

波长调制-直接吸收方法在线监测大气中CH₄和CO₂浓度

王振 杜艳君 丁艳军 彭志敏

Monitoring of ambient methane and carbon dioxide concentrations based on wavelength modulation–direct absorption spectroscopy

Wang Zhen Du Yan-Jun Ding Yan-Jun Peng Zhi-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 69, 064205 (2020) DOI: 10.7498/aps.69.20191569

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191569>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于波长调制-直接吸收光谱方法的CO分子1567 nm处谱线参数高精度标定

High precision calibration of spectral parameters of CO at 1567 nm based on wavelength modulation–direct absorption spectroscopy

物理学报. 2020, 69(6): 064204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191865>

基于傅里叶变换的波长扫描腔衰荡光谱

Wavelength–scanned cavity ring down spectroscopy based on Fourier transform

物理学报. 2019, 68(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191062>

连续波腔衰荡光谱技术中模式筛选的数值方法

Numerical methods of mode selection in continuous–wave cavity ring–down spectroscopy

物理学报. 2019, 68(24): 244201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190844>

基于波长调制技术的高温高压流场温度测量方法

Temperature measurement method of high temperature and high pressure flow field based on wavelength modulation spectroscopy technology

物理学报. 2019, 68(23): 233301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190515>

基于可调谐激光吸收光谱技术的二硫化碳中红外光谱参数测量

Measurement of middle infrared spectroscopic parameters of carbon disulfide based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2019, 68(8): 084204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182140>

波长调制-直接吸收方法在线监测 大气中 CH₄ 和 CO₂ 浓度*

王振 杜艳君 丁艳军 彭志敏†

(清华大学能源与动力工程系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

(2019年10月14日收到; 2019年12月17日收到修改稿)

波长调制-直接吸收光谱 (WM-DAS), 同时具有直接吸收光谱 (DAS) 的免标定、可测量吸收率函数的优点和波长调制光谱 (WMS) 高信噪比、抗干扰能力强的优点. 本文利用免标定、高信噪比的 WM-DAS 方法结合长光程 Herriott 池, 在常压常温条件下, 对大气中 CH₄ (6046.952 cm⁻¹) 和 CO₂ (6330.821 cm⁻¹) 分子两条近红外吸收谱线的吸收率函数进行了测量, 其光谱拟合残差标准差可达到 5.6×10^{-5} . 随后, 采取 WM-DAS 方法结合 Herriott 池, 对大气中 CO₂ 和 CH₄ 浓度进行了连续监测, 并将其与高灵敏度的连续波腔衰荡光谱 (CW-CRDS) 测量结果进行比较. 实验结果表明: 本文采用的长光程 WM-DAS 与 CW-CRDS 方法测量结果一致, 两组数据线性拟合相关性达到 0.99, 其中基于 WM-DAS 方法的 CO₂ 和 CH₄ 的检测限分别达到 170 ppb 和 1.5 ppb, 略高于 CW-CRDS 检测限, 但其测量速度远高于 CW-CRDS, 并且具有系统简单、对环境要求低、可长期稳定运行等优点.

关键词: 波长调制-直接吸收光谱, 腔衰荡光谱, 痕量气体在线检测, 免标定, CH₄**PACS:** 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px**DOI:** 10.7498/aps.69.20191569

1 引言

可调谐激光二极管吸收光谱^[1-3]具有非接触、快速、波长选择性强等优点, 其中, 常用于测量气体温度、浓度的直接吸收光谱 (DAS)^[4-7]通过拟合吸收率函数确定待测气体参数, 其物理概念清晰、操作简单, 在大气环境监测、工业现场过程分析等领域得到广泛应用. 然而, 诸如“暗噪声”、“光噪声”和“比例噪声”等噪声限制了 DAS 的测量精度^[8,9], 比如对大气痕量气体 CH₄ 的监测, 目前多选择中红外的强吸收谱线以提高测量信噪比^[10-12]. 如 Kostinek 等^[10]采用 3.34 μm 的带间级联激光器对大气中的 CH₄ 进行监测, 检测限达到 1.8 ppb (1 ppb = 1 μg/L). Pal 等^[11]采用 7.5 μm 的量子

级联激光器并结合二次谐波的方法, 在 1.5 m 的光程下, CH₄ 检测限达到 11 ppb. 由于中红外激光器多为自由空间光输出, 并且中红外光纤成本高、损耗较大, 因此也有科研工作者采用其他方法在近红外波段来监测大气痕量气体^[13-17]. 如 Bayrakli^[13]采用离轴腔增强吸收光谱和 1.32 μm 外腔半导体激光器, 并选用 CH₄ 弱吸收谱线的情况下, 检测限达到 150 ppb; McHale 等^[14]采用开放光路的连续波腔衰荡光谱 (CW-CRDS), 利用 1.651 μm 分布反馈 (DFB) 半导体激光器对大气中 CH₄ 进行了移动监测, 检测限达到 15 ppb; Fdil 等^[17]采用双电光频率梳 (DE-OFC) 光谱并结合 1.653 μm 的 DFB 激光器实现了大气中 CH₄ 的快速监测, 检测限达到 5 ppb. 但上述测量方法的操作及维护较复杂, 且成本较高. 本课题组^[18]于

* 国家重点研发项目 (批准号: 2016YFC0201104) 和国家自然科学基金 (批准号: 51676105, 11972213, 51906120) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn

2018年提出了一种基于正弦调制的、快速傅里叶变换(FFT)频谱分析的波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS). 该方法将波长调制光谱(WMS)^[19-21]谐波分析的思想引入到DAS中,可直接通过FFT频谱复原吸收率函数,同时具有DAS免标定、可测量吸收率函数的优点和WMS高信噪比的优点,光谱拟合的残差标准差可到约 3×10^{-5} ^[22].

因此,与上述研究方法(OA-ICOS, CW-CRDS, DE-OFC)以及中红外DAS技术不同,本文采用免标定、高信噪比的WM-DAS方法结合Herriott池^[11]以实现大气痕量气体的监测. 利用该方法在常温常压条件下,测量了大气中 CO_2 6330.821 cm^{-1} 以及 CH_4 6046.964 cm^{-1} 两条谱线,在1s的时间内,光谱拟合的残差标准差分别达到 5.6×10^{-5} 和 7×10^{-5} . 随后,采取WM-DAS与CW-CRDS分时测量的方式,对大气中 CO_2 和 CH_4 进行了连续监测,并分析了两种方法的探测下限. 实验结果表明两种方法对大气中 CO_2 及 CH_4 测量结果一致,两组数据的线性拟合相关性达到0.99,其中,基于WM-DAS方法的 CO_2 和 CH_4 的检测限分别达到170 ppb和1.5 ppb,略高于CW-CRDS检测限,但测量速度远高于CW-CRDS.

2 实验系统

实验系统见图1,虚线方框内为WM-DAS^[18]系统,其余部分为CW-CRDS^[12,14,15]系统,两者均以DFB激光器为光源. 激光束通过光隔离器以减少对激光器的光反馈,之后通过分束器分为三束,一束通过声光调制器进入衰荡腔,一束进入Herriott池^[11],一束进入标准具(测量激光相对波长). Herriott池由一对间隔约1 m、曲率半径2 m的反射镜组成,总光程约128.4 m. 光在Herriott池内多次反射,出射后经过探测器接收,并通过高速采集卡采集. 衰荡腔(长度为0.5 m)由一对高反射率(反射率约0.999975)镜片组成,腔内镀有石英膜. 实验中通过PZT扫描腔长,使腔长扫描范围大于一个自由光谱范围,以确保任意波长的激光均可耦合进腔内. 腔另一端的出射光经过透镜收集后由光电探测器接收,当探测器达到预设触发电平时,由数字延迟发生器向射频源发送脉冲信号,使声光调制器失去能量,从而关闭进入腔内的激光以形成单指数衰减信号. 采用高速数据采集卡同时采

集脉冲信号和单指数衰减信号,采集卡采样频率为20 MHz,并利用LabVIEW程序对实验数据实时处理,快速拟合^[23,24]得到衰荡时间. 外界气体经过干燥和过滤后进入衰荡腔和Herriott池,流量通过真空泵和流量计以维持恒定. Herriott池容积约为2.5 L,衰荡腔的容积约为0.5 L,通过质量流量计控制进入两个气室的气体流量分别为2.5和0.5 L/min以实现同步采样.

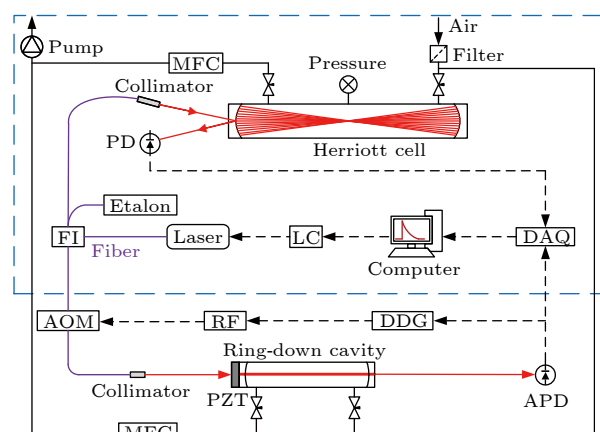


图1 WM-DAS与CW-CRDS的系统原理图(LC, 激光电流和温度控制器; FI, 光纤隔离器; AOM, 声光调制器; APD, 雪崩光电二极管; PD, 光电二极管; DDG, 数字延迟发生器; PZT, 压电换能器; RF, 射频发生器; DAQ, 数据采集系统; WM, 波长计; MFC, 质量流量计)

Fig. 1. System schematic diagram of WM-DAS and CW-CRDS. LC, laser current and temperature controller; FI, fiber isolator; AOM, acousto-optic modulator; APD, avalanche photodiode; PD, photodiode; DDG, digital delay generator; PZT, piezoelectric transducer; RF, radio frequency; DAQ, data acquisition system; WM, wavelength meter; MFC, mass flow controller.

3 测量方法与分析

3.1 WM-DAS

与DAS法^[4-7](三角波)和WMS法^[19-21](三角波+正弦波)不同,WM-DAS^[18]法仅采用频率为 ω 的正弦信号扫描分子吸收谱线,其激光光强 I 可以由下式来描述:

$$I(t) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cos(k\omega t) - B_k \sin(k\omega t), \quad (1)$$

其中 $k = 0, 1, 2, \dots$, t 是扫描时间; A_k 和 B_k 是 k 次特征频率的傅里叶系数的实部和虚部. 考虑到WM-DAS中激光频率扫描范围较宽,忽略频率非线性会导致频率标定存在较大的误差,为此,本文

采用 2 倍频描述激光瞬时频率:

$$v(t) = \nu_0 + a_1 \cos(\omega t + \eta) + a_2 \cos[2(\omega t + \eta) + \varphi_2], \quad (2)$$

其中 ν_0 为激光中心频率, a_1 和 a_2 为调制深度, φ_2 为 2 倍频的初始相位角, η 为 1 倍频的初始相位角. 在 WM-DAS 方法中, 为了获得吸收率函数, 首先需要建立起激光光强 ((1) 式) 与激光频率 ((2) 式) 之间的关系, 令:

$$x = \cos(\omega t + \eta), \quad (3)$$

其中 $-1 \leq x \leq 1$. 将 (3) 式代入到 (1) 式中, 可得到激光光强 I 与系数 x 之间的关系:

$$I(x) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cdot \cos[k \cdot (\arccos x \pm \eta)] \pm \sum_{k=0}^{\infty} B_k \cdot \sin[k \cdot (\arccos x \pm \eta)], \quad (4)$$

公式中的“ \pm ”号分别表示光强的上升沿和下降沿. 同理, 将 (3) 式代入到 (2) 式中, 可得到激光频率 ν 与系数 x 之间的关系:

$$v(x) = \nu_0 + a_1 x + a_2 [(2x^2 - 1) \cos \varphi_2 \pm 2x \sin \varphi_2 \sqrt{1 - x^2}]. \quad (5)$$

根据以上的分析, 吸收率函数可以通过如下步骤得到: 首先对测量的激光光强进行傅里叶变换得到 A_k 和 B_k , 代入 (4) 式可得到重构的光强 I 与 x 的关系. 同时利用干涉仪以及 (2) 式标定激光相对波长即可得到系数 a_1 , a_2 以及相位角 η 和 φ_2 . 如图 2(a) 所示, 激光频率标定的残差标准差可到 $4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. 将系数 a_1 , a_2 及相位角 η 和 φ_2 代入 (5) 式即可得到频率 ν 与 x 的关系. 最后可得到重构的光强 I 与频率 ν 的关系, 从而复原出吸收率函数^[22,25]:

$$\alpha(\nu) = -\ln\left(\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)}\right) = PS(T)XL\varphi(\nu), \quad (6)$$

其中 P 是气体压力, S 是谱线强度, T 是气体温度, X 是气体摩尔分数, L 是光程, $\varphi(\nu)$ 是线型函数, $I_t(\nu)$ 和 $I_0(\nu)$ 分别为重构的透射光强和激光入射光强. 在常温常压时, 碰撞展宽占据主要地位, $\varphi(\nu)$ 可以用 Voigt 线型^[22] 来描述.

在实际应用中, 激光强度波动、颗粒浓度和噪声会显著影响吸收率函数的测量精度^[8,9]. 图 2(b) 显示了具有 100 个周期的正弦波 (频率 1 kHz) 的透射光的傅里叶系数 A_k 和 B_k , 可以清晰看到, 在

特征频率 (1 kHz, 2 kHz, ...) 以外存在着其他频率的噪声. WM-DAS 方法只采用特征频率重构光强, 因此可以很容易消除 0.35, 0.45 kHz 的低频噪声 (如环境电磁干扰) 和 499.7, 514.1 kHz 的高频噪声 (如光的干涉), 进而提升信噪比.

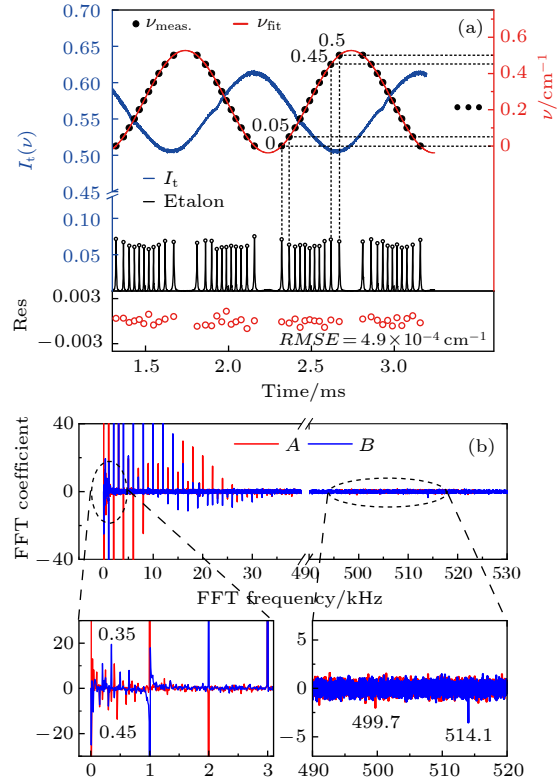


图 2 激光频率标定以及 FFT 滤波 (a) 干涉仪信号 (黑色实线), I_t (蓝色实线), 测量 (黑色实心圆) 以及拟合的相对频率 (红色实线), 拟合残差 (红色空心圆); (b) I_t 的傅里叶系数的实部 A (红色) 与虚部 B (蓝色), 低频噪声 (0.35, 0.45 kHz) 和高频噪声 (499.7, 514.1 kHz)

Fig. 2. Laser wavelength calibration and FFT filtering: (a) Etalon signal (black solid line), I_t (blue solid circle), measured (black solid circle) and fitted relative frequency (red solid line), fitting residual (red hollow circle); (b) real part and imaginary part of Fourier coefficients of I_t , and low frequency (0.35, 0.45 kHz) and high frequency (499.7, 514.1 kHz) noise.

随后, 将 WM-DAS 和 CW-CRDS 气室联通, 气室内充入干燥空气至 100.9 kPa. 采用 WM-DAS 法对 CO_2 (6330.821 cm^{-1}) 和 CH_4 (6046.964 cm^{-1}) 分子两条近红外吸收谱线的吸收率函数进行了静态测量, 采集 (0.1 s) 和处理共用时约 1 s, 谱线参数取自 HITRAN 数据库^[26]. 由于 CH_4 (6046.964 cm^{-1}) 谱线附近有两条次强的 CH_4 谱线 6046.952 和 6046.943 cm^{-1} , 为此本文采用三峰拟合的方式拟合吸收率函数. 如图 3 所示, 在常温常压下, $\pm 0.55 \text{ cm}^{-1}$

波长范围内, CO₂ 和 CH₄ 光谱的吸收峰值分别为 0.93% 和 1.05%, 残差标准差分别为 5.6×10^{-5} 和 7×10^{-5} , 接近于短光程 (< 1 m) 和低压下的测量结果 (4.9×10^{-5})^[18]. 将吸收率转换为吸收系数后得到的残差标准差分别为 4.4×10^{-9} 和 $5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, 接近于 CEAS 和 CRDS 测量结果^[12–15].

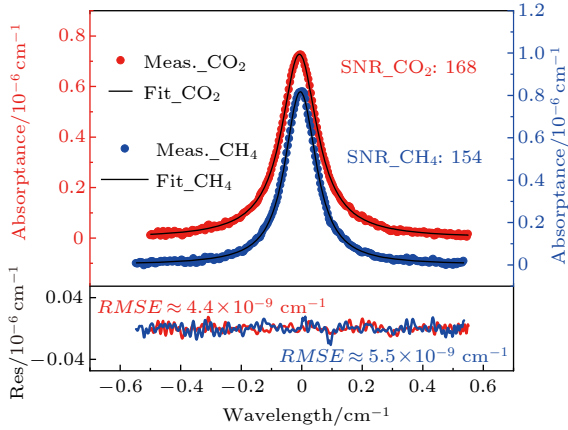


图 3 采用 WM-DAS 方法在 298 K, 100.9 kPa 下所测的 CO₂ (红色) 和 CH₄ (蓝色) 吸收光谱, 以及 Voigt 拟合, 用时约 1 s (为方便与 CW-CRDS 比较, 将吸收率转换为吸收系数 (cm⁻¹))

Fig. 3. Absorption spectra of CO₂ (red) and CH₄ (blue) measured by WM-DAS in about 1 s at 298 K and 100.9 kPa, and the best fit of Voigt profile. In order to compare with CW-CRDS, the absorbance is converted to absorption coefficient (cm⁻¹).

3.2 CW-CRDS

在 CW-CRDS 中, 吸收系数 (κ) 与衰荡时间 (τ) 存在如下关系^[23,24]:

$$\kappa(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right) = PS(T)X\varphi(\nu), \quad (7)$$

其中 c 为光速; P 为气体总压; $S(T)$ 为线强, T 为气体温度; X 为待测气体摩尔分数; $\varphi(\nu)$ 是线型函数; τ_0 为空腔衰荡时间, 其值取决于镜面反射率、散射、吸收等导致的损耗. 在较窄的波长范围内, τ_0 可认为是常数, 因此吸收光谱的拟合实际只需对 $(c\tau)^{-1}$ 拟合即可.

实验中采取连续扫描激光电流的方式来改变激光波长, 同时高速扫描腔长以使任意波长的激光均能与腔模式耦合^[27], 从而得到周期性的、蕴含气体吸收的衰荡时间信号, 对该信号采用平均或者傅里叶滤波的方式以提高信噪比, 最终可得到衰荡时间 τ 与激光电流 i 的关系, 如图 4(a) 所示. 由于采用连续扫描激光电流的方式, 因此激光相对波长

ν 可采用标准具进行标定, 从而得到 ν 与 i 的关系. 最后, 根据电流 i 可建立起衰荡时间 τ 与相对波长 ν 的关系 $\tau(\nu)$, 再结合 (7) 式, 即可得到吸收系数 $\kappa(\nu)$, 对其拟合^[23,24] 可得到气体的光谱参数 (如温度、浓度等).

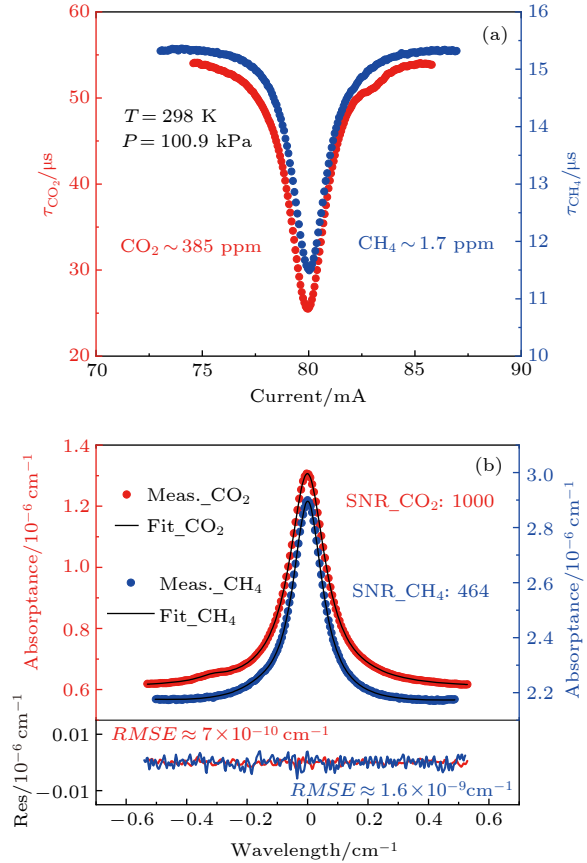


图 4 采用 CW-CRDS 在 298 K, 100.9 kPa 下测量的 CO₂ (红色) 和 CH₄ (蓝色) 两条谱线 (用时约 24 min) (a) 衰荡时间与电流的关系; (b) 吸收率函数及其 Voigt 拟合

Fig. 4. The absorption spectra of CO₂ (red) and CH₄ (blue) measured by CRDS in about 24 min at 298 K and 100.9 kPa: (a) The relationship between the ring down time and the current; (b) the absorption function and the best fits of Voigt profile.

如 3.1 节所述, CW-CRDS 与 WM-DAS 气室联通, 在两气室的温度和压力相同的条件下, 采用 CW-CRDS 方法对 CO₂ (6330.821 cm^{-1}) 和 CH₄ (6046.964 cm^{-1}) 两条谱线进行了静态测量. 在两条谱线附近 $\pm 3 \text{ cm}^{-1}$ 范围内, 水谱线的线强度比两条谱线小 4 个数量级以上, 且气体经过干燥后水的浓度可低至 100 ppm (1 ppm = 1 mg/L). 每个分子的光谱测量时间约 24 min, 光谱的平均次数为 100 次, 并采用 Voigt 线型函数进行拟合. 如图 4(a) 所示, 实验中 6330.821 与 6046.964 cm^{-1} 处的镜片

反射率不同, 空腔衰荡时间分别约为 56 和 15.5 μs , 中心波长处衰荡时间分别约为 25 和 11.5 μs , 因此 CO_2 光谱信噪比更高. 图 4(b) 中光谱拟合的残差标准差 $7 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ (CO_2) 及 $1.6 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (CH_4) 与文献 [12–15] 结果一致, 分别为图 3 中 WM-DAS 方法的 3 倍和 6 倍, 但 CW-CRDS (约 24 min) 所用时间远大于 WM-DAS (约 1 s).

3.3 两种方法对比分析

如图 5(a) 所示, 随着气体浓度的升高, 在中心波长处, 衰荡时间减小导致衰荡信号的采样点减少, 以及腔的出射光强减弱 [27], 均会降低 CW-CRDS 信噪比, 增大测量的离散度 (如图 5(b) 所示). 长光程的 WM-DAS 出射光信号强, 不受光强

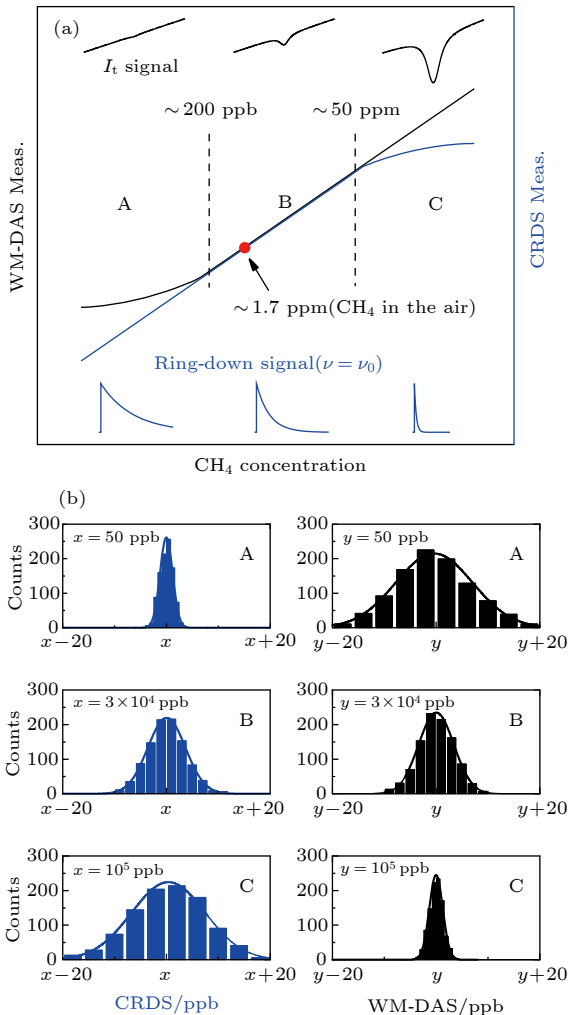


图 5 (a) 两种方法的 CH_4 量程对比; (b) 两种方法在不同 CH_4 浓度下的直方图

Fig. 5. (a) Comparison of measuring range of CH_4 between the two methods; (b) histograms of two methods at different concentrations of CH_4 .

减弱影响, 信噪比与气体浓度正相关, 且浓度上限更高, 量程范围大. 这表明 CW-CRDS 方法最适合低浓度的区域 A, 在较低浓度的区域 B, 两种方法测量结果一致. 大气中 CH_4 的含量 (约 1.7 ppm) 处于区域 B, 两种方法均可测量, 但长光程 WM-DAS 测量速度 (0.1 s) 更快、系统简单, 更适合在线监测.

4 实验结果与分析

4.1 大气痕量气体 CH_4 和 CO_2 在线监测方案

如图 6 所示, 两种方法 (WM-DAS 和 CW-CRDS) 采取分时的方式实现大气痕量气体的在线监测. 一次完整的测量用时为 T_0 , 约 60 s. WM-DAS 采用正弦波扫描激光电流 (黑色) 得到透射光 I_t (蓝色), 其中, 正弦波周期 T_d 为 1 ms, 采集个数为 1000. 实际中由于数据量较大, 因而每次采集 100 个并处理, 处理时间为 t_d (约 1.5 s), 采集 10 次共耗时约 15 s, 浓度取 10 次测量的平均值. CW-CRDS 采用三角波扫描激光电流的方式来改变激光波长, 得到周期性的、蕴含气体吸收的衰荡时间信号 (红色), 周期为 T_r (约 14.5 s), 采集个数为 3, 处理时间为 t_r (约 1.5 s), 共计约 45 s. 通过一个完整测量过程, 即可得到两种方法测得的气体浓度, 重复该测量过程即可实现两种方法在线监测气体浓度.

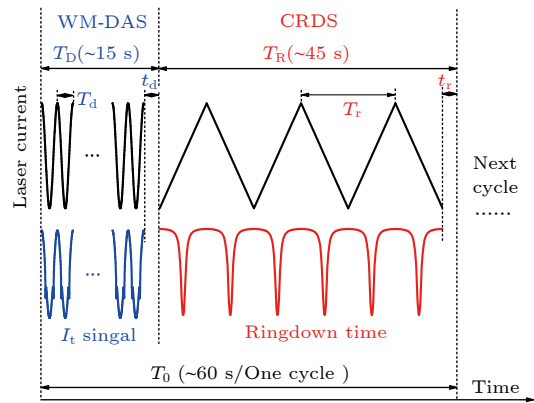


图 6 WM-DAS 与 CW-CRDS 方法联合测量的时序图、激光电流 (黑色实线)、透射光强 I_t (蓝色实线)、衰荡时间 (红色实线)

Fig. 6. Time sequence diagram of WM-DAS and CW-CRDS, laser current (black solid line), transmitted light I_t (blue solid line), ring down time (red solid line).

4.2 大气中 CO₂ 和 CH₄ 连续监测结果

如图 7(a) 所示, 室外 CO₂ 平均浓度约 420 ppm, 白天 CO₂ 浓度升高, 这可能与测量点附近机动车尾气排放、人类活动有关, 这与文献 [28] 测得的结果一致. 从图 7(b) 可看出, WM-DAS 和 CW-CRDS 方法测得的浓度一致性较好, 两组数据的线性拟合相关度达到 0.99. 室内 CO₂ 平均值高于室外且浓度变化快, 与人类活动关系更大. 两种方法的室内测量数据有一定差异, 这主要是因为分时测量的方式使两种方法存在一定的测量延迟, 浓度快速变化时延迟更明显, 这种差异可以通过优化硬件和程序进一步减小.

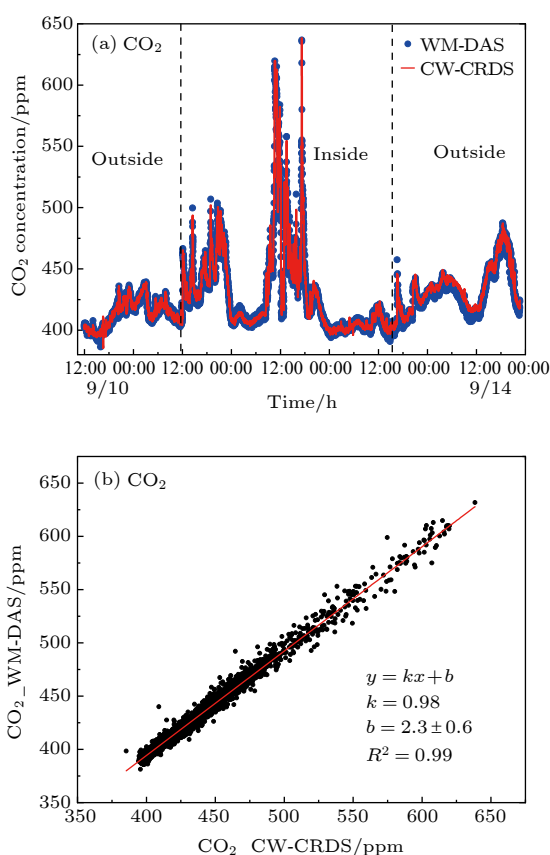


图 7 (a) 两种方法测量的大气中 CO₂ 浓度; (b) 两种方法测量数据的线性拟合
Fig. 7. (a) CO₂ in atmosphere measured by the two methods; (b) linear fitting of the data measured by the two methods.

如图 8(a) 所示, 室外 CH₄ 平均浓度在 1.7 ppm 左右, 这与文献 [29] 测得的结果一致. 两次 CH₄ 浓度升高均在 0 点以后, 这可能与土壤微生物活动有关 [30], 而 2019 年 9 月 17 日 18 点到 22 点也有升高, 这可能与周围机动车排放有关. 从图 8(b) 可看

出, WM-DAS 与 CW-CRDS 方法测得的浓度一致性较好, 两组数据的线性拟合相关度达到 0.994.

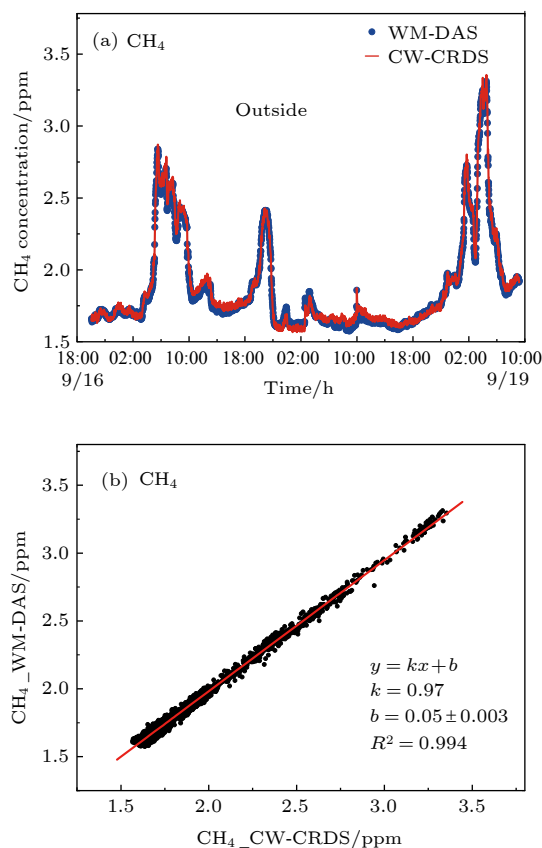


图 8 (a) 两种方法测量的大气中 CH₄ 浓度; (b) 两种方法测量数据的线性拟合
Fig. 8. (a) CH₄ in atmosphere measured by the two methods; (b) linear fitting of the data measured by the two methods.

4.3 WM-DAS 的检测限

为了进一步评价两种方法的测量下限, 在相同的条件下, 分别对 WM-DAS 和 CW-CRDS 进行了 Allan 方差 [31] 分析, 其中, CW-CRDS 采用固定中心波长的测量方式. 如图 9 所示, 积分时间约 50 s 时 (固定波长下的衰荡时间采集速度约为 0.02 s, 50 s 相当于平均 2500 次), 基于 CW-CRDS 的 CO₂ 检测限达 35 ppb, CH₄ 检测限达 0.7 ppb, 这是与 McHale 等 [14] (1.5 ppb, 30 s) 以及孙丽琴等 [15] (1 ppb) 检测限相一致, 这验证了本文 CW-CRDS 测量结果的可靠性. 积分时间约 200 s 时, 基于 WM-DAS 的 CO₂ 检测限可到 170 ppb, CH₄ 检测限可到 1.5 ppb. 这说明长光程 WM-DAS 方法的检测限已接近 CW-CRDS. 图 9 所示的 CW-CRDS 结果是在中心波长处测量得到的, 而实际测

量中为了避免空腔衰荡时间的波动影响,需扫描气体吸收谱线(约 14.5 s)再经过光谱拟合得到气体浓度,因而达到检测限所需的积分时间远大于 WM-DAS.

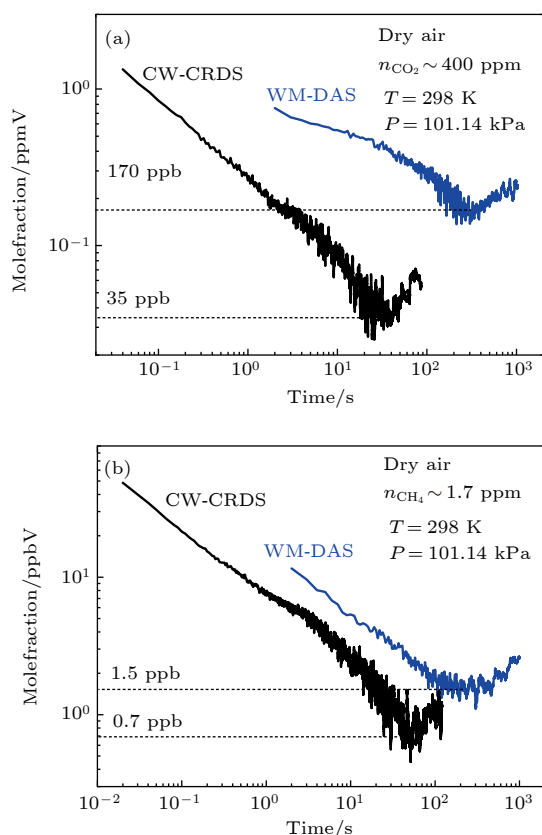


图 9 两种方法测量的 Allan 方差 (a) CO_2 ; (b) CH_4
Fig. 9. Allan variance measured by the two methods: (a) CO_2 ; (b) CH_4 .

5 结 论

本文利用免标定、高信噪比的 WM-DAS 方法结合长光程 Herriott 池(约 128 m),在常压常温条件下,对大气中 CO_2 (6330.821 cm^{-1}) 和 CH_4 (6046.964 cm^{-1}) 分子两条近红外吸收谱线的吸收率函数进行了测量,通过 FFT 变换分析,选择性去除了非特征频率的噪声,光谱拟合的残差标准差可达到 5.6×10^{-5} . 随后,采取 WM-DAS 方法结合 Herriott 池,连续监测大气中 CO_2 和 CH_4 浓度,并将其与高灵敏度的连续波腔衰荡光谱(CW-CRDS)测量结果进行比较. 实验结果表明:长光程 WM-DAS 与 CW-CRDS 方法测量结果一致,两组数据线性拟合的斜率大于 0.97, R^2 大于 0.99,其中,基于 WM-DAS 方法的 CO_2 和 CH_4 的检测

限分别达到 170 和 1.5 ppb,略高于 CW-CRDS 方法,但其测量速度远高于扫描气体吸收谱线的 CW-CRDS 方法,并且具有系统简单、成本低、对环境要求低、可长期稳定运行的优点,预期可以解决工业现场中痕量气体在线监测难题.

参考文献

- [1] Adánek P, Olejníček J, Čada M, Kment Š, Hubička Z 2013 *Opt. Lett.* **38** 2428
- [2] Goldenstein C S, Spearrin R M, Jeffries J B, Hanson R K 2016 *Prog. Energ. Combust.* **60** 132
- [3] Witzel O, Klein A, Meffert C, Schulz C, Kaiser S A, Ebert V 2015 *Proc. Combust. Inst.* **35** 3653
- [4] McManus J B, Zahniser M S, Nelson D D, Shorter J H, Herndon S, Wood E 2010 *Opt. Eng.* **49** 111124
- [5] McManus J B, Zahniser M S, Nelson D D, Shorter J H, Herndon S C, Jervis D, Agnese M, McGovern R, Yacovitch T I, Roscioli J R 2015 *Appl. Phys. B* **119** 203
- [6] Zhao G, Tan W, Jia M, Hou J, Ma W, Dong L, Zhang L, Feng X, Wu X, Yin W, Xiao L, Axner O, Jia S 2016 *Sensors* **16** 1544
- [7] Pogány A, Klein A, Ebert V 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **165** 108
- [8] Witzel O, Klein A, Meffert C, Wagner S, Kaiser S, Schulz C, Ebert V 2013 *Opt. Express* **21** 19951
- [9] Hanson R K 2011 *Proc. Combust. Inst.* **33** 1
- [10] Kostinek J, Roiger A, Davis K J, Sweeney C, DiGangi J P, Choi Y, Baier B, Hase F, Groß J, Eckl M, Klausner T, Butz A 2019 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 1767
- [11] Pal M, Maity A, Pradhan M 2018 *Laser Phys.* **28** 105702
- [12] Maity A, Pal M, Banik G D, Maithani S, Pradhan M 2017 *Laser Phys. Lett.* **14** 115701
- [13] Bayrakli I 2018 *Appl. Opt.* **57** 4039
- [14] McHale L E, Martinez B, Miller T W, Yalin A P 2019 *Opt. Express* **27** 20084
- [15] Sun L Q, Chen B, Kan R F, Li M X, Yao L, Wei M, He Y B 2015 *Acta Opt. Sin.* **35** 0930002 (in Chinese) [孙丽琴, 陈兵, 阚瑞峰, 李明星, 姚路, 魏敏, 何亚柏 2015 *光学学报* **35** 0930002]
- [16] Coburn S, Alden C B, Wright R, Cossel K, Baumann E, Truong G, Giorgetta F, Sweeney C, Newbury N R, Prasad K, Coddington I, Rieker G B 2018 *Optica* **5** 320
- [17] Fdil K, Michaud-Belleau V, Hébert N B, Guay P, Fleisher A J, Deschênes J D, Genest J 2019 *Opt. Lett.* **44** 4415
- [18] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2018 *Opt. Express* **26** 9263
- [19] Sun K, Chao X, Sur R, Jeffries J B, Hanson R K 2013 *Appl. Phys. B* **110** 497
- [20] Peng Z M, Ding Y J, Jia J W, Lan L J, Du Y J, Li Z 2013 *Opt. Express* **21** 23724
- [21] Lan L J, Ding Y J, Peng Z M, Du Y J, Liu Y F 2014 *Appl. Phys. B* **117** 1211
- [22] Li J D, Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2019 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.* **224** 197
- [23] Mazurenka M, Wada R, Shillings A J L, Butler T J A, Beames J M, Orr-Ewing A J 2005 *Appl. Phys. B* **81** 135
- [24] Halmer D, Basum G, Hering P, Mürzt M 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 2187
- [25] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2018 *Opt. Express* **26** 29550
- [26] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203** 3

- [27] Morville J, Romanini D, Kachanov A A, Chenevier M 2004 *Appl. Phys. B* **78** 465
- [28] Zimnoch M, Necki J, Chmura L, Jasek A, Jelen D, Galkowski M, Kuc T, Gorczyca Z, Bartyzel J, Rozanski K 2019 *Mitig. Adapt. Strat. Gl.* **24** 1051
- [29] Savi F, Bene C D, Canfora L, Mondini C, Fares S 2016 *Agr. Forest Meteorol.* **226** 67
- [30] Tang J, Li B C, Wang J 2019 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 2851
- [31] Allan D W 1966 *Proc. IEEE* **54** 221

Monitoring of ambient methane and carbon dioxide concentrations based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy*

Wang Zhen Du Yan-Jun Ding Yan-Jun Peng Zhi-Min †

(State Key Laboratory of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 14 October 2019; revised manuscript received 17 December 2019)

Abstract

Wavelength modulation-direct absorption spectroscopy (WM-DAS) integrates the advantages of measuring absolute absorbance profile from calibration-free direct absorption spectrum (DAS) with the enhanced noise rejection and high sensitivity of wavelength modulation spectrum (WMS). This method can be used to precisely recover the crucial absorbance profile via the extraction of the characteristic frequency of the modulated transmitted light. In this paper, the WM-DAS method with non-calibration and high signal-to-noise ratio is integrated with a Herriott cell (about 128 m). Under the condition of atmospheric pressure and room temperature, the absorbance functions of two spectral lines of CO₂ (6330.821 cm⁻¹) and CH₄ (6046.964 cm⁻¹) in air are measured, and their standard deviations of spectral fitting residual are 5.6×10^{-5} and 7×10^{-5} , respectively. Subsequently, the concentration of CO₂ and CH₄ in air are monitored on-line by the WM-DAS method integrated with the Herriott cell, and compared with those by the highly sensitive continuous wave cavity ring down spectroscopy (CW-CRDS). The experimental results show that the measured results of the long optical path WM-DAS method are consistent with those by the CW-CRDS method, and the linear correlation between the two methods is above 0.99. The detection limit of CO₂ and CH₄ by the WM-DAS method are 170 ppb and 1.5 ppb respectively, which are slightly higher than those by the CW-CRDS. However, the measurement speed by WM-DAS is much higher than that by CW-CRDS, and possesses the advantages of simpler operation, lower environmental requirements, long-term stability, etc.

Keywords: wavelength modulation-direct absorption spectroscopy, cavity ring down spectroscopy, trace gas monitoring, calibration free, CH₄

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.69.20191569

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2016YFC0201104) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 51676105, 11972213, 51906120).

† Corresponding author. E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn