

# 夫琅禾费线对差分光学吸收光谱法测量 大气污染气体影响的研究\*

周 斌† 郝 楠 陈立民

(复旦大学环境科学与工程系, 上海 200433)

(2004 年 10 月 27 日收到 2004 年 12 月 3 日收到修改稿)

使用差分光学吸收光谱仪进行大气环境测量, 白天强烈的太阳散射光会叠加到测量光谱中, 其中的夫琅禾费结构会对二氧化氮, 甲醛, 亚硝酸等的测量带来较大的影响. 通过分析夫琅禾费结构, 并且将其作为一种大气“成分”数据反演时与其他大气成分一同拟合可以有效地影响降低其影响.

关键词: 太阳散射光, 夫琅禾费结构, 差分光学吸收光谱技术, 大气污染

PACC: 8670L

## 1. 引 言

差分光学吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)技术自从上世纪 70 年代末提出以来<sup>[1,2]</sup>, 不断得到发展. 目前它能够测量大气中多种痕量气体, 比如臭氧<sup>[3]</sup>、氮氧化物<sup>[4]</sup>(NO, NO<sub>2</sub>), HONO, SO<sub>2</sub>, CS<sub>2</sub><sup>[5]</sup>, 卤素氧化物<sup>[6]</sup>(BrO, IO, OClO)自由基和超过 30 种的碳氢化合物<sup>[7,8]</sup>, 其中对流层中的 HONO, OH, NO<sub>3</sub>, BrO, ClO 和平流层中的 OClO 和 BrO 都是用 DOAS 技术测量的. 而且精度越来越高, 运行成本越来越低.

DOAS 技术的另一优点是测量时不需要采样, 可在不影响大气分子结构的情况下对其进行测量, 一套系统可以同时测量多种成分. 这对研究大气中的化学反应过程, 光化学烟雾形成过程有着重要意义. 当在对流层中对大气微量气体进行测量时, 可使用人工光源(高压氙灯). 如果要研究整层大气情况或平流层中的痕量气体, 则需要以太阳, 月亮或星光为光源<sup>[9]</sup>. 比如从卫星上测量地面反射的太阳光, 可以在全球范围对整层大气进行研究<sup>[10]</sup>. 上世纪 80 年代以后长程 DOAS 系统开始被用在在对流层中的痕量气体进行测量的研究中.

## 2. DOAS 原理

DOAS 技术的基本原理是 Lambert-Beer 定律

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\left\{-\left[\sum_{i=1}^n (\sigma_i(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)) N_i + \epsilon_R(\lambda) + \epsilon_M(\lambda)\right] L\right\} + B(\lambda), \quad (1)$$

这里  $\lambda$  表示波长,  $\sigma_i(\lambda)$  是所测第  $i$  种气体的分子窄带吸收截面,  $\sigma'_i(\lambda)$  是宽带吸收截面,  $N_i$  是第  $i$  种气体的浓度,  $L$  表示光程,  $n$  是所测气体的种类数, 一般为 2—10,  $\epsilon_R(\lambda)$  和  $\epsilon_M(\lambda)$  则分别是大气瑞利散射系数和米散射系数, 它们随波长作慢变化,  $B(\lambda)$  是各种噪声之和.

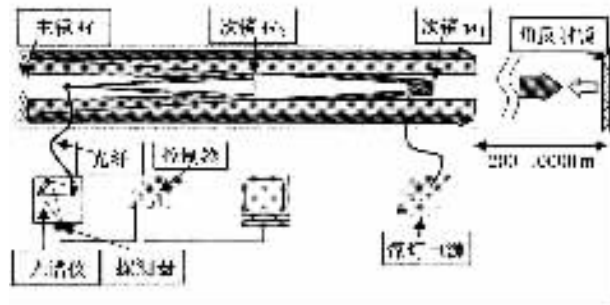


图 1 DOAS 系统原理框图

\* 国家自然科学基金(批准号 20277006)和复旦大学青年基金(批准号 EXH6286301)资助的课题.

† E-mail: binzhou@fudan.edu.cn

图 1 是 DOAS 系统的原理框图. 其工作过程为, 氙灯发出的强紫外—可见光  $I_0(\lambda)$  经发射/接收望远镜的次镜  $M_1$  反射到主镜  $M$  的外圈, 被准直后射向远处的角反射镜, 角反射镜将光沿原路反射回发射望远镜. 角反射镜一般位于离发射望远镜 200—10000 m 的距离. 光在传输过程中, 会被大气中的各种气体分子选择性地吸收, 返回光的光谱  $I(\lambda)$  与光源发出的有所不同, 其中包含着大气分子的吸收结构. 发射/接收望远镜主镜的内圈将接收到的反射光会聚并经次镜  $M_2$  将其反射到光纤的入射端. 经过光纤后, 光射向光谱仪的入射狭缝, 在光谱仪里, 光被按波长分解为光谱, 并由在出射狭缝的二极管阵列探测器 (PDA) 接受, 将光信号转变成电信号, 最后经 A/D 转换后, 数字信号送入计算机进行处理<sup>[11]</sup>.

DOAS 技术的光谱处理方法是采用线性或非线性的最小二乘拟合的方法反演测量光谱中待测气体浓度的. 图 2 是数据处理过程 (a) 是光源的发射光谱  $I_0(\lambda)$  (b) 是探测器接收到的经过大气吸收的光谱  $I(\lambda)$  (c) 是  $I(\lambda)$  与  $I_0(\lambda)$  的比值光谱  $\text{Ratio}(\lambda)$ , 通

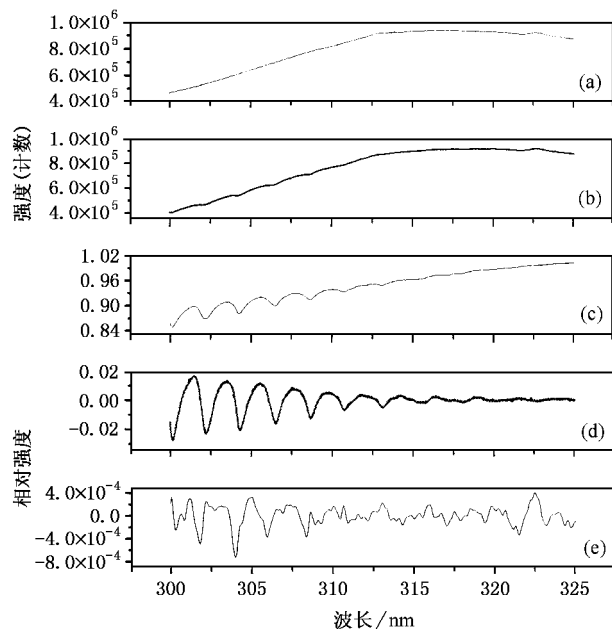


图 2 气体浓度反演过程

过与  $I_0(\lambda)$  相比, 可以将吸收光谱中氙灯光谱结构和发射峰去除, 得到大气分子的吸收谱, 其中包括多种大气分子的宽带吸收和窄带吸收, 瑞利散射和米散射以及一些背景干扰和系统噪声 (d) 是经过高通和低通滤波后的比值光谱, 通过滤波将大气分子的宽带吸收, 瑞利散射和米散射以及一些低频的背景

干扰和系统噪声去除, 剩下的则是窄带吸收光谱, 即差分吸收光谱, 将其与已知气体分子的差分吸收截面拟合, 即可反演出这些分子的浓度 (e) 是从差分吸收光谱中去除拟合光谱后的剩余光谱, 包括背景和噪声干扰以及未知气体干扰, 其大小能够反映测量误差大小和测量下限. 详细的光谱处理过程可参考文献 [11]. 其中的背景干扰在日间对测量有较大的影响, 下面详细讨论该因素对测量精度的影响.

### 3. 背景散射光对测量的影响

#### 3.1. 背景散射光的成分

根据前面的讨论, 理想情况下进入接收望远镜的光应该是由发射望远镜发射出并由远处角反射镜反回的光. 这种情况在夜晚能很好地实现, 可是在日间, 由于太阳光强烈地散射, 使得相当一部分散射光进入望远镜, 其中有在发射光路上的气体分子和气溶胶散射的光, 也有在发射光路以外但在望远镜视场内的分子和气溶胶一次或多次散射的光, 而且散射光的强度随着时间和太阳与测量光路的相对位置发生变化. 图 3 是 2003 年 6 月 2 日 11:04 测量到的背景散射光.

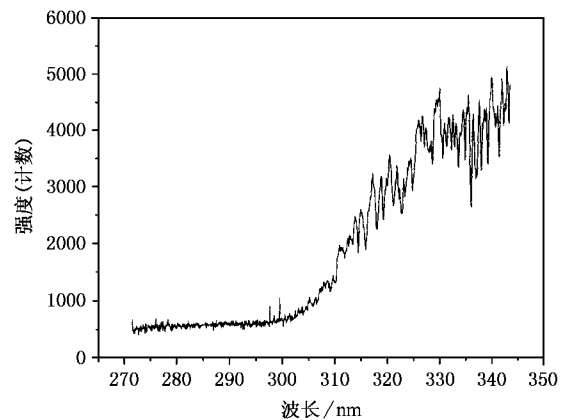


图 3 天空的背景散射光

图 3 中可见, 到达地面的太阳散射光主要是波长大于 290 nm 的成分. 散射光谱中明显可见太阳光谱的夫琅禾费结构, 当然其中也包括大气分子和气溶胶分子的散射光谱, 散射光的 Ring 效应, 以及在穿过大气时大气分子的吸收结构. 对背景散射光谱做与实际光谱处理过程中同样的高通和低通, 去除光谱中的瑞利、米散射以及系统的低频和低频噪声

干扰后的光谱如图4所示.经过处理后在背景散射光谱中可见差分结构,尤其是在310nm以上.这对在该波段反演 $\text{NO}_2$ , $\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{CS}_2$ 和HONO等大气微量成分有较大的影响.由于其差分结构的频率与这些气体的差分吸收结构频率相当,所以很难通过滤波的方式消除.

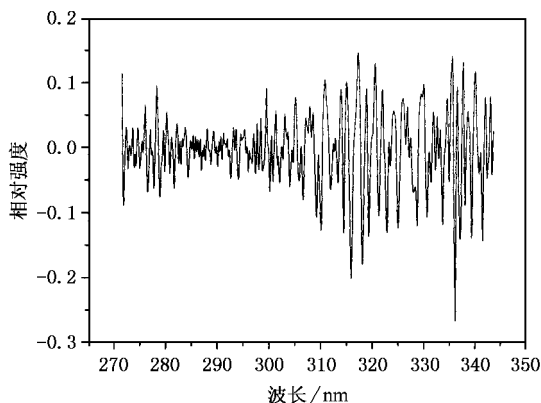


图4 处理过后的背景散射光谱

### 3.2. 背景散射光对测量结果影响评估

背景散射光对测量的影响主要来自光谱中大气同种气体的吸收结构和夫琅禾费结构.实测中一般在300—315nm波段测量 $\text{SO}_2$ 和 $\text{O}_3$ ,330—340nm波段测量 $\text{NO}_2$ ,HONO,310—330nm波段测量 $\text{CH}_2\text{O}$ 和 $\text{CS}_2$ .由于背景散射光谱在315nm以后才有明显增强,因而在实验中背景光对 $\text{NO}_2$ , $\text{CH}_2\text{O}$ , $\text{CS}_2$ 和HONO等的测量有较明显的影响,下面以测量 $\text{NO}_2$ 为例分别讨论背景光的影响作用.

在测量过程中,到达地面并且进入望远镜的散射光中大气分子吸收强度与大气质量和气体分子的浓度有关.以正午时分,大气质量为1的情况为例估算它对测量结果的影响.大气中 $\text{NO}_2$ 的垂直柱密度为 $1 \times 10^{17}$ 分子/ $\text{cm}^2$ 量级,而在330—345nm波段 $\text{NO}_2$ 的差分吸收截面为 $1 \times 10^{-21}$   $\text{cm}^2$ /分子量级,所以在太阳散射光谱中,大气整层 $\text{NO}_2$ 的吸收强度约为 $1 \times 10^{-4}$ 量级.考虑到实际测量过程中,背景散射光是叠加在光源发射光谱中的,一起被接收望远镜接收,发射光谱强度是背景光的160倍左右,因而在实际大气测量光谱 $I(\lambda)$ 中,大气整层 $\text{NO}_2$ 的吸收强度只有 $6 \times 10^{-7}$ ,折合在水平500m的测量光路上,该吸收强度相当于浓度为0.015ppb的 $\text{NO}_2$ 的贡献.考虑到太阳天顶角从 $0^\circ$ 到 $90^\circ$ 变化,大气质量相应地从1

增加到17左右,散射光中的大气整层 $\text{NO}_2$ 吸收对测量的影响在0.015—0.255ppb之间变化.但是当太阳天顶角增大时,散射光的强度随之减小.同时考虑大气中 $\text{NO}_2$ 的垂直柱密度随着季节的变化,以及测量的不准确性,散射光中大气整层 $\text{NO}_2$ 的吸收对测量的影响不会超过0.2ppb,低于仪器的检测限.对HONO, $\text{CH}_2\text{O}$ 和 $\text{CS}_2$ 等做如上相同的分析,有相同的结果.因而在背景散射光中,由于大气整层气体分子的吸收而造成的对测量结果的影响可以忽略不计. Ring效应是由于大气分子的旋转拉曼散射而使得散射光谱中的夫琅禾费结构变浅,它对用太阳光为光源的被动DOAS系统有较大的影响,但对以人工光源工作的主动DOAS系统的影响同样可以忽略.

太阳散射光谱中的夫琅禾费结构相对于太阳光谱本身可以近似认为是固定不变的,它对测量结果的影响随着散射光强度的变化而变化,夜间没有影响,正午前后达到最大.以图3中的背景光谱为例定量分析夫琅禾费结构对测量结构的影响.

图3背景散射光中的夫琅禾费结构相对强度从图4看出在315nm以上大约在10%—20%之间,但考虑到散射光谱是叠加到发射光谱中的,因而夫琅禾费结构在实际的测量光谱中的相对强度约为0.62%—1.25%之间.对于夫琅禾费线对测量的影响同时还要考虑其结构与相应波段被测气体差分吸收截面之间的相似程度.仍以 $\text{NO}_2$ 为例,通过计算,图3中的背景散射光对在330—340nm测量 $\text{NO}_2$ 的影响为-1.34ppb,也就是 $\text{NO}_2$ 测量值要比实际值小1.34ppb.而且随着散射光强由零增加到图3所示的强度,影响也从零线性变化到1.34ppb.表1是图3中背景散射光对测量 $\text{NO}_2$ ,HONO, $\text{CH}_2\text{O}$ 和 $\text{CS}_2$ 的影响(以500米测量光程计算).

表1 图3背景散射光对测量 $\text{NO}_2$ ,HONO, $\text{CH}_2\text{O}$ 和 $\text{CS}_2$ 的影响

气体种类	$\text{NO}_2$	HONO	$\text{CH}_2\text{O}$	$\text{CS}_2$
测量波段/nm	330—340	330—340	315—330	315—330
影响结果/ppb	-1.34	3.93	-19.49	-0.25

可见散射光中的夫琅禾费结构对不同的测量气体有不同的影响.

## 4. 如何消除影响

背景散射光对测量的影响与散射光强和被测气体的吸收光谱有关,而与被测气体浓度的大小无关,

因此对于一些在大气中浓度较低的气体影响就显得比较明显.如何消除散射光对测量的影响呢,有一种方法比较简单,就是在每次测量之前都测一次背景光谱,然后在测量光谱中将背景光谱除去.这种方法的两个主要弊端,1)降低了仪器的时间分辨率,每天的测量时间只是原来的一半;2)在多云天气条件下,背景散射光强变化比较快,测量时的背景光强可能会与测量背景光时的光强不一样,给测量结果带来误差.

为了解决这个问题,在实际测量时我们将背景散射光中的夫琅禾费结构看作成大气的一种“成分”,这种“成分”的浓度随着时间的变化而变化,中午前后达到最大,夜间最小为零.这种大气“成分”的吸收截面可以通过实际测量某一时刻背景散射光中的夫琅禾费结构,通过与处理测量光谱相同的处理过程得到其“差分吸收结构”.在对测量光谱进行处理,反演被测气体浓度时,将这种“成分”一起加以考虑,这样可以有效的降低其对测量的影响.

仍以  $\text{NO}_2$  为例讨论这种方法消除背景光影响的效果.图 5 是仪器对样品池中  $\text{NO}_2$  的实际测量结果.实验时将 100ppm 的  $\text{NO}_2$  以恒压、恒流通过长度为 0.1m 的样品池,等效光程为 1000m 时 10ppb 的  $\text{NO}_2$  的吸收.图中的浓度变化是由于仪器本身噪声的动态变化和样品池中  $\text{NO}_2$  浓度的实际波动造成的.图 6 是 2003 年 6 月 2 日根据太阳在一天 24h 内天顶角的变化情况计算出的背景散射光的强度一天内的变化,太阳天顶角  $Z$  计算公式如下:

$$\cos Z = \sin \Phi \sin \delta + \cos \Phi \cos \delta \cos H, \quad (2)$$

式中的  $\Phi$  是测量地的纬度,  $H$  是真太阳的时角,  $\delta$  是太阳的倾角,分布表示为:

$$H = (t_s - 12 - t_m + E) \times 15, \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \delta = & (180/\pi) \{ 0.06918 - 0.0399912 \cos X \\ & + 0.070257 \sin X - 0.006758 \cos 2X \\ & + 0.000907 \sin 2X - 0.002697 \cos 3X \\ & + 0.00148 \sin 3X \}, \quad (4) \end{aligned}$$

(3) 式中的  $t_s$  是测量时的时间,  $t_m$  是测量地与东经  $120^\circ$  之间的经度差,  $E$  为真太阳时与平太阳时之差, (4) 式中  $X = 2\pi(D - 1)/365$ ,  $D$  为年中日数(1月1日  $D = 1$ , 12月31日  $D = 365$ ).

计算时假设背景散射光强与太阳天顶角之间呈线性正比关系,11:04 分时刻(图 3 中的光谱)的散射光强为 1,太阳天顶角大于  $90^\circ$  时散射光强为零.

考虑到实际测量时背景散射光是叠加在发射光

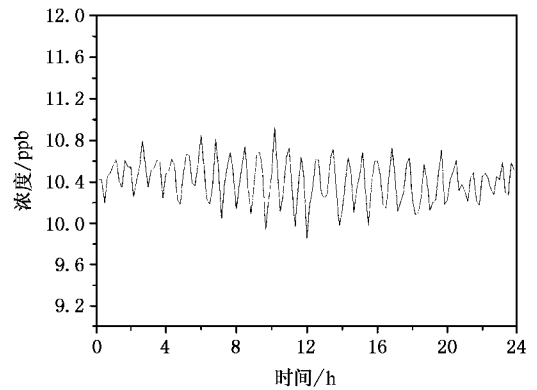


图 5 仪器对 10ppb 的  $\text{NO}_2$  的实际测量结果

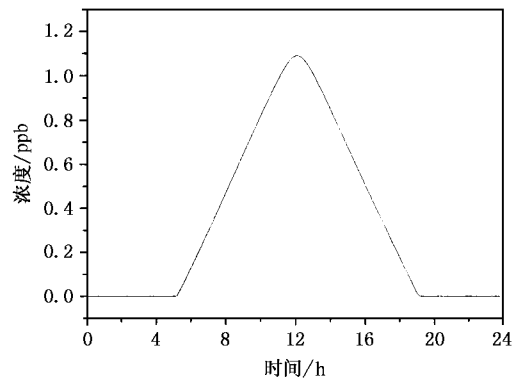


图 6 一天中(2003 年 6 月 2 日)模拟计算的太阳散射光强随时间变化

谱上的,因此我们将不同强度的背景散射光叠加在与其时间相对应的测量光谱上,仍按照原先的计算方法进行计算,结果如图 7 所示.

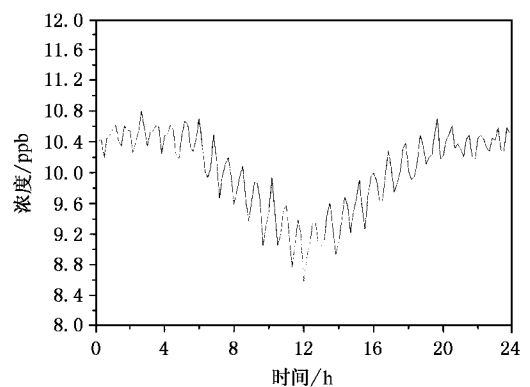


图 7 加上背景散射光的影响后的测量结果

比较图 5 和图 7 可见,散射光使测量值偏小,对测量结果的影响与其强度近似成正比,在中午前后

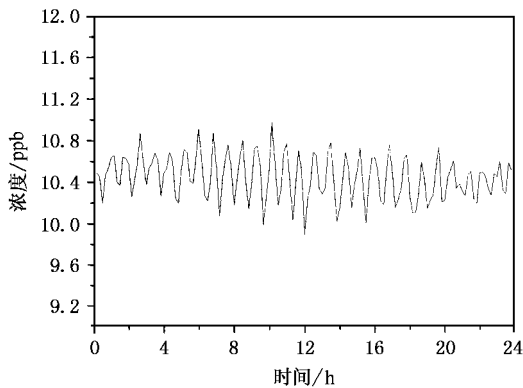


图 8 消除影响后的测量结果

对测量的影响最大。背景散射光是白天测量时不可避免的,为了减少这种影响,我们采用前面提出的方法,即将散射光谱的结果看成是大气中的一种“成分”,因为散射光只是强度随时间在变,其光谱结构是固定不变的,计算时将其与其它待测气体一起考虑,通过这种方法可以将散射光谱与其他气体的吸收光谱分离开来,减小其对测量结果的影响。图 8 是采用这种方法后的测量结果。

从图 8 明显可见,背景散射光对测量结果的影响基本上已被消除,但不可能完全消除,毕竟光谱反演中采用的最小二乘法是一种近似的拟合方法,当背景散射光叠加到测量光谱中,在对测量光谱进行

数学处理时,背景散射光对测量光谱中大气痕量气体的吸收结构还是有一定的影响,但通过上述方法,已很大限度地减少了其对测量结果的影响。

## 5. 结果讨论

DOAS 方法由于其操作简单,高效率已越来越被许多环境监测单位和科研部门用来进行大气环境监测和研究,但由于其采取的是开放光程的测量方法,在白天工作时,背景散射光不可避免地进入到望远镜的接收系统中,并且叠加在测量光谱中,影响了结果的准确性。由于背景散射光中有夫琅禾费结构,因而对测量结果的影响随监测气体种类以及仪器工作波段的不同而不同。为了减小这种影响,本文提出了一种比较切实可行的方法,即将背景散射光中的夫琅禾费结构看成是一种大气“成分”的吸收结构,这种成分的浓度随着散射光强的变化而变化,在进行浓度反演时,将其一起考虑进去,由于浓度反演是使用最小二乘法拟合的方法,因此可以将其从测量光谱中分离开来。对这种方法的研究发现,这种处理方法对不同的气体有不同的效果,而且对同一种气体,在不同的测量波段也有不同的效果,因此在使用这种方法时,对不同测量气体要选择合适的测量波段。

- [ 1 ] Perner D and Platt U 1979 *Geophys. Res. Lett.* **6** 917
- [ 2 ] Platt U, Perner D and Pätz H W 1979 *J. Geophys. Res.* **84** 6329
- [ 3 ] Axelsson H, Edner H, Galle B, Ragnarson P and Rudin M 1990 *Appl. Spectr.* **44** 1654
- [ 4 ] Johnston P V and McKenzie R L 1984 *Geophys. Res. Lett.* **11** 69
- [ 5 ] Evangelisti F, Baroncelli A, Bonasoni P, Giovanelli G and Ravegnani F 1995 *Appl. Opt.* **34** 2737
- [ 6 ] Friess U, Chipperfield M P, Harder H, Otten C, Platt U, Pyle J, Wagner T and Pfeilsticker K 1999 *Geophys. Res. Lett.* **26** 1861
- [ 7 ] Axelsson H, Eilard A, Emanuelsson A, Galle B, Edner H, Ragnarson P and Kloo H 1995 *Appl. Spectr.* **49** 1254
- [ 8 ] Kostas K, Ioannis Z, Christos Z et al 2000 *Atmospheric Environment* **34** 1471
- [ 9 ] Pommereau J P and Goutail F 1988 *Geophys. Res. Lett.* **15** 891
- [ 10 ] Burrows J P, Weber M, Buchwitz M et al 1999 *J. Atmos. Sci.* **56** 151
- [ 11 ] Zhou B, Liu W Q, Qi F et al 2001 *Acta Phys. Sin.* **50** 1818 ( in Chinese ) [ 周 斌、刘文清、齐 峰等 2001 物理学报 **50** 1818 ]

# A study on the effect of Fraunhofer structure on the measurement of atmospheric pollutants with differential optical absorption spectroscopy<sup>\*</sup>

Zhou Bin<sup>†</sup> Hao Nan Chen Li-Min

( *Department of Environmental Science and Engineering , Fudan University , Shanghai 200433 ,China* )

( Received 27 October 2004 ; revised manuscript received 3 December 2004 )

## Abstract

During the measurement of atmospheric environment with differential optical absorption spectroscopy , stray light of the sun will be added to the measurement spectrum and the Fraunhofer structure in the solar radiation could affect the measurement of  $\text{NO}_2$  ,  $\text{CH}_2\text{O}$  ,  $\text{HONO}$  etc. But if it is treated as a kind of ' component ' of atmosphere and retrieved with other atmospheric components together , its effect on the measurement could be restricted to a minimum.

**Keywords** : stray light , Fraunhofer structure , differential optical absorption spectroscopy , atmospheric pollution

**PACC** : 8670L

---

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China( Grant No.20277006 ) and the Fudan University Foundation for Young Scientists ( Grant No.EXH 6286301 ).

<sup>†</sup>E-mail : binzhou@fudan.edu.cn