

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

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

Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of atmospheric HONO

Duan Jun Qin Min Fang Wu Ling Liu-Yi Hu Ren-Zhi Lu Xue Shen Lan-Lan Wang Dan Xie Pin-Hua Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 64, 180701 (2015) DOI: 10.7498/aps.64.180701

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.180701>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2015/V64/I18>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

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*

段俊¹⁾ 秦敏^{1)†} 方武¹⁾ 凌六一¹⁾²⁾ 胡仁志¹⁾ 卢雪¹⁾ 沈兰兰¹⁾
王丹¹⁾ 谢品华¹⁾³⁾ 刘建国¹⁾³⁾ 刘文清¹⁾³⁾

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)

3) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

(2015年2月2日收到; 2015年6月15日收到修改稿)

介绍了基于紫外发光二极管光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术, 并用于实际大气亚硝酸(HONO)和二氧化氮(NO₂)的同时测量. 分析了腔内气体的瑞利散射对测量的影响, 测试了紫外发光二极管光源的稳定性, 使用氩气和氮气的瑞利散射差异性标定了镜片反射率随波长的变化曲线, 在HONO吸收峰(368.2 nm)处镜片反射率约为0.99965. 应用Allan方差统计方法确定出测量光谱最佳采集时间为320 s, 对应的HONO和NO₂的探测限(1 σ)分别为0.22 ppb和0.45 ppb. 使用非相干宽带腔增强吸收光谱测量装置对大气HONO和NO₂进行了连续三日的实际观测, 将测量得到的HONO浓度变化与差分吸收光谱测量装置的测量结果进行对比, 线性相关系数 R^2 为0.917.

关键词: 紫外发光二极管, 非相干光宽带腔增强吸收光谱, 大气亚硝酸, 二氧化氮

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

DOI: 10.7498/aps.64.180701

1 引言

大气中的亚硝酸(HONO)吸收300—400 nm波段范围的光辐射发生光解而成为OH自由基的重要来源, 自首次被探测以来其在大气化学中所扮演的角色受到科学界的关注^[1-5]. 由于目前仍然缺乏对其来源、特别是HONO白天的来源及光化学污染中对HO_x基团的贡献以及在整个VOC/NO_y/O₃大气化学中的角色的系统研究, 各种不同大气环境下的HONO浓度数据仍然相当缺乏. 准确开展大气HONO测量、掌握HONO在大气中的收支平衡、评估HONO对大气O₃乃至大气复合污染形成的影响, 是当前在我国大气复合污染条件下大气化学的一个关键问题.

大气中HONO的浓度通常较低, 夜间浓度一般只有几个ppb, 白天由于光解, 浓度一般低于1 ppb, 这就要求大气HONO的测量技术具有高探测灵敏度. 非相干宽带腔增强吸收光谱技术(incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy, IBBCEAS)使用一对高反射镜组成长约1 m的光学腔, 有效吸收光程就可以达到几公里甚至更长, 从而具有很高的探测灵敏度. 自从Fiedler等^[6]首次实现IBBCEAS以来, 经过十多年的飞速发展, 已被应用于多种痕量气体的测量, 例如NO₂^[7-10], NO₃^[10-13], N₂O₅^[10], I₂^[14], IO^[14], HONO^[15-17], CHOCHO^[18], O₃等^[19]. Gherman等^[17]使用中心波长365 nm的发光二极管(LED)光源的IBBCEAS技术开展了实

* 国家自然科学基金(批准号: 61275151, 41305139)、中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB05040200, XDB-05010500)、国家高技术研究发展计划(批准号: 2014AA06A508)和安徽省自然科学基金(批准号: 1408085QD75)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mqin@aiofm.ac.cn

验室对 HONO 和 NO₂ 的测量, 在 1.15 m 长的光学腔和 20 s 的光谱采集时间下, HONO 和 NO₂ 的探测灵敏度 (1σ : 信噪比 (signal noise ratio, SNR)=1) 分别为 4 ppb 和 14 ppb; Wu 等^[15] 采用开放腔增强吸收光谱技术开展大气 HONO 和 NO₂ 的测量, 90 s 光谱采集时间下对 HONO 和 NO₂ 的探测灵敏度分别约为 0.43 ppb 和 1 ppb; 凌六一等^[20] 使用中心波长 372 nm 的 LED 光源开展了 HONO 和 NO₂ 标准样气的测量, 在约 16 min 的光谱采集时间下, HONO 和 NO₂ 的探测灵敏度分别为 0.6 ppb 和 1.9 ppb. 最近, Wu 等^[16] 采用 1.76 m 腔长、2 min 采集时间的情况下, 在香港进行了实际大气 HONO 和 NO₂ 的观测, HONO 和 NO₂ 的探测限 (1σ) 分别为 0.3 ppb 和 1 ppb.

目前国内外 IBBCEAS 技术仍主要应用于实验室 HONO 样气的测量, 而实际大气环境相对复杂, 该技术应用于实际大气 HONO 测量的研究较少. 本文详细介绍了一套基于紫外发光二极管 (UV-LED) 光源的 IBBCEAS 装置, 使用 Allan 方差统计方法计算出最佳光谱采集时间为 320 s, 该时间分辨率下 HONO 和 NO₂ 的探测限 (1σ) 分别为 0.22 ppb 和 0.45 ppb, 并使用该装置对合肥市郊区的实际大气 HONO 和 NO₂ 浓度进行多日的连续实时测量, 获得了实际大气 HONO 的浓度变化, 并将测量结果与差分吸收光谱 (differential optical absorption spectroscopy, DOAS) 装置的测量结果进行了对比.

2 IBBCEAS 的测量原理和实验装置

2.1 IBBCEAS 的测量原理

非相干宽带腔增强吸收光谱技术基于朗伯比尔吸收定律, 通过测量光源信号经光学腔内有无气体吸收的光辐射变化和准确的镜面反射率曲线计算待测气体的浓度^[6]. 吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 可以表示为

$$\alpha(\lambda) = \frac{1 - R(\lambda)}{d} \cdot \frac{I_0(\lambda) - I(\lambda)}{I(\lambda)}, \quad (1)$$

其中, $R(\lambda)$ 为高反射率镜片的镜片反射率, $I_0(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$ 分别代表腔内不含待测气体和充入待测气体时的透射光强, d 为有效吸收腔体长度.

通过测量镜片反射率随波长的变化曲线、有效吸收腔体长度、光学腔内有无气体吸收的光辐射变化可得到吸收系数 $\alpha(\lambda)$, 最后将吸收系数与待测气

体吸收截面进行最小二乘拟合可以计算出待测气体的浓度.

2.2 实验装置

IBBCEAS 实验装置示意图见图 1, 主要由 LED 光源、透镜、两端安装高反镜的光学腔和光纤光谱仪等组成. LED 光源 (LZ1-00UV00, LedEngin) 中心波长约 365 nm, 半峰全宽约为 13 nm, 光功率约为 800 mW. LED 温度由半导体制冷片 (TEC) 控制在 $20^\circ\text{C} \pm 0.1^\circ\text{C}$. 光学腔长度为 55 cm, 有效吸收腔体长度为 48 cm. 腔体为 PFA 材质, 用于减少壁效应对测量结果的影响. 高反镜 (CRD Optics) 在 360—385 nm 波段内厂家标称反射率大于 99.99%, 通过调整架固定于光学腔两端. LED 发出的光通过消色差透镜 (焦距 60 mm, Edmund) 准直后从腔体一端进入光学腔, 光束在光学腔内经多次反射吸收, 再从另一端透射出去, 经滤光片 (BG3, Newport) 以及非球面透镜 (焦距 32 mm, Newport) 耦合进入光纤 (直径 1000 μm , Ocean Optics) 后传输至光谱仪 (QE65000, Ocean Optics). 滤光片放置于光学腔出射端, 主要用于抑制高反镜高反波段以外的光对测量的影响.

IBBCEAS 实验装置通过三个质量流量计 (CS200A, Sevenstar) 分别控制两路保护吹扫气路和一路采样气路, 尽可能保证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 标准升每分钟 (standard litre per minute, SLM).

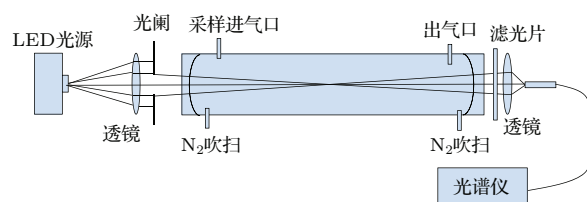


图 1 IBBCEAS 实验装置的结构示意图

Fig. 1. Schematic of the IBBCEAS instrumental setup.

3 实验结果

3.1 腔内气体瑞利散射的影响

在当前的实验装置中, 使用过滤膜过滤采样气流中的气溶胶等物质, 因而气溶胶的 Mie 散射可以忽略. 在一个大气压下, 纯氮气在 363.8 nm 处瑞利散射 α_{Ray} 约为 $6.402 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$, 瑞利散射所造

成的光强损耗 ($\alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \cdot d$) 与高反镜反射引起的光强损耗 ($1 - R$) 的比值如图 2 所示, d 为有效吸收腔体长度 (0.48 m). 可见镜片反射率越高, 瑞利散射与高反镜引起的损耗的比值越高, 当高反镜镜片反射率为 0.9997 时, 瑞利散射所造成的光强损耗与高反镜引起的损耗的比值约为 10%, 因此在考虑测量腔内的总光学消光系数时, 腔内气体的瑞利散射的影响不可忽略, 尤其镜片反射率较高的情况下. 为此, 考虑腔内气体散射后, 由腔内气体总的消光系数可由 (1) 式修正为

$$\alpha(\lambda) = \left(\frac{1 - R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \right) \times \frac{I_0(\lambda) - I(\lambda)}{I(\lambda)}, \quad (2)$$

其中, $\alpha(\lambda)$ 为腔内气体总的消光系数, $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 为瑞利散射系数, d 为有效吸收腔体长度, $I_0(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$ 分别代表腔内不含待测气体和充入待测气体时的光强.

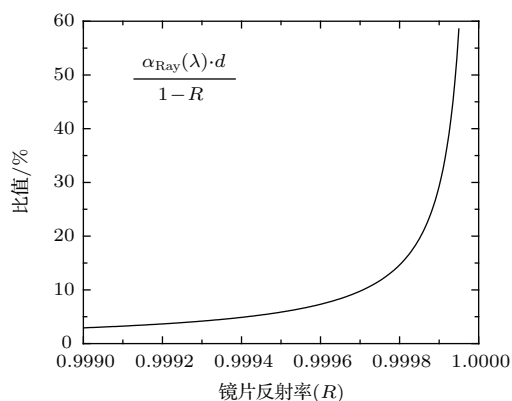


图 2 纯氮气在 363.8 nm 处瑞利散射所造成的光强损耗 ($\alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \cdot d$) 与高反镜反射引起的光强损耗 ($1 - R$) 的比值

Fig. 2. The ratio of the loss of Rayleigh scattering ($\alpha_{\text{Ray}}(\lambda) \cdot d$) to the loss of the high reflectivity mirrors ($1 - R$) at 363.8 nm.

3.2 LED 光源稳定性的测量

LED 光谱的中心波长和强度会随着 LED 温度的变化而发生改变, 若 LED 光谱变化较大, 会对待测气体的反演造成影响, 故实验前需对 LED 光源的稳定性进行测量. 实验室环境温度由空调控制约为 26 °C, LED 温度由半导体制冷片控制在 20 °C ± 0.1 °C, LED 发出的光直接通过透镜耦合进入光纤, 传导至光谱仪探测器进行光谱采集, 为降低噪声信号对测量的影响, 对 1000 条光谱进行平均后储存为一个光谱数据. 将采集的 LED 谱扣

除暗电流和偏置后, 与第一条 LED 谱相除, 高通滤波后得到该时刻 LED 谱线的剩余结构^[21]. 在 LED 半高全宽波段内, 取剩余结构的峰-峰值 (光谱信号中最高值和最低值之间差的值, Δ) 来估计 LED 光源的稳定性.

LED 光谱剩余噪声的峰-峰值的时间序列如图 3 所示, 前 5 h Δ 小于 0.8‰, 5 h 到 24 h 时间段内 Δ 约为 1.2‰, 认为 LED 光谱较为稳定.

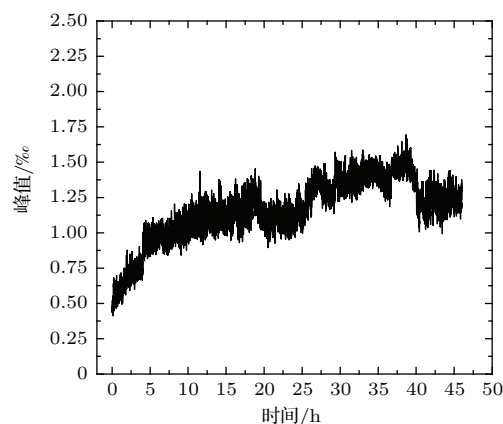


图 3 LED 谱剩余结构的峰-峰值 (Δ) 的时间序列

Fig. 3. The time series of Δ of the LED spectral residual structure.

3.3 镜片反射率的标定

腔增强吸收光谱技术是一种相对的测量方法^[22], 要从测量吸收谱中反演出被测痕量气体的浓度值, 必须首先已知所采用的高反镜片的反射率随波长变化曲线, 镜片反射率标定误差很大程度决定了最终的测量误差. 本文利用不同气体分子 (He 与 N₂) 瑞利消光的差异性来标定镜片反射率^[7,22], (3) 式为镜片反射率 R 的表达式:

$$R(\lambda) = 1 - \frac{\frac{I_{\text{N}_2}(\lambda)}{I_{\text{He}}(\lambda)} \cdot \alpha_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}(\lambda) d_0 - \alpha_{\text{Ray}}^{\text{He}}(\lambda) d_0}{1 - \frac{I_{\text{N}_2}(\lambda)}{I_{\text{He}}(\lambda)}}, \quad (3)$$

其中 $I_{\text{He}}(\lambda)$ 和 $I_{\text{N}_2}(\lambda)$ 分别为腔内充满氦气和氮气后的光谱强度, $\alpha_{\text{Ray}}^{\text{He}}(\lambda)$ 和 $\alpha_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}(\lambda)$ 分别为氦气和氮气的瑞利散射消光系数, 标定镜片反射率时关闭氮气吹扫气流, d_0 为两片高反镜之间的距离.

进行镜片反射率标定时, 首先关闭吹扫保护气路, 分别将高纯氦气 (99.9999%) 和氮气 (99.9999%) 依次充满腔内, 光谱稳定后记录相应的光谱强度, 根据 (3) 式可计算出镜片反射率随波长变化曲线 $R(\lambda)$.

图4(a)给出的是实验测得的氦气谱和氮气谱, 标定镜片反射率曲线如图4(b)黑线所示, 在HONO的吸收峰(如图4(b)红线) 368.2 nm处, 镜片反射率约为0.99965. 实验标定出的镜片反射率低于厂家给出的标称值, 可能是由于高反镜长时间使用而造成镜片损耗, 反射率下降.

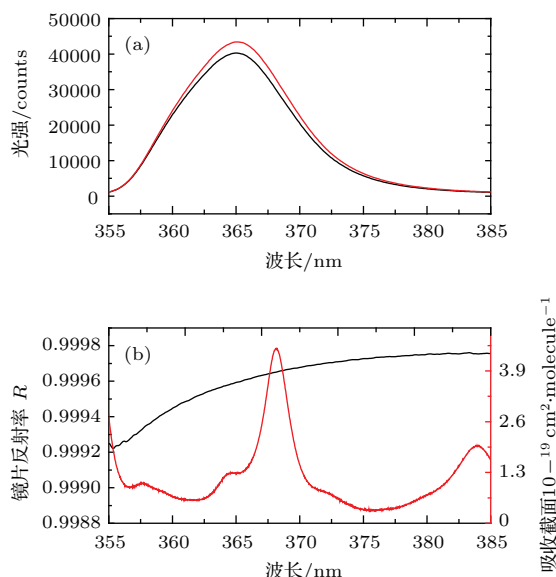


图4 (网刊彩色) 镜片反射率标定 (a) 红线是氦气谱, 黑线是氮气谱; (b) 黑线为标定出的镜片反射率, 红线为HONO的标准吸收截面

Fig. 4. (color online) Calibration of mirror reflectivity: (a) Spectrum of He (red line) and spectrum of N₂ (black line); (b) absorption cross section of HONO (red line) and mirror reflectivity (black line).

3.4 Allan方差分析

Allan 方差分析通常用于计算系统的稳定性, IBBCEAS装置的最佳光谱采集时间也可使用该方法确定^[23]. 腔内充入0.1 SLM流速的高纯氮气, 连续记录10000条光谱, 每条光谱积分时间为2 s. 将记录的10000条光谱分成 M 组, 每组包含 N 条光谱($N = 1, 2, 3, \dots, 1000$; $M = 10000/N = 10000/1, 10000/2, \dots, 10000/1000$). 将分成的 M 组中的第 i 组($i = 1, 2, \dots, M$)的 N 条光谱的平均谱作为 I_i , 根据(2)式拟合出相应浓度 X_{HONO_i} 和 $X_{\text{NO}_2_i}$, 系统平均时间 t 为每组 N 条光谱总的采集时间, 即 $t = N \times 2$ s, 不同平均时间下HONO和NO₂浓度的Allan方差可计算为

$$\sigma_{A_{\text{HONO}}}^2(t) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (X_{\text{HONO}_{i+1}}(t) - X_{\text{HONO}_i}(t))^2, \quad (4)$$

$$\sigma_{A_{\text{NO}_2}}^2(t) = \frac{1}{2M} \sum_{i=1}^M (X_{\text{NO}_2_{i+1}}(t) - X_{\text{NO}_2_i}(t))^2. \quad (5)$$

HONO与NO₂的Allan方差随平均时间 $t(=N \times 2$ s)的变化曲线如图5所示. 从图5可知该IB-BCEAS测量装置的最佳光谱采集时间约为320 s.

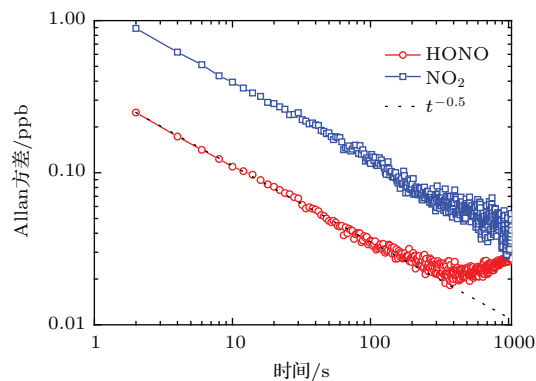


图5 (网刊彩色) HONO与NO₂的Allan方差随平均时间的变化曲线

Fig. 5. (color online) Plot of the Allan variance analysis describing deviation in concentration measurements of HONO and NO₂ in function of the average time.

3.5 HONO和NO₂的浓度反演

IBBCEAS使用的宽带光源若覆盖多种痕量气体的窄带吸收结构, 则可实现多种痕量吸收气体的同时测量. 考虑LED光源的光谱范围以及HONO, NO₂的吸收峰, 拟合波段选择为359—387 nm. 该拟合波段除了HONO和NO₂, 大气中其他分子如O₂-O₂和SO₂等也有结构性吸收. 考虑SO₂等分子的吸收较弱, 实际大气浓度远低于本实验装置的探测限, 故在光谱拟合中可以忽略.

图6所示为实测大气中HONO和NO₂的光谱反演实例, 拟合得到HONO和NO₂浓度分别为1.63 ppb $\pm$ 0.104 ppb, 21.4 ppb $\pm$ 0.186 ppb, 拟合残差的标准偏差为 2.03×10^{-9} . 根据文献[16]的探测限计算方法, 待测气体的测量信噪比为待测气体吸收系数的峰值除以拟合残差的标准偏差. 当测量信噪比为1时, 计算HONO和NO₂的探测限(1σ)分别为0.22 ppb和0.45 ppb. IBBCEAS总测量误差约为10%, 包括拟合误差5%, HONO和NO₂吸收截面误差5%^[24], 镜片反射率标定误差6%, 有效吸收腔体长度误差3%, 腔内压力误差2%.

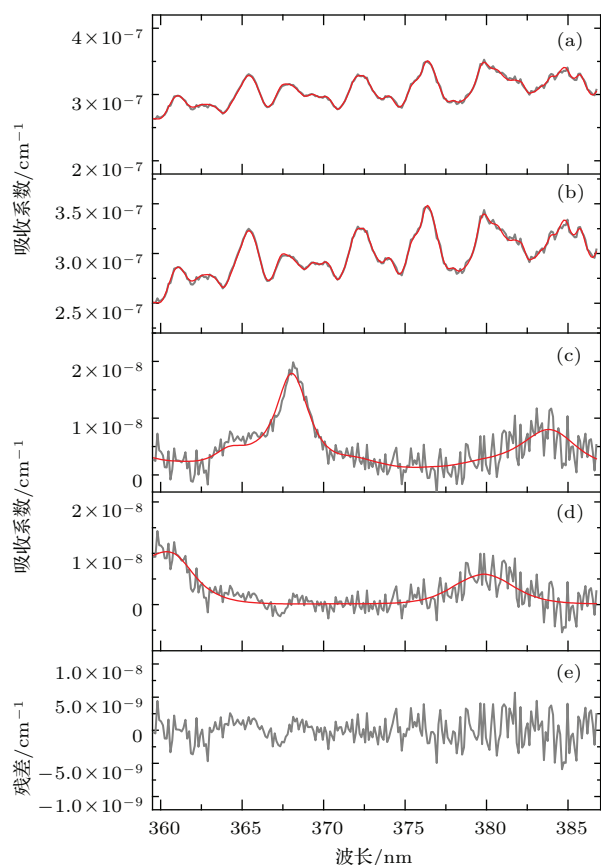


图6 (网刊彩色) 实测大气中HONO和NO₂的光谱反演实例 (a) 灰线是实测大气的吸收谱, 红线是拟合谱; (b) 灰线是NO₂的吸收谱, 红线是拟合谱, 反演浓度21.4 ppb±0.186 ppb; (c) 灰线是HONO的吸收谱, 红线是拟合谱, 反演浓度1.63 ppb±0.104 ppb; (d) 灰线是O₂-O₂的吸收谱, 红线是拟合谱; (e) 拟合残差谱, 标准偏差为 $2.03 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$

Fig. 6. (color online) Example of concentrations retrieval of HONO and NO₂ in atmospheric air: (a) Measured (gray) and fitted (black) absorption spectra; (b) measured absorption spectrum (gray) and fitted NO₂ (21.4 ppb±0.186 ppb) absorption spectrum (red); (c) measured absorption spectrum (gray) and fitted HONO (1.63 ppb±0.104 ppb) absorption spectrum (red); (d) measured absorption spectrum (gray) and fitted O₂-O₂ absorption spectrum (red); (e) residual of fitting ($2.03 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$).

4 结果与讨论

4.1 大气痕量气体以及气象参数的测量

非相干宽带腔增强吸收光谱装置位于合肥市西北郊的中国科学院安徽光学精密机械研究所综合实验楼6楼, 距离地面大约20 m, 采用一根约4 m长的聚四氟管对实验室外实际大气进行抽气

采样. 风速风向数据由位于楼顶的气象参数仪测量. 另有一套DOAS装置^[25]同时对SO₂, O₃, NO₂和HONO进行测量, 该DOAS装置位于实验楼同一层, 角反射镜放置于另一栋楼楼顶, 光程700 m (350 m × 2), 与IBBCEAS测量装置水平距离大约30 m, 具体位置如图7所示.

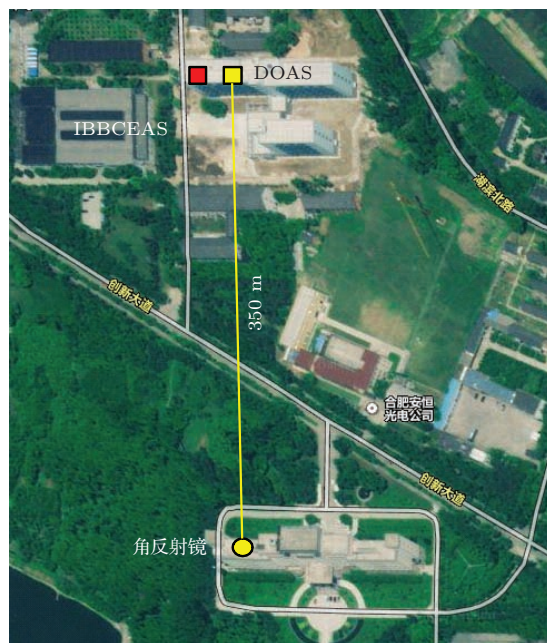


图7 (网刊彩色) IBBCEAS与DOAS测量装置的具体位置

Fig. 7. (color online) The location of the IBBCEAS setup and DOAS setup.

图8为2014年3月16日12:00到3月19日12:00点的风速、风向, IBBCEAS装置测量的HONO和NO₂以及DOAS装置测量的NO₂和HONO的浓度时间序列. IBBCEAS装置测量到HONO浓度最高为3.49 ppb, 最小值低于测量装置的探测限, 平均值为0.68 ppb; NO₂浓度最高为51.6 ppb, 最小值2.86 ppb, 平均值为14.0 ppb. 在连续测量的三天期间, 16日夜至17日凌晨以及18日夜至19日凌晨NO₂和HONO浓度均较低, 主要受气象条件影响. 研究表明, 污染地区HONO与NO₂浓度高于清洁地区^[26,27], 测量点位于合肥市西北郊, 当风向为东北风(16日夜)或者西南风(18日夜)时, “清洁”地区的空气团传输至测量点, 故HONO与NO₂浓度相对较低, 而风向为东南风时(17日夜), 城区空气团传输至测量点, HONO和NO₂浓度明显提高.

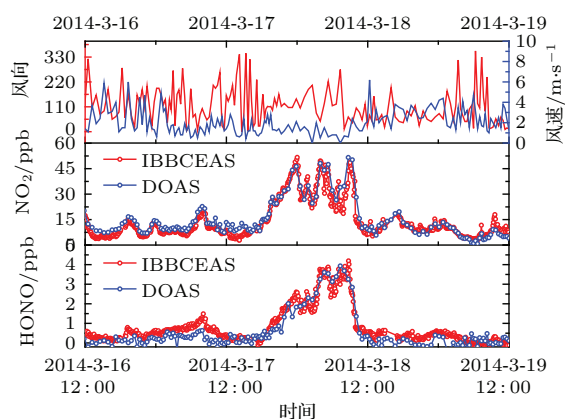


图8 (网刊彩色) 2014-3-16 12:00 到 2014-3-19 12:00 的风速风向, IBBCEAS 和 DOAS 测量的 NO_2 和 HONO 的浓度时间序列

Fig. 8. (color online) The time series of wind direction, wind speed, NO_2 and HONO between 2014-3-16 12:00 and 2014-3-19 12:00.

4.2 IBBCEAS 与 DOAS 测量 HONO 和 NO_2 浓度变化的对比

IBBCEAS 装置与 DOAS 装置测量到的 HONO 与 NO_2 的浓度值如图 8 所示, 红色圆点代表 IBBCEAS 测量结果, 蓝色圆点代表 DOAS 测量结果. 从图中可以看到, NO_2 的测量两台仪器对比情况较好; 而 HONO 数据从 17 日夜晚到 18 日凌晨浓度对比相对较好, 而其他时段 DOAS 测量结果偏低, 可能是由于 DOAS 探测限 (0.4 ppb) 较高引起的.

由于 DOAS 装置的时间分辨率相对较低, 约为 20 min. 为便于对比, 将两套装置的三天数据做小时平均. 图 9 为 IBBCEAS 装置和 DOAS 装置测量 NO_2 浓度的对比结果, 线性相关系数 $R^2 = 0.937$, 斜率为 0.914, 截距为 -0.17; 图 10 为 IBBCEAS 装置和 DOAS 装置测量 HONO 浓度的对比结果, 线性相关系数 $R^2 = 0.917$, 斜率为 0.897, 截距为 0.13. 从相关系数上来看, 两套装置测量的 HONO 与 NO_2 浓度对比情况较好, 验证了 IBBCEAS 技术同时测量大气 HONO 和 NO_2 浓度的准确性.

IBBCEAS 是测量采样点的大气浓度, 而 DOAS 是测量整段光路的平均浓度, 两种方法测量方式的不同也会导致测量结果存在差异, 且 DOAS 光路下方横穿一条公路, DOAS 的测量结果也会受到交通排放的影响.

其中低浓度的 HONO 对比相对较差, 可能是由于实际大气亚硝酸浓度较低, 造成光谱信号的信

噪比较差, 拟合误差增大引起的. 而 NO_2 的浓度对比结果优于 HONO, 可能是因为大气中 NO_2 浓度相对于 HONO 浓度较高, NO_2 反演信噪比更高; 吸收光谱的拟合波段能覆盖多个 NO_2 的吸收峰, 但仅能覆盖 HONO 的两个吸收峰, HONO 的拟合误差相对较大.

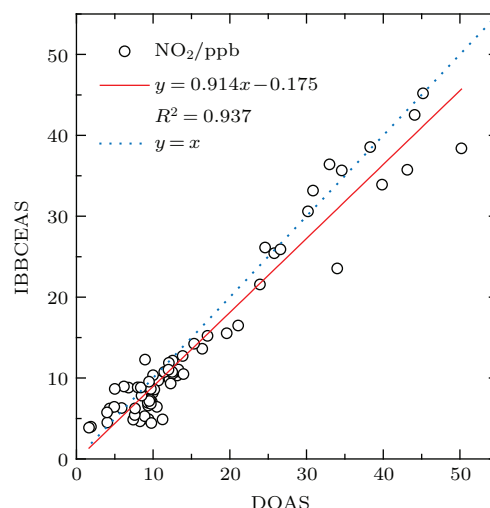


图9 (网刊彩色) IBBCEAS 装置和 DOAS 装置测量 NO_2 浓度的对比

Fig. 9. (color online) Intercomparison of measurement NO_2 results of IBBCEAS setup and DOAS setup.

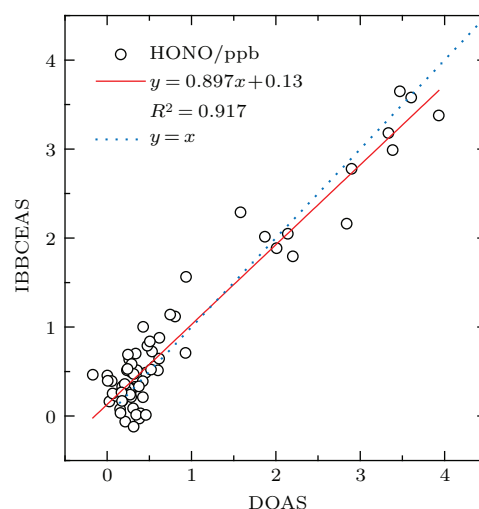


图10 (网刊彩色) IBBCEAS 装置和 DOAS 装置测量 HONO 浓度的对比结果

Fig. 10. (color online) Intercomparison of measurement HONO results of IBBCEAS setup and DOAS setup.

5 结 论

本文详细介绍了基于 UV-LED 光源的非相干宽带腔增强吸收光谱的实验装置, 当光谱采集时间为 320 s 时, HONO 和 NO_2 的探测限 (1σ) 分别为

0.22 ppb 和 0.45 ppb. 使用该装置进行连续三日的实际大气 HONO 与 NO_2 的同时测量, 测量结果与 DOAS 的测量结果进行对比, NO_2 线性相关系数 $R^2 = 0.937$, HONO 线性相关系数 $R^2 = 0.917$, 验证了 IBBCEAS 技术同时测量实际大气 HONO 和 NO_2 浓度的准确性. 测量结果表明, 基于 UV-LED 光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术能满足实际大气亚硝酸测量的要求. 下一步工作的重点将进一步提高装置的探测灵敏度和时间分辨率, 如使用更高反射率的镜片或更高功率的 LED 光源.

参考文献

- [1] Su H, Cheng Y, Oswald R, Behrendt T, Trebs I, Meixner F X, Andreae M O, Cheng P, Zhang Y, Poschl U 2011 *Science* **333** 1616
- [2] Kulmala M, Petaja T 2011 *Science* **333** 1586
- [3] Oswald R, Behrendt T, Ermel M, Wu D, Su H, Cheng Y, Breuninger C, Moravek A, Mougin E, Delon C, Loubet B, Pommerening-Roeser A, Soergel M, Poeschl U, Hoffmann T, Andreae M O, Meixner F X, Trebs I 2013 *Science* **341** 1233
- [4] Crabtree K N, Talipov M R, Martinez J O, O'Connor G D, Khursan S L, McCarthy M C 2013 *Science* **342** 1354
- [5] Li X, Rohrer F, Hofzumahaus A, Brauers T, Haeseler R, Bohn B, Broch S, Fuchs H, Gomm S, Holland F, Jaeger J, Kaiser J, Keutsch F N, Lohse I, Lu K, Tillmann R, Wegener R, Wolfe G M, Mentel T F, Kiendler-Scharr A, Wahner A 2014 *Science* **344** 292
- [6] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 284
- [7] Ling L Y, Xie P H, Qin M, Fang W, Jiang Y, Hu R Z, Zheng N N 2013 *Chin. Opt. Lett.* **11** 063001
- [8] Ball S M, Langridge J M, Jones R L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 68
- [9] Langridge J M, Ball S M, Jones R L 2006 *Analyst* **131** 916
- [10] 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
- [11] Dorn H P, Apodaca R L, Ball S M, Brauers T, Brown S S, Crowley J N, Dubé W P, Fuchs H, Häsel R, Heitmann U, Jones R L, Kiendler-Scharr A, Labazan I, Langridge J M, Meinen J, Mentel T F, Platt U, Pöhler D, Rohrer F, Ruth A A, Schlosser E, Schuster G, Shillings A J L, Simpson W R, Thieser J, Tillmann R, Varma R, Venables D S, Wahner A 2013 *Atmos. Measur. Tech.* **6** 1111
- [12] Venables D S, Gherman T, Orphal J, Wenger J C, Ruth A A 2006 *Environ. Sci. Technol.* **40** 6758
- [13] Wu T, Coeur-Tourneur C, Dhont G, Cassez A, Fertein E, He X, Chen W 2014 *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Trans.* **133** 199
- [14] Vaughan S, Gherman T, Ruth A A, Orphal J 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4471
- [15] Wu T, Chen W, Fertein E, Cazier F, Dewaele D, Gao X 2011 *Appl. Phys. B* **106** 501
- [16] Wu T, Zha Q, Chen W, Xu Z, Wang T, He X 2014 *Atmos. Environ.* **95** 544
- [17] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, Orphal J, Ruth A A 2007 *Environ. Sci. Technol.* **42** 890
- [18] Thalman R, Volkamer R 2010 *Atmos. Measur. Tech.* **3** 1797
- [19] Hoch D J, Buxmann J, Sihler H, Pöhler D, Zetzsch C, Platt U 2014 *Atmos. Measur. Tech.* **7** 199
- [20] 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]
- [21] Ling L Y, Xie P H, Qin M, Hu R Z, Zheng N N 2013 *J. Atmos. Environ. Opt.* **1** 10 (in Chinese) [凌六一, 谢品华, 秦敏, 胡仁志, 郑尼娜 2013 大气与环境光学学报 **1** 10]
- [22] Washenfelter R A, Langford A O, Fuchs H, Brown S S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 7779
- [23] Axson J L, Washenfelter R A, Kahan T F, Young C J, Vaida V, Brown S S 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 11581
- [24] Stutz J, Kim E, Platt U, Bruno P, Perrino C, Febo A 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 14585
- [25] Qin M, Xie P H, Liu W Q, Li A, Dou K, Fang W, Liu J G, Zhang W J 2006 *J. Environ. Sci.* **18** 69
- [26] Qin M, Xie P H, Su H, Gu J, Peng F M, Li S W, Zeng L M, Liu J G, Liu W Q, Zhang Y H 2009 *Atmos. Environ.* **43** 5731
- [27] Li X, Brauers T, Häsel R, Bohn B, Fuchs H, Hofzumahaus A, Holland F, Lou S, Lu K D, Rohrer F, Hu M, Zeng L M, Zhang Y H, Garland R M, Su H, Nowak A, Wiedensohler A, Takegawa N, Shao M, Wahner A 2012 *Atmos. Chem. Phys.* **12** 1497

Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of atmospheric HONO*

Duan Jun¹⁾ Qin Min^{1)†} Fang Wu¹⁾ Ling Liu-Yi¹⁾²⁾ Hu Ren-Zhi¹⁾
 Lu Xue¹⁾ Shen Lan-Lan¹⁾ Wang Dan¹⁾ Xie Pin-Hua¹⁾³⁾
 Liu Jian-Guo¹⁾³⁾ Liu Wen-Qing¹⁾³⁾

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

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

3) (School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(Received 2 February 2015; revised manuscript received 15 June 2015)

Abstract

We report the development of an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) based on an ultraviolet light emitting diode (UV-LED), and the IBBCEAS instrument is used for simultaneously measuring of the atmospheric HONO and NO₂. The cavity-enhanced method is characterized by high sensitivity and spatial resolution. The incoherent broadband light is focused into a high-finesse optical cavity, two highly reflecting mirrors form the ends of the cavity, and the light is then trapped between the two highly reflecting mirrors, resulting in long photon residence time and long optical path length. The effects of the Rayleigh scattering of the gases in the cavity and stability of the UV-LED light source were discussed in this paper. The reflectivity of the highly reflecting mirror was calibrated by the difference of Rayleigh scattering of He and N₂, and the optimum averaging time of the IBBCEAS instrument was confirmed to be 320 s by the Allan variance analysis. Detection limits (1σ) of 0.22 ppb for HONO and 0.45 ppb for NO₂ were achieved with an optimum acquisition time of 320 s. In order to test the accuracy of measured results by the IBBCEAS instrument, concentrations of HONO and NO₂ were recorded during about continuous three days by the IBBCEAS instrument and compared with the results obtained by a different optical absorption spectroscopy (DOAS) instrument. The results of HONO show a linear correction factor (R^2) of 0.917, in a slope of 0.897 with an offset of 0.13 ppb; NO₂ concentration measured by the IBBCEAS instrument accords well with the result obtained by the DOAS instrument, with a linear correlation of $R^2 = 0.937$, in a slope of 0.914 with an offset of -0.17 ppb.

Keywords: UV-LED, IBBCEAS, HONO, NO₂

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

DOI: 10.7498/aps.64.180701

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275151, 41305139), the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant Nos. XDB05040200, XDB05010500), the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2014AA06A508) and the Natural Science Foundation of Anhui Province, China (Grant No. 1408085QD75).

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