



波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)在线监测大气CO浓度

王振 杜艳君 丁艳军 李政 彭志敏

Monitoring of ambient carbon monoxide concentrations based on wavelength modulation direct absorption spectroscopy

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 044205 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20211772

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211772>

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>

波长调制-直接吸收方法在线监测大气中CH₄和CO₂浓度

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

物理学报. 2020, 69(6): 064205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191569>

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>

基于光强与吸收率非线性同步拟合的吸收光谱测量方法

Laser intensity and absorbance measurements by tunable diode laser absorption spectroscopy based on non-line fitting algorithm

物理学报. 2018, 67(5): 057801 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20171905>

基于非相干宽带腔增强吸收光谱技术对碘氧自由基的定量研究

Quantification of iodine monoxide based on incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy

物理学报. 2021, 70(15): 150702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210312>

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>

波长调制-直接吸收光谱 (WM-DAS) 在线监测大气 CO 浓度*

王振 杜艳君 丁艳军 李政 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)

(2021 年 9 月 23 日收到; 2021 年 10 月 20 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) 可测量吸收率函数和波长调制光谱 (WMS) 高信噪比的优点, 本文首先采用 WM-DAS 光谱, 在 50 cm 光程和室温低压下, CO 分子近红外 4300.7 cm^{-1} 谱线吸收率检测限低至 4×10^{-7} (200 s); 然后结合 120 m 长光程 Herriott 池, 在室温大气压下, 吸收率函数拟合残差标准差达到 5.1×10^{-5} (1 s). 最后利用长光程 WM-DAS 测量系统, 对不同浓度 (体积分数为 0.44×10^{-6} — 9.6×10^{-6}) CO 进行了动态测量, 并将其与腔衰荡光谱 (CRDS) 进行比较; 实验结果表明: 本文采用的长光程 WM-DAS 与 CRDS 方法测量结果相同, 其中长光程 WM-DAS 系统 CO 浓度检测限低至 0.9×10^{-9} (200 s), 系统简单且测量速度远快于 CRDS. 与此同时, 利用建立的长光程 WM-DAS 测量系统连续监测 1 个月时间内大气痕量 CO 浓度及其变化趋势, 测量结果与中国环境监测总站测量结果高度一致.

关键词: 波长调制-直接吸收光谱, 腔衰荡光谱, 吸收率函数, CO 浓度监测

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

DOI: 10.7498/aps.71.20211772

1 引言

一氧化碳 (CO) 是大气观测的重要参数之一, 与空气质量有关, 在对流层化学中起着重要作用, 是生物质和化石燃料燃烧产生的 CO_2 , CH_4 和 H_2 排放的重要示踪剂^[1,2]. 大气中 CO 常用监测方法有: 气相色谱 (GC)^[3] 法, 即利用色谱柱从大气中分离出 CO 再采用火焰电离或电子俘获探测器进行测量, 检测限低至约 0.1×10^{-9} ; 傅立叶变换红外吸收光谱 (FTIR) 常利用 CO 分子 $2150\text{--}2320\text{ cm}^{-1}$ 特征吸收光谱并结合多次反射池, 检测限低至约 0.2×10^{-9} ^[4].

上述测量方法对预处理要求较高, 系统复杂且响应速度慢. 可调谐半导体激光吸收光谱 (TDLAS) 具有波长选择性强、测量速度快、免标定等优点^[5,6].

其中, 直接吸收光谱 (DAS) 原理简单, 可测量气体吸收率函数, 广泛应用于环境监测和工业过程气体分析等领域^[7,8]. 然而, 激光强度波动、光电探测器暗噪声、 $1/f$ 噪声等限制了 DAS 测量灵敏度的进一步提高^[9,10]. 在大气痕量 CO 浓度测量中, 目前多选择中红外强吸收谱线以提升测量灵敏度, 如采用 $4.57\text{ }\mu\text{m}$ 的量子级联激光器 (QCL) 并结合多次反射池, CO 检测限可至约 1×10^{-9} ^[11–13]; 或者采用高频调制的波长调制光谱 (WMS) 方法提升测量信噪比, 通过提取高信噪比的 2 次谐波信号, 并可结合光声光谱 (PAS)^[14] 或光热光谱^[15], 实现低至约 1×10^{-9} 的检测限^[16–19]; 以及采用等效光程 km 级的积分腔输出光谱 (ICOS)^[20] 实现 10^{-9} — 10^{-12} 级的 CO 检测. 由于中红外 QCL 多为自由空间光输出且成本较高, 因而也有科研工作者采用易于光纤耦合的近红外激光器进行 CO 测量, 如采用

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB2006002) 和国家自然科学基金 (批准号: 11972213, 51906120) 资助的课题.

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

垂直腔面发射激光器 (VCSEL)^[21–23], 利用 $2.3\ \mu\text{m}$ 附近的 CO 特征吸收谱线, 结合 WMS 方法, 在较短光程 (40 cm) 时检测限可达到约 0.4×10^{-6} ; 以及采用 $2.3\ \mu\text{m}$ 分布反馈 (DFB) 半导体激光器结合石英增强光声光谱 (QEPAS), 最小可探测 CO 体积分数达到 43.3×10^{-6} ^[24]; 或采用腔增强吸收光谱方法, 在常压和有效光程 1545.6 cm 条件下最小可探测 CO 体积分数约 34×10^{-6} ^[25]; 或采用近红外 $1.57\ \mu\text{m}$ 的 DFB 半导体激光器, 利用腔衰荡光谱 (CRDS) 方法实现大气 CO 监测^[2,26]. 上述 WMS 方法通常需标定, 而 PAS, ICOS, CRDS 操作及维护较复杂且成本较高. 近年来, Du 等^[27]提出了一种基于正弦调制和频谱分析的波长调制-直接吸收光谱 (WM-DAS) 方法, 该方法将谐波分析引入 DAS 中, 同时具有 WMS 高信噪比和 DAS 免标定的优点, 吸收率函数拟合残差标准差低至 1×10^{-5} ^[28].

因此, 与上述 WMS、光声、腔增强、腔衰荡光谱以及采用中红外 QCL 测量不同, 本文采用免标定、高信噪比的 WM-DAS 方法, 结合 Herriott 多通池实现了大气中痕量 CO 浓度连续在线监测. 首先, 采用该方法在常温低压及光程 0.5 m 条件下, 连续静态测量 CO 分子 $4300.7\ \text{cm}^{-1}$ 谱线的吸收率函数, 得到最小可探测吸收率约为 4×10^{-7} , 验证该方法的高信噪比; 然后, 采用 WM-DAS 方法结合 120 m 的 Herriott 池, 对室温常压下 $4300.7\ \text{cm}^{-1}$ 谱线吸收率函数进行静态测量, 并对不同浓度 CO 进行动态测量, 与高精度的 CRDS 测量结果进行对比. 最后, 利用长光程 WM-DAS 测量系统连续监测大气 CO 约一个月时间, 并与中国环境监测总站测量结果进行比较分析.

2 实验系统

图 1(a) 为 WM-DAS^[27,28] 系统, 包括 0.5 m 的单程池和 Herriott^[29] 型多通池, 0.5 m 单程池两端采用双楔角 GaF_2 窗口以减小干涉, Herriott 池由一对间隔约 1 m、曲率半径 2 m 的镀银反射镜 (反射率约 98%) 组成, 总光程约为 120 m. 激光光源采用中心波长 2327 nm 的 DFB 半导体激光器, 激光相对波长采用干涉仪 (SA200-12B, $\text{FSR} = 1.5\ \text{GHz}$, Thorlabs) 标定. 激光经准直器后, 通过单面楔形 GaF_2 窗口进入 Herriott 池以减小干涉. 激光在两个反射镜多次反射, 出射光强经探测器 (MIP-DP-

10M, VIGO) 接收并通过高速数据采集卡 (40 MHz, 12 bit, PCI8502, ART) 采集.

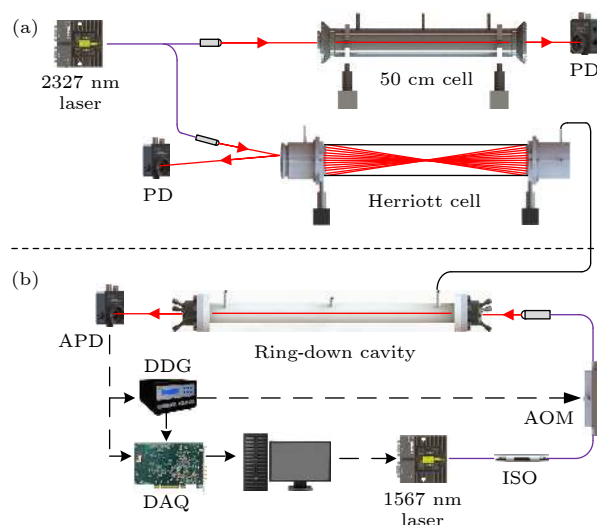


图 1 实验系统 WM-DAS (a) 与 CRDS (b). ISO, 光纤隔离器; AOM, 声光调制器; APD, 雪崩光电二极管; PD, 光电二极管; DDG, 数字延迟发生器; DAQ, 数据采集卡

Fig. 1. System schematic diagram of WM-DAS (a) and CRDS (b). ISO, fiber isolator; AOM, acousto-optic modulator; APD, avalanche photodiode; PD, photodiode; DDG, digital delay generator; DAQ, digital acquisition.

图 1(b) 为 CRDS^[2,26] 系统, 考虑到 2327 nm 中红外 CRDS 系统复杂且昂贵, 本文 CRDS 测量系统中激光光源采用中心波长 1567 nm 的 DFB 半导体激光器, 激光束通过光隔离器以减少对激光器的光反馈, 再通过声光调制器 (G-1550-80) 后进入衰荡腔. 衰荡腔由一对高反射率 (反射率约 99.9989 % @ 1567 nm, ATF) 镜片组成, 镜片间距 50 cm. 通过信号发生器和电压放大器产生周期性高压信号, 驱动压电陶瓷扫描腔长, 确保腔长扫描范围大于一个自由光谱区 (FSR), 使得任意波长的激光均可耦合进腔内. 腔出射光由高增益的雪崩光电探测器 (APD410C, Thorlabs) 接收, 当探测器达到预设触发电平 (4.9 V) 时, 数字延迟发生器 (Model 577, BNC) 发送脉冲信号, 关闭声光调制器, 从而切断入射激光, 腔出射光强呈单指数衰减. 利用数据采集卡同时采集数字延迟发生器的脉冲信号和腔出射光强信号, 并采用 LabVIEW 联合 MATLAB 程序对出射光强信号实时处理, 快速拟合^[30]得到衰荡时间. 通过波长计 (671A, Bristol) 获得激光电流与波长 ν 的关系, 步进式扫描激光电流来改变激光波长 ν , 得到随波长改变的衰荡时间

$\tau(v)$, 采集多个扫描周期并平均以提高信噪比. 通过公式 $1/(c\tau(v)) = \kappa(v) + \kappa_0$ 将衰荡时间 $\tau(v)$ 转换为吸收系数 $\kappa(v)$, 其中 c 为光速, κ_0 表示镜面反射、散射、吸收等导致的损耗^[2,26], 对 $1/(c\tau(v))$ 拟合即可得到待测气体分子光谱参数. 衰荡腔和 Herriott 池通过聚四氟管线联通, 保证两气体池内的气体压力、温度和浓度完全相同.

3 测量方法与分析

3.1 WM-DAS 原理及实验验证

WM-DAS^[27,28] 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实部和虚部. 激光瞬时频率可表示为

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

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, 这些参数可通过干涉仪标定得到, 如图 2(a) 所示. 令

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

其中, $-1 \leq x \leq 1$. 将 (3) 式代入 (1) 式和 (2) 式, 即可得到激光光强 I 及激光频率 v 与系数 x 之间的关系:

$$\begin{aligned} I(x) &= \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cdot \cos[k \cdot (\arccos x \pm \eta)] \\ &\quad \pm \sum_{k=0}^{\infty} B_k \cdot \sin[k \cdot (\arccos x \pm \eta)], \quad (4) \\ v(x) &= \nu_0 + a_1 x + a_2 \cdot \left[(2x^2 - 1) \cos \varphi_2 \right. \\ &\quad \left. \pm 2x \sin \varphi_2 \sqrt{1 - x^2} \right]. \quad (5) \end{aligned}$$

实际测量中, 对测量的激光光强进行傅里叶变换得到 A_k 和 B_k , 如图 2(b) 所示, 代入 (4) 式可得到重构的光强 I 与 x 的关系, 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 v 与 x 的关系, 进而得到重构的光强 I 与频率 v 的关系 $I(v)$, 复现吸收率函数:

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

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, $\varphi(v)$ 是线型函数, $I_t(v)$ 和 $I_0(v)$ 分别为重构的透射光强和激光入射光强. 在常压下, 碰撞展宽占据主要地位, $\varphi(v)$ 可用 Voigt 线型^[31] 描述, 较低压力时由于 Dicke 收敛效应明显, 需采用 Rautian 线型^[32] 描述.

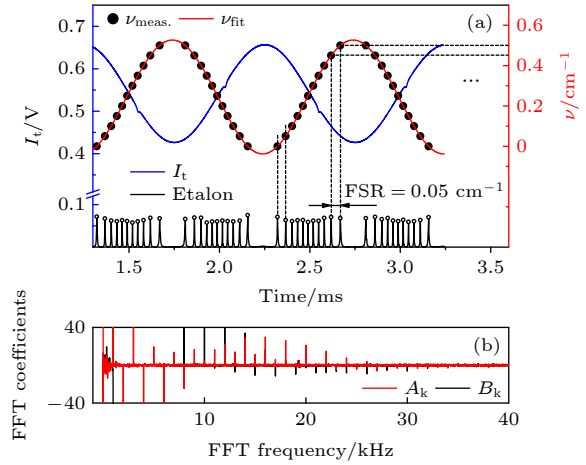


图 2 (a) WM-DAS 波长标定; (b) 测量光强 I_t 的傅里叶系数

Fig. 2. (a) Wavelength calibration of WM-DAS; (b) Fourier coefficients of the measuring light intensity I_t .

在文献 [28] 中, WM-DAS 方法单次测量的吸收率函数拟合残差标准差低至约 1×10^{-5} , 但未分析连续测量时吸收率的检测限. 为此, 本文设计了带双面楔形 GaF_2 窗口 (减小干涉, 增大 $2.3 \mu\text{m}$ 激光透过率) 的 0.5 m 单程气室以验证 WM-DAS 方法检测限. 首先, 采用 WM-DAS 对 CO 分子 4300.7 cm^{-1} 吸收谱线的吸收率函数进行了单次静态测量, 谱线参数来源于 HITRAN 数据库^[33]. CO 标准气的体积分数分别为 101×10^{-6} 和 53×10^{-6} , 气室内压力和温度分别为 26 kPa 和 290 K . 在保证激光中心频率不变的条件下, 微调激光器电流和温度, 使探测器接收光强幅值均值约为其量程的 $1/2$. 正弦波调制频率为 1 kHz , 共采集 100 个周期 (10^5 点, 用时 100 ms), 并对采集信号进行傅里叶变换, 利用 (4) 式和 (5) 式重构得到吸收率函数, 如图 3(a) 所示. 在常温低压下, 体积分数为 101×10^{-6} 和 53×10^{-6} 对应的谱线吸收峰值分别为 0.164% 和 0.084% , 残差标准差分别为 2.6×10^{-5} 和 3.3×10^{-5} , 略大于文献 [28] 的测量结果.

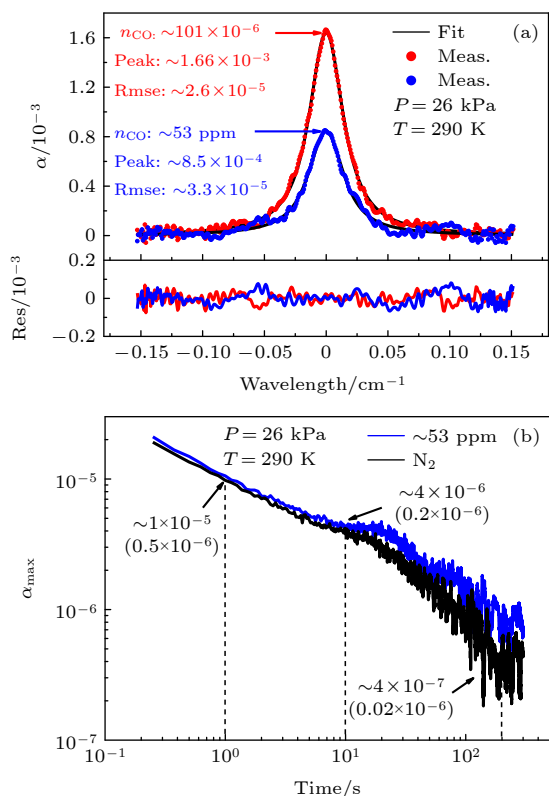


图3 (a) 压力 26 kPa、温度 290 K 时, WM-DAS 单次测量体积分数为 101×10^{-6} 和 53×10^{-6} 的 CO 吸收率函数; (b) 53×10^{-6} 标气和纯 N₂ 时吸收率峰值的 Allan 标准差

Fig. 3. (a) CO absorptivity function of 101×10^{-6} and 53×10^{-6} measured by WM-DAS at 26 kPa and 290 K; (b) Allan standard deviation of the peak absorptivity at 53×10^{-6} and pure N₂.

为了进一步分析 WM-DAS 方法测量吸收率函数的检测限, 在 CO 体积分数为 53×10^{-6} 、压力 26 kPa 和温度 290 K 条件下, 长时间测量 0.5 m 气室内 CO 分子 4300.7 cm^{-1} 谱线吸收率函数. 为提升单次测量速率, 采用近似算法^[34]替代 Voigt 和 Rautian 线型中积分形式的复数误差函数^[31,32], 再利用 Levenberg-Marquardt 算法实现吸收率函数快速拟合, 时间约为 10 ms; 并采用 5 kHz 调制频率, 将 100 个周期的采样时间缩短为 20 ms, 采集卡内存数据读取约 90 ms, 单次测量总时间约 0.12 s, 测量速率达到 500 次/min. 测量吸收率峰值的 Allan 标准差^[35]如图 3(b) 所示, 积分时间 1 s 时吸收率检测限达到 1×10^{-5} , 10 s 时达到 4×10^{-6} , 接近于文献^[36]的测量结果, 检测限随着时间延长进一步降低, 在积分时间 200 s 时, 53×10^{-6} 标气和零气 (N₂) 的检测限分别低至 6×10^{-7} 和 4×10^{-7} , 等效吸收系数最小可达到 $8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 量级, 接近 CRDS^[2,26] 测量范围.

3.2 CRDS 原理及实验验证

在 CRDS 中, 气体吸收系数 (κ) 与衰荡时间 (τ) 存在如下关系^[2,26]:

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

其中, 参数 S , P , T , X 和 $\varphi(\nu)$ 定义与 (6) 式相同; c 为光速; τ_0 为空腔衰荡时间, 其值取决于腔内镜面透射、颗粒散射、杂质吸收等导致的损耗, 在较窄的波长范围内可认为是常数. 因此吸收光谱的拟合实际只需对测量的 $(c\tau)^{-1}$ 拟合即可. 文献^[36–39]详细描述了腔衰荡光谱系统的具体测量过程, 由于本文采用了更高反射率的镜片, 在实验中通过降低压电陶瓷扫描速率至 5–10 Hz 以提升纵模光强, 进而提升衰荡信号的信噪比, 测得的衰荡时间随激光电流的变化如图 4 所示. 激光电流采用锯齿波扫描, 扫描周期约 40 s, 空腔衰荡时间约 150 μs . 腔体充入待测气体 CO 后, 气体中微量 H₂O 及其他杂质增大了腔的损耗, 因而基线衰荡时间为 146 μs , 略小于空腔衰荡时间.

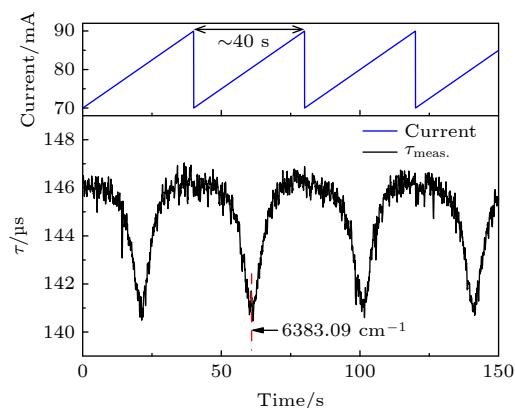


图4 激光电流以锯齿波形式扫描时, 衰荡时间(黑色)与激光电流(蓝色)的关系

Fig. 4. Relationship between the decay time (black) and the laser current (blue) when the laser current is scanned in the form of saw tooth wave.

3.3 两种方法对比

大气中 CO 平均体积分数约为几百 $\times 10^{-9}$, 如 3.1 节所述, 虽然 0.5 m 光程时 WM-DAS 单次检测具有极高的信噪比, 在 10 s 积分时间内最低检测限可达到 0.2×10^{-6} , 但仍然难以满足大气 CO 浓度的在线监测需求. 为此, 本文采用 WM-DAS 方法结合长光程 Herriott 池 (光程约 120 m) 以实现大气中痕量 CO 浓度的在线监测, 理论上检测限

可达到 0.8×10^{-9} . 为验证长光程 WM-DAS 测量系统的精度, 在体积分数约 3×10^{-6} 、压力 1 atm 和温度 300 K 条件下, 对 4300.7 cm^{-1} 谱线 (谱线强度 $2.625 \times 10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$) 的吸收率函数进行了静态测量, 测量结果如图 5(a) 所示. 正弦波调制频率为 1 kHz, 共采集 10^3 个周期, 数据采集与处理总用时约 1 s. 实际测量中, 由于 Herriott 池体积较大且光路较复杂, 易受低频振动、激光干涉影响, 但 WM-DAS 方法通过傅里叶变换并提取特征频率复现吸收率函数, 可以有效减小干涉及低频振动带来的影响, 谱线拟合残差标准差约为 5.1×10^{-5} , 略高于 3.1 节单光程测量结果, 信噪比达到 293 (峰值与残差标准差比值).

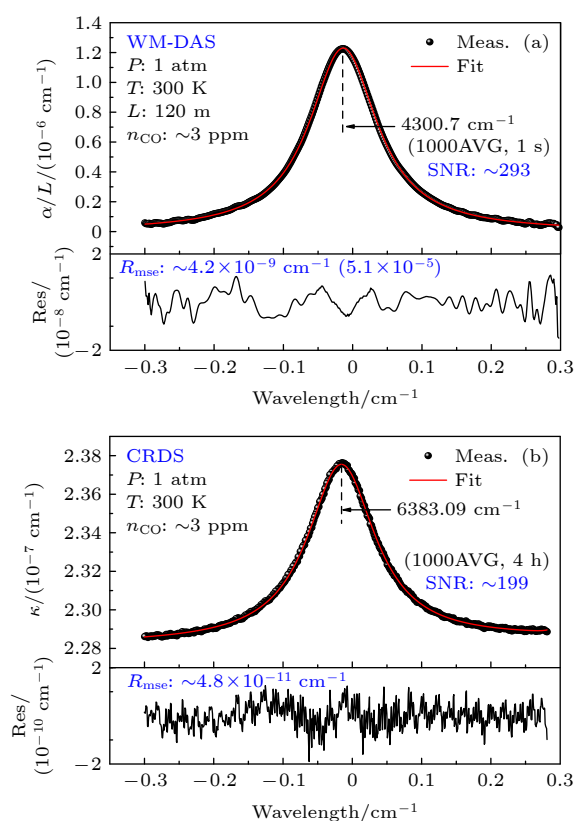


图 5 (a) WM-DAS 测量的 CO (4300.7 cm^{-1}) 吸收系数函数, 采集 10^3 周期, 总用时 1 s; (b) CRDS 测量的 CO (6383.09 cm^{-1} 、线强度约为 4300.7 cm^{-1} 的 0.77 %) 吸收系数函数, 平均 10^3 次, 总用时 4 h

Fig. 5. (a) CO (4300.7 cm^{-1}) absorption coefficient function measured by WM-DAS, 10^3 cycles of collection, and the total time is ~1 second; (b) absorption coefficient function of CO (6383.09 cm^{-1} , the line strength is about 0.77% of 4300.7 cm^{-1}) measured by CRDS, with an average of 10^3 times, with a total time of 4 hours.

CRDS 系统选用 1567 nm 的 DFB 激光器及反射率约 99.9989 % 的镜片, 空腔衰荡时间接近

$150 \text{ } \mu\text{s}$, 衰荡时间波动约 $0.5 \text{ } \mu\text{s}$. 采用 CO 分子 6383.09 cm^{-1} 谱线进行测量, 在压力 1 atm、温度 300 K, 体积分数约 3×10^{-6} 和谱线强度 $2.021 \times 10^{-23} \text{ (cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2}))$ 时, 采集 10^3 个周期 (共计 4 h) 的衰荡时间并平均, 最后得到的吸收系数如图 5(b) 所示, 吸收系数拟合残差标准差低至约 $4.8 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$, 信噪比约为 199.

两种方法均采集 10^3 个周期的数据并处理, 虽然 WM-DAS 拟合残差标准差约 $4.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 比 CRDS 高约 2 个数量级, 但 WM-DAS 系统操作简单, 成本低且测量速度快.

为了分析长光程 WM-DAS 和 CRDS 的检测限, 实验中将 Herriott 池和衰荡腔通过管线串联, 确保两者的温度、压力和组分浓度完全一致. 在压力 1 atm、温度 300 K, 体积分数约 3×10^{-6} 条件下, 采用两种方法对 CO 气体浓度进行了长时间测量, 得到浓度的 Allan 标准差如图 6 所示. 当积分时间 1 s 时, 长光程 WM-DAS 和 CRDS 最小可探测的体积分数分别为 11×10^{-9} (等效吸收系数为 $4.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) 和 80×10^{-9} ($2.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$), 积分时间 70 s 时, CRDS 达到最低检测限 6×10^{-9} ($1.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$), 优于文献 [37–39] 的结果, 此时 WM-DAS 检测限低至 1.6×10^{-9} ($6.2 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$); 当积分时间 200 s 时, WM-DAS 达到最低检测限 0.9×10^{-9} ($3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$). 上述结果表明, 长光程 WM-DAS 最小可探测吸收系数高于 CRDS, 但由于长光程 WM-DAS 可选择 CO 更强吸收谱线、系统简单且速度快, 最小可探测浓度低于 CRDS.

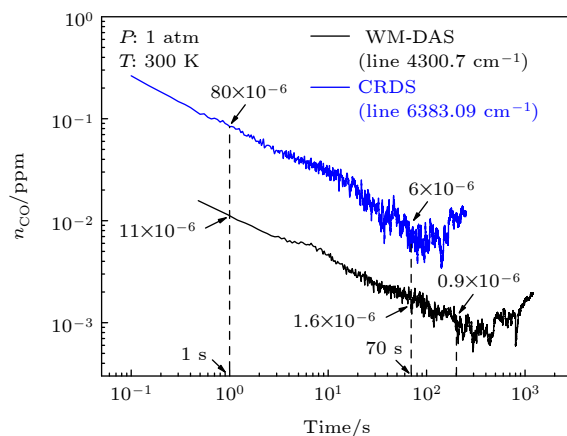


图 6 WM-DAS 和 CRDS 两种方法测量 CO 浓度的 Allan 标准差

Fig. 6. Allan standard deviation of CO concentration measured by WM-DAS and CRDS.

4 实验结果与分析

4.1 不同浓度 CO 动态测量

在室温 (300 K)、常压 (1 atm) 条件下, 通过质量流量计控制 N_2 (99.999 %) 和 $CO(101 \times 10^{-6}$, 背景气 N_2) 的流量, 配置低浓度 ($1.3\text{--}9.6 \times 10^{-6}$) 和极低浓度 ($0.44\text{--}1.33 \times 10^{-6}$) 的 CO 气体, 依次进入衰荡腔和 Herriott 池, 气体流量约 1 L/min. 每种浓度测量时间约 30 min, 测量结果如图 7 所示. 不同浓度下两种方法测量结果一致, 但较低浓度 ($0.44\text{--}1.33 \times 10^{-6}$) 时, 考虑到 6383.09 cm^{-1} 谱

线强度仅为 $2.021 \times 10^{-23} (\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2}))$, 谱线中心频率处因气体吸收而导致的衰荡时间减小为 $0.8\text{--}2\text{ }\mu\text{s}$ (空腔衰荡时间约 $150\text{ }\mu\text{s}$), 略高于测量噪声 (约 $0.5\text{ }\mu\text{s}$), 因此 CRDS 测量信噪比较低. 不同浓度下, WM-DAS 测量的浓度标准差 (约 0.02×10^{-6}) 和测量速度 (约 1 s) 均优于 CRDS (0.1×10^{-6} 和约 40 s), 但 Herriott 池体积偏大 (5 L, 衰荡腔约 0.5 L) 导致气体更新速率较慢, 进而影响响应时间, 但实际应用中可通过方案设计减小腔体体积以提高气体更新速率^[29].

在浓度稳定时, 各种浓度下两种方法测量的吸收系数如图 8 所示. CRDS 吸收系数拟合残差标准

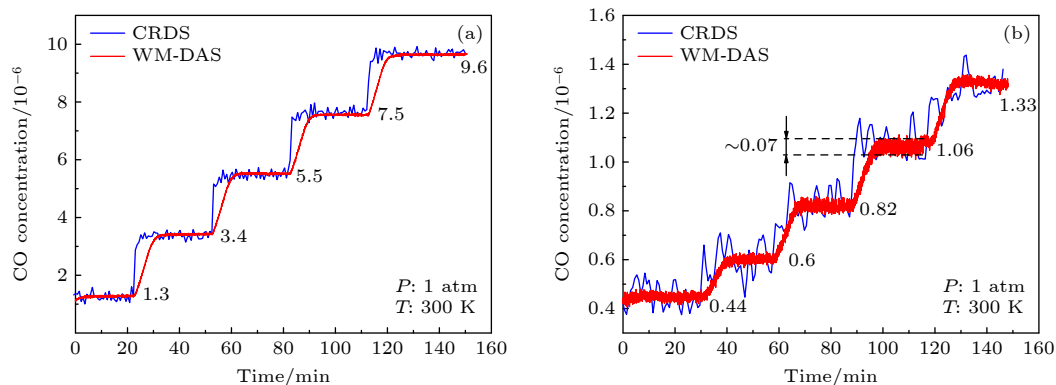


图 7 不同浓度配比下, WM-DAS(红色)和 CRDS(蓝色)连续测量结果 (a) 低浓度 ($1.3 \times 10^{-6}\text{--}9.6 \times 10^{-6}$); (b) 极低浓度 ($0.44 \times 10^{-6}\text{--}1.33 \times 10^{-6}$)

Fig. 7. Continuous measurement results of WM-DAS (red) and CRDS (blue) under different concentration ratios: (a) Low concentration ($1.3 \times 10^{-6}\text{--}9.6 \times 10^{-6}$) (b) extremely low concentration ($0.44 \times 10^{-6}\text{--}1.33 \times 10^{-6}$).

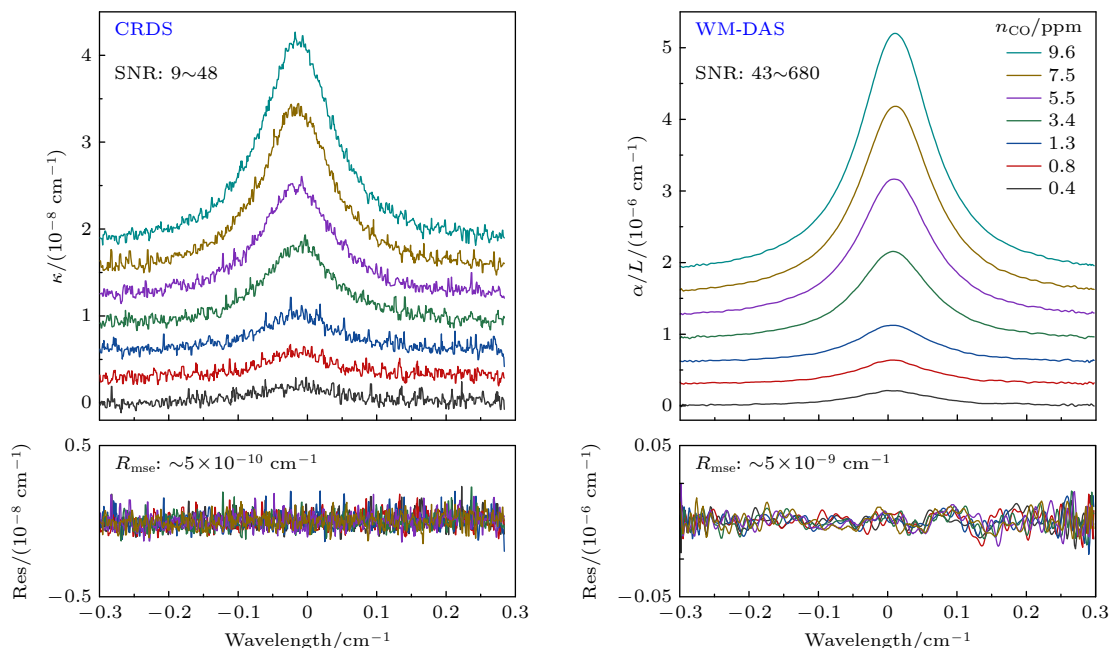


图 8 WM-DAS 和 CRDS 测量的不同浓度下 CO 的吸收系数 (去除了 CRDS 测量的吸收系数基线以便于比较)

Fig. 8. Absorption coefficient of CO measured by WM-DAS and CRDS at different concentrations (the baseline of absorption coefficient measured by CRDS is removed).

差约 $5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, WM-DAS 约为 $5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ (5×10^{-5}). 在 0.44×10^{-6} 时, 由于 CRDS 采用 6383.09 cm^{-1} 谱线, 谱线峰值处因吸收导致的衰荡时间减小为约 $0.8 \mu\text{s}$, 仅略大于测量噪声, 对应的吸收系数峰值和信噪比分别为 $1.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 和 9, 测量速率约为 40 s, 而 WM-DAS 采用 4300.7 cm^{-1} 谱线, 吸收系数峰值和信噪比分别为 $1.6 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$ 和 43, 且测量速率为约 1 s. 上述实验结果表明: WM-DAS 方法通过提取吸收的特征频谱, 有效减小了噪声及干涉影响, 且测量速率约为 1 s, 采用长光程 WM-DAS 系统可以满足大气 CO 浓度高精度在线监测需求.

4.2 大气痕量 CO 连续监测

考虑到大气中 CO 浓度变化较慢, 通过质量流量计控制进入气室的流量为 3 L/min , 室外采样点距离地面高度约 4 m , 采用长光程 WM-DAS 系统连续测量室外大气 CO 浓度, 并与中国环境监测总站 (CNEMC) 北京海淀万柳监测点 (与本文取样点直线距离约 5 km) 每日测量结果进行对比, 如图 9 所示. CO 体积分数 (绿色实心点) 范围在 $0.2\text{--}1.2 \times 10^{-6}$, 平均体积分数约 0.5×10^{-6} . 单日 CO 浓度波动较大, 这可能与取样点周围车辆、实验室设备排放和空气流动有关, 这表明 CO 存在较快的时间和空间变异性^[1]. 大气中 CO 浓度每日测量数据 (约 7×10^4 个) 的均值 (蓝色点线) 与监测点每日 CO 浓度 (红色点线) 高度一致, 且与监测点每日

PM2.5 浓度 (黑色点线) 相关度较高, 间接反应空气质量, 与文献 [1–4] 结论一致.

5 结 论

本文选用 2327 nm 的 DFB 激光器, 验证了 WM-DAS 方法在光程 0.5 m 、室温低压下 CO 分子 4300.7 cm^{-1} 谱线吸收率的检测限 (4×10^{-7} (200 s)), 并利用该方法结合 120 m 长光程 Herriott 池于室温常压下静态测量该谱线, 单次测量拟合残差标准差约 5.1×10^{-5} , 最低检测限低至约 0.9×10^{-9} (200 s). 采用流动配气方式对不同体积分数 ($0.4\text{--}9.6 \times 10^{-6}$) 的 CO 进行了连续监测, 并将监测结果与高精度 CRDS 方法测量结果进行比较. 结果表明: 长光程 WM-DAS 与 CRDS 方法测量结果一致, 测量速度远快于 CRDS, 测量系统简单且稳定. 最后利用长光程 WM-DAS 系统连续监测大气痕量 CO 浓度 1 个月时间, 测量结果与中国环境监测总站北京海淀万柳监测点的测量结果高度一致.

参考文献

- [1] Zellweger C, Steinbrecher R, Laurent O, Lee H, Kim S, Emmenegger L, Steinbacher M, Buchmann B 2019 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 5863
- [2] Chen H, Karion A, Rella C W, Winderlich J, Gerbig C, Filges A, Newberger T, Sweeney C, Tans P P 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1031
- [3] van der Laan S, Neubert R E M, Meijer H A J 2009 *Atmos. Meas. Tech.* **2** 549
- [4] Hammer S, Griffith D W T, Konrad G, Vardag S, Caldow C, Levin I 2013 *Atmos. Meas. Tech.* **6** 1153
- [5] Adámek P, Olejníček J, Čada M, Kment Š, Hubička Z 2013 *Opt. Lett.* **38** 2428
- [6] Goldenstein C S, Spearrin R M, Jeffries J B, Hanson R K 2016 *Prog. Energy Combust.* **60** 132
- [7] Witzel O, Klein A, Meffert C, Wagner S, Kaiser S, Schulz C, Ebert V 2013 *Opt. Express* **21** 19951
- [8] Hanson R K 2011 *Proc. Combust. Inst.* **33** 1
- [9] Pal M, Maity A, Pradhan M 2018 *Laser Phys.* **28** 105702
- [10] Maity A, Pal M, Banik G D, Maithani S, Pradhan M 2017 *Laser Phys. Lett.* **14** 115701
- [11] Zhou S, Liu N W, Shen C Y, Zhang L, He T B, Yu B L, Li J S 2019 *Spectrochim. Acta A* 2019 **223** 117332
- [12] Tang Y Y, Liu W Q, Kan R F, Liu J G, He Y B, Zhang Y J, Xu Z Y, Ruan J, Geng H 2011 *Opt. Express* **19** 20224
- [13] Kasyutich I V L, Holdsworth R J, Martin P A 2008 *Appl. Phys. B* **92** 271
- [14] Stefan'ski P, Lewicki R, Sanchez N P, Tarka J, Griffin R J, Rzeghi M, Tittel F K 2014 *Appl. Phys. B* **117** 519
- [15] Qiao S D, Ma Y F, He Y, Patimisco P, Sampaolo A, Spagnolo V 2021 *Opt. Express* **29** 25100
- [16] Dang J M, Yu H Y, Sun Y J, Wang Y D 2017 *Infrared Phys.*

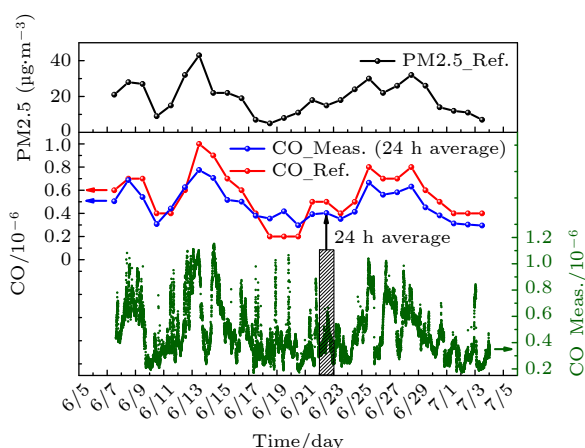


图 9 大气痕量 CO 连续监测原始数据 (绿色) 及 24 h 平均 (蓝色), 以及监测总站测量的 CO (红色) 及 PM2.5 (黑色)

Fig. 9. Atmospheric trace CO continuous monitoring raw data (green) and 24-hour average (blue), CO (red) and PM2.5 (black) measured by the monitoring station.

- Technol.* **82** 183
- [17] Li J S, Parchatka U, Fischer H 2013 *Sens. Actuators, B* **182** 659
- [18] Wei M, Ye Q H, Kan R F, Chen B, Yang C G, Xu Z Y, Chen X, Ruan J, Fan X L, Wang W, Hu M, Liu J G 2016 *Chin. Phys. B* **25** 094210
- [19] Lan L J, Ding Y J, Peng Z M, Du Y J, Liu Y F, Li Z 2014 *Appl. Phys. B* **117** 543
- [20] Silva M L, Wainner R T, Sonnenfroh D M, Rosen D I, Allen M G, Risby T H 2005 *Proc. SPIE*, November 17, 2005 p6010
- [21] Hangauer A, Chen J, Strzoda R, Ortsiefer M, Amann M C 2008 *Opt. Lett.* **33** 1566
- [22] Hangauer A, Chen J, Strzoda R, Fleischer M, Amann M C 2013 *Opt. Express* **22** 13680
- [23] Ortsiefer M, Neumeyr C, Roskopf J, Arafim S, Böhm G, Hangauer A, Chen J, Strzoda R, M.-C. Amann M C 2011 *Proc. SPIE* **7945** 794509
- [24] Ma Y F, Yu G, Zhang J B, Yu X, Sun R 2015 *J. Opt.* **17** 055401
- [25] Lou D C, Rao W, Wang K, Song J L, Jiang Y J 2020 *Global Intelligent Industry Conference 2020 Proc. SPIE* March 18, 2021, p117801P
- [26] Chen B, Zhou Z Y, Kang P, Liu A W, Hu S M 2015 *Spectrosc. Spect. Anal.* **35** 971 (in Chinese) [陈兵, 周泽义, 康鹏, 刘安雯, 胡水明 2015 *光谱学与光谱分析* **35** 971]
- [27] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 681
- [28] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 616
- [29] Maity A, Pal M, Banik G D, Maithani S, Pradhan M 2017 *Laser Physics Letters* **14** 115701
- [30] 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
- [31] Li J D, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2020 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **254** 107216
- [32] Li J D, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2021 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **272** 107790
- [33] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. 2017 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **203** 3
- [34] Boyer W, Lynas-Gray A E 2014 *MNRAS* **444** 2555
- [35] Allan D W 1966 *Proc. IEEE* **54** 221
- [36] Zhao G, Tan W, Jia M Y, Hou J J, Ma W G, Dong L, Zhang L, Feng X X, Wu X C, Yin W B, Xiao L T, Axner O, Jia S T 2016 *Sensors* **16** 1544
- [37] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 064204 (in Chinese) [王振, 杜艳君, 丁艳军, 彭志敏 2020 *物理学报* **69** 064204]
- [38] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2019 *Acta Phys. Sin.* **68** 204204 (in Chinese) [王振, 杜艳君, 丁艳军, 彭志敏 2019 *物理学报* **68** 204204]
- [39] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2020 *Sensors* **20** 585

Monitoring of ambient carbon monoxide concentrations based on wavelength modulation direct absorption spectroscopy^{*}

Wang Zhen Du Yan-Jun Ding Yan-Jun Li Zheng Peng Zhi-Min[†]

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

(Received 23 September 2021; revised manuscript received 20 October 2021)

Abstract

Wavelength modulation-direct absorption spectroscopy (WM-DAS) has the advantages of both direct absorption spectroscopy (DAS) measurable absorptivity function and wavelength modulation spectrum (WMS) with high signal-to-noise ratio (SNR). In this paper, the WM-DAS spectrum is used to measure the absorptivity of 4300.7 cm⁻¹ line of CO molecule and the detection limit is as low as 4×10^{-7} (200 s) at 0.5 m optical path, room temperature and low pressure. Then, through combining the WM-DAS spectrum with a 120 m long optical path Herriott cell, at room temperature and atmospheric pressure, the standard deviation of the fitting residual error of the absorptivity function is reduced down to $\sim 5.1 \times 10^{-5}$ (1 s). Finally, different concentrations of CO are continuously monitored by long-path WM-DAS measurement system, and compared with the results obtained from the cavity ring-down spectroscopy (CRDS). The experimental results show that the measurement results from the long-path WM-DAS and CRDS method are the same. The detection limit of CO concentration in long-path WM-DAS system is as low as 0.9 ppb (200 s), and the WM-DAS system is simple and the measurement speed is much faster than CRDS. At the same time, the long-path WM-DAS system is used to continuously monitor the atmospheric trace CO concentration and trend for one month, and the measured results are highly consistent with those from the China Environmental Monitoring Station.

Keywords: wavelength modulation-direct absorption spectroscopy, cavity ring down spectroscopy, absorptivity function, monitoring of CO concentration

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

DOI: 10.7498/aps.71.20211772

^{*} Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFB2006002) and the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 11972213, 51906120).

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