

光谱学技术在温室气体监测方面的研究进展

周峰¹, 李晓斌¹, 张力¹, 王建峰¹, 李虹杰¹, 吴欣怡², 周婷^{*2}

(1. 武汉天虹环保产业股份有限公司, 湖北 武汉 430200;

2. 湖北科技学院 a. 核技术与化学生物学院; b. 辐射化学与功能材料湖北省重点实验室, 湖北 咸宁 437100)

摘要:在我国“碳达峰、碳中和”工作开展的背景下, 简要介绍了温室气体的定义、类型及危害。介绍了基于光谱学原理对主要温室气体(二氧化碳、甲烷、氧化亚氮)的监测方法, 如非分散红外吸收光谱法、傅里叶变换红外光谱法、可调谐半导体吸收光谱法、光腔衰荡法、离轴积分腔法, 并系统阐述了不同技术方法的原理、特点以及应用研究情况。最后对相关国产仪器的研究情况、目前监测存在的问题进行了总结和展望。

关键词:温室气体; 光谱学; 监测方法; 二氧化碳; 甲烷; 氧化亚氮

中图分类号: O657.33; X831 **文献标识码:** A **文章编号:** 0258-3283(2024)11-0105-09

DOI: 10.13822/j.cnki.hxsj.2024.0285

Recent Progress of Spectroscopy Technology in Greenhouse Gas Monitoring ZHOU Feng¹, LI Xiao-bin¹, ZHANG Li¹, WANG Jian-feng¹, LI Hong-jie¹, WU Xin-yi², ZHOU Ting^{*2} (1. Wuhan Tianhong Environmental Protection Industry Co., Ltd., Wuhan 430200, China; 2a. School of Nuclear Technology and Chemistry & Biology, 2b. Hubei Key Laboratory of Radiation Chemistry and Functional Materials, Hubei University of Science and Technology, Xianning 437100, China)

Abstract: With the background of China's carbon peaking and neutrality, the definition, types, and hazards of greenhouse gases were briefly illustrated. The monitoring methods based on spectral principles for major greenhouse gases (CO_2 , CH_4 , N_2O) were discussed, such as NDIR, FT-IR, TDLAS, CRDS, and OA-ICOS. Moreover, the principle, characteristics, and application research of different technical methods were expounded systematically. Finally, the research status of domestic instruments and current problems in monitoring methods were summarized and forecasted.

Key words: greenhouse gases; spectroscopy; monitoring method; CO_2 ; CH_4 ; N_2O

温室气体是大气中能够吸收来自太阳的辐射并将其转化为热量, 随后重新辐射出去的一些气体。大气中主要的温室气体包括: 二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、氧化亚氮(N_2O)、臭氧(O_3)、氢氟氯碳化物类(CFCs, HFCs, HCFCs)、全氟碳化物(PFCs)及六氟化硫(SF_6)等。这些温室气体能使地球表面温度升高, 类似于大棚将太阳辐射截留在里面, 将截留下来的太阳辐射吸收以后加热大棚内的空气的作用。这种温室气体使地球平均温度升高、全球变暖的影响称为温室效应。其中二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)和氧化亚氮(N_2O)这3种主要的温室气体对全球平均温度升高的贡献明显, 比例甚至超过60%以上, 并且相关文献显示, 这3种主要温室气体的浓度呈现逐年升高的趋势, 因此它们也是温室气体研究及管控的主要对象^[1-12]。温室效应最直接的影响是造成全球平均温度升高, 进而带来其他一系列问题, 如全球变暖、气候反常、海平面上升、病虫害增加、沙漠化面积增大等。面对温室气体带来的一系列危害,

政府相关部门需制定相应的减排措施, 而大气温室气体监测可为相关政策的制定提供重要的数据支撑。本文就基于光谱学原理的几种监测方法进行了归纳总结, 系统介绍了不同技术方法的原理、特点及国内外研究团队开展的应用研究的进展情况, 并对相关监测仪器的国产化研究情况以及目前监测技术存在的问题进行总结和展望。

目前, 大气温室气体监测方法主要包括气相色谱法、光谱法、卫星遥感监测等, 而光谱法又分为红外吸收光谱法和激光吸收光谱法。基于光谱

收稿日期: 2024-05-06; 网络首发日期: 2024-08-21

基金项目: 湖北省自然科学基金项目(2022CFB008); 湖北科技学院辐射化学与功能材料湖北省重点实验室科研专项项目(2022ZX14)。

作者简介: 周峰(1986-), 男, 湖北武汉人, 硕士, 工程师, 主要研究方向为大气监测。

通讯作者: 周婷, E-mail: 452920189@qq.com。

引用本文: 周峰, 李晓斌, 张力, 等. 光谱学技术在温室气体监测方面的研究进展[J]. 化学试剂, 2024, 46(11): 105-113。

学原理的气体监测技术是目前温室气体监测技术的主流研究方向,具有样气检测非接触、响应速度快、灵敏度高、大范围监测等优点。基于红外吸收光谱技术的监测方法主要有非色散红外吸收光谱技术 (NDIR) 和傅里叶变换红外光谱技术 (FT-IR); 基于激光吸收光谱技术主要有可调谐半导体激光吸收光谱技术 (TDLAS)、光腔衰荡光谱技术 (CRDS) 和离轴积分腔输出光谱技术 (OA-ICOS)。本文对几种主要的吸收光谱技术进行介绍。

1 温室气体在线监测光谱法

1.1 非分散红外吸收光谱法 (NDIR)

非分散红外吸收光谱技术是红外吸收法的一种,利用物质的特定波长光的吸收特性,通过测量其强度变化,根据光强与物质浓度关系 (郎伯比尔定律如公式 1 所示),计算物质浓度如公式 2 所示。系统结构图如图 1 所示。

$$I = I_0 e^{-\alpha L C} \quad (1)$$

式中: I_0 为未吸收之前的入射光强, cd (坎德拉); I 为吸收之后的透射光强, cd; L 为光通过吸收物质的距离, 光程, m; α 为物质吸收系数, 表示吸收物质对特定波长光的吸收能力; C 为吸性气体浓度, mg/m^3 。

$$C = -[1/(\alpha L)] \times \ln(I/I_0) \quad (2)$$

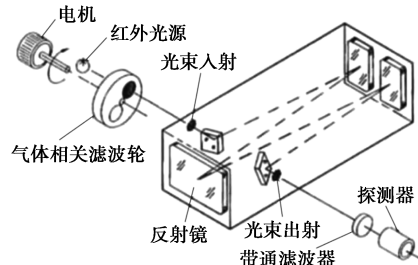


图 1 NDIR 分析仪系统结构图^[13]

Fig.1 Structure diagram of the NDIR analyzer system^[13]

国内外学者基于 NDIR 法开展了一系列 CO_2 浓度的研究,资料显示,美国于 1957 年最早开始使用 NDIR 系统观测大气本底 CO_2 浓度^[14],我国起步相对较晚,于 1990 年开始采用 NDIR 法分析大气背景 CO_2 浓度。Keeling 等^[15]利用 NDIR 设备在 Mauna Loa 观测站开展大气背景 CO_2 浓度的连续观测,证实了大气 CO_2 浓度持续上升的趋势;周凌晔等^[16]利用非色散红外吸收法 (NDIR) 对瓦里关基准站的 CO_2 浓度进行长时间监测,分析了不同季节不同气象条件 (如风速、风向等) 下对 CO_2 测量值的影响,并统计了大气 CO_2 浓度在不同季节的分布情况和日变化类型,其中不同季

节 CO_2 浓度日变化如图 2 所示,分析了 CO_2 浓度日变化形成的原因;NDIR 技术不仅用于大气背景浓度的监测,还用于城市环境空气浓度的监测,高松^[17]使用基于非分散红外气体滤光相关法原理的自动分析仪对上海城区 2010 年夏季 CO_2 进行连续监测,得到监测期间 CO_2 平均浓度,跟全球同期的本底浓度相比,该浓度高出约 6%,但是与中国其他地区浓度水平相当或略低,并且发现 CO_2 浓度日变化呈现出早晚高峰特征,通过实际的案例分析,得出结论:上海城区 CO_2 浓度出现高值是区域输送造成的;NDIR 法在气体监测方面,会受外界条件 (图温度、水分等) 影响,因此在实际应用中需要将影响因素进行补偿来减小监测结果误差,潘甫钱等^[18]设计了单光路双通道非分散红外 CO_2 传感器,使用 BP 神经网络新方法补偿气室温度,从而减小温度对非分散红外 CO_2 传感器精度造成的影响。

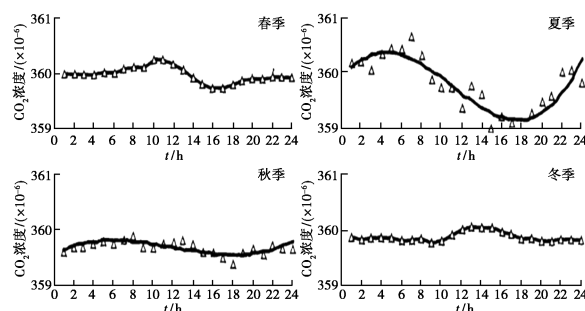


图 2 瓦里关大气本底基准站不同季节 CO_2 浓度变化^[16]

Fig.2 Seasonal variation of CO_2 concentration at warrigal gap atmospheric baseline station^[16]

从国内外的应用情况来看,非分散红外光谱法 (NDIR) 应用研究开始时间较早,因此技术成熟,而且成本也相对较低,精度高,也是世界气象组织全球观测网 (WMO/GAW) 推荐在线监测 CO_2 本底浓度的方法之一^[19,20],在国内外得到广泛的应用;但对 CO_2 的响应为非线性,且系统易受温度、压力等的影响,在进行高精度观测时对仪器校标工作要求较高^[21]。

1.2 傅里叶变换红外光谱法 (FT-IR)

傅里叶红外光谱仪主要由红外光源、迈克尔逊干涉仪、样品池、光电检测器等组成。其中迈克尔逊干涉仪是傅里叶红外光谱仪的核心组成部分,干涉仪的工作原理是光源发出的光照射到分束器上,而分束器像一面同时具备透射和反射能力的镜子 (类似半透半反射镜),会将入射光分为

两束,其中一束透射到达一个移动的镜子,该镜子以固定速度直线运动;另一束被反射到一个静止的镜子。这两束光分别经过移动镜和静止镜反射后,在分束器处重新汇合。由于移动镜和静止镜的不同状态,经过分束器分开的两束光会形成不同的光程差,导致干涉现象的发生,干涉仪的工作原理如图 3 所示。

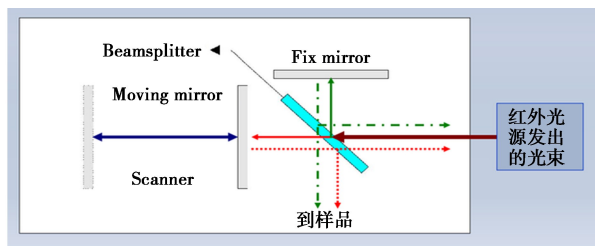


图 3 干涉仪工作原理图

Fig.3 Working principle diagram of the interferometer

最早的红外光谱仪是以棱镜作为分光元件而形成的色散型分光光度计,仪器对环境要求比较严苛,对温度、湿度等比较敏感,分辨率相对较低。发展到第二代基于光栅的衍射实现分光的红外分光光度计,仪器的分辨率有了很大的提高,对温度、湿度等环境要求也有所下降。第三代红外光谱仪是 1970 年以后发展起来的 FT-IR,到 1990 年中期逐步发展成为一种用于大气 CO_2 、 CH_4 等痕量气体的测量方法。Esler 等^[22]用 FT-IR 技术测定大气中的 CO_2 、 CH_4 和 N_2O ,分析精度分别为 0.15、0.9 和 0.3 nmol/mol。相对于传统 NDIR 与 GC 等技术测量温室气体,FT-IR 在测量结果上的表现更加优秀。由于其良好的性能表现,FT-IR 技术的应用不断发展,不同形式的傅里叶变换红外光谱仪根据自身的特点得到相应的应用研究。如被动式傅里叶变换红外光谱仪^[23]具有不需要人工光源,测量速度快、随时移动的机动性、可进行大范围监测等特点,因此被广泛应用于气体检测。Shoma 等^[24]利用 FT-IR 光谱仪,通过测量太阳红外吸收光谱,测量波段为 $700\sim 4\,300\text{ cm}^{-1}$,对 2002~2019 年期间 CH_4 、 N_2O 等痕量气体总柱浓度进行反演。吕永雪等^[25]研制了一套开放光路傅里叶变换红外光谱用于温室气体 CO_2 、 CH_4 和 CO 的高精度检测,开展了与 Picarro 温室气体分析仪的比对测试,比对结果如图 4 所示,结果表明该系统对于温室气体质量浓度监测的可靠性和准确性,还研究了不同气象条件(温湿度、风向、风速等)对大气中 CO_2 、 CH_4 和 CO 质量浓度的影

响。冯明春等^[26]使用多次反射池 FT-IR 系统对浙江地区的 CO_2 、 CH_4 、 N_2O 和 CO 这 4 种气体进行监测,获取了它们的浓度信息及其变化规律,同时进行了系统的性能测试,测试结果表明,该系统是一种有效、快速、直接的环境气体监测手段。

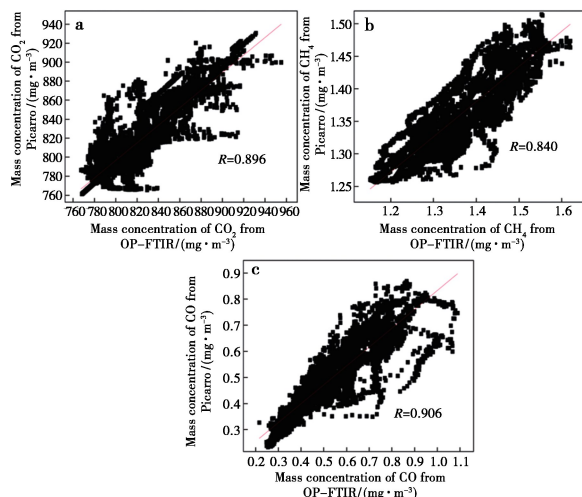


图 4 Picarro 分析仪和 OP-FT-IR 系统测量

CO_2 (a)、 CH_4 (b) 和 CO(c) 质量浓度的相关性分析^[25]

Fig.4 Correlation analysis of mass concentrations of CO_2 (a), CH_4 (b) and CO(c) measured by Picarro greenhouse gas analyzer and OP-FT-IR system^[25]

可以看出,FT-IR 具有高信噪比、响应速度快、分辨率高等优点,并且由于 FT-IR 是全光谱分析技术,因此可以同时测量多种温室气体浓度,并且通过与不同形式的结合可以实现不同的用途,如温室气体的本底、廓线、时空变化测量及其同位素探测等,但由于 FT-IR 结合方式的多样性,检测成分的复杂性,在得到海量谱图信息及检测数据的同时,会面临数据过载与谱图复杂难以处理的问题,并且基于 FT-IR 的系统原理结构较为复杂,对工程师的仪器操作、维护、数据处理能力都有一定的要求,价格也相对较贵。

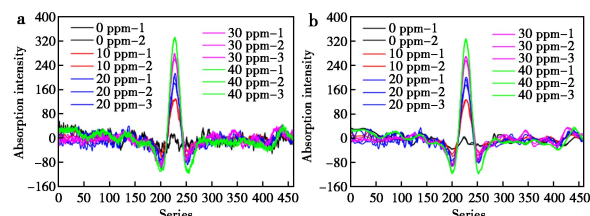
1.3 可调谐半导体吸收光谱法(TDLAS)

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术使用可调谐半导体激光器做为光源,这种激光器具有窄线宽特性,并且光源发射的光波长会随注入电流进行改变,通过激光器波长的调制,使激光器的波长保持在与被测组分气体波长一样或者及其接近的地方,这样可以实现对单种气体分子、或者几种吸收峰接近并且辨别困难的气体成分的检测。基于郎伯比尔定律,通过将调制激光与气体分子相互作用,可实现根据吸收量测量气体分子

的浓度。可调谐半导体激光吸收光谱 (TDLAS) 利用半导体激光器窄线宽的特性, 具备灵敏度高、动态监测实时性强, 并可同时测量多种组分优势。这种技术能够利用待测气体分子的独立吸收谱线进行精确测量, 有效避免不同气体分子之间的吸收交叉干扰, 从而更准确地识别待测气体。

TDLAS 技术最早由美国科学家 Hinkley E.D. 于 1970 年提出^[27], TDLAS 的光源采用的是单色光, 具有窄线宽的特点, 在光源发出的光通过样品气体时, 样品气体会吸收对应波长的光吸收光强, 可以避免背景气体组分对被测气体的吸收干扰, 是气体监测领域主流技术之一。TDLAS 技术与长光程形式结合, 利用波长调制技术对选定的激光器波长进行调整, 可以实现对大气中的 CO_2 、 CH_4 等温室气体进行高精度监测。何莹等^[28]采用可调谐半导体激光吸收光谱 (TDLAS) 技术设计了 CO_2 监测仪, 该监测仪结合了波长调制、长光程等多种技术, 可以实现对 CO_2 的大范围监测, 该监测系统对大气中的 CO_2 进行了连续监测, 并分析了监测数据得到其变化规律, 同时也验证了仪器在监测 CO_2 方面的优点。上述的应用主要是温室气体的浓度分析, 还有一些学者针对系统本身展开研究。TDLAS 技术受外界条件 (如温度、气压等) 的影响, 为了尽可能使测量结果准确, 需要将外界影响因素考虑到最后的测量结果中来, 还需要借助一些特定的模拟工具和算法对结果进行处理。如袁松等^[29]设计了一款小型化的光谱仪用于监测温室气体 CO_2 , 仪器基于二极管吸收光谱技术 (TDLAS), 采用特定波段激光器进行直接吸收, 利用数字信号处理器对吸收信号进行采集处理, 并根据环境温度和高度对气体吸收浓度进行校正, 系统进行了长时间测试, 验证了其稳定性和可行性。康虎等^[30]为了精准测定待测气体的体积分数, 提高可调谐二极管激光吸收光谱的稳定性, 对 TDLAS 气体检测系统的扫描信号进行优化, 计算甲烷、二氧化碳和水蒸气混合气体的吸收系数, 并使用 Simulink 仿真工具对系统进行理论仿真, 同时搭建气体检测系统来验证仿真结果, 结果表明通过优化扫描信号, 气体检测系统的稳定性得到了提高, 有效降低了系统噪声的干扰。许江文等^[31]以 DFB 近红外半导体激光器为光源, 基于 TDLAS 技术自主搭建了一套高温高压校准装置, 对 CO_2 高温高压谱线参数进行了测

量研究, 研究结果对现有的谱线数据库进行了修正和补充。梁承权等^[32]搭建了基于 TDLAS 技术的气体浓度检测系统来测试甲烷, 通过实验证实采用小波变换的算法可以减小噪声干扰, 结果如图 5 所示, 通过去噪处理提高甲烷浓度的检测精度。



a. 未去噪; b. 小波变化去噪后 (sqtolog 固定阈值算法)

图 5 未去噪及去噪处理后不同浓度甲烷标气二次谐波信号谱图^[32]

Fig.5 Second harmonic signal spectra of methane standard gas with different concentrations obtained without denoising and after denoising by wavelet transform with sqtolog fixed threshold algorithm^[32]

可调谐半导体激光吸收光谱 (TDLAS) 技术具有信噪比高、响应快、分辨率高等优点; 选择合适的激光光源如窄带宽的可调谐激光光源, 可以选择性的检测样品气体, 避免其他气体的干扰; 能够进行温室气体点式探测和开放区域探测, 需用多个激光器可以实现多种气体组分的探测。

1.4 光腔衰荡法 (CRDS)

光腔衰荡法的技术原理如图 6 所示, 光源采用脉冲激光器, 衰荡腔由一系列的光学器件组成, 其中最重要的是两个反射镜, 它们的反射率均在 99% 以上, 衰荡腔中填充有样品气体, 光源发出的脉冲激光束入射衰荡腔, 衰荡腔中的样品气体吸收对应波长的光强, 光束在两个反射镜之间来回反射, 增加了样品气体吸收的有效光程, 切断光源后脉冲激光束由于在反射镜之间来回反射, 其能量随时间而不断衰减, 衰减的速度与衰荡腔自

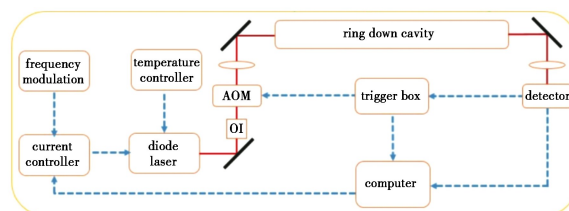
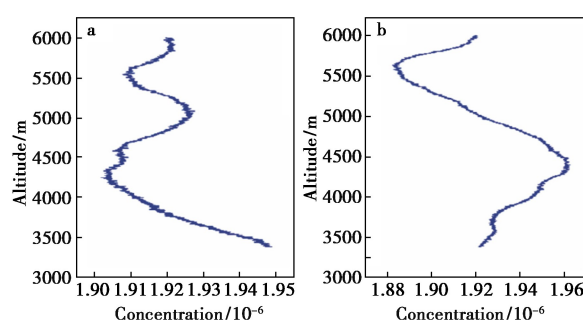


图 6 基于 CRDS 的大气 CO_2 浓度测量原理图^[38]

Fig.6 Schematic diagram of atmospheric CO_2 concentration measurement based on CRDS^[38]

身的透射、散射和腔内样品气体对光的吸收相关,通过测量光腔衰荡时间,可以计算出样品气体的含量。

1988 年, Okeefe 等^[33]首次提出了 CRDS 技术,并搭建了首套基于光腔衰荡技术的光谱系统,系统采用脉冲激光作为光源,标志着 CRDS 技术开始进入光谱检测领域。大量科研工作者也开始加入到针对 CRDS 技术性能提高和应用的研究队伍中^[34,35]。这些科研工作人员通过实际应用来验证 CRDS 在温室气体测量中的性能表现,2002 年, Awtry 等^[36]研制了一种基于连续激光-光腔衰荡系统(CW-CRDS),通过系统检测计算了 CO₂、CO 等气体的检出限,并验证了系统在灵敏度、选择性和重现性等性能上的表现。Long 等^[37]利用 CRDS 技术对 CO₂ 及其同位素进行了大量的测量,并对测量结果进行了研究,使得这一技术在温室气体测量方面有广泛的应用。安徽光学精密机械研究所刘文清等^[38-40]在 2014 年成功利用 CRDS 技术对大气中 CO₂ 和 CH₄ 进行高精度测量,其中图 6 为基于 CRDS 的大气 CO₂ 浓度监测仪器的原理图,在青藏高原地利用飞艇实现对 CH₄ 的垂直观测,结果如图 7 所示。由于 CRDS 技术是测量物质的衰荡时间,衰荡时间与腔内透射、散射等损耗有关,而与光源发出的光束强度没有关系,因此衰荡时间的测量不会因为光源强度的变化而受到影响,CRDS 技术具有高信噪比、稳定性好、高分辨率、抗干扰能力强等优点,且系统操作简单,综合上述优点,CRDS 技术利用其优良的性能来监测气体浓度的微量变化,如在线监测大气中 CO₂、CH₄ 等温室气体本底浓度。浦静姣等^[41]采用美国 Picarro 公司的 G1301 分析仪在线监测临安区域大气本地站的 CO₂ 浓度,该仪器采用光腔衰荡光谱技术结合波长扫描技术,通过对浓度结果的分析,得出地面风向、风速等气候因素对 CO₂ 浓度造成的影响。臧昆鹏等^[42]利用商业化的 CRDS 仪器,建立了 CO₂ 和 CH₄ 的标校系统及方法,通过对环境空气中 CO₂ 和 CH₄ 的浓度测试,测试结果充分说明该仪器满足 WTO/GAW 对温室气体本底观测的精度要求。方双喜等^[43]组装了大气 CO₂ 在线观测系统,该系统基于光腔衰荡光谱技术(CRDS),系统分别在青海瓦里关、浙江临安、黑龙江龙凤山和北京上甸子 4 个大气本地站对大气 CO₂ 的浓度进行监测,分析了大气本地站 CO₂ 浓度的日变化情况和季节变化特征。



a. 上升过程; b. 下降过程

图 7 甲烷浓度的垂直分布情况^[40]

Fig.7 Vertical distribution of methane concentration^[40]

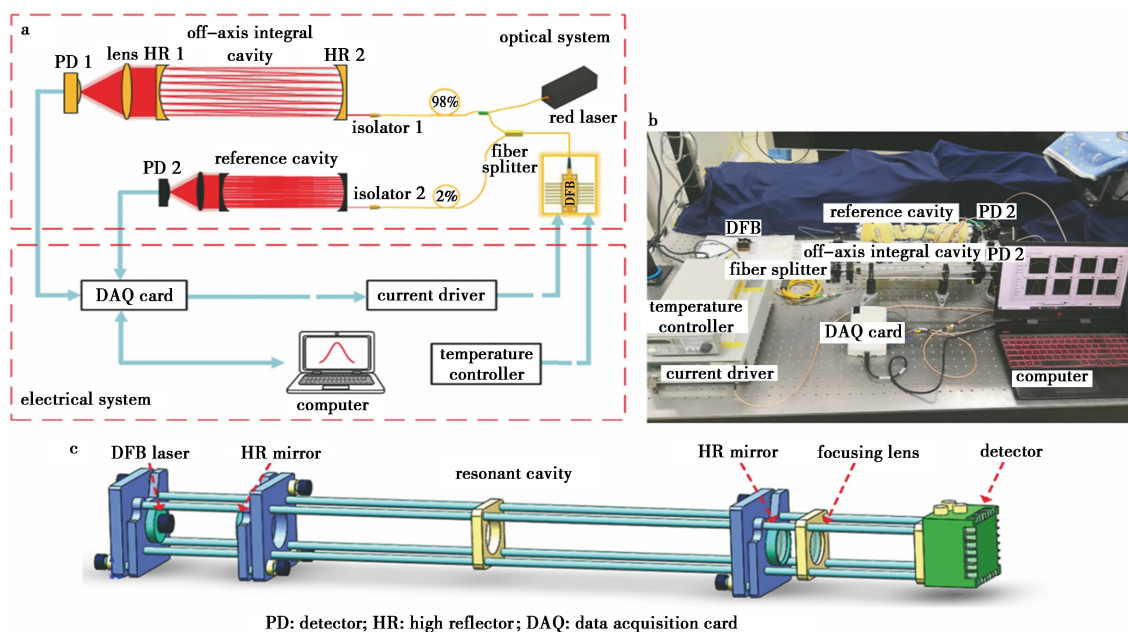
1.5 离轴积分腔法(OA-ICOS)

离轴积分腔法与衰荡法原理相似,两者均采用光学谐振腔,通过谐振腔内的高反射镜使得激光在光学谐振腔内多次来回反射以增加物质的有效吸收光程,不同的是光腔衰荡法采用的是脉冲激光,通过测量物质的衰荡时间来定量被测物质的浓度,积分腔采用的是连续激光光源,通过测量时间积分光强,得到连续完整的吸收光谱^[44]。

离轴积分腔光谱技术(OA-ICOS)继承了光腔衰荡法(CRDS)的优点,同时进行了一些性能方面的改进,是在 CRDS 的基础上逐渐发展来的,Paul 等^[45]于 2001 年首次提出离轴积分腔输出光谱技术,并指出了该技术与 CRDS 技术在入射方式上的差异,这种入射方式可以有效减少腔内共振引起的干涉,从而大大干涉引起的噪声。离轴入射通过调整入射角度使激光与光腔的耦合调节更加简单,并且离轴积分腔光谱技术(OA-ICOS)具有稳定性好、准确度高、高灵敏度、高分辨率、抗干扰能力强等优点,已被广泛用于 CO₂ 等温室气体的检测上,特别是痕量气体检测、同位素分析等领域。张馨木等^[46]利用基于离轴积分腔技术的车载分析仪对南京大气中的 CO₂、CH₄ 浓度进行移动在线监测,CO₂ 和 C 的测量精度分别为 0.1、0.6 μmol/mol,结果显示大气中 CO₂、CH₄ 的浓度具有明显周期性变化特征。李俊豪等^[47]基于离轴积分腔光谱技术研制了一套大气 CH₄ 浓度探测系统,该系统采用开放光路,提高系统的灵敏度、分辨率,同时采用笼式结构的光学谐振腔,使得系统整体更加稳定。系统原理图如图 8 所示,测量结果显示积分时间为 4 s 时,系统的最低检测限为 0.006 mg/m³,通过开展 CH₄ 泄露模拟实验,系统对泄露的 CH₄ 进行快速检测的能力,验

证了系统各方面的性能及快速检测的能力。中国科学院安徽光学精密机械研究所的研究人员^[48,49]分别利用离轴积分腔输出光谱技术和增强吸收光谱技术对大气中 CO₂ 进行监测,实验结果表明两种技术均可达到较高的精度要求,其中研究人员将离轴积分腔输出光谱技术与扫描激光结合起来对 CO₂ 进行监测,监测结果表明两种技术的结合可以大大提高监测的信噪比和灵敏度,CO₂ 灵敏度达到 $4 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1}$;而研究人员利用离

轴积分腔增强吸收光谱技术,采用可调谐半导体激光器作光源,结合波长调制技术对 CO₂ 进行监测,其最低测量浓度可达 0.71 mg/m^3 。孙守家等^[50,51]利用离轴积分腔输出光谱技术分析了不同季节北京四环路和华北山区栓皮栎不同高度大气中 CO₂、¹³CO₂ 日变化情况及形成这种情况的影响因素。刘梓迪等^[52]基于离轴积分腔技术研制了一套 CO₂ 传感系统,对大气中的 CO₂ 浓度进行在线监测并验证了系统的性能。



a. 系统结构示意图; b. 系统实物图; c. F-P 腔模型

图 8 离轴积分腔输出光谱检测系统^[47]

Fig.8 Off-axis integral cavity output spectral detection system^[47]

2 基于光谱学技术分析仪器国内研究情况

工业化革命以来,随着全球经济的快速发展,工业化程度的不断提高,人类生产活动的加剧,大气中 CO₂、CH₄、N₂O 等主要温室气体的浓度呈现持续升高的趋势,对全球生态系统平衡、大气环境及碳循环产生了严重的影响,是导致全球变暖的主要原因,由其产生的温室效应也带来了海平面上升、异常气候频发等一系列危机人类生存的问题。国际社会制定了相应的针对温室气体规则,我国基于国际履约工作开展及“双碳”目标工作的提出,积极开展温室气体浓度变化趋势、空间分布、构成、性质等各项研究工作,为实现“双碳”目标提供重要的数据支撑和依据。而温室气体监测仪器是开展各项研究的重要工具,我国温室气体监测研究多依赖于进口设备,而这些设备价格昂

贵,维修费用较高,更换配件耗时长等,这些问题严重影响了科研工作开展的进度,因此高精度温室气体监测仪器的国产化需求迫切,同时发展高精度的国产化温室气体监测仪器也是国家生态环境监测系统构建工程中的重要组成部分。

目前在温室气体探测技术方面,商业化仪器还是以进口为主,其中以美国 Picarro、ABB 等气体分析仪器公司为代表,他们开发了基于目前几种主流技术的气体监测仪器,如 CRDS、OA-ICOS 等仪器都具备很高的性能水平,且在温室气体高精度测量领域占有较大的市场份额。德国 Bruker 公司超高分辨 FT-IR 分析仪也在全球碳排放观测网应用上占据一定主导地位。而我国在温室气体监测仪器的研发上也做了很多努力,仪器性能方面也在不断的进步,一些经过性能测试达到要求

的产品也实现了产业化推广。国内的主要研究力量包括研究所、大学、公司,他们都在为国产技术贡献自己的一份力,如中国科学院安徽光学精密机械研究所、中国科学技术大学、国防科技大学、中科光电科技股份有限公司、安徽蓝盾光电子股份有限公司、聚光科技股份有限公司等。中国科学院安徽光学精密机械研究所、安徽蓝盾光电子股份有限公司等^[53]联合研发了基于傅里叶变化红外光谱的温室气体分析仪器,该仪器具有完全的自主知识产权,为了验证仪器的性能,该仪器在黑龙江凤山区域本地站对大气中 CO_2 、 CH_4 、 CO 和 N_2O 浓度进行监测,为后续开展 FT-IR 其他方面的研究工作提供了基础和数据支撑。中国科学院安徽光学精密机械研究所于 2014 年开始展开基于 CRDS 技术的温室气体高精度探测技术研究,并研制出了高精度 CRDS 温室气体检测样机,样机对 CO_2 的检测范围为 $0.08 \sim 1\,833 \text{ mg/m}^3$ ^[47]。王坤阳^[54]基于双路耦合离轴积分腔原理研发了大气 CO_2 、 CH_4 分析仪,为国产高精度大气温室气体分析仪的研发打下了重要的基础。总体来说,国外仪器占有研发早的优势,仪器性能相对领先,我国起步相对较晚,但是面对存在的问题更加直接,省去了不断试错的宝贵时间,可以专注于突出问题进行突破,国产仪器实现弯道超车未来可期。

3 总结与展望

温室气体监测对于温室气体排放水平评估、温室气体减排的推动工作具有重要意义,是深入开展碳循环以及气候变换研究的重要基础。目前针对全球碳循环级气候变化的研究正在从不同的方面开展工作,其中对于温室气体的监测是重要的组成部分,而温室气体背景和区域监测又是监测研究工作中的热点,而这些研究对仪器设备具有很高的性能要求,如高稳定性、高准确性、高灵敏度以及仪器操作简单等。各国在监测技术方面也在不停的研发,新老技术的更替,监测技术、性能的不断提高,使得监测数据更加精准,我国温室气体基于光谱学的监测技术经过了近二十年的发展取得了不错的成绩,但还是面临着一些问题:(1)大部分高精度的监测仪器价格相对昂贵,操作人员需要具备一定的专业水平,大规模布点形成监测网还难以实现;(2)高精度背景监测仪器目前主要还是以进口仪器为主,某些仪器处于垄断水平,而且这些仪器对校标工作要求严格,导致

温室气体监测在空间上的精度不够,并且更新的频率也收到限制;(3)对于温室气体监测,除了对监测仪器性能有要求,进样系统和校标系统也是保证数据准确性的关键,采样系统作为温室气体监测的前处理部分,对监测结果会造成影响,前处理其中的一个很重要的作用及时对温室气体样气进行除水,因为样气中含有的水分对监测仪器都会有一定程度的影响;为了保证仪器数据测量的准确性,需要使用标准气体对仪器进行定期的定量校准工作,因此对校准气体进行溯源就显得尤为重要,而目前我国的监测工作缺少采样系统和校标系统的配备,而且我国的温室气体校标溯源中心数量不够,难以满足我国目前对温室气体监测发展的需求。虽然温室气体监测工作存在一定问题,监测仪器的性能、数量跟国外水平还存在一定的差距,但是这种差距在不断缩小,特别是在国家“双碳”目标的推动下,温室气体相关的监测技术的发展迫在眉睫,国家也加大了相应的支持力度,国产监测技术未来实现超越也是完全有可能的。

参考文献:

- [1] 夏晖晖, 阚瑞峰. 温室气体监测技术现状和发展趋势[J]. 中国环保产业, 2022, (9): 56-61.
- [2] IPCC. Climate change 2007: The scientific basis fourth assessment report of the intergovernmental panel on climate change[M]. Cambridge, UK: Cambridge University Press, 2007.
- [3] 方双喜, 周凌晞, 张芳, 等. 双通道气相色谱法观测本底大气中的 CH_4 、 CO 、 N_2O 和 SF_6 [J]. 环境科学学报, 2010, 30(1): 52-59.
- [4] 张丰, 胡狄瑞. 碳达峰碳中和背景下的温室气体监测与减排研究[J]. 中国资源综合利用, 2021, 39(11): 186-188.
- [5] 杜玉明, 赵丽媛, 王维, 等. 中国环境科学学会 2022 年科学技术年会论文集: 大气温室气体监测方法研究进展[C]. 北京: 中国环境科学出版社, 2022: 44-50.
- [6] 束胜全, 孙友文, 徐亮, 等. 我国温室气体监测技术应用及减排措施[J]. 能源环境保护, 2023, 37(1): 83-90.
- [7] PANAGIOTIS S, GIANNIS P, PETER C S, et al. Autonomous differential absorption laser device for remote sensing of atmospheric greenhouse gases[J]. Remote Sensing, 2022, 14(3): 460-477.
- [8] ANN E A B, IVAR-KRISTIAN W, CHRISTIAN T, et al.

- Marine monitoring for offshore geological carbon storage—a review of strategies, technologies and trends [J]. *Geosciences*, 2021, **11**(9): 383-397.
- [9] SUN Y W, YIN H, WANG W, et al. Monitoring greenhouse gases (GHGs) in China: Status and perspective [J]. *Atmos. Meas. Tech.*, 2022, **15**(16): 4 819-4 834.
- [10] BRENDAN B, KIMBERLY S, ORFEO C, et al. Monitoring urban greenhouse gases using open-path fourier transform spectroscopy [J]. *Atmos. Ocean*, 2020, **58**(1): 25-45.
- [11] ELENA A, MURAVIEVA, EKATERINA S K. Overview of the instrumentation base for monitoring greenhouse gases [J]. *Nanotechnol. Constr.*, 2022, **14**(1): 62-69.
- [12] ZHAO L Y, DU Y M, WANG W, et al. Progress on monitoring methods of atmospheric greenhouse gases [J]. *Meteor. Environ. Res.*, 2022, **13**(5): 14-18.
- [13] 刘崎, 汪磊, 朱向冰, 等. 基于非分散红外法的二氧化碳浓度检测综述 [J]. *红外*, 2022, **43**(7): 1-7.
- [14] BECK E G. 50 years of continuous measurement of CO₂ on Mauna Loa [J]. *Energ. Environ.*, 2008, **19**(7): 1 017-1 028.
- [15] KEELING C D, BACASTOE R B, BAINBRIDGE A E, et al. Atmospheric carbon dioxide variations at Mauna Loa Observatory, Hawaii [J]. *Tellus*, 1976, **28**(6): 538-551.
- [16] 周凌晞, 汤洁, 温玉璞, 等. 地面风对瓦里关山大气 CO₂ 本底浓度的影响分析 [J]. *环境科学学报*, 2002, **22**(2): 135-139.
- [17] 高松. 夏季上海城区大气中二氧化碳浓度特征及相关因素分析 [J]. *中国环境监测*, 2011, **27**(2): 70-75.
- [18] 潘甫钱, 胡斌, 梁晓瑜, 等. 非分散红外 CO₂ 传感器温度补偿方法研究 [J]. *红外技术及应用*, 2023, **53**(6): 887-894.
- [19] 曹军, 汪琦, 徐政, 等. 我国环境空气中温室气体监测技术研究进展 [J]. *环境监控与预警*, 2022, **14**(1): 1-6.
- [20] 世界气象组织. 全球大气监测观测指南 [M]. 北京: 科学出版社, 2003: 3-8.
- [21] 汪巍, 刘冰, 李健军. 大气温室气体浓度在线监测方法研究进展 [J]. *环境工程*, 2015, **33**(6): 125-128.
- [22] ESLER, MICHAEL B, GRIFFITH, et al. Precision trace gas analysis by FT-IR spectroscopy. 1. simultaneous analysis of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air [J]. *Anal. Chem.*, 2000, **72**(1): 206-215.
- [23] 周枫然, 韩桥, 张体强, 等. 傅里叶变换红外光谱技术的应用及进展 [J]. *化学试剂*, 2021, **43**(8): 1-10.
- [24] SHOMA Y, KIMBERLY S, ORFEO C. Atmospheric trace gas trends obtained from FT-IR column measurements in Toronto, Canada from 2002—2019 [J]. *Environ. Res. Commun.*, 2021, **3**(5): 051 002.
- [25] 吕永雪, 张天舒, 范广强, 等. 傅里叶红外系统监测大气中温室气体的污染特征 [J]. *中国激光*, 2023, **50**(6): 164-172.
- [26] 冯明春, 高闽光, 徐亮, 等. 反射式 FT-IR 监测温室气体浓度及其变化规律 [J]. *激光与红外*, 2011, **41**(11): 1 201-1 204.
- [27] HINKLEY E D. High-resolution infrared spectroscopy with a tunable diode laser [J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1970, **16**(9): 351-354.
- [28] 何莹, 张玉钧, 阚瑞峰, 等. 基于激光吸收光谱开放式大气 CO₂ 的在线监测 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(1): 10-13.
- [29] 袁松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 基于可调谐半导体激光光谱大气 CO₂ 监测仪 [J]. *中国激光*, 2014, **41**(12): 176-181.
- [30] 康虎, 张夏, 郑世杰, 等. 基于调制激光光谱吸收的高稳定性气体检测 [J]. *激光技术*, 2024, **48**(2): 145-152.
- [31] 许江文, 王学影, 常海涛, 等. 基于 TDLAS 的 CO₂ 高温高压谱线参数测量研究 [J]. *现代电子技术*, 2023, **46**(5): 104-108.
- [32] 梁承权, 吕德深, 朱浩亮, 等. 基于 TDLAS 技术与小波变换去噪算法的甲烷浓度检测 [J]. *红外技术*, 2023, **45**(2): 209-216.
- [33] OKEEFE A, DEACON D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 1988, **59**(12): 2 544-2 551.
- [34] FLEISHER A J, ADKINS E M, EED Z D, et al. Twenty-five-fold reduction in measurement uncertainty for a molecular line intensity [J]. *Phys. Rev. Lett.*, 2019, **123**(4): 43 001.
- [35] FLEISHER A J, LONG D A, LIU Q, et al. Optical measurement of radiocarbon below unity fraction modern by linear absorption spectroscopy [J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2017, **8**(18): 4 550-4 556.
- [36] AWTRY A R, MILLER J H. Development of a cw-laser-based cavity-ringdown sensor aboard a spacecraft for trace air constituents [J]. *Appl. Phys.*, 2002, **75**(2/3): 255-260.
- [37] LONG D A, FLEISHER A J, LIU Q, et al. Ultra-sensitive cavity ring-down spectroscopy in the mid-infrared spectral region [J]. *Opt. Lett.*, 2016, **41**(7): 1 612-1 615.
- [38] 刘文清, 王兴平, 马国盛, 等. 高灵敏腔衰荡光谱技术及其应用研究 [J]. *光学学报*, 2021, **41**(1): 434-450.
- [39] YUAN F, HU M, HE Y B, et al. Development of an in si-

- tu analysis system for methane dissolved in seawater based on cavity ringdown spectroscopy [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2020, **91**(8):083 106.
- [40] 袁峰,高晶,姚路,等.球载 CRDS 高灵敏度甲烷测量系统的研制[J].光学精密工程,2020,**28**(9):1 881-1 892.
- [41] 浦静姣,徐宏辉,顾骏强,等.长江三角洲背景地区 CO₂ 浓度变化特征研究[J].中国环境科学,2012,**32**(6):973-979.
- [42] 臧昆鹏,周凌晞,方双喜,等.新型 CO₂ 和 CH₄ 混合标气标校流程及方法[J].环境化学,2011,**30**(2):511-516.
- [43] 方双喜,周凌晞,臧昆鹏,等.光腔衰荡光谱(CRDS)法观测我国 4 个本底站大气 CO₂[J].环境科学学报,2011,**31**(3):624-629.
- [44] 王坤阳.基于离轴积分腔光谱大气 CO₂ 和 CH₄ 高精度测量技术研究[D].合肥:中国科学技术大学,2021.
- [45] PAUL J B, LAPSON L, ANDERSON J G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment [J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(27): 4 904-4 910.
- [46] 张馨木,胡凝,肖薇,等.城市大气 CH₄ 和 CO₂ 浓度的车载移动观测分析[J].环境科学与技术,2020,**43**(8):83-89.
- [47] 李俊豪,郑凯元,席振海,等.基于开放光路离轴积分腔的甲烷传感技术与实验[J].中国激光,2021,**48**(16):150-158.
- [48] 赵卫雄,高晓明,张为俊,等.高灵敏度离轴积分腔输出光谱技术[J].光学学报,2006,**26**(8):1 260-1 264.
- [49] 赵辉,王贵师,蔡廷栋,等.利用离轴腔增强吸收光谱技术探测实际大气中的二氧化碳[J].光谱学与光谱分析,2012,**32**(1):41-45.
- [50] 孙守家,舒健骅,丛日晨,等.北京市交通干道空气中 CO₂ 和 $\delta^{13}\text{C}$ 变化及来源分析[J].环境工程学报,2016,**10**(4):1 924-1 932.
- [51] 孙守家,孟平,张劲松,等.华北低丘山区栓皮栎人工林冠层 CO₂ 浓度和 $\delta^{13}\text{C}$ 变化及其影响因素[J].应用生态学报,2015,**26**(2):370-378.
- [52] 刘梓迪,郑凯元,张海鹏,等.离轴积分腔增强红外激光二氧化碳传感系统[J].光子学报,2020,**49**(11): 1 149 014.
- [53] 张晓春,宋庆利,曹永,等.国产傅里叶变换红外光谱温室气体在线监测仪及其在大气本底监测中的初步应用[J].大气与环境光学学报,2019,**14**(4):279-288.
- [54] 王坤阳.基于离轴积分腔光谱大气 CO₂ 和 CH₄ 高精度测量技术研究[D].合肥:中国科学技术大学,2021.