

长光程开放光路 FTIR 监测城市空气中 C₂H₄ 浓度

童晶晶, 高闽光, 刘志明, 张天舒, 徐亮, 魏秀丽, 陈军, 刘文清

(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: 傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR) 具有高分辨, 高光通量、多通道等优点, 用于监测大气中痕量气体浓度时, 能达到 ppb 量级。利用自行组建的开放光路测量系统对北京燕山石化地区大气中的乙烯进行了连续监测, 并对测量光谱进行了浓度反演。实验表明, 该测量系统性能稳定, 能以非接触的方式对空气中多种气体进行连续在线监测, 及时反映测量区域内污染信息, 较好地适应工业区气体污染监测的需要。

关键词: 长光程开放光路; 傅里叶变换红外光谱; 在线监测; 定量分析

中图分类号: TN219 文献标识码: A 文章编号: 1001-8891(2010)08-0491-04

Monitoring the Concentration Variety of Atmospheric C₂H₄ in Urban Area Using Open path FTIR System

TONG Jing-jing, GAO Min-guang, LIU Zhi-ming, ZHANAG Tian-shu,
XU Liang, WEI Xiu-li, CHEN Jun, LIU Wen-qing

Abstract: FTIR spectrum has the advantage of high resolution, high flux and more channels. When it is used to measure trace gas in atmosphere, the precision can reach ppb. We continuously monitored the ethene of Beijing yanshan region using the open path system which developed by ourselves, and retrieved concentration from the measured spectrum. The experiment indicates that this system used to monitor the trace element concentration has steady performance. The system does not have to contact the interested gas when it is used. The experiment results can response the pollution information of measured region in time. So this system can satisfy the need of monitoring gas pollution in industry.

Key words: long open path, Fourier transform spectroscopy, monitoring on line, retrieving concentration

引言

傅里叶变换红外光谱技术 (FTIR) 具有高分辨, 高通量、多通道等优点, 用于监测大气中痕量气体浓度时, 能达到 ppb 量级^[1-3]。与气相色谱法相比, 作为传统 FTIR 的衍生, 开放光路傅里叶变换红外光谱技术具有以下 3 个优点: ①不用进行现场采样, 从而避免了采样带来的人为干扰; ②可以在线无人看守连续测量, 实时反应污染情况; ③计算得到的是测量光程内的平均浓度, 直接反应目标区域的污染信息。

乙烯是世界上产量最大的化工产品之一, 乙烯工业是石油化工产业的核心, 乙烯产品占石化产品的 70% 以上。但同时乙烯对环境有危害, 对水体、土壤和大气造成污染。本次试验在燕山石化地区进行, 历

时近 4 个月, 得到了该地区 C₂H₄ 的污染浓度信息。

1 理论与算法

在路径上的大气各向同性且处于热平衡状态下, 入射原始光强 $I_0(\nu)$ 与气体吸收后的光强 $I(\nu)$ 满足下式, 即 Lambert-Beer 定律:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot e^{-\sigma N L} \quad (1)$$

式中: $I(\nu)$ 为气体吸收后的光强, 单位为 W/sr; $I_0(\nu)$ 为没有气体吸收时的背景光强, 单位为 W/sr; σ 为分子吸收截面, 单位为 $\text{cm}^2/\text{molecule}^{-1}$; N 为被测物质的浓度, 单位为 $\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-3}$; L 为总的气体吸收光程长, 单位 m。

令:

$$\tau = e^{-\sigma N L}$$

收稿日期: 2009-09-12.

作者简介: 童晶晶(1984-), 男, 安徽怀宁人, 在读博士研究生, 主要从事傅里叶变换红外光谱学方面的研究。E-mail: jjtong@aiofm.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金项目, 编号: 60708011; 国家“863”计划课题项目, 编号: 2007AA061504.

则(1)简化为:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot \tau \quad (2)$$

式中: τ 为测量光程内目标气体的透过率,包含着目标气体的浓度信息。

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,最后进行标准谱的计算和最小二乘拟合得到浓度值^[4-7]。

用非线性最小二乘法进行光谱拟合的最大特点是不需要假定浓度和测量的吸收之间满足线性关系。它通过 HITRAN 数据库中标准的吸收线参数、测量区域的光程、温度和压强等计算拟合校准谱—大气透过率光谱。通过计算的光谱可以仿真光谱仪上测量的光谱,并以它们作为气体浓度信息分析的训练集。在实测中把测量到的透过率光谱与计算的光谱进行迭代运算,通过输入初始浓度的不断修定,以达到计算的光谱与实测光谱的最佳拟合,进而得到待测气体的浓度^[8,9]。

对于实测光谱的拟合采用非线性峰值拟合算法,它可以准确地确定峰值的位置、宽度、高度和一些重叠的峰值区域,通过迭代计算光谱拟合测量的光谱直到在计算的和测量的光谱之间的残差收敛到可接受的最小量。最佳拟合搜索算法中的匹配度按照下式计算:

$$x^2 = \frac{\sum_{i=1}^n \left(\frac{m_i - c_i}{N_{RMS}} \right)^2}{n - f} \quad (3)$$

式中: n 表示拟合区域中数据点数; f 是所有峰值和基线函数中总的变量数; $(n-f)$ 表示自由度; m_i 和 c_i 分别为单点的测量数据和计算数据; N_{RMS} 表示拟合区域实测数据的均方根噪声估算值。算法在每一次尝试中迭代调整各峰每个变量以减小 x^2 即减小计算值和测量数据之间的加权差。峰值拟合采用余弦峰值函数。当 x^2 的值减小到小于给定值时结束上述计算。均方根噪声是对数据中的噪声的度量,利用三次多项式对实测光谱数据实现 Savitsky-Golay 平滑可以计算均方根噪声 N_{RMS} ,所使用的点的数目等于我们选择的最小宽度峰内所包含的点的数目。对于光谱拟合的结果可以用均方根误差评价,如下式所示:

$$RMS = \frac{\left[\sum_{i=1}^n (m_i^2 - fit_i^2) \right]}{n} \quad (4)$$

式中: RMS 表示光谱拟合结果和原测量光谱数据的均方根误差; m_i 为单点的测量数据; fit_i 为单点的拟合数据; n 表示拟合区域中数据点数^[10,11]。

2 实验部分

2.1 实验场地和仪器

自行组建的接受系统架设在北京市房山区前进第二小学教学楼楼顶,距离该地区的主要污染源中国石油化工股份有限公司北京燕山分公司约 5 km,距离地面约 25 m; 红外发射光源(碳化硅棒发光源)架设在小学对面楼顶,距离接收端 220 m,见图 1。仪器参数设置:光阑 4.5 mm;探测器采用液氮制冷的 MCT,响应波段范围 500~5000 cm^{-1} ,增益 A 。

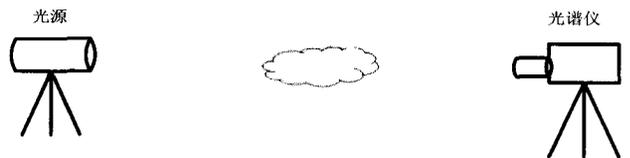


图1 开放光路 FTIR 测量示意图

Fig.1 Schematic drawing of Open-path FTIR measurement system

2.2 实验结果与数据分析

我们在北京燕山石化地区做了近 4 个月的长期连续监测,得到了各种气象条件下区域内目标气体的浓度信息。光谱仪分辨率设置为 1 cm^{-1} ,光谱采集波段为 600~3000 cm^{-1} ,利用安徽光机所徐亮开发的软件,实现在线连续测量,每 10min 为一个测量计算周期,其中包括采谱、浓度反演、等待 3 个过程,其中采谱取 128 次测量平均,以减小系统随机噪声。

图 2 是从 NIST 数据库中调出的 0.125 cm^{-1} 分辨率下的 700~1100 cm^{-1} 范围内 C_2H_4 的吸收线强,从中可以看出 C_2H_4 分子在该波段具有明显的吸收(发射)特征。

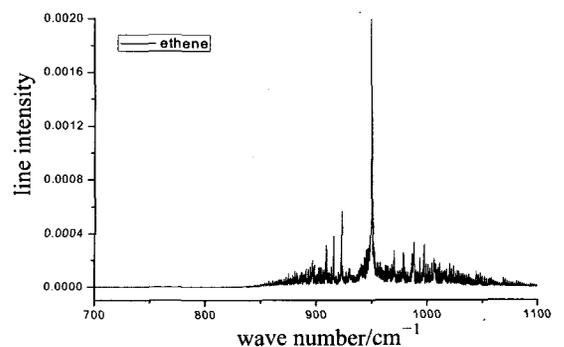


图2 C_2H_4 吸收线强 Fig.2 Line intensity of C_2H_4

图 3 是这次实验过程中测量的一条目标吸收光谱,利用 C₂H₄ 在 850~970 cm⁻¹ 波段明显的吸收特征,从 NIST 数据库中调出该波段的标准吸收线强,考虑温度,压力、仪器响应等参数影响,计算出拟合校准谱,再与实测光谱进行最小二乘拟合,最终得出目标气体浓度。

图 4 给出的是反演浓度过程中其中的一条归一化后的实测谱和拟合校准谱,可以看出,拟合效果非常好,最大残差为-0.01719。此次拟合波段为 850~970 cm⁻¹,参加拟合的数据点为 251 个,考虑到 H₂O, CO₂, NH₃ 在改波段具有吸收特性,因此要将这几种气体作为待测组分一起参加最小二乘拟合,本次反演结果为: H₂O: 1.86%, CO₂: 804.88×10⁻⁶, NH₃: 21.60×10⁻⁹, C₂H₄: 5.33×10⁻⁹, 均方误差 RMS=0.44%。图 5 是归一化后实测谱和拟合校准谱的残差谱。

图 6 给出了 C₂H₄ 一周内浓度小时均值,图 7 给出了整个测量期间 C₂H₄ 的浓度小时均值,从中可以看出,与其它时段相比,在奥运期间突发高点较少。

3 结论

综上,OP-FTIR 测量系统是进行大气监测的一种快速便捷手段,能在线无人看守,连续测量。实验表

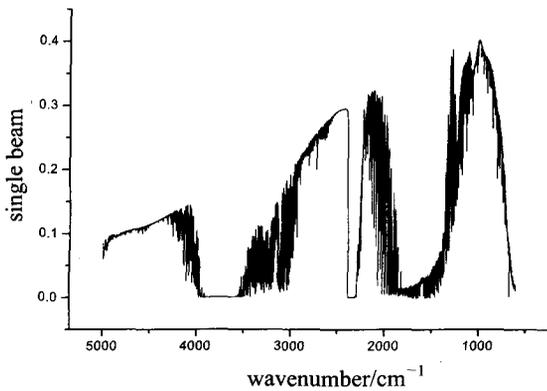


图 3 实测 C₂H₄ 吸收谱

Fig.3 Measured absorbance spectrum of C₂H₄

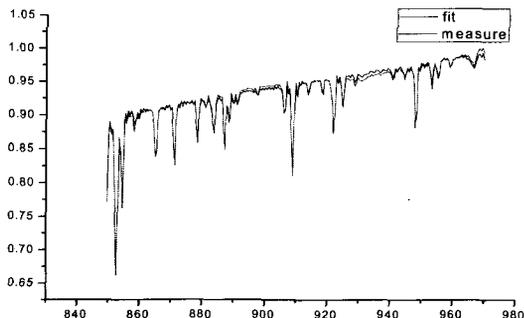


图 4 归一化后的吸收谱和拟合校准谱

Fig.4 Unitary absorbance spectrum and fitting spectrum

明,非线性最小二乘拟合算法收敛速度快,结果准确,可多组分同时反演目标气体浓度。本次实验历时 4 个月,计算得到的气体污染浓度信息,为研究北京地区气体污染状况与成因提供依据。

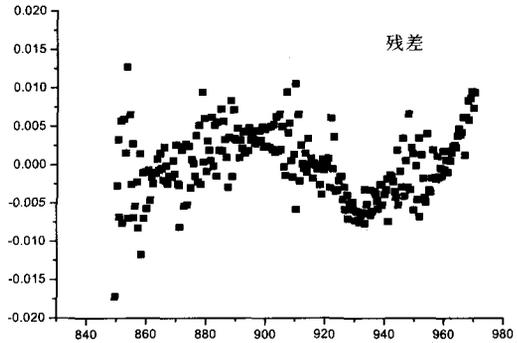


图 5 残差谱

Fig.5 Residual spectrum

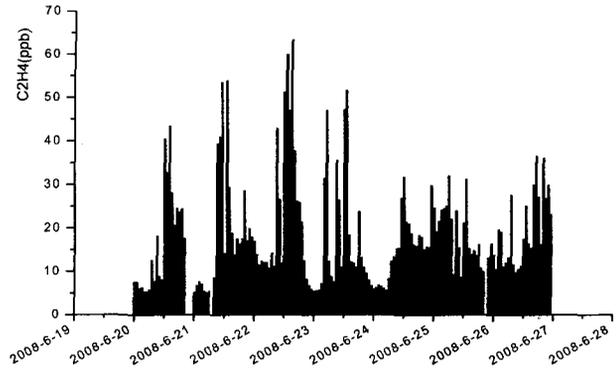


图 6 一周浓度变化(小时均值)

Fig.6 Concentration variety in one week (hour average result)

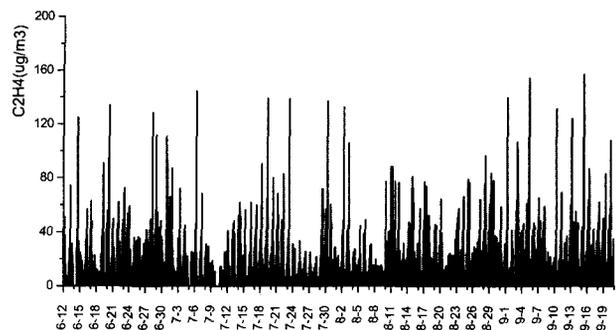


图 7 测量期间 C₂H₄ 浓度小时均值

Fig.7 C₂H₄ hour average concentration in measurement period

参考文献:

[1] 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.
[2] Shaefer K, Haus R, Heland J, et al. Measurements of atmospheric trace gases by emission and absorption spectroscopy with FTIR[J]. *Ber.*

- Bunsan-Ges. Phys. Chem*, 1995, 99(3): 405-411.
- [3] Griffith D.W. T, Galle Bo. Flux measurements of NH₃, N₂O and CO₂ using dual beam FTIR spectroscopy and the flux-gradient technique [J]. *Atmos. Environ*, 2000, 34: 1087.
- [4] 徐亮, 刘建国, 高闽光, 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.
- [5] 高闽光, 刘文清, 张天舒, 等. MALT-CLS 方法在大气痕量气体 FTIR 定量分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(7): 1213-1216.
- [6] 刘志明. 基于傅里叶变换红外光谱的热辐射体温度遥测新方法研究[J]. *红外技术*, 2007, 29(10): 584-588.
- [7] 徐亮, 刘建国, 高闽光, 等. 开放光程 FTIR 测量大气甲烷及其与点采样仪器的结果对比[J]. *红外技术*, 2007, 29(4): 239-242.
- [8] 刘志明, 高闽光, 张天舒, 徐亮. 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 测量热气体温度[J]. *红外技术*, 2007, 29(4): 243~246.
- [9] 刘志明, 高闽光, 刘文清, 等. 傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 非线性多点定标方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28(9): 2077-2080.
- [10] 张天舒, 刘文清, 高闽光, 等. 地表发射率的机载傅里叶变换红外光谱反演方法研究[J]. *光学技术*, 2003, 32(2): 219-221.
- [11] 朱军, 刘文清, 刘建国, 等. FTIR 光谱拟合方法在反演气体浓度中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(10): 1573-1576.

(上接第 490 页)

参考文献:

- [1] 赵惠, 谢彩霞, 李运伦. 原发性高血压肝火上炎证治疗前后舌象的动态变化[J]. *山东中医杂志*, 2005, 24(3): 145-146.
- [2] 王盛花, 李方玲, 梁嵘. 体检人群中脂肪肝患者的舌象特征分析[J]. *中国中医基础医学杂志*, 2007, 13(11): 847-849.
- [3] 伍喜良, 陆小左. 230 例舌象图谱中舌色诊断结果分析[J]. *天津中医药*, 2005, 22(5): 388-390.
- [4] 张苏明, 彭钰, 周蓉. 三种无创检查对冠心病的诊断价值[J]. *江苏医药*, 2009, 35(10): 1123-1124.
- [5] 韩亚冰. 超声检查对糖尿病诊断的临床意义分析[J]. *中国冶金工业医学杂志*, 2009, 26(3): 362-363.
- [6] 郭慧淑, 蔡春玉, 吴泰华. 血清学检测在 I 型糖尿病诊断中的临床意义[J]. *中国现代医学杂志*, 2009, 19(16): 2524-2526.
- [7] 高博, 魏蔚, 龚敏, 等. 利用近红外光谱检测多层组织血氧饱和度的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(11): 2922-2925.
- [8] 吴太虎, 徐可欣, 刘庆珍, 等. 近红外光谱法无创测量人体血红蛋白浓度[J]. *激光生物学报*, 2006, 15(2): 204-208.
- [9] 王迪, 张媛莉, 孟庆繁, 等. 近红外光谱在快速测定蛹虫草有效成分含量中的应用[J]. *光学学报*, 2009, 29(10): 2795-2799.
- [10] Kim, J.G., Mengna Xia, et al. Extinction coefficients of hemoglobin for near-infrared spectroscopy of tissue[J]. *Engineering in Medicine and Biology Magazine, IEEE*, 2005, 24(2): 118-121.
- [11] 李庆利, 薛永祺, 王建宇, 等. 高光谱成像系统在中医舌诊中的应用研究[J]. *红外与毫米波学报*, 2006, 25(6): 465-468.
- [12] 林凌, 解鑫, 李刚. 基于光谱的中医舌色客观化方法初探[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(3): 707-710.
- [13] 余健明, 李萌, 舒菲. GRNN 算法在电力系统负荷建模中的应用[J]. *电力系统及其自动化学报*, 2009, 21(1): 104-107.
- [14] Liu Hui, Zhang Yunsheng, Wang Shuai. Method of temperature measurement using image based on GRNN[C]//*Control and Decision Conference, CCDC '09. Chinese*, 2009: 2992-2996.
- [15] 张德丰. *MATLAB 神经网络应用设计*[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009: 227-232.
- [16] 张娟娟, 田永超, 朱艳, 等. 不同类型土壤的光谱特征及其有机质含量预测[J]. *中国农业科学*, 2009, 42(9): 3154-3163.
- [17] R. Xu, H. Nguyen, P. Sobol, et al. Application of principal component analysis to the FTIR spectra of disk Lubricant to study Lube-carbon interactions[J]. *IEEE Transactions on Magnetics*, 2004, 40(4): 3186-3188.