

〈测量技术〉

开放光程 FTIR 测量大气甲烷及其与点采样仪器的结果对比

徐亮*, 刘建国, 高闽光, 陆亦怀, 刘文清, 魏秀丽, 张天舒, 刘志明

(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环境光学中心, 安徽 合肥 230031)

摘要: 利用自行组建的开放光程傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测量系统对大气中的甲烷体进行了连续监测, 并将其测量结果与同期参与测量的点式仪器数据进行了对比。结果显示, 开放光程 FTIR 和点式仪器在监测结果上有着良好的相关性 (相关系数 0.84), 前者更能反应出区域内的平均浓度信息, 同时也容易受到风速和近地面湍流的影响。

关键词: 开放光程; 傅里叶变换红外光谱; 点采样仪器; 甲烷

中图分类号: O657.33 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-8891(2007)04-0239-04

Compare the Results Measuring Methane in Atmosphere with Open Path FTIR And with Point Sampling Instrument

XU Liang, LIU Jian-guo, GAO Min-guang, LU Yi-huai, LIU Wen-qing, WEI Xiu-li, ZHANG Tian-shu, LIU Zhi-ming

(Key Lab. of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,

Chinese Academy of Sciences, Anhui Hefei 230031, China)

Abstract: Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) is now widely used in the quantitative analysis of methane in atmosphere. The methane in atmosphere is tested with a open path FTIR system. The measuring results were compared with a point sampling instrument. The results show that they are well coincident with each other, and the open path FTIR is suitable for research work under atmospheric conditions. And it may be interfered with the wind and turbulence near the ground.

Key Word: open path; FTIR; point sampling; methane

引言

傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 技术自 1980 年以来, 已经基本替代传统光栅型光谱仪成为红外光谱分析的主要手段^[1]。使用 FTIR 进行红外光谱分析具有很多的优点, 如分辨率高、通量大、频带宽等^[2]。作为传统 FTIR 技术在环境气体定量分析领域内的衍生, 开放光程 FTIR 的出现使其在光谱获取方面不仅具有上述优势, 而且还包括三个主要优点: 首先, 开放光程非接触的测量方式避免了传统采样方式所带来的干扰。其次, 它无需对样品进行预处理, 提供了一种实时、在线无人值守的监测手段。最后, 它获得的是测量光程内的平均浓度信息, 测量结果直接反映该区域待测气体的实际浓度水平。

鉴于上述优点, 国际上已经将开放光程 FTIR 系

统作为研究大气环境的有效手段, 20 世纪 90 年代中期以来, 开放光程 FTIR 开始得到了实际应用^[3-5], Galle 和 Griffith 等人将外场测量的开放光程 FTIR 系统用于环境监测^[4]。而目前国内的应用主要集中在目标特性的研究, 南京理工大学李燕和黄中华等人使用被动式开放 FTIR 研究了来自于固体推进剂和红外药剂燃烧源的红外发射信号^[5]。而中科院安徽光机所的朱军和刘文清等人则开展了基于 FTIR 的目标背景辐射测量方法研究^[6]。本文使用自行搭建的开放光程 FTIR 系统对北京城区大气的甲烷进行了连续监测, 并与使用点式采样技术的测量系统^[7]进行了比较。

1 开放光程 FTIR 的基本原理

FTIR 技术基于分光束干涉的原理, 以傅里叶变换的数学手段实现从时域干涉图到频域光谱的转换。

收稿日期: 2006-11-08

作者简介: 徐亮 (1981 年一), 男, 博士研究生, 研究方向为大气红外光谱分析及环境监测技术。E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

基金项目: 国家“863”计划资助项目 (2005AA641010); 国家自然科学基金资助项目 (10274080)

因此,当 FTIR 的分辨率为 $R(\text{cm}^{-1})$, 并使用三角切趾窗对干涉仪动镜扫描光程差 $x(\text{cm})$ 进行有限截断时,探测器上接受到的干涉信号 $I(x)$ 为:

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ B(\nu) \otimes \left[\frac{1}{R} \text{sinc}^2 \left(\frac{\pi \nu}{R} \right) \right] \right\} \cdot \exp(-2j\pi \nu x) dx \quad (1)$$

式中: $B(\nu)$ 为随波数 ν 变化的频谱, 因此 $B(\nu)$ 可以通过对干涉图作傅里叶变换得到。利用开放光程 FTIR 测量光谱 $B(\nu)$ 时, 假设积分路径上的大气处于热平衡状态, 气体分子在高低振转能级上的布居数满足波尔兹曼分布, 且温度和压力在传输路径中均匀不变, 那么由光源发出的初始光强为 $B_0(\nu)$ 辐射的经过光学程长为 L 的传输后, $B(\nu)$ 将由大气透过率决定, 由 Lambert Beer 定律, 其光学传输路径上的光学厚度 $\tau(\nu)$ 为:

$$\tau(\nu) = \sum_l [S_l \cdot \phi_l(\nu - \nu_l)] \cdot c \cdot L \quad (2)$$

式中: S_l 代表光谱区间内第 l 条吸收线的线强 ($\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$), $\phi_l(\nu - \nu_l)$ 为分子的线型因子, c 为分子的体积数密度 ($\text{molecule}/\text{cm}^3$)。

与传统的采用测量方法得到标准吸收系数不同, 这里通过计算的方法得到式(2)中的吸收系数即 $[S_l \phi_l(\nu - \nu_l)]$ 。通过 HITRAN^[8] 数据库得到参考条件 (296 K, 1 atm) 下的分子辐射线强 $S(T_0)$, 并考虑分子线型 $\phi_l(\nu - \nu_l)$ 为 Voigt 线型^[9], 线型的表达式为:

$$\phi_{\text{voigt}}(\nu - \nu_0) = \frac{2}{W_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{a^2 + (b - t)^2} dt \quad (3)$$

式中: $a = \frac{\sqrt{\ln 2} W_L}{W_D}$, $b = \frac{\sqrt{\ln 2}}{W_D} |\nu - \nu_0|$, W_L 和 W_D 分

别为 Lorentz 线型和 Doppler 线型的半高宽 (cm^{-1})。根据实际的温度和压力, 对 HITRAN 数据库提供的线强和 Lorentz 展宽作修正后, 代入式(2)式(3)可得高分辨率下的吸收系数。为了模拟光谱仪的实测结果, 需要将理论计算得到的吸收系数与系统响应曲线即仪器线型卷积^[10], 针对 FTIR 光谱仪, 定义仪器线型函数 $\zeta(\nu)$ 为:

$$\zeta(\nu) = \sum_{k=-\infty}^{+\infty} 2L \text{sinc} [2\pi(\nu - \frac{k}{\Delta x})L] \otimes \frac{2\pi}{\nu} \text{rect}(\nu - \frac{\nu\Omega}{2\pi}) \otimes \delta(\nu - \frac{\nu\Omega}{4\pi}) \quad (4)$$

式中: $\sum_{k=-\infty}^{+\infty} 2L \text{sinc} [2\pi(\nu - \frac{k}{\Delta x})L]$ 描述傅里叶光谱仪的

干涉图截断和采样, $\frac{2\pi}{\nu} \text{rect}(\nu - \frac{\nu\Omega}{2\pi})$ 描述入瞳加宽,

$\delta(\nu - \frac{\nu\Omega}{4\pi})$ 描述光源的扩展性带来的谱线漂移。 L 代

表干涉仪最大光程差, 可由分辨率 R 换算得到, Ω 为入射视场角。

最后使用最小二乘方法对实测光谱与计算的标准光谱进行拟合^[11], 待定浓度矩阵 C_{measure} 可通过解由吸光度矩阵 A 和标准吸收系数矩阵 K 组成的超定方程组来求得, 写成矩阵表达式:

$$C_{\text{measure}}^T = A_{\text{measure}}^T (K^T K)^{-1} K^T \quad (5)$$

这样便得到待测组分浓度的最小二乘最优解。

2 实验部分

2.1 实验场地和测量系统

实验场地位于北京市丰台区西四环路南段的聚峰宾馆 (北纬 $39^\circ 51'$, 东经 $116^\circ 16'$)。开放光程 FTIR 的收发端位于宾馆六楼房间内, 距地面 19 m, 角反射器阵列置于对面的一座礼堂的楼顶上, 该阵列由 30 个空心角反射器组成, 红外反射率高于 98%。光源发出的辐射经过望远镜准直之后, 经过单程传输后在空心角反射器阵列上反射回光谱仪的接收部分, 而后被干涉仪调制转换成干涉图。最后上位机接收干涉图, 并进行 FFT 运算、校准谱模拟、最小二乘浓度反演和数据保存及显示。文献[12]对该系统已有详细描述。实验地点位于北京市西南面, 这里是工业区的下风口, 同时紧邻交通繁忙的西四环高速公路, 附近有小区和餐馆等生活设施。同期参与测量的点式仪器 (TDLAS, 安徽光机所) 同样放置于聚峰宾馆内六楼的房间内, 使用气泵采集位于楼顶上的采样点, 两套系统分别进行独立测量, 并进行分析。

2.2 数据处理过程

为了得到吸收光谱, 需要假设测量光路上的大气气溶胶散射对光学厚度的贡献以及 FTIR 探测器自身响应曲线在测量波段内相对分子的振转光谱结构来说是一个随频率缓慢变化的过程, 将测量到的光强进行低通滤波和归一化处理得到的简单光滑的谱线作为背景谱。然后将其与测量到的单光谱进行计算得到吸光度。最后使用原理部分介绍的算法进行标准谱的计算和最小二乘反演得到浓度值。以实测甲烷谱线为例, 图 1 给出了光谱分析的具体过程, 这里选择分析波段为 $2920 \sim 3140 \text{cm}^{-1}$, 此处空气中的水汽也有着较强的吸收干扰, 所以需要两者都作为待测组分进行最小二乘拟合, 建立这两种组分的标准曲线, 在该波段上总共分析了 457 个数据点, 通过浓度拟合得到空气中甲烷为 2.26 ppm, 水汽为 1.49%。拟合残差均方误差 1.65%, 残差峰峰值为 0.11, 残差中的主要信息为拟合算法模型中的误差和仪器的噪声信息。

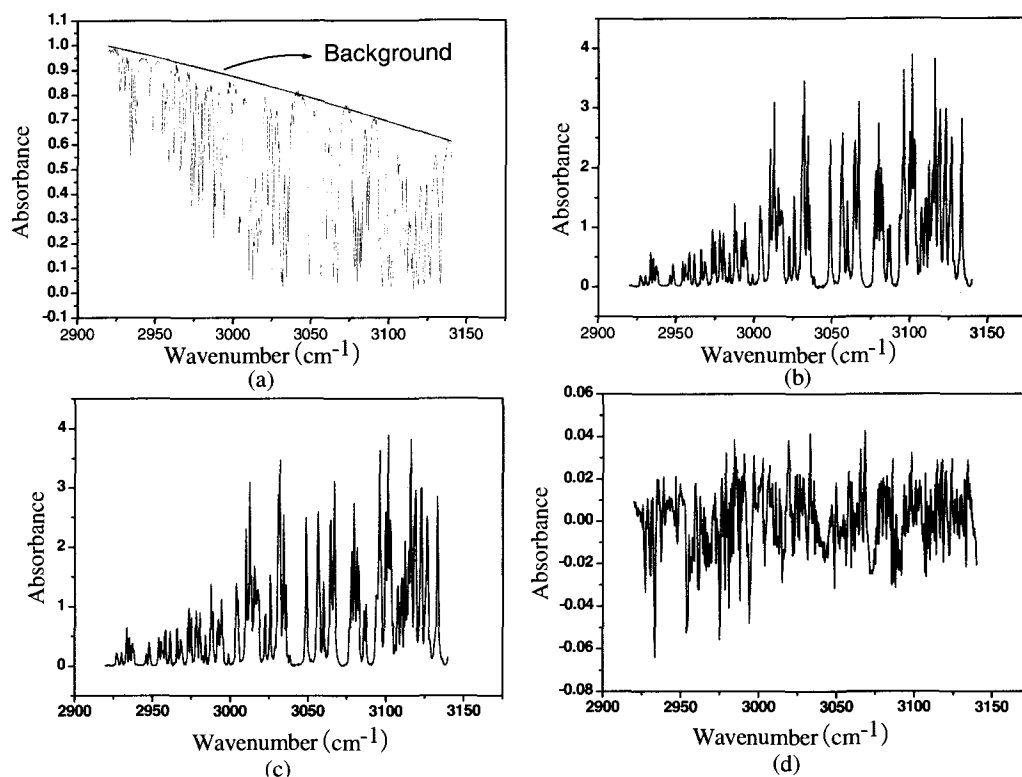


图1 开放光程 FTIR 光谱数据分析过程,

其中: (a)图为实测单光谱和计算得到的背景光谱, (b)为实测吸光度, (c)为拟合吸光度, (d)为残差

Fig.1 Spectrum data processing:(a) single-beam spectrum and background, (b)measured absorbance spectrum over open path, (c)fitted absorbance spectrum of CH₄ and H₂O, and (d)residual spectrum

3 实验结果和讨论

两套系统对甲烷的观测结果如图2所示,时间区间为2005年9月4日到10日。从结果看两套系统所测量的甲烷变化趋势具有较好的一致性,均呈白天低,晚上高的趋势。在每日的午后13:00~14:30之间,CH₄浓度出现最低值,基本稳定在2.0~2.3ppm之间。这是由于午后阳光较强烈,导致了该地区的空气对流输送以及光化学汇的增强造成的。另外两套系统的测量结果都显示,在测量区域,几乎每天20:00以后,都会出现一个短暂的高峰,这应当是该区域存在某个甲烷排放源的排放和扩散造成的。而凌晨高峰的可能原因是逆温效应导致气体积累产生的。

从两套系统在9日和10日两天的观测结果看,点式TDLAS的测量结果相对平稳,而开放光程FTIR的数据变化则相对剧烈,从当日的气象数据看,这两天的气温较往日高,同时风速也较大,这样在开放光程FTIR的测量光路上的甲烷含量容易受风的影响而波动。另外温度的升高导致了近地面湍流的增强,使得光源光强的稳定性受到一定影响,也是原因之一。为了比较两套系统的测量结果相关性,这里将横坐标

设置为开放光程FTIR的测量值,纵坐标设置为TDLAS的测量值,结果如图3所示,从对比结果看,两种方法所测量的结果的相关性较好,相关系数为0.84,但绝对值之间存在偏差。尽管两套系统的测量地点基本相同,但是由于开放光程FTIR所测量的结果反映的是测量光程上的浓度平均变化,而TDLAS的测量反映的是局部的情况。另外由于近地面湍流因素的影响,导致FTIR的光源光强闪烁也是可能的因素之一。从线性拟合的结果看来,FTIR方法的结果相对较低一些,数值上平均相差8.34%。

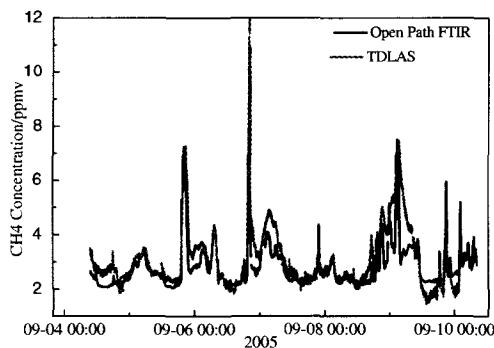


图2 两套系统的甲烷浓度观测结果

Fig.2 Measuring results by two individual instruments

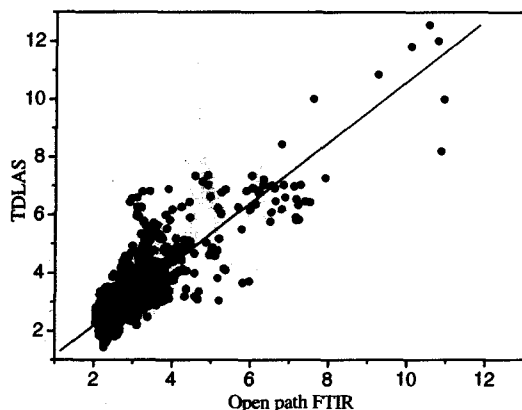


图3 开放光程 FTIR 和 TDLAS 的相关性比较

Fig.3 The correlation between the results of Open path FTIR and TDLAS

4 结论

采用自行搭建的开放光程 FTIR 系统对北京地区的甲烷气体进行了外场实际观测。与采用点采样的测量系统的对比结果显示, FTIR 方法和 TDLAS 在变化趋势上具有良好的一致性, 两种方法对的相关性较高, 相关系数达 0.84, 由于采样方式的不同, 两种方法存在数值上存在偏差, FTIR 方法的结果相对较低一些, 两者数值上平均相差 8.34%。

参考文献:

- [1] Griffith David W. T, Jamie Ian M. *Fourier Transform Infrared Spectrometry in Atmospheric and Trace Gas Analysis, in Encyclopedia of Analytical Chemistry, Meyers R.A(Editor)[M]*. Chichester: John Wiley & Sons, 2000: 1979.
- [2] Griffiths Peter R, de Haseth James A. *Fourier Transform Infrared Spectrometry[M]*. New York: John Wiley & Sons. 1986: 274.
- [3] R. James Berry, Brian K. Hart, Robert L. Richardson, Peter R. Griffiths. A Low-Resolution Spectrometer for Open-Path Fourier-Transform Infrared Spectrometry[J]. *Field Analytical Chemistry and Technology*. 1999, 3(2): 131~138.
- [4] David W. T. Griffith, Bo Galle. Flux measurements of NH₃, N₂O and CO₂ using dual beam FTIR spectroscopy and the flux-gradient technique[J]. *Atmospheric Environment*. 2000, 34(7): 1087~1098.
- [5] 李燕, 黄中华, 周学铁, 等. 遥感 FTIR 测定固体推进剂燃烧的红外光谱特征[J]. *光谱学与光谱分析*. 2005, 25(2): 201~203.
- [6] 朱军, 刘文清, 陆亦怀, 等. 基于 FTIR 的目标背景辐射测量方法研究[J]. *红外技术*. 2004, 26(1): 52~55.
- [7] 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. *物理学报*. 2005, 54(4): 1927~1930.
- [8] L.S. Rothman, D. Jacquemart, A. Barbe, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 2005, 96(2): 139~204
- [9] J. Humlicek. Optimized computation of the voigt and complex probability functions[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*. 1982, 27(4): 437~444.
- [10] Robert J. Anderson, Peter R. Griffiths, Errors in Absorbance Measurements in Infrared Fourier Transform Spectrometry because of Limited Instrument Resolution [J]. *Analytical Chemistry*. 1975, 47(14): 2339~2347.
- [11] David M. Haaland, Robert G. Easterling, David A. Vopicka. Multivariate Least-Squares Methods Applied to the Quantitative Spectral Analysis of Multicomponent Samples[J]. *Applied Spectroscopy*. 1985, 39(1): 73~84.
- [12] 徐亮, 刘建国, 高闯光, 等. 开放光程傅里叶变换红外光谱系统观测城市空气中的 NH₃[J]. *大气与环境光学学报*. 2007, 2(1): 60~63.