

## 污染气体浓度二维空间分布的紫外成像方法

张英华<sup>1,2,3</sup>, 李昂<sup>1\*</sup>, 谢品华<sup>1</sup>, 徐晋<sup>1</sup>, 胡肇焜<sup>1</sup>, 吴丰成<sup>1</sup>, 秦敏<sup>1</sup>, 方武<sup>1</sup>

1. 中国科学院合肥物质科学研究院, 环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026
3. 安徽新华学院, 安徽合肥 230088

**摘要** 介绍了一种新型的、针对污染源中特定污染气体在紫外波段的成像方法, 该方法基于朗伯比尔吸收定律, 结合紫外带通滤光片分光, 能以较高的时间分辨率和空间分辨率直观再现污染气体浓度在空间的二维分布。以 SO<sub>2</sub> 气体作为研究对象, 在实验室内搭建了测量系统; 阐述了该成像技术的测量方法, 分析了该方法的线性响应, 实验结果表明该方法的线性响应良好, 响应系数 R<sup>2</sup> 高达 0.985; 探讨了该成像方法在不同成像区域内的灵敏度变化, 其差异在 1%~3%; 讨论了成像方法获取柱浓度的准确性, 实验室分析结果显示误差约为 1%, 准确性较高; 最后分析了该成像方法的检测限并且根据线性最小二乘拟合法解析出目标气体 SO<sub>2</sub> 在样品池横截面上的二维空间分布。

**关键词** 二维分布; 目标气体; SO<sub>2</sub> 相机; 线性响应

**中图分类号:** O433 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2018)05-1476-05

### 引言

国民经济的持续快速发展带来了能源消耗的不断攀升, 环境污染日益成为全民关注的热点问题。近年来我国众多城市和地区相继出现雾霾天气, 给居民生活和出行带来极大危害, 燃煤烟气的大量排放是形成雾霾的原因之一。这是由于我国的能源结构造成的, 我国能源消耗以燃煤为主, 是世界上最大的煤生产与消耗国, 煤炭占我国一次能源消耗总量的 70% 左右。随着煤需求量的急剧增大, 燃煤产生的废气对周围环境的影响变得日益严峻。SO<sub>2</sub> 是工业排放到大气环境中的主要污染物<sup>[1]</sup>之一, 它主要来源于电力企业、化工制造、金属冶炼业等重点燃煤行业。因此要使空气免受污染, 必须对污染源进行监测, 严格控制其污染物的排放量及排放浓度。

光学光谱学技术例如差分吸收光谱技术(DOAS)、差分吸收激光雷达技术(DIAL)、傅里叶变换红外吸收光谱技术(FTIR)以及非色散红外光谱技术等, 因其精度高、稳定性好、操作简单等优点近年来在固定污染源排放监测中得到了越来越多的应用, 可是这些仪器结构复杂, 成本较高。本文

介绍的成像技术, 仪器构造简单、成本低、易快速搭建; 时间分辨率高, 尤其适用于易燃易爆气体泄露监测; 空间分辨率高, 能从解析图片上直观再现泄漏点, 降低了排查难度。这种具有二维气体量化的成像技术, 已经引起了国外研究领域的广泛兴趣<sup>[2-9]</sup>, 国外把这一成像技术称为 SO<sub>2</sub> 相机<sup>[8, 10-13]</sup>, 本文沿用这一称呼。

自从 2006 年首次使用传统的、非色散的 SO<sub>2</sub> 相机对火山辐射测量以来, 成像系统的技术已经取得了巨大进步。2013 年 Christoph Kern 等<sup>[12]</sup>用 7 套相机对意大利斯特隆博利岛火山进行测量, 成功获取了有关 SO<sub>2</sub> 的测量。1986 年 McElhoe 等<sup>[8]</sup>使用便携式紫外敏感摄像机成功测量了 12 个工业栈释放的 SO<sub>2</sub>。2009 年 Prata 等<sup>[8-9]</sup>用紫外成像相机对驶入港口的船只辐射进行了测量, 成功获取了 SO<sub>2</sub> 的柱浓度与辐射量, 测量结果与 DOAS 和激光雷达吻合。这些应用已经成功驱动了 SO<sub>2</sub> 相机的发展, 随着技术方法的不断成熟, 将来有望更好的确定痕量气体通量和其变化。然而在我国开展 SO<sub>2</sub> 相机的研究应用较少, 本文详细阐述了 SO<sub>2</sub> 相机解析目标气体柱浓度的方法, 仔细分析了 SO<sub>2</sub> 相机的线性响应与灵敏性, 给出了测量的检测限, 并成功解析出 SO<sub>2</sub> 在空间的二维成像分布。

收稿日期: 2017-05-16, 修订日期: 2017-10-20

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0209902, 2016YFC0208203), 国家自然科学基金项目(41530644)和安徽省重大科技专项(15cz04126)资助

作者简介: 张英华, 1977 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: yhzhang@aiofm.ac.cn

万方数据 联系人 e-mail: anglm@aiofm.ac.cn

## 1 测量原理

SO<sub>2</sub> 相机技术是以太阳散射光为光源, 结合气体分子对太阳散射光的特征吸收, 选择合适的带通滤光片, 根据朗伯比尔吸收定律对目标气体进行定性、定量测量的非色散成像技术。SO<sub>2</sub> 相机采集污染气体的信息是一系列图片, 图片强度包含了目标气体的信息。若测量对象中无目标气体, 那么面阵 CCD 探测器每个像素的光学强度即为背景光强, 由散射光强度  $I_s(\lambda)$ 、带通滤光片的透光强度  $T(\lambda)$  和探测器的量子效率  $Q(\lambda)$  确定

$$I_0(\lambda) = I_s(\lambda)T(\lambda)Q(\lambda) \quad (1)$$

若测量对象中存在目标气体, 探测器测量到的光学强度即为信号强度, 根据朗伯比尔吸收定律可表示为

$$I_A(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\sigma(\lambda)S(\lambda)) \quad (2)$$

式(1)和式(2)相除, 光学强度表示为

$$\tau(\lambda) = -\ln\left(\frac{I_A(\lambda)}{I_0(\lambda)}\right) = \sigma(\lambda)S(\lambda) \quad (3)$$

因此, 只要有足够的光谱分辨率<sup>[6]</sup>, 就能由式(3)直接解析出目标气体柱浓度。然而 SO<sub>2</sub> 相机采用滤光片分光、非色散成像。所以对于面阵探测器上的每个像素而言, 信号强度和背景强度均为入射波长范围内强度的积分

$$I = \int I_A(\lambda)d\lambda \quad (4)$$

$$I_0 = \int I_0(\lambda)d\lambda \quad (5)$$

这种情况下的光学强度表示为

$$\tau = -\ln\left(\frac{\int_{\lambda} I_s(\lambda)T_A(\lambda)Q(\lambda)\exp(-\sigma(\lambda)S(\lambda))d\lambda}{\int_{\lambda} I_s(\lambda)T_A(\lambda)Q(\lambda)d\lambda}\right) \quad (6)$$

此时, 光学强度是目标气体柱浓度  $S$  的函数。当滤光片的波长范围比较小时, 认为目标气体的吸收截面、柱浓度  $S$  与波长无关, 式(6)才能表示为

$$\tau = -\ln\left(\frac{I_0\exp(-\sigma S)}{I_0}\right) = \kappa S \quad (7)$$

用已知柱浓度的标准元素<sup>[14]</sup>或者结合 DOAS 仪器<sup>[15]</sup>的方法校准 SO<sub>2</sub> 相机, 获得比例系数  $\kappa$ 。由于采用已知柱浓度的 SO<sub>2</sub> 标准元素校准相机的方法简单、方便, 再者在实验室测量时, 受外界影响较小, 所以采用前者校准相机。

## 2 实验部分

### 2.1 装置

采用氙灯作光源, 为了在实验室内模拟太阳散射光, 我们使用了漫反射板。氙灯的光辐射经漫反射板散射匀光, 在散射光场中依次放置长 10 cm、横截面直径 2 cm 的样品池; 中心波长为 310 nm、半高宽为 10 nm 的紫外带通滤光片; 焦距为 100 mm 的紫外接收望远镜以及可制冷的面阵 CCD 探测器。探测器的温度为 -15 °C, 通过配气装置控制进入样品池的目标气体的浓度大小。实验装置示意图见图 1。

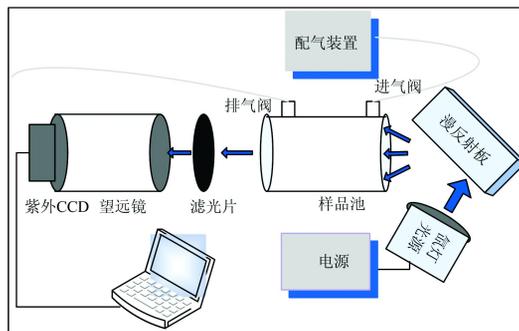


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the instrumental setup

### 2.2 方法

为了解析目标气体 SO<sub>2</sub> 的柱浓度, 需要定量确定式(7)中的比例系数  $\kappa$ 。我们采用统一标准配制出四种浓度的 SO<sub>2</sub> 标准气体对 SO<sub>2</sub> 相机进行标定。这四种标准气体的浓度分别为  $1.67 \times 10^3$ ,  $2.694 \times 10^3$ ,  $4.47 \times 10^3$  和  $6.25 \times 10^3$  mg · m<sup>-3</sup>, 样品池长度 10 cm, 与之对应的 SO<sub>2</sub> 标准气体的柱浓度分别为 62.8, 94.3, 156.4 和 218.8 ppmm。调平样品池, 调整光路, 使样品池、滤光片、镜头同轴; 调节望远镜焦距, 使样品池清晰成像。然后给样品池充入氮气, 采样积分时间为 3 s, 充气稳定后, 拍摄一组图片作为背景信号; 重新设置配气装置, 再给样品池充入浓度为  $1.67 \times 10^3$  mg · m<sup>-3</sup> 的 SO<sub>2</sub> 标准气体, 等待样品池浓度稳定之后, 再拍摄一组图片作为信号强度。依次给样品池充入其他浓度的 SO<sub>2</sub> 标准气体, 重复上面的实验步骤, 同时拍摄对应浓度的 SO<sub>2</sub> 标准气体图片。再根据朗伯比尔吸收定律解析出 SO<sub>2</sub> 标准气体的光学强度。见图 2。颜色代表光学强度的大小。只要明确了柱浓度与光学强度的关系, 根据式(7)则可定量解析目标气体的柱浓度。

### 2.3 线性响应和灵敏度

要使式(6)存在解析解, 目标气体的光学强度与柱浓度应该满足线性关系。于是我们分析了这四种标准气体柱浓度与光学强度之间的关系, 见图 3(a)。结果显示二者的线性相关性良好, 相关系数高达 0.985, 与理论预期结果一致。由于光学强度采用的是样品池横截面上所有像素光学强度的平均值, 如果这个区域内像素对光学强度的响应差别过大, 则会引起较大误差。我们把样品池横截面分成五个同样大小的区域进行小范围研究分析。分区情况见图 3(b)。

分区内像素大小为 175 × 215, 分析结果如图 4 所示。各区域内光学强度与柱浓度均表现出良好的线性响应关系, 相关拟合系数高; 曲线拟合的斜率体现了目标气体柱浓度随光学强度变化的快慢, 因此可作为灵敏性的表征值。图 4 左侧的图表明线性拟合的斜率存在差异, 由图 4(b)的拟合公式可知, 中间区域与左边区域斜率相差较小, 约 3% 左右; 上方、右方与下方区域斜率基本一致, 相差约 1.8% 左右; 与横截面全区域的斜率[图 3(a)]相比, 相差分别为 11% 和 5% 左右。所以为了平衡各区间的灵敏性差异, 放弃样品池边缘附近的像素, 选择样品池横截面中心较大区域的像素校准 SO<sub>2</sub> 相机。

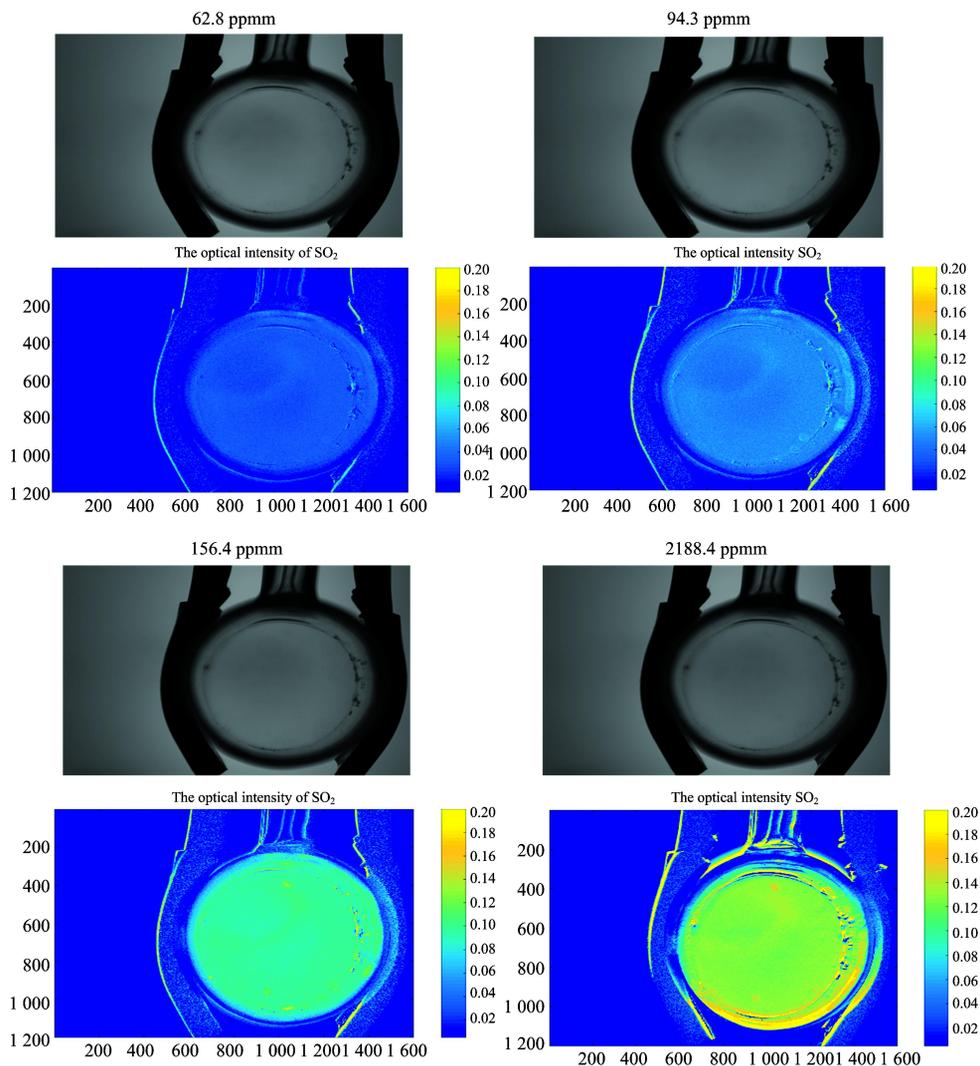


图 2  $\text{SO}_2$  标准气体原图与光学强度图

上：不同浓度的  $\text{SO}_2$  标准气体原图；下： $\text{SO}_2$  标准气体的光学强度图

Fig. 2 The original image and the optical intensity map of  $\text{SO}_2$  standard gas

up: the original figures of  $\text{SO}_2$  with different concentrations; down: the optical intensity map of  $\text{SO}_2$  standard gas

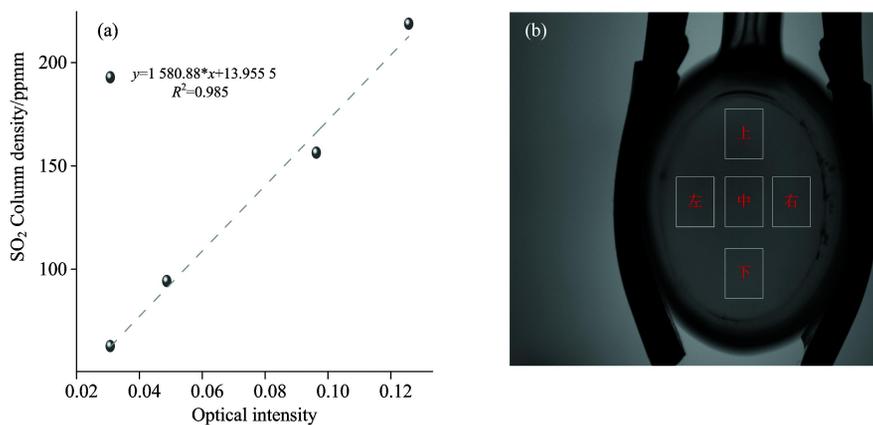


图 3 (a):  $\text{SO}_2$  光学强度和柱浓度之间的关系；(b): 横截面分区图

Fig. 3 The relationship between the optical intensity and column concentration of  $\text{SO}_2$  gas (a) and the partition map of the cross section (b)

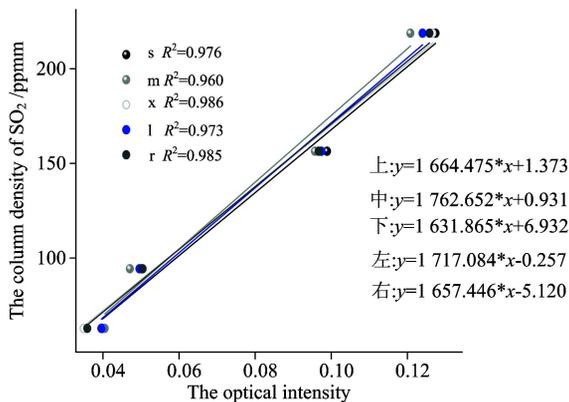


图 4 横截面分区内的线性关系

Fig. 4 The linear relationship of five areas after cross section partition

2.4 准确性

用前面所述的四种浓度的标准气体标定 SO<sub>2</sub> 相机后,为了判定标定方法的准确性,我们给样品池直接充入浓度为  $2.45 \times 10^4 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$  的 SO<sub>2</sub> 标准气体为目标气体。利用线性

最小二乘拟合方法解析出该浓度下 SO<sub>2</sub> 标准气体的柱浓度。把解析的结果与理论值 857.1 ppmm 比较,根据误差进行判断。分析结果见表 1 所示。

表 1 五个像素区域的误差比较

| Table 1 The compare of the error between five-pixel area |      |      |      |      |      |
|--|------|------|------|------|------|
| 像素区域   | 上    | 中    | 下    | 左    | 右    |
| 误差/%   | 1.75 | 0.85 | 1.13 | 1.14 | 1.45 |

在分析数据误差时,我们依然采用把样品池横截面进行分区讨论,表 1 表明五个分区结果的误差较小,说明选择样品池横截面中心较大区域内的像素标定相机的方法准确性高。测量目标气体的柱浓度如图 5 所示。

图 5(a)为背景图片,此时样品池冲入的气体为 N<sub>2</sub>,图 5(b)是 SO<sub>2</sub> 目标气体的信息图片,柱浓度为 857.1 ppmm;样品池冲入 SO<sub>2</sub> 之后的图片明显比背景图片暗;图 5(c)是根据郎伯比尔吸收定律解析的光学强度图片,图 5(d)是 SO<sub>2</sub> 目标气体经线性拟合之后的柱浓度图片,直观再现了 SO<sub>2</sub> 柱浓度在空间的分布情况。

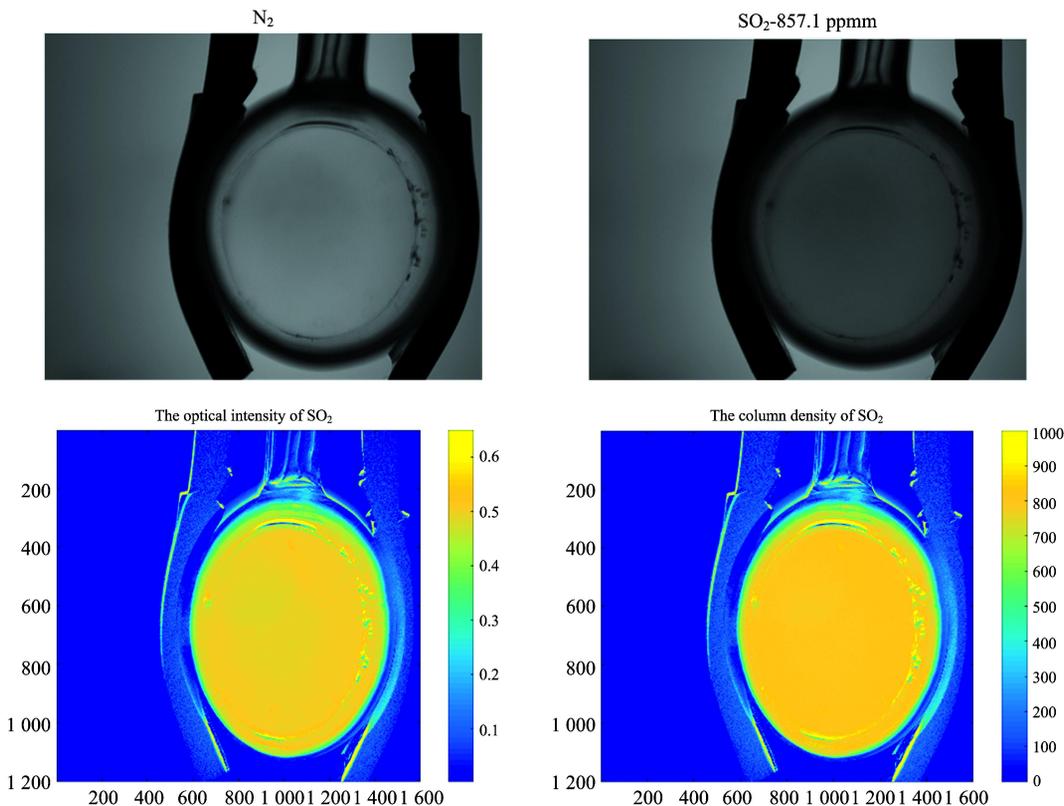


图 5 SO<sub>2</sub> 目标气体光学强度与柱浓度

(a): N<sub>2</sub>; (b): SO<sub>2</sub>; (c): 光学强度; (d): SO<sub>2</sub> 柱浓度

Fig. 5 The optical intensity and column density of the target gas

(a): N<sub>2</sub>; (b): SO<sub>2</sub>; (c): the optical intensity; (d): the column density of SO<sub>2</sub>

2.5 探测限

当大气中气体分子的光学密度大于 SO<sub>2</sub> 相机的最小可探测光学密度时,目标气体分子才能被监测到。通常假定只要测

量到的光学强度比纯噪声大都可以获得目标气体。一般用标准偏差  $\sigma$  表示纯噪声,  $2\sigma$  表示探测限。标准偏差用式(8)表示为

$$\sigma = \text{std}\left(\frac{I}{L}\right) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{P=1}^N \left( \frac{I(P)}{L(P)} - \left[ \frac{I}{L} \right] \right)^2} \quad (8)$$

式中,  $N$  为总像素, 此处  $I(P)/L(P)$  表示像素  $P$  处的  $\text{SO}_2$  浓度,  $\langle I/L \rangle$  表示  $\text{SO}_2$  浓度的平均值, 根据式(8)计算可得  $\sigma$  为 8.4 ppm, 即  $2.1 \times 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 探测限用  $2\sigma$  表示, 结果为 16.8 ppm, 即为  $4.2 \times 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。

### 3 结 论

研究了以太阳散射光为光源的非色散器件的紫外气体浓度分布成像技术, 介绍了该技术获取目标气体  $\text{SO}_2$  柱浓度空间分布的解析方法; 研究了目标气体的光学强度与柱浓度之

间的线性响应关系与灵敏度变化, 结果表明线性关系良好, 系数高达 0.9 以上, 灵敏度存在差异, 但是差异不大。评估了数据反演的准确性, 用已知柱浓度的  $\text{SO}_2$  气体作为测量对象, 测量结果与理论真值之间的误差在 1% 左右, 准确性较高。结合线性最小二乘拟合的方法解析了已知柱浓度的  $\text{SO}_2$  气体在样品池横截面上的空间分布, 分析结果直观再现柱浓度区域分布情况。最后我们还分析了该成像技术的探测限, 结果显示测量  $\text{SO}_2$  的探测限为  $4.2 \times 10^{16} \text{ molec} \cdot \text{cm}^{-2}$ , 由于室内测量目标气体受外界影响较小, 探测限较高。

$\text{SO}_2$  相机直观再现目标气体浓度空间分布的特性, 将使其在有毒、有刺激性气味的气体泄露监测中获得快速发展, 也必将成为一种重要的污染源排放监测的辅助技术。

### References

- [1] SUN You-wen, LIU Wen-qing, XIE Pin-hua (孙友文, 刘文清, 谢品华). Acta. Phys. Sin. (物理学报), 2013, 62(1): 010701-1.
- [2] Tamburello G, Kantzas E P, McGonigle A J S, et al. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2011, 199: 47.
- [3] Stebel K, Amigo A, Thomas H, et al. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2015, 300: 112.
- [4] Burton M R, Salerno G G, D'Auria L, et al. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2015, 300: 95.
- [5] Kern C, Kick F, Lubeke P, et al. Atmos. Meas. Tech., 2010, 3: 733.
- [6] Gheorghe Catalin Nisulescu, Ioana Ionel, et al. Rev. Chim., 2012, 63(9): 940.
- [7] Kern C, Werner C, Elias T, et al. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2013, 262: 80.
- [8] Prata A J. Atmos. Meas. Tech., 2014, 7: 1213.
- [9] Emmanuel Dekemper, Jurgen Vanhamel, Bert Van Opstal, et al. Atmos. Meas. Tech., 2016, 9: 6025.
- [10] Prata A J, Bernardo C. Atmos. Meas. Tech., 2014, 7: 2807.
- [11] Platt U, Peter Lübcke, Jonas Kuhn, et al. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2015, 300: 7.
- [12] Kern C, Lübcke P, Bobrowski N, et al. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2015, 300: 22.
- [13] Kern C, Jeff Sutton, Tamar Elias, et al. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2015, 300: 81.
- [14] Robin Champion, Hugo Delgado-Granados, Toshiya Mori. J. Volcanol. Geotherm. Res., 2015, 300: 48.
- [15] Lübcke P, Bobrowski N, Illing S, et al. Atmos. Meas. Tech., 2013, 6: 677.

## An UV Imaging Methods Applicable to the Two-Dimensional Spatial Distribution of Pollutant Concentration

ZHANG Ying-hua<sup>1,2,3</sup>, LI Ang<sup>1\*</sup>, XIE Pin-hua<sup>1</sup>, XU Jin<sup>1</sup>, HU Zhao-kun<sup>1</sup>, WU Feng-cheng<sup>1</sup>, QIN Min<sup>1</sup>, FANG Wu<sup>1</sup>

1. Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

3. Anhui Xinhua University, Hefei 230088, China

**Abstract** A new type of ultraviolet imaging method is introduced, it is useful to specific pollution gas in the pollution sources. The method is based on Lambert-Bill absorption law and reproduces the two-dimensional distribution of pollutant concentration in space with high temporal and spatial resolution by using an ultraviolet band pass filter. The measurement system is built in the laboratory to detect  $\text{SO}_2$ , the measuring method about imaging technology is set forth, and the linear response and sensitivity in regard to that is analyzed. The results show that the linear response is positive and the response coefficient is as high as 0.985. The sensitivity of different imaging area changes, the difference is between 1% ~ 3%. At the same time, the accuracy of this method is discussed to get accurate  $\text{SO}_2$  column density, the result in the laboratory shows that the error about the method is around 1% and the accuracy is higher. At last, the detection limit of the method is analyzed and the space distribution of the target gas  $\text{SO}_2$  on cross section in the sample pool is parsed according to the linear least squares fitting method.

**Keywords** Two dimensional distribution; Target gas;  $\text{SO}_2$  camera; Linear response

\* Corresponding author  
万方数据

(Received May 16, 2017; accepted Oct. 20, 2017)