差分吸收光谱中甲醛的反演研究

李玉金^{1,2},谢品华^{1*},秦 敏¹,曲晓英³,胡 林²

1. 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

2. 贵州大学理学院,贵州省光电子技术与应用省级重点实验室,贵州贵阳 550025

3. 贵州民族学院,物理与电子信息科学学院,贵州贵阳 550025

摘 要 由于甲醛(HCHO)在城市大气光化学反应中的重要性,测量大气环境中的甲醛已经成为全球的热点。针对目前国内检测甲醛的方法基本局限于化学法,文章详细介绍了采用差分吸收光谱(DOAS)技术反演得到大气环境中甲醛的方法,利用自制的差分吸收光谱系统测量了北京地区大气中的甲醛。文章分析了 DOAS反演过程中反演甲醛光谱波段的选择及去除大气中 SO₂,NO₂,O₃的吸收以及氙灯灯谱结构对光谱 反演中的交叉干扰影响;通过采用选择不同干扰气体所对应的最优波段,同时反演获得大气环境甲醛的浓 度,避免了甲醛选择波段过窄,干扰气体去除不全的缺点;通过对误差来源的分析,得到该甲醛的反演方法 总误差在 13.7%内。

关键词 差分吸收光谱;甲醛;光谱反演 中图分类号: O433.4 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0196-05

引 言

人类生活和生产活动向环境大气中排放的气体污染物, 降低了大气质量,严重危害人类的健康。甲醛作为众多气体 污染物中的一种,是潜在的致癌污染物。到 2002 年为止,至 少有 60 篇有关甲醛和癌症之间的流行病学报告,积累了越 来越多的甲醛在致癌方面的资料,Philip 等指出甲醛和白血 病之间也有关系^[1]。

目前,测量大气中甲醛的方法总体可分为化学法和光谱 法,国际上采用的化学法是DNPH(2,4-二硝基苯肼)法^[24], 光谱法有长光程差分吸收光谱法(DOAS)^[5],傅里叶变换红 外光谱法(FTIR)^[3,4,6,7],可调谐二极管激光吸收光谱法 (TDLS)^[3,4]。化学法易受温度、空气中氧化性物质(如 O₃) 等干扰。光谱法采用的是非接触式遥感测量手段,具有快 速、实时的特点,所测得的气体浓度是沿几百米到几公里的 光路上的气体浓度的均值,因而可以消除集中的污染排放源 对测量结果的影响,使检测结果更具有区域代表性。

本文研究了应用差分吸收技术测量环境大气中甲醛的光 谱反演方法,特别是反演光谱波段的选择,可同时去除 SO₂, NO₂,O₃吸收和灯谱结构等交叉光谱干扰,最后分析了反演 误差来源。

1 测量系统简介

DOAS(different optical absorption spectroscopy) 整套测 量系统如图 1 所示, 主要由 7 部分组成: 光源(高压氙灯 150 W), 收发一体的望远镜系统, 角反射镜, 石英光纤, 光谱 仪, 二极管阵列(PDA)探测器(工作温度 0), 数据采集系 统和处理系统等。实验用的光谱仪采用1 200线光栅, 狭缝宽 度为100 μm, 在300~360 nm光谱范围内仪器分辨率约为



Fig. 1 Sketch of the DOAS system

收稿日期: 2007-08-08, 修订日期: 2007-11-16

作者简介:李玉金,1979年生,贵州大学理学院物理系副教授

基金项目:中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJCX2 - SW - H08)和国家高技术研究发展计划"863 "项目(2005AA641010),贵州大学 青年基金项目(X082002)资助

0.24 nm,其中光谱仪内置滤光片用于滤除杂散光。

2 光谱反演分析

2.1 反演甲醛的干扰因素分析

根据分子轨道理论,由于甲醛分子中同时含有 C—C 键、 C-H 键和 C=O 羰基发色基团,甲醛同时存在 * , n *和 n *四种跃迁, 其中 n *跃迁所需要的能 量最低,在这四种跃迁类型中 跃迁和 n 跃迁所产 生的吸收带波长处于真空紫外区, *跃迁和 n *跃迁 处于近紫外区,甲醛中羰基发色基团 C=O 中 O 的未成对 电子 n 向反键轨道 *跃迁形成 R 吸收带, 吸收波长位于 325 nm 附近, 它是差分吸收光谱测量甲醛所用的主要波段, 在 数据反演时,选择 313~326 nm 波段,可覆盖 HCHO 4 个吸 收峰。

在 313~326 nm 波段内, 氙灯光谱 Lo()、大气吸收谱

I()中都有两个很明显的发射峰[图 2(a)],在得到的大气差 分吸收光谱[图 2(b)]中,两个发射峰结构还是清晰可见的, 而此结构恰好在甲醛的 R 吸收带波段内。去除此结构对甲醛 反演波段的交叉干扰是反演甲醛浓度的一个关键。

DOAS 仪器的分辨率一般为 0.2~0.4 nm,大气吸收的 自然线宽不能够完全分辨,用于拟合的标准参考光谱是干扰 气体的高分辨率的吸收截面与 DOAS 仪器归一化的仪器函 数卷积后,经过与大气差分光谱相同的数据处理步骤后得 到。此外,在甲醛反演过程中,我们将灯谱结构也作为一种 吸收物质参考光谱,参与甲醛反演的光谱拟合过程。

图 3 是在 325 nm 波段附近大气中吸收较强的几种主要 痕量气体的标准参考谱,其中 SO₂,NO₂,O₃的分子吸收比 HCHO 高一个数量级,而且 NO₂和O₃在大气中含量较甲醛 高,恰当的去除这三种物质的干扰是反演 HCHO 浓度的又 一个关键。



Fig. 2 (a) Xe lamp spectrum and atmospheric spectrum, (b) OD of atmospheric spectrum



Fig. 3 O3, NO2, SO2 and HCHO standard reference spectrum and Xe spectrum structure

2.2 干扰物质反演波段的选择

由图 3 可以看出, SO₂ 和 O₃ 的标准参考谱在 305 nm 左 右很相似,在 302~309 nm 波段的 SO₂ 标准参考谱对 O₃ 的 标准参考谱的相关系数为 0.91,如在此波段对两种物质同时 反演,这两种物质会相互干扰,会给下一步 HCHO 浓度的 反演带来影响。当 SO₂ 和 O₃ 吸收谱因为外部大气环境压力 和温度的改变而产生光谱漂移和拉伸(或压缩)时, SO₂和 O₃相关波段的范围会变宽,干扰范围变大,给反演 HCHO 浓度的波段带来更大的影响。所以在选择干扰物质反演波段 时,应同时考虑具体物质的吸收峰强度和与其他物质的相互 交叉干扰。

对应在 325 nm 波段附近大气中吸收较强的几种主要痕

量气体的标准参考谱, SO₂ 选择 299~306 nm, 该波段包含 SO₂ 吸收峰有 3 个强吸收峰, O₃ 选择 308~322 nm, 该波段 包含 O₃ 的吸收峰有 6 个; 从图 3 标准参考谱可以看出, 在 313~326 nm 波段内没有和 NO₂ 相关性的痕量气体,为了使 NO₂ 去除比较完全, NO₂ 的拟合范围要宽一些,选择吸收较 强的 332~359 nm 波段是比较合适的; 对于氙灯光谱结构的 波段,选择包含 2 个发射峰所在的波段 310~325 nm 进行反 演。

2.3 甲醛差分吸收光谱的反演

以图 3 所示的 SO₂, NO₂, O₃, HCHO 标准参考谱和氙 灯光谱结构对图 2(b) 所示的测量的大气差分吸收光谱进行 反演,该大气差分吸收光谱的测量时间是 2005 年 8 月 29 日 12 时 11 分,测量地点位于北京丰台区的外场实验场地,测 量光程为 680 m。



Fig 4 Example of HCHO spectral fitting process

在图 2(b) 所示的大气差分吸收光谱中,HCHO 的差分 吸收是看不出来的,但 SO₂ 和 NO₂ 污染物的差分吸收和氙 灯光谱结构是清晰可见的。图 4(a) 是拟合的 SO₂ 光谱和大 气差分吸收光谱的重叠图;图 4(b) 是去除 SO₂ 吸收后的大 气差分吸收光谱和拟合的 NO₂ 光谱的重叠图;图 4(c) 是去

7

除 SO₂ 和 NO₂ 后的大气差分吸收光谱图和拟合的氙灯光谱 结构重叠图)。图 4(d)表明,大气差分吸收光谱在拟合 SO₂, NO₂ 和氙灯光谱结构后,O₃ 的差分吸收已很明显了,此时, 甲醛的 R 吸收带出的吸收峰也显示出来了,但仍不很明显。 虽然 O₃ 在此波段的差分吸收截面比较小,但由于 O₃ 在白天 大气中的含量比 HCHO 的含量要高 4~6 倍, 所以 O₃ 的差 分吸收仍然能覆盖甲醛的吸收, O₃ 的浓度反演应放在 HCHO 的浓度反演前; (图 4(e) 是拟合 SO₂, NO₂, O₃ 和氙 灯光谱结构后的大气差分吸收光谱和拟合 HCHO 重叠图); 图 4(f) 中拟合剩余光谱峰峰值为 2.84 × 10^{-3} ,整个过程的拟 合残差为 2.995 × 10^{-4} 。

3 甲醛反演结果和误差分析

3.1 甲醛反演结果

采用上述反演方法,处理了 2005 年 8 月 29 日到 2005 年 8 月 31 日在同一地点的实验数据, HCHO 浓度时间序列见 图 5。



Fig 5 Measured concentration of HCHO in Beijing field campaign(from2005/8/29~2005/8/31)

图 6 是甲醛浓度反演相对误差的时间序列,相对误差最 大值 13.57%,最小值 2.47%,均值 7.02%,由甲醛浓度反 演相对误差的时间序列可以看出,在甲醛浓度低的时候,相 对误差相对比较大;在测量结果比较大的峰值(即 HCHO 浓 度较高)附近,误差很小,甚至低于均值 7.02%。

3.2 误差来源分析

甲醛浓度反演结果的误差主要来源是多方面的,总的分 为下面几个方面。

(1)DOAS系统的实验误差主要是由于暗电流、偏置、天

空散射光、杂散光、光谱仪的色散率不均匀等引起的。其中 光谱仪的色散率不均匀是主要的来源,在反演甲醛时,去除 SO₂,NO₂,O₃和氙灯光谱结构等的选择波段和未选择波段 的光谱漂移和拉伸(压缩)是不相同的,这会给甲醛反演的浓 度带来误差。



(2) 所采用的干扰气体的高分辨率的吸收截面的误差。 由于气体分子在不同温度、不同大气压下,吸收截面在不同的波段会发生变化,所产生的效应是参考光谱的漂移和拉伸 (压缩),这也会在甲醛的反演中引起误差。

(3)非线性最小二乘反演过程的误差,文献[8]讨论过 DOAS算法的反演过程的系统误差,通常约为拟合统计误差 的3倍。

综上所述, DOAS的实验误差约为8%, 所采用截面的 测量误差为5%, 非线性最小二乘算法的误差小于10%, 所 以总的测量误差估计在13.7%内。

4 小 结

本文分析了差分吸收光谱法反演大气环境中甲醛的主要 问题,由于 O₃,NO₂,SO₂和氙灯发射峰结构都对甲醛光谱 反演带来交叉干扰,选择不同干扰气体的不同最优波段,反 演获得甲醛的浓度,避免了选择波段过窄、干扰气体去除不 全的缺点,通过对误差来源的分析,我们认为该反演方法的 总误差在 13.7%内。

参考文献

- [1] Philip Cole, Charles Axten. Regulatory Toxicology and Pharmacology, 2004, 40: 107.
- [2] Benning L , Wahner A. J. Atmos. Chem. , 1998 , 31: 105.
- [3] Ardenas L, Brassington D, Allan B J, et al. J. Atmos. Chem., 2000, 37:53.
- [4] Platt U, Perner D. J. Geophys. Res., 1980, 85: 7453.
- [5] Torsten Albrecht, Justus Notholt, et al. Advance in Space Res., 2002, 29(11): 1713.
- [6] Stutz J, Platt U. Applied Optics, 1996, 35(30); 6410.
- [7] QIN Min, XIE Pirrhua, 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.
- [8] 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.

Study of Retrieving Formaldehyde with Differential Optical Absorption Spectroscopy

- LI Yurjin^{1, 2} , XIE Pinrhua^{1 *} , QIN Min¹ , QU Xiaorying³ , HU Lin²
- 1. Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
- 2. College of Science, Laboratory for Photoelectric Technology and Application, Guizhou University, Guiyang 550025, China
- 3. College of Physics and Electronic Information Science, Guizhou Nationality University, Guiyang 550025, China

Abstract The present paper introduces the method of retrieving the concentration of HCHO with differential optical absorption spectroscopy (DOAS). The authors measured ambient HCHO in Beijing region with the help of differential optical absorption spectroscopy instrument made by ourself, and discussed numerous factors in retrieving the concentration of HCHO with differential optical absorption spectroscopy (DOAS), especially, the choice of HCHO wave band, how to avoid absorption of ambient SO_2 , NO_2 and O_3 , and the influence of the Xenon lamp spectrum structure on the absorption of ambient HCHO. The authors achieved the HCHO concentration by simultaneously retrieving the concentrations of HCHO, SO_2 , NO_2 and O_3 with non-linear least square fitting method, avoiding the effect of choosing narrow wave of HCHO and the residual of SO_2 , NO_2 , O_3 and the origin of error in retrieving the concentration of HCHO with differential optical absorption spectroscopy (DOAS), and the total error is within 13. 7 % in this method.

Keywords Differential optical absorption spectroscopy; Formaldehyde; Spectrum retrieving

(Received Aug. 8, 2007; accepted Nov. 16, 2007)

* Corresponding author