



基于迭代算法的大气HONO和NO₂开放光路宽带腔增强吸收光谱测量

孟凡昊 秦敏 方武 段俊 唐科 张鹤露 邵豆 廖知堂 谢品华

Measurements of atmospheric HONO and NO₂ utilizing an open-path broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on an iterative algorithm

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 120701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220150

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220150>

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

宽带腔增强吸收光谱技术应用于大气NO₃自由基的测量

Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measuring atmospheric NO₃ radical

物理学报. 2021, 70(1): 010702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201066>

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

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

物理学报. 2021, 70(15): 150702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210312>

光学反馈腔增强吸收光谱技术中干涉抑制方法

Interference suppression method in optical feedback-cavity enhanced absorption spectroscopy technology

物理学报. 2022, 71(6): 064205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211882>

基于标准样品回归算法和腔增强光谱的NO₂检测方法

NO₂ gas detection based on standard sample regression algorithm and cavity enhanced spectroscopy

物理学报. 2021, 70(5): 050702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201322>

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>

基于多轴差分吸收光谱技术测量青岛市大气水汽垂直柱浓度及垂直分布

Measurement of atmospheric water vapor vertical column concentration and vertical distribution in Qingdao using multi-axis differential optical absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20200588>

基于迭代算法的大气 HONO 和 NO₂ 开放光路 宽带腔增强吸收光谱测量*

孟凡昊¹⁾²⁾ 秦敏^{1)†} 方武^{1)‡} 段俊¹⁾ 唐科³⁾
张鹤露¹⁾²⁾ 邵豆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, 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) (皖西学院电气与光电工程学院, 六安 237012)

(2022 年 1 月 20 日收到; 2022 年 2 月 23 日收到修改稿)

气态亚硝酸 (HONO) 作为羟基 (OH) 自由基的重要前体物, 在大气中浓度低、寿命短、易损耗且活性强, 针对大气 HONO 的高灵敏度测量具有一定的挑战. 本文介绍了基于迭代算法的开放光路宽带腔增强吸收光谱 (OP-BBCEAS) 技术应用于大气 HONO 和 NO₂ 的测量. 常规 BBCEAS 技术通过将经滤膜过滤后的环境空气由泵压入/抽入光学腔内进行测量, 尽管可以减小气溶胶消光对测量的影响, 但针对一些活性组分的测量则需要考虑光学腔和采样造成的吸附损耗和二次生成等壁效应. 本文采用 OP-BBCEAS 技术, 开放光路的测量模式避免了上述壁效应的影响, 基于迭代反演算法通过多次迭代确定有效吸收光程, 然后采用差分光学吸收光谱的光谱拟合方法对光谱中 HONO 和 NO₂ 的吸收进行定量, 克服了气溶胶颗粒 Mie 散射消光和光源波动的宽带变化影响. 在轻度 ($PM_{2.5} < 75 \mu g/m^3$) 和中度 ($PM_{2.5} > 75 \mu g/m^3$) 不同气溶胶污染状况下测量了实际大气 HONO 和 NO₂ 浓度, 并同时与常规封闭腔 BBCEAS 系统开展了测量对比. 不同 $PM_{2.5}$ 污染程度下两台 BBCEAS 系统测量的 HONO 和 NO₂ 浓度均显著性相关 ($R^2 > 0.99$), HONO 和 NO₂ 浓度的测量差异 ($HONO \leq 4.0\%$, $NO_2 \leq 6.5\%$) 均小于系统测量误差 (HONO: 8.1%, NO₂: 7.5%), 验证了迭代反演算法应用于 OP-BBCEAS 系统实际大气测量的可行性.

关键词: 宽带腔增强吸收光谱, 开放光路, 迭代算法, 差分吸收光谱

PACS: 07.60.Rd, 42.79.-e, 07.05.Kf, 42.72.Bj

DOI: 10.7498/aps.71.20220150

1 引言

气态亚硝酸 (HONO) 和氮氧化物 ($NO_x = NO + NO_2$) 作为羟基 (OH) 自由基和臭氧 (O₃) 的重要前体物, 是大气活性氮 (N_r) 循环的重要组成部分, 在对流层光化学过程中扮演着至关重要的角色^[1,2]. HONO 作为一种反应活性气体, 在大气中的浓度

较低且寿命较短, 其具有易损耗、高溶解性的特点. 因此, 针对大气 HONO 的快速、准确、定量测量具有一定的挑战. 自 1979 年 Perner 和 Platt^[3] 采用差分吸收光谱 (DOAS) 技术首次观测到 HONO 以来, 包括湿化学法和光谱法的多种测量技术被应用于大气 HONO 的测量. 湿化学法如长程吸光光度法 (LOPAP) 利用吸收液吸收气态 HONO, 通过测量吸收液中亚硝酸根离子或衍生物的含量, 实现对

* 国家自然科学基金 (批准号: 41875154, 42175151, U21A2028) 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

‡ 通信作者. E-mail: wfang@aiofm.ac.cn

于大气 HONO 的定量测量, 其具有较高的探测灵敏度 (pptv 量级, $1 \text{ pptv} = 10^{-12}$). 然而, 该方法易受到大气中 NO_y 物种的化学干扰^[4], 且时间分辨率受限, 需要经常标定和更换化学溶液. 光谱法作为一种直接测量方法, 通过测量 HONO 在特定波段 (紫外或红外) 的特征吸收光谱定量 HONO 浓度, 不易受到化学干扰的影响, 主要包括 DOAS 技术^[3]、可调谐激光吸收光谱 (TDLAS) 技术^[5]、腔衰荡光谱 (CRDS) 技术^[6] 和宽带腔增强吸收光谱 (BBCEAS) 技术^[7–10]. 其中 BBCEAS 是基于 CRDS 发展的高灵敏度探测技术, 通过增加气体在光学腔内的有效吸收光程, 实现对痕量气体的高灵敏度探测. 该技术具有结构简单、精度高、适用于外场测量和多种气体同时探测等优点, 已成功应用于多种痕量气体 (NO_2 , N_2O_5 , HONO, IO, CHOCHO , NO 等) 的高灵敏度探测研究^[11–16].

目前, BBCEAS 技术中的光学腔主要采用密封腔体的结构设计, 环境大气通过泵采样至光学腔内进行测量, 对于大气自由基 (如 NO_3) 或易损耗 (如 HONO) 活性气体的测量, 需要标定采样损耗和腔壁吸附的影响^[11,15]. 区别于前者, 开放光路宽带腔增强吸收光谱 (OP-BBCEAS) 技术可以避免采样损耗和腔壁吸附的影响, 其已经成功应用于大气模拟舱痕量气体如 NO_3 和气溶胶的研究^[17–20]. 此外, Wu 等^[21] 报道了基于常规 BBCEAS 光谱反演算法的 OP-BBCEAS 系统应用于实验室清洁空气 HONO 和 NO_2 的测量研究, 系统积分时间 90 s 下对 HONO 和 NO_2 探测灵敏度 (1σ) 分别为 0.43×10^{-9} 和 1×10^{-9} . 由于常规 BBCEAS 反演算法依赖于光强的绝对稳定, 观测中发现高气溶胶浓度会影响光谱拟合结果, 相较于无气溶胶影响时的光谱拟合, 其光谱拟合残差较大^[22]. Horbanski 等^[23] 首次提出了基于迭代算法的 BBCEAS 技术, 利用 DOAS 反演消除了宽带变化的影响. 模拟显示在有效吸收光程减少约 80% 的情况下, 该算法仍然能够准确反演被测痕量气体的浓度. Tang 等^[24] 验证了该算法对光强波动的不敏感性, 并与常规 BBCEAS 反演结果进行了对比, 不同算法的反演结果显著性相关 (HONO: $R^2 = 0.94$. NO_2 : $R^2 = 0.99$). 然而, 上述算法仅在采用封闭腔结构的 BBCEAS 系统上得到了验证, 并未开展过实际大气的应用研究.

本文介绍了基于迭代算法的大气 HONO 和 NO_2 开放光路宽带腔增强吸收光谱定量测量技术, 开放

光路的测量模式避免了光学腔和采样管表面损耗和二次生成的影响. 基于迭代反演算法, 通过多次迭代确定有效吸收光程, 然后利用 DOAS 反演 HONO 和 NO_2 浓度, 消除了气溶胶颗粒 Mie 散射和光源波动的宽带变化影响. 通过对比不同算法的反演结果并开展基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统与常规封闭腔 BBCEAS 系统的 HONO 和 NO_2 测量对比实验, 验证了迭代算法应用于 OP-BBCEAS 系统测量的可行性.

2 BBCEAS 系统和原理

2.1 BBCEAS 测量原理

BBCEAS 技术是基于痕量气体对光辐射的特征吸收实现对痕量气体的定性和定量测量, 其实质是通过光在有限长光学腔内的多次反射增加有效吸收光程, 提高对痕量气体的探测灵敏度. 由于腔增强吸收光谱技术的有效吸收光程很长, 常规封闭腔 BBCEAS 技术通常会采用聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤膜过滤气溶胶等颗粒物, 消除气溶胶颗粒 Mie 散射消光的影响. 然而, 对于 OP-BBCEAS 技术而言, 不仅需要考虑气体分子吸收和瑞利 (Rayleigh) 散射的影响, 还需要考虑气溶胶颗粒 Mie 散射消光的影响. 常规 BBCEAS 反演算法依赖于光源的绝对稳定, 通过测量绝对光强的变化确定吸收系数 $\alpha(\lambda)$, 利用最小二乘算法拟合被测气体的吸收截面和测量的吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 反演被测气体的浓度:

$$\begin{aligned} \alpha(\lambda) &= \sum_i c_i \sigma_i(\lambda) + \text{Polynomial} \\ &= c_{\text{HONO}} \sigma_{\text{HONO}}(\lambda) + c_{\text{NO}_2} \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) \\ &\quad + c_{\text{O}_2-\text{O}_2} \sigma_{\text{O}_2-\text{O}_2}(\lambda) + a_1 \lambda^2 + a_2 \lambda + a_3, \quad (1) \end{aligned}$$

式中 c_{HONO} , c_{NO_2} 和 $c_{\text{O}_2-\text{O}_2}$ 分别为 HONO, NO_2 和 O_2-O_2 的浓度; $\sigma_{\text{HONO}}(\lambda)$, $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 和 $\sigma_{\text{O}_2-\text{O}_2}(\lambda)$ 分别为 HONO^[25], NO_2 ^[26] 和 O_2-O_2 ^[27] 高分辨率截面与仪器函数卷积后获得的吸收截面; 多项式项 a_1 , a_2 和 a_3 为背景基线中的宽带变化 (气溶胶颗粒 Mie 散射等). 由于该算法利用绝对光强的变化反演被测气体的浓度, 对环境变化十分敏感, 环境空气中气溶胶消光随时间的变化和光源波动均会影响被测气体的浓度反演.

基于迭代算法的 OP-BBCEAS 技术, 是 BBCEAS 技术和 DOAS 反演算法的结合^[23,24]. 通过 BBC

EAS 技术增加有效吸收光程提高对痕量气体的探测灵敏度, 利用 DOAS 反演算法不受宽带变化影响的特点, 使用窄带差分结构反演被测气体浓度, 消除了气溶胶颗粒 Mie 散射消光和光源波动宽带变化的影响, 其光学厚度 ($D_{\text{CE}}(\lambda)$) 的定义如下:

$$D_{\text{CE}}(\lambda) = \ln \left(\frac{I_{\text{tot0}}}{I_{\text{tot}}} \right) = \overline{L}_{\text{eff}}(\lambda) \cdot \left(\sum_i c_i \cdot \sigma_i(\lambda) + \varepsilon_{\text{R}}(\lambda) \right), \quad (2)$$

式中 I_{tot} 和 I_{tot0} 分别为有气体吸收和无气体吸收时的透射光强, $\overline{L}_{\text{eff}}(\lambda)$ 为有效吸收光程, c_i 和 $\sigma_i(\lambda)$ 分别为第 i 种气体的浓度和吸收截面, $\varepsilon_{\text{R}}(\lambda)$ 为 Rayleigh 散射和 Mie 散射的宽带消光. 当已知有效吸收光程 $\overline{L}_{\text{eff}}(\lambda)$ 时, 就可以利用 DOAS 反演算法反演被测气体的浓度. 然而, 由于 BBCEAS 技术的有效吸收光程强烈依赖于波长, 其有效吸收光程 $\overline{L}_{\text{eff}}(\lambda)$ 不等于“空腔”时的光程 $\overline{L}_0(\lambda)$:

$$\overline{L}_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{D_{\text{CE}}(\lambda)}{\exp(D_{\text{CE}}(\lambda)) - 1} \overline{L}_0(\lambda). \quad (3)$$

因此, BBCEAS 技术利用 DOAS 反演算法反演被测气体浓度时需要修正有效吸收光程. 采用 Horbanski 等^[23]提出的迭代算法修正有效吸收光程, 通过多次迭代计算 BBCEAS 的有效吸收光程, 然后利用 DOAS 进行光谱拟合获取 HONO 和 NO₂ 的浓度信息. 该算法具有 DOAS 反演算法的优点, 可以通过高通滤波的方式消除气溶胶颗粒 Mie 散射消光和光源波动宽带变化的影响, 而不会影响窄带吸收结构的拟合, 实现了开放光路测量模式下 HONO 和 NO₂ 浓度的准确测量. Horbanski 等^[23]和 Tang 等^[24]已经详细介绍了迭代算法计算有效

吸收光程的过程, 有效吸收光程 $\overline{L}_{\text{eff}}(\lambda)$ 可表示为

$$\overline{L}_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{D_{\text{CE}}(\lambda)}{\sigma(\lambda) \cdot c}, \quad (4)$$

$$\overline{L}_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{d}{1 - R(\lambda) + d \cdot \varepsilon_{\text{R}}(\lambda)} \cdot \frac{D_{\text{CE}}(\lambda)}{\exp(D_{\text{CE}}(\lambda)) - 1}. \quad (5)$$

由 (4) 式和 (5) 式可知, 若已知光学厚度, 则可以修正有效吸收光程. 基于迭代算法假定 HONO 和 NO₂ 的浓度已知, 根据 (2) 式可计算光学厚度^[23,24]. 通过多次迭代确定真实的有效吸收光程, 从而获得最终的 HONO 和 NO₂ 反演浓度, 其迭代的停止条件为两次迭代反演的浓度差异小于光谱拟合的误差.

2.2 实验系统

不同于常规封闭腔 BBCEAS 系统, OP-BBCEAS 系统实际测量时无光学腔, 仅在仪器标定时将光学腔放置在两片高反镜之间, 实际测量时将其移除. 因此, OP-BBCEAS 系统避免了因光学腔和采样造成的吸附损耗和二次生成的影响. 本文采用高反镜间距为 33 cm 的 OP-BBCEAS 系统来验证基于迭代算法的 OP-BBCEAS 技术应用于大气 HONO 和 NO₂ 测量的可行性.

OP-BBCEAS 系统示意图如图 1 所示, 系统主要由 LED 光源、透镜、高反镜、离轴抛物面镜和光谱仪等组成. LED(LZ1-00 UV00) 光源中心波长为 365 nm, 半峰全宽 13 nm, 光功率可达到 1680 mW. 通过 PID 算法控制与 LED 芯片相连的半导体制冷片, 利用热敏电阻温度探头进行实时温度反馈, 实现 LED 光源恒温 (20 ± 0.1) °C 控制. 光源发出的光通过消色差透镜 ($f = 50$ mm) 准直后, 耦合到

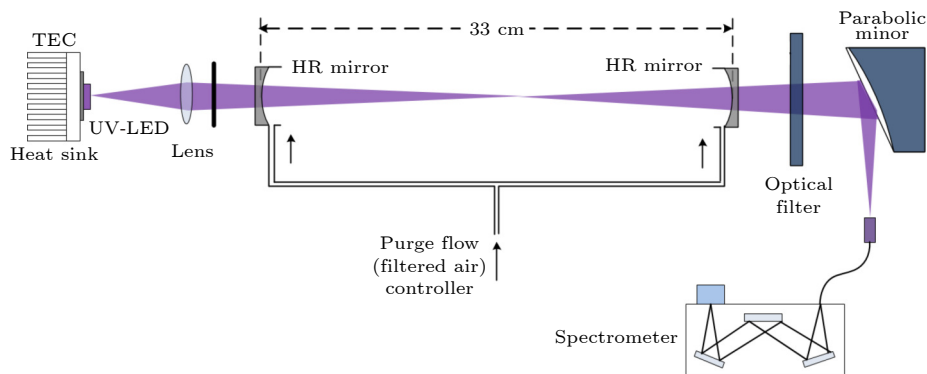


图 1 OP-BBCEAS 系统示意图

Fig. 1. Schematic diagram of the OP-BBCEAS instrument setup.

由两片高反镜 ($d = 25 \text{ mm}$) 组成的间距为 33 cm 的开放腔中. 开放腔测量状态下, 环境空气经 PTFE 过滤膜 ($0.2 \mu\text{m}$) 后由隔膜泵 (KNF) 抽取至两端高反镜前维持高反镜前端正压, 以降低环境空气中气溶胶颗粒物对高反镜造成的污染. 透射光由 90° 离轴抛物面镜 ($f = 25.4 \text{ mm}$) 聚焦耦合进入光纤, 经光纤传输至光谱仪 (QE65000, Ocean Optics) 采集光谱信号, 通过电脑分析采集的光谱信号获得被测痕量气体的浓度信息.

3 实验结果与分析

3.1 有效吸收光程

由于光学腔内气体的吸收光程和高反镜镜片反射率相关, 需要标定镜片反射率 $R(\lambda)$ 才能准确反演被测气体的浓度. 镜片反射率的标定可以通过在高反镜之间增加光学腔后, 测量已知浓度的气体吸收或散射引起的光强变化确定, 图 2 示意了采用高纯氮气 (N_2 , 99.999%) 和高纯氦气 (He , 99.999%) 的 Rayleigh 散射差异性标定高反镜镜片反射率的标定结果. 图中显示了高反镜镜片反射率随波长的变化曲线, 黑线和红线分别为腔内充满高纯氮气和氦气时的光谱信号, 计算的 HONO 吸收峰 368 nm 处高反镜镜片反射率为 0.99983 , 空腔时的有效吸收光程为 1.94 km .

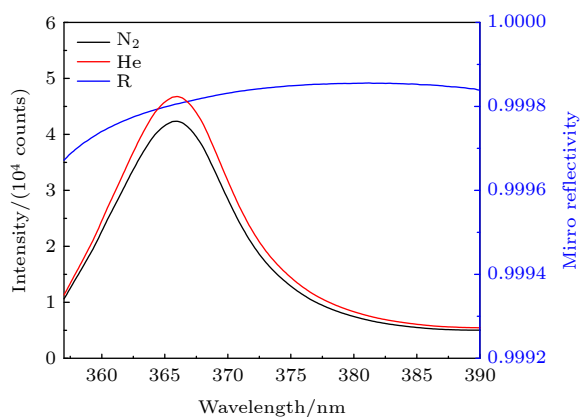


图 2 氮气 (N_2) 谱 (黑色)、氦气 (He) 谱 (红色) 和镜面反射率曲线 (蓝色)

Fig. 2. Nitrogen (N_2) spectrum (black line), helium (He) spectrum (red line) and the derived curve of mirror reflectivity (blue line).

不同于常规封闭腔 BBCEAS 系统, 开放光路的测量模式会受到环境空气中气溶胶颗粒 Mie 散射消光的影响, 如图 3(a) 所示. 图中显示了环境空

气中气溶胶颗粒 Mie 散射消光对透射光强的影响, 在有和无气溶胶过滤装置时, 透射光谱强度变化明显, 其峰值光强下降了约 21%, 估算 368 nm 处的气溶胶颗粒 Mie 散射消光系数约为 $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, 与污染城市环境中的气溶胶消光水平相当 [28]. 考虑到气溶胶颗粒 Mie 散射消光会减少测量时的有效吸收光程, 根据有效吸收光程 ($L_{\text{eff}}(\lambda)$) 表达式 [29]:

$$L_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{d}{1 - R(\lambda) + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d + \alpha_{\text{Mie}}(\lambda)d + \sum \sigma_i(\lambda)c_i d}, \quad (6)$$

式中 $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 和 $\alpha_{\text{Mie}}(\lambda)$ 分别为 Rayleigh 散射和 Mie 散射消光系数; d 为腔长; $\sum \sigma_i(\lambda)c_i$ 为被测气体总的吸收 (10^{-8} cm^{-1} 量级), 其与高反镜镜片反射率引起的消光 $\frac{1 - R(\lambda)}{d}$ (10^{-6} cm^{-1} 量级) 相比可忽略不计. 计算了空腔、腔内充满 N_2 和实际大气测量时的有效吸收光程, 如图 3(b) 所示. 相较于空腔时的有效吸收光程, 气溶胶颗粒 Mie 散射消光显著减少了测量时的有效吸收光程, 368 nm 处的最大有效吸收光程仅为 1.33 km .

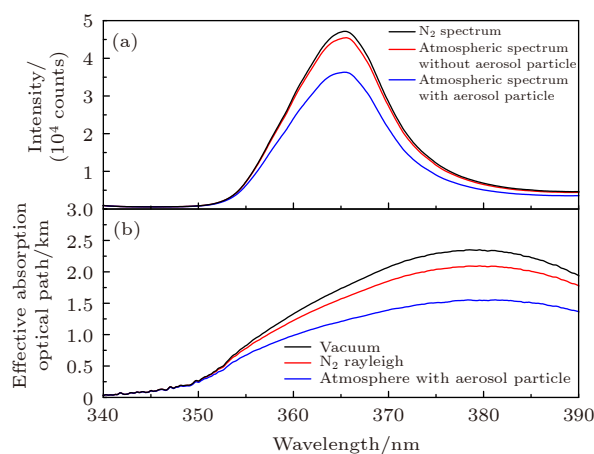


图 3 环境空气中气溶胶颗粒 Mie 散射对透射光谱强度和有效吸收光程的影响 (a) 气溶胶颗粒 Mie 散射对透射光谱强度的影响; (b) 气溶胶颗粒 Mie 散射对有效吸收光程的影响

Fig. 3. Influence of Mie scattering of aerosol particles in ambient air on transmission spectral intensity and effective absorption optical path: (a) Influence of Mie scattering of aerosol particles on transmission spectral intensity; (b) influence of Mie scattering of aerosol particles on effective absorption optical path.

3.2 HONO 和 NO_2 的浓度反演

由于 BBCEAS 技术采用宽带光源 (LED) 覆

盖了 HONO, NO_2 和 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 的特征吸收波段, 综合考虑 LED 光谱范围、高反镜的高反区域、HONO 和 NO_2 吸收峰等因素, 选择拟合波段为 362.4—389 nm. 该拟合波段除 HONO, NO_2 和 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 吸收外, 其他大气分子 (CH_2O , O_3 , BrO, IO 和 CHOC HO 等) 也有结构性吸收. 然而, 考虑到其吸收较弱, 实际大气浓度远低于系统的探测限, 在光谱拟合中可以忽略. 大气 HONO 和 NO_2 的迭代反演实例如图 4(a) 所示, 拟合得到的 HONO 和 NO_2 浓度分别为 $(1.81 \pm 0.11) \times 10^{-9}$ 和 $(9.77 \pm 0.13) \times 10^{-9}$. 光谱拟合残差的标准偏差为 1.75×10^{-4} , 拟合残差无明显结构, 光谱拟合效果较好.

由于常规 BBCEAS 反演算法是利用绝对光强的变化反演 HONO 和 NO_2 的浓度, 气溶胶消光会影响光谱拟合结果, 导致光谱拟合结果较差且拟合残差较大, 如图 4(b) 所示. 相较于无气溶胶消光影响时的光谱拟合 (拟合残差的标准偏差为 $6.30 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$), 存在气溶胶消光影响时光谱拟合残差的标准偏差为 $7.10 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, 增加了约 1 个数量级. 相反, 基于迭代反演的 OP-BBCEAS 算法, 其利用了 DOAS 反演算法的优势消除了气溶胶颗粒 Mie 散射消光和光源波动宽带变化的影响, 在有和无气溶胶消光影响时光谱拟合无明显差异, 积

分时间为 60 s 时 HONO 和 NO_2 的探测灵敏度 (1σ) 分别为 95×10^{-12} 和 270×10^{-12} .

由高斯误差传播可以确定系统的测量误差. OP-BBCEAS 系统的测量误差主要是由高反镜镜片反射率的标定误差、标准吸收截面的测量误差和光谱拟合反演误差组成. 其中高反镜镜片反射率的标定误差为 5%, 文献报道的 HONO^[25] 和 NO_2 ^[26] 标准吸收截面的测量误差分别为 5% 和 4%, 光谱拟合反演的误差为 4%. 根据误差传递函数, HONO 和 NO_2 的总测量误差分别为 8.1% 和 7.5%.

3.3 基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统与常规封闭腔 BBCEAS 系统测量结果对比

为验证基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统测量准确性, 开展了 OP-BBCEAS 系统和常规封闭腔 BBCEAS 系统 HONO 和 NO_2 测量对比实验, 常规封闭腔 BBCEAS 系统的详细描述见文献 [11]. 两台系统均放置于合肥市科学岛安徽光学精密机械研究所综合实验楼 6 楼 (31.89°N, 117.17°E), 距地面约 20 m. 常规封闭腔 BBCEAS 系统采样管长度约为 2 m, 采样口放置于 OP-BBCEAS 系统附近. 考虑到实际测量时 OP-BBCEAS 系统采用过

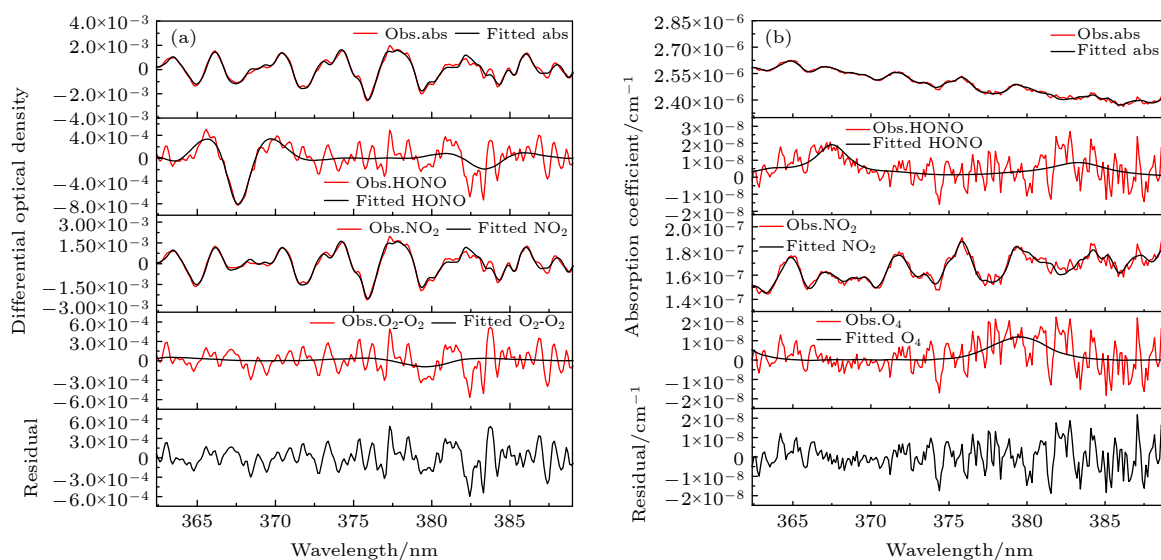


图 4 基于迭代反演的 OP-BBCEAS 算法和常规 BBCEAS 反演算法存在气溶胶消光影响时的大气 HONO 和 NO_2 反演实例 (a) 基于迭代反演的 OP-BBCEAS 算法存在气溶胶消光影响时的光谱拟合结果, 拟合残差的标准偏差为 1.75×10^{-4} ; (b) 常规 BBCEAS 反演算法存在气溶胶消光影响时的光谱拟合结果, 拟合残差的标准偏差为 $7.10 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$

Fig. 4. Examples of HONO and NO_2 retrieval of iterative retrieval algorithm and conventional retrieval algorithm with the influence of aerosol extinction: (a) Spectral fitting results of iterative retrieval algorithm with the influence aerosol extinction, the standard deviation of fit residual is 1.75×10^{-4} ; (b) spectral fitting results of conventional retrieval algorithm with the influence aerosol extinction, the standard deviation of fit residual is $7.10 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$.

滤空气作为吹扫保护气流, 为验证过滤空气作为吹扫保护气流是否能够保证高反镜片反射率的稳定, 标定了实际大气测量前后的高反镜片反射率曲线, 如图 5 所示. 环境空气测量前后的高反镜片反射率变化差异 $< 0.1\%$, 表明采用过滤空气作为吹扫保护气流能够保证实际测量时高反镜片反射率的稳定.

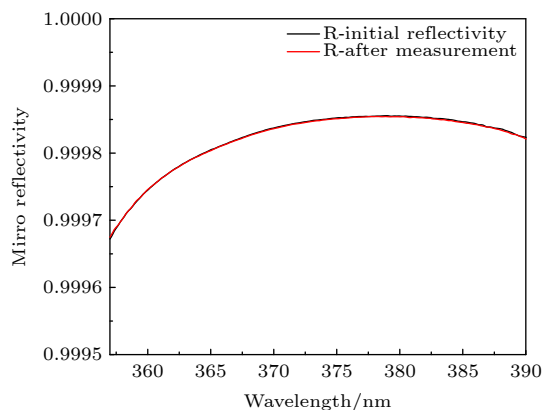


图 5 原始镜面反射率曲线 (黑色) 和实际大气测量后镜面反射率曲线 (红色)

Fig. 5. Initial mirror reflectivity curve (black line) and mirror reflectivity curve after the atmospheric measurements (red line).

基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统和常规封闭腔 BBCEAS 系统测量不同 $PM_{2.5}$ 浓度下 HONO 和 NO_2 浓度的时间序列, 如图 6 所示. 测量期间, $PM_{2.5}$ 浓度变化范围为 $2\text{--}149\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$, HONO 浓度变化范围为 $0.77 \times 10^{-9}\text{--}2.80 \times 10^{-9}$, 平均浓度

为 $(1.75 \pm 0.49) \times 10^{-9}$; NO_2 浓度变化范围为 $5.20 \times 10^{-9}\text{--}25.24 \times 10^{-9}$, 平均浓度为 $(13.76 \pm 5.12) \times 10^{-9}$. 图 7(a) 和图 7(b) 分别为轻度 ($PM_{2.5} < 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) 和重度 ($PM_{2.5} > 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) 不同气溶胶污染状况下两台 BBCEAS 系统测量 HONO 和 NO_2 浓度的相关性, 不同 $PM_{2.5}$ 污染程度下两台 BBCEAS 系统测量的 HONO 和 NO_2 浓度均显著性相关. $PM_{2.5}$

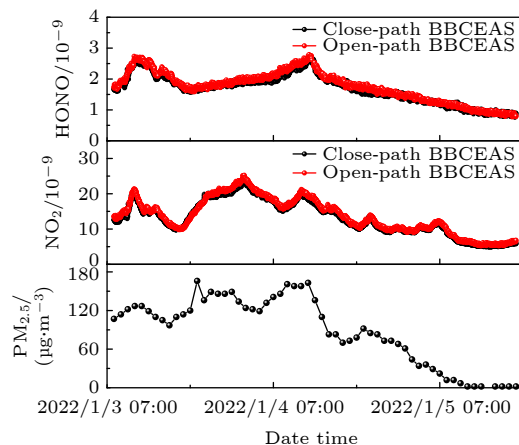


图 6 基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统和常规封闭腔 BBCEAS 系统测量不同 $PM_{2.5}$ 浓度 (小时均值) 下 HONO 和 NO_2 浓度时间序列, 红色点线为 OP-BBCEAS 系统测量结果, 黑色点线为封闭腔 BBCEAS 系统测量结果

Fig. 6. Time series of HONO and NO_2 concentrations measured by OP-BBCEAS system based on iterative algorithm and conventional close-path BBCEAS system at different hourly average $PM_{2.5}$ concentrations. The red dotted line is the measurements of open-path BBCEAS system, and the black dotted line is the measurements of close-path BBCEAS system.

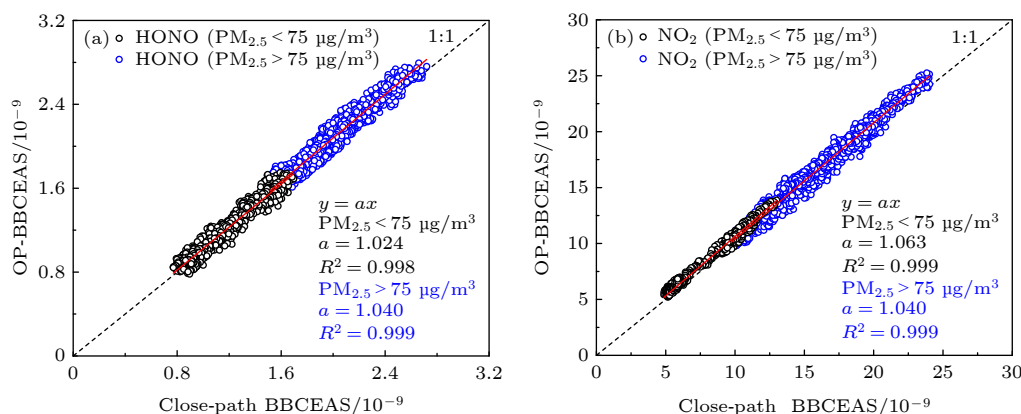


图 7 基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统和常规封闭腔 BBCEAS 系统在不同 $PM_{2.5}$ 浓度下测量 HONO 和 NO_2 浓度的相关性 (a) 轻度 ($PM_{2.5} < 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) 和重度 ($PM_{2.5} > 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) 气溶胶污染状况下两台 BBCEAS 系统测量 HONO 浓度的相关性; (b) 轻度 ($PM_{2.5} < 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) 和重度 ($PM_{2.5} > 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) 气溶胶污染状况下两台 BBCEAS 系统测量 NO_2 浓度的相关性

Fig. 7. Correlation of HONO and NO_2 concentrations measured by OP-BBCEAS system based on iterative algorithm and conventional close-path BBCEAS system at different $PM_{2.5}$ concentrations: (a) The correlation between HONO concentration measured by two BBCEAS instruments in light ($PM_{2.5} < 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) and moderate ($PM_{2.5} > 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) aerosol loading; (b) the correlation between NO_2 measured by two BBCEAS instruments in light ($PM_{2.5} < 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) and moderate ($PM_{2.5} > 75\text{ }\mu\text{g}/\text{m}^3$) aerosol loading.

浓度小于 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时两台 BBCEAS 系统测量的 HONO 和 NO_2 浓度的相关性系数 R^2 分别为 0.998 和 0.999, HONO 和 NO_2 浓度的测量差异分别为 2.4% 和 6.3%. $\text{PM}_{2.5}$ 浓度大于 $75 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 时两台 BBCEAS 系统测量的 HONO 和 NO_2 浓度的 R^2 分别为 0.999 和 0.999, HONO 和 NO_2 浓度的测量差异均为 4.0%. 两台 BBCEAS 系统测量的 HONO 和 NO_2 浓度差异均在系统的测量误差 (HONO: 8.1%, NO_2 : 7.5%) 范围内, 其可能是由于光学腔/采样损耗或测量空气团的差异造成的.

4 结 论

本文介绍了基于迭代算法的开放光路宽带腔增强吸收光谱技术应用于大气 HONO 和 NO_2 的定量测量. 开放光路的测量模式避免了因光学腔和采样造成的吸附损耗和二次生成的影响, 采用过滤空气作为吹扫保护气流, 能够保证开放腔测量状态下高反镜镜片反射率的稳定. 开放光路测量时, 气溶胶颗粒 Mie 散射消光显著减少了测量时的有效光吸收光程, 相较于空腔时 368 nm 处的最大有效吸收光程 1.94 km, 最大有效吸收光程减少为 1.33 km. 常规 BBCEAS 反演算法受气溶胶消光影响, 存在气溶胶消光时的光谱拟合较差, 拟合残差的标准偏差较无气溶胶消光影响时增大约 1 个数量级. 采用迭代反演算法反演 HONO 和 NO_2 浓度, 通过多次迭代计算有效吸收光程, 利用 DOAS 反演 HONO 和 NO_2 浓度, 消除了气溶胶颗粒 Mie 散射消光和光源波动宽带变化的影响, 在有和无气溶胶消光影响时其光谱拟合无明显差异, 在积分时间为 60 s 时 HONO 和 NO_2 的探测灵敏度 (1σ) 分别为 95×10^{-12} 和 270×10^{-12} . 开展轻度 ($\text{PM}_{2.5} < 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 和中度 ($\text{PM}_{2.5} > 75 \mu\text{g}/\text{m}^3$) 不同气溶胶污染状况下基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统大气 HONO 和 NO_2 的测量, 并且与常规封闭腔 BBCEAS 系统测量结果进行了对比. 对比结果显示, 不同 $\text{PM}_{2.5}$ 污染程度下两台 BBCEAS 系统测量的 HONO 和 NO_2 浓度均显著性相关 ($R^2 > 0.99$), HONO 和 NO_2 浓度的测量差异 ($\text{HONO} \leq 4.0\%$, $\text{NO}_2 \leq 6.5\%$) 均小于系统测量误差, 验证了迭代算法应用于 OP-BBCEAS 系统实际大气 HONO 和 NO_2 测量的可行性. 未来将利用基于迭代算法的 OP-BBCEAS 系统开展大气自由基及其活性前

体物的测量, 探究自由基及其活性前体物对大气氧化性的影响.

参考文献

- [1] Elshorbany Y F, Kurtenbach R, Wiesen P, Lissi E, Rubio M, Villena G, Gramsch E, Rickard A R, Pilling M J, Kleffmann J 2009 *Atmos. Chem. Phys.* **9** 2257
- [2] Kleffmann J 2007 *Chemphyschem* **8** 1137
- [3] Perner D, Platt U 1979 *Geophys. Res. Lett.* **6** 917
- [4] Legrand M, Preunkert S, Frey M, Bartels-Rausch T, Jourdain B 2014 *Atmos. Chem. Phys.* **14** 9963
- [5] Cui X, Yu R, Chen W, Zhang Z, Pang T, Sun P, Xia H, Wu B, Dong F 2019 *J. Lightwave Technol.* **37** 2784
- [6] Wang L, Zhang J 2000 *Environ. Sci. Technol.* **34** 4221
- [7] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A 2003 *Chem. Phys. Lett.* **371** 284
- [8] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, Orphal J, Ruth A A 2008 *Environ. Sci. Technol.* **42** 890
- [9] Wu T, Zha Q, Chen W, Xu Z, Wang T, He X 2014 *Atmos. Environ.* **95** 544
- [10] 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
- [11] Duan J, Qin M, Ouyang B, et al. 2018 *Atmos. Meas. Tech.* **11** 4531
- [12] Hoch D J, Buxmann J, Sihler H, Pöhler D, Zetzsch C, Platt U 2014 *Atmos. Meas. Tech.* **7** 199
- [13] Johansson O, Mutelle H, Alexander E P, et al. 2014 *Appl. Phys. B-Lasers O.* **114** 421
- [14] Liang S, Qin M, Xie P, et al. 2019 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 2499
- [15] Wang H, Chen J, Lu K 2017 *Atmos. Meas. Tech.* **10** 1465
- [16] Grilli R, Mejean G, Kassir S, Ventrillard I, Abd-Alrahman C, Romanini D 2012 *Environ. Sci. Technol.* **46** 10704
- [17] Dorn H P, Apodaca R L, Ball S M, et al. 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1111
- [18] Venables D S, Gherman T, Orphal J, Wenger J C, Ruth A A 2006 *Environ. Sci. Technol.* **40** 6758
- [19] Chen J, Wenger J C, Venables D S 2011 *J. Phys. Chem. A* **115** 12235
- [20] Varma R M, Venables D S, Ruth A A, Heitmann U, Schlosser E, Dixneuf S 2009 *Appl. Opt.* **48** 159
- [21] Wu T, Chen W, Fertein E, Cazier F, Dewaele D, Gao X 2012 *Appl. Phys. B-Lasers O.* **106** 501
- [22] Suhail K, George M, Chandran S, Varma R, Venables D S, Wang M, Chen J 2019 *Spectrochim. Acta A* **208** 24
- [23] Horbanski M, Pöhler D, Lampel J, Platt U 2019 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 3365
- [24] Tang K, Qin M, Fang W, et al. 2020 *Atmos. Meas. Tech.* **13** 6487
- [25] Stutz J, Kim E S, Platt U, Bruno P, Perrino C, Febo A 2000 *J. Geophys. Res. Atmos.* **105** 14585
- [26] Voigt S, Orphal J, Burrows J P 2002 *J. Photochem. Photobiol. A-Chem.* **149** 1
- [27] Greenblatt G D, Orlando J J, Burkholder J B, Ravishankara A R 1990 *J. Geophys. Res.* **95** 18577
- [28] Moosmüller H, Varma R, Arnott W P 2005 *Aerosol Sci. Tech.* **39** 30
- [29] Platt U, Meinen J, Pöhler D, Leisner T 2009 *Atmos. Meas. Tech.* **2** 713

Measurements of atmospheric HONO and NO₂ utilizing an open-path broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on an iterative algorithm^{*}

Meng Fan-Hao¹⁾²⁾ Qin Min^{1)†} Fang Wu^{1)‡} Duan Jun¹⁾ Tang Ke³⁾
 Zhang He-Lu¹⁾²⁾ Shao Dou¹⁾²⁾ Liao Zhi-Tang¹⁾²⁾ Xie Pin-Hua¹⁾²⁾

1) (*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,*

Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

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

3) (*College of Electrical and Opto-Electronic Engineering, West Anhui University, Lu'an 237012, China)*

(Received 20 January 2022; revised manuscript received 23 February 2022)

Abstract

Nitrous acid (HONO), as an important precursor of hydroxyl (OH) radical, has a low concentration, short lifetime, easy loss and high reactivity in the atmosphere. Thus, the high sensitivity detection of atmospheric HONO is a challenge. In this paper, we report an open-path broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (OP-BBCEAS) system based on the iterative algorithm for simultaneous measurement of atmospheric HONO and NO₂. In the conventional BBCEAS system, a pump is used to drive the ambient air into the optical cavity through the filter membrane for measurement, which can reduce the influence of aerosol particle extinction. However, the influence of wall loss and secondary formation caused by the optical cavity and sampling should be considered for reactive component measurements. The OP-BBCEAS with open-path configuration is adopted in this paper to avoid being influenced by wall effect. The effective absorption optical path is calculated by the iterative retrieval algorithm through multiple iterations, and the absorption of HONO and NO₂ are then quantified by the spectral fitting method of differential optical absorption spectroscopy, which removes the broadband change influence of the Mie scattering extinction by aerosol particles and the light intensity fluctuation. The atmospheric HONO and NO₂ with light (PM_{2.5} < 75 µg/m³) and moderate (PM_{2.5} > 75 µg/m³) aerosol loading are measured by the OP-BBCEAS system based on iterative algorithm, and compared with the counterparts by the conventional close-path BBCEAS system. The concentrations of HONO and NO₂ measured by the two BBCEAS systems are in good agreement ($R^2 > 0.99$) for different PM_{2.5} concentration levels, and the measurement differences of HONO and NO₂ concentrations (HONO ≤ 4.0%, NO₂ ≤ 6.5%) are less than the systematic measurement errors (HONO: 8.1%, NO₂: 7.5%), which verifies the feasibility of iterative algorithm applied to OP-BBCEAS system for atmospheric measurement.

Keywords: broadband cavity enhanced absorption spectroscopy, open-path, iterative algorithm, differential optical absorption spectroscopy

PACS: 07.60.Rd, 42.79.-e, 07.05.Kf, 42.72.Bj

DOI: 10.7498/aps.71.20220150

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 41875154, 42175151, U21A2028) and the Anhui Provincial Key R&D Program, China (Grant No. 202104i07020010).

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

[‡] Corresponding author. E-mail: wfang@aiofm.ac.cn