

doi: 10.3788/gzxb20174606.0601001

基于主动差分吸收光谱系统获取大气颗粒物 光学特性研究

李素文¹, 牟福生¹, 施瑞瑞¹, 司福祺², 秦敏², 韦民红¹, 李淮江¹

(1 淮北师范大学 物理与电子信息学院 安徽 淮北 235000)

(2 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)

摘 要:以主动差分吸收光谱遥感技术为基础,在干净大气环境条件下,结合参考光路设计技术,开展了获取近地面气溶胶颗粒物的光谱新方法研究.针对以宽带氙弧灯为光源的主动差分吸收光谱系统固有宽波段特性,建立了解析颗粒物光学厚度模型,获取了大气颗粒物光学特性.最后通过外场实验,获得测量期间气溶胶颗粒物光学厚度,然后采用对数线性回归获取 Angstrom 波长指数和混浊系数,以及大气能见度数据.主动差分吸收光谱系统用测量光程范围内的大气总的吸收特性,获得监测区域的颗粒物平均水平,更具有代表性和进一步应用价值.

关键词:大气光学;颗粒物;主动差分吸收;大气光学厚度;Angstrom 参量

中图分类号:O433.4

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)06-0601001-4

Research of Optical Properties of Atmospheric Particles Measured with Active Differential Optical Absorption Spectroscopy

LI Su-wen¹, MO Fu-sheng¹, SHI Rui-rui¹, SI Fu-qi², QIN Min², WEI Min-hong¹, LI Huai-jiang¹

(1 School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei, Anhui 235000, China)

(2 Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China)

Abstract: A new spectrometry is developed to obtain near-ground the optical parameters of atmospheric particles. The Active Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS) system is developed to measure the optical parameters of atmospheric particles. Under the clean atmospheric condition, the reference optical path is designed to calibrate the system. The broad wavelength band xenon arc lamp is used to monitor the optical parameters of atmospheric particles as light source of differential optical absorption spectroscopy system. The model of optical depth is studied to retrieve the optical properties of atmospheric particles. The optical depth of atmospheric particles, Angstrom turbidity coefficient, Angstrom wavelength exponent, and visibility were retrieved during the field campaign. Angstrom parameters were retrieved by log-linear regression. The total atmospheric absorption are measured to attain average regional concentrations basing on the active differential optical absorption spectroscopy system, which is more representative and applicable.

Key words: Atmosphere optics; Particles; Active differential optical absorption spectroscopy; Atmospheric optical depth; Angstrom parameters

OCIS Codes: 010.0280; 010.1030; 010.1120; 280.1100; 280.1120

0 引言

颗粒物的光学厚度和 Angstrom 参量是表征大气颗粒物的光学特性的最重要参量^[1]. 颗粒物的测量多

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 41475017, 41275027)资助

第一作者:李素文(1968-),女,教授,博士,主要研究方向为光电信息获取和差分吸收光谱技术. Email:swli@chnu.edu.cn

收稿日期:2016-12-28;录用日期:2017-03-14

<http://www.photon.ac.cn>

采用多点组网,多仪器组合测量的点方式,测量的精确性和分辨率受限于采样点、采样频率和不同仪器带来不同系统误差,以及仪器污染在所难免等诸多因素影响.光化学原位分析方法获取颗粒物特性缺乏测量的实时性和连续性,尤其在大区域污染物分布的研究上无法提供数据支持^[2].

实时、在线、全天候监测光学遥感技术——主动差分吸收光谱(DOAS)技术是利用光线在大气中传输时,各种气体分子在紫外和近红外波段的特征吸收光谱来反演其在大气中浓度的一种光学遥感方法^[3-4].Notholt 等人在 1990 年就首次提出利用差分吸收光谱技术解析大气痕量气体浓度和气溶胶消光系数^[5].2003 年 Lee^[6],2005 年 Thomas^[7-8],采用转动望远镜,然后利用放置在差分吸收光谱系统远近不同位置的角反射器来形成长短光程,通过比较其光强,来确定气溶胶颗粒物消光系数.Yoshii^[9]和 Si 等人^[10-12],开展了不使用角反射器的闪烁光源 DOAS 系统获取气溶胶颗粒物特性方法研究.

本文以主动 DOAS 遥感技术为基础^[13],采用宽波段氙弧灯为光源,在干净大气环境条件下,结合参考光路设计技术,建立获取颗粒物光学厚度模型,解析颗粒物消光系数,获取颗粒物 Angstrom 参量以及大气能见度数据.为实时、在线、全天候获取近地面大气颗粒物并反演颗粒物粒谱分布提供新途径.

1 原理和方法

1.1 颗粒物测量 DOAS 系统

图 1 为大气颗粒物测量主动差分吸收光谱系统结构示意图.该系统由宽波段氙弧灯光源,光谱仪、望远镜、两组角反射镜、控制器,以及光谱采集器、处理器和计算机等组成^[14-15].系统采用宽波段海洋光谱仪.根据测量大气污染气体种类以及颗粒物消光系数准确度设计测量光程.在干净大气环境条件下(一般要求能见度大于 12 km),测量参考光谱.

1.2 颗粒物解析方法

设计测量光路,记光程为 l_m ,设计参考光路,记光程为 l_r ,氙灯光源发出强度为 I_0 的光,经过一定距离的大气传输后,探测器接收的光强分别记为 I_{l_m} 和 I_{l_r} ,满足 Lambert-Beer 定理^[7]

$$\begin{cases} I_{l_m} = k_1 I_0 r_1(\lambda) \exp(-\sigma_{\text{ext}} l_m) \\ I_{l_r} = k_2 I_0 r_2(\lambda) \exp(-\sigma_{\text{ext}} l_r) \end{cases} \quad (1)$$

式中, k_1 与 k_2 分别表示测量光路和参考光路的几何参量,光路不同,因此 $k_1 \neq k_2$; $r_1(\lambda)$, $r_2(\lambda)$ 是两光路的镜子反射、光栅、光纤和探测器等的响应系数,测量光路和参考光路采用同一个系统,则 $r_1(\lambda) = r_2(\lambda)$.在大气环境相对稳定条件下,单位距离内消光系数假设为常量.若记 $K = k_1/k_2$,称为系统校正系数,则大气的消光系数 σ_{ext} 为

$$\sigma_{\text{ext}} = \ln \left(\frac{I_{l_r}}{I_{l_m}} K \right) / (l_m - l_r) \quad (2)$$

$$\sigma_{\text{ext}}(550\text{nm}) = 3.912/V_{\text{is}} \quad (3)$$

在干净状况条件下,测量参考光谱.在 550 nm 处,利用式(3)对系统进行标定,计算出 K 值^[6-7,9].然后利用式(2)获得大气总的消光吸收.其中 V_{is} 为在干净天气状况下的能见度数据.这样测量过程中不需要反复转动望远镜,减少了转动误差.

$\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ 是在 λ 波长处的消光系数,其中包括痕量气体吸收 $\sigma_{\text{gas}}(\lambda)$ 、瑞利散射 $\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda)$ 和颗粒物消光系数 $\sigma_{\text{particle}}(\lambda)$ ^[8-10],即

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = \sigma_{\text{gas}}(\lambda) + \sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda) + \sigma_{\text{particle}}(\lambda) \quad (4)$$

痕量气体吸收 $\sigma_{\text{gas}}(\lambda)$,其值可以通过差分吸收原理反演得到.对瑞利散射 $\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda)$,可以通过式(5)得到,其中 N 为空气密度, n 是折射指数^[6].

$$\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda) = 8\pi^3 (n-1)^2 / (3\lambda^4 N) \quad (5)$$

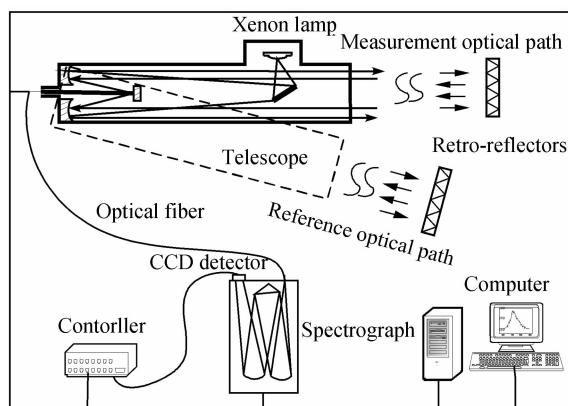


图 1 颗粒物测量主动差分吸收光谱系统结构
Fig. 1 Schematic view of active DOAS system for particles measurement

在给定光程范围内,颗粒物光学厚度计为 OD (消光系数与光程的乘积 $\sigma_{\text{particle}}(\lambda)l$),消光系数的随着波长的增加而减少,符合 Angstrom 公式,即

$$OD = \sigma_{\text{particle}}(\lambda)l = \beta\lambda^{-\alpha} \quad (6)$$

式(6)一般用来描述颗粒物光学厚度随波长 λ 的变化规律,其中, β 为 Angstrom 混浊系数, β 越小说明环境中颗粒物含量越低,空气越清洁; α 为 Angstrom 波长指数, α 是与粒子大小有关的物理量,它随着粒子尺寸的增大而减小. 利用在波长 λ_1 和 λ_2 的消光系数,可以获得 Angstrom 波长指数 α ,即

$$\begin{cases} \sigma_{\text{particle}}(\lambda_1) = \beta\lambda_1^{-\alpha} \\ \sigma_{\text{particle}}(\lambda_2) = \beta\lambda_2^{-\alpha} \end{cases} \Rightarrow \alpha = -\frac{\ln(\sigma_{\text{particle}}(\lambda_2)) - \ln(\sigma_{\text{particle}}(\lambda_1))}{\ln\lambda_2 - \ln\lambda_1} \quad (7)$$

在宽波段差分吸收光谱法,对式(6)两边取对数,可以改写为

$$\ln(OD) = \ln(\beta) - \alpha \ln(\lambda) \quad (8)$$

采用对数线性回归的方法得到斜率获得波长指数 α ,基于截距再取指数,可以获得浑浊系数 β .

2 结果和分析

2016年8月27到29日在位于合肥西郊科学岛(117°23' E, 31°86' N),进行外场实验.科学岛四周环水,远离市中心位置,周围没有明显污染源.实验中的测量光程为700 m,参考光程为3 m.系统测量光路覆盖范围内的待测污染物的总吸收,通过优化的算法获得大气污染气体和颗粒物总的消光系数.在颗粒物反演过程中,用干净天气状况下的能见度数据,在550 nm处确定校正系数 K ,本次测量系统校正系数为2.1.反演痕量气体和瑞利散射吸收后,获取颗粒物的消光系数见图2.图2为消光系数随波长日均值变化趋势.

利用颗粒物在550 nm处的消光系数基于式(3)

可以获取能见度数据.基于式(7),采用对数线性回归计算得到 Angstrom 波长指数和混浊系数.并对计算能见度值和能见度仪监测值进行比较,列于表1.其中 Angstrom 混浊系数范围一般为0~0.5,当,代表清洁的天气,代表相对浑浊的天气^[1].这三天测量混浊系数分别为0.13,0.06,0.10,表明测量期间空气状况良好. Angstrom 波长指数,其平均值大约1.3.接近0时,说明代表大粒径的颗粒物沙尘为主控粒子,为2左右时代表颗粒物的主控粒子为烟雾粒子.测量三天值分别为1.31,2.36,1.19,说明颗粒物主要为烟雾粒子组成^[12].上述结果主要因为合肥8月多阴雨,直到8月26日才放晴,空气较为清洁,且测量地点附近没有重工业,因此主控粒子为汽车等排放的烟雾粒子.其中27晚风速较大,这样28日空气颗粒物含量降低,消光最小,能见度最大.29日风速降低,恢复正常天气状况.测量结果也表明当空气颗粒物含量增加,消光系数变大,浑浊系数增大,因此也进一步表明颗粒物的光学厚度和 Angstrom 参量是表征大气颗粒物特性的最重要参量.

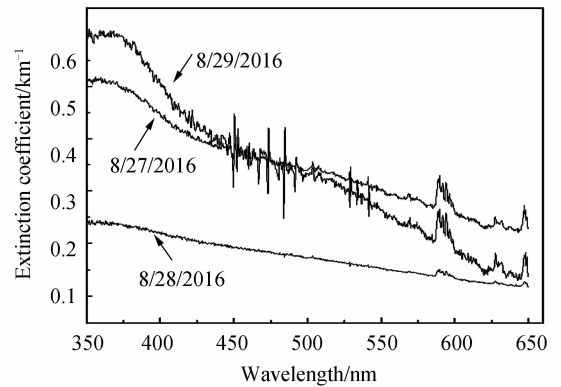


图2 颗粒物日均消光系数

Fig. 2 The average daily extinction coefficient of particles

表1 测量期间颗粒物光学特性

Table 1 The optical parameters of particles

Date	Extinction coefficient/ km^{-1}	Monitoring visibility/km	Calculating visibility/km	Angstrom wavelength exponent	Angstrom turbidity coefficient
27/8	0.299 3	13.2	13.1	1.31	0.13
28/8	0.151 5	22.6	25.8	2.36	0.06
29/8	0.263 1	15.6	14.9	1.19	0.10

3 结论

本文开展了基于差分吸收光谱系统获取颗粒物光学特性的方法研究,开展了外场实验获得测量期间颗粒物光学厚度和 Angstrom 波长指数和混浊系数.测量期间混浊系数分别为0.13,0.06,0.10,表明测量期间

空气状况良好。Angstrom 波长分别为 1.31, 2.36, 1.19, 因此测量点主控粒子为汽车等排放的烟雾粒子。基于差分吸收光谱系统获得气溶胶颗粒物宽波段消光系数, 可以以此为基础进一步获取大气颗粒物尺寸、粒谱分布和单位质量粒子消光效率等参量。该研究为整治我国灰霾天气, 研究大气气相/粒子非均相化学反应提供原始数据支撑。

参考文献

- [1] WANG Yue-si, XIN Jin-yuan, LI Zhan-qing, *et al.* AOD and angstrom parameters of aerosols observed by the chinese sun hazemeter network from august to december 2004[J]. *Environmental Science*, 2006, **27**(9):1703-1710.
王跃思, 辛金元, 李占清, 等. 中国地区大气气溶胶光学厚度与 Angstrom 参量联网观测(2004-08 ~ 2004-12)[J]. 环境科学, 2006, **27**(9):1703-1710.
- [2] LI Su-wen WEI Min-hong DAI Hai-feng *et al.* Reconstruction of spatial distributions of industrial emissions on scanning multi-axis DOAS tomography[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, **35**(4):0401003.
李素文, 韦民红, 戴海峰, 等. 多轴 DOAS 断层扫描技术重构工业排放空间分布[J]. 光学学报, 2015, **35**(4):0401003.
- [3] MIN Q, XIE P H, SU H, *et al.* An observational study of the HONO-NO₂ coupling at an urban site in Guangzhou City, South China[J]. *Atmospheric Environment*, 2009, **43**: 5731-5742.
- [4] LI Su-wen, XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, *et al.* A study of applicability of light emitting diodes in differential optical absorption spectroscopy measurements[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(3):646-650.
李素文, 谢品华, 刘文清, 等. 发光二极管在差分吸收光谱系统中的应用研究[J]. 物理学报, 2008, **57**(3):646-650.
- [5] NOTHOLT J, RAES F. Test of in situ measurements of atmospheric aerosol and traces gases by long path transmission spectroscopy[J]. *Journal of Aerosol Science*. 1990, **21**: S193-S196.
- [6] LEE J S, KIM, Y J. Extinction measurement using a differential optical absorption spectrometer system[J]. *Journal of the Korean Physical Society*, 2003, **42**(6): 731-734.
- [7] MÜLLER T, MÜLLER D, DUBOIS R. Particle extinction measured at ambient conditions with differential optical absorption spectroscopy. 1. System setup and characterization[J]. *Applied Optics*, 2005, **44**(9):1657-1666.
- [8] MÜLLER T, MÜLLER D, DUBOIS R. Particle extinction measured at ambient conditions with differential optical absorption spectroscopy. 2. Closure study[J]. *Applied Optics*, 2006, **45**(10): 2295-2305.
- [9] YOSHII Y, KUZE H, TAKEUCHI N. Long-path measurement of atmospheric NO₂ with an obstruction flashlight and a charge-coupled-device spectrometer[J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(21): 4362.
- [10] 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**(27): 4959-4968.
- [11] SI F Q, LIU J G, XIE P H, *et al.* Determination of aerosol extinction coefficient and mass extinction efficiency by DOAS with a flashlight source[J]. *Chinese Physics*, 2005, **14**(11): 2360-2364.
- [12] SI F Q, LIU J G, XIE P H, *et al.* Correlation study between suspended particulate matter and DOAS data[J]. *Advances in Atmospheric Sciences*, 2006, **23**(3): 461-467.
- [13] CHAN K L, LING L Y, ANDREAS H, *et al.* Comparing different light-emitting diodes as light sources for long path differential optical absorption spectroscopy NO₂ and SO₂ measurements[J]. *Chinese Physics B*, 2012, **21**(11): 119301.
- [14] HAO Nan, ZHOU Bin, CHEN Li-min. Measurement of nitrous acid and retrieval of aerosol parameters with differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(3):1529-1534.
郝楠, 周斌, 陈立民. 利用差分吸收光谱法测量亚硝酸和反演颗粒物参量[J]. 物理学报, 2006, **55**(3):1529-1534.
- [15] LI S W, XIE P H, WEI M H, WANG J T. Benzene and toluene levels measured with DOAS during vehicular restrictions in beijing[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2015, **28**(1): 119-122.