

被动多轴 DOAS 技术污染气体垂直柱 浓度反演方法研究*

付强^{1,2}, 刘文清¹, 司福祺^{1,†}, 张英华¹, 谢品华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, 合肥 230031)

(2 中国环境监测总站, 北京 100029)

摘 要:介绍了基于太阳散射光的多轴被动差分吸收光谱技术与系统及其在大气污染气体垂直柱浓度监测中的应用. 实验中利用夫琅和费光谱作为参考光谱, 同时将 Ring 光谱作为一种吸收结构参与拟合去除太阳光谱中的夫琅和费结构和 Ring 效应对测量结果的影响, 并结合辐射传输模型将污染气体斜柱浓度转换为垂直柱浓度, 通过“好运北京”奥运限车期间与 OMI 卫星的对比实验一致得出限车期间 NO₂ 有约 20% 的下降, 证实了本方法的可行性.

关键词:被动差分吸收光谱技术; 多轴; 垂直柱浓度; Ring 效应

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2009)05-1216-5

0 引言

采用紫外、可见波段散射光、基于差分吸收光谱(Differential Optical Absorption Spectrum, DOAS)原理的大气痕量气体解析方法通常被称为“被动”DOAS 技术, 这种命名是相对于采用人工光源(如氙灯等)的“主动”DOAS 技术而言的^[1-3]. 近些年, 随着全球臭氧测量系统^[4](Global Ozone Monitoring Experiment, GOME)、大气探测扫描差分吸收光谱系统^[5](Scanning Imaging Absorption Spectrometer for Atmospheric Cartography, SCIAMACHY)以及天底观测光谱仪全球 O₃ 监测系统(Dutch-Finnish Nadir-Pointing Spectrometer OMI)等星载大气成分探测系统的发射、运行成功, 被动 DOAS 技术取得了长足的发展. 相比主动 DOAS 技术, 被动 DOAS 技术具有以下优点: 1) 采用散射光作为光源, 简化系统同时减少了系统的安装难题; 2) 具有大范围监测的能力; 3) 易于实现平台搭载(如机载、星载等).

被动 DOAS 技术根据平台的不同可分为地基、空基与星载, 其中地基系统相比于空基、星载系统不仅提供更为精细的数据, 同时也是空基与星载的数据校准源, 此外地基亦是其他平台的发展基础, 近年来, 国际上已经开展了一些地基被动 DOAS 技术的研究工作, 如 BrO, NO₂ 等气体的测量^[6-8].

本文介绍了自行研发的多轴被动 DOAS 系统

及其反演算法, 通过参考光谱的选择去除了太阳光谱中夫琅和费结构的干扰, 将 Ring 效应作为一种吸收结构参与拟合过程减少了其对反演结果的影响, 同时采用辐射传输模型 Tracy^[9]结合激光雷达气溶胶测量数据计算大气质量因子将污染气体斜柱浓度转换为垂直柱浓度, 并通过“好运北京”奥运测试赛限车期间与 OMI 卫星的对比实验, 一致得出限车期间, 由于车辆单双牌照行驶时间的限制, 污染气体 NO₂ 有约 20% 的下降, 证实了该方法的可行性. 为促进被动 DOAS 技术在中国的发展, 进而实现平台搭载打下良好的基础.

1 实验系统

被动多轴 DOAS 系统结构如图 1. 系统由光学导入系统、光纤、HR2000 光谱仪、步进电机、电机温度控制电路及工控机等组成. 太阳散射光经 90° 反射镜反射后被望远镜接收、汇聚后经光纤导入 HR2000 光谱仪中完成光谱信号的采集、数字化, 经

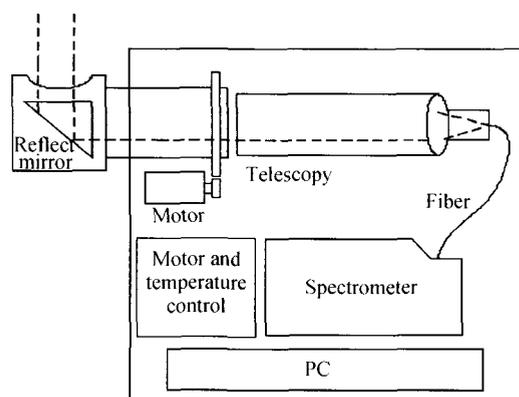


图 1 被动多轴 DOAS 结构示意图
Fig. 1 Experimental setup for max-DOAS

* 中国高技术研究发展计划(2007AA12Z109)和中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01)资助

† Tel: 0551-5593348 Email: sifuqi@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2008-03-24

USB 线传输到工控机进行光谱数据的处理、存储等工作。系统采用海洋公司的 HR2000 型光谱仪作为探测器,该光谱仪集光谱色散、接收、数字化于一体,采用 Sony 公司 ILX511-CCD 为探测元件,光谱范围 290~400 nm,光谱分辨率 0.5 nm,同时为保证光谱采集系统工作稳定,防止由于温度变化造成的光谱漂移给反演带来的误差,系统采用温度控制系统保证光谱仪工作温度恒定。

2 反演算法

DOAS 技术基于痕量气体的“指纹”吸收原理反演痕量气体浓度,操作中将大气光学厚度分为“快变化”与“慢变化”部分,通过多项式拟和等去除由于瑞利散射、米散射等造成的“慢变化”部分,并将余下的由痕量气体造成“快变化”部分与标准截面进行拟和,得到痕量气体浓度。

DOAS 系统接收到的光谱信号,根据 Lambert-beer 吸收定律,有

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) e^{-\sum_i \sigma_i(\lambda) SCD_i} g(\lambda) \quad (1)$$

式中, $I(\lambda)$ 为经过大气吸收后的接收光强, $\sigma_i(\lambda)$ 是第 i 种气体分子的吸收截面, SCD_i 是第 i 种气体分子的斜柱浓度, $g(\lambda)$ 代表大气中的瑞利散射、米散射以及光学系统等造成的光强衰减。

DOAS 光谱探测技术核心是采用“差分”的思想,将痕量气体分子的吸收截面变为随波长作慢变化的部分 $\sigma_b(\lambda)$ 和快变化部分 $\sigma'(\lambda)$

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_b(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (2)$$

因此式(1)可以表示为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp [-\sum (\sigma'_i(\lambda) SCD_i + \sigma_b(\lambda) SCD_i)] g(\lambda) \quad (3)$$

定义变量 $I'_0(\lambda)$ 表示慢变化部分

$$I'_0(\lambda) = I_0(\lambda) \exp [-\sum (\sigma_b(\lambda) SCD_i)] g(\lambda) \quad (4)$$

那么,差分光学厚度 D'

$$D' = \ln(I'_0(\lambda)/I(\lambda)) = \sum (\sigma'_i(\lambda) SCD_i) \quad (5)$$

通过数字滤波去除随波长作慢变化的宽带光谱结构,保留光谱中的快变化部分,并与气体分子的标准参考光谱进行非线性最小二乘法拟合,从而得到各种气体的斜柱浓度(即污染气体沿光程的积分浓度)。

在被动 DOAS 技术中,采用太阳散射光作为光源,需对太阳辐射的特征结构、大气效应等进行处理,以准确地获取污染气体斜柱浓度。被动 DOAS 技术中主要考虑的是太阳光夫琅和费结构与大气的 Ring 效应。

由于太阳光球原子的选择性吸收与发射造成的夫琅和费结构在太阳散射光中占重要的地位,尤其是在紫外和可见波段(300~600 nm)。在被动 DOAS 系统中夫琅和费结构占吸收光谱的 30% 左右,会给污染气体的反演结果造成很大的影响,因此必须选择合适的方法加以消除,一般采用除以夫朗和费光谱来减少夫朗和费结构的影响。

当太阳辐射在大气传输时,由于旋转喇曼散射造成散射光的夫琅和费结构变浅的现象称为 Ring 效应,尽管 Ring 效应对光学厚度只会造成百分之几的影响,但是,如果只单独的考虑夫琅和费结构,而

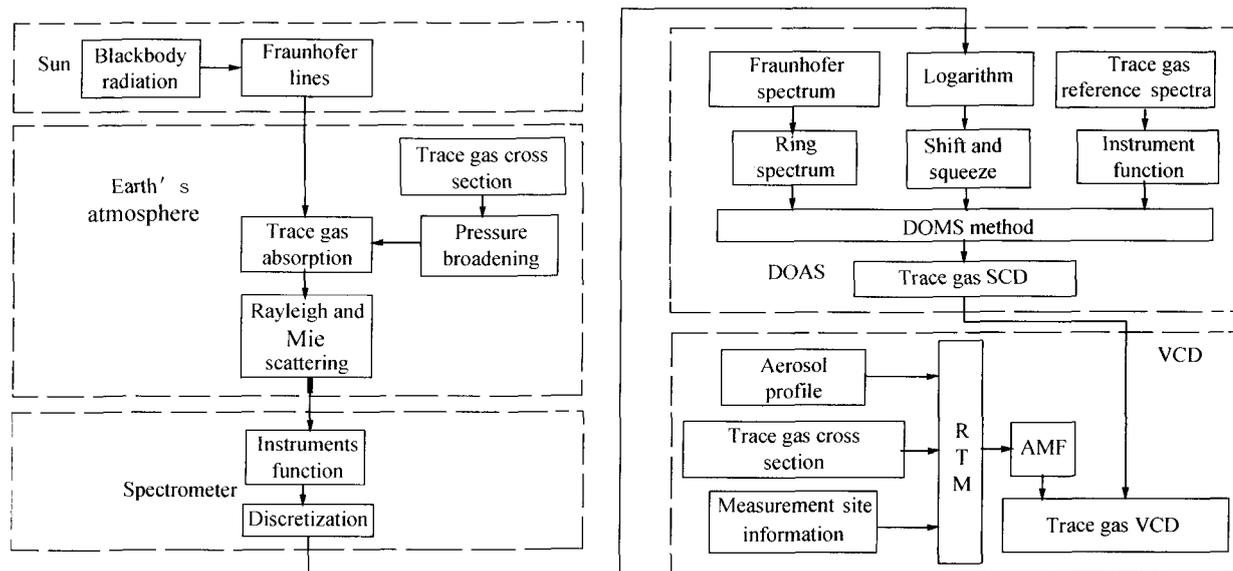


图2 被动 DOAS 数据处理流程
Fig. 2 Data processing flow chart of passive DOAS

对 Ring 效应不做处理,则不能将夫琅和费结构的影响完全去除,会给反演结果带来偏差,特别是对浓度较低的污染气体.因此,测量光谱中如何考虑 Ring 效应的影响也是本项目的一项研究内容.本文采用 Fish 推荐的方法获取 Ring 光谱^[10],然后将它作为一种大气“成分”,在进行浓度反演时一同加以考虑,通过这种处理方法,降低 Ring 效应的影响.

在经过处理后,得到污染气体斜柱浓度,这个值并没有普遍的意义,因为任何一个观测条件的改变都会导致测量结果的变化.为了得到和观测条件无关的污染气体含量,须计算大气质量因子(AMF)将斜柱浓度转化成垂直柱浓度(VCD),关系为

$$VCD = SCD / AMF \quad (6)$$

总结处理过程,被动 DOAS 数据处理流程如图 2.

3 结果与讨论

2007年8月,被动多轴 DOAS 系统参加了由中科院组织旨在服务北京奥运会的“北京地区大气环境监测行动计划”,该系统安装在中科院遥感所 5 楼楼顶,与其余多种仪器(主动 DOAS、FTIR、激光雷达等)构成空气质量监测超级站,该监测站点距离鸟巢约 2 km,图 3 为多轴 DOAS 下图照片.

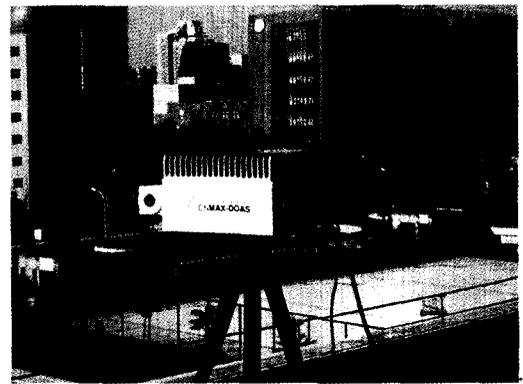


图 3 MAX-DOAS 系统照片
Fig. 3 Photo of MAX-DOAS

图 4 为 MAX-DOAS 数据反演实例,所示的是 2007 年 8 月 17 日 MAX-DOAS 外场实验中测量的到一条光谱(10:47),夫琅和费参考谱选择的是 12:18 测得的天顶谱.根据本文介绍的 DOAS 处理方法,通过扣除过偏置和暗电流的测量谱和夫琅和费谱相除后取对数,随后经过去除慢变化后得到差分光学密度.实验中通过在 347~358 nm 波段反演 NO_2 ,图 4 示意了 NO_2 的拟合过程,参与 DOAS 反演的气体 NO_2 、 O_3 及 Ring 结构.图 4 中(a)图是测量谱经过处理后的差分吸收截面(细线)和拟合得到的 $VCD = 1.26 \times 10^{17}$ molecule/cm² 的 NO_2 光学厚

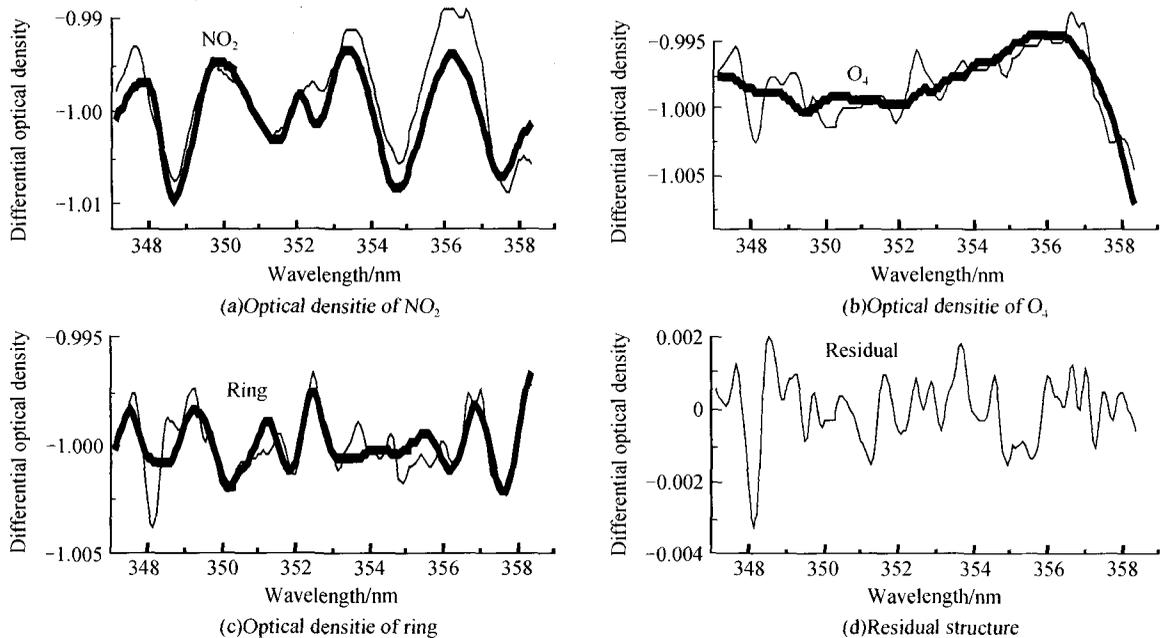


图 4 NO_2 拟合过程示例

Fig. 4 Sample DOAS evaluation of NO_2

度(粗线);图 4(b)中显示扣除 NO_2 吸收后的差分吸收结构(细线)与拟合得到的 O_3 光学厚度(粗线);图 4(c)为扣除 NO_2 和 O_3 的吸收后的结构与 Ring 效应的吸收截面(粗线);图 4(d)为最终拟合后的剩余结构,主要来源于未知成分的吸收结构和系统噪音,剩余结构决定着系统的监测下限,当吸收气体引

起的吸收结构相当或大于反演后的剩余结构时,系统可成功的解析出待测气体浓度.被动 DOAS 的探测下限采用 Stutz 算法计算^[11],根据这个算法系统探测极限取拟合过程中系统和统计误差 1σ 的 2 倍,在这里, NO_2 柱密度的探测极限约为 1.5×10^{16} molecule/cm².

得到斜柱浓度后,利用辐射传输模型 Tracy 计算大气质量因子,根据式(6)便可以得到污染气体垂直柱浓度,在这里气溶胶廓线数据由同站点的激光雷达^[12-15]测量得到。

2007年8月17日~20日北京市机动车控制预演方案实施,实行机动车单双号行驶,以评估该项措施对北京市空气质量改善的影响,探索大气污染控制的有效措施,并为新的措施提供科学依据,为奥运会期间的空气质量保障提供经验。控制期间,每天大约停驶120万辆小汽车,占300万汽车保有量的40%。图5为2007年“好运北京”奥运测试赛单双牌照限车期间多轴 DOAS 系统与 OMI 卫星据 NO₂ 垂直柱浓度监测结果对比。

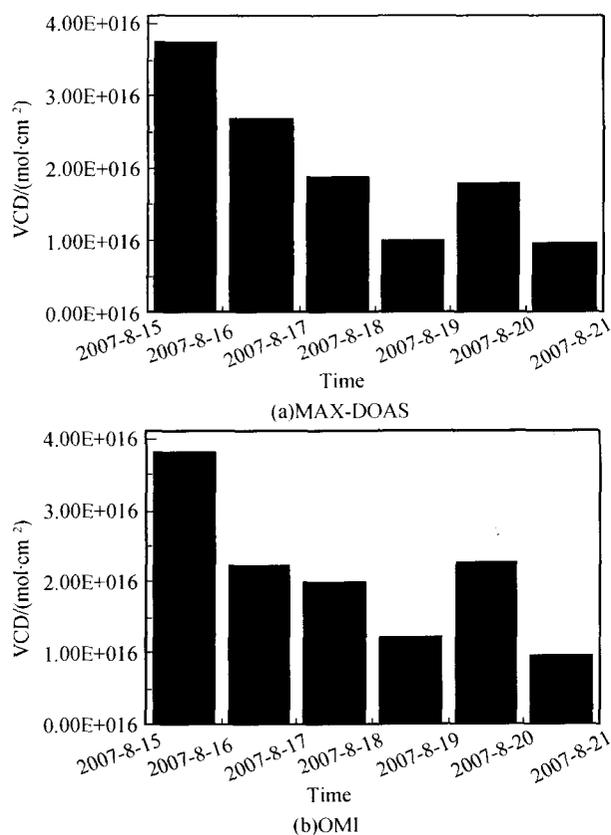


图5 NO₂ 垂直柱浓度变化趋势

Fig. 5 The trend of NO₂ vertical column density

图5为8月16-21间NO₂垂直柱浓度变化趋势图,其中17-20日为“好运北京”奥运测试赛期间单双牌照机动车限行期,通过气象分析,16-21日北京气象条件基本一致,上午北京市呈现典型的静稳天气,多为早上雾霭,中午转晴,午后有风,风向东南,扩散条件不利,为评过限车作用提供了可能。从图上可以看出,由于限车作用NO₂呈明显的降低趋势,且MAX-DOAS系统与OMI卫星数据变化趋势较一致,如17日开始减少,19日达到最小等,且相对16、21日均值,两种仪器均表明限车期间NO₂

下降为20%左右。

4 结论

作为一种光学遥测手段,被动DOAS技术以其多种气体成分同时探测和相对简单的仪器结构等优势,更加符合未来环境监测仪器发展的趋势。本文为被动多轴DOAS为研究对象,介绍了系统构成,反演算法等,并通过“好运北京”奥运测试赛限车期间与OMI卫星的对比实验对系统性能进行验证,结果表明二者的监测结果具有很好的一致性。为促进被动DOAS技术的发展,进而实现平台搭载奠定了良好的基础。

参考文献

- [1] PLATT U, PERNER D. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption[J]. *Geophys Res*, 1979, **84**(C10): 6329-6335.
- [2] 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.
- [3] 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**: 4959-4968.
- [4] KONOVALOV I B, BEEKMANN M R, VAUTARD J P, et al. Comparison and evaluation of modelled and GOME measurement derived tropospheric NO₂ columns over western and eastern europe[J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, **5**: 169-190.
- [5] FIX A, EHRET G, FLENTJE H, et al. SCIAMACHY validation by aircraft remote sensing; design, execution, and first measurement results of the SCIA-VALUE mission[J]. *Atmos Chem Phys*, 2005, **5**: 1273-1289.
- [6] HONNINGER G, FRIEDEBURG CV, PLATT U. Multi axis differential optical absorption spectroscopy (MAX-DOAS)[J]. *Atmos Chem Phys*, 2004, **4**: 231-254.
- [7] WITTRUCK F, OETJEN H, RICHTER A, et al. MAX-DOAS measurements of atmospheric trace gases in Ny-Alesund[J]. *Atmos Chem Phys Discuss*, 2003, **3**: 6109-6145.
- [8] CHULKYU L, RICHTER A, HANLIM L, et al. Impact of transport of sulfur dioxide from the Asian continent on the air quality over Korea during May 2005 [J]. *Atmospheric Environment*, 2008, **42**: 1461-1475.
- [9] WAGNER T, BURROWS J P, DEUTSCHMANN T, et al. Comparison of box-air-mass-factors and radiances for Multiple-Axis Differential Optical Absorption Spectroscopy (MAX-DOAS) geometries calculated from different UV/visible radiative transfer models[J]. *Atmos Chem Phys*, 2007, **7**: 1809-1833.
- [10] WAGNER T, CHANCE K, FRIE U, et al. Correction of the Ring effect and I0-effect for DOAS observations of scattered sunlight[R]. Proc of the 1st DOAS Workshop, Heidelberg, 13-14 September, 2001: 1-13.

- [11] 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.
- [12] LIU Cheng, MING Hai, WANG Pei, *et al*. Measurements of the aerosol over Naqu of Tibet and suburb of Beijing by micro pulse lidar (MPL) [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2006, **35**(9): 1435-1439.
刘诚, 明海, 王沛, 等. 西藏那曲与北京郊区对流层气溶胶的脉冲激光雷达测量[J]. *光子学报*, 2006, **35**(9):1435-1439.
- [13] LIU Jun, HUA Deng-xin, LI Yan. Ultraviolet lidar for profiling of urban atmospheric aerosol in spatial and temporal at xi'an[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(8):1534-1537.
刘君, 华灯鑫, 李言. 紫外激光雷达探测西安城区上空大气气溶胶时空剖面[J]. *光子学报*, 2007, **36**(8):1534-1537.
- [14] WANG Hong-bo, WANG Zhi-hua, HE Jie, *et al*. Lidar measurements of the lower cloud in chengdu [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(2):350-354.
王宏波, 王治华, 何捷, 等. 成都地区中低云层的激光雷达探测[J]. *光子学报*, 2007, **36**(2):350-354.
- [15] WANG Chun-hui, ZHANG Jian, LI Ming-zhuo, *et al*. Characteristic of multiply backscattered signal of meteorological Lidar [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2007, **36**(10):1881-1883.
王春晖, 张建, 李明卓, 等. 激光气象雷达多次后向散射信号特性分析[J]. *光子学报*, 2007, **36**(10):1881-1883.

Determination of the Vertical Column Density of Trace Gas Measured by MAX-DOAS

FU Qiang^{1,2}, LIU Wen-qing¹, SI Fu-qi¹, ZHANG Ying-hua¹, XIE Pin-hua¹

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

(2 Environmental monitoring of China, Beijing 100029, China)

Received date: 2008-03-24

Abstract: The method and system of determination of trace gas vertical column density by passive MAX-DOAS were described. A so called Fraunhofer spectrum was used as reference spectrum in the DOAS fitting process to reduce the influence of Fraunhofer lines. Ring spectrum was included in the DOAS fitting process as an additional absorber to decrease the Ring effect. And slant column density was converted into vertical column density by the radiative transfer model. Through compare with Dutch-Finnish nadir-pointing spectrometer (OMI) in the period of "Good Luck Beijing" Olympic test games, good correlation was proved.

Key words: Passive differential optical absorption spectroscopy; Max axes; Vertical column density; Ring effect



FU Qiang was born in 1968. Now he is studying for his Ph. D. degree at Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, and his research interests focus on environmental monitoring with optical method.