

傅里叶变换红外光谱法被动遥测大气中 VOC

高闯光, 刘文清, 张天舒, 刘建国, 陆亦怀, 朱军, 连悦, 陆钊

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学中心, 安徽 合肥 230031

摘要 采用傅里叶变换红外光谱法(FTIR)对大气中挥发性有机物(VOC)进行了被动遥测实验, 提出了在复杂背景下定量遥测污染气体光谱的算法, 讨论了被动 FTIR 的探测极限。这种测量技术和数据分析方法可在不预先测量背景光谱的情况下得到目标气体柱数密度和目标气体等效辐射温度。

关键词 傅里叶变换红外光谱; 挥发性有机物; 被动遥测

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-0593(2005)07-1042-03

引言

VOC 是大气中三种有机污染物(多环芳烃、挥发性有机物、醛类化合物)中影响较为严重的一种。由于挥发性有机物有着显著的红外特征光谱^[1], 傅里叶变换红外光谱辐射计因其高灵敏度和分辨率, 以及可进行实时的多组分同时遥测, 所以在多种遥测技术中, FTIR 遥测具有其独特的优势, 正被各国科研人员深入研究用于大气污染的定性定量监测^[2-4]。被动 FTIR 遥测是基于对大气中污染物的辐射谱和背景谱进行探测而不需另外的人工红外光源, 因而更具有机动、快速、灵活的优点, 探测距离更长, 操作更简便^[5]。

1 算法模型

通常情况下, 因为红外探测器前的大气可分为多匀质层, 如图 1 所示。对每一匀质层来说, 都接收到前一层的辐射并对下一层输出辐射, 其输出的光谱辐射量度 L_i 可表示为^[6]

$$L_i = (1 - \tau_a \tau_b \tau_c) B_i + \tau_a \tau_b \tau_c L_{i-1} + \rho_i \quad (1)$$

式中: B_i 为等效于 I 层温度的黑体辐射亮度, L_{i-1} 为前一层的辐射亮度, τ_a , τ_b , τ_c 分别为 I 层目标蒸汽、干扰物、大气的透过率, ρ_i 为 I 层中所有物质的散射贡献。

而对于水平或低仰角遥测, 可以采用最简单的模型, 即分为测量层(M)和背景(B)两部份来处理。在气溶胶或其它物质的散射可忽略的情况下, 则测量到的辐射亮度可表示为:

$$L = B_M(1 - \tau_M) + B_B \tau_M \quad (2)$$

式中: B_M 为等于测量层温度时黑体辐射亮度; B_B 为背景辐

射亮度; τ_M 为测量层的透过率。则

$$\tau_M = (L - B_M)/(B_B - B_M) \quad (3)$$

在两层模型中只有当目标气体的温度不同于背景的等效辐射黑体温度时, 测量到的光谱才能表征出这些物质的辐射或吸收的特性。图 2 中所示曲线 1 为测量层的温度是 300 K, 背景等效辐射黑体温度为 310 K, 从辐射谱中可得到显著的甲醇红外光谱特征(1 033 cm^{-1}); 曲线 2 为两个部份温度同为 300K, 从该曲线中得不到甲醇的光谱特征信息。

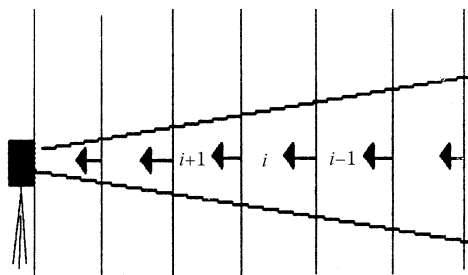


Fig. 1 The multiplayer model

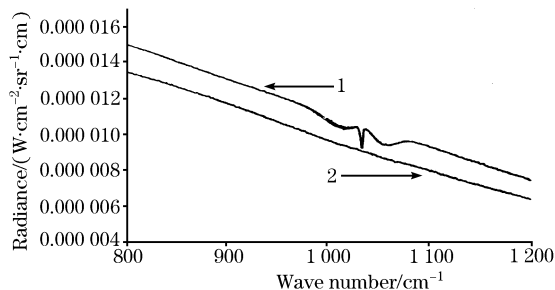


Fig. 2 Spectral radiance for two layer model

对于红外遥测, 必须考虑到大气中的一些微量气体(如

收稿日期: 2004-03-16, 修订日期: 2004-07-30

基金项目: 国家自然科学基金(10274080)资助项目

作者简介: 高闯光, 1962年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所副研究员

水蒸气、二氧化碳气体等)的吸收谱线与目标气体特征谱线的重叠干扰问题,因而 FTIR 光谱辐射计最好工作在我们通常称之为的大气窗口($750 \sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$, $1\,900 \sim 2\,200 \text{ cm}^{-1}$, $2\,400 \sim 2\,900 \text{ cm}^{-1}$)波段。挥发性有机物中多数在 $750 \sim 1\,300 \text{ cm}^{-1}$ 范围内有显著的特征谱,所以利用红外光谱技术进行大气中 VOC 污染遥测是非常合适的。

为了定性定量的遥测分析,需要得到测量层的透过率 τ_M , 因为其反映了测量层中待测气体的特征参数(各种污染物的吸收或辐射谱线、柱数密度等)。从(3)式中可知,要确定透过率 τ_M , 必须得到背景辐射亮度 B_B 和等于测量层温度时的黑体辐射亮度 B_M 。在水平或低仰角遥测中,测量的背景往往是一些建筑物、山体、树林等,这些物体的表面在 $650 \sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$ 波段有很高的发射率。由于大气中水气和 CO_2 的吸收作用,所以一般当遥测距离大于 100 m 时,测量到的辐射亮度光谱,其在整个 $650 \sim 1\,500 \text{ cm}^{-1}$ 波段的上、下廓线可以给出背景和测量层的等效黑体辐射温度。与辐射谱相对应的等效辐射温度 $T(v)$ 由 Planck 辐射定律给出:

$$T(v, L) = \frac{hc\nu}{\ln\left[\frac{L(v) + 2hc^2\nu^3}{L(v)}\right]k} \quad (4)$$

式中: h : Planck 常数, c : 光速, k : Boltzman 常数。

由 Lambert-Beer 定律,可根据得到的透过率 τ_M , 反演出各组分的柱数密度 cd 或浓度 c 。

$$\tau_M = (L - B_M)/(B_B - B_M) = \exp(-\epsilon cd) \quad (5)$$

$$A_M = -\ln(\tau_M) = -\ln[(L - B_M)/(B_B - B_M)] = \epsilon cd \quad (6)$$

式中: A_M : 测量层的吸收率, ϵ : 各组分的吸收系数, c : 各组分的浓度, d : 光程。

对被动式 FTIR 测量而言,只有当测量层的等效辐射温度与背景辐射的等效辐射温度之差大于仪器的噪声等效温差 ($NE\Delta T^{[7]}$) 时,才能定性定量的遥测大气中的待测污染物,即必须满足

$$|T_M(v) - T_B(v)| \geq NE\Delta T \quad (7)$$

对于较小的 ΔT , 有

$$|T_M(v) - T_B(v)| \approx \Delta T[1 - \exp(-\epsilon cd)] \quad (8)$$

对于较小值 $\epsilon \times c \times d < 1$, 则有一个很好的近似线形关系

$$|T_M(v) - T_B(v)| \approx \Delta T \epsilon cd \quad (9)$$

所以对于被动 FTIR 有效探测的极限

$$|T_M(v) - T_B(v)| = NE\Delta T$$

待测污染物分子的柱数密度极限值由(8), (9)式可得到为

$$(c \times d)_G \approx -1/\epsilon \ln(1 - NE\Delta T/\Delta T) \quad (10)$$

$$(c \times d)_G \approx (1/\epsilon)(NE\Delta T/\Delta T) \quad (11)$$

2 实验及结果讨论

实验中采用 BOMEM 公司的 MR-154 傅里叶变换红外光谱辐射计,分辨率 1 cm^{-1} , 16 次扫描平均,液氮制冷型碲镉汞(MCT),卡塞格林式望远镜,仪器 $NESR = 5.0 \times 10^{-9} \text{ W} \cdot (\text{cm}^2 \cdot \text{sr} \cdot \text{cm}^{-1})^{-1}$ 。

实验中选用甲醇等几种挥发性有机物,其挥发气体冲入一特制样品池,池长 1 m ,直径 100 mm 。为了模拟不同温度

的背景辐射,遥测中使用一块 $300 \text{ mm} \times 300 \text{ mm}$ 的铝板,并由温控装置控制其温度在一定范围内可调,铝板距离光谱辐射计 100 m 且充满视场。

图 3 所示的是当背景温度为 310 K , 测量层的温度为 300 K 时,测量到的两个辐射亮度光谱。曲线 1 是没有待测气体,曲线 2 是甲醇气体浓度为 990 ppm ($1 \text{ ppm} \sim 1 \mu\text{g} \cdot \text{mL}^{-1}$) 时的光谱。实验中通过改变背景温度,来测量分析背景与测量层的温度差对遥测的精度和灵敏度的影响。图 4 所示的是当背景温度分别为 321 K (曲线 1), 311 K (曲线 2), 310 K (曲线 3) 时辐射亮度谱。图 5 为背景温度是 310 K , 测量层温度是 300 K , 样品池内甲醇浓度 990 ppm 时,测量到的辐射光谱并经(6)式计算得到的混合气体吸收光谱。

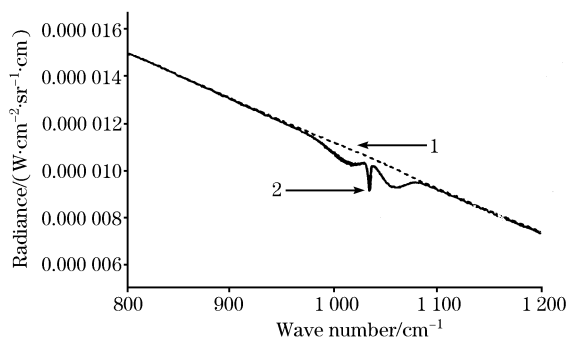


Fig. 3 Radiance spectrum of methanol

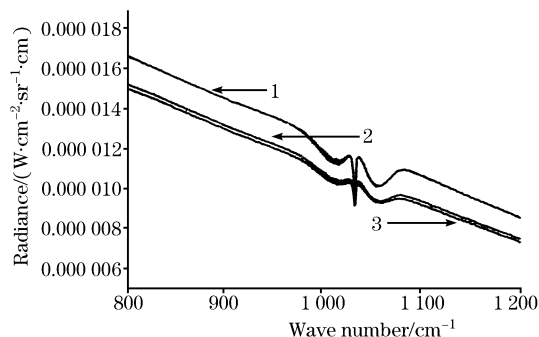


Fig. 4 Radiance spectra at different temperature

1, 321 K; 2, 311 K; 3, 310 K

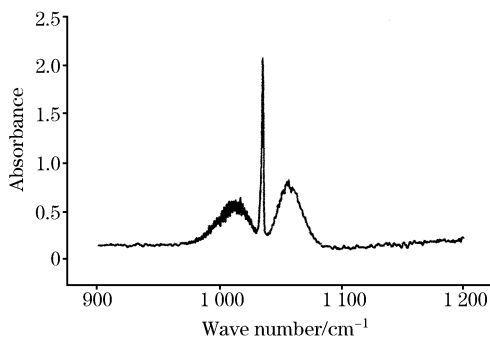


Fig. 5 Absorption spectrum of methanol

在相同的条件状态下,我们还进行了其他几种挥发性有机物的遥测实验,同样取得了较好的结果。图 6 为样品池内冲入三氯乙烯、三氯甲烷、二甲甲烷混合气体,背景温度为

308 K, 测量层温度为 294 K 时被动遥测到的混合气体辐射光谱。图 7 为经过计算处理后的混合气体 1(三氯乙烯 750 ppm), 2(三氯甲烷 840 ppm), 3(二氯甲烷 880 ppm) 的吸收谱。从图中可看出 3 种气体的吸收在 725~790 cm^{-1} 区域有

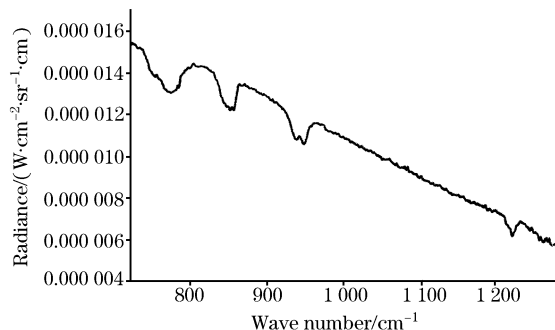


Fig. 6 Radiance spectrum of gas mixture

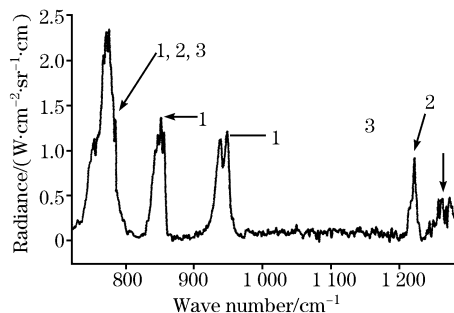


Fig. 7 Absorption spectrum of gas mixture

重叠。由于实际测量时背景环境的复杂性, 可能会出现背景温度低于测量层温度的情况, 这时目标气体在测量到的光谱中不再表现出吸收特性而是发射特性, 如图 8 所示。但其算法模型和定量分析方法是一样的。

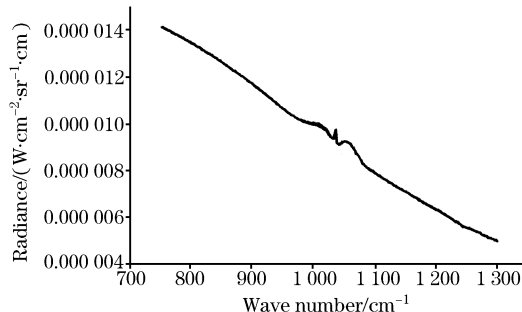


Fig. 8 Radiance spectrum of methanol at cold background

3 结 论

被动 FTIR 遥测技术用于大气挥发性有机物污染测量, 其探测灵敏度和精度决定于: 背景与测量层的温度差; 测量光程内的挥发性有机物的浓度; 仪器噪声等效温差 $NE\Delta T$; 测量时间; 污染物分子的吸收系数。这种测量技术不仅可用于挥发性有机物污染的定性定量测量, 而且可用于对多种污染地区如发电厂、机场、城市交叉路口、垃圾处理场等排放气体 CO , CO_2 , NO , NO_2 , N_2O , NH_3 , CH_4 , SO_2 , HCl 和 HCHO 的浓度进行远距离监测。

参 考 文 献

- [1] XU Ying (煦 瑛). Applied Guide of Infrared Spectrum(红外光谱实用指南). Tianjin: Tianjin Science and Technology Press(天津: 天津科学技术出版社), 1992.
- [2] Flanigan D F. Applied Optics, 1986, 25: 4253.
- [3] Hilton M, Lettington A H, Mills I M. SPIE, 1993, 2089: 314.
- [4] Heland J, Schafer K. Applied Optics, 1997, 36: 1287.
- [5] HUANG Zhong-hua, WANG Jun-de(黄中华, 王俊德). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2002, 22(2): 235.
- [6] Flanigan D F. Applied Optics, 1995, 34: 2636.
- [7] Flanigan D F. Applied Optics, 1996, 35: 6090.

Passive Remote Sensing of VOC in Atmosphere by FTIR Spectrometry

GAO Min-guang, LIU Wen-qing, ZHANG Tian-shu, LIU Jian-guo, LU Yi-huai, ZHU Jun, LIAN Yue, LU Fan
Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The paper expatiates the passive remote sensing experiment of VOC in atmosphere by FTIR spectrometry, a mode of simulated spectra for pollution gas in a complicated environment is proposed, and the detecting limit of passive FTIR remote sensing is discussed. Using this measurement technique and the data analysis method, the authors can obtain column density and effective radiation temperature of target-gas that does not require a previously measured background spectrum.

Keywords FTIR spectrometry; VOC; Passive remote sensing

(Received Mar. 16, 2004; accepted Jul. 30, 2004)