

# 基于室温连续量子级联激光器的 HONO 气体检测

崔小娟<sup>1</sup> 董凤忠<sup>1</sup> 陈卫东<sup>2</sup> 刘文清<sup>1</sup> Eric Fertein<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> 中国科学院安徽光学精密机械研究所安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031)  
<sup>2</sup> 法国滨海大学大气物理化学实验室, 法国 里尔 敦刻尔克 59140)

**摘要** 采用 8  $\mu\text{m}$  室温连续量子级联激光器开展对 HONO 的痕量监测。利用纯甲烷气体估算和描述该装置的特性, 用直接吸收光谱技术结合 125 m 的多次反射吸收池进行 HONO 气体检测。由  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{NaNO}_2$  发生化学反应而产生的 HONO 气体浓度用一个溶蚀器系统和一个  $\text{NO}_x$  分析仪来量化, 得到 HONO 的最低探测浓度在 1 s 的积分时间内为 7.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 。研究了由光学池壁表面而导致的 HONO 的衰减效应并得到一个反应率常数, 这个常数有望应用于真实大气 HONO 的现场测量, 特别是采用吸收池的测量。

**关键词** 光谱学; 可调谐半导体激光吸收光谱; 量子级联激光器; 亚硝酸

中图分类号 O433.1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201333.0430002

## Nitrous Acid Measurement Based on Room-Temperature Continuous Wave Quantum Cascade Laser

Cui Xiaojuan<sup>1</sup> Dong Fengzhong<sup>1</sup> Chen Weidong<sup>2</sup> Liu Wenqing<sup>1</sup> Eric Fertein<sup>2</sup>

(<sup>1</sup> Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

<sup>2</sup> Laboratory of Atmospheric Physicochemistry, University of Opal Coast, Dunkerque, Lille 59140, France

**Abstract** The results of HONO trace detection using mid-infrared tunable laser absorption spectroscopy technology based on the 8  $\mu\text{m}$  room-temperature continuous wave quantum cascade laser are reported. The characteristics of the device are estimated and described with pure methane gas. Direct absorption spectroscopy is applied to trace gaseous HONO detection via a 125 m long multi-pass cell. The sensitivity of the instrument is evaluated using HONO sample generated by chemical reaction of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{NaNO}_2$ . The generated HONO concentration is quantified by means of a denuder system associated with a conventional  $\text{NO}_x$  analyzer, and the minimum detectable HONO concentration is found to be about 7.3  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  in 1 s integrated time. HONO losses resulting from the optical cell wall are experimentally investigated. The rate constant of HONO determined in the present work might be helpful for future field measurements of HONO, especially when an absorption cell is used.

**Key words** spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; quantum cascade laser; nitrous acid

**OCIS codes** 300.1030; 300.6340; 010.1120; 140.5965

## 1 引言

HONO 的光解是大气中清晨和白天 OH 自由基的主要来源之一, HONO 通过对 OH 自由基的影响在大气光化学过程中扮演着重要角色<sup>[1, 2]</sup>。大气中高达 30% 以上的 OH 自由基来源于高浓度

HONO 的光解, 日间高值 HONO 对 OH 的贡献率甚至高达 50% 以上<sup>[3]</sup>。已开展的国内外现场测量结果表明, 一个尚未被确认的 HONO 失踪源可能是导致 OH 自由基实测浓度值普遍高于预期值的重要因素<sup>[4]</sup>。此外, HONO 不仅可以损害人的粘膜

收稿日期: 2012-11-16; 收到修改稿日期: 2012-12-13

基金项目: 国家 863 计划(2007AA06Z420)和国家自然科学基金青年科学基金项目(11204319)资助课题。

作者简介: 崔小娟(1982—), 女, 博士后, 主要从事环境光学监测技术方面的研究。E-mail: cuixiaojuan@aiofm.ac.cn

导师简介: 董凤忠(1966—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事新型高灵敏光谱技术方面的研究。

E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn(通信联系人, 中国光学学会会员号: S040111633)

和肺功能,还是积累在人体内不同种致癌物质的前体物,通过呼吸道迅速地与仲胺反应在人体内形成严重影响人类健康的致癌物质——亚硝酸( $R_2NNO$ )<sup>[5~7]</sup>,因此实现对大气环境中非常规污染物 HONO 进而对 OH 自由基的直接测量对研究大气光化学循环具有重要的学术意义和实际价值。

由于气态 HONO 的易反应性、可溶性和光解性,没有商业化标气出售,加之其在大气中的浓度很低,迄今为止对大气中 HONO 的现场测量报导极为有限。为了很好地理解 HONO 对大气光化学过程以及对 OH 自由基的影响,精确地实时测量大气 HONO,需要仪器具有非常高的时间和空间分辨率。从 1979 年首次观测到 HONO 以来<sup>[8]</sup>,国际上发展了很多检测方法来测量 HONO。从方法的测量原理来看,主要可分为湿化学法和光谱法两类。湿化学法一般得到的探测极限较低,为几个到几十个  $ng/m^3$ ,但是湿化学法一般测量时间较长,通常为几分钟,而且存在干扰产物,不适合实时的连续测量,而光谱方法因同时具有快速和灵敏度高等优点而越来越受欢迎。特别是采用基于可调谐激光吸收光谱技术(TDLAS)的中红外量子级联激光器对大气中的 HONO 气体进行测量,不但可以避免其他气体的干扰,而且可以在超短时间内实现对待测气体的高灵敏检测<sup>[9]</sup>。

采用单模激光器的 TDLAS 技术具有高选择性、高灵敏度和实时快速等优点<sup>[10]</sup>,将这种技术与有效的中红外光源相结合,利用分子固有振动能级在中红外波段的基频吸收,可以检测大气中  $10^{-9}$  (即  $\mu g/m^3$ ) 甚至是  $10^{-12}$  (即  $ng/m^3$ ) 浓度水平的痕量气体<sup>[11]</sup>。量子级联激光器是目前唯一可以在  $4\sim 24\ \mu m$  波段实现室温运转的半导体激光器,而连续量子级联激光器更因为本身的一些优点(更高的输出功率、室温操作、窄线宽)越来越成为高分辨率分子光谱检测的理想光源。因为不像脉冲式量子级联激光器,存在快速频率啁啾,频率啁啾会限制脉冲量子级联激光器直接吸收光谱的分辨率,限制其在光学腔系统中的应用。窄线宽(相对于脉冲模式)可以增加已知浓度的痕量气体的吸收深度,提高目标气体与附近干扰气体分子的识别能力。

本实验采用  $8\ \mu m$  (约  $1255\ cm^{-1}$ ) 室温连续量子级联激光器开展中红外 TDLAS 技术对 HONO 气体的检测,利用激光器的快速扫描特性和在所测量波段无其他气体干扰等优点,得到 HONO 的最低探测浓度在信噪比  $R_{SN}=1$  时在  $1\ s$  的积分时间内为  $7.3\ \mu g/m^3$ ,适合于探测污染地区大气中的

HONO。

## 2 测量原理与实验系统

### 2.1 测量原理

一束单色光  $I_0$  照射于一吸收介质表面,在通过一定厚度  $L$  的介质后,由于介质吸收了一部分光能,透射光的强度  $I$  就要减弱,其关系遵从比尔-朗伯定律:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\sigma(\nu)NL], \quad (1)$$

式中  $\sigma(\nu)$  为分子的吸收截面,  $N$  为分子数密度。

基于比尔-朗伯定律,气体分子在频率  $\nu$  的直接吸收  $A(\nu)$  可以表示为

$$A(\nu) = \ln[I_0(\nu)/I(\nu)] = N\sigma(\nu)L, \quad (2)$$

式中  $I_0(\nu)$  为入射光的强度,  $I(\nu)$  为透射光的强度,  $N$  的单位是 ( $molecules/cm^3$ ),  $\sigma(\nu)$  是与频率有关的吸收横截面 ( $cm^2/molecule$ ),  $L$  是吸收路径长度 ( $cm$ )。吸收线的积分面积  $A_1(cm^{-1})$  可以表示为

$$A_1 = \int A(\nu) d\nu = \int \ln[I_0(\nu)/I(\nu)] d\nu = NL \int \sigma(\nu) d\nu = NLS, \quad (3)$$

式中  $S = \int \sigma(\nu) d\nu$ , 为分子吸收线强度 [ $cm^{-1}/(molecule \cdot cm^{-2})$ ]。

根据这种方法,吸收分子浓度 ( $\mu g/m^3$ ) 可由下式决定:

$$C = \frac{N}{N_T} \times \frac{m}{22.4} \times 10^9 = \frac{A_1 P_0 T}{N_L P T_0 L S} \times \frac{m}{22.4} \times 10^9, \quad (4)$$

式中  $N_L = 2.6868 \times 10^{19}\ molecules/cm^3$  为洛施密特数,温度  $T_0 = 273.15\ K$ , 压力  $P_0 = 101325\ Pa$ ,  $m$  为气体分子质量,  $P$  为气体压力。吸收线强度与温度  $T$  的关系可以用下面的公式描述<sup>[12]</sup>:

$$\frac{S(T)}{S(T_{ref})} = \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \frac{[1 - \exp(-c_2\nu_0/T)]}{[1 - \exp(-c_2\nu_0/T_{ref})]} \times \frac{\exp(-c_2 E_1/T)}{\exp(-c_2 E_1/T_{ref})}, \quad (5)$$

式中  $T_{ref} = 296\ K$ ,  $\nu_0$  是吸收线在低能态和高能态之间的跃迁频率,  $c, h, k$  分别为真空中的光速,普朗克常数和玻尔兹曼常数。  $Q$  是摩尔分子量函数,  $E_1$  为分子处于低能态时的能量,  $c_2$  是二次辐射常数,  $c_2 = hc/k = 1.4388\ cm \cdot K$ 。

$1\sigma$  最小可以探测的浓度为

$$C_{min} = \frac{C}{R_{SN}}. \quad (6)$$

## 2.2 实验系统

实验装置原理图如图 1 所示。系统由中红外室温

连续量子级联激光器、光学调整单元、多次反射吸收池、中红外探测器单元和高速数据采集单元等组成。

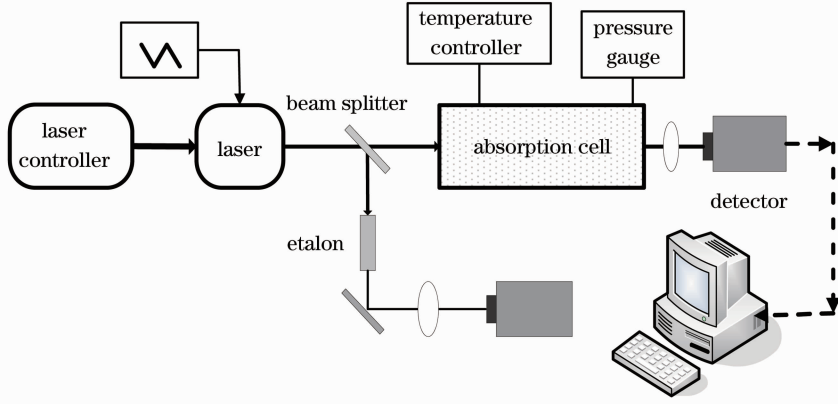


图 1 实验装置原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

使用的多次反射吸收池为 White 池构造 (Infrared Analysis, Inc., Model 107-V), 其基长为 0.8 m, 体积为 16 L, 光学路径长度为 125 m。为了避免其他气体干扰和减小吸收池吸附作用导致的测量结果的不准确性, 实验前把吸收池多次抽真空, 然后用纯氮气进行冲洗, 最后再抽真空。采用美国 Maxion Technologies 公司的中心波数为  $1255\text{ cm}^{-1}$  的热电冷却分布反馈式单模量子级联激光器作为激光光源, 调谐范围为  $1253\sim 1257\text{ cm}^{-1}$ , 其温度和电压与波长的变化关系分别约为  $0.25\text{ cm}^{-1}/\text{C}$  和  $4\text{ cm}^{-1}/\text{V}$ , 激光器的温度和电流由 Model 800 激光控制器进行控制。激光器发出的中红外光由一个透射率为 90%, 反射率为 10% 的分束片分为两束, 透射光经反射后直接通过多次反射吸收池, 然后经过一个焦距 5 cm 的透镜后, 直接由热电制冷的 Vigo 红外探测器 (PVI-4TE-10.6) 接收。另外一束反射光则直接通过自由光谱范围为  $0.03\text{ cm}^{-1}$  的 Fabry-

Perot 标准具用来做相对频率校准。

## 3 实验部分

### 3.1 仪器线宽

很好地了解激光器的线宽对以光谱线型拟合为基础的气体浓度的准确反演是非常重要的。在连续量子级联激光器的特性研究实验中, 通过测量不同气压下的波数为  $1253.8\text{ cm}^{-1}$  的甲烷吸收线, 并用洛伦兹线型对吸收线进行拟合, 得到的洛伦兹吸收线宽理论上应该与压力成正比, 拟合直线过零点, 但是因为激光器本身的线宽, 得出洛伦兹线宽与压力的拟合直线并不过零点 (图 2), 关系式为  $Y=6.74071\times 10^{-4}+2.81887X$ , 从而得到 0 气压下激光器半峰全宽 (FWHM) 大约为  $6.74\times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  (约 10 MHz)。对于根据公式  $\gamma_D=3.581\times 10^{-7}\nu_0\sqrt{T/M}^{[13]}$  得出的 HONO 在  $1255\text{ cm}^{-1}$  波段的典型 Doppler FWHM  $1.13\times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$  来说, 该激光器线宽在进行 HONO

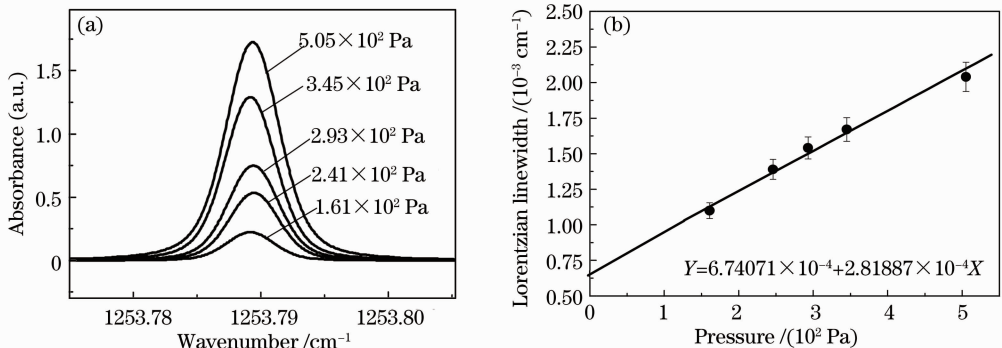


图 2 (a) 不同气压下的甲烷吸收线; (b) 甲烷吸收线的洛伦兹线宽随压力的变化规律

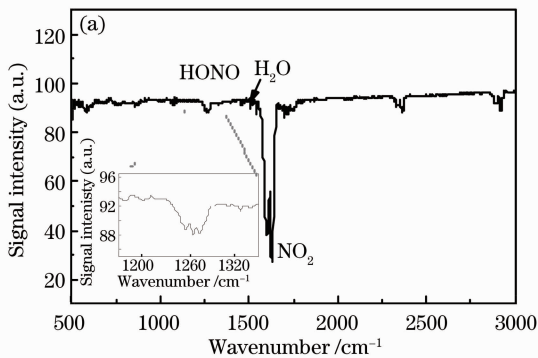
Fig. 2 (a)  $\text{CH}_4$  absorption lines at different pressures; (b) evolution of  $\text{CH}_4$  absorption linewidths

吸收线型拟合时是必须要考虑的。

### 3.2 HONO 吸收线选择

在吸收线选择上的主要参考标准是线强和测量环境中是否存在其他重要气体分子的潜在光谱干扰,这可能会严重影响测量精度、准确性和专一性。

实验用分辨率为  $1\text{ cm}^{-1}$  的傅里叶变换红外光谱分析仪 (FTIR) (Perkin-Elmer System 2000 FT-IR) 光谱仪在  $1000\sim 2000\text{ cm}^{-1}$  波段内对一个充满空气的  $15\text{ cm}$  长的单通吸收池进行扫描,在充入空气之前对该吸收池进行抽真空,然后记录扫描得到的空气背景谱。之后再吧单通吸收池抽真空,充入  $1\%$  (质量分数,下同)  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $0.5\%$   $\text{NaNO}_2$  溶液反应得到的 HONO 气体,记录 HONO 的吸收谱。



最后用 HONO 吸收谱扣除空气背景谱,得到的结果如图 3(a) 所示,可以看到在  $1255\text{ cm}^{-1}$  波段有比较强的 HONO  $\nu_3$  吸收带。同时也存在  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  的吸收带,但是 HONO  $\nu_3$  吸收带不受  $\text{NO}_2$  和  $\text{H}_2\text{O}$  吸收带的干扰。因为此处实验只是测量 HONO 的较强吸收带位置,所以在该实验中没有对产生的 HONO 气体进行浓度校准。

HONO 在  $1255\text{ cm}^{-1}$  波段吸收线的位置和强度可以从文献[14]中得到[图 3(b)],用来做绝对频率校准和 HONO 浓度的光谱量化。在图 3(b) 中,星号标注的 HONO 吸收线强度范围为  $(0.7\sim 1.2)\times 10^{-20}\text{ cm}^2\cdot\text{molecule}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ [14],适合用于高灵敏度光谱痕量探测。

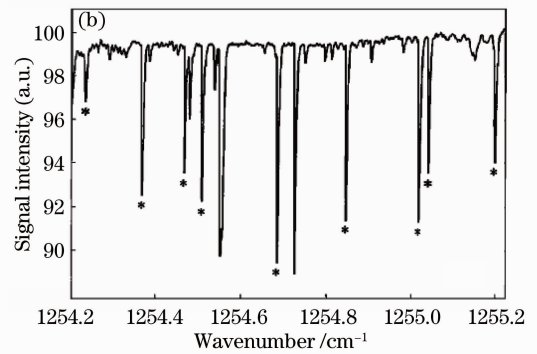


图 3 (a) HONO 的 FTIR 光谱; (b) 文献[14]中报道的 HONO 吸收光谱

Fig. 3 (a) FTIR spectrum of HONO; (b) HONO spectrum from Ref. [14]

### 3.3 HONO 光谱测量

对 HONO 来说,有几个因素使 HONO 浓度准确测定非常困难。它的易反应性、可溶性和光解性让它比较易于造成采样损失和产生干扰产物;它是不稳定的,到目前为止国内外尚没有经过认证的标准气体存在。因此在该实验中,HONO 气体由  $0.1\%$   $\text{NaNO}_2$  溶液和  $0.5\%$   $\text{H}_2\text{SO}_4$  溶液反应产生,并用纯氮气吹入到避光的采集装置或者吸收池中。所有的实验和浓度测量都是在几秒钟时间内完成的,从而减小 HONO 的不稳定性对测量结果准确性的影响。

用  $2.5\text{ kHz}$  的扫描频率对激光器进行快速扫描,随后对扫描得到的 HONO 吸收光谱进行平均来提高信噪比。频率范围为  $1254.8\sim 1255.1\text{ cm}^{-1}$ ,气压为  $1868\text{ Pa}$  的 HONO 的 TDLAS 吸收光谱用来计算 HONO 气体浓度,结果如图 4 所示。在 HONO 直接吸收光谱测量实验中,需要考虑探测器信号基线带来的影响,因此在记录 HONO 气体吸收光谱之前,把激光器信号用光栅遮挡,然后记录探测器的信

号基线,用得到的 HONO 原始吸收光谱减去这个信号基线,就是最初的原始吸收光谱强度。采用多项式基线拟合的方法获得背景光谱,也就是近似的初始激光强度,把建立在背景光谱基础上的传输光谱强度转换为吸光度。

把转换为吸光度后的 HONO 吸收光谱结合已经得到的激光器线宽  $3.37\times 10^{-4}\text{ cm}^{-1}$  (约  $10\text{ MHz}$ ) 进

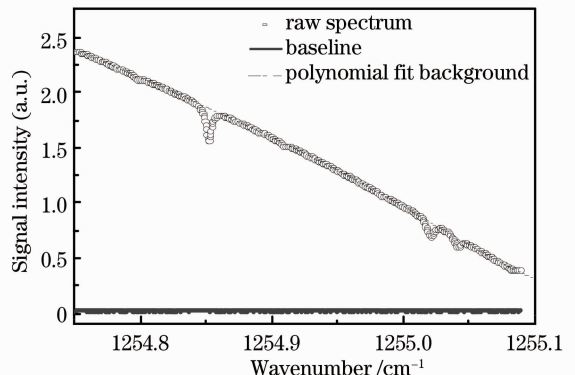


图 4 HONO 原始吸收光谱和基线

Fig. 4 Raw spectrum of HONO and baseline

行 Voigt 线型拟合,为提高信噪比,做了 210 次平均,如图 5 所示,得到 3 条较强吸收线的积分面积。根据(4)式,计算得出多次反射吸收池中 HONO 的平均浓度为  $53.7 \text{ mg/m}^3$ ,剩余光谱的标准方差为  $3.66 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$ 。利用(6)式,依据获得的 HONO 吸收光谱的信噪比,可以计算得出最小可以探测的 HONO 浓度为  $7.3 \text{ } \mu\text{g/m}^3$ 。实验过程中为了保持池内气体一直处于热平衡状态,增强 HONO 浓度测量的准确性,吸收池温度维持  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  恒温。

在计算 HONO 浓度上的主要误差是用线型拟合的积分吸收面积(1%)以及文献[14]的吸收线强度(8%)。激光器线宽会对积分面积导致一个 1% 的系统误差。因此,在 HONO 浓度计算上的总误差约为 10%。

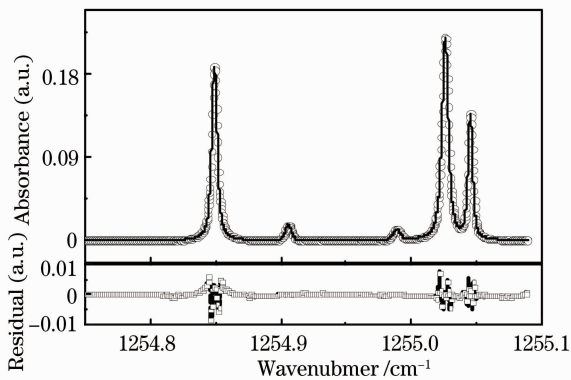


图 5 HONO  $\nu_3$  带直接吸收光谱

Fig. 5 Direct absorption spectrum of the HONO  $\nu_3$  band

### 3.4 HONO 浓度校准

上面用光谱方法计算得到了产生的 HONO 气体的相对浓度,实验中为了得到 HONO 气体的准确浓度,需要对其浓度进行校准。此校准系统是利用一套溶蚀器系统加上  $\text{NO}_x$  分析仪来决定产生的 HONO 气体的绝对浓度。从产生源出来的 HONO 气体经过溶蚀器系统的两个独立通道,一个覆盖一层碱性层( $\text{K}_2\text{CO}_3$  和  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的混合物),另外一个没有碱性层,经过一个  $\text{NO}_x$  分析仪(Hartmann & Braun),用计算机编程软件来记录数据,分析整理,得到 HONO 气体的绝对浓度为两个通道的气体浓度统计的差值。图 6 为采用  $\text{NO}_x$  分析仪得到的 HONO 气体浓度校准曲线,通过计算得出 HONO 气体浓度为  $48.3 \text{ mg/m}^3$ ,与 3.3 通过光谱方法计算得到的气体浓度的误差为 11.2%。说明上面用光谱方法计算得到的 HONO 气体浓度值是可以利用

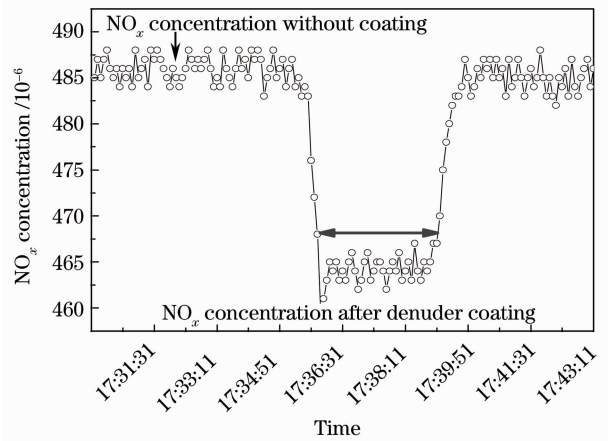


图 6 HONO 浓度校准曲线

Fig. 6 Calibration curve of HONO concentration

的。溶蚀器系统和吸收池装置在每次使用前都用氮气进行洗涤以减少其因为吸附而导致的系统误差,从而确保测量的准确性。

## 4 壁损失测量

HONO 是一种不稳定的气体,它的易反应性、可溶性及光解性让它易受采样损失和附属产物干扰。即使是测量 HONO 气体的实验在避光条件下进行,HONO 吸收信号仍然是不稳定的并且随时间增加而减弱。实验研究了 HONO 在一个由硼硅酸盐玻璃制成的封闭多次反射吸收池中的衰减过程。为了避免液态 HONO 沉积在吸收池管壁上,因非均相反应而在吸收池内产生杂质,在实验过程中吸收池温度一直稳定保持在  $30 \text{ }^\circ\text{C}$ ,通过测量  $1254.6838 \text{ cm}^{-1}$  的 HONO 吸收线得到 HONO 的相对吸收强度。图 7 中  $C_0$  和  $C$  分别是 HONO 初始和实时变化的相对吸收信号强度。图 7(a)和(b)是浓度相同,气压分别为  $2.25 \times 10^3 \text{ Pa}$  和  $2.32 \times 10^3 \text{ Pa}$  的 HONO 气体吸收信号在避光和光解条件下的衰减过程,图 7(c)和(d)分别是 HONO 气体避光和光解条件下的浓度与时间的关系,通过该关系进行线性拟合可以得到壁损失常数在避光和光解条件下分别是  $0.0025 \text{ s}^{-1}$  和  $0.00306 \text{ s}^{-1}$ ,由此可以看出避光条件下的壁损失常数小于光解条件下的壁损失常数,也就是说相同浓度的 HONO 在光解条件下衰减更快。为了最小化壁表面反应,文中涉及的所有的实验和浓度测量都是在几秒钟时间内完成的,从而让这个相对长的衰减时间不影响实验测量的准确性。

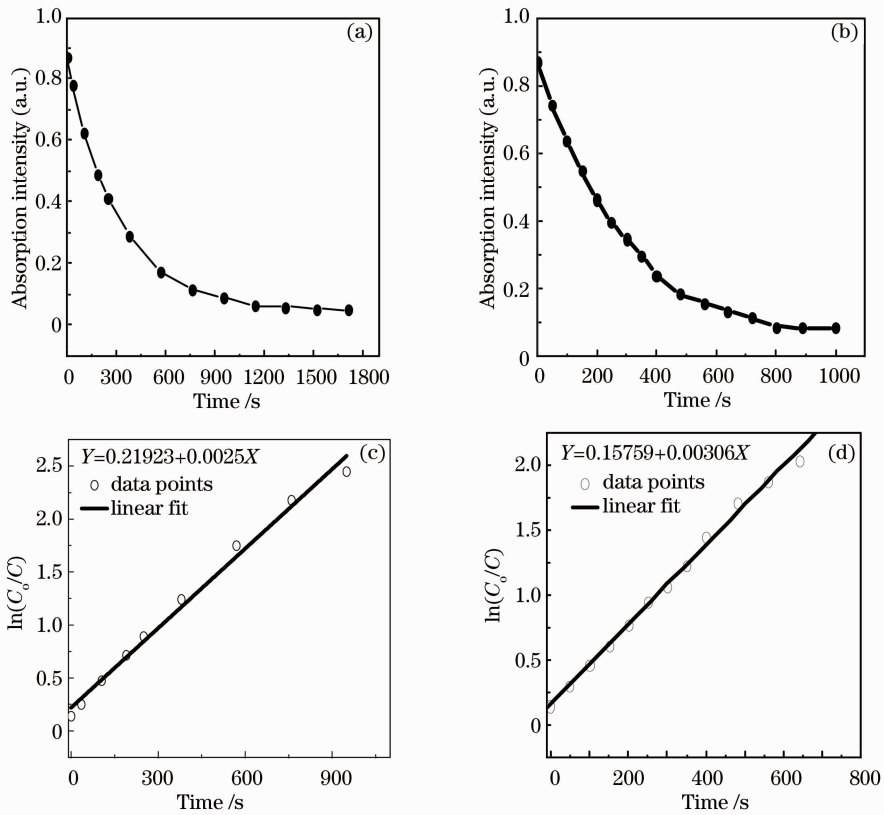


图 7 (a) 避光条件下 HONO 吸收信号衰减过程; (b) 光解条件下 HONO 吸收信号衰减过程; (c) 避光条件下的壁损失常数为  $0.0025 \text{ s}^{-1}$ ; (d) 光解条件下的壁损失常数为  $0.00306 \text{ s}^{-1}$

Fig. 7 (a) HONO photolysis in dark conditions; (b) HONO photolysis with light on; (c) wall loss constant in dark conditions is  $0.0025 \text{ s}^{-1}$ ; (d) wall loss constant with light on is  $0.00306 \text{ s}^{-1}$

## 5 结 论

由上述实验证明,采用  $8 \mu\text{m}$ (约  $1255 \text{ cm}^{-1}$ )室温连续量子级联激光器基于中红外 TDLAS 技术开展对 HONO 的快速痕量监测,在  $1 \text{ s}$  积分时间内可以达到  $7.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$  的检测限,通过增加光程的方法可以提高 HONO 的检测限到亚  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  量级,从而满足对大气中非常规污染物 HONO 气体进行快速检测的要求。利用 TDLAS 方法,可以对不同环境(如室内、污染地区等)空气中的 HONO 气体含量在超短时间内进行快速高灵敏检测,为大气环境中非常规污染物 HONO 的来源研究和很好地理解 HONO 对大气光化学过程以及对 OH 自由基的影响提供了重要方法。

### 参 考 文 献

- 1 B. Alicke, A. Geyer, A. Hofzumahaus *et al.*. OH formation by HONO photolysis during the BERLIOZ experiment [J]. *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**(D4): 8247~8263
- 2 K. Acker, D. Moller, W. Wiprecht *et al.*. Strong daytime production of OH from  $\text{HNO}_2$  at a rural mountain site [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2006, **33**(2): L02809
- 3 X. Ren, H. Harder, M. Martinez *et al.*. OH and  $\text{HO}_2$

chemistry in urban atmosphere of New York City [J]. *Atmos. Environ.*, 2003, **37**(26): 3639~3651

- 4 H. Su, Y. Cheng, R. Oswald *et al.*. Soil nitrite as a source of atmospheric HONO and OH radicals [J]. *Science*, 2011, **333**(6049): 1616~1618
- 5 S. S. Park, J. H. Hong, J. H. Lee *et al.*. Investigation of nitrous acid concentration in an indoor environment using an *in-situ* monitoring system [J]. *Atmos. Environ.*, 2008, **42**(27): 6586~6596
- 6 X. L. Zhou, G. Huang, K. Civerolo *et al.*. Summertime observations of HONO, HCHO, and  $\text{O}_3$  at the summit of Whiteface Mountain, New York [J]. *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2007, **112**(08): D08311
- 7 M. Sleiman, L. A. Gundel, J. F. Pankow *et al.*. Formation of carcinogens indoors by surface-mediated reactions of nicotine with nitrous acid, leading to potential third hand smoke hazards [J]. *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 2010, **107**(15): 6576~6581
- 8 D. Perner, U. Plat. Detection of nitrous acid in the atmosphere by differential optical absorption [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1979, **6**(12): 917~920
- 9 B. H. Lee, E. C. Wood, M. S. Zahniser *et al.*. Simultaneous measurements of atmospheric HONO and  $\text{NO}_2$  via absorption spectroscopy using tunable mid-infrared continuous-wave quantum cascade lasers [J]. *Appl. Phys. B*, 2010, **102**(2): 417~423
- 10 Zhang Zhirong, Dong Fengzhong, Wang Yu *et al.*. On-line monitoring of industrial toxic gases with a digital-control module [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(s1): s100304

- 张志荣, 董凤忠, 王煜等. 基于数字控制模块的工业有毒气体在线监测仪[J]. 光学学报, 2011, **31**(s1): s100304
- 11 Tang Yuanyuan, Liu Wenqing, Kan Ruifeng *et al.*. Spectroscopy processing for the NO measurement based on the room-temperature pulsed quantum cascade laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(4): 2364~2368
- 汤媛媛, 刘文清, 阚瑞峰等. 基于室温脉冲量子级联激光器的 NO 气体检测中的光谱处理方法研究[J]. 物理学报, 2010, **59**(4): 2364~2368
- 12 X. Cui, C. Lengignon, T. Wu *et al.*. Photonic sensing of the atmosphere by absorption spectroscopy [J]. *J. Quant. Spectrosc. Rad. Transfer*, 2012, **113**(11): 1300~1316
- 13 F. Laurent, D. Miguël, L. Muriel. Diode-laser spectroscopy: pressure dependence of N<sub>2</sub>-broadening coefficients of lines in the  $\nu_4 + \nu_5$  band of C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> [J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 2009, **254**(1): 10~15
- 14 K. H. Becker, J. Kleffmann, R. Kurtenbach *et al.*. Line strength measurements of trans-HONO near 1255 cm<sup>-1</sup> by tunable diode laser spectroscopy [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1995, **22**(18): 2485~2488

栏目编辑: 李文喆