

## 差分吸收光谱反演方法在环境监测系统中的研究

张学典, 黄 显, 徐可欣\*

天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072

**摘 要** 差分吸收光谱(DOAS)技术在大气/烟气污染物排放环境监测中有广泛的应用。文章首先对这种方法进行了介绍和分析, 通过公式推导出被测量气体的差分吸收光谱和参考差分吸收截面光谱所包含的面积具有线性关系, 并由此给出了一种新的气体浓度计算方法, 即直接用差分吸收面积拟合合法代替最小二乘法, 从而避免了光谱不同分辨率、光谱漂移、拉伸或压缩等因素对测量结果造成的误差, 同时这种方法具有计算量小和处理速度快等特点。最后, 在自行研制的烟气 DOAS 测量系统上测量了四种浓度的  $\text{SO}_2$  标准气体, 实验结果验证了该方法在实验室条件下的有效性。

**关键词** 差分吸收光谱(DOAS); 环境监测保护; 吸收截面

**中图分类号:** O657.3, O434.1

**文献标识码:** A

**文章编号:** 1000-0593(2007)11-2367-04

### 引 言

随着环境保护意识的提高和烟气污染排放的加剧, 对污染源的监测已经引起人们的极大重视, 各种测量方法和手段不断涌现。其中差分吸收光谱技术(DOAS)是其中比较引人注目的方法<sup>[1-4]</sup>。这种方法是在 20 世纪 70 年代末由德国 Heidelberg 大学环境物理研究所的 Platt 等首先提出来的<sup>[5, 6]</sup>, 由于其大范围、连续、实时监测的优点, 使其广泛应用于大气、烟气环境监测中。

简单而言, DOAS 技术主要是以大气中的痕量污染气体对紫外和可见光波段的特征吸收光谱为基础, 通过特征吸收光谱鉴别大气污染气体的类型和浓度, 因此适用于在该波段有特征吸收的气体分子<sup>[7]</sup>。如标准污染物  $\text{NO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{O}_3$  和芳香族有机物苯, 甲苯, 间, 邻, 对-二甲苯、甲醛等。

在 DOAS 测量技术中, 浓度的反演是从测量信号光谱与实验室测得的标准吸收截面参考光谱的拟合关系中得到的。反演的算法主要是最小二乘法。本文首先对这种方法进行了介绍和分析, 然后根据测量气体吸收差分截面的面积与标准吸收差分截面的面积的线形关系, 给出了一种新的浓度计算方法。为了验证该方法的有效性, 在自行研制的 DOAS 系统上测量了四种浓度的  $\text{SO}_2$  标准气体。实验结果表明, 该方法在实验室的条件下, 可以得到满意的计算结果。

### 1 DOAS 理论

DOAS 是基于痕量气体分子的窄带吸收特征的检测, 吸收的光强度遵守 Lambert-Beer 吸收定律, 当考虑瑞利散射(Rayleigh)、米散射(Mie)和其他分子吸收时<sup>[8, 9]</sup>, 公式为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L(\sum_i (\sigma_i(\lambda)c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))]A(\lambda) \quad (1)$$

这里  $I(\lambda)$  和  $I_0(\lambda)$  分别为透射光强度和入射光强度,  $\sigma_i(\lambda)$  为摩尔吸光系数,  $L$  为光程长,  $A(\lambda)$  表示系统的传输函数,  $c_i$  为第  $i$  个气体的未知摩尔浓度,  $i$  表示气体种类数,  $\epsilon_R(\lambda)$  和  $\epsilon_M(\lambda)$  分别代表瑞利散射和米散射的消光系数。光谱探测技术应用该定律测量沿光程上空气中痕量气体的平均浓度。通常定义为  $\log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)}$  物质的光学厚度, 用  $D(\lambda)$  表示<sup>[10]</sup>

$$D(\lambda) = \log \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L(\sum_i (\sigma_i(\lambda)c_i) + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda))A(\lambda) \quad (2)$$

为了消除 Rayleigh 散射和 Mie 散射等的影响, 在数学上通常采用滤波技术, 将包含在大气吸收光谱中由分子吸收引起的光谱变化分离出来。这种数学上的处理是基于: 由 Rayleigh 散射和 Mie 散射等引起的光学厚度的变化随波长缓慢变化, 而由分子吸收特性引起的光学厚度的变化随波长快速变化。为此将散射引起的光谱变化称为“宽带”光谱(低频部分), 将分子吸收引起的光谱变化称为“窄带”光谱(高频部分)

收稿日期: 2006-11-19, 修订日期: 2007-03-03

基金项目: 天津市自然科学基金项目(06YFJMJC06700)和横向项目(G203408)资助

作者简介: 张学典, 1974 年生, 天津大学精密仪器与光电子工程学院博士研究生

\* 通讯联系人 e-mail: kexin@tju.edu.cn

分)。计算过程中使用高通滤波器将随波长快速变化的“窄带”光谱分离出来,被分离出来的分子吸收光谱用参考光谱进行拟合,来计算出存在于被测大气中的光吸收物质的浓度。这就是差分吸收光谱法的基本思想。具体算法如下。

首先,将吸收截面  $\sigma_i(\lambda)$  分成两项

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (3)$$

(3)式右边第一项  $\sigma_{i0}(\lambda)$  表示随波长缓慢变化的“宽带”光谱部分,第二项  $\sigma'_i(\lambda)$ , 表示随波长快速变化的“窄带”光谱部分,即差分吸收截面。如图 1 所示。

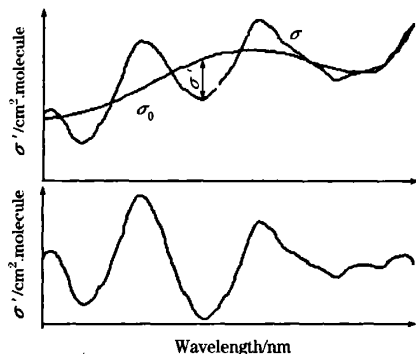


Fig. 1 Differential cross section

图 1 中,总的吸收截面  $\sigma_i(\lambda)$  减去数字平滑计算得到的  $\sigma'_i(\lambda)$  就是差分吸收截面。由于 Rayleigh 散射和 Mie 散射以及大气扰动造成的变化是随波长  $\lambda$  缓慢变化的,因此它们都可以归结为光学厚度当中的慢变化,差分吸收可以用公式(4)定义

$$D'(\lambda) \log[I'_0(\lambda)/I(\lambda)] = c_i L \sigma'_i(\lambda) \quad (4)$$

其中,  $I'_0(\lambda)$  是入射光中的差分吸收部分,根据光谱波段范围的不同,可以用 5~6 阶的多项式拟合计算得出。 $\sigma'_i(\lambda)$  可以从文献或实验室测量得到。由(4)式,就可以计算出差分吸收光谱  $D'(\lambda)$ 。差分吸收光谱  $D'(\lambda)$  可以看成  $\sigma'_i(\lambda)$  和  $c_i L$  的乘积,因此(4)式可以改写成下面的形式

$$c_i = D'(\lambda) / \sum_i \sigma'_i(\lambda) L \quad (5)$$

通过公式(5)再用最小二乘法进行浓度反演后得出最终计算结果。同时,计算过程中往往会有残余光谱出现,残余光谱来源于该波段内存在的未知吸收气体或计算误差,一般具有固定的特征<sup>[11, 12]</sup>。由于滤波不充分或参考吸收截面和测量差分吸收光谱之间的拟合不准确容易导致测量误差,从而使拟合后的残余光谱表现出相对较大的吸收结构<sup>[13]</sup>。

鉴于此,本文提出了一种新型的浓度反演方法——差分面积拟合法。

从(4)式可以看出,测量差分光谱  $D'(\lambda)$  和差分吸收截面  $\sigma'_i(\lambda)$  存在一种线形关系,为了利用这种关系,这两个函数  $D'(\lambda)$  和  $\sigma'_i(\lambda)$  的波长范围和光谱分辨率必须相匹配。这样,在某一段光谱范围内,对(4)式两端分别进行积分运算,得到公式(6)

$$\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} D'(\lambda) d\lambda = c_i L \int_{\lambda_1}^{\lambda_2} \sigma'_i(\lambda) d\lambda \quad (6)$$

从物理意义上讲,(6)式表示差分吸收光谱所包含的面积与

差分吸收截面所包含的面积成正比例关系,而实际情况也不难给出合理的解释。对于一定浓度的痕量气体的吸收曲线,它所包含的面积是一个常量而与曲线的宽度无关。根据(6)式,如果保持积分下限不变,使积分上限作为一个参数进行变化,这样根据不同的  $\lambda_f$  可以计算出一条线形直线,该直线的斜率就等于浓度  $c$  和光程长  $L$  的乘积。

改进后的浓度反演流程如图 2 所示。对于参考光谱的处理和测量光谱的处理,和改进前的数据处理流程对比,该流程中增加了将差分吸收部分平移到坐标轴,计算波峰下的面积的步骤。

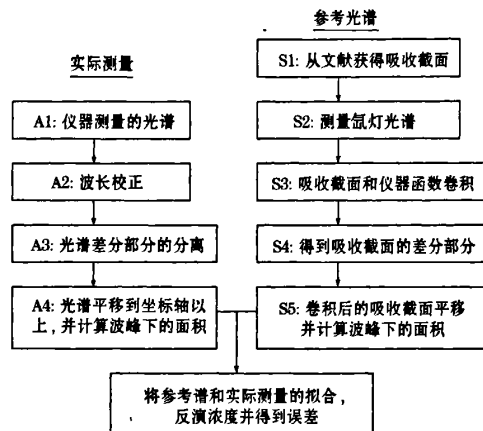


Fig. 2 The flow of program for calculation

## 2 实验装置

整套试验装置是由 150 W 氙灯,望远镜,角反射镜,光谱仪(WDS-8A)和 2 个不锈钢气体样品池组成。样品池的长为 10 cm,直径 6 cm。试验用的标准气体是从国家标准物质中心购买的  $\text{SO}_2$  气体,平衡气体为  $\text{N}_2$ 。四种试验用的  $\text{SO}_2$  浓度为 196, 938, 2 320 和 3 650  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ 。

DOAS 系统结构如图 3 所示。

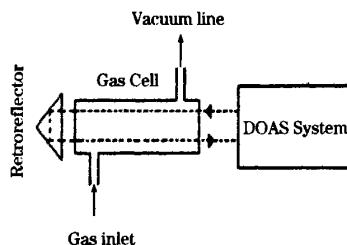


Fig. 3 Experimental setup

## 3 数据处理和结果

按上述实验设计测量得到  $\text{SO}_2$  光谱数据如图 4 和图 5 所示:图 4 是测量得到的氙灯背景光谱,图 5 是  $\text{SO}_2$  吸收光谱。

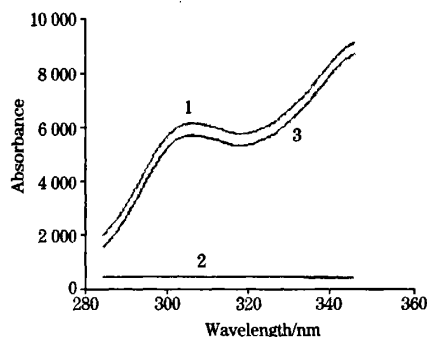
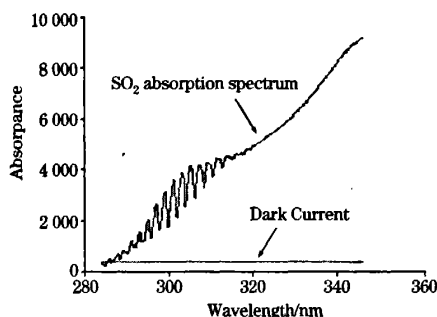


Fig. 4 Measurement of the background spectrum

1: Xe-lamp; 2: Dark current; 3: 1 subtract 2

Fig. 5 SO<sub>2</sub> absorption spectrum

计算过程如下：我们选择了 295~308 nm 一段较明显的 6 个吸收峰来参与计算，图 6 中，被用来进行计算的面积都作了标注。将测量的光谱信号扣除氙灯背景光谱后，用 (6) 式计算出差分吸收光谱。同时，计算出曲线包含的面积并保存积分上限  $\lambda_f$ 。这种方法能方便得到  $\lambda_f$  的值并容易计算。但是从原理上讲，整个波段范围内的波长都是可以选择的。同样，对 SO<sub>2</sub> 的标准差分吸收截面与仪器函数卷积后的参考光谱做相同的处理。

最后，把不同吸收波段下根据 (6) 式计算得到的结果相加得到

$$\sum_{i=1}^K D_i = cL \sum_{i=1}^K \sigma'_i + \varepsilon_k \quad (7)$$

其中  $\varepsilon_k$  是拟合误差。K 从 1 变化到  $n$ ， $n$  是计算的面积点数。从图 6 看出  $n$  可以从 1 到 6 取数，这里  $n$  定为 6。多个波段的计算可以使计算结果更准确。把计算出的  $n$  个数据点进行 1 阶线性拟合，得出直线的斜率，此斜率值就是浓度  $c$  和  $L$  的乘积，图 7 是线性回归的结果。图 8 是用该方法计算出的 SO<sub>2</sub> 浓度结果。

#### 4 结 论

本文提出了一种新的基于差分吸收面积拟合的浓度反演方法，在实验室条件下，利用样品池，测量了 SO<sub>2</sub> 标准气体，

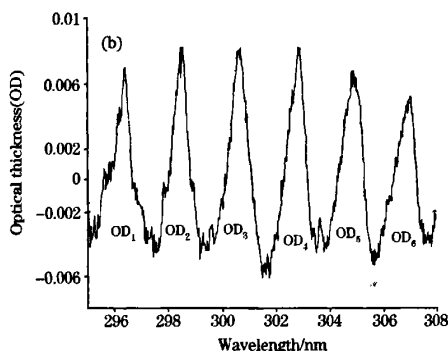
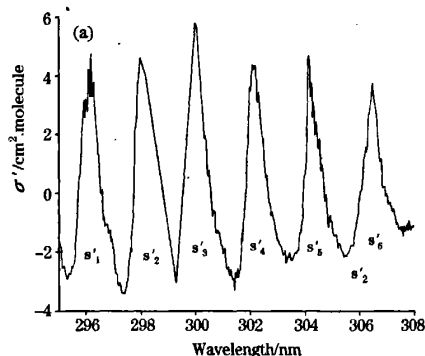


Fig. 6 DOAS integral method

(a): Differential absorption cross-section;

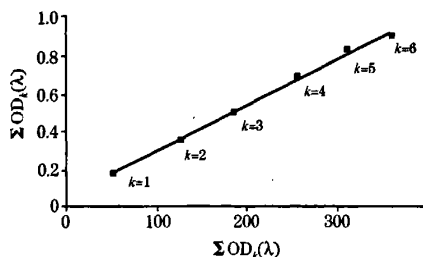
(b): Differential optical absorption spectrum (196  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ )

Fig. 7 Linear regression corresponding to Eq. (7)

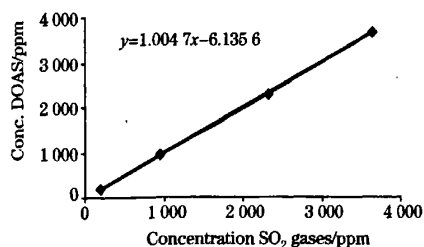


Fig. 8 The Result retrieved by the integral method

浓度范围从 100~4 000  $\mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$ ，光程长是 20 cm。实验结果证明了该方法能有效的计算出气体的浓度，同时具有计算量小和快速等特点。

## 参 考 文 献

- [1] Mount G H, Rumburg B, Havig J. *Atmospheric Environment*, 2002, 36(11): 1799.
- [2] Grant W B, Kagann R H, McClenny W A. *Journal of Air & Waste*, 1992, 42(1): 18.
- [3] Reisinger, Andy R. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(1): 72.
- [4] Evangelisti F, Baroncelli A, Bonasoni P. *Applied Optics*, 1995, 34(15): 2737.
- [5] Platt U, Perner D, Patz H W. J. *Geophys. Res.*, 1979, 84(10): 6329.
- [6] Platt U. *Chemical Analysis Series*. John Wiley & Sons, Inc., 1994.
- [7] Perner D, et al. *Geophys. Res. Lett.*, 1979, 6: 917.
- [8] Meyers Robert A. *Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation*. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [9] Bodhaine, Barry A, et al. *Journal of Atmospheric and Oceanic Technology*, 1999, 16(11): 1854.
- [10] Axelsson Hakan, Eilard Anders, Emanuelsson Annika. *Applied Spectroscopy*, 1995, 49(9): 1254.
- [11] ZUO Hao-yi, GAO Jie, CHENG Juan, et al(左浩毅, 高 洁, 程 娟, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2006, 26(7): 1356.
- [12] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo(秦 敏, 谢品华, 刘建国). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2005, 25(9): 1463.
- [13] Videla Fabián A, Schinca Daniel C, Tocho Jorge O. *Applied Optics*, 2003, 42(18): 3653.

## Novel Analysis Algorithms for Differential Optical Absorption Spectroscopy for Pollution Monitoring

ZHANG Xue-dian, HUANG Xian, XU Ke-xin\*

State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China

**Abstract** Differential optical absorption spectroscopy, or DOAS, is a widely used method to determine concentrations of atmospheric species. The principle of DOAS for measuring the concentration of air pollutants is presented in briefly. Using the linear relationship between the area of the measured differential absorbance curve and that of the differential absorption cross-section curve as taken from the literature, an alternative method for calculating the gas concentration on the basis of the proportionality between differential absorbance and differential absorption cross section of the gas under study was developed. The method can be used on its own for single-component analysis or as a complement to the standard technique in multi-component cases. The procedure can be used with differential absorption cross sections measured in the laboratory or taken from the literature. In addition, the method provides a criterion to discriminate between different species having absorption features in the same wavelength range.

**Keywords** DOAS; Environmental monitoring; Absorbance cross section

(Received Nov. 19, 2006; accepted Mar. 3, 2007)

\* Corresponding author