

文章编号: 0258-7025(2006)Supplement-0391-04

高灵敏激光光谱温室气体监测仪性能测试

阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 王敏, 陈军, 王晓梅, 陈玖英, 崔益本

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031)

摘要 利用分子红外光波段的吸收光谱特性, 采用可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)研究各种大气痕量气体分子的吸收特征是近年来的热门研究领域。TDLAS系统的关键是利用激光二极管有很高光谱分辨率和可调谐性的特点, 可以对特定分子在特定光谱范围内的一条振转线的光谱吸收进行测量而反演吸收气体的浓度, 而且能够把待测分子与背景的干扰区分开来。利用可调谐二极管激光光谱、多次反射池、微弱信号检测等先进技术研制出高灵敏、高精度的大气温室气体在线连续自动监测仪。检测限达到 0.087 mg/m^3 , 检测上限高于 17.5 mg/m^3 , 满足了对环境空气中甲烷进行检测的需要(空气中甲烷体积质量为 1.16 mg/m^3)。

关键词 激光光谱学; 温室效应; 可调谐二极管激光吸收光谱; 谐波检测

中图分类号 O443.5⁺1 文献标识码 A

High Sensitive Laser Absorption Spectrometer Using in Greenhouse Gas Monitoring

KAN Rui-feng, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, LIU Jian-guo, WANG Min, CHEN Jun,
WANG Xiao-mei, CHEN Jiu-ying, CUI Yi-ben

(Key Lab. of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
the Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract It is a pop field using molecular character of absorption spectrum in infrared and tunable diode laser absorption spectroscopy to study many atmospheric trace gases absorption spectrum. Most of the molecular characteristic absorption is very weak, and the absorption line width is very narrow that can't be measured by traditional methods. Laser has become the perfect light source using in the atmosphere monitoring due to its monochromatic, directional and high power. The key technique of the tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is the diode laser's character of high resolution and ability of tunable, it can even obtain the concentration of trace gas by measuring a single absorption line without interferes from others. A sensitive and precise atmosphere greenhouse gas continuous monitor is developed by combining the TDLAS with multi-pass cell and weak signal detect technique. The detect limit is lower than 0.087 mg/m^3 , and it can up to 17.5 mg/m^3 , that is enough for the ambient methane detection (1.16 mg/m^3 in the air).

Key words laser spectroscopy; greenhouse effect; tunable diode laser absorption spectroscopy; harmonic detection

1 引言

随着全球气候变暖, 人类已经认识到保护环境的重要性。其中 CO_2 和 CH_4 是与导致全球变暖的温室效应密切相关的两种痕量气体。甲烷在空气中的体积质量大约为 1.16 mg/m^3 ^[1], 远低于二氧化碳的含量, 但是温室效应有 26% 是由于甲烷引起的, CH_4 对温室效应的作用是 CO_2 的 22 倍^[2]。精确测量地面不同环境空气中甲烷的含量对于分析大气中甲烷的来源是非常必要的^[3~5], 能够为大气化

学的研究提供依据。

利用可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)激光器波长扫描特性, 获得被测气体的特征吸收光谱范围内的吸收光谱, 从而对污染气体进行定性或者定量分析。在空气痕量气体的检测中, 一般需要和长光程吸收池相结合用来降低仪器的检测限。这种方法具有高灵敏度、高选择性及快速测量等特点。在对痕量气体的定量分析过程中最重要的问题是如何提高系统的测量精度。本文介绍了实验室研制的

基金项目: 国家自然科学基金(10274080)、国家 863 计划(2003AA641010)资助课题。

作者简介: 阚瑞峰(1977—), 男, 辽宁锦州人, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事可调谐二极管激光吸收光谱法检测大气痕量气体方面的研究。E-mail: kanrui Feng@aiofm.ac.cn

一套便携式地面空气中甲烷监测装置,论述了该方法的原理,并通过实验证明了该方法的可行性。

2 实验装置

为了降低仪器的检测下限使之能够满足对痕量气体检测的要求,需要增加光程。增加光程的方法有多次反射池^[6~8]、开放光路等,开放光路方法只能测量光路内的平均浓度,而且不易做成便携式的监测仪器。因此在实验装置中采用了多次反射池增加光程的方法。

TDLAS 测量痕量气体浓度是基于对气体分子吸收线的探测,而吸收线的频率及线形是气体分子

的固有特性。该方法主要用来进行一些高灵敏度的探测。采用可调谐二极管激光器与 0.5 m 长的多次反射池相结合,通过甲烷气体在 1.65 μm 波长附近吸收谱线的二次谐波来检测空气中的甲烷含量,然后用已知浓度甲烷气体的标准谱线拟合得到空气中甲烷的浓度。该激光器在波长为 1.65 μm 附近输出功率为 5 mW。图 1 为实验装置的原理图。二极管激光器的调制部分由实验室研制设计的电路来产生 50 Hz 的锯齿和 5 kHz 的正弦调制信号。激光器输出的激光波长随锯齿波而改变,其波长调谐范围为 0.214 nm,波长扫描过甲烷在 1.65 μm 波长附近的吸收峰。

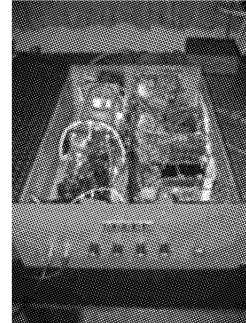
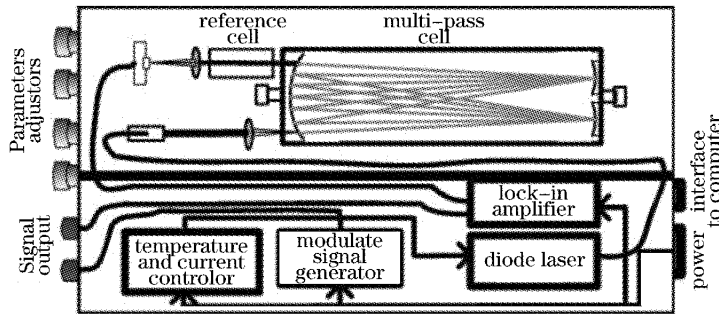


图 1 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic of the apparatus

利用锁相放大器进行二次谐波检测已经被广泛应用于可调谐二极管激光吸收光谱对大气痕量气体的检测。光强为 $I_0(\lambda)$ 的一束光经过多次反射池后的光强为

$$I_\lambda = I_0(\lambda)R^n \exp[-\sigma(\lambda)cL], \quad (1)$$

式中 R 为多次反射池反射面的反射率, n 为反射次数, $\sigma(\lambda)$ 为分子在波长处的吸收截面, c 为分子数浓度, L 为经过多次反射池的多次反射后的总的光程。在近红外气体的吸收系数很小, 满足 $\sigma(\lambda)cL \leq 0.05^{[9]}$, 则(1)式可以表述为

$$I_\lambda = I_0(\lambda)R^n [1 - \sigma(\lambda)cL]. \quad (2)$$

由于实验是在大气压下进行的, 吸收线形可以用洛伦兹(Lorentz)线形来描述, 带入吸收线形并展开为傅里叶级数得到二次谐波系数^[9]的关系式

$$I_{2f} \propto I_0 \sigma_0 cL, \quad (3)$$

其中 σ_0 为吸收线中心的吸收截面。

采用参考池标定方法进行浓度标定, 怀特池中甲烷的浓度可以表示为

$$c = c_r \frac{L_r R_{2f}}{L_w}, \quad (4)$$

c_r 为参考池中甲烷的浓度; L_r 和 L_w 分别为参考池光程与怀特池的光程; R_{2f} 为对怀特池与参考池的 $2f$ 信号进行拟合得到的系数。该系统中参考池充入体积质量为 2990 mg/m^3 的甲烷和高纯氮气混合气, $L_r/L_w = 1/230$ 。在实际监测过程中, 先充入零气(99.999%的高纯氮气)测量得到标准谱线, 然后再用采样泵将环境空气抽入样品池进行测量, 通过最小二乘法线性拟合得到空气中甲烷的含量。

3 仪器性能测试

分别对该仪器在 0.55~14.44 mg/m^3 范围内的不同体积质量气体的测量精度、测量重复性和稳定性以及线性响应特性进行了测试。

3.1 配气系统

使用南京特种气体厂生产的体积质量为 737 mg/m^3 的甲烷作为标准气体, 99.999%的高纯氮气作为零气。使用北京建中机器厂的 D08-2C/ZM 型质量流量控制器根据不同的流量比配制出不同浓度标准气体对该监测仪进行检测。方法如图 2 所示。把标准气体连接到 50 mL/min 的质量流量控制器

上,将高纯氮气连接到 5 L/min 的质量流量控制器上,分别把氮气流量和标气流量按不同配比设置,得到相对应体积质量为 0.55 mg/m³、0.74 mg/m³、1.47 mg/m³、3.67 mg/m³、7.29 mg/m³、10.87 mg/m³和14.44 mg/m³。将两个流量计出来的气体混合后送入多次反射池进行测量。

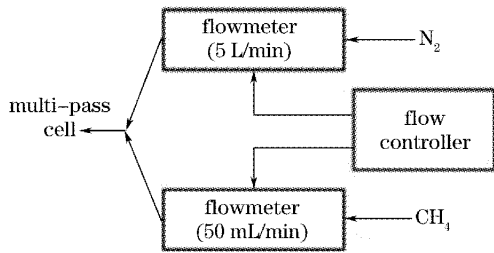


图 2 配气系统原理图

Fig. 2 Schematic of the gas calibrator

3.2 仪器测量精度、重复性和稳定性的检测

分别对以上 7 个浓度值每隔 2 min 测量一次,共

测量 8 次,其中对于 3.67 mg/m³ 体积质量的气体以每 30 min 测量一次,共测量 8 次,同时用于重复性检测。计算这 8 次的平均值相对误差和测量的标准差,如表 1 所示。

表 1 仪器测量精度测试结果

Table 1 Test results of precision

Concentration / (mg/m ³)	Relative error / %	Standard error / (mg/m ³)
0.55	1.64	0.0065
0.74	1.35	0.0061
1.47	1.43	0.0047
3.67	0.84	0.0349
7.29	0.33	0.0076
10.87	0.01	0.192
14.44	0.15	0.105

由表 1 可知,在 0.55~14.44 mg/m³ 范围内,其均值相对误差小于 2%,标准差小于 0.2 mg/m³,这对于测量体积质量大约为 1.16 mg/m³ 的空气来说是足够了。重复性和稳定性如表 2 所示。

表 2 重复性和稳定性测试结果

Table 2 Test results of repeatability and stability

Time	1	2	3	4	5	6	7	8	Average
True concentration / (mg/m ³)	3.67								
Measured concentration / (mg/m ³)	3.641	3.628	3.634	3.655	3.623	3.642	3.651	3.638	3.639
Relative error / %	0.79	1.14	0.98	0.41	1.28	0.76	0.52	0.87	0.84
Standard error / (mg/m ³)	0.0349								

在长达 3.5 h 的测量过程中,8 次测量结果中最大偏差为 0.047 mg/m³,得到了足以满足大气测量要求的重复性和稳定性。

3.3 仪器的线性响应

线性度是指系统的实际响应曲线接近拟合直线的程度,用非线性误差 δ 来度量

$$\delta = \frac{\Delta_{\max}}{I_2 - I_1}, \quad (5)$$

式中 Δ_{\max} 为实际响应曲线与拟合直线之间的最大偏差; I_1, I_2 分别为线性区中的最小和最大响应值。

取表 3 的测量浓度平均值进行直线拟合。

表 3 线性度分析结果

Table 3 Analyzed results of linearity

Measured concentration	0.559	0.750	1.491	3.639	7.314	10.860	14.465
True concentration / (mg/m ³)	0.55	0.74	1.47	3.67	7.29	10.87	14.44
Linear fit	$Y=1.0005X+0.00408$						
Computed concentration / (mg/m ³)	0.554	0.744	1.475	3.676	7.298	10.880	14.451
Deviation / (mg/m ³)	0.005	0.006	0.016	0.037	0.016	0.020	0.014
Linearity / %	0.27						

其线性响应如图 3 所示,圆点为实际测量到的值,直线为其线性拟合得到的线性响应直线。拟合

得到的线性系数 $R=0.999$,说明该仪器在其响应范围内具有非常好的线性响应。

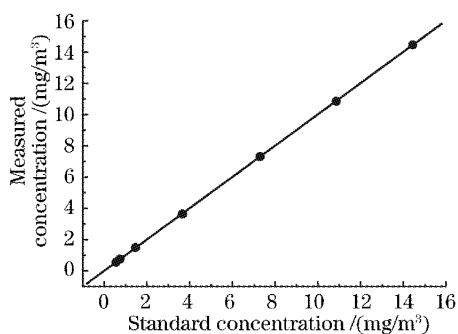


图 3 系统响应的线性度

Fig. 3 Linearity of the system responding

4 结 论

测试结果表明,研制的基于 TDLAS 技术的大气中甲烷监测仪在测量精度、重复性、稳定性和线性响应方面的性能完全满足对大气中甲烷浓度进行连续监测的需要。为我国的环境和大气研究领域提供了新的检测方法。

参 考 文 献

- 1 A. Nadezhdinskii, A. Berezin, S. Chernin *et al.*. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1999, **55**: 2083~2089
- 2 F. D'amato, P. Mazzinghi, F. Castagnoli. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere; design and laboratory tests[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**: 195~202
- 3 Yin Wangbao, Zhao Jianming, Ma Weiguang *et al.*. Research on the remote sensing of methane with harmonic detection employing single laser[J]. *Chinese J. Lasers*, 2003, **30**(10): 928~932
尹王保,赵建明,马维光等. 单激光源谐波遥感探测甲烷研究[J]. *中国激光*, 2003, **30**(10): 928~932
- 4 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Tunable diode laser absorption spectrometer monitors the ambient methane with high sensitivity[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9): 1217~1220
阚瑞峰,刘文清,张玉钧等. 可调谐二极管激光吸收光谱法监测环境空气中甲烷的浓度变化[J]. *中国激光*, 2005, **32**(9): 1217~1220
- 5 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Development of the infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 67~70
阚瑞峰,刘文清,张玉钧等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 67~70
- 6 D. D. Nelson, J. H. Shorter, J. B. Mcmanus *et al.*. Sub-part-per-billion detection of nitric oxide in air using a thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade laser spectrometer[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**: 343~350
- 7 E. C. Richard, K. K. Kelly, R. H. Winkler *et al.*. A fast-response near - infrared tunable diode laser absorption spectrometer for in situ measurements of CH₄ in the upper troposphere and lower stratosphere[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**: 183~194
- 8 R. T. Wainner, B. D. Green, M. G. Allen *et al.*. Handheld, battery-powered near-IR TDL sensor for stand-off detection of gas and vapor plumes[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**: 249~254
- 9 Wang Shutao, Liu Jin, Che Rensheng *et al.*. A methane gas sensor with optic fiber based on frequency harmonic detection technique[J]. *J. Applied Optics*, 2004, **25**(2): 44~47
王书涛,刘 瑾,车仁生等. 一种基于谐波检测技术的光纤甲烷气体传感器[J]. *应用光学*, 2004, **25**(2): 44~47