

基于二极管阵列 PDA 的紫外-可见差分吸收光谱(DOAS)系统的研究

秦敏, 谢品华, 刘建国, 刘文清, 方武,
陆钊, 李昂, 陆亦怀, 魏庆农, 窦科, 张为俊

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心, 安徽合肥 230031

摘要 介绍了一种自行研制的长程差分光学吸收光谱(DOAS)系统, 该系统采用光电二极管阵列(PDA)作为光谱检测器, 代替结构较为复杂的光电倍增管(PMT)加扫描圆盘的SD检测器, 并对该系统检测器的偏置、暗电流、噪声、线性以及光谱仪的分辨率、光谱范围等性能进行了测试, 同时对SO₂, NO₂等大气污染物进行了外场的测定, 确定出相应光程下该系统测量SO₂, NO₂的最低检测限。

主题词 光电二极管阵列(PDA); 差分光学吸收光谱(DOAS); 系统

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)09-1463-05

引言

差分光学吸收光谱(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)技术最早出现在上世纪70年代, 最初由Noxon和Platt等人提出。随着DOAS技术的发展, 研究对象从早期的SO₂, O₃, NO₂, HONO等发展到后来的OCIO、BrO、氟化物、芳香烃等几十种光谱带相对较窄的大气痕量成分。DOAS方法是一种开放式光程测量方法, 无需采样, 并能同时对空气中的多种污染成分实现连续、实时、在线测量, 与传统的点式仪器相比, 更能准确反应大气污染情况, 适应我国目前对空气质量以及动、静态排放源连续监测的发展需要。地基DOAS以及利用飞机和热气球为运输工具的空基DOAS加上以卫星作为载体的天基DOAS的出现从而为人类全面了解、研究地球大气各层面污染物的情况提供了有效手段。大多数商用DOAS系统通常采用SD(slotted disk)探测器^[1], 也就是扫描圆盘加上光电倍增管(PMT)作为DOAS系统的探测器。近年来随着阵列探测器(如: CCD, PDA等)的出现和发展, 采用PDA作为DOAS系统探测器, 其在像元上的优越性从而使长程DOAS系统具有更高的灵敏度, 检测限比传统的SD探测器的检测限低一个量级; 此外PDA在测量期间同时记录了整条光谱, 因此可以克服SD探测器所无法消除的由于大气湍流所造成的闪烁噪声^[2]。本文介绍了一种基于PDA的紫外-可见差分光学吸收光谱系统, 对其整体性能进行了测试, 并进行了大气中SO₂, NO₂等痕量气体的实地外场测量。

1 DOAS原理

DOAS技术是利用痕量气体成分对光辐射(紫外-可见)的“指纹”特征吸收来实现定性和定量测量。差分吸收光谱的基本原理基于Lambert-Beer定律

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp \left\{ - \int_0^l [\epsilon_R(\lambda, l) + \epsilon_M(\lambda, l) + \sum_i \sigma_i(\lambda, P, T) \times c_i(l) dl] \right\}$$

其中, $I_0(\lambda)$: 发射光强; $I(\lambda)$: 接收光强, ϵ_R : 瑞利散射系数; ϵ_M : 米氏散射系数; l : 光程长度, $\sigma(\lambda, P, T)$: 吸收截面, c : 气体浓度; i : 气体种类。探测器探测到的光强衰减, 除气体的吸收外, 还由于探测器响应以及各种散射等因素的存在。由于无法测量零气体吸收时的初始强度 $I_0(\lambda)$, 而引入的“差分”吸收的概念。差分吸收光谱的基本思想是将吸收截面分为随波长变化的慢变化部分和快变化部分, $\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)$ (见图1)。其中 A 是气体的绝对吸收, B 是其中的慢变化部分, C 为气体的差分吸收截面。各种散射(如: 瑞利散射、米氏散射)造成的光衰减都是随波长作慢变化的, 因此可以通过数字滤波去除, 剩下的是由于分子的窄带吸收所造成的光衰减。基于“差分”的思想, Beer公式变形为

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = - \int_0^l \left[\sum_i \sigma'_i(\lambda) \cdot c_i(l) \right] dl$$

其中, $I'_0(\lambda)$ 包括了所有慢变化部分, 其与 $\sigma'(\lambda)$ 可由数值滤波计算。实际测量中我们得到的是一定光程下接收光强与

收稿日期: 2004-05-25, 修订日期: 2004-08-26

基金项目: 国家高技术研究发展计划“863”(2002AA641020)和中国科学院安光所所长基金资助项目

作者简介: 秦敏, 女, 1976年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心在读博士研究生

发射光强之比的自然对数(也就是通常所说的光密度 OD),通过数字滤波去除随波长作慢变化的宽带光谱结构,对剩余光谱中的快变化部分进行多项式拟合,从而得到各种气体的浓度。

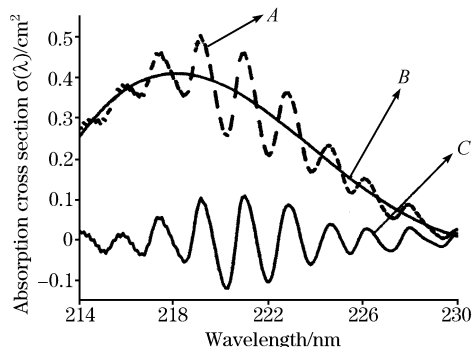


Fig. 1 Splitting of cross section into a “slowly” and “rapidly” varying ones

2 实验部分

DOAS 系统主要由光学以及电子学两大部分组成。光学部分包括光源(高压氙灯 150 W, 日本 Hamamatsu 产), Cassegrain 型发射接收一体望远镜(相对孔径: $f/4$, 焦距为 645 mm), 角反射器(为一直角的石英四面体, 也就是立方体或长方体的一角, 其作用是将入射到其上的光线沿原路反射回去)和光谱仪(北京光学仪器厂 WDM1-3 型光谱仪, 焦距: 300 mm; 光栅: $1\,200\text{ L}\cdot\text{mm}^{-1}$, $\lambda_b = 300\text{ nm}$; 分辨率: $\leq 0.1\text{ mm}(1\,200\text{ L}\cdot\text{mm}^{-1}\text{ 光栅})$; 相对孔径: $D/F = 1/6$)。电子学部分由 PDA 阵列探测器(日本 Hamamatsu 产 C5964-1010 型, 工作温度为 $0\text{ }^\circ\text{C}$), A/D 转换装置, 系统控制及数据采集、处理部分组成。图 2 为该长光程 DOAS 系统的示意图。高压氙灯发出的光经望远镜中的主镜 M(为一表面镀紫外增强铝的直径为 $\varnothing 220\text{ mm}$ 的球面镜)准直为平行光射向远处的角反射镜, 从角反射镜反射回的光被主镜 M 汇聚, 经次镜 M_1 (为一表面镀紫外增强铝的平面镜)再次反射, 最后聚集在光纤束(由 7 根直径为 $\varnothing 200\ \mu\text{m}$ 的紫外石英光纤组成)的入射端面。光通过光纤耦合到光谱仪的入射狭缝, 经光谱仪分光后照射到 1024 像元的 PDA 光敏面上。为保证测量数据的准确性, 务必使 PDA 的光敏面位于光谱仪的焦平面上。PDA 将接收到的光强按波长分布转化为电信号, 这些电信号经过 A/D 模数转化后输出给控制模块, 控制模块中的 DSP 芯片(Texas Instruments, TMS320F240 型)不但能提供 PDA 所需

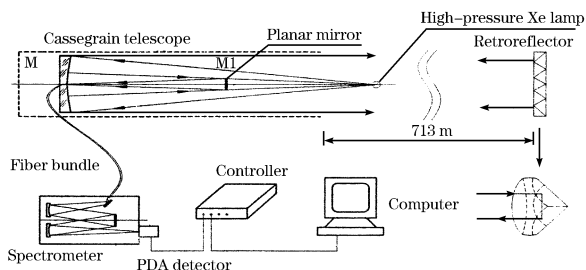


Fig. 2 Sketch of the long path DOAS system

的时序信号, 还能及时接收和处理 PDA 输出的光谱数据, 处理后的数据经串口(RS232)输入计算机, 以光谱曲线的形式显示出来。

3 实验结果与分析

DOAS 系统应用到实际的测量时, 首先必须对整个系统的各部分性能有一个全面的了解。为保证测量的准确性和可靠性, 我们对光谱仪的分辨率、杂散光, PDA 所接收到的光谱范围、线性响应、噪声等方面进行了测试。

3.1 PDA 的性能测试

3.1.1 偏置(Offset)

偏置是指 PDA 在全暗背景、最小积分时间下的直流电流, 这是为了保证任何情况下从 PDA 进入 A/D 的电压值在数值上为正(可参考: MCD Handbook, Andor Technology Limited, 2000)。测量方法为: 黑暗的背景下, 取系统最短积分时间(40 ms), 累计扫描 1 000 次, 计算得到 PDA 的平均偏置为: $496.0\text{ counts}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

3.1.2 暗电流(Dark current)

对于所有的半导体传感器来说, 暗电流是误差的主要来源。暗电流可以理解为渗漏到 PDA 像元上的电荷。这一信号的产生可以归结于多种不同因素的共同作用, 有以下 4 个主要来源: (1) 光子和散弹噪声; (2) 振荡重组噪声; (3) “热”或称 Johnson 噪声; (4) 固定模式噪声^[3, 4]。暗电流同样在暗背景下测量。图 3 是扣除偏置以后得到的暗电流随积分时间的变化。从线性拟合的结果来看, 暗电流与积分时间的相关系数 r 为 0.999, 由斜率可知平均的暗电流为 $30.7\text{ counts}\cdot\text{s}^{-1}$ 。偏置和暗电流对信号的影响, 在进行数据处理时必须扣除。

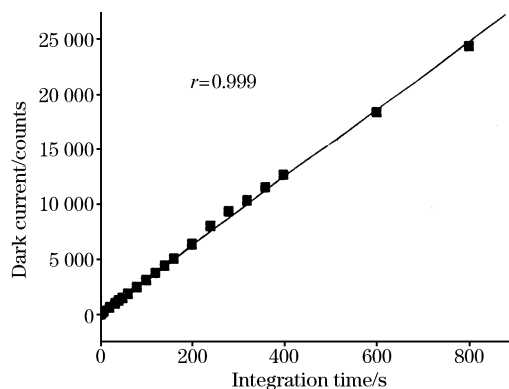


Fig. 3 Relation between dark current and integration time

3.1.3 系统噪声(The residual noise)

系统噪声主要来自于电噪声和光噪声。电子噪声主要来自于放大器、ADC 以及整个电子线路所产生^[5](还可参考: Andreas Geyer. The role of the nitrate radical in the boundary layer, observation and modeling studies. Ph. D. thesis. Heidelberg University, 2000)。光噪声则是根据 Poisson 统计学原理得出的光子数的平方根, 来源于两个方面: 一是被测目标的背景所产生的干扰, 二是目标辐射源。剩余噪声过高会掩盖

大气中痕量气体的吸收信号,使系统检测的灵敏度降低,不利于大气痕量气体的测量。对于剩余噪声的测量我们采用卤钨灯作为光源,卤钨灯发出的光经过透镜汇聚在 100 μm 光纤的入射端面上,随后被光谱仪分光,光谱仪中心波长为 340 nm。采用相同的积分时间依次测量两条卤钨灯谱,卤钨灯光谱见图 4。分别扣除偏置后将两谱相除,作高通,结果如图 5 所示。为得到 10⁶ counts 的剩余噪声,选取像元数 800~900,计算得到 1σ 剩余噪声为: 4.56 × 10⁻⁵。

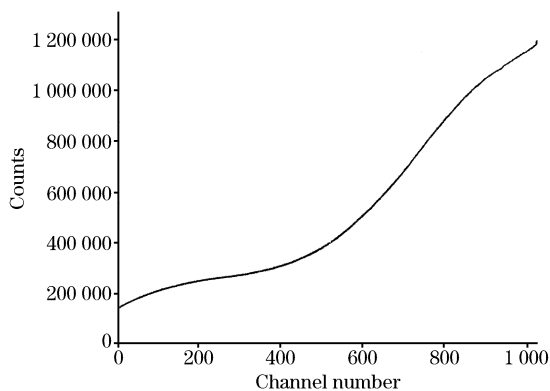


Fig.4 Spectrum of halogen lamp

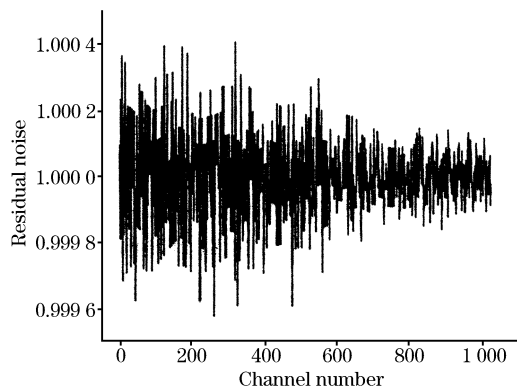


Fig.5 Spectrum of residual noise

3.1.4 PDA 的线性

检测器 PDA 的线性响应对 DOAS 系统的定量测量尤为重要。图 6 是以单个像元为例,用氙灯作光源,在不同积分

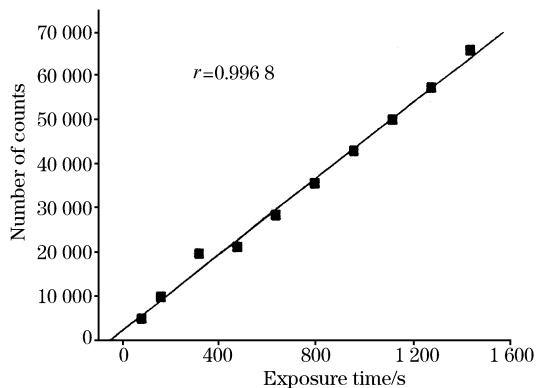


Fig.6 Linearity of the PDA for a single pixel

时间下 PDA 对光强的响应。测试中,光谱仪标称中心波长为 280 nm。对图中数据进行线性拟合,得出相关系数 $r = 0.9968$,随着积分时间的不断加大,PDA 所接收到的光强逐步达到饱和(最大 counts 数为 65 535)。

从总的测试结果来看,我们这套自行研制的数据采集系统与国外系统相比,PDA 的线性响应较好,但暗电流、系统噪声要比国外相应系统稍高。暗电流与 PDA 芯片的工作温度(PDA 工作温度为 0 °C)有很大关系,通过进一步降低 PDA 芯片的工作温度将会减小暗电流。系统的噪声可以通过增加 PDA 的曝光时间以提高信噪比、增加数据采集的平均次数降低。

3.2 光谱仪的性能测试

3.2.1 光谱仪的分辨率和光谱范围

进行光谱测量时,PDA 各像元所对应的实际波长必须准确定标,确定其实际分辨率以及 PDA 所接收到的光谱范围。实验中采用汞灯作光源,汞灯发出的光通过 100 μm 光纤耦合到光谱仪中。图 7 是 PDA 像元与波长相互关系图。图中横坐标为 PDA 的像元(通道数),纵坐标为波长。分别取汞灯灯谱的五个峰值所对应的波长与相应的 PDA 的像元数作图,以标准波长为函数变量,像元数为自变量作线性拟合,得出光谱仪像元与波长间的相关系数 r 为 1,函数关系式为

$$Y = 262.05894 + 0.7092X$$

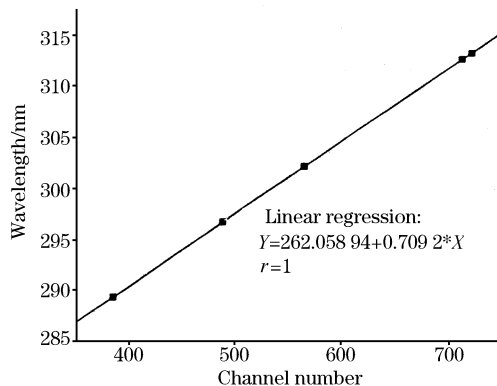


Fig.7 Correlation between channel number of the PDA and wavelength

由该关系式可求出 PDA 所接收到的光谱范围约为 71 nm,根据各峰的半高宽可计算光谱仪的分辨率约为 0.20 nm。

3.2.2 光谱仪的杂散光

杂散光的来源包括光学元件对光的散射,一些发生在光谱仪内壁上的反射和衍射、一些近焦面上不需要的光谱部分在壁上内所产生的反射以及在 CCD 接收面上的反射^[6,7]。杂散光是在多通道光谱仪中形成光谱背景的主要原因,对 DOAS 测量影响很大,降低检测的灵敏度,提高检测限。

我们采用如下方法测量光谱仪杂散光:以氙灯作光源,调整光谱仪中心波长为 390 nm,采用两块滤光片 GG395 和 GG420(SCHOTT, Germany)测量 395~420 nm 的光辐射产生的杂散光。先将 GG395 垂直放置在光纤入射端前测量得到一光谱,然后放置 GG420 得到另一光谱。GG395 的作用是截止波长小于 395 nm 的光辐射,GG420 则截止波长小于

420 nm 的光辐射。两光谱相减, 根据下面的公式可以得到杂散光系数

$$\frac{\phi_s}{\phi_t} = \frac{(\text{杂散光} / \text{单个像元}) \times \text{像元}}{\text{总光强度}_{(395-420 \text{ nm})}}$$

ϕ_s 为整个通道的杂散光强度, ϕ_t 为两光谱相减后得到的波长在 395 到 420 nm 之间光辐射的总强度。从计算结果可知, 该光谱仪的总杂散光系数约为 0.16%, 杂散光影响较小。

3.3 DOAS 系统对大气中 SO₂, NO₂ 的测量

根据 Lambert-Beer 定律, 要测量待测气体的浓度, 首先必须知道其分子的吸收截面。而 DOAS 技术中使用的只是其中的窄带吸收, 也就是所谓的差分吸收截面, 因此必须对吸收截面进行一定的处理, 而处理过的吸收截面应用到具体系统中还要考虑系统的仪器函数^[8]。仪器函数可以简单叙述为当一个线状光谱经过仪器后, 不再是线状, 而是有一定线宽的谱线, 谱线的半宽与仪器本身有关。吸收截面与仪器函数卷积后可以得到分辨率与 DOAS 系统一样的吸收截面。用测量得到的大气谱除以灯谱, 除去灯的光谱结构以及 PDA 各像元响应的不均匀性, 再通过数字高通滤波得到其中的快变化部分, 然后选取一定波长范围与卷积了仪器函数后相应光程下 1 ppb(10⁻⁹) 因子各个气体成分的差分吸收截面进行拟合, 即可求出相应光程下各个气体的浓度。

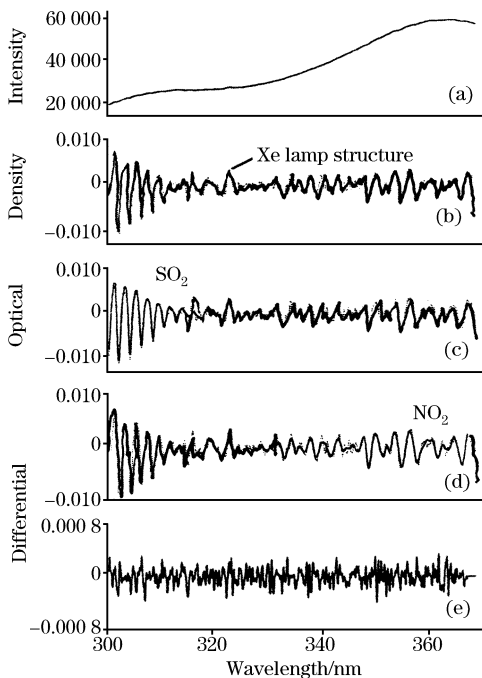


Fig. 8 SO₂ and NO₂ analysis by DOAS

图 8 中的 (a) 是这套 DOAS 系统 2003 年 12 月 20 日晚采用 713 米光程测量得到的原始大气谱。(b) 是原始大气谱除以灯谱后去除了慢变化部分的差分光学密度, 其中在 323 nm 左右的小尖峰是由氙灯的发射线所产生的灯谱结构。(c) 是 (b)——灰线部分与 43.98 μg·m⁻³ SO₂ 的参考谱(黑线部分), 拟合的波长范围为 300~315 nm。(d) 是 (b)——灰线部分与 71.74 μg·m⁻³ NO₂ 的参考谱(黑线部分), 拟合的波长范围为 330~365 nm。从图中看出 SO₂ 和 NO₂ 拟合结果非常好。(e) 是 (b) 中扣除了 SO₂ 和 NO₂ 后的剩余谱, 1σ 剩余噪声为 1.057 5 × 10⁻⁴。这套 DOAS 系统测量 SO₂ 和 NO₂ 的最小探测浓度可根据下式计算

$$c_{\min} = \frac{\tau_{\text{Res}}}{\delta_{(e)} \cdot L \cdot \sqrt{N}}$$

其中 c_{\min} 为系统可探测的最小 ppb(10⁻⁹) 浓度, τ_{Res} 为剩余结构的差分光学密度, $\delta_{(e)}$ 为 1ppb 因子的差分吸收截面, L 为光程, N 为光谱拟合范围内吸收峰的个数。得到该系统测量 SO₂ 和 NO₂ 的最低检测限分别为 0.68 μg·m⁻³ (0.26 ppb), 2.01 μg·m⁻³ (1.07 ppb)。图 9 和图 10 是这套系统测量得到的 SO₂, NO₂ 浓度的日变化。

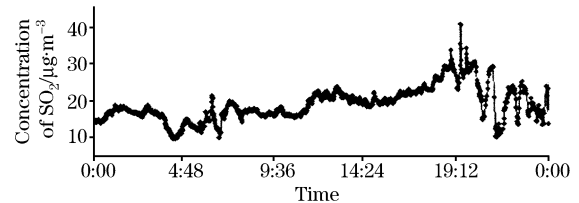


Fig. 9 SO₂ data for 24 h (713 m path)

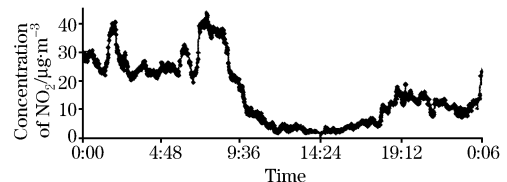


Fig. 10 NO₂ data for 24 h (713 m path)

4 结 论

由测试结果来看, 这套基于 PDA 的 DOAS 系统由于测量的光谱范围有 71 nm, 因此在不转动光谱仪光栅的情况下可同时实现多组分的测量。目前, 该系统已基本满足对常规大气污染成分如: SO₂, NO₂ 等的测量。为进一步提高系统测量的灵敏度, 降低系统的噪声将是下一步工作的重点。

参 考 文 献

- [1] Perner D, et al. *Geophys. Res. Lett.*, 1979, (6): 917.
- [2] Stutz J, et al. *Appl. Opt.*, 1997, 36: 1105.
- [3] Jones D. G. *Anal. Chem.*, 1985, 57(9): 1057.
- [4] Talmi Y et al. *Appl. Opt.*, 1980, 19 (15) : 1401.
- [5] Frieder F, et al. *Appl. Opt.*, 2000, 39(5): 2377.
- [6] LU Tong-xing, LU Yi-qun(陆同兴, 路铁群). *Theory and Application of Laser Spectroscopy Technique(激光光谱技术原理及应用)*. Hefei: Publishing House of University of Science and Technology of China(合肥: 中国科学技术大学出版社), 1999. 56.
- [7] Platt U. *Differential Optical Absorption Spectroscopy (DOAS), Air Monitoring by Spectroscopic Techniques*, Edited by Sigrist M W, Chemical Analysis Series, John Wiley and Sons, Inc., 1994, (127): 27.
- [8] Shafer A B, et al. *J. Opt. Soc. Am.*, 1964, 54(7): 879.

Study on UV-Visible DOAS System Based on Photodiode Array (PDA)

QIN Min, XIE Pin-hua, LIU Jian-guo, LIU Wen-qing, FANG Wu, LU Fan, LI Ang, LU Yi-huai, WEI Qing-nong, DOU Ke, ZHANG Wei-jun

Environmental Optics Center, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract A long-path differential optical absorption spectroscopy (DOAS) system is introduced. A photodiode array is employed as the detector to replace the complicated SD detector which consists of a PMT and a slotted disk. The properties of the detector and the spectrometer unit such as offset, dark current, noise, linearity, resolution, and wavelength range were measured. This system was also tested to measure SO₂ and NO₂ in the atmosphere. The detection limits of this system for SO₂, and NO₂ over a 713 m light path were determined.

Keywords Photodiode array (PDA); Differential optical absorption spectroscopy (DOAS); System

(Received May 25, 2004; accepted Aug. 26, 2004)