

机载腔增强吸收光谱系统应用于大气 NO₂ 空间高时间分辨率测量

梁帅西 秦敏 段俊 方武 李昂 徐晋 卢雪 唐科 谢品华 刘建国 刘文清

Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO₂

Liang Shuai-Xi Qin Min Duan Jun Fang Wu Li Ang Xu Jin Lu Xue Tang Ke Xie Pin-Hua Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 090704 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.090704

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.090704>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I9>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

非相干宽带腔增强吸收光谱技术应用于实际大气亚硝酸的测量

Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of atmospheric HONO

物理学报.2015, 64(18): 180701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.180701>

基于 O₂-O₂ 吸收的非相干宽带腔增强吸收光谱浓度反演方法研究

A concentration retrieval method for incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy based on O₂-O₂ absorption

物理学报.2015, 64(13): 130705 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.130705>

基于差分光学吸收光谱方法的 OH 自由基定标系统研究

Calibration system for OH radicals based on differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2015, 64(8): 080703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.080703>

地基高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境大气中的 CH₄ 浓度变化

Observation of ambient CH₄ variations using ground-based high resolution Fourier transform solar spectrometry

物理学报.2015, 64(7): 070704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.070704>

多轴差分吸收光谱技术的云和气溶胶类型鉴别方法研究

Research of classification of cloud and aerosol using multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报.2014, 63(11): 110708 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.110708>

机载腔增强吸收光谱系统应用于大气NO₂空间高时间分辨率测量*

梁帅西¹⁾²⁾ 秦敏^{1)†} 段俊¹⁾ 方武¹⁾ 李昂¹⁾ 徐晋¹⁾ 卢雪¹⁾²⁾ 唐科¹⁾²⁾
谢品华¹⁾²⁾³⁾ 刘建国¹⁾²⁾³⁾ 刘文清¹⁾²⁾³⁾

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

2)(中国科学技术大学, 合肥 230026)

3)(中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 厦门 361021)

(2016年11月24日收到; 2017年1月17日收到修改稿)

介绍了一套用于机载平台测量的非相干宽带腔增强吸收光谱 (IBBCEAS) 系统, 并应用于实际大气NO₂空间分布的高时间分辨率观测. 为满足机载测量中对时间分辨率的需求, 系统采用离轴抛物面镜代替消色差透镜提高光学耦合效率; 并运用 Allan 方差, 对系统性能进行了分析. 通过腔增强吸收光谱系统与长光程吸收光谱系统对实际大气NO₂的对比测试, 两者线性相关系数 R^2 达到 0.86. 将 IBBCEAS 系统应用于机载平台, 在时间分辨率为 2 s 的情况下, 探测限达到 95 ppt (1σ). 通过机载观测, 获得了华北地区石家庄等地上空对流层大气NO₂的廓线信息.

关键词: 非相干宽带腔增强吸收光谱, 机载, 对流层NO₂廓线

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

DOI: 10.7498/aps.66.090704

1 引言

NO₂是大气中主要的含氮化合物, 在大气化学循环中扮演着重要的角色. 在对流层, NO₂参与了O₃和颗粒物的形成, 影响大气的氧化能力以及空气质量. 同时, NO₂也影响到人类的健康, 较高浓度的NO₂容易引发人体呼吸道疾病. NO₂的人为源主要是燃料的燃烧, 自然来源有闪电、土壤排放等. NO₂的损耗途径主要是通过反应形成硝酸和干湿沉降. 偏远地区干净大气中NO₂的浓度约几十ppt (1 ppt=10⁻¹²), 而在重度污染的大气情况下可以达到几百ppb (1 ppb=10⁻⁹)^[1]. 因此, 准确监测NO₂等痕量气体空间分布的演化规律, 对于认识其在大气化学过程中的作用和制定有效的污染

防治政策都是十分必要的.

目前, 普遍应用于检测NO₂的点式测量技术是基于化学发光法的间接测量方法, 但是这种方法容易受到其他含氮物质的干扰, 而光学手段可以实现直接的监测. 常用的光学方法有差分吸收光谱法 (DOAS)^[2,3]、可调谐半导体激光吸收光谱法^[4]、激光诱导荧光技术^[5-7]、腔衰荡/腔增强吸收光谱方法^[8-11]等. NO₂的研究多集中于地面测量, 机载NO₂的研究由于受到设备与平台的限制, 难度较大, 而机载NO₂测量系统的研究有助于研究NO₂大气污染的区域分布特征, 评估边界层结构及其变化对大气污染物的贮存、垂直和水平输送的影响, 以及校准卫星数据等. 化学发光法^[12-15]和激光诱导荧光技术^[6,7]已经应用于机载实验, 获得了大气对流层NO₂的廓线

* 国家自然科学基金 (批准号: 91544104, 41571130023, 61275151) 和国家高技术研究发展计划 (批准号: 2014AA06A508) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mqin@aiofm.ac.cn

特征. Wagner等^[8]将腔衰荡技术应用于机载平台,测量了大气对流层氮氧化物NO₃, N₂O₅, NO, NO₂和O₃的廓线. 非相干宽带腔增强吸收光谱技术是在腔衰荡吸收光谱技术的基础上发展起来的,近年来该技术已经成功应用于多种痕量气体的测量,例如: NO₃^[9,16], N₂O₅^[9], NO₂^[9-11], HONO^[11], O₃^[17], HCHO^[18], BrO^[10,17], CHOCHO^[10,11], CH₃COCHO^[11]. Kennedy等^[9]和Min等^[11]分别将非相干宽带腔增强吸收光谱(IBBCEAS)系统应用于机载平台,实现了对对流层大气中NO₃, N₂O₅, NO₂, HONO, CHOCHO, CH₃COCHO等廓线的测量. 在国内, Ling等^[19]和董美丽等^[20]均采用蓝光发光二极管(LED)作光源,开展了IBBCEAS系统方面的研究工作,对NO₂的探测灵敏度分别为1.8 ppb (90 s)和3.2 ppb (3 s). 段俊等^[21]采用紫外LED,运用IBBCEAS技术测量了大气中的HONO和NO₂,在320 s积分时间下探测限分别为0.22 ppb和0.45 ppb. Wu等^[22]也采用紫外LED作为光源,同时测量了大气中的HONO和NO₂,在120 s积分时间下探测限分别为0.6 ppb和2 ppb. 然而,我国目前主要是应用MAX-DOAS技术^[23,24]对NO₂廓线进行测量,而采用点式仪器、高时间分辨率地实现对对流层NO₂廓线的测量还很少.

机载平台振动大,测量环境较恶劣,要求测量系统具有较好的抗振能力、稳定性和环境适应性. 飞机飞行速度较快,飞行速度至少在100 m/s,这就要求系统必须有很高的时间分辨率才能满足获得的数据具有较好的空间分辨率. 本文介绍了一套用于机载平台测量的IBBCEAS系统,并对系统性能开展参数测试,实现了大气NO₂的高时间分辨率、高灵敏度的测量(探测灵敏度95 ppt@2 s);采用该系统在国内首次开展了机载平台的大气NO₂空间分布的高时间分辨率观测,获得了华北平原石家庄等地上空NO₂的时空分布信息.

2 系统及原理

IBBCEAS技术是一种基于Lambert-Beer定律的吸收光谱技术,它的实质在于通过光在有限长的谐振腔内来回反射提高有效吸收光程,从而极大地提高装置的检测灵敏度. 实验装置示意图见图1,装置主要由LED光源、离轴抛物面镜、高

反镜、全氟烷氧基树脂(PFA)光学腔、带通滤光片、光纤和光谱仪等组成. 峰值波长为457 nm的LED(功耗3.3 W)发出的光经过90°离轴抛物面镜(焦距50.8 mm)以平行光的方式进入光学腔(1 m, PFA)中,为减少环境温度变化对LED温度的影响,采用温度传感器(PT1000)与半导体制冷片连用方式,将LED温度稳定于(20 ± 0.1) °C,从而提高光源的稳定性. 光线在腔内经过高反镜(曲率半径为1 m,反射率R > 0.9999@440—450 nm)多次反射吸收后从另一端透射出去,经过带通滤光片消除杂散光的干扰后,被90°离轴抛物面镜耦合进入光纤(直径600 μm),然后传输至光谱仪(分辨率为0.5 nm, QE65000, Ocean Optics)的入射狭缝,经光谱仪分光后照射到电荷耦合器件(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计算机,光谱数据进入计算机后通过光谱数据采集和分析软件进行下一步处理. IBBCEAS装置主要采用三个质量流量计(Sevenstar)分别对两路吹扫保护气路和一路采样气路进行控制,以尽可能地保证高反镜不受污染和气流在光学腔内的稳定. 大气采样过程中,两路保护吹扫气流维持在0.1 NL/min. 采样口前端采用2 μm过滤膜,用于去除采样气流中绝大多数的颗粒物,从而减少颗粒物对有效光程的影响.

为降低机载测量过程中振动对光路的影响,IBBCEAS系统的全部光学部件固定至一个1 cm厚的铝型材光学底板上,系统内的抽气泵与铝型材光学底板之间额外添加多层减振垫片,减少气泵振动的影响. 同时,系统外壳底部安装减振装置,从而减少飞机晃动对测量的影响,提高系统的稳定性.

腔内气体的吸收符合Lambert-Beer定律,吸收系数可表示为

$$\alpha_{\text{abs}}(\lambda) = \left(\frac{1 - R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \right) \times \left(\frac{I_0(\lambda) - I(\lambda)}{I(\lambda)} \right), \quad (1)$$

其中, d 是有效腔长, $R(\lambda)$ 是镜面反射率, α_{Ray} 是腔内总的混合气体的瑞利散射系数, $I(\lambda)$ 和 $I_0(\lambda)$ 分别是腔内有无被测气体时光谱仪所测得的光谱强度. 对于(1)式中的镜面反射率 $R(\lambda)$,我们使用N₂和He气体的瑞利散射差异性,根据(2)式进行标定^[19,25]:

$$R(\lambda) = 1 - \frac{I_{N_2}(\lambda)}{I_{He}(\lambda)} \cdot \frac{\alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)d_0 - \alpha_{Ray}^{He}(\lambda)d_0}{1 - \frac{I_{N_2}(\lambda)}{I_{He}(\lambda)}}, \quad (2)$$

其中, $I_{N_2}(\lambda)$ 和 $I_{He}(\lambda)$ 分别是腔体内充满氮气和氦气后所测量的光谱强度, $\alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)$ 和 $\alpha_{Ray}^{He}(\lambda)$ 分别为氮气和氦气的瑞利散射消光系数, d_0 为两片高反镜之间的距离. 得到随波长变化的镜面反射率 $R(\lambda)$ 后, 根据 (1) 式即可计算出吸收系数. 若腔内含有 n 种气体 (包含 NO_2 和 $CHOCHO$), 则

$$\begin{aligned} \alpha_{abs} &= \sum_i^n \alpha_i(\lambda) = \sum_i^n \sigma_i N_i \\ &= \sigma_{NO_2}(\lambda)[NO_2] + \sigma_{CHOCHO}(\lambda)[CHOCHO] \\ &\quad + \dots, \end{aligned} \quad (3)$$

式中 $\sigma_i(\lambda)$ 是第 i 种气体的吸收截面, N_i 是第 i 种气体的数密度. 最后, 我们用最小二乘法拟合总的消光, 即可同时得出多种气体的浓度.

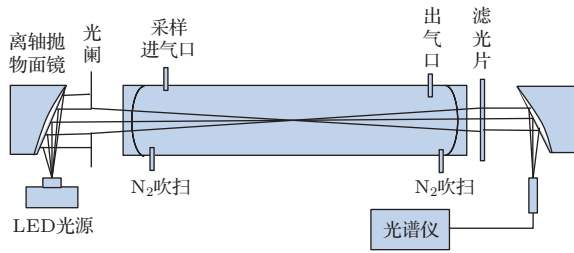


图1 IBBCEAS 实验装置结构示意图
Fig. 1. Schematic of the incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer.

3 实验结果与分析

3.1 系统光学耦合效率的研究

为满足机载观测较高的时间分辨率需求, 对腔增强系统的光学耦合效率通过分别采用透镜和离轴抛物面镜进行了比较. 对比研究中采用不同焦距的透镜对光源光线进行准直时, 保证其他元件不变, 只改变不同焦距的透镜, 接收端得到的光强如图 2 所示, 随着透镜焦距的增大, 所测得的光强逐渐减小, 焦距从 100 mm 到 50 mm, 光强减小了 7.53%, 表明采用不同焦距的准直透镜对于接收光强的改变不明显. 图 3 所示为接收端分别采用透镜和离轴抛物面镜对于光线的耦合结果, 系统其他部分不变. 与透镜耦合相比, 离轴抛物面镜对光线的

耦合效率提高了 33.7%, 表明采用离轴抛物面镜对接收端光线进行耦合有效地提高了光线的耦合效率, 从而能够在保证信噪比相同的情况下有效地提高测量数据的时间分辨率.

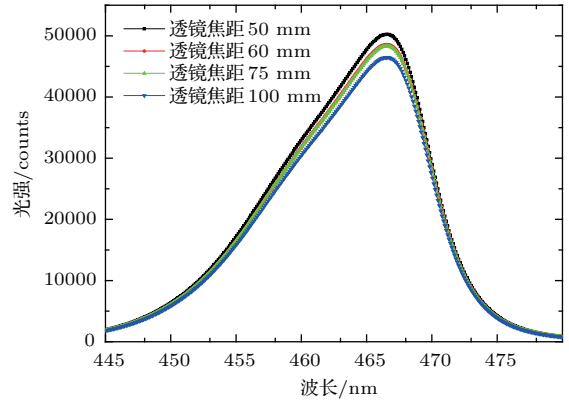


图2 (网刊彩色) 采用不同焦距透镜对光源光线进行准直时, 光谱仪接收光强的对比

Fig. 2. (color online) The light intensity contrast by using different focal length lens for collimating light.

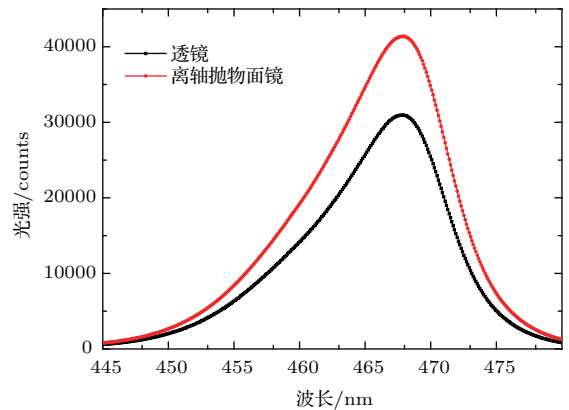


图3 (网刊彩色) 分别采用透镜和离轴抛物镜耦合光线时光强的对比

Fig. 3. (color online) The light intensity contrast: the lens coupling light (black line) and the off-axis parabolic mirror coupling light (red line).

3.2 镜面反射率的标定

由于腔增强测量方法是一种相对测量方法, 要获得腔内待测气体的浓度, 需要对高反镜镜片反射率进行标定. 本文采用瑞利散射差异法, 利用 N_2 和 He 的瑞利散射差异, 分别记录腔体通入 99.9999% 的高纯氮气和 99.9999% 的高纯氦气时的光谱强度, $\alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)$ 和 $\alpha_{Ray}^{He}(\lambda)$ 则参考文献 [26, 27]. 根据 (2) 式, 计算出随波长变化的镜面反射率 R . 如图 4 (a) 所示, 黑色曲线和红色曲线分别代表腔体内通入高纯氮气和高纯氦气时的光强, 从图中可以明显看

到由于氮气的瑞利散射截面较小所导致的光强比充满氮气的强. 图 4(b) 中黑色曲线表示镜面反射率 R , 从图中可以看出 R 在 449 nm 到 455 nm 达到 0.9999, 红色曲线表示 NO_2 在此波段范围内的吸收截面.

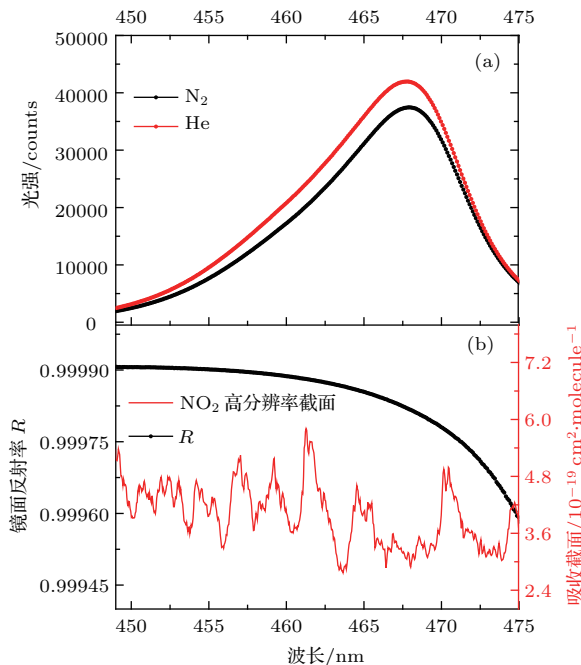


图 4 (网刊彩色) 镜面反射率标定 (a) 黑线是氮气谱, 红线是氦气谱; (b) 黑线为标定出的镜面反射率, 红线为 NO_2 的标准吸收截面

Fig. 4. (color online) Calibration of mirror reflectivity: (a) Spectrum of N_2 (black line) and spectrum of He (red line); (b) absorption cross section of NO_2 (red line) and mirror reflectivity (black line).

3.3 Allan 方差分析

系统的稳定性影响着系统的灵敏度, 因为一个理想稳定系统的信号理论上可以被无限次地平均, 从而可以达到一个极高的灵敏度. 但实际上系统仅仅是在一定的时间范围内稳定 [28]. IBBCEAS 系统的稳定性主要是受由温度的变化引起的光源光强的变化以及系统漂移的影响. 系统整体的性能能够用 Allan 方差描述 [29]. 在光学腔中通入干燥的高纯氮气, 然后连续采集光谱 10000 条, 每条谱的采集时间是 1 s (积分时间 200 ms, 平均 5 次), 拟合得到的 NO_2 时间序列如图 5. 将 10000 条光谱分为 M 组, 每组包含 N 条光谱 ($N = 1, 2, \dots, 2000; M = 10000/N = 10000/1, 10000/2, \dots, 10000/2000$), N 条光谱的平均谱记为 $I_i (i = 1, 2,$

$\dots, M)$, 对应的总的采集时间为 $t_{\text{int}} = N \times 1$ s. 由于每条光谱均是在干燥的高纯 N_2 的条件下测得, 所以 I_i 仅仅包含了不同积分时间下的测量平均噪声. 然后, 根据 (1) 式拟合出相应的 NO_2 浓度 y_i , 按照 (4) 和 (5) 式计算 NO_2 的 Allan 方差和标准方差, 如图 6 所示. 在开始的测量阶段 ($t < 10$ s) 内, 白噪声占主导地位, Allan 方差与标准方差是等价的, 二者以相同的斜率减小 (斜率为 -0.5). 随后标准方差开始偏离理想白噪声, 而 Allan 方差继续减小, 直到约 1044 s. 然后系统漂移占主导地位, Allan 方差随采集时间逐渐增加. 系统的最佳采集时间约 1000 s, 此时系统的探测限可达到 10 ppt.

$$\sigma_A^2(t_{\text{int}}) = \frac{1}{2(M-1)} \times \sum_{i=1}^{M-1} [y_{i+1}(t_{\text{int}}) - y_i(t_{\text{int}})]^2, \quad (4)$$

$$\sigma_s^2(t_{\text{int}}) = \frac{1}{M-1} \sum_{i=1}^M [y_i(t_{\text{int}}) - \mu]^2, \quad (5)$$

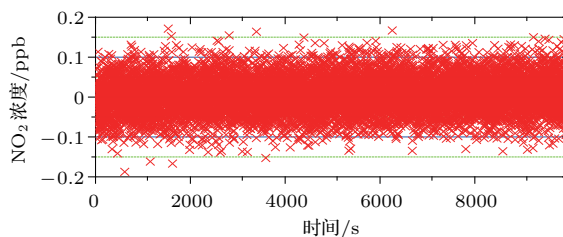


图 5 (网刊彩色) NO_2 的浓度序列

Fig. 5. (color online) The time series of NO_2 .

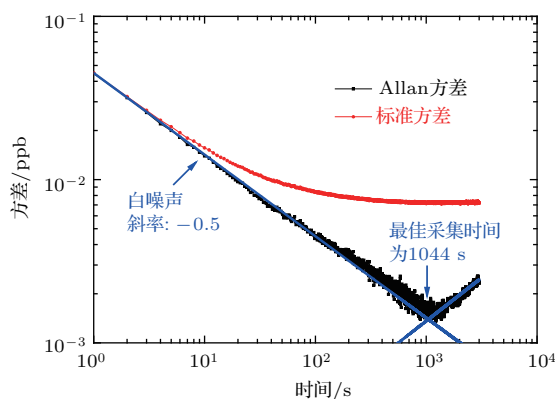


图 6 (网刊彩色) NO_2 的 Allan 方差和标准方差随平均时间的变化

Fig. 6. (color online) Plot of the Allan variance and standard variance analysis describing deviation in concentration measurements of NO_2 in function of the average time.

式中 $y_i(t_{\text{int}})$ 是第 i 组的 NO_2 的浓度, μ 是整个测量时间段内 NO_2 浓度的平均值.

3.4 NO_2 的浓度反演

非相干宽带腔增强技术使用的宽带光源覆盖了多种痕量气体的窄带吸收结构, 从而实现多种痕量气体的同时测量. 在本实验中使用的 LED 光源波段范围内同时覆盖 NO_2 , CHOCHO 等多种痕量气体的吸收, 所以我们选择拟合波段 449—470 nm, 不仅包含了 NO_2 的强吸收, 也包括了 CHOCHO 的强吸收部分.

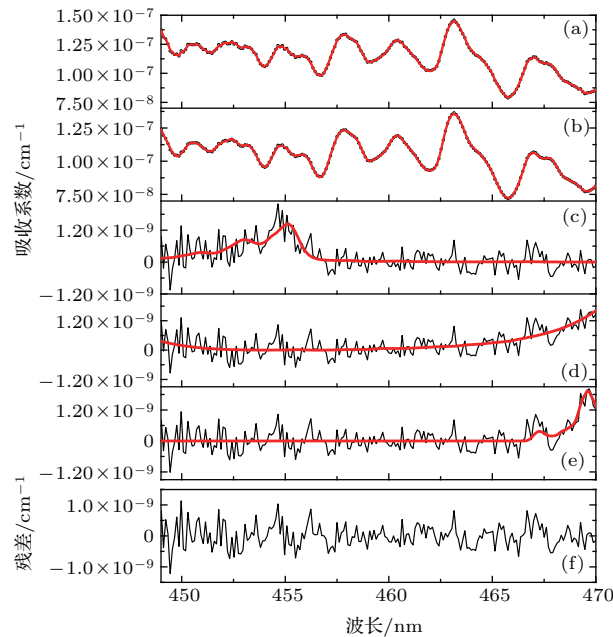


图7 (网刊彩色) 实测大气中 NO_2 和 CHOCHO 的光谱反演实例 (a) 灰线是实测大气的吸收谱, 红线是拟合谱; (b) 灰线是 NO_2 的吸收谱, 红线是拟合谱, 反演浓度 (10.09 ± 0.026) ppb; (c) 灰线是 CHOCHO 的吸收谱, 红线是拟合谱, 反演浓度为 (0.1076 ± 0.0184) ppb; (d) 灰线是 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 的吸收谱, 红线是拟合谱; (e) 灰线是 H_2O 的吸收谱, 红线是拟合谱; (f) 拟合残差谱的标准偏差 $(2.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1})$

Fig. 7. (color online) Example of concentrations retrieval of NO_2 and CHOCHO in atmospheric air: (a) Measured (gray) and fitted (red) absorption spectra; (b) measured absorption spectrum (gray) and fitted NO_2 $(10.09 \text{ ppb} \pm 0.026 \text{ ppb})$ absorption spectrum (red); (c) measured absorption spectrum (gray) and fitted CHOCHO $(0.1076 \text{ ppb} \pm 0.0184 \text{ ppb})$ absorption spectrum (red); (d) measured absorption spectrum (gray) and fitted $\text{O}_2\text{-O}_2$ absorption spectrum (red); (e) measured absorption spectrum (gray) and fitted H_2O absorption spectrum (red); (f) residual of fitting $(2.34 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1})$.

图7所示为实测大气中 NO_2 的光谱反演实例, 拟合得到的 NO_2 浓度为 $10.09 \text{ ppb} \pm 0.026 \text{ ppb}$, CHOCHO 的浓度为 $0.1076 \text{ ppb} \pm 0.0184 \text{ ppb}$, 拟合残差的标准偏差为 $2.3410^{-9} \text{ cm}^{-1}$.

3.5 IBBCEAS与长光程吸收光谱系统(LP-DOAS)测量 NO_2 浓度变化的对比实验

为了验证腔增强吸收光谱系统的测量准确性, 开展了 IBBCEAS 系统与 LP-DOAS 系统对于实际大气 NO_2 为期一天的对比测试, 测量地点位于合肥市北郊的科学岛综合楼6层, 角反射镜位于 350 m 外的另一行政楼楼顶6层. IBBCEAS 装置与 LP-DOAS 装置测量到的 NO_2 的浓度值如图8所示, 黑色点代表 IBBCEAS 测量结果, 红色点代表 LP-DOAS 测量的结果. 测量期间 NO_2 的浓度在 4 ppb 到 31 ppb 之间变化. 在整个测量期间, LP-DOAS 的测量平均值为 11.31 ppb, 低于 IBBCEAS 的测量平均值 11.98 ppb. 在 NO_2 浓度较高时段, LP-DOAS 的测量结果要稍低于 IBBCEAS, 在 NO_2 浓度较低时段, LP-DOAS 的测量结果稍高于 IBBCEAS, 原因可能是 LP-DOAS 测量的是一段距离的平均浓度, 且其时间分辨率较差. 图9为二者线性相关性拟合结果, 线性相关系数 R^2 为 0.86, 斜率为 0.92, 截距为 -0.402 , 两套数据的一致性较好.

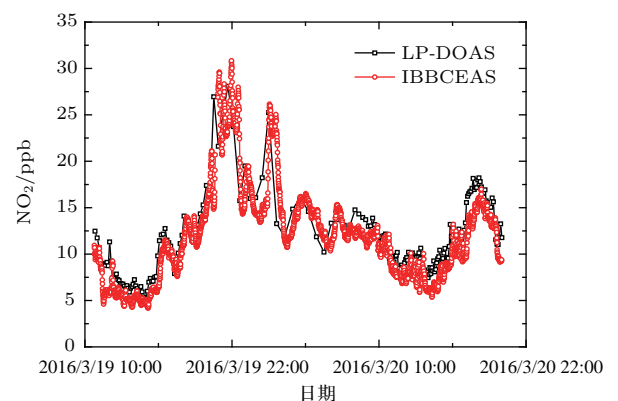


图8 (网刊彩色) 2016年3月19日10:00到2016年3月20日22:00, IBBCEAS和LP-DOAS测量的 NO_2 的浓度时间序列

Fig. 8. (color online) The time series of NO_2 between 2016-3-19 10:00 and 2016-3-20 22:00.

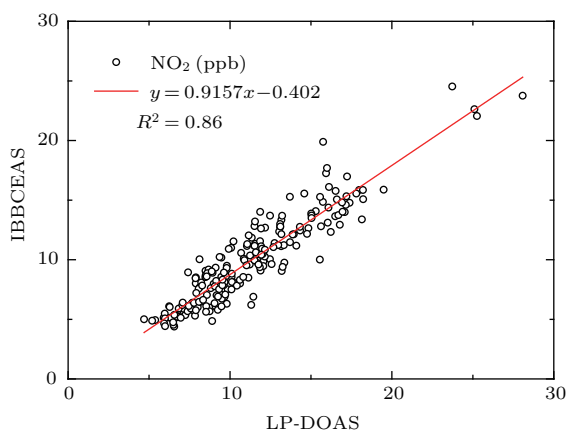


图9 (网刊彩色) IBBCEAS系统和DOAS系统测量NO₂浓度对比
Fig. 9. (color online) Intercomparison of measurement NO₂ results of IBBCEAS setup and DOAS setup.

3.6 IBBCEAS系统应用于机载实验实例分析

2016年6月10日—18日,在河北省栾城机场开展飞行实验,采用IBBCEAS系统实现对NO₂的快速检测,光谱采集时间为2 s(积分时间200 ms,平均次数10次).IBBCEAS系统放置于“运五”机舱内的简易支架上,采样管采用进口PFA管,固定于飞机左机翼的支架上(飞机发动机排气孔在右侧,从而可以减少飞机排放的影响),采用GPS对飞机进行定位,记录经纬度和高度信息(数据采集速度1 Hz).为避免大气环境中颗粒物对腔镜的污染,在采样口前端添加过滤膜,去除绝大部分颗粒物的干扰,并在飞行前后分别对镜面反射率进行标定.飞行前后标定的镜面反射率变化很小,457 nm处有效光程变化小于1%,验证腔镜未受到污染,保证了数据质量.图10(a)为2016年6月11日在河北邢台西北郊的皇寺镇上空的一次螺旋下降过程,直径为2—3 km,从图中可以看出,在约1000 m以下的对流层NO₂浓度的水平分布并不均匀,而在1000 m以上水平方向混合较为均匀.图10(b)为2016年6月18日飞行的起飞过程,测量了对流层NO₂廓线,起飞时间约为早晨8点40分,当地距海平面高度约为57 m.从图10(b)可以看出:起飞前在地面时NO₂的浓度达到10.6 ppb;随着高度的上升,NO₂浓度逐渐下降,在海拔600 m至700 m处,NO₂浓度急剧变化,从约6 ppb降至约2 ppb;随后,飞行高度进一步提升,NO₂的浓度进一步下降至探测限以下.

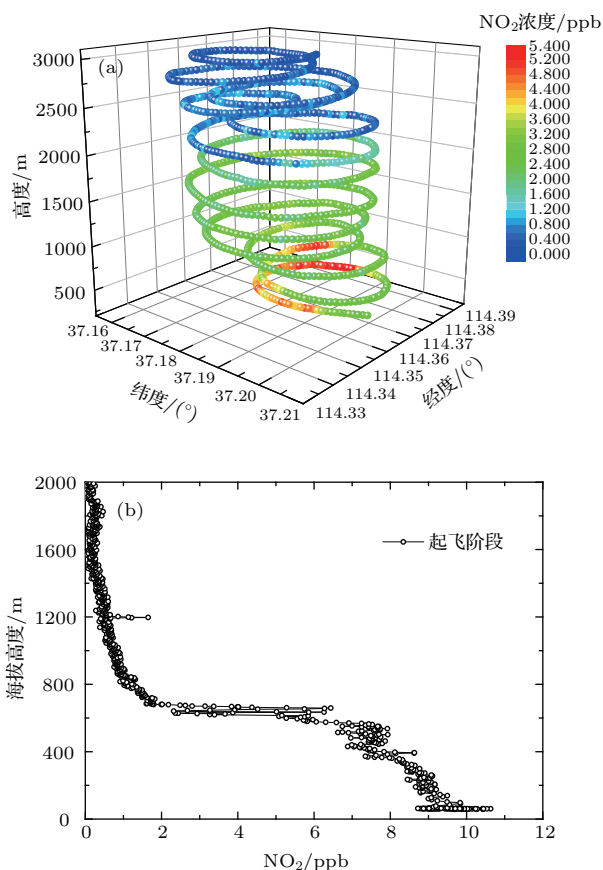


图10 (网刊彩色) (a) 2016年6月11日在河北邢台西北郊皇寺镇上空的一次螺旋下降过程; (b) 2016年6月18日起飞过程的NO₂浓度廓线
Fig. 10. (color online) (a) An airborne spiral process over Huang Temple Town, the northern suburbs of Xingtai, Hebei Province, in June 11, 2016; (b) the profile of NO₂ concentration during a takeoff in June 18, 2016.

4 结论

本文介绍了应用于机载NO₂测量的IBBCEAS系统.通过对比采用离轴抛物面镜与透镜时系统的光学耦合效率,当采用离轴抛物面镜对光线进行耦合时,耦合效率提高了33.7%.通过IBBCEAS系统与LP-DOAS系统对实际大气NO₂的对比观测,二者显示了较好的一致性,线性相关系数R²为0.86.将IBBCEAS系统应用于机载平台,获得了石家庄等地对流层大气NO₂的廓线特征,本次观测数据显示近地面NO₂浓度高达10.6 ppb,随高度上升而降低,并在约700 m处急剧下降.同时,IBBCEAS系统在机载测量平台显示了较好的稳定性,系统在时间分辨率为2 s的光谱采集频率下,探测限为95 ppt (1σ).

参考文献

- [1] Langridge J M, Ball S M, Jones R L 2006 *Analyst* **131** 916
- [2] Lee J, Kim K H, Kim Y J, Lee J 2008 *J. Environ. Manage.* **86** 750
- [3] Lee J S, Kim Y J, Kuk B, Geyer A, Platt U 2005 *Environ. Monit. Assess.* **104** 281
- [4] Li Y Q, Demerjian K L, Zahniser M S, Nelson D D, Mcmanus J B, Herndon S C 2004 *J. Geophys. Res.* **109** D16S08
- [5] Thornton J A, Wooldridge P J, Cohen R C 2000 *Anal. Chem.* **72** 528
- [6] Bucsela E J, Perring A E, Cohen R C, Boersma K F, Celarier E A, Gleason J F, Wenig M O, Bertram T H, Wooldridge P J, Dirksen R 2008 *J. Geophys. Res.* **42** 4480
- [7] Boersma K F, Jacob D J, Bucsela E J, Perring A E, Dirksen R, JvdA R, Yantosca R M, Park R J, Wenig M O, Bertram T H 2008 *Atmos. Environ.* **42** 4480
- [8] Wagner N L, Dubé W P, Washenfelder R A, Young C J, Pollack I B, Ryerson T B, Brown S S 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 1227
- [9] Kennedy O J, Ouyang B, Langridge J M, Daniels M J S, Bauguitte S, Freshwater R, McLeod M W, Ironmonger C, Sendall J, Norris O, Nightingale R, Ball S M, Jones R L 2011 *Atmos. Measur. Tech.* **4** 1759
- [10] Volkamer R, Baidar S, Campos T L, Coburn S, DiGangi J P, Dix B, Eloranta E W, Koenig T K, Morley B, Ortega I, Pierce B R, Reeves M, Sinreich R, Wang S, Zondlo M A, Romashkin P A 2015 *Atmos. Measur. Tech.* **8** 2121
- [11] Min K E, Washenfelder R A, Dubé W P, Langford A O, Edwards P M, Zarzana K J, Stutz J, Lu K, Rohrer F, Zhang Y, Brown S S 2015 *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **8** 11209
- [12] Heland J, Schlager H, Richter A, Burrows J P 2002 *Geophys. Res. Lett.* **29** 44
- [13] Petritoli A, Bonasoni P, Giovanelli G, Ravegnani F, Kostadinov I, Bortoli D, Weiss A, Schaub D, Richter A, Fortezza F 2004 *J. Geophys. Res.* **109** D15307
- [14] Martin R V, Parrish D D, Ryerson T B, Nicks D K, Chance K, Kurosu T P, Jacob D J, Sturges E D, Fried A, Wert B P 2004 *J. Geophys. Res.* **109** D24307
- [15] Lamsal L N, Krotkov N A, Celarier E A, Swartz W H, Pickering K E, Bucsela E J, Gleason J F, Martin R V, Philip S, Irie H, Cede A, Herman J, Weinheimer A, Szykman J J, Knepp T N 2014 *Atmos. Chem. Phys.* **14** 11587
- [16] Ventrillard-Courtillot I, O'Brien E S, Kassl S, Méjean G, Romanini D 2010 *Appl. Phys. B* **101** 661
- [17] Hoch D J, Buxmann J, Sihler H, Pöhler D, Zetzsch C, Platt U 2014 *Atmos. Measur. Tech.* **7** 199
- [18] Washenfelder R A, Attwood A R, Flores J M, Rudich Y, Brown S S 2015 *Atmos. Meas. Tech. Discuss.* **8** 9927
- [19] Ling L, Xie P, Qin M, Fang W, Jiang Y, Hu R, Zheng N 2013 *Chin. Opt. Lett.* **11** 77
- [20] Dong M L, Xu X Z, Zhao W X, Gu X J, Hu C J, Gai Y B, Gao X M, Huang W, Zhang W J 2014 *J. Appl. Opt.* **35** 264 (in Chinese) [董美丽, 徐学哲, 赵赵雄, 顾学军, 胡长进, 盖艳波, 高晓明, 黄伟, 张为俊 2014 应用光学 **35** 264]
- [21] Duan J, Qin M, Fang W, Ling L Y, Hu R Z, Lu X, Shen L L, Wang D, Xie P H, Liu J G, Liu W Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 180701 (in Chinese) [段俊, 秦敏, 方武, 凌六一, 胡仁志, 卢雪, 沈兰兰, 王丹, 谢品华, 刘建国, 刘文清 2015 物理学报 **64** 180701]
- [22] Wu T, Zha Q, Chen W, Xu Z, Wang T, He X 2014 *Atmos. Environ.* **95** 544
- [23] Wu F C, Li A, Xie P H, Chen H, Ling L Y, Xu J, Mou F S, Zhang J, Shen J C, Liu J G, Liu W Q 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 114211 (in Chinese) [吴丰成, 李昂, 谢品华, 陈浩, 凌六一, 徐晋, 牟福生, 张杰, 申进朝, 刘建国, 刘文清 2015 物理学报 **64** 114211]
- [24] Wang T, Wang P C, Yu H, Zhang X Y, Zhou B, Si F Q, Wang S S, Bai W G, Zhou H J, Zhao H 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 054206 (in Chinese) [王婷, 王普才, 余环, 张兴赢, 周斌, 司福祺, 王珊珊, 白文广, 周海金, 赵恒 2013 物理学报 **62** 054206]
- [25] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, Brown S S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 7779
- [26] Shardanand, Rao A D P 1977 *NASA Technical Note* (Washington D. C: National Aeronautics and Space Administration)
- [27] Sneepe M, Ubachs W 2005 *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Trans.* **92** 293
- [28] Werle P, Mücke R, Slemr F 1993 *Appl. Phys. B* **57** 131
- [29] Wu T, Zhao W, Chen W, Zhang W, Gao X 2008 *Appl. Phys. B* **94** 85

Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO₂*

Liang Shuai-Xi¹⁾²⁾ Qin Min^{1)†} Duan Jun¹⁾ Fang Wu¹⁾ Li Ang¹⁾ Xu Jin¹⁾ Lu Xue¹⁾²⁾
Tang Ke¹⁾²⁾ Xie Pin-Hua¹⁾²⁾³⁾ Liu Jian-Guo¹⁾²⁾³⁾ Liu Wen-Qing¹⁾²⁾³⁾

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

2) (University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

3) (CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Xiamen 361021, China)

(Received 24 November 2016; revised manuscript received 17 January 2017)

Abstract

Nitrogen dioxide (NO₂) is an important trace gas in the troposphere and plays a vital role in many aspects of the chemistry of the atmosphere. Accurate measurement of NO₂ is the primary step to understand its role in atmospheric chemistry and to establish effective pollution prevention policies. Relatively few measurements of the NO₂ profile in troposphere by using point-type instruments with high temporal resolution have been carried out in China. Due to the relatively poor measurement environment on airborne platform, the measurement system requires good anti-vibration ability, stability and environmental adaptability. A home-built incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer (IBBCEAS) on the airborne platform is presented in this paper, and applied to high temporal resolution observations of the actual atmospheric NO₂ spatial distribution. According to the strong absorption of NO₂ in a wavelength range from 449 nm to 470 nm, we choose a high-power 457 nm light-emitting diode (LED) as a light source. A Peltier is used to control LED temperature and to stabilize the LED temperature at $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$. The pure PFA material optical cavity and sampling tube are used to reduce wall loss. And we choose the highly reflecting mirrors (reflectivity $R > 0.9999@440\text{--}450\text{ nm}$) to improve the effective optical path. A 2 μm filter is used at the inlet of instrument to remove most of the particulate matter in the sample flows, which reduce the effect of particulate matter on the effective path length. In order to meet the requirement for time resolution in airborne measurement, we use an off-axis parabolic mirror instead of an achromatic lens to improve the optical coupling efficiency. The reflectivity of the highly reflecting mirror is calibrated by the difference in Rayleigh scattering between He and N₂. And the optimum averaging time of the IBBCEAS instrument is confirmed to be 1000 s by the Allan variance analysis. Detection limit (1σ) of 10 ppt for NO₂ is achieved with an optimum acquisition time of 1000 s. Concentrations of NO₂ are recorded and compared with data from a long path different optical absorption spectroscopy instrument, and the results show good agreement with each other. The linear correlation coefficient R^2 is 0.86 in a slope of 0.92 with an offset of -0.402 ppb . The IBBCEAS system is deployed on an airborne platform, and the detection limit is 95 ppt (1σ) with a time resolution of 2 s. The profile of tropospheric NO₂ by airborne observation is obtained over Shijiazhuang in Northern China. IBBCEAS system in the airborne platform shows good stability.

Keywords: incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer, airborne, troposphere NO₂ profile

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

DOI: 10.7498/aps.66.090704

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91544104, 41571130023, 61275151) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2014AA06A508).

† Corresponding author. E-mail: mqin@aiofm.ac.cn