

差分吸收光谱法测量大气污染的浓度 反演方法研究^{*}

周 斌 刘文清 齐 峰 李振壁 崔延军

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境监测研究室, 合肥 230031)

(2000 年 11 月 17 日收到; 2001 年 4 月 3 日收到修改稿)

介绍了差分光学吸收光谱法(DOAS)测量大气污染气体浓度的基本原理, 描述了对测量光谱所作的一些必要处理, 对最小二乘法作了简单介绍, 并将它用在 DOAS 方法中的浓度反演中, 通过与当地监测站的数据进行对比, 证明了最小二乘法非常适用于 DOAS 方法中的浓度反演。

关键词: 差分光学吸收光谱法, 光谱处理, 最小二乘法, 环境监测

PACC: 8670L

1 引 言

差分光学吸收光谱(DOAS)法是利用光线在大气中传输时, 各种气体分子在不同的波段对其有不同的差分吸收的特性来反演这些气体在大气中浓度的一种方法, 该方法最初由 Noxon 和 Platt 等人^[1-3]在 20 世纪 70 年代提出, 经过一段时间的发展, 目前已渐渐成为进行大气污染模式研究和大气污染监测的常用方法之一。

DOAS 方法具有一些传统监测方法所无法比拟的优点, 一套 DOAS 系统可以监测方圆几平方公里的范围^[4], 测量结果比点测量仪器更具有代表性; 该方法在测量时不会影响被测气体分子的化学特性, 所以特别适合于测量一些性质比较活泼的气体分子和离子的浓度, 比如 NO₂, BrO 和 OH 等; DOAS 方法可以用一台装置同时测量几种不同气体分子的浓度, 这对研究大气化学变化和污染物之间相互转化规律有着非常重要的意义。

用 DOAS 方法测量气体浓度有很低的测量下限, 最低检测浓度可小于 0.002mg/m³, 由于要在同一波段同时测量多种气体, 所以数据处理方法显得尤为重要, 我们用最小二乘法拟合测量数据^[5]来反演气体浓度取得了非常好的效果. 本文主要介绍 DOAS 方法的测量原理, 气体浓度的反演方法, 测量

极限和误差讨论等几方面的内容.

2 测量原理和仪器装置

2.1 测量原理

光源发出强度为 I_0 的光, 经过一定距离的传输后, 由于各种大气气体分子对其不同的差分吸收, 使其光谱的强度和结构都会发生相应的改变, 我们设其强度变为 I , I 和 I_0 之间的关系可由 Beer-Lambert 定律得出:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \sum_{i=1}^n [-\sigma_i(\lambda) - \sigma'_i(\lambda) - \epsilon_B(\lambda) - \epsilon_M(\lambda)] N_i L \right\} + B(\lambda), \quad (1)$$

这里, λ 表示波长, $\sigma_i(\lambda)$ 是所测第 i 种气体的分子窄带吸收截面, $\sigma'_i(\lambda)$ 则是宽带吸收截面, N_i 是第 i 种气体的浓度, L 表示光程, n 是所测气体的种类数, 一般为 2—10, $\epsilon_B(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$ 则分别是瑞利散射系数和米散射系数, 它们是随波长作慢变化, $B(\lambda)$ 是各种噪声之和, 将(1)式两边取对数, 可得

$$\ln [I_0(\lambda)/I(\lambda)] = \sum_{i=1}^n [\sigma_i(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) + \epsilon_B(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)] N_i L + B'(\lambda). \quad (2)$$

实际测量中, (2)式可写为

^{*} 中国科学院知识创新工程(批准号: kgcx2-403)资助的课题.

$$R(\lambda) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) N_i L + P(\lambda) + B'(\lambda), \quad (3)$$

其中 $R(\lambda)$ 是光源光谱 $I_0(\lambda)$ 与测量光谱 $I(\lambda)$ 之比的自然对数, $P(\lambda)$ 是包括瑞利散射、米散射、探测器响应、各种气体的宽带吸收以及光源本身等所引起的一种宽带光谱结构, 所以, 测量得到 $R(\lambda)$ 以后, 除去其中的 $P(\lambda)$, 只要有足够的数据点, 利用最小二乘法进行数据处理, 就可得出各种气体浓度 N_i 的值。

2.2 仪器装置

整套仪器主要包括光源、发射和接收系统、角反射镜、石英光纤、单色仪、快速扫描装置(RSD)、光电倍增管(PMT)、高速 A/D 转换卡和计算机, 仪器的光路和电路图如图 1 所示。

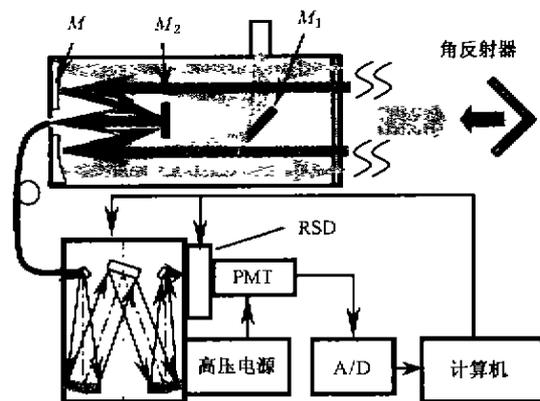


图 1 仪器的光路和电路图

仪器的工作过程是: 氘灯发出的光由望远镜中的次镜 M_1 反射到主镜的外面一部分, 被准直为平行光束向远处的角反射镜, 从角反射镜反回的光被主镜的里面一部分会聚, 经次镜 M_2 再次反射后, 最后聚集在光纤的入射端面。光通过光纤后, 入射到单色仪的入射狭缝, 经单色仪分光以后, 照射到单色仪的出射窗口, 按波长大小排列成一条光谱, 旋转扫描装置上的狭缝(宽度也是 0.1mm)在出射窗口焦平面位置对光谱进行扫描, 扫描频率为 150Hz, 通过狭缝的光照射到光电倍增管的接收端面, 光电倍增管将光信号转变为电信号, 最后经过 A/D 转换送入计算机进行处理。狭缝每扫描一次就可得到一条光谱, 实际工作中为了提高信噪比, 一般将 40000 条光谱平均后再进行处理, 所以每次测量周期大约为 5min, 光程应为光源到角反射镜距离的两倍, 测量结果是

整个光路上气体浓度的平均值。

3 光谱处理

实际测量过程中, 由于工作环境温度的变化, 工作电压微小的波动以及机械精度和振动等外部环境因素的影响, 会使得光源光谱与测量光谱的比值光谱 $R(\lambda)$ 与事先存放在计算机里的分子吸收截面 $\sigma_i(\lambda)$ 之间不是完全的重合, 这种不重合会给浓度反演带来很大的影响, 为了消除这种影响, 就要将比值光谱 $R(\lambda)$ 进行平移、压缩或拉伸等处理。另外, 在用最小二乘法反演待测气体浓度之前, 必须将(3)式中比值光谱 $R(\lambda)$ 中的慢变化成分 $P(\lambda)$ 除去^[6]。

3.1 光谱的平移

由于温度等因素的变化使得比值光谱 $R(\lambda)$ 与分子吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 之间发生相对的平移, 如果这种平移只是一个常数, 可以通过平移光谱的方法来消除, 即将比值光谱 $R(\lambda)$ 分别向左和向右平移 1—10 个通道数, 然后计算 $R(\lambda)$ 与 $\sigma(\lambda)$ 之间的相关系数, 这些相关系数的分布应该类似于抛物线, 找到其中的最大值, 该点对应的值即是比值光谱 $R(\lambda)$ 应该平移的通道数。一般情况下该点的位置应该在中间附近, 如果最大值的位置在最左或最右, 则说明仪器校准有问题, 必须对仪器重新进行校准。

3.2 光谱的压缩和拉伸

当由温度等因素引起的比值光谱 $R(\lambda)$ 与分子吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 之间的相对平移不是一常数, 而是随着光谱波长(通道数)的增加而呈现线性或非线性变化时, 就要对比值光谱 $R(\lambda)$ 进行压缩或拉伸。这种变换的方法是, 在对光谱进行扫描时, 设采样点数为 m , 测量光谱 I 中的实际数据点数为 s , 每一数据点对应光谱中的一个波长值, 任意波长处的光谱强度则是对应数据点的值, 测量光谱中第 j 个数据点的值是扫描光谱 I 中相应位置处 k_j 个采样点的强度值之和, k_j 可用多项式表示为

$$k_j = \sum_{d=0}^v r_d \times j^d. \quad (4)$$

如果 k_j 等于 r_0 , 则说明测量光谱中每一点的值都是扫描光谱中相同数量采样点的强度值之和, 这时我们认为光谱仅仅是平移的, 假如 $r_d \neq 0$, 我们认为光谱被压缩或拉伸了, 这时测量光谱 $I(j)$ 可表示为

$$I(j) = \int_{j_1}^{j_2} I'(j') dj', \quad (5)$$

j' 对应于扫描光谱 I' 中的采样点. 通过变换 $\lambda = \lambda_0 + a_j$, a 是一常数, 就可将以通道数表示的光谱 $I(j)$ 变为以波长表示的光谱 $I(\lambda)$. 上面变换中的系数 a 也是通过找最佳相关系数的方法确定的. 通过这种方法就可以将比值光谱 $R(\lambda)$ 压缩或拉伸.

3.3 慢变化光谱 $P(\lambda)$ 的消除

从(3)式中可以看出, 比值光谱 $R(\lambda)$ (图2曲线 a) 中不但有各种分子的差分吸收光谱, 而且还包含了由瑞利散射、米散射和分子的宽带吸收等在内的慢变化光谱 $P(\lambda)$. 可以用多项式拟合的方法来消除慢变光谱 $P(\lambda)$. 对比值光谱 $R(\lambda)$ 作5次多项式拟合(根据实际情况拟合次数可以大于5也可以小于5)得拟合曲线(图2曲线 b 所示), 该拟合曲线可以认为是光谱 $R(\lambda)$ 中的慢变化, 即 $P(\lambda)$. 然后从光谱 $R(\lambda)$ 减去 $P(\lambda)$ 所剩余的光谱就可认为是各种分子的差分吸收之和光谱(图2曲线 c 所示).

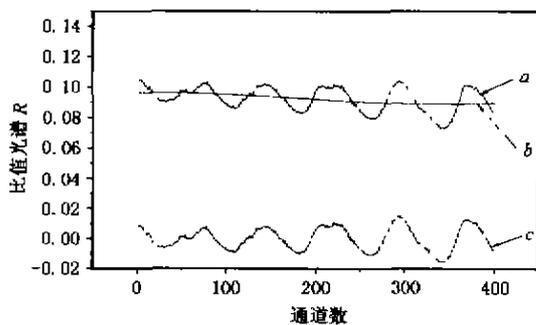


图2 曲线 a 是比值光谱 $R(\lambda)$, 曲线 b 是慢变光谱 $P(\lambda)$, 曲线 c 是从 $R(\lambda)$ 中减去 $P(\lambda)$ 以后的比值光谱

4 数据处理

将原始的比值光谱经过光谱平移、压缩或拉伸, 去除慢变化之后所得的比值光谱可以认为是只含有各种分子的差分吸收之和和噪声的光谱. 由于其中包含了多种分子的差分吸收, 为了同时反演它们的浓度, 我们使用了最小二乘法, 通过数据拟合的方法来实现浓度反演.

4.1 最小二乘法的原理

假设实验中测得一组数据点 (x_i, y_i) ($i = 1, 2,$

\dots, m), 该组数据点的解析表达式 $f(x)$ 是不知道的, 设一函数 $\phi(x)$, 它是由一系列函数 $\phi_i(x)$ 线性组合而成的, 即

$$\phi(x) = \sum_{i=1}^n u_i \phi_i(x), \quad (6)$$

设法找到一组解 u_i ($i = 1, 2, \dots, n$), 使得

$$\sum_{i=1}^m [\phi(x_i) - y_i]^2 \quad (7)$$

有最小值, 这时的 $\phi(x)$ 就可以认为是该组数据点的最佳解析表达式.

4.2 最小二乘法在反演浓度中的应用

假设在某一波段要测量 n 种气体的浓度, 即比值光谱 $R(\lambda)$ 是由这 n 种气体吸收截面线性组合而成的, 如(3)式所示. 设光谱的数据点数是 m ($m > n$). 光谱中第 i 个数据点的值 $R(\lambda_i)$ 应该是这 n 种气体在该点的吸收截面大小的线性组合, 即

$$R(\lambda_i) = u_1 \sigma_{i1} + u_2 \sigma_{i2} + \dots + u_n \sigma_{in}, \quad (8)$$

其中 u_1, u_2, \dots, u_n 是拟合系数, σ_{ij} 分别是第 j 种气体在第 i 个数据点的吸收截面大小. 对所有的数据点来说, 可用一方程组表示为

$$\begin{bmatrix} \sigma_{11} & \sigma_{12} & \dots & \sigma_{1n} \\ \sigma_{21} & \sigma_{22} & \dots & \sigma_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots \\ \sigma_{m1} & \sigma_{m2} & \dots & \sigma_{mn} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} u_1 \\ u_2 \\ \vdots \\ u_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} R(\lambda_1) \\ R(\lambda_2) \\ \vdots \\ R(\lambda_m) \end{bmatrix}. \quad (9)$$

由于 m 大于 n , 所以该方程组是一超定方程组, 通过解该超定方程组可得出拟合系数 u_1, u_2, \dots, u_n , 再根据拟合系数, 最后可以得到各种气体的浓度 $N_j = u_j/L$, L 为光程.

我们模拟了一组数据以验证该方法的适用性. 图3是 $\text{SO}_2, \text{O}_3, \text{NO}_2$ 的浓度分别为 0.0099 mg/m^3 (SO_2), 0.031 mg/m^3 (O_3), 0.021 mg/m^3 (NO_2) 在波长 $290-299 \text{ nm}$ 之间的差分吸收光谱和模拟的噪声, 噪声强度为^[7]

$$\bar{D} = 3 \times \left[\frac{1}{m-1} \times \sum_{i=1}^m d_i^2 \right]^{1/2} = 1.67 \times 10^{-4}, \quad (10)$$

d_i 为噪声中第 i 个点噪声的大小. 将这些差分吸收光谱与噪声叠加起来作为测量信号光谱 $R(\lambda)$. 利用上面介绍的最小二乘法数据处理方法反演这几种气体的浓度, 得到的结果分别是, SO_2 为 0.011 mg/m^3 , O_3 为 0.0295 mg/m^3 , NO_2 为 0.020 mg/m^3 . 可以看出, 这种方法处理的结果与实际浓度非常接近.

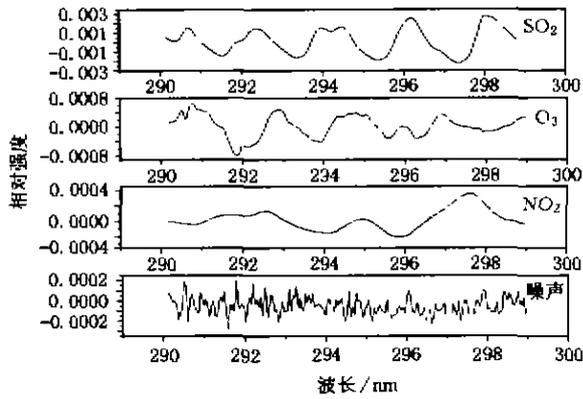


图3 浓度分别为 $0.010\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.0295\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.020\text{mg}/\text{m}^3$ 的 SO_2 、 O_3 、 NO_2 的差分吸收光谱和噪声

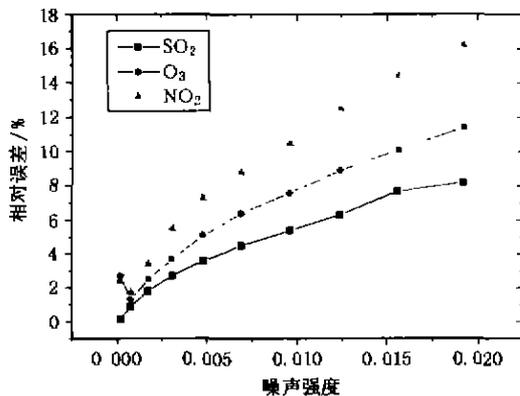


图4 SO_2 、 O_3 、 NO_2 的测量相对误差与噪声强度之间的关系

4.3 噪声对测量结果的影响

在这种数据处理方法中,噪声的大小对测量结果的影响非常大.从上面的结果中可以看出,同样强度的噪声对 O_3 和 NO_2 的影响要比 SO_2 大,这是因为 SO_2 的差分吸收比 O_3 和 NO_2 大将近一个数量级,也就是同样的噪声对差分吸收较小的气体影响比较大.图4是前面所模拟的几种气体的差分吸收光谱叠加上不同强度的噪声,测量结果的相对误差与噪声强度之间的关系.由图可见,噪声越大,测量的相对误差也越大,尤其是 NO_2 的相对误差增加的最快.

4.4 测量下限的讨论

仪器的测量下限是仪器的一个重要指标,也是衡量我们这种浓度反演方法是否适用的尺度.我们以 NO_2 为例来讨论仪器的测量下限, NO_2 在 289—

298nm 范围内的差分吸收截面大小大约为 10^{-20} 量级,仪器工作时的典型噪声强度大约为 1.5×10^{-4} ,假定当相对误差大于 10% 时,认为测量结果不准确,实际中我们共测量 500 个点的的结果,通过使用上述方法进行数据拟合.当 NO_2 的浓度为 $0.0016\text{mg}/\text{m}^3$ 时,得出相对误差为 10.02%,所以可以认为该仪器在 289—298nm 范围内,对 NO_2 的测量下限浓度是 $0.0016\text{mg}/\text{m}^3$,完全满足对大气中 NO_2 的测量要求.在该波段对 SO_2 浓度的测量下限更低,因为 SO_2 在这个波段的差分吸收截面更大.所以,对于 DOAS 系统,仪器的测量下限主要是由气体的差分吸收截面、噪声强度和测量的数据点等共同决定的.

4.5 最小二乘法的实际应用举例

将最小二乘法实际应用测量中,取得了良好的效果.图5中的 C 是 2000 年 7 月 20 日 13 时 50 分在中科院安徽光机所(安徽合肥)所测的一条比值光谱,通过浓度反演后,得出 SO_2 、 O_3 、 NO 的浓度分别是 $0.011\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.037\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.016\text{mg}/\text{m}^3$, D 是它们的差分吸收光谱之和,noise 是从光谱 C 中减去 D 后的剩余噪声,其强度为 2.5×10^{-4} .从曲线拟合和剩余噪声中可以看出计算结果非常好.

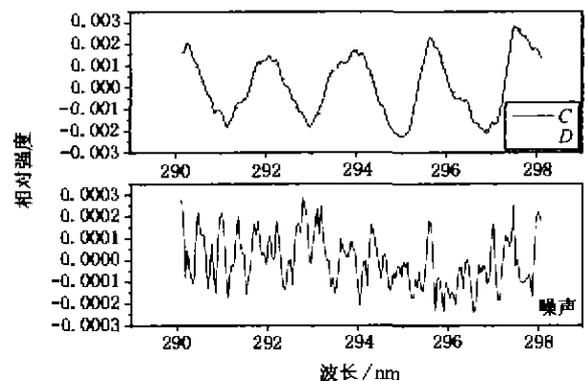


图5 C 是 2000 年 7 月 20 日 13 时 50 分的比值光谱, D 是浓度分别为 $0.011\text{mg}/\text{m}^3$ 、 $0.037\text{mg}/\text{m}^3$ 和 $0.016\text{mg}/\text{m}^3$ 的 SO_2 、 O_3 和 NO_2 的差分吸收光谱之和,noise 是 C 减去 D 后的剩余光谱

5 测量结果

图6是 2000 年 8 月 1—22 日在安徽合肥西郊中国科学院安徽光机所进行连续实验的测量结果.测量距离 618m,仪器离地面高度约 18m,测量对象是 SO_2 、 NO_2 和 O_3 ,每种气体的测量时间大约是 5min.

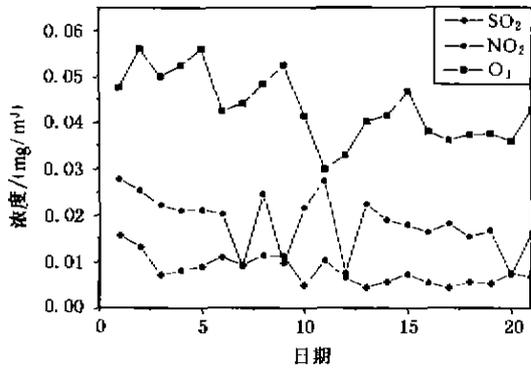


图 6 2000 年 8 月 1—21 日 SO₂、NO₂ 和 O₃ 的测量结果

从图可见,在这个测量位置 SO₂ 和 NO₂ 的浓度非常低,SO₂ 在这段时间内浓度的平均值是 0.0081 mg/m³,NO₂ 浓度的平均值为 0.018 mg/m³,比市区污

染物的浓度明显低很多,这是因为我们的测量位置远离合肥市区,而且周围又没有工业区和其他污染源,故这里的空气质量非常好,这与我们的测量结果比较符合。

6 结 论

作为结论,我们将差分吸收技术应用在环境测量中,并根据该原理设计了一套 DOAS 系统,将最小二乘法和其他的一些光谱处理技术用在数据处理上,成功地反演出了大气中多种被测气体的浓度,用该套系统对周围环境进行了长期观测,得到的数据与实际情况符合得很好.该技术的完善和发展将为今后的环境空气质量监测提供一个简单、实用、准确的方法。

- [1] U. Platt, D. Perner, *Geophys. Res.*, **84**(1979), 6329
 [2] U. Platt, D. Perner, *Geophys. Res.*, **85**(1980), 7453.
 [3] J. F. Noxon, *Science*, **189**(1975), 547.
 [4] Hans Edner, Par Ragnarson, et al., *Applied Optics*, **32**(1993), 327

- [5] David M. Hauland, Robert G. Easterling, *Applied Spectroscopy*, **36**(1982), 665.
 [6] John M. C. Plane, Chia-Fu Nien, *Rev. Sci. Instrum.*, **63**(1992), 1867
 [7] Jochen Stutz, Ulrich Platt, *Applied Optics*, **35**(1996), 6041

STUDY OF CONCENTRATION RETRIEVING METHOD IN DIFFERENTIAL OPTICAL ABSORPTION SPECTROSCOPY FOR MEASURING AIR POLLUTANTS

ZHOU BIN LIU WEN-QING QI FENG LI ZHEN-BI CHU YAN-JUN

(*Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(Received 17 November 2000; revised manuscript received 3 April 2001)

ABSTRACT

The principle of differential optical absorption spectroscopy (DOAS) for measuring the concentration of air pollutants is presented. The adjustment of measured spectra and the least-squares method are also described. We have been using this method in retrieving the concentration of air pollutants and measuring the air pollutants for a long time and the results were coincident with circumstances. This method was proved very suitable for retrieving the concentration of air pollutants in DOAS system and provides a good technique for environmental monitoring.

Keywords: DOAS, spectrum adjustment, least-squared method, environmental monitoring

PACC: 8670L