

# 太阳紫外光谱及 NO<sub>2</sub> 光解系数的观测

范志华 毛节泰

(北京大学技术物理系) (北京大学地球物理系)

## 提 要

本文讨论了利用自动太阳光谱仪测量地面的紫外辐射光谱,并进一步计算了 NO<sub>2</sub> 的光分解系数。光谱测量范围为 310—375nm。测量结果表明,在北京地区秋季 NO<sub>2</sub> 的光解系数变化在  $(1-4) \times 10^{-3} \text{s}^{-1}$ , 有明显的日变化。

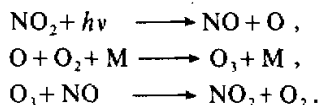
关键词: 紫外光谱; NO<sub>2</sub> 光解系数; 北京。

## 一、引 言

在低层大气中,气体吸收太阳辐射导致光化学过程,是对流层大气化学中最重要的问题之一。早在 1952 年,Haager-Smit 等就指出,污染大气中许多氧化剂,包括 O<sub>3</sub>, 都是在含有 NO<sub>2</sub> 和各种有机物的空气中,由于太阳辐射发生的光化学反应所致。1961 年,Leighton<sup>[1]</sup> 又较全面地讨论了太阳辐射对光化学空气污染的影响。

由于高层大气有效地吸收了太阳辐射中波长短于 290nm 的能量,实际能到达对流层的太阳辐射波长均长于 290nm。其中 290—440nm 的太阳紫外辐射对对流层光化学反应有着极其重要的意义,它控制着 NO<sub>2</sub> 的光解速度。

含 NO, NO<sub>2</sub> 的空气在太阳紫外辐射照射下将发生以下三个反应:



当以上反应有碳氢化合物同时存在时,就可能形成光化学烟雾的污染。因此太阳紫外辐射是光化学烟雾形成的潜在动力。对于这个问题,已有许多学者进行了研究,如 Winter 等<sup>[2]</sup> 用 25kW 的氙灯作为模拟光源,用丙烯、正丁烯等进行实验,研究了 NO<sub>2</sub> 光解速度及 O<sub>3</sub> 形成等随光强的变化; Pitts 等<sup>[3]</sup> 研究了 O<sub>3</sub>, PAN 的形成与不同纬度太阳辐射的关系; Bottenheim 等<sup>[4]</sup> 用计算模式研究了太阳光谱的改变对光化学反应的影响。在这许多实验中,一个需要测定的重要参数是太阳紫外辐射强度及其光谱分布。Deluisi<sup>[5]</sup> 报道了从 298.1—400.0nm 波长中太阳辐射的测量方法。由于进行太阳紫外辐射的直接测量比较困难,因此人们常采用测定 NO<sub>2</sub> 速率常数的方法来代替太阳紫外辐射光谱的直接测量。Tuesday<sup>[6]</sup>, Stephens<sup>[7]</sup>, Holmes<sup>[8]</sup>, Wu 和 Niki<sup>[9]</sup>, Jackson 等<sup>[10]</sup> 和 Sickles 等<sup>[11]</sup> 都讨论过这一方法。

本文的主要目的是用自动太阳光谱观测系统对太阳紫外辐射光谱进行直接测量,并进一步估算  $\text{NO}_2$  光解系数的变化。

## 二、太阳紫外辐射光谱的测量

观测是利用北京大学地球物理系组建的自动太阳光谱观测系统进行的,系统的总体结构如图 1 所示,它主要包括定天镜,分光计和微机资料处理系统。定天镜把太阳直接辐射导向一个固定的方向,经聚光镜聚焦,在分光计的入射狭缝处形成太阳的实象。分光计为 WDS-3 型光栅单色仪,焦距  $f=302.5\text{mm}$ ,光栅刻线密度为 1200 条/mm。分光计射出的单色辐射由光电倍增管 R636 接收并转变为电信号,经 A/D 转换后送入微型计算机 (Apple II)。在光栅单色仪的入射狭缝前还放置了透紫外的滤光片 ZWB<sub>1</sub>,它只允许波长短于 375nm 的紫外辐射通过,其目的是把太阳辐射中很强的可见光挡掉,以减少仪器中的杂散光。

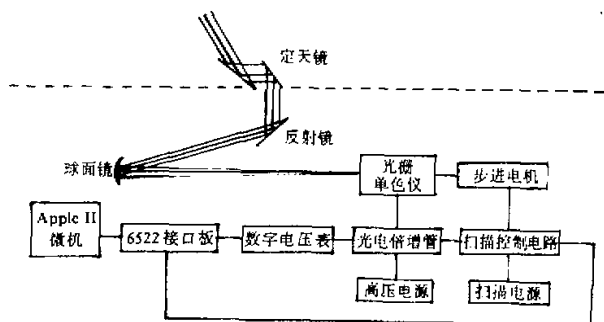


图 1 观测系统的总体结构

自动太阳光谱观测系统的控制中心是一台微型计算机,它通过通用的输入输出接口板与 A/D 变换相联,并输出一组信号控制步进电机以完成波长扫描。整个系统可用于测量 300—900nm 波长范围中的太阳光谱,最小测量间隔为 0.083nm。在本工作中,测量 300—400nm 范围中的光谱,间隔为 0.83nm。

为了减少仪器测光不稳定所引起的误差,在光栅单色仪光路中还加入一组由碘钨灯构成的定标光源。碘钨灯由直流稳压电源供电,它可和太阳辐射交替地进行测量。统计表明,经定标光源校正,整套系统光强测量的误差可控制在 3.0% 左右。

仪器用长法进行绝对定标<sup>[12]</sup>。

## 三、测量结果及数据处理

从 1987 年 9 月 2 日至 15 日,在北京市中关村北京大学物理楼顶进行了观测。观测从太阳升起后即开始,大约每半小时对太阳光谱和参考光源进行一组测量。在太阳辐射变化较明显时,把观测时间缩短为 15 分钟。由于天气条件的关系,只有 9 月 8、9 两天的资料较为完整,可用长法进行处理。

对大气光化学反应而言,最感兴趣的是紫外太阳辐射的强度分布  $J(\lambda)$ ,紫外积分

辐射强度  $S$  和 NO<sub>2</sub> 的初级光解系数  $K_{\text{NO}_2}$ . 它们分别可写为

$$J(\lambda) = J_0(\lambda) e^{-\tau(\lambda) m}, \quad (1)$$

$$S = \int_{290}^{420} J(\lambda) d\lambda, \quad (2)$$

$$K_{\text{NO}_2} = \int_{290}^{420} J(\lambda) \cdot \sigma(\lambda) \cdot \phi(\lambda) d\lambda. \quad (3)$$

其中  $J_0(\lambda)$  为大气上界太阳辐射分光辐照度,  $\tau(\lambda)$  为大气光学厚度,  $m$  为大气质量数,  $\sigma(\lambda)$  为 NO<sub>2</sub> 的光谱吸收截面,  $\phi(\lambda)$  为量子产额. 利用 NASA 推荐的  $\sigma(\lambda)$  和  $\phi(\lambda)$  值及实测的  $J(\lambda)$  值<sup>[13]</sup>, 即可计算  $K_{\text{NO}_2}$ .

表 1 紫外辐射强度随波长的变化

$\lambda$ (nm)	$J_0(\lambda)$ ( $\text{w} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )	1987年9月8日			1987年9月9日		
		$J(\lambda)$ ( $\text{w} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )			$J(\lambda)$ ( $\text{w} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1}$ )		
		$t=7:32$	$t=12:04$	$t=15:19$	$t=8:06$	$t=12:06$	$t=14:41$
310	550	5.7	50.6	33.8	7.5	24.0	35.0
315	695	8.5	116.0	70.0	11.2	67.6	77.1
320	715	11.7	158.0	87.0	14.3	85.3	102.0
325	685	14.4	192.0	124.0	18.1	96.4	134.0
330	995	35.4	396.0	274.0	39.7	212.0	283.0
335	945	32.7	331.0	231.0	37.2	179.0	243.0
340	950	37.2	327.0	231.0	39.4	185.0	239.0
345	890	31.7	250.0	172.0	32.0	142.0	178.0
350	900	35.5	265.0	204.0	39.0	149.0	221.0
355	1080	54.5	384.0	271.0	56.9	222.0	307.0
360	860	44.5	292.0	203.0	45.9	167.0	233.0
365	1085	53.7	333.0	209.0	52.4	188.0	264.0
370	1175	72.5	428.0	259.0	73.5	248.0	341.0
375	990	43.0	246.0	137.0	46.1	145.0	205.0

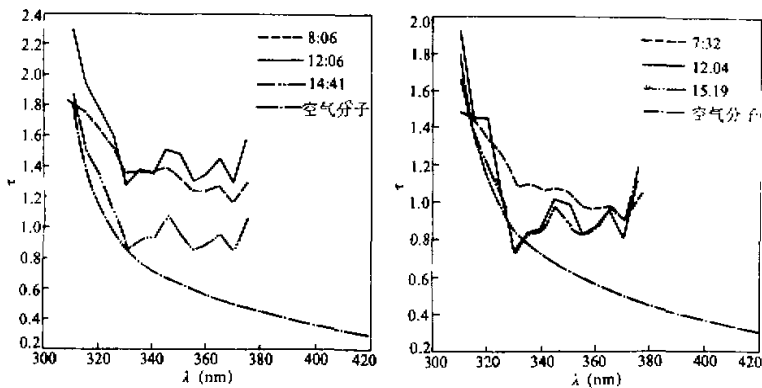


图2 紫外辐射强度随波长的变化

### 1. 地面紫外辐射强度随波长的变化

图 2 和表 1 给出 1987 年 9 月 8、9 日两天地面紫外辐射光谱。图中三条曲线分别表示早上、中午和下午的值。表 1 中  $J_0$  是大气外界太阳光辐照度。根据各天大气条件的不同,中午的辐射强度可以大于下午的值,也可能小于下午的值。这是由于北京地区下午大气趋于不稳定,湍流交换加强,大气透明度反而会增大,对大气气溶胶的观测也记录到类似的现象<sup>[14]</sup>。从图中可以看到,对 340nm 这一波段而言,到达地面的紫外辐射强度可达到  $200 - 300 (\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \mu\text{m}^{-1})$ 。

### 2. 大气光学厚度随波长的变化

紫外辐射强度的变化取决于大气光学厚度。图 3 给出与图 2 相应时刻大气光学厚度随波长的变化,图中同时也给出分子大气的光学厚度(按公式计算<sup>[15]</sup>)。由图可见,从 310nm 到 330nm,光学厚度明显下降,因为这一区域  $\text{O}_3$  吸收较为重要,而  $\text{O}_3$  的吸收截面变化的基本趋势是随波长变长而减小。在 340nm 以后,  $\text{O}_3$  的吸收已不再重要,主要是大气分子和气溶胶散射所引起的消光,这时光学厚度随波长的变化已明显地减小。比较实测值和分子大气光学厚度的计算值可以看到,在这一范围中气溶胶粒子的消光是起主导作用的,因此整个光学厚度随波长不会有很大的变化。由于这次观测的最大波长只达到 375nm,而以后计算紫外辐射总量和  $\text{NO}_2$  的光解系数都需用到 420nm,因此在实际计算中用 340—375nm 的平均透射率代替 375—420nm 的透射率来进行计算。如果认为气溶胶的光学厚度随波长变化满足  $\lambda^{-1.3}$  的关系,这种近似可能导致 11% 的误差。但由于在计算  $\text{NO}_2$  光解系数时在这一波长范围中  $\phi$  值下降很快,因此对其计算结果的影响将小于 10%。

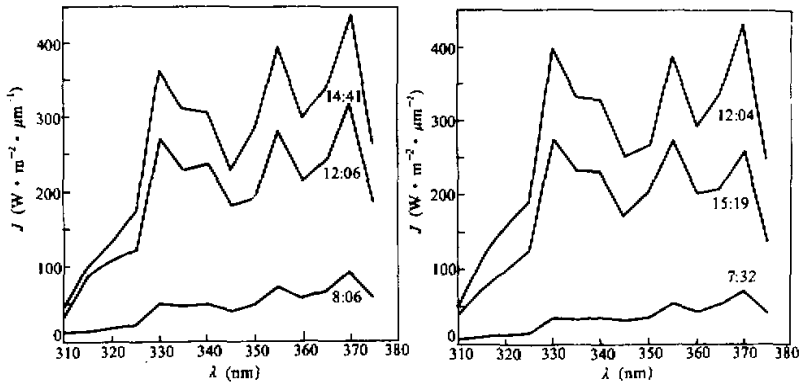


图 3 大气光学厚度随波长的变化

### 3. 紫外辐射积分量的日变化

利用(2)式计算了不同时刻紫外辐射积分量  $S$ , 其变化给于图 4。从这两天的观测结果来看,紫外辐射积分量的日变化主要为太阳高度角控制,但随着天空条件的变化,也可能有相当幅度的变化,尤其在中午前后,变化的幅度可以很大,这显然对大气中的光

化学过程会有较大的影响。

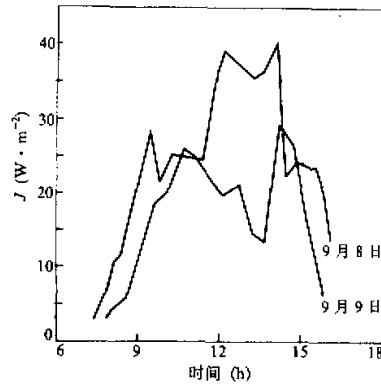


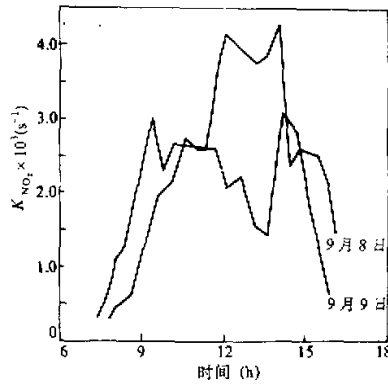
图4 紫外辐射积分值的日变化

#### 4. NO<sub>2</sub> 光解系数的估计

利用(3)式可以计算 NO<sub>2</sub> 光解系数的日变化, 其结果给予图 5 和表 2. 其变化趋势与  $S$  基本相同. 这是由于  $K_{\text{NO}_2}$  的日变化主要是由低层大气中气溶胶含量的变化所致.

表 2 NO<sub>2</sub> 光解系数的计算值 (1987年9月8日—1987年9月9日)

时 间	$K_{\text{NO}_2} \times 10^3 (\text{s}^{-1})$	时 间	$K_{\text{NO}_2} \times 10^3 (\text{s}^{-1})$
7:24	0.307	7:52	0.344
7:32	0.420	8:06	0.477
7:42	0.574	8:37	0.651
7:50	0.801	9:07	1.339
8:06	1.104	9:37	1.971
8:27	1.233	10:06	2.162
8:51	2.033	10:38	2.758
9:06	2.464	11:06	2.619
9:26	3.003	11:42	2.626
9:47	2.292	12:06	2.095
10:12	2.676	12:36	2.242
11:21	2.612	13:06	1.567
11:51	3.825	13:35	1.413
12:04	4.142	14:09	3.103
13:12	3.758	14:41	2.820
13:32	3.846	15:08	1.794
14:00	4.246	15:47	0.680
14:25	2.356		
14:47	2.615		
15:19	2.491		
15:30	2.514		
15:49	2.142		
16:05	1.468		

图5 NO<sub>2</sub>光解系数的日变化

#### 四、讨 论

这是由一次直接测量太阳紫外辐射光谱的绝对值来推算 NO<sub>2</sub> 光解系数的试验。其结果表明这一方法有可能提供这方面的信息。与国外同类的观测结果相比, 本文的计算结果要显得小一些。Demerjian 等<sup>[16]</sup> 在美国北卡罗来纳州 (35.8° N) 观测的结果表明, 10 日中午时刻 NO<sub>2</sub> 光解系数的最大值可达  $6 \times 10^{-1} \text{ s}^{-1}$ , 约比本文所得之值大一倍。但考虑到观测点的环境状况, 这一结果还是合理的。这也表明, 在研究我国的环境问题中, 需要有更多的观测数据。

另一点要提到的是本文仅仅测量了太阳直接辐射中的紫外辐射量, 但对光化学反应而言, 散射辐射也应予以考虑, 这也是下一步应当继续进行的课题之一。

#### 参 考 文 献

- [1] Leighton P.A., 1961, Photochemistry of air pollution, Academic Press, New York.
- [2] Winer A.M. et al., 1979, Effects of ultraviolet spectral distribution on the photochemistry of simulated polluted atmosphere, *Atmos. Environ.*, **13**, 989—998.
- [3] Pitts J.N. et al., 1968, Film actionmeter for measurement of solar ultraviolet radiation intensities in urban atmosphere, *Environ. Sci. & Technol.*, **2**, 435—437.
- [4] Bottenheim J.W. et al., 1977, Modeling study of seasonal effect on air pollution at 60° N latitude, *Environ. Sci. & Technol.*, **11**, 801.
- [5] Deluisi J.J., 1975, Measurement of the extraterrestrial solar radiant flux from 2981 to 4000 Å and its transmission through the earth's atmosphere as it is affected by dust and ozone, *J. Geophys. Res.*, **80**, 345—354.
- [6] Tuesday C.S., 1961, The atmospheric photooxidation of trans-2-butene and nitric oxide, in Chemical reaction in low and upper atmosphere, Interscience, New York, 1—49.
- [7] Schuck E.A. and Stephens E.R., 1969, Oxides of nitrogen, in: *Advances in Environment Sciences*, Vol.1, (J.N. Pitts, Jr and R.Metchlf (Ed.)) Wiley, New York.
- [8] Holmes J.R. et al., 1973, Measurement of ultraviolet radiation intensity in photochemical smog studies.

- Environ. Sci. & Technol.*, 7, 519.
- [9] Wu C.H. and H.Niki. 1975, Methods for measuring NO<sub>2</sub> photodissociation rate application to smog chamber studies, *Environ. Sci. & Technol.*, 9, 46 — 52.
- [10] Jackson J.O. et al.. 1975, Direct NO<sub>2</sub> photolysis rate monitor, *Rev. Sci. Instrum.*, 46, 376 — 378.
- [11] Sickles J.E. and A.E. Jeffries. 1975, Development and operation of a device for the continuous measurement of NO<sub>2</sub> ESE Publ. No. 396, University of North Carolina, Chapel Hill, NC.
- [12] Liou Kuo-Nan. 1980, 大气辐射导论, 气象出版社, 44 — 46.
- [13] Mckee G.J. et al.. 1984, EPA 600/3-83-086 Dec., *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 13, 315.
- [14] 毛节泰等, 1983, 大气透明度光谱和浑浊度的观测, 气象学报, 41, 322 — 332.
- [15] Iqbal M.. 1983, An introduction to solar radiation, 107 — 124, Academic Press, New York.
- [16] Demerjian K.L. et al.. 1980, Theoretical estimates of actinic (spherically integrated) flux and photolytic rate constants of atmospheric species in the lower troposphere, *Adv. Environ. Sci. Technol.*, 10, 369.

## THE MEASUREMENTS OF SOLAR UV SPECTRUM AND NO<sub>2</sub> PHOTOLYSIS RATE

Fan Zhihua

(Department of Technical Physics, Peking University)

Mao Jietai

(Department of Geophysics, Peking University)

### Abstract

We measured UV radiation spectrum reaching the ground by the Automatic Solar Spectrophotometer, and calculated NO<sub>2</sub> photolysis rate further. The range of spectrum varies from 310 nm to 375 nm. The results show that NO<sub>2</sub> photolysis rate varies obviously everyday within the range from  $1 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  to  $4 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$  in the autumn of Beijing.

**Key words:** UV radiation spectrum; NO<sub>2</sub> photolysis rate; Beijing.