

文章编号 : 0253-2239(2002)08-0957-05

差分吸收光谱法测量大气污染的测量误差分析*

周 斌 刘文清 齐 锋 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)

摘要: 差分吸收光谱技术被广泛地应用于测量大气中微量元素的浓度, 尽管该技术利用最小二乘法来反演待测气体的浓度, 能够得到很高的测量精度。但是, 由于仪器本身的噪声以及测量波段其它气体的干扰等, 使得仪器的测量有一定的误差, 而且上述因素还决定着仪器的测量下限。对差分吸收光谱方法的测量误差以及引起误差的原因作了详细的分析。

关键词: 差分吸收光谱; 误差分析; 环境监测; 相对测量误差

中图分类号: O433.5⁺1 文献标识码: A

1 引 言

差分光学吸收光谱(DOAS)方法最初由 Platt^[1,2]和 Noxon^[3]等人在 20 世纪 70 年代提出, 该方法是利用光线在大气中传输时, 大气中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微量气体在大气中的浓度, 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。

差分吸收光谱方法具有一些传统监测方法所无法比拟的优点, 一套差分吸收光谱系统的监测范围很广, 可直接监测方圆几平方公里的范围, 所以测量结果比点测量仪器更具有代表性, 该方法采用非接触方式, 在测量时不会影响被测气体分子的化学特性, 这特别适合于测量一些性质比较活泼的气体分子和离子的质量浓度, 比如 NO₃、BrO 和 OH 等, 差分吸收光谱方法的测量周期短、响应快, 并且一台装置可同时测量几种不同气体的质量浓度, 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。

差分吸收光谱方法有很低的测量下限, 但是系统的噪声、测量波段的选择等因素对测量结果会有很大的影响, 给仪器测量带来较大的误差, 本文就对差分吸收光谱方法的测量误差, 以及引起误差的原因做一详细的分析。

2 差分吸收光谱方法简介

2.1 差分吸收光谱工作原理

我们知道各种气体在不同的光谱波段都有自己的特征吸收光谱, 比如 NH₃ 和 NO^[4]在紫外 200 nm 附近有很强的吸收, SO₂^[5]和 O₃^[6]在 200 nm ~ 350 nm 光谱范围内有很强的吸收, NO₂^[7]在 440 nm 附近的差分吸收非常强烈, CO^[4]的吸收则主要集中在红外波段。对于许多有机物来说则有更明显的特征吸收, C₆H₆^[8]在 250 nm 左右有很强烈的差分吸收, 而 CH₂O^[9]在 340 nm 附近的差分吸收则很明显。正是气体分子的这些特征吸收光谱为我们提供了测量它们浓度的方法。

差分吸收光谱系统的基本原理是利用气体分子对光线的差分吸收^[10,11]。在紫外和近紫外附近, 分子的吸收光谱主要是由分子或原子的电子跃迁引起的, 该吸收光谱包括慢变的宽带吸收和快变的窄带吸收, 初步处理后, 去除宽带吸收剩下窄带吸收, 其对应的吸收截面变化频率比较高, 有利于差分计算, 通常称这个窄带吸收为差分吸收, 对应的吸收截面为差分吸收截面。

利用气体的差分吸收来测量其浓度的优点是最大程度上消除了瑞利散射、米散射以及灯本身光谱的慢变等因素对测量的影响。差分吸收光谱方法利用一段差分吸收光谱用最小二乘法进行数据拟合, 而不是两点差分, 大大地减小了仪器噪声和其它气体对测量结果的影响, 使得测量精度和测量下限都有很大的提高。

光源发出强度为 I_0 的光, 经过一定距离的传输

* 中国科学院知识创新工程(kgex2-403)资助课题。

E-mail: bzhou@aiofm.ac.cn

收稿日期 2001-08-03; 收到修改稿日期 2001-10-25

后,由于各种大气气体分子对其不同的差分吸收,使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 之间的关系可由比尔-朗伯 (Beer-Lambert) 定律得出:

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

这里, λ 为波长, $\sigma_i(\lambda)$ 为所测第 i 种气体的分子窄带吸收截面, $\sigma'_i(\lambda)$ 为宽带吸收截面, N_i 为第 i 种气体的质量浓度, L 表示光程, n 为所测气体的种类数, 一般为 $2 \sim 10$, $\epsilon_R(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$ 分别为瑞利散射系数和米散射系数, $B(\lambda)$ 为各种噪声之和。由于 $\sigma'_i(\lambda)$, $\epsilon_R(\lambda)$ 和 $\epsilon_M(\lambda)$ 是随波长作慢变化的, 所以将测量到的光谱作多项式拟合后, 就可除去光谱中的这种慢变化。不考虑 (1) 式中的上述 3 项, 对 (1) 式两边取对数, 可得:

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) N_i L + B(\lambda). \quad (2)$$

对系统标定时, 首先测量 I_0 , 然后将充有已知质量浓度的标准样气放在光路中, 测量光强 I , 利用 (2) 式即可得出该种气体的差分吸收截面 $\sigma_i(\lambda)$, 测量出所有待测气体的差分吸收截面以后, 仪器实际工作时只要测量出 $\ln(I_0/I)$, 通过 (2) 式, 利用最小二乘法进行数据拟合, 就可得出大气中所测气体的质量浓度。

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、CCD 探测器和计算机等, 仪器的光路和电路图如图 1 所示。

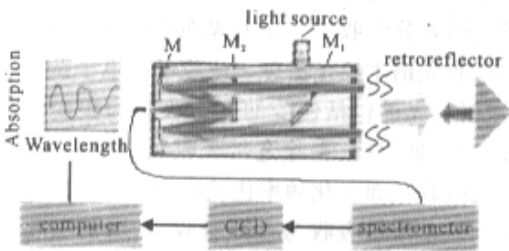


Fig. 1 Optical and electronic scheme of the apparatus

仪器的工作过程是: 氙灯发出的光由望远镜中的次镜 M_1 反射到主镜 M 的外面一部分, 被准直为平行光射向远处的角反射镜, 从角反射镜反射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, 照射到单色仪的出射窗口, 按波长大小排列成一条谱带, CCD 探测器安装在单色仪的出射窗口上, 照在其上的光

信号被转换成数字信号送入计算机进行处理。对 CCD 的像元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 1000 条光谱平均后再进行处理, 每次测量周期大约为 5 min。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质量浓度的平均值。

3 系统测量误差分析

差分吸收光谱系统测量误差的主要来源有系统噪声、各种气体之间的相互影响等因素, 下面具体分析这些因素对测量结果的影响。

3.1 系统噪声对测量误差的影响

对任何一种仪器, 系统噪声都不可避免地影响测量结果。在差分吸收光谱中, 系统噪声主要来源于电噪声和光噪声。电噪声一般是由 CCD 本身的噪声、信号在线路中的传输和数据采集卡等因素引起, 而光噪声则由光谱仪本身的杂散光以及实际测量时进入望远镜的空气中杂散光引起的, 系统噪声在对测量结果的影响中起到主导作用。图 2 是典型的系统噪声。

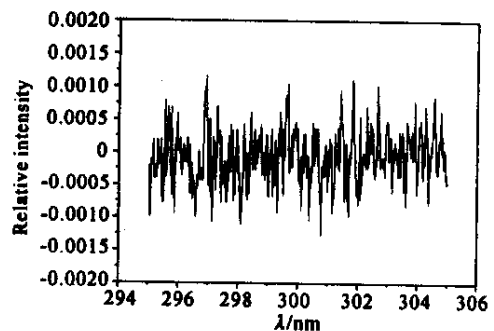


Fig. 2 Noise of the instrument

在差分吸收光谱中, 数据处理是采用光谱曲线的最小二乘法来拟合的, 这样可以将系统噪声对测量结果的影响降到最小。但由于空气中污染物的质量浓度很低, 一般为每立方米中几到几十个微克, 他们的差分吸收光谱强度只有 10^{-3} 量级左右, 而系统的噪声强度也是这个量级, 所以噪声对低浓度气体的测量结果影响很大。

以 SO_2 为例来分析噪声对测量结果的影响。

仪器噪声强度可以表示为^[12]：

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

其中 m 为测量的数据点数, d_i 为第 i 个测量点的噪声大小, 图 2 中的噪声强度大约为 1.22×10^{-3} 。图 3 是由 SO_2 的差分吸收截面算出的质量浓度为 0.005 mg/m^3 时 SO_2 的差分吸收光谱, 根据 (3) 式得出其强度为 1.45×10^{-3} 。图 4 是图 2 中的噪声和图 3 中 SO_2 的差分吸收光谱叠加以后模拟的测量信号, 分析该测量信号得出 SO_2 的质量浓度为 0.0048 mg/m^3 相对测量误差 4%。

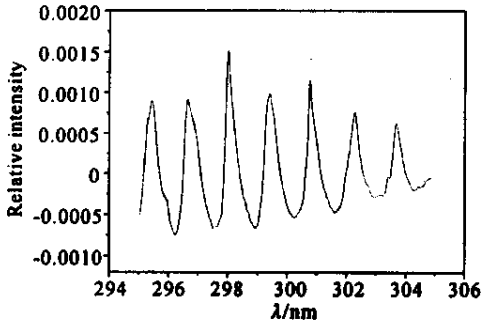


Fig.3 Differential absorption spectrum of SO_2

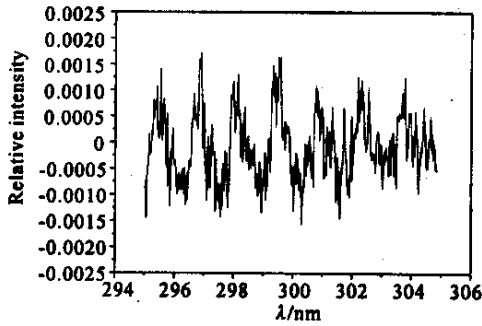


Fig.4 Spectrum of noise adding the differential absorption spectrum of SO_2

我们首先保持噪声强度不变, 在其上叠加不同强度的 SO_2 差分吸收光谱模拟出它们的测量信号, 对这些测量信号进行分析反演出信号中 SO_2 的质量浓度, 分别算出它们的相对测量误差。然后改变噪声强度重复上面的分析, 结果如图 5 所示。图 5 中的横坐标是 SO_2 的差分吸收光谱强度, 纵坐标是相对测量误差, 图中 a、b、c 分别是噪声强度为 2.01×10^{-3} 、 1.22×10^{-3} 、 0.8×10^{-3} 时的分析结果。从图中可见在噪声强度不变时, 随着差分吸收光谱强度的减小, 即信噪比的减小, 相对测量误差逐渐变大。如果 10% 的相对测量误差可以接受, 那么 a 中差分吸收光谱强度小于 1.0×10^{-3} 的信号, 即信噪

比小于 0.50, 其测量结果精度都达不到要求。对于 b 和 c, 信噪比分别小于 0.5 和 0.6 时测量结果精度同样达不到要求。所以对差分吸收光谱系统来说, 当噪声强度大约是气体差分吸收强度的 2 倍时, 相对测量误差就会超过 10%, 测量结果不够准确。

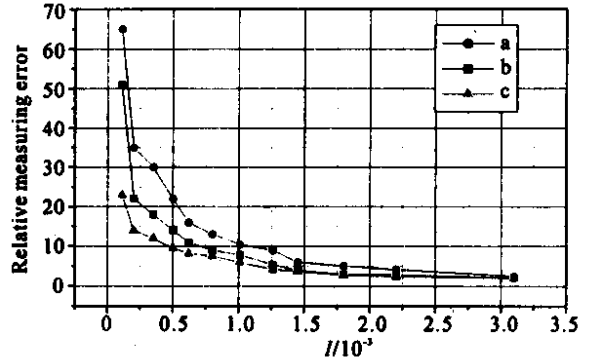


Fig.5 The relationship between density of differential absorption spectra and relative measuring error for different noise. a : $\bar{D} = 2.01 \times 10^{-3}$; b : $\bar{D} = 1.22 \times 10^{-3}$; c : $\bar{D} = 0.8 \times 10^{-3}$

3.2 气体之间的相互影响

差分吸收光谱系统在测量过程中, 由于大气中存在着各种各样的污染气体, 这些气体在测量波段有着不同程度的差分吸收, 这势必会对测量结果造成影响。比如在 300 nm 附近测量 SO_2 , 空气中常见的污染气体 O_3 和 NO_2 在此波段也有吸收, 我们以此为例来分析一下干扰气体对测量结果的影响。在 300 nm 附近 SO_2 、 O_3 和 NO_2 的差分吸收截面如图 6 所示。从中可见, 在 295 nm ~ 310 nm 波段, SO_2 的差分吸收截面要比 NO_2 和 O_3 大一个量级, 我们将 NO_2 和 O_3 作为干扰气体, 来分析它们的浓度变化对测量 SO_2 的影响。

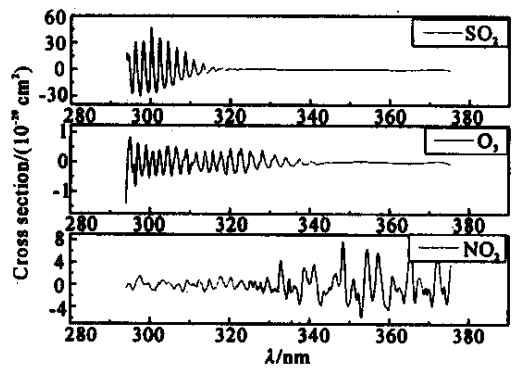


Fig.6 Differential absorption cross section of SO_2 , O_3 and NO_2

首先, 我们只考虑 NO_2 的干扰。将质量浓度为 0.0217 mg/m^3 的 SO_2 差分吸收光谱叠加到图 2 所

示的噪声上,再在其上叠加不同质量浓度的 NO_2 差分吸收光谱作为测量信号,分别来计算 SO_2 的质量浓度,算出测量结果的相对测量误差。结果如图 7 所示。从图 7 中可以看出当 NO_2 的质量浓度从 0 增加到 0.152 mg/m^3 时, SO_2 的相对测量误差也从 0 变化到 4.2%。

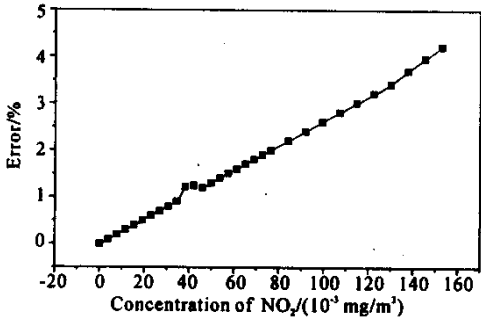


Fig. 7 The relationship between relative measurement error of SO_2 and concentration of disturbed gas of NO_2

其次,我们只将 O_3 作为干扰。重复上面的计算过程。当 O_3 的质量浓度从 0 变化到 0.159 mg/m^3 时, SO_2 的相对测量误差从 0 增加到 6.15% 结果如图 8 所示。

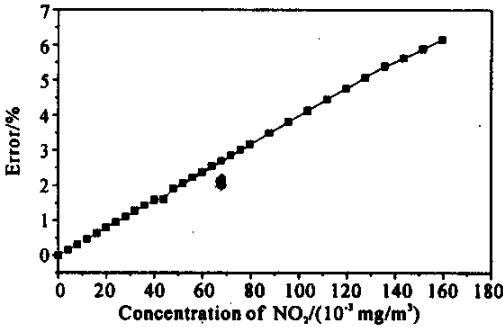


Fig. 8 The relationship between relative measurement error of SO_2 and concentration of disturbed gas of O_3

从上面的结果可以看出,就 NO_2 和 O_3 而言,当它们的质量浓度与 SO_2 相当时,它们对测量 SO_2 所带来的误差分别为 0.55% 和 0.95% 左右。而且它们所带来的测量误差与它们的质量浓度之间的关系几乎是线性的。在 0.04 mg/m^3 处(质量浓度大约是 SO_2 的两倍)有点例外,引起的原因尚不清楚。

一般情况下,空气中同时存在着 NO_2 和 O_3 等气体,它们共同干扰着 SO_2 的测量,将不同质量浓度的 NO_2 和 O_3 的差分吸收光谱一起叠加到上述 SO_2 的差分吸收光谱上,然后反演光谱中 SO_2 的质量浓度,计算 SO_2 的相对测量误差,结果如图 9 所示。图中每次叠加的 NO_2 和 O_3 质量浓度与图 7 和

图 8 中的质量浓度对应。

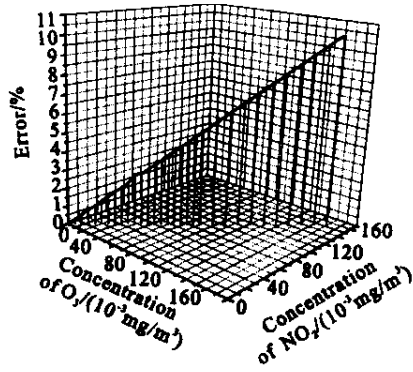


Fig. 9 The relationship between relative measurement error of SO_2 and concentration of disturbed gases of NO_2 and O_3

通过分析发现,每种气体对 SO_2 的干扰是独立的,而且同样质量浓度的不同气体对 SO_2 的测量干扰是不同的,这与它们各自的差分吸收截面有关,差分吸收截面与 SO_2 越相似,对测量 SO_2 的干扰越大。当有多种气体对测量共同干扰时,它们的干扰作用是每种气体单独作用的线性叠加。这就要求我们在选择气体测量波段时应该尽可能避免其它气体的干扰,如果确实没办法避开,则应该使得干扰气体与待测气体的差分吸收截面有较大的差别。

结论 通过以上对差分吸收光谱系统测量误差的分析可以看出,引起差分吸收光谱系统测量误差的主要原因有系统噪声和其它气体对测量的干扰。其中系统噪声对低质量浓度的测量有着较大的影响,由于一套系统安装调试完成以后,系统的噪声不会有太大的变化,所以它主要决定着系统的测量下限。随着测量气体质量浓度的降低,信噪比也会降低,通过分析,当信噪比约为 0.5 时,结果的相对测量误差一般会超过 10%。所以差分吸收光谱系统工作时,信噪比不得低于 0.5。

干扰气体对测量结果的影响与它们的质量浓度及差分吸收截面有关,相同质量浓度的 O_3 和 NO_2 , O_3 对测量的影响要比 NO_2 大。通过分析可以看出,在 300 nm 波段,与所测气体 SO_2 质量浓度大致相同的 NO_2 和 O_3 等干扰气体对测量结果的影响大约为 0.5% 左右,只是干扰气体质量浓度比所测气体大许多时影响才比较明显。不过由于多种气体的干扰作用是它们各自独立作用的线性叠加,所以当有多种干扰气体存在时,尽管每种气体的质量浓度不高,但当共同作用时,它们对测量结果也有明显的

影响。所以在差分吸收光谱系统中对所测气体测量波段的选择至关重要。

参 考 文 献

- [1] Platt U , Perner D. Simultaneous measurements of atmospheric CH_2O , O_3 and NO_2 by differential optical absorption. *Geophys. Res.* , 1979 , **84**(C10) : 6329 ~ 6335
- [2] Platt U , Perner D. Direct measurements of atmospheric CH_2O , HNO_2 , O_3 and SO_2 by differential absorption in the near UV. *Geophys. Res.* , 1980 , **85**(C12) : 7453 ~ 7458
- [3] Noxon J F. Nitrogen dioxide in the stratosphere and troposphere measured by ground-based absorption spectroscopy. *Science* , 1975 , **189**(4202) : 547 ~ 549
- [4] Thompson B A , Harteck P , Reeves R R. Ultraviolet absorption coefficients of CO_2 , CO , O_2 , H_2O , N_2O , NH_3 , NO , SO_2 and CH_4 between 1850 and 4000Å. *J. Geophysical Research* , 1963 , **68**(24) : 6431 ~ 6436
- [5] McGee T J , Burris Jr J. SO_2 absorption cross sections in the near UV. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* , 1987 , **37**(2) : 165 ~ 182
- [6] Molina L T , Molina M J. Absolute absorption cross sections of ozone in the 185 to 350 nm wavelength range. *J. Geophysical Research* , 1986 , **91**(D13) : 14501 ~ 14508
- [7] Davidson J A , Cantrell C A , Mcadnieil A H *et al.* . Visible-ultraviolet absorption cross sections for NO_2 as a function of temperature. *J. Geophysical Research* , 1988 , **93**(D6) : 7105 ~ 7112
- [8] Hiraya A , Shobtake K. Direct absorption spectra of jet-cooled benzene in 130 ~ 260 nm. *J. Chem. Phys.* , 1991 , **94**(12) : 7700 ~ 7706
- [9] Bass A M. Temperature dependent absorption cross sections for formaldehyde (CH_2O) : The effect of formaldehyde on stratospheric chlorine chemistry. *Planet Space Sci.* , 1980 , **28**(7) : 675 ~ 679
- [10] Zhou Bin , Liu Wengqing , Qi Feng *et al.* . Differential optical absorption spectroscopy for atmospheric trace gases monitoring. *Research of Environment Sciences* (环境科学研究) , **14**(5) : 23 ~ 26 (in Chinese)
- [11] Zhou Bin , Liu Wengqing , Qi Feng *et al.* . Study of concentration retrieving method in differential optical absorption spectroscopy for measuring air pollutants. *Acta Physica Sinica* (物理学报) , 2001 , **50**(9) : 1818 ~ 1823 (in Chinese)
- [12] Stutz J , Platt U. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods. *Appl. Opt.* , 1996 , **35**(30) : 6041 ~ 6053

Error Analysis in Differential Optical Absorption Spectroscopy

Zhou Bin Liu Wenqing Qi Feng Li Zhenbi Cui Yanjun

(*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics , The Chinese Academy of Sciences , Hefei 230031*)

(Received 3 August 2001 ; revised 25 October 2001)

Abstract : The differential optical absorption spectroscopy (DOAS) has become a widely used method to measure the concentration of trace gases in the atmosphere. By using the least-squares fits of reference spectra to the measurement spectra , it usually has a high measurement precision. But in order to determine the detection limit , the error must be considered seriously. The measurement error in DOAS is analyzed , it is caused mainly by noise , selection of waveband and interferences of other trace gases. The relationship between error and those factors is discussed.

Key words : differential optical absorption spectroscopy ; analysis of error ; environmental monitoring ; relative measurement error