

# 利用差分吸收光谱法测量亚硝酸和反演气溶胶参数\*

郝楠 周斌† 陈立民

(复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

(2005 年 7 月 3 日收到, 2005 年 9 月 12 日收到修改稿)

利用差分光学吸收光谱仪(DOAS)进行亚硝酸(HONO)气体的测量并同时在固定的波长范围内(307—380 nm)反演气溶胶参数包括气溶胶的平均直径、总个数和总比表面积等。实验结果表明利用自测的NO<sub>2</sub>标准吸收截面可以更加准确地拟合HONO的浓度,同时在较短的波长范围内能准确反演气溶胶参数。

关键词: 差分光学吸收光谱(DOAS), 亚硝酸, 气溶胶参数

PACC: 8670L

## 1. 引言

上世纪 70 年代末, Platt 和 Perner<sup>[1,2]</sup>研制了差分光学吸收光谱仪(Differential Optical Absorption Spectrometer, DOAS)用于监测大气污染物, 该技术是利用某些气体污染物对紫外-可见光的吸收原理而开发的一种光学遥测技术, 20 多年来, DOAS 在大气物理和大气化学研究领域得到广泛的应用。

随着我国经济的高速发展和对二氧化硫排放总量的控制, 氮氧化物污染在大气污染中占据的比重越来越大, 大气中的二次污染物亚硝酸(HONO), 作为一种重要的NO<sub>y</sub>, 可视为一个地区污染程度的表征, 它不仅是大气中OH自由基的主要来源之一, 而且与仲胺反应还可生成致癌物质亚硝基胺, 因此研究HONO对城市氮氧化物污染的控制和对人体健康的影响具有重大意义。

1979年Perner和Platt利用DOAS技术测量了大气中的HONO<sup>[1]</sup>, 此后HONO测量及其大气氧化潜力的研究成为各国科学家研究的热点。由于HONO的吸收重叠在NO<sub>2</sub>的吸收区内, 因此NO<sub>2</sub>对HONO的测量会造成很大的影响, 为了消除这种影响, 实验中利用样品池精确测量NO<sub>2</sub>的标准吸收截面, 然后在光谱拟合过程中, 精确去除吸收光谱中NO<sub>2</sub>的吸收, 实验证明通过这种方法可以将NO<sub>2</sub>对测量的影

响降低到最小, 能够更加准确测量HONO的浓度。

由于对人体健康的影响以及作为大气化学反应中的反应床, 大气气溶胶越来越受到人们的重视。鉴于对气溶胶的粒径分布和总比表面积直接测量需要的仪器比较昂贵<sup>[3]</sup>, 实验中我们利用DOAS结合Box和Lo<sup>[4]</sup>提出的一种经验查表方法(table look up)能够在相同的光程下同时测量大气污染物的浓度和反演气溶胶参数: 平均直径, 总个数和总比表面积等。本文主要介绍利用DOAS进行HONO测量的实验室研究和实际测量结果, 同时通过特殊的反演方法得到气溶胶参数。

## 2. 测量原理和仪器装置

### 2.1. DOAS 测量痕量气体的原理

差分光学吸收光谱仪的基本原理是利用气体分子对光辐射的差分吸收。光源发出强度为 $I_0$ 的光, 在大气中经过一定距离的传输后由于气体分子的吸收光谱强度变为 $I$ ,  $I$ 和 $I_0$ 之间的关系可由Beer-Lambert定律得出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \sum_{i=1}^n [(\sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)) N_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)] L \right\} A(\lambda), \quad (1)$$

式中 $\sigma'_i(\lambda)$ ,  $\sigma_{i0}(\lambda)$ 分别代表第 $i$ 种气体分子的窄

\* 国家自然科学基金(批准号: 20277006)和复旦大学青年基金(批准号: EXH6286301)资助的课题。

† E-mail: binzhou@fudan.edu.cn

带、宽带吸收截面  $\epsilon_R(\lambda)$  和  $\epsilon_M(\lambda)$  分别是瑞利散射系数和米散射系数,  $N_i$  表示第  $i$  种气体的浓度,  $L$  表示光程,  $i$  是所测气体的种类数,  $A(\lambda)$  是与光源有关的各种噪声之和, 对(1)式两边取对数并进行简化可得

$$\delta'(\lambda) = \ln\left(\frac{K(\lambda)}{I'_0(\lambda)}\right) = \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) N_i L, \quad (2)$$

式中

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\sum [(\sigma_{i0}(\lambda) N_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)) L] A(\lambda)\right\}$$

是由于大气散射以及发射光谱本身所造成的吸收光谱中的慢变成分, 可以利用经过大气吸收的测量光谱除以光源的发射光谱并进行相应的高通滤波后去除光谱中的这种慢变化, 得到  $\delta'(\lambda)$ , 对于(2)式右边, 假定在同一波段同时测量 3 种气体, 即  $i = 1, 2, 3$ , 三种气体的吸收截面  $\sigma'_1, \sigma'_2, \sigma'_3$  也是已知量, 对(2)式来说有 3 个未知量  $N_1, N_2, N_3$ , 实验时所选拟合波段的宽度一般为 30 nm, 在这个宽度内共测量 400 个点的数据, 这样就有 400 个方程, 由于方程的个数大于未知量的个数, 称由这 400 个方程所组成的方程组为超定方程组, 可以通过最小二乘法来解决该超定方程组. 所谓最小二乘法就是找出最佳的  $N_1, N_2, N_3$  使得

$$\sum_{j=1}^{400} \left[ \ln(I_0(\lambda) K(\lambda)) - \sum_{i=1}^3 \sigma'_i(\lambda) N_i L \right]^2 \quad (3)$$

为最小, 式中的  $j = 1, 2, \dots, 400$  对应于相应的数据点, 这时的  $N_1, N_2, N_3$  就可以认为是方程组的解, 也就可以得到这三种气体的浓度.

### 2.2. 反演光谱获得气溶胶参数的原理和方法

通过大气光谱消光测量得到气溶胶参数的方法一直受到广泛关注. Box 和 Lo<sup>[4]</sup>提出了“table look

up”方法用于反演光谱数据来得到气溶胶参数(平均直径、总个数和总比表面积). Notholt 和 Raes<sup>[5]</sup>将这种方法用于 DOAS 系统. 下面简单介绍这种方法. 假定气溶胶符合归一化的 Haze H 模型, 在理论计算中我们假定光学厚度  $\tau$  符合以下的归一化分布如(4)式并满足(5)式, 那么对于波长范围在 300—800 nm 之间的光学厚度  $\tau_0(\lambda)$  可以表示成指数形式(如(6)式)或幂指数形式(如(7)式),

$$n_0(r) = \frac{1}{2} b^3 r^2 e^{-br}, \quad (4)$$

$$\int_0^\infty n_0(r) dr = 1, \quad (5)$$

$$\tau_0(\lambda) = \beta_0 e^{-\alpha\lambda}, \quad (6)$$

$$\tau_0(\lambda) = \beta_0 (\lambda/\lambda_0)^\alpha, \quad \lambda_0 = 1 \mu m. \quad (7)$$

大气中实际气溶胶的数量等于归一化分布  $n_0(r)$  的  $a$  倍, 即  $n(r) = a n_0(r)$ .  $a$  的值可以由经验值  $\beta$  和计算出来的值  $\beta_0$  得到  $a = \beta/\beta_0$ . 因此可以通过下面简单的三步从大气光谱消光测量中得到描述气溶胶粒径分布的参数  $a$  和  $b$ , 步骤如下: 1) 在半对数坐标图中作  $\tau(\lambda) - \lambda$  的图,  $\tau(\lambda) = \ln(K(\lambda)/I_0(\lambda))$ ,  $I_0(\lambda)$  是把角反射镜放在发射系统 1 m 处得到的灯谱,  $K(\lambda)$  是我们测量气体时得到的大气吸收光谱, 使用(6)式得到斜率  $\alpha$  和截距  $\beta$ ; 2) 根据 Box 和 Lo 的经验值由  $\alpha$  得出  $b$  的值; 3) 根据 Box 和 Lo 的经验值由  $b$  得出  $\beta_0^{-1}$ , 通过  $a = \beta/\beta_0$  求出  $a$ . 平均几何直径  $D_{p,g} = 5/b$ , 气溶胶的总个数  $N = \int n(r) dr = a$ . 这个方法的主要优点是简便, 不需要大量的计算. 利用 DOAS 系统测量大气污染物的同时, 可以利用这种方法来得到气溶胶的参数, 如气溶胶的平均直径、总个数和总比表面积等.

### 2.3. 仪器装置

图 1 所示是实验室所用的 DOAS 系统, 包括

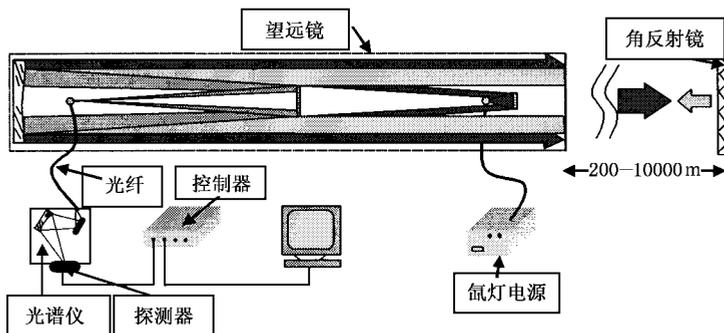


图 1 DOAS 系统组成图

150 W 的高压氙灯作为光源,共轴的反射和接收望远镜,角反射镜,光纤,光谱仪,控制器和光电二极管矩阵(PDA)作为探测器,该系统的工作原理可见文献[6,7],系统利用 DOASIS 软件进行数据收集和光谱分析,具体光谱分析见文献[8,9]。

### 3. 实验过程

本实验在上海市桃浦工业园区进行测量,测量高度约为 20 m,测量距离为 507 m,光程为 1014 m。亚硝酸的吸收波段在 340—380 nm,其中在 354 nm 和 368 nm 吸收最强烈,一般选择 368 nm 作为 DOAS 测量的标准。测量以 345 nm 作为中心波长(测量范围为 307—380 nm),虽然 HONO 在 354 nm 和 368 nm 有强吸收(标准吸收截面比  $\text{NO}_2$  高一个数量级),但是由于 HONO 在大气中的浓度低,所以  $\text{NO}_2$  的吸收

会严重干扰 HONO 的测量,采用第 1 节中叙述的方法,可以有效减少  $\text{NO}_2$  对测量的影响。

在测量气体浓度的同时,我们利用 DOAS 得到的大气吸收光谱和没有气体吸收的光源光谱作比较,结合 Box 和 Lo 提出的“table look up”的方法,计算大气中气溶胶的参数。

### 4. 实验结果

图 2 是我们拟合  $\text{NO}_2$  和 HONO 的过程(测量时间为 2004 年 11 月 18 日 3:00),从图 2 可以看出利用样品池实际测量得到的  $\text{NO}_2$  的标准吸收截面得到拟合结果较好,这种方法可以消除不同仪器在不同环境下测量  $\text{NO}_2$  标准吸收截面对 HONO 拟合结果的影响,HONO 的标准吸收截面是利用文献[10]中的结果。

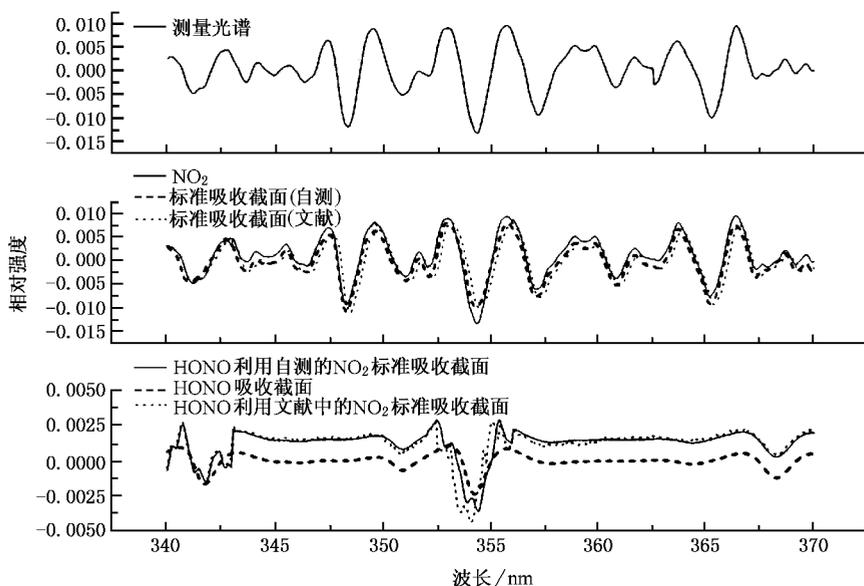


图 2 HONO 和  $\text{NO}_2$  浓度反演过程

测量的  $\text{NO}_2$  和 HONO 的浓度分别为 77 和 5.5 ppb。在测量气体浓度的同时,本实验利用 DOAS 系统在较短的波长范围内(307—380 nm)进行反演气溶胶参数,和国外以前的测量[11](波长范围 300—800 nm)相比,光谱仪不需要扫描多个波段,缩短了测量的时间,提高了测量的时间分辨率。图 3 列出了两种不同时间的消光系数  $\ln(I_0/I)$  已经去除了  $\text{NO}_2$  和 HONO 的吸收和波长的关系,作线性拟合后得到斜率和截距分别为  $\alpha$  和  $\beta$ 。根据“table look up”方法,可以得到气溶胶的个数  $a_1 = 22.5 \mu\text{m}^{-2}$ ,  $a_2 =$

$6.05 \mu\text{m}^{-2}$ ,  $a$  的物理意义在于在测量光程的范围内(光程为 1014 m)  $1 \mu\text{m}^2$  的面积上气溶胶的个数,那么气溶胶的总个数  $N_1 = 22.5 \times 10^8 (100 \times 1014) = 2.22 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ,  $N_2 = 6.05 \times 10^8 (100 \times 1014) = 5.97 \times 10^3 \text{ cm}^{-3}$ ,  $b_1 > 49 \mu\text{m}^{-1}$ ,  $b_2 = 34 \mu\text{m}^{-1}$ , 气溶胶的平均直径  $D_{p,g,1} < 0.1 \mu\text{m}$ ,  $D_{p,g,2} = 0.147 \mu\text{m}$ , 气溶胶的总比表面积:  $S_1 < 2788 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ ,  $S_2 = 1620 \mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$ 。为了验证反演气溶胶参数的准确性,在利用 DOAS 测量气体的同时,在相同地点利用 TEOM series 1400a monitor (Rupprecht & Patashnick Co., Inc.) 进行  $\text{PM}_{10}$

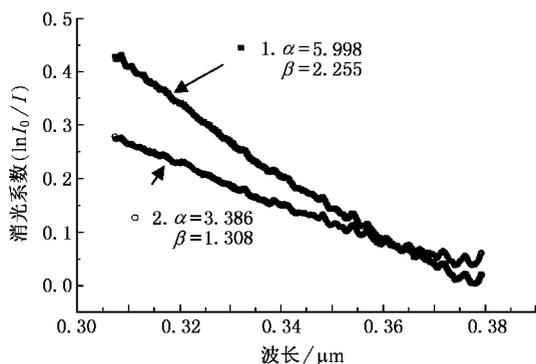


图3 两种情况下的消光系数以及得到的斜率  $\alpha$  和截距  $\beta$

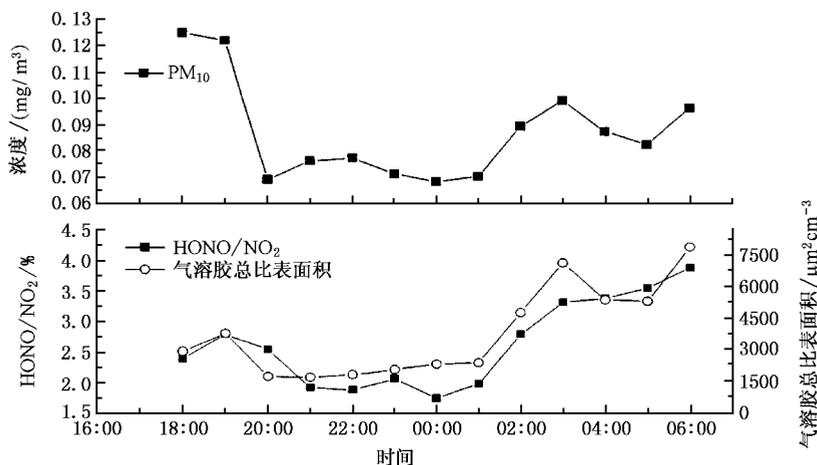


图4 气溶胶总比表面积, HONO/NO<sub>2</sub> 和 PM<sub>10</sub>

(空气动力学当量直径小于  $10 \mu\text{m}$  的气溶胶) 的测量图 4 列出了 2004 年 12 月 24 日 18:00 到 25 日 6:00 间, 本实验测量得到的 HONO/NO<sub>2</sub>, PM<sub>10</sub> 和反演得到的气溶胶总比表面积, 由于空气中 HONO 的来源主要是 NO<sub>2</sub> 在气溶胶表面的转化, 所以 HONO/NO<sub>2</sub> 与气溶胶总比表面积, PM<sub>10</sub> 的浓度都有很好的相关性, 从图 4 可以证实这个结论, 同时气溶胶总比表面积和测量的 PM<sub>10</sub> 浓度的良好的相关性也证明了本实验利用 DOAS 反演气溶胶参数方法的可行性和准确性.

## 5. 结 论

作为结论, DOAS 系统在测量大气污染物的同时, 可以反演气溶胶参数, 因此它在大气监测中起着

十分重要的作用. 实验结果证明使用自测的 NO<sub>2</sub> 标准吸收截面可以有效地减少 NO<sub>2</sub> 对 HONO 拟合的影响, 更加准确地测量 HONO, 同时在固定的、较短的波长范围内可以准确的反演气溶胶参数, 提高了测量的时间分辨率.

[1] Perner D, Platt U 1979 *Geophys. Res. Lett.* **6** 917  
 [2] Platt U, Perner D, Patz H W 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329  
 [3] Xia Z H, Fang L, Zheng H Y *et al* 2004 *Acta Phys. Sin.* **53** 320 (in Chinese) [夏柱红、方黎、郑海洋等 2004 物理学报 **53** 320]  
 [4] Box M A, Lo S Y 1976 *J. Appl. Meteorol.* **15** 1068  
 [5] Notholt J, Raes F 1990 *J. Aerosol Sci.* **21** S193  
 [6] Zhou B, Chen L M, Pundt I *et al* 2003 *Proceeding of SPIE 4891 Optical Remote Sensing of the Atmosphere and Clouds III* 272

[7] Yu Y, Geyer A, Xie P H *et al* 2004 *Geophys. Res. Lett.* **31** L11107  
 [8] Zhou B, Liu W Q, Qi F *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1818 (in Chinese) [周斌、刘文清、齐峰等 2001 物理学报 **50** 1818]  
 [9] Qi F, Liu W Q, Zhou B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2197 (in Chinese) [齐峰、刘文清、周斌等 2003 物理学报 **52** 2197]  
 [10] Stutz J, Kim E S, Platt U *et al* 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 14585  
 [11] Notholt J, Hjorth J, Raes F *et al* 1992 *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **96** 291

# Measurement of nitrous acid and retrieval of aerosol parameters with differential optical absorption spectroscopy<sup>\*</sup>

Hao Nan Zhou Bin<sup>†</sup> Chen Li-Min

(*Department of Environmental Science & Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China*)

(Received 3 July 2005; revised manuscript received 12 September 2005)

## Abstract

Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is a spectroscopic technique which can be used to monitor many kinds of air pollutants simultaneously. In this paper, in situ measurement of nitrous acid and retrieval of aerosol parameters in a fixed wavelength range (307 nm—380 nm) were performed with DOAS system developed by our laboratory. The measurements of HONO concentration were more accurate using the NO<sub>2</sub> standard absorption cross section measured by ourselves and aerosol parameters were retrieved successfully in a shorter wavelength range.

**Keywords** : differential optical absorption spectroscopy, nitrous acid, aerosol parameter

**PACC** : 8670L

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 20277006) and the Fudan University Foundation for Young Scientists. (Grant No. EXH 6286301).

<sup>†</sup> E-mail : binzhou@fudan.edu.cn