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for trace gases detection and aerosol extinction measurement*

Dong Mei-Li Zhao Wei-Xiong Cheng Yue Hu Chang-Jin
Gu Xue-Jun Zhang Wei-Jun[†]

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

(Received 21 June 2011; revised manuscript received 28 July 2011)

Abstract

We report on the development of incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy system based on a short arc Xenon lamp for trace gas detection and aerosol optical properties measurements. A minimum detection sensitivity of $1.8 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ (1σ , 0.12 s integrating time, and 50 times average) is obtained on the basis of absorption spectroscopy of NO_2 in a spectral range of 520–560 nm, which corresponds to a minimum detection concentration of $\sim 33 \text{ nmol/mol}$ for NO_2 . Combining a laboratory aerosol generation system, the extinction coefficients of 600 nm diameter monodispersed ammonium sulfate aerosol are measured under different particle concentrations. A cross-section of $1.12 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$ for ammonium sulfate at 532 nm wavelength is obtained, which agree well with the literature result of $1.167 \times 10^{-8} \text{ cm}^2$. The results demonstrate the ability of our system to quantitatively measure aerosol optical properties.

Keywords: incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy, trace gas detection, aerosol extinction

PACS: 07.88.+y

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41005017, 40975080), the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Science (Grant No. KJCX2-YW-N24), and the Program of Knowledge Innovation of Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences (Grant No. O83RC11126).

[†] E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn