

# 直射太阳光差分吸收光谱法测量 合肥 NO<sub>2</sub> 整层柱浓度\*

王杨 谢品华<sup>†</sup> 李昂 曾议 徐晋 司福祺

(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)

(2011年8月22日收到; 2011年10月29日收到修改稿)

直射太阳光差分吸收光谱技术 (DS-DOAS) 近年来成功应用于大气痕量气体的垂直柱浓度测量. 本文研究了基于被动 DOAS 算法可用于连续测量 NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度的 DS-DOAS 技术, 介绍了测量系统的构成. 利用统计最小值外推法减少了由参考谱引入的误差. 分析了测量结果的误差来源, 估算了误差大小. 报道了该系统在合肥地区对 NO<sub>2</sub> 进行的连续 11 天的测量, 分析了测量结果. 通过实验验证了算法的可行性, 证实了该技术可实现连续测量 NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度.

**关键词:** 大气光学, 直射太阳光差分吸收光谱, NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度

**PACS:** 42.68.Ca

## 1 引言

随着经济的发展, NO<sub>2</sub> 成为我国一种重要的大气污染物. 一方面 NO<sub>2</sub> 在边界层的聚集会危害人类的身体健康; 另一方面 NO<sub>2</sub> 在对流层和平流层的化学反应中都起到了关键作用, NO<sub>2</sub> 参与了平流层大气中 O<sub>3</sub> 的分解和边界层 O<sub>3</sub> 的光化学形成, 并且其浓度决定了对流层的氧化能力<sup>[1]</sup>. 因此对 NO<sub>2</sub> 浓度的监测具有重要的实际意义和科学意义.

当前用于测量 NO<sub>2</sub> 的方法包括点式化学发光测量法、长光程主动差分吸收光谱法<sup>[2]</sup>等, 但这些方法大多关注的是地面 NO<sub>2</sub> 的浓度. 近些年发展起来的多轴差分吸收光谱技术可以获得对流层 NO<sub>2</sub> 浓度的信息<sup>[3]</sup>, 但其主要用于获取对流层垂直柱浓度, 而且测量周期较长, 时间分辨率低, 大气质量因子 (AMF) 计算复杂并有一定误差. 直射太阳光差分吸收光谱技术 (DS-DOAS) 具有光通量大、时间分辨率高、AMF 的计算简单而准确、可以获得精度较高的整层垂直柱浓度信息等优势<sup>[4]</sup>, 并且 DS-DOAS 对于平流层和对流层的吸收同样敏感, 可用

于卫星获得的整层柱浓度的校准<sup>[4]</sup>. DS-DOAS 时间分辨率高, 测量精度高, 在 NO<sub>2</sub> 等气体的大气化学反应研究中具有重要的意义<sup>[4]</sup>.

1999 年周斌等<sup>[5]</sup>采用黄山光明顶的测量谱作为参考谱, 利用 DS-DOAS 技术对北京、合肥地区的 NO<sub>2</sub> 浓度进行了测量. 2000 年 Xue 等<sup>[6]</sup>采用相对干净的大气条件下, 中午最小天顶角的测量谱作为参考谱反演 NO<sub>2</sub> 柱浓度, 因为参考谱中依然有 NO<sub>2</sub> 吸收结构, 给测量带来一定的误差. 2006 年, Cheng 等<sup>[7]</sup>把测量仪器搭载到飞机上, 将 11.2 km 的高度上获得的天顶谱作为参考谱. 该方法避开对流层的吸收, 只含有一定的平流层 NO<sub>2</sub> 吸收结构, 最大程度的减少了参考谱中 NO<sub>2</sub> 吸收结构引入的误差. 但是这种方法一方面较为复杂、成本较高, 另一方面在运动过程中仪器的参数可能会发生改变, 造成较大的拟合误差. 2009 年, Jay 等<sup>[4]</sup>利用 DS-DOAS 技术成功应用自己研制的多功能 DOAS 系统 (MF-DOAS) 长期测量了 NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度, 并将结果与美国宇航局的臭氧监测卫星 (OMI) 获得的整层柱浓度进行了对比.

本文以可连续测量 NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度

\* 国家自然科学基金 (批准号:40905010) 和国家高技术研究发展计划 (批准号:2009AA063006) 资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

的 DS-DOAS 系统为研究目标, 介绍该系统的构成, 反演算法. 利用最小值外推法成功减少参考谱引入的误差. 对合肥地区 NO<sub>2</sub> 进行了连续 11 d 的测量, 通过实验验证了算法的可行性, 证实 DS-DOAS 技术可实现连续测量 NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度.

## 2 DS-DOAS 获得 NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度原理

DS-DOAS 技术是以被动 DOAS 理论<sup>[8]</sup>为核心, 将相对干净大气条件下最小天顶角的测量谱作为参考光谱, 反演斜柱浓度. 利用计算出的 AMF ( $A_m$ ), 获得吸收气体的垂直柱浓度 ( $V_C$ ). 由于参考谱仍然包含气体的吸收结构, 因此所拟合出的结果应为差分斜柱浓度  $dD_s$ .  $dD_s$  表示光谱  $I$  的斜柱浓度  $D_s$  和参考谱  $I_0$  的斜柱浓度  $D_{ref}$  的差, 即

$$dD_s = D_s - D_{ref}. \quad (1)$$

利用 DS-DOAS 技术获得绝对斜柱浓度的难点在于如何得到  $D_{ref}$ . 理论上可以使用大气层外高精度的太阳光谱与地面光谱仪的仪器函数进行卷积, 作为参考光谱, 反演斜柱浓度. 但是光谱仪的狭缝函数会随波长发生变化, 这就造成卷积过程无法将仪器引入的结构去除, 带来较大的反演误差<sup>[4]</sup>.

利用地面 DS-DOAS 技术的测量直接获得参考谱  $I_0$ , 采用最小值外推法可得到参考谱的  $D_{ref}$ , 从而获得斜柱浓度  $D_s$ .

$i$  时刻的斜柱浓度可以写为

$$D_{s_i} = V_{C_i} \times A_{m_i}, \quad (2)$$

因此, (1) 式可以写为

$$dD_{s_i} = V_{C_i} \times A_{m_i} - D_{ref}. \quad (3)$$

假设测量地区的吸收气体浓度全天几乎没有变化, 垂直柱浓度  $V_{C_i}$  为一常数  $V_{C_0}$ , 此时根据 (3) 式, 每条测量光谱反演得到的差分斜柱浓度  $dD_{s_i}$  和测量时间对应的  $A_{m_i}$  成线性关系. 以  $A_{m_i}$  为横坐标,  $dD_{s_i}$  为纵坐标做图, 并对所有点进行线性拟合, 拟合直线在  $y$  轴上的截距就是  $D_{ref}$ , 直线的斜率就是  $V_{C_0}$ .

根据下式可计算出吸收气体的垂直柱浓度:

$$V_{C_i} = \frac{dD_{s_i} + D_{ref}}{A_{m_i}}. \quad (4)$$

在直射光测量时, AMF 采用以下公式计算<sup>[4]</sup>:

$$A_m = \sec \left\{ \arcsin \left[ \left( \frac{r}{r + h_{EFF}} \right) \cdot \sin(S_{za}^*) \right] \right\}, \quad (5)$$

其中  $r$  为地球中心到测量点的距离, 约等于 6370 km.  $h_{EFF}$  是根据吸收层位置假设的有效高度, 主要为对流层吸收时, 假设  $h_{EFF} = 2$  km, 主要为平流层吸收时, 假设  $h_{EFF} = 25$  km,  $S_{za}^*$  是经过大气层折射修正后的太阳天顶角.

为了计算方便, 在一定条件下, 可对 (5) 式进行简化. 由于在中纬度地区平流层 NO<sub>2</sub> 气体分子的垂直柱浓度一般小于  $5 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[9]</sup>. 在合肥市周边地区对流层 NO<sub>2</sub> 浓度约为  $5 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ <sup>[3]</sup>, 因此在测量点 NO<sub>2</sub> 主要在对流层富集, (5) 式中  $h_{EFF} = 2$  km. 为了计算方便可假设  $h_{EFF} = 0$ , 由此引入的误差小于 2‰, 可忽略此误差.

太阳天顶角  $S_{za}$  往往根据当地位置和时间计算得到, 与经过大气折射修正的  $S_{za}^*$  略有偏差. 由于地球大气层的折射, 直射太阳光进入大气后实际传播路径发生了弯折, 太阳天顶角变小, 太阳高度角增加, 如图 1<sup>[10]</sup> 所示.

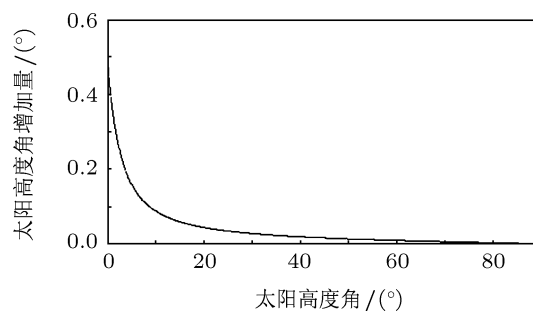


图 1 大气折射引起的太阳高度角增加量与太阳高度角的关系

当太阳天顶角小于 70° (高度角大于 20° 时), 由于大气折射引起的  $S_{za}$  的减少小于 0.05°, 采用  $S_{za}$  和  $S_{za}^*$  计算的 AMF 的差别小于 5‰. 因此当太阳天顶角小于 70° 时, 为了计算方便可忽略大气折射修正.

根据以上分析可采用下式近似计算  $A_{m_i}$ :

$$A_{m_i} = \frac{1}{\cos S_{za}}. \quad (6)$$

## 3 实验装置

装置由望远镜、光谱仪、面阵电荷耦合元件 (CCD) 和计算机组成 (如图 2 所示). 望远镜架

设在寻星赤道仪上自动跟踪太阳<sup>[11]</sup>,跟踪精度高于 $0.1^\circ/\text{h}$ .光谱仪放在 $20^\circ\text{C}$ 的恒温室内,以保证光谱的稳定.通过光纤将望远镜收集的光传输到光谱仪,计算机自动控制光谱仪采集光谱,并根据光强自动修改积分时间,保证数据的有效性,满足自动测量的要求.

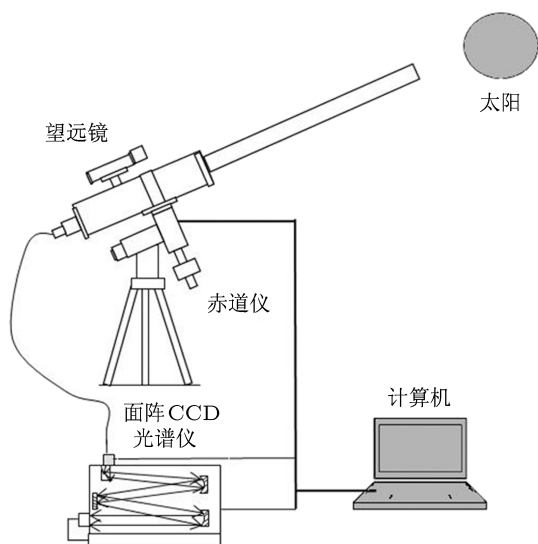


图2 DS-DOAS 实验装置结构图

望远镜透镜前端采用毛玻璃片衰减太阳光,防止 CCD 饱和.通过表面镀黑的铝筒将视场角控制在 $3^\circ$ 以内.通过对面阵 CCD 致冷和多通道平均 (binning),提高装置信噪比.望远镜透镜后放入滤波片, $400\text{ nm}$  以下的光透过率高,从而减少系统杂散光,进一步提高装置信噪比.



图3 合肥市西北近郊的实验地点

#### 4 实验数据处理和分析

从 2011 年 3 月 25 日到 2011 年 4 月 5 日对合

肥市西北郊区 (如图 3 所示) 连续进行了为期 11 d 的实验,其中 4 月 2 日天气阴有小雨未进行实验. $\text{NO}_2$  主要来源于城市地区的工业源和交通源.

#### 4.1 反演差分斜柱浓度

以太阳光为光源的被动 DOAS 方法,首先应该去除太阳辐射的特征结构,即夫琅禾费结构.太阳夫琅禾费结构是由于太阳光球层原子的选择性吸收和发射引起的<sup>[12]</sup>,在紫外-可见波段的太阳散射光中占有重要的地位,会给污染气体的反演造成很大影响,因此必须去除.本文采用包含夫琅禾费结构的光谱作为参考光谱的方法进行去除.实验中选取 3 月 27 日 13:28 太阳天顶角较小且晴朗天气下的测量光谱作为夫琅禾费参考光谱  $I_0$ .反演软件采用 Windows 软件<sup>[13]</sup>.在  $340\text{--}380\text{ nm}$  波段反演  $\text{NO}_2$ ,参与拟合的痕量气体包括  $\text{NO}_2, \text{O}_3, \text{O}_4$ .在反演前先将高分辨气体吸收截面与仪器函数进行卷积,仪器函数通过  $334\text{ nm}$  处汞的一个发射峰确定,实验过程中采用标准太阳夫琅禾费光谱<sup>[14]</sup>进行仪器波长定标.由于实验时间较长,温度变化和机械振动等原因会使光谱发生一定漂移,因此每天将对仪器进行一次波长定标,保证反演精度.图 4 是对 3 月 28 日 16:23 测量的一条光谱进行拟合的例子,实线表示痕量气体吸收结构的拟合曲线,灰线表示气体吸收结构的测量曲线.

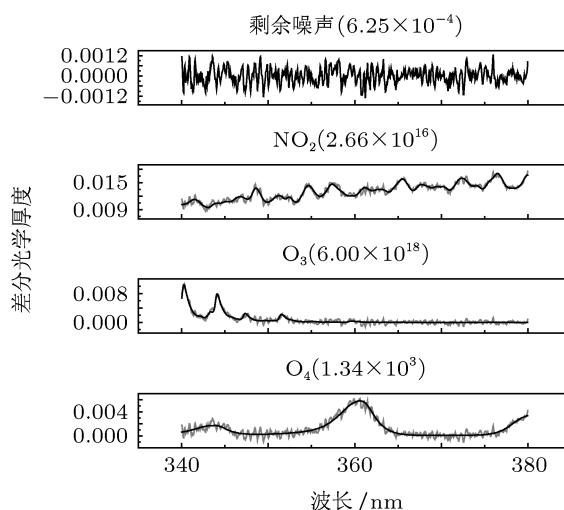


图4 在  $340\text{--}380\text{ nm}$  波段拟合  $\text{NO}_2$  差分斜柱浓度,参与拟合的截面还有  $\text{O}_3$  和  $\text{O}_4$

由图 4 的拟合结果可以看出, $\text{NO}_2$  分子的差分斜柱浓度为  $2.66 \times 10^{16}\text{ cm}^{-2}$ ,剩余噪声的均方根为  $6.25 \times 10^{-4}$ , $\text{NO}_2$  反演相对误差为 2.6%.

采用同一条参考谱, 设置相同的反演参数, 得到了 11 d 的  $\text{NO}_2$  差分斜柱浓度日变化. 图 5 (a) 是 3 月 28 日  $\text{NO}_2$  差分斜柱浓度日变化, 图 5 (b) 是 10:00—11:00 的差分斜柱浓度及其误差. 可以看出, 数据的时间分辨率很高, 可以分辨出 1 h 内的多次峰值, 而且反演结果的误差也很小.

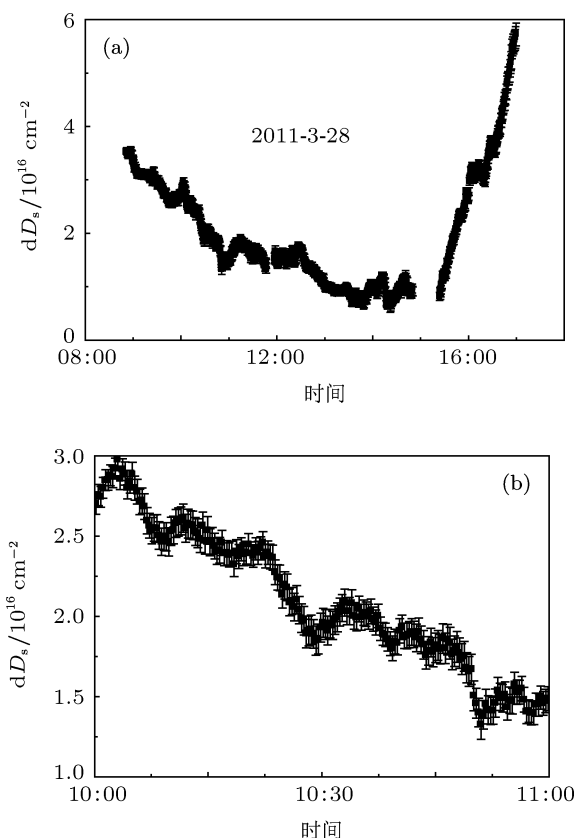


图 5 3 月 28 日  $\text{NO}_2$  的差分斜柱浓度 (a)  $\text{NO}_2$  的差分斜柱浓度日变化; (b) 10:00—11:00 之间的差分斜柱浓度及其反演误差

## 4.2 外推法获得参考谱的 $\text{NO}_2$ 斜柱浓度 $D_{\text{ref}}$

根据 (3) 式, 当全天  $\text{NO}_2$  的垂直柱浓度为常数  $V_{C_0}$  时,  $dD_{S_i}$  与  $A_{m_i}$  成线性关系. 实验中全天  $\text{NO}_2$  垂直柱浓度不变的理想条件很难满足, 但是实验期间的某几天满足  $\text{NO}_2$  浓度变化较小的条件. 采用统计的方法, 可模拟出浓度全天不变条件下的测量结果, 从而获得参考光谱中的  $D_{\text{ref}}$ .

由于实验点处于合肥市西北市郊, 当以西北风为主时, 由城市向测量点输送的  $\text{NO}_2$  较小, 此时  $\text{NO}_2$  垂直柱浓度变化不大且浓度值较小. 图 6 是 3 月 27, 28, 29 日和 4 月 4 日四天的平均风速和

平均风向信息<sup>[15]</sup>. 由图 6 可知, 3 月 28, 29 日和 4 月 4 日三天的主导风向使从城市  $\text{NO}_2$  源输送到测量点的  $\text{NO}_2$  较少. 3 月 27 日为东南风, 城市污染源对测量点有一定影响, 但是这一天是周日, 城市的  $\text{NO}_2$  排放量整体较低, 测量点受城市源影响依然较小.

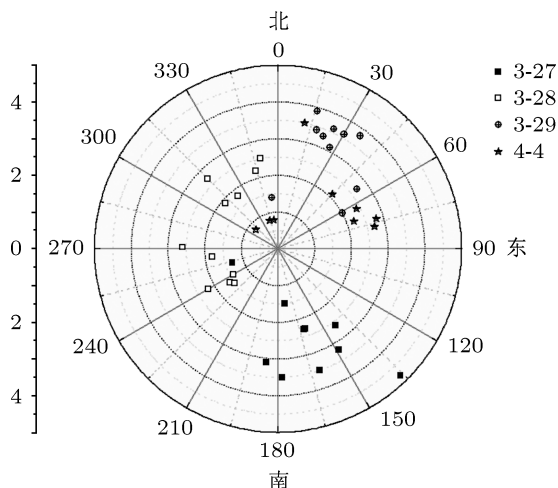


图 6 4 d 的风向和风速

图 7 中 3 月 27, 28, 29 日和 4 月 4 日四天差分斜柱浓度的日变化曲线几乎是平滑的“U”形, 这种线型是由吸收路径随太阳天顶角变化而变化引起的, 其变化趋势与图 8 中 AMF 的日变化曲线类似, 这也说明  $\text{NO}_2$  垂直柱浓度全天变化较小.

实验期间 AMF 是根据 (7) 式计算得到的, 其中每条光谱测量时刻对应的太阳天顶角利用美国国家宇航局地球系统研究实验室提供的太阳位置计算软件<sup>[16]</sup>得出. 另外, 17:00 以后, 由大气折射造成的太阳天顶角的计算误差较大, 因此实验期间 17:00 前的数据视为有效数据.

对 4 d 的全部数据进行统计分析. 以每条光谱的  $A_{m_i}$  为横坐标,  $dD_{S_i}$  为纵坐标画点, 如图 9 中的浅灰色点. 将 AMF 分成 170 个格子, 找出测量期间格子中最接近  $\text{NO}_2$  不变 (即对流层  $\text{NO}_2$  浓度值较小) 条件的  $dD_{\text{bin}}$ . 然后将所有格子中计算的  $dD_{\text{bin}}$  假设为 1 d 的测量结果, 模拟出  $\text{NO}_2$  全天不变条件下的测量结果. 再根据最小值外推法处理  $dD_{\text{bin}}$  获得  $D_{\text{ref}}$ . 具体处理过程为, 先将 AMF 分成由小到大的 170 个数据组, 每个数据组中包含相同数量的数据, 对每个组中的  $dD_{S_i}$  进行以下计算:

$$dD_{\text{bin}} = 2\%(dD_{\text{max}} - dD_{\text{min}}) + dD_{\text{min}},$$

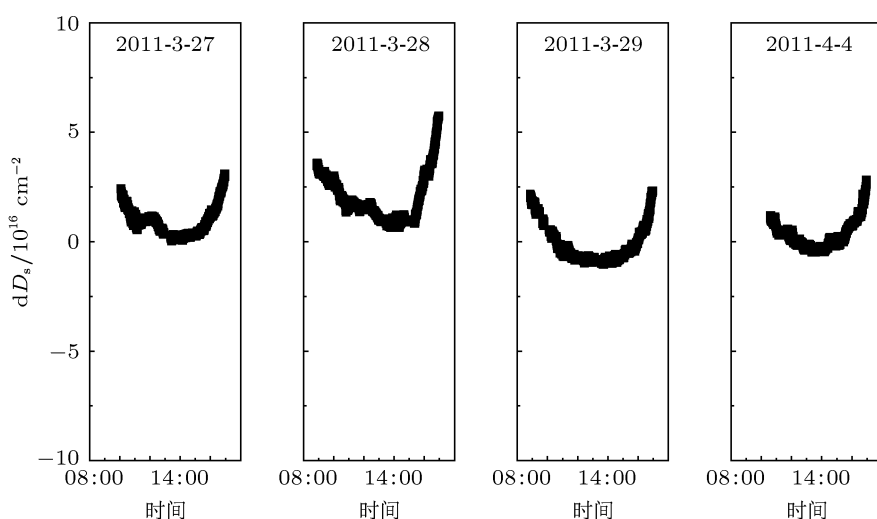


图7 NO<sub>2</sub> 浓度全天变化不大的4 d 的 dD<sub>s</sub> 日变化

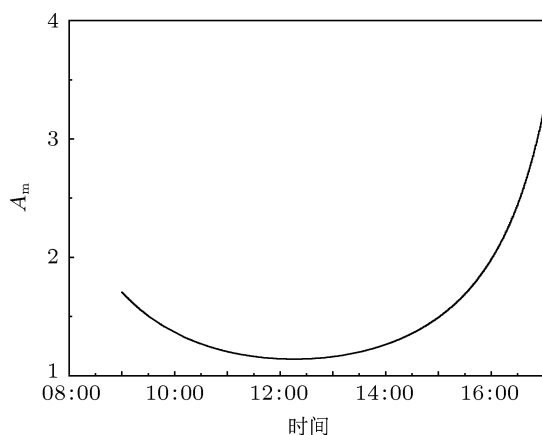


图8 3月28日 AMF 日变化曲线

式中  $dD_{\max}$  为数据组中的最大值,  $dD_{\min}$  是数据组中的最小值. 通过以上计算可获得每一数据组中经过误差修正 (式中右边第一项是通过数据组中  $dD_{s_i}$  的动态变化范围对  $dD_{\min}$  的误差修正) 的最小 NO<sub>2</sub> 浓度值  $dD_{\text{bin}}$ . 因为 NO<sub>2</sub> 浓度值最小时可认为对流层浓度最小, 这是最接近 NO<sub>2</sub> 浓度值不变的条件. 然后以每组中计算得到的  $dD_{\text{bin}}$  为纵坐标, 以每组中间的 AMF 为横坐标画点, 如图 9 中的黑色点. 采用最小值外推法根据图 9 中黑点可获得参考谱中的  $D_{\text{ref}}$ . 对所有黑色点进行线性拟合, 如图 9 中深灰色直线, 拟合直线表达式为

$$dD_i = 1.321 \times 10^{16} \times A_{m_i} + 2.354 \times 10^{16}.$$

根据 (3) 式, 拟合直线与  $y$  轴的截距为  $D_{\text{ref}}$ , 其

值为  $2.354 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ , 斜率是 4 d 中最小垂直柱浓度  $V_{C_0}$ , 其值为  $1.321 \times 10^{16} \text{ cm}^{-2}$ .

图 9 中  $dD_{\text{bin}}$  的线性相关系数  $R^2 = 0.824$ . 较好的线性相关性说明采用统计的方法可以较好的逼近 NO<sub>2</sub> 垂直柱浓度全天不变的假设情景.  $dD_{\text{bin}}$  的非线性导致  $D_{\text{ref}}$  的统计误差为  $7.5 \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}$ .

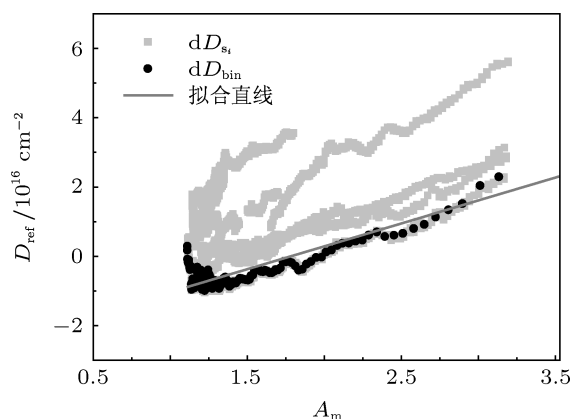


图9 统计外推法得到的 NO<sub>2</sub> 参考光谱 (3月27日 13:28 光谱) 中的斜柱浓度  $D_{\text{ref}}$

### 4.3 计算 NO<sub>2</sub> 整层垂直柱浓度

根据 (4) 式计算了从 3 月 25 到 4 月 5 日的  $V_C$  的日变化, 每条测量谱都以 (7) 式计算出了误差, 并在图 10 中用误差棒表示出了误差大小. 但是由于时间分辨率高, 数据点比较密, 误差较小, 因此图中看不出明显的误差棒, 变化曲线的粗细代表了整层垂直柱浓度误差的大小. 另外整层垂直柱浓度结果中已将多云天气下的无效数据剔除.

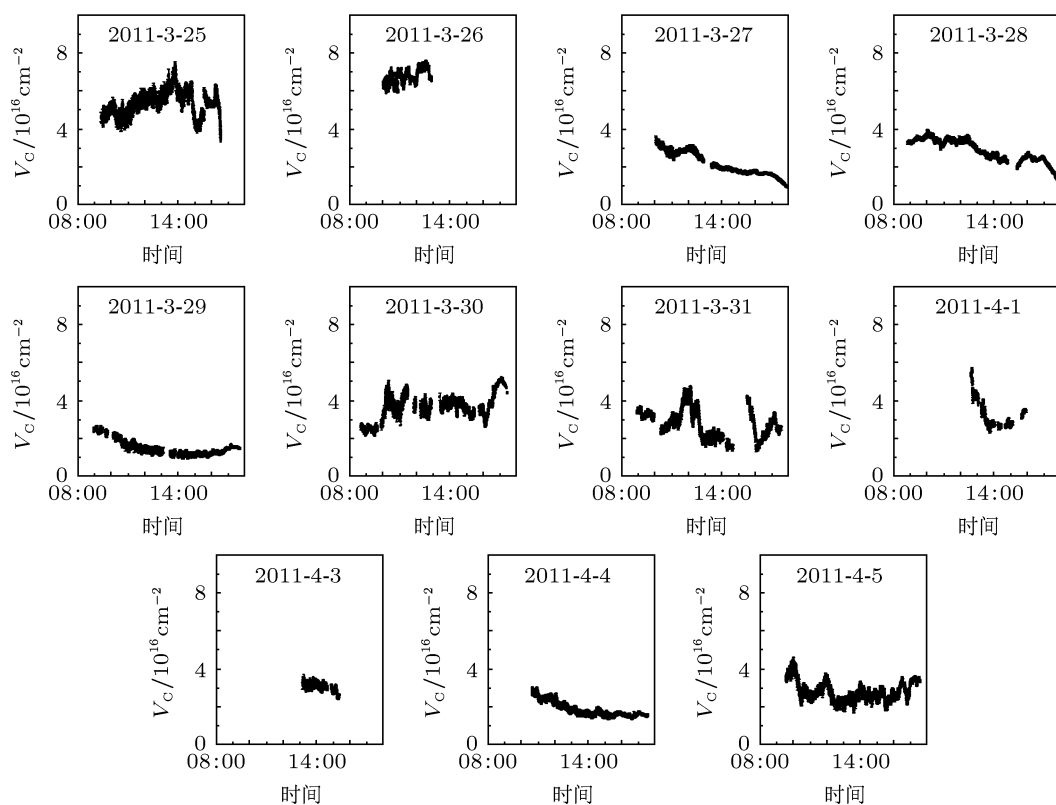


图 10 3月25日到4月5日 NO<sub>2</sub> 垂直柱浓度的日变化, 曲线的粗细代表了误差大小

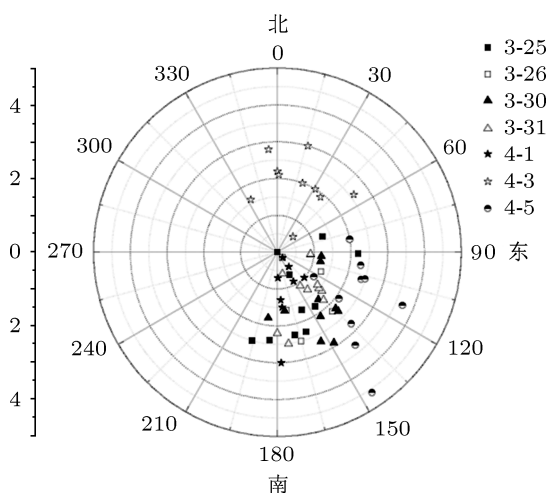


图 11 7 d 的风向和风速小时均值

图 10 显示出 3 月 27, 28, 29 日和 4 月 4 日 NO<sub>2</sub> 的垂直柱浓度全天没有较大变化, 而且浓度值较低, 呈现缓慢下降过程. 由于 NO<sub>2</sub> 在夜间富集, 白天发生光解, 所以 NO<sub>2</sub> 的整层垂直柱浓度缓慢下降.

图 11 显示出 3 月 25, 26, 30, 31 日和 4 月 1, 5 日主导风向为东南风, 城市源排放的 NO<sub>2</sub> 会由

边界层的快速大气流动携带扩散到测量点, 使得测量点 NO<sub>2</sub> 垂直柱浓度升高并出现快速变化, 而且 NO<sub>2</sub> 变化趋势还与城市源排放量的变化相关. 由 3 月 25, 30, 31 日和 4 月 5 日的日变化可以看出, 11:00 之后 NO<sub>2</sub> 浓度出现峰值, 之后又逐渐下降, 峰值的出现应该与中午时分城市上下班车流量增多有关, 峰值后逐渐下降的原因应是 NO<sub>2</sub> 的光解.

#### 4.4 整层垂直柱浓度的误差分析

根据前面的分析, 当太阳天顶角小于 70° 且 NO<sub>2</sub> 浓度主要集中在对流层时, 根据 (6) 式计算 A<sub>m<sub>i</sub></sub> 引入的误差小于 1%, 因此可以忽略此误差. dD<sub>s<sub>i</sub></sub> 的拟合误差一般小于 5%, D<sub>ref</sub> 的统计误差为 7.5 × 10<sup>14</sup> cm<sup>-2</sup>. 另外由于实际大气温度与我们假设的大气温度会有一定的差别, 这使得进行反演的气体吸收截面与实际吸收截面可能不同, 从而导致 dD<sub>s<sub>i</sub></sub> 附加另外 5% 的误差 [4]. V<sub>C<sub>i</sub></sub> 的总误差可以根据下式计算得到:

$$E_R = \frac{1}{A_{m_i}} \left( (5\% \times dD_{s_i})^2 + (5\% \times dD_{s_i})^2 + (7.5 \times 10^{14})^2 \right)^{0.5} \quad (7)$$

例如, 当  $dD_{s_i} = 3 \times 10^{16}$ ,  $A_{m_i} = 1$  时,  $E_R = 2.25 \times 10^{15}$ ;  $A_{m_i} = 3$  时,  $E_R = 7.5 \times 10^{14}$ , 其中  $dD_{s_i}$ ,  $E_R$  和  $A_{m_i}$  的单位均为分子数每平方厘米 ( $\text{cm}^{-2}$ ).

可以通过减少统计误差和拟合误差来减少整层垂直柱浓度的误差. 统计误差的减少需要增加参与统计的数据量, 选取足够多的满足要求的测量日. 拟合误差的减少需要提高仪器信噪比和光谱稳定性, 并选取与实际情况相符的  $\text{NO}_2$  吸收截面.

### 5 DS-DOAS 整层垂直柱浓度结果与卫星整层垂直柱浓度结果对比

采用以上算法 DS-DOAS 可以获得整层垂直柱浓度, 可以与卫星过顶时的整层垂直柱浓度数据相对比 [17]. 当卫星过顶测量时云系数大于 0.1, 无法准确进行地基仪器与卫星数据的对比 [4]. 将测量期间云系数小于 0.1 时的臭氧监测卫星 (OMI) 过顶时整层垂直柱浓度结果与 DS-DOAS 的整层垂直柱浓度对比. 选取卫星像元中心点相对观测点距离小于 20 km 的卫星数据进行平均 [4], 并且对卫星过顶前后 30 min 的 DS-DOAS 进行平均, 然后将平均后的数据进行对比, 对比结果如图 12 所示. 两者的线性相关度为 0.92, 拟合直线的斜率是 0.44, 截距是  $8.0 \times 10^{15}$ .

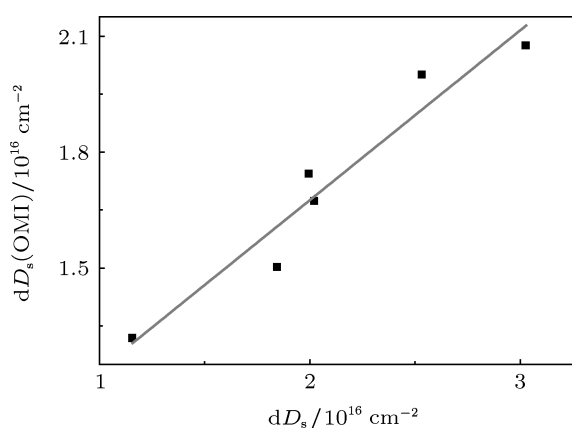


图 12 DS-DOAS 垂直柱浓度与 OMI 卫星对比

较好的相关度说明 DS-DOAS 与 OMI 反映出相同的  $\text{NO}_2$  柱浓度变化趋势. 但是拟合直线的斜率和截距说明 DS-DOAS 与 OMI 的测量结果之间存在一定的绝对偏差. 这是因为地基仪器测量的是一点的望远镜视场内的浓度值, 而 OMI 是在  $340 \text{ km}^2$  区域内的平均值 [17]. 从图 3 可以看出, 测量点东南

是城区, 西北是乡村, 对流层  $\text{NO}_2$  的水平分部存在不均匀性. 因此地基仪器结果会与卫星测量结果存在一定的绝对偏差. 由以上分析可知, 为了更好的与卫星数据对比, 测量点应该建立在远离污染源的区域, 保证对流层吸收气体浓度水平均一. 另外建立长期稳定的地面监测平台, 与卫星过顶数据进行长时间对比实验, 进一步研究 DS-DOAS 用于卫星数据校准的方法和适用条件, 这是我们以后要进行的工作.

### 6 DS-DOAS 与多轴差分吸收光谱技术 (MAX-DOAS) 结果对比

为了进一步证明该方法测量  $\text{NO}_2$  整层垂直柱浓度结果的准确性, 将 3 月 31 日的测量结果与安装在同一站点的一台 MAX-DOAS 的测量结果进行了对比. MAX-DOAS 在 360—390 nm 波段 [3], 选用当天中午 13:24 天顶方向测得的光谱作为参考谱, 反演  $20^\circ$  高度角下获得的测量谱, 可得到每条光谱的差分斜柱浓度  $dD_\alpha$ . 由于同一时间、同一地点两台仪器测得的垂直柱浓度  $V_{C_0}$  相等, 通过 DS-DOAS 仪器可获得 13:24 的  $V_{C_0}$ , 所以可以根据 (8) 式计算参考谱中  $\text{NO}_2$  的斜柱浓度  $D_\perp$ . 下式中  $A_{m\perp}$  是利用 McArtim 大气辐射传输模型得到的 13:24 天顶方向的 AMF:

$$D_\perp = V_{C_0} \times A_{m\perp}. \quad (8)$$

再利用 McArtim 大气辐射传输模型计算出每条测量谱的大气质量因子  $A_{m_i}$ , 整层垂直柱浓度  $V_C$  的计算方式为

$$V_C = \frac{dD_\alpha + D_\perp}{A_{m_i}}. \quad (9)$$

图 13 显示了两种方法获得的  $\text{NO}_2$  VCD 的日变化. 从图 13 中看出两种方法反演的  $\text{NO}_2$  VCD 的日变化曲线符合得较好. 另外, DS-DOAS 技术获得的测量数据具有更高的时间分辨率, 可以监测到  $\text{NO}_2$  短时间内快速的变化过程. 通过对比说明, 基于本文的实验系统和反演方法, DS-DOAS 技术可准确获得高时间分辨和较高精度的  $\text{NO}_2$  整层垂直柱浓度, 并可用于吸收气体的实时连续监测. 另外直射太阳光差分吸收光谱系统具有光通量大的特点, 在保证较高的信噪比条件下可以达到远高于散射光差分吸收光谱系统的时间分辨率. 而且不需要使用复杂的大气辐射传输模型计算 AMF, 杜绝了

计算垂直柱浓度时由此引入的误差,保证了测量结果的精度.

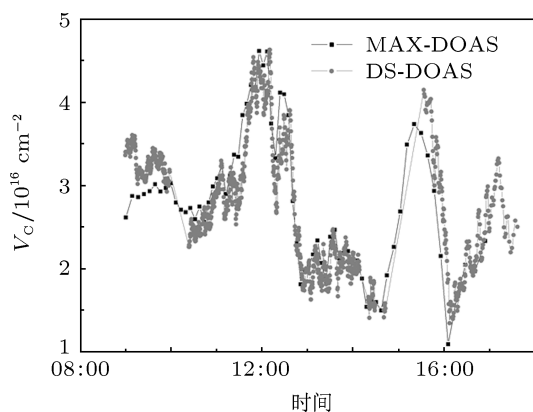


图 13 DS-DOAS 与 MAX-DOAS 的对比

## 7 结论

本文研究了获得  $\text{NO}_2$  整层垂直柱浓度的方法,先利用 DS-DOAS 技术反演  $\text{NO}_2$  差分斜柱浓度,再利用外推法获得了  $\text{NO}_2$  参考谱中的斜柱浓度,结合 AMF 间接得到了  $\text{NO}_2$  整层垂直柱浓度.并通过统计方法放宽了外推法的应用条件,实现了  $\text{NO}_2$  整层垂直柱浓度的长期测量.分析了基于统计外推法的 DS-DOAS 技术反演  $\text{NO}_2$  整层垂直柱浓度的误差来源及大小,得到了减少测量误差的方法.通过与卫星数据及 MAX-DOAS 仪器的对比,证明了 DS-DOAS 技术能够较为精确的测量  $\text{NO}_2$  整层垂直柱浓度,相对于 MAX-DOAS 技术可达到更高的时间分辨率.

- [1] Crutzen P J 1979 *Annu. Rev. Earth. Pl. Sci.* **7** 443
- [2] Zhou B, Liu W Q, Qi F 2001 *Res. Environ. Sci.* **14** 23 (in Chinese) [周斌, 刘文清, 齐峰 2001 环境科学研究 **14** 23]
- [3] Xu J, Xie P H, Si F Q 2010 *Spectrosc. Spect. Anal.* **30** 2464 (in Chinese) [徐晋, 谢品华, 司福祺 2010 光谱学与光谱分析 **30** 2464]
- [4] Jay H, Alexander C, Elena S 2009 *J. Geophys. Res.* **114** D11307
- [5] Zhou B, Liu W Q 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2507 (in Chinese) [周斌, 刘文清 2000 物理学报 **49** 2507]
- [6] Xue Y Q, Niu J G, Wen Q L 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 622
- [7] Cheng M X, Zheng Y C, Cheng J, Yang J G, Zhou H G 2007 *J. Light Scattering* **19** 142
- [8] Platt U, Stutz J 2008 *Differential Optical Absorption Spectroscopy* (Berlin: Springer-Verlag Heidelberg) p133
- [9] Gruzdev A N 2008 *4th SPARC General Assembly* Bologna, Italy, August 31–September 5, 2008 p5
- [10] <http://www.srrb.noaa.gov/highlights/sunrise/atmosrefr.gif>
- [11] Shi P, Xie P H, Li A 2010 *Acta Opt. Sin.* **30** 3643 (in Chinese) [石鹏, 谢品华, 李昂 2010 光学学报 **30** 3643]
- [12] Hönninger G, von Friedeburg C, Platt U 2004 *Atmos. Chem. Phys.* **4** 231
- [13] Fay C, Roozendael V 2001 *WinDOAS2.1 Software User Manual, IASB/BIRA*
- [14] Chance K, Kurucz R L 2010 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **111** 1289
- [15] <http://218.22.3.196/rainfall/default.aspx>
- [16] <http://www.esrl.noaa.gov>
- [17] Celarier E A, Brinksma E J 2008 *J. Geophys. Res.* **113** D15S15



# Measurement of NO<sub>2</sub> total vertical columns by direct-sun differential optical absorption spectroscopy in Hefei city\*

Wang Yang Xie Pin-Hua<sup>†</sup> Li Ang Zeng Yi Xu Jin Si Fu-Qi

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

(Received 22 August 2011; revised manuscript received 29 October 2011)

## Abstract

Direct-sun DOAS(DS-DOAS) technique is successfully applied to the measurement of atmospheric trace gas vertical column density(VCD). The DS-DOAS technique for continuously measuring NO<sub>2</sub> total vertical column density is investigated based on the passive DOAS. The composition of system is introduced. The statistical method “minimum-amount Langley-extrapolation” is utilized to reduce the errors from the selected reference spectrum. The VCD measuring error is estimated and the error source is discussed. The NO<sub>2</sub> total VCD is measured based on the system in Hefei city in a consecutive period of 11 days. And the results are analyzed. The experiment has verified the feasibility of the algorithm and proved that the technique can be used to continuously measure NO<sub>2</sub> total vertical column density.

**Keywords:** atmospheric optics, direct-sun differential optical absorption spectroscopy, NO<sub>2</sub> total vertical column density

**PACS:** 42.68.Ca

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40905010) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2009AA063006).

<sup>†</sup> E-mail: phxie@aiofm.ac.cn