

小型化大气二氧化碳垂直廓线测量系统标定

杨 杰^{1,2}, 黄 见^{1,2}, 苑克娥¹, 孙培育^{1,3}, 刘琳琳^{1,2}, 胡顺星^{1*}

- (1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 中国科学院大气光学重点实验室, 安徽 合肥 230031;
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026; 3. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 通过 Li-7500 分析仪对小型化大气 CO₂ 探测系统进行标定和误差分析。首先, 依据 4 天的测量数据标定 CO₂ 体积比浓度, 系统采集的吸收度与 Li-7500 CO₂ 分析仪测量的 CO₂ 体积比浓度满足线性关系, 得到的 CO₂ 体积比浓度标定系数一致性较好; 其次, 利用平均后的数据对系统标定, 反演得到的 CO₂ 体积比浓度相对误差绝对值小于 2.0%, 与 Li-7500 CO₂ 分析仪数据相关性系数大于 0.9, 充分表明了系统的稳定性和可靠性; 最后, 根据温度变化对大气传输效应的影响, 分析了合肥市科学岛近地面 CO₂ 的昼夜变化特征, 结果表明近地面 CO₂ 体积比浓度变化与温度变化有较强的负相关性。综上证明了标定结果的准确性, 为后续测量 CO₂ 垂直分布廓线提供了数据支持。

关键词: 大气成分; 探空; CO₂; 非分散红外; 标定

中图分类号: TP274 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.0517004

Calibration of miniature measurement system for atmospheric carbon dioxide vertical profile

Yang Jie^{1,2}, Huang Jian^{1,2}, Yuan Ke'e¹, Sun Peiyu^{1,3}, Liu Linlin^{1,2}, Hu Shunxing^{1*}

- (1. Key Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: The calibration and error analysis of miniaturized atmosphere CO₂ detection system were carried out by Li-7500 analyzer. Firstly, the CO₂ volume ratio concentration was calibrated according to the measured data of four days. The absorption degree of the system was linear with the concentration CO₂ measured by the Li-7500 CO₂ analyzer, and the volume of CO₂ was in good agreement with the calibration coefficient of the concentration. Secondly, the system was calibrated by the average data. The absolute value of the relative error of carbon dioxide volume ratio was less than 2.0%, and the correlation coefficient of Li-7500 CO₂ analyzer was more than 0.9, which showed the stability and reliability of the system. Finally, according to the influence of temperature change on the atmospheric

收稿日期: 2018-12-03; 修订日期: 2019-01-10

基金项目: 国家自然科学基金(41575032, 41475001, 41505019); 国家重大科研仪器设备研制专项(41127901)

作者简介: 杨杰(1988-), 男, 博士生, 主要从事激光雷达等方面的研究。Email: jie2016@mail.ustc.edu.cn

通讯作者: 黄见(1982-), 男, 博士生, 主要从事激光大气探测技术与方法方面的研究。Email: jhuang@aiofm.ac.cn

导师简介: 胡顺星(1966-), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事激光大气探测方法等方面的研究。Email: sxhu@aiofm.ac.cn

transport effect, the near ground CO₂ in Hefei Science Island was analyzed. The characteristics of the diurnal variation showed that there was a strong negative correlation between the change of CO₂ concentration and the change of temperature in the near ground. In summary, the accuracy of calibration results was verified, which provided data support for subsequent measurement of vertical profiles of CO₂.

Key words: atmospheric composition; air sounding; CO₂; non-dispersive infrared; calibration

0 引言

目前,大气 CO₂ 垂直分布的探测方式主要有卫星^[1]、航空遥感^[2]、激光雷达^[3-5]及探空气球^[6-7]等。而探空气球较其他探测方案具有无盲区、低载荷、高性价比以及较高的探测精度与空间分辨率等优点。许多国内外科研工作者开展了基于非分散红外(Nondispersive Infrared, NDIR)原理研制 CO₂ 浓度的监测装置^[8-10],M. Ghysels 等^[9]研制了球载 CO₂ 传感器用于探测对流层顶及低平流层区域大气 CO₂ 浓度。由于激光雷达受几何因子影响,造成激光雷达低空 CO₂ 探测盲区,为弥补激光雷达的探测盲区,中国科学院安徽光学精密机械研究所黄见等^[11]基于非分散红外原理研制了可用于探测大气 CO₂ 垂直廓线的无线传感系统。文中利用 Li-7500 CO₂ 分析仪数据对此小型化大气 CO₂ 垂直廓线探测系统进行标定,同时进行了地面标定实验分析,为后期进行探空测量,研究近地面大气 CO₂ 循环过程输送规律和气候因素影响等提供支持。

1 测量原理与试验系统

根据朗伯-比尔定律,入射光 I_0 和透射光 I 关系如公式(1)所示:

$$I = I_0 \exp[-\alpha_\lambda L] = I_0 \exp\left[-\frac{PL}{\kappa_b T} \sum_j q_j \sigma_\lambda\right] \quad (1)$$

式中: I 为透射光强度; I_0 为入射光强度; q_j 为大气中气体 j 体积比浓度; L 为气室长度,单位:cm; σ_λ 为波长为 λ 时大气吸收截面,单位:cm²; α_λ 为波长 λ 时的气体吸收系数,单位:cm⁻¹; P 为大气压强,单位:Pa; κ_b 为玻尔兹曼常数 (1.380 66×10⁻²³J/K); T 为大气温度,单位:K。当压强 101 325 Pa、温度 296 K 时,CO₂ 气体吸收系数和大气吸收系数 (CO₂ 体积比浓度为 380 ppmv)如图 1 所示。

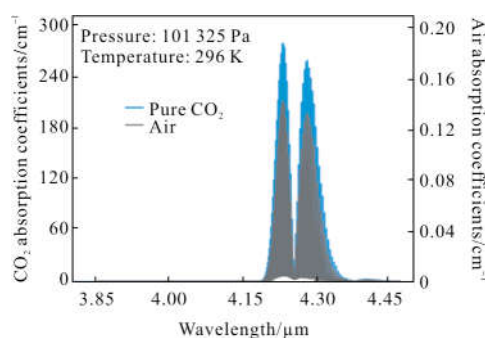


图 1 大气和 CO₂ 气体的吸收系数

Fig.1 Absorption coefficient of air and CO₂

由图 1 可知,波长 3.85~4.45 μm 范围大气的吸收效应主要由 CO₂ 造成的,在波长 4.26 μm 处 CO₂ 吸收作用较强,而在波长 3.91 μm CO₂ 无吸收作用。基于 NDIR 大气 CO₂ 垂直廓线测量及无线数据传输系统结构框图如图 2 所示^[11],系统分为:大气 CO₂ 测量系统;数据发射、GPS 模块及气象参数检测模块和数据接收处理系统。

根据图 2 可知,环境气体经滤膜后被气泵抽运到直径 18 mm、长 48 cm 的光学气室中,在气室两端开有进气口与排气口,进气口用流量计控制气流速度。红外光源在调制信号的驱动下,产生周期性的红外辐射经气室内 CO₂ 气体吸收衰减后照射到 HTS-E21-F3.91/F4.26 双通道探测器上,F4.26 为 CO₂ 强吸收通道,滤光片半功率宽度为 180 nm,F3.91 为 CO₂ 弱吸收通道,滤光片半功率宽度为 90 nm。探测器输出的电信号经前置放大、滤波后由单片机内置的 12 位、转换速率高达 200 Ksps(sample per second)的模数转换器实现信号采集。MSP430F149 将采集到的数据通过串口发送到发射电路中,发射电路将 GPS 模块定位信号、温湿压模块测量的环境参数以及表征大气 CO₂ 浓度的信号进行调制发射,地面接收系统实现数据的接收和处理。当 $\alpha_\lambda L \ll 1$ 时,公式(1)可近似为线性关系, $I \approx I_0(1 - \alpha_\lambda L)$,可得大气吸收度 S (无量纲):

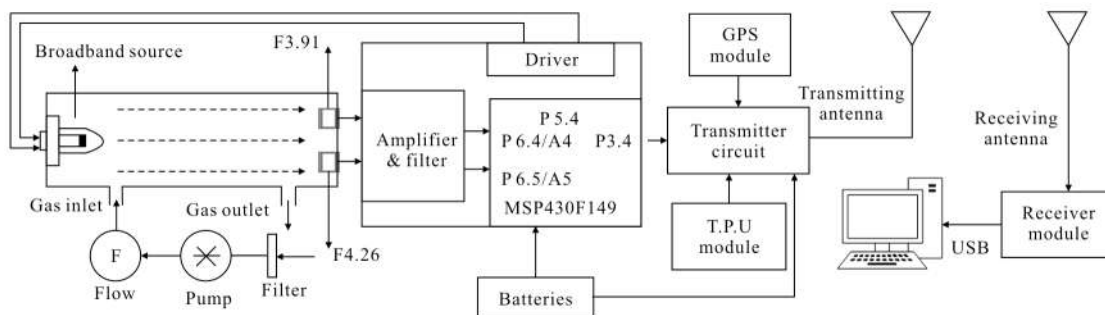


图 2 小型化大气 CO₂ 垂直廓线测量系统

Fig.2 Miniaturized atmospheric CO₂ vertical profile measurement system

$$S = \frac{P}{\kappa_B T} q \cdot \sigma \cdot L = 1 - \frac{I_{0R}}{I_{0A}} \frac{I_A}{I_R} \quad (2)$$

式中： I_A 、 I_R 分别表示 F4.26 通道和 F3.91 参考通道输出信号； I_{0A} 、 I_{0R} 分别为系统通入零气时 F4.26、F3.91 通道的输出信号强度。根据公式(1)、(2)可得待测 CO₂ 体积比浓度为：

$$q = \frac{\kappa_B T}{P} \cdot \frac{S}{\sigma \cdot L} \quad (3)$$

2 系统数据标定

文中原始数据测量点位于安徽省合肥市西郊科学岛 (31.90°N, 117.16°E)。为反演系统测量的大气 CO₂ 体积比浓度和温度，选取 Li-7500 CO₂ 分析仪和本探空系统数据进行标定，由于 Li-7500 CO₂ 分析仪时间分辨率为 20 s，设计的非分散红外 CO₂ 探空测量系统时间分辨率为 3 s，因此标定过程中将 CO₂ 探空仪和 Li-7500 分析仪的时间分辨率统一为 1 min。

2.1 探空仪 CO₂ 体积比浓度标定

由于大气背景和电子噪声等干扰，为提高标定结果的准确性和稳定性，在对测量数据标定之前，需要首先对其进行背景噪声的扣除，文中选择经验模态分解对系统测量的原始信号去噪。2016 年 4 月 18 日 F4.26 和 F3.91 通道原始数据和去噪后的对比曲线如图 3 所示。

由图 3 可知，经验模态分解可以有效滤除探空仪原始信号的噪声干扰，去噪后探空仪采集的 CO₂ 信号改善明显。

系统标定数据采集过程中，非分散红外 CO₂ 探空测量系统和 CO₂ 分析仪采气口为同一位置，进行

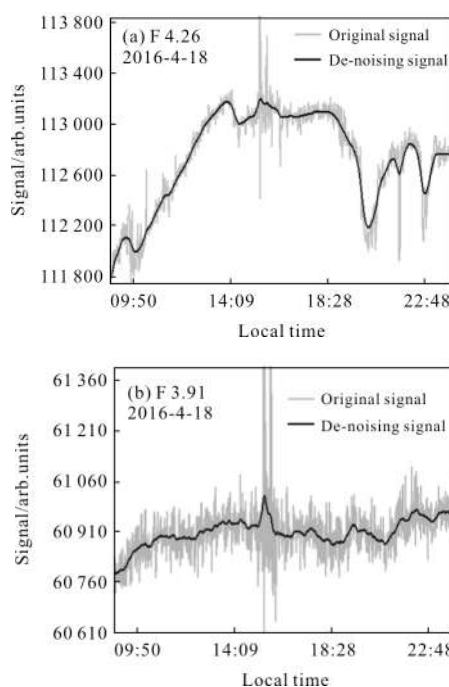


图 3 原始信号和去噪后信号的曲线

Fig.3 Curves of original signal and the de-noising signal

同步数据采集。从 CO₂ 探空仪获得 F4.26、F3.91 通道的输出信号强度 I_A 、 I_R ，由公式(2)可得吸收度参数 S 。2016 年 4 月 18 日~19 日、2016 年 4 月 21~22 日采集吸收度与分析仪 CO₂ 数据散点图如图 4 所示。

由公式(3)和图 4 可知，系统吸收度系数和 Li-7500 分析仪测量的 CO₂ 体积比浓度符合线性关系，根据公式(3)，探空仪获得的吸收度参数和 CO₂ 体积比浓度定标函数可表示为：

$$q = a \cdot S + b \quad (4)$$

2016 年 4 月 18~19 日、2016 年 4 月 21~22 日 CO₂ 标定系数如表 1 所示。

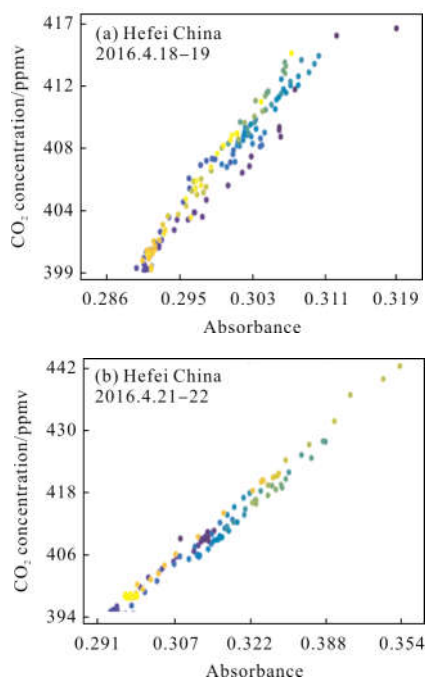


图 4 系统吸收度与 Li-7500 分析仪 CO₂ 浓度散点图

Fig.4 Scatter plots of system absorbance and CO₂ concentration of Li-7500 analyzer

表 1 CO₂ 体积比浓度标定系数

Tab.1 Calibration coefficient of CO₂ volume ratio concentration

Date	<i>a</i>	<i>b</i>	RMSE
2016.4.18-19	757.67	180.00	1.038
2016.4.21-22	752.87	173.30	1.318 2

2016 年 4 月 18~19 日、2016 年 4 月 21~22 日标定后的 CO₂ 浓度和相对误差曲线如图 5 所示。

由图 5 可知,2016 年 4 月 18~19 日标定后 CO₂ 体积比浓度相对误差范围为(-0.81%, 0.95%),平均误

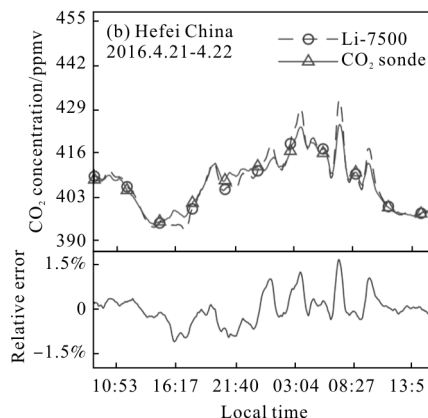
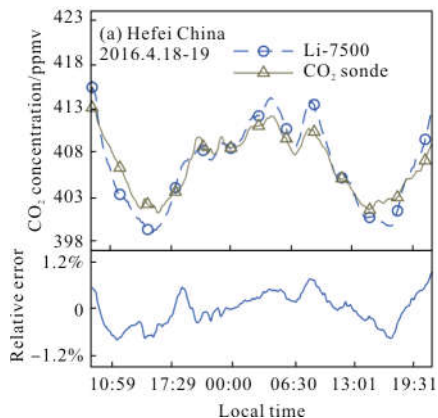


图 5 标定后的 CO₂ 体积比浓度和相对误差曲线

Fig.5 Volume ratio concentration and relative error curve of CO₂ after calibration

差-0.02%, 绝对误差范围为 (-3.25 ppmv, 3.91 ppmv), 平均误差为-0.05 ppmv, 与 Li-7500 分析仪 CO₂ 浓度相关性系数为 0.954 3;2016 年 4 月 21~22 日 CO₂ 体积比浓度相对误差范围 (-1.11%, 1.72%), 平均误差-0.003%, 绝对误差范围为(-4.39 ppmv, 7.43 ppmv), 平均误差为 0.02 ppmv, 与 Li-7500 分析仪 CO₂ 浓度相关性系数为 0.977 4。

综上, 2016 年 4 月 18~19 日和 2016 年 4 月 21~22 日 CO₂ 浓度标定系数一致性较好, 因此选取标定系数平均值作为该系统的 CO₂ 体积比浓度的标定系数, 可得该探空仪 CO₂ 体积比浓度标定函数关系为:

$$q=755.27 \times S+176.65 \quad (5)$$

为分析标定系数的反演结果准确性, 选取 2016 年 5 月 11 日 16 点 19 分~5 月 12 日 16 点 27 分、2016 年 5 月 18 日 10 点 00 分~5 月 19 日 21 点 41 分测量数据进行误差分析。根据上述标定关系, 反演得到的 2016 年 5 月 11~12 日、2016 年 5 月 18~19 日 CO₂ 体积比浓度和相对误差曲线分别如图 6 所示。

从图 6 可知, 根据平均后数据标定后 2016 年 5 月 11~12 日反演的 CO₂ 体积比浓度相对误差范围为 (-1.08%, 0.66%), 平均误差 0.01%, 绝对误差范围 (-4.23 ppmv, 2.72 ppmv), 平均误差为 0.024 ppmv, 相关性系数为 0.979 1。2016 年 5 月 18~19 日的 CO₂ 体积比浓度的标定相对误差范围为 (-1.48%, 1.12%), 平均误差-0.01%, 绝对误差范围为 (-6.12 ppmv, 4.82 ppmv), 平均误差为-0.02 ppmv, 相关性系数为 0.988 6。

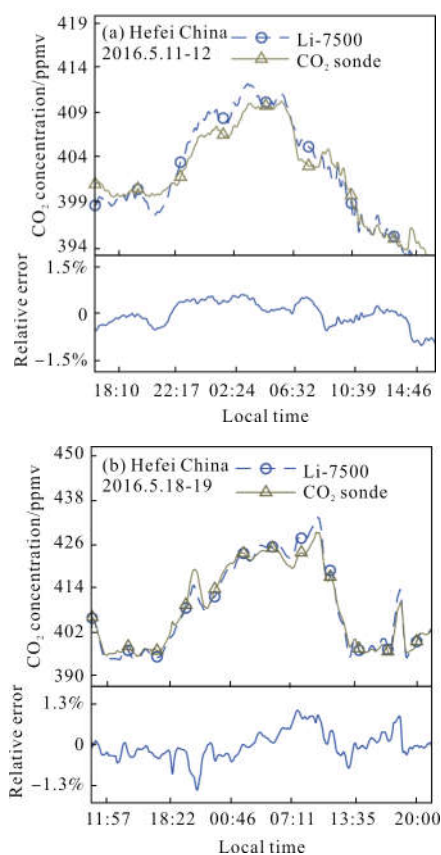


图 6 平均标定系数反演的 CO₂ 浓度和相对误差曲线
Fig.6 CO₂ concentration and relative error curve of average calibration coefficient inversion

综上所述,根据平均后数据标定的 2016 年 5 月 11~12 日和 2016 年 5 月 18~19 日与图 4 标定的 CO₂ 体积比浓度相对误差范围一致,同时系统标定后的 CO₂ 浓度与 Li-7500 分析仪采集的 CO₂ 浓度数据相关性系数大于 0.9,因此表明了该系统采集数据的稳定性和可靠性较高,经过标定后的系统 CO₂ 体积比浓度与 CO₂ 分析仪获取的数据吻合度、一致性较好。

2.2 探空系统温度标定

首先对探空仪采集的温度信号进行经验模态分解去噪,2016 年 4 月 18~19 日、2016 年 4 月 21~22 日采集温度与分析仪温度数据散点图如图 7 所示。

由图 7 可得,2016 年 4 月 18~19 日、2016 年 4 月 21~22 日采集温度信号 T_U 与 Li-7500 CO₂ 分析仪测量的温度和系统温度数据符合线性函数关系,环境温度 T_a (K) 标定函数设为:

$$T_a = K_1 \cdot T_U + K_2 \quad (6)$$

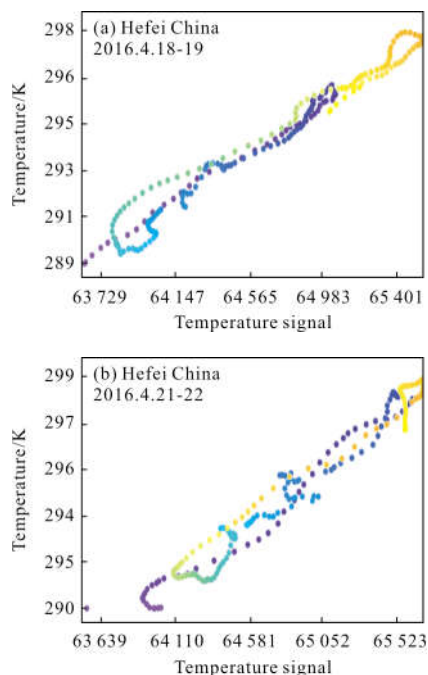


图 7 系统测量温度与 Li-7500 分析仪温度数据散点图
Fig.7 Data scatter plots of temperature measurement system and Li-7500 analyzer

环境 T_a 温度标定系数如表 2 所示。

表 2 温度标定系数

Tab.2 Calibration coefficient of temperature

Date	K_1	K_2	RMSE
2016.4.18-19	0.004 4	-2.15	0.482
2016.4.21-22	0.004 8	-1.84	0.545

由表 2 可知,温度的标定系数一致性较好,因此环境温度 T_a 温度标定关系为:

$$T_a = 0.004 6 T_U - 2.00 \quad (7)$$

根据公式(7)标定关系反演得到的系统测量温度和相对误差曲线如图 8 所示。

由图 8(a)可知 2016 年 4 月 18~19 日反演的温度相对误差范围为(-0.778%, 0.691%),绝对误差范围(-2.271 K, 2.001 K),相关性系数为 0.960 0。由图 8(b)可知 2016 年 4 月 21~22 日温度相对误差范围为(-0.640%, 0.662%),绝对误差范围(-1.891 K, 1.953 K),相关性系数为 0.946 3。因此,标定后的温度能够准确反映实际温度变化特征。

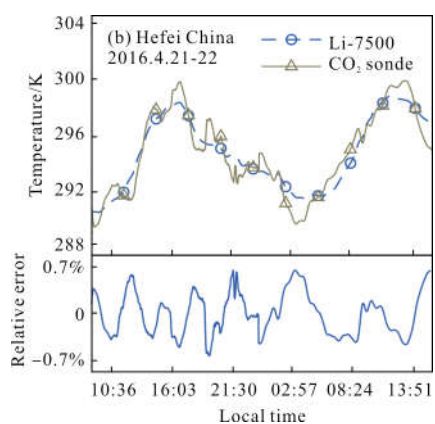
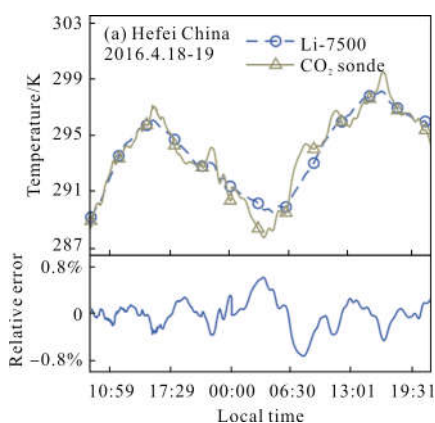


图 8 标定后的温度和相对误差曲线

Fig.8 Temperature and relative error curve after calibration

3 地面标定结果分析

为分析近地面大气传输对 CO₂ 浓度分布的影响,2017 年 9 月 18~21 日数据进行分析,CO₂ 体积比浓度和温度变化曲线如图 9 所示。

由图 9(b) CO₂ 浓度曲线可知,合肥市科学岛近地面大气 CO₂ 浓度昼夜变化特征较明显,夜间 CO₂ 浓度较高,日出后 CO₂ 浓度降低,与吴晓庆等^[5,12]观测合肥科学岛近地面 CO₂ 浓度分布特征一致。从图9(a)中温度与 CO₂ 体积比浓度曲线日变化趋势对比可知,温度日变化的波峰和波谷时间点对应于 CO₂ 浓

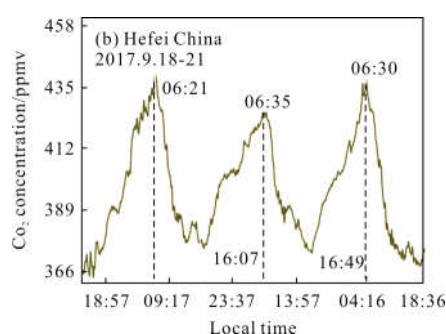
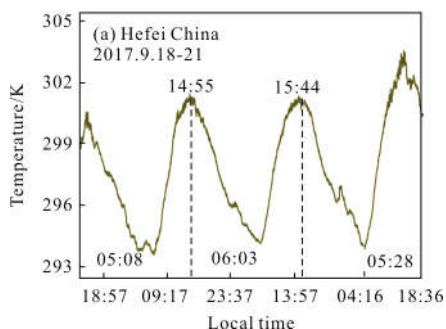


图 9 近地面温度和 CO₂ 体积比浓度日变化特征曲线

Fig.9 Diurnal variation characteristic curve of near ground temperature and CO₂ volume ratio

度日变化的波谷和波峰,2017 年 9 月 18~21 日相关系数为-0.918 0,表明近地面 CO₂ 浓度和温度变化特征存在较强的负相关性。这是由于晚上大气辐射通量不断减小,地面放出长波辐射,形成贴地面逆温,大气稳定度增加,大气对流传输减弱,CO₂ 在近地面积累。白天太阳辐射强度增加,大气边界层的对流输送使得近地面 CO₂ 向高空扩散,近地面 CO₂ 浓度降低。因此近地面温度对大气 CO₂ 浓度的传输影响是负相关的。

4 结论

首先,通过经验模态分解对探空仪原始信号进行了滤波去噪,然后根据吸收度、温度与 Li-7500 CO₂ 分析仪测量的 CO₂ 浓度、温度符合线性关系进行标定。标定后的 CO₂ 浓度与 Li-7500 CO₂ 分析仪采集的 CO₂ 浓度数据相关性系数大于 0.9,反演得到的 CO₂ 体积比浓度最大相对误差小于 2.0%,相对误差误差平均值小于 0.1%,绝对误差平均值小于 0.1 ppmv,满足了大气 CO₂ 探空的精度要求;标定后的温度与 Li-7500 CO₂ 分析仪采集的温度数据相关性系数大于 0.9,温度相对误差小于 1%,绝对误差小于 3.0 K,标定后的温度能够准确反映实际温度变化特征。最后分析了合肥市科学岛近地面 CO₂ 浓度和温度变化的关系,由于近地面温度对近地面大气传输的影响,使得近地面 CO₂ 体积比浓度变化与温度变化有较强的负相关性。经过系统标定和地面标定结果分析,为后续反演探空测量 CO₂ 分布廓线特征提供了数据支持。

参考文献:

- [1] Xie Yangyi, Liu Jiqiao, Jiang Jiabin, et al. Wavelengths optimization to decrease error for a space-borne lidar measuring CO₂ concentration [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(1): 88-93. (in Chinese)
谢杨易, 刘继桥, 姜佳欣, 等. 使 CO₂ 浓度测量误差减小的星载激光雷达波长优化[J]. 红外与激光工程, 2014, 43(1): 88-93.
- [2] James B A, Haris Riris, Clark J W, et al. Airborne measurements of CO₂ column absorption and range using a pulsed direct-detection integrated path differential absorption lidar[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(19): 4446-4461.
- [3] Shibata Yasukuni, Nagasawa Chikao, Abo Makoto. Development of 1.6 μm DIAL using an OPG/OPA transmitter for measuring atmospheric CO₂ concentration profiles [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(4): 1194-1201.
- [4] Refaat T F, Singh U N, Yu Jirong, et al. Double-pulse 2 μm integrated path differential absorption lidar airborne validation for atmospheric carbon dioxide measurement [J]. *Applied Optics*, 2016, 55(15): 4232-4246.
- [5] Sun Peiyu, Yuan Ke'e, Hu Shunxing, et al. Statistical analysis of lower-troposphere CO₂ vertical distribution measured by Raman lidar in Hefei western suburb [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(11): 1-8. (in Chinese)
孙培育, 苑克娥, 胡顺星, 等. 拉曼激光雷达探测合肥西郊低对流层大气二氧化碳垂直分布的统计分析 [J]. 光学学报, 2016, 36(11): 1-8.
- [6] Li Yanli, Deng Junjun, Mu Chao, et al. Vertical distribution of CO₂ in the atmospheric boundary layer: Characteristics and impact of meteorological variables [J]. *Atmospheric Environment*, 2014, 91(1): 110-117.
- [7] Jane Hodgkinson, Richard Smith, Wah On Ho, et al. Nondispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 μm in a compact and optically efficient sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 186 (186): 580-588.
- [8] Sun Youwen, Liu Wenqing, Wang Shimei, et al. Research on the method of interference correction for non dispersive infrared multi-component gas analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(10): 2719-2724. (in Chinese)
孙友文, 刘文清, 汪世美, 等. NDIR 多组分气体分析的干扰修正方法研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(10): 2719-2724.
- [9] Karsten Kühn, Eliseo Pignatelli, Andreas Schütze. Versatile gas detection system based on combined NDIR transmission and photoacoustic absorption measurements[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2013, 13(3): 934-940.
- [10] Feng Lin, Hu Shunxing, Huang Jian, et al. A new method for atmospheric CO₂ ballonsonde measurement [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(10): 88-93. (in Chinese)
- [11] Huang Jian, Hu Shunxing, Cao Kaifa, et al. Remote sensing system for vertical profiles of atmospheric CO₂ [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2016, 45(4): 0417004. (in Chinese)
黄见, 胡顺星, 曹开法, 等. 可用于探测大气 CO₂ 垂直廓线的无线传感系统 [J]. 红外与激光工程, 2016, 45(4): 0417004.
- [12] Wu Xiaoqing, Lin Xiaoqing, Zhu Xingting, et al. Statistic an analysis of radiation flux and CO₂ at estimation of turbulent flux using dissipation methods [J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2011, 6(1): 67-74. (in Chinese)
吴晓庆, 林晓庆, 朱行听, 等. 合肥地区近地面辐射通量和二氧化碳统计分析与湍流通量的惯性耗散法估算[J]. 大气与环境光学学报, 2011, 6(1): 69-74.