

基于激光吸收光谱开放式大气 CO₂ 的在线监测

何莹, 张玉钧, 阚瑞峰, 夏慧, 耿辉, 阮俊, 王敏, 崔小娟, 刘文清

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 二氧化碳(CO₂)作为最主要的温室气体, 引发的气候变化和生态环境问题已经成为世界关注的焦点, 因此在线监测环境大气中 CO₂ 浓度, 分析生态系统的 CO₂ 通量是重要任务。将可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术与开放式长光程技术相结合设计大范围 CO₂ 监测仪, 系统选择 CO₂ 在近红外 1.57 μm 附近的吸收线, 以 30 s 的时间分辨率对城郊大气 CO₂ 浓度进行了连续测量, 得出日变化和连续监测结果。结果表明在无污染排放源的城市郊区, 大气中的 CO₂ 具有明显的日变化周期性, 基本特点是白天浓度低, 夜间浓度高。监测仪不需要气体采样、具有高灵敏度、高分辨性、可快速在线监测、调校简单等优点, 检测限可以达到 4.2×10^{-7} 。为生态系统中的温室气体大范围通量监测提供了有效的方法。

关键词 激光吸收光谱; 开放光程; 二氧化碳

中图分类号: O443.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)01-0010-04

引言

近年来温室气体引发的气候变化和生态环境问题已经成为世界关注的焦点, 直接威胁着人类的生存发展。CO₂ 作为最主要的温室气体, 约 60 % 的温室效应是由 CO₂ 引起的。自 1750 年工业革命以来, 大气中的 CO₂ 含量已经增加了 30 % 以上, 目前已经达到了 250 年来的最高水平。因此, 对环境大气中的 CO₂ 浓度进行高灵敏在线遥测, 可以用于监测陆地生态系统中的 CO₂ 通量, 对了解局地气候、治理环境等方面意义重大^[1,2]。

根据陆地生态系统排放(吸收)主要痕量气体的基本特征和近地层大气中气体传输的机制, 近年来发展了各种通量测量方法^[3]。但由于陆地生态系统排放(吸收)痕量气体通量值很低, 过程复杂, 不同气体之间相互影响, 使得观测困难。目前用于测定温室气体通量的方法主要包括箱法、微气象学法、超大箱长光程红外外光谱法以及同位素法, 最常用的是微气象学法和箱法。但箱法容易减弱气体的空间变化, 由于箱法效应造成了很多不确定因素, 会扰动土壤环境, 最后影响到 CO₂ 的产生和传输过程; 微气象学法只能提供局地结果, 其中涡度相关技术应用很广泛, 但是观测碳通量仍然受到采样点、观测过程、局部通量, 以及植被密度、风速大小等因素的限制, 无法在山区、城市等复杂地形情况下使用。

随着光谱学技术的发展, 利用高灵敏光谱技术能够获得

高精度痕量气体浓度信息, 采用光谱学技术的通量梯度测量方法成为国内外发展的最新动向。主要利用了近 20 年发展起来的可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术, 它是一种高灵敏、高分辨、快速在线非接触监测^[4]的痕量气体吸收光谱检测技术, 利用可调谐半导体激光器窄线宽和波长可调谐特性实现对气体单根分子吸收谱线进行探测。TDLAS 技术与开放式长光程技术相结合, 监测范围广、不需要气体采样、不受环境地形限制、调校简单、能够实现 10^{-9} 甚至 10^{-12} 量级的检测灵敏度, 具有大范围动态监测的优势, 对了解某区域长期 CO₂ 排放规律和变化趋势, 长期监测生态系统中的 CO₂ 碳通量提供了有效方法。

针对环境大气中 CO₂ 的高灵敏在线监测需要, 将激光吸收光谱技术、谐波检测技术及数据处理技术相结合, 设计了基于 TDLAS 的开放式 CO₂ 在线监测系统, 对城市郊区无工业污染源的区域进行了连续监测, 分析了系统性能。

1 系统设计

1.1 光源选择

根据 HITRAN 数据库, 结合所使用激光器的波长可调谐范围, 由于 CO₂ 在 1.57 μm 附近的吸收线很多, 选取调谐范围内线强最强的一条吸收谱线, 即数据库中波长为 1572.3 nm 处的振-转吸收谱线, 其线强为 10^{-23} 量级。由于半导体激光的输出具有极高的单色性, 即提供了相对于干扰

收稿日期: 2007-11-20; 修订日期: 2008-02-25

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(50534050)和中国科学院知识创新重要方向性项目(KJ CX2-SW-W27)资助

作者简介: 何莹, 女, 1983 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: heyong051111@163.com

气体的明确辨别。系统采用中心波长在 1 572.3 nm 处的分布反馈式 (DFB) 激光器作为光源。

1.2 系统组成

基于 TDLAS 开放式长光程 CO₂ 在线监测仪主要由光学部分和电子学部分组成, 将各个分离的元器件集成到两个机箱中, 系统原理图如图 1 所示。

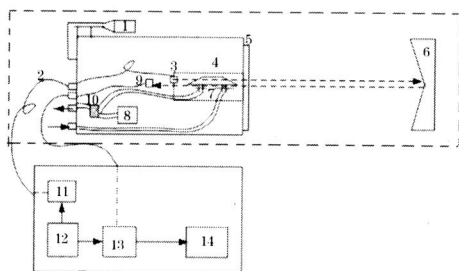


Fig 1 system schematic diagram

1: 瞄准器; 2: 光纤; 3: 自聚焦透镜; 4: 光学收发望远镜; 5: 菲涅耳透镜; 6: 反射镜阵列; 7: 校准池; 8: 泵; 9: 探测器; 10: 三通阀; 11: 激光器; 12: 温度电流控制电路和信号发生电路; 13: 锁相放大电路; 14: 信号采集和处理器

开放式的光学部分主要包括光学收发望远镜、角反射镜阵列、中心波长 1 572.3 nm 的 DFB 激光器、校准池、传输光纤等, 如图 1 中虚线框所示。其中激光器作为光学发射装置, 菲涅耳透镜作为光学接收装置, 两者间安装凹透镜和凸透镜组成扩束系统, 构成光学收发望远镜结构。设计在菲涅耳透镜中心开一个孔使激光器尾纤输出的激光经过透镜组扩束后从开孔输出, 到达角反射镜阵列后按原光路反射。反射光由菲涅耳透镜接收并汇聚, 传输到红外探测器转换为电信号。

电子学部件主要包括激光器温度和电流控制电路、信号发生电路、锁相放大电路、信号采集和处理器, 如图 1 中实线框所示。温度和电流控制电路通过对激光器温度和电流的调节, 分别实现激光器波长的粗调和微调, 将激光波长调谐到 1 572.3 nm 处检测 CO₂ 吸收线; 信号发生电路产生的锯齿波信号叠加在激光器驱动电流上实现激光输出波长扫描, 数据采集同步触发信号是由信号发生电路产生的并与锯齿扫描信号同步的脉冲触发信号; 锁相放大电路用于波长调制光谱中的谐波检测, 从探测器输出电信号中提取出二次谐波信号; 信号采集和处理器完成锁相放大电路输出电信号的采集处理和浓度反演。

对于开放式长光程光学系统设计时, 考虑了以下关键问题: (1) 透射式设计: 在已知有效通光口径、波长、透镜焦距等因素的情况下进行镜面设计, 如选用图 2 中 a: 平凸、b: 凸平、c: 双凸几种非球面镜, 计算得到的镜面厚度至少大于 40 mm, 增加了成本和重量。本系统采用的菲涅耳透镜实现光会聚作用, 如图 2 中 d 所示, 其镜面厚度仅有几个毫米, 各环带球面曲率半径按消除球差的要求进行加工, 相对孔径 (通光口径与焦距之比) 达到 1 : 1。与前几种非球面镜相比, 其重量轻, 成本低, 满足使用要求。(2) 光路对准: 实验中放置好角反射镜阵列, 通过瞄准器使用可见光激光器进行探测器位置的调整, 确保最大程度的接收发射光。(3) 定标问题:

系统设计在光路中嵌入一个 10 cm 校准池, 通过向其充入已知浓度的 CO₂ 气体完成标定。

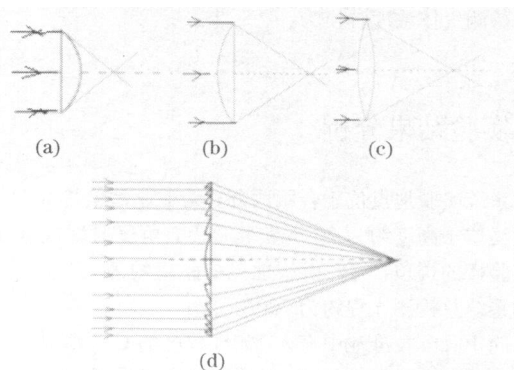


Fig 2 Lens configuration

2 系统工作原理

2.1 基本原理

根据比尔-朗伯 (Beer-Lambert) 定律, 对于单一频率的辐射光, 无气体吸收时的光强 I_0 通过光程为 L 的充有待测气体的吸收池后, 透射光强可表示为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda) c L] \quad (1)$$

其中 $\sigma(\lambda)$ 表示气体分子的吸收截面, c 为气体分子数浓度。

在近红外气体吸收系数很小, 满足 $|\sigma(\lambda) c L| < 1$, 则 (1) 式可以表述为:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) [1 - \sigma(\lambda) c L] \quad (2)$$

展开为傅里叶级数, 得知二次谐波系数与激光光强、气体吸收截面、气体浓度及光程成正比^[5]:

$$I_{2f} \propto I_0 \sigma c L \quad (3)$$

其中 σ_0 为吸收线中心的吸收系数。系统利用锁相放大器可以分离出二次谐波分量 (2f), 其谐波信号的峰值出现在中心波长处, 而且与气体浓度及光程成正比, 实际应用中通常选它作为检测信号^[6]。

2.2 系统浓度反演方法

系统中使用定标方法为: 向 10 cm 校准池充入 100 % 浓度的 CO₂ 气体, 此时检测到的信号是的大气中长光程 CO₂ 信号与校准池 10 cm 的 CO₂ 信号之和; 再将校准池抽真空, 得到大气的 CO₂ 信号谱线, 两者之差即为校准池中的标准气体吸收谱线, 将其作为定标谱线。根据标准气体的二次谐波信号, 对待测气体的二次谐波信号进行最小二乘线性拟合得到拟合系数^[7], 标准气体的浓度乘以拟合系数得到待测气体浓度, 从而解决开放光路测量系统中的定标问题。

线性最小二乘法浓度拟合: 标准气体信号为 $\{x_i\}$, 待测气体信号为 $\{y_i\}$, i 为采样点数, 设拟合方程为:

$$y = ax + b \quad (4)$$

式中: a , b 为拟合系数。

由于二次谐波信号的幅度与浓度和光程直接成正比关系, 则有:

$$c_d L_1 = a c_s L_2 \quad (5)$$

其中 c_d 为大气中 CO₂ 气体浓度, c_s 为校准池中的标准 CO₂

气体浓度, a 为拟合系数, L_1 , L_2 分别为开放光路长度和校准池长度。

待测气体浓度转换为:

$$c_d = ac_s L_2 / L_1 \quad (6)$$

3 实验结果分析

系统实验地点位于合肥西郊, 无工业污染排放源, 发射望远镜位于高度约为 20 m 实验楼上, 角反射镜放置在另一个实验楼的楼顶, 与发射望远镜的距离约为 360 m, 由此得到的系统总检测光程约为 720 m。

向 10 cm 校准池中充入 100 % 浓度的 CO_2 气体, 得到的定标谱线如图 3 所示。对谱线进行最小二乘拟合, 由 (6) 式进行浓度反演, 可以获得大气中待测的 CO_2 浓度。在本实验过程中选择每天定标一次。

选取系统监测的一天 CO_2 浓度变化值 (见图 4)。由图 4 可看出城郊大气中 CO_2 变化的总体趋势: 城郊大气中 CO_2 浓度变化的总趋势是白天降低, 最小值一般出现在 10 : 00 ~ 12 : 00 左右; 随后下午到晚上浓度持续回升, 最高值一般出现在晚上 18 : 00 ~ 20 : 00 前后, 之后浓度又呈下降趋势。

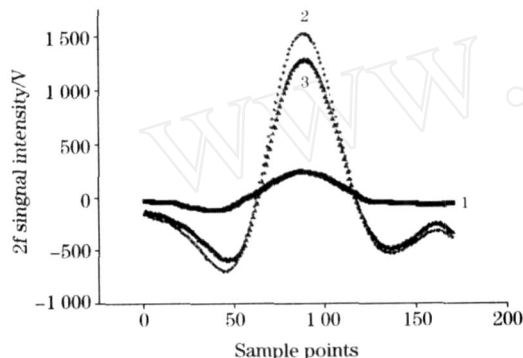


Fig. 3 2f signal calibration curve

- 1: Calibrating curve;
- 2: 2f signal of atmospheric CO_2 & standard CO_2 ;
- 3: 2f signal of atmospheric CO_2

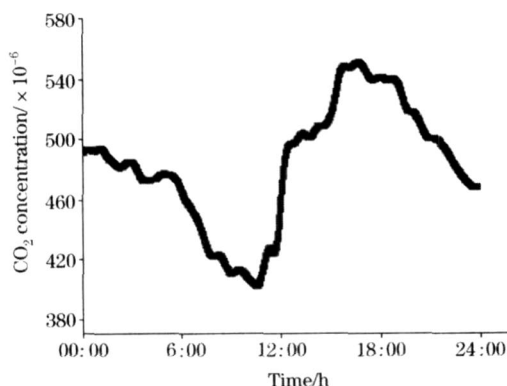


Fig. 4 Diurnal change of CO_2 concentration in suburb

在 2007 年 9 月 5 号到 9 号, 对 CO_2 定标后的浓度变化进行了连续监测, 浓度曲线如图 5 所示: 监测结果表明合肥西郊大气中的 CO_2 浓度变化具有比较明显的日周期性, 浓度白天低、夜晚高, 平均浓度在 $380 \sim 570 \times 10^{-6}$ 之间变化, 且趋势相同。对采集到的信号进行多次累加平均可以提高信号的信噪比, 由于浓度监测是一个长期趋势, 可以根据实际所需要的时间分辨率来确定平均时间, 在本监测过程中约 30 s 的时间分辨率得到一个浓度值。720 m 总光程达到的检测限约为 4.2×10^{-7} 。

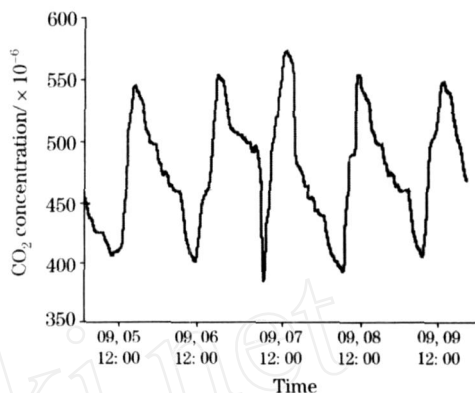


Fig. 5 Result of continuous monitoring

开放式 TDLAS 监测仪是在无任何工业污染源, 周围有植被覆盖, 几乎没有机动车运行的城郊区域, 对天气变化平稳的大气 CO_2 进行监测的。白天由于植物的光合作用, CO_2 通量的输送方向是从大气向植被, CO_2 浓度呈下降趋势, 在中午输送达到负的最大值, 此时光合作用最强; 在夜晚, 植物光合作用停止, 呼吸作用向大气释放 CO_2 , 其通量输送方向与白天相反, 晚间达到正的最大值。由于周围有植被, 光合作用较强, 因而 CO_2 通量的日变化幅度明显, 可以推知其浓度的日变化与温度有一定的负相关关系。

4 结 论^[8-11]

采用波长调制技术、谐波检测与开放式长光程技术相结合的 TDLAS 技术实现了大气中的 CO_2 的高灵敏度在线监测。设计的监测系统在 2007 年秋季对合肥西郊大气中的 CO_2 进行了连续监测, 结果表明其浓度日变化具有很好的周期性: 在无外界 CO_2 排放源影响的情况下日变化的基本特点是白天低、夜晚高, 仪器的检测限达到 4.2×10^{-7} 。监测仪可以实现环境大气中大范围 CO_2 连续在线监测的要求, 其稳定性好、灵敏度高、调校简单, 此方法具有可行性。通过选择合适功率的激光器和探测器, 可以实现更长光程和区域的气体监测, 进一步降低检测限。通过不同波长激光器和待测气体吸收线的选择, 还可以实现对多种温室气体大范围通量监测和定量分析。

参 考 文 献

- [1] Ramanathan V, Cicerone R J, et al. Journal of Geophysical Res. , 1985, 90: 5547.
- [2] LI Jing, LIU Shu-hua, MAO Yu-hao, et al(李 婧, 刘树华, 茅宇豪, 等). Chinese Journal of Geophysics(地球物理学报), 2006, 49(5): 1298.
- [3] Baldocchi D, Valentini R, Running S, et al. Thematic Issue of Global Change Biology, 1996, 2(3): 159.
- [4] Werle P. Spectrochimica Acta, 1998, A54: 197.
- [5] KAN Rui-feng, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 392.
- [6] CHEN Dong, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng, et al(陈 东, 刘文清, 阚瑞峰, 等). Optical Technology(光学技术), 2006, 32(2): 598, 603.
- [7] WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-yun, LIU Wen-qing, et al(王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 等). Optical Technology(光学技术), 2006, 32(5): 717.
- [8] Roths J, Zenker T, Parchatka U, et al. Appl. Opt., 1996, 35(36): 7075.
- [9] Feher M, Martin P A. Spectrochimica Acta, 1995, A51: 1579.
- [10] KAN Rui-feng, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al. Chinese Optics Letters, 2006, 4(2): 116.
- [11] TU Xing-hua, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(涂兴华, 刘文清, 张玉钧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(7): 1190.

Open-Path Online Monitoring of Ambient Atmospheric CO₂ Based on Laser Absorption Spectrum

HE Ying, ZHANG Yu-jun, KAN Rui-feng, XIA Hui, GENG Hui, RUAN Jun, WANG Min, CUI Xiao-juan, LIU Wen-qing
Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract With the conjunction of tunable diode laser absorption spectroscopy technology(TDLAS) and the open long optical path technology, the system designing scheme of CO₂ on-line monitoring based on near infrared tunable diode laser absorption spectroscopy technology was discussed in detail, and the instrument for large-range measurement was set up. By choosing the infrared absorption line of CO₂ at 1.57 μm whose line strength is strong and suitable for measurement, the ambient atmospheric CO₂ was measured continuously with a 30 s temporal resolution at an suburb site in the autumn of 2007. The diurnal atmospheric variations of CO₂ and continuous monitoring results were presented. The results show that the variation in CO₂ concentration has an obvious diurnal periodicity in suburb where the air is free of interference and contamination. The general characteristic of diurnal variation is that the concentration is low in the daytime and high at night, so it matches the photosynthesis trend. The instrument can detect gas concentration online with high resolution, high sensitivity, high precision, short response time and many other advantages, the monitoring requires no gas sampling, the calibration is easy, and the detection limit is about 4.2×10^{-7} . It has been proved that the system and measurement project are feasible, so it is an effective method for gas flux continuous online monitoring of large range in ecosystem based on TDLAS technology.

Keywords Laser absorption spectroscopy; Open-path; CO₂

(Received Nov. 20, 2007; accepted Feb. 25, 2008)