

城市空气质量监测系统(DOAS)谱线漂移问题及解决方法

刘世胜, 魏庆农, 冯巍巍, 詹 锴, 王锋平

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

摘 要 城市空气质量监测系统中差分光学吸收光谱法的光学部分受到外界影响(温度、光纤位置等), 或是氙灯自身的变化, 都会引起测量谱线的漂移。如果灯信号谱与大气测量信号谱谱线漂移不一致而产生谱线相对偏移, 将直接影响测量结果的准确性。因此, 在运用 DOAS 方法进行大气痕量气体污染物浓度反演时, 必须对大气测量信号谱和灯信号谱进行波长匹配。文章通过对氙灯自身发射光谱特殊结构的研究, 提出了利用氙灯特征发射峰, 通过对两个信号光谱进行最小二乘拟合, 达到谱线校正的方法。实验结果证明, 这种方法可以有效地减小谱线相对偏移对大气痕量气体污染物浓度反演结果的影响。

关键词 差分光学吸收光谱; 谱线相对偏移; 谱线校正

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1450-04

1 DOAS 方法简介

差分光学吸收光谱法(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)由 Platt^[1,2]等在 20 世纪 70 年代提出, 经过一段时间的发展, DOAS 已经作为研究大气痕量气体浓度变化的有效测量方法^[3,4]。其基本原理是不同的气体分子对光辐射有着不同的吸收。当一束光穿过被测气体时, 光谱线会被气体分子有选择性地吸收, 使光谱在强度和结构上都会有所变化, 与原始光谱进行比较就可得出差分吸收光谱, 通过分析差分吸收光谱不但可以定性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^[5]。

在 DOAS 应用中, 光源发出强度为 I_0 的光, 经过一定距离的传输后, 由于大气中各种气体分子对其有不同的吸收, 使其光谱的强度和结构都会发生相应的改变, 我们假设在接收端测得的强度为 I , 则 I 和 I_0 之间的关系可以用 Beer-Lambert 定律来描述

$$I(\lambda) = I_0 e^{-\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i L} \quad (1)$$

式中, λ 表示波长, $\sigma_i(\lambda)$ 为该气体的分子吸收截面, L 表示光程, c_i 为该气体的浓度。

在实际的大气测量中, 公式(1)过于简化了, 它忽略了其它因素引起的光衰减, 这主要包括空气分子引起的瑞利(Rayleigh)散射消光、大气中气溶胶分子引起的米氏(Mie)散射消光, 以及大气中存在的其他分子的吸收等^[6,7], 将这些因素代入公式(1), 得到

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-L \left[\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i \right]\right\} \cdot \exp\left\{-L \left[\sum_{i=1}^n \sigma_0(\lambda) c_i + R(\lambda) + M(\lambda) \right]\right\} \cdot A(\lambda) \quad (2)$$

式(2)中, 第一个指数项反映了痕量气体对差分吸收结构的贡献, 第二个指数项由痕量气体的吸收的慢变化部分、瑞利散射和米散射组成。消光因子 $A(\lambda)$ 反应了由于光学系统等因素造成的光衰减, 它一般也是波长的慢变化函数。

将(2)式两边取对数, 并考虑系统引入的噪声, 可得

$$\ln[I_0(\lambda)/I(\lambda)] = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i L + \left[\sum_{i=1}^n \sigma_0(\lambda) c_i L - R(\lambda) - M(\lambda) \right] + B(\lambda) \quad (3)$$

实际数据处理过程中, (3)式改写为

$$OD = \sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i L + P(\lambda) + B(\lambda) \quad (4)$$

其中 OD(optical density)是光源光谱 $I_0(\lambda)$ 与测量光谱 $I(\lambda)$ 之比的自然对数, 我们称其为光密度^[8], $P(\lambda)$ 是包括瑞利散射、米散射和探测器响应等各种气体的宽带吸收以及光源本身所引起的一种宽带光谱结构, 可以对光谱采样多项式拟合除去, $B(\lambda)$ 表示系统引入的光学和电子学噪声, 可以通过数值滤波方法进行滤除。当仅仅考虑窄带分子吸收 $\sum_{i=1}^n \sigma_i(\lambda) c_i L$ 时, 利用最小二乘法进行数据处理, 就可得出各种气体浓度 c_i 的值^[9]。

收稿日期: 2008-03-02, 修订日期: 2008-06-03

基金项目: 国家“863”资源环境技术领域项目(2002AA641020)资助

作者简介: 刘世胜, 1976年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: sslu@aiofm.ac.cn; shshliu@163.com

2 灯信号谱与大气信号谱相对偏移对测量结果的影响

城市空气质量监测系统所应用的 DOAS 原理装置主要包括：(1) 发射和接收单元(氙灯光源、收发望远镜、角反射器等)；(2) 测量仪器单元(光谱仪、PMT 或 PDA 探测器等)；(3) 数据采集和数据处理单元；(4) 污染物种类和浓度反演软件组成。仪器的光路图和系统结构图如图 1 所示。

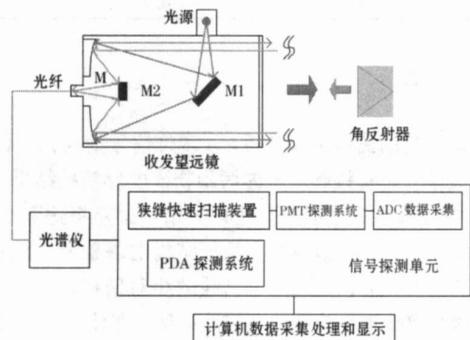


Fig 1 Urban air quality monitoring system (DOAS)

对探测器的信号每扫描一次就可得到一条光谱，从中可以反演出整个光路上气体浓度的平均值^[10]。

由于光源的光强 I_0 本身的光谱结构不是恒定的，所以在长期的监测情况下，人造光源氙灯的线状谱强度与所发射的弧光有关^[11]。另一方面，由于系统光学部分的干扰(衍射光栅的不完善和光谱仪散射光)的存在，引起测量谱线的抖动^[12]。这些原因都将使测量光谱 I_0 和 I 产生谱线相对偏移。为了得到这种相对谱线偏移变化对测量结果的影响，在这里人为的对灯信号谱平移 ± 1 , ± 2 , ± 3 个通道，然后对某天采集的大气信号谱线进行 SO_2 的浓度反演，其结果见图 2 和表 1。

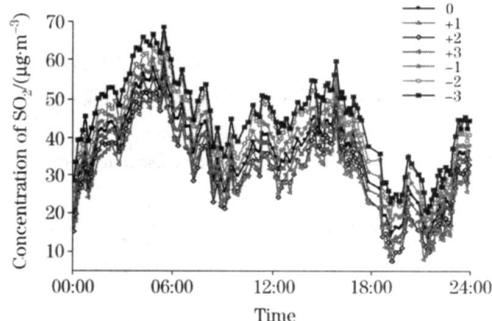


Fig 2 Influences of the relative spectra shift before calibration

从图 2 可以看出， SO_2 浓度在一天内的变化无论实际测量气体浓度是大还是小，测量光谱的漂移都会引起测量偏差。如果对一天的数据进行平均，可以从表 1 中定量看出，随着平移通道数的增加，测量偏差越来越大，当超过 2 个通道时，偏差超过 14% 以上。因此，在计算 OD 前，必须对灯

信号谱和大气信号谱进行校正。

Table 1 Relative error of the measurement results before calibration

偏移通道数	日均值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	测量偏差 / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	相对误差 / %
- 3	44. 38	8. 85	24. 9
- 2	41. 40	5. 87	16. 5
- 1	37. 92	2. 39	6. 7
0	35. 53	0	0
1	33. 47	- 2. 06	5. 8
2	30. 49	- 5. 04	14. 2
3	29. 55	5. 98	16. 8

3 灯信号谱与大气信号谱相对偏移校正

对于灯信号谱和大气信号谱进行校正，早期就有人提出不同的校正方法，如：通过对灯信号谱和没有经过任何吸收介质的信号谱进行协相关运算，得到最大相关时刻的相对偏移量，然后把这个偏移量作为系统的固有偏差，在运算中对谱线进行修正。另一种方法就是把信号谱的偏移作为系统的固有吸收结构来看，在做最小二乘线性回归计算污染物含量时，将该结构作为“污染物”的吸收截面参与计算，则同样可以将特定的灯谱在固定的偏移量上造成的吸收信号畸变影响扣除，从而得到正确的污染物浓度含量^[11]。

在上述的两种方法中，都是对灯信号谱和大气信号谱产生的固定谱线漂移进行校正。但是在实际测量中，由于光学系统的再调整或是单纯光强调整等，都会使灯信号谱和大气信号谱产生相对偏移，也就是说这种相对偏移有可能随时间变化，但是变化范围很小。

通过对灯信号谱和大气信号谱进行高通和低通变化，可以发现在 291 nm 附近氙灯有一个明显的发射峰，如图 3 所示。在这里，我们正是利用这一特征，对图 3 选中区域的光谱，通过最小二乘拟合，实时计算出每条大气信号谱相对灯信号谱的相对偏移量，再用插值方法对大气信号谱进行校正，消除谱线偏移对气体浓度反演结果的影响。

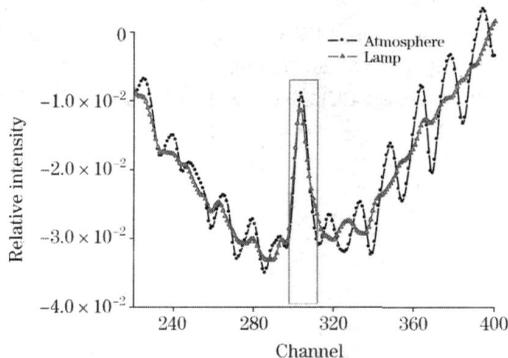


Fig 3 The common characteristic structure for the lamp spectra and air spectra

通过这方法,再对上述所有大气信号谱线进行 SO_2 浓度反演,其结果见图 4 和表 2。

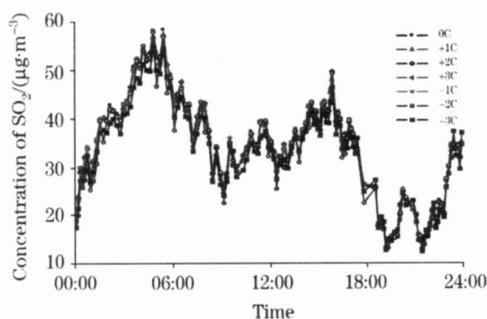


Fig 4 Influences of the relative spectra shift after calibration

从图 4 可以看出,在一定范围内的相对谱线偏移,经过谱线校正后,反演出的 SO_2 浓度相对偏差明显改善。如果再对该天的数据进行平均,可以从表 2 中定量看出,随着平移通道数的增加,测量偏差变化不大,而且都可以控制在 5% 以内,从而得到更准确的 SO_2 浓度。

Table 2 Relative error of the measurement results after calibration

偏移通道数	日均值 / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	测量偏差 / ($\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$)	相对误差 / %
- 3	34. 25	- 1. 28	3. 60
- 2	34. 42	- 1. 11	3. 12
- 1	35. 24	- 0. 29	0. 82
0	35. 13	- 0. 40	1. 13
1	34. 99	- 0. 54	1. 52
2	35. 00	- 0. 53	1. 49
3	34. 79	- 0. 74	2. 08

4 结 论

根据大量的测量结果分析,发现灯信号谱与大气信号谱相对谱线偏移将直接影响气体污染物浓度反演的结果,当两条光谱相对偏移 2 个通道以上时,相对误差将达到 15% 以上。本文在分析两个谱线共有特征结构的基础上,通过最小二乘法拟合算法,计算出两个谱线的相对偏移,再通过插值法,对两个谱线进行校正。经实践证明,即使两条谱线相对偏差达到 3 个通道,相对误差也低于 5%,在一定范围内,有效的消除两条谱线偏移对测量结果的影响,具有一定的实际应用价值。

参 考 文 献

- [1] Platt U, Perner D. J. Geophys. Res., 1979, 84: 6329.
- [2] Platt U, Perner D. J. Geophys. Res., 1980, 85: 7453.
- [3] XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, FU Qiang. Advances in Atmospheric Sciences, 2004, 21: 211.
- [4] QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, et al(秦敏, 谢品华, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(9): 1463.
- [5] XIE Pin-hua, FU Qiang, LIU Jian-guo, et al(谢品华, 付强, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(9): 1584.
- [6] Meyers Robert A. Encyclopedia of Environmental Analysis and Remediation. John Wiley & Sons, Inc., 1998.
- [7] Bodhaine, Barry A, et al. Journal of Atmospheric and Oceanic Technology, 1999, 16(11): 1854.
- [8] Axelsson Hakan, Eilard Anders, Emanuelsson Annika. Applied Spectroscopy, 1995, 49(9): 1254.
- [9] QI Feng, LIU Wen-qing, ZHOU Bin, et al(齐锋, 刘文清, 周斌, 等). Acta Physica Sinica(物理学报), 2003, 52(5): 1307.
- [10] XIE Pin-hua, LIU Wen-qing, WEI Qing-nong(谢品华, 刘文清, 魏庆农). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2000, 17(5): 385.
- [11] SONG Bing-chao, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(宋炳超, 刘文清, 张玉钧, 等). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2003, 20(6): 680.
- [12] LIU Wen-qing, CUI Zhi-cheng, LIU Jian-guo, et al(刘文清, 崔志成, 刘建国, 等). Optical Technique(光学技术), 2005, 31(2): 289.

A Method for Resolving Spectra Shift in the Urban Air Quality Monitoring System (DOAS)

LIU Shi-sheng, WEI Qing-nong, FENG Wei-wei, ZHAN Kai, WANG Feng-ping

Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanic, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract In the urban air quality monitoring system, there is spectra shift which is caused by environment factors on the optical part (temperature and optic fiber position), or by the self-change of Xe-lamp. Relative spectra shift will occur if the shift of lamp-spectrum and air-spectrum is inconsistent which has direct influences on the accuracy of the measurement results. So the match of wavelength between lamp-spectrum and air-spectrum should be considered when we retrieve pollutants concentration measurement of trace gas in the atmosphere through DOAS method. Based on the study of the unique structures for Xe-lamp emitting spectrum, a method for the calibration of two signal spectra using Xe-lamp emitting peak and least square fitting is given. The results show that, the impact of spectrum shift can be reduced by this method for retrieving results.

Keywords DOAS; Relative Spectra shift; Correction of spectra

(Received Mar. 2, 2008; accepted Jun. 3, 2008)

第 6 届全国地质与地球化学分析学术报告会 (第一轮通知)

为推动全国地质与地球化学分析技术的发展,促进国内与国际学术交流,中国地质学会岩矿测试技术专业委员会定于 2009 年 8 月或 9 月举办第 6 届全国地质与地球化学分析学术报告会。

本届学术报告涵盖地质与地球化学分析技术各领域,主要包括:

岩石与矿物分析技术

生态环境与生物地球化学分析技术

有机地球化学分析

形态分析技术

材料、建材、核工业、煤等分析技术

分析仪器研制及软件研发应用

各种相关应用分析技术等

大会将邀请国内外著名学者作特邀报告,欢迎踊跃参加。请作者将 1500 字论文摘要于 2009 年 6 月 30 日前用电子邮件发给联系人。

联系人:吴晓军

电话:010-6899770

传真:010-68998605

电子邮件:wuxiaojun@cags.net.cn

地址:北京西城区百万庄大街 26 号(邮编 100037)国家地质实验测试中心

中国地质学会岩矿测试技术专业委员会
2009 年 2 月 2 日