

# 傅里叶变换红外光谱监测 O<sub>3</sub> 浓度及其变化规律分析

冯明春 高闽光 徐 亮 程巳阳 李相贤 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环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 近地面层臭氧 O<sub>3</sub> 研究是当今环境科学领域的前沿课题之一, 开展环境空气中 O<sub>3</sub> 监测与分析对防治大气污染有十分重要的意义。采用多次反射式怀特池傅里叶变换红外(FTIR)光谱方法, 在 2010 年 7 月和 12 月对浙江某地区 O<sub>3</sub> 进行了连续监测, 通过 O<sub>3</sub> 浓度数据, 分析了 O<sub>3</sub> 月变化和日变化特征。O<sub>3</sub> 浓度的最高值出现在 7 月, 这与辐射强烈, 温度高有关。O<sub>3</sub> 浓度呈明显的日变化, 一般在下午浓度较高, 上午和夜晚较低。

**关键词** 光谱学; 傅里叶变换红外光谱; O<sub>3</sub>; 浓度; 规律; 变化分析

中图分类号 X122 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.s115003

## Concentration Monitoring of O<sub>3</sub> Based on Fourier Transform Infrared Spectroscopy and Its Variation Analysis

Feng Mingchun Gao Minguang Xu Liang Cheng Siyang Li Xiangxian Liu Wenqing

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

**Abstract** Ozone O<sub>3</sub> of the surface air layer is one of the frontiers in the environmental science research today. It has very important significance to carry out ambient air monitoring and analysis of O<sub>3</sub> for prevention and control of atmospheric pollution. O<sub>3</sub> is continuously monitored by using multi-reflected White cell Fourier transform infrared (FTIR) spectroscopy in Zhejiang province in July and December, 2010. The monthly variations and diurnal variations of O<sub>3</sub> are analyzed by the O<sub>3</sub> concentration data. The high concentration of O<sub>3</sub> in July is related with strong radiation and high temperature. The diurnal variation of O<sub>3</sub> concentration is markedly high in the afternoon and is generally low in the morning and evening.

**Key words** spectroscopy; Fourier transform infrared spectroscopy; O<sub>3</sub>; concentration; law; variation analysis

**OCIS codes** 010.1120; 010.1290; 010.4950

## 1 引言

O<sub>3</sub> 是天然大气的重要微量成分, 大部分集中在 10~30 km 的平流层, 对流层 O<sub>3</sub> 仅占 10% 左右。O<sub>3</sub> 在地球大气中起着非常重要的作用, 它在平流层吸收有害的紫外射线, 起到保护人类与环境的重要作用。但是, 如果在对流层大气中 O<sub>3</sub> 浓度过高, 高活性的臭氧却对人类及其生存环境产生危害, 它能引起多种呼吸道疾病及化学烟雾的形成<sup>[1]</sup>。在国外的研究中, 有使用差分光谱法测量 O<sub>3</sub><sup>[2]</sup> 和开放光路傅里叶变换红外(FTIR)光谱法测量 O<sub>3</sub><sup>[3]</sup>, 国内报道的 O<sub>3</sub> 测量方法主要采用的监测仪器是差分光谱

仪和传统点式仪器<sup>[4]</sup>。本文采用 FTIR 技术, 使用多次反射式怀特池 FTIR 光谱法, 于 2010 年 7 月和 12 月份对浙江某地区空气中的 O<sub>3</sub> 红外光谱进行了测量, 利用非线性最小二乘拟合算法对测得的 O<sub>3</sub> 红外光谱进行定量分析<sup>[5]</sup>。

## 2 基本原理

根据朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律, 当一束光通过样品时, 任一波长光的吸收强度(吸光度)与样品中各组分的浓度  $c$  成正比, 与光程长度(样品厚度)  $b$  成正比。在任一波数  $\nu$  处的吸光度为

收稿日期: 2011-08-01; 收到修改稿日期: 2011-09-15

基金项目: 国家自然科学基金(40905011)资助课题。

作者简介: 冯明春(1980—), 男, 博士研究生, 主要从事生物气溶胶红外光谱方面的研究。E-mail: mcfeng@aiofm.ac.cn

导师简介: 高闽光(1962—), 男, 博士, 研究员, 博士生导师, 主要从事大气成分探测和光谱分析等方面的研究。

E-mail: mggao@aiofm.ac.cn

$$A(\nu) = \lg \frac{1}{T(\nu)} = a(\nu)bc, \quad (1)$$

$$T(\nu) = \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = 10^{-a(\nu)bc}, \quad (2)$$

式中  $A(\nu)$  是吸光度,  $T(\nu)$  是透射率,  $I(\nu)$  是红外光透过样品后的光强,  $I_0(\nu)$  是输入光强,  $a(\nu)$  是吸光度系数。

FTIR 本质上是气体的红外吸收谱, 红外光谱的定量分析最简单的方法是测量吸收峰的峰高和峰面积, 测量峰高即测量吸收峰的吸光度, 这就是根据朗伯-比尔定律进行的定量分析。除了这两种方法外, 还有经典最小二乘法、非线性最小二乘法和偏最小二乘法等。每一种方法都有其特点和使用范围。本文采用一种基于数字光谱合成校准思想的非线性最小二乘分析方法<sup>[6]</sup>。该方法通过标准光谱谱线参数数据库(通常使用的是 HITRAN)得到标准光谱, 进而通过迭代运算完成标准光谱和测量光谱的拟合, 直到计算和测量光谱之间的残差满足优值目标函数  $\chi^2(\mathbf{a})$  来寻求最优浓度参数向量  $\mathbf{a}$ , 即

$$\chi^2(\mathbf{a}) = \sum_{i=1}^N [\tau_i - \tau_{\text{cal}}(\nu_i, \mathbf{a})]^2, \quad (3)$$

式中  $\tau_i$  是测量透射率光谱;  $\tau_{\text{cal}}(\nu_i, \mathbf{a})$  是计算透射率光谱;  $N$  对应于数字光谱  $\tau$  中的数据点数;  $\nu_i$  表示数字光谱  $\tau$  中第  $i$  个点对应的波数, 参数  $\mathbf{a}$  为待定系数矢量, 包括浓度、环境参数和仪器参数的估算值。

### 3 实验装置

实验仪器使用抽取式 FTIR 仪, 测量光谱波段为  $500 \sim 6000 \text{ cm}^{-1}$ , 光谱分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ , 扫描次数为 64 次, 采用液氮制冷型 MCT 探测器, 另外还有气体吸收池(怀特池)和抽气泵。红外光在气体池

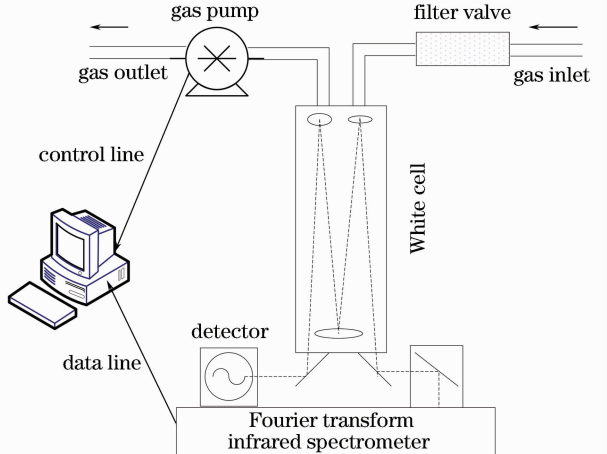


图 1 实验装置图

Fig. 1 Sketch of experiment system

内多次反射达到增加光程的目的, 本实验采用光程为 64 m。池内外的气体由抽气泵来换取, 抽气泵以 30 min 为周期抽取气体, 每次开始时抽取 16 min (气体采样点为四楼楼顶, 气体流通性好), 待怀特池内气体稳定 2 min 后, 即可测量气体样品池内的红外吸收光谱, 剩下的 12 min 进行在线分析  $\text{O}_3$  浓度结果。FTIR 光谱仪工作原理如图 1 所示。

### 4 实验结果和分析

根据图 1 所示的结构搭建实验系统, 对浙江省某待开发旅游区中心小学空气中的  $\text{O}_3$ , 分别在 2010 年 7 月和 12 月进行了两周的连续测量, 图 2 为实际测量的目标吸收光谱。

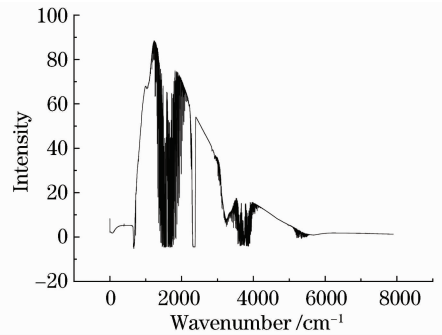


图 2 测量的单光谱

Fig. 2 Measured single spectrum

由于每条光谱的分析方法完全相同, 所以以图 2 中所给出的光谱为例介绍单条的分析过程。由 HITRAN 得到标准透射率光谱, 然后根据前述的非线性最小二乘原理, 将其与实测透射率光谱拟合得

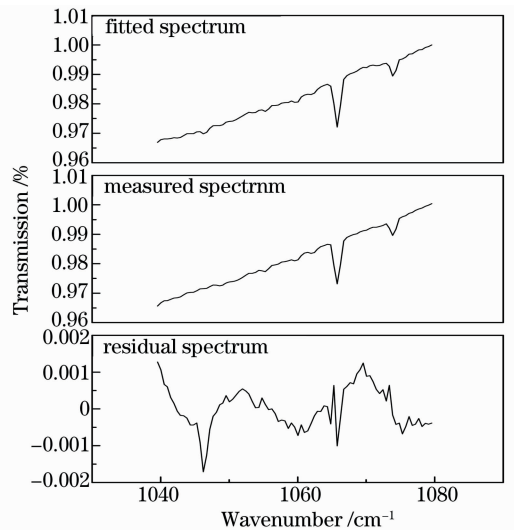


图 3  $\text{O}_3$  的拟合谱, 测量谱以及残差谱

Fig. 3 Fitted, measured and residual spectra in  $1040 \sim 1080 \text{ cm}^{-1}$  of ozone

到 O<sub>3</sub> 气体浓度,同时得到残差谱,如图 3 所示。图 4 和图 5 分别为 7 月和 12 月测量期间 O<sub>3</sub> 浓度变化趋势图,图 6 为 12 月测量期间其中一天(2010 年 12 月 18 日)的 O<sub>3</sub> 浓度变化趋势图。

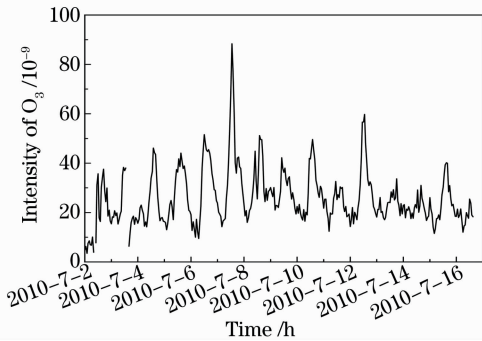


图 4 7 月的 O<sub>3</sub> 浓度小时均值

Fig. 4 Hour mean value of ozone concentration in July

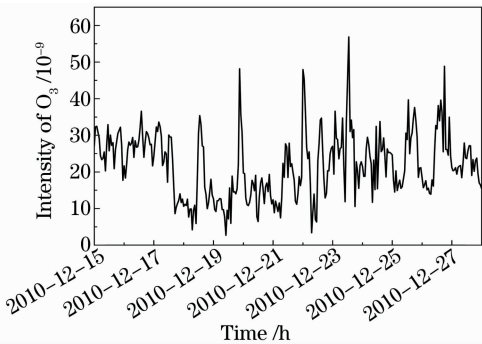


图 5 12 月的 O<sub>3</sub> 浓度小时均值

Fig. 5 Hour mean value of ozone concentration in December

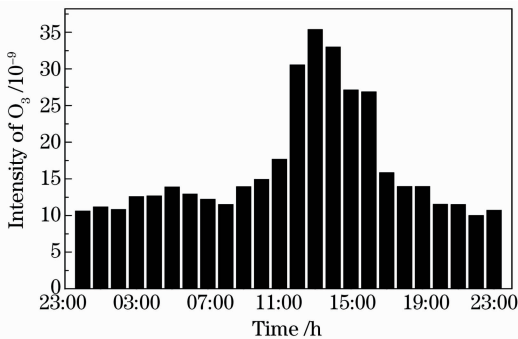


图 6 12 月的 O<sub>3</sub> 浓度日变化

Fig. 6 Diurnal variation of ozone concentration in December

#### 4.1 O<sub>3</sub> 浓度的月变化

从图 4 和图 5 中可以看出,O<sub>3</sub> 有着明显的季节变化,7 月的 O<sub>3</sub> 浓度高于 12 月的 O<sub>3</sub> 浓度,主要原因是 7 月的太阳辐射较强和气温较高,而 12 月气温较低和太阳辐射较弱,因而 O<sub>3</sub> 浓度较低。7 月 O<sub>3</sub> 浓度在 14:00 左右出现最高值,达到  $88 \times 10^{-9}$ ,12 月 O<sub>3</sub>

浓度一般在 13:00 左右出现最高值,达到  $56 \times 10^{-9}$ 。O<sub>3</sub> 浓度的最高值随月份增大而逐渐降低,这是由于随月份增大,太阳辐射逐渐减弱,气温逐渐降低,因此,O<sub>3</sub> 浓度逐渐降低。

#### 4.2 O<sub>3</sub> 浓度的日变化

由图 6 可见,O<sub>3</sub> 小时平均浓度在观测的数据中呈明显的日变化规律(呈单峰型分布),日出前 O<sub>3</sub> 浓度随时间变化平缓,日出后随着太阳辐射的增强,光化学反应加强,O<sub>3</sub> 浓度逐渐升高,在 13:00 左右达到最高值,达到  $35 \times 10^{-9}$ ,之后随着太阳辐射的减弱,光化学反应减弱,O<sub>3</sub> 浓度逐渐降低,直至第二天的日出达到最低。

## 5 结 论

抽取式 FTIR 是进行环境气体监测的一种快速有效直接的监测手段。根据实验数据,分析了大气中与光化学反应密切联系、对人类健康有重要影响的 O<sub>3</sub> 浓度月变化和日变化规律:1) O<sub>3</sub> 浓度在 7 月的值高于 12 月的值,这说明气温是影响 O<sub>3</sub> 浓度的一个重要因素;2) 一天中太阳辐射最强一般出现在 12:00,O<sub>3</sub> 浓度最高值一般出现在 13:00,这说明 O<sub>3</sub> 的产物与太阳辐射密切相关,O<sub>3</sub> 是由于太阳辐射而形成的二次污染物;3) O<sub>3</sub> 浓度呈明显的日变化,日出前后 O<sub>3</sub> 浓度随时间变化平缓,在 13:00 左右达到最高值。O<sub>3</sub> 浓度的这些变化规律与文献[7~9]所报道的规律基本一致。由此可见,利用非线性最小二乘拟合算法对测得的 O<sub>3</sub> 红外光谱进行定量分析,能够准确反演 O<sub>3</sub> 浓度。

## 参 考 文 献

- 1 A. Russel, J. Milford, M. S. Bergin *et al.*. Urban ozone control and atmospheric reactivity of organic gases[J]. *Science*, 1995, **269**(5223): 491~495
- 2 Hakan Axelsson, Hans Edner, Bo Galle *et al.*. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) measurements of ozone in the 280~290 nm wavelength region[J]. *Appl. Spectrosc.*, 1990, **44**(10): 1654~1658
- 3 A. Goldman, C. P. Rinsland, A. Perrin *et al.*. Weak ozone isotopic absorption in the 5  $\mu$ m region from high resolution FTIR solar spectra[J]. *J. Quant. Spectros. & Radiative Transfer*, 2002, **74**(1): 133~138
- 4 Zhuang Mazhan, Wu Yuguang, Yang Qing. Study on monitoring of ambient air by DOAS and conventional monitors [J]. *Environmental Protection*, 2000, (5): 25~27  
庄马展,吴宇光,杨青.差分光谱仪与传统点式仪器测定环境空气质量对比研究[J]. *环境保护*, 2000, (5): 25~27
- 5 V. Malathy Devi, D. Chris Benner, Ann Smith H Mary. Multispectrum analysis of self- and nitrogen-broadening, pressure shifting and line mixing in the  $\nu_3$  parallel band of  $^{12}\text{CH}_3\text{D}$ [J]. *J. Quant. Spectros. & Radiative Transfer*, 2002, **73**(6):

603~640

- 6 Michael B. Esler, David W. T. Griffith, Stephen R. Wilson *et al.*. Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. Simultaneous analysis of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O, and CO in air[J]. *Anal. Chem.*, 2000, **72**(1): 206~215
- 7 Jiang Yundi, Wang Shigong, Qi Bin *et al.*. Temporal and spatial variations of ozone concentration and its relations with meteorological factors in Lanzhou proper [J]. *J. Lanzhou University (Natural Sciences)*, 2000, **36**(5): 118~125  
姜允迪, 王式功, 祁 斌等. 兰州城区臭氧浓度时空变化特征及其与气象条件的关系[J]. 兰州大学学报(自然科学版), 2000, **36**(5): 118~125
- 8 Bai Jianhui, Wang Mingxing, Kong Guohui *et al.*. The analysis for the variation characteristics of surface ozone and NO<sub>x</sub> in Dinghushan Station [J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 1999, **19**(3): 262~265  
白建辉, 王明星, 孔国辉等. 鼎湖山地面臭氧、氮氧化物变化特征的分析[J]. 环境科学学报, 1999, **19**(3): 262~265
- 9 Zhang Yuanhang, Shao Kesheng, Tang Xiaoyan. The study of urban photochemical smog pollution in China [J]. *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis*, 1998, **34**(2-3): 392~400  
张远航, 邵可声, 唐孝炎. 中国城市光化学烟雾污染研究[J]. 北京大学学报自然科学版, 1998, **34**(2-3): 392~400

栏目编辑: 李文喆