

高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境大气中 CO₂ 浓度的质量优化方法

田园¹, 孙友文^{1*}, 谢品华^{1,2}, 刘诚², 刘文清^{1,2},
刘建国^{1,2}, 李昂¹, 胡仁志¹, 王薇¹, 曾议¹

1. 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
2. 中国科学技术大学环境光学学院, 安徽 合肥 230031

摘要 高质量的 CO₂ 反演结果有助于准确认知其源汇信息、预测未来气候变化趋势及提升全球碳循环的理解。基于非线性最小二乘光谱拟合技术, 研究地基高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境大气中 CO₂ 浓度的反演产品质量优化方法。借助 O₂ 窗口的反演结果, 将 CO₂ 柱浓度转化为柱平均干空气摩尔分数 (column-averaged dry air mole fraction, XCO₂), 能有效修正系统共有误差; 采用一种经验修正模型, 能有效修正与大气质量因子相关的虚假日变化; 通过建立一定的红外光谱筛选法则, 能有效控制 XCO₂ 反演产品质量。以一天的典型观测结果为例, 对产品质量优化前后的反演结果进行了对比, 优化后反演误差减小了 60%, 以正午为中心两边各取一小时计算了 XCO₂ 的反演精度, 为 0.071% (相当于 0.28 ppm), 符合 TC-CO₂ (total carbon column observing network) 规定的 <0.1% 精度范围。

关键词 傅里叶变换光谱; 光学测量技术; 温室气体; 二氧化碳; 质量优化方法

中图分类号: X131.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)01-0048-06

引言

在过去的 100 年内, 全球平均气温上升了 0.74 ± 0.18 °C, 其中人类活动是造成全球变暖的主要因素。CO₂ 作为与人类活动密切相关的最主要温室气体, 研究其在大气强背景下的微量变化, 建立起大气 CO₂ 浓度波动与气候变化之间的联系, 对精确认知其源汇信息、预测未来气候变化趋势及提升全球碳循环的理解都具有重要意义^[1]。

然而, 由于 CO₂ 在环境大气中混合较为均匀, 其浓度变化的精确观测对反演技术提出了很高要求^[2]。研究对比得出, 以直射太阳光为光源的地基高分辨率傅里叶变换光谱技术对 CO₂ 的反演精度最高。高分辨率傅里叶变换红外光谱反演大气中 CO₂ 浓度主要分成两个过程, 即前向模型构建和后向光谱拟合^[3]。为了实现 CO₂ 的精确反演, 反演过程中需要对误差源进行精确修正。这些误差包括频率漂移、零点漂移、仪器线型漂移等仪器参数误差和与光谱线型, 先验廓

线, 太阳模型等有关的大气模型参数误差^[4-5]。定期进行仪器准直校正和严格执行光谱采集规范可以减少上述部分误差。但有些误差如由谱线缺陷导致的谱线误差或系统固有误差等, 由于其误差来源较多且分析复杂度高, 目前尚无法从理论上一一解决。

本文通过对高分辨率地基傅里叶变换红外光谱的反演结果进行修正, 研究优化 CO₂ 反演产品质量的方法, 主要包括以下三个方面: (1) 由于柱浓度对地表压力变化很敏感, 使得不同时间不同区域的反演结果无法直接进行比较, 通过将反演的柱浓度转化为柱平均干空气摩尔分数, 以相除的方式抵消共有误差; (2) 由于谱线缺陷 (如忽略线型混合效应的光谱线宽) 和仪器固有缺陷 (如零点漂移、仪器线型的不确定度) 等会导致反演的柱平均干空气摩尔分数呈现出一定的大气质量因子相关性, 运用经验修正模型, 修正由于天顶角变化带来的误差^[6]; (3) 由于光谱采集过程中, 光强的变化或仪器内部温度的改变均使反演结果造成较大偏差, 通过建立一定的反演产品质量控制法则, 优化反演精度。对修正前后

收稿日期: 2015-04-24, 修订日期: 2015-09-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(41275038), 中国科学院重点部署项目(KJZD-EW-TZ-G06), 国家高技术研究发展计划(863 计划)项目(2014AA06A508, 2014AA06A511)和安徽省科技攻关项目(1301022083)资助

作者简介: 田园, 1990 年生, 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博士研究生 e-mail: ytian@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: ywsun@aiofm.ac.cn

的结果进行了对比,验证了 CO₂ 反演产品质量优化方法的可行性。

1 CO₂ 柱浓度反演

环境大气中 CO₂ 柱浓度的反演包括前向大气辐射传输模型的构建和后向光谱拟合计算两个过程。前向大气辐射传输模型的构建过程中,离散吸收光谱可表示如下

$$T(\nu_i) = e^{-\sum_{j=0}^{70} \sum_{k=1}^K \sum_{l=1}^L [c_k w_{0k,j}] [R_{l,k,j} F_{l,k,j} (\nu_i - \nu_{k,j})^{s_j]} \quad (1)$$

式中, $w_{0k,j}$ 为第 k 种气体在第 j 层大气(这里考虑的大气范围为 0~70 km, 共分为 71 层, 每层间隔为 1 km) 的先验体积混合比(volume mixing ratio, VMR)。 c_k 为第 k 种气体先验 VMR 的定标系数。 $R_{l,k,j}$ 和 $F_{l,k,j}$ 分别为第 k 种气体的第 l 条吸收线在第 j 层大气的吸收强度和标准化线型函数。 $\nu_{k,j}$ 和 s_j 分别是第 k 种气体在第 j 层大气的中心波数和辐射传输路径长度^[7]。结合前向模型, 得到

$$y_i^f = \{ [C + S(\nu_i - \nu_0)] y_{i_{top}} ILS(\nu_i, \delta) \otimes T(\nu_i) \} + z_{offset} \quad (2)$$

式中, y_i^f 为前向模型 $F(\vec{x})$ 的第 i 个元素, 也称为计算光谱, $y_{i_{top}}$ 为大气顶层光谱, C 为连续吸收体水平值, S 为连续吸收体倾斜值, δ 为频率漂移, ν_0 为所选光谱窗口的中心频率, $ILS(\nu_i, \delta)$ 表示仪器线型函数, z_{offset} 表示光谱零点水平位移。

后向光谱拟合计算由 TCCON 通用的非线性最小二乘拟合算法 GFIT 实现。GFIT 通过多次迭代使测量光谱 \vec{y}^M 与计算光谱 \vec{y}^C 的均方根百分比残差 %RMS 最小, 实现光谱拟合, 计算出状态向量 \vec{x} 中的元素值, 包括每种气体所在光谱窗口的定标因子, 连续水平值, 连续倾斜值, 频率漂移及零点水平位移。百分比残差 %RMS 的定义如下

$$\%RMS = 100 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i^M - y_i^C)^2}{m}} \quad (3)$$

式中, m 为光谱采样点数, $(y_i^M - y_i^C)$ 称为拟合残差。当反演出 CO₂ 气体所在光谱窗口的定标因子 c_{CO_2} 后, 基于先验廓线 $w_{0CO_2}(p)$, CO₂ 的柱浓度可由式(4)计算得到

$$column_{CO_2} = \int_0^{P_s} \frac{c_{CO_2} w_{0CO_2}(p) dp}{m_{dry} g(\varphi, p)} \quad (4)$$

其中, p 为每一大气层的气压参数, $g(\varphi, p)$ 为与维度相关的加速度, m_{dry} 为干空气平均分子质量, P_s 为地表气压^[8]。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 仪器主要由太阳追踪仪、高分辨率傅里叶变换光谱仪、微型气象站及计算机组成。其中高分辨率傅里叶变换光谱仪和太阳追踪仪分别采用的是 Bruker Optics 公司的 IFS125HR 和 Solar Tracker-A 547。整套系统安装在合肥市西郊科学岛中国科学院安徽光学精密机械研究所外场实验综合观测场, 经度: 117.170 00°E, 纬度: 31.904 00°N。光谱采集过程中, 采用 KBr 分束器和液氮制冷的 InSb 探测器, 分辨率设置为 0.02 cm⁻¹, 探测器前加衰减片, 避免

光强饱和。有关光谱采集流程、实验装置其他部分的详细描述详见文献[9]。

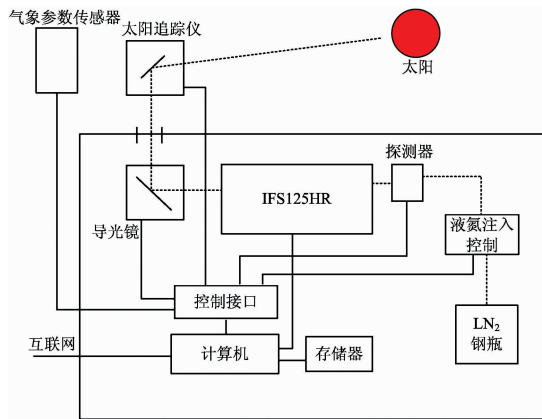


图 1 直射阳光反演大气 CO₂ 浓度的实验装置图
Fig. 1 Diagram of the direct sun spectra collection by IFS125HR

3 拟合结果修正

基于反演理论和实验结果分析, 统计的主要误差来源如表 1 所示。其中, 实验所用的太阳追踪仪具有 Camtracker 功能, 能精确计算出太阳位置并自动追踪, 跟踪精度 < 0.01°, 能够显著降低太阳追踪误差^[10-13]。另外, 定期采用低压 HCl (5 hPa) 校准池监测仪器函数, 分析调制效率和相位差、零点漂移等, 以确保高分辨率光谱仪具有良好的准直, 能降低仪器线型函数误差^[14]。为了进一步提高反演产品质量, 精确分辨出 CO₂ 在大气强背景下的浓度变化, 针对其他反演误差来源, 从消除系统共有误差、修正大气质量因子相关性、控制反演产品质量三方面对反演结果进行了整体修正, 具体方法如下。

表 1 高分辨率傅里叶变换光谱反演主要误差来源
Table 1 Main error sources for high resolution Fourier transform spectrum inversion

先验廓线误差来源	太阳追踪误差来源	仪器线性函数误差来源	其他误差来源
温度	观测地-太阳之间多普勒漂移	内部视场不确定度、角位移	大气质量相关效应, 太阳强度变化
压力	太阳追踪仪指向漂移	切向位移	谱线误差
水汽		零点漂移	
气体体积混合比线型		表面压力	
		随机噪声	
		光谱连续曲率	

3.1 系统共有误差修正

通过将 CO₂ 柱浓度转化为柱平均干空气摩尔分数 XCO₂ 的方法修正系统共有误差, XCO₂ 定义为

$$X_{\text{CO}_2} = \frac{\text{column}_{\text{CO}_2}}{\text{total dry column}} \quad (5)$$

干空气柱浓度的计算通过同时反演的 O_2 柱浓度为参考推导得出: 由于 O_2 在大气中的含量变化较小, 且混合均匀, 可近似为常量 0.209 5, 因此干空气柱浓度可通过式(6)计算得出^[15]

$$\text{total dry column} = \frac{\text{column}_{\text{O}_2}}{0.2095} \quad (6)$$

联合式(5)和式(6), 即可将反演的 CO_2 柱浓度转化为柱平均干空气摩尔分数 X_{CO_2} 。同时采用 6 220 和 6 339 cm^{-1} 两个窗口进行 CO_2 反演, 最终结果取两个窗口的平均值, 采用 7 885 cm^{-1} 窗口反演 O_2 , 用于将 CO_2 柱浓度转化为 X_{CO_2} , 每个窗口的详细信息如表 2 所示。采用 X_{CO_2} 研究大气中 CO_2 的时间变化规律, 一方面, 无需校正表面压力和水汽变化对结果的影响; 另一方面, 通过采用同条光谱不同窗口反演结果相除的 X_{CO_2} 计算方法, 可以减少 CO_2 和 O_2 柱浓度之间的系统共有误差(例如太阳跟踪仪指向误差, 仪器零点漂移等系统误差)^[16]。图 2 和图 3 分别为共有误差修正前后的反演结果对比, 反演误差明显降低。修正前, 反演误差 $> 0.5\%$, 修正后, 反演误差绝大多数 $< 0.5\%$ 。

表 2 CO_2 拟合窗口参数

Table 2 Windows settings for CO_2 retrieval

序号	窗口/ cm^{-1}	窗口宽度/ cm^{-1}	拟合气体
1	6 220	80	CO_2 , CH_4 , H_2O , HDO
2	6 339	85	CO_2 , HDO, H_2O
3	7 885	116	O_2 , $^{\text{O}}\text{O}_2$, CO_2 , H_2O , HF

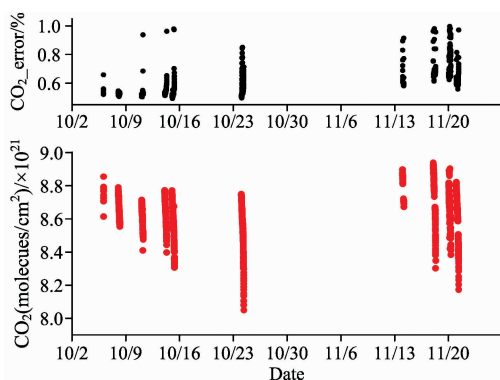


图 2 2014 年 10 月 6 日至 2014 年 12 月 4 日 CO_2 VCD 时间变化序列

Fig. 2 CO_2 VCD time series ranging from October 6, 2014 to 4 December 2014

3.2 大气质量因子相关性修正

基于太阳追踪系统的观测结果一般都存在大气质量因子相关性, 这种相关性会导致中午的反演结果与日出或日落不同。如果不加以修正, 即使没有产生 X_{CO_2} 日变化的物理源(如没有 CO_2 排放源或是没有植被生长的季节), 也会使反演结果呈现一定的日变化^[17]。由于天顶角随季节和纬度变化,

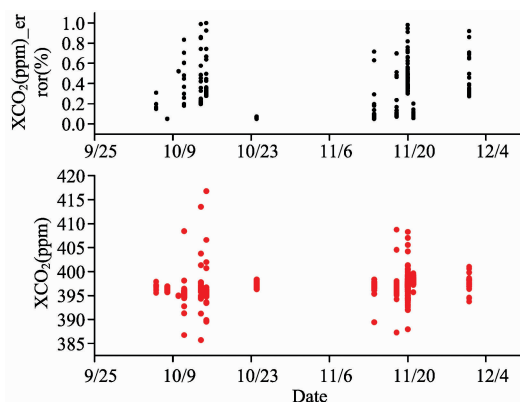


图 3 2014 年 10 月 6 日至 2014 年 12 月 4 日 X_{CO_2} 时间变化序列

Fig. 3 X_{CO_2} time series ranging from October 6, 2014 to 4 December 2014

大气质量因子相关性产生的 X_{CO_2} 日变化误差会引入到季节循环结果分析中, 导致 X_{CO_2} 呈现虚假的纬度变化。例如, 对 X_{CO_2} 季节循环变化较小的南半球而言, 季节循环变化很容易被大气质量因子相关性产生的日变化覆盖, 造成虚假的纬度变化。

造成大气质量因子相关性的因素很多, 理论上可对每个因素进行逐一修正, 但实现过程过于繁琐和耗时。本文采用一种经验修正模型, 同时对所有相关因素进行修正, 修正方法如下: 对给定的日观测值, 首先利用同时反演的 CO 观测值扣除合肥地区的 CO_2 城市排放量^[18], 再以正午时间为对称中心, 假定任何中心对称的变化为虚假变化, 任何非中心对称变化为真实变化。用三个量来表示反演的 X_{CO_2} 值, 即常量值(正午值)、相对于正午的非对称值和对称值。这三个量的振幅可由式(7)所示最小二乘法拟合得出

$$\chi^2 = \sum_i \left(\frac{y_i - \hat{y} - \alpha \cdot \text{ADBF}(t_i) - \beta \cdot \text{SDBF}(\theta_i)}{\epsilon_i} \right)^2 \quad (7)$$

$$\text{ADBF}(t_i) = \sin(2\pi(t_i - t_{\text{noon}})) \quad (8)$$

$$\text{SDBF}(\theta_i) = \left(\frac{(\theta_i + 13)/(90 + 13)}{(45 + 13)/(90 + 13)} \right)^3 - 1 \quad (9)$$

其中, \hat{y} 为正午 X_{CO_2} 值, α 为非对称日基函数 ADBF(anti-symmetric diurnal basis function)系数, β 是对称日基函数 SDBF(symmetric diurnal basis function)系数, y_i 和 ϵ_i 分别为第 i 个 X_{CO_2} 反演值和反演不确定度。那么, X_{CO_2} 的大气质量因子相关性可由式(10)加以修正

$$X_{\text{CO}_2, \text{修正}} = \frac{X_{\text{CO}_2}}{1 + \beta \cdot \text{SDBF}(\theta_i)/X_{\text{CO}_2}} \quad (10)$$

由式(8)和(9)计算得到的 2014 年 10 月—11 月间的部分大气质量因子相关性修正系数 ADCF(air-mass dependence correction factor)如表 3 所示。以 2014 年 10 月 14 日 X_{CO_2} 的日变化为例, 大气质量因子相关性修正前后对比如图 4、图 5 所示, 修正前, X_{CO_2} 反演误差 $> 0.5\%$, X_{CO_2} 约 392 ppm, 波动振幅约 1.5 ppm, 修正后, 反演误差 $\sim 0.2\%$, X_{CO_2} 约 396 ppm, 波动振幅约 0.8 ppm。有效修正了由大气质量因子相关性导致的虚假日变化。

表 3 2014 年 10 月—11 月间所采用的部分大气质量因子相关性修正系数

Table 3 Part of the air-mass dependence correction factor adopted during October to November 2014

气体	ADBF	SDBF
XCO ₂	-0.006 8	0.005 0
XCO	-0.048 3	0.100 0
XH ₂ O	-0.000 0	0.000 0

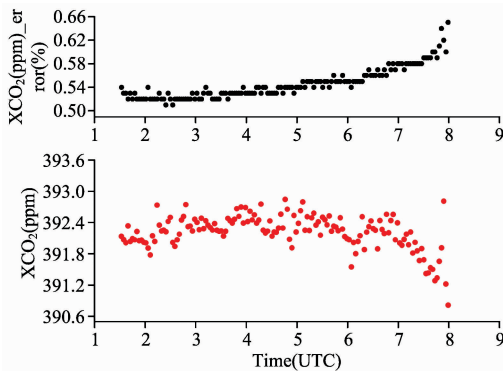


图 4 大气质量相关效应的修正前 2014 年 10 月 14 日 XCO₂ 日变化时间序列

Fig. 4 XCO₂ time series on 14 October 2014 before air-mass dependence correction

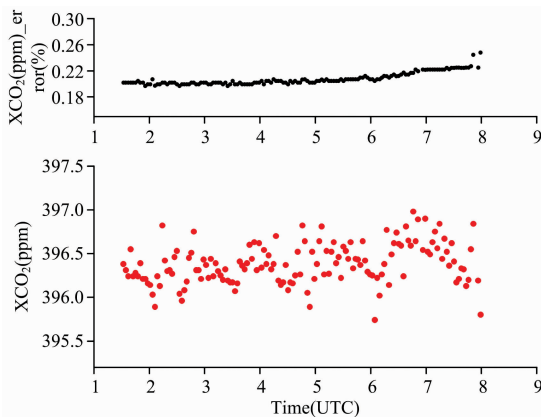


图 5 大气质量相关效应的修正后 2014 年 10 月 14 日 XCO₂ 日变化时间序列

Fig. 5 XCO₂ time series on 14 October 2014 after air-mass dependence correction

3.3 反演产品质量控制

对保存的所有测量光谱,通过建立一定的红外光谱筛选法则去掉受云层、气溶胶等影响严重或拟合效果较差的光谱,以控制 XCO₂ 的反演精度。所述红外光谱筛选法则建立的依据为一条测量光谱是否低于一定的观测场景阈值、测量光强阈值、拟合残差阈值、太阳天顶角阈值等等,对于低于上述阈值的所有测量光谱都将被剔除。根据本站点的实际光谱质量并结合 TCCON 的数据质量要求建立的光谱筛选法则如下:

(1) CO₂ 两个拟合窗口内拟合残差(测量光谱与拟合计算光谱之差)的平方根必须 < 0.5%。图 6 和图 7 分别为满足该筛选法则的 6 220 和 6 339 cm⁻¹ 窗口的 CO₂ 光谱拟合示例,拟合残差分别为 0.254 0% 和 0.245 9%。

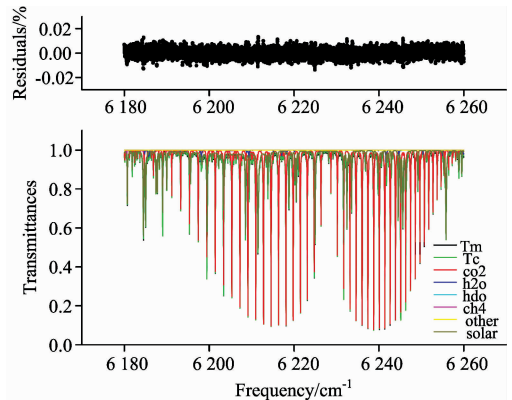


图 6 2014 年 10 月 8 日 CO₂ 光谱拟合窗口 6 220 cm⁻¹ 波段,拟合残差为 0.254 0%

Fig. 6 CO₂ spectral fitting within 6 220 cm⁻¹ window, the spectrum was recorded on 8 October 2014 and the RMS of the residuals was 0.254 0%

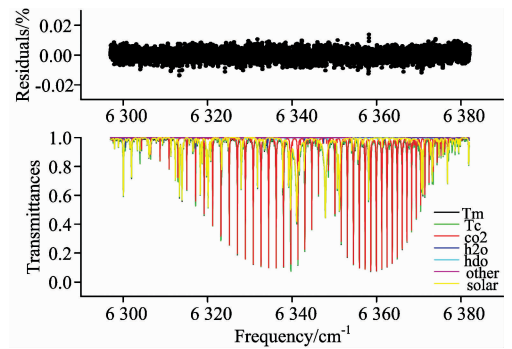


图 7 2014 年 10 月 8 日 CO₂ 光谱拟合窗口 6 339 cm⁻¹ 波段,拟合残差为 0.245 9%

Fig. 7 CO₂ spectral fitting within 6 339 cm⁻¹ window, the spectrum was recorded on 8 October 2014 and the RMS of the residuals was 0.245 9%

(2) 用来计算 XCO₂ 的 O₂ 拟合窗口的拟合残差必须小于 0.5%,反演的廓线定标系数范围必须位于 0.96~1.04 之间,超出该范围的光谱拟合结果将被剔除。图 8 为满足该筛选法则的 7 900 cm⁻¹ 窗口的 O₂ 光谱拟合示例,拟合残差为 0.317 1%。

(3) 由于高分辨率傅里叶变换光谱仪内部温度过高和过低都会对反演误差产生较大影响,故将温度有效变化范围设置在 25.0~35 °C 之间。超过上述范围记录的光谱均视作无效光谱,予以剔除。

(4) 观测场景没有被云层或其他不透明物体覆盖,并且没有受到严重的气溶胶或雾霾污染,光谱采集期间未受外界震动源干扰且光强不能发生突变,剔除光谱采集期间干涉图波动振幅大于 5% 的单条光谱。

(5) 光谱采集期间保存相应的近地面温、压、湿参数,剔除缺乏实时温、压、湿参数的单条光谱;

(6) 测量光谱的太阳天顶角必须小于 82° , 因为目前所用大气质量因子相关性修正经验模型仅适用于天顶角不太大的情况。对于天顶角 $>82^\circ$ 的测量光谱, 会引入较大修正误差, 造成不同纬度和季节的反演结果呈现虚假变化。例如, 天顶角为 80° 时的修正误差比 20° 时大 1% 左右^[19]。

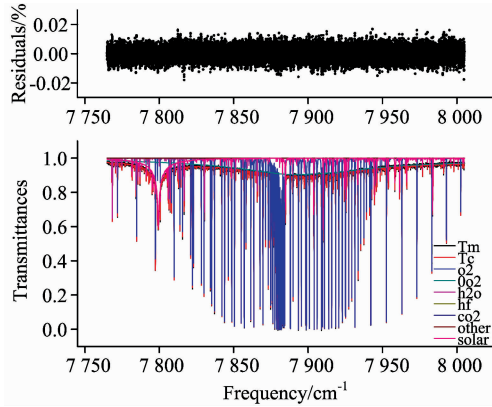


图 8 2014 年 10 月 8 日 7900 cm^{-1} 窗口 O_2 光谱拟合示例, 拟合残差为 0.317%

Fig. 8 O_2 spectral fitting within 7900 cm^{-1} window, the spectrum was recorded on 8 October 2014 and the RMS of the residuals was 0.317%

4 修正前后对比

选择太阳有足够光强且天气晴朗无云的一天光谱, 对上述三种修正前后的反演结果进行了对比, 并根据 TCCON 采用的反演精度定义对修正前后的反演精度进行了对比。图 9 为修正前 2014 年 10 月 8 日的 CO_2 柱浓度日变化时间序列, 图 10 为经过上述三种修正之后的 XCO_2 日变化时间序列。以正午时间为中心各取一小时计算修正前后的反演精度, 统计结果如表 4 所示。虽然修正前的反演结果也较理想, 反演误差 $\sim 0.5\%$, 反演精度 $\sim 0.33\%$, 能分辨微小的 CO_2 柱浓度日变化趋势。但修正后的反演结果得到了进一步优化, 反演误差减少至 $\sim 0.2\%$, 反演精度优化至 $\sim 0.07\%$, XCO_2 反演产品质量得到了明显提升。

表 4 修正前后对同一天测量光谱的拟合结果对比

Table 4 Spectra fitting results contrast before and after corrections

	反演误差/ $\%$	反演精度/ $\%$
修正前	~ 0.5	0.330
修正后	~ 0.2	0.071

5 结论

为了观测 CO_2 在大气强背景下的微小变化, 需要实现

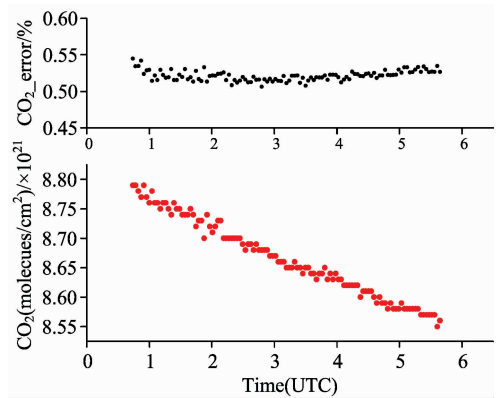


图 9 修正前, 2014 年 10 月 8 日 CO_2 柱浓度日变化时间序列, 反演误差均大于 0.5%

Fig. 9 Before corrections, CO_2 VCD time series ranging on 8 October 2014 with the fitting error greater than 0.5%

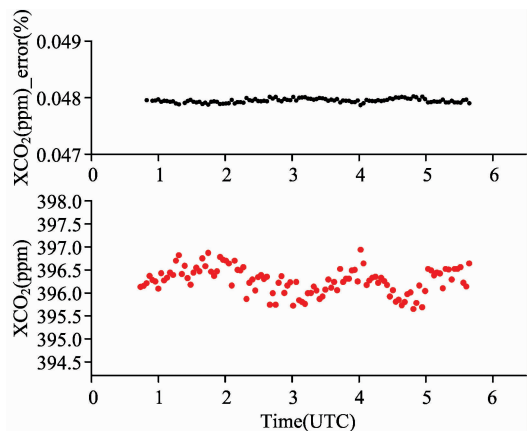


图 10 修正后, 2014 年 10 月 8 日 XCO_2 日变化时间序列, 反演误差均小于 0.2%

Fig. 10 After corrections, XCO_2 time series ranging on 8 October 2014 with the fitting error less than 0.2%

CO_2 浓度的高精度反演。基于地基高分辨率傅里叶变换红外光谱技术, 从修正系统共有误差、修正反演结果的大气质量因子相关性和反演产品质量控制三方面研究了环境大气中 CO_2 浓度的反演产品质量优化方法。以同时反演的 O_2 柱浓度为参考, 将 CO_2 柱浓度转化为干空气摩尔分数 XCO_2 , 有效修正了太阳跟踪仪指向误差、仪器零点漂移等系统共有误差; 采用一种经验修正模型, 引入对称和非对称修正系数有效地修正了与大气质量因子相关的虚假日变化; 通过建立一定的红外光谱筛选法则, 剔除了受云层、气溶胶等影响严重或拟合效果较差的光谱, 有效控制了 XCO_2 反演产品的质量。将反演产品质量优化方法应用于实际反演结果, XCO_2 反演质量得到了明显改善。

致谢: 本研究所用 GFIT 反演算法源代码由 Caltech JPL 实验室提供, 感谢不莱梅大学环境物理研究所 TCCON 团队对光谱反演提供的帮助。

References

- [1] Intergovernmental Panel on Climate Change (IPCC) 2007 Climate Change 2007: the Physical Science Basis (Geneva: IPCC Secretariat) p2.
- [2] Agustí-Panareda A, Massart S, Chevallier F, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2014, 14: 11959.
- [3] Keppel-Aleks G, Wennberg P O, Schneider T. *Atmos. Chem. Phys.*, 2011, 11: 3581.
- [4] Hartmann J M, Tran H, Toon G C. *Atmos. Chem. Phys.*, 2009, 9: 7303.
- [5] Rokotyan N V, Imasu R, Zakharov V I, et al. *Atmos. Ocean. Opt.*, 2015, 10: 1134.
- [6] Wunch D, Toon G C, Wennberg P O, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2010, 3: 1351.
- [7] Perliski L M, Solomon S. J. *Geophys. Res. Atmos.*, 1993, 98: 10363.
- [8] Schneider M, Sepúlveda E, García O, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2010, 3: 1785.
- [9] TIAN Yuan, SUN You-wen, XIE Pin-hua, et al(田 园, 孙友文, 谢品华, 等). *Acta Phys. Sin. (物理学报)*, 2015, 64: 070704.
- [10] Houweling S, Aben I, Breon F M, et al. *Atmos. Chem. Phys.*, 2010, 10: 9981.
- [11] Geibel M C, Gerbig C, Feist D G. *Atmos. Meas. Tech.*, 2010, 3: 1363.
- [12] Deutscher N M, Griffith D W T, Bryant G W, et al. *Atmos. Meas. Tech.*, 2010, 3: 947.
- [13] Denning A S, Randall D A, Collatz G J, et al. *Tellus B*, 1996, 48: 543.
- [14] Olsen S C, Randerson J T. J. *Geophys. Res.*, 2004, 109: D02301.
- [15] Keppel-Aleks G, Toon G C, Wennberg P O, et al. *Appl. Opt.*, 2007, 46: 4774.
- [16] Messerschmidt J, Macatangay R, Notholt J, et al. *Tellus. B*, 2010, 62: 749.
- [17] Hamazaki T, Kaneko Y, Kuze A, et al. *SPIE*, 2005, 5659: 73.
- [18] Gloudemans A M S, Krol M C, Meirink J F, et al. *Geophys. Res. Lett.*, 2006, 33: L16807.
- [19] Saitoh N, Touno M, Hayashida S, et al. *SOLA*, 2012, 8: 145.

Quality Optimization Method for Ambient CO₂ Inversion of High Resolution Fourier Transform Infrared Spectrum

TIAN Yuan¹, SUN You-wen^{1*}, XIE Pin-hua^{1,2}, LIU Cheng², LIU Wen-qing^{1,2}, LIU Jian-guo^{1,2}, LI Ang¹, HU Ren-zhi¹, WANG Wei¹, ZENG Yi¹

1. Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. College of Environmental Optics & Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China

Abstract CO₂ retrievals with high quality facilitate resolving the sources and sinks of CO₂ are helpful in predicting the trend in climate change and understanding the global carbon cycle. Based on a nonlinear least squares spectral fitting algorithm, we investigate the optimization method for CO₂ products derived from ground-based high resolution Fourier transform infrared spectra. The CO₂ vertical column densities (VCDs) are converted into column-averaged dry air mole fraction XCO₂ by using the fitted O₂ VCDs, and thus the system errors (e. g. pointing errors, ILS errors, zero-level offset) are corrected greatly. The virtual daily variation which is related to air mass factor is corrected with an empirical model. The spectra screening rule proposed in this paper can greatly improve the XCO₂ quality. The CO₂ retrievals before and after the optimized method are compared using a typical CO₂ daily time series. After using the optimized method, the fitting error is reduced by 60%, and the two-hours-averaged precision is ~0.071% (equals to ~0.28 ppm), which is perfectly in line with the TCCON (the total carbon column observing network) threshold, i. e., less than 0.1%.

Keywords Fourier transform spectroscopy; Optical measurement techniques; Greenhouse gas; Carbon dioxide; Quality optimization method

* Corresponding author

(Received Apr. 24, 2015; accepted Sep. 12, 2015)