

文章编号: 0258-7025(2008)10-1567-06

光谱线宽对可调谐激光调制吸收光谱 技术测量 CO₂ 浓度的影响

李 宁 严建华 王 飞* 池 涌 岑可法

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要 在利用可调谐激光调制吸收光谱技术进行测量时, 气体参量改变将导致线宽变化, 从而影响二次谐波信号峰值的大小。针对于 Lorentz 线型, 给出了线宽变化对二次谐波峰值影响的理论分析及利用二次谐波信号峰谷比值进行修正的方法。在 10 cm 的吸收池内利用 1578.22 nm 处的吸收谱线对 CO₂ 进行了测量, 在不同调制幅度下验证了不同工况中线宽对二次谐波信号的影响。结果表明, 利用二次谐波峰谷比值确定调制系数进行修正可有效地减小由于工况改变时线宽变化对测量带来的影响, 当压力由 1.0×10^5 Pa 变化至 1.5×10^5 Pa 时, 修正前后的测量相对误差分别为 34.3% 与 1.8%; 当气体体积分数在 20%~100% 变化时, 修正前后的平均误差分别为 12.8% 与 1.8%。

关键词 测量; 可调谐半导体激光吸收光谱; 波长调制; 线宽变化; 二次谐波信号

中图分类号 O 433.5 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL20083510.1567

Effect of Linewidth on Measurement of CO₂ by Wavelength Modulation Absorption Spectrometry Using Tunable Diode Laser

Li Ning Yan Jianhua Wang Fei Chi Yong Cen Kefa

(State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract The gas concentration calculated from second harmonic signal would be affected by the variety of linewidth induced by different gas parameters during the measurement by wavelength modulation absorption spectrometry using tunable diode laser. The effect of linewidth variety on second harmonic signal for Lorentz lineshape was analyzed. A correction method using ratio of peak to valley from second harmonic signal was also given here. The experiment on CO₂ concentration at 1578.22 nm was carried out in a 10 cm absorption cell with different modulation amplitudes, gas pressures and concentrations to validate the effect of linewidth variety on second harmonic signal. The results show that the relative errors of gas concentration would be decreased from 34.3% to 1.8% by correction method when the pressure rises from 1.0×10^5 Pa to 1.5×10^5 Pa, and decreased from 12.8% to 1.8% by correction method when the gas concentration changes from 20% to 100%. The correction method can eliminate the effect of linewidth variety on gas measurement by second harmonic signal effectively.

Key words measurement; tunable diode laser absorption spectroscopy; wavelength modulation; linewidth variety; second harmonic signal

1 引 言

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术是基于分子吸收光谱理论上发展起来的气体测量

技术, 具有高光谱分辨率、高灵敏度、快速响应和不易受其他气体组分干扰等优点, 已成为快速在线气体检测的有效方法之一。TDLAS 结合波长调制技

收稿日期: 2008-02-18; 收到修改稿日期: 2008-04-07

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(60534030)和国家自然科学基金(50576082)资助课题。

作者简介: 李 宁(1981—), 男, 博士研究生, 主要从事可调谐激光吸收光谱测量方面的研究。E-mail: phoenixkyo@163.com

导师简介: 严建华(1962—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事废弃物无害化能源化利用, 燃烧诊断等工程应用方面的研究。

E-mail: yanjh@cmee.zju.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: wangfei@zju.edu.cn

术,可有效地降低测量环境中的噪声,进一步提高测量精度。目前,国内外学者已对 CO, CO₂, CH₄, NH₃ 等浓度的探测进行了大量的研究^[1~5],以及对 H₂O, O₂ 等气体谱线进行了温度测量^[6~8]。

由于测量环境的变化,如压力、气体组分浓度的改变等,会直接影响谱线宽度,从而改变调制系数,特别当测量环境变化剧烈时,测量结果会出现严重偏差,因此在测量中需对二次谐波峰值信号进行修正。本文介绍了测量的基本原理,以及在 Lorentz 线型下,压力、气体组分浓度变化时线宽改变给二次谐波峰值测量带来的影响,给出了利用测得的二次谐波信号峰谷比值计算得到调制系数的方法,并加以试验验证。

2 理论分析

当一束单色激光穿越气体介质时,其强度变化遵循 Beer-Lambert 定律^[1, 3~8]:

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp[-PS(T)\varphi XL], \quad (1)$$

式中 I_0 为参考激光强度; I_t 为透射过吸收气体后的激光强度; $S(T)$ 为谱线的线强度,表示谱线的吸收强度,只与温度有关; P 为气体的总压力; L 为激光在气体中传播的距离; X 为气体浓度; $\varphi(\nu)$ 为线型函数,描述被测吸收谱线的形状,与温度、总压力及气体中的各成分含量有关。

在很多应用场合,气体测量是在温度不高,压力在大气压力附近的环境中进行的,其线型可通过 Lorentz 函数描述。本文主要针对 Lorentz 线型进行分析试验,Lorentz 线型的线宽 $\Delta\nu_c$ ^[9]

$$\Delta\nu_c = P \sum X_B 2\gamma_{A-B} \left(\frac{T_{\text{ref}}}{T}\right)^n, \quad (2)$$

式中, A 为气体的种类; X_B 为碰撞干扰气体 B 的浓度; γ_{A-B} 是标况下的碰撞加宽系数; T_{ref} 和 T 分别为标况温度和实际温度; n 为温度变化系数。可见,随着测量环境中气体浓度、组分、温度和压力的变化,线宽值也将发生变化。

波长调制技术通过给激光器加载一个正弦变化的高频电压信号,使激光信号发生调制。光信号经过气体介质吸收,解调后得到的谐波信号进行分析。测量中常采用二次谐波信号峰值 P_{2f} 作为浓度测量的信号,如图 1 所示, G_{2f} 为二次谐波信号谷值。

J. Reid 等^[10]给出了二次谐波峰值的表达式

$$P_{2f} \propto \frac{XLI_0 SP}{\Delta\nu_c} \left\{ \frac{2}{m^2} \left[\frac{2+m^2}{(1+m^2)^{1/2}} - 2 \right] \right\}, \quad (3)$$

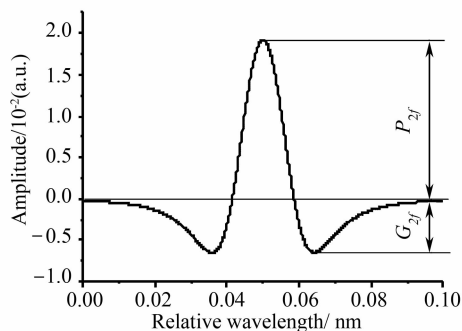


图 1 TDLAS 气体测量中的二次谐波信号

Fig. 1 Second harmonic signal from gas sensing by TDLAS method

式中 m 为调制系数,定义为调制幅度与线宽的比值。由(3)式可见二次谐波峰值与气体浓度成正比,通过标定后便可得实时的气体浓度值。但影响二次谐波峰值的因素众多,如气体压力、组分及浓度、温度(谱线强度)等,不仅作为独立参量影响二次谐波信号峰值,还通过对线宽的影响改变调制系数和二次谐波信号。在实际测量中,温度、压力等参量可通过测量得到,但气体组分及其浓度无法直接获得,因此实际应用中无法通过(2)式直接计算得到线宽值。

二次谐波信号波峰与波谷的比值 $N(N = P_{2f}/G_{2f})$ 只随调制系数 m 单调变化,即取决于采用的调制幅度和吸收谱线的线宽,变化规律如图 2 所示。因此只要计算得到二次谐波信号峰值与谷值的比值,便可从图 2 中对比得到测量中的调制系数。由于测量中调制幅度预先设定,因此只要得到调制系数的大小,便可了解在测量过程中线宽的变化情况。

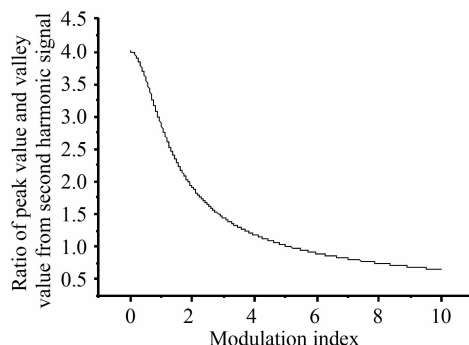


图 2 数值模拟的二次谐波信号峰谷比值随调制系数的变化情况

Fig. 2 Variety of peak, valley and their ratio as the modulation index in simulation

图 3 为数值模拟调制幅度不变的情况下,由线宽变化引起的二次谐波峰值的变化情况。在实际测

量中,首先在标定时确定气体浓度与二次谐波峰值的关系,并预先通过分析获得当前的调制系数。当测量中发现获得的二次谐波信号峰谷比值 N 发生明显变化时,说明目标谱线的线宽发生较大改变,测量结果存在错误,需将二次谐波峰值对应的气体浓度值进行修正。根据标定时和测量中得到的调制系数,利用图 3 计算出相应的修正值,代入原始气体浓度值进行修正。

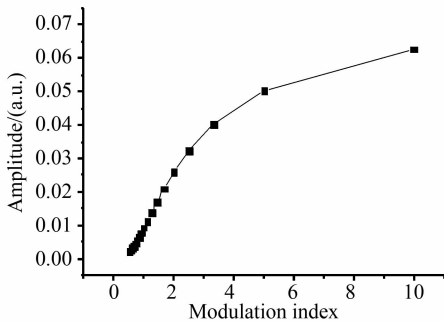


图 3 调制幅度不变时二次谐波峰值随调制系数的变化情况

Fig. 3 Variety of peak of second harmonic signal as modulation index at fixed modulation amplitude

3 线宽影响试验

3.1 试验系统

线宽变化对波长调制测量影响的试验系统如图 4 所示。

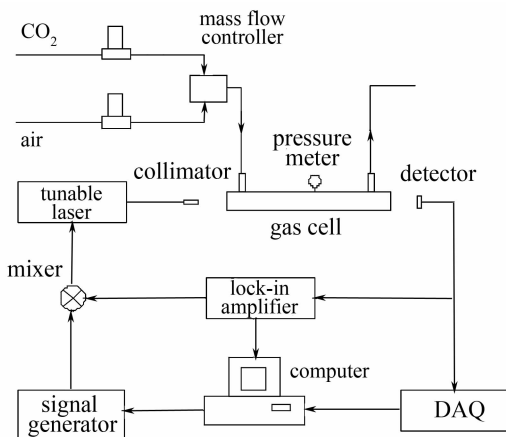


图 4 测量试验系统

Fig. 4 Gas concentration measurement setup

信号发生器产生低频扫描信号(50 Hz)与锁相放大器输出的正弦调制信号(5 kHz)混合后加载在垂直腔面发射激光二极管(VCSEL)的控制电路上,

使输出激光波长在位于 1578.22 nm 处的 CO₂ 谱线附近进行扫描和调制。输出的光束通过准直器准直后,射入载有目标探测气体的 10 cm 长的吸收池内,吸收池中心位置安装压力表以监测池内压力变化。透射出的光信号由光电探测器转化为电压信号,一部分输入至锁相放大器中进行解调制,以得到气体吸收的二次谐波信号,另一部分直接由高速数据采集卡(DAQ)进行采集,用于监测激光强度变化。最终由计算机进行实时显示和分析。

测量中 CO₂ 和空气的流量分别由质量流量计进行控制,通过改变两者的流量大小实现不同的混合气体浓度,并通过改变气瓶出口处的气体压力和阀门的开度实现吸收池的气体压力变化,读数通过压力表读出。

3.2 压力变化过程中线宽对测量的影响

试验中采用纯 CO₂ 气体,分别对 $1.0 \sim 1.5 \times 10^5$ Pa 范围内的 6 个压力工况进行测量。为了方便对比,测量分别在 4 mV 和 10 mV 调制电压下进行,其在常压时计算得到的调制系数分别为 0.94 与 2.35。图 5 给出了利用两个不同的调制电压,在各个压力工况下测量得到的二次谐波信号, $T = 296$ K, $L = 10$ cm。可见,利用 4 mV 调制电压测量得到的二次谐波线型较窄,因此采用小的调制系数有利于减少谱线间的相互干扰影响。

当调制电压为 4 mV 时,压力 1.5×10^5 Pa 时的二次谐波峰值与 1.0×10^5 Pa 的相比降低了 32%,而对于 10 mV 的调制电压,二次谐波峰值降低的幅度仅为 4%。这主要是由于在调制系数 2.2(调制电压 10 mV)附近时,其波峰值 P_{2f} 变化幅度与调制系数为 1(调制电压 4 mV)附近时相比较为平缓。当调制系数在 1.9~2.5 范围内时,二次谐波峰值变化幅度小于 1%。因此在调制系数 2.2 附近测量时,可在一定程度上降低由于调制系数的变化给二次谐波峰值带来的影响^[7]。当压力在 $1.0 \sim 1.5 \times 10^5$ Pa 范围内变化时,利用波峰与波谷的比值计算得到的调制系数分别由原先的 0.94 和 2.35,下降至 0.63 与 1.57。将不同压力工况下利用调制系数计算得到的线宽值与理论线宽值进行对比,其最大误差为 4.6%。利用得到的各种工况下的调制系数,根据图 3 分别对测量得到的二次谐波信号峰值进行修正。图 6 给出了在不同压力工况下修正前后的气体浓度($T = 296$ K, $L = 10$ cm)。可见,当压力为 1.5×10^5 Pa 时,调制电压 4 mV 与 10 mV 下的计算浓度值与实际值之间的相对误差在修正前分别为 34.

3%与3.4%,修正后分别减小为1.8%与0.8%,大

大增加了测量的精度。

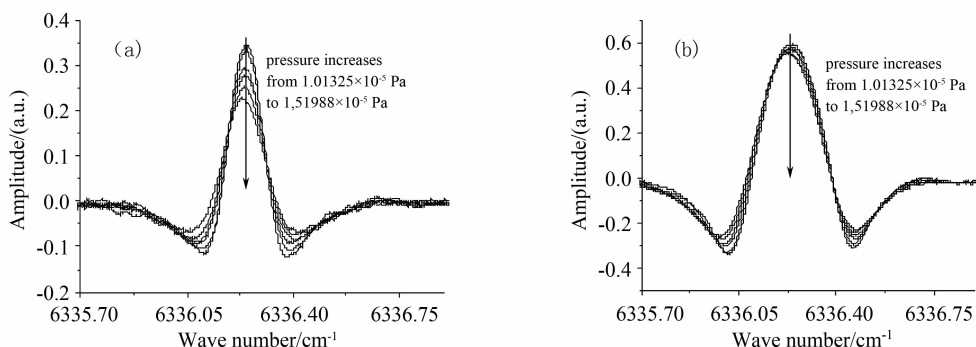


图5 压力在 $1.0\sim 1.5\times 10^5$ Pa范围时测量得到的二次谐波信号

(a) 调制电压为4 mV; (b) 调制电压为10 mV

Fig. 5 Measured second harmonic signal at pressure of $1.0\sim 1.5\times 10^5$ Pa
Modulation voltage of (a)4 mV and (b) 10 mV

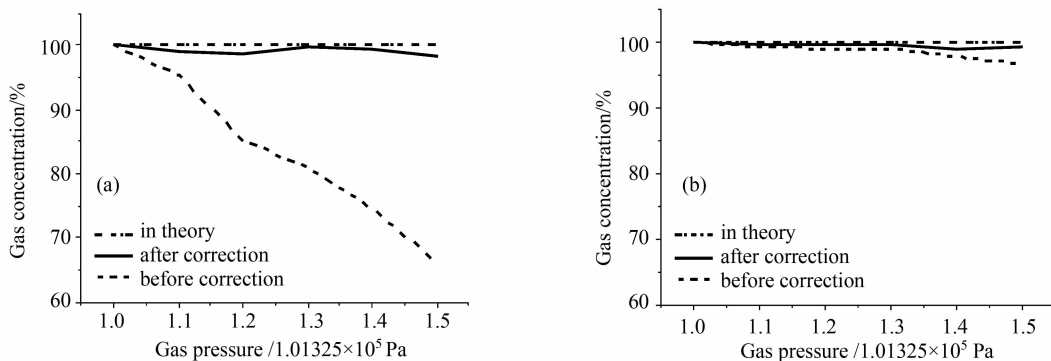


图6 压力在 $1.0\sim 1.5\times 10^5$ Pa范围时气体浓度值的计算结果

(a) 调制电压为4 mV; (b) 调制电压为10 mV

Fig. 6 Comparison of gas concentration measurement results before and after correction at pressure of $1.0\sim 1.5\times 10^5$ Pa
Modulation voltage of (a)4 mV and (b) 10 mV

3.3 气体浓度变化过程中线宽对测量的影响

由气体浓度变化导致的线宽改变对二次谐波峰值影响的试验在常压下进行,通过改变 CO_2 和空气的流量设定混合气中 CO_2 的浓度。为了使得测量结果更加明显,测量中 CO_2 体积分数从20%变化至100%。测量中仍然采用4 mV和10 mV调制电压,分别代表调制系数在0.9和2.2附近时得到的测量结果。得到的二次谐波信号变化情况如图7所示, $T=296\text{K}$, $L=10\text{cm}$ 。

在 CO_2 体积分数从20%变化至100%时,不同调制电压下测量得到的二次谐波峰值和谷值均随浓度的增加而增大,但具有一定的非线性,这主要是由于线宽变化引起的。通过计算可知,体积分数为20%时的线宽值与体积分数为100%时的线宽值相比,降低了约23%。在调制电压为4 mV与10 mV

下,通过由二次谐波信号峰谷比值确定的线宽值与理论值之间的最大误差为3.8%。依然利用测量分析得到的调制系数对气体浓度信号进行修正,其修正前后的结果如图8所示, $T=296\text{K}$, $L=10\text{cm}$ 。

当调制电压为4 mV时,修正前后的气体浓度测量的最大误差从32%降至3.5%,平均误差从12.8%降至1.8%;当调制电压为10 mV时,修正前后的气体浓度测量的最大误差从9.1%降至2.2%,平均误差从4.7%降至1.1%。可见,在浓度变化范围较大时,应当考虑线宽变化对二次谐波信号的影响,减小测量误差。同样,当调制系数取值比较适当时,如在2.2附近时,浓度改变所带来的线宽变化给测量带来的不利影响较小。而对于需要采用较小的调制系数以减小谱线之间相互干扰的情况,考虑线宽变化对二次谐波的影响是非常必要的。

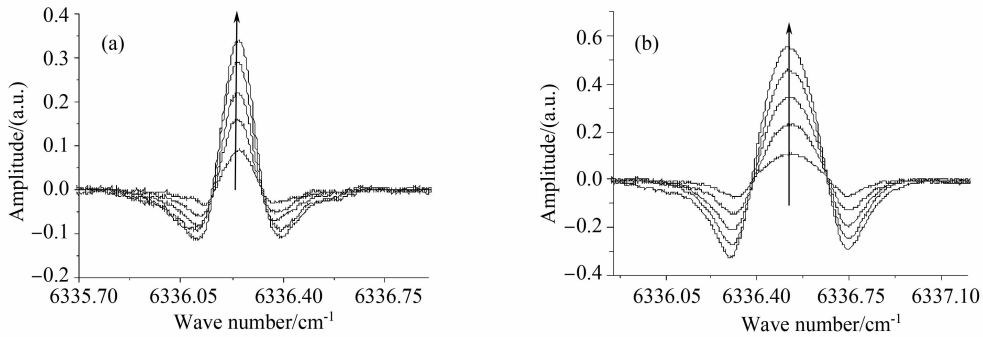


图 7 体积分数在 20%~100% 范围时测量得到的二次谐波信号

(a) 调制电压为 4 mV; (b) 调制电压为 10 mV

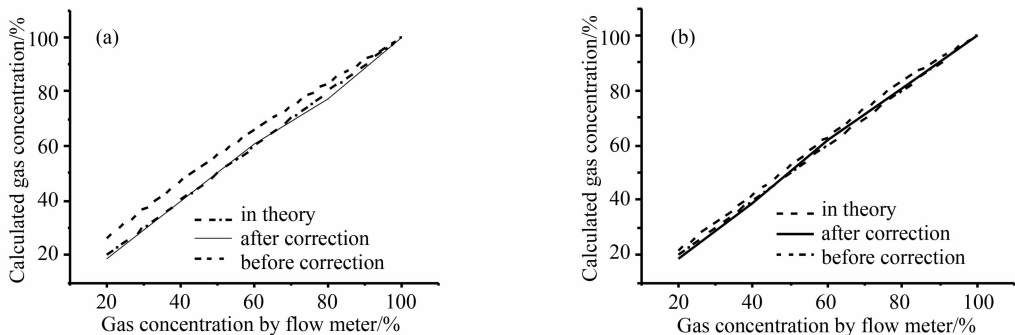
Fig. 7 Measured second harmonic signal during concentration of 20%~100%
Modulation voltage of (a) 4 mV and (b) 10 mV

图 8 体积分数在 20%~100% 范围时修正前后气体浓度值计算结果

(a) 调制电压为 4 mV; (b) 调制电压为 10 mV

Fig. 8 Comparison of gas concentration measurement results before and
after correction during CO₂ concentration of 20%~100%
Modulation voltage of (a) 4 mV and (b) 10 mV

参 考 文 献

4 结 论

通过利用不同调制系数,对不同气体压力和浓度导致线宽变化对测量的影响进行了试验。研究表明,借助于二次谐波信号峰值与谷值的比值计算得到的调制系数对利用二次谐波峰值测量气体浓度结果进行修正,可有效地消除由于气体压力、组分浓度等测量环境变化所导致的线宽变化给谐波测量带来的影响,大大提高测量的准确性。在调制系数接近于 2.2 时,由于压力、浓度等导致的线宽变化对二次谐波峰值的影响较小,对于二次谐波测量有利。由于采用的垂直腔面发射激光二极管无温控装置,因此激光强度稳定性受到了一定的影响,测量中达到最小可探测吸收约为 1×10^{-4} 。在长为 10 cm 的气体吸收池内,可检测到的最低 CO₂ 体积分数约为 0.8%。

- 1 R. M. Mihalcea, D. S. Baer, R. K. Hanson. Diode laser sensor for measurements of CO, CO₂, and CH₄ in combustion flows [J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(33): 8745~8752
- 2 D. M. Sonnenfroh, M. G. Allen. Observation of CO and CO₂ absorption near 1.57 mm with an external-cavity diode laser [J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(15): 3298~3300
- 3 Chen Dong, Liu Wenqing, Zhang Yujun, et al.. Tunable diode laser spectroscopy 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
- 4 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的大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 67~70
- 5 M. E. Webber, D. S. Baer, R. K. Hanson. Ammonia monitoring near 1.5 mm with diode-laser absorption sensors [J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(12): 2031~2042
- 6 X. Zhou, X. Liu, J. B. Jeffries et al.. Development of a sensor for temperature and water concentration in combustion gases using a single tunable diode laser [J]. *Measur. Sci. and Technol.*, 2003, **14**: 1459~1468

- 7 J. T. C. Liu, J. B. Jeffries, R. K. Hanson. Wavelength modulation absorption spectroscopy with $2f$ detection using multiplexed diode lasers for rapid temperature measurements in gaseous flows[J]. *Appl. Phys. B*, 2004, **78**: 503~511
- 8 Wang Jian, Huang Wei, Gu Haitao *et al.*. Gas temperature measurement with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(9): 1639~1642
王 健, 黄 伟, 顾海涛等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量气体温度[J]. *光学学报*, 2007, **27**(9): 1639~1642
- 9 L. S. Rothman, C. P. Rinsland, A. Goldman *et al.*. The HITRAN molecular spectroscopic database and HAWKS (HITRAN atmospheric workstation): 1996 edition[J]. *J. of QS & RT*, 1998, **60**(5): 665~710
- 10 J. Reid, D. Labrie. Second harmonic detection with tunable diode lasers-Comparison of experiment and theory[J]. *Appl. Phys. B*, 1981, **26**: 203~210