

# 基于可调谐法布里-珀罗干涉仪的大气二氧化碳测量方法研究

季红程<sup>1,2</sup>, 谢品华<sup>1,2,3,4\*</sup>, 徐晋<sup>1\*\*</sup>, 李昂<sup>1</sup>, 胡肇焜<sup>1</sup>, 黄业园<sup>1</sup>,  
田鑫<sup>4</sup>, 李晓梅<sup>1</sup>, 任博<sup>2</sup>, 任红梅<sup>1</sup>

<sup>1</sup>中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

<sup>2</sup>中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

<sup>3</sup>中国科学院区域大气环境研究卓越创新中心中国科学院城市环境研究所, 福建 厦门 361021;

<sup>4</sup>安徽大学物质科学与信息技术研究院信息材料与智能感知安徽省实验室, 安徽 合肥 230601

**摘要** 针对准确、快速、便携测量大气中 CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 等温室气体的需要, 本文介绍了一种基于可调谐法布里-珀罗干涉仪(FPI)传感器的多波长温室气体测量系统。将 FPI 作为波长选择元件, 利用干涉滤波片实现了在 3100~4400 nm(波数范围为 3226~2273 cm<sup>-1</sup>)波段内的连续测量。通过将测量的吸收光谱和 CO<sub>2</sub> 的吸收截面拟合获得相关系数, 进而计算得到 CO<sub>2</sub> 的气体浓度。为了校正仪器分辨率低带来的非线性吸收效应, 采用迭代算法优化 CO<sub>2</sub> 的吸收截面。结果显示, 相比于直接拟和计算, CO<sub>2</sub> 浓度为 4.08×10<sup>-4</sup> 时测量误差降低了 18%。对系统的干扰优化、仪器精度、探测限等参数进行了验证, 实验结果表明, 气室内残留的 CO<sub>2</sub> 浓度小于 1×10<sup>-6</sup>, 仪器精度为 ±1.32×10<sup>-6</sup>, 当时间分辨率为 10 min 时, 系统的探测限为 1.13×10<sup>-6</sup> (2σ, 2 倍标准偏差)。此外, 利用该系统在合肥市科学岛进行了一个星期的室外测量, 获得了 CO<sub>2</sub> 浓度的日变化结果及昼夜特性, 验证了系统的稳定性和可靠性。

**关键词** 测量; 红外光谱; 二氧化碳; 可调谐法布里-珀罗干涉仪; 光学气体传感器

中图分类号 X851

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1812004

## Measuring Method of Atmospheric Carbon Dioxide Based on Tunable Fabry-Perot Interferometer

Ji Hongcheng<sup>1,2</sup>, Xie Pinhua<sup>1,2,3,4\*</sup>, Xu Jin<sup>1\*\*</sup>, Li Ang<sup>1</sup>, Hu Zhaokun<sup>1</sup>,  
Huang Yeyuan<sup>1</sup>, Tian Xin<sup>4</sup>, Li Xiaomei<sup>1</sup>, Ren Bo<sup>2</sup>, Ren Hongmei<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

<sup>2</sup>University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

<sup>3</sup>Institute of Urban Environment, CAS Center for Excellence in Regional Atmospheric Environment, Chinese Academy of Sciences, Xiamen, Fujian 361021, China;

<sup>4</sup>Information Materials and Intelligent Sensing Laboratory of Anhui Province, Institutes of Physical Science and Information Technology, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China

**Abstract** In order to meet the needs of accurate, fast and portable measurement of greenhouse gases such as CO<sub>2</sub>

收稿日期: 2021-03-11; 修回日期: 2021-04-02; 录用日期: 2021-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(41975037, U19A2044, 41775029)、国家重点研发计划(2018YFC0213801)、安徽省重点研究与开发计划(202004i07020013)

通信作者: \*phxie@aiofm.ac.cn; \*\*jxu@aiofm.ac.cn

and  $\text{CH}_4$ , a multi-wavelength greenhouse gas measurement system based on tunable Fabry-Perot interferometer (FPI) sensor is introduced in this paper. Using FPI as wavelength selective element, the continuous measurement in band of 3100–4400 nm (wavenumber range is  $3226\text{--}2273\text{ cm}^{-1}$ ) is realized through interference filter. The correlation coefficient is obtained by fitting the measured absorption spectrum with the absorption cross section of  $\text{CO}_2$ , and then the gas concentration of  $\text{CO}_2$  can be calculated. To correct the non-linear absorption effect that caused by the low resolution of the instrument, the iterative algorithm is used to optimize the  $\text{CO}_2$  absorption cross section. The results show that the measurement error is reduced by 18% compared with the direct fitting calculation when concentration of  $\text{CO}_2$  is  $4.08 \times 10^{-4}$ . The interference optimization, precision, the limit of detection and other parameters of the system are verified. The experimental results show that the concentration of residual  $\text{CO}_2$  in the air chamber is less than  $1 \times 10^{-6}$ , the instrument precision is  $\pm 1.32 \times 10^{-6}$ , and the detection limit is  $1.13 \times 10^{-6}$  ( $2\sigma$ , 2 times standard deviation) when the time resolution is 10 minutes. Moreover, the system is used to carry out outdoor measurement in Hefei Science Island for one week, and the daily variation results and diurnal characteristics of concentrations of  $\text{CO}_2$  are obtained, which verified the stability and reliability of the system.

**Key words** measurement; infrared spectrum; carbon dioxide; tunable Fabry-Perot interferometer; optical gas sensor

**OCIS codes** 120.2230; 300.6340; 280.4788

## 1 引言

二氧化碳( $\text{CO}_2$ )是一种温室气体,温室气体浓度的增加会导致环境温度的升高,环境温度的升高不仅会引发南北极冰雪融化,造成海平面上升,还会引起海洋酸化和极端天气的出现<sup>[1]</sup>。2019年,虽然新冠疫情导致工业放缓,但是这并没有抑制温室气体浓度的增长。其中全球年平均  $\text{CO}_2$  浓度(气体体积分数,全文同)为  $4.1 \times 10^{-6}$ <sup>[2]</sup>。因此,监测大气中  $\text{CO}_2$  的浓度,研究  $\text{CO}_2$  的源汇分布,时空分布以及大气传输方式<sup>[3-5]</sup>对降低温室气体浓度是不可避免的。为了改善当前的监测网络,低成本、高稳定性、可大范围部署的  $\text{CO}_2$  浓度监测仪器是不可避免的。

目前,测量  $\text{CO}_2$  浓度的方法主要有傅里叶变换红外(FTIR)光谱技术,量子级联激光器(QCL)技术和非分散红外(NDIR)技术。FTIR 光谱技术是最灵活的方法,能够覆盖从近红外到远红外的光谱范围<sup>[6]</sup>。QCL 技术可以高速测量浓度范围为  $10^{-6} \sim 10^{-9}$  的气体<sup>[7-8]</sup>。但这三种方法中涉及的仪器价格均较昂贵,且仪器的稳定性不好。基于滤光片的 NDIR 技术具有仪器结构简单、成本低、稳定性好的特点,虽然其无法实现上述三种方法的光谱性能,但是可以满足浓度为  $10^{-6}$  量级的检测需求<sup>[9-10]</sup>。当然,NDIR 也有自身的局限性,即 NDIR 技术在校准气体间的交叉干扰和红外波段存在的非线性效应所引起的误差时,需要在实验室中进行大量实验以得到修正方程和查表法需要的数据<sup>[11-13]</sup>。

基于微机电系统(MEMS)的 FPI 传感器具有可调谐干涉滤波特性,故已被应用于对工业甲醛生

产厂废气中的甲醇和甲酸甲酯的在线监测<sup>[14]</sup>,对异丁烷,1-丁烯,1,3-丁二烯等气体混合物浓度的测量<sup>[15]</sup>,对呼吸气中  $\text{CO}_2$  浓度的监测<sup>[16]</sup>等领域。目前国内相关研究工作较少,Li 等<sup>[17]</sup>采用了多项式拟合积分面积方法来测量混合气体浓度,Chan 等<sup>[18]</sup>采用了拟合气体吸收截面的方法来测量混合气体浓度。在本文中,使用 FPI 替代传统光学滤光片方法的原理是入射在 FPI 的光经干涉形成干涉谱,封装在热释电传感器前的滤光片只保留某一级次中心波长的干涉峰,控制驱动电压可以调节法布里-珀罗腔两镜片的间距,进而实现以 10 nm 的步长对单一干涉峰的中心波长进行连续调节<sup>[19]</sup>。利用最小二乘法拟合测量的吸收光谱,并通过迭代算法优化  $\text{CO}_2$  吸收截面的方式来校正非线性效应。同时,该 FPI 与应用于其他波段的滤波型 FPI<sup>[20-21]</sup>不同,对入射角度不敏感,因此基于可调谐 FPI 的  $\text{CO}_2$  测量系统不需要其他精密的光学器件。在仪器设计上,与 NDIR 仪器类似但避免了参考通道的使用,使用透射式光路代替反射式光路<sup>[17]</sup>,减小了仪器尺寸,降低了仪器的复杂度。由于 FPI 传感器具有可调谐特性,因此基于可调谐 FPI 的  $\text{CO}_2$  测量仪器可以通过快速重编程的方式来对其他气体进行测量。未来可以用向反演算法中加入多种气体吸收截面的方法来替代使用多个滤光片测量混合气体的方法<sup>[22-23]</sup>。

## 2 原理

### 2.1 气体测量原理

测量气体浓度的核心基于朗伯-比尔定律:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \cdot \exp[-L \cdot \sum \sigma(\lambda) \cdot c], \quad (1)$$

式中: $I(\lambda)$ 为通入气体后的光强; $I_0(\lambda)$ 为光源中波

长为  $\lambda$  的光的强度;  $L$  为气体吸收的光学长度;  $\sigma(\lambda)$  为气体的吸收截面;  $c$  为待测气体浓度。由于数据反演时需要参考谱, 因此在测量前向气室中通入高纯度氮气, 以多次测量取平均的方式来减小随机误差, 得到的光源的灯谱即为参考谱, 灯谱  $I_{N_2}$  的计算公式为

$$I_{N_2} = \sum I_0(\lambda) \cdot T(\lambda), \quad (2)$$

式中:  $T(\lambda)$  为平凸透镜的透过率。

当通入待测的  $CO_2$  时, 吸收光谱  $I_{CO_2}$  的计算公式为

$$I_{CO_2} = \sum I_0(\lambda) \cdot \exp[-L \cdot \sum \sigma(\lambda) \cdot c_{CO_2}] \cdot T(\lambda), \quad (3)$$

式中:  $c_{CO_2}$  为待测的  $CO_2$  气体浓度。在数据处理中, 首先将测得的  $CO_2$  吸收光谱减去暗光谱, 这样可以去除偏置。然后, 将去除偏置的  $CO_2$  吸收光谱除以灯谱以获得校正后的  $CO_2$  吸收光谱。接着, 对校正后的  $CO_2$  吸收光谱取对数以得到光学厚度  $\tau_{CO_2}$ 。最后, 将光学厚度与  $CO_2$  的吸收截面拟合, 即可计算出  $CO_2$  的气体浓度:

$$\tau_{CO_2} = -\ln \frac{I_{CO_2} - I_d}{I_{N_2} - I_d} \propto c_{CO_2}, \quad (4)$$

式中:  $I_d$  为探测器的暗光谱, 其是通过将光源移出光路, 在黑暗条件下多次测量取平均的方式获得的。

## 2.2 FPI 干涉滤光原理

FPI 由两个平行的平面玻璃组成, 平面玻璃内表面的反射率均为  $R$ , 两平面玻璃的间距为  $d$ , 平面玻璃间的介质折射率为  $n$ 。入射光以角度  $\alpha$  入射进两平面玻璃内, 经过多次反射后被分成光程不同的光束, 如图 1 所示。透射的光束经干涉后形成 FPI 的周期干涉谱。FPI 的自由光谱范围(FSR)  $\Delta_\lambda$ , 即波长为  $\lambda$  的干涉谱的两个相邻干涉峰间的距离, 其表达式为

$$\Delta_\lambda = \frac{\lambda^2}{2nd \cos \alpha}. \quad (5)$$

通常控制两镜片间的间距便可改变 FPI 的干涉谱。本文中通过静电控制的方式调谐 FPI 的间距以生成需要的干涉峰。在 FPI 前方平行放置一个带通滤光片, 目的是消除其他干涉级次的影响, 这样只有第一级次的干涉光可通过, 进而 FPI 可实现非常宽的光谱调谐范围。完整的 FPI 运行流程为: 1) 前置滤光片预滤光, 设置通带调谐范围; 2) 通过改变控制电压, 调谐 FPI 的腔间距, 使 FPI 测量特定中心波长的光强, 波长调谐大小为 10 nm 的倍数;

3) 实际到达探测器的只有设定波长范围内的光, 如图 2 所示。

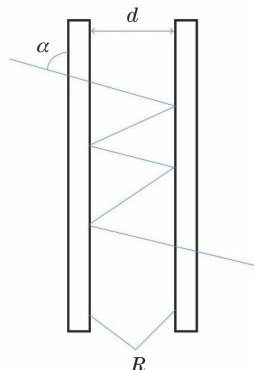


图 1 FPI 中光路示意图

Fig. 1 Schematic diagram of optical path in FPI

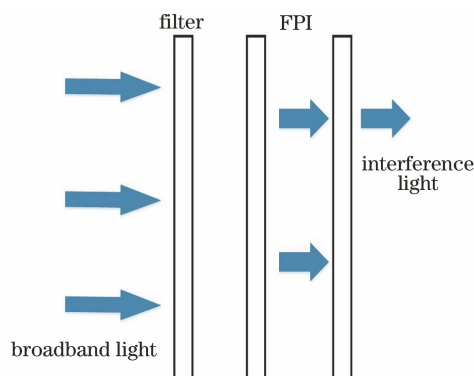


图 2 FPI 滤光示意图

Fig. 2 Schematic diagram of filtering light by FPI

为了标定 FPI 的参数, 将通过 FPI 的光耦合进 FTIR 仪器以测量 FPI 的光谱。图 3 为不同驱动电压下, FPI 不同中心波长处的干涉峰。每一个驱动电压在 FPI 的调谐波长范围内只有一个干涉峰。出现该现象的原因是: 所选腔长使 FPI 的 FSR 在  $1 \mu m$  左右, 此时, 干涉谱经前置滤光片预滤光后可以很好地实现单一干涉级次的滤波效果。表 1 对应

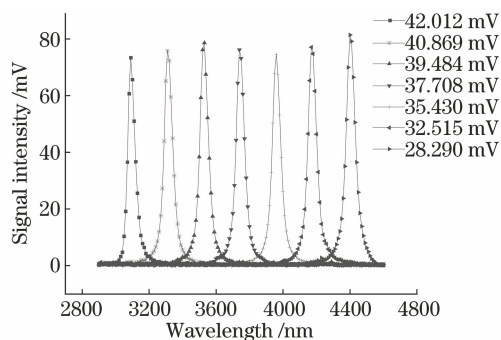


图 3 在不同驱动电压下, FPI 不同中心波长处的干涉峰  
Fig. 3 Interference peaks at different central wavelengths of FPI under different driving voltages

图 3 中不同中心波长干涉峰的半峰全宽(FWHM)。可以发现,FPI 的 FWHM 较大,进而光谱分辨率较

差,但也随之带来了高光通量,即 FPI 牺牲高光谱分辨率换取了系统的高信噪比。

表 1 FPI 中心波长对应干涉峰的 FWHM

Table 1 FWHMs of interference peaks corresponding to center wavelenghtes of FPI

Center wavelength /nm	3100	3315	3530	3745	3960	4175	4400
FWHM /nm	59	72	72	71	70	71	73

### 2.3 可调谐 FPI 的最小二乘法拟合

可调谐 FPI 利用干涉滤光测量连续光谱与光栅光谱仪利用棱镜分光测量光谱的本质均是色散原理,故类比光栅光谱仪的反演方法,使用最小二乘法拟合气体的吸收截面,进而计算出待测气体浓度。

图 4 为系统的运行流程图。数据处理分为两部分,一部分是参考光谱的处理,另一部分是实际测量光谱的处理,各自核心的预处理分别是获取仪器函数进行卷积和波长定标。利用光谱仪测量标准光源

可以完成波长定标和获取仪器函数,但中红外波段无可使用的标准光源。为完成数据的预处理,将通过 FPI 的光耦合进 FTIR 仪器中,测量不同驱动电压下光谱的中心波长以及对应的干涉峰。该方法可以准确实现波长校准和仪器函数的获取。

完成预处理后,需要对实际测量光谱进行处理。图 5(a)是测量的光源的灯谱和经过 CO<sub>2</sub> 气体的吸收光谱。图 6 是测量的暗光谱。图 7 为对测量的吸收光谱进行处理后得到的光学厚度  $\tau_{CO_2}$ 。

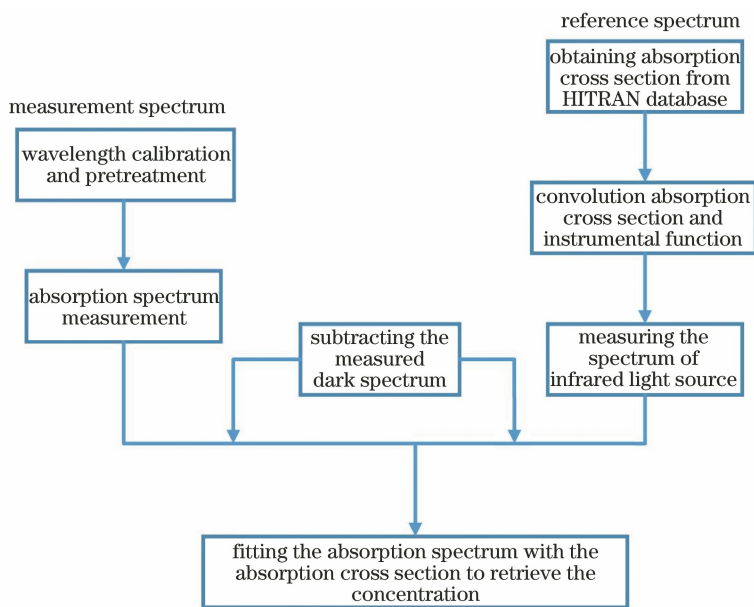


图 4 系统的运行流程图

Fig. 4 Operation flow chart of system

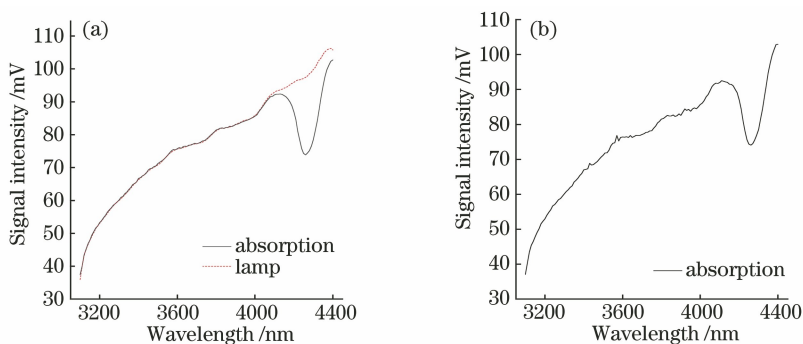


图 5 测量的灯谱和吸收光谱。(a)测量的灯谱和吸收光谱;(b)略有波动的吸收光谱

Fig. 5 Measured lamp spectrum and absorption spectra. (a) Measured lamp spectrum and absorption spectrum; (b) absorption spectrum with slight fluctuation

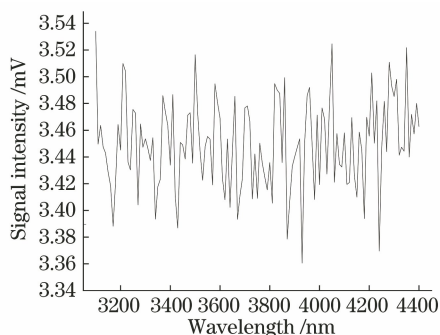


图 6 测量的暗光谱

Fig. 6 Measured dark spectrum

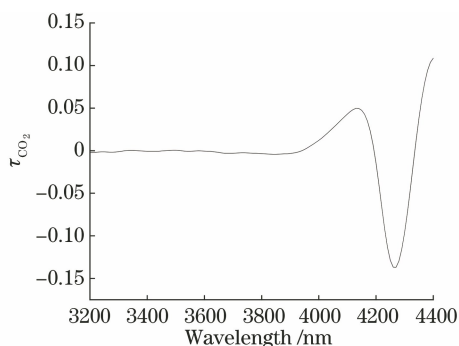


图 7 对测量的吸收光谱进行处理后得到的  $\tau_{CO_2}$

Fig. 7  $\tau_{CO_2}$  obtained after processing the measured absorption spectrum

在实际测量中,光谱存在漂移、拉伸或压缩,故测量光谱与参考光谱之间不是完全按波长映射的。在拟合气体的光学厚度和吸收截面时,使用五阶多项式以调整额外的光衰减,例如光源的强度波动、传感器的灵敏度衰减等,如图 3(b)所示。为了校正中心波长的不确定性,在拟合过程中允许波长存在  $\pm 3 \text{ nm}$  的小偏移。

### 3 实验系统

图 8 为基于可调谐 FPI 传感器的气体测量仪的结构图,其中 1 为宽带红外光源,8 为氮气瓶,负责排尽气室两端的空气。气体由气体泵 7 抽入,经过滤器 6 进入气室,气室的光程为  $34.2 \text{ cm}$ ,由转子流量计 5 控制流速。光源的光经透镜 2 准直后经过待测气体由透镜 3 聚焦在 FPI 传感器 4 上。FPI 传感器的波长测量范围为  $3100 \sim 4400 \text{ nm}$ (波数测量范围为  $3226 \sim 2273 \text{ cm}^{-1}$ ),调谐步长为  $10 \text{ nm}$ ,采集一条光谱需要  $41 \text{ s}$ ,其中复位时间为  $1 \text{ s}$ 。

#### 3.1 光源

理想光源具有结构坚固、发射率高、成本低、功耗低、尺寸小和热时间常数低等特点<sup>[24]</sup>。常见的光

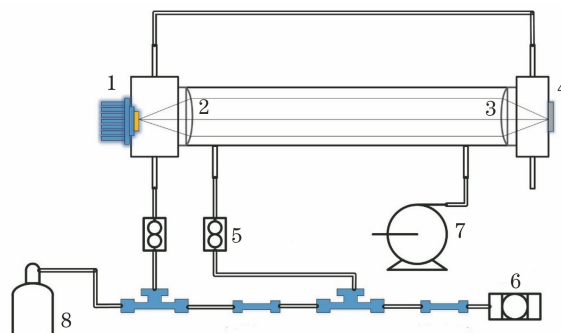


图 8 基于可调谐 FPI 传感器的气体测量仪的结构图

Fig. 8 Structural diagram of gas measuring instrument based on tunable FPI sensor

源有发光二极管(LED)和热辐射器,二者的差别是光谱范围。热辐射器的发光原理是黑体辐射,故光谱范围较宽,可覆盖  $2 \sim 20 \mu\text{m}$  波段,而 LED 的波段宽度不足  $1 \mu\text{m}$ 。故相较于 FPI 的可调谐范围,选用热辐射器型的系统光源更为合适。

系统光源基于 MEMS 技术可长期稳定工作,相比于 LED 光源,避免了红外光源引起的 LED 的光谱漂移。并且,光源的设计特性不仅可以降低调制热释电探测器的成本,即采用电调制方法,还可以推动仪器向小型化和一体化方向发展,即避免了光源端斩光器的使用和数据接收端锁相放大器的使用。

由于热释电探测器只对变化的红外辐射有响应,因此其必须被应用于调制的光源下。原则上,在不同的光源调制频率下,传感器对应的探测效率和暗光谱也不相同。不同调制频率下的灯谱如图 9 所示。 $6.25, 10, 20, 31.25 \text{ Hz}$  调制频率对应的光谱采集时间分别是  $57, 41, 29, 23 \text{ s}$ 。发现随着调制频率的增加,虽然探测器接收的信号强度大幅降低,但是光谱测量时间在大幅减少。

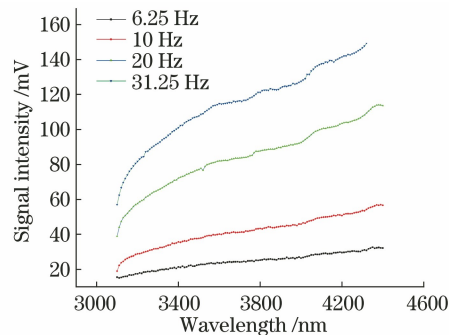


图 9 不同调制频率下的灯谱

Fig. 9 Lamp spectra at different modulation frequencies

根据实验结果,选用  $10 \text{ Hz}$  和  $20 \text{ Hz}$  的调制频率来进行进一步的测试。通过多次暗光谱测量和吸

收光谱测量,发现 10 Hz 调制频率处的暗光谱整体较小,如图 10 所示。此外,当光源存在时,探测信号比调制频率是 20 Hz 时大了一倍,故信噪比较好。因此,在测量 CO<sub>2</sub> 时,选择 10 Hz 的调制频率,占空

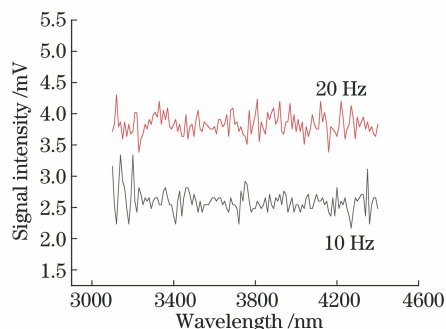


图 10 10 Hz 调制频率和 20 Hz 调制频率处的暗光谱  
Fig. 10 Dark spectra at modulation frequencies of 10 Hz and 20 Hz

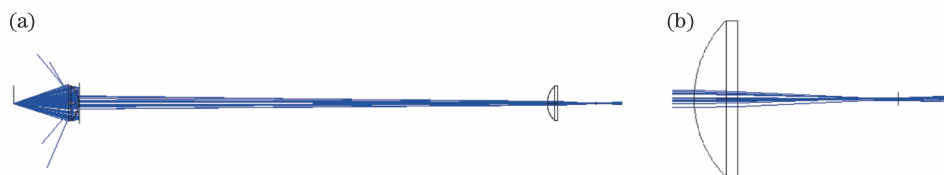


图 11 光路的 ZEMAX 非序列仿真。(a)探测器端的放大;(b)透镜端的放大  
Fig. 11 Non-sequential simulation of optical path by ZEMAX. (a) Magnification of detector end; (b) magnification of lens end

### 3.3 系统整体结构

图 12 是系统的原理框图,分为气路和气室两部分。其中,1 是氮气瓶,9 是气体泵。气路部分测量时分三种情况:

- 1) 测量时,氮气经三通管 2 和转子流量计 7 持续通入仪器的调整架内,排尽仪器内的残留空气。
- 2) 测量灯谱时,氮气经三通管 2,带有开关的两通管 3,三通管 4,转子流量计通入仪器的气室内,此

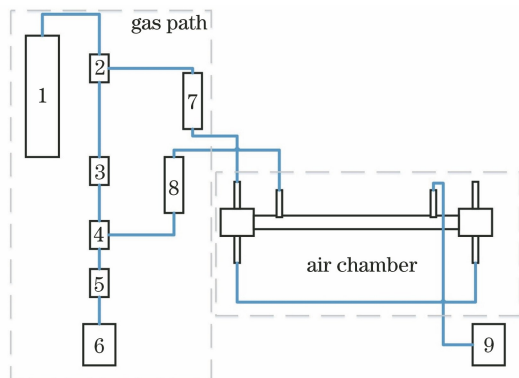


图 12 系统的原理框图  
Fig. 12 Principle block diagram of system

比是 60%,FPI 的调谐设置时间为 100 ms。在此情况下,采集一条光谱需要 41 s,其中光谱采集时间为 40 s,复位时间为 1 s。

### 3.2 光路设计

红外光源和 FPI 传感器分别放置在气室两端,光源发出的光经透镜准直后经过待测气体,然后由透镜聚焦到探测器上。在实际设计中,气室内径为 15 mm,并在过渡法兰处设计直径为 12 mm 的孔径光阑,以保证光线被聚焦在 FPI 的有源区中心部分,防止边缘响应不均匀而引起误差。此外,当光线入射在整个 FPI 的平面上时,可能会导致反射光在气室内部多次反射后再次入射到有源区,这会在有源区中引入杂散光。图 11 是光路的 ZEMAX 非序列仿真。光路设计使得光线聚焦在面积为 1.9 mm×1.9 mm 的有源区中心。

时两通管 3 的开关打开,两通管 5 的开关关闭。

- 3) 测量外界气体时,将两通管 3 的开关关闭,两通管 5 的开关打开,外界空气经高效过滤器 6,两通管 5,三通管 4,转子流量计 8 通入仪器的气室内。

这样设计系统的目的是在系统长时间运行时,可以方便地重新测量灯谱和暗光谱,以应对灯谱和暗光谱在长时间测量时出现的变化。图 13 是系统的实物图。其中 1 是光源,2 是氮气吹扫进气口,3 是 CO<sub>2</sub> 进气口,4 是 CO<sub>2</sub> 出气口,5 是可调谐 FPI 探测器,6 是控制电路板。

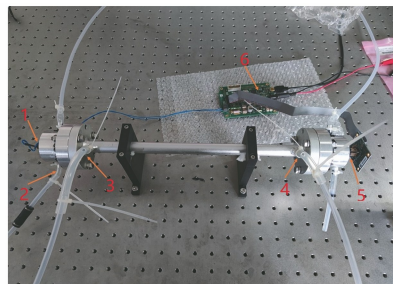


图 13 系统实物图  
Fig. 13 Physical diagram of system

## 4 实验结果及分析

### 4.1 仪器参数的确定

#### 4.1.1 反演波长范围的选择

显而易见,如果设置 FPI 传感器扫描的波段为 4200~4300 nm,系统可以实现较小的时间分辨率,但较小的数据量应对测量时的波动等随机误差的能力较弱,可能会导致准确度降低。使用浓度为  $5.2 \times 10^{-5}$  和  $9.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{CO}_2$  ( $\text{CO}_2$  不确定度为 2%) 进行了实验室测试,测量每种浓度的  $\text{CO}_2$  的时间为 20 min。在数据处理时,使用不同的通道范围(对应不同的波段)进行浓度计算,取 10 min 的浓度

表 2 在不同浓度  $\text{CO}_2$  下,不同反演通道的浓度平均值

Table 2 Average concentration values of different inversion channels under different concentrations of  $\text{CO}_2$

Volume fraction / $10^{-5}$	Channel range							
	3-130	5-130	10-130	15-130	20-130	30-130	40-130	70-130
5.2	48.83	48.49	48.74	48.75	47.98	47.38	47.19	46.81
9.9	100.67	100.67	100.02	99.79	99.81	98.29	98.75	97.11

表 3 在不同浓度  $\text{CO}_2$  下,不同反演通道的拟合误差

Table 3 Fitting errors of different inversion channels under different concentrations of  $\text{CO}_2$

Volume fraction / $10^{-5}$	Channel range							
	3-130	5-130	10-130	15-130	20-130	30-130	40-130	70-130
5.2	1.135	1.128	1.121	1.132	1.143	1.198	1.291	1.181
9.9	1.070	1.073	1.045	1.056	1.075	1.115	1.204	1.107

图 14 是 FPI 传感器使用上述参数反演浓度为  $9.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{CO}_2$  光谱的结果。拟合得到的  $\text{CO}_2$  浓度是  $1.0006 \times 10^{-4}$ , 10 min 的浓度平均值为  $1.0002 \times 10^{-4}$ 。

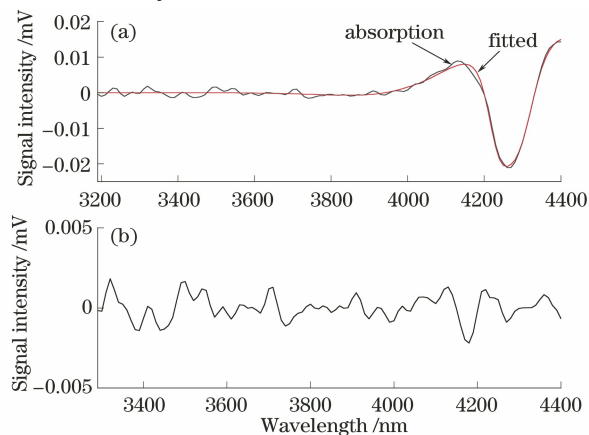


图 14 浓度为  $9.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{CO}_2$  光谱的反演实例。

(a) 吸收谱和拟合谱; (b) 拟合后的残差谱

Fig. 14 Inversion examples of spectra for  $\text{CO}_2$  with concentration of  $9.9 \times 10^{-5}$ . (a) Absorption spectrum and fitted spectrum; (b) residual spectrum after fitting

平均值作为有效值,如表 2 所示。表 3 是在不同浓度  $\text{CO}_2$  下,不同反演通道的拟合误差。由于 FPI 传感器的前两个测量值随机误差较大,因此使用第三个值开始计算。由表 2 可知,使用不同波段反演,计算得到的  $\text{CO}_2$  浓度值不同。浓度为  $9.9 \times 10^{-5}$  的  $\text{CO}_2$  反演值都在  $\text{CO}_2$  的不确定度范围内,而浓度为  $5.2 \times 10^{-5}$  的  $\text{CO}_2$  反演值的标准偏差为 0.75,说明误差来源是  $\text{CO}_2$  的标称浓度不准确。表 2 表明随着波长范围的减小,拟合的气体浓度也随之减小。表 3 表明通道范围为 10~130(对应的波长范围为 3200~4400 nm)时拟合误差最小,因此在数据处理时使用该波段反演。

#### 4.1.2 仪器的精度和探测限

为标定仪器的测量精度,连续测量浓度为  $4.49 \times 10^{-4}$  的  $\text{CO}_2$ ,取 10 min 的浓度平均值为有效值,计算得到其标准偏差为  $1.32 \times 10^{-6}$ 。针对系统的探测限参数标定问题,使用 4.1.1 节所述的参数设置,向气室内通入高纯度氮气,共测量了 20 min 的数据和 30 条光谱。将计算的测量光谱的标准偏差与灯谱数据相加作为吸收光谱,然后进行拟合,可得到时间分辨率为 10 min 时,系统的探测限为  $1.13 \times 10^{-6}$  ( $2\sigma$ , 2 倍标准偏差)。

#### 4.2 仪器干扰排除

在气室两端设计了进出气口,持续通入高纯度氮气,防止两端口处空气中的  $\text{CO}_2$  以及其他气体所带来的干扰。图 15 展示了氮气通入前后灯谱的变化。通入氮气前,波长范围为 4200~4300 nm 中有一个明显的吸收峰,这主要是两端内残留的  $\text{CO}_2$  引起的。而通入氮气后,灯谱较平滑,即外部影响基本扣除。进而表明,两条灯谱的前段差异是由仪器设计变化后光路变化引起的。

将高效微粒过滤器放置在气室入口前以滤去采样气体中的气溶胶,然后将气体通入吸收池,这样可

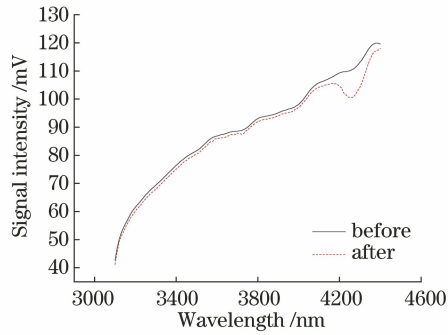


图 15 氮气通入前后灯谱变化

Fig. 15 Changes of lamp spectra before and after introduction of nitrogen

以防止气溶胶引起的散射所造成的较大误差。气体泵放置在吸收池出口处,由转子流量计控制气体流速,设置气体流速为 0.4 L/min。

在实验方面,需要定时测量暗光谱和灯谱,防止系统漂移引入随机误差。在数据处理方面,首先需要表征仪器在光谱采集过程中对光谱施加的影响,这需要将仪器函数与 CO<sub>2</sub> 的高分辨率吸收截面进行卷积后再拟合。此外,还需要考虑其他气体的影响,但大多数气体在空气中含量较低或在实验波段内吸收红外线的的能力很弱,故其他气体对该系统测量时的干扰可以忽略<sup>[25]</sup>。然而空气中水汽含量较高,其在该波段内会造成交叉干扰<sup>[26-27]</sup>,因此,在数据处理时,需要将水汽的吸收截面放入参考谱以校正水汽的影响。

### 4.3 系统稳定性分析

系统的稳定性影响着系统的灵敏度,但现实中的系统仅仅是在一定的时间范围内稳定<sup>[28]</sup>。系统的稳定性主要受温度升高引起的探测器测量的不稳定以及系统长时间运行导致的漂移的影响。图 16 是通入高纯度氮气测量得到的 CO<sub>2</sub> 浓度时间序列,共测量了 65 h 以验证系统的稳定性。从图 16 可以发现,计算的 CO<sub>2</sub> 浓度在零附近上下波动。从图 17 的浓度频数分布图中也可以明显发现该规律,同时频数的分布形式为高斯分布。图 16 和 17 都说明了系统内残留的空气较少。对测量得到的全部浓度求平均,可得到浓度平均值为 3.6 × 10<sup>-7</sup>,这表明一直向气室内通入氮气,可以有效排尽残留空气。

### 4.4 非线性校正

由于使用的 FPI 传感器的光谱分辨率低,其干涉峰的 FWHM 在 4200 nm 处为 72 nm,因此无法完全复现吸收信号,进而会造成非线性吸收效应,即

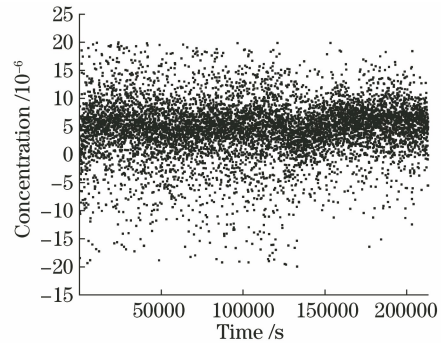


图 16 CO<sub>2</sub> 浓度时间序列

Fig. 16 Time series of concentrations of CO<sub>2</sub>

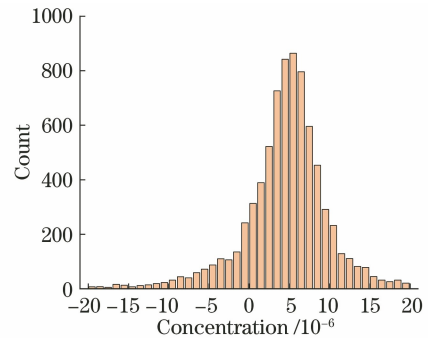


图 17 CO<sub>2</sub> 浓度频数分布

Fig. 17 Frequency distributions of concentrations of CO<sub>2</sub>

(4)式中测量浓度  $c_{\text{CO}_2}$  和光学厚度  $\tau_{\text{CO}_2}$  不再是正比的线性关系。在测量较高的 CO<sub>2</sub> 浓度(理论上大于  $2 \times 10^{-4}$ )时,浓度测量值较实际值偏小<sup>[18]</sup>。针对该问题,进行了另一组分的 CO<sub>2</sub> 实验进行验证。表 4 是不同浓度 CO<sub>2</sub> ( $2.04 \times 10^{-4}$ ,  $3.08 \times 10^{-4}$ ,  $3.55 \times 10^{-4}$ ,  $4.08 \times 10^{-4}$ ,  $4.49 \times 10^{-4}$ ) 的直接反演测量值和标称值,可以看出,测量值较标称值确实偏小。针对非线性效应的算法校正,NDIR 技术采用查找校准表来校准非线性效应<sup>[29]</sup>,这不仅涉及复杂的校准设计,还只能在某个浓度范围中使用<sup>[12]</sup>。而对于 FPI 系统,可以使用迭代算法来校正非线性效应。根据实际光谱测量过程进行数据处理的表达式为

$$\sigma(\lambda) * F(\lambda') \cdot L \cdot c = -\ln \frac{\{I_0 \cdot \exp[-L \cdot \sigma(\lambda) \cdot c]\} * F(\lambda')}{I_0 * F(\lambda')}, \quad (6)$$

式中:  $F(\lambda')$  是 FPI 的仪器函数; \* 是卷积符号。通过仪器函数与高分辨率吸收截面卷积来表征实际测量的光谱在测量时被 FPI 施加的影响。将光源的初始光强  $I_0$  设为 1,再迭代浓度参数,可以得到新的表达式为

$$\sigma(\lambda)_{i,n+1} * F(\lambda') = \frac{\ln\{\exp[-L \cdot \sigma(\lambda) \cdot c_{i,n}]\} * F(\lambda')}{L \cdot c_{i,n}}, \quad (7)$$



式中:  $i$  为气体种类;  $n$  为迭代次数。利用迭代浓度参数  $c_{i,n}$ , 优化  $\text{CO}_2$  的吸收截面, 再和待测气体的测量光谱拟合, 得到新的浓度值, 直到浓度值的变化小于  $1 \times 10^{-6}$ , 认为迭代收敛, 结束迭代。图 18 是使用迭代方法后的  $\text{CO}_2$  浓度值与测量值拟合线性

图。其中, 斜率为 0.995,  $R^2$  为 0.998,  $R$  为相关系数。图 18 中的拟合结果较好, 说明迭代后能有效地校正非线性效应。当  $\text{CO}_2$  浓度为  $4.08 \times 10^{-4}$  时, 相比于直接测量结果, 迭代后结果的误差降低了 18%。

表 4  $\text{CO}_2$  浓度的标称值和直接反演的测量值

Table 4 Nominal values and measured values by direct inversion of concentration of  $\text{CO}_2$

Nominal value / $10^{-4}$	2.04	3.08	3.55	4.08	4.49
Measured value / $10^{-4}$	1.9931	2.7724	3.0283	3.3321	3.6812

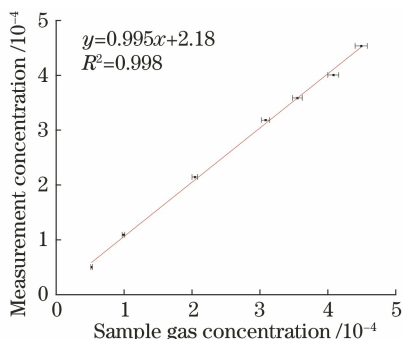


图 18 迭代反演后测量值与标称值的线性拟合

Fig. 18 Linear fitting between measured value after iterative inversion and nominal value

#### 4.5 外场实验

从 2021 年 1 月 29 日开始, 在合肥市科学岛综合楼进行了持续一个星期的外场测量。外场测量时, 需要每天测量系统的灯谱和暗光谱, 因此每天会有几十分钟的数据缺失。图 19 显示的是时间分辨率为 10 min 的  $\text{CO}_2$  浓度的平均数据, 从图上可以看出, 基本上每天上午大气中  $\text{CO}_2$  的浓度有一个峰值, 随后降低, 下午  $\text{CO}_2$  浓度会略微上升。白天大气中  $\text{CO}_2$  浓度比凌晨高。为了更明显地看出变化, 提取了 2 月 3 夜晚 10 点到 2 月 4 日夜晚 21 点和 2 月 4 日夜晚 9 点到 2 月 5 号夜晚 8 点的数据, 如图 20 所示。

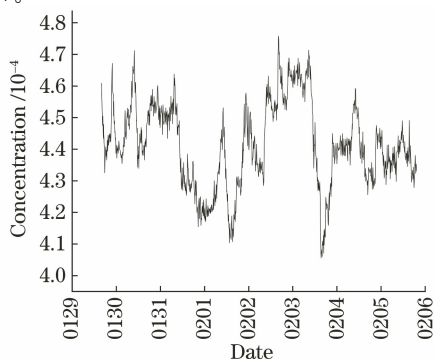


图 19 外场实验测得的 2021 年不同日期内的  $\text{CO}_2$  浓度分布

Fig. 19 Concentration distributions of  $\text{CO}_2$  at different dates in 2021 measured by outfield experiment

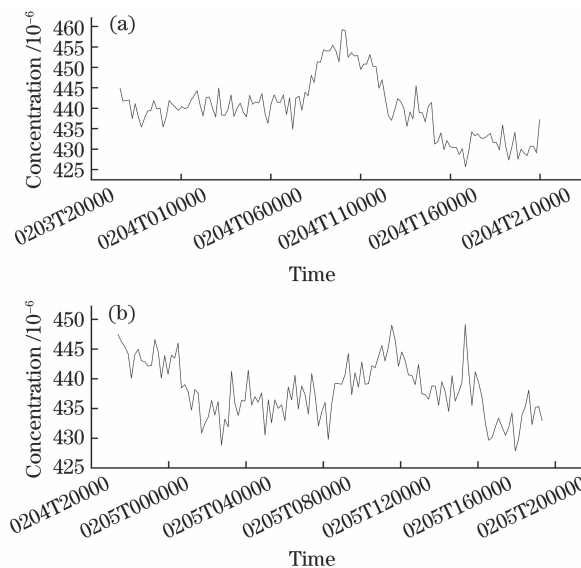


图 20 2021 年不同时间内的  $\text{CO}_2$  浓度分布

Fig. 20 Concentration distributions of  $\text{CO}_2$  at different times in 2021

## 5 结 论

搭建了一套在中红外(波长范围为 3100 ~ 4400 nm)波段基于可调谐 FPI 传感器测量  $\text{CO}_2$  的仪器。对于外部空气干扰, 通过实验证明, 当仪器内残留外部  $\text{CO}_2$  的浓度小于  $1 \times 10^{-6}$ , 基本不产生干扰。针对非线性吸收效应, 在实验中通过采用迭代算法优化  $\text{CO}_2$  吸收截面的方式来校正传感器分辨率较差带来的测量误差, 当  $\text{CO}_2$  浓度为  $4.08 \times 10^{-4}$  时, 误差减少了 18%。此外, 还对系统的性能进行了测试, 仪器精度为  $\pm 1.32 \times 10^{-6}$ , 在时间分辨率为 10 min 时, 仪器的探测限为  $1.13 \times 10^{-6}$  ( $2\sigma$ )。并且, 为期一周的外场实验证明了该仪器可以准确测量环境中的  $\text{CO}_2$  浓度。

### 参 考 文 献

[1] Wang R W. WFM-DOAS algorithm research and application on the greenhouse gases column density

- retrieval [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- 王汝雯. 基于 WFM-DOAS 温室气体柱浓度反演方法及应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
- [2] WMO. Despite the implementation of the 2019 coronavirus epidemic blockade, the level of carbon dioxide is still at a record level [EB/OL]. (2020-11-23)[2021-03-08]. <https://public.wmo.int/zh-hans/media/>.
- 世界气象组织. 尽管实施了 2019 冠状病毒病疫情封锁, 但二氧化碳水平仍处于创记录水平 [EB/OL]. (2020-11-23)[2021-03-08]. <https://public.wmo.int/zh-hans/media/>.
- [3] Heimann M. Searching out the sinks [J]. *Nature Geoscience*, 2009, 2(1): 3-4.
- [4] Pérez I A, Sánchez M L, García M Á, et al. CO<sub>2</sub> transport by urban plumes in the upper Spanish plateau[J]. *Science of the Total Environment*, 2009, 407(17): 4934-4938.
- [5] Pérez I A, Sánchez M L, García M Á, et al. Carbon dioxide at an unpolluted site analysed with the smoothing kernel method and skewed distributions [J]. *Science of the Total Environment*, 2013, 456/457: 239-245.
- [6] da Silveira Petrucci J F, Tütüncü E, Cardoso A A, et al. Real-time and simultaneous monitoring of NO, NO<sub>2</sub>, and N<sub>2</sub>O using substrate-integrated hollow waveguides coupled to a compact Fourier transform infrared (FT-IR) spectrometer [J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(1): 98-103.
- [7] Geiger W M, Raynor M W. Trace analysis of specialty and electronic gases[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, Inc., 2013: 211-220.
- [8] Cao Y C, Sanchez N P, Jiang W Z, et al. Simultaneous atmospheric nitrous oxide, methane and water vapor detection with a single continuous wave quantum cascade laser [J]. *Optics Express*, 2015, 23(3): 2121-2132.
- [9] Barritault P, Brun M, Lartigue O, et al. Low power CO<sub>2</sub> NDIR sensing using a micro-bolometer detector and a micro-hotplate IR-source [J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 182: 565-570.
- [10] Hodgkinson J, Smith R, Ho W O, et al. Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2  $\mu\text{m}$  in a compact and optically efficient sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 186: 580-588.
- [11] Sun Y W, Liu C, Chan K L, et al. Stack emission monitoring using non-dispersive infrared spectroscopy with an optimized nonlinear absorption cross interference correction algorithm [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6(8): 1993-2005.
- [12] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, et al. Influence of nonlinear absorption on simultaneous multi-gas analysis and its modification method[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(9): 0930001.
- 孙友文, 刘文清, 汪世美, 等. 非线性吸收对多组分气体分析的影响及其修正方法[J]. *光学学报*, 2012, 32(9): 0930001.
- [13] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, et al. Research on the method of interference correction for nondispersive infrared multi-component gas analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(10): 2719-2724.
- 孙友文, 刘文清, 汪世美, 等. NDIR 多组分气体分析的干扰修正方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(10): 2719-2724.
- [14] Genner A, Gasser C, Moser H, et al. On-line monitoring of methanol and methyl formate in the exhaust gas of an industrial formaldehyde production plant by a mid-IR gas sensor based on tunable Fabry-Pérot filter technology [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(3): 753-761.
- [15] Gasser C, Genner A, Moser H, et al. Application of a tunable Fabry-Pérot filter to mid-infrared gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 242: 9-14.
- [16] Vincent T A, Gardner J W. A low cost MEMS based NDIR system for the monitoring of carbon dioxide in breath analysis at ppm levels [J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, 236: 954-964.
- [17] Li S Z, Dong L, Wu H P, et al. Simultaneous multi-gas detection between 3 and 4  $\mu\text{m}$  based on a 2.5-m multipass cell and a tunable Fabry-Pérot filter detector[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 216: 154-160.
- [18] Chan K L, Ning Z, Westerdahl D, et al. Dispersive infrared spectroscopy measurements of atmospheric CO<sub>2</sub> using a Fabry-Pérot interferometer sensor [J]. *Science of the Total Environment*, 2014, 472: 27-35.
- [19] Lacolle M, Johansen I R, Bakke T, et al. Tunable diffractive filters for robust NIR and IR spectroscopy [J]. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 2013, 23(7): 074008.
- [20] Kuhn J, Bobrowski N, Lubcke P, et al. A Fabry-Pérot interferometer based camera for two-dimensional mapping of SO<sub>2</sub> distributions [J]. *Atmospheric Measurement Techniques Discussions*, 2014, 7(1): 3705-3715.
- [21] Georgieva E M, Huang W, Heaps W S. A new remote sensing filter radiometer employing a Fabry-Pérot etalon and a CCD camera for column

- measurements of methane in the Earth atmosphere [C]//2012 IEEE International Geoscience and Remote Sensing Symposium, July 22-27, 2012, Munich, Germany. New York: IEEE Press, 2012: 2434-2437.
- [22] Appel D, Marzoratti G E, Nabar S H, et al. Gas analyzer system: US20090213380[P]. 2009-08-27.
- [23] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, et al. Non-dispersive infrared multi-component gas analysis technology and its application in CEMS[J]. *Infrared*, 2011, 32(5): 23-26.  
孙友文, 刘文清, 汪世美, 等. 非分散红外多组分气体检测技术及其在 CEMS 中的应用[J]. *红外*, 2011, 32(5): 23-26.
- [24] Zosel J, Oelßner W, Decker M, et al. The measurement of dissolved and gaseous carbon dioxide concentration [J]. *Measurement Science and Technology*, 2011, 22(7): 072001.
- [25] Mayrwöger J, Reichl W, Krutzler C, et al. Measuring CO<sub>2</sub> concentration with a Fabry-Perot based bolometer using a glass plate as simple infrared filter[J]. *Sensors and Actuators B*, 2012, 170: 143-147.
- [26] Dinh T V, Choi I Y, Son Y S, et al. A review on non-dispersive infrared gas sensors: improvement of sensor detection limit and interference correction[J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, 231: 529-538.
- [27] Lambrecht A, Schmitt K. Mid-infrared gas-sensing systems and applications[M]//Tournié E, Cerutti L. *Mid-infrared optoelectronics*. Amsterdam: Elsevier, 2020: 661-715.
- [28] Liang S X, Qin M, Duan J, et al. Airborne cavity enhanced absorption spectroscopy for high time resolution measurements of atmospheric NO<sub>2</sub> [J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(9): 86-93.  
梁帅西, 秦敏, 段俊, 等. 机载腔增强吸收光谱系统应用于大气 NO<sub>2</sub> 空间高时间分辨率测量[J]. *物理学报*, 2017, 66(9): 86-93.
- [29] Park J, Cho H, Yi S. NDIR CO<sub>2</sub> gas sensor with improved temperature compensation [J]. *Procedia Engineering*, 2010, 5: 303-306.