

利用多轴差分吸收光谱技术反演对流层 NO₂

徐晋, 谢品华*, 司福祺, 窦科, 李昂, 刘宇, 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 介绍了基于多轴差分吸收光谱技术(MAX-DOAS)反演对流层 NO₂ 的方法。利用差分吸收光谱技术(DOAS), 扣除太阳夫琅和费结构及 Ring 效应的影响, 拟合得到了大气中 NO₂ 的差分斜柱浓度 $dSCD$, 结合不同观测方向的测量结果分析得到了对流层大气中 NO₂ 的差分斜柱浓度(ΔSCD), 结合辐射传输模型 SCIATRAN 计算得到了大气质量因子(AMF), 并进一步计算得到了对流层 NO₂ 的垂直柱浓度(VCD)信息。为确保数据的准确性和可比性, 将计算结果与长光程差分吸收光谱仪(LP-DOAS)的测量结果进行对比, 二者具有较好的一致性, 其相关系数 R^2 分别为 0.940 27 和 0.969 24。

关键词 大气光学; 对流层垂直柱浓度; 多轴差分吸收光谱技术; 大气质量因子

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)09-2464-06

引言

随着全球工业化速度的加快和人口的增多, 大气环境问题日渐突出。NO₂ 是一种棕褐色、有刺激性气味并且具有很强的腐蚀作用的气体, 在空气中浓度很低, 属于一种痕量气体。虽然 NO₂ 含量很低, 但却在大气的光化学过程中起着重要的作用, 对环境和人类生活有着非常重要的影响, 测量大气中 NO₂ 的浓度对于控制城市中的大气污染有着极其重要的意义。

当前用于测量 NO₂ 的设备很多, 包括点式化学发光测量法、长光程主动差分光学吸收光谱法等, 但他们都只是测量近地面 NO₂ 的浓度, 无法得到整个对流层大气中的 NO₂ 浓度分布信息。多轴差分吸收光谱仪(multi axis differential optical absorption spectroscopy, MAX-DOAS)是基于被动 DOAS 原理的一种大气痕量气体测量的仪器, 以太阳散射光为光源, 利用 Lambert-Beer 定律能够测量整层 NO₂ 的浓度分布, 结合不同的离轴角度还能得到对流层 NO₂ 的垂直柱浓度信息及廓线信息。最早的地基 MAX-DOAS 出现在 Miller 等^[1] 在格陵兰的实验中, 真正意义上的 MAX-DOAS 于 2001 年春出现在了测量高速公路边 NO₂ 排放和变化中^[2] 和 Hönninger 在北极地区开展的 BrO 及其垂直分布研究中^[3]。目前地基 MAX-DOAS 技术主要用于边界层痕量气体(如

NO₂, SO₂, BrO 等)柱浓度和廓线研究、大气气溶胶研究^[4] 以及火山的排放研究等。

本文中利用自己研制的地基 MAX-DOAS 在北京奥运期间对奥运场馆附近 NO₂ 的测量数据, 利用多轴差分吸收光谱技术结合辐射传输模型 SCIATRAN 计算得到了对流层 NO₂ 垂直柱浓度信息; 将测量结果分别与安装在同一站点的 LP-DOAS 结果和 OMI 结果进行了对比, 对比的一致性说明了利用多轴差分吸收光谱技术获取对流层 NO₂ 垂直柱浓度的可行性。

1 原理

被动 DOAS 技术是以太阳光为光源, 利用气体分子对太阳光辐射的特征吸收对气体进行定性、定量测量的一种光谱探测技术。入射光经过气体吸收和散射衰减后的光强和原始光强的定量关系可由 Lambert-Beer 定律给出

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = -\sigma(\lambda) \int_0^L c(s) ds \quad (1)$$

其中, $I(\lambda)$ 为经过气体吸收和散射后的光谱强度, $I_0(\lambda)$ 为光的原始强度(或称参考光谱强度), $\sigma(\lambda)$ 是气体在波长 λ 处的吸收截面, L 是入射光穿过大气的路径长度, $c(s)$ 是气体浓度。

由于大气中存在多种气体的吸收、瑞利散射和米散射,

收稿日期: 2009-12-12, 修订日期: 2010-03-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(40805015), 国家高技术研究发展计划(863)项目(2006AA06A303)和中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01)资助

作者简介: 徐晋, 1981 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: jxu@aiofm.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: phxie@aiofm.ac.cn

如果定义 j 气体的柱浓度

$$S_j = \int c(s) ds$$

则方程(1)可写为

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = - \sum_j \sigma_j(\lambda) S_j - \sigma_{\text{Ray}}(\lambda) S_{\text{Ray}} - \sigma_{\text{Mic}}(\lambda) S_{\text{Mic}} \quad (2)$$

σ_j 表示气体 j 的吸收截面。由于瑞利散射和米散射引起的光强衰减随波长为“慢变化”，因此将测量到的光谱进行高通数字滤波，即可除去光谱中的慢变化，再经过低通滤波，可减少高频噪声的影响，最终得到差分光学厚度 $\tau(\lambda)$

$$\tau(\lambda) = \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = - \sum_j \sigma_j(\lambda) S_j \quad (3)$$

最后将标准拟合参考光谱(实验室精确测定的气体的标准光谱)与处理后得到的差分吸收光谱进行最小二乘拟合，可同时获得多种气体的柱浓度 S_j 。

地基 MAX-DOAS 技术是被动 DOAS 技术的一种，它通过测量天顶方向和几个离轴方向的大气吸收光谱来获取大气中污染气体的空间分布。在监测过程中，反射镜指向正北，通过步进电机带动反射镜分别转至 5° 、 10° 、 15° 、 20° 和 90° 完成一个测量循环，从而实现对不同角度的测量，图 1 所示为 MAX-DOAS 的原理示意图。

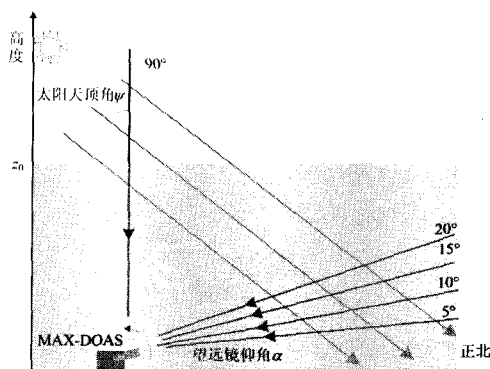


Fig. 1 Schematic of ground-based MAX-DOAS principle

2 实验系统

图 2 所示为地基 MAX-DOAS 系统的结构示意图，它主要由棱镜、望远镜、光纤、光谱仪、控制电机、计算机等组成。实验中光谱仪温度控制在 25°C ，它能测量的光谱范围为 $290\sim 407\text{ nm}$ ，分辨率为 0.6 nm 。每次测量平均 100 次，并可根据光谱强度的大小，自动调整积分时间，以得到较好的信噪比。在每个角度测量完成以后，电机驱动望远镜后方的挡光板挡住光路，进行背景测量。最终测量得到的光谱数据通过一条 USB 线传输至控制计算机中存储并计算，得到 NO_2 的浓度信息。

3 实验数据处理

3.1 光谱数据处理

在数据处理时需要太阳辐射的特征结构、大气效应等进行处理，以准确获得污染气体的斜柱浓度，主要考虑的是

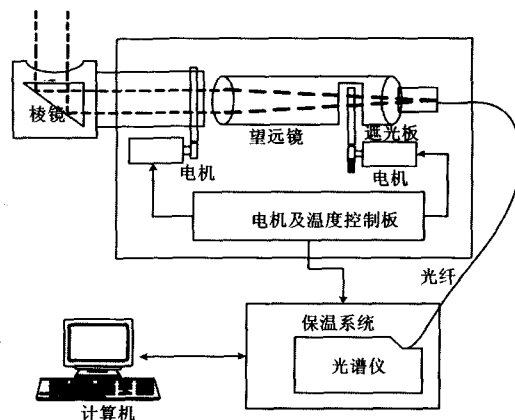


Fig. 2 Experimental setup of ground-based MAX-DOAS

太阳夫琅和费结构的去除和 ring 效应的修正。太阳夫琅和费结构是由于太阳光球原子的选择性吸收和发射引起的，在紫外/可见波段的太阳散射光中占有重要的地位^[5]，会给污染气体的反演造成很大影响，因此必须去除。一般采用测量光谱除以夫琅和费参考光谱的方法进行去除。ring 效应是光在大气中传输的过程中，由于大气分子的旋转拉曼散射而造成的夫琅和费结构变浅的现象^[6]，如果不去除，将无法完全去除夫琅和费结构对反演结果的影响，从而造成较大偏差，尤其是对于浓度较低的污染气体。本文中利用 Fish 的方法获取 ring 光谱结构^[7]，然后将其作为一种气体截面参与气体浓度的反演。将测量到的光谱数据利用 DOAS 方法进行计算，这里选用 2008 年 8 月 16 日中午 12 点的一条 90° 方向的测量光谱为夫琅和费参考谱，即 I_0 。在反演时，参与拟合的痕量气体包括 NO_2 和 O_4 ，选用 294 K 的 NO_2 吸收截面^[8]以及 O_4 吸收截面^[9]，在拟合前先将高分辨吸收截面跟仪器函数进行卷积，仪器函数通过 334 nm 处的一个汞的发射峰确定。图 3 所示为选取的 8 月 22 日 15 点 08 分的一条测量光谱进行反演计算的例子，实线表示各种吸收截面，虚线表示测量光谱中的吸收。

为了得到较好的拟合结果和较低的剩余噪声，选取 $360\sim 390\text{ nm}$ 波段进行拟合计算，得到 NO_2 的差分斜柱浓度 dSCD 为 $1.16 \times 10^{17}\text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$ ，剩余噪声约为 5.4×10^{-3} 。

利用 DOAS 方法将所有角度的测量光谱进行拟合计算，就得到了 NO_2 的差分斜柱浓度 dSCD 的时间序列图，如图 4 所示。图中给出的是 8 月 8 日、8 月 9 日、8 月 13 日、8 月 17 日、8 月 23 日和 8 月 24 日共 6 天的计算结果。以 8 月 17 日结果为例，如图 4(b)，从图中可以看出，较小角度下的测量结果比较大角度下要大，最大差值 5° 结果比 90° 结果高约 4~5 倍，这是由于在一个循环中 dSCD 是 NO_2 浓度沿整个光程积分的结果，而在较小角度下光穿过大气的路径比较长，其测量结果也就是在这个较长路径上浓度的积分值。

3.2 对流层 NO_2 的垂直柱浓度 VCD 的获取

利用上面方法得到的 NO_2 dSCD 结果包含了对流层吸收和平流层吸收两部分信号，由于本文讨论的是对流层 NO_2 ，因此必须去除平流层吸收。由于在每一个循环中都有一个

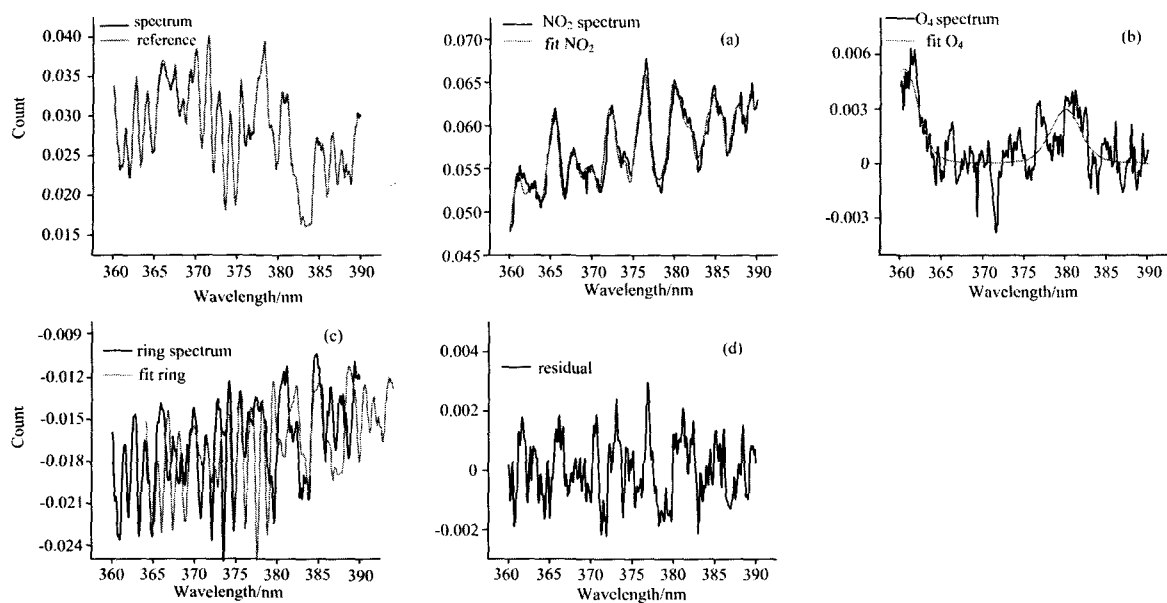


Fig. 3 An example of DOAS fit of a spectrum taken at 15:08 on 22 August 2008, the NO₂, O₄ cross sections and ring structure included

(a): NO₂; (b): O₄; (c): ring; (d): residual

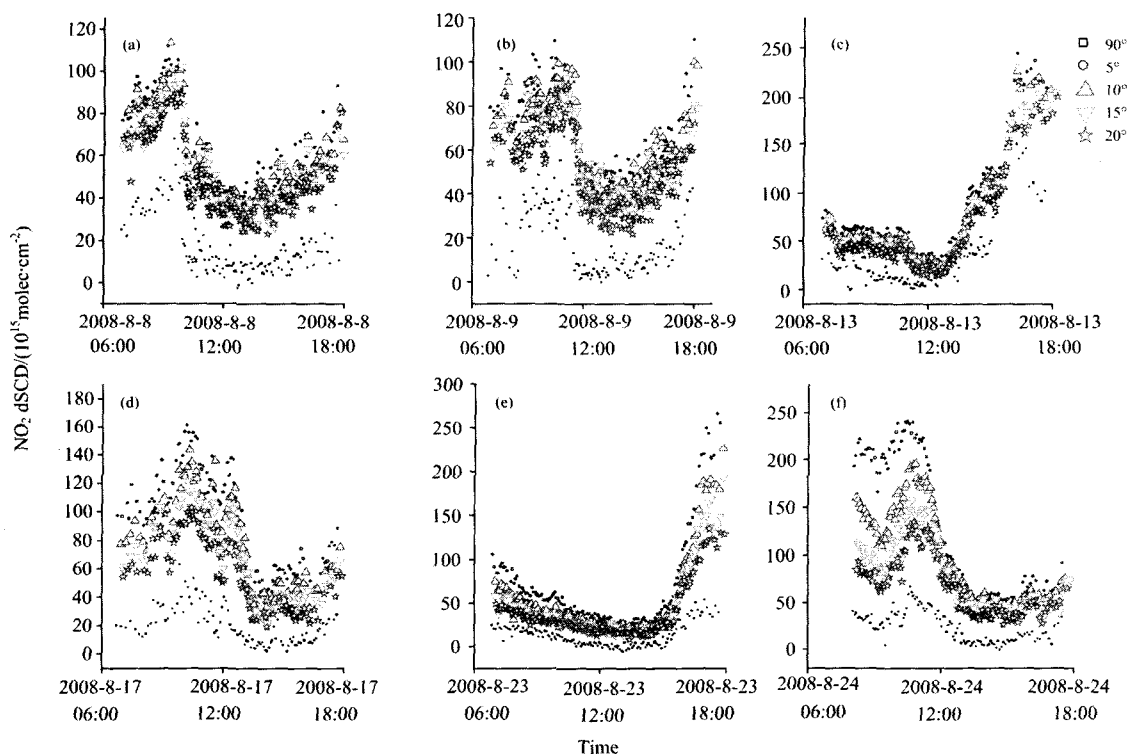


Fig. 4 Results for MAX-DOAS in five directions, the results of 8, 9, 13, 17, 23 and 24 August were shown

90°方向的测量谱, 而该角度上测量的结果相比其他角度而言, 对流层 NO₂ 吸收信号较弱, 而在太阳天顶角近似不变的情况下, 平流层吸收对各个角度基本相同^[5], 所以利用其他非 90°方向的测量结果减去 90°方向的测量结果, 便得到了对流层 NO₂ 的差分斜柱浓度 ΔSCD , 它仅仅反映对流层 NO₂ 浓度的变化情况。即

$$\Delta\text{SCD} = d\text{SCD}_{\alpha \neq 90} - d\text{SCD}_{\alpha = 90} \quad (4)$$

垂直柱浓度 VCD 与 ΔSCD 之间满足关系式

$$\text{VCD} = \Delta\text{SCD}(\lambda, \vartheta, \alpha, \phi) / \Delta\text{AMF} \quad (5)$$

式中: ϑ 为太阳天顶角, α 为望远镜仰角, ϕ 为相对方位角, AMF 为大气质量因子。为了将 ΔSCD 转换为 VCD, 需要计算大气质量因子 ΔAMF 。

本文采用辐射传输模型 SCIATRAN^[10] 计算了大气质量因子 AMF。云的存在对痕量气体反演及 AMF 的计算有很大影响^[11]，在本文的计算中，选取了 6 个无云天气情况下的结果进行计算。气溶胶消光系数廓线是最重要的影响因素，在计算时分三段得到气溶胶消光系数廓线：1 500 m 以上取 LOWTRAN 数据库中的结果作为背景，500~1 500 m 高度

范围内取安装于同一站点的激光雷达的测量结果，500 m 以下范围内对气溶胶消光廓线进行了指数关系假设；同时输入数据库中对应的北纬 45° 地区的 NO₂ 廓线，并参考 LP-DOAS 测量结果对其进行了修正，如图 5(b) 所示；结合当地的经纬度、海拔等地理信息，代入模型进行计算。图 5(a) 所示为计算的不同的太阳天顶角下 5 个角度的 AMF 值。

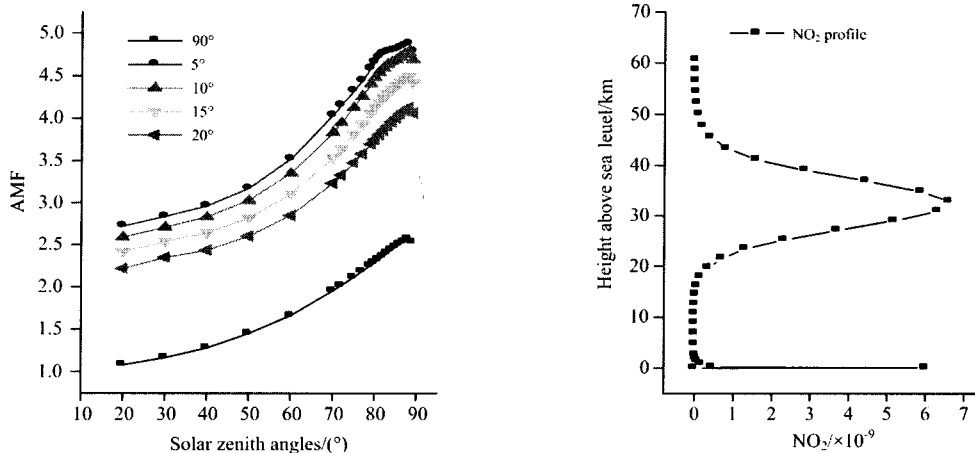


Fig. 5 AMF results under different solar zenith angles calculated with SCIATRAN (a), NO₂ profile used in calculation (b)

由式(5)结合计算得到的对流层 NO₂ 差分斜柱浓度 ΔSCD 和 AMF，计算得到了 8 月 8 日、8 月 9 日、8 月 13 日、8 月 17 日、8 月 23 日和 8 月 24 日共 6 天的从 6 点到 18 点期间的 NO₂ 垂直柱浓度，如图 6 所示。在计算中，利用 5°，

10°，15° 和 20° 4 个角度得到的差分斜柱浓度分别计算了 NO₂ 的垂直柱浓度，从结果可以看出，4 个角度得到了比较一致的结果，由于 NO₂ VCD 跟观测方式无关，这也说明了 AMF 计算的正确性。

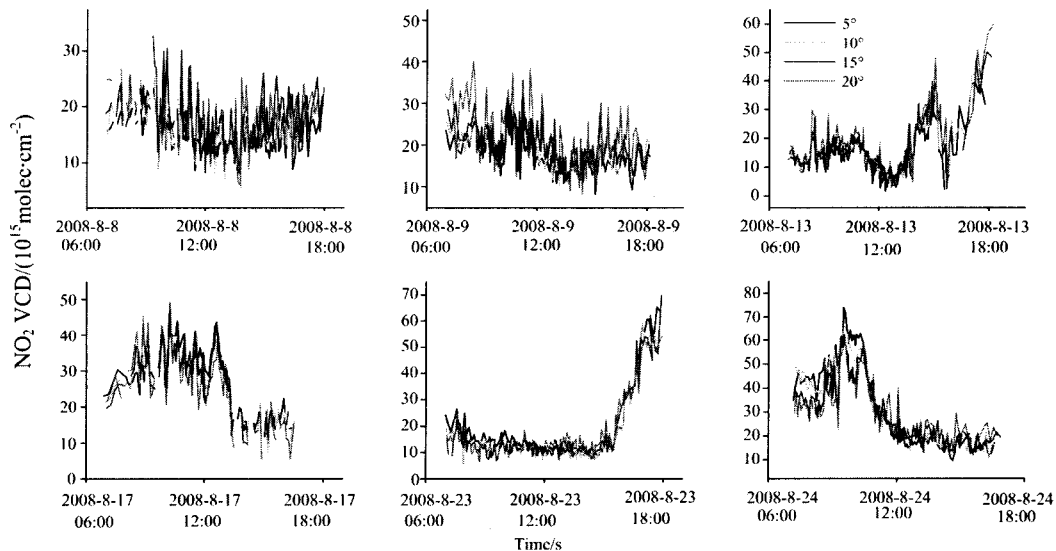


Fig. 6 NO₂ VCDs calculated for six days (8, 9, 13, 17, 23 and 24 August)

在获取对流层 NO₂ VCD 时，误差来源大致可分为 3 部分：系统误差、DOAS 计算误差和辐射传输模型计算误差。其中系统误差主要包括系统电子噪声误差和仪器函数误差，其大小约为 0.8%；DOAS 计算误差包括参考光谱、吸收截面、拟合波段的选取以及最小二乘法计算等引入的误差，其大小约为 9.75% (可参考 Macro Bruns 2004 的博士论文—

Bremen University)；辐射传输模型计算中的误差主要是在计算 AMF 时选取的不同的气溶胶模式、太阳天顶角、痕量气体廓线等引入的，约为 5%^[12]。

3.3 计算结果的对比较证

为确保数据的正确性和可比性，将计算得到的对流层 NO₂ VCD 结果跟安装在同一站点的一台主动长光程差分吸

收光谱仪(LP-DOAS)进行对比。将 LP-DOAS 测量结果转换为边界层(边界层高度参考安装在同一站点的激光雷达数据)

内 NO_2 VCD, 然后选取 8 月 15 日和 8 月 23 日的测量结果小时均值进行对比, 如图 7 所示。

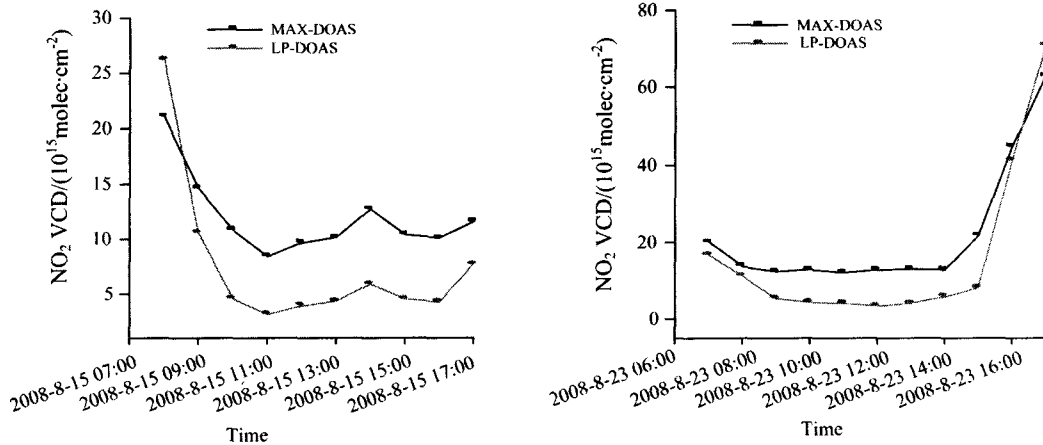


Fig. 7 NO_2 VCD comparison between LP-DOAS and MAX-DOAS

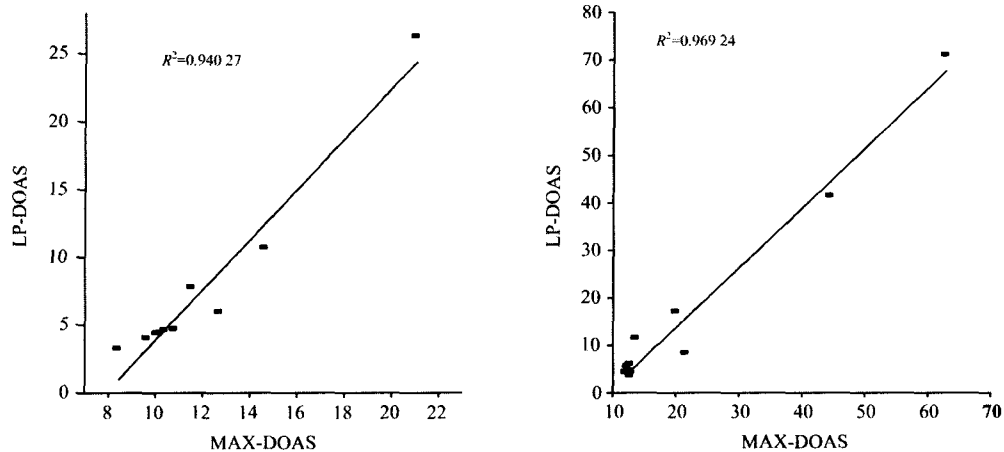


Fig. 8 Comparison of accordance between MAX-DOAS and LP-DOAS

由于 MAX-DOAS 测量的是整个对流层 NO_2 VCD 结果, 而 LP-DOAS 的结果是假定的均匀边界层内的 NO_2 VCD, 因此 MAX-DOAS 测量结果要偏高, 如图 8 所示, 但在 15 日上午和 23 日下午却出现了反常, 这可能是由于在上下班交通高峰期繁重的交通排放使得边界层内 NO_2 浓度迅速升高所致。从一天的变化趋势来看, MAX-DOAS 测量结果与 LP-DOAS 测量结果具有比较好的一致性, 二者都观测到了一天中上下班期间出现的 NO_2 高值现象。这也说明, 在这段时间里 MAX-DOAS 测量的 NO_2 结果主要受地面活动影响, 自由对流层大气对其影响不大。将二者结果进行相关性分析, 其相关系数 R^2 分别为 0.940 27 和 0.969 24。

4 结 论

作为一种光学遥测手段, MAX-DOAS 以其实时、在线、多种气体同时测量等优点, 更加符合未来环境监测仪器的发展趋势。本文利用多轴差分吸收光谱技术结合安装在北京奥运场馆附近的一台 MAX-DOAS 在奥运期间的测量数据分析得到了对流层 NO_2 的垂直柱浓度信息, 并将计算结果跟安装在同一站点的 LP-DOAS 进行了对比, 对比结果显示二者有较好的一致性, 这充分说明了利用多轴差分吸收光谱技术获取对流层 NO_2 的可行性。

参 考 文 献

- [1] Miller H L, Weaver A, Sanders R W, et al Tellus B, 1997, 49(5): 496.
- [2] Friedeburg C, Pundt I, Mettendorf K U, et al. Atmospheric Environment, 2005, 39(5): 977.
- [3] Hönninger G, Platt U. Atmospheric Environment, 2002, 36(15): 2481.
- [4] SI Fu-qi, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, et al(司福祺, 谢品华, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2008, 28(10): 2417.

- [5] Hönninger G, von Friedeburg C, Platt U. Atmos. Chem. Phys., 2004, 4: 231.
- [6] Grainger J F, Ring J. Nature, 1962, 193: 762.
- [7] Wagner T, Chance K, Frie U, et al. Proc. of the 1st DOAS Workshop, Heidelberg, 13-14 September, 2001. 1.
- [8] Vandaele A C, Hermans C, Simon P C, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 1998, 59: 171.
- [9] Greenblatt G D, Orlando J J, Burkholder J B, et al. J. Geophys. Res., 1990, 95: 18577.
- [10] Rozanov A, Rozanov V, Burrow J D, et al. J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer., 2001, 69: 491.
- [11] Wang P, Stammes P, Boersma F. Proceedings of Atmospheric Science Conference. Published on CDROM, ESRIN, Frascati Italy, 2006. 72.

Retrieval of Tropospheric NO₂ by Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy

XU Jin, XIE Pin-hua*, SI Fu-qi, DOU Ke, LI Ang, LIU Yu, LIU Wen-qing

Key Laboratory of Environmental Optical & Technology, Anhui Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract A method of retrieving NO₂ in troposphere based on Multi Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) was introduced. The differential slant column density (*dSCD*) of NO₂ was evaluated by Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), removing the Fraunhofer structure and Ring effect. Combining the results of different observing directions, the tropospheric NO₂ differential slant column density (ΔSCD) was evaluated, and the air mass factor (*AMF*) was calculated with the radiative transfer model SCIATRAN and the tropospheric NO₂ vertical column density (*VCD*) was retrieved. To ensure the accuracy of the results, it was compared with the results of long path differential optical absorption spectroscopy (LP-DOAS), a good accordance was shown with the correlation coefficients of 0.940 27 and 0.969 24.

Keywords Atmospheric optics; Tropospheric vertical column density; Multi-axis differential optical absorption spectroscopy; Air mass factor

(Received Dec. 12, 2009; accepted Mar. 16, 2010)

* Corresponding author