

- [1] Luklinska Z H, von Bradsky G, Goodhew P J 1985 *J. Nucl. Mater.* **135** 206
- [2] Carsughi F, Kesternich W, Schwahn D, Ullmaier H, Schroeder H 1992 *J. Nucl. Mater.* **191—194** 1284
- [3] Wang J, Hou Q, Sun T Y, Long X G, Wu X C, Luo S Z 2007 *J. Appl. Phys.* **102** 093510
- [4] Chen M, Wang J, Hou Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 1149 (in Chinese) [陈敏、汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 1149]
- [5] Wang J, Hou Q 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 6408 (in Chinese) [汪俊、侯氢 2009 物理学报 **58** 6408]
- [6] Schwartz A J, Wall M A, Zocco T G, Wolfer W G 2005 *Philos. Mag.* **85** 479
- [7] Evans J H 2004 *J. Nucl. Mater.* **334** 40
- [8] Zheng H 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 389 (in Chinese) [郑晖 2007 物理学报 **56** 389]
- [9] Hou Q, Zhou Y L, Wang J, Deng A H 2010 *J. Appl. Phys.* **107** 084901
- [10] Sharafat S, Takahashi A, Nagasawa K, Ghoniem N 2009 *J. Nucl. Mater.* **389** 203
- [11] Galindo R E, van Veen A, Evans J H, Schut H, de Hosson J T M 2004 *Nucl. Instrum. Meth. B* **217** 262
- [12] Vedenev A I, Lobanov V N, Starovoitova S V 1996 *J. Nucl. Mater.* **233—237** 1189
- [13] Oliviero E, Beaufort M F, Barbot J F, van Veen A, Fedorov A V 2003 *J. Appl. Phys.* **93** 231
- [14] Ono K, Arakawa K, Shibasaki H, Kurata H, Nakamichi I, Yoshida N 2004 *J. Nucl. Mater.* **329—333** 933
- [15] Li R S, Zhou Y L, Zhang B L, Deng A H, Hou Q 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 046604 (in Chinese) [李仁顺、周宇璐、张宝玲、邓爱红、侯氢 2011 物理学报 **60** 517 046604]
- [16] Gruber E E 1967 *J. Appl. Phys.* **38** 243
- [17] Nichols F A 1969 *J. Nucl. Mater.* **30** 143
- [18] Evans J H, van Veen A, Finnis M W 1989 *J. Nucl. Mater.* **168** 19
- [19] Willert L E, Shewmon P G 1970 *Metall. Trans.* **1** 2217
- [20] Zhou Y L, Hou Q, Wang J, Deng A H 2009 *Chin. Phys. Lett.* **26** 090202

Monte Carlo simulations of the evolution of helium depth distribution in materials*

Zhou Yu-Lu¹⁾²⁾ Li Ren-Shun¹⁾ Zhang Bao-Ling¹⁾ Deng Ai-Hong²⁾ Hou Qing^{1)†}

1) (Key Laboratory for Radiation Physics and Technology of Ministry of Education, Institute of Nuclear Science and Technology, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

2) (Department of Applied Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

(Received 6 July 2010; revised manuscript received 9 October 2010)

Abstract

Based on the migration-coalescence mechanism for helium bubble growth in a material, the evolution of helium depth distribution during annealing is simulated by the Monte Carlo method. The factors that influence the evolution are studied. The results show that the initial concentration and radius of the helium bubble can affect the evolution of He depth distribution, while the annealing temperature has influence only on the evolution rate but little on the final depth distribution of helium. It is also shown that the evolution of the system turns to slow down gradually with the annealing time going.

Keywords: helium, depth distribution, Monte Carlo, simulation

PACS: 07.05.Tp, 61.72.sh

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 10775101, 10775102) and the National Magnetic Confinement Fusion Program for the International Thermonuclear Experimental Reactor of China (Grant No. 2009GB106004).

† Corresponding author. E-mail: qhou@scu.edu.cn

应用多光路主动差分光学吸收光谱仪观测 大气污染物的空间分布*

王焯如 周 斌[†] 王珊珊 杨素娜

(复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

(2010年4月1日收到; 2010年9月9日收到修改稿)

研制了一套具有4条测量光路的主动差分光学吸收光谱仪(DOAS)系统,以一盏短弧氙灯为4台集成一体的发射/接收望远镜提供光源,可同时发射4条相互独立的测量光路,4台望远镜的角度可分别独立调整以对准不同位置的角反射镜,光路之间的最大发散角可达 28° .为测试仪器性能,使4条光路测量同一区域内的 NO_2 浓度.对4条光路的测量结果进行相互对比,任意两条光路的相关系数均在0.97以上,测得 NO_2 的体积分数平均差异小于 10^{-9} ,表明结果具有良好的一致性.通过对复旦大学附近区域内的 NO_2 , SO_2 垂直分布进行长期连续观测,获得了观测区域内两种污染物垂直分布的平均日变化特征: NO_2 浓度为双峰变化,两个高峰分别出现在早晨和傍晚,低谷出现在午后和凌晨,在垂直方向上,44—66 m高度层浓度最高,66—88 m高度层浓度最低,浓度的层间差异夜间高于白天,最大差异达 17×10^{-9} ; SO_2 浓度为单峰变化,峰值出现在上午,垂直分布相对均匀,层间差异最多不超过 3×10^{-9} .

关键词: 差分光学吸收光谱, NO_2 , SO_2 , 大气污染

PACS: 07.88.+y, 42.68.Kh

1. 引言

差分光学吸收光谱仪(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)是一项大气痕量污染物监测技术,由德国海德堡大学环境物理研究所的Platt, Perner和Pätz^[1,2]于1979年提出,其测量的基本原理是利用气体分子或自由基对紫外—可见光辐射的差分吸收特性来反演它们的浓度.

DOAS技术测量时无需采样,不改变被测物质的化学性质^[3],它测量的是光路上气体浓度的平均值,与传统的测量技术相比,测量结果具有更强的代表性.除此以外,DOAS还具有灵敏度高、成本低、测量迅速、自动化程度高等优点,可同时测量多种气体的浓度,还能测量一些传统方法无法测量的自由基的浓度^[3-6].大量关于DOAS与常规监测手段的对比测量研究表明,DOAS与传统监测手段的测量结果具有良好的相关性^[7,8].经过30年的发展,DOAS技术日趋成熟,在国内外得到了越来越广泛

的应用,已得到我国环保部门的认可并应用于部分城市的环境监测站,国家环境监测总站还制定了与DOAS技术相关的技术规范.

目前利用人工光源工作的主动DOAS系统大多仅有一条测量光路,其测量范围为一条直线.本文介绍了具有4条测量光路的主动DOAS,可使4束光射向不同方向,分别测量每条光路上的污染物浓度,如按照观测需要对4条光路进行一定的空间布置,则可通过对4条光路测量结果的分析 and 对比了解污染物的空间分布.目前国内外有少量关于多光路主动DOAS的实验研究,但是这些系统实际上只有一条测量光路,采用顺序扫描的方式对多条光路进行轮流测量,测量的时间分辨率低,当需要对同一时刻不同光路的测量结果进行比较时,必须进行插值^[4,9-11];而本课题研制的多光路主动DOAS可以同时4条光路进行测量,实验表明4条光路的测量结果具有较好的可比性.

观测大气污染物垂直分布,可为大气污染物稀释扩散规律的研究和城市边界层大气污染物数值

* 国家自然科学基金(批准号:40975076)和国家高技术研究发展计划(批准号:2006AA06Z417)资助的课题.

[†] 通讯联系人. E-mail: binzhou@fudan.edu.cn

模拟等工作提供依据. 目前国内关于大气污染物空间分布特别是垂直分布的观测和研究尚不多, 中国科学院大气物理所曾利用在气象铁塔的不同高度“挂片”采样的方式观测 NO₂, SO₂ 等污染物的垂直分布, 但该方法的时间分辨率和测量精度都还不够理想^[12]; 此外还有利用系留气艇携带点式监测仪器或在高层建筑不同高度安装点式监测仪器进行此类观测的报道^[11], 但这些手段大多具有成本高、时间分辨率低等局限性. 多光路主动 DOAS 可为此类研究提供更为先进、实用的测量手段.

为了能够实现多条光路的同时测量, 实验中在一座高层建筑的不同高度处安装 4 组角反射镜, 使多光路主动 DOAS 的 4 条光路分别射向这 4 组角反射镜, 如图 1 所示. 通过比较 4 条光路的测量结果即可描述污染物垂直分布情况, 在一定条件下, 还可根据 4 条光路的几何特征定量计算不同高度处的污染物浓度.

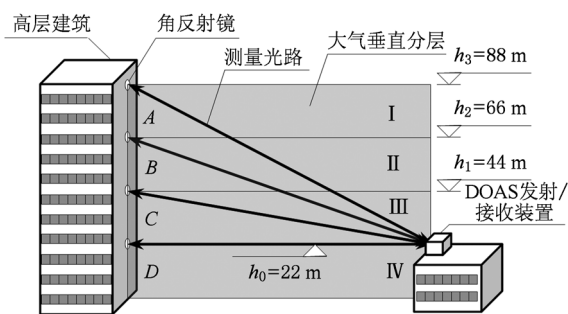


图 1 用多光路主动 DOAS 观测污染物垂直分布时的光路布置

2. DOAS 基本原理

设有一束光强为 I_0 的光, 在大气中经过一段距离的传输后, 由于沿途气体分子的吸收和散射, 光强和光谱结构发生变化, 光强衰减为 I , I 与 I_0 的关系可用比尔-朗伯定律描述^[13],

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ -L \left[\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] \right\}, \quad (1)$$

其中 L 为光程, $\sigma_i(\lambda)$ 表示大气中某种对该波段光辐射有吸收的分子在波长 λ 处的吸收截面积, $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 分别为波长 λ 处的瑞利散射系数和米氏散射系数. 将(1)式两边取对数, 并令 $A(\lambda)$ 为吸收强度, 得

$$A(\lambda) = \ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right]$$

$$= L \left[\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right]. \quad (2)$$

DOAS 技术利用气体分子对光辐射的差分吸收特性反演其浓度. 所谓差分吸收就是吸收强度随波长快速变化的吸收, 亦称窄带吸收; 与之相对应的是慢变化吸收, 亦称宽带吸收. (2)式中 $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 都属于宽带吸收, 而气体分子的吸收截面积 $\sigma_i(\lambda)$ 存在宽带吸收和窄带吸收两部分, 可表示为^[13] $\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)$, 其中 $\sigma_{i0}(\lambda)$ 为宽带吸收部分, $\sigma'_i(\lambda)$ 为窄带吸收部分, 即差分吸收截面积. 因此, (2)式可进一步展开并归并成宽带吸收和窄带吸收两部分, 即

$$A(\lambda) = L \left[\sum_{i=1}^n \sigma_{i0}(\lambda) C_i + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda) \right] + L \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) C_i, \quad (3)$$

其中 $L \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) C_i$ 称为差分光密度或差分光学厚度^[13], 可记作 $DA(\lambda)$.

DOAS 系统通过光谱仪及光电传感器测量 $I(\lambda)$ 和 $I_0(\lambda)$, 将两者相除, 然后对其商做高通滤波以去除慢变化成分, 取对数后得到^[6] $DA(\lambda)$. L 为已知量, $\sigma'_i(\lambda)$ 可通过实验测得, 并且每种气体有其特有的差分吸收特征. 用最小二乘法求解最优的 C_1, C_2, \dots, C_n 组合, 使指定波段内 $L \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) C_i$ 与 $DA(\lambda)$ 的差异最小, 即反演出在该波段有差分吸收特性的各种组分的浓度^[14,15].

3. 仪器设计

DOAS 设备通常由光源、发射/接收望远镜、光电转换系统、计算机数据处理软件等组成. 本课题研制的多光路主动 DOAS 系统的结构如图 2 所示, 其中公用光源和 4 套相对独立望远镜安装于 85 cm × 67 cm × 67 cm 的不锈钢光具架内, 如图 3 所示.

3.1. 光源

系统使用 150 W 短弧氙灯作为光源, 氙灯安装于光具架前端中央, 位于 4 条光路的几何对称中心, 4 条光路共用同一光源. 这种设计使光源得到充分利用, 并且 4 条光路的测量结果具有较高的可比性.

3.2. 发射/接收望远镜

每套发射/接收望远镜由 6 cm × 8 cm 口径椭圆

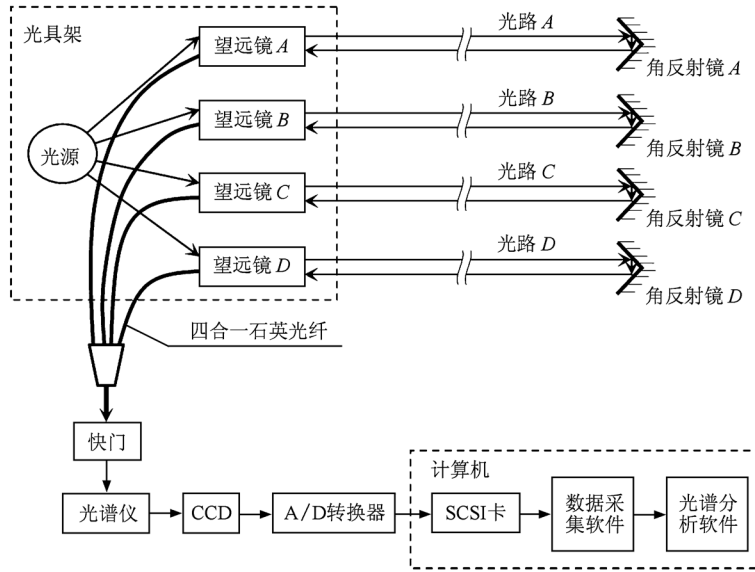


图2 多光路主动 DOAS 系统框图

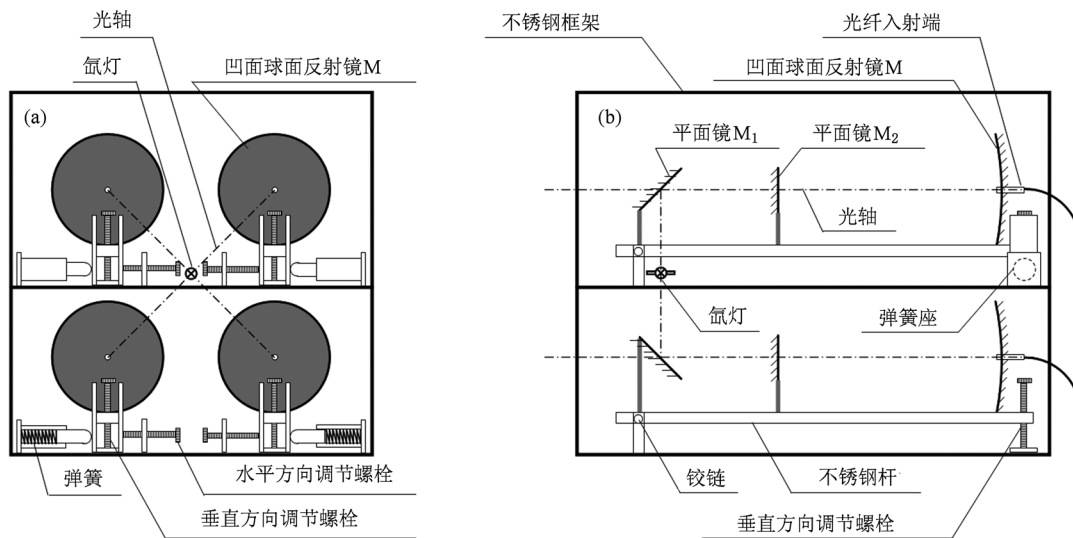


图3 光具架示意图 (a)正立面图,(b)侧立面图

形平面镜 M_1 , 8 cm 口径圆形平面镜 M_2 和 20 cm 口径凹面镜 M (焦距 $f = 80$ cm) 组成, 聚焦原理如图 4 所示. M_1 与主光轴呈 45° 夹角, 氙灯在 M_1 中的像位于 M 的焦点处. 氙灯可近似视作点光源, 它发出的光经反射后呈平行光射出, 到达几百米外的角反射镜, 从角反射镜返回的光回到 M , 会聚于焦点. 由于在 M 前方 $1/2$ 焦距处设置了平面镜 M_2 , 光线实际会聚于 M 的中心, 此处恰好为光纤入射端, 回收到的光通过光纤传入光谱仪进行分光.

光具架内对称安装了 4 套这样的发射/接收望远镜, 构成 4 条测量光路, 如图 3 所示. 组成每套望

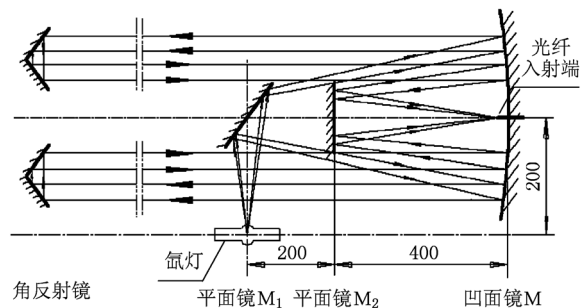


图4 发射/接收望远镜聚焦原理图

望远镜的 3 个面镜安装于同一条不锈钢杆上, 杆前端

用铰链固定于光具架上,可以在水平和垂直方向绕轴旋转;杆的末端用水平方向和垂直方向的两组螺栓定位在光具架上,可通过螺栓精确调整位置,以控制光路发射方向.4条光路的方向可以分别调整,互不影响,光路之间的最大发散角可达 28° ,可根据需要使4束光射向相同或不同的角反射镜.

3.3. 光 纤

使用特制的四合一石英光纤,将望远镜收集到的4束光合并在一起送入光谱仪分光,光纤的结构如图5所示.

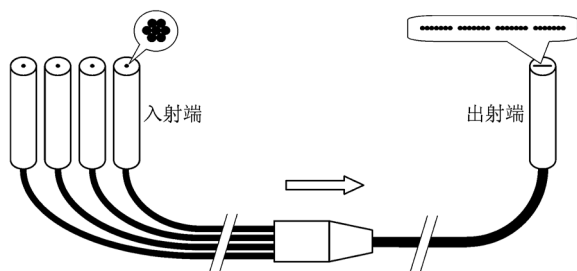


图5 四合一石英光纤结构示意图

光纤有4个入射端和1个出射端,每个入射端是包含7根石英光纤的光纤束,在入射端处呈圆形排列.出射端包含这4条支路的全部28根光纤,在出射面呈直线形排列并分为4段,每段对应一条入射光路.出射端垂直插入光谱仪,线状排列的光纤对准入射狭缝.

3.4. 光谱仪

使用光栅光谱仪作为分光设备,将望远镜收集到的复色光在水平方向分光.被光纤合并后的4束光在分光后成为4条平行的光谱投射到电荷耦合器件(CCD)传感器上,如图6所示.

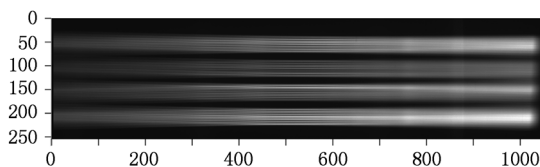


图6 被光纤合并的4束光经分光后投射到 CCD 上的平行光谱

光谱仪的中心波长和狭缝宽度可调,投射在 CCD 上的光谱的波长范围约为 70 nm ,分辨率约为 0.3 nm .测量 NO_2 浓度时,将中心波长调整为 400 或 435 nm ;测量 SO_2 浓度时,将中心波长调整为 330 nm .

3.5. 信号检测和数据采集

系统以 256×1044 像素的面阵 CCD 传感器作为信号检测器件,CCD 采集到的模拟信号经模拟/数字(A/D)转换器转换成数字信号,通过小型计算机系统接口(SCSI)卡导入计算机.

数据采集程序获得以二维数组形式存储的图像数据,将4个光谱成像区域内的数据分别在垂直方向进行平均,转换为每条光路对应的一维线状光谱,如图7所示.与常见的使用线阵感光器件的DOAS系统相比,由于光谱中的每一个数据点都是同一列上的多个感光元件在同一时间获得的测量结果的平均值,有利于提高信噪比^[16].

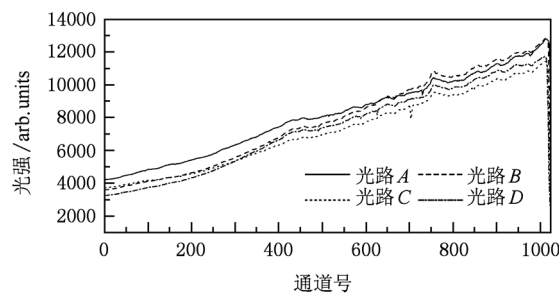


图7 某一时刻系统采集到的一组光谱

CCD 每次扫描的曝光时间根据光强自动调整,一般在 $1-10\text{ s}$ 之间.进行测量时一般每 5 min 输出一组数据,输出的数据为该时间段内测得的有效光谱的平均值.

3.6. 光谱分析

使用德国海德堡大学环境物理研究所开发的DOAS光谱分析软件 DOASIS 对采集的光谱进行分析.光谱分析过程与一般的主动 DOAS 相同,但是需要对4条光路的光谱分别进行分析.

分析光谱时首先要扣除背景值,背景值主要包括 CCD 的偏置和暗电流^[17],此外还有因光谱仪杂散光引起的信号噪声.本实验以 CCD 黑暗区域像素测得的光谱作为背景值从测量光谱中扣除.然后将测量光谱与灯谱相除,得到不同波长对应的吸光度.灯谱即以上所述的 $I_0(\lambda)$,它通过在望远镜附近放置角反射镜的方式测得,由于此时的测量光程远小于正式测量时的光程,而光学系统透光损失与正式测量时相同,故近似认为测得的光谱就是光源发出的光在未发生大气吸收情况下的光谱.进而根据

DOAS 的基本原理,用 DOASIS 软件提供的二项式高通滤波功能除去吸光度中的慢变化成分,取对数后即得到差分吸收光谱.再把差分吸收光谱同拟合波段内各种差分吸收组分的标准差分吸收截面积进行最小二乘法拟合,反演出各种组分的浓度.

光谱分析中使用的 NO_2 标准吸收截面积取自文献[18], SO_2 标准吸收截面积取自文献[19],根据仪器特征和实验需要进行卷积和滤波得到差分吸收截面积.为消除太阳散射光对测量的影响,将夫琅禾费结构作为一种吸收成分参与拟合过程^[20],夫琅禾费结构通过在白天日照强烈时关闭氙灯的方式测得,此时射入光纤的光只有太阳散射光.

分析 NO_2 浓度时选取的拟合波长范围大致为 370—435 nm,从中挑选若干 NO_2 吸收强烈且受灯谱及其他吸收成分影响较小的波段;分析 SO_2 浓度时选取的拟合波段大致为 300—310 nm.为便于计算,把各种吸收组分的标准差分吸收截面积换算成实验条件下该组分每 10^{-9} 体积分数对应的差分吸收光密度,用换算后的数据进行拟合可直接得到以 10^{-9} 体积分数为单位的污染物的浓度.

4. 系统测试

在用多光路主动 DOAS 观测污染物空间分布时,需要让各条光路测量不同区域内的污染物浓度,通过它们测量结果间的分析对比得出观测结论.由于 4 条光路使用的光学元件可能存在光学透过率上的差异,并且使用 CCD 的不同感光区域测量光谱,为防止因 4 条光路测量结果之间存在固有差异而影响分析对比结果,在整套设备安装完成后还需进行 4 条光路测量结果一致性的测试.

测试时使 4 束光对准同一组角反射镜,由于此时 4 条光路几乎重合,它们测量的是几乎同一区域内的污染物浓度,故测量结果理论上应相同.对此时 4 条光路测量结果的一致性进行检验,是衡量仪器测量精度的重要手段,一致性的好坏直接关系到今后的污染物空间分布观测是否有意义.检验时采用线性回归的方式,趋势线的斜率、截距和相关系数是对一致性的定量评价.

测试期间,光具架等仪器安装于复旦大学第四教学楼楼顶的实验室内,角反射镜安装于复旦大学本部食堂楼顶,角反射镜距望远镜 507 m,往返光程

为 1014 m,光谱仪的中心波长设定为 400 nm,测量 NO_2 的浓度.共进行了累计 40 余天的测试,测量的时间分辨率为 5 min,获得了 10000 余组数据,对各光路的测量数据进行两两间的线性回归分析,结果如图 8 和表 1 所示.

以上分析表明,4 条光路的测量结果具有良好的-一致性,任意两条光路测量结果间的相关系数 R^2 均在 0.97 以上;在正常大气 NO_2 浓度范围(不大于 80×10^{-9} 体积分数)内,任意两条光路间的平均差异基本不超过 10^{-9} 体积分数.因此,如按图 1 所示的方式对 NO_2 等大气污染物进行长期分层观测,可以比较准确地获知大气污染物的空间分布情况.

表 1 各光路测量数据间的线性回归结果

	斜率	截距	相关系数 R^2
光路 A-光路 B	0.983	0.157	0.972
光路 A-光路 C	0.979	0.567	0.982
光路 A-光路 D	0.997	-0.627	0.988
光路 B-光路 C	0.977	0.805	0.973
光路 B-光路 D	0.994	-0.348	0.976
光路 C-光路 D	1.008	-0.967	0.985

5. 污染物空间分布观测

对复旦大学附近上空的 NO_2 和 SO_2 进行分层观测实验时,测量光路的布置如图 1 所示,光具架等设备安装于复旦大学第四教学楼楼顶的实验室内,发射/接收望远镜距地面高度约为 22 m;4 组角反射镜安装于杨浦科技孵化基地二号楼的 4 个不同楼层的相同位置,高度分别为 88,66,44,22 m,4 条光路在同一竖直平面内,4 组角反射镜垂直间距相等.在本研究中分别以光路 A、光路 B、光路 C 和光路 D 表示对准 88,66,44 和 22 m 角反射镜的光路.观测区域如图 9 所示,光路主要经过复旦大学校园上方,同时跨越交通干道邯郸路,角反射镜与望远镜的水平距离为 680 m.

5.1. 分层观测原理

在研究污染物空间分布时,根据角反射镜的高度将观测区域内的大气划分为若干高度层.在本研究中,自最高的角反射镜至地面划分出 66—88,44—66,22—44,0—22 m 这 4 个高度层,分别命名为 I, II, III, IV,如图 1 所示.

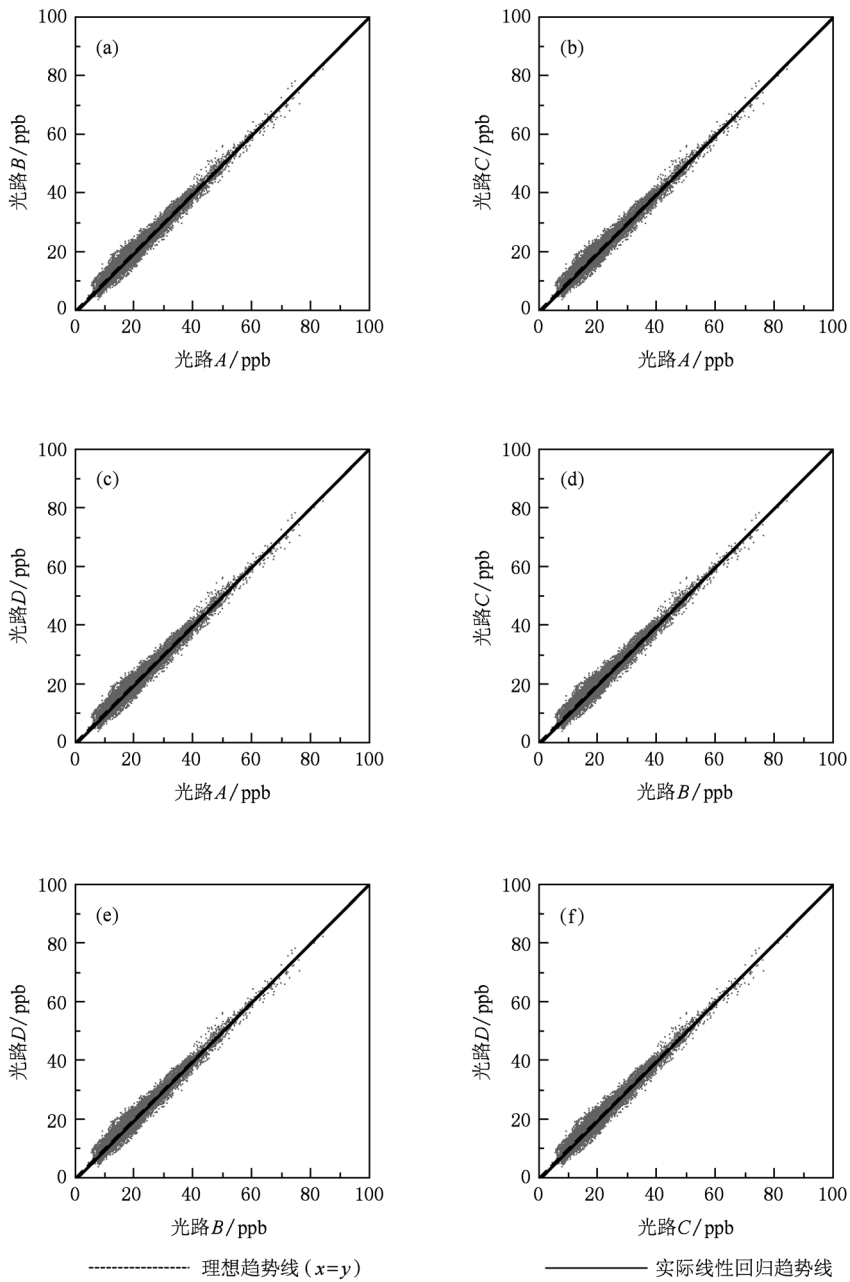


图8 各光路测得的NO₂浓度间的相关性 (a)光路A-光路B, (b)光路A-光路C, (c)光路A-光路D, (d)光路B-光路C, (e)光路B-光路D, (f)光路C-光路D

在通过倾斜光路的测量结果计算各高度层内大气污染物平均浓度时,近似认为观测区域内污染物在水平方向均匀分布,污染物浓度的空间差异仅体现在垂直方向上.在该前提下,每条倾斜光路的测量结果代表它所穿过的各个高度层内的污染物浓度均值,每一层的权重由该层的厚度决定^[9-11].设发射/接收望远镜的高度为 h_0 , h_0 上方的第 i 个高度层的顶端高度为 h_i ,该高度层内的污染物平均浓

度为 c_i ,那么从望远镜发出后穿过 n 个高度层到达 h_n 高度处的倾斜光路的测量结果 C_n 与这 n 个高度层对应的 c_i 的关系可以表示为

$$C_n = \frac{\sum_{i=1}^n c_i (h_i - h_{i-1})}{h_n - h_0}. \quad (4)$$

进而可以推导出通过相邻两条倾斜光路的测量结果 C_i 和 C_{i-1} 计算第 i 个高度层内污染物平均浓度 c_i



图9 观测区域平面图

的公式

$$c_i = \frac{C_i(h_i - h_0) - C_{i-1}(h_{i-1} - h_0)}{h_i - h_{i-1}} \quad (5)$$

在本研究中,由于恰好 $h_3 - h_2 = h_2 - h_1 = h_1 - h_0 = 22 \text{ m}$,故(5)式可简化为

$$c_i = iC_i - (i - 1)C_{i-1} \quad (6)$$

高度层 I, II, III 中的污染物浓度在(6)式中分别对应 c_3, c_2, c_1 , 光路 A, B, C 的测量结果分别对应 C_3, C_2, C_1 . 光路 D 近似水平, 且在 4 条光路中最接近地面, 在本研究中认为其测量结果代表地面附近即高度层 IV 内的污染物平均浓度. 因此, 4 个高度层的大气污染物浓度与 4 条光路测量结果的对应关系为

$$c_{\text{I}} = 3C_A - 2C_B, \quad (7)$$

$$c_{\text{II}} = 2C_B - C_C, \quad (8)$$

$$c_{\text{III}} = C_C, \quad (9)$$

$$c_{\text{IV}} = C_D. \quad (10)$$

然而, 在实际情况下, 污染物在水平方向并非总是均匀分布, 因此在使用上述公式时, 应对污染物在水平方向的均匀性进行判断. 例如, 可将 DOAS 的测量结果与点式仪器进行对比, 若水平光路的测量结果与同一高度的点式仪器的测量结果一致即认为污染物在水平方向均匀分布^[9]. 在本研究中, 上述公式仅应用于长期观测得到的污染物浓度平均值, 考虑到大气水平运动的随机性, 并且各光路距地面有几十米的高度, 近似认为污染物在水平方向均匀分布.

5.2. NO₂ 分层观测

2008 年 10 月 21 日至 2008 年 11 月 19 日, 在复

旦大学进行了为期近一个月的 NO₂ 连续观测实验. 光谱仪中心波长为 400 nm, 测量时间分辨率为 5 min, 因此一天有 288 组左右的数据, 能够较为详细地反映污染物一天的变化情况. 图 10 所示为 2008 年 11 月 11 日一天内 4 条光路分别测得的 NO₂ 浓度.

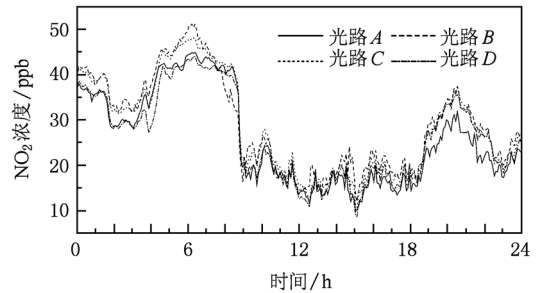


图10 2008 年 11 月 11 日一天内 4 条光路的 NO₂ 浓度测量结果

从图 10 可以看出 NO₂ 明显的日变化情况, 以及 4 条光路结果的不同步变化, 不过由于只是一天的数据, 浓度的分层变化不是很明显, 各光路之间浓度的大小也看不出固定的差异.

为了能够分析各层之间的差异, 将整个实验期间各光路的测量结果进行小时平均, 把每天的 24 小时均值数据按时段进行分类汇总, 得出 NO₂ 浓度垂直分布的平均日变化趋势, 如图 11 所示.

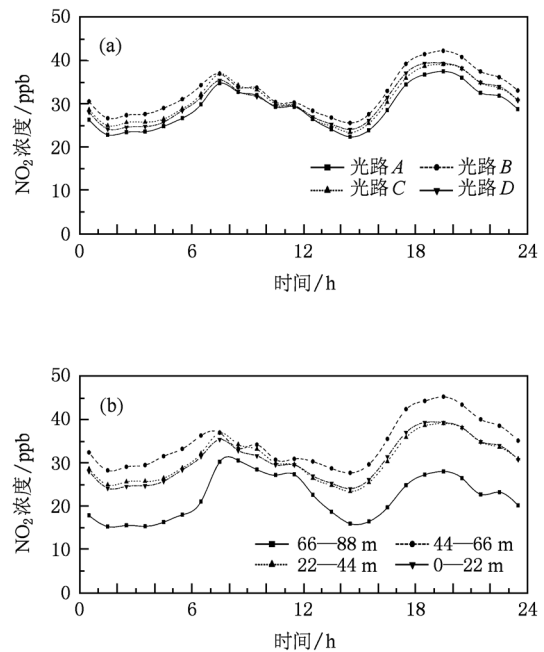


图11 NO₂ 垂直分布平均日变化趋势(2008 年 10 月 21 日—11 月 19 日) (a) 4 条光路的测量结果, (b) 根据(7)—(10)式得出的 4 个高度层的污染物浓度

5.3. SO₂ 分层观测

2009年4月28日至2009年6月3日,同样在复旦大学对SO₂浓度进行了为期一个多月的观测.光谱仪中心波长调整为330 nm,测量时间分辨率也是5 min,图12为2009年5月5日一天中SO₂浓度变化数据.

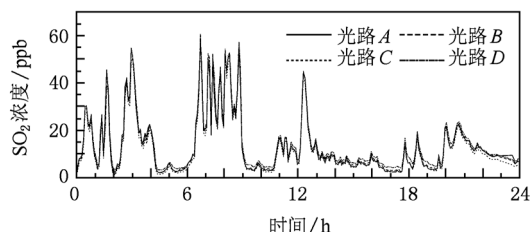


图12 2009年5月5日一天内4条光路的SO₂浓度测量结果

用与NO₂观测类似的方式,得出SO₂浓度垂直分布的平均日变化趋势,如图13所示.

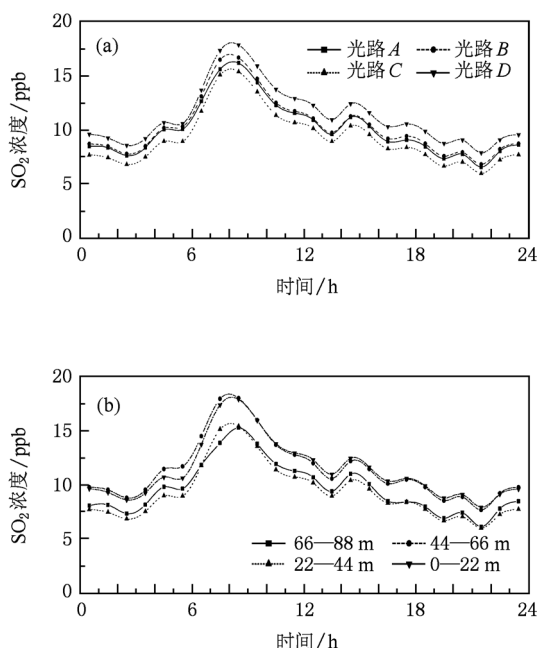


图13 SO₂浓度垂直分布平均日变化趋势(2009年4月28日—2009年6月3日) (a)4条光路的测量结果,(b)根据(7)—(10)式得出的4个高度层的污染物浓度

6. 结果讨论

6.1. NO₂ 浓度时空分布特征

从图11(a)可以看出,4条光路的观测结果的变化趋势一致,观测区域内的NO₂浓度日变化趋势

呈现明显的双峰特征,两个NO₂浓度高峰在时间上与交通早晚高峰基本一致,这表明观测区域内的NO₂主要来自机动车排放.早晨6时之后,因机动车流量上升,NO₂浓度开始上升,在8时左右达到全天第一个峰值.在上午,由于光化学反应,NO₂被转化为NO并同时O₂氧化为O₃,加之机动车流量比早高峰有所降低,NO₂浓度呈现下降趋势,至午后达到低谷,此时地面附近的NO₂浓度甚至比机动车流量更低的深夜时段还要低.下午16时以后,因交通流量再次上升,NO₂浓度也随之上升,但此时由于没有强烈光照,NO₂不像上午那样因光化学反应而被大量消耗,所以下午的NO₂浓度峰值比早晨更高.

使用上述的分层浓度计算(7)—(10)式计算出观测区域内各高度层的NO₂平均浓度,如图11(b)所示.结果表明,不同高度层的NO₂浓度有较大差异,通常是在44—66 m这一层浓度最高,地面附近的两层之,最上面一层浓度最低.这可能是由于低空大气中的NO₂有一部分由机动车排放的NO氧化生成,而NO在向上扩散的过程中逐渐被氧化为NO₂,使得中等高度处的NO₂浓度比地面附近更高.还可看出夜间NO₂浓度的层间差异明显高于白天,这与大气稳定性的昼夜差异有关.夜间大气垂直对流较弱,易出现逆温,影响地面附近污染物向高空的扩散;白天大气垂直运动较为强烈,有利于污染物的扩散,同时太阳光引发的光化学反应消耗了部分NO₂,也可能促进浓度梯度的下降.

上述实验观测到的NO₂浓度空间分布特征及变化规律与文献[11,12]中报道的类似观测的结论基本一致.

6.2. SO₂ 浓度时空分布特征

图12和图10的对比表明:4条光路测得的SO₂浓度的差异明显低于NO₂;SO₂在短时间内的浓度变化比NO₂更为剧烈.SO₂浓度的背景值较低,体积分数不足 5×10^{-9} ,但可能在较短的时间内突然上升至 10^{-8} 数量级,高峰持续的时间通常不长,高峰过后浓度迅速下降.对照气象数据分析表明,出现SO₂浓度高值时,一般为中等风速,而小风、无风天气时的SO₂浓度往往不高,说明这些高值是由污染气团入侵引起.使用HYSPLIT气象轨迹模式软件分析部分SO₂浓度峰值时刻的观测点气团后向轨迹表明,污染气团主要来自距观测点约10—20 km的宝山、高桥等工业区.

由于主要受风速、风向以及降水等气象因素控制,SO₂浓度在短时间内的变化具有很强的随机性,但长期观测得到的SO₂浓度平均日变化趋势大致呈单峰分布,峰值出现在上午,谷值出现在夜间,如图13所示.

图13还表明,长期观测得到的SO₂浓度垂直分布明显比NO₂均匀,4条光路测量结果的趋势线基本平行,用分层浓度计算公式计算出的各高度层内的SO₂平均体积分数最多只相差(2—3) × 10⁻⁹,SO₂浓度在垂直方向的分布没有明显的变化规律,该对比结果与短期观测类似.这进一步说明观测区域内的SO₂主要来自距观测点较远的工业点源,SO₂在传输过程中已在垂直方向基本混合均匀.

7. 结 论

实验表明,自行研制的多光路主动DOAS的4

条测量光路的测量结果具有良好的一致性,该系统可以有效地观测大气污染物空间分布.与类似观测相比,多光路主动DOAS具有成本低、测量精度高、时间分辨率高等优点.对NO₂和SO₂的分层观测表明:观测区域内的NO₂浓度的日变化趋势呈双峰特性,每天两个高峰出现的时间与交通早晚高峰基本相符,全天NO₂浓度最低值出现在午后;不同高度层的NO₂浓度有较大差异,在44—66 m这一层浓度最高,地面附近的两层次之,66—88 m一层相对最低,这一差异在夜间较大,白天较小;观测区域的NO₂主要来自本地机动车排放;SO₂浓度的日变化趋势大致呈单峰分布,峰值出现在上午,谷值出现在夜间;SO₂在观测区域内的垂直分布相对均匀,浓度最高的层与浓度最低的层平均只相差(2—3) × 10⁻⁹体积分数,没有明显的垂直分布规律;SO₂的来源主要是距观测点较远的工业点源.

- [1] Perner D, Platt U 1979 *Geophys. Res. Lett.* **6** 917
- [2] Platt U, Perner D, Pätz H W 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329
- [3] Stutz J, Platt U 1996 *Appl. Opt.* **35** 6041
- [4] Stutz J, Wong K W, Lawrence L, Ziemba L, Flynn J H, Rappenglück B, Lefer B 2010 *Atmos. Environ.* **44** 4099
- [5] Li S W, Xie P H, Liu W Q, Si F Q, Li A, Peng F M 2008 *Acta Phys. Sin.* **57** 1963 (in Chinese) [李素文、谢品华、刘文清、司福祺、李 昂、彭夫敏 2008 物理学报 **57** 1963]
- [6] Zhou B, Liu W Q, Qi F, Li Z B, Cui Y J 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1818 (in Chinese) [周 斌、刘文清、齐 峰、李振壁、崔延军 2001 物理学报 **50** 1818]
- [7] Thornton J A, Wooldridge P J, Cohen R C, Williams E J, Hereid D, Fehsenfeld F C, Stutz J, Alicke B 2003 *J. Geophys. Res.* **108** 4496
- [8] Kim K H, Kim M Y 2001 *Atmos. Environ.* **35** 4059
- [9] Stutz J, Alicke B, Ackermann R, Geyer A, White A, Williams E 2004 *J. Geophys. Res.* **109** D12306
- [10] Wang S, Ackermann R, Stutz J 2006 *Atmos. Chem. Phys.* **6** 2671
- [11] Zhu Y W, Xie P H, Dou K, Liu S S, Qin M, Li S W, Si F Q, Liu W Q 2009 *Acta Opt. Sin.* **29** 297 (in Chinese) [朱燕舞、谢品华、窦 科、刘世胜、秦 敏、李素文、司福祺、刘文清 2009 光学学报 **29** 297]
- [12] Meng Z Y, Ding G A, Yu H Q, Wang S F 2002 *Quart. J. Appl. Meteor.* **13** 109 (in Chinese) [孟昭阳、丁国安、于海青、王淑凤 2002 应用气象学报 **13** 109]
- [13] Platt U, Stutz J 2008 *Differential Optical Absorption Spectroscopy—Principles and Applications* (Berlin: Springer) p138—140
- [14] Hao N, Zhou B, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 1529 (in Chinese) [郝 楠、周 斌、陈立民 2006 物理学报 **55** 1529]
- [15] Chen D, Zhou B, Hao N, Chen L M 2006 *Acta Phys. Sin.* **55** 5555 (in Chinese) [陈 丹、周 斌、郝 楠、陈立民 2006 物理学报 **55** 5555]
- [16] Zhou B, Liu W Q, Zheng C H, Zhang Y J, Song B C, Wang F P 2000 *Acta Phys. Sin.* **49** 2507 (in Chinese) [周 斌、刘文清、郑朝晖、张玉钧、宋炳超、王锋平 2000 物理学报 **49** 2507]
- [17] Zhang Y H, Xie P H, Si F Q, Lin Y H, Peng F M, Li S W, Li A, Dou K, Zhu Y W 2008 *J. Atmos. Environ. Opt.* **3** 134 (in Chinese) [张英华、谢品华、司福祺、林艺辉、彭夫敏、李素文、李 昂、窦 科、朱燕舞 2008 大气与环境光学学报 **3** 134]
- [18] Mérienne M F, Jenouvrier A, Coquart B 1995 *J. Atmos. Chem.* **20** 281
- [19] Bogumil K, Orphal J, Homann T, Voigt S, Spietz P, Fleischmann O C, Vogel A, Hartmann M, Bovensmann H, Frerick J, Burrows J P 2003 *J. Photochem. Photobiol.* **A 157** 167
- [20] Zhou B, Hao N, Chen L M 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 4445 (in Chinese) [周 斌、郝 楠、陈立民 2005 物理学报 **54** 4445]

Observation on the spatial distribution of air pollutants by active multi-axis differential optical absorption spectroscopy^{*}

Wang Zhuo-Ru Zhou Bin[†] Wang Shan-Shan Yang Su-Na

(Department of Environmental Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China)

(Received 1 April 2010; revised manuscript received 9 September 2010)

Abstract

An active 4-axis differential optical absorption spectroscopy system is developed in the project. The system has 4 telescopes integrated together that can simultaneously project and receive 4 independent light beams for measurement. The 4 beams share one xenon short-arc lamp as the light source. Each telescope can be adjusted individually to point to different reflectors. The angle between different beams can be adjusted up to 28°. A test is conducted on the system with four beams setting to measure the concentration of NO₂ in the same area. The comparison shows good consistency between measurement data from different beams; the correlation coefficient (R^2) between the data from any two beams is no less than 0.97 and the average difference between different beams is below 1×10^{-9} . The long-term observations on the vertical distributions of NO₂ and SO₂ around Fudan University reveal the average feature of its daily variation: the concentration of NO₂ shows a variation of double-peak in a day, the 2 peaks occur in the early morning and the evening respectively, while the valleys occur in the afternoon and the wee hours; the layer of 44—66 m has the highest NO₂ concentration, while the layer of 66—88 m the lowest; during the nighttime, inter-layer difference of NO₂ concentration is higher than that during the daytime and can be as high as 17×10^{-9} ; the concentration of SO₂ shows a variation of single-peak in a day, the peak occurs in the forenoon; the vertical distribution of SO₂ is relatively even, with the inter-layer difference below 3×10^{-9} .

Keywords: differential optical absorption spectroscopy, NO₂, SO₂, air pollution

PACS: 07.88.+y, 42.68.Kh

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 40975076) and the National High Technology Research and Development Program of China (Grant No. 2006AA06Z417).

[†] Corresponding author. E-mail: binzhou@fudan.edu.cn