

DOI: 10.13671/j.hjkxxb.2014.0617

曹玮, 曾立民, 吴宇声, 等. 2014. NO_x 光解测量装置的设计与测试[J]. 环境科学学报, 34(11): 2911-2917

Cao W, Zeng L M, Wu Y S, et al. 2014. Design and application of the NO_x photolytic convertor system[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 34(11): 2911-2917

NO_x 光解测量装置的设计与测试

曹玮^{1,2}, 曾立民^{1,*}, 吴宇声¹, 于雪娜¹

1. 北京大学环境科学与工程学院, 环境模拟与污染控制国家重点联合实验室, 北京 100871

2. 中国环境出版社, 北京 100062

收稿日期: 2014-01-16

修回日期: 2014-02-13

录用日期: 2014-02-13

摘要: 根据二氧化氮的光解反应原理, 自主设计、装配了一套氮氧化物光解反应装置, 并将其与 Thermo 42 系列氮氧化物分析仪的化学发光检测室联用, 进行了不同条件下(分别为标气流量、臭氧流量、光源温度、功率、样品湿度) NO_2 光解转化效率的测试. 结果表明: 进样流量为 $100 \sim 200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 、光源温度为 20°C 、光源功率约为 60 W (光密度约 $26 \text{ W} \cdot \text{mL}^{-1}$) 的条件下, 可得到较高的光解转化效率(约 80%); 臭氧流量及样品相对湿度对转化效率影响不大. 在上述最佳转化效率的条件下, 将其与 PLC860-CLD88p (ECO PHYSICIS) 进行了为期 8 d 的比对实验. 结果显示: 二者的 NO_2 实际测量结果趋势基本一致: $[\text{NO}_2]_{\text{ECO}} = 0.908 \times [\text{NO}_2]_{\text{PKU}} + 1.913$ ($R^2 = 0.955$), 初步证实了该套自主设计光解装置应用于实际观测的可靠程度.

关键词: 二氧化氮; 氮氧化物; 光解; 测量技术

文章编号: 0253-2468(2014)11-2911-07

中图分类号: X831

文献标识码: A

Design and application of the NO_x photolytic convertor system

CAO Wei^{1,2}, ZENG Limin^{1,*}, WU Yusheng¹, YU Xuena¹

1. State Key Joint Laboratory of Environment Simulation and Pollution Control, College of Environmental Sciences and Engineering, Peking University, Beijing 100871

2. China Environmental Science Press, Beijing 100062

Received 16 January 2014;

received in revised form 13 February 2014;

accepted 13 February 2014

Abstract: A set of photolytic convertor was designed according to the principle of nitrogen dioxide photolysis reaction. The convertor was combined with the $\text{NO}-\text{NO}_2-\text{NO}_x$ analyzer's chemiluminescence detector (Model 42i-TL, Thermo Fisher Scientific Inc.) in order to test NO_2 conversion efficiency under various conditions of the sample flow, the dry air flow, the light source temperature, the source power and the relative humidity of the sample. Two Preliminary conclusions are drawn from this study: ① when the sample flow was between 100 and $200 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, the light source temperature was 20°C and the source power was about 60 W , a relatively high conversion efficiency was obtained (about 80%); ② Both the dry air flow and the relative humidity of the sample had little influence on the conversion efficiency of NO_2 in the present system. Furthermore, an 8-day intercomparison experiment was conducted between the photolytic convertor system designed in this study and commercial instrument of PLC860\CLD88p (ECO PHYSICIS). Both NO and NO_2 results showed good correlation between the two instruments, which indicated the reliability of the new photolytic convertor for field measurement.

Keywords: NO_2 ; NO_x ; photolytic; monitoring technique

1 引言 (Introduction)

氮氧化物 (NO_x) 是大气对流层中的重要污染物, 也是我国新发布的环境空气质量指数 (Air Quality Index, AQI) 的重要指标 (环境保护部, 2012). 研究表明 (唐孝炎等, 2006; Fuchs et al., 2010), NO_x 与挥发性有机物 (VOCs) 是光化学烟雾

的重要前体物, 经过一系列光化学反应所产生的二次有机气溶胶 (Secondary Organic Aerosol, SOA) — 醛、酮、酸和酯类物质等是 $\text{PM}_{2.5}$ 的重要组成成分. 为了有效地监测和控制 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度水平, 准确、可靠的 NO_x 测量方法就显得尤为关键.

目前, 国际广泛应用的 NO_x 测量方法是钼转化炉催化转化-化学发光法 (Mo-CL), 其原理是 NO_x 在

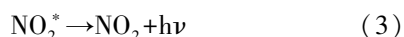
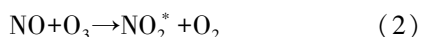
基金项目: 环保公益性行业科研专项 (No.2010467002)

Supported by the Public Welfare Project for Environmental Protection (No.2010467002)

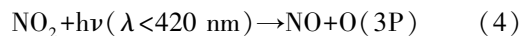
作者简介: 曹玮 (1987—), 女, E-mail: cw_taotao@126.com; * 通讯作者 (责任作者), E-mail: lmzeng@pku.edu.cn

Biography: CAO Wei (1987—), female, E-mail: cw_taotao@126.com; * Corresponding author, E-mail: lmzeng@pku.edu.cn

被加热至 325 °C 的钼转换炉中全部转化为 NO(式(1)),然后利用 NO 与 O₃反应产生化学发光的原理进行检测(式(2)、(3))(Fontijn *et al.*, 1970).然而实验证实,钼转化炉在转化 NO₂的同时也将 NO₂物种转化,导致所测 NO₂/NO_x 偏高.课题组前期利用 Thermo 42i TL NO-NO₂-NO_x Analyzer 和 Thermo NO_y Analyzer 进行比对实验,也得出类似的结论(曹玮等,2013).



采用光解-化学发光法测量 NO_x 的选择性好、费用低,能够有效避免干扰物种的转化对 NO_x 测量结果的影响.其原理为:NO₂在波长小于 420 nm(紫外波段)的光照射下会分解生成 NO 和 O 原子(式(4)),选择特定波段的光源可得到较高的转化效率.研究表明,在 395 nm 处 NO₂ 达到其吸收光谱的峰值,且此波段其他氮氧化物(如 NO₃、HONO 等)的吸收强度最低(Ryerson *et al.*, 2000).



有关光解技术的研究始于 20 世纪 80 年代,Kley 和 McFarland (1980) 利用短弧氙灯(Xe, 300~500 W)作为光源进行 NO_x 光解实验,光解转化效率达到 0.31;之后陆续出现以金属卤素灯(Nakamura *et al.*, 2003)、汞灯(Ryerson *et al.*, 2000)等作为光源进行 NO_x 光解的研究.实验证实,增大光解转化效率的方式有两种:一是增大光源单位面积的光强,二是延长停留时间(Ryerson *et al.*, 2000; Pollack *et al.*, 2010).Thornton 等(2003)在光解室中增加了紫外反射镜,且腔体内壁用铝箔包裹,使得 NO₂ 转化效率提高至 0.45~0.70;在光源和光解室之间增加光栅、滤光片也可以提高单位面积的有效光强(Fehsenfeld *et al.*, 1990; Nakamura *et al.*, 2003).通过延长停留时间(4~5 s),光解效率可提高至 0.5(Parrish *et al.*, 1990; Ridley *et al.*, 1994; Ryerson *et al.*, 2000).目前,已经商品化的 NO_x 光解分析仪-PLC 760-CLD 770 A1 和 PLC860-CLD88p (ECO PHYSICIS) 是利用功率 300 W 的氙灯作光源,通过滤光片得到特定波长(320~400 nm),转化效率在 30%~65%之间(吴方堃等,2010).而此类大功率光源的波长范围宽,光源利用率低,实际输出的有效波段(320~420 nm)的光强仅占输入光强的 1%(Gao *et al.*, 1994).此外,光解转化器能耗高(功率多大于 300 W)、使用寿命短(200~1500 h)、价格高,且广谱光源会产生明显的

红外辐射(大于 1000 nm 的波段)将热量引入空气样品,增加 PANs 等发生热解转化的概率(Matsumoto *et al.*, 2001).

近年来,低功耗、高强度、高选择性、长寿命的发光二极管光源(LED)的问世有效地解决了上述问题.研究人员采用光源波段为(395±8) nm 的蓝光反应室(model BLC Measurement Technologies)与 model TR780 (ECO PHYSICIS) 的荧光检测器或 Model 42 系列化学发光室(Thermo Fisher Scientific, USA)联用,得到 NO₂ 的转化效率约为 50%(Ridley *et al.*, 1992; Fuch *et al.*, 2010; Inomata *et al.*, 2010).然而随着使用时间的累加,其转化效率明显下降.Villena 等(2012)利用 6 个 UV LEDs((395±10) nm)作光源所设计的光解室,其转化效率也能达到与商品化产品相当的水平(52%);此外,Suzuki 通过比较研究发现,随着 LED 功率增大,光解效率也有所增加,但大功率的 LED 光源需要外加冷却系统(Pollack *et al.*, 2011; Sadanaga *et al.*, 2010; Hiroyuki *et al.*, 2011).当光源的波长在 385 nm 时, HNO₃、PAN 及烷基硝酸盐的光解可以忽略不计,而 HONO 在 385 nm 处有一个吸收峰,可光解产生 NO;此外, PAN 的热解会造成 NO₂ 的产生.Sadanaga 等(2010)通过长达 75 d 的观测实验证实,在 385 nm 的光解光源下, PANs 和 HONO 的转化效率均小于 3%.

本文通过总结文献发现,现有商用光解装置和国外实验室研究中所设计的光解装置存在光源功率不足、光解转化效率不高、停留时间较长、光解过程受干扰、光源寿命短等问题.为改进上述缺陷,本研究自主设计、装配了 NO_x 光解反应室,选用高选择性、高功率的 LED 设备作为光解光源以排除干扰物质的影响,并通过反应室结构的设计,达到相对高的单位体积光功率以实现高转化效率.此外,其价格低廉,与商用光解仪器的光源相比更容易获得和试验.然后用自主设计、装配的 NO_x 光解反应室与 Thermo42i-TL 的化学发光检测室联用进行转化效率测试,得出 NO₂ 转化效率稳定在最佳值时的系统条件,包含温度、样气流量(即停留时间)、光源功率.最后将其与商品化光解转化室(ECO PHYSICIS-PLC 860)进行连续 8 d 的比对,以初步证实本研究中自主设计的 NO_x 光解装置应用于实际测量中的可信程度.

2 仪器和方法(Instruments and methods)

2.1 光解室设计

光解反应室的设计包括光源、灯座和散热系统.

光源由若干(本研究为 20 个)波长为 390~395 nm 的大功率 LED 组成,在外加电源的驱动下,总功率为 60 W.LED 光源的开或闭通过 NO/NO_x 模式电磁阀开关所连接的继电器的闭或开控制(图 1a).灯座利用不锈钢材料加工为中央带有通孔的长方体形,其面积较大的四面分别开 5 个通孔,使得 LED 通过各面的通孔照射到不锈钢腔体中作为光源使用,由于 LED 功率高且腔体体积小,因此,单位体积的光子数多,大大提高了光源的效率.系统的散热由附加在灯座四周的铝块实现,铝块中持续通入循环冷却水使得光解反应室处于恒温状态(图 1b).其中,光解反应室的内径为 6.4 mm,长度为 90 mm,有效体积约为 2.3 mL,单位体积光功率达 26 W·mL⁻¹.该套自主设计装置与商用的光解装置(以 ECO PHYSICIS 公司生产的 PLC860-CLD88p 为代表)原理相同,结构类似,但由于光源选取和结构的精细设计,在实际测量中前者具有以下优势:①光解反应室的光源单一性高,受其他物质的干扰小,几乎

可以忽略,其光解效率较高;②增加了光源恒温系统,降低了光解转化效率受环境温度的影响;③光解室腔体体积小,灵敏度、精度相对高;④造价低、装置简单,适合实验室研究.然而,受单个 LED 功率的限制,其总功率不及商用仪器(几百瓦),因此,在该设计中尽量压缩光解反应室的体积,以达到同等程度的单位体积光功率.

2.2 条件实验

为测试 2.1 节所述光解室的转化效率,需要对光解反应室与化学发光室联用装置进行检测(Villena *et al.*, 2012; Hiroyuki *et al.*, 2011; Sadanaga *et al.*, 2010).本研究对采用钼转化炉进行分析的氮氧化物分析仪(Thermo 42i \ TL NO-NO₂-NO_x analyzer)进行了以下改动(曹玮等, 2013):①将钼转化炉替换为第二版光解反应室,将电磁阀 2 与反应室及预反应室之间的管路进行了避光;②将样品路的毛细限流管由光解室前端移至后端,并在限流管之后安装流量调节阀以控制进样流量;限流管后移的目的是使光解反应室的压力接近常压状态,从而使单位体积内光解 NO₂ 分子数增加,提高光解效率;③在臭氧路限流管之后安装流量调节阀以控制臭氧流量;④配合②中的改动,原光解室后端的压力传感器和流量传感器移至化学发光室之后,测定通过检测室的气体压力和流量参数.实验中所使用的设备主要有氮氧化物分析仪(Model 42i-TL NO-NO₂-NO_x, Thermo-Fisher)、动态气态配气校准仪(Model 146 I, Thermo-Fisher)和零空气发生器(Model 1001, Sabio),实验流程示意图如图 2 所示.

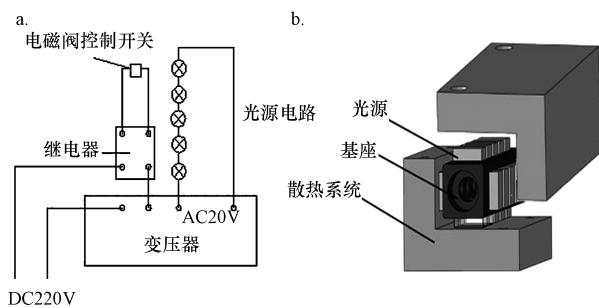


图 1 光源供电系统(a)和光解系统(b)示意图

Fig.1 Schematic of power supply system (a) and photolytic converter system(b)

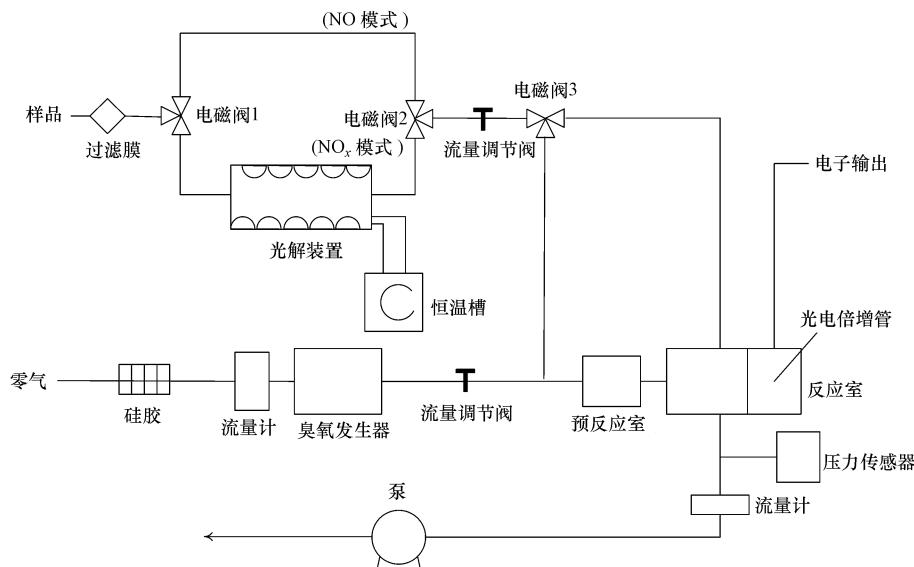


图 2 Thermo42i 改装后的气路图

Fig.2 Schematic of modified Model 42i NO_x analyzer

利用上述改装后的氮氧化物分析仪进行条件实验,通过改变样品路中限流阀的流量大小、臭氧路中限流阀的流量大小、光解室光源数量、散热系统中循环冷凝水的温度及标气相对湿度分别得到了样品流量、臭氧流量、温度、功率、湿度与转化效率的关系,最终筛选出了获得较大光解效率的最优组合条件.

2.3 比对实验

将上述与化学发光室联用的光解反应室与 ECO PHYSICIS 生产的 PLC 860-CLD 88p 进行连续 8 d 的同步采样,以期说明该自主设计的光解反应室应用于实际测量的可靠程度.比对实验气路连接示意图如图 3 所示.

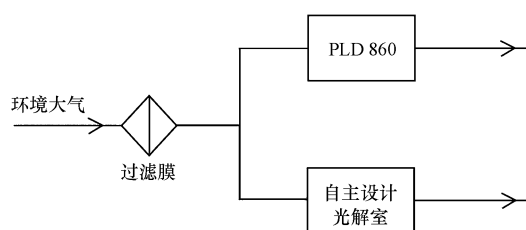


图3 自主设计光解室与 ECO PHYSICIS 光解室测量比对气路图

Fig.3 Comparative schematic between PKU photolytic convertor and PLC860(ECO PHYSICIS)

为进一步论证第二版 NO_x 光解转化装置是否能反映 NO_2 真实测量浓度,本研究将其与已商品化的氮氧化物光解法分析仪—PLC860-CLD88p (ECO PHYSICIS) 进行了为期 8 d 的环境大气采样比对实验.光解反应室的系统状态按 2.2 节中所得到的结论设置.采样时间为 2013 年 4 月 9 日—2013 年 4 月 17 日,地点在北京大学老地学楼二楼.比对实验中使用的仪器主要有 Thermo-Fisher 公司生产的氮氧化物分析仪 (Model 42i-TL)、ECO PHYSICIS 公司生产的氮氧化物分析仪 (PLC860-CLD88p)、动态气态配气校准仪 (Model 146i, Thermo-Fisher) 及零空气发生器 (Model 1001, Sabio).其中,动态气态配气校准仪和零空气发生器在标定时使用.

3 结果 (Results)

3.1 条件实验测试结果

3.1.1 转化效率与流量的关系 图 4a 为转化效率与臭氧流量的关系曲线,在分别调节进样流量为 $100 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 和 $200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 的条件下,转化效率

的变化规律趋于一致:即当臭氧流量大于 $10 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,转化效率与臭氧流量无关,基本稳定在 80% 以上,说明此流量范围下,荧光检测室内单位体积 O_3 分子相对于总 NO 分子是过量状态,足够与 NO 反应发生化学发光.图 4b 为转化效率与进样流量的关系曲线(设定 O_3 流量为 $50 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$),与图 4a 明显不同的是,随着样品流量的增加,转化效率呈现先上升然后趋于稳定最后又下降的趋势,当样品中 NO_x 达到一定浓度水平时,增加流量意味着减少 NO_x 在光解室内的停留时间,因而转化效率会随之下降 (Ryerson *et al.*, 2000).因此,本装置中最大转化效率对应的进样流量在 $100 \sim 200 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 之间,此范围外转化效率均有所降低,而臭氧流量对转化效率影响不大.

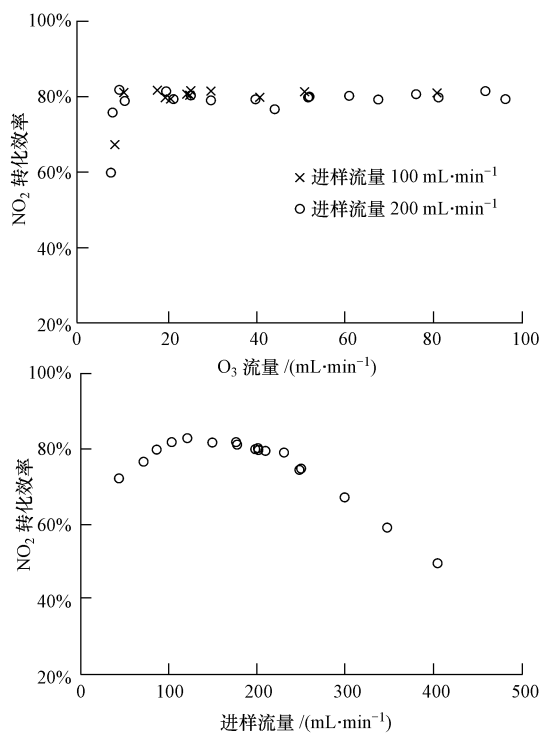


图4 转化效率与臭氧流量(a)及样品流量(b)的关系

Fig.4 Relationship between the conversion efficiency and ozone flow (a) and sample flow (b)

3.1.2 转化效率与温度的关系 实验发现,通过改变循环冷却水的温度从而改变光源的温度,转化效率会受到较大影响.随着光源温度的升高,转化效率呈明显的下降趋势(图 5).但考虑到在环境湿度较高的南部地区或者北方地区的夏季,过低的温度会导致散热系统表面凝结水滴,可能对光源供电系统造成影响,因此,温度设定为 $20 \text{ }^\circ\text{C}$.

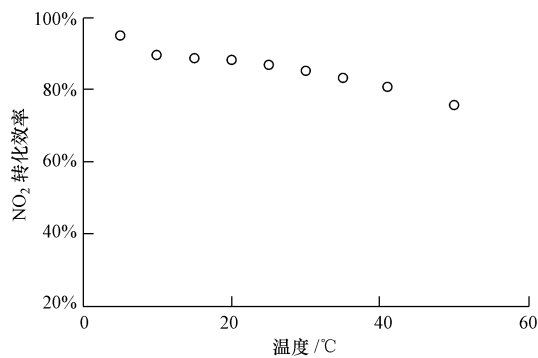


图5 转化效率与温度的关系

Fig.5 Relationship between the conversion efficiency and temperature

3.1.3 转化效率与功率的关系 本研究中使用了 20 个 LED 灯,每 5 个串联为一组,共 4 组,每组功率约为 15 W。为测试光源功率对转化效率的影响,实验中人为控制发光 LED 的组数,从而得到如图 6 所示的曲线。从图中可以看出,当 LED 数量 ≤ 3 组时,随着光源功率的增加,转化效率几乎呈线性增长态势;当 LED 数量增加至 4 组时,转化效率并没有继续增长。由此可以得出一定范围内光源功率越高光解转化效率越高的结论。由此我们推测,在现有光解装置中(光解室腔体体积约为 2.3 mL,样品流量恒定),当 LED 功率约为 45 W 时,单位体积的光子相对于参与反应的 NO₂ 分子已经处于饱和状态 (Sadanaga *et al.*, 2010)。

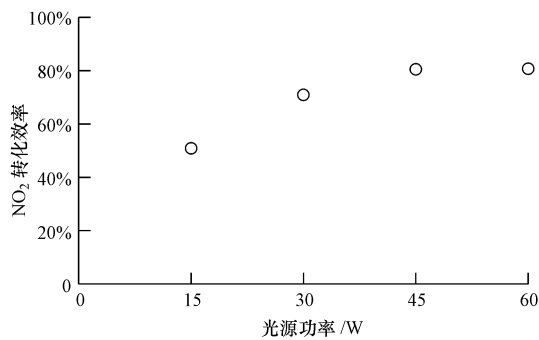


图6 转化效率与功率关系

Fig.6 Relationship between conversion efficiency and light source power

3.1.4 转化效率与湿度的关系 将稀释后的标气以一定流量通过密闭的水表面得到某特定湿度的标气,利用此法获得的不同相对湿度的标气进行转化效率测试,得到如图 7 所示的湿度与转化效率的关系图。由图可知,样品相对湿度对光解转化效率的影响不大。

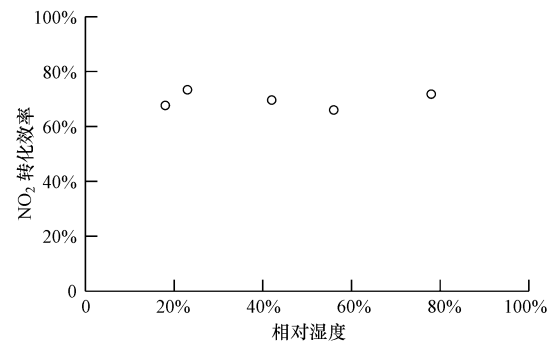


图7 湿度与转化效率的关系

Fig.7 Relationship between conversion efficiency and humidity

3.2 与商品化氮氧化物光解分析仪比对结果

2013 年 4 月 9—17 日期间,将 ECO PHYSICIS 公司生产的 PLC860-CLD88p (图中简称 ECO) 与研究小组自主设计的光解反应室 (图中简称 PKU) 同步开启,进行大气中 NO、NO₂、NO_x 浓度水平的监测。根据 3.1 节中的部分结论,将 Model 42i-TL 的系统状态设置为 O₃ 流量 100 mL·min⁻¹、样品流量 170 mL·min⁻¹、冷却水温度 20 °C、光源功率 60 W。

NO 和 NO₂ 的比对数据用来参比两套仪器化学发光检测室的性能和精度,其时间序列及相关性分析结果分别如图 8 和 9 所示。从图 9 中回归方程的拟合结果及相关性分析 ($p < 0.01$, $r = 0.997$) 可以得出:两套测量仪器的化学发光检测室性能稳定且精度基本一致。而在 NO₂ 比对结果的时间序列 (分钟值) 及相关性分析中,由于研究小组自主设计的光解反应室采用专一波段 (390~395 nm) 的光源,且气体通过光解反应室的停留时间和从反应室到检测室的停留时间较短,分别为 0.8 s (光解室体积约 2.3 mL,进样流量 170 mL·min⁻¹) 和 0.56 s (约 80 cm 长度的 1/8 管路,进样流量 170 mL·min⁻¹),总停留时间约为 1.36 s,较短的停留时间很大程度地降低了 O₃ 与光解产物 NO 发生逆反应的几率,因此,其测量结果与商用仪器的比对具有代表性 (Ryerson *et al.*, 2000)。在 8 d 的比对观测中,ECO PHYSICIS 与 PKU 的 NO₂ 转化效率平均值分别为 59.2% 和 80.4%。图 9a 中的 NO₂ 浓度均为测量结果经转化效率校正后的实际浓度,图 9b 中的拟合方程结果为: $[\text{NO}_2]_{\text{ECO}} = 0.908 \times [\text{NO}_2]_{\text{PKU}} + 1.913$ ($R^2 = 0.955$)。初步得出如下结论:①PKU 光解室与 PLC860 测量结果趋势基本一致;②推测 PLC860 所测 NO₂ 结果存在不稳定性;③PKU 光解室应用于实际测量的可信度更高。

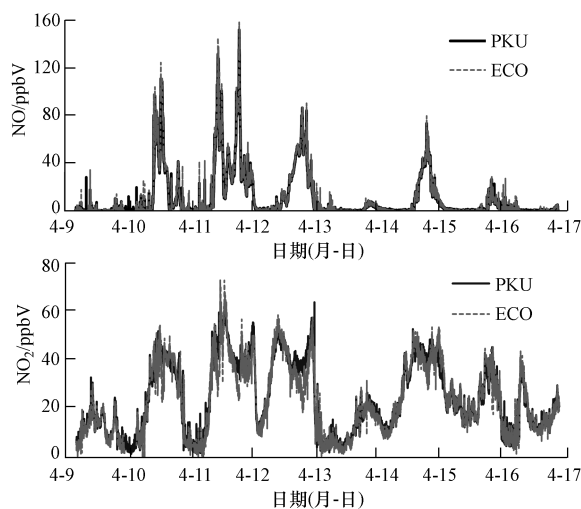


图8 PKU自主设计与ECO PHYSICS光解装置所测NO和NO₂结果的时间序列

Fig.8 Comparison of NO and NO₂ measured by PKU photolytic converter and ECO PHYSICS

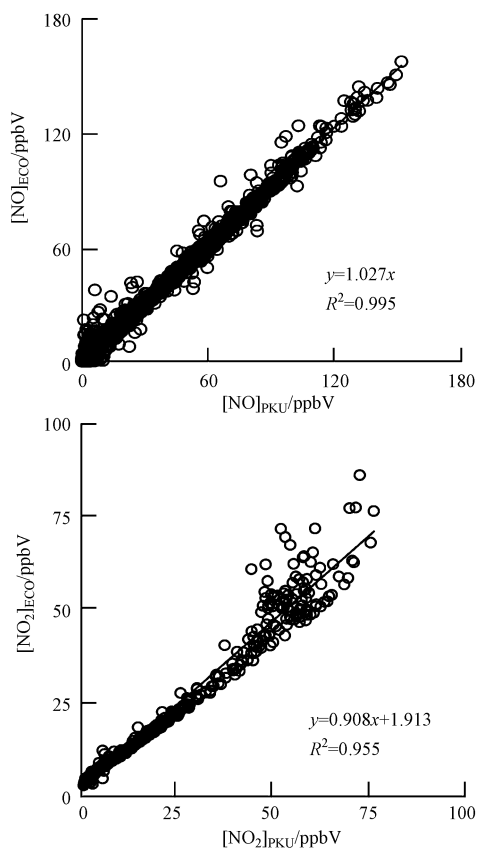


图9 PKU光解与PLC860所测NO和NO₂结果的回归分析

Fig.9 Regression of the NO and NO₂ measured by PKU photolytic converter and PLC860 (ECO PHYSICS)

4 结论 (Conclusions)

本文对自主设计研发的NO₂光解装置的转化效率进行了条件测试及比对实验,结果发现:在该装置条件下,进样流量为100~200 mL·min⁻¹时NO₂光解转化效率最高;一定范围内光源功率越高、温度越低,光解转化效率越高;臭氧流量、样品相对湿度对转化效率影响不大;在O₃流量为100 mL·min⁻¹、样品流量为170 mL·min⁻¹、冷却水温度20℃、光源功率为60 W的实验条件下,该自主研发的光解反应室与PLC860-CLD88p (ECO PHYSICS)氮氧化物分析仪的比对结果基本一致.初步验证了PKU光解室与PLC860测量结果趋势的一致性,及PKU光解室可应用于实际测量的可信程度.

致谢:感谢董华斌师兄在实验操作和数据处理方面给予的指导和帮助.

责任作者简介:曾立民(1967—),男,教授级高级工程师,主要从事环境监测仪器研发与大气环境分析.

参考文献 (References):

- 曹玮,曾立民,吴宇声,等.2013.大气NO_x测量准确性问题分析[J].环境科学学报,33(2): 346-355
- Fehsenfeld F C, Drummond J W, Roychowdhury U K, *et al.* 1990. Intercomparison of NO₂ measurement techniques [J]. *Journal of Geophysical Research*, 95(D4): 3579-3597
- Fontijn A, Sabadell A J, Ronco R J. 1970. Homogeneous chemiluminescent measurement of nitric oxide with ozone. Implications for continuous selective monitoring of gaseous air pollutants [J]. *Analytical Chemistry*, 42(6): 575-579
- Fuchs H, Ball S M, Bohn B, *et al.* 2010. Intercomparison of measurements of NO₂ concentrations in the atmosphere simulation chamber SAPHIR during the NO₃Comp campaign [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 3(1): 21-37
- Gao R S, Keim E R, Woodbridge E L, *et al.* 1994. New photolysis system for NO₂ measurements in the lower stratosphere [J]. *Journal of Geophysical Research*, 99(D10): 20673-20681
- Hiroyuki S, Yuka M, Tomoki N, *et al.* 2011. Comparison of laser-induced fluorescence and chemiluminescence measurements of NO₂ at an urban site [J]. *Atmospheric Environment*, 45: 6233-6240
- 环境保护部. 2012. HJ633—2012 中华人民共和国国家环境保护标准: 环境空气质量指数(AQI)技术规定(试行) [S]. 北京: 中国环境科学出版社
- Inomata S, Tanimoto H, Kato S, *et al.* 2010. PTR-MS measurements of non-methane volatile organic compounds during an intensive field campaign at the summit of Mount Tai, China, in June 2006 [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 10: 7085-7099

- Kley D, McFarland M. 1980. Chemiluminescence detector for NO and NO_2 [J]. *Atmospheric Technology*, 12: 63-69
- Matsumoto J, Hirokawa J, Akimoto H, *et al.* 2001. Direct measurement of NO_2 in the marine atmosphere by laser-induced fluorescence technique [J]. *Atmospheric Environment*, 35(16): 2803-2814
- Nakamura K, Kondo Y, Chen G, *et al.* 2003. Measurement of NO_2 by the photolysis conversion technique during the Transport and Chemical Evolution Over the Pacific (TRACE-P) campaign [J]. *Journal of Geophysical Research*, 108(D24): 4752-4762
- Parrish D D, Hahn C H, Fahey D W, *et al.* 1990. Systematic variations in the concentration of NO_x (NO plus NO_2) at Niwot Ridge, Colorado [J]. *Journal of Geophysical Research*, 95(D2): 1817-1836
- Pollack H B, Lerner B M, Ryerson T B, *et al.* 2010. Evaluation of ultraviolet light-emitting diodes for detection of atmospheric NO_2 by photolysis-chemiluminescence [J]. *Journal of Atmospheric Chemistry*, 65: 111-125
- Ridley B A, Grahek F E, Walega J G. 1992. A small, high-sensitivity, medium-response ozone detector suitable for measurements from light aircraft [J]. *Journal of Atmospheric Ocean Technology*, 9(2): 142-148
- Ridley B A, Walega J G, Dye J E, *et al.* 1994. Distributions of NO, NO_x , NO_y , and O_3 to 12km altitude during the summer monsoon season over New Mexico [J]. *Journal of Geophysical Research*, 99(D12): 25519-25534
- Ryerson T B, Williams E J, Fehsenfeld F C. 2000. An efficient photolysis system for fast-response NO_2 measurement [J]. *Journal of Geophysical Research*, 105(D21): 26447-26461
- Sadanaga Y, Fukumori Y, Kobashi T, *et al.* 2010. Development of a selective light-emitting diode photolytic NO_2 converter for continuously measuring NO_2 in the atmosphere [J]. *Analytical Chemistry*, 82(22): 9234-9239
- 唐孝炎, 张远航, 邵敏. 2006. 大气环境化学(第2版) [M]. 北京: 高等教育出版社. 58-61
- Thornton J A, Wooldridge P J, Cohen R C, *et al.* 2003. Comparisons of in situ and long path measurements of NO_2 in urban plumes [J]. *Journal of Geophysical Research*, 108(D16): 4496-4517
- Villena G, Bejan I, Kurtenbach R, *et al.* 2012. Interferences of commercial NO_2 instruments in the urban atmosphere and in a smog chamber [J]. *Atmospheric Measurement Technology*, 5: 149-159
- 吴方堃, 刘全, 王跃思, 等. 2010. 不同原理分析仪观测大气中氮氧化物对比研究 [J]. *环境工程学报*, 4(4): 865-869