

# 基于太赫兹时域光谱技术比例法解调氨气浓度的研究

何全华 贾大功 张红霞 李泉 韩家广 张以谟

(天津大学精密仪器与光电子工程学院光电信息技术教育部重点实验室, 天津 300072)

**摘要** 太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术因具有动态范围大、灵敏度和信噪比高等优点在气体检测领域中日益受到重视,然而检测系统内水对太赫兹波的强烈吸收会对气体解调结果产生严重影响。在常温常压、检测系统内有水气存在的情况下利用 THz-TDS 技术对不同浓度的氨气进行定量检测,并提出一种比例法浓度解调方法降低了水气对氨气浓度解调的影响。为了验证提出算法的有效性,与直接差分法和湿度补偿法两种浓度解调方法进行了比较。结果表明,当氨气与太赫兹波的作用光程为 96 mm 时,利用比例法可以使气体检测灵敏度提高为 33.0 mg/m<sup>3</sup>,浓度反演误差控制在 48.2 mg/m<sup>3</sup> 以内,相比直接差分法和湿度补偿法浓度反演误差降低达 84.6% 和 77.4%。

**关键词** 传感器; 气体定量检测; 比例法浓度解调; 太赫兹时域光谱技术; 氨气

**中图分类号** TN29 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201340.0915002

## Study on Ratio Demodulation for Ammonia Concentration Measurement Based on THz-TDS

He Quanhua Jia Dagong Zhang Hongxia Li Quan Han Jiaguang Zhang Yimo

(Key Laboratory of Opto-Electronic Information Technology, Ministry of Education,

School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072)

**Abstract** Terahertz time-domain spectroscopy (THz-TDS) technology has attracted enormous research interest in recent years due to its advantages of large dynamic range, high sensitivity and signal-noise rate (SNR), etc. However, the strong absorption of water vapor to terahertz wave has great impact on gas concentration demodulation results. In this paper, a quantitative analysis of different concentrations of ammonia is conducted on using THz-TDS at room temperature and pressure with the presence of water vapor in the measurement system. We propose and demonstrate a ratio demodulation method for the ammonia concentration and it effectively reduces the influence of water vapor compared with the difference method and the humidity compensation method. The experimental results show that the detection sensitivity increases to 33.0 mg/m<sup>3</sup> and the concentration retrieval error can be controlled within 48.2 mg/m<sup>3</sup> when the interaction length between the gas and THz wave is 96 mm. The concentration retrieval error is reduced by 84.6% and 77.4% compared with the difference method and the humidity compensation method respectively.

**Key words** sensors; gas quantitative detection; ratio demodulation for ammonia concentration; terahertz time-domain spectroscopy technology; ammonia

**OCIS codes** 300.6495; 120.1880; 010.1290; 280.1120

## 1 引言

太赫兹时域光谱(THz-TDS)技术具有信噪比高、频带宽和动态范围大等优势,与其他的气体浓度

传感技术<sup>[1]</sup>相比, THz-TDS 技术可同时检测的气体种类更多,得到的气体吸收峰更尖锐,并且线型重叠更少,因此在有毒有害气体的检测方面受到了越

**收稿日期**: 2013-04-02; **收到修改稿日期**: 2013-05-09

**基金项目**: 国家 973 计划(2010CB327604, 2010CB327806)、天津市科技支撑重点项目(11ZCKFSF00400)、中俄(NSFC-RFBR)合作交流项目(61111120099)

**作者简介**: 何全华(1987—),男,硕士研究生,主要从事气体浓度传感和光纤传感等方面的研究。

E-mail: quanhuah@126.com

**导师简介**: 贾大功(1972—),男,博士,副教授,主要从事无源光互连器件、光纤传感和光电检测技术等方面的研究。

E-mail: dagongjia@tju.edu.cn

来越多的重视<sup>[2]</sup>。然而,室温下检测系统内水气存在会严重影响气体的浓度解调结果,这主要是因为水对太赫兹波吸收强烈,所以如何降低水气的影响是太赫兹气体检测技术的难点<sup>[3-4]</sup>。目前常见解决方法是利用真空腔等装置隔离水气的影响<sup>[5-7]</sup>,但复杂的操作不利于太赫兹气体检测的实用化。因此,研究降低检测系统内水分的影响,对于提高有害气体的检测精度具有重要的意义。

本文以氨气为例,在常温常压检测系统内存在水气的情况下研究通过改进气体浓度解调方法来降低水的影响,以提高气体浓度检测精度。氨气是冶金、石油化工和航天太空等领域中重点检测的有害气体之一<sup>[8]</sup>,工作场所氨气的最大允许浓度仅为14.0 mg/m<sup>3</sup><sup>[9]</sup>,因此对氨气的检测十分必要。同时,氨气是一种极性分子气体,在太赫兹波段具有明显的吸收峰,非常适合利用 THz-TDS 技术进行检测<sup>[10]</sup>。为此,提出了一种比例法浓度解调方法来降低水分的影响。在不使用操作复杂的抽真空装置的情况下,与常规气体解调方法相比,比例法有效地降低了检测系统内水分影响,得到了较好的浓度解调结果。比例法不仅适用带有干燥装置的气体检测系统中,还可以在常温常压大气环境下(水气体积分数

在 2.5%以内)检测气体,很好地推进了 THz-TDS 技术在气体检测中的实用化进程。

## 2 实验装置

采用的 THz-TDS 系统的装置原理图如图 1 所示,其中太赫兹光源和探测器都是基于光电导天线式原理。飞秒激光器发出的光束由分束器分为两束,一束为抽运光,另一束为探测光。探测器输出信号经过后置电流放大器和锁相放大器后输入计算机进行处理。气室是气体检测系统中的关键器件,为圆柱体,长 96 mm,两端窗口直径 50 mm,实物照片如图 1 所示。为了增加气室对太赫兹波的透过能力,同时保证气室结构的稳固性,气室两端的窗口材料均选择为 2 mm 厚聚四氟乙烯<sup>[11]</sup>。实验过程中,为减小气体检测系统中水分含量,并提高信噪比<sup>[12]</sup>,将整套太赫兹检测装置放置在防水罩内[见图 1 虚线框内],并持续冲入干燥空气,防水罩内温度维持在 298.15 K,水气体积浓度在 3486 mg/m<sup>3</sup> 以内,其波动范围控制在 697 mg/m<sup>3</sup> 以内。为了监测防水罩内水分的波动情况,在防水罩内放置高精度湿度计,在每次测量过程中,将数次记录的湿度值平均值作为本次测量的湿度值。

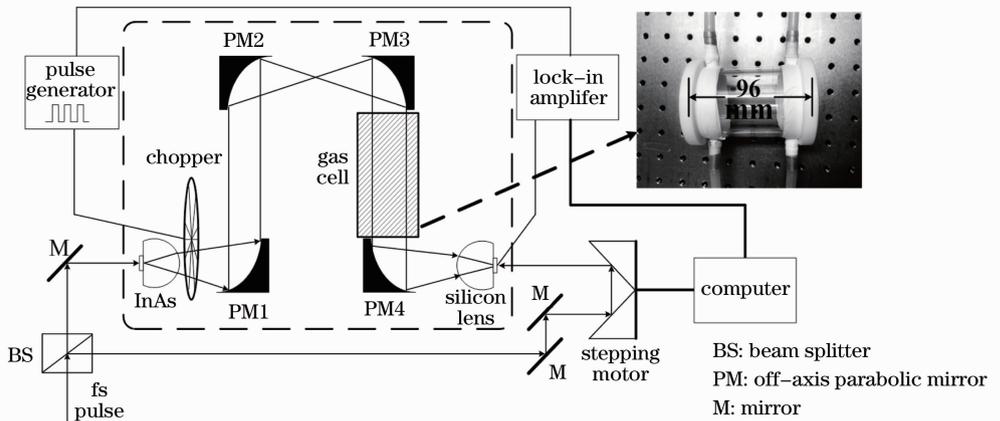


图 1 太赫兹时域光谱系统装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of THz-TDS system

依据朗伯-比尔定律,光源输出功率不稳定性  $dI_0/I_0$  与气体浓度解调误差  $\delta_c$  之间的关系为:

$$\delta_c = dI_0/I_0 / [\ln(I_0/I)], \quad (1)$$

式中  $I_0$  为入射光辐射强度; $I$  为透射光辐射强度。实验系统中飞秒激光器输出功率的不稳定性小于 0.5%,当实验中氨气体积浓度为 2913 mg/m<sup>3</sup> 时,因其吸收造成的光强衰减率约为 52%,根据(1)式,气体解调误差小于 0.68%。

由于气体吸收峰的半峰全宽很窄,因此系统光

谱分辨率的选取对实验结果的影响很大<sup>[11]</sup>。为了兼顾系统检测的精度和速度,应根据实验环境和实验目的来选择系统光谱分辨率。系统的光谱分辨率  $F_0$  与采样时间  $T$  之间的关系为

$$F_0 = F_s/N = 1/(NT_s) = 1/T, \quad (2)$$

式中  $N$  为总采样点数, $F_s$  为采样频率, $T_s$  为采样间隔并且  $F_s = 1/T_s$ 。

为了对比不同光谱分辨率下相邻吸收峰之间的辨别情况,给出了 0.5~2 THz 波段范围内相同浓

度的水气在光谱分辨率分别为 10、20、30、40、50 GHz 时吸收光谱的对比图,如图 2 所示。从图 2 可以看出,光谱分辨率越小,气体吸收峰峰值越高,半峰全宽越窄,相邻峰峰间的分辨效果越好。在综合考虑气体吸收峰的分辨效果、系统噪声和系统稳定性后<sup>[12]</sup>实验系统的光谱分辨率选择为 10 GHz。

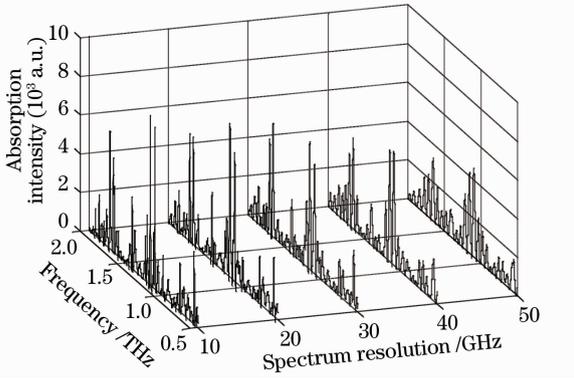


图 2 不同光谱分辨率下气体吸收谱对比图

Fig. 2 Comparison chart of absorption spectra with different spectral resolutions

### 3 实验结果及浓度解调算法分析

将参考光谱在 1.765 THz 处的光谱强度作为输出信号最大值,将系统噪声均方差的 2 倍作为输出最小值,得到在 1.765 THz 处动态范围为 27 dB,该动态范围已经覆盖当前实验的测试范围。

在实验条件不变的情况下,以 291.3 mg/m<sup>3</sup> 为梯度依次向气室内充入体积浓度为 582.5~2913 mg/m<sup>3</sup> 的九组氨气,并采集吸收光谱,每组浓度重复采集 10 次,测量得到各个浓度下的变异系数(CV)如图 3 所示。

从图 3 可以看到,系统的重复性小于 0.025。体积浓度为 2913 mg/m<sup>3</sup> 氨气的实际吸收光谱如图 4 所示,其中 1 和 2 吸收峰分别为水分在 1.098 THz 和 1.164 THz 处的特征吸收峰,3 吸收峰为氨气在

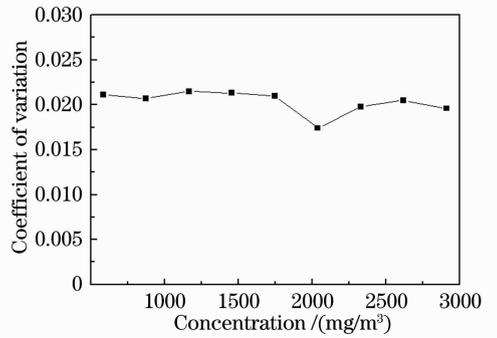


图 3 测试系统重复性

Fig. 3 Repeatability of measurement system

1.765 THz 处的特征吸收峰。

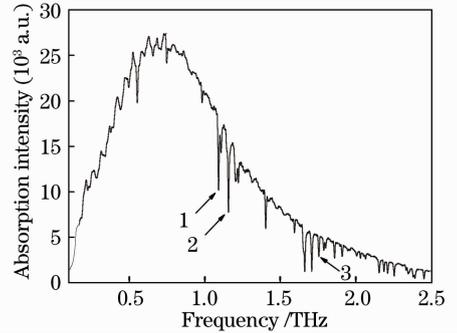


图 4 氨气的实验吸收光谱

Fig. 4 Experimental absorption spectrum of ammonia

常规气体浓度解调方法是直接差分法<sup>[13]</sup>,即将参考光谱  $f_{\text{ref}}(\nu_0)$  与样品光谱  $f_{\text{sam}}(\nu_0)$  相减,去除基线和背景噪声,再经过洛伦兹拟合便得到氨气特征吸收峰的峰值强度  $f_{\text{dif}}(\nu_0)$ ,表示为:

$$f_{\text{dif}}(\nu_0) = f_{\text{ref}}(\nu_0) - f_{\text{sam}}(\nu_0), \quad (3)$$

式中  $\nu_0 = 1.765$  THz。

直接差分法得到的 2913 mg/m<sup>3</sup> 氨气吸收光谱如图 5(a)所示,图 5 中 1、2、3 所指的吸收峰分别是图 4 中 1、2 和 3 特征吸收峰。氨气吸收峰强度与对应浓度之间的最小二乘拟合曲线如图 6 中 a 线所

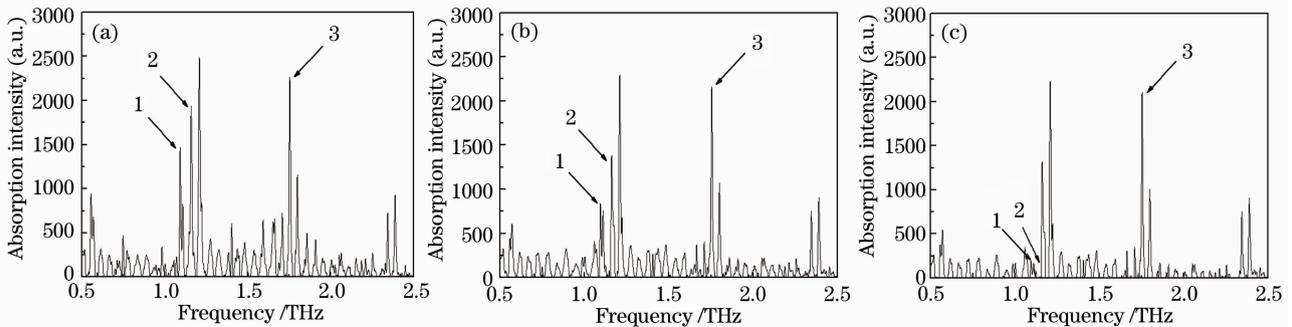


图 5 三种处理方法吸收光谱对比图。(a) 直接差分法; (b) 湿度补偿法; (c) 比例法

Fig. 5 Comparison of absorption spectrum by three methods. (a) Difference method; (b) humidity compensation method; (c) ratio method

示,图中横坐标是氨气浓度,纵坐标是不同浓度下吸收峰的强度,最小二乘拟合均方差为 127.7,对应灵敏度为 157.1 mg/m<sup>3</sup>。将直接差分法得到的氨气吸收峰强度值与对应最小二乘拟合值的强度偏差转换为浓度解调误差,如图 6 插图中 a 曲线所示,横纵坐

标均为氨气浓度。

利用直接差分法得到的浓度解调结果进行氨气浓度反演,反演后浓度的误差值如表 1 第二行所示。表 1 最后一列表示 4 组不同氨气浓度反演后误差的平均值。

表 1 三种方法的浓度误差结果对比 (单位: mg/m<sup>3</sup>)

Table 1 Comparison of concentration retrieval error by three methods (unit: mg/m<sup>3</sup>)

Concentration	728.1	1310.6	2184.3	2766.8	Average
Difference method	270.8	68.2	117.4	168.5	156.2
Humidity compensation method	207.0	76.7	57.3	83.3	106.1
Ratio demodulation method	9.1	25.9	12.6	48.2	24.0

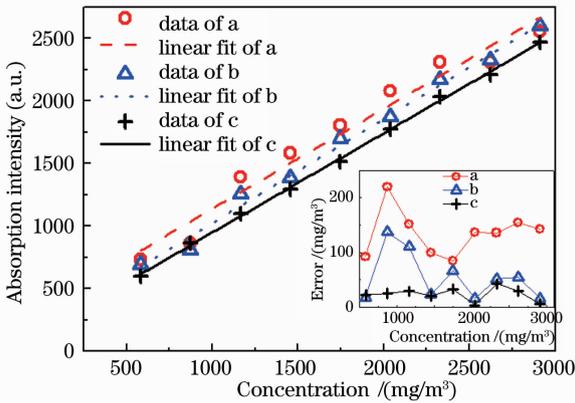


图 6 吸收峰强度与对应浓度的最小二乘拟合曲线(插图为浓度解调误差关系图)。(a)直接差分法;(b)湿度补偿法;(c)比例法

Fig. 6 Least square fitting curve between the value of absorption peak intensity and concentration (the insert figure shows the demodulation error of the concentration). (a) Difference method; (b) humidity compensation method; (c) ratio demodulation method

由表 1 第二行可知,直接差分法得到的解调误差最大值达到了 270.8 mg/m<sup>3</sup>。误差主要是由两次测量中防水罩内水气浓度波动造成的。尽管实验过程中严格控制干燥空气中的水分含量,仍然有部分水分无法清除,且该部分水分浓度不断地波动,影响了氨气浓度测量。为了进一步降低测试系统内水分的影响,解调过程中以测试系统中湿度计的显示数为依据,来降低多余水分的影响。因此,提出第二种浓度解调方法,湿度补偿法,即参考光谱  $f_{ref}(v_0)$  与样品光谱  $f_{sam}(v_0)$  相减,再根据所得防水罩内的湿度计显示值消去两次测量中防水罩内水分含量之差  $f_{ins}(v_0)$ ,湿度补偿法解调得到的吸收峰强度  $f_{com}(v_0)$  表示为:

$$f_{com}(v_0) = f_{ref}(v_0) - f_{sam}(v_0) - f_{ins}(v_0). \quad (4)$$

湿度补偿法得到的 291.3 mg/m<sup>3</sup> 氨气吸收光

谱如图 5(b)所示,氨气吸收峰强度与对应浓度之间的最小二乘拟合曲线如图 6 中 b 曲线所示,最小二乘拟合均方差为 64.7,对应灵敏度为 77.6 mg/m<sup>3</sup>。从图 6 插图中可以看到,采用该方法解调后,解调浓度误差值已经明显减小。利用该方法进行浓度反演得到的解调误差如表 1 第三行所示,可见浓度反演误差最大值为 207.0 mg/m<sup>3</sup>,浓度反演误差平均值为 106.1 mg/m<sup>3</sup>,相比较直接差分法误差值减少了 32.1%。尽管采用上述方法提高了氨气浓度解调的灵敏度,但是从实验过程分析可知,还有部分水分的影响没有消除,主要是因为上述方法中消除水分是按照湿度计的显示数为依据,而测试过程中,湿度计显示数值是测试系统中水分变化的平均值,不是水分的实时真实浓度值。为此,提出一种新的浓度解调算法去消除测试系统中水分的影响。

通过分析 HITRAN2004 气体光谱数据库,发现氨气和水在 1.0~2.0 THz 范围内的理论吸收谱线有一定的重叠,具体吸收谱线如图 7 所示,其中实线是氨气的吸收谱线,虚线是水的吸收谱线。从图 7 可知,在氨气的 4 条吸收峰中,1.765 THz 处的吸收峰受水的干扰最小,但是该处还是存在水分的

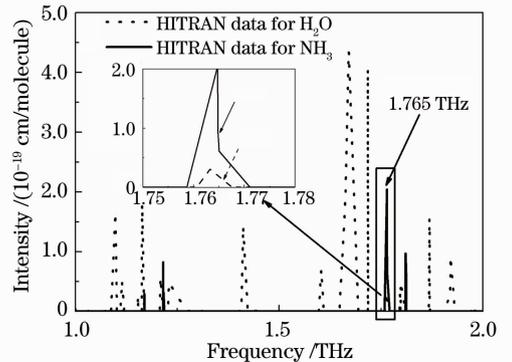


图 7 水与氨气吸收谱线对比图

Fig. 7 Comparison of absorption spectrum of water and ammonia

影响。在实际氨气测试过程中,为了精确地得到氨气的浓度值,该部分的水的影响必须消除。同时,还发现对于同一套检测系统所测的水气吸收光谱中,不同频谱位置处水气的光谱强度比是一个与水气浓度无关的定值。即:在不考虑太赫兹光源光强波动的情况下,假设太赫兹光源光谱在 1.098, 1.164, 1.765 THz 处的光谱强度分别为  $I_1, I_2$  和  $I_3$ , 经过水气吸收后的光谱在上述三个频谱位置处的光强分别为  $I'_1, I'_2$  和  $I'_3$ , 三个频谱位置处水分的吸收系数分别为  $\alpha_1, \alpha_2$  和  $\alpha_3$ , 则根据朗伯比尔定律,三者之间的关系式可写成下式:

$$\begin{cases} K_1 = \frac{I'_3}{I'_1} = \frac{I_3}{I_1} \exp(\alpha_3 - \alpha_1) \\ K_2 = \frac{I'_2}{I'_1} = \frac{I_2}{I_1} \exp(\alpha_2 - \alpha_1) \end{cases} \quad (5)$$

由(5)式可知,三个频谱位置处的光谱强度比与水气浓度无关。因此只要测出水在特征吸收峰 1.098 THz 或 1.164 THz 处的吸收强度,便可以得到水在 1.765 THz 处的吸收强度,从而在氨气的浓度解调中消除水分对氨气浓度测试的影响,这就是比例法浓度解调算法的原理。

根据比例法浓度解调算法,氨气在 1.765 THz 处的吸收峰的峰值强度  $f_{\text{rat}}(\nu_0)$  可以表示为

$$f_{\text{rat}}(\nu_0) = f_{\text{ref}}(\nu_0) - f_{\text{sam}}(\nu_0) - [K_1 f_{\text{H}_2\text{O}}(\nu_1) + K_2 f_{\text{H}_2\text{O}}(\nu_2)]/2, \quad (6)$$

式中  $\nu_0 = 1.765$  THz,  $\nu_1 = 1.098$  THz,  $\nu_2 = 1.164$  THz,  $f_{\text{H}_2\text{O}}(\nu)$  表示为按照直接差分法得到的在频率  $\nu$  处吸收峰的峰值强度。

比例法得到的氨气吸收光谱如图 5(c) 所示。氨气吸收峰强度与对应浓度之间的最小二乘拟合曲线如图 6 中 c 曲线所示,最小二乘拟合均方差为 24.4, 对应灵敏度为 33.0 mg/m<sup>3</sup>, 相比直接差分法和湿度补偿法,灵敏度显著提高,从图 6 插图中也看到,采用该方法解调后,浓度解调误差值比前两种方法的误差值显著降低,说明解调后氨气峰值强度与最小二乘拟合值比较吻合。进行浓度反演后,得到的反演误差如表 1 第四行所示,最大值为 48.2 mg/m<sup>3</sup>, 误差平均值为 24.0 mg/m<sup>3</sup>, 相比直接差分法和湿度补偿法,分别下降了 84.6% 和 77.4%。通过对比三种解调结果可知,比例法所得浓度反演误差最小,解调灵敏度最高,测试系统内水分的影响被有效降低。

## 4 结 论

在常温常压有水气存在的情况下,利用 THz-

TDS 技术对不同浓度的氨气进行了定量检测。根据水的吸收光谱中各吸收峰之间的峰值强度存在的比例关系,提出了比例法气体浓度解调方法,有效的降低了水气对氨气解调的影响。实验结果表明,与常规气体解调方法相比,比例法得到的浓度反演误差降低了 84.6%, 检测灵敏度提高为 33.0 mg/m<sup>3</sup>。本法还可以应用在基于太赫兹技术的其他气体检测中,可有效降低检测系统内水气的影响,推进了太赫兹气体检测技术的实用化。

## 参 考 文 献

- Jia Dagong, Liu Kun, Jing Wencai, *et al.*. Method of gas detection based on intra-cavity erbium-doped fiber laser [J]. Chinese J Lasers, 2009, 36(9): 2384-2387.
- 贾大功, 刘 琨, 井文才, 等. 基于环腔光纤激光器的气体检测方法[J]. 中国激光, 2009, 36(9): 2384-2387.
- Wu Liang, Ling Furi, Liu Jinsong, *et al.*. Detection of gases with terahertz spectroscopy techniques [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2009, 46(7): 29-35.
- 吴 亮, 凌福日, 刘劲松, 等. 太赫兹光谱技术在气体检测中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2009, 46(7): 29-35.
- Joseph S Melinger, Yihong Yang, Mahboubeh Mandehgar, *et al.*. THz detection of small molecule vapors in the atmospheric transmission windows[J]. Opt Express, 2012, 20(6): 6788-6807.
- Megan R Leahy-Hoppa, Michael J Fitch, Robert Oslander. Terahertz spectroscopy techniques for explosives detection [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2009, 395(2): 247-257.
- S A Harmon, R A Cheville. Part-per-million gas detection from long-baseline THz spectroscopy [J]. Appl Phys Lett, 2004, 85(11): 2128-2130.
- Haibo Liu, Yunqing Chen, Tao Yuan, *et al.*. Quantitative analysis of ammonia by THz time-domain spectroscopy [C]. SPIE, 2004, 5268: 43-52.
- Hiroimichi Hoshina, Takamasa Seta, Toshiyuki Iwamoto, *et al.*. Precise measurement of pressure broadening parameters for water vapor with a terahertz time-domain spectrometer [J]. J Quant Spectrosc Ra, 2008, 109(12-13): 2303-2314.
- Brian J Drouin, Shanshan Yu, John C Pearson, *et al.*. Terahertz spectroscopy for space applications: 2.5~2.7 THz spectra of HD, H<sub>2</sub>O and NH<sub>3</sub> [J]. J Mol Struct, 2011, 1006(1-3): 2-12.
- Zheng Jianxu, Guan Yongchuan, Ran Huili, *et al.*. Application and research progress of ammonia sensor [J]. New Chemical Materials, 2010, 38(2): 6-8.
- 郑建旭, 管永川, 冉慧丽, 等. 氨气传感器的应用和研究进展 [J]. 化工新型材料, 2010, 38(2): 6-8.
- H Harde, J Zhao, M Wolff, *et al.*. THz time-domain spectroscopy on ammonia [J]. J Phys Chem A, 2001, 105(25): 6038-6047.
- Li Qi, Chi Xin, Shan Jixin, *et al.*. Terahertz absorption characteristics of polytetrafluoroethylene [J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(5): 756-759.
- 李 琦, 迟 欣, 单纪鑫, 等. 聚四氟乙烯材料的太赫兹特性 [J]. 中国激光, 2008, 35(5): 756-759.
- Li Meng, He Mingxia, Tian Zhen. Studies on signal-to-noise ratio standardization for THz time-domain spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(3): 606-609.
- 李 萌, 何明霞, 田 震. 太赫兹时域频谱信噪比分析与规范性研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 606-609.
- Hu Ying, Wang Xiaohong, Guo Lantao, *et al.*. Terahertz time-domain spectroscopic study of carbon monoxide [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2006, 26(6): 1008-1011.
- 胡 颖, 王晓红, 郭澜涛, 等. 一氧化碳的太赫兹时域光谱研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2006, 26(6): 1008-1011.