

开放光程傅里叶变换红外光谱系统观测城市 空气中的 NH_3

徐 亮, 刘建国, 高闽光, 陆亦怀, 刘文清, 张天舒,
魏秀丽, 赵雪松, 朱 军, 陈 华

(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: 介绍了一套自行研制的开放光程傅里叶变换红外光谱系统, 该系统具有 250 m 的有效光程。利用 HITRAN 数据库中的辐射线强等参数建立了用于浓度反演的标准吸收截面。使用该系统对北京地区大气的 NH_3 进行了连续观测, 并对测量结果进行了分析。研究表明, 北京地区大气具有较高的 NH_3 浓度, 且具有比较明显的日变化周期特征, 体现出白天高、夜间低的变化特征。

关键词: 大气环境科学; 傅里叶变换红外光谱; 开放光程; NH_3

中图分类号: X122

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2007)01-0060-04

Monitoring of Atmospheric NH_3 in Urban Area Using Open Path FTIR System

XU Liang, LIU Jian-guo, GAO Min-guang, LU Yi-huai, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu,
WEI Xiu-li, ZHAO Xue-song, ZHU Jun, CHEN Hua

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

Abstract: A long path Fourier transform infrared spectroscopy system with a 250-meter effective open optical length is described. A radiation line strength database, HITRAN, is used to calculate the standard absorption cross-section. Ambient level of NH_3 in Beijing was measured with the system. Results show that the atmospheric NH_3 concentration in the urban area of Beijing is high, and has a clear diurnal variation cycle. The general characteristics of diurnal variation value are low in the daytime and high at night.

Key words: atmospheric environmental science; Fourier transform infrared spectroscopy; open path; NH_3

收稿日期: 2006-05-24; 修改日期: 2006-08-28

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)

E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

1 引言

最近几十年来,全球大气环境急剧恶化,突发性环境污染事故时有发生。如何对日趋严重的大气污染问题进行实时、快速、宏观、准确的监测,一直是大气环境科学研究的重要课题。氨气,是大气酸性成分的主要中和剂,一直被认为是影响区域空气质量、大气能见度以及酸性沉降的重要因素,其环境效应越来越受到人们的重视。然而对氨气的监测却有着较高的难度,这是因为空气中的氨气分子能够与水汽分子形成氢键,具有很强的吸附作用,极易沉积在暴露于空气中的物质表面,同时空气中的氨气浓度较低,通常只有 ppb 量级,这些特点都对大气氨浓度检测装置提出较高要求。溶蚀器方法是环境空气中氨气浓度检测的传统方法^[1],但这种方法需要较长的样品收集时间,特别是在低浓度情况下,时间分辨率低。最近几年,其他一些方法,包括激光诱导荧光法、光声光谱学方法,以及化学离子化质谱法等被用于氨气浓度检测^[2]。但这种方法同样需要气体取样,由于采样管和仪器表面氨的沉积和随后的释放过程引起的采样损失、记忆效应,导致检测结果具有较大误差。

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分辨率高、通量大、频带宽等既有优势,而且还包括三个主要优点:首先,开放式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,它测量的是积分光程内的平均浓度信息,测量结果直接反映该区域的实际浓度水平。

国际上使用开放光程 FTIR 系统研究大气环境始于 20 世纪 90 年代中期^[3-5], Galle 和 Griffith 使用一套用于外场测量的开放光程 FTIR 系统用于环境监测^[4]。而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王俊德等人使用被动式开放光程 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],目前尚未开展开放光程在环境气体监测领域的应用。本文使用自行研制的开放光程 FTIR 系统对北京城区大气的氨气进行了连续监测,并对北京城区 NH₃ 浓度变化特点进

行了分析。

2 基于开放光程 FTIR 的气体定量分析原理

FTIR 采用分光光束的方法得到干涉信号,通过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,典型的 FTIR 结构如图 1 所示。使用开放光程 FTIR 进行气体定量分析的基础是大气

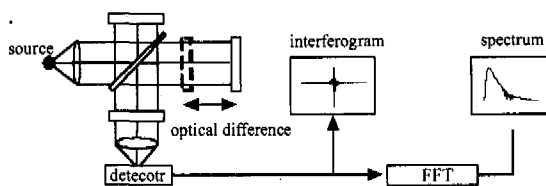


图 1 典型傅里叶变换红外光谱仪的结构简图

Fig.1 Schematic diagram of a typical FTIR spectrometer

吸收光谱的测量,当分辨率为 $R(\text{cm}^{-1})$,并使用三角切趾窗对动镜扫描光程差 $x(\text{cm})$ 进行有限截断时,探测器上接受到的干涉信号 $I(x)$ 为

$$I(x) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left\{ B(\nu) \otimes \left[\frac{1}{R} \sin c^2 \left(\frac{\pi\nu}{R} \right) \right] \right\} \times \exp(-2j\pi\nu x) d\nu, \quad (1)$$

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,并忽略散射效应,那么由光源发出的初始光强为 $B_0(\nu)$ 的辐射经过光程为 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

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

其中 S_l 代表光谱区间内第 l 条吸收线的线强, $\phi_l(\nu - \nu_l)$ 为分子的线型因子, c 为分子的体积数密度。

针对开放光程测量条件,我们使用计算的方法得到 (2) 式中的吸收系数即 $S_l \cdot \phi_l(\nu - \nu_l)$,通过 HITRAN^[6] 数据库得到参考条件 (296 K, 1 标准大

气压) 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 [7], 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。

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 (2,3) 两式就可以得到高分辨率下的吸收系数了。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, 针对 FTIR 光谱仪, 定义仪器线型函数 $\zeta(\nu)$ 为

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

式中 $\sum_{k=-\infty}^{\infty} 2L \sin c[2\pi(\nu - \frac{k}{\Delta x})L]$ 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 [8], 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。

3 实验系统

整个实验系统如图 2 所示, 主要由红外光源、发射望远镜、面阵角反射器、接收望远镜、FTIR 光谱仪和工控计算机等六个部分组成: 采用高温黑体作为红外光源为光谱仪提供稳定的宽带红外辐射信号, 工作温度在室温至 1500 °C 范围内可调, 实际工作温度可根据光程的长短而定; 发射望远镜的输出口径为 60 mm, 用于压缩黑体辐射源的立体发

散角; 面阵角反射器阵列由三十个空心角反射器组成, 可将光束按照原方向返回, 采用镀金保护膜使其在 650 nm 到远红外内的反射率大于 98%; 接收望远镜采用卡塞格林的反射式结构设计, 视场角为 4.9 mrad; FTIR 光谱仪 (ABB BOMEM 公司, MR154) 采用叉骨干涉仪结构设计, 具有稳定性好、可长时间连续工作的特点, 其分辨率可达 1cm^{-1} ; 使用液氮制冷型的 MCT 探测器, 在响应波段为 $2\sim 15\ \mu\text{m}$ 内的探测率高于 $1.9 \times 10^{11}\text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$ 。

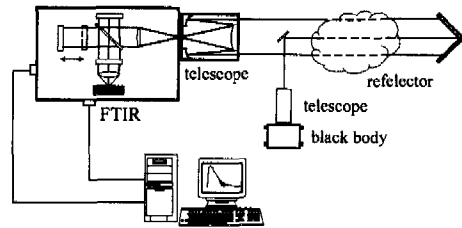


图 2 实验中的开放光程 FTIR 系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of the open path FTIR system.

当系统工作时, 由光源发出辐射, 通过望远镜压缩辐射的视场角后经由一块高反射率的镀银反射镜改变方向, 使得辐射与接收望远镜的光轴同轴, 然后在面阵角反射器表面发生反射后由原光路返回到达接收望远镜并进入光谱仪的干涉腔内。最后上位机接收干涉图, 并进行 FFT 变换、校准谱计算、最小二乘浓度反演和数据保存及显示。需要注意的是, 为了得到吸收光谱, 需要假设气溶胶散射在测量波段对光学厚度的贡献以及探测器自身响应相对分子的振转光谱结构是一个随频率缓慢变化的过程, 于是可以将测量到的光强进行低通滤波和归一化处理得到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, 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。

4 实验结果

实验场地位于北京市丰台区西四环路南段的聚丰宾馆 (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%。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。实验时间从 2005 年 8 月 27 日开始到 9 月 4 日结束。

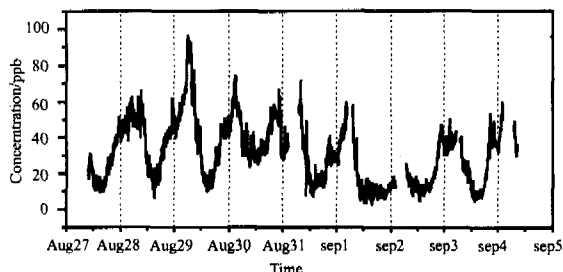


图 3 开放光程 FTIR 观测到的北京地区 NH_3 的浓度变化时间序列

Fig.3 Time series of the NH_3 concentrations in urban area of Beijing measured by open path FTIR

实验测量的结果如图 3 所示。测量结果表明, 北京市城区大气 NH_3 浓度变化总的趋势是白天低、夜晚高, 最高值一般出现在日出前后; 空气中 NH_3 浓度在白天变化迅速, 从日出后开始迅速下降, 在正午的时候达到最低值, 之后又迅速上升。连续检测结果表明, 北京城区大气 NH_3 浓度变化具有比较明显的日变化周期性, 日最大值为 46.8~96.1 ppb, 日最小值为 2.9~23.0 ppb, 日平均浓度位于 23.3~42.0 ppb 之间。

5 结 论

采用自行搭建的开放光程 FTIR 系统对北京地区的氨气进行了外场实际观测。研究结果表明, 北京市城区大气具有较高 NH_3 浓度, 并且具有明显的日变化周期性; 日变化的基本特点是白天低、夜晚高, 日最大值为 46.8~96.1 ppb, 日最小值为 2.9~23.0 ppb, 日平均浓度位于 23.3~42.0 ppb 之间。由实验研究结果我们推测, 北京市城区大气 NH_3 主要是非农业源排放, 城市交通的机动车尾气排放可能是主要来源。

参考文献:

- [1] Wyers G P, Otjes R P, Slanina J. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia [J]. *Atmospheric Environment*, 1993, 27A: 2085-2090.
- [2] Fehsenfeld F C, Huey L G, Leibrock E, et al. Results from an informal intercomparison of ammonia measurement techniques [J]. *J. Geophys. Res.*, 2002, 107: 4812-4816.
- [3] Shcafer K, Haus R, Heland J, et al. Measurements of atmospheric trace gases by emission and absorption spectroscopy with FTIR [J]. *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.*, 1995, 99(3): 405-411.
- [4] Griffith D.W.T, Galle Bo. Flux measurements of NH_3 , N_2O and CO_2 using dual beam FTIR spectroscopy and the flux-gradient technique [J]. *Atmos. Environ.*, 2000, 34: 1087.
- [5] Zhang Liming, Zhang Lin, Li Yan, et al. Remote passive detection of flame temperature of solid propellant adulterating nanoparticles [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, 26(3): 441-443(in Chinese).
张黎明, 张琳, 李燕, 等. 被动式 FTIR 遥感掺纳米材料固体推进剂的燃烧火焰温度 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(3): 441-443.
- [6] Rothman L S, Barbe A, Benner D C, et al. The HITRAN molecular spectroscopic database: Edition of 2000 including updates through 2001 [J]. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 2003, 82:5-44.
- [7] Humlicek J. Optimized computation of the Voigt and complex probability functions [J]. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1982, 27: 437-444.
- [8] Haaland David M, Easterling Robert G, Vopicka David A. Multivariate least-squared methods applied to the quantitative spectral analysis of multicomponent samples[J]. *App. Spec.*, 1985, 39(1): 73.

作者简介: 徐亮 (1981-), 男, 安徽芜湖人, 中科院安徽光机所博士研究生, 研究方向为环境光谱技术。