基于车载被动 DOAS 系统的化工园区甲醛柱浓度精确反演研究

胡肇焜^{1,2},李 昂^{1*},谢品华^{1,2,3},吴丰成¹,徐 晋¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所,中国科学院环境光学与技术重点实验室,安徽 合肥 230031

2. 中国科学技术大学科学岛分院, 安徽 合肥 230026

3. 中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心,中国科学院城市环境研究所,福建 厦门 361021

摘 要 甲醛(HCHO)是大气中含量最为丰富的羰基化合物,是非甲烷可挥发性有机化合物(NMVOCs)的 最重要的中间产物之一,广泛参与大气中的光化学反应,同时也是气溶胶的重要前体物,在大气化学中承担 了非常重要的作用。石油化工行业的 VOCs 类排放是城市大气中 HCHO 的重要来源,而目前化工园区中的 HCHO 等 NMVOCs 类污染物主要通过点式设备获取近地面浓度,缺乏立体监测数据。差分光学吸收光谱 (DOAS)技术已成功应用于 SO₂ 和 NO₂ 等污染气体监测,甲醛由于其光学吸收强度相对较弱,反演波段内 其他气体交叉干扰强,实际的监测应用相对较少。选取某石化企业,运用被动 DOAS 方法实现了甲醛柱浓度 的精确反演。研究通过建立甲醛吸收截面与其他参与拟合气体吸收截面的二维相关性矩阵,选取甲醛吸收 截面同其他气体吸收截面相关性最小的波段,即实现其他气体对甲醛的 DOAS 反演交叉干扰最小的波段的 获取。同时选取外场实际采集的光谱,选择不同起始波段和截止波段做迭代 DOAS 反演,通过拟合残差来评 估甲醛在不同波段的实际反演效果。在截面间交叉干扰小,拟合残差低的波段范围内,选择尽量宽的波段作 为最佳的拟合波段,实现甲醛的精确 DOAS 反演。由甲醛同其他气体吸收截面的二维相关性矩阵结果,甲醛 与 NO2, SO2 和 O3 和 O4 间在大部分波段内相关性均在 0.5 以下, 交叉干扰小; 甲醛同 BrO 在起始波长 318 ~320 nm, 截止波长 340~346 nm 以及起始波长 330~334 nm, 截止波长 354~360 nm 两个波段范围内截面 间相关性小于 0.5, 适合作为 HCHO 的反演波段。通过选择不同起始波段和截止波段做甲醛的迭代 DOAS 反演,结合拟合截面相关性分析结果综合考虑,最终采用 332.4~358.1 nm 作为 HCHO 的反演波段,拟合 残差在10⁻⁴量级。利用车载被动 DOAS 系统, 通过建立吸收截面间二维相关性矩阵并通过实测光谱的迭代 反演,获取了适用于该套系统的 HCHO 最佳拟合波段,拟合残差降低至 10⁻⁴量级,在实现甲醛精确反演的 基础上,结合系统 GPS 信息,获取了某化工企业甲醛柱浓度的空间分布,整个外场观测期间,HCHO 的反 演误差低于 6%。结果表明, 车载被动 DOAS 系统在快速获取化工园区甲醛空间分布信息上可以发挥重要作 用,为城市大气中甲醛的立体监测提供了一种有效测量手段。

关键词 大气污染;化工园区;DOAS;拟合波段;HCHO
中图分类号:O433.5 文献标识码:A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-3028-06

引 言

甲醛是对流层中最为丰富的羰基化合物^[1],广泛参与大 气中的光化学反应。城市大气中的甲醛一次来源为化石燃料 的不完全燃烧及化工企业的对外排放;二次来源为大气中非 甲烷可挥发性有机化合物(non-methane volatile organic compounds, NMVOCs)的光化学反应。甲醛在大气中的活性很 高,它可以通过光化学反应生成 HO₂ 自由基,HO₂ 自由基 与 NO 快速反应生成 OH 自由基,因此甲醛还是重要的大气 OH 自由基来源^[2]。甲醛同时还是 NMVOCs 氧化反应的最 主要中间产物^[3],其浓度分布可近似反映 NMVOCs 的分 布^[4]。监测大气环境中甲醛的时空分布具有重要意义。

在已有的甲醛研究中,针对室内环境的研究较多,针对 城市大气环境中甲醛的研究相对较少。常规的甲醛测量方法 主要包括气相色谱法、分光光度法、液相色谱法等^[2]。除适

收稿日期: 2018-04-29, 修订日期: 2018-10-16

基金项目:国家重点研发计划项目(2016YFC0201507, 2016YFC0208203, 2017YFC0209902),国家自然科学基金项目(41775029)资助 作者简介:胡肇焜,1989年生,中国科学院安徽光学精密机械研究所助理研究员 e-mail: zkhu@aiofm.ac.cn

用于实验室环境的常规点式测量系统外,甲醛的空间分布信 息往往需要通过遥测技术获取,常见的甲醛遥测方法包括长 光程差分吸收光谱系统^[5-8](LP-DOAS)、多轴差分吸收光谱 系统^[9-16](MAX-DOAS)、卫星遥感^[17-19]和车载被动差分光学 吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)^[20-22]遥测系统等方式。LP-DOAS和 MAX-DOAS仪 器常作为监测站点设备,体积大,不易携带。卫星观测可以 很好地反映大面积的 HCHO 空间分布, 但空间和时间分辨 率较低,难以满足诸如化工园区等区域的监测需求。车载被 动 DOAS 遥测系统具有光学结构简单等优点,可满足实时机 动的测量需求。近年来,该技术已广泛应用于 NO₂ 和 SO₂ 等 痕量气体空间分布的立体监测[23-24]。然而,由于甲醛吸收截 面光学吸收强度相对较弱以及反演过程中多个气体截面之间 的相互干扰, 使得车载被动 DOAS 系统的甲醛反演效果较 差,适合的甲醛的反演波段也不易确定,导致针对甲醛空间 分布的立体监测数据相对较少。

本文利用车载被动 DOAS 系统^[25],通过建立二维相关 性矩阵选择痕量气体吸收截面间交叉干扰最小的波段范围, 并利用实际光谱迭代反演确定了针对当前被动被动 DOAS 系统优化的甲醛最佳拟合波段,提高 HCHO 的反演精度。 在实现甲醛精确反演的基础上,结合车载被动 DOAS 系统 GPS 信息,获取了该化工企业甲醛柱浓度的空间分布信息。

1 实验部分

1.1 车载被动差分吸收光谱原理与设备

车载被动差分吸收光谱技术基于 Lambert-Beer 定律,以 天顶散射光作为被动光源,利用空气中的气体分子的窄带吸 收特性,可同时获取多种痕量气体的整层的柱浓度。针对车载 DOAS 系统测量谱 *I*(λ)与参考谱 *I*₀(λ)的关系可用式(1)表示

$$\ln\left(\frac{I(\lambda)}{I'(\lambda)}\right) = -\sum_{j} \sigma'_{j}(\lambda) \operatorname{SCD}_{j}$$
(1)

式(1)中 SCD_{*i*} = $\int c_j(s) ds$ 为目标反演气体的斜柱浓度(slant column density, SCD),结合大气辐射传输模型后,可以将 SCD 转换为目标气体的垂直柱浓度^[12,14] (vertical column density, VCD)。

车载被动 DOAS 系统如图 1 所示,主要由微型光纤光谱



仪、紫外石英光纤等部件组成^[12]。为满足甲醛反演,系统采 用分辨率为 0.6 nm 的紫外光谱仪,波长范围为 290~420 nm,波段内包含了多个甲醛的强吸收峰。

1.2 实验区域

选择某主营业务为石油炼制和烃类衍生物生产的化工企 业开展外场实验。为获取该化工企业 HCHO 的空间分布, 特别设计了对该企业的绕行路线,该化工企业位置及具体路 线详见图 2,全程共计 26.4 km,需 30 min 完成。



Fig. 2 The petrochemical observation route

2 数据处理与分析

2.1 DOAS 反演 HCHO

甲醛的吸收结构在紫外波段 240 和 360 nm 之间。在 320 nm 以下波段, 臭氧具有较强的吸收结构。通常只在 320 nm 以上波段反演 HCHO, 吸收截面细节如图 3 所示。



Fig. 3 HCHO cross section and commonly used inversion band

在以往的研究中(详见表 1),以氙灯等紫外灯做光源的 LP-DOAS主要在 324~360 nm 波段反演 HCHO;以太阳光 作为光源的 Zenith-sky DOAS, MAX-DOAS, Imaging DOAS,遥感卫星等被动 DOAS方法中,HCHO 的反演波段 主要集中在 310~347, 324~342 和 336~359 nm。以上波段 均包含了 3 个以上的甲醛强吸收峰。在近年的研究中, 被动 DOAS 多选择 336~359 nm 作为 HCHO 的 DOAS 反演波 段。

表 1 发表文献中的 HCHO 反演波段 Table 1 HCHO inversion band in the published paper

Index	Lower Limit wavelength /nm	Upper Limit wavelength /nm	Type of measurement	Reference
1	336	359	Zenith-sky DOAS	[20]
2	336	359	MAX-DOAS	[9]
3	328.5	346	MAX-DOAS	[10]
4	336	359	MAX-DOAS	[11]
5	336.5	359	MAX-DOAS	[12]
6	335	358	MAX-DOAS	[13]
7	324	350	MAX-DOAS	[14]
8	322.3	341.6	Imaging DOAS	[21]
9	336	357	MAX-DOAS	[6]
10	336	359	MAX-DOAS	[15]
11	324	342	Zenith-sky DOAS	[22]
12	311	347	Zenith-sky DOAS	[23]
13	328	346	MAX-DOAS	[16]
14	327.5	356.5	OMI	[17]
15	337	360	OMI	[18]
16	335	357	SCIAMACHY	[19]
17	326	365	LP-DOAS	[5]
18	324	356	LP-DOAS	[6]
19	323	358	LP-DOAS	[7]
20	329	361	LP-DOAS	[8]

对甲醛拟合效果的干扰主要来自在拟合波段有吸收的其他气体。图4示意了310~370 nm间HCHO,BrO以及NO₂归一化后的吸收截面。由图中结果,HCHO和BrO具有相似的吸收结构,特别是在317,329和338 nm等位置上2种气体存在着吸收峰的交叠,在HCHO的反演过程中会产生严重的交叉干扰,影响HCHO柱浓度的反演。



Fig. 4 Cross section after normalization of HCHO, BrO and NO₂

2.2 拟合截面相关性分析

为降低反演波段内其他气体对目标气体的反演干扰,在 DOAS反演中需要规避其他气体截面和目标气体截面相关性 强的波段。结合实际使用的光谱仪,将参与拟合的气体截面 同光谱仪狭缝函数卷积,卷积后的 HCHO 吸收截面分别与 其他气体截面建立二维相关性矩阵,横坐标为起始波段,纵 坐标为截止波段,颜色映射对应波段的皮尔森相关性系数, 如图 5 所示,每一个点均代表了一个反演波段,图中蓝色区 域代表了相关性系数小于 0.5 的波段范围。根据 DOAS 反演 特点,适宜的反演波段还需要覆盖尽可能多的目标气体截面 吸收峰以及合适的波段长度。

如图 5(a)所示 HCHO 与 NO₂, SO₂, O₃ 和 O₄ 间在大部 分波段内相关性均在 0.5 以下,因此以上 4 种气体对 HCHO 反演的交叉干扰小。



cross-correlation correlation matrices

如图 5(b)所示在 310~370 nm 波段范围内,HCHO 与 BrO 截面间存在 3 个相关性小于 0.5 的波段范围,在图 5b 中使用红色框体标出。框体 1 中波段范围均超过 30 nm,虽 然包含了最多的吸收峰,但覆盖波段范围过宽,在 DOAS 反 演中会存在更多的未知吸收结构,带入更多的拟合残差,影 响 HCHO 的拟合效果。框体 2(起始波长 318~320 nm,截止 波长 340~346 nm)和框体 3(起始波长 330~334 nm,截止波 长 354~360 nm)内波段范围截面间相关性小于 0.5,波段长 度为 20 nm 左右且波段范围内均包含了 3~4 个 HCHO 截面 的强吸收峰,适合作为 HCHO 的拟合波段,在以往的研究 中,存在采用框体 2 或 3 范围内波段反演 HCHO 的报道。

2.3 拟合残差

实际光谱拟合中,常用拟合残差来评估拟合效果。选取 某化工园区外场试验过程中正午采集的光谱做迭代 DOAS 反演,参与反演气体包含 HCHO, NO₂, SO₂, O₃, O₄ 以及 BrO。获取了不同波段的拟合误差,用以评估 HCHO 在不同



图 6 HCHO 的 DOAS 拟合残差分布 Fig. 6 HCHO DOAS fitting residual distribution

在起始波段为 310~340 nm,截止波段为 340~370 nm 的波段范围内,DOAS 拟合残差最低为 3×10⁻⁴,拟合残差 越低即代表 DOAS 拟合效果越好。结合上一节拟合截面相关 性分析结果综合考虑,残差分布的绿色区域同相关性分布的 蓝色部分在起始波段 332~334 nm,截止波段 354~359 nm 范围内存在交叠。

综合考虑以上分析,在截面间交叉干扰小,拟合残差低的波段范围内,选择尽量宽的波段作为最佳的拟合波段,本 文最终采用 332.4~358.1 nm 作为此次外场试验使用的车载 被动 DOAS 系统 HCHO 的反演波段。

2.4 反演结果

确定反演波段后,运用被动 DOAS 原理对光谱数据进行 了批量反演,图 7 示意了 2014 年 8 月 5 日 14:30:20 的一条 测量光谱反演 HCHO 的过程,参与拟合的气体除了在该波 段有吸收的痕量气体 HCHO 以及 O₃,NO₂和 BrO 外,还有 Ring 结构。图 4(a)中显示的是测量光谱经过卷积后的差分 吸收截面(黑线)和拟合得到的 VCD=1.49×10¹⁷ molec・ cm⁻²的 HCHO 差分吸收结构(红线)的叠加。图 7g 为最终拟 合后的剩余结构(黑线),峰值为 1.05×10⁻³,主要来源为未 知成分的吸收和系统噪声。该条光谱反演 HCHO的拟合误





差为 4.93%。

将每一条光谱反演得到的柱浓度及其误差信息结合车载 被动 DOAS 系统的 GPS 记录的经纬度信息,即可以实现车 载观测路径上 HCHO 柱浓度空间分布信息的获取,该化工 园区 HCHO 分布结果如图 8 所示,蓝色小柱表示反演误差。 由于针对实验期间使用的系统对反演波段进行了精细优化, 整个外场观测期间,HCHO 的反演误差低于 6%。红色箭头 代表了观测期间的主导风向,在化工区下风向位置,存在明 显的 HCHO 柱浓度高值,代表化工区域内对外存在明显的 HCHO 排放。

波段的拟合效果。结果如图 6 所示横坐标为起始波段,纵坐

标为截止波段,颜色映射对应波段的 DOAS 拟合残差。



in the chemical industry

3 结 论

利用车载被动 DOAS 系统实现了某化工企业甲醛柱浓 度分布的精确测量,通过建立二维相关性矩阵选择痕量气体 吸收截面间交叉干扰最小的波段范围,并利用实际光谱迭代 反演确定了适用于当前被动 DOAS 系统的甲醛最佳拟合波 段为 332.4~358.1 nm。结合车载被动 DOAS 系统 GPS 信 息,实现了该化工企业甲醛柱浓度的空间分布信息。甲醛作 为一种重要的挥发性有机物对生态系统及生活环境具有重要 影响,本文的实验研究结果表明,车载被动 DOAS 系统可以 实现化工园区甲醛柱浓度分布的快速获取,为重点区域的甲 醛污染状况提供有效的监测手段。

References

- [1] Hellén H, Hakola H, Reissell A, et al. Atmospheric Chemistry & Physics Discussions, 2004, 4(3): 1771.
- [2] Dasa G U, Shao M. Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis, 2008, 44(2): 317.
- [3] Abbot D S, Palmer P I, Martin R V, et al. Geophysical Research Letters, 2003, 30(17): 339.
- [4] Fu T, Jacob DJ, Palmer PI, et al. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2007, 112: 6312.
- [5] Hoch D J, Buxmann J, Sihler H, et al. Atmospheric Measurement Techniques Discussions, 2012, 5(2): 3079.
- [6] Macdonald S M, Oetjen H, Mahajan A S, et al. Atmospheric Chemistry & Physics & Discussions, 2012, 12(2): 5903.
- [7] Mahajan A S, Smedt I D, Biswas M S, et al. Atmospheric Environment, 2015, 116: 194.
- [8] Jiminez R, Martilli A, Balin L, et al. International Symposium on Optical Science and Technology, 2000, 4814: 50.
- [9] Gielen C, Hendrick F, Pinardi G, et al. Atmospheric Chemistry & Physics, 2017, 1.
- [10] Wang Y, Lampel J, Xie P, et al. Atmospheric Chemistry & Physics, 2017, 17(3): 1.
- [11] Schreier S F, Richter A, Wittrock F, et al. Atmospheric Chemistry & Physics, 2016, 16(5): 2803.
- [12] Vlemmix T, Piters A J M, Stammes P, et al. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(3): 1287.
- [13] Li X, Brauers T, Hofzumahaus A, et al. Atmospheric Chemistry & Physics, 2013, 13(4): 2133.
- [14] Johansson J K E, Mellqvist J, Samuelsson J, et al. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2014, 119(7): 4303.
- [15] Pinardi G, Roozendael M V, Abuhassan N, et al. Atmospheric Measurement Techniques, 2013, 6(1): 167.
- [16] Olga P, Hurlock S C, Sebastian T, et al. Journal of Geophysical Research Atmospheres, 2007, 112(D10).
- [17] Baek K H, Kim J H, Park R J, et al. Science of the Total Environment, 2014, 490: 93.
- [18] Liu Cheng, de Vries M Penning, Beirle S, et al. Proc. SPIE, 2008, 7089: 70890I.
- [19] Wittrock F, Richter A, Oetjen H, et al. Geophysical Research Letters, 2006, 33(16): 275.
- [20] Liu R, Feng T, Wang S, et al. Science of the Total Environment, 2018, 613-614(x), 168.
- [21] Pikelnaya O, Flynn J H, Tsai C, et al. Journal of Geophysical Research-atmospheres, 2013, 118(15): 8716.
- [22] Johansson M, Rivera C, Foy B D, et al. Atmospheric Chemistry & Physics, 2009, 9(1): 865.
- [23] MOU Fu-sheng, LI Ang, XIE Pin-hua, et al(牟福生,李 昂,谢品华,等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2017, 37(4): 1042.
- [24] Wu F C, Xie P H, Li A, et al. Atmospheric Chemistry & Physics, 2017, 1.
- [25] Ang L, Xie P H, Liu W Q, et al. Acta Optica Sinica, 2007, 27(9): 1537.

Accurate Inversion of Formaldehyde Column Concentration in a Chemical Park Based on a Passive Vehicle-Mounted DOAS System

- HU Zhao-kun^{1,2} , LI Ang^{1*} , XIE Pin-hua^{1,2,3} , WU Feng-cheng¹ , XU Jin¹
- Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
- 2. Science Island Branch of Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
- CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Institute of Urban Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen 361021, China

Abstract Formaldehyde (HCHO) is the most abundant carbonyl compound in the atmosphere. It is one of the most important intermediate products of non-methane volatile organic compounds. It is widely involved in photochemical reactions in the atmosphere and is also an important precursor of aerosols. Formaldehyde plays an important role in atmospheric chemistry. The emission of VOCs from the petrochemical industry is an important source of HCHO in the urban atmosphere. At present, the pollutants of NMVOCs such as HCHO in the chemical park are mainly near-ground concentration through point-type equipment and lack of stereoscopic monitoring data. The Differential Optical Absorption Spectroscopy technology has been successfully applied to the monitoring of pollutant gases such as SO_2 and NO_2 . Due to the relatively weak optical absorption intensity of formalde-

hyde, the cross-interference of other gases in the inversion band is strong, and practical monitoring applications are relatively rare. The paper selects a petrochemical company and uses a passive DOAS method to accurately invert formaldehyde column concentrations. In this paper, the relationship between the absorption profile of formaldehyde and other two-dimensional correlation matrix that is used to fit the gas absorption cross-section is established, and the band with the smallest correlation between the absorption profile of formaldehyde and other gas absorption profiles is selected. The acquisition of the band that minimizes crossinterference from DOAS inversion of formaldehyde by other gases is achieved. At the same time, the spectrum actually collected in the field is selected, and different initial bands and cut-off bands are selected for iterative DOAS inversion. The residuals are used to evaluate the actual inversion effect of formaldehyde in different bands. In the region where the cross-interference between the cross-sections is small and the fitting residual is low, the widest band is selected as the best fitting band to achieve accurate DOAS inversion of formaldehyde. From the results of the two-dimensional correlation matrix of absorption profiles of formaldehyde and other gases, the correlation between formaldehyde and NO_2 , SO_2 , O_3 , and O_4 is below 0.5 in most of the bands, and the cross-interference is small. The correlation between formaldehyde and BrO at the initial wavelength of $318 \sim 320$ nm, cutoff wavelength of $340 \sim 346$ nm and initial wavelength of $330 \sim 334$ nm, and cutoff wavelength of $354 \sim 360$ nm is less than 0.5 in these two wavebands, which is suitable as the inversion waveband of HCHO. Through the selection of different initial bands and cut-off bands for the iterative DOAS inversion of formaldehyde, combined with the correlation analysis results of fitting cross sections, 332. $4 \sim 358.1$ nm was finally used as the inversion band of HCHO, and the fitting residual was 10^{-4} . In this paper, a passive vehicle-borne DOAS system is used to establish the HCHO best-fit band for the system by establishing a two-dimensional correlation matrix between absorption cross-sections and through iterative inversion of the measured spectrum. The fitting residual is reduced to 10^{-4} . Based on the accurate inversion of formaldehyde and combined with GPS information of the system, the spatial distribution of formaldehyde concentration in a chemical company was acquired. During the entire field observation period, the error of HCHO inversion was less than 6%. The results show that the vehicle passive DOAS system can play an important role in quickly obtaining the spatial distribution information of formaldehyde in the chemical industry park, and provides an effective measurement method for the stereoscopic monitoring of formaldehyde in the urban atmosphere.

Keywords Air pollution; Chemical industry park; DOAS; Fitting band; HCHO

(Received Apr. 29, 2018; accepted Oct. 16, 2018)

* Corresponding author