

文章编号: 0253-2239(2009)06-1454-05

基于激光吸收光谱开放式长光程的空气中 甲烷在线监测及分析

夏 慧 刘文清 张玉钧 阚瑞峰 崔益本 王 敏 何 莹 崔小娟 阮 俊 耿 辉

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

摘要 研制了一套基于可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术的开放式长光程甲烷(CH₄)浓度实时监测系统,系统采用波长调制和二次谐波探测相结合,并利用光强归一化的方法消除光强波动对测量结果产生的影响,实验证明采用消除光强波动的方法后使测量结果的误差小于2%。然后利用该系统在往返750 m的光程上,对合肥市董铺岛进行了为期1周的大气CH₄浓度测量,测量结果表明董铺岛CH₄浓度有明显的日变化趋势,白天浓度低,夜间浓度高,日平均浓度 $(1.8\sim 3.4)\times 10^{-6}$,日最小值 $(1.8\sim 2.2)\times 10^{-6}$,日最大值 $(3.0\sim 3.4)\times 10^{-6}$ 。通过分析,可实现1~2 km范围的空气中CH₄浓度的实时在线监测,为生态系统的区域排放通量监测提供了有效的方法,也为卫星遥感提供了可行的地面校准方法。

关键词 可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS); 开放式长光程光路; 归一化光强; 定量分析

中图分类号 O433.5⁺1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092906.1454

On-Line Monitoring and Analysis of Long Open-Path Methane Based on Laser Absorption Spectroscopy

Xia Hui Liu Wenqing Zhang Yujun Kan Ruifeng Cui Yiben Wang Min
He Ying Cui Xiaojuan Ruan Jun Geng Hui

(Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract A long open-path tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) system based on wavelength modulation and second harmonic detection is developed. The method of normalized light intensity is adopted to eliminate the influences on the measurement by light intensity, and the measurement error is less than 2%. Then by using this system ambient methane is monitored at Dongpu island of Hefei with 750 m-optical-path. The measurement result is analyzed and the diurnal variation of atmospheric CH₄ concentration has a very clear cycle in the Dongpu island. The general characteristics of diurnal variation are the lowest value in the daytime and the highest value at night, with the average concentration range of $(1.8\sim 3.4)\times 10^{-6}$, the highest concentration of $(3.0\sim 3.4)\times 10^{-6}$, and the lowest concentration of $(1.8\sim 2.2)\times 10^{-6}$. Experimental analysis shows that the system can achieve large region on-line monitoring of methane concentration with the distance of about 1~2 km and supply effective method to the monitoring of area emission flux of ecosystem and feasible ground calibration means to the satellite remote sensing.

Key words tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS); long open-path; normalized light-intensity; quantity analysis

收稿日期: 2008-10-08; 收到修改稿日期: 2009-01-08

基金项目: 中科院知识创新重要方向性项目(KJ CX2-SW-W27)和国家自然科学基金(50534050)资助课题。

作者简介: 夏 慧(1981-),女,博士研究生,主要从事可调谐二极管激光吸收光谱法监测痕量气体方面的研究。

E-mail: hxia@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954-),男,研究员,博士生导师,主要从事环境光学特性、有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

1 引言

大气中甲烷(CH₄)的含量对于辐射过程和气候发展趋势的研究是特别重要的,CH₄作为继CO₂之后对温室效应影响第二重要的气体,虽然在空气中的含量远远低于CO₂,大约 1.6×10^{-6} ^[1],但是温室效应有26%是由于CH₄引起的^[2],等量的CH₄对温室效应的作用是CO₂的22倍^[3]。最近几十年,大气中的CH₄浓度增加迅速,已经由上世纪初的 0.7×10^{-6} 上升到约 1.6×10^{-6} ,虽然最近几年CH₄浓度增长速度有所下降,但依然还在以每年接近1%的速度增加^[4]。检测地面环境空气中CH₄的含量对于分析大气中CH₄的来源是非常必要的,能够为大气化学的研究提供重要的依据。

目前,可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)已经广泛用于大气中多种痕量气体的检测以及地面的痕量气体和气体泄漏的检测^[5~9]。它通常与长光程吸收池相结合,实现对被测气体的高灵敏探测。Richard等利用直接吸收方法与Herriott吸收池相结合,在252 m的光程上实现了对流层和同温层CH₄气体的测量^[6],检测限达到 20×10^{-9} 。Roller等利用波长调制技术与Herriott吸收池结合,实现了对对流层甲醛的测量^[7]。中科院安徽光学精密机械研究所的阚瑞峰等人也已经研制了高灵敏的大气CH₄检测仪^[8]。但是这些采用多次反射池的方法都需要气泵抽取环境气体,获得的仅仅是采样点信息,不能反映区域的大气情况,而开放式长光程系统获得的是整个被测区域大气的平均信息,不仅可以避免区域气象条件不同所带来的影响,而且可以监测环境恶劣、不宜取样的地区,Iseki虽然采用开放光路的方法,通过探测来自目标物体的后向散射光实现用于天然气管道泄漏检测的CH₄的遥测^[9],但是这种测量的距离有限,只有几十米。Taslakov等利用量子级联激光器实现了5800 m的开放光路O₃的测量^[10],但是量子级联激光器昂贵而且是脉冲工作方式,需要高速采集。除此之外,开放式长光程系统在测量过程中会包含大气流动的信息,还可以用于气体排放通量方面的监测^[11]。本文介绍了一套新颖的开放式长光程可调谐半导体激光吸收光谱系统,它与波长调制及二次谐波探测相结合,并采用光强归一化的方法消除了光强波动对测量结果的影响,利用此系统对合肥市董铺岛上大气中的CH₄进行测量,其中发射接收望远镜位于董铺岛的一栋楼顶上(海拔40 m),角反射器位于相对的另一栋楼顶上(海拔46 m),两者的直线距离为375 m,该地处于

长江中下游,附近有大片的稻田以及树木,是CH₄的主要源之一。在离测量点西北面100~200 km处有较大的淮南、淮北煤矿,煤矿的开采也会有大量的CH₄泄漏到大气中,除此之外,董铺岛上有众多研究所,人为因素也会影响大气中CH₄的含量。

2 实验系统

2.1 实验装置

图1是实验装置的原理图。系统中采用热电元件制冷的中心波长为1654 nm,调谐范围可达2 nm,尾纤输出功率为5 mW的近红外可调谐半导体激光器。它通过激光器的电流和温度控制模块来实现对激光器的控制,安装在计算机上的D/A卡提供50 Hz的锯齿波波长扫描信号和5 kHz的正弦调制信号,分别加载在温度控制模块和激光器上。激光器输出的激光波长随锯齿波而改变,实验中波长的扫描范围大约为0.2 nm。尾纤输出的激光束经由法兰耦合到自聚焦透镜,然后由自聚焦透镜输出后经过20倍的扩束系统后以小于0.2 mrad的发散角出射,经对面的角反射器阵列反射回来,由直径为300 mm的菲涅耳透镜接收并聚焦到探测器上,其中10 cm参考池位于发射系统内的扩束系统之前。来自探测器的信号首先经过前置放大电路进行放大,然后把信号分成两路,一路为反应光强的直流信号另一路为同时反应浓度变化和光强的交流信号,直流信号由数据采集卡直接进行采集,交流信号经过锁相放大器,以调制信号的二倍频进行解调得到2f信号送入数据采集卡。通过软件实现两路信号的同时采集、处理、并显示最终的浓度值。

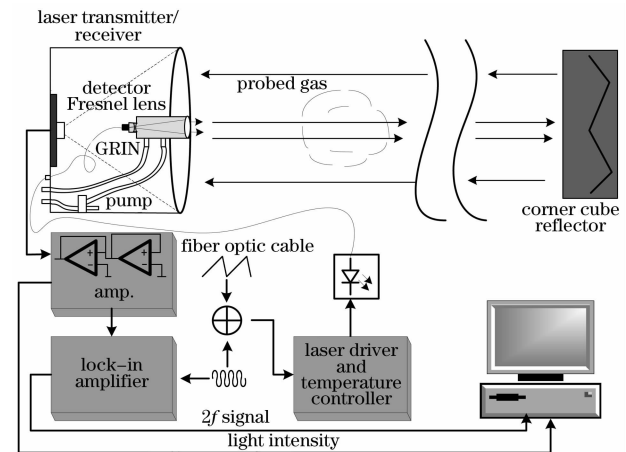


图1 开放式长光程 TDLAS 测量系统原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the long open-path TDLAS measurement system

2.2 实验原理

根据比尔朗伯定律,光强为 I_0 的一束光,经过光程为 L 的吸收介质后的光强为

$$I_\lambda = I_0(\lambda)\exp[-\sigma(\lambda)cL], \quad (1)$$

式中 $\sigma(\lambda)$ 表示分子在波长 λ 处的吸收截面, c 为分子数浓度, L 为总光程。当激光的中心频率 ν_c 受到频率为 $\bar{\omega}$ 的调制波调制时,其瞬时频率可以表示为

$$\nu = \nu_c + \delta\nu\cos\bar{\omega}t, \quad (2)$$

式中 $\delta\nu$ 为调制幅度(典型值与吸收线宽一个量级)。这里调制频率用 $\bar{\omega}$ 表示。光通过大气中吸收介质的吸收后的强度可用 $I(\nu_c)$ 的余弦傅里叶级数来表示

$$I(\nu_c, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_c)\cos(n\bar{\omega}t). \quad (3)$$

每个谐波分量 A_n 可以通过锁相放大器测得:

$$A_n(\nu_c) = \frac{2}{\pi} \int_0^\pi I_0(\nu_c + \delta\nu\cos\theta) \times \exp[-\sigma(\nu_c + \delta\nu\cos\theta)cL] \cos(n\theta) d\theta, \quad (4)$$

式中 $\theta = \bar{\omega}t$ 。在理想情况下, I_0 不是频率 ν 的函数,上式可以变为:

$$A_n(\nu_c) = \frac{2I_0}{\pi} \int_0^\pi \exp[-\sigma(\nu_c + \delta\nu\cos\theta)cL] \cos(n\theta) d\theta. \quad (5)$$

当探测的痕量气体的 $\sigma(\nu)cL \ll 1$ 时,可得到:

$$A_n(\nu_c) = \frac{2I_0cL}{\pi} \int_0^\pi -\sigma(\nu_c + \delta\nu\cos\theta) \cos(n\theta) d\theta. \quad (6)$$

从(6)式可以看出,每个谐波分量是直接待测气体的浓度 c 成正比的。由此可得二次谐波系数 I_{2f} 与入射光强 I_0 、浓度 c 和光程 L 的关系^[12] 为

$$I_{2f} \propto I_0\sigma_0cL. \quad (7)$$

从(7)式可以看出 I_{2f} 与 I_0 和浓度 c 的乘积成正比。通过锁相放大器测量得到痕量气体吸收的 $2f$

信号,与标准浓度信号进行最小二乘拟合得到 CH_4 的原始浓度。再通过对前级放大电路输出信号的直接采集得到反映光强 I_0 的信号,然后经过软件处理消除光强对检测结果产生的影响,得到准确的环境大气中 CH_4 的浓度值^[13]。

3 实验和结果分析

3.1 消除光强变化对检测结果产生影响的实验

由(7)式可以看出,二次谐波信号强度与激光器的发射光强 I_0 和气体的浓度 c 的乘积成正比。在多次反射池的点式测量方法中,一般认为激光器发射光强是稳定的,则二次谐波信号强度与气体的浓度成正比,但是在开放式的长光程系统中,由于大气湍流、天气的变化以及环境温度等因素的影响,都会引起接收的激光强度发生变化,从而影响测量结果的准确度,因此如何消除光强波动对检测结果的影响是开放式长光程系统进行大气中 CH_4 气体浓度精确测量的关键问题。首先在实验室内保证相同浓度(10.026×10^{-3})和光程(10 cm)的条件下,通过调节衰减器来模拟环境因素变化造成的光强波动,分别采集得到的二次谐波信号和光强信号。图 2(a)所示为归一化的光强与测量到的气体浓度值,可以看出虽然气体浓度不变,但测量到的结果会随光强减弱而变小,对开放光路空气中 CH_4 进行测量时,有雾天气或阴雨天气大气消光系数变大,能见度降低,如图所示如果光强从 0.4 V 变化到 1.2 V,则不考虑光强的变化,测量的浓度范围大约为 $(237.7 \sim 1180) \times 10^{-6}$,对应的误差范围大约为 76%~17%。但是考虑到光强变化,对原始浓度进行归一化光强的修正后,浓度值基本保持不变,与真实浓度的差值如图 2(b)所示,误差在 $\pm 2\%$ 内,基本消除了光强的影响。

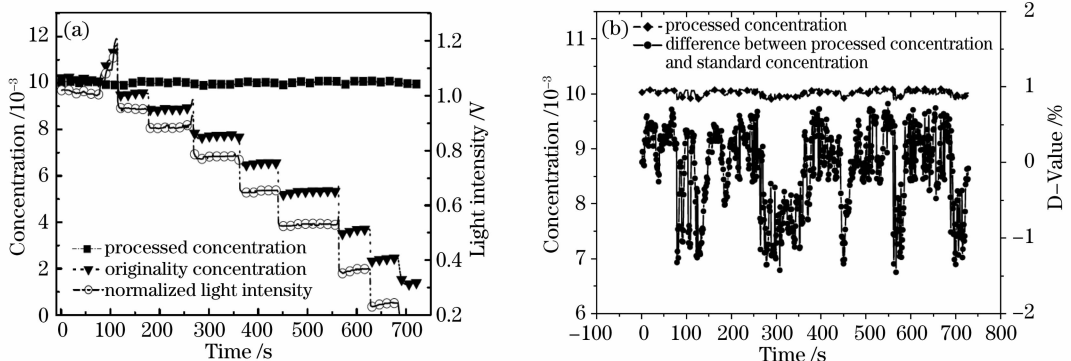


图 2 消除光强波动的模拟实验结果

Fig. 2 Result of simulation experiment for eliminating the fluctuation of light intensity

3.2 连续监测实验

首先利用可见光的半导体激光器和瞄准镜调节光路,使经过扩束系统发射的激光准确地到达角反射器并能接收到反射回来经涅耳透镜聚焦的光。光路调整后,在参考吸收池内充入 N_2 ,与光路上大气中的 CH_4 同时作为背景,进行背景采集。然后在参考吸收池内充入标准浓度为 1.03% 的 CH_4 气体,与光路中空气内所含的 CH_4 同时作为标准进行标准信号的采集。两次采集时间间隔在 1 s 之内,所以我们假设此段时间内空气中的 CH_4 含量保持不变,来实现对环境大气中 CH_4 浓度的测量。通过计算得到已知浓度的标准 CH_4 信号如图 3 所示。

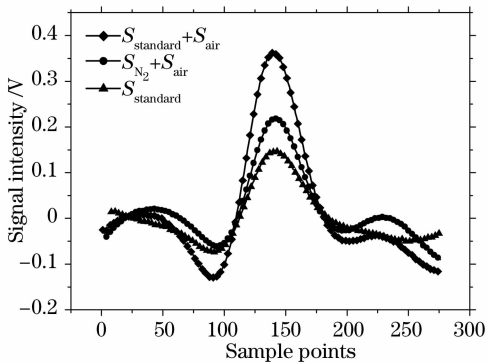


图 3 标准信号和测量信号

Fig. 3 Standard signal and measured signal

图 4 是 CH_4 浓度的日变化曲线图,从图中可以看出白天 8 点左右以及 13 点到 17 点间的浓度是一天中的最低值,这是由于这段时间内,光化学反应剧烈,对流层传输很强导致 CH_4 汇增强,因此浓度最低。9~12 点间,虽然光照也很强,但这段时间内浓度高可能是人为原因引起,如机动车尾气的排放等,造成浓度有一定的回升。17 点以后浓度又开始上升,在午夜前后出现最高值,凌晨出现次高值,这是由于在夜间 CH_4 不存在光化学反应,同时大气边界层也比较稳定,近地面温度比高空高,出现逆温效

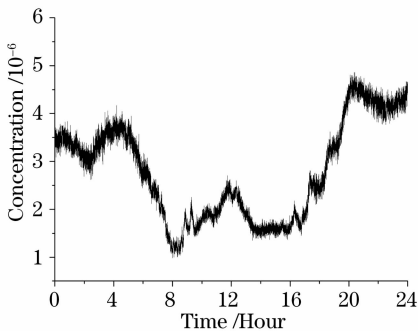


图 4 CH_4 的日变化曲线

Fig. 4 Diurnal variation of CH_4 concentration

应, CH_4 不易向高空扩散,局地地表源排放的 CH_4 在底层大气中积累导致了 CH_4 浓度较高。夜间最高值可达 5.75×10^{-6} (晚上 8:30 左右),是白天最低值的 3.3 倍。并且从图中还可以看出,夜间浓度值在 2~4 点有一个小的低峰值,此时是一天中人类活动最少的时刻,可见人为活动对 CH_4 的排放是有很大影响的。

从图 5 中可以看出合肥董铺岛大气中 CH_4 含量天与天之间有较大起伏,日平均浓度最小值范围为 $(1.8 \sim 2.2) \times 10^{-6}$,最大值范围在 $(3.0 \sim 3.4) \times 10^{-6}$ 之间。测量得到的 CH_4 含量的起伏可能是由于植物对大气中 CH_4 的释放和大气输送以及对流的影响。从大气传输角度来看,合肥地区夏季盛行东南风,来自太平洋湿润而干净的空气中带有较少的 CH_4 (海洋几乎不释放 CH_4),所以可以认为大气传输对观测地区 CH_4 的贡献很小。而植物的排放是观测点最大的 CH_4 源,一方面白天由于太阳光的作用,温度较高,虽然植物释放的 CH_4 较多,但大多被大气中的 OH 氧化掉,因为 OH 是 CH_4 主要的汇,它在夏季含量很高。另一方面,天气情况,特别是空气温度,会影响土壤中 CH_4 对大气中的排放^[14],晴天时温度越高,植物对空气中 CH_4 的排放越大,17、18 日,21、22 日是晴天,可以看出白天由于 OH 的氧化作用比较强而浓度较低,夜间由于植物对 CH_4 的释放浓度很高,其它是阴天,浓度相对平稳,白天与夜间的浓度差值相对较小。

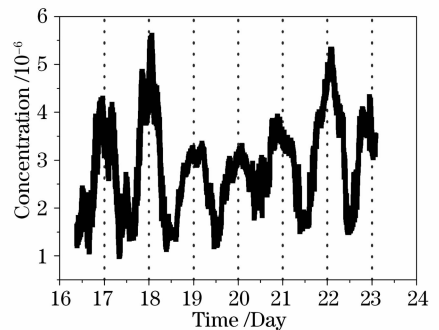


图 5 大气中 CH_4 连续测量结果

Fig. 5 Successive measurement of CH_4 concentration

总之,合肥市董铺岛大气中的 CH_4 含量主要受对流层以及本地植物对大气中 CH_4 释放的影响,尤其是水稻对大气中 CH_4 的影响;人为因素对观测点 CH_4 含量也有一定的贡献,而水平方向的大气输送贡献很小。

实验中激光器的发射功率是 5 mW,考虑到激光通过光学系统时的能量损耗、角反射器和接收系

统的接收面积造成的损耗以及大气传输引起的能量损耗,对不同光程时探测器接收到的光功率进行了测量,结果如图 6 所示,当距离小于 300 m 时,由于发射光学望远镜的遮挡,导致理论值远远小于实验值,随着距离的增大,发散角导致的光斑直径变大,遮挡的影响相对减小,理论值和实验值的趋势趋向于一致。探测器可探测并能进行光谱分析的最小光功率为 $100 \mu\text{W}$,所以系统完全可以实现 2 km 光程的测量。

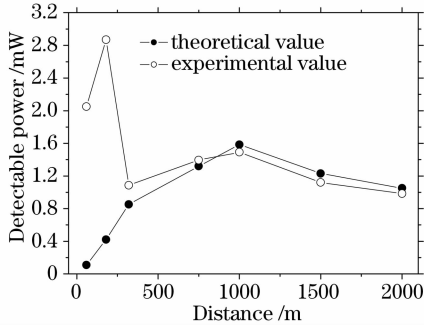


图 6 不同距离下探测器接收到的光功率

Fig. 6 Receiving light-power of detector at different distances

4 结 论

研制了一套基于波长调制和二次谐波探测的开放式长光程 CH_4 浓度 TDLAS 实时检测系统,系统采用原始浓度除以归一化光强的方法消除光强波动对测量结果造成的影响,实验证明了这种方法在小于 2% 的误差范围内,完全消除了光强波动的影响。并利用此系统测量了合肥市董铺岛大气中 CH_4 含量,分析表明观测地区 CH_4 含量受对流层和附近植物源以及人为因素的影响。这种用于大范围气体浓度监测的开放式系统不仅可以避免区域气象条件不同所带来的影响,而且可以监测环境恶劣、不宜取样的地区,除此之外,开放式长光程系统在测量过程中会包含大气流动的信息,还可以用于气体排放通量方面的监测等,有非常广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 A. Nadezhdinskii, A. Berezin, S. Chernin *et al.*. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser[J]. *Spectrochimica Acta A*, 1999, **55**: 2083~2089
- 2 R. E. Dickinson, R. J. Cicerone. Future global warming from atmospheric trace gases[J]. *Nature*, 1986, **319**: 109~115
- 3 F. D. Amato, P. Mazzinghi, F. Castagnoli. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere: design and laboratory tests[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**: 195~202
- 4 E. J. Dlugokencky, K. A. Masarie, P. M. Lang *et al.*. Continuing decline in the growth rate of the atmospheric methane burden[J]. *Nature*, 1998, **393**: 447~450
- 5 P. Werle. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. *Spectrochimica Acta A*, 1998, **54**: 197~236
- 6 E. C. Richard, K. K. Kelly, R. H. Winkler *et al.*. A fast-response near-infrared tunable diode laser absorption spectrometer for in situ measurements of CH_4 in the upper troposphere and lower stratosphere[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**: 183~194
- 7 C. Roller, A. Fried, J. Walega *et al.*. Advances in hardware, system diagnostics software, and acquisition procedures for high performance airborne tunable diode laser measurements of formaldehyde[J]. *Appl. Phys. B*, 2006, **82**: 247~264
- 8 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 67~70
- 9 阙瑞峰,刘文清,张玉钧等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷检测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 67~70
- 10 T. Iseki. A portable remote methane detector using an InGaAsP DFB laser[J]. *Environmental Geology*, 2004, **46**: 1064~1069
- 11 M. Taslakov, V. Simeonov, M. Froidevaux *et al.*. Open-path ozone detection by quantum-cascade laser[J]. *Appl. Phys. B*, 2006, **82**: 501~506
- 12 Naoki Kagawa, Osami Wada, Ryuji Koga. Measurement of water vapor fluctuation with a laser absorption spectrometry system having anti-scintillation performance[C]. *SPIE*, 2002, **4539**: 116~124
- 13 J. Reid, D. Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory[J]. *Appl. Phys. B*, 1981, **26**: 203~210
- 14 Kan Ruifeng, Dong Fengzhong, Liu Wenqing. Influence of the laser intensity in second-harmonic detection with tunable diode laser multi-pass absorption spectroscopy-comparison of experiment and theory[J]. *Chinese Physics*, 2005, **14**(9): 1904~1909
- 15 Shangguan Xingjian, Wang Mingxing, Shen Renxing *et al.*. The feature of methane emission from a paddy field in the central china region[J]. *Scientific Atmospherica Sinica*, 1994, **18**: 358~365
- 16 上官行健,王明星,沈沈兴等. 我国华中地区稻田甲烷排放特征[J]. *大气科学*, 1994, **18**: 358~365