

开放光路非相干宽带腔增强吸收光谱技术 测量大气 NO₂

凌六一^{1,2} 谢品华¹ 秦 敏¹ 胡仁志¹ 方 武¹ 郑尼娜¹ 司福祺¹

(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, 安徽 合肥 230031)

² 安徽理工大学电气与信息工程学院, 安徽 淮南 232001

摘要 采用蓝色发光二极管(LED)作为非相干宽带腔增强吸收光谱技术(IBBCEAS)系统光源,测量了 436~470 nm 波段内 NO₂ 样气的吸收,验证 IBBCEAS 的高探测灵敏度。通过氮气和氦气两者瑞利散射截面的差异标定了镜片在 430~490 nm 波段内的反射率,并利用纯氧中氧气二聚体(O₂-O₂)在 477 nm 处的吸收验证了镜片反射率标定的准确性。镜片反射率在 461 nm 处最大且为 0.99937,光学腔长度为 73.5 cm 时的最大有效光程为 1.17 km。当光谱采集时间为 20 s 时,NO₂ 的探测灵敏度(1 σ)达到了 0.25 \times 10⁻⁹。进行了开放光路下环境大气中 NO₂ 和 O₂-O₂ 在 454~486 nm 波段内的吸收测量,结果表明大气中气溶胶等颗粒物的 Mie 散射消光降低了 IBBCEAS 仪器的探测灵敏度(1.04 \times 10⁻⁹)。大气中 O₂-O₂ 的测量为 IBBCEAS 吸收光程的在线标定提供了一种可行的途径。

关键词 大气光学;非相干宽带腔增强吸收光谱技术;开放光路;蓝色发光二极管;大气 NO₂

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201333.0130002

Open-Path Incoherent Broadband Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy for Measurements of Atmospheric NO₂

Ling Liuyi^{1,2} Xie Pinhua¹ Qin Min¹ Hu Renzhi¹ Fang Wu¹ Zheng Nina¹ Si Fuqi¹

¹ Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei, Anhui 230031, China
² Institute of Electric and Information Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan, Anhui 232001, China

Abstract The absorption of NO₂ samples in the region of 436~470 nm was measured by incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) with a blue light emitting diode (LED) to demonstrate the performance of IBBCEAS. Mirror reflectivity at 430~490 nm is determined from the changes in transmitted intensity through the cavity due to Rayleigh scattering when the cavity is filled with pure N₂ and He, and validated with the help of the absorption at 477 nm of O₂-O₂ collisional pair in pure oxygen. The maximum mirror reflectivity of 0.99937 is found at 461 nm, which corresponds to an effective path length of about 1.17 km based on a 73.5 cm-long cavity. Detection sensitivity (1 σ) of 0.25 \times 10⁻⁹ with an acquisition time of 20 s is achieved. The absorptions of NO₂ and O₂-O₂ collisional pair in ambient air are simultaneously measured by IBBCEAS in open-path mode. Measuring results demonstrate that the performance of the IBBCEAS instrument deteriorates due to aerosol extinction. It is a possible solution to realize in situ calibration of absorption light path of IBBCEAS instrument by measuring O₂-O₂ in atmospheric air.

Key words atmospheric optics; incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy; open-path; blue light emitting diode; atmospheric NO₂

OCIS codes 300.1030; 300.6550; 300.6470; 120.6200

收稿日期: 2012-07-06; 收到修改稿日期: 2012-08-30

基金项目: 国家自然科学基金(61275151,41275037,41275038)和国家 863 计划(2009AA063006)资助课题。

作者简介: 凌六一(1980—),男,博士研究生,主要从事环境光谱探测技术方面的研究。E-mail: weiyong8ths@sohu.com

导师简介: 谢品华(1968—),女,博士,研究员,主要从事环境光谱探测技术方面的研究。E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

(通信联系人)

1 引言

大气中的 NO_2 在大气化学中扮演着非常重要的角色,是形成 HONO 和 NO_3 自由基的主要来源之一^[1],它也是臭氧和 PAN、二次气溶胶等光化学二次污染物最重要的前体之一^[2],是形成酸雨、酸雾和光化学烟雾等污染物的主要来源,这些污染物对大气环境、生态环境和人体健康都会造成很大危害^[3]。随着现代工业的发展和人类活动的加剧, NO_2 的排放呈现逐年增长趋势。因此,监测大气 NO_2 浓度对大气环境污染情况的评估和相关控制措施的制定有着十分重要的指导意义。

典型的大气 NO_2 浓度从乡村地区的 10^{-10} 到重污染地区的 10^{-4} 不等^[4]。与传统 NO_2 检测技术^[5~10]相比,基于高精密光学腔的测量技术,如腔衰荡光谱技术(CRDS)^[11,12]或腔增强吸收光谱技术(CEAS)^[13,14],其探测灵敏度能达到 10^{-12} 量级,但这两种技术均以激光作为光源。而由 CRDS 演变而来的非相干宽带腔增强吸收光谱技术(IBBCEAS),是以宽带光源作为系统光源,测量装置结构简单、紧凑,适合作为便携式大气痕量气体在线测量仪。自 2003 年由 Fiedler 等^[15]率先使用 IBBCEAS 实现气体高灵敏探测以来,近年来也发展迅速,尤其是 LED 光源的采用。2003 年至今,基于 LED 光源的 IBBCEAS 技术已被成功用于探测一些痕量气体,主要有 NO_2 ^[16~22]、 NO_3 ^[16,18~21,23,24]、 N_2O_5 ^[24]、HONO^[17,25]、 O_3 ^[18]、 I_2 ^[16,26]、 IO ^[25]、 CHOCHO ^[27]。

目前 IBBCEAS 技术主要处于实验室测量阶段,而且使用的光学腔通常是密封的。对于测量大气中自由基(如 NO_3)或一些有粘性的气体,采样气路和光学腔体的设计显得尤为重要,应尽量减少气体碰撞损耗或气壁吸附影响,有时甚至还需要预先确定好气路和腔体的气流损耗以此来标定被测气体的真实浓度。然而,开放光路的 IBBCEAS 可以避免上述这些问题,其不足之处是无法去除大气中气溶胶等颗粒物所带来的影响,而这些颗粒物的 Mie 散射消光会降低 IBBCEAS 仪器的探测灵敏度。本文以蓝光 LED(中心波长约 458 nm)作为光源,建立了一套 IBBCEAS 实验装置。使用封闭腔测量了 NO_2 样气,验证了 IBBCEAS 仪器的高探测灵敏度。在光谱采集时间为 20 s 的情况下, NO_2 的探测灵敏度(1σ)达到了 0.25×10^{-9} 。并开展了开放光路下实验室空气中 NO_2 和氧气二聚体($\text{O}_2\text{-O}_2$)的同步测量,由于大气中氧气的含量相对稳定,因此在监测 NO_2 的同时,通过测量大气中 $\text{O}_2\text{-O}_2$ 的吸收为开放

光路 IBBCEAS 吸收光程的在线标定提供了一种可行的途径。

2 IBBCEAS 测量原理

非相干宽带腔增强吸收光谱技术是基于测量光源经光学腔的光强变化来反演腔内待测气体的浓度。当两个反射率分别为 R_1 、 R_2 的高反射率平凹镜组成长度为 d 的光学腔被连续的宽带非相干光 I_{in} 照射时,输出光强 I 等于各个阶次出射光强之和,且为^[15]

$$I = I_{\text{in}}(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - L) \sum_{n=0}^{\infty} R_1^n R_2^n (1 - L)^{2n}, \quad (1)$$

式中 L 为被测气体的归一化吸收损耗,遵循朗伯-比尔定律,即 $1 - L = \exp(-\alpha d)$, α 为被测气体的吸收系数, $\alpha = \sum_i n_i \sigma_i$ (σ_i 和 n_i 分别为被测气体 i 的吸收截面和浓度)。对于气体的弱吸收, $L \rightarrow 0$, 且 R_1 、 $R_2 \rightarrow 1$, 所以(1)式级数收敛为

$$I = I_{\text{in}} \frac{(1 - R_1)(1 - R_2)(1 - L)}{1 - R_1 R_2 (1 - L)^2}, \quad (2)$$

若将腔内无气体吸收时(空腔, $L = 0$)对应的输出光强定义为 I_0 , 并将 $1 - L = \exp(-\alpha d)$ 代入(2)式,通过求解方程得到吸收系数 α 为

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1 - R), \quad (3)$$

I_0 、 I 和 $R (= \sqrt{R_1 R_2})$ 都是波长的函数,可以利用最小二乘拟合被测气体吸收截面 σ_i 到测量得到的吸收系数 α , 反演出被测气体的浓度 n_i 。

3 实验装置

3.1 装置介绍

IBBCEAS 实验装置示意图如图 1 所示。LED 光源中心波长为 458 nm,半峰全宽为 25 nm,工作电流 700 mA,电流稳定度优于 1 mA,光功率约 1.2 W,工作于恒温状态且由半导体制冷片控制为 $(20 \pm 0.1)^\circ\text{C}$ 。高反射率镜片 M1、M2 均为曲率半径 1.5 m,直径 25 mm 的平凹镜。M1 与 M2 之间的有效间距为 73.5 cm,在 440~480 nm 波段内厂家标定镜片反射率最大为 0.9995。与封闭光路 IBBCEAS 不同的是,开放光路 IBBCEAS 实际测量时不需要腔体,实验装置中的 M1 和 M2 直接暴露在空气中,这样可避免因腔体造成的气体碰撞损耗或气壁吸附影响。而在标定镜片反射率和测量

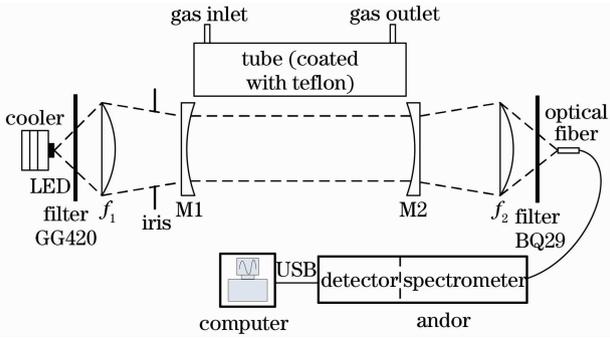


图1 开放光路 IBBCEAS 实验装置示意图

Fig.1 Schematic of the open-path IBBCEAS experimental setup

NO₂ 样气时,可将腔体放置在 M1 和 M2 之间,之后再移开。装置中其它器件的作用可参考文献[17]。

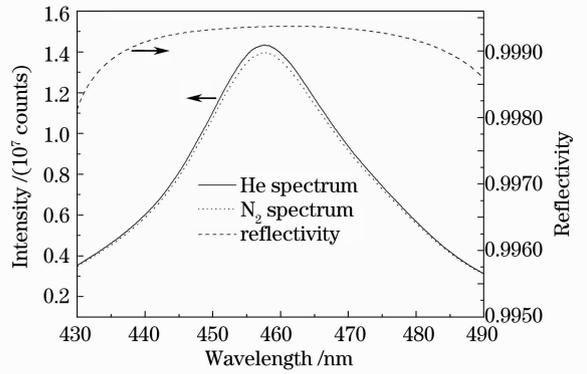
3.2 镜片反射率标定

由(3)式可知,必须准确获取镜片反射率 R 才能正确反演出被测气体的浓度值。镜片反射率可通过因气体吸收或散射而引起的光强变化来确定,如向腔内充入浓度已知的样气(例如 NO₂)^[22,25,26,28],或依次向腔内充入两种 Rayleigh 散射消光已知且差异较大的气体(例如氦气和氮气)。前者只适用于特定波段,而后者由于 Rayleigh 散射随波长呈慢变化可适用于紫外和可见任何波段,而且这种标定方法不受气壁碰撞损耗或吸附的影响,标定误差相对较小。本文选择了后者来标定镜片反射率,该方法最近也被 Washenfelder 等^[29,30]采用。本系统标定时使用的两种气体分子分别是纯度为 99.999% 的氦气和纯度为 99.9999% 的氮气,将这两种气体依次充入腔内并记录相应的光谱强度,根据下式计算便可得到镜片反射率 R ^[29]

$$R(\lambda) = 1 - \frac{I_{N_2}(\lambda) \alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda) d - \alpha_{Ray}^{He}(\lambda) d}{1 - \frac{I_{N_2}(\lambda)}{I_{He}(\lambda)}}, \quad (4)$$

式中 $I_{N_2}(\lambda)$ 和 $I_{He}(\lambda)$ 分别为腔内充入氮气和氦气后的出射光谱强度, $\alpha_{Ray}^{N_2}(\lambda)$ 和 $\alpha_{Ray}^{He}(\lambda)$ 分别为氮气和氦气的 Rayleigh 散射消光系数,且均满足 $\alpha_{Ray}(\lambda) = n\sigma$ 。其中氦气和氮气的 Rayleigh 散射截面分别来自于文献[31]和文献[32]。

图2给出了实际测得的 430~490 nm 波段内的氦气谱和氮气谱,以及镜片反射率的标定结果。镜片反射率在 461 nm 处最大且为 0.99937,光学腔长度为 73.5 cm 时的最大有效光程为 1.17 km。镜片反射率标定结果略低于厂家标称值(约为 0.9995),这与镜片在光路调整与测量过程中受到一定程度的


 图2 氮气谱和氦气谱以及镜片反射率的标定结果
 Fig.2 N₂ spectrum (solid), He spectrum (dot) and calibrated reflectivity of mirror (dash)

污染有关。

为了验证镜片反射率标定结果的准确性,将腔内充入了纯氧气(纯度为 99.999%),测量了 450~490 nm 波段内大气压下纯氧中 O₂-O₂ 在 477 nm 附近的吸收系数(O₂-O₂ 的参考吸收截面由文献[33]中的高分辨率截面与仪器函数卷积后得到),测量结果如图3所示。图3上半部分是 O₂-O₂ 的拟合结果,对应 O₂-O₂ 对氧气的体积混合比是 1.003±0.015。图3下半部分是拟合残差,其标准偏差是 4.86 × 10⁻⁹ cm⁻¹。由于镜片反射率由 O₂-O₂ 的吸收来校正,(3)式中因子(1-R)的误差主要由 O₂-O₂ 截面误差(约 2%)、腔内纯氧的压力误差(约 3%)、腔长 d 误差(约 0.14%)和 $(I_0/I-1)$ 误差(约 0.5%)引入。根据误差传递函数($\Delta = \sqrt{\sum_i \Delta_i^2}$),估计(1-R)的误差约为 3.6%。

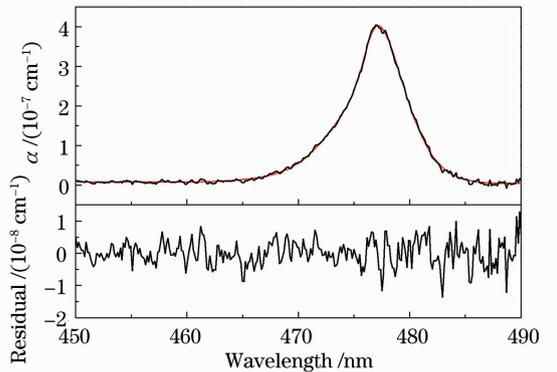

 图3 纯氧中 O₂-O₂ 的拟合结果

 Fig.3 Fitting result of O₂-O₂ in pure oxygen

4 测量结果及讨论

4.1 NO₂ 样气测量

关于被测气体吸收系数 α 的推导上述已给出,

在 NO₂ 样气测量时,还要考虑样气中氮气的瑞利散射消光,因此在反演 NO₂ 样气浓度时,对(3)式的吸收系数 α 作一修正,修正后的 α 如下:

$$\alpha(\lambda) = \left[\frac{1-R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}(\lambda) \right] \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right], \quad (5)$$

式中的变量含义与上述一致。由于吸收气体只有 NO₂,所以 $\alpha(\lambda)$ 又可表示为

$$\alpha(\lambda) = n_{\text{NO}_2} \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda), \quad (6)$$

式中 NO₂ 吸收截面 $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 由文献[34]中的高分辨率截面与仪器函数卷积后得到。根据(6)式利用最小二乘拟合 $\sigma_{\text{NO}_2}(\lambda)$ 到测得的 $\alpha(\lambda)$,便可得到 NO₂ 的浓度值 n_{NO_2} 。

图 4(a)给出了不同浓度 NO₂ (由 10×10^{-6} 的 NO₂ 样气经氮气稀释后得到) 在波段 436~470 nm 内的拟合结果,光谱采集时间为 20 s。根据(5)式, $\alpha(\lambda)$ 的测量误差主要由 $(1-R)$ 、 d 和 $(I_0/I-1)$ 三者引入。对于 $(1-R)$,其误差(约 3.6%)来源于镜片反射率标定过程,上述已作分析; d 由米尺测量得到,绝对误差为 1 mm,即相对误差约为 0.14%;而 $(I_0/I-1)$ 误差主要来源于 LED 光源的工作电流、温度以及 CCD 探测器响应的波动,通过对 LED 辐射光强长时间的观测,估算 $(I_0/I-1)$ 的误差约为 0.5%。结合算法拟合时引入的 NO₂ 吸收截面误差(约 5%),估计 NO₂ 浓度反演的误差在 6%左右。

图 4(b)是 NO₂ 浓度为 2.19×10^{-9} 时拟合残

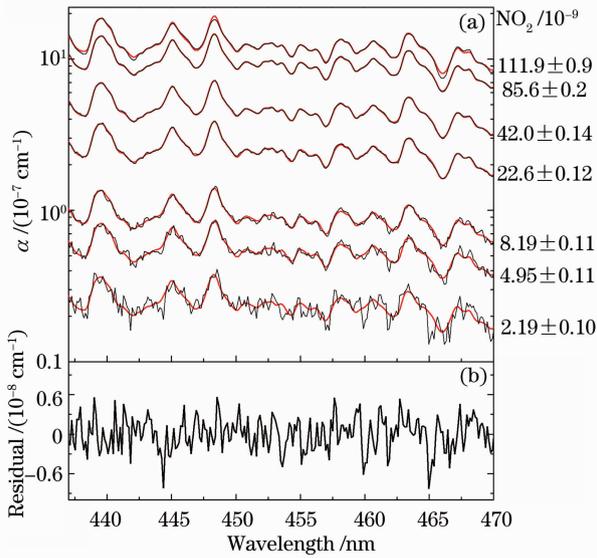


图 4 NO₂ 样气拟合结果。(a)不同浓度序列 NO₂ 的拟合;(b)浓度为 2.19×10^{-9} 时的拟合残差

Fig. 4 Fitting results of NO₂ sample. (a) NO₂ fit with different concentrations; (b) residual with a NO₂ concentration of 2.19×10^{-9}

差,标准偏差为 $2.51 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。将 NO₂ 吸收系数的峰-峰值($2.77 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$)除以拟合残差的标准偏差,得到 NO₂ 测量信噪比(SNR)约为 11。假定信噪比为 1 时,可以从吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 中反演出 NO₂ 的浓度值,则 NO₂ 的探测灵敏度(1σ)为 0.25×10^{-9} 。

4.2 实验室空气中 NO₂ 的测量

与测量 NO₂ 样气不同的是,大气中 NO₂ 的测量采用开放光路模式,此时需要考虑气溶胶等颗粒物的 Mie 散射消光。图 5(a)给出了实验室环境下 Mie 散射对输出光强影响情况,明显看出峰值光强下降了近 30%。文献[29]给出了输出光强与输入光强之间的关系:

$$I(\lambda) = \frac{kI_s(\lambda)}{\frac{1-R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda) + \alpha_{\text{Mie}}(\lambda) + \sum_i \alpha_i(\lambda)}, \quad (7)$$

式中 $I_s(\lambda)$ 为光源辐射光强, k 为光强耦合系数, $I(\lambda)$ 为光学腔出射光强, $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 和 $\alpha_{\text{Mie}}(\lambda)$ 分别为 Rayleigh 和 Mie 散射消光系数, $\sum_i \alpha_i(\lambda)$ 为所有被测气体总的消光。开放光路下, $\sum_i \alpha_i(\lambda)$ (在 10^{-8} cm^{-1} 量级与(7)式中的因子 $\frac{1-R(\lambda)}{d}$ (在 10^{-6} cm^{-1} 量级)相比,可忽略不计。结合 N₂ 背景谱和大气吸收谱光强及其相应的 Rayleigh 消光,根据(7)式就能得到 $\alpha_{\text{Mie}}(\lambda)$,估计 Mie 散射平均消光约为 $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ 。

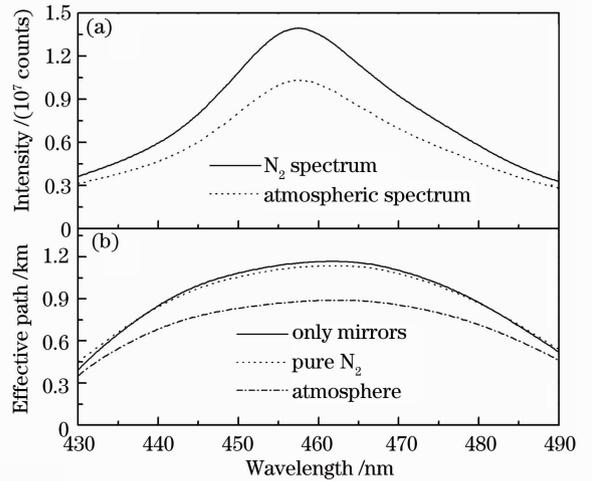


图 5 大气中 Mie 散射对光谱强度和有效光程的影响
Fig. 5 Influence of Mie scattering on spectral intensity and effective path

Platt 等^[35]给出的有效光程表达式为

$$L_{\text{eff}}(\lambda) = \frac{d}{1-R(\lambda) + \alpha_{\text{Ray}}(\lambda)d + \alpha_{\text{Mie}}(\lambda)d + \alpha(\lambda)d}, \quad (8)$$

式中的变量含义与上述一致。图 5(b) 给出了不同情况下的有效光程曲线。从图 5 中可以看出：氮气的 Rayleigh 消光 α_{Ray} 与镜片反射率引起的消光 $(1-R)/d$ 相比可以忽略不计，空腔时的最大有效光程约为 1.17 km。而 Mie 散射引起的消光明显减少了测量时的有效光程，最大有效光程仅为 890 m 左右，Mie 散射会降低系统的探测灵敏度。

同样，针对大气中 NO₂ 的测量，需对(3)式的吸收系数 α 作修正，修正后的 α 如下：

$$\alpha(\lambda) = \left[\frac{1-R(\lambda)}{d} + \alpha_{\text{Ray}}^{\text{air}}(\lambda) + \alpha_{\text{Mie}}(\lambda) \right] \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} - 1 \right], \quad (9)$$

式中 $\alpha_{\text{Ray}}^{\text{air}}(\lambda)$ 为空气的 Rayleigh 散射消光(按 78% 的氮气和 21% 的氧气计算)。在 430~490 nm 波段内，大气中除待测气体 NO₂ 有吸收外，其它痕量气体也有吸收，典型的有 O₃、水汽和 O₂-O₂。对于 O₃，最大吸收截面出现在 483 nm 处^[36]，且约为 $8.8 \times 10^{-22} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ ，而大气中 O₃ 浓度典型值在 30×10^{-9} 左右^[37]，即 O₃ 的最大吸收系数约 $6.6 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ 。高分辨率的水汽吸收线^[38]经仪器函数卷积后，最大吸收截面出现在 443 nm 处，且约为 $4.0 \times 10^{-26} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ ，对于测量时的实验室环境(相对湿度约 40%，温度约 25 °C)，其最大吸收系数约为 $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。而 O₂-O₂ 的浓度是 O₂ 浓度(大气中 O₂ 的体积混合比约 21%)的平方，其在 477 nm 处的最大吸收系数约为 $1.78 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$ 。考虑到 O₂-O₂ 吸收相对稳定，且可用来标定开放光路 IBBCEAS 的平均有效光程^[24]，在此选择的反演波段为 454~486 nm，此波段内水汽的最大吸收系数约为 $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。由 4.1 节拟合结果可知，即使不考虑 Mie 散射对探测灵敏度的影响，在 454~486 nm 波段内大气中 O₃ 和水汽的吸收系数都低于残差的标准偏差(约为 $2.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$)。因此，此波段内最有可能探测到的气体是 NO₂ 和 O₂-O₂。(9)式中吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 又可表示为

$$\alpha(\lambda) = n_{\text{NO}_2} \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) + n_{\text{O}_2-\text{O}_2} \sigma_{\text{O}_2-\text{O}_2}(\lambda), \quad (10)$$

式中的 O₂-O₂ 吸收截面 $\sigma_{\text{O}_2-\text{O}_2}(\lambda)$ 由文献^[33]中的高分辨率截面与仪器函数卷积后得到。

图 6(a) 和 (b) 分别所示的是大气中 NO₂ 和 O₂-O₂ 一个拟合实例，图 6(c) 是拟合残差(标准偏差为 $6.40 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$)。其中测得的 NO₂ 浓度为 $(12.36 \pm 0.37) \times 10^{-9}$ ，O₂-O₂ 拟合结果转换成氧气的体积混合比为 0.27 ± 0.08 ，与实际值(约为 0.21)有一定误差，造成这种误差的主要原因是测量

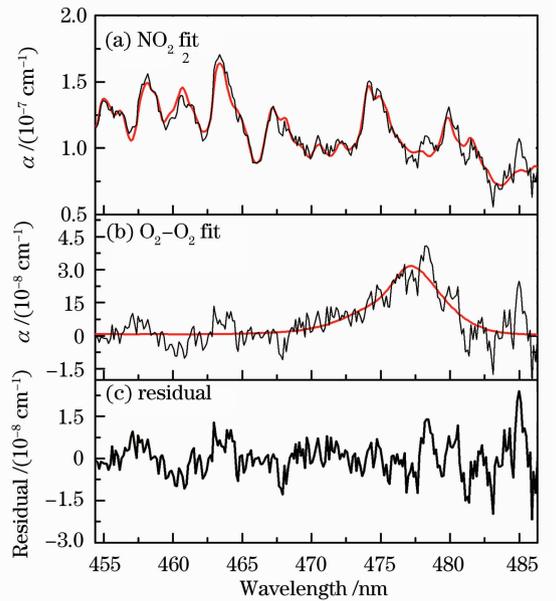


图 6 大气中 NO₂ 和 O₂-O₂ 的拟合结果
Fig. 6 Fitting results of NO₂ and O₂-O₂ in the atmosphere

O₂-O₂ 时的信噪比(约为 4)较差。

图 7 给出了 2012 年 1 月 9 日 13:00 至 1 月 10 日 01:00 时段内测得的 NO₂ 浓度值。12 h 内的 NO₂ 浓度在 $(11.4 \sim 42.6) \times 10^{-9}$ 之间波动，平均浓度为 28×10^{-9} ，拟合残差标准偏差的平均值为 $7.69 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ ，对应的平均探测灵敏度约为 1.04×10^{-9} 。

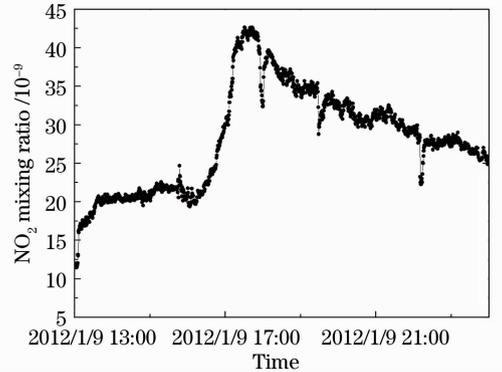


图 7 实验室空气中 NO₂ 浓度变化的时间序列
Fig. 7 Concentrations of NO₂ in laboratory air versus time

5 结 论

NO₂ 的测量结果表明，IBBCEAS 是一种有效的高灵敏度光谱探测技术，LED 可作为 IBBCEAS 系统的一种理想光源，其辐射谱段可以很好地与镜片反射率曲线相匹配。IBBCEAS 用于实时监测大气中 NO₂ 浓度时，需要考虑气溶胶等颗粒物对吸收光程的影响。对于封闭腔 IBBCEAS，在将空气抽入

腔内之前可通过过滤装置滤去大气中的这些颗粒物,以此消除 Mie 散射带来的影响。对于测量装置更加简洁的开放光路 IBBCEAS,由于 Mie 散射导致吸收光程变化,测量时通常需要在线标定吸收光程。由于大气中氧气的含量相对稳定,因此在监测 NO₂ 的同时,通过测量大气中 O₂-O₂ 的吸收为开放光路 IBBCEAS 吸收光程的在线标定提供了一种可行的途径。这种标定方法的准确性主要取决于测量 O₂-O₂ 时的信噪比,信噪比的提高可通过使用更高反射率镜片和采取镜片防污措施(如对镜片吹氮气)等手段来实现。提高测量大气中 O₂-O₂ 的信噪比,在线标定 NO₂ 吸收光程,实现准确的开放光路 IBBCEAS 在线测量是下一步的主要研究工作。

参 考 文 献

- A. L. Goodman, G. M. Underwood, V. H. Grassian. Heterogeneous reaction of NO₂: characterization of gas-phase and adsorbed products from the reaction, 2NO₂(g)+H₂O(a)-HONO(g)+HNO₃(a) on hydrated silica particles [J]. *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**(36): 7217~7223
- P. J. Crutzen. The role of NO and NO₂ in the chemistry of the troposphere and stratosphere [J]. *Ann. Rev. Earth Planet Sci.*, 1979, **7**: 443~472
- Li Weikeng, Wang Xuemei, Zhang Yiqiang. Influence of PRD industrial emission variation on concentrations of SO₂, NO_x and their secondary pollutants [J]. *Research of Environmental Sciences*, 2009, **22**(2): 207~214
李伟铿, 王雪梅, 张毅强. 珠江三角洲地区工业排放变化对 SO₂ 和 NO_x 及其二次污染物浓度的影响[J]. *环境科学研究*, 2009, **22**(2): 207~214
- G. S. Meena, D. B. Jadhav. Study of diurnal and seasonal variation of atmospheric NO₂, O₃, H₂O and O₄ at Pune, india [J]. *Atmosfera*, 2007, **20**(3): 271~287
- Wu Wan'e, Du Yong, Wang Tiansheng *et al.*. Determination of NO₂ in air by chemiluminescence detection [J]. *Environmental Science & Technology*, 2009, **32**(10): 133~136
吴婉娥, 杜勇, 王天生等. 化学发光法检测空气中 NO₂ 研究 [J]. *环境科学与技术*, 2009, **32**(10): 133~136
- A. Cede, J. Herman, A. Richter *et al.*. Measurements of nitrogen dioxide total column amounts using a Brewer double spectrophotometer in direct Sun mode [J]. *J. Geophys. Res.*, 2006, **111**(D5): D05304
- E. Puckrin, W. F. J. Evans. A comparison of NO₂ absorption measurements from an FTIR spectrometer and the OSIRIS spectrograph [J]. *Can. J. Phys.*, 2007, **85**(11): 1245~1252
- Cui Zhifeng, Chen Dong, Feng Eryin *et al.*. Laser-induced fluorescence excitation spectrum of NO₂ in the region of 500~532 nm at room temperature [J]. *Acta Physica Sinica*, 2000, **49**(11): 2151~2158
崔执凤, 陈东, 凤尔银等. 激光诱导 NO₂ 分子 500~532 nm 区荧光激发谱的实验研究 [J]. *物理学报*, 2000, **49**(11): 2151~2158
- Ling Liuyi, Xie Pinhua, Qin Min *et al.*. Research on the influence etalon structures of LED on differential optical absorption spectroscopy system for measuring NO₂ and its removing methods [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(12): 1230003
凌六一, 谢品华, 秦敏等. LED 标准具结构对差分吸收光谱系统探测 NO₂ 的影响及去除方法研究 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(12): 1230003
- Zhou Haijin, Liu Wenqing, Si Fuqi *et al.*. Retrieval of atmospheric NO₂ vertical profile from multi-axis differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(11): 1101007
周海金, 刘文清, 司福祺等. 被动多轴差分吸收光谱技术监测大气 NO₂ 垂直廓线研究 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(11): 1101007
- J. B. Paul, J. J. Scherer, A. Okeefe *et al.*. Cavity ringdown measures trace concentrations [J]. *Laser Focus World*, 1997, **33**(3): 71~80
- D. Romanini, A. A. Kachanov, N. Sadeghi *et al.*. CW cavity ring down spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, **264**(3-4): 316~322
- L. Gianfrani, R. W. Fox, L. Hollberg. Cavity-enhanced absorption spectroscopy of molecular oxygen [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, **16**(12): 2247~2254
- R. Engeln, G. Berden, R. Peeters *et al.*. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1998, **69**(11): 3763~3769
- S. E. Fiedler, A. A. Hese, A. Ruth. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, **371**(3-4): 284~294
- S. M. Ball, J. M. Lamgridge, R. L. Jones. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes [J]. *Chem. Phys. Lett.*, 2004, **398**(1-3): 68~74
- Ling Liuyi, Qin Min, Xie Pinhua *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for measurements of HONO and NO₂ with a LED optical source [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, **61**(14): 140703
凌六一, 秦敏, 谢品华等. 基于 LED 光源的非相干宽带腔增强吸收光谱技术探测 HONO 和 NO₂ [J]. *物理学报*, 2012, **61**(14): 140703
- D. S. Venables, T. Gherman, J. Orphal *et al.*. High sensitivity in situ monitoring of NO₃ in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Environ. Sci. Technol.*, 2006, **40**(2): 6758~6763
- J. M. Lamgridge, S. M. Ball, R. L. Jones. A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO₂ using light emitting diodes [J]. *Analyst*, 2006, **131**(8): 916~922
- J. M. Lamgridge, S. M. Ball, A. J. L. Shillings *et al.*. A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2008, **79**(12): 123110
- M. Triki, P. Cermak, G. Mejean *et al.*. Cavity-enhanced absorption spectroscopy with a red LED source for NO_x trace analysis [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, **91**(1): 195~201
- T. Wu, W. Zhao, W. Chen *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode [J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **94**(11): 85~94
- J. Meinen, J. Thieser, U. Platt *et al.*. Technical note: using a high finesse optical resonator to provide a long light path for differential optical absorption spectroscopy [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, **10**(8): 3901~3914
- O. J. Kennedy, B. Ouyang, J. M. Langridge *et al.*. An aircraft based three channel broadband cavity enhanced absorption spectrometer for simultaneous measurements of NO₃, N₂O₅ and NO₂ [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2011, **4**(3): 1759~1775
- T. Wu, W. Chen, E. Fertein *et al.*. Development of an open-path incoherent broadband cavity-enhanced spectroscopy based instrument for simultaneous measurement of HONO and NO₂ in ambient air [J]. *Appl. Phys. B*, 2011, **106**(2): 501~509

- 26 S. Vaughan, T. Gherman, A. A. Ruth *et al.*. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy of the marine boundary layer species I₂, IO and OIO [J]. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2008, **10**(30): 4471~4477
- 27 R. Thalman, R. Volkamer. Inherent calibration of a blue LED-CE-DOAS instrument to measure iodine oxide, glyoxal, methyl glyoxal, nitrogen dioxide, water vapour and aerosol extinction in open cavity mode [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2010, **3**(6): 1797~1814
- 28 J. M. Langridge, T. Laurila, R. S. Watt *et al.*. Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source [J]. *Opt. Express*, 2008, **16**(14): 10178~10188
- 29 R. A. Washenfelder, A. O. Langford, H. Fuchs *et al.*. Measurement of glyoxal using an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2008, **8**(4): 7779~7793
- 30 J. Chen, D. S. Venables. A broadband optical cavity spectrometer for measuring weak near-ultraviolet absorption spectra of gases [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2011, **8**(4): 425~436
- 31 S. Shardanand, A. D. P. Rao. Absolute Rayleigh scattering cross sections of gases and freons of stratospheric interest in the visible and ultraviolet regions [J]. *Geophysics*, 1977
- 32 M. Snee, W. Ubachs. Direct measurement of the Rayleigh scattering cross section in various gases [J]. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2005, **92**: 293~310
- 33 G. D. Greenblatt, J. J. Orlando, J. B. Burkholder *et al.*. Absorption measurements of oxygen between 330 and 1140 nm [J]. *J. Geophys. Res.*, 1990, **95**(11): 18577~18582
- 34 S. Voigt, J. Orphal, J. P. Burrows. The temperature- and pressure-dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250 ~ 800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy [J]. *J. Photoch. Photobio. A*, 2002, **149**(1-3): 1~7
- 35 U. Platt, J. Meinen, D. Pöhler *et al.*. Broadband cavity enhanced differential optical absorption spectroscopy (CE-DOAS)-applicability and corrections [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2009, **2**(2): 713~723
- 36 J. P. Burrows, A. Dehn, B. Deters *et al.*. Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: 2. temperature-dependent absorption cross sections of O₃ in the 231~794 nm range [J]. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.*, 1999, **61**(4): 509~517
- 37 F. Jiang, H. Guo, T. J. Wang *et al.*. An ozone episode in the pearl river delta: field observation and model simulation [J]. *J. Geophys. Res.*, 2009, **115**(D22): D22305
- 38 L. Rothman, A. Barbe, D. C. Benner *et al.*. The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001 [J]. *J. Quantum Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2003, **82**(1-4): 5~44

栏目编辑：李文喆