

大气中微量气体的红外吸收*

王松皋 张广顺 朱舜斌

(国家卫星气象中心,北京 100081)

提 要

文章介绍了测定大气中微量气体 CO_2 与 CH_4 透过率的试验. 所用的主要设备是 FTIR 分光计及可变光程吸收池. 文中叙述了主要实验结果与数据处理方法, 同时用 FASCODE-2 程序计算了对应实验条件下 CO_2 与 CH_4 的透过率, 并与实验结果作了比较.

关键词: 红外吸收; 透过率; 测定; 计算.

1 引 言

行星大气红外透过率数据对空间物理中热量平衡、地球辐射收支、红外探测仪器与探测信号系统的发展极为重要, 对于卫星气象来说也是如此. 在大气中, 除主要的吸收气体分子水汽、 CO_2 与 O_3 等外, 其它微量气体的吸收也很重要, CH_4 就是其中之一. 这些吸收气体透过率谱的测定对气象卫星遥感非常重要. 如 CO_2 在气象卫星的垂直温度廓线探测中, 其红外波谱是重要的依据; 也为数值预报提供必要的的数据. 此外, 微量气体在高层大气中的组分构成及其变化对全球气候变迁有着重大的影响. 在野外测量中要得到真正分子吸收的定量数据是比较困难的. 因而, 在实验室中用可控制条件的气体得到有关数据是一条重要途径. 本文介绍在实验室中获得微量气体红外吸收光谱的方法及所得的透过率谱, 也介绍了理论计算结果与其对比的情况.

2 实验设备与主要实验结果

2.1 实验设备及其原理

进行大气组分透过率测定实验的设备与原理在文献[1]中已有叙述, 其主要设备及相互关系见图 1.

1993-06-18 收到, 1993-09-02 收到再改稿.

* 由国家卫星气象中心《20m 光程吸收池透过率测定》课题资助.

主要的实验设备及其主要技术指标如下:

60SXR 傅里叶红外(FTIR)分光光度计及其处理系统:波数范围:400~4000 cm^{-1} ;分辨率:0.125~32 cm^{-1} ,分档可调;可变光程吸收池:光程 0.75~20.25m,分档可调;真空系统:最高真空度达 10^{-5} hPa;测试系统:数字真空计,精度 0.1%;数字温度计,精度 ± 0.2 °C;光源:水冷硅碳棒红外光源。

从光源发射出红外辐射,经过离轴抛物镜、球面镜组成的外光路,进入 White 型吸收池。在池内经过多次反射后,离开吸收池,经过由球面镜,平面镜组成的外光路,变成平行光后进入 60SXR 分光计。再由分光计接收并处理后,得到对应的红外透过率曲线及其数据。

在实验中,吸收气体的浓度、压强及吸收光程长度都是可以调节的,温度为室温,由空调控制。最后的实验结果可以总结出气体吸收与诸如气体浓度、吸收光程长度及压强等之间的经验公式。

2.2 实验结果

(1) CO_2 的实验结果

其实验参数如下:所用 CO_2 是纯度为 99.95% 的高纯气体。压强:10~140hPa,440~990hPa;波数:400~4000 cm^{-1} ;程长:0.75~20.25m;分辨率:16,4,2,1 cm^{-1} 。文中给出分辨率为 4 cm^{-1} 的结果。

图 2 是 CO_2 红外谱线的一般形状,可以看出,在 $15\mu\text{m}$, $4.3\mu\text{m}$ 及 $2.7\mu\text{m}$ (对应波数为 667、2350 及 3609 与 3716 cm^{-1} 附近) 处有 3 个强吸收带,其中 $4.3\mu\text{m}$ 带最强,其次为 $15\mu\text{m}$, $2.7\mu\text{m}$ 带最弱。图 3a 给出 CO_2 在 $2.7\mu\text{m}$ 附近透过率随吸收光程长度变化的情况。可以看出,随着光程长度的增加,气体吸收不断增强,表现为透过率的减少。图 3b 给出 CO_2 在 $2.7\mu\text{m}$ 附近透过率随吸收气体压强的变化。显然,随着吸收气体压强的增加,吸收也不断增加。对于 $4.3\mu\text{m}$ 与 $15\mu\text{m}$ 附近的吸收带,有类似的现象。实验结果数据的整理形式采用文献[2]的经验公式:

假定弱吸收带由非重迭的强线组成,其一般形式为

$$\int A_{\nu} d\nu = cw^n p^k$$

式中 $\int A_{\nu} d\nu$ 是一定波数范围的总吸收; w 是吸收浓度; $w = \frac{273}{T} pL$; p 是吸收气体的压强; L 是吸收光程长; T 是吸收气体所在环境温度或气体温度。常数 c 、 n 与 k 由实验确定,一般有 $n \approx 0.5$ 。

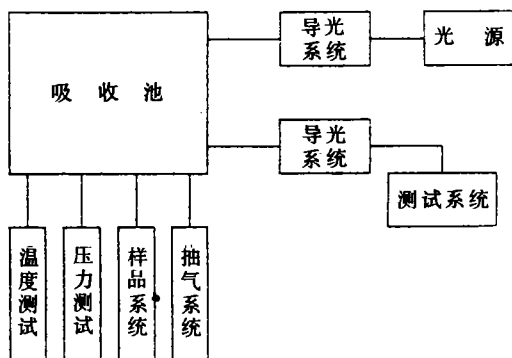


图 1 实验设备方框图

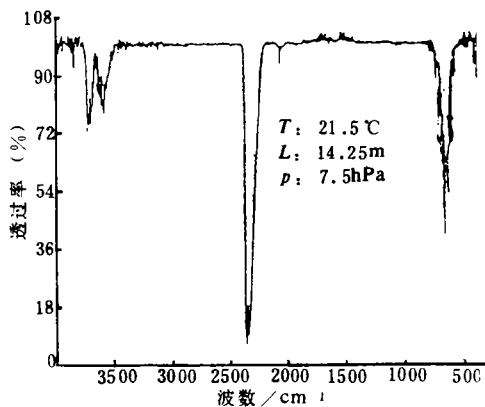


图 2 CO_2 红外谱线的一般形状

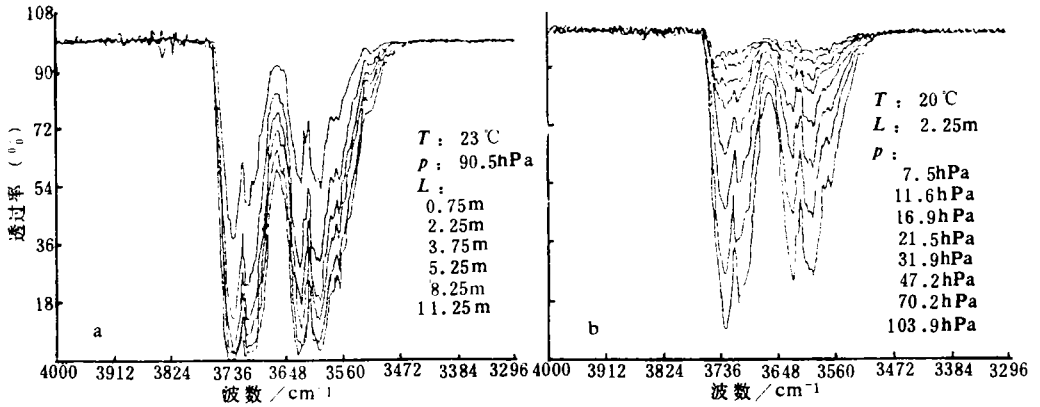


图5 2.7μm附近透过率随光程(a)和压强(b)的变化
(图中L及p顺序值与曲线自上至下一一对应)

对于强吸收带,由于有重迭线,上式不能很好地反映结果.根据经验有下列形式:

$$\int A_{\nu} d\nu = c + Dlgw + klgp$$

式中常数由实验确定.

上述公式中的经验系数与实验条件及所取波数范围有很大关系^[3],我们总结了4cm⁻¹条件下的经验公式.表1列出强吸收带的经验系数及其实验范围.表2则给出若干弱吸收带下的经验系数.它们的实验压强范围是440~990hPa,对应吸收浓度为w=74~890(atm-cm).

(2) CH₄ 的实验结果

所用CH₄是纯度为99.95%的高纯CH₄,其实验参数如下:压强:10~188hPa;波数:400~4000cm⁻¹;程长:0.75~20.25m;分辨率:8,4,1cm⁻¹.文中给出8cm⁻¹分辨率的结果.

图4是CH₄红外谱线的一般形状.可以看出,在7.6μm及3.3μm(对应波数为1296及3013cm⁻¹附近)处有二个强吸收带,在1545cm⁻¹附近处有一个较弱的吸收带.

表1 强吸收带下的经验系数

波长	c	D	k	p(hPa)	w(atm-cm)
2.7μm	1.06	0.96	0.72	6~40	4~20
	0.73	2.03	1.60	27~100	20~100
4.3μm	4.92	2.72	2.26	4~20	3~10
15μm	2.39	2.12	1.63	4~12	3~30
	1.25	2.12	0.74	12~50	3~30

表2 弱吸收带下的经验系数

波长(μm)	4.8	5.2	9.4	10.4
c	0.447	0.072	0.104	0.038
k	0.24	0.66	0.56	0.36

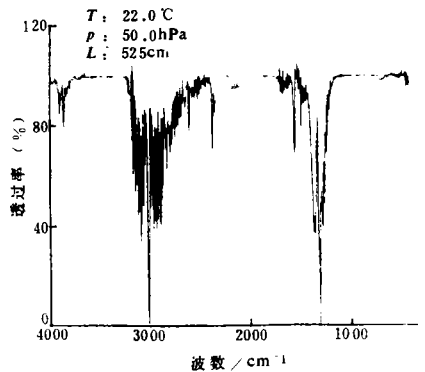


图4 CH₄吸收谱线分布一般形状

图5a给出CH₄在1296cm⁻¹(7.6μm)附近的透过率及其随压强的变化.图5b则为对应的透过率随吸收程长的变化.可以看出,随着压强或程长的增长,CH₄吸收不断增强,反映为透过率的不断下降.

与 CO_2 的情况相似,可以总结出对应的经验公式.但是,要求波数范围达到 $10^1 \sim 10^2$ 波数才有较好的统一表达式.表 3 给出 8cm^{-1} 下的对应数据,可以看出无法总结出统一的经验规律.

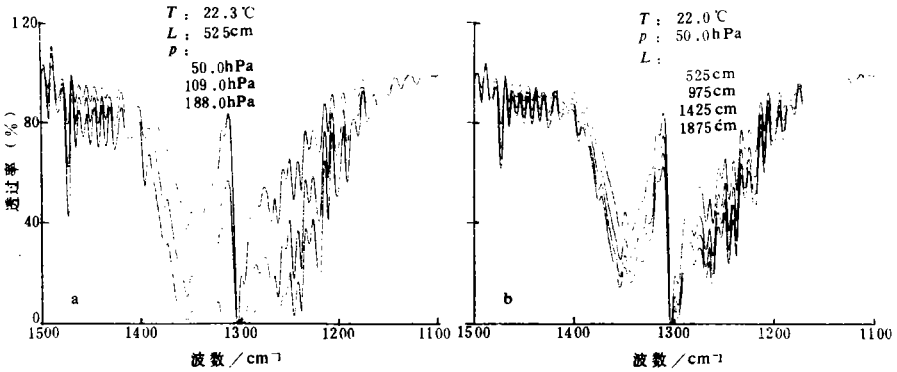


图 5 7.6 μm 附近透过率随压强(a)和光程(b)的变化(图中 L 及 p 顺序值与曲线自上而下一一对照)

表 3 CH_4 透过率的经验公式

波数 cm^{-1}	p (hPa)	w (atm-cm)	经验公式	波数 cm^{-1}	p (hPa)	w (atm-cm)	经验公式	波数 cm^{-1}	p (hPa)	w (atm-cm)	经验公式
1296	101.6	35~175	$82w^{0.04}$	3013	101.6	35~175	$80w^{0.04}$	1545	101.6	21~175	$12.74(\lg w)^2$
	64.8	31~112	$71w^{0.07}$		64.8	22~112	$73w^{0.06}$		64.8	22~112	$11.90(\lg w)^2$
	41.4	14~72	$47w^{0.16}$		41.4	14~72	$71.5w^{0.06}$		41.4	14~72	$10.37(\lg w)^2$
	21.5	7~37	$36w^{0.20}$		21.5	7~37	$52w^{0.14}$		21.5	7~37	$9.40(\lg w)^2$
	10.9	4~19	$29w^{0.20}$		10.9	5~9	$47w^{0.14}$		10.9	8~19	$8.30(\lg w)^2$

2.3 实验精度分析

实验误差来自气体纯度、测量仪表、环境影响及偶然误差.测量仪表是数字式的,没有读数误差问题;测量结果是 32 次或更多次扫描的平均值,偶然误差可以不计.下面列出有关的误差来源:

- (1) 气体纯度:所用气体都是经过检验的高纯度气体,所含杂质成分属微量且与所测气体没有重迭的谱线区域,水汽成分在检测中达到工厂不可测出程度,其影响可以不计.
- (2) FTIR 分光计:根据厂方技术资料,来自杂散光等因素引起的误差不超过 0.1%.
- (3) 光源:光源的不稳定性可能对测值有影响,由于采用相对测值方式,厂方允许光源强度有 10% 的变化.在我们的实验过程中,光源强度变化小于 2%.
- (4) 测压精度:数字真空计误差为 0.1%,在实验中误差为 1%~2%.
- (5) 测温精度:实验在控制条件下进行,在实验过程中没有发现有温度读数的变化,测温仪器显示精度为 $\pm 0.1^\circ\text{C}$,转换到谱线测值,误差小于 1%.

环境影响是随机的,主要是周围设备引起的电磁干扰及大气湿度的影响.由于外光路是我们自行设计、安装、调试的,受到外界条件的一定影响.为了估计实验误差,我们把上述所列因素综合在一起,采用实时标定、检验的方法,在实验前后作出判断.实时标定结果表明我们的误差反映到透过率时为 3%.

3 FASCODE 2 计算结果及其与实验比较

我们把主要实验结果与按国外文献类同的方法处理的结果进行比较. 可以看出, 经验公式及其系数与具体实验条件及处理方法有关. 按不同波数宽度处理得到不同的系数, 而且波数范围不大时可能得不到统一的经验公式, 因而推广应用并不容易. 从 70 年代起出现了一系列快速计算方法, 其结果可以与实验结果直接进行比较, 而所需的计算机时并不太长.

FASCODE 是一种快速的逐线计算程序. 它根据 HITRAN 或其它谱线数据库给出的谱线参数(谱线强度, 线宽等)逐条计算其吸收值, 然后得到一定波数范围内的谱线吸收. 在目前, 它是公认的最先进也是最精确的计算程序, 国外广泛用于大气计算. 当然, 这一程序并非完善. 例如, 在加拿大渥太华市郊的测量结果^[4]和美国某些实验室的测量结果^[5]就与 FASCODE 2 的计算结果有较大差别, 因此需根据测量结果对 FASCODE 2 的程序或系数作出修正. 我们采用的是 1986 年修改后的 FASCODE 2 版本. 这里给出其计算的 CO₂ 与 CH₄ 在对应实验条件下的结果及其与实验结果的比较(实验日期 1993 年 6 月 8 日)(下同). 可以看出, 计算与实验之间并非完全一致. 由于我们的程序是模块的, 无法进行修改.

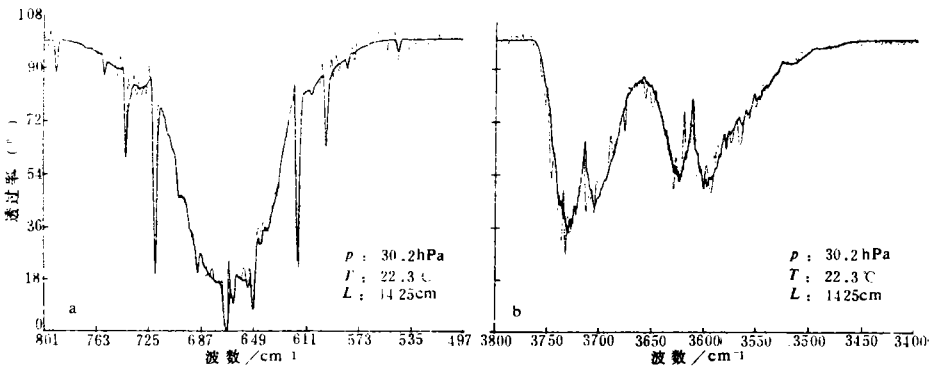


图 6 FASCODE 2 计算的 CO₂ 值与实验结果的比较 (a) 15 μm (b) 2.7 μm (细线为实验结果, 粗线为计算值)

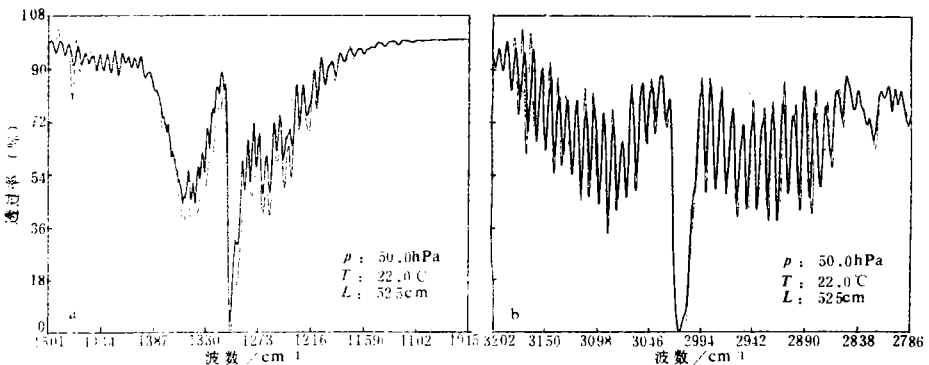


图 7 FASCODE 2 计算的 CH₄ 值与实验结果的比较 (a) 7.6 μm (b) 3.3 μm (细线为实验结果, 粗线为计算值)

以上比较只是给出对 FASCODE 2 计算精度的感性的了解. 待以后 FASCODE 3 有计算结果后将对 FASCODE 作出一个比较全面的介绍或评价.

图 6 给出 CO_2 在 $15\mu\text{m}$ 及 $2.7\mu\text{m}$ 条件下计算与实验值的比较. 可以看出两者之间虽有一定的差异, 但符合程度仍是比较好的, 在 $2.7\mu\text{m}$ 强吸收附近差异较大. 除去实验中存在的外界噪声外, 应该说 FASCODE 2 尚有可改进之处.

图 7 给出 CH_4 在 $7.6\mu\text{m}$ 及 $3.3\mu\text{m}$ 条件下两者之间的比较. 从图可以看出, 在 $7.6\mu\text{m}$ 的情况下, FASCODE 2 的结果偏高, 在强吸收的两侧更为明显.

从以上给出的两个例子可知, FASCODE 2 程序的计算结果在定性上是颇佳的, 在定量上并不能说在整个红外波段都能得到满意的结果. 在应用 FASCODE 2 程序时, 除对其具有的误差应有清楚的了解之外, 还应根据实践, 对 FASCODE 2 程序或其中有关系数作出一定的改进.

参 考 文 献

- 1 云希俊, 张红, 张广顺, 王松皋. 大气辐射传输模拟实验. 气象, 1989, 15(7): 42.
- 2 Howard J N, Burch D E, and Williams D. Infrared transmission of synthetic atmosphere I absorption by water vapour. *J. O. S. A.*, 1956, 46(4): 242.
- 3 Burch D E, Williams D. Infrared absorption by minor atmospheric constituents. 1960, PB 153283.
- 4 Theriault J M, Roney and Raid F. Atmospheric transmission in the $2.8\sim 5.5\mu\text{m}$ region; Description of Fourier interferometer transmission and typical result at low temperature. *Appl. Opt.*, 1990, 29(25): 3654.
- 5 Burch D E. Absorption by H_2O in narrow window between 3000 and 4200 cm^{-1} . AFGL-TR-85-0036, 1985.

INFRARED ABSORPTION BY TRACE GASES IN ATMOSPHERE

Wang Songgao Zhang Guangshun Zhu Shunbin
(National Satellite Meteorology Center, Beijing 100081)

Abstract

With 60 SXR FTIR spectroscopy and variable optical path cell, transmissivity measurements of trace gasses (CO_2 and CH_4) have been made. The main experimental results and its data processing are described. Using FASCODE 2 program, transmissivities of CO_2 and CH_4 which are under same conditions as experiments have been calculated. And, the calculated results are compared with the experimental results, respectively.

Key words: Infrared absorption; Transmissivity; Measurement; Calculation.