

宽带腔增强吸收光谱技术应用于大气NO₃自由基的测量

段俊 唐科 秦敏 王丹 王牧笛 方武 孟凡昊 谢品华 刘建国 刘文清

Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measuring atmospheric NO₃ radical

Duan Jun Tang Ke Qin Min Wang Dan Wang Mu-Di Fang Wu Meng Fan-Hao Xie Pin-Hua
Liu Jian-Guo Liu Wen-Qing

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 010702 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201066

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201066>

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

基于向日葵型圆形光子晶体的高灵敏度太赫兹折射率传感器

High sensitivity terahertz refractive index sensor based on sunflower-shaped circular photonic crystal

物理学报. 2019, 68(20): 207801 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191024>

2 μm波段再入射离轴积分腔输出光谱设计与实验

Design and experiment of re-injection off-axis integrated cavity output spectroscopy technology in 2 μm band

物理学报. 2019, 68(12): 129201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190061>

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>

基于可调谐半导体激光器吸收光谱的高灵敏度甲烷浓度遥测技术

High sensitive scheme for methane remote sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2017, 66(10): 100702 <https://doi.org/10.7498/aps.66.100702>

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>

一种高灵敏度复合环形腔结构的光纤激光拍频位移传感方案

High sensitivity fiber displacement sensor based compound ring laser cavity with linear variation of beat frequency signal

物理学报. 2020, 69(18): 184217 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200385>

宽带腔增强吸收光谱技术应用于 大气 NO_3 自由基的测量*

段俊¹⁾ 唐科¹⁾ 秦敏^{1)†} 王丹²⁾ 王牧笛³⁾ 方武¹⁾ 孟凡昊¹⁾

谢品华¹⁾⁴⁾⁵⁾ 刘建国¹⁾⁴⁾⁵⁾ 刘文清¹⁾⁴⁾⁵⁾

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) (安徽工业大学数理学院, 马鞍山 243002)

3) (安徽医科大学基础医学院, 合肥 230032)

4) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

5) (中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 厦门 361021)

(2020 年 7 月 5 日收到; 2020 年 8 月 14 日收到修改稿)

NO_3 自由基是夜间大气化学中最重要的氧化剂, 控制着多种痕量气体成分的氧化及去除, 了解 NO_3 自由基的化学过程对研究灰霾等大气污染过程意义重大. NO_3 自由基浓度低、活性强, 实现大气 NO_3 自由基的高灵敏度准确测量相对困难. 本文介绍了大气 NO_3 自由基的宽带腔增强吸收光谱定量方法, 采用红光 LED 作为宽带腔增强吸收光谱系统光源, 设计低损耗且适合国内高颗粒物环境的采样气路, 并通过 LED 光源测试确定最佳工作电流和温度; 通过采用白天的大气谱作为背景光谱参与 NO_3 自由基的光谱拟合过程, 减少水汽对 NO_3 自由基光谱反演的干扰; 通过对镜片反射率和有效腔长进行标定, 对系统性能进行 Allan 方差分析, 该宽带腔增强吸收光谱系统在光谱采集时间为 10 s 的情况下, NO_3 自由基极限探测灵敏度为 0.75 pptv, 总测量误差约为 16%. 在合肥开展了实际大气 NO_3 自由基观测, 观测期间 NO_3 自由基的浓度范围从低于探测限到 23.4 pptv, NO_3 自由基浓度呈现夜间高、白天低的特征, 符合 NO_3 变化规律, 表明该宽带腔增强吸收光谱系统能够用于实际大气 NO_3 自由基的高灵敏度测量.

关键词: NO_3 , 宽带腔增强吸收光谱技术, 高灵敏度

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201066

1 引言

随着我国经济的持续高速发展, 大气污染目前呈现出区域性大气复合污染, 影响人们身体健康、制约我国经济社会发展. NO_3 自由基是夜间大气最重要的氧化剂, 控制着大气中多种痕量气体成分

的氧化及去除, 对于一些特定的天然源碳氢化合物及硫化物, 夜间 NO_3 的氧化能力相当于白天的 OH 自由基^[1–3]. 对于 NO_3 -VOCs 反应过程中所产生的过氧自由基 (HO_2 和 RO_2), 是对流层 O_3 及光化学烟雾形成过程中的关键基团和 OH 自由基的前体物; NO_3 自由基与 VOCs 的反应对夜间二次有机气溶胶的生成也有重要贡献. NO_3 自由基对 NO_x

* 国家重点研发计划 (批准号: 2017YFC0209400)、国家自然科学基金 (批准号: 41705015, 41905130)、安徽省科协 2020 年青年科技人才托举计划 (RCTJ202002) 和中国科学院安徽光机所所长基金 (批准号: AGHH201601) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: mqin@aiofm.ac.cn

非光化学转化为 HNO_3 以及对颗粒物硝酸盐的形成也起关键作用. 因此, 准确获取 NO_3 自由基浓度分布与变化特征对深入理解大气氧化过程和全面了解区域乃至全球大气自净能力具有重要意义.

NO_3 自由基白天迅速光解, 寿命极短, 通常认为仅在夜间累积^[4], 由于 NO_3 自由基在大气含量极低, 夜间 NO_3 自由基浓度仅为几 pptv 至几百 pptv, 且易损耗、活性强, 准确测量难度较大, 需要测量设备具有很高的探测灵敏度和稳定性, 目前国际上公认的 NO_3 自由基测量方法主要有以下几种: 差分光学吸收光谱法 (DOAS)^[5]、激光诱导荧光光谱法 (LIF)^[6]、化学电离质谱法 (CIMS)^[7]、基质隔离电子顺磁共振光谱法 (MI-ESR)^[8]、腔衰荡光谱技术 (CRDS)^[9] 及宽带腔增强吸收光谱技术 (BBCEAS)^[10]. 腔技术 (CRDS 技术和 BBCEAS 技术) 具有结构简单、造价低、便携性好、精度高等优点, 并方便应用于地面、高塔以及机动车、轮船、飞机等移动平台进行测量, 成为目前测量 NO_3 自由基最具有潜力的技术. 如美国国家海洋和大气管理局 Wagner 等^[11] 采用脉冲 CRDS 技术实现机载测量 NO_3 , N_2O_5 , O_3 , NO 和 NO_2 , 国内中科院安光所谢品华团队采用 CRDS 技术开展了 NO_3 相关研究工作^[9,12,13], 研制的基于 CRDS 技术的 NO_3 测量系统探测灵敏度为 2.3 ppt, 时间分辨率为 2.5 s.

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而来, 经过十余年的发展, BBCEAS 技术已成功用于多种大气痕量气体的高灵敏测量, 例如 NO_2 ^[14–16], N_2O_5 ^[17], I_2 ^[18], IO ^[18], HO-NO ^[19–22], CHOCHO ^[23,24], O_3 ^[25] 等, 也开展了 NO_3 自由基相关研究工作^[10,26,27], 如德国海德堡大学 Meinen 等^[28] 采用腔增强吸收光谱技术在实验室测量 NO_3 自由基, 积分时间为 300 s 情况下, 探测灵敏度为 6.3 pptv. 法国滨海大学 Wu 等^[29] 采用 BBCEAS 技术在烟雾箱中同时测量 NO_3 , NO_2 和 O_3 , NO_3 的探测灵敏度为 7.9 pptv, 时间分辨率为 60 s. 北京大学 Wang 等^[10] 采用 BBCEAS 技术测量了北京地区 NO_3 自由基, 仪器灵敏度为 2.4 ppt, 时间分辨率为 1 s. 本文将介绍课题组在原有工作基础上开展的宽带腔增强吸收光谱技术应用于大气 NO_3 自由基的测量研究, 进行了 LED 光源测试, 镜片反射率标定, 有效腔长标定, 光谱拟合分析和 Allan 方差分析等工作, 最后通过实际大气 NO_3 自由基观测实验来验证自主研制腔增强吸收

光谱测量系统性能.

2 BBCEAS 的测量原理和实验装置

2.1 BBCEAS 的测量原理

宽带腔增强吸收光谱技术基于各种痕量气体对光辐射独特的“指纹”特征吸收实现定性和定量测量, 该技术使用由一对高反镜组成的光学腔, 以约 1 m 的光学腔通过光子在两片高反镜之间来回反射, 实现几公里甚至几十公里的有效吸收光程, 因此宽带腔增强吸收光谱技术能够实现很高的探测灵敏度, 并且宽带光谱能够覆盖痕量气体完整的吸收峰, 具有较强抗干扰能力等特点. 由于腔增强吸收光谱技术的有效吸收光程很长, 通常采用过滤膜过滤气溶胶等物质, 腔内光强的改变主要考虑痕量气体的吸收以及瑞利散射等, 基本上可以排除气溶胶的米散射. 宽带腔增强吸收光谱技术通过测量光学腔内待测气体吸收前后的光强变化和镜面反射率等来实现待测气体浓度的反演, Fiedler 等^[30] 详细介绍了推导过程, 吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 可以表示为

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

其中 c_i 为待测气体浓度, σ_i 为待测气体的吸收截面, $R(\lambda)$ 为镜片反射率, $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 为腔内气体的 Rayleigh 散射系数, $I_0(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$ 分别代表腔内充满零吸收气体 (背景谱) 和待测气体 (测量谱) 的光强, d 为腔长. 根据 (1) 式可知, 若已知光学腔内光强变化特征、镜片反射率和腔长, 即可获得吸收气体吸收系数 $\alpha(\lambda)$, 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

研制的大气 NO_3 宽带腔增强吸收光谱测量系统示意图如图 1 所示, 主要由 LED 光源、透镜、两端安装高反镜的光学腔和光谱仪等组成. LED 发出的光通过消色差透镜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, 从另一端透射出去, 最终传输至光谱仪进行光谱分析.

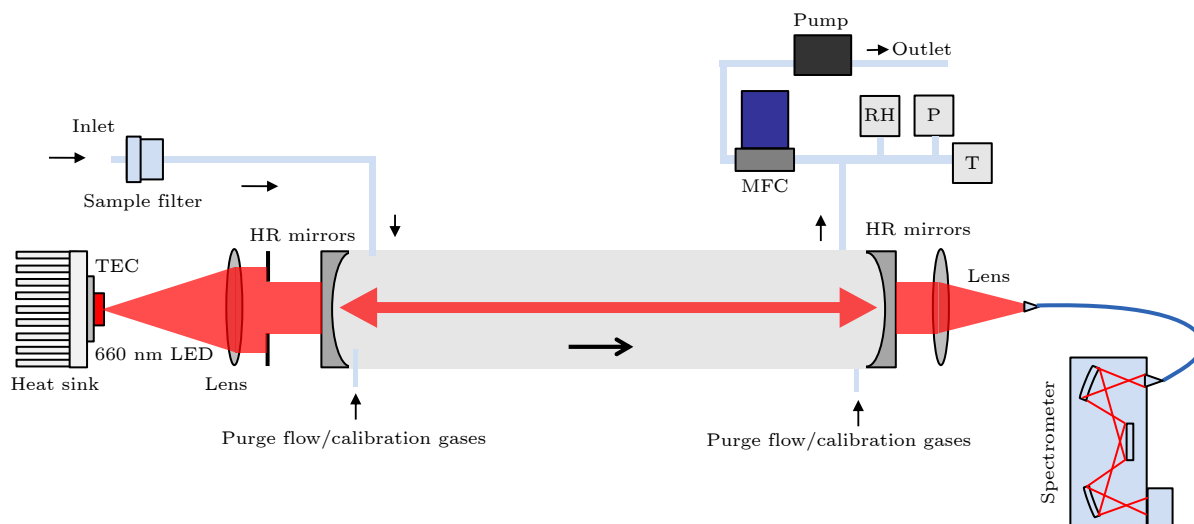


图 1 基于红光 LED 的宽带腔增强吸收光谱系统示意图

Fig. 1. The schematic diagram of broadband cavity enhanced absorption spectrometer based on red LED.

综合考虑光源光谱范围、高反镜的高反区域与 NO_3 的吸收峰波段能够较好匹配, 确定测量 NO_3 自由基的 662 nm 吸收峰来定量 NO_3 自由基浓度, 选择中心波长约 660 nm 的 LED (LZ1-00R202, LedEngin 公司) 作为宽带腔增强吸收光谱系统的光源, LED 的半峰全宽约为 18 nm. 由于 LED 光源的发射谱会随温度的变化而产生漂移, 因此光源的温控将直接影响光谱的稳定性. 若不对 LED 进行控温, 造成的 LED 的发射谱漂移将对 NO_3 浓度反演产生较大影响^[31]. 由于 LED 芯片尺寸很小, 产生的热量快速传输至散热片, 将 PT1000 温度探头安装于 LED 散热铝板内, 通过 PID 算法控制半导体制冷片的工作电流从而控制 LED 散热铝板的温度, 实现 LED 光源恒温, 控温效果达到 0.01 °C. 光学腔由两块高反镜组成, 设计为非共焦腔, 选用的高反镜 (直径 25 cm, 曲率半径 1 m, Layertec 公司 Laser mirror 102116) 在 620—680 nm 波段内厂家标称反射率大于 99.99%, 高反镜通过调整架固定于光学腔两端, 光学腔体采用 PFA 材质, 长度为 53 cm. 各光学元件也需要考虑孔径匹配情况, 光学腔前后耦合透镜选择为 1 英寸直径的消色差透镜 (60 mm 焦距, Edmund 公司), 选择数值孔径 0.22 的光纤 (600 μm , Ocean Optics 公司) 和 TEC 制冷光谱仪 (QE65 pro, Ocean Optics 公司).

考虑国内的实际使用环境, 设计适合国内高颗粒物采样环境的采样气路, 实现对 NO_3 自由基的

高灵敏度低损耗测量. 通过增大采样气流, 减少气流在腔内的停留时间, 减少自由基采样损耗. 采样气流接触的采样管、各类接头、光学腔全部采用高纯度 PFA 材质, PFA 材质的化学惰性也能够减少壁效应对测量结果的影响. 我国城市大气中颗粒物浓度相比于清洁地区通常较高, 而研制的宽带腔增强吸收光谱的吸收光程很长, 直接采样会导致气溶胶进入光学腔内, 气溶胶 Mie 散射消光会极大降低腔内吸收光程, 因此采样前使用聚四氟乙烯过滤膜来过滤气溶胶从而减少光学腔内 Mie 散射消光. 考虑到复杂采样环境, 为了进一步保护高反镜不受采样气流影响, 设计吹扫保护气路, 吹扫保护气流在高反镜与采样气流之间形成气帘, 从而保证高反镜反射率在测量过程中长期保持稳定, 因此 BBCEAS 实验装置通过三个质量流量计 (CS200A, 七星华创公司) 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, 采样气路最大流速为 5 标准升每分钟 (standard litre per minute, SLM), 两路保护吹扫气流保持于 0.1 标准升每分钟.

3 实验结果与讨论

3.1 LED 光源测试

宽带腔增强吸收光谱系统探测性能的关键在于高信噪比、高稳定性的待测气体吸收光谱信号的获取, 因此首先对采用的 LED 光源进行测试, 通

过实验确定最佳工作参数. 选用可改变输出电流强度的恒流源对红光 LED 供电, 使用光谱仪测量 LED 的辐射光谱. 实验对比了不同驱动电流条件下的 LED 辐射谱强度 (在电流测试时, 保持 LED 温度稳定), 测试结果如图 2(a) 所示, 在驱动电流小于 1.5 A 情况下, LED 辐射谱强度随着电流的增加会有明显增加, 但超过 1.5 A 之后, 电流的增加对于 NO_3 吸收峰处 (662 nm) 辐射谱强度增加的贡献减少, 光谱峰值红移明显, 因此实际使用中 LED 光源的电流确定为 1.5 A.

LED 光源已被证明光谱存在较明显的热漂移现象, LED 光谱随着温度的提高, 中心波长会向红外波段发生漂移, 光谱强度也会发生一定改变. 因此, 对选用的 LED 进行温度测试 (在温度测试时, 保持驱动电流稳定), 测试结果如图 2(b) 所示, LED 的温度每升高 1 °C, 中心波长会向红外方向漂移

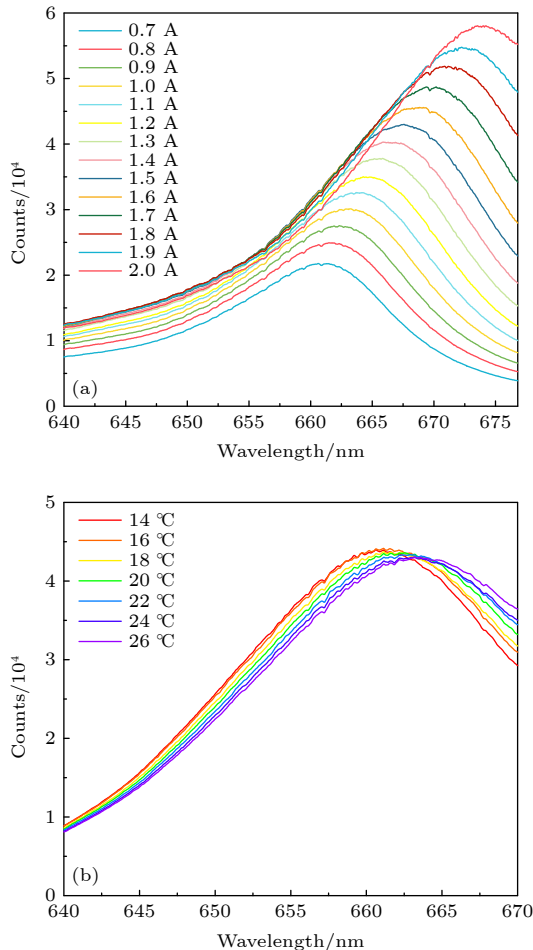


图 2 LED 光源测试 (a) LED 光谱随电流变化规律; (b) LED 光谱随温度变化规律

Fig. 2. Test of the LED light source: (a) LED spectrum changes with the current; (b) LED spectrum changes with temperature.

约 0.15 nm, 光强下降约 0.19%, 可以通过温度控制来实现中心波长的调节, 最后 LED 温度确定为 20 ± 0.01 °C.

3.2 镜片反射率标定

宽带腔增强吸收光谱是一种相对的测量方法, 要从测量谱中反演出被测气体的浓度, 必须标定所采用的高反射率镜片的反射率随波长的变化曲线, 而镜片反射率的标定误差很大程度决定了最终的测量误差. Washenfelter 等 [32] 提出了采用不同气体分子的瑞利散射差异性标定镜片反射率的方法, 并进行了详细的公式推导, 该方法标定镜片反射率操作简单, 可适用于多种波段, 其数据表达式如下:

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

其中, $\alpha_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}(\lambda)$ 为高纯氮气 Rayleigh 散射系数, $\alpha_{\text{Ray}}^{\text{He}}(\lambda)$ 为高纯氦气 Rayleigh 散射系数, $I_{\text{N}_2}(\lambda)$ 和 $I_{\text{He}}(\lambda)$ 分别为腔内充满高纯氮气和氦气时的测量谱, $R(\lambda)$ 为镜片反射率随波长变化曲线, d 为腔长.

进行宽带腔增强吸收光谱系统镜片反射率标定时, 分别将高纯氮气 (99.9999%) 和氦气 (99.9999%) 依次通入腔内, 光谱稳定后分别记录相应的光谱强度 $I_{\text{N}_2}(\lambda)$ 和 $I_{\text{He}}(\lambda)$, 氮气和氦气的瑞利散射系数可查询文献 [33], 根据 (2) 式可计算出镜片反射率随波长的变化曲线 $R(\lambda)$, 结果如图 3 所示, NO_3 吸收

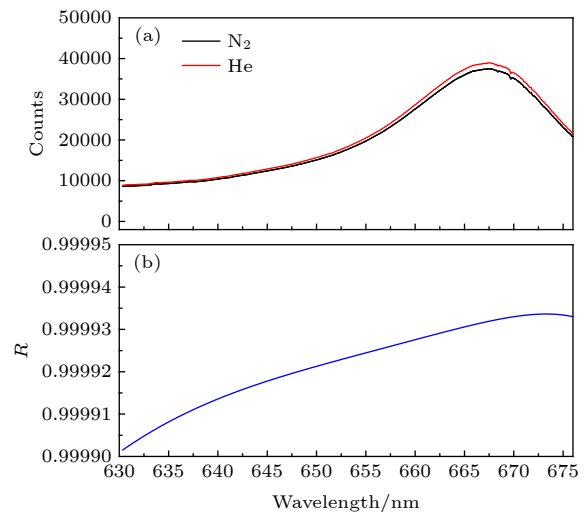


图 3 镜面反射率标定 (a) 黑线是氮气谱, 红线是氦气谱; (b) 蓝线为镜面反射率曲线

Fig. 3. Calibrations of mirror reflectivity: (a) The black line is nitrogen spectrum, and the red line is helium spectrum; (b) the blue line is the derived curve of mirror reflectivity.

峰 662 nm 处的镜片反射率可以达到约 0.99993, 对应理论有效光程可达到 7 km 以上, 能够满足大气 NO_3 测量要求.

3.3 有效腔长标定

研制的宽带腔增强吸收光谱系统为了提高环境适应性, 设计了吹扫保护气路, 吹扫保护气流在高反镜与采样气体中间产生气帘, 确保高反镜表面不受污染, 但会导致有效腔长小于两片高反镜间的距离, 而有效腔长的准确标定也是影响待测气体浓度准确反演的重要因素.

向腔内通入稳定浓度和流速的吸收气体, 通过测量有无吹扫气流时吸收气体反演浓度的比值, 来计算物理腔长与有效腔长比例是目前常用的有效腔长标定方法. 对于一台宽带腔增强吸收光谱系统, 所使用的光谱波段若覆盖多种痕量气体吸收, 通常认为只要对其中一种吸收气体进行测试, 其结果也满足于同时测量的其他气体, 考虑到我们使用的光谱波段覆盖 NO_3 自由基, 水汽和 NO_2 吸收峰, 其中稳定浓度的 NO_2 样气相对容易获得, 因此通过测量稳定浓度的 NO_2 在有无吹扫气流时的反演结果来标定有效腔长. 有效腔长标定过程如下: 采用 Messer 公司提供的 10 ppmv NO_2 标准样气通过气体稀释仪与高纯氮气混合稀释后以恒定流速 (3 SLM) 通入光学腔, 测量打开吹扫保护气流 (0.1 SLM) 和关闭吹扫保护气流时 NO_2 的浓度变化, 根据公式 (3) 计算有效腔长.

$$d_{\text{eff}} = d_0 \times \frac{[\text{NO}_2]_{\text{Purge on}}}{[\text{NO}_2]_{\text{Purge off}}}, \quad (3)$$

式中 d_0 为两片高反镜之间的距离, $[\text{NO}_2]_{\text{Purge on}}$ 和 $[\text{NO}_2]_{\text{Purge off}}$ 是在有无吹扫保护气时 NO_2 的浓度反演值. 有效腔长标定结果如图 4 所示, 通过直尺测量 d_0 为 53.0 cm, $[\text{NO}_2]_{\text{Purge on}}$ 和 $[\text{NO}_2]_{\text{Purge off}}$ 的平均反演浓度分别为 1830 和 1986 ppbv, 计算该流速下的有效腔长 d_{eff} 为 48.8 ± 0.5 cm.

3.4 NO_3 的浓度反演

拟合波段的选择需要综合考虑待测气体吸收峰位置、LED 光源峰型、高反镜的高反区域、待测气体之间的相互干扰等众多因素, 通过不断测试和对比, NO_3 拟合波段选择为 655.5—668 nm, 该拟合波段除了 NO_3 , 也同时有 NO_2 和水汽的吸收.

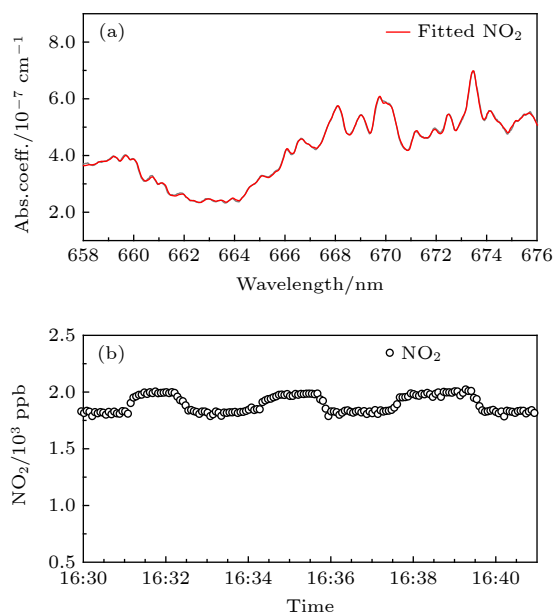


图 4 有效腔长标定 (a) NO_2 光谱拟合结果 (b) NO_2 浓度时间序列

Fig. 4. Calibration of effective cavity length: (a) Results of NO_2 spectral fitting; (b) time series of NO_2 .

由于大气中的水汽浓度相比于痕量气体浓度高很多, 而水汽的吸收线宽小于光谱仪的分辨率, 导致水汽存在饱和吸收现象, 采用传统宽带腔增强吸收光谱拟合方法很难将水汽吸收完全扣除, 若无法扣除水汽干扰, 光谱拟合过程中较大的剩余结构会掩盖大气 NO_3 的吸收结构, 导致大气 NO_3 的探测灵敏度下降. 此外, 由于待测气体 NO_3 自由基活性很强, 极易碰撞损耗, 无法通过干燥装置等在不影响 NO_3 的前提下滤除水汽, 因此, 水汽成为宽带腔增强吸收光谱技术测量大气 NO_3 的重要干扰因素.

目前对于宽带腔增强吸收光谱技术扣除水汽干扰开展了较多研究, 有 NO 滴定方法^[10] 和水汽截面迭代计算方法^[17] 等, 本研究尝试采用白天大气测量谱作为背景谱, 来减少宽带腔增强吸收光谱技术测量 NO_3 自由基过程中水汽的影响, 该方法常在长光程差分光学吸收光谱技术 (LP-DOAS) 测量大气 NO_3 自由基时使用^[34]. 由于 NO_3 自由基白天浓度极低, 可以认为白天的大气测量谱包含水汽和 NO_2 吸收信息, 但不包含 NO_3 自由基吸收, 该方法假定傍晚与夜间的水汽浓度以及温度变化在一定范围内, 选择白天测量谱作为背景谱对夜间测量谱进行光谱拟合反演, 能够有效扣除大部分水汽吸收的干扰. 开展大气 NO_3 测量时, 选取日落前的大气测量谱作为背景谱, 通过 (1) 式对夜间大气

NO₃ 测量谱进行光谱反演, 获得吸收系数 $\alpha(\lambda)$, 选择国际通用的 NO₃^[35], NO₂^[36] 和水汽^[37] 的标准截面与仪器函数卷积后乘以相关转换系数获得参考截面, 水汽吸收截面可根据实际温度进行补偿修正, 通过最小二乘拟合可以计算出待测气体 NO₃ 的浓度, 图 5 是实测大气中 NO₃ 的光谱反演实例, 当天傍晚与夜晚的温度差小于 10 °C, 拟合得到 NO₃ 浓度为 12.2 ± 0.61 pptv, 光谱拟合残差的标准偏差为 8.7×10^{-10} , 从光谱拟合图可以看出 NO₃ 自由基的吸收结构明显, 水汽吸收结构较小, 拟合残差没有明显的结构, 光谱拟合效果较好, 表明采用白天大气测量谱作为背景谱这种方法能够在宽带腔增强吸收光谱技术测量大气 NO₃ 自由基时有

效减少水汽的干扰. 需要注意的是, 由于使用的背景谱包含了水汽和 NO₂ 的吸收, 此方法拟合得到的水汽和 NO₂ 浓度为相对值, 并非真实大气浓度. 此外, 针对水汽干扰扣除问题, 在进一步研究中可以尝试根据采样气流的温度、压力、湿度等参数对水汽吸收截面进行修正与补偿, 再参与光谱拟合这种方法, 从而减少宽带腔增强吸收光谱技术测量大气 NO₃ 自由基过程中的水汽影响.

3.5 系统稳定性及检测限分析

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, 从而达到极高的灵敏度, 但实际上系统仅仅是在一定的时间范围内稳定. 对于宽带腔增强吸收光谱系统, 系统稳定性主要受温度、供电电流、材料损耗等影响, 光源、光谱仪探测器以及系统器件的细微改变均会导致吸收光谱发生一定变化.

采用 Allan 方差对研制的用于 NO₃ 测量的宽带腔增强吸收光谱系统整体性能进行描述, 腔内通入 0.1 SLM 流速的高纯氮气, 待系统稳定后, 连续记录 10000 条光谱, 每条光谱积分时间为 4 s. 将记录的 10000 条光谱分成 M 组, 每组包含 N 条光谱 ($N = 1, 2, 3, \dots, 1000$; $M = 10000/N = 10000/1, 10000/2, \dots, 10000/1000$). 将第 i 组的 N 条光谱的平均谱作为 I_i , 拟合出相应浓度 $X_{\text{NO}_3 i}$, 系统平均时间 t 为每组 N 条光谱总的采集时间, 即 $t = N \times 4$ s, 不同平均时间下 NO₃ 浓度的 Allan 方差可计算为

$$\sigma_{A_{\text{NO}_3}}^2(t) = \frac{1}{2(M-1)} \sum_{i=1}^{M-1} (X_{\text{NO}_3 i+1}(t) - X_{\text{NO}_3 i}(t))^2. \quad (4)$$

NO₃ 的 Allan 方差随平均时间 $t (= N \times 4$ s) 的变化曲线如图 6(a) 所示. 在开始的测量阶段内 ($t < 10$ s), 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 2000 s, 然后系统漂移占主导地位, Allan 方差随采集时间逐渐增加. 图 6(b) 和图 6(c) 分别为 4 s 积分时间情况下的 NO₃ 浓度统计图和时间序列. 根据图 6, 可以得到自主研制的 NO₃ 自由基宽带腔增强吸收光谱系统在积分时间为 4 s 的情况下, NO₃ 自由基极限探测灵敏度达

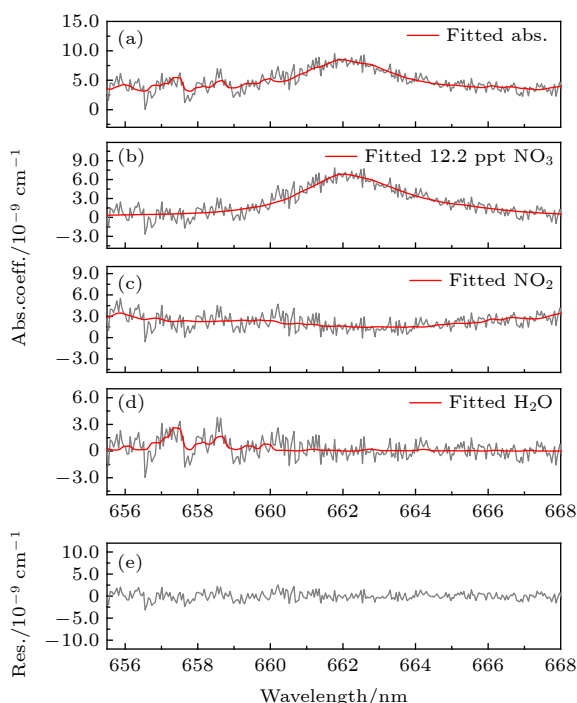


图 5 实测大气中 NO₃ 的光谱反演实例 (a) 灰线是实测大气的吸收谱, 红线是拟合谱; (b) 灰线是 NO₃ 的吸收谱, 红线是拟合谱, 反演浓度 12.2 ± 0.61 pptv; (c) 灰线是 NO₂ 的相对吸收谱, 红线是拟合谱; (d) 灰线是水汽的相对吸收谱, 红线是拟合谱; (e) 拟合残差谱, 标准偏差为 8.7×10^{-10}

Fig. 5. Spectral inversion example of NO₃. (a) The grey line is the absorption spectrum of the measured atmosphere, and the red line is the fitting spectrum; (b) the gray line is the absorption spectrum of NO₃ and the red line is the fitting spectrum, concentration of NO₃ is 12.2 ± 0.61 pptv; (c) the grey line is the relative absorption spectrum of NO₂, and the red line is the fitting spectrum; (d) the gray line is the relative absorption spectrum of water vapor, and the red line is the fitting spectrum; (e) the gray line is residual spectrum, and the standard deviation of residual spectrum is 8.7×10^{-10} .

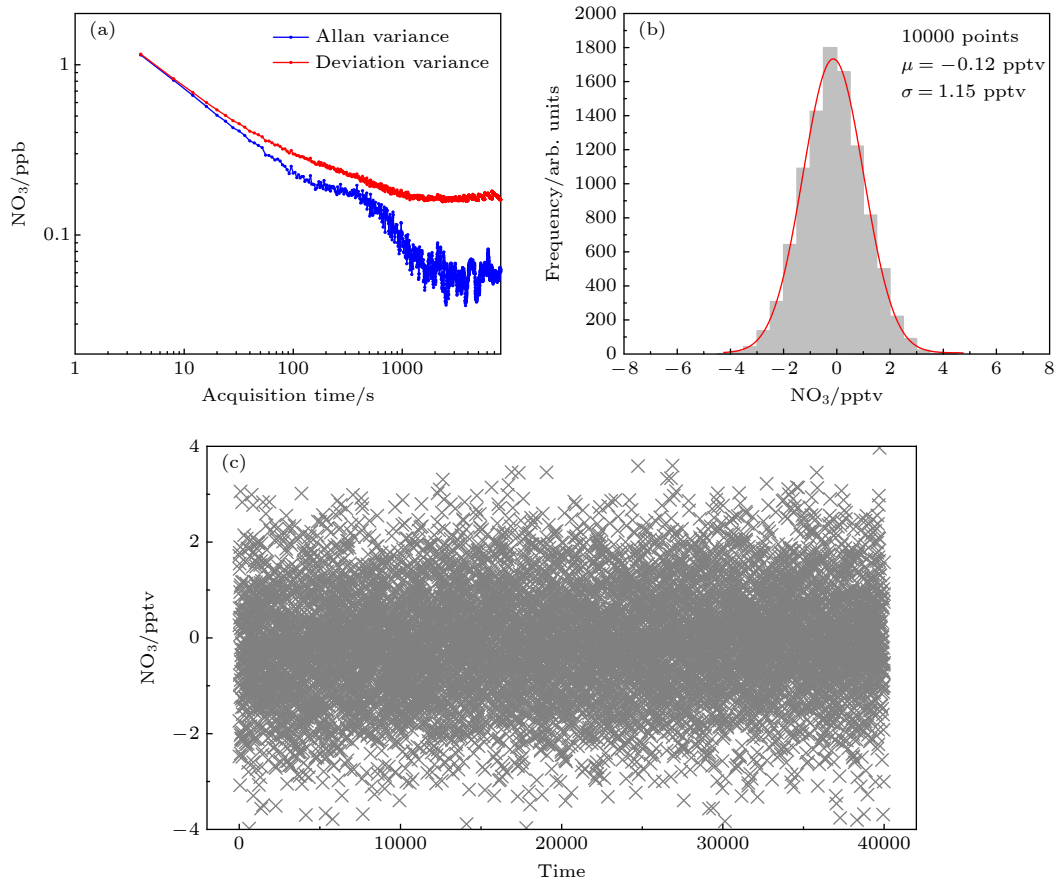


图6 检测限分析 (a) NO_3 的 Allan 方差和标准方差随平均时间的变化曲线; (b) 4 s 积分时间情况下的 NO_3 浓度统计图; (c) 4 s 积分时间情况下的 NO_3 浓度时间序列

Fig. 6. Analysis of detection limit: (a) Change curves of Allan variance and standard variance of NO_3 with average time; (b) statistical chart of NO_3 concentration with 4 s integration time; (c) time series of NO_3 concentration with 4 s integration time.

到 1.15 pptv, 在积分时间为 10 s 的情况下, 极限探测灵敏度达到 0.75 pptv.

NO_3 采样总传输效率估算误差主要来自于 PFA 材质对 NO_3 的损耗系数标定误差, 估计为 10%; NO_3 吸收截面误差来自于标准吸收截面的测量误差, 估计为 10%; 镜面反射率标定误差来自于氮气和氦气瑞利散射系数误差, 估计为 5%, 光谱拟合误差主要来自于光谱拟合时的噪声, 估计为 5%; 有效腔长标定误差主要来自于拟合 NO_2 的误差以及标气的稳定性, 估计为 5%; 根据误差传递函数, 总测量误差估算约为 16%.

3.6 实际大气 NO_3 测量

为验证仪器性能, 开展实际大气 NO_3 的测量, 研制的用于大气 NO_3 测量的宽带腔增强吸收光谱系统放置于合肥市西北郊的中科院安徽光机所综合实验楼 6 楼, 测量系统距离地面大约 20 m, 采用

一根约 3 m 长、内径 4 mm、外径 6 mm 的 PFA 采样管对实际大气进行抽气采样, 采样气流选择为 3 SLM. 根据实际使用的采样管长度和采样气流, 计算采样气流在采样管内停留时间约为 0.5 s, 采样气流从进入高反腔到其中间的停留时间约为 2.2 s, 根据文献测量的 PFA 材质对 NO_3 的损耗系数^[10], 计算该宽带腔增强吸收光谱系统总的 NO_3 传输效率为 $(54 \pm 5)\%$. 另有一套开放光路差分吸收光谱装置^[38]进行大气同步测量, 能够提供大气 SO_2 , O_3 , NO_2 等辅助数据. 图 7 为 2020 年 5 月 23 日 16:00 到 5 月 24 日 6:00 的 O_3 , NO_2 , SO_2 , NO_3 的测量结果, 测量期间 O_3 日落后逐渐下降, O_3 浓度最高值为 54.2 ppbv, 浓度最低值为 12.4 ppbv, 平均浓度为 36.3 ppbv; NO_2 浓度在夜间积累, NO_2 浓度最高值为 30.6 ppbv, 浓度最低值为 0.1 ppbv, 平均浓度为 8.2 ppbv; NO_3 最高值为 23.4 pptv, 主要出现于 19:00 ~ 23:00, 该时段 NO_3 平均值为

11.56 pptv, 22:24 后 NO_3 浓度逐渐降低, 23:00 以后 NO_3 浓度趋近于仪器探测限. 研制的用于 NO_3 测量的宽带腔增强吸收光谱系统运行稳定, 光谱拟合残差较小, 测量结果符合 NO_3 变化规律, 表明该设备能够进行实际大气 NO_3 的有效测量.

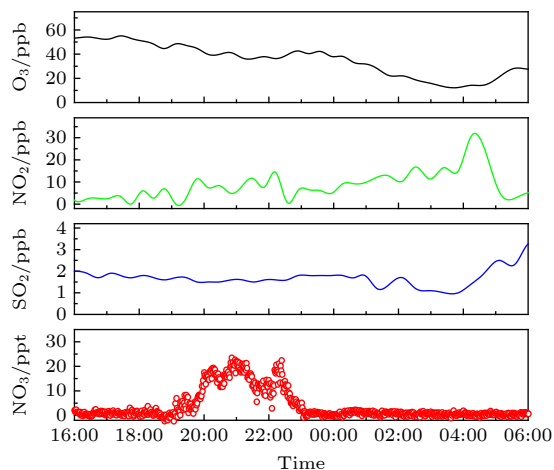


图 7 观测期间大气 NO_3 , O_3 , NO_2 , SO_2 时间序列

Fig. 7. Time series of Atmospheric NO_3 , O_3 , NO_2 and SO_2 during observation.

4 结 论

本文介绍了大气 NO_3 自由基的宽带腔增强吸收光谱定量方法, 对 LED 光源进行了测试, 选择 LED 运行电流为 1.5 A, 运行温度为 20 °C. 标定 662 nm 处镜片反射率可达到 0.99993, 对应理论有效光程达到 7 km. 采用 NO_2 标定有效腔长为 48.8 cm. NO_3 自由基光谱反演过程中, 采用白天大气测量谱作为背景谱来减少水汽影响. 通过 Allan 方差分析, 在积分时间为 4 s 的情况下, NO_3 自由基极限探测灵敏度可以达到 1.15 pptv, 在积分时间为 10 s 的情况下, 极限探测灵敏度可以达到 0.75 pptv, 总测量误差约为 16%. 通过实际大气测量, 表明该宽带腔增强吸收光谱系统能够用于实际大气 NO_3 自由基的高灵敏度测量. 下一步工作重点将进一步提高系统的应用场景和适用环境, 详细标定 NO_3 自由基采样损耗来进一步提高准确性, 并开展大气 NO_3 自由基的对比实验和综合外场观测实验, 进行 NO_3 测量技术的对比验证以及夜间 NO_3 化学过程分析.

参考文献

- [1] Levy H 1971 *Science* **173** 141
- [2] Wayne R P, Barnes I, Biggs P, Burrows J P, Canosamas C E, Hjorth J, Lebras G, Moortgat G K, Perner D, Poulet G, Restelli G, Sidebottom H 1991 *Atmos. Environ. Part A* **25** 1
- [3] Platt U, Alicke B, Dubois R, Geyer A, Hofzumahaus A, Holland F, Martinez M, Mihelcic D, Klupfel T, Lohrmann B, Patz W, Perner D, Rohrer F, Schafer J, Stutz J 2002 *J. Atmos. Chem.* **42** 359
- [4] Stutz J, Alicke B, Ackermann R, Geyer A, White A, Williams E 2004 *J. Geophys. Res. Atmos.* **109** D12306
- [5] Platt U, Perner D, Winer A M, Harris G W, Pitts J N 1980 *Geophys. Res. Lett.* **7** 89
- [6] Wood E C, Wooldridge P J, Freese J H, Albrecht T, Cohen R C 2003 *Environ. Sci. Technol.* **37** 5732
- [7] Shusher D L, Huey L G, Tanner D J, Flocke F M, Roberts J M 2004 *J. Geophys. Res. Atmos.* **109** D19315
- [8] Mihelcic D, Volzthomas A, Patz H W, Kley D 1990 *J. Atmos. Chem.* **11** 271
- [9] Wang D, Hu R, Xie P, Liu J, Liu W, Qin M, Ling L, Zeng Y, Chen H, Xing X, Zhu G, Wu J, Duan J, Lu X, Shen L 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **166** 25
- [10] Wang H, Chen J, Lu K 2017 *Atmos. Meas. Tech.* **10** 1465
- [11] Wagner N L, Dube W P, Washenfelder R A, Young C J, Pollack I B, Ryerson T B, Brown S S 2011 *Atmos. Meas. Tech.* **4** 1227
- [12] Li Z, Hu R, Xie P, Wang H, Lu K, Wang D 2018 *Sci. Total Environ.* **613** 131
- [13] Li Z, Hu R, Xie P, Hao C, Liu W 2018 *Opt. Express* **26** A433
- [14] Ling L, Xie P, Qin M, Fang W, Jiang Y, Hu R, Zheng N 2013 *Chin. Opt. Lett.* **11** 063001
- [15] Ball S M, Langridge J M, Jones R L 2004 *Chem. Phys. Lett.* **398** 68
- [16] Langridge J M, Ball S M, Jones R L 2006 *Analyst* **131** 916
- [17] 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** 1759
- [18] Vaughan S, Gherman T, Ruth A A, Orphal J 2008 *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10** 4471
- [19] Wu T, Chen W, Fertein E, Cazier F, Dewaele D, Gao X 2011 *Appl. Phys. B* **106** 501
- [20] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, Orphal J, Ruth A A 2007 *Environ. Sci. Technol.* **42** 890
- [21] 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 2016 *Atmos. Meas. Tech.* **9** 423
- [22] 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 *Atmos. Meas. Tech.* **11** 4531
- [23] Thalman R, Volkamer R 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 1797
- [24] 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 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 2499
- [25] Hoch D J, Buxmann J, Sihler H, Pöhler D, Zetzsch C, Platt U 2014 *Atmos. Meas. Tech.* **7** 199
- [26] Dorn H P, Apodaca R L, Ball S M, Brauers T, Brown S S, Crowley J N, Dubé W P, Fuchs H, Häseler 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. Meas. Tech.* **6** 1111
- [27] Venables D S, Gherman T, Orphal J, Wenger J C, Ruth A A 2006 *Environ. Sci. Technol.* **40** 6758
- [28] Meinen J, Thieser J, Platt U, Leisner T 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **10** 3901
- [29] Wu T, Coeur-Tourneur C, Dhont G, Cassez A, Fertein E, He X, Chen W 2014 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **133** 199
- [30] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 284
- [31] Lu X, Qin M, Xie P H, Duan J, Fang W, Ling L Y, Shen L L, Liu J G, Liu W Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 024210
- [32] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, Brown S S 2008 *Atmos. Chem. Phys.* **8** 7779
- [33] Shardanand, Rao A D P 1977 *NASA Technical Note*
- [34] Kern C, Trick S, Rippel B, Platt U 2006 *Appl. Opt.* **45** 2077
- [35] Yokelson R J, Burkholder J B, Fox R W, Talukdar R K, Ravishankara A R 1994 *J. Phys. Chem.* **98** 13144
- [36] Voigt S, Orphal J, Burrows J P 2002 *J. Photochem. Photobiol., A* **149** 1
- [37] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, Benner D C, Birk M, Brown L R, Carleer M R, Chackerian C, Chance K, Coudert L H 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96** 139
- [38] Qin M, Xie P, Su H, Gu J, Peng F, Li S, Zeng L, Liu J, Liu W, Zhang Y 2009 *Atmos. Environ.* **43** 5731

Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measuring atmospheric NO₃ radical*

Duan Jun¹⁾ Tang Ke¹⁾ Qin Min^{1)†} Wang Dan²⁾ Wang Mu-Di³⁾
 Fang Wu¹⁾ Meng Fan-Hao¹⁾ Xie Pin-Hua¹⁾⁴⁾⁵⁾
 Liu Jian-Guo¹⁾⁴⁾⁵⁾ Liu Wen-Qing¹⁾⁴⁾⁵⁾

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

2) (*School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Maanshan 243002, China*)

3) (*School of Basic Medical Sciences, Anhui Medical University, Hefei 230032, China*)

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

5) (*Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China*)

(Received 5 July 2020; revised manuscript received 14 August 2020)

Abstract

NO₃ radical is the most important oxidant in atmospheric chemistry at night, and it controls the oxidation and removal of various trace gas components in the atmosphere. The understanding of the chemical process of NO₃ radical is of great significance for studying the atmospheric pollution processes such as haze. The NO₃ radical has a low concentration and strong activity, so it is relatively difficult to measure accurately. We report here in this paper an instrument for unambiguously measuring NO₃ based on broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (BBCEAS). To achieve the robust performance and system stability under diverse conditions, this BBCEAS instrument has been developed, with efficient sampling, and resistance against vibration and temperature change improved, and the BBCEAS instrument also has low-power consumption. The 660-nm-wavelength light-emitting diode (LED) is used as a light source of the BBCEAS system. The sampling gas path with low loss and suitable for domestic high-particle environment is designed. Through the LED light source test, the optimal working current and temperature can be obtained to achieve the acquisition of NO₃ absorption spectrum with high signal-to-noise ratio. Considering the fact that the water vapor absorption is an important interference factor for the measurement of NO₃ radical by BBCEAS, the daytime atmospheric measurement spectrum is used as a background spectrum, and participates in spectral fitting of NO₃ to reduce the effect of water vapor. The mirror reflectivity and effective cavity length are calibrated, and the Allan variance analysis is also carried out. The reflectance of the mirror can reach about 0.99993 at 662 nm (NO₃ absorption peak), and the corresponding theoretical effective optical path can reach more than 7 km, which can meet the measurement requirements of atmospheric NO₃ radicals. The detection limit (1σ) of 0.75 pptv for NO₃ is achieved with an acquisition time of 10 s and a total measurement error of about 16%. The atmospheric NO₃ radical observation is carried out in Hefei. During the observation period, the highest NO₃ concentration is 23.4 pptv, demonstrating the promising potential applications in in-situ, sensitive, accurate and fast simultaneous measurements of NO₃ in the future by using the developed broadband cavity enhanced absorption spectroscopy.

Keywords: NO₃, BBCEAS, high sensitivity

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

DOI: 10.7498/aps.70.20201066

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2017YFC0209400), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41705015, 41905130), Youth Science and Technology Talents Support Program (2020) by Anhui Association for Science and Technology (Grant No. RCTJ202002) and the Foundation of Director of Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, China (Grant No. AGHH201601).

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