

太阳光谱方法测量成都地区大气二氧化氮浓度

左浩毅¹, 高洁¹, 程娟¹, 郑玉臣², 杨经国^{1*}

1. 四川大学物理系, 四川 成都 610064
2. 香港城市大学物理及材料科学系, 香港

摘要 文章报道的是用太阳光谱方法测量成都地区 NO_2 浓度的实验研究, 使用 CCD 光学多道分析器采集成都市区和西岭雪山的太阳光谱, 以大气上界太阳光谱为参考, 对五个分立光谱段以最小二乘法进行数据拟合, 应用差分吸收原理解谱, 获得了成都市区和西岭雪山 NO_2 浓度。成都市区 NO_2 浓度(垂直柱体密度)在 3.1×10^{16} 至 5.8×10^{16} ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$) 之间, 西岭雪山的 NO_2 浓度在 0.7×10^{16} 至 1.0×10^{16} ($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}$) 之间。随大气温度的上升, NO_2 浓度有上升趋势。

主题词 大气污染; 太阳光谱; NO_2 浓度; 差分吸收

中图分类号: P422.3 文献标识码: A 文章编号: 1000-0593(2006)07-1356-04

引言

近年来环境污染问题在国际上引起了广泛关注, 对水污染的检测通常采用化学方法^[1], 而对大气污染的检测^[2]除化学方法外还可采用其它方法。大气污染气体以硫氧化物和氮氧化物为主, 氮氧化物的危害主要来自 NO_2 , 它不仅是造成酸雨的主要原因之一, 而且是严重危害人体健康的光化学烟雾的主要参与者, 因此对大气中的氮氧化物特别是 NO_2 进行检测对人类环境保护具有重要意义^[3]。

对 NO_2 浓度的检测可采用人工光源应用差分吸收光谱法(Differential optical absorption spectroscopy DOAS)进行, 但此方法难于用于对高层大气状况的探测。近年来, 人们发展了一种以太阳为光源的差分吸收光谱法, 该方法通过测量待采样地区太阳光谱, 将所测光谱与参考光谱比较, 用差分吸收算法获得测量地区大气 NO_2 浓度^[4]。应用该方法可实现高层大气污染状况的实时或长期监测。

太阳光经过大气层, 将与大气中的各种气体分子相互作用, 不同类分子对太阳辐射的吸收波长不同, 不同浓度的同类分子对同一波长的吸收强度也不同。与其他气体分子相比, 在 430~450 nm 波段内 NO_2 分子对太阳光有较明显的吸收。当大气中 NO_2 浓度不同时, 其吸收峰值强度将发生明显变化。在这一波长范围内 NO_2 对不同波长光辐射的吸收截面随波长的变化如图 1 所示^[5]。

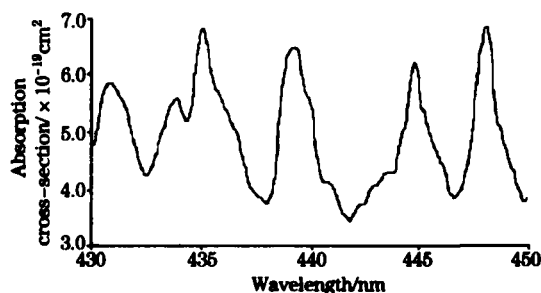


Fig 1 The absorption cross section of NO_2

设太阳辐射到大气层顶时的强度为 $I_0(\lambda)$, 到达地面时强度为 $I(\lambda)$, 根据比尔-朗伯定律(Beer Lambert), 有

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \tau_A(\lambda) \tau_R(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) m N] \quad (1)$$

这里 $\alpha(\lambda)$ 是 NO_2 气体的分子在波长 λ 处的吸收截面。 N 是该种气体分子在大气中的垂直柱体密度, $\tau_A(\lambda)$ 和 $\tau_R(\lambda)$ 分别是波长 λ 处的米氏散射和瑞利散射的光学透射率。 m 为大气质量, 可由以下公式决定^[6],

$$m = [\cos Z + 0.15 \times (93.885 - Z)^{-1.25}]^{-1} \quad (2)$$

式(2)中, Z 是以纬度为单位的太阳天顶角, 可由下式计算,

$$\cos Z = \sin \phi \sin \delta + \cos \phi \cos \delta \cos H \quad (3)$$

ϕ 是测量地点的纬度, δ 是太阳倾斜角, H 是时角,

$$H = (t_s - 12 - t_m + E) \times 15^\circ \quad (4)$$

这里, t_s 是测量时间, t_m 为观测地和东经 120° 的经度差, E 是直太阳时与平太阳时的时差。

由以上分析可知, 当获得待测地区太阳光谱 $I(\lambda)$ 后, 与

收稿日期: 2005-05-28, 修订日期: 2005-08-08

基金项目: 国家自然科学基金(60078020, 60478044)资助项目

作者简介: 左浩毅, 1978年生, 四川大学物理系博士研究生, * 通讯联系人

参考光谱 $I_0(\lambda)$ 比较, 并通过(1)式解析, 可获得待测大气 NO_2 浓度。

周斌等^[7]曾通过测量和比较合肥地区太阳光谱和黄山光明顶太阳光谱获得合肥西郊地区上空大气 NO_2 含量约为 $(1 \sim 5) \times 10^{16} \text{ molecules} \cdot \text{cm}^{-2}$ (垂直柱体密度)。该方法以黄山光明顶上采集的太阳光谱作为参考光谱, 选用 430~450 nm 整段光谱进行比对。在该方法中, 参考光谱所对应的 NO_2 浓度实际上并不为 0, 需要进一步确定此参考浓度。文献[8]使用正午时分大气质量接近最小值时的太阳光谱为参考, 由于该参考光谱中含有 NO_2 的吸收, 所以该方法也存在着与上述方法同样的困难。与上述方法相比, 以大气上界太阳光谱为参考光谱可获得更为精确的大气 NO_2 浓度的测量结果^[9], 这是因为大气上界太阳光谱中包含的 NO_2 吸收已经可以忽略。此外, 太阳光谱在可见光波段存在一系列夫琅禾费暗线^[10], 对吸收光谱的全谱解析将因夫琅禾费暗线的存在而导致测量信噪比的下降。如何降低夫琅禾费暗线对吸收光谱解析的影响是获得准确的 NO_2 浓度测量结果的另一重要因素。

本文报道利用太阳光谱反演大气 NO_2 浓度的一种改进方法, 采用以美国 Kitt Peak 国家天文台所测量的大气上界太阳光谱为参考光谱, 应用自行研制的便携式 CCD 光学多道分析器采集成都市区以及西岭雪山太阳光谱, 在 430~450 nm 范围内选取受太阳夫琅禾费暗线影响较小, 并尽量逼近 NO_2 吸收峰波长的 5 个分立光谱带进行 NO_2 浓度反演, 应用差分吸收原理解谱, 获得了成都市区和西岭雪山 NO_2 浓度。

1 太阳光谱的采集

自行研制的太阳光谱采集装置结构如图 2 所示。由经纬仪跟踪太阳位置, 太阳光经光纤耦合进入多色仪入射狭缝, 光栅分光后的光谱图形成像于多色仪焦平面, 置于此焦平面上的 CCD 阵列探测器接收并转换光谱的光强信号为相应电信号, 光电信号经 A/D 变换后送入微型计算机。专用软件用于控制光谱的采集和分析。系统良好的性能可保证光谱的顺利采集。

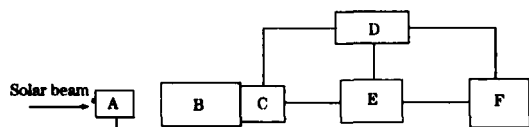


Fig 2 Experiment setup

A: 带经纬仪的光纤耦合器; B: 多色仪; C: CCD 探测器;
D: CCD 驱动电源; E: A/D 及 I/O; F: 计算机

所有谱图采用 100 次采样平均, 以抑制随机噪声, 提高所采集光谱的信噪比。图 3 为 2004 年 2 月 13 日中午于成都市区(位于东经 $104^\circ 5' 26''$, 北纬 $30^\circ 38' 3''$, 海拔高度为 474 m)采集的太阳光谱, 采集光谱范围 410~510 nm, 波长分辨率 0.05 nm。光谱强度已经由 CCD 光谱响应曲线进行校正。使用该装置还采集了距成都市区 60 km 的国家 A 级旅游风景区西岭雪山滑雪场(位于东经 $103^\circ 11' 6''$, 北纬 $30^\circ 41' 6''$, 海

拔为 2 130 m) 的太阳光谱。

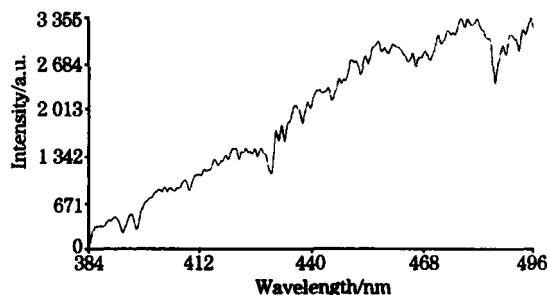


Fig 3 Solar spectrum collected in Chengdu city on February 13, 2004

2 大气 NO_2 浓度反演

比较测量获得的太阳光谱(见图 3)与大气上界太阳光谱, 并应用(1)式解析, 可获得大气 NO_2 浓度。

为了消除瑞利散射和米散射对反演结果的影响, 考虑到瑞利散射和米氏散射的影响随波长缓慢变化^[17], 可对原始样本光谱作曲线拟合, 去除光谱结构中因上述因素造成的缓变包络。设原始样本光谱函数为 $R(\lambda)$, 拟合 $R(\lambda)$ 的低阶曲线 $F(\lambda)$, 并计算 $R'(\lambda) = R(\lambda)/F(\lambda)$, 可近似以 $R'(\lambda)$ 代替 $R(\lambda)$, $R'(\lambda)$ 中不再包含瑞利散射和米散射给光谱带来的缓变包络影响。以光谱曲线中的吸收最小值波长处(492.6 nm)的光谱强度为归一化点, 对所有样本光谱归一化, 以便光谱间的比较。经归一化处理和平滑拟合处理的样本光谱和参考光谱见图 4 中曲线 a, b, c。其中 a 为大气上界太阳光谱, b 为 2004 年 4 月 18 日上午 10:27 分于西岭雪山采集的太阳光谱, c 为 2004 年 2 月 13 日上午 10:28 分于成都市区采集的太阳光谱。从图 4 可见, 成都市区 NO_2 吸收强于西岭雪山。以光谱曲线 a 除以光谱曲线 c, 可获得比值光谱(见图 5)。对比图 5 和图 1, 可以明显看出成都市区大气中 NO_2 对太阳光的吸收情况。

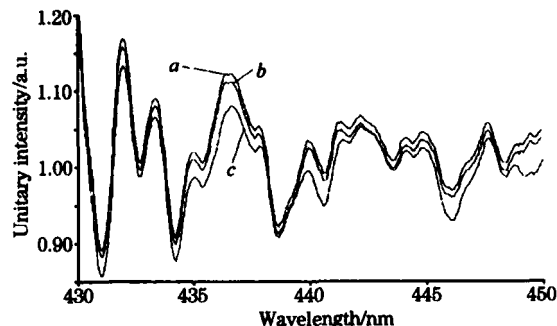


Fig 4 Reference spectrum and sample spectra

为减小太阳光谱中夫琅禾费暗线对 NO_2 浓度反演的影响, 提高反演结果的信噪比, 在 430~450 nm 范围内对 5 个分立的吸收带(中心吸收波长分别为: 433.5, 436.9, 438.5, 442.8, 447.2 nm, 带宽 0.5 nm)进行了 NO_2 浓度反演。

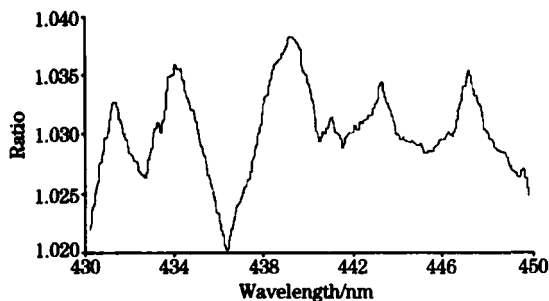


Fig 5 Ratio spectrum of the reference spectrum to the sample spectra

考虑到原始光谱在进行上述处理后已消除瑞利散射和米氏散射对光谱的影响, 公式 (1) 可变为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)mN] \quad (5)$$

或进一步改写为

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \alpha(\lambda)mN \quad (6)$$

式中 $R_0(\lambda) = I_0(\lambda)/I(\lambda)$, 为大气上界和样本太阳光谱的比值光谱(见图 4)。

在比值光谱中对以上五个光谱吸收带分别积分, 设获得的积分结果为 $S_R(n)$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$)。对 NO_2 吸收截面 $\alpha(\lambda)$ 也同样按照这五个吸收带积分, 结果标记为 $S_\alpha(n = 1, 2, 3, 4, 5)$, 根据(6)式应有

$$\ln S_R(n) = S_\alpha(n)mN \quad (n = 1, 2, 3, 4, 5) \quad (7)$$

设等式左端为 $T_0(n)$, 右端为 $T(n)$, 理论上应可以找到一恰当的 N 值, 使 $T(n) = T_0(n)$ ($n = 1, 2, 3, 4, 5$), 但实际的测量误差使得 $T(n)$ 和 $T_0(n)$ 之间总会存在一定的偏差。设 $T(n)$ 和 $T_0(n)$ 之间的整体偏差为 D , 使用最小二乘法通过寻找最小偏差值 $D_{\min}$ 可得到大气中 NO_2 浓度。 D 可表示为

$$D = \sqrt{\sum_{n=1}^5 (T(n) - T_0(n))^2} / 5 \quad (8)$$

考虑到大气层中的 NO_2 垂直柱体密度数量级为 10^{16} molecule $\cdot$ cm $^{-2}$, 以此值作为 N 的迭代初值进行计算。增大或减小 N 值以使偏差 D 达到最小值, 此时的 N 即为样品 NO_2 垂直柱体密度。

用以上方法反演了 2004 年 2 月 13 日成都地区大气中

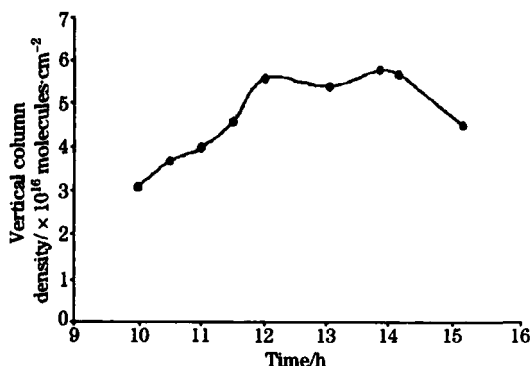


Fig 6 Variety of NO_2 concentration in the atmosphere of Chengdu on February 13, 2004

的 NO_2 浓度及 2004 年 4 月 18 日上午西岭雪山顶上的 NO_2 浓度, 结果分别如图 6 和图 7。图 6 中给出了成都市区从上午 10 点到下午 3 点之内 9 个不同时间的 NO_2 浓度, 其值在 3.1×10^{16} 至 5.8×10^{16} (molecule $\cdot$ cm $^{-2}$) 之间变化。图 7 为西岭雪山滑雪场从上午 9:13 至 10:30 内 5 个不同时间的 NO_2 浓度变化情况, 其值在 0.7×10^{16} 至 1.0×10^{16} molecule $\cdot$ cm $^{-2}$ 之间。从图 6 可见 NO_2 浓度从上午开始存在逐渐上升趋势, 中午过后下降。

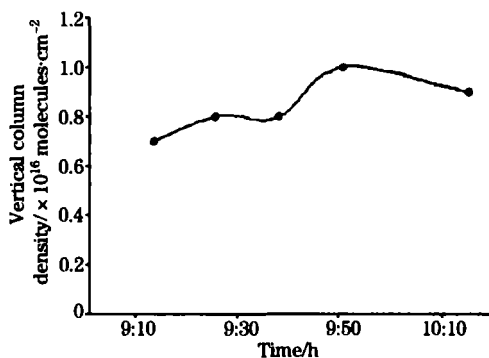


Fig 7 Variety of NO_2 concentration in the atmosphere of Xiling Mountain on April 18, 2004

3 结论与讨论

用自行研制的太阳光谱采集系统采集了成都和西岭雪山地区的太阳光谱, 以大气上界太阳光谱为参考, 选取 430~450 nm 光谱波段范围内五个分波段进行光谱拟合, 应用差分吸收原理和最小二乘法进行了光谱反演, 获得了上述地区的 NO_2 浓度。成都地区浓度在 3.1×10^{16} 至 5.8×10^{16} (molecule $\cdot$ cm $^{-2}$) 之间, 西岭雪山的浓度在 0.7×10^{16} 至 1.0×10^{16} (molecule $\cdot$ cm $^{-2}$) 之间。

由于 NO_2 主要集中在对流层和平流层, 可认为大气上界 NO_2 浓度近似为 0。所选取的五个分波段受太阳夫琅禾费暗线的影响较小, 又处在 NO_2 吸收截面极大值附近, 有较高信噪比, 因此采用这一方法获得的反演结果较为合理。所获得的两地区 NO_2 浓度同一般情况下对流层中 NO_2 浓度相比, 处在同一数量级上^[9]。与牛建国等在日本千叶市测得的结果和安徽光机所周斌等在合肥测得的结果^[7] 相比, 也在同一数量级上。成都地区海拔远低于西岭雪山海拔, 且属工业重镇, 所以大气 NO_2 浓度明显高于西岭雪山地区。2004 年 2 月 13 日成都 NO_2 浓度变化较大, 变化幅度达到 2.7×10^{16} molecule $\cdot$ cm $^{-2}$, 且有温度越高, 浓度越大的趋势, 可能是由于温度较低时, 大气中部分氮氧化物沉积到了地表, 随着温度的升高, 沉积的氮氧化物释放到了大气之中。而 2004 年 4 月 18 日上午西岭雪山 NO_2 浓度变化有类似的趋势, 可能是因为随着温度的升高, 海拔较低位置的氮氧化物被传输到较高层的大气之中所导致。两地区的这一变化趋势还可能与气体扩散, 大气光化学反应有一定的关系。

用该方法易于实现对高层大气中 NO_2 浓度的监测。用此方法也可检测大气中其它气体(如 SO_2 , O_3 等)的浓度, 只需将光谱采集波段调整到相应波长处即可。

参 考 文 献

- [1] NI Yong nian, ZHOU Xiao qun, QIU Ping(倪永年, 周小群, 邱 萍). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2004, 24(1): 118.
- [2] HUANG Xi quan, ZHOU Wei rong, ZHANG Xin xiang, et al(黄锡全, 周卫荣, 张新祥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 1999, 19(5): 742.
- [3] Hofman D, et al. Geophys. Res., 1995, 100: 16765.
- [4] Hans Edner, et al. Appl. Opt., 1993, 32(3): 327.
- [5] ZHOU Bin(周 斌). Acta Physica Sinica(物理学报), 2000, 49(12): 2057.
- [6] Solomon S, et al. Geophys. Res., 1999, 104: 12047.
- [7] ZHOU Bin(周 斌). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2000, 17(2): 174.
- [8] Falko Lohberger, et al. Appl. Opt., 2004, 43(24): 4711.
- [9] WEI He li(魏合理). Journal of Remote Sensing(遥感学报), 2001, 5(3): 220.
- [10] LIN Yuan zhang(林元章). Solar Physics(太阳物理学导论). Beijing: Science Press(北京: 科学出版社), 2000.

Measurement of NO₂ Concentration in Atmosphere in Chengdu by Solar Spectra

ZUO Hao yi¹, GAO Jie¹, CHENG Juan¹, Andrew Yuk Sun Cheng², YANG Jing guo^{1*}

1. Department of Physics, Sichuan University, Chengdu 610064, China

2. Department of Physics and Materials Science, City University of Hong Kong, Tat Chee Avenue, Hong Kong, China

Abstract In the present paper, a new improved method for measuring NO₂ concentration of atmosphere by using differential optical absorption spectroscopy of solar spectrum was reported. The sample solar spectra were collected in Chengdu city and Xiling Mountain respectively by a CCD optical multi channel analyzer. With the upper atmosphere solar spectrum as the reference spectrum, by fitting the sample spectrum and the reference spectrum using least square method in five spectrum ranges, the various NO₂ concentrations(vertical column density) of 3.1×10^{16} to 5.8×10^{16} (molecule $\cdot$ cm⁻²) in Chengdu city and 0.7×10^{16} to 1.0×10^{16} (molecule $\cdot$ cm⁻²) in Xiling Mountain were obtained respectively. The NO₂ concentrations of atmosphere showed an increasing tendency with the rising temperature.

Keywords Atmosphere pollution; Solar spectra; NO₂ concentrations; Differential optical absorption spectroscopy

(Received May 28, 2005; accepted Aug. 8, 2005)

* Corresponding author