

差分吸收光谱技术监测气溶胶消光系数的误差分析

司福祺¹, 刘建国¹, 谢品华^{1*}, 张玉钧¹, 王 颀¹,
刘文清¹, 久世宏明², 刘 诚², 竹内延夫²

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 日本千叶大学环境与遥感中心, 日本, 千叶县, 263-8522

摘 要 给出了在利用差分吸收光谱技术监测大气气溶胶消光系数时确定测量误差的方法。分析了光源变化、探测器积分时间间隔、大气湍流、系统参数校正、测量系统位移以及粒子后向散射等可能对测量结果产生影响的因素, 通过理论分析和实际测量确定气溶胶消光系数误差为 0.03 km^{-1} 。

主题词 气溶胶; 差分吸收光谱; 消光系数; 误差

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)10-1810-03

引 言

差分吸收光谱(DOAS)技术是利用光线在大气中传输时, 各种气体分子在紫外和可见波段的特征吸收光谱来反演其在大气中浓度的一种方法。该方法最初由 Platt 等提出^[1, 2], 经过发展, 目前该方法广泛的应用于监测城市中的污染气体^[3-5]。

DOAS 方法就是用高压氙灯作为光源, 经过长距离的传输后, 由望远镜接收。在以前的文章中^[6, 7], 我们介绍了一种基于航空防撞灯(闪烁氙灯)的 DOAS 系统并成功地利用该系统反演出大气中的 NO_2 浓度及初步的气溶胶信息。实验中利用工作在日本千叶大学(位于日本千叶县)的闪烁 DOAS 系统测量大气气溶胶消光系数, 采用大气能见度对仪器进行校正。在 $350\sim 650 \text{ nm}$ 范围内采用等间隔的 7 个通道(350, 400, 450, 500, 550, 600 和 650 nm), 完成对气溶胶消光系数的反演。

对于任何一种系统都应有其测量的误差, 闪烁 DOAS 系统也不例外。测量误差是系统的重要参数, 它决定了系统的测量准确性以及系统的测量下限。本文中分析了多种可能对测量系统结果造成影响的因素, 通过理论分析和实际测量确定气溶胶消光系数误差为 0.03 km^{-1} 。

1 实验系统

图 1 是实验装置图^[5]。系统采用口径为 115 mm 天文望远镜(Meade, DS-115)作为接收望远镜, 探测系统为集 CCD

和光谱仪于一身的海洋公司 USB2000 型光谱仪。狭缝宽度为 $5 \mu\text{m}$ 的 USB2000 体积小巧($63 \text{ mm} \times 89 \text{ mm} \times 34 \text{ mm}$), 结构结实, USB2000 型光谱仪采用 Sony 公司的 ILX511 型 CCD 作为探测器, 线阵 CCD ILX511 拥有 2 048 个像素, 感光范围为 $200\sim 800 \text{ nm}$, 平均分辨率为 0.3 nm 每像素。实验中, 设置 CCD 的积分时间为 300 ms , 两次采样间隔 7 ms , 在此间隔内可以将光谱数据通过通用 USB 接口传输到 PC 机中。接收装置安装在日本千叶大学遥感中心的 9 楼, 高度为 34 m 。

本实验中采用离日本千叶大学 5.5 km 处安装在垃圾焚烧炉烟囱上高度为 130 m 处的氙灯作为光源, 在这一高度安装了 4 盏功率为 300 W , 水平角度为 120° 的氙灯。这些航空防撞灯每 1.5 s 闪烁一次, 持续时间为 0.5 ms 。它们只工作在白天, 在夜间用闪烁的红色光源代替氙灯, 所以, 闪烁 DOAS 系统由于受光源影响, 仅工作在白天。

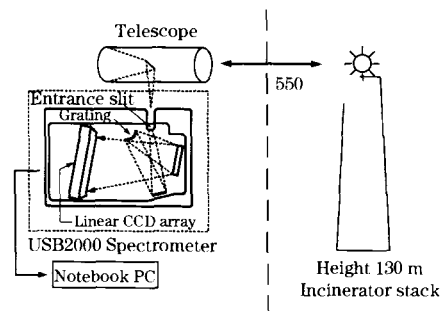


Fig. 1 Experimental setup for measuring aerosol

收稿日期: 2005-08-15, 修订日期: 2005-12-28

基金项目: 国家自然科学基金(10274080)资助项目

作者简介: 司福祺, 1977 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生

* 通讯联系人

2 气溶胶光学厚度反演

气溶胶的光学厚度 τ_a 可以用公式(1)表示

$$\tau_a \alpha_a L = \ln k I_0(\lambda) - \ln I(\lambda) - \tau_{\text{Rayleigh}}(\lambda) - \tau_{\text{gas}}(\lambda) \quad (1)$$

式中, α_a 为气溶胶消光系数, L 是测量距离, k 是校正系数。靠近光源观测的光源强度表示为 $I_0(\lambda)$, I 为测量点测得的光源强度, 痕量气体吸收表示为 τ_{gas} , 主要成分为 NO_2 , NO_2 的浓度可以通过 DOAS 方法用 400 ~ 450 nm 的光谱反演出来。对瑞利散射, τ_{Rayleigh} 可以通过公式(2)得到

$$\tau_{\text{Rayleigh}}(\lambda) = 8\pi^3(n-1)^2 L(3\lambda^4 N) \quad (2)$$

N 为空气密度, n 是折射指数。去除痕量气体吸收以及由瑞利散射造成的对光学厚度的影响后, 如果可以确定校正系数 k , 那么气溶胶消光系数就可以通过(1)式反演出来。在这里, 系统采用了大气能见度法对系统进行校正。

550 nm 处大气能见度 V 可以通过 Koschmieder 公式从 Mie 散射消光系数中得到

$$V = 3.912/\alpha_a \quad (3)$$

根据当地实际情况, 一般用相对干净的天气里能见度可以达到 50 km。在日本千叶大学, 测量距离为 5.5 km, 当能见度为 50 km 的时候, 气溶胶在 550 nm 处的光学厚度为 0.43, 系统用这个参数进行校正, 得到校正参数 k 。

3 系统误差分析

在实验中, 为了降噪, 系统每得到一条光谱需要采集 500 次, 这其中既包括含光信息的光谱也包括背景光谱, 大约为 84 条光信息光谱和 416 条背景光谱, 将这些光谱分类平均后相减得到一条需要的光谱, 这个过程大约需要 5 min, 包括 2.5 min 的采集以及 2.5 min 的计算机处理、存储。由试验系统介绍中知道, 光谱仪两次采样间隔 7 ms, 这就会造成光谱仪的误采、漏采, 可能性为 2.3% (=300/307 ms)。同时作为防撞光源的氙灯自身也存在波动, 为 $\pm 2\%$ 。

实验中, 系统光路为 5.5 km, 在这个长度上, 由大气湍流造成的影响非常明显。图 2 是在 2004 年 7 月 9 日 2.5 min 内测得的光谱强度图, 图中一个点表示的是一条光谱在 400 ~ 450 nm 范围内的积分强度。图上幅值低的, 连成线状的为背景光谱, 其余的为信号光谱, 从图上可以清楚的看出大气湍流对光强幅值造成很大的波动。由下式^[8]可以确定大气湍流对系统造成的影响

$$C_n^2 = \frac{\ln(\sigma_I^2 + 1)}{0.5k^{7/6}L^{11/6}} \quad (4)$$

式中, C_n^2 为湍流结构参数, σ_I 是光强变化值, k 是波数 ($2\pi/\lambda$), L 是光程。根据 Yoshii 的测量结果, 为 $10^{-14} \text{ cm}^{-2/3}$, 在 Lee 的 DOAS 实验中^[8], 作者假定系统工作在大气湍流影响较大时, 取 C_n^2 为 $10^{-13} \text{ cm}^{-2/3}$, 综合以上分析, 在这里系统取 C_n^2 为 $5 \times 10^{-14} \text{ cm}^{-2/3}$ 。于是可计算出大气湍流对光强造成 10% 的损失。

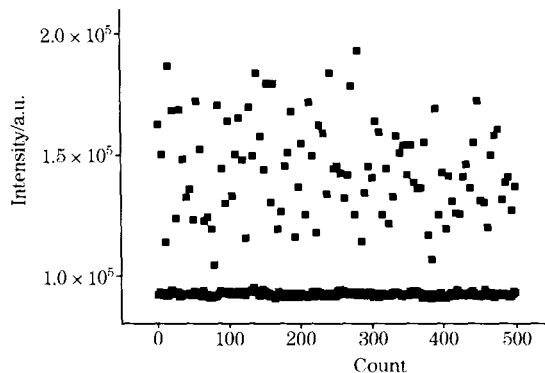


Fig. 2 Intensity variation observed at distance of 5.5 km, 9 July 2004

系统采用能见度确定校正参数, 由于能见度的确定带有主观性, 将给测量带来误差。在日本千叶, 我们假定 2004 年 7 月 2 日 10 点作为干净天气, 能见度为 50 km, 根据此时测量的光谱, 反演得到系统校正系数 $k=9.0$, 如果假定能见度为 45 km, 这时得到校正系数为 9.2, 相对变化为 2.2%, 而当能见度变化 20% 时, 我们得到 k 值为 9.9, 相对变化为 10%, 在这里我们假定由能见度给系统造成的影响为 10%。

由于光程远, 故测量仪器的微小移动都会给系统造成很大的误差。在实验中发现, 如果望远镜水平移动 40 mm, 测量光强将减少 50%, 而如果探测器水平移动 0.3 mm, 光强减少 90%。但系统一经调整好, 如没有外界干扰(碰撞、地震、台风), 一般一个月内不需要调整。故取 3% 作为位移给系统造成的影响。

实验中还考虑到前向散射的影响, 粒子的一部分前向散射被望远镜接收, 将导致测量结果偏小。根据 Mie 散射理论, 当波长为 λ , 强度为 I_0 的非偏振光入射到一个各项同性的球形颗粒上时, 散射光场某点 P 的散射光强可写为

$$I(p) = \frac{\lambda^2 I_0}{8\pi^2 r^2} [i_1(\theta) + i_2(\theta)] \quad (5)$$

式中 r 为点 P 距离散射颗粒的距离, θ 为散射角。 $i_1(\theta)$ 和 $i_2(\theta)$ 称为散射强度函数, 分别表示平行与垂直散射面的强度分量。从(5)式可以看出, P 点的散射光强跟距离的平方成反比, 而本实验中测量距离为 5.5 km, 所以绝大部分粒子的后向散射在望远镜处的光强可以忽略; 同时, 根据 Mie 散射的米效应可知, 随着尺寸参数 $a(2\pi r/\lambda)$ 后向散射在总散射中所占比例越小, 当 a 较大时, 后向散射所占比例很小。根据以上分析, 在实验中由于粒子后向散射所造成的影响忽略不计。

根据高斯误差传递公式, 消光系数误差表示为

$$\Delta a_a = \frac{1}{L} \sqrt{(\Delta I_{\text{lamp}})^2 + (\Delta I_{\text{ccd}})^2 + (\Delta T)^2 + (\Delta V)^2 + (\Delta M)^2} \quad (6)$$

其中 ΔI_{lamp} , ΔI_{ccd} 为由光源波动造成的误差, 是由 CCD 积分时间间隔造成的误差, ΔT 是大气湍流的影响, 由能见度校正系统参数时产生的误差表示为 ΔV , 而 ΔM 是由系统微小

位移造成的误差。根据上面的分析, 计算后可得消光系数误差 Δa_a 为 0.03 km^{-1} 。因为系统光程较长故计算结果比 Lee^[8] 和 Flentje^[9] 的结果要好, 在他们的实验中, 误差约为 0.1 km^{-1} 。

4 结 论

用 DOAS 方法监测大气气溶胶消光系数是一种新兴方法, 扩展了 DOAS 方法的应用范围, 为环境监测领域提供了

新的有力武器。其测量误差是系统的一个重要参数, 也是比较复杂的问题。本文通过分析各种可能对测量结果产生影响的因数, 给了消光系数的误差。在这些因素中, 由光源本身不稳定的贡献为 $\pm 2\%$, CCD 积分时间间隔造成的影响为 2.3% , 大气湍流的贡献达到了 10% , 仪器的微小位移为 3% , 同时由能见度校正系统参数时产生的误差也达到 10% , 由高斯误差传递公式得到气溶胶消光系数误差为 0.03 km^{-1} 。由于较长的光程这一结果比国外同类实验的结果 0.1 km^{-1} 偏小。

参 考 文 献

- [1] Platt U, Perner D. *Geophys. Res.*, 1979, 84(C10): 6329.
- [2] Platt U, Perner D. *Geophys. Res.*, 1980, 85(C12): 7453.
- [3] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, et al(秦敏, 谢品华, 刘建国, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(9): 1463.
- [4] Kim K H, Kim M Y. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4059.
- [5] Lee J S, Kuk B J, Kim Y J. *J. Kor. Phys. Soc.*, 2002, 41: 693.
- [6] Yoshii Y, Kuze H, Takeuchi N. *Appl. Opt.*, 2003, 42(21): 4362.
- [7] Si F Q, Kuze H, Yoshii Y, et al. *Atmospheric Environment*, in press (2005).
- [8] Lee J. PhD thesis. Kwangju Institute of Science and Technology, 2003. 11.
- [9] Flentje H, Dubois R, Heintzenberg J, et al. *Geophys. Res. Lett.*, 1997, 24: 2019.

Determination of the Error of Aerosol Extinction Coefficient Measured by DOAS

SI Fu-qi¹, LIU Jian-guo¹, XIE Pin-hua^{1*}, ZHANG Yu-jun¹, WANG Mian¹, LIU Wen-qing¹, Hiroaki Kuze², LIU Cheng², Nobuo Takeuchi²

1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Center for Environmental Remote Sensing, Chiba University, Chiba 263-8522, Japan

Abstract The method of defining the error of aerosol extinction coefficient measured by differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is described. Some factors which could bring errors to result, such as variation of source, integral time, atmospheric turbulence, calibration of system parameter, displacement of system, and back scattering of particles, are analyzed. The error of aerosol extinction coefficient, 0.03 km^{-1} , is determined by theoretical analysis and practical measurement.

Keywords Aerosol; DOAS; Extinction coefficient; Error

(Received Aug. 15, 2005; accepted Dec. 28, 2005)

* Corresponding author