

文章编号: 0253-2239(2009)06-1449-05

被动差分吸收光谱技术测量电厂烟羽中 CS₂ 的研究

林艺辉 谢品华 李 昂 刘文清 窦 科

(中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要 CS₂ 气体对人类健康和大气循环有重要影响作用, 最近有研究表明: 工业燃煤可能是城市大气中 CS₂ 的另一个重要来源。提出一种以太阳散射光作为光源的被动差分吸收光谱(passive DOAS)对点源排放气体进行遥测的方法; 介绍了其基本原理和测量系统; 讨论了 CS₂ 的光谱分析方法, 包括参考光谱的选择问题, 及降低 Ring 效应对光谱反演影响的方法等; 并利用该技术对电厂烟羽中 CS₂ 进行扫描测量, 成功反演出烟羽中 CS₂ 的柱浓度; 证实了燃煤可产生一定的 CS₂, 为城市大气中 CS₂ 污染源的研究提供直接、有利的依据。

关键词 环境光学; 被动差分吸收光谱; CS₂; 烟羽; 污染源

中图分类号 X122 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS20092906.1449

Measurement of CS₂ in Emission Plume of Power Plant by Passive Differential Optical Absorption Spectroscopy

Lin Yihui Xie Pinhua Li Ang Liu Wenqin Dou Ke

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

Abstract CS₂ has a great effect on human health and atmospheric circulation. The new research recently indicates that CS₂ in the urban air may primarily come from combustion of coal. A new method for remote sensing of emission from point source was proposed, based on passive differential optical absorption spectroscopy (DOAS), by taking the sun's radiation as light source. The principle and system of passive DOAS were introduced, and the method of spectrum analysis for CS₂, including choosing "zero" reference spectrum and reducing the Ring effect for the spectra evaluation was discussed. CS₂ in power plants' emission plume is measured and the column density of CS₂ is successfully retrieved. It indicates that burning of coal produces certain CS₂ and provides useful evidence for research of main source of CS₂.

Key words environmental optics; passive differential optical absorption spectroscopy; CS₂; plume; pollutant source

1 引 言

CS₂ 在大气中降解或氧化最终会形成 COS(占 COS 总量的 30%)^[1] 或 SO₂, 从而对平流层硫酸盐气溶胶层、太阳辐射、平流层臭氧损耗^[2]、酸雨以及全球气候产生重要影响。对流层中 CS₂ 的存在还会对人的神经系统、肝脏、眼睛等产生不同程度的影响^[3]。CS₂ 污染源的研究正日益受到关注。最近的研究发现: 工业燃煤可能是城市大气中 CS₂ 的另一个重要来

源^[4]。由 platt^[5] 等人提出的差分吸收光谱(DOAS)法, 经过近年的发展, 为人们提供了一种可直接对点源排放气体进行遥测的新技术手段, 是 SO₂、NO₂、CS₂ 等气体污染源验证或查找的有利工具。

在 DOAS 方法中, 可以采用氙灯、氙灯等作为光源; 也可以用自然光(如太阳散射光等)作为光源, 后者即称为被动 DOAS。2001 年 B. Galle^[6] 和 A. J. S. Mc Gonigle^[7] 等成功地将被动 DOAS 技术应用于

收稿日期: 2008-04-28; **收到修改稿日期:** 2008-10-24

基金项目: 北京市科学技术委员会大气污染控制专项基金(Z0005190042791), 国家 863 计划(2006AA06A303)和北京市环境保护科技计划大气污染控制专项资助项目。

作者简介: 林艺辉(1981—), 男, 硕士研究生, 主要从事被动差分吸收光谱技术研究。E-mail: yhlin@aiofm.ac.cn

导师简介: 谢品华(1968—), 女, 研究员, 博士生导师, 主要从事有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术研究。E-mail: phxie@aiofm.ac.cn

火山 SO₂ 排放总量的测量中。近几年研究人员逐渐将该技术应用到电厂 SO₂、NO₂ 排放总量的测量,并与在线监测数据取得了较好的一致性^[8,9]。本文则利用被动 DOAS 技术对燃煤电厂排放烟羽进行 CS₂ 的扫描测量,并介绍了其基本原理,重点讨论了 CS₂ 光谱解析方法等。

2 实验原理和仪器装置

2.1 原理

被动 DOAS 技术是以太阳散射光作为光源,利用气体分子对光辐射的特征吸收对气体进行定性、定量测量的一种光谱探测技术。光经过气体吸收和散射衰减后的光强和原始光强的定量关系可由 Lambert-Beer 定律给出

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = -\sigma(\lambda) \int_0^L c(s) ds \quad (1)$$

其中 $I(\lambda)$ 为经过气体吸收和散射后的光谱强度, $I_0(\lambda)$ 为光的原始强度(或称参考光谱强度), $\sigma(\lambda)$ 是气体在波长 λ 处的吸收截面, L 是入射光穿过烟羽的路径长度, $c(s)$ 是气体浓度。

由于大气中存在多种气体的吸收、瑞利散射和米散射,如果定义 j 气体的柱浓度: $A_j = \int c(s) ds$, 则方程(1)可写为:

$$\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right] = - \sum_j \sigma_j(\lambda) A_j - \sigma_{\text{Ray}}(\lambda) A_{\text{Ray}} - \sigma_{\text{Mie}}(\lambda) A_{\text{Mie}} \quad (2)$$

σ_j 表示气体 j 的吸收截面。

由于瑞利散射和米散射引起的光强衰减随波长为“慢变化”,因此,将测量到的光谱高通数字滤波(如:多项式拟合),即可除去光谱中的慢变化,再经过低通滤波,可减少高频噪声的影响,最终得到差分光学厚度 $\tau(\lambda)$:

$$\tau(\lambda) = \ln \frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} = - \sum_j \sigma_j(\lambda) A_j \quad (3)$$

最后将标准拟合参考光谱(实验室精确测定的气体的标准光谱)与处理后得到的差分吸收光谱进行最小二乘拟合,可同时获得多种气体的柱浓度 A_j 。具体的 DOAS 方法可参见文献[10]。

2.2 仪器装置

仪器装置如图 1 所示,该系统主要由望远镜(尺寸为 25.4 mm,焦距为 100 mm,视场角约为 4 mrad)、光纤束(4×200 μm)、光谱仪(光谱范围:290~420 nm,光谱分辨率约为 0.5 nm),数据采集

控制、处理系统组成。

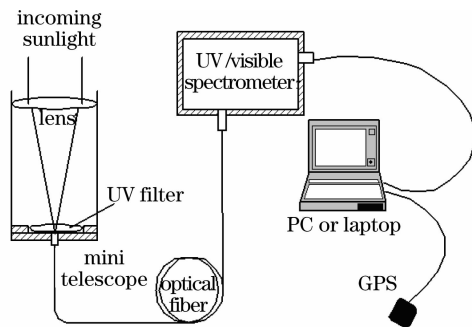


图 1 被动 DOAS 仪器

Fig. 1 Instrument of passive DOAS

经过大气吸收和散射后的太阳光进入单透镜望远镜系统,汇聚到光纤上。在望远镜内部用滤光片滤除 400 nm 以上光线,减少杂散光对测量结果的影响。光信号经光纤耦合进入光谱仪,经光谱仪色散投射在 CCD 面上,再经过模数转换送入计算机进行处理。计算机和光谱仪通过 USB 连接,可完成对测量过程的自动控制。

实验中,用车载测量系统,以便于对排放烟羽进行移动扫描测量。测量过程中,望远镜始终垂直指向天顶;在烟羽的下风向,车辆沿垂直(或近似垂直)于烟羽传输方向行驶,对烟羽进行扫描测量,如图 2 所示。另外,实验中还配备了 GPS 接收器,计算机和 GPS 接收器通过一系列的连接进行交互控制,可提供实时车速以及仪器地理位置信息,为污染物柱含量的空间分布和通量(或排放总量)的计算提供了必要信息^[11]。

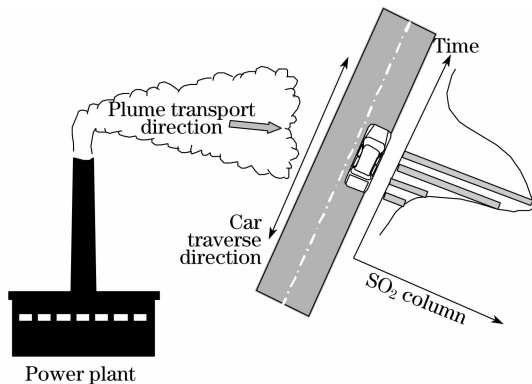


图 2 烟羽测量过程示意图

Fig. 2 Sketch of measurement of smog plume

汽车行驶期间可连续获得一系列光谱,光谱采样分辨率约为 3 s(取决于天气情况和天空散射光强)。实验中,利用 DOAS 方法对光谱的 SO₂ 柱浓度进行实时反演,以确定烟羽的位置。

3 光谱采集与处理

3.1 参考谱的选择

实验中利用的是太阳散射光作为光源,参考谱的选择对实验结果的影响比较大。所谓参考光谱即“零”吸收光谱,是指没有 SO₂、NO₂、CS₂ 等气体吸收的太阳散射光谱,为了测量烟羽中污染物的浓度,需要城市上空(一般是 2 km 以上)的太阳光谱作为参考光谱。实际工作中要获得这样一条光谱比较困难,一般可以通过近似得到参考光谱。实验中以烟羽以外、洁净大气下的太阳光谱作为参考谱,一方面避免了背景浓度的影响;另一方面,用同一系统直接测得太阳参考光谱进一步简化了操作,得到的比值光谱 $\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)}$ 还可以有效去除 Fraunhofer 线结构的影响。

3.2 Ring 效应校正

Ring 效应是由原子与大气分子间的非弹性、转动拉曼散射引起的。这种散射过程导致了波长的改变(转动原子与振荡电场相互作用引起)。也就是大气散射中的太阳 Fraunhofer 线的“结构深度”(如光强)小于外宇宙观测到的太阳 Fraunhofer 线“结构深度”的原因。因此 Ring 效应也称为“Filling-in”效应,其大小随着光学路径和太阳天顶角的增加而增加。当用 DOAS 方法进行测量时,由于大气中某些痕量气体的特征吸收可能比 Ring 效应低一个数量级,所以这种效应必须得到校正。Ring 效应影响的降低成为 CS₂ 反演的一个关键。

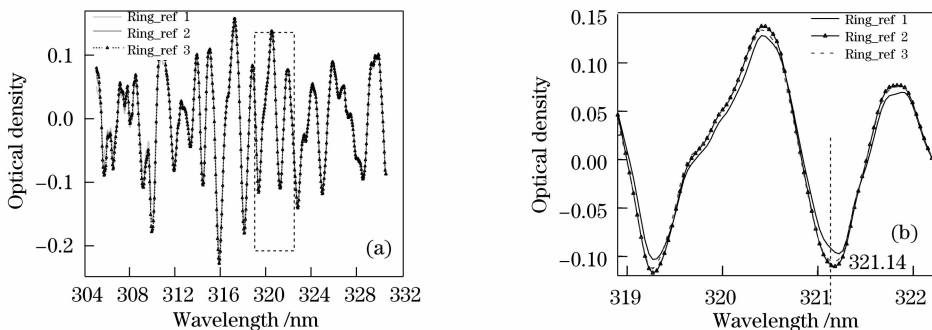


图 3 不同时间 Ring 参考谱结构对比

Fig. 3 Comparison of ring spectra taken at different times

3.3 光谱反演

Fraunhofer 结构的去除和 Ring 效应的校正是 CS₂ 反演的关键。利用上述方法,将烟羽下方测得的大气吸收谱,经过暗电流和偏置修正,除以洁净大气下获得的太阳参考光谱 $I_0(\lambda)$,即可计算得到(2)式中的光学厚度 $\ln \left[\frac{I(\lambda)}{I_0(\lambda)} \right]$ 。再经过多项式拟合、低通滤波等处理后,可得到与烟羽中的气体浓度成

我们采取以下措施对 Ring 效应进行校正:1) 将背景参考光谱做与大气吸收光谱同样的高通、低通等处理,获得包含了 Fraunhofer 线结构和 Ring 效应的参考光谱(以下简称 Ring 参考光谱),并看成是一种“类似气体”的固定吸收结构,参与到数据反演过程可有效地降低这种影响。2) 缩短烟羽测量实验时间,保证烟羽以外采集的参考谱和大气吸收光谱近似在同一时段得到(实际操作中可再次测量烟羽以外的参考谱后继续烟羽的测量),并且测量时间尽可能选择在正午前。这样,实验期间太阳天顶角的改变、气象因素(如云层等)引起的光学路径的变化可以忽略,即认为 Ring 效应的大小不变。

图 3 是 2006 年 9 月 1 日对安徽淮南某电厂进行烟羽测量实验期间不同时间测得的 Ring 参考光谱(Ring_ref 1~3 分别是在 11:31:07, 11:59:22, 12:18:57 的测量数据),图 3(b)是图 3(a)中方框区域的放大图。图中可以看出,实验期间 Ring 参考光谱的结构和大小仅发生了很“微小变化”。但就是这“微小变化”也会对反演造成较大的干扰。如图 3(b),在 321.14 nm 处 Ring_ref 3 和 Ring_ref 2 的差分光学厚度相差不大,仅为 0.004,而与 Ring_ref 1 则相差 0.015,达到 CS₂ 的吸收同等数量级。所以尽可能在同一时段获取烟羽以外的参考谱和大气吸收光谱,可在一定程度上降低 Ring 效应的影响。

比例的差分光学厚度 $\tau(\lambda)$,见(3)式。最后利用非线性最小二乘法将标准拟合参考光谱与处理得到的差分光学厚度 $\tau(\lambda)$ 进行拟合,可同时获得 CS₂ 等多种气体成分的柱密度 A_j 。

测量波段的选择主要考虑两个方面:1) 尽量选择一个具有强吸收的波段进行反演,以提高测量的灵敏度。2) 选择的波段内尽量不包含有其它强吸

收气体,但这不是绝对的要求,也往往无法实现。利用 HITRAN 数据库,查询 CS_2 在紫外波段的强吸收峰集中在 315~330 nm 之间,所以选择在这一波段反演 CS_2 浓度。 SO_2 等在该波段也存在一定吸收,因此必须参与到拟合中。图 4 给出了反演 CS_2 、 SO_2 以及 Ring 参考谱拟合实例,其中 Ring_ref 表示 Ring 参考光谱。光学厚度拟合后的残差的 σ 值一般为 8×10^{-3} ,因此 CS_2 的检测限可达到 6.25×10^{16} molecule/cm² 左右。

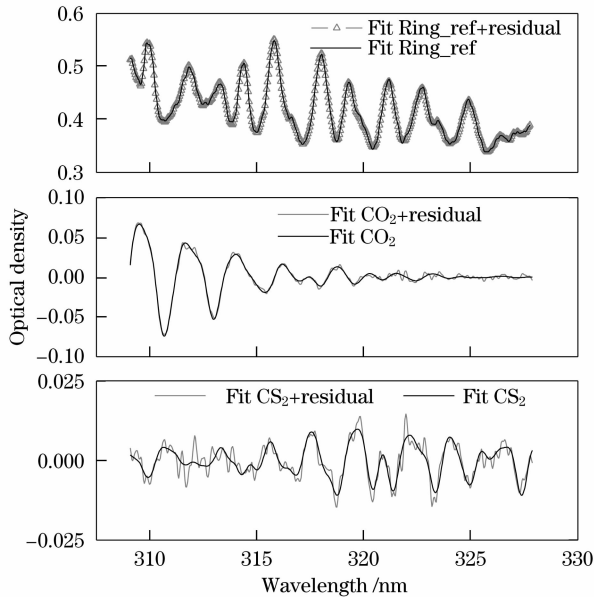


图 4 光谱拟合实例

Fig. 4 Example for spectrum fitting

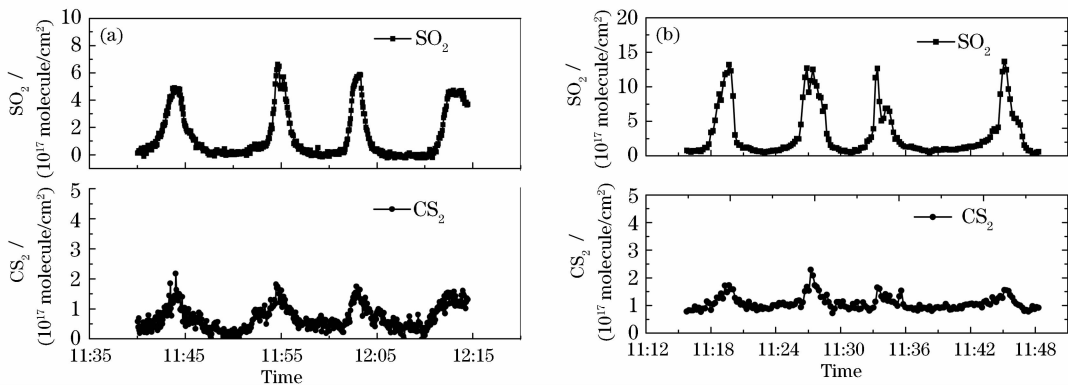


图 5 电厂烟羽中 CS_2 、 SO_2 柱浓度的时间序列

Fig. 5 Column density time series of CS_2 and SO_2 in smog plume

图 6(a)和(b)分别是两个电厂的烟羽下方测得的 CS_2 柱浓度的空间分布图,从图中可以看出,利用被动 DOAS 技术并结合风向数据可快速找出污染源的位置。

4 应用实例

图 5(a)和(b)是采用上述方法,对两个不同的热电厂的烟羽进行测量的结果。图 5(a)是 2006 年 9 月 1 日在安徽淮南某电厂烟羽下方进行 4 次扫描测量结果,图 5(b)则是 2006 年 9 月 26 日对山西某热电厂的烟羽进行来回扫描的结果。从图中可以看出, CS_2 的柱浓度的高值可以达到 $1.75 \times 10^{17} \sim 2.00 \times 10^{17}$ molecule/cm²。从以下两个事实可以判定扫描得到的 CS_2 柱浓度峰值来自所扫描的烟羽:1) 扫描对象为电厂排放烟羽,目测烟羽区域比较明显,实验过程中望远镜始终指向天顶,当车载平台逐渐靠近烟羽下方时, CS_2 浓度便逐渐升高;当车载平台位于烟羽正下方时 CS_2 柱浓度达到最大;车辆继续行驶远离烟羽时, CS_2 柱浓度又回落到低值;2) 国际上已报道了利用 DOAS 方法对电厂 SO_2 排放总量的测量,并与在线数据取得了较好的一致性(A. J. S. Mc Gonigle, 2003^[8];李昂,谢品华等^[9],2004),证实了被动 DOAS 烟羽扫描测量的可靠性。由于 SO_2 和 CS_2 柱浓度是同时测量得到的,且二者浓度峰值在同一时段出现[见图 5(a)和(b)],因此 CS_2 柱浓度峰值同 SO_2 一样源于电厂排放烟羽。另外,如上文所述,采用烟羽外光谱作为参考光谱,可有效扣除了大气背景(烟羽外的背景浓度),避免了背景浓度的影响;如图 4,尽管在高污染地排放较强,干扰物质较多,但采用 DOAS 分析方法仍可以较好地反演出 CS_2 柱浓度。

5 结 论

选择适当的参考光谱并对 Ring 效应进行一定的校正,可有效去除太阳的 Fraunhofer 线结构并降

低 Ring 效应给光谱反演带来的干扰。将其应用到燃煤电厂排放烟羽的实际扫描测量,成功反演了烟羽中 CS₂ 的垂直柱含量,证实了燃煤过程中 CS₂ 的

产生,为文献[5]所报道的结论提供了直接而有利的证据,也为大气污染源遥测提供了一种新的技术手段。

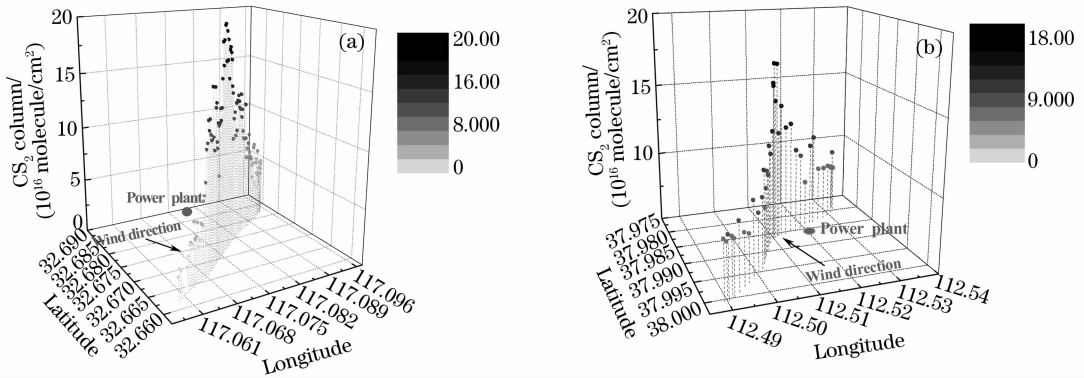


图 6 电厂烟羽中 CS₂ 柱浓度的空间分布图

Fig. 6 Geographical distribution of CS₂ column density in smog plume of power plant

另外,被动 DOAS 能够实时反演污染物浓度,并提供污染物的空间分布,将其与风向数据结合还可计算污染物排放总量、快速找出污染源的位置,可为我国排污总量控制措施的制定、污染源的调查等提供有利的工具。

参 考 文 献

- 1 Simon F. Watts. The mass budgets of carbonyl sulfide, dimethyl sulfide, carbon disulfide and hydrogen sulfide [J]. *Atmospheric Environment*, 2000, **34**:761~779
- 2 Fahey D. W, Kawa S. R, Woodbridge E. L *et al.*. In situ measurements constraining the role of sulfate aerosols in midlatitude ozone depletion [J]. *Nature*, 1993, **363**: 509~514
- 3 S. I. Sulsky, F. H. Hooven, M. T. Burch *et al.*. Critical review of the epidemiological literature on the potential cardiovascular effects of occupational carbon disulfide exposure [J]. *Int Arch Occup Environ Health*, 2002, **75**(6):365~380
- 4 Yong Yu, Andreas Geyer, Pinhua Xie *et al.*. Observations of carbon disulfide by differential optical absorption spectroscopy in Shanghai [J]. *Geophys. Res. Lett.*, 2004, **31**: L11107
- 5 Platt U, Perner D. Simultaneous measurements of atmospheric CH₂O, O₃ and NO₂ by differential optical absorption [J]. *Geophys Res.*, 1979, **84**(10):6329~6335

- 6 Galle B, Oppenheimer C, Geyer A *et al.*. A miniaturized ultraviolet spectrometer for remote sensing of SO₂ fluxes: a new tool for volcano surveillance [J]. *J. Volcanology and Geothermal Research*, 2003, **119**:41~254
- 7 A. J. S. McGonigle, C. Oppenheimer, B. Galle *et al.*. Walking traverse and scanning DOAS measurements of volcanic gas emission rates [J]. *Geophysical Research Letters*, 2002, **29**(20), 1985, doi: 10.1029/2002GL015827
- 8 A. J. S. McGonigle, C. L. Thomson, V. I. Tsanev *et al.*. A simple technique for measuring power SO₂ and NO₂ emissions [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**: 21~25
- 9 Li Ang, Xie Pinhua, Liu Wenqing *et al.*. Monitoring of total emission volume from pollution sources based on passive differential optical absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1537~1542
李昂,谢品华,刘文清等. 被动差分吸收光谱法监测污染源排放总量研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1537~1542
- 10 Xie Pinhua, Liu Wenqing, Wei Qingnong *et al.*. Differential optical absorption spectroscopy (DOAS) technique applied to monitor sulfur dioxide in flue gas [J]. *Acta Photonic Sinica*, 2000, **29**(3): 271~275
谢品华,刘文清,魏庆农等. 差分光学吸收光谱(DOAS)技术在烟气 SO₂ 监测中的应用[J]. *光子学报*, 2000, **29**(3):271~275
- 11 Ang Li, Cheng Liu, Pinhua Xie *et al.*. Monitoring of SO₂ emissions from industry by passive DOAS [C]. *SPIE*, 2005, **5832**:371~378