

基于热解腔衰荡光谱技术对二氧化氮和有机硝酸酯同步测量研究

林川^{1,2*}, 胡仁志^{2**}, 谢品华^{2,3,4,5***}, 吴盛阳², 童金钊², 李治艳⁶, 王凤阳², 王怡慧^{2,4}

¹安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601;

²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;

³中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心, 福建 厦门 361000;

⁴中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026;

⁵中国科学院大学, 北京 100049;

⁶安徽工业大学数理科学与工程学院, 安徽 马鞍山 243002

摘要 基于腔衰荡技术搭建了一套热解双腔式腔衰荡光谱(TD-CRDS)探测系统用于环境大气二氧化氮(NO₂)和有机硝酸酯(Organic Nitrate, ON)的快速同步测量。二氧化氮是通过其对406 nm处激光的吸收来直接进行测量的,而有机硝酸酯是通过将其在450 °C高温下热解为NO₂进行间接测量的,在该温度下,ON的转化效率可达到99%。使用中心波长为406.02 nm的激光器,经NO₂高分辨吸收截面与激光光谱卷积获得NO₂的有效吸收截面为 $5.74 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$;对加热装置进行稳定性测试,确定最佳流速为1 L/min;NO₂腔与ON腔同步测量环境大气中的NO₂具有非常好的一致性,相关性系数 R^2 为0.99。经优化,本探测系统的探测限可达 $2.42 \times 10^9 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (标准差为 3σ ,时间分辨率为1 s)。将TD-CRDS系统与长光程差分吸收光谱(LP-DOAS)测量的NO₂进行对比,两者一致性较好, R^2 为0.93,说明系统测量具有较好的准确性。将该系统应用于外场实验中,获得了NO₂和ON的浓度序列。

关键词 大气光学; 二氧化氮; 有机硝酸酯; 腔衰荡光谱技术; 热解

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1201003

Simultaneous Measurement of Nitrogen Dioxide and Organic Nitrate Based on Thermal Dissociation Cavity Ring-Down Spectroscopy

Lin Chuan^{1,2*}, Hu Renzhi^{2**}, Xie Pinhua^{2,3,4,5***}, Wu Shengyang²,
Tong Jinzhao², Li Zhiyan⁶, Wang Fengyang², Wang Yihui^{2,4}

¹Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China;

²Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

³CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Xiamen, Fujian 361000, China;

⁴School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

⁵University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

⁶School of Mathematics and Physics, Anhui University of Technology, Maanshan, Anhui 243002, China

Abstract In this study, a two-channel thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy (TD-CRDS) system based on cavity ring-down spectroscopy technology was established for the rapid and simultaneous measurement of ambient nitrogen dioxide (NO₂) and organic nitrates (ON). NO₂ was directly measured by its absorption at 406 nm, while ON was indirectly measured by the NO₂ product of its thermal decomposition at 450 °C. The ON conversion efficiency reached 99% at this temperature. The effective absorption cross-section of NO₂ was obtained

收稿日期: 2020-02-01; 修回日期: 2020-03-12; 录用日期: 2020-03-23

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0209403, 2017YFC0209401)、国家自然科学基金(91644107, 61575206, U19A2044)

* E-mail: clin@aiofm.ac.cn; ** E-mail: rzhu@aiofm.ac.cn; *** E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

by the convolution of the high-resolution absorption cross-section of NO_2 using a laser with a central wavelength of 406.02 nm. The laser spectrum was $5.74 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$. A stability test of the heating device revealed an optimal flow rate of 1 L/min. The simultaneous measurement of the ambient NO_2 by the NO_2 and ON cavities exhibited good consistency, with the correlation coefficient $R^2 = 0.99$. After optimization, the detection limit of the system reached up to $2.42 \times 10^9 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (standard deviation: 3σ ; temporal resolution: 1 s). Comparing the TD-CRDS system with the long-path differential optical absorption spectroscopy (LP-DOAS) in terms of NO_2 measurement, good consistency was obtained ($R^2 = 0.93$), indicating that the system has high measurement accuracy. The TD-CRDS system was applied to field observation, and the time series of NO_2 and ON concentration were obtained.

Key words atmospheric optics; nitrogen dioxide; organic nitrate; cavity ring-down spectral technology; thermal decomposition

OCIS codes 010.1290; 300.6550; 300.6470; 120.6200

1 引 言

氮氧化物(NO_x ,由 NO 和 NO_2 组成)是大气中重要的痕量气体,在大气化学中起着重要作用。 NO_x 决定了对流层臭氧(O_3)的含量并因此影响了空气质量^[1]。此外, NO_x 还会形成光化学烟雾,通过破坏呼吸系统进而对人体和动物造成损害^[2]。有机硝酸酯(Organic Nitrate,ON)包括过氧烷基硝酸酯(Peroxy Nitrate, ΣPNs ,化学式为 RO_2NO_2 ,反应式为 $\text{RO}_2 + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{RO}_2\text{NO}_2 + \text{M}$,其中: R 为酰基, M 为其他的分子(如 N_2),两者一起参与碰撞,代表反应是三分子碰撞反应)和烷基硝酸酯(Alkyl Nitrate, ΣANs ,化学式为 RONO_2 ,反应式为 $\text{RO} + \text{NO}_2 + \text{M} \longrightarrow \text{RONO}_2 + \text{M}$)。 RO_2 与 NO 反应生成 NO_2 (反应式为 $\text{RO}_2 + \text{NO} \longrightarrow \text{RO} + \text{NO}_2$),随后光解生成臭氧。

有机硝酸酯在低温时相对稳定,高温时易受热分解为 NO_2 ,有机硝酸酯还可以作为 NO_x 的汇,并且会影响 O_3 的全球分布^[3-4]。因此,对大气环境中 NO_2 和有机硝酸酯进行准确测量是十分重要的。

目前已经有多种技术应用于 NO_2 和有机硝酸酯的探测,其中用于 NO_2 测量的技术主要包括化学发光法(CL)^[5-6]、差分吸收光谱法(DOAS)^[7-8]、可调谐二极管激光吸收光谱法(TDLAS)^[9]、腔衰荡光谱(CRDS)^[10-11]、腔增强吸收光谱技术(CEAS)^[12]、腔衰减相移光谱(CAPS)^[13]、激光诱导荧光(LIF)^[14] 和长路径吸收光度法(LOPAP)^[15],有机硝酸酯的测量技术主要有气相色谱电子捕获检测(GC-ECD)^[16]、热解化学电离质谱(TD-CIMS)^[17-18]、热解激光诱导荧光(TD-LIF)^[19]、热解腔衰减相移光谱(TD-CAPS)和热解腔衰荡光谱(TD-CRDS)。目前国际上常采用 LIF 与 CRDS 技术实现对 NO_2 和 ON 的同步测量,二者均具有较好的探测限,但 LIF 技术需要通过频繁定标来确定其响应灵敏度,

CRDS 因其具有无需校准的技术特点,在同步测量的应用中更具优势。TD-CRDS 通过热解方式实现了有机硝酸酯的间接测量,且对所有 ON 均表现出相同的响应。

1988 年,O'Keefe 和 Deacon 首次描述了 CRDS^[20] 技术,CRDS 因其具有高灵敏度而在光谱应用中越来越受欢迎,目前 CRDS 技术已经广泛应用于 NH_3 ^[21]、 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 、 O_3 、 NO 、 RO_2NO_2 和 RONO_2 等的实时测量。其中,Paul 等^[22] 验证了用 532 nm Nd:YAG 搭建的 TD-CRDS 测量实验室生成的 PN 和 AN 样气的可行性;Thieser 等^[23] 用两通道 TD-CRDS 检测环境大气中 NO_2 、 ΣPNs 和 ΣANs ;Sobanski 等^[24] 搭建了五通道 CRDS,实现了 NO_2 、 NO_3 、 N_2O_5 、 ΣPNs 和 ΣANs 的同时测量;目前国内对 NO_2 和有机硝酸酯的同步测量研究较少。

本文搭建了一套 NO_2 和有机硝酸酯同步在线探测系统(TD-CRDS),确定了激光器波长及 NO_2 有效吸收截面;对加热装置进行优化,确保了加热装置的稳定性;探讨了系统测量的干扰因素,验证了 TD-CRDS 系统测量 NO_2 和 ON 的性能;并将 TD-CRDS 系统应用于外场观测中,最终获得了为期一周的 NO_2 和 ON 浓度序列。

2 基本原理

NO_2 是通过 CRDS 系统进行测量的,激光器输出的脉冲激光经过光隔离器后进入两个高反腔中,腔两端装有高反镜,激光在高反腔中来回反射,光程可达 10^6 m 量级,因 NO_2 等气体对光有吸收,故只有一小部分的光被透射出来,透射出来的光由光电倍增管(PMT)接收,对呈现指数衰减的透射光强进行拟合就能获得激光在高反腔中的衰荡时间,腔内待测气体的浓度通过探测腔内有无待测气体的衰荡时间获得。待测气体浓度可表示为

$$A = \frac{R_L}{c\sigma_0} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right), \quad (1)$$

式中: R_L 为有效腔长, 即腔长与腔内气体单次吸收光程长的比值; c 为真空中的光速; σ_0 为待测气体的吸收截面; τ 为高反腔内有待测气体时的衰荡时间; τ_0 为腔内无待测气体时的本底衰荡时间。

在室温采样时通过 CRDS 直接检测环境中的 NO_2 , 而有机硝酸酯是在 CRDS 测量 NO_2 的基础上展开的, 通过高温热解有机硝酸酯将其转化为 NO_2 后进行间接测量所得。基于 NO_2 腔测量环境中 NO_2 的浓度, 通过热解反应装置将有机硝酸酯热解生成 NO_2 , 基于 ON 腔测量环境 NO_2 和有机硝酸酯热解生成的 NO_2 之和, 通过两腔之间的差值来定量有机硝酸酯浓度。有机硝酸酯高温热解反应式为

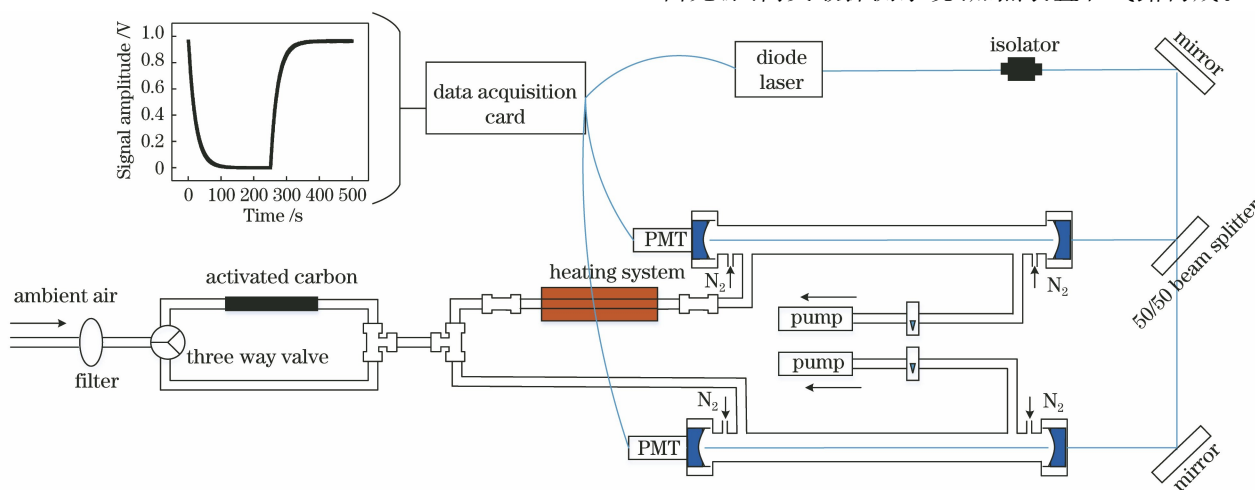
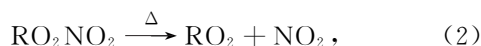


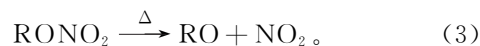
图 1 TD-CRDS 系统示意图

Fig. 1 Schematic of the TD-CRDS system

3.1 双腔式腔衰荡系统

使用中心波长为 406.02 nm, 线宽为 0.5 nm 的蓝色二极管激光器作为光源, 由电路板控制输出频率为 2 kHz、占空比为 50% 的方波信号(开/关)对激光波长直接调制, 激光能量为 60 mW。激光器输出的激光先经过光隔离器(Thorlabs, IO-5-405-LP), 以防止激光返回激光器, 再经过反射镜和 50% 的分束镜进入两个高反腔中。 NO_2 腔保持在室温下测量大气中 NO_2 的浓度, 而 ON 腔经过加热装置测量环境中的 NO_2 和 ON 热解生成的 NO_2 。

NO_2 腔和 ON 腔是由两个相同的腔组成, 每个腔都是由内径为 3/8 in (1 in = 2.54 cm)、外径为 1/2 in 的损耗较低的四氟乙烯(PFA)管组成, 将其嵌入铝管中固定, 并用支架固定在光学平板上。高反镜(ATF, 反射率 99.995%)放置于可调节的镜面



Sobanski 等^[24] 在实验室条件下探究合成的有机硝酸酯的热解温度, 发现在 375 °C 时, 有机硝酸酯热解转化为 NO_2 的效率为 95.5%; 也有一些研究发现有机硝酸酯在 450 °C 高温下热解效率为 99%^[23,25]。这是由于 Sobanski 等^[24] 用于探究热解温度的 AN 为硝酸异丙酯, 而 Thieser 等^[23] 实验所用的 AN 是硝酸异丁酯和 2-硝酸丙酯, 两者所用的 AN 标气不同。为了将大气环境中所有的有机硝酸酯全部热解为 NO_2 , 最终选取 450 °C 作为有机硝酸酯热解温度。

3 实验装置

TD-CRDS 系统结构如图 1 所示。该系统主要由光源、高灵敏探测系统、加热装置和气路构成。

支架中, 安装在光学腔两端, 高反镜的直径为 1 in, 并且腔两端两高反镜之间的距离为 52 cm, 通入 100 mL/min 氮气吹扫保护高反镜, 以防止镜子被污染造成反射率下降, 进气口和出气口的距离为 45 cm。激光在高反腔中来回反射后, 透射光经光电倍增管(PMT, Hamamatsu, H10721)接收, PMT 中装有中心波长为 406 nm 的滤光片以过滤杂散光, 再通过放大器(滨松, C9999)将信号放大, 由数据采集卡(NI, PCI 6132)采集信号进行处理, 采集卡采集频率为 2.5 MHz, 数据处理由 Labview 程序完成, 由 Labview 程序读取衰荡信号以及 NO_2 气体的浓度。对采集的衰荡信号进行累加、平均和拟合形成衰荡曲线进而获取衰荡时间, 在测量时, 通过实时获取的衰荡时间和上一次测得的本底衰荡时间获得 NO_2 的浓度。ON 腔与 NO_2 腔的不同之处在于比

NO₂ 腔多了一个加热装置,大气经过加热装置后再进入高反腔中测量 NO₂ 以及热解生成的 NO₂,通过 ON 腔和 NO₂ 腔的差值获得 ON 的浓度。

3.2 加热装置

测量有机硝酸酯时,综合考虑导热速度以及气体的反应情况,选择石英玻璃管对加热装置进行设计,其中石英玻璃管长 70 cm、外径 6 mm、内径 4 mm,在中间 45 cm 部分缠绕功率为 200 W 的镍铬丝用以加热,采用两边密中间疏的缠绕方式,前段部分电阻丝缠绕较为紧密,使入口气流能够迅速升温,中间部分电阻丝缠绕渐疏,使这部分气流温度升温缓慢,后半段靠近加热管出口,气流处于散热状态,采用渐密的缠绕方式保持气流温度,通过这种缠绕方式保证加热管内温度的均一性,并用高硅氧带将镍铬丝固定,最后在外套入导热系数较低的保温套筒以达到更好的保温效果。借助 AI-518P 型人工智能温度控制器来控制进气温度,该温度控制器接收来自嵌入高硅氧带中的 K 型热电偶(TJ36, OMEGA)的温度反馈。

有机硝酸酯通过加热装置进行热解转化,对该热解装置进行优化和改进,以实现加热装置的稳定性,解决热解过程中热解效率一致的问题。

3.3 气路设置

系统的气路由采样和吹扫组成。气溶胶通常在可见光区域对大气消光有贡献,因此测量时需要去除气溶胶颗粒的影响。本研究通过在采样管前端加过滤膜(PALL, 0.2 μm, PTFE)来过滤气溶胶颗粒等。环境大气经过 1.2 m 长(外径为 6 mm,内径为 4 mm)的采样管(PFA 管)进入三通电磁阀。当电磁阀打开时,气体经过活性炭管去除环境中的 NO₂

和 ON,进行本底测量;当电磁阀关闭时,气体直接进入 PFA 管,进行环境大气测量。随后气体同步进入 NO₂ 腔和 ON 腔,进入 ON 腔前先经过石英玻璃管热解。气体从高反腔出口出来最终输入到采样泵(K86KNE),气体的流速由转子流量计控制,每个腔的流速为 1 L/min。为防止镜面反射率降低,每片高反镜均以流速为 25 mL/min 高纯度氮气吹扫。

4 结果与讨论

4.1 NO₂ 有效吸收截面

为了进行 NO₂ 的定量测量及系统探测限的计算,必须确定蓝色二极管激光器的波长和线宽处的吸收截面。NO₂ 的吸收光谱几乎包含整个可见区域^[26],H₂O 和 O₃ 等气体会对测量结果产生影响,所以激光光谱谱线宽度应该尽量避免 H₂O 和 O₃ 等气体的吸收。CRDS 系统中采用的是中心波长为 406.02 nm(由光谱仪 QEPB0828 监测)的蓝色二极管激光器,线宽为 0.5 nm,在这个波长下,激光光谱谱线宽度可以尽量避免大气中水蒸气和臭氧的吸收。H₂O、NO₂ 和 O₃ 的吸收截面以及激光器波长如图 2 所示。NO₂ 有效吸收截面是由 NO₂ 吸收截面^[27]与激光光谱卷积获得,卷积后确定 NO₂ 有效吸收截面为 $5.74 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 。NO₂ 有效吸收截面取决于 NO₂ 高分辨吸收截面以及激光的波长和线型。在环境温度变化范围为 10 °C 的条件下,用高分辨率光谱仪(2061DP, McPherson, 分辨率为 3.3 pm)连续 8 h 测量激光器输出波长,输出波长稳定,线型不变。Voigt 等^[27]测量的 NO₂ 高分辨吸收截面的误差为 3%,激光线型卷积的误差为 2%,总的有效吸收截面的误差为 4%。

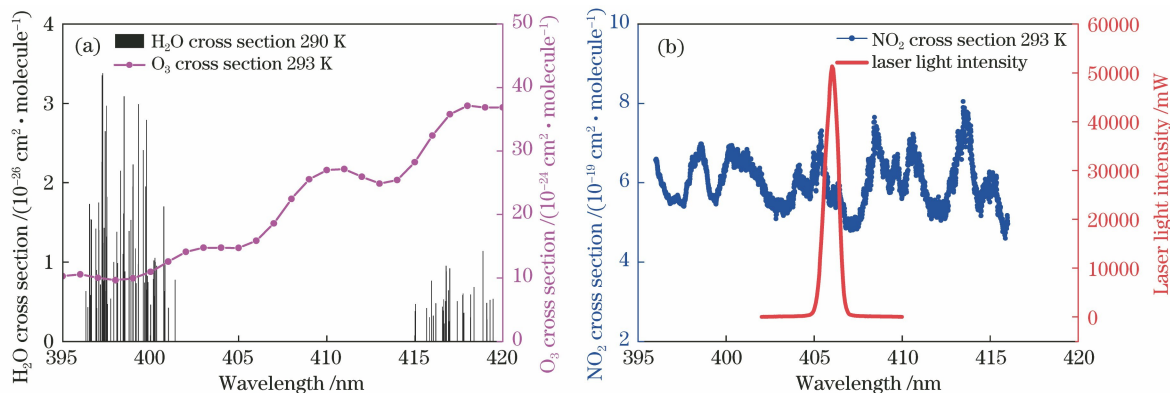


图 2 NO₂、O₃、水蒸气的吸收截面和二极管激光光谱。(a) O₃ 和水蒸气的吸收截面;
(b) NO₂ 的吸收截面和二极管激光光谱

Fig. 2 Cross section of NO₂, O₃, water vapour and diode laser spectrum. (a) Cross section of O₃ and water vapour;
(b) cross section of NO₂ and diode laser spectrum

4.2 本底测量

系统本底衰荡时间是由通过三通电磁阀控制从环境大气经过活性炭管去除 NO_2 和 ON 测得, 电磁阀开启时, 气体经过活性炭管测量系统本底, 电磁阀关闭时, 气体经过一段 PFA 管, 测量系统衰荡时间, 系统每隔 9 min 测 1 min 的本底信号, 对衰减光强进行拟合得到本底衰荡时间如图 3 所示, 拟合结果表明, 腔内无 NO_2 时的本底衰荡时间为 $21.87 \mu\text{s}$ 。

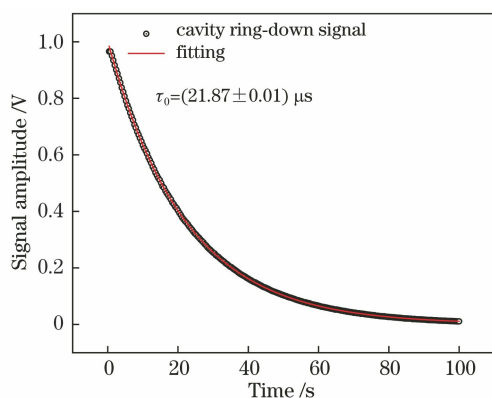


图 3 腔内无 NO_2 时衰荡信号的拟合图

Fig. 3 Fitting results of cavity ring-down signal without NO_2

实验室条件下观测得到的 R_L 为 1.1 ± 0.03 , 已知 NO_2 的有效吸收截面、本底衰荡时间 τ_0 和有效腔长 R_L , 根据(1)式就能获得 NO_2 的浓度。

4.3 热解装置稳定性

为了实现有机硝酸酯的测量, 在加热装置中对其进行热解。根据 Thieser^[23] 和 Wooldridge^[25] 的研究, 有机硝酸酯在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 高温下热解转化效率为 99%。

加热装置维持稳定可以保证有机硝酸酯的转化效率一致, 其中, 流速和温度都会对有机硝酸酯的转化效率产生影响, 故有必要探究流速对温度的影响和温度稳定性。在实验室温度为 $21 \text{ }^\circ\text{C}$, 相对湿度为 52% 的环境中, 对石英玻璃管进行加热, 并测量石英玻璃管不同位置处的温度变化。由于气体流速对石英管内温度变化有一定影响, 探究了 0.8 L/min 、 1 L/min 和 1.5 L/min 三种不同流速对管内温度分布的影响, 考虑到气体反应时间和逆反应的影响, 最终选取了 1 L/min 的流速, 管内温度分布情况如图 4 所示。由此可见, 管内温度分布是不均匀的, 最靠近入口的部分温度是最低的, 在距离石英玻璃管入口 50 cm 处, 温度达到 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 。该流速下, 气体在加热石英玻璃管内的停留时间为 0.52 s , 实现了有机硝酸酯的转化。石英玻璃管通过一段 Teflon 管(长 1 m , 外径 6 mm , 内径 4 mm) 连接到加热腔, 在连接管内的停留时间为 0.70 s , 经过这段 Teflon 管的缓冲, 进腔前气流的温度降至环境温度。

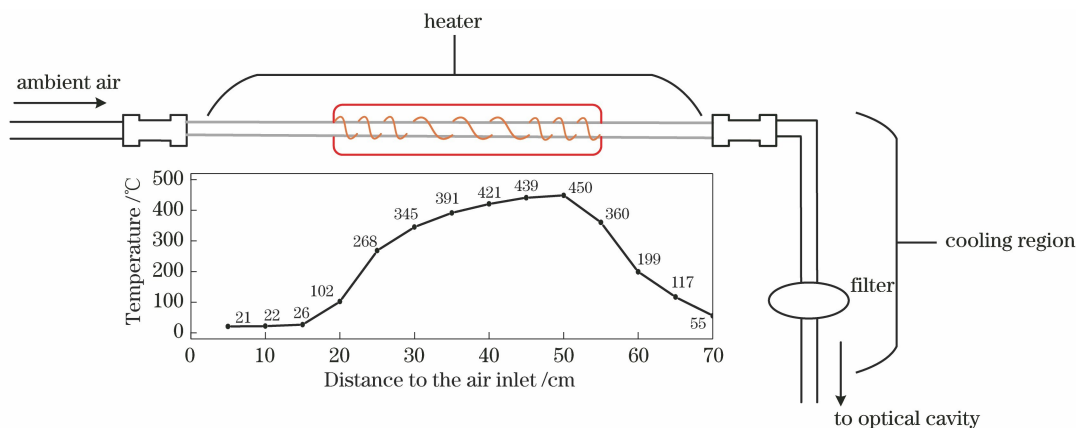


图 4 1 L/min 流速下石英玻璃管内的温度分布

Fig. 4 Temperature distribution in quartz glass tube at flow rate of 1 L/min

加热装置中还需保持有机硝酸酯热解效率的一致性, 在实验条件同上、气体流速为 1 L/min 的条件下, 对达到 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 处的温度稳定性进行探究。图 5 显示的是该处加热到 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时温控仪对其的温度反馈, 由图可知, 温度稳定在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$, 上下浮动小于 $0.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 温度标准偏差 $\Delta T = 0.02 \text{ }^\circ\text{C}$, 满足有机硝酸酯在加热装置中转化效率的一致性。

有机硝酸酯的热解效率与其在加热管内的温

度、停留时间和逆反应有关, Thieser 等^[23] 在实验中观测到有机硝酸酯在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时完全热解。实际上, 有机硝酸酯的热解反应在毫秒尺度甚至更短的时间内就可以反应完全, 但反应后生成的过氧自由基有可能和 NO_2 发生逆反应, 因此本文设计的加热管停留时间为 0.52 s , 长的加热时间是为了通过高温增加过氧自由基的壁碰撞, 通过壁碰撞消除过氧自由基和 NO_2 的逆反应, 避免过氧自由基的影响。根据

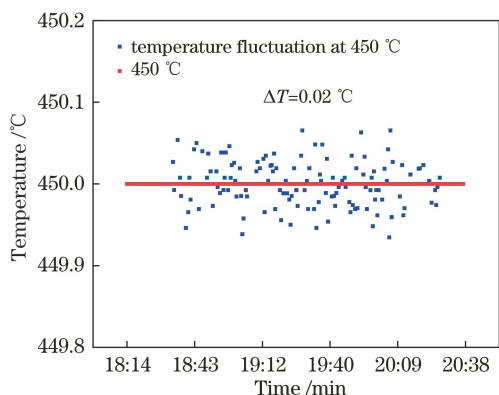


图 5 温度在 450 °C 时的浮动

Fig. 5 Temperature fluctuation at 450 °C

Thieser 等研究结果,考虑到更长的停留时间以及相似的温度、逆反应等因素,认为本系统有机硝酸酯的热解效率达到 99%,也即完全热解。

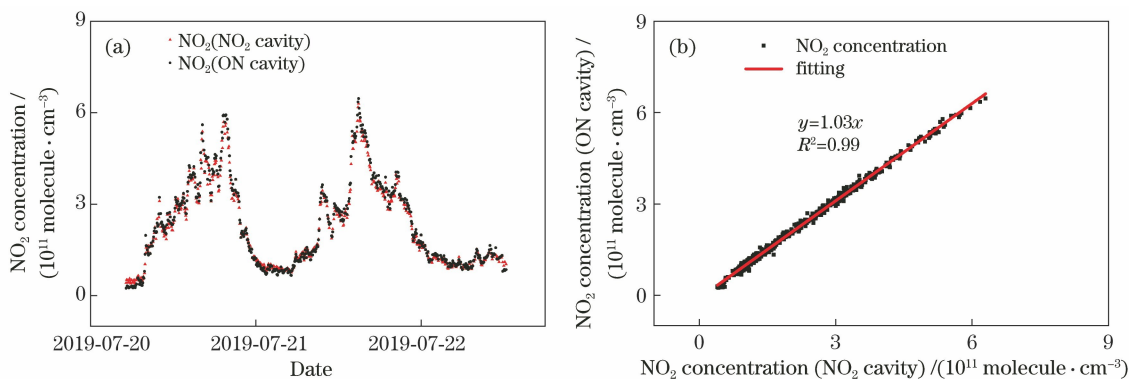


图 6 双腔一致性对比结果。(a)两腔 NO₂ 测量的时间浓度序列;(b)两腔 NO₂ 测量的相关性

Fig. 6 Comparison of dual-channel consistency. (a) Time series of NO₂ concentration between the two channels;

(b) correlation plot between the data from two channels

4.5 CRDS 系统探测限及测量误差

CRDS 系统的探测限可表示为

$$A_{\min} = \frac{\sqrt{2R_L}}{c\sigma_0} \left(\frac{\delta\tau_0}{\tau_0^2} \right), \quad (4)$$

式中: σ_0 为 NO₂ 有效吸收截面,即 $5.74 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$; τ_0 是系统的本底衰荡时间,即 $21.87 \text{ } \mu\text{s}$; $\delta\tau_0$ 是本底衰荡时间的标准偏差为 $0.0045 \text{ } \mu\text{s}$ 。

在 1 s 积分时间下根据(4)式计算得到系统的探测限为 $8.09 \times 10^8 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (1σ)。为了探究外场实际测量的稳定性,2 h 内系统实际测量的本底结果如图 7(a)所示,时间分辨率为 1 s,由此可知,本底浓度在 $\pm 2.49 \times 10^9 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 范围内抖动,由此验证系统具有较好的探测稳定性。为了进一步分析仪器的性能,基于 Allan 方差分析系统的探测限,分析的结果如图 7(b)所示,在 1 s 的时间分辨率下,系统探测限为 $7.22 \times 10^8 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (1σ)。

4.4 双腔一致性对比

有机硝酸酯的测量结果是由 TD-CRDS 系统 ON 腔和 NO₂ 腔之间的测量差值计算得到,因此,NO₂ 腔和 ON 腔之间需具有较好的一致性,由此才能进行高灵敏探测。环境温度下,NO₂ 与 ON 腔响应一致性通过两个腔对大气 NO₂ 的同时测量进行验证,从同一采样口采样环境气体分流为两路同时进入常温腔和加热腔,采样管长为 1.2 m,距地面高度约为 6 m,采样流速为 1 L/min。测量的时间浓度序列如图 6(a)所示,两腔测得的大气环境 NO₂ 浓度几乎吻合。图 6(b)对两者进行了相关性分析,基于 ON 腔测量的 NO₂ 浓度是基于 NO₂ 腔测量浓度的 1.03 倍,线性相关系数 $R^2 = 0.99$,拟合结果表明,两腔的一致性较好,因此该双腔式 TD-CRDS 系统满足测量大气环境中有机硝酸酯的条件。

Allan 方差图中的最小值为最佳积分时间,为 47 s,此时系统的探测限为 $1.74 \times 10^8 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。由 Allan 方差计算得出的探测限与根据(4)式得出的结果较为一致。实际的探测能力一般为探测限的 3 倍,也即 3σ ,因此,CRDS 测量 NO₂ 的探测限为 $2.42 \times 10^9 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($3\sigma, 1 \text{ s}$)。有机硝酸酯在 450 °C 下热解转化为 NO₂ 的效率为 99%,CRDS 测量 NO₂ 的探测限决定了 TD-CRDS 对 ON 的探测限。因此,有机硝酸酯的探测限为 $2.42 \times 10^9 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ ($3\sigma, 1 \text{ s}$)。

CRDS 测量 NO₂ 的误差主要是由有效吸收截面 σ_0 (NO₂) 和有效腔长 R_L 导致的, R_L 的误差为 3%,NO₂ 有效吸收截面的误差为 4%,因此 NO₂ 测量误差为 $\pm 5\%$ 。热解过程中由于热解不稳定性及逆反应的影响,测量误差约为 $\pm 6\%$,ON 测量误差约为 $\pm 8\%$ 。

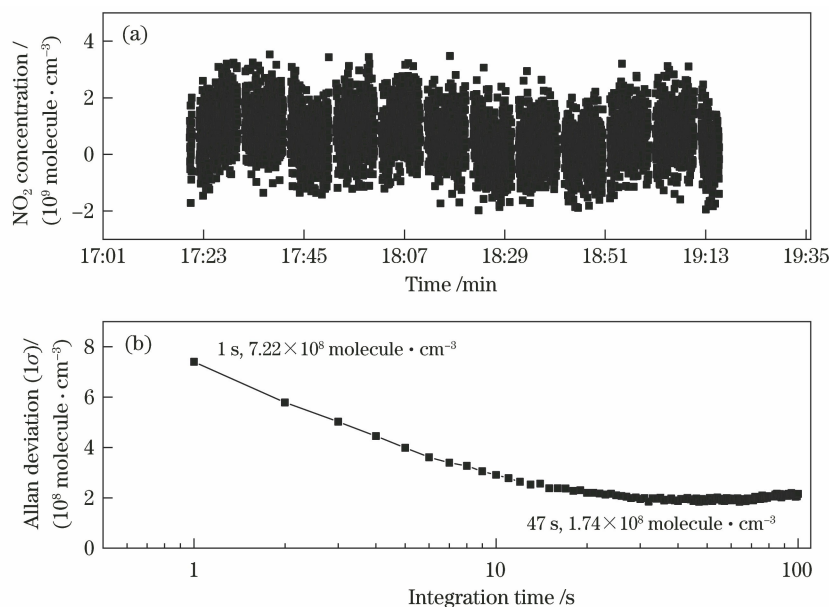


图 7 CRDS 系统探测限。(a) CRDS 系统在仅通入零空气时的 NO_2 浓度变化；
(b) CRDS 系统中 NO_2 浓度的 Allan 偏差图，其中最小值为最佳积分时间

Fig. 7 Detection limit of CRDS system. (a) Continuous of NO_2 concentration sampled only under zero air; (b) Allan deviation plot for NO_2 concentration in CRDS system, in which the minimum value equals the optimum integration time

4.6 干 扰

对 NO_2 测量结果产生干扰的物质为在 406 nm 处有吸收的痕量气体如乙二醛($\text{CH}(\text{O})\text{CH}(\text{O})$)、甲基乙二醛($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}(\text{O})$)和联乙酰($\text{CH}_3\text{C}(\text{O})\text{CH}_3\text{C}(\text{O})$)，非城区的乙二醛浓度在 $0 \sim 4.98 \times 10^9 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 范围内^[28]，这些二羰基在大气环境中的浓度较低，且在 406 nm 波长处的吸收截面约为 $6 \times 10^{-20} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ ，比 NO_2 吸收截面低约 10 倍，因此，二羰基对 NO_2 测量的干扰可以忽略不计。并且由于二羰基是挥发性光氧化物，在高温下不热解，对 NO_2 腔和 ON 腔的干扰一致，所以其对 ON 测量没有干扰。

对 ON 测量结果产生干扰的物质为在 450 °C 高温下会热解为 NO_2 的物质如 N_2O_5 和 ClNO_2 。 N_2O_5 热解会生成 NO_3 自由基和 NO_2 ^[29-30]，所以 N_2O_5 对测量结果有影响，可在夜间同步测量 NO_3 自由基和 N_2O_5 以消除 N_2O_5 带来的影响^[31-32]。另一潜在的干扰物质是 ClNO_2 ，其是夜间 N_2O_5 在含氯颗粒上通过非均相反应形成的， ClNO_2 在 450 °C 时会热解为 NO_2 ^[33]。 ClNO_2 仅在晚上和清晨出现，对白天 ON 的干扰影响可忽略不计。

因此，系统可以准确测量白天 ON 浓度，而夜间 ON 测量存在干扰，需要通过同步测量 N_2O_5 和 ClNO_2 确定。后续可以对系统进行改进，同时对

N_2O_5 和 ClNO_2 进行测量，探究其对夜间 ON 测量的干扰。

4.7 腔衰荡探测系统实际测量对比

NO_2 通过 CRDS 系统直接测量得到，而有机硝酸酯是通过热解为 NO_2 进行间接测量的，准确测量环境大气 NO_2 是准确测量有机硝酸酯的前提保证。

为了验证 CRDS 系统测量 NO_2 的准确性，将 CRDS 系统与长光程差分吸收光谱(LP-DOAS)系统进行 NO_2 对比。实验于 2019 年 10 月 16 日至 2019 年 10 月 18 日，同时在合肥科学岛安徽光学精密机械研究所综合楼开展观测，LP-DOAS 的光程长为 700 m，光源和光谱仪位于 CRDS 入口的几米范围内，两台系统测得 NO_2 的浓度时间序列如图 8(a)所示，时间分辨率均为 5 min，由图可知，两者测量结果略有差异，原因是两台系统的测量原理不同，CRDS 是点式测量，而 LP-DOAS 是测量一段距离上(350 m)的 NO_2 平均浓度， NO_2 的空间分布不均匀性将导致 CRDS 与 LP-DOAS 测量结果之间的一致性降低。图 8(b)对两者测量结果进行了拟合，拟合结果表明，两者相关性较好，斜率为 0.87，相关性系数 $R^2 = 0.93$ 。通过线性拟合的结果验证了系统测量 NO_2 的性能，从而证实 TD-CRDS 系统可以实现大气环境中 NO_2 和 ON 的测量。

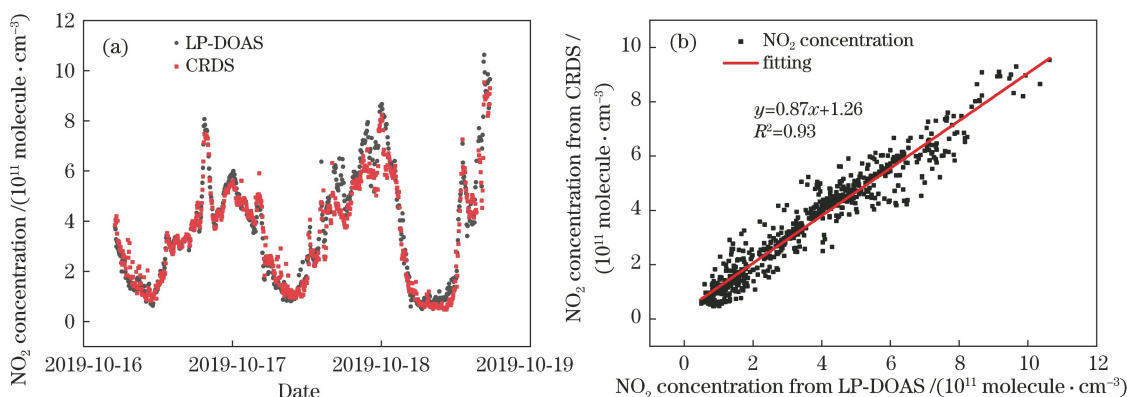


图 8 CRDS 与 LP-DOAS 对比结果。(a) CRDS 与 LP-DOAS 之间 NO_2 测量的时间序列；

(b) CRDS 与 LP-DOAS 之间 NO_2 测量的相关性

Fig. 8 Comparison of CRDS and LP-DOAS. (a) Time series of NO_2 concentration sampled by CRDS and LP-DOAS;

(b) correlation plot between the data from CRDS and LP-DOAS

4.8 外场应用

2019 年 10 月 16 日至 2019 年 10 月 23 日,将 TD-CRDS 系统放置于合肥科学岛安徽光学精密机械研究所综合楼进行观测,观测得到 NO_2 和 ON 浓度的时间序列如图 9 所示。 NO_2 和 ON 的时间分辨率均为 1 s,将其平均为 1 min 的浓度值。TD-CRDS 系统放置于三楼,从同一采样口进行采样同时进入 NO_2 腔和 ON 腔,采样管为 Teflon 管,长度为 1.2 m,外径为 6 mm,内径为 4 mm,在进腔前加过滤膜(0.2 μm , PTFE)以过滤颗粒物等,用转子流量计控制采样流速为 1 L/min。

整个观测期间观察 NO_2 和 ON 的生成, NO_2 和 ON 的浓度范围分别为 $4.96 \times 10^{10} \sim 1.52 \times 10^{12} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $0 \sim 1.44 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$;

平均值分别为 $3.28 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.25 \times 10^{10} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。Sobanski 等^[24]于 2015 年 7 月在德国 Kleiner Feldberg 天文台测得有机硝酸酯的最高浓度为 $9.21 \times 10^{10} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$,国内的观测结果要略高于国外,表明国内的二次污染过程较为剧烈;Zhang 等^[34]于 2015 年在北京冬季观测期间观测到过氧乙酰硝酸酯(Peroxyacetyl Nitrate, PAN)的最高浓度为 $1.48 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$;而 PAN 仅是有机硝酸酯中的主要成分,故实际的有机硝酸酯浓度高于本次测量结果。图 10 显示的是 NO_2 和 ON 的日平均变化图,由图可知, NO_2 与有机硝酸酯呈现相似的日变化趋势,这与 Phillips 等^[35]观测的结果一致。

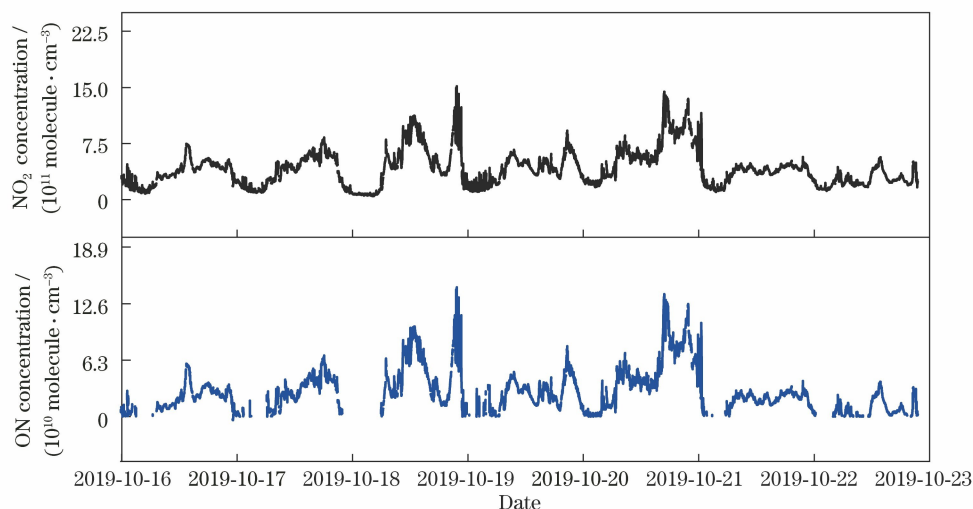


图 9 2019-10-16 至 2019-10-23 ON 和 NO_2 浓度的时间序列

Fig. 9 Time series of ON and NO_2 concentration during October 16 to 23, 2019

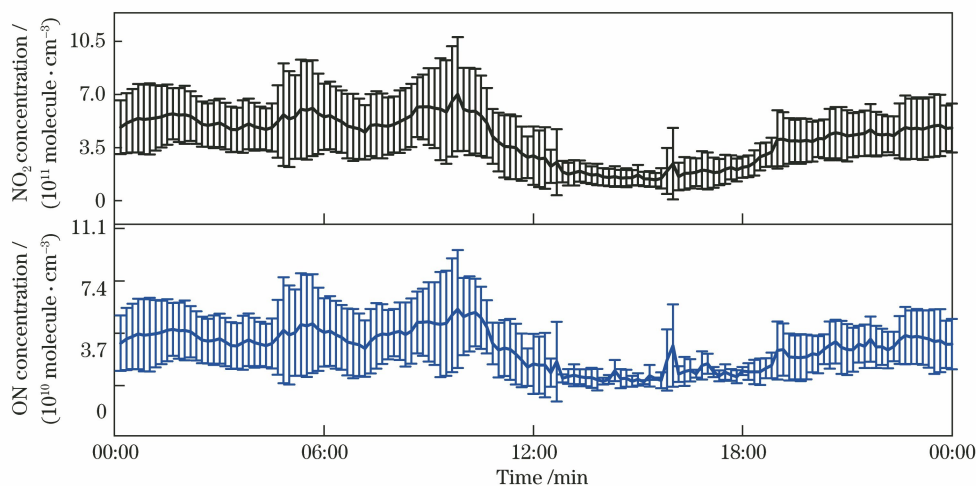


图 10 观测期间日平均变化

Fig. 10 Daily average variation during the observation

5 结 论

介绍了一种新型热解双腔式腔衰荡光谱技术 (TD-CRDS), 用于环境大气中 NO_2 和有机硝酸酯的同步测量。搭建了一套 TD-CRDS 系统, 用光谱仪实时监测激光器的中心波长 406.02 nm, 确定 NO_2 有效吸收截面为 $5.74 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$; 在 $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 时 ON 热解效率为 99%, 探究了加热装置的稳定性, 并确定最佳采样流速为 1 L/min; NO_2 腔与 ON 腔的一致性较好, 相关性系数 R^2 为 0.99; 系统探测限为 $2.42 \times 10^9 \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ (3σ , 1 s), NO_2 测量误差为 $\pm 5\%$, ON 测量误差为 $\pm 8\%$; 分析二羰基、 N_2O_5 和 ClNO_2 对测量结果的干扰, 可知二羰基的干扰可以忽略不计, 白天 ON 的测量是准确的, 而夜间 N_2O_5 和 ClNO_2 对 ON 测量的干扰需要通过后续同步测量确定; 将 CRDS 系统与 LP-DOAS 系统对 NO_2 测量进行对比, 两者的测量对比结果较好, 相关性系数 $R^2 = 0.93$; 并将 TD-CRDS 系统放置合肥科学岛进行了为期一周的外场观测, 获得了 NO_2 和 ON 的浓度时间序列, NO_2 和 ON 浓度范围分别为 $4.96 \times 10^{10} \sim 1.52 \times 10^{12} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $0 \sim 1.44 \times 10^{11} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$, 并且其呈现明显的日变化趋势。TD-CRDS 由于其具有高灵敏度、高时间分辨率、不需校准和简捷易带的特点, 已经应用于多种物质的探测, 在有机硝酸酯的测量上具有较好的前景。

参 考 文 献

- [1] Zhang C X, Liu C, Hu Q H, et al. Satellite UV-vis spectroscopy: implications for air quality trends and their driving forces in China during 2005—2017 [J]. *Light: Science & Applications*, 2019, 8: 100.
- [2] Yang W, Omaye S T. Air pollutants, oxidative stress and human health [J]. *Mutation Research/Genetic Toxicology and Environmental Mutagenesis*, 2009, 674(1/2): 45-54.
- [3] Singh H B, Hanst P L. Peroxyacetyl nitrate (PAN) in the unpolluted atmosphere: an important reservoir for nitrogen oxides [J]. *Geophysical Research Letters*, 1981, 8(8): 941-944.
- [4] Roberts J M. The atmospheric chemistry of organic nitrates [J]. *Atmospheric Environment Part A General Topics*, 1990, 24(2): 243-287.
- [5] Sadanaga Y, Yuba A, Kawakami J I, et al. Aqueous nitric acid analyzer for the remote atmosphere based on the scrubber difference/ NO -ozone chemiluminescence method [J]. *Analytical Sciences*, 2008, 24(8): 967-971.
- [6] Fahey D W, Eubank C S, Hübler G, et al. Evaluation of a catalytic reduction technique for the measurement of total reactive odd-nitrogen NO_y in the atmosphere [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1985, 3(4): 435-468.
- [7] Platt U F, Winer A M, Biermann H W, et al. Measurement of nitrate radical concentrations in continental air [J]. *Environmental Science & Technology*, 1984, 18(5): 365-369.
- [8] McLaren R, Wojtal P, Majonis D, et al. NO_3 radical measurements in a polluted marine environment: links to ozone formation [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(9): 4187-4206.
- [9] Li Y Q. Measurement of formaldehyde, nitrogen dioxide, and sulfur dioxide at Whiteface Mountain using a dual tunable diode laser system [J]. *Journal of*

- Geophysical Research Atmospheres, 2004, 109(D16): D16S08.
- [10] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, et al. Simultaneous measurement of NO and NO₂ by a dual-channel cavity ring-down spectroscopy technique [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2019, 12(6): 3223-3236.
- [11] Hu R Z, Wang D, Xie P H, et al. Diodelaser 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大气NO₂[J]. 光学学报, 2016, 36(2): 0230006.
- [12] Wu T, Zhao W, Chen W, et al. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for *in situ* measurements of NO₂ with a blue light emitting diode[J]. Applied Physics B, 2009, 94(1): 85-94.
- [13] Kebabian P L, Wood E C, Herndon S C, et al. A practical alternative to chemiluminescence-based detection of nitrogen dioxide: cavity attenuated phase shift spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(16): 6040-6045.
- [14] Sadanaga Y, Suzuki K, Yoshimoto T, et al. Direct measurement system of nitrogen dioxide in the atmosphere using a blue light-emitting diode induced fluorescence technique[J]. Review of Scientific Instruments, 2014, 85(6): 064101.
- [15] Villena G, Bejan I, Kurtenbach R, et al. Interferences of commercial NO₂ instruments in the urban atmosphere and in a smog chamber[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2012, 5(1): 149-159.
- [16] Flocke F M, Weinheimer A J, Swanson A L, et al. On the measurement of PANs by gas chromatography and electron capture detection[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2005, 52(1): 19-43.
- [17] Zheng W, Flocke F M, Tyndall G S, et al. Characterization of a thermal decomposition chemical ionization mass spectrometer for the measurement of peroxy acyl nitrates (PANs) in the atmosphere[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2011, 11(13): 6529-6547.
- [18] Mielke L H, Osthoff H D. On quantitative measurements of peroxy-carboxylic nitric anhydride mixing ratios by thermal dissociation chemical ionization mass spectrometry[J]. International Journal of Mass Spectrometry, 2012, 310: 1-9.
- [19] Murphy J G, Thornton J A, Wooldridge P J, et al. Measurements of the sum of HO₂NO₂ and CH₃O₂NO₂ in the remote troposphere [J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2004, 4(2): 377-384.
- [20] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources[J]. Review of Scientific Instruments, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [21] Kou X W, Zhou B, Liu X C, et al. Measurement of trace NH₃ concentration in atmosphere by cavity ring-down spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(11): 1130001.
寇潇文, 周宾, 刘训臣, 等. 腔衰荡光谱方法测量大气中痕量NH₃的浓度[J]. 光学学报, 2018, 38(11): 1130001.
- [22] Paul D, Furgeson A, Osthoff H D. Measurements of total peroxy and alkyl nitrate abundances in laboratory-generated gas samples by thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 2009, 80(11): 114101.
- [23] Thieser J, Schuster G, Schuladen J, et al. A two-channel thermal dissociation cavity ring-down spectrometer for the detection of ambient NO₂, RO₂NO₂ and RONO₂ [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(2): 553-576.
- [24] Sobanski N, Schuladen J, Schuster G, et al. A five-channel cavity ring-down spectrometer for the detection of NO₂, NO₃, N₂O₅, total peroxy nitrates and total alkyl nitrates [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2016, 9(10): 5103-5118.
- [25] Wooldridge P J, Perring A E, Bertram T H, et al. Total peroxy nitrates (ΣPNs) in the atmosphere: the thermal dissociation-laser induced fluorescence (TD-LIF) technique and comparisons to speciated PAN measurements[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(3): 593-607.
- [26] Vandaele A C. High-resolution Fourier transform measurement of the NO₂ visible and near-infrared absorption cross sections: temperature and pressure effects[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2002, 107(D18): 4348.
- [27] 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.
- [28] Fu T M, Jacob D J, Wittrock F, et al. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols[J]. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2008, 113(D15): D15303.
- [29] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, et al. Intercomparison of *in situ* CRDS and CEAS for measurements of

- atmospheric N_2O_5 in Beijing, China[J]. Science of the Total Environment, 2018, 613/614: 131-139.
- [30] Li Z Y, Hu R Z, Xie P H, et al. Development of a portable cavity ring down spectroscopy instrument for simultaneous, *in situ* measurement of NO_3 and N_2O_5 [J]. Optics Express, 2018, 26(10): A433-A449.
- [31] Hu R Z, Wang D, Xie P H, et al. Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO_3 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 NO_3 自由基[J]. 物理学报, 2014, 63(11): 110707.
- [32] Wang D, Hu R Z, Xie P H, et al. Measurement of nitrogen pentoxide in nocturnal atmospheric based on cavity ring-down spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2017, 37(9): 0901001.
王丹, 胡仁志, 谢品华, 等. 基于腔衰荡光谱技术测量夜间大气中五氧化二氮 [J]. 光学学报, 2017, 37(9): 0901001.
- [33] Thaler R D, Mielke L H, Osthoff H D. Quantification of nitryl chloride at part per trillion mixing ratios by thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(7): 2761-2766.
- [34] Zhang B Y, Zhao X M, Zhang J B. Characteristics of peroxyacetyl nitrate pollution during a 2015 winter haze episode in Beijing[J]. Environmental Pollution, 2019, 244: 379-387.
- [35] Phillips G J, Pouvesle N, Thieser J, et al. Peroxyacetyl nitrate (PAN) and peroxyacetic acid (PAA) measurements by iodide chemical ionisation mass spectrometry: first analysis of results in the boreal forest and implications for the measurement of PAN fluxes[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2013, 13(3): 1129-1139.