

基于腔衰荡光谱技术测量夜间大气中五氧化二氮

王 丹^{1,2}, 胡仁志^{1*}, 谢品华¹, 刘小燕³, 李治艳¹, 刘厚通², 黄仙山², 王 东², 赵光兴²

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安徽工业大学数理科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243032; ³安徽医科大学药学院, 安徽 合肥 230032

摘要 采用高温热解五氧化二氮(N_2O_5)的方法, 利用 N_2O_5 与 NO_3 自由基之间的热平衡关系, 通过腔衰荡光谱技术测量 N_2O_5 及 NO_3 自由基的浓度。基于二氧化氮(NO_2)与 N_2O_5 之间平衡可逆, 探讨加热温度及 NO_2 浓度变化对 N_2O_5 分解率的影响; 考虑 N_2O_5 在测量系统中的损耗, 经初步的量化分析得到进气效率为 88%。通过 Allan 方差选取最佳积分时间, 在外场测量条件下, 优化系统的体积分数探测限为 8.6×10^{-12} ; 通过分析进气效率、吸收截面及 N_2O_5 不完全热解等不确定性因素, 估算得到整体测量误差约为 $\pm 10\%$ 。在合肥郊区进行夜间大气实际监测, 测量期间 N_2O_5 的浓度变化范围在 $(0.035 \sim 1) \times 10^{-9}$ 之间, 平均浓度为 4.52×10^{-10} 。该技术为实现大气中 N_2O_5 及 NO_3 自由基的高灵敏度在线监测提供了有效途径。

关键词 大气光学; 腔衰荡光谱技术; 五氧化二氮; 二极管激光; 热解

中图分类号 0433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0901001

Measurement of Nitrogen Pentoxide in Nocturnal Atmospheric Based on Cavity Ring-Down Spectroscopy

Wang Dan^{1,2}, Hu Renzhi¹, Xie Pinhua¹, Liu Xiaoyan³, Li Zhiyan¹, Liu Houtong²,
Huang Xianshan², Wang Dong², Zhao Guangxing²

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243032, China;

³College of Pharmacy, Anhui Medical University, Hefei, Anhui 230032, China

Abstract Based on the thermal decomposition of nitrogen pentoxide (N_2O_5) and the thermal balance relationship between N_2O_5 and NO_3 free radical, the concentrations of N_2O_5 and NO_3 free radical are measured by cavity ring-down spectral technology. In view of the reversible balance between NO_2 and N_2O_5 , the influences of heating temperature and NO_2 concentration on decomposition rate of N_2O_5 are investigated. Considering the loss of N_2O_5 in the measurement system, the inlet efficiency obtained by the preliminary quantitative analysis is about 88%. The optimum integration time is chosen according to the Allan variance, and the detection limit of volume fraction for the out-field observation is 8.6×10^{-12} . Considering the uncertainty of the inlet efficiency, absorption cross section and incompleteness thermal decomposition of N_2O_5 , the estimated total measuring error is about $\pm 10\%$. A practical detection experiment for nocturnal atmosphere is carried out in Hefei. The N_2O_5 concentration ranges from 3.5×10^{-11} to 1×10^{-9} with a average value of 4.52×10^{-10} during the measurement period. The proposed technique provides efficient way for realizing high sensitivity on-line monitoring of N_2O_5 and NO_3 free radical in ambient air.

Key words atmospheric optics; cavity ring-down spectral technology; nitrogen pentoxide; diode laser; thermal decomposition

OCIS codes 010.1290; 300.6550; 300.6470; 120.6200

收稿日期: 2017-04-25; 收到修改稿日期: 2017-05-07

基金项目: 国家自然科学基金(61570206, 61675006, 11474003)、中国科学院环境光学与技术重点实验室开放基金(2015DP173065-2016-03)、安徽省自然科学基金(1608085MF133, 1408085MA19)、安徽省高校优秀青年人才支持计划(gxyqZD2016065)

作者简介: 王 丹(1988—), 女, 博士, 讲师, 主要从事有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: wangdan5@ahut.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

1 引 言

五氧化二氮(N_2O_5)在夜间大气化学中扮演着重要角色,被认为是夜间大气化学氮氧化物(NO_x)转化为硝酸盐气溶胶的重要中间体^[1-2]。研究表明,夜间 N_2O_5 通过水解形成的硝酸(HNO_3),对颗粒物的形成及次日臭氧(O_3)的产生有一定影响^[3-4]。同时, N_2O_5 与 NO_3 自由基存在热平衡,是 NO_3 自由基的临时储库。与白天的 OH 自由基一样, NO_3 自由基是夜间大气化学中的重要氧化剂^[5-6]。鉴于 N_2O_5 在夜间大气化学中的重要作用,对其浓度的准确测量成为当前环境科学研究的热点。

大气中的 N_2O_5 主要由二氧化氮(NO_2)与 NO_3 自由基反应生成,同时 N_2O_5 与 NO_3 自由基之间存在热平衡,单分子平衡常数 $K_{\text{eq}} = 2.7 \times 10^{-27} \exp(11000/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[7]。 N_2O_5 易与水蒸气(H_2O)反应生成硝酸而被清除出大气,最终导致 NO_x 的损失^[8-9]。

大气中 NO_3 自由基主要由 NO_2 与 O_3 反应生成。 NO_3 自由基白天光解^[10-11],仅在夜间累积^[12-13]。 NO 与 NO_3 自由基快速反应,是 NO_3 自由基的另一个重要损失途径。

由于大气中 NO_3 自由基和 N_2O_5 具有浓度低和反应活性高等特点,准确测量其浓度具有一定的挑战。目前主要的测量方法分为两大类:光学方法和质谱方法。激光诱导荧光(LIF)技术、腔衰荡光谱技术(CRDS)和腔增强吸收光谱(CEAS)技术都是光学测量方法,通常将 N_2O_5 热解转化为 NO_3 自由基,通过测量 NO_3 自由基光吸收间接量化 N_2O_5 ,对其总量进行测量。LIF 技术采用 662 nm 波长激光激发,收集 700~750 nm 波段范围内的荧光,该方法需要较复杂的定标。2005 年,Matsumoto 等^[14]通过热转换 LIF 方法,采用大功率脉冲激光系统对大气边界层中 N_2O_5 和 NO_3 自由基的总量进行测量,10 min 内 N_2O_5 体积分数的检测限达到约 6×10^{-12} 量级。CEAS 技术和 CRDS 技术利用 NO_3 自由基在 662 nm 处有吸收的特点,采用一对高反镜搭建腔体获得较长的有效光程,进而提高测量的灵敏度。这两种技术的体积分数检测限低、可实时测量且装置结构简单,能应用于多种移动平台检测,成为目前测量 N_2O_5 和 NO_3 自由基最具有潜力的技术。2008 年,Langridge 等^[15]采用 CEAS 技术开展对海平面边界层 NO_3 和 N_2O_5 自由基总量的测量,灵敏度为 2.5×10^{-13} (时间分辨率为 10 s);美国国家海洋和大气管理局(NOAA)研究小组采用 CRDS 技术测量 N_2O_5 及 NO_3 自由基,探测灵敏度达到 5×10^{-13} (时间分辨率为 1 s),并且于 2011 年已实现机载同时探测大气中 NO_3 自由基、 N_2O_5 、 O_3 、一氧化氮(NO)及 NO_2 ^[16]。另外一种测量方法为质谱法,即化学电离质谱法(CIMS),该方法采用 I^- 与 N_2O_5 反应生成 $[\text{I}(\text{N}_2\text{O}_5)]^-$,在 235 a.u.处进行测量,得到体积分数的检测限达到 5×10^{-12} (时间分辨率为 60 s)^[17],但该方法易受水汽干扰,且系统结构较庞大。

国内关于 N_2O_5 及 NO_3 自由基的相关研究很少,且测量方法单一,仅有的长程差分光学吸收光谱(LP-DOAS)测量技术的检测限易受大气能见度影响,且不能探测 N_2O_5 。我国目前大气污染状况严重,雾霾等污染天气频繁出现,因此准确测量 N_2O_5 及 NO_3 自由基具有重要意义。CRDS 的探测灵敏度高且不受地点及天气条件限制。本文开展了以外外部调制二极管激光器为光源的 CRDS 对大气 N_2O_5 及 NO_3 自由基总量的定量探测研究,并将其应用于实际大气的测量。

2 CRDS 测量原理和实验系统

2.1 CRDS 测量原理

CRDS 方法基于比尔-朗伯定律,光在光学谐振腔内往返 n 次,每次反射都有部分光透射出腔体,因此初始光强随着时间的延续发生衰减。将光强衰减到初始光强的 $1/e$ 所需的时间定义为衰荡时间 τ ,可表示为

$$\tau = /L[c(1 - R + \alpha d)], \quad (1)$$

式中 L 为腔长, R 为两腔镜的反射率, c 为真空中的光速, d 为吸收物质在腔体中填充的长度, α 为 NO_3 自由基的吸收系数。关于 CRDS 方法原理的更详细介绍,可以参考文献[18-19]。经过推导可以计算出被测介质的浓度。 α 可表示为

$$\alpha = \frac{R_L}{c} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) = N\sigma, \quad (2)$$

式中 σ 为 NO_3 自由基的吸收截面, R_L 为总腔长与吸收气体在腔中填充长度的比值, N 为待测气体的数密

度, τ 和 τ_0 分别为存在和不存在吸收介质时的衰荡时间。

2.2 CRDS 实验系统

CRDS 测量系统主要由光源、高反腔、加热控温部分、探测器及信号采集处理部分组成, 如图 1 所示。利用热解方法中 NO_3 自由基在 662 nm 处有吸收的特点, 测量 N_2O_5 和 NO_3 自由基总量(大气中稳态近似时 NO_3 自由基浓度仅约为 N_2O_5 浓度的 1/20)。二极管激光器通过外部调制(调制频率为 150 Hz), 产生功率为 120 mW、波长为 662 nm、半峰全宽(FWHM)为 0.4 nm 的激光。二极管激光器采取温度控制的方法, 激光波长比较稳定, 连续测量 8 h 的误差小于 0.01 nm。激光通过一个光隔离器, 这样可防止高反镜反射的光进入二极管激光器后影响激光的稳定性。采用两个角反射镜及光阑将激光耦合至由一对高反镜(反射率大于 99.99%, 尺寸为 25.4 mm, 曲率半径为 1 m)组成的光学谐振腔。腔体内部主要由可溶性聚四氟乙烯(PFA)管及相关配件搭建而成, 外部通过铝槽固定, 腔体长度 $L=76$ cm。

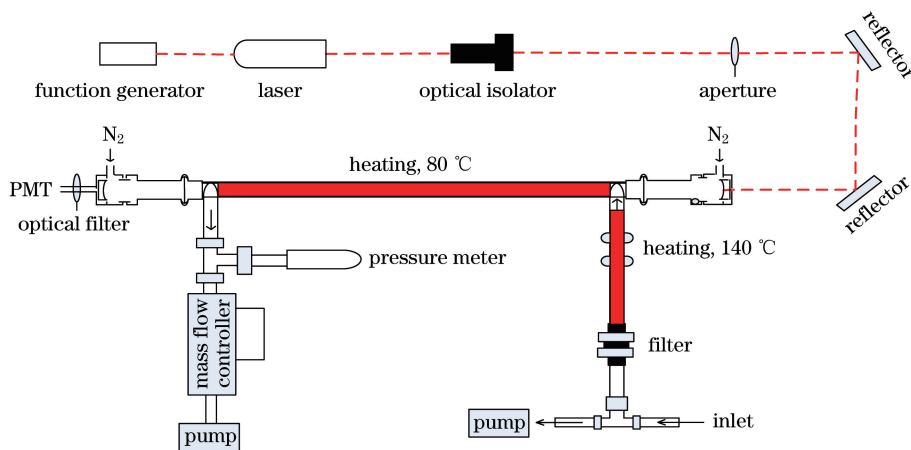


图 1 CRDS 系统测量 N_2O_5 及 NO_3 自由基总量实验装置图

Fig. 1 Experimental schematic of CRDS system for total N_2O_5 and NO_3 radical detection

系统加热分为两部分: 预加热(36 cm 长的 PFA 管)及腔体加热(60 cm 长的 PFA 管)。采样气体通过 $2 \mu\text{m}$ 孔径的 Teflon 过滤膜滤除气溶胶后进入 PT-100 温度传感器及 AI-518 温控仪控制的预加热管, 壁表温度可达到 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 。通过预加热的气体进入光学腔, 腔体壁表温度为 $80 \text{ }^\circ\text{C}$, 在预加热的基础上保持腔内气体温度均一, 确保 N_2O_5 分解 95% 以上。激光进入腔体后在高反镜间多次反射, 从高反镜输出的光信号被光电倍增管(PMT)接收, 通过数据采集卡(NI PCI-6132)采集信号, 由 Labview 程序获取衰荡信号。对单个衰荡信号进行 1500 次叠加平均, 然后通过列文伯格-马夸尔特(LM)算法进行单指数拟合^[20-22], 获得衰荡时间, 如图 2 所示。

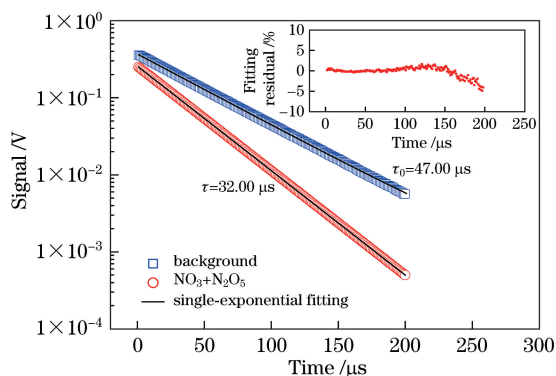


图 2 衰荡信号及单指数拟合图(插图为拟合残差图)

Fig. 2 Ring-down signal and single-exponential fitting figure (insert is fitting residual)

3 实验结果与讨论

3.1 有效吸收截面

为了提高测量的灵敏度及减小其他气体吸收带来的干扰, 改变激光器的温度及外部调制, 最终选择的激

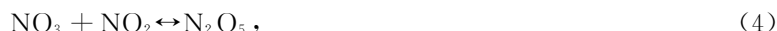
光中心波长为 662 nm, FWHM 为 0.4 nm。在 CRDS 测量 NO_3 自由基吸收截面的基础上, 考虑温度对吸收截面的影响。根据文献[23], NO_3 自由基吸收截面与温度的关系式为

$$\sigma(\text{NO}_3) = (4.582 - 0.00796T) \times 10^{-17}, \quad (3)$$

式中 T 为温度, 单位为 K。348 K 时 NO_3 自由基的单分子吸收截面为 $1.81 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$, 不确定度为 $\pm 6.5\%$ [23-24]。通过吸收截面与激光光谱卷积获得的 NO_3 自由基的单分子有效吸收截面为 $1.74 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$ 。二极管激光器的温度每变化 1°C , 激光波长相应变化 0.1 nm。实验室对二极管激光器采取温度控制, 连续测量 8 h, 二极管激光波长比较稳定, 误差仅小于 0.01 nm, 相应的 NO_3 自由基吸收截面误差小于 1.5%。同时, 在 662 nm 波长处, O_3 、 NO_2 及水汽吸收截面受温度影响不大, 比 NO_3 自由基有效吸收截面小 4 个量级, 对 N_2O_5 测量产生的干扰很小。

3.2 N_2O_5 转化为 NO_3 自由基

由于 N_2O_5 与 NO_3 自由基间存在热平衡关系, 根据反应式



通过加热采样气体可使 N_2O_5 充分转化为 NO_3 自由基, 采用 CRDS 方法测量 N_2O_5 。因 NO_3 自由基在系统内的停留会影响其损耗, 所以系统应采用大流量采样。在大流量采样的基础上, 对采样气体加热可使 N_2O_5 充分热解。系统加热分为两个阶段: 高温预加热及腔体加热。第一阶段是高温预加热, 使 N_2O_5 充分热解并使其大量快速转化为 NO_3 自由基; 第二阶段是腔体加热, 在预加热基础上气体温度趋于恒定、均匀, 从而减小气体在腔体内的温度梯度差。

以环境大气中 NO_2 的体积分数低于 1.5×10^{-8} 为例, 如图 3 所示, 由平衡常数计算可知, 75°C 下 N_2O_5 的热解率大于 95%^[7]。通过实验测试可得, 当腔内气体流速为 4 L/min、预加热温度范围为 $100 \sim 140^\circ\text{C}$ 、腔体加热温度范围为 $75 \sim 90^\circ\text{C}$ 时, 腔内气流温度大于 75°C 。但考虑到腔内气体温度梯度差对测量结果的影响(温度每增加 1°C , 引起 0.5% 的 N_2O_5 分解率误差), 最终选取预加热温度为 140°C 、腔加热为 80°C 。此时, 预加热出口温度达到 $(74 \pm 1)^\circ\text{C}$, 腔体出口温度达到 75°C 以上, 气体在腔体内的温度梯度差达到最小, 约为 $\pm 1.5^\circ\text{C}$ 。系统中因温控精度及温度梯度差引起 N_2O_5 分解率的误差分别为 $\pm 0.5\%$ 和 $\pm 0.7\%$ 。若腔体保持 75°C 测试温度恒定, 考虑到大气中 NO_2 浓度及加热温度对 N_2O_5 分解率的影响, 则 NO_2 浓度每改变 1×10^{-8} , 则会引起 N_2O_5 分解率约 3% 的误差(如图 3 所示)。因此, 为了提高测量的准确性, 由 NO_2 浓度变化引起的 N_2O_5 分解率误差需要通过热解平衡关系进行修正。

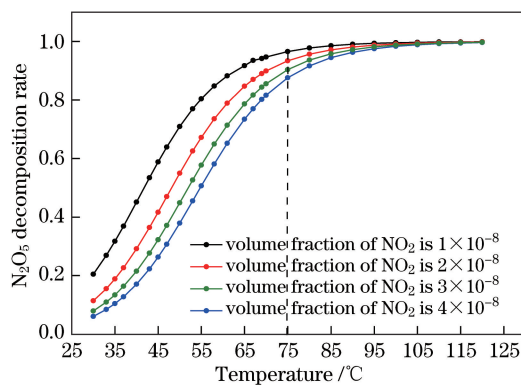


图 3 N_2O_5 随温度分解率曲线图

Fig. 3 N_2O_5 decomposition rate versus temperature

3.3 N_2O_5 的进气效率及测量准确性

NO_3 自由基反应活性高, 易产生碰撞损失。CRDS 系统的进气系统及高反腔由 PFA 管构成, 可减小自由基的壁碰撞损失。Dubé 等^[25] 通过多次实验测量了 NO_3 自由基在加热 PFA 管壁碰撞的一级损失系数 $k_{\text{loss}} = (0.2 \pm 0.05) \text{ s}^{-1}$ 。气体的流速为 4 L/min 时, 气体从进气入口到高反腔中点的时间约为 0.5 s, 估算 NO_3 自由基在加热 PFA 管的壁损耗为 $(10 \pm 3)\%$ 。此外, Teflon 过滤膜也会引起进气损失, 本系统采用 $2 \mu\text{m}$ 小孔的 Teflon 过滤膜。Dubé 等^[25] 的研究表明 Teflon 过滤膜对 N_2O_5 分解率的影响很小。考虑 PFA

管的壁碰撞和膜的损耗^[25],初步量化进气效率约为 $(88\pm 4)\%$ 。

在腔衰荡光谱系统中,光学衰荡腔主要由一对具有较高反射率的镜片组成。为了保持测量时高反镜镜面的洁净,需要用干燥氮气吹扫镜面。由于系统进气和腔镜吹扫气的相互干扰, R_L 值不能简单地通过两块高反镜的距离和进气口与出气口的距离之比获得,需要进行实验室测试标定。对于 CRDS 测量 N_2O_5 系统,利用 O_3 在 662 nm 处具有吸收的特点,在 CRDS 腔体中通入已知浓度的 O_3 。已知 O_3 在 662 nm 处的吸收截面,通过(6)式计算系统的 R_L 。实验测得系统的 R_L 为 1.196 ± 0.06 。

为了防止 NO_2 、 O_3 和水汽等吸收引起的基线漂移对 N_2O_5 的测量产生干扰,每隔 3~5 min 向测量系统中加入 NO,对本底衰荡时间 τ_0 进行修正。NO 与 NO_3 自由基快速反应[(4)式],单分子吸收截面的反应速率 $k_{298K}=2.6\times 10^{-11} \text{ cm}^3\cdot\text{s}^{-1}$ ^[26]。因 O_3 的反应速率比 NO 小 3 个量级,所以大气中 O_3 对 τ_0 的准确测量几乎不产生影响。根据 Burkhold 等^[27-28]的研究,662 nm 附近 O_3 及 NO_2 的吸收截面受温度影响不大, O_3 及 NO_2 的体积分数每改变 10^{-9} ,则给 NO_3 自由基测量带来约 1×10^{-13} 和 2.8×10^{-13} 的误差。温度为 348 K 时,水汽吸收截面相对室温条件下增加 35%^[29],即空气相对湿度每变化 5%,相当于 NO_3 自由基 1.27×10^{-12} 的测量误差。每隔 3~5 min 向测量系统中加入 NO,对本底衰荡时间 τ_0 进行修正。在 3~5 min 范围内,考虑 NO_2 、 O_3 及水汽浓度变化时,基线漂移引起的 N_2O_5 总测量误差约为 $\pm 1.3\times 10^{-12}$ (NO_2 、 O_3 和水汽浓度变化分别以 $\pm 2\times 10^{-12}$ 、 $\pm 2\times 10^{-9}$ 和 $\pm 2\%$ 估算)。

测量 N_2O_5 的分解率时,应考虑有效吸收截面 $\pm 6.5\%$ 的不确定度(激光波长的微小变化引起的吸收截面误差为 1.5%)。结合 R_L 的不确定度($\pm 5\%$)、损耗效率不确定度($\pm 4\%$)、腔体加热温控精度及温度梯度差引起 N_2O_5 分解率的不确定度($\pm 0.5\%$ 和 $\pm 0.7\%$),每隔 3~5 min 对本底进行修正,在此期间因基线漂移引起的误差约为 $\pm 1.3\times 10^{-12}$,CRDS 测量系统的总的不确定度为 $\pm 10\%$ 。

3.4 系统探测限

根据(4)式推导,当 τ 趋近于 τ_0 时,利用表达式

$$[NO_3]_{\min} = \sqrt{2}R_L\Delta\tau / (c\sigma\tau_0^2), \quad (5)$$

获得系统的探测限^[19,30],其中 $[NO_3]_{\min}$ 为可测量的最小 NO_3 自由基浓度, $\Delta\tau$ 为可探测的最小衰荡时间变化值。对于 CRDS 测量 N_2O_5 系统,在外场测量环境下,662 nm 处的 τ_0 约为 47.00 μs ,单分子吸收截面为 $1.74\times 10^{-17} \text{ cm}^2$ (348 K), $R_L=1.196$ 。图 4 为白天采样条件下外场测量 N_2O_5 系统的 Allan 方差。根据 Allan 方差选取最佳光谱采集时间,考虑到大气中 N_2O_5 及 NO_3 自由基反应活性高、寿命短(几秒至几十分钟)等特点,为了实现准确测量,选取最佳积分时间为 10 s,此时 $\Delta\tau$ 约为 0.12 μs 。根据(8)式,得到外场测量条件下系统的体积分数检测限为 8.6×10^{-12} 。

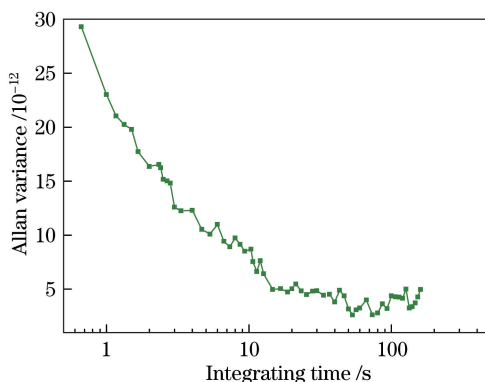


图 4 Allan 方差随积分时间的变化

Fig. 4 Variation in Allan variance with integrating time

3.5 外场测量

测量位置在合肥西郊科学岛(117°23'E,31°86'N)。CRDS 测量系统位于中国科学院安徽光学精密机械研究所 8 楼,距离地面约 25 m。系统进行连续采样测量,进气流速控制为 4 L/min。为了保证 95% 以上的 N_2O_5 可稳定热解,腔体预加热温度为 140 $^{\circ}\text{C}$,腔加热温度为 80 $^{\circ}\text{C}$ 。采用 100 mL/min 流速的 N_2 吹扫镜片,

防止因气溶胶污染引起高反镜的反射率降低。通过时序控制程序,实现每 5 min 本底衰荡时间的自动测量,防止 NO_2 、 O_3 和水汽等吸收引起的基线漂移对测量产生干扰,测量结果如图 5 所示。图 5 为 2015-03-24 至 2015-03-26 夜间测量的环境大气中 NO_3 自由基及 N_2O_5 浓度的时间序列。测量得到的 NO_3 自由基及 N_2O_5 浓度在 $(0.035\sim 1)\times 10^{-9}$ 之间,平均浓度为 4.52×10^{-10} 。在零点时, N_2O_5 浓度出现峰值,高达约 10^{-9} 。

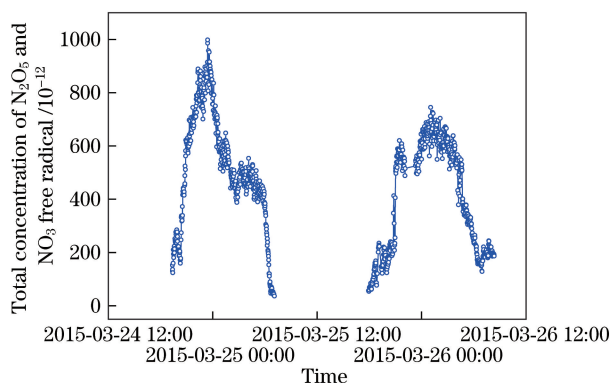


图 5 环境大气中 N_2O_5 和 NO_3 自由基浓度的时间序列

Fig. 5 Time series of total concentration of N_2O_5 and NO_3 free radical in atmosphere

4 结 论

N_2O_5 在夜间积聚,成为夜间氮氧化物转化硝酸盐气溶胶的重要中间体,研究其测量方法是当前研究环境科学的热点之一。利用 N_2O_5 与 NO_3 自由基之间的热平衡关系,采用高温 N_2O_5 热解法,通过 CRDS 系统测量大气中 N_2O_5 与 NO_3 自由基的总量。估算了系统进气效率,选取了系统最佳的 N_2O_5 热解温度,分析了系统的探测限和测量准确性。采用 CRDS 技术在线实时测量夜间环境大气中 N_2O_5 的浓度,并结合相关辅助数据进行分析。实验结果表明,CRDS 仪器能实现对大气 N_2O_5 及 NO_3 自由基总量的高灵敏度准确测量,为夜间大气的研究提供了有力的工具。

参 考 文 献

- [1] Brown S S, Stutz J. Nighttime radical observations and chemistry[J]. Chemical Society Reviews, 2012, 41(19): 6405-6447.
- [2] Aldener M, Brown S S, Stark H, *et al.* Reactivity and loss mechanisms of NO_3 and N_2O_5 in a polluted marine environment: Results from *in situ* measurements during New England Air Quality Study 2002[J]. Journal of Geophysical Research, 2006, 111(D23): D23S73.
- [3] Allan B J, Carslaw N, Coe H, *et al.* Observations of the nitrate radical in the marine boundary layer[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1999, 33(2): 129-154.
- [4] Riemer N, Vogel H, Vogel B, *et al.* Impact of the heterogeneous hydrolysis of N_2O_5 on chemistry and nitrate aerosol formation in the lower troposphere under photochemical conditions[J]. Journal of Geophysical Research, 2003, 108(D4): ACH.
- [5] Geyer A, Alicke B, Konrad S, *et al.* Chemistry and oxidation capacity of the nitrate radical in the continental boundary layer near Berlin[J]. Journal of Geophysical Research, 2001, 106(D8): 8013-8025.
- [6] Platt U, Alicke B, Dubois R, *et al.* Free radicals and fast photochemistry during BERLIOZ[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2002, 42(1): 359-394.
- [7] Wang S S, Shi C Z, Zhou B, *et al.* Observation of NO_3 radicals over Shanghai, China[J]. Atmospheric Environment, 2013, 70: 401-409.
- [8] Wheeler M D, Newman S M, Orr-Ewing A J, *et al.* Cavity ring-down spectroscopy[J]. Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions, 1998, 94(3): 337-351.
- [9] Chang W L, Bhave P, Brown S S, *et al.* Heterogeneous atmospheric chemistry, ambient measurements, and model calculations of N_2O_5 : A review[J]. Aerosol Science and Technology, 2011, 45(6): 665-695.
- [10] Stutz J, Alicke B, Ackermann R, *et al.* Vertical profiles of NO_3 , N_2O_5 , O_3 , and NO_x in the nocturnal boundary layer: 1.

- Observations during the Texas Air Quality Study 2000[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2004, 109(D16): D12306.
- [11] Dorn H P, Apodaca R L, Ball S M, *et al.* Intercomparison of NO₃ radical detection instruments in the atmosphere simulation chamber SAPHIR[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6(5): 1111-1140.
- [12] Vrekoussis M, Kanakidou M, Mihalopoulos N, *et al.* Role of the NO₃ radicals in oxidation processes in the eastern Mediterranean troposphere during the MINOS campaign[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(1): 169-182.
- [13] Wang D, Hu R, Xie P, *et al.* Diode laser cavity ring-down spectroscopy for in situ measurement of NO₃ radical in ambient air[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2015, 166: 23-29.
- [14] Matsumoto J, Kosugi N, Imai H, *et al.* Development of a measurement system for nitrate radical and dinitrogen pentoxide using a thermal conversion/laser-induced fluorescence technique[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(6): 064101.
- [15] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, *et al.* A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, *in situ* trace gas detection[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2008, 79(12): 123110.
- [16] Wagner N L, Dubé W P, Washenfelder R A, *et al.* Diode laser-based cavity ring-down instrument for NO₃, N₂O₅, NO, NO₂ and O₃ from aircraft[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2011, 4(2): 1227-1240.
- [17] Kercher J P, Riedel T P, Thornton J A. Chlorine activation by N₂O₅: Simultaneous, *in situ* detection of ClNO₂ and N₂O₅ by chemical ionization mass spectrometry[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2009, 2: 119-151.
- [18] Brown S S, Stark H, Ravishankara A R. Cavity ring-down spectroscopy for atmospheric trace gas detection: Application to the nitrate radical (NO₃) [J]. *Applied Physics B*, 2002, 75(2/3): 173-182.
- [19] Odameankrah C A, Osthoff H D. A compact diode laser cavity ring-down spectrometer for atmospheric measurements of NO₃ and N₂O₅ with automated zeroing and calibration[J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(11): 1260-1268.
- [20] Hu Renzhi, Wang Dan, Xie Pinhua, *et al.* Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO₃ radical measurement[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(11): 110707.
胡仁志, 王 丹, 谢品华, 等. 二极管激光腔衰荡光谱测量大气 NO₃ 自由基[J]. *物理学报*, 2014, 63(11): 110707.
- [21] Wang Dan, Hu Renzhi, Xie Pinhua, *et al.* Fast and accurate extraction of ring-down time in cavity ring-down spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(10): 2845-2850.
王 丹, 胡仁志, 谢品华, 等. 腔衰荡光谱技术中衰荡时间的准确快速提取[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(10): 2845-2850.
- [22] Jing Yajun, Zhao Jianlin, Yang Dexing. Optimized extraction of ring-down time in cavity ring-down spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, 38(7): 1740-1745.
姜亚军, 赵建林, 杨德兴. 光腔衰荡光谱法中衰荡时间的优化提取[J]. *光子学报*, 2009, 38(7): 1740-1745.
- [23] Osthoff H D, Pilling M J, Ravishankara A R, *et al.* Temperature dependence of the NO₃ absorption cross-section above 298 K and determination of the equilibrium constant for NO₃ + NO₂ ↔ N₂O₅ at atmospherically relevant conditions[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2007, 9(43): 5785-5793.
- [24] Yokelson R J, Burkholder J B, Fox R W, *et al.* Temperature dependence of the NO₃ absorption spectrum[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1994, 98(50): 13144-13150.
- [25] Dubé W P, Brown S S, Osthoff H D, *et al.* Aircraft instrument for simultaneous, *in situ* measurements of NO₃ and N₂O₅ via cavity ring-down spectroscopy[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(3): 034101.
- [26] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, *et al.* Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: part I - gas phase reactions of O_x, HO_x, NO_x and SO_x species[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2004, 4(6): 1461-1738.
- [27] Burkholder J B, Talukdar R K. Temperature dependence of the ozone absorption spectrum over the wavelength range 410 to 760 nm[J]. *Geophysical Research Letters*, 1994, 21(7): 581-584.
- [28] Voigt S, Orphal J, Burrows J P. The temperature and pressure dependence of the absorption cross-sections of NO₂ in the 250-800 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy[J]. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2002, 149(1/2/3): 1-7.
- [29] Rothman L S, Gordon I E, Barbe A, *et al.* The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(9/10): 533-572.
- [30] Hu Renzhi, Wang Dan, Xie Pinhua, *et al.* Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO₂ measurement[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230006.
胡仁志, 王 丹, 谢品华, 等. 二极管激光腔衰荡光谱技术测量环境大气 NO₂ [J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0230006.