

用选支 CO 激光监测大气中 NO 的浓度

王庚辰 孔琴心
(中国科学院大气物理所)

杨恒志
(中国科学院环境化学所)

用激光监测大气污染是一种很有前途的方法。目前用激光可探测的环境污染物达 40 余种,其中 90% 以上是气体^[1-4]。在利用红外激光监测气体污染物的各种方法中,以长程吸收法最有效,它不仅能现场监测,而且可以遥测。氮氧化物是大气中重要的监测对象,它对大气的化学平衡,尤其是对大气中的臭氧平衡起着重要的作用,为此我们用选支 CO 激光对 NO 的光谱特性及监测进行了研究。

一、长程吸收测污原理

波数为 ν 的激光束在通过大气路径 L 时的衰减为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp \left[- \int_0^L \sigma(\nu, z) dz \right] \quad (1)$$

式中, $I_0(\nu)$ 和 $I(\nu)$ 分别为激光的初始强度和通过路径 L 后的强度, $\sigma(\nu, z)$ 是衰减系数。

用激光长程吸收法监测路径 L 上的大气污染气体时,式(1)为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \cdot T \cdot S(\tau) \exp \left[- \sum_{i=1}^N \int_0^L k_i(\nu) \cdot C_i(z) dz \right] \quad (2)$$

式中 $i = 1, 2, \dots, N$ 来表示对激光频率 ν 处衰减有贡献的气体种类, C_i 表示 i 气体的浓度, T 是测量系统中的能量透过系数, $S(\tau)$ 表示大气变化引起的时间起伏因子。可见选用某一特定波长对某一给定大气污染气体作浓度测量需要解方程(2),这是相当复杂的,而且在一般情况下无法求解。如果采用双波

长进行差分吸收测量,则问题可得到简化。由式(2)得:

$$\frac{I(\nu_1)}{I(\nu_2)} = \frac{I_0(\nu_1)}{I_0(\nu_2)} \cdot \frac{T_1 \cdot S(\tau)}{T_2 \cdot S_2(\tau + \tau)} \cdot \exp \left\{ - \sum_{i=1}^N \int_0^L [k_i(\nu_1) - k_i(\nu_2)] C_i dz \right\} \quad (3)$$

式中脚码 1, 2 分别表示测量频率和参考频率, τ 表示两频率之间的转换时间间隔。

由式(3)可知,在所选择的激光波长处,若同时有多种污染气体的吸收存在,必须进行多波段测量。显然,如果仔细选择测量波长和设计光学系统,使得 $T_1 \approx T_2$, $S_1(\tau) = S_2(\tau + \tau)$, 并使该波长只有一种气体的吸收占绝对优势,根据式(3)不难得到该气体在探测路径上的平均浓度。本工作中对 NO 浓度的测定就是根据上述分析进行的。

二、测定 NO 浓度的模拟实验和现场实验

1. 室内模拟实验

根据 NO 对某些波长的激光吸收的特性

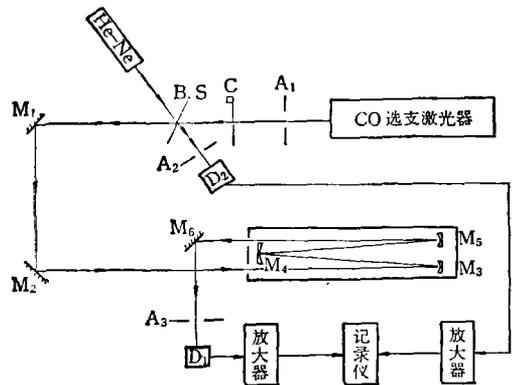


图 1 实验装置示意图

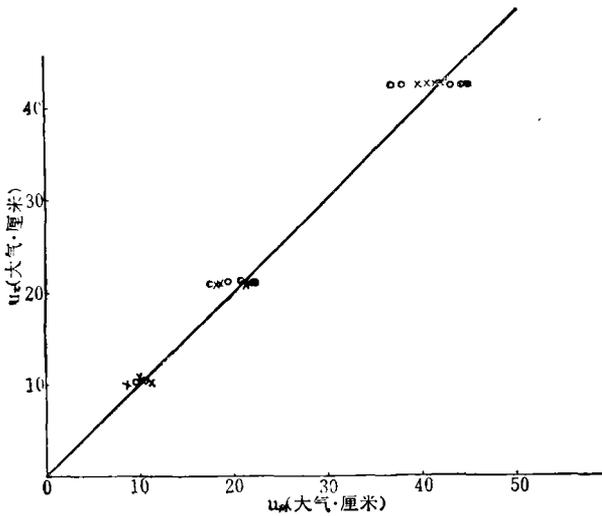


图 2 NO 模拟测定和实测浓度的关系
(○、×、● 分别表示选用不同波长得到的 $u_{测}$)

可按(3)式用长程吸收法对 NO 的浓度进行室内模拟测量,测量装置见图 1。

CO 激光的选择原则是 NO 对它有足够的吸收,而大气中水蒸汽对它的吸收很少。模拟测量选用 CO 激光的波长为 1863.655 厘米⁻¹和 1842.808 厘米⁻¹。为方便比较,同时进行了单波长吸收和双波长差分吸收测量。双波长测量选用的参考激光波长为 1855.632 厘米⁻¹,在一个大气压下进行,光程长度为 36 米。图 2 是测量结果 $u_{测}$ 和实际浓度 $u_{实}$ 的关系。实验结果令人满意。

2. 现场实验

根据长程吸收法测定原理,本文分别选用了 1863.655 厘米⁻¹和 1842.808 厘米⁻¹两条 CO 激光对汽车尾气中的 NO 浓度进行了现场监测,参考波长为 1880.901 厘米⁻¹,图 3 为现场测定的光路示意图,测量装置由光源、发射系统、合作目标和接收记录系统组成,实验

结果见表 1。

一辆慢速行驶的汽车可使途中大气 NO 的浓度升高到 0.85 大气·厘米/公里,即 8.5ppm,这要比一般城市空气中 NO 的背景浓度高 10—20 倍^[5],当然实际大气中,尤其是城市大气中,NO 的浓度可以在很大范围内变化,它取决于各类燃料的燃烧情况,各类机动车的行驶情况以及气象条件等因素,本测量结果证实,在车辆繁多的马路上和停车场附近,大气中 NO 的浓度大大增加。

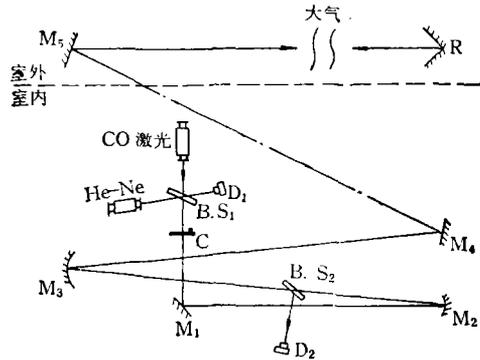


图 3 NO 浓度现场监测装置示意图

三、误差的来源

本实验所选择的测量波段,除水蒸气外,其他气体对测定的影响可忽略不计^[5]。大气中各类气溶胶粒子在 CO 激光各谱线范围内对辐射的衰减具有连续和缓慢变化的特性,因此在双波长测定中可不考虑它的影响。透过率和吸收系数测定误差引起 NO 浓度的测定误差一般为 10—15%,本装置测定 NO 浓度的绝对误差为 0.01—0.1 大气·厘米。综上所述表明,本实验的误差主要来源于(1)大气中 NO 以外的其他组分的干扰,(2)透过率和吸收系数的测定误差。

四、结 论

1. CO 激光器的很多发射谱线处在 NO 的 4.7 微米吸收带范围内,本实验用 CO 激光做光源,选择合适的波段,获得了 NO 吸收特

表 1 汽车尾气中 NO 浓度(大气·厘米)

测量序号	1	2	3	4	5	6	7	8
测量结果	0.298	0.249	0.156	0.107	0.228	0.179	0.258	0.209

性及其变化规律,为用激光长程监测 NO 浓度提供了必要的数据,并可连续监测大气中 NO 污染状况。

2. NO 4.7 微米吸收带和 H₂O 6.3 微米吸收带中的很多吸收线都相互重叠,在实际工作中应当仔细选择 CO 激光的波段,确切估计水蒸气对测定结果的影响。用 5.2—6.3 微米 CO 激光监测大气中 NO 的背景浓度是比较困难的,但是它能有效地监测大气中大于

1ppm 的 NO 污染源。

参 考 文 献

- [1] Morgan, G. B. et al., *Science*, **170**, 239(1970).
- [2] Hast, P. L., *Appl. Spectroscopy*, **24**(2), 161 (1970).
- [3] Ninkley, E. D., *Optical and Quantum Electronics*, **8**(2), 155(1976).
- [4] Meuzies, R. T., *Appl. Opt.* **10**(7), 1532(1971).
- [5] Heicklen, J., 大气化学,吴景学等译,湖南科学技术出版社,长沙,1981年。

应用 ¹⁵N 研究土壤-植物系统中 氮素淋失动态

张福珠 熊先哲 戴同顺 韩淑华

(中国科学院林业土壤研究所)

七十年代以来,氮污染问题在国外有所重视,并进行了系统研究^[1-3]。Kohl 等人(1971)认为河流中硝酸盐主要是以地下水渗滤方式进入的,氮肥是水体中氮污染物的最主要来源。据报道,美国伊利诺斯州 25 英尺或更浅的水井中有 25% 水中硝态氮超过 10ppm;在干旱地区,地下水氮污染更为严重。我国对氮污染研究则刚刚开始,据北京市水文地质大队的研究,北京市城区、东南郊及西郊等地下水中,约有 30% 水样能检出 NO₃⁻,并能普遍测出 NO₂⁻。1980 年我们对京津渤地区的河流、水井和水库等进行三氮(NO₃⁻-N, NO₂⁻-N, NH₄⁺-N)含量的测定,结果表明,在凉水河、通惠河等河流中氮的含量较高,地下水中硝酸根浓度普遍比过去有所增加。因此,京津渤地区氮污染是一个亟待解决的问题。

本工作针对京津渤地区环境特点,探讨农田生态系统在施用不同 ¹⁵N 化肥条件下土壤-植物系统中氮素淋失的动态及其规律,为

进一步阐明氮污染水源的特征及防治提供理论依据。

一、材料和方法

土壤-植物系统模拟试验于 1980 年在本所防鸟网室内进行。土壤采自北京地区石灰性浅色草甸土(潮土),该土都用清水浇灌,为非污染土。土壤基本性状见表 1。采取土层厚度为 90 厘米,按田间原有层次装入高 100 厘米、内径 10 厘米圆型的 PVC 管中(开放式渗滤计),管的最下部装入少量卵石和粗砂,同时用二层玻璃纤维布紧紧盖住,上面装土 13.5 斤。为了较接近于田间条件,将 PVC 管埋入用砖砌成的长方形土池中。下端呈漏斗状,接橡皮管。取样时,管内水自由流下,无色不浑浊,不采样时,管子用螺旋夹夹住,以防溢流。

供试作物为水稻(农垦 19)。试验中以磷、钾肥作基肥,施用三种形态的标记氮肥:硫酸-¹⁵N 丰度为 23.39%,尿素和硝铵——¹⁵N