

# 水汽吸收对基于宽带腔增强吸收光谱的 NO<sub>3</sub> 自由基测量的影响

孔维平<sup>1</sup>, 吴涛<sup>1\*</sup>, 聂玮<sup>2</sup>, 徐政<sup>2</sup>, 赖荣<sup>1</sup>, 何兴道<sup>1</sup>, 陈卫东<sup>3</sup>, 陈忠平<sup>1</sup>

<sup>1</sup>南昌航空大学江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063;

<sup>2</sup>南京大学大气科学学院, 江苏 南京 210023;

<sup>3</sup>法国滨海大学大气化学物理实验室, 法国 敦克尔克 59140

**摘要** 非相干宽带腔增强吸收光谱(IBBCEAS)技术凭借其高选择性、高灵敏度、高时空分辨率等优势而逐渐成为 NO<sub>3</sub> 自由基的主要测量方法之一。然而其使用的光谱仪分辨率有限,不足以分辨水汽的精细吸收结构,导致水汽的吸收非线性,进而影响 NO<sub>3</sub> 自由基浓度的准确反演。介绍了一种基于插值法获取水汽有效吸收截面的方法,并将其用于消除 IBBCEAS 装置中水汽吸收对 NO<sub>3</sub> 自由基浓度反演的干扰。利用不同浓度的水汽吸收谱结合插值法获得了水汽的有效吸收截面,使用该有效吸收截面来反演不同浓度的水汽,反演结果与商用湿度计测量结果的线性相关系数为 0.99789。在此基础上测量并拟合了不同水汽浓度下 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体的吸收,在拟合残差上未发现水汽残余结构,水汽反演结果与商用湿度计测量值的线性相关系数为 0.999。在 30 s 的积分时间内,NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 的探测极限分别为  $5.8 \times 10^{-12}$  和  $3.6 \times 10^{-9}$ 。将本装置应用于夜间大气中进行 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 浓度的测量,测得 NO<sub>3</sub> 自由基体积分数为  $18.4 \times 10^{-12} \sim 22.9 \times 10^{-12}$ , 平均体积分数为  $20.2 \times 10^{-12}$ , NO<sub>2</sub> 体积分数为  $0.6 \times 10^{-9} \sim 16.0 \times 10^{-9}$ , 平均体积分数为  $9.9 \times 10^{-9}$ 。实验结果表明:利用插值法获得的水汽的有效吸收截面能够有效消除水汽吸收对 NO<sub>3</sub> 自由基浓度反演的干扰,提高 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度测量的准确度。

**关键词** 光谱学; 非相干宽带腔增强吸收光谱; NO<sub>3</sub> 自由基; 水汽有效吸收截面

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201939.0230001

## Influence of Water Vapor Absorption on NO<sub>3</sub> Radical Measurement Based on Broad-Band Cavity-Enhanced Absorption Spectroscopy

Kong Weiping<sup>1</sup>, Wu Tao<sup>1\*</sup>, Nie Wei<sup>2</sup>, Xu Zheng<sup>2</sup>, Lai Rong<sup>1</sup>,

He Xingdao<sup>1</sup>, Chen Weidong<sup>3</sup>, Chen Zhongping<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Jiangxi Engineering Laboratory for Optoelectronic Testing Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang, Jiangxi 330063, China;

<sup>2</sup>School of Atmospheric Sciences, Nanjing University, Nanjing, Jiangsu 210023, China;

<sup>3</sup>Laboratoire de Physicochimie del' Atmosphère, Université du Littoral Côte d'Opale, Dunkerque 59140, France

**Abstract** Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) is gradually becoming one of the primary methods for measuring NO<sub>3</sub> radical with the advantages of high selectivity, high sensitivity and high spatial resolution. However, due to the limited spectral resolution of the adopted spectrometers, it is not enough to distinguish the fine absorption structures of water vapor, which results in the non-linear absorption of water vapor and thus affects the accurate retrieval of NO<sub>3</sub> radical concentration. A method based on interpolation for obtaining the effective cross section of water vapor absorption is introduced, which is used for the elimination of the interference of water vapor absorption on the concentration retrieval of NO<sub>3</sub> radical in the IBBCEAS device. The water vapor spectra under different water concentrations are measured to obtain the effective water vapor absorption cross section by the interpolation method. The effective water vapor absorption cross section is used to retrieve

收稿日期: 2018-08-10; 修回日期: 2018-08-31; 录用日期: 2018-09-10

基金项目: 国家自然科学基金(41265011)、江西省科技厅重点研发计划(20171BBG70003)、人社部留学人员科技活动项目择优资助项目、南昌航空大学研究生创新专项资金项目(YC2017033)

\* E-mail: wutccnu@nchu.edu.cn

water vapors with different water concentrations. The linear correlation coefficient between the retrieval results and the data from the commercial hygrometers is 0.99789. On this basis, the absorption spectra of  $\text{NO}_3$  radical and  $\text{NO}_2$  gas with different water vapor concentrations are measured and fitted. There is no water vapor absorption structure in the residual spectra, and the linear correlation coefficient between the retrieved water concentrations and the measurement values from the commercial hygrometers is 0.999. The detection limits of  $\text{NO}_3$  radical and  $\text{NO}_2$  within an integration time of 30 s are  $5.8 \times 10^{-12}$  and  $3.6 \times 10^{-9}$ , respectively. This system is applied to measure the concentrations of  $\text{NO}_3$  radical and  $\text{NO}_2$  in the atmosphere at night, the measured volume fraction of  $\text{NO}_3$  radical is  $18.4 \times 10^{-12} - 22.9 \times 10^{-12}$  with an average volume fraction of  $20.2 \times 10^{-12}$ , while the measured volume fraction of  $\text{NO}_2$  is  $0.6 \times 10^{-9} - 16.0 \times 10^{-9}$  with an average volume fraction of  $9.9 \times 10^{-9}$ . The experimental results show that the effective water vapor absorption cross section obtained by the interpolation method can be used to effectively eliminate the effect of water vapor absorption on the retrieval of  $\text{NO}_3$  absorption and to improve the accuracy of  $\text{NO}_3$  radical and  $\text{NO}_2$  gas concentration measurement.

**Key words** spectroscopy; incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy;  $\text{NO}_3$  radical; effective water vapor absorption cross section

**OCIS codes** 300.1030; 300.6550; 300.6420

## 1 引言

$\text{NO}_3$  自由基是夜间对流层的重要氧化剂之一, 其对一些挥发性有机化合物(VOCs), 例如烯烃、萜烯和醛类, 都可起到了类似于 OH 自由基氧化分解的作用<sup>[1-2]</sup>。此外,  $\text{NO}_3$  自由基对大气中  $\text{NO}_x$  ( $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ ) 的转化以及表层臭氧的形成都起着关键性的作用<sup>[3]</sup>。因此, 准确测量大气中  $\text{NO}_3$  自由基的浓度是了解对流层化学反应过程的必要条件<sup>[4-5]</sup>。

随着探测技术的发展, 许多技术都被运用于  $\text{NO}_3$  自由基的探测。差分吸收光谱(DOAS)技术<sup>[6-7]</sup>是最早被用来探测  $\text{NO}_3$  自由基的一种技术, 它一般使用宽带光源, 采用角反射镜折叠光路, 能够测量一段光程内的气体的平均浓度<sup>[8-9]</sup>。比如, Vrekoussis 等<sup>[10]</sup>利用长光程差分吸收光谱技术(LP-DOAS)对大气中的  $\text{NO}_3$  自由基进行了长时间的测量, 其探测光程为 10.4 km, 探测极限为  $1.2 \times 10^{-12}$ 。然而, DOAS 技术的空间分辨率差, 不能对局部空间内的气体浓度进行精准测量<sup>[11]</sup>。由于激光诱导荧光光谱技术(LIF)具有探测极限低、精确度高等特点, 因此也被用于测量  $\text{NO}_3$  自由基的浓度<sup>[12-13]</sup>。比如, Matsumoto 等<sup>[14]</sup>利用热转换 LIF 方法对日本东京市区的  $\text{NO}_3$  进行测量,  $\text{NO}_3$  自由基的探测极限为  $4 \times 10^{-12}$ , 积分时间为 10 min。但 LIF 方法在测量浓度较低的气体时需要比较复杂的激光抽运光源, 并且低浓度的  $\text{NO}_3$  自由基气体经过荧光诱导之后激发出来的荧光量子产率较低, 会导致  $\text{NO}_3$  自由基的探测灵敏度不高。随后, 人们采用光学谐振腔技术<sup>[15]</sup>来实现对时空分辨率和灵敏度都要求较高的高活性痕量气体浓度的测量。该技术利用两块高反射镜使光发生折叠来延长光程<sup>[16]</sup>, 最

终达到提高探测灵敏度的目的。在基于光学腔技术探测痕量气体的技术中, 腔衰荡吸收光谱(CRDS)技术<sup>[17-18]</sup>和宽带腔增强吸收光谱技术<sup>[19-20]</sup>是外场探测  $\text{NO}_3$  自由基的两种主要方法。King 等在 2000 年首次利用 CRDS 技术实现了对  $\text{NO}_3$  自由基的探测, 并且随着该技术的发展, 其探测极限在积分时间为 1 s 时已能达到  $0.5 \times 10^{-12}$ <sup>[18]</sup>。虽然腔衰荡吸收光谱技术具有很高的稳健性和灵敏度, 但由于  $\text{NO}_3$  之类的自由基分子的电子吸收谱线较宽<sup>[21]</sup>, 需要测量几个不同波长处的衰荡时间, 若其他气体分子在此波长内存在吸收, 则很难消除其干扰。非相干宽带腔增强吸收光谱(IBCCEAS)技术作为腔增强吸收光谱技术的延伸, 由 Fiedler 等<sup>[22]</sup>在 2003 年首次提出。IBCCEAS 技术不仅探测装置简单稳定, 外场测量时能耗较低[使用发光二极管(LED)作为光源], 而且可以借鉴 DOAS 的数据处理方法, 消除其他分子的干扰, 同时检测多种分子的吸收, 因此该技术被广泛应用于  $\text{NO}_3$  自由基的实地测量<sup>[23-25]</sup>。

IBCCEAS 技术测量的光强信号都是通过光谱仪将谐振腔中出射的光分光之后再会聚到电荷耦合器件(CCD)上获得的, 因此系统的分辨率主要取决于狭缝的宽度、光谱仪焦距以及光谱仪所使用的衍射光栅, 一般为 0.05 ~ 0.5 nm (半宽全峰, FWHM), 而水汽吸收谱线在 652 nm 处的分辨率约为 0.008 nm (FWHM)<sup>[23]</sup>。当利用 IBCCEAS 测量大气中水汽的吸收时, 低的 IBCCEAS 系统分辨率无法分辨精细的水汽吸收谱线, 因此水汽的吸收不再与浓度呈线性变化<sup>[26]</sup>。实际测量大气中  $\text{NO}_3$  自由基的浓度时, 由于水汽在实验波段存在吸收, 且空气中水汽的含量较多, 因此水汽吸收的干扰是影响大气中  $\text{NO}_3$  自由基浓度准确反演的重要因素之一。

由于 IBBCEAS 选取的吸收波段较宽,不像 CRDS<sup>[27]</sup>那样选取水汽吸收很弱的窄波段作为实验波段,消除水汽吸收对 NO<sub>3</sub> 自由基浓度反演的影响,因此,可以采用计算水汽有效吸收截面<sup>[23-24]</sup>或通过 NO 频繁滴定的方法获取 NO<sub>3</sub> 自由基零点<sup>[25]</sup>,以消除水汽吸收的干扰。Langridge 等<sup>[23]</sup>以拟合残差的标准偏差最小为依据,从一系列水汽吸收截面中找到与测量的水汽差分吸收结构最接近的吸收截面谱,并将其作为有效吸收截面,来获得 NO<sub>3</sub> 和水汽的浓度。该方法能够准确地得出水汽浓度,但计算速度较慢。Kennedy 等<sup>[24]</sup>利用已知光谱参数(镜片反射率、腔内无吸收时的透射光强、相对湿度和高分辨率水汽吸收截面等)计算了腔透射曲线,将该曲线卷积光谱仪仪器函数后再计算有效吸收截面,通过有效吸收截面先拟合得出水汽的浓度,再通过拟合残差曲线获得了 NO<sub>3</sub> 自由基的浓度。

本文介绍了一种基于插值法获取水汽有效吸收截面的方法,并将该方法应用于反演利用 IBBCEAS 装置测量的一系列不同浓度的水汽的吸收谱,并将反演结果与商业温湿度的测量结果进行对比,验证水汽有效吸收截面的准确性。在此基础上,将其用于 IBBCEAS 系统反演不同水汽浓度下 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体的浓度,实时消除水汽吸收对 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度反演的干扰,获得系统对 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度的探测极限,并将该系统用于连续外场大气中 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度的测量。

## 2 实验原理与实验装置

### 2.1 IBBCEAS 方法的原理

IBBCEAS 是腔增强吸收光谱技术的一种。IBBCEAS 测量系统利用宽带非相干光作为光源,通过采集透射出光学腔的光强信号来反演得到待测气体的浓度,腔内气体的吸收符合 Lambert-Beer 定律,吸收系数<sup>[28]</sup>为

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

式中: $R(\lambda)$ 为随波长连续变化的反射率; $d$ 为腔长; $\alpha_{\text{Ray}}(\lambda)$ 为腔内混合气体的瑞利散射系数; $I_0$ 和  $I$ 分别为腔内无气体吸收和有气体吸收时的出射光光强。

在实际大气中测量 NO<sub>3</sub> 自由基时,同时伴有 NO<sub>2</sub> 以及水汽的吸收,所以总的吸收系数为

$$\alpha(\lambda) = n_{\text{NO}_2} \sigma_{\text{NO}_2}(\lambda) + n_{\text{NO}_3} \sigma_{\text{NO}_3}(\lambda) + n_{\text{H}_2\text{O}} \sigma_{\text{H}_2\text{O}}(\lambda) + a_1 + a_2 \lambda + a_3 \lambda^2, \quad (2)$$

式中: $n_{\text{NO}_3}$ 、 $n_{\text{NO}_2}$ 、 $n_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为 NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、水汽的分子数密度,单位为 molecule · cm<sup>-3</sup>;  $\sigma_{\text{NO}_3}$ 、 $\sigma_{\text{NO}_2}$ 、 $\sigma_{\text{H}_2\text{O}}$ 分别为利用仪器函数与高分辨率的 NO<sub>3</sub><sup>[29]</sup>、NO<sub>2</sub><sup>[30]</sup>以及水汽的吸收截面做卷积得到的吸收截面,单位为 cm<sup>2</sup> · molecule<sup>-1</sup>;  $a_1$ 、 $a_2$ 、 $a_3$ 为多项式系数,代表光谱中的背景光<sup>[21]</sup>。

### 2.2 实验装置

IBBCEAS 实验装置如图 1 所示,主要包括 LED 光源、平凸透镜、烟雾腔、消色差透镜、光纤、光谱仪、计算机以及实验气路。装置采用功率为 5 W,中心波长为 650 nm 的红光 LED (LZ1-10R205, LEDENGIN)作为实验光源,为保证 LED 输出波长和光强稳定,采用激光二极管控制器(LDC501, SRS)将 LED 电流和温度分别控制在 300 mA 和 26 °C。LED 发出的光通过一个平凸透镜(焦距  $f=75$  mm)耦合到烟雾腔中,烟雾腔由两块高反射率镜片(反射率  $R>99.995\%$ )构成。腔体为聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)材料,腔体长 84.5 cm,体积约为 0.08 m<sup>3</sup>。为了防止腔体壁效应造成的气体损耗,在腔体内表面都镀上了一层聚四氟乙烯(PTFE)薄膜。从烟雾腔透射出来的光先经过一个消色差透镜( $f=50$  mm),再耦合进光纤中,之后导入到光谱仪(SP-2500, Princeton Instruments)中接收光信号,最后由 CCD 相机(PIXIS 100B, Princeton Instruments)将光信号转换为电信号作进一步处理。为了降低 CCD 暗电流,提高信噪比,CCD 相机集成的四级帕尔贴制冷器将 CCD 的温度控制在 -75 °C。实验中采用数据采集程序进行数据的采集,浓度反演程序采用自行编写的 Labwindows 程序进行处理。为了获得腔内无气体吸收时的出射光光强  $I_0$ ,采用质量流量控制器(MFC)(CS200C, Sevenstar)控制 N<sub>2</sub> 以 10 L · min<sup>-1</sup>的流速冲洗腔体,并用光谱仪记录此时的腔透射光强。镜片反射率定标利用已知浓度的 NO<sub>2</sub> 气体样品吸收计算得出,NO<sub>2</sub> 气体样品通过 MFC 控制 N<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 标准气体的流速配制获得。为了研究不同水汽浓度吸收下 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 浓度反演的影响,通过 MFC 控制 NO 与臭氧分别以 15 mL · min<sup>-1</sup>和 1.5 L · min<sup>-1</sup>的流速进入腔内并反应生成 NO<sub>3</sub>。不断改变增湿器产生的饱和水汽的流速以及 N<sub>2</sub> 的流速来配制不同浓度的水汽,并以 10 L · min<sup>-1</sup>的总流速通入

腔内,通过放置在出气口处的温湿度计(RHXL3SD, OMEGA)读数计算实时水汽浓度,结合光谱仪记录下含有水汽情况下  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  的吸收,同时反演  $\text{NO}_3$  自由基、 $\text{NO}_2$  和水汽的浓度。

实际上,在  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  气体浓度的测

量过程中,为了防止大气中的气溶胶吸附在腔内镜片上而使镜片反射率下降,通常会在 IBBCEAS 系统入口处加一个 PTFE 过滤器,用于去除大气中的气溶胶颗粒物,通过 IBBCEAS 系统出口放置的隔膜泵抽取大气气体进入腔内进行测量。

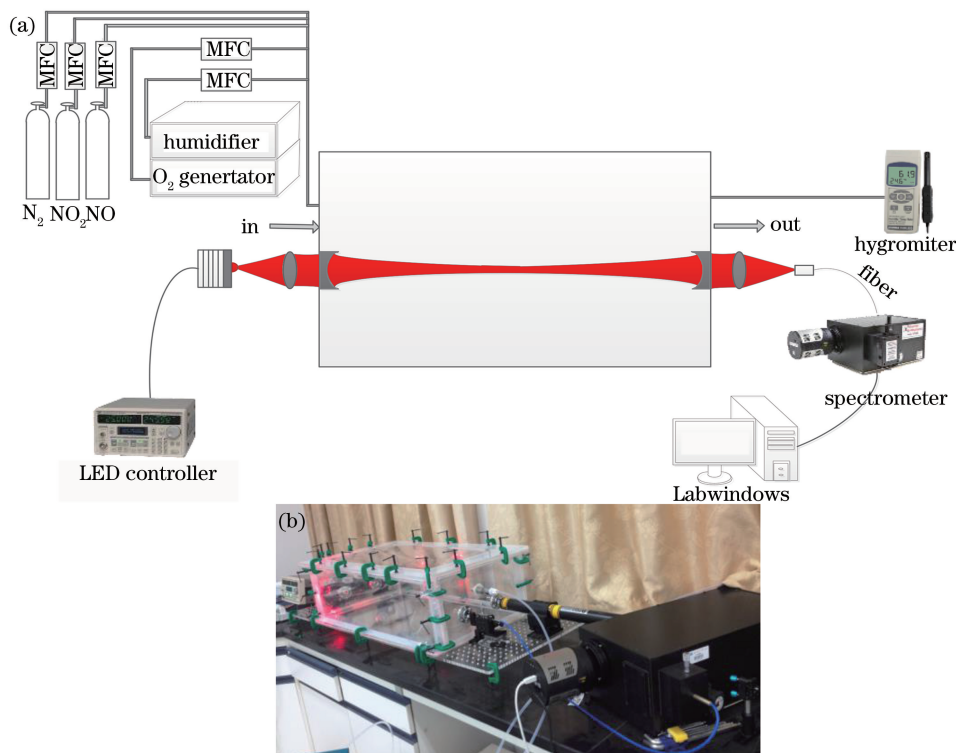


图 1 IBBCEAS 实验装置示意图和实物图。(a)示意图;(b)实物图

Fig. 1 Schematic and photo of IBBCEAS experimental device. (a) Schematic; (b) photo

### 3 测量结果与分析

#### 3.1 $\text{NO}_3$ 自由基测量波段的选取

为了提高  $\text{NO}_3$  自由基吸收谱的信噪比,  $\text{NO}_3$  自由基测量波段应选取  $\text{NO}_3$  自由基吸收较强并且大气中其他痕量气体在此处没有吸收或者是吸收较弱的波段。如图 2 所示,  $\text{NO}_3$  自由基<sup>[29]</sup> 在 662 nm 处具有很强的吸收, 吸收截面峰值为  $2.18 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 。实际大气中  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  在此波段内也存在很强的吸收,  $\text{NO}_2$  对应的吸收谱线放大 500 倍后置于图 2 中,  $\text{H}_2\text{O}$  对应的吸收谱线放大  $2 \times 10^6$  倍后也置于图 2 中。由图 2 可以看出, 在 645~662 nm 存在许多高分辨率的水汽吸收谱线, 而低分辨率的探测系统无法分辨精细的水汽吸收谱线, 从而导致水汽非线性吸收, 这使得传统的用高分辨透射率谱线(HITRAN)数据库数据卷积系统仪器函数产生吸收截面的方法不再适用。另外, 在外场测量中发现, 650 nm 附近水汽吸收的光学密

度高达 10%, 比 662 nm 处的  $\text{NO}_3$  吸收( $\leq 1\%$ )强很多, 水汽吸收基本掩盖了  $\text{NO}_3$  自由基的吸收, 因此, 此处水汽的吸收会对  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  浓度的反演产生干扰。

#### 3.2 镜片反射率校正

由(1)式可知, 随波长变化的镜面反射率对浓度

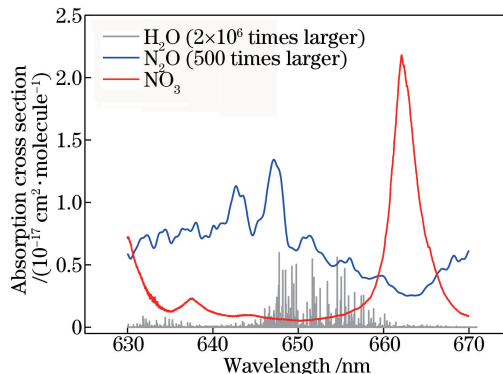


图 2  $\text{NO}_3$  自由基及  $\text{NO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$  的吸收截面

Fig. 2 Absorption cross sections of  $\text{NO}_3$  radical,  $\text{NO}_2$ , and  $\text{H}_2\text{O}$

的反演十分重要,目前反射率的测量方法有:1)利用两种瑞利散射截面差较大的气体来测量镜面反射率<sup>[31]</sup>;2)利用已知浓度气体样品测量反射率分布;3)利用腔衰荡吸收光谱技术测量反射率<sup>[32]</sup>。本实验采用第二种方法,利用已知浓度的 NO<sub>2</sub> 标准气体对反射率进行测量。反射率可表示为

$$R(\lambda) = 1 - \left[ \frac{\alpha_{\text{NO}_2} \cdot I(\lambda)}{I_0(\lambda) - I(\lambda)} - \alpha_{\text{Ray}^2}^{\text{NO}_2} \right] d, \quad (3)$$

式中: $\alpha_{\text{Ray}^2}^{\text{NO}_2}$  为 NO<sub>2</sub> 气体的瑞利散射系数。将高纯 N<sub>2</sub> 通入腔内冲洗腔体,待光谱稳定后记录下光谱 I<sub>0</sub>,将其作为背景光谱。通过控制 NO<sub>2</sub> 标准气体和 N<sub>2</sub> 的流量配制出合适浓度的 NO<sub>2</sub>,待稳定时测量吸收光谱 I。

利用(3)式可以求出随波长变化的镜面反射率,通过对其进行三次多项式拟合可得到随波长变化的光滑反射率。从图 3 可以看出,反射率在 648 nm 左右达到最大,为 0.99997,对应烟雾腔的有效光程约为 28 km。

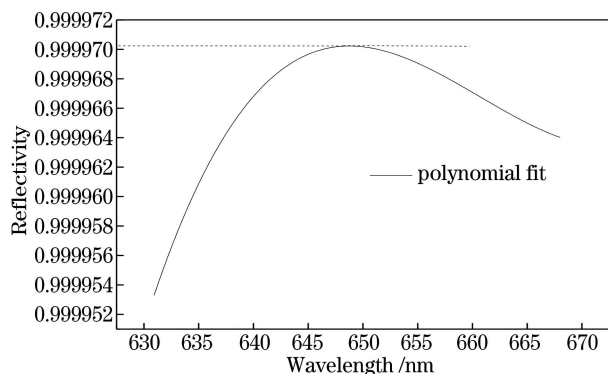


图 3 镜面反射率校正

Fig. 3 Calibration of mirror reflectivity

### 3.3 阿伦方差

在光谱分析中,阿伦方差一般用于研究一些重要的性能参数,例如系统稳定性和系统灵敏度。在 IBBCEAS 系统中,系统的不稳定性主要来源于:1) LED 光源的波长和强度随温度的变化而改变;2) 光谱仪的白噪声与温度漂移;3) 腔内气流导致透射光强波动。为找出系统测量的最佳条件,利用阿伦方差分析系统最佳的平均时间<sup>[33-34]</sup>。以 10 L · min<sup>-1</sup> 的流速向烟雾腔中通入高纯 N<sub>2</sub>,记录连续的 1770 条光谱,每条光谱的积分时间为 1.7 s,将 1770 个光谱作为 I 带入(1)式中求出吸收系数  $\alpha(\lambda)$ ,再将其带入(2)式利用最小二乘算法反演出 NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub> 自由基的浓度。将 1770 个光谱的浓度分成 M 组,每组 N 个浓度(N = 1, 2, ..., 885; M = 1770/N =

1770, 1770/2, 1770/3, ..., 1770/885),将 N 个浓度的平均值记为  $y_{\text{int}}(t_{\text{at}})$ ,对应的平均时间为  $t_{\text{at}} = N \times 1.7$  s,阿伦方差可表示为

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

阿伦方差对数图则为所需的阿伦方差图。NO<sub>2</sub> 和 NO<sub>3</sub> 自由基的阿伦方差随时间变化的方差图如图 4 所示,系统的稳定时间约为 30 s,则 IBBCEAS 测量装置的最佳采集时间为 30 s。

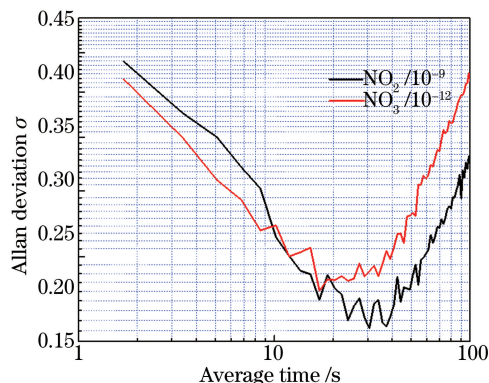


图 4 阿伦方差随平均时间变化的曲线图

Fig. 4 Allan variance versus average time

### 3.4 水汽有效吸收截面的获取

从图 2 中可以看出,在 645~660 nm 中存在着许多因水汽分子转动能级跃迁而形成的精细吸收线,其光谱分辨率要高于测量系统的仪器分辨率,这使得传统的用 HITRAN 数据库数据卷积系统仪器函数产生吸收截面的方法不再适用,所以,在 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度反演中,直接使用 HITRAN 数据库数据卷积系统仪器函数的水汽吸收截面不能准确地消除水汽的干扰,进而影响 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度的准确反演。这里采用插值法获得水汽的有效吸收截面:在保证氮气与饱和水汽流速之和为 10 L · min<sup>-1</sup> 不变的情况下,控制饱和水汽的流速从 1 L · min<sup>-1</sup> 开始,以每次增大 0.5 L · min<sup>-1</sup> 的速率递增,利用光谱仪记录相应的水汽吸收谱线,并通过温湿度计记录的温湿度值计算水汽浓度;利用(2)式计算得到一系列不同水汽浓度下的水汽吸收截面  $\sigma(\lambda, c)$ ,将计算的波长  $\lambda$  处一系列不同水汽浓度下(如  $c_1, c_2$  等)的水汽吸收截面作为插值数据(如图 5 所示,图中未全部给出,以红点为例),获得插值函数(图 5 实线);将依照温湿度计读数计算的水汽浓度(如  $c_3, c_4$ )作为初始浓度参数,代入插值函数获得  $\lambda$  处对应的水汽的有效吸收截面(以图 5 中蓝点为例)。由以上步

骤可在实验测量波长范围内获得该水汽浓度下的水汽的有效吸收截面曲线。将利用该方法获得的水汽有效吸收截面代入(2)式,对含水汽的吸收数据进行拟合,浓度反演程序允许水汽初始浓度在±0.1%范围内,以0.02%的步长变化,获得相应浓度下的水汽有效吸收截面曲线,拟合残差最小值对应的水汽浓度即为准确的水汽浓度。

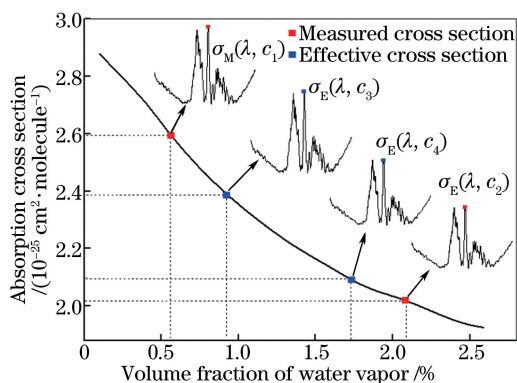


图5 采用插值方法计算得到的水汽的有效吸收截面  
Fig. 5 Effective water vapor absorption cross section obtained by interpolation method

为了验证水汽有效吸收截面的准确性,使用水汽有效吸收截面来反演 IBBCEAS 装置测量的在 0.11%~2.68% 范围内的水汽浓度(体积分数)。图 6 为利用水汽有效吸收截面反演 IBBCEAS 装置测量的水汽浓度和商用湿度计测量的水汽浓度的对比,水汽体积分数的测量范围为 0.11%~2.68%,线性相关系数  $R^2 = 0.99789$ ,斜率为 0.99797,截距为 0.00474,水平误差条来自于商用湿度计获得水汽浓度的不确定度±0.1%。从数据对比结果可以看出,两种方法测量水汽浓度的相关性很好,说明可以利用水汽有效吸收截面准确地反演出水汽的浓度,从而能够获得水汽的吸收。

### 3.5 不同水汽浓度下 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度的测量

测量了一系列不同水汽浓度下 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体的吸收情况,将通过插值法计算得到的水汽有效吸收截面应用于 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 气体浓度反演中,以消除水汽吸收的干扰。在环境温度稳定在 24 °C 的情况下,先利用高纯 N<sub>2</sub> 对腔体进行冲洗,将腔体中的空气排空,从而测量出没有吸收的背景谱 I<sub>0</sub>。实验中,NO<sub>3</sub> 自由基通过 NO 与 O<sub>3</sub> 反应生成,将 NO 气体与足量的 O<sub>3</sub> 反应生成 NO<sub>3</sub> 自由基,NO 与 O<sub>3</sub> 的反应式为

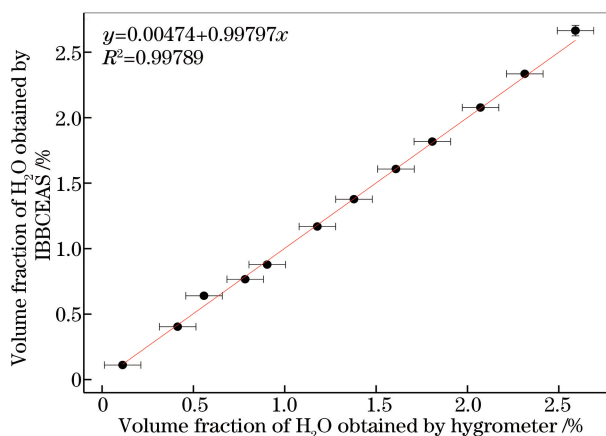
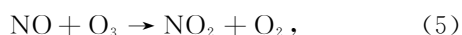
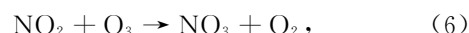


图6 IBBCEAS 装置与商业湿度计得到的水汽浓度  
Fig. 6 Water vapor concentrations obtained by IBBCEAS instrument and commercial hygrometer



在氮气与饱和水汽流速之和为 10 L·min<sup>-1</sup> 不变的情况下,控制饱和水汽的流速从 1 L·min<sup>-1</sup> 开始,以每次 1 L·min<sup>-1</sup> 的速率递增,当光谱稳定时以积分时间 30 s 记录光谱数据,并利用温湿度计记录的温湿度值计算水汽浓度,将对应水汽浓度下的有效吸收截面代入(2)式中同时反演 NO<sub>3</sub> 自由基、NO<sub>2</sub> 气体和水汽的浓度。图 7 为不同水汽浓度下 NO<sub>3</sub> 自由基和 NO<sub>2</sub> 吸收谱线的拟合图。水汽体积分数的变化范围为 0.36%~2.23%,拟合残差的标准差的变化范围为 2.2×10<sup>-9</sup>~3.94×10<sup>-9</sup> cm<sup>-1</sup>。拟合水汽浓度值和商用湿度计测量值的线性相关系数  $R^2 = 0.999$ ,斜率为 1.20。拟合得到的 NO<sub>2</sub> 体积分

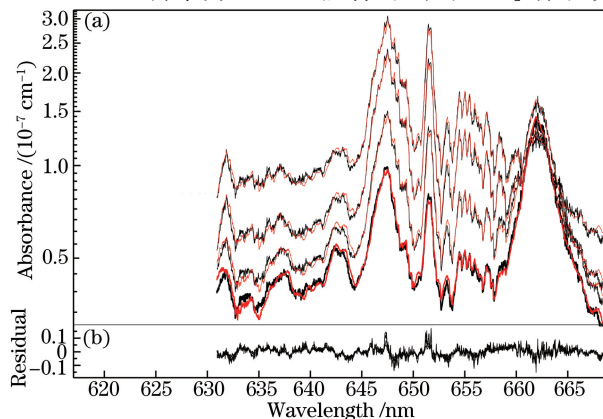


图7 不同水汽浓度下 NO<sub>3</sub> 和 NO<sub>2</sub> 吸收谱线的拟合图。  
(a) 测量(黑色)与拟合(红色)的吸收谱线; (b) 拟合残差

Fig. 7 Fitted absorption lines of NO<sub>3</sub> and NO<sub>2</sub> at different water vapor concentrations. (a) Measured (black) and fitted (red) absorption lines; (b) residual of fitting

数为  $88.8 \times 10^{-9} \sim 114.9 \times 10^{-9}$ ,  $\text{NO}_3$  自由基的体积分数为  $137.6 \times 10^{-12} \sim 273.7 \times 10^{-12}$ 。在积分时间为 30 s 的情况下,系统的  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  气体的探测极限分别为  $5.8 \times 10^{-12}$  和  $3.6 \times 10^{-9}$ 。实验结果表明,使用水汽有效吸收截面能够有效消除水汽吸收对  $\text{NO}_3$  自由基浓度反演的干扰。

### 3.6 大气中 $\text{NO}_3$ 自由基和 $\text{NO}_2$ 气体的实地测量

将 IBBCEAS 装置放置于南京大学大气科学学院楼顶,采用一根约 3 m 长的可溶性聚四氟乙烯(PFA)管抽取室外的大气进入腔内,流速控制在  $10 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 。测量时间为 2017 年 6 月 12 日 20:10 到 2017 年 6 月 13 日 9:22,分别测量  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  气体的浓度。图 8 是实际大气中  $\text{NO}_3$ 、 $\text{NO}_2$

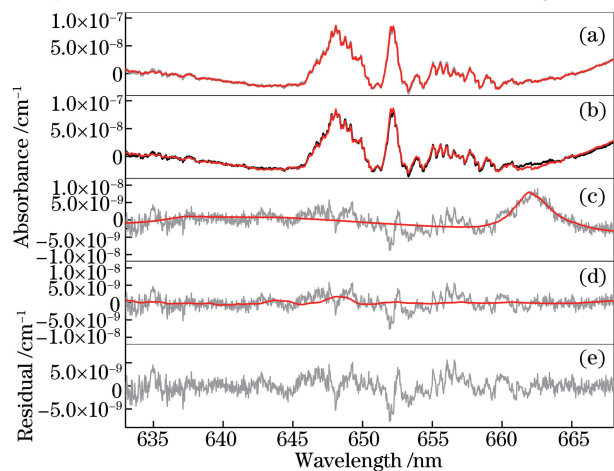


图 8 实际大气中  $\text{NO}_3$  自由基、 $\text{NO}_2$  和水汽浓度反演拟合图。(a)测量的(灰线)和拟合的(红线)实际大气中  $\text{NO}_3$  自由基( $22.3 \times 10^{-12}$ )、 $\text{NO}_2$  ( $6.9 \times 10^{-9}$ ) 和水汽( $1.4\%$ )的吸收谱;(b)测量的实际大气吸收谱(灰线)和水汽(红线)的拟合;(c)扣除水汽后的吸收谱(灰线)与  $\text{NO}_3$  自由基(红线)的拟合;(d)扣除水汽和  $\text{NO}_3$  自由基后的吸收谱(灰线)与  $\text{NO}_2$  (红线)的拟合;(e)拟合残差( $1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ )

Fig. 8 Fitted concentration retrieval results of  $\text{NO}_3$ ,  $\text{NO}_2$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in ambient air. (a) Measured (gray) and fitted (red) absorption spectra of  $\text{NO}_3$  radical ( $22.3 \times 10^{-12}$ ),  $\text{NO}_2$  ( $6.9 \times 10^{-9}$ ) and  $\text{H}_2\text{O}$  ( $1.4\%$ ); (b) measured absorption spectrum of ambient air (gray) and fitted  $\text{H}_2\text{O}$  absorption spectrum (red); (c) absorption spectrum after subtraction of  $\text{H}_2\text{O}$  absorption (gray) and fitted  $\text{NO}_3$  absorption spectrum (red); (d) absorption spectrum after subtraction of  $\text{H}_2\text{O}$  absorption and  $\text{NO}_3$  radical (gray) and fitted  $\text{NO}_2$  absorption spectrum (red); (e) residual of fitting( $1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ )

和水汽浓度反演的一个实例,拟合得出  $\text{NO}_3$ 、 $\text{NO}_2$  和水汽的体积分数分别为  $22.3 \times 10^{-12}$ 、 $6.9 \times 10^{-9}$  和  $1.4\%$ ,剩余光谱的标准方差为  $1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。

图 9 为实际大气中  $\text{NO}_3$  和  $\text{NO}_2$  体积分数反演的时间序列图。由于  $\text{NO}_3$  自由基在白天会快速发生光解,所以 6 月 13 日 8:00 之前的  $\text{NO}_3$  自由基浓度一直在生成积累,之后  $\text{NO}_3$  自由基浓度出现下降趋势。在整个测量期间, $\text{NO}_3$  自由基体积分数的最大值为  $22.9 \times 10^{-12}$ ,最小值为  $18.4 \times 10^{-12}$ ,平均值为  $20.2 \times 10^{-12}$ ,最小值高于系统的探测极限。 $\text{NO}_2$  体积分数的最大值为  $16.0 \times 10^{-9}$ ,最小值为  $0.6 \times 10^{-9}$ ,平均值为  $9.9 \times 10^{-9}$ 。实际大气中影响准确测量  $\text{NO}_3$  自由基浓度的主要因素来自于 PFA 管内壁吸附损耗、过滤膜吸附损耗、以及气溶胶吸附镜面而导致的实际光程的降低。在连续测量期间(13 h), $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  的浓度均偏低,这主要是由天气的影响造成的。6 月 10 日曾出现大降水,经过雨水的冲洗,大气中的  $\text{NO}_3$  自由基、 $\text{NO}_2$  含量明显降低,导致实验数据比正常值均偏低。

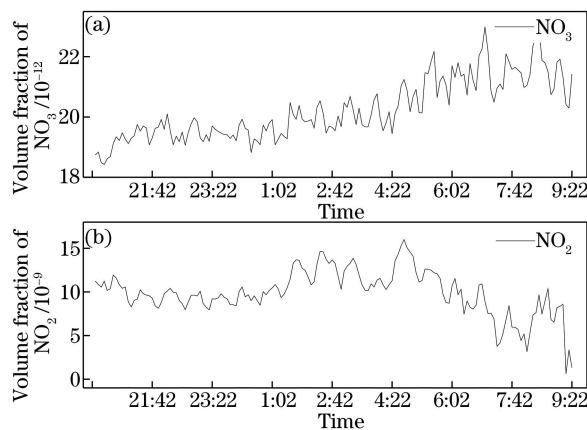


图 9 实际大气中  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  体积分数的时间序列  
Fig. 9 Time series of volume fractions of  $\text{NO}_3$  radical and  $\text{NO}_2$  in ambient air

## 4 结 论

介绍了一种水汽有效吸收截面的计算方法,将其用于消除水汽吸收对  $\text{NO}_3$  自由基浓度反演的干扰,并开展实际大气中  $\text{NO}_3$  自由基浓度的测量。选择较强的  $\text{NO}_3$  自由基吸收峰用以增大  $\text{NO}_3$  自由基信号的信噪比。分析水汽非线性吸收的原因,通过插值法获得水汽的有效吸收截面,将采用水汽有效吸收截面反演出的水汽浓度与商用湿度计测出的水汽浓度进行对比,线性度为 0.99789,拟合曲线的斜率为 0.99797,说明该方法能够准确获得水汽吸收。研

究了不同水汽浓度下  $\text{NO}_3$  自由基和  $\text{NO}_2$  浓度的变化,并计算得到在积分时间为 30 s 时  $\text{NO}_3$  自由基与  $\text{NO}_2$  的探测极限分别为  $5.8 \times 10^{-12}$  和  $3.6 \times 10^{-9}$ 。将本系统应用于实际夜间大气中  $\text{NO}_3$  自由基浓度的测量(测量时间为 13 h),获得  $\text{NO}_3$  自由基体积分数的平均值为  $20.2 \times 10^{-12}$ ,  $\text{NO}_2$  气体体积分数的平均值为  $9.9 \times 10^{-9}$ 。此外,还分析了影响实际大气中  $\text{NO}_3$  自由基浓度测量的主要因素以及数据值偏低的原因。实验结果表明,利用该方法能够实时有效地消除水汽吸收对  $\text{NO}_3$  自由基测量的干扰。

## 参 考 文 献

- [1] Rollins A W, Browne E C, Min K E, *et al.* Evidence for  $\text{NO}_x$  control over nighttime SOA formation[J]. *Science*, 2012, 337(6099): 1210-1212.
- [2] Ng N L, Brown S S, Archibald A T, *et al.* Nitrate radicals and biogenic volatile organic compounds: oxidation, mechanisms, and organic aerosol[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2017, 17(3): 2103-2162.
- [3] Brown S S, Ryerson T B, Wollny A G, *et al.* Variability in nocturnal nitrogen oxide processing and its role in regional air quality[J]. *Science*, 2006, 311(5757): 67-70.
- [4] Monks P S. Gas-phase radical chemistry in the troposphere[J]. *Chemical Society Reviews*, 2005, 34(5): 376-395.
- [5] Wayne R P, Barnes I, Biggs P, *et al.* The nitrate radical: physics, chemistry, and the atmosphere[J]. *Atmospheric Environment. Part A. General Topics*, 1991, 25(1): 1-203.
- [6] Platt U, Perner D, Winer A M, *et al.* Detection of  $\text{NO}_3$  in the polluted troposphere by differential optical absorption[J]. *Geophysical Research Letters*, 1980, 7(1): 89-92.
- [7] Platt U. Modern methods of the measurement of atmospheric trace gases [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 1999, 1(24): 5409-5415.
- [8] Heintz F, Platt U, Flentje H, *et al.* Long-term observation of nitrate radicals at the Tor Station, Kap Arkona (Rügen)[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1996, 101(D17): 22891-22910.
- [9] Fish D J, Shallcross D E, Jones R L. The vertical distribution of  $\text{NO}_3$  in the atmospheric boundary layer [J]. *Atmospheric Environment*, 1999, 33(5): 687-691.
- [10] Vrekoussis M, Mihalopoulos N, Gerasopoulos E, *et al.* Two-years of  $\text{NO}_3$  radical observations in the boundary layer over the Eastern Mediterranean [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2007, 7(2): 315-327.
- [11] Febo A, Perrino C. Measurement of high concentration of nitrous acid inside automobiles [J]. *Atmospheric Environment*, 1995, 29(3): 345-351.
- [12] Wood E C, Wooldridge P J, Freese J H, *et al.* Prototype for *in situ* detection of atmospheric  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  via laser-induced fluorescence[J]. *Environmental Science & Technology*, 2003, 37(24): 5732-5738.
- [13] Kim B, Hunter P L, Johnston H S.  $\text{NO}_3$  radical studied by laser-induced fluorescence[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1992, 96(6): 4057-4067.
- [14] Matsumoto J, Kosugi N, Imai H, *et al.* Development of a measurement system for nitrate radical and dinitrogen pentoxide using a thermal conversion/laser-induced fluorescence technique [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(6): 064101.
- [15] Yang H N, Chen N, Chen J. Measurement of low-concentration water vapor based on off-axis integrated cavity absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(2): 0212005.  
杨荟楠, 陈宁, 陈军. 基于离轴积分腔吸收光谱技术的低浓度水蒸气测量 [J]. *光学学报*, 2018, 38(2): 0212005.
- [16] Paldus B A, Kachanov A A. An historical overview of cavity-enhanced methods [J]. *Canadian Journal of Physics*, 2005, 83(10): 975-999.
- [17] Wang D, Hu R Z, Xie P H, *et al.* Measurement of nitrogen pentoxide in nocturnal atmospheric based on cavity ring-down spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0901001.  
王丹, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于腔衰荡光谱技术测量夜间大气中五氧化二氮 [J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0901001.
- [18] Dubé W P, Brown S S, Osthoff H D, *et al.* Aircraft instrument for simultaneous, *in situ* measurement of  $\text{NO}_3$  and  $\text{N}_2\text{O}_5$  via pulsed cavity ring-down spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(3): 034101.
- [19] Langridge J M, Laurila T, Watt R S, *et al.* Cavity enhanced absorption spectroscopy of multiple trace gas species using a supercontinuum radiation source [J]. *Optics Express*, 2008, 16(14): 10178-10188.
- [20] Venables D S, Gherman T, Orphal J, *et al.* High sensitivity *in situ* monitoring of  $\text{NO}_3$  in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Environmental Science & Technology*, 2006, 40



- (21): 6758-6763.
- [21] Wu T, Zhao W X, Li J S, *et al.* Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on LED[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(11): 2469-2472.  
吴涛, 赵卫雄, 李劲松, 等. 基于LED的非相干宽带腔增强吸收光谱技术[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(11): 2469-2472.
- [22] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 371(3/4): 284-294.
- [23] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, *et al.* A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, *in situ* trace gas detection[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79(12): 123110.
- [24] Kennedy O J, Ouyang B, Langridge J M, *et al.* An aircraft based three channel broadband cavity enhanced absorption spectrometer for simultaneous measurements of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> and NO<sub>2</sub> [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, 4(9): 1759-1776.
- [25] Wang H C, Chen J, Lu K D. Development of a portable cavity-enhanced absorption spectrometer for the measurement of ambient NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>: experimental setup, lab characterizations, and field applications in a polluted urban environment[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2017, 10(4): 1465-1479.
- [26] Li S W, Liu W Q, Wang J T, *et al.* Measurement of atmospheric NO<sub>3</sub> radical with long path differential optical absorption spectroscopy based on red light emitting diodes[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(2): 444-447.  
李素文, 刘文清, 王江涛, 等. 基于红光二极管为光源的LP-DOAS系统监测大气NO<sub>3</sub>自由基的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(2): 444-447.
- [27] Hu R Z, Wang D, Xie P H, *et al.* Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO<sub>3</sub> radical measurement [J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(11): 110707.  
胡仁志, 王丹, 谢品华, 等. 二极管激光腔衰荡光谱测量大气NO<sub>3</sub>自由基[J]. *物理学报*, 2014, 63(11): 110707.
- [28] Wu T, Zha Q Z, Chen W D, *et al.* Development and deployment of a cavity enhanced UV-LED spectrometer for measurements of atmospheric HONO and NO<sub>2</sub> in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 95: 544-551.
- [29] Yokelson R J, Burkholder J B, Fox R W, *et al.* Temperature dependence of the NO<sub>3</sub> absorption spectrum[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(50): 13144-13150.
- [30] Burrows J P, Dehn A, Deters B, *et al.* Atmospheric remote-sensing reference data from GOME: part 1. temperature-dependent absorption cross-sections of NO<sub>2</sub> in the 231-794 nm range[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, 60(6): 1025-1031.
- [31] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, *et al.* Measurement of glyoxal using an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(24): 7779-7793.
- [32] Bitter M, Ball S M, Povey I M, *et al.* A broadband cavity ringdown spectrometer for *in-situ* measurements of atmospheric trace gases[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5(9): 2547-2560.
- [33] Axson J L, Washenfelder R A, Kahan T F, *et al.* Absolute ozone absorption cross section in the Huggins Chappuis minimum (350-470 nm) at 296 K [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2011, 11(22): 11581-11590.
- [34] Kasyutich V L, Martin P A, Holdsworth R J. Phase-shift off-axis cavity-enhanced absorption detector of nitrogen dioxide[J]. *Measurement Science and Technology*, 2006, 17(4): 923-931.