

# 反演波段对 DOAS 测量大气中 O<sub>3</sub> 的性能影响研究

付强<sup>1</sup>, 彭夫敏<sup>2\*</sup>, 刘文清<sup>1</sup>, 谢品华<sup>1</sup>, 罗涛<sup>1</sup>, 司福祺<sup>1</sup>, 李素文<sup>1</sup>

1. 中国科学院合肥物质研究院, 安徽 合肥 230031

2. 安徽大学化学化工学院, 安徽 合肥 230039

**摘要** 臭氧(O<sub>3</sub>)浓度通常被认为是一个地方污染水平的基准, 所以其绝对值的准确性至关重要。在差分光学吸收光谱技术(DOAS)对 O<sub>3</sub> 的测量过程中, 光谱反演波段的选择可直接决定 O<sub>3</sub> 浓度的测量准确度。文章主要研究了在不同光谱波段 O<sub>3</sub> 特征吸收结构和差分光学厚度(D')的不同, 在不同光谱波段 O<sub>3</sub> 浓度反演的干扰来源以及影响程度, 确定了实际检测时大气消光对不同波段光强的影响, 最后通过对多种污染物标准气体进行了同时监测, 计算出标准气体在不同光谱分辨率不同 O<sub>3</sub> 浓度时的测量误差, 确定了对 O<sub>3</sub> 的最适用光谱波段范围。在此波段既能够实现痕量气体的准确定量, 又能达到测量所需要的高灵敏度, 强选择性和适用的时间分辨率。

**关键词** 大气光学; 环境监测; 差分吸收光谱; 检测限; 特征吸收结构

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)08-2126-05

## 引言

臭氧(O<sub>3</sub>)通常被认为是一个地点污染水平的基准, 已成为美国环境保护局(EPA)规定的世界6种最严重污染物中的一种, 所以对 O<sub>3</sub> 进行大范围的长期监测, 提供区域污染背景成为污染治理的必要条件。差分光学吸收光谱技术(DOAS)由于监测范围广、速度快、成本低, 且准确性和时间分辨率高等优势, 已被广泛用于对大气中的 O<sub>3</sub> 进行长期的动态监测<sup>[1]</sup>。测量过程中, 光谱反演波段的选择可直接影响 O<sub>3</sub> 浓度的测量准确度。DOAS 主要是通过获取大气中气体吸收的特征吸收结构和差分光学厚度(D')来实现对气体分子的定性和定量的<sup>[2,3]</sup>。在检测过程中, O<sub>3</sub> 被检测到的特征吸收结构形状以及差分吸收截面的大小都随光谱波段范围的变化而变化, 光谱波段范围的选择对痕量气体检测结果的准确性, 精确性以及时间分辨率都起到了决定性的作用。

## 1 DOAS 原理和测量系统

DOAS 技术是基于分子对光辐射的特征吸收来对气体分子进行定性并定量的, 其遵循朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律。通过计算差分吸收光谱的光学密度  $D$  为

$$D = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i L \quad (1)$$

利用基于最小二乘法的多元线性回归分析, 可计算出各气体组分的浓度

$$c_i = \frac{D'(\lambda)}{\sigma'(\lambda)L} \quad (2)$$

式中,  $I_0(\lambda)$  为光源的光强,  $I(\lambda, L)$  为接收光强,  $\sigma_i(\lambda)$  为气体  $i$  的吸收截面,  $c_i$  为浓度,  $L$  为光程。测量系统采用自行研制的 DOAS 系统, 主要包括光源(高压氙弧灯 150 W, Osram, Germany), Cassegrain 型发射/接受兼为一体的望远镜, 角反射器组、三光栅光谱仪(入射狭缝: 100  $\mu\text{m}$ )和光电二极管阵列探测器(PDA, 工作温度: -30  $^{\circ}\text{C}$ )。接收到的光通过光纤耦合到光谱仪, 被 PDA 检测, 经 ADC(analog-to-digital converter)转换后, 信号进入计算机。

## 2 特征吸收分析

图1为 O<sub>3</sub> 等气体的差分吸收截面和 O<sub>2</sub> 的吸收光谱, 在紫外可见波段, O<sub>3</sub> 的特征吸收主要在 200~360 nm, 覆盖范围宽, 这使得用 DOAS 测量 O<sub>3</sub> 具有了一些显著的优势: 可根据实际需要和仪器条件选择不同的反演波段, 同时反演出其他气体的浓度, 但在不同波段 O<sub>3</sub> 吸收截面的大小和形状各不相同, 受其他气体吸收等干扰因素的影响程度也各不相同

收稿日期: 2008-05-28, 修订日期: 2008-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(60801021), 中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx1-yw-06-01)和安徽大学人才科研启动基金项目资助

作者简介: 付强, 1968年生, 中国环境监测总站分析室副研究员

\* 通讯联系人 e-mail: pengfm79@gmail.com

同,致使其在不同波段的探测限,测量误差以及时间分辨率各不相同(见表 1)。对于  $O_3$  的反演,我们进行了 200~250 nm (A), 250~280 nm (B), 280~290 nm (C), 295~310 nm (D), 295~330 nm (E) 和 280~330 nm (F) 六个拟和波段反演  $O_3$  的干扰来源,以及检测探测限和检测准确度的对比。

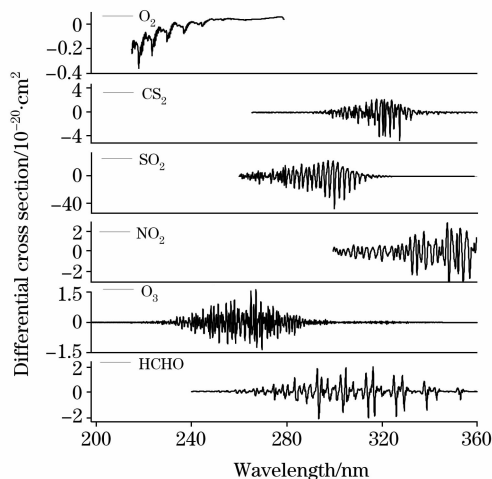


Fig. 1 The differential cross section of  $O_3$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ ,  $HCHO$  etc. and the absorption spectrum of  $O_2$  (FWHM = 0.2 nm)

Table 1 The residual and detection limits at different spectral range

| Wavelength range/nm | Residuals/% |      | Detection limit/(ng · mL <sup>-1</sup> ) |      |
|---------------------|-------------|------|--|------|
|                     | 分辨率         | 分辨率  | 分辨率                                      | 分辨率  |
|                     | 0.30        | 0.50 | 0.30                                     | 0.50 |
| 200~250             | —           | —    | —  | —    |
| 250~280             | 1.38        | 0.07 | 0.44                                     | 0.02 |
| 280~290             | 2.07        | 1.84 | 5.11                                     | 5.59 |
| 295~310             | 1.27        | 0.09 | 1.78                                     | 0.16 |
| 295~330             | 2.35        | 0.08 | 19.55                                    | 0.75 |
| 280~330             | 1.94        | 0.12 | 12.26                                    | 0.84 |

### 3 反演波段对 $O_3$ 测量的影响

#### 3.1 对吸收特征的影响

如图 1 所示,  $O_3$  的特征吸收结构的形状在不同波段不断发生变化(光谱分辨率  $\Gamma_0$  为 0.2 nm), 主要表现为: (1) 随波段的不同, 其吸收强度的大小在不断的变化; (2) 气体分子所特有的特征吸收结构在不同波段也存在差异; (3) 在不同波段的干扰来源与大小也各不相同。

在 A 波段,  $O_3$  的吸收与  $SO_2$ ,  $NH_3$  和  $NO$  的吸收相重叠,  $O_3$  差分吸收截面  $\sigma'(\lambda)$  大约为  $3.14 \times 10^{-21}$  (FWHM 0.2 nm), 远低于 240~280 nm 波段的最强吸收  $3.35 \times 10^{-20}$ 。在此波段同时受  $O_2$  吸收的干扰, 由于紫外消光的影响使测量光程难以加长, 进一步限制了此波段的使用; 在 B 波段含有  $O_3$  吸收最强的截面, 但与  $O_2$  的 Herzberg 吸收带相互交叠。

大气中  $O_2$  的含量约 20%, 产生饱和吸收, 偏离 Lambert-Beer 定律, 使  $O_2$  吸收难以准确去除, 致使剩余噪声增大; 另外在此波段存在众多苯系物气体的吸收, 其吸收相互交叠且具有一定相似性, 使反演误差加大。 $O_2$  对大气吸收光谱的干扰约在 280 nm 开始消失(见图 1), 所以在 C 波段最主要的干扰来源是  $SO_2$  的吸收, 此  $O_3$  的  $\sigma'(\lambda)$  可达到  $SO_2$  的一半(见图 1)。在 D 波段,  $O_3$  避开了 Xe 灯谱 291 和 313 nm 处发射峰的干扰(见图 2), 但在此波段  $O_3$  的  $\sigma'(\lambda)$  仅是 B 波段的约 1/12,  $SO_2$  的  $\sigma'(\lambda)$  是  $O_3$  的 70 多倍<sup>[4, 5]</sup>, 且在此波段  $SO_2$  的吸收结构与  $O_3$  具有很大的相似性(见图 3), 极易造成  $O_3$  异常值的出现。E 是 D 的延长, 通过有效的增加  $O_3$  的特征吸收结构来提高  $O_3$  的反演准确性; F 是 C 的延长, 同时具有  $O_3$  的最高吸收截面, 但明显的缺点是同时具有了各个波段所避免的干扰。

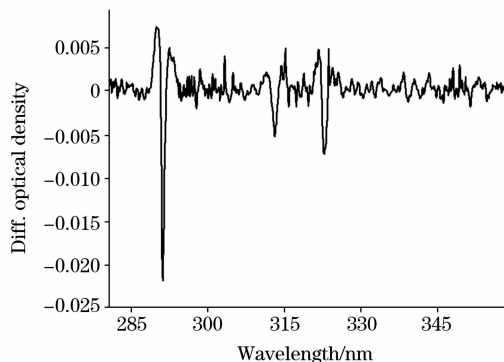


Fig. 2 The reference xenon lamp spectrum

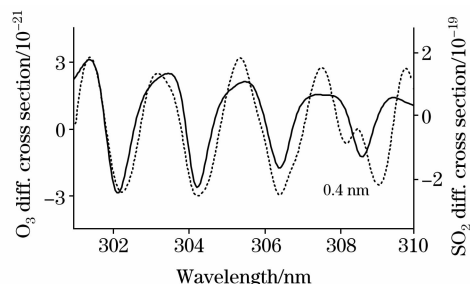


Fig. 3 The differential cross section of  $SO_2$  and  $O_3$  at the spectral resolution of 0.4 nm

1:  $SO_2$ ; 2:  $O_3$

#### 3.2 $\sigma'(\lambda)$ 值的影响

DOAS 主要是通过获取大气中气体吸收的差分光学厚度 ( $D'$ ) 来实现对气体分子的定性和定量的, 所以在 DOAS 光谱中所要获取的主要信号就是气体差分吸收的光学厚度  $D'$ 。一般, 气体的  $D'$  作为  $\Gamma_0$  的函数与该物质的  $\sigma'(\lambda)$  成正比。在通常的低光谱分辨率下(即  $\Gamma_0 = 0.2$  nm 时), 差分吸收截面  $\sigma'(\lambda)$  主要由吸收波段决定, 如图 1 和图 4 所示,  $O_3$  在 267 nm 处  $\sigma'(\lambda)$  最大, 为  $3.35 \times 10^{-20}$ 。以 267 nm 为中心随着波长的不断增大和减小,  $\sigma'(\lambda)$  不断减小, 在 250 和 272 nm 处,  $\sigma'(\lambda)$  约降低一半, 分别为  $1.79 \times 10^{-20}$  和  $1.79 \times 10^{-20}$ , 在 233 和 288 nm 处,  $\sigma'(\lambda)$  已降低一个数量级, 分别为  $2.77 \times$

$10^{-21}$  和  $2.80 \times 10^{-21}$ 。

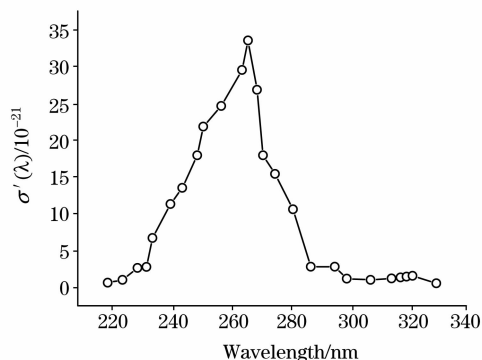


Fig. 4 The dependence of the differential cross section of  $O_3$  on wavelength

由式(2)可得出气体的最低可检测浓度为<sup>[6, 7]</sup>

$$c_{\min} = \frac{D_0}{\sigma'(\lambda, \Gamma_0)L} \quad (3)$$

式中,  $D_0$  为最低可检测光学厚度;  $\sigma'(\lambda, \Gamma_0)$  为气体在一定波段和分辨率下的差分吸收截面。所以当仪器的最低可检测光学厚度  $D_0$  和光程  $L$  固定的条件下

$$c_{\min} \propto 1/\sigma'(\lambda) \quad (4)$$

这意味着  $O_3$  的检测限在不同的波段相差几十倍, 所以为了提高测量精确度, 降低  $O_3$  的检测限, 选择  $\sigma'(\lambda, \Gamma_0)$  值较大的波段是必要的。

### 3.3 光强的影响

一般情况下, 光束在大气中由于大气成分吸收所引起的衰减在理论上就像(2)式所描述的, 但在实际大气测量时, (2)式过于简单, 它忽略了其他消光因素的出现, 如 Rayleigh 散射和 Mie 散射。Rayleigh 散射主要是由大气中粒子尺度远小于入射波长的较小微粒所引起的散射现象, 它遵循 Rayleigh 定律, 即散射光强与波长 4 次方成反比。它并不是一个吸收过程, 但同样导致光无法到达检测器。在 Rayleigh 散射光中, 短波占优势, 即相同强度的光穿过大气, 短波长的光衰减较严重。例如: 例如在 300 nm 波长的光波长是 200 nm 光的 1.5 倍, 根据 Rayleigh 定律, 在入射光强相等的条件下, 200 nm 光的散射大约是 300 nm 的 5.06 倍。Mie 散射主要是大气中的气溶胶分子所引起的散射, 散射光强与波长的  $n$  次方成反比,  $n=1, 2, 3, 4$ <sup>[9-11]</sup>。所以在 Mie 散射光中, 同样是短波占优势, 即相同强度的光穿过大气, 短波长的光衰减较严重。

一般情况下,  $D_0$  主要由光子噪声(与光强成正比)和由探测器噪声所导致的背景吸收结构(表示为  $B$ )决定。对典型的 DOAS 系统, 一般在  $10^{-4}$  数量级。光电子噪声正比于  $N^{1/2}$ , 即

$$D_0 = (N^{1/2} + B^2)^{1/2} \quad (5)$$

$N$  为在单位时间  $t$  内围绕吸收线中心所检测到的光子总数。

如果考虑吸收线或吸收带的峰半高全宽  $\Gamma$ , 在一定光源  $N(\lambda)$  的光强下, 围绕吸收中心的光强就变为

$$N(\lambda)d\lambda \approx N(\lambda)\Gamma$$

在每 nm 线宽上每秒钟所检测到的光子数,  $D_0$  可表示为

$$D_0 \approx [1/(N(\lambda)\Gamma) + B^2]^{1/2} \quad (6)$$

对于特定吸收气体, 在一定波段和光程下,  $D'$  与气体的浓度成正比。当瞬时噪声是噪声的主要来源时, 由(6)式得出  $D_0$  与  $I$  的二次方根成反比<sup>[3]</sup>

$$D_0 \propto 1/I^{1/2} \quad (7)$$

所以, 为了提高信噪比, 降低检测限,  $I$  需达到一定的强度。如上所述, 光源同等光强下, 在通过大气后, 短波长的光衰减倍数较较长的波长高数倍。所以在进行波段选择时, 既要考虑  $\sigma'(\lambda)$  值的大小, 又要同时考虑信噪比。当然, 通常  $I \propto t$ ,  $t$  为曝光时间, 所以在较短波段为了维持光强需增大  $t$ , 但降低了 DOAS 对  $O_3$  测量的时间分辨率。所以时间分辨率  $R_t$  与  $I$  成反比。

### 3.4 对测量准确度的影响

研究了光谱分辨率为 0.3 和 0.5 nm 的情况下  $O_3$  在不同浓度干扰气体存在时, 在不同波段的相对误差。其浓度相当于大气中 697 m 光程时  $10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  HCHO,  $50 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$   $\text{NO}_2$ ,  $100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$   $\text{SO}_2$  和浓度分别为 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, ..., 300, 340, 380, 420  $\text{ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  的  $O_3$ 。

#### 3.4.1 不同光谱分辨率对测量准确度的影响

图 5 显示了在相同的反演波段分辨率为 0.5 和 0.3 nm 时相对误差  $R_{\text{error}}$  的比值。很明显, 除在 280~290 nm 波段外, 在不同的  $O_3$  浓度下, 此比值大部分大于 1, 这说明在其他波段的反演准确度在 0.50 nm 分辨率下明显低于 0.30 nm。在 250~280 nm 波段, 在低浓度小于  $100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 比值小于 0.5, 随着浓度的不断升高, 此比值不断增大, 在  $420 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 此比值已接近 1。如图中的局部图所示, 在其他波段的比值都远小于 1, 尤其是在 290~310 nm 波段, 在 0.50 nm 分辨率下的  $R_{\text{error}}$  仅为 0.30 nm 分辨率下的 0.10%~3.9%。这说明在其他波段的反演准确度在 0.50 nm 分辨率下明显高于 0.30 nm。随着浓度的不断升高, 此比值在不断的增大。说明在 0.50 nm 分辨率的条件下对低浓度的  $O_3$  进行测量, 优势更加明显。

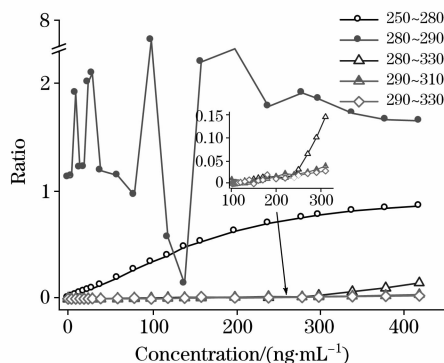


Fig. 5 The ratio of relative error at the spectral resolution of 0.5 and 0.3 nm

#### 3.4.2 不同光谱波段对测量准确度的影响

如图 6 所示, 不同的反演波段对不同浓度的  $O_3$  影响程度各不相同。光谱分辨率在 0.3 nm 时, 在 290~310 和 290~330 nm 波段的  $R_{\text{error}}$  最大, 在低浓度时已无法用于  $O_3$  的浓

度反演,随着浓度的不断升高误差不断减小,但在浓度为  $100 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,  $R_{\text{error}}$  仍达到约  $100\%$ , 远远偏离并高于真实值; 在  $280 \sim 330 \text{ nm}$  波段  $R_{\text{error}}$  次之, 同样存在测量值高于真实值的问题, 随着浓度的不断升高  $R_{\text{error}}$  不断减小, 在约  $210 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,  $R_{\text{error}}$  开始低于  $5\%$ ; 能够同时保证低浓度和高浓度  $\text{O}_3$  检测准确度的波段是  $250 \sim 280$  和  $280 \sim 290 \text{ nm}$ , 其在  $\text{O}_3$  浓度低时  $R_{\text{error}}$  较大 ( $c_{\text{O}_3} = 10 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$ ,  $R_{\text{error}}$  分别为  $3\%$  和  $2.6\%$ ), 随着浓度的升高  $R_{\text{error}}$  不断减小。不同的谱, 在  $250 \sim 280 \text{ nm}$  波段  $\text{O}_3$  无论浓度大小, 其反演结果总是略高于真实值; 而在  $280 \sim 290 \text{ nm}$  波段,  $\text{O}_3$  浓度小于  $200 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 反演结果略高于真实值, 在  $\text{O}_3$  浓度大于  $200 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时, 反演结果略低于真实值。

如图 6 所示, 光谱分辨率在  $0.5 \text{ nm}$  时, 在  $290 \sim 310$  和  $290 \sim 330 \text{ nm}$  波段的反演误差较  $0.3 \text{ nm}$  时极大提高, 尤其是在  $290 \sim 330 \text{ nm}$  波段, 无论  $c_{\text{O}_3}$  大小,  $R_{\text{error}}$  始终保持在  $0.5\%$  左右,  $c_{\text{O}_3}$  检测值略高于真实值, 但准确度极大地提高; 在  $290 \sim 310 \text{ nm}$  波段, 当  $c_{\text{O}_3} < 40 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,  $R_{\text{error}} < 0$ ,  $c_{\text{O}_3}$  的测量浓度低孟真实值, 并且随着  $\text{O}_3$  浓度的增大,  $|R_{\text{error}}|$  不断减小; 当  $c_{\text{O}_3} > 40 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,  $R_{\text{error}} > 0$ ,  $c_{\text{O}_3}$  的测量浓度开始高于真实值, 并且随着  $\text{O}_3$  浓度的增大,  $R_{\text{error}}$  不断增大, 使在此波段  $\text{O}_3$  的反演结果低值偏低, 高值偏高。在  $280 \sim 290 \text{ nm}$  波段, 当  $c_{\text{O}_3} < 140 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,  $R_{\text{error}} > 0$ ,  $c_{\text{O}_3}$  的测量浓度高于真实值, 并且随着  $\text{O}_3$  浓度的增大,  $R_{\text{error}}$  不断减小; 当  $c_{\text{O}_3} > 140 \text{ ng} \cdot \text{mL}^{-1}$  时,  $R_{\text{error}} < 0$ ,  $c_{\text{O}_3}$  的测量浓度开始低于真实值, 并且随着  $\text{O}_3$  浓度的增大,  $|R_{\text{error}}|$  不断增大,

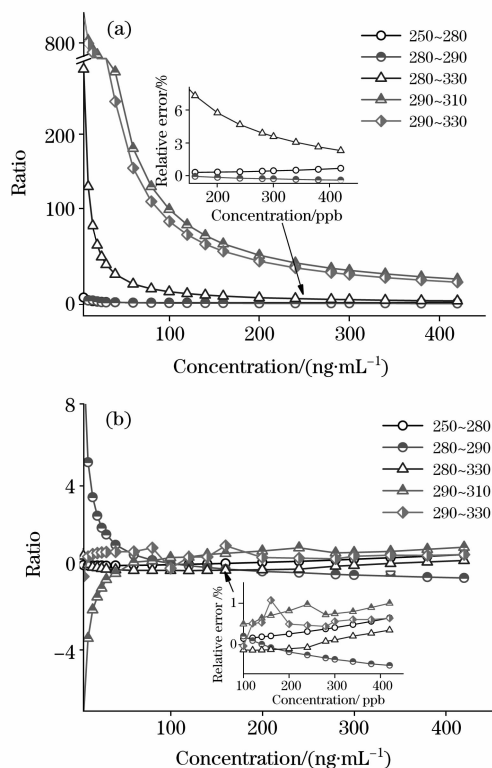


Fig. 6 The relative errors at different spectral range and different spectral resolution

(a):  $0.3$ ; (b):  $0.5 \text{ nm}$

使在此波段  $\text{O}_3$  的反演结果低值偏高, 高值偏低。  $280 \sim 330$  和  $250 \sim 280 \text{ nm}$  波段是测量准确度最高的两个波段, 其中  $280 \sim 330 \text{ nm}$  的准确度最高, 无论  $c_{\text{O}_3}$  大小  $|R_{\text{error}}|$  始终  $< 0.3\%$ 。

图 7 显示了不同分辨率时,  $\text{CO}_2$  各反演波段不同时  $R_{\text{error}}$  的比值。光谱分辨率在  $0.3 \text{ nm}$  时, 在  $280 \sim 290$  和  $250 \sim 280 \text{ nm}$  波段的  $R_{\text{error}}$  最小且比值始终在 1 左右。光谱分辨率在  $0.5 \text{ nm}$  时,  $280 \sim 330$  和  $250 \sim 280 \text{ nm}$  波段是测量准确度最高的两个波段。

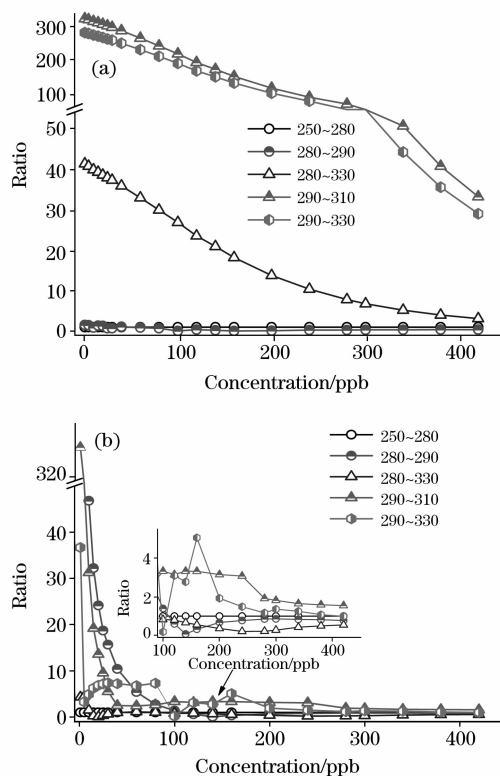


Fig. 7 The ratio of relative error at different spectral range at spectral resolution  $0.5$  and  $0.3 \text{ nm}$

### 3.5 对检测限的影响

$7 \times 10^{-4}$  是我们所使用仪器系统在各个波段的最小可检测的光学厚度, 在实际大气测量过程中光谱拟合后各个波段的最小可检测的光学厚度如表 1 所示。根据光谱拟合后的剩余噪声且考虑吸收气体在光谱拟合范围内吸收峰的个数  $N$  时, 最小可探测浓度  $c_{\text{min}}$  可根据式 (8) 确定<sup>[6-10]</sup>

$$c_{\text{min}} = \frac{\tau_{\text{Res}}}{\delta(\sigma) \cdot L \cdot \sqrt{N}} \quad (8)$$

式中,  $\tau_{\text{Res}}$  为剩余结构的光学厚度;  $L$  为光程。  $\text{O}_3$  在各个波段的测量下限 ( $L = 697 \text{ m}$ ) 如表 1 所示, 在实际检测过程中, 无论是在分辨率  $0.3 \text{ nm}$  时还是  $0.5 \text{ nm}$ , 剩余噪声和检测限都是在  $250 \sim 280$  和  $280 \sim 330 \text{ nm}$  波段最小。

通过以上分析, 光谱波段直接决定了  $\text{O}_3$  的特征吸收结构、检测限以及受干扰气体干扰的程度, 从而决定了对  $\text{O}_3$  的检测准确度。综合考虑  $\text{O}_3$  的检测限, 准确度以及时间分辨率, 在光谱分辨率较高时 ( $0.3 \text{ nm}$ ),  $280 \sim 290 \text{ nm}$  波段是

一个较合适的反演波段; 在光谱分辨率较低 (0.5 nm) 时, 280~330 nm 是最佳的反演波段。同时光谱分辨率为 0.5 nm 时更有利于 O<sub>3</sub> 的准确检测。

## 4 结 论

本文研究证明在 DOAS 测量过程中, 光谱反演波段的选择可直接决定 O<sub>3</sub> 浓度的测量准确度: O<sub>3</sub> 被检测到的特征吸

收结构形状以及差分吸收截面的大小都随光谱波段范围的变化而变化。研究了在不同光谱波段 O<sub>3</sub> 浓度反演的干扰来源以及影响程度, 确定了实际检测时大气消光对不同波段光强的影响, 最后通过对多种污染物标准气体进行了同时监测, 计算出标准气体在不同光谱分辨率不同 O<sub>3</sub> 浓度时的测量误差, 确定了对 O<sub>3</sub> 的最适用光谱波段范围。在此波段既能够实现对痕量气体的准确定性定量, 又能达到测量所需要的高灵敏度, 强选择性和适用的时间分辨率。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Thornton J A, Wooldridge P J, Cohen R C, et al. *J. Geophys. Research-Atmospheres*, 2003, 108(D16): 4496.
- [ 2 ] Platt U. *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)*, in: *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*. Sigrist M W (Ed.), Chemical Analysis Series, John Wiley & Sons, Inc., 1994, 127: 27.
- [ 3 ] Stutz J, Platt U. *Appl. Opt.*, 1996, 35(30): 6041.
- [ 4 ] Mcgee T J, Burris Jr J. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, 1987, 37(2): 165.
- [ 5 ] Axelsson H, Eilard A, Emanuelsson A, et al. *Applied Spectroscopy* 1995, 49: 1254.
- [ 6 ] PENG Fu-min, XIE Pin-hua, SHAO Shi-yong, et al (彭夫敏, 谢品华, 邵士勇, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析)*, 2008, 28(3): 507.
- [ 7 ] Platt U, Perner D, Patz H W. *Journal of Geophys. Res.*, 1979, 84: 6329.
- [ 8 ] Kim K-H, Kim M-Y. *Atmospheric Environment*, 2001, 35: 4059.
- [ 9 ] Stutz J, Platt U. *Appl. Opt.*, 1997, 36(6): 1105.
- [ 10 ] Volkamer R, Molina L T, Molina M J. *Geophys. Res. Letters*, 2005, 32(8): L08806.

# The Effect of Spectral Range on the Measurement of Ozone in the Atmosphere by DOAS

FU Qiang<sup>1</sup>, PENG Fu-min<sup>2\*</sup>, LIU Wen-qing<sup>1</sup>, XIE Pin-hua<sup>1</sup>, LUO Tao<sup>1</sup>, SI Fu-qi<sup>1</sup>, LI Su-wen<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Environmental Optical & Technology, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. College of Chemistry and Chemical Engineering, Anhui University, Hefei 230039, China

**Abstract** Ozone (O<sub>3</sub>) often serves as the benchmark for the overall pollution level of a given airshed and it is critical that the measurement technique be accurate and precise. In the DOAS measurement, the accuracy of O<sub>3</sub> concentration is determined by the selected spectral range. The present paper focuses on the effect of spectral range on the detected characteristic absorption structure of O<sub>3</sub>, and the variation of differential cross section of O<sub>3</sub> with the change in spectral range and the source of interference in different spectral range. The effect of practical atmospheric light extinction on the light intensities of different spectral ranges was deduced; the effect of spectral range on the accuracy was determined by detecting the standard gases at different concentration and different spectral resolution. The optimized spectral range was determined for O<sub>3</sub>, which can yield high sensitivity, good selectivity and a reasonable time resolution for the accurate qualitative and quantitative analysis of O<sub>3</sub>.

**Keywords** Atmospheric optics; Environmental monitoring; Differential optical absorption spectroscopy; Detection limit; Characteristic absorption structure

(Received May 28, 2008; accepted Aug. 29, 2008)

\* Corresponding author