

Chernin 型多通池用于烟雾箱光化学反应过程的实验研究

程 跃^{1,2} 赵卫雄^{1,2} 胡长进^{1,2} 顾学军^{1,2} 裴世鑫³ 黄 伟^{1,2} 张为俊^{1,2}

¹ 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥 230031
² 中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031
³ 南京信息工程大学物理与光电工程学院, 江苏 南京 210044

摘要 将 Chernin 型多通吸收光谱系统与光化学模拟烟雾箱系统相结合,用于烟雾箱内痕量气体的探测,系统的准确性及可靠性通过 NO₂ 的测量进行验证,NO₂ 的探测结果与 Thermo 42i 型 NO-NO₂-NO_x 分析仪的测量结果呈较好的线性关系。对烟雾箱内 β-蒎烯/O₃/SO₂ 体系化学反应过程中 SO₂ 的摩尔分数做了在线测量,在 36 m 的吸收光程内,SO₂ 的探测极限为 22.2×10⁻⁹。研究表明,该 Chernin 型多通吸收光谱系统具有定量测量能力,能够用于烟雾箱内光化学反应过程中痕量成分的实时在线测量。

关键词 光谱学;Chernin 多通池;烟雾箱;SO₂

中图分类号 O433.5⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201333.0830001

Experimental Study of the Photochemical Reaction in the Smog Chamber Using a Chernin Multipass Cell

Cheng Yue^{1,2} Zhao Weixiong^{1,2} Hu Changjin^{1,2} Gu Xuejun^{1,2}
Pei Shixin³ Huang Wei^{1,2} Zhang Weijun^{1,2}

¹ Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China
² Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China
³ School of Physics and Opto-Electronic Engineering, Nanjing University of Information Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210044, China

Abstract A Chernin multipass absorption spectroscopy system is combined with the photochemical simulation smog chamber and applied to the detection of trace gases in the smog chamber. The system accuracy and reliability are proved with NO₂ detection. The NO₂ measurements of the system and the results of Thermo 42i NO-NO₂-NO_x analyzer have a good linear relationship. The system is applied to online detection of SO₂ during β-pinene/O₃/SO₂ system chemical reaction in the smog chamber and with 36 m absorption path length, the SO₂ detection limit of the system is 22.2×10⁻⁹. The result demonstrates that the Chernin multipass absorption spectroscopy system has the

收稿日期: 2013-02-25; **收到修改稿日期**: 2013-03-13

基金项目: 国家自然科学基金(41005017)、江苏省自然科学基金(BK2011829)、安徽省自然科学基金(1208085MD59)、中国科学院安徽光学精密机械研究所所长基金(YO3AG31147)、中国科学院大气成分与光学重点实验室 2010 年开放课题

作者简介: 程 跃(1984—),男,博士研究生,主要从事烟雾箱光化学反应过程中光谱探测技术方面的研究。

E-mail: chengyue@aiofm.ac.cn

导师简介: 张为俊(1962—),男,博士,研究员,主要从事环境痕量污染物检测方法、光化学二次污染物形成过程及形成机理等方面的研究。E-mail: wjzhang@aiofm.ac.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

capability of quantitative measurement and can be used in online detection of trace gases during photochemical reactions in the smog chamber.

Key words spectroscopy; Chernin multipass cell; smog chamber; SO₂

OCIS codes 010.1030; 300.1030; 300.6540

1 引 言

光化学反应烟雾箱可模拟真实大气条件(温度、湿度、气压和光辐射等),进而研究大气光化学反应过程,实验条件能人为控制,可开展重复性实验研究,是连接实验室研究和外场测量研究的桥梁,是发展和评价大气光化学反应不可或缺的手段,被广泛应用于光化学反应机理及二次有机气溶胶的研究中^[1-2]。

在对基于烟雾箱系统的大气光化学反应机理及其二次有机污染物产生机制的研究中,实时测量烟雾箱系统中痕量气体成分的摩尔分数变化具有非常重要的意义^[3]。根据探测目标的不同,气相色谱技术(GC)^[4-5]、紫外荧光光谱技术^[6]和化学发光技术^[7-8]等方法被广泛用于烟雾箱内痕量成分的探测。然而这些分析技术都需要先采样再分析,都是将样品采集与测量分析相隔离的分析技术,在样品采集过程中存在样品损失及样品化学性质变化等问题,从而影响测量结果的准确度和可信度。

紫外-可见吸收光谱法利用某些气体分子在紫外-可见波段有特征吸收,来反演气体的摩尔分数,该方法具有非接触、高灵敏度及低检测限等特点,已经成为一种通用的检测手段。在同一波段内,可以同时测量多种痕量气体成分的绝对摩尔分数^[9-11],具有很高的时间分辨率,并且可以实现实时在线监测。为了提高系统的探测极限,增加吸收光程是一个很有效的方法,通常采用开放光路法和光学多通池法。开放光路法通常用于外场测量研究,而在实验室中,增加吸收光程一般采用光学多通池的办法,常用的多通池主要有 Herriott 型、White 型和 Chernin 型。Herriott 型多通池由两块反射镜组成,其光学系统结构简单,但对光源的准直性要求较高,难以实现大发散角光束的多次反射。White 型多通池至少需要三块反射镜才能组成,但对于发散角较大的光束,可以实现在多通池内的多次反射。对于普通的氙灯光源,其光束发散角较大,采用 White 型多通池来增加吸收光程是一个很好的选择。传统的 White 型多通池可以获得较大的吸收光程,但是这种设计本身存在一些缺点,如体积过大、稳定性差、色差严重等,这就限制了 White 池的应用范围。

Chernin 型多通池^[12]是一种新型的光学多通池,由五块反射镜构成,可以实现大发散角光束的多次反射,在镜面上能形成偶数列、任意行的光斑分布,有效利用了腔镜面积,最大限度地减小多通池的体积,有效克服多通池的色差和稳定性等问题,并且在实验中调节方便,可以根据需要随时改变吸收光程,具有广阔的应用前景。2007 年英国利兹大学将 Chernin 型光学多通池与烟雾箱相结合,利用傅里叶变换红外光谱分析仪,实时测量烟雾箱内气相物质的摩尔分数,开展了化学反应动力学方面的研究^[13]。

本文将 Chernin 型光学多通吸收光谱技术与烟雾箱相结合,应用于烟雾箱内化学反应过程中痕量成分的探测,实时在线跟踪重要痕量成分在不同反应阶段的摩尔分数变化,这对量化研究和反应机理的分析有着非常重要的意义。用 Chernin 型光学多通吸收光谱技术对烟雾箱内 NO₂ 的摩尔分数做了测量,并将其测量结果与 Thermo 42i 型 NO-NO₂-NO_x 分析仪对 NO₂ 的测量结果做了比较,验证了用 Chernin 型光学多通吸收光谱技术测量烟雾箱内痕量气体成分的可靠性及稳定性,对烟雾箱内 β-蒎烯/O₃/SO₂ 体系化学反应过程中 SO₂ 的摩尔分数做了实时在线测量,探测极限达 22.2×10^{-9} 。

2 实验装置

基于 Chernin 型光学多通吸收光谱技术的烟雾箱内气体探测系统已在文献[14]中做过介绍,这里只做简单介绍。如图 1(a)所示,光学系统主要由光源、耦合透镜组、Chernin 型光学多通池和探测系统组成。其中光源使用 Osram 公司的 XBO 150 W/4 短弧氙灯,氙灯的光谱范围覆盖近紫外到可见波段,光强稳定性优于 0.1%;耦合透镜组用于对氙灯的出射光进行准直,由透镜 L₁ 和透镜 L₂ 及小孔光阑组成,为了减少光在透镜中传播时紫外波段的损失,透镜的材料均采用 JGS1,其中透镜 L₁ 和 L₂ 的焦距分别为 50 cm 和 100 cm,小孔光阑的孔径是 3 mm。如图 1(b)所示,Chernin 型光学多通池由五块曲率半径均为 1.5 m 的凹面反射镜组成,其中两块用作场镜 F1 和 F2,三块用作物镜 O1、O2 和 O3,五块反

射镜以近共焦形式放置。通过调节三个物镜的曲率中心在场镜上的相对位置,可以在场镜上形成偶数列、任意行的矩形光斑分布,如图 1(b)中所示,场镜 F1 和 F2 上形成的矩形光斑分布为 6 列 5 行,在多通池内形成 30 次来回反射,对应的吸收光程为 $30 \times 3 \text{ m} = 90 \text{ m}$,该设计可以在相同尺寸的腔镜上排列更多的光斑,大大提高了腔镜的有效利用面积,进而形成更大的吸收光程。大的吸收光程可以提高系统的探测灵敏度,该多通池的吸收光程在 3~330 m 的范围内可调,但由于光在多通池内多次反射会造成

光强的衰减,这样到达光谱探测系统的光强就会很弱,信噪比较差。在光强和吸收光程之间存在一个平衡,因此实验时需要综合考虑氙灯光源的强度来调节多通池的吸收光程。聚焦透镜 L_3 的焦距为 50 cm,用于对 Chernin 池的出射光进行聚焦,光谱探测系统为海洋光学公司的 Maya 2000 Pro 型光纤光谱仪,该光谱仪采用 2048 pixel 的线性电荷耦合器件 (CCD) 阵列,可探测光谱范围为 240.3~695.9 nm,光谱分辨力为 0.2 nm。

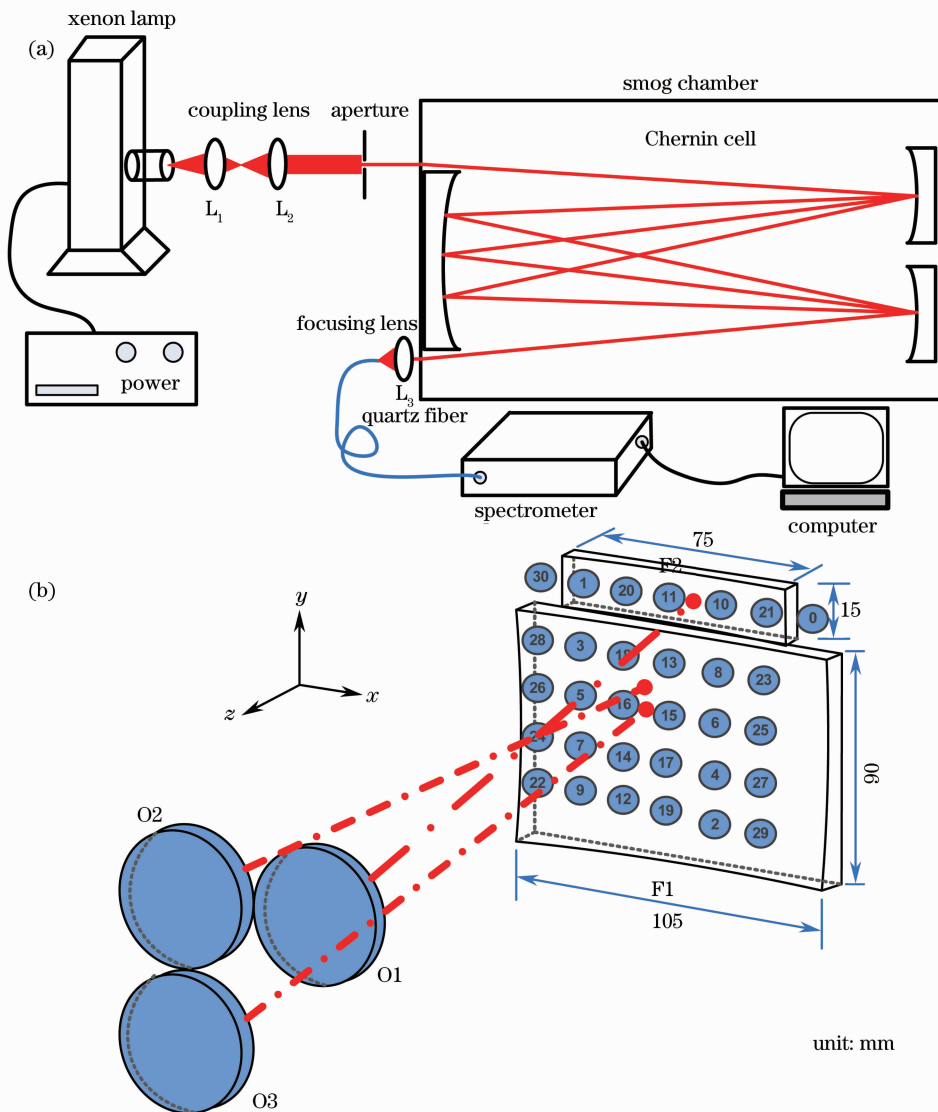


图 1 (a) Chernin 型多通吸收光谱系统组成框图; (b) Chernin 型多通池详细框图

Fig. 1 (a) Diagram of the Chernin multipass absorption spectroscopy system; (b) detailed diagram of the Chernin multipass cell

烟雾箱系统主要由进样装置、模拟反应腔及样品在线检测装置三大部分组成。其中进样装置主要由气体净化设备、配气台及 TSI 3940 气溶胶发生器

组成;模拟反应腔由厚度为 $50 \mu\text{m}$ 的聚四氟乙烯薄膜制成,在 $300 \sim 700 \text{ nm}$ 的光谱范围内,透射率高于 70%,充气后为规则的圆柱体,体积为 785 L,表

面积体积比为 6 m^{-1} ; 在线检测装置主要包括 TSI 3936 扫描电迁移率颗粒物粒径谱仪 (SMPS)、Agilent 7820A 型气相色谱仪 (GC)、气溶胶飞行时间质谱仪、Thermo 42i 型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪及 Thermo 49i 型 O_3 分析仪。Chernin 型光学多通吸收光谱系统直接搭建在烟雾箱系统中, 与其他检测系统配合使用, 用于对烟雾箱内光化学反应过程中痕量成分摩尔分数的实时在线测量。

3 实验原理

基于 Chernin 型吸收池的光谱技术是一种新型多通吸收光谱技术, 遵守 Lambert-Beer 定律, 即

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-L \left\{ \sum_i [\sigma_i(\lambda) N_i] + P(\lambda) \right\}\right\}, \quad (1)$$

式中 $I_0(\lambda)$ 为无吸收介质时光的强度, $I(\lambda)$ 是经过长度为 L 的吸收介质后光的强度, λ 是光的波长, $\sigma_i(\lambda)$ 是待测气体分子的吸收截面, N_i 是待测气体的分子数密度, $P(\lambda)$ 属于慢变化过程, 包括气溶胶的消光和灯谱的不稳定或者光谱仪的背景漂移等。

通常定义 $\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$ 为光学厚度:

$$D(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L \left\{ \sum_i [\sigma_i(\lambda) N_i] + P(\lambda) \right\}. \quad (2)$$

扣除 $D(\lambda)$ 中属于慢变化过程的 $P(\lambda)$ 部分, 得到

$$D'(\lambda) = L \sum_i [\sigma_i(\lambda) N_i]. \quad (3)$$

从(3)式可以看到, 当待测物质摩尔分数和测量波长确定时, 待测对象的吸收截面和分子数密度都是固定的, 提高光谱光学厚度的有效方法就是增加介质的吸收光程。Chernin 型吸收池就是利用这一原理, 用多块镜片组成反射系统, 使光在腔镜间多次来回反射, 增加吸收光程, 从而提高光谱技术的探测灵敏度。只要知道了吸收光程 L 和待测气体分子的吸收截面 $\sigma_i(\lambda)$, 对实验测得的吸收光谱 $D(\lambda)$ 扣除慢变化过程 $P(\lambda)$ 后, 再利用最小二乘法进行数据拟合, 就可以从实验测得的吸收光谱中反演出待测气体的摩尔分数 $N_i^{[15]}$ 。待测气体分子吸收截面 $\sigma_i(\lambda)$ 可从数据库中获得, 但吸收光程 L 和摩尔分数反演方法的准确性需要进一步验证。一旦该反演方法得到证实, 就可对任何已知吸收截面的气体进行痕量探测及准确的摩尔分数反演。

4 实验结果与讨论

4.1 NO_2 和 SO_2 探测光谱范围的选择

利用 Chernin 型多通吸收光谱技术进行痕量气体探测时, 选择合适的光谱范围进行吸收光谱的测量及摩尔分数的反演很重要, 在光谱范围的选择上, 需要综合考虑痕量气体的吸收强度和用于测量光源的光强分布。图 2 是实验测得的氙灯光谱与 NO_2 和 SO_2 标准参考光谱^[16-17] 的分布。从图中可以看出, 在 $340 \sim 380 \text{ nm}$ 的光谱范围内, NO_2 具有很强的吸收, 在这一波段范围内, 根据波长的变化, 其吸收截面在 $4 \times 10^{-19} \sim 6 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$, 而氙灯的光谱分布覆盖这一区域, 并且在该光谱区域内, 氙灯的光强分布也比较平滑, 因此该光谱区域可用于对 NO_2 的光谱测量和摩尔分数反演。而在 $292 \sim 312 \text{ nm}$ 的光谱范围内, 虽然 SO_2 的吸收相对于 NO_2 的吸收要弱, 但从图中可以看到, 在这一光谱区域, SO_2 具有很强的吸收, 其吸收截面在 $2 \times 10^{-19} \sim 9 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$, 虽然氙灯在这一光谱区域内的光强分布较弱, 但其强度仍然能够满足 Chernin 型多通吸收光谱技术对光源强度的要求, 可开展对 SO_2 的痕量探测。

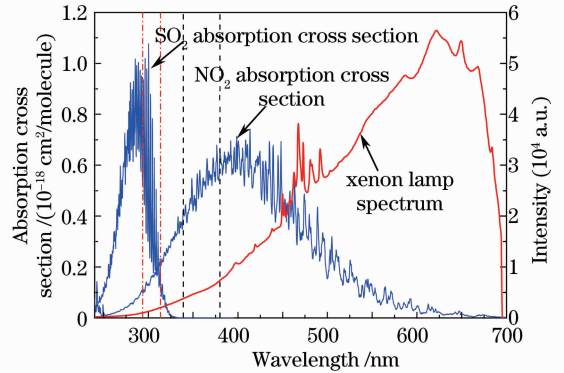


图 2 氙灯光谱和 NO_2 及 SO_2 的吸收截面

Fig. 2 Xenon lamp spectrum and the absorption cross sections of NO_2 and SO_2

4.2 对痕量气体 NO_2 的测量

为了验证吸收光程 L 和摩尔分数反演方法的准确性, 对痕量气体 NO_2 进行了测量, 图 3 所示是实验中用 Chernin 型多通吸收光谱系统对烟雾箱内 NO_2 和 HONO 的吸收光谱进行同时测量的结果。其中图 3(a) 所示为实验中所测得的 NO_2 和 HONO 在 $340 \sim 380 \text{ nm}$ 波长范围的吸收光谱及其拟合谱, 用空白光谱 I_0 除以吸收光谱 I , 然后通过取对数变换得到光学厚度, 再与 NO_2 和 HONO^[18] 的参考吸收截面进行最小二乘拟合, 即可得到 NO_2 和 HONO

的摩尔分数,反演得到 NO_2 和 HONO 的摩尔分数分别为 721.0×10^{-9} 和 37.0×10^{-9} , 对应 Chernin 型光学多通系统的吸收光程是 24 m, 光谱仪积分时间为 0.1 s, 光谱平均次数为 100 次。图 3(b) 是残差光谱, 通常采用残差光谱的标准偏差作为系统的测量噪声^[19], 对残差光谱进行统计分析, 可得到残差光谱的标准偏差为 7.70×10^{-4} (1σ), 取 NO_2 在 376.4 nm 的吸收截面 $\sigma = 6.42 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ 来评估系统对

NO_2 的探测极限, 可以得到该系统对 NO_2 的探测极限可以达到 20.0×10^{-9} 。从(3)式可知, 对某痕量气体进行测量时, 吸收光程 L 是确定的, 扣除慢变化过程后的光学厚度 $D'(\lambda)$ 正比于气体的摩尔分数, 因此根据现有的测量摩尔分数来评估系统的检测极限是可行的。系统的检测极限是采用实验光谱和拟合光谱的残差光谱来评估的, 该方法与国际上已发表文章中检测极限的评估方法相一致^[20-23]。

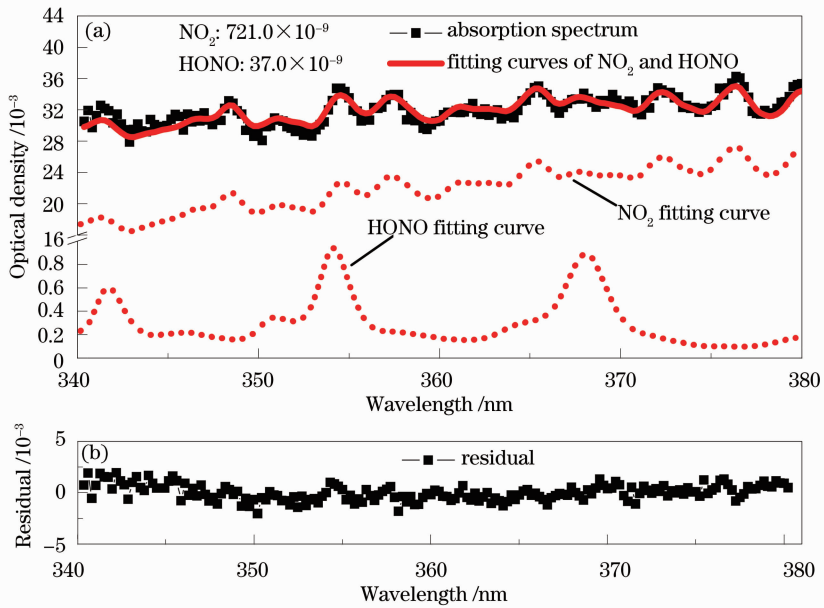


图 3 NO_2 和 HONO 的摩尔分数反演。(a) 吸收光谱和拟合曲线; (b) 拟合残差

Fig. 3 NO_2 and HONO concentration retrieval. (a) Absorption spectrum and fitting curves; (b) fitting residual

实验过程中, 同时用基于化学发光法商业化的 Thermo 42i 型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪和在实验中搭建的 Chernin 型光学多通吸收系统对烟雾箱中不同摩尔分数的 NO_2 做了测量, 如图 4 所示, 以 Chernin 型多通吸收光谱系统对 NO_2 的测量结果为横坐标, 以 Thermo 42i 型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪对相同条件下 NO_2 的测量结果为纵坐标。

利用公式 $Y = a + bX$ 对 Chernin 型多通吸收光谱技术和商业化的 Thermo 42i 型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪在同样条件下 NO_2 摩尔分数的测量结果进行拟合, 其中截距 a 代表两个分析仪测量的偏差, 斜率 b 代表两个分析仪测量的线性度。通过拟合得到截距 $a = 6.3 \times 10^{-9}$, 在 Chernin 型多通系统对 NO_2 的探测极限 (20.0×10^{-9}) 以内, 20.0×10^{-9} 探测极限表示当待测气体 NO_2 的摩尔分数在 20.0×10^{-9} 以下, 系统就无法进行准确探测。斜率 $b = 0.96$, 表明 Chernin 型多通吸收光谱技术和 Thermo 42i 型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪的测量结果呈较好的线性关

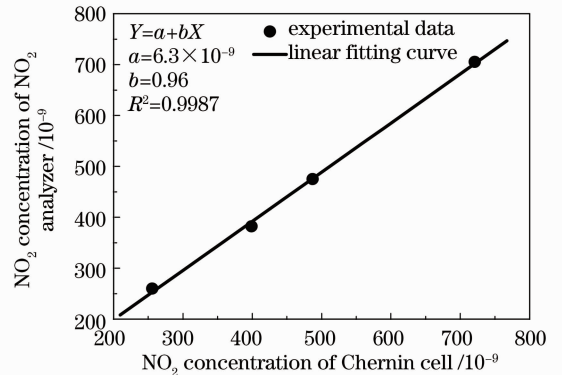


图 4 不同摩尔分数 NO_2 Chernin 池系统与 Thermo 42i 型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪测量结果的比较

Fig. 4 Comparison of measurements of different concentrations NO_2 using Chernin cell system and Thermo 42i $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ analyzer

系。通过 Chernin 型多通吸收光谱技术和 Thermo 42i 型 $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ 分析仪对痕量气体 NO_2 测量结果的比较, 确认两种方法的检测结果具有误差允许范围内的一致性。Chernin 型多通吸收光谱技术

的摩尔分数反演方法和吸收光程 L 的确定是正确及可行的。该反演方法和吸收光程 L 的确定在用于其他痕量气体摩尔分数的测量及反演时也是可行的,即 Chernin 型多通吸收光谱技术能够用于烟雾箱内痕量气体的定量测量。

4.3 对烟雾箱内 SO_2 的痕量探测

图 5 是用 Chernin 型多通吸收光谱技术对烟雾箱内 10^{-9} 量级 SO_2 的测量结果图,其中图 5(a)是实验中得到的 SO_2 的原始吸收光谱及其拟合谱,图 5(b)是残

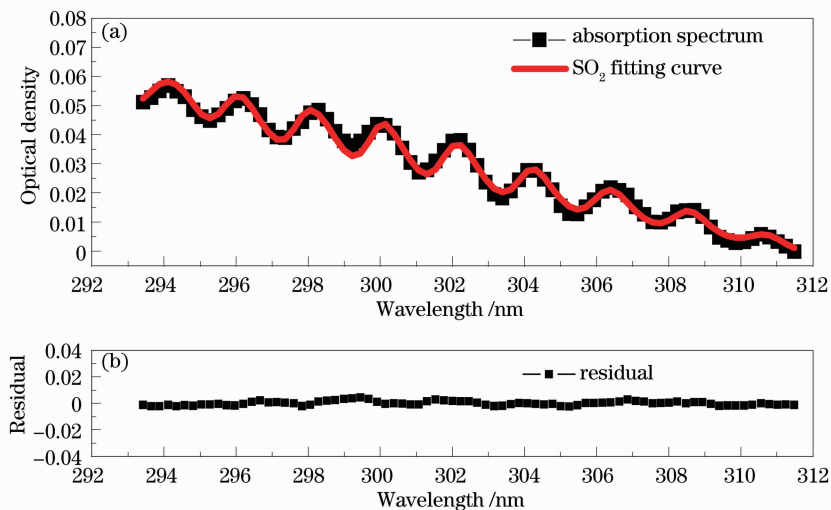


图 5 SO_2 的 Chernin 型多通吸收光谱及其摩尔分数反演。(a) SO_2 的原始吸收光谱及其拟合曲线;(b)拟合残差

Fig. 5 SO_2 absorption spectrum of Chernin system and concentration retrieval. (a) Original absorption spectrum of SO_2 and fitting curve; (b) fitting residual

4.4 烟雾箱化学反应过程中 SO_2 的实时测量

最近的外场观测及实验室模拟研究均表明在大气气溶胶中,有机硫普遍存在并占有着较大的比例^[24-25],而在对流层大气中, SO_2 是普遍存在的痕量气体,因此基于烟雾箱系统开展 SO_2 对 β -蒎烯/ O_3 体系氧化产生二次有机气溶胶(SOA)生长影响的研究,有着非常重要的现实意义。实时在线跟踪反应过程中痕量成分 SO_2 的摩尔分数变化非常重要,有利于量化研究不同摩尔分数的 SO_2 对气溶胶的生长贡献。在反应过程中, SO_2 的摩尔分数用实验室搭建的 Chernin 型多通吸收光谱系统实时在线测量。 β -蒎烯在 292~312 nm 波长范围内没有吸收,在反应过程中,其含量的变化不会影响 Chernin 型多通吸收光谱系统对 SO_2 的测量; O_3 在 292~312 nm 波长范围内虽然有吸收^[26],但没有特征吸收峰,吸收光谱平滑,可以处理为(2)式中 $P(\lambda)$ 慢变化过程,在 SO_2 摩尔分数反演时,从实验测得的吸收光谱中扣除,因此在反应过程中, O_3 含量的变化也不会影响 SO_2 的测量。 β -蒎烯和 O_3 摩尔分数分

差光谱。Chernin 型多通吸收光谱系统的场镜上光斑分布为 3 行 4 列,形成 12 个光斑,吸收光程为 $12 \times 3 \text{ m} = 36 \text{ m}$,光谱仪积分时间为 1.0 s,光谱平均次数为 200 次;测量的波长范围为 292~312 nm。以 SO_2 在 294.1 nm 处的吸收截面 $\sigma = 8.02 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{molecule}$ 来评估系统对 SO_2 的探测极限,可以得到该 Chernin 型多通吸收光谱系统对 SO_2 的探测极限为 22.2×10^{-9} 。

别用商业化的 Agilent 7820A 型气相色谱仪和 Thermo 49i 型 O_3 分析仪在线测量,SOA 的质量浓度用 SMPS 系统测量。

图 6 是在模拟大气环境的烟雾箱中,在近 3 h 反应过程中,对 β -蒎烯/ O_3 / SO_2 体系各气相成分及 SOA 质量浓度的实时测量结果。在整个实验过程中,烟雾箱内的相对湿度及温度分别为 12.8% 和 25.0 °C。从图中可以看到, β -蒎烯, O_3 及 SO_2 的初始浓度分别为 202.3×10^{-9} , 966.5×10^{-9} 及 700.1×10^{-9} ,反应过程中,经过烟雾箱壁损耗修正后,得到反应产生的 SOA 的质量浓度为 $301.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$,对应 β -蒎烯消耗 163.3×10^{-9} ($908.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$)。如果将 SOA 的产率定义为生成的 SOA ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 与消耗的碳氢化合物 ($\mu\text{g}/\text{m}^3$) 的比值^[27],则可以得到在消耗 211.0×10^{-9} SO_2 的条件下,SOA 的产率为 33.2%。为了获得无 SO_2 条件下,SOA 质量浓度为 $301.6 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 对应的产率数据,在相同的实验装置和实验条件下,对无 SO_2 存在时 β -蒎烯/ O_3 体系 SOA 产率与质量浓度的关系进行了实验研究。SOA 的产率与质量浓度满足气

粒分配模型^[27],采用该模型对实验数据进行拟合,如图 7 所示,获得无 SO₂ 存在时,SOA 质量浓度为 301.6 μg/m³ 对应的 SOA 产率(14.1%),通过与消耗 211.0 × 10⁻⁹ SO₂ 条件下,SOA 质量浓度为 301.6 μg/m³ 对应的 SOA 产率(33.2%)的比对,结果表明,SO₂ 可能通过酸催化非均相反应产生挥发性较低的产物,进而促进 SOA 的生成。

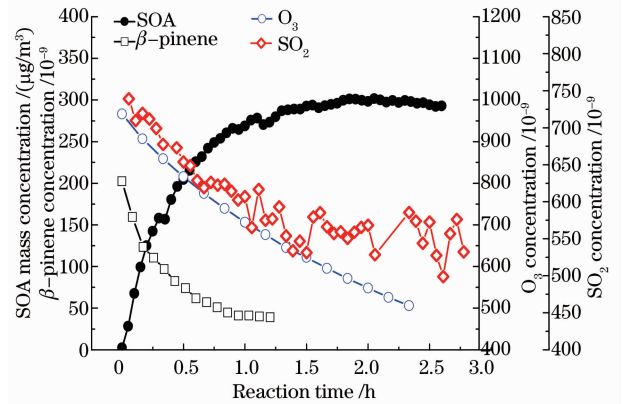


图 6 β-蒎烯/O₃/SO₂ 体系反应过程中气相及颗粒相浓度的实时在线测量

Fig. 6 Real-time online measurement of gas phase and particle phase concentrations during β-pinene/O₃/SO₂ system reaction process

测极限达 22.2 × 10⁻⁹。实验结果表明,在模拟大气环境的烟雾箱系统中,Chernin 型多通吸收光谱系统完全有能力实时监测烟雾箱内痕量气体成分的浓度。

参 考 文 献

- 1 L Du, Y Xu, M Ge, *et al.*. Rate constant for the reaction of ozone with diethyl sulfide [J]. *Atmos Environ*, 2007, 41(35): 7434–7439.
- 2 G Pan, C Hu, Z Wang, *et al.*. Direct detection of isoprene photooxidation products by using synchrotron radiation photoionization mass spectrometry [J]. *Rapid Commun Mass Spectrom*, 2012, 26(2): 189–194.
- 3 M Huang, W Zhang, Z Wang, *et al.*. Theoretical investigation on the detailed mechanism of the OH-initiated atmospheric photooxidation of oxylene [J]. *International J Quantum Chemistry*, 2008, 108(5): 954–966.
- 4 Y Gai, M Ge, W Wang. Kinetics of the gas-phase reactions of some unsaturated alcohols with Cl atoms and O₃ [J]. *Atmos Environ*, 2011, 45(1): 53–59.
- 5 Hu Gaoshuo, Xu Yongfu, Jia Long. Smog chamber simulation of atmospheric photochemical reactions of propene and NO_x [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(14): 1593–1600.
- 胡高硕, 徐永福, 贾 龙. 烟雾箱模拟丙烯-NO_x 的大气光化学反应[J]. *化学学报*, 2011, 69(14): 1593–1600.
- 6 H Takekawa, H Minoura, S Yamazaki. Temperature dependence of secondary organic aerosol formation by photo-oxidation of hydrocarbons [J]. *Atmos Environ*, 2003, 37(24): 3413–3424.
- 7 D R Cocker, R C Flagan, J H Seinfeld. State-of-the-art chamber facility for studying atmospheric aerosol chemistry [J]. *Environ Sci Technol*, 2001, 35(12): 2594–2601.
- 8 S Wu, Z Lu, J Hao. Construction and characterization of an atmospheric simulation smog chamber [J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2007, 24(2): 250–258.
- 9 Wu Fengcheng, Xie Pinhua, Li Ang, *et al.*. Correction of the influence of multiple scattering on NO₂ emission flux during the pollutants source measurement by mobile differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(11): 1101003.
- 吴丰成, 谢品华, 李 昂, 等. 利用 O₄ 测量去除车载差分吸收光谱测量污染源 NO₂ 排放通量计算中多次散射的影响[J]. *光学学报*, 2011, 31(11): 1101003.
- 10 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.
- 11 N Hao, B Zhou, D Chen, *et al.*. Observations of nitrous acid and its relative humidity dependence in Shanghai [J]. *J Environmental Sciences*, 2006, 18(5): 910–915.
- 12 S M Chernin. Development of optical multipass matrix systems [J]. *J Mod Opt*, 2001, 48(4): 619–632.
- 13 D R Glowacki, A Goddard, P W Seakins. Design and performance of a throughput-matched, zero-geometric-loss, modified three objective multipass matrix system for FTIR spectrometry [J]. *Appl Opt*, 2007, 46(32): 7872–7883.
- 14 Yang Xibin, Zhao Weixiong, Tao Ling, *et al.*. Measurement of volatile organic compounds in the smog chamber using a Chernin multipass cell [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7): 5154–5162.

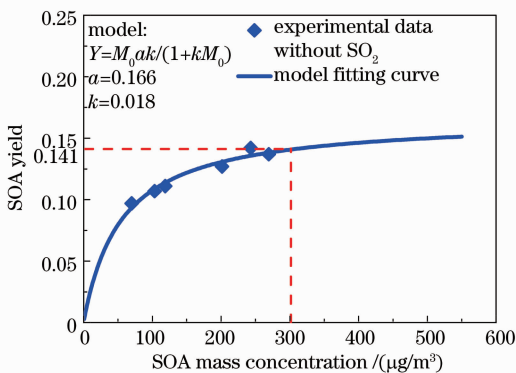


图 7 β-蒎烯/O₃ 体系 SOA 产率与质量浓度的关系

Fig. 7 SOA yield of β-pinene/O₃ system as a function of SOA mass concentration

5 结 论

将 Chernin 型多通吸收光谱系统用于烟雾箱内痕量气体成分浓度的实时在线测量,通过比较 Chernin 型多通吸收光谱系统和 Thermo 42i 型 NO-NO₂-NO_x 分析仪对烟雾箱内痕量气体 NO₂ 的探测结果,验证了 Chernin 型多通吸收光谱系统的可靠性及稳定性。利用该系统对烟雾箱内 β-蒎烯/O₃/SO₂ 体系反应过程中 SO₂ 的浓度做了测量,探

- 杨西斌, 赵卫雄, 陶玲, 等. 一种新型光学多通池系统应用于烟雾箱内挥发性有机化合物探测[J]. 物理学报, 2010, 59(7): 5154—5162.
- 15 Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng, *et al.*. Study of concentration retrieving method in differential optical absorption spectroscopy for measuring air pollutants [J]. *Acta Physica Sinica*, 2001, 50(9): 1818—1823.
- 周斌, 刘文清, 齐峰, 等. 差分吸收光谱法测量大气污染物的浓度反演方法研究[J]. 物理学报, 2001, 50(9): 1818—1823.
- 16 K Bogumil, J Orphal, T Homann, *et al.*. Measurements of molecular absorption spectra with the SCIAMACHY pre-flight model: instrument characterization and reference data for atmospheric remote-sensing in the 230—2380 nm region [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2003, 157(2-3): 167—184.
- 17 A Vandaele, P Simon, J Guilmot, *et al.*. SO₂ absorption cross section measurement in the UV using a Fourier transform spectrometer [J]. *J Geophys Res*, 1994, 99(D12): 25599—25605.
- 18 A Bongartz, J Kames, U Schurath, *et al.*. Experimental determination of HONO mass accommodation coefficients using two different techniques [J]. *J Atmos Chem*, 1994, 18(2): 149—169.
- 19 Wu Tao, Zhao Weixiong, Li Jinsong, *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy based on LED [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28(11): 2469—2472.
- 吴涛, 赵卫雄, 李劲松, 等. 基于LED的非相干宽带腔增强吸收光谱技术[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(11): 2469—2472.
- 20 H Edner, P Ragnarson, S Spannare, *et al.*. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring [J]. *Appl Opt*, 1993, 32(3): 327—333.
- 21 S Li, W Liu, X Xie, *et al.*. Effect of water vapor absorption on measurements of atmospheric nitrate radical by LP-DOAS [J]. *Chin J Chem Phys*, 2008, 21(5): 433—437.
- 22 T Wu, W Zhao, W Chen, *et al.*. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO₂ with a blue light emitting diode [J]. *Appl Phys B*, 2009, 94(1): 85—94.
- 23 T Gherman, D S Venables, S Vaughan, *et al.*. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: application to HONO and NO₂ [J]. *Environ Sci Technol*, 2008, 42(3): 890—895.
- 24 J D Surratt, Y G Gonzalea, A W H Chan, *et al.*. Organosulfate formation in biogenic secondary organic aerosol [J]. *J Phys Chem A*, 2008, 112(36): 8345—8378.
- 25 Y Iinuma, C Muller, T Berndt, *et al.*. Evidence for the existence of organosulfates from β -pinene ozonolysis in ambient secondary organic aerosol [J]. *Environ Sci Technol*, 2007, 41(19): 6678—6683.
- 26 S Voigt, J Orphal, K Bogumil, *et al.*. The temperature dependence (203~293 K) of the absorption cross sections of O₃ in the 230 ~ 850 nm region measured by Fourier-transform spectroscopy [J]. *J Photochem Photobiol A: Chem*, 2001, 143(1): 1—9.
- 27 J R Odum, T Hoffmann, F Bowman, *et al.*. Gas/particle partitioning and secondary organic aerosol yields [J]. *Environ Sci Technol*, 1996, 30(8): 2580—2585.

栏目编辑: 李文喆