

## 不同温度压力对浓度反演精度的定量分析

王钰豪 刘建国 徐亮 刘文清 宋庆利 金岭 徐寒杨

## Quantitative analysis of accuracy of concentration inversion under different temperature and pressure

Wang Yu-Hao Liu Jian-Guo Xu Liang Liu Wen-Qing Song Qing-li Jin Ling Xu Han-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 70, 073201 (2021) DOI: 10.7498/aps.70.20201672

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201672>

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

#### 对流层顶高对拉萨地区温室气体柱浓度反演的影响

Influence of tropopause height on inversion of greenhouse gas column concentration in Lhasa, China

物理学报. 2020, 69(13): 130201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191431>

#### 基于傅里叶变换红外光谱技术测量大气中CO<sub>2</sub>的稳定同位素比值

Detection of stable isotopic ratio of atmospheric CO<sub>2</sub> based on Fourier transform infrared spectroscopy

物理学报. 2017, 66(22): 220204 <https://doi.org/10.7498/aps.66.220204>

#### 温度对小角度对称倾斜晶界位错运动影响的晶体相场模拟

Phase field crystal simulation of the effect of temperature on low-angle symmetric tilt grain boundary dislocation motion

物理学报. 2019, 68(17): 170504 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190051>

#### 基于拟合衰减差自补偿的分布式光纤温度传感器

Distributed optical fiber temperature sensor based on self-compensation of fitting attenuation difference

物理学报. 2020, 69(3): 030701 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191456>

#### 808 nm 半导体激光芯片电光转换效率的温度特性机理研究

Efficiency analysis of 808 nm laser diode array under different operating temperatures

物理学报. 2017, 66(10): 104202 <https://doi.org/10.7498/aps.66.104202>

#### 双旋光双反射结构的温度-辐射自稳定性原理和实验研究

Principle and experimental study of self-stability of reflector based on two magneto-optical crystals and two mirrors under effect of temperature and radiation

物理学报. 2019, 68(16): 164202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190429>

## 不同温度压力对浓度反演精度的定量分析\*

王钰豪<sup>1)2)</sup> 刘建国<sup>1)2)</sup> 徐亮<sup>2)†</sup> 刘文清<sup>1)2)</sup>宋庆利<sup>3)</sup> 金岭<sup>2)</sup> 徐寒杨<sup>2)</sup>

1) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

2) (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, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

3) (黑龙江龙凤山大气成分本底国家野外科学观测研究站, 哈尔滨 150209)

(2020 年 10 月 10 日收到; 2020 年 11 月 23 日收到修改稿)

自研傅里叶变换红外光谱仪在龙凤山大气本底站测量  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_4$  等温室气体. 自研仪器的测量结果与符合世界气象组织标准的本底站仪器的测量结果进行对比, 结果表明: 自研仪器与本底站仪器测量的  $\text{CO}_2$  浓度值相关系数为 0.9576, 均方根误差为 18.6015. 自研仪器使用标准温度、压力下的校准光谱反演浓度, 但测量气体的温度随着气温变化, 导致自研仪器反演浓度有误差. 基于以上分析, 提取高分辨率透射分子吸收数据库参数计算吸收截面并结合仪器线形计算不同温度、压力下的校准光谱, 根据不同温度、压力下的校准光谱来校准反演浓度. 校准后, 自研与本底站仪器测量的  $\text{CO}_2$  浓度值相关系数为 0.9637, 均方根误差为 6.7800. 自研与本底站仪器测量的  $\text{CO}_2$  浓度值相关系数提高, 绝对误差减小, 说明校准算法提高了测量结果的精确度.

**关键词:** 傅里叶变换红外光谱技术, 温室气体, 温度, 压力**PACS:** 32.30.Bv, 02.70.Hm, 07.57.Ty, 42.30.Kq**DOI:** 10.7498/aps.70.20201672

## 1 引言

温室气体的观测数据是研究气候变化的重要数据基础, 观测技术的发展使得温室气体数据精度不断提高. 1995 年, Keeling 等<sup>[1]</sup> 使用非色散红外法 (non-dispersive infrared, NDIR) 对温室气体  $\text{CO}_2$  进行长期观测. NDIR 和气相色谱法 (gas chromatography, GC) 具有精度高、稳定性好等优点, 成为测量温室气体的主要方法<sup>[2]</sup>. 随着技术的不断发展, 光谱学仪器自动化程度和测量精度不断提高. 光腔衰荡光谱 (cavity ring-down spectroscopy, CRDS) 法、傅里叶变换红外光谱法 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 仪器也逐

渐应用于大气监测领域, 能够实现长期无人观测<sup>[3]</sup>. CRDS 和 FTIR 最初应用于抽取式仪器, 定点测量的 CRDS 和 FTIR 抽取式仪器能够提供高精度、多种类气体数据, 但定点测量方式下 CRDS 和 FTIR 仪器无法提供区域大气变化数据<sup>[4]</sup>. CRDS 和 FTIR 仪器在机载、星载观测方式下能获取区域大气变化数据和进行高层大气研究<sup>[5,6]</sup>. 仪器在机载、星载观测过程需要校准, 通常校准的两种方式是标准气体校准和利用计算校准光谱校准<sup>[7]</sup>. Griffith<sup>[8]</sup> 在 1996 年将校准光谱应用于 FTIR, Esler 等<sup>[9]</sup> 2000 年研究了在  $1\text{ cm}^{-1}$  FTIR 仪上对温室气体观测并利用校准光谱校准, 能达到世界气象组织 (world meteorological organization, WMO) 的测量标准. Hammer 等<sup>[10]</sup> 和 Griffith 等<sup>[11]</sup> 对流速、温度、压力等环境因素进行控制, 评估了温度、

\* 国家自然科学基金 (批准号: 41941011)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDY-SSW-DQC016)、国家重点研发计划 (批准号: 2016YFC0201002, 2016YFC0803001-08)、安徽省重点研究和发展计划 (批准号: 1804d08020300) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

压力、流量等测量因素的交叉敏感性对仪器测量精度的影响, 他们的研究有效地提高了实验室仪器反演的精度, 减小了使用校准光谱方法因环境变量带来的误差. 但在实验中, 仪器无法在控制环境变量的状态下测量属于常态, 本文基于高分辨率透射分子吸收数据库 (high-resolution transmission molecular absorption database, HITRAN) 计算吸收截面并结合仪器线形产生不同温度、压力的校准光谱, 反演浓度过程使用不同温度、压力的校准光谱.

## 2 原理与实验

### 2.1 定量分析物理基础

如图 1 所示, 红外光源发出的光经过抛物镜反射成平行光进入分束片 (半透射半反射), 分别经过动镜、定镜, 再次汇聚在分束片上形成干涉光, 干涉光经过样品后到达探测器. 光源发出的光 ( $I_0(v)$ ) 与经过样品吸收后的光 ( $I(v)$ ) 进行对比, 由朗伯-比尔定律得透过率  $T(v)$ 、吸光度  $A(v)$ <sup>[12]</sup> 分别为:

$$T(v) = \frac{I(v)}{I_0(v)} \times 100\%, \quad (1a)$$

$$A(v) = \lg \frac{1}{T(v)}, \quad (1b)$$

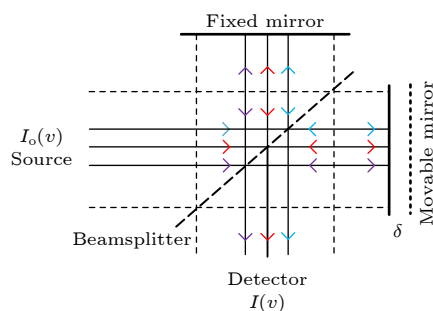


图 1 干涉仪

Fig. 1. Interferometer.

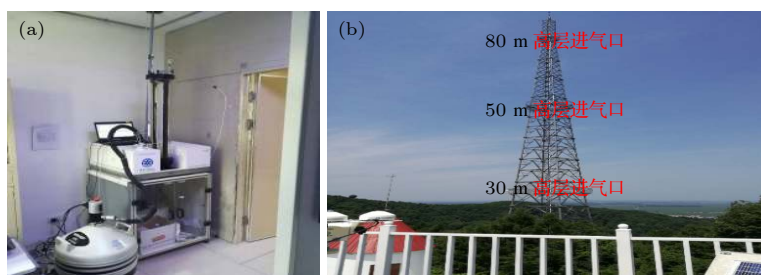


图 2 (a) 仪器主机在线测量状态; (b) 仪器外界进气口

Fig. 2. (a) Online measurement status of instrument host; (b) external air inlet of the instrument.

$$A = kcl. \quad (1c)$$

气体为均匀非色散吸光物质是 (1c) 式成立的前提.  $A$  (单位 1) 为气体定量分析光谱区域的吸光度,  $k$  ( $1/\text{molecule} \times \text{cm}^{-2}$ ) 为样品的吸收系数,  $c$  ( $\text{mol}/\text{mol}$ ) 为气体的浓度,  $l$  ( $\text{m}$ ) 为光程长度. 利用校准光谱进行浓度反演的过程为: HITRAN 中光谱参数逐线积分计算得到标准温度、压力下的校准光谱, 实际测量的吸光度谱最小二乘拟合校准光谱得到气体浓度<sup>[13,14]</sup>.

### 2.2 实验条件

自研 FTIR 仪器在龙凤山大气本底站的观测现场, 如图 2 所示. 其中图 2(a) 为仪器主机在线测量状态, 图 2(b) 为仪器外界进气口.

外界空气从低层进气口经过前期气体处理装置 (除湿、过滤) 后, 以  $1.5 \text{ L}/\text{min}$  流速进入怀特池. 自研 FTIR 仪器的分辨率为  $1 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[15]</sup>. 光谱采集波段为  $400\text{--}4000 \text{ cm}^{-1}$ , 64 次累加测量光谱平均得测量光谱<sup>[16]</sup>.

### 2.3 实验算法

HITRAN 参数可以预测和模拟大气中光的传输和发射<sup>[17]</sup>. 假设能级  $i$  和能级  $j$  之间跃迁, 真空中光谱线跃迁的波数  $\nu_{ij} (\text{cm}^{-1})$  为

$$\Delta E = E_i - E_j = \nu_{ij}. \quad (2)$$

HITRAN 数据库提供标准温度下, 单位体积的单个分子的光谱线强度  $S_{ij} (\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \times \text{cm}^{-2}))$ . 温度不为标准温度时, 光谱线强度需要修正, 温度  $T$  下  $S_{ij}(T)$  为

$$S_{ij}(T) = S_{ij}(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{\exp(-c_2 E''/T)}{\exp(-c_2 E''/T_{\text{ref}})} \times \frac{[1 - \exp(-c_2 \nu_{ij}/T)]}{[1 - \exp(-c_2 \nu_{ij}/T_{\text{ref}})]}, \quad (3)$$

其中,  $T_{\text{ref}} = 296 \text{ K}$ ,  $E''$  为跃迁能级的低能态能量, 配分函数来自于 TIPS-2011 数据库,  $Q(T)$  为配分函数之和:

$$Q(T) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{c_2 E_k}{T}\right). \quad (4)$$

考虑分子的不规则运动和分子之间碰撞造成的影响, 分子的不规则运动造成的多普勒展宽的高斯线型为<sup>[18]</sup>

$$f_G(v; v_{ij}, T) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi \alpha_D^2}} \exp\left(-\frac{(v - v_{ij})^2 \ln 2}{\alpha_D^2}\right), \quad (5)$$

$$\alpha_D(T) = \frac{v_{ij}}{c} \sqrt{\frac{2N_A k_B T \ln 2}{M}}, \quad (6)$$

其中  $\alpha_D(T)$  高斯线型的半高宽,  $M$  为物质的量,  $N_A$  为阿伏伽德罗常数,  $k_B$  为玻尔兹曼常数. 洛伦兹线型不仅与温度有关, 也与压力有关:

$$f_L(v; v_{ij}, T, p) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma(p, T)}{\gamma(p, T)^2 + [v - (v_{ij} + \delta(p_{\text{ref}})p)]^2}, \quad (7)$$

$$\gamma(p, T) = \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T}\right)^{n_{\text{air}}} (r_{\text{air}}(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})(p - p_{\text{self}}) + \gamma_{\text{self}}(p_{\text{ref}}, T_{\text{ref}})p_{\text{self}}), \quad (8)$$

其中  $\gamma(p, T)$  为洛伦兹线型的半高宽.  $T_{\text{ref}}$ ,  $P_{\text{ref}}$  为 296 K 和 1 atm.  $p$  和  $p_{\text{self}}$  分别为总气体压力和单独气体的分压,  $n_{\text{self}}$  为空气自展宽系数,  $\delta_{\text{air}}$  为线宽偏移. Voigt 线型为高斯线型和洛伦兹线型的卷积:

$$f(v; v_{ij}, T, p) = f_G(v; v_{ij}, T) \otimes f_L(v; v_{ij}, T, p), \quad (9)$$

光谱线强度由 Voigt 线型展宽并在对应波数叠加得吸收系数:

$$k_{ij}(v, T, p) = S_{ij}(T) f(v; v_{ij}, T, p). \quad (10)$$

无量纲的光学厚度为吸收系数乘以吸收分子的列数密度 (浓度):

$$\tau_{ij}(v, T, p) = u k_{ij}(v, T, p). \quad (11)$$

仪器线型 (instrument line shape, ILS) 矩型函数, 傅里叶变换后为 sinc 函数:

$$B(x) = \frac{2}{\gamma} \sin\left(\frac{2\pi}{\gamma} x\right) \bigg/ \left(\frac{2\pi}{\gamma} x\right), \quad (12)$$

其中  $\gamma$  为仪器的分辨率. 光学厚度卷积 ILS 得到仿真吸光度谱为<sup>[19,20]</sup>

$$A_{ij} = \tau_{ij} \otimes B(x). \quad (13)$$

以上介绍了吸光度谱的算法过程, 以  $\text{CO}_2$  在 2290—

2380  $\text{cm}^{-1}$  为例, 光谱线强度 (红色)、吸收系数 (蓝色)、吸光度 (橘黄色) 如图 3 所示.

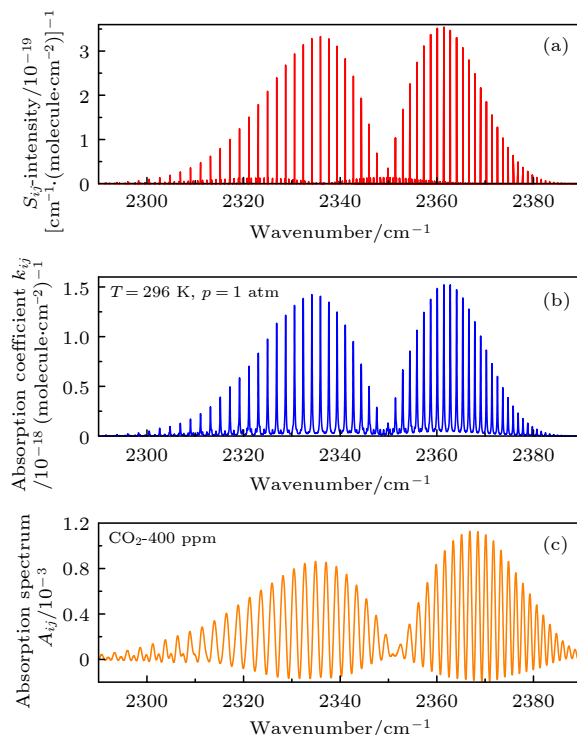


图 3 (a)  $\text{CO}_2$  在 2290—2380  $\text{cm}^{-1}$  的光谱线强度  $S_{ij}$ ; (b)  $\text{CO}_2$  在 2290—2380  $\text{cm}^{-1}$  的吸收系数  $k_{ij}$ ; (c)  $\text{CO}_2$  仿真吸光度谱  $A_{ij}$

Fig. 3. (a) the spectral line intensity  $S_{ij}$  at 2290–2380  $\text{cm}^{-1}$  of  $\text{CO}_2$ ; (b) absorption coefficient  $k_{ij}$  at 2290–2380  $\text{cm}^{-1}$  of  $\text{CO}_2$ ; (c) simulated absorbance spectrum  $A_{ij}$  of  $\text{CO}_2$ .

## 2.4 温度、压力校正算法

计算  $\text{CO}_2$  不同温度 (297—306 K) 下的吸收光谱与 296 K 吸收光谱在拟合区域的残差. 残差谱进行二次拟合, 进行温度、压力的校正. 图 4(a) 为 296—306 K 下  $\text{CO}_2$  在 2290—2380  $\text{cm}^{-1}$  的吸收光谱, 297—305 K 吸收光谱与 296 K 吸收光谱在 2290—2380  $\text{cm}^{-1}$  的残差在图 4(b) 中, 残差与吸收光谱之间相差两个数量级, 有非常丰富的信息.

## 3 实验系统及测量结果

### 3.1 仪器状态验证

2019 年 07 月 23 日, 选取测量的光谱数据进行分析, 计算光谱一致性.

$$STD \left[ \frac{S_n}{S_{n-1}} [2100 - 2200 \text{ cm}^{-1}] \right], \quad (14)$$

STD 为标准偏差 (standard deviation),  $S_{n-1}$ ,  $S_n$  为

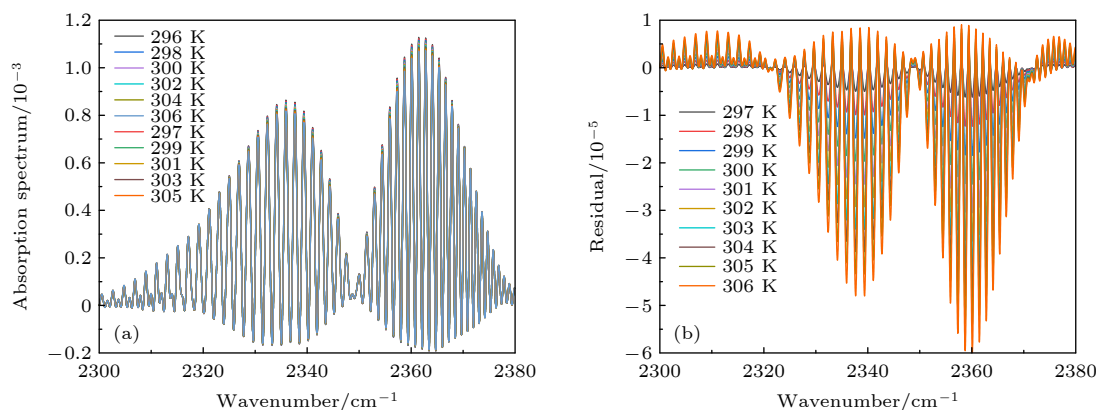


图 4 (a)  $\text{CO}_2$  在  $2290\text{--}2380\text{ cm}^{-1}$  的仿真吸光度谱  $A_{ij}$ ; (b) 297—306 K 下仿真吸光度谱相比于 296 K 仿真吸收光谱在拟合波段的残差

Fig. 4. (a) The simulated absorbance spectrum  $A_{ij}$  under 286–306 K of  $\text{CO}_2$ ; (b) the residual of the simulated absorbance spectrum at 297–306 K compared to the simulated absorption spectrum at 296 K in the fitted band.

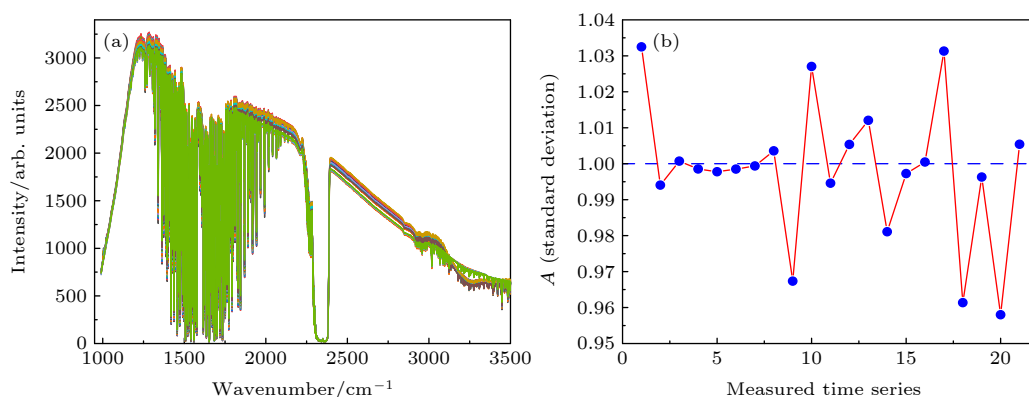


图 5 (a) 光谱数据 ( $1000\text{--}3500\text{ cm}^{-1}$ ); (b) 光谱数据的一致性

Fig. 5. (a) Spectral data; (b) consistency of spectral data.

相邻时间测量得到的两条光谱在  $2100\text{--}2200\text{ cm}^{-1}$  的光谱数据, 计算出的值越接近于 1, 说明仪器状态越稳定. 2019 年 07 月 23 日光谱数据如图 5(a) 所示, 对该光谱数据的一致性进行分析, 结果如图 5(b) 所示. 一致性结果表明仪器状态正常, 测量光谱有效.

### 3.2 观测结果的分析

用均方根 (root mean square, RMS) 误差来衡量  $\text{CO}_2$  绝对浓度的差异.  $x_i$  表示 FTIR 测量的  $\text{CO}_2$  浓度,  $y_i$  表示相同测量时间 CRDS 仪器测量的  $\text{CO}_2$  浓度. 公式如下:

$$\text{RMS\_error} = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (x_i - y_i)^2}. \quad (15)$$

均方根误差越小说明两者测量时间内浓度越接近. 分析 2019 年 07 月 23 日到 2019 年 08 月 01 日

测量的  $\text{CO}_2$  浓度数据, 在图 6(a) 中使用同一坐标轴显示了  $\text{CO}_2$  浓度. 计算了 FTIR 与 CRDS 仪器测量的  $\text{CO}_2$  浓度的相关系数, 结果如图 6(b) 所示. FTIR 与 CRDS 仪器测量的  $\text{CO}_2$  浓度值的相关系数为 0.9576, RMS 误差为 18.6015. 经过温度、压力校准算法后, FTIR 与 CRDS 仪器测量的  $\text{CO}_2$  浓度值相关系数为 0.9637, 均方根误差为 6.7800. 校正后  $\text{CO}_2$  浓度对比结果如图 6(c) 所示, 线性拟合 FTIR 与 CRDS 仪器测量  $\text{CO}_2$  浓度值的结果如图 6(d) 所示.

## 4 讨论

观测时, 气体温度、压力并不能保持标准状态. 基于标准温度、压力的校准光谱拟合吸光度光谱反演浓度会导致反演浓度误差. 图 4(b) 中给出了不同温度的  $\text{CO}_2$  吸收光谱相对于 296 K 下  $\text{CO}_2$  吸



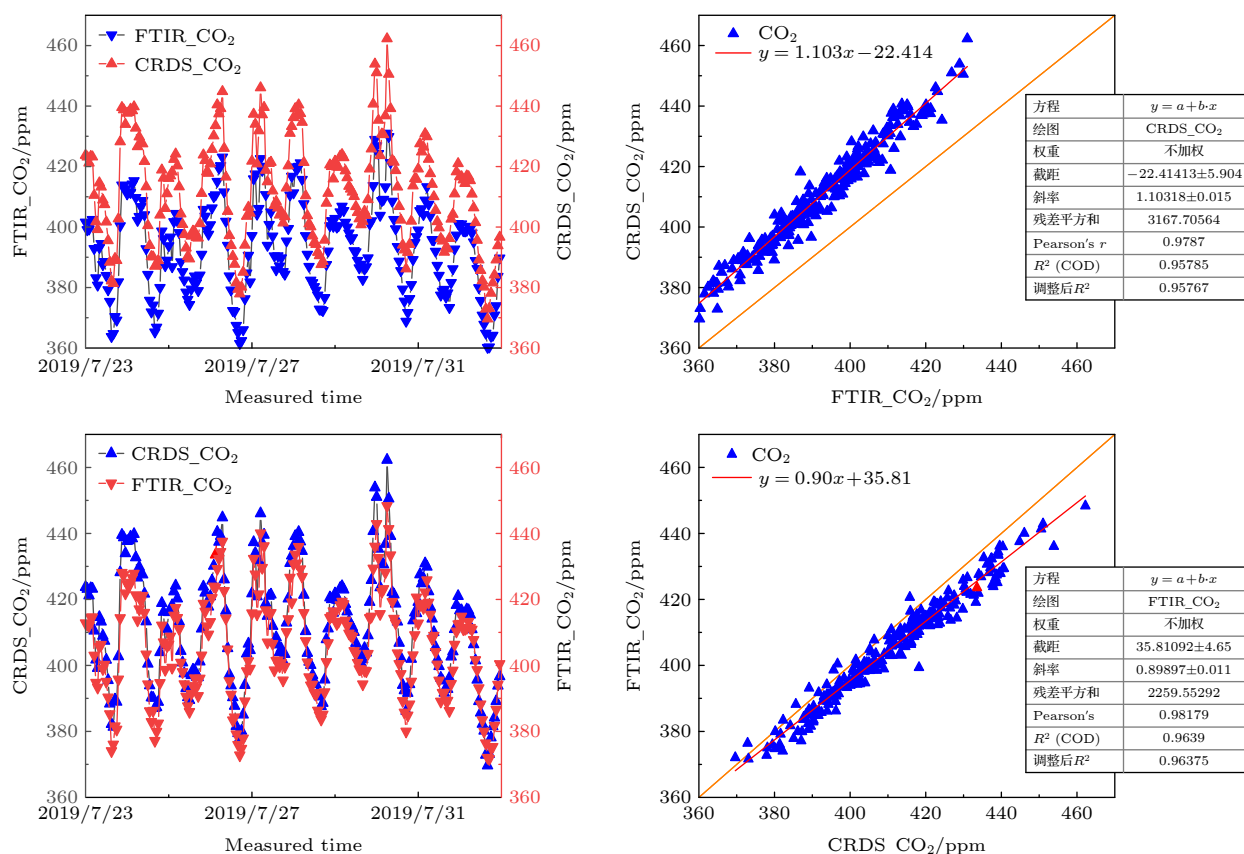


图 6 (a) CO<sub>2</sub> 浓度趋势对比; (b) CO<sub>2</sub> 浓度值线性拟合; (c) 校准后 CO<sub>2</sub> 浓度趋势对比; (d) 校准后 CO<sub>2</sub> 浓度值线性拟合

Fig. 6. (a) CO<sub>2</sub> concentration trend comparison; (b) CO<sub>2</sub> concentration value linear fitting; (c) CO<sub>2</sub> concentration trend comparison after calibration; (d) linear fitting of CO<sub>2</sub> concentration value after calibration.

收光谱的误差. 实际吸收光谱比标准吸收光谱高, 则反演得出的 CO<sub>2</sub> 浓度会低于实际的 CO<sub>2</sub> 浓度. CO<sub>2</sub> 297 K 的吸收光谱与 296 K 的吸收光谱形成的残差谱相比于 296 K 的吸收光谱的光谱误差总和为 1.8%, 反演出的浓度误差为 0.41%, 所以计算出不同温度、压力吸收光谱用来校准反演浓度.

## 5 结 论

自研 FTIR 仪器与 CRDS 仪器测量 CO<sub>2</sub> 的浓度值的相关系数能达到 0.9637, RMS 误差为 6.7800. 以上结果说明了自研 FTIR 仪器的可靠性, 本次实验为自研 FTIR 仪器的研究工作提供了重要的数据基础.

校准前, FTIR 仪器与 CRDS 仪器测量的 CO<sub>2</sub> 浓度值的相关系数为 0.9576, RMS 误差为 18.6015. 温度、压力校准后, FTIR 仪器与 CRDS 仪器测量的 CO<sub>2</sub> 浓度值的相关系数为 0.9861, RMS 误差为 6.7800. 以上结果说明温度、压力校正算法一定程

度上可以提高使用校准光谱的仪器测量气体反演的精确度.

计算不同温度、压力下的校准光谱得出的校正系数只能一定程度上校正反演浓度. 反演浓度的波段不同会造成校准光谱不同, 那么反演效果可能并不相同. 反演波段的识别和选择、反演算法的选择、硬件控制温度、压力, 在使用温度、压力校准, 可以使仪器测量精度进一步提高.

## 参考文献

- [1] Keeling C D, Whorf T P, Wahlen M, Van der Plicht J 1995 *Nature* **375** 666
- [2] Hodgkinson J, Smith R, Ho W O, Saffell J R, Tatam R P 2013 *Sens. Actuators, B* **186** 580
- [3] Chen H, Winderlich J, Gerbig C, Hofer A, Rella C W, Crosson E R, Van Pelt A D, Steinbach J, Kolle O, Beck V, Daube B C, Gottlieb E W, Chow V Y, Santoni G W, Wofsy S C 2010 *Atmos. Meas. Tech.* **3** 375
- [4] Cheng S Y, Xu L, Cao M G, Jin L, Li S, Feng S X, Liu J G, Liu W Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 124206 (in Chinese) [程巳阳, 徐亮, 高闯光, 金岭, 李胜, 冯书香, 刘建国, 刘文清 2013 物理学报 **62** 124206]

- [5] Zhang C, Liu C, Hu Q, Cai Z, Su W, Xia C, Zhu Y, Wang S, Liu J 2019 *Light- Sci. Appl.* **8** 1
- [6] Zhang C, Liu C, Chan K L, Hu Q, Liu H, Li B, Xing C, Tan W, Zhou H, Si F 2020 *Light-Sci. Appl.* **9** 1
- [7] Lamouroux J, Régalia L, Thomas X, Vander Auwera J, Gamache R, Hartmann J M 2015 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **151** 88
- [8] Griffith D W 1996 *Appl. Spectrosc.* **50** 59
- [9] Esler M B, Griffith D W, Wilson S R, Steele L P 2000 *Anal. Chem.* **72** 206
- [10] Hammer S, Griffith D W T, Konrad G, Vardagl S, Caldow C, Levin I 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1153
- [11] Griffith D W T, Deutscher N M, Caldow C, Kettlewell G, Riggensbach M, Hammer S 2012 *Atmos. Meas. Tech.* **5** 2481
- [12] Griffiths P R, De Haseth J A 2007 *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Vol. 171) (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc) pp19–21
- [13] Arnold J O, Whiting E E, Lyle G C 1969 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **9** 775
- [14] Heinz D C 2001 *IEEE Trans. Geosci. Electron.* **39** 529
- [15] Feng M C, Xu L, Liu W Q, Liu J G, Gao M G, Wei X L 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 014210 (in Chinese) [冯明春, 徐亮, 刘文清, 刘建国, 高闽光, 魏秀丽 2016 物理学报 **65** 014210]
- [16] Jiao Y, Xu L, Gao M G, Jin L, Tong J J, Li S, Wei X L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 140705 (in Chinese) [焦洋, 徐亮, 高闽光, 金岭, 童晶晶, 李胜, 魏秀丽 2013 物理学报 **62** 140705]
- [17] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, Kochanov R V, Tan Y, Bernath P F, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance K 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203** 3
- [18] Hill C, Gordon I E, Kochanov R V, Barrett L, Wilzewski J S, Rothman L S 2016 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **177** 4
- [19] Bernardo C, Griffith D W T 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **95** 141
- [20] Kochanov R V, Gordon I, Rothman L, Wcisło P, Hill C, Wilzewski J 2016 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **177** 15

# Quantitative analysis of accuracy of concentration inversion under different temperature and pressure<sup>\*</sup>

Wang Yu-Hao<sup>1)2)</sup>   Liu Jian-Guo<sup>1)2)</sup>   Xu Liang<sup>2)†</sup>   Liu Wen-Qing<sup>1)2)</sup>

Song Qing-li<sup>3)</sup>   Jin Ling<sup>2)</sup>   Xu Han-Yang<sup>2)</sup>

1) (*School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

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

3) (*National Field Scientific Observation and Research Station of Atmospheric Composition Background in Longfeng Mountain, Heilongjiang Province, Harbin 150209, China*)

( Received 10 October 2020; revised manuscript received 23 November 2020 )

## Abstract

The CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and other greenhouse gases are measured by using a home-made Fourier transform infrared spectrometer at the Longfengshan atmospheric background station. Compared with the measurement results of the instrument from the background station which meets the standards of the World Meteorological Organization, the correlation coefficient and the root mean square error of the CO<sub>2</sub> concentration value are 0.9576 and 18.6015, so the measurement results from the home-made instrument are reliable. In the home-made instrument the calibration spectrum of standard temperature and the calibration spectrum of stand pressure are used to invert the concentration. With the temperature changing, the temperature of the measured gas will vary, thus resulting in error. The research of environmental variable factors can improve the accuracy of concentration inversion. For example, compared with CO<sub>2</sub> absorption spectrum under 296 K, the CO<sub>2</sub> absorption spectrum under 297 K will have 1.8% spectrum deviation and its inversion concentration error is 0.41%. This is the main cause of inversion concentration error. Based on the above analysis, the absorption cross section is calculated by using the high-resolution transmission molecular absorption database parameters. Combining with the instrument line shape, the calibration spectra at different temperatures and pressures can be obtained. The calibration spectra at different temperatures and pressures are used to calibrate the concentration inversion. After calibration, compared with the measurement results of the background station instrument, the correlation coefficient and the root mean square error of the CO<sub>2</sub> concentration value are 0.9637 and 6.7803. The correlation coefficient of CO<sub>2</sub> concentration value measured by self-developed instrument is improved and root mean square error is reduced. The result shows that the calibration algorithm enhances the accuracy of the measurement results to a certain extent. The above results illustrate the reliability of the home-made FTIR instrument and this experiment provides important data, which lay the foundation for studying the home-made Fourier transform infrared spectrometer. Of course, improvement can be made in the following areas. Other minor factors may affect the effect of the inversion algorithm. The concentration inversion will have subtle differences at different bands of calibration spectra. So in order to improve the measurement accuracy, we need to choose more reasonable band inversion and more precise parameters from the high-resolution transmission molecular absorption database.

**Keywords:** FTIR, greenhouse gases, temperature, pressure

**PACS:** 32.30.Bv, 02.70.Hm, 07.57.Ty, 42.30.Kq

**DOI:** 10.7498/aps.70.20201672

<sup>\*</sup> Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41941011), the Key Research Program of Frontier Sciences of Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDY-SSW-DQC016), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2016YFC0201002, 2016YFC0803001-08), the Key RD Program of Anhui Province, China (Grant No. 1804d08020300).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: [xuliang@aiofm.ac.cn](mailto:xuliang@aiofm.ac.cn)