

光电技术在大气氮氧化物检测中的应用

艾锦云, 何振江, 杨冠玲

(华南师范大学, 广东 广州 510631)

摘要:介绍了大气中氮氧化物的组成, 综述了激光诱导荧光法、光纤传感法、激光雷达探测法和化学发光法测定大气中氮氧化物的原理和特点, 指出光电技术已在大气氮氧化物检测中得到了广泛的应用, 并具有良好的发展前景。

关键词:光电技术; 氮氧化物; 检测; 大气

中图分类号: X831 **文献标识码:** A **文章编号:** 1006-2009(2004)02-0007-03

Application of Photoelectric Technology in Detection of Nitrogen Oxides in Air

AI Jin-yun, HE Zhen-jiang, YANG Guan-ling

(South China Normal University, Guangzhou, Guangdong 510631, China)

Abstract: The composition of nitrogen oxides in air was introduced. It discussed the application of photoelectric technology in detection of nitrogen oxides in air, including laser induction fluorometry, optical fiber sensing, laser radar detection and chemical luminescent analysis. Photoelectric technology had wide applied in detection of nitrogen oxides in air.

Key words: Photoelectric technology; Nitrogen oxides; Detection; Air

氮氧化物对大气环境的影响已经越来越受到人们的关注, 对大气中氮氧化物检测技术的要求也越来越高, 不仅要求检测设备结构简单、易于维护、造价低廉, 而且要实现检测的自动化与在线监测。大气中氮氧化物的检测方法有盐酸萘乙二胺分光光度法、原电池库仑滴定法、压电石英传感器法等, 应用光电技术的有激光诱导荧光法、光纤传感法、激光雷达探测法和化学发光法。上述检测方法各有优缺点及适用的领域, 就实现检测的自动化与在线监测而言, 光电技术有其特有的优势。

1 大气环境中的氮氧化物

氮氧化物常以 NO_x 表示, 其中污染大气的主要是 NO 和 NO_2 , 特别是 NO_2 , 一般以 NO 、 NO_2 的总浓度评价环境的污染程度^[1]。现在公认 NO_2 与人体健康的关系较 NO 密切, 其毒性为 NO 的四五倍, 且 NO 进入大气后, 在日光照射下, 会缓慢生成 NO_2 。2000年6月1日起, 我国的环境监测系统已统一以 NO_2 代替 NO_x 作为监测指标。因此, 以

NO_2 取代 NO_x 评价大气污染更为合适^[2]。

2 应用光电技术检测大气中的 NO_x

2.1 激光诱导荧光法

激光诱导荧光法是用特定波长的激光束, 激发 NO_2 (或 NO) 分子到较高能级, 处于高能级的 NO_2^* (或 NO^*) 跃迁回基态时会以光子发射的形式释放能量, 其光子发射时间延迟很短 ($< 10^{-5}$ s), 称为荧光, 荧光强度与其浓度成正比。光电转换器吸收荧光产生光电流, 光电流的大小与 NO_2 (或 NO) 的浓度成线性, 可由光电强度判定其浓度。

1852年 Stokes 指出, 用波长较短的光可以激发出波长较长的光, 也就是能量大的光子可以激发能低的光子, 此为激光诱导荧光法的理论依据。实际上, 该方法也适用于检测大气中的其他污染物,

收稿日期: 2003-03-31; 修订日期: 2004-02-11

作者简介: 艾锦云(1978-), 男, 江西新余人, 在读硕士生, 研究方向为光电技术及系统。

如 SO₂ 等。

激光诱导荧光法属于光学法, 响应速度快, 灵敏度很高, 可实现很低的检测极限。然而由于系统过于复杂和精密, 造价很高, 大多用于科学研究, 目前还没有大规模商品化。

2.2 光纤传感技术

光纤传感器的一般工作原理是: 由光源发出的光, 经光纤传感到检测点, 外界被测参量将对光信号进行调制(如通过吸收、散射、反射、荧光、光声或其他光学效应), 再经光纤传至光电探测器进行检测。NO₂ 特征吸收谱线在石英光纤的低损耗传输光波长范围内, 基于朗-比定律或其他光学原理可以测定其浓度。

光纤气体吸收传感系统见图 1。选择波长与 NO₂ 气体分子吸收谱线相匹配的光源, 就可以检测其浓度。如采用其他光源, 调整单色仪可检测其他气体分子的浓度, 因而具有比较广泛的适用性。

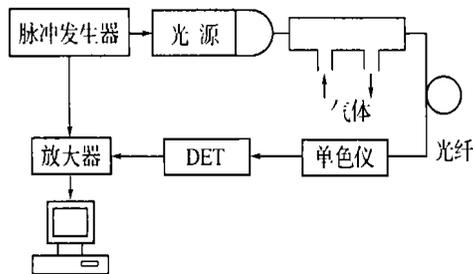


图 1 光纤气体吸收传感系统

光纤传感技术用于监测 NO₂ 浓度的系统已见报道。有人利用氩离子激光器和光纤系统, 根据 NO₂ 气体在光波长 496.5 nm 处的吸收探测其浓度; 还有人采用上述激光器和光纤马赫-曾德尔干涉装置, 用激光光声法在露天条件下检测 NO₂ 浓度^[3]。

光纤传感技术已在环境科学领域崭露头角。光纤传感器显著的优点是体积小, 易挠曲, 可对有毒有害、易燃易爆环境进行多点实时遥控, 具有较高的选择性、准确性和灵敏度。但光纤传感器还存在一些有待解决的问题, 如测量范围不够宽(受光纤传输特性的影响), 时间稳定性差等。由于光纤传输光波长范围的限制, 使不少物质的强吸收特征谱线不能用光纤传感器检测, 然而可以预料, 性能优良的新型光纤传感器将会不断出现。

2.3 激光雷达探测法

激光雷达探测法的基本原理是差分吸收测量, 即利用待测气体分子的吸收特性测量其浓度(见图 2)。差分吸收测量激光雷达向大气中的同一光路发射波长接近的两束脉冲激光, 其中一个波长正处于待测气体的吸收线上, 它被待测气体较强地吸收; 另一波长处于待测气体吸收线的边翼或吸收线外, 待测气体对它的吸收很小或没有吸收。由于这两束激光波长相近, 其他气体分子和气溶胶对于这两个波长的消光在一般情况下基本相同, 以至于可以忽略。两束激光回波强度的差异仅由待测气体分子的吸收所引起, 从而根据两个波长回波强度的差分, 可以确定待测气体分子的浓度。差分吸收测量方法利用的是待测气体的吸收和大气(包括大气气体分子和气溶胶)的弹性后向散射原理。一般在所选择的波长处, 气体的吸收截面较大, 并且大气气体的弹性后向散射截面和雷达回波的强度很大, 易于接收测量。这两个因素结合在一起, 形成了差分吸收测量方法的高灵敏度, 再加上激光雷达距离分辨率高、能大范围实时测量的特点, 使差分吸收激光雷达成为测量气体分子浓度空间分布的一种有力工具^[4]。

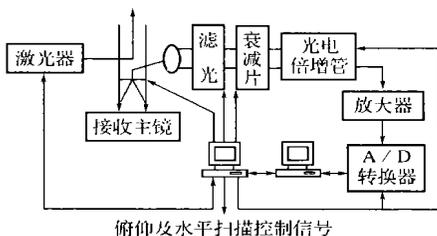


图 2 激光雷达系统原理

目前先进的测污激光雷达一般能测量污染物的二维和三维空间分布。根据不同时间、不同位置剖面图的浓度等值线分布情况, 可以确定污染物的流向和流速, 由此可以确定污染物如何在一个地区传播。激光雷达技术比传统的测量技术更简便易行, 在某些情况下还可以提供其他地面测量技术无法得到或耗费巨资才能得到的数据。激光雷达大气污染测量系统越来越多地应用于大气环境污染的监测和研究, 已成为大范围快速监测大气环境的新一代高技术手段, 在近地面大气污染监测中发挥了常规监测手段不可替代的作用。

2.4 化学发光法

在某些化学反应中生成了激发态产物, 激发态产物以光子形式释放能量, 这就是化学发光现象。通过测量化学发光强度对物质进行分析测定的方法称为化学发光分析法。

化学发光法检测大气中 NO_x 的原理是 NO 与 O_3 反应生成激发态的 NO_2^* , 当 NO_2^* 跃迁回基态时放出光子, 光强与 NO 浓度成正比, 光电转换器吸收光子产生光电流, 光电流强度与 NO 浓度成线性, 可通过光电强度判定 NO 浓度。为得到 NO_x 的总浓度, 该方法要求将待测气样中的 NO_2 预先转化为 NO ^[5,6]。

NO_x 可与多种物质进行化学发光反应, 之所以用 O_3 是因为容易制备。在反应室中通入待测 NO 气样和一定浓度的 O_3 , 反应时的温度控制在一定范围内, O_3 浓度应远高于 NO , 使 NO 完全反应。在一定工作条件下, NO 和 O_3 反应的发光强度与其浓度成正比, 比例系数与以下因素有关: ①反应率, 指在反应室内与 O_3 发生反应的 NO 分子数与流经反应室的 NO 分子总数之比; ②激发率, 指在反应中能够生成激发态 NO_2^* 的 NO 分子数与反应的 NO 分子总数之比; ③发射率, 指反应生成的处于激发态的 NO_2^* 中能够发射光子的分子数与 NO_2^* 总分子数之比。简而言之, 反应室中的 NO 浓度与化学发光强度成正比。通过对系统数据的分析, 可以得到十分精确的 NO 浓度与发光强度的函数关系式, 测量发光强度就可以得到 NO 浓度。

反应产生的光可由光电探测器件检测。由于反应生成的光十分弱, 光电探测器件需使用光电倍增管(Photo Multiple Tube, 简称 PMT)。光电倍增管输出的电信号经计数板处理后, 以数据形式存入电脑, 经电脑软件处理就可得到 NO 浓度。

为检测 NO_x 中 NO_2 的浓度, 必须将气样中的 NO_2 转化为 NO 。一般采用金属还原法, 即用特定

活泼的金属在高温下与 NO_2 反应, 夺取其中的一个 O 原子, 使其还原为 NO , 通常用钼(Mo) 作还原剂。 NO_2 转化为 NO 后, 即可用上述方法检测其浓度。如此, NO_x 中 2 种主要成分 NO_2 和 NO 就可同一系统中检测^[7]。

化学发光法检测 NO_x 的理论和技术的 20 世纪 60 年代研究的热点, 当时已有了较成熟的产品。历经几十年的发展, 目前化学发光法 NO_x 分析仪已经十分完善, 其检测限和灵敏度完全能满足大气环境监测的需要, 并具有结构简单、造价较低等优点, 还可实现自动监测与在线监测。

3 结语

当今社会要求通过环境监测, 能够及时、全面地获取与传递地区、国家乃至全球的环境状况, 检测环境污染的技术也应实现自动化。通过对上述几种检测方法的介绍与分析, 可见光电技术已在大气 NO_x 检测中得到了广泛应用, 并具有良好的发展前景, 将对环境保护工作起到巨大的推动作用。

[参考文献]

- [1] 郭安然, 唐森本. 环境监测[M]. 北京: 冶金工业出版社, 1988. 89-92.
- [2] 陈秉衡, 洪传洁, 朱惠刚. 上海城区大气 NO_x 污染对健康影响的定量评价[J]. 上海环境科学, 2002, 21(3): 129-131.
- [3] 田兴, 张万让. 光纤传感技术在环境科学中的应用[J]. 环境科学丛刊, 1989, 10(4): 36-41.
- [4] 沈国防, 金鉴明. 中国环境问题院士谈[M]. 北京: 中国纺织出版社, 2001. 445-462.
- [5] 胡春华, 郑玲哲. SO_x 、 NO_x 测定技术的最新进展[J]. 环境科学与技术, 1999, 22(2): 46-49.
- [6] 艾力山. 大气 SO_2 、 NO_x 的监测[J]. 应用能源技术, 1997, (6): 34-36.
- [7] 吕小虎, 陆明刚. 化学发光法在环境监测中的应用[J]. 环境科学, 1990, 11(1): 58-60.

本栏目责任编辑 姚朝英

• 简讯 •

《中国生态环境质量评价研究》一书出版

近日, 中国环境监测总站出版了《中国生态环境质量评价研究》。该书科学地分析了我国生态环境质量评价的类型、体系及存在的问题, 深入研究了生态环境质量评价指标的选择和计算方法, 并对全国各省(区、市)的生态环境质量进行了评价和分析。

摘自中国环境监测总站《环境监测信息简报》2004 年第 1 期