

可调谐半导体激光吸收光谱遥测二氧化碳通量的研究

宋雪梅, 刘建国, 张玉钧, 陆亦怀, 曾宗泳, 何莹, 崔益本, 田勇志, 田林

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

摘要 可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)具有高分辨率、高灵敏度以及响应时间快等优点。以室温下工作的近红外可调谐半导体激光器为光源, 通过波长调制方法对1578 nm附近CO₂气体吸收线的二次谐波信号测量, 结合双开放光路技术, 实现对不同高度层面700多米长光程范围内CO₂气体浓度的快速在线检测。结合大口径闪烁仪测量的莫宁-奥布霍夫长度和特征速度, 通过经验公式计算得到CO₂气体的通量在-60~60 mg·m⁻²·s⁻¹范围内波动。实验数据与涡动相关比较表明, 两者数据整体变化趋势一致, 该方法可以获得较理想的结果。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现象, 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: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)03-0803-05

引言

随着人类对全球变化危害性认识的深入, 全球变化已逐渐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。“温室效应”问题成了全人类共同关心的重大全球性环境问题。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, 开展痕量气体通量测量方法研究非常必要。

可调谐半导体激光器调制光谱技术(TDLAS)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。现在已经发展成为常用的痕量气体监测技术, 在大气化学研究和污染气体监测中得到了广泛应用^[2-4]。

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1578 nm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1578 nm附近CO₂的单根吸收线, 对两个不同高度层面上CO₂气体浓度实现快速在线监测。结合近年来刚刚发展起来的大口径闪烁仪^[5]测量出的莫宁-奥布霍夫长度和特征速度实现测量700多米光程范围内CO₂温室气体的通量, 并将测量数据与同时期涡动相关仪测量的数据进行对比。

1 实验装置

实验采用自行研制的双开放光路TDLAS系统。实验装置图如图1所示, 系统主要包括光学部分和电子学部分。

1.1 光学部分

光学系统主要由调谐半导体激光器, 两套光束发射与接收系统和两套角反射器组成。

根据HITRAN数据库选择CO₂气体1578.63 nm附近的近红外吸收线, 线强为1.55e⁻²³ cm·molecule⁻¹, 此吸收线两侧各0.5 nm范围内没有水蒸气的强吸收线。本系统选择了1578 nm的可调谐半导体激光器作系统光源, 通过温度调节可覆盖3 nm左右的波长范围。激光器尾纤输出, 和

收稿日期: 2010-05-10, 修订日期: 2010-08-20

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硕士研究生

e-mail: sxuemei@mail.ustc.edu.cn

光纤分束器结合使用,使用一个激光器光源监测两个不同平面上的开放光路中 CO_2 气体浓度,可调谐半导体激光器发出的激光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,分别被两套口径为 60 mm 的实心角反射器反射,反射回来的光被菲涅耳透镜收集并聚焦到探测器上。光束发射与接收系统采用收发合置的收发望远镜结构,主要由瞄准器,气体定标池,菲涅耳透镜,自准直透镜组成。收发合置的开放光路结构,如图 2 所示。采用发射光束和反射回来的光束完全同轴的方式,将发射和接收光学系统合并到一起,结构更紧凑。

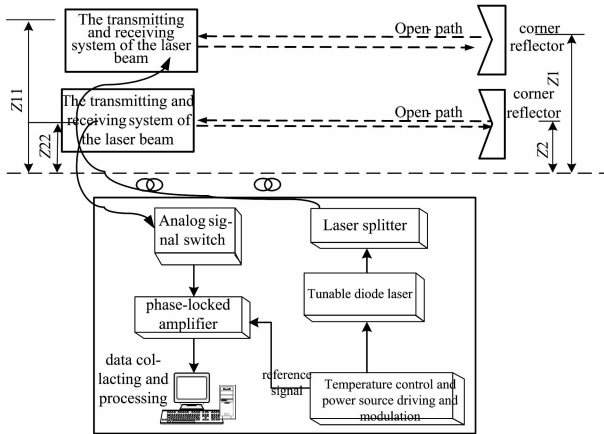


Fig. 1 Experimental system

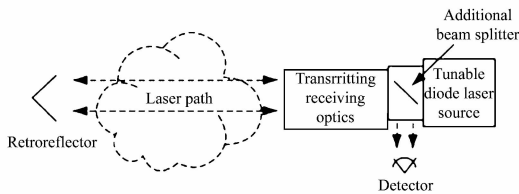


Fig. 2 Open-path structure of common and arrangement transmitter/receiver

1.2 电子学部分

电子学部分主要包括激光器控制模块,光波调制电路, InGaAs 探测器,模拟信号切换电路,锁相放大电路和数据采集处理电路。通过调节温度控制板参量将温度设置在 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 实现可调谐半导体激光器的温度控制,保证输出的中心波长在 $1\ 578.63\ \text{nm}$ 处。通过自行研制的信号发生电路产生频率 $50\ \text{Hz}$, 峰峰值为 $0.9\ \text{V}$ 的锯齿信号进行波长扫描,频率 $5\ \text{kHz}$, 峰峰值为 $10\ \text{V}$ 的正弦信号进行波长调制。将锯齿信号输入到电源控制板,转换为锯齿的电流信号输出给激光器,使激光器的中心波长扫描过选择的吸收线。正弦调制信号分成两路,一路直接输入到激光器进行调制,另一路作为锁相放大器的参考信号。使用 LIA-MV-150 小型锁相放大模块,其量程 $3\ \mu\text{V}\sim 10\ \text{mV}$, 其输出为 $\pm 10\ \text{V}$ 。使用 12 位数据采集卡。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,系统的时间分辨率为 $15\ \text{ms}$, 多次平均后约为 $1\ \text{s}$ 得到一个浓度值。

2 实验原理

2.1 测量 CO_2 气体浓度

由 Beer-Lambert 定律知,被测物质对红外光的吸收^[6]服从以下公式

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

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,满足, $-\sigma cl \leq 0.05$ ^[7] 则式(1)可以表述^[8]为

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

实验在大气压下进行的,吸收线形可以用 Lorentz 线形来描述,带人吸收线形展开为傅里叶级数得二次谐波系数^[9-11]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。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^[12],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

$$c_d = \frac{c_s L_2}{L_1} a \quad (4)$$

式中 c_d 为大气中痕量气体的浓度, c_s 为标池中的标准气体浓度, 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。

2.2 经验公式反演温室气体通量

如图 1 所示,两套角反射器被置于距离水平面和的高度上,两套光束收发系统分别被置于距离水平面和的高度上。反演温室气体通量的方法采用了经验理论。在不稳定条件下二氧化碳气体的浓度梯度为

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{Q_*}{k(z-d)} [1 - 15(z-d)/L]^{1/2} \quad (5)$$

在稳定条件下二氧化碳气体的浓度梯度为

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = \frac{Q_*}{k(z-d)} [1 + 5(z-d)/L] \quad (6)$$

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 $Q(z)$ 为

$$Q(z) = \int_{Z22}^{Z21} \frac{\partial Q}{\partial z} dz + Q(Z22) \quad (7)$$

L 路径上二氧化碳的平均浓度为

$$\overline{Q_L} = \frac{\int_{Z22}^{Z21} Q(Z) dz}{Z2 - Z22} \quad (8)$$

H 路径上二氧化碳的平均浓度为

$$\overline{Q_H} = \frac{\int_{Z11}^{Z1} Q(Z) dz}{Z1 - Z11} \quad (9)$$

$$\overline{Q_L} - \overline{Q_H} = \frac{\int_{Z22}^{Z21} Q(Z) dz}{Z2 - Z22} - \frac{\int_{Z11}^{Z1} Q(Z) dz}{Z1 - Z11} \quad (10)$$

$$H = -u \cdot Q \quad (11)$$

其中卡门系数 $k = 0.35^{[13]}$, 零位移高度 $d = 0.4 \text{ m}$, L 为大口径闪烁仪器测量的莫宁-奥布霍夫长度, H 为二氧化碳气体的通量, Q 为近地面特征浓度。 u 为特征速度。

根据式(5)一式(10)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 Q_L 和 Q_H 便可计算出的 Q^* 值, 将其带入式(11)式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。

3 实验

选择中科院封丘农业生态站的小麦田做实验场地。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、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、分别为 1.17 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。

先密封一个长度为 10 cm, 充满 100% CO_2 气体的石英吸收池作为系统的定标池, 此外密封同型号, 同材质的充满 99.999% 的高纯氮气吸收池测量系统的背景信号。首先, 采集背景信号, 将氮气池内置于光路中得到包括背景信号 S_{bg} 和开放光路 CO_2 气体的吸收信号 S_{cal} 的总信号。然后, 取下氮气池, 将 100% 的 CO_2 气体定标池内置于光路中, 采集定标信号, 得到包括定标池 100% 的 CO_2 气体的标准 $2f$ 信号 S_{samp} , 开放光路 CO_2 气体的吸收信号 S_{cal2} 和背景信号 S_{bg} 的总信号。由于氮气背景信号与 CO_2 标准 $2f$ 信号不相关, 假定在短时间内开放光路二氧化碳气体的吸收信号不变, 则标准气体的 $2f$ 信号 S_{samp} 可以通过定标信号与背景信号相减得到。实际测量时取下 CO_2 气体定标池, 测量的开放光路的 $2f$ 信号 S_{ref} 与 S_{samp} 之间具有一定的线性关系, 可以通过最小二乘法拟合得到其对应关系。通过软件控制采集卡完成与激光器的波长扫描同步的数据采集, 然后对采集到的信号进行背景扣除和累加平均。根据参考通道的信号进行浓度拟合, 显示当前采集到的 $2f$ 信号、 CO_2 变化的趋势图。在相对复杂的开放大气环境中, 由于颗粒散射, 大气湍流等各方面因素的影响, 到达探测器的激光强度会波动。为防止因光强发生的变化影响浓度的测量, 将采集到的 $2f$ 信号除以从探测器直接出来的信号, 以消除光强影响。

4 结果与讨论

4.1 外场实验结果分析

于 2010 年 4 月 4 日—6 日每天 24 h 连续监测 3 天河南封丘农业生态站的小麦田上方 CO_2 气体的浓度。

图 3 为本实验开放光路 TDLAS 系统连续 3 天测量的高低两层的 CO_2 浓度。白天随着光合作用的加强, 浓度呈现不

断降低的趋势, 在中午 12:00 左右 CO_2 气体浓度达一天中最低值, 最低值在 $650 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右, 出现高层 CO_2 浓度高于低层 CO_2 气体浓度的现象, 之后随着光合作用的不断减弱, CO_2 浓度不断回升, 夜晚光合作用消失, 由于呼吸累积结果在 0:00 左右 CO_2 的浓度达到一天中的最高值, 最高 $1000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右。 CO_2 浓度的变化趋势与作物呼吸作用和白天的光合作用规律相吻合。

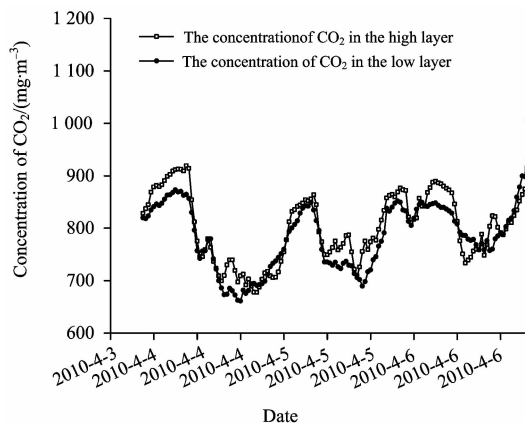


Fig. 3 Concentration Of CO_2 in the low layer and the high layer

4 月 4 日—6 日生态站小麦田上方白天 CO_2 通量的曲线图如图 4 所示。由于大口径闪烁仪夜晚测量误差很大, 这里只对白天 CO_2 气体的通量进行了计算。白天 CO_2 气体的通量值在 $-60 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 的范围内波动。 CO_2 通量变化趋势与其浓度变化趋势一致, 从早上到中午通量值是逐渐减低的过程, 最低值在 $-60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右, 在傍晚 17:00 和早上 8:00 左右 CO_2 气体的通量达到白天中的最高值, 最高值 $60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右。

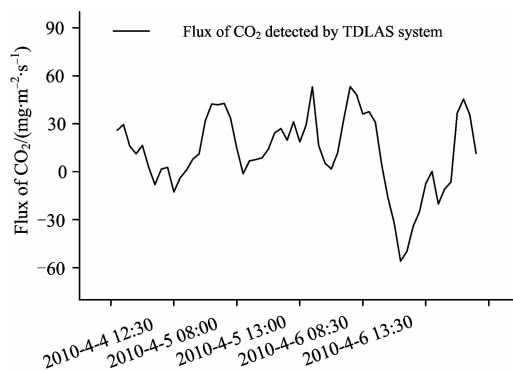


Fig. 4 Flux of CO_2 detected by TDLAS system

4.2 对比结果

监测的结果与同时期封丘生态站的涡度相关仪器测量的结果进行了对比。

图 5 是 4 月 4 日—6 日单层 CO_2 浓度与涡度相关的浓度曲线进行对比, TDLAS 测量的浓度与涡度相关测量的浓度整体变化趋势一致, 其相关系数达到 0.90 以上, 吻合很好。两者的数据变化趋势一致, 吻合很好, 因为在城郊周围, 涡度相关数据过低, 且 TDLAS 测量的是大面积范围小麦田上

方的二氧化碳气体的浓度,而涡度相关测量的浓度值是点式测量的二氧化碳气体的浓度,两者仪器安置的高度不同,使得两者的数值不同,两者数值上的差别是正常的,通过对比可以判断 TDLAS 测量的浓度较为准确。

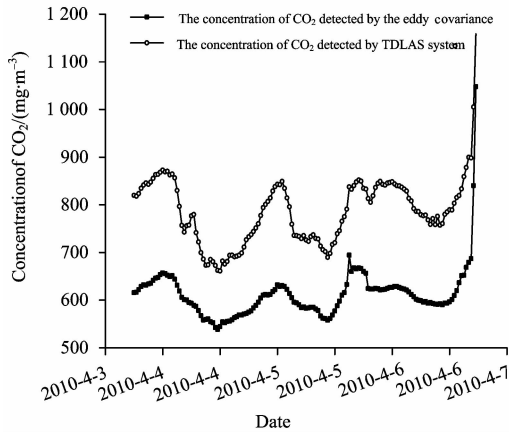


Fig. 5 Comparison of the concentration detected by TDLAS system and the eddy covariance

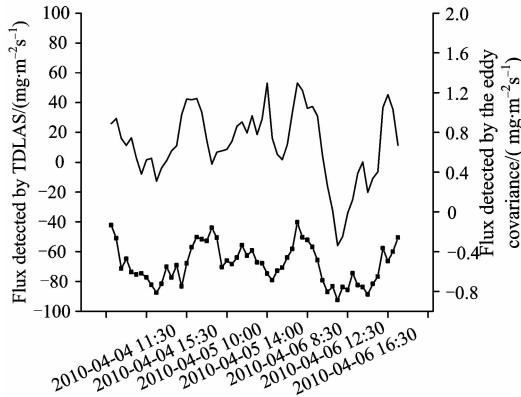


Fig. 6 Comparison of the flux detected by TDLAS system and the eddy covariance

监测的 CO_2 通量结果与同时期封丘生态站的涡度相关仪器测量的二氧化碳通量的结果进行了对比,由于大口径闪烁仪夜晚测量的显热通量误差很大,这里只对白天的通量数据进行了比较。

图 6 所示为 4 月 4 日—6 日两种仪器同时监测的结果。图 7 分别为为 4 月 5 日和 6 日的两种仪器测量的相关曲线图,两者具有一定的相关性。通过对比发现两者的变化趋势一致。但是碳通量结果数值上有较大的差异。分析其原因有:(1)涡度相关在城郊测量值偏小,实验表明观测值大约低 23%^[14]。(2)涡度相关仪被安置在麦田中间的一空地上,其旁边是建筑地下室的沙土堆,所以其通量会很小,其值大都为负数,较小麦田大范围的通量会有很大的差异。(3)涡度相关测量的是局部通量,开放光路 TDLAS 系统结合经验公式测量的通量值是长光程大范围的通量值。(4)两者因仪器安置的高度不同,测量的通量不在一个水平面上。

4.3 误差分析

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围表面

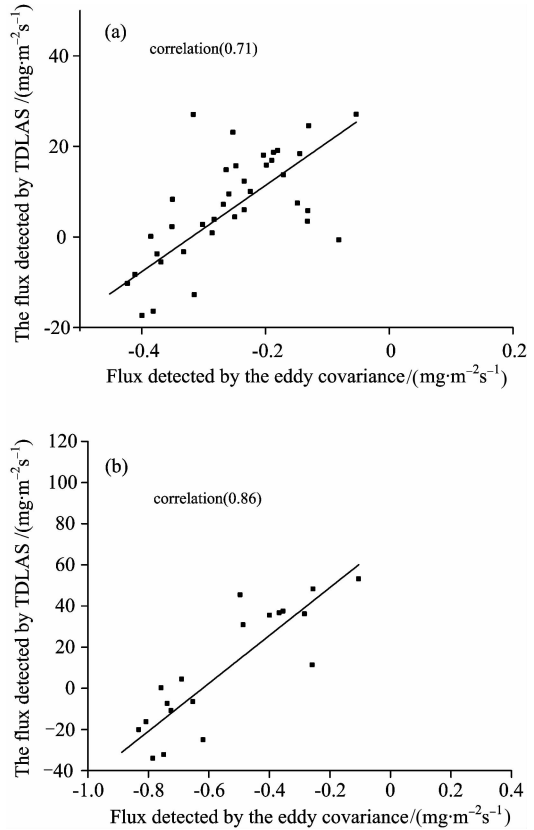


Fig. 7 Correlation Curve of the flux detected by TDLAS system and the eddy covariance

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。

TDLAS 光路经过的地表植被的非单一性,期间经过蘑菇房和树林且角反射器被安置在树林边,非单一性的植被呼吸与光合作用会不同。

涡度相关测量的是局地通量结果,基于开放光路 TDLAS 系统结合经验公式测量的通量值是长光程大范围的通量值,两者会有差别。

5 结论

可调谐半导体激光器调制光谱技术(TDLAS)具有高分辨率、高灵敏度以及响应时间快等特点,是痕量气体高灵敏快速监测的新方法。开放光路 TDLAS 系统在中国科学院封丘农业生态实验站进行了 CO_2 温室气体通量测量的外场实验,采用双开放光路技术实时测量出两层不同高度上 700 多米光程范围内的 CO_2 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 CO₂ 温室气体的通量, 并且将实验结果和传统的涡动相关仪测量的 CO₂ 气体通量进行对比, 得到很好的相关性, 进一步证明了该方法的可行性。使大范围内温室气体的通量测量变为可能, 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。研究结果将为我国在全球温室气体收支平衡的研究上提供重要支撑, 使我国在全球温室气体排放限制问题上掌握发言的主动权。

References

- [1] WANG Geng-chen(王庚辰). Climatic and Environmental Research(气候与环境研究), 1997, 2(3): 251.
- [2] Wang Tingyi, Ochs G R, Clifford S F. Journal of Optical Society of America, 1978, 68(3): 334.
- [3] Mallat S. A Wavelet Four of Signal processing. 2nd, ed. Beijing: China Machine Press, 2003.
- [4] Mallat S, Hwang W L. IEEE Tram on Information Theory, 1992, 38: 617.
- [5] Nelson D D, Zahniser M S. Appl. Phys., 1998, B(67): 433.
- [6] 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): 389.
- [7] Reid J, Labrie D. Appl. Phys., 1981, 26: 203.
- [8] CHEN Dong, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng, et al(陈东, 刘文清, 阚瑞峰, 等). Optical Technique(光学技术), 2006, 32(4): 599.
- [9] Reid J, Labrie D. Appl. Phys. B, 1981, 26(2): 203.
- [10] 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): 1553.
- [11] 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.
- [12] WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, et al(王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 等). Optical Technique(光学技术), 2006, 32(5): 717.
- [13] 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.
- [14] Lavigne M B, Ryan M G, Anderson D E. Geophys. Res., 1997, 102: 28977.

Study of Remote Sensing the Flux of Carbon Dioxide Gas with Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

SONG Xue-mei, LIU Jian-guo, ZHANG Yu-jun, LU Yi-huai, ZENG Zong-yong, HE Ying, CUI Yi-ben, TIAN Yong-zhi, TIAN Lin

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

Abstract Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technique is a new method to detect trace gas qualitatively or quantitatively based on the scan characteristic of the diode laser to obtain the absorption spectra in the characteristic absorption region. TDLAS is a highly sensitive, highly selective and fast time response trace gas detection technique. In the present paper, a DFB laser at room temperature was used as the light source, wavelength modulation method was employed, and the second harmonic signal of one absorption line near 1.578 μm of carbon dioxide molecule was measured. A system was built for on-line 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 calculated by the experiential formula is within $-60 \sim 60 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$. The comparison of the data detected by TDLAS system and the eddy covariance showed that the change of the data detected by TDLAS had a similar trend to that detected by the eddy covariance, and the best results can be produced by this method, breaking through the phenomenon of only providing the flux of trace gases near the ground at present, and 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