

双光路 DOAS 系统获取大气颗粒物粒谱分布方法研究

李素文, 牟福生*, 胡丽莎, 雒静, 施瑞瑞, 韦民红

淮北师范大学物理与电子信息学院, 安徽 淮北 235000

摘要 当前大气复合污染日趋严重, 造成大气氧化性增强, 气体向颗粒物的转化加快。大气颗粒物粒径大小及谱分布决定其在大气中的行为, 以差分吸收光谱法(DOAS)为基础, 结合双光路设计技术, 开展实时、在线、获取近地面大气气溶胶颗粒物的粒谱分布的光谱方法研究。首先构建低噪声性能稳定的宽带氙弧灯为光源的双光路差分吸收光谱系统, 基于干净天气条件下大气的能见度数据对系统进行校准, 通过两个不同光路获得的光谱信号强度之比获取近地面紫外-近红外波段的大气总宽波段消光系数。基于宽波段消光系数, 在去除瑞利散射以及气体吸收对消光系数的影响后, 解析出气溶胶颗粒物的消光系数。基于核函数准则, 利用均匀球型粒子的电磁场 Mie 理论来反演气溶胶物理特性, 获得气溶胶粒子在该测量谱段的体积谱分布, 利用体积谱与数密度谱的关系, 反演出气溶胶粒子的数密度谱分布。开展利用直方图方法来表现颗粒物的粒谱分布方法研究, 首先将 DOAS 测量波段近似等分为若干谱段, 利用谱段处平均值, 获取气溶胶粒谱直方分布图。最后把该系统和方法应用于外场实验, 获得了气溶胶颗粒物在 300~650 nm 范围内的消光系数, 将测量波段等分为 11 个谱段, 反演了颗粒物的在 0.1~1.25 μm 粒径范围的数密度谱分布。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科学依据。同时将推动 DOAS 技术的进一步发展和应用。

关键词 双光路 DOAS; 大气颗粒物; 粒谱; 反演; 直方图

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)11-3403-04

引言

悬浮在大气中颗粒物决定了大气环境污染状况, 而其粒径大小及谱分布决定其在大气中的行为。获取其粒谱分布是目前研究的热点内容之一^[1-2]。大气气溶胶颗粒物的粒谱分布的测量, 目前多采用卫星、多谱段激光雷达以及太阳光度计等方法反演气溶胶粒谱分布^[3-4], 与这些测量方法相比, 差分吸收光谱法(DOAS)可以获取大气颗粒物从紫外到可见波段的连续宽波段消光系数^[5-6], 使得其反演粒谱分布时, 波段的选择和测量实时在线性更加便捷、合理有效。本工作开展以宽带氙弧灯为光源 DOAS 系统获取气溶胶的宽波段消光方法研究, 并基于 Mie 散射理论, 建立获取大气气溶胶颗粒物的粒谱分布参数的物理模型, 并应用与外场实验。

1 颗粒物粒谱反演方法

大气颗粒物测量采用双光路主动 DOAS 系统, 包括望远

镜、控制云台、两组角反射镜、CCD 探测器、光谱仪、计算机处理系统^[7-8]。望远镜放置在控制云台上, 望远镜采用定时旋转扫描方式。差分吸收光谱法测量颗粒物消光系数采用公式^[9-11]

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = \ln\left(\frac{I_r}{I_m} K\right) / (l_m - l_r) \quad (1)$$

式中, l_m 和 I_m 为测量光路光程和大气吸收后光强, l_r 和 I_r 为设计参考光路光程和光强, K 为系统校正系数, 大气的消光系数记为 $\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ 。在干净天气状况下, 通常在 550 nm 处测量参考光谱对系统进行标定得到 K 值。

$\sigma_{\text{ext}}(\lambda)$ 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 $\sigma_{\text{Mie}}(\lambda)$

$$\sigma_{\text{ext}}(\lambda) = \sigma_{\text{gas}}(\lambda) + \sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda) + \sigma_{\text{Mie}}(\lambda) \quad (2)$$

痕量气体的吸收则通过 DOAS 差分吸收理论反演得到, 瑞利散射通过已知的 $\sigma_{\text{Rayleigh}}(\lambda)$ 公式来计算得到。在扣除了大气痕量气体吸收和气体分子瑞利散射吸收引起的消光后, 得到颗粒物的光谱消光系数^[12]。

收稿日期: 2018-09-20, 修订日期: 2019-01-24

基金项目: 国家自然科学基金项目(41475017, 41875040, 41705012)资助

作者简介: 李素文, 女, 1968年生, 淮北师范大学物理与电子信息学院教授 e-mail: swli@chnu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: moufusheng@163.com

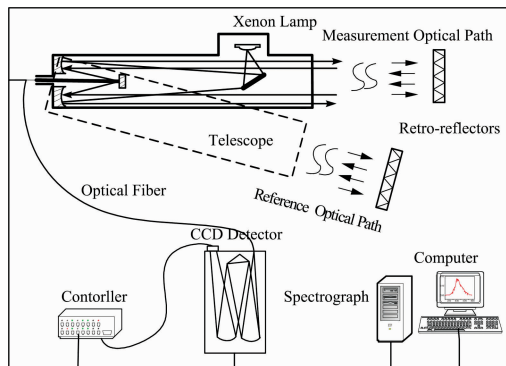


图 1 颗粒物测量主动 DOAS 系统结构示意图

Fig. 1 Schematic view of active DOAS system for particles measurement

颗粒物消光系数 σ_{Mie} 与数密度谱 $dN(r)/dlgr$ 满足下面的关系

$$\sigma_{\text{Mie}} = \int_{-\infty}^{+\infty} Q_e(m, r, \lambda) \pi r^2 \frac{dN(r)}{dlgr} dlgr \quad (3)$$

其中, r 为颗粒物气溶胶粒子的半径, λ 是波长, m 为气溶胶粒子的复折射率, $Q_e(m, r, \lambda)$ 是利用米散射理论计算的消光效率因子^[11]。如果利用颗粒物粒子体积谱 $dV(r)/dlgr$ 代替数密度谱 $dN(r)/dlgr$, 那么式(3)改写为

$$\sigma_{\text{Mie}} = \int_{-\infty}^{+\infty} K(m, r, \lambda) \frac{dV(r)}{dlgr} dlgr \quad (4)$$

$$K(m, r, \lambda) = \frac{3Q_e(m, r, \lambda)}{4r} \quad (5)$$

$K(m, r, \lambda)$ 称为核函数, 可由 Bessel 函数表示的 Mie 散射系数计算得到。然后再将 DOAS 测量波段近似等分为若干谱段, 利用谱段处的消光系数, 获得气溶胶粒子在该测量谱段的体积谱分布, 利用体积谱与数密度谱的关系, 可以反演出气溶胶粒子的数密度谱分布。式(4)变化为

$$\sigma_{\text{Mie}} = \sum_{l=1}^L \bar{K}_l \bar{v}_l \quad (6)$$

其中 L 是分段总数, $\bar{K}_l = \int_{\Delta \log r} K_l(r) dlgr$ 为核函数在第 l 段的平均值, \bar{v}_l 为第 l 段的气溶胶粒子的体积谱分布。也就是根据 Heintzenseg 提出的“直方图”方法反演气溶胶粒谱分布^[11]。

2 外场实验

外场实验选址在合肥西郊(117°23'E, 31°86'N), 测量时间是 2017 年的 11 月。测量位置四周环水。测量光程为 700 m, 参考光程为 3 m, 光谱仪测量有效数据波段范围 300~650 nm。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 处确定校正测量系数 K , 本次测量系统校正系数为 3.2。附近几乎没有大的工业污染源, 因此, 市内汽车尾气排放为主要的污染排放源。实验中测量得到的为 300~650 nm 范围内的消光系数。

假设合肥市大气气溶胶粒子为孤立球形粒子^[11], 复

折射率为 $1.5 \sim 0.05i$ 。图 2 为 300 和 650 nm 上的核函数, 图 3 为上述核函数的比值随粒径变化的曲线图。

图 2 为实验中可用以反演气溶胶颗粒物消光系数测量波段处最短的和最长波段上的核函数, 图 3 为 300 和 650 nm 上核函数比值。从图 3 可以看出可以反演颗粒物的粒径范围为 0.1 μm 前和 1.25 μm 。

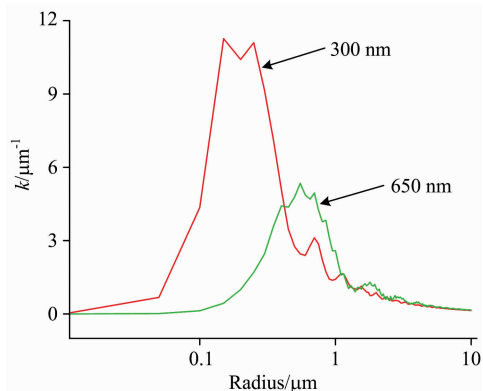


图 2 300 和 650 nm 波长上的核函数

Fig. 2 Kernel function at wavelengths of 300 and 650 nm

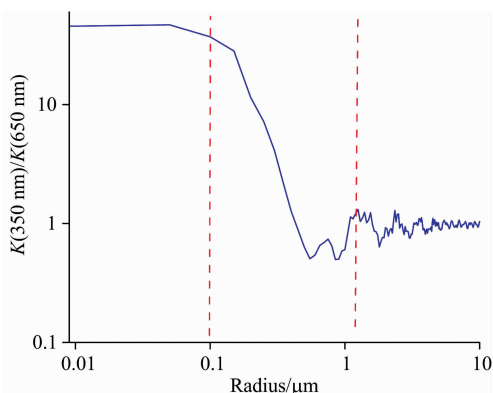


图 3 300 和 650 nm 上核函数比值

Fig. 3 Ratios of kernel function at the wavelengths of 300 and 650 nm

在消除大气其他痕量气体的吸收和瑞利散射以后, 反演得到 300~650 nm 范围的气溶胶颗粒物的消光系数, 利用颗粒物的消光系数获得气溶胶粒子的数密度谱分布。在合肥开展了为期一个月的外场试验, 选择有代表性的天气状况进行测量; 获取颗粒物数密度谱见图 4, 其消光系数为测量日 10:00 的小时均值。图 4 所列测量日 300~650 nm 范围内的消光系数(小时均值), 图 5 是在 0.1~1.25 μm 范围内的气溶胶粒子数密度谱分布。0.1~0.2, 0.2~0.3, 0.3~0.4, 0.4~0.5, 0.5~0.6, 0.6~0.7, 0.7~0.8, 0.8~0.9, 0.9~1.0, 1.0~1.1 和 1.1~1.2 μm 。分为 11 段, 利用式(6)获取颗粒物的粒谱分布。

天气状况, 11 月 6 日之前三天处于静稳天气, 污染集聚, 颗粒物消光系数增大, 见图中红色线。11 月 7 日—9 日经历风雨洗礼, 空气质量变好, 颗粒物含量降低, 12 日下午达到最佳天气状况, 颗粒物浓度达到最低值, 见图中最下面

蓝绿线。之后到了 15 日, 空气质量再度变差, 污染加重, 颗粒物浓度达到最大值, 见图中黑色线。

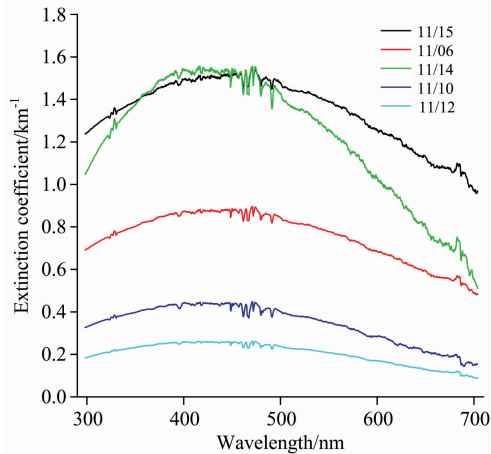


图 4 颗粒物消光系数

Fig. 4 Particle extinction coefficient under the characteristic weather

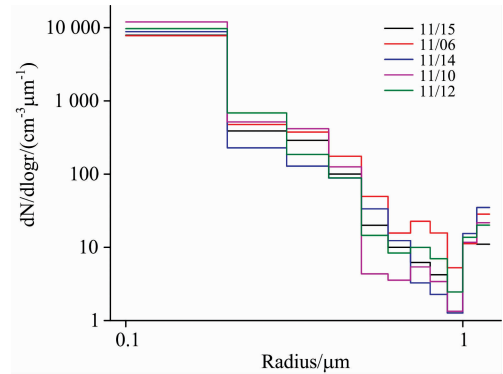


图 5 数密度谱分布

Fig. 5 Histogram of particles size distribution

3 结 论

开展了主动 DOAS 反演大气颗粒物粒谱分布研究, 首先建立反演模型, 并开展外场实验, 获得颗粒物在 0.1~1.25 μm 粒谱分布。因为基于宽波段颗粒物连续消光系数, 该方法简单, 灵活, 科学, 为进一步获得大气颗粒物其他特性提供技术支持。

References

- [1] ZHU Tong, SHANG Jing, ZHAO De-feng (朱 彤, 尚 静, 赵德峰). SCIENTIA SINICA Chimica(中国科学: 化学), 2010, 40(12): 1731.
- [2] Groß S, Esselborn M, Abicht F, et al. Atmos. Chem. Phys., 2013, 13: 2435
- [3] Liu Quan, Sun Yang, Hu Bo, et al. Chinese Science Bulletin, 2012, 57(7): 819.
- [4] Li X, Brauers T, Shao M, et al. Atmos. Chem. Phys., 2010, 10: 2079.
- [5] Thomas Müller, Detlef Müller, René Dubois. Applied Optics, 2006, 45(10): 2295.
- [6] Halla J D, Wagner T, Beirle S, et al. Atmos. Chem. Phys., 2011, 11: 12475.
- [7] LI Su-wen, SHI Rui-rui, MOU Fu-sheng, et al(李素文, 施瑞瑞, 牟福生, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(6): 1930.
- [8] LI Su-wen, MOU Fu-sheng, SHI Rui-rui, et al(李素文, 牟福生, 施瑞瑞, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2017, 46(6): 40.
- [9] Vlemmix T, Pijters A J M, Stammes P, et al. Atmos. Meas. Tech., 2010, 3: 1287.
- [10] Si F Q, Liu J G, Xie P H, et al. Chinese Physics, 2005, 14(11): 2360.
- [11] SI Fu-qi, LIU Jian-guo, XIE Pin-hua, et al(司福祺, 刘建国, 谢品华, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2006, 55(6): 3165.
- [12] Zieger P, Weingartner E, Henzing J, et al. Atmos. Chem. Phys., 2011, 11: 2603.

Study on the Number Size Distribution Retrieval of Atmospheric Particles with Double Optical Path DOAS

LI Su-wen, MOU Fu-sheng*, HU Li-sha, LUO Jing, SHI Rui-rui, WEI Min-hong

School of Physics and Electronic Information, Huaibei Normal University, Huaibei 235000, China

Abstract The atmospheric complex pollution becomes more and more serious, which results in atmospheric enhanced oxidation and accelerated transformation of gases into particles. The properties of atmospheric particles are determined by their radius range and number size distribution. A novel spectral method was developed for real-time, online and simultaneous determination concentrations of near-ground atmospheric pollution aerosols basing on differential optical absorption spectroscopy (DOAS), combining double optical path technique. The broadband xenon arc lamp is as light source of double optical path DOAS system. The differential optical absorption spectra are attained accurately using this system. The aerosol extinction coefficients are obtained by removal the contribution of polluted gas and Rayleigh scattering. Based on the kernel function criterion, the aerosol physical properties were retrieved using Mie scattering theory of uniform spherical particles. The aerosol size distribution and number density spectra distribution are retrieved by using aerosol extinction coefficients which have been got by DOAS system. The volume size distribution was retrieved by a step function (histogram). The number size distribution can be retrieved with the relationship the volume size distribution and the number size spectra. The inversion method was applied in the field experiment. The particle extinction coefficient was obtained from 300 to 650 nm. With the extinction coefficient, the number size distribution was retrieved. The particle radius ranges from 0.1 to 1.25 μm . The study can be used to analyze atmospheric particulate micro-physical properties. Inversion method and remote sensing system are used in the field campaign. The research results not only can provide technique support to controll the haze weather, but also study atmospheric heterogeneous gas/particle chemical reaction to provide the raw data. The research will also promote further development and application of the DOAS technique.

Keywords Double optical-path DOAS; Atmospheric particles; Number size distribution; Retrieval; Histogram

(Received Sep. 20, 2018; accepted Jan. 24, 2019)

* Corresponding author