

激光光谱技术在环境监测中的应用专题系列(II) 差分吸收光谱技术在大气污染监测中的应用*

王振亚 李海洋 周士康

(中国科学院安徽光学精密机械研究所激光光谱学开放研究实验室 合肥 230031)

摘要 大气中的一些污染分子不仅威胁人类的生存环境,而且破坏地球上的生态平衡.差分吸收光学光谱技术和差分吸收激光雷达可用于监测它们.前者可以进行定点和局部测量,后者可进行远距离和大范围的遥感测量.文章简要地介绍了差分吸收光谱技术和差分吸收激光雷达的原理和数学基础,重点介绍它们在大气环境污染监测中的应用.

关键词 大气污染监测,差分光学吸收光谱,差分吸收激光雷达

APPLICATION OF DIFFERENTIAL ABSORPTION SPECTROSCOPY TO THE MONITORING OF ATMOSPHERIC POLLUTION

WANG Zhen Ya LI Hai Yang ZHOU Shi Kang

(Laboratory of Laser Spectroscopy, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract Certain pollution molecules in the atmosphere are threatening the environment of mankind, and destroying the Earth's ecological balance. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) and differential absorption laser radar (DIAL) can be widely used to monitor these molecules. DOAS is used in local measurements, and DIAL in remote sensing. We introduce the principles and mathematical foundation of DOAS and DIAL, then discuss in detail their application in the monitoring of atmospheric environmental pollution.

Key words monitoring of atmospheric pollution, differential optical absorption spectroscopy, differential absorption laser radar

1 引言

碳的氧化物、硫的氧化物、氮的氧化物和臭氧等是世人关注的大气污染分子,用一些常规光谱分析仪器可以监测它们.例如用紫外光度计测定空气中的臭氧浓度,紫外荧光技术测定 SO_2 浓度,化学发光方法分析氮的氧化物以及用气体滤波相关技术测定一氧化碳浓度等.然而,这些仪器的缺点是功能单一,只能做定点测量.为了扩大被测量样品的种类和测量范围,在危险、不易接近或遥远的地方监测污染物,则需要研究和开发其他的光谱技术.20世纪70年代后期,美国、德国、日本、英国、俄国、加拿大和瑞典等用米氏散射、拉曼散射和差分吸收等光谱技术

监测污染.米氏散射多用于颗粒物(如飘尘)的浓度探测,拉曼散射多用于近距离的高浓度污染源的探测,而差分吸收技术具有更大的优点,如它的监测灵敏度可达 10^{-9} ,探测距离可以从几十米到几十公里,并可用于测量多种污染物质.本文将介绍差分光学吸收光谱技术(differential optical absorption spectroscopy, DOAS)和差分吸收激光雷达(differential absorption laser radar, DIAL)的原理,以及它们在大气环境污染监测中的应用.

* 国家自然科学基金(批准号:29773044,20073299)资助项目
2001-02-05收到

2 差分光学吸收光谱(DOAS)

差分吸收光谱利用待测分子的吸收特性来测量气体的浓度,基本原理是采用两束波长相近的同轴激光,一束激光的波长选在待测气体的吸收波长 λ_{on} ;另一束激光的波长 λ_{off} 选在测量气体的低吸收处,测量气体对它吸收很小或者没有吸收.从两束激光回波强度的差异中可以得到待测分子的吸收,确定待测分子的浓度^[1-3].

2.1 数学基础

光在均匀大气中传播时,一部分被大气吸收,一部分被散射,余下来的部分将按原来的传播方向继续前进.根据比尔定律,发射功率为 $P_O(\lambda)$ 的激光从发射位置传播到测量处的功率为 $P_R(\lambda)$ 可用下式描述:

$$P_R(\lambda) = P_O(\lambda) \exp[-K(\lambda) \cdot L], \quad (1)$$

式中 $P_O(\lambda)$ 是激光的发射功率, $P_R(\lambda)$ 是光通过距离 L 之后所接收到的功率, $K(\lambda)$ 是对波长为 λ 的激光的总消光系数.在实际情况下, (1) 式可表示为

$$\frac{P_R(\lambda)}{P_O(\lambda)} = TS(t) \exp[-L \cdot (\sum_{i=1}^N K_{ai} \cdot C_i)] \cdot \exp(-K_s L), \quad (2)$$

式中 T 为测试装置中光学系统的效率, $S(t)$ 为由大气湍流效应引起的激光功率随时间起伏的变化, N 为不同种类气体的数目, K_{ai} 为吸收气体的吸收系数, K_s 为由大气分子、气溶胶和微粒的瑞利散射以及米氏散射造成的总的消光系数.如果选用两个靠近的波长 λ_{on} 和 λ_{off} 的激光进行测量,用 $K_{ai}(\lambda_{on})$ 表示污染气体的峰值吸收系数, $K_{ai}(\lambda_{off})$ 表示污染气体的弱吸收系数,并且令 $K_s(\lambda_{on}) - K_s(\lambda_{off}) \approx 0$, 可以得到如下表达式:

$$\frac{P_R(\lambda_{on}) \cdot P_O(\lambda_{off})}{P_O(\lambda_{on}) \cdot P_R(\lambda_{off})} = \frac{T_1 S(t)}{T_2 S(t + \tau)} \cdot \exp\{-L \cdot (\sum_{i=1}^N [K_{ai}(\lambda_{on}) - K_{ai}(\lambda_{off})] \cdot C_i)\}.$$

(3)

如果合理地选择激光参数和设计光学系统,可使 $T_1 = T_2$;再使两种波长的激光的发射时间间隔 τ 很小(如小于 1 ms),并且精密调整两束激光,使它们共轴发射,可以得到 $S(t) = S(t + \tau)$,那么(3)式可简化为

$$\frac{P_R(\lambda_{on}) \cdot P_O(\lambda_{off})}{P_O(\lambda_{on}) \cdot P_R(\lambda_{off})} = \exp\left\{-L \cdot \left(\sum_{i=1}^N [K_{ai}(\lambda_{on}) - K_{ai}(\lambda_{off})] \cdot C_i\right)\right\}. \quad (4)$$

在测试之前,必须利用被测气体的吸收系数,精心选取强吸收波长 λ_{on} 和弱吸收波长 λ_{off} ,使它们相应的吸收系数的差值为最大,而其他气体影响为最小.此时(4)式可简化为

$$\frac{P_R(\lambda_{on}) \cdot P_O(\lambda_{off})}{P_O(\lambda_{on}) \cdot P_R(\lambda_{off})} = \exp\left\{-L \cdot \Delta K_a \cdot C\right\}. \quad (5)$$

对(5)式两边求对数,可得到激光路径内的平均污染浓度为

$$C = \frac{1}{\Delta K_a \cdot L} \ln \frac{P_O(\lambda_{on}) \cdot P_R(\lambda_{off})}{P_R(\lambda_{on}) \cdot P_O(\lambda_{off})}. \quad (6)$$

2.2 差分吸收光谱仪和它的应用

DOAS 系统由四部分组成(图1):光源和发射系统,望远接收光学系统,光谱仪系统,信号接收、数据采集和处理系统^[4].一般情况下,光源和发射系统与其他部分安装在不同的地方. DOAS 多数是被动式的.它的光源为光谱灯,经球面反射镜变成平行光,传输一段距离之后,由望远镜系统接收,经光纤耦合到分光系统,用光栅光谱仪得到吸收光谱.将它们与标准浓度的参考光谱比较,可计算出浓度.由于宽带吸收的情况不易找到 λ_{off} ,因此,一般说来,DOAS 方法只能对具有窄带吸收的光谱特征的分子进行浓度测量.

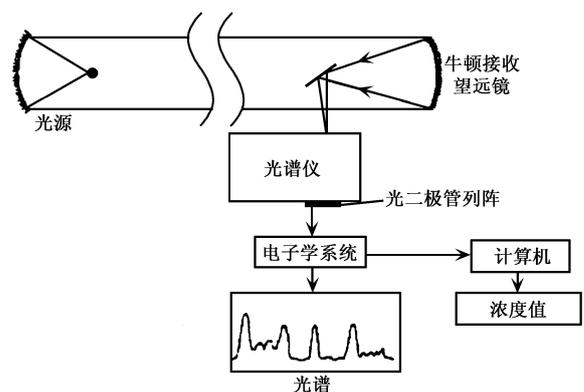


图1 差分光学吸收光谱仪示意图

差分吸收光谱仪已用于测量大气中的痕量气体如 O_3 , NO_2 , $HCHO$, SO_2 , 以及芳香族化合物等,对流层的 NO_3 , OH , $HONO$, BrO 和 ClO , 以及平流层的 O_3 , NO_2 , $OCIO$ 和 BrO 等^[3].早在 1990 年^[2],瑞典隆德工学院曾用自制的 DOAS 系统测量了隆德市区的空气质量状况,它的测量距离为 400—2000 m. 1990 年 3

物理

月 28 日,该城 24 小时内, NO_2 和 O_3 浓度变化情况如图 2 所示.由图可以看出,早晨 8 点钟左右, NO_2 的浓度为最高, O_3 的浓度为最低.

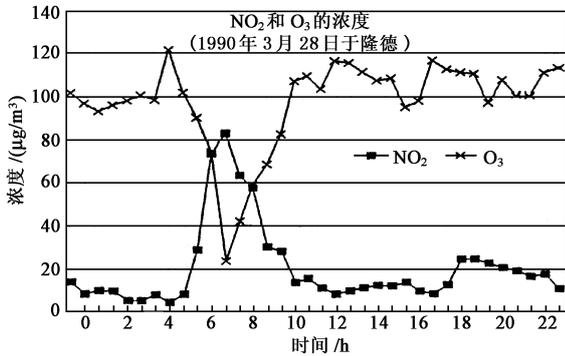


图 2 在距离 400 m 处,一天 24 小时内, NO_2 和 O_3 的浓度变化

1998 年^[5],德国和法国的科学家把差分吸收光谱仪安装在气球上,在德国、法国、西班牙和瑞典等国的都市上空测量了 BrO 的浓度随高度变化的情况,如图 3 所示.

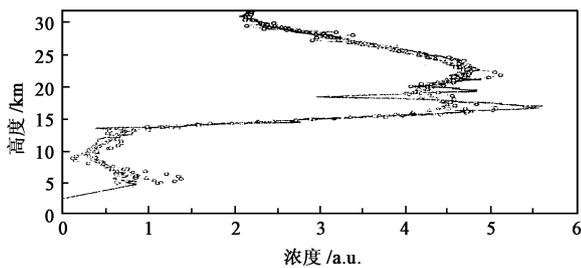


图 3 里昂上空 BrO 浓度随高度的变化

瑞士 OPSIS 公司和美国热电子公司销售的 DOAS 系统,可用于城区大范围内各种污染分子的同时监测,也可用于化工厂、水泥厂排放物的监测和控制.德国海德堡大学利用地基、机载和星载的 DOAS 技术测量对流层中的 NO_x 和 CO_2 ,以及平流层中 ClO 和 BrO 的分布,研究北极平流层中 O_3 的破坏过程以及测量大气中 OH 等自由基的浓度^[4].

3 差分吸收激光雷达(DIAL)

差分吸收雷达(DIAL)是根据上述差分光学吸收光谱原理和弹性后向散射原理研究开发出来的,但它同时利用了雷达的原理,使它可以测量二维甚至三维的分子浓度.一般采用双波长差分吸收激光雷达测量某种特殊的化学物质.该雷达可发射两束短脉冲激光,他们的波长略微不同.待测化学物质对

波长为 λ_m 的第一束激光有高吸收,对波长为 λ_w 的第二束激光不吸收.当吸收光束和参考光束经过待测物质反射进入 DIAL 的探测系统时,分别记录它的强度和到达时间.然后,再经过一定的数学运算来获得待测化学物质浓度方面的信息^[6].如果在垂直和水平扫描中,在 10—20 个方向上进行重复测量,就可以获得二或三维的空间分辨数据.

DIAL 方法利用差分吸收原理以及待测气体和大气(包括大气气体分子和气溶胶)弹性后向散射原理.一方面,在所选择的波长 λ_m 处,待测气体吸收截面较大;另一方面,大气气体的弹性后向散射截面很大,回波强度较大,易于接收测量.这两个因素结合在一起,形成差分吸收方法的高灵敏度,再加上激光雷达具有很高的距离分辨和大范围实时测量的特点,使 DIAL 激光雷达成为测量气体分子浓度空间分布的有用工具.

3.1 激光雷达方程

波长为 λ 、脉冲能量为 E_i 的激光发射到大气中时,激光雷达接收到的从距离 R 、厚度为 ΔR 的大气回波光子数 $P_i(R)$,可以由激光雷达方程得到:

$$P_i(R) = \frac{E_i \beta(R) \Delta R A Y(R) \eta \eta_r}{R^2 (hc/\lambda)}$$

$$\exp \left[-2 \int_0^R \alpha_i(R) + N(R) \alpha_i \right] dR$$

这里 A 是接收望远镜的面积, η 是光电倍增管量子效率, η_r 是接收光学系统效率, h 是普朗克常数, c 是光速, $N(R)$ 是在距离 R 处的被测污染气体分子浓度, $Y(R)$ 是发射激光与接收视场重叠几何因子, α_i 是波长 λ 的被测污染气体分子吸收截面.大气后向散射系数 $\beta(R)$ 和消光系数 $\alpha_i(R)$ 包括气体分子(M)和气溶胶(A)两部分:

$$\beta(R) = \beta_M(R) + \beta_A(R),$$

$$\alpha_i(R) = \alpha_{M_i}(R) + \alpha_{A_i}(R).$$

上述激光雷达方程是测污激光雷达系统设计及其数据处理软件利用的基本方程.

3.2 污染物浓度计算

利用测量得到的回波信号数据可以快速和可靠地反演 SO_2 、 O_3 和气溶胶等污染物的浓度及其空间分布.激光雷达测量污染气体分子一般利用双波长差分吸收技术进行.如果选择的两个波长 λ_m 、 λ_w 非常接近,并且它们分别对应于被测气体的强吸收和弱吸收,则由激光雷达方程可将被测气体分子浓度解 $n(R)$ 简写成下面的形式:

$$n(R) = \frac{1}{2\Delta\sigma} \left. \frac{d}{dR} \right| - \ln \frac{P_{on}(R)}{P_{off}(R)} \left. \right| - \frac{\alpha_{Mn}(R) - \alpha_{Mff}(R)}{\Delta\sigma}$$

其中被测气体分子吸收截面差为 $\Delta\sigma = \sigma_{on} - \sigma_{off}$, 大气分子在波长 λ_{on} 和 λ_{off} 的消光系数分别为 α_{Mn} 和 α_{Mff} . 根据上述表达式并利用大气模式中的分子消光系数数据和测量的回波信号数据, 则可反演得到污染气体浓度.

3.3 差分激光雷达系统

差分吸收激光雷达系统原理框图如图 4 所示^[7]. 该系统主要由激光光源、激光发射与接收光学及机械系统、信号接收和采集系统、控制系统、数据处理软件、系统软件等部分组成. 使用脉冲激光器, 如重复率高和输出能量稳定的 XeCl 准分子激光器和 Nd: YAG 激光器的激光束射入空气后, 被待测气体后向散射回来, 由望远镜系统会聚接收. 扫描平镜能进行俯仰和方位转动, 以实现三维空间立体扫描. 通过自动控制指令控制扫描平镜反射到接收主镜, 通过小孔光阑、光纤、衰减片、窄带滤光片到达光电倍增管, 前置放大器和数据采集部分对光电倍增管微弱电信号进行处理, 获取被测污染物的浓度, 并显示污染物的空间分布. 激光雷达具有较高的自动化程度, 系统的操作、数据处理和显示等基本由系统软

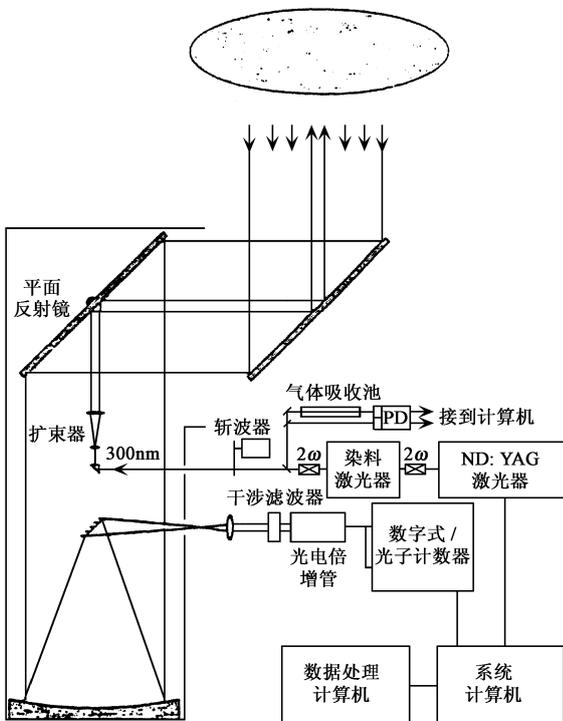


图 4 差分吸收激光雷达系统原理图

件控制进行.

4 差分吸收激光雷达在大气污染监测中的应用和进展

4.1 差分吸收雷达臭氧探测

国际平流层变化监测网把差分吸收激光雷达探测臭氧列为重点项目. 美国的 NASA 和 AOAA, 德国的 Fraunhofer 大气环境研究所, 日本的国立环境研究所和气象研究所, 加拿大的 York 大学和法国的 CNRS 等国家的研究机构都建有先进的用于平流层探测的差分吸收激光雷达系统. 随着各国对人类生物圈环境和全球变化越来越重视, 大气臭氧激光探测和臭氧层变化机理及其影响的研究已成为国际上大气科学领域的前沿课题之一, 将会得到发展.

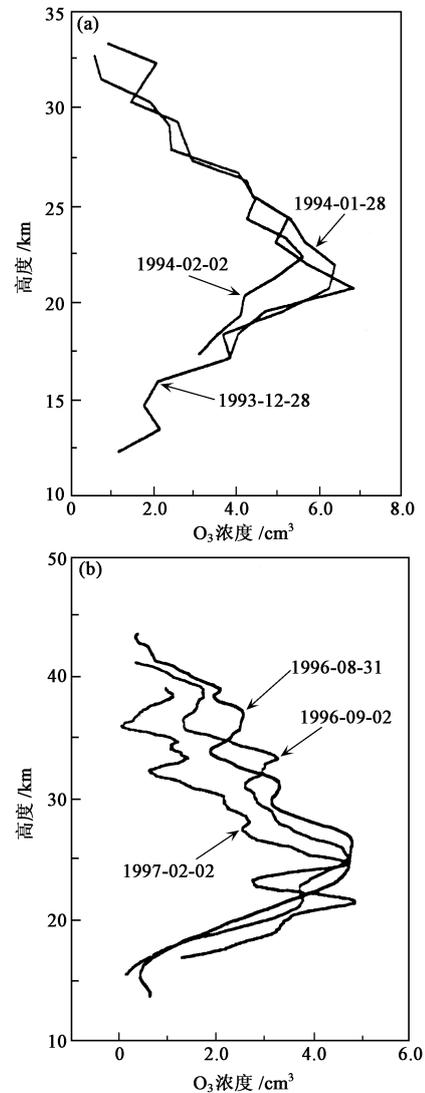


图 5 UV-DIAL 测量平流层臭氧的部分结果

差分激光雷达系统的光源有组合式激光系统,如 XeCl 准分子激光器,532nm 和 355nm 的 Nd: YAG 激光器等.这些系统多用于 O_3 的测量.它可以安装在地面上,也可以安装在飞机上.1991 年和 1992 年,由欧洲共同体和德国资助的欧洲北极平流层测量实验,就是用机载雷达测量臭氧密度和气溶胶的后向散射率.中国科学院安徽光学精密机械研究所胡欢陵等人曾利用 UV-DIAL 给出了试运行和常规运行两个阶段得到的平流层臭氧垂直廓线的部分测量结果(图 5).它们显示出平流层臭氧变化的一般特征,即峰值位于 20—25km 处,峰值区以上臭氧浓度逐渐减少^[8].

差分吸收激光雷达的激光光源也有采用窄带染料激光器的,它可以把激光波长调到 724nm 水的吸收峰和水的吸收带带 764nm,用于测量地球 4km 范围内的水蒸气分布,进行气象研究.

4.2 差分吸收激光雷达城市大气污染监测

德国柏林自由大学的研究人员用激光雷达获得的三维图像监视城市的气溶胶和酸雨.为了测量城市的大气污染,他们建立了动态差分吸收激光雷达系统,用于获得 N_2O , NO_2 , SO_2 以及 O_3 浓度的二维和三维图像.这些气体的浓度随城市机动车流量的变化而变化.在他们的差分吸收激光雷达中,两种波长的激光发射时间间隔为 10ms,它的探测灵敏度从 10^{-6} 提高到 10^{-9} .他们测绘到污染物质浓度的三维图像有助于解释环境污染情况的变化和起源.今年 1 月份,北京已开始用车载“激光眼”实时监测过往车辆的 NO_2 的排放情况,对尾气排放超标汽车提出警告.

1994 年,科学家在希腊雅典用 DIAL 雷达,测量了该市上空的光化学雾,获得了一些大气污染物空间分布的数据,如 SO_2 , NO_2 , 甲苯,苯,臭氧和气溶胶等^[6].有些红外激光雷达可以探测多种化合物.德国、瑞士、意大利、奥地利以及斯洛伐尼亚的科学家在欧洲共同体的资助下,用差分吸收激光雷达系统测量阿尔卑斯山地区的臭氧和气溶胶的浓度.1999 年,法国和德国研究开发太瓦级的白光脉冲雷达系统,准备用于监测大气污染^[9].

4.3 差分吸收激光雷达监测火山

可以将差分吸收激光雷达安装在舰船上、机动车上或地面上,用于检测火山爆发时的喷发物,如 SO_2 .1997 年,瑞典科学家用差分吸收激光雷达监测

意大利境内的活火山喷发的状况,记录了火山羽中 SO_2 强吸收和弱吸收随距离的变化^[7](图 6).从图 6 中可以看到,在距离火山口 3.0—3.3 km 的区间内,明显地存在有 SO_2 .

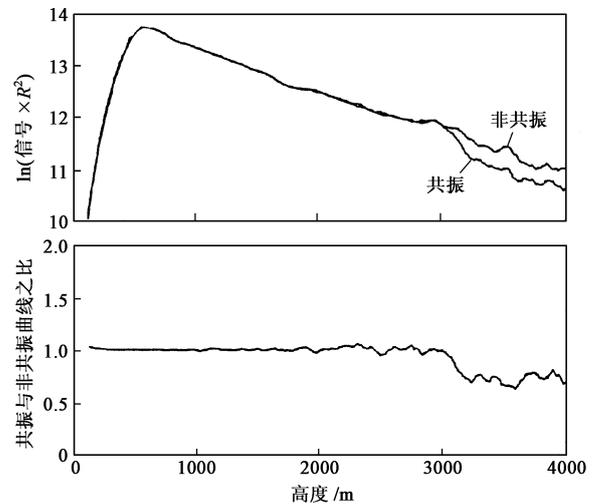


图 6 SO_2 的强吸收和弱吸收信号随距离的变化

综上所述,差分光学吸收光谱仪和差分吸收激光雷达既可以探测平流层的臭氧,ClO, OClO 和 BrO 等,监测都市上空的 SO_2 , NO_2 , NO, CO_2 , ClO, BrO, 苯以及苯的衍生物等芳香族分子,也可以用于监测火山爆发时排放出来的有害气体等.它们是监测大气污染强有力的工具.

参 考 文 献

- [1] Edner H, Sunesson A, Svanberg S *et al.* Appl. Opt., 1986, 35(3) : 403
- [2] Edner H, Ragnarson P, Spaennare S *et al.* Appl. Opt., 1993, 32(3) : 327
- [3] Stutz J, Platt U. Appl. Opt., 1997, 36(6) : 1105
- [4] 谢品华,刘文清,魏庆农.量子电子学报,2000,17(5) : 385
[Xie P H, Liu W Q, Wei Q N. J. Quant. Electron, 2000, 17(5) : 385 (in Chinese)]
- [5] Ferele mann F, Camy-Peyret C, Fitzenberger C *et al.* Geophys. Res. Lett., 1998, 25(20) : 3847
- [6] Bourdon A. Photonics Spectra, 1997, (3) : 104
- [7] Weibring P, Edner H, Svanberg S *et al.* Appl. Phys. B, 1998, 67 : 419
- [8] 胡欢陵,王志恩,吴永华等.大气科学,1998,22(5) : 701
[Hu H L, Wang Z E, Wu Y H *et al.* Scientia Atmospheric Sinica, 1998, 22(5) : 701 (in Chinese)]
- [9] Brinkmann U. Laser Focus World, 1999, (11) : 36