

差分吸收光谱技术在气溶胶监测领域的应用研究

司福祺, 刘建国, 谢品华, 张玉钧, 刘文清

(中国科学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)

摘要: 介绍了差分吸收光谱 (DOAS) 技术在气溶胶监测领域的应用。在研究、分析国外学者的研究基础上, 提出采用单光路法并结合大气在 550 nm 处的能见度校准的方法测量气溶胶消光系数的研究计划。通过实验验证, 该方法成功解析出大气气溶胶消光系数。

关键词: 气溶胶; 差分吸收光谱; 消光系数; 能见度

中图分类号: O433.5⁺1; X83

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2007)02-0131-05

Aerosol Monitoring by Differential Optical Absorption Spectroscopy

SI Fu-qi, LIU Jian-guo, XIE Pin-hua, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing

(Key Lab of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: With the method of differential optical absorption spectroscopy (DOAS), aerosol extinction coefficient was measured. The single optical path method and visibility calibration were used to measure aerosol extinction coefficient. After field experiments, it is proved that this method can retrieve aerosol extinction coefficient successfully.

Key words: aerosol; differential optical absorption spectroscopy(DOAS); extinction coefficient; visibility

1 引言

伴随着经济的飞速发展, 人们对自己的生活质量提出了更高的要求, 其中空气质量因其与人类的生活密切相关, 越来越受到重视。据统计, 目前我国大气的主要污染物是 SO_2 、 NO_x 和气溶胶颗粒, 其中, 大气气溶胶对气候变化、云的形成、能见度的改变、大气微量成分的循环及人类健康有着重要影响^[1]。而距地面几十米的近地面层大气, 是人类和生物的生存空间。这一层空气质量的好坏直接影响着人类的生产和生活。因此, 对大气气溶胶进行快速有效测量, 尤其是对近地面大气气溶胶的研究是十分必要的。

气溶胶遥测技术有微波测云雷达, 脉冲激光雷

达, 透过率计, 太阳光度计, 星光度计^[2]和远距光度计^[3]等。其中微波测云雷达, 激光雷达和透过率计为自带光源的主动工作仪器, 激光雷达可以工作于紫外、可见和红外波段, 对于通常的气溶胶 0.1 μm 到几 μm , 采用可见光波段, 通过测量气溶胶的后向散射观测气溶胶垂直方向的空间和时间变化。遥测技术只有在一些复杂的假设前提下, 才能确定气溶胶的微物理性质。激光雷达的运行成本较高, 操作复杂, 不宜做近地面的水平测量, 因为激光对于人眼不安全。透过率计测量的是水平方向几百到几 km 范围内的气溶胶平均消光系数, 其一般采用可见波段内的一个通道进行测量。而太阳光度计, 星光度计和远距光度计为被动测量仪器, 均需

要自然光源。太阳光度计和星光度计测量垂直方向的气溶胶光学厚度,被动仪器的工作时间受到光源的限制,如太阳光度计和远距光度计仅能工作在白天,而星光度计则工作在夜晚,不能全天工作,而且它们还会受到云层等因素的影响。机载和星载平台的气溶胶探测器,测量平流层和对流层的气溶胶,如: NASA 的 SAGEII 和 SAGEIII,通过测量特定波长通道的大气光学厚度或大气消光系数(即光学特性)来反演气溶胶的微物理特性。通过以上分析可知,对于近地面水平方向气溶胶消光系数的测量可以通过透过率计来完成,但缺少多通道的光学测量仪器。相对于单通道仪器多通道仪器,可以提供更多气溶胶信息,如粒谱分布等。

DOAS 作为可以同时监测痕量气体浓度^[4-7]以及大气气溶胶的技术,目前在气溶胶监测领域得到了很大的发展,不少学者进行研究,并利用不同的方法得到了气溶胶的消光系数。气溶胶 DOAS 与传统 DOAS 的最大区别在于原始光强的获取,也是难点所在。

下面,文章将对国外典型的气溶胶 DOAS 系统和我们采用的系统进行介绍、对比。

2 现有的气溶胶 DOAS 分析

2.1 双光路气溶胶 DOAS 系统

现有的典型气溶胶 DOAS 系统为韩国 Lee 报道的双光路测量系统以及德国 Tomas 的系统。图 1 为韩国的气溶胶 DOAS 系统^[8],其采用的是光源后置的设计,望远镜为收发一体化的设计。在光谱仪中采用了三块光栅进行分光,探测器为日本滨松公司生产的 1024 个像元的二极管阵列(PDA)。在测量气溶胶时,系统采用双光路方法进行测量。在离望远镜不同的距离放置角反射器,转动望远镜测量不同光程的光强,通过它们的比值反演气溶胶消光系数。

对于长光程, CCD 接收的光强 I_l 可表示为

$$I_l = k_l I_0 \exp(-\sigma_e l_l), \quad (1)$$

与此对应的短光程 CCD 接收的强度 I_s 为

$$I_s = k_s I_0 \exp(-\sigma_e l_s), \quad (2)$$

式中, I_0 为光源的强度; l_l 和 l_s 分别为长、短光程; k_l 与 k_s 分别表示长、短光程的校正系统,与光源强度、自身变化、光损失等有关。由公式(1)、(2)可以解得大气总的消光系数 σ_e 为

$$\sigma_e = \ln \left(\frac{I_s}{I_l} \cdot Z_{sl} \right) / (l_l - l_s), \quad (3)$$

而式中, Z_{sl} 为总的校正系数,总的消光系数 σ_e 是由瑞利散射 $\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda)$, 气溶胶消光系数 $\sigma_{\text{aerosol}}(\lambda)$, 和痕量气体吸收 $\sigma_{\text{gas}}(\lambda)$ 组成的。

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda) + \sigma_{\text{gas}}(\lambda) + \sigma_{\text{aerosol}}(\lambda). \quad (4)$$

痕量气体吸收表示为 $\sigma_{\text{gas}}(\lambda)$, 主要成分为 NO_2 和 SO_2 , 其浓度可以通过 DOAS 方法反演出来。对瑞利散射 $\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda)$, 可以通过公式(2.21)得到

$$\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda) = 8\pi^3(n-1)^2 L / (3\lambda^4 N), \quad (5)$$

N 为空气密度, n 是折射指数, L 为光程。去除痕量气体吸收以及由瑞利散射造成的影响后,如果可以确定总的校正系数 Z_{sl} , 那么气溶胶消光系数就可以通过公式(4)反演出来。在这里,系统采用干净天气(主要根据能见度确定,如在一般情况下,要求能见度大于 23 km)去确定总的校正系数,在干净天气条件下,可以得到 $Z_{sl} = I_l / I_s$ 。

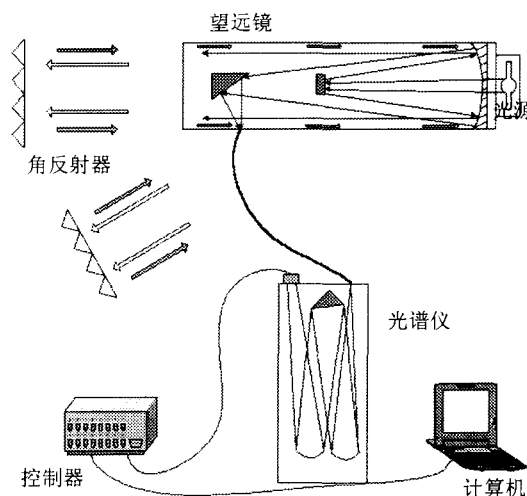


图 1 韩国的气溶胶 DOAS 测量系统

Fig.1 Korea aerosol DOAS

2.2 德国双光谱仪装置

Thomas 所报道的气溶胶 DOAS 仪器是由外置的带有斩波装置的氙灯光源,收发一体的牛顿型望远镜,探测系统,角反射器阵列以及望远镜控制装置等构成^[9],其中探测系统由两个光谱仪,光电二极管,锁相放大器和可移动的光学平台构成,其探测的光谱范围为 270~1000 nm,具体的系统装置见图 2。

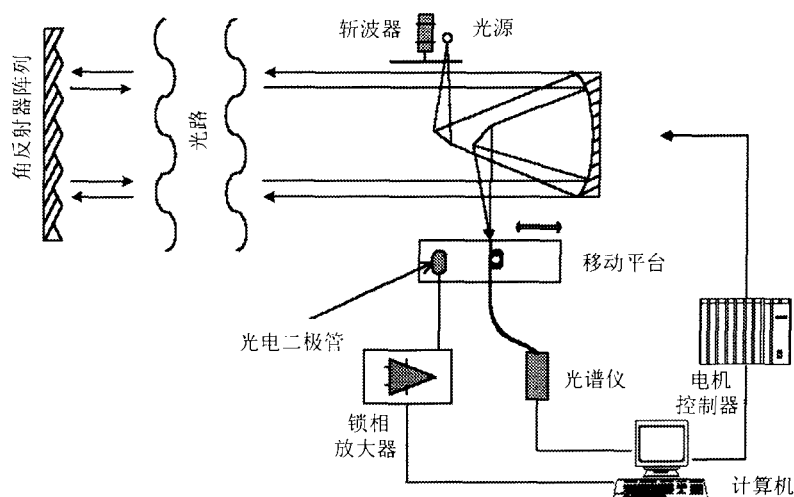


图 2 Thomas 的气溶胶 DOAS 系统

Fig.2 Thomas aerosol DOAS system

它在实验中的具体应用同韩国 Lee, 也是采用双光路法去测量大气气溶胶消光系数, 利用放置在远近不同位置的角反射器来形成长短光程, 通过比较其光强来确定消光系数, 所不同的是系统校准方式。

在上一部分的描述中, 我们知道 Lee 在干净天气的条件下进行校准, 其最终结果为 $Z_{sl} = I_l/I_s$, 此结果基于假定干净天气下的消光系数很小, 为零。而在 Thmoas 的实验中, 同样存在确定校准系数的问题, 在这里他使用了干净天气下的能见度进行校准, 具体做法为, 在干净大气的条件下估算出消光系数, 此时瑞利散射在整个散射中占主导作用, 通过 Koschmieder^[5,7] 定律可以决定消光系数

$$\sigma_e(550\text{nm}) = 3.9/R_S, \quad (6)$$

R_S 是气象学上的能见度。通过测量散射系数和相对湿度, 选取合适的时间去确定校准系数, 当粒子的消光系数极低时, 系统进行校准。在实际应用中很多因素影响了校准系数, 比如反射镜上的灰尘, 光学系统包括光源在内的调整, 因此在长时间观测中应该每隔几个星期进行校准。

2.3 两种方法的比较

上述两套系统均成功地反演出气溶胶消光系数, 且通过与浊度仪的对比, 均具有良好的相关性, 两种方法采用近似的测量原理, 但在一些方面却不尽相同:

1) 两种方法均采用双光路原理进行测量, 利用探测器对不同光程的响应, 通过相除去除了由于光源波动造成的影响。

2) 两种方法均在干净天气条件下对系统进行校准, 在不需要确定系统绝对光强的情况下, 得到气溶胶消光系数。

3) 在校准系统时, Lee 假定干净天气时消光系数很小可忽略不计, 而 Thomas 则是通过干净天气时的能见度对系统进行校准, 相对此两种方法, Thomas 的做法更加科学、精确。

4) Thomas 采用双光谱仪和光电二极管作为探测器, 消除了由于大气湍流给光谱带来的误差, 而 Lee 没有采用此种设计。

5) Thomas 采用了分辨率很低的海军公司的 SR2000 型光谱仪进行探测, 无法完成痕量气体的反演, 所以在去除痕量气体影响时必须借助于其它仪器的数据, 而 Lee 的系统可以同时监测痕量气体浓度与大气气溶胶消光系数。

3 单光路气溶胶 DOAS 系统

为了获取绝对的光源强度, 如前面章节所述, 韩国 Lee 和德国 Thomas 均采用了双光路方法进行测量, 通过测量放置于不同距离处的角反射器的回光, 可以得到 $\sigma_e = \ln(I_s/I_l \cdot Z_{sl}) / (l_l - l_s)$, 然后在干净天气条件下对系统进行校准。仔细研究该公式并与下面公式进行对比

$$\left. \begin{aligned} I &= kI_0 \exp(-\sigma_e l) \Rightarrow \sigma_e = \ln \frac{kI_0}{I} / l \\ \sigma_e &= \ln(I_s/I_l \cdot Z_{sl}) / (l_l - l_s) \end{aligned} \right\},$$

$$kI_0 = Z_{sl} I_s; \quad l = l_l - l_s. \quad (7)$$

可以发现,该方法实质就是将放置于近处角反射器的回光作为原始光强,使用两者的光程差作为测量光程来计算气溶胶消光系数的。系统转动望远镜来回对准不同距离的角反射器,以测量不同光程上的回光,是为了消除由于光源变化给测量系统带来的误差。

通过以上对比,我们发现双光路方法的实质,并设想是否可以将该系统简化,不增加旋转机构,利用现有的装置完成气溶胶监测。根据以上的设想结合双光路法的优点,只要光源的波动给系统带来的误差在可接收的范围内,使用单光路测量气溶胶就是可行的。

DOAS 系统均采用高压氙灯作为光源。氙灯主要是由阳极、阴极、玻璃球泡等组成,在玻璃球内充满大约 10 atm 的高压氙气。点亮是利用阳极和阴极之间的高压触发,使氙气产生弧光放电而发光。对于连续氙灯来说其最大的输出变化为 1%,这样的性能指标,给系统带来的测量误差在可接受的范围内,所以在实验中均采用单光路方法进行测量。

我们使用单光路方法测气溶胶, DOAS 系统结构如图 3 所示。系统采用收发一体的望远镜,仪器的工作过程是:氙灯发出的光由望远镜中的主镜

M 准直为平行光射向远处的角反射镜,从角反射镜返回的光被主镜会聚,经次镜 M_1 再次反射后,最后聚集在光纤的入射端面。光通过光纤后,入射到 USB2000 光谱仪中,在这里光信号转化为电信号后通过 USB 连线传输到上位机中。

探测器采用的是海洋公司 USB2000 型光谱仪。狭缝宽度为 $10 \mu\text{m}$ 的 USB2000 体积小($63 \text{ mm} \times 89 \text{ mm} \times 34 \text{ mm}$),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 2048 个象素,感光范围为 $200 \sim 800 \text{ nm}$,平均分辨率为 1.1 nm 。

本实验的望远镜系统安装在北京市丰台区聚丰宾馆 6 楼 的房间^[10],在离仪器 340 m 处安装角反射器,并利用 4 m 处的回光作为原始光强。

4 实验原理及结果分析

气溶胶的消光系数可以用公式 (8) 表示

$$\tau_a = \alpha_a L = \ln kI_0(\lambda) - \ln I(\lambda) - \tau_{Rayleigh}(\lambda) - \tau_{gas}(\lambda), \quad (8)$$

式中, α_a 为消光系数, 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 $I_0(\lambda)$, 测量点测得的光源强度 I , 痕量气体吸收表示为 τ_{gas} , 可以通过 DOAS 方法得到。对瑞利散射 $\tau_{Rayleigh}$, 可以通过公式 (5) 得到, 校正系数 k 采用了大气能见

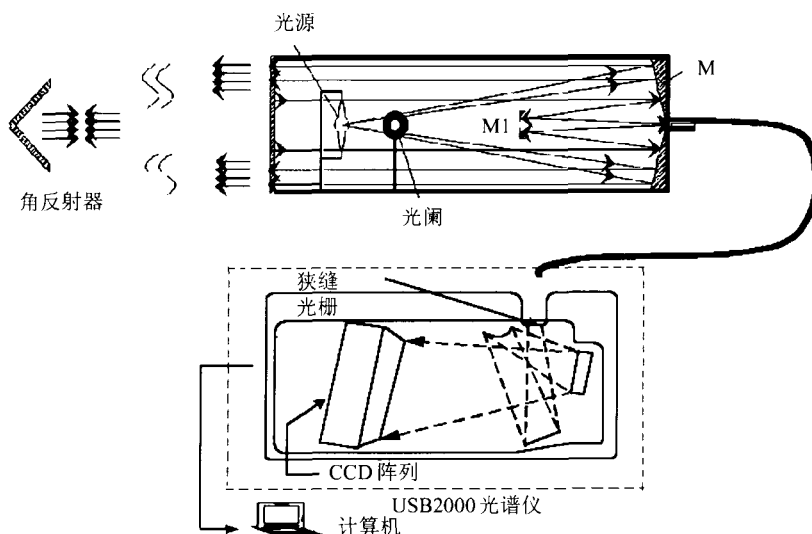


图 3 DOAS 系统结构图

Fig.3 Experiment setup for measuring aerosol

度法进行校正。

图 4 显示的是 2005 年 10 月 9 日 0:00 时 DOAS 系统测得的气溶胶的消光系数, 可以看出其变化规律合理, 符合 Angstrom 等公式。

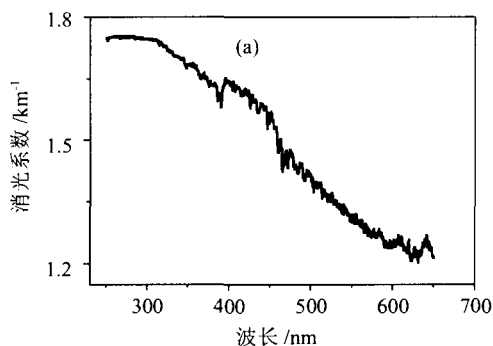


图 4 消光系数跟随波长的变化曲线

Fig.4 Aerosol extinction coefficient as function of wavelength

5 结 论

单光路方法获取原始光强, 结合干净天气条件下能见度系统校准, 在不需转动望远镜的条件下得到原始光强, 解决了气溶胶研究领域原始光强获取的难题, 为计算气溶胶消光系数提供了先决条件。将 DOAS 技术应用于气溶胶研究领域, 在获取痕量气体浓度的同时得到有关气溶胶的信息, 扩展了 DOAS 技术的应用领域, 为大气环境监测、研究提供了新的手段、方法。

参考文献:

- [1] Kondratyev K Y, Grigoryev A A, Pokrovsky O M. The effect of aerosols on climate and aerosol climatology on the basis of observations from space [J]. *Advances in Space Research*, 1982, **2**(5): 3-10.
- [2] Leiterer U, Naebert A, Naebert T, et al. A new star photometer developed for spectral aerosol optical thickness measurements in Lindenberg [J]. *Beitr. Phys. Atmosph.*, 1995, **68**, 133-141.
- [3] Horvath H. The University of Vienna telephotometer [J]. *Atmos. Environ.*, 1981, **15**, 2537-2546.
- [4] Kim K H, Kim M Y. Comparison of an open path differential optical absorption spectroscopy system and a conventional in situ monitoring system on the basis of long term measurements of SO₂, NO₂, and O₃ [J]. *Atmospheric Environment*, 2001, **35**: 4059-4072.
- [5] Yoshii Y, Kuze H, Takeuchi N. Long-path measurement of atmospheric NO₂ with an obstruction flashlight and a charge-coupled-device spectrometer [J]. *Appl. Opt.*, 2003, **42**(21): 4362-4368.
- [6] Si F Q, Kuze H, Yoshii Y, et al. Measurement of regional distribution of atmospheric NO₂ and aerosol particles with flashlight long-path optical monitoring [J]. *Atmospheric Environment*, 2005, **39**(27): 4959-4968.
- [7] Si Fuqi, Liu Jianguo, Xie Pinhua, et al. Determination of aerosol extinction coefficient and mass extinction efficiency by DOAS with a flashlight source [J]. *Chinese Physics*, 2005, **14**(11): 2360-2364.
- [8] Lee J S, Kim Y J. Extinction measurement using a differential optical absorption spectrometer system [J]. *J. of the Korean Physical Society*, 2003, **42**(6): 731-734.
- [9] Thomas M, Detlef M, Rene D. Particle extinction measured at ambient conditions with differential optical absorption spectroscopy. 1. System setup and characterization [J]. *Appl. Opt.*, 2005, **44**(9): 1657-1666.
- [10] Si Fuqi, Liu Jianguo, Xie Pinhua, et al. Determination of size distribution of atmosphere aerosol by DOAS [J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(6): 3165-3169(in Chinese).

司福祺, 刘建国, 谢品华, 等. 差分吸收光谱技术监测大气气溶胶粒谱分布 [J]. *物理学报*, 2006, **55**(6): 3165-3169.

作者简介: 司福祺 (1977-), 男, 研究方向为光电工程。