

基于可调谐二极管激光技术利用小波去噪在2.008 μm 波段对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的研究*

牛明生^{1)2)†} 王贵师^{2)‡}¹⁾ (曲阜师范大学激光研究所, 山东省激光偏光与信息技术重点实验室, 曲阜 273165)²⁾ (中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究二室, 合肥 230031)

(2016年7月29日收到; 2016年10月27日收到修改稿)

利用分布反馈式激光器和小型多通池建立了性能稳定的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量系统. 基于可调谐二极管激光技术在2.008 μm 波段研究了几种常见的小波评价方法、评价能力与适用性, 选出最佳小波函数Haar作为小波基进行分层. 在最优层上采用VisuShrink阈值函数对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量中的去噪效果和测量精度进行了研究. 在相同实验条件下, 对去噪前后 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的测量结果进行了比较, 然后从理论上分析了去噪前后测量结果不一致的原因, 确定利用小波去噪对测量结果的精确性. 结果表明, 利用小波去噪对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的测量精度比不用小波去噪时提高了7.3倍.

关键词: 同位素测量, 新型多通池, 小波去噪, 测量精度**PACS:** 42.15.Eq, 42.40.My, 42.62.Fi, 92.20.Xy**DOI:** 10.7498/aps.66.024202

1 引言

二氧化碳(CO_2)作为重要的温室气体之一, 在控制全球气候变化、理解生物地球化学循环与大气碳收支方面起着关键作用^[1,2], 在环境科学和生态系统科学领域, 自然界中的能量转换过程大多会伴随产生 CO_2 . 近50多年来, 大气中的 CO_2 浓度一直都在增长, 到2015年, 全球大气中 CO_2 浓度已经达到了400.83 ppm^[3]. 随着人口增长和经济高速发展, 目前中国排放的 CO_2 世界第一, 并且在近期还可能继续增加^[4,5]. 为有效掌握我国 CO_2 排放源的分布情况, 制定有效的减排政策, 为我国政府开展气候变化谈判和环境外交提供重要的支撑, 我国对 CO_2 排放源的研究更加迫切. CO_2 稳定同位素是 CO_2 源和汇的理想示踪剂. 大气、陆地和海洋中的物理、化学和生物交换过程的不同, 导致大气、陆地和海洋中特殊的同位素特征, 可以提供参与 CO_2

碳循环的源和汇的独特信息^[6], 确定各 CO_2 源和汇对大气 CO_2 浓度的贡献. 因此, 为了更好地研究 CO_2 源汇和输送规律, 了解我国碳循环收支状况, 研究 CO_2 碳同位素比值高精度监测方法, 实现大气中 CO_2 碳同位素比值的高精度、连续测量便显得尤为重要.

传统的同位素测量技术是测量精度较高的同位素比率质谱技术(IRMS), 但是基于该技术制造的质谱仪结构复杂、体积庞大、成本高、需要专门的人进行维护、不能区分同质分子, 测量过程程序复杂, 耗时量大, 很难用于实时在线连续检测, 不利于发展成便携式仪器^[7,8]. 近年来发展的光谱技术克服了传统的IRMS的限制. 光谱技术利用了这样的事实, 即分子的不同同位素有其自己的转动-振动红外光谱. 根据其独特的红外吸收特征, 可以把它与其他分子区分开来. 利用光谱技术测量 $\delta^{13}\text{CO}_2$, 只要选择合适的吸收线, 可以完全避开同一元素的

* 国家自然科学基金(批准号: 41405022)和曲阜师范大学博士启动基金(批准号: 20130760)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: nmsheng@163.com

‡ 通信作者. E-mail: wulixi2004@126.com

不同同位素谱线或其他气体谱线的干扰,且样品不需要复杂的前期处理,使得该技术很容易发展成便携式、可实时在线探测的仪器.应用光谱技术对同位素进行测量时,测量精度的提高一直是同位素测量中的挑战.目前对提高同位素丰度测量精度的研究技术主要是通过设计新的吸收池或进行新的调腔技术^[9-14].在这种情况下,除了系统不稳定性、样品处理和注入吸收池的过程引入误差外,信噪比往往是限制测量精度的主要因素.因此,在激光吸收光谱技术中,除了减小系统的固有噪声外,可以通过选择较强的吸收线对或高精度的光学腔来提高吸收信号强度.另一种提高信噪比的方法是通过Allan方差来优化激光器的平均扫描次数以减小检测带宽,使系统达到最佳平均时间.尽管这些方法在一定程度上能够获得较高的测量精度,但是在同位素丰度变化较快,尤其在灵敏度和高精度的实时在线检测中,如对呼吸气体同位素比的检测,系统的响应速度跟不上^[15].要提高 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量精度,需要新的去除噪声的方法.小波变换方法在痕量气体吸收光谱测量信号处理方面逐渐得到了应用^[16,17],吸收光谱中小波变换的应用都是基于经验方面的某一小波用来去除信号中的噪声,以提高测量过程的信噪比.在同位素测量中,还没有就多个小波变换进行比较,择优应用的研究.

本文基于可调谐二极管激光技术(TDLAS),利用性能稳定的新型多通池,把小波去噪的方法引入到 CO_2 同位素探测中.通过对小波去噪理论和

实验的研究对比,选出最佳小波函数并对其分层.在最优层数的基础上采用适合的阈值对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量过程中的噪声进行去除,以达到提高 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量精度的目的,为今后TDLAS技术对大气中 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的源汇进行高精度的实时在线检测奠定了基础.

2 实验装置与谱线选择

2.1 实验装置

图1为同位素测量的实验仪器示意图,图1中内嵌图是多通池通光后的实物照片,吸收池的两反射镜是曲率半径为100 mm的镀银球面镜,其通光孔径为50 mm,两镜间的距离为12 cm,吸收池的容积为 235.5 cm^3 .根据光斑多而不重合的原则,采取光线追迹的方法,通过理论模拟可知光在两反射镜间来回反射243次,其有效光程达到了29 m,经过精心的光束处理与入射光调节可以使多通池的干涉效应降至最低. Mass Controller用于控制池内气体的流速,确保池内压强分布均匀、稳定. Mass Controller前端三通分别连接了两个阀门,与装有水的瓶子相连的阀门用于缓解因气流过大导致压强超过设定值时的压强.为防止水汽影响,在进气口端连接了一个干燥器.实验采用后端压强控制,在气流压强超过设定值时,反馈给缓压阀门,多余气体从瓶中排出,使池内保持在压强设定值.

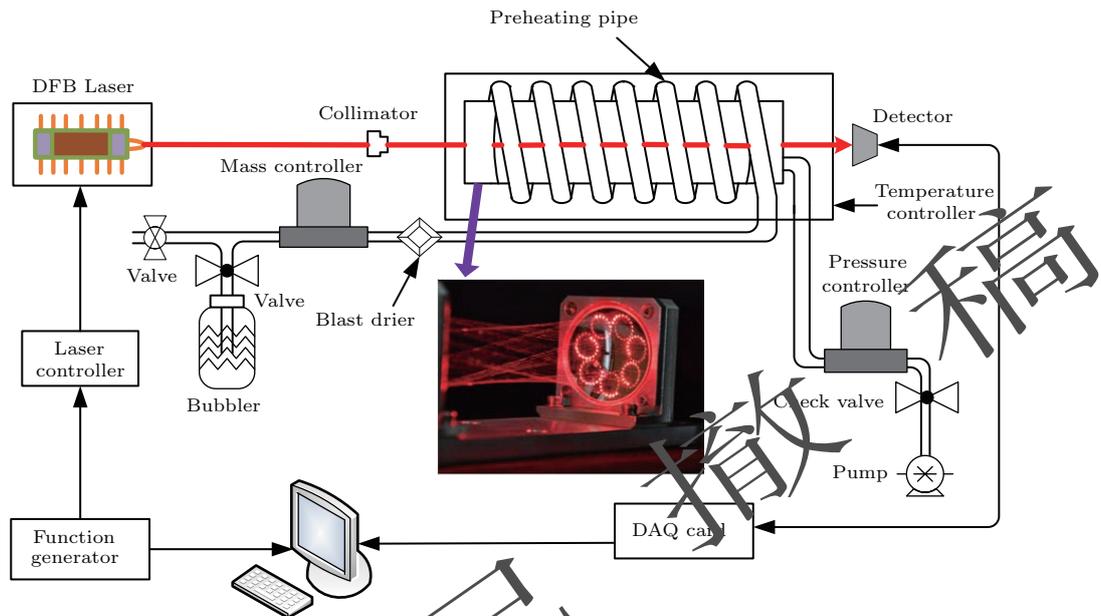


图1 同位素测量实验仪器示意图

Fig. 1. Schematic of the isotopic measurement instrument.

利用光谱对物质的相关特性进行测量, 线强是温度的函数, 温度对同位素丰度值的影响可以描述为^[18,19]

$$\Delta\delta \approx \Delta T \cdot \frac{\Delta E}{kT^2} \cdot 1000(\%), \quad (1)$$

式中 $\Delta\delta$ 是同位素比率变化, k 为玻尔兹曼常数, T 为测量样品的绝对温度, ΔT 为测量样品与参考气体间的温差, ΔE 为同位素分子间吸收谱线的两能级之间的能量差. 由(1)式可知, 要降低测量的 δ 值对温度的依赖性, 最好选取低态且能级尽量相近的吸收线对作为测量对象.

压强是影响同位素测量精度的另一因素. 池内的压强不均匀或者有温度梯度会引起同一谱线的线宽差异. 理论上, 如果不出现同位素谱线重叠的情况, 且在相同浓度下, 这种压力差不会影响谱线的积分吸收值, 也就不会影响测量的 δ 值. 但实际测量时, 同位素谱线可能在远翼端重叠, 这增加了对是否重叠的判断难度. 因而, 为保障探测结果的精确性与准确性, 实验中要尽量消除吸收池的压强差或压强梯度. 若吸收池内存在压强差, 需要通过下式对 δ 值进行修正^[20]:

$$\delta = \delta^* + \gamma \cdot \frac{\Gamma_{\text{sample}} - \Gamma_{\text{ref}}}{\Gamma_{\text{ref}}}, \quad (2)$$

式中 δ 为测量后的修正值, δ^* 为实际测量值, Γ_{sample} 为样品气体的线宽, Γ_{ref} 为参考气体的线宽, γ 是 δ 值的修正系数, γ 值可由实验测量得到.

为保持池内压强和温度长期的均匀性和稳定性, 吸收池放在温控箱中. 对池内压强和温度的控制分别采用美国生产的型号为 640 B 的 MKS 高精度压力控制器 (PC: Pressure Controller) 和 OMRON E5CN 温控仪, 实验参数通过计算机进行设定和连续检测. 为防止因气体流速过大可能产生的湍流现象对测量结果的影响, 采用北京七星华创公司生产的高精度的质量流量控制器对池内样品流速进行控制. 在 400 sccm (1 sccm = 1 mL/min) 流量下, 任意设定压强和温度分别为 6.67 kPa 和 302.142 K, 对吸收池进行控制测量, 经过连续 4 h 的测量可知, 流量变化范围为 ± 0.0235 sccm, 标准偏差为 0.0072 sccm, 温度和压强的变化范围分别为 ± 11 mK 和 ± 3.2 Pa, 标准偏差分别为 4.33 mK 和 1.11 Pa, 说明该同位素测量系统具有较好的温度和压强稳定性, 完全能够满足同位素丰度测量的需要.

2.2 谱线选择

同位素吸收线对的选取对于能否获得较好的探测灵敏度与探测精度尤其重要. 在利用单池进行同位素丰度测量时, 一般要求同一元素的不同同位素吸收线对具有适当的间隔, 与其他分子谱线不重叠, 并且具有相近低态能级的两条谱线要处于激光器一次调谐扫描范围内, 以便把温度对测量结果的影响降至最低. 因此, 要想获得较高的灵敏度和测量精度, 进行谱线对选择时通常要考虑以下因素:

1) 选择的同位素谱线对的线强应该足够强而且应该相似或相差不大, 较强的吸收线可以减小吸收池的体积, 并能提高系统的信噪比, 在实际测量时还能限制比尔-朗伯定律的内在非线性效应与探测器的潜在非线性效应;

2) 所选同位素谱线对具有相近的低态能级, 使同位素线丰度的温度依赖性较小或温度依赖性相同, 这能够确保吸收分子的线强随温度变化对不同同位素吸收线一致;

3) 所选同位素吸收谱线对要处于激光器调谐扫描范围内, 小于两个波数最佳, 但是谱线对不能太近, 以防扫描时不能分开, 导致谱线拟合不准确;

4) 在所选择的同位素谱线对间隔内, 不应有其他气体分子和同位素的干扰, 特别是水汽的干扰.

基于上述条件, 根据 HITRAN2012 数据库, 我们选择波数为 $4978.20475 \text{ cm}^{-1}$ ($^{12}\text{CO}_2$) 和 $4978.02204 \text{ cm}^{-1}$ ($^{13}\text{CO}_2$) 两条吸收线. 该吸收线对的频率间隔为 0.183 cm^{-1} , 吸收线强比为 6.27, 温度依赖系数 ($\Delta\delta/\Delta T$) 为 $10.8\% \text{ K}^{-1}$, 296 K 时的空气加宽系数分别为 0.074 和 $0.076 \text{ cm}^{-1}/\text{atm}$. 通过数据库数据可知该吸收线对对测量条件的依赖性相对较弱, 适宜于 CO_2 稳定同位素比率的高精度测量. 采用中心波长为 $2.008 \mu\text{m}$ 蝶形封装的可调谐 DFB 激光器作为光源, 该类激光器具有输出功率稳定、可调谐范围可达十几个波数、激光控制电流与激光发射功率以及发射波长有很好的线性关系、激光发射线型的边模抑制比高等优点. 激光器的温度和电流由 ILX Lightwave 生产的 LDX-3724B 激光控制器控制. 激光器注入电流变化可以通过外部的信号发生器控制, 激光器的温度控制在 $33.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 中心电流在 65 mA . 实验中选用锯齿波信号, 扫描的频率为 9 Hz , 扫描电压为 1.4 V , 扫描带宽为 0.47 cm^{-1} . 扫描区间涵盖了 $^{12}\text{CO}_2$ $4978.20475 \text{ cm}^{-1}$ 和 $^{13}\text{CO}_2$

4978.02204 cm^{-1} 线对, 而没有其他干扰线存在. 电流控制精度为 0.01 mA, 激光器的电流与波长的变化关系为 $0.017 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$. 对 CO_2 吸收光谱进行三次多项式基线拟合, 利用拟合所得的背景对光谱进行归一化, 通过计算可以得到 $\delta^{13}\text{CO}_2$.

3 结果与讨论

3.1 小波去噪

同位素分析中, 噪声的存在常影响同位素丰度测量的准确度和精度, 为降低噪声提高系统的信噪比 (SNR), 实验中利用 Labview 程序平台编制了小波去噪程序, 对一个信号进行小波包分析, 采用多种小波包基, 对信号进行分析对比, 从中选择最优的一种小波包基. 小波分析是近十几年来发展起来的一种数学理论和方法, 在数学、物理、通讯、医学、地质等领域获得了极其广泛的应用^[21]. 目前已开发出了大量滤波技术, 但只有少数, 如 Savitzky-Golay、傅里叶和卡尔曼滤波器被化学家广泛使用^[22]. 小波去噪在同位素探测中还没有应用报道. 由于小波变换具有多分辨率分析的特性, 可将信号分解成一系列不同频率的子带, 而将高频信号与低频信号分离, 因而可实现信号的平滑和去噪. 在气体同位素丰度测量过程中, 主要利用小波变换对信号进行滤波、去噪, 这也是光谱分析数据处理中最基本的数据预处理环节之一. 小波变换用到的函数 (即小波函数) 具有不惟一性, 对同一个吸收信号用不同的小波函数进行分析有时结果相差很远. 正因为如此, 小波函数的选取是小波分析在实际应用中的一个难点问题, 也是小波分析研究的一个热点问题. 在实际应用中, 我们往往通过经验或者不断的试验来选择最适合某一实际问题的小波基函数. 比较常用的小波去噪方法有: 模极大值去噪算法、相关性去噪算法和小波阈值去噪算法等. 模极大值去噪算法采用的交替投影法, 算法复杂, 容易造成投影信号的偏差, 难以在实际应用中对信号进行实时处理. 相关性去噪算法利用小波系数在各尺度上的相关性, 尤其是在信号边缘附近, 其相关性更加明显, 这种方法对信号幅度的大小不好把握; 小波阈值算法比较简单, 运算量小, 因此我们采用小波阈值去噪的方法对同位素测量过程中的信号进行去除. 小波阈值去噪的基本思想是: 染噪信号经小波变换后, 信号产生的小波系数含有信号的

重要信息, 信号经小波分解后的小波系数较大, 噪声的小波系数较小, 并且噪声的小波系数要小于信号的小波系数, 选取合适的阈值, 大于阈值的小波系数被认为是由信号产生的, 应予以保留, 小于阈值的则认为是噪声产生的, 将其置为零, 从而达到去噪的目的. 基于小波阈值分析去噪的方法主要有三个步骤: 1) 计算含噪声的正交小波变换, 选择合适的小波和小波分层数, 将含噪信号进行小波分解, 得到相应的小波分解系数, 常用于去噪的小波函数有 Harr 小波函数^[23,24]、dbn 小波系^[25]、symn 小波系^[26]、coif 小波系^[27] 和 bior 小波系等^[28], 层数一般为 3—5 层; 2) 对分解得到的小波系数进行阈值处理, 选择适当的阈值对每一层小波系数进行量处理; 3) 进行小波逆变换. 将经阈值处理过的小波系数重构, 得到恢复的原始信号.

实验中所采用基于 Labview 的小波去噪程序界面由参数选择和光谱显示两部分构成. 参数选择面板中, 每一个参数的选择均采用下拉框的形式, 使用方便快捷. 光谱显示面板中, 不仅将不同小波去噪后的光谱显示出来, 还将去噪前后的光谱进行同框显示, 有利于对去噪效果进行实时监测和评估. 同位素丰度值直接就能在界面上显示并被采集.

利用小波进行去噪的过程中要涉及三种信号: 真实信号 s_i 、原始染噪信号 f_i 、去噪后信号 g_i . 通常用信号的 SNR 与去噪后信号和真实信号的方均根误差 (RMSE) 来衡量小波去噪的效果:

$$\text{SNR} = 10 \log_{10} \left[\frac{\sum_{i=1}^N s_i^2}{\sum_{i=1}^N (g_i - s_i)^2} \right], \quad (3)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{N^{-1} \sum_{i=1}^N (g_i - s_i)^2}, \quad (4)$$

从 (3) 式可以看出, SNR 并不是光谱学中能够给出灵敏度的信噪比, 我们命名为去噪信噪比, SNR 越大 RMSE 越小去噪效果越好. 以上评价标准必须在已知真实信号的前提下才能给出. 然而, 实验采集的光谱, 其对应的真实谱线很难获得. 因此, 采用原始染噪信号相对于去噪后信号的余差的标准偏差来评价去噪效果:

$$\text{Residual-SD} = \sqrt{\sum_{i=1}^N (g_i - f_i)^2 / (N - 1)}, \quad (5)$$

由 (5) 式可知, 在确保信号不失真的前提下, Residual-SD 越大去噪效果越好, 反之则差; 若小波

去噪没产生任何作用,去噪后的信号与原始染噪声信号会完全相同,则 Residual-SD 的值为 0. Residual-SD 对去噪结果的评价是不完备的,这是由于部分去噪后失真的信号也可能具有较大的 Residual-SD 值. 因而,完备的评价要同时考虑信号是否失真和 Residual-SD 值的大小这两个方面的因素. 在以下讨论中,利用 $^{12}\text{CO}_2$ 吸收峰的幅度值来判断信号是否失真.

我们利用 1000 ppm (1 ppm = 1 mg/L) 的 CO_2 在室温和 40 Torr (1 Torr = 133.322 Pa) 的压强下,对其吸收信号进行了测量. 在测量过程中利用不同小波函数对其噪声进行去除,如图 2 所示, $^{12}\text{CO}_2$ 吸收峰的幅度值保持在 0.423, 根据 (5) 式计算得 Haar 小波去噪后的 Residual-SD 值最大为 3.61985×10^{-5} , bior2-2, coif, dbo2 和 sym2 的 Residual-SD 分别为 3.35733×10^{-5} , 3.46294×10^{-5} , 3.60727×10^{-5} , 3.60728×10^{-5} . 计算结果表明, Haar 小波去噪后的 Residual-SD 值最大,而且, $^{12}\text{CO}_2$ 吸收峰的幅度值也没有失真. 对图 2 中的曲线比较也可以看出,各种小波都不同程度地滤除了噪声,图中矩形框内为不同小波去噪后光谱的明显差异部分. 在相同的实验条件下, bior2-2 小波函数去噪结果抑制奇异点效果较差, db02 小波、coif 小波和 sym2 小波去噪后曲线的平滑效果不好,相对于其他小波函数去噪效果, Haar 小波去噪后曲线平滑效果要优于其他四种小波函数. 因而,在这组小波函数中, Haar 小波是对实验采集光谱去噪的理想小波.

小波分解层数是小波去噪中的一个关键问题. 理论上讲,可以选取的最大分解尺度为 $J = \lfloor \log_2 N \rfloor$, $\lfloor \cdot \rfloor$ 表示向下取整. 但在实际中,一般取 J 为 3—5. 事实上, J 越大,噪声和信号表现的不同特征越明显,越有利于信噪分离. 然而,对重构来讲, J 越大则失真越明显,即重构误差越大,二者是相互矛盾的,必须选择适当的 J 值,既能使信噪分离可辨又可避免重构失真. 信号的最大分解尺度 J 应与其信噪比有关. 如信噪比较大,即信号占有主要成分,则 J 取得稍小点就可以把噪声分离;若信噪比较小,即噪声占有可观的比例,则要有效地抑制噪声必须取较大 J 值. 实验表明,对于一般光谱信号,若信噪比大于 20,则 J 取 3,否则 J 取 4 或 5. 图 3 是对选取的 Haar 基小波进行不同分解层数后去噪结果的对比. 从图 3(a) 中可以看出,随小波

分解层次增加,光谱的高频噪声部分被逐级去除,光谱的平滑度越来越好. 但是从图 3(b) 中可以看出,大于 5 层时,去噪后的吸收谱产生了明显的失真,因此在进行分层时,要在最优的分解层数上进行噪声去除.

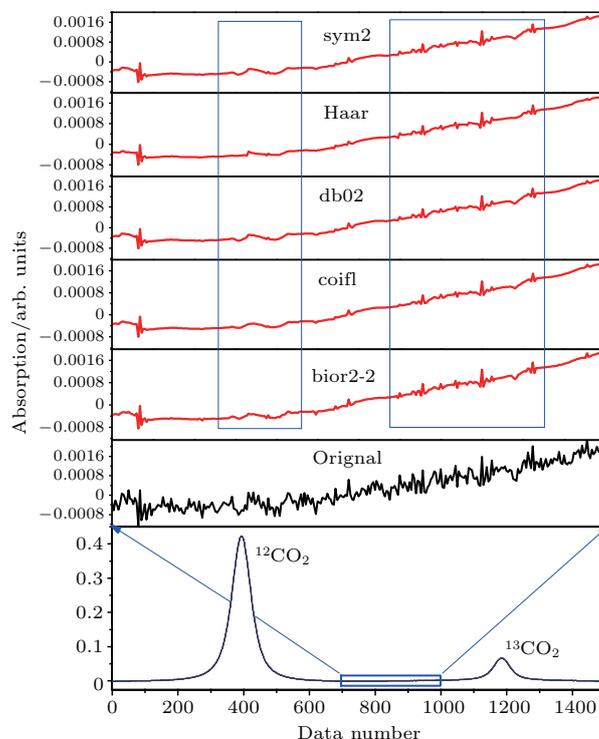


图 2 不同小波函数的去噪结果对比

Fig. 2. The comparison of the denoising results with different wavelet function.

在同位素测量去噪时,确定了小波函数和最优的分解层数后,就应该选择合适的小波阈值. 不同的阈值选取将有不同的去噪效果. 采用同一种小波基函数对信号进行去噪处理,那么阈值的选取将直接关系到去噪效果的优劣. 如果阈值选取过小,则有一部分噪声的小波系数将不能被置为零,这样在去噪后的信号中保留了部分噪声,此时信号去噪效果较差. 相反地,如果阈值选取过大,则有一部分有用信号的小波系数被置零而随噪声一起被滤掉,使得去噪后的信号中部分有用信息丢失. 目前使用的阈值分为全局阈值和局部阈值. 全局阈值对各层所有小波系数或同一层内的小波系数都是统一的;局部阈值则是根据当前系数周围的局部情况来确定适合的阈值,更具灵活性. 光谱去噪时,采用局部阈值,典型的阈值估计方法有: VisuShrink (VISU) 阈值、Sureshrink (SURE) 阈值、Hybrid 阈值和 Minimax 阈值.

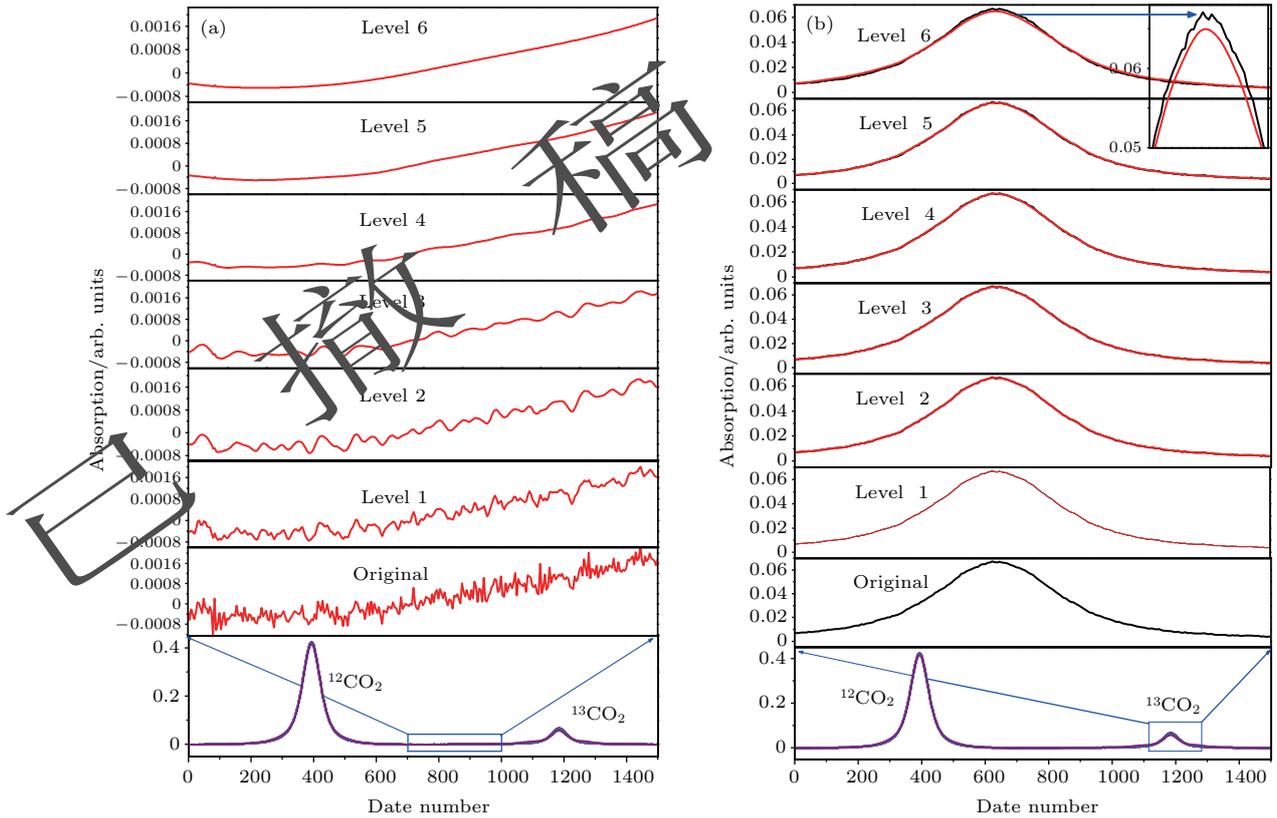


图3 选取 Haar 小波基对不同分解层数去噪结果的对比 (a) 去噪后光谱平滑程度; (b) 去噪前后光谱形状的变化
 Fig. 3. Comparison of different decomposition layers denoising results based on Haar wavelet basis: (a) The spectrum smoothness after denoising; (b) the Spectrum change before and after denoising.

VISU 阈值是基于最小最大估计得出的最优阈值. 阈值的选择满足 $\lambda = \sigma_n \sqrt{2 \ln N}$, 式中 σ_n 为噪声的均方差, N 为信号的长度尺寸. 这个阈值与信号的长度尺寸对数的平方根成正比. 当 N 较大时, 阈值趋向于所有小波系数置零, 小波滤波器退化为低通滤波器, 这在图像去噪时造成图像模糊, 使重建图像误差增大. SURE 阈值是一种软件估计器, 是专门针对软阈值函数得出的结论, SURE 阈值趋近于理想阈值. 如果信噪比很低, SURE 估计就有很大的噪声, 在这种情况下, 就需要采用固定阈值形式 $\lambda = \sigma_n \sqrt{2 \ln N}$; 而在高信噪比的情况下, 基于 SURE 产生的阈值抑制噪声的效果不明显. 此时, 利用启发函数自动在前两种阈值选择中选取一个较小者作为阈值. Minimax 阈值是按照极大极小准则选取阈值, 采用的是一种固定的阈值, 它产生一个最小均方差的极值, 在统计学上这种极值原理用于设计估计器. 因为被去噪的信号可以看作与未知回归函数的估计式相似, 这种极值估计器可以在一个给定的函数中实现最大均方误差最小化. Hybrid 阈值也称启发式阈值是 VISU 阈值

与 SURE 阈值的综合.

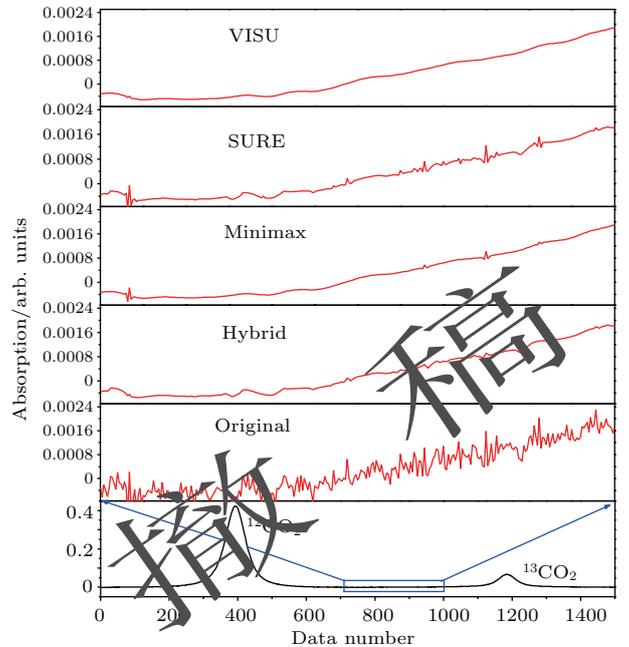


图4 采用不同阈值进行小波去噪结果的对比
 Fig. 4. The comparison of the denoising results with different thresholds.

采用相同去噪条件,用以上讨论的阈值法进行小波去噪.去噪后的效果如图4所示.通过分析图4可以明显的看出,SURE阈值与Minimax阈值对光谱奇异点抑制效果较差,VISU阈值去噪后光谱的平滑效果优于Hybrid阈值的结果.因而,VISU阈值去噪结果最好.实验中采用VISU阈值对同位素测量时进行去噪.

利用上面讨论的最佳去噪方法,对1000 ppm的CO₂进行去噪前后的吸收信号进行对比,结果如图5所示.通过计算对比发现,利用小波去噪后,系统信噪比是原始信号信噪比的3.85倍.因此在对CO₂同位素丰度进行测量时,采用小波去噪方法对CO₂同位素进行测量可以提高系统的信噪比.

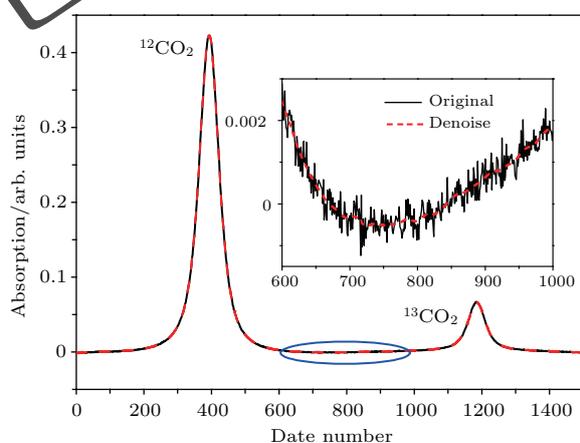


图5 吸收信号去噪前后对比

Fig. 5. Comparison of the absorption signals before and after denoising.

3.2 结果与讨论

利用小波去噪的方法,对浓度为400 ppm标准CO₂气体利用直接吸收法进行测量(这一浓度与实际大气中CO₂浓度基本一致).为了更好地控制池内温度,防止由于压强过高使同位素吸收线展宽与其他吸收线重合,实验在温度为28 °C和压强为10 Torr的条件下进行,每隔2 min采集一次数据,共采集16次数据,结果如图6所示.CO₂稳定同位素的丰度值在-12.5‰左右,在没有去噪时等效噪声吸收系数为 9.27×10^{-4} ,去噪后的等效噪声吸收系数为 1.12×10^{-4} ,同位素的测量精度前后相差7.3倍.

从图6中可以得出,未去噪时的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 平均值为-12.50252‰,去噪后的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 平均值为-12.50032‰,其差值是未去噪时丰度的0.17‰.这是因为:在没有进行小波滤噪时,由于噪声对测

测信号的影响,进而造成检测灵敏度、检测下限等性能的不准确,同时由于吸收信号的波动,其测量幅值发生变化,导致检测稳定性下降.这就是为什么去噪前同位素丰度低的原因.而且,在测量过程中,尤其是气体浓度很小时(这里的¹³CO₂线强较小),各种干扰因素包括光源发光强度、环境参数和光路传输特性的变化以及检测电路电子元器件的温度漂移噪声等的影响,对提取信号及其测量幅度带来困难,进而导致测量精度不十分准确、稳定性差等问题.在处理具有噪声的信号时,会把部分信号当成噪声去掉,因此会丢失细节信号.小波阈值滤噪方法在最小均方差意义上有效并可达到很好的效果,它的主要理论依据是在Besov空间^[29]的信号能量主要集中在几个有限的系数中,而噪声的能量却分布于整个小波域中,经小波分解后信号的系数要大于噪声的系数,因此采用阈值的办法可以把信号的系数保留,而使大部分噪声系数减小到零,使去噪后的测量结果更接近于真实值.

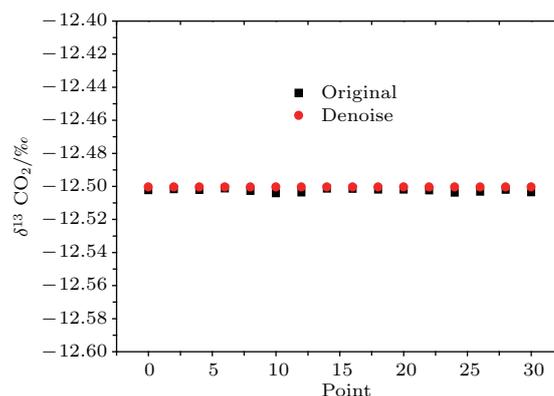


图6 400 ppm $\delta^{13}\text{CO}_2$ 去噪前后同位素丰度测量结果

Fig. 6. The measurement results of 400 ppm $\delta^{13}\text{CO}_2$ before and after denoising.

4 结 论

本文利用压强和温度都比较稳定、结构简单、体积小得多通池TDLAS同位素测量系统,对小波去噪在同位素测量中的应用进行了研究,探索了小波去噪检测方法及其对 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 测量结果噪声和精度的影响.在最优小波函数、小波分层和阈值函数下对400 ppm的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 进行了研究,并对小波去噪前后同位素测量精度进行了理论分析,相对于未进行去噪情况下的测量结果,利用测量的标准偏差计算^[30,31],小波去噪的应用使 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的测量准确度更高,使测量精度从0.927‰提高到0.112‰,比不用小波去噪时提高了7.3倍.该实验系统具有长

时间的压强和温度稳定性, 测得的 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 精度高、速度快. 小波去噪的应用对同位素丰度变化的情况, 如呼吸气体中 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 的测量, 能够更加准确、快速地实时测量, 具有广阔的使用前景, 为 TDLAS 在大气 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 监测等高精度需求领域中的应用奠定了基础.

参考文献

- [1] Liu L X, Zhou L X, Vaughn B, Miller J B, Brand W A, Rothe M, Xia L J 2014 *J. Geophys. Res. Atmos.* **119** 560
- [2] Mai B R, Deng X J, An X Q, Liu X T, Li F, Liu X 2014 *China Environmental Science* **34** 1098 (in Chinese) [麦博儒, 邓雪娇, 安兴琴, 刘显通, 李菲, 刘霞 2014 中国环境科学 **34** 1098]
- [3] Trend W 2016 *Nature* **531** 281
- [4] Quéré C L, Andres R J, Boden T, et al. 2013 *Earth Syst. Sci. Data* **5** 165
- [5] Marland G 2012 *Nat. Clim. Change* **2** 645
- [6] Sturm P, Tuzson B, Henne S, Emmenegger L 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1659
- [7] Brass M, Röckmann T 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 1707
- [8] Zare R N, Kuramoto D S, Haase C, Tan S M, Crosson E R, Saad Nabil M R 2009 *PNAS* **106** 10928
- [9] McManus J B, Nelson D D, Zahniser M S 2015 *Opt. Express* **23** 6569
- [10] Sayres D S, Moyer E J, Hanisco T F, et al. 2009 *Rev. Sci. Instrum.* **80** 044102
- [11] Wang C, Srivastava N, Jones B A, Rreese R B 2008 *Appl. Phys. B* **92** 259
- [12] Joseph F B, Todd B S, Max L 1992 *Appl. Opt.* **31** 1921
- [13] Li X X, Xu L, Gao M G, Tong J J, Jin L, Li S, Wei X L, Feng M C 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 180203 (in Chinese)
- [李相贤, 徐亮, 高闽光, 童晶晶, 金岭, 李胜, 魏秀丽, 冯明春 2013 物理学报 **62** 180203]
- [14] Pang J P, Wen X F, Sun X M 2016 *Sci. Total. Environ.* **539** 322
- [15] Bartlome R, Sigrist M W 2009 *Opt. Lett.* **34** 866
- [16] Li J S, Yu B L, Fischer H 2015 *Appl. Spectrosc.* **69** 496
- [17] Zheng C T, Ye W L, Huang J Q, Cao T S, Lv M, Dang J M, Wang Y D 2014 *Sens. Actuators B* **190** 249
- [18] Bergamaschi P, Schupp M, Harris G W 1994 *Appl. Opt.* **33** 7704
- [19] Zhang T W, Krooss B M 2001 *Geochim. Cosmochim. Acta* **65** 2723
- [20] Kerstel E R, Trigt R V, Dam N, Reuss J, Meijer H A J 1999 *Anal. Chem.* **71** 5297
- [21] Wang Y, Mo J Y 2005 *Spectrosc. Spect. Anal.* **25** 124 (in Chinese) [王瑛, 莫金垣 2005 光谱学与光谱分析 **25** 124]
- [22] Wu T, Chen W D, Kerstel E, Fertein E, Gao X M, Koeth J, Rößner K, Brückner D 2010 *Opt. Lett.* **35** 0146
- [23] Yang Q 2011 *International Conference on Electronics & Optoelectronics* **3** 129
- [24] Luisier F, Vonesch C, Blu T, Unser M 2009 *IEEE International Symposium on Biomedical Imaging* **29** 310
- [25] Ma Y, Wang X Y, Yong H 2011 *CAC* **28** 303 (in Chinese) [马毅, 汪西原, 雍慧 2011 计算机与应用化学 **28** 303]
- [26] Kumar H S, Pai P S, Sriram N S, Vijay G S 2013 *Procedia Engineering* **64** 805
- [27] Gradolewski D, Redlarski G 2014 *Comput. Biol. Med.* **52** 119
- [28] Naga R A, Chandralingam S, Anjaneyulu T, Satyanarayana K 2012 *Meas. Sci. Rev.* **12** 46
- [29] Xu J, Kawashima S 2015 *Arch. Ration. Mech. Anal.* **28** 1
- [30] Joseph F B, Todd B S, Max L 1992 *Appl. Opt.* **3** 1921
- [31] Werle P 2011 *Appl. Phys. B* **102** 313

The research of $\delta^{13}\text{CO}_2$ by use of wavelet de-noising at 2.008 μm based on tunable diode laser absorption spectroscopy*



Niu Ming-Sheng^{1)2)†} Wang Gui-Shi^{2)‡}

1) (Shandong Provincial Key Laboratory of Laser Polarization and Information Technology, Laser Institute, Qufu Normal University, Qufu 273165, China)

2) (Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 29 July 2016; revised manuscript received 27 October 2016)

Abstract

Development of optical isotope techniques has provided scientists with a set of powerful tools for investigating the sources and sink of atmospheric CO_2 . Here we describe a continuous, high precision, compact and portable carbon dioxide isotope ratio laser multi-pass cell spectrometer with a tunable distribute feedback laser at 2.008 μm based on tunable diode laser absorption spectroscopy and, the spectrometer has good temperature and pressure stability. In order to deduce the noise, drift effect and background changes associated with low level signals, a superior signal processing technique of wavelet denoising, which possesses multi-level analytical resolutions both in time and frequency-domains, is introduced. After evaluating the method, evaluation ability and applicabilities of several common wavelet functions are analyzed and tested, the wavelet function of Haar is selected as an optimal wavelet basis function. Based on the analysis of the optimal decomposition level of Haa wavelet function, the VISU function is selected as an optimal wavelet threshold function. The denoising effect and measurement precision are evaluated by use of the VISU threshold function in the measurement process of carbon dioxide stable isotope ratio. The measurement results of carbon dioxide stable isotope ratio before and after suppressing the noises are compared in the same experiment conditions and, the inconsistent reasons of the measured results are theoretically analyzed. This technique allows the measurement of the δ -value for carbon dioxide isotopic ratios with a precision of -12.5% and the measurement results show that the wavelet denoising measuring results have higher measurement accuracy, and the measurement precise of carbon dioxide isotope ratio is 7.3 times the original measurement results. The application of the wavelet denoising to the carbon dioxide isotope ratio measurement for the first time proves that the capability of the new near-infrared direct absorption technique to measure isotope ratio can permit high-frequency, near-continuous isotope measurement and obtain the high precision and accurate real-time stable isotope data directly in the field. This technique provides an important tool for studying the resource and sink of green house gases in the future.

Keywords: isotope measurement, novel multi-pass cell, wavelet denoising, measurement precise

PACS: 42.15.Eq, 42.40.My, 42.62.Fi, 92.20.Xy

DOI: 10.7498/aps.66.024202

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41405022) and the Qufu Normal University Foundation, China (Grant No. 20130760)

† Corresponding author. E-mail: nmsheng@163.com

‡ Corresponding author. E-mail: wulixi2004@126.com