

差分吸收光谱方法反演大气环境单环芳香烃有机物

谢品华¹, 付强², 刘建国¹, 刘文清¹, 秦敏¹, 李昂¹, 刘世胜¹, 魏庆农¹

1. 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
2. 中国环境监测总站, 北京 100029

摘要 差分吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)是利用气体分子在紫外-可见光谱范围的特征吸收来测量其浓度含量, 如 SO₂, NO₂, O₃ 等。由于大气环境中的芳香烃有机物含量较低, 并且其在紫外的特征吸收光谱与 O₂ 和 O₃ 分子的吸收谱相互重叠, 交叉干扰, 使得对芳香烃有机物的测量比较困难。文章利用自制的差分吸收光谱系统, 采用与实际测量光程接近、经过插值的氧气分子吸收柱密度作为氧气分子吸收的参考光谱, 通过最小二乘拟合去除其干扰, 另外采用不同温度下的 O₃ 吸收截面作为参考光谱修正 O₃ 的温度效应, 测量了大气环境中的苯、甲苯、二甲苯和苯酚, 表明差分吸收光谱方法能满足大气环境中单环芳香烃的测量。

主题词 差分吸收光谱(DOAS); 单环芳香烃; 大气环境

中图分类号: O657.3; O433.5 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)09-1584-05

引言

差分吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)利用气体分子对紫外-可见光的吸收“特征”来实现对气体分子的定性识别和定量测量。由于 DOAS 技术具有同时测量多种成分、无需采样、高分辨率、高灵敏探测等特点, 已成功用于大气污染痕量气体成分的探测^[1]。单环芳香烃有机物是大气中一类重要的碳氢化合物, 它们在人类活动产生的非甲烷碳氢(NMHC)排放中占有相当的比例, 达 20%~40%^[2, 3]。由于某些单环芳香烃有机物(如: 苯)及其氧化物(如: 苯酚、甲酚)具有毒性及致癌性; 此外, 单环芳香烃有机物与 OH 自由基反应促使光化学烟雾的形成^[4], 其光化学降解物还是二次有机气溶胶的主要来源^[5]。因此, 监测大气中的芳香烃有机物含量有着重要意义。

相对于常规污染物 SO₂, NO₂ 而言, DOAS 方法测量芳香烃有机物较为困难, 这是由于芳香烃有机物特征吸收光谱位于紫外光谱区(250~280 nm), 光源光强弱, 探测器的响应也较差, 更主要的是有来自大气中氧气和臭氧分子吸收光谱的交叉干扰。国际上开展过一些大气环境的芳香烃有机物的差分吸收光谱方法测量^[6-8], 芳香烃有机物的 DOAS 测量有时会有正(或负)的偏置量, 甚至出现异常结果, 因而, 在

光谱获取过程中和差分吸收光谱解析过程中都要作特别考虑^[9]。

本文采用自制的差分吸收光谱系统, 研究了单环芳香烃有机物的 DOAS 测量方法和数据反演, 通过增加紫外光谱段的信噪比, 扣除背景杂散光, 采用与实际测量光程相近、经过插值 O₂ 的吸收柱密度作为 O₂ 的参考光谱来去除其干扰, 并且采用不同温度下的 O₃ 吸收截面作为参考光谱修正 O₃ 温度效应, 反演了实际大气环境中的芳香烃有机物浓度, 给出了系统的探测下限。

1 DOAS 原理和测量系统

1.1 DOAS 原理

差分吸收光谱的基本原理基于 Lambert-Beer 定律^[1]

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\int_0^L [\epsilon_R(\lambda, l) + \epsilon_M(\lambda, l) + \sum_i \sigma_i(\lambda, P, T) \times C_i(l) dl]\right\} \quad (1)$$

其中 $I_0(\lambda)$: 发射光强, $I(\lambda)$: 接收光强, ϵ_R : 瑞利散射系数, ϵ_M : 米氏散射系数, L : 光程长度, $\sigma(\lambda, P, T)$: 吸收截面, C_i : 气体浓度; i : 气体种类。

一束光穿过大气, 到达探测器的光强, 除被光程中气体分子吸收外, 还受到大气中各种散射因素和光学系统的影

收稿日期: 2005-05-14, 修订日期: 2005-09-29

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2-SW-H08)国家高技术研究发展计划(“863”计划)(2002AA641020)和中国科学院安徽光学精密机械研究所所长基金项目资助

作者简介: 谢品华, 女, 1968年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所研究员

响。“差分”的概念是将吸收截面分为随波长变化的慢变化部分和快变化部分 $\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_{i1}(\lambda)$, (1)式变形为

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = - \int_0^l \left[\sum_i \sigma'_i(\lambda) \cdot C_i(\lambda) \right] \cdot dl \quad (2)$$

其中 $I_0(\lambda)$ 包括了所有慢变化部分(如: 分子瑞利散射、米氏散射光学系统的响应等)。通过数字滤波方法可以去除光谱中的慢变化部分, 剩下的是由于分子的窄带(快变化)吸收所造成的光衰减, 通过与经过相同数字滤波处理的实验室的标准参考谱作最小二乘拟合, 来反演出各种气体的浓度。

1.2 测量系统

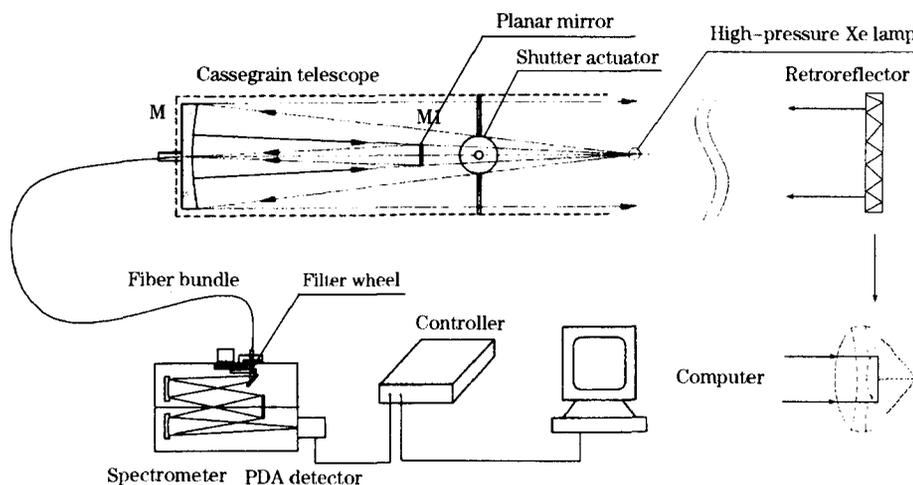


Fig. 1 Sketch of the DOAS system

采用自行研制的 DOAS 系统, 如图 1 所示, 主要包括光源(高压氙灯 150 W)、发射/接收兼容一体的卡式望远镜(直径 220 mm, 焦距为 645 mm)、角反射器组、光谱仪(焦距: 300 mm; 光栅: $1\ 200\ \text{L} \cdot \text{mm}^{-1}$, 分辨率: 0.3 nm)和二极管阵列(PDA)探测器(1 024 阵列, 工作温度 $0\ ^\circ\text{C}$)。氙灯发出的光通过望远镜准直后进入大气, 经角反射器反射回来后被望远镜接收并聚焦在光纤束的入射端面。通过光纤耦合到光谱仪的入射狭缝, 经光谱仪分光后由 PDA 探测器接收, 经过 16 位 A/D 转换后输入计算机进行光谱分析处理。

2 芳香烃测量和反演方法

2.1 芳香烃测量存在的问题

单环芳香烃有机物的特征吸收主要出现在紫外光谱范围 250~280 nm 之间, 差分吸收光谱系统在该光谱范围有以下特点: (1) 由于光源、大气气溶胶散射和探测器响应等因素, 致使接收到的光谱信号弱, 易受背景杂散光的干扰, 其主要来自光谱仪内部的杂散光; (2) 芳香烃在紫外的特征吸收光谱与氧气分子 O_2 的 Herzberg 带相互交叠。在小于 300 nm 的紫外光谱区, 存在 Herzberg I ($A^3 \sum_u^+ \leftarrow X^3 \sum_g^-$), Herzberg II ($C^1 \sum_u^- \leftarrow X^3 \sum_g^-$) 和 Herzberg III ($A^3 \Delta_u \leftarrow X^3 \sum_g^-$) 的电子跃迁, 这些吸收带严重叠加在一起。Herzberg 吸收带包含一系列窄的振转能级吸收线(1 pm 量级), 并叠加 O_2 二聚物的宽带吸收(3 nm)。通常光谱仪(分辨率 0.2~0.5 nm), 不能完全分辨谱线的结构, 这导致 O_2 的吸收光学密度与 O_2 的浓度(或光程长度)不再呈线性关系^[6]。另外, 由于大气中 O_2 的含量约 20%, 产生饱和吸收, 偏离 Lambert-Beer 吸收定律; (3) 除了 O_2 的干扰以外, 还有 O_3 , SO_2 以及芳香烃间的相互干扰的影响^[10]。

对单环芳香烃的测量, 关键在于如何正确去除大气光谱中 O_2 的吸收干扰。DOAS 一般有两种方法来去除 O_2 : 一种为相对测量法, 采用相对“干净”的大气作为“零”光谱,

即参考光谱, 来去除 O_2 的干扰^[7], 这个方法的缺点是引入了偏移量, 因为这个“零”光谱中可能含有不确定的本底; 另一种方法为绝对测量方法, 一些研究小组采用一条 O_2 的吸收谱用于光谱拟合过程, 但导致了较大的偏差。Volkamer 等^[9]采用含量为 21% 和 40% 的氧气吸收谱来修正大气中氧气不同分压时的变化, 其光谱数据处理过程较复杂。

2.2 芳香烃光谱测量

针对上文所述的问题, 在光谱测量过程中, 我们特别考虑了光谱仪杂散光的扣除。短弧高压氙灯发射出很强的可见光, 而在紫外波段 250~290 nm 的光强却很弱, 且大气对紫外光的散射也很强, 因而在光谱仪中, 290 nm 以上的光形成的杂散光不能忽略。图 2 举例示意了背景杂散光占大气信号光谱的比例, 可达 2%~25%, 对于杂散光较大的光谱仪, 尤其要考虑杂散光的扣除。

因此, 测量过程中除了测量灯光源、大气吸收光谱, 另外采用了高通滤光片 WG320(290 nm 以下滤掉)来测量探测器接收到的背景杂散光谱, 用于后面光谱反演中的背景杂散光修正。杂散光会淹没较小的信号, 影响探测灵敏度, 而且减小差分吸收光学密度, 影响绝对浓度的反演。在杂散光 I_d 存在的情况下, 这时大气光谱的差分吸收密度 $OD = \ln(I'_0/I)$ 变为 OD_d , 有

$$OD_d = \ln \left(\frac{I'_0 + I_d}{I + I_d} \right) = \ln \left(\frac{I'_0}{I} \cdot \frac{I_d/I'_0 + 1}{I_d/I + 1} \right) =$$

$$OD + \ln \frac{I_d/I'_0 + 1}{I_d/I + 1} \quad (3)$$

如果杂散光为 10%，0.5% 的光学密度 OD 将下降为 0.46%。

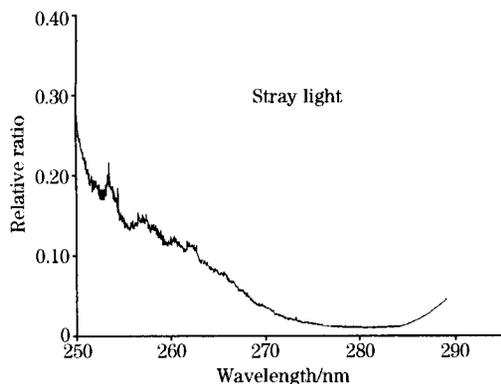


Fig. 2 The ratio of the intensity of stray light to the atmospheric spectrum

测量过程中，光谱稳定性很重要，为此每半天测量一次汞灯谱，用于波长校正。采用测量标准气体样品池获得的光谱作为参考光谱用于光谱拟合过程，其与实际测量的大气光谱具有相同的仪器响应函数，样品池光谱的绝对值通过标准吸收截面拟合计算得到，标准截面采用 Trost 等的工作结果^[10]。

2.3 芳香烃光谱反演

在光谱的 DOAS 反演中，首先对所有大气测量光谱进行背景光谱的修正，即用大气光谱减去阵列探测器(PDA)的偏置、暗电流以及背景杂散光，然后除以灯光谱(用于移去灯光谱结构和 PDA 的响应)，再作高通滤波(去除光谱慢变化部分)、取对数，即获得差分吸收光谱，进而用于与气体分子的参考光谱作非线性最小二乘拟合来反演出其浓度^[1, 11]。

在针对芳香烃的反演过程中，光谱的高通滤波处理需要有一些特别的考虑。由于芳香烃的吸收光谱多为只有比较锐利的少许几个吸收峰或在一个相对慢吸收包络中叠加了快变化的吸收峰(如临、间-二甲苯)，O₂ 的吸收特征也是如此(含有其二聚物半宽为 3 nm 的慢吸收)，这时采用 Savitzky-Golay 平滑方法作高通，比多项式和临点平滑更有效地提取快变化的吸收峰。如图 3 所示，以间-二甲苯为例，Filter 1 为采用相临点平滑处理后获得的差分吸收光谱，Filter 2 为采用 Savitzky-Golay 方法获得的差分吸收光谱，可以发现 Filter 2 获得的光谱更具有特征结构，这对于弱吸收时光谱拟合非常重要。

光谱拟合的第一步是如何将光谱中的 O₂ 吸收去除，考虑到前面所述的非线性现象，采用两条与实际大气测量光程相接近的实验室测量的 O₂ 标准光谱来作为参考光谱参加到光谱拟合过程。由于所用 O₂ 光谱与实际大气测量光程相近，因而 O₂ 的吸收结构最接近实际大气光谱中的 O₂ 吸收，可以近似认为二者在吸收的线性区内。考虑到 O₂ 标准吸收光谱的分辨率不高(0.15 nm)^[9]，采用对其插值的方法使之与大气测量光谱具有相同的分辨率。除了 O₂ 以外，在芳香烃的吸收波段，还有 O₃ 和 SO₂ 的干扰，二者的吸收截面大，而

且在我国的大气情况下，这两种成分在大气中含量也高，故在大气光谱中都有强吸收结构存在。由于 O₃ 的吸收截面对温度变化敏感，我们采用了接近大气测量情况的两个温度下的 O₃ 吸收截面(283 和 293 K)参与拟合，来修正其温度效应，较好地去除 O₃ 的干扰。SO₂ 的干扰则在参考光谱中加入 SO₂ 吸收截面加以拟合，则可去掉 SO₂ 的吸收结构(见图 4)。

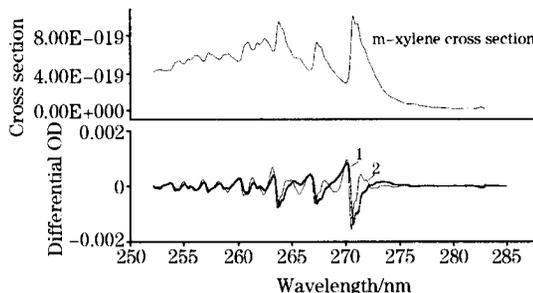


Fig. 3 The comparison of differential ODs by different high pass filter
1: Filter 1; 2: Filter 2

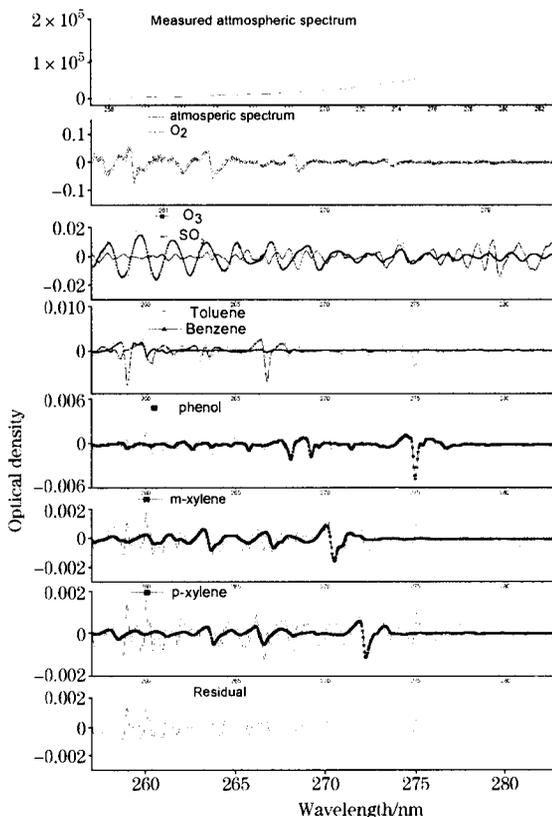


Fig. 4 Spectral fit of monocyclic aromatic hydrocarbon by DOAS

对于光谱拟合，选择的光谱段范围对结果也有较大的影响，尽可能选择所要探测的气体成分吸收强而又可以避开或减小其他气体的干扰。对于苯采用拟合波段 255~263 nm，并且考虑其他芳香烃的干扰，因此拟合参考光谱包括甲苯、

二甲苯和苯酚。甲苯、二甲苯和甲酚采用波长范围 263~277 nm。为了更好地去除光源的光谱结构和 PDA 的响应的影响,还可将氙灯光谱结构加入到参考光谱中。在实际光谱拟合过程中,所有的参数光谱在选定的光谱范围内同时作非线性最小二乘拟合。图 4 举例说明了芳香烃的拟合过程(从上至下为第 1~8 个图),最上面为大气光谱;经过偏置、杂散光修正后除以灯光谱,作高通取对数,获得第 2 个图中大气差分吸收光谱,第 2 图中粗线为 O₂ 的拟合光谱,可以看到大气光谱中的主要成分为 O₂;第 3 图中为大气光谱减去 O₂ 后的光谱,其清楚地显示其中的 SO₂ 和 O₃ (粗线)吸收;第 4 图为减去 SO₂ 和 O₃ 的吸收结构,可以清楚看见甲苯和苯的吸收;从光谱中减去甲苯和苯(第 5 图),则可见苯酚;如此往下,清楚可见间-二甲苯和对-二甲苯;最下面为拟合后剩余的光谱结构,主要为系统的噪声或不可知的某种吸收组成,标准偏差为 5.5×10^{-4} (1 σ)。剩余光谱影响着系统的探测下限。一般假定当吸收气体引起的吸收结构相当或大于剩余噪声结构时,DOAS 能够测量出其浓度。

考虑在光谱拟合范围内吸收峰的个数 N ,最小可探测的浓度为(c_{\min})与剩余噪声(剩余光谱的最大幅值 τ_{Res})的关系为^[11, 12]

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

Table 1 Detection limits of monocyclic aromatic hydrocarbons by the DOAS system

气体成分	探测限(光程 1 000 m)
甲苯	520×10^{-12}
苯	600×10^{-12}
苯酚	20×10^{-12}
对-二甲苯	270×10^{-12}
间-二甲苯	800×10^{-12}
邻-二甲苯	2.5×10^{-9}

表 1 为根据(4)式计算的 DOAS 系统探测芳香烃有机物的测量下限。

图 5 为采用差分吸收光谱系统测量大气环境中的单环芳香烃有机物的一个测量例子,2004 年 8 月在北京祁家豁子测量的时间序列,获得了苯、甲苯、间,邻,对-二甲苯和苯酚的数据,时间分辨率约 5 min,测量表明 DOAS 方法能满足大气环境单环芳香烃的测量。

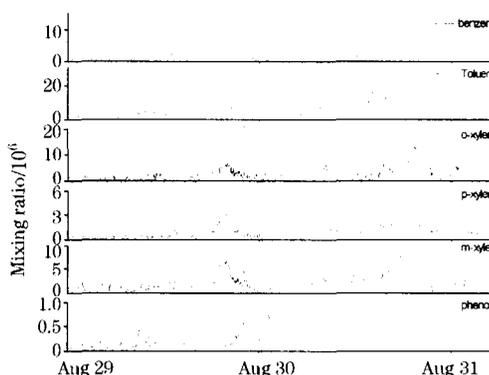


Fig. 5 Measurement of monocyclic aromatic hydrocarbons in the atmosphere

3 结 论

本文讨论了差分吸收光谱方法测量大气环境中单环芳香烃的主要问题,大气环境中的 O₂, O₃ 和 SO₂ 都对芳香烃光谱反演带来交叉干扰。文中采用:(1)在测量过程中增加背景杂散光测量来消除杂散光的影响;(2)采用 2 条与实际测量光程相近的经过插值的 O₂ 的吸收光谱来去除 O₂ 的干扰;(3)不同温度下的 O₃ 截面作为参考光谱来修正 O₃ 温度效应,去除 O₃ 的干扰;(4)通过在参考光谱中包括 SO₂ 截面拟合而去除 SO₂ 的吸收结构。经过非线性最小二乘光谱拟合反演了大气环境的单环芳香烃有机物含量(苯、甲苯、二甲苯和甲酚),测量下限 $< 10^{-9}$ (除邻-二甲苯外),表明差分吸收光谱方法能满足大气环境单环芳香烃的测量。

参 考 文 献

- [1] Platt U. Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). Sigrist M W. (Ed.), Monitoring by Spectroscopic Techniques. New York, John Wiley & Sons, 1994. 27.
- [2] Black D, Smith T, Chen T Y, et al. J. Geophys. Res., 1994, 99, 1699.
- [3] Klimont Z, Streets D G, Gupta S, et al. Atmos. Environ., 2002, 36, 1309.
- [4] Derwent R G, Jenkin M E, Saunders S M. Atmos. Environ., 1996, 30, 181.
- [5] Odum J R, Jungkamp T P W, Griffin R J, et al. Science, 1997, 276, 96.
- [6] Brocco D, Fratantoni R, Lepore L, et al. Atmos. Environ., 1997, 31, 557.
- [7] Axelsson H, Eilard A, Emanuelsson A, et al. Applied Spectroscopy, 1995, 49, 1254.
- [8] Xie P H, Liu W Q, Fu Q, et al. Advances in Atmospheric Sciences, 2004, 21(2): 211.
- [9] Volkamer R, Eitzorn T, Geyer A, et al. Atmos. Environ., 1998, 32(21): 3731.
- [10] Trost B. Atmos. Environ., 1997, 31, 3999.
- [11] Stutz J, Platt U. Applied Optics, 1996, 35(30): 6041.
- [12] Veitel H. Vertical Profile of NO₂ and HONO in the Boundary Layer. Ph. D thesis. University of Heidelberg, 2002.

Retrieval of Monocyclic Aromatic Hydrocarbons with Differential Optical Absorption Spectroscopy

XIE Pin-hua¹, FU Qiang², LIU Jian-guo¹, LIU Wen-qing¹, QIN Min¹, LI Ang¹, LIU Shi-sheng¹, WEI Qing-nong¹

1. Key Lab of Environmental Optics and Technology, Chinese Academy of Sciences, and Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. China National Environmental Monitoring Center, Beijing 100029, China

Abstract Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technique has been used to measure trace gases in the atmosphere by their strongly structured absorption of radiation in the UV and visible spectral range, e. g. SO₂, NO₂, O₃ etc. However, unlike the absorption spectra of SO₂ and NO₂, the analysis of aromatic compounds is difficult and strongly suffers from the cross interference of other absorbers (Herzberg bands of oxygen, ozone and sulfur dioxide), especially with relatively low concentrations of aromatic compounds in the atmosphere. In the present paper, the DOAS evaluation of aromatic compounds was performed by nonlinear least square fit with two interpolated oxygen optical density spectra at different path lengths and reference spectra of ozone at different temperature and SO₂ cross section to correct the interference from absorbers of O₂, O₃ and SO₂. The measurement of toluene, benzene, (*m, p, o*) xylene and phenol with a DOAS system showed that DOAS method is suitable for monocyclic aromatic compounds monitoring in the atmosphere.

Keywords Differential optical absorption spectroscopy (DOAS); Monocyclic aromatic hydrocarbon; Atmospheric environment

(Received May 14, 2005; accepted Sep. 29, 2005)