

大气中甲醛差分吸收光谱测量方法研究

彭夫敏, 谢品华, 张英华, 司福祺, 李素文, 秦敏, 刘文清

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

摘要: 差分吸收光谱技术 (DOAS) 由于时间分辨率高、高灵敏度和操作费用低等特点非常适合对大气中痕量气体 HCHO 进行实时追踪。对 HCHO 的测量方法和数据反演进行了研究, 通过增大信噪比, 扣除背景杂散光等手段对其进行了准确测量; 详细介绍了数据的处理方法, 包括反演波段的选择、干扰结构的去除、数据处理流程和谱线的非线性处理。对不同波段反演 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, 结果显示, 314~332 nm 是 HCHO 浓度反演的最佳波段。对广州市的 HCHO 进行了实时、连续监测, 并取得了有效数据。

关键词: 环境光学; 数据处理; 浓度反演; 差分吸收光谱

中图分类号: O433

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2008)01-0047-05

Formaldehyde Measurement in Atmosphere with DOAS Method

PENG Fu-min, XIE Pin-hua, ZHANG Ying-hua, SI Fu-qi,

LI Su-wen, QIN Min, LIU Wen-qing

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: With excellent response characteristics, high detection sensitivity and low operational cost, differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is a powerful tool to trace concentration variation of trace HCHO. The accurate measurement of HCHO is achieved through improving the ratio of signal to noise and correcting the background scattering light, and the retrieving method of HCHO is developed including the selection of retrieval wavelength, the removing of interfering structures, steps of data processing and the spectrum dealing with nonlinear method. The HCHO concentration retrieved in different wavebands are compared. As a result the band from 314 nm to 332 nm is most suitable for the retrieval of HCHO.

Key words: environmental optics; data processing; concentration retrieving; differential optical absorption spectroscopy (DOAS)

1 引言

甲醛 (HCHO) 由于对人体的伤害性以及在大
气化学中的重要角色而受到重视^[1-2]。它是空气

中含量最高的醛类物质, 主要来源于直接释放以及
烷烃与 NO₂ 的光化学氧化反应, 在大气中主要通
过光解生成 HO₂ 以及与 OH 自由基的氧化反应去

收稿日期: 2007-07-28

基金项目: 国家高技术研究发展计划 (863) 资助项目 (2005AA641010)

E-mail: pengfm@aiofm.ac.cn

除,寿命仅有几小时。HCHO 具有高活性,通过上述两种反应途径可直接影响到 OH 在大气中的含量,所以 HCHO 成为一种重要的大气反应活性的指示剂以及城市大气气溶胶的前体物^[3]。

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(DOAS)技术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 HCHO 进行实时追踪测量。本文对 HCHO 的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;详细介绍了数据的处理方法,包括反演波段的选择、干扰结构的去除、数据处理流程和谱线的非线性处理。对不同波段反演 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,结果显示,314~332 nm 是 HCHO 浓度反演的最佳波段。最后对广州市某区的 HCHO 进行了实时、连续地监测,并取得了有效数据。

2 DOAS 原理与仪器装置

2.1 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 Lambert-Beer 定律。实际测量时,DOAS 测量的光谱 $S(x_k)$ 可表示为

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

x_k 是 k 通道的波长, $I(x_k)$ 是未经消光时的光电子数, $P(x_k)$ 是吸收宽带特征, $A(x_k)$ 是气体分子吸收, $R(x_k)$ 是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,就有效地避免了瑞利散射和米散射的影响。把模拟函数 $\hat{S}(x)$ 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 $M'_i(x_k)$ 。进行最小二乘法数据拟合求最小值 x^2 可得

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

其中 $\hat{S}(x_k) = C_0 + \sum_i C_i \ln M'_i(x_k)$, $i = 1, 2, 3, \dots$, 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}_i , 就可以得到气体分子吸收的光学厚度

$$OD' = \log\left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}\right]' = L \sum \sigma'_i(\lambda) C_{i\lambda}. \quad (3)$$

DOAS 只分析窄带吸收结构,截面的分离可通过数字滤波实现。大气谱经过相同的数字滤波后,通过与相应物质的参考谱拟合得出物质的浓度。

2.2 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/接收兼为一体的望远镜(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 1800 l/mm、1200 l/mm 和 600 l/mm; 光栅闪耀波长分别为 300 nm, 300 nm 和 500 nm; 入射狭缝 100 μm) 和 1024 单元的光电二极管阵列探测器(PDA, 工作温度 -30°C)。接收到的光通过光纤(由 7 根 $\phi 200 \mu\text{m}$ 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。

3 数据分析

3.1 干扰分析

由于 HCHO 的吸收一般非常小,其光学厚度通常在 $1 \times 10^{-5} \sim 1 \times 10^{-3}$ 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。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 HCHO 影响比较大,甚至会淹没它们的吸收,所以应尽量减小噪声。

HCHO 特征吸收主要在 270~360 nm, 与许多气体吸收相交叠,如图 1, 在此波段 SO_2 、 O_3 和 NO_2 的吸收强度至少比 HCHO 高十倍,这些气体在大气中的浓度通常远高于 HCHO, 所以这些物质吸收结构的去除误差将直接影响到 HCHO 浓度的反演准确度。另外,高压 Xe 弧灯产生的发射峰也与 HCHO 特征吸收交叠,如图 2 所示,在 291.2 nm、

313.0 nm 和 322.8 nm 分别对应的差分光学厚度 OD 为 -3.2%, -8‰ 和 -1.2%。这些干扰结构很有可能被辨认为 HCHO 的吸收并影响 HCHO 的检测限, 所以应准确去除。

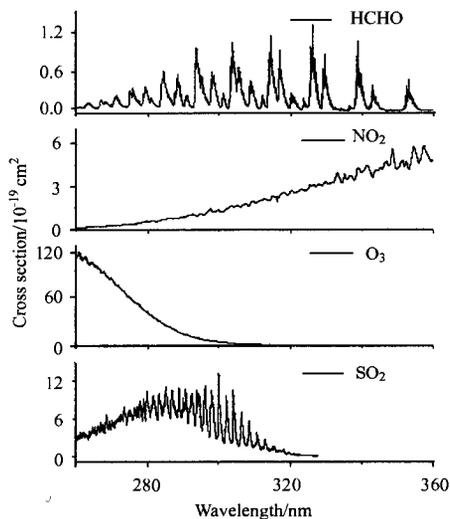


图 1 O₃, HCHO, SO₂ 和 NO₂ 的吸收截面

Fig.1 The absorption cross-section of O₃, HCHO, SO₂ and NO₂

3.2 光谱测量

针对 DOAS 测量 HCHO 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。当温度降低到 -30 °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 °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。

3.3 光谱反演

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合拟合大气谱, 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。

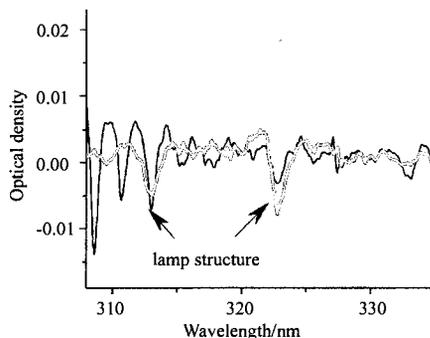


图 2 差分大气吸收谱和灯参考谱

Fig.2 The differential atmospheric absorption spectrum and reference spectrum of lamp

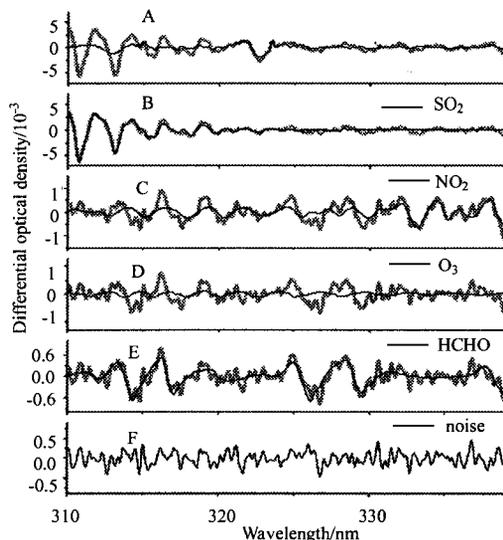


图 3 光谱反演示例

Fig.3 Example of spectrum evaluation

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。实验证明, 大气谱中的 Xe 灯结构仅经过大气谱与 Xe 灯参考谱的相除和高通滤波是不能去除的, 所以在反演过程中, 灯谱将作为参考谱加入数据的反演过程, 通过此方法可将灯结构去除干净, 如图 2 所示。

图 3 显示了 2006 年 7 月 5 日 10:11 测得的大气谱中 HCHO 的反演过程, 其中 A 为大气谱 (粗线) 和灯的参考谱 (细线); B 为剩余谱 (粗线) 和 SO₂ 的参考谱 (细线, 30.50 ppb); C 为剩余谱 (粗线) 和 NO₂ 的参考谱 (细线, 10.20 ppb); D 为剩余谱 (粗

线) 和 O_3 的参考谱 (细线 15.40 ppb); E 为剩余谱 (粗线) 和 HCHO 的参考谱 (细线, 10.60 ppb); F 为剩余噪声。它显示了用参考灯谱去除大气谱中的 Xe 灯结构, 以及 SO_2 和 NO_2 吸收结构的去除。 O_3 的吸收去除后, 剩余谱中可明显看出 HCHO 的吸收结构, 浓度为 1.21 ppb。在图 3-F 中, 显示了去除所有吸收结构后的剩余谱, 剩余谱一般决定了 HCHO 的检测限。

3.4 反演波段的选择

如图 1 所示, HCHO 在小于 290 nm 的波段仅有微弱的吸收, 而在此波段 O_3 的吸收变得更强, 同时出现了 O_2 的吸收, 所以此波段基本不会用于 HCHO 浓度的反演。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 (A), 314~332 nm (B) 和 325~357 nm (C) 三个拟合波段反演 HCHO 浓度的对比。

在 A 波段, SO_2 比 HCHO 的吸收强度高 15 倍。中国显著的污染特征就是高浓度的 SO_2 , 经常高于 150 ppb, 甚至 200 ppb。以 100 ppb 的浓度和 700 m 的光程为例, SO_2 差分吸收的光学厚度经常达到 14%, 约高于 HCHO 在典型浓度 8 ppb 时的 OD 值 (1.1%) 127 倍。这就意味着如果 SO_2 的去除误差大于 1% 的话, 在中国 HCHO 的浓度在大部分时间内都将监测不到。如图 4 所示, 虽然 SO_2 参考谱的热效应相对较小, 但 SO_2 吸收的高 OD 值使这些微小的变化给剩余结构带来较大的影响。在拟合过程中, 只用一条参考谱时, 剩余结构的 OD 值高于 HCHO 的典型 OD 值。 SO_2 这种由温度所引起的结构变形可通过使用两条参考谱同时插值拟合得到模拟, 这两条参考谱的温度值分别大于和小于被拟合光谱。以这种方式拟合后的剩余结构的 OD 值低于 HCHO 的检测限 10 倍, 在此波段 O_3 差分吸收截面的强度值比 HCHO 低 4 倍, 但它在大气中的浓度通常高于 60 ppb, OD 值可达 1.7%。虽然 O_3 的参考谱也存在温度效应, 但只用一个接近实际大气检测浓度的参考谱可很好地将 O_3 的吸收去除干净, 剩余噪声比 HCHO 的检测限低 5 倍。在 B 波段不存在 Xe 灯结构的干扰 (见图 2), 最主要的干扰是 SO_2 吸收, 此波段 SO_2 和 O_3 的吸收强度相当, 也是 HCHO 吸收最强的波段, SO_2 和 O_3

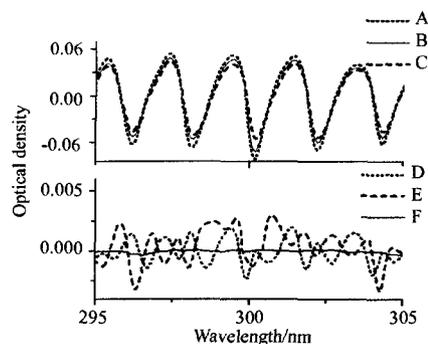


图 4 SO_2 在不同温度下的差分吸收光谱 (a) 100 ppb SO_2 在温度为 243 °C (A)、273 °C (B) 和 29 °C (C) 时的差分吸收光谱 (光谱分辨率 0.25 nm) (b) 用 A 和 C 分别和同时拟合 B 得到的剩余噪声, 分别对应 D、E 和 F

Fig.4 The SO_2 differential spectra at different temperatures (a) differential absorption spectra of 100 ppb SO_2 (spectral resolution is 0.25 nm) at temperatures of 243 °C (A), 273 °C (B) and 293 °C (C) (b) the residual structures after fitting A to B (D), C to B (E), A and C (simultaneously) to B (F)

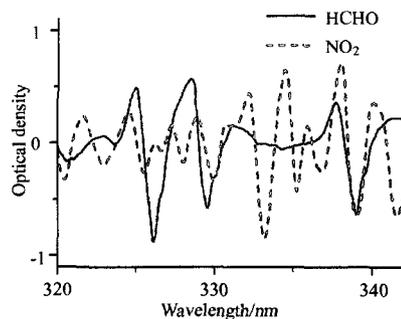


图 5 HCHO 和 NO_2 的差分吸收截面 (光谱分辨率 0.25 nm)

Fig.5 The differential absorption cross-section spectra of HCHO and NO_2 (spectral resolution is 0.25 nm)

的吸收可通过上述方法有效去除。在 C 波段, HCHO 的吸收变得较弱, 与 NO_2 的强吸收相互重叠, 并且与 NO_2 的吸收结构具有一定的相似性, 如图 5 所示。 NO_2 在大气中浓度比 HCHO 高, 上述情况都会引起 HCHO 的反演误差, 使其浓度值高于实际值。

如图 6 是反演结果对比 (2006 年 2 月 17 日于

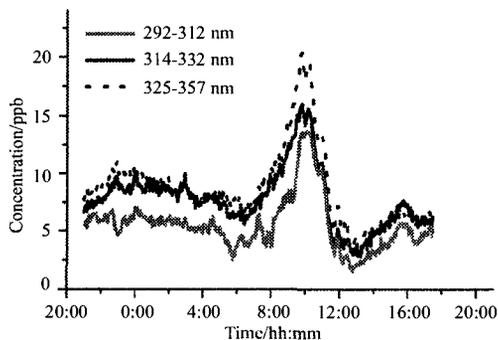


图 6 不同波段反演得到的 HCHO 浓度值

Fig.6 Concentration series of HCHO retrieved from different wavebands

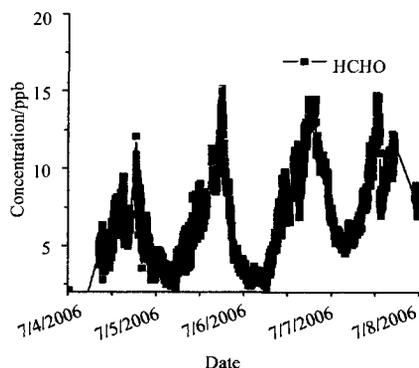


图 7 HCHO 的时间序列

Fig.7 The time series of HCHO

北京丰台地区实地监测), 三个波段的反演结果都显著相关, B 与 A: $y = 0.77x - 0.51$, $R = 0.87$; B 与 C: $y = 1.21x - 0.89$, $R = 0.96$; B 与 C 的反演结果的绝对值最相近, 相关性也显著高于 B 与 A。

4 实际应用

2006 年 7 月在广州环境监测站的一个监测站

点, 按照上述测量方法, 利用 DOAS 实现对 HCHO 的监测。图 7 为 2006 年 7 月 2~5 日在广州市环境监测站的监测结果, 从图中可以看出每天 HCHO 的变化趋势大致相同, HCHO 的浓度在中午时分最高, 这与正午的光化学作用较强有密切关系。

参考文献:

- [1] Carlier P, Hannachi H, Mouvier G. The chemistry of carbonyl compounds in the atmosphere—a reviews [J]. *Atmospheric Environment*, 1986, **20**: 2079-2099.
- [2] Finlayson-Pitts B J, Pitts J N. *Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere* [M]. San Diego: Academic Press, 2000.
- [3] Grosjean D. Formaldehyde and other carbonyls in Los Angeles ambient air [J]. *Environmental Science Technology*, 1982, **16**: 254-262.
- [4] Platt U, Perner D, Patz H. Simultaneous measurement of atmospheric CH_2O , O_3 and NO_2 by differential optical absorption [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1979, **84**: 6329-6335.
- [5] Platt U. *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS). Air Monitoring by Spectroscopic Techniques* [M]. New York: Wiley, 1994, 27-84.
- [6] Vandaele A C, Tsouli A, Carleer M, et al. UV Fourier transform measurements of tropospheric O_3 , NO_2 , SO_2 , benzene and toluene [J]. *Environmental Pollution*, 2002, **116**: 193-201.

作者简介: 彭夫敏 (1979-), 女, 博士研究生。