

文章编号: 0258-7025(2003)10-0928-05

单激光源谐波遥感探测甲烷研究

尹王保, 赵建明, 马维光, 李昌勇, 肖连团, 贾锁堂

(山西大学物理电子工程学院 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006)

摘要 提出了一种利用单一可调谐外腔二极管激光(ECDL)及谐波探测技术对甲烷进行现场、实时遥感探测方案。通过理论推导计算出该方案在甲烷 $2\nu_3$ 吸收带的R6支吸收线上理论最小可探测路径-积分浓度为 87×10^{-9} 。根据该方案建立了实验系统,实验结果验证了该方案的可行性并估算出实验最小可探测甲烷的路径-积分浓度为 420×10^{-9} 。

关键词 激光技术; 遥感检测; 谐波探测; 频率调制光谱; 甲烷; 外腔式二极管激光

中图分类号 TN 247; TH 744.1 **文献标识码** A

Research on the Remote Sensing of Methane with Harmonic Detection Employing Single Laser

YIN Wang-bao, ZHAO Jian-ming, MA Wei-guang,

LI Chang-yong, XIAO Lian-tuan, JIA Suo-tang

(College of Physics and Electronics Engineering, Shanxi University, State Key Laboratory of
Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

Abstract This article describes the design and testing of a laboratory prototype single diode laser system for remote detection of methane gas using harmonic detection. Harmonic signals are contained within radiation backscatter from topographic targets. A function of detected gas concentration depends on these harmonic signals is given by theoretical derivation. Base on it, minimum theoretical detection limit for methane is calculated to be about 87×10^{-9} and the minimum measurable path-integrated concentration is estimated to be about 420×10^{-9} by experimentation with real situation in laboratory at $2\nu_3$ -band R(6) line of methane.

Key words laser technique; remote sensing; harmonic detection; frequency-modulation spectroscopy; methane; exterior cavity diode laser (ECDL)

1 引言

甲烷是一种易燃易爆气体,对于煤矿、垃圾填埋场等特殊场所,对甲烷进行遥感监测将具有十分重要的意义。传统的气体探测器,如火焰离子探测器、电子探测器等由于其自身的特点都不能进行遥感监测,且选择性不佳容易造成误报。使用光谱分析技术进行危险有毒气体的遥感监测是一种可行的办法。

文献[1]给出了一种光纤遥感探测甲烷气体的

方案。该方案是通过一根长距离的光纤将探测光引导到监测现场的样品池里,经样品气体吸收后再用另一根光纤传回到光源端进行处理。该方法实际上是实验室分析方法的一种改进。文献[2]给出了一种现场监测甲烷等气体的方案,它使用双波长激光束进行差分吸收探测。由于使用了双激光源,使系统笨重、复杂。这两种方法都不能很方便地满足上述环境的监测要求。本文描述了一种使用单一二极管可调谐激光源,利用谐波探测技术进行遥感探测

收稿日期:2002-06-07; 收到修改稿日期:2002-08-09

基金项目:山西省科技攻关项目(002096)和山西省留学基金(2001.10~2003.12)资助项目。

作者简介:尹王保(1965—),男,山西新绛人,山西大学电子信息系讲师,博士生。主要研究方向为激光技术与激光光谱。E-mail: ywb65@sxu.edu.cn

甲烷的方案。该方案采用开腔样品池结构和光收、发同轴结构,以地形靶的反射光谱为检测信号,可实现一定区域的甲烷遥感实时现场监测。实验结果证明了该方案的可行性。同时,更换不同的光源波长,该方案同样可适用于其他危险有毒气体的遥感探测。

2 检测原理

当一束光通过某一气体样品时,气体样品将吸收某些特定波长的光。精确地测量气体样品吸收的光能量,利用 Beer-Lambert 定律就可以反演出气体样品的浓度。

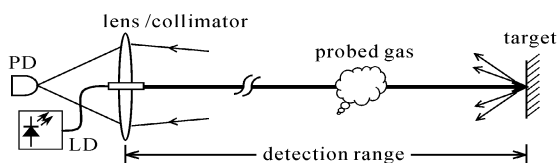


图 1 遥感探测危险有毒气体原理图

Fig. 1 Sketch of measurement principle for remote detection of toxic and hazardous gases

光路如图 1 所示。根据 Beer-Lambert 定律,光电探测器 PD 接收到的回波光功率为

$$P = P_0 [S\eta\rho / (2R)^2] \exp[-\sigma(\nu) \times 2C_R] \quad (1)$$

其中, P_0 , P 分别为激光的出射功率和经过探测区域经反射靶反射汇集在探测器 PD 上的光功率(单位: W), S 为光接收系统的有效接收面积(单位: m^2), η 为光接收系统的总接收效率, ρ 为反射靶的微分反射系数(单位: sr^{-1}), R 为探测距离(单位: m), $\sigma(\nu)$ 是被测量气体分子在激光频率 ν 上的吸收系数(单位: $\text{atm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), C_R 为被测气体的路径-积分浓度(Path-integrated concentration), 单位是 $\text{atm} \cdot \text{m}$ 。由于探测光程为探测距离的两倍,因此, (1)式指数部分中浓度 C_R 应乘以 2。

在弱吸收的情况下,一般满足 $[\sigma(\nu) \times 2C_R] \ll 1$ 。这时(1)式可表示为

$$P \approx P_0 [S\eta\rho / (2R)^2] [1 - \sigma(\nu) \times 2C_R] \quad (2)$$

从(1)或(2)式可看出,当使用直接吸收法遥感测量气体浓度时,由于受 S, η, ρ, R 等不确定参数的影响,测量气体浓度将变得很不方便。

近年来,频率调制光谱(Frequency-Modulation Spectroscopy, FMS)技术和谐波探测(Harmonic-Detection)技术得到了快速的发展^[3~5]。当使用二极管激光作为探测光源时,如果用频率为 f 的正弦

调制信号叠加到激光二极管的注入电流上,则二极管输出的激光频率也是被调制的。当激光的调制中心频率调谐在气体吸收峰上时,其频率可由下式表示

$$\nu = \nu_0 + \Delta\nu \cos(2\pi ft) \quad (3)$$

其中, ν_0 为吸收峰的中心频率, $\Delta\nu$ 为调频的频偏。

根据文献[3],式 $\sigma(\nu) = \sigma(\nu_0 + \Delta\nu \cos(2\pi ft))$, 可以分解成如下 Fourier 余弦级数

$$\sigma(\nu) = \sigma[\nu_0 + \Delta\nu \cos(2\pi ft)] = \sigma_0 \sum_{N=0}^{\infty} H_N(\nu_0) \cos N(2\pi ft) \quad (4)$$

这里 $H_N(\nu_0)$ 是调制吸收系数的第 N 次 Fourier 系数; σ_0 是被探测气体在吸收中心线上的吸收系数(单位: $\text{atm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$, 可由文献[6]提供的数据计算得到)。由(2), (4)两式可以得到从靶目标反射回的激光束直流分量和其他各次谐波分量。如果回波光束被聚焦到探测器 PD 上,并利用锁相放大器检测谐波信号,那么得到接收信号中的一次谐波分量和二次谐波分量为

$$P_{1f} \approx K_1 [S\eta\rho / (2R)^2] P_0 \quad (5)$$

$$P_{2f} = K_2 [S\eta\rho / (2R)^2] P_0 \sigma_0 H_2(\nu_0) \times 2C_R \quad (6)$$

其中 K_1 和 K_2 是比例系数,由(5)和(6)式可得

$$C_R = (K_1 / K_2) \times (P_{2f} / P_{1f}) / [2\sigma_0 H_2(\nu_0)] = K (P_{2f} / P_{1f}) / [2\sigma_0 H_2(\nu_0)] \quad (7)$$

由上式可看出,只要测得回波光束中的一次谐波分量功率和二次谐波分量功率即可确定探测区域的气体浓度。这里, $K = K_1 / K_2$, 由定标校准实验确定。

3 实验装置

实验装置如图 2 所示。它由激光源及相应的控制电路(如:稳频伺服电路、激光频率调制电路、温度控制电路等);光发射系统和光接收系统;信号检测处理、数据分析、显示单元等三部分组成。

本实验中,采用 Littman 结构的外腔式二极管激光器(ECDL)(TEC500 型,德国 Sacher 公司)作为激光源。其激光二极管工作电流 105 mA,输出中心波长调谐在 $1.645 \mu\text{m}$ (对应甲烷在 $2\nu_3$ 吸收带的 R6 支吸收线,详见参考文献[6,7]),输出功率 3.7 mW,激光头温度控制在 25°C ;调制信号频率 10 kHz,幅度为 $1.2V_{op-p}$ 。输出光耦合至光纤分光器(分光比 1:9),功率较小的一路穿过参考池(内充 5 Pa 含量 99.99%的甲烷气),由 PD1 探测,所得信号用于稳定激光器的频率(饱和吸收光谱稳频);另一路由 GRIN 光纤准直器准直后作为探测光。该准

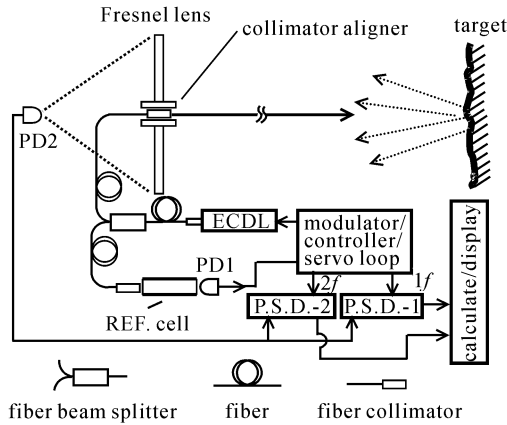


图 2 遥感监测危险有毒气体实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the experimental apparatus for remote detection of toxic and hazardous gases

直器安装在一个准直器调整架上,用以调整准直器的安装角度,使出射光与光发射平面垂直。光接收系统由一块直径 $\phi = 120$ mm, 焦距 $f = 150$ mm 的非涅耳透镜组成,接收由地形靶反射回来的光信号,并由探测器 PD2 进行光电转换,然后由两台锁相放大器(SR830,美国 SRS 公司)和计算机进行相敏检测和数据处理。

4 实验结果与讨论

实验分三步:1) 比率 P_{2f}/P_{1f} 与被测气体浓度关系研究;2) 确定最小可探测浓度;3) 定标校准。

4.1 比率 P_{2f}/P_{1f} 与被测气体浓度关系研究

在实验中,用 $20\text{ cm} \times 20\text{ cm}$ 的胶木板作反射靶,其与实验装置的光接收面的距离可在 $1 \sim 5$ m 之间变化(受实验室空间限制)。以空气中的水气浓度为实验对象。为此,将激光器的输出波长调谐在 $1.392\text{ }\mu\text{m}$ (对应于水的 $\nu_1 + \nu_3$ 吸收波带^[6])。

当反射靶的距离位置按一定规律进行改变时,对接收到的光回波信号的一次谐波信号和二次谐波信号进行逐一测量并记录,其数据结果绘于图 3。从图 3 可以看出两个信号都与探测光程 R 有关,且变化趋势基本一致。在 1.2 m 附近两个信号各有一个最大值,在最大值之前,接收的光信号随距离增加而增大。在最大值之后,接收的光信号随距离增加而减少,基本遵循平方反比律的关系。

图 4 所示为比率 P_{2f}/P_{1f} 随距离变化的关系。由图可知,虽然 P_{2f}, P_{1f} 两个信号随距离的变化具有显著的非线性变化的特点,但比率 P_{2f}/P_{1f} 随距离变化的关系却呈线性关系。由于空气中的水气基

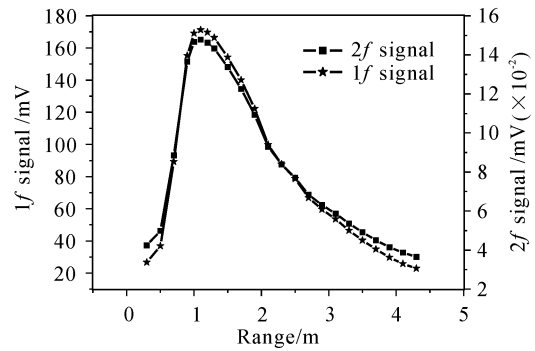


图 3 $1f$ 和 $2f$ 信号与遥感检测距离的关系

Fig. 3 First and second harmonic absorption signals versus range with $1.392\text{ }\mu\text{m}$ laser which tuned to sense atmospheric water vapor

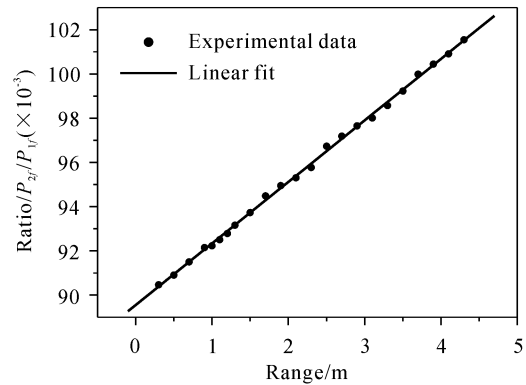


图 4 $2f$ 与 $1f$ 谐波信号的比率与检测距离的关系

Fig. 4 Ratio of $2f$ to $1f$ signals data of Fig. 3 versus range

本上均匀分布于所测量的光程中,因此,所测量的水气路径-积分浓度应正比于测量光程,这与式(7)所表述的关系一致。因此,由比值 P_{2f}/P_{1f} 通过式(7)即可方便地测量空气中的水气浓度。同理,(7)式同样适用于甲烷等气体浓度的测量。

4.2 最小可测量浓度估计

激光的散射噪声和光电转换器的噪声决定了一个激光探测系统最小可探测浓度。由于采用了频率调制技术及二次谐波探测技术,在较小的光学吸收下,二次谐波信号 $2f$ 远较一次谐波信号 $1f$ 小。因此,光电转换器的噪声和激光器的强度调制噪声将成为影响本系统最小可探测浓度的主要因素。在使用调制频率为 $f = 10\text{ kHz}$ 的情况下,光电转换器的噪声主要是 $2f = 20\text{ kHz}$ 以下的白噪声。为估算最小可探测浓度,仅考虑 $2f$ 信号成分。根据(6)式可得

$$I_S = s[K_2 P_{1f} \sigma_0 H_2(\nu_0) \times 2C_R] \quad (8)$$

式中, I_s 为 $2f$ 信号电流(单位:A), s 为光电转换器 PD2 的转换灵敏度(单位: $\text{A}\cdot\text{W}^{-1}$), P_{1f} 为系统接收到的功率。而光电探测器 PD2 的噪声电流主要由探测器的散粒噪声、热噪声和激光器的强度调制噪声及频率调制噪声等组成

$$I_N = [2q(sP_{1f} + I_{\text{dark}})\Delta f + 4k_B T \Delta f / R_{\text{sh}} + (sP_{1f})^2 \Delta f (S_{\text{d/I}} + S_{\text{FM}})]^{1/2} \quad (9)$$

式中, I_N 为 PD2 在 $2f$ 成分的噪声电流(单位:A), I_{dark} 为 PD2 的暗电流(单位:A), k_B 为玻尔兹曼常数, T 为元件温度(单位:K), R_{sh} 为 PD2 等效并联电阻值(单位: Ω), Δf 为测量系统的频带宽度(单位:Hz), $S_{\text{d/I}}$ 为激光强度调制噪声的功率谱密度(单位: Hz^{-1}), 一般取 10^{-12} Hz^{-1} [8], S_{FM} 为激光频率调制噪声的功率谱密度(单位: Hz^{-1}), 一般取 10^{-21} Hz^{-1} [8]。当锁相放大器的时间常数为 Δt 时, (9) 式可改写为

$$I_N = \left[\frac{2q(sP_{1f} + I_{\text{dark}}) + 4k_B T / R_{\text{sh}} + (sP_{1f})^2 (S_{\text{d/I}} + S_{\text{FM}})}{2\Delta t} \right]^{1/2} \quad (10)$$

最小可探测浓度发生在信噪比 $\text{SNR} = I_s / I_N = 1$ 情况下。设最小可探测浓度为 C_R^{min} , 则

$$C_R^{\text{min}} = \frac{1}{2K_2 \sigma_0 H_2(\nu_0)} \left\{ \left[\frac{2q}{sP_{1f}} + \frac{2qI_{\text{dark}} + 4k_B T / R_{\text{sh}} + S_{\text{d/I}} + S_{\text{FM}}}{(sP_{1f})^2} \right] \frac{1}{2\Delta t} \right\}^{1/2} \quad (11)$$

当使用 G8605-23 PD(HAMAMATSU 公司, $s = 0.9 \text{ A}\cdot\text{W}^{-1}$, $R_{\text{sh}} = 200 \text{ M}\Omega$, $I_{\text{dark}} = 2.5 \text{ nA}$) 作探测器时, 取 $H_2(\nu_0) = 0.343$ [3], $\sigma_0 = 38 \text{ atm}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$ [5,7], $T = 300 \text{ K}$, $\Delta t = 100 \text{ ms}$, $f = 10 \text{ kHz}$, $K_2 = 1$, 由(11)式可得到接收功率与理论可探测甲烷最小浓度之间的关系如图 5 所示。由此可知最小可探测甲烷浓度大约为 $8.7 \times 10^{-8} \text{ atm} \cdot \text{m}$ 。

4.3 定标校准

定标校准是通过测量实验装置在一系列已知标准浓度气体下的输出 P_{2f}/P_{1f} 来实现的。将一个长度为 300 mm , 直径为 25 mm , 两端装有 HB850 玻璃窗的铜管做样品池放在激光出射端和发射靶之间的探测光程中, 分别将标准浓度 c 为 $10, 50, 100, 300, 500, 1000 (\times 10^{-6})$ 的甲烷标准气(以氮气作平衡气, 气压为 1 atm) 导入样品池, 然后分别测得相应的 P_{2f}/P_{1f} 。由(7)式可知, 测量结果与探测光程无关, 也就是说在无其他甲烷气源干扰的情况下, 实验装置的输出 P_{2f}/P_{1f} 仅与样品池中的甲烷气体浓

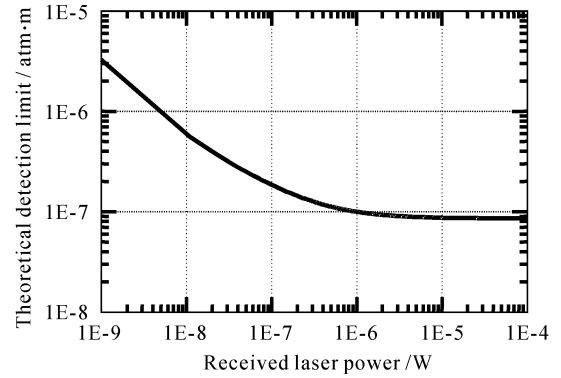


图 5 理论探测极限与接收功率关系

Fig. 5 Theoretical detection limit for methane versus the received laser power

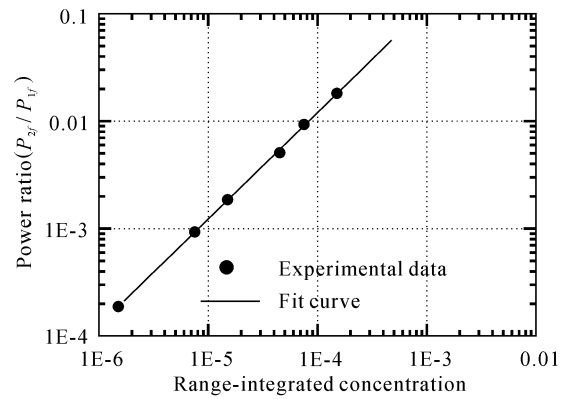


图 6 样品甲烷路径-积分浓度与 P_{2f}/P_{1f} 关系图

Fig. 6 Range-integrated methane concentration versus P_{2f}/P_{1f}

度有关。由于回波信号基本不通过样品池, 因此, 样品池中对应于这些标准浓度的路径-积分浓度 $C_R = 0.3c/2$, 即分别为 $1.5, 7.5, 15, 45, 75, 150 (\times 10^{-6}) \text{ atm} \cdot \text{m}$ 。图 6 显示了在这些不同样品路径-积分浓度下测得的相应的 P_{2f}/P_{1f} 值, 其中的斜线为拟合曲线。由此可计算出(7)式中的 $K = 0.2197$, 从而完成了定标校准。

在本实验中, 实测最小可分辨输出 P_{2f}/P_{1f} 在 5×10^{-5} 的量级左右, 由此可估计出实验最低可探测浓度为 $4.2 \times 10^{-4} \text{ atm} \cdot \text{m}$ 。这个实验值约是最小理论可探测浓度的 5 倍。

5 结 论

与差分吸收激光雷达等方法探测甲烷相比, 本文所介绍的方法由于使用单一激光源从而使系统成本大大降低。大的激光探测功率可能导致空气电

离,从而影响激光在煤矿等特殊环境下的应用,而本方案所呈现出的低探测功率和高灵敏度特性,使这种应用成为可能。同时,本方案使用的激光波长为 $1.6\ \mu\text{m}$ 左右,对人眼是安全的。

参 考 文 献

- 1 K. Chan, H. Inaba. 10 km-long fibre-optic remote sensing of CH_4 gas by near infrared absorption [J]. *Appl. Phys. B*, 1985, **38**:11~15
- 2 William B. Grant. He-Ne and cw CO_2 laser long-path systems for gas detection [J]. *Appl. Opt.*, 1986, **25**(5):709~719
- 3 J. Reid, D. Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory [J]. *Appl. Phys. B*, 1981, **26**:203~210
- 4 A. N. Dharamsi. A theory of modulation spectroscopy with applications of higher harmonic detection [J]. *Phys. D: Appl. Phys.*, 1996, **29**:540~549
- 5 Joel A. Silver. Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods [J]. *Appl. Opt.*, 1992, **31**(6):707~717
- 6 L. S. Rothman, R. R. Gamache, R. H. Tipping *et al.*. The HITRAN molecular database: editions of 1991 and 1992 [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat Transfer*, 1992, **48**(5/6):469~507
- 7 Jack S. Margolis. Measured line positions and strengths of methane between 5500 and 6180 cm^{-1} [J]. *Appl. Opt.*, 1988, **27**(19):4038~4051
- 8 Jiang Jianping. Semiconductor Laser [M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2000. 122 (in Chinese)