

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2010.01.006

环境光学监测技术

大气痕量气体浓度反演中的谱对准偏差研究

方 芳, 胡 振 华, 顾 学 军, 方 黎

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 在大气痕量气体浓度反演中, 对测量光谱和计算得到的参考光谱做最小二乘拟合是常用的方法之一。但在获取光谱过程中, 仪器光栅位置的不准确、温度等环境因素的变化、以及二者光谱分辨率的不同, 均会导致在现场工作的监测设备所测得的光谱与计算的参考光谱之间存在谱对准偏差, 即存在光谱在波长上的漂移、拉伸或压缩。这种不对准会给浓度反演带来很大的影响, 介绍了在反演过程中校正谱对准偏差的算法, 计算了不同光谱分辨率下由谱漂移造成的浓度反演误差。

关键词: 光谱处理; 谱对准偏差; 最小二乘法

中图分类号: O433.3

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2010)01-0040-06

Wavelength Misalignment in the Retrieval of Atmospheric Trace Gases Concentration

FANG Fang, HU Zhen-hua, GU Xue-jun, FANG Li

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

Abstract: In the retrieval of atmospheric trace-gas concentrations, it's a widely used method to fit the calculated reference spectra to the measured spectra with least-squares methods. However, because of inaccuracies of the grating position, thermal changes in the spectrometer, and resolution differences between the two spectra, there is a spectral misalignment between the measured spectra and the reference spectra, that is the measured spectra may be shifted or stretched/squeezed. These misalignments will affect the accuracy of the retrieval. An algorithm for the shift-and-squeeze spectral correction in the process of the retrieval is introduced and the concentration error caused by spectral shift under different resolutions is calculated.

Key words: spectrum adjustment; wavelength misalignment; least-squares method

收稿日期: 2009-04-28; 修改日期: 2009-06-12

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目 (KGCX2-YW-418-3) 资助

E-mail: apartofme510@yahoo.com.cn

1 引 言

痕量气体的浓度测量一直是环境监测的一个重要内容。一种方法是将测得的透过率谱与事先测好的已知浓度的参考谱相互比较, 以确定吸收气体的浓度。如果参考谱和未知谱是用相同的仪器测得的, 那么只要保证二者测量时的状态一致, 使得仪器的影响因素 (比如线型、分辨率和波长漂移) 保持一致, 就可以保证未知谱与参考谱在波长上的一致性, 不存在谱对准偏差的问题。但是在与高度有关的大气痕量气体监测中, 无法通过测量得到已知浓度的参考谱, 而是先计算一个合成参考谱, 计算的参数来自与一个含有吸收线位置和线强的数据库, 如 HITRAN^[1], 然后用此计算的参考谱与测得的光谱进行拟合, 从而反演出待测气体的浓度。在光谱测量过程中, 仪器光栅位置的不准确、温度等环境因素的变化、以及仪器分辨率的限制, 均会导致在现场工作的监测设备所测得的光谱与计算的参考光谱之间存在谱对准偏差, 即测得的光谱发生了漂移、拉伸或压缩, 与计算的参考光谱之间不是完全的按波长吻合。这种不吻合会给浓度反演带来很大的影响, 因此很有必要对谱对准偏差做详细的研究。

本文介绍了一种在反演过程中校正谱对准偏差的算法, 计算了不同光谱分辨率下由不同程度的谱漂移造成的浓度反演误差。

2 光谱仪接收光谱

光栅光谱仪是大气监测中广泛应用的光谱测量设备, 本文针对的光栅光谱仪是采用标准的 Czerny-Turner 光学系统。如图 1 所示。

Czerny-Turner 光学系统是在 Ebert-Fastie 光栅光谱仪的基础上改进的, 它采用平面光栅, 用两块相同的小凹面反射镜分别作准直物镜和成像物镜。测量光谱时强度为 $I(\lambda)$ 的光被聚焦在仪器的入射狭缝上, 最后被探测系统接收。由于仪器分辨率的限制, 使得光谱 $I(\lambda)$ 的形状发生变化, 谱线变得平滑。这个过程可以用光谱与仪器函数的卷积描述

$$I^*(\lambda) = I(\lambda) \otimes ILS. \quad (1)$$

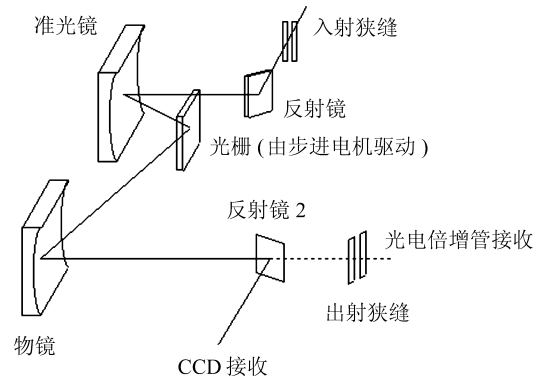


图 1 Czerny-Turner 光学系统简图

Fig.1 Sketch of Czerny-Turner optical system

探测器接收光谱 $I^*(\lambda)$ 时, 将按其波长的不同把整个光谱映射到 n 个离散的像元上, 每个像元 i 对应的光谱强度是光谱 $I^*(\lambda)$ 在 $\lambda(i)$ 到 $\lambda(i+1)$ 上的积分

$$I(i) = \int_{\lambda(i)}^{\lambda(i+1)} I^*(\lambda) d\lambda. \quad (2)$$

一般的, 像元 i 与波长 λ 之间的关系可以用一个多项式表示

$$\Gamma : \lambda(i) = \sum_{k=0}^q \gamma_k \times i^k, \quad (3)$$

参数向量 γ_k 决定了像元 i 到波长 λ 的映射, γ_0 的改变会使得光谱发生平移, γ_k 的改变会使得光谱发生压缩或拉伸。光谱的不同测量条件都有可能引起参数向量 γ_k 的改变: 比如光栅光谱仪通常温度每改变 1 K 会产生 1/10 个像元的温漂; 气压的改变会导致折射率的变化从而影响波长的对准, 例如在 2.4 km 高处 (气压约 750 kPa) 测得的光谱与从地面 (气压约 1 MPa) 测得的光谱之间通常会有 0.5 个像元的漂移。

光谱仪的波长标定通常是以某些特定已知谱线为标准, 按照 (3) 式取合适的 q 值 (多项式的阶数) 进行拟合得到不同像元 i 对应的波长值 λ 。但是如前所述参数向量 γ_k 的值是很不稳定的, 随着不同的测量条件而改变, 而且 γ_k 的变化提前是

无法预知的, 因此即使光谱仪经过了精确的波长标定, 在光谱测量中还是会不可避免地存在着或多或少的谱对准偏差。也就是说, 在测量的谱线中, 波长 λ_1 处的光强被第 i 个像元接收, 而由于 γ_k 的变化有可能认为第 i 个像元是对应 λ_2 的, 而不是原来的 λ_1 。在浓度反演中, 拟合是按照对应的点进行的, 这样其实是用参考光谱的 λ_2 点和测量谱线的 λ_1 点做拟合, 这样得到的拟合结果肯定是不对的, 尤其是当光谱的分辨率很高时, 所引起的误差就更严重, 下文将就此进行讨论。

3 参考谱的形成

用快速精确大气透过率计算软件 FASCODE(fast atmospheric signature code)^[2] 计算了在波段 $1.5625\sim 1.5873\ \mu\text{m}$ ($6300\sim 6400\ \text{cm}^{-1}$) 范围内的大气吸收。这个波段主要是 CO_2 分子的吸收, 水汽和其它分子的吸收相对很小, 计算中没有加入。计算的目的是为了研究谱对准偏差对浓度反演的影响, 所以不考虑分子散射、气溶胶消光、云等外界因素的影响, 温度和压力也是使用默认的预定值。用 FASCODE 计算得到大气中 3 km 高度垂直向下浓度为 330 ppm 的 CO_2 在 $1.5625\sim 1.5873\ \mu\text{m}$

波段内的吸收谱图 $S(\lambda)$, 如图 2 所示。纵轴为光学深度 (optical depth, OD), 它是透过率的负对数, 与 CO_2 的柱密度成正比 (比尔定律)。光谱的分辨率 (吸收峰半高半宽) 约为 $0.07\ \text{cm}^{-1}$ 。

FASCODE 计算的透过率谱分辨率很高, 一般光谱仪很难达到如此高的分辨率。为了和光谱仪实测的光谱在分辨率上达到一致, 利用三角扫描函数模拟仪器函数与 FASCODE 计算得到的光谱进行卷积, 从而改变参考光谱的分辨率。实际上仪器线型函数 ILS 是可以实验测得的, 这里采用三角函数主要是为了仿真计算的方便。下文将研究不同分辨率下谱漂移对浓度反演的影响, 所以在里计算了分辨率分别为 $0.5\ \text{cm}^{-1}$ 和 $0.25\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收。如图 3 所示。

图中的分辨率数值是三角扫描函数的半高半宽。分辨率是指光谱仪分开波长极为接近的两条谱线的能力, 瑞利判据认为: 当两条强度分布轮廓相同的谱线的最大值和最小值相重叠时, 它们能够分辨。不难看出谱峰位置不变时, 谱线轮廓越宽, 相邻谱线之间越难分辨; 而由卷积的原理可知仪器线型函数的半高宽越大, 测得的谱线轮

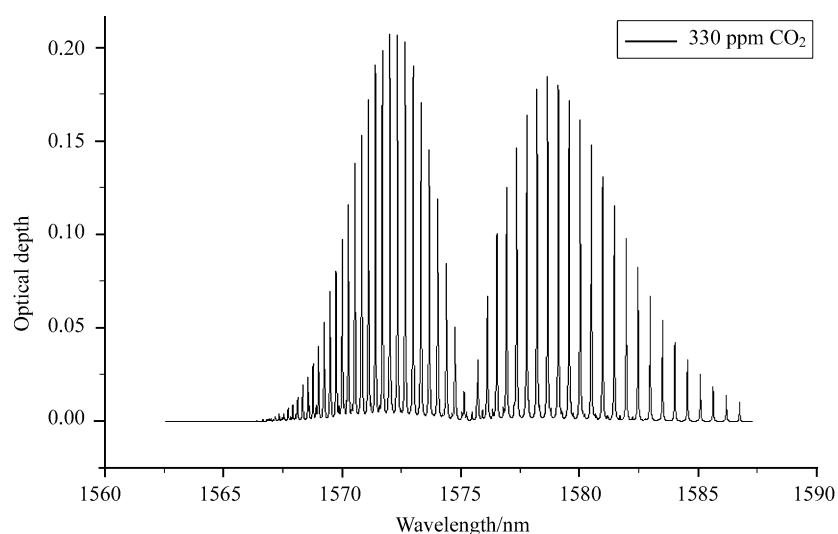


图 2 3 km 垂直向下 330 ppm 的 CO_2 的吸收谱图

Fig.2 Absorption spectrum of 330 ppm CO_2 for a vertical light path of 3 km from ground

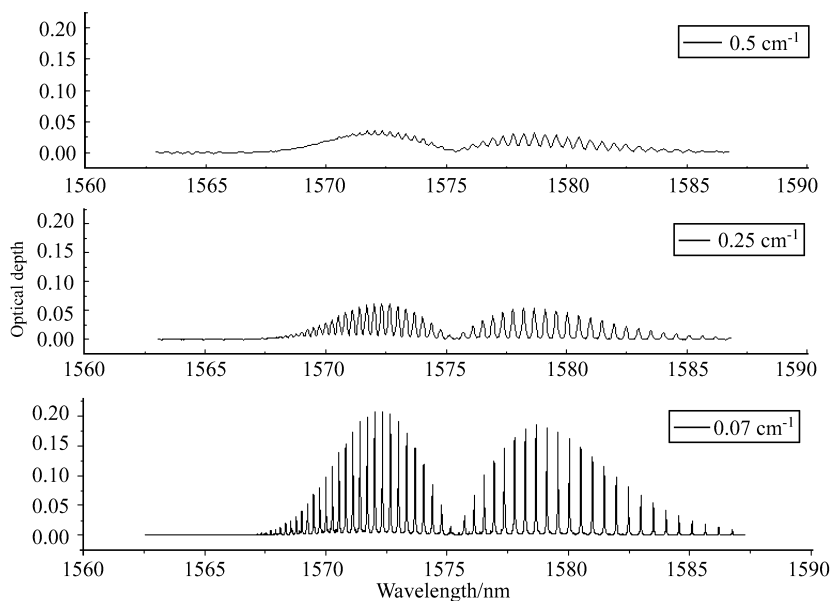


图 3 不同分辨率下的 CO₂ 吸收谱

Fig.3 CO₂ absorption spectra of different resolutions

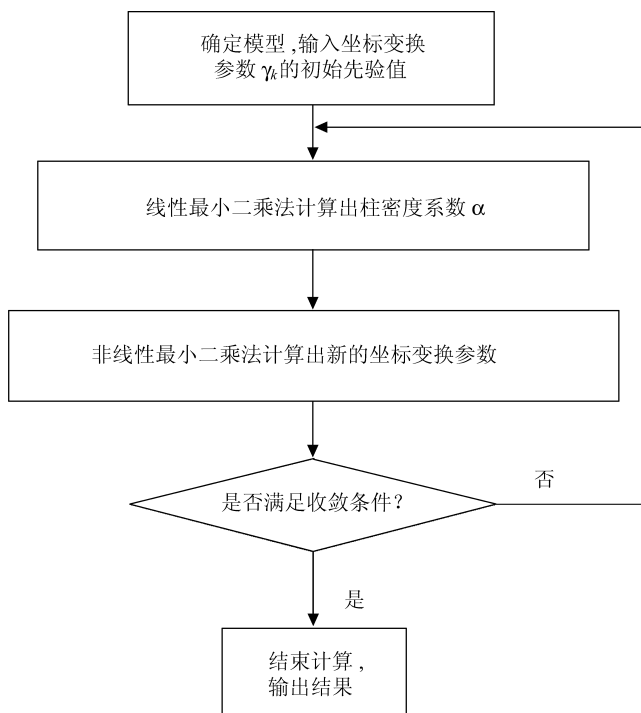


图 4 计算流程简图

Fig.4 Flow chart of calculation procedure

廓就越宽, 分辨率就越低。因此这里用仪器函数(光谱仪器对单色光的响应)的半高宽度表征光谱仪的分辨率。

4 含谱对准偏差校正的反演算法

谱对准偏差校正一般是在反演之前做基于吸

收峰中心位置的光谱修正,中心波长来源于 HITRAN, 或者选择合适的参考计算光谱。本文以反演一种气体(对同时反演多种气体也适用)的柱密度为例,介绍了边反演边校正的计算方法,采用线性与非线性最小二乘法结合的算法^[3]来拟合实测谱与参考谱。

利用测量仪器波长 λ 与像元 i 的关系(公式(3)),先设定一组 γ_k 的先验初始值,对计算得到的已知浓度的参考光谱 $S(\lambda)$ 做坐标匹配变换,将参考光谱 $S(\lambda)$ 转换为 $S(i)$

$$S(\lambda) \xrightarrow{f} S(i). \quad (4)$$

线性最小二乘计算是拟合坐标变换后得到的 $S(i)$ 与实测光谱(以像元 i 为变量),求出实测谱与参考谱对应的待测气体的柱密度的比值 α ;非线性最小二乘计算是以 α 为输入,拟合 $\alpha S(i, \gamma_k)$ 与实测谱,以修正谱偏差参数 γ_k (γ_k 与 $S(i)$ 是非线性关系)使残差最小。非线性最小二乘法^[4]可采用高斯-牛顿法或 Levenberg-Marquardt 算法。计算流程如图 4 所示。

整个流程就是在交替进行着线性与非线性最小二乘计算,总是用上一次拟合的结果作为这次拟合的输入。收敛条件取两次循环的残差平方的差值小于一个给定值,不过并不能保证非线性最小二乘计算一定会收敛,所以设定当迭代次数超过某个值时程序终止。

Buchwitz^[5]等人也提出在利用 SCIAMACHY Envisat-1 天底观测数据反演全球大气中 CH_4 , CO , CO_2 , H_2O 和 N_2O 的总柱密度时,如有必要可以将非线性的谱漂移-伸缩校正算法应用到 WFM-DOAS 反演中以纠正谱对准偏差。不过他们在实际反演时并没有考虑光谱的标定误差,反演中没有包含谱对准偏差校正,只是提出了这种做法的可行性。实际的大气反演还需计算各层的温度等信息,参数太多会使反演计算无法正常进行,因此这种在反演过程中进行谱对准偏差校正的做法在一般机载或地面测量中并不适用。一般都是在反演前做好精确的波长标定,反演时只需考虑算

法中线性的部分即可。

5 仿真计算

为了研究谱对准偏差对浓度反演的影响,以计算得到的大气 3 km 高度垂直向下浓度为 330 ppm 的 CO_2 在 1.5625~1.5873 μm 波段内的吸收光谱为参考光谱(如图 2 所示),对同样状态下计算得到的 360 ppm 的 CO_2 在此波段内的吸收光谱做了不同程度的平移以模拟实测谱,用线性最小二乘法拟合参考谱与模拟的实测谱,计算了在不同分辨率下平移量分别为 $[-0.05:0.01:0.05]$ (nm) 时的反演误差(负号代表向短波方向平移)。计算结果如表 1 所示。

根据上表中数据点,通过曲线拟合得到不同分辨率下波长漂移量与浓度反演相对误差的关系,如图 5 所示,由于向长波方向和向短波方向漂移所得的结果基本一致,图中只描绘了向长波方向漂移的误差趋势。

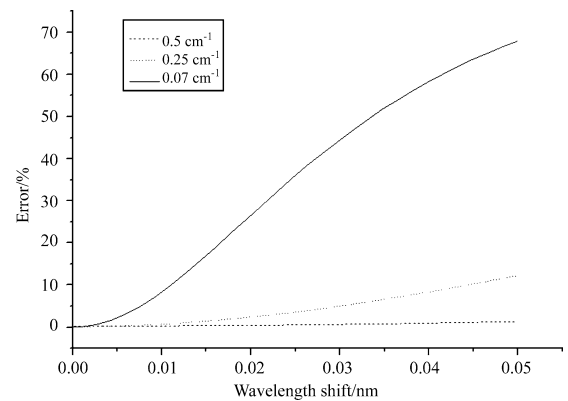


图 5 不同分辨率下波长漂移量与反演误差的关系图

Fig.5 Relation between wavelength shift and the errors of concentration retrieval of different resolutions

最后我们取一组数据(分辨率为 0.25 cm^{-1})对此算法进行了仿真检验。结果如表 2 所示。

6 结论

本文对谱对准偏差做了详细的研究,介绍了一种边拟合边做波长校正的反演算法。用 FAS-CODE 软件计算了参考谱,并通过与不同宽度的

三角函数卷积达到不同的分辨率, 用平移后的参考谱模拟实测谱进行了仿真计算。结果表明: 由谱对准偏差造成的反演误差是不可忽视的, 即使

是微小的谱漂移也会产生很大的误差; 且光谱分辨率越高, 误差越严重。因此在高分辨率光谱反演中, 谱对准偏差校正将是一项重要的工作。

表 1 谱漂移与计算误差

Table 1 Wavelength shift and the errors

平移量 (nm)	分辨率 (cm^{-1})					
	0.5		0.25		0.07	
	拟合值 (ppm)	相对误差 (%)	拟合值 (ppm)	相对误差 (%)	拟合值 (ppm)	相对误差 (%)
-0.05	355.212	1.33	316.569	12.06	115.401	67.94
-0.04	356.532	0.96	331.056	8.04	150.216	58.27
-0.03	357.621	0.66	343.002	4.72	199.617	44.55
-0.02	358.413	0.44	351.846	2.27	264.198	26.61
-0.01	358.908	0.30	357.357	0.73	329.868	8.37
0	359.106	0.25	359.238	0.21	360.030	0.0083
0.01	358.908	0.30	357.357	0.73	329.868	8.37
0.02	358.413	0.44	351.846	2.27	264.198	26.61
0.03	357.621	0.66	342.969	4.73	199.617	44.55
0.04	356.532	0.96	331.023	8.95	150.249	58.26
0.05	355.212	1.33	316.536	12.07	115.401	67.94

表 2 仿真计算结果

Table 2 Results of simulated calculation

平移量	计算方法	拟合值 (ppm)	计算误差 (%)
0	线性最小二乘拟合	359.238	0.21
0.04 nm	线性最小二乘拟合	331.023	8.95
0.04 nm	谱对准算法	358.147	0.51

参考文献:

- [1] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, *et al.* The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, **96**(2): 139-204.
- [2] Smith H J P, Dube D J, Gardner M E, *et al.* FASCODE-Fast Atmospheric Signature Code (Spectral Transmittance Radiance) [R]. AFGL-TR-78-0081, Scientific Report, 1978, (2).
- [3] Stutz J, Platt U. 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.
- [4] Niple E. Nonlinear least squares analysis of atmospheric absorption spectra [J]. *Appl. Opt.*, 1980, **19**(20): 3481-3490.
- [5] Buchwitz M, Rozanov V V, Burrows J P. A near-infrared optimized DOAS method for the fast global retrieval of atmospheric CH_4 , CO , CO_2 , H_2O , and N_2O total column amounts from SCIAMACHY Envisat-1 nadir radiances [J]. *Journal of Geophysical Research*, 2000, **105**(D12): 15231-15245.

作者简介: 方 芳 (1984 -), 女, 安徽人, 硕士, 主要研究方向为光谱分析。