

文章编号: 0253-2239(2010)12-3643-06

# 基于直射月光的差分吸收光谱技术 测量大气 NO<sub>3</sub> 自由基

石 鹏 谢品华 李 昂 江 宇 吴丰成 秦 敏

(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

**摘要** NO<sub>3</sub> 自由基在夜间大气环境化学中有重要作用。以月亮直射光作为光源, 使用 CCD 光栅光谱仪采集合肥地区的直射月光谱, 并结合自动寻星赤道仪对月亮进行跟踪。应用被动差分吸收光谱技术探测夜间大气中 NO<sub>3</sub> 自由基柱含量。分析了影响光谱反演的主要因素, 并采用逐线积分方法计算了特定水汽含量和温度条件下的水汽吸收截面参与反演, 减少了水汽对 NO<sub>3</sub> 自由基反演的干扰。使用大气质量因子将斜柱浓度转换成了垂直柱浓度, 最终得到合肥地区实验期间 NO<sub>3</sub> 自由基垂直柱浓度不高于  $1.7 \times 10^{14}$  molecule/cm<sup>2</sup>, 接近黎明时, 探测到大气中 NO<sub>3</sub> 自由基的柱浓度迅速下降。

**关键词** 光谱学; NO<sub>3</sub> 自由基; 被动差分吸收光谱技术; 直射月亮光

中图分类号 O433.5<sup>+</sup>1 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103012.3643

## Measurement of Nitrate Radical in the Atmosphere by Direct Moonlight Passive Differential Optical Absorption Spectroscopy

Shi Peng Xie Pinhua Li Ang Jiang Yu Wu Fengcheng Qin Min

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

**Abstract** Nitrate radical plays (NO<sub>3</sub>) an important role in the nighttime atmosphere. By using direct moonlight as light source, a passive differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system with automatic star-finder system and CCD spectrometer, is developed to measure the nighttime NO<sub>3</sub> vertical column abundance of NO<sub>3</sub>. Water vapor cross section is calculated using a line-by-line approach with considering the dependence of cross section on the temperature and water vapor amounts. By using air mass factor (AMF), the vertical column density (VCD) of NO<sub>3</sub> radical is converted from slant column density (SCD). The max value of SCD is under  $1.7 \times 10^{14}$  molecule/cm<sup>2</sup>. As the sun rises, the observed column abundance decreases rapidly.

**Key words** spectroscopy; Nitrate radical (NO<sub>3</sub>); passive differential optical absorption spectroscopy; direct moonlight

### 1 引 言

NO<sub>3</sub> 自由基是夜间大气中最重要的氧化基团, 在夜间大气氮氧化物 NO<sub>x</sub> 的氧化清除过程中起主要作用, 它所参与的大气化学反应是构成大气自我净化能力的重要机制。NO<sub>3</sub> 自由基在夜晚生成

和积累, 在白天则快速光解, 在白天大气环境中存在时间仅为 5 s 且含量极低<sup>[1,2]</sup>。

大气 NO<sub>3</sub> 自由基具有高活性和低浓度的特点, 对其直接测量有一定难度。差分吸收光谱方法 (DOAS) 因其高灵敏性、高时间分辨率、非接触测

收稿日期: 2010-02-03; 收到修改稿日期: 2010-03-29

基金项目: 国家自然科学基金(40905010, 60808034) 资助课题。

作者简介: 石 鹏(1985—), 男, 硕士研究生, 主要从事被动差分吸收光谱技术方面的研究。

E-mail: shipeng@aiofm.ac.cn

导师简介: 谢品华(1968—), 女, 博士, 研究员, 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: phxie@aiofm.ac.cn

量、无需采样和样品预处理的独特优点而成为  $\text{NO}_3$  自由基探测的有力工具。国内外针对人工光源的主动式差分吸收光谱方法(LP-DOAS)探测大气中的  $\text{NO}_3$  自由基已经进行了大量研究,探测到的浓度在  $10^{-12}$  量级<sup>[1,3]</sup>,但主动 DOAS 方法只能探测大气边界层底部的  $\text{NO}_3$  自由基<sup>[2-4]</sup>。而基于月亮光源的被动 DOAS 方法则测量的是  $\text{NO}_3$  自由基整层垂直柱浓度,能够反映整层  $\text{NO}_3$  自由基变化情况,这对于自由基大气化学过程研究和大气污染物反应动力学模型验证都有重要意义<sup>[4-6]</sup>。并且月亮处于满月期时的月光能保证探测器获得足够的光信号,又不会因为光太强而引起  $\text{NO}_3$  自由基光解。国外曾在两极和欧洲地区开展过基于月亮吸收光谱测量  $\text{NO}_3$  自由基的实验研究<sup>[4-6]</sup>,针对我国整层大气的夜间  $\text{NO}_3$  自由基的探测尚未见到文献报道。构建了一套被动差分吸收光谱系统,结合自动寻星赤道仪对合肥地区夜间大气  $\text{NO}_3$  自由基进行了探测。

## 2 利用月亮直射光测量大气 $\text{NO}_3$ 自由基

### 2.1 实验原理

以月亮直射光为光源的被动 DOAS 方法基于比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律,它可以表示为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\left[\sum_{j=1}^n \sigma_j^b(\lambda) + \sigma_j^c(\lambda)c_j + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right]L\right\}, \quad (1)$$

式中  $I(\lambda)$  为经过大气消光后测量到的光强;  $I_0(\lambda)$  为参考光强;  $\sigma(\lambda)$  为气体吸收截面;  $c$  为气体浓度;  $L$  为入射光在吸收气体中经过的光程。 $\sigma_j^b(\lambda)$  为气体  $j$  的宽带吸收截面;  $\sigma_j^c(\lambda)$  为气体  $j$  的窄带吸收截面;  $c_j$  为气体  $j$  的数密度;  $\epsilon_M(\lambda)$  和  $\epsilon_R(\lambda)$  分别表示米氏(Mie)散射、瑞利(Rayleigh)散射的消光系数<sup>[7-9]</sup>。

由于瑞利散射截面和米散射截面随波长做慢变化<sup>[10]</sup>,而分子窄带吸收截面随波长的变化十分剧烈,所以可以采用 DOAS 将吸收光谱分为快变部分和慢变部分,其中快变部分表示分子的窄带吸收,慢变部分表示各种散射及分子宽带吸收等因素的贡献。将上式中所有“慢变化”部分合并写作  $I'_0(\lambda)$ ,并定义斜柱浓度(SCD)  $S_j = \int c_j(s)ds$ , 则(1)式可以写为

$$\frac{I(\lambda)}{I'_0(\lambda)} = \exp\left[-\sum_{j=1}^n \sigma_j^c(\lambda)S_j\right], \quad (2)$$

斜柱浓度代表了痕量气体浓度沿观测方向上光程的

积分浓度,它依赖于仪器具体观测仰角,并不能直接地反映大气中痕量组分的实际含量,还需要转换到与观测方式无关的垂直柱浓度  $V(\text{VCD})$

$$V = S/f_{\text{AMF}}, \quad (3)$$

式中  $f_{\text{AMF}}$  表示大气质量因子,对于以直射光为光源的观测方式而言, $f_{\text{AMF}}$  是光源(太阳、月亮)相对于观测点的位置天顶角  $Z$  的函数<sup>[11]</sup>,实验采用文献<sup>[11]</sup>的结果,如下式所示:

$$f_{\text{AMF}} = \frac{1}{\cos Z + 0.15 \times (93.885 - Z)^{-1.235}}, \quad (4)$$

式中  $Z$  为从星历软件计算的月亮天顶角,计算误差低于  $6''$ <sup>[12]</sup>。它考虑了大气折射和地球曲率的影响,在天顶角小于  $86^\circ$  时,该公式计算的  $f_{\text{AMF}}$  误差不大于  $1\%$ 。

实验中参考谱的选择采用 Smith 等<sup>[13]</sup>的方法,即采用当天太阳天顶角(SZA)刚超过  $90^\circ$  时测得的直射月光谱,此时大气  $\text{NO}_3$  自由基刚刚开始积累,浓度仍然极低,可以认为这条谱中没有  $\text{NO}_3$  自由基吸收<sup>[13,14]</sup>。在 SZA 刚过  $90^\circ$  时,大气上层仍被太阳光穿过,由于大气散射的影响,天空并未完全变黑,此时测量的直射月光谱混有了少量的太阳散射光。考虑到月亮光来自于月球表面对太阳光的反射,月球土壤表面的微量元素(主要是二价铁元素)虽然对太阳光有吸收,但吸收极其微弱且分布在月球表面少数区域内;大气 Ring 效应对光谱反演的影响在  $600 \text{ nm}$  以后已经很弱,再加上太阳散射光中也几乎没有  $\text{NO}_3$  自由基吸收,所以可以认为在此期间仪器测量波段范围内的直射月光谱和太阳光谱结构相同,因此参考光谱中混有的太阳散射光对  $\text{NO}_3$  自由基反演没有影响,Solomon 等<sup>[14]</sup>在测量  $\text{NO}_3$  自由基时更是直接使用黄昏时分的太阳光谱作为参考光谱。此外傍晚时刻大气也含有一定量的水汽,选择这个时刻的直射月光谱为参考谱也有助于去除水汽吸收影响。

### 2.2 测量系统

图 1 是以直射月光为光源的被动 DOAS 测量装置示意图。入射光经过望远镜汇聚后由直径为  $400 \mu\text{m}$  的紫外石英光纤耦合到 Andor CCD 光谱仪采集,经过模/数(A/D)转换后再送入计算机进行光谱处理。光谱仪光栅选用  $600 \text{ lp/mm}$ ,其闪耀波长是  $500 \text{ nm}$ ,光谱范围为  $585 \sim 718 \text{ nm}$ ,测量时狭缝选择  $100 \mu\text{m}$ ,光谱分辨率为  $0.46 \text{ nm}$ 。为了减小暗电流噪声探测器被制冷到  $-40^\circ$ 。

为了接收足够的月亮光强,采用通光口径为

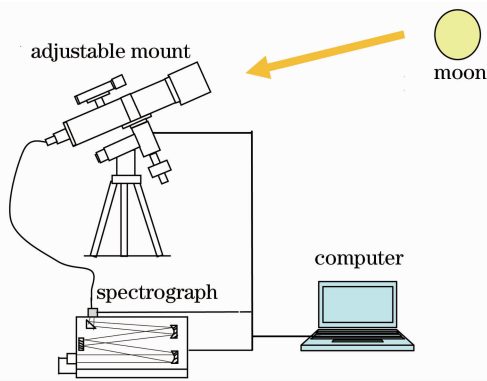


图 1 实验系统示意图

Fig. 1 Sketch of the setup of experimental system

80 mm 的望远镜。望远镜架设在赤道仪上,并与赤道仪的寻星镜同轴。赤道仪是长时间跟踪观察天体的最常用天文仪器。它基于赤道坐标系原理,当赤道仪上的极轴方向对准北极星时,极轴等同于地球的自转轴。绕着极轴的赤经轴相对于地球自转方向反向旋转,以抵消地球与观察目标之间的相对速度影响。同时围绕赤经轴转动的赤纬轴用来调整仰角,从而保证了星体始终处于望远镜视场中央。实验采用国产 IDEA GOTOSTAR 寻星赤道仪,它由控制器、赤经赤纬微控制伺服驱动电机和连接电缆等组成,控制器内置了多个天体位置数据库,控制参数(所在地点经纬度、时间等)设定后,控制器通过伺服电机控制赤经赤纬旋转方向,使望远镜始终对准目标,从而实现天体自动跟踪,仪器精度为  $1'/d$ 。

### 3 光谱测量和处理

基于上述原理,在 2009 年 10 月至 2010 年 1 月期间选择月光有足够光强且天气晴朗无云的夜晚对大气 NO<sub>3</sub> 自由基柱浓度进行了测量。测量地点在合肥市西郊科学岛(117.16°E, 31.91°N),仪器位于中国科学院安徽光学精密机械研究所主楼楼顶,离地面高度约 20 m,测量地点周围没有明显的污染源。

#### 3.1 水汽截面计算

NO<sub>3</sub> 自由基的吸收主要在可见光范围,这个波段同时也存在着大量的水汽分子转动能级跃迁形成的吸收线。水汽吸收对 NO<sub>3</sub> 自由基反演有很大影响<sup>[6,14,15]</sup>,大气中水汽含量较大,且水汽有很高的光谱分辨率,当用 DOAS 测量水汽吸收时,水汽吸收具有明显的非线性效应,所以在探测 NO<sub>3</sub> 自由基时,不能直接采用水汽的标准吸收截面来去除水汽的影响<sup>[15]</sup>。传统方法是采用日落前 2 h 和日出后

2 h 大气谱的差值谱当作参考谱来参与 NO<sub>3</sub> 自由基反演以去除水汽吸收<sup>[2,3]</sup>,但这种方法忽略了日间温度和湿度变化对水汽吸收的影响,实验发现采用这种方法处理光谱,反演残差中有明显的剩余水汽吸收结构。本文采用 2004 版的 HITRAN 谱线参数数据库,基于逐线积分方法来计算具体水汽含量和温度下的水汽吸收截面<sup>[16~18]</sup>。由比尔-朗伯定律可知,当频率为  $\nu$  的光透过吸收气体层,透射率  $T_{\text{trans}}(\nu)$  可表示为

$$T_{\text{trans}}(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp[-Lk(\nu)], \quad (5)$$

式中  $I(\nu)$  为探测到的光强,  $I_0(\nu)$  是光源的光强,  $k(\nu)$  为频率为  $\nu$  时的分子吸收系数:

$$k(\nu) = x \sum_{i=1}^N S_i(T) * \Phi_i(\nu - \nu_{0,i}, x), \quad (6)$$

式中 \* 代表卷积,  $x$  代表水汽含量;  $S$  为由 HITRAN 数据库计算得到的线强[单位:  $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}/\text{cm}^2)$ ];  $\Phi$  是吸收线的线型函数(单位:  $\text{cm}$ ),描述在水汽含量为  $x$  的情况下光谱线强在中心波数  $\nu_0$  附近的分布关系,即线强随波数分布的外形轮廓,这种谱线加宽主要是由于温度、压力等外界因素扰动了气体分子能级而产生的。常用的线型函数主要有高斯线型和洛伦兹线型,本文采取更符合真实大气情况的佛赫特(Voigt)线型,它是前二者的卷积:

$$\Phi_{\text{Voigt}}(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_G(u) * \Phi_L(\nu - u) du = \frac{2}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (w - y)^2} dy, \quad (7)$$

式中  $a = \frac{\sqrt{\ln 2} \Delta\nu_L}{\Delta\nu_G}$ ,  $w = \frac{2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)}{\Delta\nu_G}$ ,  $y = \frac{2\sqrt{\ln 2}u}{\Delta\nu_G}$ 。  $\Delta\nu_G$ ,  $\Delta\nu_L$  分别是高斯线型和洛伦兹线型的半峰全宽。

由(5)式得到透射谱  $T_{\text{trans}}(\nu)$  后,水汽吸收截面  $\sigma$  可从下式得到<sup>[15]</sup>:

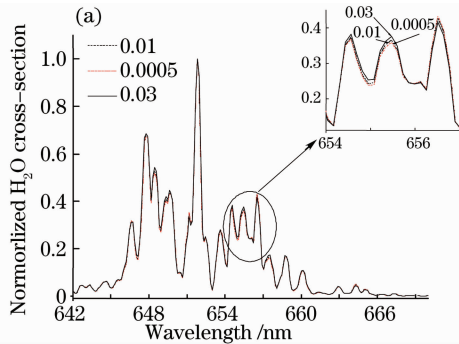
$$\sigma(x, T, \lambda) = -\ln[T_{\text{trans}}^*(x, T, \lambda)]/S_{\text{CD}}, \quad (8)$$

式中  $T_{\text{trans}}^*$  表示高分辨率透射谱  $T_{\text{trans}}(\nu)$  与仪器函数卷积,以适应仪器的分辨率;  $S_{\text{CD}}$  是水汽浓度  $x$  沿光路的积分浓度:

$$S_{\text{CD}} = \int_L x(l) dl.$$

根据上述方法,分别计算了不同温度和水汽含量下的吸收截面。图 2(a)是温度为 273 K 的情况下不同

水汽含量逐线积分得到的结果,水汽混合质量比(单位:g/g)分别为 0.0005,0.01,0.03(光程为 5 km,大气压为 101 kPa),相应的水汽柱浓度从  $6.8 \times 10^{21}$  molecule/cm<sup>2</sup>到  $3.8 \times 10^{23}$  molecule/cm<sup>2</sup>。图 2(b)



是水汽混合比均为 0.01 的情况下,不同温度(250 K, 273 K 和 296 K)情况下逐线积分得到的结果。为了更清楚的表示出它们在不同温度和在水汽含量情况下的相对差异,截面进行了均一化处理。

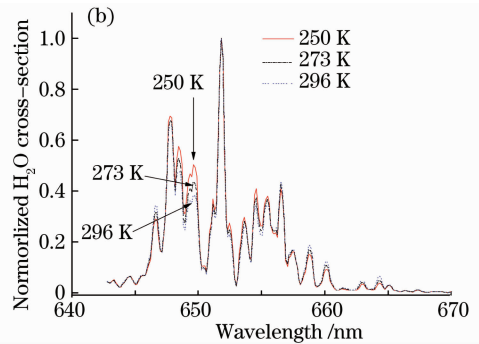


图 2 (a)不同水汽质量下的水汽截面,(b)不同温度下的水汽截面

Fig. 2 (a)  $H_2O$  cross-section calculated for different water vapor mass fraction, (b)  $H_2O$  cross-section calculated for different temperature

### 3.2 光谱反演

反演前首先对温度等因素造成的光谱漂移进行了校正,然后根据上面介绍的 DOAS 处理方法,通过扣除过偏置和暗电流的测量谱和参考谱相除后取对数,随后进行数值滤波得到差分光学密度,光谱反演主要采用比利时空间物理研究所开发的 WinDOAS 软件完成<sup>[19]</sup>。

$NO_3$  自由基两个主要吸收峰在 623 nm 和 662 nm 处,考虑到  $O_4$  和水汽分别在 630 nm 和 651.2 nm 处有强烈的吸收,为减少干扰,采用 656~680 nm 波段反演  $NO_3$  自由基,在此波段范围内,除了  $NO_3$  自由基, $O_3$ ,  $O_4$ ,  $NO_2$  和水汽也都有吸收,但  $O_3$  和  $O_4$  只有宽带吸收结构,经过差分处理后可以滤除, $NO_2$  吸收则非常微弱(小于 0.02%)<sup>[20]</sup>,所以对光谱反演影响都可以忽略。参考气体截面最终只考虑  $NO_3$  自由基和水汽<sup>[4]</sup>。 $NO_3$  自由基标准吸收截面采用 R. Atkinson 的实验结果<sup>[21]</sup>。尽管大气不同高度处水汽含量有差异,但在夜间晴朗天气下,水汽主要分布在近地面,所以主要考虑近地面水汽情况。根据地面气象五参数仪测得的当夜水汽含量,在其平均值附近取值,计算相应的水汽截面参与拟合,然后选取能使反演结果残差值最小的截面,温度在 2009 年 10 月 2 日~7 日实验期间取 296 K,12 月 27 日至 2010 年 1 月 1 日期间温度取 273 K。

图 3(a)中显示的是测量光谱经过处理后的差分吸收截面(细线)和拟合得到的  $S = 1.70 \times 10^{14}$  molecule/cm<sup>2</sup> 的  $NO_3$  自由基差分吸收结构(粗线)的叠加;图 3(b)则是水汽拟合情况;图 3(c)为拟合后的剩余结构(峰-峰值约 0.004),主要来源于未

知成分的吸收结构和系统噪声。剩余结构影响着系统探测限,根据 Stutz 的算法<sup>[22,23]</sup>估算得到本系统测量  $NO_3$  自由基柱浓度的探测限一般为  $2.1 \times 10^{13}$  molecule/cm<sup>2</sup>。

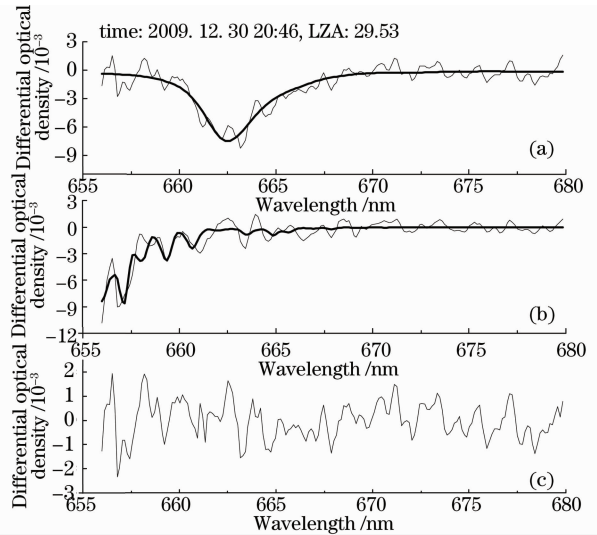


图 3  $NO_3$  自由基拟合结果与残差

Fig. 3 Example for the  $NO_3$  free radical fitting and residual

## 4 反演结果与讨论

由 DOAS 方法直接得到的结果是斜柱浓度,需要根据(3)式将其转换成垂直柱浓度。如图 4 所示,图 4(a)是 2009 年 12 月 31 号夜间至次日凌晨测量到的  $NO_3$  自由基 SCD;图 4(b)是在此期间的大气质量因子,可由(4)式计算得到。图 4(c)是相应的  $NO_3$  自由基垂 VCD。

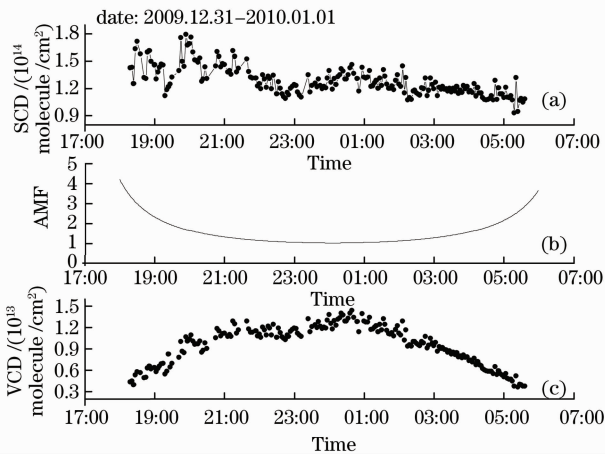


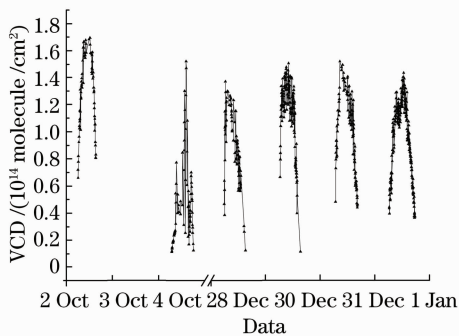
图 4 由斜柱浓度转换为垂直柱浓度

Fig. 4 Conversion from SCD to VCD

图 5 是两次实验测得的夜间垂直柱浓度序列。测量期间天气大部分时间晴好无云。其中 2010 年 1 月 1 日 2:50~3:50 有月偏食出现,但未发现对测量和数据反演有影响。每天的结果平均值如表 1 所示。

表 1 测量期间 NO<sub>3</sub> 自由基每夜平均值Table 1 Mean value of NO<sub>3</sub> free radical per nighttime in the measurement period

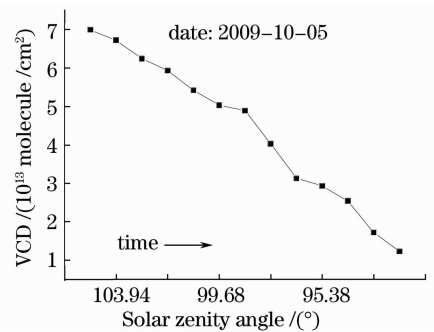
Time /night	Mean value / (molecule/cm <sup>2</sup> )
10. 2~10. 3	$1.29 \times 10^{14}$
10. 4~10. 5	$0.50 \times 10^{14}$
12. 28~12. 29	$0.90 \times 10^{14}$
12. 29~12. 30	$1.14 \times 10^{14}$
12. 30~12. 31	$1.01 \times 10^{14}$
12. 31-2010. 1. 1	$0.96 \times 10^{14}$

图 5 NO<sub>3</sub> 自由基垂直柱浓度序列图Fig. 5 Time series of vertical column density of NO<sub>3</sub> free radical

垂直柱浓度最大值小于  $1.70 \times 10^{14}$  molecule/cm<sup>2</sup>, 整体平均值为  $1.04 \times 10^{14}$  molecule/cm<sup>2</sup>, 这与美国加州大学 Cageao 等<sup>[20]</sup>在 2004 年 6 月美国中低纬度地区类似实验观测结果量级相同,图 5 看出夜间的 NO<sub>3</sub> 自由基浓度在日落后 2 h 后开始迅速上升,而后变化不大,

接近黎明开始迅速下降。

图 6 显示了 NO<sub>3</sub> 自由基在临近日出时垂直柱浓度变化情况。10 月 5 日日出时间为 06:08 (SZA: 90.33°), 5:00 观测地点太阳虽还未升起,但大气层上部已经开始被照亮,观测点上空大气层开始出现明暗界限,明暗界限以上区域中的 NO<sub>3</sub> 自由基迅速被光解<sup>[24]</sup>,在平流层中 NO<sub>3</sub> 自由基光解速度远远大于生成速度<sup>[24]</sup>,这造成观测点与月亮之间的 NO<sub>3</sub> 自由基含量不断减少,结果测量到的垂直柱浓度随明暗界限的下移不断降低,如图 6 所示。由于光解在平流层 NO<sub>3</sub> 自由基损耗中占绝对主导地位<sup>[24]</sup>,柱浓度减少的程度主要取决于大气明暗界限以上区域内的 NO<sub>3</sub> 自由基含量,所以利用日出期间 NO<sub>3</sub> 自由基柱浓度序列,结合光解速率常数和大气质量因子可以进一步推算出大气平流层中 NO<sub>3</sub> 自由基浓度廓线信息<sup>[24]</sup>。

图 6 曙光时期 NO<sub>3</sub> 自由基 VCD 变化Fig. 6 VCD variation of NO<sub>3</sub> free radical in the dawn period

实验测量误差主要来源有 NO<sub>3</sub> 自由基标准截面误差、反演误差和系统误差。NO<sub>3</sub> 自由基的标准吸收截面难以测定,不同研究文献提供的吸收截面的绝对值相互之间都有一定差异,标准截面所蕴含的误差会传递到测量结果中;反演误差一方面来源于 DOAS 算法误差<sup>[22]</sup>,另一方面来源于水汽拟合误差,本文使用的水汽去除方法相比于传统方法能够改善水汽拟合效果,但仍然不能完全去除水汽吸收,由于测量光谱中水汽吸收与 NO<sub>3</sub> 自由基吸收呈现一定的反相关关系<sup>[15]</sup>,残余水汽结构会增大光谱反演误差,并影响自由基探测下限。系统误差来源于杂散光、偏置和暗电流等因素,不过由于探测器被制冷到 -40 °C,暗电流已经很小,在反演时对测量谱中的偏置、暗电流也进行了扣除,光谱仪系统的设计也尽可能减少了杂散光,所以系统误差影响相对较小。

## 5 结 论

研究了基于直射月光的被动差分光学吸收光谱遥测方法,在合肥对大气 NO<sub>3</sub> 自由基的垂直柱浓度进行了探测。研究了如何减小水汽吸收非线性对测量的影响,并具体分析了水汽含量和温度对水汽吸收截面的影响,然后基于 Hitran 数据库采用逐线积分的方式计算出了高精度水汽截面。最终探测到合肥地区上空 NO<sub>3</sub> 自由基垂直柱浓度平均值为  $1.04 \times 10^{14}$  molecule/cm<sup>2</sup>,最大值小于  $1.70 \times 10^{14}$  molecule/cm<sup>2</sup>,量级与国外同类研究实验结果相当。通过研究和实验结果表明了基于直射月光的被动差分光学吸收光谱技术是研究自由基大气化学反应的一种快速、简便、非接触的远程探测手段。

致谢 光谱拟合使用的 WinDOAS 软件由比利时空间物理所的 Fayt 和 van Roozendaal 开发、提供,在此表示感谢!

## 参 考 文 献

- 1 M. Vrekoussis, N. Mihalopoulos, E. Gerasopoulos *et al.*. Two-years of NO<sub>3</sub> radical observations in the boundary layer over the eastern mediterranean [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2007, **7**(2): 315~327
- 2 B. J. Allan, N. Carslaw, H. Coe. *et al.*. Observations of the nitrate radical in the marine boundary layer [J]. *J. Atmos. Chem.*, 1999, **33**(2): 129~154
- 3 S. S. Brown, H. Stark *et al.*. Nitrogen oxides in the nocturnal boundary layer: simultaneous, in-situ detection of NO<sub>3</sub>, N<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, NO, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> [J]. *J. Geophys. Res.*, 2003, **108**(D9): 4299
- 4 J. P. Burrows, G. S. Tyndall, G. K. Moortgat *et al.*. Absorption spectrum of NO<sub>3</sub> and kinetics of the reactions of NO<sub>3</sub> with NO<sub>2</sub>, Cl and several stable atmospheric species at 298 K [J]. *J. Phys. Chem.*, 1985, **89**(22): 4848~4856
- 5 Thomas Wagner, Cornelius Otten *et al.*. DOAS moonlight observation of atmospheric NO<sub>3</sub> in the arctic winter [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2000, **27**(21): 3441~3444
- 6 R. B. Norton, J. F. Noxon *et al.*. Dependence of stratospheric NO<sub>3</sub> upon latitude and season [J]. *J. Geophys. Res.*, 1986, **91**(4): 5323~5330
- 7 Lin Yihui, Xie Pinhua, Li Ang *et al.*. Measurement of CS<sub>2</sub> in emission plume of power plant by passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1449~1453  
林艺辉,谢品华,李昂等.被动差分吸收光谱技术测量电厂烟羽中 CS<sub>2</sub> 的研究 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1449~1453
- 8 Shen Yi, Zhou Bin, Wang Shanshan *et al.*. Measurement of NO<sub>2</sub> in cigarette main smoke by differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **28**(10): 1934~1937  
沈轶,周斌,王珊珊等.差分光学吸收光谱法研究卷烟主流烟气 NO<sub>2</sub> [J]. *光学学报*, 2009, **28**(10): 1934~1937
- 9 Si Fuqi, Xie Pinhua, Liu Yu *et al.*. Determination of plume by hyperspectral imaging differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(9): 2458~2462  
司福祺,谢品华,刘宇等.超光谱成像差分吸收光谱系统烟羽测量研究 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(9): 2458~2462
- 10 Shao Litang, Wang Shimin, Tang Guanghua *et al.*. Influence of particle Mie scattering on differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 594~601  
邵理堂,王式民,汤光华等.颗粒物 Mie 散射对差分吸收光谱技术的影响 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 594~601
- 11 J. R. Herman, A. Cede, E. Spine *et al.*. NO<sub>2</sub> column amounts from ground-based Pandora and MFDOAS spectrometers using the direct-sun DOAS technique: intercomparisons and application to OMI validation [J]. *J. Geophys. Res.*, 2009, **113**(D16): 1~20
- 12 Steve Moshier, *et al.*. Alcyone Ephemeris manual. www.moshier.net
- 13 J. P. Smith, S. Solomon, R. W. Sanders *et al.*. Atmospheric NO<sub>3</sub>: 4. vertical profiles at middle and polar latitudes at sunrise [J]. *J. Geophys. Res.*, 1993, **98**(D5): 8983~8989
- 14 S. Solomon, H. L. Miller, J. P. Smith *et al.*. Atmospheric NO<sub>3</sub>: 1. measurement technique and the annual cycle at 40°N [J]. *J. Geophys. Res.*, **94**(D8): 11041~11048
- 15 S. R. Aliwell, R. L. Jones. Measurement of atmospheric NO<sub>3</sub>: 1. improved removal of water vapour absorption features in the analysis for NO<sub>3</sub> [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1996, **23**(19): 2585~2588
- 16 Zou Mingmin, Fang Yonghua, Xiong Wei *et al.*. Line-by-line retrieval calculation of water vapor based on spatial heterodyne spectroscopy observation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1701~1705  
邹铭敏,方勇华,熊伟等.一种基于空问外差光谱技术观测的逐线积分水汽浓度反演方法 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1701~1705
- 17 Zhang Hua, Shi Guangyu. A fast and efficient line-by-line calculation method for atmospheric absorption [J]. *Chinese J. Atmospheric Sciences*, 2000, **24**(1): 111~121  
张华,石广玉.一种快速高效的逐线积分大气吸收计算方法 [J]. *大气科学*, 2000, **24**(1): 111~121
- 18 Fang Jing, Liu Wenqing, Zhang Tianshu. A line-by-line gas absorption model and its application in FTIR gas detection [J]. *Infrared*, 2007, **28**(8): 27~32  
方静,刘文清,张天舒等.逐线积分气体吸收模型及其在 FTIR 气体检测中的作用 [J]. *红外*, 2007, **28**(8): 27~32
- 19 C. Fayt, Michel V. Roozendaal. WinDOAS 2.1 software user manual [OL]. IASB/BIRA, 2001-2
- 20 M. Chen, Stanley P. Sander *et al.*. Ground-based measurements of NO<sub>3</sub> column abundance over Table Mtn [C]. California, American Geophysical Union, Fall Meeting 2003
- 21 R. Atkinson, D. L. Baulch, R. A. Cox *et al.*. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: volume I-gas phase reactions of O<sub>x</sub>, HO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> and SO<sub>x</sub> species [J]. *Atmos. Chem. Phys.*, 2004, **4**: 1461~1738
- 22 J. Stutz, U. Platt. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(30): 6041~6053
- 23 Yanqun Xue, Jianguo Niu, Wenqing Liu *et al.*. Daytime monitoring of urban NO<sub>2</sub> column density by solar spectroscopic method [J]. *Jpn. J. Appl.*, 2000, **39**(2A): 622~627
- 24 Joseph P. Smith, S. Solomon *et al.*. Atmospheric NO<sub>3</sub> 3. sunrise disappearance and the stratospheric profile [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 1990, **95**(D9): 13819~13827