

LED光源 DOAS 方法的夜间 NO₂ 气体浓度遥测研究

杨雷^{1,2}, 李昂^{1*}, 谢品华^{1,2}, 胡肇焜^{1,2}, 梁帅西^{1,2}, 张英华^{1,2}, 黄业园^{1,2}

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 针对现有利用自然光源的被动 DOAS 测量方法无法实现夜间对 NO₂ 等痕量气体进行垂直分布探测的问题, 提出构建一种基于窄带光源蓝光 LED 技术的 DOAS 测量 NO₂ 的方法, 搭建了仪器系统, 成功地实现了夜间对 NO₂ 气体浓度的测量。该系统主要分为光源发射系统和望远镜接收系统两部分, 采用主波长为 450nm 的 LED 作为光源, 通过望远镜采集发光束的散射光, 利用光纤耦合将望远镜接收到的散射光导入光谱仪中, 结合 DOAS 原理运用计算机进行处理。DOAS 的理论基础是朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律, 据此原理可将数据处理过程概述如下: 首先采集相对于干净光谱作为背景参考谱, 用实际测量大气谱除以参考谱, 利用数字高通滤波去除慢变化部分, 然后取对数, 即可获得光学厚度; 其次将仪器函数与 NO₂ 的高分辨率截面卷积, 得到与所用仪器相匹配的低分辨率吸收截面; 最后将差分吸收截面与处理后的差分光学厚度相结合, 运用最小二乘法拟合并结合光程 L 即可获得 NO₂ 浓度值。同时可通过调节光源光速发射角度及望远镜接收角度, 测出不同位置处 NO₂ 浓度值, 进而给出 NO₂ 气体浓度的立体分布信息。在算法确定的情况下, LED 灯谱质量对仪器系统的可靠性显得尤为重要。由于 LED 光谱受温度及驱动电流影响较大, 为了保证 LED 处于最佳工作状态, 开展了 LED 光谱温度及驱动电流敏感性实验。测试结果表明, 要确保采集到的光谱稳定且具有较高质量, LED 工作温度应低于 20 °C, 驱动电流需控制在 1.5 A 以内, 且两者波动范围较小。实验中, LED 实际工作温度为 10~15 °C, 驱动电流为 1.4 A, 控制精度±1 mA, 能够满足实验要求。为了提高 LED 阵列密度、获得更加集中的发光束, LED 底座基板采用正六边形结构, 每块正六边形基板上 7 只 LED 串联, 各个基板之间并联。经计算较采用矩形结构, 其空间利用率提高了 8%。各基板工作电流 1.4 A, 最大电压 23.8 V, 易于扩展, 维护方便。为了验证方案可行性及系统的可靠性, 进行了实验室测试及外场实验。实验室采用 NO₂ 样气浓度为 1 642.86 mg·m⁻³, 不确定度 5%。系统测量结果为 1 607.54 mg·m⁻³, 与标定值误差为 2.15%, 在标定的不确定度范围以内, 经计算系统检测线为 0.014 3 mg·m⁻³ (6.942 ppb), 因此可认为测量结果准确。将外场实验测量结果与同时段国控站点给出的 NO₂ 数据进行了对比, 对应时间段结果偏差均在 10% 以内, 两组数据线性拟合一致性较好, 相关系数达 0.967, 表明该系统所测 NO₂ 结果较准确。研究表明, 在确保 LED 光源稳定的基础上, 采用基于窄带光源蓝光 LED 的 DOAS 方法能够实现夜间对 NO₂ 气体垂直分布情况测量。为大气痕量气体垂直分布测量、特别是在夜间条件下对痕量气体立体分布测量提供了一种新的思路。

关键词 蓝光 LED; 差分吸收光谱; NO₂ 测量; 大气化学

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)05-1398-08

引言

随着经济的快速发展, 环境问题变得日益突出。近年来

出现的化工厂爆炸、重度雾霾等环境污染事件更是引起了人类的高度关注。而 NO₂ 作为众多污染物中的一个重要因素, 不仅仅直接危害着人类健康、更是形成酸雨、PM2.5 气溶胶^[1]等二次污染物的一个重要来源间接危害着生态健康。为

收稿日期: 2018-03-08, **修订日期:** 2018-07-10

基金项目: 国家重点研发计划项目(2016YFC0201507, 2016YFC0208203, 2017YFC0209902), 国家自然科学基金项目(41775029)和安徽省重大科技专项(15cz04126)资助

作者简介: 杨雷, 1989 年生, 中国科学技术大学硕士研究生 e-mail: 1264690138@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: angli@aiofm.ac.cn

此, 如何有效地监测 NO₂ 等痕量气体浓度的方法变得至关重要。目前主要检测手段包括激光雷达^[2], 差分吸收光谱(DOAS)^[3-4]等。激光雷达技术是 20 世纪 30 年代发展起来的, 目前已采用脉冲激光技术进行大气特性遥感测量。因其具有时间分辨率高、使用范围广等特点, 成为大气研究的主要手段之一。但由于激光雷达装置造价成本高, 特别是在测量痕量气体时需要搭建极其复杂的装置, 在一定程度上限制了该技术的应用。DOAS 技术是 Platt 等人于 20 世纪 70 年代提出。该方法具有非接触式、实时在线、高精度、高时间分辨率以及低检测限等特点, 在大气质量监测方面获得了广泛应用。根据系统采用光源不同, 可分为主动 DOAS 和被动 DOAS^[5]。主动 DOAS 采用人工光源, 如氙灯等。因其受角反射镜及设备安装位置的制约, 在一定程度上限制了其应用。被动 DOAS 采用自然光源, 如太阳光, 因其能够探测痕量气体垂直分布等信息而获得广泛应用, 但它对气象条件依赖性较大, 且无法实现夜间连续测量。Kern 和 Platt 等^[6]于 2006 年提出将 LED 运用到 DOAS 方法中, 并成功测量了 NO₂ 等痕量气体浓度。近年来, 随着 LED 的发展, 使用 LED 作为 DOAS 方法光源^[7]的优势愈加明显, 与氙灯、激光相比, LED 具有低成本、低功耗、质量轻、体积小、光谱高效安全等优点。

我们开发了一种新型测量仪器, 能够在不使用激光的情况下进行空间分辨痕量气体测量。系统采用 DOAS 方法, 通过分析其窄带差异吸收结构来确定痕量气体。不同于传统意义上的主动 DOAS 和被动 DOAS 方法, 该系统融合了两者的优点, 以高性能发光二极管制作的 LED 作为光源, 并辅助于散热器、望远镜、激光瞄准器等实现收发分离的基于 LED 的 DOAS 系统。通过测量光源散射光探测 NO₂ 气体垂直分布信息, 为夜间测量痕量气体提供了一种思路。

1 测量原理

朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律^[8]描述了穿透物质时电磁辐射能量的衰减。该定律构成了吸收光谱学的理论基础, 可表达为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\int_0^L (\sum(\sigma_j(\lambda)c_j(l)) + \epsilon_R(\lambda, l) + \epsilon_M(\lambda, l)) dl\right] A(\lambda) \quad (1)$$

式中 $I_0(\lambda)$ 为光源强度, $I(\lambda)$ 是经过光路衰减后的接收光强, σ_j 是痕量气体的吸收截面, c_j 是第 j 种气体分子的浓度, L 代表光程, $A(\lambda)$ 是仪器的衰减函数, ϵ_R 是瑞利消光系数, ϵ_M 是米消光系数。原则上, 要确定微量气体的浓度必须精确地量化每个因素。在实验室中, 可借助于各种工具实现, 但在开放的大气环境下这是无法实现的, 这正是 DOAS 方法的优势所在。大气消光过程是散射和多种痕量气体的吸收共同导致的。痕量气体 j 的光谱吸收结构可分为随波长作“慢变化”的 $\sigma_{j0}(\lambda)$ 和作“快变化”的 $\sigma'_{j0}(\lambda)$ 两个部分。

$$\sigma_j(\lambda) = \sigma_{j0}(\lambda) + \sigma'_{j0}(\lambda) \quad (2)$$

将式(2)代入式(1), 朗伯-比尔定律改写为

$$I(\lambda) = I'_0(\lambda) \exp\left[-\int_0^L (\sum(\sigma'_{j0}(\lambda)c_j(l))) dl\right] \quad (3)$$

其中

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left[-\int_0^L (\sum(\sigma_{j0}(\lambda)c_j(l)) + \epsilon_R(\lambda, l) + \epsilon_M(\lambda, l)) dl\right] A(\lambda) \quad (4)$$

包含了所有宽带结构特征, 包括慢变化过程及 Rayleigh 散射和 Mie 散射等的影响。定义差分光学厚度为

$$\tau(\lambda) = -\ln\left(\frac{I_0(\lambda)}{I'_0(\lambda)}\right) \quad (5)$$

实际观测中, 可通过高通滤波从观测的光学厚度谱中滤除慢变化吸收和散射等宽带结构特征, 同时需要进行相对低通滤波, 以减少高频噪声, 最终可获得差分光学厚度 $\tau'(\lambda)$ 。

定义斜柱浓度(slant column density, SCD)为

$$SCD_j = \int_0^L c(l)_j dl \quad (6)$$

斜柱浓度表示痕量气体沿光路的积分浓度。由式(3), 式(5)和式(6)可得

$$SCD_j = \frac{\tau'(\lambda)}{\sum \sigma'_{j0}(\lambda)} = \frac{\tau'(\lambda)}{\sigma'(\lambda)} \quad (7)$$

将差分吸收截面 $\sigma'(\lambda)$ 与处理后的差分光学厚度 $\tau'(\lambda)$ 相结合, 运用最小二乘法拟合即可获得痕量气体的斜柱浓度。如果认为在光程 L 内, 待测量痕量气体浓度是一致的, 则可求得平均浓度

$$c_{avg} = SCD_j / L \quad (8)$$

实际测量过程中, 可认为所选参考光谱未受待测痕量气体吸收影响, 即以参考谱代替 $I_0(\lambda)$, 大气光谱为 $I'_0(\lambda)$, 算法实现过程见图 1。

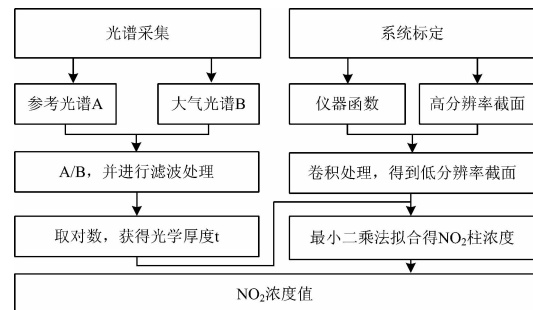


图 1 DOAS 原理图

Fig. 1 DOAS schematic

2 测量装置

实验系统原理如图 2 所示。根据实验原理搭建了仪器系统。该系统主要分为光源发射系统和望远镜接收系统两个部分。光源发射装置主要有 LED 阵列、准直透镜、电源及温控装置等构成。LED 光源主波长为 450 nm, 半峰全宽约为 20 nm, 单只 LED 最大输入功率 5 W。由于 NO₂ 吸收截面较宽, 如图 3 所示, 在 440~460 nm 范围内包含了多个 NO₂ 吸收峰。由于 LED 温度波动, 会导致光源灯谱峰值漂移^[9], 故给光源装置配备了温控系统, 有效的保证了光源光谱的基本稳定。同时, LED 发射光束的高度准直是接收装置能够探测到有效光强的重要条件。由于所采用的 LED 芯片发散角较大(120°), 不能满足实验要求, 故需对 LED 光源进行准直。根

据透镜尺寸、准直角度、能效、装置重量等多方面综合考量,采用非球面镜准直透镜,可提供约 5° 的准直角度,光效约 94%,与球面镜相比,无论光效还是使用便捷性均有很大提高。

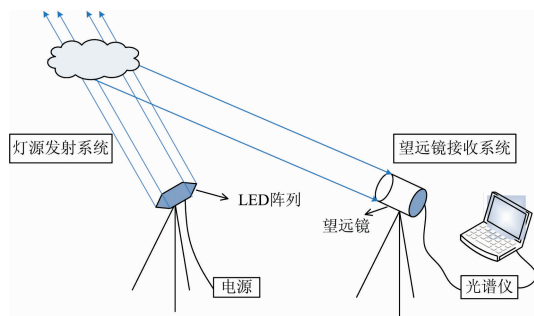


图 2 系统原理图
Fig. 2 Schematic diagram of measurement system

表 1 LED 性能参数

Table 1 LED performance parameters

| 半峰全宽 /nm | 中心波长 /nm | 最大输入功率/W | 最小辐射通量/mW (350 mA, T _j = 85 °C) |
|----------|----------|----------|--|
| 20 | 450 | 5 | 500 |

LED 灯源装置采用模块化方式,既每个模块相互之间独立,整个灯源装置由多个模块并联组成。模块采用正六边形结构,每块正六边形铝基板即为一个独立模块,其上安装有 LED 灯、散热片及风扇装置等,各个基板之间并联,如图 3 所示,每块正六边形基板包含 7 只 LED。设 LED 透镜直径为 D,则正六边形中每只 LED 占用面积为 S₆ ≈ 0.92D²,若采用正四边形或者长方形结构,则单只 LED 占用面积为 S₄ = 1D²。由此可见基板采用正六边形结构可节约 8% 的空间,LED 布局密度提高,使得光束更加集中。同时,每块正六边形基板最大输入电流为 1.5 A,最大输入电压为 23.8 V,该参数更易于 LED 光源模块的扩展及维护。

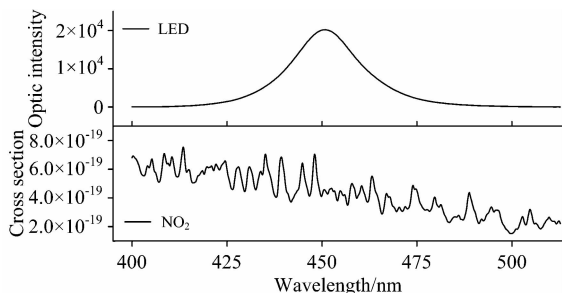


图 3 LED 光谱及 NO₂ 吸收截面关系示意图

Fig. 3 Relation between LED spectrum and NO₂ absorption cross sections

望远镜接收系统主要包括望远镜、光纤、电脑、光谱仪和 CCD 探测器等。望远镜结构原理见图 5,采用双曲面主次镜设计,光线进入望远镜后经主次反射镜反射之后汇聚一点,该点即为该望远镜焦点所在位置,将光纤一端置于该焦点处,即可将望远镜接收到的散射光导入光谱仪中进行下一

步处理。

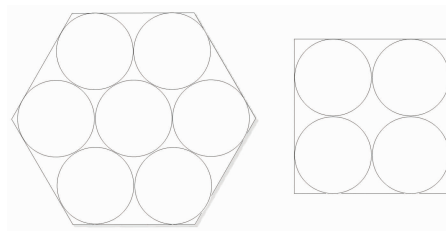


图 4 (a) 正六边形结构; (b) 矩形结构

Fig. 4 (a) Hexagonal structure; (b) Rectangular structure

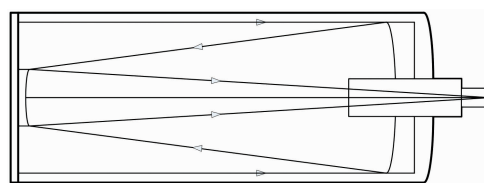


图 5 望远镜结构图

Fig. 5 Structure diagram of the telescope

将望远镜固定于赤道仪上,可根据实验需要调节仰角和方位角。同时,望远镜上安装激光瞄准器,该激光器夜间可见距离达 2 km,借助于该激光器使得望远镜调节更加迅速准确。望远镜接收到的光通过 400 μm 的光纤耦合到光谱仪。

采用 QE65Pro 光谱仪,如图 6(b) 所示。根据实验需要波长范围配置为 399 ~ 512 nm,光学分辨率 0.5 nm (FWHM),采用 TEC 制冷(可达 -15°),使得探测器具有更低的电子噪声、及较长的积分时间(最高 15 min),测量时光谱仪环境温度为 23~25 °C,相对稳定的温度环境有利于探测器性能的稳定,有效保证了采集光谱质量。



图 6 (a) 透镜; (b) 光谱仪

Fig. 6 (a) Lens; (b) Spectrometer

3 实验参数的确定

LED 光谱对温度较为敏感^[10]。其发光效率随着温度升高而减小,理论分析如下,物体的发射率为

$$L(\nu) = 8\pi\nu^2 n^2 \alpha(\nu) \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) / c^2 \quad (9)$$

式中 n 是折射率, $\alpha(\nu)$ 是吸收系数。对于电致发光 LED 结型半导体,频率为 ν 的光子发射率为

$$L(\nu) = n_0 n_1 W_{em} = n_i^2 W_{em} \quad (10)$$

式中 n_0 , n_1 , n_i 和 W_{em} 分别表示上能级被占据电子态密度、

下能级空穴态密度、本征激发载流子密度以及单位体积辐射跃迁概率。根据式(9)和式(10)可推出

$$W_{em} = 3.45 \times 10^{-30} \pi \nu^2 n^2 \alpha(\nu) \left(\frac{m_p^* m_n^*}{m_0} \right)^{-\frac{3}{2}} \cdot \exp\left[\frac{E_g - h\nu}{k_B T}\right] (1/T^3 c^2) \propto \exp\left[\frac{E_g - h\nu}{k_B T}\right] / T^3 \quad (11)$$

由式(11)可知光子跃迁几率是温度的减函数,进而可推导出发光效率亦随着温度的升高而减小。

为了验证以上理论、找到最佳工作环境温度,作 LED 温度敏感性测试,测试工作电流为 1 A,误差±0.001 A,温控误差范围±0.1 °C。实验结果见图 7 及表 2。

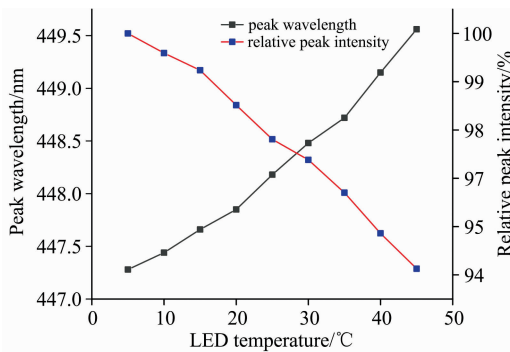


图 7 LED 光谱和温度之间关系

Fig. 7 Relation between LED spectra and temperature

表 2 LED 光谱与温度之间关系

Table 2 Relation between LED spectra and temperature

| 温度/°C | 温漂斜率/(nm·°C ⁻¹) | 相关系数 r |
|-------|-----------------------------|---------|
| 5~20 | 0.038 6 | 0.998 3 |
| 20~35 | 0.058 2 | 0.997 6 |
| 35~45 | 0.084 0 | 0.999 9 |

如图 8 所示,将相对光强与工作温度进行线性拟合,拟合直线斜率为-0.14%·°C⁻¹,相关系数大小为 0.995,斜率及相关系数的负号表示负相关关系。拟合结果表明 LED 发光效率与温度之间成线性关系。由图 7 及表 2 可知灯谱主波长随温度上升呈单调递增趋势,且随着温度的升高,拟合斜率逐渐升高,三段线性拟合相关系数均在 0.997 以上,拟合结果较好。测试结果表明 LED 灯工作温度在 20 °C 以下时温漂较小,为 0.038 6 nm·°C⁻¹。因此,为了提高光谱质量,LED 灯宜工作在较低温度下,并且温度波动越小越好。实验中 LED 灯工作温度为 10~15 °C,基本能够保证采集光谱的稳定性。

为了探究驱动电流对光谱的影响,同样进行了相关实验。图 10 给出了在 20°C 工作温度条件下,驱动电流与光谱主波长及发光效率的关系。结果表明,驱动电流在 1.5 A 以下时,主波长基本恒定;当驱动电流大于 1.5 A 时,主波长增加显著。LED 光强则随着驱动电流的增加而变大,但增长幅度逐渐降低。说明发光效率随着驱动电流的增加而减小。这与文献[10]的结论一致,文献指出随着注入电子数量的增加,更多的电子扩散出势阱,发生无辐射复合,使得芯片内

量子效率降低,进而导致发光效率的降低。因此,为了保证光谱的稳定性,确保有足够的反演精度,驱动电流需控制在 1.5 A 以内。实验采用高精度线性电源,LED 驱动电流设定为 1.4 A,控制精度可达 1 mA,有效地降低了驱动电流的波动对光谱的影响。

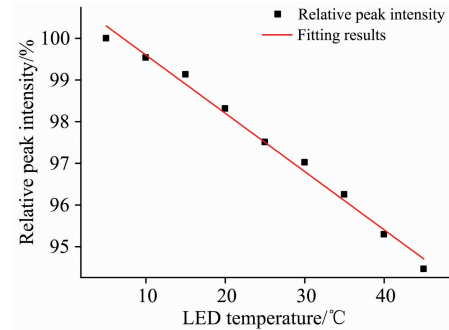


图 8 相对光强与温度之间的关系

Fig. 8 Relation between relative light intensity and temperature

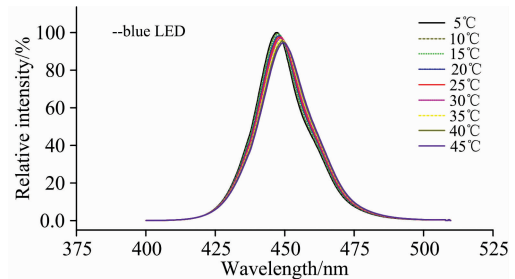


图 9 不同温度下的 LED 光谱

Fig. 9 LED spectra at different temperatures

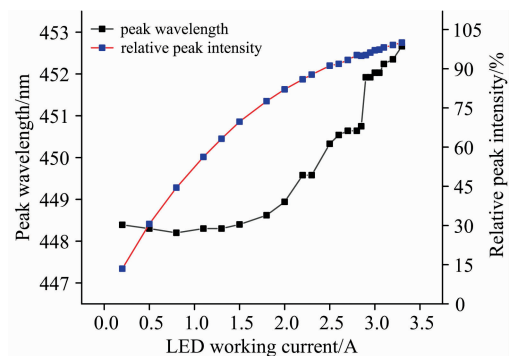


图 10 LED 光谱与驱动电流之间关系

Fig. 10 Relation between LED spectra and drive current

为了确保系统的可靠性,在实验室进行了 NO₂ 样气检测及仪器标定实验。样气检测的具体方法是在望远镜前端加 NO₂ 样气,通过反演出 NO₂ 样气浓度的准确程度来验证测量系统的可行性及准确性。实验中望远镜接实际光程 80 m, NO₂ 样气池 0.5 m。实验开始之前,仪器需要预热 20 min,目的是使 LED 灯谱及光谱仪温度稳定,提高数据质量。实验中,需要在同等光路条件下,在未使用样气之前先采集 LED 灯谱,以此作为反演参考谱。每间隔一段时间采集无 LED 光

源时候的光谱, 以此作为背景用来扣除环境杂光及光谱仪系统噪声等。将处理后得到的大气吸收谱和参考谱相除、利用数字高通滤波去除慢变化部分, 然后取对数, 即可得到光学厚度。利用汞灯测出仪器函数, 将仪器函数与 NO_2 的高分辨率截面卷积, 可得与所用仪器相匹配的低分辨率吸收截面。最后将差分吸收截面与处理后的差分光学厚度相结合, 运用最小二乘法拟合即可获得 NO_2 的柱浓度, 该数值除以样品池长度 L 即可得到 NO_2 样气浓度值。

采用 MESSER 公司浓度为 $1\ 642.86\ \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (800 ppm)、不确定度 5% 的 NO_2 气体作为样气。图 11 给出了 NO_2 样气反演实例。大气谱采集时间 550 s, 反演波段为 433~470 nm, 样品池长度 50 cm。LED 灯源温度 $10\sim 15\ ^\circ\text{C}$, 光谱仪环境温度 $23\sim 25\ ^\circ\text{C}$ 。测得样品池中 NO_2 浓度值为 $1\ 607.54\ \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (782.8 ppm), 与标定值误差为 2.15%, 在标定的不确定度范围以内。

文献[11]介绍一种 DOAS 系统的探测限计算方法, 其公式表达如下

$$c_{\text{limit}} = \frac{\tau_{\text{RES}}}{\delta_{(c)} L \sqrt{N}} \quad (12)$$

式中 c_{limit} 为仪器可探测的最低浓度; τ_{RES} 为拟合的残差; $\delta_{(c)}$

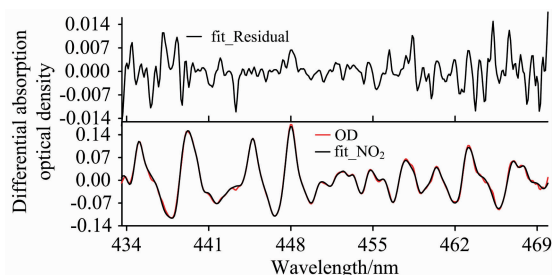


图 11 LED 测量 NO_2 拟合实例

Fig. 11 Fitting instance of LED measuring NO_2

为 1 ppb 痕量气体的差分吸收截面; L 为光程; N 为拟合波段内痕量气体吸收峰个数。根据式(12), 可计算该系统用于测量 NO_2 气体时检测限为 $0.014\ 3\ \text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 即 6.942 ppb。

4 外场实验结果与讨论

为了进一步验证系统的稳定性及可靠性, 用该仪器于 2017 年 12 月 4 日在合肥市科学岛进行了户外实验。实验装置放置在合肥市科学岛安光所综合楼 6 楼。光源发射系统与望远镜接收系统距离 29 m, 系统装置见图 12。

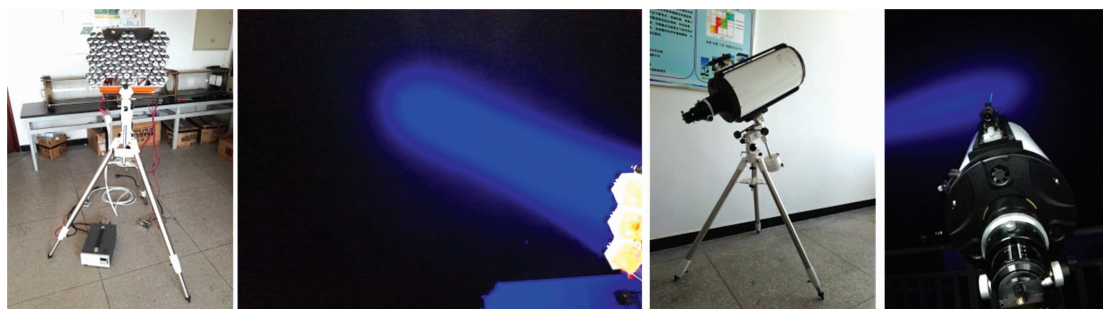


图 12 (a) 灯源系统; (b) 光路; (c) 望远镜系统; (d) 户外实验

Fig. 12 (a) Light source system; (b) Light path; (c) Telescope system; (d) Outdoor experiment

实验测量方法与实验室测量处理方法基本一致, 不同之处主要有两点, 一是用于计算 NO_2 气体浓度时所使用的的光程为实际总光程 L , 即灯源光路和望远镜光路交汇点处与 LED 灯源距离 L_1 及与望远镜距离 L_2 的累加和; 二是采用 LED 光源后向散射光作为参考谱, 目的是为了缩短光程, 减少大气中 NO_2 的影响。

LED 灯源系统与望远镜接收系统直线距离 26 m, LED 光源与交汇点距离 L_1 为 114.7 m, 望远镜与交汇点距离 L_2 为 111.7 m, 总光程 226.4 m。每条大气谱采集时间 550 s, LED 灯源温度 $10\sim 15\ ^\circ\text{C}$, 光谱仪环境温度 $23\sim 25\ ^\circ\text{C}$ 。测量时段为 12 月 4 日 19:17—12 月 5 日 5:10。图 13 给出了测量时段内 NO_2 柱浓度。从图可看出 NO_2 柱浓度总体呈现下降趋势。同时为了验证实验的准确性, 与安徽省环境保护厅给出的合肥市同时段 NO_2 数据进行了对比。

由于监测站所给数据单位是 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 图 13 中 LED-DOAS 仪器所测结果单位为 $\text{ppb} \cdot \text{m}$, 两者单位不一致, 需要

将 LED-DOAS 数据单位 ppb 换算为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 运用式(8)将 LED-DOAS 仪器获取到的柱浓度除以光程 L , 得到 NO_2 浓度值, 单位为 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 。对比结果如图 14 所示, 与国控站点给出的小时均值相比, LED 测得结果偏差基本控制在 10% 以内, 最大偏差 19%, 最小偏差 0.8%。为方便对比, 将 LED 系统所测数据作小时平均, 利用最小二乘法与监测站所给结果进行拟合, 结果见图 15 及表 3, 相关系数达 0.967, 最大偏差 9.51%。由此可见两组 NO_2 结果一致性较好。

由于测量区域日光灯较多, 光谱采集时间较长, 汞灯等对采集到的大气光谱有一定影响。且测量时段雾霾严重、空气湿度较大, 再加上风速较大, 使得望远镜接收到的光谱强度有一定损失、且各光谱之间光强也有一定差异。正是由于气象条件恶劣, 能见度极差, 使得位于科学岛综合楼的 LP-DOAS 无法正常工作, 这间接凸显了该 LED 系统能够在重度雾霾气象条件下工作的优势。

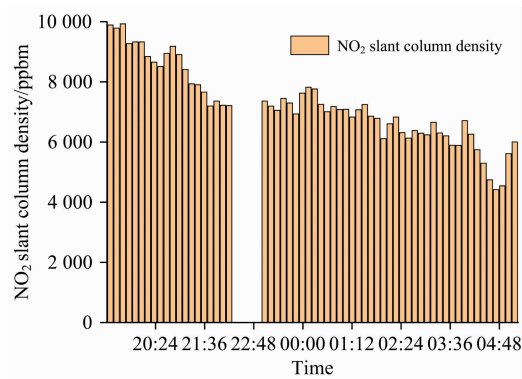


图 13 NO₂ 柱浓度时间分布

Fig. 13 NO₂ slant column density (DSCD) at different times

表 3 LED-DOAS 测量结果与监测站数据偏差

Table 3 Deviation of the results measured by LED-DOAS with the results given by Environmental monitoring station

| 时间/h | NO ₂ _A/ppb | NO ₂ _B/ppb | 偏差/% |
|------|------------------------|------------------------|------|
| 20 | 83 | 87.6 | 5.54 |
| 21 | 78 | 80.9 | 3.72 |
| 22 | 72 | 70.4 | 2.22 |
| 23 | 68 | 65.6 | 3.53 |
| 0 | 64 | 66.1 | 3.28 |
| 1 | 61 | 66.8 | 9.51 |
| 2 | 59 | 62.3 | 5.59 |
| 3 | 57 | 58.4 | 2.46 |
| 4 | 54 | 57.0 | 5.56 |
| 5 | 51 | 47.0 | 7.84 |
| 6 | 50 | 52.8 | 5.60 |

5 结 论

介绍了一种基于窄带光源蓝光 LED 的 DOAS 测量 NO₂ 的方法, 并且搭建了实验系统。通过实验分析了驱动电流、工作温度与主波长及光效的关系, 进而找到最佳 LED 驱动电流及工作温度范围。并用该系统进行了实验室系统定标、NO₂ 样气测试及大气环境中 NO₂ 浓度的测量实验。其中样气测试结果与标注的 NO₂ 浓度误差 2.15%, 小于样气标注的不确定度 5%。通过计算得到该系统的 NO₂ 探测限为

References

- [1] Andreae M O, Jones C D, Cox P M. Nature, 2005, 435: 1187.
- [2] LÜ Wei-yu, YUAN Ke'e, WEI Xu, et al(吕伟煜, 苑克娥, 魏旭, 等). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2016, 45(3): 0330001-1.
- [3] Platt U, Perner D, Patz H. Geophys. Res., 1979, 84(10): 6329.
- [4] Platt U, Perner D, Patz H. Geophys. Res., 1979, 84(10): 6329.
- [5] ZHENG Ni-na, XIE Pin-hua, LING Liu-yi, et al(郑妮娜, 谢品华, 凌六一, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2013, 33(3): 0301007-1.
- [6] Christoph Kern, Sebastian Trick, Bernhard Rippel, et al. Appl. Opt., 2006, 45(9): 2077.

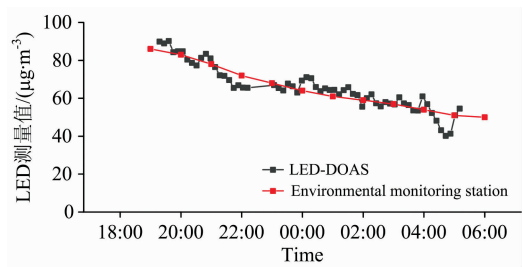


图 14 LED-DOAS 测量大气 NO₂ 结果与监测站数据对比

Fig. 14 Comparison of the atmospheric NO₂ measured by the LED-DOAS and the data given by Environmental monitoring station

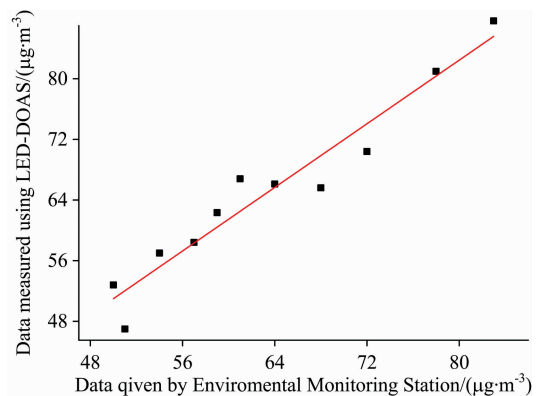


图 15 LED-DOAS 所测数据与监测站数据相关性

Fig. 15 Relation between the results measured by LED-DOAS and the data given by Environmental monitoring station

6.942 ppb; 该系统用于测量大气中 NO₂ 时所测结果与国控站点给出的同时段 NO₂ 浓度结果较为一致, 线性相关系数达到 0.967。该系统的优势主要有: (1)较激光雷达装置具有更高的性价比, 且光谱带宽较宽, 能够实现多组分同时测量; (2)较主动 DOAS 系统具有更高的机动灵活性、能够在重度雾霾等气象条件下连续测量, 且能够实现痕量气体的垂直分布测量; (3)弥补了传统车载、多轴等被动 DOAS 系统无法实现夜间痕量气体探测的不足。

由于该系统易受日光灯等影响、且 LED 工作温度一定程度上会受到环境温度影响, 如何消除其他光源干扰、相对精确地控制 LED 工作温度稳定将成为下一阶段工作的重点。

- [7] Chan K L, Pöhler D, Kuhlmann G, et al. Atmos. Meas. Tech., 2012, 5: 901.
- [8] ZHANG Bao, GAO Chao, GUO Yong-cai, et al(张 豹, 高 潮, 郭永彩, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2018, 47(2): 61.
- [9] LING Liu-yi, XIE Pin-hua, QIN Min, et al(凌六一, 谢品华, 秦 敏, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2011, 31(12): 1230003.
- [10] WANG Jian, HUANG Xian, LIU Li, et al(王 健, 黄 先, 刘 丽, 等). Chinese Journal of Luminescence(发光学报), 2008, 29(2): 358.
- [11] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, et al(秦 敏, 谢品华, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1463.

Telemetry Research of NO₂ Concentration in the Night Based on LED and DOAS Method

YANG Lei^{1, 2}, LI Ang^{1*}, XIE Pin-hua^{1, 2}, HU Zhao-kun^{1, 2}, LIANG Shuai-xi^{1, 2}, ZHANG Ying-hua^{1, 2}, HUANG Ye-yuan^{1, 2}

1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Aiming at the problem that existing passive DOAS methods using natural light source cannot detect the vertical distribution of NO₂ and other trace gases at night, this paper proposes a method of DOAS measurement of NO₂ based on the blue LED technology of narrowband light source, and uses this method to build the instrument system. Successfully realized the concentration measurement of NO₂ gas by using the instrument system. This system is mainly composed of two parts: a light source emitting system and a telescope receiving system. The LED with the dominant wavelength of 450 nm is used as a light source to collect the scattered light of the light beam through the telescope. The scattered light received by the telescope is imported into the spectrometer through fiber coupling, DOAS principle using a computer for processing. The theoretical basis for DOAS is Lambert-Beer's law, which describes the attenuation of the electromagnetic radiation energy as it penetrates the material. Based on this principle, the data processing can be summarized as follows: Firstly, a relatively clean spectrum is taken as the background reference spectrum, and the actual measured atmospheric spectrum is divided by the reference spectrum, and the digital high-pass filtering is used to remove the slow changes and then take the logarithm to obtain the optical thickness. Secondly, the instrument function is convolved with the high-resolution cross-section of NO₂ to get the low-resolution absorption cross-section matched with the instrument used. Finally, the differential absorption cross-section is combined with the processed differential optical thickness, and the least square method is used to fit out the NO₂ concentration value with the light path L . At the same time, by adjusting the angle of light emission and the receiving angle of the telescope, the NO₂ concentration at different positions can be measured, and then the three-dimensional distribution of NO₂ gas concentration can be obtained. Under the condition of the algorithm determined, the quality of the LED light spectrum is particularly important for the reliability of the instrument system. As the temperature and drive current have a greater impact on the LED spectrum, in order to ensure that the LEDs are in the best working condition, carried out the LED spectral temperature and drive current sensitivity experiments. The test results show that to make sure the acquired spectrum is stable and of high quality, the LEDs should operate at a temperature lower than 20 °C, and the drive current needs to be controlled within 1.5 A, and both of them should have a small fluctuation range. In the experiments, the LEDs are working with the temperature of 10~15 °C, the driving current of 1.4 A and the accuracy of driving current of ±1 mA, and all the conditions can meet the experimental requirements. In order to improve the LED array density, to get a more focused beam of light, LED base block with a regular hexagonal structure is chose, and all the blocks have 7 LEDs connected in series, and the blocks are connected in parallel. Compared with using rectangular structure, the space utilization increased by 8% with using regular hexagon structure. At the same time, it is easier to expand and more convenient to maintenance with the working drive of 1.4 A and the maximum voltage of 23.8 V. In order to verify the feasibility of the program and the reliability of system, laboratory tests and outdoor experiments were conducted. The concentration of the sample gas of NO₂ used in the laboratory was 1 642.86 mg · m⁻³ and the uncertainty was 5%. The system measurement was 1 607.54 mg · m⁻³ with an error of 2.15% from the nominal value, within the uncertainty range of the calibration. The calculated system test line was 0.014 3 mg · m⁻³ (6.942 ppb), therefore, the measurement result can be considered as accurate. The results of outdoor experiments were compared with the data of NO₂ given by the national control station over the same period. The

results showed that the deviations of the results were within 10% in the corresponding time periods. The linearity of the data fit well with the correlation coefficient of 0.967, indicating that the system NO₂ measured results were accurate. The results of this paper show that the DOAS method based on the blue LED with narrowband light source can measure the vertical distribution of NO₂ gas at night, while ensuring the stability of LED light source. It provides a new idea for measuring the vertical distribution of trace gases in atmosphere, especially for measuring the distribution of trace gases in nighttime conditions.

Keywords Blue LED; Differential optical absorption spectroscopy; NO₂ measurement; Atmospheric optics

(Received Mar. 8, 2018; accepted Jul. 10, 2018)

* Corresponding author

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2019年征订启事

国内邮发代码: 82-68

国外发行代码: M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊,国内统一刊号:CN 11-2200/O4,国际标准刊号:ISSN 1000-0593, CODEN 码:GYGFED,国内外公开发行人,大16开本,332页,月刊;是中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版,每期售价95元,全年1140元。刊登主要内容:激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各个领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊,中国科协优秀科技期刊,中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊,中国科技论文统计源刊,“中国科学引文数据库”,“中国物理文摘”,“中国学术期论文摘”,同时被国内外的CSCD,SCI,AA,CA,Ei,AJ,MEDLINE,Scopus等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息,中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告(广告经营许可证:京海工商广登字20170260号)。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅,若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址:北京市海淀区学院南路76号(南院),

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码:100081

联系电话:010-62181070,62182998

电子信箱:chnghpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱:gp2008@vip.sina.com

网 址: <http://www.gpxygpfx.com>

