

基于腔衰荡光谱技术(CRDS)对大气总活性氮氧化物(NO_y)的实时测量

吴盛阳^{1,2}, 胡仁志^{1,2*}, 谢品华^{1,2}, 李治艳^{1,2}, 刘小燕³, 林川^{1,4},
陈浩^{1,2}, 王凤阳^{1,2}, 王怡慧^{1,5}, 靳华伟^{1,2}

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. 中国科学技术大学科学岛分院, 安徽合肥 230026
3. 安徽医科大学药学院, 安徽合肥 230032
4. 安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽合肥 230601
5. 中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026

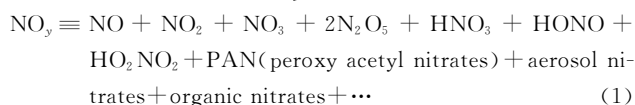
摘要 氮氧化物是大气中一种重要的痕量气体, 影响大气的氧化性, 危害人和动物的生理健康、导致光化学烟雾、灰霾、酸沉降等环境问题。近年来随着我国经济的迅速发展, 能源消耗量的不断增加, 氮氧化物的排放量居高不下, 因此研究氮氧化物在大气中的含量及其化学性质具有非常重要的意义。氮氧化物(NO_x)的探测方式非常多样, 但总活性氮氧化物(NO_y)的测量方式一直以来以催化转化化学发光法(CL)为主, 本文介绍了一种热解双通道腔衰荡光谱技术(TD-CRDS)同步测量大气中NO₂和NO_y浓度的方法。优化了解装置的性能, 确定了NO₂的有效吸收截面, 分析了系统可能存在的干扰(H₂O、乙二醛、NH₃、N₂O等), 探讨了系统的探测限(NO₂腔: 8.72×10^8 molecules · cm⁻³; NO_y腔: 9.71×10^8 molecules · cm⁻³)及误差(NO₂的测量误差: 5%, NO_y的测量误差: 12%)。另外, 为了验证系统的性能, 将CRDS与长光程差分吸收光谱(LP-DOAS)同步测量了环境气体NO₂浓度, 相关性系数 r 为0.960; 与Model 42i-NO_y分析仪开展环境大气NO_y的对比测量, 相关性系数 r 为0.968, 均具有较好的一致性。在合肥科学岛综合楼顶楼开展了为期一周的外场观测, 测量期间NO₂和NO_y的平均浓度分别为 0.411×10^{12} 和 0.773×10^{12} molecules · cm⁻³, 通过平均日变化图发现NO₂与NO_y浓度具有相似的变化趋势, 一般于10:00开始下降, 15:00达到最低值。CRDS技术因其高灵敏度、高时间分辨率已成为一种新型简便地测量环境大气中总活性氮氧化物的方法。

关键词 腔衰荡光谱; 热解; NO₂; NO_y; 催化转化化学发光法

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)06-1661-07

引言

氮氧化物(NO_x即NO+NO₂)在大气化学中扮演着非常重要的角色, 其来源主要包括化石燃料的燃烧, 平流层光化学过程, 闪电过程, 火山爆发, 森林火灾等。氮氧化物通过催化循环过程在低层大气中产生臭氧, 从而影响大气的氧化能力。总活性氮氧化物(NO_y)包括NO_x和它的氧化产物:



由于前体物的不同, 在不同区域NO_y的组成成分也各

不相同。主要形成过程如图1所示, 其中多种组分参与对流层和平流层的光化学循环, 控制着臭氧含量并导致酸沉降。研究大气中NO_y的含量及其主要组分的分布特征, 能够对大气污染程度、气团年龄以及不同化学过程之间的竞争等作出评估, 并对其污染防控与治理具有重要的意义^[1]。

近年来NO₂的检测方法趋于多样化, 包括差分吸收光谱法(DOAS)^[2]、红外可调谐二极管激光吸收光谱法(TD-LAS)^[3]、腔衰荡光谱法(CRDS)^[4-5]、腔增强光谱法(CEAS)^[6]、激光诱导荧光法(LIF)^[7]、盐酸萘乙二胺比色法^[8]、化学发光法(CL)^[9]等。对于NO_y的测量方法, 从20世纪70年代以来一直以催化转化化学发光法(CL)为主, 这同时也是国际标准化组织推荐的监测方法(ISO 7996)。其原

收稿日期: 2019-04-03, 修订日期: 2019-08-09

基金项目: 国家自然科学基金项目(91644107, 61575206, 61805257)和国家重点研发计划项目(2017YFC0209403, 2017YFC0209902)资助

作者简介: 吴盛阳, 1992年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: 2274675189@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

理为,通过高温催化转化炉将 NO_y 各组分催化转化为 NO ,再与 O_3 反应生成激发态 NO_2^* 分子,激发态 NO_2^* 分子在跃迁回低能态时释放出的非色散性光强度与 NO 浓度呈线性关系,从而测得 NO_y 浓度,其原理简图如图 2 所示。这种方法的关键在于催化转化炉中 NO_y 各组分转化为 NO 的过程,目前常见的转化炉主要分为三种催化材质:金、不锈钢和钼。金转化炉工作温度为 $300\text{ }^\circ\text{C}$ 且转化效率较高,但造价较为昂贵;不锈钢转化炉工作温度较高为 $660\text{ }^\circ\text{C}$,其副反应多,但成本相对较低;钼转化炉工作温度为 $350\text{ }^\circ\text{C}$,是目前最常用的转化炉。

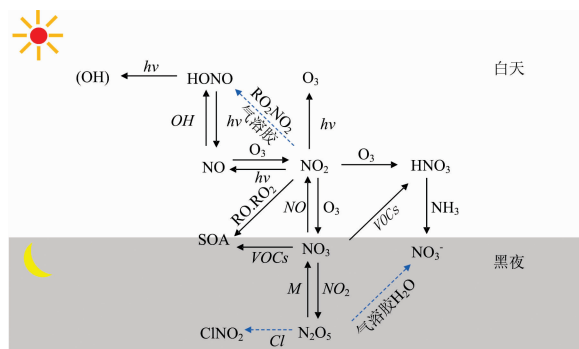


图 1 NO_y 在大气中的主要光化学反应过程

Fig. 1 The main photochemical reaction process of NO_y in the atmosphere

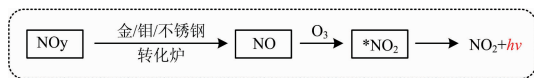


图 2 催化转化化学发光法测量 NO_y 原理简图

Fig. 2 A schematic diagram of measuring NO_y by catalytic conversion chemiluminescence

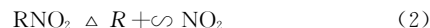
1984 年, Fahey 等^[10]于科罗拉多州尼沃特山脉附近,通过金转化炉将样气中的 NO_y 催化还原为 NO ,后通过化学发光法测量环境大气中的 NO_y ,其检测限为 4.98×10^8 molecules \cdot cm^{-3} (1 s); 1998 年, Lange 等^[11]于加拿大通过飞行器采样的方法,将 NO_y 检测仪中的金转化炉置于飞行采样器外部,其检测限为 2.49×10^9 molecules \cdot cm^{-3} (10 s, 2σ); 2001 年, Volz-Thomas 等^[12]通过将 MOZAIC NO_y 仪器安装在德国的客机上,实现了无人操作,其探测限为 $7.47 \times 10^8 \sim 1.25 \times 10^9$ molecules \cdot cm^{-3} (4 s); 2008 年, Sun 等^[13]于北京使用 Thermo 的 42C $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪测量环境大气中的 NO_y ,其采用外部钼转化器,减少了样气传输距离,从而使分析仪能够测量到更多的可能会在采样过程中损失的 NO_y 组分,其探测限为 1.25×10^{10} molecules \cdot cm^{-3} ; Stratmann 等^[14]采用机载的方式,使用催化转化化学发光法于 2005 年 5 月—2013 年 4 月开展了对加拿大、美国、巴西等 14 个国家的 NO_y 测量,其探测限为 1.99×10^8 molecules \cdot cm^{-3} ,时间分辨率为 1 s,在测量中,用 PFA 管采样并将其加热至 $40\text{ }^\circ\text{C}$,以此来减少采样管对高活性 NO_y 组分的吸附,另外采取高流速 ($80 \sim 100\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$) 的采样方式,以

减少 HNO_3 的吸附损失。以上 NO_y 的测量均采用了催化转化化学发光法,而近年来随着腔衰荡等技术的发展, Wild 等^[1]提出了一种热解腔衰荡光谱(TD-CRDS)技术测量环境大气中 NO_y 的方法,即通过高温加热使 NO_y 各组分热解生成 NO_2 ,再通过 CRDS 系统间接获得大气 NO_y 浓度。TD-CRDS 技术具有高灵敏度,高时间分辨率,低功率,装置简单等特点,能应用于多种移动平台进行检测,在 NO_y 测量方式上具有良好的应用前景^[15]。本文搭建了一套热解双通道腔衰荡光谱系统(TD-CRDS),优化了热解装置的性能,确定了 NO_2 的有效吸收截面,分析了系统可能存在的干扰,探讨了系统的探测限及误差,验证了系统的性能,并对环境大气中 NO_2 和 NO_y 开展了为期一周的外场观测。

1 实验部分

1.1 TD-CRDS 测量原理

CRDS 系统可以用于测量环境大气中的 NO_2 ,但其无法直接测量环境气体中的总活性氮(NO_y),故搭建了一套热解(TD)装置,使待测气体中氮氧化物的氧化产物(NO_2 , $\text{NO}_2^* = \text{NO}_y - \text{NO}_x$)基本热解转化为 NO_2 ,如式(2)所示,



式(2)中, R 为 OH , HO_2 , RO_2 , $\text{RC}(\text{O})\text{OO}$, RO , NO_3 , ClO 和 BrO 。少量组分如 HONO , RONO 和 NO_3 热解会形成 NO ,这些 NO 会与汞灯产生的过量臭氧反应,最终氧化为 NO_2 ,而系统通过测量总 NO_2 间接测得环境中的总活性氮(NO_y)浓度。Robert 等通过多次实验得到 NO_y 中主要组分(N_2O_5 ^[16]、过氧烷基硝酸盐(PN)^[17-18]、 HONO ^[19]、 ClNO_2 ^[20]、烷基硝酸盐(AN)和 HNO_3 ^[18,21])热解转化效率,发现当热解温度达到 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 时, NO_y 主要组分的热解转化率达到了 1 或接近 1,因此实验将热解温度设定为 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 。

CRDS 测量原理主要是分析光在衰荡腔内多次反射的衰荡时间来获得腔内待测气体的浓度信息。腔内待测气体的浓度见式(3)

$$c_A = \frac{R_L}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right) \quad (3)$$

式(3)中, c_A 为气体 A 的浓度, R_L 为衰荡腔长与腔内气体单次吸收光程长的比值, c 为光速, σ 为气体 A 的吸收截面, τ 为衰荡时间(含待测气体 A), τ_0 为本底衰荡时间(无待测气体 A 时)。因此当已知 NO_2 的吸收截面时,再通过系统测出 τ 和 τ_0 ,即可计算出气体的浓度。

1.2 TD-CRDS 实验系统

TD-CRDS 系统构成如图 3 所示,按照待测气体进气顺序分为活性炭吸附、热解转化和探测三部分。活性炭吸附部分中待测气体首先经过滤膜(孔径 $1\text{ }\mu\text{m}$)滤除颗粒物,再通过一个可控三通电磁阀以控制气路切换。当电磁阀开启(1 min)时,样气流经活性炭管(OD: 6 cm, 长度 26 cm)吸附去除样气中 NO_2 和 NO ,此时系统测量本底衰荡时间 τ_0 ; 当电磁阀关闭(9 min)时,样气直接通过 PFA 管,此时系统测量样气浓度。

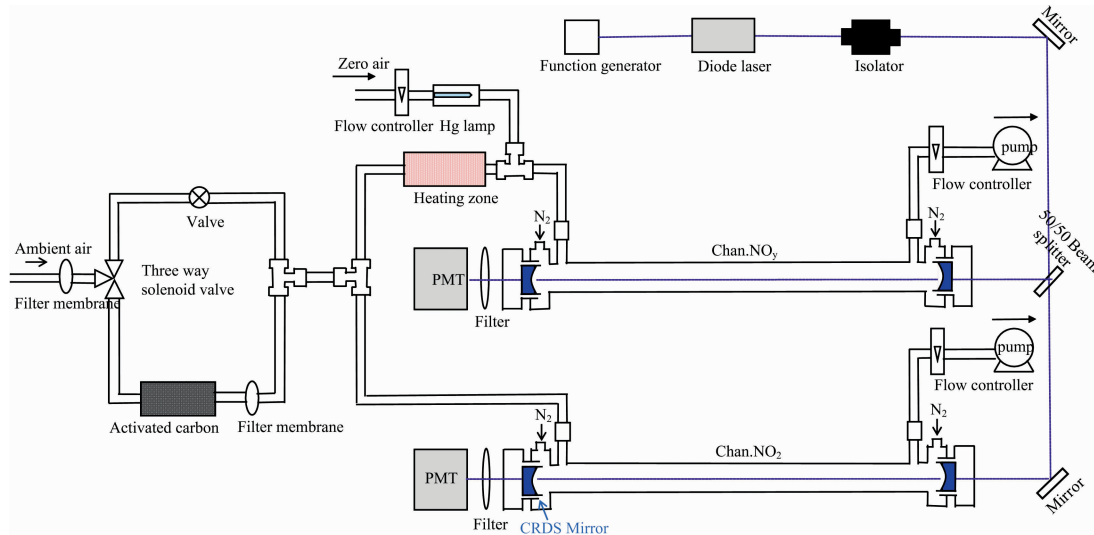
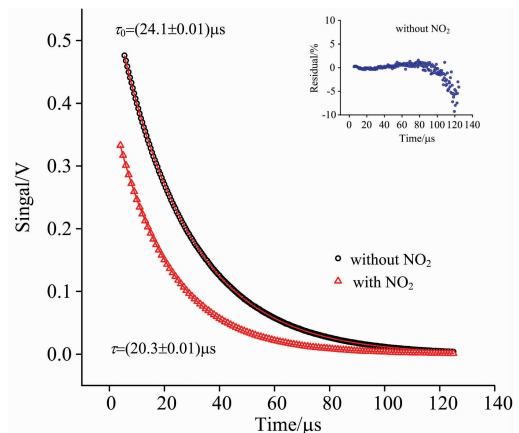


图 3 TD-CRDS 系统示意图

Fig. 3 Schematic diagram of TD-CRDS system

热解转化部分由热解装置及臭氧装置组成。热解装置内部置有一段 70 cm 长的石英管 (ID: 4 mm, OD: 6 mm), 前半段表面缠绕有镍铬电阻丝 ($P=200\text{ W}$) 对管内气体加热, 内部嵌有 K 型温度探头 (TJ36, OMEGA) 并与温控仪 (AI-518, 宇电) 相连用以控温, 电阻丝外部包裹有管式隔热件用以保温, 后半段石英管裸露在空气中以达到快速降温的目的; 臭氧装置采用汞灯 (Oriell 6035, 185 nm) 光解零空气产生臭氧并与热解后气体混合。待测气体经过活性炭吸附部分后分两路进入探测部分: 一路样气经上述热解转化部分将样气中的 NO_y 全部转化为 NO_2 并进入衰荡腔, 称此腔为 NO_y 腔; 另一路样气直接通过 PFA 管进入衰荡腔, 称此腔为 NO_2 腔。

探测部分采用输出功率为 120 mW 的二极管激光器作为光源, 其中心波长为 403.64 nm, 线宽为 0.5 nm, 由方波信号进行调制 (2 000 Hz、占空比为 50%)。激光器出射光先经过光隔离器, 以防止反射光进入激光器, 再经过两个反射镜和一个 50/50 的分束镜分别进入两个衰荡腔 (NO_y 腔、 NO_2 腔)。光学腔由铝管制成 (内部镀特氟龙), 内径 9.4 cm, 两端装有可调的高反射镜 (LGR, 反射率为 99.995%), 腔体长度 (两块高反射镜之间距离) 为 75 cm, 进气口与出气口之间距离为 63 cm。高反射镜处设有高纯 N_2 进行吹扫以减小镜片污染, 流速为 $25\text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$, 吹扫气流由质量流量计控制。后经高反射镜出射的光通过滤光片以过滤杂散光再进入光电倍增管 (PMT, 日本), 光信号转化为电信号并通过 LabVIEW 控制的 NI 采集卡 (NI USB-6361) 采集, 在计算机上对信号平均、拟合, 获得的衰荡信号如图 4 所示, 其中 τ_0 为没有 NO_2 吸收时的本底衰荡时间 (图中黑色圆形), 拟合值为 $24.1\text{ }\mu\text{s}$; 直接测量环境气体时, 获得的是系统衰荡时间 τ (图中红色三角形), 通过拟合可知 τ 为 $20.30\text{ }\mu\text{s}$, 此时, NO_2 的浓度为 $5.049 \times 10^{11}\text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

图 4 通入 NO_2 前后的腔衰荡信号及其拟合图 (右上角小图为残差拟合)Fig. 4 Different cavity ring-down signals and fitting results in the absence and presence of NO_2 (The small figure in the upper right corner is the fitting residual)

2 结果与讨论

2.1 热解装置性能优化

热解温度的变化会影响 NO_y 各组分的热解转化率^[1], 因此热解装置需有效维持预设温度, 且于加热段内呈现较好的温度分布梯度。实验中选取了导热系数更低的管式保温外壳 (熔点 $>1\ 200\text{ }^\circ\text{C}$, $600\text{ }^\circ\text{C}$ 时导热系数为: $0.024\text{ W} \cdot \text{mK}^{-1}$), 在电阻丝与铜管的空隙处涂上导热硅脂以减少内部空气。温控仪采用 PID 非线性控制。以上措施在一定程度上提高了装置的保温效果, 图 5(a) 显示了在预设温度为 $650\text{ }^\circ\text{C}$, 待测气体流速为 $1\text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 环境温度为 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 管内温度浮动情况。

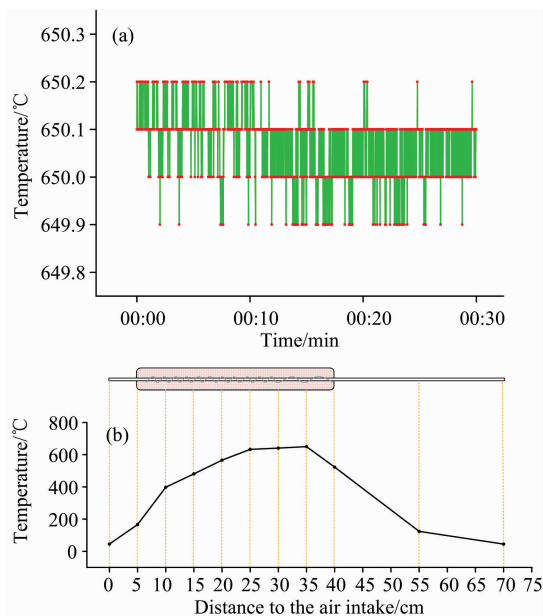


图 5 (a) 装置达到预设温度后的温度浮动;
(b) 石英管内温度分布梯度

Fig. 5 (a) Temperature fluctuation after the device reaches the preset temperature; (b) Temperature distribution gradient in quartz tube

为了确定流动管中的温度分布,使用温度探头对整个流动管的温度进行了测量,考虑到流速与温度分布直接相关,故测量了 $600 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, $800 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 和 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 等流速条件下管内的温度分布,通过多次试验确定了气体流速为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,其石英管内温度分布梯度如图 5(b)所示。上述实验均在实验室中进行,室内温度约为 $15 \text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度约为 50% ,待测气体在进入腔体前温度已经降至环境温度。

2.2 NO_2 的有效吸收截面

在计算 NO_2 的浓度时,需要确定 NO_2 的有效吸收截面,而将 NO_2 吸收截面与激光光谱卷积即可获得有效吸收截面。激光波长的选取需要考虑干扰气体的影响。由光谱仪(QEPB0828)测得激光器中心波长为 403.64 nm ,半峰全宽为 0.5 nm (图 6 中红线所示),可以有效避免 H_2O , O_3 等物质的干扰(图 6 中蓝线,紫线所示)。通过将 Voigt 等^[22]得到的 NO_2 吸收截面(图 6 中的橙线)与激光光谱卷积,确定有效吸收截面为 $5.63 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ 。激光中心波长的改变会导致有效吸收截面的改变,通过对激光输出持续几天的监测,发现其日变化率小于 1% ,吸收截面的最大不确定度约为 3% 。

2.3 系统测量干扰分析

对 NO_2 测量带来干扰的物质主要为其他在 403 nm 附近存在光吸收的痕量气体。如 α -二羰基化合物,其成分主要为乙二醛和甲基乙二醛。这两种物质在 403 nm 的吸收截面比 NO_2 的吸收截面小一个量级^[23]且乙二醛为挥发性光氧化物,在高污染环境下最高浓度比 NO_2 的浓度约小一个数量级,故 α -二羰基化合物引起的测量误差较小。另外虽然水蒸气在 403 nm 处没有吸收(图 6 中蓝线),但由于其散射截面较空气

小^[26],因此会对测量有一定的影响。而在实验中由于 CRDS 系统本底测量的时间间隔远大于 H_2O 在大气中的浓度变化,因此可以通过本底测量来避免 H_2O 的影响。

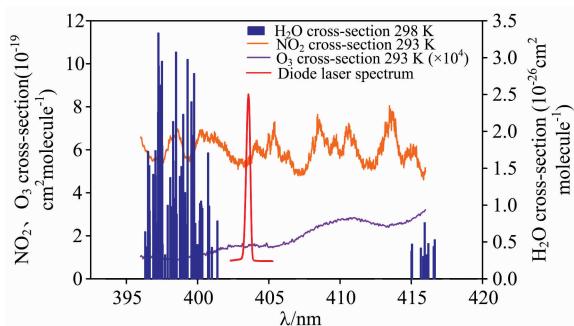


图 6 NO_2 、 O_3 、水蒸气吸收截面与激光光谱
Fig. 6 Cross section of NO_2 , O_3 , water vapor, and diode laser spectrum

对 NO_y 测量带来干扰的物质主要是由 NH_3 , N_2O 和腈类(R-CN)引起的。这些含氮化合物并非 NO_2 的氧化产物,因此通常意义下并不把它们看作 NO_y 的组分,由它们热解产生的 NO_2 被看作是 NO_y 测量的干扰。Wild 等^[1]将这几种物质的标准样品进行了热转化效率测量。 N_2O 与乙腈引起的测量干扰可以忽略不计,只有 NH_3 在 $700 \text{ }^\circ\text{C}$ 时会有 1% 的转化效率,然而 NH_3 的转化率受到空气中的湿度控制,越高的湿度越能抑制 NH_3 向 NO_2 的转化,在 10% 的相对湿度下, NH_3 的转化率小于 0.1% ^[1],因此可以认为在当前实验的天气情况下 NH_3 的干扰都可以忽略。

2.4 系统探测限和测量误差

CRDS 系统的探测灵敏度主要取决于系统的本底衰荡时间及其稳定性。系统探测限的计算公式为:

$$[A]_{\min} = \frac{R_L}{\sigma} \frac{(\tau - \tau_0)_{\min}}{\tau_0^2} \approx \frac{R_L}{\sigma} \frac{\sqrt{2}\sigma(\tau_0)}{\tau_0^2} \quad (4)$$

式(4)中, $[A]_{\min}$ 为可探测的吸收介质的最小浓度, $(\tau - \tau_0)_{\min}$ 为可探测的最小衰荡时间变化值,可通过 τ_0 的标准偏差值 $\sigma(\tau_0)$ 代替。该系统测量环境大气浓度时, NO_2 腔与 NO_y 腔的 τ_0 分别为 24.12 和 $22.90 \mu\text{s}$, τ_0 的标准偏差 $\sigma(\tau_0)$ 都为 $0.008 \mu\text{s}$ (时间分辨率为 1 s), $R_L = 1.10$, $\sigma = 5.63 \times 10^{-19} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$, 得出系统探测限 $[A]_{\min}$ 分别为 $8.72 \times 10^8 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ (NO_2 腔)、 $9.71 \times 10^8 \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ (NO_y 腔)。

系统 R_L 值的测量误差约为 3% ,吸收截面的误差约为 4% ,因此 NO_2 的测量误差约为 5% ,而对于 NO_y 的测量,除上述误差之外还存在一些 NO_y 转化误差约为 11% ,因此 NO_y 测量总误差约为 12% 。

2.5 系统性能验证

2.5.1 CRDS 系统与长光程差分吸收光谱系统(LP-DOAS)同步测量大气 NO_2

将 CRDS 系统与长光程差分吸收光谱系统(LP-DOAS)同时测得环境大气 NO_2 浓度序列如图 7(a)所示,以此验证 CRDS 系统性能。CRDS 系统为点式采样,LP-DOAS 系统采集的浓度值为一段光程距离内的平均值,两个系统的对比结

果如图 7(b)所示,一致性较好,相关系数为 0.960。

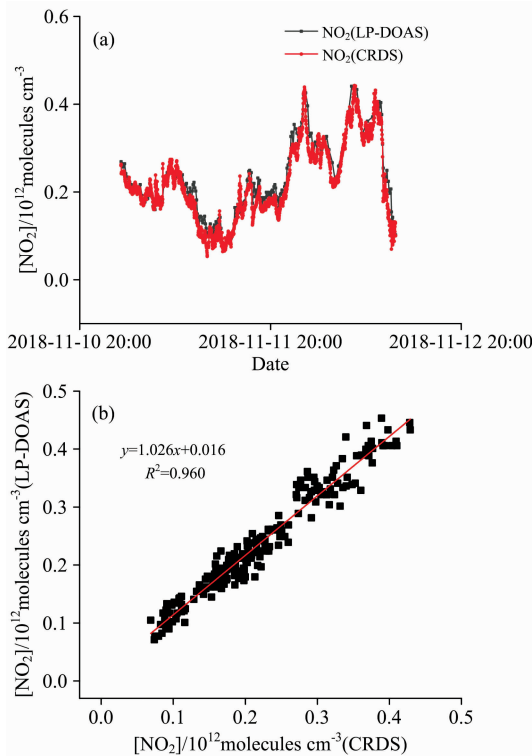


图 7 (a)CRDS 系统与 LP-DOAS 系统测量 NO_2 浓度序列; (b)CRDS 系统与 LP-DOAS 系统测得 NO_2 结果对比

Fig. 7 (a) Concentrations of NO_2 by CRDS system and LP-DOAS system; (b) Data comparison analysis between CRDS system and LP-DOAS system

2.5.2 TD-CRDS 系统与 Model 42i- NO_y 分析仪同步测量大气 NO_y

TD-CRDS 系统与 Model 42i- NO_y 分析仪在室内环境温度下同时测得环境大气 NO_y 浓度序列如图 8(a)所示,以此验证 TD-CRDS 系统性能。两个系统的采样管在同一水平面上,直线距离约为两米,距离地面约 20 m。对比结果如图 8(b)所示,两系统具有较高的一致性,相关系数为 0.968。

2.6 环境大气中 NO_2 、 NO_y 的外场观测

测量地点位于合肥市科学岛综合楼顶楼。系统采样口选取 $1\ \mu\text{m}$ 过滤膜用以过滤气溶胶。进气速率为 $1\ \text{L} \cdot \text{min}^{-1}$ (每个衰荡腔),为了保护腔体中的高反射镜不被污染,在腔体两端分别采用 $25\ \text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N_2 进行吹扫。系统每隔 9 min 测量本底衰荡时间,测量的衰荡时间直接由采集程序转化为气体浓度数据,每 1 s 采集一个数据,经过 60 s 平均后 NO_2 和 NO_y 浓度序列如图 9 所示。

测量期间 NO_2 最高值为 $1.08 \times 10^{12}\ \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$,最低值为 $0.001\ 97 \times 10^{12}\ \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$,均值为 $0.411 \times 10^{12}\ \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$, NO_y 最高值为 $3.08 \times 10^{12}\ \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$,最低值为 $0.071\ 4 \times 10^{12}\ \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$,均值为 $0.773 \times 10^{12}\ \text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。日平均变化如图 10 所示, NO_2 与 NO_y 的浓度变化趋势类似,约于 10:00 开始下降,

15:00 达到低谷,后又逐渐上升至 20:00 并基本维持至次日。

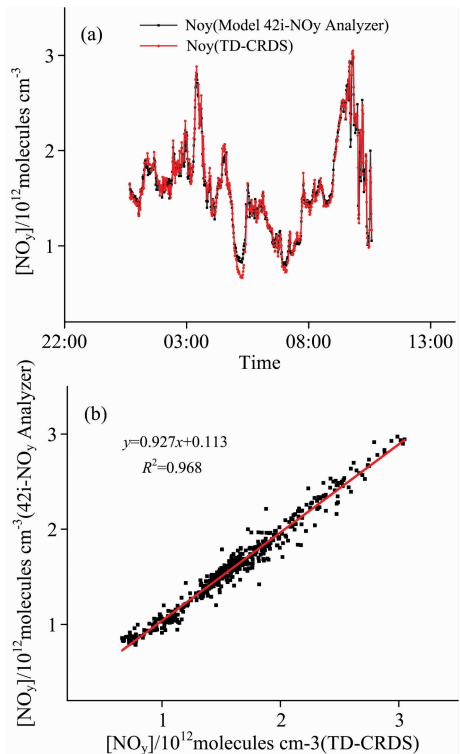


图 8 (a)TD-CRDS 系统与 Model 42i- NO_y 分析仪测量 NO_2 浓度序列; (b)TD-CRDS 系统与 Model 42i- NO_y 分析仪测得 NO_2 结果对比

Fig. 8 (a) Concentrations of NO_2 by TD-CRDS system and Model 42i- NO_y analyzer; (b) Data comparison analysis between TD-CRDS system and Model 42i- NO_y analyzer

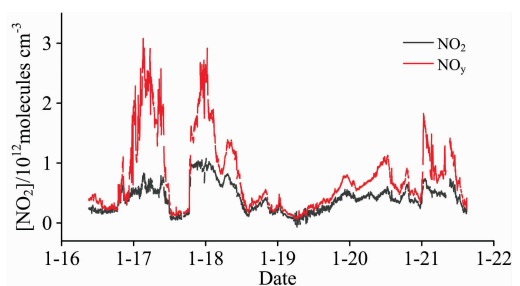


图 9 1 月 16 日—22 日 CRDS 系统测量 NO_2 与 NO_y 的浓度序列

Fig. 9 Concentrations of NO_2 and NO_y by TD-CRDS system in Jan. 16th—22nd

3 结 论

采用热解双通道腔衰荡光谱技术(CRDS)测量大气中的总活性氮氧化物(NO_y)与 NO_2 浓度的探测方法研究。改进了热解装置,使其具有更均匀的温度分布梯度以及更小的温度波动。确定了 NO_2 的有效吸收截面,分析了水、乙二醛和甲基乙二醛对 NO_2 的测量干扰以及 NH_3 、 N_2O 和腈类对 NO_y 的测量干扰。探讨了系统的探测限(NO_2 腔: 8.72×10^8

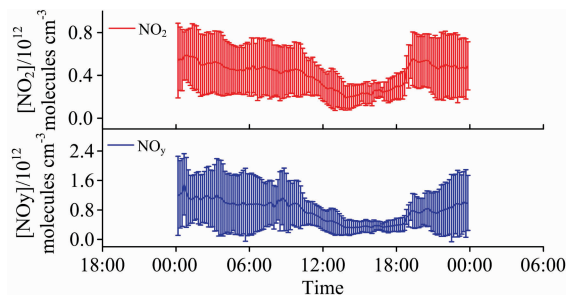


图 10 测量期间平均日变化图

Fig. 10 Average daily variation chart during measurements

molecules \cdot cm $^{-3}$; NO $_y$ 腔: 9.71×10^8 molecules \cdot cm $^{-3}$) 和误差(NO $_2$ 的测量误差: 5%; NO $_y$ 的测量误差: 12%), 并将 CRDS 系统与长光程差分吸收光谱(LP-DOAS)系统同步对比

测量了环境气体 NO $_2$ 浓度, 相关性系数 r 为 0.960; 将 CRDS 系统与 Model42i-NO $_y$ 分析仪同步对比测量了环境大气 NO $_y$ 浓度, 相关性系数 r 为 0.968, 均具有较好的一致性, 表明了 CRDS 系统具有较好的性能。在合肥科学岛地区开展了为期一周的外场观测, 测得 NO $_2$ 最高值为 1.08×10^{12} molecules \cdot cm $^{-3}$, 最低值为 0.00197×10^{12} molecules \cdot cm $^{-3}$, 均值为 0.411×10^{12} molecules \cdot cm $^{-3}$; NO $_y$ 最高值为 3.08×10^{12} molecules \cdot cm $^{-3}$, 最低值为 0.0714×10^{12} molecules \cdot cm $^{-3}$, 均值为 0.773×10^{12} molecules \cdot cm $^{-3}$ 。通过平均日变化图发现 NO $_2$ 与 NO $_y$ 浓度具有相似的变化趋势, 一般于 10:00 开始下降, 15:00 时出现最低值。TD-CRDS 技术具有高灵敏度, 高时间分辨率, 低功率, 装置简单等特点, 能应用于多种移动平台进行检测, 在 NO $_y$ 测量方面具有良好的应用前景。

References

- [1] Wild R J, Edwards P M, Dube W P, et al. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(16): 9609.
- [2] Volkamer R, Baidar S, Campos T L, et al. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2015, 8(5): 2121.
- [3] Dong L, Tittel F K, Li C, et al. *Optics Express*, 2016, 24(6): A528.
- [4] Brent L C, Thorn W J, Gupta M, et al. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 2015, 72(3-4): 1.
- [5] Hu R Z, Wang D, Xie P H, et al (胡仁志, 王丹, 谢品华, 等). *Acta Optica Sinica (物理学报)*, 2016, 36(2): 312.
- [6] Wu T, Zhao W, Chen W, et al. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2009, 94(1): 85.
- [7] D'Ottone L, Campuzanojost P, Bauer A, et al. *Journal of Physical Chemistry A*, 2015, 105(46): 10538.
- [8] WU Fang-kun, LIU Quan, WANG Yue-si, et al (吴方堃, 刘全, 王跃思, 等). *Chinese Journal of Environmental Engineering (环境工程学报)*, 2010, 4(4): 865.
- [9] Yuba A, Sadanaga Y, Takami A, et al. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(21): 8916.
- [10] Fahey D W, Eubank C S, Hübler G, et al. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 1985, 3(4): 435.
- [11] Lange L, Fischer H, Parchatka U, et al. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(8): 3051.
- [12] Volz-Thomas A, Berg M, Heil T, et al. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2005, 5: 583.
- [13] Sun Y, Wang L, Wang Y, et al. *Science of the Total Environment*, 2011, 409(5): 933.
- [14] Stratmann G, Ziereis H, Stock P, et al. *Atmospheric Environment*, 2016, 133: 93.
- [15] Fuchs H, Dubé W P, Lerner B M, et al. *Environmental Science & Technology*, 2009, 43(20): 7831.
- [16] Dube W P, Brown S S, Osthoff H D, et al. *Review of Scientific Instruments*, 2006, 77(3): 289.
- [17] Wooldridge P J, Perring A E, Bertram T H, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3: 593.
- [18] Di Carlo P, Aruffo E, Busilacchio M, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6: 971.
- [19] Pérez I M, Wooldridge P J, Cohen R C. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(19): 3993.
- [20] Thaler R D, Mielke L H, Osthoff H D. *Analytical Chemistry*, 2011, 83(7): 2761.
- [21] Day D A, Wooldridge P J, Dillon M B, et al. *Journal of Geophysical Research Atmospheres*, 2002, 107(D6): ACH-1.
- [22] Voigt S, Orphal J, Burrows J P. *Journal of Photochemistry & Photobiology A Chemistry*, 2002, 149(1): 1.
- [23] Volkamer R, Spietz P, Burrows J, et al. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 2005, 172(1): 35.
- [24] Huisman A J, Hottle J R, Coens K L, et al. *Analytical Chemistry*, 2008, 80(15): 5884.
- [25] Volkamer R, Molina L T, Molina M J, et al. *Geophysical Research Letters*, 2005, 32(8): L08806.
- [26] Bodhaine B A, Wood N B, Dutton E G, et al. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1999, 16(11): 1854.

Real-Time Measurement of NO_y (Total Reactive Nitrogen Oxide) by Cavity Ring Down Spectrometer (CRDS)

WU Sheng-yang^{1,2}, HU Ren-zhi^{1,2*}, XIE Pin-hua^{1,2}, LI Zhi-yan^{1,2}, LIU Xiao-yan³, LIN Chuan^{1,4}, CHEN Hao^{1,2}, WANG Feng-yang^{1,2}, WANG Yi-hui^{1,5}, JIN Hua-wei^{1,2}

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
3. College of Pharmacy, Anhui Medical University, Hefei 230032, China
4. Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, China
5. School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Nitrogen oxide, being one of an important trace gas in the atmosphere, may affect the oxidation of the atmosphere, harm the physiological health of the human beings and the animals, and cause photochemical smog, haze, acid depositions and other environmental problems. In recent years, with the rapid development of the economy and the continuous increase of energy consumption in our country, the nitrogen oxide emissions have been remaining at a high level. Therefore, it is of great significance to study the content and chemical properties of the nitrogen oxides in the atmosphere. The methods for determining NO_x has tended to become diversified. However, the methods for determining the total reactive nitrogen oxide (NO_y) have always been dominated by the catalytic conversion chemiluminescence (CL). In this paper, a method of simultaneous measurement of NO₂ and NO_y concentration in the ambient air by the thermal dissociation cavity ring down spectrometer (TD-CRDS) is introduced. The performance of the pyrolysis device was optimized, the effective absorption cross section of NO₂ was determined, the interferences which may possibly exist in the system (H₂O, glyoxal, NH₃, N₂O and etc.) was analyzed, and the detection limit (NO₂ chamber: 8.72×10^8 molecules · cm⁻³; NO_y chamber: 9.71×10^8 molecules · cm⁻³) and the errors (NO₂ measurement: 5%; NO_y measurement: 12%) were discussed. In order to verify the performance of the system, the concentration of NO₂ was determined by comparing the CRDS and the long-path differential optical absorption spectroscopy (LP-DOAS) synchronously, with a linear correlation factor $r=0.960$. The concentration of NO_y in the atmosphere was determined through comparing with the model Model 42i-NO_y analyzer synchronously, with a linear correlation factor $r=0.968$. Both consistencies is good. A field experiment was performed for a week at Hefei Science Island. During the measurement, the average concentrations of NO₂ and NO_y were 4.11×10^{12} molecules · cm⁻³ and 7.73×10^{12} molecules · cm⁻³, respectively. According to the average daily variation diagram, it is found that there is a similar trend in the concentration of NO₂ and NO_y, and it usually starts to decline at 10:00 and the lowest value occurs at 15:00. Because of its high sensitivity and high time resolution, the CRDS has become a new and simple method for determining the total reactive nitrogen oxide in the ambient air.

Keywords Cavity ring down spectrometer; Thermal dissociation; NO₂; NO_y; Catalytic conversion chemiluminescence

(Received Apr. 3, 2019; accepted Aug. 9, 2019)

* Corresponding author