

分辨率对 DOAS 测量二硫化碳影响的研究

彭夫敏^{1,2}, 林艺辉¹, 谢品华^{1*}, 王俊德², 张英华¹, 秦敏¹, 刘文清¹, 李海洋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. 中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023

摘要 差分光学吸收光谱技术(DOAS)由于易操作, 耗费低, 且具有高准确性和高分辨率等优点, 非常适合对大气中难闻的有毒气体二硫化碳(CS₂)进行实时监测。在 DOAS 测量过程中, 分辨率的选择直接决定了 CS₂ 测量准确度。文章主要研究了分辨率对 CS₂ 被检测到的特征吸收结构形状的影响, 以及 CS₂ 差分吸收截面随分辨率的变化趋势, 从而确定了分辨率对 CS₂ 的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 CS₂ 的最佳信噪比范围为 0.41 ~ 0.50 nm(FWHM)。在此范围既能够实现 CS₂ 的准确性定量分析(五种标样线性相关性 $r=0.9999$, 测量 10 次的相对标准偏差小于 0.3%), 又能达到对 CS₂ 测量所需要的高灵敏度, 高选择性和适用的时间分辨率同时保证了 CS₂ 具有区别于其他物质的特征吸收结构。最后对北京市丰台区的 CS₂ 进行了实时、连续地监测, 取得了良好的效果。

关键词 分辨率; 检测限; 特征吸收结构; 差分吸收光谱

中图分类号: O433 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2473-05

引言

二硫化碳(CS₂)是一种具有极难闻恶臭气味的有毒气体, 它不仅造成环境气味上的污染, 而且对人体产生巨大的危害。CS₂ 对人的神经系统、肝脏、眼睛以及血管内皮细胞会产生不同程度的影响, 长期处于低浓度 CS₂ 环境中的人群会导致 DNA 损伤, 高浓度接触会引起急性中毒甚至死亡^[1-3]。另外, CS₂ 在大气化学中也有着重要的作用, 一方面在大气中氧化生成 SO₂, 促进了酸雨和硫酸盐气溶胶的生成, 影响气候; 另一面氧化生成 COS, 并被输送至平流层, 成为平流层硫酸盐气溶胶层的重要来源, 对太阳辐射及平流层臭氧损耗具有重要影响^[4, 5]。鉴于 CS₂ 在大气化学中的重要作用以及对人类生活健康的巨大影响, 在我国多个大城市都将环境中的 CS₂ 作为一种常规的监测项目。

差分光学吸收光谱技术(DOAS)由于监测范围广、速度快、成本低, 且具有准确性和时间分辨率高等优势^[6-9], 非常适合对大气中的痕量 CS₂ 进行长期的动态监测。本文主要研究了分辨率对 CS₂ 被检测到的特征吸收结构形状的影响, 以及 CS₂ 差分吸收截面随分辨率的变化趋势, 从而确定了分辨率对 CS₂ 的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 CS₂ 的最佳信噪比范围为 0.41 ~ 0.50 nm(FWHM)。在此分辨率范围既能够实现 CS₂ 的准确性定量分析(五种标样线性相关性 $r=0.9999$, 测量 10 次的相对标准偏差小于 0.3%), 又能达到对 CS₂ 测量所需要的高灵敏度, 高选择性和适用的时间分辨率同时保证了 CS₂ 具有区别于其他物质的特征吸收结构。最后对北京市丰台区的 CS₂ 进行了实时、连续地监测, 取得了良好的效果。

1 DOAS 原理和测量系统

1.1 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, 经过一定距离的传输后, 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-比尔定律^[8]:

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

式中: $\sigma_j^{AB}(\lambda, p, T)$ 是气体 j 的吸收截面, 它依赖于波长、

收稿日期: 2007-05-09, 修订日期: 2007-08-18

基金项目: 国家“863”计划项目(2005AA641010)资助

作者简介: 彭夫敏, 女, 1979 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在读博士

*通讯联系人 e-mail: pengfm@dicp.ac.cn

压力和温度; $\rho_j(l)$ 是气体 j 在光路上 l 处的密度; $\varepsilon_R(\lambda, l)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda, l)$ 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^[10]:

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

其中 σ_j^{B} 代表宽带光谱特征, 而 σ_j^{S} 代表了窄带光谱特征。仅仅考虑 σ_j^{S} 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。通过式 (3) 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 。

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

1.2 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 1 800, 1 200 和 600 $\text{l} \cdot \text{mm}^{-1}$ (1: lines), 光栅闪耀波长分别为 300, 300 和 500 nm; 入射狭缝 100 μm) 和 1 024 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 (由 7 根 $\varnothing 200 \mu\text{m}$ 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。

2 CS_2 的特征吸收分析

如图 1 所示, CS_2 的特征吸收主要在 310 ~ 330 nm 波段, 吸收强度不高, 并且与 O_3 , SO_2 , NO_2 和 HCHO 的吸收相重叠^[11]。由于 CS_2 在大气中大部分时间都在 1×10^{-9} 数量级左右, 很容易被噪声所淹没, 所以要准确测量 CS_2 , 不仅

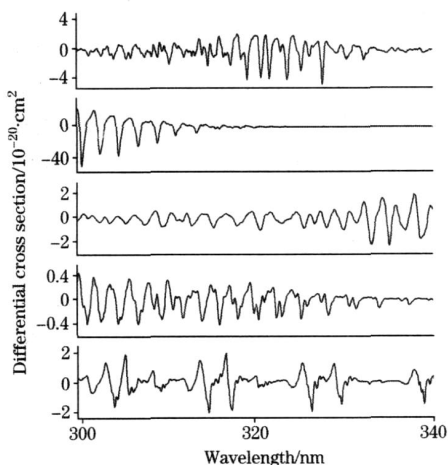


Fig. 1 Differential cross section of CS_2 , O_3 , SO_2 , NO_2 and HCHO (FWHM = 0.2 nm)

要求仪器要具有较高的准确度, 还要提高灵敏度, 降低对 CS_2 的检测限。

3 分辨率对 CS_2 测量的影响

3.1 CS_2 吸收特征的影响

用高分辨率的气体的吸收截面 $\sigma(\lambda)$ 与不同光谱分辨率 (Γ_0 , 表示仪器函数的半高峰宽 FWHM) 高斯形状的仪器函数相卷积得到不同 Γ_0 下的差分吸收截面 $\sigma'(\lambda)$, 如图 2 所示, CS_2 的 $\sigma'(\lambda)$ 随 Γ_0 的不断增大, 其特征吸收结构的形状在不断发生变化, 且特征吸收结构的位置也在不断的发生偏移。这使 CS_2 所特有的在 Γ_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。如图 3 所示, O_3 和 CS_2 最强吸收结构在分辨率较高时 (0.2 nm), 特征吸收结构虽然相互重叠^[12], 但不具有相似性, 所以在数据反演过程中所造成的干扰较小。但随着 Γ_0 的不断增大, O_3 和 CS_2 的精细结构逐渐消失, 并出现相似的特征吸收结构。如图 3- 所示, 在 $\Gamma_0 = 0.8 \text{ nm}$ 时, O_3 和 CS_2 的吸收结构已具有很好的反相关性, 致使当 O_3 和 CS_2 同时出现在大气中时所测得的光谱中已看不出 CS_2 的吸收结构, 拟合不出浓度值; 同时使

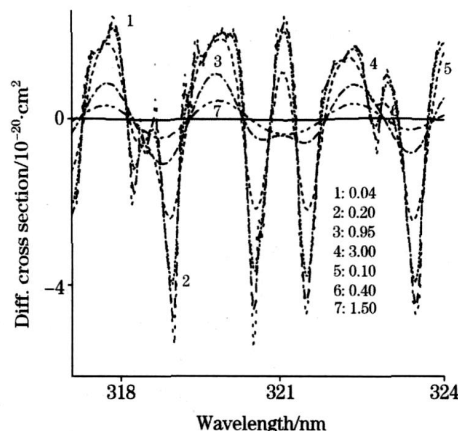


Fig. 2 Differential cross section of CS_2 with different spectral resolution

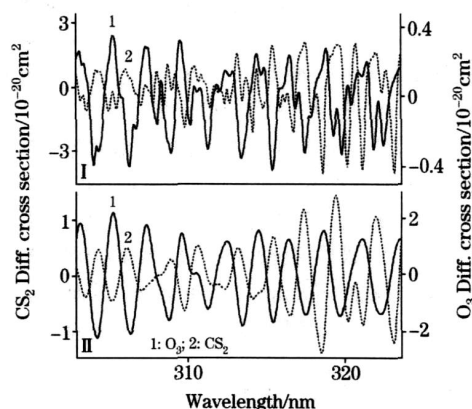


Fig. 3 Differential cross section of CS_2 and O_3 with the spectral resolution of 0.2 nm (I) and 0.8 nm (II)
1: O_3 ; 2: CS_2

O₃ 的浓度偏低。实验证明, 当 $\Gamma_0 > 0.6 \text{ nm}$ 时, O₃ 吸收的反相关性使 CS₂ 的浓度反演误差已大于 5%。

3.2 CS₂ $\sigma'(\lambda)$ 值的影响

在 DOAS 光谱中所要获取的主要信号就是差分光学厚度 D' , 一般讲来, 物质吸收的光学厚度 D 作为 Γ_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 Γ_0 较大时), $\sigma'(\lambda)$ 主要由 Γ_0 决定。如图 4 所示, 当 Γ_0 较小时, 随 Γ_0 的增大, 即使微小的变动都会引起 CS₂ 的 $\sigma'(\lambda)$ 急剧减小; 当 $\Gamma_0 > 0.7 \text{ nm}$ 时, $\sigma'(\lambda)$ 已降低至不到高分辨率时的 25%, 并且受 Γ_0 增大的影响逐渐减小; 当 $\Gamma_0 > 1.5 \text{ nm}$ 时, $\sigma'(\lambda)$ 值已较高分辨率时降低几个数量级, 随 Γ_0 的变化趋势也已非常缓慢。

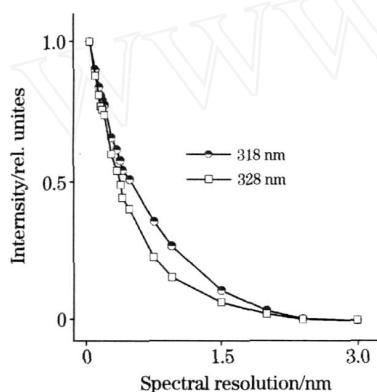


Fig 4 Dependence of the differential cross section of CS₂ on spectral resolution

由式(4)可得出 CS₂ 的最低可检测浓度为^[13, 14]:

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

式中: 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 CS₂ 的检测限也会在 Γ_0 不断增大的同时而急剧降低, 所以为了降低 CS₂ 的检测限应使 Γ_0 尽量低一点。

3.3 光强的影响

由上得出, 当 Γ_0 减小时, CS₂ 的检测限会随之降低, 但同时已降低了光通量 I_i 。对于固定光栅的光谱仪, 光通量 I_i 与 Γ_0 的平方成正比。对于特定物质, 在一定波长和光程下, D 与浓度成正比。已知瞬时噪声是噪声的主要来源时, D_0 与 I 的二次方根成反比^[15]:

$$D_0 \propto 1/I^{1/2} \quad \text{即} \quad D_0 \propto 1/\Gamma_0 \quad (6)$$

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 Γ_0 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 Γ_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 Γ_0 成反比。

3.4 对信噪比的影响

理论上只要 $\sigma'(\Gamma_0)$ 值是 Γ_0 的任意函数(即随 Γ_0 的增大而减小), 在图 5 的示例中, Γ_0 在较窄的变化范围内, $\sigma'(\Gamma_0)$ 可简单的近似为 Γ_0 的线性函数^[15]

$$\sigma'(\Gamma_0) = f(\Gamma_0) \approx \sigma'_0(1 - a\Gamma_0) \quad a \text{ 是常数} \quad (7)$$

在这种情况下可得到信噪比与 Γ_0 的函数关系式:

$$D/\Gamma_0 = \sigma'_0(1 - a\Gamma_0) \quad \Gamma_0 = a\Gamma_0 \quad (N = D_0) \quad (8)$$

由(8)式可看出, D/Γ_0 与 Γ_0 呈二次函数关系, 所以要得到最佳 D/Γ_0 , 必须使

$$d(D/\Gamma_0)/d\Gamma_0 = 1 - 2a\Gamma_0 = 0 \quad (9)$$

即

$$\Gamma_{0\text{opt}} = 1/2a \quad (10)$$

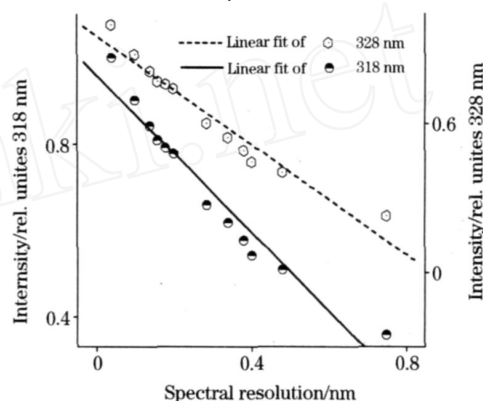


Fig 5 Linear relationship between the differential cross section of CS₂ and spectral resolution

In the sample, $D(\Gamma_0) = \sigma'(\Gamma_0)$, and it can be simply approximated as a linear function $\sigma'(\Gamma_0) = f(\Gamma_0) \approx \sigma'_0(1 - a\Gamma_0)$, and for the wavelength range centered around 318 nm and 328 nm, the value of a is 0.995 5 and 1.211 1 (unit: nm^{-1}), respectively

如图 5 所示, 对于 CS₂, 在不同的波段, $\sigma'(\lambda)$ 受 Γ_0 的影响程度稍有差别, CS₂ 的最强吸收所在的 318 nm 附近波段的 $\sigma'(\lambda)$ 随 Γ_0 增大而降低的程度比 328 nm 附近波段的 $\sigma'(\lambda)$ 大。由此决定了在不同波段所确定的 a 的不同, 如图 5 所示, 由线性拟合得出以 318 和 328 nm 为中心的波段的 a 值稍有不同, 分别为 0.995 5 和 1.211 1 (单位: nm^{-1}), 其对应的 $\Gamma_{0\text{opt}}$ 分别为 0.50 和 0.41 nm。所以对于 CS₂ 的最强吸收 310 ~ 330 nm 波段, 由于吸收特征在不同波段的差异性, 在最佳信噪比时的 $\Gamma_{0\text{opt}}$ 各不相同, 最佳分辨率为 $0.41 \text{ nm} < \Gamma_{0\text{opt}} < 0.50 \text{ nm}$ 。在此最佳分辨率范围内, 不仅可获得 CS₂ 测量所需要的高灵敏度, 高选择性和适用的时间分辨率同时保证了 CS₂ 具有区别于其他物质的特征吸收结构。

4 应用实例

根据以上得出的结论, 选定 Γ_0 为 0.45 nm, 进行了标准

Table 1 Measurement results of CS₂ cell (optical path 680 m, the CS₂ background in air is corrected)

Cell concentrations/ (1×10^{-9})	Results/ (1×10^{-9})	RSD/ %
320.0	322.0	1.0
164.0	165.8	1.3
114.0	115.2	2.0
66.0	66.5	2.2
17.0	17.2	3.4

样气线性检验,并于 2006 年 2 月在北京市丰台区对 CS_2 进行了实地测量。采用 CS_2 标准样气,以五种不同长度的样品池,每个样品池测量 10 次,结果如表 1。对标准样气测量的相对标准偏差 (RSD) 均小于 4%,说明数据具有很好的精确

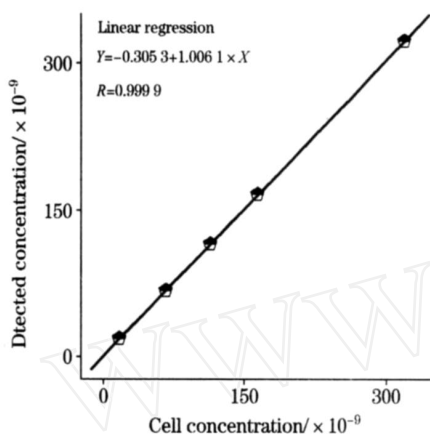


Fig 6 Linearity of CS_2 response

度。 CS_2 测量值与标准值的相关系数达到了 0.9999 (见图 6),说明在此条件下,数据测量结果的高准确度。

DOAS 仪器系统放置于聚丰宾馆 6 层,角反射器放置相距 340 m (L 为 680 m) 的京丰宾馆楼顶。测量结果见图 7。可以看出在检测的大部分时间里 CS_2 的日变化趋势大致相同, CS_2 的浓度在早晨和下午比较高,各有一个峰值,这与该地区长期通过手工分析方法得到的结论基本一致^[16]。

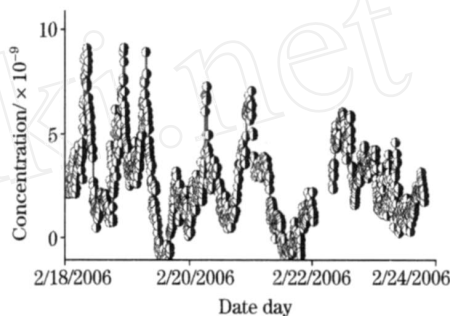


Fig 7 Time series of CS_2 concentration

参 考 文 献

- [1] Watts S F. Atmospheric Environment, 2000, 34: 761.
- [2] Sulsky S I, Hooven F H, Burch M T, et al. Int. Arch. Occup. Environ. Health, 2002, 75: 365.
- [3] Kuo H W, Lai J S, Lin M, et al. Int. Arch. Occup. Environ. Health, 1997, 70: 61.
- [4] Chin Mian, Davis D. Global Biogeochem. Cycles, 1993, 7(2): 321.
- [5] Watts S F. Atmospheric Environment, 2000, 34: 761.
- [6] LI Surwen, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua (李素文, 刘文清, 谢品华). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(12): 2291.
- [7] SI Fu-qi, LIU Jian-guo, XIE Pin-hua, et al (司福祺, 刘建国, 谢品华, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis (光谱学与光谱分析), 2006, 26(10): 1806.
- [8] Platt U, Perner D, Patz H W. J. Geophys. Res., 1979, 84: 6329.
- [9] 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.
- [10] Stutz J, Platt U. Applied Optics, 1996, 35(30): 6041.
- [11] Bass A M. Planet Space. Sci., 1980, 28(7): 675.
- [12] Plane J M, Nien C F. Rev. Sci. Instrum., 1992, 63: 1867.
- [13] 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.
- [14] Mcgee T J, Burris Jr J. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer., 1987, 37(2): 165.
- [15] Platt U. Air Monitoring by Spectroscopic Techniques. Sigrist M W (Ed.), John Wiley & Sons, Inc., 1994, 127: 27.
- [16] Mu Y J, Wu H, Zhang X S, et al. Journal of Geophysical Research, 2002, 107(24): 4769.

The Effect of Resolution on the Measurement of Carbon Bisulfide by DOAS

PENG Fu-min^{1,2}, LIN Yi-hui¹, XIE Pin-hua^{1*}, WANG Jun-de², ZHANG Ying-hua¹, QIN Min¹, LIU Wen-qing¹, LI Hai-yang²

1. Key Laboratory of Environmental Optical & Technology, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China

Abstract Featuring excellent response characteristics and detection sensitivity and with much lower operational cost, differential optical absorption spectroscopy (DOAS) can be a powerful tool to trace the concentration variation of carbon bisulfide (CS_2), a kind of poisonous gas with bad smell. In the DOAS measurement, the accuracy of the carbon bisulfide results is determined by the selected spectral resolution. The present paper focuses on the effect of resolution on the detected characteristic absorption structure of CS_2 and the variation in differential cross section of CS_2 with the change in resolution, from which the effect of resolution on the detection limit of CS_2 is deduced. In the end, the functional dependence of the ratio of signal to noise (S/N) on the resolution is reduced by studying the relationship between light intensity and resolution. And the optimized resolution is determined as 0.41-0.50 nm (FWHM) with the lowest S/N . The optimized resolution range can yield high sensitivity, good selectivity and a reasonable time resolution for the accurate qualitative and quantitative analysis of CS_2 (the results of five different concentration cells show linear correlation with $r = 0.9999$ and all the relative standard deviations are less than 0.3% with $n = 10$). In the end, the long time, real time and continuous monitoring of CS_2 was carried out in the Fengtai District of Beijing, and a good result was obtained.

Keywords Spectral resolution; Detection limit; Characteristic absorption structure; Differential optical absorption spectroscopy

(Received May 9, 2007; accepted Aug. 18, 2007)

* Corresponding author