

基于 O_2-O_2 吸收的非相干宽带腔增强吸收光谱浓度反演方法研究

凌六一 谢品华 林攀攀 黄友锐 秦敏 段俊 胡仁志 吴丰成

A concentration retrieval method for incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy based on O_2-O_2 absorption

Ling Liu-Yi Xie Pin-Hua Lin Pan-Pan Huang You-Rui Qin Min Duan Jun Hu Ren-Zhi Wu Feng-Cheng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 130705 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.130705

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.130705>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I13>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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 CH_4 浓度变化

Observation of ambient CH_4 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>

二极管激光腔衰荡光谱测量大气 NO_3 自由基

Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO_3 radical measurement

物理学报.2014, 63(11): 110707 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.110707>

基于光声光谱技术的 $NONO_2$ 气体分析仪研究

Gas measurement system of NO and NO_2 based on photoacoustic spectroscopy

物理学报.2013, 62(20): 200704 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.200704>

基于 O_2-O_2 吸收的非相干宽带腔增强吸收光谱 浓度反演方法研究*

凌六一^{1)2)†} 谢品华²⁾³⁾ 林攀攀¹⁾ 黄友锐¹⁾ 秦敏²⁾ 段俊²⁾
胡仁志²⁾ 吴丰成²⁾

1) (安徽理工大学电气与信息工程学院, 淮南 232001)

2) (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)

3) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230031)

(2015年1月1日收到; 2015年1月29日收到修改稿)

针对传统非相干宽带腔增强吸收光谱浓度反演方法的定量结果易受镜片反射率标定误差的影响问题, 提出了一种基于测量大气 O_2-O_2 吸收的浓度反演方法. 该方法是将非相干宽带腔增强吸收光谱技术的光学增强腔等效成吸收光程不随波长变化的多次反射池, 首先根据测得的宽带腔增强大气吸收谱和参考谱计算出光学厚度, 并应用差分光学吸收光谱算法拟合修正后的气体吸收截面到光学厚度, 反演得到大气中 O_2-O_2 以及被测气体的柱浓度, 然后根据 O_2-O_2 在大气中的含量已知且相对稳定这一特性, 确定出等效多次反射池的吸收光程, 最后从被测气体的柱浓度中扣除吸收光程信息得到被测气体的浓度值. 以监测大气中 NO_2 实验为例, 应用该方法在454—487 nm波段反演得到了大气 NO_2 的浓度(1—30 ppbv范围内), 并将反演结果与传统浓度反演方法的结果进行了对比, 发现两者的不一致性在7%以内. 实验结果表明, 非相干宽带腔增强吸收光谱技术可以利用大气 O_2-O_2 的吸收来定量其他被测气体的浓度, 而且定量结果对镜片反射率的标定误差并不敏感.

关键词: 非相干宽带腔增强吸收光谱技术, 浓度反演, 大气 O_2-O_2 , NO_2 探测

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

DOI: 10.7498/aps.64.130705

1 引言

近年来, 一些基于高精度光学腔的测量技术, 如腔衰荡光谱技术(CRDS)^[1]、腔增强吸收光谱技术(CEAS)^[2]、相移腔衰荡光谱技术(PSCRDS)^[3]以及非相干宽带腔增强吸收光谱技术(IBBCEAS)^[4], 被广泛应用于大气痕量气体的探测. 这些测量技术的一个共同特点是所使用的光学腔均由两块高反射率镜片组成, 耦合进入腔内的光在两块镜片之间形成多次反射, 以此增加吸收光程来实现被测气体的高灵敏度探测. 相比之

下, IBBCEAS测量装置更为简洁, 尤其是采用发光二极管(LED)作为光源, 使其在外场应用与多组分痕量气体同时探测方面具有明显优势. 迄今为止, 使用IBBCEAS技术测量的大气痕量气体主要有 NO_2 ^[5–12], NO_3 ^[6,12–14], N_2O_5 ^[12], $HONO$ ^[7,10,11], H_2O ^[9], $CHOCHO$ ^[9,15].

IBBCEAS是一种吸收光谱测量技术, 传统的IBBCEAS浓度反演是通过对比出射光在有无吸收物质时的绝对光强来实现的. 由于该浓度反演方法与镜片反射率直接相关, 因此实际测量时需要标定出镜片反射率, 而且标定精度将直接影响

* 国家自然科学基金(批准号: 41305139, 61108031, 41275038)、安徽省自然科学基金(批准号: 1408085QD75)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB05040200)、国家高技术研究发展计划(863计划)(批准号: 2014AA06A511, 2014AA06A508)和中国科学院环境光学与技术重点实验室开放基金(批准号: 2005DP173065-2013-05)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: lyling@aust.edu.cn

被测物质的浓度反演精度,这使得镜片反射率的标定成为IBBCEAS技术中非常关键的步骤,也促使学者们研究了多种改善镜片反射率标定精度的方法.如Langridge等^[6]采用PSCRDS技术标定了630—680 nm波段内的镜片反射率,标定时并未使用激光器作为光源,而是直接对测量光源LED进行调制,这样可以保证镜片反射率标定和实际测量时的光路完全一样,大大提高了标定结果的准确性;Wu等^[8]首先使用浓度已知的NO₂样气标定出358—378 nm和450—490 nm波段内的相对镜片反射率,考虑到NO₂样气浓度自身的精度问题,之后又用纯氧中O₂-O₂的吸收来校准相对反射率,得到绝对镜片反射率.除此之外,镜片反射率的标定方法还有测量衰荡时间法^[16]、分子Rayleigh散射差异法^[7,15,17].

无论采用上述何种镜片反射率标定方法,均需额外的测量仪器或装置,这无疑增加了IBBCEAS系统的复杂性,尤其对外场测量非常不利.众所周知,大气中氧气的含量相对稳定,而O₂-O₂浓度与氧气浓度呈平方关系.多轴差分吸收光谱技术(MAX-DOAS)正是利用这一特性,在测量大气痕量气体和气溶胶分布过程中,通过O₂-O₂的吸收来标定测量时的吸收光程^[18–21].为此,本文研究了一种基于测量O₂-O₂吸收的IBBCEAS浓度反演方法,将IBBCEAS光学腔等效为一个多次反射池,通过对大气中O₂-O₂的吸收测量,来确定等效反射池的吸收光程,并结合传统的差分吸收光谱(DOAS)方法,最终得到被测气体的浓度值.由于O₂-O₂吸收测量与被测痕量气体的吸收测量同时进行,因此吸收光程标定是在线式的,而且不需要任何额外装置,非常适用外场测量.该方法的另一个优势是浓度反演时采用了传统的DOAS拟合,而DOAS拟合对光源光强波动不敏感,这大大降低了由于光强波动而引起的测量误差.通过对大气中NO₂在454—487 nm波段内的连续在线测量,验证了该浓度反演方法的有效性.

2 传统的IBBCEAS浓度反演方法

IBBCEAS是基于测量光源经光学腔内有无吸收气体后的出射光强变化来反演待测气体的浓度,具体的浓度定量原理之前已被Fiedler等^[4]详细分析,在此不再赘述.被测气体的吸收系数 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ 与出射光强之间的关系可用下式表示:

$$\begin{aligned}\alpha_{\text{abs}}(\lambda) &= \sum_i \sigma_i(\lambda) \cdot N_i \\ &= \left(\frac{1 - R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \right) \\ &\quad \times \left(\frac{I_0(\lambda) - I(\lambda)}{I(\lambda)} \right),\end{aligned}\quad (1)$$

式中的 $R(\lambda)$ 是镜片反射率; d 是腔长; $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 是气体分子Rayleigh散射消光系数; $I(\lambda)$ 和 $I_0(\lambda)$ 分别是有无被测气体时的出射光强; $\sigma_i(\lambda)$ 和 N_i 分别是第 i 种被测气体的吸收截面和分子数浓度.

传统的IBBCEAS浓度反演方法是拟合截面 $\sigma_i(\lambda)$ 到吸收系数 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ 得到浓度 N_i .由(1)式可知,标定镜片反射率 $R(\lambda)$ 是获取 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ 的前提,而且 $R(\lambda)$ 标定结果将直接影响浓度反演结果.此外,由于 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ 与绝对光强直接相关,因此反演结果还易受光源辐射光强波动的影响.

3 基于O₂-O₂吸收的浓度反演方法

基于O₂-O₂吸收的浓度反演方法是将IBBCEAS光学腔等效为一个多次反射池,此时IBBCEAS测量装置相当于长光程DOAS(LP-DOAS),只要确定吸收光程即可定量被测气体的浓度.DOAS^[22]测量技术基于Lambert-Beer定律,可用下式来描述:

$$\begin{aligned}\ln \left(\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right) &= \left[\sum_i \sigma'_i(\lambda) N_i + \text{polynomial} \right] \cdot L,\end{aligned}\quad (2)$$

式中的 $I_0(\lambda)$, $I(\lambda)$ 和 N_i 与(1)式中的变量含义相同; $\sigma'_i(\lambda)$ 是被测气体差分吸收截面; L 是吸收光程;polynomial(多项式)代表宽带吸收部分,如瑞利散射和米散射等.需要注意的是,(2)式中的 L 是常量,而IBBCEAS的吸收光程 $L_{\text{eff}}(\lambda)$ 是波长的函数,可表示为^[23]

$$L_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{d}{1 - R(\lambda) + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d + \alpha_{\text{abs}}(\lambda)d}.\quad (3)$$

如果直接按(2)式对测得的光谱进行DOAS拟合,将会导致拟合残差中出现一些附加结构.为了消除这些结构,通常需要对被测气体的吸收截面进行修正,来弥补吸收光程随波长变化对DOAS拟合的影响.修正后的吸收截面 $\sigma_i^{\text{eff}}(\lambda)$ 可表示为

$$\sigma_i^{\text{eff}}(\lambda) = \sigma_i(\lambda) \cdot F(\lambda),\quad (4)$$

式中的 $F(\lambda)$ 为吸收截面修正因子, 用来描述吸收光程随波长的相对变化:

$$F(\lambda) = \frac{L_{\text{eff}}(\lambda)}{L_{\text{eff}}(\lambda_{\text{peak}})}, \quad (5)$$

式中的 λ_{peak} 为待反演波段内 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 吸收的峰值波长. 这种吸收截面修正方法的有效性已被 Thalman 等^[9] 在反演乙二醛 (CHOCHO) 浓度时所验证.

基于 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 吸收的 IBBCEAS 浓度反演方法, 具体可归纳为以下几个步骤:

步骤 1 根据 (5) 式确定吸收截面修正因子 $F(\lambda)$;

步骤 2 根据 (4) 式对所有被测气体的吸收截面进行修正;

步骤 3 根据测得的大气吸收谱 $I(\lambda)$ 和参考谱 $I_0(\lambda)$, 采用 DOAS 拟合修正后的差分吸收截面到光学厚度 $\ln(I_0(\lambda)/I(\lambda))$, 得到 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 的柱浓度 $\text{SCD}_{\text{O}_2\text{-O}_2}$;

步骤 4 计算 IBBCEAS 平均吸收光程 $\bar{L}$.

$$\bar{L} = \frac{\text{SCD}_{\text{O}_2\text{-O}_2}}{N_{\text{O}_2\text{-O}_2}} = \frac{\text{SCD}_{\text{O}_2\text{-O}_2}}{N_{\text{O}_2}^2},$$

式中 $N_{\text{O}_2\text{-O}_2}$ 和 N_{O_2} 分别是大气中 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 和氧气的浓度;

步骤 5 根据 DOAS 拟合得到的被测气体柱浓度 $\text{SCD}_i^{\text{gas}}$ 和平均吸收光程 $\bar{L}$, 计算得到被测气体的浓度 N_i , $N_i = \text{SCD}_i^{\text{gas}}/\bar{L}$.

4 实验验证与讨论

为了验证上述基于 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 吸收的 IBBCEAS 浓度反演方法的有效性, 建立了一套以蓝光 LED 为光源的 IBBCEAS 测量装置, 对大气中 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 和 NO_2 在 454—487 nm 波段内的吸收进行了同步测量, 利用 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 吸收测量反演出了大气中 NO_2 的浓度, 并与传统 IBBCEAS 浓度反演方法的结果进行了对比.

4.1 实验装置

实验使用的 IBBCEAS 装置的结构示意图如图 1 所示. 其中, 光源 LED 中心波长约 459 nm, 半高宽约 25 nm, 工作温度恒定在 25 °C; 镜片 M1, M2 在 440—490 nm 波段内具有高反射率 (厂家标称大于等于 0.999). 光路中其他部件的功能说明可参考文献^[11].

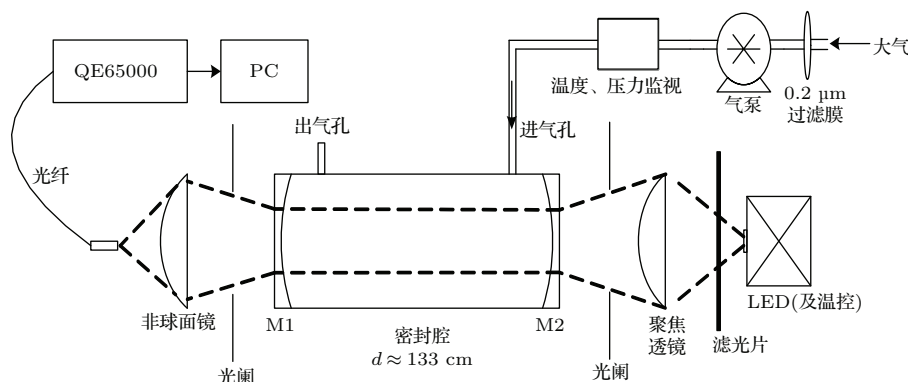


图 1 IBBCEAS 实验装置结构示意图

Fig. 1. Schematic of the IBBCEAS instrumental setup.

实际测量时, 通过气泵将大气抽入腔内, 使用孔径 0.2 μm 的特氟龙过滤膜滤去大气中的气溶胶等颗粒物, 防止镜片污染及去除 Mie 散射消光影响.

4.2 实验结果

在反演 NO_2 浓度之前, 需要确定吸收截面修正因子 $F(\lambda)$, 根据 (5) 式即需要确定 $L_{\text{eff}}(\lambda)$ 和 λ_{peak} . 对于 $L_{\text{eff}}(\lambda)$, 由于其与镜片反射率有关, 因此需要标定镜片反射率. 在此需要说明的是, 镜片反射率的标定误差对最终 NO_2 浓度反演结果几乎

不影响, 见下文讨论. 因此, 在确定 $L_{\text{eff}}(\lambda)$ 时, 镜片反射率可以直接采用出厂时的标称值, 这样就可以省去镜片反射率标定过程. 但本文还是准确标定了镜片反射率, 主要目的是为了能够实现传统浓度反演方法与本文所提方法的结果对比. 图 2 给出了 440—490 nm 波段内标定的镜片反射率曲线, 采用的标定方法是分子 Rayleigh 散射差异法, 详细的标定原理与过程见文献^[15]. 从图 2 可以看出, 镜片反射率在 465 nm 附近处最大且约为 0.999.

除了 $R(\lambda)$ 外, $L_{\text{eff}}(\lambda)$ 还与空气的 Rayleigh 散

射消光系数 $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 和被测气体的吸收系数 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)$ 有关. 根据 Sneepe 等^[24] 测得的氮气和氧气的 Rayleigh 散射截面大小, 在反演波段 (454—487 nm) 内, 因子 $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d$ 的值在 $(2.53\text{—}3.36) \times 10^{-5}$ 之间, 与 $1 - R(\lambda)$ 相比可忽略不计. 由于受探测灵敏度限制, 目前仪器在 454—487 nm 波段内能探测的气体是 NO_2 和 $\text{O}_2\text{-O}_2$. 将文献^[25] 和^[26] 给出的这两种气体的高分辨率吸收截面与仪器函数进行卷积, 得到的参考吸收截面见图 3. 根据两者参考吸收截面的大小以及它们在大气中的含量, 估计因子 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)d$ 的值与 $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d$ 的值在同一量级, 与 $1 - R(\lambda)$ 相比也可忽略不计, 即 $L_{\text{eff}}(\lambda) \approx d/(1 - R(\lambda))$.

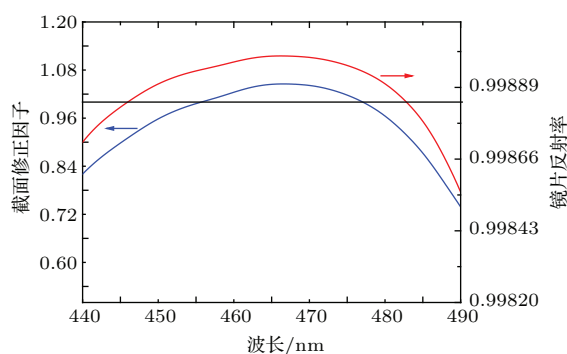


图2 (网刊彩色) 镜片反射率 (红色) 和吸收截面修正因子 (蓝色)

Fig. 2. (color online) Reflectivity of mirrors (red) and cross section correction factor (blue).

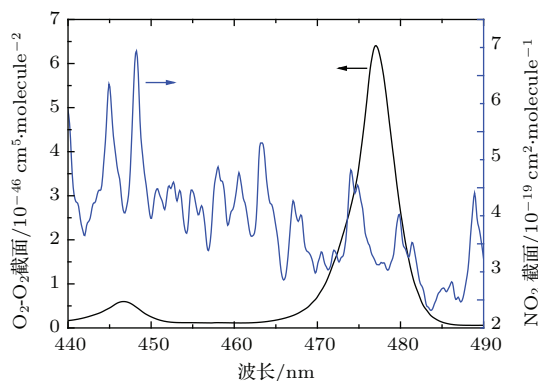


图3 (网刊彩色) NO_2 与 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 的吸收截面

Fig. 3. (color online) Cross sections of NO_2 and $\text{O}_2\text{-O}_2$.

对于 λ_{peak} , 在 454—487 nm 波段内 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 在 477 nm 处有一吸收峰 (见图 3), 即选取 λ_{peak} 为 477 nm. 根据 (5) 式, 最终确定的吸收截面修正因子 $F(\lambda)$ 如图 2 所示.

图 4 给出了对被测气体吸收截面进行修正后的 DOAS 拟合的一个实例, 图 5 是无修正时的拟合结果, 光谱采集时间为 90 s. 拟合时将 H_2O 作为干扰气体予以扣除, 其中 H_2O 的参考吸收截面由高

分辨率的水汽吸收线^[27] 经光谱仪仪器函数卷积后得到. 拟合结果显示, 修正时的拟合残差标准偏差 (3.7×10^{-4}) 小于无修正时的值 (4.1×10^{-4}), 说明通过修正吸收截面减少了拟合残差中的一些附加结构. 根据修正时的 DOAS 拟合, 反演出的 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 柱浓度 $\text{SCD}_{\text{O}_2\text{-O}_2} = 3.03 \times 10^{42} \text{ molecule}^2/\text{cm}^5$, NO_2 柱浓度 $\text{SCD}_{\text{NO}_2} = 6.24 \times 10^{16} \text{ molecule}/\text{cm}^2$, 计算得到 IBBCEAS 平均吸收光程 $\bar{L} \approx 1.11 \times 10^5 \text{ cm}$, NO_2 浓度为 22.48 ppbv, 而采用传统浓度反演方法反演出的 NO_2 浓度为 21.94 ppbv, 两者反演结果非常接近.

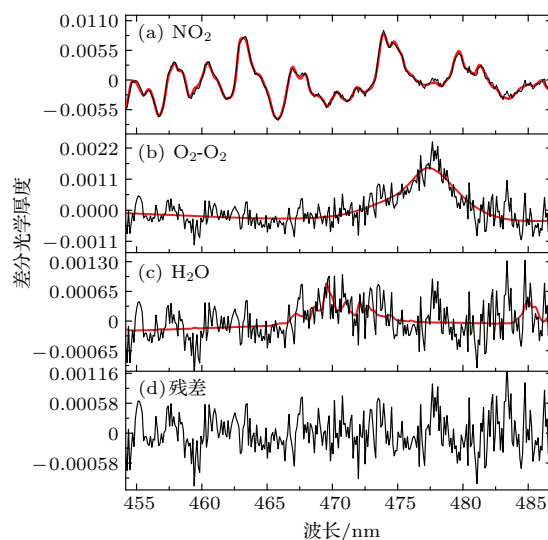


图4 (网刊彩色) 截面修正后拟合: $\text{RMS}(\text{残差}) = 3.7 \times 10^{-4}$

Fig. 4. (color online) A fitting sample with correction of cross sections, $\text{RMS}(\text{residual}) = 3.7 \times 10^{-4}$.

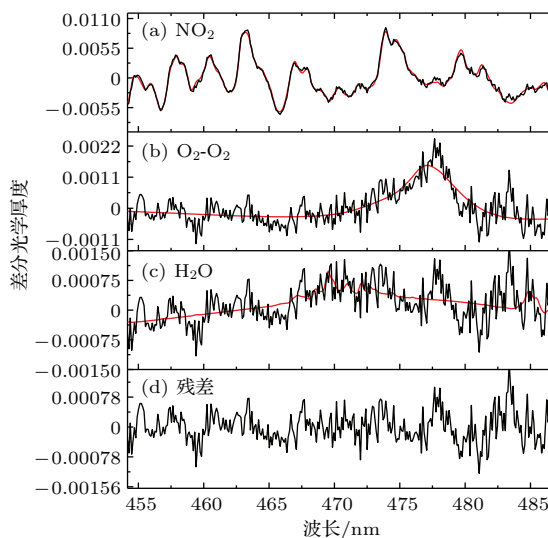


图5 (网刊彩色) 截面无修正拟合: $\text{RMS}(\text{残差}) = 4.1 \times 10^{-4}$

Fig. 5. (color online) The same fitting sample as Fig. 4 but without correction, $\text{RMS}(\text{residual}) = 4.1 \times 10^{-4}$.

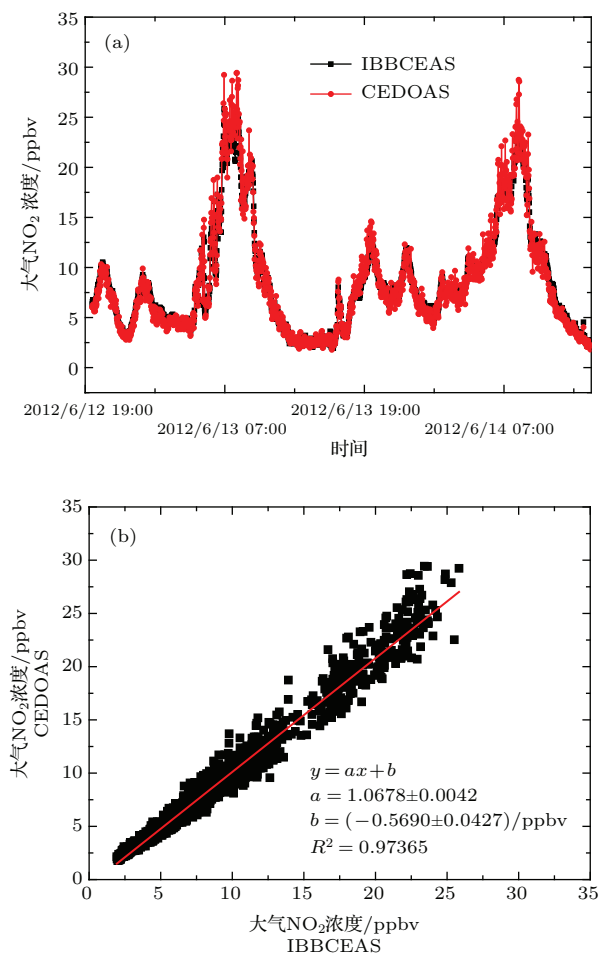


图6 (网刊彩色)(a) CEDOAS法(红色)和IBBCEAS法(黑色)反演NO₂浓度的时间序列; (b) CEDOAS法与IBBCEAS法反演NO₂浓度的相关性

Fig. 6. (color online) (a) Time series of atmospheric NO₂ retrieved by CEDOAS method (red) and IBBCEAS method (black); (b) correlation of NO₂ concentrations retrieved by CEDOAS method and IBBCEAS method.

2012年6月12日19:00至6月14日14:00期间,使用IBBCEAS实验装置对合肥西郊科学岛大气NO₂浓度进行了长达43 h的连续监测. NO₂浓度反演时分别采用了传统的IBBCEAS浓度反演方法(简称为IBBCEAS法)和上述的基于O₂-O₂吸收的DOAS拟合方法(简称为CEDOAS法),两种方法反演出的NO₂浓度序列见图6(a).在测量时段内,NO₂浓度呈现较大的变化趋势(在1—30 ppbv之间波动).即便如此,CEDOAS法反演结果也能很好地与IBBCEAS法反演结果相符合,通过相关性(见图6(b))分析,发现两者反演结果的不一致性在7%以内,造成这种不一致性的原因可能是:1)浓度反演方法不同;2)镜片反射率标定误差引起IBBCEAS法反演时浓度值出现偏差;3)测量O₂-O₂吸收的信噪比(约为5)有限,使反演O₂-O₂

柱浓度SCD_{O₂-O₂}时存在误差,导致吸收光程的计算出现偏差,最终引起CEDOAS法反演时浓度值出现偏差.对于CEDOAS法,可通过提高测量O₂-O₂吸收时的信噪比来减小浓度反演误差.信噪比的提高可通过使用更高反射率的镜片、更长的光学腔或增加光谱采集时间等手段来实现.

4.3 镜片反射率标定误差对反演结果的影响分析

如上所述,IBBCEAS法是通过拟合被测气体吸收截面到吸收系数,反演得到被测气体的浓度.由(1)式可知,被测气体的吸收系数与镜片反射率直接相关,而当 $(1 - R(\lambda)) \gg \alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d$ 时,由于镜片反射率标定引起因子 $(1 - R(\lambda))$ 的误差,将直接导致反演结果出现误差,而且两者之间几乎成线性关系.仍然采用上述的反演实例,表1给出了 $(1 - R(\lambda))$ 相对误差对IBBCEAS法反演NO₂浓度的影响程度,验证了 $(1 - R(\lambda))$ 标定误差与反演结果误差之间的线性关系.

表1 $(1 - R)$ 标定误差对两种方法反演NO₂浓度的影响
Table 1. NO₂ concentrations retrieved by two methods in case of different errors of $(1 - R)$.

因子 $(1 - R)$ 相对误差/%	反演的NO ₂ 浓度/ppbv	
	CEDOAS法	IBBCEAS法
0	22.48	21.94
10	22.48/22.48	19.81/24.07
20	22.47/22.48	17.67/26/21
30	22.46/22.49	15.54/28.34
40	22.45/22.49	13.40/30.48
50	22.44/22.50	11.27/32.61
60	22.43/22.49	9.13/34.75
70	22.41/22.49	7.00/36.88
80	22.35/22.50	4.87/39.01
90	22.24/22.50	2.73/41.15
100	22.21/22.50	0.60/43.28

注:表中“/”左边数值为 $(1 - R)$ 大于实际值时的反演结果.
“/”右边数值为 $(1 - R)$ 小于实际值时的反演结果.

然而,使用CEDOAS法反演被测气体浓度时,因子 $(1 - R(\lambda))$ 仅仅用来修正吸收截面.由(3)式和(5)式可知,吸收截面修正因子 $F(\lambda)$ 对 $(1 - R(\lambda))$ 标定误差并不敏感,这是因为(5)式中的分子与分母会同时引入误差,当因子 $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d$ 和 $\alpha_{\text{abs}}(\lambda)d$

忽略不计, $F(\lambda)$ 的误差在分子与分母作除时被抵消. 表 1 同样给出了 $(1 - R(\lambda))$ 相对误差对 CE-DOAS 法反演上述实例 NO_2 浓度的影响. 可以看出, 即使 $(1 - R(\lambda))$ 的相对误差达到了 100%, CE-DOAS 法反演结果的误差也仅在 1% 左右. 因此, CE-DOAS 法的浓度反演结果几乎不受 $(1 - R(\lambda))$ 标定误差的影响, 这种浓度反演方法为长时间的外场观测提供了便利, 省去了定期标定镜片反射率的需要. 实际上, 在进行外场观测之前, 可先在实验室将镜片反射率标定好, 或者甚至不需要进行镜片反射率标定过程, 而直接使用出厂时的镜片反射率, 来确定 $F(\lambda)$. 总之, 与 IBBCEAS 法相比, CE-DOAS 法在长时间的外场观测中具有明显优势.

5 结 论

通过对大气 NO_2 的吸收测量, 验证了基于 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 吸收的非相干宽带腔增强吸收光谱浓度反演方法的有效性. 与传统浓度反演方法相比, 该方法对镜片反射率的标定要求不高, 反演结果对镜片反射率的标定误差也不敏感. 同时, 由于在反演被测气体浓度时采用的是 DOAS 算法, 因此该方法可以有效克服光源光强波动所带来的影响. 基于 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 吸收的浓度反演方法非常适用于外场测量, 也是开放光路 IBBCEAS 定量痕量气体浓度的理想方法. 由于 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 在近紫外波段和红光波段也均有吸收, 而且吸收强度与蓝光波段相近, 因此这种方法同样适用于反演大气 HONO, NO_3 自由基等痕量气体的浓度.

参考文献

- [1] Paul B, Scherer J J, Okeefe A, Saykally R J 1997 *Laser Focus World* **33** 71
- [2] Provencal R, Gupta M, Owano T G, Baer D S, Ricci K N, O'Keefe A, Podolske J R 2005 *Appl. Optics* **44** 6712
- [3] Paul L K, Ezra C W, Scott C H, Andrew F 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 6040
- [4] Fiedler S E, Hese A A, Ruth A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 284
- [5] Zhao W X, Dong M L, Chen W D, Gu X J, Hu C J, Gao X M, Huang W, Zhang W J 2013 *Analy. Chem.* **85** 2260
- [6] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, Jones R L 2008 *Rev. Sci. Instrum.* **79** 123110
- [7] Wu T, Zha Q Z, Chen W D, Xu Z, Wang T, He X D 2014 *Atmos. Environ.* **95** 544
- [8] Wu T, Zhao W X, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Appl. Phys. B-Lasers O* **94** 85
- [9] Thalman R, Volkamer R 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 1797
- [10] Wu T, Chen W X, Fertein E, Cazier F, Dewaele D, Gao X M 2011 *Appl. Phys. B* **106** 501
- [11] Ling L Y, Qin M, Xie P H, Hu R Z, Fang W, Jiang Y, Liu J G, Liu W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 140703 (in Chinese) [凌六一, 秦敏, 谢品华, 胡仁志, 方武, 江宇, 刘建国, 刘文清 2012 物理学报 **61** 140703]
- [12] Kennedy O J, Ouyang B, Langridge J M, Daniels M J S, Bauguutte S, Freshwater R, McLeod M W, Ironmonger C, Sendall J, Norris O, Nightingale R, Ball S M, Jones R L 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 3499
- [13] Venables D S, Gherman T, Orphal J, Wenger J C, Ruth A A 2006 *Environ. Sci. Technol.* **40** 6758
- [14] Meinen J, Thieser J, Platt U, Leisner T 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **10** 3901
- [15] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, Brown S S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 7779
- [16] Ball S M, Langridge J M, Jones R L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 68
- [17] Chen J, Venables D S 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 4571
- [18] Xu J, Xie P H, Si F Q, Li A, Wu F C, Wang Y, Liu J G, Liu W Q, Hartl A, Lok C K 2014 *Chinese Physics B* **23** 094210
- [19] Frieß U, Monks P S, Remedios J J, Rozanov A, Sinreich R, Wagner T, Platt U 2006 *J. Geophys. Res.* **111** D14203
- [20] Wagner T, Deutschmann T, Platt U 2009 *Atmos. Meas. Tech.* **2** 495
- [21] Si F Q, Xie P H, Dou K, Zhan K, Liu Y, Xu J, Liu W Q 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2867 (in Chinese) [司福祺, 谢品华, 窦科, 詹铠, 刘宇, 徐晋, 刘文清 2010 物理学报 **59** 2867]
- [22] Platt U, Perner D, Pätz H W 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329
- [23] Platt U, Meinen J, Poehler D, Leisner T 2009 *Atmos. Meas. Tech.* **2** 713
- [24] Sneepe M, Ubachs W 2005 *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.* **92** 293
- [25] Voigt S, Orphal J, Burrows J P 2002 *J. Photoch. Photobiol. A* **149** 1
- [26] Greenblatt G D, Orlando J J, Burkholder J B, Ravishankara A R 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 18577
- [27] Rothman L, Barbe A, Benner DC, Brown L, Camy-Peyret C, Carleer M, Chance K, Clerbaux C, Dana V, Devi V, Fayt A, Flaud JM, Gamache R, Goldman A, Jacquemart D, Jucks K, Laerty W, Mandin JY, Massie S, Nemtchinov V, Newnham D, Perrin A, Rinsland C, Schroeder J, Smith K, Smith M, Tang K, Toth R, Auwera JV, Varanasi P, Yoshino K 2003 *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.* **82** 5

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

Ling Liu-Yi^{1)2)†} Xie Pin-Hua²⁾³⁾ Lin Pan-Pan¹⁾ Huang You-Rui¹⁾ Qin Min²⁾
Duan Jun²⁾ Hu Ren-Zhi²⁾ Wu Feng-Cheng²⁾

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

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

3) (School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China)

(Received 1 January 2015; revised manuscript received 29 January 2015)

Abstract

Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) has a very high detection sensitivity, nevertheless the quantitative results retrieved by the traditional concentration retrieval method are affected by the calibration error of mirror reflectivity. Therefore, in this paper we present another concentration retrieval method based on the measurements of atmospheric O₂-O₂ absorption. In this method the optical cavity of IBBCEAS is equivalent to a multi-reflection cell, in which the optical path length is independent of the wavelength, i.e. a constant. First, we get the slanting column concentrations of atmospheric O₂-O₂ and other trace gases measured by using the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) to fit the corrected cross sections of the measured gases to the optical density from the IBBCEAS absorption spectra and reference spectra. Second, the optical path length of an equivalent cell is determined by the known concentrations of O₂-O₂ in the atmosphere. Third, the concentrations measured for trace gases are retrieved by the deduction of absorption optical path length from the obtained slanting column concentrations. The above method is demonstrated by measuring the atmospheric NO₂ with an IBBCEAS instrument in the range of 454—487 nm. Atmospheric NO₂ concentrations retrieved by this method are compared with those by the traditional method, and the difference between them is shown to be less than 7%. Experimental results show that the absorption of atmospheric O₂-O₂ can be used to quantify other trace gases when measured by IBBCEAS, and, above all, the quantitative results are almost insensitive to the calibration error from mirror reflectivity.

Keywords: incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy, concentration retrieval, atmospheric O₂-O₂, NO₂ detection

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

DOI: 10.7498/aps.64.130705

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41305139, 61108031, 41275038), the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1408085QD75), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDB05040200), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant Nos. 2014AA06A511, 2014AA06A508), and the Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Chinese Academy of Sciences (Grant No. 2005DP173065-2013-05).

† Corresponding author. E-mail: lyling@aust.edu.cn