

差分吸收光谱法测量大气痕量气体浓度 误差分析及改善方法*

齐 锋 刘文清 张玉钧 魏庆农 王锋平

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学研究室,合肥 230031)

摘 要 差分吸收光谱技术(DOAS)中采用线性最小二乘拟合方法,用痕量气体标准差分吸收截面对测量得到的差分吸收光谱进行拟合,得出大气中痕量气体的浓度. 计算结果的准确性不仅取决于光谱的测量精度,而且受标准差分吸收截面以及仪器函数和温度等诸多因素的影响. 详细地分析了计算误差的产生原因,提出了用高浓度样品池得到标准吸收截面的方法,针对光谱固有结构,以及温度对标准吸收截面的影响,改进了浓度反演算法. 大量的实验表明,综合运用上述方法,即便对低浓度的样气,相对测量误差也能降低到10%以下.

关键词 差分光学吸收光谱;线性最小二乘拟合;误差分析

中图分类号 O433 **文献标识码** A

0 引言

随着全球工业的迅猛发展,对环境的污染越来越严重,尤其在发展中国家,环境监测及治理手段还都比较落后. 我国已经把环境保护确立为一项长期坚持的基本国策,确定了环境与经济社会协调和可持续发展的战略.

对环境监测目前普遍采用化学方法和光谱学方法. 差分光学吸收光谱法(DOAS)便是光谱方法的典型代表.

由于各种气体在不同的光谱波段都有自己的特征吸收光谱,如 NH_3 和 $\text{NO}^{[1]}$ 在紫外 200 nm 附近有很强的吸收, $\text{SO}_2^{[2]}$ 和 $\text{O}_3^{[3]}$ 在 200 ~ 350 nm 光谱范围内有很强的吸收,这就给我们提供了一种测量它们浓度的方法. 自从 1926 年,光谱学技术已经变成了大气中痕量气体测量方法的一个重要分支. 70 年代,Platt 教授提出了一种测量大气中痕量气体浓度的新方法:差分光学吸收光谱法(DOAS)^[4]. DOAS 方法通过分子窄带吸收特征来区分痕量气体并利用吸收强度来得到它们在对流层和平流层中的浓度.

DOAS 系统的主要优点是能够测量痕量气体的绝对浓度而不改变它们的化学性质,通过对在一段波长内吸收总和的分析,能够同时决定多种气体的浓度,缩短了测量时间,并且能够进行连续测量,测量的时间分辨率很高,一般为几分钟. 鉴于该技术的诸多优点,目前它已经被广泛应用到了环境监测仪器中.

1 DOAS 基本原理

一种典型的测量平流层中气体浓度的 DOAS 系统的安装如图 1 所示. 强度为 $I_0(\lambda)$ 的光,由一个合适的光源发出,通过大气,最后被望远镜接收. 在光通过大气的路径中,光经历了不同种类微量气体的吸收和气体分子与雾颗粒的散射.

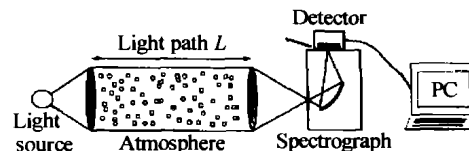


图 1 典型的 DOAS 系统

Fig. 1 The typical constitution of the DOAS system

根据 Lambert-Beer 公式,在光路末端的光强 $I(\lambda, L)$ 由式(1)决定,即

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \sum_{j=1}^n [-\sigma_j^{\text{ABS}}(\lambda, p, T) - \varepsilon_{\text{R}}(\lambda) - \varepsilon_{\text{M}}(\lambda)] N_j L \right\} + N(\lambda) \quad (1)$$

式中 $\sigma_j^{\text{ABS}}(\lambda, p, T)$ 是第 j 种气体的吸收截面,它与波长,压力和温度有关, L 是光程, N_j 是它在光路上的平均浓度. 悬浮颗粒的瑞利散射和米氏散射用 $\varepsilon_{\text{R}}(\lambda)$ 和 $\varepsilon_{\text{M}}(\lambda)$ 表示. $N(\lambda)$ 是光子的噪声,它依赖于 $I(\lambda, L)$, n 是所测气体的种类数,一般为 2 ~ 10.

DOAS 的基本思想是将吸收截面分成两部分 $\sigma_j^{\text{ABS}} = \sigma_j^{\text{B}} + \sigma_j^{\text{N}}$, 其中 σ_j^{B} 代表吸收的宽带特征,而差分吸收截面 σ_j^{N} 代表了吸收的窄带特征. σ_j^{B} 、 $\varepsilon_{\text{R}}(\lambda, l)$ 和 $\varepsilon_{\text{M}}(\lambda, l)$ 随波长慢变化,对测量的光谱作多项式拟合,得到光谱的慢变特征曲线,然后用测量的光谱减去慢变曲线,得到吸收的快变化部分即差分吸收光谱. 所以当仅仅考虑 σ_j^{N} 时,就有效的避免瑞利散射和米氏散射的影响. 根据这种思想,式(1)可变换为

* 中国科学院知识创新工程(批准号:KGCX2-403)资助项目
Tel: 0551-5593123 Email: fqj@aiofm.acn.cn
收稿日期:2002-10-25

$$\ln(I_0/I) = \sum_{j=1}^n \sigma_j'(\lambda) N_j L + B'(\lambda) \quad (2)$$

式(2)中 I_0 和 I 可由仪器测量得到, L 是已知的, σ_j' 是在实验室中测得的, 所以当不考虑噪声 $B'(\lambda)$ 时, N_j 便可以通过最小二乘法进行数据拟合得到^[5,6].

2 存在的问题

2.1 标准吸收截面的影响

利用 DOAS 方法进行痕量气体的浓度反演过程中, 痕量气体的标准差分吸收截面对最终浓度的反演结果起着决定性的作用, 然而, 微量气体的标准差分吸收截面除了与波长有关外, 还与压力和温度有关^[7,8], 图 2 为不同温度下的 NO_2 的标准吸收截面. 在实时浓度反演过程中, 不可能恰好有当时温度下的标准差分吸收截面可用.

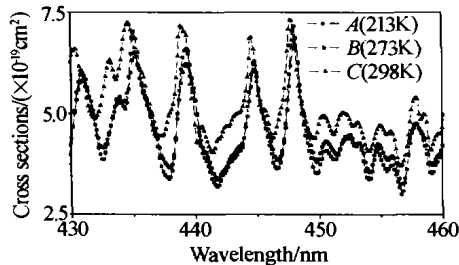


图 2 不同温度下的 NO_2 的标准吸收截面

Fig. 2 The standard cross section of NO_2 in different temperature

另一方面, 标准差分吸收截面一般都是在实验室测定, 分辨率很高, 而在具体应用中, 仪器的分辨率有限, 实际测得的光谱受到仪器函数的影响很大, 这样直接用标准差分吸收截面对处理后的光谱进行最小二乘拟合时, 拟合曲线与处理后的谱线存在着较大的误差.

2.2 噪声及其它气体的影响

对于某种气体测量结果, 除了标准差分吸收截面的影响外, 不同的仪器函数, 各种噪声(包括光噪声和电噪声)以及其它气体在该波段的吸收, 都会造成测量的误差.

图 3 为 SO_2 , NO_2 和 O_3 的标准吸收截面, 从图中可以看出在 SO_2 的吸收波段内, NO_2 和 O_3 都有吸收. 我们在测量 SO_2 的时候可以选择在 300 nm 附近, 因为这段内 SO_2 的吸收要比 NO_2 和 O_3 的吸收高出一个量级, 但是当环境中 NO_2 和 O_3 的浓度若高出 SO_2 一个量级, 这将弥补它们在该波段吸收弱的不足, 所以如果不考虑 NO_2 和 O_3 在该波段的影响, 会对 SO_2 的测量结果造成巨大的影响.

对任何一种仪器, 系统噪声都不可避免地影响测量结果, 文献[9]已经对噪声的来源以及对测量

结果的影响程度进行了分析, 它主要是针对随机噪声, 文献[10]也提出了一种有效克服噪声影响, 提高测量精度的方法. 本文主要讨论具有固定结构的噪声, 这种噪声可能由于仪器本身或者是环境影响造成的. 这种噪声比随机噪声更可怕, 因为它具有固定的结构, 而利用最小二乘法反演污染物浓度时, 最小二乘法是按照误差最小的目标工作的, 这就很可能将这种固定结构误认为是由于气体的吸收造成的, 而尽力地用标准差分吸收截面拟合它, 造成严重的测量误差.

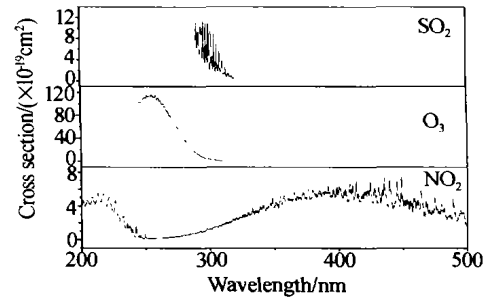


图 3 SO_2 , NO_2 和 O_3 的标准吸收截面

Fig. 3 The standard absorption cross-section of SO_2 , NO_2 and O_3

噪声和其它气体对测量结果的影响是可以从残差图中发现的, 残差图由差分吸收光谱减去拟合线得到. 当得到多组数据的分析结果后, 如果残差图中有固定的结构, 则可以断定有某种固有的东西在影响仪器的测量. 如图 4 为 3 组不同浓度 NO_2 的拟合图和残差图, 从图中可以发现残差中的固定结构非常明显, 而且固定结构的幅度值是随着气体的浓度变化的.

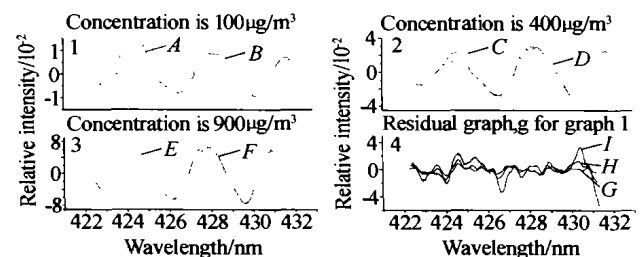


图 4 NO_2 的拟合图及残差图

Fig. 4 The fitting and residual graph of NO_2

H for graph 2 and I for graph 3

A, C and E are differential absorption spectrum

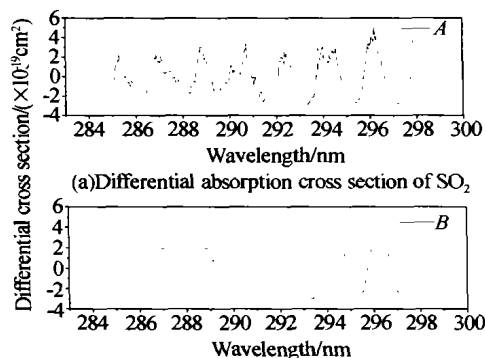
B, D and F are fitting curves

3 改善方法

3.1 标准吸收截面的处理

对标准吸收截面的处理, Stutz 在文献[11]中提到了通过对标准吸收截面进行卷积的方法把仪器函数的影响考虑到吸收截面中, 而从 Lambert-Beer 公式可以发现, 吸收截面在公式中是指数项, 而仪器函数是直接作用在公式左边的 $I(\lambda, L)$ 上的, 故 Stutz

提出的这种方法只是一种近似,不可能完全消除仪器函数的影响,图 5 是 SO₂ 的标准差分吸收截面和它卷积仪器测得的汞灯谱线(仪器函数),得到的处理后的标准差分吸收截面,从图中可以看出处理后的标准吸收截面与处理前的标准吸收截面相比,只是降低了分辨率,没有改变吸收截面的任何结构,而仪器函数的作用往往是改变了吸收光谱的结构,所以利用标准吸收截面卷积是不能完全消除仪器函数的影响的.



(b) Convolution graph of graph A with instrument function

图 5 差分吸收截面与仪器函数卷积图

Fig. 5 Differential absorption cross section and convolution graph

在这里我们采用标准样气校准吸收截面的方法.其方法是通过测量高浓度的样气,得到差分吸收光谱,根据标准差分吸收截面对测得的差分吸收光谱进行规一化,最后把规一化后的测量差分吸收光谱作为标准差分吸收截面,作为浓度反演的标准.规一化的过程是:首先分别取测量的差分吸收光谱和标准差分吸收截面在测量波段范围内的最大值,设分别为 σ_{MaxM} 和 σ_{MaxS} , 然后利用式(3)对所有数据点进行规一化变换,即

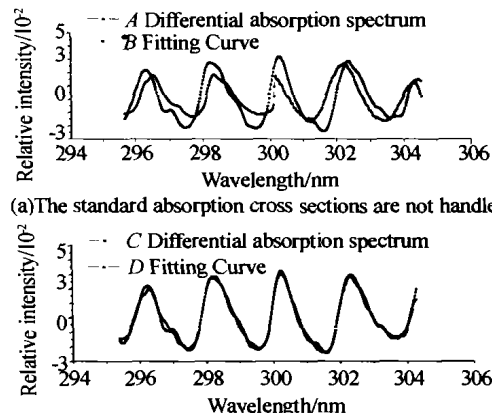
$$\sigma_i = \frac{\sigma_i \times \sigma_{MaxS}}{\sigma_{MaxM}} \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad (3)$$

式中 N 为差分吸收光谱的通道数.

这里之所以用标准吸收截面对吸收光谱进行规一化,而没有直接根据样气的浓度来对其规一化,是因为我们认为在实验室高精度仪器测量的标准吸收截面的值更准确一些.

通过这种方法,整个仪器的各个分系统(望远镜系统,光谱仪系统,电子学系统)的仪器函数,都已经反应到了最终在计算机中处理后的差分吸收光谱上了,所以将其规一化后作为标准差分吸收截面,就有效地消除了仪器函数的影响,从而提高了测量的精度.图 6 为利用实验室测得的标准差分吸收截面和利用上述方法得到的标准差分吸收截面对 SO₂ 进行测量得到的拟合图,从图中可以看出,利用上述方法得到标准差分吸收光谱做最小二乘拟合后,得

到的拟合图明显优于处理前的拟合图.



(a) The standard absorption cross sections are not handled

(b) The standard absorption cross sections are handled

图 6 拟合结果对比图

Fig. 6 The contrast graph of fitting results

图 7 为分别利用处理前的标准差分吸收截面和处理后的标准差分吸收截面对浓度分别为 100 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 和 500 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 的样气测量结果的比较图.表 1 为测量结果的主要参量对照表.

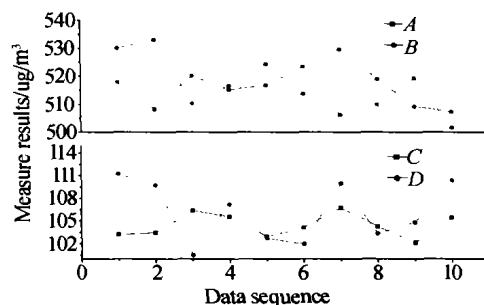


图 7 两种截面多次测量结果对照图

Fig. 7 The measuring results comparison of two different cross-section

A, C with the cross-sections handled

B, D with the cross-sections not handled

表 1 两种吸收截面对样气 10 次测量的主要参量对照

样气浓度/ ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	截面选择	测量均值	最大值	最小值	测量方差	变化幅度
100	处理前	106	111	100	3.9	11
	处理后	104	107	102	1.5	5
500	处理前	519	533	507	9.5	26
	处理后	514	523	501	7	22

同时,必须指出利用上述方法的缺点是:对于每一台仪器,都要用高浓度样气来校准标准差分吸收截面.

上述方法只能消除仪器函数的影响,而不能解决标准吸收截面受温度和压力影响的问题,对于压力来说,由于仪器一般安装在一个位置后基本不动,而压力是海拔的函数,对于固定位置来说压力一般变化不大,故在具体应用中压力的影响可以不加考虑.对于温度,我们采取了在系统软件中存储多条不同温度下测量的标准差分吸收截面,在实际应用中,首先得到当时的温度 T_0 ,然后在数据库中选取

两条标准吸收截面谱线(温度分别为 T_1 和 T_2 , 且满足 $T_1 < T_0, T_2 > T_0$, 并且其它小于 T_0 温度的标准截面都小于 T_1 , 而大于 T_0 温度的标准截面都大于 T_2)

根据当时的温度 T_0 , 按照式(4)进行线性插值, 得到的谱线作为对应当时温度的标准吸收截面.

$$\sigma_{T_0i} = \sigma_{T_1i} + (\sigma_{T_2i} - \sigma_{T_1i}) \times (T_0 - T_1) / (T_2 - T_1) \quad (i=1, 2, \dots, N) \quad (4)$$

式中 N 为组成标准差分吸收截面的通道数, σ_{T_0i} , σ_{T_1i} , σ_{T_2i} 分别为对应温度 T_0, T_1, T_2 的标准差分吸收截面.

实验表明, 在 DOAS 仪器的正常工作温度范围内(一般为 $-40^\circ\text{C} \sim +40^\circ\text{C}$), 数据库中存储 5 条按温度等间隔分布的标准吸收截面时, 通过线性插值得到的标准吸收截面与实际测得的截面相差很小, 基本上能够消除由于温度引起的误差. 同样, 这种方法的缺点是增加了软件系统的存储量和浓度反演算法的时间复杂度.

3.2 剩余结构的分析及处理

通过最小二乘法拟合后, 得到的残差是反映 DOAS 系统测量结果可信度的一个重要方面, 如果残差图中不包括固定的结构, 而且量级很低, 这说明拟合程度非常好, 结果的可信度就高, 相反如果残差图中包含着固定的结构且量级较高时, 说明拟合效果不好, 结果的可信度也随着下降, 如图 4 的拟合结果就不是很好.

固定结构存在, 使得最小二乘法误将其作为痕量气体的吸收, 用痕量气体的吸收截面去拟合它, 从而造成测量结果的误差. 尤其当被测量的微量气体的浓度较低时, 测量结果受到这种固定结构的影响很大. 为了提高测量精度, 消除剩余结构的影响, 通过大量实验, 发现可以将固定的剩余结构参与到最小二乘拟合中, 从而消除其对被测气体的影响. 其具体方法为: 测量高浓度的样气, 得到差分吸收光谱和拟合谱线, 用差分吸收光谱减去拟合谱线, 得到残差谱线, 然后将残差谱线作为一种包括了各种影响因素的校准谱, 存储在软件系统的数据库中, 在反演微量气体的浓度时, 将残差谱线也作为一种假想气体的标准差分吸收截面, 作为最小二乘法的一个因变量, 参与到拟合过程中, 这样根据最小二乘法的最小误差原则, 在测量谱线中包含的固有结构将被假想的标准差分吸收截面拟合掉, 从而去除了固有结构的影响.

表 2 为对 9 组不同浓度样气的测量结果.

图 8 为算法中考虑固有结构和不考虑固有结构的相对误差图, 从图中可以明显看出, 固有结构参与拟合时, 系统测量的相对误差对于低浓度的样气也能

表 2 算法中考虑固有结构与不考虑固有结构对 9 组样气的测量结果对比

样气浓度	算法不考虑固有结构	算法考虑固有结构
6.5	8.88	7.1
15	17.38	15.9
25	28.68	26
30	32.85	31.4
40	44.57	41.37
50	54.24	51.6
60	64.76	62.1
70	75.55	71.7
100	106.7	102.6

降低到 10% 以下, 而在对大气进行监测时, 大气中的痕量气体浓度都比较低, 其质量浓度一般为几个到几十个微克每立方米. 所以考虑了固有结构, 便可降低系统的检测下限, 更加适合环境监测的要求.

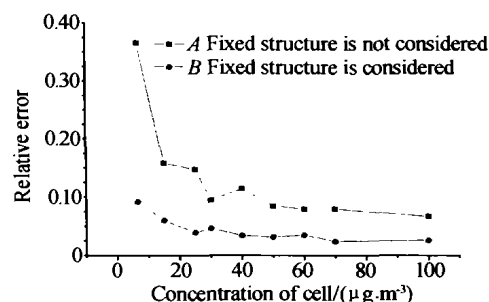


图 8 测量结果的相对误差对比图

Fig. 8 The comparison graph of relative errors

3 结论

以上改善措施的应用, 大大提高了 DOAS 系统的测量精度, 降低了系统的测量误差. 标准吸收截面的校准使得测量结果更加稳定, 算法中考虑固有结构, 使得仪器在测量低浓度的痕量气体时, 也能够具有较小的相对误差, 这就降低了系统的检测下限. 目前中科院安光所已经安装的数十套 DOAS21C 环境监测系统, 都应用了上述的改进方法, 经过各环境监测站点长时间的实践, 由 DOAS21C 系统测得的空气质量数据, 与当地长期的监测结果相符, 得到了环境监测专家的一致认可.

参考文献

- 1 Thompson B A, harteck P, Reeves R R. Ultraviolet absorption coefficients of CO_2 , CO , O_2 , H_2O , N_2O , NH_3 , NO , SO_2 and CH_4 between 1850 and 4000 Å. *Journal of Geophysical Research*, 1963, **68**(24): 6431 ~ 6436
- 2 McGee T J, Jr J B. SO_2 . Absorption cross sections in the near U. V. *J Quant Spectrosc Radiat Transfer*, 1987, **37**(2): 165 ~ 182
- 3 Molina L T, Molina M J. Absolute Absorption Cross Sections of Ozone in the 185 to 350 nm wavelength range. *Journal of Geophysical Research*, 1986, **91**(13): 14501 ~ 14508
- 4 Platt U, Perner D. Simultaneous measurements of atmospheric

- CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption. *Geophys Res*, 1979, **84**(C10): 6329 ~ 6335
- 5 周斌, 刘文清, 齐锋, 等. 差分吸收光谱法测量大气污染物的浓度反演方法研究. *物理学报*, 2001, **50**(9): 1818 ~ 1823
Zhou B, Liu W Q, Qi F, et al. *Chinese Journal of Physics*, 2001, **50**(9): 1823 ~ 1827
- 6 周斌, 刘文清, 齐锋, 等. 差分光学吸收光谱法测量大气污染气体的研究. *环境科学研究*, 2001, **14**(5): 23 ~ 26
Zhou B, Liu W Q, Qi F, et al. *The Research of Environment Sciences*, 2001, **14**(5): 23 ~ 26
- 7 Davidson J A, et al. Visible-ultraviolet absorption cross sections for NO₂ as a function of temperature. *Journal of Geophysical Research*, 1988, **93**(D6): 7105 ~ 7112
- 8 Bass A M. Temperature dependent absorption cross sections for formaldehyde (CH₂O): The effect of formaldehyde on stratospheric chlorine chemistry. *Planet Space Sci*, 1980, **28**(7): 675 ~ 679
- 9 周斌, 刘文清, 齐锋, 等. 差分吸收光谱法测量大气污染物的测量误差分析. *光学学报*, 2002, **22**(8): 957 ~ 961
Zhou B, Liu W Q, Qi F, et al. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8): 957 ~ 961
- 10 齐锋, 刘文清, 周斌, 等. 利用人工神经网络方法提高 DOAS 系统测量精度研究. *光学学报*, 2002, **22**(11): 1345 ~ 1349
Qi F, Liu W Q, Zhou B, et al. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(11): 1345 ~ 1349
- 11 Stutz J, Platt U. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods. *Applied Optics*, 1996, **35**(30): 6041 ~ 6053

Error Analysis and Improvement Method of Concentration Measurement of Trace Gas in the Atmosphere by Differential Optical Absorption Spectroscopy

Qi Feng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, Wei Qingnong, Wang Fengping

Anhui Institute of Optical and Fine Mechanics, CAS, Hefei 230031

Received date: 2002-10-25

Abstract Differential optical absorption spectroscopy-DOAS has become a widely used method to measure trace gases in the atmosphere. The concentrations of trace gases can be retrieved by fitting differential absorption spectra with standard differential absorption cross-section using the linear least-square method. The accuracy of computational solution not only depends on the measurement precision of spectrum, but suffers influence of many factors such as absorption cross-section as well as instrument function and temperature etc. The paper has detailedly analyzed the causes giving rise to calculation error, and has put forward getting standard cross-section method using high density cell spectra, and improved algorithm to consider intrinsic structure of spectrum as well as the influence of the standard absorption cross-section with temperature changing. A large number of experiments indicate, using above-mentioned method synthetically, even for low density gas, can reduce the error of measuring to fewer than 10%.

Keywords Differential optical absorption spectroscopy (DOAS); Linear least-square fit; Error analysis



Qi Feng male, was born in 1974, Tangshan Hebei. Now, he studies for the doctor's degree at Anhui Institute of Optical and Fine Mechanics, CAS. Major studying is artificial-neural network, pattern recognition, computer graphic processing and the optics objective character research.