李浩然,曾议,朱磊,等. 光解速率测量技术研究进展[J]. 环境科学与技术,2024,47(S1):48-58. Li Haoran, Zeng Yi, Zhu Lei, et al. Research progress of photolysis rate measurement technology[J]. Environmental Science & Technology,2024,47(S1):48-58.

光解速率测量技术研究进展

李浩然[1,2], 曾议[1*], 朱磊[1], 窦科[1],
常振[1], 司福祺[1]

(1.中国科学院,合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所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,安徽 合肥 230026)

摘 要:光解反应作为大气中链式反应的引发反应,是产生二次污染物的重要原因,光解速率作为描述光解反应强度的关键参数,其数值的准确测量愈加重要。光解速率的测量技术自被研发起不断发展,截至目前常见的测量技术有化学光度计测量技术、滤波辐射计测量技术,以及光谱辐射计测量技术等。其中:化学光度计测量技术是最直接测量光解速率的方法,不过由于其操作流程烦琐、仪器复杂,多用于实验室测量;滤波辐射计测量技术是一种简化的测量技术,具有较宽的光谱覆盖,并且仪器体积小、重量轻,缺点是测量气体种类有限,测量误差较大,多用于机载测量;光谱辐射计测量技术是最通用的测量方法,能够同时测量多种气体的光解速率,并且目前已利用该原理生产出商业化的光解光谱仪,然而光谱辐射计测量技术对光谱仪要求较高,多用于外场实验。除此之外,还可以用经验公式法与脉冲(闪过或激光)光解法来获得特定情况下的光解速率。该文总结了光解速率测量技术在各方面的应用,并对可能的研究重点进行了展望。

关键词:光解反应; 光化通量; 光解速率; 光解光谱仪
中图分类号:X505 **文献标志码**:A **doi**:10.19672/j.cnki.1003-6504.0696.23.338 **文章编号**:1003-6504(2024)S1-0048-11

Research Progress of Photolysis Rate Measurement Technology

LI Haoran[1,2], ZENG Yi[1*], ZHU Lei[1], DOU Ke[1],
CHANG Zhen[1], SI Fuqi[1]

(1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics HFIPs, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

Abstract: As the initiating reaction of the chain reaction in the atmosphere, photolysis reaction is an important reason for the generation of secondary pollutants. As a key parameter to describe the photolysis reaction intensity, the accurate measurement of its value is more and more important. The measurement technology of photolysis rate has been developing continuously since it was researched. Up to now, the commonly used measurement technologies include chemical actinometry, filter radiometry, spectroradiometer. Chemical actinometry is the most direct method to measure the photolysis rate, because of its complicated operation flow and complex instruments, it is often used in laboratory. Filter radiometer is a simplified measurement technique with wide spectrum coverage, small volume and light weight, but it has the disadvantage of limited gas types and large measurement error. Spectroradiometer is the most general measurement method, which can simultaneously measure the photolysis rate of a variety of gases, and has been used to produce commercial photolysis spectrometers based on this principle. However, spectral radiometers have high requirements for spectrometers. In addition, empirical formulas and pulsed (flash or laser) photolysis methods can be used to obtain photolysis rates for specific conditions. At the same time, the application of photolysis rate measurement technology in various aspects is further summarized, and the future research focus is prospected.

Key words: photolysis reaction; actinic flux; photolysis rate; photolysis spectrometer

在太阳辐射下,大气中会发生各种光化学反应。对大气环境影响较大的光化学反应包括光解反应、激发态分子反应以及光催化反应[1]。其中,光解反应原理是在太阳的辐射下,空气中的微量气体吸收太阳辐

《环境科学与技术》编辑部:(网址)http://fjks.chinajournal.net.cn(电话)027-87643502(电子信箱)hjkxyjs@vip.126.com
收稿日期:2023-03-31;修回2023-06-27
基金项目:山西重大科技计划:污染气体空地遥感监测装备(202101090301013)
作者简介:李浩然(1998-),男,硕士研究生,主要研究方向为光解光谱仪原理,(电子信箱)hrli@aiofm.ac.cn;*通讯作者,男,副研究员,主要研究方向为环境监测仪器设计以及反演算法、仿真分析,(电子信箱)yzeng@aiofm.ac.cn。

射光子中的能量，造成自身化学键断裂，产生具有高反应性的原子和自由基。紧接着这些原子及自由基在一定条件下会进一步与其他大气物质结合，产生新的化学物质。光解反应通过上述方式驱动大气中各化学反应的发生，常常被称为大气链式反应的引发反应，对维持大气中各物质分子间的动态平衡起着不可替代的作用。

光解速率是对大气中微量气体分子光解反应的量化，表示气体发生光解反应时的损失速率或者是生成产物的生成速率，是体现我国大气复合污染特征的关键参数，是不同污染物相互作用的枢纽。通过对气体光解速率的准确测量，不仅可以清楚地了解到大气环境的污染状况，同样还可以预测近期气体浓度的变化趋势，通过采取适当措施，避免由环境污染问题造成的危害[2]。自20世纪70年代中期，科学家们采用化学光度计测量了气体光解速率以来[3]，有关气体光解速率的测量技术得到科学家们的持续关注，新的测量技术不断被发现，如滤波辐射计测量技术[4]、光谱辐射计测量技术[5]等。在进入21世纪后，科学家新发现使用自由基同样能够测量物质的光解速率[6]，并且测量结果准确。随后专用于测量光解速率的光解光谱仪器开始出现在大众视野[7]，它把测量到的光谱信息通过光纤传输到计算机中，利用计算机程序控制直接处理得到不同气体的光解速率并在屏幕显示。光解光谱仪凭借其结构轻巧，操作方便等优点，成为了一种良好的实用分析工具，并得到了广阔的应用[8]。

相比国外，国内对于气体光解反应的发生以及光解速率的测量研究开展较晚，在1991年，范志华和毛节泰利用自动太阳光谱仪测量地面的紫外辐射光谱[9]，并进一步计算了NO_2光分解系数。紧接着，张远航以及胡敏等又对气体光解速率进行了详细及完整的系统研究，从大气光化学反应[10]，到光解速率的长期观测[11]，再到利用光解速率去分析大气氧化能力以及光化学污染改善[12]等。同一时间，张韫宏从大气物理化学与非均相反应动力学方面对光解速率进行研究[13]，对反应的动力学速率常数进行计算。在2008年，安俊琳等对气体的光解反应进一步研究[14]，较为详细地说明了气体光解速率与辐射量的对应关系。2009年，葛茂发等利用光化学烟雾箱与模拟光源[15]，模拟挥发性有机物与大气中主要的光氧化剂（OH自由基等）的光化学反应过程，探究大气光化学污染的研究机理，随后利用光化学烟雾箱系统测量出氧化气体的反应速率。近几年，国内研究重点在分析气体光解速率与大气污染物间的关系，如杜超杰在2020年系统分析了香河地区冬季NO_2光解速率与气溶胶浓度间的变化特征并利用晴空因子参数建立了NO_2光解速率的估算方法[16]。调研发现国内对大气物质光解速率的长时间户外观测相对较少，因此需要加强对光解速率的测量及其变化特征的研究，以满足大气环境的需要。

截至目前，气体光解速率的测量技术已十分成熟，能够测量的气体种类不断丰富，测量结果也更加精确。利用光解速率数据，不仅能对大气环境的污染物进行有效的监测，为国家航空、航天提供稳定的飞行保障，也能为相关部门预警以及国家环境科学研究提供参考意见。

本文主要介绍了几种常用光解速率测量技术的原理及研究进展，分析了不同测量技术的优缺点，简要描述了这些技术在各方面的应用，并对下一阶段的研究进行了展望。

1　光解速率测量技术

通过测量光解速率可以实现对大气中光解反应过程的准确描述。光解速率是量化光解过程速率的一阶速率常数，表示气体物质受到太阳辐射发生光解造成自身损失或者生成物的生成速率。由于光解速率的确定不仅对定量理解对流层快速光化学反应至关重要，对于了解局部区域空气污染物的形成机理同样具有重要意义，因此气体光解速率测量技术引起了广大科学家的重点关注。

为了使气体光解速率的测量更加准确有效，所使用的测量技术需要满足以下几点要求[17]：(1)必须覆盖气体发生光解所处波长的光谱范围。对于大多数光解反应，该区域波长最高可达420 nm。由于平流层臭氧对太阳辐射的吸收，最小波长约为290 nm；(2)测量结果必须对来自大气中所有可能方向上的直接和漫射辐射非常敏感。理想情况下，测量应对任何入射角度的辐射有均匀的灵敏度；(3)由于光化通量是高度可变的，测量需要良好的时间和空间分辨率。

综合上述要求，对于气体光解速率的测量，众多学者先后提出了化学光度计测量、光谱辐射测量、滤波辐射测量以及利用辐射传输模型计算等多种方法，测量方法的分类如图1所示。

1.1　化学光度计测量法

化学光度测量是指采用能发生特定光化学反应的感光物质，使其在一定的实验条件下受到特定辐射引发光化学反应，进而通过反应物降解或产物生成情况对入射或吸收的紫外强度和紫外辐射量进行推算，是最早用来测量大气物质光解速率的一种方法。

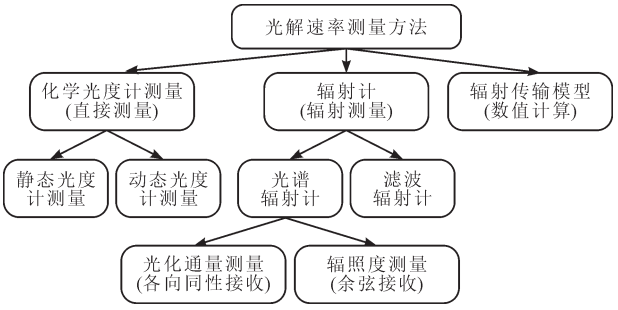


图1 光解速率测量方法示意图

在采用化学光度法测量光解速率时,其原理来源于光解速率的定义式,假设某些气体化合物为AB,在太阳辐射下发生光解反应生成产物A和B,如式(1):

$$AB+h\nu \longrightarrow A+B \quad (1)$$

式中,$h\nu$表示特定波长条件下的太阳辐射,故光解速率定义为:

$$j[AB]=-\frac{d[AB]}{dt}=\frac{d[A]}{dt}=\frac{d[B]}{dt} \quad (2)$$

式中,[AB]表示化合物AB在大气中的密度,单位cm^{-3},j表示光解反应的光解频率或者j值,而j值与化合物AB密度的乘积j[AB]即为光解速率,单位s^{-1}。在实际测量时,需要先将待测气体充入到静态或流动的气体系统中并充分暴露在太阳辐射下,使其发生光解反应,测量反应管中待测气体生成光化学转换产物的速率,然后按照式(2)用转换率来评估光解速率。测量系统见图2。由此可以看出化学光度测量是直接测量光解速率的方法,不需要其他额外的数据。

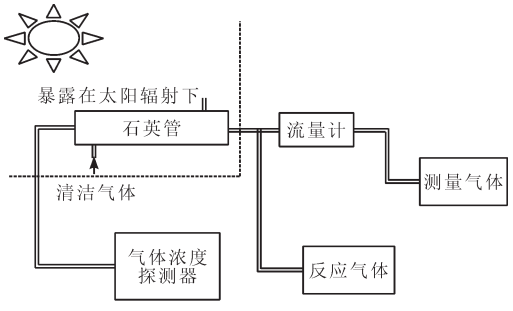


图2 化学光度计结构示意图

化学光度测量最早是由Calvert和Parris两位科学家在1966年提出,他们采用化学光度测量法测量化学系统中的光诱导变化率,进而量化绝对光子通量。随后在1975年,科学家Jackson首次将化学光度测量法用于大气中气体物质光解速率的测量[18],他利用化学光度测量原理设计出图2所示化学光度计,结合化学发光测量法测量了NO_2光解速率。紧接着,Bahe和Schurath用球型灯管代替了圆柱形管作为气体反应器皿[19],使容器中气体受到的太阳辐射更加均匀;同时选择采用气相色谱分析法来检测反应气体的变化量,使得检测仪器更加简便。

随后越来越多的科学家对化学光度计测量光解速率的方法产生兴趣,不断对仪器的检测方法及测量手段进行改进。然而直到1989年,Luke等使用luminol溶液和荧光检测法[20]测量了烷基硝酸盐发生光解反应后的变化量,才使化学光度计能够测量除NO_2和O_3之外的物质。之后科学家们还发现了可以使用检测液体甲醇电导率的方法来检测气体变化量等各种检测方法,使得化学光度计测量法不断完善。

进入21世纪后,化学光度测量技术已经十分完善。随着技术的发展,学者们不再满足于仅仅使用其测量光解速率。李文涛等使用以KI/KIO_3为感光剂的化学光度计来测量水中的入射紫外强度[21],并取得不错的效果;草酸铁、碘化碘酸盐、硝酸盐、尿苷、过氧化氢等不同种类的真空紫外线化学光度计也不断出现,使得测量对象的种类更加多样化。

化学光度计测量法作为最早用来测量气体光解速率的方法,最大的优点就是能够直接测量气体的光解速率,不需要所测气体分子其他数据支持;并且在反应容器中的气体往往能够和大气中气体保持相同的光照条件,确保了相同的光解离速率系数[22],保证了实验的严谨性,提高了测量精度。化学光度计测量的缺点也很明显,由于不同气体发生光解反应所需条件不同,在设计化学光度计的结构时,不同反应气体要设计不同的仪器测量,使得化学光度测量法的测量种类有限,成为限制化学光度计发展的主要因素之一;同时该仪器还需配备气体处理系统和产品分析系统,制作成本大大增加。

总体来说,化学光度计测量法自被用来测量气体光解速率以来,不断被学者使用并改进,截至目前已拥有完备的实验体系,且部分缺点也得到改善。不过由于化学光度计测量的单一性以及高成本,使得该方法大多只用于实验室研究,很少用于现场测量。

1.2 辐射计测量法

在大气中,光吸收和光解离的概率与入射辐射的方向无关,因为吸收分子在空间中是随机定向的,使得吸收分子暴露在许多不同方向的辐射中。在阳光照射下,任何体积单元可以直接接收太阳辐射,也可以接收大气中空气分子、气溶胶粒子和云的间接散射或地面的反射,具体见图3。通过体积单元的辐射可以用光谱辐亮度$L(\lambda)$表示,同时用光化通量$F(\lambda)$表示光子在大气中特定点的光谱通量[23],该物理量与光子到达的方向无关。通过推导,发现物质光解速率与光化通量之间存在以下的积分关系[24]:

$$j[AB]=\int F(\lambda,T)\sigma(\lambda,T)\varphi(\lambda,T)d\lambda \quad (3)$$

式中,$\sigma(\lambda,T)$与$\varphi(\lambda,T)$分别表示发生光解反应分子的吸收截面与量子产率。由于光化通量与光解速

率间的关系，使得利用辐射计测量物质光解速率成为可能，并且通过辐射计测量能够改善化学光度计的缺点，使得光解速率的测量更加简便、快捷。

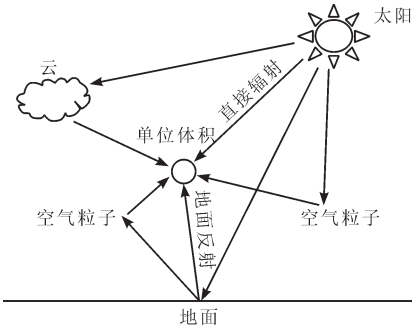


图3 单位体积接收太阳辐射示意图

用于测量光解速率的辐射计，按照测量原理可以分为滤波辐射计与光谱辐射计两类，两者对光化通量的处理方式不同。对于光谱辐射计按照辐射的测量方式，又可以分为辐照度光谱辐射计与光化通量光谱辐射计两类，一个是测量太阳辐照度，另一个直接测量太阳光化通量。在大气物理学中，光谱辐射计几十年来一直用于测量太阳紫外和可见波段辐照度。自20世纪90年代下半期开始，光谱辐射计被开发用于直接测量太阳光化通量，进而计算得到光解速率。辐射计方法由于其测量的便利性和多功能性，已经成为气体光解速率测量中最常用的技术。

1.2.1　滤波辐射计测量法

滤波辐射测量法是最早利用辐射计测量光解速率的方法，它是一种简化的辐射测量技术，具有较宽的光谱覆盖，能够测量大波长范围内的光化通量。通过选择合适的光学传输滤光片和光电传感器来模拟匹配对应气体分子的光谱函数即$\sigma\cdot\varphi$的乘积，使得光谱加权曲线近似于特定化学、物理或生物系统的光谱响应。

滤波辐射计属于一类能够产生与光化学效应成正比信号的仪器。设计理念由Junkerman团队在1989年首次提出，使用滤光片和光电传感器组合，再搭配能够实现各向同性接收辐射的接收器，组成一种能够使特定气体的光学波长曲线与O_3光解时光谱函数$\sigma\cdot\varphi$密切匹配的仪器，使得仪器输出信号与O_3光解速率j成正比。最后通过与其他光解速率测量仪器对比校准，得到O_3的光解速率。

1994年，Van der Hage等提出了宽带滤波辐射测量法的另一概念[25]，使用6个平面辐射传感器的立方阵列来近似对太阳辐射实现各向同性监测，由于平面传感器的数量过少，近似后的误差较大，导致最终测量结果不够理想；随着滤波辐射测量技术的不断发展，学者逐渐发现此技术在测量时的问题。由于每种气体发生光解反应时它们的光谱函数$\sigma\cdot\varphi$不同，所以针对不同的气体，应选择不同的仪器组合来测量。Malicet等[26]以及Talukdar等[27]实验发现，对于O_3光解产物$j(O^1D)$的测量，通常应选择中心波长300 nm以及带宽10 nm的干涉滤光器和日盲光电倍增管来模拟对流层相关的光谱波段。可以避免滤波器曲线随温度变化的波长偏移，提高测量精度。而对于$j(NO_2)$的测量，Volz-Thomas团队在1996年测试了不同的彩色玻璃滤镜组合，发现由于NO_2在积分时光化通量数值很大，只需一个带宽为100 nm、波长能够覆盖NO_2发生光解离波段范围的光学滤光片，加上一个监测灵敏度相对较低的真空光电二极管就可以基本实现NO_2光谱函数的匹配。

此外，为了提高滤光辐射器的测量精度，2004年Bohn团队[28]系统分析了影响O_3和NO_2两种气体光解速率测量结果的因素。结果发现，对于O_3，滤光辐射计测量的太阳辐射光谱分布尤其依赖于温度、太阳的天顶角以及总的大气臭氧柱浓度。因此为提高O_3光解速率的测量精度，应充分保持上述测量条件与仪器校准时的一致性。NO_2光解速率测量要更加复杂。与O_3不同，NO_2光解对温度的依赖性较弱，且不受总臭氧柱浓度的影响。在相关的波长范围内，光谱光化通量分布的变化与太阳天顶角紧密相关，因此，在NO_2光解速率测量时，需严格保证太阳天顶角的数据精度。

自20世纪90年代下半期以来，滤波辐射计在德国气象有限公司那里得到了更加深入的研究与应用，并研发出相应产品[29]。原则上，滤波辐射计用于测量特定气体的光解反应。其主要优点是体积小、重量轻，可以自动操作，并且能够提供具有高时间分辨率和高信噪比的连续数据集。截至目前，滤波辐射计主要用来测量O_3和NO_2两种气体的光解速率，但由于该两种气体对温度的依赖性以及它们的光谱灵敏度不能完全匹配，使得滤波辐射计的测量结果不够精确，同时其测量种类也比较固定，适用性受限。

1.2.2　光化通量光谱辐射计测量法

另一种利用辐射计测量光解速率的方法是光谱辐射测量法，该方法通过设计一种特定光学接收头，连接检测系统，经校准把测量的太阳辐射转化为光化通量，再结合待测气体在光解过程中的吸收截面和量子产率数据，利用式(3)，计算得到光解速率。由于该方法所需的光谱数据均可以直接获取，并且能够同时测量多种不同物质的光解速率，使得其发展迅速，成为目前光解速率测量中最常见的方法。

光谱辐射测量法是1994年由英国科学家Mc-

Cluney提出,同时提出光谱辐射计需要包含以下3种装置:接收外部辐射的光学接收器、用于不同波长辐射光谱色散的装置以及色散光定量检测系统[21]。主要原理是在选定波长的窄光谱间隔内测量绝对辐射通量。由于利用此原理设计的仪器是为光子通量密度的绝对测量而设计和校准的光谱仪,所以被称为光谱辐射计。

其中接收外部辐射的光学接收器,大多采用上述由Junkerman团队提出的能够各向同性测量太阳辐射的接收器,后由Volz-Thomas等[30]对其进行改进,具体结构如图4所示。

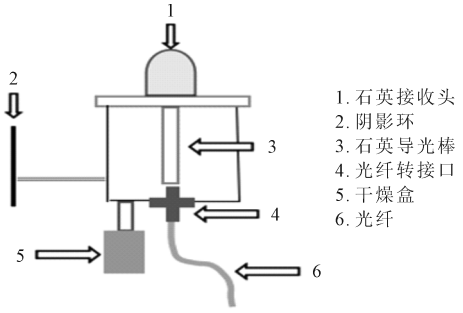


图4 光学接收器结构图

调查发现,辐射光谱色散装置及色散光定量检测系统的选择有不同的组合,例如,在1999年Hofzumahaus和Kraus团队与Shetter和Müller团队[31]均研制出测量光解速率的扫描光谱辐射计,并且将仪器应用到现场测量中。扫描光谱辐射计采用双单色仪与光电倍增管的组合,实现了辐射光谱色散与光谱检测功能,该仪器的扫描范围为280~420 nm,覆盖了大多数气体发生光解反应的波长范围,能够满足UV-B波段内太阳光谱的测量要求。双单色仪的主要优点是它去除杂散光的能力极佳,对于在UV-B光谱范围内精确的光化通量和辐照度测量至关重要。而该扫描光谱辐射系统的缺点是时间分辨率差(在分钟范围内)以及波长稳定性有限,在扫描过程中光栅会受到某些机械运动的影响,不利于机载测量。

针对扫描光谱辐射计波长稳定性差的问题,美国学者Schmitt在1999年制造出了新的探测器阵列光谱辐射计,该探测器阵列辐射计有着类似于扫描光谱辐射计的入射光学接收器,不过用单色仪和二极管阵列探测器替代了双单色仪和光电倍增管,2005年,Jäkel团队在一场光解速率测量活动中[32],将探测器阵列光谱辐射计用于现场测量中,结果表明,新的光谱辐射计有着良好的测量精度和稳定性,该仪器测量光谱范围在290~700 nm之间,光谱分辨率约为2 nm,像素宽度为0.8 nm。不过实验发现该仪器的灵敏度会随着紫外波长的增加而降低,导致其杂散光抑制不足以及探测器阵列内会出现较大串扰。因此,在UV-B波段内的测量结果精度略差。

在2003年学者Eckstein发现使用电荷耦合器件(CCD)阵列探测器[33]能够有效改善探测器阵列辐射计低紫外灵敏度和测量精度差的问题。CCD光谱辐射计是以CCD作为探测器,用于紫外大气辐射光谱测量,能够实现在UV-B光谱范围内同样的高精度的测量。并且它在快速变化的大气条件和部分云层覆盖下拥有同样的高时间分辨率,允许快速的数据收集(300 ms/帧的时间分辨率),提高了仪器在紫外波段的灵敏度。因此CCD阵列光谱辐射计常被用于机载测量。在与前2种光谱辐射计比较时,带有CCD的光谱仪在测量O_3和NO_2的光解速率方面具有优势,测量结果更加准确。此光谱辐射计缺点在于,CCD光谱辐射计整体信号偏移由暗电流信号加上电子偏移和杂散光组成,所以在处理时需要复杂的去除程序。

光化通量光谱辐射计测量仪整体轻巧、便携,适合于室外测量,最大优点是一台光谱辐射计能够同时测量多种气体的光解速率,极大地节约成本。当然,由于良好的性能,使得光谱辐射计内部的结构设计相对复杂,需要有各方向均匀角灵敏度的光学接收器来接收太阳辐射,同时也要有性能良好的光谱色散仪器与色散光检测系统。

1.2.3 辐照度光谱辐射计测量法

早先没有研究出光化通量辐射计时,大多数到达地球表面的太阳紫外线辐射的观测信息都是通过测量辐照度的地面辐射计获得。自20世纪80年代末,学者们开始研究辐照度与光化通量之间的关系,发现它们之间通过公式推导,能够实现转换。利用此关系,发现了2种从辐照度得到光解速率的方法,第一种是基于物理模型的方法[34],该方法首先是由Cotte等在1997年提出,详细地说明了如何将光谱辐照度转换成光化通量,然后通过积分公式转换为气体光解速率。随后Webb等又发现了一种将紫外光谱辐照度转换为光化通量的经验方法[35],并且给出同时期Admire活动中测量光谱光化通量和辐照度的实验结果,也充分说明此种方法的可行性。

第一种基于物理模型的方法。由于大气中的光化通量具有高度变化的空间光谱分布,并且易受太阳相对观测点的位置、大气的状态、化学成分以及地球表面的反射率影响,通常把光化通量分为太阳直射辐射F_0和扩散辐射F_{diff}两部分。同时对辐照度也进行类似定义,通过公式推导得知,光化通量与辐照度间的关系与下行分量$F\downarrow/E\downarrow=\alpha$以及直接辐照度$E_0$与总辐照度$E$的比值有关。若参数$\alpha$和$E_0/E$的数值确定,下行光化通量就可以从测量的辐照度中得到。然而

在转换过程中，α和E_0/E这2个参数不是确定的值，取决于波长、太阳天顶角、地表反照率、气溶胶厚度和云量。因此该方法的缺点明显，不仅需要正确的模型输入数据和一定的天气要求，还必须进行额外的测量，实现的条件比较苛刻。

第二种基于经验的方法。要同时测量相同地区的光解速率j值和辐照度E；再对2个相关测量量间的关系进行参数化；最终，通过测量到的辐照度来预测光解速率值j。它主要依赖于绝对光解速率与辐照度间的参数化，因此该种方法也具有单次特异性。这里对在德国一城市所做实验进行举例说明[36]，研究人员在实验中观察到NO_2光解速率与宽带辐射计(300~3 000 nm)测量的辐照度G之间大致呈线性关系，并且可以用线性回归来近似：

$$j[NO_2]=1.33\times10^{-4}+8.81\times10^{-4}G \quad (4)$$

从中可以发现$j[NO_2]$和辐照度G间的线性相关性，同时在大西洋上的测量数据也报告了类似的线性关系。分析其原因，主要是由于光谱辐射计灵敏度较低，能够与NO_2光解的波长范围近似匹配，进而能够得到上述的线性表达式。因此该种方法具有明显局限性与偶然性，同时结果存在较大范围误差，所以此方法一般不用于光解速率的正式测量。

2　光解速率测量技术应用

2.1　化学光度计应用

作为最早被用来测量气体光解速率的方法，化学光度计是将所测气体直接暴露在太阳辐射下，通过设计合适形状的石英反应容器，使得整个系统不显著改变太阳的光谱组成和辐射强度。同时，容器中的气体往往能够和大气中气体保持相同的光照条件，确保了相同的光解离速率系数。以此说明，化学光度计测量方法模拟了真实的光解过程，利用生成物的增加率或者反应物的减少率来获得光解速率，不依赖于所测分子的其他参数，进而保证了光解速率的测量精度。

然而实际化学光度计中的光化学反应及其动力学往往因二次化学反应变得复杂。原因是光解的产物(原子和自由基)是高度反应性的。在气体反应容器壁面上的连续反应会导致产物的损失，也可能导致初始反应物的损失。为了准确地评价所需的光解频率，必须考虑到二次化学反应的影响。选择在光度仪器内的气体中加入清除气体，以将它们转化为更加稳定或更容易测量的物种。

化学光度计根据反应气体在封闭容器的存储方式分为静态化学光度计和流动化学光度计。以测量O_3光解速率$j[O^1D]$为例，静态化学光度计采用N_2作为$[O^1D]$的代替，优点是N_2是一种稳定的化合物，不会进一步发生反应，同时缺点也很明显，由于空气中N_2含量很高，仪器稍微泄露，会引入较大的测量误差。而流动化学光度计则是采用高灵敏度的在线方法进行NO_y的检测，首先，高灵敏度能够测量气体含量的检测限比N_2检测限更低，将$j[O^1D]$的必要测量时间减少到不到1 min。其次，在线模式支持连续测量，使得流动化学光度计成为O_3光解速率测量实验的理想选择。随后，在1992年Shetter等利用该仪器首次较高精度的完整的测量了O_3、NO_2光解速率的日变化图像[37]，如图5所示。

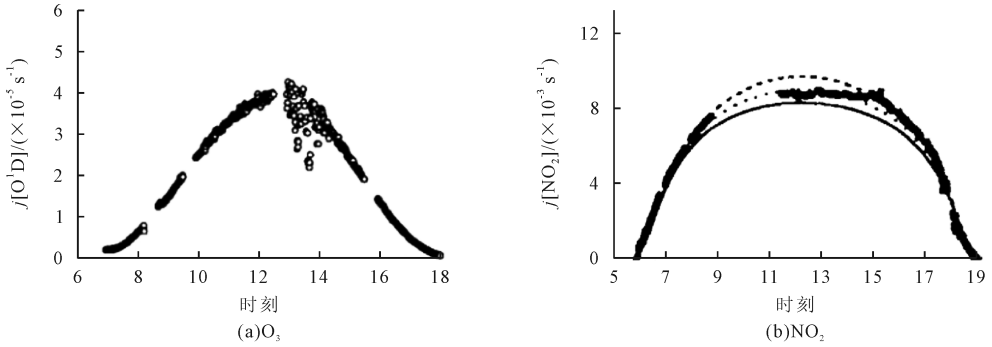


图5　O_3与NO_2光解速率的日变化曲线

由图中可以看到，两者的光解速率曲线都是平滑的变化，而在同一地点，同一季节的光解速率日变化曲线，$j[O^1D]$比$j[NO_2]$的剖面更窄，分析原因是由于O_3光解时所需要的辐射，被平流层臭氧吸收，而NO_2本质上独立于臭氧吸收。

在进入21世纪后，对化学光度计的应用往往是利用光度计的测量原理，设计新的仪器来满足实验测量要求，如葛茂发团队利于该原理设计出了大气光化学反应烟雾箱装置[38]，在控制了温度和湿度的前提下，利用模拟光源，模拟挥发性有机污染物与大气中主要的光氧化剂(OH自由基、NO_3自由基等)的光化学反应过程，探求大气光化学污染机理从而控制大气污染。

化学光度计由于其测量原理，通过设计合适的结构，可以很好地控制温度和光照条件与正常光化反应的条件相同，所以该方法具有很好的适用性，能够在各种环境下进行，同时又由于该方法只需测量气体浓度和时间，不需要其他的分子参数，所以在优化其硬件的前提下具有很高的测量精度。进而化学光度计常常成为后两种方法的校准仪器。

然而一套化学光度计系统，只能测量一种物质，并且每种物质还需要额外配备特定的反应产物的气体检测仪，导致该方法测量气体种类有限，并且仪器整体的体积和成本较大。同时由于其采样频率从30 s到60 min不等，限制了其对快速光化学实验（机载实验）的有效性，所以化学光度计方法一般只用于实验室测量，很少用在外场实验。

2.2 滤波辐射计应用

滤波辐射计是一种特殊的宽带辐射测量，使用带通滤波器来模拟所测分子的吸收截面与量子产率的乘积，在利用化学光度计或光谱辐射计进行校准，最终得到光解速率。实际上，滤波辐射计测量的是集成了整个波长范围内光谱信号的电压信号U，再根据所设计具有特殊结构的接收器，得到电信号U与光化电通量间关系如下：

$$U=D_{\mathrm{abs}}Z_{\mathrm{H}}\int D_{\mathrm{rel}}(\lambda)F_{\lambda}(\lambda)\mathrm{d}\lambda \tag{5}$$

式中，乘积$D_{\mathrm{abs}}Z_{\mathrm{H}}$是一个与波长无关的参数，带通滤波器的响应$D_{\mathrm{erl}}$又是分子吸收截面与量子产率乘积的模拟，存在比例关系，所以光解速率j与辐射计电信号U成如式(6)所示的正比关系，再通过化学光度计等仪器校准，得到A后，即用滤波辐射计实现了光解速率的测量。

$$j=AU \tag{6}$$

滤波辐射计的首次是由Junkerman团队在1989年提出，仪器关键的是设计出具有各方向均匀角响应的光学接收器，1996年由Volz-Thomas进行改进，为后来的光谱辐射计的出现奠定了基础。为了实现带通滤波器响应对分子吸收截面与量子产率乘积的匹配，实验测试了多种组合。最终，在2004年，Bohn等找到测量$j[\mathrm{O^1D}]$与$j[\mathrm{NO_2}]$的最佳组合。对于$j[\mathrm{O^1D}]$的测量，采用中心波长为300 nm、半高宽(FWHM)为10 nm的干涉滤光片与太阳盲光电倍增管；对于$j[\mathrm{NO_2}]$的测量，则是一个带宽为100 nm、波长能够覆盖NO_2发生光解离波段范围的光学滤光片，加上一个真空光电二极管。为了避免滤波器曲线随温度变化的波长偏移，需要将辐射计部件保持在恒定温度。

同时，在整体滤波器中，需要一个具有固定增益的跨阻抗放大器，它能将探测器的光电流转换成模拟电压信号U，该信号由数据记录器自动记录。滤波辐射计的响应时间可以快速完成。同时由于滤波辐射器特殊的结构设计，导致它们体积小、重量轻，并且能够自动操作，提供具有高时间分辨率的连续数量集。因此滤波辐射器成为气球携带和飞机实验的合理选择。

在飞机实验测量时，通常会测量$4\pi sr$角度内的光化通量，使得机载测量光解速率数据更加准确，然而滤波辐射器只允许从一个半球内测量，所以在1996年，Volz-Thomas团队利用滤波辐射计设计使用两个相同光谱仪，并且每个光谱仪配备一个$2\pi sr$的光学接收器，这样，整个入口光学接收系统朝向相反的方向，即实现了$4\pi sr$全实角的覆盖。并由Jäkel等在2005年，成功应用于空中测量。

然而，滤波辐射计存在同样的问题是每种气体光解速率的测量，都需要一个特定的辐射滤波器，校准成本高，数据处理复杂，不具有通用性。又因为滤波辐射计是通过近似模拟分子吸收截面和量子产率乘积实现光解速率测量，即使匹配有很小的偏差，也会导致$j[\mathrm{O^1D}]$和辐射计信号间产生显著的非线性，因此光解速率数据往往不够精确，并且易受温度、压力、环境的影响。测量种类有限，通常只包含O_3、NO_2两种，适用性较差。

2.3 光谱辐射计应用

作为目前测量气体光解速率最通用的方法，当满足首先测量到的辐射强度和波长是绝对校准的，能够准确测量相关光解反应分子的吸收截面和量子产率数据以及能够测量覆盖光解反应的全部波长范围的辐射光谱这3个条件时，光谱辐射计使用类似于滤波辐射计具有各方向均匀角响应的光学接收器收集入射太阳辐射，然后通过扫描双单色仪或者光谱仪系统记录辐射光谱，最后从测量的光谱中完成对光解速率的计算。仪器整体的结构完整，计算过程简单、清晰。

这里，光谱辐射计是利用太阳辐射的光化通量来表征分子的光解速率。当记录辐射光谱时，光化通量以狭窄的光谱间隔$\Delta\lambda$进行测量，并以离散的等距波长λ_i为中心。波长网格的步长通常设置为$\Delta\lambda$，选择等于或小于色散光谱仪的光谱带宽$\delta\lambda$。带宽和步长都必须足够小，以精确描述太阳光谱的光谱变化，然后通过式(7)准确测定光解频率。

$$j=\sum_{i}(\sigma_i\phi_iF_i)\Delta\lambda \tag{7}$$

光谱辐射计的探测器有单色仪、双单色仪、CCD探测阵列等多种选择[39]，单色仪由于杂散光影响大、时间分辨率差等缺点，逐渐被淘汰。目前实验常用就是扫描双单色仪光谱辐射计以及CCD阵列光谱辐射计2种。双单色仪结构的辐射计，通过2个单色仪测

量信号的对比校正能够有效地抑制杂散光，使得光谱辐射计能够测量的动态范围增大。而CCD阵列结构辐射计能够测量的波长范围更宽，时间更快，并且没有可移动部件，使光谱辐射计的整体系统更加紧凑、坚固以及轻巧。

总体来说，光谱辐射计能够得到广泛应用的最大优点就是各种大气气体的光解速率可以通过单一仪器获得的同一辐射来测量，大大地节省了实际应用中的人力、物力成本。同时其轻巧、便携的结构设计以及响应快，时间分辨率好的特性使之成为外场长期连续测量得最佳选择。相对地，光谱辐射计的良好性能，导致其对系统内部的部件要求较高，同时仪器校准也较复杂。光谱辐射计由于需要引入分子的吸收截面及量子产率等数据，光解速率的测量精度一般，同时受温度、压力、环境的影响，光谱辐射计在云、气溶胶等存在较多的情况下，不确定性增大，适用性一般。

不过，随着气体光解反应与光解速率在研究中的广泛应用，光解速率测量技术也愈发受到重视。在21世纪初期，基于多通道探测光谱仪系统的光谱辐射计成功研发。该仪器结合了光谱辐射测量的优点，同时还具有滤波器辐射计的小尺寸和高时间分辨率。基于多通道探测光谱仪系统的光谱辐射计的出现不仅为实现各地区光解速率测量提供可能，同时也为光解速率测量仪器的商业化奠定了基础。截至目前，市场上已经出现多种光解速率测量仪器，称为光解光谱仪。如德国Metcon公司生产的用于紫外、可见和近红外的光谱辐射计和光解速率滤波辐射计；中国聚光科技公司生产的PFS-100光解光谱仪、中国志晨科技公司生产的PSA-100光解光谱仪等等。这些仪器大部分都是基于光谱辐射计原理设计，能够直接测量物质的光化通量，通过内部程序直接计算并显示各气体的光解速率。不仅具有小尺寸和高时间分辨率等优点，同时测量结果的精度也得到了极大的提高。

2.4　仪器间的比较

随着各种光解速率的测量技术的出现，各技术性能间的比较也随之而来，2个影响力较大的实验测量分别是，1998年在美国科罗拉多州举办的国际光解频率测量和建模相互比较（IPMMI）[40]以及2005年在德国举办的ACCENT野外测量活动[29]。其中IPMMI中有8个研究小组参与，14种不同仪器（包括化学光度计、滤光辐射计、光谱辐射计）以及15种不同辐射传输模型在同一时间得到的光解速率进行比较。而ACCENT活动则是利用3个基于双单色仪光谱辐射计（DM-SR）、3个基于阵列探测器的光谱辐射计（SM-SR）以及17个滤光辐射计（FR）对NO_2、HCHO、O_3光解速率测量。2个活动所涉及的仪器在同一地点，持续了测量固定时间，最终将数值进行比较。结果发现，在太阳天顶角<70°以及天气晴朗的环境下，3种仪器测量结果的一致性较好，为10%~20%。此时各仪器测量精度也较好。然而当太阳天顶角较大时，仪器间的一致性会变差，在20%~50%不等[41]。尤其是，当天气存在间歇性云时，滤波辐射计的测量结果明显变差。同时，发现各仪器对$j[NO_2]$的测量结果要比$j[O^1D]$测量结果要好，分析原因是O_3的紫外波长导致探测器响应降低。并且选定合适的分子参数（吸收截面和量子产率）对光谱辐射计的测量结果影响很大。3种仪器之间的比较总结如表1所示。

表1　3种仪器间性能比较

特征	化学光度计	滤光辐射计	光谱辐射计
主要组成	球形或圆柱形石英反应器，气体检测分析装置	光学接收器、滤光器、光电探测器	光学接收器，扫描单色仪或者光谱仪，光电检测系统
测量信号	浓度[AB]：$j=-\frac{1}{\Delta t}\times\frac{\Delta[\mathrm{AB}]}{[\mathrm{AB}]}$	电信号U（与滤波辐射计和波长相关灵敏度有关）：$j=AU$	光化通量$F(\lambda)$：$j=\int\sigma\varphi F(\lambda)\mathrm{d}\lambda$
测量特性	单次特异性（特定仪器只能测量一种气体）	单次特异性（特定仪器只能测量一种气体）	可同时测量多种气体
测量种类	O_3、NO_2、$RONO_2$	O_3、NO_2	O_3、NO_2、HONO、NO_3、HCHO等
仪器校准	气体参数	校准光源或参考表	校准光源或积分球
相对灵敏度	较好	好	非常好
时间分辨率	流动光度计：1~60 s 静态光度计：1~60 min	约1 s	扫描单色仪：15~120 s 光谱仪：1~10 s
仪器尺寸	尺寸大，需要气体处理装置	尺寸小	尺寸中到小
测量精度及适用性	测量精度最好，适用在各种天气状况下，多用于实验室测量	测量精度较好，适用晴天及天气质量好的天气，多用于机载测量	测量精度好，在多云、气溶胶多的天气下，测量精度下降，多用于外场持续测量
仪器优缺点	优点：能够直接测量光解速率，不需要其他数据辅助，模拟真实光解反应，测量结果准确。 缺点：仪器尺寸大，需要配备气体检测设备，成本高	优点：测量光解速率方式比较简单，仪器体积小巧，分辨率高。 缺点：检测气体物质种类有限，测量结果误差较大	优点：能同时测量多种气体的光解速率，灵敏度高。适合于户外长期观测。 缺点：需要特殊光学接收器，对扫描单色仪和光谱仪要求高

3 结论

以上研究表明,目前已有多种技术方法用于气体光解速率的测量。最直接的方法是化学光度测量法,该方法常被用于实验室中的测量,通常是由气相色谱标准进行校准,并且主要用于O_3和NO_2的光解速率测量。该方法有一个明显优点,即它不需要所测气体的吸收截面与量子产率的数据,不会引入额外误差,所以其测量结果相对准确。该方法没有得到广泛应用的原因在于其测量仪器和处理系统都比较复杂。

最通用的方法是辐射计测量法。它直接测量太阳辐射的光谱数据,然后将其转化为太阳光化通量或太阳辐照度,进而确定各化合物的光解速率。其中光化通量光谱辐射计是目前最常用的方法,该方法的绝对优势在于它直接测量太阳光谱中的光化通量并且具有来自于国家实验室的辐射标准的绝对校准,使测量光解速率更加迅速与准确。同时由于光化通量光谱辐射计仪器结构设计简单,所以常常被用于现场测量。由于辐照度光谱辐射计是测量太阳辐照度然后利用公式推导或经验近似的方法将其进一步转化为光化通量,增加了光解速率测量结果误差,所以此方法一般仅存在理论分析,不用于实际测量。另一个宽带滤波辐射计测量方法的优点是仪器的体积很小,方便携带与安装。同时它可以自动运行并且具有较高的时间分辨率。然而缺点是该仪器的校准十分烦琐,需要化学光度计或者光谱辐射计测量的结果进行校准,得到相应的校正因子。此外该仪器在测量光解过程时需要不断校正它不完美的光谱匹配,同时其测量具有单次特异性,导致了滤波辐射测量方法没能在常规测量中推广。

对气体物质光解速率的测量不仅可以了解大气污染状况,认识气体光解反应原理,及时采取措施维持大气环境的动态平衡。同时还可以为其他大气传输模型增添数据,为紫外辐射气候学以及紫外辐射对生物影响的进一步研究提供帮助。各国利用以上测量方法相继研发出专用于测量光解速率的光解光谱仪,为大气环境学科发展做出贡献。

虽然目前光解速率测量方法众多,测量仪器愈加完善,测量精度不断提高,但仍旧存在需要学者们进一步解决的问题,如在光解光谱仪测量过程中,会出现少量的杂散光影响测量精度;在极端天气下光解速率的测量误差较大;如何实现在大时间及空间尺度上光解速率测量以及提高机载与星载仪器的测量精度。这些都将成为光解速率测量研究的下一目标。

[参考文献]

[1] Natarajan K. A brief note on photochemistry[J]. Chemical Sciences Journal, 2021,12(7):1.

[2] Zhao S M, Hu B, Du C J, et al. Photolysis rate in the Beijing-Tianjin-Hebei Region: reconstruction and long-term trend [J]. Atmospheric Research, 2021,256:105568.

[3] Dickerson R R, Stedman D H, Chameides W L, et al. Actinometric measurements and theoretical calculations of $j[O_3]$ the rate of photolysis of ozone to $O(^1D)$[J]. Geophysical Research Letters, 1979,6(11):833-836.

[4] Junkermann W, Platt U, Volz-Thomas A. A photoelectric detector for the measurement of photolysis frequencies of ozone and other atmospheric molecules[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1989,8(3):203-227.

[5] Hofzumahaus A, Kraus A, Müller M. Solar actinic flux spectroradiometry: a technique for measuring photolysis frequencies in the atmosphere[J]. Applied Optics, 1999,38(21):4443-4460.

[6] 俞辉,姚易辰,徐学哲,等. 基于过氧自由基原位测量的大气臭氧光化学生成速率研究[J]. 分析化学, 2023,51(2):287-295.
Yu Hui, Yao Yichen, Xu Xuezhe, et al. Study on photochemical formation rate of atmospheric ozone based on in situ measurement of peroxy radicals[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2023,51(2):287-295.

[7] Bohn B. Solar spectral actinic flux and photolysis frequency measurements in a deciduous forest[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2006,111(D15):e2005jd006902.

[8] Bais A F, Madronich S, Crawford J, et al. International photolysis frequency measurement and model intercomparison (IPMMI): spectral actinic solar flux measurements and modeling[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003,108(D16):e2002jd002891.

[9] 范志华,毛节泰. 太阳紫外光谱及NO_2光解系数的观测[J]. 大气科学, 1991,15(4):109-115.
Fan Zhihua, Mao Jietai. The measurements of solar UV spectrum and NO_2 photolysis rate[J]. Chinese Journal of Atmospheric Sciences, 1991,15(4):109-115.

[10] 齐斌,陈忠明,邵可声,等. 甲烷光化学反应体系中有机过氧化物的产生[J]. 中国科学(B 辑), 1998,28(4):303-308.
Qi Bin, Chen Zhongming, Shao Kesheng, et al. Production of organic peroxide in methane photochemical reaction system[J]. Scientia Sinica Chimica, 1998,28(4):303-308.

[11] Zou Q, Lu K D, Wu Y S, et al. Ambient photolysis frequen-

cy of NO_2 determined using chemical actinometer and spectroradiometer at an urban site in Beijing[J]. Frontiers of Environmental Science & Engineering, 2016,10(6):13.

[12] Lu K D, Rohrer F, Holland F, et al. Observation and modelling of OH and HO_2 concentrations in the Pearl River Delta 2006:a missing OH source in a VOC rich atmosphere[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2012,12(3):1541-1569.

[13] 陈哲,刘湃,庞树峰,等. 光镊-受激拉曼光谱技术测量SO_2与悬浮NaCl单液滴的氧化反应动力学速率常数[J]. 光散射学报, 2022,34(1):46-52.
Chen Zhe, Liu Pai, Pang Shufeng, et al. Investigating the kinetic rate constant of SO_2 oxidation with levitated NaCl single droplet using optical tweezer-stimulated Raman spectroscopy[J]. The Journal of Light Scattering, 2022,34(1):46-52.

[14] 安俊琳,王跃思,李昕,等. 北京地面紫外辐射与空气污染的关系研究[J]. 环境科学, 2008,29(4):1053-1058.
An Junlin, Wang Yuesi, Li Xin, et al. Relationship between surface UV radiation and air pollution in Beijing[J]. Environmental Science, 2008,29(4):1053-1058.

[15] 王坤,葛茂发,王炜罡. 大气光化学反应烟雾箱的建立及应用研究[C]//第五届全国环境化学大会摘要集, 大连, 2009:86.

[16] 杜超杰, 赵舒曼, 刘慧, 等. 香河地区冬季NO_2光解速率的变化特征及其估算方法的建立[J]. 气候与环境研究, 2020, 25(1):64-76.
Du Chaojie, Zhao Shuman, Liu Hui, et al. Variation characteristics and estimation method of NO_2 photolysis rate in Xianghe during winter[J]. Climatic and Environmental Research, 2020,25(1):64-76.

[17] Hofzumahaus A. Measurement of Photolysis Frequencies in the Atmosphere[M]. Blackwell Publishing, 2007.

[18] Jackson J O, Stedman D H, Smith R G, et al. Direct NO_2 photolysis rate monitor[J]. The Review of Scientific Instruments, 1975,46(4):376-378.

[19] Bahe F C, Schurath U, Becker K H. The frequency of NO_2 photolysis at ground level, as recorded by a continuous actinometer[J]. Atmospheric Environment (1967), 1980, 14(6): 711-718.

[20] Luke W T, Dickerson R R, Nunnermacker L J. Direct measurements of the photolysis rate coefficients and Henry's law constants of several alkyl nitrates[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1989, 94(D12): 14905-14921.

[21] 李文涛,李梦凯,强志民. 化学剂量法原理及其在水处理紫外线技术研究中的应用[J]. 环境化学, 2020,39(2):326-333.
Li Wentao, Li Mengkai, Qiang Zhimin. Principle of chemical dose method and its application in the research of ultraviolet technology for water treatment[J]. Environmental Chemistry, 2020,39(2):326-333.

[22] Dai J X, Jiang C L, Chai Y F, et al. Photolysis kinetics of cartap and nereistoxin in water and tea beverages under irradiation of simulated sunlight and ultraviolet under laboratory conditions[J]. Food Chemistry, 2021,355:129595.

[23] Mccluney W R. Introduction to Radiometry and Photometry [M]. 1st ed. 1994.

[24] Madronich S. Photodissociation in the atmosphere: 1. Actinic flux and the effects of ground reflections and clouds[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1987, 92 (D8):9740-9752.

[25] Van der Hage J C H, Boot W, van Dop H, et al. A photoelectric detector suspended under a balloon for actinic flux measurements[J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 1994,11(3):674-679.

[26] Malicet J, Daumont D, Charbonnier J, et al. Ozone UV spectroscopy. Ⅱ. Absorption cross-sections and temperature dependence[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1995,21(3): 263-273.

[27] Talukdar R K, Longfellow C A, Gilles M K, et al. Quantum yields of $O(^1D)$ in the photolysis of ozone between 289 and 329 nm as a function of temperature[J]. Geophysical Research Letters, 1998,25(2):143-146.

[28] Bohn B, Kraus A, Müller M, et al. Measurement of atmospheric $O_3 \rightarrow O(^1D)$ photolysis frequencies using filterradiometry[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2004,109(D10):e2003jd004319.

[29] Bohn B, Corlett G K, Gillmann M, et al. Photolysis frequency measurement techniques: results of a comparison within the ACCENT project[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2008,8(17):5373-5391.

[30] Volz-Thomas A, Lerner A, Pätz H W, et al. Airborne measurements of the photolysis frequency of NO_2[J]. Journal of Geophysical Research:Atmospheres, 1996,101(D13):18613-18627.

[31] Shetter R E, Müller M. Photolysis frequency measurements using actinic flux spectroradiometry during the PEM-Tropics mission: instrumentation description and some results[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1999, 104 (D5):5647-5661.

[32] Jäkel E, Wendisch M, Kniffka A, et al. Airborne system for fast measurements of upwelling and downwelling spectral

actinic flux densities[J]. Applied Optics, 2005, 44(3): 434-444.

[33] Eckstein E, Perner D, Brühl C, et al. A new actinic flux 4π-spectroradiometer: instrument design and application to clear sky and broken cloud conditions[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2003,3(6):1965-1979.

[34] Cotte H, Devaux C, Carlier P. Transformation of irradiance measurements into spectral actinic flux for photolysis rates determination[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1997, 26(1):1-28.

[35] Webb A R, Kift R, Thiel S, et al. An empirical method for the conversion of spectral UV irradiance measurements to actinic flux data[J]. Atmospheric Environment, 2002,36(27): 4397-4404.

[36] Brauers T, Hofzumahaus A. Latitudinal variation of measured NO_2 photolysis frequencies over the Atlantic Ocean between 50° N and 30° S[J]. Journal of Atmospheric Chemistry, 1992,15(3):269-282.

[37] Shetter R E, McDaniel A H, Cantrell C A, et al. Actinometer and Eppley radiometer measurements of the NO_2 photolysis rate coefficient during the Mauna Loa Observatory photochemistry experiment[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 1992,97(D10):10349-10359.

[38] 贾龙,葛茂发,庄国顺,等. 对流层中的OH与HO_2自由基的研究进展[J]. 化学通报, 2005,68(10):736-744.
Jia Long, Ge Maofa, Zhuang Guoshun, et al. Advances in the study of tropospheric OH and HO_2[J]. Chemistry, 2005, 68(10):736-744.

[39] Jäkel E, Wendisch M, Blumthaler M, et al. A CCD spectroradiometer for ultraviolet actinic radiation measurements[J]. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 2007, 24 (3):449-462.

[40] Cantrell C A, Calvert J G, Bais A, et al. Overview and conclusions of the international photolysis frequency measurement and modeling intercomparison (IPMMI) study[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003,108(D16): e2002jd002962.

[41] Shetter R E, Junkermann W, Swartz W H, et al. Photolysis frequency of NO_2: measurement and modeling during the international photolysis frequency measurement and modeling intercomparison (IPMMI)[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2003,108(D16):e2002jd002932.