

基于高精度比例积分微分温控的宽带腔增强大气二氧化氮探测技术

许新玉^{1,2}, 周家成^{2*}, 刘政², 杨群廷², 徐学哲², 赵卫雄², 张为俊^{1,2}

¹中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026;

²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, 安徽合肥 230031

摘要 本文介绍了一种基于高精度比例积分微分(PID)温控的宽带腔增强大气二氧化氮(NO₂)探测技术。系统选取中心波长为 460 nm 的 LED 光源作为探测光, 入射端利用双胶合透镜的直接聚焦代替传统的光纤取样耦合, 结合基长为 322.4 mm 的高灵敏度谐振腔, 实现了小型化高精度的 NO₂ 监测。针对温度波动会引起 LED 光源光谱漂移及光强改变的问题, 本文提出了一种改进型 PID-卡尔曼滤波算法, 实现了 LED 温度的快速稳定调节, 耗时仅需 ~2 min, 温度的波动范围是 ±0.015 °C, 极大降低了 LED 温漂对探测性能的影响。仪器性能评估结果显示, 在 ~2.15 km 的有效吸收光程下, 实现了 81 × 10⁻¹² 的探测灵敏度 (5 s, 1σ); 不同体积分数的 NO₂ 对比测试表明, 本系统能准确测量大气 NO₂, 进一步验证了系统的稳定性和准确性。

关键词 宽带腔增强吸收光谱; 二氧化氮; 比例积分微分温控; 卡尔曼滤波

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230511

1 引言

近年来, 伴随着工业化进程的加快, 大气环境污染问题日趋严重。尽管我国实施了一系列大气污染防治措施, 空气质量得到了显著改善, 但压力依然很大。当前以臭氧(O₃)污染为主的天气不断增加, O₃污染防治已成为未来大气污染防治的重点^[1]。二氧化氮(NO₂, 最主要的一类氮氧化物)作为 O₃ 生成的两大前体物之一, 具有极强的化学活性, 高浓度(本文 NO₂ 的浓度均指 NO₂ 的体积分数)的 NO₂ 能对人和动物造成极大的危害^[2]。因此, 实时准确的 NO₂ 测量对大气污染防治及大气化学研究具有极其重要的意义。

NO₂ 的测量方法较多, 主要包括直接法和间接法两大类。化学发光法是当前使用最广泛的间接测量方法, 由 Ryerson 等^[3]于 2000 年提出, 使用光解或高温热解方法让 NO₂ 实现 NO₂-NO-NO₂^{*} 状态的变化, 通过测量激发态的 NO₂^{*} 光强变化来计算 NO₂ 的浓度, 检测限约几百个 10⁻¹²。基于吸收光谱的探测技术是 NO₂ 的直接有效测量方法, 其不存在化学转化等过程干扰, 包括激光诱导荧光(LIF)技术^[4]、傅里叶变换红外光谱(FIIR)法^[5]、差分光学吸收光谱(DOAS)法^[6]、腔衰荡吸收光谱(CRDS)技术^[7], 以及腔增强吸收光谱

(CEAS)技术^[8]等。目前, 国内外常采用 CRDS 和 CEAS 来进行 NO₂ 的测量, 二者均具有极佳的探测性能。本研究使用的宽带腔增强吸收光谱(BBCEAS)技术是 NO₂ 测量应用中使用最广泛的一类, 该方法由 Fiedler 等^[9]在 2003 年提出, 主要原理是耦合到谐振腔内的探测光在两个腔镜之间多次来回反射以增加有效吸收光程, 可在较短的光学基长上(通常 ~1 m)实现数公里以上的吸收光程, 具有很高的探测灵敏度, 此外还具有装置简单、频谱波段长且适用于多组分物质探测等优点。之后, 该技术得到了不断发展, Langridge 等^[10]基于中心波长为 430 nm 的 LED 光源在实验室测量了 NO₂, 在基长为 150 cm、反射率为 99.976% 的条件下, 实现了 100 × 10⁻¹² 的探测极限 (60 s, 1σ)。Jordan 等^[11]基于 373 nm 的光源定量分析环境空气中的亚硝酸(HONO)和 NO₂, 在镜面反射率为 99.98%、基长为 101 cm 的条件下, 实现了 NO₂ 的 201 × 10⁻¹² 的探测极限 (300 s, 1σ)。梁帅西等^[12]基于中心波长为 457 nm 的光源建立了机载 NO₂ 测量平台, 在镜面反射率为 99.98%、基长为 100 cm 的条件下, 实现了 95 × 10⁻¹² 的探测极限 (2 s, 1σ)。刘静伟等^[13]基于中心波长为 445 nm 光源的 BBCEAS 技术, 实现了 NO₂、乙二醛(CHOCHO)和甲基乙二醛(CH₃COCHO)的同步测

收稿日期: 2023-02-06; 修回日期: 2023-03-02; 录用日期: 2023-03-22; 网络首发日期: 2023-05-08

基金项目: 国家自然科学基金(U21A2028, 42022051)、大气重污染成因与治理攻关项目(DQGG202117)、中国科学院青年创新促进会项目(Y202089)、合肥研究院院长基金(YZJJ202101)

通信作者: *zhoujch@aiofm.ac.cn

量,在镜面反射率为 99.98%、基长为 84 cm 的系统中,实现了 NO_2 的 18×10^{-12} 的探测极限 (100 s , 1σ) 为。

本文提出的高精度小型化宽带腔增强系统 (HPM-BBCEAS) 是在之前版本的基础上^[14-16]发展而来的,选取中心波长为 460 nm 的 LED 光源作为探测光,入射端利用双胶合透镜的直接聚焦代替传统的光纤取样耦合,结合基长为 322.4 mm 的高灵敏度谐振腔,实现了小型化高精度的 NO_2 测量。装置采用自主设计的 LED 自动温控系统,将比例积分微分 (PID) 算法和卡尔曼滤波算法相融合,通过调节帕尔贴制冷时间实现温度的快速控制,极大提高了因温漂引起的系统稳定性差和探测准确度误差较大的问题。长时间的 NO_2 测量结果显示,该系统能实现 81×10^{-12} 的探测极限;通过不同浓度的 NO_2 对比,验证了系统 NO_2 测量的准确性;实际大气 NO_2 的测量应用显示,该系统能实现大气 NO_2 的长时间稳定测量。

2 系统与原理

2.1 实验装置

基于蓝光 LED 的高精度宽带腔增强吸收光谱 (BBCEAS) 系统的装置结构示意图如图 1 所示。整个光腔结构由散热片、LED 灯、三维调节法兰、可移动小孔、双胶合透镜、高反射率腔镜、全氟乙烯丙烯聚合物

(FEP) 样管、滤光片和准直透镜组成。LED 灯 (LZ1-10B202, 中心波长为 460 nm)、帕尔贴散热器和温度传感器 (PT100) 组成光源模块,光源发射的光通过三维调节法兰固定在光学谐振腔的入射端,经过直径为 1.5 mm 的小孔光阑缩束,被焦距为 40 mm 的双胶合透镜聚焦进入光学谐振腔内,光学谐振腔由两面高反射率腔镜和 FEP 样管组成,腔镜之间的距离约为 322.4 mm,反射率 $>99.985\%$ (平凹镜,曲率半径为 1000 mm,直径为 25 mm),高反区波长范围为 450~470 nm;FEP 样管的内部直径为 20 mm,属于惰性材质, NO_2 的吸附性极低,在 1.5 L/min 的抽速下,样品置换时间小于 3 s。透过光学谐振腔的光经滤光片滤除环境杂散光后,被光纤准直器收集,经多模光纤耦合到高分辨率的 CCD 光谱仪 (Maya 2000Pro) 中。

仪器的工作流程由自主编写的 C# 上位机完成,通过串口通信控制下位机的电磁阀控制开关,实现不同背景气和样气之间的切换,下位机通过 PID 算法控制全桥电路关断时间以控制帕尔贴来达到光源输出稳定。样品的流速由流量计和微型隔膜泵精密控制,在进气口处添加了一个玻璃纤维过滤器,过滤器对 NO_2 的吸附性极低,不会造成 NO_2 的损耗,能实现过滤样品中气溶胶颗粒的要求,从而达到保护高反射率腔镜的效果。

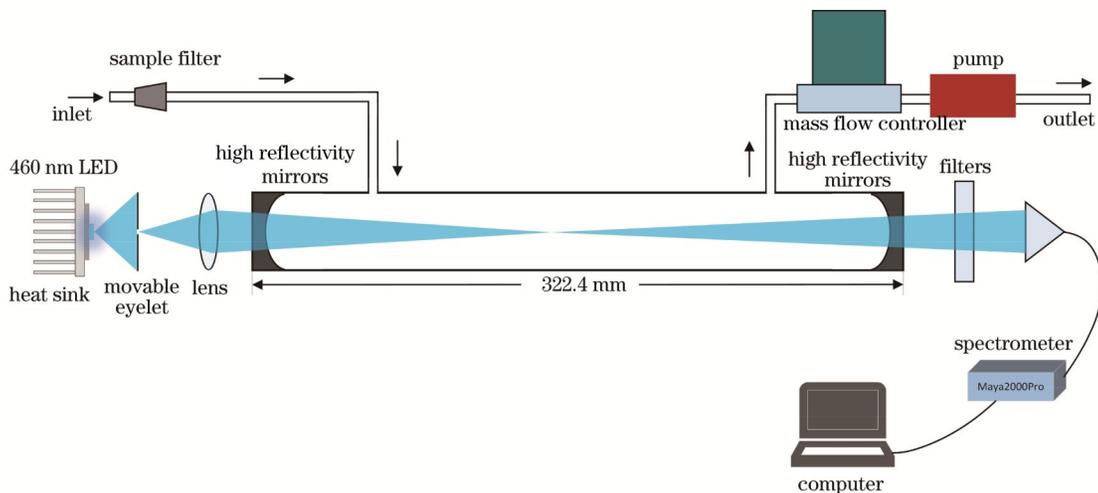


图 1 基于 LED 光源的高精度小型化 BBCEAS 系统结构示意图

Fig. 1 Structure diagram of high-precision miniaturized BBCEAS system based on LED light source

2.2 BBCEAS 系统测量原理

BBCEAS 系统的测量原理是基于 Lambert-Beer 定律发展得到的^[14-16],光学腔内样品的吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 可表示为

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{d} \left[\frac{I_0(\lambda)}{I_1(\lambda)} - 1 \right] [1 - R(\lambda)] = \sum_{k=1}^n n_k \sigma_k (s_k + t_k \lambda) + P(\lambda), \quad (1)$$

式中: d 为光腔长度; $R(\lambda)$ 为镜面反射率; $I_0(\lambda)$ 和 $I_1(\lambda)$

分别为腔内填充背景气体和样品气体的光强^[14]; n_k 是第 k 个吸收分子的数密度; σ_k 是第 k 个吸收分子的参考吸收截面; s_k 和 t_k 是每个吸收分子的拉伸和位移系数,用于波长校准; $P(\lambda)$ 是误差信号和背景噪声的多项式^[15]。将高分辨的吸收截面与光谱仪仪器函数卷积运算,得到适用于系统的参考截面,再将其与计算的吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 进行非线性最小二乘拟合,即可获得待测 NO_2 的浓度^[15-16]。

3 实验分析

3.1 LED 光源的控温

3.1.1 温漂对 LED 光源的影响

LED 的发射光谱会受到自身功率和环境温度的变化而影响,若工作温度不加以控制,会导致输出的光谱和期望的光谱产生极大的偏差,从而影响测量结果的准确性^[17]。García-Botella 等^[18]的研究表明,随着 LED 的温度增加,光谱随之移动和展宽。本文通过实

际测试,给出了温度对 LED 输出光强和光谱漂移的关系,结果如图 2 所示。图 2(a)是 LED 温度在 10~50 °C 之间每隔 5 °C 变化的实测光谱图,可以看出,随着温度的不断升高,峰值位置逐渐向长波方向移动,平均温漂约为 +0.03 nm/°C;进一步选取固定波长为 460 nm 的位置,实时测量 10~50 °C 之间每隔 1 °C 的光强值变化图,结果如图 2(b)所示,随着温度的升高,LED 光强逐渐减弱,经过线性拟合得到,温度每升高 1 °C 光强下降约 153 cd。

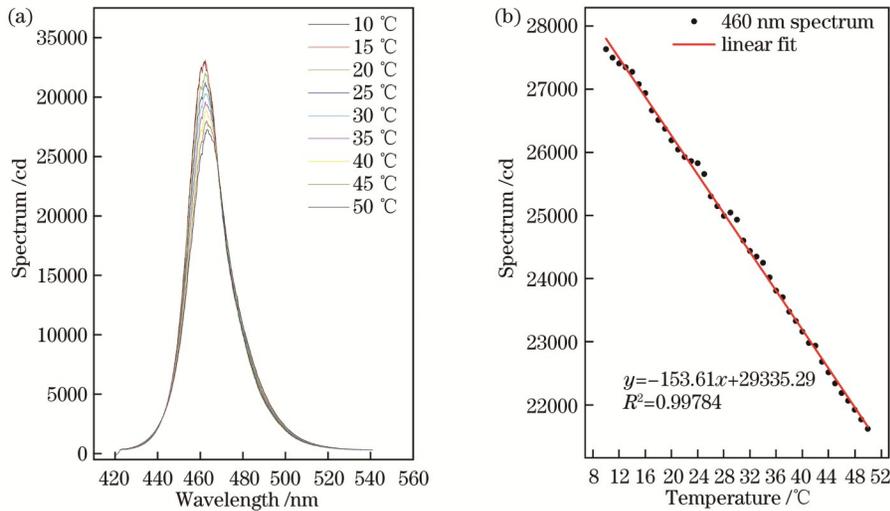


图 2 LED 温漂影响图。(a) LED 光强随温度变化波动图;(b) 460 nm 光强随温度变化及拟合图

Fig. 2 Diagram of influence of LED temperature drift. (a) Variation of LED light intensity with temperature; (b) variation of 460 nm light intensity with temperature and fitting diagram

3.1.2 基于卡尔曼滤波的 PID 控温原理

经过实测分析可以看出,温度的漂移对实际测量结果有极大的影响,因此为了更好地控制 LED 输出光强的稳定性,自主设计了一套控温软件系统,核心是将改进后的 PID 算法与卡尔曼滤波算法相结合。PID 调节器是一种应用广泛、技术成熟的控制方法^[19],而卡尔曼滤波器可对被测信号进行精确估计,适用于解决随机信号与噪声的多维、非平稳、时变、功率谱不稳定等问题^[20],此外还增加了系统 PID 参数自适应调节范围,可使这套控温系统具有更好的性能。

近年来针对 PID 算法,很多团队均做了相关的研究^[21-23]。本文提出的改进型 PID 算法是在原有 PID 算法的基础上进行改进的,主要改进的部分有两点:一是程序可以根据误差变化来修改 PID 参数,以达到快速调节稳定的目的;二是在原有 PID 的基础上,加上卡尔曼滤波来降低实际采集的温差,使计算出的 PID 输出值更精确。如图 3 所示,是 PID 与卡尔曼滤波结合的控制流程图。下位机通过预设一个初始的温度值 T_c ,之后基于自适应 PID 算法计算的 PID 输出值来计算脉冲宽度调制(PWM)占空比,进而控制驱动电路驱动全桥电路,全桥电路的对角关断可以控制帕尔贴的电流流向,从而产生冷热交替的效果。在此过程中还会有

其他类型的采集误差,即环境噪声 Y ,将模拟数字转换器(ADC)采集的温度值 T_r 和干扰噪声值输入到卡尔曼滤波器中,可以减少整个系统的噪声干扰对 PID 调节的影响,之后再根据实测的温度值 T_r 与预设温度值 T_c 之间的误差 $e(t)$ 进行下一轮的调节,直到系统维持预设温度值 T_c 的动态稳定状态。

图 4 是自整定 PID 参数程序流程图,当预设温度值与实测温度值的绝对值误差大于 0.5 °C 时,就开始执行自整定 PID 参数算法。其主要思想是通过逐步增加比例系数 K_p ,观察系统响应并记录振荡时间,计算出临界增益 K_u 和振荡周期 T_u ,最终根据经验公式计算出 PID 控制参数。首先将 PID 中的积分系数 K_i 和微分系数 K_d 设为 0,比例系数 K_p 保持不变。之后逐步增加比例系数 K_p ,每次增加 0.1,直到系统出现持续振荡。振荡的判断标准是误差 error 的绝对值大于参数 A (A 取 0.2);每次增加 K_p 后,通过 ADC 采集当前温度值,并经过卡尔曼滤波器滤波后,计算出当前误差 error,其为滤波后的温度值与设定温度值之差;再计算误差变化率,其为当前误差 error 与上一次误差 last_error 之差除以采样时间;根据误差和误差变化率来计算 PID 控制器的输出 output,并限制其在最大值和最小值范围内,避免输出过大或过小,将计算出的 output 用于计

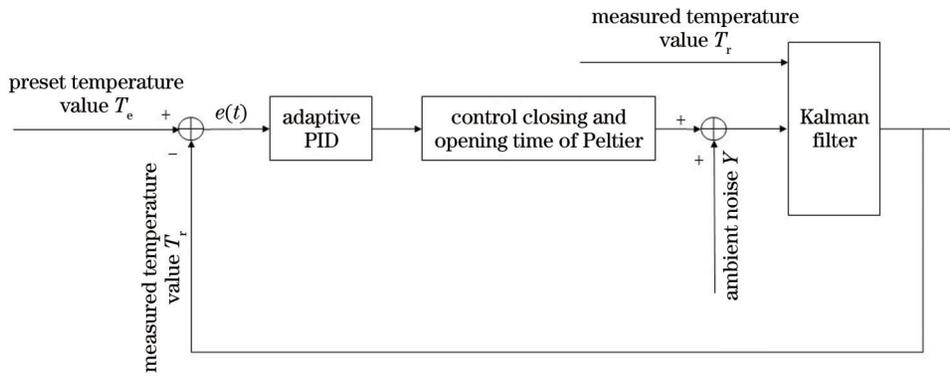


图 3 基于卡尔曼滤波的PID调节算法的控制流程图

Fig. 3 Control flow chart of PID adjustment algorithm based on Kalman filter

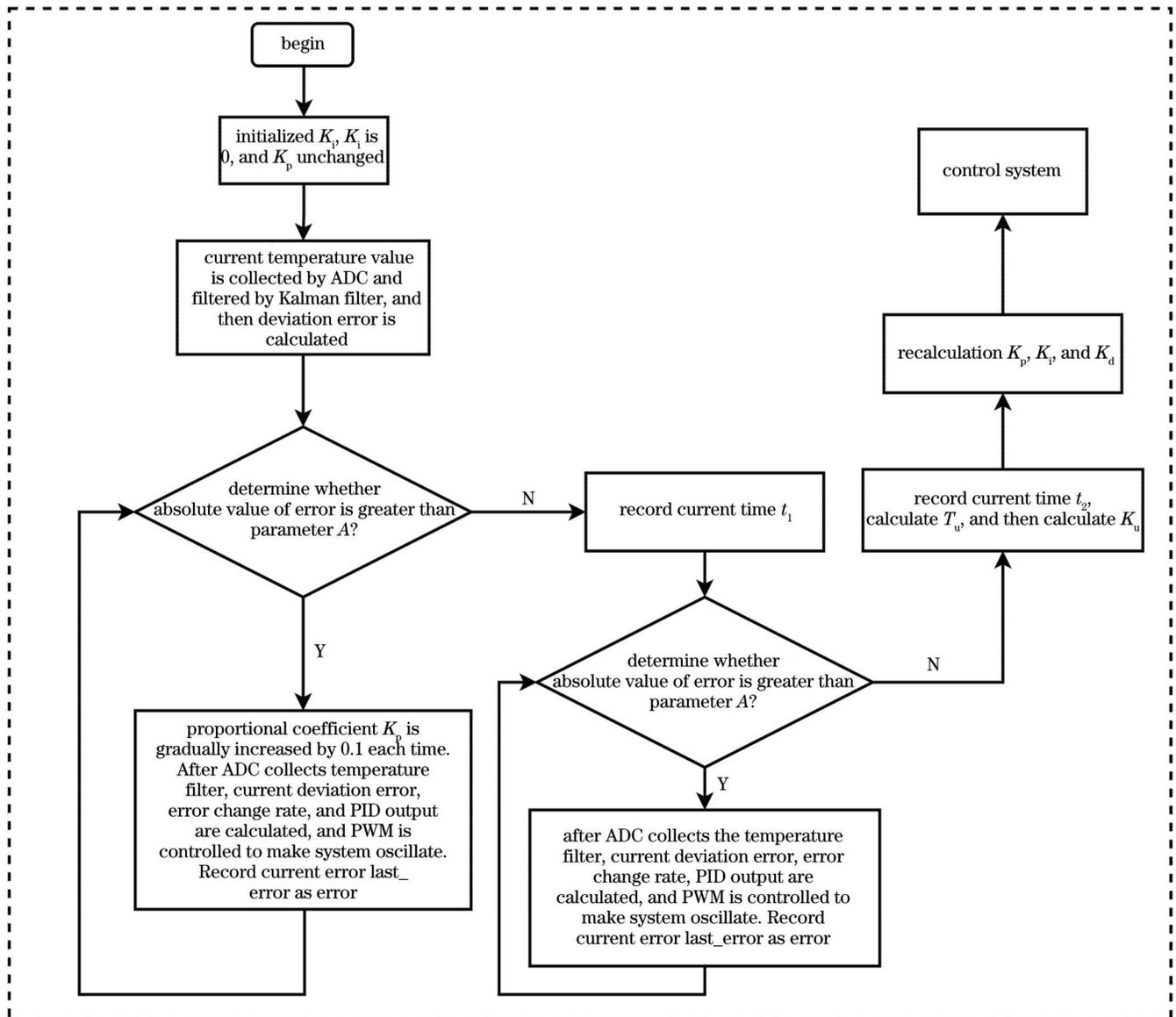


图 4 自整定PID参数程序流程图

Fig. 4 Flow chart of self-tuning PID parameter program

算PWM控制的占空比,使系统振荡。同时记录上一个采样时刻的误差 last_error,其值为 error,用于下次循环计算。当不满足循环条件时,记录下当前的时间

t_1 。再次进行循环判断是否满足误差条件,重新进行ADC采集温度后进行与之前相同的计算并控制系统,直至系统不满足循环条件,记录下当前时间 t_2 。计算

出临界增益 K_u 和振荡周期 T_u 。其中, 临界增益 K_u 是使系统出现临界振荡的比例系数, 其值为 $4.0 \cdot K_p / (\pi \cdot T_u)$; 振荡周期 T_u 是即从开始振荡到结束振荡所用的时间, 其值为 $t_2 - t_1$ 。根据经验公式, 计算出 PID 控制参数 K_p 、 K_i 和 K_d 。其中, 比例系数 K_p 取临界增益 K_u 的 $3/5$, 积分系数 K_i 取临界增益 K_u 除以周期 T_u 的 1.2 倍, 微分系数 K_d 取临界增益 K_u 乘以周期 T_u 的 $3/40$ 。

3.1.3 改进型 PID-卡尔曼滤波算法控温对比实验

为了验证改进型 PID-卡尔曼滤波算法的控温效果, 在同一套系统使用改进型 PID 算法和普通 PID 算法分别对 LED 灯进行长时间温度监测, LED 工作时的设定温度是 28°C 。如图 5(a) 所示, 是两种算法连续两个多小时的 LED 温度变化的点线图, 图 5(a) 中黑色点线表示普通 PID 算法的 LED 温度变化, 而红色点线则表示改进型 PID 算法的 LED 温度变化图。由于两套算法无法同时作用于同一套系统, 因此将两者的时间坐标统一为分钟来比较控温效果。对关闭 LED 到打开 LED 直至调节温度到稳定阶段这一过程的温度调

节时间进行分析, 改进型 PID 算法调节时间约为 2 min , 而普通 PID 算法调节时间约 26 min , 说明改进型 PID 算法极大地缩短了调节时间。图 5(b) 是 LED 温控稳定后光强波动及温控调节精度变化对比图, 等待 LED 稳定后截取稳定后约 1 h 的数据进行对比, 对 PID 算法控制精度和光强波动进行评估。图 5(b) 中左边 y 轴表示温度区间, 右边 y 轴表示光强区间, 其中黑色和蓝色散点空心图分别表示普通 PID 算法作用下的温控精度变化和光强波动, 而黑色和蓝色实心点线图分别表示改进型 PID 算法作用下的温控精度变化和光强波动。从 PID 算法控制精度来看, 改进型 PID 算法的温度波动在 $27.985 \sim 28.015^\circ\text{C}$ 之间, 波动范围在 $\pm 0.015^\circ\text{C}$, 而普通 PID 算法的温度波动在 $27.8 \sim 28.2^\circ\text{C}$ 之间, 波动范围在 $\pm 0.2^\circ\text{C}$; 从光强波动来看, 改进型 PID 算法的光强波动范围约为 $(30125 \pm 25)\text{cd}$, 而普通 PID 的光强波动范围约为 $(30125 \pm 150)\text{cd}$, 说明改进型 PID 算法的控制精度和光强波动均好于普通 PID 算法。

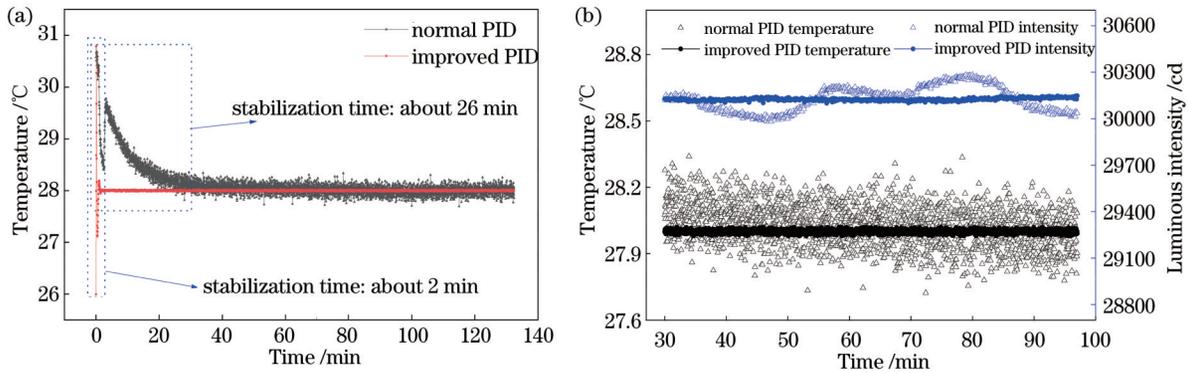


图 5 PID 算法改进前后 LED 控温图。(a) PID 改进前后 LED 控温效果对比图; (b) LED 温控稳定后光强波动及温控调节精度变化对比图

Fig. 5 LED temperature control diagram before and after PID algorithm improvement. (a) Comparison of LED temperature control effect before and after PID improvement; (b) comparison of changes of light intensity fluctuation and temperature control adjustment accuracy after LED temperature control stabilization

3.2 大气 NO_2 测量评估

3.2.1 镜面反射率标定

高反镜镜面反射率是浓度计算的关键参数, 标定结果直接决定仪器的测量结果和实际性能, 本文采用两种不同瑞利散射的高纯气体标定, 利用 N_2 和 CO_2 对光谱衰减的不同实现仪器的反射率校准^[23]。具体表达式为

$$R(\lambda) = 1 - d \times \left[\frac{I_{\text{CO}_2}(\lambda)}{I_{\text{N}_2}(\lambda)} \times \frac{\partial_{\text{Ray}}^{\text{CO}_2}(\lambda) - \partial_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}(\lambda)}{1 - \frac{I_{\text{CO}_2}(\lambda)}{I_{\text{N}_2}(\lambda)}} \right], \quad (2)$$

式中: $I_{\text{CO}_2}(\lambda)$ 和 $I_{\text{N}_2}(\lambda)$ 分别是通过高纯度 CO_2 和 N_2 的透过光谱; $\partial_{\text{Ray}}^{\text{CO}_2}(\lambda)$ 和 $\partial_{\text{Ray}}^{\text{N}_2}(\lambda)$ 分别是 CO_2 和 N_2 的参考瑞利散射截面, 不确定性分别为 4% 和 1% ^[24]。

如图 6(a) 所示, 是通入不同气体后的光谱变化和计算的反射率谱, CO_2 的瑞利散射截面较大, 光谱强度小于 N_2 , 区分度明显, 整个高反区域内, 反射率大于 0.99985 , 中心波长为 460 nm 处的反射率为 0.999856 。基于校准的反射率谱, 计算的腔损耗 $1 - R(\lambda)$ 和有效吸收光程 $d / [1 - R(\lambda)]$ 如图 6(b) 所示, 在 322.4 mm 的基长下其有效光程为 2.15 km 。

3.2.2 系统探测性能评估

仪器的稳定性直接决定系统的探测性能, 影响 BBCEAS 稳定性的因素包括 LED 光源温度、系统供电方式、光谱探测仪器精度, 以及整机环境等, 任何一个条件改变均会引起测量结果的误差^[25]。本文在保证各项参数达到最优的前提下, 对系统的各项性能指标进行了详细表征。

通过连续长时间 N_2 测量, 结合 Allan 方差和频数

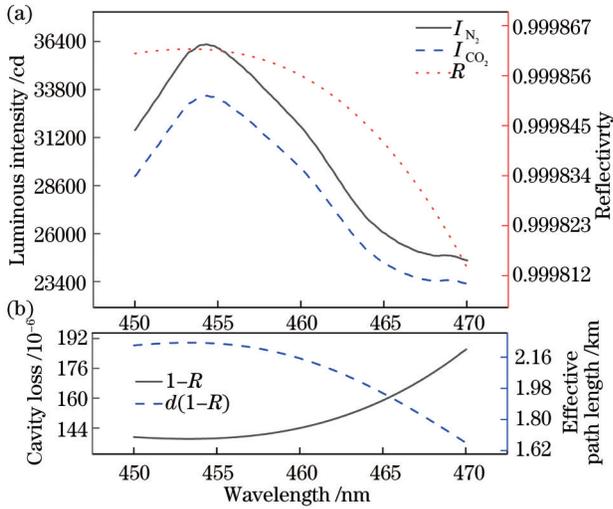


图 6 镜面反射率标定。(a) 镜面反射率标定曲线;(b) 腔损耗(实线)和有效路径长度(虚线)

Fig. 6 Mirror reflectivity calibration. (a) Mirror reflectivity calibration curve; (b) cavity loss (solid line) and effective path length (dashed line)

分布分析对系统的性能进行准确评估^[26]。为了评估改进型PID-卡尔曼滤波算法和普通PID算法对系统探测极限的影响,在同一套系统中分别使用改进型PID算法和普通PID算法作用后测量仪器稳定性。图7是对测量的数据进行分析后的结果,图中三角线和圆点线分别表示普通PID算法和改进型PID算法。如图7(a)所示为连续长时间 N_2 测量结果,普通PID算法作用下的系统长时间的基线漂移值小于 2000×10^{-12} , $NO_2(1\sigma)$ 的稳定性(SD)为 723×10^{-12} ,而改进型PID算法作用下的系统长时间的基线漂移值小于 200×10^{-12} , $NO_2(1\sigma)$ 的稳定性(SD)好于 81×10^{-12} 。根据时序变化计算得到的Allan方差如图7(b)所示,结果显示,5 s的采样时间(50 ms积分时间,100次平均),普通PID算法作用下的 NO_2 的探测极限为 723×10^{-12} ,而改进型PID算法作用下的 NO_2 的探测极限为 81×10^{-12} ;采样时间达到60 s时,普通PID算法作用下的 NO_2 的探测极限可降低至 21×10^{-12} 。对测量得到的 NO_2 的频数分布进行高斯线型拟合,拟合得到的 1σ 标准偏差表示为仪器真实的精密度。普通PID算法作用后,5 s采样时间下, NO_2 测量的精密度为 740×10^{-12} ,对应的 3σ 检出限为 2.24×10^{-9} ;而改进型PID算法作用后,5 s采样时间下, NO_2 测量的精密度为 81×10^{-12} ,对应的 3σ 检出限为 260×10^{-12} 。综合上述分析可以得出,使用改进型PID算法作用后,仪器的探测极限总体提高了约10倍左右。

将本文的仪器性能与现有的不同方法和相同方法的测量装置进行对比,结果如表1所示,表中主要列举了采样时间、吸收光程和探测极限等。仪器的探测极限主要受腔镜反射率、有效吸收光程和腔镜内其他噪

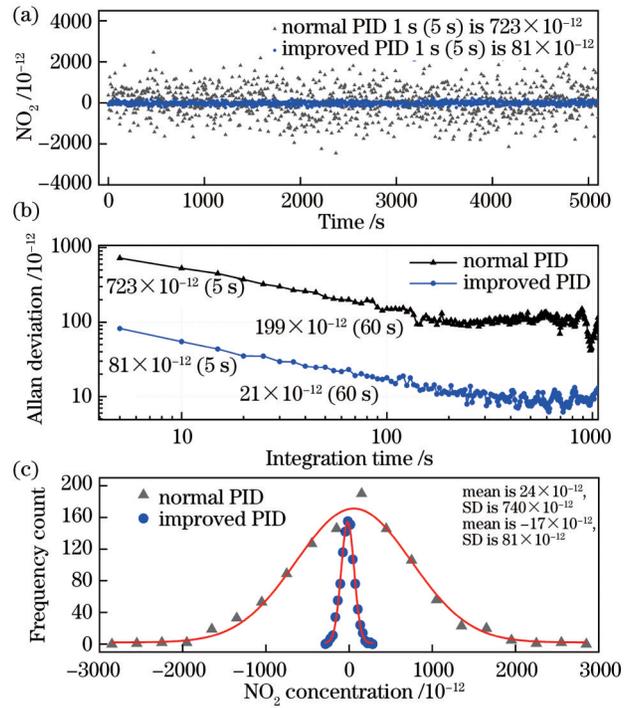


图 7 仪器性能评估对比图。(a) 浓度随时间变化序列对比图;(b) 方差随平均时间变化对比图;(c) 频数分布高斯线性拟合对比图

Fig. 7 Instrument performance evaluation comparison diagram. (a) Comparison diagram of concentration changing with time series; (b) comparison diagram of variance changing with average time; (c) comparison diagram of frequency distribution Gaussian linear fitting

声因素影响^[27]。表1上半段展示的是LIF、FTIR、DOAS、CRDS和腔衰减相移吸收光谱^[4-6,28-29](CAPS)技术等的探测极限;表1下半段展示的是国内外其他实验室所研发的BBCEAS技术的探测性能对比。与LIF、FTIR和DOAS技术相比,无论是响应时间或检出限,高灵敏度谐振腔吸收光谱(CRDS、CAPS和BBCEAS)技术均展现了良好的性能。与现有的CRDS、CAPS和BBCEAS装置相比,尽管本文系统的吸收光程较短,仅有2.15 km,但探测性能仍不逊色于其他装置。与现有的一款结构相似的笼式BBCEAS^[11]相比,双胶合透镜的直接聚焦相较于光纤取样耦合方式,系统的集成度更高,尽管仪器光腔基长有所减小,但仪器的探测性能提高了2.5倍。如果使用更高级别的反射镜或者进一步降低腔镜内其他噪声因素的影响,仪器探测性能将进一步提升。

3.2.3 准确性评估

为了进一步验证仪器 NO_2 测量的准确性,将 100×10^{-6} 的 NO_2 标气和零空气同时通入配气系统中,该配气系统使用高精度的质量流量控制器可产生 $0 \sim 4000 \times 10^{-9}$ 的 NO_2 ,且标定误差小于1%,满足测试需求。如图8所示,是配气系统与BBCEAS对比的结果,浓度范围是 $10 \times 10^{-9} \sim 90 \times 10^{-9}$,每隔 10×10^{-9} 设

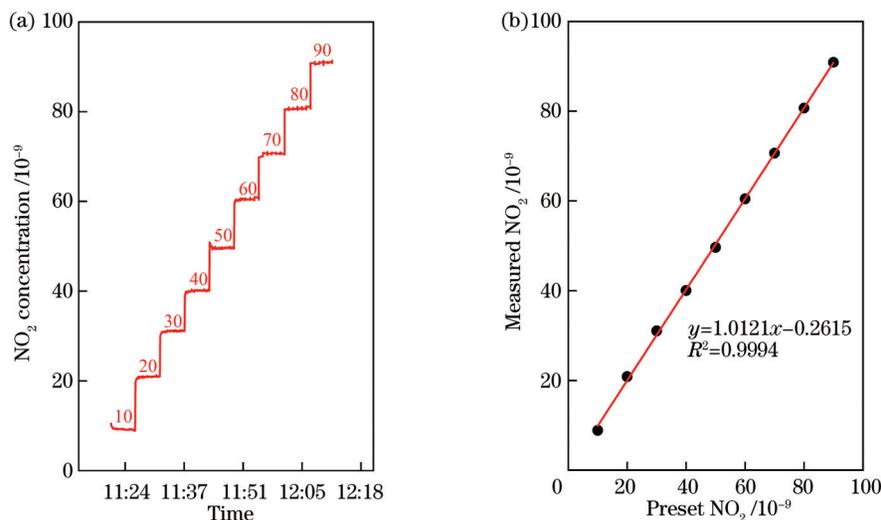
表 1 BBCEAS 仪器和其他方法检测精度的比较

Table 1 Comparison of detection accuracy between BBCEAS instrument and other methods

| Measurement technique | Limit of detection / ($10^{-9} 1\sigma$) | Integration time / min | Year | Reference |
|-----------------------|--|------------------------|------|-----------|
| LIF | 0.094 | 1 | 2001 | 4 |
| FTIR | 2.5 | 5 | 2014 | 5 |
| DOAS | 0.15 | 2-15 | 2005 | 6 |
| CRDS | 0.04 ($d=70$ cm, $L_{\text{eff}}=20$ km) | 1 | 2020 | 28 |
| CAPS | 0.191 ($d=96$ cm, $L_{\text{eff}}=4.8$ km) | 1 | 2020 | 29 |
| BBCEAS | 0.05 ($d=42$ cm, $L_{\text{eff}}=2.26$ km) | 1 | 2017 | 15 |
| | 0.018 ($d=84$ cm, $L_{\text{eff}}=4.2$ km) | 1.6 | 2019 | 13 |
| | 0.2 ($d=101$ cm, $L_{\text{eff}}=5$ km) | 5 | 2020 | 11 |
| | 0.14 ($d=68$ cm, $L_{\text{eff}}=3.4$ km) | 1 | 2020 | 29 |
| | 0.021 ($d=31$ cm, $L_{\text{eff}}=2.07$ km) | 1 | 2022 | This work |

定一个梯度。其中图 8(a)是不同浓度 NO_2 的时序变化图,可以看出, BBCEAS 测量的浓度与配气系统的浓度梯度变化基本一致。选取稳定后的数据点进行平均,将实测值与设定值进行线性拟合,结果如图 8(b)

所示。测量浓度和设定浓度呈现了良好的一致性,相关系数 R^2 为 0.9994,斜率和截距分别为 1.0121 和 -0.2615 ,进一步验证了仪器测量的准确性和可靠性。

图 8 准确性评估。(a) 不同浓度 NO_2 对比测试结果; (b) 预设浓度与实测浓度的线性关系Fig. 8 Accuracy evaluation. (a) Comparison of test results of different concentrations of NO_2 ; (b) linear relationship between preset concentration and measured concentration

3.2.4 实际大气 NO_2 测量应用

本文装置于 2023 年 1 月 7 日,在合肥市蜀山区仙霞路与花峰路交叉路口跨境电商产业园(经纬度: $117^\circ 14' 0.38''\text{N}$, $31^\circ 49' 35''\text{E}$)进行了 NO_2 的环境测量,该地区位于合肥市中心以北约 15 km 的郊区,临近高速公路口和多家快递货仓中心。为了便于对比,此次测量还增加了本课题组前期版本的 BBCEAS 装置^[15],该仪器工作光谱范围为 440~480 nm,可实现 CHOCHO-NO_2 的原位同步测量,同样为笼式结构设计,光腔基长为 420 mm。两台仪器安装在六楼,将采样口直接伸出窗口,通过一根 6 mm 的 FEP 管与仪器连接。两台仪器均采用自动控制的上位机软件进行连续长时间采样,系统每隔 30 min 进行一次背景 N_2 测量,持续时间

约 3 min,避免因系统背景波动造成的测量误差,时间分辨率设定为 5 s。

实际大气 NO_2 浓度的测量结果如图 9(a)所示,对比时间持续两天,白天的浓度变化范围在 $5 \times 10^{-9} \sim 20 \times 10^{-9}$ 之间,而夜间至凌晨的浓度变化较为明显,甚至在高峰期达到了 40×10^{-9} 以上,可能是因为观测点濒临快递点和高速公路,夜间货车活动频繁,汽车尾气的排放造成了浓度的大幅度增加。图 9(b)展示了参考的 BBCEAS 装置和本文的 BBCEAS 的分钟平均结果之间的相关性分析,两台仪器的 NO_2 测量结果的相关系数 R^2 为 0.985,具有良好的一致性,斜率因子为 0.976,表明两者的误差小于 2.5%,在仪器测量不确定度范围内。实际大气测量结果表明,本文系统适用

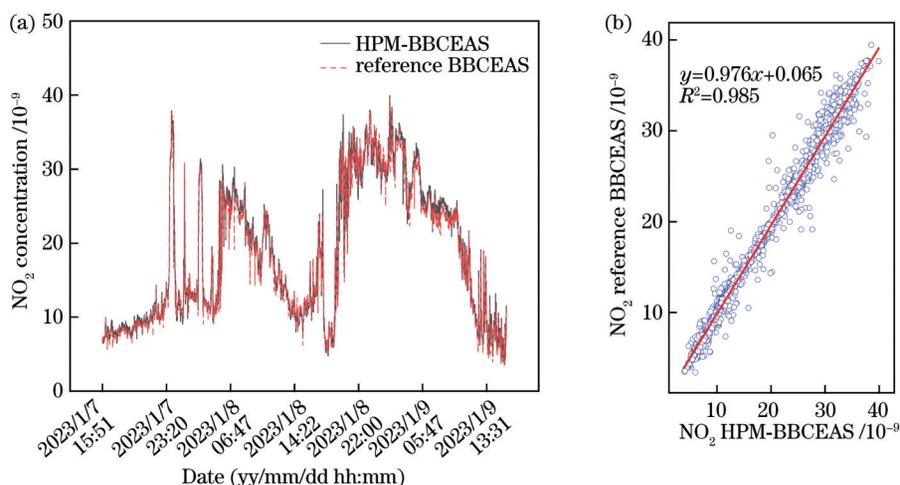


图9 实时大气测量。(a) 实时大气测量对比图；(b) BBCEAS测量结果相关性

Fig. 9 Real-time atmospheric measurement. (a) Comparison of real-time atmospheric measurements; (b) correlation of measurement results of BBCEAS

于不同浓度的 NO_2 测量,对 NO_2 的瞬时排放也能很好地响应,验证了系统长时间实际大气测量的可靠性。

4 结 论

本文提出了一种基于宽带腔增强吸收光谱技术的高精度 NO_2 分析仪,采用光源、谐振腔和光纤输出的笼式同轴一体化的光腔结构,极大提升了系统集成度,结合改进的PID-卡尔曼滤波算法的控温系统,极大提高了整个系统的稳定性。本文自制的控温系统可在 2 min 内实现 LED 温度的精确控制,控制精度高达 $\pm 0.015^\circ\text{C}$,为仪器的稳定测量运行提供了保障。在基长为 322.4 mm、镜面反射率为 0.99985 的条件下,实现了 21×10^{-12} 的 NO_2 检测限 (60 s),进一步使用更高反射率的高反镜,可获得更长的吸收光程从而实现更低的检测限。该仪器与配气系统的对比结果验证了系统 NO_2 测量的准确性;实际大气应用表明,该装置能捕捉瞬时排放的 NO_2 ,证明了仪器长时间稳定运行的可靠性。

参 考 文 献

- [1] Pakkattil A, Saseendran A, Thomas A P, et al. A dual-channel incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectrometer for sensitive atmospheric NO_x measurements[J]. *The Analyst*, 2021, 146(8): 2542-2549.
- [2] Jordan N, Osthoff H D. Quantification of nitrous acid (HONO) and nitrogen dioxide (NO_2) in ambient air by broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) between 361 and 388 nm[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13(1): 273-285.
- [3] Ryerson T B, Williams E J, Fehsenfeld F C. An efficient photolysis system for fast-response NO_2 measurements[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2000, 105(D21): 26447-26461.
- [4] Matsumoto J, Hirokawa J, Akimoto H, et al. Direct measurement of NO_2 in the marine atmosphere by laser-induced fluorescence technique[J]. *Atmospheric Environment*, 2001, 35(16): 2803-2814.
- [5] Pang X, Lewis A C, Rickard A R, et al. A smog chamber comparison of a microfluidic derivatisation measurement of gas-phase glyoxal and methylglyoxal with other analytical techniques [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(2): 373-389.
- [6] Stutz J, Platt U. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods[J]. *Applied Optics*, 1996, 35(30): 6041-6053.
- [7] Stacewicz T, Wojtas J, Bielecki Z, et al. Cavity ring down spectroscopy: detection of trace amounts of substance[J]. *Opto-Electronics Review*, 2012, 20(1): 53-60.
- [8] Zhao W X, Dong M L, Chen W D, et al. Wavelength-resolved optical extinction measurements of aerosols using broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy over the spectral range of 445-480 nm[J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(4): 2260-2268.
- [9] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy of liquids[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(2): 023107.
- [10] Langridge J M, Ball S M, Jones R L. A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO_2 using light emitting diodes[J]. *The Analyst*, 2006, 131(8): 916-922.
- [11] Jordan N, Osthoff H D. Quantification of nitrous acid (HONO) and nitrogen dioxide (NO_2) in ambient air by broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) between 361 and 388 nm[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13(1): 273-285.
- [12] 梁帅西, 秦敏, 段俊, 等. 机载腔增强吸收光谱系统应用于大气 NO_2 空间高时间分辨率测量[J]. *物理学报*, 2017, 66(9): 090704.
Liang S X, Qin M, Duan J, et al. Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO_2 [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(9): 090704.
- [13] Liu J W, Li X, Yang Y M, et al. An IBBCEAS system for atmospheric measurements of glyoxal and methylglyoxal in the presence of high NO_2 concentrations[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2019, 12(8): 4439-4453.
- [14] 董美丽, 徐学哲, 赵卫雄, 等. NO_2 分子高灵敏度痕量探测技术研究[J]. *应用光学*, 2014, 35(2): 264-269.
Dong M L, Xu X Z, Zhao W X, et al. High-sensitive trace detection of NO_2 with broadband cavity-enhanced spectroscopy [J]. *Journal of Applied Optics*, 2014, 35(2): 264-269.
- [15] Fang B, Zhao W X, Xu X Z, et al. Portable broadband cavity-enhanced spectrometer utilizing Kalman filtering: application to

- real-time, *in situ* monitoring of glyoxal and nitrogen dioxide[J]. Optics Express, 2017, 25(22): 26910-26922.
- [16] Zhou J C, Zhao W X, Zhang Y, et al. Amplitude-modulated cavity-enhanced absorption spectroscopy with phase-sensitive detection: a new approach applied to the fast and sensitive detection of NO₂[J]. Analytical Chemistry, 2022, 94(7): 3368-3375.
- [17] 凌六一, 谢品华, 秦敏, 等. 差分吸收光谱测量中 LED 光源恒温控制的实现[J]. 大气与环境光学学报, 2013, 8(1): 60-65.
Ling L Y, Xie P H, Qin M, et al. Realization of thermostatic control of LED as light source for differential optical absorption spectroscopy measurements[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2013, 8(1): 60-65.
- [18] García-Botella A, Fernández-Balbuena A A, Vázquez-Molini D, et al. Thermal influences on optical properties of light-emitting diodes: a semiempirical model[J]. Applied Optics, 2001, 40(4): 533-537.
- [19] 邹凌, 孙玉强, 孙琦. 基于卡尔曼滤波器的 PID 控制仿真研究[J]. 微计算机信息, 2007, 23(16): 79-81, 157.
Zou L, Sun Y Q, Sun Q. A simulation study of PID control based on Kalman filter[J]. Control & Automation, 2007, 23(16): 79-81, 157.
- [20] 熊磊, 陈相全, 谢晖, 等. 基于卡尔曼滤波的 PID 控制在 PLC 中的实现及应用[J]. 现代电子技术, 2022, 45(6): 5-8.
Xiong L, Chen X Q, Xie H, et al. Realization and application of PID control based on Kalman filtering in PLC[J]. Modern Electronics Technique, 2022, 45(6): 5-8.
- [21] 欧阳鑫川, 杨博文, 万金银, 等. 基于模糊控制的自适应激光功率稳定系统研究[J]. 中国激光, 2021, 48(1): 0101003.
Ouyang X C, Yang B W, Wan J Y, et al. Self-adaptive laser power stabilization system based on fuzzy control[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(1): 0101003.
- [22] 高家鑫, 宋延嵩, 刘洋. 非线性 PID 自抗扰控制在快反镜温控系统中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2023, 60(5): 0523001.
Gao J X, Song Y G, Liu Y. Application of nonlinear PID active disturbance rejection control in the temperature control system of fast steering mirror[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023, 60(5): 0523001.
- [23] 吴陆益, 高光珍, 刘新, 等. 腔增强吸收光谱技术中的腔镜反射率标定方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(9): 2945-2949.
Wu L Y, Gao G Z, Liu X, et al. Study on the calibration of reflectivity of the cavity mirrors used in cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(9): 2945-2949.
- [24] Thalman R, Zarzana K J, Tolbert M A, et al. Rayleigh scattering cross-section measurements of nitrogen, argon, oxygen and air[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2014, 147: 171-177.
- [25] 凌六一, 林攀攀, 黄友锐, 等. 基于光谱稳定 LED 光源的长光程 DOAS 的大气 NO₂ 探测[J]. 光电子·激光, 2015, 26(9): 1712-1718.
Ling L Y, Lin P P, Huang Y R, et al. A long-path DOAS system using LED with stabilized spectrum as optical source for measuring atmospheric NO₂[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2015, 26(9): 1712-1718.
- [26] 张鹤露, 秦敏, 方武, 等. 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[J]. 物理学报, 2021, 70(15): 150702.
Zhang H L, Qin M, Fang W, et al. Quantification of iodine monoxide based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(15): 150702.
- [27] Ouyang B, Jones R L. Understanding the sensitivity of cavity-enhanced absorption spectroscopy: pathlength enhancement versus noise suppression[J]. Applied Physics B, 2012, 109(4): 581-591.
- [28] Friedrich N, Tadic I, Schuladen J, et al. Measurement of NO_x and NO_y with a thermal dissociation cavity ring-down spectrometer (TD-CRDS): instrument characterisation and first deployment[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2020, 13(10): 5739-5761.
- [29] 况彩菱, 曾立民, 陈仕意, 等. 基于腔衰减相移光谱法的二氧化氮分析仪的设计与应用[J]. 环境科学学报, 2020, 40(8): 2970-2976.
Kuang C L, Zeng L M, Chen S Y, et al. The design and application of an online nitrogen dioxide analyzer based on cavity attenuated phase shift spectroscopy[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2020, 40(8): 2970-2976.
- [30] Tang K, Qin M, Fang W, et al. Simultaneous detection of atmospheric HONO and NO₂ utilising an IBBCEAS system based on an iterative algorithm[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2020, 13(12): 6487-6499.

Broadband Cavity-Enhanced Atmospheric Nitrogen Dioxide Detection Technology Based on High-Precision Proportional Integral Derivative Temperature Control

Xu Xinyu^{1,2}, Zhou Jiacheng^{2*}, Liu Zheng², Yang Qunting², Xu Xuezhe², Zhao Weixiong², Zhang Weijun^{1,2}

¹School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

²Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Materials Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China

Abstract

Objective The LED-based incoherent broadband cavity-enhanced spectroscopic absorption technology features simultaneous detection of multiple species, high resolution, high sensitivity, and strong real-time performance, becoming

an important means of trace gas detection technology. However, this technology also has many problems, such as the large divergence angle and poor collimation of LED, which requires efficient light source coupling systems. Additionally, the light emitted by LED is greatly affected by temperature and current, and the instability of LED temperature control will directly interfere with measurement results. We discuss the LED coupling method and the temperature control problems and propose corresponding solutions.

Methods The high-precision miniaturized broadband cavity-enhanced absorption spectrum (HPM-BBCEAS) system is developed from a previous version in the laboratory. An LED light source with a central wavelength of 460 nm is selected as the detection light. The direct focusing of the incident end using double-bonded lenses is adopted instead of traditional fiber optic sampling coupling, which improves the coupling efficiency of the light source. Combined with a high-sensitivity resonant cavity with an optical cavity length of 322.40 mm, high-precision and miniaturized NO₂ measurement is achieved. The device adopts a self-designed LED automatic temperature control system to integrate the proportional integral derivative (PID) algorithm and the Kalman filtering algorithm and proposes an improved PID-Kalman filtering algorithm (Fig. 3). The main improvements are two-fold. First, the program can modify the PID parameters based on error changes to achieve fast and stable adjustment. Second, the Kalman filtering is added to the original PID to reduce the actual acquisition error and realize a more accurate calculated PID output value (Fig. 4). The system achieves rapid temperature control by adjusting the Peltier cooling time, reducing the light intensity fluctuations caused by temperature changes, improving the signal-to-noise ratio, and solving the problem of large system stability and detection accuracy errors caused by temperature drift.

Results and Discussions The experimental results show that by employing the improved PID algorithm and the conventional PID algorithm for long-term temperature monitoring of the LED light source on the same system, the adjustment time of the improved PID algorithm is approximately 13 times shorter than that of the conventional PID algorithm during analyzing the adjustment time from the process of turning off the LED to turning it on and adjusting the temperature to the stable stage, with the set temperature of 28 °C. The data is evaluated by taking the stable data of the LED for about one hour, and the results show that the temperature fluctuation range of the improved PID algorithm is 27.985–28.015 °C with a fluctuation range of ± 0.015 °C, while that of the conventional PID algorithm is 27.8–28.2 °C with a fluctuation range of ± 0.2 °C. This indicates that the control precision of the improved PID algorithm is more than ten times higher than that of the conventional PID algorithm. From the perspective of light intensity fluctuation, the light intensity fluctuation range of the improved PID algorithm is approximately (30125 ± 25) cd, while that of the conventional PID algorithm is approximately (30125 ± 150) cd. This reveals that the control precision and light intensity fluctuation of the improved PID algorithm are better than those of the conventional PID algorithm. When the improved PID algorithm and the conventional PID algorithm are applied to the broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy (BBCEAS) system, the influence of temperature control precision on the system detection limit is evaluated. The evaluation results show that compared with the conventional PID algorithm, the stability and detection limit of the instrument are both improved by about ten times when the improved PID algorithm is adopted (Fig. 7).

Conclusions We introduce a high-precision NO₂ analyzer based on BBCEAS technology. The analyzer adopts a cage-type coaxial integrated cavity structure consisting of a light source, a resonant cavity, and fiber optic output, greatly improving the system integration. Combined with an improved PID-Kalman filtering algorithm for the temperature control system, the stability of the entire system is greatly enhanced. The developed temperature control system can achieve precise control of the LED temperature in two minutes with a control accuracy of up to ± 0.015 °C, guaranteeing stable instrument measurement operation. Under the optical cavity length of 322.40 mm and a mirror reflectivity of 0.99985, NO₂ detection limit of 21×10^{-12} (60 s, 1σ) is achieved. Leveraging high-reflectivity mirrors with higher reflectivity can provide longer absorption paths and lower detection limits. The comparison of the instrument with the gas distribution system validates the accuracy of the system's NO₂ measurements. Actual atmospheric applications demonstrate that this device can capture instantaneous NO₂ emissions, proving the reliability of the instrument's long-term stable operation.

Key words broadband cavity-enhanced absorption spectrum; nitrogen dioxide; proportional integral derivative temperature control; Kalman filter