

文章编号: 0258-7025(2008)10-1558-05

可调谐激光波长调制技术检测氧气浓度

崔厚欣 齐汝宾 陈文亮 徐可欣

(天津大学精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072)

摘要 为了克服传统方法检测氧气浓度的一些弊端,提出了一种采用可调谐激光二极管吸收光谱法结合锁相放大的检测技术。通过改变激光二极管的驱动电流使输出波长变化扫描通过氧气的吸收峰,然后利用锁相放大技术对吸收光谱的谐波进行检测分析。利用半导体激光能量高、单色性好、输出波长可随电流调制的特点和锁相放大检测微弱信号的优势来提高信噪比与检测精度。对不同浓度的氧气进行了实际检测,可得检测线性相关系数为 0.99,检测极限质量浓度为 1142.86 mg/m³,且该方法具有较好的稳定性及抗干扰性。

关键词 光学检测;可调谐激光;锁相;氧气;波长调制

中图分类号 TN 247 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL20083510.1558

Measurement of Oxygen Concentration Using Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy and Wavelength Modulation Spectroscopy

Cui Houxin Qi Rubin Chen Wenliang Xu Kexin

(State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract To overcome some disadvantages of traditional methods to measure the oxygen concentration, the tunable diode laser absorption spectroscopy combined with the phase-lock amplifier is studied. By tuning the drive current of the laser diode (LD) to change the output wavelength, one or more absorption peaks of the oxygen will be scanned. And then the phase lock technique will be used to analyze the harmonic signal of the absorption spectroscopy. This method combines the high power, good monochrome, wavelength easily tuned with the drive current and the advantage of phase-lock amplifier to improve the signal and noise ratio and the measure precision. Through the measurements of some different concentration oxygens, the correlation coefficient of the result is 0.99 and the detection limit is 1142.86 mg/m³, moreover the method has the good stability and anti-interference feature.

Key words optical test; tunable diode laser; phase-lock; oxygen; wavelength modulation

1 引言

在很多工业过程和安全系统中需要对氧气浓度进行监测,比如石油化工厂(气体爆炸控制)、毒气中的安全系统和降解提炼厂等^[1~4]。目前用于检测氧气的传感器大多通过其探头的电阻或电容变化来测定氧气浓度,易受外界电磁干扰,且在易燃易爆环境存在安全隐患。而对于半导体气敏元件,它结构简单、实用方便,但不适合对气体进行精确的分析,多用于粗略鉴别和定性分析^[5]。此外还有一类光谱吸收式的气体传感器,但光源光谱的宽度和光强因素又限制了它的应用。由于氧气吸收强度比大气中其他气体低很多,所以利用传统光源的光谱吸收法检

测存在很大困难。随着激光技术的发展,激光作为检测光源有非常大的优势。可调谐激光采用波长调制并对吸收信号进行二次谐波处理是近年来发展起来的一种新型的激光光谱分析法,已被广泛应用于环境检测、大气科学、痕量分析、光谱测量等领域^[6~14]。J. Wang 等^[15,16]利用可调谐激光进行氧气的检测,但主要在实验室阶段。本文提出了一种可调谐激光二极管吸收光谱法结合锁相放大的检测技术。

2 可调谐激光波长调制技术

可调谐激光二极管技术是利用半导体二极管激

收稿日期:2008-01-04;收到修改稿日期:2008-02-22

基金项目:国家 863 计划(2006AA06Z410)和天津市自然科学基金(06YFJMJC06700)资助项目。

作者简介:崔厚欣(1980—),男,河南人,博士后,主要从事光谱检测方面的研究。E-mail:tdchx@hotmail.com

光的波长扫描和电流调谐特性对气体进行测量的一种技术。激光二极管的输出波长随电流的变化而变化,因此可通过改变驱动电流的方法使输出波长变化而扫描氧气吸收峰。激光二极管调制后的驱动电流为

$$i(t) = i_0 + \Delta i \cos \omega t, \quad (1)$$

式中 ω 为调制频率, i_0 为光源工作时所需的电流, Δi 为高频调制电流信号的幅值。当调制频率低于激光输出的半宽(通常为几十兆赫兹)时称为波长调制光谱(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS), 当调制频率与激光输出频率的半宽相当或者大于激光输出频率半宽时称为频率调制光谱(Frequency Modulation Spectroscopy, FMS)。在波长调制光谱中,通常输入电流以 50~200 Hz 的频率进行扫描气体的吸收峰,另外在扫描电流上还要叠加一个小幅度的正弦调制信号(10~50 kHz)。由含有调制信号的电流驱动后,输出激光的瞬时频率和光强分别为

$$\nu = \nu_0 + a \cos \omega t, \quad (2)$$

$$I(t) = \bar{I} + \Delta I \cos \omega t, \quad (3)$$

式中 ν_0 为激光的中心频率, a 为输出激光频率变化的幅度, \bar{I} 为平均光强, ΔI 为光强的变化幅度。由 Lambert-Beer 定律可知,频率为 ν 时的检测光强为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\sigma(\nu)NL], \quad (4)$$

式中 I_0 是频率为 ν 时的原始光强, L 为光程长, $\sigma(\nu)$ 是频率为 ν 时的气体吸收截面, N 为气体浓度。则结合(2)~(4)式,可得检测信号 n 次谐波的振幅为^[17]

$$H_n(\bar{\nu}) = \frac{I_0 2^{1-n} NL}{n!} a^n \left. \frac{d^n \sigma(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\nu_0}, \quad (5)$$

从(5)式可见,谐波信号与吸收气体的浓度 N 成正比,通过检测谐波信号可以得到气体浓度。

3 可调谐激光光谱氧气检测系统设计

3.1 氧气检测系统设计

根据可调谐激光扫描光谱的原理和氧气浓度检测的特性,检测系统如图 1 所示。

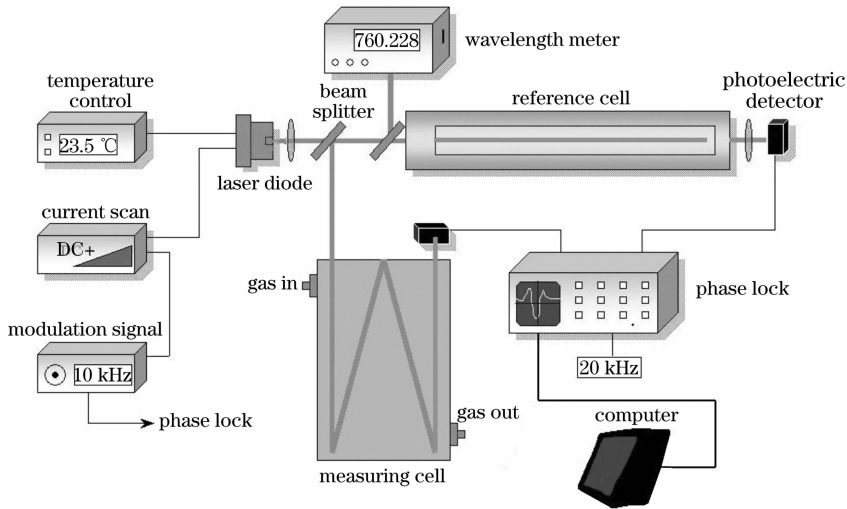


图 1 氧气浓度检测系统

Fig. 1 Measurement system of the oxygen concentration

系统的光源驱动由两部分组成,一部分为温度控制,另一部分为驱动电流控制。温度控制由温度传感器和控制算法来实现,其控制精度为 0.02 °C。电流控制由叠加在直流信号的锯齿波扫描信号和小幅度的高频正弦信号组成,同时高频正弦信号送至锁相放大器作为同步信号进行锁相放大检测。光源发出的激光通过准直光路进行准直后被分光系统分为三路信号,其中一路由波长计进行波长的监测,第二路通过参比气室后进行检测,第三路进入测量气室,由被测气体吸收后通过光电检测器检测。其中参比气室中通入已知浓度的被测气体,测量气室设

计成多次反射型。本文中,测量气室的实际有效光程为 3 m。因氧气浓度的光谱吸收较弱,属于微弱信号检测,所以采用锁相放大的检测方式提高信噪比。锁相放大选择频率为调制正弦信号的二次谐波信号,这是因为对于一个输出功率与注入电流成正比的理想的激光二极管,其 $2f$ (二次谐波) 和更高谐波的残余调幅(RAM)信号为 0^[18],所以本文选择氧气吸收的 $2f$ 信号分析处理。

参比气室的主要作用是将激光频率锁定在吸收线的中心,只有主动锁定于吸收线才能得到足够的系统稳定性。通常在参比气室中充入已知高浓度的

氧气,通过调节激光二极管的驱动电流,使所选择的测量波长处于合适的位置,并将该位置存入单片机内存。当驱动电流产生漂移后,激光的输出波长将发生变化,导致氧气吸收峰的位置改变,通过对比前后两次的吸收峰位置,得到一个反馈信号,该反馈信号自动去控制激光器的驱动电流,使其增大或者减小,从而使得吸收峰在每次检测时都处于同一个位置,即激光输出波长恒定。参比气室的另外一个作用可以作为终点浓度值校准,如果通入参比气室的氧气浓度为测量量程的终点值,则可以用该检测信号作为系统的终点校准。

3.2 检测波长的选择

氧气在 759~767 nm 之间都有大或小的吸收谱,如图 2 所示。氧分子在 760.26 nm (13153.4 cm^{-1}) 左右有一个吸收带,通常称之为 A 带,它是由磁偶极跃迁的震动子跃迁组成的^[19~23]。本文将选取位于 760.26 nm 的 R13Q14 线作为氧吸收波长点,因为在此波长氧吸收线强度较大。

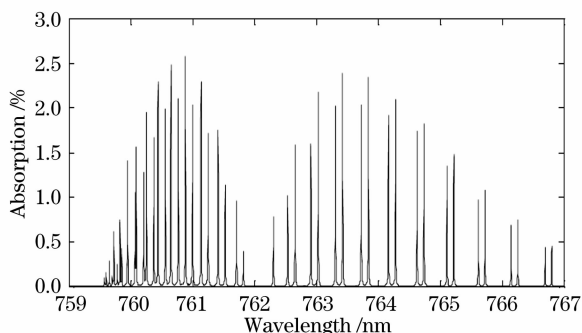


图 2 氧气在 760 nm 附近的吸收谱

Fig. 2 Absorption spectroscopy of oxygen near 760 nm

4 激光二极管调谐特性

在利用可调谐激光光谱进行氧气浓度检测时,通常激光二极管波长调谐的范围都小于 1 nm。在研究激光二极管调谐特性时,选用的激光二极管光源为 Avalon 光子公司的 AP-C11-0101-0800 型号,测试激光输出波长的光谱仪为美国 PE 公司 FTIR 光谱仪,二极管光源驱动为 ILX Lightwave 公司的 LDC3908,可以对激光二极管电流调谐、温度调谐以及恒温恒流控制。

4.1 电流调谐特性

调节光源驱动器的温度控制,使温度控制在 25 °C,改变光源的驱动电流,使其变化范围为 4~5.3 mA,检测激光二极管的输出波长,结果如图 3 所示。可见,当电流在 4~5.3 mA 时电流与波长呈

线性关系,驱动电流变化 1 mA 时,激光二极管的输出波长变化 0.2405 nm。

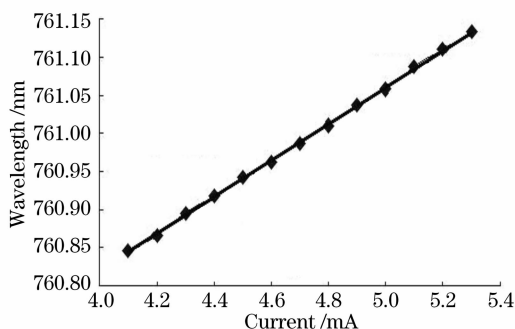


图 3 激光二极管的电流调谐特性

Fig. 3 Tune feature of diode laser with current

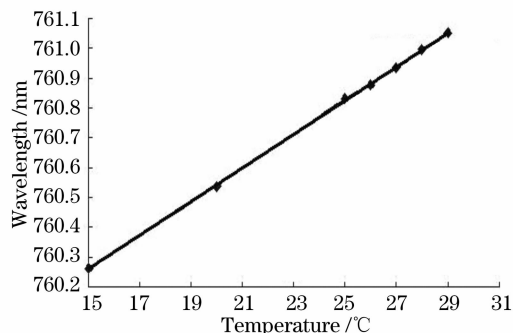


图 4 激光二极管的温度调谐特性

Fig. 4 Tune feature of diode laser with temperature

4.2 温度调谐特性

调节激光二极管驱动器,使其电流输出恒定为 4 mA,然后调节温度控制,使温度从 15 °C 变化到 30 °C,变化步距为 1 °C。在每一个温度点,等待一段时间使温度稳定后,对输出波长进行检测,结果如图 4 所示。与电流调谐特性一样,激光二极管的输出波长与温度之间存在线性关系,当温度变化 1 °C 时,激光二极管的输出波长变化 0.0565 nm。

4.3 输出功率调谐特性

功率计选用的是 THORLABS 的 S120B,驱动电流输出范围为 3.8~5.4 mA,电流变化步长为 0.1 mA。检测结果如图 5 所示。由图 5 可见,激光二极管的输出功率与电流呈线性变化,当电流变化 0.1 mA 时,输出功率变化 $48.679\text{ }\mu\text{W}$ 。在实际应用中,要注意电流调谐的范围使其输出功率不能超过激光二极管的最大输出功率,以免对光源造成损伤。

综合图 3~5,可知激光二极管的输出波长与驱动电流和工作温度均有很好的线性关系,输出功率与驱动电流也存在很好的线性关系,这种特性使激光二极管作为光源进行吸收光谱检测具有很大的优势。

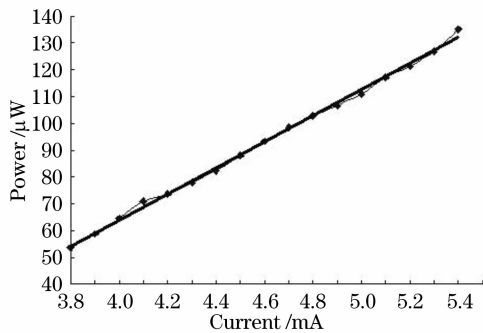


图5 激光二极管的输出功率调谐特性

Fig. 5 Tune feature of diode laser power with current

5 检测结果

利用研制的可调谐激光二极管氧浓度检测系统,往测量气室中通入不同浓度的氧气,检测结果如图6所示。可见,不同浓度氧气的二次谐波检测结果具有较好的分离性。对图6中数据进行数据建模,可以得到氧气在该波长处的吸收光谱模型,然后通过吸收峰的数据进行反演,即可以求出待测氧气的浓度值。

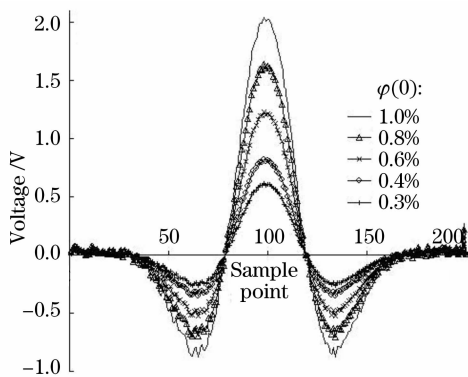


图6 不同氧气浓度的锁相检测信号

Fig. 6 Detected phase-lock signal at different oxygen concentrations

5.1 系统的检测极限

当检测信号的信噪比为1时,认为有效信号被噪声淹没而不能检测,所以选择信噪比等于2来确定该检测系统的检测极限。将由高到低不同浓度的标准气体逐一通入测量气室中,计算测量结果。图7为氧气质量浓度为 1142.86 mg/m^3 时的检测图,此时系统信噪比为 $\text{SNR}=0.235/0.1=2.35$,由此可得到该系统的检测极限质量浓度约为 1142.86 mg/m^3 。

5.2 稳定性测试

选择0.984%的标准气体持续不断地通入测量气室,每间隔5 min记录一次测量系统的计算结果,

如表1所示。由表1可见,检测结果的最大相对误差为1.22%。根据12次记录浓度结果可计算在该时间段内检测稳定性为0.65%。

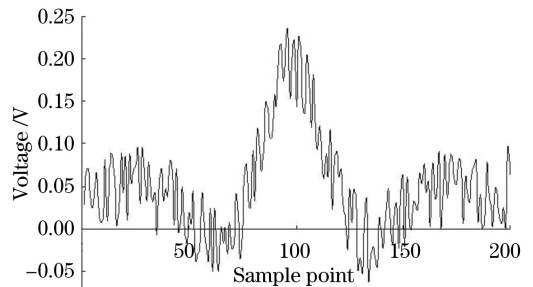


图7 检测极限测试

Fig. 7 Measurement of detection limit

表1 稳定性误差测试结果

Table 1 Test result of system stability

Detect value /%	Relative error /%	Detect value /%	Relative error /%
0.975	-0.914634146	0.992	0.81300813
0.979	-0.508130081	0.986	0.203252033
0.987	0.304878049	0.978	-0.609756098
0.972	-1.219512195	0.985	0.101626016
0.982	-0.203252033	0.991	0.711382114
0.990	0.609756098	0.985	0.101626016

5.3 饱和水蒸气干扰测试

由于可调谐激光吸收光谱技术为单线吸收光谱技术,选择性非常好,理论上不会受到其他成分的干扰。又因为水在可见红外波段有宽的吸收带,故选择饱和水蒸气进行干扰测试。通常在实际应用中,只要其他成分干扰引起的输出结果变化在量程的1%之内,就认为该成分对检测没有影响。测试共进行5次,结果如表2所示。

表2 饱和水蒸气干扰测试结果

Table 2 Result of interference test of saturated steam

Detect value /%		Relative error /%
Without saturated steam	With saturated steam	
0.983	0.991	0.813008
0.979	0.988	0.914634
0.987	0.992	0.50813
0.982	0.989	0.711382
0.974	0.983	0.914634

从表2可见,几次的干扰测试误差均小于1%,可认为水蒸气对可调谐激光氧气测试系统没有干扰。

5.4 检测线性度测试

在1%的量程内,选取了5个不同标准浓度的气体分别通入检测池,记录下计算结果,如图8所示。图中直线为检测结果的拟合直线, $R^2=0.99$,

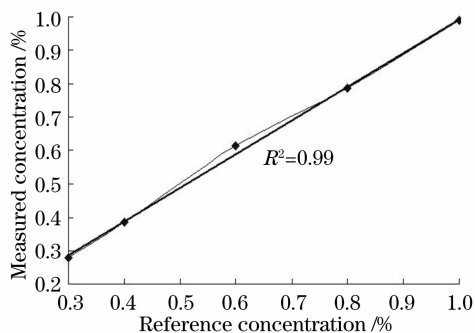


图8 检测线性度测试

Fig. 8 Test of detection linearity

为线性相关系数,即检测结果的线性偏差为1%。

6 结论

提出了利用可调谐激光二极管吸收光谱技术与锁相放大相结合的方法,通过改变激光二极管的驱动电流使输出波长变化扫描通过氧气的吸收峰,然后利用锁相放大技术对吸收光谱的谐波进行检测分析。激光二极管的输出波长与驱动电流和工作温度均有很好的线性关系,输出功率与驱动电流也存在很好的线性关系。通过对不同浓度的氧气进行实际检测,可得检测线性相关系数为0.99,检测极限为1142.86 mg/m³。该技术具有很大的优势,能很好地满足工业应用的要求。

参 考 文 献

- 1 M. B. Frish, M. A. White, I. G. Allen. Handheld laser-based sensor for remote detection of toxic and hazardous gases [C]. *SPIE*, 2000, **4199**:19~28
- 2 V. Ebert, H. Teichert, P. Strauch *et al.*. Sensitive in situ detection of CO and O₂ in a rotary kiln based Hazardous waste incinerator using 760 nm and new 2.3 μm diode lasers [J]. *Proc. Comb. Inst.*, 2005, **30**(1):1611~1618
- 3 V. Ebert, T. Fernholz, C. Giesemann *et al.*. Simultaneous diode laser based in-situ detection of multiple species and temperature in a gas-fired power plant [J]. *Proc. Comb. Inst.*, 2000, **28**:423~430
- 4 V. Ebert, J. Fitzer, I. Gerstenberg *et al.*. Simultaneous laser based in-situ detection of oxygen and water in a waste incinerator for active combustion control purposes [J]. *Proc. Comb. Inst.*, 1998, **27**:1301~1308
- 5 Wang Jiazhen, Wang Junjie. Transducer and Transmitter [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 1996. 204
王家祯,王俊杰. 传感器与变送器[M]. 北京:清华大学出版社, 1996. 204
- 6 I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jaeger. Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy [J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **67**(3):297~305
- 7 H. Riris, C. B. Carlisle, L. W. Carr *et al.*. Design of an open path near-infrared diode laser sensor application to oxygen, water, and carbon dioxide vapor detection [J]. *Appl. Opt.*, 1994, **33**(30):7059~7066
- 8 Michael E. Webber, Suhong Kim, Scott T. Sanders. In-situ

- combustion measurements of CO₂ by use of a distributed feedback diode laser sensor near 2.0 μm [J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(6):821~828
- 9 R. R. Skaggs, R. G. Daniel, A. W. Miziolek. Diode laser measurements of HF concentrations produced from heptane air pan fires extinguished by FE-36, FM-200, FE-36 plus APP, or FM-200 plus APP [J]. *Appl. Spectrosc.*, 1999, **53**(9):1143~1148
- 10 Chen Jiuying, Liu Jianguo, Zhang Yujun *et al.*. Autobalanced detection based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(2):350~353
陈玖英,刘建国,张玉钧等. 调谐半导体激光吸收光谱自平衡检测方法研究[J]. *光学学报*, 2007, **27**(2):350~353
- 11 Wang Shimei, Liu Wenqing, Liu Jianguo *et al.*. The study of remote sensing CH₄ concentration based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006, **26**(2):221~224
汪世美,刘文清,刘建国等. 基于可调谐二极管激光吸收光谱遥测CH₄浓度[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, **26**(2):221~224
- 12 Chen Dong, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Tunable diode laser spectrometer system for fire gases sensing [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(11):1552~1556
陈东,刘文清,张玉钧等. 可调谐半导体激光光谱火灾气体探测系统[J]. *中国激光*, 2006, **33**(11):1552~1556
- 13 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. 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大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1):67~70
- 14 Wang Min, Zhang Yujun, Liu Wenqing *et al.*. Second-harmonic detection research with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Optical Technique*, 2005, **31**(2):279~281
王敏,张玉钧,刘文清等. 可调谐二极管激光吸收光谱二次谐波检测方法的研究[J]. *光学技术*, 2005, **31**(2):279~281
- 15 J. Wang, S. T. Sanders, J. B. Jeffries *et al.*. Oxygen measurements at high pressures with vertical cavity surface-emitting lasers [J]. *Appl. Phys. B*, 2001, **72**(7):865~872
- 16 H. P. Zappe, M. Hess, M. Moser. Narrow linewidth vertical-cavity surface-emitting lasers for oxygen detection [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(15):2475~2479
- 17 J. Wang, M. Majorov, D. S. Baer *et al.*. In-situ combustion measurements of CO with diode-laser absorption near 2.3 μm [J]. *Appl. Opt.*, 2000, **39**(30):5579~5589
- 18 X. Zhu, D. T. Cassidy. Modulation spectroscopy with a semiconductor diode laser by injection-current modulation [J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1997, **14**(8):1945~1950
- 19 Jacob Y. Wong, Santa Barbara. Oxygen measurement using visible radiation[P]. United States Patent: 4730112, 1988-11-19
- 20 L. S. Rothman, A. Barbe, D. Chris Benner *et al.*. The HITRAN molecular spectroscopic database: edition of 2000 including updates through 2001 [J]. *J. QS and R. T.*, 2003, **82**(1-4):5~41
- 21 K. J. Ritter, T. D. Wilkerson. High-resolution spectroscopy of the oxygen A band [J]. *J. Mol. Spectrosc.*, 1987, **121**:1~19
- 22 E. Schlosser, J. Wolfrum, V. Ebert *et al.*. In-situ determination of molecular oxygen concentrations in full-scale fire suppression tests using TDLAS [J]. *Proc. Combust. Inst.*, 2002, **29**:353~360
- 23 P. Vogel, V. Ebert. Near shot noise detection of oxygen in the A-Band with vertical cavity surface emitting lasers [J]. *Appl. Phys. B*, 2001, **72**:127~135