

光学学报

基于量子级联激光光谱技术的 HONO 和 N₂O₄ 气体检测

李亚繁¹, 江超超¹, 崔潇汉¹, 俞本立^{1,2}, 崔小娟^{1,2*}

¹安徽大学物质科学与信息技术研究院信息材料与智能感知安徽省实验室, 安徽 合肥 230601;

²安徽大学光电信息获取与控制教育部重点实验室, 安徽 合肥 230601

摘要 解析大气中 HONO 和 N₂O₄ 的光化学循环及其来源, 需要对其质量分数进行准确测量, 而质量分数测量的前提是吸收线参数的准确度量。采用 7.8 μm 室温连续量子级联激光器和长光程多次反射吸收池对实验产生的 HONO 和 N₂O₄ 气体进行了同时测量, 确定了两种气体的吸收线频率。根据已知的 1280.4 cm⁻¹ 处 *trans*-HONO 的吸收线强, 计算得到 *trans*-HONO 的质量分数为 $(0.72 \pm 0.04) \times 10^{-6}$, 相应的系统最低检测限为 $(11.15 \pm 0.50) \times 10^{-9}$ 。利用中红外量子级联激光光谱技术同时对 HONO 和 N₂O₄ 进行分析研究, 所得到的谱线参数也为 HONO 和 N₂O₄ 质量分数的实时监测、化学反应过程的分析等提供了重要的依据。

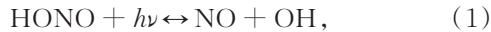
关键词 光谱学; 亚硝酸; 中红外; 量子级联激光器; N₂O₄

中图分类号 O433.1 **文献标志码** A

DOI: 10.3788/AOS221988

1 引言

HONO 作为一种短寿命气体, 受到各种物理、化学、生物和地球过程的作用并参与大气循环, 对全球大气环境和生态造成重大影响^[1-3]。HONO 的光解是 OH 自由基的一个重要来源^[4], 反应式^[5]为



式中: $h\nu$ 代表光照, 波长小于 400 nm。大气对流层中大部分痕量气体都是通过与 OH 自由基反应而去除的, 因此 OH 自由基是大气反应中的重要氧化剂, 也是局部大气对痕量污染气体自清洁能力的一个量度^[6-7]。近期研究发现, HONO 在全天都会产生 OH 自由基, 贡献最高的时候可占 OH 自由基来源的一半以上^[8-9]。因此, HONO 的测量对 OH 自由基来源与质量分数的研究有重要意义。

大气 HONO 来源十分广泛^[10-12], 不同地区和季节的大气 HONO 质量分数都有区别, 如城市地区的大气 HONO 质量分数普遍比农村地区要高^[13-15], 农村大气 HONO 质量分数的观测结果中冬季的质量分数明显高于夏季^[16]。目前已有的研究表明, HONO 主要来源于均相反应、非均相反应和直接排放, 但在不同受污染条件、不同气象条件和不同反应条件时的 HONO 来源仍不清楚, 如在建筑物表面和土壤表面所发生的非均

相反应与温度、湿度和周围环境 pH 值等的关系。非均相反应的化学方程式为



一些实地观测到的 HONO 质量分数中, 均相反应和直接排放的贡献已经确定, 但仍有一部分未知的 HONO 源待探究^[17-18]。HONO 也会对人的呼吸道产生刺激, 如果 HONO 长期存在还会对人的肺部造成不可逆的伤害^[19]。为了更好地了解大气中 HONO 的光化学循环及其来源, 需要对其质量分数进行准确测量, 而其质量分数准确测量的前提是 HONO 吸收线参数的准确度量。

N₂O₄ 因具有沸点低、饱和蒸汽压高、强氧化性和助燃能力好等性质, 作为液体推进剂在火箭、导弹和航天运载工具上得到了普遍应用。作为有机化学中的硝化剂, N₂O₄ 也具有足够的优势。N₂O₄ 作为原材料, 其运输过程中的贮存问题仍待解决^[20]。另外, N₂O₄ 也是一种有毒气体, 不仅会引起肺水肿和化学性肺炎, 还会腐蚀皮肤、黏膜、牙釉质和眼睛, 造成人体局部化学性烧伤^[21]。N₂O₄ 离解生成的 NO₂ 同样也为毒性物质, 也会对肺部造成影响, 严重时甚至会造造成死亡^[22-23]。为了更好地了解 N₂O₄ 反应机理和进行实时监测, 同样需要对其质量分数进行准确测量, 故 N₂O₄ 吸收线参数的确定也具有重要意义。

收稿日期: 2022-11-15; 修回日期: 2022-12-21; 录用日期: 2023-02-09; 网络首发日期: 2023-03-09

基金项目: 安徽省自然科学基金优秀青年基金(2108085Y14)、安徽省重点研究与开发计划(2022107020026)、国家自然科学基金(41775128)

通信作者: *xjcui@ahu.edu.cn

实现 HONO 和 N_2O_4 质量分数的精确测量需要准确的吸收谱线数据作为支撑,如吸收线频率、吸收线强度和谱线展宽等。调研发现目前市场没有 HONO 的标准气体出售,常用的光谱数据库(如 HITRAN 数据库)和公开发表的论文中这两种气体的谱线参数也不存在,质量分数的准确反演有一定困难,故非常需要对它们的谱线参数进行研究。激光光源选择中红外波段中唯一可以在室温下工作的量子级联激光器(QCL)以实现短时间内的分辨率和高灵敏检测,该激光器具有稳定性好、激光输出功率高和体积小等优点,有利于长期现场测量。

本实验利用高分辨量子级联激光吸收光谱技术对 7.8 μm 波段 *trans*-HONO 和 N_2O_4 的吸收光谱进行了同时测量,对两种气体的吸收线频率进行了确定。根据已知的 1280.4 cm^{-1} 处 *trans*-HONO 吸收线强,计算得到样品气体中 *trans*-HONO 的质量分数为 $(0.72 \pm 0.04) \times 10^{-6}$,相应的系统最低检测限为 $(11.15 \pm 0.50) \times 10^{-9}$ 。

2 测量原理与实验系统

2.1 测量原理

根据 Lambert-Beer 定律,频率 ν 处吸光度 $A(\nu)$ 可以表示为

$$A(\nu) = \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] = N\sigma(\nu)L, \quad (3)$$

式中: $I(\nu)$ 为透射光强; $I_0(\nu)$ 为入射光强; N 为吸收分子数,单位为 $\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\sigma(\nu)$ 为以频率为自变量的吸收截面,单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$; L 为光程,单位为 cm 。

由式(3)可知,吸光度积分值 A_1 (单位为 cm^{-1}) 可以表示为

$$A_1 = \int A(\nu) d\nu = \int \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} \right] d\nu = NL \int \sigma(\nu) d\nu = NLS, \quad (4)$$

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

根据式(4),由温度 T 和压力 P 下测得的吸光度积分值 A_1 可得到气体组分的质量分数 C (单位为 10^{-6}),其表达式为

$$C = \frac{N}{N_T} \times 10^6 = \frac{A_1 P_0 T}{N_L P T_0 L S} \times 10^6, \quad (5)$$

式中: $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 为绝对零度; $P_0 = 760 \text{ torr}$ ($1 \text{ torr} = 133.322 \text{ Pa}$) 为标准大气压; N_T 为当前情况下所有气体微粒数; $N_L = 2.6868 \times 10^{19} \text{ molecule/cm}^3$ 为 Loschmidt 常数。

在吸收光谱测量中可以通过使用 HITRAN 数据

库中已知的分子光谱参数将测量光谱 $I(\nu)/I_0(\nu)$ 拟合到理论的吸收线线型中。

通常使用综合展宽的 Voigt 线型函数

$$g_\nu(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\omega - y)^2} du, \quad (6)$$

$$a = \sqrt{\ln 2} \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_D}, \quad (7)$$

$$\omega = 2\sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D}, \quad (8)$$

$$y = 2\sqrt{\ln 2} \frac{u}{\Delta\nu_D}, \quad (9)$$

式中: $\Delta\nu_L$ 为洛伦兹线型函数的线宽; $\Delta\nu_D$ 为高斯线型函数的线宽; ν_0 为吸收谱线的中心频率。 $\Delta\nu_L$ 和 $\Delta\nu_D$ 的表达式为

$$\Delta\nu_L = \frac{1}{\pi\tau_L}, \quad (10)$$

$$\Delta\nu_D = 2\nu_0 \left(\frac{2k_b T}{mc^2} \right)^{1/2} = 7.16 \times 10^{-7} \nu_0 \left(\frac{T}{M} \right)^{1/2}, \quad (11)$$

式中: τ_L 为原子的平均碰撞时间; k_b 为玻尔兹曼常数; T 为热力学温度; $m = 1.66 \times 10^{-27} M$ 为原子的质量,其单位为 kg ; M 为原子量; c 为光速。

2.2 实验系统

基于量子级联激光器(宁波海尔欣光电科技公司, HPTCD-Q4)和 50 m 长光程吸收池的实验装置如图 1 所示。QCL 采用温度和电流控制,温控范围为 20~50 $^{\circ}\text{C}$,电流范围为 250~420 mA,频率调谐范围为 1279.5~1282.5 cm^{-1} 。在实验中设置工作温度为 35 $^{\circ}\text{C}$,电流为 320 mA,输出中心频率为 1280.4 cm^{-1} ,温度与频率的变化关系为 0.12 $\text{cm}^{-1}/^{\circ}\text{C}$ 。电路具有极低的电流噪声与极低的温度漂移,集成度高,稳定可靠。吸收池两端的反射镜镀金膜,反射率可达 98%,吸收池的池壁材料为石英玻璃。激光器信号调制采用外部调制,信号发生器(Tektronix, AFG1022)产生频率为 10 Hz、幅值为 V_{pp} 的锯齿波信号。被调制后的激光信号经过反射镜反射进入吸收池中,在吸收池中进行多次反射。出射光经过会聚透镜后,由光电探测器(Vigo, PIP-DC-20M-F-M4)接收,并将光信号转换为电信号进入数据采集卡和数字示波器(RIGOL, DS2302A)中。数据采集面板使用 LabVIEW 程序编写,电信号经过 LabVIEW 程序处理后得到原始数据和直接吸收数据。

在气路方面,先打开抽气泵,通过压力计观察吸收池内部的压力变化,抽至真空后进行读数并关闭抽气泵。打开气袋将待测气体样品通入吸收池中,再关闭气袋旋钮,每隔 2 min 记录一次压力计读数。由于 HONO 会发生光解,故用锡纸将吸收池包裹起来以减小外界光对实验产生的影响。

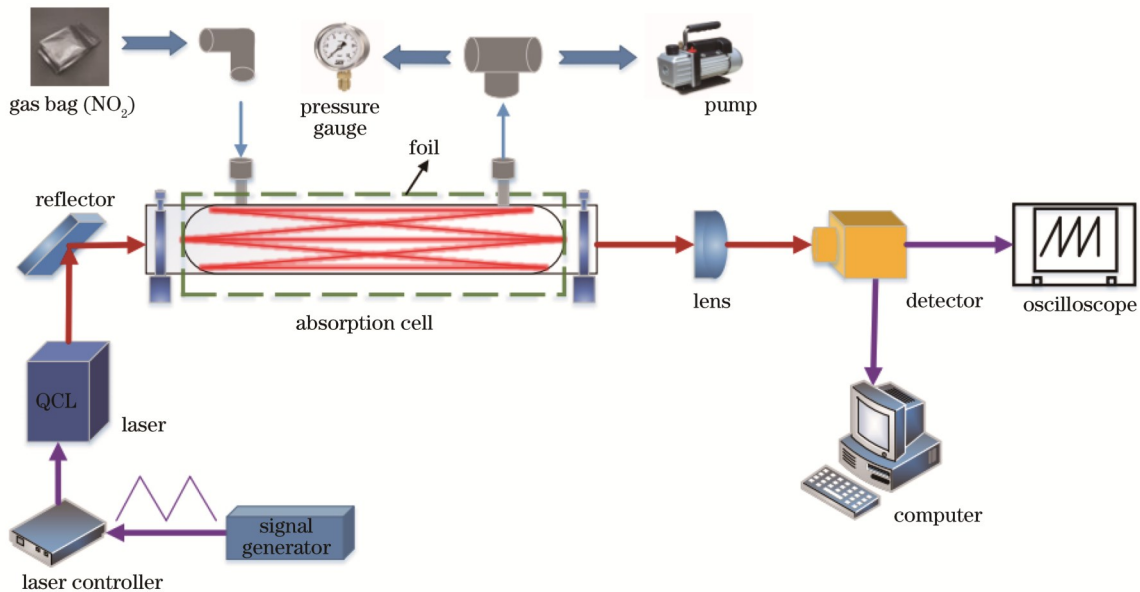


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

3 谱线选择

基于 TLAS 技术的 HONO 测量通常在中红外光谱区中进行。由于此波段中 HONO 分子的基本振动跃迁,故 HONO 的吸收线强比紫外和近红外波段高两个数量级,吸收特征更加明显,进而最适合对 HONO 光谱进行分析。有研究发现,HONO 在中红外光谱区有 4 个吸收带^[24],其中心频率分别为 3590(ν_1 带)、1700(ν_2 带)、1250(ν_3 带)、850 cm^{-1} (ν_4 带)。Schiller 等^[25]给出了 1270~1285 cm^{-1} 波段的 *trans*-HONO 的 ν_3 带频谱图,如图 2 所示。由此可得,*trans*-HONO 在 1280 cm^{-1} 附近存在吸收。然而,由于该红外光谱是使用 Bruker IFS 66v 型真空傅里叶变换红外光谱仪 (FTIR) 记录的,但其分辨率仅有 0.1 cm^{-1} ,故只能得到 HONO 的吸收带,而不能得到吸收线的具体波长。Schaffert 等^[26]和 Moskalenko 等^[27]给出了 N_2O_4 的吸收带,如图 3

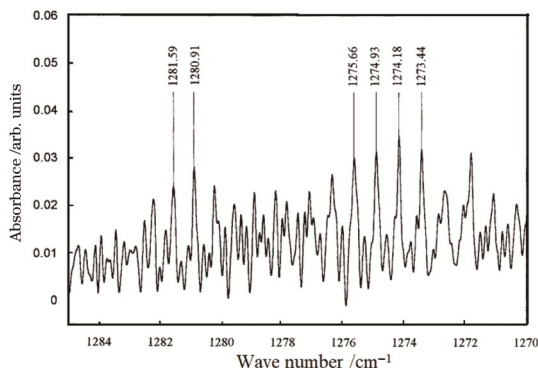


图 2 1270~1285 cm^{-1} 波段内的 HONO 频谱图^[25]

Fig. 2 HONO spectrum in wave band from 1270 cm^{-1} to 1285 cm^{-1} ^[25]

所示。 A' 、 B' 、 C' 、 D' 、 E' 为 N_2O_4 的吸收带,其中 B' 吸收带的中心波长为 1274 cm^{-1} 。同样,该研究中使用棱镜光谱仪也只能得到 N_2O_4 的吸收带,无法得到其具体吸收线频率。

由上面的文献调研得到 HONO 和 N_2O_4 在 7.8 μm 附近都有较强吸收带,故本实验选用中心波长为 7.8 μm 的 QCL 激光器在实验室对这两种分子的谱线参数进行研究。所得结果可以为 HONO 和 N_2O_4 的同时大气质量分数测量和源汇研究提供谱线参数依据。

4 样品制备

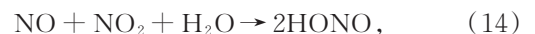
目前常见的 HONO 制备方法:第一种是向 NaNO_2 溶液中加入 H_2SO_4 溶液进行制备,相应的化学方程式为



制备后还需使用干燥的氮气将产生的 HONO 气体送入吸收池中,并会产生 NO_2 、 HNO_3 和 H_2O 等干扰气体^[11];第二种是利用 HCl 气体和 NaNO_2 粉末制备 HONO,相应的化学方程式为

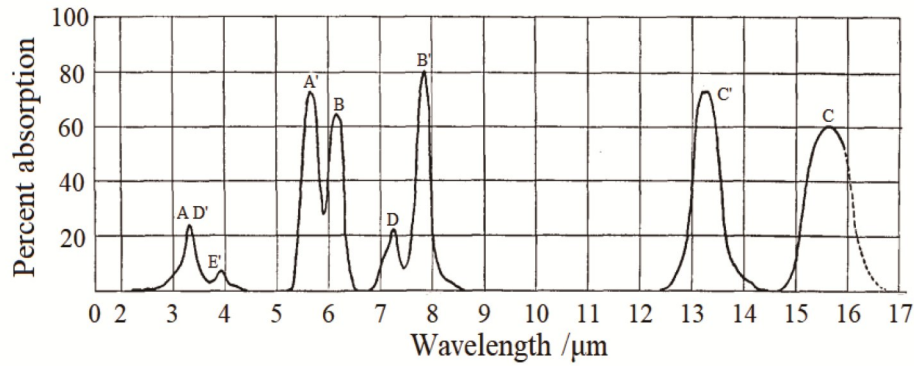


最终产物中会有 HCl 残留^[7];第三种方法是通过配置相应比例的气态 NO 、 NO_2 和 H_2O 产生 HONO,相应的化学方程式为



装置复杂,且配置精确比例的气体有一定难度^[28]。

利用 NO_2 和 H_2O 反应产生 HONO,反应的化学方程式如式 (2) 所示。其中, NO_2 质量分数为 2014×10^{-6} 。考虑到 HONO 不稳定且易光解,故使用不透明的铝箔采气袋来采集气体。由于未使用的气袋内部为真空状态,为了使 NO_2 反应更充分,故采集前先向气袋

图 3 2~17 μm 波段内的 N_2O_4 频谱图^[26]Fig. 3 N_2O_4 spectrum in wave band from 2 μm to 17 μm ^[26]

中吹一口气以增加气袋中 H_2O 的质量分数。将吹气后的气袋和减压阀连接开始充入 NO_2 ，采集完成后等待约 30 min 使气袋内气体充分反应，再与已抽至真空的吸收池进气口连接，打开气袋使混合样品气体缓缓充入吸收池中。此种制备方法器材简单，不仅降低了制气成本，还简化了制备过程。

N_2O_4 是 NO_2 的对称二聚体，两者通常以平衡混合物存在，即



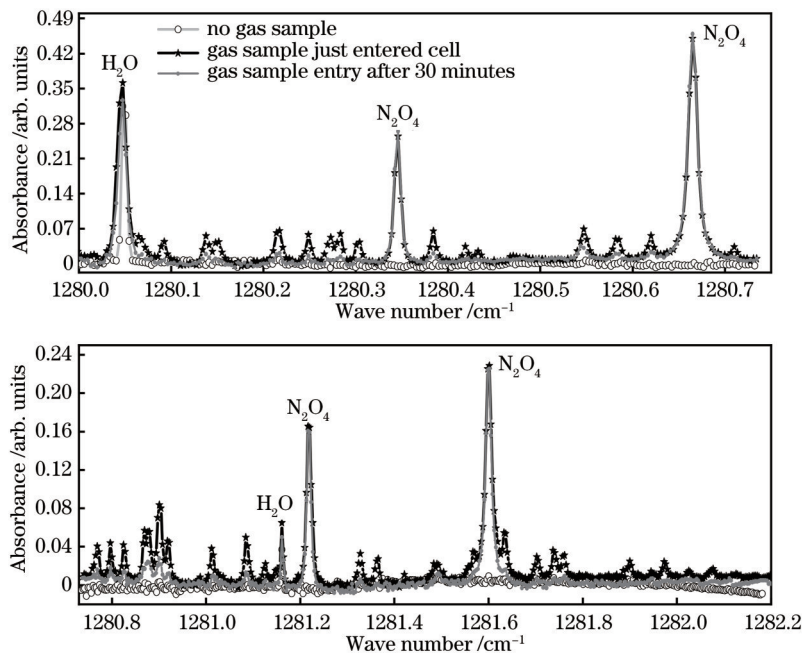
故制备 HONO 使用的 NO_2 气体中含有一定量的 N_2O_4 。由于 NO_2 在反应式(2)中通常会有剩余，故在后续的待测样品中其平衡混合物也一直存在。

对于吹入气体、 H_2O 和 NO_2 反应生成的待测样品中，除 HONO 和 N_2O_4 外，还有 NO_2 、 HNO_3 、 H_2O 和 CO_2 等，可以通过后期吸收光谱分析将其逐个排除，不会对研究结果产生影响。

5 实验结果

5.1 实验谱线

实验得到的 1279.5~1282.5 cm^{-1} 波段待测样品的吸收谱线如图 4 所示，标注外均为 *trans*-HONO 谱线。吸收池中可能存在的气体主要分为三类，即吹入气袋的气体、大气环境中的气体和 NO_2 反应产生的气体。利用 HITRAN 数据库和文献查找气体谱线参数了解到可能存在的气体为 CH_4 、 N_2O 、 H_2O 、 CO_2 、 NO_2 、 HNO_3 、HONO 和 N_2O_4 。其中， CH_4 、 N_2O 、 CO_2 和 H_2O 属于大气环境中的气体，但由于通入待测气体样品前吸收池已经抽至真空，故理论上这几种气体的吸收线并不会在待测样品的吸收谱线中显示。在第 4 章中提到，为了使 NO_2 充分反应，在采集 NO_2 前向气袋中吹了一口气，故呼出气体中的 CO_2 和 H_2O 不可避免地会进入气袋中，待测样品通入吸收池时会携带一部分 H_2O

图 4 1279.5~1282.5 cm^{-1} 实验谱线图Fig. 4 Experimental spectrum for 1279.5~1282.5 cm^{-1}

和 CO_2 进入。对实验条件 ($L=50\text{ m}$, $P=21\text{ torr}$, $T=300\text{ K}$) 下 H_2O 、 NO_2 、 HNO_3 和 CO_2 的吸收谱线进行了模拟,如图 5 所示,并与实验所得吸收谱线一一进行对

比,发现在实验所得的吸收谱线中,并不存在 NO_2 、 HNO_3 和 CO_2 的干扰。

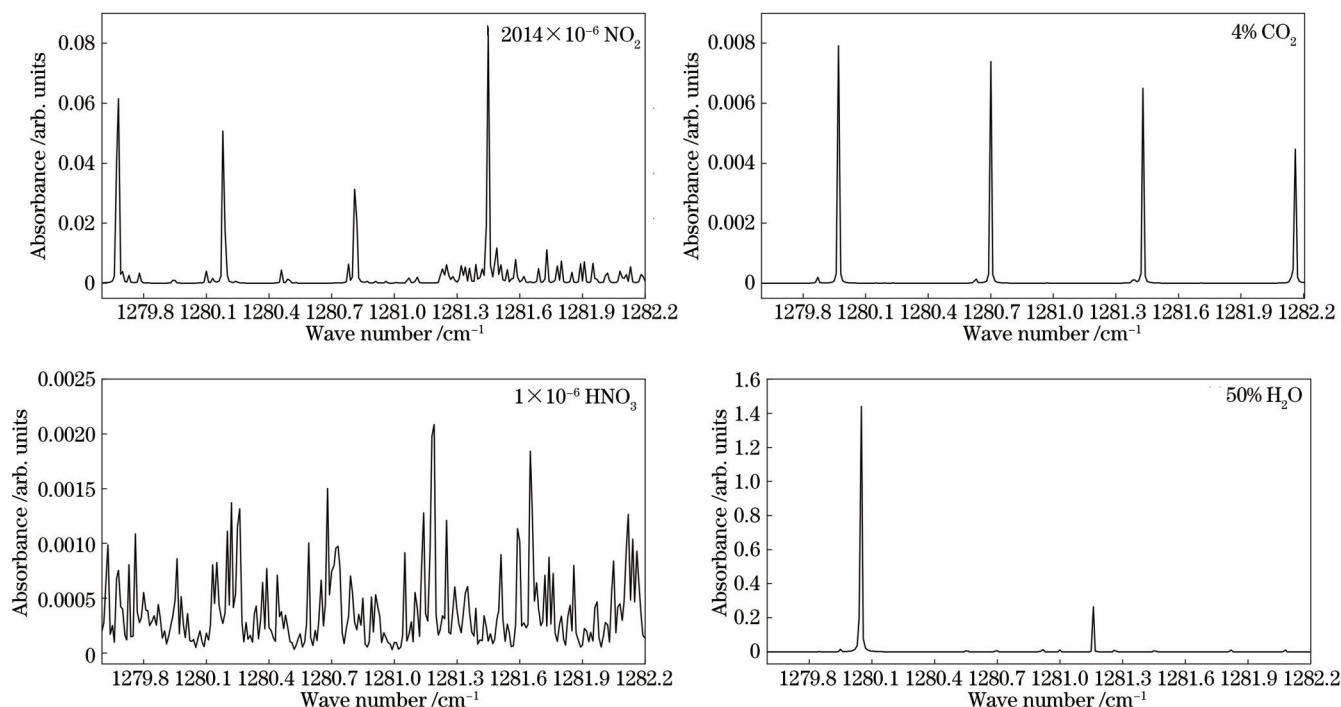


图 5 实验条件下 NO_2 、 HNO_3 、 H_2O 和 CO_2 模拟吸收谱线图

Fig. 5 Simulated absorption spectra of NO_2 , HNO_3 , H_2O and CO_2 under experimental conditions

由于采集卡进行数据采集时,其每个数据点的频率间隔都是固定的,频率和数据点数为线性关系,故可以通过频率在 1280.0475 cm^{-1} 和 1281.1611 cm^{-1} 的两条 H_2O 吸收线对整体吸收谱线频率进行标定。得到的具体吸收线频率如表 1 所示。对比不同时间的 N_2O_4 吸收线,可以看出在整体实验过程中其谱线吸收强度

没有明显变化。由于 HONO 具有不稳定性、可溶性和光解性,故其吸收强度在吸收池内会随着时间推移逐渐减弱。图 6 给出了单独的刚通入待测样品时的谱线,即图 4 中刚充入待测样品时的谱线,结合图 4 谱线一起分析,可以得出待测样品中 *trans*-HONO 和 N_2O_4 的吸收线频率。

表 1 *trans*-HONO 和 N_2O_4 在 $1279.5\sim 1282.5\text{ cm}^{-1}$ 的吸收线频率

Table 1 Absorption line frequencies of *trans*-HONO and N_2O_4 at $1279.5\sim 1282.5\text{ cm}^{-1}$

Type	Wave number / cm^{-1}
<i>Trans</i> -HONO	1279.8533, 1279.9920, 1280.0927, 1280.1377, 1280.1516, 1280.2175, 1280.2488, 1280.2730, 1280.2835, 1280.3043, 1280.3841, 1280.4188, 1280.4326, 1280.5471, 1280.5853, 1280.6199, 1280.7102, 1280.7691, 1280.7969, 1280.8246, 1280.8697, 1280.8801, 1280.9009, 1280.9218, 1281.0119, 1281.0848, 1281.1264, 1281.3277, 1281.3658, 1281.4213, 1281.6364, 1281.7023, 1281.7370, 1281.7613, 1281.9001, 1281.9729, 1281.0250, 1282.0770
N_2O_4	1280.3459, 1280.6651, 1281.2201, 1281.6017

5.2 HONO 衰减分析

由于 HONO 的不稳定性,故在图 4 中可以看到刚通入待测样品的气体吸收强度(除 H_2O 和 N_2O_4 外)明显高于通入吸收池 30 min 后的吸收强度。实验研究了 HONO 在一个由石英制成的封闭的吸收池内的衰减过程。图 7 给出了频率为 1280.4 cm^{-1} 的 HONO 的吸收强度随时间的变化曲线,进而得到 HONO 在吸收池内的衰减情况。

考虑到 HONO 的光解反应,实验过程中使用锡纸包裹吸收池壁,保证在黑暗条件下进行实验,排除了光对实验造成的影响。然而,由于 HONO 的易反应性、可溶性,故实验过程中其吸收信号强度仍有一定的波动且随着时间的推移而变弱。此外,石英材料吸收池内壁的黏附性也会造成 HONO 的损失。由图 7 可以看出, HONO 的吸收强度大约在 1 h 降至最低。为了排除这种反应带来的影响,后续待测样品中 HONO 质

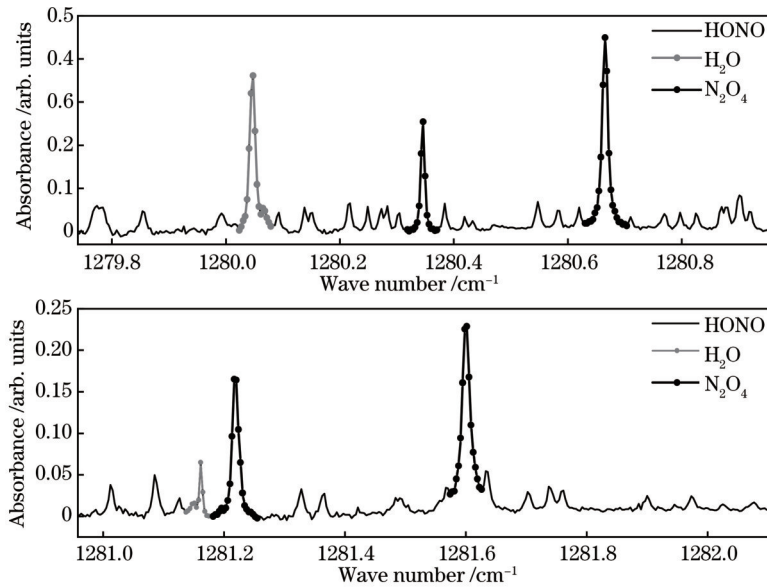


图 6 刚通入待测气体样品时的谱线图

Fig. 6 Spectrum of gas sample just entered absorption cell

量分数的确定均使用刚通入待测样品时的数据进行计算,通入气体到采集卡采集数据整个过程大概几秒钟就可以完成。

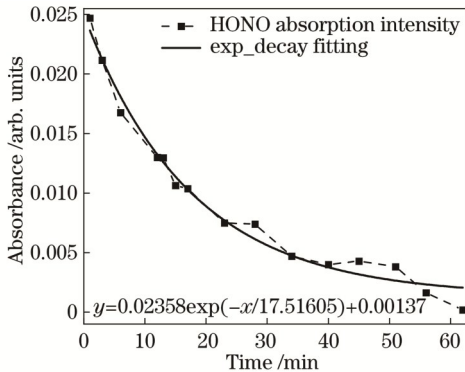


图 7 HONO 吸收强度随时间的变化

Fig. 7 HONO absorption intensity varying with time

5.3 信噪比和最低检测限

为了了解系统的输出信号和噪声的占比,分析系统的性能,对系统的信噪比(SNR)进行定量分析。信噪比的通用计算公式为

$$R_{SN} = \frac{S}{N}, \quad (16)$$

式中: S 为输出信号的有效值; N 为输出信号的噪声值。根据信噪比的定义,本次测量系统的信噪比为两者比值。

系统的最小检测限 C_{min} 为

$$C_{min} = \frac{C}{R_{SN}}, \quad (17)$$

式中: C 为 *trans*-HONO 的质量分数。

Trans-HONO 在 1280.4 cm^{-1} 处的吸收谱线强度

可以从文献[21]中得到,其值为 $(3.25 \pm 0.17) \times 10^{-20} \text{ cm}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ 。对该谱线进行 Voigt 线型拟合,如图 8 所示,对拟合谱线的积分面积进行计算得到吸光度 A_1 ,根据 2.1 节中的式(5)计算得出待测样品中 *trans*-HONO 气体的质量分数为 $(0.72 \pm 0.04) \times 10^{-6}$ 。

对图 6 中的基线部分进行统计计算,将该值作为输出信号的噪声值 N ,再将最强的吸收峰所对应的吸收强度值作为输出信号的有效值 S ,由式(16)可计算得到实验系统的信噪比为 64.96,由式(17)可得到系统的最小检测限为 $(11.15 \pm 0.50) \times 10^{-9}$ 。

由于目前暂无公开发表的 N_2O_4 具体谱线参数,故未对待测样品中 N_2O_4 的质量分数进行计算。

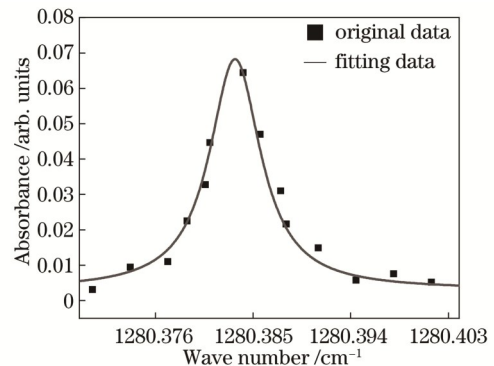


图 8 频率为 1280.4 cm^{-1} 的 HONO 吸收线的 Voigt 拟合

Fig. 8 Voigt fitting of HONO absorption line at frequency of 1280.4 cm^{-1}

6 结 论

采用基于 $7.8 \mu\text{m}$ 室温连续量子级联激光器和长

光程吸收池可以同时对待 *trans*-HONO 和 N_2O_4 气体进行连续测量,得到两种气体在 $1279.5\sim 1282.5\text{ cm}^{-1}$ 波段内的具体吸收线频率。对 HONO 的衰减曲线进行拟合分析,得到了其在一个由石英制成的封闭吸收池内的衰减时间。根据已知的 1280.4 cm^{-1} 处 *trans*-HONO 的吸收谱线强度,计算得到待测样品中 *trans*-HONO 的质量分数为 $(0.72\pm 0.04)\times 10^{-6}$,相应测量系统的最低检测限为 $(11.15\pm 0.50)\times 10^{-9}$ 。由于目前在光谱数据库与公开发表的文献中尚未报道 N_2O_4 的吸收谱线强度,故没有对待测样品中 N_2O_4 的质量分数进行计算。实验得到的 HONO 和 N_2O_4 的吸收频率为实时连续气体质量分数监测、大气 HONO 源汇分析和 N_2O_4 化学反应过程分析等提供了参考依据。

参 考 文 献

- [1] 韩宝彬,程鹏,余毅航,等. 施肥后土壤 HONO 排放特征及排放因子研究[J]. 环境科学学报, 2022, 42(8): 449-458.
Han B B, Cheng P, Yu Y H, et al. The characteristics of soil HONO emission and emission factors after fertilization[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2022, 42(8): 449-458.
- [2] 刘慧琳,陈志明,周斌,等. 南宁市夏季和冬季细颗粒物化学组分特征研究[J]. 环境科技, 2015, 28(4): 22-27.
Liu H L, Chen Z M, Zhou B, et al. Analysis of chemical species characteristics in fine particles in Nanning during summer and winter[J]. Environmental Science and Technology, 2015, 28(4): 22-27.
- [3] 田鑫,任博,谢品华,等. 多轴差分吸收光谱技术对冬季大气 HONO 垂直分布特征研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(7): 2039-2046.
Tian X, Ren B, Xie P H, et al. Study on vertical distribution of atmospheric HONO in winter based on multi-axis differential absorption spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(7): 2039-2046.
- [4] 黄业园,李昂,秦敏,等. 基于车载多轴差分吸收光谱技术的武汉氮氧化物分布及排放研究[J]. 光学学报, 2021, 41(10): 1030002.
Huang Y Y, Li A, Qin M, et al. Nitrogen oxides spatial distribution and emissions with mobile multi-axis differential optical absorption spectroscopy in Wuhan city[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(10): 1030002.
- [5] Meng F H, Qin M, Tang K, et al. High-resolution vertical distribution and sources of HONO and NO_2 in the nocturnal boundary layer in urban Beijing, China[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2020, 20(8): 5071-5092.
- [6] Yamano D, Yabushita A, Kawasaki M, et al. Absorption spectrum of nitrous acid for the $\nu_1+2\nu_3$ band studied with continuous-wave cavity ring-down spectroscopy and theoretical calculations[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2010, 111(1): 45-51.
- [7] Barney W S, Wingen L M, Lakin M J, et al. Infrared absorption cross-section measurements for nitrous acid (HONO) at room temperature[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2001, 105(16): 4166.
- [8] Brust A S, Becker K H, Kleffmann J, et al. UV absorption cross sections of nitrous acid[J]. Atmospheric Environment, 2000, 34(1): 13-19.
- [9] 吴电明,夏玉玲,侯立军,等. 土壤亚硝酸气体(HONO)排放过程及其驱动机制[J]. 中国生态农业学报, 2018, 26(2): 190-194.
Wu D M, Xia Y L, Hou L J, et al. The mechanisms of HONO emissions from soil: a review[J]. Chinese Journal of Eco-Agriculture, 2018, 26(2): 190-194.
- [10] Lee B H, Wood E C, Wormhoudt J, et al. Effective line strengths of *trans*-nitrous acid near 1275 cm^{-1} and *cis*-nitrous acid at 1660 cm^{-1} [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2012, 113(15): 1905-1912.
- [11] Gratien A, Lefort M, Picquet-Varrault B, et al. Experimental intercomparison of the absorption cross-sections of nitrous acid (HONO) in the ultraviolet and mid-infrared spectral regions[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2009, 110(4/5): 256-263.
- [12] 林川,胡仁志,谢品华,等. 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[J]. 光学学报, 2020, 40(12): 1201003.
Lin C, Hu R Z, Xie P H, et al. Simultaneous measurement of nitrogen dioxide and organic nitrate based on thermal dissociation cavity ring-down spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(12): 1201003.
- [13] Wang J Q, Zhang X S, Guo J, et al. Observation of nitrous acid (HONO) in Beijing, China: seasonal variation, nocturnal formation and daytime budget[J]. Science of the Total Environment, 2017, 587/588: 350-359.
- [14] Hendrick F, Müller J F, Clémer K, et al. Four years of ground-based MAX-DOAS observations of HONO and NO_2 in the Beijing area[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2014, 14(2): 765-781.
- [15] Duan J, Min Q, Ouyang B, et al. Development of an incoherent broadband cavity enhanced absorption spectrometer for in situ measurements of HONO and NO_2 in China[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2018, 11(7): 4531-4543.
- [16] Li D D, Xue L K, Wen L, et al. Characteristics and sources of nitrous acid in an urban atmosphere of Northern China: results from 1-yr continuous observations[J]. Atmospheric Environment, 2018, 182: 296-306.
- [17] Becker K H, Kleffmann J, Kurtenbach R, et al. Line strength measurements of *trans*-HONO near 1255 cm^{-1} by tunable diode laser spectrometry[J]. Geophysical Research Letters, 1995, 22(18): 2485-2488.
- [18] Stutz J, Kim E S, Platt U, et al. UV-visible absorption cross sections of nitrous acid[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2000, 105(D11): 14585-14592.
- [19] Rasmussen T R, Brauer M, Kjaergaard S. Effects of nitrous acid exposure on human mucous membranes[J]. American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine, 1995, 151(5): 1504-1511.
- [20] 李铎铎,黄智勇,李玲艳. 基于线性动态系统的四氧化二氮贮存寿命预测[J]. 科学技术与工程, 2013, 13(4): 953-957, 968.
Li D F, Huang Z Y, Li L Y. Predict the storage life of N_2O_4 with linear dynamic system[J]. Science Technology and Engineering, 2013, 13(4): 953-957, 968.
- [21] Doerr D. Development of an advanced rocket propellant handler's suit[J]. Acta Astronautica, 2001, 49: 463-468.
- [22] Smith S M, Stuhmiller J H, Januszkievicz A J. Evaluation of lethality estimates for combustion gases in military scenarios[J]. Toxicology, 1996, 115(1/2/3): 157-165.
- [23] 孙柳雅,牛明生,陈加雪,等. 基于光声光谱技术的 NO_2 探测[J]. 中国激光, 2022, 49(23): 2310002.
Sun L Y, Niu M S, Chen J X, et al. Nitrogen dioxide detection based on photoacoustic spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(23): 2310002.
- [24] Kagann R H, Maki A G. Infrared absorption intensities of nitrous acid (HONO) fundamental bands[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 1983, 30(1): 37-44.
- [25] Schiller C L, Locquiao S, Johnson T J, et al. Atmospheric measurements of HONO by tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 2001, 40(3): 275-293.
- [26] Schaffert R. The infrared absorption spectra of NO_2 and N_2O_4 [J].

- The Journal of Chemical Physics, 1933, 1(7): 507-511.
- [27] Moskalenko N I, Kluchnikov O R, Parzhin S N, et al. Investigation of absorption and emission spectra of nitrogen oxides NO, N₂O, NO₂, and N₂O₄[J]. Russian Physics Journal, 2020, 62(10): 1899-1910.
- [28] Maki A G, Sams R L. Diode laser spectra of *cis*-HONO near 850 cm⁻¹ and *trans*-HONO near 1700 cm⁻¹[J]. Journal of Molecular Structure, 1983, 100: 215-221.

HONO and N₂O₄ Measurement Method Based on Mid-Infrared Quantum Cascade Laser Spectroscopy

Li Yafan¹, Jiang Chaochao¹, Cui Xiaohan¹, Yu Benli^{1,2}, Cui Xiaojuan^{1,2*}

¹Information Materials and Intelligent Sensing Laboratory of Anhui Province, Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China;

²Key Laboratory of Opto-Electronic Information Acquisition and Manipulation of Ministry of Education, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China

Abstract

Objective The OH radicals produced by HONO photolysis are important oxidants in atmospheric reactions. The sources and mixing ratios of OH radicals are closely related to the level of HONO. The sources of HONO are still unclear under different contaminated conditions, different meteorological conditions, and different reaction conditions. HONO also has a great impact on people's health. To better understand the photochemical cycle of atmospheric HONO and its sources, the levels of HONO need to be accurately measured. N₂O₄ plays an important role in liquid propellants and is also a toxic gas. It is necessary to accurately detect its levels to better understand its reaction mechanism and perform real-time monitoring. Accurate measurement of HONO and N₂O₄ levels requires precise absorption line parameters, such as line positions, line intensities, and spectral line broadening.

Methods In this experiment, high-resolution quantum cascade laser absorption spectroscopy technology is used to measure HONO and N₂O₄ gas samples. A room temperature continuous wave quantum cascade laser (CW-QCL) combined with a 50 m path-length absorption cell are used to measure the absorption line frequencies of the two gases. Using the heterogeneous reactions of NO₂ and H₂O to prepare gas samples of HONO. The overall absorption line frequencies are calibrated by the two H₂O absorption lines at the frequencies of 1280.0475 cm⁻¹ and 1281.1611 cm⁻¹. According to the known HONO line intensity at 1280.4 cm⁻¹, the level of HONO in the gas sample as well as the signal-to-noise ratio and minimum detection limit of the system are calculated by the Beer-Lambert law and Voigt line shape fitting.

Results and Discussions The absorption spectra of gas samples in the range of 1279.5–1282.5 cm⁻¹ are obtained as shown in Fig. 4. The gases that may exist in the absorption cell mainly include three types, i. e., exhaled gases, the gases in the air, and the gases generated by the chemical reaction. The HITRAN database and published papers are used to find the possible gases (CH₄, N₂O, H₂O, CO₂, NO₂, HNO₃, and HONO) in the absorption cell. Among them, CH₄, N₂O, and H₂O are gases in the atmospheric environment. Since the absorption cell has been pumped into a vacuum before the gas sample to be measured is introduced, the absorption characteristics of these three gases will not be displayed in the measured absorption lines theoretically. The CO₂ and H₂O in the exhaled gas will inevitably enter the gas bag. Combining the simulated absorption spectra of NO₂, HNO₃, H₂O, and CO₂ under the same experimental conditions, the interferences of NO₂, HNO₃, and CO₂ can be excluded and the gas species corresponding to each absorption line can be determined. The overall absorption line positions are calibrated by two H₂O absorption lines with frequencies of 1280.0475 cm⁻¹ and 1281.1611 cm⁻¹. The specific absorption line positions of HONO and N₂O₄ obtained in this experiment are concluded in Table 1. Due to the instability, solubility, and photolysis of HONO, its absorbance intensities decrease with time in the absorption cell. In order to minimize the measurement error and avoid the reduction of HONO absorbance intensity, the absorption lines will be collected immediately (within 10 s) when the gas sample just entered the absorption cell. Finally, the level of HONO is calculated to be $(0.72 \pm 0.04) \times 10^{-6}$ by a Voigt line shape fitting to the spectral line with a known line intensity of $(3.25 \pm 0.17) \times 10^{-20}$ cm/(molecule·cm⁻²) at wave number of 1280.4 cm⁻¹. The statistical calculation of the baseline part of Fig. 6 is performed, and the value is used as the noise value *N* of the output signal. The signal-to-noise ratio of the experimental system is about 64.96 and the minimum detection limit is $(11.15 \pm 0.50) \times 10^{-9}$.

Conclusions *Trans*-HONO and N_2O_4 gases are continuously measured at the same time, and the specific absorption line frequencies of the two gases in the range of $1279.5\text{--}1282.5\text{ cm}^{-1}$ are obtained by using a $7.8\text{ }\mu\text{m}$ room-temperature CW-QCL and a long path-length absorption cell. The decay time of HONO in a closed absorption cell made of quartz is obtained by fitting and analyzing the decay curve of HONO. According to the known absorption line intensity of *trans*-HONO at 1280.4 cm^{-1} , the level of *trans*-HONO in the sample to be measured is calculated to be $(0.72\pm 0.04)\times 10^{-6}$, the corresponding minimum detection limit of the system is about $(11.15\pm 0.50)\times 10^{-9}$. As the absorption line intensity of N_2O_4 has not been reported in the spectral database and published articles, the level of N_2O_4 in the sample to be tested has not been calculated. The absorption line frequencies of HONO and N_2O_4 obtained in the experiment provide a reference for real-time continuous gas monitoring, sources and sinks analysis of atmospheric HONO, and analysis of the N_2O_4 chemical reaction process.

Key words spectroscopy; HONO; mid-infrared band; quantum cascade laser; N_2O_4