

## 傅里叶红外系统监测大气中温室气体的污染特征

吕永雪<sup>1</sup>, 张天舒<sup>1,2\*</sup>, 范广强<sup>2</sup>, 项衍<sup>1</sup>, 程节<sup>2</sup>, 吕立慧<sup>1,2</sup><sup>1</sup>安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601;<sup>2</sup>中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

**摘要** 研制了一套 90 m 的开放光路傅里叶变换红外光谱(OP-FTIR)温室气体分析测量设备,并利用该设备开展了 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 质量浓度的高精度检测。OP-FTIR 系统反演 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 的光谱区域分别为 2102~2250 cm<sup>-1</sup>、2920~3140 cm<sup>-1</sup>和 2172~2210 cm<sup>-1</sup>。以采集到的中红外吸收光谱为反演基准,开展了与 Picarro 温室气体分析仪的对比测试。选取测量期间 10 d 的数据,研究了温湿度、风向风速与环境大气中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 质量浓度的关联度,并详细分析了污染物的日变化特征。实验结果表明:研制的 OP-FTIR 光谱系统监测温室气体质量浓度具有较高的可靠性;温度、相对湿度、风速和风向对当地污染物质量浓度影响显著;CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 质量浓度的时序变化具有明显的周期性变化趋势。将 CO、CH<sub>4</sub>质量浓度分别与 CO<sub>2</sub>质量浓度进行相关性分析,相关系数分别为 0.495 和 0.659。

**关键词** 光谱学; 大气温室气体污染特征; 开放光路傅里叶红外光谱; 二氧化碳; 甲烷; 一氧化碳

中图分类号 TN219;O433.4 文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL220738

## 1 引言

近年来,遏制全球变暖和减少温室气体排放已成为迫切需要在全世界范围内解决的重要问题。因此,建立和完善能够确认特定污染物来源和浓度的实时连续温室气体监测系统,对于大气污染的控制至关重要。为了控制温室气体的排放,需要了解大气中主要温室气体的浓度和时序变化规律,以加强对生态系统碳源和碳汇变化所引起的环境现象的了解<sup>[1-4]</sup>。

目前,主流的温室气体高精度连续自动监测技术工作的物理机制是光和气体组分的相互作用。2021 年,刘文清等<sup>[5]</sup>对光腔衰荡光谱(CRDS)技术进行了详细介绍,并开展了基于 CRDS 技术的温室气体浓度高精度探测研究,但该技术的缺点是存在水汽的强干扰并且吸光度不够,需要进行大量的补偿和前处理准备。李俊豪等<sup>[6]</sup>基于离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)技术研制了一套大气 CH<sub>4</sub>浓度检测系统,克服了 CRDS 模式匹配的必要性;但 OA-ICOS 技术放弃了对探测器响应时间和探测效率的要求,并且需要选择合适的吸光度(波长)和激光功率,以确保探测器系统输出最佳的动态范围和信噪比。邓瑶等<sup>[7]</sup>搭建了基于可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术的 CO<sub>2</sub>检测实验系统,该系统采用吸收峰峰值标定的方法反演气体浓度,虽然提高了高浓度 CO<sub>2</sub>测量的准确性,但在多气体组分探测时通常需要通过多个激光器复用实现。与上

述激光光谱法不同,傅里叶变换光谱(FTIR)技术<sup>[8-17]</sup>通过对红外光的干涉图进行傅里叶变换来获得被测气体的红外吸收光谱,具有扫描速度快、光通量大和灵敏度高等技术优势。2011 年,李相贤等<sup>[17]</sup>基于开放光路傅里叶变换红外光谱(OP-FTIR)技术对广州市交通排放 CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub>气体的浓度进行了研究,结果发现 CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub>气体浓度与交通流量密切相关,并具有明显的日周期变化特征。但他们在该研究中未将气体污染物浓度与同一时间同一地点的气象条件结合起来,而且测量数据的准确性有待验证。

本团队基于 OP-FTIR 技术搭建了稳定的开放光路温室气体分析测量系统,采用该系统进行了连续 3 个月的环境大气中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 的外场测量实验,系统评估了光谱设备的稳定性和准确性。为了更准确地确定大气中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 这三种温室气体的质量浓度,在 OP-FTIR 系统中选择这三种气体的最佳光谱区域进行反演。通过详细分析 10 d 内的具体数据,给出了整个测量装置测量大气中温室气体的准确性和精度。本研究可为更好地了解气象条件对温室气体质量浓度的影响以及环境大气中温室气体随时间的变化提供参考。

## 2 FTIR 测量分析系统与场地

本团队将德国 Bruker 公司生产的 Matrix-MG2 型 FTIR 光谱仪与 MAXIR 激光红外光源、卡塞格林反射式望远镜相结合,集成了一套测量大气温室气体的

收稿日期: 2022-04-07; 修回日期: 2022-05-08; 录用日期: 2022-05-24; 网络首发日期: 2022-06-10

基金项目: 安徽省重点研究与开发计划(202004i07020002)、合肥市自然科学基金(2021046)

通信作者: \*tszhang@aiofm.ac.cn

OP-FTIR 系统,以实现温室气体中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  气体质量浓度的探测。整个 OP-FTIR 系统的硬件设备包括红外激光光源、发射和接收望远镜、FTIR 光谱仪、温控风扇加热器、光谱采集控制与结果处理计算机等,如图 1 所示。系统凝视视场的视场角为 28 mrad;光谱仪系统的分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ ,适用于 101325 Pa 下对强洛伦兹宽旋转振动气体的吸收特征进行采样。为了提高信噪比,添加了 240 个以 4 Hz 为工作频率的干涉图,以便每分钟产生一个频谱。由于频谱在实际测量过程中可能会发生波数漂移,因此,将峰值位置的偏移量设置为  $1 \text{ cm}^{-1}$ 。使用 OPUS 软件进行光谱采集,温室气体质量浓度的反演在前向光谱反演程序<sup>[18]</sup>和本团队开发的 MATLAB 处理工具中进行。前向光谱反演程序可以模拟和拟合红外光谱。在模拟模式下,前向光谱反演程序计算混合气体的透过

率、吸收率和发射谱,然后将透过率谱进行傅里叶变换得到它的干涉图,最后将干涉图与测量装置的仪器线型(ILS)进行卷积得到计算光谱;在拟合模式下,采用非线性最小二乘(NLLS)<sup>[19]</sup>循环迭代计算光谱来拟合测量谱。频谱的计算通常基于 HITRAN 线参数数据库完成,程序根据这些线参数数据计算待测组分在实测温度和压力下的“真实”吸收系数。利用逐线积分直接将线强转化为标准光谱吸光度,以解决光谱仪系统分辨率与 HITRAN 数据库分辨率不匹配的问题。

在使用 OP-FTIR 进行测量过程中,采用短程背景光谱的方法获取背景参考光谱;将红外光源置于距离 OP-FTIR 测量系统 5 m 处采集吸收光谱,将采集的吸收光谱作为背景参考;用采集的光谱除以短程背景光谱,以去除无法通过具有良好数值稳定性的多项式函数建模的复杂连续体的特征。

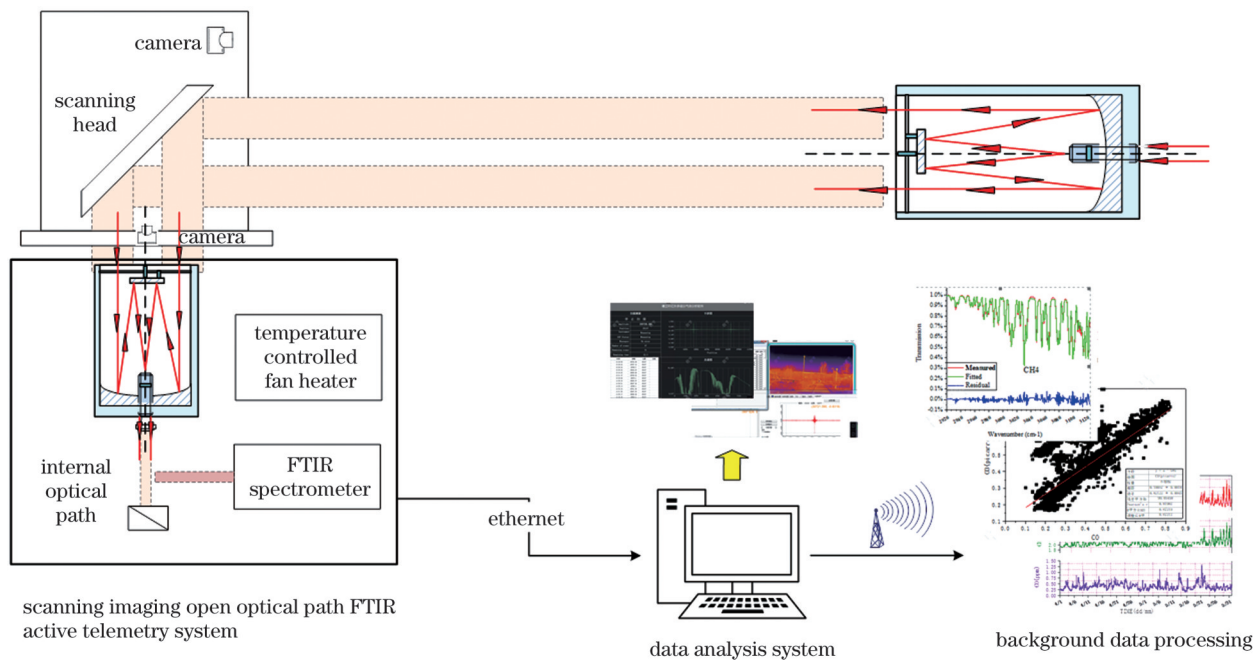


图 1 开放光路 FTIR 系统示意图  
Fig. 1 Diagram of open-path FTIR system

实验场地位于合肥市科学岛三号别墅观测场 ( $117^\circ\text{E}$ ,  $32^\circ\text{N}$ )。三号别墅周边没有大型污染源,可以作为一个大气观测背景点。搭建的 OP-FTIR 系统的光谱记录范围为  $500\sim 5000 \text{ cm}^{-1}$ , FTIR 光谱仪和接收望远镜放置在一个自制的箱体内,温控风扇加热器保持系统箱体温度在  $25^\circ\text{C}$  左右。在另一个光路的箱体内放置红外光源和发射望远镜,如图 2 所示。在 OP-FTIR 系统测量环境大气中  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  质量浓度的同时,将一个五参数气象仪布置在实验场地的开阔地带,以测量风场数据和环境大气的温湿度数据。在 2022 年 1 月到 4 月份的 56 d 内,利用大气温室气体 OP-FTIR 系统监测了  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  的质量浓度数据。由于实验期间测量数据较多,本文选取 3 月 8 日—

18 日的数据进行详细分析。实验期间,整个系统工作稳定(在观测期间出现了 3 次由于液氮不足而停止采集数据的情况)。实验期间的平均气温为  $18.6^\circ\text{C}$ , 平均相对湿度为 66.3%。

### 3 监测仪器的准确性

为了验证 OP-FTIR 系统获得的数据的准确性,将其采集的数据与 Picarro 温室气体分析仪<sup>[20-22]</sup>测量的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  的质量浓度进行对比。Picarro 温室气体分析仪可以在恶劣的环境中实时连续测量温室气体的质量浓度,已被世界气象组织(WMO)推荐为全球大气本底基准(GAW)站监视温室气体的首选设备。

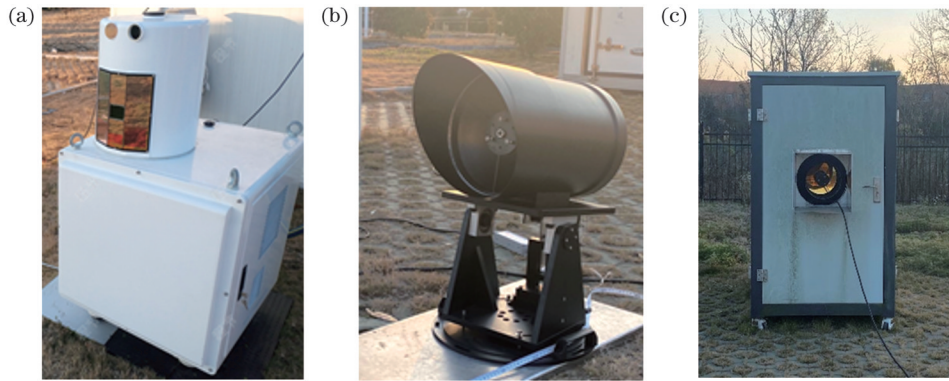


图2 实验仪器。(a)开放光程FTIR主动遥测系统;(b)反射式望远镜;(c)安装反射式望远镜的壳体

Fig.2 Experimental apparatus. (a) Open range FTIR active telemetry system; (b) reflector telescope; (c) small room for installation of reflector telescope

将 2022 年 3 月 Picarro 温室气体分析仪与 OP-FTIR 系统监测数据进行对比分析可以发现,两者在时间序列上具有高度一致的变化趋势。选取相同时段 Picarro 温室气体分析仪与 OP-FTIR 系统采集的数据进行线性拟合,拟合结果如图 3 所示。对于  $\text{CO}_2$  气体,

Picarro 温室气体分析仪与 OP-FTIR 系统的测量数据的相关系数  $R$  为 0.896;对于  $\text{CH}_4$  气体,二者的相关系数为 0.840;对于  $\text{CO}$  气体,二者的相关系数为 0.906。这一结果说明 OP-FTIR 系统监测温室气体质量浓度具有较高的可靠性和准确性。

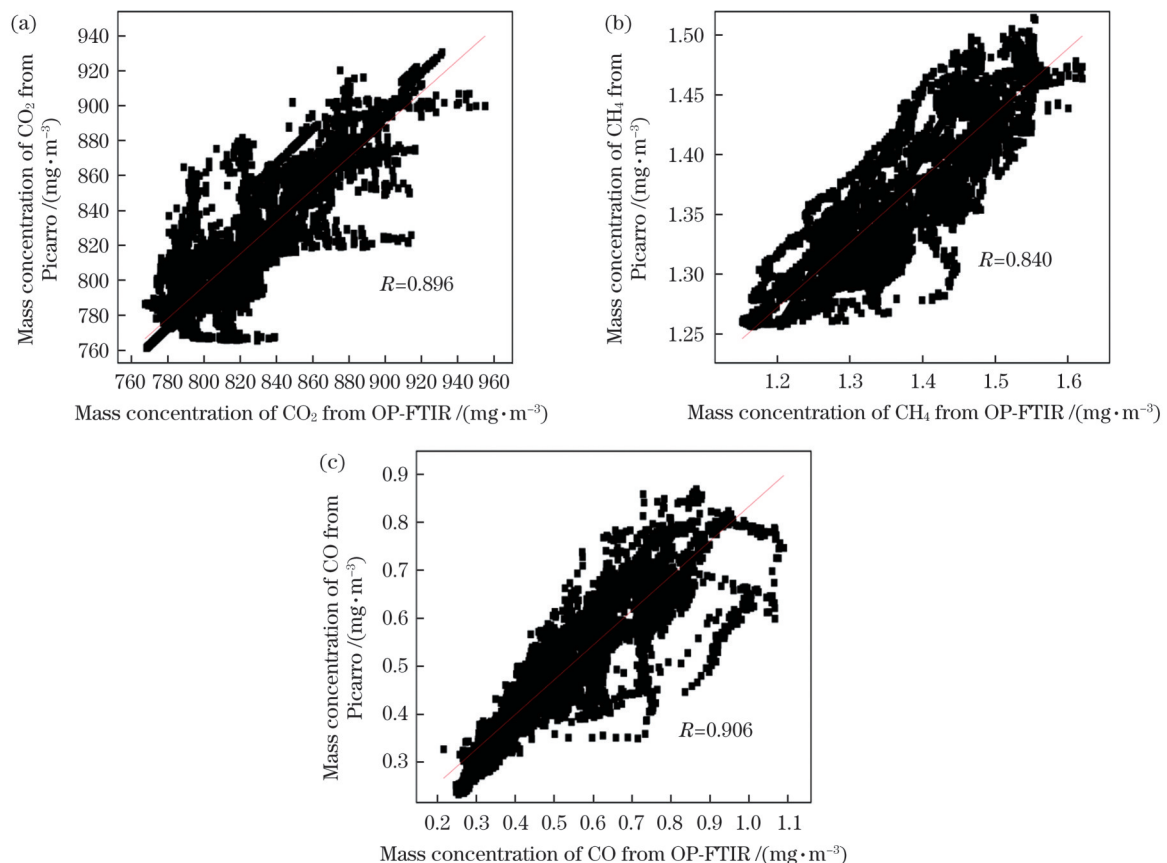


图3 Picarro 温室气体分析仪和 OP-FTIR 系统测量的  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  的质量浓度的相关性分析。(a)  $\text{CO}_2$ ; (b)  $\text{CH}_4$ ; (c)  $\text{CO}$   
Fig.3 Correlation analysis of mass concentrations of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}$  measured by Picarro greenhouse gas analyzer and OP-FTIR system. (a)  $\text{CO}_2$ ; (b)  $\text{CH}_4$ ; (c)  $\text{CO}$

## 4 分析与讨论

### 4.1 测量光谱的拟合

FTIR 光谱由不对称偶极矩多原子分子振动转变

过程中红外辐射吸收产生的吸收峰组成,虽然  $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}$  在红外波段都有明显的吸收峰,但由于测量过程中水汽的干扰以及不同气体吸收峰的重叠,并不是所有的吸收峰都能用于 FTIR 系统的识别和定量分

析<sup>[23]</sup>。所以,对 OP-FTIR 系统采集的透过率光谱进行处理时,需要提前为 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 选择最优的拟合光谱波段。

#### 4.1.1 水汽吸收干扰扣除

将气体成分与水汽在最优的反演光谱波段同时进行质量浓度的反演,采用 NLLS 算法循环迭代来消除水汽在所选波段的吸收干扰。在本研究中,选择 2102~2250 cm<sup>-1</sup> 波段拟合 CO<sub>2</sub>。CO<sub>2</sub> 在这个吸收带内的吸收峰较弱,不至于出现吸收过饱和现象,并且避开了水汽的强吸收干扰。因此,在 2102~2250 cm<sup>-1</sup> 波段内同时拟合 CO<sub>2</sub> 和水汽的透过率谱,拟合结果如图 4(a) 所示。选择 2920~3140 cm<sup>-1</sup> 波段拟合 CH<sub>4</sub>。在该光谱区域内,除了水汽以外,CH<sub>4</sub> 是主要的强吸收气体分子。反演时水汽同样也参与拟合,如图 4(b) 所示。选择 2172~2210 cm<sup>-1</sup> 波段拟合 CO。此波段内没有 CO<sub>2</sub> 的吸收特征,水汽对该波段的干扰也比较小,并且这个波段是 CO 的强吸收波段,在确保较高红外吸收的同时可以削弱其他气体的干扰。所以,选择 2172~2210 cm<sup>-1</sup> 波段拟合 CO 和水汽的透过率谱,拟合结果如图 4(c) 所示。可以看出,在相应的光谱波段内,拟合后的残差谱的透射率均逼近零。这说明所选波段能够有效去除水汽和其他成分的干扰。

#### 4.1.2 拟合不确定度

通常用残差均方根误差 ( $x_{rms}$ ) 来评价光谱拟合的准确率。残差均方根误差的计算公式为

$$x_{rms} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (M_i - f_i)^2}{N}}, \quad (1)$$

式中:  $M_i$  是第  $i$  个点的测量值;  $f_i$  是第  $i$  个点的拟合值;  $N$  为拟合范围内的数据个数。在 NLLS 迭代中不断调整各成分最初质量浓度的估计值和 ILS 参数,对检索参数进行优化,直到测量谱和计算谱的残差均方根误差达到最小值。在分析测量期间,CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 和 CO 光谱拟合的残差均方根误差分别在 0.102%、1.359% 和 0.551% 左右,证明了使用 NLLS 算法反演 OP-FTIR 实测透过率光谱具有很高的拟合质量。

## 4.2 质量浓度与气象的关联

在 3 月 8 日—18 日期间,天气以晴天和多云为主。利用五参数气象仪记录每分钟的温度、相对湿度、风速和风向数据,如图 5 所示。图 5(a) 中的温湿度表现出相反的变化趋势,但都具有明显的日夜循环特征。温度通常在日出前后(6:30 左右)稳步上升,在 13:30—15:00 达到峰值,之后开始急速下降;然而,大气相对湿度一般在日出前后达到峰值,在 12:30—15:00 出现全天候的最低值。3 月 16 日出现降雨,17 日由中雨转阴,期间大气温度骤降,相对湿度基本维持在 90% 以上。在 8:00—17:00,大气表层风速均大于 0.6 m/s,但夜晚的风速几乎都小于 0.6 m/s,说明风速与大气稳定性条件密切相关。由图 5(b)

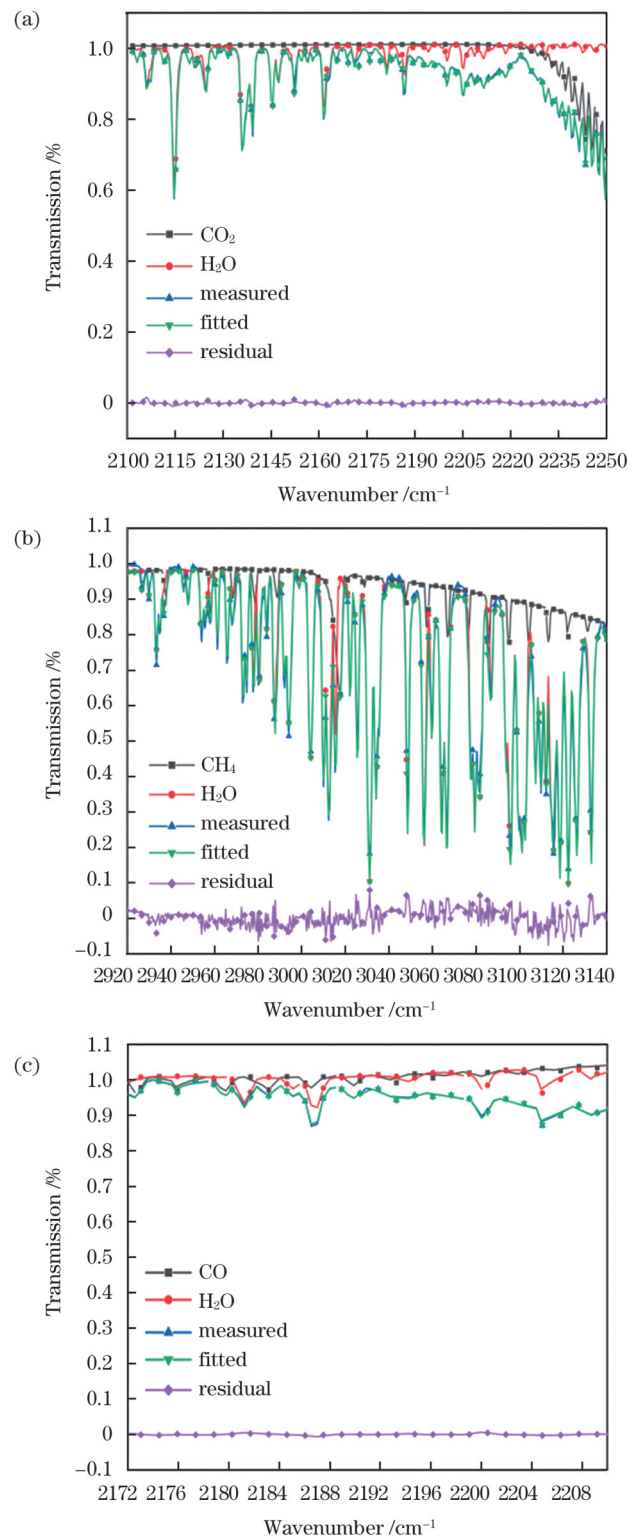


图 4 实测光谱、拟合光谱、残差光谱以及 H<sub>2</sub>O、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、CO 在对应波段的透过率光谱。(a)CO<sub>2</sub>; (b)CH<sub>4</sub>; (c)CO

Fig.4 Measured spectra, fitted spectra, residual spectra and transmittance spectra of H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO in the corresponding wavelength bands. (a) CO<sub>2</sub>; (b) CH<sub>4</sub>; (c) CO

可以看出,该地区以东风和东东南风为主,风向变化较小,风速小于 1.5 m/s 的时段超过一半,空气流动缓慢,大气层结稳定,有利于维持逆温层,抑制近地面污染物的扩散,造成温室气体累积。

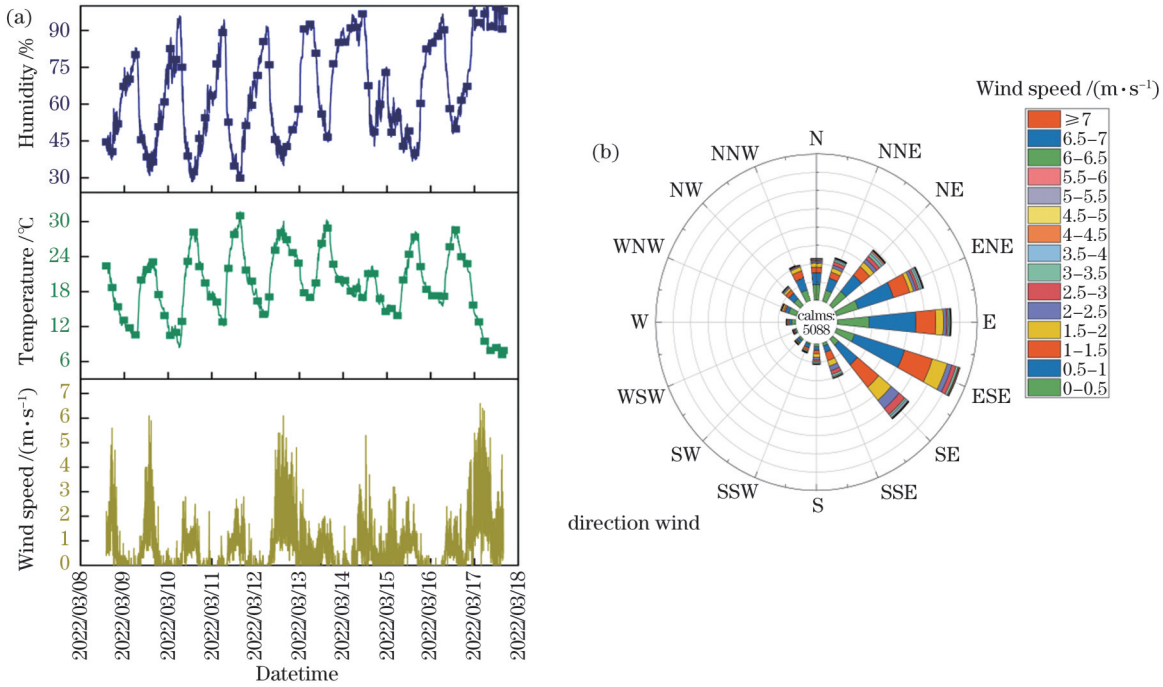


图 5 实验期间的天气状况。(a)相对湿度、温度和风速的时间变化图;(b)风速和风向变化关系图

Fig.5 Weather conditions during trial. (a) Temporal variation of relative humidity, temperature and wind speed; (b) relationship between wind speed and wind direction variation

#### 4. 2. 1 温湿度与气体质量浓度的关联度

温湿度是影响温室气体质量浓度水平的重要气象要素。图 6 给出了温湿度与 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 质量浓度的关系。图 6 表明,温度与污染物质量浓度整体表现为负相关,而相对湿度则与污染物质量浓度整体表现为正相关。污染高值主要集中在温度为 15~20 °C 以及相对湿度为 80%~95% 的区间。温室气体质量浓度受气温影响较大的可能原因是强辐射下的二次光化学反应增强,而气温往往伴随着太阳辐射的增强而升高,因此 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 的质量浓度随着温度升高而降低。另外,太阳紫外辐射强度和光化学反应程度会受到大气中水蒸气的影响,在相对湿度较高的情况下,空气中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 的光化学反应较弱,因此污染物质量浓度偏高。

#### 4. 2. 2 风速风向与气体质量浓度的关联度

污染物的扩散稀释通常会受到气象因子——风的严重影响。污染物的扩散方向和扩散稀释的速度分别由风向和风速决定。另外,风在对温室气体产生稀释作用的同时还承担着气体输送的任务。风速和风向在一定程度上反映了大气边界层湍流的强度。图 7 给出了风向、风速与污染物质量浓度的关系。由图 7 可以发现,污染高值主要集中在西风和西北风向,且风速在 0~2 m/s 的区段。在较为稳定的微风下,CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 的高污染情况集中出现。其主要原因是当风速略低时,大气间的垂直输送与气体混合过程占据主要地位,从而导致 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 在近地表持续不断积累。

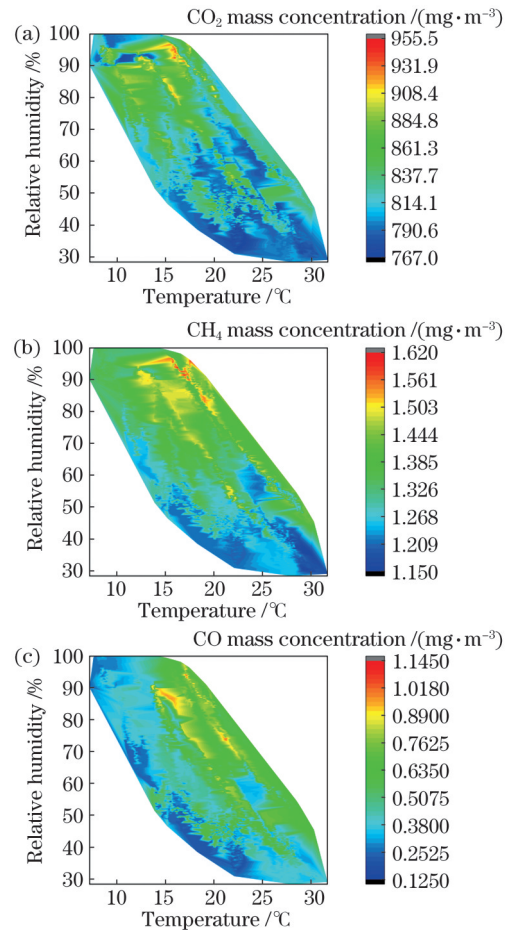


图 6 气体质量浓度与温度、相对湿度的关系。(a) CO<sub>2</sub>; (b) CH<sub>4</sub>; (c) CO

Fig. 6 Gas mass concentration in relation to temperature and relative humidity. (a) CO<sub>2</sub>; (b) CH<sub>4</sub>; (c) CO

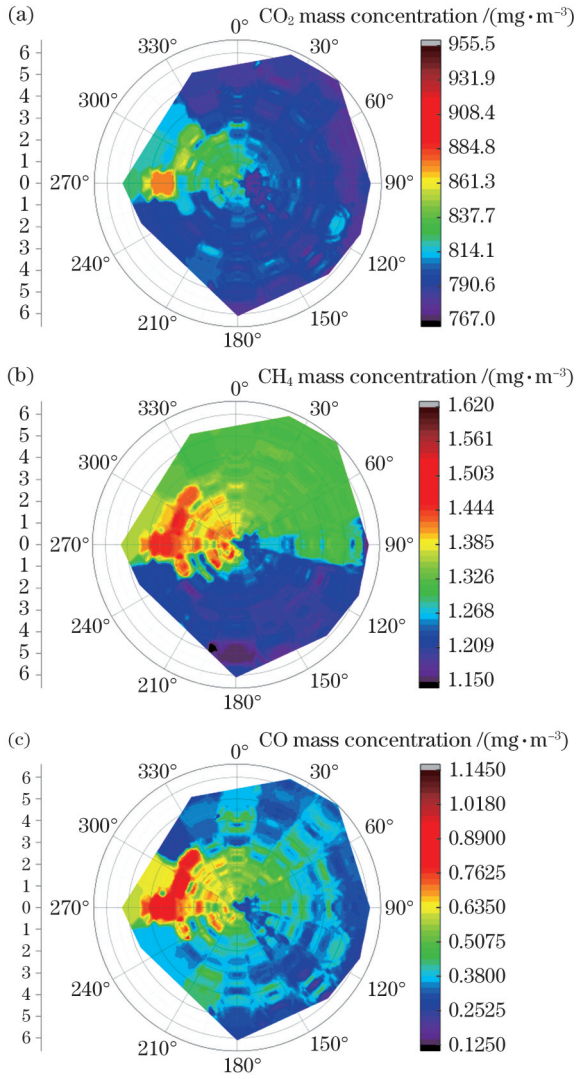


图 7 气体质量浓度与风向、风速的关系。(a)CO<sub>2</sub>; (b)CH<sub>4</sub>; (c) CO

Fig. 7 Gas mass concentration in relation to wind direction and wind speed. (a) CO<sub>2</sub>; (b) CH<sub>4</sub>; (c) CO

### 4.3 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 质量浓度的时序变化特征

由图 8(a)可以看出,CO<sub>2</sub>的质量浓度有着明显的昼夜循环规律,质量浓度基本维持在 772~932 mg·m<sup>-3</sup>之间,日平均质量浓度为 823.470 mg·m<sup>-3</sup>,且通常在 16:00 到次日 3:00 开始上升。夜间污染物浓度开始逐渐升高的原因如下:1)夜间近地层大气通常对应着较低的大气摩擦速度和大气稳定分层,该时间段的大气垂直混合被稳定边界层阻截;2)夜晚植物的光合作用降低,大气对流输送导致 CO<sub>2</sub>光化学汇的强度慢慢下降,近地面层排放的 CO<sub>2</sub>在大气中累积。在 4:00—7:00 之间,CO<sub>2</sub>质量浓度急速增大,表明该时间段大气中 CO<sub>2</sub>的污染可能来自交通车辆的尾气排放。下午由于光化学反应以及空气对流输送能力增强,地表排放的气体被气流稀释,因此 CO<sub>2</sub>质量浓度下降到最小值(780 mg·m<sup>-3</sup>左右)。

由图 8(b)可见,大气中 CH<sub>4</sub>的质量浓度同样具有明显的日周期变化规律,呈白天低晚上高的趋势,CH<sub>4</sub>的日平均质量浓度为 1.330 mg·m<sup>-3</sup>。在 4:00—7:00 之间,由于逆温效应,CH<sub>4</sub>气体不断积累,其质量浓度在凌晨达到峰值。在 13:00—16:00 之间,随着太阳辐射增强,气温达到最高,大气对流输送作用以及光化学反应的加强导致该时间段 CH<sub>4</sub>的质量浓度降到最低值。本文对测量的 CH<sub>4</sub>的质量浓度与相应时间下的 CO<sub>2</sub>质量浓度进行了相关性分析,分析结果如图 9(a)所示。可见,两者的相关系数 R 为 0.659,两者呈现较强的正相关态势。

图 8(c)表明,在测量期间,大气中 CO 的日平均质量浓度为 0.510 mg·m<sup>-3</sup>,也具有弱的昼夜周期循环规律。CO 出现这种变化规律的原因主要有两方面:1)白天空气对流强度增强,地面释放的气体被空气气流稀释,导致 CO 质量浓度降低;2)夜间大气对流强度减弱,再加上边界层逆温效应,CO 质量浓度开始升高。对实验期间

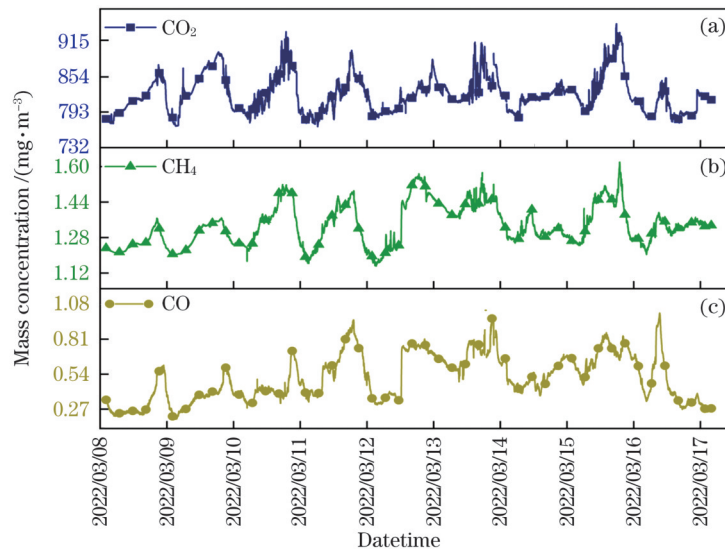
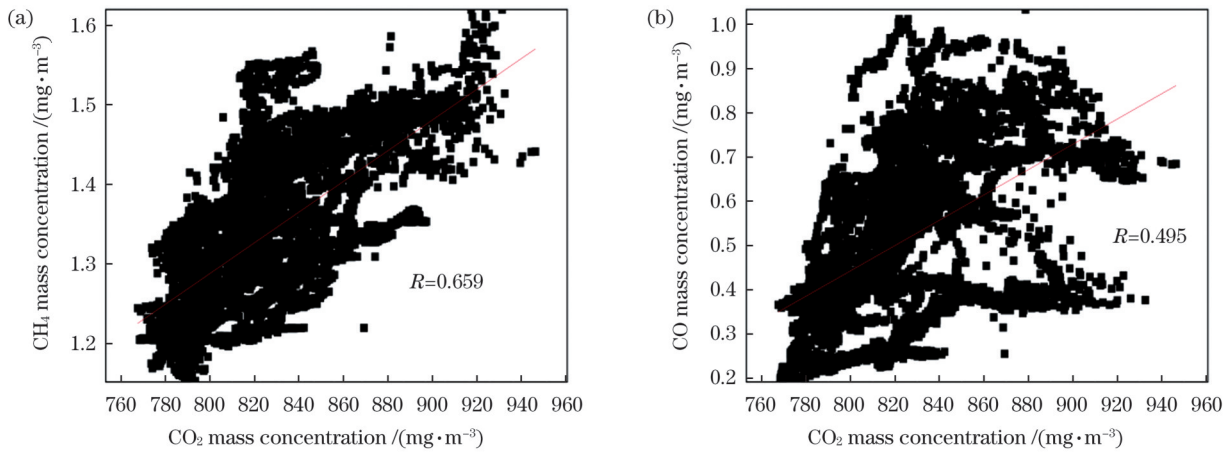


图 8 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和 CO 质量浓度的时序变化。(a)CO<sub>2</sub>; (b)CH<sub>4</sub>; (c)CO

Fig. 8 Time series variation of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO mass concentration. (a) CO<sub>2</sub>; (b) CH<sub>4</sub>; (c) CO

图9 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>与CO之间的相关性。(a)CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>; (b)CO和CO<sub>2</sub>Fig. 9 Correlation between CO or CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>. (a) CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub>; (b) CO and CO<sub>2</sub>

的CO质量浓度和CO<sub>2</sub>质量进行线性拟合分析,结果如图9(b)所示。可见,两者呈现弱的正相关态势,相关系数为0.495。

在3月14日15:00到3月15日19:00,CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO质量浓度出现整体降低,同时,该时间段大气温度和相对湿度也相对较低。可能的原因是这一时段较低的温湿度导致大气的垂直混合作用较强。

## 5 结 论

本团队设计了一种OP-FTIR温室气体分析测量系统。在OP-FTIR系统中,CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO的反演光谱区域分别为2102~2250 cm<sup>-1</sup>、2920~3140 cm<sup>-1</sup>、2172~2210 cm<sup>-1</sup>。该系统测量的CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO质量浓度与Picarro分析仪测量结果的相关系数分别为0.896、0.840和0.906,光谱拟合残差均方根误差分别约为0.102%、1.359%和0.551%。这一结果说明所选波段能够最大化该成分的信息含量,减小水汽和其他成分的干扰,缩短识别时间,提高识别率。

本文给出了CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO质量浓度的水平变化特征。从气象条件看,CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO的质量浓度指数与气象要素紧密相关,且大部分情况下与风速、温度存在显著的负相关关系,与相对湿度存在正相关关系,高污染主要集中在西风 and 西北风风向。从总体上看,3月份温室气体的平均质量浓度均保持在一个较高的水平上,CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的日平均质量浓度分别为823.470、1.330、0.510 mg·m<sup>-3</sup>。从时序上看,环境大气中CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO的质量浓度均具有周期性变化规律。CO和CH<sub>4</sub>质量浓度的变化主要是由边界层逆温效应、大气对流强度以及光化学反应导致的,而CO<sub>2</sub>质量浓度变化的影响因素主要有植物的光合作用、光化学反应、空气对流输送和机动车尾气排放。将CO、CH<sub>4</sub>两种气体的质量浓度分别与CO<sub>2</sub>的质量浓度进行相关性分析,相关系数分别为0.495和0.659,说明CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>和CO的来源相同。

## 参 考 文 献

- [1] 吴时超,王先华,叶函函,等.应用于GF-5卫星的大气CO<sub>2</sub>协同反演算法[J].光学学报,2021,41(15):1501002.  
Wu S C, Wang X H, Ye H H, et al. Atmospheric CO<sub>2</sub> cooperative inversion algorithm applied to GF-5 satellite[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(15): 1501002.
- [2] Shan C G, Wang W, Liu C, et al. Regional CO emission estimated from ground-based remote sensing at Hefei site, China [J]. Atmospheric Research, 2019, 222: 25-35.
- [3] Buchholz R R, Paton-Walsh C, Griffith D W T, et al. Source and meteorological influences on air quality (CO, CH<sub>4</sub> & CO<sub>2</sub>) at a Southern Hemisphere urban site[J]. Atmospheric Environment, 2016, 126: 274-289.
- [4] Chen H, Qi S Z, Tan X J. Decomposition and prediction of China's carbon emission intensity towards carbon neutrality: from perspectives of national, regional and sectoral level[J]. Science of the Total Environment, 2022, 825: 153839.
- [5] 刘文清,王兴平,马国盛,等.高灵敏腔衰荡光谱技术及其研究[J].光学学报,2021,41(1):0130003.  
Liu W Q, Wang X P, Ma G S, et al. Research of high sensitivity cavity ring-down spectroscopy technology and its application[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(1): 0130003.
- [6] 李俊豪,郑凯元,席振海,等.基于开放光路离轴积分腔的甲烷传感技术与实验[J].中国激光,2021,48(16):1610002.  
Li J H, Zheng K Y, Xi Z H, et al. Open-path off-axis integrated cavity-based methane sensing technique and experiment[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(16): 1610002.
- [7] 邓瑶,唐雯,李峥辉,等.基于直接吸收峰峰值标定的气体浓度反演方法研究[J].激光与光电子学进展,2021,58(3):0330002.  
Deng Y, Tang W, Li Z H, et al. Gas concentration inversion method based on calibration of direct absorption peak value[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(3): 0330002.
- [8] Christensen L K, Nicolaisen F M. FTIR-spectroscopy of atmospheric greenhouse gases[J]. Journal of Aerosol Science, 1997, 28(6): 1110.
- [9] 徐亮,刘建国,高闯光,等. FTIR监测北京地区CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>及其变化分析[J].光谱学与光谱分析,2007,27(5):889-891.  
Xu L, Liu J G, Gao M G, et al. Monitoring and analysis of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> using long path FTIR spectroscopy over Beijing[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(5): 889-891.
- [10] 徐亮,刘建国,高闯光,等. FTIR遥测北京城区大气中的CO和CO<sub>2</sub>浓度[J].大气与环境光科学,2007,2(3):219-222.  
Xu L, Liu J G, Gao M G, et al. Remote sensing of atmospheric CO and CO<sub>2</sub> in Beijing with FTIR[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2007, 2(3): 219-222.
- [11] Schütze C, Lau S, Reiche N, et al. Ground-based remote sensing with open-path Fourier-transform infrared (OP-FTIR) spectroscopy

- for large-scale monitoring of greenhouse gases[J]. Energy Procedia, 2013, 37: 4276-4282.
- [12] 田园, 孙友文, 谢品华, 等. 地基高分辨率傅里叶变换红外光谱反演环境大气中的 CH<sub>4</sub> 浓度变化[J]. 物理学报, 2015, 64(7): 070704. Tian Y, Sun Y W, Xie P H, et al. Observation of ambient CH<sub>4</sub> variations using ground-based high resolution Fourier transform solar spectrometry[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(7): 070704.
- [13] 童晶晶. 大气 VOCs 的开放光路 FTIR 定量分析及应用研究[D]. 北京: 中国科学院研究生院, 2011. Tong J J. Quantitative analysis and application of atmospheric VOCs by open optical path FTIR[D]. Beijing: Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2011.
- [14] 冯明春, 高闻光, 徐亮, 等. 反射式 FTIR 监测温室气体浓度及其变化规律[J]. 激光与红外, 2011, 41(11): 1201-1204. Feng M C, Gao M G, Xu L, et al. Monitoring concentrations of greenhouse gases based on multi-reflected cell FTIR and variation analysis[J]. Laser & Infrared, 2011, 41(11): 1201-1204.
- [15] Griffith D W T. Synthetic calibration and quantitative analysis of gas-phase FT-IR spectra[J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(1): 59-70.
- [16] 叶树彬. 傅里叶变换红外光谱定性识别分析方法研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017. Ye S B. Study on qualitative identification methods of unknown components with Fourier transform infrared spectrum[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [17] 李相贤, 高闻光, 徐亮, 等. 基于 OP-FTIR 法监测城市交通排放 CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub> 气体[J]. 红外技术, 2011, 33(8): 473-476, 482. Li X X, Gao M G, Xu L, et al. Monitoring of transport gases CO\CO<sub>2</sub>\N<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub> emissions in urban area by OP-FTIR[J]. Infrared Technology, 2011, 33(8): 473-476, 482.
- [18] 高闻光, 刘文清, 张天舒, 等. MALT-CLS 方法在大气痕量气体 FTIR 定量分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(7): 1213-1216. Gao M G, Liu W Q, Zhang T S, et al. Application of MALT-CLS method to FTIR quantitative analysis of atmospheric trace gas[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(7): 1213-1216.
- [19] Niple E. Nonlinear least squares analysis of atmospheric absorption spectra[J]. Applied Optics, 1980, 19(20): 3481-3490.
- [20] Rella C. Accurate greenhouse gas measurements in humid gas streams using the Picarro G1301 carbon dioxide/methane/water vapor gas analyzer[M]. Sunnyvale: Picarro Inc, 2010.
- [21] Malowany K, Stix J, van Pelt A, et al. H<sub>2</sub>S interference on CO<sub>2</sub> isotopic measurements using a Picarro G1101-i cavity ring-down spectrometer[J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2015, 8(10): 4075-4082.
- [22] Yurkov I A, Dzholumbetov S K, Gulyaev E A. Estimation of nocturnal greenhouse gas emissions in Yekaterinburg in 2018-2019[J]. Russian Meteorology and Hydrology, 2021, 46(11): 768-774.
- [23] 王薇. 温室气体及其稳定同位素排放通量测量技术和方法研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2013. Wang W. Study of techniques and methods for measuring emissions of greenhouse gases and stable isotopes[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2013.

## Monitoring of Pollution Characteristics of Atmospheric Greenhouse Gases Using Fourier Infrared System

Lü Yongxue<sup>1</sup>, Zhang Tianshu<sup>1,2\*</sup>, Fan Guangqiang<sup>2</sup>, Xiang Yan<sup>1</sup>, Cheng Jie<sup>2</sup>, Lü Lihui<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>*Institute of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China;*

<sup>2</sup>*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China*

### Abstract

**Objective** Curbing global warming and reducing greenhouse gas emissions have become important issues that urgently require worldwide attention. Therefore, the establishment and improvement of real-time continuous greenhouse gas monitoring systems that can identify the sources and mass concentrations of specific pollutants are essential for controlling atmospheric pollution. There is a high degree of consensus on the choice of technology used for the high-precision, continuous, and automatic monitoring of greenhouse gases. Techniques, such as Cavity ring-down spectroscopy (CRDS), off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS), tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), and Fourier transform spectroscopy (FTIR) have been extensively investigated. Among these, FTIR is a promising measurement technique because it offers the technical advantages of high scanning speed, high luminous flux, and high sensitivity. In the present study, a set of 90 m open-optical-path Fourier transform infrared spectroscopy (OP-FTIR) greenhouse gas analysis and measurement equipment was designed, and the equipment was used to perform high-precision observations of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO. Through a detailed analysis of the measurement data from the system, we hope to provide an indication of the accuracy and precision of the entire measurement apparatus and technique for measuring greenhouse gases in the atmosphere. Simultaneously, we obtain a better understanding of the influence of meteorological conditions on greenhouse gas mass concentration and the processes of greenhouse gases in the ambient atmosphere over time.

**Methods** In this study, FTIR technology was used for real-time monitoring of greenhouse gases based on an open-optical-path design. First, an external field experiment measuring CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO in the ambient atmosphere was performed for three consecutive months using the constructed greenhouse gas analysis system. The strong absorption interference of water vapor was then reduced by selecting appropriate inversion spectral regions for each of the three target gases of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO. In addition, the monitoring data from a Picarro greenhouse gas analyzer and atmospheric greenhouse gas OP-FTIR system were compared to accurately assess the accuracy and precision of the overall measurement setup and technique for monitoring atmospheric greenhouse gases. Finally, data from 10 days of the measurement period were selected to investigate the correlations between temperature and humidity, wind direction and speed, and the ambient atmospheric mass concentrations of CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, and CO, and to analyze the daily



variation characteristics of the pollutants in detail.

**Results and Discussions** A comparison of the mass concentrations of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  measured by the Picarro greenhouse gas analyzer and atmospheric OP-FTIR system yields correlation coefficients of 0.896, 0.840, and 0.906 for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  mass concentrations, respectively, indicating the high reliability and accuracy of the atmospheric OP-FTIR system for monitoring greenhouse gas mass concentrations (Fig. 3). The results of the measured spectral fits show that the inversion spectral regions of  $2102\text{--}2250\text{ cm}^{-1}$ ,  $2920\text{--}3140\text{ cm}^{-1}$ , and  $2172\text{--}2210\text{ cm}^{-1}$  selected for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  have root mean square errors of the spectral fit residuals of approximately 0.102%, 1.359%, and 0.551%, respectively (Fig. 4). In terms of meteorological conditions, the mass concentration indices of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  show significant negative correlations with wind speed and temperature in most cases and positive correlations with humidity, with high mass concentrations of pollution mainly in the westerly and northwesterly wind directions (Figs. 6 and 7). In general, the daily average mass concentrations of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  were  $823.470\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ ,  $1.330\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , and  $0.510\text{ mg}\cdot\text{m}^{-3}$ , respectively. The mass concentrations of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  in the ambient atmosphere vary periodically, in terms of mass concentration time series (Fig. 8). The correlations between the  $\text{CO}$  and  $\text{CH}_4$  mass concentrations and  $\text{CO}_2$  mass concentrations were analyzed, yielding correlation coefficients of 0.495 and 0.659, respectively (Fig. 9). The boundary-layer inverse temperature effect, intensity of atmospheric convection, and photochemical reactions are the main causes of the variations in  $\text{CO}$  and  $\text{CH}_4$  mass concentrations. The main factors causing the variation in  $\text{CO}$  mass concentrations are photosynthesis in plants, photochemical reactions, convective air transport, and motor vehicle emissions.

**Conclusions** This paper describes an OP-FTIR measurement system for greenhouse gas analysis. A comparison of the system measurement data with those of the Picarro analyzer shows that the OP-FTIR system monitors greenhouse gas mass concentrations with high degrees of reliability and accuracy. The inversion spectral regions selected for  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  in the OP-FTIR system can maximize the information content of this component, reduce the interference of water vapor and other components, shorten the identification time, and improve the identification rate. This study provides the characteristics of horizontal variation in  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  mass concentrations. In terms of meteorological conditions, the levels of temperature, humidity, wind speed, and wind direction have significant effects on local pollutant mass concentrations; in general, the average greenhouse gas mass concentrations remained at a high level in March. In terms of mass concentration time series, the mass concentrations of  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$ , and  $\text{CO}$  in the ambient atmosphere show cyclical variations. The variations in  $\text{CO}$  and  $\text{CH}_4$  mass concentrations are mainly due to the boundary-layer inverse temperature effect, the intensity of atmospheric convection, and photochemical reactions. However,  $\text{CO}_2$  mass concentrations vary mainly because of plant photosynthesis, photochemical reactions, convective air transport, and motor vehicle emissions.

**Key words** spectroscopy; pollution characteristics of atmospheric greenhouse gas; open path Fourier infrared spectroscopy;  $\text{CO}_2$ ;  $\text{CH}_4$ ;  $\text{CO}$