

紫外 LED 光纤耦合长程 DOAS 系统监测 大气 SO₂ 和 O₃ 的研究

郑尼娜¹ 谢品华¹ 凌六一^{1,2} 秦 敏¹ 陈嘉乐³ 江 宇¹ 刘文清¹ 刘建国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; ³ 香港城市大学能源及环境学院, 香港)

摘要 介绍了一种基于发光二极管(LED)的光纤耦合长程差分吸收光谱(LP-DOAS)系统,用于测量大气中的SO₂和O₃。根据SO₂和O₃所在的吸收波段,选择了两种不同波长的紫外LED作为系统光源。当吸收光程为700 m时,SO₂和O₃的探测限分别为 0.8×10^{-9} 和 7.4×10^{-9} 。将该系统测量结果与传统基于氙灯LP-DOAS的测量结果进行了对比,结果显示两者具有较好的一致性,测量SO₂和O₃的相关性分别为0.987和0.992。测量结果表明,通过光纤耦合方式来提高光源耦合效率后,采用以LED为光源的LP-DOAS系统来探测紫外波段的气体吸收是切实可行的。

关键词 大气光学;紫外LED;光纤耦合;差分吸收光谱;SO₂,O₃测量

中图分类号 O433 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0301007

Detection of Atmospheric SO₂ and O₃ Using Optical Fiber Coupling Long-Path Differential Optical Absorption Spectroscopy System with UV Light Emitting Diodes

Zheng Nina¹ Xie Pinhua¹ Ling Liuyi^{1,2} Qin Min¹ Chan Kalok³

Jiang Yu¹ Liu Wenqing¹ Liu Jianguo¹

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

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

³School of Energy and Environment, City University of Hong Kong, Hong Kong

Abstract The measurements of atmospheric sulphur dioxide (SO₂) and ozone (O₃) using optical fiber based on light-emitting diode (LED) long-path differential optical absorption spectroscopy (LP-DOAS) system are presented. Two ultraviolet (UV) LED with different emission wavelength ranges are used as the light sources. The measurement results are compared to the SO₂ and O₃ levels measured by the conventional LP-DOAS with xenon arc lamp light source. The comparison result shows that they are in good agreement, and the correlation coefficients of SO₂ and O₃ measurements are 0.987 and 0.992, respectively. With 700 m measurement path, the detection limit of SO₂ and O₃ are 0.8×10^{-9} and 7.4×10^{-9} , respectively. This indicates that the optical fiber-based LP-DOAS improves the light coupling efficiency, and is feasible for the detection of ultraviolet absorbing trace gases using UV-LED as the light source.

Key words atmospheric optics; UV light-emitting diodes; optical fiber coupling; differential optical absorption spectroscopy; SO₂ and O₃ measurements

OCIS codes 300.6540; 010.1030; 060.2310; 280.1120

收稿日期: 2012-10-09; 收到修改稿日期: 2012-11-19

基金项目: 国家 863 计划(2009AA063006)、国家自然科学基金(61275151,41275037,41275038)和环保公益性行业专项(201109007)资助课题。

作者简介: 郑尼娜(1988—),女,硕士研究生,主要从事环境光谱探测技术方面的研究。E-mail: nnzheng@aiofm.ac.cn

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

差分吸收光谱技术(DOAS)于1976年,Platt等^[1]提出。DOAS技术具有非接触式、实时在线、高分辨率、高精度和低检测限等优点,已成为大气质量监测的常用方法之一。

DOAS系统按照所用光源不同分为主动DOAS系统和被动DOAS系统。被动DOAS系统^[2,3]利用自然光作为光源,如太阳光和月光等。主动DOAS系统以人工光源作为光源,其中氙灯是主动DOAS系统常用的光源。氙灯是充有高压氙气的光电灯,光谱范围宽(为180~2000 nm),作为主动DOAS系统光源已成功实现对多种气体组分的测量^[4],例如NO₂,SO₂,O₃,HCHO,HONO,NO₃,苯系物和芳香烃等。但氙灯作为DOAS系统的光源存在以下不足^[5,6]:灯内压力高,触发时所需电压高达几十千伏,容易对电子器件造成电磁干扰;此外,氙灯是热光源,功耗大,但发光效率低,多数能量以热的形式耗散,造成能源的浪费。

近年来,随着发光二极管(LED)工艺的发展,LED作为主动DOAS光源的优势逐渐凸显。与氙灯相比,LED具有质量轻、体积小、功耗低、散热少、光谱高效稳定且不存在安全隐患等优点。Kern等^[6]于2006年首次利用LED替代氙灯作为LP-DOAS系统光源,测量了大气痕量气体NO₂和NO₃,研究发现LED存在的法布里-珀罗标准具结构会干扰DOAS反演,其提出利用两条合成参考谱来扣除LED法布里-珀罗标准具结构对DOAS反演的影响^[5,6];之后凌六一等^[7]通过选择合适LED入射角度加以高精度的温度控制简便地扣除了法布里-珀罗标准具结构的干扰,成功测量了大气NO₂;Chan等^[8]采用基于蓝光LED的长程DOAS系统开展了香港大气NO₂的长期监测。目前多数研究是基于蓝光LED测量大气NO₂,而对于紫外(UV)波段吸收明显的SO₂和O₃的研究较少,主要原因

是与蓝光LED相比,紫外LED光功率更低,大气气溶胶等引起的消光更大。但SO₂和O₃也是大气环境质量监测所要求的重点监测对象,为此本文针对紫外LED对大气SO₂和O₃的测量进行研究。如何进一步提高光的耦合效率,是紫外LED能否成功应用于长程DOAS测量的关键。本文采用光纤收发一体化技术,将光耦合进入牛顿望远镜,来提高紫外LED光耦合效率。此外,由于在290~310 nm波段内SO₂和O₃吸收结构相似,且SO₂结构明显强于O₃,若选择此波段反演时,SO₂和O₃易发生相互干扰,因此,在选择LED时需要仔细考虑波段问题。实验中根据SO₂和O₃的特征吸收位置选择了两种合适波段的LED进行测量实验,结果表明紫外LED光纤耦合长程DOAS系统能够满足对大气SO₂和O₃的监测要求。

2 DOAS原理及测量装置

2.1 DOAS原理

DOAS技术是基于Lambert-Beer定律进行测量:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \times \exp\left\{-L\left[\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda)C_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right]\right\} + A(\lambda), \quad (1)$$

式中 $I_0(\lambda)$ 为初始光强, $I(\lambda)$ 为接收光强, $\sigma_i(\lambda)$ 表示气体 i 的吸收截面, ϵ_R 和 ϵ_M 分别表示瑞利散射系数和米散射系数, C_i 表示气体 i 的平均浓度, i 是所测气体的种类数, L 为光程, $A(\lambda)$ 是与光源有关的噪声。

吸收截面可分为随波长缓慢变化吸收截面 $\sigma_{i0}(\lambda)$ 和快速变化吸收截面 $\sigma'_i(\lambda)$,则

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda), \quad (2)$$

则(1)式可变为

$$\ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = \left[\sum_{i=1}^n \sigma_{i0}(\lambda)C_i + \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda)C_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right]L + A'(\lambda). \quad (3)$$

由于慢变化部分与气体间无特征的对应关系,DOAS方法仅分析快速变化部分^[6]。通过数字滤波去除慢变化部分,得到差分光学密度(OD, D_0),即气体吸收的快变化部分,OD与差分吸收截面 $\sigma'_i(\lambda)$ 进行非线性最小二乘法拟合,从而得到各气体的平均浓度 C_i ,表示为

$$D_0 = L \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda)C_i. \quad (4)$$

2.2 测量装置

如图1(a)所示,紫外LED光纤耦合长程DOAS系统(LED-LPDOAS)由紫外LED光源及其温控设备、非球面透镜、漫反射板、一分二光纤束、牛

顿望远镜以及角反镜等组成。系统利用漫反射板来切换测灯和测大气模式。在测量大气谱时,将漫反射板移去,紫外 LED 光源发出的光经透镜聚焦后耦合进入光纤束的发射光纤 A,由位于望远镜主镜焦点附近的收发光纤端面 B 发射至望远镜主镜后准直射,经过大气吸收后,出射光由角反射镜原路返回,最后会聚至收发光纤端面的中心光纤(即接收光纤 C)导入光谱仪进行光谱分析。在测量灯谱时,将漫反射板垂直放置于收发一体光纤 B 前端,此时从 B 端出射的光被漫散射,部分光被 C 端接收进入光谱仪得到不含大气吸收信息的“干净”灯谱。选用漫反射板的最大优点在于任意入射角度的光经其漫反射后光斑变大且出射角度丰富,保证了接收光纤 C 能够接收到部分光源的光,而一般反射镜要达到这一目的,则对入射角度要求较高,进而引入反射镜位置精确调整的问题。

与传统 Cassegrain 望远镜相比,系统中主要光学元件数量减少,光路对准调整变得简单,对于机械振动以及环境要素的变化如风、温度等也不太敏感。采

用光纤一体化技术完成光的发射和接收,减少了由多次镜面反射引起的光损耗;主镜的全部面积都用于光的发射和接收,提高了光的传输效率;且灯谱和大气谱的测量光路一致,拟合时不易产生剩余结构。

一分二光纤束[如图 1(b)所示]由 7 芯的收发光纤,6 芯的发射光纤和 1 芯的接收光纤组成。6 芯发射光纤,1 芯接收光纤在收发光纤端面上排列呈现同心圆,中心为接收光纤,光纤芯径为 200 μm(含包层为 247 μm),所呈同心圆直径约为 0.9 mm。收发光纤 B 位于主镜的焦点附近,发射光纤 A 位于非球面镜焦点处,接收光纤 C 与光谱仪相连。研究表明,发射光纤、接收光纤为单芯时,光纤耦合长程 DOAS 系统最大传输效率达到 6%,若采用图 1(b)设计的光纤束则有效传输效率提高至 36%,为相同光学参数下传统系统的有效传输效率(11.5%)的 3 倍^[9]。此外,LED 的视场角(120°)较大,采用一般球面透镜难以达到较好的聚焦效果,因而系统选用非球面镜,能够准确校准球差,成像质量更高。

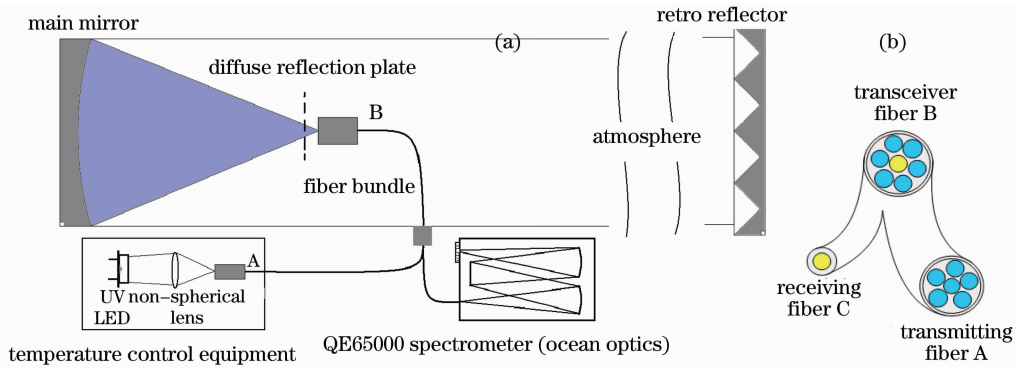


图 1 (a)紫外 LED 光纤耦合长程 DOAS 系统结构; (b) 一分二光纤束结构

Fig. 1 (a) UV fiber-coupled light-emitting diode long-path DOAS; (b) fiber bundle structure

光纤收发一体式望远镜中光的发射和接收均发生在主镜的焦点附近。在理想的情况下,望远镜发射的光到达另一端的角反镜后原路返回至原发射点,即收发光纤端面同心圆的外环,如图 2(a)所示。实际中,由于光学元件上不完美成像、角反射镜引起光束的水平偏移、收发光纤束会偏离主镜焦点、大气扰动和散射等原因而形成展宽的像,如图 2(b)所示,因而,中心接收光纤接收到部分回射信号。研究表明,光轴上存在一个偏离主镜焦点且接收信号最强的收发光纤 B 位置,如图 3 所示,收发光纤 B 位于 g 点,偏离主镜焦点 f ,偏焦后发射光束与角反镜中心轴呈一定夹角,反射的像由原像位置 g 点展宽

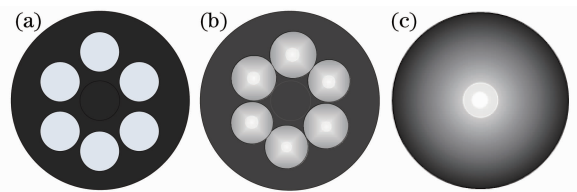


图 2 收发光纤端面上光强分布示意图。(a)理想条件下; (b)实际条件下; (c)最佳偏焦位置下

Fig. 2 Intensity distributions of the transceiver fiber end face under different conditions. (a) Ideal conditions; (b) practical conditions; (c) perfect defocusing

至 p 点,有 $d = p - g$,该最佳信号位置(若主镜为抛物镜)表示为^[9]

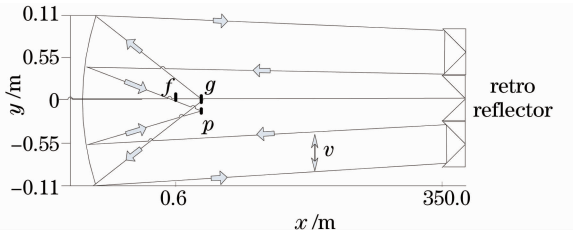


图 3 望远镜偏焦时传输模式示意图

Fig. 3 Transmission mode with defocusing telescope

$$d = - \left(\frac{g}{f} - 1 \right) v, \quad (5)$$

式中 g 为收发光纤端面所在位置, f 为主镜的焦点, v 为角反射器回射引起的光束水平偏移量, d 为收发光纤端面上像的展宽量, 其中 $g = f + \Delta x_{\text{parabolic}}$; 由于本系统主镜为球面, 存在像差, 前人研究表明在同样参数下, $\Delta x_{\text{parabolic}} = \Delta x_{\text{spheric}} + 2 \text{ mm}^{[9]}$, $\Delta x_{\text{parabolic}}$ 和 $\Delta x_{\text{spheric}}$ 分别为抛物镜和球面镜的离焦量, 则 (5) 式变为

$$\Delta x_{\text{spheric}} = - \frac{df}{v} - 2 \text{ mm}. \quad (6)$$

对于上述一分二光纤束 (芯径为 $200 \mu\text{m}/247 \mu\text{m}$) 而言, 外环的 6 个光斑需展宽约为 $d = -247 \mu\text{m}$; 6 芯反射光纤的回射信号尚可在中心光纤处叠加, 如图 2(c) 所示。本系统中, 主镜焦距为 $f = 65 \text{ cm}$, $v = 5 \text{ cm}$, 经计算 $\Delta x_{\text{spheric}} = 1.2 \text{ mm}$, 即收发光纤 B 最佳位置为偏离焦点 1.2 mm 处。

根据 SO_2 和 O_3 在紫外波段吸收峰位置, 如图 4 中的 (c)、(d), 系统选择了 2 种能够同时覆盖 SO_2 和 O_3 紫外吸收的 LED (UVTOP295 和 UVTOP280) 作为光源, 其中 UVTOP295、UVTOP280 这两种紫外 LED 的辐射光谱如图 4(a) 和 (b) 所示。为了降低系统的复杂性, 研究单个 LED 能否实现 SO_2 和 O_3 的同时测量。

结合表 1 和图 4 可知, UVTOP280 和 UVTOP295

表 1 LED 的性能参数

Table 1 LED performance parameters

Parameter LED	Peak wavelength / nm	FWHM / nm	Optical power / μW	Covered absorption peak (number of peak)	
				O_3	SO_2
UVTOP280	281	275.3-286.7	360-600	1.84×10^{-19} (9)	3.69×10^{-19} (12)
UVTOP295	295	289.5-300.5	300-500	5.12×10^{-20} (9)	6.53×10^{-19} (10)

系统选用海洋光学公司的 QE65000 光谱仪, 其覆盖波段为 $210 \sim 336 \text{ nm}$, 分辨率为 0.32 nm 。该光谱仪采用 CCD 探测器 (Hamamatsu S7031-1006), 共 1024 pixel, 暗电流 (积分时间为 30 s) 为 98 count, 平均偏置为 2383 count。其内置制冷系统, 测量时实验室温度约 $15 \text{ }^\circ\text{C} \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 通过内制冷系统控制探测器

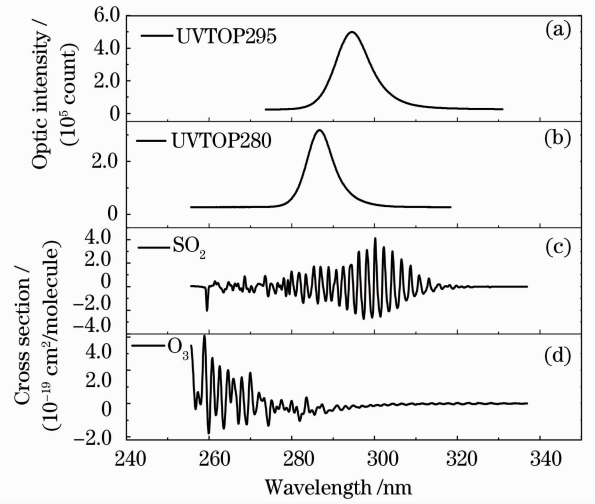


图 4 UV LED 发射谱与 SO_2 、 O_3 吸收截面的关系示意图

Fig. 4 Relation between UV LED emission spectra and SO_2 、 O_3 absorption cross sections

LED 发射谱范围内同时包含 SO_2 和 O_3 的吸收截面, 但前者所覆盖 O_3 吸收截面的峰峰值是后者的 3.6 倍, 在相同拟合残差和光程条件下, 按照文献 [10] 中探测限公式计算可知, 前者的 O_3 探测限要比后者低 72.2%; 此外, 由于在 $290 \sim 310 \text{ nm}$ 波长范围内 SO_2 和 O_3 的吸收结构相似, 存在明显的相互干扰, 特别是中国多数地区 SO_2 浓度较高, 可能导致 UVTOP295 LED 难以正确探测到 O_3 。但 UVTOP295 LED 所覆盖 SO_2 吸收截面的峰峰值为前者的 1.77 倍, SO_2 探测限要比前者低约 38.1%。因此, UVTOP280 LED 对大气 O_3 测量可行性高于 UVTOP295 LED, 而 UVTOP295 LED 对大气 SO_2 测量可行性高些。此外, UVTOP280、UVTOP295 LED 的输出光功率均为微瓦量级, 与前人研究较多的蓝光 LED 相比, 要低 2~3 个数量级。两 LED 光谱半峰全宽 (FWHM) 相当, 但前者的中心波长更短, 在发射和接收过程中, 由大气瑞利散射引起的消光更明显, 不利于测量。

环境温度为 $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

3 数据处理

3.1 光谱采集相关参数确定

LED 的发光效率对环境温度变化较为敏感。

电致发光的 LED 结型半导体, 频率为 ν 的光子发射率为

$$L(\nu) = n_u n_l W_{em} = n_l^2 W_{em}, \quad (7)$$

式中 n_u 为上能级被占据的电子态密度, n_l 为下能级的空穴密度, n_l 为本征激发载流子密度, W_{em} 为单位体积辐射跃迁几率, 表示为

$$W_{em} = 3.45 \times 10^{-30} \pi \nu^2 n^2 \alpha(\nu) (m_n^* m_p^* / m_0)^{-3/2} \times \exp[(E_g - h\nu) / k_B T] (1 / T^3 c^2) \propto \exp[(E_g - h\nu) / k_B T] / T^3, \quad (8)$$

式中 n 为折射率, $\alpha(\nu)$ 为吸收系数, E_g 为价带顶部与导带底部间的能隙, m_n^* , m_p^* 分别为电子和空穴的有效质量, m_0 为电子质量, T 为绝对温度 (K), h 为普朗克常数, k_B 为玻尔兹曼常数, c 为光速。

由(7)、(8)式可知, 光子发射率是温度的减函数, 即低温有利于增加辐射跃迁几率, 提高 LED 发光效率^[11]。

在相同的实验条件下, 不同温度下 LED 的辐射谱, 如图 5 所示。结果表明温度变化对两 LED 的中心波长和光强都有影响。随着温度升高光谱强度有明显下降, 且光谱发生红移。温度从 5 °C 升高至 40 °C 时, UVTOP280 LED 和 UVTOP295 LED 的中心波长分别漂移了 0.5 nm (4.12 pixel) 和 0.76 nm (6.45 pixel), 平均温漂分别为 0.014 nm/°C 和 0.022 nm/°C, 光强均下降了约 20%, 光强与温度之间均近似呈线性关系, 斜率为 -0.5%/°C。凌六一等^[12]曾指出紫外 LED 温度波动会影响 DOAS 测量结果, 温度偏差导致拟合残差峰峰值 (评价反演精度的主要指标) 近似呈线性增加, 温度波动会直接导致探测灵敏度的下降。因此, 测量时对 LED 光源进行温控。此外, 为了提高测量时间分辨率, 紫外 LED 光源应尽量工作在低温条件下 [本系统测量时控制 LED 温度为 (5 ± 1) °C (278 K)]。

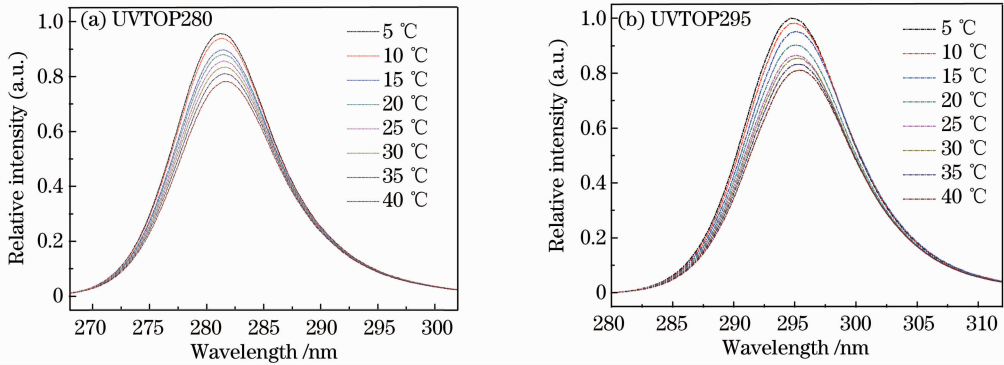


图 5 不同温度下 UVTOP280 和 UVTOP295 LED 的紫外发射光谱

Fig. 5 Emission spectra of UVTOP280 and UVTOP295 at different temperatures

由于紫外 LED 光很弱, 测量大气吸收谱时既要考虑信噪比又要顾及测量时间分辨率。为此, 系统设置最大采集时间为 10 min, 最大扫描次数为 10 次, 将大气吸收谱采集的最佳光强设为饱和光强的 80%。大气谱采集前, 在 1 s 积分时间下单次扫描大气参考谱 (表征此时的大气消光状况), 根据参考谱的光强计算大气吸收谱的采集积分时间, 并选择合适的扫描次数, 以保证测量时的时间分辨率。

3.2 光谱反演

光谱反演时, 先对采集的大气吸收谱和灯谱校正探测器的偏置和暗电流, 将校正后的两条谱相除再取对数, 得到光学密度。利用汞灯在 296.73 nm 处的发射峰作为仪器函数, 并与文献 [13] 中的 SO₂ 和文献 [14] 中的 O₃ 两者高分辨率吸收截面分别进行卷积, 得到低分辨率的参考吸收截面。最后利用

最小二乘拟合参考吸收截面的差分光学密度得到 SO₂ 和 O₃ 的浓度值。

图 6 给出了测量过程中 SO₂ 和 O₃ 的拟合实例, 其中图 6(b) 为 UVTOP295 LED 测量时拟合实例, 反演波段为 286 ~ 299 nm; 图 6(a) 为 UVTOP280 LED 测量时拟合实例, 反演波段为 280 ~ 298 nm。

文献 [10] 给出了 DOAS 系统探测限的计算方法, 表达式为

$$D_{\text{limit}} = \frac{\tau_{\text{Res}}}{\delta_{i(o)} L \sqrt{N}}, \quad (9)$$

式中 D_{limit} 为系统可探测的最低气体浓度, $\delta_{i(o)}$ 为 1×10^{-9} 体积浓度痕量气体的差分吸收截面, τ_{Res} 为拟合的残差, 即剩余结构, L 为光程, N 为拟合波段内吸收峰的个数。估算 LED-LPDOAS 系统监测 SO₂ 和 O₃ 的最低探测限, 如表 2 所示。

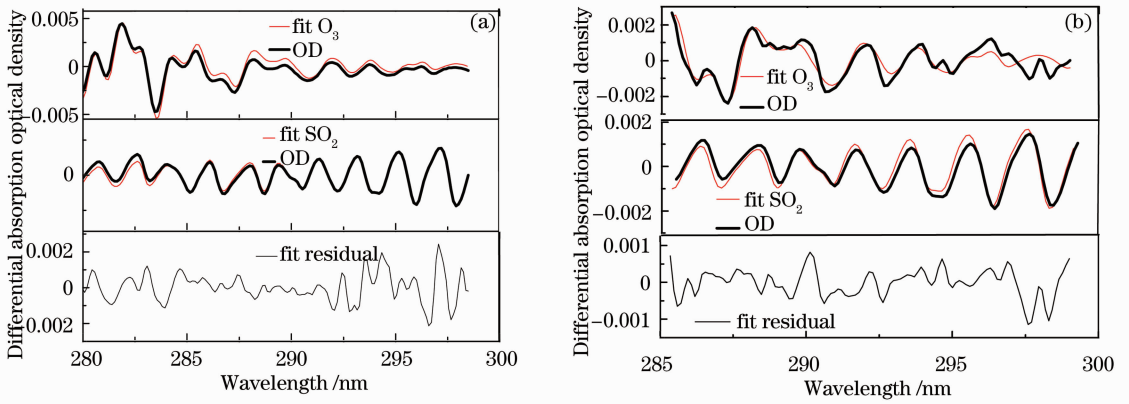


图 6 (a) UVTOP280 LED 测量 SO₂ 和 O₃ 拟合实例; (b) UVTOP295 LED 测量 SO₂ 和 O₃ 拟合实例
 Fig. 6 (a) Fitting instance of UVTOP280 LED measuring SO₂ and O₃; (b) fitting instance of UVTOP295 LED measuring SO₂ and O₃

表 2 紫外 LED 测量 SO₂ 和 O₃ 的探测限

Table 2 Detection limit of SO₂ and O₃ by UV LED

Parameter LED	FWHM /nm	Fitting band /nm	Fit residual /%	Detection limit /10 ⁻⁹	
				SO ₂	O ₃
UVTOP280	275.3-286.7	280-298	0.50	1.7	7.4
UVTOP295	289.5-300.5	286-299	0.21	0.8	10.3

由表 2 可以看出,UVTOP280 LED 的 O₃ 探测限比 UVTOP295 LED 更低些,而 UVTOP280 LED 的 SO₂ 探测限比 UVTOP295 LED 高。这主要由两 LED 发射谱波段内 SO₂ 和 O₃ 吸收截面的大小以及拟合残差的差异导致的。其中 UVTOP295 LED[如图 6(b)所示]拟合实例中 O₃ 拟合效果较差的原因是该 LED 辐射波段内 O₃ 吸收结构较小(约为 UVTOP280 LED 拟合波段内的 1/3),该波段 SO₂ 吸收结构为 O₃ 的 11 倍,且 290~299 nm 处与 O₃ 的吸收结构十分相似,因而,SO₂ 强吸收会干扰

O₃ 正确反演。

4 测量结果及分析

测量地点位于安徽省合肥市科学岛,DOAS 系统望远镜置于中国科学院安徽光学精密机械研究所新综合楼的 6 楼,距地面约 20 m;角反镜位于另一建筑的 7 层,角反镜与望远镜的距离约为 350 m。测量光路横穿该区的一个交通干道。测量地点及系统实物如图 7 所示。

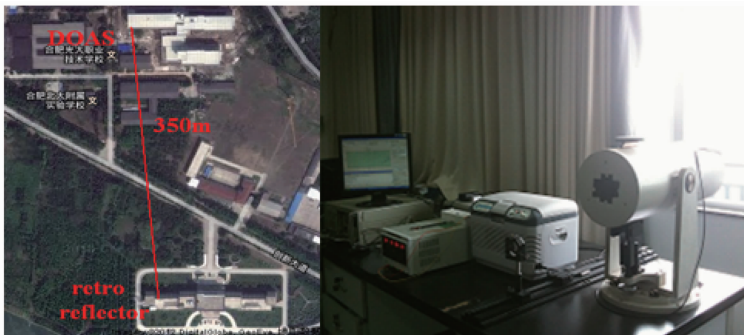


图 7 测量地点与系统实物图

Fig. 7 Measurement location and photo of the system

图 8 给出了 2012 年 4 月 6 日~8 日和 5 月 4~7 日时段 LED-LPDOAS 系统对大气 SO₂ 和 O₃ 的测量结果,位于同一区域同一时段的另一台基于氙灯 LP-DOAS 系统^[15~17](简称 Xe-LPDOAS)的测量

结果一并在图 8 中给出。将 UV LED-LPDOAS 和 Xe-LPDOAS 系统对 SO₂ 和 O₃ 的测量结果进行半小时均值统计,并对结果进行线性拟合,得到二者相关性,如图 9 所示。

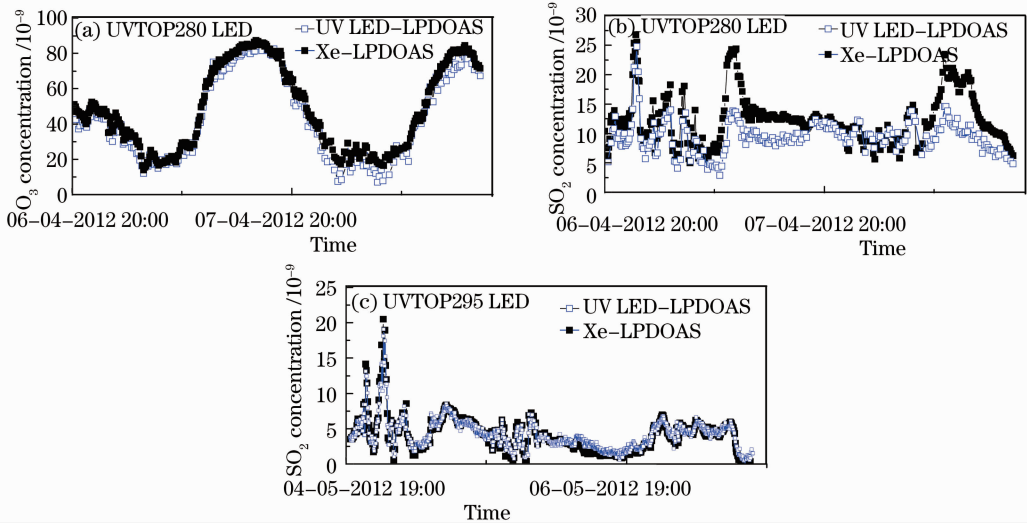


图 8 LED-LPDOAS 与 Xe-LPDOAS 对大气 SO₂ 和 O₃ 的测量结果对比

Fig. 8 Comparison of the atmospheric SO₂ and O₃ concentrations measured by the LED-LPDOAS and the Xe-LPDOAS

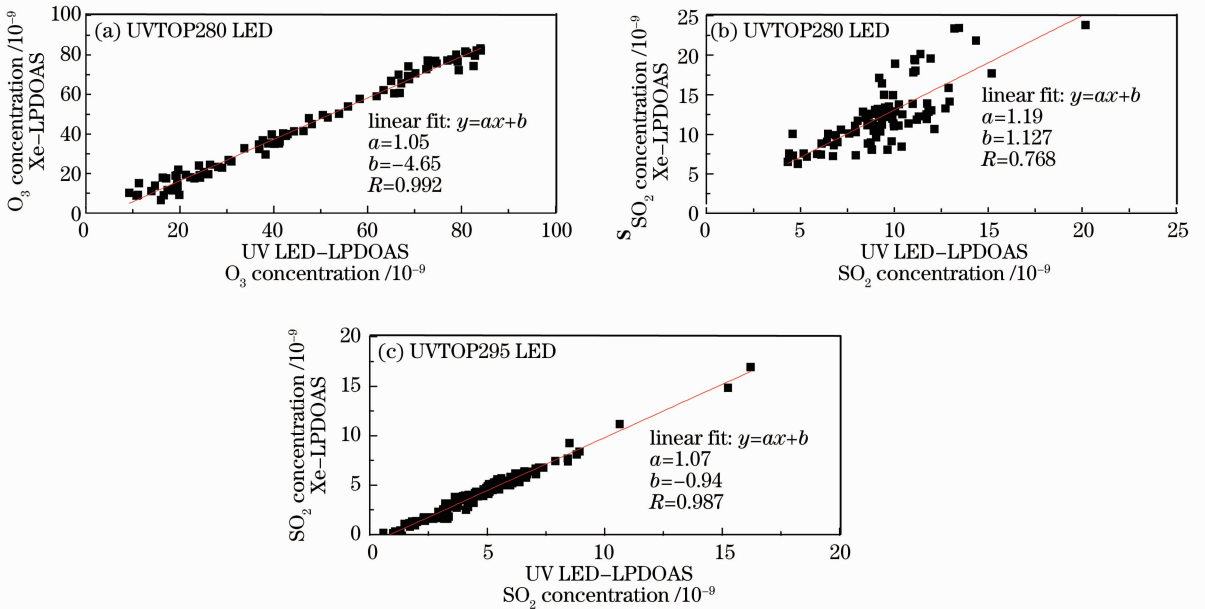


图 9 LED-LPDOAS 和 Xe-LPDOAS 监测大气 SO₂ 和 O₃ 的相关性

Fig. 9 Correlation of the atmospheric SO₂ and O₃ concentrations measured by the LED-LPDOAS and the Xe-LPDOAS

如图 8(a)和图 9(a)所示,以 UVTOP280 LED 作为光源的 LED-LPDOAS 对大气 O₃ 测量结果与 Xe-LPDOAS 系统的结果保持了较好的一致性,相关性系数可达 0.992,线性拟合的斜率为 1.05,但在凌晨时分、低浓度时段两者相关性系数经计算为 0.914,与全时段的相关系数 0.992 相比略差。究其原因:一方面是 LED 的光功率低,与氙灯(150W)相比,对凌晨时分雾气天气更加“敏感”。另一方面是两者的探测下限有所差异。而其对 SO₂ 的测量结果与 Xe-LPDOAS 系统的结果一致性较差[如图 8(b)所示],相关性系数仅为 0.768[如图 9(b)所示],这主

要是由于 SO₂ 差分吸收结构中强吸收峰并不在该 LED 发射谱的半峰全宽内,导致信噪比低;但夜间数据(相关性 $R=0.88$,斜率 $a=0.97$)比白天($R=0.88$,斜率 $a=1.7$)要好,可能的原因有:1)反演波段内大于 290 nm 时 O₃ 吸收峰与 SO₂ 吸收相近,尽管 SO₂ 的吸收峰强但白天 O₃ 浓度很高,从而干扰 SO₂ 的反演。利用 Xe-LPDOAS 的 SO₂ 和 O₃ 浓度以及 LED-LPDOAS 剩余结构模拟吸收谱,发现白天 SO₂ 反演结果要比 Xe-LPDOAS 的浓度低 4%~8%,而夜间 O₃ 较低 SO₂ 反演误差均小于 1%,如表 3 所示;2)大气谱的采集积分时间长达 40~60s,

表 3 模拟白天和夜间吸收谱反演 SO₂ 误差Table 3 Inversion errors of the simulated absorption spectra of SO₂ at daytime and night

Parameter	Day simulation			Parameter	Night simulation		
	SO ₂ /10 ⁻⁹	O ₃ /10 ⁻⁹	SO ₂ error /%		SO ₂ /10 ⁻⁹	O ₃ /10 ⁻⁹	SO ₂ error /%
Average	14.1	75.2	-4	Average	11.18	25.66	-0.7
April 7 12:03	12.3	78.6	-3	April 6 23:58	9.8	23.6	-0.8
April 7 15:07	12.6	83.8	-4	April 7 04:50	13.3	13.5	+0.4
April 8 13:31	11.1	78.7	-5	April 7 23:57	9.28	22.9	-0.5
April 8 16:02	7.68	71.2	-8	April 8 04:03	9.07	20.6	-0.08

白天大量背景散射光的引入也会干扰反演,但由于白天 O₃ 浓度较高且强吸收峰更接近紫外,因而受干扰小。

但以 UVTOP295 LED 为光源的 LED-LPDOAS 对大气 SO₂ 测量结果与同时段 Xe-LPDOAS 系统的结果保持了较好的一致性[如图 8(c)所示],相关性系数达到 0.987,线性拟合的斜率为 1.07[如图 9(c)所示]。此时,两套系统 SO₂ 测量结果最接近,但存在一定的偏离,可能的原因有:1) LED 为窄带光源,氙灯为宽带光源,两者反演波段有所不同;2)两套系统所采用的探测器性能差异^[18]。但 UVTOP295 LED 未能对大气 O₃ 进行正确的探测,主要是由于拟合波段内 O₃ 吸收弱,探测下限较高(约 1.1×10⁻⁸),不足以满足夜间大气 O₃ 测量要求;且吸收结构与 SO₂ 相仿,加之监测期间 SO₂ 浓度较高(平均值为 4.16×10⁻⁹,最大值为 1.905×10⁻⁸),因而,SO₂ 干扰了 O₃ 正确测量;此外,对于弱吸收峰的气体反演常常要求较宽的拟合波段,而 LED 作为窄带光源无法满足该条件。因此,针对特定的污染物(如 SO₂ 和 O₃),选择合适波段的 LED 是能否成功监测的关键所在。此外,UVTOP280 LED 测量期间(时间分辨率约 10 min)共采集 375 条大气谱。其中不满足测量光强要求的大气谱有 145 条且多为夜间谱,参考气象数据得知夜间相对湿度大,且能见度低。但同时 Xe-LPDOAS 在此能见度水平下仍可正常测量。因此,LED-LPDOAS 要完成常规大气连续监测,要求发展光功率更高的紫外 LED 和响应更快的探测器。

5 结 论

介绍了一种紫外 LED 光纤耦合长程 DOAS 系统,并尝试了两种合适波段紫外 LED 对大气 SO₂ 和 O₃ 的测量。测量结果表明,UVTOP280 LED 对大气 O₃ 的监测可达到与传统 Xe-LPDOAS 系统相同的效果;同时,UVTOP295 LED 对大气 SO₂ 的测

量效果与 Xe-LPDOAS 系统相近。当吸收光程为 700 m 时,SO₂ 和 O₃ 的探测下限分别为 0.8×10⁻⁹ 和 7.4×10⁻⁹。表明紫外 LED 光纤耦合长程 DOAS 系统能够满足对大气 SO₂ 和 O₃ 监测的要求。但测量中存在的问题要求发展光功率高且波段更适合于同时测量 SO₂ 和 O₃ 的 LED 以及紫外响应更快的探测器。紫外 LED 在主动 DOAS 系统上的成功应用,意味着大功率氙灯为小功率冷光源 LED 所替代成为可能,为多个 LED 应用于光纤耦合长程 DOAS 系统实现多种痕量气体同时自动在线监测奠定了坚实的基础。

参 考 文 献

- U. Platt, D. Perner, H. Patz. Simultaneous measurement of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption [J]. *Geophys. Res.*, 1979, **84**(10): 6329~6335
- Wang Yang, Xie Pinhua, Li Ang *et al.*. Correcting the impact of clouds on NO₂ column density measured by DS-DOAS using measurements of O₄ [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(9): 0901002
王 杨, 谢品华, 李 昂等. 利用 O₄ 测量去除 NO₂ 柱浓度直射太阳色差分吸收光谱探测中云的影响[J]. *光学学报*, 2012, **32**(9): 0901002
- 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. Stutz, U. Platt. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(30): 6041~6053
- Li Suwen, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. A study of applicability of light emitting diodes in differential spectroscopy measurements [J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(3): 1963~1967
李素文, 谢品华, 刘文清等. 发光二极管在差分吸收光谱系统中的应用研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(3): 1963~1967
- Christoph Kern, Sebastian Trick, Bernhard Rippel *et al.*. Applicability of light-emitting diodes as light sources for active differential optical absorption spectroscopy measurements [J]. *Appl. Opt.*, 2006, **45**(9): 2077~2088
- Ling Liuyi, Xie Pinhua, Qin Min *et al.*. Research on the influence of 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
- 8 K. L. Chan, D. Pöhler, G. Kuhlmann *et al.*. NO₂ measurements in Hong Kong using LED based long path differential optical absorption spectroscopy [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2012, **5**: 901~912
- 9 André Merten, Jens Tschritter, Ulrich Platt. Design of differential optical absorption spectroscopy long-path telescopes based on fiber optics [J]. *Appl. Opt.*, 2011, **50**(5): 738~754
- 10 Qin Ming, Xie Pinhua, Liu Jianguo *et al.*. Study on UV-visible DOAS system based on photodiode array [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, **25**(9): 1463~1467
- 秦敏, 谢品华, 刘建国等. 基于二极管阵列 PDA 的紫外可见差分吸收光谱 (DOAS) 系统的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, **25**(9): 1463~1467
- 11 Wang Jian, Huang Xian, Liu Li *et al.*. Effect of temperature and current on LED luminous efficiency [J]. *Chinese J. Luminescence*, 2008, **29**(2): 358~362
- 王健, 黄先, 刘丽等. 温度和电流对白光 LED 发光效率的影响[J]. 发光学报, 2008, **29**(2): 358~362
- 12 Ling Liuyi, Xie Pinhua, Qin Min *et al.*. Research on the influence of LED temperature shifts on differential optical absorption spectroscopy for measuring NO₂ [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(11): 2886~2890
- 凌六一, 谢品华, 秦敏等. LED 温度波动对差分吸收光谱技术测量大气 NO₂ 的影响研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(11): 2886~2890
- 13 A. C. Vandaele, P. C. Simon, M. Guilmot. SO₂ absorption cross section measurement in the UV using a Fourier transform spectrometer [J]. *J. Geophysical Research*, 1994, **99**(D12): 25599~25605
- 14 S. Voigt, J. Orphal, K. Bogumil *et al.*. The temperature dependence (203~293 K) of the absorption cross sections of O₃ in the 230 ~ 850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy [J]. *J. Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2001, **143**(1): 1~9
- 15 Peng Fumin, Xie Pinhua, Lin Yihui *et al.*. Detection of atmospheric NO₂, SO₂ and O₃ using DOAS with a miniaturized fibre-optic spectroscopy system [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(11): 2191~2197
- 彭夫敏, 谢品华, 林艺辉等. 基于微型光纤光谱仪的 DOAS 系统对大气中 NO₂, SO₂ 和 O₃ 的监测研究[J]. 光子学报, 2008, **37**(11): 2191~2197
- 16 Lin Yihui, Xie Pinhua, Qin Min *et al.*. Monitoring and analysis of SO₂, NO₂ and O₃ in winter of Beijing [J]. *J. Atmospheric and Environmental Optics*, 2007, **2**(1): 55~59
- 林艺辉, 谢品华, 秦敏等. 北京冬季大气 SO₂, NO₂ 和 O₃ 的监测与分析[J]. 大气与环境光学学报, 2007, **2**(1): 55~59
- 17 Suwen Li, Wenqing Liu, Pinhua Xie *et al.*. Measurement of night time nitrate radical concentrations in the atmosphere with long-path differential optical absorption spectroscopy [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2007, **24**(5): 875~880
- 18 Peng Fumin, Xie Pinhua, Zhang Yinghua *et al.*. Effect of spectral resolution on measurement of trace gases in atmosphere by differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(9): 1643~1648
- 彭夫敏, 谢品华, 张英华等. 分辨率对大气中痕量污染气体的 DOAS 测量性能影响研究[J]. 光学学报, 2008, **28**(9): 1643~164

栏目编辑: 王晓琰