

一种新的 CO₂ 探空测量方法冯林^{1,2} 胡顺星¹ 黄见¹ 苑克娥¹ 邵石生¹ 徐之海¹ 曹开法¹孟祥谦^{1,2} 吕炜煜^{1,2} 于海利^{1,2} 张世国^{1,2}¹中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥 230031²中国科学院研究生院, 北京 100049

摘要 介绍了一种新的 CO₂ 探空测量方法。其原理是利用比尔-步格-朗伯定律, 使用非分光红外法, 通过选择合适的红外光源和红外探测器, 设计了合理的电路, 在定标的基础上将测量的光强转换成 CO₂ 浓度, 制作出可用于探空测量的实验装置。通过与 EC9820 型 CO₂ 分析仪的地面对比实验, 结果表明, 连续 24 h 测量的误差范围在 $-10 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$, 平均误差为 3.76×10^{-6} , 验证了设计的可行性, 基本满足了大气 CO₂ 探空的精度需求, 为进一步研制 CO₂ 探空仪提供了参考。

关键词 大气光学; CO₂ 探空测量; 比尔-步格-朗伯定律; 非分光红外法

中图分类号 TN216 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP49.100103

A New Method for Atmospheric CO₂ Balloonsonde MeasurementFeng Lin^{1,2} Hu Shunxing¹ Huang Jian¹ Yuan Ke'e¹ Shao Shisheng¹ Xu Zhihai¹Cao Kaifa¹ Meng Xiangqian^{1,2} Lü Weiyu^{1,2} Yu Haili^{1,2} Zhang Shiguo^{1,2}

¹Key Laboratory of Atmospheric Composition and Optical Radiation, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

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

Abstract A new method is presented for atmospheric CO₂ balloonsonde measurement. Based on Beer-Bouguer-Lambert law and non-dispersed infrared (NDIR) technique, an experimental device is designed and developed. A infrared LED is used to produce suitable light source, and infrared LED detectors and a proper electronic circuit designed are used to transform light intensity into electrical signals in the experimental device. Calibration method for CO₂ measurement is also presented. A comparison experiment is carried out for continuous 24 h on ground with EC9820 analyzer. Result shows that measurement error ranges from -10×10^{-6} to 10×10^{-6} , and standard deviation is 3.76×10^{-6} , which basically satisfies the precision demand for atmospheric CO₂ measurement. The feasibility of CO₂ measurement has been validated.

Key words atmospheric optics; atmospheric CO₂ measurement; Beer-Bouguer-Lambert law; non-dispersed infrared

OCIS codes 010.1290; 010.1280; 040.3060; 280.4788

1 引言

CO₂ 是气候变化研究中非常重要的大气温室气体。美国国家大气海洋总署地球系统研究实验室 (NOAA/ESRL) 公布的数据表明, 全球 CO₂ 的体积分数已由 1980 年的 338.70×10^{-6} 增加到 2012 年的 396.18×10^{-6} , 32 年的时间内增加了近 50×10^{-6} 体积分数, 并且每年仍在以 $(1 \sim 2) \times 10^{-6}$ 体积分数的速率

收稿日期: 2012-05-02; **收到修改稿日期**: 2012-07-05; **网络出版日期**: 2012-08-20

基金项目: 国家自然科学基金(41005015), 科技部科技基础性工作专项基金(2007FY110700)和中科院知识创新工程重要方向性项目(KJ CX2-EW-N07)资助课题。

作者简介: 冯林(1987—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光雷达大气探测方面的研究。E-mail: fenglin@aiofm.ac.cn

导师简介: 胡顺星(1966—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光雷达大气探测方法和技术以及利用激光雷达对大气成分参数的长期观测等方面的研究。E-mail: sxhu@aiofm.ac.cn(通信联系人)

递增^[1]。有研究表明,大气温室气体的剧烈增加是全球地面温度升高的主要因素,而全球气候变暖将使人类生存环境频繁发生各种极端天气,直接对人类的各项活动带来巨大影响^[2~4]。我国又处于经济快速发展时期,是一个 CO₂ 排放大国,CO₂ 排放逐年增加,面对严峻国际压力,我国政府积极应对全球气候变化,加强减排力度,把“监测气候变化的过程和要素”等气候变化监测、预测、预警作为应对气候变化专项行动的重点任务之一,计划在“十二五”期间开展有关碳收支和碳循环的研究,其中 CO₂ 空间分布的精确探测是其主要研究内容。

目前全球对于大气 CO₂ 空间分布的测量还处于起步状态,主要是地面和高塔观测,依赖于分布在世界不同地区的联合采样监测网进行观测,不过这两种方法对于研究垂直方向的 CO₂ 分布几乎没有作用。还可以利用飞机进行采样观测,NOAA/ESRL 的 CCGG 项目从 1992 年开始利用飞机对北美地区大气垂直廓线进行空气采样观测实验,飞机的采样高度从边界层到对流层(约 8000 m 处),用烧瓶储存采集到的空气样本,以分析大气中 CO₂ 等气体的体积混合比的季节和年际变化趋势。此外,日本东北大学大气与海洋观测研究中心的科学家也进行了一系列的空中观测实验研究,通过在商业飞机上的自动空气采样设备(ASE)进行连续测量,取得了一些大气 CO₂ 季节和年平均变化趋势的廓线^[5~8],但这种方法要获得垂直分布比较复杂、费用高昂,而且空间分辨率和精度也有待提高。而目前的气球无线电探测大气 CO₂ 分布的方法主要是采用大容量气球搭载 CO₂ 分析仪来进行测量,它的探空技术难度非常大,而且探空成本也非常高,一般的科学实验难以承受。本文主要介绍一种质量轻和测量精度可用于大气 CO₂ 探空的非分光红外测量方法(NDIR)。

2 大气 CO₂ 的测量原理

CO₂ 在红外多个波段具有分立的吸收光谱线,图 1 是根据 Hitran 数据库计算的大气 CO₂ 透射率谱线。从图中可以看到,在 4~5 μm 范围 CO₂ 的吸收非常强,而且稳定的二极管光源也容易得到。如果选用该区域的吸收谱线进行测量不但有利于提高 CO₂ 的精度,而且可以做到测量仪器体积较小,质量较轻,非常有利于探空测量。

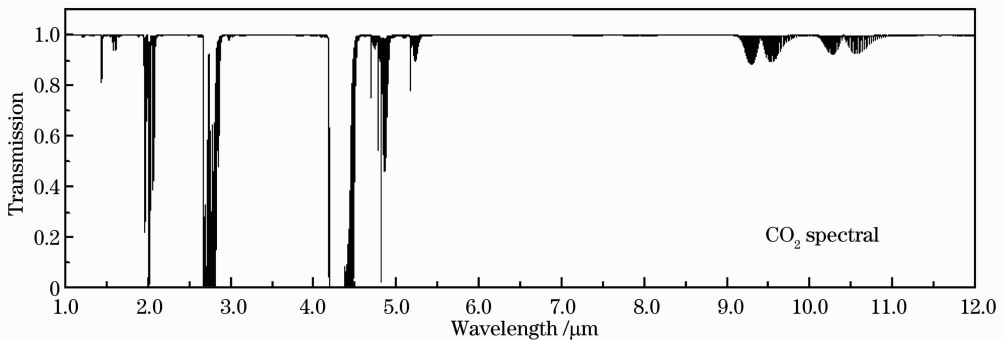


图 1 CO₂ 的红外波段大气透射率谱线

Fig. 1 Infrared transmission spectrum of CO₂

根据比尔-步格-朗伯(Beer-Bouguer-Lambert)定律^[9],强度为 I_λ 的红外光源通过一定长度 L 的气室后,强度衰减为 I'_λ ,满足

$$\frac{dI_\lambda}{k_\lambda \rho dl} = -I_\lambda, \quad (1)$$

式中 dI_λ 为通过 dl 厚度时强度的改变量, k_λ 表示对辐射波长 λ 的质量消光截面, ρ 是物质的密度。由(1)式积分得

$$I'_\lambda = I_\lambda \exp\left(-\int_0^L k_\lambda \rho dl\right). \quad (2)$$

气室 L 很短,可以假定空气介质是均匀的,则 k_λ 与 ρ 都是恒定的,故(2)式可以表示为

$$I'_\lambda = I_\lambda \exp(-k_\lambda \rho L), \quad (3)$$

再根据气体状态方程^[10],可得

$$c = -\frac{1}{\mu L} \ln\left(\frac{I'_\lambda}{I_\lambda}\right), \quad (4)$$

式中吸收系数 μ 取决于气体特性,各种气体的吸收系数 μ 互不相同,对同一气体, μ 则随入射波长而改变, c 为气体的浓度。

3 实验装置

CO₂ 的测量采用非分光红外法,所谓非分光红外法,就是由光源发出的光直接穿过气室后通过滤光片(得到单一波长的光)到达探测器;相对应的分光红外法是光源发出的光先经过分光后产生特定的单一波长的光,再穿过气室后直接到达探测器^[11]。与分光红外法相比较,非分光红外法结构简单,从而可以有效降低探空装置的重量,减少因结构复杂而引入的损耗等不利因素,提高探测精度。

实验装置如图 2 所示,选用的光源是一个 LED 光源,能够发出 2~16 μm 的红外连续光谱。气室长 480 mm,截面为 $\Phi 25$ mm 的圆。接收端采用一个双通道红外探测器,分别在探测器靶面前设置干涉滤光片,其中一个能够通过中心波长为 4.26 μm ,带宽约 0.2 μm 的光波,该 0.2 μm 波段的光波受到 CO₂ 的强烈吸收,将此波段作为测量通道;另外一个能够通过中心波长为 3.91 μm ,带宽约 0.2 μm 的光波,但该 0.2 μm 波段的光波不受 CO₂ 的吸收,将此波段作为参考通道。接收的这两束光波长相近,除了 CO₂ 的吸收有很大的差别外,大气中其他气体对它们的吸收近似相同。通过测量接收到的光强可以确定 CO₂ 的浓度。根据(4)式可推导出测量公式为

$$c_z = c_{\text{std}} \frac{\ln(I_{\text{zero}}/I_{0_zero}) - \ln(I_z/I_{0_z})}{\ln(I_{\text{zero}}/I_{0_zero}) - \ln(I_{\text{std}}/I_{0_std})}, \quad (5)$$

式中 I_z 、 I_{std} 、 I_{zero} 为高度 z 处的环境气体、 370×10^{-6} 的标准气体、零气通过气室后在测量通道得到的光强; I_{0_z} 、 I_{0_std} 、 I_{0_zero} 为相应气体通过气室后在参考通道得到的光强。根据(5)式,由环境气体、 370×10^{-6} 的标准气体、零气分别在测量通道和参考通道的光强,即可得到高度 z 处的 CO₂ 浓度。

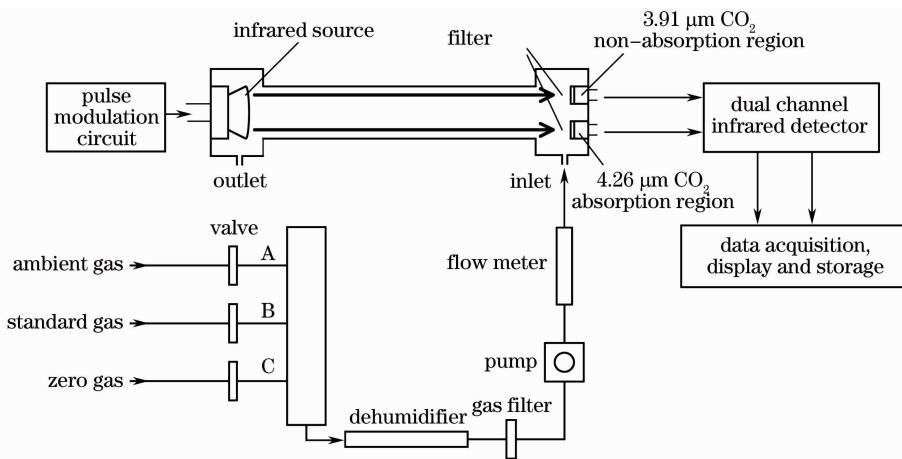


图 2 非分光方法测量 CO₂ 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental device of CO₂ measurement

采用瑞士 LEISTER 公司生产的 HSL EMIRS200 型号的 LED 红外光源,该红外光源具有良好的黑体特性,发射光谱范围为 2~16 μm ,加热时间和冷却时间很短(分别为 11 ms 和 17 ms),可以采用电脉冲调制的方式调制红外光源以维持热平衡[如图 3(a)所示]。采用德国 Heimann 公司生产的 HTS E21F3.91/F4.26 型号的 CO₂ 红外气体传感器,该探测器为双通道热电堆探测器,可用于测量环境中的 CO₂ 浓度。测量通道中心波长 4.26 μm ,参考通道中心波长 3.91 μm 。两通道对波长的选择性如图 3(b)所示。

采用 TI 公司的超低功耗 MSP430 系列单片机,时钟频率 8 MHz,工作电压 3.3 V。该单片机具有超低功耗的特点,多应用于需要电池供电的便携式仪器仪表中。因为探空仪使用的是电池,其电压会逐渐下降,不会稳定在 3.3 V。所以 AD 转换时采用的供电电压为单片机的内核电压(2.5 V),只要单片机供电电压不

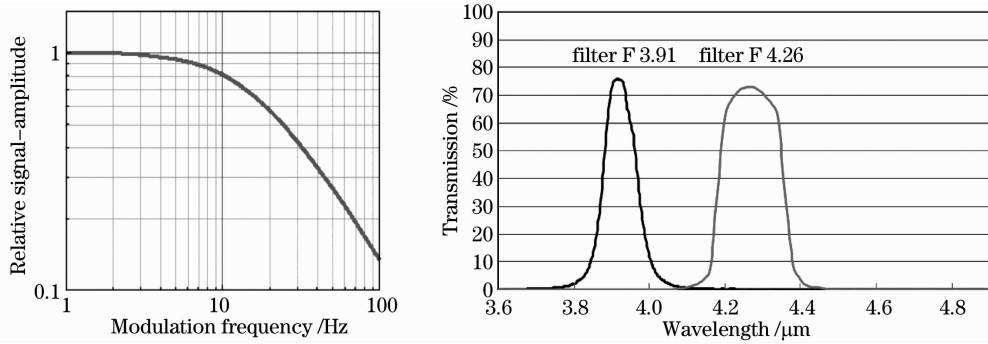


图 3 (a)光强与调制频率的关系;(b)两通道对波长的选择性

Fig. 3 (a) Variation of source relative intention with different modulation frequencies; (b) variation of transmission of two channels with different wavelengths

从 3.3 V 下降到 2.5 V,其内核电压就能维持在 2.5 V。

通过采用电调制红外光源、红外滤光一体化探测器、探测器局部恒温等技术,将红外传感器信号等设置在一块电路板上。设计了高增益稳定可靠的前置放大器,经二级放大、滤波之后,输出一个与气体浓度对应的信号,通过定标可得到 CO_2 的浓度。所设计的电路部分流程图如图 4 所示^[12],最后设计出的实验装置如图 5 所示。

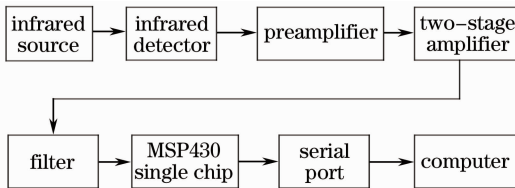


图 4 电路部分流程图

Fig. 4 Flow chart of the circuit

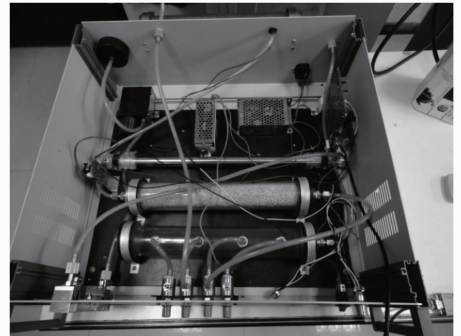


图 5 实验装置图

Fig. 5 Experimental device picture

4 定 标

根据(5)式,高度 z 处的 CO_2 浓度,仅与 370×10^{-6} 标准气体的浓度—— c_{std} ,还有零气、标准气体、高度 z 处的环境气体分别通过气室前、后的光强有关。通过交替测量标准气体、零气和环境气体(例如每种气体交替通入气室 20 s),即可得到标定后的 CO_2 浓度。通过这一方法,非常巧妙地最大程度地规避了探测器响应的均匀性问题、受温度变化影响问题、光源均匀性问题等因素对探测精度的影响。然而这一方法需要 370×10^{-6} 的标准气体和零气,比较复杂,在初步验证阶段,可以采用以下简单易行的方法进行初步定标。

由(5)式得

$$c_z = a \ln(I_z/I_{0_z}) + b, \quad (6)$$

式中 $a = \frac{-c_{\text{std}}}{\ln(I_{\text{zero}}/I_{0_{\text{zero}}}) - \ln(I_{\text{std}}/I_{0_{\text{std}}})}$, $b = \frac{-c_{\text{std}} \ln(I_{\text{zero}}/I_{0_{\text{zero}}})}{\ln(I_{\text{zero}}/I_{0_{\text{zero}}}) - \ln(I_{\text{std}}/I_{0_{\text{std}}})}$, 所以 c_z 与 $\ln(I_z/I_{0_z})$ 成线性关系。

实验中,将该实验装置与 EC9820 型 CO_2 分析仪的采气口放在同一位置,进行同步对比观测。从探测器的两通道可以获得表征 I_z 和 I_{0_z} 的数字量,然后可以求得 $-\ln(I_z/I_{0_z})$ 。2012 年 3 月 7 日 16:00 到 3 月 8 日 16:00 进行了实验,EC9820 型分析仪测得的 CO_2 浓度与 $-\ln(I_z/I_{0_z})$ 随时间的变化趋势如图 6 所示,该图反映出 c_z 与 $-\ln(I_z/I_{0_z})$ 具有较好的一致性,通过线性拟合(如图 7 所示),可以求得: $a = -6106$, $b = 1896$; 代入(6)式可以得到定标公式

$$c_z = -6106 \ln(I_z/I_{0_z}) + 1896. \quad (7)$$

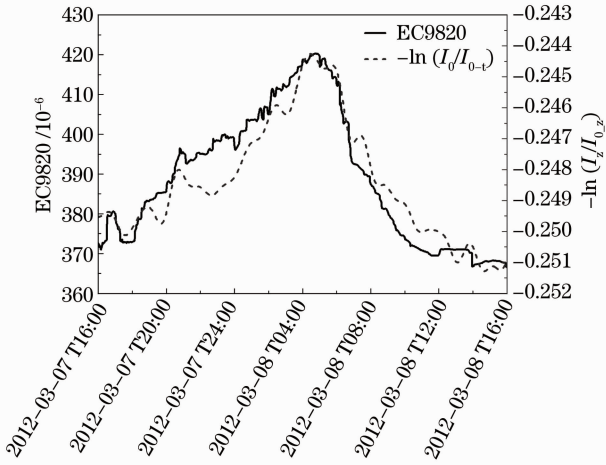


图 6 CO₂ 浓度与 $-\ln(I_z/I_{0z})$ 随时间的变化图

Fig. 6 Variation of concentration of CO₂ with $-\ln(I_z/I_{0z})$

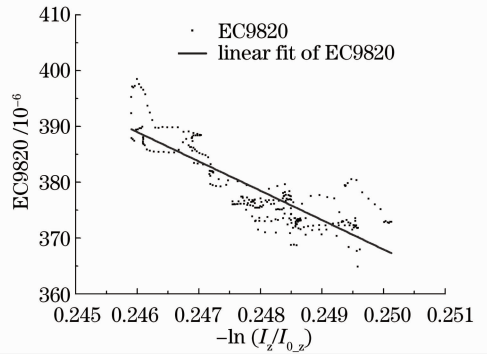


图 7 CO₂ 浓度与 $-\ln(I_z/I_{0z})$ 的线性拟合

Fig. 7 Linearity of concentration of CO₂ with $-\ln(I_z/I_{0z})$

5 地面对比实验

在得出定标公式之后,2012年3月9日18:00到3月10日18:00进行对比实验,将 $\ln(I_z/I_{0z})$ 代入(7)式,得到 CO₂ 的浓度,再与澳大利亚 ECOTECH 公司的 EC9820 型 CO₂ 分析仪测得的数据进行对比(如图 8 所示)。以 EC9820 型 CO₂ 分析仪的数据为标准,该实验装置的测量误差如图 9 所示。误差范围在 $-10 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$; 经过统计分析,其在 24 h 的标准差为 3.76×10^{-6} [13],表明该实验装置已经有了较高的测量精度,然而在细节上还是有比较大的差距,因为表征 I_z, I_{0z} 强度的数字量日变化范围分别在 167~172 和 130~135 之间,变化范围比较小,而噪声引起的随机波动通常在 1~2 个数值,所以信噪比有待提高。其中传感器、放大器和其他元件的寄生热是影响信噪比的一个重要原因,此外气溶胶、N₂O 等因素也会对测量精度造成一定影响。数据处理时,通过低通滤波,虽然很好地提高了信噪比,但是却对细节的精细刻划有影响,下一步将重点攻关该难点 [14~16]。

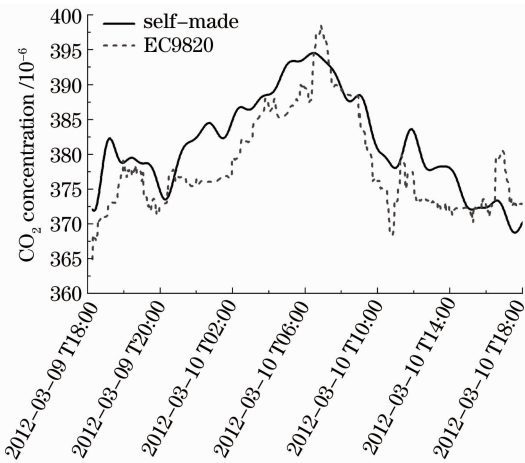


图 8 实验装置与 EC9820 型 CO₂ 分析仪的对比实验数据

Fig. 8 Experiment data compared with EC9820 CO₂ analyzer

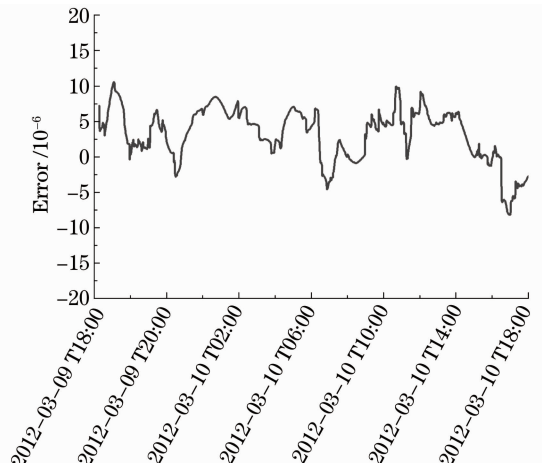


图 9 实验装置的测量误差

Fig. 9 Measurement error of experimental device

6 结 论

本文介绍了一种新的 CO₂ 探空测量方法,研制出实验装置,完成了地面对比测量实验,误差范围在

$-10 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$, 在 24 h 的标准差为 3.76×10^{-6} 。从实验结果可以看出该方法具有较高的测量精度, 能够满足测量需求。下一步将继续开展 CO₂ 探空仪的研制, 拟通过探空实验, 进一步验证设计思路的可行性, 并在此基础上获取准确的大气 CO₂ 空间分布情况。

参 考 文 献

- 1 NOAA. Trends in the Atmospheric Carbon Dioxide[OL]. <http://www.esrl.noaa.gov/gmd/ccgg/trends/global.html>, 2012-2-1
- 2 Huang Ronghui. An Introduction to Atmospheric Science[M]. Beijing: China Meteorological Press, 2005. 116
黄荣辉. 大气科学概论[M]. 北京: 气象出版社, 2005. 116
- 3 Shi Jiekuan. Atmospheric Environment and Protection[M]. Shanghai: Press of East China University of Science and Technology, 2001. 78
施介宽. 大气环境及其保护[M]. 上海: 华东理工大学出版社, 2001. 78
- 4 Tang Xiaoyan, Zhang Yuanhang, Shao Min. Atmospheric Environmental Chemistry (2nd Edition)[M]. Beijing: Higher Education Press, 2006, **5**: 67~70
唐孝炎, 张远航, 邵敏. 大气环境化学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006, **5**: 67~70
- 5 Zhou Xiuji. Advanced Atmospheric Physics[M]. Beijing: China Meteorological Press, 1991. 37~46
周秀骥. 高等大气物理学[M]. 北京: 气象出版社, 1991. 37~46
- 6 T. Nakazawa, S. Sugawara, G. Inoue *et al.*. Aircraft measurements of the concentrations of CO₂, CH₄, N₂O and CO in the troposphere over Russia[J]. *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**(D3): 3843~3859
- 7 T. Nakazawa, S. Morimoto, S. Aoki *et al.*. Temporal and spatial variations of the carbon isotopic ratio of atmospheric carbon dioxide in the western Pacific region[J]. *J. Geophys. Res.*, 1997, **102**(D1): 1271~1285
- 8 S. Aoki, T. Nakazawa, T. Machida *et al.*. Carbon dioxide variations in the stratosphere over Japan, Scandinavia and Antarctica[J]. *Tellus*, 2003, **55**(2): 178~186
- 9 Liao Guonan. An Introduction to Atmospheric Radiation (2nd Edition)[M]. Beijing: China Meteorological Press, 2004. 29
廖国男. 大气辐射导论(第2版)[M]. 北京: 气象出版社, 2004. 29
- 10 Shi Shunxiang. Physical Optics and Applied Optics (2nd Edition)[M]. Xi'an: Xi'an Electronic Science and Technology University Press, 2008. 302~303
石顺祥. 物理光学与应用光学(第2版)[M]. 西安: 西安电子科技大学出版社, 2008. 302~303
- 11 Sun Jinqun. Laser Atmosphere Detect[M]. Beijing: Science Press, 1986
孙景群. 激光大气探测[M]. 北京: 科学出版社, 1986
- 12 Xiong Youhui, Jiang Taiyi. Electrical modulation non-dispersed infrared gas detectors[J]. *Instrument Technology and Sensors*, 2003, (11): 4~5
熊友辉, 蒋泰毅. 电调制非分光红外(NDIR)气体传感器[J]. 仪表技术与传感器, 2003, (11): 4~5
- 13 Zhao Jianhua, Zhao Chongwen, Wei Zhoujun *et al.*. Study on monitoring multi-component toxic gases based on near-infrared spectroscopic method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(2): 567~573
赵建华, 赵崇文, 魏周君等. 基于近红外光谱技术的多组分毒性气体检测研究[J]. 光学学报, 2010, **30**(2): 567~573
- 14 Yang Xiaohu, Wang Shurong, Huang Yu. Spectral irradiance calibration research of the solar backscattered ultraviolet spectroradiometer in air/vacuum conditions[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(1): 0101004
杨小虎, 王淑荣, 黄煜. 大气/真空环境紫外臭氧垂直探测仪光谱辐照度定标研究[J]. 光学学报, 2012, **32**(1): 0101004
- 15 Li Yaoqing. Experimental Data Processing[M]. Hefei: Press of University of Science and Technology of China, 2003. 56
李耀清. 实验的数据处理[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2003. 56
- 16 Tao Zongming, Wu Decheng, Liu Dong *et al.*. Estimation of aerosol backscatter coefficient error in lidar data processing [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(12): 1214001
陶宗明, 吴德成, 刘东等. 激光雷达反演气溶胶后向散射系数误差估算[J]. 中国激光, 2011, **38**(12): 1214001