

基于光声光谱技术的 NO₂ 探测

孙柳雅, 牛明生*, 陈加雪, 唐敏, 尹亚婕, 欧阳金华

曲阜师范大学物理工程学院激光研究所山东省激光偏振与信息技术重点实验室, 山东 曲阜 273100

摘要 提出了一种基于光声光谱技术的气体传感器,以 444 nm 蓝光激光器为激发光源,实现了对大气、汽车尾气中 NO₂ 的检测及光解分析。对压强、NO₂ 体积分数与共振频率的关系进行了研究,验证了信噪比和光功率之间的线性关系,分析了光学斩波器的位置和相对湿度对光声信号的影响。通过 Allan 方差分析得到,当积分时间在 100 s 内时,传感器的检测限达到 1×10^{-9} 。在 2 d 内从上午 8:00 到下午 6:00 对大气中的 NO₂ 进行了监测,与济宁市环境监测中心的数据吻合较好,最后检测了 5 辆汽车尾气中的 NO₂ 含量以及光解前后的 NO₂ 含量。实验结果表明,该传感器能够满足实际应用中 NO₂ 探测的高灵敏度要求。

关键词 传感器; 气体传感器; 光声光谱法; 蓝光激光器; NO₂ 探测

中图分类号 O433 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/CJL202249.2310002

1 引言

NO₂ 是一种重要的环境污染物,其含量过高会导致温室效应、酸雨和光化学烟雾的发生^[1-2]。此外,NO₂ 还参与 O₃、二次有机气溶胶和硝酸的形成^[3-4]。化石燃料的燃烧是 NO₂ 的主要来源,如汽车尾气和化工厂废气的排放。由于 NO₂ 在人和动物的呼吸系统中具有较高的渗透性,一些疾病也与 NO₂ 有关,如心血管、呼吸系统疾病,因此,对大气中 NO₂ 进行实时、连续监测的高灵敏度传感器已经成为研究热点。

化学发光法、湿化学分析法等传统方法已被广泛应用于 NO₂ 检测,但是这些方法都存在响应速度慢和选择性低的缺点^[5-6]。光学方法与传统的 NO₂ 检测方法相比,具有较高的灵敏度和选择性。胡仁志等^[7]开发了一种基于腔衰荡光谱技术(CRDS)的 NO₂ 传感器进行环境监测。Wu 等^[8]将腔增强光谱技术(CEAS)与蓝色发光二极管(LED)结合以监测实验室中的 NO₂。Jägerová 等^[9]基于双波长的量子级联激光器(QCL),设计了一种基于可调谐直接吸收光谱技术(TDLAS)的传感器,实现了 NO₂ 和 NO 的同时测量。胡顺星等^[10]利用 Nd:YAG 激光器,搭建了可以实现背景大气中 SO₂ 和 NO₂ 探测的差分吸收激光雷达系统。Liu 等^[11]构建了一种基于法拉第磁旋光光谱技术(FRS)的气体传感器,可以满足环境 NO₂ 的监测要求。这些传感系统由于体积大,其应用受到限制。

另外,关于汽车尾气排放物中的 NO₂ 监测研究较少。光声光谱法由美国科学家 Bell^[12-14] 提出,被应用在环境监测中,具有较高的灵敏度和选择性。目前,基于光声光谱法的传感器已经实现了对 H₂O、CO 和 CH₄ 等气体的探测^[15-17]。2020 年,Breitegger 等^[18] 提出了一种基于 450 nm 激光器和石英音叉增强型光声光谱技术(QEPAS)的 NO₂ 传感器。与 QEPAS 系统相比,传统的光声池具有更大的谐振腔直径,更适用于激发光源为大功率和大发散角光源的场景^[19-21]。2017 年,Yin 等^[22] 基于差分光声池和 447 nm 多模二极管激光器,设计了一种用于环境监测的传感器。基于 T 形谐振腔和高功率激光器的 NO₂ 传感器被 Weber 等^[23-24] 提出,但该传感器没有应用于实际。Rück 等^[25] 设计了一种基于积分球气室的光声传感器,实现了 NO₂ 的探测研究。此外,近年来 Dong 等^[26-28] 通过 3D 打印技术设计了一种优化的小型化光声池,用于大气中 NO₂ 的监测。

汽车已成为生活必需品,但汽车排放废气中的 NO₂ 影响人类健康和环境质量。尽管排放法规已经实施,可替代燃料和新的可再生燃料被引入,减排技术也得到了改进,近年来汽车尾气排放中的 NO₂ 含量有所减少,然而汽车尾气排放所产生的 NO₂ 仍是城市的重要污染源。因此,不同汽车尾气中 NO₂ 的排放特点是研究城市大气质量的重要依据。本文报道了一种低成本的光声传感器,利用 444 nm 激光二极管检测大

收稿日期: 2022-02-14; 修回日期: 2022-03-10; 录用日期: 2022-04-06

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2018MD015)、山东省重点研发计划(2017GSF17125)、大学生创新实验项目(XJ20200071)

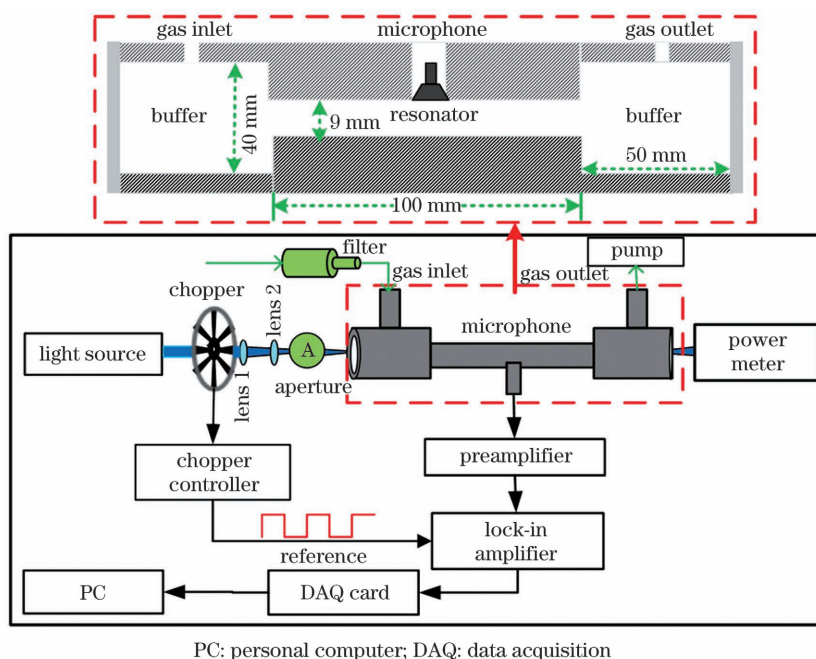
通信作者: *qsdmsniu@qfnu.edu.cn

气和汽车尾气中的 NO₂ 含量。研究了共振频率与压强、体积分数的关系,分析了光功率和信噪比的关系,并探究了斩波器的位置和相对湿度对光声信号的影响。最后,还对 NO₂ 光解进行了研究。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示,装置可以分为光学模块、电学模块和气体装置模块。光学模块由激光二极管、斩波器、聚焦透镜(lens 1 的焦距为 $f_1=50$ mm, lens 2 的焦距为 $f_2=53.46$ mm)、光阑、光声池和功率计组成。采用功率为 400 mW 的激光二极管作为激发光源,其发射光谱和 NO₂ 的吸收截面如图 2 所示。激光二极管的中心波长为 444 nm,光谱带宽为 1.3 nm,NO₂ 在 444 nm 处的吸收截面为 5.0×10^{-19} cm²/molecule。斩波器控制器使斩波器对光强进行调制,调制光先由聚焦透镜聚

焦,然后通过光阑进入光声池中。光声池的谐振腔直径和长度分别为 9 mm 和 100 mm,缓冲腔的直径和长度分别均为 40 mm 和 50 mm。功率计用于监测光功率的稳定性。电学模块由传声器、前置放大器、锁相放大器、数据采集卡和装有处理程序 Labview 的计算机组成。斩波器控制器输出的方波信号作为参考信号被输入到锁相放大器中。在光声池中部靠近内壁的位置安装灵敏度为 45 mV/Pa 的传声器来探测光声信号,信号被前置放大器放大后,再由锁相放大器解调,最后通过数据采集卡和 Labview 软件进行采集和处理。其中,锁相放大器中时间常数和滤波器的斜率分别设置为 1 s 和 18 dB/octave,对应的检测带宽为 $\Delta f=94$ mHz。气体装置模块由真空泵、压力控制器和质量流量控制器组成。真空泵、压力控制器和质量流量控制器分别用于控制光声池内的压强和气体流速。当检测大气和汽车尾



PC: personal computer; DAQ: data acquisition

图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

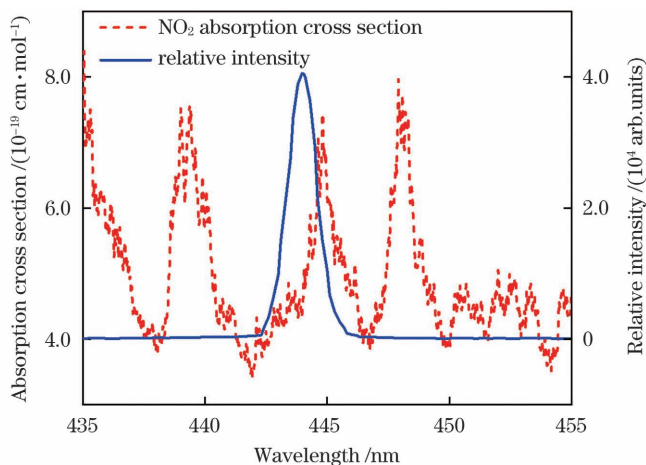


图 2 NO₂ 的吸收截面和蓝光激光二极管的光谱图

Fig. 2 NO₂ absorption cross section and spectrum of blue laser diode

气中的 NO₂ 时,在进气口前安装了过滤器以避免气溶胶对测量结果的干扰。

3 结果与分析

将体积分数为 0.1% 的 NO₂ 通入到光声池中,分别测量了气室内压强为 760、608、456、304、152 Torr (1 Torr = 1.33322 × 10² Pa) 时的光声信号,结果如

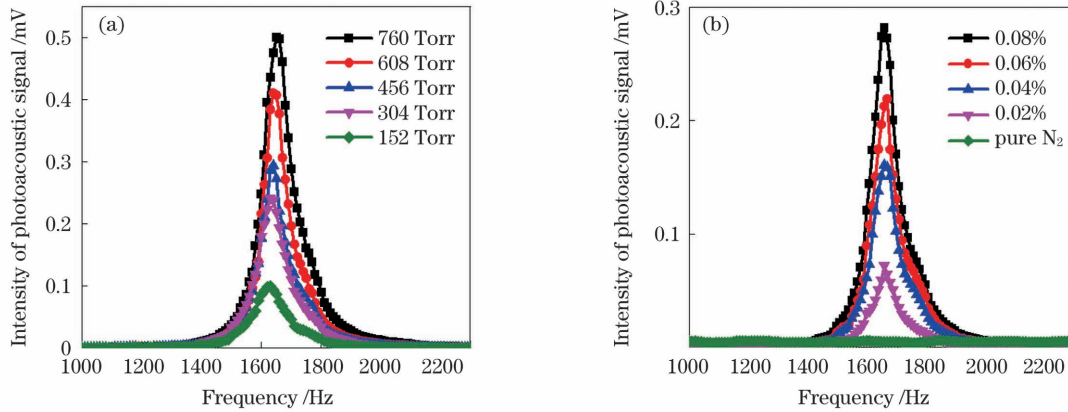


图 3 测量的光声信号。(a)不同压强下的光声信号;(b)不同 NO₂ 体积分数下的光声信号和纯 N₂ 中的噪声水平

Fig. 3 Measured photoacoustic signals. (a) Measured photoacoustic signals at different pressures; (b) measured photoacoustic signals at different volume fractions and noise level in pure N₂

目前,蔡家裕等^[29-30]对缓冲气体的种类和气压对共振频率的影响进行了研究。本文采用的是一阶纵向共振式光声池,其共振频率可以表示为

$$f = \frac{v}{2L_{\text{eff}}} = \frac{v}{2[L_c + 16R_c/(3\pi)]}, \quad (1)$$

式中: f 是共振频率; v 是声速;由于光声池两端的端部效应,实际长度应为 L_{eff} ; L_c 是谐振腔的长度; R_c 是谐振腔的半径。声速 v 可以表示为

$$v = \sqrt{\frac{\gamma P}{\rho}} = \sqrt{\frac{\gamma R T}{M}}, \quad (2)$$

式中: γ 是气体的热容比; P 是压强; ρ 是气体的密度; R 是气体常数; T 是热力学温度; M 是气体的摩尔质量。当 NO₂ 体积分数为 0.1% 时,不同压强下的品质因数(Q)和共振频率 f 如表 1 所示。品质因数与压强成正比,当压强为 760 Torr 时,品质因数最大为 16.46,此时光声池积累的声能最多,光声信号强度最大。因此,为了获得较大的光声信号强度,将气室内的压强保持为 760 Torr。压强增大导致气体密度和声速都增大,根据式 (1) 可知共振频率也增大,故共振频率与压强成正比。当压强为 760 Torr 时,不同 NO₂ 体积分数下的品质因数 Q 和共振频率 f 如表 2 所示。品质因数与体积分数(c)成正比,并且共振频率随着体积分数的增大而减小。共振频率与待测气体的分子有关,气体体积分数的变化使气体的热容比和分子摩尔质量均发生变化,根据式 (2) 可知,气体的声速发生变化,所以共振频率随着 NO₂ 体积分数的增大而略有降低。此外,由表 1 和 2 可以看出,共振频率的浮动值受

图 3(a) 所示。当压强增大时,气体分子间的碰撞和非辐射弛豫过程变得更加剧烈,更多的能量转化为热量,导致光声信号增强。接着在气室内压强为 760 Torr 的条件下,分别测量 NO₂ 体积分数为 0.08%、0.06%、0.04%、0.02% 时的光声信号。从图 3(b) 中可知,随着体积分数的增大,光声信号强度呈上升趋势,且纯 N₂ 中的噪声水平约为 4 μ V。

压强变化的影响较大,而受 NO₂ 体积分数变化的影响较小。

表 1 不同压强下的品质因数和共振频率

Table 1 Quality factors and resonance frequencies at different pressures

Pressure /Torr	Q	f /Hz
760	16.46	1655.9
608	14.77	1649.6
456	14.35	1641.0
304	13.66	1636.5
152	12.27	1628.1

表 2 不同 NO₂ 体积分数下的品质因数和共振频率

Table 2 Quality factors and resonance frequencies at different NO₂ volume fractions

Volume fraction /%	Q	f /Hz
0.08	15.44	1664.3
0.06	15.38	1665.7
0.04	15.16	1666.8
0.02	15.05	1668.1

若系统没有发生饱和吸收效应,则光声信号与光功率成正比^[31],接下来将体积分数为 0.1% 的 NO₂ 通入到光声池中,在室温、压强为 760 Torr 的条件下,得到了信噪比和光功率的关系,结果如图 4(a) 所示。对信噪比进行线性拟合,得到相关系数 (R^2) 为 0.99869,系统没有达到饱和吸收状态,则系统具有良好的线性响应。在幅度调制的光声光谱系统中,噪声

值与斩波器的调制频率有关,调制频率越大,产生的机械噪声也就越大。另外,我们研究了斩波器对光声信号的影响,通过改变斩波器和光声池窗口之间的距离,测量了不同距离对应的信号值,结果如图 4(b)所示。可以看出,斩波器的距离对光声信号也有影响,但不同距离对应的光声信号的幅值浮动较小,当两者之间的距离为 50 mm 时,光声信号强度最大。当斩波器运行时,光声池窗口附近的空气会发生流动,进而使周围环境的空气密度发生变化,也可能造成气体湍流,影响外界空气对光的吸收,加上大气散射的影响,造成进入

到光声池的光功率产生较小的变化,最终导致光声信号产生微小的变化。在实际应用中,也应当考虑水汽对光声信号的影响。将体积分数为 0.1% 的 NO₂ 通入到光声池中,测量了不同相对湿度下的光声信号,结果如图 4(c)所示。可以看出,当相对湿度在 60%~90% 范围内变化时,光声信号与相对湿度成反比。相对湿度对合成空气中光声信号的影响如图 4(d)所示,变化趋势与图 4(c)相同。这是因为部分 NO₂ 被水汽溶解并发生反应,气体弛豫过程中振动自由度与平动自由度的弛豫速率受影响,造成了光声信号发生变化。

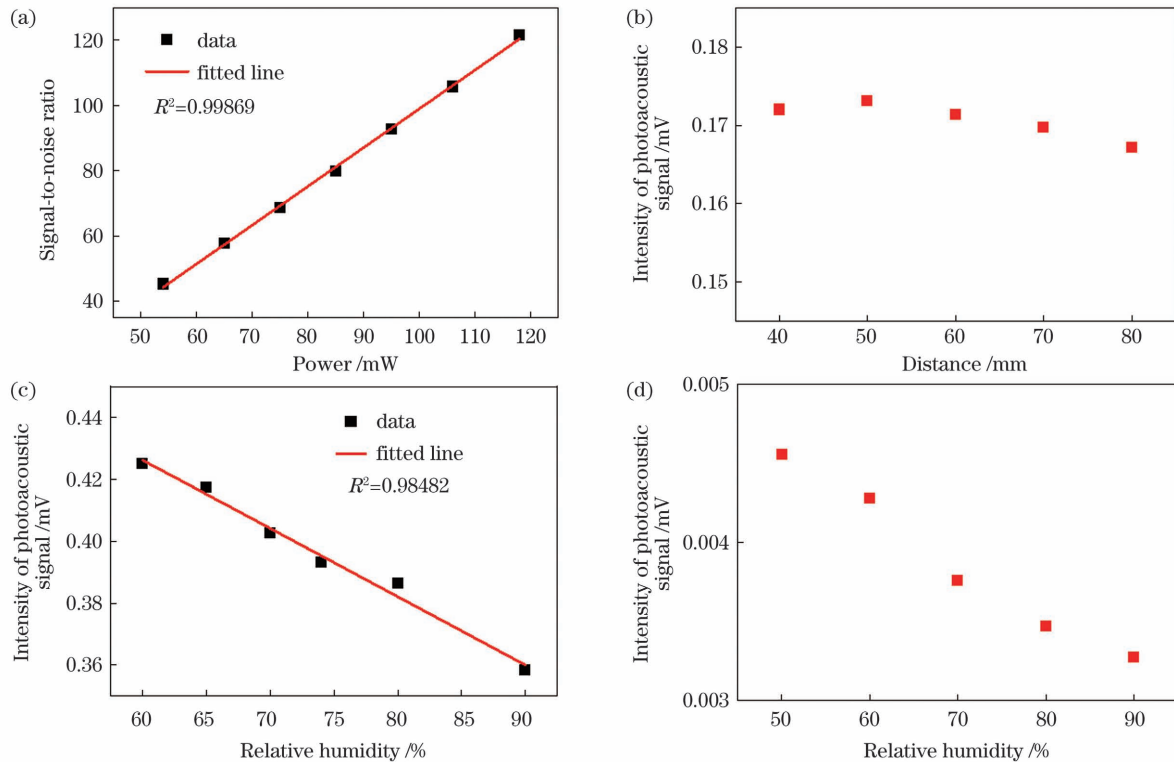


图 4 光功率、斩波器和相对湿度的影响。(a)信噪比和功率的关系;(b)斩波器的位置对光声信号的影响;(c)相对湿度对 NO₂ 中光声信号的影响;(d)相对湿度对合成空气中光声信号的影响

Fig. 4 Effects of optical power, chopper and relative humidity. (a) Signal-to-noise ratio versus power; (b) influence of chopper position on photoacoustic signal; (c) effect of relative humidity on photoacoustic signal in NO₂; (d) effect of relative humidity on photoacoustic signal in synthetic air

系统的响应时间是评估该系统性能的一个重要因素,本文将响应时间定义为压强发生变化时信号达到稳定值所需要的时间。当 NO₂ 的体积分数为 0.1% 时,通过连续改变气室内的压强来研究系统的响应时间,测量结果如图 5 所示。压强从 760 Torr 依次变化到 152 Torr,约 100 s 变化一次。在利用真空泵改变气室内压强的过程中,刚开始气室内的 NO₂ 混合不均匀,造成信号幅度首先在 7 s 内急剧下降,接着在几秒内上升,最后恢复至稳定值。气室内的压强从 760 Torr 依次变化到 608、456、304、152 Torr 时,对应的响应时间分别为 20、17、14、13 s。当压强从较低水平发生变化时,系统的响应时间较短,并且可以看出在同一个压强下测得的信号值波动较小。另外,系统的稳定性也会影响系统灵敏度。为了评估系统的稳

定性和最优的积分时间,向光声池中通入合成空气后进行 5000 s 的连续测量,然后对测量值进行 Allan 方差分析,结果如图 6 所示,系统在积分时间为 100 s 内的探测极限可达 1×10^{-9} 。

利用该传感器,在 2021 年 6 月 20 日(星期日)和 6 月 21 日(星期一)这两天的 8:00 到 18:00 时间段内,对曲阜师范大学物理工程学院附近的空气进行了连续监测,结果如图 7(a)所示。6 月 21 日的 NO₂ 含量要略微高于 6 月 20 日,因为 6 月 21 日是工作日,学校中行驶的车辆数相较于休息日要多,所以汽车排放到空气中的 NO₂ 增多。8:00 正处于车流量较多的早高峰期,NO₂ 含量相对较高。虽然 12:00 至 14:00 这个时间段是车流量较多的午高峰期,但此时由于日照强度增大,尤其是在中午,NO₂ 光解速率是全天最高

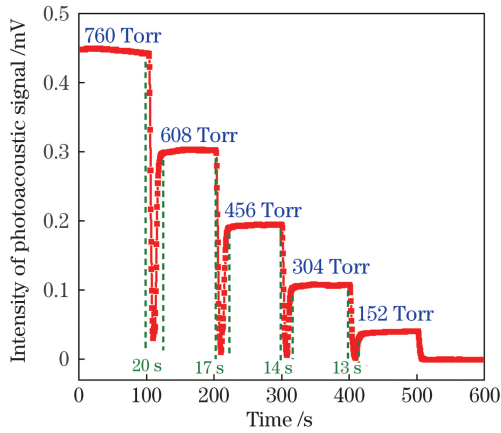


图 5 气体传感器的响应时间

Fig. 5 Response time of gas sensor

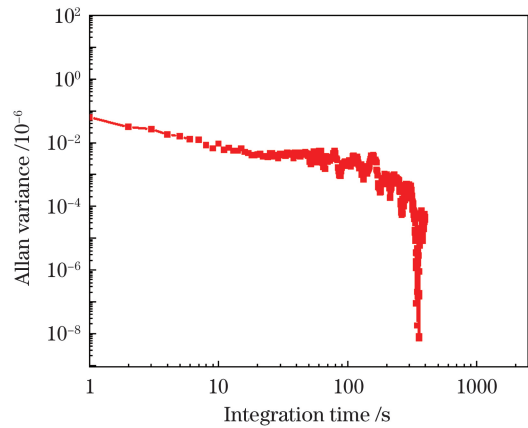


图 6 Allan 方差分析

Fig. 6 Allan variance analysis

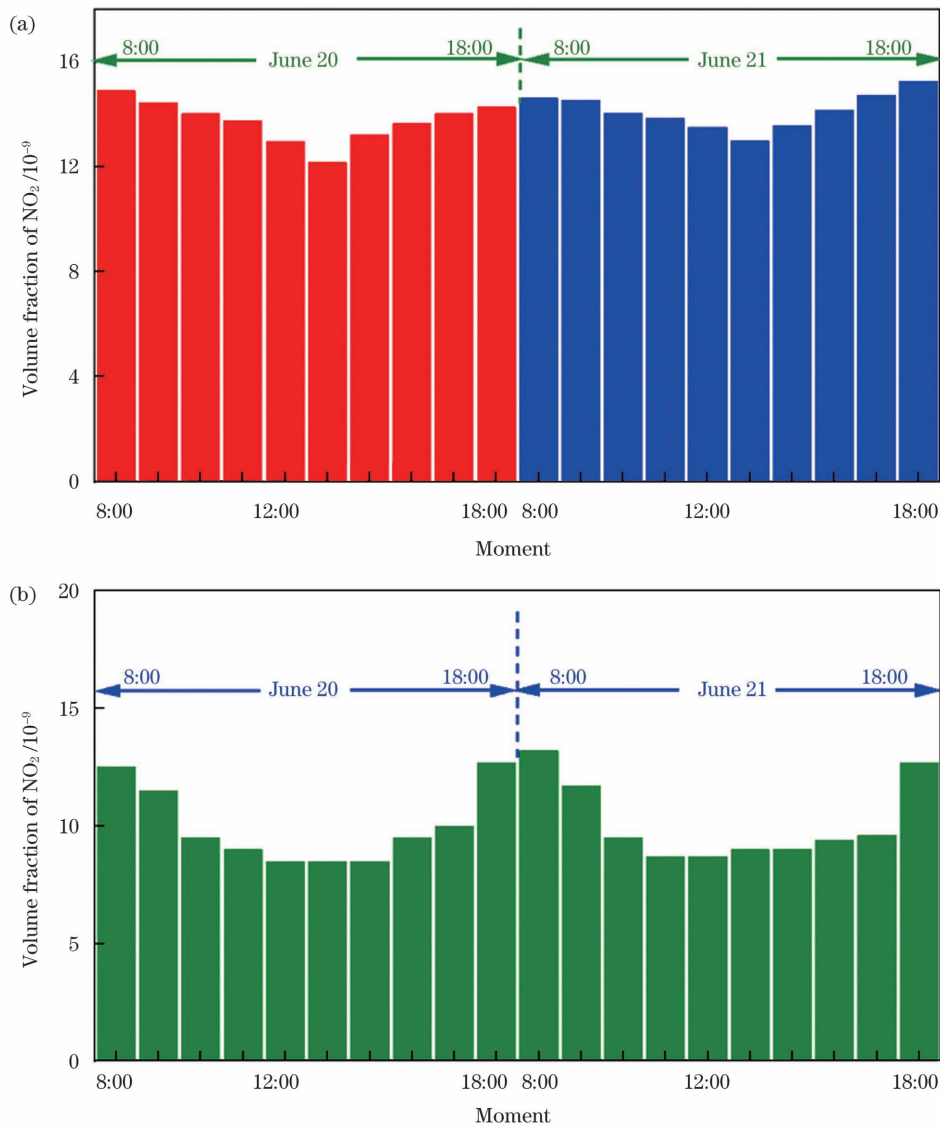


图 7 大气 NO₂ 的连续监测结果。(a)气体传感器测得的结果;(b)济宁市环境监测中心的监测数据

Fig. 7 Continuous monitoring results of atmospheric NO₂. (a) Measured result by gas sensor; (b) monitoring data from Jining Environmental Monitoring Center

的,因此在这个时间段的 NO₂ 光解速率也增加,NO₂ 含量相对较低。16:00 以后,汽车行驶数量又开始增加,同时 NO₂ 光解速率下降,因此 NO₂ 含量呈逐渐上

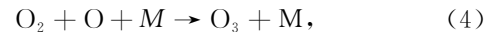
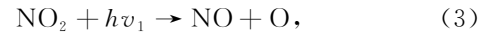
升趋势,并且在 18:00 左右 NO₂ 含量达到高峰。济宁市环境监测中心距离我们设计的传感系统约 10 km,其监测的 2021 年 6 月 20 日至 6 月 21 日 18:00 的

NO₂ 含量如图 7 (b) 所示。与监测数据进行对比, 可以看到, 两个传感系统测得的 NO₂ 含量的变化趋势基本上是吻合的, 测量的含量值略有差别是两个传感系统的位置不同以及当地气象条件的变化导致的。

中国汽车工业发展迅速, 从城市分布来看, 中国有 70 多个城市的机动车保有量超过 100 万辆, 汽车尾气作为 NO₂ 的主要来源之一, 是一种重要的城市污染气体源。因此, 研究不同汽车排放的 NO₂ 特点对城市空气污染的综合治理具有重要意义。本文将济宁市不同品牌汽车的 NO₂ 排放状况作为研究对象。在济宁市的汽车销量排名中, 大众朗逸和别克英朗汽车位居前列。从洗车厂分别采集了东风标致 (Dongfeng Peugeot)、别克英朗 (Buick Excelle)、海马 S5 (Haima S5)、北京现代 (Hyundai Verna) 和大众朗逸 (Volkswagen Lavid) 汽车的尾气, 以这 5 辆汽车的尾气作为研究对象。在采集汽车尾气的过程中, 每辆汽车的行驶速度不一致, 东风标致和别克英朗汽车的行驶速度较高, 海马 S5 和北京现代汽车的行驶速度较低, 而大众朗逸汽车则是处于空挡状态。测量得到的这 5 辆汽车尾气中的 NO₂ 含量如图 8 所示, 东风标致和别克英朗汽车以高速行驶时产生的 NO₂ 含量较高, 而海马 S5 和北京现代汽车以低速行驶时产生的 NO₂ 含量相对较低。图 8 插图显示了大众朗逸汽车排放的

NO₂ 含量要远低于其他汽车, 由此可知汽车尾气中的 NO₂ 含量与车速有关, 车速越高, 则排放的 NO₂ 含量越高。以上述测量得到的数据为基础, 假设一辆汽车以低速行驶, 汽车每 100 km 的燃油量约为 5 L, 并且每燃烧 1 L 汽油会产生约 10 m³ 的废气, 那么可以计算得到这辆汽车行驶 100 km 排放出的总 NO₂ 质量至少为 150 g。如果该汽车以高速行驶, 则会排放更多的 NO₂。因此, 国家提出限速、限号的规定以及提倡购买新能源汽车是非常必要的。

当光波长小于 424 nm 时, 部分 NO₂ 会发生光解:



式中: h 为普朗克常数; ν_1 为频率; M 代表 N₂、O₂ 或者其他气体分子。太阳光谱的范围包含使 NO₂ 发生光解的波长, 为了研究太阳光对 NO₂ 含量具体的影响, 当大众朗逸汽车处于空挡状态时对其排放的尾气进行两次采集, 分别置于室外太阳光下照射和室内黑暗处。在中午 12:00 至下午 2:00 即太阳光辐射最强的时间段静置 2 h 后再测, 光解之后的 NO₂ 含量如图 8 插图所示, 由于受到太阳光的照射, NO₂ 发生了光解, 并且与光解之前的含量相比降低了约一半。另外, 根据式 (3)、(4) 可知, 在 NO₂ 光解过程中也产生了 NO、O₃ 等其他污染气体。

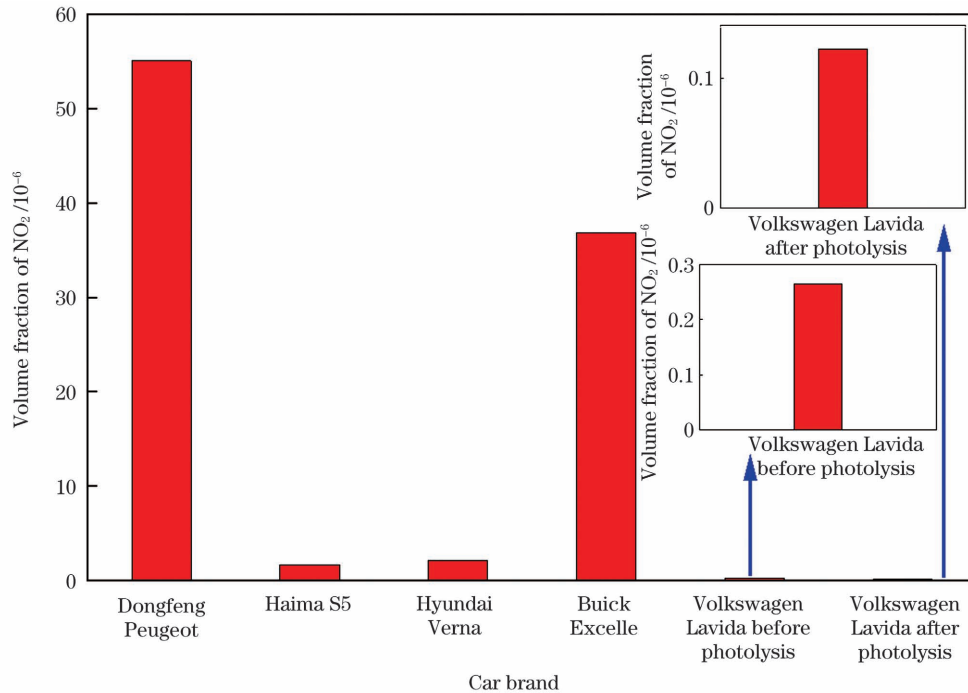


图 8 汽车尾气中的 NO₂ 体积分数 (插图 为光解前后的 NO₂ 体积分数)

Fig. 8 NO₂ volume fraction in automobile exhaust with NO₂ volume fractions before and after photolysis shown in inset

4 结 论

将光声光谱技术与强度调制技术相结合, 搭建了一种可以实现 444 nm 附近 NO₂ 探测的气体传感器。研究发现: 共振频率随压强的增大而增大, 随 NO₂ 体

积分数的增大而减小; 信噪比和光功率之间具有良好的线性关系; 光声信号强度与压强、NO₂ 体积分数成正比, 且随相对湿度的增加而降低; 当斩波器与光声池窗口的距离为 50 mm 时, 光声信号强度最大。利用 Allan 方差分析得到积分时间在 100 s 内的系统最低

检测限小于 1×10^{-9} 。利用该传感器测得的两天内 NO_2 含量变化趋势与济宁市环境监测中心数据吻合。对 5 辆汽车尾气中的 NO_2 含量进行研究,得到如果汽车以低速行驶 100 km,释放的 NO_2 总量至少为 150 g。通过分析 NO_2 发生光解前后的含量,可知从中午 12:00 至下午 2:00, NO_2 的光解率约为 50%。研究结果对汽车减排和环境污染治理具有重要的参考价值。

参 考 文 献

- [1] Vasilkov A P, Joiner J, Oreopoulos L, et al. Impact of tropospheric nitrogen dioxide on the regional radiation budget [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(17): 6389-6400.
- [2] Chen T M, Kuschner W G, Gokhale J, et al. Outdoor air pollution: nitrogen dioxide, sulfur dioxide, and carbon monoxide health effects [J]. *The American Journal of the Medical Sciences*, 2007, 333(4): 249-256.
- [3] Gudem M, Hazra A. Mechanism of the chemiluminescent reaction between nitric oxide and ozone [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2019, 123(4): 715-722.
- [4] Cao Y, Liu Q, Wang R F, et al. Development of a 443 nm diode laser-based differential photoacoustic spectrometer for simultaneous measurements of aerosol absorption and NO_2 [J]. *Photoacoustics*, 2021, 21: 100229.
- [5] Pollack I B, Lerner B M, Ryerson T B. Evaluation of ultraviolet light-emitting diodes for detection of atmospheric NO_2 by photolysis - chemiluminescence [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2010, 65(2/3): 111-125.
- [6] 钟白云, 王堃, 冷如意, 等. 干化学法与湿化学法测定血氨及影响因素的分析 [J]. *中国现代医学杂志*, 2009, 19(15): 2323-2326.
Zhong B Y, Wang K, Leng R Y, et al. Determination of blood ammonia by dry chemical and wet chemical and analysis of influencing factors [J]. *China Journal of Modern Medicine*, 2009, 19(15): 2323-2326.
- [7] 胡仁志, 王丹, 谢品华, 等. 二极管激光腔衰荡光谱技术测量大气 NO_2 [J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0230006.
Hu R Z, Wang D, Xie P H, et al. Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO_2 measurement [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230006.
- [8] Wu T, Zhao W, Chen W, et al. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for *in situ* measurements of NO_2 with a blue light emitting diode [J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(1): 85-94.
- [9] Jágerská J, Jouy P, Tuzson B, et al. Simultaneous measurement of NO and NO_2 by dual-wavelength quantum cascade laser spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2015, 23(2): 1512-1522.
- [10] 胡顺星, 陈亚峰, 刘秋武, 等. 差分吸收激光雷达系统探测背景大气 SO_2 和 NO_2 [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911009.
Hu S X, Chen Y F, Liu Q W, et al. Differential absorption lidar system for background atmospheric SO_2 and NO_2 measurements [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911009.
- [11] Liu K, Lewicki R, Tittel F K. Development of a mid-infrared nitrogen dioxide sensor based on Faraday rotation spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 237: 887-893.
- [12] Bell A G. On the production and reproduction of sound by light [J]. *American Journal of Science*, 1880, (118): 305-324.
- [13] Pan Y F, Dong L, Yin X K, et al. Compact and highly sensitive NO_2 photoacoustic sensor for environmental monitoring [J]. *Molecules*, 2020, 25(5): 1201-1211.
- [14] Sun Y, Liu Q, Zha S L, et al. Sub-ppb nitrogen dioxide detection based on resonant photoacoustic spectroscopy [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2021, 63(8): 2058-2062.
- [15] 刘金鹏, 孙柳雅, 牛明生, 等. 基于透镜-反射镜组合的石英音叉增强型光声光谱系统 [J]. *中国激光*, 2021, 48(20): 2011001.
Liu J P, Sun L Y, Niu M S, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy system based on lens-reflector combination [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(20): 2011001.
- [16] 刘新, 张婷, 张刚, 等. 基于光声光谱技术的 CO 气体探测 [J]. *中国激光*, 2020, 47(1): 0111002.
Liu X, Zhang T, Zhang G, et al. Carbon monoxide detection based on photoacoustic spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(1): 0111002.
- [17] 马凤翔, 田宇, 陈珂, 等. 基于光纤放大增强型光声光谱的 H_2S 与 CO_2 检测技术 [J]. *光学学报*, 2021, 41(7): 0703002.
Ma F X, Tian Y, Chen K, et al. Detection technology of H_2S and CO_2 based on fiber amplifier enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(7): 0703002.
- [18] Breitegger P, Schweighofer B, Wegleiter H, et al. Towards low-cost QEPAS sensors for nitrogen dioxide detection [J]. *Photoacoustics*, 2020, 18: 100169.
- [19] Yi H M, Liu K, Chen W D, et al. Application of a broadband blue laser diode to trace NO_2 detection using off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(4): 481-483.
- [20] Zheng H D, Dong L, Ma Y, et al. Scattered light modulation cancellation method for sub-ppb-level NO_2 detection in a LD-excited QEPAS system [J]. *Optics Express*, 2016, 24(10): A752-A761.
- [21] Rück T, Bierl R, Matysik F M. NO_2 trace gas monitoring in air using off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) and interference studies towards CO_2 , H_2O and acoustic noise [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 255: 2462-2471.
- [22] Yin X K, Dong L, Wu H P, et al. Sub-ppb nitrogen dioxide detection with a large linear dynamic range by use of a differential photoacoustic cell and a 3.5 W blue multimode diode laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 329-335.
- [23] Weber C, Kapp J, Schmitt K, et al. Resonant photoacoustic detection of NO_2 with an LED based sensor [J]. *Proceedings*, 2018, 2(13): 1036.
- [24] Kapp J, Weber C, Schmitt K, et al. Resonant photoacoustic spectroscopy of NO_2 with a UV-LED based sensor [J]. *Sensors*, 2019, 19(3): 724.
- [25] Rück T, Bierl R, Matysik F M. Low-cost photoacoustic NO_2 trace gas monitoring at the pptV-level [J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 263: 501-509.
- [26] Dong Y, Gu M S, Zhu G D, et al. Fully integrated photoacoustic NO_2 sensor for sub-ppb level measurement [J]. *Sensors*, 2020, 20(5): 1270.
- [27] Weigl S, Feldmeier F, Bierl R, et al. Photoacoustic detection of acetone in N_2 and synthetic air using a high power UV LED [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 316: 128109.
- [28] 于欣, 李振钢, 刘家祥, 等. 基于积分球气室的光声光谱法气体检测研究 [J]. *光学学报*, 2021, 41(16): 1612002.
Yu X, Li Z G, Liu J X, et al. Research on gas detection by photoacoustic spectroscopy based on integrating sphere gas cell [J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(16): 1612002.
- [29] 蔡家裕, 郭红, 王新兵, 等. 缓冲气体对光声光谱法气体检测的影响 [J]. *激光技术*, 2020, 44(1): 81-85.
Cai J Y, Guo H, Wang X B, et al. Effect of buffer gas on gas detection based on photoacoustic spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2020, 44(1): 81-85.
- [30] Mohebbifar M R. Ppb level detection of carbonyl sulfide and ethene and study resonant frequencies using laser photoacoustic spectroscopy [J]. *Microwave and Optical Technology Letters*,

2021, 63(10): 2517-2522.

[31] 陈颖, 高光珍, 蔡廷栋. 基于光声光谱的乙烯探测技术[J]. 中国激光, 2017, 44(5): 0511001.

Chen Y, Gao G Z, Cai T D. Detection technique of ethylene based on photoacoustic spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(5): 0511001.

Nitrogen Dioxide Detection Based on Photoacoustic Spectroscopy

Sun Liuya, Niu Mingsheng^{*}, Chen Jiaxue, Tang Min, Yin Yajie, Ouyang Jinhua
*Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Polarization and Information Technology, Laser Research Institute,
School of Physical Engineering, Qufu Normal University, Qufu 273100, Shandong, China*

Abstract

Objective Nitrogen dioxide (NO_2) is a crucial environmental pollutant. NO_2 generated from automobile exhaust is a critical source of pollution, which has severely affected human health and influenced the quality of urban air and global climate change. The photoacoustic spectroscopy (PAS) based on the photoacoustic effect is a critical technology for trace gas detection owing to its benefits of zero background noise and high detection sensitivity. This study suggests a gas sensor based on PAS with a diode laser at 444 nm as the light source. The NO_2 concentration in the atmosphere is monitored. NO_2 concentrations emitted from various types of automobiles are compared, and the photolysis of NO_2 is investigated. We hope that the findings of the study can offer a significant reference for the improvement of urban air quality and play a critical role in the comprehensive regulation of urban air pollution.

Methods A diode laser with a central wavelength of 444 nm is employed as the excitation source, and an optical power meter behind the photoacoustic cell is employed to monitor the laser power's stability. The optical chopper can modulate the optical intensity at the photoacoustic cell's resonance frequency, and a reference signal (a square wave signal) is input to the lock-in amplifier. A microphone with a sensitivity of 45 mV/Pa is installed in the middle of the photoacoustic cell to detect the photoacoustic signal. The detected signal is amplified using a preamplifier and demodulated using a lock-in amplifier, and then collected and processed using the data acquisition card and a computer with LabVIEW software. The vacuum pump, pressure controller, and mass flow controller are employed to regulate the pressure and flow of gas in the photoacoustic cell. A filter is installed in front of the gas inlet to prevent the interference of aerosols.

Results and Discussions The photoacoustic signal intensity increases as the pressure and volume fraction of NO_2 increase (Fig. 3). The resonance frequency increases with the increase in pressure since both the gas density and speed of sound increase as the pressure increases (Table 1). The resonance frequency slightly decreases with the increase in the volume fraction of NO_2 since the heat capacity ratio and molar mass of gas change with the volume fraction's variation (Table 2). There is a good linear relationship between the signal-to-noise ratio and optical power, and the system does not achieve the saturation absorption state [Fig. 4(a)]. When the chopper runs at the photoacoustic cell's resonance frequency, the air near the window of the photoacoustic cell flows, and the optical power into the photoacoustic cell and the photoacoustic signal intensity slightly change. When the distance between the optical chopper and the photoacoustic cell's window is 50 mm, the maximum signal is obtained [Fig. 4(b)]. The part of NO_2 is dissolved using water vapor, and the vibrational-translational relaxation rate is also influenced, leading to an inverse ratio between photoacoustic signal and relative humidity [Figs. 4(c) and (d)]. It takes some time for the signal to be stable as the pressure changes (Fig. 5). The Allan variance analysis exhibits that the sensor detection limit is 1×10^{-9} with an integration time of 100 s (Fig. 6). The change characteristic of NO_2 concentration in two days from 8:00 a. m. to 6:00 p. m. is determined and the trend is consistent with the monitoring data from the Jining Environmental Monitoring Center (Fig. 7). NO_2 concentrations in exhaust from five types of automobiles are detected (Fig. 8). At low speed, it can be deduced that at least 150 g NO_2 will be released if the automobile is driven 100 km and the photolysis rate of NO_2 is $\sim 50\%$ from 12:00 a. m. to 2:00 p. m. (Fig. 8).

Conclusions A gas sensor based on photoacoustic spectroscopy is suggested. The 444-nm blue laser is employed as the light source to achieve NO_2 detection in the atmosphere and automobile exhaust, and NO_2 photolysis is examined. The relationship between pressure and resonance frequency and that between the volume fraction of NO_2 and resonance frequency are investigated. The linear relationship between signal-to-noise ratio and optical power is studied. The influence of the position of an optical chopper and relative humidity on the photoacoustic signal is examined. The detection limit of 1×10^{-9} with an integration time of 100 s is obtained using Allan variance analysis. Atmospheric NO_2 is monitored for two days, and the result has a good consistency with the data from the Jining Environmental Monitoring Center. Finally, the photolysis of NO_2 emitted from automobiles is also investigated. This offers high sensitivity sensor for NO_2 detection in practical applications.

Key words sensors; gas sensor; photoacoustic spectroscopy; blue lasers; nitrogen dioxide detection