



近海大尺度区域二氧化碳的激光在线探测技术

李明星, 陈兵, 阮俊, 李想, 刘英, 许振宇, 何亚柏, 阚瑞峰

引用本文:

李明星, 陈兵, 阮俊, 等. 近海大尺度区域二氧化碳的激光在线探测技术[J]. *光学精密工程*, 2020, 28(7): 1424–1432.

LI Ming-xing, CHEN Bing, RUAN Jun, et al. On-line detection of carbon dioxide in large scale offshore by laser technology[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2020, 28(7): 1424–1432.

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.37188/OPE.20202807.1424>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

激光吸收光谱技术在工业生产过程及安全预警标识性气体监测中的应用

Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning
光学精密工程. 2018, 26(8): 1925–1937 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182608.1925>

TDLAS技术在烯烃生产过程中的多组分检测应用

Application of TDLAS technology to multicomponent detection in olefin production process
光学精密工程. 2018, 26(8): 1837–1845 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182608.1837>

种子呼吸CO₂浓度检测系统

CO₂ concentration detection system for seed respiration
光学精密工程. 2019, 27(6): 1397–1404 <https://doi.org/10.3788/OPE.20192706.1397>

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

Measurement of low water vapor dew-point temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy
光学精密工程. 2018, 26(8): 1862–1869 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182608.1862>

电域自适应中红外激光甲烷传感系统

Electrical-domain self-adaptive mid-infrared laser-based methane sensor system
光学精密工程. 2018, 26(8): 1910–1916 <https://doi.org/10.3788/OPE.20182608.1910>

文章编号 1004-924X(2020)07-1424-09

近海大尺度区域二氧化碳的激光在线探测技术

李明星^{1,2}, 陈兵^{1*}, 阮俊¹, 李想², 刘英^{1,2}, 许振宇¹, 何亚柏¹, 阚瑞峰^{3*}

(1. 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, 安徽合肥 230031;

2. 中国科学技术大学, 安徽合肥 230026;

3. 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 吉林长春 130033)

摘要: 陆地或海洋与大气之间的能量和物质交换的定量研究, 特别是二氧化碳(CO₂)交换通量的监测, 对研究全球碳循环以及气候变化具有重要意义。基于直接吸收光谱技术和导数吸收光谱技术, 采用收发一体式光学系统, 研制了开放式CO₂在线探测样机, 测量区域可达到 km 量级。利用 Allan 方差分析了系统检测限, 当积分时间达到 100 s 时, 检测限为 0.08×10^{-6} 。使用不同浓度的标准气体, 验证了二阶导数光谱用于浓度反演方法的可行性, 得到相关性为 0.998。样机在深圳市生态环境监测站连续运行 1 个月, 探测结果具有明显的日变化周期性。与安装于附近不同点位的 Licor7550-CO₂ 监测仪进行数据对比, 数据变化趋势吻合, 且样机稳定性更优。

关键词: 激光光谱; 可调谐激光二极管; 开放光路; 导数吸收光谱; 直接吸收光谱

中图分类号: O433.1; O657.38 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20202807.1424

On-line detection of carbon dioxide in large scale offshore by laser technology

LI Ming-xing^{1,2}, CHEN Bing^{1*}, RUAN Jun¹, LI Xiang², LIU Ying^{1,2},

XU Zhen-yu¹, HE Ya-bai¹, KAN Rui-feng^{3*}

(1. *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;*

2. *University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;*

3. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China)*

* *Corresponding author, E-mail: bchen@aiofm.ac.cn; rfskan@ciomp.ac.cn*

Abstract: Quantitative research on energy and material exchange between the land or ocean and the atmosphere, especially the monitoring of carbon dioxide (CO₂) exchange flux, play an important role in the study of global carbon cycle and climate change. We developed an open-path CO₂ detection system based on direct absorption spectroscopy technology and derivative spectroscopy technology for on-line measurement across an order of km air path. A movable platform was developed capable of detecting atmospheric variations of CO₂ in real time with the integrated optical system of transceiver. Allan variance analysis shows the detection limit of the system is 0.08×10^{-6} at the integration time of

收稿日期: 2019-12-16; 修订日期: 2019-12-24.

基金项目: 国家重点研发计划资助项目(No. 2016YFC1400604, No. 2018YFC0213103)

100 s. The feasibility of the method with the second derivative spectrum is verified by using standard gases with different concentrations for the concentration calibration, and the correlation is 0.998. The continuous operation was carried out at Shenzhen Eco-environment Monitoring Station for 1 month, and the detection results have obvious daily variation periodicity. Comparing the data with the Licor7550-CO₂ monitor installed at different points nearby, the data change trend is consistent, and the stability of the prototype is better.

Key words: laser spectroscopy; tunable laser diode; openpath; derivative absorption spectrum; direct absorption spectrum

1 引言

人类活动导致大气中温室气体和污染气体浓度急剧增加,而温室气体特别是 CO₂ 浓度的快速增加,对全球气候产生重要影响。陆地或海洋与大气之间的能量和物质交换的定量研究是生物地球化学循环的重要内容,海-气间的气体交换通量特别是 CO₂ 交换通量的监测和估算对我们理解碳的生物地球化学循环以及全球气候变化有重要意义^[1]。近年来,国际学术界高度重视边缘海碳循环,开展了大量的碳通量观测研究,显著提高了海-气界面 CO₂ 通量评估的准确性,加深了对边缘海碳循环的认识^[2]。因此,开展海-气碳通量探测具有十分重要的意义。

目前,CO₂ 监测仪器设备主要采用点式探测,如基于非分散红外光谱技术的 Licor7550-CO₂ 监测仪,其测量结果为单点取样结果,不具备区域代表性。可调谐激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术自 20 世纪 70 年代由 Hinkley 与 Reid 提出^[3-4],经过几十年的发展,该技术因响应速度快、灵敏度高等优点被人们所熟知,广泛应用于工业毒害气体监测^[5]、燃烧流场诊断^[6]以及呼吸诊断^[7]等领域。该技术通过与长光程技术相结合,检测灵敏度可以达到 10⁻¹² 量级,且不受采样地点、局部通量、风速大小等因素的影响^[8]。目前,开放式激光痕量气体探测研究比较成熟。国内中科院安徽光学精密机械研究所在该方向做了大量的研究,何莹等人利用激光光谱在农田开放环境下监测 CO₂ 浓度变化^[9],姚路等人利用 TDLAS 技术结合长光程监测大气痕量 CO 气体^[10],魏敏

等人使用 QCL 激光器在开放环境下测量温室气体^[11]。此外,美国 Patel 等人使用多个 QCL 激光器,结合扫描振镜实现了 400 m 开放光路多组分探测^[12],Bailey 等人使用 1 572 nm 激光器结合光纤耦合技术实现了 200 m 开放光路大气 CO₂ 探测^[13]。而针对近海区域 CO₂ 探测,目前还尚未有相关报道。

为了给海-气碳循环提供技术支持和数据支撑,本文开展了基于开放光路式激光吸收光谱技术的研究工作,自主研发高精度激光二极管温度和电流驱动模块、激光信号控制模块、信号采集电路模块、信号微分处理电路模块,结合收发一体式开放光路系统,研制了区域 CO₂ 原位在线探测样机。同时,利用直接吸收光谱方法和导数吸收光谱方法在线测量 CO₂ 浓度,并进行数据保存。此外,将本样机与安装在试验场地的不同点位两台基于 NDIR 的 Licor7550-CO₂ 监测仪进行数据对比,验证了仪器的可靠性。

2 基本理论

2.1 TDLAS 技术直接吸收测量原理

TDLAS 使用可调谐半导体激光器作为光源,通过改变激光器的注入电流或者温度来调谐激光器的输出波长,使它扫描经过目标气体分子单根或者多根吸收光谱,从而获取特征吸收光谱。其理论基础为 Beer-Lambert 定律,表述为一束强度为 I_0 , 波长为 λ 的入射激光通过长度为 L 的吸收介质后,透射光强为:

$$I = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda) * L], \quad (1)$$

式中:光谱吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 的表达式为: $\alpha(\lambda) = S(T) \cdot P \cdot C \cdot \varphi(\lambda)$ 。其中, P , C 和 T 分别代表

压力, 气体浓度和温度; L 为有效吸收光程; $\varphi(\lambda)$ 为吸收线型函数, 在频域内积分值为 1, 即 $\int_{-\infty}^{+\infty} \varphi(\lambda) d\lambda = 1$, $S(T)$ 为吸收线的强度, 对于特定的吸收谱线, 线强只与温度有关。

对式(1)两边进行对数运算后进行积分, 得到吸光度曲线的积分面积为:

$$S(T) \cdot P \cdot C \cdot L = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I}{I_0(\lambda)}\right) d\lambda = A. \quad (2)$$

在已知压力 P , 气体吸收光程 L 和温度 T 时, 将吸光度的积分面积 A 带入式(2), 即可求得最终的气体浓度。

2.2 导数吸收光谱技术原理

直接吸收光谱技术在拟合计算吸光度时, 对基线的选择要求高, 且拟合运算耗时长, 因此基于线性扫描的导数吸收光谱技术被提出。导数吸收光谱亦称微分吸收光谱, 纵坐标为吸光度的导数, 波长为横坐标的光谱图, 即吸光度随波长变化率对波长的曲线。由于吸收光谱分析的背景消光均为斜线, 斜线的一阶导数为常数, 二阶导数则为零, 故导数光谱法又有消除背景干扰的能力^[14]。

根据 Beer-Lambert 定律, 对式(1)求得一阶导数为:

$$\frac{dI}{d\lambda}/I = \frac{dI_0}{I_0 d\lambda} - LC \frac{d\alpha}{d\lambda}. \quad (3)$$

对式(3)进行二阶求导, 得到:

$$\frac{d^2 I}{d\lambda^2}/I = \frac{d^2 I_0}{I_0 d\lambda^2} + \left(LC \frac{d\alpha}{d\lambda}\right)^2 - \frac{2dI_0}{I_0 d\lambda} \times \frac{d\alpha}{d\lambda} LC - LC \frac{d^2 \alpha}{d\lambda^2}. \quad (4)$$

当给激光器施加锯齿扫描信号时, 在理想情况下激光器出光与电流呈线性关系, 此时原始光强的二阶导数为零。在实际情况下出光与电流并非绝对线性, 因此原始光强的二阶导数非零, 但值远远小于第三项, 故式(4)中的第一项可以省去^[15]。那么, 只有吸收系数 α 的一阶导数 $d\alpha/d\lambda=0$, 二阶导数才能与浓度 C 成正比。故在分析测量时, 将中心波长选择在吸收峰处, 此时曲率 $(d^2 \alpha/d\lambda^2)$ 最大, 而斜率 $(d\alpha/d\lambda)$ 为零。

常用的导数谱获取方法主要有采用双波长光度计的光学法、通过微分电路的电子微分法以及数字数值微分法^[16]。其中, 电子微分法使用运算

放大器搭建硬件电路对跨导转换后的电压信号进行微分处理, 信号微分的同时也实现了信号的放大。微分电路的放大与输入频率有关, 通过选择不同的放大倍数, 同时将 N 个微分电路串联起来, 就可以得到 N 阶导数光谱, 从而提高检测灵敏度。理论上, 高阶的导数放大电路可以得到更高的检测灵敏度, 但其硬件结构复杂, 实际应用时一般使用二阶微分放大。因此, 本文采用二阶微分放大电路对光谱信号进行处理, 得到的二阶导数光谱信号峰值和原始光强有关, 采用实时获取原始光强的方法消除光强对浓度的影响。

3 系统装置

图 1 为开放光路 CO_2 探测样机示意图。它由角反射镜、离轴抛物面镜、激光器、驱动温控电路、电子硬件控制电路板、DAQ 采集模块、光纤与计算机等组成。驱动温控电路驱动激光器发射激光, 激光经准直器准直后出射, 被角反射镜反射回来, 通过离轴抛物面镜聚焦到 InGaAs 光电探测器上完成光电转换, 经 $I-V$ 转换后的电压信号分成两路, 一路与 DAQ 采集模块 (16bits-ADC) 连接, 进行采集处理转换成数字光谱, 通过光谱拟合算法, 得到 CO_2 气体分子的吸光度, 再进行反演计算, 得到 CO_2 气体的分压, 结合大气压数据, 得到 CO_2 浓度; 另一路电压信号经过二阶微分处理得到导数光谱信号, 由微控制器 ADC (12bits-ADC) 采集计算峰值, 最后将消除光强的结果通过串口发送给上位机保存。

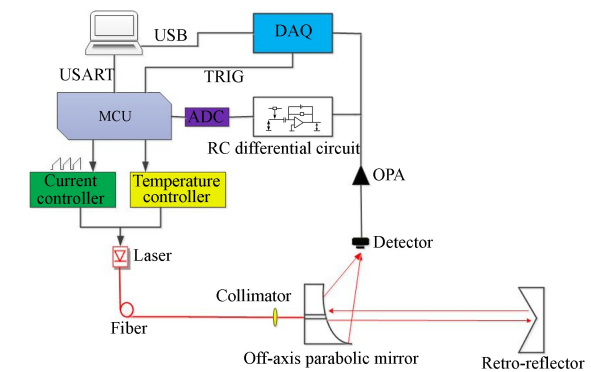


图 1 开放式 CO_2 探测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of open-path CO_2 measuring system

3.1 吸收谱线选取

选取吸收光谱时,主要考虑两点:谱线的相互干扰及谱线强度。谱线相互干扰主要包括相邻谱线的干扰以及不同气体分子在同一位置的谱线干扰;谱线强度决定了系统的检测灵敏度,强度越高,系统灵敏度越高。根据 HITRAN2012 数据库,选取了 CO_2 分子在 $1.57 \mu\text{m}$ 附近的吸收带,模拟了温度 $T=296 \text{ K}$,压力 $P=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$,光程 $L=700 \text{ m}$, $\text{CO}_2=400 \times 10^{-6}$, $\text{H}_2\text{O}=2\%$ 的吸收强度,其结果如图 2 所示。

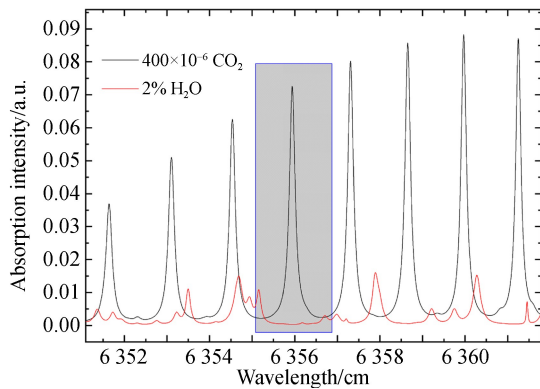


图 2 CO_2 气体在 $1.57 \mu\text{m}$ 附近的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectrum of CO_2 around $1.57 \mu\text{m}$

可以看出,在 6356 cm^{-1} 波数附近(即 1573.3 nm), CO_2 的吸收较强,且水汽的干扰较弱,因此选用该波数用于探测。

3.2 光机结构设计

光机结构框图及实物图如图 3 所示,采用发射接收一体式结构,可以避免分置光机结构带来的探测器和主机之间的远距离传输信号带来的不便。光学系统主要完成激光的准直发射、角反射镜反射、离轴抛物面镜聚焦。辅助望远

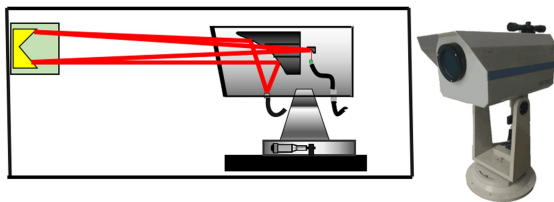


图 3 CO_2 探测系统光机结构的示意图及实物

Fig. 3 Schematic diagram and appearance of opto-mechanism of CO_2 measuring system

镜置于二维调节架上,可以实现望远镜的俯仰和水平偏摆的调节,便于望远镜和角反射镜的对准。

3.3 电子学设计

激光器驱动为自主研制的驱动模块,其电流驱动使用 MOS 管搭建的恒流源电路,其电流-电压对应关系为 100 mA/V ,精度为 0.1% ,温度驱动使用 MAX1978 芯片及外围电路,温控精度为达到 $0.001 \text{ }^\circ\text{C}$ 。使用日本 NEL 公司的半导体激光二极管,施加电流驱动的电流值为 80 mA ,温度驱动的电电压值为 0.75 V ($25 \text{ }^\circ\text{C}$),波长计进行连续 1 h 观测(每 2 s 一个点,共约 2000 个点),测得的波长随时间变化曲线如图 4 所示,可以看出,波长输出稳定,最大偏差约为 0.003 cm^{-1} 。

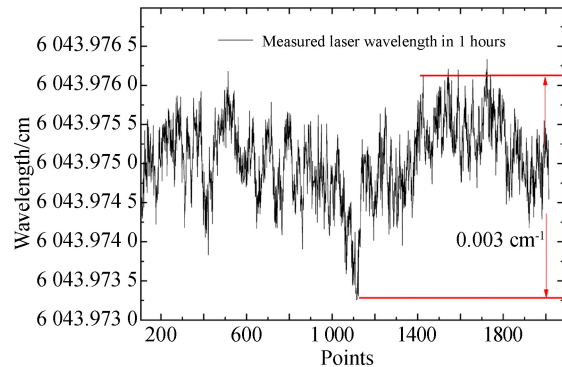


图 4 激光器波长变化曲线

Fig. 4 Laser wavelength change curve

锯齿扫描波形由微控制器 STM32 片上 12 位数模转换 DA 生成,施加给激光器电流驱动,得到近似线性变化的出光频率。鉴于激光被探测器接收时,其输出会叠加直流偏置分量,该直流分量对吸光度计算造成影响,因此,在设计扫描波形时,扫描周期的开始一段时间加入了激光器不出光部分。计算吸光度前,将该不出光部分光强作为背景信号扣除,同时为了最大化利用 ADC 采样速率,得到更多有用的采样点,扫描电流开始不再为零,而是跳至某一出光电流后开始线性扫描。

探测器接收转换后的电流信号很弱(μA 甚至 nA 级别),并不能直接给模数转换器 AD 采集量化,因此通过信号调理电路将电流信号转换成电压信号。本文使用 ADI 公司的 AD8065 运算

放大器设计了前置放大电路,其带宽为 145 MHz,具有高输入阻抗,低失调电流。转换后的电压信号分成两路,一路连接 DAQ 采集模块,通过 Labview 程序进行上位机采集处理;另一路通过二级微分放大电路调理转换成二阶导数谱信号,被 ADC 采集计算峰值。

3.4 软件设计

软件部分包括上位机 Labview 软件及下位机嵌入式程序两部分。上位机 Labview 程序主

要实现信号采集、基线选取、拟合吸光度、反演浓度以及结果显示和保存。程序开启后,等待触发采集命令,当接收到采集触发电平后,开始采集原始吸收信号(每个周期 500 个点),并累加平均,得到原始吸收信号。对平均后的信号进行背景扣除、基线拟合,时域-频域转换处理,计算得到吸光度。根据吸光度,并结合温度、压力参数计算得到 CO_2 浓度。原始直接吸收及吸光度信号如图 5 所示。

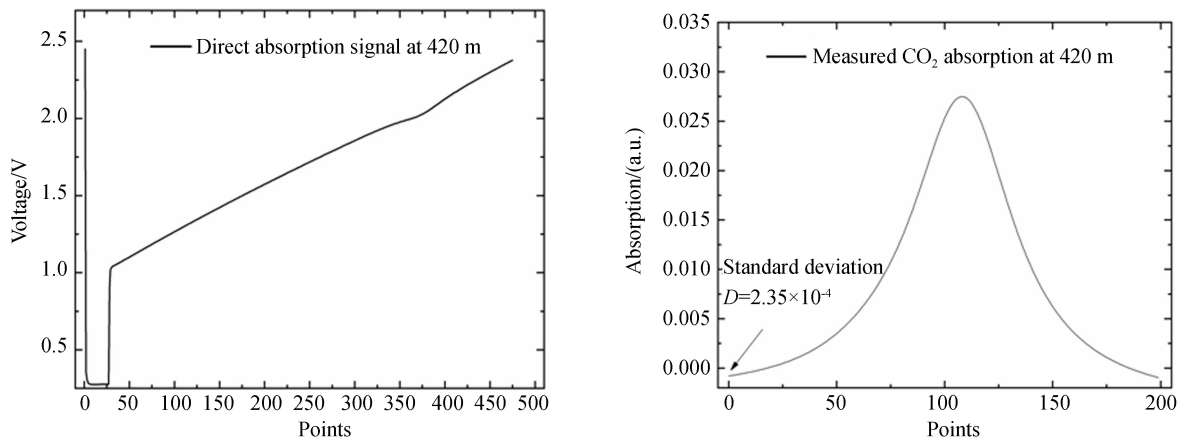


图 5 原始直接吸收及吸光度信号

Fig. 5 Original direct absorption and absorbance signals

下位机嵌入式程序主要由微控制器 STM32 实现系统控制及浓度反演。系统上电后,STM32 完成初始化及外设配置,生成 1 kHz 锯齿扫描信号,使能激光器,并开始执行采集程序。将采集的二阶导数谱信号(每个周期 250 个点)累加平均 64 次,从而提高系统信噪比,并计算峰值,最后将消除光强后的标定结果通过串口发送给上位机显示保存。

4 试验及数据分析

4.1 导数吸收光谱浓度反演方法实验验证

使用不同浓度的标准气体,分别充入吸收池内,采集得到的二阶导数光谱信号如图 6 所示。可以看出,不同浓度对应的二阶导数光谱信号不同,浓度越高对应的导数光谱信号越强。分析不同标准气体浓度与消除光强后二阶导数谱峰值的

相关性,使用线性拟合得到相关性为 0.998,如图 7 所示,可以看出拟合相关性良好,适用于浓度反演计算。

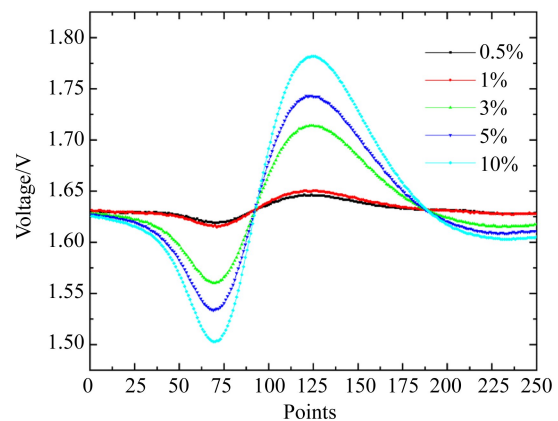


图 6 不同浓度二阶导数谱信号

Fig. 6 Second derivative signals of different concentrations

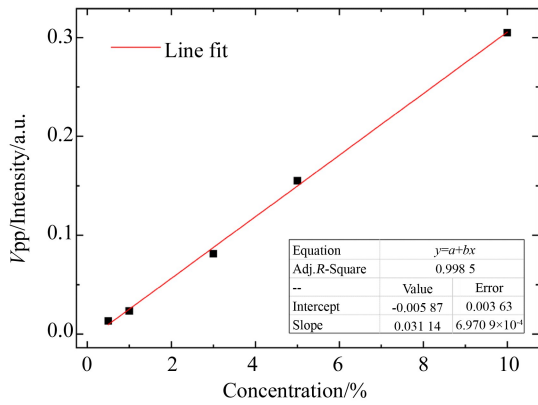


图 7 相关性分析

Fig. 7 Relativity analysis

4.2 开放式长光程 CO₂ 探测样机检测限分析

对于实际的应用测试,系统检测限依赖于所选用的数据,尤其是数据的方差。在大多数光谱测量中,其输出值为一段时间的平均值,该段输出值的方差可以用来评估系统的检测限。

具体表达式为:

$$R_{DL} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (r_i - \bar{r})^2}{n-1}}, \quad (5)$$

式中: R_{DL} 为待测系统的检测限, r_i 为待测仪器的第*i*次测量值, \bar{r} 为待测系统的测量平均值,*i*为记录数据的序号,*n*为记录数据的总数。

实验时,向密闭 20 cm 长度的参考池中持续充入 CO₂ 标准气体,此时响应时间为 1 s,连续记录约一个小时 CO₂ 数据,对测得的数据做 Allan

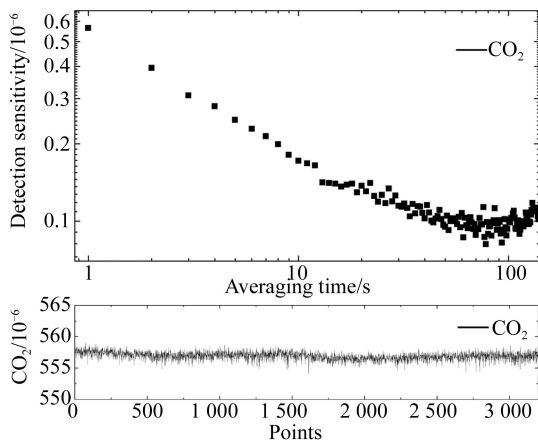


图 8 一个小时连续监测数据及 Allan 方差分析

Fig. 8 Continuous monitoring results about one hour and analysis of Allen variance

方差分析来评估最低检测限,数据结果及分析的 Allan 方差如图 8 所示。可以看出,当平均时间为 1 s 时,检测限约为 0.56×10^{-6} ,当平均时间达到 100 s 附近时,检测限达到最小,约为 0.08×10^{-6} ,满足痕量气体探测需求。

4.3 外场测试

样机于 2019 年 9 月 7 日安装在深圳市杨梅坑生态环境观测站附近进行真实环境 CO₂ 的测量。其中,发射主机安装于观测站三楼走廊处,反射端角镜安装在山顶铁塔上,往返光程约 420 m。实际现场安装示意图如图 9 所示。

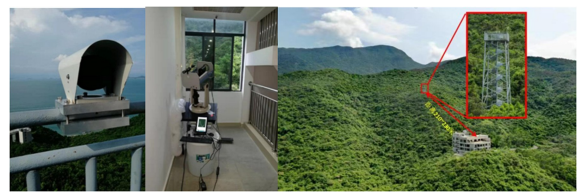


图 9 仪器安装示意图

Fig. 9 Instrument installation diagram

4.3.1 直接吸收与二阶导数谱浓度反演数据对比

图 10 左为样机 9 月 23 日两种不同技术的结果数据,可以看出二者数据变化趋势基本一致,但前者的数据变化波动偏大,分析原因是 ADC 精度差异所导致,前者使用 16 bits 采集卡采集,而后者使用微处理器的 12 bits 片上 ADC 采集。前者的优势在于它不需要进行基线选取拟合,运算耗时短、响应时间快。图 11 给出了两者反演浓度的响应,可以看出响应时间提高了十倍,若优化下位机的处理器芯片主频,其响应时间还可以进一步提高到百 Hz 量级。

4.3.2 开放式长光程 CO₂ 探测样机与 Licor7550-CO₂ 监测仪数据对比

为了验证样机监测结果的可靠性,特选了远离人群干扰的两套点式基于 NDIR 的 Licor7550-CO₂ 监测仪,分别布置于观测站后山塔顶和观测站楼顶,将 9 月 23 日监测数据与样机监测结果进行对比,如图 10 所示,可以看出浓度的变化趋势基本吻合,而数据稳定性方面,样机明显优于 Licor7550-CO₂ 监测仪。

4.3.3 开放式长光程 CO₂ 探测样机长期稳定性观测

图 12 为样机 1 个月连续监测数据。从数

据来看,一天中 CO_2 浓度变化的双峰特性明显,即夜间由于植物光合作用效率低, CO_2 浓度升高,而白天由于植物光合作用 CO_2 浓度降

低。总的来说,样机自运行 1 个月以来,数据稳定可靠,基本无任何维护,实现了在线连续探测。

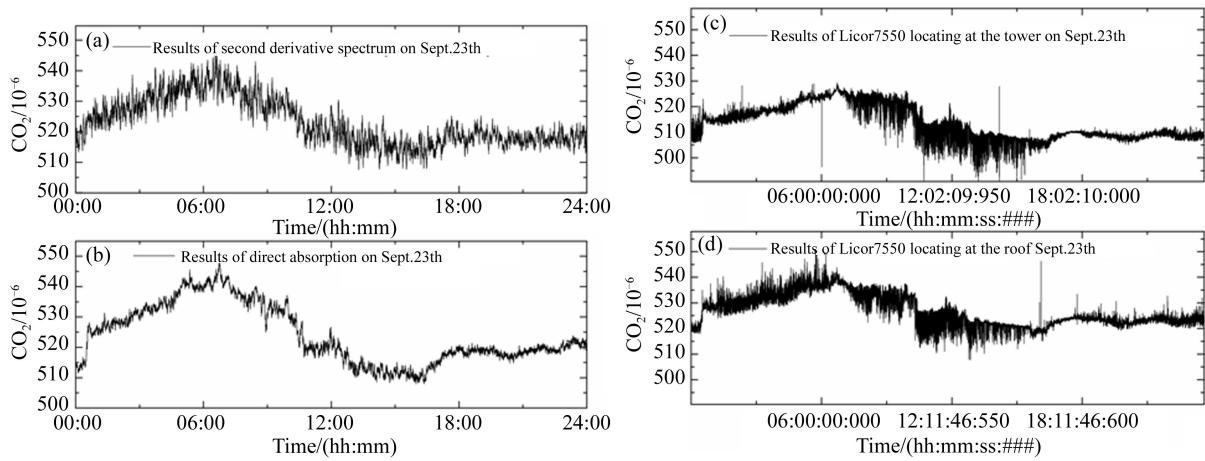


图 10 (a)9.23 区域 CO_2 监测系统(导数吸收光谱方法)监测的 CO_2 日浓度变化;(b)9.23 区域 CO_2 监测样机(直接吸收方法)监测的 CO_2 日浓度变化;(c)9.23Licor7550- CO_2 监测仪在铁塔处监测的 CO_2 日浓度变化;(d)9.23Licor7550- CO_2 监测仪在楼顶处监测的 CO_2 日浓度变化

Fig. 10 (a) Results of second derivative spectrum on Sept. 23th of regional CO_2 monitoring system; (b) Results of direct absorption on Sept. 23th of regional CO_2 monitoring system; (c) Results of Licor7550- CO_2 locating at the tower on Sept. 23th; (d) Results of Licor7550- CO_2 locating at the roof on Sept. 23th

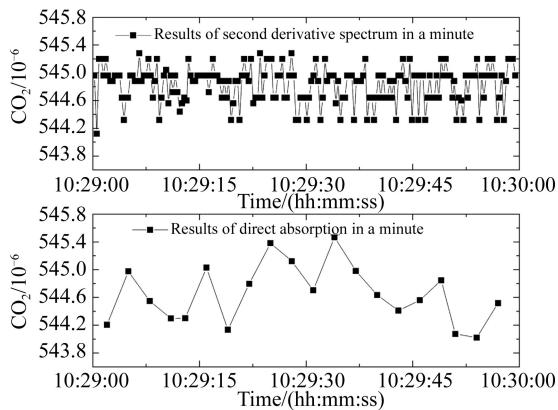


图 11 响应时间对比

Fig. 11 Response time comparison

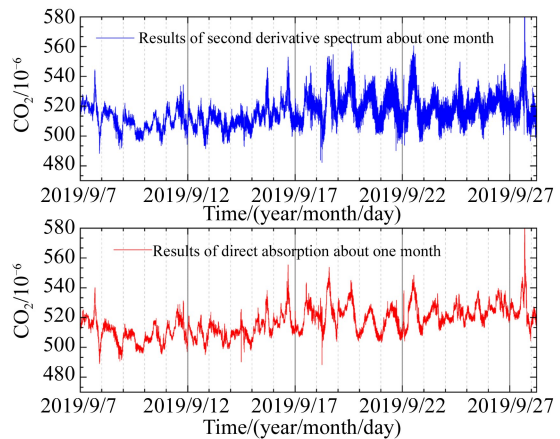


图 12 一个月连续监测 CO_2 数据

Fig. 12 One-month continuous monitoring results of CO_2 concentration

5 结 论

本文针对近海区域 CO_2 探测,结合激光吸收光谱技术,研制了开放式区域 CO_2 探测样机,实现了在线连续监测,为研究海-气碳通量循环提供技

术支持和数据支撑。根据激光吸收光谱技术,研制了小型激光器驱动电路、线性扫描电路模块以及信号接收调理采集电路及算法,发展了基于线性扫描的二阶导数吸收光谱浓度反演方法,验证了该方法的可行性,它与标准气体浓度的相关性为 0.998。并将计算结果与直接吸收结果对比,在响应时间上

优于直接吸收技术 10 倍。在深圳生态环境监测站进行了 1 个月连续观测,将数据结果与基于 NDIR 技术的 Licor7550-CO₂ 监测仪对比,二者一致性好,样机在数据稳定性上更优,且结果符合 CO₂ 浓度

白天低,夜间高的日变化周期性规律。根据 Allan 方差分析了样机的检测限为 0.08×10^{-6} ,满足痕量气体探测需求,且长期观测数据稳定性较好,在大气环境监测方面有着广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] 鲁中明,戴民汉.海气 CO₂ 通量与涡动相关法应用研究进展[J].地球科学进展,2006,(10):1046-1057.
LU ZH M,DAI M H. Advances in air-sea CO₂ flux study and the application of eddy covariance technique [J]. *Advances in Earth Science*, 2006 (10):1046-1057. (in Chinese)
- [2] 刘茜,郭香会,尹志强,等.中国邻近边缘海碳通量研究现状与展望[J].中国科学:地球科学,2018,48(11):1422-1443.
LIU Q, GUO X H, YIN ZH Q, *et al.*. Carbon fluxes in the China seas: An overview and perspective [J]. *Science China: Earth Sciences*, 2018, 48(11): 1564-1582. (in Chinese)
- [3] HINKLEY E D. High-resolution infrared spectroscopy with a tunable diode laser [J]. *Applied Physics Letters*, 1970, 16(9): 351-354.
- [4] REID J, SHEWCHUN J, GARSIDE B K, *et al.*. High sensitivity pollution detection employing tunable diode lasers [J]. *Applied Optics*, 1978, 17(2): 300-307.
- [5] 张志荣,孙鹏帅,庞涛,等.激光吸收光谱技术在工业生产过程及安全预警标识性气体监测中的应用[J].光学精密工程,2018,26(8):1925-1937.
ZHANG ZH R, SUN P SH, PANG T, *et al.*. Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1925-1937. (in Chinese)
- [6] 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 tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2018, 26(8): 1862-1869. (in Chinese)
- [7] 贾良权,祁亨年,胡文军,等.种子呼吸 CO₂ 浓度检测系统设计[J].光学精密工程,2019,27(6):1397-1404.
JIA L Q, QI H N, HU W J, *et al.*. CO₂ concentration detection system for seed respiration [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2019, 27(6): 1397-1404. (in Chinese)
- [8] 何莹,张玉钧,王立明,等.大尺度区域 CO₂ 和 H₂O 的激光在线检测技术[J].中国激光,2014,41(01):233-237.
HE Y, ZHANG Y J, WANG L M, *et al.*. Lasertechnology for CO₂ and H₂O on-line detection in large-scale region [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014(01):233-237. (in Chinese)
- [9] 何莹,张玉钧,刘建国,等.农田开放环境下 CO₂ 浓度的激光在线监测[J].大气与环境光学学报,2010,5(6):431-437.
HE Y, ZHANG Y J, LIU J G, *et al.*. Open-path in situ CO₂ monitoring in cropland based on laser techniques [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2010,5(6):431-437. (in Chinese)
- [10] 姚路,刘文清,刘建国,等.基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J].中国激光,2015,42(2):0215003.
YAO L, LIU W Q, LIU J G, *et al.*. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(2): 0215003. (in Chinese)
- [11] 魏敏,刘建国,阚瑞峰,等.基于量子级联激光器的温室气体测量方法研究[J].光学学报,2014,34(12):1230003.
WEI M, LIU J G, KAN R F, *et al.*. Study on detection of greenhouse gases based on quantum cascade laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(12): 1230003. (in Chinese)
- [12] KUMARNPATELC, LYAKH A, MAULINI R, *et al.*. QCL as a game changer in MWIR and LWIR military and homeland security applications [C]. *SPIE Defense, Security, and Sensing. Proc SPIE 8373, Micro- and Nanotechnology Sensors, Systems, and Applications IV, Baltimore, Maryland, USA*, 2012, 8373: 83732E.
- [13] BAILEY D M, ADKINSEM, MILLER J H. An open-path tunable diode laser absorption spectrometer for detection of carbon dioxide at the Bonanza Creek Long-

- Term Ecological Research Site near Fairbanks, Alaska [J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(9): 245.
- [14] 陆明刚, 吕小虎. 分子光谱分析新方法引论 [M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 1993.
LU M G, LÜ X H. *Introduction to New Methods of Molecular Spectroscopy* [M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press, 1993. (in Chinese)
- [15] 何俊峰, 阚瑞峰, 许振宇, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱氧气测量中的导数光谱处理与浓度反演算法研究 [J]. *光学学报*, 2014, 34(4): 0430003.
HE J F, KAN R F, XU ZH Y, *et al.*. Derivative spectrum and concentration inversion algorithm of tunable diode laser absorption spectroscopy oxygen measurement [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(4): 0430003. (in Chinese)
- [16] 刘茜阳, 高楠, 杜振辉, 等. 基于二阶导数谱与特征吸收窗的红外光谱定量检测方法 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(6): 1765-1770.
LIU X Y, GAO N, DU ZH H, *et al.*. Infrared spectroscopy quantitative detection method based on second order derivative spectrum and characteristic absorption window [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(6): 1765-1770. (in Chinese)

作者简介:



李明星(1989—),男,安徽定远人,博士研究生,2015年于中科院安徽光学精密机械研究所获得硕士学位,主要从事高灵敏激光吸收光谱痕量气体检测方面的研究。E-mail: limingxing0624@163.com

通讯作者:



陈兵(1987—),男,安徽安庆人,副研究员,2014年于中国科技大学获得博士学位,主要从事激光光谱技术的研究。E-mail: bchen@aiofm.ac.cn

通讯作者:



阚瑞峰(1977—),男,辽宁锦州人,研究员,博士生导师,2006年于中科院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事激光光谱检测方法及其在环境污染、生产安全、航空航天流场诊断、深海溶解气体检测等方面的应用研究。E-mail: rfkan@ciomp.ac.cn