

基于非相干宽带腔增强吸收光谱技术对碘氧自由基的定量研究

张鹤露 秦敏 方武 唐科 段俊 孟凡昊 邵豆 华卉 廖知堂 谢品华

Quantification of iodine monoxide based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy

Zhang He-Lu Qin Min Fang Wu Tang Ke Duan Jun Meng Fan-Hao Shao Dou Hua Hui Liao Zhi-Tang Xie Pin-Hua

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 150702 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20210312

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210312>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

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

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

物理学报. 2017, 66(9): 090704 <https://doi.org/10.7498/aps.66.090704>

基于高精度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量

Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high-finesse cavity

物理学报. 2018, 67(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172532>

基于TDLAS技术的水汽低温吸收光谱参数测量

Measuring spectral parameters of water vapor at low temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2017, 66(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.204204>

基于噪声免疫腔增强光外差分子光谱技术实现光纤激光器到1530.58 nm NH₃亚多普勒饱和光谱的频率锁定

Frequency locking of fiber laser to 1530.58 nm NH₃ sub-Doppler saturation spectrum based on noise-immune cavity-enhanced optical heterodyne molecular spectroscopy technique

物理学报. 2018, 67(10): 104207 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172541>

基于同步光解的OH自由基标定方法

Calibration source for OH radical based on synchronous photolysis

物理学报. 2020, 69(9): 090701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200153>

基于可调谐激光吸收光谱技术的二硫化碳中红外光谱参数测量

Measurement of middle infrared spectroscopic parameters of carbon disulfide based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2019, 68(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182140>

基于非相干宽带腔增强吸收光谱技术对 碘氧自由基的定量研究*

张鹤露¹⁾²⁾ 秦敏^{1)2)†} 方武¹⁾ 唐科¹⁾²⁾ 段俊¹⁾ 孟凡昊¹⁾²⁾
邵豆¹⁾²⁾ 华卉¹⁾²⁾ 廖知堂¹⁾²⁾ 谢品华¹⁾²⁾

1) (中国科学院合肥物质科学研究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) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

(2021年2月10日收到; 2021年4月7日收到修改稿)

介绍了 435—465 nm 波段非相干宽带腔增强吸收光谱 (IBBCEAS) 技术对碘氧自由基 (IO) 的定量方法. 为准确获取 IO 的浓度信息, 对 IBBCEAS 系统高反镜的镜片反射率、有效腔长及损耗等参数进行了标定. 利用氮气和氦气之间瑞利散射的差异性标定了高反镜的反射率曲线, 在 IO 吸收峰 436.1 nm 处镜片反射率 R 为 0.99982, 真空状态下有效吸收光程达到 3.83 km. 根据 O_4 的吸收, 修正后系统的有效腔长为 60.7 cm. 采用艾伦方差对系统的性能进行评估, 在 60 s 时间分辨率下, 系统对 IO 和 NO_2 的探测限 (2σ) 分别为 1.9 pptv 和 20 pptv (1 pptv (part per trillion by volume) = 10^{-12}). 通过鼓泡法将溶于碘化钾 (KI) 溶液的碘带出, 并将其光解后与臭氧反应产生稳定浓度的 IO 样气, 对 IO 在采样管内的损耗进行了标定, 结果表明 IO 的损耗可以忽略. 利用 IBBCEAS 系统对 IO 的线性进行测定, 在 39—530 pptv 的浓度范围下 IO 的测量浓度与配比浓度的相关系数 R^2 为 0.99. 进而, 利用该系统对海带排放的碘与臭氧反应生成的 IO 进行了测量.

关键词: 碘氧自由基, 非相干光宽带腔增强吸收光谱技术, 定量

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

DOI: 10.7498/aps.70.20210312

1 引言

碘氧自由基 (IO) 作为一种活性卤素 (RHS), 对对流层大气化学有着重要影响. 在中纬度地区的海洋边界层, IO 在臭氧损耗过程中起着重要的作用, 可以通过改变 NO/NO_2 和 OH/HO_2 的分配影响大气化学; 此外, 在沿海地区 IO 对于超细气溶胶粒子的形成起着关键作用, 而后的成核会影响云的性质, 从而对气候产生影响^[1]. 大气中的 IO 主要由有机碘化合物 (例如 CH_3I 和 CH_2I_2) 和无机碘单质 I_2 光解产生的碘原子在海洋边界层或低

平流层中与臭氧反应生成. 大气中 IO 浓度较低, 外场观测的较高浓度一般在几十 pptv, 白天浓度较高^[2], 夜晚浓度仅为 1—2 pptv^[3]. IO 作为一种活性卤素自由基, 浓度较低, 实现对其的定量测量对探测技术的要求较高.

目前已实现的应用于大气 IO 定量的探测方法主要有: 差分光学吸收光谱 (DOAS) 技术^[2,4-7]、激光诱导荧光 (LIF) 技术^[8]、腔衰荡光谱 (CRDS) 技术^[9]、腔增强吸收光谱 (CEAS) 技术^[10] 等. 20 世纪 90 年代, 海德堡大学采用长光程差分吸收光谱 (LP-DOAS) 技术首次实现了对大气 IO 的定量测量^[7]. 通过 DOAS 技术进行 IO 外场观测, 需要

* 国家自然科学基金 (批准号: 41875154, U19A2044) 和安徽省重点研究与开发计划 (批准号: 202104i07020010) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mqin@aiofm.ac.cn

较长的光程,如主动 LP-DOAS 技术光程通常为公里量级^[2],对仪器的灵敏度要求较高;而多轴差分吸收光谱 (MAX-DOAS) 技术作为 DOAS 技术中的一种被动测量的形式,采用太阳光作为光源,可获得待测气体的垂直柱浓度信息.科罗拉多大学通过 MAX-DOAS 技术在墨西哥湾获得了 IO 的垂直柱浓度信息,时间分辨率为 60 s 时对 IO 的平均检测限为 1.3×10^{13} molecule·cm⁻² (2σ)^[6].此外,利兹大学^[8]、布里斯托大学^[9]及格勒诺布尔大学^[10]分别采用 LIF 技术、CRDS 技术及 CEAS 技术在法国罗斯科夫海洋边界层进行了大气 IO 的外场观测研究,时间分辨率在 300, 30 及 300 s 下,对 IO 的检测限分别为 0.6, 10 及 20 ppqv (1 ppqv (part per quadrillion by volume) = 10^{-15} , 2σ).采用激光作为光源的 LIF 系统,尽管时间分辨率高,但成本也相对较高^[11].CRDS 技术和 CEAS 技术都同属于光腔技术,早期通常采用激光作为光源;CRDS 技术通过测量激光在光学谐振腔内的衰荡时间获得腔内待测气体的浓度;CEAS 技术是基于 CRDS 技术发展而来,CEAS 测量对象不是衰荡时间,而是谐振腔的透射光强.激光锁模腔增强吸收光谱 ML-CEAS (mode-locked CEAS) 技术采用激光作为光源,与其他 CEAS 技术相比系统相对复杂.部分研究小组在实验室中采用非相干宽带腔增强吸收光谱 (IBBCEAS) 技术^[12–15]及热解析可调谐真空紫外飞行时间光电离气溶胶质谱 (TD-VUV-TOF-PIAMS)^[16]等技术开展对 IO 的定量测量及动力学研究. IBBCEAS 技术作为 CEAS 技术中的一种,采用宽带光源,具有精度高及系统简单等优点,目前已实现对大气中 NO₂^[17]和 HONO^[17]等多种痕量成分的外场观测.库克大学采用氙灯作为 IBBCEAS 系统光源,在 60 s 时间分辨率下对 IO 探测限为 15 pptv(1σ),之后在研究海带碘排放速率的同时对实验过程中产生的 IO 进行了测量^[14].随着 LED 技术不断改进,逐渐发展了以 LED 作为光源的 IBBCEAS 系统.相比于氙灯光源,LED 发光效率更高,寿命更长,与光学腔的镜片反射率匹配得更好^[18].科罗拉多大学^[13]与格勒诺布尔阿尔卑斯大学^[15]均采用蓝光 LED 作为光源,对实验室产生的 IO 进行了测量,时间分辨率分别为 1 与 22 min 时,探测灵敏度分别为 4.4 pptv(2σ)和 0.3 pptv(1σ).国际上对 IO 的研究较早,国内曾采用 TD-VUV-TOF-PIAMS 技术^[16]开展过 IO

动力学研究,对于 IO 的光谱定量及相关大气化学研究较少.

本文介绍了一种利用 435–465 nm 波段对 IO 定量的非相干宽带腔增强吸收光谱方法.为准确获取 IO 的浓度信息,对系统高反镜的镜片反射率、有效腔长及损耗等参数进行了标定,并通过 IO 的线性实验及 NO₂ 对比实验验证了建立的 IBBCEAS 系统性能,在国内首次实现蓝光 LED 的 IBBCEAS 技术对 IO 的高灵敏度测量 (1.9 pptv@60 s),最后利用本系统对海带排放的碘与臭氧反应生成的 IO 进行了测量.

2 原理和系统

IBBCEAS 技术是一种基于 Lambert-Beer 定律的吸收光谱技术^[17],其实质是光源发出的光在光学腔内多次反射,将有效吸收光程提高到几十公里,从而提高系统的探测灵敏度.通过测量腔内通入待测气体前后的光强变化,准确标定高反镜的镜片反射率及系统的有效腔长来计算待测气体的吸收系数.吸收系数表示为

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

其中, c_i 为待测气体的浓度, σ_i 为待测气体的吸收截面, d 为 IBBCEAS 的有效腔长, $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 是腔内气体瑞利散射系数, $R(\lambda)$ 为高反镜随波长变化的镜片反射率, $I_0(\lambda)$ 为腔内充满零吸收气体时的光强, $I(\lambda)$ 为腔内充满待测量气体时的光强.

实验中所采用的 IBBCEAS 系统如图 1 所示.峰值波长约为 448 nm 的高功率蓝光 LED (LZ1-04B2P5, LedEngin) 发出的光通过透镜耦合进入光学腔. LED 的温度由温度传感器 (PT1000) 测量,并通过热电制冷器 (TEC) 将温度控制在 $25 \text{ }^\circ\text{C} \pm 0.1 \text{ }^\circ\text{C}$,以减少温度波动对光强的影响.光学腔两侧由两个直径为 1 英寸的高反镜 (0.99982@436.1 nm) 组成.光学腔一端的透射光通过带通滤光片消除杂散光,经过 90° 离轴抛物面反射镜后聚焦至光纤 (光纤直径 ϕ 为 600 μm ,数值孔径 NA 为 0.22).将光纤的另一端连接到光谱仪 (Ocean Optics, QE65000).QE65000 光谱仪中的电荷耦合

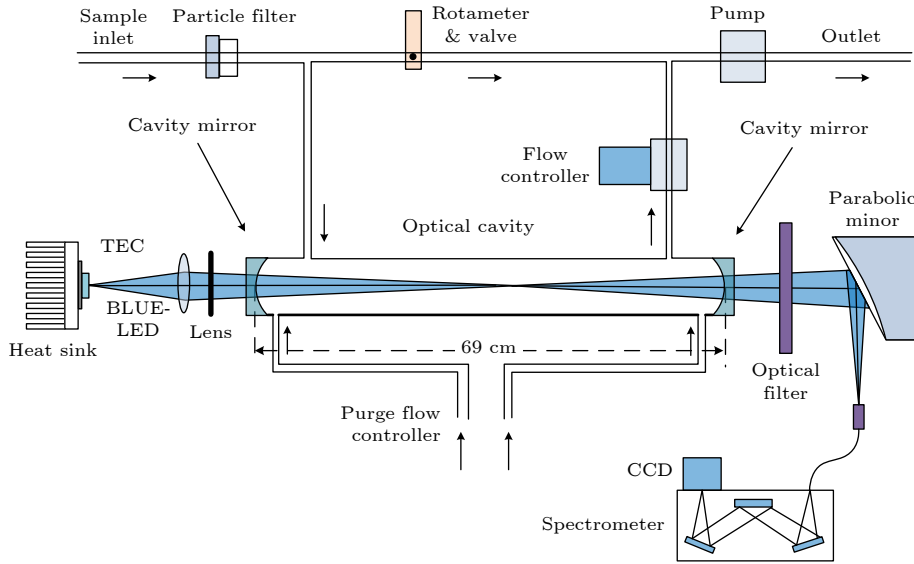


图 1 基于蓝光 LED 的非相干宽带腔增强吸收光谱系统组成示意图

Fig. 1. Schematic of the incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectrometer based on blue LED.

器件 (CCD) 制冷至 $-10.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 用于减小暗电流的影响. 光信号通过光谱仪的光栅色散后, 被探测器接收转化为电信号, 经处理后传输到计算机, 进行下一步处理. 本系统主要通过 3 个质量流量计分别对一路采样气路和两路吹扫气路进行控制. 采样气路和吹扫气路流速分别维持在 1 和 0.2 L/min . 采样管、各种接头和光学腔均采用 PFA 材质, 采样口前端采用孔径为 $2\text{ }\mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯膜过滤器, 用于去除气溶胶以确保整个实验过程中高反镜不被污染.

3 实验结果与讨论

3.1 IO 拟合波段选择及系统镜片反射率标定

LED 发出的光经过增强腔后, 其被光谱仪采集接收后的光谱半高宽主要分布在 $430\text{--}455\text{ nm}$, IO 对应该波段的主要吸收峰分布在 $436.1, 444.8$ 及 454.8 nm 处, 如图 2 所示. 在 IO^[19] 主要的吸收波段同时还存在 NO_2 ^[20]、水汽^[21] 和 O_4 等成分的吸收, 采用 IBBCEAS 系统对 IO 定量时, 需要考虑高反镜的高反区域与 IO 的主要吸收峰波段能够较好匹配, 后续实验采用 $435\text{--}465\text{ nm}$ 波段作为 IO 的光谱反演拟合波段.

由 (1) 式可知, 镜片反射率是吸收系数公式参数之一. 吸收系数的计算和镜片反射率相关, 因此

需要标定镜片反射率来准确获得待测气体的浓度. 利用氮气和氦气之间的瑞利散射间的差异性标定高反镜的镜片反射率^[22], 表达式为

$$R(\lambda) = 1 - \frac{\frac{I_{\text{N}_2}(\lambda)}{I_{\text{He}}(\lambda)} \times \alpha_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}(\lambda)d_0 - \alpha_{\text{Ray}}^{\text{He}}(\lambda)d_0}{1 - \frac{I_{\text{N}_2}(\lambda)}{I_{\text{He}}(\lambda)}}, \quad (2)$$

其中, d_0 是腔长, $\alpha_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}$ 和 $\alpha_{\text{Ray}}^{\text{He}}$ 分别是氮气和氦气的

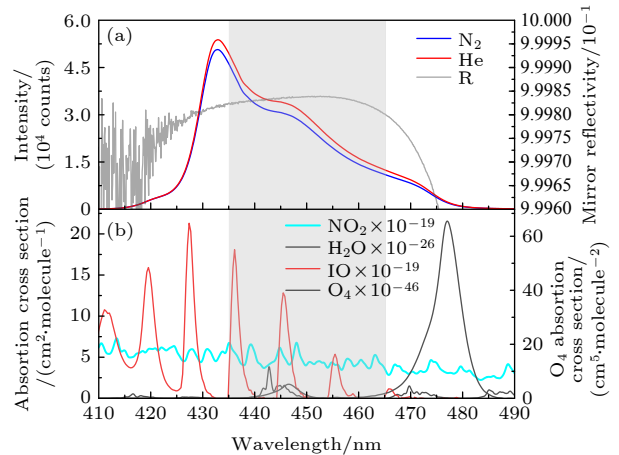


图 2 (a) 镜片反射率标定曲线, 黑线为镜片反射率曲线, 红线为氦气谱, 蓝线为氮气谱; (b) $435\text{--}465\text{ nm}$ 波段主要吸收成分 IO, NO_2 , H_2O , O_4 的吸收截面

Fig. 2. (a) Reflectivity calibration of the mirror reflectivity. The blue and red curves represent intensity spectrum when the cavity is filled with N_2 and He , respectively. The black line represents derived mirror reflectivity curve. (b) Cross sections of NO_2 (sky blue line), H_2O (grey line), IO (red line) and O_4 (black line) in the $435\text{--}465\text{ nm}$ band.

瑞利散射消光系数, I_{N_2} 是腔内充满氮气时的光强, I_{He} 是腔内充满氦气时的光强. 通过确保仪器的环境温度和 LED 温控稳定以保持较高的光强稳定性. 分别将高纯度氮气和氦气依次通入腔内并记录氮气谱和氦气谱. 将氮气谱和氦气谱比值代入 (2) 式计算反射率曲线. 反射率曲线如图 2(a) 图所示, 红线是充满氦气时的光谱, 蓝线是充满氮气时的光谱. 在 IO 吸收峰 (436.1 nm) 处的镜片反射率约为 0.99982, 对应真空腔的有效吸收光程为 3.83 km.

3.2 有效腔长标定

实际测量时, 采用高纯氮吹扫保护高反镜以避免后者与空气接触时被污染, 氮气吹扫导致系统有效腔长小于高反镜间的距离并影响测量结果, 因此需要对有效腔长进行标定. 我们采用 Liang 等^[23] 描述的方法对有效腔长进行标定, 通过在光学腔中通入高纯氧气, 测量打开吹扫和关闭吹扫时的光谱, 将 O_4 吸收截面^[24] 与光谱仪的仪器函数卷积后, 利用约 477 nm 处的 O_4 吸收进行光谱反演获得 O_4 浓度. 通入高纯氧流速为 1 L/min, 氮气吹扫流速为 0.2 L/min, 后续实验过程均保持此吹扫流速. 由于通入的气体是高纯氧气, 因此在开启及关闭氮气吹扫时测量的 O_4 浓度应是唯一的, O_4 浓度差异是吹扫导致的. 根据 (3) 式标定系统的有效腔长:

$$d_{\text{eff}} = d_0 \times \frac{\sqrt{[O_4]_{\text{Purge-on}}}}{\sqrt{[O_4]_{\text{Purge-off}}}}, \quad (3)$$

其中, $[O_4]_{\text{Purge-on}}$ 是开启吹扫时反演的 O_4 的浓度, $[O_4]_{\text{Purge-off}}$ 是关闭吹扫时反演的 O_4 的浓度, d_0 是两片高反镜间的实际距离, 通过直尺测量得到 d_0 为 69 cm. O_4 为 O_2 的二聚体, 根据 O_4 的浓度与 O_2 浓度的平方成正比计算 O_2 的浓度. 图 3 为持续测量 1.5 h 的 O_2 的浓度时间序列图. 计算有效腔长的修正系数为 0.88, 系统有效腔长 d_{eff} 为 60.7 cm.

3.3 系统稳定性及探测灵敏度分析

系统的稳定性会影响其探测灵敏度, 理想的稳定系统可以通过延长积分时间提高探测灵敏度, 然而实际测量过程会受到系统漂移和其他噪声的影响, 导致系统仅在一定时间范围内保持稳定.

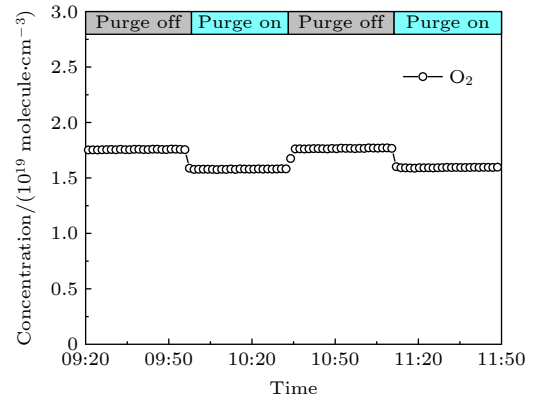


图 3 依次关闭和开启 N_2 吹扫时测量的 O_2 浓度时间序列图

Fig. 3. Temporal variation of O_2 concentration with and without N_2 purge gas.

通过 Allan 方差评估系统的稳定性并预测最佳采集时间, 利用标准偏差确定系统的探测灵敏度^[25]. Allan 方差可以通过下式计算:

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

持续向光学腔内通入干燥高纯氮气并连续记录 10000 条光谱, 每条光谱的时间分辨率为 3 s. 将上述 10000 个反演数据分为 M 组, 每组包含 N 个值 ($N = 1, 2, \dots, 2000$; $M = 10000/N = 10000/1, 10000/2, \dots, 10000/2000$), N 个值的平均值记为 ($i = 1, 2, \dots, M$), 对应总的采集时间 $t_{\text{avg}} = 3N$ s. 图 4(a) 和图 4(b) 分别是在通入 N_2 背景下 NO_2 和 IO 的浓度时间序列 (时间分辨率为 3 s), 图 4(c) 和图 4(d) 分别是 NO_2 和 IO 的 Allan 方差及标准偏差随平均时间的变化. 在时间分辨率为 60 s 时, IO 和 NO_2 的探测灵敏度 (2σ) 分别为 1.9 pptv 和 20 pptv. 国内外相关 IO 测量仪器检测限和时间分辨率对比如表 1 所列.

3.4 NO_2 验证实验

IO 主要分布在海洋边界层, 而城市边界层检测到 IO 的浓度较低, 低于系统检测限; 而 NO_2 和 IO 在 435—465 nm 波段都存在吸收峰, 因此采用 NO_2 作为验证气体, 通过测量实际大气中的 NO_2 来验证系统的性能. 利用本系统与中心波长为 368 nm 的 IBBCEAS 系统^[26] 及 LP-DOAS 系统开展 NO_2 的对比实验, 三套系统放置于合肥市科学岛综合实验楼 6 层, LP-DOAS 系统采用开放光路

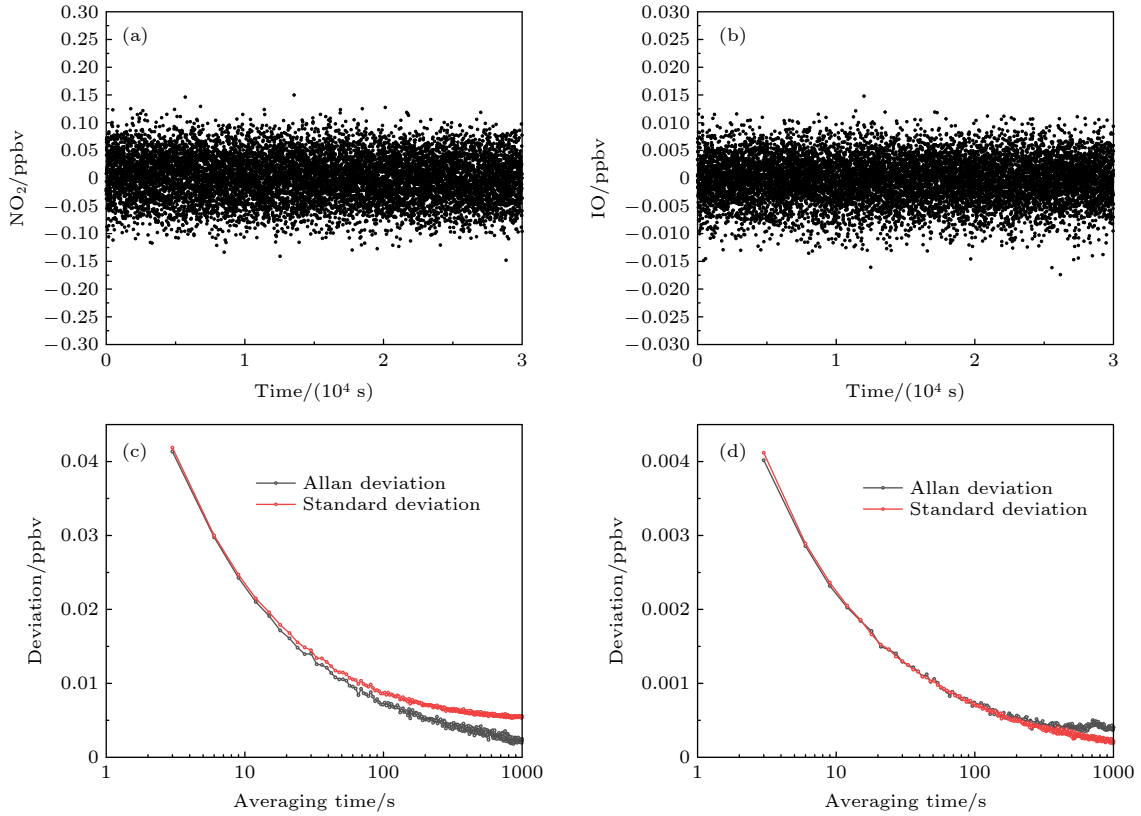


图 4 IBBCEAS 系统的评估 (a) 和 (b) 分别是测量 N₂ 背景下光谱反演的 NO₂ 和 IO 的浓度时间序列; (c) 和 (d) 分别是 NO₂ 和 IO 的艾伦方差及标准偏差随平均时间的变化曲线

Fig. 4. Evaluation of the performance of IBBCEAS instrument. Panels (a) and (b) are the time series of NO₂ and IO concentrations with 3 s acquisition time when the cavity is filled with N₂. Panels (c) and (d) are the variation curves of Allan and standard deviation plots for NO₂ and IO with mean time, respectively.

表 1 相关 IO 测量仪器检测限和时间分辨率对比
Table 1. Comparison of detection limit and time resolution of correlated IO measuring instruments.

系统	时间分辨率	检测限(2σ)	参考文献
LP-DOAS	60 s	1.25 pptv	Commane等 ^[2] (2011)
MAX-DOAS	60 s	1.3 × 10 ¹³ molecule·cm ⁻²	Coburn等 ^[6] (2011)
LIF	300 s	0.6 pptv	Gravestock等 ^[8] (2010)
CRDS	30 s	10 pptv	Wada等 ^[9] (2007)
ML-CEAS	300 s	20 ppqv	Grilli等 ^[10] (2012)
IBBCEAS	60 s	30 pptv	Vaughan等 ^[14] (2008)
IBBCEAS	60 s	4.4 pptv	Ashu-Ayem等 ^[12] (2012)
IBBCEAS	22 min	0.6 pptv	Thalman等 ^[13] (2010)
IBBCEAS	60 s	1.9 pptv	This work

的测量方式, 其角反射镜位于 350 m 外行政楼楼顶 6 层, 两套 IBBCEAS 系统采样管设置在同一位置, LP-DOAS 系统放置在 IBBCEAS 系统的隔壁

实验室. 三套系统持续测量 3 天的 NO₂ 浓度时间序列图见图 5. 图 6(a) 为两套 IBBCEAS 系统的测量数据相关性分析图, 相关系数 R^2 为 0.993, 斜率为 0.98, 截距为 0.02. 图 6(b) 为中心波长 436 nm 的 IBBCEAS 系统 (本文系统) 与 LP-DOAS 系统的测量数据相关性分析图, 相关系数 R^2 为 0.959, 斜率为 1.01, 截距为 -0.27. 两套 IBBCEAS 系统测量结果离散程度优于中心波长为 436 nm 的 IBBCEAS 系统 (本文系统) 与 LP-DOAS 系统的测量结果离散程度, 其原因可能是 IBBCEAS 系统是闭路点式采样测量大气中的 NO₂ 浓度, 而 LP-DOAS 系统是开放式光路测量大气 NO₂ 的平均浓度, 以及两种方法测量的空气团可能不一致.

3.5 IO 损耗标定及线性实验

通过鼓泡法将溶于碘化钾 (KI) 溶液的碘带出并将其光解后与臭氧反应^[16]产生 IO 样气. 分别将 0.031 g 的 I₂ 和 0.839 g 的 KI 溶解于去离子水中, 采用 200 mL 容量瓶定容配制碘与碘化钾混合

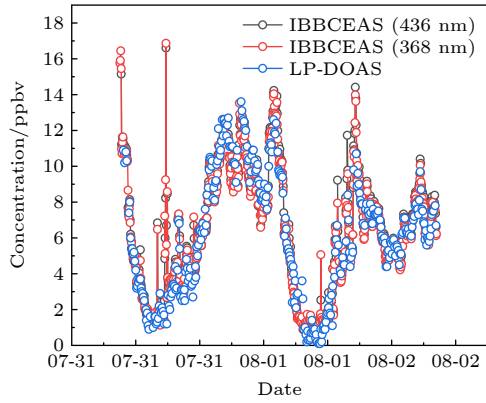


图 5 三套系统测量的 NO₂ 浓度时间序列图, 黑线为中心波长为 436 nm 的 IBBCEAS 系统的 NO₂ 浓度时间序列, 红线为中心波长为 368 nm 的 IBBCEAS 系统的 NO₂ 浓度时间序列, 蓝线为 LP-DOAS 系统的 NO₂ 浓度时间序列

Fig. 5. Comparison of NO₂ concentration measured by three different instruments. The black, red and blue dotted lines denote the NO₂ concentrations measured by IBBCEAS (center wavelength: 368 nm and 436 nm) and LP-DOAS, respectively.

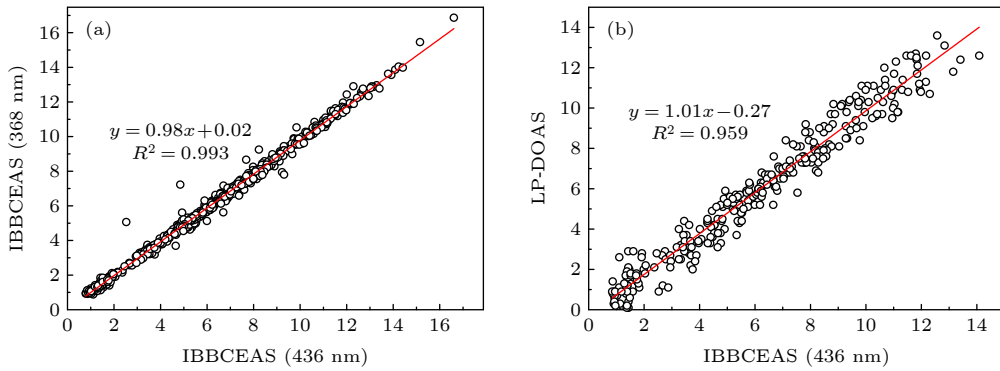


图 6 (a) IBBCEAS (中心波长 368 nm) 和 IBBCEAS (中心波长 436 nm) 测量的 NO₂ 浓度的相关性; (b) IBBCEAS (中心波长 436 nm) 和 LP-DOAS 测量的 NO₂ 浓度的相关性

Fig. 6. (a) Correlation analysis of NO₂ concentrations measured by two IBBCEAS instruments (center wavelength: 368 nm and 436 nm); (b) correlation of NO₂ concentrations measured by IBBCEAS instrument (center wavelength: 436 nm) and LP-DOAS.

溶液 (I₂/KI/H₂O). 将溶于 KI 溶液的碘光解, 利用氮气作为载气将光解后的碘带出, 将氧气通入臭氧发生装置制备臭氧, 通过臭氧与光解后的碘反应制备 IO. 图 7 为实验室 IO 的测量示意图.

由于 IO 的反应活性较高, 为减小采样损耗, 实验中通过增加采样流速以减少待测气体在空腔中的停留时间. 采样管、各种接头和光学腔均采用 PFA 材质, PFA 的化学惰性可以减少壁效应对测量结果的影响. 在交替使用 3 m 和 10 m 采样管下, 以 1.2 L/min 的流速将实验室制备的 IO 通入 IBBCEAS 系统进行检测, 以研究采样管对 IO 损耗的影响. 获得浓度时间序列如图 8 所示, 持续测量近 2 h 的实验结果表明, 3 m 采样管内的 IO 平均浓度约为 604 pptv, 其浓度变化约为 1.67%, 浓度基本保持稳定, 通过采用 3 m 采样管时测量的 IO 浓度为基准评估 10 m 采样管内的 IO 损耗, 约为 1.98%. 通过改变载气 N₂ 的流速, 进而改变

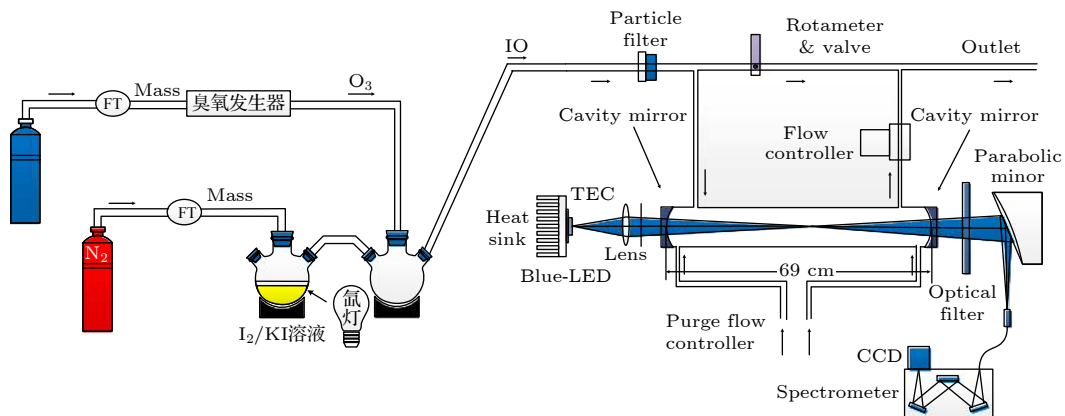


图 7 实验室 IO 的测量示意图

Fig. 7. Schematic diagram of laboratory IO measurement system.

IO 浓度进行线性实验. 设置臭氧流速恒定为 1.2 L/min, 鼓泡氮气流速分别为 0.02, 0.04, 0.08, 0.16, 0.32 L/min, 通过测量到的第一组 IO 浓度为

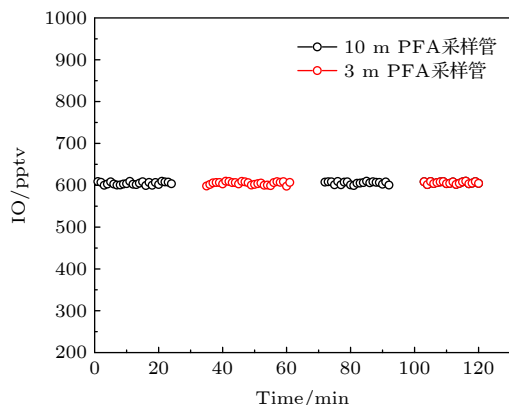


图 8 IO 采样损耗标定, 黑点表示采用 10 m PFA 采样管测得的 IO, 红点表示采用 3 m PFA 采样管测得的 IO

Fig. 8. Measurements of IO loss in the sampling tube, black dots correspond to the IO measured with the 10 m PFA sample tube, red dots correspond to the IO measured with the 3 m PFA sample tube.

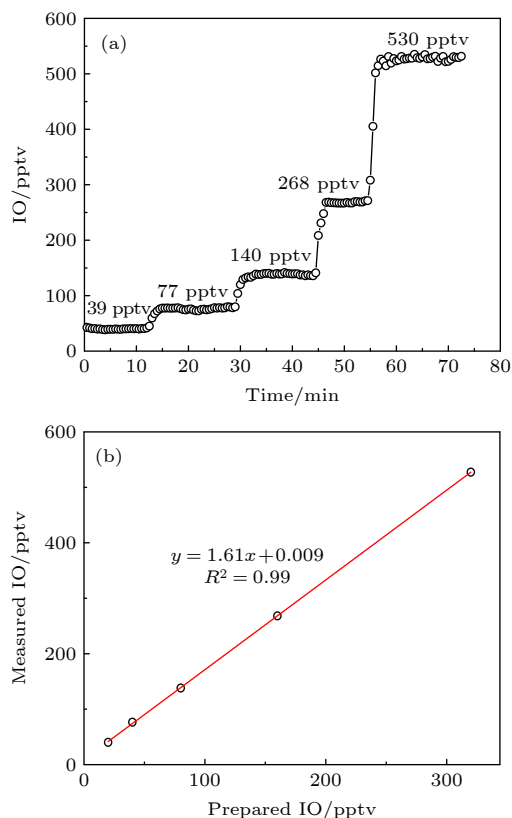


图 9 (a) 线性实验下 IO 的浓度时间序列图; (b) 测量 IO 的浓度与配比浓度的相关性

Fig. 9. (a) Different concentrations of IO measured by IBB-CEAS; (b) the correlation analysis between the average of these concentration gradients and the normalized mixing ratio.

基准, 改变氮气流速进而改变 IO 配比浓度. 图 9(a) 为 IO 线性实验的浓度时间序列图. 整个线性实验的测定时间持续近 75 min. 配比的 IO 浓度范围 (39—530 pptv) 基本覆盖文献中报道的海洋边界层 IO 浓度范围. 图 9(b) 为测量 IO 的浓度与配比的浓度混合比的相关性, 相关系数 R^2 为 0.99.

3.6 海带排放实验

外场观测已证实海带会排放碘^[27], 实验中利用本系统测量海带排放的碘与臭氧反应生成 IO. 通过高速重复脉冲 (FRR) 光诱导单周快相荧光动力学测量技术测量海带的活性, FRR 是基于叶绿素荧光的植物光合速率的快速检测方法, 其原理是将光合作用能流过程分段, 通过分析不同诱导模式下叶绿素荧光动力学曲线, 分段获得主导光合作用能流效率的光合参数; 在此基础上, 根据生物膜能流过程, 建立基于叶绿素荧光的浮游植物光合速率的定量分析方法, 实现植物光合作用状态和生长潜能的实时快速检测^[28]. 根据快相荧光模型, 当激发时间趋于零时的荧光产率即为最小荧光值 F_0 ^[28]. 通过对诱导曲线的前 m 个荧光曲线数据和激发启动时间 t 秒采用线性最小二乘算法获得 F_0 ^[28]. 最大可变荧光 F_v 即为 F_m 与 F_0 的差值^[28]. 综上即可计算出来光化学量子效率参数 F_v/F_m ^[28]. 通过测量 F_v/F_m 表征海带的活性, F_v/F_m 值越高代表海带活性越强. 海带与海水置于三口烧瓶中, 利用氙灯使用非汇聚的方式对准三口烧瓶, 臭氧通过鼓泡法通入烧瓶, 鼓出的气体通入到 IBBCEAS 系统进行测量. 不同浓度下的 IO 反演实例以及拟合残差见图 10. 图 11(a) 和图 11(b) 分别为 IO 和 NO_2 的浓度时间序列图, 阴影部分面积表示测量浓度的 2σ 拟合误差. 分别在实验前后测量海带的 F_v/F_m , 实验前均值为 0.59, 实验后均值为 0.002. 实验前 30 min 未开启臭氧发生器及氙灯, 用氧气作载气, 结果显示没有 IO 生成. 在 30 min 时开启氙灯, IO 浓度依然在基线附近. 在 60 min 时打开臭氧发生器, 发现有 IO 生成. 测量到的 IO 最高值为 50 pptv, 达到最高值后 IO 呈下降趋势. 整个海带排放实验的测定时间持续约 3 h, 其中发现在 1—3 h 中 IO 浓度呈指数型下降, 其原因可能是随实验进行海带的活性不断降低, 碘排放速率下降.

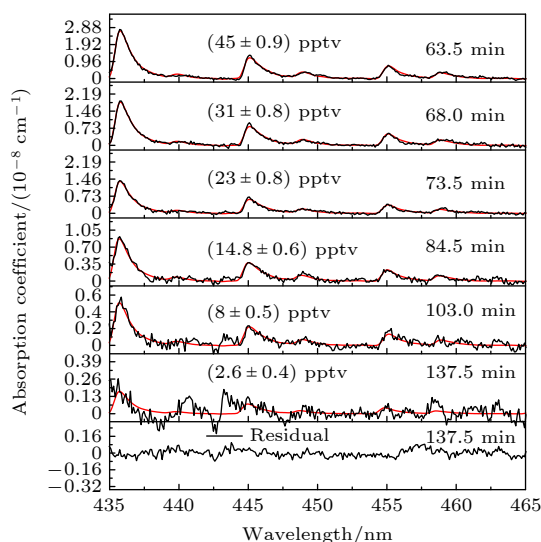


图 10 随时间变化的不同浓度的 IO 反演实例, 最底层是反应时间为 137.5 min 的光谱反演的拟合残差

Fig. 10. Example of retrieved absorption spectra of different IO concentrations varying with time, the fitting residuals of spectral retrieved with reaction time of 137.5 min is showed in the bottom of the figure.

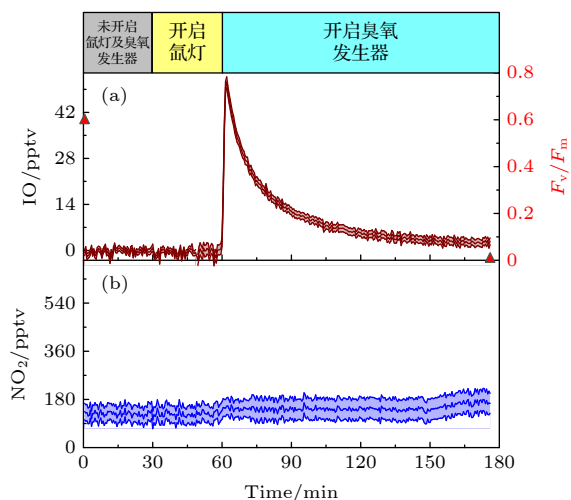


图 11 (a) IO 的浓度时间序列图, 红色三角形代表海带的 F_v/F_m 值; (b) NO_2 的浓度时间序列图, 阴影部分面积表示测量浓度的 2σ 拟合误差

Fig. 11. (a) Time series of IO concentrations measured by the IBBCEAS. The red triangle denote the F_v/F_m of luminaria; (b) time series of NO_2 concentrations, and the shadow area represent the 2σ deviation error.

4 结 论

本文介绍了一种利用 435—465 nm 波段对 IO 定量测量的非相干宽带腔增强吸收光谱方法. 标定 IO 吸收峰 436.1 nm 处高反镜的镜片反射率为 0.99982, 利用 O_4 标定系统有效腔长为 60.7 cm.

采用艾伦方差评估系统的性能, 通过标准偏差确定探测灵敏度, 在时间分辨率为 60 s 时 IO 和 NO_2 的探测灵敏度 (2σ) 分别为 1.9 pptv 和 20 pptv. 同时采用三套系统对实际大气的 NO_2 进行测量, 相关系数 R^2 最低可达到 0.959. 通过鼓泡法将溶于碘化钾 (KI) 溶液的碘带出并将其光解后与臭氧反应产生稳定浓度的 IO 样气, 对 IO 在采样管内的损耗进行了标定, 结果表明 IO 的损耗可以忽略. 利用本系统进行 IO 的线性实验, IO 的测量浓度与配比浓度的相关系数 R^2 为 0.99, 并采用本系统对海带排放的碘与臭氧反应生成的 IO 进行了测量, 其最高值为 50 pptv, 达到最高值后随着海带活性的降低其浓度呈现衰减的趋势. 后期将利用本系统开展海洋边界层实际大气的 IO 定量测量, 并对 IO 的大气化学过程开展分析.

参考文献

- [1] Seitz K, Buxmann J, Pohler D, Sommer T, Tschirter J, Neary T, O'Dowd C, Platt U 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **10** 2117
- [2] Commane R, Seitz K, Bale C S E, Bloss W J, Buxmann J, Ingham T, Platt U, Pöhler D, Heard D E 2011 *Atmos. Chem. Phys.* **11** 6721
- [3] Furneaux K L, Whalley L K, Heard D E, Atkinson H M, Bloss W J, Flynn M J, Gallagher M W, Ingham T, Kramer L, Lee J D, Leigh R, McFiggans G B, Mahajan A S, Monks P S, Oetjen H, Plane J M C, Whitehead J D 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **10** 3645
- [4] Gómez Martín J C, Mahajan A S, Hay T D, Prados-Román C, Ordóñez C, MacDonald S M, Plane J M C, Sorribas M, Gil M, Paredes Mora J F, Agama Reyes M V, Oram D E, Leedham E, Saiz-Lopez A 2013 *J. Geophys. Res.: Atmospheres* **118** 887
- [5] Mahajan A S, Shaw M, Oetjen H, Hornsby K E, Carpenter L J, Kaleschke L, Tian-Kunze X, Lee J D, Moller S J, Edwards P, Commane R, Ingham T, Heard D E, Plane J M C 2010 *J. Geophys. Res.* **115** D20303
- [6] Coburn S, Dix B, Sinreich R, Volkamer R 2011 *Atmospheric Measurement Techniques* **4** 2421
- [7] Alicke B, Hebestreit K, Stutz J, Platt U 1999 *Nature* **397** 572
- [8] Gravestock T J, Blitz M A, Heard D E 2010 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12** 823
- [9] Wada R, Beames J M, Orr-Ewing A J 2007 *J. Atmos. Chem.* **58** 69
- [10] Grilli R, Mejean G, Kassi S, Ventrillard I, Abd-Alrahman C, Romanini D 2012 *Environ. Sci. Technol.* **46** 10704
- [11] Whalley L K, Furneaux K L, Gravestock T, Atkinson H M, Bale C S E, Ingham T, Bloss W J, Heard D E 2007 *J. Atmos. Chem.* **58** 19
- [12] Ashu-Ayem E R, Nitschke U, Monahan C, Chen J, Darby S B, Smith P D, O'Dowd C D, Stengel D B, Venables D S 2012 *Environ. Sci. Technol.* **46** 10413
- [13] Thalman R, Volkamer R 2010 *Atmospheric Measurement Techniques* **3** 1797

- [14] Vaughan S, Gherman T, Ruth A A, Orphal J 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4471
- [15] Barbero A, Blouzon C, Savarino J, Caillon N, Dommergue A, Grilli R 2020 *Atmospheric Measurement Techniques* **13** 4317
- [16] Wei N, Hu C, Zhou S, Ma Q, Mikuska P, Vecera Z, Gai Y, Lin X, Gu X, Zhao W, Fang B, Zhang W, Chen J, Liu F, Shan X, Sheng L 2017 *RSC Adv.* **7** 56779
- [17] Duan J, Qin M, Ouyang B, Fang W, Li X, Lu K, Tang K, Liang S, Meng F, Hu Z, Xie P, Liu W, Häsler R 2018 *Atmospheric Measurement Techniques* **11** 4531
- [18] Ling L Y, Qin M, Xie P H, Hu Z R, 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]
- [19] Spietz P, Martin J C G, Burrows J P 2005 *J. Photoch. Photobio. A* **176** 50
- [20] Voigt S, Orphal J, Burrows J P 2002 *J. Photoch. Photobio. A* **149** 1
- [21] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, Barbe A, Benner D C, Bernath P F, Birk M, Bizzocchi L, Boudon V, Brown L R, Campargue A, Chance K, Cohen E A, Coudert L H, Devi V M, Drouin B J, Fayt A, Flaud J M, Gamache R R, Harrison J J, Hartmann J M, Hill C, Hodges J T, Jacquemart D, Jolly A, Lamouroux J, Le Roy R J, Li G, Long D A, Lyulin O M, Mackie C J, Massie S T, Mikhaillen S, Muller H S P, Naumenko O V, Nikitin A V, Orphal J, Perevalov V, Perrin A, Polovtseva E R, Richard C, Smith M A H, Starikova E, Sung K, Tashkun S, Tennyson J, Toon G C, Tyuterev V G, Wagner G 2013 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **130** 4
- [22] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, Brown S S 2008 *Atmospheric Chem. Phys.* **8** 7779
- [23] Liang S, Qin M, Xie P, Duan J, Fang W, He Y, Xu J, Liu J, Li X, Tang K, Meng F, Ye K, Liu J, Liu W 2019 *Atmospheric Measurement Techniques* **12** 2499
- [24] Thalman R, Volkamer R 2013 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15** 15371
- [25] Axson J L, Washenfelder R A, Kahan T F, Young C J, Vaida V, Brown S S 2011 *Atmospheric Chem. Phys.* **11** 11581
- [26] Tang K, Qin M, Fang W, Duan J, Meng F, Ye K, Zhang H, Xie P, He Y, Xu W, Liu J, Liu W 2020 *Atmospheric Measurement Techniques* **13** 6487
- [27] Qin Z S, Zhao N J, Yin G F, Shi C Y, Gan T T, Xiao X, Duan J B, Zhang X L, Chen S, Liu J G, Liu W Q 2017 *Acta Opt. Sin.* **37** 0730002 (in Chinese) [覃志松, 赵南京, 殷高方, 石朝毅, 甘婷婷, 肖雪, 段静波, 张小玲, 陈双, 刘建国, 刘文清 2017 光学学报 **37** 0730002]
- [28] Liu J, Liu W, Zhao N, Zhang Y, Ma M, Yin G, Dai P, Wang Z, Wang C, Duan J, Yu X, Fang L 2013 *Spectrosc. Spect. Anal.* **33** 2443 (in Chinese) [刘晶, 刘文清, 赵南京, 张玉均, 马明俊, 殷高方, 戴庞达, 王志刚, 王春龙, 段静波, 余晓娅, 方丽 2013 光谱学与光谱分析 **33** 2443]

Quantification of iodine monoxide based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy*

Zhang He-Lu¹⁾²⁾ Qin Min^{1)2)†} Fang Wu¹⁾ Tang Ke¹⁾²⁾ Duan Jun¹⁾
Meng Fan-Hao¹⁾²⁾ Shao Dou¹⁾²⁾ Hua Hui¹⁾²⁾
Liao Zhi-Tang¹⁾²⁾ Xie Pin-Hua¹⁾²⁾

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

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

(Received 10 February 2021; revised manuscript received 7 April 2021)

Abstract

The quantitative method of iodine monoxide radical (IO) using incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) in the 435–465 nm band is described in this paper. In order to obtain the concentration of IO accurately, the parameters such as the mirror reflectivity, effective cavity length and sample loss of the IBBCEAS system are evaluated. Using the difference of Rayleigh scattering between nitrogen and helium, the reflectivity curve of the high-reflection mirror is obtained. The reflectivity R of the mirror at 436.1 nm of the IO absorption peak is about 0.99982, and the effective absorption optical path reaches 3.83 km under vacuum condition. According to the absorption of O_4 , the effective cavity length of the modified system is 60.7 cm. The Allan deviation is used to evaluate the performance of the system, and the standard deviation is used to analyze the detection sensitivity of the system. When the time resolution is 60 s, the detection sensitivity (2σ) of the system for IO and NO_2 are 1.9 pptv and 20 pptv (part per trillion by volume), respectively. The iodine dissolved in potassium iodide (KI) solution is taken out by the bubbling method and react with ozone after photolysis to produce a stable concentration of IO sample gas. The IO loss in the sampling tube is calibrated, and the results show that the sampling tube has no significant effect on the IO loss. The IBBCEAS system is used to determine the linearity of IO, and the correlation coefficient R^2 between the measured concentration of IO and the proportioned concentration in a concentration range from 39 to 530 pptv is 0.99. The IO produced by the reaction of iodine released from kelp with ozone is measured.

Keywords: iodine monoxide radical, incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy, quantitative determination

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

DOI: 10.7498/aps.70.20210312

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41875154, U19A2044) and the Anhui Provincial Key R&D Program, China (Grant No. 202104i07020010).

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