

文章编号: 0253-2239(2008)09-1643-06

# 分辨率对大气中痕量污染气体的 DOAS 测量性能影响研究

彭夫敏<sup>1,2</sup> 谢品华<sup>1</sup> 张英华<sup>1</sup> 李海洋<sup>2</sup> 司福祺<sup>1</sup> 李素文<sup>1</sup> 刘文清<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> 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)

<sup>2</sup> 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023

**摘要** 在差分吸收光谱(DOAS)测量过程中,光谱分辨率的选择直接决定了污染气体浓度的测量准确度。主要研究了光谱分辨率对污染气体被检测到的特征吸收结构形状的影响,以及差分吸收截面随分辨率的变化趋势,从而确定了光谱分辨率对污染气体最低可检测浓度的影响,通过研究分辨率与光强的关系,确定了分辨率与信噪比(S/N)的函数关系式,得出了 DOAS 测量 NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的最佳信噪比范围,对多种污染物标准气体进行了同时监测,计算出标准气体在不同光谱分辨率下的测量误差,确定了对 NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 监测的最适用的分辨率范围。在此分辨率范围既能够实现痕量气体的准确定性定量测量,又能达到测量所需要的高灵敏度,强选择性和适用的时间分辨率。通过在北京丰台区的实际监测得到了与点式仪器测量结果很好的一致性。

**关键词** 大气光学; 环境监测; 光谱分辨率; 检测限; 特征吸收结构; 差分吸收光谱(DOAS)

**中图分类号** O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20082809.1643

## Effect of Spectral Resolution on Measurement of Trace Gases in Atmosphere by Differential Optical Absorption Spectroscopy

Peng Fumin<sup>1,2</sup> Xie Pinhua<sup>1</sup> Zhang Yinghua<sup>1</sup> Li Haiyang<sup>2</sup> Si Fuqi<sup>1</sup>

Li Suwen<sup>1</sup> Liu Wenqing<sup>1</sup>

(<sup>1</sup> Key Laboratory of Environmental Optical & Technology, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

<sup>2</sup> Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian, Liaoning 116023, China

**Abstract** In the differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurement, the accuracy of the pollutant concentration is determined by the selected spectral resolution. The effect of spectra resolution on the detected characteristic absorption structure of gaseous pollutants and the variation of differential cross section of gaseous pollutants with the change of resolution are studied. The effect of spectra resolution on the detection limits of gaseous pollutants is deduced, and the functional dependence of the signal-to-noise ratio (S/N) on the spectral resolution is reduced by studying the relationship between light intensity and spectral resolution, from which the resolution is determined for all the gaseous pollutants with the optimal S/N. The measurement error in detecting the standard gases at different spectral resolution is calculated. The optimized resolution range are determined for the gaseous pollutants, which can yield high sensitivity, good selectivity and reasonable time resolution for the accurate qualitative and quantitative analysis of NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub>. The real time monitoring of NO<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and SO<sub>2</sub> are carried out in the Fengtai district of Beijing, and the measurement result is in good agreement with the result of point instruments.

**Key words** atmospheric optics; environmental monitoring; spectral resolution; detection limit; characteristic absorption structure; differential optical absorption spectroscopy (DOAS)

收稿日期: 2007-06-27; 收到修改稿日期: 2007-10-29

基金项目: 国家 863 计划(2006AA06A303)资助课题。

作者简介: 彭夫敏(1979—),女,博士研究生,主要从事光谱分析和环境化学等方面的研究。E-mail: pengfm79@gmail.com

导师简介: 谢品华(1968—),女,博士,研究员,主要从事有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: xiepinhua@gmail.com

## 1 引 言

随着人类经济的高速发展,环境污染和生态破坏日益严重,突发性环境污染事件也时有发生.如何防治污染、保护环境,成为当代科学的一个重要课题.对世界污染最严重污染物主要是  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$ , 成为美国环境保护局规定的世界六种最严重污染物中的三种,所以对  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$  进行大范围的长期监测,提供区域污染背景成为污染治理的必要条件.差分光学吸收光谱技术(DOAS)由于监测范围广、速度快、成本低,且准确性和时间分辨率高等优势,非常适合对大气中的痕量  $\text{NO}_2$ ,  $\text{O}_3$  和  $\text{SO}_2$  进行长期的动态监测<sup>[1,2]</sup>.

DOAS 主要是通过获取大气中气体吸收的差分光学厚度  $D'$  来实现对气体分子的定性和定量

$$I(\lambda, L) = I_0(\lambda) \exp \left\{ \left\{ \int_0^L \sum_i [-\sigma_i(\lambda, P, T) \times \rho_i(l)] - \epsilon_R(\lambda, l) - \epsilon_M(\lambda, l) \right\} dl \right\} + N(\lambda), \quad (1)$$

$\sigma_i(\lambda, p, T)$  为气体  $i$  的吸收截面,它依赖于波长、压力和温度。 $\rho_i(l)$  为气体  $i$  在光路上  $l$  处的密度。 $\epsilon_R(\lambda, l)$  和  $\epsilon_M(\lambda, l)$  指悬浮颗粒的瑞利散射和米氏散射。 $N(\lambda)$  为光子噪声,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<sup>[5]</sup>:

$$\sigma_i = \sigma_i^b + \sigma_i', \quad (2)$$

其中  $\sigma_i^b$  代表宽带光谱特征,而  $\sigma_i'$  代表了窄带光谱特征.仅仅考虑  $\sigma_i'$  时,就能有效克服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.通过计算差分吸收光谱的光学密度  $D$ :

$$D = \ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) C_i L, \quad (3)$$

利用基于最小二乘法的多元线性回归分析,可以同时计算得到各气体组分的浓度  $c_i$ :

$$c_i = \frac{D'(\lambda)}{\sigma'(\lambda)L}. \quad (4)$$

## 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(高压氙弧灯 150 W, Osram, Germany), Cassegrain 型发射/接受兼为一体的望远镜(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, 1200 和 600 L/mm, 光栅闪耀波长分别为: 300, 300 和 500 nm; 入射狭缝: 100  $\mu\text{m}$ ) 和 1024 单元的光电二极管阵列探测器(PDA, 工作温度:  $-30^\circ\text{C}$ )。接收到的光通过光纤

的<sup>[3,4]</sup>。在检测过程中,DOAS 的光谱分辨率( $\Gamma_0$ , 表示仪器函数的半峰全宽)对痕量气体检测结果的准确性,精确性以及时间分辨率都起到了决定性的作用.本文主要研究了光谱分辨率对污染气体被检测到的特征吸收结构形状的影响,以及差分吸收截面随分辨率的变化趋势。

## 2 DOAS 原理和测量系统

### 2.1 DOAS 原理

DOAS 技术是基于分子对光辐射的特征吸收来对气体分子进行定性并定量的.光源发出强度为  $I_0(\lambda)$  的光,经过一定距离传输后,由于大气气体分子对其吸收,在接收端强度变为  $I(\lambda, L)$ ,  $I(\lambda, L)$  和  $I_0(\lambda)$  间的关系遵循朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律<sup>[3]</sup>:

(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 特征吸收分析

如图 1 所示,  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$  和  $\text{NO}_2$  的特征吸收主要

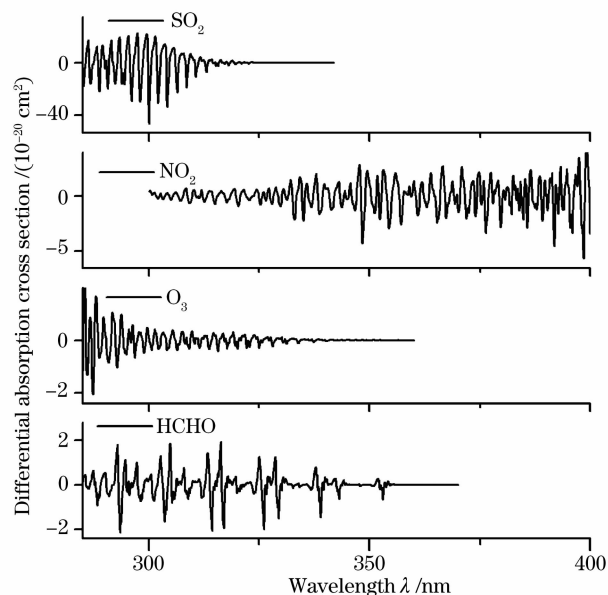


图 1  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  和 HCHO 的差分吸收截面

Fig. 1 Differential absorption cross section of  $\text{O}_3$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}_2$  and HCHO

在紫外波段,互相之间相互重叠。由于 O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在大气中通常为 10<sup>-9</sup> 量级,很容易被噪声所淹没,所以要准确测量,不仅要求仪器要具有较高的准确度,还要提高灵敏度,降低对 O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的检测限<sup>[8]</sup>。

## 4 分辨率对污染物测量的影响

### 4.1 吸收特征的影响

用高分辨率的气体的标准吸收截面  $\sigma(\lambda)$  与不同光谱分辨率高斯形状的仪器函数相卷积得到不同  $\Gamma_0$  下的差分吸收截面  $\sigma'(\lambda)$ ,如图 2 所示,O<sub>3</sub>,SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的  $\sigma'(\lambda)$  随  $\Gamma_0$  的不断增大,其特征吸收结构的形状都在不断发生变化,主要表现为:1)最强吸收结构的位置在不断的发生偏移;2)气体分子所特有的在  $\Gamma_0$  较低时所显现出来特征吸收结构逐渐消失,特

征吸收带逐渐变得平滑;3)差分吸收截面  $\sigma'(\lambda)$  值不断减小。其中吸收结构位置的偏移和平滑,使各种气体吸收结构的相似性逐渐增加,如图 3 所示,在  $\Gamma_0$  较小时(0.04 nm),O<sub>3</sub> 的特征吸收比 SO<sub>2</sub> 具有较窄的吸收带和较多的精细结构,虽然两种气体的特征吸收相互重叠,但不具有相似性,所以在数据反演过程中所造成的干扰基本可以忽略不计;但随着  $\Gamma_0$  的不断增大,O<sub>3</sub> 的精细结构逐渐消失,吸收带逐渐增宽,在如图所示波段出现与 SO<sub>2</sub> 相似的特征吸收结构,在  $\Gamma_0=1.0$  nm 时,O<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 的吸收结构已具有很好的相似性。由于在此波段 O<sub>3</sub> 的  $\sigma'(\lambda)$  远小于 SO<sub>2</sub>,所以这种相似性致使当 O<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 同时出现在大气中时所测得的光谱,看不出 O<sub>3</sub> 的吸收结构,拟合不出浓度值;同时增大了 SO<sub>2</sub> 浓度的反演误差。

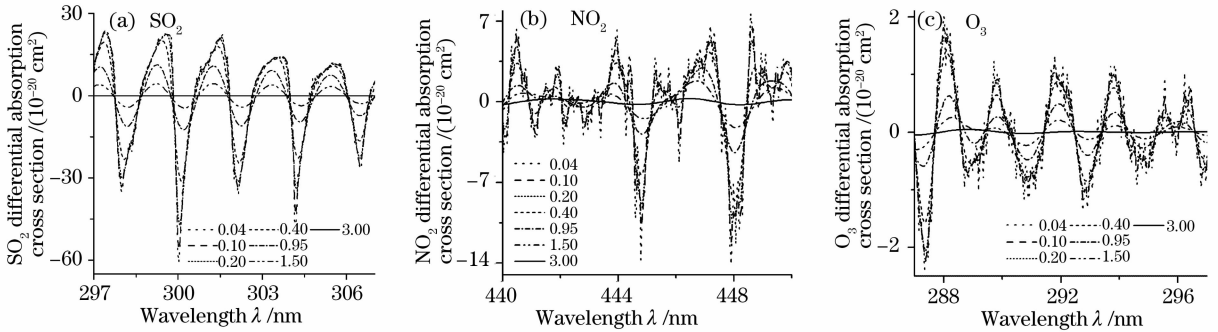


图 2 不同光谱分辨率下 O<sub>3</sub>,SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的差分吸收截面

Fig. 2 Differential absorption cross section of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> at different spectral resolution

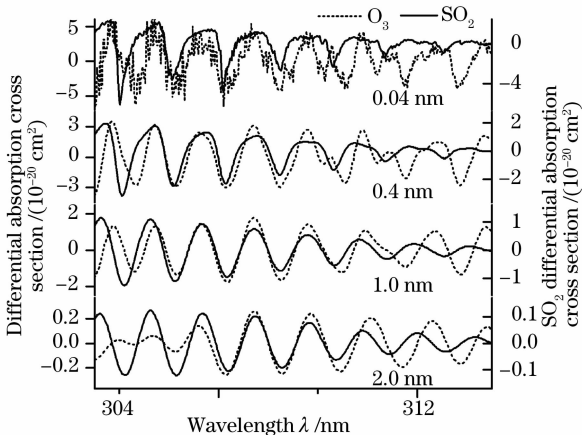


图 3 O<sub>3</sub> 和 SO<sub>2</sub> 在光谱分辨率为 0.04 nm、0.4 nm、1.0 nm 和 2.0 nm 时的差分吸收截面

Fig. 3 Differential absorption cross section of SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> at the spectral resolution of 0.04 nm, 0.4 nm, 1.0 nm and 2.0 nm

### 4.2 $\sigma'(\lambda)$ 值的影响

DOAS 主要是通过获取大气中气体吸收的差分光学厚度  $D'$  来实现对气体分子的定性和定量的,所

以在 DOAS 光谱中所要获取的主要信号就是气体差分吸收的光学厚度  $D'$ 。一般,气体差分吸收的光学厚度  $D'$  作为  $\Gamma_0$  的函数与该物质的差分吸收截面  $\sigma'(\lambda)$  成正比。在通常的低光谱分辨率下(即  $\Gamma_0 > 0.1$  nm 时),差分吸收截面  $\sigma'(\lambda)$  主要由  $\Gamma_0$  决定,随着  $\Gamma_0$  的不断增大, $\sigma'(\lambda)$  值不断减小,并且由于不同气体在不同波段特征吸收的差异性,其随  $\Gamma_0$  的变化趋势各有不同。

图 4 显示了 O<sub>3</sub>,SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在不同波段的最大  $\sigma'(\lambda)$  值随  $\Gamma_0$  的变化趋势,其相似性是:除了 NO<sub>2</sub> 在 350 nm 波段的  $\sigma'(\lambda)$  之外,其它的  $\sigma'(\lambda)$  受  $\Gamma_0$  的影响趋势是相近的,在  $\Gamma_0$  较小时,即使微小的变动都会引起  $\sigma'(\lambda)$  的急剧减小;随  $\Gamma_0$  的增大,虽然  $\sigma'(\lambda)$  仍在不断减小,但受的  $\Gamma_0$  影响程度已急剧减小,当  $\Gamma_0 > 1.5$  nm 时,所有  $\sigma'(\lambda)$  值已较高分辨率时降低一个多数量级,随  $\Gamma_0$  的变化趋势也已非常缓慢;对于 NO<sub>2</sub> 在 350 nm 波段附近的  $\sigma'(\lambda)$ ,受  $\Gamma_0$  的影响程度最大即斜率最大的处并不是出现在  $\Gamma_0$  最小处,而是

约出现在 0.28~0.75 nm 处。这是因为在  $\Gamma_0 \approx 0.28$  nm 时,  $\sigma'(\lambda)$  已接近最大值, 分辨率的提高已对  $\sigma'(\lambda)$  影响不大。其主要的区别就是, 每种气体在不同波段受  $\Gamma_0$  的影响程度又各有差别:  $O_3$  在不同波段的  $\sigma'(\lambda)$  受  $\Gamma_0$  的影响几乎一致,  $SO_2$  在不同波段

的  $\sigma'(\lambda)$  受  $\Gamma_0$  的影响差别较小, 而  $NO_2$  在不同波段的  $\sigma'(\lambda)$  受  $\Gamma_0$  的影响却存在较大的差别, 当  $\Gamma_0$  增大到 0.2 nm 时, 在 350 nm 波段  $\sigma'(\lambda)$  已降低至高分辨率时的 70%, 而在 445 nm 波段  $\sigma'(\lambda)$  可达到 95%。

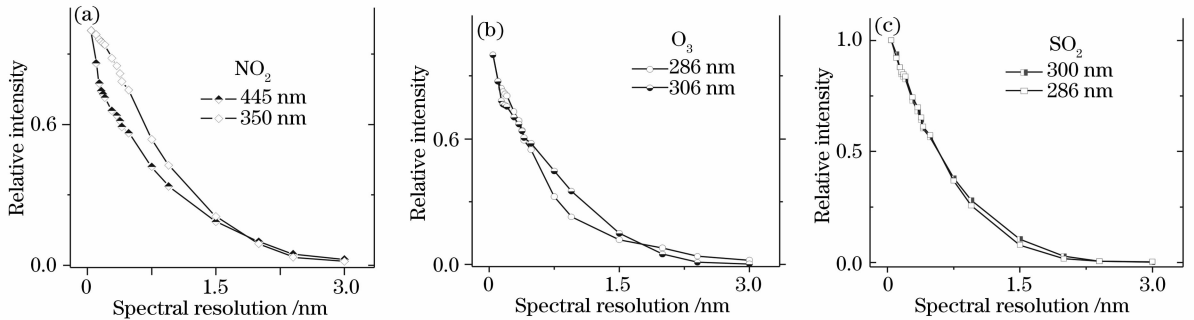


图 4  $O_3$ ,  $SO_2$  和  $NO_2$  的差分吸收截面随光谱分辨率的变化趋势

Fig. 4 Dependence of the differential absorption cross section of  $O_3$ ,  $SO_2$  and  $NO_2$  on spectral resolution

由(4)式可得出气体的最低可检测浓度为

$$c_{\min} = \frac{D_0}{\sigma'(\lambda, \Gamma_0)L}, \quad (5)$$

所以  $D_0 \propto \sigma'(\lambda)$ 。其中  $D_0$  为最低可检测光学厚度;  $\sigma'(\lambda, \Gamma_0)$  为气体在一定波段和分辨率下的差分吸收截面。这意味着  $O_3$ ,  $SO_2$  和  $NO_2$  的检测限也会在  $\Gamma_0$  不断增大的同时而急剧降低, 所以为了提高测量精确度, 降低  $O_3$ ,  $SO_2$  和  $NO_2$  的检测限, 保证较低的  $\Gamma_0$  值是必要的。一般情况下,  $D_0$  主要由光子噪声(与光强成正比)和由探测器噪声所导致的背景吸收结构(表示为  $B$ )决定。对典型的 DOAS 系统, 一般在  $10^{-4}$  数量级。光电子噪声正比于  $N^{1/2}$ ,  $N$  为在单位时间  $t$  内围绕吸收线中心所检测到的光子总数:

$$D_0 = (N^{1/2} + B^2)^{1/2}, \quad (6)$$

如果考虑吸收线或吸收带的峰半高全宽  $\Gamma$ , 在一定光源  $N(\lambda)$  的光强下, 围绕吸收中心的光强就变为  $N(\lambda)d\lambda \approx N(\lambda)\Gamma$  (在每 nm 线宽上每秒钟所检测到的光子数), 那么,  $D_0$  可表示为

$$D_0 \approx [1/(N(\lambda)\Gamma t) + B^2]^{1/2}. \quad (7)$$

### 4.3 光强的影响

由上得出, 当  $\Gamma_0$  减小时, 气体的检测限会随之降低, 但同时也降低了光通量  $I_i$ 。对于固定光栅的光谱仪, 光通量  $I_i$  与  $\Gamma_0$  的平方成正比。对于特定吸收气体, 在一定波段和光程下,  $D'$  与气体的浓度成正比。当瞬时噪声是噪声的主要来源时, 由(7)式得出  $D_0$  与  $I$  的二次方根成反比<sup>[3]</sup>:

$$D_0 \propto 1/I^{1/2} \quad \text{即} \quad D_0 \propto 1/\Gamma_0, \quad (8)$$

所以, 为了提高信噪比, 降低检测限,  $I$  需达到一定的强度。但在提高光谱分辨率的同时, 尤其是在  $\Gamma_0^2$

较小的情况下提高分辨率,  $I$  迅速减小。通常  $I \propto t$ ,  $t$  为曝光时间, 所以在降低  $\Gamma_0$  的同时为了维持光强需增大  $t$ , 降低了 DOAS 对 MAHC 测量的时间分辨率。所以时间分辨率  $R_t$  与  $\Gamma_0^2$  成反比。

### 4.4 对信噪比的影响

理论上只要  $\sigma'(\Gamma_0)$  值是  $\Gamma_0$  的任意函数(即随  $\Gamma_0$  的增大而减小), 在图 5 的示例中,  $\Gamma_0$  在较窄的变化范围内,  $\sigma'(\Gamma_0)$  可简单的近似为  $\Gamma_0$  的线性函数<sup>[3]</sup>:

$$\sigma'(\Gamma_0) = f(\Gamma_0) \approx \sigma'_0(1 - a\Gamma_0), \quad (9)$$

其中  $a$  是常数。在这种情况下可得到信噪比与  $\Gamma_0$  的函数关系可式:

$$D'/N = \sigma'_0(1 - a\Gamma_0)\Gamma_0 \propto \Gamma_0 - a\Gamma_0^2, \quad (10)$$

$(N = D_0)$

由(10)式可看出,  $D'/N$  与  $\Gamma_0$  呈二次函数关系, 所以要得到最佳  $D'/N$ , 必须使

$$d(D'/N)/d\Gamma_0 = 1 - 2a\Gamma_0 = 0, \quad (11)$$

即

$$\Gamma_{0\text{opt}} = 1/2a. \quad (12)$$

如图 5 所示, 对于  $O_3$  和  $NO_2$ , 在不同的波段,  $\sigma'(\lambda)$  受  $\Gamma_0$  的影响程度稍有差别,  $O_3$  的较强吸收所在的 286 nm 附近波段的  $\sigma'(\lambda)$  随  $\Gamma_0$  增大而降低的程度比 306 nm 附近波段的  $\sigma'(\lambda)$  大;  $NO_2$  的最强吸收所在的 445 nm 附近波段的  $\sigma'(\lambda)$  随  $\Gamma_0$  增大而降低的程度比 306 nm 附近波段的  $\sigma'(\lambda)$  小。由此决定了  $O_3$  和  $NO_2$  在不同波段所确定的  $a$  值稍有不同, 如图 5 所示, 由线性拟合得出  $O_3$ ,  $SO_2$  和  $NO_2$  在不同波段的  $a$  值, 及其对应的  $\Gamma_{0\text{opt}}$ , 结果见表 1。

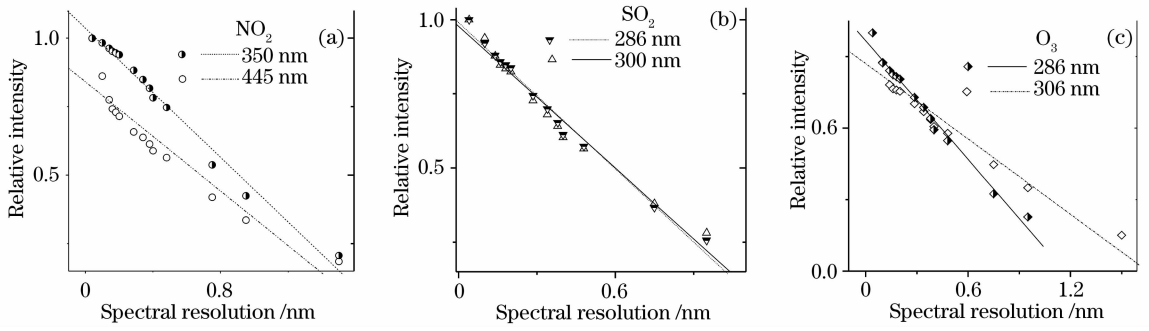


图 5 O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的差分吸收截面与光谱分辨率的线性关系

Fig. 5 Linear relationship between the differential absorption cross section of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> with spectral resolution

表 1 O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 的差分吸收截面与光谱分辨率的线性关系

Table 1 Linear relationship between the differential absorption cross section of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> with spectral resolution

Compounds	Center of wavelength range /nm	Linear regression	$a / \text{nm}^{-1}$	$\Gamma_{\text{opt}} / \text{nm}$
SO <sub>2</sub>	300	$y=0.9774-0.7962 \times x$	0.8146	0.6138
	286	$y=0.9899-0.8219 \times x$	0.8303	0.6022
NO <sub>2</sub>	445	$y=0.8407-0.4985 \times x$	0.5929	0.8433
	350	$y=1.0366-0.5898 \times x$	0.5689	0.8788
O <sub>3</sub>	286	$y=0.9656-0.8282 \times x$	0.8576	0.5830
	306	$y=0.8703-0.5268 \times x$	0.6053	0.8261

4.5 对测量准确度的影响

以已知浓度的标准样气以 A 和 B 两种比例分别在不同的光谱分辨率下进行检测, 分别重复 10 次, 标准样气的浓度以及其检测结果的平均值分别见图 6 和表 2。如图 6 所示, 随  $\Gamma_0$  的不断变化, 每

种气体的相对误差也在各以不同的趋势变化。其相似之处是: 1) 气体浓度的变化对相对误差的变化趋势影响较小, 除 O<sub>3</sub> 存在较大的差别外, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 在不同浓度下的变化趋势几乎一致; 2) 剩余噪声(去除气体吸收后的剩余谱的峰峰值即最大值与最小值

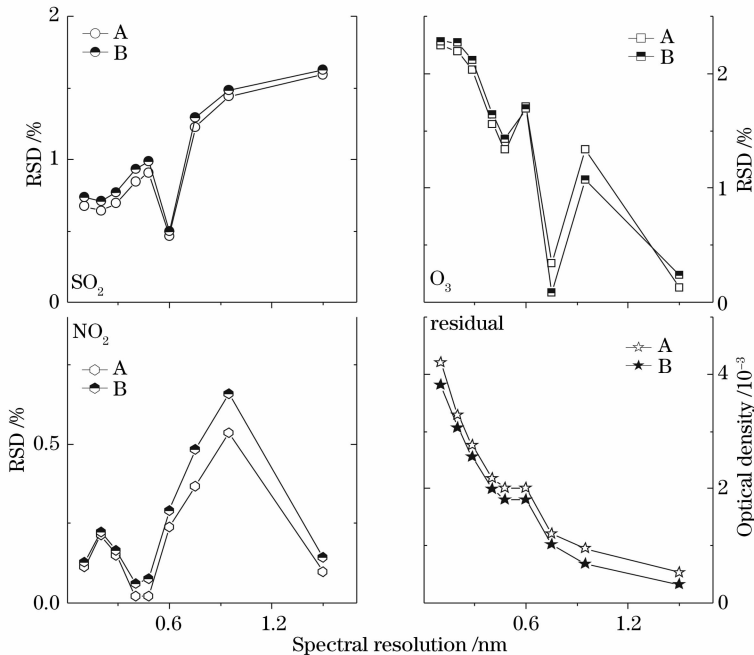


图 6 O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> 和 NO<sub>2</sub> 标准气体在不同分辨率下的检测结果。A 和 B: 混合标气 A 和 B, 见表 2

Fig. 6 Result of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub> standard gases detected at different spectral resolutions.

A and B: the gas samples A and B, as shown in Table 2

之差)受气体浓度的影响较小。其不同之处是:SO<sub>2</sub>与标准值的偏差基本上是随 $\Gamma_0$ 的增大而增大,在 $\Gamma_0 \approx 0.6$  nm处,出现最低值;O<sub>3</sub>与标准值的偏差基本上是随 $\Gamma_0$ 的增大而减小,在 $\Gamma_0 \approx 0.75$  nm处,出现最低值;NO<sub>2</sub>与标准值的偏差随 $\Gamma_0$ 的增大变化较复杂,但在 $\Gamma_0 \approx 0.4 \sim 0.5$  nm处,出现与真实值最接近的值。

表2 SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>标准样气的浓度  
(设定测量光程长度920 m)

Table 2 Concentrations of SO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> standard gases  
(optical path 920 m)

Sample	Concentration (10 <sup>-9</sup> )			
	HCHO	SO <sub>2</sub>	NO <sub>2</sub>	O <sub>3</sub>
A	5	50	50	80
B	5	20	20	40

通过以上分析,光谱分辨率直接决定了检测气体的特征吸收结构、检测限、受干扰气体干扰的程度以及仪器的检测信噪比,从而决定了对O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>的检测准确度,得出SO<sub>2</sub>的最佳检测分辨率是尽量接近0.6 nm,NO<sub>2</sub>是尽量接近0.4—0.5 nm,O<sub>3</sub>是尽量接近0.75 nm。

## 5 实例比较

通过以上得出的结论,2007年2月在北京大学校内,按照上述结论,用DOAS分别选定0.6 nm、0.45 nm和0.75 nm的光谱分辨率对SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>进行了实时监测。DOAS仪器系统放置于计算机科学技术系大楼七层,角反射器放置于相距460 m(L=920 m)的政府管理学院大楼五楼楼顶。结果见图7,监测结果与同时进行监测的点式仪器的监测

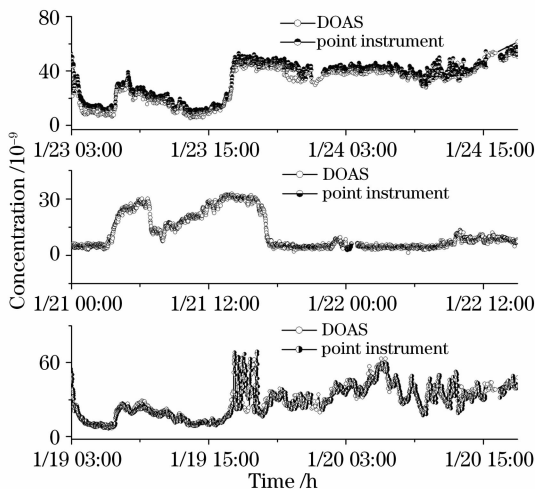


图7 O<sub>3</sub>、SO<sub>2</sub>和NO<sub>2</sub>的监测结果

Fig. 7 Monitoring result of O<sub>3</sub>, SO<sub>2</sub> and NO<sub>2</sub>

结果具有很好的一致性,说明在选定的仪器分辨率下可实现对SO<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>和O<sub>3</sub>高准确度的监测。

## 6 结 论

本文研究证明在DOAS测量过程中,光谱分辨率的选择可直接决定污染气体浓度的测量准确度:污染气体被检测到的特征吸收结构形状以及差分吸收截面的大小都随光谱分辨率的变化而变化趋势。通过研究分辨率与光强的关系,确定了分辨率与信噪比(S/N)的函数关系式,得出了DOAS测量NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>的最佳信噪比范围,对多种污染物标准气体进行了同时监测,计算出标准气体在不同光谱分辨率下的测量误差,确定了对NO<sub>2</sub>、O<sub>3</sub>和SO<sub>2</sub>监测的最适用的分辨率范围。在此分辨率范围既能够实现痕量气体的准确定量,又能达到测量所需要的高灵敏度,强选择性和适用的时间分辨率。最后通过在北京丰台区的实际监测得到了与点式仪器测量结果很好的一致性。

## 参 考 文 献

- Thornton J A, Wooldridge P J, Cohen R C *et al.*. Comparisons of in situ and long path measurements of NO<sub>2</sub> in urban plumes [J]. *J. Geophys. Res.*, **108**(D16); doi:10.1029/2003JD003559
- 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  
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
- Platt U. *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS)*, in: *Air Monitoring by Spectroscopic Techniques* [M]. Sigrist M W, (Ed.), Chemical Analysis Series, John Wiley & Sons, Inc., 1994, **127**: 27~84
- Stutz J, Platt U. 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
- 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  
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
- Li Ang, Xie Pinghua, Liu Wenqing *et al.*. Monitoring of total emission volume from pollution sources based on passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1537~1542  
李 昂,谢品华,刘文清等. 被动差分光学吸收光谱法监测污染源排放总量研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- Si Fuqi, Liu Jianguo, Xie Pinghua *et al.*. Determination of aerosol optical thickness and atmospheric visibility by differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(7): 961~964  
司福祺,刘建国,谢品华等. 差分吸收光谱技术监测气溶胶光学厚度及大气能见度的研究[J]. *光学学报*, 2006, **26**(7): 961~964
- 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  
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