

文章编号: 0253-2239(2005)11-1441-6

差分吸收光谱法测量空气中 CS₂ 研究*

齐 锋¹ 张玉钧¹ 谢品华² 刘文清²

(¹ 解放军电子工程学院, 合肥 230037
² 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

摘要: CS₂ 是一种有毒气体, 具有极难闻气味, 对人体的伤害非常大。我国多个大城市要求对环境中的 CS₂ 进行准确、实时的监测, 但传统的监测方法费用高, 反应慢, 很难达到实时要求。提出一种用差分吸收光谱法对 CS₂ 进行测量的方法, 详细介绍了数据的处理方法, 包括测量波段的选择, 数据处理流程和谱线的非线性处理。通过对灯谱结构的分析, 提出了利用灯谱在测量波段的固有结构, 实现对标准吸收截面的非线性处理方法, 有效克服灯谱固有结构影响的同时, 提高了测量精度。利用该方法对三种不同浓度的样品池进行测量, 获得了非常高的相关性。对南京市某区的 CS₂ 进行了实时、连续地监测, 取得了良好的效果。

关键词: 大气光学; 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

CS₂ Measurement with Differential Optical Absorption Spectroscopy

Qi Feng¹ Zhang Yujun¹ Xie Pinhua² Liu Wenqing²

(¹ Hefei Electronic Engineering Institute, The People's Liberation Army, Hefei 230037
² Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, The Chinese Academy of Science, Hefei 230031)

Abstract: CS₂, a kind of poisonous gas, with bad smell, is very harmful to people. In China, precise and real-time CS₂ monitoring is required in many big cities. With traditional measurement method, it is expensive and time-consuming, moreover it is very difficult to achieve real-time monitoring. A new CS₂ measurement method was developed, based on differential optical absorption spectroscopy (DOAS), and the data processing method was discussed in detail. The selection of measurement waveband, steps of data processing and the spectrum dealing with nonlinear method were involved. Also the nonlinear dealing method of standard cross section was realized based on the analysis of lamp spectrum structure in the measuring waveband. With this method, not only the influence of lamp spectrum structure in the CS₂ measurement band was effectively avoided, but also high measurement precision was gotten. Three different concentration cells were measured with this method, and high linear relativity was achieved. In the process of real-time and continuous monitoring in some place of Nanjing, a good result was gotten.

Key words: atmospheric optics; data processing; concentrations retrieving; differential optical absorption spectroscopy

1 引 言

二硫化碳纯品为无色、有折光、易燃、无异嗅液体。工业品为黄色, 且有极难闻气味, 其蒸气比空气重 1.6 倍, 易燃有毒, 在空气中可形成爆炸性混合物。

二硫化碳在工业上用途很广, 对金属及木材均有腐蚀作用。故在制造与使用过程中常因设备腐蚀而造成跑、冒、滴、漏, 导致环境的污染和中毒事故。

二硫化碳可经呼吸道、皮肤、消化道侵入人体, 是神经系统的一种毒物, 长期接触低浓度二硫化碳

* 中国科学院知识创新工程(kgcx2-403)资助课题。

作者简介: 齐 锋(1974~), 满族, 男, 河北唐山人, 讲师, 中国科学院研究生院光学博士, 主要从事光学目标特性的研究。

E-mail: fqi@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2004-09-23; 收到修改稿日期: 2005-05-11

可引起慢性中毒,短间接接触高浓度的二硫化碳蒸气可引起急性中毒。轻者出现头痛、眩晕、恶心及精神症状;重者甚至死亡。因此在我国多个大城市都将环境中的 CS_2 作为一种常规的监测项目。

2 传统测量方法

传统的二硫化碳的测量采用二乙胺分光光度法^[1]。基本原理是,用含铜盐、二乙胺的乙醇溶液采样。在铜离子存在下,二硫化碳与二乙胺作用,生成黄棕色的二乙基二硫代氨基甲酸铜,于 435 nm 波长处进行分光光度测定。这种方法要进行采样,与标准曲线对比,最后得出浓度,仪器的维护费用很高,同时不能实现无人值守的在线测量。

3 差分吸收光谱法

3.1 差分吸收光谱法原理

差分吸收光谱(DOAS)技术就其本质来说是基于分子对光辐射的吸收,不同的分子对光辐射的吸收是不同的,有自己不同的吸收“指纹”。当一束光穿过大气或被测气体的样品池,光线会被其中的分子选择性地吸收,使得其在强度上和结构上都会发生变化,与原先的光谱进行比较就可得出吸收光谱。通过分析吸收光谱不但可以定性地确定某些成分的存在,而且还可以定量地分析这些物质的含量^[2]。

光源发出强度为 $I_0(\lambda)$ 的光,经过一定距离的传输后,由于某种大气气体分子对其吸收,在接收端测得的强度为 $I(\lambda, L)$, $I(\lambda, L)$ 和 $I_0(\lambda)$ 之间的关系可由朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律得出:

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \int_0^L \left\{ \sum_j [-\sigma_j^{\text{ABS}}(\lambda, p, T) \times \rho_j(l)] - \epsilon_R(\lambda, l) - \epsilon_M(\lambda, l) \right\} dl \right\} + N(\lambda), \quad (1)$$

第 j 种气体的吸收由它的吸收截面 $\sigma_j^{\text{ABS}}(\lambda, p, T)$ 来标识,它依赖于波长,压力和温度,以及它在光路上 l 处的密度 $\rho_j(l)$ 。悬浮颗粒的瑞利散射和米氏散射通过 $\epsilon_R(\lambda, l)$ 和 $\epsilon_M(\lambda, l)$ 描述。 $N(\lambda)$ 为光子的噪声,它依赖于 $I(\lambda, L)$ 。

差分吸收光谱技术的基本思想是将吸收截面分成两部分:

$$\sigma_j^{\text{ABS}} = \sigma_j^{\text{B}} + \sigma_j', \quad (2)$$

其中 σ_j^{B} 代表宽带光谱特征,而差分吸收截面 σ_j' 代表了窄带光谱特征。当仅仅考虑 σ_j' 时,就能有效克服光在开放光路中传播,初始光强不容易得到的问题,同时能够有效地避免瑞利散射和米氏散射的影响。

在差分吸收光谱仪器中,一般采用紫外气灯做光源,结合先进的数据处理方法,能够对紫外波段有吸收的多种气体进行精确测量。在检测气体的种类上已经达到了数十种。利用长光程、宽光谱等技术,其测量精度可以达到 10^{-6} 量级或更低^[3~7], 该技术目前已经和傅里叶红外(FTIR)、激光雷达探测^[8] 等技术一起,被广泛应用到了环境监测领域中。

3.2 CS_2 测量波段选择

测量波段的选择主要考虑两个方面:一是对于痕量气体的监测。为了提高测量的灵敏度,应该尽量选择一个具有很强吸收的波段。二是如果可能的话,选择的波段内尽量不包含有其它气体的吸收,但这不是绝对的要求,也往往是不可能实现的。

当选择的波段越靠近紫外,受到瑞利散射和 O_2 分子的吸收消光影响越严重,在波长在 200 ~ 230 nm,由于消光的影响,使得最大可用的光程在几百米。利用 HITRAN 数据库,可以查询出 CS_2 在紫外波段的主要吸收集中在 300 ~ 340 nm 之间,其吸收截面如图 1(a) 所示。

在确定了测量的波段后,必须考虑其他气体在该波段的影响。在这个波段, SO_2 , NO_2 都有较强的吸收,OH 自由基在 308 nm 附近的吸收也较强,如图 1(b) ~ 图 1(d) 所示。

3.3 CS_2 测量谱线数据分析

3.3.1 数据处理流程

对测量的谱线数据进行分析,从中反演出 CS_2 的浓度,其基本步骤和其它气体分析一样。首先是标准吸收截面的处理,得到(2)式中的 σ_j' ,其具体方法在文献[9]中有详细的介绍,然后对没有经过气体吸收的光谱 I_0 ——零光谱和测量谱线 I 进行低通滤波处理,以便消除随机噪声的影响,处理完毕后,计算光学密度:

$$D_o = \ln \left[\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \right] = \sum_{i=1}^n \sigma_i'(\lambda) c_i L + P(\lambda), \quad (3)$$

其中 $P(\lambda)$ 为一个多项式,代表了随波长做慢变化的“吸收”过程,包括瑞利散射、米氏散射等。

利用高通滤波算法,可以将(3)式中的 $P(\lambda)$ 滤掉,就得到了差分吸收光谱,即

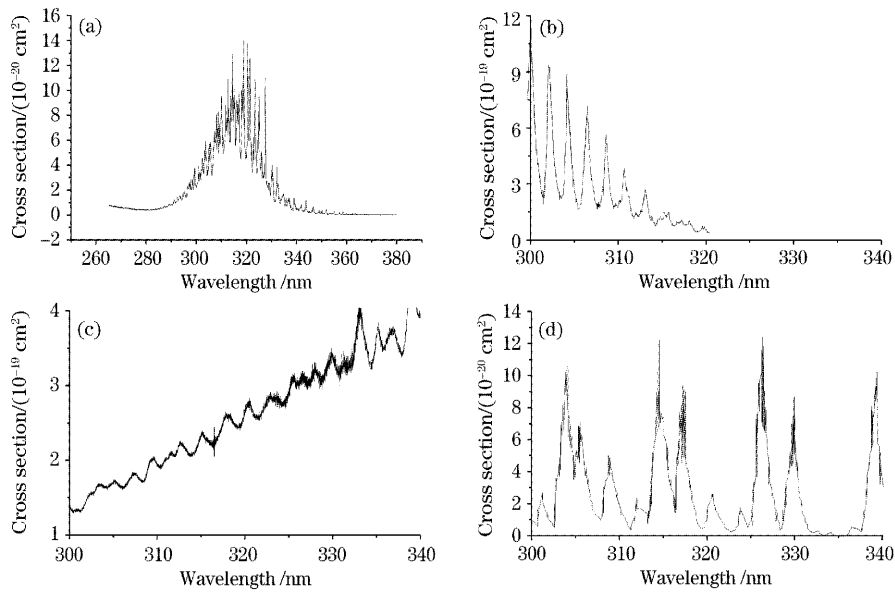


图 1 在 200~230 nm 波段内几种气体的吸收截面。(a) CS₂, (b) SO₂, (c) NO₂, (d) HCHO

Fig. 1 The absorption cross sections of some gases in the wave band of 200~230 nm.

(a) CS₂, (b) SO₂, (c) NO₂, (d) HCHO

$$\sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) c_i L = D_0 - P(\lambda), \quad (4)$$

利用基于最小二乘法的多元线性回归分析,可以同时计算得到中各气体组分的浓度 c_i ^[10]。

在实际测量中,由于仪器自身的不稳定性,以及由于温度引起的谱线漂移等,使用标准吸收谱线对差分吸收光谱进行最小二乘拟合时,拟合的点对应的波长未必一致,从而造成误差。因此在进行回归计算时,还要考虑对谱线进行非线性处理^[9],主要包括平移、压缩或拉伸,以便得到更好的拟合结果,提高测量精度。一般情况下,因为其它影响气体的吸收与被测气体相比是较小的,主要考虑对被测量气体的标准吸收截面进行这些处理。如在进行 CS₂ 测量时,尽管同时考虑了 SO₂, NO₂ 和 HCHO 的影响,只对 CS₂ 的标准吸收截面进行非线性处理即可。

3.3.2 谱线的非线性处理

在对已知浓度的样气进行测量过程中,发现在浓度反演算法中,不考虑标准吸收截面的非线性处理,测量误差比较大,而考虑非线性处理时,误差往往比不考虑时还要大。表 1 为对等效浓度为 54×10^{-6} 的样气进行 10 次测量的结果。表 2 为对这些测量结果的统计分析。图 2 为测量结果的分布。

经过仔细分析,发现氙灯谱线在该波段有很强的结构,如图 3 所示。将灯谱进行高通滤波,如图 3 (a) 所示,可以看出在 322~325 nm 范围内的结构非常明显。对于一条平滑的谱线,经过高通滤波后,

基本上是一条直线,没有结构,对测量不会造成影响。而正是氙灯在该波段的结构影响了对 CS₂ 的标准吸收截面的非线性处理。在进行标准吸收截面的平移、压缩或拉伸处理时,误以为灯谱的结构是吸收,结果处理的结构是尽可能的适应灯谱的结构,最终造成了较大的误差。

表 1 测量结果和误差(A:吸收截面经过非线性处理, B:吸收截面经过线性处理)

Table 1 The measurement results and errors (A: cross section is nonlinearly dealt, B: cross section is linearly dealt)

Seq.	Values A	Errors	Values B	Errors
1	55.0	1.03	54.3	-1.71
2	49.4	-4.58	62.1	6.06
3	48.6	-5.43	65.1	9.11
4	49.6	-4.37	54.3	-1.72
5	49.3	-4.74	50.3	-5.81
6	61.2	7.16	54.9	-1.03
7	63.3	9.28	59.9	3.93
8	51.5	-2.52	49.1	-6.87
9	39.9	-14.07	55.6	-0.44
10	59.8	5.87	64.4	8.36

表 2 两种测量方法结果统计

Table 2 The measurement results static of two processes

	Mean value	Standard deviation	Minimum value	Maximum value	Range
A	56.99	5.61	49.13	65.11	15.99
B	52.76	7.09	39.93	63.20	23.34

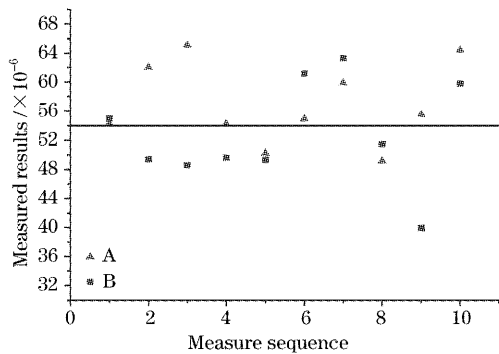


图 2 两种方法的测量结果分布图

Fig. 2 The measurement results distribution of two processes

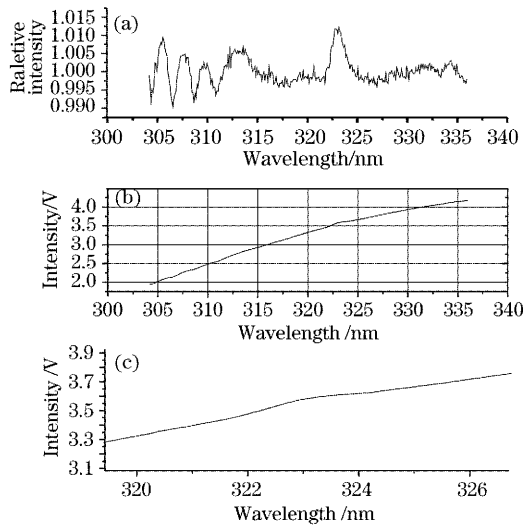


图 3 氘灯谱线结构

Fig. 3 Deuterium lamp spectrum structure

通过以上分析,要提高测量精度,必须消除灯谱结构的影响,将(3)式进行变换得到

$$\ln I_0(\lambda) = \sum_{i=1}^n \sigma'_i(\lambda) c_i L + P(\lambda) + \ln I(\lambda). \quad (5)$$

这样灯谱也可以认为是吸收气体,按照(2)式分为“差分吸收”和“宽带吸收”两部分,此时(5)式变为

$$\ln I_0(\lambda) = \sum_{i=1}^n [\sigma'_i(\lambda) c_i + \sigma_{lamp} \cdot c_{lamp}] L + P(\lambda). \quad (6)$$

灯谱的结构反应在 σ_{lamp} 上,参与最小二乘拟合,同时因为灯谱的固有结构非常明显且肯定存在,在对谱线进行非线性拟合时,以灯谱的结构为参考,对测量谱线进行平移、拉伸和放缩,就能够有效的消除灯谱结构的影响,提高测量精度。在实际应用中取得了良好的结果,图 4 为按照上述方法进行浓度反演时的一组拟合图和残差图。从残差图中可以看

出,其量级为 10^{-3} ,且残差中无固有的结构存在,表明拟合的结构非常好。

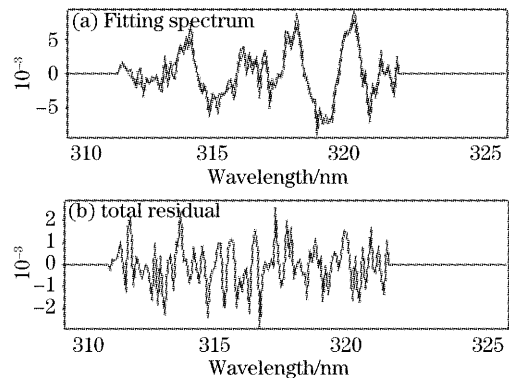


图 4 考虑灯谱结构时的拟合图和残差图

Fig. 4 Fitting graph (a) and residual graph (b) with lamp spectrum structure considered

4 应用实例

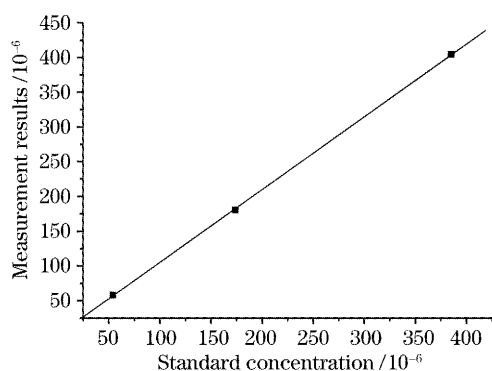
2004 年 1 月 8 日在南京环境监测站的一个监测站点(鼓楼中等专业学校顶楼),按照上述测量方法,利用美国热电子(TE)公司差分吸收光谱仪实现对 CS_2 的监测,进行了标准样气线性检验。采用了 3 种标准样气浓度,每种标准样气测量了 10 次,结果如表 3。

表 3 CS_2 样品池测量结果(样品池长度 7.5 cm,测量光程长度 273 m,空气中 CS_2 的背景值为 5×10^{-6})

Table 3 The measurement results of CS_2 cell (Cell length 7.5 cm, optical path 273 m, the CS_2 background in air is 5×10^{-6})

Cell concentrations	385	174	54	
Results/ 10^{-6}	1	403	177	44.6
	2	407	178	51.9
	3	400	170	60.1
	4	428	183	60.3
	5	413	175	62.1
	6	411	177	62.5
	7	402	198	60.5
	8	399	200	62.8
	9	387	185	50.7
	10	394	165	66.9
Aver.	399.4	175.8	53.2	
Relative error / %	3.7	1.0	1.5	

对三种标准样气测量的相对误差均小于 4%。 CS_2 测量值与标准值的相关性见图 5,相关系数达到了 0.99996。说明浓度的反演算法是可行的,其次对样品池的测量,受外界环境条件变化的影响非常小。这是因为样品池的浓度远远高于外界环境中的浓度。尽管对样品池的测量也是在开放的光路中进行的,

图 5 CS₂ 的线性相关性曲线Fig. 5 The linearity curve of CS₂

的,但每个测量周期基本上在 2 min 左右完成,环境条件不会发生剧烈变化,因此受外界环境的影响不大。对样品池的测量都是在比较短的时间段内完成的,仪器自身的温度漂移等也非常小。对于实际测量,为了克服各种因素的影响,需要定时对仪器进行校准。

图 6 为 2004 年 2 月 1 日到 7 日在南京市环境监测站的监测结果,从图中可以看出每天 CS₂ 的变化趋势大致相同。图 7 分别为 4 日到 7 日的监测数据,从图中可以看出,CS₂ 的浓度在下午 1:00~5:00 比较高,这与该站长期通过手工分析方法得到的结论基本一致。

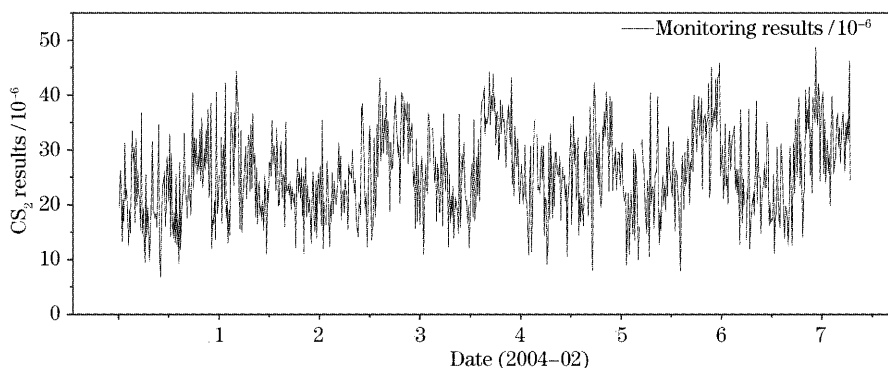
图 6 2004 年 2 月 1 日~2004 年 2 月 7 日南京市某区的 CS₂ 监测结果

Fig. 6 The monitoring results in Nanjing from February 1 2004 to February 7 2004

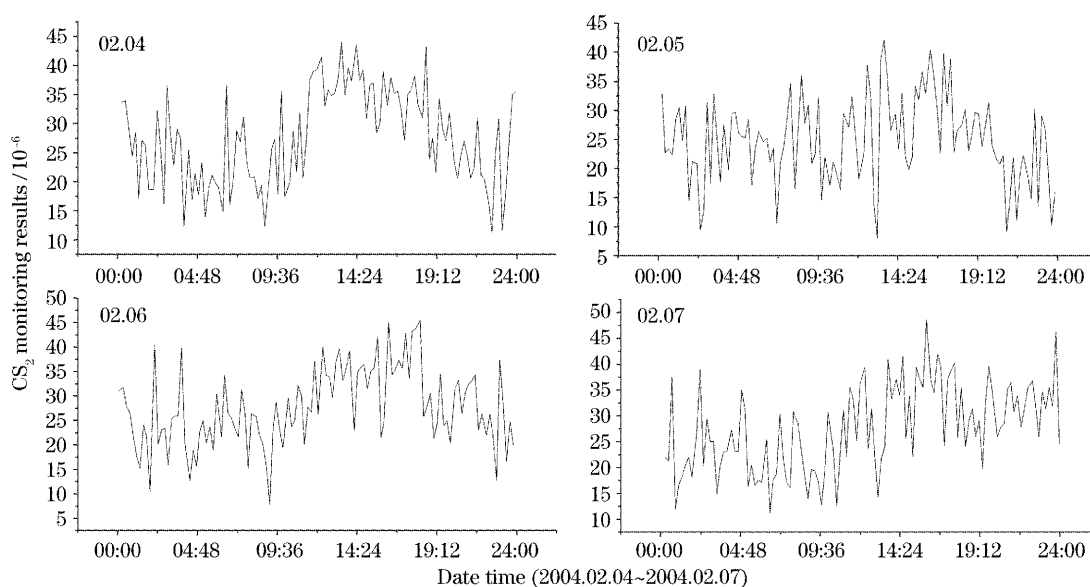
图 7 2004 年 2 月 4 日~2004 年 2 月 7 日南京市某区的 CS₂ 监测结果

Fig. 7 The monitoring results in Nanjing from February 4 2004 to 2004 年 2 月 7 日

参 考 文 献

1 State Environmental Protection Administration of China, Air quality-determination of carbon disulfide-Diethylamide

spectrophotometric method [S]. GB/T14680-93, 1993 (in Chinese)

国家环境保护总局. 空气质量二硫化碳的测定二乙胺分光光度

- 法[S]. GB/T14680-93, 1993
- 2 Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng *et al.*. Differential optical absorption spectroscopy for atmospheric trace gases monitoring [J]. *The Research of Environment Sciences*, 2001, **14**(5): 23~26 (in Chinese)
周 斌,刘文清,齐 锋等. 差分光学吸收光谱法测量大气污染气体的研究[J]. 环境科学研究, 2001, **14**(5): 23~26
- 3 Qi Feng, Liu Wenqing, Zhou Bin *et al.*. On study of forecasting the real-time data monitored by differential optical absorption spectroscopy method [J]. *Chinese J. Physics*, 2003, **52**(5): 1307~1312 (in Chinese)
齐 锋,刘文清,周 斌等. 对差分光学吸收光谱法的监测数据进行实时预测研究[J]. 物理学报, 2003, **52**(5): 1307~1312
- 4 Qi Feng, Liu Wenqing, Zhou Bin *et al.*. On study of improving DOAS system measurement precision with artificial neural network method [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(11): 1345~1349 (in Chinese)
齐 锋,刘文清,周 斌等. 利用人工神经网络方法提高 DOAS 系统测量精度研究[J]. 光学学报, 2002, **22**(11): 1345~1349
- 5 Qi Feng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Error analysis and improvement method of concentration measurement of trace gas in the atmosphere by differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2003, **32**(10): 1234~1238 (in Chinese)
齐 锋,刘文清,张玉钧等. 差分吸收光谱法测量大气痕量气体浓度误差分析及改善方法[J]. 光子学报, 2003, **32**(10): 1234~1238
- 6 Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng *et al.*. The analysis of error in differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2002, **22**(8): 957~961 (in Chinese)
周 斌,刘文清,齐 锋等. 差分吸收光谱法测量大气污染的测量误差分析[J]. 光学学报, 2002, **22**(8): 957~961
- 7 Theo Brauers, Martin Hausmann, Uwe Brandenburger *et al.*. Improvement of differential optical absorption spectroscopy with a multi-channel scanning technique [J]. *Appl. Opt.*, 1995, **34**(21): 4472~4479
- 8 Tao Zongming, Zhang Yinchao, Cen Gang *et al.*. Estimating method of detecting minimum pollutant gas concentration by lidar [J]. *Acta Optica Sinica*, 2004, **24**(5): 602~604 (in Chinese)
陶宗明,张寅超,岑 岗等. 激光雷达探测污染气体最小浓度的估算方法[J]. 光学学报, 2004, **24**(5): 602~604
- 9 Zhou Bin, Liu Wenqing, Qi Feng *et al.*. Study of concentration retrieving method in differential optical absorption spectroscopy for measuring air pollutants [J]. *Chinese J. Physics*, 2001, **50**(9): 1818~1823 (in Chinese)
周 斌,刘文清,齐 锋等. 差分吸收光谱法测量大气污染的浓度反演方法研究[J]. 物理学报, 2001, **50**(9): 1818~1823
- 10 Jochen Stutz, Ulrich Platt. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods [J]. *Appl. Opt.*, 1996, **35**(30): 6041~6053