

# 苯、甲苯和二甲苯紫外差分吸收光谱解析模拟

王祥如, 蔡小舒\*, 陈军, 周骛

上海理工大学能源与动力工程学院, 上海市动力工程多相流动与传热重点实验室, 上海 200093

**摘要** 差分吸收光谱法(DOAS)是利用气体分子窄带吸收特征来测量气体浓度的一种光谱测量技术。本文介绍了 DOAS 的基本原理, 利用 MATLAB 开发了一套苯、甲苯和二甲苯(BTX)DOAS 数据处理程序, 并将 BTX 浓度假设值与反演值进行对比分析, 同时研究了入射光强变化和颗粒物参数对浓度反演的影响。结果表明: BTX 浓度反演值与假设值具有良好的一致性, 说明 BTX-DOAS 数据处理程序是正确的; 通过数值模拟验证了 DOAS 中理论上无法直接推导的前提条件的正确性。

**关键词** 光谱学; 差分吸收光谱法; 颗粒物影响; 入射光强影响; 数值模拟

中图分类号 TK314 文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.233004

## Analytical Simulation of Ultraviolet Differential Absorption Spectra of Benzene, Toluene, and Xylenes

Wang Xiangru, Cai Xiaoshu\*, Chen Jun, Zhou Wu

Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China

**Abstract** Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) is a spectroscopic measurement technique that uses the narrow-band absorption characteristics of gas molecules to derive gas concentrations. This paper introduces the basic principles of DOAS, and develops a program in MATLAB to analyze DOAS data for benzene, toluene and xylenes (BTX). Moreover, the hypothetical and retrieved values of BTX concentration are compared, and the effects of the change in the incident light intensity and particle parameters on concentration retrieval are studied. Results show that the retrieved values are consistent with the hypothetical values of the BTX concentration, indicating the accuracy of the BTX-DOAS data processing program. Preconditions that cannot be directly deduced theoretically in DOAS are validated using a numerical simulation.

**Key words** spectroscopy; differential optical absorption spectroscopy; particle effect; incident light intensity effect; numerical simulation

**OCIS codes** 300.6390; 300.1030; 150.1135; 200.4560

## 1 引言

20 世纪 70 年代末, 德国海德堡大学环境物理研究所的 Platt 教授等<sup>[1]</sup>提出了差分吸收光谱法(DOAS)的思想, 即: 将被测气体的高频精细光谱吸收结构与低频光谱吸收结构分离, 利用高频吸收的变化仅与被测气体浓度有关来反演被测气体的浓

度。目前, DOAS 已在大气污染物和工业固定污染源烟气排放监测领域得到了广泛应用<sup>[2-10]</sup>。

DOAS 数据获得和处理软件的发展经历了 MFC、WINDOAS、XDOAS 和 DOASIS, 其核心技术涉及到记录和存储光谱、光谱仪仪器函数测定、波长校准、分离光谱快慢变化部分和浓度反演<sup>[11]</sup>。光谱拟合有吸光度拟合(光密度拟合)和光强度拟合两

收稿日期: 2020-04-24; 修回日期: 2020-05-14; 录用日期: 2020-05-15

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0211504)

\* E-mail: usst\_caixs@163.com

种,目前常用吸光度拟合<sup>[12]</sup>来去除光谱慢变化部分,获取光谱快变化部分。利用多项式拟合测得的吸光度和吸收截面来获得差分吸光度和差分吸收截面,并采用基于最小二乘法的多元线性回归分析来计算浓度是目前常用的方法。为了使测量对象更具针对性并进一步简化数据处理流程,本文基于此方法利用 MATLAB 开发了一套苯、甲苯和二甲苯(BTX)DOAS 数据处理程序——BTX-DOAS,并利用该程序处理由数值模拟得到的光谱数据,然后将浓度假设值与计算值进行对比分析,验证了程序的正确性,并验证了入射光强和颗粒物的变化(不相关单散射情况下)对浓度的反演几乎没有影响。

## 2 差分吸收光谱法的原理

不同气体的分子结构不同,因此每一种气体分子都有其各自的特征吸收光谱。DOAS 的理论基础是 Lambert-Beer 定律,即

$$A(\lambda) = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda, T, P) C_i L, \quad (1)$$

式中: $\lambda$ 为入射光的波长; $A(\lambda)$ 为一定波长下的吸光度; $I(\lambda)$ 为检测器探测到的经过气体吸收后的透射光强; $I_0(\lambda)$ 为入射光强(没有气体吸收时的透射光强); $\sigma_i(\lambda, T, P)$ 为第*i*种气体分子的吸收截面,与波长 $\lambda$ 、气体温度*T*和压力*P*有关,是气体的固有特征; $C_i$ 为第*i*种气体的分子数浓度; $L$ 为气体吸收光程; $n$ 为气体的种类数。

$\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda, T, P) C_i$ 这一项称为吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 。如果已知 $I_0(\lambda)$ 、 $I(\lambda)$ 、 $\sigma_i(\lambda, T, P)$ 和 $L$ ,就可以通过(1)式计算出待测气体的浓度,这种方法称为绝对吸收光谱法。

在实际的现场测量过程中,待测气体通常为一种或多种,且会混有其他背景干扰气体和颗粒物。因此,入射光强衰减的原因不仅仅是待测气体和其他背景干扰气体的吸收,还有颗粒物的消光作用。因此,(1)式可以写成

$$A(\lambda) = \left[ \sum_{i=1}^n [\sigma_i^a(\lambda) + \sigma_i^b(\lambda)] C_i + \tau_m(\lambda) \right] L, \quad (2)$$

式中: $\sigma_i^a(\lambda)$ 表示第*i*种气体的窄带(差分)吸收截面; $\sigma_i^b(\lambda)$ 表示第*i*种气体的宽带吸收截面; $\tau_m(\lambda)$ 表示颗粒物的 Mie 光散射的浊度,与颗粒的数浓度、颗粒粒径分布、入射光波长及颗粒相

对周围介质的相对折射率*m*有关<sup>[13]</sup>。 $\sigma_i^a(\lambda)$ 随波长作快变化,而 $\sigma_i^b(\lambda)$ 和 $\tau_m(\lambda)$ 随波长作慢变化。采用滤波方法去除慢变化部分<sup>[3,11,14]</sup>,则(2)式可以写成

$$A'(\lambda) = \sum_{i=1}^n \sigma_i^a(\lambda) C_i L, \quad (3)$$

式中: $A'(\lambda)$ 为差分吸光度; $\sum_{i=1}^n \sigma_i^a(\lambda) C_i$ 这一项称为差分吸收系数 $\alpha'(\lambda)$ 。对 $A(\lambda)$ 和 $\sigma_i(\lambda)$ 同时进行相同的高通滤波或低通滤波处理可以得到 $A'(\lambda)$ 和 $\sigma_i^a(\lambda)$ 。将差分吸光度与待测气体的差分吸收截面进行最小二乘法拟合,即可反演出待测气体的浓度。

在 DOAS 原理推导过程中,前提是假定入射光强的变化和颗粒物的影响是低频的,不会对气体差分吸光度造成影响<sup>[15]</sup>。在深入理解 DOAS 数据处理方法的基础上,本文利用 MATLAB 开发了一套 BTX-DOAS 数据处理程序,处理由数值模拟得到的光谱数据,最后研究了入射光强的变化和颗粒物参数对 BTX 浓度反演的影响。

## 3 BTX-DOAS 数据处理方法

只需读入光谱仪测得的汞灯谱、入射光强和透射光强,BTX-DOAS 便可以计算并输出 BTX 浓度。数据处理流程如图 1 所示。查阅文献可获得高分辨率 BTX 的吸收截面<sup>[16-17]</sup>。

在浓度反演过程中采用线性回归分析,用最小二乘法求解回归系数,求解模型为

$$\begin{bmatrix} D'(\lambda_1) \\ D'(\lambda_2) \\ \vdots \\ D'(\lambda_N) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} 1 & \sigma_1^a(\lambda_1) & \sigma_2^a(\lambda_1) & \cdots & \sigma_n^a(\lambda_1) \\ 1 & \sigma_1^a(\lambda_2) & \sigma_2^a(\lambda_2) & \cdots & \sigma_n^a(\lambda_2) \\ \vdots & \vdots & \vdots & & \vdots \\ 1 & \sigma_1^a(\lambda_N) & \sigma_2^a(\lambda_N) & \cdots & \sigma_n^a(\lambda_N) \end{bmatrix} \begin{bmatrix} C_0 \\ C_1 \\ \vdots \\ C_n \end{bmatrix} L, \quad (4)$$

式中: $N$ 表示选取的波长点的个数, $N \geq n$ 。(4)式可以简化为 $\mathbf{D} = \mathbf{XCL}$ ,根据给定的 $\mathbf{D}$ 、 $\mathbf{X}$ 和 $L$ 求解 $\mathbf{C}$ 的值。当矩阵 $\mathbf{X}$ 满秩时,可以直接求解 $\mathbf{C}$ ;当矩阵 $\mathbf{X}$ 不满秩时,根据梯度下降法,使用 MATLAB 自带的线性回归分析函数 regress() 求解 $\mathbf{C}$ 。

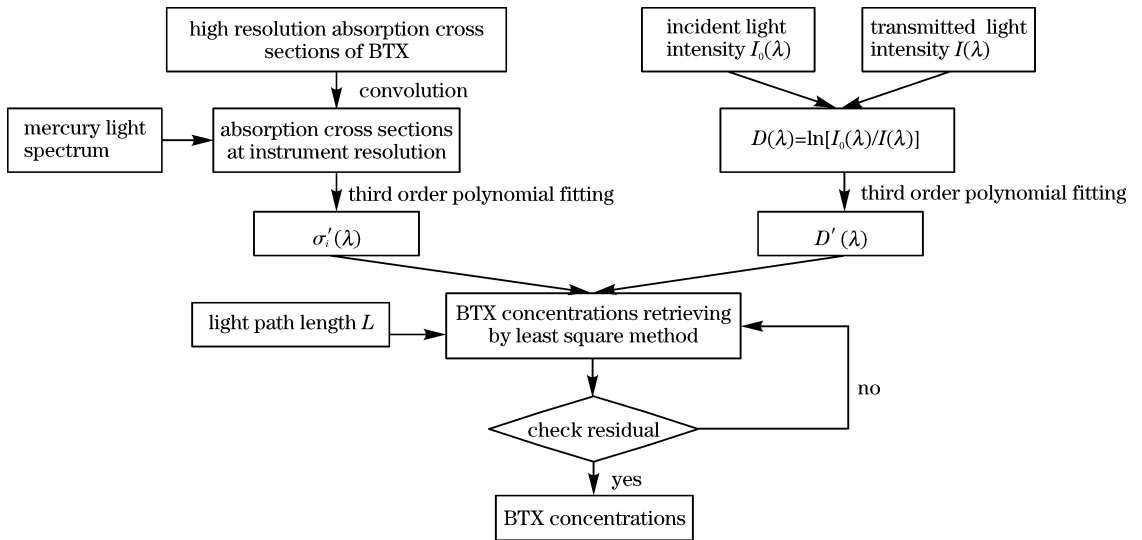


图 1 BTX-DOAS 数据处理流程图

Fig. 1 Flow chart of data processing of BTX-DOAS

#### 4 影响差分吸收系数的因素

在实际情况中,颗粒系是具有一定尺寸分布范围的多分散颗粒系。由(2)式可得

$$A(\lambda) = \left[ \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) C_i + \frac{\pi}{4} \int_a^b N(D) D^2 K_{\text{ext}}(\lambda, D, m) dD \right] L, \quad (5)$$

式中: $a$  和  $b$  分别是颗粒尺寸的下限和上限; $N(D)$

是以颗粒数目计的尺寸分布函数或频度函数; $D$  为颗粒的直径; $K_{\text{ext}}$  为消光系数,是入射光波长  $\lambda$ 、被测颗粒直径  $D$ 、颗粒相对周围介质相对折射率  $m$  的函数,可以由经典 Mie 光散射理论计算得到<sup>[13,18]</sup>。

首先给定光谱分析数值模拟的一些初始参数,如表 1 所示,然后通过(5)式来计算透射光强  $I(\lambda)$ ,再利用开发的 BTX-DOAS 数据处理程序来计算 BTX 浓度,最后将假设值与反演值进行对比分析。

表 1 DOAS 数值模拟的初始参数设置

Table 1 Initial parameters setting for DOAS numerical simulation

Parameter	Setting value
Incident light intensity	Deuterium light emitting spectrum
Volume fraction of benzene/ $10^{-6}$	20
Volume fraction of toluene/ $10^{-6}$	40
Volume fraction of o-xylene/ $10^{-6}$	50
Volume fraction of m-xylene/ $10^{-6}$	60
Volume fraction of p-xylene/ $10^{-6}$	30
Light path length/cm	30
Particle number concentration ( $N_u$ )/(particle $\cdot$ cm $^{-3}$ )	$10^5$
Particle size range/nm	1-10000
Particle shape	Sphere
Particle size distribution	Logarithmic normal distribution ( $M_u, S_d$ )
Mean ( $M_u$ )	7
Standard deviation ( $S_d$ )	1
Relative refractive index of particles ( $m$ )	1.57
Light scattering condition	Uncorrelated single scattering

##### 4.1 入射光强变化对 BTX 浓度反演的影响

光源的光强会随时间发生变化,从而导致入射光强发生变化。图 2 为 BTX 浓度一定时不同入射

光强( $1.1I_0(\lambda)$ 、 $I_0(\lambda)$ 和  $0.9I_0(\lambda)$ )下的吸收系数 ( $\alpha_1(\lambda)$ 、 $\alpha_2(\lambda)$ 和  $\alpha_3(\lambda)$ )。可见:当待测气体浓度不变时,随着入射光强减小,透射光强也会减小,按照

绝对吸收光谱法计算得到的吸收系数会增大,反演的气体浓度也会增大;当入射光强增大时,结果刚好相反。而实际的气体浓度并没有改变,因此反演得到的将是错误的气体浓度值。

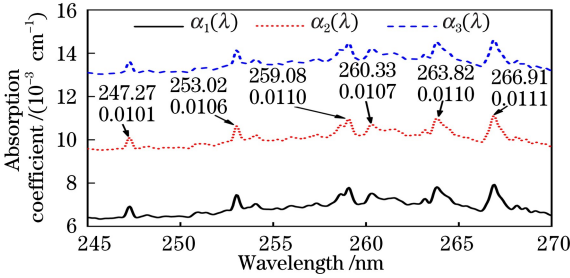


图2 吸收系数随入射光强的变化

Fig. 2 Variation of absorption coefficient with incident light intensity

如果采用 DOAS 法来计算 BTX 的浓度则可以得到正确的浓度值。图 3 为入射光强变化时对应的差分吸收系数的变化。可以看出,差分吸收系数几乎不随入射光强的变化而变化(曲线基本重叠),即入射光强的变化对浓度的计算几乎没有影响。

的差分吸收谱和拟合结果,加入的随机噪声不大于 0.02%。从拟合残差的标准差来看,随机噪声对于检测下限的影响大于颗粒物对检测下限的影响。图 4(a)中的拟合残差仅代表最小二乘拟合的不确定性;图 4(c)中的拟合残差中存在一定未拟合的吸收结构,该吸收结构是颗粒物的消光谱造成的,在计算 BTX 浓度时没有消除;图 4(b)和图 4(d)中没有发现未拟合的吸收结构,随机噪声的影响掩盖了未拟合的吸收结构。为了尽可能提高检测下限,降低光谱仪暗电流是一项重要的工作。

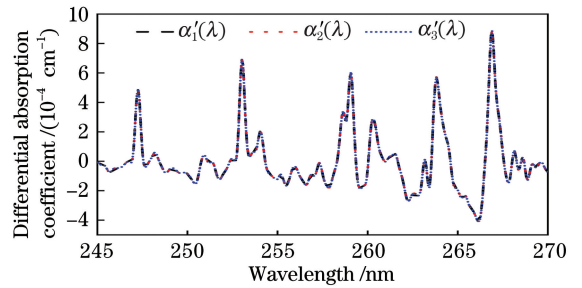


图3 差分吸收系数随入射光强变化的变化

Fig. 3 Variation of differential absorption coefficient with incident light intensity

图 4 给出了初始参数设置条件下 BTX 混合物

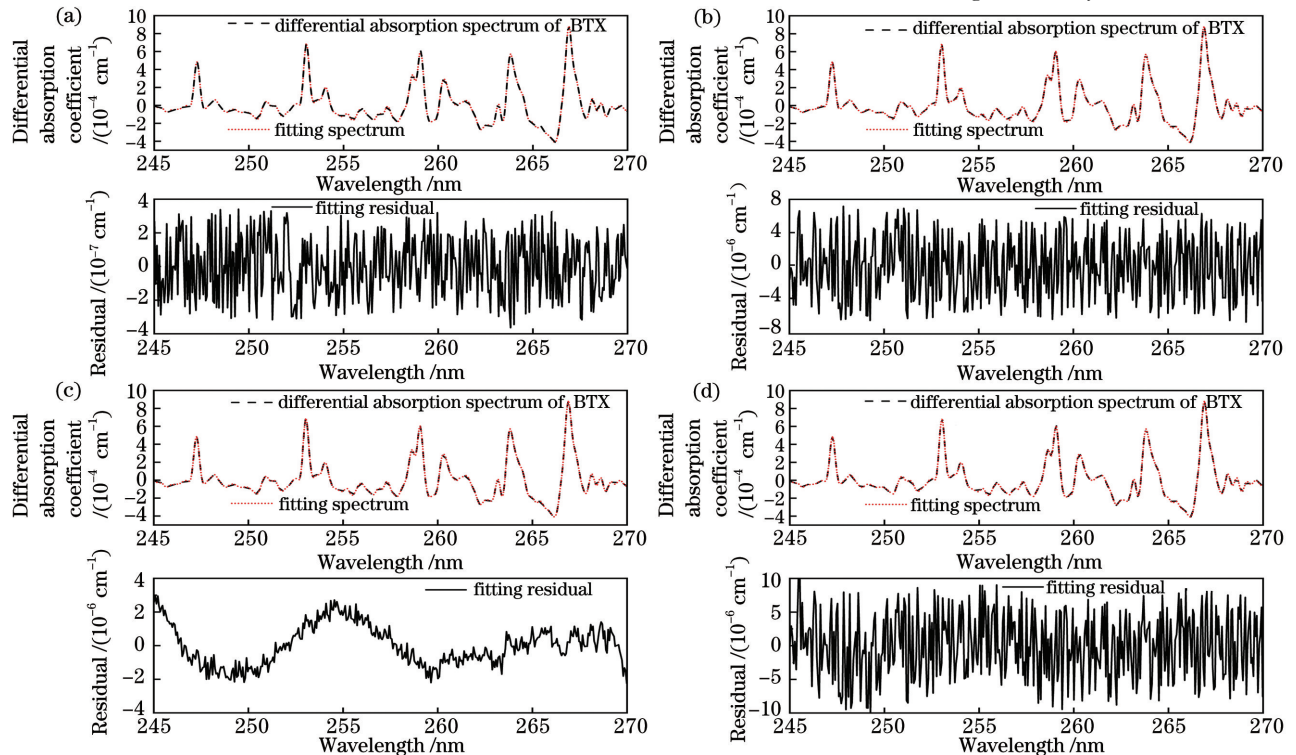


图4 BTX 浓度反演。(a)无颗粒物,无随机噪声(残差标准差为  $1.78 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ );(b)无颗粒物,有随机噪声(残差标准差为  $3.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ );(c)有颗粒物,无随机噪声(残差标准差为  $1.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ );(d)有颗粒物,有随机噪声(残差标准差为  $4.83 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ )

Fig. 4 BTX concentrations retrieving. (a) No particles, no random noise (fitting residual with a standard deviation of  $1.78 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ ); (b) no particles, random noise (fitting residual with a standard deviation of  $3.65 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ); (c) particles, no random noise (fitting residual with a standard deviation of  $1.18 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ ); (d) particles, random noise (fitting residual with a standard deviation of  $4.83 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$ )

表 2 为入射光强变化时对应的 BTX 反演浓度的变化。可以看出,当入射光强分别为  $1.1I_0(\lambda)$ 、 $I_0(\lambda)$ 、 $0.9I_0(\lambda)$ 、 $0.5I_0(\lambda)$  和  $0.1I_0(\lambda)$  时,BTX 反

演结果的变化很小,这说明入射光强的变化对 BTX 浓度反演结果几乎没有影响。

表 2 入射光强的变化对 BTX 反演浓度的影响

Table 2 Influence of variation of incident light intensity on retrieved concentrations of BTX

Species	True volume fraction/ $10^{-6}$	Retrieved volume fraction/ $10^{-6}$				
		$1.1I_0(\lambda)$	$I_0(\lambda)$	$0.9I_0(\lambda)$	$0.5I_0(\lambda)$	$0.1I_0(\lambda)$
Benzene	20	19.99	19.99	19.99	19.98	19.99
Toluene	40	39.95	39.96	39.95	39.92	39.96
O-xylene	50	49.55	49.55	49.55	49.57	49.55
M-xylene	60	59.48	59.52	59.54	59.58	59.52
P-xylene	30	30.02	30.01	30.01	30.03	30.01

### 4.2 颗粒物对 BTX 浓度反演的影响

颗粒物的粒子数浓度、形状、粒径分布、相对折射率和入射光波长决定了颗粒系的消光特征。本文只讨论颗粒物的数浓度、粒径分布和相对折射率的影响,通过只改变一个初始参数值而保持其他参数不变,可以得到图 5。由图 5 可知,差分吸收系数几乎不随颗粒物参数的变化而变化,即颗粒物参数的变化对浓度的计算几乎没有影响。

由表 3 可以看出,虽然有颗粒物的存在,但应用 DOAS 处理光谱数据时几乎不会影响 BTX 浓度的反演结果。

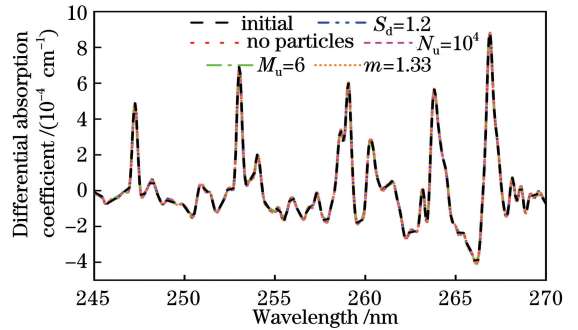


图 5 无颗粒和颗粒参数变化时差分吸收系数的变化  
Fig. 5 Variations of differential absorption coefficient in the absence of particles and the change of particle parameters

表 3 颗粒物参数对 BTX 反演浓度的影响

Table 3 Effects of particle parameters on retrieved concentrations of BTX

Species	True volume fraction/ $10^{-6}$	Retrieved volume fraction/ $10^{-6}$						
		No particles	$M_u=6$	$M_u=4$	$S_d=0.5$	$S_d=1.2$	$N_u=10^4$	$m=1.33$
Benzene	20	20.00	20.00	20.00	20.00	20.02	20.00	20.00
Toluene	40	40.01	40.02	40.00	39.99	40.04	39.99	40.00
O-xylene	50	50.00	50.09	49.99	49.98	50.24	49.97	50.01
M-xylene	60	60.03	59.96	60.01	59.99	60.35	60.00	59.97
P-xylene	30	30.00	30.00	30.00	30.00	29.97	30.00	30.00

## 5 结 论

本文建立了 BTX 气体和颗粒物混合状态理想模型,通过给定入射光强、气体和颗粒物的一些参数,模拟得到了透射光强,然后利用 QR(正交三角)分解反演计算了 BTX 浓度,这对于理解 DOAS 的原理有一定帮助。之后,本文利用开发的 BTX-DOAS 数据处理程序,对数值模拟得到的 BTX 光谱数据进行处理,结果表明,BTX 浓度的假设值与反演值具有良好的一致性,验证了程序的正确性。

相比于常用的光谱处理软件 DOASIS,用本研究团队开发的 BTX-DOAS 数据处理程序来处理

BTX 光谱数据流程更加简单,这也验证了入射光强的变化和颗粒物(不相关单散射情况下)的消光影响是低频的,对 BTX 浓度反演几乎没有影响。在该模型下,光谱仪暗背景对 BTX 浓度检测下限的影响大于颗粒物对 BTX 浓度检测下限的影响,降低光谱仪暗背景有助于提高检测下限。本文进一步验证了 DOAS 在大气污染物和工业固定污染源连续排放监测中应用的可行性。

### 参 考 文 献

[1] Platt U, Perner D, Pätz H W. Simultaneous measurement of atmospheric  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{O}_3$ , and  $\text{NO}_2$

- by differential optical absorption [J]. *Journal of Geophysical Research: Oceans*, 1979, 84 (C10): 6329-6335.
- [2] Benavent N, Garcia-Nieto D, Wang S S, et al. MAX-DOAS measurements and vertical profiles of glyoxal and formaldehyde in Madrid, Spain [J]. *Atmospheric Environment*, 2019, 199: 357-367.
- [3] Sun Y W, Liu W Q, Xie P H, et al. Measurement of industrial gas pollutant emissions using differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(1): 94-103.  
孙友文, 刘文清, 谢品华, 等. 差分吸收光谱技术在工业污染源烟气排放监测中的应用 [J]. *物理学报*, 2013, 62(1): 94-103.
- [4] Xu C L, Chen H Y, Yan Y, et al. Determination of nitrogen content in coal through UV differential optical absorption spectroscopy [J]. *Fuel*, 2015, 151: 73-82.
- [5] Xu L H, Li J F, Cai X S, et al. Research on SO<sub>2</sub> monitoring with DOAS in continuous emission monitoring system [J]. *Chinese Journal of Power Engineering*, 2008, 28(4): 616-619.  
许利华, 李俊峰, 蔡小舒, 等. 应用差分光谱吸收法监测 SO<sub>2</sub> 的固定污染源连续排放监测系统 [J]. *动力工程*, 2008, 28(4): 616-619.
- [6] Chan K L, Hartl A, Lam Y F, et al. Observations of tropospheric NO<sub>2</sub> using ground based MAX-DOAS and OMI measurements during the Shanghai World Expo 2010 [J]. *Atmospheric Environment*, 2015, 119: 45-58.
- [7] Stutz J, Hurlock S C, Colosimo S F, et al. A novel dual-LED based long-path DOAS instrument for the measurement of aromatic hydrocarbons [J]. *Atmospheric Environment*, 2016, 147: 121-132.
- [8] Wang X Q, Zhang T S, Pei C L, et al. Monitoring of vertical distribution of ozone using differential absorption lidar in Guangzhou [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1211003.  
王馨琦, 张天舒, 裴成磊, 等. 差分吸收激光雷达监测广州市臭氧垂直分布特征 [J]. *中国激光*, 2019, 46(12): 1211003.
- [9] Hu S X, Chen Y F, Liu Q W, et al. Differential absorption lidar system for background atmospheric SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> measurements [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911009.  
胡顺星, 陈亚峰, 刘秋武, 等. 差分吸收激光雷达系统探测背景大气 SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911009.
- [10] Mou F S, Luo J, Li S W, et al. Measuring vertical profile and vertical column density of SO<sub>2</sub> in troposphere by multi-axis differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(8): 0801001.  
牟福生, 雒静, 李素文, 等. 多轴差分吸收光谱技术测量对流层 SO<sub>2</sub> 垂直廓线及柱浓度 [J]. *光学学报*, 2019, 39(8): 0801001.
- [11] Platt U, Stutz J. *Differential absorption spectroscopy [M] // Physics of Earth and Space Environments*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2008: 135-174.
- [12] Kraus, S. *DOASIS—a framework design for DOAS [D]*. Mannheim, Germany: University of Mannheim, 2005: 91-93.
- [13] Wang N N. *Particle size measurement technology and application [M]*. Beijing: Atomic Energy Press, 2000: 135-142, 212-220.  
王乃宁. *颗粒粒径的光学测量技术及应用 [M]*. 北京: 原子能出版社, 2000: 135-142, 212-220.
- [14] Yang D S, Zeng Y, Xi L, et al. Analysis of the emission flux of pollution source NO<sub>x</sub> based on synchronous observation of airborne and vehicular differential optical absorption spectroscopy technique [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 0501002.  
杨东上, 曾议, 奚亮, 等. 基于机载与车载差分吸收光谱技术同步观测的污染源 NO<sub>x</sub> 排放通量的分析 [J]. *光学学报*, 2020, 40(5): 0501002.
- [15] Zheng H M, Cai X S. Experimental validation of the prior conditions for application DOAS [J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2006, 27 (6): 1101-1102.  
郑海明, 蔡小舒. 应用差分吸收光谱法前提条件的实验验证 [J]. *仪器仪表学报*, 2006, 27 (6): 1101-1102.
- [16] Keller-Rudek H, Moortgat G K, Sander R, et al. *The MPI-Mainz UV/VIS spectral atlas of gaseous molecules of atmospheric interest [J]*. *Earth System Science Data*, 2013, 5(2): 365-373.
- [17] Fally S, Carleer M, Vandaele A C. UV Fourier transform absorption cross sections of benzene, toluene, meta-, ortho-, and para-xylene [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2009, 110(9/10): 766-782.
- [18] Matzler C. *MATLAB functions for Mie scattering and absorption [R]*. Bern: University of Bern, 2002: 1-18.