

二极管激光腔衰荡光谱测量大气NO₃自由基*

胡仁志^{1)†} 王丹¹⁾ 谢品华¹⁾²⁾ 凌六一¹⁾³⁾ 秦敏¹⁾ 李传新¹⁾ 刘建国¹⁾

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, 合肥 230031)

2)(中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

3)(安徽理工大学电气与信息工程学院, 淮南 232001)

(2014年1月6日收到; 2014年2月20日收到修改稿)

本文介绍了基于外部调制二极管激光器(波长661.85 nm, 线宽为0.3 nm)为光源的腔衰荡光谱技术探测环境大气中NO₃自由基. 通过改变外部调制信号, 优化二极管激光器的输出光谱, 获得NO₃自由基的有效吸收截面; 探讨了大气中的其他气体成分(O₃, NO₂和水蒸气)对NO₃自由基的测量干扰; 考虑PFA管的壁碰撞损耗和过滤膜的损耗, 初步量化本系统的NO₃自由基进气效率约为70%. 当时间分辨率为7 s时, 在实验室环境下, 系统的探测限为2.0 pptv. 将本系统初步应用于夜间大气中NO₃自由基的测量(2 h), 获得了NO₃自由基的浓度主要在17.9—51.7 pptv之间, 平均浓度为36.3 pptv, 实际的探测限为3.5 pptv; 由于NO₃自由基进气效率的不确定性等因素, 系统的测量误差约为±8%(1σ). 实验结果表明, 二极管激光腔衰荡光谱技术可实现大气中NO₃自由基的高灵敏度在线探测.

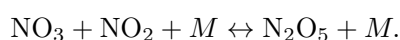
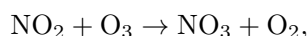
关键词: 大气光学, 腔衰荡光谱技术, NO₃自由基, 二极管激光

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.63.110707

1 引言

NO₃自由基和N₂O₅是对流层夜间化学的关键物种. 大气中NO₂与O₃反应生成NO₃自由基, 生成的NO₃自由基会进一步与NO₂反应生成N₂O₅.



由于在640 nm以下的光解以及与NO的反应, NO₃自由基是一个短寿命的物种, 白天的浓度小于1 pptv^[1], 只有在夜间, NO₃自由基才会积累到一定的浓度, 可达到几百 pptv. N₂O₅会与NO₃自由基达到一个热平衡, 是NO₃自由基的临时储库. NO₃自由基是夜间大气最重要的氧化剂^[2], 主要氧化不饱和碳氢化合物、硫化物等; 对于一些特定的天然

源碳氢化合物及硫化物, 夜间NO₃的氧化能力甚至超过白天的OH自由基^[2-4]. 此外, NO₃自由基涉及到气溶胶的形成和通过异构化为NO与O₂的臭氧催化去除^[5]. 鉴于在夜间大气化学过程中的作用, 准确测量环境大气中的NO₃自由基浓度具有重要的意义.

上世纪80年代, 开放光路的差分吸收光谱方法(DOAS)开始监测大气中NO₃自由基浓度; 采用人工光源的主动DOAS技术^[6,7], 获得几千米的吸收光程^[8], 测量吸收光程内NO₃自由基的平均浓度^[9-14]; 采用自然光源的被动DOAS技术^[15,16], 获得NO₃自由基的柱浓度^[17-19]; 主动DOAS技术的探测限约为几个 pptv, 积分时间为几分钟^[9,20]. 另外, 一些点式测量技术应用于NO₃自由基的测量, 如基质隔离电子顺磁共振光谱(MI-ESR)技术^[21,22], 激光诱导荧光(LIF)技术^[23,24]等; MI-ESR技术需要低温俘获NO₃自由基, 然后进行实

* 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(批准号: XDB05040200)和国家自然科学基金(批准号: 61108031, 41275038, 41305139)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

实验室分析,一般收集就需要 30 min,时间分辨率比较低,探测限为 2 pptv^[22];LIF 技术采用 662 nm 激发 NO₃ 自由基,收集 700—750 nm 之间的荧光,探测限为 76 pptv(60 s),但需要复杂的定标^[23,24].近年来,为了实现高灵敏和长吸收光程,基于高反腔的在线探测技术应用于 NO₃ 自由基的测量;一种是腔增强吸收光谱(CEAS)技术,一般选用宽带光源,将光耦合进高反腔,通过光谱仪对腔体出射的光进行色散,然后采用电荷耦合器件 CCD 探测器进行信号接收,探测限为 2 pptv(时间分辨率 400 s)^[25];由于水蒸气在相应波段吸收较强,且含量较大,浓度变化在 1.5%—3%(在 298 K, 1 atm (1 atm = 1.01325 × 10⁵ Pa) 下,对应的相对湿度为 48%—96%),成为 NO₃ 自由基测量波段最主要的吸收结构;由于水汽吸收的光学密度随浓度、光程变化不再是线性,还可能存在饱和吸收的情况,故易掩盖 NO₃ 自由基的吸收特征,难以准确完全扣除水蒸气吸收的影响.另一种是腔衰荡光谱(CRDS)技术,一般选用染料激光器为光源,通过激光在高反腔内多次反射,测量由后腔镜透射光的衰减时间确定腔内吸收气体的浓度,探测限为 0.5 pptv(时间分辨率 5 s)^[26,27];由于染料激光器(需 YAG 激光器作抽运源)较重,体积较大,费用较高,不适合应用于环境大气中 NO₃ 自由基的移动测量.

本文基于外部调制的红光二极管激光器为光源,建立一套腔衰荡光谱系统测量 NO₃ 自由基,获得系统的探测限,并将其应用于外场环境大气中 NO₃ 自由基的测量.

2 CRDS 测量原理和实验系统

2.1 CRDS 测量原理

脉冲激光被耦合进入由两块高反镜(反射率为 R)组成的光学谐振腔中,耦合进入谐振腔内的光脉冲会在两个高反镜之间发生多次反射,同时有一小部分透射出后腔镜的光被放置在后面的光电倍增管接收,采集透射光强随时间衰减的信号,通过单指数拟合,获得光在谐振腔内的衰荡时间 τ .

当高反腔内含有待测气体时,

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} = I_0 e^{-\frac{t}{\tau_0} - \frac{c[A]\sigma t}{R_L}}, \quad (1)$$

其中, c 为光速, $[A]$ 为待测气体的浓度, σ 为待测气体的吸收截面, R_L 为腔长和待测气体吸收程长的比值; τ_0 为腔内没有待测气体时的衰荡时间,即本底衰荡时间; τ 为腔内有待测气体时的衰荡时间.

通过 (1) 式可获得待测气体的浓度

$$[A] = \frac{R_L}{c\sigma} \left(\frac{1}{\tau} - \frac{1}{\tau_0} \right). \quad (2)$$

由此可知,待测气体的浓度与光源的强度无关,在已知待测气体吸收截面的情况下,只要测得 τ 和 τ_0 , 就可以计算出待测气体的浓度.

2.2 CRDS 实验系统

CRDS 实验系统如图 1 所示,主要包含二极管激光器,函数发生器、光隔离器、光阑、高反腔、光电倍增管和采集卡(计算机)等.二极管激光器(IQ μ , Power Technology Inc)产生连续的 662 nm 激光,功率为 100 mW;通过函数发生器(DG1022, RIGOL)产生调制频率为 150 Hz、占空比为 50% 的方波信号调制,实现脉冲输出.调制后脉冲信号的上升沿和下降沿约为 40 ns,远小于系统的衰荡时间.激光通过一个光隔离器(IO-3D-660-VLP, Thorlabs),防止高反镜反射的光进入二极管激光器影响激光的稳定性.通过两个棱镜和光阑将激光耦合进入由两块高反镜(CRD Optics)构成的腔体(沿着高反腔的轴线进入).高反镜是 25.4 mm 的平凹镜,曲率半径为 1 m,厂家标定的反射率为 99.9985%.腔体由 PFA 管组成,通过铝槽固定;腔长 L 为 810 mm.在腔体两端通入零空气,隔离镜面与待测气体,保护镜面不受待测气体的污染,防止测量时镜片反射率的下降.在腔体出气口通过压力传感器(ZJ-2Y, Reborn)监测腔体内的压力.后腔镜透射的光由光电倍增管(PMT, Hamamatsu)接收,在 PMT 前放置一个带宽为 10 nm 的 662 nm 滤光片,防止太阳杂散光对测量的影响.PMT 输出的信号由采样率为 2.5 MHz 的采集卡(PCI 6132, NI)采集,通过 Labview 程序控制采集卡,并对信号进行平均,拟合,获得衰荡时间,计算待测气体的浓度.

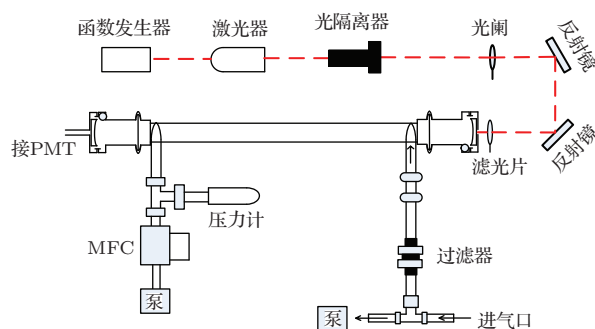


图 1 CRDS 实验系统示意图

3 实验结果与讨论

3.1 NO₃ 自由基的有效吸收截面

为了进行量化测量, 必须确定二极管激光器的波长与线宽和 NO₃ 自由基的有效吸收截面. 激光波长尽量选择在 NO₃ 自由基吸收截面较大, 且大气中其他痕量气体没有吸收或吸收截面较小的位置. 图 2 中的黑线是 NO₃ 自由基的吸收截面, 最大的吸收截面为 $2.18 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ (294 K) [28], 但系统的有效吸收截面由 NO₃ 自由基的吸收截面与激光光谱卷积获得; 水蒸气在 660 nm 处有吸收, 从 HITRAN 数据库获得的水蒸气吸收光谱如图 2 蓝线所示 [29]. 激光波长选择在水蒸气吸收较小的位置, 避免大气中水蒸气对测量的干扰. 使用光栅光谱仪 (SR303i, Andor) 测量激光的中心波长和半高线宽 (FWHM). 通过改变激光器的温度及外部调制信号, 优化激光器的输出波长, 最终选择的中心波长为 661.85 nm, FWHM 为 0.3 nm (如图 2 中红线所示); 故本装置的 NO₃ 自由基有效吸收截面为 $2.02 \times 10^{-17} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$. 为了减小吸收截面带来的测量误差, 需保持二极管激光的波长稳定性; 二极管激光器温度每变化 1 °C, 激光波长变化 0.1 nm. 对二极管激光器温度控制, 实验室连续测量 8 h, 激光波长很稳定, 误差小于 0.01 nm, 引起的 NO₃ 自由基吸收截面误差小于 1.5%.

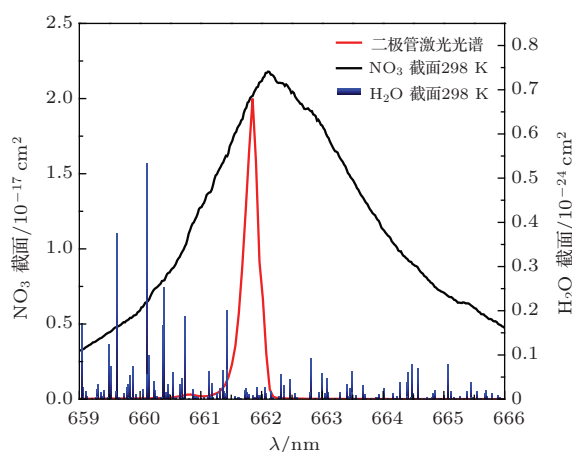


图 2 (网刊彩色) NO₃ 自由基和水蒸气的吸收截面以及典型的激光光谱

3.2 衰荡时间的确定

准确测得本底衰荡时间是提高 CRDS 技术测量痕量气体灵敏度的关键. 本底衰荡时间的获得是通过在实际大气中加入少量的 NO 气体, 将实际大

气中 NO₃ 自由基与 NO 反应生成 NO₂ 而除去; 由于 NO₂ 气体在 662 nm 处的吸收截面比 NO₃ 自由基小约 4 个量级, 生成的 NO₂ 气体对系统本底衰荡时间的测量不产生影响;



$$k(298 \text{ K}) = 2.60 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [30].$$

实验中在过滤器前加入约 35 ppb NO 气体将空气中 NO₃ 自由基反应除去 (大于 99%), 经过约 0.25 s 进入高反腔中, 测量本底衰荡时间 τ_0 . NO 气体中含有的 NO₂ 很少, <1%, 不会对本底信号有影响; 加入的 NO 与空气中的 O₃ 反应生成 NO₂ 的速率为 $k(298 \text{ K}) = 1.80 \times 10^{-14} \text{ cm}^3 \cdot \text{molecule}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} [30]$, 比与 NO₃ 自由基的反应小 3 个量级, 对本底衰荡时间的测量也没有影响.

图 3 表示在实验室条件下测量的衰荡信号, 其中腔内压力为 1 atm. 黑色空心方形表示的是不含有 NO₃ 自由基的实际大气的衰荡信号; 通过线性回归总和法或最小二乘法拟合 [31], 对应的本底衰荡时间为 $(50.29 \pm 0.02) \mu\text{s}$, 主要受镜片反射率、瑞利散射、其他气体吸收、腔镜调节优化等影响; 蓝色的空心圆形是含有 NO₃ 自由基的衰荡信号, 对应的衰荡时间为 $(29.43 \pm 0.03) \mu\text{s}$. 拟合的结果都显示衰荡信号满足很好的单指数衰减, 揭示了激光线宽满足实验装置的量化响应. 图 3 的插图是拟合的残差, 代表了系统的噪声水平.

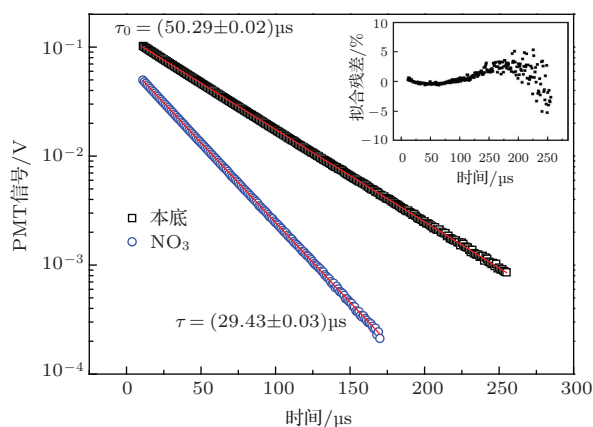


图 3 (网刊彩色) 衰荡信号及其单指数拟合示意图

3.3 R_L 值的准确测定

由于系统进气和腔镜吹扫气的相互干扰, R_L 值不能简单的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, 需要实验室标定. 对本实验系统, 我们利用 NO₂ 在 661.85 nm 有吸收的特点,

通过直接测量NO₂的浓度反推出本系统的R_L值. 具体采用本实验系统与测量NO₂的IBBCEAS系统^[32] 联立, 在进气口气体流速为1.95 slm, 镜片吹扫气为50 sccm时, 配置50—500 ppbv (IBBCEAS系统测量) 浓度范围内的NO₂标准气, 通过CRDS系统测量不同浓度下的 τ 和 τ_0 , 在已知NO₂吸收截面的情况下, 由(2)式换算可知本实验系统的R_L值; 实验结果表明R_L值为1.18.

3.4 NO₃ 自由基的进气效率

壁碰撞是气体进气损失的一个重要因素, 实验装置的进气口及高反腔都是由PFA管构成的, 分别是外径为1/4"和1/2"的PFA管. Dube等通过多次实验测量了NO₃自由基在PFA管壁碰撞的一级损失系数 $k_{\text{损失}} = 0.2 \pm 0.05 \text{ s}^{-1}$ ^[27]. 气体的流速为2 L/min, 气体从进气入口到高反腔的中点需要的时间<1 s, 估计NO₃自由基在PFA管的壁损耗为(20±5)%. 另一个重要的NO₃自由基进气损失是PTFE过滤膜的影响. 本装置采用的是2 μm小孔的PTFE过滤膜, 经Dube等^[27]研究了干净的2 μm PTFE过滤膜对NO₃自由基的损失系数, 约为(7±2)%; 考虑PFA管的壁碰撞和PTFE膜的损耗, NO₃自由基的进气效率约为70%.

3.5 环境大气NO₃ 自由基测量干扰分析

大气中的气溶胶在高反腔内的米散射有一定的消光, 影响测量准确性, 所以在采样时通过过滤器滤除气溶胶, 减小腔内米散射造成的影响; 另外, 需保持腔体内的气压稳定, 避免气体在腔内瑞利散射的变化带来测量误差. 大气中的O₃, NO₂和水蒸气在661.85 nm处都有一定的吸收, 随着它们在空气中浓度的改变, 对测量NO₃自由基带来一定的影响. 在661.85 nm, O₃的吸收截面为 $2.09 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ (293 K)^[33], NO₂的吸收截面为 $5.35 \times 10^{-21} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ (293 K)^[34], 即空气中每改变1 ppbv的O₃和NO₂, 给测量NO₃自由基带来0.10和0.27 pptv的误差. 如图2中的蓝线所示, 空气中的水蒸气在661.85 nm处也有较小的吸收截面, 约 $1.09 \times 10^{-26} \text{ cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$ (296 K)^[29]; 296 K时, 空气湿度每变化10%, 相当于NO₃自由基1.26 pptv的测量误差; 由于空气中O₃, NO₂和水蒸气浓度随时间有一定的变化, 会带来一定的本底漂移, 所以每隔一段时间就需要测量一次

本底衰荡时间 τ_0 , 减小由于瑞利散射、米散射和其他气体吸收引起的测量误差.

3.6 系统探测限及NO₃ 自由基的初步测量

系统的探测限主要由系统的本底衰荡时间和最小可探测的衰荡时间变化值确定, 当 τ 趋近于 τ_0 时, 由(2)式可以获得下式来确定系统灵敏度^[35]:

$$\begin{aligned} [\text{NO}_3]_{\min} &= \frac{R_L (\tau_0 - \tau)_{\min}}{c\sigma \tau_0^2} \\ &\cong \frac{R_L \sqrt{2}\sigma(\tau_0)}{c\sigma \tau_0^2} \\ &= \frac{R_L \sqrt{2}\delta\tau_0}{c\sigma \tau_0}, \end{aligned} \quad (3)$$

其中, $[\text{NO}_3]_{\min}$ 是最小可探测的浓度, $(\tau_0 - \tau)_{\min}$ 为最小可探测的衰荡时间变化值, 可通过测量 τ_0 获得它的标准偏差值 $\sigma(\tau_0)$ 来代替^[35], $\delta\tau_0$ 代表 τ_0 的分数不确定性; 对当前的系统, 在实验室环境下, τ_0 约为50.60 μs, $\sigma(\tau_0)$ 约为0.04 μs(时间分辨率为7 s), $R_L = 1.18$, 系统实验室探测限 $[\text{NO}_3]_{\min} = 2.0$ pptv.

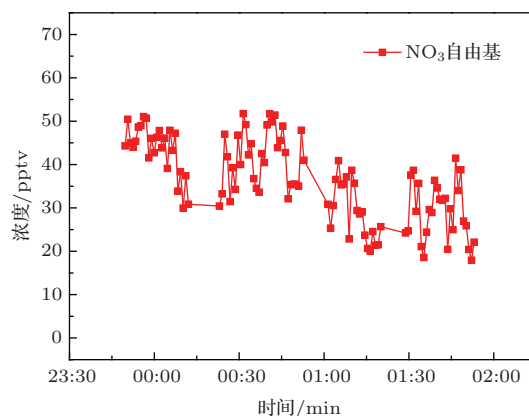


图4 环境大气中NO₃ 自由基浓度的时间序列

图4给出了2013年8月28日晚23:50—1:53内测量的环境大气中NO₃自由基的浓度. NO₃自由基的浓度主要在17.9—51.7 pptv之间波动, 平均浓度为36.3 pptv. 由于环境大气中小于2 μm颗粒物的米散射等影响, 在外场测量时, 系统的探测限为3.5 pptv; 由于NO₃自由基的吸收截面(±4%^[28]、激光波长的微小变化引起的吸收截面误差1.5%)、腔长与待测气体吸收程长的比值R_L(±3%)、进气损失(±6%)的不确定性, 系统的测量总不确定性估算为±8%(1σ).

4 结 论

本文主要介绍了基于外部调制的二极管激光器为光源, 搭建NO₃自由基的腔衰荡测量系统. 选择合适的激光波长, 避免水汽的吸收干扰; 估算了系统NO₃自由基的进气效率, 分析了空气中其他痕量气体可能引起的测量干扰. 实际测量了夜间环境大气中NO₃自由基的浓度, 分析了系统的探测限和测量准确性; 该系统满足夜间环境大气NO₃自由基的实时在线测量.

参考文献

- [1] Vrekoussis M, Kanakidou M, Mihalopoulos N, Crutzen P J, Lelieveld J, Perner D, Berresheim H, Baboukas E 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 169
- [2] Brown S S, Stutz J 2012 *Chem. Soc. Rev.* **41** 6405
- [3] Geyer A, Alicke B, Konrad S, Schmitz T, Stutz J, Platt U 2001 *J. Geophys. Res.* **106** 8013
- [4] Platt U, Alicke B, Dubois R, Geyer A, Hofzumahaus A, Holland F, Martinez M, Mihelcic D, Klupfel T, Lohrmann B, Patz W, Perner D, Rohrer F, Schafer J, Stutz J 2002 *J. Atmos. Chem.* **42** 359
- [5] Longfellow C A, Ravishankara A R, Hanson D R 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 24
- [6] Hao N, Zhou B, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [郝楠, 周斌, 陈立民 2006 物理学报 **55** 1529]
- [7] Qin M, Xie P H, Liu W Q, Li A, Dou K, Fang W, Liu H G, Zhang W J 2006 *J Environ Sci-China* **18** 69
- [8] Wang Z R, Zhou B, Wang S S, Yang S N 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 060703 (in Chinese) [王焯如, 周斌, 王珊珊, 杨素娜 2011 物理学报 **60** 060703]
- [9] Heintz F, Platt U, Flentje H, Dubois R 1996 *J. Geophys. Res.* **101** 22891
- [10] Asaf D, Pedersen D, Matveev V, Peleg M, Kern C, Zingler J, Platt U, Luria M 2009 *Environ. Sci. Technol.* **43** 9117
- [11] McLaren R, Wojtal P, Majonis D, McCourt J, Halla J D, Brook J 2010 *Atmos. Chem. Phys.* **10** 4187
- [12] Li S W, Liu W Q, Xie P H, Qin M, Yang Y J 2012 *Terr. Atmos. Ocean. Sci.* **23** 39
- [13] Wang S S, Shi C Z, Zhou B, Zhao H, Wang Z R, Yang S N, Chen L M 2013 *Atmos. Environ.* **70** 401
- [14] Li S W, Liu W Q, Wang J T, Xie P H, Wang X D 2013 *Spectrosc. Spect. Anal.* **33** 444 (in Chinese) [李素文, 刘文清, 王江涛, 谢品华, 汪徐德 2013 光谱学与光谱分析 **33** 444]
- [15] Li A, Xie P H, Liu C, Liu J G, Liu W Q 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2859
- [16] Wang Y, Li A, Xie P H, Zeng Y, Wang R B, Chen H, Pei X, Liu J G, Liu W Q 2012 *Chin. Phys. B* **21** 114211
- [17] Solomon S, Miller H L, Smith J P, Sanders R W, Mount G H, Schmeltekopf A L, Noxon J F 1989 *J. Geophys. Res.* **94** 11041
- [18] Aliwell S R, Jones R L 1996 *Geophys. Res. Lett.* **23** 2585
- [19] Shi P, Xie P H, Li A, Jiang Y, Wu F C, Qin M 2010 *Acta Optica Sinica* **30** 3643 (in Chinese) [石鹏, 谢品华, 李昂, 江宇, 吴丰成, 秦敏 2010 光学学报 **30** 3643]
- [20] Geyer A, Ackermann R, Dubois R, Lohrmann B, Müller R, Platt U 2001 *Atmos. Environ.* **35** 3619
- [21] Michelcic D, Klemp Musgen D, Patz H W, Volz-Thomas A 1993 *J. Atmos. Chem.* **16** 313
- [22] Geyer A, Alicke B, Mihelcic D, Stutz J, Platt U 1999 *J. Geophys. Res.* **104** 26097
- [23] Wood E C, Wooldridge P J, Freese J H, Albrecht T, Cohen R C 2003 *Environ. Sci. Technol.* **37** 5732
- [24] Wood E C, Bertram T H, Wooldridge P J, Cohen R C 2005 *Environ. Sci. Technol.* **5** 483
- [25] Ventrillard-Courtillot I, O'Brien E S, Kassi S, Méjean G, Romanini D 2010 *Applied Physics B* **101** 661
- [26] Brown S S, Stark H, Ciciora S J, McLaughlin R J, Ravishankara A R 2002 *Rev. Sci. Instrum.* **73** 3291
- [27] Dube W P, Brown S S, Osthoff H D, Nunley M R, Ciciora S J, Paris M W, McLaughlin R J, Ravishankara A R 2006 *Rev. Sci. Instrum.* **77** 034101
- [28] Orphal J, Fellows C E, Flaud P M 2003 *J. Geophys. Res.* **108** 4077
- [29] Rothman L S, Gordon I E, Barber R J, Dothe H, Gamache R R, Goldman A, Perevalov V I, Tashkun S A, Tennyson J 2010 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **111** 2139
- [30] Atkinson R, Baulch D L, Cox R A, Crowley J N, Hampson R F, Hynes R G, Jenkin M E, Rossi M J, Troe J 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 1461
- [31] Wang D, Hu R Z, Xie P H, Qin M, Ling L Y, Duan J 2014 *Spectrosc. Spect. Anal.* (in Chinese, Accepted) [王丹, 胡仁志, 谢品华, 秦敏, 凌六一, 段俊 2014 光谱学与光谱分析]
- [32] Ling L Y, Qin M, Xie P H, Hu R Z, Fang W, Jiang Y, Liu J G, Liu W Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 140703 (in Chinese) [凌六一, 秦敏, 谢品华, 胡仁志, 方武, 江宇, 刘建国, 刘文清 2012 物理学报 **61** 140703]
- [33] Voigt S, Orphal J, Bogumil K, Burrows J P 2001 *J. Photoch. Photobiol. A* **43** 1
- [34] Voigt S, Orphal J, Burrows J P 2002 *J. Photoch. Photobiol. A* **49** 1
- [35] Brown S S, Stark H, Ravishankara A R 2002 *Appl. Phys. B* **75** 173

Diode laser cavity ring-down spectroscopy for atmospheric NO₃ radical measurement*

Hu Ren-Zhi^{1)†} Wang Dan¹⁾ Xie Pin-Hua¹⁾²⁾ Ling Liu-Yi¹⁾³⁾ Qin Min¹⁾
Li Chuan-Xin¹⁾ Liu Jian-Guo¹⁾

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

2) (*School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*Institute of Electric and Information Technology, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China*)

(Received 6 January 2014; revised manuscript received 20 February 2014)

Abstract

This article presents an external modulation diode laser (with wavelength 661.85 nm and line width 0.3 nm) cavity ring-down spectrometer for measurement of NO₃ radical in the atmosphere. The output spectrum of the diode laser is optimized by changing the external modulation signal; the effective cross-section of the instrument is a convolution of the measured cross-section and the laser spectrum. Interference of other gases (O₃, NO₂, and water vapor) in NO₃ radical detection has also been investigated. Considering the loss from the PFA tube wall collision and the membrane filtration, NO₃ radical inlet transmission efficiencies of the system is about 70% through the preliminary quantitative analysis. When the time resolution is 7 s, the laboratory detection limit of the system is 2.0 pptv. This instrument was deployed in the night atmosphere to measure the NO₃ radical. NO₃ concentration varied from 17.9 to 51.7 pptv with an average level of 36.3 pptv. A typical detection sensitivity in the night atmosphere is 3.5 pptv. Because of the uncertainty in the inlet transmission efficiencies and other factors, the total uncertainty of the measured NO₃ radicals is about $\pm 8\%(1\sigma)$. Experimental results show that the diode laser cavity ring-down spectroscopy can achieve high sensitivity in insitu detection of NO₃ radicals in the atmosphere.

Keywords: atmospheric optics, cavity ring-down spectroscopy, NO₃ radical, diode laser

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da

DOI: 10.7498/aps.63.110707

* Project supported by the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XD-B05040200), and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61108031, 41275038, 41305139).

† Corresponding author. E-mail: rzhu@aiofm.ac.cn