

用光学差分吸收光谱监测大气中污染气体浓度

章江英¹, 谢建平¹, 明海¹, 吴云霞¹, 谢品华², 刘文清²

(1. 中国科技大学 物理系, 安徽 合肥 230026;

2. 中国科学院 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘 要:在实验室内模拟测量了实际大气中污染气体的差分吸收光谱(DOAS). 本文在介绍差分吸收光谱技术同时, 分析计算了污染气体的浓度. 实验设计中被测气体为大气中的 2 种主要污染气体: 工业锅炉的主要排放物 SO₂ 和机动车尾气的主要成分 NO. 用氙灯作为光源测量其在紫外波段的特征吸收, 并通过光纤束连接光栅光谱仪, 由计算机自动采集和处理数据.

关键词:光学差分吸收光谱; 气体浓度; 特征吸收

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文章编号: 1005-4642(2004)08-0008-04

1 引 言

随着人类经济的高速发展, 环境污染和生态破坏日益严重, 突发性环境污染事件也时有发生. 如何防治污染、保护环境, 成为当代科学的一个课题. 痕量气体光谱分析技术检测大气污染具有检测范围广、速度快、成本低, 且便于进行长期的动态检测等优势. 差分光学吸收光谱技术(DOAS)是探测大气中痕量气体成分的现代光谱遥测技术. 由于其高准确性和高分辨率、可同时对多种气体进行测量等优点被广泛用于城市空气质量、污染源排放(如: 高速公路、企业排放)、对流层和平流层的大气痕量气体成分及自由基的测量. 它可以同时测量大气中多种气体分子, 如 SO₂, NO_x 等.

本实验在介绍差分吸收光谱技术同时, 在实验室内模拟测量实际大气中污染气体的差分吸收光谱, 分析计算污染气体的浓度, 从而使学生掌握这项现代光谱技术的基本知识. 实验中被测气体为大气中的 2 种主要污染气体: 工业锅炉的主要排放物 SO₂ 和机动车尾气的主要成分 NO. 用氙灯作为光源测量其在紫外波段的特征吸收, 并通过光纤束连接光栅光谱仪, 结构简练. 整个实验设计了数据处理的自动化操作和学生自己处理实验数据的步骤, 让学生从原理上掌握差分吸收光谱

技术.

2 实验原理

2.1 基本原理

气体分子具有各自的特征吸收截面, DOAS 技术是通过气体对紫外/可见光的特征吸收来定性及定量确定其浓度. 气体在大气中的吸收服从比尔定律

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)Lc] \quad (1)$$

其中 $I_0(\lambda)$ 是光源发出的初始光强, $I(\lambda)$ 是经过 L 距离传输后的光强, $\sigma(\lambda)$ 是气体的吸收截面, c 是气体的浓度. 由上式可得

$$c = \frac{\ln [I_0(\lambda)/I(\lambda)]}{L\sigma(\lambda)} \quad (2)$$

2.2 DOAS 原理

在实际大气测量中, 由于大气分子的瑞利散射、气溶胶的 Mie 散射这些未知因素, 因此不可能确定 I_0 . DOAS 技术的基本思想是将分子的吸收截面分为 2 部分^[1~5]

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_B(\lambda) + \sigma'_i(\lambda) \quad (3)$$

$\sigma_B(\lambda)$ 是随波长的慢变化部分, 瑞利散射和 Mie 散射是随波长作慢变化的; $\sigma'_i(\lambda)$ 是随波长的快变化部分, 为待测气体的吸收. (1) 式可以写为

$$I(\lambda) = I_0'(\lambda) \exp[-L\sigma'(\lambda)c] \quad (4)$$

其中

收稿日期: 2003-12-15; 修改日期: 2004-03-12

作者简介: 章江英(1968-), 女, 安徽人, 中国科技大学物理系讲师, 博士.

$$I_0'(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-L\sigma_B(\lambda)c]$$

引入差分吸收光学密度 $D' = \ln [I_0'(\lambda)/I(\lambda)]$, 则

$$c = \frac{D'(\lambda)}{\sigma'(\lambda)L} \quad (5)$$

在实验室的模拟测量中,慢变化部分主要是在望远镜及光谱仪中传输所带来的损耗。

DOAS 技术只能分析具有窄带吸收光谱的分子。吸收截面的分离可以通过高通数据滤波获得,对吸收光谱取高通滤波,去除由于大气散射导致的慢变化。高通滤波的实现方法很多,最常用的也是在计算机上最容易实现的是用多项式拟合绝对吸收截面,得到的多项式代表了绝对吸收光谱的低频部分,用绝对吸收截面减去多项式后,便得到了差分吸收截面。

气体分子的浓度可以通过与其参考光谱作最小二乘拟合来得到。参考光谱是实验室测量的分子吸收截面经过与大气光谱相同的滤波过程后得到的。

2.3 SO₂ 的紫外吸收光谱

SO₂ 气体的吸收光谱落在紫外波段,为电子带光谱,即电子光谱中包含着振动结构和转动结构,形成频率范围相当宽的谱带。在 218~228 nm 波段 SO₂ 气体的吸收截面如图 1 所示。选取此波段对其进行测量便可得到浓度。

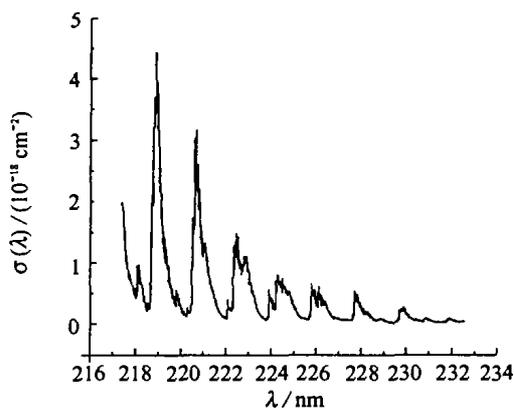


图 1 SO₂ 气体分子在 218~228 nm 的吸收截面

3 实验及结果

实验装置如图 2 所示,由光源氙灯发出的紫外光经反射镜引入,经过样品池到达角反射镜,通过角反射镜反射后按原路返回,反射光再次通过样品池后,由望远镜会聚到光纤束的端面,由光纤

束引入光栅光谱仪。光谱仪分光的光谱信号由连接在光谱仪出射口的探测器(光电倍增管)接收。通过旋转光栅来实现光谱探测。光电倍增管产生的电信号,经过数据采集进入计算机。

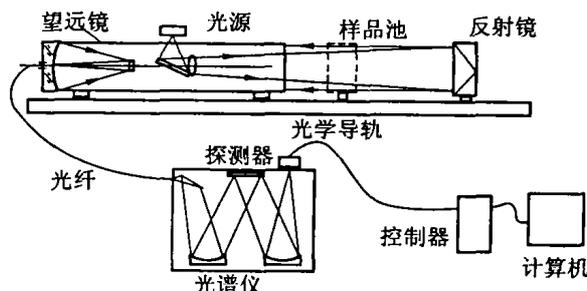
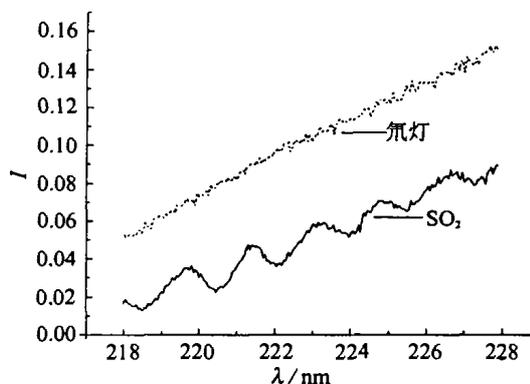
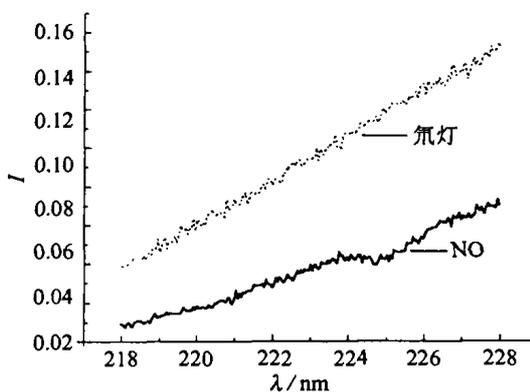


图 2 光学差分吸收光谱监测大气污染实验装置

通过用示波器测量 PMT 输出信号来调整反射镜和收发望远镜的光纤接口的位置。先测量氙灯的光谱,然后把 SO₂ 和 NO 样品管依次放入光路中,测量经过 SO₂ 和 NO 样品吸收后氙灯的光谱,如图 3 所示,由 Origin 软件进行光谱数据分析,给出浓度。



(a) SO₂



(b) NO

图 3 氙灯的光谱和经过污染气体样品吸收后氙灯的光谱

4 数据处理

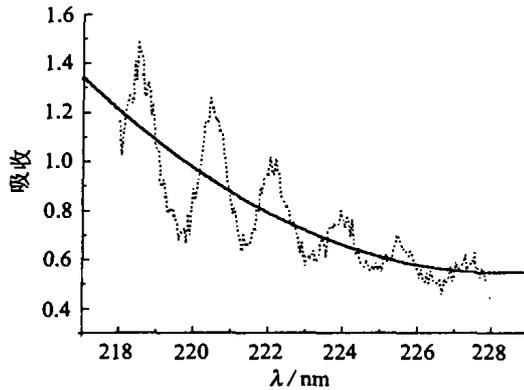
DOAS 数据处理包括:

1) 计算慢变化(如图 4): 样品池光谱除以氙灯谱, 再取对数(虚线), 并对取过对数的光谱作多项式拟合, 得到慢变化部分(实线);

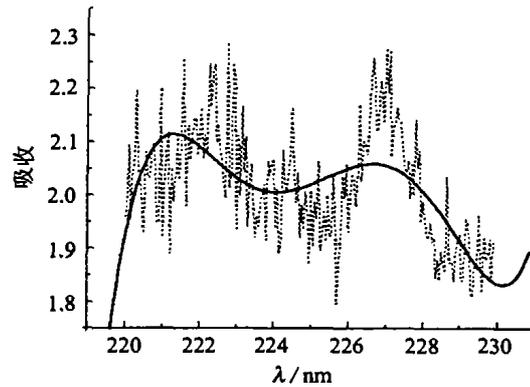
2) 去除慢变化: 用绝对吸收截面减去多项式

后, 便得到了差分吸收截面;

3) 去除慢变化后的差分吸收 OD(实线)与参考光谱(虚线, 由吸收截面计算而来), 通过差分吸收 OD 对参考光谱作最小二乘拟合, 即可得到样品池气体的浓度(如图 5 所示). $c_{\text{SO}_2} = 163.7363 \text{ mg/m}^3$, $c_{\text{NO}} = 3.1868 \text{ mg/m}^3$.

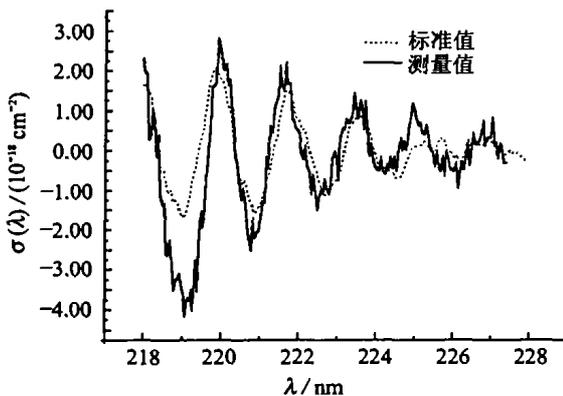


(a)SO₂

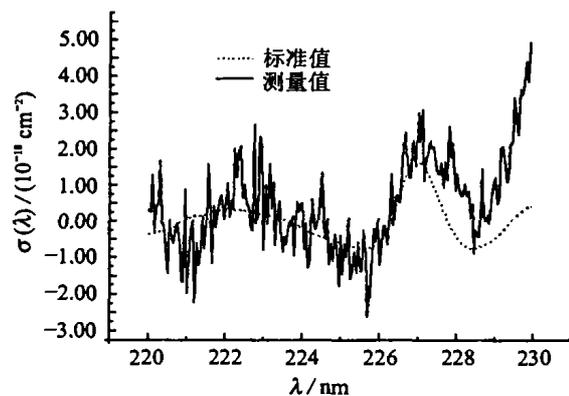


(b)NO

图 4 数据处理(步骤 1)



(a)SO₂



(b)NO

图 5 数据处理(步骤 3)

5 结束语

本实验测量了大气中的 2 种主要污染气体 SO₂ 和 NO 的浓度. 通过对 2 种污染气体 SO₂ 和 NO 的实验结果的对比, 可以看出, 虽然 2 种气体的浓度和吸收谱线不同, 但都可以用差分吸收光谱进行测量. 为便于测量, 本实验中的气体浓度相对较高, 对于相对较低的气体浓度, 特征吸收峰不明显, 可以采取在样品池两端加上反射镜, 使被测光多次通过样品池的办法加以解决. 通过本实

验, 使学生在实验动手能力、创造性思维的培养以及现代光机电一体化实验技能方面都得到了锻炼. 同时, 对大气环境污染及其检测有了较深的认识, 增强了环保意识.

参考文献:

- [1] 周斌, 刘文清, 齐峰, 等. 差分光学吸收光谱法测量大气污染气体的研究[J]. 环境科学研究, 2001, 14(5): 23.
- [2] Platt U, Perner D. Direct measurements of atmos-

- pheric CH_2O , HNO_2 , O_3 and SO_2 by differential absorption in the near UV [J]. *Geophys. Res.*, 1980, 85, 7 453.
- [3] Plane J M C, Nien ChiaFu. Differential optical absorption spectrometer for measuring atmospheric trace gases[J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1992, 60 (3): 1 867.
- [4] Hallstadius H, Uneus L, Wallin S. A system for evaluation of trace gas concentration in the atmosphere based on the Differential Optical Absorption Spectroscopy technique[J]. *SPIE*, 1991, 1 433:36.
- [5] Platt U, Perner D. Simultaneous measurements of atmospheric CH_2O , O_3 and NO_2 by differential optical absorption [J]. *Geophys. Res.*, 1979, 84: 6 329.
- [4] Hallstadius H, Uneus L, Wallin S. A system for e-

Experiments on differential optical absorption spectrometry for atmospheric pollutants monitoring

ZHANG Jiang-ying¹, XIE Jian-ping¹, MING Hai¹,
WU Yun-xia¹, XIE Pin-hua², LIU Wen-qing²

- (1. Department of Physics, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
2. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: The differential optical absorption spectrometry (DOAS) for atmospheric pollutant monitoring is simulated in laboratory. And the concentration of pollutants is analyzed and calculated. The method of DOAS is used to measure the concentrations of SO_2 and NO in laboratory. The UV light from deuterium lamp is absorbed by pollutant gas and then transmitted to the grating spectrometer which is connected to computer. And the experimental data is collected and processed automatically.

Key words: DOAS; concentration of pollutants; characteristic absorption



光学元件库——欧普特科技

北京欧普特科技有限公司参照国际通用规格及技术指标,备有完整系列的精密光学零部件(备有产品样本供参考)供国内各大专院校、科研机构 and 实验室随时选用,我公司同时可为您提供技术咨询。

光学透镜:平凸、双凸、平凹、双凹、消色差胶合透镜等,直径 1~150 mm,焦距 1~1 000 mm,材料包括光学玻璃、紫外石英玻璃、有色光学玻璃和红外材料。

光学棱镜:1~50 mm 各种规格直角棱镜及其它常用棱镜。

光学反射镜:各种尺寸规格的镀铝、镀银、镀金及介质反射镜,直径 5~200 mm。

光学窗口:各种尺寸规格、材料的光学平面窗口和平晶,直径 5~200 mm。

各种有色玻璃滤光片:直径 5~200 mm (紫外、可见、红外)。

紫外石英光纤:进口紫外石英光纤, SMA 接口光纤探头,紫外石英聚焦探头。

地 址:北京市海淀区知春路 49 号希格玛大厦 B 座 #306 室 邮编:100080

联系人:栗曼珊 石冀阳 电话:010-88096218/88096217 传真:010-88096216

网 址:www.goldway.com.cn 电子邮件:optics@goldway.com.cn; sms@goldway.com.cn