基于 TDLAS 直接吸收的 CO_2 浓度监测技术研究

孙加运[1]，信丰鑫[2]，朱金山[1]

(1. 山东科技大学 测绘科学与工程学院，山东 青岛 266590；2. 中国海洋大学 信息科学与工程学院，山东 青岛 266003)

摘　要：二氧化碳(CO_2)作为最主要的温室气体，能够引发许多气候变化和生态环境问题，因此需要监测大气环境中 CO_2 的浓度。根据可调谐半导体激光吸收原理，采用直接吸收的方法，在室温下扫描 DFB 激光器波长，得到 CO_2 在 2 002 nm 附近的吸收光谱。同时根据 Lambert-Beer 定律反演出 CO_2 浓度，为了验证反演精度，选用 LGR 温室气体分析仪进行对比，两组数据绝对误差在 2.5 ppm 左右，相关系数为 0.986 4。长时间对比测量结果的绝对误差在 9.8 ppm 左右，相关系数为 0.933。TDLAS 测量结果与 LGR 一致性较好，系统较稳定能够满足实验要求。该研究为仪器的小型化和室内 CO_2 的长时间测量提供了基础。

关键词：可调谐半导体吸收光谱；Lambert-Beer 定律；直接吸收；LOS Gatos Research(LGR)

中图分类号：P412　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：1672-3767(2017)03-0025-07

Study on Monitoring Technology of Carbon Dioxide Concentration Based on TDLAS Direct Absorption

SUN Jiayun[1], XIN Fengxin[2], ZHU Jinshan[1]

(1. College of Geomatics, Shandong University of Science and Technology, Qingdao, Shandong 266590, China;
2. College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266003, China)

Abstract: As the most important greenhouse gas, carbon dioxide (CO_2) can lead to many problems of climate change and ecological environment. Therefore, it is necessary to monitor the concentration of CO_2 in the atmosphere. Based on the tunable diode laser absorption principle, this paper used the method of direct absorption and scanned the wavelength of DFB laser at room temperature to obtain the CO_2 absorption spectrum of 2 002 nm. At the same time the CO_2 concentration was inverted according to Lambert-Beer theorem. To verify the accuracy of the inversion, LGR greenhouse gas analyzer was used for comparison. The results show that the absolute error of the two sets of data is 2.5 ppm and the correlation coefficient is 0.986 4. The absolute error of the measured result is about 9.8 ppm for a long time, and the correlation coefficient is 0.933. The measurement results of TDLAS are consistent with LGR and the system is stable enough to meet the experimental requirements. This study provides the basis for the miniaturization of the instrument and the long-term measurement of indoor CO_2.

Key words: tunable diode absorption spectroscopy; Lambert-Beer law; direct absorption; Los Gatos Research

近年来温室气体对气候变化与生态环境的影响日益增大，大气中的主要温室气体有二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、氧化亚氮(N_2O)等，其中 CO_2 是地球大气中第三大含量的痕量气体，对温室效应影响最大的气

收稿日期：2016-06-20

基金项目：测绘技术国家测绘地理信息局重点实验室开放基金(2012B05)

作者简介：孙加运(1990—)，男，山东济南人，硕士研究生，主要从事车载激光雷达技术研究. E-mail：sunjiayun001@163.com
朱金山(1974—)，男，山东青岛人，讲师，博士，主要从事水深遥感反演以及激光雷达方面研究，本文通信作者. E-mail：jinshanzhu@163.com

体，主要来源于人类的日常活动。根据联合国政府间气候变化专门委员会(IPCC)第 5 次评估报告[1]，2011 年大气中 CO_2 含量相比于 1750 年已经上升了 40%，浓度由约 278 ppm 上升到了 390.5 ppm。在 2002—2011 年期间，大气 CO_2 每年增长的平均速率为 2.0±0.1 ppm，超过了自 1958 年以来所有十年间的增长速率。因此，需要快速准确的气体检测技术对区域大气中的 CO_2 浓度进行测量，对了解 CO_2 的周期性变化与气候变化的内在规律有重要意义[2]。上世纪七十年代末出现的各种可调谐的激光器使得可调谐半导体激光吸收光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) 有了飞速发展，国内对于 TDLAS 技术的研究主要开始于上世纪八十年代，该技术已经发展成为气体检测的主流技术，能够满足军事、工业、医疗等领域的气体检测要求[3]。现如今，主要有 TDLAS 技术和传统气体检测技术两种方法。传统检测技术有人工采样和连续采样两类，但是具有一定缺点，如响应速度慢、效率低、难以实时分析待测气体浓度等。相比而言，TDLAS 具有灵敏度高、分辨率高、实时在线分析待测气体浓度特点[4-5]。TDLAS 技术主要根据不同待测气体吸收谱线不同，进而对待测气体进行定性、定量分析获得待测气体浓度[6-7]。随着光学技术的发展，实时在线检测技术是痕量气体检测的重要发展方向和主流技术[8-10]。TDLAS 技术与传统的测量方法相比具有吸收光谱干涉小、成本低、器件稳定等特点，能有效测量空间中 CO_2 的浓度，在大气痕量气体的检测方面具有广阔应用前景。本文根据 TDLAS 基本技术原理设计一套 CO_2 浓度监测系统，并与 LGR(Los Gatos Research)标准化仪器同时在室内进行测量，并对测量结果进行对比分析，验证该系统的可行性，对室内 CO_2 浓度监测提供了新的思路与方法。

1 实验原理

1.1 TDLAS 测量的基本原理

TDLAS 技术利用激光器对波长进行扫描，获得待测气体吸收光谱，根据不同待测气体的特征吸收谱线计算得到待测气体浓度。根据 Lambert-Beer 定律[11-13]，激光初始光强为 I_0，mV；总光程为 L，cm；探测器探测能量为 I_t，mV。则关系表达式为：

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp[-PS(T)\phi(\upsilon)CL] = \exp[-\alpha(\upsilon)]\ ; \tag{1}$$

其中：P 为气体介质的总压强，atm；$S(T)$为气体特征谱线的强度，$cm^{-2}atm^{-1}$，只与温度有关；C 为气体的体积浓度，ppm；$\phi(\upsilon)$ 为吸收谱线线型函数，cm，主要与温度、压强和气体的种类有关；$\alpha(\upsilon)$ 为测量中得到的光谱吸收率，$cm^{-1}atm^{-1}$。

对公式(1)两边进行对数运算后在频域内进行积分，则可得：

$$PCS(T)L\int_{-\infty}^{+\infty}\phi(\upsilon) = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)\mathrm{d}\upsilon = A\ ; \tag{2}$$

其中，$\int_{-\infty}^{+\infty}\phi(\upsilon)\mathrm{d}\upsilon = 1$，则气体浓度为：

$$C = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right)\mathrm{d}\upsilon}{PS(T)L} = \frac{A}{PS(T)L}\ 。 \tag{3}$$

由于线性函数 $\phi(\upsilon)$ 在频域范围内积分为 1，压强 P 与光程 L 为测量值，所以只需得到线强 $S(T)$值，通过公式(3)可得到 CO_2 的浓度值。

1.2 数据处理

在使用 TDLAS 测量技术时，其重要部分是吸收谱线线型，主要描述测量环境中气体吸收谱线的形状。线型函数 $\phi(\upsilon)$(cm) 反映了在光谱吸收系数随频率(或波长)的相对变化情况[13-14]。在常温常压下，气体分子的谱线展宽以压力展宽为主，其线型函数 $\phi(\upsilon)$ 可以用洛伦兹线型[15]描述：

$$\phi(\upsilon) = \frac{1}{2\pi}\frac{\Delta\nu_c}{(\nu-\nu_0)+\left(\frac{\Delta\nu_c}{2}\right)^2}\ ; \tag{4}$$

$\Delta\nu_c$ 为碰撞线宽，其在给定温度下与压力成正比

$$\Delta\nu_c = P\sum X_B 2\gamma_{A-B} \ ; \tag{5}$$

其中，X_B 为碰撞干扰气体 B 的摩尔分数；P 为实验中的压强，atm；γ_{A-B} 是碰撞加宽系数，$cm^{-1}atm^{-1}$，其数值可以从 HITRAN 数据库中查到，它随温度的变化可以用下式表示：

$$2\gamma(T) = 2\gamma(T_0)\left(\frac{T_0}{T}\right)^N \ ; \tag{6}$$

其中，$\gamma(T_0)$ 为参考温度 T_0 下的加宽系数；N 为温度指数，其值小于 1，随温度变化不大，一般比较稳定，本文取典型值 0.5。

线强 $S(T)$ 表示激光吸收能力的强弱，只与温度有关，可以通过分子光谱 HITRAN 数据库计算[16-17]。温度为 T 时线强 $S(T)$ 由下式表示：

$$S(T) = S(T_0)\frac{Q(T_0)}{Q(T)}\exp\left[-\frac{hcE''}{K}\left(\frac{1}{T}-\frac{1}{T_0}\right)\right]\cdot\left[\frac{1-\exp\left(-\frac{hc\upsilon_0}{KT}\right)}{1-\exp\left(-\frac{hc\upsilon_0}{KT_0}\right)}\right] \ ; \tag{7}$$

其中，Q 表示分子内部分割函数；E'' 是低跃迁态的能量，mV；h 是普朗克常量；K 是波尔兹曼常数；c 是光速，m/s；υ_0 为跃迁频率，Hz；T 表示温度，K。最后一项为激励辐射，当波长小于 2.5 μm 且温度低于 2 500 K 时忽略不计，本次实验在室温下进行的，所以可以忽略此项。Q 可以采用多项式拟合法得到：

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \ 。 \tag{8}$$

系数 a、b、c、d 根据不同的气体和温度范围有不同的取值，在进行计算时可以通过 HITRAN 光谱数据中查询得到不同气体的系数值，如表 1 所示。

表 1　CO_2 分子多项式系数

Tab. 1　CO_2 polynomial coefficients

系数	70 K<T<500 K	500 K<T<1 500 K
a	−1.361 7	5.092 5×102
b	$9.487\ 7\times10^{-1}$	3.276 6
c	$-6.925\ 9\times10^{-4}$	$-4.060\ 1\times10^{-3}$
d	$2.297\ 4\times10^{-6}$	$4.090\ 7\times10^{-6}$

2　对比实验

实验系统包括激光控制模块、光学模块和数据采集模块，如图 1 所示。激光控制模块主要控制激光器发射波长为 2 002 nm，并对波长连续扫描；激光器发射激光经准直器发射空气中，部分能量被 CO_2 气体吸收。光学模块主要增加光程，提高 CO_2 吸收强度；数据采集模块主要采集探测器信号并对采集的回波信号进行数据处理。

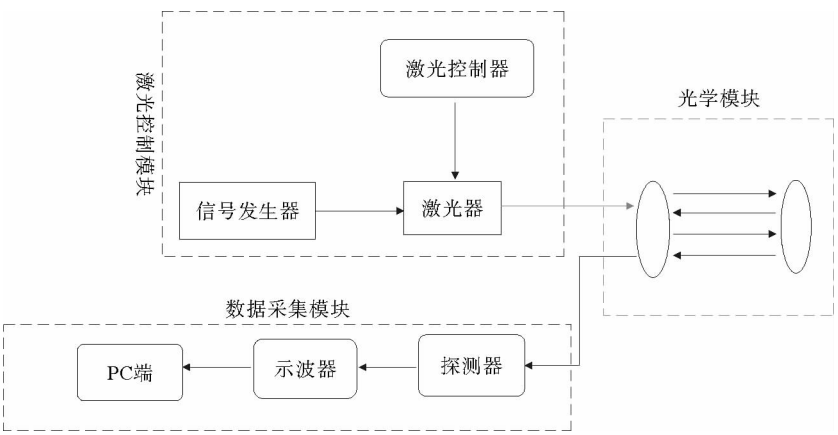

图 1　实验系统

Fig. 1　Experimental system

测量时，利用信号发生器输出锯齿波调制信号，用于激光波长范围扫描。信号发生器频率为 50 Hz，高电平为 850 mV，低电平为－250 mV，确保原始信号具有气体吸收峰。在利用 TDLAS 技术检测 CO_2 气体时，通过改变温度和电流实现波长的调谐，能够完整地检测出待测气体的吸收线。温度调制幅度大起粗调作用，电流调制幅度小起细调作用，调制系数分别为 0.1 nm/℃和 0.01 nm/mA。待测气体吸收强度与光程成正比，为了提高检测灵敏度，使用多次反射池，增加光程，提高 CO_2 的吸收强度。多次反射池装置如图 2，两个端面反射镜的直径为 6 cm，吸收池长度 25 cm，来回反射多次，有效增加测量光程。

为了进行实验验证，选用美国 LGR 公司生产的温室气体分析仪(LGR)进行同步测量。LGR 的 CO_2 测量精度为 100 ppb，测量范围是 200～20 000 ppm。将 LGR 与 TDLAS 安置于同一水平台，两种测量仪器都在开放光路中测量。TDLAS 系统选择 2 002.5 nm 作为 CO_2 吸收线。调整信号发生器对激光波长进行扫描。对吸收谱线连续扫描，消除线型对于测量结果的影响，对洛伦兹线型函数在频率域内积分得到 A，根据吸收线强度 $S(T)$、气体压强 P 和光程 L，计算出待测气体的浓度 C。将计算的 CO_2 浓度值与 LGR 测量浓度值进行对比分析。

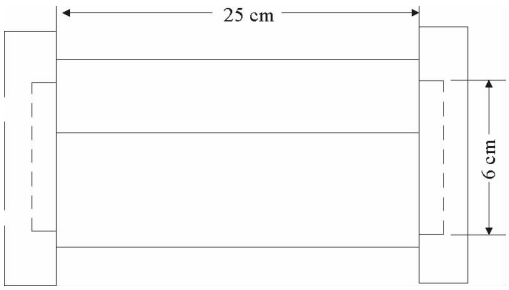

图 2　多次反射池简易装置

Fig. 2　Simple device of multiple reflection

3　实验结果分析

选择 CO_2 吸收线中心波长为 2 002.5 nm，激光器温度 31.4 ℃，电流 90.00 mA。利用频率为 50 Hz、振幅为 2.1 V 的锯齿波进行激光频率扫描，将锯齿波信号输出到控制器上，实现了波长的可调谐，另外激光功率也会随着波长变化，所以由探测器得到的直接吸收光谱中，CO_2 的吸收信号是叠加在锯齿波的背景光谱上面，测量的回波信号如图 3 中实线所示。

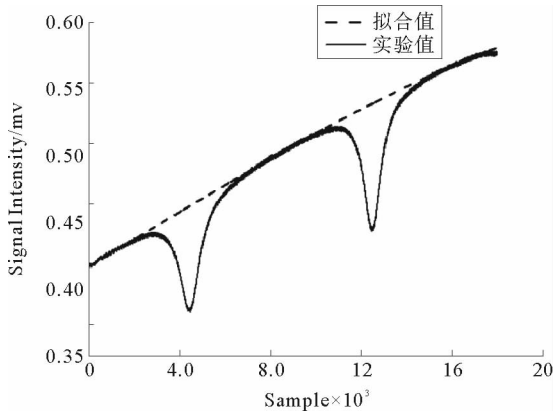

图 3　回波信号与噪声拟合

Fig. 3　Echo signal and noise fitting

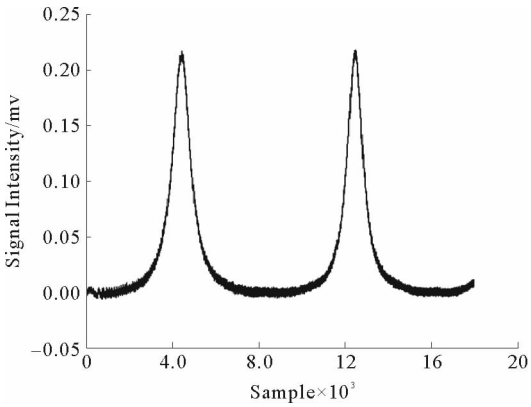

图 4　归一化的吸收信号

Fig. 4　Normalized absorption signal

激光通过吸收池，除了分子的吸收以外，还包括分子对激光的散射。因此需要消除由分子散射引起的背景噪声。通过背景噪声拟合得到的背景噪声曲线如图 3 中虚线所示。

去除背景噪声，将吸收光谱归一化，得到基线拟合后的吸光度曲线，结果如图 4 所示。将图 4 中的结果在频率域内积分得到 A，由公式(3)可得到 CO_2 浓度。

在相同室内环境下，LGR 与 TDLAS 同时进行测量，图 5 与图 6 是其中的两个测量结果。

由图 5 与图 6 可知，两者的测量结果变化趋势大致相同，且处于同一数量级。由于 LGR 的响应速度较快，因此其测量值存在明显波动。此测量结果中，TDLAS 与 LGR 测量值最大相差 5.01 ppm 左右。为了检验二者的相关性，将对比结果绘制散点图及其线性回归方程，如图 7。计算得到相关系数为 0.986 4，表明两

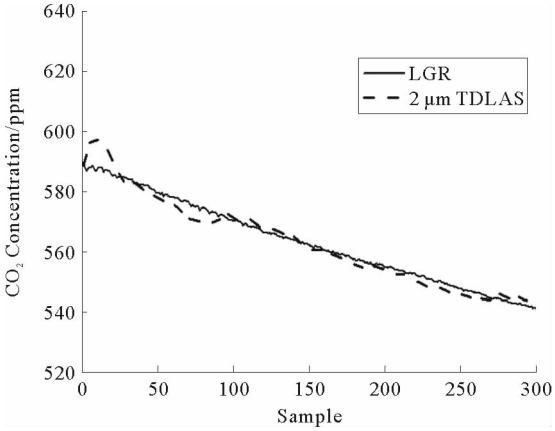

图 5　12 月 17 日对比测量结果

Fig. 5　Comparison of measurement results on Dec. 17

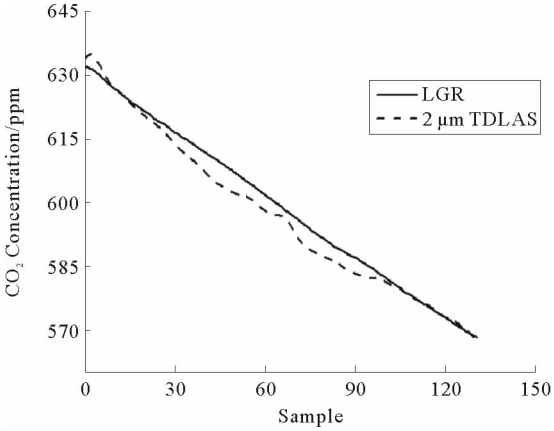

图 6　12 月 23 日对比测量结果

Fig. 6　Comparison of measurement results on Dec. 23

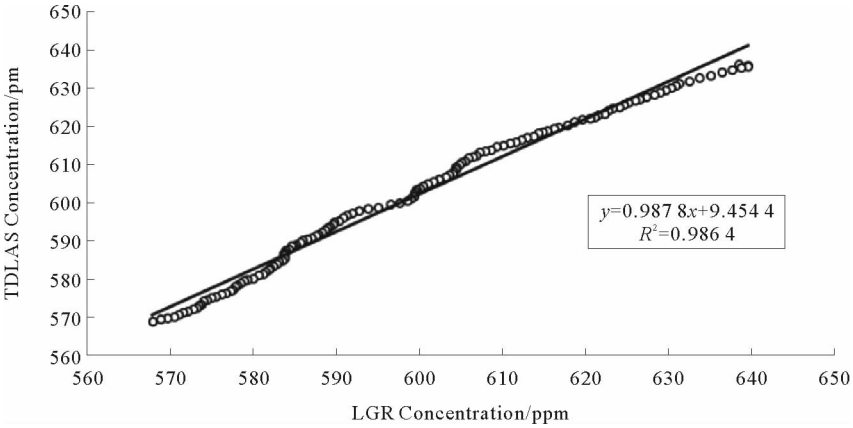

图 7　短时间测量结果散点图

Fig. 7　Short time scatter diagram of measurement results

仪器测量结果的相关性一致，对多组数据进行统计分析，统计结果如表 2。

为了进一步检验系统的性能，在相同实验室环境中进行长时间连续对比测量，测量结果如图 8 所示，测量时间 19:00－8:00，天气晴，实验时，系统安置于实验室。并将对比结果绘制散点图及其线性回归方程，如图 9 所示：

由图 8 可以看出，19:00 之后由于人流车流增加 CO_2 浓度上升明显，人流高峰过后 CO_2 浓度下降，21:00 之后学生下课，人流再次集中，CO_2 浓度再次上升，人流高峰过后 CO_2 浓度下降，23:00 之后浓度逐渐趋于平稳且呈缓慢下降趋势，早上日出后近地面温度上升较快，导致表面空气上升，日出后光合作用增强 CO_2 被吸收浓度降低，早上 7:00 之后，人流较多，CO_2 呼出较多导致浓度上升。

表 2　两种仪器的统计分析

Tab. 2　Statistical analysis of the two instruments

	TDLAS	LGR	绝对差
平均值/ppm	599.652	600.718	1.066
最大值/ppm	639.718	636.527	3.191
最小值/ppm	567.857	568.748	0.890
标准差/ppm	19.974	19.866	0.108
绝对误差/ppm	2.55		
最大相对误差/%	0.93		

由以上测量数据看出 TDLAS 系统与 LGR 测量值吻合较好，并且测量结果变化趋势大致相同，数量级相同。长时间测量结果中 TDLAS 与 LGR 测量值最大相差 10 ppm 左右。为了检验二者的相关性，将对比结果绘制散点图及其线性回归方程，如图 9。计算得到相关系数为 0.933 5，表明两种仪器测量结果的相关性满足实验要求，将采集的多组数据进行统计分析，得到统计结果如表 3。

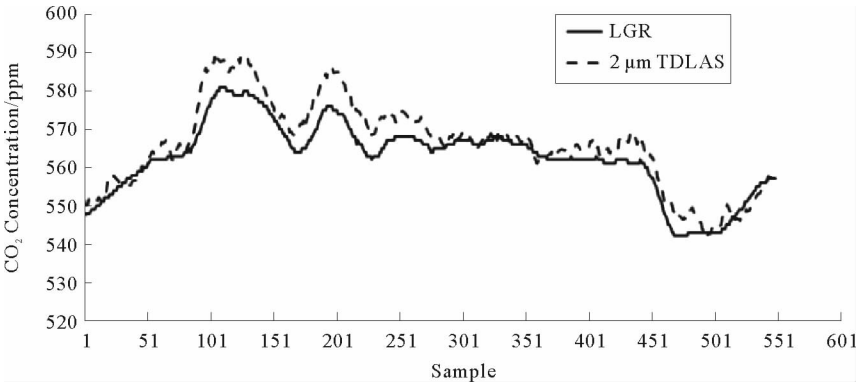

图 8　12 h 对比测量结果

Fig. 8　Comparing measurement results of 12 h

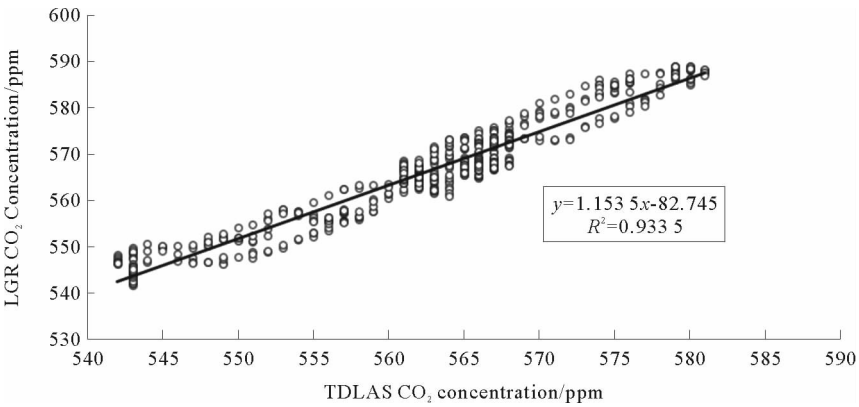

图 9　12 h 测量结果散点图

Fig. 9　12 hours scatter diagram of measurement results

由表 2 可知，两种仪器测量的平均值相差 1.066 ppm，绝对误差约 2.55 ppm，最大相对误差为 0.93%，TDLAS 的标准差为 19.974，LGR 的标准差为 19.866，二者相差 0.108，差值较小，说明离散程度较一致。TDLAS 与 LGR 测量的相关系数为 0.986 4，由表 3 可知，两者测量的平均值相差 3.610 ppm，绝对误差约 9.82 ppm，最大相对误差为 2.05%，TDLAS 的标准差为 9.547，LGR 的标准差为 11.398，二者相差 1.851。长时间对比测量结果的相关系数为 0.933 5，说明在整个测量中，TDLAS 系统比较稳定，得到的测量结果与 LGR 一致性较好。由测量结果对比分析可知，本实验室研制的 TDLAS 系统与 LGR 测量吻合较好，有较高的测量精度，能有效地监测室内 CO_2 浓度。从实验分析可知系统整体性能稳定，能够满足室内 CO_2 浓度长时间测量要求。

表 3　两种仪器的统计分析

Tab. 3　Statistical analysis of the two instruments

	TDLAS	LGR	绝对差
平均值/ppm	566.085	562.475	3.610
最大值/ppm	588.949	581.557	7.392
最小值/ppm	541.665	542.386	0.721
标准差/ppm	9.547	11.398	1.851
绝对误差/ppm	9.82		
最大相对误差/%	2.05		

4　结论

研究了 TDLAS 系统测量 CO_2 浓度的原理及数据处理过程，利用 TDLAS 与 LGR 进行了室内对比实验。在稳定工作后，可以看出两者性能相当。由实验数据分析可知，TDLAS 与 LGR 测量的相关系数为 0.986 4，长时间对比测量结果的相关系数为 0.933，说明两者有较好的测量变化趋势，该系统在实验室连续

工作 12 h,说明系统稳定性较好。由此可以看出本文搭建的 TDLAS 系统可以有效地测量室内环境中 CO_2 浓度,为室内 CO_2 浓度的检测提供新的方法和思路。

参考文献:

[1]ALLEN S K,PLATTNER G K,NAUELS A,et al. Climate change 2013:The physical science basis. An overview of the working group 1 contribution to the fifth assessment report of the intergovernmental panel on climate change (IPCC)[J]. Cambridge: Cambridge University Press,2013.

[2]傅桦. 全球气候变暖的成因与影响[J]. 首都师范大学学报(自然科学版),2007,28(6):11-15.
FU Hua. Cause and effect of global climate warming[J]. Journal of Capital Normal University (Natural Science Edition),2007,28(6):11-15.

[3]罗淑芹. 基于 TDLAS 的 CO_2 气体检测分析系统[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学,2013.

[4]袁松,阚瑞峰,姚路,等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱对 CO_2 浓度的测量[J]. 大气与环境光学学报,2012,7(6):432-437.
YUAN Song,KAN Ruifeng,YAO Lu,et al. Measurement of concentration of carbon dioxide gas with tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics,2012,7(6):432-437.

[5]POGANY A,OTT O,WERHAHN O,et al. Towards traceability in CO_2 line strength measurements by TDLAS at 2.7 μm [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,2013,130(24):147-157.

[6]王贵师,蔡廷栋,汪磊,等. 基于 TDLAS 技术 1.65 μm 附近乙烷分子高分辨率吸收光谱测量[J]. 大气与环境光学学报 2009,4(1):38-45.
WANG Guishi,CAI Tingdong,WANG Lei,et al. Measurement of ethane spectrum with high resolution near 1.65 μm based on TDLAS[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics,2009,4(1):38-45.

[7]XIA H,LIU W Q,ZHANG Y J,et al. Tunable diode laser absorption spectroscory study of measuring methane at elevated temperatures[J]. Optical Technique,2008,34(2):298-301.

[8]阚瑞峰,刘文清,张玉钧,等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. 光学学报,2006,26(1):67-70.
KAN Ruifeng,LIU Wenqing,ZHANG Yujun,et al. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. Acta Optica Sinica,2006,26(1):67-70.

[9]LI J S,DURRY G,COUSIN J,et al. Tunable diode laser measurement of pressure-induced shift coefficients of CO_2 around 2.05 μm for lidar application[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,2011,112 (9):1411-1419.

[10]王超,基于可调谐半导体激光吸收光谱技术的 H_2O 浓度和温度测量[D]. 杭州:浙江大学,2014.

[11]何莹,张玉钧,阚瑞峰,等 基于激光吸收光谱开放式大气 CO_2 的在线监测[J]. 光谱学与光谱分析,2009,29(1):10-13.
HE Ying,ZHANG Yujun,KAN Ruifeng,et al. Open-path online monitoring of ambient atmospheric CO_2 based on laser absorption spectrum[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2006,29(1):10-13.

[12]EDWARD G C,THURTELLB G W,KIDDLB G E,et al. A diode laser based gas monitor suitable for measurement of trace gas exchange using micrometeorological techniques[J]. Agricultural and Forest Meteorology,2003,115(1-2):71-89.

[13]宋雪梅,刘建国,张玉均,等. 可调谐半导体激光吸收光谱法监测二氧化碳通量[J]. 光谱学与光谱分析 2011,31(1):184-187.
SONG Xuemei,LIU Jianguo,ZHANG Yujun,et al. Monitoring the flux or carbon dioxide gas with tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2011,31(1):184-187.

[14]NWABOH J A,HALD J,PETERSEN J C,et al. Measurement of CO_2 in a multipass and in a hollow-core photonic bandgap fiber at 2 μm[J]. Applied Physics B: Lasers and Optics,2013,110(12):187-194.

[15]徐秀敏,张玉均,何莹,等. 基于 MATLAB 洛伦兹线型非线性拟合算法实现[J]. 大气与环境光学学报,2015,10(3):246-251
XU Xiumin,ZHANG Yujun,HE Ying,et al. Algorithm implementation of Lorentz linetype nonlinear fitting based on MATALB[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics,2015,10(3):246-251.

[16]李宁. 基于可调谐激光吸收光谱技术的气体在线检测及二维分布重建研究[D]. 杭州:浙江大学,2008.

[17] ROTHMAN L S,JACQUEMART D,BARBE A B,et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer,2005(96):139-204.

(责任编辑:高丽华)