

基于光纤收发一体 LP-DOAS 系统对大气 HONO 和 NO₂ 的测量

段俊¹, 秦敏^{1*}, 卢雪¹, 方武¹, 凌六一^{1,2}, 王丹¹, 沈兰兰¹, 谢品华^{1,3}, 刘文清^{1,3}

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. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026

摘要 介绍了一种基于施密特-卡塞格林望远镜的光纤收发一体长光程差分光学吸收光谱(LP-DOAS)系统,并应用于实际大气 HONO 和 NO₂ 的测量。该测量系统采用光纤收发一体设计,相比于目前广泛使用的卡塞格林式差分光学吸收光谱系统更能充分利用望远镜主镜有效面积,具有较高的光学效率。分析了暗电流,偏置以及望远镜内部反射光对系统的影响,在晴好天气下,望远镜内部反散光所占大气谱光强比例小于1%。且通过与传统卡塞格林式差分光学吸收光谱系统进行了实际大气 NO₂ 的测量对比,相关系数 r 达到 0.968,验证了新系统测量的准确性。利用该测量系统在河北固城开展了对大气 HONO 和 NO₂ 高灵敏度、高时间分辨率的外场观测,在光程为 2 490 m 下系统对 HONO 和 NO₂ 探测限(2σ)分别为 84.2 和 144.6 ppt。测量期间的平均时间分辨率约为 30 s, HONO 和 NO₂ 浓度最大值分别为 3.2 和 37.8 ppb,最小值均低于探测限,并根据观测期间的数据结果计算夜间 HONO/NO₂ 平均值为 0.12。

关键词 光纤收发一体; LP-DOAS; HONO; NO₂

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)07-2001-05

引言

大气中的亚硝酸(HONO)吸收 300~400 nm 波段范围的光辐射发生光解成为 OH 自由基的重要来源而受到科学界的关注^[1]。目前 HONO 对 OH 自由基的贡献及其来源(尤其白天 HONO 的来源)等问题仍是大气化学研究的热点,各种不同大气环境下的数据仍相当缺乏^[2-4]。

大气 HONO 浓度低且变化快,通常要求测量技术具有较高灵敏度的同时具有较高时间分辨率等特点。自大气 HONO 首次被探测出, HONO 的测量技术主要包括湿化学法和光学方法^[5]。其中,差分光学吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)作为目前 HONO 测量的最常用方法之一,最初于 20 世纪 70 年代由 Platt 等提出^[6], DOAS 方法有着无需定标,无需考虑采样损耗,实时在线,高灵敏度等特点,对大气 HONO 的研究具有其独特优势。

目前国内广泛使用的 LP-DOAS 系统采用光路收发一体的卡塞格林望远镜设计^[7],光源发出的光经平面镜反射至主

镜外圈部分后准直射,在大气传输后经角反射镜反射回望望远镜主镜内圈部分,最后再经平面镜反射至接收端。随着光源及光纤技术的不断发展,新型光纤收发一体 LP-DOAS 系统简化了目前广泛使用的 LP-DOAS 系统结构,望远镜主镜不再区分外圈发射部分和内圈接收部分,充分利用主镜的有效面积,提高了光学效率。有研究表明,利用光线追踪法计算,光纤收发一体 LP-DOAS 系统的光学传输效率相比于传统卡塞格林式 LP-DOAS 系统能提高 3 倍;在实际测试中,光纤收发一体 LP-DOAS 系统由于更加稳定,调节更加方便,光学传输效率能提高 10 倍^[8]。光纤收发一体 LP-DOAS 已成功应用于多种常规大气痕量气体的测量,郑尼娜等^[9]使用基于牛顿式光纤收发一体 LP-DOAS 进行了大气 O₃ 和 SO₂ 的测量,Chan 等^[10]使用光纤收发一体 LP-DOAS 进行了大气 NO₂ 的测量。

本研究应用施密特-卡塞格林式望远镜的光纤收发一体 LP-DOAS 系统,并利用该系统在河北固城开展了大气 HONO 和 NO₂ 高灵敏度、高时间分辨率的测量。

收稿日期: 2015-05-31, 修订日期: 2015-09-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(61275151, 41305139), 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05040200, XDB05010500)和国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2014AA06A508)资助

作者简介: 段俊, 1988 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: jduan@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: mqin@aiofm.ac.cn

1 实验部分

1.1 DOAS 的基本原理

DOAS 技术服从 Lambert-Beer 定律^[6], 当光束经过大气散射、吸收后接收到的光强为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \int_0^L \left[\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda, p, T) c_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda) \right] dL \right\} \quad (1)$$

式(1)中 $I_0(\lambda)$ 为原始光强, $I(\lambda)$ 为接收光强, $\sigma_i(\lambda, p, T)$ 表示气体 i 在 p 压强, T 温度下的吸收截面, $\epsilon_R(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$ 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, L 为光程。

差分吸收的思想是将分子吸收截面分为两部分: 随波长快变化部分和随波长的慢变化部分。将式(1)通过数值滤波去除慢变化部分得到差分光学密度为

$$D' = \ln \left[\frac{I'(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \exp \left[\sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda, p, T) \cdot c_i \cdot L \right] \quad (2)$$

其中,

$$I'(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \int_0^L \left[\sum_{i=1}^n \sigma_i^b(\lambda, p, T) \cdot c_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda) \right] dL \right\}$$

差分光学密度与待测气体的差分吸收截面进行非线性最小二乘拟合, 从而得到各气体的平均浓度 c_i 。

1.2 装置

光纤收发一体式 LP-DOAS 系统主要包括 150 W 氙灯光源, 施密特-卡塞格林式望远镜, 角反射镜阵列, Y 型光纤束, 光谱仪 (Andor Shamrock SR-300i), CCD 探测 (Andor DV420A-BU2) 和计算机等, 系统如图 1 所示。其中, 施密特-卡塞格林折反式望远镜直径为 235 mm, 能兼顾折射和反射两种望远镜的优点, 具有镜筒短、聚光强、口径大, 光学质量较高等特点, 有利于 DOAS 光源的准直发射与接收。望远镜主镜为非球面镜, 可以更好地消除球差, 减少弥散斑, 提高成像质量, 通过调节望远镜主次镜间距, 可以精确微调光束的发散角。考虑到目前适合于 HONO 测量的 LED 辐射谱半高宽通常在十几 nm 左右^[11], 难以覆盖 HONO 的多个吸收峰, 故使用氙弧灯作为 HONO 测量光源, 通过测量 HONO 在 338.6, 341.7, 350.8, 354.2 和 368.2 nm 多个吸收峰实现定量检测。

Y 型光纤束由 9 根光纤组成, 见图 1 右图所示, 光纤束公共端 B 端呈同心圆排列, 内芯 1 根连接接收光纤 C 端, 用于望远镜和光谱仪之间的光传输。光纤束外圈 8 根连接发射光纤 A 端, 用于光源和望远镜之间的光传输。实际大气测量时, 氙灯发出的光被透镜准直后通过光纤准直器耦合进入 Y 型光纤束的发射光纤 A 端, 传输至光纤束公共端 B 端外圈部分, 再通过望远镜副镜、主镜准直后出射, 经过一定距离的传输, 光束被角反射镜反射后沿原方向返回, 再经过望远镜汇聚于光纤束公共端 B 端的圆心处, 传输至接收光纤 C 端进入光谱仪探测器 (狭缝 50 μm , 分辨率约 0.165 nm)。进行

灯谱测量时, 将漫反射板放置于图 1 虚线处, 从 8 根发射光纤发出的光经过漫反射板反射, 部分光直接进入接收光纤并传输至光谱仪, 这部分光由于未经过望远镜准直发射, 可认为是含痕量气体吸收信息的原始光谱信号。

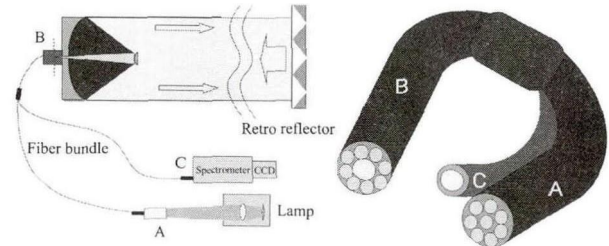


图 1 光纤收发一体 LP-DOAS 系统结构示意图
Fig. 1 Setup of the fiber coupling LP-DOAS system

2 光谱反演分析

2.1 偏置和暗电流

偏置是指在黑暗背景、最小积分时间下加在 CCD 上的平均直流电流, 以保证从 CCD 进入 A/D 的电压值大于 0。暗电流可以理解为由渗漏到 CCD 像元上的电荷, 一般是由器件本身的热效应引起^[12]。实验前进行偏置和暗电流测试, 平均偏置基本稳定在 418.5 counts; 而为减少暗电流对测量的影响, CCD 探测器工作温度设置为 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$, 积分时间 100 s 的暗电流为 1 740 counts, 暗电流与积分时间呈线性相关。

2.2 望远镜内部反射光

为保证大气测量光谱的信噪比, 系统中 Y 型光纤束 B 端圆心处单芯接收光纤通常位于望远镜系统的焦点位置, 而周围 8 根发射光纤则位于望远镜离焦位置, 这样会导致部分出射光未经大气吸收而通过望远镜副镜或主镜等光学器件表面直接反射回光纤接收端面, 从而叠加在大气测量光谱中, 对大气的测量产生影响, 需要对其进行校正。

对于上述反射光的测量可以通过将望远镜出射端遮挡 (望远镜发出的光并未进入大气), 此时探测器采集的信号扣除偏置和暗电流后即望远镜内部反射光信号, 即图 2(a) 为光谱仪探测器 10 ms 积分时间下大气谱与望远镜内部反射光的光谱谱线, 从图 2(b) 可以看出在该积分时间下望远镜内部反射光所占大气谱信号比例小于 1%。在晴好天气下, 光谱仪探测器积分时间较短, 望远镜内部反射光对采集信号的影响较小; 而在污染较严重的天气情况下, 为保证光谱仪探测器接收信号具有足够信噪比, 光谱采集时间也会相应增加, 望远镜内部反射光所占大气谱比例有可能会大于 5%, 需对望远镜内部反射光进行校正。经测试发现, 望远镜内部产生的反射光强度与积分时间呈很好的线性关系, 如图 2(c) 所示, 故测量的大气谱可根据积分时间等比例校正望远镜内部反射光。

2.3 光谱反演实例

图 3 所示为实际测量的大气光谱拟合 NO_2 和 HONO 的实例, 反演波段为 334.9~376.9 nm。图 3(a) 是探测器所接收到的大气谱, 图 3(b) 线 1 是图 3(a) 中大气谱校正偏置, 暗电流和望远镜内部反射光后, 再除以灯谱, 经取对数和数字

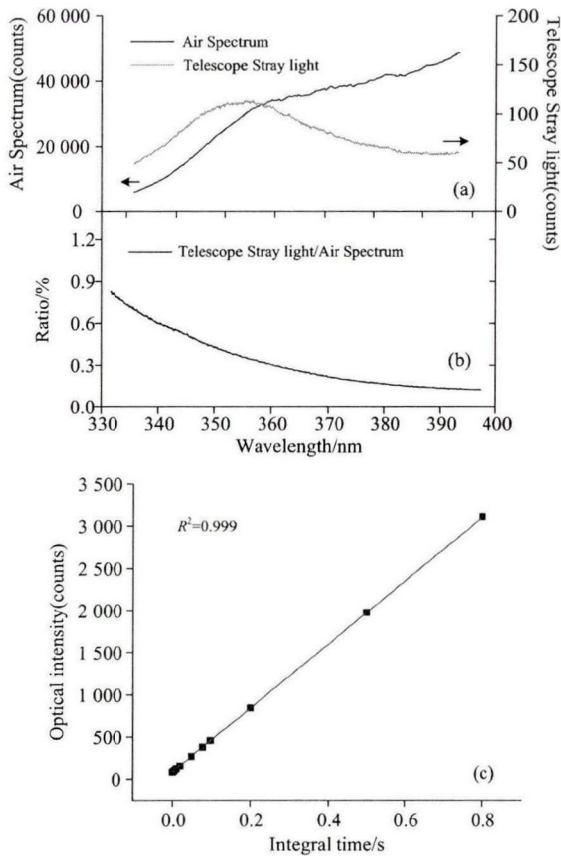


图 2 (a)大气谱与望远镜杂散光光强; (b)望远镜杂散光与大气谱光强比值; (c)积分时间与望远镜杂散光比例关系
Fig. 2 (a) Optical intensity of air spectrum and telescope stray light; (b) Ratio of telescope stray light and air spectrum; (c) Relationship between integral time and the optical intensity of telescope stray light

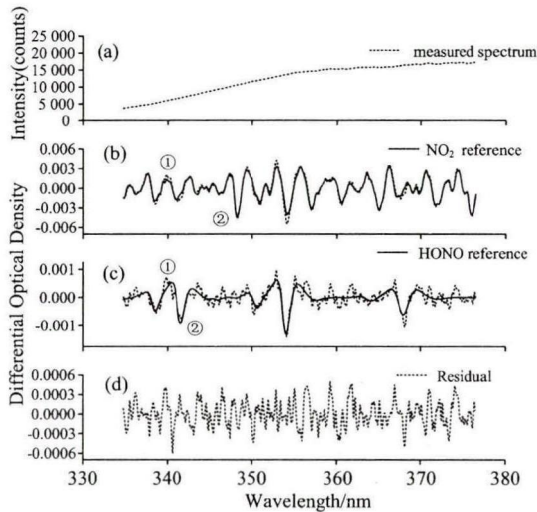


图 3 2013年7月22:10 HONO和NO₂的光谱拟合实例
Fig. 3 An example evaluation of NO₂ and HONO; the atmospheric spectrum taken on July 2nd 2013, 22:10 local time

滤波后的差分光学密度(differential optical density)谱线; 线 2 是 13.17 ppb NO₂ (NO₂ 吸收截面由文献[13]高分辨率截面与仪器函数卷积后得到)的参考谱线, 可以看到 NO₂ 的明显吸收。图 3(c)线 1 是图 4(b)线扣除 NO₂ 的吸收后的谱线, 图 3(c)线 2 为 1.303 ppb HONO (HONO 吸收截面由文献[14]高分辨率截面与仪器函数卷积后得到)的参考谱线。图 3 (d)为剩余噪声。在 2 490 m 光程下, HONO 和 NO₂ 探测限(2σ)分别为 84.2 和 144.6 ppt。考虑 NO₂ 和 HONO 标准吸收截面的不确定度均约为 5%^[13-14], 拟合误差约为 3%, 光程测量误差 1%, 估算 NO₂ 和 HONO 浓度反演的误差约为 6%。

3 结果与讨论

3.1 与传统卡塞格林式 LP-DOAS 系统进行大气 NO₂ 的测量对比

为验证施密特-卡塞格林式望远镜光纤收发一体式 LP-DOAS 系统测量痕量气体的准确性, 使用该系统与另一套传统卡塞格林式商用 LP-DOAS 系统进行对比, 两套系统水平距离约为 10 m, 共用同一角反射镜阵列。测量地点位于合肥市西北郊的科学岛综合实验楼 6 层, 角反射镜位于 350 m 外的另一行政楼楼顶 6 层, 限于角反射镜安装位置, 测量光程较短, HONO 的探测灵敏度相对较低, 故仅对大气中 NO₂ 的测量结果进行对比。

两套 LP-DOAS 系统对大气进行近 40 h 的连续测量, 测量结果做 5 min 平均后如图 4(a) 所示, 两套系统测量大气

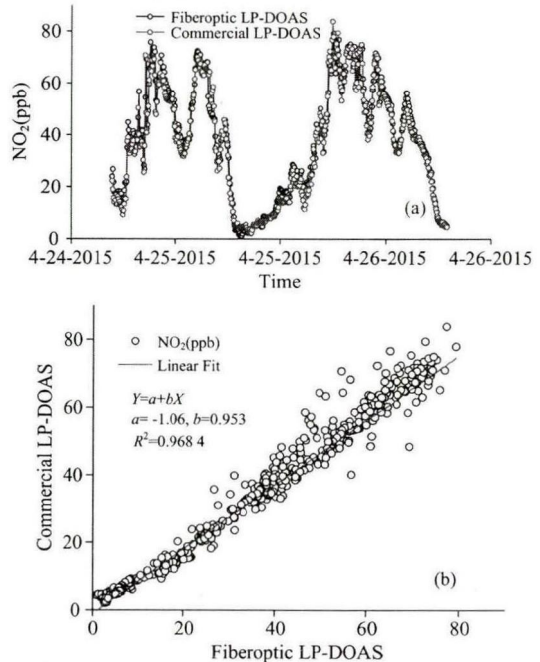


图 4 (a)光纤收发一体 LP-DOAS 与传统 LP-DOAS 实验结果; (b)结果的相关系数
Fig. 4 (a) The results of the Fiberoptic LP-DOAS and Commercaill LP-DOAS; (b) Correlation coefficient of the results

NO₂ 的趋势和浓度基本一致, 部分差异有可能来自于光路测量的空气团不完全相同。将结果进行线性拟合, 相关系数 r 达到 0.968, 如图 4(b) 所示, 对比结果表明两套系统具有很好的相关性。

3.2 外场观测

外场观测地点位于河北省保定市固城镇国家气象局农场(北纬 39.156 1°, 东经 115.740 0°), 光纤收发一体式 LP-DOAS 望远镜位于楼房二层, 离地高约 4 m。角反射镜距离望远镜 1 245 m, 离地高同约为 4 m。测量光路位于一片农田上方, 西边 1 km 处为 107 国道, 东边 3 km 处为京港澳高速公路, 车流量较大。

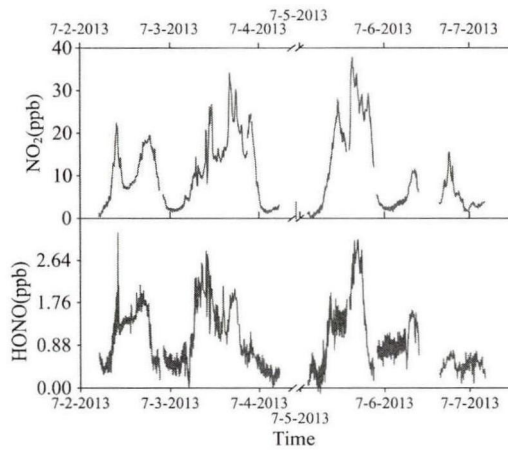


图 5 固城站点的 HONO 和 NO₂ 时间序列

Fig. 5 Time series of HONO and NO₂ in Gucheng

实际测量中为保证光谱采集的信噪比, 单条光谱的光强信号设置为饱和光强信号值的 50%~80%。在 2 490 m 光程下, 探测器平均单次积分 50 ms, 为进一步降低噪声, 每条光谱累积扫描 600 次, 故系统的平均时间分辨率约为 30 s (50 ms × 600)。图 5 所示为 2013 年 7 月 2 日—7 月 7 日 HONO 和 NO₂ 的时间序列, 其中的数据缺失主要由于降雨及停电等因素造成。测量期间 HONO 浓度变化范围从低于探测限到 3.2 ppb, 平均值为 0.78 ppb; NO₂ 浓度变化范围从低于探测限到 37.8 ppb, 平均值为 6.47 ppb。对夜间 20:00—5:00 时间段 HONO 和 NO₂ 数据进行统计, 两者比值 (HONO/NO₂) 的平均值为 0.12。

4 结论

LP-DOAS 系统简化了广泛使用的传统卡塞格林式望远镜的结构, 并结合光纤收发一体设计, 能够充分利用望远镜主镜有效面积, 具有较高的光学传输效率。使用光纤收发一体 LP-DOAS 系统与传统卡塞格林式 LP-DOAS 进行了 NO₂ 测量结果的对比。在光程为 2 490 m 情况下, HONO 和 NO₂ 探测限 (2σ) 分别为 84.2 和 144.6 ppt, 平均时间分辨率约为 30 s, 可实现大气 HONO 和 NO₂ 的高灵敏度、高时间分辨率测量。继续开展大气 HONO 的长期测量以及 HONO 的大气化学过程分析尤其是探究白天 HONO 来源是下一步工作的重点。

致谢: 特别感谢北京大学环境科学与工程学院对外场观测中提供的帮助和支持。

References

- [1] Perner D, Platt U. *Geophysical Research Letters*, 1979, 6(12): 917.
- [2] Su H, Cheng Y, Oswald R, et al. *Science*, 2011, 333(6049): 1616.
- [3] Li X, Rohrer F, Hofzumahaus A, et al. *Science*, 2014, 344(6181): 292.
- [4] Oswald R, Behrendt T, Ermel M, et al. *Science*, 2013, 341(6151): 1233.
- [5] Spataro F, Ianniello A. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2014, 64(11): 1232.
- [6] Platt U, Perner D. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1978—2012), 1980, 85(C12): 7453.
- [7] Qin M, Xie P H, Liu W Q, et al. *Journal of Environmental Sciences-China*, 2006, 18(1): 69.
- [8] Merten A, Tschritter J, Platt U. *Applied Optics*, 2011, 50(5): 738.
- [9] ZHENG Ni-na, XIE Pin-hua, LING Liu-yi, et al (郑尼娜, 谢品华, 凌六一, 等). *Acta Optica Sinica* (光学学报), 2013, 33(3): 44.
- [10] Chan K L, Hler D P, Kuhlmann G, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2012, 5(5): 901.
- [11] LING Liu-yi, QIN Min, XIE Pin-hua, et al (凌六一, 秦敏, 谢品华, 等). *Acta Physica Sinica* (物理学报), 2012, 61(14): 140703.
- [12] ZHU Yan-wu, XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, et al (朱燕舞, 谢品华, 刘文清, 等). *Acta Photonica Sinica* (光子学报), 2008, 37(11): 2257.
- [13] Voigt S, Orphal J, Burrows J P. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 149(1-3): 1.
- [14] Stutz J, Kim E, Platt U, et al. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* (1984—2012), 2000, 105(D11): 14585.

The Detection of Atmospheric HONO and NO₂ with Fiber Coupling Long-Path Differential Optical Absorption Spectroscopy System

DUAN Jun¹, QIN Min^{1*}, LU Xue¹, FANG Wu¹, LING Liu-yi^{1,2}, WANG Dan¹, SHEN Lan-lan¹, XIE Pin-hua^{1,3}, LIU Wen-qing^{1,3}

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Institute of Electric and Information Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China
3. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract A new type of fiber coupling Long-Path Differential Optical Absorption Spectroscopy System(LP-DOAS) based on schmidt - cassegrain telescope was introduced in detail in this paper and it was applied to the accurate measurement of the actual atmospheric HONO and NO₂. This measuring system simplified the structure of traditional LP-DOAS system, combining with the design of optical fiber coupling. It made full use of the telescope primary mirror's effective area. The effects of the offset, dark current and telescope stray light to the new LP-DOAS system were discussed in this paper; On a clear day, the ratio between telescope stray light and the optical intensities was less than 1%. To verify the accurate of the new LP-DOAS system, the atmospheric NO₂ were simultaneously measured with the new LP-DOAS system and traditional LP-DOAS system. The correlation coefficient R^2 was up to 0.968. The observation of atmospheric HONO was carried out by using the fiber coupling LP-DOAS in Gucheng, Hebei Province, China, and the detection limit (2σ) of HONO and NO₂ was 84.2 and 144.6 ppt, respectively, with 2490 m path length and the average time resolution of about 30 s. In the whole measurement in Gucheng, the maximum of HONO and NO₂ were 3.2 and 37.8 ppb, respectively, and the minimum were both under the detection limits; the ratio of HONO/NO₂ at night was calculated.

Keywords Fiber coupling LP-DOAS; HONO; NO₂

(Received May 31, 2015; accepted Sep. 6, 2015)

* Corresponding author