

开放式农田氨气的高灵敏激光在线监测

何莹¹ 张玉钧¹ 朱安宁² 王立明¹ 阮俊¹ 崔益本¹ 杨淑莉² 杨文亮² 吉丽青²

(¹ 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
² 中国科学院南京土壤研究所封丘农业生态实验站土壤与农业可持续发展国家重点实验室, 江苏 南京 210008)

摘要 为提高氮肥利用效率,减少资源浪费,改善生态环境问题,需要对农田氨挥发进行实时在线监测。将可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术和开放式长光程技术、波长调制技术、光纤传感技术和时分复用技术相结合,设计了开放式多路氨气监测系统,在中国科学院封丘农业生态实验站进行了农田施肥后氨气质量浓度的实时在线监测。结果表明氨气质量浓度具有一定的日变化趋势,基本特点是白天高,夜晚低,主要在施肥后一周达到最大值,之后逐渐降低。该系统监测范围广、灵敏度高、响应时间快和无需气体采样,为农田环境的氨挥发连续监测提供了有效方法。

关键词 光谱学;氨气;激光吸收光谱;农田

中图分类号 O443.1 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201131.s100407

Open-Path Ammonia High Sensitivity On-Line Monitoring in Farmland Based on Laser Techniques

He Ying¹ Zhang Yujun¹ Zhu Anning² Wang Liming¹ Ruan Jun¹
Cui Yiben¹ Yang Shuli² Yang Wenliang² Ji Liqing²

¹ Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

² State Experimental Station of Agro-Ecosystem in Fengqiu, State Key Laboratory of Soil and Sustainable Agriculture, Institute of Soil Science, Chinese Academy of Sciences, Nanjing, Jiangsu 210008, China

Abstract In-situ monitoring ammonia volatilization is needed to improve nitrogen fertilizer utilization efficiency, reduce the waste of resources, and solve eco-environmental problems. Open multi-path NH₃ monitoring system has been developed based on tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology combining with long open-path technique, wavelength modulation technique, fiber sensing technique and time division multiplexing technique, which are used for ammonia concentration in-situ detection after farmland fertilization at Fengqiu experimental station of agro-ecology, Chinese academy of sciences. Monitoring results show that the variation of ammonia concentration has an obvious diurnal periodicity, the general characteristic of diurnal variation shows that the concentration is high in the daytime and is low at night. Ammonia concentration reaches the maximum after a week for fertilization, and then decreases gradually. This system detects gas concentration with large range, high sensitivity, short response time without gas sampling. Thus, it is an effective method for ammonia volatilization monitoring in farmland environment.

Key words spectroscopy; ammonia; laser absorption spectroscopy; farmland

OCIS codes 300.1030; 300.6380; 060.4230; 010.3920

1 引 言

我国氮素化肥平均施用量明显高于世界上的一些发达国家,然而氮肥利用效率却很低。其中,氮肥的农田氨挥发损失是一个重要原因。全球大气中50%的氨来自于农业,其中23%来源于氮素肥料的

田间应用,这不仅造成资源浪费,而且对环境产生巨大影响。由于氨气是大气中最为丰富的碱性气体之一,它对于酸性气体的沉降和气溶胶的形成起到重要作用,因此影响区域空气质量和大气能见度。大气中的氨物质随降水或干湿沉降重新进入农田和自

收稿日期: 2010-08-21; **收到修改稿日期**: 2010-11-09

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JS408)和国家863计划(2006AA10A301)资助课题。

作者简介: 何莹(1983—),女,硕士,研究实习员,主要从事可调谐半导体激光吸收光谱法痕量气体检测的应用方面的研究。E-mail: heyings@aiofm.ac.cn

然生态系统中进行循环,引起土壤和水体的氮素含量升高,生态系统富营养化,导致了生态系统的更替和部分物种消失^[1~3]。

因此提高农田氮素利用率,减少生态环境污染,是农业与环境保护领域的研究重点之一,需要建立农田氨挥发测定系统用于评估不同土壤类型、气象条件、农业技术措施下的农田氨挥发状况。空气中氨气质量浓度很低,当前常规的氨气测量方法如连续流动溶蚀器法^[4],光学方法如激光诱导荧光法^[5]、光声光谱学方法^[6]等,必须对氨样品进行气体采样,造成分析工作量极大,难以做到实时在线监测;而长时间氨样品的采集使得氨挥发研究必须忽略微小尺度湍流特征的影响,降低了测定数据的准确性。

可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)是新近发展的一项痕量气体质量浓度监测技术,主要利用可调谐半导体激光器窄线宽和波长可调谐特性实现气体单根分子吸收谱线的探测,具有高灵敏、高分辨、动态快速测量的特点。

本文将开放式 TDLAS 技术和波长调制技术、光纤传感技术等相结合,设计了多路氨气实时监测系统,在中国科学院封丘农业生态实验站进行了施肥后氨气质量分数的连续在线监测,分析了氨气监测结果,与反拉格朗日随机扩散技术^[7,8]结合可以获得氨挥发通量。

2 实验系统

开放式多路氨气监测系统主要包括电学部分和光学部分,电学部分安装在主机中,如图 1 实线框内所示。系统选择氨气在 1531 nm 附近的单根吸收线进行测量,使用古河公司的分布反馈(DFB)激光器作为光源,通过 ILX LIGHTWAVE 公司的电流源 LDX-3100 和温控器 LDT-5100 调谐激光器输出的中心波长在 1531 nm 附近,调制信号电路产生锯齿信号和正弦信号加在激光器上,实现激光的波长调制功能。调制后的激光通过光纤分束器分为 4 路:其中 3 条光路作为监测通路,第 4 条光路为定标通路。前 3 路 1/4 激光通过收发一体望远镜的扩束系统输出,到达监测区域另一端的角反射镜面后原光路反射,经过离轴抛物面镜汇聚到 THORLABS 公司的 InGaAs 探测器上;第 4 路 1/4 的激光通过 5 cm 密封有质量分数 1% 标准氨气的校准池后由探测器接收。主机到望远镜之间的各路光电信号通过光缆和电缆连接,易于实现多路长光程传输。4 路探测信号通过模拟信号开关切换,分时的选择一路信号进入 Femto 公司 LIA-BV-150-H 锁相放大板解调得到二次谐波信号($2f$),最后通过信号采集处理器完成信号采集处理和氨气质量分数反演。

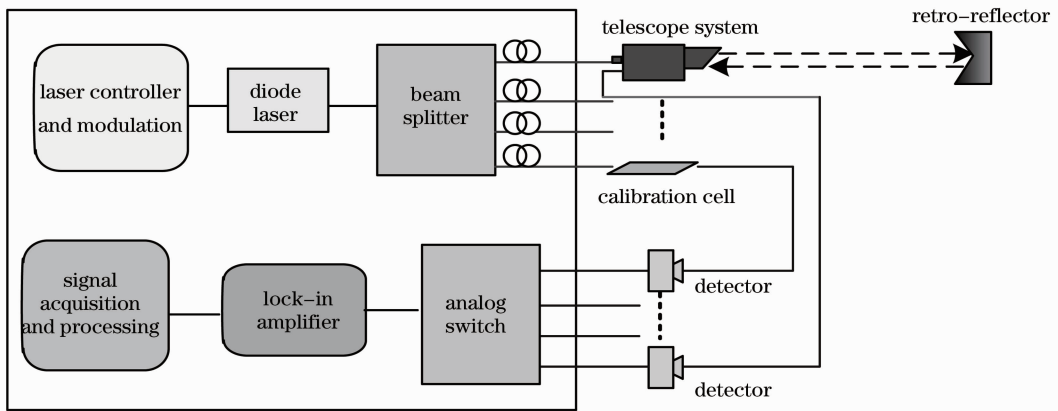


图 1 系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of system construction

3 工作原理

在相对复杂的开放大气环境中,由于颗粒散射,大气湍流及光束控制等各方面因素的影响,尤其在对低质量分数气体进行二次谐波信号检测时,到达探测器的激光强度发生波动,导致测量结果出现较大偏差。

根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律,对于单一

频率的辐射光在无气体吸收时的光强 I_0 通过光程为 L 的充有待测气体的吸收池后,其光强信号的二次谐波系数与激光光强、气体吸收截面、气体质量浓度及光程成正比^[9],

$$I_{2f} \propto I_0 \sigma_0(\lambda) c L, \quad (1)$$

式中 $\sigma_0(\lambda)$ 表示气体分子吸收线中心的吸收截面, c 为

气体分子数浓度。因此, I_{2f}/I_0 理论上不含有初始光强 I_0 , 即可以消除光强波动对质量浓度测量的影响。

系统同时采集探测器直接输出的探测信号和 $2f$ 信号, 探测信号的绝对幅度反映了光强变化, 将 $2f$ 信号除以探测信号的绝对幅度并归一化, 用此处理后的 $2f$ 信号进行质量浓度反演, 即可消除光强波动带来的影响, 提高质量浓度反演的可靠性^[10]。

探测校准池氨气的 $2f$ 信号作为定标信号, 对开放光路中测量氨气的 $2f$ 信号进行最小二乘线性拟合, 则待测氨气质量浓度为

$$C_d = aC_s L_2 / L_1, \quad (2)$$

式中 C_d 为大气中氨气质量浓度, C_s 为校准池中的标准氨气质量浓度, a 为系统软件计算的最小二乘拟合系数, L_1, L_2 分别为开放光路长度和校准池长度。

4 监测结果分析

4.1 研究地点概况

选择中国科学院封丘农业生态国家实验站

($35^{\circ}04'N, 113^{\circ}10'E$) 作为实验场地。该地区属于半干旱半湿润的暖温带季风气候, 光照充足, 昼夜温差较大, 耕层土壤类型为轻质潮土。实验场地种植玉米, 通风情况良好, 呈 $212\text{ m} \times 67\text{ m}$ 长方形区域, 构成了大范围均一的下垫面。

实验区 3 面分别安装了一套光路收发系统, 用于测量各路监测光程内的氨气线平均质量浓度, 并同时考虑风向对一定区域内氨挥发测量的影响。系统安装方式如图 2 所示, 东西向安装两台 TDLAS 系统(光路 1, 光路 3), 监测光程长为 106 m , 用于分析南北风向; 实验区中轴线安装一台 TDLAS 监测仪(光路 2), 监测光程长为 67 m , 用于分析东西风向。

4.2 农田氨气质量浓度监测结果

以施肥前两天的氨气质量浓度作为背景值, 连续监测直至质量浓度结果与背景值相近为止, 测量周期为 15 天。3 路氨气质量浓度连续监测结果如图 3 所示。

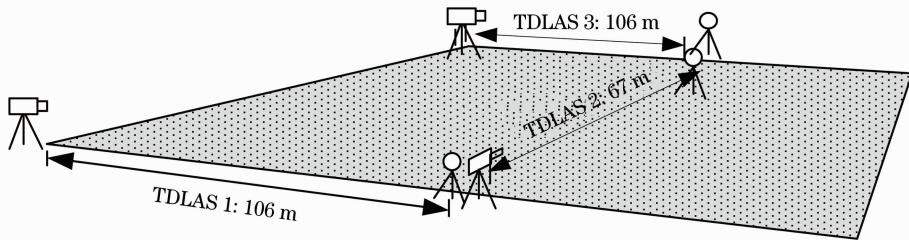


图 2 TDLAS 系统安装

Fig. 2 Installation of TDLAS system

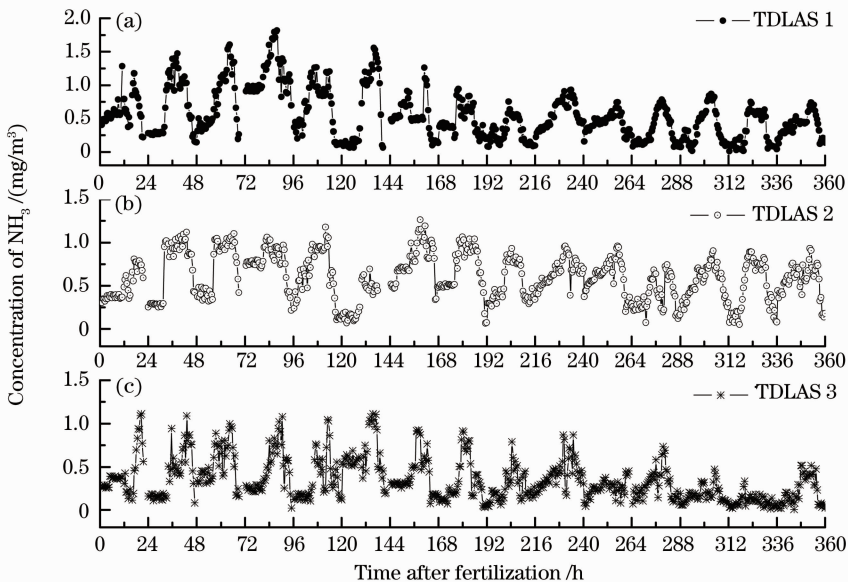


图 3 1~3 路氨气质量浓度变化趋势

Fig. 3 Concentration of NH_3 changing trend of paths 1~3

分析监测结果表明在施肥后 1 周的时间内,由于实验区主要为南北风向,1 号和 3 号光路监测质量分数变化趋势明显,东西方向的风向较稳定,因此 2 号光路的结果变化较小。连续监测 1 周后,由质量浓度曲线可以直观反映出田间氨气质量浓度下降,其中第 1 路质量浓度下降趋势明显,第 2 路质量浓度较稳定,第 3 路日峰值波动较大,基本呈下降趋势。在监测期间出现断电事故,或有大雨大风天气,光路出现偏移,部分数据缺失。

氨气质量浓度呈一定的日变化趋势,基本为白天持续升高,正午前后达到最大值,下午到夜间逐渐降低达到最小值。因为土壤氨挥发与大气温度、土壤温度以及风速等因素密切相关,白天各气象条件促进了氨挥发,因此氨气质量浓度上升,而夜间挥发相对较少。以施肥后 24~48 h 数据为例,结果如图 4 所示。

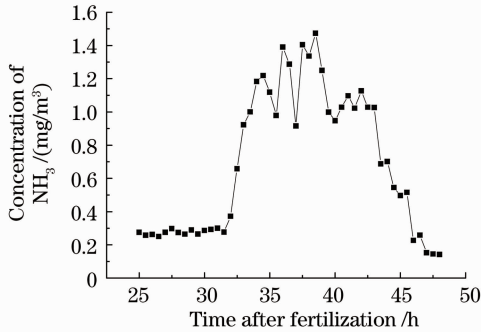


图 4 施肥后第二天 NH₃ 质量浓度

Fig. 4 Concentration of NH₃ on the second day after fertilization

总体来看,3 条光路对田间氨挥发监测的控制结果较好,实现了氨气实时动态监测。

5 结 论

基于 TDLAS 的开放式多路氨气在线监测系统结合了波长调制技术、谐波检测与消除光强波动影响等方法,不需气体采样、监测范围广、灵敏度高、响应时间快,满足农田环境的氨气连续监测的要求。本系统在封丘生态实验站对玉米田间氨气质量浓度

进行了连续监测,主要呈白天升高,夜间降低的日变化趋势。氨气质量浓度主要在施肥后一周达到最大值。此方法不仅有利于发展农田氨挥发研究方法,也为提高氮肥利用率、减少区域氨排放等科学问题的研究提供了重要方法。进一步,采用反拉格朗日随机扩散(bLS)模型结合开放式多路氨气监测系统测量的氨气质量浓度,可以模拟得到监测区域氨挥发通量。

参 考 文 献

- 1 M. E. Fenn, J. S. Baron, E. B. Allen *et al.*. Ecological effects of nitrogen deposition in the western united states [J]. *BioScience*, 2003, **53**(4): 404~420
- 2 P. Michopoulos, G. Baloutsos, A. Economou *et al.*. Effects of nitrogen deposition on nitrogen cycling in an aleppo pine stand in athens, greece [J]. *Sci. Total Environ.*, 2004, **323** (1-3): 211~218
- 3 Xiao Huilin. Effects of atmospheric nitrogen deposition on forest soil acidification [J]. *Scientia Silvae Sinicae*, 2001, **37** (4): 111~116
肖辉林. 大气氮沉降对森林土壤酸化的影响[J]. *林业科学*, 2001, **37**(4): 111~116
- 4 G. P. Wyers, R. P. Otjes, J. Slanina. A continuous-flow denuder for the measurement of ambient concentrations and surface-exchange fluxes of ammonia[J]. *Atmos. Environ.*, 1993, **A27** (13): 2085~2090
- 5 S. Schendel John, E. Stickel Robert, van Dijk *et al.*. Atmospheric ammonia measurement using a VUV/photofragmentation laser-induced fluorescence technique [J]. *Appl. Opt.*, 1990, **29**(33): 4924~4937
- 6 Zhang Wang, Wu Zhiying, Yu Qingxu. Photoacoustic spectroscopy for fast and sensitive ammonia detection[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2007, **5**(11): 677~679
- 7 T. Flesch, J. D. Wilson, E. Yee. Backward-time lagrangian stochastic dispersion models and their application to estimate gaseous emissions [J]. *J. Appl. Meteorol.*, 1995, **34** (6): 1320~1332
- 8 S. G. Sommer, S. M. McGinn, T. K. Flesch. Simple use of the backwards lagrangian stochastic dispersion technique for measuring ammonia emission from small field-plots[J]. *Europ. J. Agronomy*, 2005, **23**(1): 1~7
- 9 J. Reid, D. Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory[J]. *Appl. Phys. B*, 1981, **26**(3): 203~210
- 10 Kan Ruifeng, Dong Fengzhong, Zhang Yujun *et al.*. Influence of laser intensity in second-harmonic detection with tunable diode laser multi-pass absorption spectroscopy[J]. *Chin. Phys.*, 2005, **14**(9): 1904~1909