

文章编号 1004-924X(2020)09-1881-12

球载 CRDS 高灵敏度甲烷测量系统的研制

袁 峰^{1,2}, 高 晶³, 姚 路¹, 陈 兵¹, 何亚柏¹, 胡 迈¹, 许振宇¹, 阚瑞峰^{4*}

(1. 中国科学院 安徽光学精密机械研究所 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

3. 中国科学院 青藏高原研究所, 北京 100101;

4. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033)

摘要:为了分析青藏高原地区甲烷浓度的垂直分布, 本文采用腔衰荡光谱技术(CRDS)设计了一套高灵敏度的球载甲烷浓度实时测量系统, 该测量系统在基于 DSP 的单板电路上实现腔模锁定、衰荡信号采集、光谱扫描、数据存储等功能并在 DSP 上实时处理衰荡信号、光谱信号和浓度等数据。本文首先介绍了 CRDS 测量原理与采用的光谱处理算法, 通过固定高斯线宽的方式改进光谱拟合算法, 使得浓度计算结果得到明显提升。然后, 分析了电路系统采集的衰荡信号与光谱信号, 采集的衰荡信号信噪比达 62 dB, 并在实验室使用标准气体进行了标定试验, 标准气体的测量值标准差 σ 最大为 2.2×10^{-9} , 测量值的均方值 RMS 和标准气体标称值之间的校正可决系数为 0.998 7。最后, 系统进行了实际试验, 在西藏鲁朗地区成功实现了从海拔 3 340 m 到海拔 6 000 m 的上升和下降过程中甲烷浓度的测量。该系统可以通过改变激光波长与光腔反射镜测量其他大气痕量气体, 进一步改进与优化的系统可以应用到大气同位素丰度的测量中。

关 键 词: 光谱学; 腔衰荡光谱技术; 痕量气体; 实时测量

中图分类号: O436 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20202809.1881

Development of highly sensitive balloon-borne methane measurement system based on cavity ringdown spectroscopy

YUAN Feng^{1,2}, GAO Jing³, YAO Lu¹, CHEN Bing¹,

HE Ya-bai¹, HU Mai¹, XU Zhen-yu¹, KAN Rui-feng^{4*}

(1. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology,

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2. University of Science and Technology of China, Hefei 230031, China;

3. Institute of Tibetan Plateau Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100101, China;

4. Changchun Institute of Optical, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)

* Corresponding author, E-mail: kanrui.feng@aiofm.ac.cn

Abstract: This paper presents the design for a highly sensitive balloon-borne measurement system based on cavity ringdown spectroscopy (CRDS) in order to analyze the vertical distribution of methane above the Tibetan Plateau. The proposed measurement system uses a digital signal processing (DSP)

收稿日期: 2019-12-30; 修订日期: 2020-02-22.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 41901081); 光电材料科学与技术安徽重点实验室开放基金资助项目 (No. OMST201905); 中国科学院科研装备研制项目 (No. YJKYYQ20170062)

board to lock the cavity mode, acquire the cavity ringdown signal, scan the laser wavelength, and store data. Calculation of the decay rate, spectral curve fitting, and concentration calculations are all performed via DSP. First, the principle of CRDS and the spectrum calculation algorithm are introduced, including details on the improvement of calculation results by using a fixed Gaussian linewidth for fitting the spectral curve. Second, the cavity ringdown signal and spectral curve of the measurement system were analyzed, yielding a signal-to-noise ratio of approximately 62 dB for the cavity ringdown signal. The measurement system was calibrated in the laboratory by measuring standard gases; the maximum standard deviation of the measured values was 2.2×10^{-9} , and the adjusted R -square between nominal values and the RMS of the measured values was 0.998 7. Finally, a field test was conducted in Lulang, Tibet. The instrument was carried by a tethered balloon, and methane concentrations at altitudes between 3 340 m and 6 000 m above sea level were successfully measured. Different trace gases can be measured by replacing the super mirrors in the optical cavity and using lasers with appropriate wavelengths, while the measurement system can be refined further to measure the abundances of certain isotopes.

Key words: spectroscopy; cavity ringdown spectroscopy; isotopes abundance; highly sensitivity; real time detection

1 引言

青藏高原冻土区是我国最重要的湿地分布区域之一,湿地面积达到 $1.3 \times 10^5 \text{ km}^2$ 。近年来的研究表明,青藏高原湿地冻土区表现为碳汇作用,但是最近公布的监测结果显示,在青藏高原冻土区湿地,大气本底甲烷的浓度上升趋势高于同期全球平均水平,而对于此种甲烷浓度的异常与成因目前尚缺乏系统性的研究^[1-2]。

青藏高原生态系统与大气系统的甲烷交换需要连续准确地观测青藏高原地区大气中的甲烷时空浓度分布特征。目前,大气气体含量的时空分布测量主要通过傅里叶变换红外光谱(FTIR)、差分吸收光谱(DOS)以及激光雷达等遥测技术实现^[3],基于机载、球载和无人机等平台的原位测量技术由于具有更高的时间和空间分辨率,在大气痕量气体的时空分布测量方面也引起了科研人员的关注^[4-5]。名古屋大学 Yutaka Matsumi 等设计了基于非色散红外(NDIR)二氧化碳球载垂直廓线测量装置^[6]。法国兰斯大学 Lilian Joly 等开发了球载近红外和中红外可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)装置,分别应用在二氧化碳垂直廓线测量和大气对流层和同温层甲烷浓度测量中^[7-8]。中国科学院安徽光机所姚路等开发了小型化球载 TDLAS 二氧化碳廓线测量装

置^[9]。相比于 NDIR 和 TDLAS 技术,通过腔增强实现更高检测灵敏度的腔衰荡光谱技术(Cavity Ring-down Spectroscopy, CRDS)因其装置简单和更高的检测灵敏度等优点,而在基于球载平台的痕量气体原位测量方面具有更好的应用前景。

CRDS 技术中,光在两个高反射率平凹透镜组成的光腔内来回反射,在几十厘米的物理长度实现几十公里的等效吸收光程,使得检测灵敏度相对于 TDLAS 大大提高。CRDS 通过测量衰荡信号的时间性质间接测量光谱吸收系数,使得测量的光谱吸收系数与光源强度波动无关。另外,相对 TDLAS 调制光谱技术,CRDS 测得的吸收系数是绝对吸收系数,不需要频繁校准,测量结果同时具有好的线性和重复性。因此,相对于其他球载原位探测技术,CRDS 在痕量气体检测方面具有明显优势^[10-11]。

本文针对青藏高原甲烷垂直浓度廓线的测量,研制了一套基于 CRDS 技术的球载高灵敏度甲烷浓度测量系统。该系统利用长度为 700 mm 的腔和反射率大于 99.99% 的镜片组成光学腔,在基于 DSP 的单板电路上实现 CRDS 测量算法和数据处理,包括腔模锁定、衰荡信号采集与计算、光谱扫描和拟合、浓度反演等功能,优化了光谱曲线拟合算法并仿真比较了不同噪声水平下算法改进前后的浓度计算结果。该测量系统已于 2019 年 4 月在西藏鲁朗地区进行了实际测量试

验,成功实现从地面海拔约 3 340 m 到 6 000 m 处的甲烷垂直浓度测量,测量结果验证了球载 CRDS 的性能,并为系统的进一步优化提供了方向,同时也为其他痕量气体的球载检测装置设计提供参考。

2 测量原理与光谱处理算法

2.1 CRDS 测量原理

一束单色光垂直通过某一非散射的均匀物质时,由于光与物质的相互作用使得透射光发生衰减,衰减量与穿过物质的有效吸收光程和物质本身的吸光性质有关。Beer-Lambert 定律描述了透射光强和入射光强之间的关系,即:

$$I_{\nu} = I_{0\nu} \exp(-\alpha_{\nu} L), \quad (1)$$

其中: $I_{0\nu}$ 和 I_{ν} 分别为频率 ν 处的入射光强和透射光强, α_{ν} 为频率 ν 处样品气体的光谱吸收系数, L 为有效吸收光程。

一束激光耦合进一个充有气体的光腔,当频率为 ν 、强度为 $I_{0\nu}$ 的入射光与光腔发生共振时,立刻切断输入光,经过时间 t 后光腔的透射光强为:

$$I_{\nu}(t) = I_{0\nu} \exp\left(-\frac{tc}{L}(1-R-\alpha_{\nu}L)\right), \quad (2)$$

其中: R 为光腔腔镜的反射率, c 为光速, L 为反射镜之间的距离。由式(2)可以看出,切断输入光后,光腔透射光强度呈指数衰减,在 CRDS 中,把透射光强衰减至其 $1/e$ 时所需的时间称为衰荡时间,即有:

$$\tau_{\nu} = \frac{L}{c(1-R+\alpha_{\nu}L)}. \quad (3)$$

所以,衰荡时间与腔长、镜片反射率和腔内气体光谱吸收系数有关,式(3)是 CRDS 技术的理

论基础。腔内气体无吸收时衰荡时间为:

$$\tau_0 = \frac{L}{c(1-R)}. \quad (4)$$

由式(3)和式(4)可知,腔内气体的光谱吸收系数为:

$$\alpha_{\nu} = \frac{1}{c\tau_{\nu}} - \frac{1}{c\tau_0}. \quad (5)$$

因此,可以通过测量腔内有气体吸收时和无吸收时的衰荡时间计算腔内气体的光谱吸收系数,根据腔内气体的光谱吸收系数确定腔内气体浓度。

CRDS 技术的高测量灵敏度主要是激光与光学腔共振的结果。激光与腔的共振主要有两种实现方式,第一种是改变光腔腔长匹配入射激光波长实现共振,第二种是改变激光波长匹配光腔腔长实现共振。第二种实现方式下,由于光腔腔长的固定使得光腔纵模之间的间隔不变,激光波长顺序与待扫描波长范围内所有的纵模发生匹配,通过光腔纵模间隔确定匹配时的激光相对波长。相对于第一种实现方式,第二种方式无需实时标定激光波长,简化了仪器结构^[12-13],因此本文设计的球载 CRDS 系统采用第二种实现方式,即改变激光波长实现光与光腔的共振。

2.2 谱线分析

根据 HITRAN 2012 数据库可知甲烷在 $6\,046.95\text{ cm}^{-1}$ 附近有 3 条相距很近的吸收谱线,表 1 中列出了 3 条谱线的爱因斯坦系数(E_1)、压力平移系数(P_{shift})、环境碰撞加宽系数(γ_{env})和自碰撞加宽系数(γ_{self})。这 3 条谱线除了线强之外,其他参数相差都很小,因此在实际光谱处理时将 3 条谱线进行单个谱线处理^[14]。

表 1 待测光谱谱线参数

Tab. 1 Spectral parameters used in measurement

Frequency/ cm^{-1}	Line strength/ $(\text{cm} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2})$	E_1/cm^{-1}	$P_{\text{shift}}/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{Pa}^{-1})$	$\gamma_{\text{env}}/\text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{self}}/\text{cm}^{-1}$
6 046.94	7.877×10^{-22}	62.875 8	$-0.012\,1 \times 10^5$	0.066	0.079
6 046.95	9.277×10^{-22}	62.876 8	$-0.012\,1 \times 10^5$	0.066	0.079
6 046.96	1.455×10^{-21}	62.878 2	$-0.012\,1 \times 10^5$	0.066	0.079

仪器设计目标是测量海拔为 3 000~7 000 m 的垂直甲烷浓度分布,大气压力约从 $0.7 \times 10^5\text{ Pa}$ 变化到 $0.4 \times 10^5\text{ Pa}$,温度从地面约 $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ (283 K) 变化到高空约 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ (253 K)。

图 1 简单分析了 CH_4 、 H_2O 、 CO_2 在 $6\,046\sim 6\,048\text{ cm}^{-1}$ 内的吸收谱线,其中 H_2O 的浓度根据 283 K 时 $0.7 \times 10^5\text{ Pa}$ 时大气的饱和水气浓度^[15]设定, CO_2 与 CH_4 浓度以平原地区大气中的平均含

量设定。图中可以看出, H_2O 在 $6\,046.79\text{ cm}^{-1}$ 和 $6\,047.78\text{ cm}^{-1}$ 与待测的 CH_4 吸收谱线有部分重合, H_2O 浓度的提高和压力的增加都会加剧对 CH_4 吸收谱线的干扰, 因此, 测量气体需要经过干燥处理。在实际应用中, 让测量气体流过装有变色硅胶干燥剂的干燥管是一种合适的干燥方法。变色硅胶干燥剂的主要成分为 SiO_2 , 其化学性质稳定, 对 CH_4 既没有吸附作用也不与 CH_4 发生化学反应, 但对水汽的吸附能力强, 能够吸收重达自身质量 40% 的水汽。在实际的光谱处理中, 通过判断在 H_2O 吸收峰处的拟合残差判断干燥效果, 即在 $6\,046.79\text{ cm}^{-1}$ 和 $6\,047.78\text{ cm}^{-1}$ 附近的拟合残差没有明显变大, 则认为干燥效果满足测量要求。

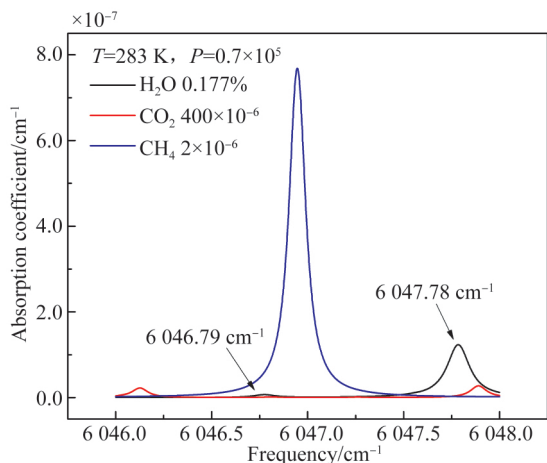


图 1 甲烷吸收谱线与干扰气体谱线仿真

Fig. 1 Simulation of CH_4 absorption feature and interference absorption of H_2O vapor and CO_2

2.3 光谱处理

吸收光谱技术中, 2.1 节式(1)中吸收系数 α_ν 与气体浓度 X 、气体压力 P 、分子吸收线强 S 以及气体吸收谱线线型 φ 之间的关系由式(6)确定。在 $0.4 \times 10^5 \sim 0.7 \times 10^5\text{ Pa}$ 的气压内, 式(6)中的吸收线型函数 φ 为归一化的 Vogit 函数, Vogit 函数由中心位置 ν_0 , 洛伦兹线宽 $\Delta\nu_L$ 和高斯线宽 $\Delta\nu_G$ 确定, PXS 值一般称为吸收系数曲线积分面积, 用 A 表示。吸收光谱的实际应用中, 一般通过非线性最小二乘算法拟合光谱吸收系数曲线 $\alpha(\nu)$ 得到 4 个光谱参数 $A, \nu_0, \Delta\nu_L, \Delta\nu_G$:

$$\alpha(\nu) = PXS\varphi(\nu, \nu_0, \Delta\nu_L, \Delta\nu_G). \quad (6)$$

拟合吸收系数曲线得到积分面积 A 后, 浓度 X 由式(7)计算得到:

$$X = \frac{A}{PS(T)}, \quad (7)$$

式中的气体压力 P 通过压力计测量, 线强 S 是温度 T 的函数。 S 与 T 的关系为:

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \exp\left[\frac{-hcE''}{k_B} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_0}{k_B T}\right)\right] \times \left[1 - \exp\left(-\frac{hc\nu_0}{k_B T_0}\right)\right]^{-1}, \quad (8)$$

式中: $Q(T)$ 是温度 T 时对应的配分函数, 不同温度对应的配分函数值可以通过 HITRAN 数据库查询得到, $S(T_0)$ 与 $Q(T_0)$ 分别是 T_0 为 296 K 时的线强和配分函数, E'' 是以 cm^{-1} 为单位的跃迁低态能级, k_B 是玻尔兹曼常数^[16]。

仪器搭载在气球吊舱内, 外面的气体通过气泵抽取进入测量光腔内, 虽然吊舱内的温度在 $(22 \pm 5)^\circ\text{C}$ 内, 但吊舱外面的环境温度变化较大。温度的变化不仅会导致线强改变, 影响浓度计算的准确性, 还会加剧腔内气体温度的不均匀性。这里通过两种措施降低外部温度变化的影响, 第一, 加长进气管道和控制进气流速, 使得气泵抽取的气体先被舱温预热再进入光腔; 第二, 测量腔内气体温度, 并根据式(8)主动补偿温度引起的线强变化。式(8)中计算不同温度的线强需要已知不同温度下的配分函数 $Q(T)$ 值, 本文根据 HITRAN 数据库给出了离散温度的 $Q(T)$ 值, 利用多项式拟合 253~303 K ($-20 \sim 30^\circ\text{C}$) 内温度 T 与配分函数 $Q(T)$ 之间的关系, 得到:

$$Q(T) = -97.752 + 1.909T + 2.956 \times 10^{-4} T^2 + 3.751 \times 10^{-6} T^3. \quad (9)$$

得到配分函数 $Q(T)$ 后再根据式(8)计算线强 $S(T)$ 。

$A, \nu_0, \Delta\nu_L, \Delta\nu_G$ 可以由式(6)中的 $\alpha(\nu)$ 拟合确定, 但高斯线宽 $\Delta\nu_G$ 也可由温度计算确定, 即:

$$\Delta\nu_G = 7.163 \, 2 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (10)$$

其中: M 为相对分子质量, ν_0 为吸收谱线的中心位置, 高斯线宽可以由温度计算得到, 使得实际只有 3 个光谱参数需要 $\alpha(\nu)$ 拟合确定。为了比较 4 个参数拟合与 3 个参数拟合结果的区别, 即通过温度计算固定高斯线宽拟合 $A, \nu_0, \Delta\nu_L$ 和固定高斯线宽拟合 $A, \nu_0, \Delta\nu_L, \Delta\nu_G$ 结果的区别, 本文仿真了不同噪声水平下两种方法的浓度计算结果, 并且通过仿真评估了温度偏移计算的高斯线宽对固定高斯线宽拟合结果计算的浓度值的影响。

在固定高斯线宽与不固定高斯线宽拟合比较的仿真中,设置甲烷浓度为 2×10^{-6} ,温度为296 K,气压为 1.01×10^5 Pa,产生4组幅值分别为0.002,0.006,0.01,0.014的随机噪声,每组200个,光谱信号与4组(每组200个)随机噪声分别相加构成4组(每组200个)含随机噪声的光谱信号。采用固定与不固定高斯线宽两种拟合方

法计算每组的浓度值,图2是4组计算的浓度结果(彩图见期刊电子版),其中红色曲线是固定高斯线宽的计算结果,黑色曲线是不固定高斯线宽的计算结果,图中还分别给出了两种方法每组计算结果的标准差 σ 。4组不同噪声水平下固定高斯线宽 $\Delta\nu_G$ 的计算结果都明显优于不固定高斯线宽 $\Delta\nu_G$ 的计算结果。

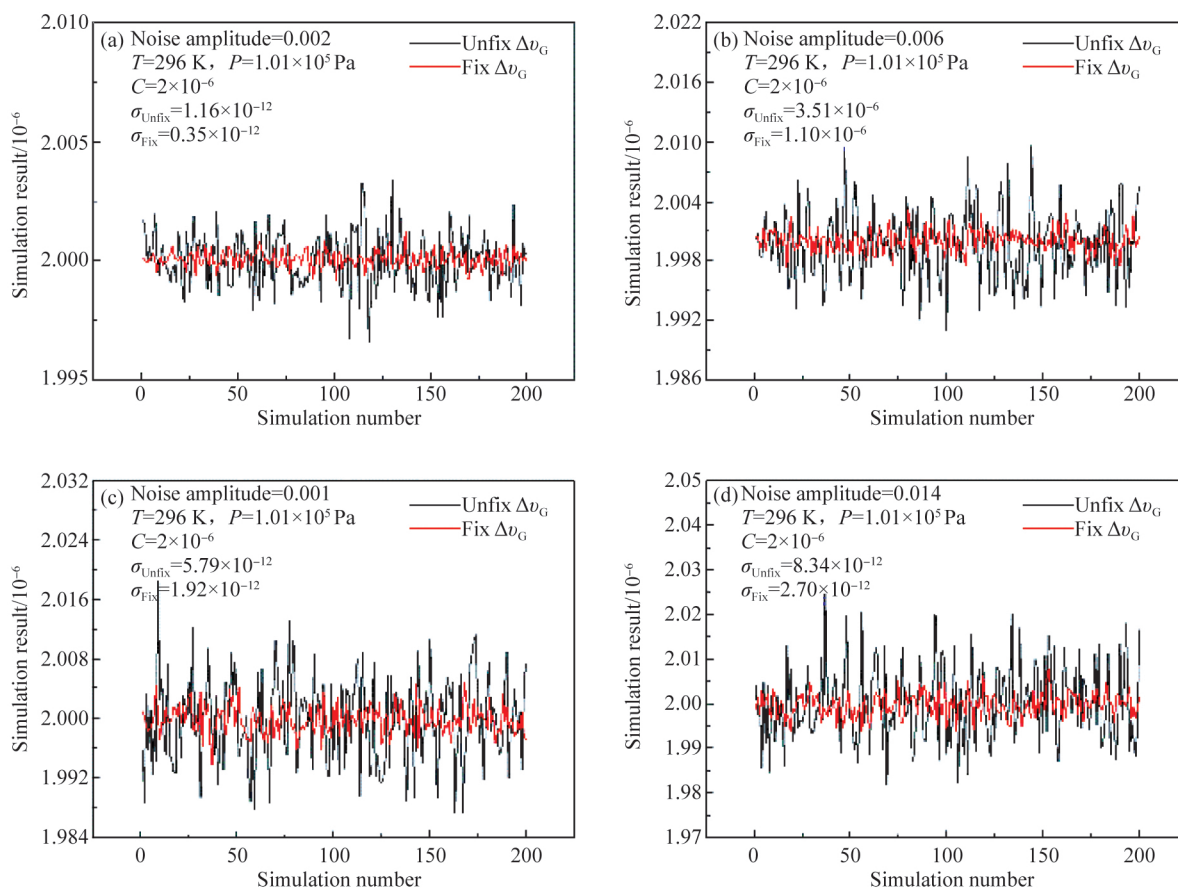


图2 不同噪声水平固定与不固定高斯线宽拟合算法的计算浓度结果比较

Fig. 2 Comparison of fitting algorithm between fix and unfix Gaussian linewidths in various noise levels

温度测量可能存在偏差,使得计算的 $\Delta\nu_G$ 偏离真实值,为了评估 $\Delta\nu_G$ 的偏差对拟合结果的影响,分别以10℃(283 K),15℃(288 K),20℃(293 K),25℃(298 K),30℃(303 K),35℃(308 K)对应的 $\Delta\nu_G$ 拟合200个叠加了幅值为0.01的随机噪声,23℃(296 K)、 1.01×10^5 Pa、 2×10^{-6} 的吸收光谱曲线,表2分别给出6个温度下浓度计算结果的均方值(RMS)和标准差 σ 。从RMS可以看出,当拟合设定温度小于实际温度时,计算的浓度RMS小于真实值,当拟合设定温

度大于实际温度时,计算的浓度RMS大于真实值,但是计算结果对温度的偏差并不敏感,10℃(283 K)与35℃(308 K)计算的 $\Delta\nu_G$ 拟合23℃(296 K)的光谱吸收曲线,浓度RMS偏差约 0.9×10^{-9} ,因此普通的温度传感器测量精度完全满足 $\Delta\nu_G$ 的计算要求,甚至在温度变化范围不大的场合,可以用环境平均温度固定高斯线宽拟合计算。在实际应用中,仪器通过测量的腔内气体温度 T 计算高斯线宽 $\Delta\nu_G$,再用非线性最小二乘法拟合其他3个光谱谱线参数。

表 2 不同温度对应的高斯展宽 $\Delta\nu_G$ 计算 $296\text{ K}, 2 \times 10^{-6}$ 甲烷浓度仿真结果

Tab. 2 Simulation analysis of concentration calculation at 296 K and 2.0×10^{-6} using Gaussian linewidth with various temperatures

$T/^{\circ}\text{C}$	$\text{RMS}/\times 10^{-6}$	$\text{Std dev}/\times 10^{-9}$
$10\text{ }^{\circ}\text{C}$	1.999 14	1.74
$15\text{ }^{\circ}\text{C}$	1.999 57	1.78
$20\text{ }^{\circ}\text{C}$	1.999 66	1.86
$25\text{ }^{\circ}\text{C}$	2.000 07	1.93
$30\text{ }^{\circ}\text{C}$	2.000 40	1.93
$35\text{ }^{\circ}\text{C}$	2.000 91	1.91

3 测量方案设计

CRDS 甲烷浓度测量系统搭载在系留球吊舱内,吊舱是一个密闭空间,外壳由保温材料制作,腔内温度通过风扇和舱内辅热装置调节,舱内温度保持在 $(22 \pm 5)^{\circ}\text{C}$ 。通过 2.3 节中提到的第一个措施能够保证光腔内气体的温度与舱内温度接近,通过第二个措施可以补偿温度的小范围变化带来的测量误差。系留球平台为仪器提供蓄电池供电和无线数据传输,测量数据通过无线传输装置实时传回地面接收站,基于平台条件和测量需求,设计了图 3 所示的测量系统结构。

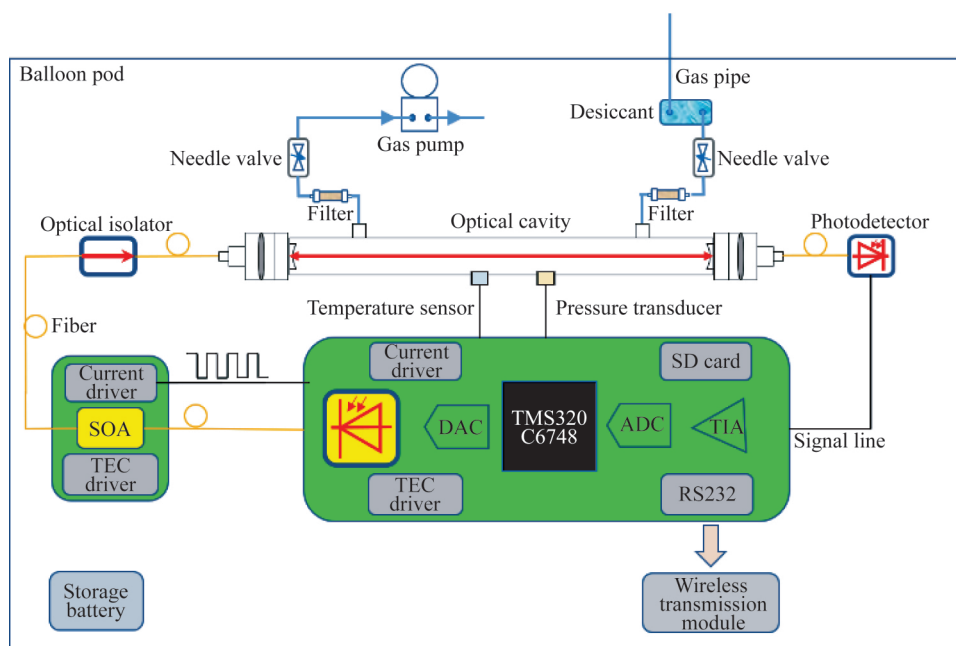


图 3 球载 CRDS 测量系统功能结构框图

Fig. 3 Block diagram of measurement system carried on tethered balloon based on CRDS

气泵抽取舱外新鲜气体经过硅胶干燥剂去除水汽后经过过滤器去除灰尘与杂质再进入测量光腔内,进气流速由进气口与出气口针阀控制。CRDS 系统由光腔、主控电路、半导体光放大器 (Semiconductor Optical Amplifier, SOA) (Thorlabs, BOA1082P) 及其驱动电路、光纤光隔离器 (FOPTO) 和光电探测器 (GPD, GAP1000FC) 构成。光腔的长度为 700 mm ,纵模间隔为 214.3 MHz ,主控电路基于 TI 的 DSP TMS320C6748 设计,集成了 DFB 激光器 (NEL, NLK1U5EAAA) 及其 TEC

控制器和电流驱动器电路、衰减信号形成电路、衰减信号采集电路、SD 卡、RS232 等功能模块。CRDS 技术中的光开关使用 SOA 实现,SOA 与 DFB 半导体激光器类似,需要 TEC 控制器和电流驱动器电路,电流驱动器注入 SOA 0 mA 电流,SOA 切断光路,注入 500 mA 电流,SOA 闭合光路。光纤光隔离器是为了防止光腔的高反镜 (LAYERTEC, 110278) 的反射光进入激光器引起激光器跳模。光电探测器将接收到的光信号转换成电流通过信号线连接到主控电路,由主控电

路集成的跨导放大电路(TIA)和微弱信号调理电路进一步处理。主控电路扫描完每组光谱数据后,温度传感器(PT100)和压力传感器(ATM, 1ST)采集腔内气体的温度与压力,然后进行光谱拟合和浓度计算,完成后将时间、压力、温度、浓度以及光谱原始数据存储在SD卡中,同时通过RS232模块发送时间、压力、温度和浓度数据。无线数据传输模块可以将RS232发送的数据转换成以太网帧数据并发送出去,地面通过无线接收设备实时接收仪器采集到的压力、温度和浓度等信息。图4是设计完成的测量样机,由12~24 V直流供电,功耗约为12 W,单次浓度测量时间约为12 s。

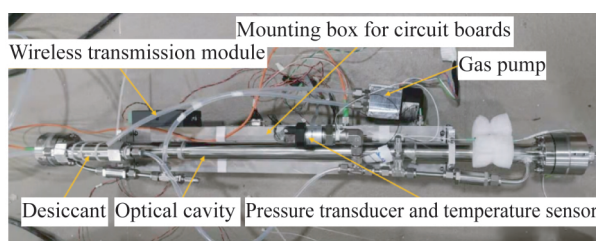


图4 CRDS测量样机实物图

Fig. 4 Photograph of assembled CRDS instrument

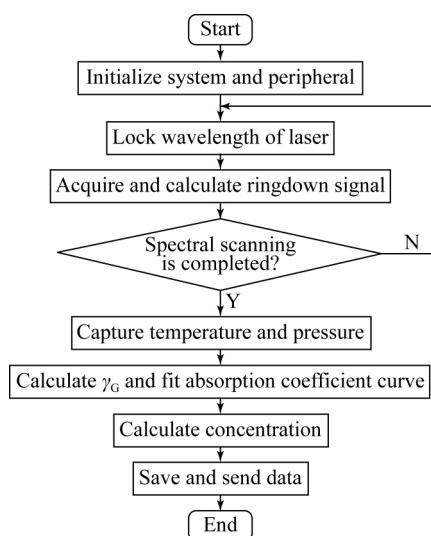


图5 CRDS系统测量程序流程

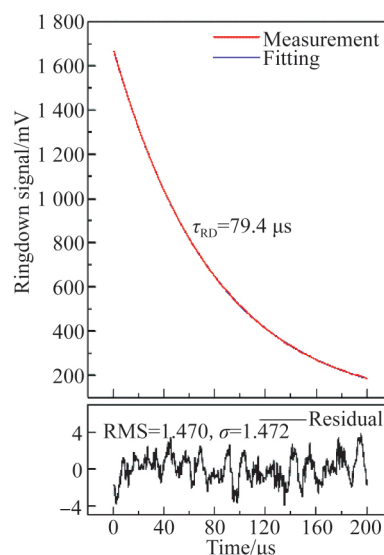
Fig. 5 Flow chart of measurement program of CRDS system

图5是主控芯片TMS320C6748的程序运行流程。仪器上电后,程序先初始化系统外设接口与电路参数,然后控制DAC微调激光器的输入偏置电流使得激光波长与光腔纵模发生共振,共振发生后立刻停止电流调节,此时与光腔纵模共

振的激光波长对应的偏置电流被锁定,这个过程称为激光波长锁定。激光波长锁定后立刻使能SOA切断输入光并采集计算光腔的透射光强信号——衰荡信号,得到衰荡时间。重复激光的波长锁定与衰荡信号的采集与计算过程,依次完成待扫描光谱范围内所有光腔纵模的衰荡信号的采集与计算,这个过程称为光谱扫描。光谱扫描完成后采集腔内气体的温度与压力,计算高斯线宽并拟合衰荡时间计算的光谱吸收系数曲线,根据拟合得到光谱吸收系数曲线的积分面积 A ,并计算浓度值。最后存储与发送相关的测量与计算结果。

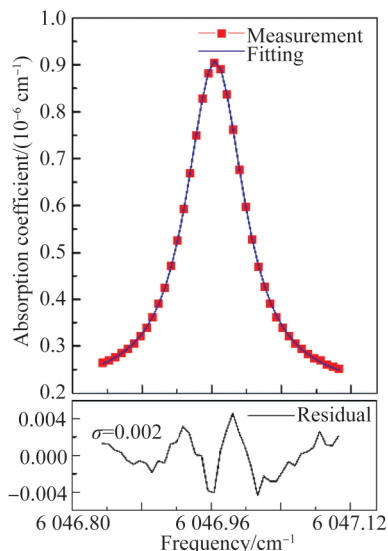
4 性能分析

仪器通过激光波长扫描实现与光腔纵模的共振。为了提高测量精度,每个纵模处锁定后,连续采集40次衰荡信号,将40个衰荡信号计算的40个衰荡时间的平均值作为该纵模处的衰荡时间。图6分别是仪器采集的单个衰荡信号和计算的光谱吸收曲线及两者的拟合曲线和残差。图6(a)中衰荡时间 τ_{RD} 为79.4 μs ,拟合残差的RMS为1.470 mV,标准差 σ 为1.473 mV,信噪比达62 dB;图6(b)中的红色曲线是衰荡时间计算的光谱吸收曲线,蓝色曲线为拟合结果,拟合残差的标准差 σ 为0.002,并呈“W”形状分布。拟合残差的“W”形状是由于Vogit线型本身存在的误差导致^[17]。



(a) 衰荡信号及其拟合波形和拟合残差

(a) Cavity ringdown signal and its fitting result and residual



(b) 光谱吸收曲线及其拟合波形和拟合残差

(b) Spectral absorption curve and its fitting result and residual

图 6 CRDS 测量结果

Fig. 6 Measurement result of CRDS

光腔长度、气体温度和气体压力等测量存在偏差,因此实际测量结果需要标准气体标定。本文使用浓度分别为 1.5×10^{-6} 、 2.3×10^{-6} 、 2.7×10^{-6} 、 3.0×10^{-6} 、精度为 5% 的标准气体对仪器测量结果进行标定,图 7(a) 是 4 组标准气体的测量结果,图中表格分别给出了 4 组测量值的 RMS 和方差,方差最大为 2.2×10^{-9} 。图 7(b) 中给出了标准气体标称值与测量值 RMS 之间的线性关系,校正可决系数为 0.998 7,拟合系数在图 7(b) 中表格给出,实际浓度由测量浓度和拟合系数确定。

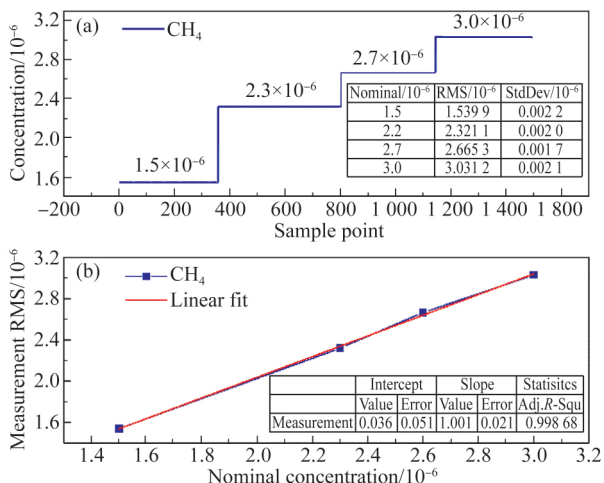


图 7 标气测量结果及标称值与测量值的线性分析

Fig. 7 Measurement results of standard gases and linear analysis between nominal and measured values

5 试验与结果

仪器参加了 2019 年 4 月 28 日至 29 日在西藏鲁朗地区进行的第二次青藏高原综合科考系留球试验,仪器性能得到了实际测试与验证。鲁朗地区地面海拔约为 3 340 m,气球在北京时间 4 月 28 日 23:47 开始上升,4 月 29 日 03:36 上升到最高点——海拔 6 000 m,4 月 29 日 06:31 回到地面。图 8 是试验现场照片,仪器搭载在气球吊舱内。

仪器在气球上升前 30 min 上电,上电后仪器自动运行。仪器扫描一组光谱数据需要约 12 s,每扫描一组光谱信号采集一次腔内气体温度与压力,计算出浓度值后将光谱原始数据、时间、温度、压力以及浓度值在 SD 卡中存储,另外发送时间、温度、压力和浓度数据到地面接收站。



图 8 第二次青藏高原综合科考鲁朗系留球试验

Fig. 8 Test of tethered balloon of 2nd scientific expedition to Qinghai-Tibet Plateau at Lulang

光谱线型 Vogit 函数是洛伦兹线型函数和高斯线型函数的卷积,Vogit 线型函数中的洛伦兹成分是由分子之间的碰撞展宽引起的,是压力的函数。洛伦兹函数的线宽与压力的关系为:

$$\Delta\nu_L = 2P[X_{CH_4}\gamma_{self} + (1 - X_{CH_4})\gamma_{env}], \quad (11)$$

其中: P 为总压, X_{CH_4} 为甲烷浓度, γ_{self} 与 γ_{env} 分别为自碰撞加宽系数与环境碰撞加宽系数,由表 1 给出。大气中的甲烷浓度很低,式(11)中右边括号中的第一项远小于第二项,式(11)可以简化为:

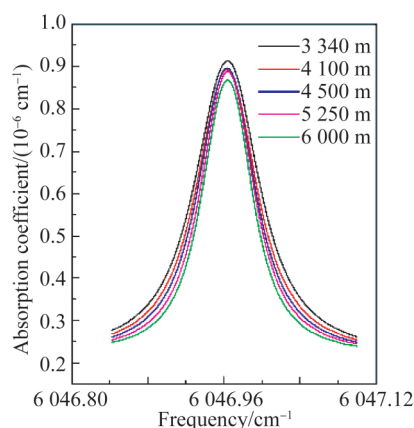
$$\Delta\nu_L \approx 2P\gamma_{env}. \quad (12)$$

所以,气压越低,光谱线宽越小。

仪器在气球上升与下降过程中一直正常工作,图 9 展示了存储在 SD 卡中的典型高度的几组光谱数据样本,因为采集的是离散的光谱数据,为了方便地比较不同海拔高度光谱线宽的变化,将存储

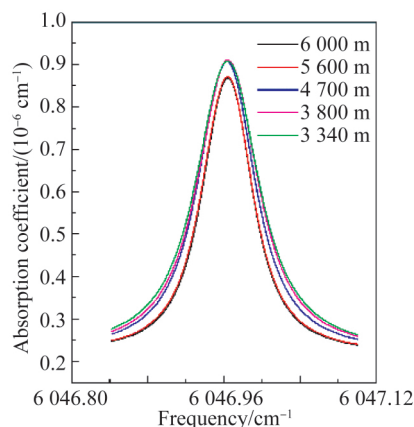
在SD卡中的原始光谱数据进行样条插值处理。图9(a)是上升过程中不同高度的5组光谱数据,随着高度的上升,光谱线宽减小;图9(b)是下降过程中不同高度的5组光谱数据,随着高度的下降,光谱线宽增大。其中最低点海拔3340 m时,光谱的洛伦兹线宽为 0.074 cm^{-1} ,最高点海拔6000 m光谱的洛伦兹线宽为 0.056 cm^{-1} 。

在上述上升与下降过程的各5组光谱原始数据分别选取了一组进行了拟合分析,分析结果如图10所示。图10(a)是气球上升到海拔5250 m的光谱原始数据,此时腔内气压为 $0.46\times 10^5\text{ Pa}$,温度为 $22.4\text{ }^{\circ}\text{C}$,计算的浓度值为 1.919×10^{-6} ;图10(b)是气球下降到海拔5600 m处的光谱原始数据,此时腔内压力为 $0.44\times 10^5\text{ Pa}$,温度为 $20.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,计算的浓度值为 1.884×10^{-6} 。



(a) 气球上升过程不同高度的光谱数据

(a) In-situ spectra yield by instrument at various altitudes in ascending process

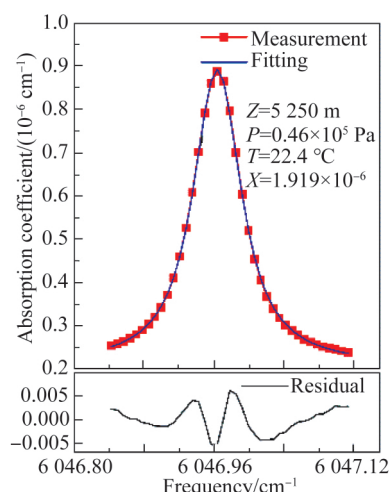


(b) 气球下降过程不同高度的光谱数据

(b) In-situ spectra yield by instrument at various altitudes in descending process

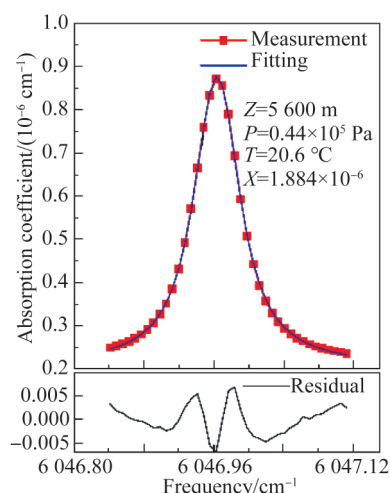
图9 典型高度下的光谱数据

Fig. 9 Spectral data at typical altitudes



(a) 上升过程中海拔5250 m处的光谱原始数据

(a) In-situ spectrum of 5250 m above sea level in ascending process



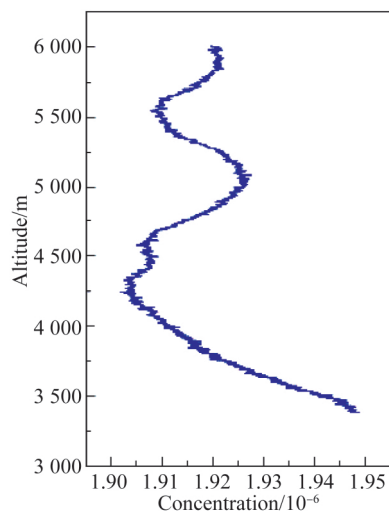
(b) 下降过程中海拔5600 m处的光谱原始数据

(b) In-situ spectrum of 5600 m above sea level in descending process

图10 拟合分析结果

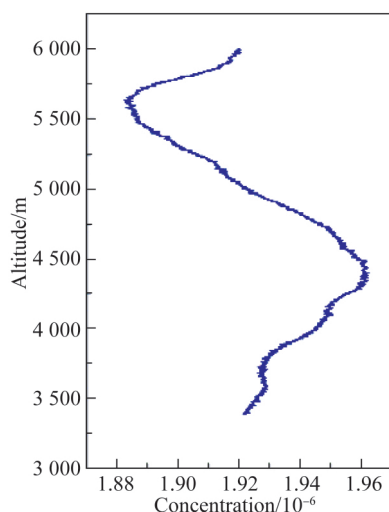
Fig. 10 Fitting analysis result

此次试验测量了鲁朗地区近地表面约2700 m垂直高度的大气甲烷浓度。图11(a)与图11(b)分别对应气球上升和下降过程不同高度的甲烷浓度测量值,整个测量过程中浓度在 $1.88\times 10^{-6}\sim 1.96\times 10^{-6}$ 内,最大变化约为 80×10^{-9} ,两次测量中不同高度甲烷浓度也不具有明显的一致性。近地表面的大气对流复杂多变,在气球上升与下降过程中,大气的温度、风向以及湿度都已发生较大变化,风向的转变使得测量点的甲烷来源可能发生变化,不同高度大气之间的频繁对流则减小了不同高度的甲烷浓度差异。



(a) 气球上升过程甲烷测量数据

(a) Measuring results of methane in ascending process



(b) 气球下降过程甲烷测量数据

(b) Measuring results of methane in descending process

图 11 甲烷测量结果

Fig. 11 Measurement result of methane

6 结 论

本文利用基于 DSP TMS320C6748 设计的数据处理系统实现球载高灵敏度甲烷测量系统的设计与应用。测量系统基于高灵敏度的吸收光谱技术 CRDS 设计,选择甲烷位于 $6\,046.95\text{ cm}^{-1}$ 处的

吸收谱线作为目标测量谱线。针对不同海拔高度温度和压力的大范围变化,系统集成了腔内气体温度和压力的测量装置,并且通过测量温度计算高斯线宽使得浓度计算结果得到明显优化。集成后系统采集到的衰荡信号信噪比达 62 dB,测量的光谱拟合残差 RMS 为 0.002。在实验室通过 4 种浓度的标准气体对系统测量结果进行了分析,测量值 RMS 与标准气体标称值校正可决系数为 0.998 7,4 种浓度测量值的标准差最大为 2.2×10^{-9} ,即系统的 1σ 检测线为 2.2×10^{-9} 。集成后的测量系统功耗为 12 W,光谱扫描时间即单个浓度的测量时间约为 12 s。

测量系统搭载在系留球平台成功参加了第二次青藏高原综合科考西藏鲁朗系留球试验,实验中,仪器成功测量了从地面海拔 3 340 m 到海拔 6 000 m 气球上升和下降过程中大气的甲烷浓度,并完整记录了整个过程的光谱数据。光谱的吸收线强与温度有关,由于不同海拔处温度的大范围变化,本文通过加长进气管道和减小进气流速使得具有保温功能的气球吊舱加热进入测量腔室的待测空气,同时测量进入腔内气体的温度,测量结果表明进到测量腔内的气体温度已经接近舱温。但是由于进气流速较慢,导致仪器对浓度变化的响应时间增大,另外测量腔内气体温度的不均匀性会导致仪器测量精度的降低。因此,为了提高仪器的响应时间和检测精度需要增加预热装置预热进气温度和对腔体控温^[18-20]。

该仪器通过改变激光波长匹配光腔的纵模实现共振,低压时光谱展宽较小,为了在光谱吸收范围内采集足够的点数完成光谱线型拟合,需要减小腔的纵模间隔进而导致光腔腔长变长,而因此使仪器体积成倍增加,腔内体积的增加也会增长对浓度变化的响应时间。因此,为了扩展仪器的使用范围和提高仪器性能,下一步需要改变激光与腔的共振实现方式,即改变光腔腔长度匹配激光波长实现共振。

参考文献:

- [1] 张富贵,张舜尧,唐瑞玲,等. 青藏高原湿地冻土区活动层甲烷排放特征 [J]. 物探与化探, 2017, 41 (6):1027-1036.

- ZHANG F G, ZHANG SH Y, TANG R L, *et al.*. Methane emission characteristics of active layer in wetland permafrost area of the Tibetan Plateau [J]. *Geophysical and Geochemical Exploration*, 2017, 41(6):1027-1036. (in Chinese)

- [2] 张定媛, 廖宏. 大气甲烷的源和汇及其浓度的观测模拟研究进展 [J]. 气象科技进展, 2015, 5(1): 40-47.
- ZHANG D Y, LIAO H. Advances in the research on sources and sinks of CH_4 and observations and simulations of CH_4 concentrations [J]. *Advances in Met S&T*, 2015, 5(1):40-47. (in Chinese)
- [3] 刘文清, 陈臻懿, 刘建国, 等. 大气污染光学遥感技术及发展趋势 [J]. 中国环境监测, 2018, 34(2): 1-9.
- LIU W Q, CHEN ZH Y, LIU J G, *et al.*. Atmospheric stereoscopic monitoring technology and development trend in China [J]. *Environmental Monitoring in China*, 2018, 34(2):1-9. (in Chinese)
- [4] 刘文清, 谢品华, 胡肇煜, 等. 大气环境高灵敏光谱探测技术 [J]. 环境监控与预警, 2019, 11(5):1-7.
- LIU W Q, XIE P H, HU ZH K, *et al.*. High-sensitivity spectroscopic techniques for atmospheric environment monitoring [J]. *Environmental Monitoring and Forewarning*, 2019, 11(5):1-7. (in Chinese)
- [5] 李春光, 董磊, 王一丁, 等. 基于 TDLAS 和 ICL 的紧凑中红外痕量气体探测系统 [J]. 光学精密工程, 2018, 26(8):1855-1861.
- LI CH G, DONG L, WANG Y J, *et al.*. Compact mid-infrared trace gas detecting system based on TDLAS and ICL [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8):1855-1861. (in Chinese)
- [6] MAI O C, MATSUMI Y, NAKAYAMA T, *et al.*. Development of a balloon-borne instrument for CO_2 vertical profile observations in the troposphere [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2019, 12(10):5639-5653.
- [7] JOLY L, MAAMARY R, DECARPENTERIE T, *et al.*. Atmospheric Measurements by Ultra-Light Spectrometer (AMULSE) dedicated to vertical profile in situ measurements of carbon dioxide (CO_2) under weather balloons: instrumental development and field application [J]. *Sensors*, 2016, 16(10):1609.
- [8] KHAIR Z M E, JOLY L, COUSIN J, *et al.*. In situ measurements of methane in the troposphere and the stratosphere by the Ultra Light Spectrometer Amulse [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(12):281.
- [9] 姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 球载 TDLAS 的对流层 CO_2 浓度廓线探测 [J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(10):2787-2791.
- YAO L, LIU W Q, LIU J G, *et al.*. Measurements of CO_2 concentration profile in troposphere based on balloon-borne TDLAS system [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(10): 2787-2791. (in Chinese)
- [10] 高波. 高分辨腔内衰荡光谱技术及其应用 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2010.
- GAO B. *High Resolution Cavity Ringdown Spectroscopy and its Application* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2010. (in Chinese)
- [11] SCHERER J J, PAUL J B, O'KEEFE A, *et al.*. Cavity ringdown laser absorption spectroscopy: History, development, and application to pulsed molecular beams [J]. *Chemical Reviews*, 1997, 97(1):25-52.
- [12] 陈兵. 高灵敏腔衰荡光谱测量痕量气体分子 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2014.
- CHEN B. *High Sensitivity Cavity Ring down Spectroscopy For Trace Gas Detection* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2014. (in Chinese)
- [13] 陈剑. 光腔衰荡光谱方法探测大气中氮氧化物 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
- CHEN J. *Detection of Atmosphere NO_x by Cavity Ring-down Spectroscopy* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017. (in Chinese)
- [14] 孙丽琴, 陈兵, 阚瑞峰, 等. 高灵敏度快速扫描光腔衰荡光谱方法探测大气 CH_4 含量 [J]. 光学学报, 2015, 35(9):346-352.
- SUN L Q, CHEN B, KAN R F, *et al.*. High-sensitivity rapidly swept cavity ringdown spectroscopy for monitoring ambient CH_4 [J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(9):346-352. (in Chinese)
- [15] 聂伟, 许振宇, 阚瑞峰, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术测量低温流场水汽露点温度 [J]. 光学精密工程, 2018, 26(8):1862-1869.
- NIE W, XU ZH Y, KAN R F, *et al.*. Measurement of low water vapor dew-point temperature based on tunabled diode laser absorption spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1862-1869. (in Chinese)
- [16] 许振宇. 瞬态燃烧过程红外激光光谱温度场测量与重构方法研究 [D]. 合肥: 中国科学院大学, 2012.
- XU ZH Y. *Research on Temperature Measurement and 2D Distribution for Transient Combustion Process by Infrared Absorption Spectroscopy* [D]. Hefei: University of Chinese Academy of

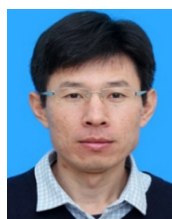
- Sciences, 2012. (in Chinese)
- [17] LISAK D, HODGES J T, CIURYLO R. Comparison of semiclassical line-shape models to rovibrational H_2O spectra measured by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy [J]. *Physical Review A*, 2006, 73(1):012507.
- [18] 陶雷刚. 光腔衰荡光谱测量分子饱和吸收 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
TAO L G. *Molecular Saturated Absorption Based on Cavity Ring-down Spectroscopy* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018. (in Chinese)
- [19] 康鹏. 激光锁频光腔衰荡光谱测量分子吸收谱线参数 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2018.
KANG P. *Measurement of Molecular Spectral Line Parameters using Laser-Locked Cavity Ring-Down Spectroscopy* [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2018. (in Chinese)
- [20] MIKHAILENKO S N, MONDELAIN D, KARLOVETS E V, *et al.*. Comb-assisted cavity ring down spectroscopy of ^{17}O enriched water between 6 667 and 7 443 cm^{-1} [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 206:163-171.

作者简介:



袁 峰(1991—), 男, 安徽巢湖人, 博士研究生, 2013 年、2017 年于安徽理工大学与中国科学技术大学分别获得学士、硕士学位, 主要从事红外激光吸收光谱方向的研究。E-mail: fyuan@aiofm. ac. cn

通讯作者:



阚瑞峰(1977—), 男, 辽宁锦州人, 博士, 研究员, 博士生导师, 2000 年于长春理工大学获得学士学位, 2003 年、2006 年于中科院安徽光机所分别获得硕士与博士学位, 主要从事光学与光谱学监测方法等方面的研究。E-mail: kanruifeng@aiofm. ac. cn