

MALT-CLS 方法在大气痕量气体 FTIR 定量分析中的应用

高闰光, 刘文清, 张天舒, 刘建国, 陆亦怀, 徐亮, 朱军

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 对 MALT-CLS 方法在大气痕量气体 FTIR 定量分析中的应用进行了研究, 介绍了一些定量分析实验, 如长光程怀特池、机载被动遥测。该方法的特点是其校准光谱是采用 MALT 程序通过计算 HITRAN 数据库中吸收线参数、环境参数和仪器参数而得到。它尤其适用于无法采用样品池来产生校准光谱的长光程开放光路和以太阳、天空、地物为背景的被动 FTIR 测量。

主题词 MALT-CLS; FTIR; 定量分析

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2006)07-1213-04

引言

近年来随着傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术的不断发展和完善, 其在大气痕量气体测量方面的应用显著增加^[1]。MALT-CLS 定量分析方法, 具有快速、可再生、以及灵活方便等特点, 且准确性较好^[2]。尤其在无法采用样品池来产生校准光谱的长光程开放光路和以太阳、天空、地物为背景的被动 FTIR 光谱测量情况下, 该方法具有很大的优越性, 因为它的校准光谱是由吸收线参数数据库(HITRAN)^[3, 4]计算得到, 而不是通过实际光谱仪测量的。合成的校准光谱是采用 MALT(multiple atmospheric layer transmission)^[5]程序计算的, 在其计算中包括了环境(气压、温度、路径长度等)和仪器(分辨率、线型、波长漂移等)的影响, 因此计算的光谱非常接近于实测光谱。MALT-CLS 的具体分析步骤为: 首先由 MALT 根据预设气体浓度和各种参数产生用于校准的人工合成吸收谱, 第二, 这套“人工合成”校准光谱用作 CLS(classic least-squares)^[6]定量分析的基础, 用测量光谱与人工合成的校准光谱进行拟合, 得到气体组分浓度。拟合后的残差谱可用于检查拟合的缺陷以及测量谱与计算谱之间系统误差的鉴别分析。本文对 MALT-CLS 方法在大气痕量气体 FTIR 定量分析中的应用进行了研究, 并介绍了一些我们采用这种方法进行定量分析的实验结果, 如利用长光程 White 池对城市空气中 CH₄ 气体的测量, 大气中 CO, N₂O 气体的机载下视被动遥测。

1 理论

人工合成校准光谱的计算基于吸收线参数, 最通用的线参数设置是 HITRAN, 它包括了 37 种大气气体各自的线参数。设分子 i 的吸收线 k 在波数 ν 对吸收的贡献为

$$A_i^k(\nu) = \sigma_i^k(\nu) \cdot \alpha_i \quad (1)$$

式中 σ_i^k 是其在波数 ν 的吸收系数或吸收截面; α_i 是组分 i 的总量, 等于路径与浓度的乘积。通常 $\sigma_i^k(\nu)$ 单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{molec}^{-1}$, α_i 单位为 $\text{molec} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。吸收系数由线强积分与真实线型卷积得到。有两种主要展宽机制对线型起作用。多普勒展宽源于随机的分子运动而导致高斯线型

$$f_G(\nu) = \frac{1}{\alpha_G \sqrt{\pi}} \exp\left(-\frac{(\nu - \nu_0)^2}{\alpha_G^2}\right) \quad (2)$$

$$\alpha_G = \frac{\nu_0}{c} \sqrt{\frac{2kT}{m}} \quad (3)$$

式中 α_G 是高斯半宽度, m 是分子质量。

压力展宽是由于碰撞扰动分子能级导致洛仑兹线型贡献

$$f_L(\nu) = \frac{\alpha_L/\pi}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} \quad (4)$$

式中 α_L 是洛仑兹半宽度, 与总气压成比例。HITRAN 中列出了每一条吸收线的在一个大气压下的洛仑兹半宽度及其温度特性。吸收系数是线强积分 S_i^k 与两种线型贡献的卷积

$$\sigma_i^k(\nu) = S_i^k \otimes [f_L(\nu)]^{\frac{1}{2}} \otimes [f_G(\nu)]^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

式中 \otimes 表示卷积。HITRAN 中列出了在 296 K 时的积分线强, 其在计算中必须进行温度修正。

在频率 ν 或单均匀层的总单色光学吸收是所有分子所有

收稿日期: 2005-04-02, 修订日期: 2005-08-18

基金项目: 国家自然科学基金(10274080)资助项目

作者简介: 高闰光, 1962 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所副研究员

吸收线的 $A_i^k(\nu)$ 总和

$$A(\nu) = \sum_i \sum_k \tau_i^k(\nu) \quad (6)$$

对多层计算, 先必须用适当的压力、温度, 全部的吸收物分别计算每层的光学吸收, 然后总计各层吸收得到总的吸收。

因为对于一个理想的充分校准没有相位误差的 FTIR 光谱仪来说, 其仪器线型 (ILS) 依赖于其一些主要参数 (分辨率、FOV、切址函数)。如用 $I_0(\nu)$ 和 $I(\nu)$ 表示吸收样品前、后的光强, $f_1(\nu)$ 表示仪器线型, 则 FTIR 光谱仪测量的光谱为

$$I'(\nu) = I(\nu) \otimes f_1(\nu) \quad (7)$$

测量的吸收为

$$A' = -\log\left(\frac{I(\nu) \otimes f_1(\nu)}{I_0(\nu) \otimes f_1(\nu)}\right) \quad (8)$$

所以在 MALT 计算校准光谱时需包括仪器参数的影响以匹配测量的光谱, 即把计算谱与仪器线型函数卷积并转换成所需的 Y 轴单位 (透过率、吸收率、辐射亮度等)。

CLS 算法已有详尽的研究和应用, 这里不再进行特别讨论。MALT-CLS 定量分析的步骤如图 1 所示。

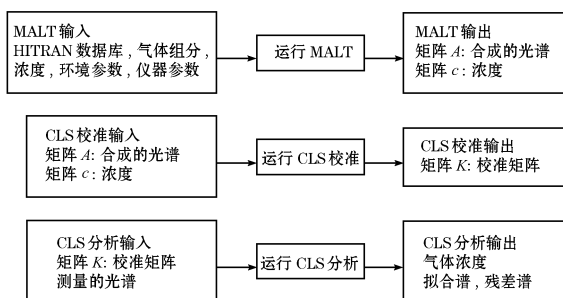


Fig. 1 Flow chart of quantitative analysis process using MALT-CLS

2 实验与结果分析

我们采用 MALT-CLS 方法对一些 FTIR 测量光谱进行了定量分析, 得到满意的结果。这些测量实验包括: 利用长光程怀特池对城市环境大气中 CH_4 浓度的测量; 机载大气痕量气体 CO , N_2O 的柱数密度的被动遥测。

2.1 利用长光程怀特池吸收光谱测量城市空气中 CH_4 浓度

实验采用 FTIR 主动测量方法, FTIR 光谱仪为 ABB BOMEM 公司的 MB104 型, 其红外光源为 SiC, 仪器分辨率为 4 cm^{-1} , 探测器为 DTGS。怀特池长 0.5 m, 容积 8 L, 有效测量光程为 33 m。利用长光程怀特池抽取城市空气中气体样品测量其吸收光谱, 用 MALT-CLS 定量分析 CH_4 气体浓度。图 2 为测量光谱与拟合光谱, 达到了很好的拟合效果; 图 3 为残差光谱, 其值较小且呈噪声特性。定量分析得到的 CH_4 浓度为 $2.31 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$, 均方根误差 (RMS) 为 0.366 6。

在 CH_4 的定量分析波段 $2920 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$, 应考虑到水气的影响, 因此在使用 MALT 计算校准谱时必须输入当时大气中水气含量的估计值, 这样测量谱和拟合谱才能较好的

匹配, 残差较小, 定量分析的精度高。图 4 为未考虑水气影响时的测量光谱与拟合谱, 从中可明显看出拟合的效果较差, 尤其是在水气较强吸收的 $3025 \sim 3140 \text{ cm}^{-1}$ 波段。

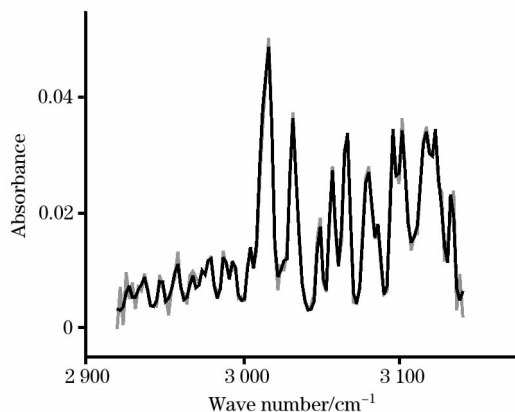


Fig. 2 Measured spectrum and fitting spectrum of CH_4

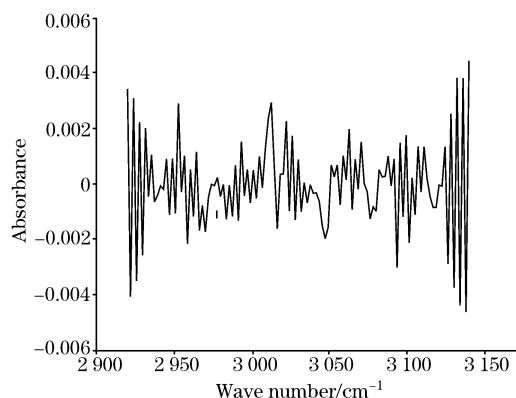


Fig. 3 Residual spectrum

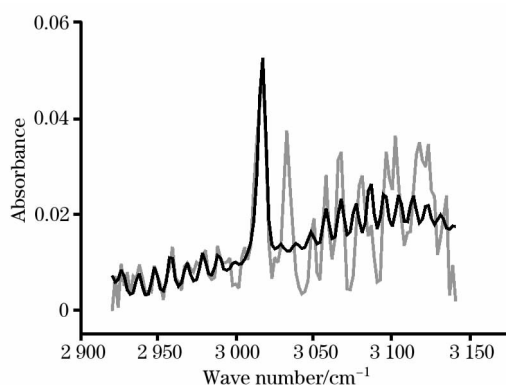


Fig. 4 Measured spectrum and fitting spectrum of CH_4 without calculating H_2O effect

2.2 机载大气痕量气体 CO , N_2O 的柱数密度的被动遥测

被动 FTIR 遥测是基于对大气中污染物的辐射谱和背景辐射谱进行探测, 而不需使用另外的人工红外光源, 因而这种方法具有机动、快速、灵活的优点, 探测距离更长, 操作更简便。我们进行的机载遥测实验, 飞机飞行高度为 3000 m, 飞行测量区域是我国山东半岛地区。以地面各种地物为

背景进行下视测量以获得测量路径上的大气痕量气体 CO, N₂O 的柱数密度。实验用光谱仪为 ABB BOMEM 公司的 MR-154 型 FTIR 辐射光度计, 其分辨率为 4 cm⁻¹, 视场角为 28 mrad, 探测器为液氮制冷 InSb。现对实验中测量到的一条光谱进行定量分析处理, 具体分析步骤为: 首先根据 FTIR 被动遥测算法模型^[7, 8]对飞行测量的辐射亮度谱进行计算得到测量路径上的大气透过率谱; 然后运行 MALT-CLS 进行定量分析。分析波段为 2 140~2 220 cm⁻¹, 在这一波段 CO, N₂O 的吸收线存在重叠(CO: 2 020~2 240 cm⁻¹; N₂O: 2 160~2 265 cm⁻¹)。同样也必须考虑水气的影响。图 5 为测量谱与拟合谱, 图 6 为残差谱。定量分析得到在这 3 000 m 测量路径上的 CO 垂直柱数密度为 662.19 μg · mL⁻¹ · m, 平均浓度为 220.73 ng · mL⁻¹ · m; N₂O 垂直柱数密度为 889.65 μg · mL⁻¹, 平均浓度为 296.55 ng · mL⁻¹, 整个拟合的均方根误差(RMS)为 0.616 9。

3 结 论

MALT-CLS 定量分析方法用于 FTIR 大气痕量气体的测量, 不仅省去了大量繁琐、耗时的校准光谱的采集工作, 而且在无法采用样品池来产生校准光谱的长光程开放光路和以太阳、天空、地物为背景的被动 FTIR 光谱测量情况下, 该方法具有独特的优越性。应用该方法可对 HITRAN 数据库列出线参数的 37 种物质进行定量分析。

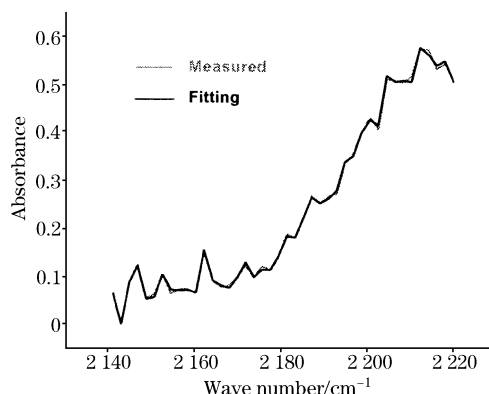


Fig. 5 Measured spectrum and fitting spectrum of CO and N₂O

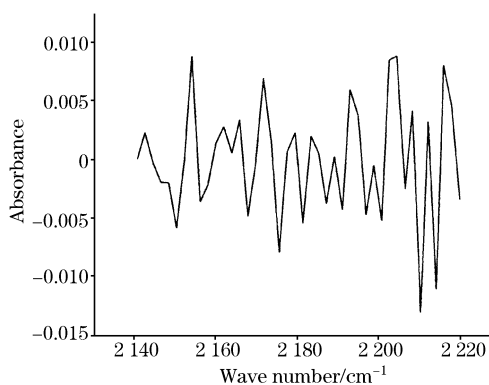


Fig. 6 Residual spectrum

参 考 文 献

- [1] HUANG Zhong-hua, WANG Jun-de(黄中华, 王俊德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 235.
- [2] Griffith David W T, Jamie Ian M. Encyclopedia of Analytical Chemistry. Chichester John Wiley and Sons Ltd., 2000. 1979.
- [3] Brown L R, Gunson M R, Toth R A, et al. Appl. Opt, 1996, 35(16): 2828.
- [4] Jacquinet-Husson N, Arie E, Ballard J, et al. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer, 1999, 62(2): 205.
- [5] Griffith David W T. Appl. Spectrosc, 1996, 50: 59.
- [6] Haaland D M, Easterling R G, Vopicka D A. Appl. Spectrosc, 1985, 39: 73.
- [7] Flanigan, D F. Applied. Optics, 1995, 34: 2636.
- [8] GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, et al(高闽光, 刘文清, 张天舒, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2005, 25(7): 1042.

Application of MALT-CLS Method to FTIR Quantitative Analysis of Atmospheric Trace Gas

GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, LIU Jian-guo, LU Yi-huai, XU Liang, ZHU Jun

Key Lab of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The MALT-CLS method for quantitative analysis of atmosphere trace gas by FTIR spectrometry was studied. Some experiments are described, such as long-path White cell, and passive remote sensing of aircraft. The characteristic of this method is that the calibration spectra are calculated from a database of absorption line parameters HITRAN using MALT program, including environmental and instrumental effects in the calculation. It is particularly useful in long open-path and solar FTIR spectroscopy, or passive remote sensing by FTIR.

Keywords MALT-CLS; FTIR; Quantitative analysis

(Received Apr. 2, 2005; accepted Aug. 18, 2005)

《光谱学与光谱分析》2006 年征订启事

欢迎投稿 欢迎订阅

《光谱学与光谱分析》1981 年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN 码：GYGFED，国内外公开发行人，大 16 开本，192 页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价 30.00 元，全年 360 元；国内邮发代码 82-68，国外发行代码 M905。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X 射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的 CSCI, SCI, AA, CA, EI, PJK, MEDLINE 等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。

《光谱学与光谱分析》的主管单位为中国科协，主办单位为中国光学学会，承办单位为钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学。《光谱学与光谱分析》的主编为黄本立院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与光谱学与光谱分析期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路 76 号，光谱学与光谱分析期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070, 62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱：mengzh1018@vip.sina.com

网 址：http://gpxygpfx.periodicals.net.cn