

DOAS 在环境监测中的应用

郑伟 汪日燕 李宁

(天津大学精密仪器与光电子工程学院 天津 300072)

摘要 差分光学吸收光谱技术(DOAS)近年来已成为环境监测中的可行方法。本文将该方法应用于大气污染监测,给出一套实用的DOAS系统,并通过一系列优化的数据处理流程和环节,可以成功地监测大气中多种气体成分的浓度。

关键词 环境监测 差分光学吸收光谱 光谱数据处理

大气污染破坏生态系统并对人类健康造成极大危害^{1,2}。为防治大气污染,首先要对环境各种大气污染物进行监测。光谱学方法用于环境污染监测近年来发展较快¹²⁻⁴²,差分光学吸收光谱技术(DOAS: Differential Optical Absorption Spectroscopy)就是其中的佼佼者。本文将DOAS技术应用于大气中标准污染物³²的监测,取得令人满意的效果。

1 DOAS 原理与系统构成

1.1 DOAS 原理

差分光学吸收光谱技术的工作原理是利用分子的窄带吸收光谱来辨别气体的成分,通过其吸收谱的强度推导被测气体的浓度^{14,32},其理论基础是 Lambert-Beer 定律:

$$I(K) = I_0(K) \exp(-2R(K)cL) \quad (1)$$

其中,光源发出的光强为 I_0 , 经过光程 L , 在接收端得到的强度为 I 。 I_0 和 I 都是波长 K 的函数。如果浓度 c 的单位用 $\text{molecule}/\text{cm}^3$, 则气体的吸收能力用吸收截面 R (单位: $\text{cm}^2/\text{molecule}$) 来表示。考虑到瑞利(Rayleigh)散射、米氏(Mie)散射以及大气中其它物质的消光因素,可以得到修正后的 Lambert-Beer 定律形式:

$$I(K) = I_0(K) \exp[-L(E_R(R(K)c) + E_M(K))]A(K) \quad (2)$$

其中, A 表示系统的传输函数, E_R 表示瑞利散射消光系数, E_M 表示米氏散射消光系数,式中同时考虑存在多种吸收气体的情况。

DOAS 技术的关键是将吸收截面 $R_i(K)$ 分解为两部分:

$$R_i(K) = R_0(K) + R_1(K) \quad (3)$$

(3) 式中 $R_0(K)$ 表示吸收截面中随波长缓慢变化的/宽带0光谱部分(低频), $R_1(K)$ 表示吸收截面中随波长快速变化的/窄带0光谱部分(高频),即差分吸收

截面。定义 $I_0(K)$ 为不包含差分吸收时的光强:

$$I_0(K) = I_0(K) \exp[-L(E_R(R_0(K)c_i) + E_M(K))]A(K) \quad (4)$$

(4) 式包含光谱强度的慢变化部分,即消光、大气紊流、气体的/宽带0吸收结构以及系统传输函数等引起的光强变化。

定义 $D^c(K)$ 为差分吸收光谱,可以表示为:

$$D^c(K) = \ln\left[\frac{I_0(K)}{I(K)}\right] = L\left[E_R(R_1(K)c_i)\right] \quad (5)$$

其中, $I(K)$ 就是测量得到的采样光谱, $I_0(K)$ 则可通过提取出 $I(K)$ 的慢变化得到。因为差分吸收截面 $R_1(K)$ 可由文献或实验室测量的绝对吸收截面 $R(K)$ 计算得到,光程长 L 可通过激光测距等手段获得,所以只要有相应的差分吸收光谱(足够多的数据点),利用最小二乘,就可以得到各种吸收气体的浓度 c_i 。

1.2 系统构成

整个 DOAS 系统主要包括:光源、光发射和接收装置、角反射镜、石英光纤、光谱仪、光探测器(PDA 光电二极管阵列)、数据采集卡(A/D 转换)和配套的计算机¹²。其中,光发射/接收单元采用开放式单端结构¹⁶²(见图 1)。

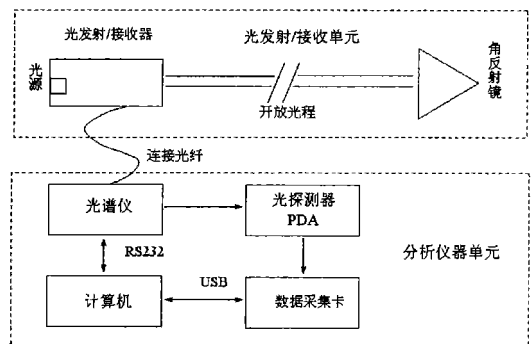


图 1 DOAS 系统构成示意图

2 光谱数据处理

DOAS 的核心数据处理可分为实测光谱和参考光谱两条主线(见图 2)。

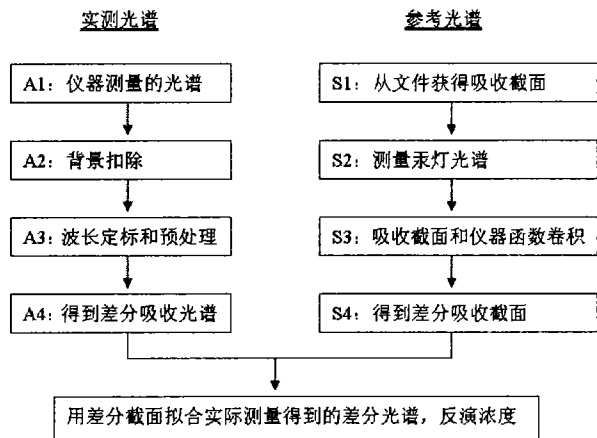


图 2 DOAS 数据处理流程

211 波长定标

汞灯谱线在 253165nm、296173 nm、3651016 nm、4041657 nm 处的吸收峰位置明确, 且都是单一吸收峰, 适用于波长定标。所以选用低压汞灯谱作定标光谱, 采用两点定标的方法, 即根据上述某两个吸收峰的位置和它们之间的间隔来确定 PDA 的像素点和波长的对应转换系数和偏移量。

212 仪器函数

利用汞灯光谱, 不但可进行波长校正, 还能完成获得仪器函数的任务。对 DOAS 系统而言, 可以把用光谱仪测得的汞灯谱线的一段看成是冲激函数, 进行面积归一后即可看成是单位冲激函数, 亦即该光谱仪的仪器函数。此时, 在实验室测得(或由文献获得)的高分辨率吸收截面, 通过与该仪器函数进行卷积, 得到相当于实际 DOAS 仪器分辨率的吸收截面。为便于卷积运算, 考虑到实际上仪器函数主要受狭缝函数的影响, 可用等半峰宽(FWHM= 014742nm)的高斯函数来拟合 296173nm 处的汞灯谱, 经面积归一后作为光谱仪的仪器函数使用(见图 2)。

213 光谱慢变化的扣除

对光谱慢变化的估计, 可通过多项式拟合、数字平滑、Fourier 变换滤波等方法来实现¹⁵², 其数学本质都是低通滤波。如对多项式拟合, 截止频率与多项式的阶数有关(此处的频率是相对光谱结构的变化而言, 不是针对能量或波长)。对测量得到的采样光谱 $I(K)$ 取自然对数后进行 5 阶多项式拟合, 可得到光谱中的慢变化(见图 3)。分离慢变化之后, 即可得到差分吸收光谱 $D(K)$ 。

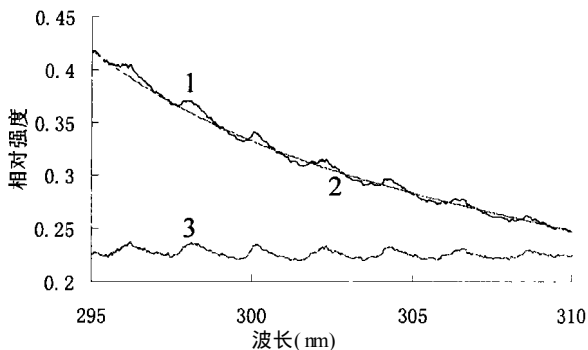


图 3 光谱慢变化

曲线 1 为采样光谱, 曲线 2 为光谱的慢变化, 曲线 3 为从采样光谱中减去慢变化后的差分吸收光谱(强度调整后)

214 差分吸收截面的获得

差分吸收截面原理上可以按照与求解差分吸收光谱相同的数值处理方法得到。在实用中, 采用 SavitzkyGolay 滤波器, 通过确定最优的窗宽和窗内拟合阶次, 实现在滤波的同时保留原始吸收截面的高频分量, 从而减少吸收峰高度和宽度的失真。对经过卷积后的 SO_2 吸收截面(共 250 个数据点), 用 6 阶 71 点窗宽 SavitzkyGolay 滤波器进行滤波, 扣除慢变化后的差分吸收截面(见图 4)。可见, 在 295~310nm 范围内, SO_2 的吸收具有很规则的峰谷结构, 峰谷之间的波长间距平均为 1nm 左右, 很适合于差分吸收技术的运用。

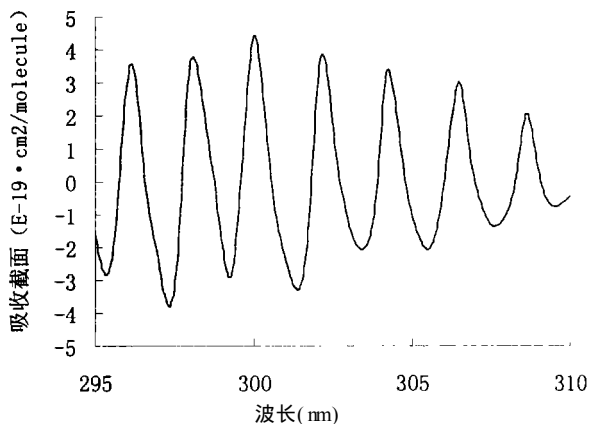


图 4 SO_2 的差分吸收截面

215 最小二乘拟合

有对大气采样的差分吸收光谱和各主要吸收气体的差分吸收截面, 就可以进行最小二乘拟合, 来得到具有差分吸收结构的各气体的浓度, 也就是找到一组 C_i , 使得下式最小:

$$\|D - L(E_i R_i C_i)\|_2^2 \quad (6)$$

构造矩阵

$$56 = E \quad (7)$$

其中, D 为测得的差分光谱矩阵, E 为事先存储的

差分截面矩阵, δ 为待求的拟合系数矩阵。在矩阵求解过程中, 利用奇异值分解的方法。

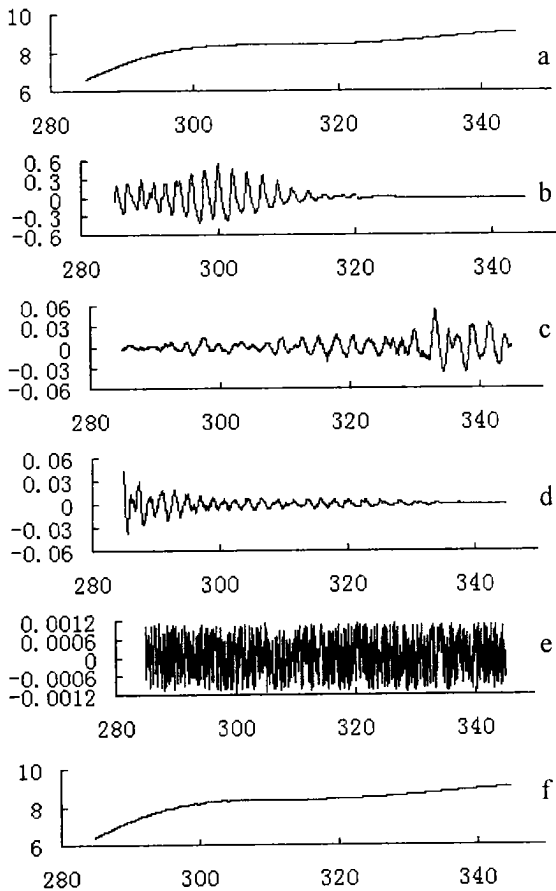


图 5 最小二乘拟合的计算机模拟

2.1.6 计算机模拟

采用计算机模拟来验证方法的适用性。图 5 中 a 为一段模拟的背景, b、c、d 分别为 0105ppm 的 SO_2 、 NO_2 、 O_3 在 400m 光程上的等效差分吸收, e 为人为加入的噪声, 噪声等效强度为 0101ppm, f 为叠加上三种气体吸收和噪声后的模拟采样光谱。利用最小二乘方法求解这三种气体的浓度, 得到结果: SO_2 为 010496ppm, NO_2 为 010511ppm, O_3 为 010573ppm, 相对误差分别为 201.8%, 21.2%, 141.6%。可见, 该方法处理的结果与实际浓度很接近。 O_3 的结果较差是因为在所选的 285~345nm 波段, O_3 的吸收缺乏特异性。为此可以考虑分波段计算技术, 即针对某种气体, 选择对其误差最小的波段进行计算并得到其最终浓度, 其他气体成分只是参与运算而不采用该波段下的运算结果作为最终浓度的依据。各种气体的优选波段分别为: SO_2 为 295~310nm, NO_2 为 420~450nm, O_3 为 250~270nm。

2.1.7 仪器标定

由于标准吸收截面已隐含浓度标定的信息, 原理上通过 DOAS 方法可以直接得到所测气体的浓度而无需额外的标定。考虑到系统的误差以及标准吸收截面可能存在与仪器不匹配¹²的情况, 采用多个石英气体样品池和有浓度梯度的标准气体对仪器进行多点校准, 分别得到 SO_2 、 NO_2 、 O_3 的仪器校准曲线。

3 测量结果

图 6(a) 中实线 A 为于 2003 年 12 月 12 日在天津大学校园内所测得的差分吸收光谱的一段, 测量光程为 450m, 离地高度 15m, 平均扫描时间为 2min。按本文所述方法进行浓度求解, 得到 SO_2 、 NO_2 、 O_3 的浓度分别为 010145ppm, 010023ppm, 010056ppm。图 6(a) 中虚线 B 为这三种气体的等效差分吸收光谱之和, 图 6(b) 为从 A 中减去 B 后的残差光谱, 可用于拟合质量的评价, 由图可见拟合的结果相当好。所得的气体浓度与天津市环保局公布的同期数据相比, 结果偏低, 这可能是由于天津大学校园内的空气质量相对较好, 以及开路式和点式测量方法的差异¹²所致。

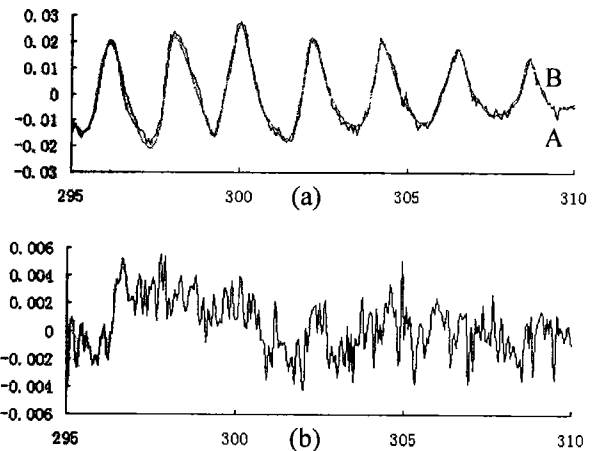


图 6 实测光谱及拟合的残差

4 结论

本文将差分吸收技术应用于环境气体监测, 给出一套实用的 DOAS 系统, 并通过一系列优化的数据处理流程和环节, 成功地得到大气中多种被测气体的浓度。重点给出利用汞灯谱进行波长定标和获得仪器函数, 光谱快慢结构的分离, 最小二乘拟合的运用等技术要点。而 DOAS 系统本身的价格便宜、维修费用低、能在恶劣条件下运行、便于操作等特点¹², 使得其符合我国环保仪器的发展趋势, 利于该技术的完善和推广。

(下转第 49 页)

成测量值为零,发射管或接收管检查可通过密码菜单中的调零测试项/DO ZERO TEST0 按1 来查看,或在测量水样过程中,200s 时,调零时其增益是否在600~1000 之间,如是正常(注意:如果水样浊度较大时,增益值会下降较多),如为零,则卸下发射头,看其发出的红光(650nm) 是否有,是否正常,如正常,则更换接收组件,否则,更换发射组件;D. 由于pH 值为12 的缓冲液失效,造成无显色,结果测量值为零,更换 pH 值为12 的缓冲液。

413 测量值不稳定

A. 由于电源电压不稳定造成; B. 由于 P₅/P₅ 泵管有漏造成,按 E 键退出,重新进行测量。

414 测量值偏低

测量室的温度(正常温度为 45 e) 太低,造成显

色过慢,显色不够时间,测量值偏低。可把温度计放入充有一半去离子水的测量室中,调节 C3 板的 P₂ 可调电阻,顺时针为温度增加,逆时针转动为温度减少。

415 测量值偏高

测量室的温度(正常温度为 45 e) 太高,造成显色过快,测量值偏高,且不稳定。可按第 414 点方法处理。

5 结束语

Seres 2000 型氨氮监测仪是一种性能较高、稳定性较好、故障率低的氨氮监测仪,其监测数据准确可靠。为我市饮用水源段面水质提供大量监测数据。

Introduction and routine maintenance of Model Seres2000 Amomnia online analyzer

Huang Yongjian¹ Deng Qingwen²

(11Meizhou Division of GuangDong Hydrological Bureau, GuangDong Meizhou 514071, China)

(21Meizhou Environmental Monitoring Center Station, Meizhou 514071, China)

Abstract Introducing principle, working, mode routine maintenance and troubleshooting of Model Seres2000 Amomnia online analyzer

Key words Spectrophotometric method Working sequence Maintenance

(上接第 44 页)

参考文献

- 1 常元勋¹ 环境中有害因素与人体健康,北京:化学工业出版社,2000
- 2 刘文清,崔志成,刘建国等¹ 大气痕量气体测量的光谱学和化学技术,量子电子学报,2004,21(12):202~210
- 3 齐文启,孙宗光,边归国¹ 环境监测新技术,北京:化学工业出版社,2004
- 4 Stumm PJ, Rodler JI Comparison of DOAS and standard moni

toring measurements in urban areas, In: SPIE 1998 Vol1 3493, Proceedings of Spectroscopic Atmospheric Environmental Monitoring Techniques, Barcelona, 1998: 114~122

- 5 Wang Yan, Li Ning, Tang Haitao, et all Differential Optical Absorption Spectrum Analysis by Digital Filtering, ISIS23, Xi'an, China, 2004: 428~432
- 6 Frieder Ferlemann, Nadine Banerl Differential optical absorption spectroscopy instrument for stratospheric balloonborne trace gas studies, Applied Optics, 2000, 39(15):2337~3386
- 7 庄马展,吴守光,杨青.差分光谱仪与传统点式仪器测定环境空气质量对比研究,环境保护,2000,(5):25~27

Differential optical absorption spectroscopy and the application in environmental monitoring

Zheng Wei Wang Yan Li Ning

(College of Precision Instrument and OptoElectronics Engineering, Tianjin University 300072)

Abstract Differential optical absorption spectroscopy(DOAS) has proven to be a reliable method in environmental monitoring. This paper describes the application of DOAS in atmospheric pollution monitoring. A typical DOAS system has been designed to establish the concentrations of air pollutants, as well as the novel spectral data process approaches are introduced.

Key words Environmental monitoring DOAS Spectral data process