

一种用于涡度相关系统的新型开路红外气体分析仪的研制

田勇志^{1,2} 刘建国¹ 阚瑞峰¹ 姚路^{1,2}

(¹中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学重点实验室, 安徽 合肥 230031)
²中国科学院研究生院, 北京 100049)

摘要 涡度相关系统是测量水、热和痕量气体通量最直接和最可靠的仪器。基于可调谐半导体激光吸收光谱原理,设计了一种用于测量大气边界层痕量气体通量的新型开放式气体分析仪。通过选择不同的吸收线,可以测量不同痕量气体通量。以 4990 cm^{-1} 二氧化碳吸收线为例,实验表明,该气体分析仪的采样频率可以达到 10 Hz 以上,与基于非分散红外原理的涡度相关系统气体分析仪 Li-7500 对比,测量精度相当,可以达到 5×10^{-7} 。该分析仪的频率和精度满足构建涡度相关系统的仪器要求,可以用于边界层痕量气体通量的测量。

关键词 大气光学;激光技术;气体浓度分析仪;可调谐半导体激光吸收光谱术;涡度相关系统;气体通量

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.100102

Development of a New Open-Path Gas Analyzer for Eddy Covariance System

Tian Yongzhi^{1,2} Liu Jianguo¹ Kan Ruifeng¹ Yao Lu^{1,2}

(¹Key Laboratory of Environmental Optical and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Science, Hefei, Anhui 230031, China)
²Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract The fluxes of heat, water and other trace gases are measured directly using eddy covariance method. For eddy covariance measurements, a new calibration-free open-path trace gas analyzer, based on tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), is developed and applied for trace gas fluxes in the atmospheric surface layer. By selecting different absorption lines, different trace gases are detected. Carbon diode absorption line (near 4990 cm^{-1}) is taken as an example. The output bandwidth of the new gas analyzer is more than 10 Hz . A comparative experiment is conducted between a reliable commercial analyzer (Li-7500) using non-dispersive infrared (NDIR) gas sensor and our new trace gas analyzer. The collected data demonstrate an excellent qualitative agreement and show that the sensitivity of our gas sensor is about 5×10^{-7} . It is indicated that the fast sampling and high sensitivity meet the requirements of the eddy covariance method. This TDLAS trace gas analyzer is a suitable technique for determining the fluxes of trace gases using eddy covariance method.

Key words atmospheric optics; laser technique; gas concentration analyzer; tunable diode laser absorption spectroscopy; eddy covariance system; gas flux

OCIS codes 010.1030; 010.1300; 010.1330

1 引言

温室气体排放引起的全球气候变化已经成为人类最关心的环境问题,对于各类陆地生态系统主要温室气体浓度的变化规律以及碳源与碳汇的分布规律的研究,是了解当前全球气候、环境变化发展规律的重要途径。

收稿日期: 2012-04-27; **收到修改稿日期**: 2012-06-15; **网络出版日期**: 2012-07-20

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

作者简介: 田勇志(1983—),男,博士研究生,主要从事生态环境光学监测方面的研究。E-mail: yztian@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,博士,研究员,主要从事环境污染光学监测技术方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网(www.opticsjournal.net)

目前测量边界层痕量气体通量有很多种方法,主要有梯度法、整体法、热平衡法、涡度相关法和稳定同位素法^[1]。这些方法中很重要的一个物理量就是气体的浓度。测量气体浓度的方法有电化学方法、热催化方法、气相色谱仪、非分散红外(NDIR)分析方法、傅里叶变换红外光谱法、可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)法、衰荡光谱方法和质谱法等^[2~5]。

对于边界层痕量气体通量的测量,涡度相关法是不需条件假设而直接测量通量的方法,是目前国际上应用最为广泛的推荐方法。该方法通过计算垂直风速脉动和湍流垂直输送浓度脉动的协方差而获取生态通量值。基于上述原理,该方法对气体浓度测量有着很高的要求,一是能够捕捉到微小的浓度脉动,要求仪器精度高,二是能够满足捕捉到大多数湍流涡旋的运动,要求仪器满足高频采样特性^[6]。分析上面的气体浓度测量方法,发现非分散红外方法和 TDLAS 法满足上面两个要求。目前成熟的商用产品采用开路和闭路的非分散红外方法或者闭路的 TDLAS 法。闭路的气体分析仪安装复杂,都需要气泵,抽气管的长短会造成数据的不同步,而且管壁会造成湍流高频成分的损失^[7]。

本文主要研究一种用于大气边界层、基于 TDLAS 的开路式浓度气体分析仪。该仪器不同于常见的用于环境监测的开路气体分析仪,主要区别体现在仪器的结构设计、采样频率、光路要求和数据处理上。首先从仪器的原理、设计结构和数据的方法介绍仪器的研制过程,接着研究本仪器与目前基于非分散红外光谱技术的仪器性能差异,最后分析本仪器构建涡度相关系统的可行性。

2 光谱气体分析仪设计

2.1 设计原理

本气体分析仪基于 TDLAS 技术的原理,如图 1 所示。其主要依据是比尔-朗伯定律:

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

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

吸收率 $A(\nu)$ 可定义为

$$A(\nu) = -\ln \frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \sigma(\nu)NL. \quad (2)$$

选择目标气体特定的吸收线,在知道吸收光程的前提下,测定吸收率,就可以通过(2)式得出目标气体浓度^[8]。

采用的技术方案是测量 TDLAS 系统的直接吸收光谱,通过改变激光的波长而不停地扫描整条吸收线,并且通过信号平均器对多次扫描结果进行累加平均,从而得到一条谱线^[9]。该方法的优点是方法简单,不需要标定就可以直接得到浓度。

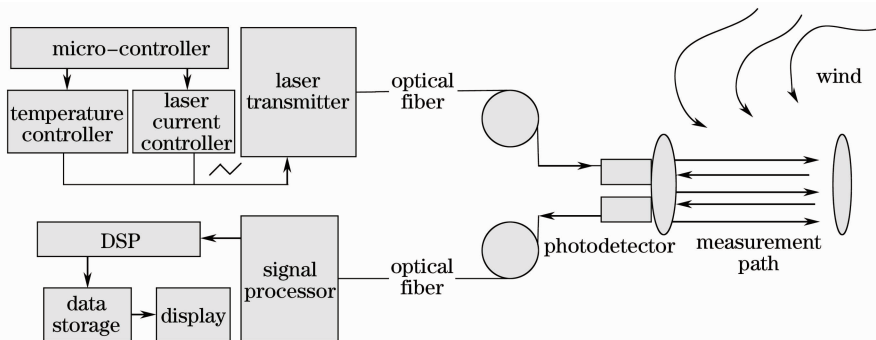


图 1 TDLAS 测量原理示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement principle of the TDLAS monitor

2.2 结构设计

仪器的结构设计主要考虑以下几个方面:采样速率要足够快,能捕捉所有频率湍流;对物理量微小的变化要足够敏感;不能因为仪器的结构导致大湍流破碎;不能因为仪器的结构而产生很多小的涡旋;不能因为路径长度而造成小的涡旋被平滑。

TDLAS 技术采样速率足够快,能够达到 10 Hz 以上,基本包含了对湍流通量有贡献的主要涡旋频率。传感器的精度需求可以根据下式来确定:

$$\sigma_c = \frac{\overline{w'c'}}{k\sigma_w}, \quad (3)$$

式中 σ_c 是二氧化碳浓度的标准差, σ_w 是垂直风速的标准差, w' 和 c' 分别是垂直风速在平均值上的脉动和二氧化碳浓度在平均值上的脉动, k 是卡门常数, 这里取 0.35。

根据测量的多组数据值统计特性, 取值 $\sigma_w = 0.18669$, $\overline{w'c'} = 0.3322$, 计算可得

$$\sigma_c = 1.78 \text{ mg/m}^3. \quad (4)$$

单位换算后可得

$$\sigma_c = 0.99 \times 10^{-6}, \quad (5)$$

所以精度要求在 10^{-6} 以内。

腔体的设计非常重要, TDLAS 技术的灵敏度会随着光路的增加而提高, 所以希望是光路越长越好。但该光路是在腔体内反射, 两端的衰减也需要考虑, 并且来回反射次数越多, 对光路的调整越复杂, 同时为了兼顾外形结构不能破坏湍流的运动, 不能平滑掉小涡旋的贡献, 通过多组实验, 最终确定开放光路的物理长度为 25 cm, 在腔体内反射 80 次, 总的光学路径是 20 m。反射镜的直径为 6 cm, 在反射镜的上面有两个很小的开口, 分别是发射入口和接收出口。两个反射镜之间有三根立柱来固定支撑, 立柱的直径越细越好, 因为越细对该方向的湍流运动造成的扰动就越小, 本仪器的直径为 8 mm。具体结构如图 2 所示。

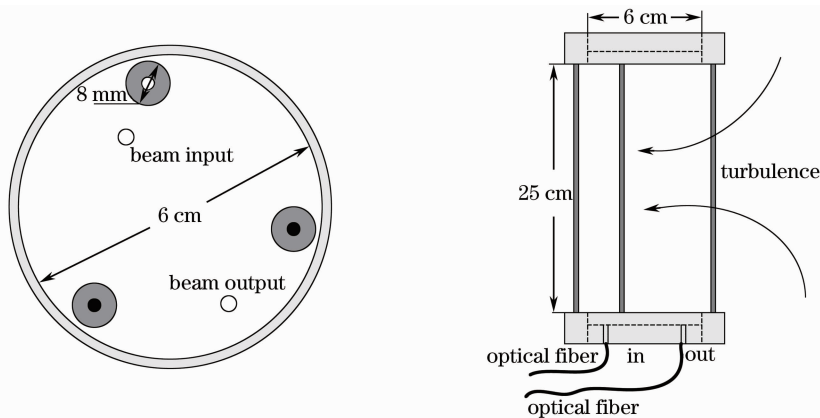


图 2 仪器设计结构图

Fig. 2 Structure diagram of the instrument

2.3 数据处理方法

本仪器采用的是直接吸收的方法, 将测量的吸收线取没有吸收的两端数据进行最小二乘法拟合, 得到基线。然后将吸收线与基线相除取自然对数, 得到吸收线, 如图 3 所示。因为数据的采集是在时域进行的, 时域特定的点对应着特定的波数, 通过预先的标准具测试, 可以得到它们之间的对应关系, 这样就可以将数据转化到频域。最终将得到的频域吸收线积分, 可以反演得到气体的浓度。

因为是在大气边界层里应用, 温度在一天中变化比较明显, 所以在反演浓度时, 从 HITRAN 数据库中的线强转换为波数压强的量纲时, 需要考虑温度的实时影响。转换公式为

$$S(T)[\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}] = S(T)[\text{cm/molecule}] \cdot$$

$$\frac{N[\text{molecule}]}{PV[\text{cm}^3 \cdot \text{atm}]} = S(T)[\text{cm/molecule}] \cdot \frac{7.34 \times 10^{21}}{T[\text{K}]} \left[\frac{\text{molecule} \cdot \text{K}}{\text{cm}^3 \cdot \text{atm}} \right],$$

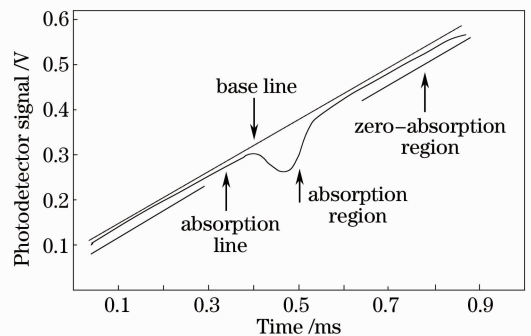


图 3 典型的吸收线和基线

Fig. 3 Typical absorption line and base line

式中 $S(T)$ [cm/molecule] 为 HITRAN 数据库中的线强值, P, V 分别为压强和体积, T [K] 为环境温度值, 在测量中可以根据 Vaisala 公司的 HMP155 温湿度传感器的值实时确定。

在对吸收线积分时, 一般考虑用福依特线性拟合后积分, 但如果吸收比较强, 可以直接积分。计算表明, 两者精度相差不大, 但直接积分计算速度快。

最终计算的浓度结果是多次平均的结果, 这样可以减少噪声, 提高精度, 但在做平均时要特别注意先后次序, 如果在计算出浓度结果后再平均, 容易引起采样频率倍频的噪声。

3 实验方法与结果

要验证仪器的特性, 可任意选取一种气体来作为目标检测气体。本文选取二氧化碳为目标测量气体, 具体波长选定为 2004 nm, 扫描带宽 0.6 nm, 在 HITRAN2004 数据库可以看出, 在此处没有其他气体干扰。为了验证仪器的性能, 选择与目前生态通量测量的标准仪器 LI-COR 公司的 LI-7500 对比分析, 两者安装在同一个平台上, 相距 7 cm, 如图 4 所示。

由于 LI-7500 有一个温控稳定过程, 选择在同时开启后 1 h 进行数据对比。几个时段的数据进行对比分析如图 5 所示。图中黑线对应文中 TDLAS 气体分析仪浓度功率谱曲线, 红线为 20 个数据点平均值拟合, 绿线斜率为 $-2/3$ 的直线。



图 4 实验现场图

Fig. 4 Photograph of the LI-7500 and our TDLAS system

将仪器采集的原始浓度求其功率谱函数, 可以看出对数坐标下符合“ $-2/3$ ”定律, 这个规律是符合边界层大气物质浓度传输的普遍规律的^[10], 很多研究者也有同样的发现。在涡度相关法中, 有两个前提条件需要满足, 一个是频率, 一个是精度。本仪器采用 TDLAS 技术, 采样频率设置为 10 Hz, 满足涡度相关法的频率要求, 和 LI-7500 频率一样。对于精度指标, 大气中二氧化碳的日变化大概是在 $(3.7 \sim 4.0) \times 10^{-4}$ 之间, LI-7500 精度值是 1.1×10^{-7} , 为了研究本仪器的精度, 将本仪器与 LI-7500 测量的浓度进行对比分析, 如图 6 所示, 经过分析, 本仪器的测量精度与 LI-7500 处于同一量级。

为了进一步分析两种仪器的性能, 将连续采样数据各取连续的 2000 个样本, 进行统计特性分析。LI-7500 仪器采用的是非分散红外的技术原理, 也是开放式, 光程为 12.5 cm, 采样频率 10 Hz; 本文研制的气体分析仪也是采用开放式, 物理光程为 25 cm, 采样频率同样是 10 Hz。LI-7500 有专门的标定设备, 在实验室先对 LI-7500 进行标定后, 再将 LI-7500 和研制的气体分析仪并排置于同一个封闭的空间里, 两者间隔为光路中心位置相隔 6 cm, 然后同时进行数据采集, 稳定运行 2 h 进行数据对比分析 (LI-7500 有温控系统, 需要大概 30 min 才能恒温)。对两者的统计特性加以分析, 如表 1 所示。

由上面的统计特性分析可以看出, 对于 LI-7500, 标准差是 0.273, 而本文中研制的 TDLAS 标准差是 0.482, 约为前者的两倍, 如果按 LI-7500 的精度来标定, 那么 TDLAS 气体分析仪的精度大概为 5×10^{-7} , 满

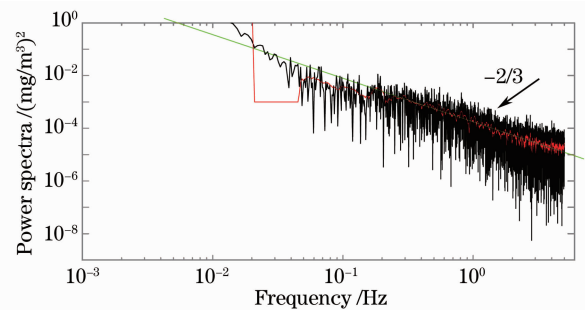


图 5 二氧化碳浓度功率谱曲线

Fig. 5 Power spectra of CO₂ concentration

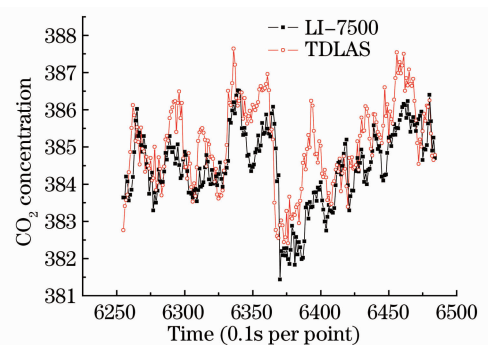


图 6 两种仪器测量的二氧化碳浓度对比图

Fig. 6 Comparison of CO₂ concentration using our gas analyzer and LI-7500

足 10^{-6} 以内的精度要求。

表 1 两种监测仪器的数据统计特性表

Table 1 Statistics of two different monitor instruments

	TDLAS	LI-7500
Total number	2000	2000
Mean concentration / 10^{-6}	382.84733	384.4552
Standard deviation	0.48219	0.27328
Minimum / 10^{-6}	381.22	283.93
Median / 10^{-6}	382.845	384.44
Maximum / 10^{-6}	384.77	384.98

同时采集垂直风速的标准差和二氧化碳浓度标准差,利用(3)式对二氧化碳通量进行了估算。该实验选取了2012年3月2日到3月3日之间24h的数据,实验地点在中国科学院安徽光学精密机械研究所综合实验楼楼顶。实验数据如图7所示,图中的数据没有经过水热交换的校正过程,可以看出二氧化碳通量值日变化在 $1.2 \text{ mg}/(\text{m}^2 \cdot \text{s})$ 以下,与刘志辉等^[11]研究得到的农田生长季节的值是相同的。

LI-7500 仪器有制冷模块,探测器处于温度极低的环境中,噪声小。利用本文的实验系统,对于浓度为 3.8×10^{-4} 的二氧化碳,温度变化为 1°C 时引起的浓度差为 1.26×10^{-6} ,超过了涡度相关系统的精度要求下限,所以温控对于本系统来说非常重要。TDLAS 系统在探测器部分设置了制冷模块,维持在恒定温度,而且有精确的温度测量,实时参与数据反演过程,消除温度变化带来的误差。实验中启动空调维持实验场所温度恒定,当时温度值为 $27.1^\circ\text{C} \sim 27.9^\circ\text{C}$,光纤长度比较短,对实验影响不大,但对于外界昼夜温差来说,需要精确考虑光纤和仪器结构带来的温度漂移。

目前在生态通量测量中应用最广泛的仪器就是 LI-7500 和超声风速计构建的涡度相关仪。本文设计的气体分析仪的采样频率达到 10 Hz,与 LI-7500 频率相同且精度相当,表明基于 TDLAS 技术的气体分析仪可以组建涡度相关仪,来测量大气边界层痕量气体的湍流通量。

4 结 论

基于 TDLAS 的痕量气体分析仪采样频率可达 10 Hz,精度为 5×10^{-7} ,满足涡度相关系统的要求,可以用于二氧化碳通量的测量。该气体分析仪具有温漂低、无机械转动装置的特点。应用 2004 nm 的二氧化碳吸收光谱验证了仪器的性能。如果将激光器的扫描波长定为 $2.63 \mu\text{m}$,则可以用于边界层水汽通量的测量;选择 $1.877 \mu\text{m}$,还可以同时用于水汽和二氧化碳的通量分析^[12,13]。二次谐波的方法相比直接吸收的方法具有更高的精度,下一步将采用二次谐波方法提高测量精度。本文主要是与 LI-7500 进行了对比分析,验证了可行性,下一步将联合超声风速计,组建涡度相关系统,利用协方差具体反演边界层痕量气体通量。

参 考 文 献

- 1 E. Pattey, I. B. Strachan, R. L. Desjardins *et al.*. Application of a tunable diode laser to the measurement of CH_4 and N_2O fluxes from field to landscape scale using several micrometeorological techniques [J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2006, **136**(3-4): 222~236
- 2 Peter Werle, Franz Slemr, Karl Maurer *et al.*. Near- and mid-infrared laser-optical sensors for gas analysis [J]. *Opt. & Lasers in Engng.*, 2002, **37**(2-3): 101~114
- 3 D. D. Nelson, Barry McManus, Shawn Urbanski *et al.*. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors [J]. *Spectrochim. Acta Part A*, 2004, **60**(14): 3325~3335
- 4 D. Hofstetter, J. Di Francesco, L. Hvozda *et al.*. CO_2 isotope sensor using a broadband infrared source, a spectrally narrow $4.4 \mu\text{m}$ quantum cascade detector, and a Fourier spectrometer [J]. *Appl. Phys. B*, 2011, **103**(4): 967~970
- 5 V. Spagnolo, A. A. Kosterev, L. Dong *et al.*. NO trace gas sensor based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy

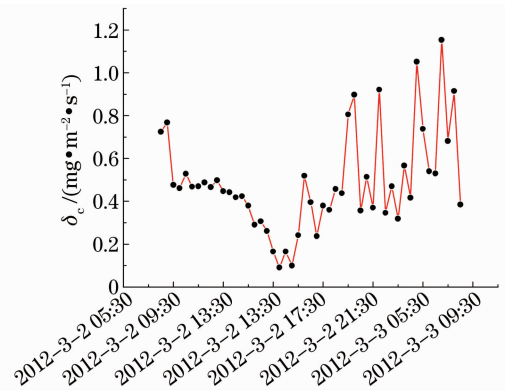


图 7 二氧化碳通量估计值(未经校准)

Fig. 7 Estimated CO_2 flux without calibration

- and external cavity quantum cascade laser[J]. *Appl. Phys. B*, 2010, **100**(1): 125~130
- 6 Andrew E. Suyker, Shashi B. Verma. Eddy correlation measurement of CO₂ flux using a closed-path sensor; theory and field tests against an open-path sensor[J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 1993, **64**(4): 391~407
- 7 R. Leuning, J. Moncrieff. Eddy-covariance CO₂ flux measurements using open- and closed-path CO₂ analyzers; corrections for analyser water vapor sensitivity and damping of fluctuations in air sampling tubes[J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 1990, **53**(1-2): 63~76
- 8 Ruifeng Kan, Wenqing Liu, Yujun Zhang *et al.*. A high sensitivity spectrometer with tunable diode laser for ambient methane monitoring[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(1): 54~57
- 9 Shuai Zhang, Wenqing Liu, Yujun Zhang *et al.*. Gas leakage monitoring with scanned-wavelength direct absorption spectroscopy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2010, **8**(5): 443~446
- 10 David L. Auble, Tilden P. Meyers. An open path, fast response infrared absorption gas analyzer for H₂O and CO₂ [J]. *Boundary-Layer Meteorology*, 1992, **59**: 243~256
- 11 Liu Zhihui, Tu Gang, Dong Wenjie *et al.*. Seasonal and diurnal variations of the exchange of water vapor and CO₂ between the land surface and atmosphere in the semi-arid area[J]. *Chin. J. Atmos. Sci.*, 2006, **30**(1): 108~117
- 刘志辉, 涂 钢, 董文杰 等. 半干旱地区地气界面水汽和二氧化碳通量的日变化及季节变化[J]. *大气科学*, 2006, **30**(1): 108~117
- 12 G. Durry, N. Amarouche, L. Joly *et al.*. Laser diode spectroscopy of H₂O at 2.63 μm for atmospheric applications[J]. *Appl. Phys. B*, 2008, **90**(3-4): 573~580
- 13 T. Le Barbu, B. Parvitte, V. Zeninari *et al.*. Diode laser spectroscopy of H₂O and CO₂ in the 1.877-μm region for the *in situ* monitoring of the Martian atmosphere[J]. *Appl. Phys. B*, 2006, **82**(1): 133~140