

用高分辨率FTIR测量不莱梅港地区 HCl和HF在大气中的浓度分布

王松皋

Justus Notholt

(卫星气象中心) (德国极地与海洋研究所)*

提 要

用高分辨率 FTIR 测量了 Bremerhaven 地区太阳红外光谱。通过逐线法及 HITRAN 数据库计算了拟合光谱, 得出该地区 HCl 和 HF 的垂直浓度分布。

一、前 言

1985年Framer等人报道了卫星测量大气层臭氧衰减且在南极地区扩散形成“臭氧洞”后,于1986年9—10月间,在臭氧洞中心附近的Mc-Murdo站作了三次为期4—7天的测量⁽¹⁾,用高分辨率Michelson干涉仪从地面、飞机及同温层气球同时监察O₃。仪器分辨率为0.01cm⁻¹。测量同时进行而且结果一致。此后,JPL组织了ATMOS (Atmospheric Trace Molecule Spectroscopy) 计划,对南极地区痕量气体进行系统的测量。各国科学家对南极地区气体组分及O₃洞形成原因进行探讨。德国在这方面的的工作由AWI (Alfred-Wegener Institute for Polar and Marine Research) 负责,除去定期进行实地考察外,在实验室中对O₃生成和破坏机理作了研究。由于HCl与HF被认为是造成O₃破坏的主要组分之一,因而测量了大气层中HCl与HF的浓度分布情况。笔者参加了这部分工作,这里介绍测量过程及结果。

二、测量仪器及过程

测量在德国西北部不莱梅港 (Bremerhaven) 进行。其原因是AWI所在地且地处沿海,空气比较“清洁”。所用仪器是Bruker公司专门研制的高分辨率红外分光光度计 (FTIR)。仪器最高分辨率为0.0032cm⁻¹,一般测量用0.009cm⁻¹。测量原理见图1。太阳光作为光源,通过太阳跟踪器 (Solar tracker, 与定日镜相似) 接受太阳光,引

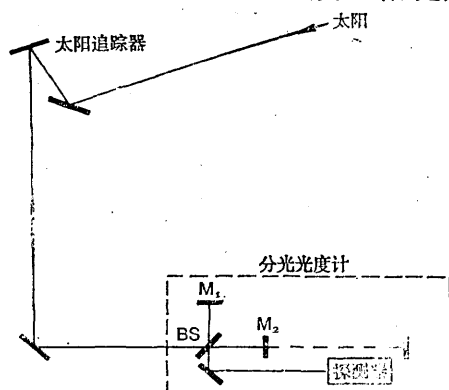


图1 测量原理示意图

入高分辨率FTIR得到太阳光谱。从太阳光谱中检出所需的光谱部分,由于仪器分辨率高,而且HCl与HF谱线分离较远,这一工

* Alfred-Wegener Institute for Polar and Marine Research, 2850, Bremerhaven, Germany.

作是容易做到的。图2是太阳光谱的一部分〔2〕,其中HCl为HF部分明显显示出。图中也示出其它吸收气体成分的影响。

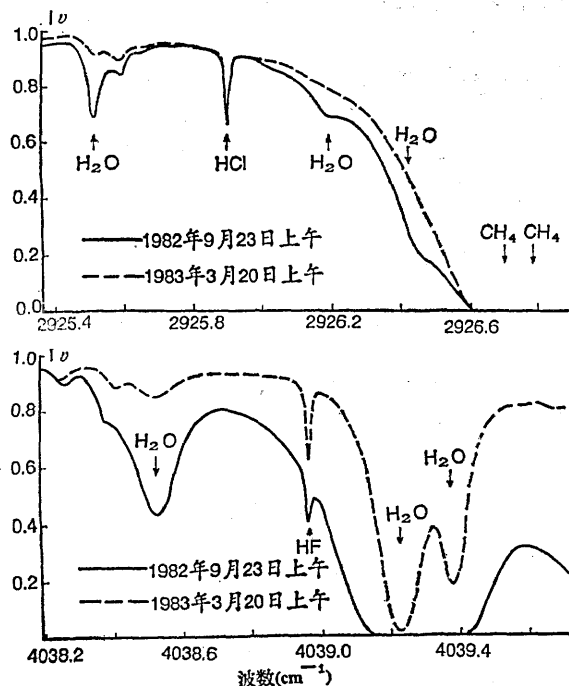


图2 太阳光谱中有关谱线

三、测量结果分析

从1991年7—10月,在Bremerhaven进行了一系列测量,其中晴空条件下的测量为有效结果。测量结果受季节、太阳方位角及大气条件的影响。进行整理后得到近百条有效的谱线。其中HCl的测量分辨率为 0.0032 cm^{-1} 、 0.009 cm^{-1} 及 0.018 cm^{-1} , HF的测量分辨率受仪器性能所限,为 0.0126 cm^{-1} 。其典型的谱线图见图3。大家知道,基线倾斜是由于其它气体组分的吸收所造成。这在图2中已显示出来。通过计算机可以把HCl与HF的谱线分离出来并进行基线修正,得到HCl与HF在单一气体吸收条件下的谱线。

分析采用逐线法来计算光谱谱线:假定垂直浓度分布,采用实测压强与温度随高度变化数据,从HITRAN数据库得到所需的

谱线参数,通过基本公式及程序得到谱线形状〔4〕。把计算所得的谱线形状与测量的谱线形状(包括形状,中心频率处的透过率及吸收面积)进行比较,修正浓度分布,直到二者达到满意的拟合为止。这时,计算所用的浓度分布被认为是实际浓度分布(指单位面积垂直柱内的浓度分布)。在计算之前,对测量所得的谱线进行基线修正,即把HCl与HF的吸收从太阳光谱中检出,在拟合过

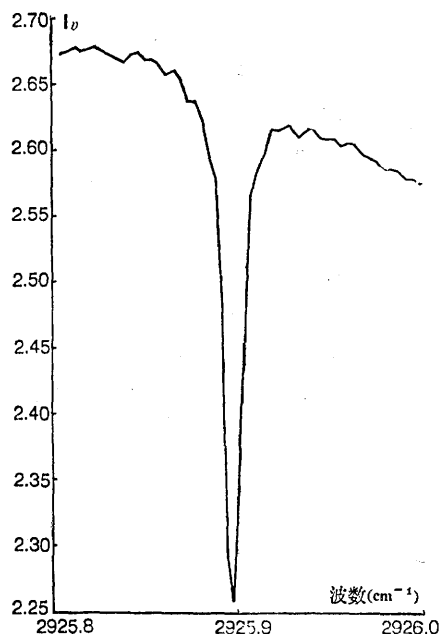


图3 典型光谱图

程中采用检出的谱线,在拟合后则恢复到原来的谱线形状。图4是计算结果与测量结果的比较。图中包括不同分辨率及HCl与HF两种气体组分。为了拟合测量点,对不同分辨率,采用不同的计算步长。

计算在0—50km的高度内进行,共25层,每层垂直高度为2km。每层大气的压强与温度在20km以下采用实测数据,20km以上采用美国标准大气数据。从图4可知,两者间的拟合是相当满意的。

附表是HCl与HF随时间的变化,结果随月份有所变动,但相当稳定,浓度单位为

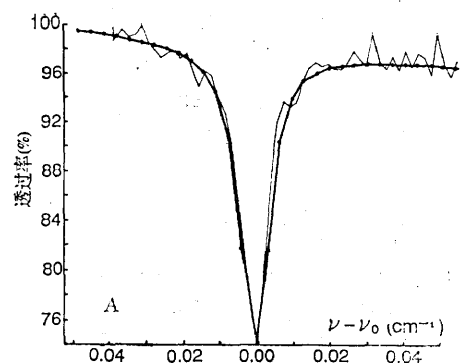


图4A 计算和测量比较
HCl, $R=0.0032\text{cm}^{-1}$

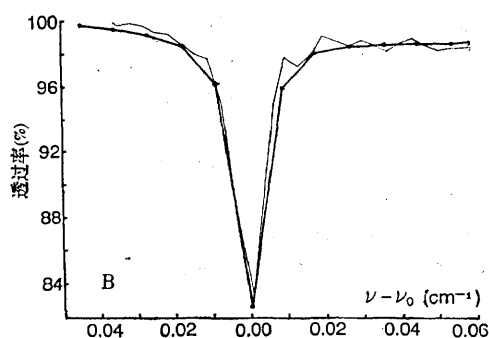


图4B 计算和测量比较
HCl, $R=0.029\text{cm}^{-1}$

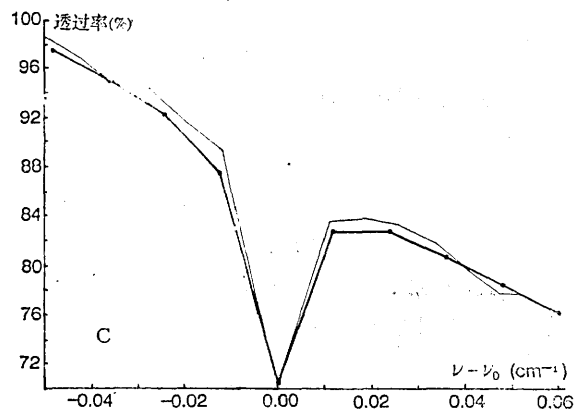


图4C 计算与测量比较
HF, $R=0.0126\text{cm}^{-1}$

分子数/ cm^3 。应该指出, 由于天气变化, 9、10月份数据很少, 只能作为参考。

测量误差与测量条件和仪器有关。仪器误差小于0.1%, 可以忽略。但在测量中由于测量时间较长(例如分辨率为 0.0032cm^{-1}

附表 HCl和HF随时间变化

月 份	HCl (10^{15})	HF (10^{15})
7	3.92 ($\pm 15\%$)	1.25 ($\pm 4\%$)
8	4.38 ($\pm 13\%$)	1.42 ($\pm 7\%$)
9	4.06 ($\pm 5\%$)	1.55 ($\pm 2\%$)
10	5.04 ($\pm 20\%$)	1.57 ($\pm 4\%$)

注: 括弧内数据为最大相对误差

时每秒扫描一次需时约4.5分钟, 20次扫描需90分钟, 一般采用10次扫描亦需45分钟), 大气条件的变化必然包括在内, 因而测量结果为平均值。误差因素比较复杂, 这也是各次测量之间结果有所不同的主要原因。采用 0.009cm^{-1} 的分辨率可以减小这方面的误差(每次测量时间约15分钟)。这也是测量常用分辨率为 0.009cm^{-1} 的原因之一。

测量结果与其它文献^[3]比较, 量级是一致的, 数据符合相当好。从我们的误差分析来看, 主要的计算误差在于基线修正, 误差在5%之内。压强与温度采用实测数据, 误差小于1%。因而总误差在6%之内。

值得一提的是: 不同作者在拟合时采用不同谱线参数, 如文献^[5]中采用的谱线参数

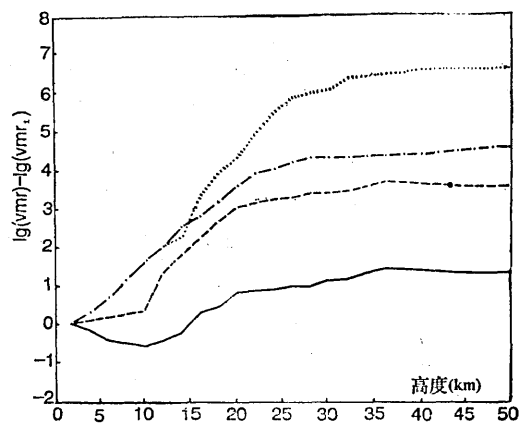


图5 浓度分布剖面的比较

实线: HCl美国标准大气模式
虚线: HCl计算模式
点划线: HF美国标准大气模式
点线: HF计算模式

参 考 文 献

- (1) C.B. Framer et. al., Stratospheric Trace Gases in the spring 1986 Antarctic Atmosphere, Nature V. 329, 10, P.126—130, 1987.
- (2) L. Wallace et.al., Spectroscopic Observations of atmospheric Trace Gases Over kitt peak. 3 Long-Term Trends of Hydrogen chloride and Hyolrogen Flusride from 1978 to 1990, J.Geophys.Res.V.96, No.D8 P15513—15521, August 1991.
- (3) G.P.Advian et.al., Columa Amounts of Trace Gasos Derived from Grounot Based Measure ments with MIPAS During Chesps II, Geophys.Res, Letters, V.18, No.4 P—783—786, April 1991,
- (4) Y. Haurie et.al., Formulac, Algorithmis Procedures and Program for Applications of onfrared SpecctrOsopic Measurements Environment and Quality o: life EUR 12527 EN, 1990.

与HITRAN不同,对不同谱线参数影响,我们进行计算比较:20%的谱线半宽差别反映在浓度计算上的误差对应为3%左右。考虑到这一因素,我们的计算误差不会超过10%。

通过与测量谱线的拟合,得到所测气体的垂直浓度分布与标准分布不同。图5是测得的分布与标准分布的比较。为比较方便,把各分布曲线的原点移到一点上。这一测量结果对Bremerhaven地区有实用意义。

四、结论

对大气层中HCl与HF的垂直浓度分布进行测量,并用逐线法进行计算拟合,分析了误差。其结果与其它文献一致。所测得的结果对Bremerhaven地区有实用意义。在今后进一步测量中尚需积累数据以研究浓度月份、季节等的变化。对于测量精度尚有改进余地。

The measurement of HCl and HF concentration profile in Bremerhaven with high resolution FTIR

Wang Songgao

Justus Notholt

National Satellite Meteorological centre)(Alfred-Wegener Institute for Polar and Marine Research,Germany)

Abstract

With high resolution FTIR,the measurements of solar infrared spectra in Bremerhaven were made. Based on HITRAN data base and line-by-line method, fitting spectra have been calculated.HCl and HF vertical concentration profiles in Bremerhaven have been obtained.