

差分吸收光谱技术监测大气气溶胶粒谱分布

司福祺[†] 刘建国 谢品华 张玉钧 窦科 刘文清

(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2005 年 10 月 25 日收到, 2005 年 12 月 4 日收到修改稿)

介绍了利用双光路差分吸收光谱(DOAS)技术监测大气气溶胶并反演其粒谱分布的新方法. 该方法解决了 DOAS 技术中光源绝对光强难以测量的难题, 去除了由于光源自身波动造成的影响, 在 250—650nm 范围内成功的反演出气溶胶的消光系数以及 0.1—1.75 μm 谱段的粒谱分布. 通过与光学粒子计数器的对比实验验证该方法的可行性.

关键词: 差分吸收光谱, 双光路, 气溶胶, 粒谱分布

PACC: 8670L

1. 引言

差分吸收光谱(DOAS)技术自 1979 年 Platt 等^[1,2]首次测量大气痕量气体以来, 已成功地应用于对流层和平流层痕量气体的测量, 是一种研究大气痕量气体的有力手段^[3-5]. DOAS 技术能够观测在紫外和可见谱段有特征吸收的许多分子, 如: NO_2 , NO , NH_3 , ClO , IO , O_3 , SO_2 , CS_2 , HCO 和芳香烃有机物. DOAS 技术有几处重要的优势, 首先, 是上面提到的可以利用一台仪器观测多种物质, 这点在确定多种物质的化学耦合及野外实验等方面有很大的优势; 其次, 因为 DOAS 技术使用实验测定的标准截面做参考, 无需使用标准气体进行校准; 第三, 大气成分在几百到几千米长的范围内被测量, 与点式仪器相比结果更具普遍性. 最后, 有些物质如硝酸基仅能通过 DOAS 技术测量, 同时这项技术还具有检测未知大气物质的特性.

DOAS 技术一般用来监测大气中痕量气体的浓度, 近年来此项技术也被用来反演大气气溶胶信息^[6-8]. 大气气溶胶, 因其在许多大气过程的重要作用(能见度、辐射平衡、大气的电子特性、空气污染和云的形成)^[9]越来越受到人们的重视, 其中研究痕量气体与气溶胶的关系是气溶胶研究的重要课题, 此外, 气溶胶质粒的尺度与其光学、电学特性以及化学

特性有着密切的关系, 而且在大气中发生的许多效应、污染危害和粉尘爆炸等都同质粒的尺度有关, 因此质粒尺度是大气气溶胶研究的一个极其重要的特征量. 为此, 我们提出用 DOAS 技术同时监测痕量气体与气溶胶并反演气溶胶粒谱分布的设想. 传统的 DOAS 技术关心的差分吸收, 对光源的绝对光强的测量精度要求不高, 而如果要研究气溶胶, 光源光强必须精确地得到, 此外, 光源自身的波动也会给实验结果造成影响, 对此, 系统采用双光路的设计解决了上述难题, 在 250—650nm 范围内采用等间隔的 9 个通道(250, 300, 350, 400, 450, 500, 550, 600nm 和 650nm)的范围内测量出气溶胶消光系数, 并基于此消光系数成功的反演出从 0.1 μm 到 1.75 μm 范围内的粒谱分布. 通过与光学粒子计数器的对比, 结果显示两者具有很好的相关性.

2. 实验系统

DOAS 系统结构如图 1 所示. 系统采用收发一体的望远镜^[5], 仪器的工作过程是: 氙灯发出的光由望远镜中的主镜 M 准直为平行光射向远处的角反射镜, 从角反射镜反回的光被主镜会聚, 经次镜 M_1 再次反射后, 最后聚集在光纤的入射端面. 光通过光纤后, 入射到 USB2000 光谱仪中, 在这里光信号转化为电信号后通过 USB 连线传输到上位机中.

* 国家高技术研究发展计划(863)批准号 2002AA641020 和中国科学院创新基金(KJ CX2-SW-H08)资助的课题.

[†] E-mail: sifuqi@aiofm.ac.cn

探测器采用的是海洋公司 USB2000 型光谱仪. 狭缝宽度为 10mm 的 USB2000 体积小巧(63mm × 89mm × 34mm), 结构结实, USB2000 型光谱仪采用 sony 公司的 ILX511 型 CCD 作为探测器, 线阵 CCDILX511 拥有 2048 个像素, 感光范围为 200—800nm, 平均分辨率为 1.1nm.

本实验的望远镜系统安装在北京市丰台区聚丰宾馆 6 楼的房间, 为了完成双光路测量, 在离仪器 340m 处及 4m 处分别安装角反射器. 转动望远镜系统测量不同光程的光强, 这样便可以通过长光程 $L_s = 340 \times 2 = 680\text{m}$, 与短光程 $L_l = 4 \times 2 = 8\text{m}$, 的比值反演处气溶胶的消光系数.

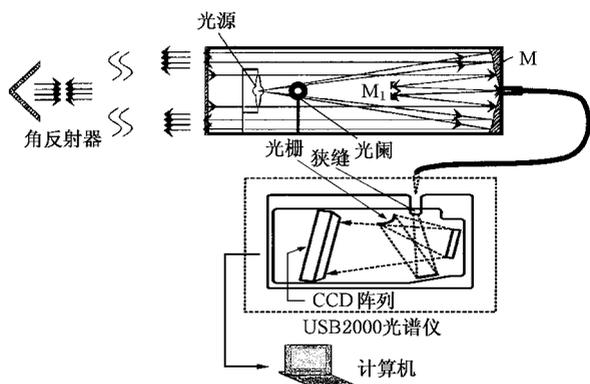


图 1 DOAS 系统结构图

3. 实验原理

3.1. 气溶胶消光系数反演

通过长光程与短光程的光强比值可以反演出气溶胶消光系数. 对于长光程, CCD 接收的光强 I_l 可表示为

$$I_l = k_l I_0 \exp(-\sigma_e l_l). \quad (1)$$

与此对应的短光程 CCD 接收的强度 I_s 为

$$I_s = k_s I_0 \exp(-\sigma_e l_s). \quad (2)$$

式中, I_0 为光源的强度; l_l 和 l_s 分别为长、短光程; k_l 与 k_s 分别表示长、短光程的校正系统, 与光源强度, 自身变化, 光损失等有关. 由(1)(2)式可以解得大气总的消光系数 σ_e , 即

$$\sigma_e = \ln\left(\frac{I_s}{I_l} Z_{sl}\right) / (l_l - l_s), \quad (3)$$

而式中, 总的消光系数 σ_e 是由瑞利散射 $\sigma_R(\lambda)$ 气溶胶消光系数、 $\sigma_a(\lambda)$ 和痕量气体吸收 $\sigma_{\text{gas}}(\lambda)$ 组

成的.

$$\sigma_e(\lambda) = \sigma_R(\lambda) + \sigma_{\text{gas}}(\lambda) + \sigma_a(\lambda), \quad (4)$$

痕量气体吸收表示为 $\sigma_{\text{gas}}(\lambda)$ 主要成分为 NO_2 和 SO_2 , 其浓度可以通过 DOAS 方法反演出来. 对瑞利散射 $\sigma_R(\lambda)$, 可以通过(5)式得到

$$\sigma_R(\lambda) = 8\pi^3 (n-1)^2 L / (3\lambda^4 N), \quad (5)$$

N 为空气密度, n 是折射指数, L 为光程. 去除痕量气体吸收以及由瑞利散射造成的, 如果可以确定总的校正系数 Z_{sl} , 那么气溶胶光学厚度就可以通过(3)式反演求得. 在这里, 系统采用干净天气去确定总的校正系数, 在干净天气条件下, 可以得到 $Z_{sl} = I_l / I_s$.

3.2. 气溶胶粒谱分布反演

气溶胶的消光系数和谱分布的关系可以用一个物理模型来描述, 消光系数 S_e 与数密度谱分布满足如下方程:

$$S_e = \int_{-\infty}^{+\infty} Q_e(m, r, \lambda) \pi r^2 \frac{dN(r)}{d \lg r} d \lg r, \quad (6)$$

其中, $Q_e(m, r, \lambda)$ 是利用米散射理论计算的消光效率因子. 如果利用气溶胶粒子体积谱 $dV(r) / d \lg r$ 代替数密度谱 $dN(r) / d \lg r$, 那么方程(6)改写为

$$S_e = \int_{-\infty}^{+\infty} k(m, r, \lambda) \frac{dV(r)}{d \lg r} d \lg r, \quad (7)$$

$$k(m, r, \lambda) = \frac{3Q_e(m, r, \lambda)}{4r}, \quad (8)$$

(8)式中的 $k(m, r, \lambda)$ 为已知的核函数, 它表明了最大的消光效率所处的粒子半径范围, 可由米散射精确地得到. 本实验中, 假设北京城市大气气溶胶粒子为孤立球形粒子, 复折射率为 $1.5 - 0.05i^{[10]}$, 图 2(a) 为 250nm 和 650nm 上的核函数, 图 2(b) 为上述核函数的比值随粒径变化的曲线图. 因为不同波段对粒子的消光贡献有限, 从图 3 我们可以看出 0.1 μm 前和 1.75 μm 以后核函数比值呈现固定值, 因此从 250nm 到 650nm 只可以反演出粒谱范围约为 0.1—1.75 $\mu\text{m}^{[11, 12]}$.

根据 Heintzengerg 提出的直方图方法, 即利用直方图来表现粒子的尺寸分布, 将上述的粒子范围等分为几段, 每段上有一个粒子尺度分布, 用直方图表示. (6)式改写为

$$S_e = \sum_{l=1}^L \overline{k_{jl}} \overline{V_l}, \quad (9)$$

其中 L 是总分段数, V_l 为第 L 段的气溶胶粒子的体积谱分布, k_{jl} 为 L 段上对 $\lg r$ 的积分的核函数.

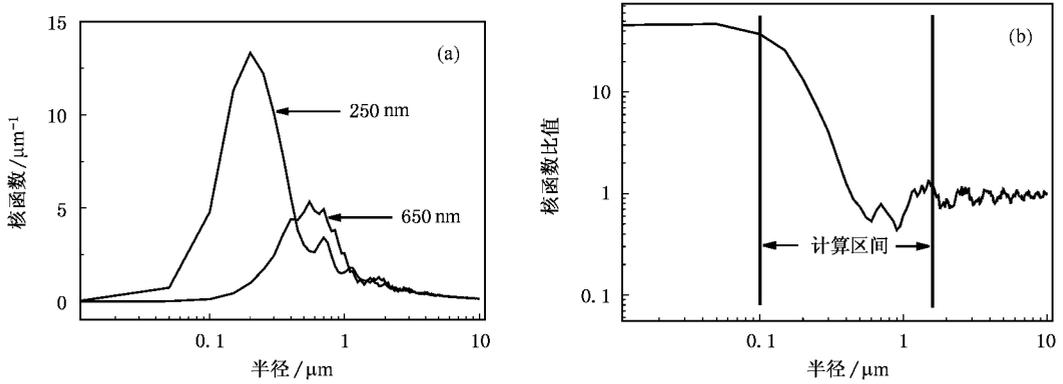


图2 (a) 250nm 和 650nm 上的核函数 (b) 250nm 和 650nm 上的核函数比值

本实验中将 $0.1\text{--}1.75\mu\text{m}$ 近似等分为 7 个谱段, 即 $0.1\text{--}0.25\mu\text{m}$, $0.25\text{--}0.5\mu\text{m}$, \dots , $1.5\text{--}1.75\mu\text{m}$, 用 9 个波段即 9 组方程求解 7 个未知数, 加入限定条件, 即解必须为正值, 所得的正解即为气溶胶粒子在这 7 谱段的体积谱分布, 利用体积谱与数密度谱的关系 (7) 式可以反演出气溶胶粒子的数密度谱分布。

4. 结果与讨论

从图 3 还可以看出其谱分布呈较明显的对数双峰正态分布, 数密度谱的幅值及其变化趋势均匀光学粒子计数器 DLJ-92 OPC 的测量结果近似^[10]。

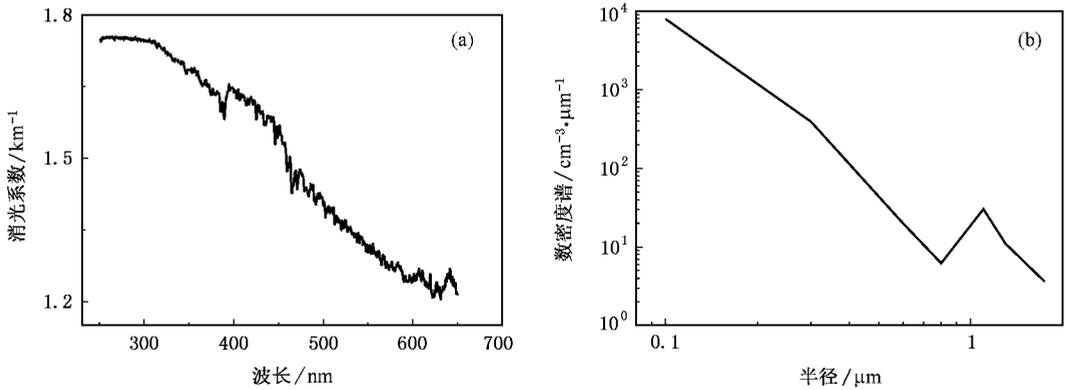


图3 (a) 2005 年 10 月 9 日 0 10 时测得的消光系数及 (b) 此时对应的气溶胶数密度谱

图 4 为 DOAS 系数测得的谱分布与根据此分布拟合得到的对数双峰正态分布曲线, 双峰分别位于 $0.1\mu\text{m}$ 和 $1.1\mu\text{m}$ 附近, 与文献 [10] 介绍结果类似. 拟合的对数双峰正态分布曲线方程为

$$n(\lg r) = \sum_{i=1}^2 \frac{N_i}{\sigma_i \sqrt{2\pi}} r \exp \left[-\frac{\left(\lg \frac{r}{r_i} \right)^2}{2\sigma_i^2} \right], \quad (10)$$

其中, $N_1 = 1 \times 10^5$, $r_1 = 0.1\mu\text{m}$, $\sigma_1 = 1.65$; $N_2 = 12.5$, $r_2 = 1.1\mu\text{m}$, $\sigma_2 = 1.2$. 实验中根据宽波段消光系数反演出 Angstrom 公式, $\tau = \beta \lambda^{-a}$, 其中的波长指数 a 与粒子的大小呈反比关系, 在 $0\text{--}2$ 的范围内变化. 从图 5 可以看出数密度的变化与波长指数的变化呈较好的一致性, 即当波长指数小时表明大粒子居多, 而此种情况在粒谱分布图上亦有很好的体现, 如 4 点,

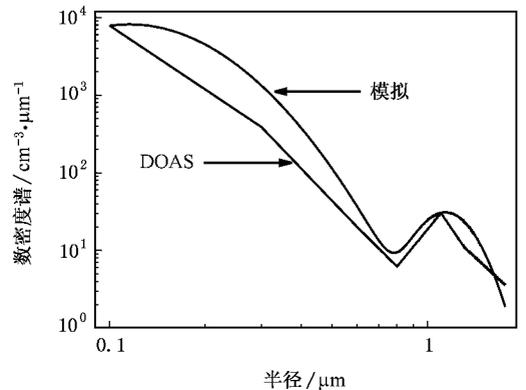


图4 DOAS 系统测得的谱分布与拟合的对数正态谱分布

此时的波长指数为图中最小, 0.439 , 对应时刻 $0.1\mu\text{m}$

处数密度较小而在 $1.75\mu\text{m}$ 处比较大;相反的如 16 点, 波长指数 0.99, 其对应的 $0.1\mu\text{m}$ 处最大的数密度

而 $1.75\mu\text{m}$ 处数值较小. 这种良好的相关性证实了该方法的可行性.

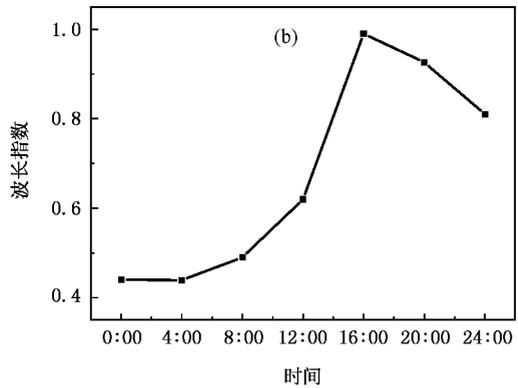
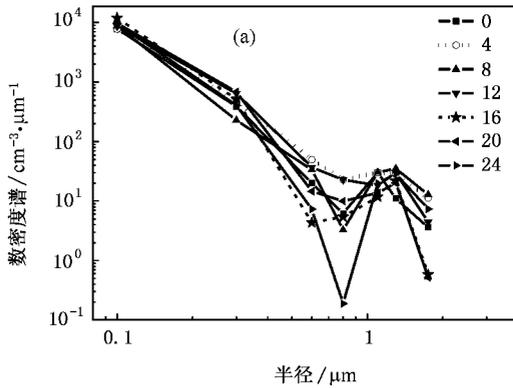


图 5 (a) 2005 年 10 月 9 日一天中 0, 4, 8, 12, 16, 20, 24 点的粒谱分布 (b) 为对应时间的波长指数的变化

5. 结 论

DOAS 方法主要用来监测痕量气体浓度, 目前国内有不少学者在进行研究. 本文提出了用 DOAS 方法测量气溶胶消光系数并反演其粒谱分布的技术, 扩展了 DOAS 技术的应用领域, 使 DOAS 技术能

够同时监测大气痕量气体成分以及气溶胶, 这对于大气化学的研究非常重要.

采用双光路 DOAS 技术, 解决了原始光强难以测量的技术难题, 利用分段计算的方法成功的解析出气溶胶粒子数密度谱分布. 经过外场实验, 本系统的测量结果与光学粒子计数器及 Angstrom 波长指数具有很好的相关性, 证实本方法的可行性.

- [1] Platt U, Perner D 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329
- [2] Platt U, Perner D 1980 *J. Geophys. Res.* **85** 7453
- [3] Kim K H, Kim M Y 2001 *Atmos. Environ.* **35** 4059
- [4] Qi F, Liu W Q, Zhou B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2197 (in Chinese) [齐 峰、刘文清、周 斌等 2003 物理学报 **52** 2197]
- [5] Zhou B, Liu W Q, Qi F *et al* 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1818 (in Chinese) [周 斌、刘文清、齐 峰等 2001 物理学报 **50** 1818]
- [6] Si F Q, Kuze H, Yoshi Y *et al* 2005 *Atmos. Environ.* **39** 4959
- [7] Si F Q, Liu J G, Xie P H *et al* 2005 *Chinese Phys.* **14** 2360

- [8] Thomas M, Detlef M, Rene D 2005 *Appl. Opt.* **44** 1657
- [9] Kondratyev K Y, Grigoryev A A, Pokrovsky O M 1982 *Adv. Space Res.* **2** 3
- [10] Yan F Q *Ph D thesis* 2003 Hefei Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences (in Chinese) [阎逢旗 博士论文, 合肥: 中国科学院安徽光机所 2003]
- [11] Jost H, Heinz M, Heinrich Q *et al* 1981 *Appl. Opt.* **20** 1308
- [12] Enrico P, Franco T, Fabio F 2001 *Appl. Opt.* **40** 4261

Determination of size distribution of atmospheric aerosol by DOAS *

Si Fu-Qi[†] Liu Jian-Guo Xie Pin-Hua Zhang Yu-Jun Dou Ke Liu Wen-Qing

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

(Received 25 October 2005 ; revised manuscript received 4 December 2005)

Abstract

With the method of differential optical absorption spectroscopy (DOAS), aerosol along the light path is monitored and its size distribution is measured with double optical path method. By using double optical path method , the absolute intensity of the source can be determined and the influence of source variation is reduced greatly. Aerosol extinction coefficient from 250nm to 650nm and size distribution from 0.1 μ m to 1.75 μ m were obtained. By comparison with optical particle counting , good correlations are found between the DOAS and optical particle counting results.

Keywords : DOAS , double optical path , aerosol , size distribution

PACC : 8670L

* Project supported by the National High Technology Research and Development Program of China (863 Program)(Grant No. 2002AA641020) and the Informatization Construction of Knowledge Innovation Projects of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJ CX2-SW-H08).

[†] E-mail : sifuqi@ aiofm. ac. cn