

可调谐半导体激光吸收光谱法监测二氧化碳的通量

宋雪梅, 刘建国, 张玉钧, 曾宗泳, 何莹, 崔益本, 陈寅, 田勇志, 张亮

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

摘要 含碳温室气体浓度增加所加剧的温室效应是气候变化的重要原因, 大面积范围内二氧化碳气体通量的测量对于评价各类陆地生态系统对大气中主要温室气体浓度的贡献具有重要的意义。可调谐半导体激光吸收(TDLAS)光谱技术具有高分辨率、高灵敏度以及快速响应等特点, 是痕量气体高灵敏快速监测的新方法。文章以可调谐分布反馈半导体激光器作为光源, 通过波长调制方法对 1.573 μm 附近二氧化碳气体某一吸收线的二次谐波信号测量, 结合激光分束技术, 实现对不同高度层面 700 多米光程范围内二氧化碳气体浓度的快速在线检测。结合大口径闪烁仪测量出来的莫宁-奥布霍夫长度和特征速度, 通过公式计算得到一天内二氧化碳气体的通量在 $-1.5 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 范围内的波动, 突破了目前对近地面痕量气体通量的监测只能提供局地结果的情况, 使大面积范围内痕量气体通量的测量成为可能。

关键词 可调谐半导体激光吸收光谱; 二氧化碳浓度; 二氧化碳通量

中图分类号: O472.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)01-0184-04

引言

全球变化已经成为人类最关心的环境问题, 它的核心是气候变化, 含碳温室气体浓度增加所加剧的温室效应是气候变化的主要原因。正确客观的评价各类陆地生态系统对大气中主要温室气体浓度的贡献是当前全球变化和全球气候、环境变化研究中的重要内容^[1]。

长期以来, 人们根据陆地生态系统排放(或吸收)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, 发展了各种通量测量方法。但是, 由于陆地生态系统排放和吸收痕量气体的过程极为复杂, 不同痕量气体排放和吸收之间相互影响, 而且这些痕量气体的通量值很低, 给观测带来很大困难。而且地气交换过程涉及从微小尺度到中尺度, 范围宽广, 然而迄今为止, 在几公里到几十公里尺度上, 特别在非均匀下垫面和地形起伏情况下, 有代表性的区域湍流通量的观测及有关分析研究, 仍然非常困难。因此, 测量大气痕量气体通量的方法非常关键^[2]。

可调谐半导体激光器调制光谱技术(TDLAS)是利用二极管激光器波长扫描特性, 获得被测气体的特征吸收光谱范围内的吸收光谱, 由二次谐波从而对污染气体进行定性或者定量分析, 具有高分辨率、高灵敏度以及响应时间快等特点, 具有非侵入式原位快速在线测量和遥测等的特有优势,

已日益广泛地应用于测量气体污染物的浓度、有毒气体泄漏遥测、大气质量监测等^[3-7]。

本文基于开放光路的可调谐半导体激光器调制光谱技术(TDLAS), 以 1.573 μm 的 DFB 激光器作为光源, 采用波长调制技术和激光分束技术, 通过检测 1.573 μm 附近二氧化碳的单根吸收线, 实现了对两个不同高度层面上二氧化碳浓度的快速在线监测。结合近年来刚刚发展起来的大口径闪烁仪测量出的莫宁-奥布霍夫长度和特征速度, 以实现测量几百米光程范围内二氧化碳温室气体的通量。

1 实验原理与实装备

1.1 实验原理

根据 Beer-Lambert 定律, 被测物质对红外光的吸收服从以下公式^[8]

$$I(\nu) = I_0(\nu)e^{-\sigma l} \quad (1)$$

式中, $I(\nu)$ 为气体吸收后的光强, $I_0(\nu)$ 为没有气体吸收时的光强, σ 为每个分子的吸收截面, c 为被测物质的浓度, l 为总的气体吸收光程长。在近红外气体的吸收系数很小时, 满足 $-\sigma cl \leq 0.05$ ^[9], 则式(1)可以表述^[10]为

$$I_\lambda = I_0(\lambda)[1 - \sigma cl] \quad (2)$$

实验在大气压下进行, 吸收线形可以用洛伦兹(Lorentz)线形来描述^[10], 带入吸收线形并展开为傅里叶级数得到二

收稿日期: 2010-03-06, 修订日期: 2010-06-08

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX-YW-411)资助

作者简介: 宋雪梅, 女, 1986年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在职研究生 e-mail: xuemeis@aiofm.ac.cn

次谐波系数^[10-13]的关系式

$$I_{2f} \propto I_0 \sigma_0 c l \quad (3)$$

可见 2f 信号的幅度与浓度和光程直接成正比。系统的标定池直接内置于光路中间, 可以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法线性拟合得到拟合系数, 标准气体的浓度乘以拟合系数得到测量气体的浓度。转换关系如下式

$$c_d L_1 + c_s L_2 = a c_s L_2 \quad (4)$$

式中 c_d 为大气中二氧化碳的气体浓度, c_s 为标定池中的标准二氧化碳气体浓度, a 为拟合系数, L_1 和 L_2 分别为开放光路长度和校准池长度。

转换为

$$c_d = \frac{c_s L_2}{L_1} (a - 1) \quad (5)$$

据此原理两套光束收发系统和两套角反射器组成的 TD-LAS 系统可以测量出两个不同高度层上二氧化碳气体的平均浓度 \bar{Q}_L 和 \bar{Q}_H 。

在不稳定条件下二氧化碳气体的浓度梯度为

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{Q_*}{k(z-d)} [1 - 15(z-d)/L]^{-1/2} \quad (6)$$

在稳定条件下二氧化碳气体的浓度梯度为

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{Q_*}{k(z-d)} [1 + 5(z-d)/L] \quad (7)$$

在低层路径 L 和高层路径 H 上任意高度上二氧化碳气体浓度为

$$Q(z) = \int_{z_{10}}^z \frac{\partial Q}{\partial z} dz + Q(2.47) \quad (8)$$

L 路径上二氧化碳的平均浓度为

$$\bar{Q}_L = \frac{\int_{z_{10}}^{z_{11}} Q(Z) dZ}{z_{11} - z_{10}} \quad (9)$$

H 路径上二氧化碳的平均浓度为

$$\bar{Q}_H = \frac{\int_{z_{20}}^{z_{21}} Q(Z) dZ}{z_{21} - z_{20}} \quad (10)$$

$$\bar{Q}_L - \bar{Q}_H = \frac{\int_{z_{10}}^{z_{11}} Q(Z) dZ}{z_{11} - z_{10}} - \frac{\int_{z_{20}}^{z_{21}} Q(Z) dZ}{z_{21} - z_{20}} \quad (11)$$

$$H = -u_* Q_* \quad (12)$$

其中卡门系数 $k=0.35$ ^[14], 零位移高度 $d=1.4$ m, L 为大口径闪烁仪测量的莫宁-奥布霍夫长度, H 为二氧化碳气体的通量, z_{10} 和 z_{20} 分别为低层和高层角反射器距离地面的高度, z_{11} 和 z_{21} 分别为低层和高层光束收发系统距离地面的高度, Q_* 为近地面特征浓度。 u_* 为特征速度。

根据式(6)–(11)可以计算出两层浓度差关于特征浓度 Q_* 的表达式。结合开放光路 TDLAS 系统已经测量出的两层二氧化碳气体浓度 \bar{Q}_L 和 \bar{Q}_H , 便可计算出 Q_* 的值, 将其带入式(12)结合大口径闪烁仪测量的特征速度最终可计算出二氧化碳气体的通量。

1.2 实验系统与实验装置

采用自行研制的 TDLAS 系统, 如图 1 所示, 测量系统主要包括光学系统和电学系统两大部分。其中光学系统采用激光分路, 由两套光束发射与接收系统和两套角反射器组成。光束发射与接收系统主要由瞄准器, 自聚焦透镜, 标定池, 收发一体望远镜, 菲涅耳透镜和探测器组成。两套光束发射与接收系统仪器分别放在河南封丘实验生态站玉米田两层不同高度的层面上。电学系统主要包括激光器及其控制模块, 光波调制电路, InGaAs 探测器, 模拟信号切换电路, 锁相, 数据采集处理电路。以 $1.573 \mu\text{m}$ 的 DFB 激光器作为光源。可调谐半导体激光器发出的激光经过激光分束器被分成两束等光强的激光, 两束光分别经过两套光束发射与接收系统, 分别被两套角反射器反射, 反射回来的光被光束发射与接收系统的离轴抛物镜收集并聚焦到探测器上, 输出电信号经前置放大后由计算机采集处理。数据采集的同步触发信号是由信号发生电路的与锯齿扫描信号同步的脉冲触发信号, 对采集到的光谱信号进行多次累加平均以提高信号的信噪比。平均时间根据所需的时间分辨率来确定, 实验中采用的平均时间是 1 s。

2 实验过程与结果分析

2.1 测量 CO₂ 气体通量的实验

选择河南封丘生态站的玉米田做实验场地。实验装置如图 1 所示, 两套光束发射和接收系统分别位于生态站的两个不同高度的楼顶, 两者距离地面的高度 z_{11} 和 z_{21} 分别为 6.1 和 12.64 m。两套角反射器被架于自己搭建的电线杆上的不同高度。两角反射器距离地面的高度 z_{10} 和 z_{20} 分别为 2.47 和 5.56 m。低层光束发射和接收系统系统与低层角反射器的直线距离为 339 m, 即总检测光程为 678 m。高层光束发射和接收系统与高层角反射器的直线距离为 349 m, 即总检测光程为 698 m。于 2009 年 8 月 19 日和 8 月 20 日连续 48 h 监测河南封丘农业生态站的玉米田上方 CO₂ 气体的浓度。

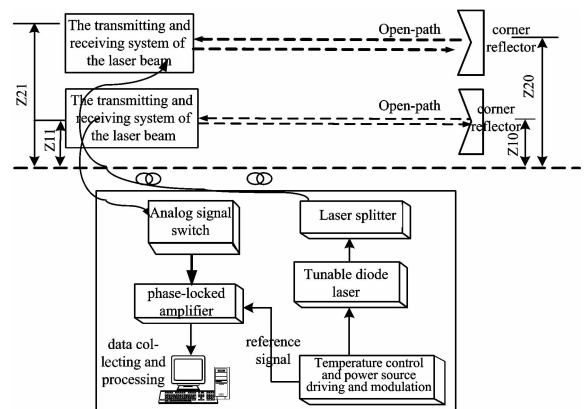


Fig. 1 Experimental system and arrangement

图 2 为本实验开放光路 TDLAS 系统测量的高低两层 CO₂ 气体的浓度。其值在 $500 \sim 1500 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的范围内波动。呈现夜晚不断升高, 白天不断降低的趋势, 在中午 12:00

左右 CO_2 气体浓度达一天中的最低值, 在夜晚 0:00 左右 CO_2 气体浓度达到一天中的最高值。这与作物呼吸作用和光合作用规律相吻合。图 3 为本实验由测量的高低两层的 CO_2 浓度值得到的 CO_2 气体浓度差, 可见 CO_2 气体的浓度差随着气流辐射的向上和向下方向出现了正负值。 CO_2 气体的浓度差趋势与单层 CO_2 气体的浓度趋势相一致, 呈现出夜晚不断升高和白天不断降低的特点。图 4 为结合大口径闪烁仪测量的莫宁-奥布霍夫长度和特征速度, 通过计算得到的 CO_2 气体的通量曲线。夜晚通量值基本维持稳定, 数值在 $-0.5 \sim 0.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 的范围内变化, 白天时候通量值受到天气等因素的影响, 其值随时间的变化很大, 在 $-1.5 \sim 2.5 \text{ mg} \cdot (\text{m}^2 \cdot \text{s})^{-1}$ 的范围内变化。

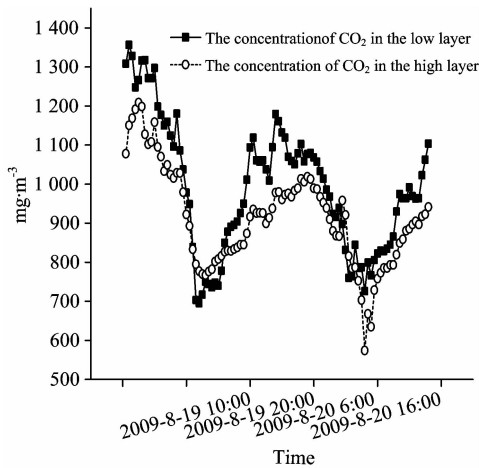


Fig. 2 Concentration of CO_2 in the low and the high layer

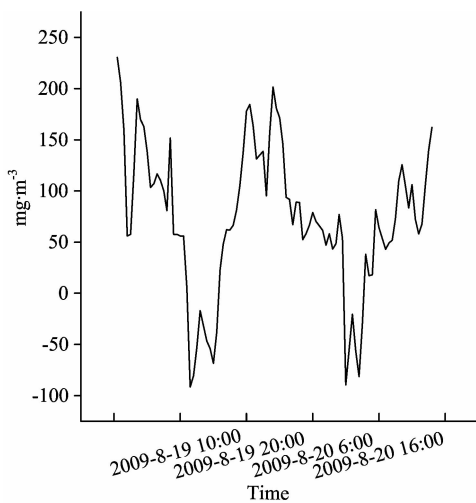


Fig. 3 Concentration differences of CO_2

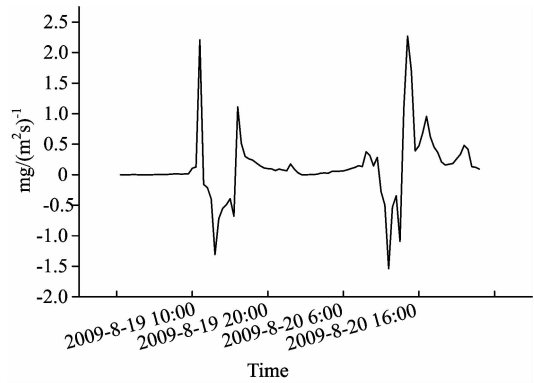


Fig. 4 The flux of CO_2

2.2 实验误差与讨论

实验期间河南封丘农业生态站的昼夜温差变化很大, 白天气温很高, 夜晚温度很低, 使得角反射器的镜面外表面有少许的水珠, 对激光的反射造成一定的影响, 从而使测量的 CO_2 气体的浓度误差偏大, 所以下一步的实验可以通过在夜晚时对角反射器的外围进行恒温加热以去除凝结的水珠, 减少其影响。

实验由于大面积范围内植被的非单一性和时间是双孢菇种植时期, 光路经过了防护林和双孢菇的养料麦秆发酵场, 会使得测量的大面积的 CO_2 气体的通量与传统的阔度相关局地 CO_2 通量有偏差, 下一步实验将选择单一草地对二者的相关性做研究。

实验进行过程中对于光路的调节, 应确保激光打在角反射镜面的合适位置, 反射回来接收到的激光强度适中, 同时应确保光路的稳定, 对于由于光路中偶然因素造成遮挡光路时测量的奇异的 CO_2 浓度值在后期进行数据处理时要对其进行剔除。

数据处理时, 结合了大口径闪烁仪测量的莫宁-奥布霍夫长度和特征速度, 实验进行过程中的雾气和水汽对其会有一定的影响, 所以最好选择风和日丽, 阳光明媚的晴天进行试验。

3 结论

利用开放光路的可调谐半导体激光器调制光谱技术 (TDLAS), 采用波长调制与分光技术相结合, 时实测量出两层不同高度上 700 多米光程范围内的二氧化碳气体浓度值, 结合大口径闪烁仪测量的莫宁-奥布霍夫长度和特征速度最终反演出二氧化碳温室气体的通量, 使大范围大面积的痕量气体的通量计算变为可能。从而为进一步正确客观的评价各类陆地生态系统对大气中主要温室气体浓度的贡献提供依据。

References

- [1] WANG Geng-chen(王庚辰). Climatic and Environmental Research(气候与环境研究), 1997, 2(3): 251.
- [2] YU Hai-qing, DING Guo-an, LIU Jing-sen(于海青, 丁国安, 刘晶森). Meteorological Science and Technology(气象科技), 2002, 30(4): 237.
- [3] Philippe Louis C, Hanson R K. Appl. Opt. , 1993, 32: 6090.
- [4] Zhou X, Jefries J B. Appl. Phys. B, 2005, 81: 711.
- [5] Amato F D, Mazzing Hi P, Castagnoli F. Appl. Phys. B, 2002, 75: 195.
- [6] Miller J H, Elreedy S, Ahvazi B, et al. Appl. Opt. , 1993, 32: 6082.
- [7] Roths J, Zenker T, Parchatka U. Appl. Opt. , 1996, 35: 7075.
- [8] GAO Shan-hu, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al(高山虎, 刘文清, 刘建国, 等). Chinese Journal of Quantum Electronics(量子电子学报), 2006, 23(3): 379.
- [9] Reid J, Labrie D. Appl Phys. , 1981, 26: 203.
- [10] ZHANG Shuai, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(张 帅, 刘文清, 张玉钧, 等). Optical Technique(光学技术), 2009, 35(5): 692.
- [11] CHEN Dong, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(陈 东, 刘文清, 张玉钧, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2006, 33(11): 1533.
- [12] Reid J, Labrie D. Appl. Phys. B, 1981, 26(2): 203.
- [13] KAN Rui-feng, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2006, 26(1): 68.
- [14] ZENG Zong-yong, XIAO Feng-gang, LIU Jian-guo, et al(曾宗泳, 肖锋刚, 刘建国, 等). Journal of Atmospheric and Environmental Optics(大气与环境光学学报), 2009, 4(1): 4.

Monitoring the Flux of Carbon Dioxide Gas with Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

SONG Xue-mei, LIU Jian-guo, ZHANG Yu-jun, ZENG Zong-yong, HE Ying, CUI Yi-ben, CHEN Yin, TIAN Yong-zhi, ZHANG Liang

Key Lab of Environment Optics & Technology and Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The greenhouse effect exacerbated by the increase of Carbon-containing gases is the more important causes of the climate change, It is very meaningful to the large-scale flux of carbon dioxide detection for the estimate the contributions of the main greenhouse gases in the atmosphere of various terrestrial eco-systems. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TD-LAS) is a highly sensitive, highly selective and fast time response trace gas detection technique. In the present paper, the authors used a DFB laser was used as the light source, and by employing wavelength modulation method, and measuring the second harmonic signal of one absorption line near $1.573\ \mu\text{m}$ of carbon dioxide molecule, the authors built a system for online monitoring of carbon dioxide concentration within the optical path of more than 700 meters at different heights. Combined with Alonzo Mourning -Obukhov length and characteristic velocity detected by large aperture scintillometer, the flux of carbon dioxide gas within one day calculated by the formula is within $-1.5\sim 2.5$, breaking through the phenomenon of only providing the flux of trace gases near the ground at present, making the measurement of trace gas fluxes within a large area possible.

Keywords Tunable diode laser absorption spectroscopy; Carbon dioxide concentration; Flux of the carbon dioxide gas

(Received Mar. 6, 2010; accepted Jun. 8, 2010)