

红外光谱法测量城市空气中 CH₄ 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中心,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:利用自行组建的开放光路傅里叶变换红外光谱测量系统对北京燕山石化地区大气中的甲烷进行了连续监测,对测量光谱进行了浓度反演,并对浓度结果做了简单分析。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,能及时反应测量区域内污染信息,较好地适应工业上气体污染监测的需要。

关键词:傅里叶变换红外光谱;在线监测;长光程开放光路;浓度反演

中图分类号:TH744.12+3 **文献标识码:**A

Monitoring the concentration of atmospheric CH₄ in urban area using infrared spectrum

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

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

Abstract: We used the OP-FTIR system organized by ourselves to monitor the methane concentration continuously, retrieved the concentration from the measured spectrum. Sample analysis of the experiment results is given in this paper. This experiment indicates that this system to monitor the trace element concentration has steady performance. The system does not have to contact the object 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: Fourier transform spectroscopy; monitoring on line; long open path; retrieving concentration

1 引言

近地表的大气容易透过来自太阳的短波辐射,而对地表反射的长波辐射却吸收较多,因此形成了所谓的“温室效应”,造成了近地面温度的上升^[1]。而 CH₄ 是受人类活动影响较大的温室气体,在大气中存留时间较长,浓度仅次于 CO₂,自工业革命以来,在空气中浓度持续增加。获取 CH₄ 的连续变化数据是研究它的浓度变化趋势和源、汇的构成、性质、强度的基础,也是大气环境科学的重要课题。

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 10⁻⁹量级。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几个优点: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。

2 理论与算法

为了得到吸收光谱,需要假设测量光路上的大

基金项目:国家“863”计划课题项目(No. 2007AA061504);国家自然科学基金项目(No. 60708011)资助。

作者简介:童晶晶(1984-),男,在读博士生,研究方向为环境光学。E-mail: jjtong@aiofm.ac.cn

收稿日期:2009-09-12; **修订日期:**2009-10-19

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反演得到浓度值^[2-4]。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。

使用开放光程 FTIR 进行气体浓度反演的理论基础是 Lambert-Beer 定律。针对开放光程 FTIR,假设积分路径上的大气各向同性且处于热平衡状态,那么测量光谱和源光谱之间满足下式:

$$I_m(\nu; R, \delta, \{c\}, \{a\}) = I_0(\nu, \{a\}) \int_{-\infty}^{+\infty} \tau(\nu - x; \{c\}) f(x; R, \delta) dx \quad (1)$$

其中, I_m 是扣除过本底影响的光谱; I_0 是源光谱; τ 是高分辨率透过率谱,它是未经仪器线型函数卷积的标准谱; f 是归一化的仪器线型函数,它和实际使用的仪器的光谱分辨率 R 和光谱漂移 δ 有关; $\{c\}$ 为气体浓度向量; $\{a\}$ 为单光谱的多项式系数向量。

为了计算标准谱,首先需要由 HITRAN 数据库提供的待测气体的标况下的线强通过匹配环境参数如压力、温度和光程等环境参数计算出标准吸收截面,然后得出不同浓度的高分辨率标准透过率 τ ^[5-6]。为了求得待定参数 $\{c\}$ 即待定组分的浓度,需要通过输入初始参数迭代而将优值函数减少到最小,定义此时的优值函数表达为:

$$S(R, \delta, \{c\}, \{a\}) = \sum_n [I_d(\nu_n) - I_m(\nu; R, \delta, \{c\}, \{a\})]^2 \quad (2)$$

这里使用麦夸特非线性最小二乘方法,将标准谱模型与实际测量得到的光谱进行迭代拟合,最后得到实测气体的浓度 $\{c\}$ 的最优解。

3 实验部分

3.1 实验场地和仪器

自行组建的接收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,其示意图如图 1 所示。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 600 ~ 2000 cm⁻¹,增益 A 。

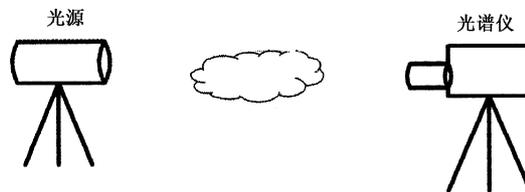


图 1 OP-FTIR 测量示意图

3.2 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,采集波段为 600 ~ 3000 cm⁻¹,利用安徽光机所徐亮编写的软件,实现在线连续测量,每 10 min 为一个测量计算周期,其中包括采谱、浓度反演、等待三个过程,其中采谱取 128 次测量平均,以减小系统随机噪声。

图 2 是这次实验过程中测量的一条目标吸收光谱,利用 CH₄ 在 2920 ~ 3140 cm⁻¹ 波段明显的吸收特征,从 HITRAN 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。

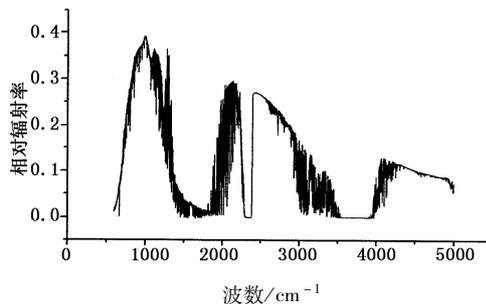


图 2 实际测量的目标吸收谱

图 3 是从 HITRAN 标准数据库中调出的 2900 ~ 3200 cm⁻¹ 波段内的吸收线强,可以看出 CH₄ 在该波段具有明显的吸收特征。

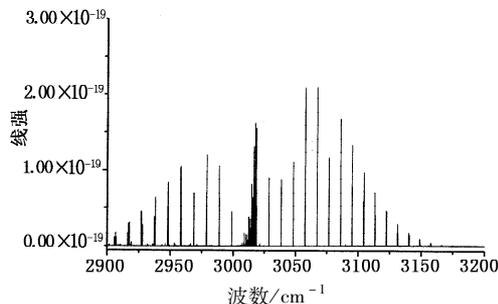


图 3 CH₄ 吸收线强

图 4 是 2920 ~ 3140 cm⁻¹ 波段归一化后的目标吸收谱和拟合光谱,因为水汽在该波段内也有明显的吸收特征,因此进行浓度反演时必须考虑水汽的吸收影响,参加拟合的数据点为 458 个,拟合得到 CH₄

的浓度为 2.09×10^{-6} , H_2O 为 4.13%, 均方根误差 $rms = 4.1\%$ 。残差谱如图 5 所示, 残差峰值为 0.12。

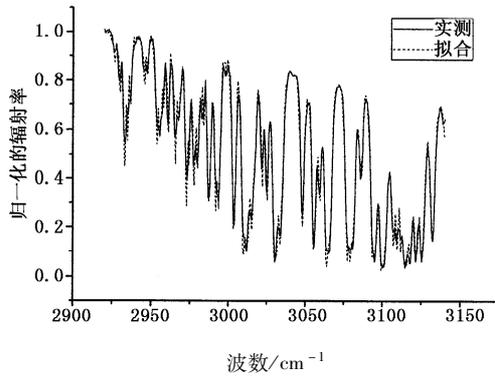


图4 归一化后的吸收谱和拟合谱

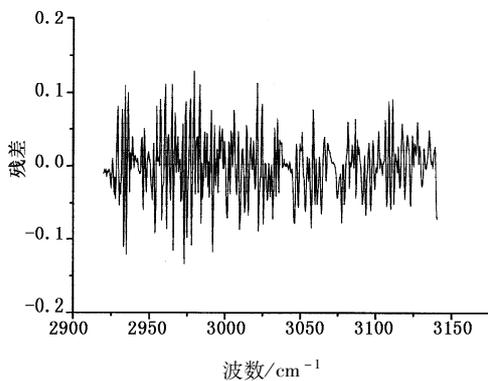


图5 残差谱

图 6 给出了从 2008 年 6 月 21 日到 6 月 27 日一周监测的 CH_4 浓度小时均值, 大致反应出一天的 CH_4 浓度变化情况。从中可以看出, CH_4 浓度在凌晨较高, 是由于逆温效应所导致的积累; 中午时段 CH_4 浓度值较低, 因为该时段温度高, CH_4 参与光化学反应而被消耗。25 日为阴雨天气, 光化学反应弱, 因此 CH_4 浓度值表现较高, 另外, 由于当天风速较小, 不利于污染物的扩散而导致近地面积累较多。

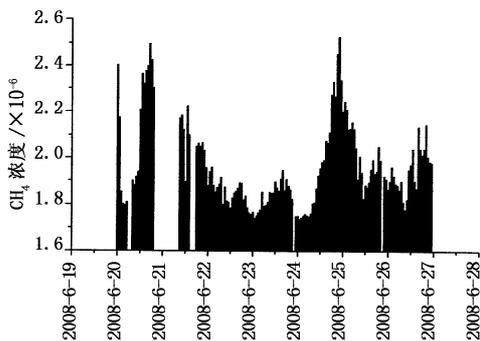


图6 CH_4 一周浓度变化(小时均值)

图 7 给出了从 2008 年 6 月 12 日到 9 月 20 日的 CH_4 浓度日均值, 此间包括了奥运会限行排时段, 可以看出该时段(7 月 20 日 - 8 月 24 日) CH_4 浓度明显降低。 CH_4 的日变化具有明显的趋势, 每日的高低值出现出去局部及交通源的排放外, 昼夜地面温差导致对流输送和积累造成。

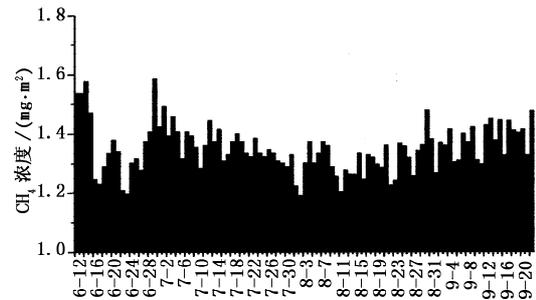


图7 测量期间 CH_4 浓度日均值

4 结论

综上所述, 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。

参考文献:

- [1] 吴瑾光. 近代傅里叶变换红外光谱技术及应用[M]. 北京: 科学技术文献出版社, 1999.
- [2] 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.
- [3] 高闽光, 刘文清, 张天舒, 等. 傅里叶变换红外光谱法被动遥测大气中的 VOC[J]. 光谱学与光谱分析, 2005, 25(7): 1042-1044.
- [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 NH_3 [J]. 大气与环境光学学报, 2007, 2(1): 60-63.
- [5] 刘志明, 高闽光, 刘文清, 等. 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.
- [6] 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.