

基于可调谐半导体激光光谱大气 CO₂ 监测仪

袁 松 阚瑞峰 何亚柏 姚 路 许振宇 阮 俊 何俊峰 魏 敏 李明星 贾良权 刘建国*

(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 中红外为分子的基频吸收带, 利用可调谐二极管吸收光谱(TDLAS)技术, 扫描气体的单根吸收谱线, 可以对温室气体进行高灵敏度探测。介绍了利用 2704 nm 波段激光器结合直接吸收的方法对温室气体进行探测的小型化光谱仪的研制。利用数字信号处理器(DSP)对吸收信号进行采集处理, 并根据环境温度值和海拔高度对气体吸收浓度进行校正, 同时对激光器波长进行锁定, 保证了探测精度, 最后对结果数据进行存储。系统采用电池供电, 响应时间为 1.6 s, 检测限为 5×10^{-7} , 实验对系统进行了长时间测试, 验证了系统的稳定性和可行性。

关键词 测量; 可调谐二极管吸收光谱; 直接吸收; 信号采集处理; 波长锁定

中图分类号 O463 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/CJL201441.1208003

Tunable Diode Laser Spectroscopy System for Carbon Dioxide Monitoring

Yuan Song Kan Ruifeng He Yabai Yao Lu Xu Zhenyu Ruan Jun He Junfeng
Wei Min Li Mingxing Jia Liangquan Liu Jianguo

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Mid-infrared spectrum region is the fundamental absorption band of molecules. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology can be applied to detect greenhouse gas sensitively by scanning a single molecular absorption line. A miniaturized system based on the combination of direct absorption method and a 2704 nm band laser is presented, which is utilized to monitor carbon dioxide. Also, the digital signal processor (DSP) data acquisition system can be applied to acquire and process the absorption signal, as well as to revise the concentration according to the environment temperature and altitude. In order to eliminate the shift of wavelength and ensure the detection accuracy, the wavelength locking module is used and finally a SD card is used for data storage. The system is powered by a battery, the response time is 1.6 s and the detection limit is 5×10^{-7} . It takes a long time to test the system, which ensures its stability and feasibility.

Key words measurement; tunable diode laser spectroscopy system; direct absorption; data acquisition and processing; wavelength locking

OCIS codes 120.4640; 300.6340; 140.5960; 280.1120

1 引言

我国目前在环境变化监测技术体系建设方面与

欧美等国有较大差距, 被列入减排气体的温室气体缺乏监测手段, 在监测仪器设备方面落后很多。为

收稿日期: 2014-07-15; 收到修改稿日期: 2014-07-31

基金项目: 国家 973 计划(2013CB632803)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05040102)

作者简介: 袁 松(1986—), 男, 博士研究生, 主要从事燃烧过程重要组分的激光光谱测量与温度修正方法等方面的研究。E-mail: syuan@aiofm.ac.cn

导师简介: 阚瑞峰(1977—), 男, 博士, 副研究员, 主要从事光学与光谱学监测方法等方面的研究。

E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

了准确监测与评估温室气体的排放量,研究其机理和影响因素,缓解我国由于经济发展对环境带来的压力,开发温室气体的监测仪器十分必要。

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)是一种具有高分辨率、高灵敏度、快速检测特点的气体检测技术^[1-2],利用半导体激光窄线宽、快速调谐特性,通过扫描目标气体的一条独立吸收线实现对气体浓度的快速检测^[3]。本文介绍了用于大气 CO₂ 含量监测的小型化可调谐二极管激光吸收光谱仪的研制,利用 CO₂ 在 2.7 μm 波段有强特征吸收的特性,可以在短光程下获得高的探测灵敏度,减少了长光程多次反射吸收池的使用,降低了系统复杂性;同时利用数字信号处理器(DSP)对信号进行采集处理,增强了系统的集成性,并对环境温度和海拔高度进行采集,用于浓度值的修正,使系统可以用于机载、球载等高空大气温室气体监测,可以消除不同高度下温度、气压变化对探测灵敏度的影响。系统将激光器驱动、激光器波长锁定、数据采集处理及数据存储集成,采用电池供电,实现了在 25 cm 光程条件下对 CO₂ 浓度的探测,探测灵敏度为 5×10⁻⁷,响应时

间为 1.6 s,最终将浓度值、温度和海拔高度对应保存,便于后续结果处理。

2 可调谐二极管激光吸收光谱测量原理

根据 Beer-Lambert 定律,一束单色激光穿越气体介质后,其强度变化为

$$\frac{I_T}{I_0} = \exp[-PS(T)\phi(\nu)XL], \quad (1)$$

式中 I_0 为入射光强能量; I_T 为透射光强; $S(T)(\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1})$ 为该气体的吸收线强,为温度的函数; $P(\text{atm})$ 为气体介质总压; $L(\text{cm})$ 为总的气体吸收光程; X 为气体的体积浓度; $\phi(\nu)(\text{cm})$ 为线型函数,气体分子吸收并不是只吸收单一频率的光子,而是具有一定的线宽,通常用面积归一化的线型函数 $\phi(\nu)$ 来描述,有 $\int \phi(\nu)d\nu \equiv 1$, 与温度和总压力有关。

由于 HITRAN 数据库中吸收强度 S^* 的单位为 $[\text{cm}^{-1}/(\text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule})]$,因而需要对二者进行转换,转换关系为

$$S(T)[\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}] = \frac{7.339 \times 10^{21} (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \text{K/atm}) S^* [\text{cm}^{-1}/(\text{cm}^{-2} \cdot \text{molecule})]}{T(\text{K})}. \quad (2)$$

对(1)式两边进行对数运算后在整个频域内进行积分后为

$$PXS(T)L = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I_T}{I_0}\right)d\nu = A, \quad (3)$$

式中 A 为中心波数为 ν_0 的吸收谱线的积分面积。

因此,气体浓度可以直接通过下式计算:

$$X = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln(I_T/I_0)d\nu}{PS(T)L} = \frac{A}{PS(T)L}. \quad (4)$$

在已知压力、气体吸收光程、线强的情况下,将光谱吸收在频域上的积分面积 A 代入(3)式,即可得到最终的气体浓度值^[4]。

3 系统设计方案

3.1 光学系统设计

光学部分主要包括波长为 2704 nm 的可调谐半导体激光器,InAs 探测器和探测器接收固定装置。

根据 HITRAN2004 数据库可知,CO₂ 在 2704 nm 附近有 4 条比较强的吸收线,如图 1 中的 1、2、3、4 吸收线,但吸收线 2、3、4 都有比较强的水

汽吸收叠加,虽然吸收线 1 也有水汽叠加,但水汽吸收比较平坦,因此选择吸收线 1 作为特征吸收峰,且该吸收线左右各 0.5 nm 附近无其他吸收气体干扰^[5],吸收线 1 的波长为 2702.868 nm,线强为 5.358×10⁻²⁰ cm/mol。

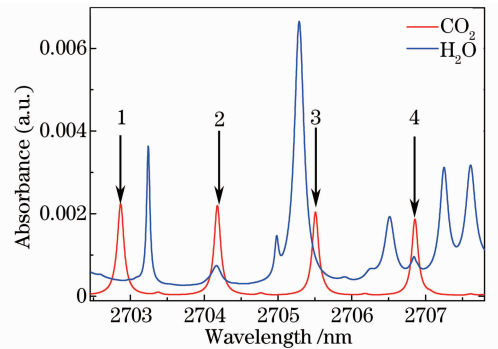


图 1 特征吸收峰选择

Fig. 1 Selection of absorption peak

激光器为直插(TO)封装,采用 thorlabs 底座对激光器进行封装,底座自带聚焦透镜和俯仰调节功能。由于 CO₂ 在此波段有较强的吸收,因而可以减少多次反射吸收池的使用,使系统更加便携,系统集

成时,将激光器和探测器分别固定在支撑杆的两端,光程为 25 cm。由于 TO 封装激光器不容易利用可见光进行光路参考调节,所以在光路调节时,利用光束质量分析仪,调节底座聚焦透镜的前后距离和俯仰角,使光束在 25 cm 处的光斑最小,即在探测器表面的光斑最小。

3.2 硬件电路设计

系统的硬件电路设计框图如图 2 所示,包括激光器驱动、激光器调制信号产生与波长补偿、探测信号调理、信号采集与存储、温度和海拔高度信息获取等。

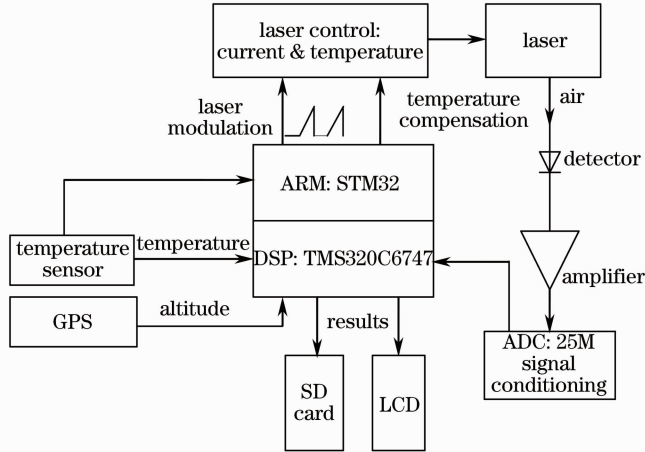


图 2 硬件整体设计框图

Fig. 2 Diagram of overall hardware design

由于目前商用激光器温控系统没有考虑环境温度变化对激光器驱动电路板的影响,当激光器长时间工作时会出现波长漂移的现象,对浓度反演精度造成影响^[6]。系统中增加了激光器波长补偿模块,保证了激光器出光的稳定性。激光器驱动由 STM32 进行控制,包括激光器软启动、激光器调制波形的产生、根据环境温度的变化实时地对激光器波长进行修正,其中激光器的调制波形可以进行幅值和偏移的调节,保证激光器正常工作。

对探测器得到的信号进行调理,进行两级前置放大和低通滤波操作,由于模拟/数字(A/D)芯片 LTC2203 为差分输入,所以需要将调理好的信号进行单端转差分操作,LTC2203 为 16 位并行输出,最高采样率为 25 MHz,DSP 提供 LTC2203 时钟信号控制 A/D 转换,并对转换后的信号进行采集处理。

数据处理与传输部分以 DSP 为核心,DSP 芯片选用 TI 公司的 TMS320C6747,主频为 300 MHz,其外部存储接口(EMIFA)的 16 位并行数据总线可以和 A/D 进行无缝连接,同时通过对 EMIFA 的时钟信号进行分频来控制 A/D 芯片的采样率。

温度传感器和全球卫星定位系统(GPS)模块可

以对环境温度和海拔高度信息进行采集,用于采集浓度值的修正,其中温度传感器通过单总线模式与 DSP 进行通信;GPS 模块通过串口(UART)与 DSP 进行通信。最后得到的浓度值、环境温度值、海拔高度值利用 SD 卡存储或者利用液晶显示器(LCD)直接显示,不需要上位机的参与,使系统更加小型化,同时便于后期的数据处理,其中 SD 卡通过串行外设接口(SPI)模式与 DSP 进行通信,LCD 通过 UART 与 DSP 进行通信。

3.3 系统软件设计

系统软件整体框图如图 3 所示,软件首先完成对 DSP 系统的初始化和外围设备的配置,对 A/D 采集到的数据进行背景扣除和累加平均,然后对吸收信号进行二次多项式拟合,假设拟合函数为 $P(x) = \sum_{k=0}^2 a_k x^k$, a 为多项式拟合系数向量, k 为多项式拟合阶数, x 为多项式拟合变量;对于采样得到的数据点 $(x_i, y_i) (i = 0, 1, \dots, n)$, x_i 对应着采样点数, y_i 对应着接收到的信号幅值,去除特征吸收线后的采样点数为 $(n + 1)$ 个。根据最小二乘原理,误差 $r_i = p(x_i) - y_i (i = 0, 1, \dots, n)$ 的平方和要最小,即

$$\sum_{i=0}^n r_i^2 = \sum_{i=0}^n [P(x_i) - y_i]^2 = \sum_{i=0}^n [\sum_{k=0}^2 a_k x_i^k - y_i]^2 = \min. \quad (5)$$

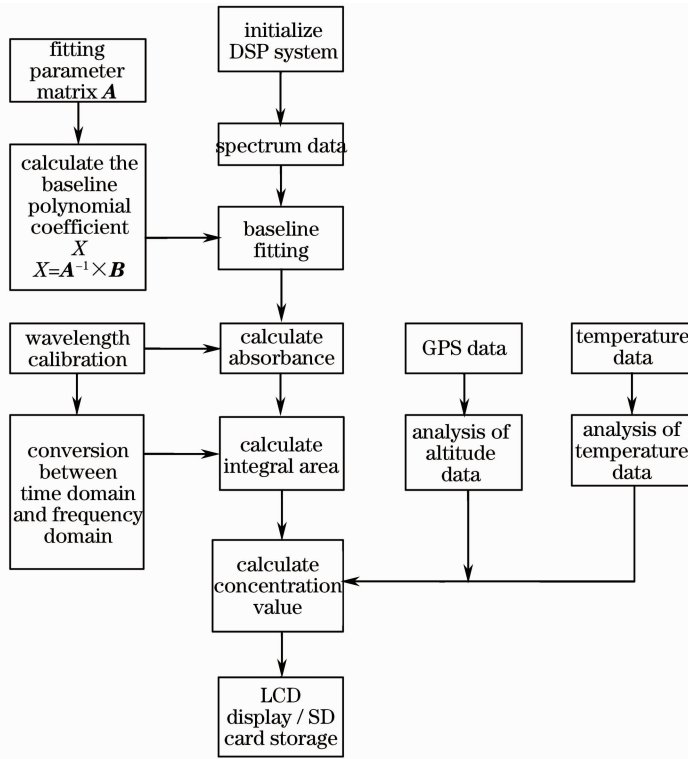


图 3 系统软件框图

Fig. 3 Diagram of system software

通过简单的运算可得出系数是下面线性方程组的解:

$$\begin{bmatrix} c_0 & c_1 & \cdots & c_n \\ c_1 & c_2 & \cdots & c_{n+1} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ c_n & c_{n+1} & \cdots & c_{2n} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ \vdots \\ a_n \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} b_0 \\ b_1 \\ \vdots \\ b_n \end{bmatrix}, \quad (6)$$

其中

$$\begin{cases} c_m = \sum_{i=1}^n x_i^m, (m = 0, 1, 2, \dots, 2k) \\ b_m = \sum_{i=1}^n y_i x_i^m, (m = 0, 1, 2, \dots, k) \end{cases}, \quad (7)$$

c_m 由拟合范围横坐标和拟合阶次确定, b_m 为测量得到的光强, a_m 为多项式系数向量。因为激光器的吸收线位置和波长扫描范围都相对固定, 因而拟合范围对应的矩阵 c_m 固定, 采用奇异值(SVD)矩阵分解法, 在测量前求得 c_m 的分解矩阵, 测量中多项式计算可以避免矩阵求逆操作, 从而大大减小系统的响应时间, 最后求解方程得到拟合系数 a_0, a_1, a_2 , 即可得到拟合基线, 从而得到吸光度曲线。

探测器接收到的是激光器的光强信号, 对应采集信号中不同的采样点, 通常利用干涉计的自由光谱范围(FSR)来完成时域到激光器出光频域的转换。对基线拟合后的吸光度曲线在频域进行积分, 然后利用(4)式即可得到待测气体的浓度值。但(4)式中压强 P 在海拔高度不固定时为变量; $S(T)[\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}]$

为温度的函数, 根据温度传感器采集到的环境温度值实时对线强进行修正。海拔高度和大气压强之间没有确定的函数关系, 数据保存时将浓度值、温度值、海拔高度值对应保存, 之后再根据海拔高度和大气压的经验公式对浓度进行修正。

4 测试结果

实验测量空气中 CO_2 的吸收情况, 调整激光器的温度电流参数, 使其扫描到图 1 所示的吸收线 1, 同时调节电流参数使激光器在短波方向有一段趋于不出光的状态, 便于扣除背景光。锯齿波扫描频率为 1.8 kHz, 光程为 25 cm, 利用 DSP 对吸收信号进行采集, 采集到的原始信号及拟合曲线如图 4 所示。

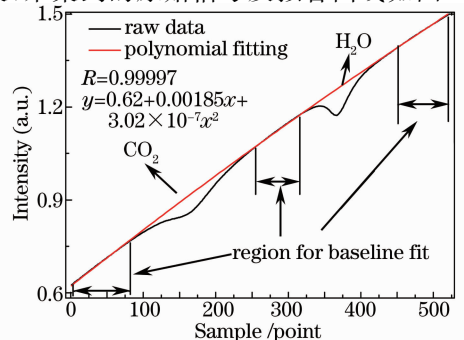


图 4 原始信号及其拟合曲线

Fig. 4 Raw data and its fitting curve

对原始信号进行二次多项式拟合,其拟合系数为 0.99997,说明二者有很好的线性相关性,图 4 中信号曲线左边吸收峰对应 CO₂ 吸收,右边吸收峰对应 H₂O 吸收,二者吸收线可以很好地分开,基线拟合后得到的吸光度曲线如图 5 所示。

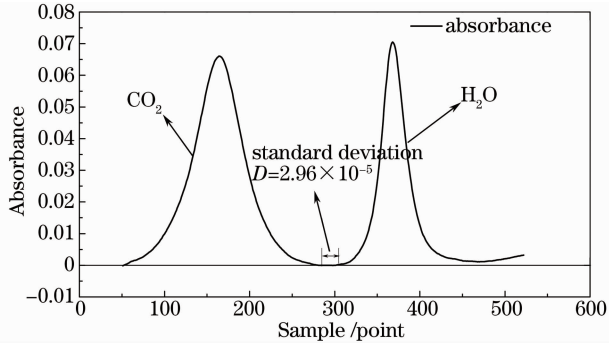


图 5 吸光度曲线

Fig. 5 Absorbance curve

检测限为系统可以检测出的最小气体浓度,它的值主要取决于噪声的大小。根据 Stutz 理论,取系统最小检测信号幅度等于系统噪声幅度标准差的 3 倍时的信号值为检测极限^[7],即

$$S_{\text{limit}} = 3 \times \sqrt{\frac{1}{n-1} \times \sum_{i=1}^n (\Delta n_{\text{noise}} - \overline{\Delta n_{\text{noise}}})^2} \quad (8)$$

取图 5 吸光度曲线中无吸收部分,对其求标准差为 2.96×10^{-5} ,对采样点 50~300 之间的数据在频域进行积分,结果为 1.223×10^{-2} ,根据(4)式可得 CO₂ 的浓度为 3.7268×10^{-4} ,最后根据 3 倍标准差作为检测限时其值为 5×10^{-7} 。

将系统安放于实验室窗台外,对系统进行了 0.5 h 的测试,结果如图 6 所示。图中黑色曲线为 CO₂ 浓度[浓度计算时,(2)式中温度值为 298 K],对应左边坐标,红色点画线为环境温度值,对应右边坐标。从图 6 中可以看出,在 0.5 h 内浓度变化平稳,其标准差为 1.32×10^{-6} 。

检测限为系统可以检测出的最小气体浓度,它

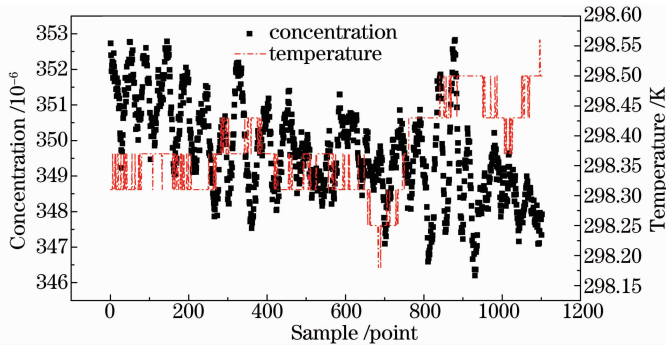


图 6 短时间测量结果

Fig. 6 Short time measurement results

取一天三个不同时间段的 0.5 h 样本浓度进行统计分析,样本长度为 1100,在浓度计算时,一般环境温度取 25 °C,因此原始浓度计算时采用这一温度,浓度

修正时,采用实时的温度,由于海拔高度固定,所以不予修正,对样本做统计分析,结果如表 1 所示。

表 1 样本浓度统计分析

Table 1 Statistic analysis of sample concentration

Concentration / 10^{-6}	Sample 1		Sample 2		Sample 3	
	Origin concentration	Corrected concentration	Origin concentration	Corrected concentration	Origin concentration	Corrected concentration
Stand deviation	1.19	1.20	1.32	1.31	1.11	1.13
Average value	382.58	384.49	349.68	350.12	361.09	367.90
Maximum value	385.93	387.79	352.83	353.42	364.09	370.88
Minimum value	379.93	381.80	346.20	346.78	358.24	364.92
Average temperature difference: $(\bar{T}-25) / K$	1.49		0.37		5.61	
Average deviation / %	0.5		0.1		1.9	

从三个样本的统计可以看出,系统整体平稳,空气流动造成的浓度变化比较明显,当环境温度偏离计

算采用的 25 °C 时,温度偏离越多,浓度偏差越大,因此在浓度计算时有必要对温度进行修正。

为了进一步验证系统的稳定性,使系统连续工作 24 h,得到的结果如图 7 所示,实验时,系统置于实验

室窗外,工作时间为 0:00~24:00,天气为晴天。

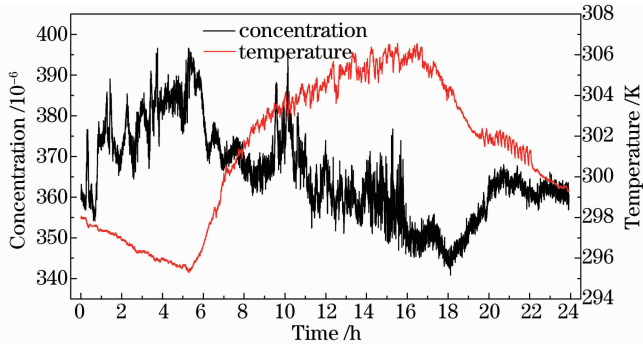


图 7 24 h 测量结果

Fig. 7 24 h measurement results

图 7 中,黑色曲线为浓度数据,红色曲线为浓度值对应的温度数据,其中浓度曲线很好地反映出了 CO₂ 浓度的日变化量。从图中可以看出,早上 5:00 之后,由于日出后地面温度迅速上升,近地面空气向上运动,第一天晚上累积的 CO₂ 被向上输送,同时由于植物的光合作用增强,导致 CO₂ 浓度降低。早上 8:00 之后,由于上班人流和车流的增加,CO₂ 浓度明显增加,当上班高峰之后,CO₂ 浓度又趋于下降。下午 18:00 之后,由于日落后地表温度降低相对较快,和高空形成逆温层,不利于空气的流动,因而 CO₂ 浓度在地面逐渐累积,同时由于植物的光合作用减弱,造成 CO₂ 浓度逐渐上升。

从以上数据可以看出,系统整体性能稳定,满足对大气中 CO₂ 浓度进行长时间探测的要求。

5 结 论

设计了基于可调谐二极管吸收光谱原理的小型化 CO₂ 光谱仪,采用了波长为气体分子基频吸收带的中红外激光器。通过基于 DSP、微处理器 (ARM) 的硬件和软件设计,实现了对激光器的控制、数据的采集和处理,并通过温度和海拔高度的采集,实现了对气体探测浓度的修正,最终将数据保存在 SD 卡或者通过 LCD 直接显示,方便后续数据处理。在实验室进行了长期的测试实验,系统的检测限和稳定性都得到了验证,基于系统的小型化、低功耗、高灵

敏度特性,使系统在大气温室气体监测方面有广泛的应用前景。

参 考 文 献

- Werle P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. Spectrochimica Acta Part A, 1998, 54 (2): 197-236.
- Von Drasek W A, Charona O, Mulderinka K, et al.. Multifunctional industrial combustion process monitoring with tunable diode lasers[C]. SPIE, 2001, 4201: 133-141.
- Reid J, Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers comparison of experiment and theory[J]. Appl Phys B, 1981, 26(3): 203-210.
- Li Ning. Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy Online Remote Sensing for the Gases Detection and Reconstruction Based on Two Dimensional Distributions [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.
李 宁. 基于可调谐激光吸收光谱技术的气体在线检测及二维分布重建研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- 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.
- Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabai, et al.. Laser temperature compensation used in tunable diode-laser absorption spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(5): 0515002.
袁 松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中激光器温度补偿[J]. 中国激光, 2013, 40(5): 0515002.
- Jochen S, Platt U. Numerical analysis and estimation of the statistical error of differential optical absorption spectroscopy measurements with least-squares methods[J]. Appl Opt, 1996, 35(30): 6041-6053.

栏目编辑:吴秀娟