

# 可调谐半导体激光吸收光谱监测农田气体通量特性研究

田勇志<sup>1,2</sup>, 刘建国<sup>1\*</sup>, 张玉钧<sup>1</sup>, 陆亦怀<sup>1</sup>, 何莹<sup>1</sup>

1. 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, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学院研究生院, 北京 100049

**摘要** 可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)具有高选择性, 高灵敏度等特性, 非常适合监测农田痕量气体交换过程。采用开放式光程的可调谐半导体激光吸收光谱和非分散红外光谱技术, 在封丘农田进行了一个月监测试验。选择 CO<sub>2</sub> 作为目标气体, 用两种不同光谱技术选择不同的通量计算方法, 分别获取农田排放通量。根据实验条件, 提出了 TDLAS 的通量印痕模型, 对比分析了两种技术的空间代表性特性, 同时分析了数据误差来源和不同外界因素对通量测量的影响特性。结果发现在相同的气象条件下, 仪器架设高度越高, 光学路径越长, 开放光路的 TDLAS 通量贡献区就越大。这些结果对通量监测中仪器安装有很好的指导意义。

**关键词** 可调谐半导体激光吸收光谱; 气体通量; 通量印痕

**中图分类号:** O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-1072-05

## 引言

农田通量排放的监测, 可以了解农田作物生长, 水消耗和肥料利用情况, 对农业生产有很大的指导意义。目前有多种监测手段, 如箱法, 梯度法, 涡动相关法, 质量平衡法等。箱法是采用气相色谱法, 涡动相关法通常是非分散红外光谱技术, 梯度法有闭路的傅里叶红外光谱, 可调谐半导体激光吸收光谱等技术<sup>[1, 2]</sup>。

可调谐半导体激光吸收光谱作为一种高灵敏度, 高分辨率, 高速响应的光谱技术, 利用半导体激光器的波长扫描特性, 获取被测气体的特征吸收光谱范围内的吸收光谱, 通过二次谐波或直接吸收两种方式进行定量分析, 在农田通量监测中有很大优势。在自然大气中, 相比目前应用最广泛的涡动相关系统中的非分散红外光谱技术, 不仅可以监测 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O, 而且还能监测含量更低的 CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 等痕量气体浓度, 与傅里叶红外光谱技术相比, 具有更高的响应速度, 最高响应频率可以达到 10 Hz, 已经达到了涡动相关法最低频率要求<sup>[3]</sup>。鉴于该技术的优势, 已被广泛地应用于气体污染物的浓度测量、有毒气体泄漏遥测、大气质量监测等领域<sup>[4-7]</sup>。

目前根据技术的发展可分为闭路和开路两种形式, 闭路

一般采取怀特池多次反射来增加光程, 提高探测灵敏度, 开放光路直接通过增加光程获取较高的探测极限。本工作采用开放式光程, 应用非分散红外气体分析仪和开放式半导体激光吸收光谱技术两种不同的技术, 用两种通量测量方法获取了各自的通量, 对通量测量的多种特性进行分析。着重分析了两者的空间代表性和测量时外界因子对测量结果的影响特性。

## 1 原理

### 1.1 测量气体浓度的原理

非对称多原子分子气体在红外有特征吸收峰。对于单一频率辐射光, 无气体吸收时的光强  $I_0$  穿过目标气体, 受到该气体分子对红外辐射选择性吸收后, 透射后光强满足比尔-朗伯定律, 可表示为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\sigma(\nu)NL) \quad (1)$$

其中  $L$  为吸收光程,  $N$  为吸收气体浓度,  $\sigma(\nu)$  为分子吸收截面。

非分散红外光谱是利用气体的直接吸收, 可以得出透射后的光强与气体浓度成正比。这里定义吸收系数为  $\alpha$ , 对于水汽和二氧化碳, 可以用下面等式表示

收稿日期: 2011-07-19, 修订日期: 2011-10-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(60908035)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-411)资助

作者简介: 田勇志, 1983年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所在读博士研究生 e-mail: yztian@aiofm.ac.cn

\* 通讯联系人 e-mail: jgliu@aiofm.ac.cn

$$\alpha_i = 1 - \frac{I_i}{I_0} - X_{ij} \left(1 - \frac{I_j}{I_0}\right) \quad (2)$$

脚标  $i$  和  $j$  分别表示二氧化碳, 水汽,  $X_{ij}$  表示相互干扰系数, 同时测量两组数据, 组成方程组, 可以分别解出各自的吸收系数, 吸收系数里包含浓度信息, 得到吸收系数, 就可以获取各自浓度。

对于可调谐半导体激光吸收光谱技术, 在近红外气体的吸收系数很小, 满足,  $-\sigma NL \leq 0.05$ , 则式(1)可以表述为

$$I_a = I_0(\lambda)[1 - \sigma NL] \quad (3)$$

一般在大气压下, 吸收可以用 Lorentz 系数表述, 并展开傅里叶级数得到二次谐波系数<sup>[8,9]</sup>的关系式

$$I_{2f} \propto I_0 \sigma_0 NL \quad (4)$$

可见二次谐波信号的幅度与浓度、光程成正比。如果已知参考池中的标准目标气体浓度, 根据式(4)的特性, 应用最小二乘法进行拟合,

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

式中  $c_d$  为大气中目标气体浓度,  $c_s$  为标定池中标准目标气体浓度,  $a$  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。

应用两层的开放光程 TDLAS 系统后, 测量出两层的目标气体浓度。

### 1.2 测量气体通量的原理

对于非分散红外光谱系统, 根据 1.1 节中的原理获取目标气体浓度后, 计算垂直风速脉动和该气体浓度脉动值的协方差, 即可获取该气体的湍流量<sup>[10]</sup>。该气体垂直湍流量  $F_c$  为

$$F_c = \overline{\rho_a w' c'} \quad (6)$$

$\rho_a$  为干空气密度,  $w'$  为超声风速计测量的垂直风速脉动,  $c'$  为测量的目标气体质量混合比的脉动量。

对于开放光程的 TDLAS 系统, 应用两套测量两个不同高度  $z_2$  和  $z_1$  的气体浓度  $c_2$  和  $c_1$ , 那么气体通量  $F_c$  为<sup>[11]</sup>

$$F_c = -K \frac{M_c}{M_a} \rho_a \frac{dc}{dz} = \frac{-u_* k (M_c/M_a) \rho_a (c_2 - c_1)}{\ln((z_2 - d)/(z_1 - d)) - \Psi_{h_2} + \Psi_{h_1}} \quad (7)$$

其中,  $M_a$  和  $M_c$  分别为干空气分子量和目标气体的分子量,  $u_*$  为摩擦速度,  $\rho_a$  为干空气密度,  $d$  为零平面位移,  $\Psi_{h_2}$  和  $\Psi_{h_1}$  为普适方程。摩擦速度, 普适方程由超声风速计获取。

## 2 实验

### 2.1 实验场地

于 2010 年 4 月在中科院封丘农业生态站进行一个月连续观测实验。该站地处黄河北岸的黄淮海平原 (35°00' N, 114°24' E), 隶属中科院南京土壤所。试验场是大约 500 m × 500 m 的平坦农田, 实验期间种植小麦。

### 2.2 仪器

美国 licor 公司生产, 非分散红外气体分析仪 Li-7500 一台, 该仪器二氧化碳吸收线 4.26 μm, 水汽吸收线 2.59 μm; 由安徽光学精密机械研究所研制开放光程 TDLAS 一套, 该

仪器二氧化碳吸收线 1.573 μm; 英国 Gill 公司生产, 超声风速计 R-35 一台, 采样频率 10 Hz, 测量精度为 0.01 m · s<sup>-1</sup>。

### 2.3 仪器安装

实验过程中开放光路 TDLAS 系统架设高度为 6.1 m, 反射镜高度 5.57 m, 单程光径在农田上的距离为 339 m。Li-7500 和 R-35 安装高度为 2.5 m, 安装位置处于开放光路光径的中央。光学路径与南北方向成 45° 夹角。

实验期间, 零平面位移采用作物高度的三分之一来估算。

## 3 结果分析

### 3.1 浓度结果分析

选取典型的一天, 对 Li-7500 和 TDLAS 的测量结果进行对比分析, 见图 1, 图中的数据采用了半小时平均。TDLAS 原始测量的二氧化碳浓度是体积分数, 为了数据量纲相同, 根据当时的温度, 压强值, 应用气体方程转化为质量浓度。由图可以看出, 两者测量结果一致性较好。白天数据一致性要好于夜间, 可能是因为白天湍流交换活跃, 常通量层内的浓度梯度小, 而夜间处于弱湍流状态, 这种情况下作物冠层存在一项较大的通量存储项, 浓度梯度值大, 造成了不同高度测量结果有较大的差异。

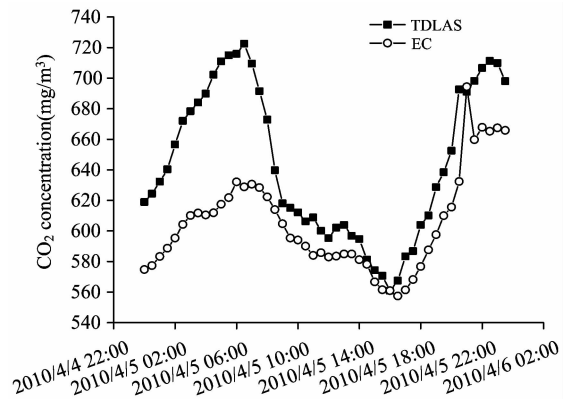


Fig. 1 Comparison of the concentration detected by TDLAS and EC

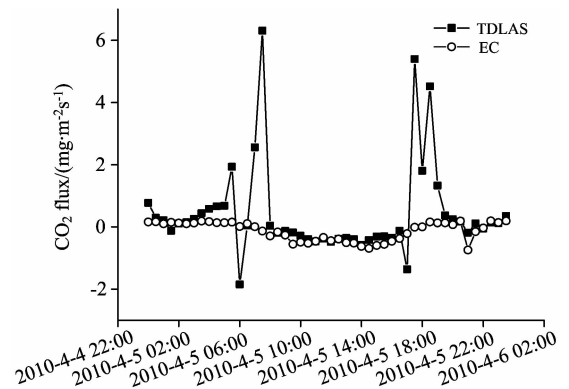


Fig. 2 Comparison of the carbon dioxide flux measured by TDLAS and EC

### 3.2 通量结果分析

TDLAS 采样频率是 5 Hz, 利用梯度法, 计算通量结果如图 2。在图中可以发现 4 点到 8 点, 16 点到 20 点数据异常, 这两个时刻包含着大气状态过渡过程。分析数据发现, 此时 TDLAS 测量的两层浓度误差较大, 在原始数据中发现莫宁-奥布霍夫长度变化幅度也很大。在图 2 中, 对比白天的数据, 也是有差异的, 造成这个差异是由于多方面的原因。

该实验数据中的摩擦速度和莫宁-奥布霍夫长度直接来源于超声风速计, 虽然超声风速计测量数据准确, 但由上图可以看出两者的通量值存在差异。本工作中造成差异的最主要原因应该是涡动相关法是直接测量气体通量, 而后者是应

用了相似理论, 该理论自身使用条件要求大气各向同性, 下垫面均一, 而实验现场的实验条件无法满足该苛刻条件, 这样就造成了不确定性。同时两者的测量源区不同, TDLAS 光学路径上的气象条件与涡动相关的气象条件也不全一样, 这样也造成了很大的误差, 源区不同的分析见 3.3 节。

### 3.3 空间代表性分析

实验中 TDLAS 是采用开放光程, 有效光学路径是 678 m, 穿过了多块实验田, 而非分散红外的 Li-7500 安装在整个实验场中央一小块草地上, 两者下垫面是不同的, 所以采用两种光谱技术空间代表性是各不相同的。

本工作中利用 Kormann 提出的单点印痕分析模型<sup>[12, 13]</sup>, 结合 TDLAS 的开放光程特性, 给出 TDLAS 的印

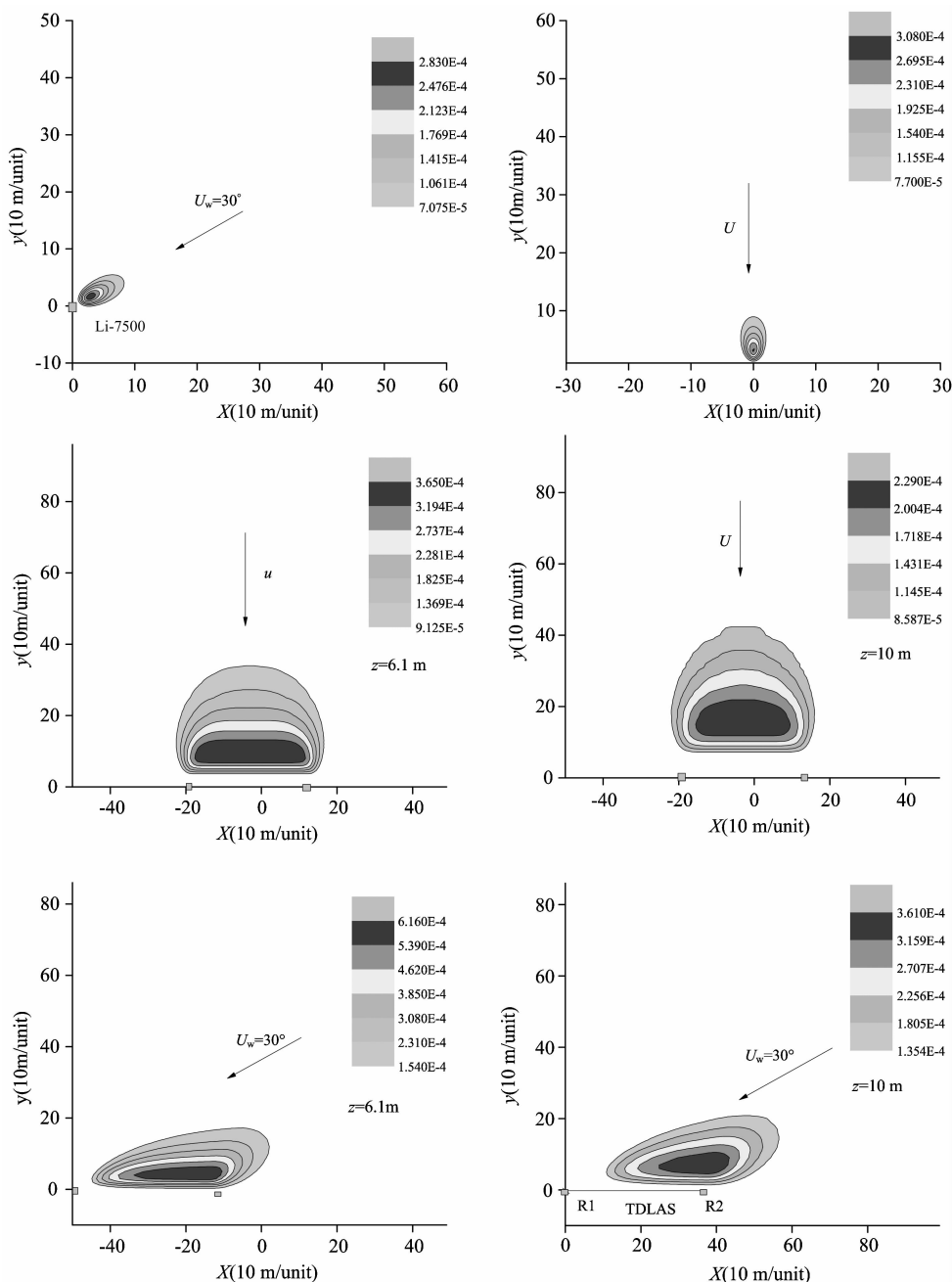


Fig. 3 Source areas for LAS, EC, respectively

痕表达式

$$f_{\text{TDLAS}} = \int_{x_1}^{x_2} W(x) f(x-x', y-y', z_m) dx \quad (8)$$

其中  $W(x)$  是路径权重函数, 而  $f$  是 Kormann 提出的单点印痕分析模型。

通过对方程(3), (4), (5)分析, 发现浓度测量与路径位置没有关系, 所以对于开放光程的 TDLAS 来说, 权重函数  $W(x)$  是一个常数。对方程(8)进行积分, 将分析结果显示在图3中。该图选取了一些典型的外部参数: 粗糙度为 0.01 m, TDLAS 测量高度为 6.1 m, Li-7500 安装高度为 3 m, 风速为  $2.5 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 风向与 TDLAS 的光径成  $30^\circ$ , 侧向风速的标准差为  $0.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 莫宁-奥布霍夫长度取值为  $-72 \text{ m}$ 。为了研究高度的影响, TDLAS 还选用了 10 m 的测量高度,  $80 \times 80$  的网格, 分辨率为 10 m。

由上面通量源区图可以看出, 在风速相同的情况下, 开放光路可调谐激光吸收光谱技术的代表性远远大于单点的非分散红外光谱技术。在该风速下, 开放光路 TDLAS 的通量贡献区在  $350 \text{ m} \times 300 \text{ m}$  范围, 基本覆盖整个实验场地。实验中 Li-7500 安装在光径的中央, 可以看出两者的最大贡献区(颜色最深区域)不完全重合, 对于农田这种面源来说, 采用开放光路可调谐技术更能代表整个区域的情况。

### 3.4 外界因子对结果影响的特性分析

## References

- [1] Fowler D, Coyle M, Flechard C, et al. *Plant and Soil*, 2001, 228: 117.
- [2] WANG Geng-chen(王庚辰). *Climatic and Environmental Research(气候与环境研究)*, 1997, 2(3): 251.
- [3] Werle P. *Spectrochimica Acta A*, 1998, 54: 197.
- [4] Philippe Louis C, Hanson R K. *Appl. Opt.*, 1993, 32: 6090.
- [5] Zhou X, Jefries J B. *Appl. Phys. B*, 2005, 81: 711.
- [6] Amato F D, Mazzing H P, Castagnoli F. *Appl. Phys. B*, 2002, 75: 195.
- [7] Miller J H, Elreedy S, Ahvazi B, et al. *Appl. Opt.*, 1993, 32: 6082.
- [8] Reid J, Labric D. *Appl. Phys. B*, 1981, 26(2): 203.
- [9] 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.
- [10] Lee X, Massman W J, Law B. *Handbook of Micrometeorology: A Guide for Surface Flux Measurement and Analysis*. Kluwer: Dordrecht, 2004. 250.
- [11] Pattey E, Strachan I B, Desjardins R L, et al. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2006, 136: 222.
- [12] Kormann R, Mexiner F X. *Bound. -Layer Meteorology*, 2001, 99: 207.
- [13] PENG Gu-liang, CAI Xu-hui, LIU Shao-min(鹏谷亮, 蔡旭辉, 刘绍民). *Acta Scientiarum Naturalium Universitatis Pekinensis(北京大学学报·自然科学版)*, 2007, 43(6): 822.

由上面的印痕模型输入参数可以看到, 风速大小, 风向, 大气稳定度, 架设高度都对测量空间代表性有影响。

对于测量高度, 由上面印痕图像分析, 在其他参量不变的情况下, 提高测量高度会扩大源区面积, 空间代表性会增大, 但架设高度有一定的限制, 因为该模型建立的基础是相似理论, 相似理论超过一定的高度后已经不再成立, 需要根据当时气象条件来选择最佳高度。

风向的影响也可以由上图看出, 对于涡动相关这种点式仪器, 通量贡献区的大小变化不大, 只是方向随着风向旋转。但对于开放光路的 TDLAS 来说, 当主风向和光学路径垂直的时候, 通量贡献区最大, 当风向和光学路径平行时, 通量贡献区会变成沿光学路径的狭长区域。

## 4 结论

通过对非分散红外光谱和可调谐半导体激光吸收光谱技术的实验对比分析, 可以看出两者在痕量气体通量测量中有各自的优势。开放光路的可调谐半导体激光吸收光谱技术的空间代表性大, 能够满足区域通量的测量要求。在长期实验中, 安装该仪器前应该在了解当地的风速风向资料后, 尽量将测量光路与主风向垂直, 同时, 根据印痕的分析, 选择实验场地时, 要有尽量平坦的而且上风向足够开阔的风浪区。

## On Using Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy to Determine Gas Fluxes over Cropland

TIAN Yong-zhi<sup>1,2</sup>, LIU Jian-guo<sup>1\*</sup>, ZHANG Yu-jun<sup>1</sup>, LU Yi-huai<sup>1</sup>, HE Ying<sup>1</sup>

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

2. Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is a compact, automated, high precision technique and fit for in-situ or field measurements. Two spectroscopy measurement systems, TDLAS and NDIR (non-dispersive infrared spectroscopy), were used to monitor trace gas emission over cropland at Fengqiu Agricultural Ecology Experimental Station for one month. The fluxes of carbon dioxide were estimated by flux-gradient and eddy covariance method, respectively. A footprint model was developed during experiment. Based on this model, the source areas of TDLAS and NDIR were investigated. The effects of different factors on the flux measurement were also analyzed. The authors concluded that the source areas for the two techniques are discrepant in most of the cases. The source areas increase with path length and detecting height. This result will help the installation of instruments.

**Keywords** Tunable diode laser absorption spectroscopy; Trace gas fluxes; Flux footprint

(Received Jul. 19, 2011; accepted Oct. 29, 2011)

\* Corresponding author