

光谱技术在大气污染物浓度测量中的应用

李树锋

(中国人民武装警察部队学院 065000)

随着科技的进步,大气污染问题日益突出。人类活动使得大气中氮氧化物、硫氧化物和挥发性有机物等有害气体的浓度大幅增加。这些有害气体对我国大范围雾霾污染的形成起到了不可忽视的作用。为了积极防控大气污染,需要环境监测系统的支撑,通过对大气环境中有害物质浓度的监测,来制定有效的应对策略。

近来,方兴未艾的光谱技术为浓度的测量提供了独有的非接触性探测方法,其中尤以吸收光谱、激光诱导荧光、激光感生击穿光谱和差分光学吸收光谱等几种技术研究较多。与传统探测相比,光谱测量技术具有时空分辨率高,应用范围广,受环境影响小等优点,这使得以光谱技术为基础的环境诊断技术成为了当前研究的热点。本文将重点介绍以上几种光谱技术在大气污染物浓度测量中的应用、研究现状及发展前景。

1. 吸收光谱技术

当探测光经过介质时,对应介质特征波长的谱线就会被吸收,这称为吸收光谱。利用吸收光谱测量大气污染物浓度其光源主要采用可调谐二极管激光器。所以也称为可调谐二极管激光吸收光谱技术(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy,简称TDLAS)。为测量某一物质浓度,可选择特定波长的激光,使该波长只被这一物质吸收,激光束通过待测区域后,强度被衰减。根据 Beer-Lambert 定律,光强为 I_0 、波长为 λ 的单色光通过介质后,透射光强为:

$$I = I_0 \exp(-\sigma_{\lambda} c L)$$

其中 σ_{λ} 是吸收截面; c 是吸收组份的分子数浓度; L

为吸收光程。用直接吸收法进行检测一般灵敏度较低,为了提高灵敏度,可以采用谐波检测法。当介质吸收较弱时,满足 $\sigma_{\lambda} c L \ll 1$, 此时出射光强可表示为:

$$I = I_0(1 - \sigma_{\lambda} c L)$$

可得二次谐波系数:

$$I_{2f} = I_0 \sigma_{\lambda} c L$$

上式表明 $2f$ 信号与气体浓度之间成线性关系,由此可测得待测物质的浓度。在空气痕量污染物检测中,一般需要和长光程吸收池相结合使用。近来,刘文清院士采用吸收光程为 700m 的长光程 TDLAS 技术对大气中痕量 CO 浓度进行连续监测,在 1s 响应时间下的检测限为 0.06×10^{-6} 。

由于二极管激光器具有价格低廉,携带方便,且易于与光纤相连等特点,从而该方法在大气监测中得到广泛应用,同时由于其响应速度快,灵敏度高,对污染源排放的诊断尤有意义,便于对污染过程进行实时监控。而且可以同时监测几种污染气体的浓度,测量频率最高可超过 10kHz,实现完全非接触测量,监测结果比单点监测更具有代表性,能真实反映现场气体状况。但同时该方法对光强的反应过于灵敏,待测区域粒子的运动造成光强变化,会影响测量的准确性。

2. 激光诱导荧光技术 (LIF)

采用一定波长的激光作用于待测物质粒子,使其跃迁至激发态,当粒子从激发态返回到基态时,就会产生自发辐射而发射荧光,这就是激光诱导荧光。由于物质分子结构不同,不同物质粒子所吸收和发射的波长也不同。利用这种性质可以对物质进行定性分析。而根据荧光强度与待测粒子浓度的关系,则可以进行

定量分析。

激光诱导荧光信号的强度可用下式表示

$$S = C \left(\frac{A}{A+Q} \right) n_i$$

式中, C 是与分子常数及光路荧光收集效率等有关的常数; $A/(A+Q)$ 是激发态的荧光产生率。 n_i 为待测物质分子数密度, 如果已知常数 C 和荧光产生率, 则可以通过探测到的荧光信号计算出待测分子的浓度。在实际应用中, 经常采用在相同条件下测量一已知浓度的被测物质的荧光, 以此获得荧光强度与物质浓度之间的关系, 即所谓的定标, 然后根据实测荧光强度和定标结果来得到被测物质的浓度。

LIF 技术的优点是具有高的信号强度和光谱分辨率, 灵敏度高, 其浓度检出限达到 10^{-13} mol/L。对于某些荧光效率高的荧光探针分子甚至可以达到单分子探测水平。另外, LIF 技术还具有很强的抗干扰能力, 仅对产生荧光或被选择性荧光标记的分子产生响应, 能有效消除基体成分的干扰。因此近年来 LIF 技术在超痕量环境污染物检测方面得到了广泛的应用。吉林大学裴松皓等人采用 LIF 技术成功检测了大气中二氧化硫的浓度。美国军方利用 LIF 技术研究开发了生物气溶胶荧光光谱分析仪, 可对大气中多环芳香烃碳氢化合物的含量做出评估。

目前已有多种类型的商品化 LIF 检测装置投入生产与使用。但由于这种装置采用的激光器波长单一, 而且设备价格昂贵, 维护费用高, 寿命短。这在很大程度上限制了 LIF 探测系统的推广普及。随着半导体激光器技术的不断成熟, 结合光学参量振荡器, 将会为 LIF 探测系统提供一种比较理想的可调谐激发光源, 对延长 LIF 检测装置使用寿命, 降低使用成本具有重要的意义。

3. 激光感生击穿光谱 (LIBS)

当一束高功率脉冲激光经聚焦并通过待测气体时, 在聚焦点处的气体会被激光烧蚀, 并形成等离子体。利用该等离子体的发射光谱定量测定样品中的各成分元素含量的光谱技术, 称为激光感生击穿光谱技术。

要实现激光感生击穿光谱的定量分析, 需对谱线数据进行定标。一般可以采取标准曲线法和自由定标

法。标准曲线法需要采用标准样对谱线数据进行定标, 根据定标曲线计算得出待测组分的浓度。而自由定标法不需要对标准样品进行测量, 仅根据谱线的相对强度可直接计算出组分浓度。在实际中, 自由定标法具有更广泛的应用。

将激光等离子体近似考虑成一个光学薄膜, 且等离子体处于局部热平衡状态, 等离子体中电离原子从高能级 i 向低能级 j 跃迁, 其辐射谱线的强度为

$$I_\lambda = FC_s \frac{g_i A_{ij} \exp(-E_i / kT)}{U_s(T)}$$

式中, I_λ 为实验测量的特征谱线强度, F 为实验参数, C_s 为特征谱线所对应的原子含量, λ 为特征波长, A_{ij} 为两能级间的跃迁几率, E_i 为 i 能级能量, g_i 为 i 能级简并度, k 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体温度, $U_s(T)$ 为配分函数。对上式进行取对数变形可得

$$\ln \frac{I_\lambda}{g_i A_{ij}} = \ln \frac{FC_s}{U_s(T)} - \frac{1}{kT} E_i$$

由同一类型原子 (或离子) 的多条发射谱线的 $\ln(I_\lambda/g_i A_{ij})$ 与 E_i 绘制其关系直线, 可依据斜率求得等离子体温度 T 。再根据辐射谱线强度公式, 对比同一元素两条谱线的相对强度, 即可以得到该元素的浓度。余亮英、陆继东等人曾用 LIBS 技术对大气进行定量分析, 得到了与实际相吻合的结果。刘林美、林兆祥等人用 LIBS 技术检测大气中的重金属成分, 得到了大气中多种重金属元素的 LIBS 光谱图。

LIBS 技术具有检测灵敏度高, 分析速度快, 分析结果可实时显示等优点, 并能在恶劣条件下实现远距离遥感监测, 而且可以对多种元素同时分析。相对于其他光学方法而言, LIBS 技术方法简单、安装简易、成本低廉。近年来, LIBS 技术呈现突飞猛进的发展势头, 相继出现了纳秒与飞秒激光感生击穿光谱、时间分辨激光感生击穿光谱、偏振分辨激光感生击穿光谱、双脉冲激光感生击穿光谱等诸多新技术, 将 LIBS 技术不断推向新的水平和高度。

当然, LIBS 技术还存在一些理论和实际应用中的问题亟待人们解决。首先, 激光感生等离子体的过程还没有完全被人们所了解。其次, 激光感生击穿光谱很容易受基体效应、自吸收效应、试验与环境参数

等多种因素的影响,使其在测量的稳定性、可重复性以及精度方面都较差。因此激光感生击穿光谱技术的全面推广应用尚有待研究人员的继续努力。

4. 差分光学吸收光谱技术 (DOAS)

差分光学吸收光谱技术是一种基于气体分子在紫外-可见波段特征吸收的光谱技术,根据吸收峰的位置和吸收线的强度,可以对在此波段具有吸收的多种成分进行识别和定量检测。

光源发出的光,经过一定距离的传输后,由于不同分子的吸收,光谱结构和光强都将发生变化,这种变化关系可由 Lambert-Beer 定律给出

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)CL]$$

在实际大气测量中,当综合考虑瑞利散射、米氏散射以及大气中其他物质的影响等消光因素后,上式可扩展为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp\{-L[\sum(\sigma_i(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]\}$$

式中 c_i 和 σ_i 分别表示大气中对波长 λ 的光辐射具有吸收的气体 i 的浓度及其吸收系数, $\varepsilon_R(\lambda)$ 和 $\varepsilon_M(\lambda)$ 分别为波长 λ 处的瑞利散射系数和米氏散射系数。通常用下式定义物质的光学厚度 $D(\lambda)$,

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L[\sum(\sigma_i(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]$$

一般情况,散射随波长的变化比较缓慢,引起的光谱变化称为“宽带”光谱,而分子吸收随波长的变化十分剧烈,引起的光谱变化称为“窄带”光谱。同时气体分子的吸收也存在宽带吸收 $\sigma_{i0}(\lambda)$ 和窄带吸收 $\sigma'_i(\lambda)$ 两部分,即

$$\sigma_i(\lambda) = \sigma_{i0}(\lambda) + \sigma'_i(\lambda)$$

因此物质的光学厚度 $D(\lambda)$ 可以由快变化和慢变化两部分表示为

$$\ln \frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} = L[\sum(\sigma'_i(\lambda) \cdot c_i)] + L[\sum(\sigma_{i0}(\lambda) \cdot c_i) + \varepsilon_R(\lambda) + \varepsilon_M(\lambda)]$$

采用一个高通滤波器可以将随波长快速变化的“窄带”光谱分离出来。于是差分吸收可以用下式定义

$$\ln \frac{I'_0(\lambda)}{I(\lambda)} = c_i L \sigma'_i(\lambda)$$

式中 $I'_0(\lambda)$ 是入射光中的差分吸收部分, $\sigma'_i(\lambda)$ 可以在试验中得到,可以从文献得到,由此便可反演出分子浓度 c_i 。章江英等人利用 DOAS 技术对大气中污染气体浓度进行检测,得到了大气中 SO_2 和 NO 的浓度。

DOAS 技术在大气质量检测方面具有很多优点。首先,DOAS 技术能够同时观测在紫外和可见光谱段有特征吸收的多种分子,如: NO_2 、 NO 、 NH_3 、 O_3 、 SO_2 、 CS_2 、 HCO 和芳香烃有机物等。其次,DOAS 技术无需使用标准气体进行校准,技术方法简单易行,设备运转成本低,经济实用。第三,DOAS 技术在几百到几千米长的范围内测量大气,与点式测量仪器相比,其结果更具普遍性,有利于对空气总体质量的表征。总之,相较其他探测手段,DOAS 技术在测量的实时性、测量的精度、可操作性、测量的先进性等方面都具有很大的优势,其在空气质量监测领域有着巨大的发展和应用空间。

5. 结束语

大气污染事件的持续发生发展对环境测控技术提出了越来越高的要求,现代光谱技术用于大气质量监测有着独特的优势,可以对大气进行非介入性无干扰测量,而且有极高的探测灵敏度和精准度。现代光谱技术的发展正在促使大气污染防治领域发生着巨大的变化。把激光技术和计算机科学相结合,既可以实时监测大气污染变化,也可以对气溶胶及雾霾形成过程进行理论模拟研究。随着理论和技术的不断完善,会有更先进的光学探测技术被应用于大气污染监测领域,将会帮助人类揭开环境的秘密,为人类创造一个更加舒适和美好的生存环境。



她用物理的情趣，引我们科苑揽胜； 她用知识的力量，助我们奋起攀登！

欢迎投稿，欢迎订阅

《现代物理知识》杂志隶属于中国物理学会，由中国科学院高能物理研究所主办，是我国物理学领域的中、高级科普性期刊。

为进一步提高《现代物理知识》的学术水平，欢迎物理学界的各位专家、学者以及研究生为本刊撰写更多优秀的科普文章。投稿时请将稿件的 Word 文档发送至本刊电子信箱 mp@mail.ihep.ac.cn，并将联系人姓名、详细地址、邮政编码，以及电话、电子信箱等联系方式附于文章末尾。

所投稿件一经本刊录用，作者须将该篇论文各种介质、媒体的版权转让给编辑部所有，并签署《现代物理知识》版权转让协议书（全部作者签名），如不接受此协议，请在投稿时予以声明。来稿一经发表，将一次性酌情付酬，以后不再支付其他报酬。

《现代物理知识》设有物理知识、物理前沿、科技经纬、教学参考、中学园地、科学源流、科学随笔

和科苑快讯等栏目。

2016 年《现代物理知识》每期定价 10 元，全年 6 期 60 元，欢迎新老读者订阅。

邮局订阅 邮发代号：2-824。

编辑部订阅 汇款到：北京市玉泉路 19 号乙高能物理所《现代物理知识》编辑部；邮编：100049。

需要杂志的读者，请按下列价格汇款到编辑部。

1992 年合订本，18 元；1993 年合订本，18 元；1995 年合订本，22 元；1996 年合订本，26 元；1996 年增刊，15 元；1997 年合订本，30 元；2001 年合订本，48 元；2002 年合订本，48 元；2003 年合订本，48 元；2004 年合订本，48 元；2006 年仅剩 4、5、6 期，每期 7 元；2007 ~ 2011 年单行本每期 8 元；合订本每本 50 元；2012 ~ 2013 年单行本每期 9 元，合订本每本 60 元；2014 ~ 2015 年单行本每期 10 元。

封底照片说明

太空“自拍杆”

不久前，天宫二号与神舟十一号成功对接，当成功对接的照片从遥远的太空传来，通过网络和电视人们争相目睹，无不为我国飞速发展的太空科技所折服。在欢喜之于人们不禁要问：天宫二号与神舟十一号的合影照是谁拍的呢？原来是由在太空中的天宫二号空间实验室释放的一颗名叫“伴星一号”的小卫星拍摄的，它就像人们现在普遍使用的“自拍杆”一样，可以对航天器进行整体和局部拍摄。“伴星一号”小卫星是搭载“天宫二号”升空后被释放到太空的，其重量只有 47kg，大小如一台我们常用的打字机。可你别看它小，它的配置可不低呢，它搭载了两台照相机，一台是可见光照相机，像素高达 2500 万，能够捕捉到清晰的图像。还有一台是红外鱼眼相机，能够观测温度的变化。这两台相机对

航天器能够进行监测，以确保航天器的安全。“伴星一号”小卫星可以通过太阳光获取能量，并且能依靠复杂的机械装置对自身的飞行姿态和运动轨迹进行调整，还能通过增加不同的模块，完成不同的功能。这次“伴星一号”跟随天宫二号一同进入太空，它要完成三大任务：第一项任务就是要对天宫二号与神舟十一号这个组合体进行飞越观测。第二项任务是相对组合体或者是天宫二号，与之相距一定的位置，然后进行驻留的测试。第三个任务就是“伴星一号”在释放过程当中，进行安全规避。“伴星一号”小卫星表现不俗，它首次拍摄就发回了三百多张照片，被人们亲切地称为“自拍神器”。

（博之 / 供稿）