

SO₂紫外相机标准泡定标法的误差校正张会亮¹, 李发泉², 李娟³, 王后茂⁴, 张子豪¹, 郭建军¹, 武魁军¹, 何微微^{1*}¹烟台大学物理与电子信息学院, 山东烟台 264005;²中国科学院精密测量科学与技术创新研究院, 湖北武汉 430071;³中国科学院西安光学精密机械研究所中国科学院光谱成像技术重点实验室, 陕西西安 710119;⁴中国科学院国家空间科学中心, 北京 100190

摘要 针对标准泡法在远距离SO₂监测定标不准确的实际问题,开展定标误差校正方法研究。首先,基于标准泡定标法原理以及大气辐射传输理论,提出消除光稀释效应影响的图像校正方法;然后,在充分分析窗片与滤光片反射以及气溶胶散射效应的基础上,对反射效应及散射特性对定标结果的影响进行量化;最后,综合上述影响因素计算得到光稀释效应校正及散射特性修正的定标曲线,并比较误差校正的标准泡定标法与DOAS定标法在反演SO₂柱密度图像以及SO₂排放速率之间差异。结果表明,所提出的校正方法可将标准泡法与DOAS法的定标结果差异从59%降低至7%,验证了该误差校正方法的有效性和准确性。

关键词 大气光学; SO₂紫外相机; 标准泡法; 定标曲线; 光稀释效应; 误差校正; 排放速率

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS230886

1 引言

SO₂通常伴随着火山活动被大量排入大气,对环境及人体健康造成严重危害^[1]。准确监测火山活动的SO₂排放,有助于更深入地研究火山动力学、火山羽流的演化和岩浆脱气过程^[2],同时为环境污染监测提供更精确的数据支撑^[3]。

国内外诸多科研机构相继提出了多种监测和量化火山羽流中SO₂含量的方法,按照工作方式的不同,这些方法可分为主动式和被动式两种。其中,主动式SO₂探测技术的典型代表是拉曼散射激光雷达技术^[4],可以实现污染物的空间立体监测,具有良好的距离分辨能力,但设备庞大不便于携带,难以实现移动监测。被动式SO₂探测技术的种类比较多,主要包括差分吸收光谱(DOAS)技术^[5]、傅里叶变换红外吸收光谱(FTIR)技术^[6]和红外相机技术^[7]。其中,DOAS和FTIR技术具有较高的光谱分辨率,设备轻巧,可实现远程多类型气体监测^[8],但只能分析被测气体在烟羽中单一点的浓度,导致监测结果的随机性较大;红外相机技术凭借其视场优势,可以对污染源羽流进行整体监测^[9],但SO₂与水蒸气在红外波段有相似的吸收特性,光谱污染严重影响SO₂气体的反演精度,导致该技

术存在难以克服的局限性。

2006年,Mori团队^[10]和Bluth团队^[11]几乎同时提出了SO₂紫外相机的概念,该类相机凭借特有的高时间分辨、高空间分辨、高探测灵敏度及高探测精度等优势被应用于火山羽流的SO₂气体排放监测。2011年,Tamburello等^[12]使用SO₂紫外相机对La Fossa火山口进行SO₂通量监测,精确测量了Fumarolic地区单个喷口的SO₂排放速率。2015年,Stebel等^[13]使用SO₂紫外相机对Putana火山进行SO₂通量监测。2017年,Wilkes等^[14]基于SO₂紫外相机原理,开发了一款用于SO₂排放速率测量的智能手机传感器,并对Etna火山进行了场外实验验证。随着硬件条件的改善以及测量方法的优化,SO₂紫外相机已被应用于低浓度污染源的SO₂气体排放监测。2020年,段为民等^[15]利用SO₂紫外相机实现了工业烟囱的SO₂气体及碳黑颗粒的排放速率监测。2023年,Wu等^[16]针对SO₂紫外相机在船舶尾气遥感监测中的应用,分析了不同监测距离、不同大气能见度以及不同羽流内气溶胶含量等条件下SO₂紫外相机的探测极限。

与DOAS仪器等光谱测量仪器不同,SO₂紫外相机直接测量的并不是SO₂气体的浓度信息,而是光学厚度图像,因此需要通过定标过程,将SO₂气体的光学

收稿日期: 2023-04-27; 修回日期: 2023-06-21; 录用日期: 2023-06-28; 网络首发日期: 2023-07-14

基金项目: 国家自然科学基金(41975039, 61705253)、山东省自然科学基金(ZR2021QD088)、山东省高等学校“青创科技支持计划”(2021KJ008)、国家重点研发计划(2017YFC0211900)、大学生创新创业训练计划(202111066006)

通信作者: heweiwei@ytu.edu.cn

厚度图像转换为 SO₂ 气体的浓度图像。所以,定标的准确度是 SO₂ 紫外相机测量准确度的重要影响因素。

目前,SO₂ 紫外相机的定标曲线主要通过标准泡法^[17]以及 DOAS 法^[18]获取,其中标准泡法通过多个 SO₂ 浓度与相机差分光学厚度的关系拟合定标曲线,该方法稳定性好且定标过程具有可重复性,但未能考虑烟羽内部气溶胶对辐射的吸收和散射^[19]、滤光片透射率随入射角的变化^[20]以及光稀释效应^[21]等的影响,导致其获取的定标曲线存在较大误差。DOAS 法通过将 SO₂ 紫外相机获得的光学厚度图像与光谱仪采集的 SO₂ 浓度信息进行匹配,利用二者的时间序列确定定标曲线,该方法在原理上能够有效抑制光稀释效应给定标过程带来的不良影响,但实际上光谱仪只能测量在某一固定角度下非常小像元的光谱信息,难以实现光谱仪视场与相机视场的完全匹配,因此会产生较大的误差。

有鉴于此,本文针对标准泡法定标准准确度的诸多

影响因素提出一系列校正方法。首先,基于 SO₂ 紫外相机的成像机理以及大气辐射传输理论,分析光稀释效应对测量结果的影响,并提出一种图像校正法(ICM),利用图像强度随探测距离的变化关系确定消光系数,进而对光稀释效应进行校正;然后,针对窗片反射以及辐射传输效应引起的定标误差进行量化和修正;最后,将校正后的标准泡定标结果与 DOAS 法定标获取的 SO₂ 柱密度图像及排放速率进行对比,以评估校正方法的有效性和科学性。

2 SO₂ 紫外相机测量原理

SO₂ 紫外相机的探测原理是 Beer-Lambert 定律。当 SO₂ 紫外相机的视场内存在 SO₂ 气体时,240~320 nm 波段的太阳散射光会被 SO₂ 吸收,使得相机感光面接收的光强明显低于大气背景辐射强度。此时,SO₂ 紫外相机在每一个像素点处测量的辐射强度 I_{on} 可表示为

$$I_{on}(\lambda) = I_s(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot Q_c(\lambda) \cdot \exp[-\sigma(\lambda) \cdot S(\lambda)] = I_s(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot Q_c(\lambda) \cdot \exp\left[-\sigma(\lambda) \cdot \int_L c(x) dx\right], \quad (1)$$

式中: λ 为波长; Q_c 为紫外相机的量子效率; T 为滤光片的透射系数; I_s 为大气背景辐射强度; σ 为 SO₂ 的吸收截面; S 为 SO₂ 的柱密度,即 SO₂ 柱浓度 $c(x)$ 沿光路 L (理想情况下太阳散射光穿过羽流以直线到达相机感光面) 的积分。

图 1 所示为当距离测量点 7 km 处存在长度为 500 m、柱密度为 4.32 g·m⁻² 的 SO₂ 羽流时,相机测得的穿过羽流后 300~330 nm 波段太阳散射光强度,其明显低于大气背景辐射强度。

在相同的大气条件下,存在 SO₂ 气体时相机测得

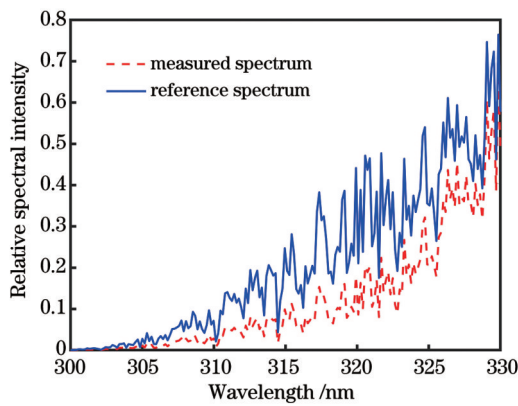


图 1 距离目标 7 km 处的测量光谱(虚线)、太阳散射光谱(实线)的相对强度。短于 300 nm 波段的太阳散射光因臭氧影响无法应用于遥感监测,故未表示

Fig. 1 Relative spectral intensity of measured spectrum (dashed line) and solar scattering spectrum (solid line) at 7 km away from the source. Solar scattered light with wavelength less than 300 nm cannot be applied to remote sensing due to ozone effect, which is not shown here

的辐射强度 I_{on} 与不存在 SO₂ 气体的天空背景辐射强度 I_{off} 之比的负对数 $(-\ln[I_{on}(\lambda)/I_{off}(\lambda)])$ 即是光学厚度 τ 。在探测波长 λ 处,若 SO₂ 是唯一一对太阳辐射有吸收特征的物质,那么依据式(1),光学厚度 τ 和 SO₂ 的柱密度 $S(\lambda)$ 成正比,可表示为

$$\tau = -\ln\left[\frac{I_{on}(\lambda)}{I_{off}(\lambda)}\right] = -\ln\left[\frac{I_s(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot Q_c(\lambda) \cdot \exp[-\sigma(\lambda) \cdot S(\lambda)]}{I_s(\lambda) \cdot T(\lambda) \cdot Q_c(\lambda)}\right] = \sigma(\lambda) \cdot S(\lambda). \quad (2)$$

综合考虑被测气体的谱线强度及太阳散射光谱的信号强度,通常选取 310 nm 作为 SO₂ 的探测波段,但在 310 nm 波段附近,火山烟羽中的气溶胶成分也会造成一定程度的辐射衰减^[22]。为了扣除气溶胶对测量结果的影响,SO₂ 紫外相机系统通常采用双通道配置。其中 A 通道由一台紫外相机(紫外相机 A)和一个紫外带通滤光片(滤光片 A,中心波长选取 310 nm)构成,用于计算 SO₂ 气体与气溶胶的总光学厚度;B 通道由一台与 A 通道参数相同的紫外相机 B 以及一个中心波长为 330 nm 的紫外带通滤光片 B 构成,以量化气溶胶的光学厚度(见图 2,其中归一化太阳散射光谱为真实太阳散射光谱除以其最大值,真实太阳散射光谱在观测天顶角为 65°、方位角为 170°的条件下获取)。因此,SO₂ 气体的光学厚度 τ_{SO_2} 可由 A 通道光学厚度 τ_A 扣除 B 通道光学厚度 τ_B 后获得,表示为

$$\tau_{SO_2} = \tau_A - \tau_B = -\ln\left[\frac{I_{on,A}(\lambda)}{I_{off,A}(\lambda)}\right] - \left\{-\ln\left[\frac{I_{on,B}(\lambda)}{I_{off,B}(\lambda)}\right]\right\}, \quad (3)$$

式中: $I_{on,A}$ 、 $I_{on,B}$ 分别为 A、B 通道的目标烟羽源光强;

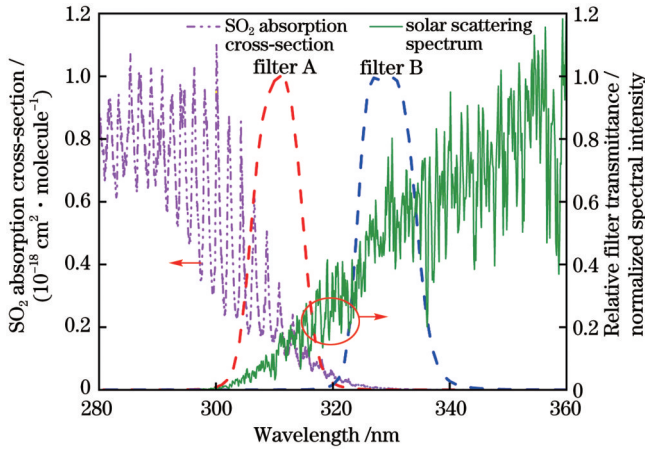


图2 280~360 nm 波段内的 SO₂ 吸收截面(点划线)和归一化太阳散射光谱(实线),同时标注了滤光片 A、B 的相对透射率曲线

Fig. 2 SO₂ absorption cross-section (dotted line) and normalized solar scattering spectrum (solid line) in the band of 280–360 nm, and relative transmittance curves of filter A and filter B are also shown

$I_{\text{off,A}}$ 、 $I_{\text{off,B}}$ 分别为 A、B 通道的天空背景光强。

3 光稀释效应校正

光稀释效应是 SO₂ 紫外相机测量误差的重要来源之一,随着监测距离增加,光稀释效应对测量结果产生的影响愈加严重。传统的标准泡法定标技术无法对光稀释效应进行有效校正,往往导致 SO₂ 气体排放监测结果被低估。利用紫外相机拍摄的图像中不同距离目标之间的强度差异可以获得大气的消光系数等信息,可以对标准泡法获得的定标曲线进行光稀释效应校正。

3.1 光稀释效应原理

穿过烟羽的太阳散射光在抵达相机感光面的过程中,会与空气中的气溶胶发生相互作用,导致部分光子被散射到相机视场外;部分位于相机视场外且未穿过羽流的光子也会被散射至相机感光面,这种现象称为“光稀释”效应。光稀释效应会削弱相机系统测量的包含 SO₂ 吸收特性的入射光强,进而导致实际测量 SO₂ 柱密度被低估。2006 年, Mori 等^[21] 在 3 个不同测量点对同一羽流进行监测时发现了这一问题,经计算得出当监测距离为 2.5 km 时,受光稀释效应影响 A 通道的辐射强度衰减率高达 35%~50%。2007 年, Bluth 等^[11] 进一步探究了光稀释效应带来的影响与监测距离之间的关系,发现随着监测距离的增加,光稀释效应对测量结果的影响逐渐加重,并且这种影响是非线性的。

光稀释效应对相机入射光强的影响可用大气消光系数 ϵ 来量化。若假设大气环境中只存在单次散射,同时考虑光稀释效应的影响,太阳散射光穿过 SO₂ 烟羽后被相机测得的辐射强度 I 可表示为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \left\{ \exp[-\epsilon(\lambda)d] \right\} + I_p(\lambda) \left\{ 1 - \exp[-\epsilon(\lambda)d] \right\}, \quad (4)$$

式中: d 为被测量点与相机之间的距离; ϵ 为大气消光系数,表示辐射在大气中传输的衰减程度,在不同的大气压强、气溶胶浓度和探测波长下会表现出不同数值; I_0 为被测目标的真实辐射强度,即在 $d=0$ 时测得经 SO₂ 吸收后的辐射强度。严格意义上, I_p 由两部分构成:观测路径上太阳光的直射散射;相机视场外未穿过羽流但被周围大气散射至相机视场内的漫散射。由于实际监测距离通常为几千米甚至十几千米,因此在计算时 I_p 可以用观察方向的天空背景强度 I_s 近似表示,通过式(4)便可对与大气分子相互作用并散射到相机视场外的辐射以及相机视场外散射到相机视场内的辐射进行量化。

光稀释效应对测量结果的影响可通过大气质量因子 (α_{AMF}) 定量评估, α_{AMF} 最初的定义为:所测量气体的斜柱浓度与垂直柱浓度之比。2010 年, Kern 等^[23] 为适用于非垂直方位的遥感观测,对大气质量因子进行修正并重新定义,即:沿仪器观测方向的测量气体柱浓度 S_{on} 与理论柱浓度 S_0 之间的比值[式(5)]。理想情况下,光子的有效路程等于穿过羽流到达相机的直线距离,但实际中光稀释效应会使光子的有效路径缩短,从而使 α_{AMF} 小于 1。

$$\alpha_{\text{AMF}} = \frac{S_{\text{on}}}{S_0}. \quad (5)$$

图 3 所示为对于柱密度为 $4.32 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 的 SO₂ 羽流,在不同天气情况下监测距离与 α_{AMF} 之间的关系。可以看出:当消光系数相同时,随着监测距离的增加, α_{AMF} 逐渐减小,表明光稀释效应引起的测量结果低估程度随监测距离的增加而增大;在同一监测距离下,消光系数越大,光稀释效应对测量结果的影响越明显,最终使反演结果明显偏离 SO₂ 的真实柱密度。

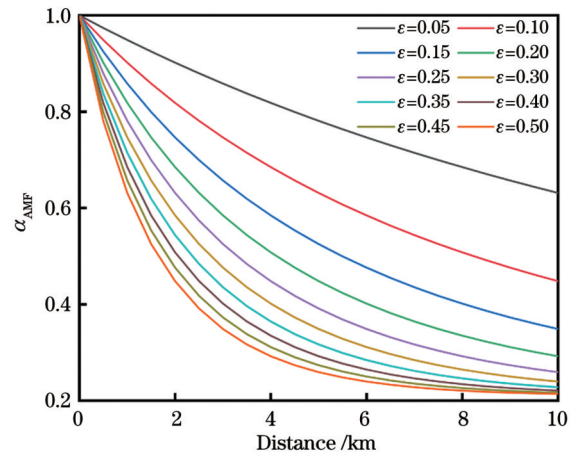


图3 不同消光系数下 α_{AMF} 随监测距离的变化关系
Fig. 3 Variation of α_{AMF} with monitoring distance for different extinction coefficients

3.2 光稀释效应校正方法

光稀释效应不仅影响 SO₂ 羽流区域的图像强度,还会淡化羽流周围的景象。借助这一特性便可反演大气消光系数,进而实现光稀释效应校正。在理想情况下拍摄的火山羽流图像中,相机获得的羽流附近火山山坡处光强 I_m 应当与该山坡反射的太阳辐射相当,可表示为

$$I_m(\lambda) = R \cdot I_s(\lambda), \quad (6)$$

式中: R 为火山山坡的 Lambertian 反射率。因为山坡上有着几乎相似的植被覆盖,向各个方向反射的太阳辐射强度近似相等,因此可以采用 Lambertian 反射面来近似火山山坡。

SO₂ 紫外相机拍摄的图像受光稀释效应的影响可由式(4)进行量化。通过在羽流周围火山山坡处选取一条线段,利用数学工具读取该线段上各像元点的光强信息,同时计算该线段相应点与相机之间的距离,结合式(4)进行数据拟合,即可求解大气消光系数。在拟合过程中,天空背景强度可通过对图像的天空部分取矩形像素区域的信号作均值获得,而山体真实辐射强度 I_0 及大气消光系数 ϵ 均为未知参量,需要通过拟合求解。在选取线段时,应尽量遵循以下几点:

1) 由于在拟合时应当尽量避免突变点的出现,因此在选择山坡时应尽量选取有相似植被覆盖以及大致相同太阳暴晒的表面,还应当尽量保证地形地势变化平缓;

2) 米氏散射各向异性的特点,使得越靠近太阳拍摄的天空背景辐射强度表现出各向异性,因此在选取天空图像矩形像素区域计算背景强度时应尽量远离太阳方向;

3) 尽量避免在火山羽流阴影覆盖的地表上选取线段,因为该区域图像强度受火山烟羽吸收的影响严重。

获得消光系数后,即可基于标准泡法重新校正定标曲线。标准泡法通过将充有不同柱密度 SO₂ 气体的

标准泡置于紫外相机镜头前,近距离拍摄获得标准泡图像并计算光学厚度,未能考虑实际测量时视向路径上的太阳光散射情况,由此获得的 SO₂ 光学厚度与 SO₂ 柱密度之间的定标曲线受光稀释效应影响严重。对于火山烟羽遥感,实际监测距离通常为几千米甚至数十千米,因此通过传统标准泡法获取的定标曲线并不适用于远距离监测。为解决该问题,需结合式(4)获得的消光系数,通过式(7)对标准泡图像进行光稀释效应校正。

$$I_{\text{corr}}(i, j) = I_{\text{cell}}(i, j) \left\{ \exp[-\epsilon(\lambda) d_{i, j}] \right\} + I_s(i, j) \left\{ 1 - \exp[-\epsilon(\lambda) d_{i, j}] \right\}, \quad (7)$$

式中: (i, j) 为标准泡图像中像素点的坐标; I_{corr} 为光稀释效应校正后的 SO₂ 标准泡光强; I_{cell} 为原始 SO₂ 标准泡图像光强; $d_{i, j}$ 为实际监测过程中图像的 (i, j) 像素点与测量点之间的距离(仅考虑图像中的羽流部分)。基于 ICM 法通过式(7)将标准泡“推送”至实际被测羽流的位置,利用 I_{corr} 重新计算标准泡光学厚度以获取光稀释效应校正后的定标曲线,即可用于后续 SO₂ 柱密度图像的精确反演。

3.3 光稀释效应校正结果

为验证紫外图像校正光稀释效应的实际效果,选取挪威空气研究所 Gliß 等^[24]利用自研紫外相机拍摄的 Etna 火山烟羽作为研究对象。相机系统距离 Etna 火山约 10.4 km,相机型号为 Hamamatsu C8484-16C,相机分辨率为 1344 pixel × 1024 pixel,紫外相机镜头焦距为 25 mm,两个滤光片的型号分别为 Asahi UUX0310、Asahi XBPA330,中心波长分别为 310 nm、330 nm,带宽均为 10 nm,峰值透射率约为 0.7。

SO₂ 紫外相机拍摄的用于反演消光系数的图像如图 4 所示,其中图 4(a)为联合利用 Global Mapper 和

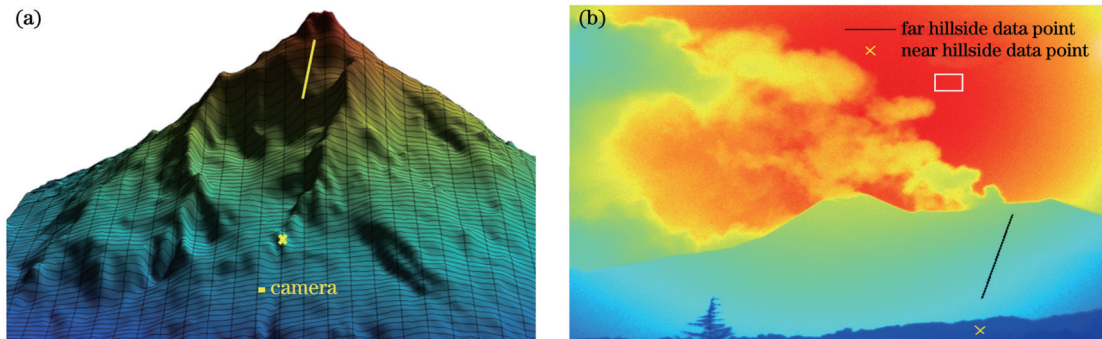


图 4 用于拟合消光系数的地形信息和图像信息。(a) 被测烟羽所处火山的 3D 地形图,图中直线以及叉点表示用于拟合消光系数选取的像素点,小矩形方框表示相机所处位置;(b) SO₂ 紫外相机拍摄的原始图像,用于拟合消光系数所选取的像素点在图中用黑线和叉号标出,同时标出计算天空背景强度的像素区域(矩形)

Fig. 4 Topographic and image information used to fit the extinction coefficient. (a) A 3D topographic map of measured volcano, with straight lines and cross indicating the pixel points selected for fitting the extinction coefficient, and small rectangular boxes indicating the location of the camera; (b) raw image collected by SO₂ UV camera, with the pixel points selected for fitting the extinction coefficients mark with black lines and cross, and the rectangle represents the area where the background intensity of the sky is calculated

Surfer 软件获取的 Etna 火山的 3D 地形图,用于确定反演消光系数时相机与山体各相位点的距离信息。为提高拟合结果的准确性,同时在距离相机较近的参考物上选取一点(叉号所示)用于拟合。图 4(b)所示为 SO₂ 紫外相机拍摄的原始图像,其中实线及叉号与图 4(a)中实线及叉号对应,利用图 4 给出的距离信息及强度

信息,以及矩形方框内信号强度的均值(即天空背景光强 I_S),结合式(4),即可实现消光系数的拟合。拟合结果显示,A 通道的大气消光系数 ε_A = 0.07253,B 通道的大气消光系数 ε_B = 0.0636,如图 5 所示。消光系数随波长变化,因此 A、B 通道获得的消光系数会稍有差异。

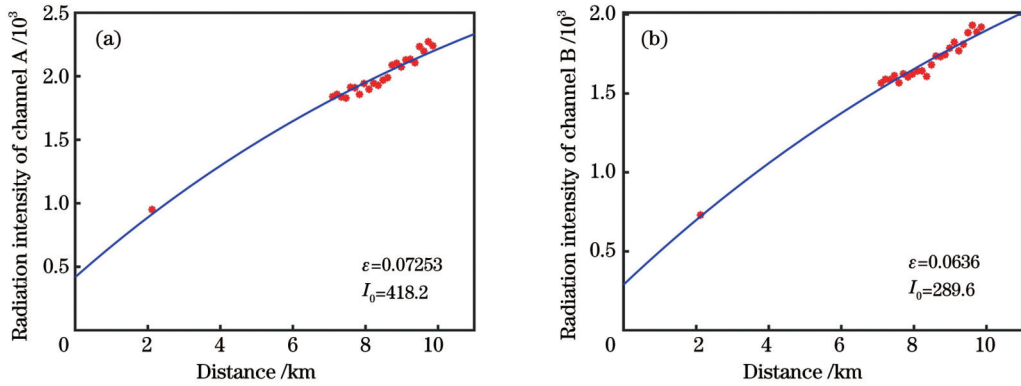


图 5 消光系数拟合结果,图中星号表示的数据与图 4 中的距离信息及强度信息相对应。(a)A 通道;(b)B 通道
Fig. 5 Results of extinction coefficient fitting, the data indicated by asterisks in the figure correspond to the distance information and intensity information in Fig. 4. (a) Channel A; (b) channel B

A、B 通道通过拟合方法计算得到的消光系数,可以对标准泡法获取的定标曲线进行光稀释效应校正,方法是通过理论计算将标准泡置于火山烟羽所在位置,利用式(7)得到被光稀释效应影响的标准泡图像,

进而得到光稀释后的 SO₂ 光学厚度与 SO₂ 气体柱密度之间的函数关系,即考虑光稀释效应的定标曲线。图 6 所示为标准泡定标法的光稀释效应校正过程,其中:图 6(a)所示为实际的标准泡定标方法,即使用不

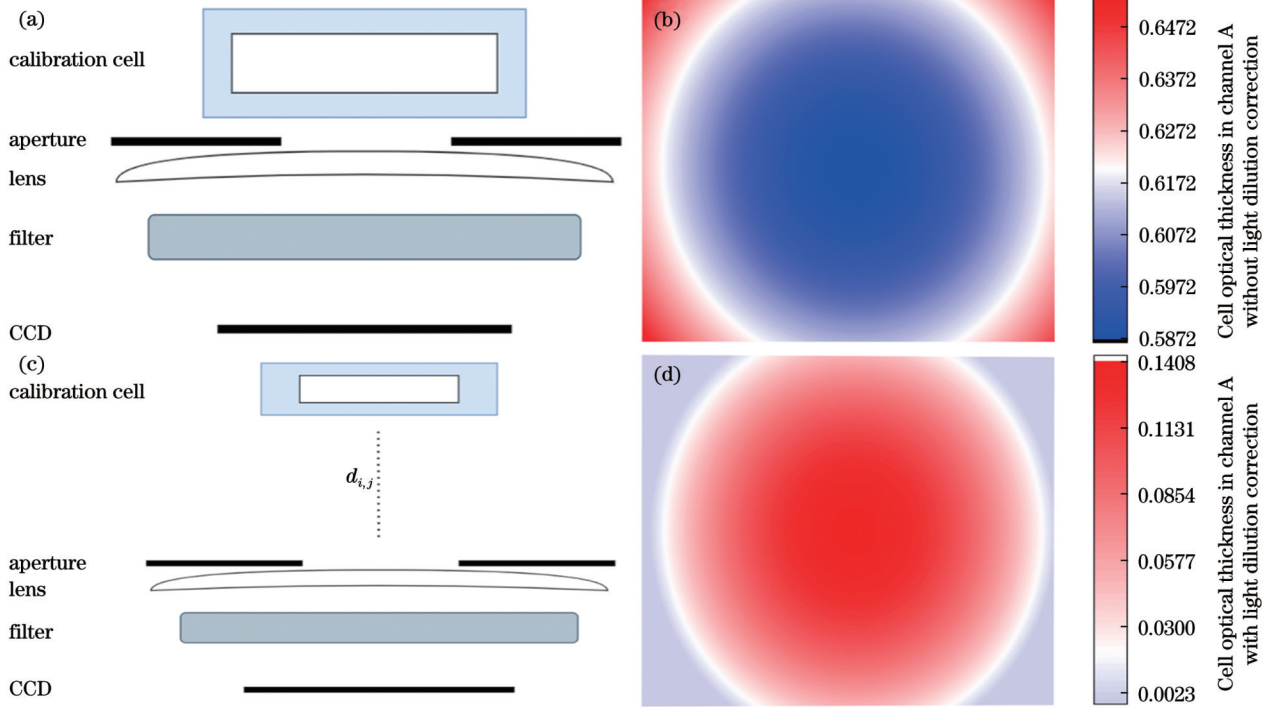


图 6 光稀释效应校正前后标准泡与相机的相对位置以及光学厚度图像。(a)(c)光稀释效应校正前后标准泡与相机之间的位置关系;(b)(d)光稀释效应校正前后标准泡光学厚度图像
Fig. 6 Images of the relative positions of calibration cell and the camera and optical thickness before and after the correction of light dilution effect. (a)(c) Position relationship between calibration cell and the camera before and after the correction of light dilution effect; (b)(d) optical thickness images of calibration cell before and after the correction of light dilution effect

同已知柱密度的标准泡覆盖相机视场,分别获取与之对应的标准泡图像,结合天空背景图像,计算得到标准泡的光学厚度图像,如图 6(b)所示;图 6(c)所示为标准泡定标法的光稀释效应校正方法,即假设将定标泡置于火山烟羽所在位置,利用拟合方法计算得到的消光系数结合光稀释效应理论公式,计算得到距离紫外相机 $d_{i,j}$ 处的标准泡图像,进而得到考虑光稀释效应影响的标准泡光学厚度图像,如图 6(d)所示。

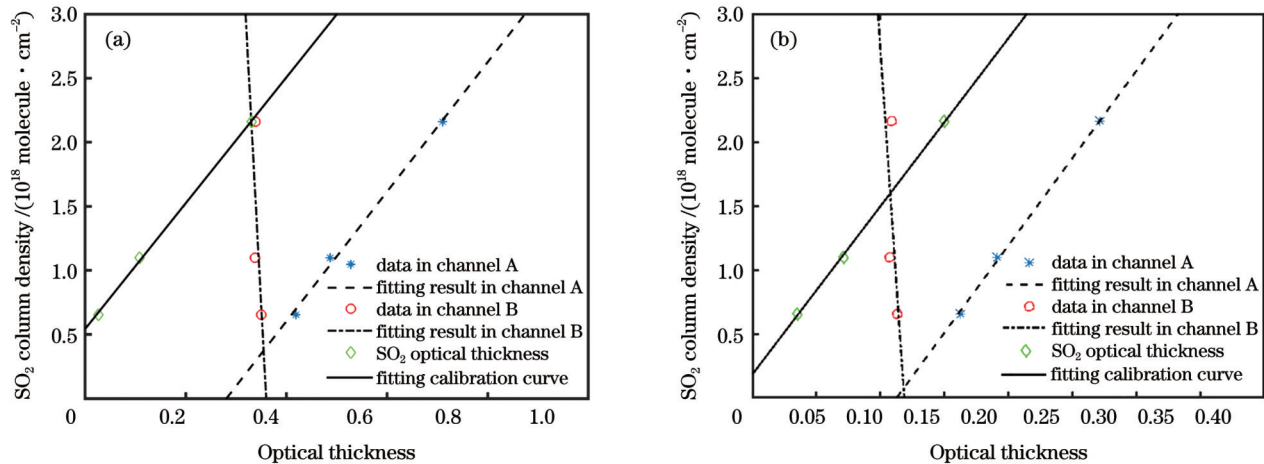


图 7 标准泡法拟合得到的 SO_2 定标曲线。(a) 未对标准泡图像进行光稀释效应校正的定标曲线;(b) 考虑光稀释效应影响的定标曲线

Fig. 7 SO_2 calibration curves obtained by cell method. (a) Calibration curves without correction for light dilution effect on the cell method; (b) calibration curves considering the effect of light dilution

利用光稀释效应校正后的 SO_2 定标曲线,可实现 SO_2 柱密度图像的精确反演。定标曲线给出了 SO_2 柱密度值与其光学厚度值的函数关系,可以借助定标曲线将 SO_2 紫外相机获得的光学厚度图像转换为 SO_2 柱密度图像。通过紫外相机 A 通道采集的火山烟羽图像结合该通道采集的天空背景图像,可以计算得到 SO_2 气体光学厚度及颗粒物光学厚度之和;通过紫外相机 B 通道可以计算得到颗粒物的光学厚度,采用式(3)对两个光谱通道进行差值处理,即可得到 SO_2 气体的光学厚度图像。利用图 7 所示的定标曲线对 SO_2 气体的光学厚度图像进行转换,可以反演得到 SO_2 气体的柱密度图像,如图 8 所示。其中图 8(a)、(b)所示分别为利用光稀释效应校正前后的定标曲线反演得到的 SO_2 柱密度图像,校正前后的羽流 SO_2 柱密度最大值分别为 $2.07 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $4.16 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,平均值分别为 $0.97 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$ 、 $1.52 \text{ g} \cdot \text{m}^{-2}$,二者相差约 50.2%。为了验证光稀释效应方法的有效性,采用挪威空气研究所 Jonas Gliß 教授通过 DOAS 法得到的定标曲线对同组数据进行反演,结果如图 8(c)所示。通过对比可以发现,经光稀释效应校正后,标准泡法的反演结果与 DOAS 法的反演结果更加接近。为进一步展示 ICM 法的有效性,取图 8(a)~(c)所示柱密度

利用线性函数拟合多组不同定标泡的柱密度值及光学厚度值的对应关系,即可得到 SO_2 紫外相机的定标曲线,未经光稀释效应校正的定标曲线如图 7(a)所示,经光稀释效应校正的定标曲线如图 7(b)所示。可以看出,校正后的定标曲线斜率是校正前的 2.86 倍,这将有效解决标准泡定标法一直存在的测量结果偏低的原理性难题。值得注意的是,此次实验中,紫外相机距离火山烟羽的平均距离约为 10.4 km,因此在式(7)中 $d_{i,j} = 10.4$ 。

图像第 200 列数据绘制于图 8(d),可以看出,采用 ICM 法进行光稀释效应后,标准泡法的反演结果与 DOAS 法的反演结果更加吻合。此外,在相同的监测距离下,光稀释效应对测量结果的影响是非线性的, SO_2 柱密度越高的区域,光稀释效应的影响越严重,ICM 法的校正效果越好。

光稀释效应会使测量结果低于真实值,ICM 法光稀释效应校正可使标准泡定标法的反演结果更加精确,以 DOAS 法的反演结果为例,可将平均柱密度之间的差异从 59.0% 降低至 31.3%。标准泡法的反演结果仍与 DOAS 法有一定差异,这是因为标准泡法获取的定标曲线的准确性除了受光稀释效应的影响,标准泡的窗片反射以及气溶胶的散射特性也会给定标曲线带来误差,同样需要校正。

4 窗片反射及气溶胶散射效应校正

除光稀释效应外,标准泡的窗片反射、 SO_2 紫外相机结构、气溶胶散射特性、 SO_2 吸收特性等因素也会影响标准泡法获取定标曲线的准确性,需要对影响因素逐一校正,以实现 SO_2 柱密度的精确反演。

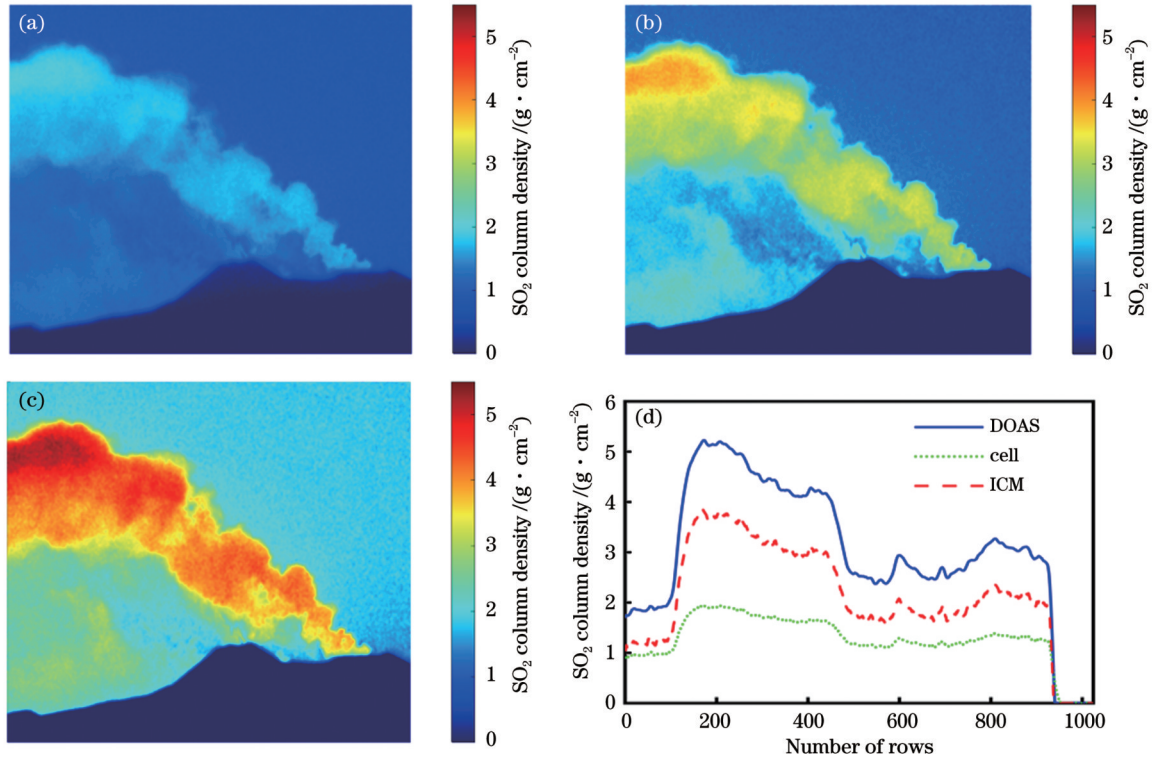


图 8 SO₂柱密度图像的反演结果。(a)(b)光稀释效应校正前后标准泡法定标曲线反演得到的SO₂柱密度图像;(c)DOAS法反演得到的SO₂柱密度图像;(d)上述3个SO₂柱密度图像第200列数据的对比结果

Fig. 8 Retrieval results of SO₂ column density image. (a)(b) SO₂ column density image retrieved by cell calibration curves before and after correction of light dilution effect; (c) SO₂ column density image retrieved by DOAS method; (d) data comparison in column 200 of SO₂ column density images in Fig. 8(a)–(c)

4.1 窗片反射效应校正

由于滤光片透射率并非 100%，因此到达滤光片的辐射会被部分反射，被反射的辐射在穿过相机镜头后再次穿过标准泡，标准泡的每一个交界层会将这部分辐射再次反射回滤光片(图 9)。入射光线多次穿过标准泡会造成额外吸收，导致在计算标准泡图像的光学厚度 τ_A 时产生误差。如果忽略滤光片的反射，到达相机 CCD 的辐射 I_x 为

$$I_x(\lambda) = I_s \cdot \exp[-\sigma(\lambda) \cdot S(\lambda)] \cdot [1 - R_Q(\lambda)]^4, \quad (8)$$

式中： R_Q 为标准泡交界层的反射率；四次方表示太阳直射光在到达滤光片前 4 次受到标准泡反射的影响。

当考虑滤光片反射影响时，经滤光片反射并经标准泡再次反射后到达相机 CCD 的辐射 ΔI_x 表示为

$$\Delta I_x(\lambda) = I_x(\lambda) \cdot R_x(\lambda) \cdot R_Q \cdot \left\{ \sum_{n=1}^2 (1 - R_Q)^{2 \cdot (n-1)} + \sum_{n=3}^4 \exp[-2 \cdot \sigma(\lambda) \cdot S] \cdot (1 - R_Q)^{2 \cdot (n-1)} \right\}, \quad (9)$$

式中： R_x 为滤光片的反射率且 $R_x = 1 - T_x$ (T_x 为滤光片的透射率)。 $n = 1, 2$ 描述的是经滤光片反射穿过相机孔径后，透过标准泡第一个及第二个交界面并再次反射到达滤光片的辐射； $n = 3, 4$ 描述的是经滤光片反射穿过相机孔径后，透过标准泡第三个及第四个交界面并再次反射到达滤光片的辐射，这部分辐射会再次穿过标准泡内的 SO₂ 气体，导致额外的吸收。

4.2 气溶胶散射效应校正

为消除气溶胶散射效应对 SO₂ 柱密度测量的影响，SO₂ 紫外相机一般采用双光谱通道设计。由于气溶胶散射系数具有波长依赖关系，B 光谱通道并不能完全消除气溶胶散射的影响。气溶胶散射可分为米氏散射和瑞利散射，其中米氏散射是发生在粒子尺寸接近或大于入射波长时的散射，与火山气溶胶特性直接

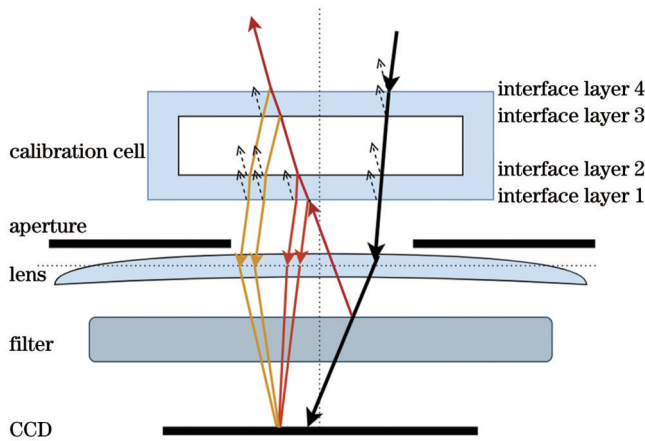


图 9 SO₂紫外相机光学结构以及光线反射路径示意图
Fig. 9 Schematic of SO₂ UV camera optical structure and light reflection path

相关,在给定入射波长下米氏散射的散射截面 σ_{Mie} 可以表示为

$$\sigma_{\text{Mie}}(\lambda) = \sigma_0 \cdot \lambda^{-\alpha}, \quad (10)$$

式中: α 为 Angstrom 指数^[25],它用来描述气溶胶粒子尺度,其与气溶胶粒子的大小成反比; σ_0 为米氏散射的散射截面。两个不同入射波长下米氏散射的散射截面 σ_{Mie} 之间的比值 κ_{Mie} 为

$$\kappa_{\text{Mie}} = \frac{\sigma_{\text{Mie}, \lambda_1}}{\sigma_{\text{Mie}, \lambda_2}} = \left(\frac{\lambda_1}{\lambda_2} \right)^{-\alpha}. \quad (11)$$

可以看出,米氏散射的散射截面会受到波长的严重影响,根据式(11)可以推导出 A、B 通道气溶胶光学厚度 $\tau_{\text{A, aerosol}}$ 、 $\tau_{\text{B, aerosol}}$ 之间的关系:

$$\tau_{\text{A, aerosol}} = \kappa_{\text{Mie}} \cdot \tau_{\text{B, aerosol}} \quad (12)$$

若给定 Angstrom 指数为 1.2(火山羽流中的典型代表值^[26]),将本实验所用两个滤光片的中心波长 310 nm 与 330 nm 代入式(12),就可以近似表示出气溶胶光学厚度在不同波段的关系:

$$\tau_{\text{A, aerosol}} = \kappa_{\text{Mie}} \cdot \tau_{\text{B, aerosol}} = 1.09 \cdot \tau_{\text{B, aerosol}} \quad (13)$$

由式(13)可知,滤光片 B 并未完全消除气溶胶带来的影响,在给定气溶胶光学厚度下,滤光片 A 与滤光片 B 之间气溶胶光学厚度仍有 9% 的差异。因此,为了实现 SO_2 气体排放的精确测量,需要对火山烟羽气溶胶的散射效应引起的误差进行校正。

4.3 吸收特性校正

由图 2 可知,对于参考光谱通道(即 B 滤光片)所在的 320~330 nm 波段, SO_2 气体依然有较弱的吸收特性,这将导致 B 通道的光学厚度仍受 SO_2 气体的影响,进而影响定标曲线的准确性。将滤光片 A、B 的透射曲线与各自透射曲线波段对应的 SO_2 吸收截面进行卷积后积分,可求得各自的影响为

$$\begin{cases} E_A = \int T_A * \hat{\sigma}_A(\lambda) dx \\ E_B = \int T_B * \hat{\sigma}_B(\lambda) dx \end{cases}, \quad (14)$$

式中: T_A 、 T_B 分别为滤光片 A、B 的透射率曲线; $\hat{\sigma}_A$ 表示 300~320 nm 波段 SO_2 吸收截面; $\hat{\sigma}_B$ 表示 320~

340 nm 波段 SO_2 吸收截面。由 B 通道额外 SO_2 吸收带来的影响 E 表示为

$$E = E_B / E_A. \quad (15)$$

对于中心波长为 330 nm、透射带宽为 10 nm 的 B 滤光片, E 为 0.0317,这将会造成 1.3% 的误差。此外,随着 B 滤光片中心波长向短波方向偏移或透射带宽的增加,该误差将进一步增大。

4.4 校正结果

充分考虑上述因素对测量结果的影响,对光稀释效应校正后的标准泡定标曲线进一步修正,重新计算得到 SO_2 光学厚度与 SO_2 柱密度之间的函数关系,如图 10 所示。

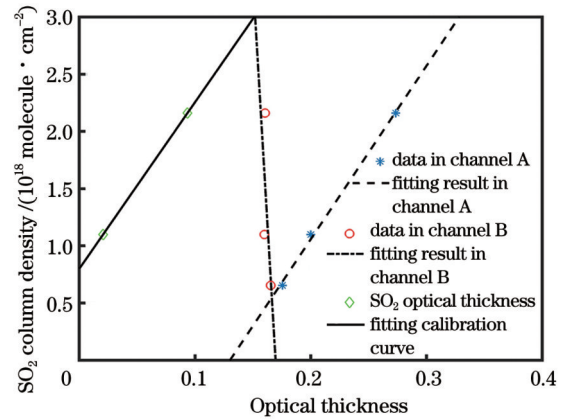


图 10 误差校正后的标准泡定标曲线拟合结果

Fig.10 Fitting results of cell calibration curve after error correction

利用图 10 所示定标曲线反演得到的 SO_2 柱密度图像如图 11(a)所示。通过与图 8(c)所示 DOAS 法的反演结果对比可以发现,两个平均值的误差仅为 1.35%。再次选取各 SO_2 柱密度图像中第 200 列数据进行对比[图 11(b)],发现经光稀释效应校正以及反射、散射、吸收特性修正后的标准泡法的反演结果与 DOAS 法具有良好的 consistency。

从图 11(b)还可以看出,校正后的标准泡法与 DOAS 法的反演结果依然存在细微差异,其原因有两

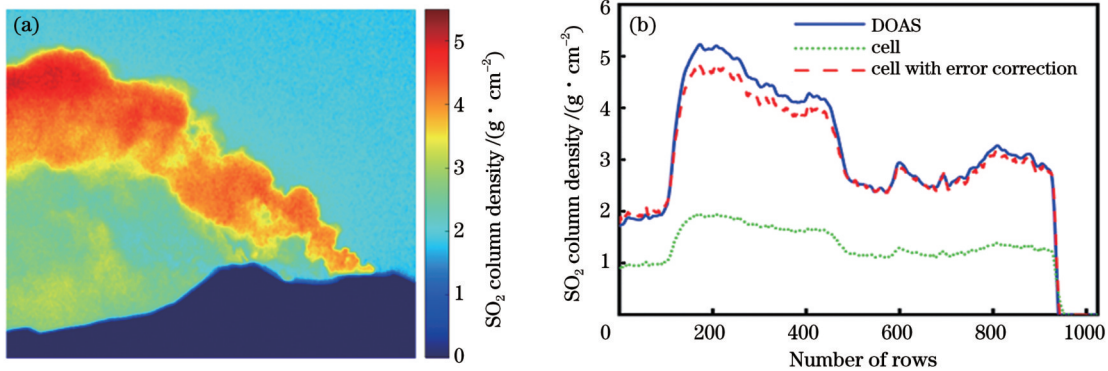


图 11 SO_2 柱密度反演结果。(a) 误差校正后标准泡法定标曲线反演得到的 SO_2 柱密度图像; (b) SO_2 柱密度图像第 200 列数据对比
Fig.11 Retrieval results of SO_2 column density. (a) SO_2 column density image retrieved by cell calibration curve after error correction; (b) data comparison in column 200 of SO_2 column density images

点:第一,在对标准泡法定标曲线进行光稀释效应校正时,羽流图像中每一个像素点与相机之间的监测距离采用平均距离,因此对于真实距离大于平均距离的像素点,反演的SO₂柱密度将会被略微低估,而对于真实距离小于平均距离的像素点,反演的SO₂柱密度将会被略微高估;第二,DOAS定标法在视场匹配方面存在难以克服的缺陷,由于装配精度的限制,光谱仪视场与相机的中心视场在空间上难以完全一致(二者之间的视场差异如图12所示,其中矩形方框代表SO₂紫外相机的观测视场,中间圆圈表示DOAS法的观测视场),从而引起DOAS法定标不准确的问题。

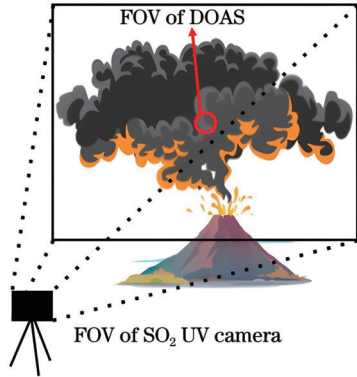


图 12 SO₂紫外相机与DOAS法观测视场之间的差异
Fig. 12 Difference between observation fields of view (FOV) of SO₂ UV camera and DOAS method

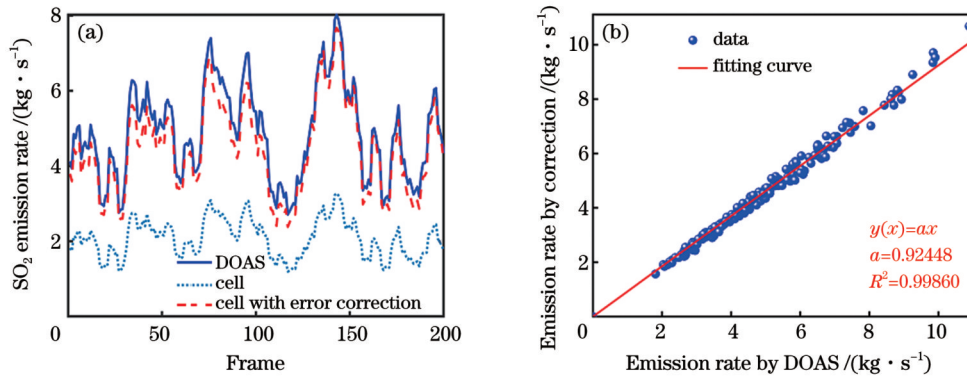


图 13 SO₂排放速率。(a)DOAS法、定标泡法,以及经误差校正后标准泡法的SO₂排放速率随时间的变化;(b)误差校正的标准泡法与DOAS法获得的排放速率的对比,其中横轴表示DOAS法获得的排放速率,纵轴表示经误差校正的标准泡法获得的排放速率

Fig. 13 SO₂ emission rate. (a) Evolution of SO₂ emission rate with time for DOAS method, cell method, and cell method after error correction; (b) statistical comparison of emission rates obtained by cell method after error correction with those obtained by DOAS method, where the horizontal axis represents the emission rates obtained by DOAS method and the vertical axis represents the emission rates obtained by cell method after error correction

5.2 误差分析

在标准泡法定标曲线准确度的诸多影响因素中,光稀释效应以及窗片反射对定标曲线的影响尤为显著,其中光稀释效应主要受消光系数以及背景光强影响。定标误差随消光系数误差的变化关系如图14(a)所示。可以看出,A、B通道拟合得到的消光系数 ϵ_A 、 ϵ_B 产生10%的偏移将会导致所反演的SO₂柱密度分别产生8.44%及13.57%的误差。图14(b)所示为定标

机的观测视场,中间圆圈表示DOAS法的观测视场),从而引起DOAS法定标不准确的问题。

5 讨论

5.1 对比验证

在实际应用中,SO₂排放速率往往更具参考意义。将SO₂柱密度图像的时间序列信息转换为SO₂排放速率曲线,将在时间域上进一步评估和验证所提出的标准泡法定标曲线校正方法的科学性和准确性。

采用Farneback光流法^[27]计算得到的SO₂排放速率如图13(a)所示,其中实线、点线以及虚线分别表示DOAS法、传统标准泡法和经误差校正的标准泡法计算的SO₂排放速率,三者的平均排放速率分别为6.17 kg·s⁻¹、2.53 kg·s⁻¹以及5.74 kg·s⁻¹,DOAS法与误差校正的标准泡法的差异仅为7%。为进一步研究DOAS法与误差校正后标准泡法在计算排放速率之间的差异性,对二者的计算结果进行了统计,它们的一致性拟合曲线如图13(b)所示。拟合曲线的斜率为0.924,拟合优度为0.998,表明经误差校正的标准泡法与DOAS法计算得到的排放速率在每一帧图像上均有较高的一致性,证明了所提出的误差校正方法的有效性和准确性。

误差随背景光强误差的变化关系。当背景光强较初始变化10%时,所反演SO₂柱密度变化约为4.98%。由此可见,当进行光稀释效应校正时,消光系数的精确求解是SO₂柱密度精确反演的关键。增大采样点的间隔,同时增加采样点的数量,可以有效提高消光系数的拟合精度。

定标泡窗片和滤光片的反射率不确定性也会给定标结果带来误差。图15所示为定标误差随定标泡和

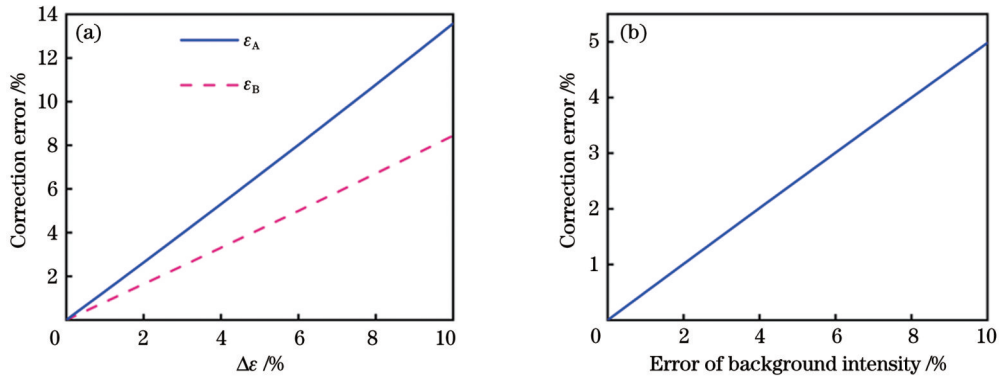


图 14 校正误差随消光系数拟合误差及背景测量误差的变化关系。(a)消光系数拟合误差;(b)背景测量误差

Fig. 14 Calibration error varies with extinction coefficient fitting error and background measurement error. (a) Extinction coefficient fitting error; (b) background measurement error

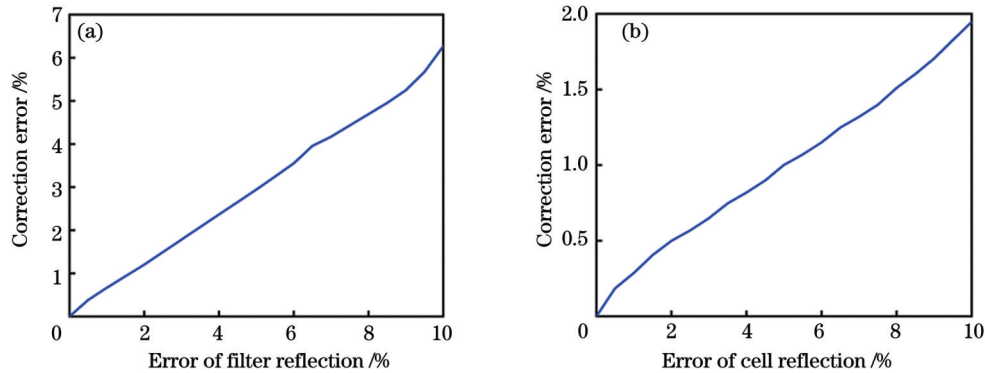


图 15 校正误差随滤光片反射率测量误差及标准泡窗端面反射率测量误差的变化关系。(a)滤光片反射率测量误差;(b)标准泡窗片反射率测量误差

Fig. 15 Variation of calibration error with filter reflectance measurement error and cell windows reflectance measurement error. (a) Filter reflectance measurement error; (b) cell window reflectance measurement error

滤光片反射率误差的变化关系。从图 15(a)可以看出,当滤光片反射率存在 10% 的误差时,SO₂柱密度产生 6.26% 的偏移;从图 15(b)可以看出,当定标泡窗片的反射率存在 10% 的误差时,所反演的 SO₂柱密度产生 1.95% 的偏移。因此,与窗片反射率误差相比,滤光片反射率的误差对反演结果的影响更为严重。幸运的是,借助高分辨紫外光谱仪,可以对滤光片的反射率以及定标泡窗片的反射率进行精确测量。因此,由反射率的不确定性引起的误差可以被有效控制。

6 结 论

针对标准泡法定标结果因受诸多因素影响而准确性较差的实际问题,提出一系列校正方法。首先,在阐述 SO₂紫外相机的测量机理以及光稀释效应理论后,提出了 ICM 光稀释校正方法;然后,以挪威空气研究所 Jonas Gliß 教授团队利用 SO₂紫外相机拍摄的 Etna 火山羽流图像数据为研究对象,分别利用光稀释效应校正前后的定标曲线反演得到 Etna 火山羽流 SO₂柱密度图像,并与 DOAS 法定标曲线的反演结果进行对比,发现光稀释效应校正可以将标准泡法与 DOAS 法

之间的差异从 59.0% 降低至 31.3%,验证了 ICM 法在光稀释效应校正方面的有效性。针对光稀释效应校正后标准泡法依然存在较大误差的问题,提出了标准泡法定标结果还会受定标泡窗片与窄带带通滤光片反射效应,以及火山烟羽气溶胶散射特性影响的猜测,进而分别进行分析并提出了相应的修正方法。利用修正后的标准泡法定标曲线对 Etna 火山羽流 SO₂柱密度图像进行重新反演,发现其与 DOAS 法的定标结果之间的差异仅为 7%。为进一步评估和验证所提出的标准泡法定标曲线校正方法的科学准确性,采用 Farneback 光流法将 SO₂柱密度图像的时间序列信息转换为 SO₂排放速率曲线,在时间域上对校正后的标准泡法定标法和 DOAS 法定标法的计算结果进行统计,二者的一次函数拟合结果很好,曲线的斜率为 0.924,拟合优度为 0.998,表明经误差校正的标准泡法与 DOAS 法计算得到的排放速率在每一帧图像上均有较高的一致性,进一步证明了所提出的误差校正方法的有效性。误差分析结果表明,在标准泡法定标曲线准确度的诸多影响因素中,光稀释效应以及窗片反射对定标曲线的影响尤为显著。

本研究也存在一些需要进一步优化和改进之处: 1) 在光稀释效应校正时, 山坡处所选线段的光强数据与计算所选线段的距离数据之间存在轻微不匹配问题, 导致拟合的消光系数存在一定误差; 2) 在光稀释效应校正过程中, 图像羽流像素点与相机之间的距离均采用平均数据, 因此反演的 SO_2 柱密度将会产生一定偏差; 3) 在进行滤光片反射的误差校正时, 并不是所有被滤光片反射的光线都能通过相机孔径后再次穿过标准泡, 这也会对反射效应的校正结果造成一定误差。因此, 未来针对上述问题开展更加细致深入的研究工作, 进一步提升 SO_2 紫外相机标准泡定标法的误差校正的科学性和准确性。

致谢 感谢挪威空气研究所的 Jonas Gliß 教授提供的 SO_2 紫外相机拍摄的 Etna 火山羽流原始图像数据。

参 考 文 献

- [1] Terry J P, Goff J, Winspear N, et al. Tonga volcanic eruption and tsunami, January 2022: globally the most significant opportunity to observe an explosive and tsunamigenic submarine eruption since AD 1883 Krakatau[J]. *Geoscience Letters*, 2022, 9(1): 1-11.
- [2] Carn S A, Fioletov V E, McLinden C A, et al. A decade of global volcanic SO_2 emissions measured from space[J]. *Scientific Reports*, 2017, 7: 44095.
- [3] Guzewich S D, Oman L D, Richardson J A, et al. Volcanic climate warming through radiative and dynamical feedbacks of SO_2 emissions[J]. *Geophysical Research Letters*, 2022, 49(4): GL096612.
- [4] 刘文清. “双碳”目标下大气环境光学监测技术发展机遇[J]. *光学学报*, 2022, 42(6): 0600001.
Liu W Q. Opportunities and challenges for development of atmospheric environmental optics monitoring technique under “double carbon” goal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(6): 0600001.
- [5] 张豹, 高潮, 郭永彩, 等. 基于 DOAS 及统计量的低浓度 SO_2 测量方法[J]. *光子学报*, 2018, 47(2): 0230001.
Zhang B, Gao C, Guo Y C, et al. Measurement method for low-concentration SO_2 based on statistics and DOAS[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(2): 0230001.
- [6] 朱余, 曹永, 张付海, 等. 基于傅里叶变换红外光谱技术的烟气超低排放监测系统应用研究[J]. *大气与环境光学学报*, 2019, 14(2): 129-135.
Zhu Y, Cao Y, Zhang F H, et al. Application of ultra low emission gas monitoring system based on technology of Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2019, 14(2): 129-135.
- [7] Prata A J, Bernardo C. Retrieval of sulfur dioxide from a ground-based thermal infrared imaging camera[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2014, 7(9): 2807-2828.
- [8] Wiacek A, Li L, Tobin K, et al. Characterization of trace gas emissions at an intermediate port[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18(19): 13787-13812.
- [9] Burton M R, Prata F, Platt U. Volcanological applications of SO_2 cameras[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 300: 2-6.
- [10] Mori T, Burton M. The SO_2 camera: a simple, fast and cheap method for ground-based imaging of SO_2 in volcanic plumes[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(24): L24804.
- [11] Bluth G J S, Shannon J M, Watson I M, et al. Development of an ultra-violet digital camera for volcanic SO_2 imaging[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2007, 161(1/2): 47-56.
- [12] Tamburello G, Kantzas E P, McGonigle A J S, et al. UV camera measurements of fumarole field degassing (La Fossa crater, Vulcano Island)[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2011, 199(1/2): 47-52.
- [13] Stebel K, Amigo A, Thomas H, et al. First estimates of fumarolic SO_2 fluxes from Putana volcano, Chile, using an ultraviolet imaging camera[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 300: 112-120.
- [14] Wilkes T, Pering T, McGonigle A, et al. A low-cost smartphone sensor-based UV camera for volcanic SO_2 emission measurements[J]. *Remote Sensing*, 2017, 9(1): 27.
- [15] 段为民, 熊远辉, 陈振威, 等. 工业 SO_2 及碳黑颗粒紫外成像遥感监测技术[J]. *光子学报*, 2020, 49(4): 0404002.
Duan W M, Xiong Y H, Chen Z W, et al. Remote sensing and monitoring of industrial SO_2 and carbon black particles with ultraviolet imaging technology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(4): 0404002.
- [16] Wu K J, Zhang Z H, Guo J J, et al. Effect of UV scattering on detection limit of SO_2 cameras[J]. *Remote Sensing*, 2023, 15(3): 705.
- [17] Varnam M, Burton M, Esse B, et al. Two independent light dilution corrections for the SO_2 camera retrieve comparable emission rates at masaya volcano, Nicaragua[J]. *Remote Sensing*, 2021, 13(5): 935.
- [18] Edner H, Ragnarson P, Spännare S, et al. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system for urban atmospheric pollution monitoring[J]. *Applied Optics*, 1993, 32(3): 327-333.
- [19] Platt U, Peter L, Jonas G, et al. Quantitative imaging of volcanic plumes: results, needs, and future trends[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 300: 7-21.
- [20] Kern C, Werner C, Elias T, et al. Applying UV cameras for SO_2 detection to distant or optically thick volcanic plumes[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2013, 262: 80-89.
- [21] Mori T, Mori T, Kazahaya K, et al. Effect of UV scattering on SO_2 emission rate measurements[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(17): L17315.
- [22] Kazahaya R, Mori T, Takeo M, et al. Relation between single very-long-period pulses and volcanic gas emissions at Mt. Asama, Japan[J]. *Geophysical Research Letters*, 2011, 38(11): L11307.
- [23] Kern C, Deutschmann T, Vogel L, et al. Radiative transfer corrections for accurate spectroscopic measurements of volcanic gas emissions[J]. *Bulletin of Volcanology*, 2010, 72(2): 233-247.
- [24] Gliß J, Stebel K, Kylling A, et al. Improved optical flow velocity analysis in SO_2 camera images of volcanic plumes-implications for emission-rate retrievals investigated at Mt Etna, Italy and Guallatiri, Chile[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(2): 781-801.
- [25] Ångström A. On the atmospheric transmission of sun radiation and on dust in the air[J]. *Geografiska Annaler*, 1929, 11(2): 156-166.
- [26] Spinetti C, Buongiorno M F. Volcanic aerosol optical characteristics of Mt. Etna tropospheric plume retrieved by means of airborne multispectral images[J]. *Journal of Atmospheric and Solar-Terrestrial Physics*, 2007, 69(9): 981-994.
- [27] Peters N J, Hoffmann A, Barnie T, et al. Use of motion estimation algorithms for improved flux measurements using SO_2 cameras[J]. *Journal of Volcanology and Geothermal Research*, 2015, 300: 58-69.

Error Correction for Cell Calibration of SO₂ Ultraviolet Camera

Zhang Huiliang¹, Li Faquan², Li Juan³, Wang Houmao⁴, Zhang Zihao¹, Guo Jianjun¹,
Wu Kuijun¹, He Weiwei^{1*}

¹*School of Physics and Electronic Information, Yantai University, Yantai 264005, Shandong, China;*

²*Innovation Academy for Precision Measurement Science and Technology, Chinese Academy of Sciences,
Wuhan 430071, Hubei, China;*

³*Key Laboratory of Spectral Imaging Technology of Chinese Academy of Sciences, Xi'an Institute of Optics and
Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an 710119, Shaanxi, China;*

⁴*National Space Science Center, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China*

Abstract

Objective Industrial chimneys, ship exhaust, and volcanic eruption processes can emit large amounts of harmful SO₂ into the atmosphere, causing serious pollution to the environment. The development of effective SO₂ monitoring tools can provide a strong guarantee for atmospheric environmental management. In recent years, SO₂ ultraviolet (UV) cameras have been rapidly developed and widely applied by virtue of their high spatio-temporal resolution, high detection sensitivity, and two-dimensional detection imaging capability. Due to the limitation of physical principles, the initial amount measured by the SO₂ UV camera is the optical thickness of SO₂ gas, which needs to be retrieved into a concentration image with the help of calibration curves, and the accuracy of calibration curves directly affects the accuracy of SO₂ concentration results. Cell calibration and differential optical absorption spectroscopy (DOAS) calibration are two main methods for obtaining calibration curves. In terms of equipment cost, easy operation, and system stability, the cell method is significantly better than the DOAS method, but its calibration accuracy is seriously affected by the light dilution effect, reflections on the windows of the calibration cell and filter, and aerosol scattering factors. Additionally, with the rising detection distance, the above factors, especially the influence of the light dilution effect, become increasingly more serious. To improve the calibration accuracy of the cell method, we research the calibration error correction method to address the practical problem of inaccurate cell method calibration in remote SO₂ monitoring.

Methods In practice, since the factors affecting the accuracy of the cell method are mainly from the light dilution effect, window reflection, and the scattering of aerosols, it is necessary to correct each of these factors. The specific method is as follows. Firstly, the image correction method (ICM) is proposed for correcting the light dilution effect, and the extinction coefficient is obtained by fitting the intensity information of the measurement points at different distances in the UV camera images. Additionally, the optical thickness image of the cell at the measured distance is calculated by the extinction coefficient, and then the calibration curve with the correction of the light dilution effect is obtained. Then, based on the analysis of window reflection and aerosol scattering effect, the influence of the reflection effect and scattering characteristics on the calibration results are quantified. Finally, the calibration curves with the correction of light dilution effect and scattering characteristics are calculated by combining the above influencing factors.

Results and Discussions Based on the Etna volcanic plume image data captured by Professor Jonas Gliß from the Norwegian Air Research Institute using a SO₂ ultraviolet camera, the Etna volcanic plume SO₂ concentration image is retrieved by calibration curves before and after the correction of the light dilution effect. The results are compared with the retrieval results of the DOAS calibration curve, and the results show that the correction of the light dilution effect can reduce the differences between the cell method and the DOAS method from 59.0% to 31.3%, which verifies the effectiveness of ICM in correcting light dilution effect. After correction for reflection and scattering effects, the difference between the cell method and the DOAS method is reduced to 7%. The cell method and DOAS method show good agreement in the time domain after correction, and the fitting curve slope of the primary function of the calibration results is 0.924, with a goodness-of-fit of 0.998.

Conclusions The results show that the proposed error correction method for cell calibration of the SO₂ UV camera can improve the calibration curve accuracy. The fitting accuracy of the extinction coefficient and the measurement accuracy of the filter reflectance and the quartz window directly affect the accuracy of the calibration curve. The error analysis results show that a 10% shift in the extinction coefficients ϵ_A and ϵ_B obtained from channels A and B fitting will cause an error of 8.44% and 13.57% for SO₂ column density retrieval respectively, while a 10% shift in background light intensity will result in an error of 4.98% for SO₂ column density retrieval. Additionally, a 10% error in the filter reflectance and the

quartz window will result in a 6.26% and 1.95% shift in the SO₂ column density respectively. Increasing the interval distance of sampling points and the number of sampling points can improve the fitting accuracy of the extinction coefficient. The high-resolution UV spectrometer ensures that the filter reflectance and the quartz window are accurately measured to control errors caused by the reflectance uncertainty. The proposed error correction method for calibration curves solves the limitation that the cell method cannot be applied to monitor the plumes at long distances and high carbon black concentrations, which is important for better applications of SO₂ UV cameras in volcanoes, ships, and industrial chimneys.

Key words atmospheric optics; SO₂ UV camera; cell method; calibration curve; light dilution effect; error correction; emission rate