

激光与光电子学进展

基于开放路径式可调谐二极管激光
吸收光谱法室内 CO₂ 在线监测研究黄琪^{1,2}, 王晴³, 汪开涛³, 王聪珊³, 崔茹悦^{1,2*}, 武红鹏^{1,2}, 董磊^{1,2**}¹山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006;²山西大学极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006;³山西大学物理电子工程学院, 山西 太原 030006

摘要 为了研究室内二氧化碳(CO₂)体积分数变化以及其与人类活动之间的关系,设计了一种开放路径式可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)传感系统对室内CO₂体积分数进行监测。采用中心波长为2004 nm的分布式反馈(DFB)激光器作为激励光源测量CO₂的R(16)特征吸收线。使用Levenberg-Marquardt非线性最小二乘法拟合测量光谱,实现体积分数测量免定标。与商用XENSIV™PAS二氧化碳传感器进行对比测量,二者的相关度 R^2 达到0.89。结果显示,室内CO₂每日体积分数均值为 4.63×10^{-4} ,略高于室外的CO₂体积分数,并且一天内波动范围在 $3.86 \times 10^{-4} \sim 5.66 \times 10^{-4}$ 之间。室内CO₂体积分数受通风情况和室内人员活动的影响,其每日体积分数变化趋势与人员工作时间高度相关。在人员密度为0.005人/m³的情况下,测量得到CO₂体积分数的增长速率为 $2.3 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 。因此,人员拥挤的室内环境应及时通风,以防止体积分数过高的CO₂引起不适。

关键词 可调谐二极管激光吸收光谱技术; 痕量气体; 免标定; 室内二氧化碳检测; 在线监测

中图分类号 O433; TP239

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232579

Indoor CO₂ Online Monitoring Based on Open-Path Tunable Diode
Laser Absorption SpectroscopyHuang Qi^{1,2}, Wang Qing³, Wang Kaitao³, Wang Congshan³, Cui Ruyue^{1,2*},
Wu Hongpeng^{1,2}, Dong Lei^{1,2**}¹State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China;²Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China;³College of Physics and Electronic Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China

Abstract To investigate the variation in indoor carbon dioxide (CO₂) volume fractions and their relationship with human activities, this study designs an open-path tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) sensing system to monitor indoor CO₂ volume fractions. A distributed feedback (DFB) laser with a central wavelength of 2004 nm is employed as the excitation light source to measure the R(16) characteristic absorption line of carbon dioxide. The Levenberg-Marquardt method of nonlinear least squares fitting is employed to fit the measured spectra, allowing for volume fraction measurements without requiring calibration. Comparative measurements with a commercial XENSIV™ PAS CO₂ sensor yield a high correlation ($R^2=0.89$). The results indicate that the daily average indoor CO₂ volume fraction is 4.63×10^{-4} , slightly surpassing outdoor levels, whereas the fluctuation range of indoor CO₂ volume fraction within a day is $3.86 \times 10^{-4} \sim 5.66 \times 10^{-4}$. Indoor CO₂ volume fraction is volume fractions influenced by ventilation and indoor human activities, and the daily volume fraction trends are highly correlated with working hours. At a personnel density of 0.005 persons/m³, the growth rate of CO₂ volume fraction is measured at $2.3 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$. Therefore, timely ventilation is recommended for crowded indoor environments to prevent elevated CO₂ volume fractions that may cause discomfort.

Key words tunable diode laser absorption spectroscopy; trace gases; calibration-free; indoor CO₂ detection; online monitoring

收稿日期: 2023-11-29; 修回日期: 2023-12-29; 录用日期: 2024-01-03; 网络首发日期: 2024-01-10

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFE0118200)、国家自然科学基金(62235010, 62175137, 62122045, 62075119)、山西省杰出青年基金(20210302121003)

通信作者: *cuiyue@sxu.edu.cn; **donglei@sxu.edu.cn

1 引言

根据中共中央国务院发布的《“健康中国 2035”规划纲要》,旨在逐步实现“普及健康生活、建设健康环境”^[1]。考虑到人类每天通常有三分之二的时间都在室内度过,因此室内空气质量(IAQ)直接影响着人类身体健康^[2-3]。一直以来人们都很关注室内空气污染物,如甲醛、甲苯以及其他挥发性有机化合物(VOC)^[4],而二氧化碳(CO₂)也是衡量室内空气质量的重要标志之一^[5-6],这是由于长期居住在 CO₂ 含量较高的环境中会对人体健康造成负面影响^[7-11]。世界卫生组织(WHO)规定,封闭空间内 CO₂ 体积分数应低于 1×10^{-3} ^[12]。CO₂ 体积分数超过 1×10^{-3} 可能导致居住者出现头痛、疲倦等症状;CO₂ 体积分数超过 5×10^{-3} 会诱发健康问题,如眼部和喉咙不适、嗜睡等;CO₂ 体积分数超过 10% 将导致居住者失去知觉^[13]。随着 CO₂ 体积分数上升,空气中挥发性有机化合物、微生物的含量也会上升^[14]。因此,监测室内 CO₂ 体积分数对室内空气质量评估具有重要意义。此外,监测室内 CO₂ 体积分数对于能源节约、温室农业以及医药和工业等领域都至关重要^[15-18]。

目前,国内外常用的 CO₂ 气体监测方法主要包括半导体法^[19]、催化燃烧法^[20]、电化学法^[21]等。然而上述方法在实际应用中都存在一定局限性,例如:半导体法受环境湿度影响较大,其探测灵敏度容易受到限制;催化燃烧法响应时间长且结构复杂;电化学法存在寿命短、不利于长时间在线监测等问题^[22-24]。相比之下,基于激光吸收光谱(Laser absorption spectroscopy, LAS)的监测方法,例如:可调谐激光吸收光谱技术、光声光谱技术、腔增强吸收光谱技术等,由于其具有高灵敏度、高精度以及非接触测量等优势^[25-29],近年来受到痕量气体检测领域的广泛关注^[30-35]。2015年,Zheng等^[36]研发了基于双通道石英增强光声光谱技术的传感器,使用中心波长为 $1.5 \mu\text{m}$ 的激光器作为激励光源对大气中的 CO₂ 气体进行检测,在气室采样稳定后,该系统可实现 2.9×10^{-5} 的探测灵敏度。2016年,吉林大学郑传涛教授小组^[37]采用中心波长为 $1.57 \mu\text{m}$ 的分布式反馈(DFB)激光器和有效光程为 29.8 m 的多通池搭建了一套基于可调谐激光吸收光谱技术的深海 CO₂ 气体传感系统,该系统的探测极限为 7.1×10^{-6} ,但由于该系统采用多通池进行系统搭建,需要利用压力控制器和流量计进行气体采样,因此该系统的响应时间约为 200 s。2019年,Li等^[38]使用宽带红外光源和光程长为 2.5 m 的怀特池搭建一套基于直接吸收光谱技术的室内 CO₂ 体积分数监测装置,实验结果表明,该传感系统探测灵敏度为 2×10^{-5} ,系统响应时间为 2 min。尽管基于先进激光光谱技术的 CO₂ 高精度监测系统已被证实具有卓越的灵敏度和鲁棒性,但这些传感系统通常依赖于在密闭气室中进行样本采集,从而限制了其响应时间或样本采集速率的提升。这一局限性不利

于对室内气体体积分数突然变化的实时监测,有可能导致测量值变化趋势出现滞后或失真。2017年,刘智深小组^[39]使用 $2 \mu\text{m}$ 的 DFB 激光器作为光源,在中国海洋大学科技楼搭建了一套开放路径式可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)传感系统,研究了室外大气 CO₂ 体积分数的变化趋势。尽管该系统实现了 1.94×10^{-6} 的优秀探测灵敏度,但其缺乏对室内 CO₂ 体积分数变化的研究。2020年,天津工业大学李金义等^[40]研制了基于开放路径式 TDLAS 技术的室内 CO₂ 遥测传感器,中心波长为 2004 nm 的 DFB 激光器作为探测光源,开放路径有效光程长为 1.29 m。尽管该系统采用波长调制技术实现了 2.2×10^{-6} 的探测灵敏度,但该系统对室内 CO₂ 体积分数变化趋势的监测时间较短。为了更好地分析室内 CO₂ 体积分数变化以及其与人类活动的关系,应开展室内 CO₂ 体积分数的长期连续监测。

本文基于 TDLAS 技术搭建了一套室内开放路径式 CO₂ 监测系统。这一传感系统相较于传统的监测系统更为简便、成本更低、无需采样,并且可实现气体体积分数免定标测量。本研究采用中心波长为 2004 nm 的 DFB 激光器作为激励光源,对室内 5.3 m 长开放路径上的 CO₂ 体积分数进行了长期连续测量。测量结果表明室内人员活动规律与室内 CO₂ 体积分数变化规律一致。该 CO₂ 传感系统信噪比(SNR)为 1122,探测灵敏度为 4.2×10^{-7} 。将该传感系统测量结果与商用 XENSIV™PAS CO₂ 传感器进行了数据对比,结果显示,本文设计的 CO₂ 监测系统与其测量结果呈现高度相关性。利用该系统,本文研究了室内 CO₂ 体积分数变化与人员数量及活动时间之间的关系。这项工作为后续的室内空气质量评估以及人员活动和通风对室内空气质量影响的研究奠定了基础。

2 基本原理

TDLAS 基本理论能够用 Beer-Lambert^[41-42] 定律来表示。如图 1 所示,当一束激光穿过均匀样本气体时,若激光频率与气体分子跃迁频率发生共振,气体分子将吸收光子能量从低能态跃迁至高能态,初始激光光强 $I_0(\nu)$ 将发生指数衰减。此时光电探测器接收到的光强 $I_t(\nu)$ 可根据 Beer-Lambert 定律描述为

$$I_t(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)L], \quad (1)$$

式中: ν 为激光频率,单位为 cm^{-1} ; L 为光程长度,单位为 cm 。 $\alpha(\nu)$ 为待测样品光谱吸收系数^[43],单位为 cm^{-1} ,可以被表示为



图 1 直接吸收光谱原理

Fig. 1 Principle of direct absorption spectroscopy

$$\alpha(\nu) = S(T)P\phi(\nu)C, \quad (2)$$

式中: $S(T)$ 为气体吸收谱线强度, 单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, T 为转换时的温度, 室温下 $T=296 \text{ K}$; P 为气体压强, 单位为 atm 且 $\text{atm}=1.01 \times 10^5 \text{ Pa}$, 1 标准大气压即为 1 atm ; $\phi(\nu)$ 为气体吸收线型函数, 与温度和压力有关, 经过低频斜坡电压调制后可以进行归一化, $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) d\nu = 1$; C 为待测气体体积分数, 单位为 10^{-6} 。因此, 根据式(1)和式(2)可获得积分吸光度 A , 其具体表达式为

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \ln\left(\frac{I_0}{I_t}\right) d\nu = S(T)PLC, \quad (3)$$

为方便表述, 将吸收谱线强度 $S(T)$ 与 $S^*(T)$ 进行转换, 转换关系为

$$S(T) = \frac{S^*(T) \times 10.1325 (\text{N/cm}^2 \times \text{atm})}{kT}, \quad (4)$$

式中: $S^*(T)$ 同样表示吸收谱线强度, 单位为 $\text{cm}^{-1}/(\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2})$; $k = 1.38054 \times 10^{-23}$, 单位为 J/K 为玻尔兹曼常数。将上述定值代入式(4), 可得

$$S(T) = S^*(T) \times 2.48 \times 10^{19}. \quad (5)$$

吸收谱线强度 $S^*(T)$ 可通过 HITRAN 数据库获取^[44]。因此, 通过计算积分吸光度 A , 吸收谱线强度 $S(T)$, 气体压强 P , 以及吸收路径长度 L , 可以获得待测目标气体体积分数 C , 具体表达式为

$$C = \frac{A}{S(T)PL}, \quad (6)$$

该直接吸收信号测量方法简单且经过充分验证, 不需要在不同气体体积分数下使用标准气体进行校准, 因此非常适用于开放路径式 TDLAS 技术中。

3 实验装置

3.1 CO₂ 气体吸收线及光源的选择

根据直接吸收光谱基本原理可知, 提高待测气体探测灵敏度最有效手段之一是增加探测光源与待测气体分子相互作用的路径长度 L 。本实验旨在测试室内 CO₂ 体积分数, 由于室内空间有限, 因此吸收路径长度 L 设定为 5.3 m。另一个能够有效提高直接吸收光谱技术探测灵敏度的手段是选择合适的气体吸收线, 并且该吸收线应该满足以下三个条件: 吸收谱线能够满足测量待测气体体积分数的需求; 相邻谱线互不重叠; 谱线不受其他气体吸收线干扰。CO₂ 在红外光谱指纹区域具有三个基频振动带, 分别位于 4.3、7.2、15.0 μm 处。尽管这些吸收波段内谱线强度较高, 但是其对应的中红外激光器价格也较为昂贵, 并且操作复杂, 维护成本较高, 不利于相关测量系统的长时间运行和仪器的推广。图 2 中展示了基于 HITRAN 数据库 1~3 μm 波段内 CO₂ 和 H₂O 的吸收谱线。从图 2 可以看出, 在 1.57 μm 和 2.00 μm 附近, CO₂ 的吸收带没有 H₂O 的干扰, 可以用于 CO₂ 谱线强度的测量。然而, 在 2.00 μm 附近, CO₂ 的吸收线强度约

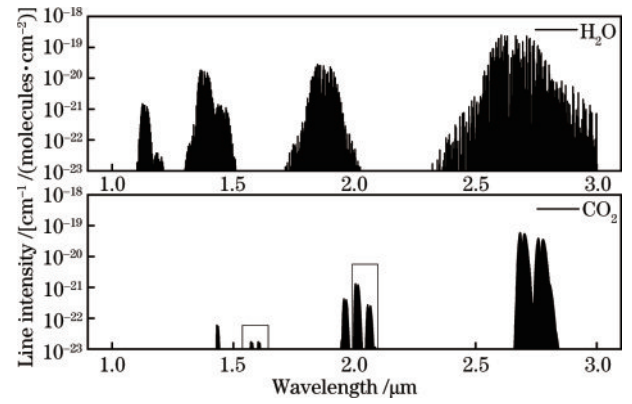


图 2 CO₂ 和 H₂O 在 1~3 μm 之间的吸收谱线
Fig. 2 Absorption lines of CO₂ and H₂O between 1~3 μm , respectively

为 $10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-2})$, 比 1.57 μm 处的吸收谱线强度大 2 个数量级, 因此适用于直接吸收光谱法。在温度为 296 K、1 atm 和光程为 5.3 m 的条件下, 利用 HITRAN 数据库模拟了在 4988.0 cm^{-1} 至 4990.5 cm^{-1} 范围内 H₂O 和 CO₂ 的吸光度, 其中 H₂O 的体积分数为 2%, CO₂ 的体积分数为 5×10^{-4} , 结果如图 3 所示。模拟结果表明, 位于 4988.64 cm^{-1} 和 4989.97 cm^{-1} 处二者的吸收峰相近, 但在 4989.97 cm^{-1} 处 CO₂ 的吸收线与 H₂O 的重叠较少。因此, 本研究选择位于 4989.97 cm^{-1} 的 CO₂ 吸收线。

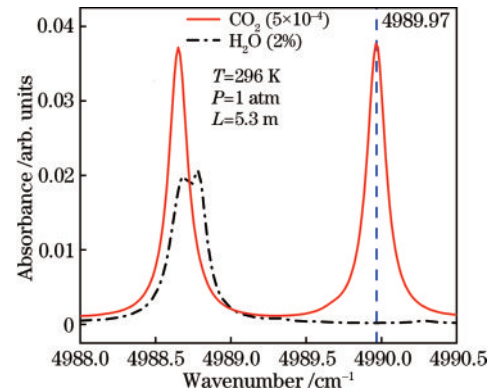


图 3 根据 HITRAN 数据库模拟 5×10^{-4} CO₂ 和 2% H₂O 在常温常压下的吸收线
Fig. 3 Simulate absorption lines for 5×10^{-4} CO₂ and 2% H₂O at normal temperature and pressure based on HITRAN database

本研究采用连续波分布反馈结构的铽化物二极管激光器 (Nanoplus Nanosystems and Technologies GmbH) 作为探测光源, 其中心波长为 2004.04 nm, 旨在获取所选 R(16) 谱线。通过使用波长计 (Bristol, 671B-MIR) 和功率计 (OPHIR Photonics, NOVA 2) 分别对该激光器的输出波长和功率进行了详尽的表征。该激光器输出波长可在 4984.8 cm^{-1} 至 4995.3 cm^{-1} 之间调谐, 该调谐范围覆盖了 R(16) 谱线, 如图 4(a) 所示。激光器的电流调谐率和温度调谐率分别为

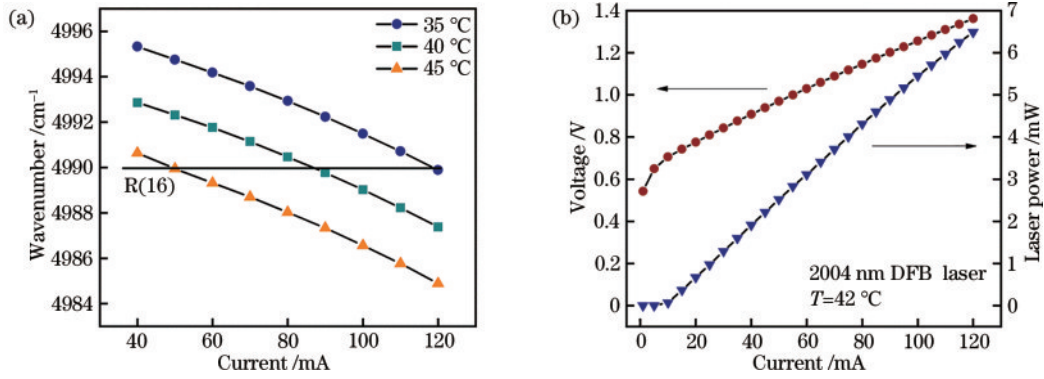


图4 DFB激光器工作参数测试。(a)DFB激光器输出波数与操作电流和操作温度的关系;(b)操作温度为42 °C时,激光功率-电流-电压曲线

Fig. 4 Testing operational parameters of DFB laser. (a) Relationship between output wavenumber of DFB laser and operating current and temperature; (b) curves of laser power-current-voltage at operating temperature of 42 °C

-0.068 cm⁻¹/mA 和 -0.49 cm⁻¹/°C。考虑到激光器最大工作电流为 130 mA 和最大操作温度为 45 °C,最终激光器的操作温度设定为 42 °C,工作电流设定为 73.72 mA。图4(b)显示了在 42 °C 的工作温度下测得的激光功率-电流-电压曲线。当激光器操作电流为 73.72 mA 时,输出光功率为 3.9 mW,正向电压为 0.78 V。在这种情况下,激光器的功耗仅为 57.5 mW。

3.2 系统搭建

基于开放路径式 TDLAS 技术的 CO₂ 在线监测系统如图 5 所示,其中 DAQ 是数据采集系统。该装置采用了一款光纤输出的单模连续波 DFB 激光器 (Nanoplus Nanosystems and Technologies GmbH),波

长为 2 μm。商用温度控制器 (Thorlabs, model TED 200 C) 将激光器的工作温度控制在 42 °C。通过调节信号发生器 (Tektronix, AFG31052) 和激光器驱动电流控制器 (ILX, LDX 3220) 的输出电压,使得激光器在输出波数 4989.36~4990.53 cm⁻¹ 范围内扫描。激光经光纤准直器 (Thorlabs, F810APC-2000) 准直后,在空间中自由传输约 5.3 m,而后由焦距为 5 cm 的透镜聚焦到 InGaAs 光电探测器的光敏区,由自主设计的光电放大电路将接收的光信号转换为电信号并放大到所需的电压值,同时该信号被接入系统的高速数据采集卡 (NI, USB-6361) 采集,通过使用 LabVIEW 程序处理数据后获得 CO₂ 体积分数。

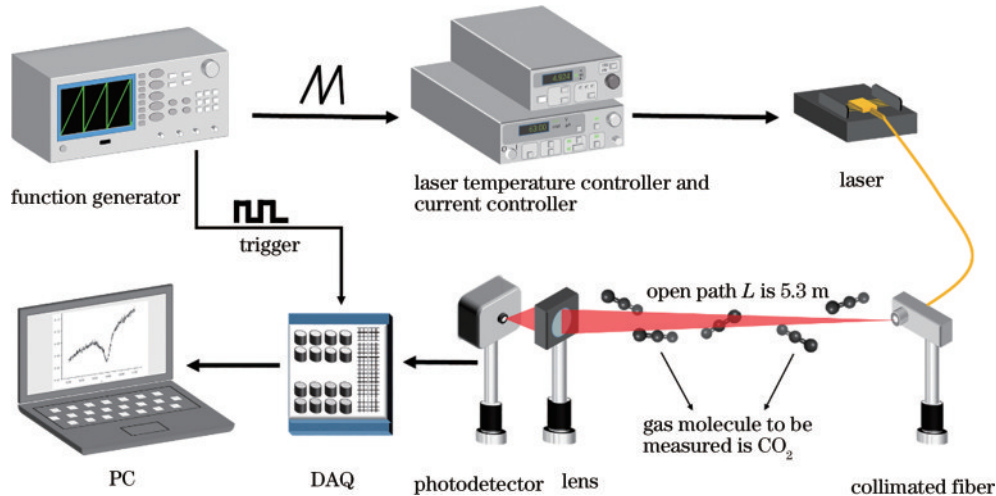


图5 基于 TDLAS 技术的 CO₂ 气体传感系统示意图

Fig. 5 Schematic diagram of CO₂ gas sensing system based on TDLAS

4 系统优化与实验结果分析

开放路径式 TDLAS 系统位于中国太原市第一实验室室内(北纬 37.8575°, 东经 112.5492°),该实验室面积为 210 m²,层高为 4 m, TDLAS 系统在实验室内放置位置如图 6 所示。用激光测距仪测得的吸收路径

长度为 5.3 m。为了评估基于 TDLAS 传感系统在开放路径中 CO₂ 体积分数测量的准确性和系统长时间运行的稳定性,将商用 XENSIV™PAS CO₂ 传感器放置在该开放路径中,进行数据对比分析。

4.1 商用 CO₂ 传感器校准

根据 XENSIV™PAS CO₂ 传感器操作手册要求,

在使用该传感器前,需对传感器进行自动基线偏移补偿,实现测试体积分数校准工作。因此,首先将该传感器放置在充满体积分数为 4×10^{-4} CO_2/N_2 混合气的密闭气室内,传感器通过 Micro-USB 数据线与电脑连接,通过 XENSIV™PAS 上位机对混合气体进行体积分数监测,数据点采集时间间隔为 10 s。如图 7 所示,0~5 min 为未进行自动基线偏移补偿时 4×10^{-4} $\text{CO}_2/$

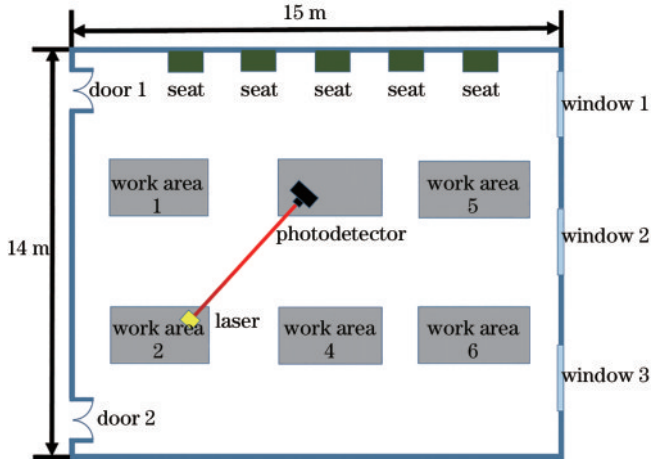


图 6 TDLAS 系统在实验室内示意图

Fig. 6 Schematic diagram of TDLAS system in laboratory

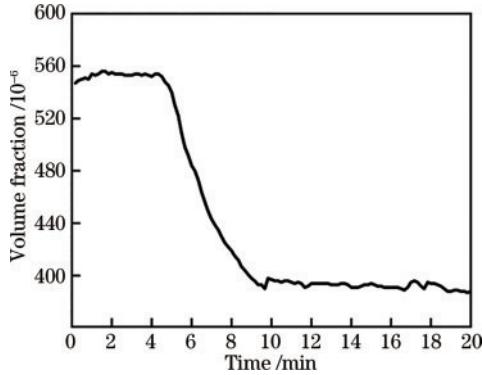


图 7 XENSIV™PAS CO_2 传感器测量体积分数校准过程

Fig. 7 Calibration process of volume fraction for XENSIV™PAS CO_2 sensor

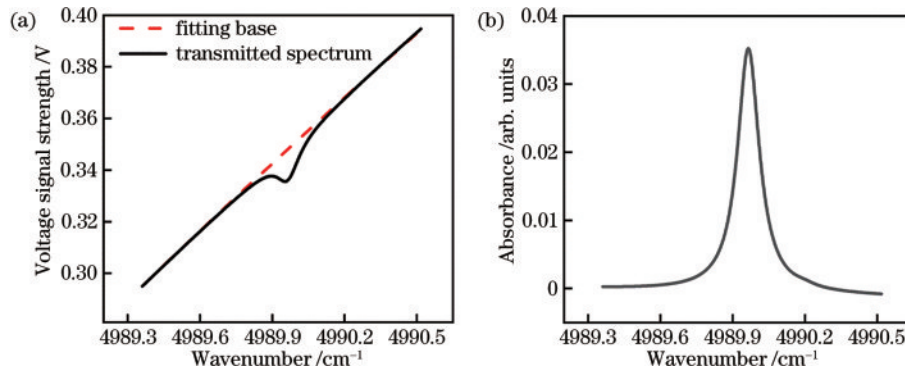


图 8 测量的 CO_2 透射光谱拟合。(a) CO_2 在 $4989.36 \sim 4990.53 \text{ cm}^{-1}$ 处的透射光谱(实线)和拟合基底(虚线);(b) CO_2 R(16) 吸收谱线
Fig. 8 Fitting of measured CO_2 transmittance spectrum. (a) Transmission spectrum (solid line) and fitted baseline (dashed line) of CO_2 gas molecules from 4989.36 to 4990.53 cm^{-1} ; (b) R(16) absorption line of CO_2

N_2 混合气的实测结果,测得 CO_2 体积分数为 5.5×10^{-4} ;在 5 min 后开始实施测试体积分数校准工作,每 10 s 开启一次 CO_2 传感器,对 4×10^{-4} CO_2/N_2 混合气进行测量,当 3 次测量完成后,该上位机自动计算基线偏移量并进行基线校准,此过程一般持续约 5 min。10 min 后为完成基线偏移补偿后测得的体积分数,测量值为 3.92×10^{-4} ,测量误差为 $\pm 2.0\%$,与该传感器产品手册中描述的精度接近。

4.2 光谱数据处理

对于在线 TDLAS 传感系统而言,有必要提高系统的数据输出速率。使用函数发生器产生频率为 2 Hz 的锯齿波形来扫描中心波长为 2004.04 nm 的 DFB 激光器,扫描的波数范围由 4989.36 cm^{-1} 到 4990.53 cm^{-1} ,覆盖整条 CO_2 气体目标吸收线 R(16)。由函数发生器触发的 DAQ 采集系统采样率设置为 2.2 kHz。采用 4 步算法处理所获取的 CO_2 吸收光谱图。第一步,在触发采集系统后进行连续采集,获取 4400 个数据点,其中包括 4 个完整的 CO_2 透射光谱;第二步,将 4 个 CO_2 透射光谱分离后并进行平均,获得一个被平均 4 次的 CO_2 透射光谱,如图 8(a) 所示;第三步,对平均后的透射光谱图中的第 1~300 以及第 700~1000 个数据点使用 Levenberg-Marquardt 非线性最小二乘法进行拟合处理^[45],得到拟合基线如图 8(a) 虚线所示,该基线可作为 TDLAS 传感系统未进行 CO_2 吸收时的背景信号;由于该传感系统所处环境的温度和压强保持恒定,因此,第四步,通过对图 8(b) 进行 Voigt 线型函数拟合,即可获得 CO_2 的吸收系数为 $6.64 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$,并根据式(2)反演出待测气体体积分数为 4.6×10^{-4} 。并且通过计算 CO_2 吸收光谱的非吸收翼标准差,确定了背景噪声的标准偏差 1σ 为 6.71×10^{-4} ,因此该系统的信噪比 SNR 为 1122,由此可知系统探测灵敏度可达到 4.1×10^{-7} ,证实了该 TDLAS 系统可用于实时在线监测室内 CO_2 体积分数。

为了测试本文搭建的 TDLAS 传感系统长时间在线监测性能,确保 TDLAS 传感系统测量的准确性,将

该传感系统和商用 XENSIV™PAS 二氧化碳传感器同时放置在太原市第一实验室一号楼三层的实验室,在 2023 年 7 月 20 日至 2023 年 7 月 28 日对室内 CO₂ 体积分数进行连续 8 d 的监测,实验结果如图 9(a) 所示。TDLAS 系统测得室内 CO₂ 体积分数变化范围在 $3.86 \times 10^{-4} \sim 5.66 \times 10^{-4}$, 平均值为 $(4.63 \pm 0.32) \times 10^{-4}$ 。从图 9(a) 中观察到 7 月 20 日体积分数峰值较高,这是由于室内工作人员数量增多为 4 人;7 月 23 日、7 月 25 日—7 月 28 日体积分数峰值较为平稳,这是由于实验室内工作人员数量固定为 2 人。然而,在 7 月 24 日 14 时至 7 月 25 日 8 时,室内 CO₂ 体积分数持续下降,并且在 25 日 0 时后体积分数趋于稳定。对此现象

的合理解释是,实验室新风系统开启工作,导致室内 CO₂ 体积分数下降至 3.86×10^{-4} 。由图 9(a) 中可知,在 7 月 20 日,当实验室内有 4 人时,CO₂ 体积分数增加速率约为 $2.275 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$;在 7 月 21 日,当实验室内有 3 人时,CO₂ 体积分数增加速率约为 $1.675 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 。由此可得,在容积为 840 m³ 的实验室内,平均每人导致的 CO₂ 体积分数增加速率为 $5.64 \times 10^{-6} \text{ h}^{-1}$ 。图 9(b) 展示了室内 CO₂ 体积分数的日变化趋势,采样期间 CO₂ 体积分数自清晨开始上升,直到 18 时后 CO₂ 体积分数逐渐下降,该趋势与工作人员在实验室工作时间规律一致。进一步验证了基于 TDLAS 传感系统的可靠性,为实验室工作人员的健康起到保护作用。

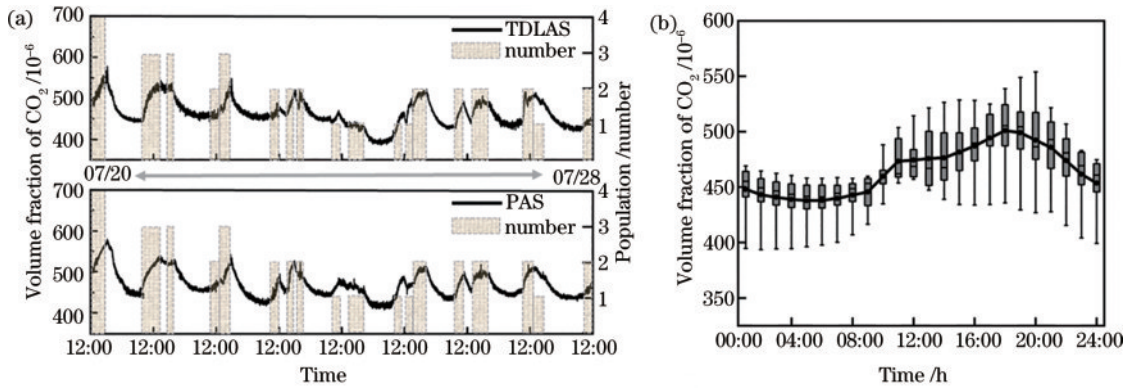


图 9 连续 8 d 测量室内 CO₂ 体积分数变化趋势。(a) TDLAS CO₂ 传感器及 XENSIV™PAS CO₂ 传感器对实验室内 CO₂ 体积分数连续 8 d 实时监测;(b) CO₂ 体积分数日变化趋势箱线图。底须、底框线、顶框线和顶须分别表示为每天同一时刻 CO₂ 体积分数的最小、第 25%、第 75% 和最大值。箱内黑色实线代表 CO₂ 体积分数中位数,黑色曲线为 CO₂ 体积分数平均值

Fig. 9 Continuous monitoring of indoor CO₂ volume fraction trends for 8 consecutive days. (a) TDLAS CO₂ sensor and XENSIV™PAS CO₂ sensor monitored results of CO₂ volume fraction for 8 consecutive days in laboratory under influence of personnel changes; (b) daily CO₂ volume fraction change. Bottom whisker, bottom box line, top box line and top whisker respectively represent minimum, 25%th, 75%th, and maximum values of CO₂ volume fraction at the same time. Solid black line inside box represents median of CO₂ volume fraction, while black curve represents the average CO₂ volume fraction

通过 TDLAS 传感系统和商用 XENSIV™PAS 二氧化碳传感器测量结果对比分析可知,二者测量 CO₂ 体积分数趋势基本一致,但二者测得的体积分数存在一定的差异,差值小于 XENSIV™PAS 二氧化碳传感

器数据手册中描述的 $\pm 3 \times 10^{-5}$ 。为了分析二者测量结果的相关度,将本文中所搭建 TDLAS 传感系统与 XENSIV™PAS 二氧化碳传感器连续 24 h 测量室内 CO₂ 体积分数结果进行分析,由图 10(a) 可知,测得

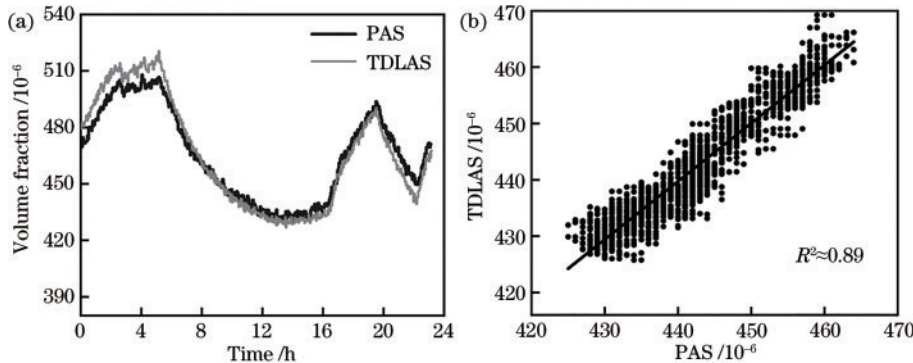


图 10 室内 24 h CO₂ 实测和传感器测量结果相关度分析。(a) TDLAS CO₂ 传感系统和商用 XENSIV™PAS CO₂ 传感器连续 24 h 测量室内 CO₂ 体积分数;(b) 两种传感器测量结果的相关度分析

Fig. 10 Analysis of the correlation between 24-hour indoor CO₂ measurement results and sensor readings. (a) TDLAS CO₂ sensor and XENSIV™PAS CO₂ sensor continuously measure indoor CO₂ volume fraction for 24 consecutive hours;(b) correlation analysis of measurement results from two sensors

积分数在 4.2×10^{-4} 到 5.15×10^{-4} 之间。在相同时刻下,两个传感器测得的体积分数如图 10(b)所示,通过相关分析可知,二者相关度 R^2 为 0.89,表明二者测量结果具有较好的一致性。

5 结 论

本研究建立了一个基于开放路径式 TDLAS 测量系统,用于监测室内 CO_2 体积分数。经评估显示,系统的探测灵敏度达到了 4.1×10^{-7} ,证明了开放路径式 TDLAS 系统的可靠性。并且与商用 XENSIV™ PAS 二氧化碳传感器进行对比,证实了基于 TDLAS 传感系统的测量稳定性更佳。通过对实验室内 CO_2 体积分数连续 8 d 的监测,发现居住者活动和通风是影响室内 CO_2 体积分数变化的两个重要因素,且室内 CO_2 体积分数与室内人员数量以及人员工作时间规律具有显著相关性。在正常工作条件下,室内 CO_2 体积分数范围在 $3.86 \times 10^{-4} \sim 5.66 \times 10^{-4}$ 之间。尽管每天的平均室内 CO_2 体积分数略高于室外,但仍在安全水平之下。在没有足够的通风来稀释居住者持续产生的 CO_2 且人员密度为 $0.005 \text{ 人}/\text{m}^3$ 的情况下, CO_2 体积分数增加速率为 $2.275 \times 10^{-5} \text{ h}^{-1}$ 。在较为密闭的空间,大量活动的人员可能导致 CO_2 体积分数的升高,而新风系统的运行可以有效缓解这一问题。每小时一个成年人可产生 22.6 L CO_2 ^[46],在一个 30 m^3 的空间内,若不考虑通风换气,室内 CO_2 体积分数在 1 h 内可以从 4.13×10^{-4} ^[47] 升至约 7.7×10^{-4} 。根据世界卫生组织(WHO)的规定,封闭空间内 CO_2 体积分数最大允许值为 1×10^{-3} 。因此,在教学楼或办公楼等室内人员密度为 $1 \text{ 人}/\text{m}^3$ 的场所,建议每半小时进行通风,以防止过量的 CO_2 引起人们不适。

参 考 文 献

- [1] 曾钊,刘娟.中共中央、国务院印发《“健康中国 2030”规划纲要》[J].中学政史地(高中文综),2016(12):9-11.
Zeng Z, Liu J. The Central Committee of the Communist Party of China and the State Council issued the “Healthy China 2030” planning outline[J]. The Middle School Political History (For Junior Middle School), 2016(12): 9-11.
- [2] Baghoolizadeh M, Rostamzadeh-Renani M, Dehkordi S A H H, et al. A prediction model for CO_2 concentration and multi-objective optimization of CO_2 concentration and annual electricity consumption cost in residential buildings using ANN and GA[J]. Journal of Cleaner Production, 2022, 379: 134753.
- [3] Pillarisetti A, Ye W L, Chowdhury S. Indoor air pollution and health: bridging perspectives from developing and developed countries[J]. Annual Review of Environment and Resources, 2022, 47: 197-229.
- [4] 石金刚,贺森.室内空气污染与人群尿 8-羟基脱氧鸟苷相关性研究进展[J].环境与职业医学,2022,39(4):465-

469.

- Shi J G, He M. Advances on association between indoor air pollution and 8-hydroxydeoxyguanosine in human urine [J]. Journal of Environmental and Occupational Medicine, 2022, 39(4): 465-469.
- [5] Sun C J, Huang X, Zhang J L, et al. The new model for evaluating indoor air quality based on childhood allergic and respiratory diseases in Shanghai[J]. Building and Environment, 2022, 207: 108410.
- [6] Malki-Epshtein L, Adzic F, Roberts B M, et al. Measurement and rapid assessment of indoor air quality at mass gathering events to assess ventilation performance and reduce aerosol transmission of SARS-CoV-2[J]. Building Services Engineering Research and Technology, 2023, 44(2): 113-133.
- [7] Persily A. Development and application of an indoor carbon dioxide metric[J]. Indoor Air, 2022, 32(7): e13059.
- [8] Lee J, Kim T W, Lee C, et al. Integrated approach to evaluating the effect of indoor CO_2 concentration on human cognitive performance and neural responses in office environment[J]. Journal of Management in Engineering, 2022, 38(1): 04021085.
- [9] Baudet A, Baurès E, Blanchard O, et al. Indoor carbon dioxide, fine particulate matter and total volatile organic compounds in private healthcare and elderly care facilities [J]. Toxics, 2022, 10(3): 136.
- [10] Qabbal L, Younsi Z, Naji H. An indoor air quality and thermal comfort appraisal in a retrofitted university building via low-cost smart sensor[J]. Indoor and Built Environment, 2022, 31(3): 586-606.
- [11] Yang G F, Yuan E B, Wu W J. Predicting the long-term CO_2 concentration in classrooms based on the BO-EMD-LSTM model[J]. Building and Environment, 2022, 224: 109568.
- [12] Krawczyk D A, Rodero A, Gładyszewska-Fiedoruk K, et al. CO_2 concentration in naturally ventilated classrooms located in different climates: measurements and simulations[J]. Energy and Buildings, 2016, 129: 491-498.
- [13] Li J Y, Du Z H, Ma Y W, et al. Indoor carbon dioxide monitoring with diode laser absorption at $2 \mu\text{m}$ [J]. Proceedings of SPIE, 2015, 9543: 954313.
- [14] Fan Y J, Cao X D, Zhang J, et al. Short-term exposure to indoor carbon dioxide and cognitive task performance: a systematic review and meta-analysis[J]. Building and Environment, 2023, 237: 110331.
- [15] Wang J N, Zheng L J, Niu X T, et al. Mid-infrared absorption-spectroscopy-based carbon dioxide sensor network in greenhouse agriculture: development and deployment[J]. Applied Optics, 2016, 55(25): 7029-7036.
- [16] Li Y F, Yu L, Zheng C T, et al. Development and field deployment of a mid-infrared CO and CO_2 dual-gas sensor system for early fire detection and location[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2022, 270: 120834.
- [17] 王鑫,荆聪蕊,侯凯旋,等.基于 TDLAS 技术的人体呼

- 气末 CO₂ 在线检测[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0311002.
- Wang X, Jing C R, Hou K X, et al. Online detection of human-exhaled end-tidal carbon dioxide using tunable semiconductor absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0311002.
- [18] 刘玉娟, 刘颜达, 赵阳, 等. 基于 TDLAS 的储粮二氧化碳激光检测系统研制[J]. 农业工程学报, 2022, 38(20): 250-256.
- Liu Y J, Liu Y D, Zhao Y, et al. Development of the carbon dioxide laser detection system for grain storage based on TDLAS[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2022, 38(20): 250-256.
- [19] Jeong Y J, Balamurugan C, Lee D W. Enhanced CO₂ gas-sensing performance of ZnO nanopowder by La loaded during simple hydrothermal method[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 229: 288-296.
- [20] Tang Y N, Li S Y, Liu C, et al. Process simulation and techno-economic analysis on novel CO₂ capture technologies for fluid catalytic cracking units[J]. Fuel Processing Technology, 2023, 249: 107855.
- [21] Jin S J, Wu M, Jing Y, et al. Low energy carbon capture via electrochemically induced pH swing with electrochemical rebalancing[J]. Nature Communications, 2022, 13: 2140.
- [22] Li S Z, Lu J C, Shang Z J, et al. Compact quartz-enhanced photoacoustic sensor for ppb-level ambient NO₂ detection by use of a high-power laser diode and a grooved tuning fork[J]. Photoacoustics, 2022, 25: 100325.
- [23] Sun B, Zifarelli A, Wu H P, et al. Mid-infrared quartz-enhanced photoacoustic sensor for ppb-level CO detection in a SF₆ gas matrix exploiting a T-grooved quartz tuning fork[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(20): 13922-13929.
- [24] Liang Y, Wu C, Jiang S T, et al. Field comparison of electrochemical gas sensor data correction algorithms for ambient air measurements[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 327: 128897.
- [25] Luo H J, Yang Z F, Zhuang R B, et al. Ppbv-level mid-infrared photoacoustic sensor for mouth alcohol test after consuming lychee fruits[J]. Photoacoustics, 2023, 33: 100559.
- [26] Cui R Y, Dong L, Wu H P, et al. Three-dimensional printed miniature fiber-coupled multipass cells with dense spot patterns for ppb-level methane detection using a near-IR diode laser[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(19): 13034-13041.
- [27] 房超, 乔顺达, 何应, 等. T 字头石英音叉的设计及其气体传感性能[J]. 光学学报, 2023, 43(18): 1899910.
- Fang C, Qiao S D, He Y, et al. Design and sensing performance of T-shaped quartz tuning Forks[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(18): 1899910.
- [28] Wang Y C, Li Y W, Li Y C, et al. Noise canceled graphene-microcavity fiber laser sensor for ultrasensitive gas detection[J]. Photonics Research, 2023, 11(8): A1-A9.
- [29] Liu X N, Ma Y F. Sensitive carbon monoxide detection based on light-induced thermoelastic spectroscopy with a fiber-coupled multipass cell[J]. Chinese Optics Letters, 2022, 20(3): 031201.
- [30] 闫格, 张磊, 于玲, 等. 面向天然气泄漏检测的中红外甲烷传感系统与应用[J]. 中国激光, 2022, 49(18): 1810001.
- Yan G, Zhang L, Yu L, et al. Mid-infrared methane sensor system for natural gas leakage detection and its application[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(18): 1810001.
- [31] Cui R Y, Wu H P, Tittel F K, et al. Folded-optics-based quartz-enhanced photoacoustic and photothermal hybrid spectroscopy[J]. Photoacoustics, 2024, 35: 100580.
- [32] Yin X K, Wu H P, Dong L, et al. Ppb-level photoacoustic sensor system for saturation-free CO detection of SF₆ decomposition by use of a 10 W fiber-amplified near-infrared diode laser[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 282: 567-573.
- [33] Li S Z, Yuan Y P, Shang Z J, et al. Ppb-level NH₃ photoacoustic sensor combining a hammer-shaped tuning fork and a 9.55 μm quantum cascade laser[J]. Photoacoustics, 2023, 33: 100557.
- [34] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. Beat frequency quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for fast and calibration-free continuous trace-gas monitoring[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15331.
- [35] Dong L, Tittel F K, Li C G, et al. Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing[J]. Optics Express, 2016, 24(6): A528-A535.
- [36] Zheng H D, Dong L, Liu X L, et al. Near-IR telecommunication diode laser based double-pass QEPAS sensor for atmospheric CO₂ detection[J]. Laser Physics, 2015, 25(12): 125601.
- [37] Liu Z W, Zheng C T, Chen C, et al. A near-infrared carbon dioxide sensor system using a compact folded optical structure for deep-sea natural gas hydrate exploration[J]. Analytical Methods, 2018, 10(39): 4838-4844.
- [38] Li S Z, Dong L, Wu H P, et al. Simultaneous multi-gas detection between 3 and 4 μm based on a 2.5-m multipass cell and a tunable Fabry-Pérot filter detector[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2019, 216: 154-160.
- [39] Xin F X, Guo J J, Sun J Y, et al. Research on atmospheric CO₂ remote sensing with open-path tunable diode laser absorption spectroscopy and comparison methods[J]. Optical Engineering, 2017, 56(6): 066113.
- [40] 李金义, 樊鸿清, 余子威, 等. 非合作目标 TDLAS 室内二氧化碳遥测[J]. 仪器仪表学报, 2020, 41(10): 229-236.
- Li J Y, Fan H Q, Yu Z W, et al. Standoff detection of indoor CO₂ using TDLAS with non-cooperative targets[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2020, 41(10): 229-236.
- [41] Xin F X, Li J, Guo J J, et al. Measurement of atmospheric CO₂ column concentrations based on open-path TDLAS[J]. Sensors, 2021, 21(5): 1722.
- [42] Mayerhöfer T G, Pahlow S, Popp J. The bouguer-beer-

- lambert law: shining light on the obscure[J]. *ChemPhysChem*, 2020, 21(18): 2029-2046.
- [43] 高彦伟, 张玉钧, 陈东, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度测量研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0330001.
- Gao Y W, Zhang Y J, Chen D, et al. Measurement of oxygen concentration using tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0330001.
- [44] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2022, 277: 107949.
- [45] Moré J J. The Levenberg-Marquardt algorithm: implementation and theory[M]//Watson G A. *Numerical analysis. Lecture notes in mathematics*. Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1978, 630: 105-116.
- [46] 陈爽, 陈伟忠, PKellyDeclan. 上海家庭的房间通风率与室内二氧化碳浓度: 实际测试与分析[C]//中国环境科学学会 2016 年学术年会. 北京: 中国环境科学学会, 2016: 4153-4157.
- Chen S, Chen W Z, Declan P K. Room ventilation rate and indoor carbon dioxide concentration in Shanghai households: practical test and analysis[C]//2016 Academic Annual Meeting of the Chinese Society of Environmental Sciences. Beijing: Chinese Society for Environmental Sciences, 2016: 4153-4157.
- [47] Basso L, Crotwell A, Dolman H, et al. The state of greenhouse gases in the atmosphere based on global observations through 2020[R]. Genève: World Meteorological Organization, 2021.