

差分吸收光谱法对大气中挥发性有机物 光化学作用指示剂的监测与反演

彭夫敏, 谢品华*, 邵士勇, 李玉金, 林艺辉, 李素文, 秦敏, 刘文清

中国科学院环境光学与技术重点实验室, 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽合肥 230031

摘要 差分吸收光谱技术(DOAS)由于高时间分辨率、高灵敏度和低操作费用等特点非常适合对大气中痕量的挥发性有机物(VOCs)的光化学作用指示剂—— O_3 , O_x ($O_3 + NO_2$)和HCHO进行实时追踪。但由于这些指示剂含量较低,测量精度易受干扰。文章利用自行研制的差分吸收光谱系统,对VOCs的光化学作用指示剂测量方法和数据反演进行了研究,通过增加信噪比,扣除背景杂散光等手段对其进行了准确测量;针对标准吸收截面的温度效应、光谱固有结构和灯谱结构的干扰,改进了干扰的去除方法;并对不同波段反演 O_3 , NO_2 和HCHO的干扰因素,反演浓度结果和反演准确度进行了分析与对比,以合适的波段准确反演物质浓度。

关键词 差分吸收光谱(DOAS);挥发性有机物;光化学作用指示剂;HCHO; O_3 ; O_x

中图分类号: O644.19 **文献标识码**: A **文章编号**: 1000-0593(2008)03-0507-05

引言

目前,城市中空气质量日益下降,严重危害人类身体健康,农作物^[1]和地区天气^[2],污染的主要来源就是光化学烟雾。挥发性有机污染物(VOCs)在光化学烟雾的形成中起着决定性作用,所以要有效治理城市大气中的 O_3 和气溶胶,对VOC的氧化速度起指示作用的物质进行确认和监测是必要的。 O_3 , O_x ($O_3 + NO_2$)和甲醛^[3]常被用来作为VOCs光化学作用指示剂(IOP; indicator of photochemistry)。

无需采样,同时监测多种成分,高时间分辨率,高灵敏度以及有区域代表性的监测结果使差分吸收光谱技术(DOAS)已广泛应用于大气污染痕量气体成分的探测^[4-6]。它易于操作,费用低廉,实时分析,全路径非接触测量,非常适合对VOCs IOP进行实时追踪测量。它可对300~700 nm波段进行多段扫描,实现对许多物质的同时监测,非常适用于需要判断多物质间的化学反应关系的大气化学的研究。另外,实现DOAS对VOCs IOP的精确监测还可以为利用现有卫星技术辨认地球大气中光化学作用剧烈地区提供前期基础。本文利用自行研制的差分吸收光谱系统,对VOCs的光化学作用指示剂测量方法和数据反演进行了研究,通过增加信噪比,扣除背景杂散光等手段对其进行了准确测量;合理

消除了标准吸收截面的温度效应、光谱固有结构和灯谱结构的干扰;通过分析对比了不同波段反演 O_3 , NO_2 和HCHO,选择了最佳反演波段,提高了准确度和检测限。

1 DOAS原理和测量系统

1.1 DOAS原理

差分吸收光谱技术主要利用气体分子在紫外/可见光波段的特征吸收来进行监测^[7],其基本原理是基于 Lambert-Beer 定律。实际测量时,DOAS测量的光谱 $S(x_k)$ 可表示为

$$S(x_k) = I(x_k)P(x_k)A(x_k)R(x_k) \quad (1)$$

式中 x_k : k 通道的波长; $I(x_k)$: 未经消光时的光电子数; $P(x_k)$: 吸收宽带特征; $A(x_k)$: 气体分子吸收; $R(x_k)$: 仪器噪声等引起的窄带吸收特征。宽带吸收包括光源强度分布,由大气瑞利散射和米散射引起的消光以及气体的宽带特征。吸收截面 $\sigma'(\lambda)$ 代表了窄带特征。当仅仅考虑窄带吸收特征时,就有效地避免瑞利散射和米散射的影响。将模拟函数 $\hat{S}(x)$ 应用到测量光谱的对数中就可以得到所有单个痕量气体吸收在所测量的大气吸收谱中的比例。此函数包含所有吸收气体的参考谱 $M'_i(x_k)$ 。进行最小二乘法(LSQ)数据拟合求最小值 x^2 , 可得

$$x^2 = \sum_k \frac{[S'(x_k) - \hat{S}]^2}{\sigma[S'(x_k)]}$$

收稿日期: 2006-11-08, 修订日期: 2007-02-16

基金项目: 国家“863”高技术研究发展计划项目(2005AA641010)资助

作者简介: 彭夫敏,女,1979年生,中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: pengfm@aiofm.ac.cn * 通讯联系人

其中

$$\hat{S}(x_k) = c_0 + \sum_i c_i \ln M'_i(x_k) \quad 1, 2, 3, \dots, \quad (2)$$

线性最小二乘法拟合得到的拟合参数是偏执 C_0 和拟合系数 C_i 。根据参考光谱的谱线强度和拟合系数的最佳值 \hat{c} ，就可以得到气体分子吸收的光学厚度^[8]。

1.2 测量系统

测量系统采用自行研制的 DOAS 系统，主要包括光源（高压氙灯 150 W, Osram, Germany），Cassegrain 型发射/接受兼为一体的望远镜（主镜直径 220 mm，焦距 645 mm），角反射器组、三光栅光谱仪（焦距：300 mm，光栅：1 800，1 200 和 600 $L \cdot mm^{-1}$ ，光栅闪耀波长分别为：300，300 和 500 nm；入射狭缝：100 μm ）和 1 024 单元的光电二极管阵列探测器（PDA，工作温度：-30 $^{\circ}C$ ）。接收到的光通过光纤（由 7 根 $\Phi 200 \mu m$ 的紫外石英光纤组成）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。ADC 为 16 位，其动态范围可完全覆盖大气监测时气体浓度的变化。

2 测量和反演方法

2.1 存在问题

由于 VOCs IOP 的吸收一般非常小，其光学厚度通常在 1×10^{-5} 和 1×10^{-3} 之间，所以准确测量需要仪器具有高灵敏度和最佳的数据反演方法。下面具体分析影响 DOAS 测量 VOCs IOP 的因素。

(1) 标准吸收截面的影响：进行痕量 IOP 浓度反演过程中，标准差分吸收截面起决定性作用。它除与波长有关外，还受压力和温度影响^[9]。测量过程中，气压变化可忽略不计，但温度变化会引起差分吸收截面的波动，图 1 为不同温度（218，228，250，280，293 K）下的 O_3 的标准吸收截面。

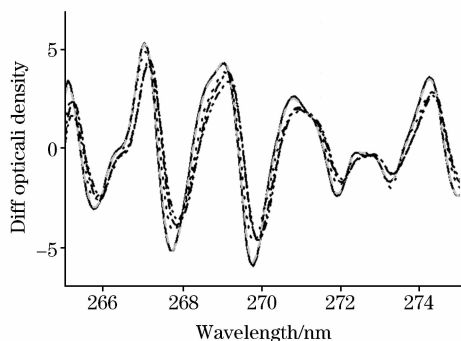


Fig. 1 Absorption cross-section spectra of O_3 at different temperature (convolved with instrument function, the vertical axis is the relative intensity)

—: 218, 228;: 250; - · - : 280; - · · - : 293

(2) 噪声的影响：任何一种仪器都不可避免地受系统噪声的影响。DOAS 系统中，系统噪声主要来源于电噪声和光噪声。相同强度噪声对吸收较小的 VOCs IOP 影响比较大，甚至会淹没它们的吸收，所以应尽量减小噪声。

(3) 固定结构的影响：在测量光谱中通常会有固定结构的存在，使最小二乘法误将其作为气体吸收，用气体吸收截面去拟合它，造成错误结果，尤其对痕量的 VOCs IOP。这些结构可能来自于：参考光谱校正误差、光源变动、仪器固有结构、参考截面的波动、太阳辐射特征或未知大气成分吸收。

(4) 其他气体吸收的影响：在紫外可见波段， O_3 的特征吸收主要在 200~340 nm；在短波长波段， O_3 的特征吸收最强但与 O_2 的 Herzberg 带相互交叠（图 2(f)），常用光谱仪（分辨率 0.2~0.5 nm）并不能分辨这些谱线结构，导致 O_2 的吸收光学密度与 O_2 浓度（或光程长度）不成线性。另外，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，影响 O_3 反演。在长波长波段， O_3 主要受 SO_2 特征吸收干扰：首先， O_3 吸收强度在此波段逐渐减小约比 SO_2 小一个数量级；其次， O_3 和 SO_2 的特征吸收在 300~310 nm 波段具有一定相似性（图 2(e)），实际测量时，相似程度会随测量条件的变化而波动，造成 O_3 浓度的异常值。

甲醛特征吸收主要在 270~360 nm^[9]，与许多气体吸收相交叠（图 2），在此波段 SO_2 ， O_3 和 NO_2 的吸收强度至少比 HCHO 高 10 倍；另外，高压 Xe 弧灯产生的发射峰也与 HCHO 特征吸收交叠（图 2(g)）。对于指示剂 O_3 中所含有的另一种气体 NO_2 ，它的特征吸收从 300 直到 600 nm，最强在 450 nm 附近。但在大于 390 nm 的波段， NO_2 的吸收开始与 H_2O 的吸收相交叠。由于大气中 H_2O 含量较高，产生饱和吸收，偏离 Lambert-Beer 定律，使其难以准确去除，干扰 NO_2 浓度的准确反演。

2.2 光谱测量

测量仪器采用自行研制的差分吸收光谱仪。针对 DOAS 测量 VOCs IOP 所存在的问题，在光谱测量过程中，特别考虑了背景杂散光的扣除。通过使用带通光学滤光片和实时测量背景散射光谱用于光谱校正的方式可有效降低背景杂散光的干扰。

暗电流一般是半导体探测器误差的主要来源。但暗电流会随温度降低而成指数下降，此结果与 Stefan-Boltzmann 定律一致。但当温度降低到 -30 $^{\circ}C$ 后，暗电流绝对值变化不大，所以在测量过程中，探测器保持在 -30 $^{\circ}C$ 。为了提高信噪比，测量时在保证信号不饱和的前提下尽量加大曝光时间，根据光强自动确定曝光时间，扫描次数为 100，可得到 2~5 min 的时间分辨率。

2.3 光谱反演

在光谱反演过程中，先对测得地大气谱和灯谱进行修正，即减去偏置、暗电流及背景杂散光；校准后，大气谱除以灯谱，去除吸收光谱中的一些仪器结构和氙灯发射峰，得到分子吸收谱，包括宽带和窄带吸收，瑞利和米散射以及一些背景干扰和系统噪声；然后经过高通和低通滤波得到窄带吸收光谱，即差分吸收光谱，将其与已知气体分子差分吸收截面拟合，即可反演出气体浓度^[10]，拟合过程如图 3 所示。测量光谱与拟合光谱的差值称为剩余噪声[图 3(f)]。

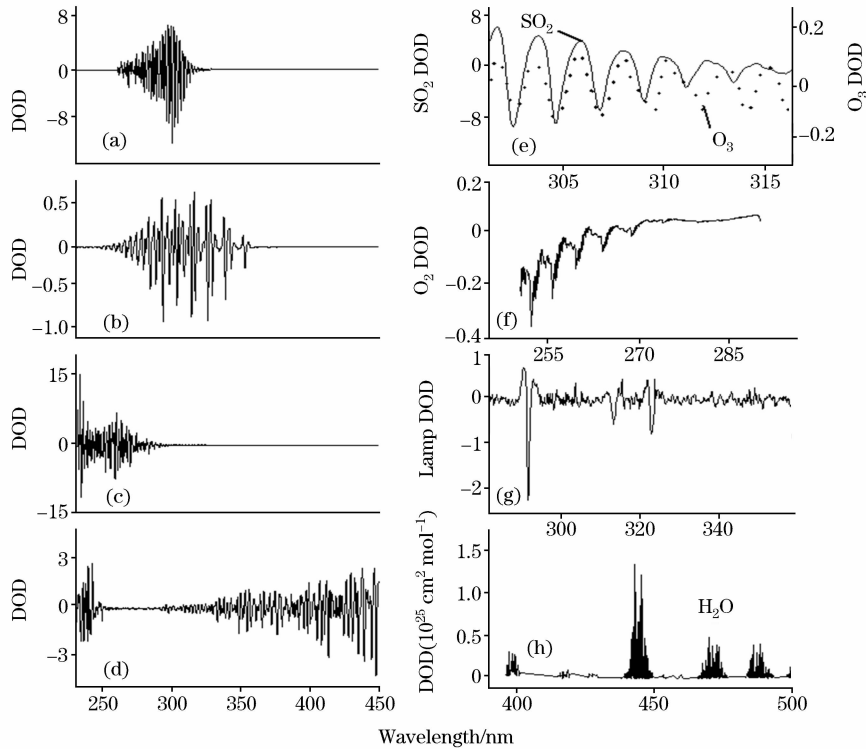


Fig. 2 Absorption cross-section spectra of SO₂ (a), HCHO(b), O₃ (c), NO₂ (d), O₂ (697 m, f), Xe lamp(g) and H₂O(h) (convolved with instrument function; the vertical axis is the relative intensity); DOD: Differential optical density

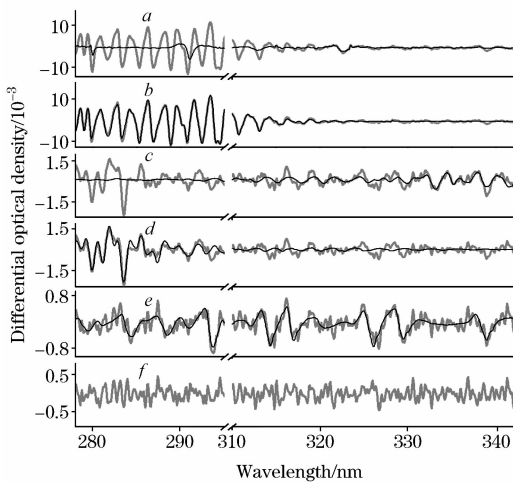


Fig. 3 Sample evaluation of a spectrum measured at 11:00 am on 18 February 2006

a: The measured atmospheric spectrum (gray line) and reference spectrum of lamp (black line); b, c, d, e: (gray line) reference spectrum with added residual and (black line) scaled reference spectrum of SO₂ (30.50 ng · mL⁻¹), NO₂ (10.20 ng · mL⁻¹), O₃ (15.40 ng · mL⁻¹), HCHO (10.60 ng · mL⁻¹); f: Residual
: Atmospheric spectrum; —: Lamp structure

拟合过程使用的参考谱是将高分辨率的标准谱与使用仪器的仪器函数卷积并高通去除慢变化得到的^[10], 测量汞灯谱可得到仪器函数。拟合过程中, 不仅将气体参考谱线性

组, 而且同时进行五级多项式拟合, 相当于高通, 校准第一次高通时所未能完全去除的宽带结构^[10]; Levenberg-Marquard 方法用作拟合运算法则, 用气体吸收的线性拟合与非线性拟合校准光谱的漂移等问题。

对于温度引起的标准截面的波动, 实际应用中可选用最接近实际温度 T_0 的两条标准吸收截面(温度分别为 T_1 和 T_2 , 且 $T_1 < T_0 < T_2$), 按照式(3)进行线性插值, 得到对应实际温度的标准吸收截面。

$$\sigma_{T_0i} = \sigma_{T_1i} + (\sigma_{T_2i} - \sigma_{T_1i}) \times (T_0 - T_1) / (T_2 - T_1) \quad (3)$$

(i = 1, 2, ..., N)

式中 N 为通道数, σ_{T_0i} , σ_{T_1i} , σ_{T_2i} 分别为对应温度 T_0 , T_1 , T_2 的标准吸收截面。实验表明, 使用线性插值得到的标准吸收截面基本能够消除由于温度引起的误差。

为了降低固定结构的影响, 应将含有固定结构的残差谱作为假想气体的标准截面, 参与到拟合过程中, 根据最小二乘法的最小误差原则, 固有结构将被拟合掉。对于氙灯结构(图 3(a)), 仅通过将大气谱与灯谱相除并高通的方法并不能完全除去, 所以拟合过程中应尽量避免使用含有灯结构的波段或将灯谱作为一种参考截面加入拟合。

对于 O₃ 的反演, 我们进行了 250~280 nm(a), 280~290 nm(b)和 295~310 nm(c)三个拟合波段的选择对比。如图 2(a)所示, 在 A 波段 O₃ 吸收最强, 主要受大气中 O₂ 的干扰, 如何将非线性的 O₂ 吸收剔除是最关键的: 可采用两条经过插值的 O₂ 吸收光谱即两条与实际大气测量光程相接近的 O₂ 标准吸收光谱参加拟合过程, 可比较准确的去除 O₂

的干扰^[8]。另外许多芳烃化合物在此波段也有较强吸收,也应同时参与拟合过程^[8]。O₂ 的干扰约在 280 nm 开始消失[见图 2(f)],所以在 B 波段不存在 O₂ 干扰,也不存在 Xe 灯结构的干扰[见图 2(g)],最主要的干扰是 SO₂ 吸收,但此波段 SO₂ 和 O₃ 的吸收强度相当。在 C 波段, O₃ 避开了 Xe 灯结构的干扰,但在此波段 O₃ 的最强吸收截面仅是 B 波段的约 1/12, SO₂ 的吸收截面达到最强是 O₃ 的 70 多倍^[11],且在此波段 SO₂ 的吸收结构与 O₃ 具有很大的相似性[见图 2(e)]。

图 4(a)是 O₃ 浓度在 3 个波段反演结果的对比(2006 年 2 月 24 日于北京丰台地区实地监测): 3 个反演结果都显著相关, B 与 A: $y=1.41+0.99x$, $r=0.90$; B 与 C: $y=3.61+1.75x$, $r=0.90$ 。但 C 的结果显著高于 A 和 B, A 和 B 的结果的绝对值最相近。为了确定实际大气条件对不同波段 O₃ 浓度反演的影响,我们将模拟的 10 ng · mL⁻¹ O₃ 差分吸收光谱分别与一天中不同时刻的 12 条大气谱相叠加,再用三个波段进行反演,结果减去相应时刻的 O₃ 浓度值,得到 10 ng · mL⁻¹ O₃ 在不同波段不同时刻的检测值。见表 1, B 波段反演浓度最接近真实值,且重复性最高—所以 280~290 nm 是最适宜反演 O₃ 浓度的波段,在此波段反演 O₃ 浓度保证较强吸收结构的同时又避免了较短波段 O₂ 和芳烃化合物和长波段 SO₂ 的干扰^[12]。

Table 1 Comparison of the performance of three spectral windows used for the retrieval of O₃ and HCHO

Spectral window	Average /(ng · mL ⁻¹)	RSD /%	Relative error /%
A	11.5	16	15
B	10.3	6	3
C	19.2	45	92
D	7.69	19	23.10
E	10.21	4	2.10
F	11.62	8	16.20

RSD: Relative standard deviation; $n=12$

为了确定 HCHO 的最佳反演波段,合理去除干扰吸收和 Xe 灯结构,我们进行了 292~312 nm(D), 314~332 nm(E)和 325~357 nm(F)三个拟合波段反演 HCHO 浓度的对比。D 波段包含了部分甲醛的最强吸收,同时避开了 Xe 灯在 291 和 313 nm 处的结构和 O₃ 强吸的干扰见图 2(g),但受 SO₂ 的干扰。在 E 波段, HCHO 的吸收截面比 SO₂, O₃ 和 NO₂ 的都要大,仅受到 Xe 灯结构的干扰。CS₂ 虽在此波段也存在吸收但因其在大气中含量较低,并不会造成影响。F 波段主要受 NO₂ 吸收的干扰。如图 4(b)是反演结果对比(2006 年 2 月 17 日于北京丰台地区实地监测), 3 个波段的反演结果都显著相关, E 与 D: $y=-0.51+0.77x$, $r=0.87$; E 与 F: $y=-0.89+1.21x$, $r=0.96$; E 与 F 的反演结果的绝对值最相近,相关性也显著高于 E 与 D。同样为了确定实际大气条件对不同波段 HCHO 浓度反演的影响, 10 ng · mL⁻¹ HCHO 的模拟差分吸收光谱经过与上面 O₃ 相同

的处理后,结果见表 1,在 E 波段反演时,反演浓度最接近真实值,且重复性远高于其他两波段,最适宜 HCHO 浓度反演。

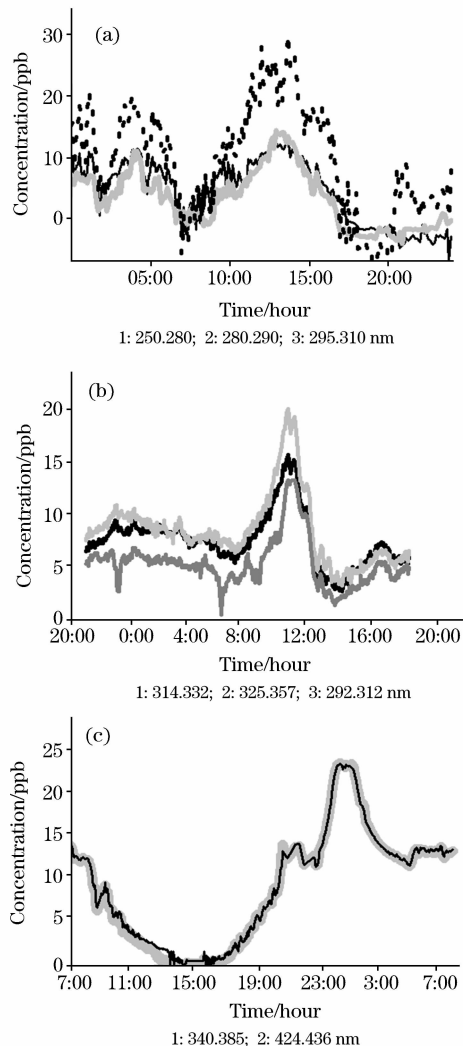


Fig. 4 Time series of O₃ (a), HCHO(b) and NO₂ (c) retrieved from different spectral windows

对于另一种指示剂 O_x 中所含有的 NO₂, 虽然最强吸收在 450 nm 附近,但与 H₂O 的吸收相交叠如图 2(h),应避免使用此波段。另外,波长大于 420 nm 时太阳背景散射光变得较显著^[13],使噪声显著变大。HNO₂ 在 340~390 nm 也存在吸收,但其在大气中含量较低,其干扰可忽略不计。实验对比了 NO₂ 浓度在 340~385 及 424~436 nm 两波段的反演结果图 4(c),两组结果无论是绝对值还是变化趋势都无明显差异($y=0.48708+0.96834x$, $r=0.9987$),所以根据实际需要都可作为 NO₂ 的反演波段。

2.4 检测限

只有气体分子的差分光学厚度大于 DOAS 最小可探测的光学厚度时才能被检测。最小可探测光学厚度主要受光源稳定性、进入光谱仪的光强、积分时间、DOAS 的光程和检测系统的噪声等因素影响。此外,几种吸收气体同时出现通

常会使最小可探测浓度变大^[10]。 7×10^{-4} 是我们所使用仪器白天时典型的最小可检测的光学厚度,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_{\min} 可根据式(4)确定^[5, 8]

$$c_{\min} = \frac{\tau_{\text{Res}}}{\delta_{(\sigma)} \cdot L \cdot \sqrt{N}} \quad (4)$$

τ_{Res} : 剩余结构的光学厚度; $\delta_{(\sigma)}$: 1 ppb 气体的差分吸收截面; L : 光程。VOCs IOP 的测量下限($L = 750 \text{ m}$)如表 2 所示。

Table 2 The detection limits

Species	O ₃	NO ₂	O _x	HCHO
Wavelength range/nm	280~290	340~385		314~332
Detection limit/(ng · mL ⁻¹)	0.27	0.29	0.56	1.5

3 结 论

本文利用自行研制的差分吸收光谱系统,对 VOCs 的光化学作用指示剂测量方法和数据反演进行了研究,通过增加信噪比,扣除背景杂散光等手段对其进行了准确测量;通过采用经过插值的分子吸收截面来消除标准吸收截面的温度效应;合理消除了光谱固有结构和灯谱结构的干扰;并对不同波段反演 O₃, NO₂ 和 HCHO 的干扰因素,反演浓度结果和反演准确度进行了分析与对比。DOAS 对 VOCs 的光化学作用指示剂的准确监测可为需要判断多物质间的化学反应关系的大气化学的研究提供数据基础。另外,实现 DOAS 对 VOCs IOP 的精确监测还可以为利用现有卫星技术辨认地球大气中光化学作用剧烈地区做好前期铺垫。

参 考 文 献

- [1] Gregg J W, Jones C G, Dawson T E. Nature, 2003, 424: 183.
- [2] Ramanathan V, Crutzen P J, Kiehl J T, et al. Science, 2001, 294: 2119.
- [3] Volkamer R, Molina L T, Molina M J. Geophys. Res. Letters, 2005, 32: L08806.
- [4] LI Su-wen, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua(李素文, 刘文清, 谢品华). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2292.
- [5] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, et al(秦敏, 谢品华, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1463.
- [6] SI Fu-qi, LIU Jian-guo, XIE Pin-hua, et al(司福祺, 刘建国, 谢品华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1810.
- [7] Platt U, Perner D, Patz H W. J. Geophys. Res., 1979, 84: 6329.
- [8] XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, QIN Min, et al(谢品华, 刘建国, 秦敏, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 待发表.
- [9] Bass A M. Planet Space Sci., 1980, 28(7): 675.
- [10] Stutz J, Platt U. Applied Optics, 1996, 35(30): 6041.
- [11] Mcgee T J, Burris Jr J. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 1987, 37(2): 165.
- [12] Axelsson H, Eilard A, Emanuelsson A, et al. Applied Spectroscopy, 1995, 49: 1254.
- [13] Plane J M, Nien C F. Rev. Sci. Instrum., 1992, 63: 1867.

Measurement and Retrieval of Indicators for Fast VOCs Atmospheric Photochemistry with Differential Optical Absorption Spectroscopy

PENG Fu-min, XIE Pin-hua*, SHAO Shi-yong, LI Yu-jin, LIN Yi-hui, LI Su-wen, QIN Min, LIU Wen-qing

Key Laboratory of Environmental Optical & Technology, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract Featuring excellent response characteristics and detection sensitivity and with much lower operational cost, differential optical absorption spectroscopy (DOAS) can be a powerful tool to trace concentration variation of trace indicators — O₃, O_x (O₃+NO₂) and HCHO for fast VOCs atmospheric photochemistry. But it's difficult to measure those gases accurately because of trace concentration. Here using a self-made DOAS system, the accurate measurement of those indicators was achieved through improving the ratio of signal to noise ratio and correcting the background scattering light; the retrieving method of those indicators was developed through eliminating the temperature effect of absorption cross section, accurately removing the intrinsic structure and lamp structure of spectrum. The preference of different spectral windows that could be used for the concentration retrieval of those indicators was analyzed and compared including interfering factors, results retrieved and the accuracy.

Keywords Differential optical absorption spectroscopy(DOAS); Volatile organic compounds; Indicator; HCHO; O₃; O_x

* Corresponding author

(Received Nov. 8, 2006; accepted Feb. 16, 2007)