

# 新型在线光谱测量方法在环境排放中的应用

杨荟楠<sup>1,2</sup>, 王琴<sup>1,2</sup>, 杨正鹏<sup>1,2</sup>, 陈军<sup>1,2</sup>, 蔡小舒<sup>1,2</sup>

1. 上海理工大学能源与动力工程学院, 颗粒及两相流测量研究所, 上海 200093
2. 上海市多相流及传热传质重点实验室, 上海 200093

**摘要** 新型在线光谱测量方法,如宽带腔增强吸收光谱及可调谐半导体激光吸收光谱技术,由于其高灵敏度、原位实时以及较好的时间空间分辨率,被广泛应用于环境排放监测。本文结合实际测量案例,对腔增强吸收光谱技术在气态亚硝酸、气溶胶消光及可调谐激光在选择性催化还原脱硝中的液膜多参数测量中的应用研究做了总结回顾,并认为两种测量技术的发展结合,将为大气化学反应的核心活性物种测量、气溶胶消光参数的准确定量及非均相大气反应动力学测量提供有效的方法。

**关键词** 腔增强吸收光谱;大气亚硝酸;气溶胶消光;可调谐半导体激光吸收光谱;选择性催化还原系统;液膜

**中图分类号** X83

**文献标志码** A

**doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2015.06.013

## Novel *in-situ* spectroscopy methods for ambient emission studies

YANG Huinan<sup>1,2</sup>, WANG Qin<sup>1,2</sup>, YANG Zhengpeng<sup>1,2</sup>, CHEN Jun<sup>1,2</sup>, CAI Xiaoshu<sup>1,2</sup>

1. Institute of Particle and Two-phase Flow Measurement; School of Energy and Power Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China
2. Shanghai Key Laboratory of Multiphase Flow and Heat Transfer in Power Engineering, Shanghai 200093, China

**Abstract** Novel *in-situ* spectroscopy methods such as incoherent broad band cavity enhanced absorption spectroscopy (IBBCEAS) and tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) have been widely used for ambient emission studies due to their high sensitivity, real time, *in-situ* and high temporal and spatial resolutions. This work illustrates three real measurements of nitrous acid radical formation, aerosol extinction and multi-parameters of ammonia liquid film. It is conclusively shown that to develop and combine both methods will boost measurement of both atmospheric radical and aerosol extinction, as well as the studies of heterogeneous dynamical chemistry.

**Keywords** cavity enhanced absorption spectroscopy; HONO; aerosol extinction; tunable diode laser absorption spectroscopy; selective catalytic reduction; liquid film

随着工业化及城市化的高速发展,大气中细颗粒物(PM<sub>2.5</sub>)污染越来越成为中国环境气候及环境健康领域中最关键的影响因素<sup>[1]</sup>。对于污染的监测及防治,将关系到整个社会的持续发展。就中国当前情况而言,卫星和地面观测及模型模拟都显示东部三大城市群区域(京津冀、长三角和珠三角)是全球尺度上的光化学高值区,并均处于大气复合型污染阶段,表现为煤烟型和机动车尾气污染及其他污染的

叠加,在污染现象上表现为一次污染和二次污染的叠加,在关键反应机理上表现为大气自由基化学反应和大气非均相反应过程的耦合<sup>[2-9]</sup>。为了完成关键反应机理的架构以及污染联合治理,都需要对大气化学反应及一些非均相反应过程进行深入分析和集合分析。因此,发展用于表征分析物性的在线测量方法将为深入理解雾霾成因佐证,并为有效缩短治理周期提供帮助。

收稿日期:2015-02-09;修回日期:2015-02-28

基金项目:国家自然科学基金项目(51306123,41375124);2013年高等学校博士点基金联合资助课题新教师类(20133120120008)

作者简介:杨荟楠,博士,研究方向为激光光谱测量方法,电子信箱:yanghuinan@usst.edu.cn;陈军(共同第一作者),博士,研究方向为环境及排放在线监测,电子信箱:j.chen@usst.edu.cn

引用格式:杨荟楠,王琴,杨正鹏,等.新型在线光谱测量方法在环境排放中的应用[J].科技导报,2015,33(6):79-85.

传统光谱分析往往局限在实验室对样品进行离线分析,随着现代光学技术及电子技术的发展,光谱测量方法已经具备在线测量的潜能,并在环境及排放领域的应用中获得长足发展。本文重点介绍非相干宽带吸收光谱法和可调谐激光吸收光谱法在环境排放领域的一些应用。

## 1 理论背景

### 1.1 非相干宽带腔增强吸收光谱技术

从20世纪80年代起,高精度光腔光谱测量方法不断得到发展。以腔衰荡光谱技术(cavity ringdown spectroscopy, CRDS)为代表的新型技术,通过测量激光在高精度光学谐振腔内的衰荡时间,可推算出腔内介质的浓度。提高谐振腔高反镜的反射率,在有限的吸收池上,实现了超长有效吸收光程,在保证超高探测灵敏度的同时,大大简化了装置。经过多年发展,CRDS已经成为大气环境研究的一种有效测量手

段<sup>[10,11]</sup>。1998年,Engeln等<sup>[12]</sup>首次提出了光腔增强吸收光谱概念。2003年,Fiedler等<sup>[13]</sup>使用氙弧灯做光源记录了氧气分子和气相甘菊环烃的吸收光谱,并首次引出了非相干宽带腔增强吸收光谱技术,使其更接近于一种直接吸收测量方法。在过去的几年中,该技术得到了迅猛的发展,使用的光源有氙灯、LED、钨灯、超连续激光等,实现了大气中痕量气体及部分自由基的高灵敏度测量。到目前为止宽带腔增强已成功测量了一大批大气痕量气体如O<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>3</sub>、NO<sub>2</sub>、HONO、I<sub>2</sub>、IO、CHOCHO等,表1给出了近年来宽带腔增强吸收光谱技术的一些应用。因IBBCEAS(非相干宽带腔增强吸收光谱技术)技术使用非相干宽带光源,能够同时对多种目标物质进行监测,相较于CRDS技术,该技术对于光学元件及电子元件要求更低且装置更为简单,光路的对中也更加方便快捷,因此非常适合外场观测。

表1 IBBCEAS在大气中的应用  
Table 1 Applications to IBBCEAS for ambient air

光源	镜片反射率	光谱范围/nm	测量种类	来源
氙灯	0.9999	630~670	O <sub>2</sub>	(Fiedler, et al, 2003) <sup>[13]</sup>
LED	0.99995	645~705	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , I <sub>2</sub>	(Ball S M, et al, 2004) <sup>[14]</sup>
LED	0.9999	530~580		
LED	0.99976	441~462	NO <sub>2</sub> , O <sub>4</sub>	(Langridge, et al, 2006) <sup>[15]</sup>
氙灯	0.99775	630~700	NO <sub>3</sub> , NO <sub>2</sub> , O <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(Venables, et al, 2006) <sup>[16]</sup>
氙灯	0.996	612~712	O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	(Ruth, et al, 2007) <sup>[17]</sup>
氙灯	0.997	1550~1650	CO <sub>2</sub> , OCS, HD <sub>18</sub> O	(Orphal and Ruth, 2008) <sup>[18]</sup>
LED	0.9999	630~680	NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, NO <sub>3</sub>	(Langridge, et al, 2008) <sup>[19]</sup>
LED	0.9985	360~380	HONO, NO <sub>2</sub>	(Gherman, et al, 2008) <sup>[20]</sup>
氙灯	0.9999	525~560	I <sub>2</sub> , OIO, IO	(Vaughan, et al, 2008) <sup>[21]</sup>
氙灯	0.9998	427~450		
氙灯	0.999966	440~465	CHOCHO, NO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O	(Washenfelder et al, 2008) <sup>[22]</sup>
氙灯	0.999	630~690	NO <sub>2</sub> , NO <sub>3</sub>	(Varma, et al, 2009) <sup>[23]</sup>
LED	0.9955	450~490	NO <sub>2</sub>	(Wu, et al, 2009) <sup>[24]</sup>
氙灯	0.9998	530~553	I <sub>2</sub>	(Dixneuf, et al, 2009) <sup>[25]</sup>
LED	0.999985	620~700	NO <sub>3</sub> , O <sub>3</sub>	(Meinen, et al, 2010) <sup>[26]</sup>
LED	0.99955	520~555	I <sub>2</sub>	(Ball, et al, 2010) <sup>[27]</sup>
LED	0.99996	420~490	CHOCHO, CH <sub>3</sub> COCHO, IO, NO <sub>2</sub> , O <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> O	(Thalman and Volkamer, 2010) <sup>[28]</sup>
LED	0.9999	631~670	NO <sub>3</sub> , H <sub>2</sub> O	(Benton, et al, 2010) <sup>[29]</sup>
LED	0.9997	340~370	HONO, NO <sub>2</sub>	(Wu, et al, 2012) <sup>[30]</sup>
氙灯	0.99	520~560	NO <sub>2</sub> , 气溶胶消光	(董美丽等, 2012) <sup>[31]</sup>
LED	0.9999	500~550	I <sub>2</sub>	(Johansson, et al, 2013) <sup>[32]</sup>
LED	0.9997	360~390	气溶胶消光	(Washenfelder, et al, 2013) <sup>[33]</sup>

如图1宽带腔增强结构所示,从氙灯向空间辐射的光经准直滤波后形成一光束 $I_m$ 通过一个长度为 $d$ 的高精度光学谐振腔,该谐振腔由两片反射率为 $R$ 的高反射率的平凹镜组成,光在谐振腔中的气体介质中来回反射,最终的透射光强 $I$ 可表示为每次出射光强之和,即

$$I = I_m(1-R)^2(1-L) \sum_{n=0}^{\infty} R^{2n}(1-L)^{2n} \quad (1)$$

式中, $n$ 为光的反射次数, $L$ 为每次通过时因气体介质的吸收或消光而造成的损失。由于 $L < 1, R < 1$ ,式(1)可简化为

$$I = I_m \frac{(1-R)^2 \times (1-L)}{1-R^2 \times (1-L)^2} \quad (2)$$

$(1-L)$ 遵循比尔-朗伯定律定律:

$$1-L = \exp(-\varepsilon d) \quad (3)$$

式中, $\varepsilon$ 为气体的消光系数,由于气体的特征吸收一般都很弱: $L \rightarrow 0$ ,高反射镜片 $R \rightarrow 1$ ,将式(3)入式(2)中, $\varepsilon$ 可近似为<sup>[13]</sup>

$$\varepsilon = \frac{1-R}{d} \left( \frac{I_m}{I} - 1 \right) = \sum_i \sigma_i n_i \quad (4)$$

$I_m, I, d$ 以及反射率 $R$ 均已知,通过查光谱数据库获得气体分子的吸收截面 $\sigma_i$ ,利用最小二乘法拟合可最终反演出气体的浓度 $n_i$ 。

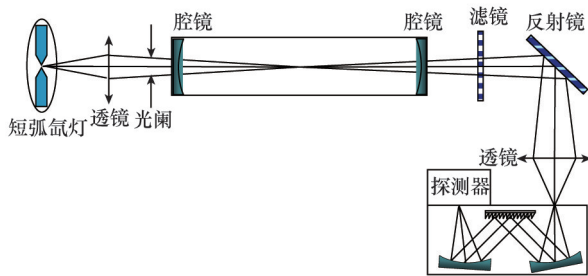


图1 宽带腔增强系统结构

Fig. 1 Schematic of broadband cavity enhanced absorption spectroscopy system

## 1.2 可调谐半导体激光吸收光谱技术

可调谐半导体激光吸收光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)作为一种成熟的气体温度和浓度测量技术,因其具有运行成本低、响应快、精度高、灵敏度高、不需添加试剂等优点被广泛应用于燃烧诊断和大气中痕量气体监测。高分辨率分子吸收透射数据库(high-resolution transmission molecular absorption database, HITRAN)包含了大量气体分子谱线的光谱学参数,有助于模拟气体分子吸收线和进行优化谱线选择。

与许多大体积的激光系统相比,半导体激光器具有体积小、结构紧凑、成本低、使用方便等特点。此外,可以通过变化输入电流来直接调谐半导体激光波长,进而扫描被测物吸收线的整个谱线形状。水蒸气( $H_2O$ )是碳氢化合物燃烧的主要产物,在近红外区域( $1.3 \sim 1.5 \mu m$ )范围内有较强的吸收光谱,且该波长范围与光纤通信技术能较好结合。

典型的TDLAS扫描波长吸收实验装置如图2所示。发射锯齿波信号的发生器实时调谐半导体激光器的激发波长。激光经过分束器分成两部分。光束的主要部分直接通过气体或其他被测介质到探测器,另一部分经过标准具到另一个探测器。利用可调谐半导体激光器的窄线宽和波长随注入电流改变的特性实现对分子吸收线的测量。根据比尔-朗伯定律,其强度满足<sup>[34]</sup>

$$I_v = I_{v,0} \exp[-S(T)g(v-v_0)Nl] \quad (5)$$

式中, $I_v$ 为激光的透射光强, $I_{v,0}$ 为激光的入射光强, $S(T)$ 是与温度相关的吸收谱线强度, $g(v-v_0)$ 是谱线线型函数, $N$ 为吸收介质的分子数密度, $l$ 为光程<sup>[34]</sup>。

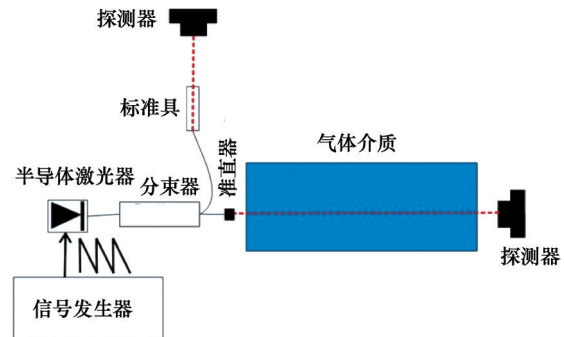


图2 典型的扫描波长吸收实验装置

Fig. 2 Schematic drawing of a typical scanned-wavelength absorption experiment

在任何温度下的吸收谱线强度 $S(T)$ 为

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \exp \left[ -\frac{hcE}{k} \left( \frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \cdot \frac{1 - \exp(-hcE/kT)}{1 - \exp(-hcE/kT_0)} \quad (6)$$

式中, $Q$ 为配分函数, $E$ 为低能级能量, $h$ 为普朗克常数, $k$ 为玻尔兹曼常数, $c$ 为光速。

对于速度测量,TDLAS技术利用两束激光通过流场,由多普勒现象可知,吸收谱线中心将发生平移,通过实验可测得多普勒频移量 $\Delta v_{\text{Doppler}}$ ,从而计算出流场速度:

$$\Delta v_{\text{Doppler}} = \frac{V}{c} v_0 \cos \theta \quad (7)$$

式中, $V$ 为流场速度, $\theta$ 为激光传播方向与气流方向的夹角。

近年来基于TDLAS测量燃烧及排放中的多种参数测量的一些案例,如表2所示。如2001年,美国斯坦福大学的Webber等<sup>[35]</sup>在乙烯-大气预混气燃烧器排放中检测氨泄漏。采用在线测量技术,避免了传统取样测量过程中氨吸收、与其他气体反应生成盐、氨分解、气体流动运输过程耗费时间等问题,但测量结果易受 $CO_2$ 和 $H_2O$ 的干扰。2009年,浙江大学张春晓等<sup>[36]</sup>结合TDLAS和光信号相关法同时测量氨气的浓度和流速,在常温常压下的管道内,利用流量计配置不同浓度及流速的 $NH_3$ 和 $N_2$ 混合气体,扫描 $NH_3$ 的吸收谱线,采用直接吸收法计算 $NH_3$ 浓度;通过在管道上下游布置两个探测器计算 $NH_3$ 的流速。其优点是克服了TDLAS多普勒测速范

围的限制,但该方法采取的模型是燃烧后常温常压气体中NH<sub>3</sub>的测量,不适用于复杂多变的烟气状况在线监测。2011年,德国的Seidel等<sup>[37]</sup>开发研制了自校准的TDLAS湿度计,将该湿度计运用到经典的TDLAS测量系统,同时选用箔取代反射镜作为散射对象,即使当光成60°照射到箔上时,箔片仍能反射。当时间分辨率为0.2 s,最优扫描次数为100次时,湿度计能达到百万分之1.8的容积比的分辨率。2014年,浙江大学王超等<sup>[38]</sup>选用中心波长在2.3 μm附近的分布反馈式半导体激光器,实现了燃油炉中不同CO体积分数的在线连续测量。其优点在于选用的CO特征谱线R(30)的谱线强度在高温时比1.58 μm附近的第2泛频带的谱线强度高2个数量级,但当燃油炉CO体积分数大于0.21%时,TDLAS的测量结果与便携式傅里叶红外多组分气体分析仪(Gasmet FTIR Dx4020, Gasmet Technologies)所测结果差值较大(相对误差大于10%)。

表2 TDLAS 测量不同气体的应用

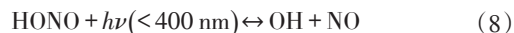
Table 2 Applications to TDLAS for gases sensing

激光波长/μm	测量气体	来源
2.700	CO <sub>2</sub>	(Pogány, et al, 2013) <sup>[39]</sup>
1.535	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	(Wagner, et al, 2009) <sup>[40]</sup>
0.825	H <sub>2</sub> O	(Ray Ayan, et al, 2007) <sup>[41]</sup>
1.5312	NH <sub>3</sub>	(王飞等, 2007) <sup>[42]</sup>
5.200	NO/CO <sub>2</sub>	(Namjou, et al, 2006) <sup>[43]</sup>
1.650	CH <sub>4</sub>	(阚瑞峰等, 2005) <sup>[44]</sup>
0.760	O <sub>2</sub>	(Schlosser, et al, 2002) <sup>[45]</sup>

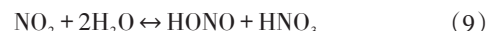
## 2 应用实例

### 2.1 大气自由基HONO的测量

OH自由基是大气中重要的氧化剂,对流层中几乎所有的痕量气体都能与之反应,OH的浓度水平可以作为大气氧化能力的指标。白天HONO在紫外光作用下的光解是OH的重要来源:



然而HONO的来源问题在学术界也存在争议,一般认为NO<sub>2</sub>与水蒸气的反应对于形成HONO具有重要作用<sup>[46]</sup>:

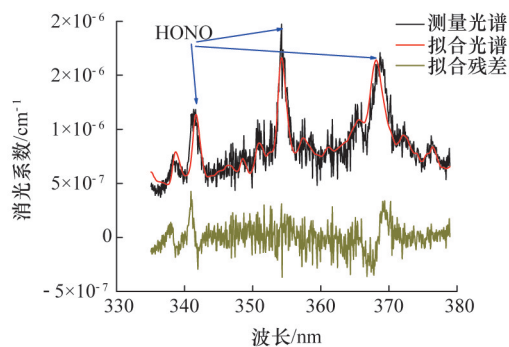


因此HONO以及NO<sub>2</sub>的测量对于理解对流层大气化学变化具有重要的指导意义。目前已经有国内外多个研究小组报道了这方面的相关研究。2006年,Venables等<sup>[16]</sup>及Langridge等<sup>[15]</sup>分别报道了在可见光波段对NO<sub>2</sub>和其他的痕量气体的测量。由于在紫外波段,HONO及NO<sub>2</sub>都有较强的吸收,因此基于紫外波段的IBBCEAS系统能够同时对两种气体进行监测。2008年,Gherman等<sup>[20]</sup>搭建了一套基于紫外光360~380 nm的IBBCEAS系统,同时测量了HONO和NO<sub>2</sub>,在4.5 m腔长及10 min积分时间下实现了0.32×10<sup>10</sup> /cm<sup>3</sup>(HONO)及0.93×10<sup>10</sup> /cm<sup>3</sup>(NO<sub>2</sub>)的探测下限。2012年,Wu等<sup>[30]</sup>用非相干宽带腔增强技术同时测量了开放光路中的HONO和NO<sub>2</sub>。

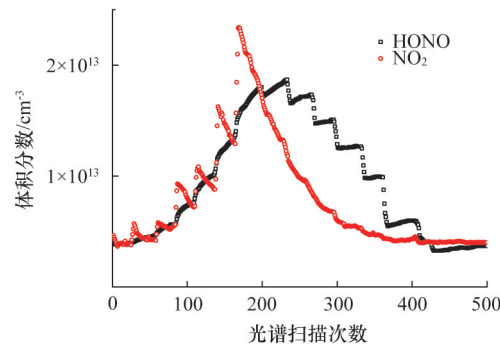
如图3(a)所示,在对光谱消光系数进行最小二乘拟合时,总消光ε可利用多项式表达为

$$\varepsilon(\lambda) = a_0 + a_1\lambda + a_2\lambda^2 + a_3\sigma_{\text{NO}_2} + a_4\sigma_{\text{HONO}} \quad (10)$$

式中,σ<sub>NO<sub>2</sub></sub>、σ<sub>HONO</sub>分别为NO<sub>2</sub>及HONO的参考吸收截面。图3(a)中红线为拟合曲线,黑色为测量光谱,棕色线条为两者拟合残差。图3(b)为拟合获得的NO<sub>2</sub>及HONO浓度随时间变化情况,可见随着每次NO<sub>2</sub>的引入,在密闭腔体内与空气中的水分生成HONO,随NO<sub>2</sub>降低,HONO到达峰值后,成阶梯状下降,逐步清洗腔体。



(a) 消光系统



(b) NO<sub>2</sub>和HONO

图3 NO<sub>2</sub>结合H<sub>2</sub>O生成HONO密封管试验

Fig. 3 NO<sub>2</sub> combined with H<sub>2</sub>O to generate HONO sealed tube test

### 2.2 气溶胶总消光的测量

气溶胶是液体或固体微粒均匀分散在气体中形成的相

对稳定的悬浮体系,由于其独特的理化性质及其在大气中发生的各种物理化学反应,对大气能见度、人体健康、生态系统

和气候变化造成显著影响。近年来,中国京津冀、珠三角和长三角等区域各大城市年均能见度出现不同程度的降低,雾霾天气越来越频繁,气溶胶消光作用所造成大气能见度降低的现象受到广泛关注。2006年,Thompson等<sup>[9]</sup>利用钨灯的腔增强技术对气溶胶消光系数进行了初步测量。2009年,Varma等<sup>[23]</sup>建立了一套腔长为20 m的开放腔增强系统,并运用于德国 Jülich 研究中心的 SAPHIR (simulation of atmospheric photochemistry in a large reaction chamber),模拟舱中大气反应,在630~690 nm波段范围内,对NO<sub>2</sub>、NO<sub>3</sub>以及气溶胶消光特性进行了研究。2012年,中科院安徽光机所的董美丽等<sup>[31]</sup>搭建了一套基于氙灯的IBBCEAS系统,在520~560 nm波段,对NO<sub>2</sub>和气溶胶进行了测量。2013年,Johansson等<sup>[32]</sup>用宽带腔增强吸收光谱技术测量了气溶胶中的碘含量;Washenfelder等<sup>[33]</sup>采用宽带腔增强吸收光谱技术测量了紫外波段的气溶胶消光特性。

图4为在烟灰箱上进行的典型的硫酸铵气溶胶总消光测量实验。试验中引入NO<sub>2</sub>气体作为腔增强在线测量系统的标定气体,在100~200个扫描周期中,引入硫酸铵颗粒物进入烟灰箱,试验中利用一台扫描电迁移率粒径谱仪(SMPS, TSI model 3034)测量颗粒物的粒径分布。如图4(b)所示,选取SMPS测量的a、b、c 3个时间点,分别对应硫酸铵颗粒导入、体积分数达到最高、开始吹扫。对应的3个时间点的粒径分布如图4(c)所示。测得颗粒物的最高体积分数达到 $7.1 \times 10^4 \text{ cm}^{-3}$ ,同时颗粒物粒径增长至约100 nm。硫酸铵颗粒在大气环境中作为一种典型的二次生成颗粒物,其紫外波段上的复折射率已有较多测量,典型值为 $(m=1.55-10^{-7}i)$ <sup>[47]</sup>。然而在紫外波段上存在显著的波长的依赖性,由试验选取的两个波长391 nm和364 nm可见,短波上的消光较长波上的消光更为显著。

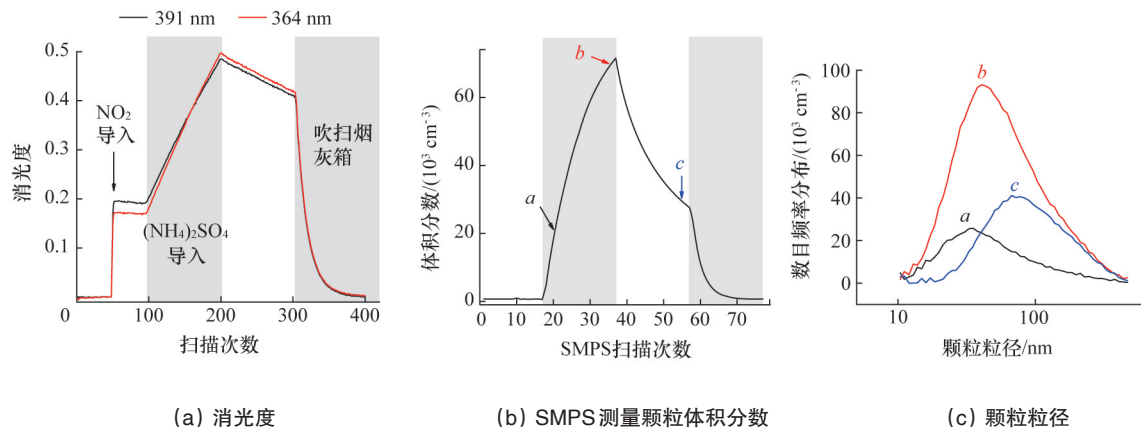
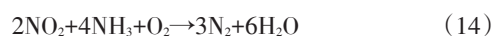


图4 硫酸铵气溶胶烟灰箱消光测量结果

Fig. 4 Ammonia sulfate aerosol induced into chamber at different times of experiment

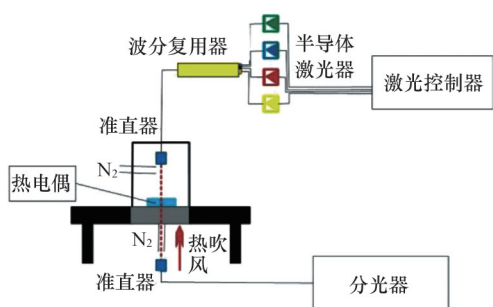
### 2.3 液膜参数的测量

各种工业应用中,存在广泛的液膜形成与蒸发现象。例如,在直接喷射火花点火发动机中活塞头上油膜的形成;在端口喷射式汽油发动机中入口处内壁油膜的形成;灭火应用中水膜的形成,降膜冷却;以及在柴油发动机尾气后处理系统中尿素水溶液液膜的形成。选择性催化还原系统(selective catalytic reduction, SCR)是一种常见的尾气脱硝后处理方式,其主要的化学反应为

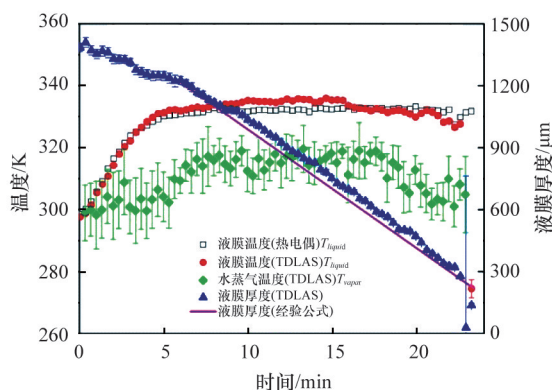


SCR系统中喷射质量分数为32.5%的尿素水溶液,在尿素喷射过程中会在尾气管壁上形成液膜,从而堵塞管路影响系统效率。对液膜厚度进行定量分析,不仅可设计和优化工业过程,也能为仿真模拟提供确切可信的数据。

2014年,上海理工大学杨荟楠等<sup>[48,49]</sup>通过对液态水吸收光谱随温度变化的分析,并结合成熟的TDLAS气体温度测量方法,选取4个半导体激光器测得纯水水膜蒸发过程中随时间变化的水膜厚度、温度以及水膜上方的水蒸气温度,达到同步测量水膜蒸发过程中多个参数的目的,装置和实验结果见图5。在水膜蒸发刚开始的5 min内,水膜温度逐渐上升,当升高到约332 K时保持稳定,该方法测得的水膜温度与热电偶测量结果相比误差小于3 K;水膜在蒸发的最初阶段厚度从1400 μm逐渐降低到1210 μm左右,当水膜温度恒定时,水膜厚度呈线性递减,与经验公式计算得到的水膜厚度变化趋势相同;对于10次重复的实验,水膜的厚度和温度的测量误差分别小于1.5%和0.5 K。该实验表明,TDLAS可实现对水膜多个参数高精度、高灵敏度的在线同步测量,将为深入研究液膜形成、蒸发及流动动态过程提供有效的测量手段。



(a) 液膜测量实验装置



(b) 液膜厚度、温度变化

图5 在透明石英板上的液膜测量实验装置(a)和纯水水膜在蒸发过程中随时间变化的液膜厚度、温度及液膜上方水蒸气温度变化(b)  
Fig. 5 Experimental setup of liquid film measurement on a transparent quartz plate (a), time-resolved measurement of film thickness, liquid-phase temperature and vapor-phase temperature during film evaporation (b)

### 3 结论

随着光电技术本身的不断发展,结合宽带腔增强吸收光谱技术和可调谐激光吸收光谱技术的环境排放在线测量,将具备诸多的优势,如多种气体同时测量,气体与颗粒物同时测量,均相或非均相同时测量,且具有更高的时空分辨能力。

#### 参考文献 (References)

- [1] 曹军骥. PM<sub>2.5</sub>与环境[M]. 北京: 科学出版社, 2014: 1-2.  
Cao Junji. PM<sub>2.5</sub> and environment[M]. Beijing: Science Press, 2014: 1-2.
- [2] Fu T M, Jacob D J, Wittrock F, et al. Global budgets of atmospheric glyoxal and methylglyoxal, and implications for formation of secondary organic aerosols[J]. Journal of Geophysical Research: Atmospheres, 2008, 113: D15.
- [3] Richter A, Burrows J P, Nüß H, et al. Increase in tropospheric nitrogen dioxide over China observed from space[J]. Nature, 2005, 437(7055): 129-132.
- [4] Shao M, Tang X, Zhang Y, et al. City clusters in China: Air and surface water pollution[J]. Frontiers in Ecology and the Environment, 2006, 4(7): 353-361.
- [5] Thompson J E, Spangler H D. Tungsten source integrated cavity output spectroscopy for the determination of ambient atmospheric extinction coefficient[J]. Applied Optics, 2006, 45(11): 2465-2473.
- [6] Vrekoussis M, Wittrock F, Richter A, et al. Temporal and spatial variability of glyoxal as observed from space[J]. Atmospheric Chemistry and Physics, 2009, 9(13): 4485-4504.
- [7] Zhang Y H, Hu M, Zhong L J, et al. Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): Overview[J]. Atmospheric Environment, 2008, 42(25): 6157-6173.
- [8] Zhu T, Shang J, Zhao D F. The roles of heterogeneous chemical processes in the formation of an air pollution complex and gray haze[J]. Science China Chemistry, 2011, 54(1): 145-153.
- [9] Cao J, Xu H, Xu Q, et al. Fine particulate matter constituents and cardiopulmonary mortality in a heavily polluted chinese city[J]. Environmental Health Perspectives, 2012, 120(3): 373-378.
- [10] Brown S S. Absorption spectroscopy in high-finesse cavities for atmospheric studies[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 5219-5238.
- [11] Ball S M, Jones R L. Broad-band cavity ring-down spectroscopy[J]. Chemical Reviews, 2003, 103(12): 5239-5262.
- [12] Engeln R, Berden G, Peeters R, et al. Cavity enhanced absorption and cavity enhanced magnetic rotation spectroscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 1998, 69(11): 3763-3769.
- [13] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. Chemical Physics Letters, 2003, 371(3): 284-294.
- [14] Ball S M, Langridge J M, Jones R L. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy using light emitting diodes[J]. Chemical Physics Letters, 2004, 398(1): 68-74.
- [15] Langridge J M, Ball S M, Jones R L. A compact broadband cavity enhanced absorption spectrometer for detection of atmospheric NO<sub>2</sub> using light emitting diodes[J]. Analyst, 2006, 131(8): 916-922.
- [16] Venables D S, Gherman T, Orphal J, et al. High sensitivity in situ monitoring of NO<sub>3</sub> in an atmospheric simulation chamber using incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. Environmental Science & Technology, 2006, 40(21): 6758-6763.
- [17] Ruth A A, Orphal J, Fiedler S E. Fourier-transform cavity-enhanced absorption spectroscopy using an incoherent broadband light source[J]. Applied Optics, 2007, 46(17): 3611-3616.
- [18] Orphal J, Ruth A A. High-resolution Fourier-transform cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-infrared using an incoherent broadband light source[J]. Optics Express, 2008, 16(23): 19232-19243.
- [19] Langridge J M, Ball S M, Shillings A J L, et al. A broadband absorption spectrometer using light emitting diodes for ultrasensitive, in situ trace gas detection[J]. Review of Scientific Instruments, 2008, 79(12): 123110.
- [20] Gherman T, Venables D S, Vaughan S, et al. Incoherent broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy in the near-ultraviolet: Application to HONO and NO<sub>2</sub>[J]. Environmental Science & Technology, 2008, 42(3): 890-895.
- [21] Vaughan S, Gherman T, Ruth A A, et al. Incoherent broad-band cavity-enhanced absorption spectroscopy of the marine boundary layer species I<sub>2</sub>, IO and OIO[J]. Physical Chemistry Chemical Physics, 2008, 10(30): 4471-4477.
- [22] Washenfelder R A, Langford A O, Fuchs H, et al. Measurement of glyoxal using an incoherent broadband cavity enhanced absorption

- spectrometer[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2008, 8(24): 7779–7793.
- [23] Varma R M, Venables D S, Ruth A A, et al. Long optical cavities for open-path monitoring of atmospheric trace gases and aerosol extinction [J]. *Applied Optics*, 2009, 48(4): B159–B171.
- [24] Wu T, Zhao W, Chen W, et al. Incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy for in situ measurements of NO<sub>2</sub> with a blue light emitting diode[J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(1): 85–94.
- [25] Dixneuf S, Ruth A A, Vaughan S, et al. The time dependence of molecular iodine emission from *Laminaria digitata*[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2009, 9(3): 823–829.
- [26] Meinen J, Thieser J, Platt U, et al. Using a high finesse optical resonator to provide a long light path for differential optical absorption spectroscopy: CE-DOAS[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(8): 3901–3914.
- [27] Ball S M, Hollingsworth A M, Humbles J, et al. Spectroscopic studies of molecular iodine emitted into the gas phase by seaweed[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(13): 6237–6254.
- [28] Thalman R, Volkamer R. Inherent calibration of a blue LED-CE-DOAS instrument to measure iodine oxide, glyoxal, methyl glyoxal, nitrogen dioxide, water vapour and aerosol extinction in open cavity mode[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2010, 3(6): 1797–1814.
- [29] Benton A K, Langridge J M, Ball S M, et al. Night-time chemistry above London: Measurements of NO<sub>3</sub> and N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> from the BT Tower[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2010, 10(20): 9781–9795.
- [30] Wu T, Chen W, Ferrein E, et al. Development of an open-path incoherent broadband cavity-enhanced spectroscopy based instrument for simultaneous measurement of HONO and NO<sub>2</sub> in ambient air[J]. *Applied Physics B*, 2012, 106(2): 501–509.
- [31] 董美丽, 赵卫雄, 顾学军, 等. 宽腔增强吸收光谱技术应用于NO<sub>2</sub>高灵敏度探测及气溶胶消光系数测量研究[C]//S18 大气物理学与大气环境. 北京: 中国气象学会, 2012: 1–5.  
Dong meili, Zhao weixiong, Gu xuejun, et al. Broadband cavity enhanced absorption spectroscopy is applied to NO<sub>2</sub> high sensitivity detection and aerosol extinction coefficient measurement research[C]//S18 atmospheric physics and atmospheric environment. Beijing: China Meteorological Society, 2012: 1–5
- [32] Johansson O, Mutelle H, Parker A E, et al. Quantitative IBBCEAS measurements of I<sub>2</sub> in the presence of aerosols[J]. *Applied Physics B*, 2014, 114(3): 421–432.
- [33] Washenfelder R A, Flores J M, Brock C A, et al. Broadband measurements of aerosol extinction in the ultraviolet spectral region[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6(4): 861–877.
- [34] Arroyo M P, Hanson R K. Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature and line-shape parameters using a tunable InGaAsP diode laser[J]. *Applied Optics*, 1993, 32(30): 6104–6116.
- [35] Webber M E, Baer D S, Hanson R K. Ammonia monitoring near 1.5 μm with diode-laser absorption sensors[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(12): 2031–2042.
- [36] 张春晓, 王飞, 李宁, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱技术光信号相关法氨气浓度流速同时测量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, 29(10): 2597–2601.  
Zhang Chunxiao, Wang Fei, Li Ning, et al. Ammonia gas concentration and velocity measurement using tunable diode laser absorption spectroscopy and optical signal cross-correlation method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(10): 2597–2601.
- [37] Seidel A, Wagner S, Ebert V. TDLAS-based open-path laser hygrometer using simple reflective foils as scattering targets[J]. *Applied Physics B*, 2012, 109(3): 497–504.
- [38] 王超, 王飞, 邢大伟, 等. 利用可调谐半导体激光吸收光谱技术对燃烧环境中的CO在线测量[J]. *燃烧科学与技术*, 2014, 20(2): 176–180.  
Wang Chao, Wang Fei, Xing Dawei, et al. In situ measurements of CO concentration in combustion environment based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Journal of Combustion Science and Technology*, 2014, 20(2): 176–180.
- [39] Pogány A, Ott O, Werhahn O, et al. Towards traceability in CO<sub>2</sub> line strength measurements by TDLAS at 2.7 μm[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 147–157.
- [40] Wagner S, Fisher B T, Fleming J W, et al. TDLAS-based in situ measurement of absolute acetylene concentrations in laminar 2D diffusion flames[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2009, 32(1): 839–846.
- [41] Ray A, Bandyopadhyay A, Sanjar D. A simple scanning semiconductor diode laser source and its application in wavelength modulation spectroscopy around 825 nm[J]. *Optics and Laser Technology*, 2007, 39(2): 359–367.
- [42] 王飞, 黄群星, 李宁, 等. 利用可调谐半导体激光光谱技术对含空气中NH<sub>3</sub>的测量[J]. *物理学报*, 2007, 56(7): 3867–3872.  
Wang Fei, Huang Qunxing, Li Ning, et al. The tunable diode laser absorption spectroscopy for measurement of NH<sub>3</sub> with particles[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(7): 3867–3872.
- [43] Namjou K, Roller C B, Keich T E. Determination of exhaled nitric oxide distributions in a diverse sample population using tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Lasers and Optics*, 2006, 85(2–3): 427–435.
- [44] 阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1927–1930.  
Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, et al. Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser[J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1927–1930.
- [45] Schlosser H E, Wolfrum J, Ebert V, et al. In situ determination of molecular oxygen concentrations in full-scale fire-suppression tests using tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2002, 29(1): 353–360.
- [46] Kleffmann J, Becker K H, Wiesen P. Heterogeneous NO<sub>2</sub> conversion processes on acid surfaces: Possible atmospheric implications[J]. *Atmospheric Environment*, 1998, 32(16): 2721–2729.
- [47] Myhre G, Stordal F, Berglen T F, et al. Uncertainties in the radiative forcing due to sulfate aerosols[J]. *Journal of the Atmospheric Sciences*, 2004, 61(5): 485–498.
- [48] 蔡小舒, 周骛, 杨荟楠, 等. 燃烧与流场在线测量诊断方法研究进展[J]. *实验流体力学*, 2014, 28(1): 12–20.  
Cai Xiaoshu, Zhou Wu, Yang Huinan, et al. Research advances in the in-line measurement techniques for combustion and flow field[J]. *Journal of Experiments in Fluid Mechanics*, 2014, 28(1): 12–20
- [49] 杨荟楠, 郭晓龙, 苏明旭, 等. 基于TDLAS技术在线测量气流道内液膜动态厚度[J]. *中国激光*, 2014, 41(12): 1208010–1–1208010–6.  
Yang Huinan, Guo Xiaolong, Su Mingxu, et al. Liquid-water film-thickness online measurement in a flow channel by TDLAS[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(12): 1208010–1–1208010–6.

(编辑 陈华姣)