

基于 CRDS 系统对北京夜间大气边界层 NO₃ 自由基观测与分析

王丹¹, 胡仁志^{1*}, 谢品华^{1,2*}, 秦敏¹, 杏兴彪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, 安徽合肥 230031
2. 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 夜间大气 NO₃ 自由基的氧化能力相当于白天 OH 自由基, 鉴于 NO₃ 自由基在大气反应过程中的关键作用, 准确测量其浓度及研究其夜间大气化学过程具有重大意义。采用以二极管激光器为光源(中心波长为 662 nm, 半高宽 0.3 nm), 两块高反射率镜片(R≥99.998 5%)形成的腔体为光学共振腔, 有效光程达到约 20 km 的腔衰荡光谱系统(CRDS)对夜间大气 NO₃ 自由基进行测量, 并且针对秋冬季交通繁忙区域夜间大气边界层 NO₃ 自由基化学过程进行研究。采用该系统于 2014 年 10 月 29 日—11 月 15 日在北京市中国科学院大学校园开展了 NO₃ 自由基连续外场观测实验, 观测期间 NO₃ 自由基浓度相对较低, 最大浓度约为 50 pptv, 平均值为 10 pptv。并结合 NO₂, NO 和 O₃ 等相关辅助数据对测量结果进行分析, 分析表明在观测期间 NO₃ 自由基产率为 0.04~1.03 pptv·s⁻¹, 平均寿命约为 68 s。并且进一步分析了观测期间大气 NO₃ 自由基损耗途径, 探讨了不同湿度及颗粒物浓度对其损耗的影响。即观测期间当大气中 RH≥60%, PM_{2.5} 浓度大部分大于 60 μg·m⁻³ 时, ln(τ_{ss}(NO₃)) 与 ln(NO₂) 的相关性达到 0.79, 大气中 NO₃ 自由基损耗主要以间接为主; 然而在 RH≤40%, PM_{2.5} 浓度大部分小于 60 μg·m⁻³ 时, 因测量点靠近国道受局地污染源影响, 直接损耗较显著; 当大气中 40%<RH<60% 时, 直接损耗与间接损耗途径都存在且不可忽视。

关键词 NO₃ 自由基; 腔衰荡光谱技术; 夜间大气化学; 损耗途径

中图分类号: O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2016)10-3097-06

引言

对流层大气的自清洁能力在一定程度上影响着空气的质量, NO₃ 自由基被认为是夜间大气的“清道夫”, 它的浓度和氧化能力, 关系着次日大气光化学反应条件。OH 自由基是白天大气中重要的氧化基团, 然而 NO₃ 自由基却是夜间主要的氧化剂^[1], 其对于烯烃、二甲基硫及萜类等挥发性有机化合物(VOCs)在大气中的氧化及清除起着关键作用^[2]。此外, NO₃ 自由基对于大气中 HNO₃ 及硝酸盐颗粒物的形成也具有重要贡献^[3]。

大气中 NO₃ 自由基主要由 NO₂ 与 O₃ 反应产生, 反应速率常数 $k_1(T) = 1.2 \times 10^{-13} e^{(-2.450/T)} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ ^[4]。稳态近似条件下, NO₃ 自由基的产率(P_{NO_3})可以根据 NO₂ 和 O₃ 浓度计算



$$P_{\text{NO}_3} = [\text{NO}_2][\text{O}_3]k_1 \quad (2)$$

NO₃ 自由基寿命 τ_{ss}(NO₃)是衡量 NO₃ 自由基在大气中损耗的关键参数, 其与 NO₃ 自由基的产率有一定关联。在夜间稳态近似条件下, NO₃ 自由基的寿命可以通过 P_{NO_3} 及 NO₃ 自由基浓度根据以下公式求出^[5-6]

$$\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3) = \frac{[\text{NO}_3]}{[\text{NO}_2][\text{O}_3]k_1} = \frac{[\text{NO}_3]}{P_{\text{NO}_3}} \quad (3)$$

NO₃ 自由基白天迅速光解(寿命约 5 s)^[7], 仅在夜晚累积约几十至几百 pptv。NO 与 NO₃ 自由基的快速气相反应是 NO₃ 自由基除光解外的另一个重要损耗机制, 反应速率 $k_4(298 \text{ K}) = 2.6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$ 。其反应速率比 NO 与 O₃ 反应速率大约 3 个量级^[8]。



在夜晚, 因没有 NO₂ 光解产生的 NO, 所以通常情况下夜间 NO 浓度较低(除非在 NO 源附近)。但在陆地边界层,

收稿日期: 2015-07-02, 修订日期: 2015-11-10

基金项目: 中国科学院战略性先导科技专项(B类)(XDB05040200), 国家自然科学基金项目(61575206, 41275038, 61108031), 中国科学院重点部署项目(KJZD-EW-TZ-G06-01-0)资助

作者简介: 王丹, 女, 1988年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: dwang@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: phxie@aiofm.ac.cn; rzhu@aiofm.ac.cn

NO₃ 自由基能快速氧化 VOCs, 特别单萜烯、异戊二烯等, 反应速率量级达到 10⁻¹¹ ~ 10⁻¹³ cm³ · s⁻¹。因此 NO₃ 自由基与 VOCs 的反应是其除与 NO 反应外另一个重要直接损耗途径。

同时, NO₃ 与 N₂O₅ 之间存在可逆平衡, 即 NO₃ 可以与 NO₂ 反应生成 N₂O₅, 后者也可热解转化为 NO₃, 平衡常数 $K_{eq} = 2.7 \times 10^{-27} \times \exp(11\,000K/T) \text{ cm}^3 \cdot \text{molec}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ 。大气中 N₂O₅ 通常与水汽发生均相反应, 或在气溶胶表面发生非均相反应产生硝酸而被清除, 这种反应过程为 NO₃ 自由基的间接损耗途径。



鉴于 NO₃ 自由基在夜间大气化学的重要性, 准确测量其浓度及研究其夜间大气化学过程具有重大意义。国外二十世纪八、九十年代起, 就开始了 NO₃ 自由基的研究工作^[9-10]。目前国内针对大气环境中 NO₃ 自由基的研究相对较少, 一般采用 DOAS 方法获得 NO₃ 自由基沿光路的平均浓度^[11], 对局部实地大气中 NO₃ 自由基的分布信息较为缺乏。本文采用自主研发的腔衰荡光谱技术(CRDS)在北京市中国科学院大学校园(40°24'24.45"N, 116°40'32.95"E)交通繁忙区域对夜间大气 NO₃ 自由基进行为期 15 天的连续外场观测, 结合 NO₂, O₃, NO 及气象参数等相关辅助数据对 NO₃ 自由基生成率, 寿命及其在大气中损耗途径等进行分析, 并且进一步探讨了不同湿度及颗粒物浓度与 NO₃ 自由基夜间大气化学过程关联。

1 实验部分

2.1 测量地点

测量位置在北京市怀柔县中国科学院大学校园(40°24'24.45"N, 116°40'32.95"E), CRDS 仪器位于中国科学院大学教学楼 5 楼, 离地面高约 13 m(Thermo Fisher 42i 氮氧化物分析仪, Thermo Fisher 42i 臭氧分析仪及气象五参数监测仪等提供相关辅助数据仪器放在相同地点)。测量点南面为雁



图 1 测量地点地图

Fig. 1 Map monitoring the site

栖湖, 西面及北面为燕山山脉分支, 东面 80 m 处为车流量较大的 G111 国道。因此车辆排放产生的 NO_x 为明显的污染源, NO₃ 自由基测量结果易受其干扰。

1.2 NO₃ 自由基测量装置

腔衰荡光谱技术(CRDS)系统主要由外部调制二极管激光器、一对高反射性镜面组成的光学共振腔、进气单元及光电探测部分构成。采用该系统对大气 NO₃ 自由基进行测量, 以中心波长 662 nm, 半高宽 0.3 nm, 功率 100 mW 的二极管激光器(IQμ, Power Technology Inc)为光源; 通过函数发生器产生 150 Hz 调制频率、50% 占空比的方波信号对激光光源输出进行调制。激光被耦合进入由一对高反射性镜面(99.998 5%)组成的光学腔, 经过多次反射, 小部分光经后腔镜透射被光电倍增管(PMT)接收, 通过 Labview 程序控制采集卡(NI PCI-6132), 获取测量信号。因 NO₃ 自由基反应活性高, 易碰撞损失, 所以采用实验室合成的 N₂O₅/NO₃ 固体, 对其在测量系统中损耗进行定标。在采样 5 L · min⁻¹ 流速条件下, NO₃ 自由基在系统中传输效率约为 75% ± 5%。通过 Allan 方差选取最佳积分时间, 系统在外场测量条件下, 检测限约 5 pptv (1σ, 10 s)^[12-13]。

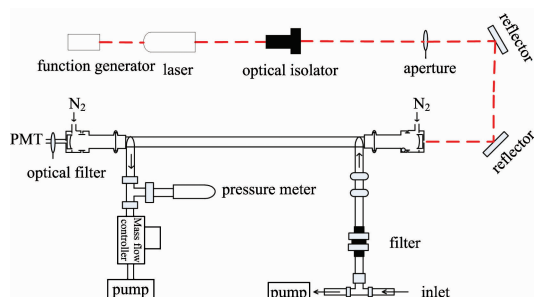


图 2 CRDS 测量 NO₃ 自由基仪器装置图

Fig. 2 Experimental layout of CRDS instrument for NO₃ radical detection

2 结果与讨论

2.1 气象数据

图 3 为中国科学院大学 2014/10/29—2014/11/15 的气象参数, 包括温度, 湿度, 风速及风向。在测量期间大气温

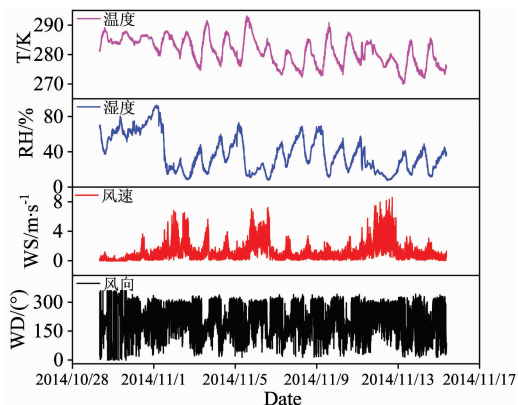


图 3 气象参数

Fig. 3 Time series of the meteorological parameters

度成明显的日变化,夜间温度较低,平均值约为 280 K;同时大气相对湿度有较大的变化范围 10%~90%;风速相对较低,平均约为 $1.1 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$;风向主要以西风,西南风为主,即多数来至雁栖湖及燕山山脉方向。但因测量点离 G111 国道仅有 80 m,且仪器离地面较低,所以仍受局地污染源影响严重。

2.2 NO₂, NO, O₃ 及 NO₃ 自由基时间序列

图 4 为 2014/10/29—2014/11/15 夜间观测的 NO₂, NO, O₃ 及 NO₃ 自由基浓度时间序列图(NO₂ 与 NO 由 Thermo Fisher 42i 氮氧化物分析仪测量, O₃ 数据通过 Thermo Fisher 42i 臭氧分析仪观测,时间分辨率为 5 分钟)。观测期间 NO₂ 的浓度变化范围为 3~53 ppbv 之间,平均值约为 17 ppbv; O₃ 浓度趋势与 NO₂ 具有明显反相关性,最大值接近 45 ppbv;由于测量点靠近国道,因此在观测期间 NO 浓度相对较高,对 NO₃ 自由基形成有一定影响。在观测期间 NO₃ 自由基浓度较低,范围在检测限到 50 pptv 之间,平均值约为 10 pptv。如图 4 所示,在 11 月 4 日夜间 21:00 附近, NO₃ 自由基浓度达到最大值约 50 pptv,之后随着 NO 浓度的增加快速减小到检测限,与 NO 具有明显的反相关性。

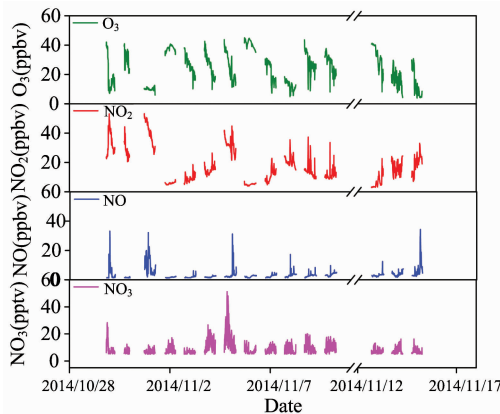


图 4 NO₂, NO, O₃ 及 NO₃ 自由基浓度时间序列

Fig. 4 Time series of the concentrations of NO₂, NO, O₃, NO₃

2.3 NO₃ 自由基产率及寿命

在稳态近似条件下,利用式(2)根据 NO₂, O₃ 浓度及反应速率常数 k_1 计算 NO₃ 自由基产率 P_{NO_3} 。 P_{NO_3} 变化范围为 $0.04 \sim 1.03 \text{ pptv} \cdot \text{s}^{-1}$,平均值为 $0.19 \text{ pptv} \cdot \text{s}^{-1}$ [如图 5(a) 所示]。在 11 月 4 日夜间, P_{NO_3} 达到最大值 $1.03 \text{ pptv} \cdot \text{s}^{-1}$,与 NO₃ 自由基浓度最大值出现时间一致,表明直接损耗对 NO₃ 自由基有一定影响。NO₃ 自由基寿命 $\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3)$ 是衡量 NO₃ 自由基在大气中损耗的有效途径,通过式(3)在稳态近似条件下可以根据 P_{NO_3} 及 NO₃ 自由基浓度计算求出。如图 5(b) 所示,在观测期间 NO₃ 自由基寿命在 230 s 之内变化,平均值约为 68 s。

考虑到 P_{NO_3} 与 NO₂, O₃, 温度之间的关联,图 6 具体分析了 2014 年 10 月 29 日—11 月 15 日不同温度下 P_{NO_3} 与 NO₂, O₃ 的相关性。如图 6 所示,低温 ($T < 275 \text{ K}$) 时 P_{NO_3} 相对较低 ($< 0.2 \text{ pptv} \cdot \text{s}^{-1}$),且随着温度的增加, P_{NO_3} 值相对增大。若假设 NO₂, O₃ 浓度不变的情况下,观测期间温度变

化对 P_{NO_3} 的影响约为 1.8 倍。如图所示,观测期间 P_{NO_3} 与 NO₂ 的相关性为 0.59,而与 O₃ 的相关性为 0.29。结果显示 P_{NO_3} 主要受 NO₂ 浓度变化的影响,其与 O₃ 变化的关联性相对较小。NO₂ 主要来源于大气传输及汽车尾气排放等,可能受汽车直接排放影响,所以在观测期间 NO₂ 变化速率与 O₃ 比较相对较快。

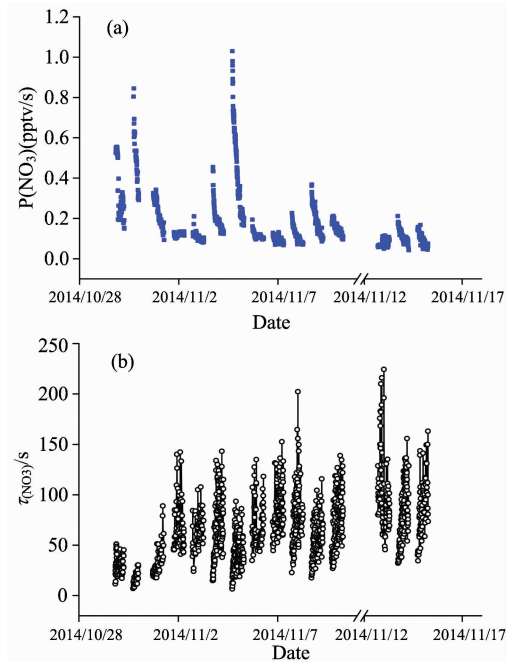


图 5 NO₃ 自由基产率及寿命

Fig. 5 Time series of the productive rate of NO₃ (a); Time series of the lifetimes of NO₃ (b)

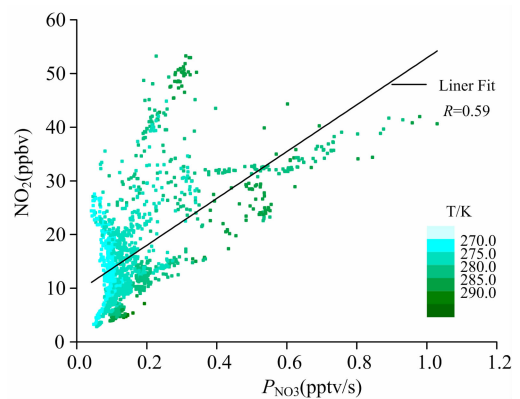


图 6 NO₃ 自由基产率与 NO₂ 的相关性

Fig. 6 Correlation of NO₃ production rate to mixing ratios of NO₂

NO₃ 自由基损耗途径主要分为直接损耗和间接损耗,即与 VOCs, NO 反应直接失去或者通过与 NO₂ 反应生成 N₂O₅ 间接损耗。在稳态近似条件下, NO₃ 自由基寿命可以表示为如下形式^[14]

$$\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3) = \frac{[\text{NO}_3]}{P_{\text{NO}_3}} = \frac{1}{f_{\Lambda} + [\text{NO}_2]K_{\text{eq}}f_{\text{B}}} \quad (8)$$

式(8)中, f_A 是 NO_3 自由基一级反应速率, f_B 为 N_2O_5 一级反应速率。在稳态近似条件下, 如果 NO_3 的除去途径为直接损耗($f_B=0$), 则式(8)可以表示为

$$[\text{NO}_3] = P(\text{NO}_3)f_A^{-1} \quad (9)$$

此时 NO_3 自由基浓度与 P_{NO_3} 具有一定相关性。如果忽略 NO_3 自由基的直接损耗($f_A=0$), 则式(8)可以简化为

$$\tau(\text{NO}_3)^{-1} = [\text{NO}_2]K_{\text{eq}}f_B \quad (10)$$

这种情况下, NO_3 自由基寿命与 NO_2 浓度具有一定关联。因此通常通过分析 NO_3 自由基浓度和 P_{NO_3} 相关性以及 $\ln(\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3))$ 和 $\ln(\text{NO}_2)$ 相关性探讨 NO_3 自由基在大气中可能损耗途径^[10-11], 对其进行定性分析。Geyer 和 Asaf 等分析发现, 通常情况下秋冬季大气中 NO_3 自由基主要以间接损耗为主^[10, 15]。本实验采用 CRDS 系统在中国科学院大学对 NO_3 自由基进行观测, 测量点靠近国道受局地污染源影响, 观测期间 NO_2 浓度变化速率相对较快, 所以夜间大气化学过程相对较复杂。本文针对 2014 年 10 月 29 日—11 月 15 日 (NO_3 自由基浓度大于 5 pptv) 不同湿度及颗粒物浓度条件大气中 NO_3 自由基损耗情况进行具体分析(11 月 10 日, 11 月 11 日因缺少 NO_2 , O_3 等辅助数据没有进行损耗分析)。研究发现在观测期间大气中 $\text{RH} \geq 60\%$, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度大部分大于 $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 情况下, $\ln(\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3))$ 与 $\ln(\text{NO}_2)$ 相关性达到 0.79 且斜率接近 -1, 表明 NO_3 自由基在大气中损耗主要通过间接途径[如图 7(a)所示]。

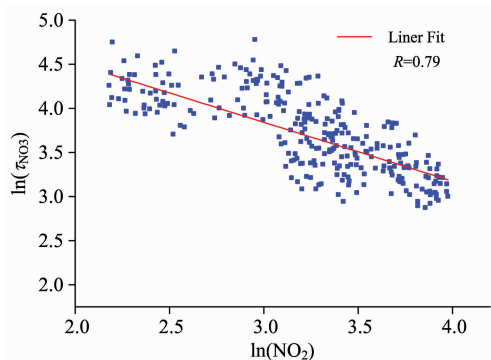


图 7(a) $\text{RH} \geq 60\%$, $\ln(\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3))$ 与 $\ln(\text{NO}_2)$ 的相关性
Fig. 7(a) Correlation of the logarithmic correlation between NO_3 lifetime and NO_2 mixing ratio, $\text{RH} \geq 60\%$

然而由于测量地点东面 80 m 处为车流量较大的 G111 国道且测量位置距离地面较低(13 m), 因此 NO_3 自由基浓度受局地车辆排放的 NO 变化影响较明显(图 8 将具体分析 NO_3 自由基与 NO 关联)。针对低湿度, 低颗粒物浓度测量期间数据进行分析, 分析表明在 2014 年 10 月 29 日—11 月 15 日期间 $\text{RH} \leq 40\%$, $\text{PM}_{2.5}$ 浓度小于 $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 情况下 (NO_3 自由基浓度大于 5 pptv), 大气中 NO_3 自由基主要以直接损耗为主, 相关性达到 0.70, 如图 7(b)所示。

在 2014 年 10 月 29 日—11 月 15 日大气中 $40\% < \text{RH} < 60\%$ 情况下 (NO_3 自由基浓度大于 5 pptv), 结合 NO_2 , NO 和 O_3 等相关辅助数据对测量结果进行分析, NO_3 自由基产率与 NO_3 浓度的相关性 & $\ln(\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3))$ 与 $\ln(\text{NO}_2)$ 的相关

性, 分别达到 0.58 和 0.45[图 7(c)和图 7(d)]。即表明 NO_3 自由基在大气中直接损耗与间接损耗途径都存在且都不可忽视。经以上分析表明大气中相对湿度对 NO_3 自由基在大气

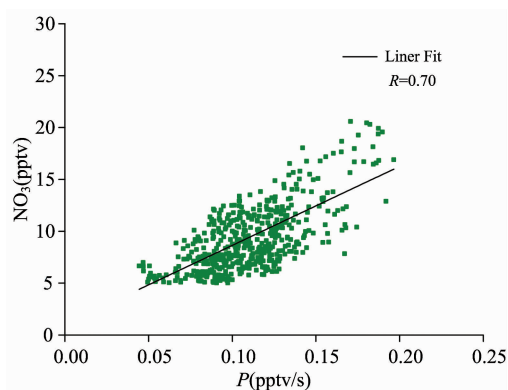


图 7(b) $\text{RH} \leq 40\%$, NO_3 自由基产率与 NO_3 自由基浓度的相关性

Fig. 7(b) Correlation of NO_3 production rate and NO_3 concentrations, $\text{RH} \leq 40\%$

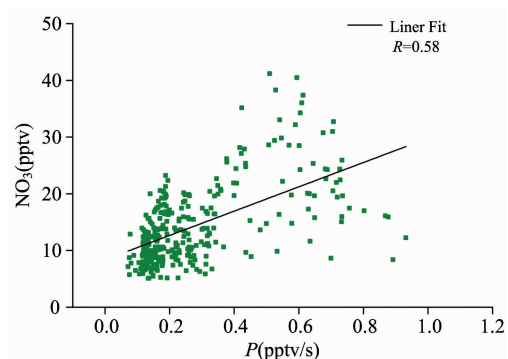


图 7(c) $40\% < \text{RH} < 60\%$, NO_3 自由基产率与 NO_3 自由基浓度的相关性

Fig. 7(c) Correlation of NO_3 production rate and NO_3 concentrations, $40\% < \text{RH} < 60\%$

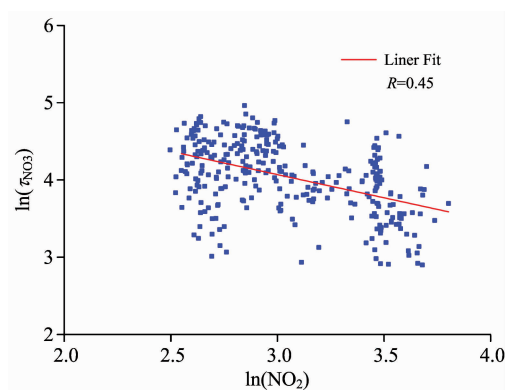


图 7(d) $40\% < \text{RH} < 60\%$, $\ln(\tau_{\text{ss}}(\text{NO}_3))$ 与 $\ln(\text{NO}_2)$ 的相关性

Fig. 7(d) Correlation of the logarithmic correlation between NO_3 lifetime and NO_2 mixing ratio, $40\% < \text{RH} < 60\%$

中损耗途径有较大影响,在高湿度条件下 NO_3 自由基以间接损耗为主,但随着湿度的降低间接损耗逐渐减小。可能由于大气高湿度条件下 N_2O_5 易与水反应形成 HNO_3 , 导致 NO_3 自由基间接损耗。

NO_3 自由基在大气中损耗途径较复杂,因此需要对其进行深入探讨,图 8 和图 9 为 2014 年 10 月 29 日—11 月 15 日观测期间 NO_3 自由基与 NO 及 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度的关联。由于测量点靠近国道 NO 浓度较高,因此对 NO_3 自由基浓度有一定影响。 NO 与 NO_3 自由基快速反应,观测期间 NO_3 自由基浓度相对较低。从图 8 可以看出, NO_3 自由基浓度与 NO 具有明显的关联性。当 NO 浓度小于 3 ppbv 时,平均浓度仅约为 12 pptv; 当 NO 浓度大于 3 ppbv 时, NO_3 自由基浓度快速下降到检测限附近。进一步表明其对大气 NO_3 自由基直接损耗有一定贡献。

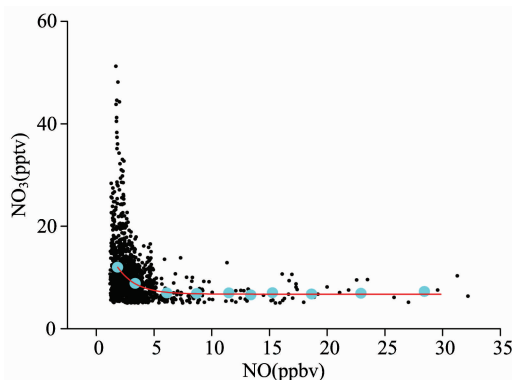


图 8 NO_3 自由基与 NO 关联

Fig. 8 Nighttime NO_3 radical concentration against NO concentration

图 9 为 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度与 NO_3 自由基寿命的相关图(时间分辨率为半小时),从图中可以看出当 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度超过 $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, NO_3 自由基寿命随 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度增加而减小($\text{PM}_{2.5}$ 浓度小于 $30 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, NO_3 自由基在大气中损耗途径相对较复杂)。 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度超过 $60 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 时, NO_3 自由基寿命下

降到 $20 \sim 30 \text{ s}$ 。研究发现在重污染天气,颗粒物浓度对 NO_3 自由基损耗有一定影响,可能对 NO_3 自由基间接损耗有部分贡献。

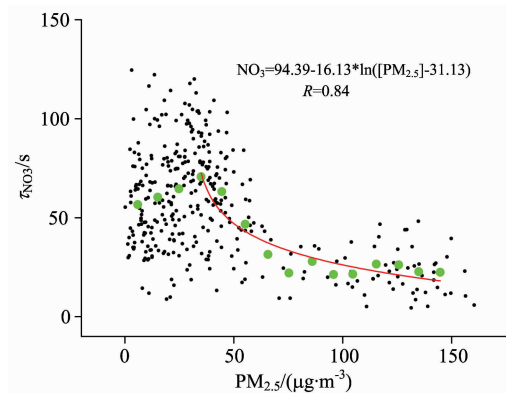


图 9 NO_3 自由基寿命与 $\text{PM}_{2.5}$ 浓度关联

Fig. 9 Nighttime NO_3 lifetime against $\text{PM}_{2.5}$ concentration

3 结 论

采用腔衰荡光谱技术在 2014/10/29—2014/11/15 期间于北京市交通繁忙区域对夜间大气 NO_3 自由基进行观测,观测期间 NO_3 自由基浓度相对较低,平均浓度约为 10 pptv。结合 NO_2 , NO , O_3 , $\text{PM}_{2.5}$ 及气象数据等相关辅助参数对测量结果进行分析,研究表明 P_{NO_3} 受 NO_2 浓度变化影响较显著。

通过 NO_3 自由基浓度与 P_{NO_3} 相关性, $\ln(\tau_{\text{NO}_3})$ 与 $\ln(\text{NO}_2)$ 的相关性分析 NO_3 自由基在大气中的损耗途径,探讨了不同湿度及颗粒物浓度对夜间大气 NO_3 自由基损耗的影响,结果显示秋冬季交通繁忙区域夜间大气边界层 NO_3 自由基直接损耗与间接损耗都存在且不可忽视。并且进一步分析发现 NO , $\text{PM}_{2.5}$ 浓度对 NO_3 自由基浓度及其寿命具有一定影响。

致谢: 特别感谢中国科学院怀柔生态环境综合观测研究站的帮助。

References

- [1] Platt U, Alicke B, Dubois R, et al. Atmos. Chem., 2002, 42(1): 359.
- [2] Atkinson R. Journal of Physical and Chemical Reference Data 26, 1997. 215.
- [3] Chang W L, Bhawe P, Brown S S, et al. Aerosol. Sci. Tech., 2011, 45: 665.
- [4] Sander S P, Friedl R R, Abbatt J P D, et al. JPL Publication, 2011, 10.
- [5] Vrekoussis M, Kanakidou M, Mihalopoulos N, et al. Atmos. Chem. Phys., 2004, 4: 169.
- [6] Heintz F, Platt U. Journal of Geophysical Research, 1996, 101: 22891.
- [7] Allan B J, Mefiggans G, Palne J M C. Journal of Geophysical Research, 2000, 105: 24191.
- [8] Stutz J, Alicke B, Ackermann R, et al. J. Geophys. Res., 2004, 109: D12306.
- [9] Platt U, Perner D, Harris G W, et al. Geophys. Res. Lett., 1980, 7: 89.
- [10] Asaf D, Tas E, Pedersen D, et al. Environmental Science & Technology, 2010, 44: 5901.
- [11] Li S, Liu W, Xie P, et al. Adv. Atmos. Sci., 2007, 24: 875.
- [12] HU Ren-zhi, WANG Dan, XIE Pin-hua, et al(胡仁志, 王丹, 谢品华, 等). Acta Phys. Sin. (物理学报), 2014, 63(11): 110707.
- [13] WANG Dan, HU Ren-zhi, XIE Pin-hua, et al(王丹, 胡仁志, 谢品华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2014, 34(10): 2845.

[14] Brown S S, Harald Stark, Ravishankara A R. *J. Geophys. Res.*, 2003, 108(D17): 4539.

[15] Geyer A, Ackermann R, Dubois R, et al. *Atmos. Environ.*, 2001b, 35: 3619.

Nocturnal Atmospheric NO₃ Radical Monitoring and Analysis in Beijing with Cavity Ring Down System

WANG Dan¹, HU Ren-zhi^{1*}, XIE Pin-hua^{1,2*}, QIN Min¹, XING Xing-biao¹

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

Abstract The oxidizability of NO₃ radical in the nocturnal atmosphere is comparable with that of diurnal OH radical. Given the importance of NO₃ radical in the nocturnal chemical process, accurate measurement of its concentration and analysis its nocturnal chemical process have important significance. The article introduces cavity ring-down spectroscopy (CRDS) instrument which is applied to measure atmospheric NO₃ radical. Light from a red laser diode (the wavelength is 662 nm and line width is 0.3 nm) is coupled on-axis into an optical cavity formed by a pair of high-reflectivity mirrors ($R \geq 99.9985\%$) to achieve an effective absorption path length of approximately 20km. And it researches nocturnal chemical process of NO₃ radical in view of the fall and winter heavy traffic areas. The measurement of NO₃ radical with cavity ring-down spectroscopy was performed in Beijing from October 29 to November 15, 2014. During the observation, the concentration of NO₃ radical is relatively low with the maximum of NO₃ radical concentration of 50pptv and the average of its concentration of approximately 10 pptv. Combining of NO₂, O₃ and NO data, the observation results are analyzed. The NO₃ production rates ranging from 0.04 to 1.03 pptv · s⁻¹ were calculated throughout the observation, and NO₃ lifetime averaged at 68 s. The NO₃ loss process in the atmosphere is further analyzed. Combining of related auxiliary data, the influence of different humidity as well as particulate matter concentrates on the atmospheric NO₃ removal is researched. When atmospheric RH $\geq 60\%$ and PM_{2.5} concentration mainly greater than 60 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, the correlation coefficient of the logarithmic correlation between NO₃ lifetime and NO₂ mixing ratio is 0.79, NO₃ is mainly removed by the indirect loss process; however, when atmospheric RH $\leq 40\%$ and the concentration of PM_{2.5} mainly smaller than 60 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, because of the observation site is close to national highway and influenced by local pollution source, the direct loss process is main; When atmospheric $40\% < \text{RH} < 60\%$, the results show the direct loss process and the indirect loss process both exist and cannot be ignored.

Keywords NO₃ radical; Cavity ring down spectroscopy; Nocturnal atmospheric chemistry; Loss process

(Received Jul. 2, 2015; accepted Nov. 10, 2015)

* Corresponding authors