

利用开放光路傅里叶变换红外方法监测地表臭氧含量及分析

李 胜, 高闽光, 张玉钧, 刘文清, 徐 亮, 童晶晶,
程巳阳, 金 岭, 魏秀丽, 王亚平, 陈 军

中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘 要 基于自研傅里叶变换红外光谱仪设计实现了开放光路臭氧在线监测系统, 将计算机合成背景光谱方法与非线性最小二乘法相结合进行定量分析, 利用 HITRAN 数据库信息和仪器线型合成背景光谱, 通过非线性最小二乘法反演出臭氧浓度, 提高了测量精度和检测限, 讨论了系统检测限测量方法, 在 16 次平均情况下系统检测限达到 $1.42 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 利用此系统, 对合肥市郊的地表臭氧浓度开展了连续监测实验, 分析了浓度日变化以及月变化趋势与臭氧产生源之间的关系。结果表明, 系统测量准确可靠, 为我国臭氧监测提供了一种新的设备和方法。

关键词 开放光路; 傅里叶变换红外光谱仪; 臭氧; 合成背景光谱; 非线性最小二乘; 检测限
中图分类号: O581 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)12-3256-04

引 言

由于经济的快速发展、人类活动和生物源排放, 使臭氧(O_3)前体物和光氧化剂大量增加, 造成地表 O_3 浓度不断升高, 尤其在大城市周围农林地区臭氧会形成和聚集。而地表的 O_3 是一种极具危害的空气污染物, 对人类的健康、植物的生长发育都是有害的^[1,2]。因此, 地表 O_3 污染被各国家和健康组织所重视, 而臭氧的连续准确监测技术是一个重要部分^[3]。目前, 环境空气 O_3 的标准测量方法主要是紫外光度法和电化学方法^[4,5], 但是这些方法都需要空气的采样过程, 此过程会影响到测量的结果, 难以实现非接触在线测量, 只能测量某点的 O_3 浓度。近年来发展起来的光学遥感技术克服了上述缺点, 通过远程探测和非接触测量, 避免了采样过程, 能够得到路径积分浓度, 扩大了测量范围^[6,7]。

相比于其他光学测量技术, 傅里叶变换红外 (FTIR) 方法一次测量可以同时计算出多种污染组分的浓度, 同时具有高精度、高光谱分辨率的特点。开放光路傅里叶变换红外 (OP-FTIR) 方法结合了 FTIR 技术和开放光路技术的优点, 能够完成在线非接触同时测量一个区域内的气体浓度, 因此, 基于 OP-FTIR 的连续在线监测方法得到了广泛研究和应用^[8,9]。但是国内尚无 OP-FTIR 技术用于 O_3 监测的研究, 缺乏相应的仪器设备。本文针对环境监测的需要, 在自研

FTIR 光谱仪的基础上, 设计实现了 OP-FTIR O_3 监测系统。

由于在开放光路条件下, 外界环境因素比较复杂, 大气受到温度、气压、风等因素的影响, 其成分和浓度是在不停变化的, 因此无法获得一个确定的背景光谱, 也不能实现完全的仪器校准^[10]。较好的解决方法是利用计算机生成与外界同条件下的标准光谱作为背景光谱, 该方法具有免校准、操作方便的优点^[11,12]。此外, 常用的几种定量分析方法, 如峰高峰面积检测、差谱法、经典最小二乘法等, 都默认仪器观测条件下的吸光度与浓度不偏离 Beer 定律, 但是在 OP-FTIR 方法中, 测量光谱不仅非线性地依赖于各吸收组分的浓度, 同时还非线性的依赖于温度、压力等环境参量和分辨率、切趾函数以及光源入射角等仪器参数, 因此, 为了提高测量精度, 较好的解决方法是采用非线性最小二乘分析方法。

本文在设计与实现监测系统基础上, 将计算机生成背景光谱和非线性最小二乘法相结合, 给出了 O_3 浓度反演方法和过程, 讨论了测量系统检测限的方法。并利用该系统对合肥市董铺水库区域的地表 O_3 进行了连续监测, 得到大量数据, 给出了 O_3 的日变化趋势和月变化趋势, 从 O_3 产生来源的角度对其浓度的变化进行了分析, 结果表明, 测量数据与相关报道相一致。该系统具有组装简便、稳定可靠、高精度、非接触的特点, 能够完成在线连续测量等要求, 为我国地表 O_3 监测提供了一种新的设备和方法。

收稿日期: 2011-04-07, 修订日期: 2011-07-08

基金项目: 国家自然科学基金项目(40905011)和安徽省科技计划科技攻关项目(09010301016)资助

作者简介: 李 胜, 1981 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: freelsen@yahoo.com.cn; shengli@aiofm.ac.cn

1 系统设计与实现

系统采用了收发分置的结构, 主要由红外光源、收发望远镜、FTIR 光谱仪和计算机系统组成(如图 1)。

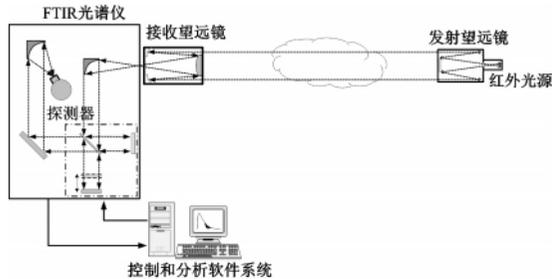


Fig 1 The OP-FTIR O₃ monitoring system

为了保证光谱精度和运行可靠性, 采用了基于 HeNe 激光的反馈控制系统。此外, 为了确定零光程差的位置以便于实现双边扫描数据的对准, 一般采用额外的白光干涉系统, 但是由于白光干涉系统对干扰非常敏感, 难以校准, 不便于外场条件下应用, 因此设计采用 PSD 进行扫描位置和方向探测, 替代了白光干涉系统。控制和采集系统框图如图 2 所示。



Fig 2 The control and sampling system of spectrometer

其中, HeNe 激光干涉系统作为扫描速度反馈控制的输入, 并生成采样触发信号; 一线激光器、平面反射镜和一维 PSD 探测器组成扫描方向和 midpoint 检测系统, 经过信号处理电路后将方向和 midpoint 信息输入到单片机控制系统; 单片机控制系统根据各种检测信息, 运行反馈控制算法, 接收单片机的参数控制, 发出扫描电机驱动参量, 实现对扫描速度的精确反馈控制。

2 背景光谱的生成

合成背景光谱方法的基本思路是利用吸收线强、线型、半高宽等信息, 首先计算出某条吸收线在不同波数位置的吸收系数, 然后利用逐线积分的方法, 逐条地精确计算大气气体分子对吸收谱线的贡献, 从而得到高分辨率的吸收光谱。

根据比尔定律, 假设程长为 L 的气样中包含浓度为 c 的气体, 如果已知光谱线强为 S , 则可由下式计算出气体吸收对总透过率的贡献

$$T = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\Delta\nu} \exp\left[-\sum_{i=1}^{N_{\text{Line}}} S f(\nu_i - \nu_0)\right] \times (cL) d\nu \quad (1)$$

式中, $f(\nu - \nu_0)$ 是谱线的线型因子, ν_0 是理想单色谱线的中心波数。由于分子谱线还受到周围环境的影响而产生多普勒展宽、压力展宽和仪器线型展宽, 三者分别导致高斯线型 f_G

(ν)、洛伦兹线型 $f_L(\nu)$ 、仪器展宽线型 $ILS(\nu)$ 。将单条谱线的线强卷积三种线型函数后, 获得该条谱线与测量光谱同等条件下(温度、压力、仪器分辨率)的标准吸收截面。

$$\sigma(\nu) = S(T) \otimes f_L(\nu) \otimes f_G(\nu) \otimes ILS(\nu) \quad (2)$$

频率间隔为 $\Delta\nu$ 内的平均吸光度为 $A_{\Delta\nu}$, 使用逐线积分方法, 便可逐条地精确计算大气气体分子对吸收谱线的贡献, 进而计算出高分辨率吸收光谱。

$$A_{\Delta\nu} = \sum_{i=1}^{N_{\Delta\nu}} [\sigma(\nu_i)] cL \quad (3)$$

根据上述方法, 计算 O₃ 的透过率光谱, 选择波段为 1 000~1 070 cm⁻¹, 温度为 296 K, 气压为 1 013.25 hPa, 气体浓度为 100 nmol · mol⁻¹, 光程长为 300 m, 分辨率为 1 cm⁻¹, 切趾函数为三角函数。从 HITRAN 数据库计算线强得到网格化结果, 生成分辨率为 1 cm⁻¹ 的 O₃ 透过率谱(图 3)。

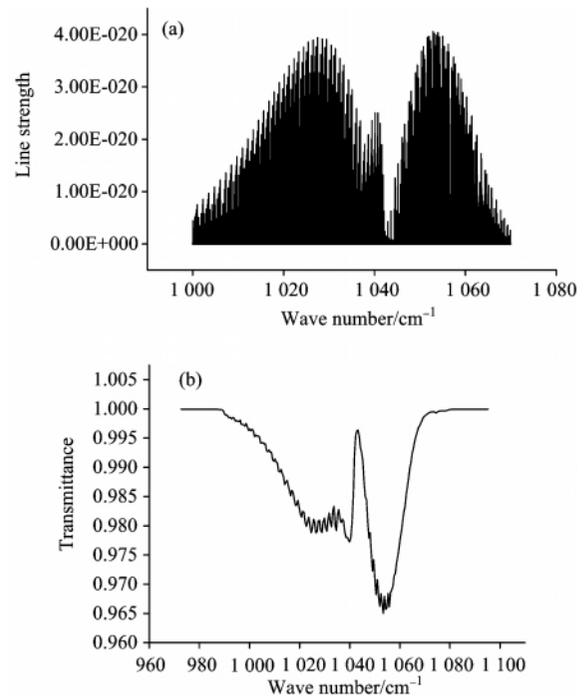


Fig 3 (a) Line strength from HITRAN database in meshed grids; (b) synthesized transmittance spectrum of O₃ with resolution of 1 cm⁻¹

3 定量分析方法

非线性最小二乘方法无需低分辨率下观测吸光度与浓度的线性模型的支持, 通过迭代计算拟合测量光谱, 直到拟合光谱和测量光谱之间的残差收敛到可接受的值, 从而根据最佳拟合光谱获取气体浓度信息。

$$\sum_{i=1}^n [I_i - I(\nu_i, \vec{a})]^2 = \min \quad (4)$$

其中 \vec{a} 为待定系数矢量, I_i 为测量值, $I(\nu_i, \vec{a})$ 为计算的拟合值, n 为拟合区域的光谱数据点数。最佳拟合搜索算法中的匹配度按照下式计算

$$\chi^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{I_i - I(\nu_i, \vec{a})}{N_{\text{RMS}}} \right)^2}{(n-f)} \quad (5)$$

式中 f 是所有峰值和基线函数中总的变量数, $(n-f)$ 表示自由度, N_{RMS} 表示拟合区域实测数据的均方根噪声估算值。利用上述方法对浓度进行反演, 反演出 O_3 浓度, 同时得到残差谱(图 4)。将测量光谱与拟合光谱进行线性拟合, 得到二者相关系数为 0.925 7(图 5)。

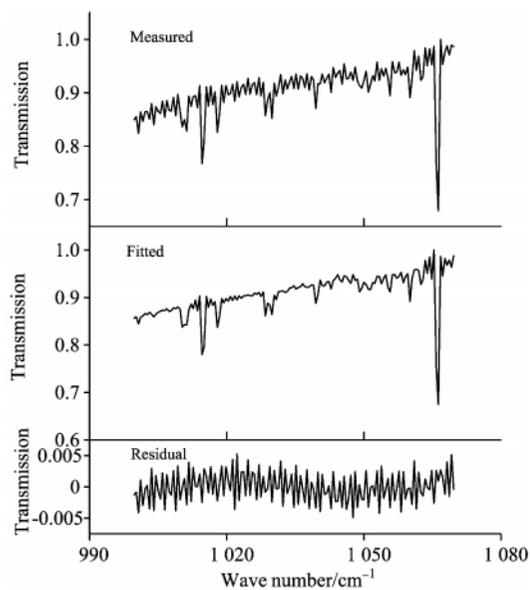


Fig 4 Measured, fitted and residual spectra of O_3 with concentration of $50.485 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$

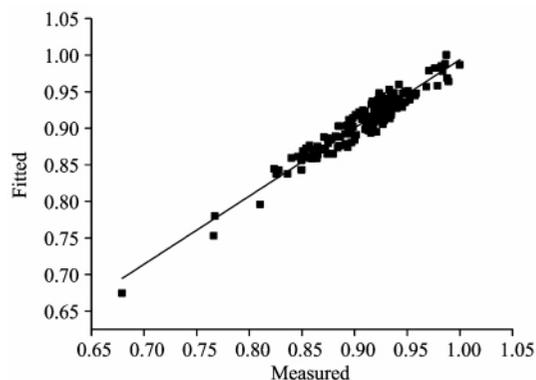


Fig 5 The linear fit of measured and fitted spectrum

4 监测结果与分析

在合肥市董铺水库区域搭建了监测系统(图 6), 红外光源固定在图中下方的楼顶, 距离地面约 15 m, 接收及光谱仪系统放置在另一端相同高度的楼内, 开放光程长度为 319 m。

将光谱仪参数设置好, 首先计算系统的检测限, 采用了美国环境保护协会(EPA)的处理方法, 计算出 O_3 的检测限。但是由于在开放光路测量条件下, 无法得到不含 O_3 组分的测量谱, 因此可能会高估系统检测下限, 对此本文在计算波段范围内选择一个没有吸收的气体组分, 然后按照上述方法

进行计算, 最后将计算的该组分的检测限换算成 O_3 的检测限, 该方法更适合用于环境空气成分的检测下限计算。计算结果显示, 1 次平均采谱时, 系统检测限为 $9.78 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 8 次平均采谱时, 检测限为 $3.16 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 16 次平均采谱时, 检测限为 $1.42 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。



Fig 6 The installation location of OP-FTIR O_3 monitoring system

于 2010 年秋季开始进行了连续监测实验。得到 24 h O_3 浓度变化趋势(图 7)。由图可以看出, 臭氧浓度在夜晚与白天对比比较明显, 从早上 7 点开始, O_3 浓度开始上升, 在 9 点钟左右达到一个峰值, 全天的最大值出现在下午两点左右。白天 O_3 浓度高是因为 O_3 的产生主要来自太阳光与 O_3 前体物, 如碳氢和氮氧化物的反应作用, 所以 O_3 浓度与太阳光的强弱, 以及 O_3 前体物的浓度有关。下午 2 点正是太阳光最强的时刻, O_3 浓度出现极大值。而 9 点左右的峰值,

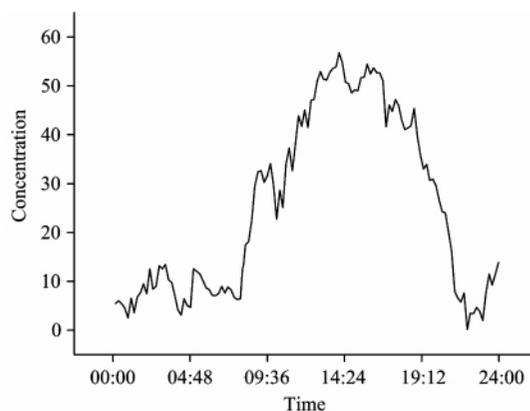


Fig 7 The measured result of O_3 in 30 September 2010

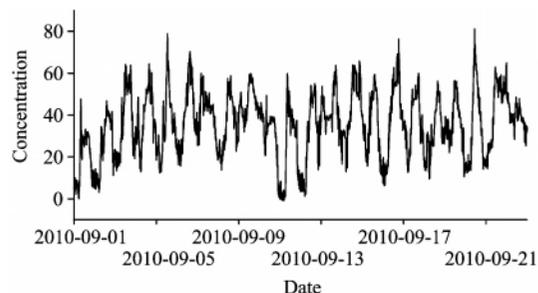


Fig 8 The measured results of O_3 from 1 to 23 in September 2010

分析原因应是由于早上上班时,大量机动车集中出现,使 O_3 前体物排放增多,导致 O_3 浓度上升。

从连续监测到的多天 O_3 变化趋势(图 8)可以看出,这些天内 O_3 浓度的日变化趋势基本相同,不同日期 O_3 的浓度有相对变化,分析原因主要是因为不同日期的天气情况不同所影响的,如光照、温度、湿度等因素的不同。经过比较,所测日变化以及月变化趋势与文献[13]报道基本一致。

5 结 论

本文针对目前国内环境监测需求,基于自研 FTIR 光谱

仪设计实现了开放光路 O_3 连续在线监测系统。在气体浓度反演过程中,分析了开放光路的环境影响因素,采用计算机生成背景光谱和非线性最小二乘相结合的分析方法,提高了系统测量精度和检测限,在 16 次平均时,系统检测限达到 $1.42 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。开展了连续监测实验,分析了 O_3 的日变化和月变化趋势,表明 O_3 的浓度变化主要与其产生源相一致。综上所述,该系统具有组装简便、稳定可靠、高精度、非接触等特点,能够完成 O_3 的在线连续监测要求,为我国地表 O_3 监测提供了一种新的设备和方法。

References

- [1] LIU Feng, ZHU Yong-guan, WANG Xiao-ke(刘 峰,朱永官,王效科). Ecology and Environment(生态环境), 2008, 17(4): 1674.
- [2] KOU Tai-ji, CHANG Hui-qing, ZHANG Lian-he(寇太记,常会庆,张联合). Ecology and Environmental Sciences(生态环境学报), 2009, 18(2): 704.
- [3] Fuhrer J, Booker F. Environment International, 2003, 29: 141.
- [4] LI Li, CHEN Jian(李 俐,陈 坚). Journal of Analytical Science(分析科学学报). 2001, 17(2): 166.
- [5] Schneider M, Blumenstock T, Hase F. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 91: 245.
- [6] LIU Zhi-ming, LIU Wen-qing, GAO Min-guang(刘志明,刘文清,高闽光). Acta Physica Sinica(物理学报), 2010, 59(8): 5397.
- [7] WANG Shu-rong, LI Fu-tian, SONG Ke-fei(王淑荣,李福田,宋克非). Acta Optica Sinica(光学学报), 2009, 29(9): 2590.
- [8] Russwurm GM. Compendium Method TO-16, US Environmental Protection Agency, 1997.
- [9] Klaus Schäfer, Klaus Brockmann, Jörg Heland. Applied Optics, 2005, 44(11): 2189.
- [10] Timothy L Marshall, Charles T Chaffin, Robert M Hammarker. Environ. Sci. Technol., 1994, 28(5): 224A.
- [11] David W. T. Griffith. Applied Spectroscopy, 1996, 50: 59.
- [12] Dae Woong Hong, Gwi Suk Heo, Jin Seok Han. Atmospheric Environment, 2004, 38: 5567.
- [13] Hakan Axelsson, Hans Edner, Bo Galle. Applied Spectroscopy, 1990, 44(10): 1654.

Monitoring and Analysis of Urban Ozone Using Open Path Fourier Transform Infrared Spectrometry

LI Sheng, GAO Min-guang, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, XU Liang, TONG Jing-jing, CHENG Si-yang, JIN Ling, WEI Xiu-li, WANG Ya-ping, CHEN Jun

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

Abstract An ozone monitoring system was developed by the method of open path Fourier transform infrared (OP-FTIR) spectrometry based on our FTIR spectrometer. In order to improve measurement precision and detection limit, the quantitative analysis was completed to get ozone concentration by combining synthetic background spectrum method which uses information from HITRAN database and instrumental line shape, and nonlinear least squares (NLLSQ) method. The measurement methods for system detection limit were discussed and the result is $1.42 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ with sixteen times averages. The authors developed continuous monitoring experiments in the suburban area of Hefei. For the day and month measurement results, the authors analyzed their variations with the generation sources. The result has shown that this system is reliable and precise and can be used as a new device and method for national ozone monitoring.

Keywords Open path; Fourier transform infrared spectrometer; Ozone; Synthetic background spectrum; Nonlinear least squares method; Detection limit

(Received Apr. 7, 2011; accepted Jul. 8, 2011)