

光谱插值在差分吸收光谱数据分析中的应用

彭夫敏^{1,2} 谢品华¹ 张玉钧¹ 罗涛¹ 朱燕舞¹ 司福祺¹ 刘建国¹ 刘文清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安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039)

摘要 将光谱插值法应用到差分吸收光谱(DOAS)技术的数据分析反演中, 合理地将浓度较高物质的特征光谱变化所引入的误差降低到忽略不计, 从而实现 DOAS 对掩盖在高浓度物质强吸收下的痕量物质包括 NO₃ 自由基、乙二醛(CHO)₂ 以及单环芳烃化合物(MAHC)的精确测量。模拟了发射谱线发射强度以及压力展宽程度不断变化的高压氙(Xe)弧灯(简称 Xe 灯)特征光谱, 精确去除了在 450 nm 附近强度比(CHO)₂ 高两个数量级的 Xe 灯结构, 实现了大气光化学作用指示剂(CHO)₂ 浓度的正确反演; 模拟了由在大气含量决定的不断变化的 H₂O 的特征光谱, 在 662 nm 与 623 nm 附近去除了比 NO₃ 强几十倍的 H₂O 的非线性吸收, 正确反演了夜间大气污染物的“清除剂”NO₃ 自由基的浓度; 模拟了由柱浓度决定的不断变化的 O₂ 的特征光谱以及受温度影响不断变化的 O₃ 的特征光谱, 去除了在 250~285 nm 波段比单环芳烃吸收高十几倍的 O₂ 和 O₃ 的吸收, 为大气光化学烟雾和气溶胶的前体物-单环芳烃浓度的反演去除了最大的干扰。

关键词 大气光学; 环境监测; 光谱分析; 光谱插值; NO₃; 乙二醛; 单环芳烃

中图分类号 O433

OCIS 010.1120 070.4790

文献标识码 A

Application of Spectral Interpolation in Analysis of DOAS Spectral Data

Peng Fumin^{1,2} Xie Pinhua¹ Zhang Yujun¹ Luo Tao¹ Zhu Yanwu¹ Si Fuqi¹
Liu Jianguo¹ Liu Wenqing¹

(¹Key Laboratory of Environmental Optical & Technology, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Anhui, Hefei 230031, China)
²College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Anhui, Hefei 230031, China)

Abstract Spectra interpolation is used to analyze differential optical absorption spectroscopy (DOAS) spectra, which can greatly decrease the absorption elimination error of the high concentration species and achieve accurate measurements of trace compounds including NO₃, glyoxal ((CHO)₂), mono-aromatic hydrocarbons (MAHC), et al by DOAS. The changes of high pressure Xe arc lamp (called Xe lamp for short) structure, resulting from the changes of temperature and pressure, are simulated accurately, which enables the analysis of indicator of atmospheric photochemical reaction -(CHO)₂ without the interference of Xe lamp structure (more than one hundred times higher compared with (CHO)₂) near 450 nm. The mass dependent absorption structure of H₂O is simulated and the accurate measurement of the “cleaner” of nocturnal atmospheric pollutant -NO₃ is achieved without the interference of nonlinear absorption of H₂O near 662 nm and 623 nm. The mass dependent absorption of O₂ and the temperature dependent absorption of O₃ are simulated, which enables the accurate measurement of MAHC in the range of 250~285 nm free of the effect of much higher absorption of O₂ and O₃.

Key words atmospheric optics; environmental monitoring; spectral analysis; spectral interpolation; NO₃; glyoxal; mono-aromatic hydrocarbon

收稿日期: 2010-01-15; 收到修改稿日期: 2010-05-11

基金项目: 国家自然科学基金(10979014, 60801021, 51002001, 20971001)、国家 973 计划(2007CB613305)、安徽省自然科学基金(090414164)和安徽大学 08 人才科研启动基金(02303110)资助课题。

作者简介: 彭夫敏(1979—), 女, 博士研究生, 主要从事分析化学、新型环境监测技术等方面的研究。

E-mail: pengfm@gmail.com

导师简介: 谢品华(1968—), 女, 研究员, 博士, 主要从事有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: xiepinhua@gmail.com

1 引言

差分吸收光谱(DOAS)技术由于连续非接触测量等优点,对于需要判断多物质间化学反应关系的大气化学的分析研究,并有效治理城市大气光化学烟雾和气溶胶的形成有重要意义,并取得广泛的应用^[1,2]。DOAS 技术测量精度主要取决于物质的特征吸收光谱^[3~5],其数据反演过程是利用物质的特征吸收光谱根据最小二乘法原理进行曲线拟合^[6,7]。曲线拟合法用于复合信号分辨时^[8~10],若参数的初值、基线和模型选择不当,会导致一个含糊的解析结果或不能得到收敛的解,数据(如噪音,基线的扭曲以及干扰吸收)或物质的特征吸收光谱中任何偏差都会导致拟合的严重误差。尤其对于大气中浓度较低的痕量物质,高浓度物质特征光谱的偏差将会带入剩余光谱一些附加的窄带结构,使剩余结构的峰峰值(剩余结构最大值与最小值之差,决定了被检测物质的最低检测限)急剧变大,直接影响痕量物质的测量精度。

而大气中影响物质特征吸收光谱的因素繁多并且在时刻变化,由于分子结构的差异性使每种气体分子特征光谱的主导因素各不相同。如:1)大气压力和温度的变化所引起的在所测量光程内 O_2 和 H_2O 的柱浓度的变化成为它们各自特征吸收光谱的决定因素;2)对于 O_3 等气体特征吸收光谱的决定因素是环境温度改变所导致的特征吸收截面的改变^[3];3)另外对于所使用的 Xe 灯来说,发射谱线的变化由电源以及周围空气变化所引起的 Xe 灯内部压力和温度等的变化而决定。所有这些特征光谱的变化不可能以简单的数学关系式进行表述,并且理论上也不可能通过不同条件下的特征吸收光谱利用任何一种插值过程计算得出。另外,任何数据库都不可能提供所有条件下各种气体的特征吸收光谱。

虽然这些由各种原因所引起的物质特征吸收光谱结构上的改变极其复杂,但通过本文所述光谱插值,即使用已知条件下的特征吸收光谱进行光谱插值,拟合现实不同条件下的特征光谱,模拟谱与被模拟光谱间的差异较小,使特征光谱结构变化所引入的误差可达到忽略不计的程度,实现 DOAS 对掩盖在高浓度物质强吸收下的痕量物质(CHO_2), NO_3 , MAHC 等的精确测量。

2 光谱插值及其应用

在测量数据的处理中,插值法是函数逼近的重要方法。光谱插值就是利用特定物质的两条已知不同条件(不同温度、柱浓度或压力等) A_1 和 A_2 下的特征吸收光谱 S_1 和 S_2 ,通过最小二乘法的非线性拟合模拟并计算出实际测量条件 A_3 下($A_1 < A_3 < A_2$, 并且 A_1 和 A_2 尽可能接近 A_3)该物质的特征吸收光谱 S_3 。在光谱插值过程中,两条特征光谱 S_1 和 S_2 同时参与拟合特定条件下的实际测量光谱 S_4 ,在插值拟合过程中两条光谱同时经过强度校正,以及光谱漂移和收缩拉伸的校正,计算出的模拟谱 S_3 尽可能近似于实际测量条件下的吸收光谱,使物质的吸收更精确的从测量光谱中去除,精确反演掩盖在高浓度的物质强吸收下的更重要的痕量物质。

2.1 Xe 灯发射谱线的去除

高压氙(Xe)弧灯(简称 Xe 灯)是 DOAS 装置最常用的光源,它产生的光谱主要由遵循普朗克定律的热辐射与 Xe 的发射谱线组成,所以此连续光谱并不是完全平滑的。数条 Xe 灯的发射谱线以不同的强度分布在从紫外到可见的各个不同波段。这些发射谱线由于压力展宽和温度展宽而成为一些窄带结构,无法经过普通的光谱处理如高通或低通等消除,从而影响在发射谱线波段附近存在吸收的气体的测量准确度。另外, Xe 灯发射谱线的发射强度以及压力展宽的程度在不停变化,主要影响因素是供电电源以及周围空气变化引起的氙灯压力和温度的波动。

如图 1 所示,乙二醛(CHO_2)的特征吸收主要在 $420 \sim 460 \text{ nm}$ ^[11]。在接近 (CHO_2) 的最强吸收峰处, Xe 灯存在强发射谱线,即在 445.1 和 447.3 nm 处的窄带强发射峰,其结构的光学厚度 d 值分别可达 19% 和 10% [光谱分辨率以半峰全宽(FWHM)表示: 0.4 nm]。即使以 (CHO_2) 在大气中的典型高浓度值 0.5×10^{-9} 为例,其吸收 d 值仅为 0.13% (光程 3 km , FWHM 为 0.4 nm),比 Xe 灯结构的 d 值低两个数量级,所以 Xe 灯结构的精确去除成为 (CHO_2) 浓度反演的前提条件。图 2(a)显示了,三条同一天(2006. 4. 13)在不同时刻(07:12, 13:52 和 23:19)测量得到地 Xe 灯谱 A, B 和 C(使用本实验室自行研制的 DOAS 系统,此

DOAS 系统一直处于连续监测状态), 以及将 A 和 C 通过光谱插值, 同时作为参考谱用最小二乘法拟合 B 时, 计算得出拟合光谱 D。如图 2(a) 所示, 不同时刻灯谱形状及强度变化不大, 将 B 等同于大气谱, 分别用 A 和 C 作为参考谱用最小二乘法拟合时, 灯谱结构的微小变化会导致 d 值分别为 0.29% 和 0.28% 的剩余结构(光谱之间通过最小二乘法拟合后, 剩余光谱的峰峰值可用来表示光谱间特征吸收结构的差异)。这相对于 Xe 灯结构的较高的 d 值来说, 可以认为由于光源的不稳定性所引起的吸收结构的变化极其微小, 基本可将 Xe 灯结构去除干净。但对于痕量气体 $(\text{CHO})_2$ 来说, 其吸收结构将被 0.29% 和 0.28% 的剩余结构完全覆盖。拟合光谱 D 与 B 之间的结构差异显然小于 A 和 C, 其结构差异造成的剩余结构的 d 值为 0.019%, 已低于系统的最低可检测 d 值(0.06%) 数倍, 对 $(\text{CHO})_2$ 的影响可以忽略不计。同理, 此方法也可用于准确去除在不同时刻测得的大气谱中的 Xe 灯结构。

2.2 H_2O 吸收的去除

DOAS 是一种能够对大气夜间最重要的自由基 NO_3 进行实地监测的技术。 NO_3 的吸收截面在红光波段存在最强吸收^[12], 主要的吸收峰分别在 662 nm 与 623 nm, 如图 1 所示。在对流层, 水是在红光波段吸收最强的物质, 在大气中含量最高可达 2.92% (298 K, 1 个大气压), 它的强吸收覆盖了 NO_3 特征吸收, 是 DOAS 测量大气中自由基 NO_3 时最主要的干扰。 H_2O 为线状吸收, 在光谱分辨率较低(FWHM 0.3 nm) 的情况下, 强吸收线已无法分辨, 而是表现为微弱的吸收带(见图 3)。

在中国, H_2O 在大气中的含量变化较大, 以合肥夏季典型的湿度变化为例, H_2O 在大气中的体积含量约在 1.5% ~ 2.5%, 在 647 nm 处的 d 值可达 14% ~ 24% (FWHM 为 0.3 nm, $L=3000$ m), 而 NO_3 在相同的测量条件下即使在大气中含量为 20×10^{-12} , 吸收 d 值也仅为 0.075%, 比 H_2O 的吸收强度低几百倍。所以在大气条件下, NO_3 的测量准确度以及是否能被检测到, H_2O 吸收的去除误差起了决定性的作用。在大气中 H_2O 在 $2.0 \times 10^{23} \text{ cm}^{-2}$ (光程 3000 m, 体积含量 2.5%) 的高柱浓度下, 柱浓度 S 定义为 $S = \int_0^L N_{\text{H}_2\text{O}} ds$, L 为光程长度, $N_{\text{H}_2\text{O}}$ 为单位体积 H_2O 的分子数, H_2O 实际单根吸收线的强度值已经远大于 1。在低分辨率的仪器条件下, H_2O 的强度值与 S 已不再呈线性关系, 并且 H_2O 的特征吸收结构随空气中 H_2O 含量的变化而变化。

如图 3 所示, 通过使用高分辨率 H_2O 的吸收截面分别计算得出大气中浓度为 c_{high} , c_i 和 c_{low} ($c_{\text{low}} = 1.5\%$,

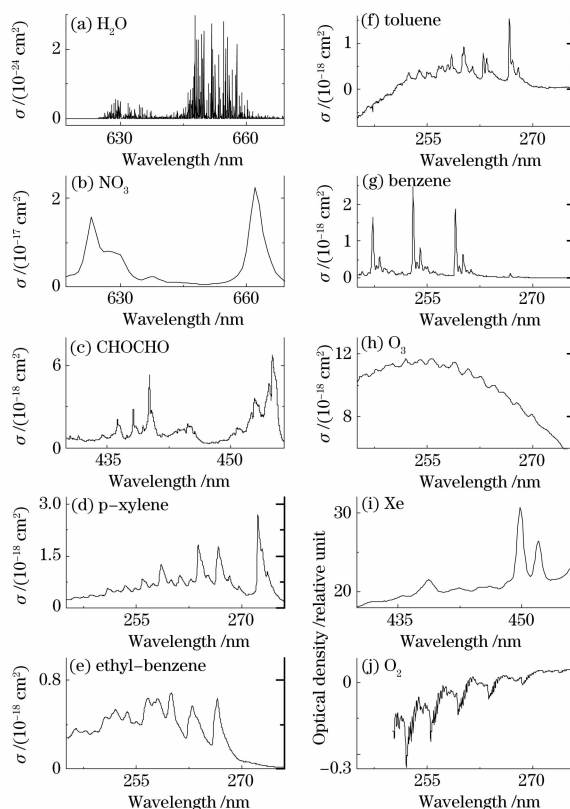


图 1 H_2O , NO_3 , $(\text{CHO})_2$, O_3 等的吸收截面(σ) 以及 O_2 (697 m) 和 Xe 灯的特征光谱

Fig. 1 Absorption cross-section spectra of H_2O , NO_3 , $(\text{CHO})_2$, O_3 et al. and the characteristic spectra of O_2 (697 m) and Xe lamp

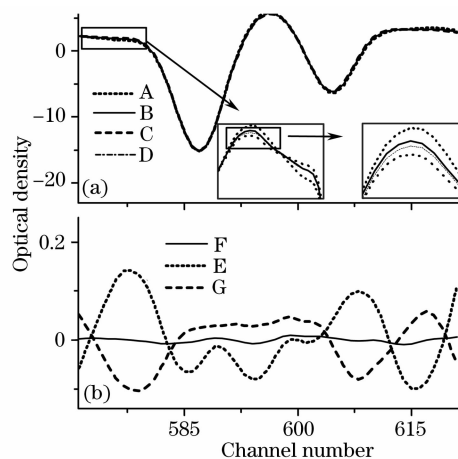


图 2 氙灯结构分析。(a) 一天中不同时刻的氙灯结构 (A, B 和 C) 和模拟氙灯光谱 D; (b) A 与 B (E), C 与 B (G), D 与 B (F) 之间的差异

Fig. 2 Xe Lamp structure analysis. (a) lamp spectra detected at different time of one day (A, B and C) and calculated lamp spectrum (D); (b) difference between A and B (E), C and B (G), D and B (F)

$c_i = 2.0\%$, $c_{\text{high}} = 2.5\%$) $L = 3000$ m 时 H_2O 的吸收光谱,然后将所得光谱分别与具有高斯形状 FWHM 为 0.3 nm 的仪器函数相卷积,得到在实际监测分辨率下 H_2O 的模拟吸收光谱 B, C 和 D。当大气中水的含量变化时,不仅仅使 H_2O 的吸收强度发生变化,特征吸收结构也同时在发生着微小的改变,如图 3 所示浓度的改变使 B 与 C 或 D 与 C 间存在差异,导致百分之几的剩余结构。如果在大气条件下,使用特定条件下 H_2O 的参考谱,就会将这百分之几的剩余结构引入剩余谱,完全遮盖此波段 NO_3 的特征吸收。通过光谱插值的使用,即将 B 和 D 同时以最小二乘法拟合 C 时,如图 3 所示通过模拟光谱可将光谱间的差异降低到约万分之二,小于该波段的最低可检测 d 值(0.05%)数倍,对 NO_3 的影响基本可以忽略不计。结果证明,对于在实际大气谱中不断变化的水的吸收,都可通过光谱插值得以准确的去除。由于 NO_3 的浓度通常只有在晚上时能够达到仪器的检测限以上,所以在实际监测时,可通过使用两条 H_2O 含量不同的白天的大气谱进行光谱插值可很好地模拟夜间 H_2O 的吸收结构(文中 H_2O 的吸收谱线数据参考文献^[13,14])。

2.3 O_2 吸收的去除

利用 MAHC 在紫外波段($250 \sim 287$ nm)的强吸收可实现 DOAS 对大气中痕量的 MAHC 的实时监测。但在此波段存在的 O_2 的强吸收使 MAHC 的检测面临一定困难:首先 O_2 含量高,约占大气的 $1/5$,它的特征结构是所测大气谱低于 300 nm 的紫外波段存在的主要吸收特征(如图 1)。 O_2 吸收主要包括三个 Herzberg 吸收带, Herzberg 吸收带包含一系列振转能级吸收线,完全分辨这些谱线需要 FWHM 小于 1 pm 的分辨率。通常光谱仪的分辨率,无法分辨这些谱线,这导致 O_2 的 d 值与 c_{O_2} (或 L) 脱离线性且光谱吸收结构随 O_2 的浓度的不同而变动,当使用以线性比例变化的参考谱拟合大气谱时将会给剩余谱带来一些人为结构;其次, O_2 的特征吸收与 MAHC 的特征吸收相重叠,在通常 FWHM 较大的情况下检测时,会影响 MAHC 的一些表观吸收特征。所以大气中一些吸收物质的吸收特征将无法完全被识别并准确去除,从而进一步导致额外剩余结构的产生^[4]。

如图 4 所示, O_2 在 259 nm(苯的最强吸收波段)处, $L = 682$ m, FWHM 为 0.15 nm 时,吸收的 d 值约为 6% 。假定大气中苯的体积分数为 1.5×10^{-9} (典型的污染城市浓度值),它吸收的 d 值为 0.33% ,是 O_2 吸收的 5.5% 。虽然 MAHC 中其他物质的最强吸收都趋向于向较长波段平移,同时在长波长波段 O_2 的吸收强度也逐渐减弱(见图 1),但仍比 MAHC 吸收的 d 值大,因为其他 MAHC 的吸收截面都比苯小并且除甲苯外,在大气中的

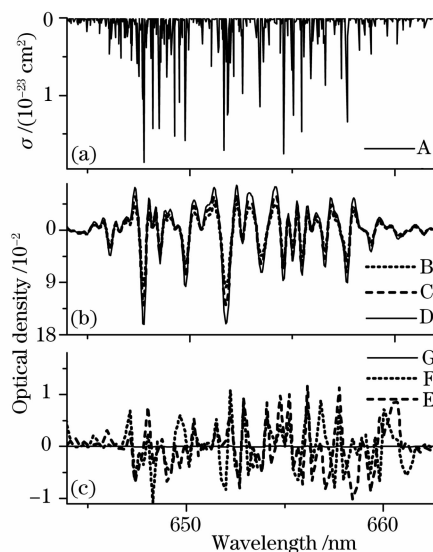


图 3 水吸收光谱结构与浓度的相关性模拟研究。(a) 水的线状吸收(A), (b) 水在不同浓度下的吸收光谱, (c) B 与 C (E), C 与 D (G), B 和 D 的插值光谱与 C (F) 的差异

Fig. 3 Simulation of the amount dependence of the water vapor absorption. (a) Water vapor absorption lines (A); (b) water vapor absorption spectra at different mix ratios. (c) difference between B and C (E), C and D (G), the interpolated spectrum (by B and D) and C (F)

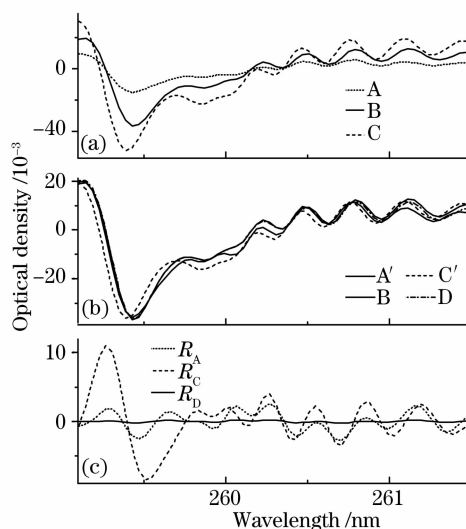


图 4 大气中的 O_2 在不同光程下的吸收光谱; (b) 对光谱 B 的拟合结果; (c) A, C 和 D 与 B 之间的差异

Fig. 4 (a) Absorption spectra of O_2 at different path lengths, (b) scaled spectra to fit the absorption band of the spectrum B, (c) difference between A and B (R_A), C and B (R_C), D and B (R_D)

浓度通常也远比苯低,所以 O_2 吸收结构的精确去除成为 DOAS 测量 MAHC 的首要关键。

大气谱中 O_2 吸收的去除误差主要是由于 O_2 特征吸收结构的不断变化,这种变化来源于大气中压力或温度波动所引起的 O_2 柱浓度的波动。如图 4(a)所示,在大气中 $L=232\text{ m}$, 682 m 和 1133 m 时 O_2 的吸收光谱 A, B 和 C,很显然,柱浓度的变化不仅使 O_2 的吸收强度发生非线性变化,并且特征吸收结构也随之发生变化。在这种变化使 A 和 C 都与 B 存在结构上的差异,分别都将导致光学厚度为百分之几的剩余结构。这意味着在去除大气谱中的 O_2 吸收时,用一条特定条件下的 O_2 的特征光谱作为参考谱将引入百分之几的剩余结构,此剩余结构与噪声重叠在一起将掩盖在此波段存在吸收的 MAHC。图 4(b)显示了对光谱 B (259.5 nm 附近)的拟合结果, A' 和 C' 分别是图 4(a)中 A 和 C 对光谱 B (259.5 nm 附近)的拟合结果; D 是 A 和 C 插值拟合 B 得到的拟合光谱;通过光谱插值,得到模拟光谱 D, D 与 B 的相似性,远大于 A 或 C 对 B 的拟合光谱,仅会导致约万分之一的剩余结构[如图 4(c)所示],低于此波段的最低可检测 d 值(0.06%)数倍,对 MAHC 吸收结构的影响基本可以忽略不计(文中 O_2 的吸收谱线数据参考文献^[15-16])。

2.4 O_3 吸收的去除

如图 1 所示,在紫外波段,MAHC 的特征吸收带除了受 O_2 的吸收干扰外,还与 O_3 的特征吸收相互重叠。在此波段 O_3 的吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 最强,并且在大气中 O_3 的浓度远高于 MAHC,成为除 O_2 之外,DOAS 对 MAHC 进行测量的最大干扰。以 O_3 在大气中的典型浓度 60×10^{-9} 为例,在 259 nm 处吸收的 d 值为 4.3% (280 K, $L=682\text{ m}$, FWHM 为 0.15 nm),是苯(1.5×10^{-9}) d 值的 13 倍,同时也远高于此波段附近其它 MAHC 的特征吸收。所以 O_3 吸收结构在大气谱中的去除也成为 MAHC 浓度反演的前提。图 5(a)显示了 O_3 在 273 K, 280 K 和 293 K 时的标准吸收截面(FWHM 为 0.15 nm),图 5(b)显示了 273 K 与 293 K 的吸收截面分别以及同时与 280 K 的吸收截面拟合后的剩余谱分别为 R_{273} , R_{293} 和 R_{two} , 剩余谱 OD 分别为 1.1%, 0.8% 和 0.003%。 O_3 的 $\sigma(\lambda)$ 随环境温度降低而不断增大,并且在不同波段 σ 的变化程度各不相同。在实际大气监测过程中,周围环境的温度是时刻变化的,这将导致如果以特定温度下线性变化的 O_3 参考谱参与光谱拟合时,并不能将不同波段强弱变化不一的 O_3 吸收同时去除,势必引起部分波段 O_3 特征吸收结构的不完全去除或引入一些附加的窄带结构,这些结构的 d 值可达 1.0% 左右,将淹没此波段 MAHC 的吸收。但通过选用最接近实际大气监测温度 T_0 的两条标准吸收截面(温度分别为 T_1 和 T_2 , 且 $T_1 < T_0 < T_2$),进行光谱插值拟合可模拟得到对应实际大气监测温度的吸收结构。如图 5 所示通过光谱插值得到的吸收谱与实际吸收谱的差异仅存在 d 值约为 0.003% 的剩余结构,对 MAHC 的浓度反演的影响可忽略不计。

3 结 论

通过以上光谱数据的分析可得出,在大气光化学反应中起关键性作用的物质如: NO_3 自由基, 乙二醛, 单环芳烃类化合物等,在大气中含量通常较低,用 DOAS 进行长期实时测量时,受到大气中高含量物质强吸收的严重干扰,通过光谱插值法的合理使用,可将浓度较高物质的特征光谱变化所引入的误差降低到忽略不计,从而实现 DOAS 对掩盖在高浓度物质强吸收下的重要痕量物质的精确测量。

参 考 文 献

- 1 J. W. Gregg, C. G. Jones, T. E. Dawson. Urbanization effects on tree growth in the vicinity of New York City [J].

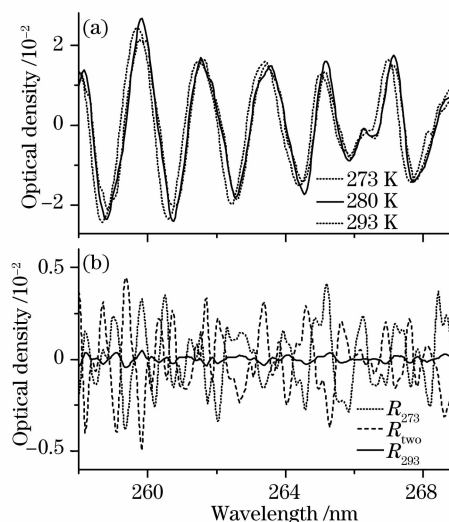


图 5 (a) O_3 不同温度时的标准吸收截面, (b) 不同温度时的吸收截面拟合后的剩余谱
Fig. 5 (a) Absorption cross-section spectra of O_3 at different temperature, (b) residual structures after fitting absorption spectra at different temperature

- Nature*, 2003, **424**(6945): 183~187
- 2 V. Ramanathan, P. J. Crutzen, J. T. Kiehl, *et al.*. Aerosols, climate, and the hydrological cycle [J]. *Science*, 2001, **294**(5549): 2119~2114
- 3 U. Platt, D. Perner, H. W. Patz. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃, NO₂ in the polluted troposphere by differential optical absorption [J]. *J. Geophys. Res.*, 1979, **84**(10): 6329~6335
- 4 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. Monitoring of Total Emission Volume from Pollution Sources Based on Passive Differential Optical Absorption Spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1537~1542
李昂, 谢品华, 刘文清等. 被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- 5 Si Fuqi, Liu Jianguo, Xie Pinhua *et al.*. Determination of Aerosol Optical Thickness and Atmospheric Visibility by Differential Optical Absorption Spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 961~964
司福祺, 刘建国, 谢品华等. 差分吸收光谱技术监测气溶胶光学厚度及大气能见度的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 961~964
- 6 J. Stutz, U. Platt. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods [J]. *Applied optics*, 1996, **35**(30): 6041~6053
- 7 Li Suwen, Xie Pinhua, Li Yujin *et al.*. Wavelet Transform Based Differential Optical Absorption Spectroscopy Data Processing [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(11): 1601~1604
李素文, 谢品华, 李玉金等. 基于小波变换的差分吸收光谱数据处理方法[J]. *光学学报*, 2006, **26**(11): 1601~1604
- 8 J. K. Kauppinen, D. J. Moffatt, H. H. Mantsh. Fourier Self-Deconvolution: A method for resolving intrinsically overlapped bands [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1981, **35**(3): 271~276
- 9 Vandeginste B G M, De Galan L. Critical evaluation of curve fitting in infrared spectrometry [J]. *Anal. Chem.*, 1975, **47**(13): 2124~2132
- 10 A. H. Anderson, T. C. Gibb, A. B. Littlewood. Computer analysis of unresolved nonGaussian gas chromatograms by curve-fitting [J]. *Anal. Chem.*, 1970, **42**(4): 434~440
- 11 R. Volkamer, L. T. Molina, M. J. Molina. DOAS measurement of glyoxal as an indicator for fast VOC chemistry in urban air [J]. *Geophysical Research Letters*, 2005, **32**(8): L08806
- 12 Li Suwen, Liu Wenqing, Xie Pinhua *et al.*. Measurements of Nighttime Nitrate Radical Concentrations in the Atmosphere by Long-Path Differential Optical Absorption Spectroscopy [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2007, **24**(5): 875~880
- 13 S. Fally, P. F. Coheur, M. Carleer *et al.*. Water vapor line broadening and shifting by air in the 26000-13000 cm⁻¹ region [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2003, **82**(1~4): 119~131
- 14 L. S. Rothmann, C. P. Rinsland, A. Goldman *et al.*. 1996: The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN Atmospheric Workstation) [J]. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 1998, **60**(5): 665~710
- 15 K. Yoshino, J. R. Esmond, W. H. Parkinson *et al.*. Fourier Transform Spectroscopy and Cross Section Measurements of the Herzberg II Bands of O₂ at 295K [J]. *J. Chem. Phys.*, 1999, **111**(7): 2960~2967
- 16 K. Yoshino, J. R. Esmond, W. H. Parkinson *et al.*. Fourier Transform Spectroscopy and Cross Section Measurements of the Herzberg III Bands of O₂ at 295 K [J]. *J. Chem. Phys.*, 2000, **112**(22): 9791~9801