

温度和压强变化对二次谐波反演结果的影响

贾良权^{1,2} 刘文清¹ 刘建国^{1*} 阚瑞峰¹ 姚路^{1,2} 许振宇¹ 戴云海¹
袁松^{1,2} 魏敏^{1,2} 张光乐^{1,2}

(¹ 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)
² 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要 在气体质量流量测量系统中, 波长调制光谱信号的谐波分量, 特别是其二次谐波分量常被用作检测对象, 用于气体浓度、速度等信息的反演。基于波长调制原理, 利用氧气(O₂)分子在 764.28 nm 附近的吸收谱线, 分析了常见线型的半峰全宽, 得出了不同温度、压强下洛伦兹线型的适用范围; 研究了 O₂ 分子吸收谱线在不同温度、压强条件下的二次谐波峰值; 对不同温度、压强下, 采用二次谐波峰值反演气体浓度产生的误差进行了分析, 并提出了误差修正方法; 分析了实验过程中当最佳调制深度不能够随着温度、压强即时调整的情况下, 最优调制系数在不同温度、压强变化下的适用范围, 并给出了误差修正公式。

关键词 光谱学; 波长调制; 可调谐二极管激光吸收光谱; 二次谐波; 调制系数

中图分类号 O346 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.1215004

Effects of Temperature and Pressure Changes on the Second Harmonic Inversion Results

Jia Liangquan^{1,2} Liu Wenqing¹ Liu Jianguo¹ Kan Ruifeng¹ Yao Lu^{1,2} Xu Zhenyu¹
Dai Yunhai¹ Yuan Song^{1,2} Wei Min^{1,2} Zhang Guangle^{1,2}

(¹ Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)
² University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract In mass flow measurement system, harmonic component of wavelength modulation spectroscopy signal, especially the second harmonic component is commonly used as test object, it is used for the inversion of gas concentration, velocity and other information. Based on the principle of wavelength modulation, using oxygen (O₂) molecules in the vicinity of 764.28 nm absorption lines, the full width at half maximum (FWHM) of common line profiles is analyzed, and the range of application of the Lorentzian line profiles at different temperature and pressure is obtained; absorption spectral lines of O₂ molecules are studied under different conditions of temperature, pressure, and the second harmonic peak change relation between them is studied as well; the error of the second harmonic peak inversion is analyzed under different temperatures and pressures, and error correction methods are put forward; in the experiment, when the optimal modulation depth is impossible to immediately adjust with the temperature and pressure changes, the optimal modulation coefficient application range under different temperatures and pressures is analyzed, and the error correction method is given.

Key words spectroscopy; wavelength modulation; tunable diode laser absorption spectroscopy; second harmonics; modulation coefficient

OCIS codes 300.1030 ;300.3700; 300.6260 ;300.6380; 300.6365

收稿日期: 2014-06-10; 收到修改稿日期: 2014-07-28

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(61205151)、国家自然科学基金(61108034)、中国科学院先导专项(XDA05040102)

作者简介: 贾良权(1984—), 男, 博士研究生, 主要从事波长调制 TDLAS 质量流量测量方法方面的研究。

E-mail: lqjia@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—), 男, 院士, 博士生导师, 主要从事环境监测技术方面的研究。E-mail: wqliu@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

1 引 言

波长调制技术和可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术相结合利用数字锁相放大器提取一次、二次谐波的气体质量流量测量方法,具有非接触测量、分辨率高、动态响应快、测量精度高、同时可以监测多种气体参数等优点^[1-2]。已经被广泛应用于环境监测、大气科学、痕量气体分析、光谱测量等领域^[3-4]。

采用波长调制 TDLAS 技术,利用发动机进气道中气体的 O₂ 分子吸收谱线的二次谐波分量来反演气体质量流量(浓度、流速)等信息,是目前用于测量 O₂ 质量流量的最佳技术手段^[5-9]。

公开的文献中较少有分析温度、压强变化对浓度反演误差、最优调制系数、调制深度影响的研究。因此开展 O₂ 分子吸收谱线线型与环境温度、压强等变化因素关系的研究具有重要意义。

本文对 O₂ 分子在 764.2 nm 附近的吸收线型,利用 HITRAN 数据库中的谱线得到的参数,分析了 O₂ 分子的二次谐波线型选取、压强和温度变化时利用二次谐波峰值反演带来的误差以及在实验过程中,最优调制深度不变情况下的适用范围。

2 O₂ 二次谐波信号线型选取

在分析波长调制-TDLAS(WMS-TDLAS)技术

的实际吸收信号时,需要同时考虑频率调制和幅度调制两方面因素^[10-11]。当可调谐二极管激光器的注入电流 $i(t)$ 受到频率为 ω_m 的正弦波调制时,

$$i(t) = i_0 + \delta i \cos(\omega_m t), \quad (1)$$

式中 i_0 为偏置电流, δi 为电流调制幅度。二极管激光器输出的瞬时频率为

$$\nu(t) = \nu_0 + \delta \nu \cos(\omega_m t), \quad (2)$$

式中 $\delta \nu$ 为频率调制幅度, ν_0 为偏置电流对应的二极管中心频率。

二极管激光器的瞬时输出光强 $I(t)$ 可以表示为

$$I(t) = I_0 + i_0 \cos(\omega_m t), \quad (3)$$

式中 I_0 为中心频率对应的光强。同时考虑频率调制和强度调制的共同作用,二极管激光器的输出瞬时光强为

$$I_0[\nu_0 + \delta \nu \cos(\omega_m t), t] = I_0(\nu_0) + \delta I \cos(\omega_m t + \varphi), \quad (4)$$

式中 δI 为光强调制幅度, φ 为频率调制和幅度调制的相位差。根据 Lambert-Beer 定律,有

$$I(t) = I_0 \exp[-S(t)NLP\phi(\nu)], \quad (5)$$

式中 $S(t)$ 为吸收线线强, t 是温度, N 是吸收气体浓度, L 是吸收光程长度, P 为待测吸收气体的压强, $\phi(\nu)$ 是归一化的吸收线线型函数。将(4)式代入(5)式得

$$I(t) = \{I_0[\nu_0 + \delta \nu \cos(\omega_m t), t]\} \exp\{-S(T)NLP\phi[\nu_0(t) + \delta \nu \cos(\omega_m t)]\} = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_0) \cos(n\omega_m t), \quad (6)$$

式中各次谐波分量为

$$A_n(\nu_0) = \frac{2^{1-n} I_0 S(T) NLP}{n!} \delta \nu^n \left. \frac{d^n \phi(\nu)}{d\nu^n} \right|_{\nu=\nu_0}. \quad (7)$$

由系统温度和压力的知识可知^[12-13], 气体的吸收线型函数在不同条件下的展宽机制不同, 可以用不同的线型函数描述, 一般常温低压条件下(低于 0.02 atm, 1 atm = 1.01 × 10⁵ Pa), 多普勒展宽占据主要优势, 此时吸收谱线可以用高斯(Gauss)线型描述, 即

$$\phi_G(\nu) = \frac{1}{\gamma_G} [(\ln 2)/\pi]^{1/2} \exp\left[-\frac{(\nu - \nu_0)^2 \ln 2}{\gamma_G}\right], \quad (8)$$

式中 ϕ_G 为高斯线型函数, $\gamma_G = [2kT(\ln 2)/M]^{1/2} \nu_0/c$, k 是玻尔兹曼函数, M 是分子量。

当压强增大时(大于 1 atm), 压力展宽呈现主要作用, 可以用洛伦兹(Lorentz)线型描述, 即

$$\phi_L(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta \nu}{(\nu - \nu_0)^2 + \Delta \nu^2}, \quad (9)$$

式中 ϕ_L 为洛伦兹线型函数, $\Delta \nu = 2\gamma_{\text{air}} (296/T)^n P$, γ_{air} 为气体压力展宽系数, n 是温度系数, P 是压强。

介于两者中间一般用沃伊特(Voigt)线型描述, 即

$$\phi_V(\nu) = \phi_G(\nu_0) \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-\nu'^2)}{y^2 + (x - \nu')^2} d\nu', \quad (10)$$

式中 ϕ_V 为 Voigt 线型函数, $x = \sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0)/\gamma_G$, $y = \sqrt{\ln 2} \gamma_L/\gamma_G$, γ_L 为洛伦兹线型展宽。

Whining^[14] 给出了对于所有 x, y 均适合的 Voigt 线型函数的近似表达式, 即

$$\phi_V(\nu) = \phi_V(\nu_0) \{ (1-x) \exp(-0.693y^2) + x/(1+y^2) + 0.016(1-x) \times x[\exp(-0.0814y^{2.25}) - 1/(1+0.21y^{2.25})] \}, \quad (11)$$

式中 $x = \gamma_L/\gamma_V, y = |\nu - \nu_0|/\gamma_V, \gamma_V$ 是 Voigt 线型的半峰全宽(FWHM), 可近似表示为

$$\gamma_V = 0.5346\gamma_L + (0.2166\gamma_L^2 + \gamma_G^2)^{1/2}. \quad (12)$$

Voigt 线型在其中心处的值可确定为

$$\phi_V(\nu_0) = 1/[2\gamma_V(1.065 + 0.447x + 0.058x^2)]. \quad (13)$$

在质量流量测量的实验中, 系统气压一般在 1~5 atm 之间, 温度最高可达 2600 K 以上。由于温度和压强变化范围较大, 模拟计算的时候采用某一种线型将带来误差, 所以在不同的温度和压强下, 应该根据相应的线型展宽的具体情况选择合适的线型。

如图 1 分别作出了在温度 296 K~2696 K, 压强 1~5 atm 下, Lorentz、Gauss、Voigt 三个主要线型的 FWHM, 从曲线图可以看出, 随着温度的增加 Gauss 线型的 FWHM 逐渐增大, Lorentz 线型

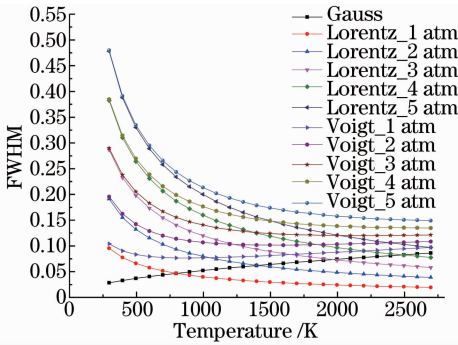


图 1 气压在 1~5 atm、温度在 296 K~2696 K 之间时, O₂ 分子在 764.2 nm 附近的 Lorentz 线型、Gauss 线型、Voigt 线型的 FWHM

Fig. 1 FWHM of Lorentz, Gauss, Voigt line profiles of O₂ molecules in the vicinity of 764.2 nm with pressure of 1~5 atm and temperature of 296 K~2696 K

的 FWHM 逐渐降低, Voigt 线型的 FWHM 先降低再逐渐升高。随着压强的增加, Gauss 线型的 FWHM 基本不受影响, Lorentz 线型的 FWHM 和 Voigt 线型的 FWHM 均增加。

在温度 296 K~496 K 之间, 碰撞展宽占据优势, 采用 Lorentz 线型函数描述和采用 Voigt 线型函数描述, 其误差范围为 8.03%~20.73%, 更进一步的研究如图 2 所示, 随着温度的升高, Lorentz 线型和 Voigt 线型描述的误差逐渐增加, 误差范围为 8%~80%; 随着压强的增加, 误差逐渐降低, 此时可以忽略多普勒展宽的影响, 采用 Lorentz 线型函数描述。

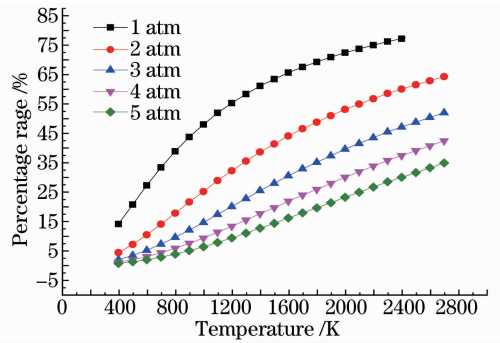


图 2 采用 Lorentz 线型和 Voigt 线型的误差随温度、压强的变化

Fig. 2 Errors of Lorentz and Voigt line profiles changing with temperature and pressure

由于 Voigt 线型函数比较难描述, 计算耗时较长, 因此在计算的时候, 在一定的温度压强范围内可以用 Lorentz 线型来近似计算。表 1 列出了 1~10 atm 下, 5% 精度内, 温度变化时, 采用 Lorentz 线型近似计算的应用范围, 表中 L 表示在此温度范围内适宜用 Lorentz 线型描述。

表 1 采用 Lorentz 线型近似计算的应用范围

Table 1 Scope of application of the Lorentz line profile approximation

	1 atm	2 atm	3 atm	4 atm	5 atm	6 atm	7 atm	8 atm	9 atm	10 atm
296 K		L	L	L	L	L	L	L	L	L
396 K		L	L	L	L	L	L	L	L	L
496 K			L	L	L	L	L	L	L	L
596 K				L	L	L	L	L	L	L
696 K				L	L	L	L	L	L	L
796 K					L	L	L	L	L	L
896 K						L	L	L	L	L
996 K						L	L	L	L	L
1096 K							L	L	L	L
1196 K								L	L	L
1296 K								L	L	L
1396 K									L	L
1496 K										L
1596 K										L
1696 K										L

3 温度压强变化对二次谐波信号的影响

3.1 温度变化与二次谐波信号的关系

根据 Lambert-Beer 定律知道,二次谐波的峰值与温度变化有关系,图 3 模拟了二次谐波峰值随着温度变化时其变化规律,由图 3 可知,二次谐波的峰值随着温度的升高呈现先增加后降低趋势。当温度增加到 1500 K 时,二次谐波的峰值已经下降到最大峰值的 50%。

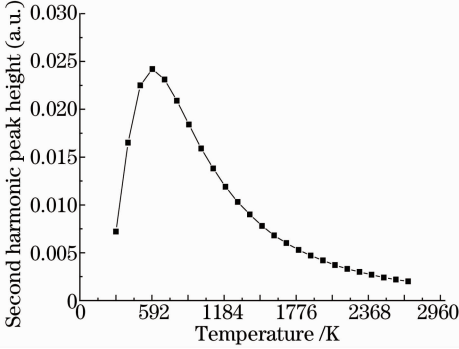


图 3 二次谐波峰值与温度关系

Fig. 3 Relationship between second harmonic peak and temperature

由于二次谐波峰值的变化不利于实际测量,因此在温度变化比较剧烈的环境中测量气体浓度时,往往需要建立一个方程来消除温度对测量结果的影响,通过模拟可以预先知道吸收信号随温度变化的

信息。由(7)式知,在一定浓度范围内,常温常压条件下, O_2 的二次谐波峰值与浓度成正比,但是由于温度的变化,二次谐波的峰值将变化,常温常压下反演出的浓度结果就存在误差。

从(7)式可以看出, $S(t)$ 是温度的函数,当温度变化时,吸收线线强 $S(t)$ 也相应的变化,会导致 $A_2(\nu_0)$ 值有所改变,即二次谐波峰值的变化,最终导致测量的结果与实际结果有所偏差,因此在利用二次谐波峰值反演气体浓度的时候,在温度变化的情况下需要对结果进行如下修正:

$$N_{\text{last}} = N_{\text{mea}} f_P(t), \quad (14)$$

式中 N_{last} 是最终测量结果, N_{mea} 是常温常压下测量结果, $f_P(t)$ 为在压强 P 作用下的修正函数。

为了得到修正函数 $f_P(t)$,在 1 atm、不同温度情况下,模拟计算出了二次谐波峰值。由于非周期性函数一般满足狄里赫利条件,按照周期性系数为 m ,可以将 $f_P(t)$ 进行傅里叶级数展开,傅里叶级数模型为

$$f_P(t) = a_0 + \sum_{k=1}^m [a_k \cos(k\omega t) + b_k \sin(k\omega t)], \quad (15)$$

写成矩阵形式 $\mathbf{AX} = \mathbf{Y}$,其中,

$$\mathbf{X} = [a_0, a_1, b_1, a_2, b_2, \dots, a_m, b_m]^T, \quad (16)$$

$$\mathbf{Y} = [Y(t_1), Y(t_2), \dots, Y(t_n)]^T, \quad (17)$$

$$\mathbf{A} = \begin{bmatrix} 1, \cos(\omega t_1), \sin(\omega t_1), \cos(2\omega t_1), \sin(2\omega t_1), \dots, \cos(m\omega t_1), \sin(m\omega t_1) \\ 1, \cos(\omega t_2), \sin(\omega t_2), \cos(2\omega t_2), \sin(2\omega t_2), \dots, \cos(m\omega t_2), \sin(m\omega t_2) \\ \vdots \\ 1, \cos(\omega t_n), \sin(\omega t_n), \cos(2\omega t_n), \sin(2\omega t_n), \dots, \cos(m\omega t_n), \sin(m\omega t_n) \end{bmatrix}. \quad (18)$$

因为 $m \leq n/2$,所以可以利用最小二乘法求解得到

$$\mathbf{X} = (\mathbf{A}^T \mathbf{A})^{-1} \mathbf{A}^T \mathbf{Y}. \quad (19)$$

由(19)式即可求得傅里叶级数的系数。

根据表 2 中得到的数据,通过对观察数据(1 atm 时)进行傅里叶级数拟合。为了保证拟合置

信区间 95% 以上,舍弃高阶(四阶)以上分量,计算得到傅里叶级数系数为 $a_0 = -11.93, a_1 = -5.838, b_1 = 19.67, a_2 = 9.985, b_2 = 7.118, a_3 = 3.755, b_3 = -2.536, a_4 = -0.1781, b_4 = -0.7781, \omega = 0.001124$ 。从而得到拟合方程为

$$f(t) = -11.93 - 5.838 \cos(0.001124t) + 19.67 \sin(0.001124t) + 9.985 \cos(0.002248t) + 7.118 \sin(0.002248t) + 3.755 \cos(0.002272t) - 2.536 \sin(0.002272t) - 0.1781 \cos(0.004496t) - 0.7781 \sin(0.004496t). \quad (20)$$

标准偏差计算公式:

$$S = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2}, \quad (21)$$

式中 \bar{X} 为均值。计算得到其标准偏差 $S_{\text{rms}} = 0.008568$ 。拟合效果如图 4 所示。

表 2 二次谐波峰值与温度、压强的关系

Table 2 Relationship of second harmonic peak with temperature and pressure

	1 atm	2 atm	2.5 atm	3 atm	4 atm	5 atm
296 K	0.33539	0.10766	0.07154	0.05542	0.07215	0.0889
396 K	0.75394	0.36488	0.26215	0.19509	0.11836	0.07882
496 K	0.91828	0.67156	0.544	0.44031	0.296	0.20829
596 K	0.84724	0.83316	0.75493	0.66941	0.51384	0.39404
696 K	0.69274	0.82968	0.81724	0.78067	0.67802	0.57118
796 K	0.53742	0.73457	0.76718	0.77379	0.74046	0.67715
896 K	0.40876	0.61181	0.66588	0.69831	0.71808	0.70042
996 K	0.30955	0.49379	0.55349	0.59699	0.64719	0.66278
1096 K	0.23578	0.39444	0.45209	0.49822	0.5626	0.59861
1196 K	0.18087	0.31317	0.36486	0.40851	0.4755	0.52068
1296 K	0.14013	0.24911	0.29392	0.33315	0.39709	0.4448
1396 K	0.10968	0.19898	0.2371	0.27135	0.32954	0.37582
1496 K	0.08663	0.15961	0.19161	0.22091	0.27214	0.3147
1596 K	0.06914	0.12898	0.15579	0.1807	0.22527	0.26351
1696 K	0.05569	0.10492	0.12735	0.14843	0.18679	0.22053
1796 K	0.04522	0.08587	0.10464	0.12242	0.15524	0.18464
1896 K	0.03704	0.0708	0.08655	0.10159	0.12966	0.15519
1996 K	0.03056	0.05874	0.07202	0.08477	0.10877	0.1309
2096 K	0.02538	0.049	0.0602	0.07101	0.09153	0.11063
2196 K	0.02123	0.04113	0.05062	0.05983	0.07742	0.09393
2296 K	0.01823	0.03471	0.0428	0.05067	0.06577	0.08006
2396 K	0.01852	0.02944	0.03634	0.04308	0.05607	0.06844
2496 K	0.01881	0.0251	0.03103	0.03684	0.04809	0.05887
2596 K	0.0191	0.02147	0.02656	0.03155	0.04124	0.05056
2696 K	0.01938	0.01947	0.02285	0.02717	0.03558	0.0437

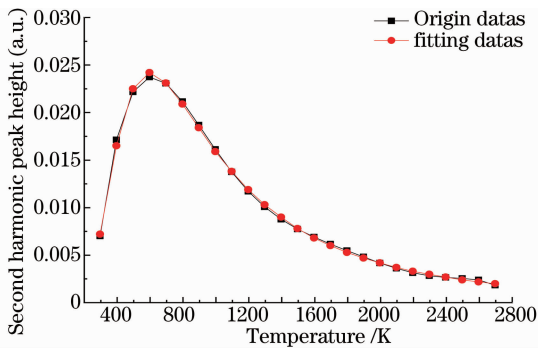


图 4 傅里叶级数拟合结果

Fig. 4 Fitting results of Fourier series

根据(20)式,可以在 1 atm,296 K~2696 K 范围内,利用修正公式计算出的不同温度下二次谐波峰值作为浓度反演参考值。

3.2 压强变化与二次谐波信号关系

由 Lambert-Beer 定律可知,气体压强变化同样也会对二次谐波的波形和峰值产生影响。图 5 模拟了 O₂ 分子的吸收谱线在不同温度下,压强变化时其二次谐波峰值的变化关系。模拟参数:温度为 296 K~2696 K,气体吸收光程为 1 m、气体体积分

数为 21.5%。气体压强为 1~5 atm,O₂ 分子吸收谱线范围为 764.2 nm 附近。

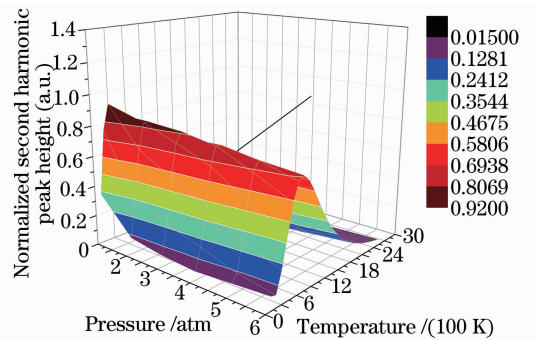


图 5 二次谐波峰值与温度、压强的关系

Fig. 5 Relationship between second harmonic peak, temperature and pressure

从图 5 中可以看出,在 300 K~700 K 范围内,二次谐波峰值逐渐增加,在 700 K~1000 K 之间,二次谐波峰值先增加后降低,当温度超过 1000 K 时,二次谐波峰值呈现了递减趋势,当温度达到 1500 K 以上时,其峰值比最高峰值下降超过 50%。

和温度单独变化作用一样,气体压强变化导致

的二次谐波峰值变化对利用二次谐波峰值来反演气体浓度也会产生误差。选择其中温度分别为 396 K, 796 K, 1296 K 时拟合对应的压强变化曲线, 如图 6 所示。拟合方程如下:

$$f_{396\text{ K}}(t) = 0.07202t^2 - 0.6298t + 1.486, \quad (22)$$

$$f_{796\text{ K}}(t) = 0.0139t^3 - 0.1791t^2 + 0.6198t + 0.1744, \quad (23)$$

$$f_{1296\text{ K}}(t) = -0.1324t^2 + 0.1769t + 0.01931. \quad (24)$$

可以利用方程来修正不同气压下采用二次谐波峰值反演气体浓度的误差。修正关系式为

$$N_{\text{last}} = N_{\text{mea}} f_T(t), \quad (25)$$

式中 f_T 为温度为 T 时的拟合方程。

利用同样的方法, 可以求出在 296 K ~ 2696 K 之间的其他温度的修正关系式。

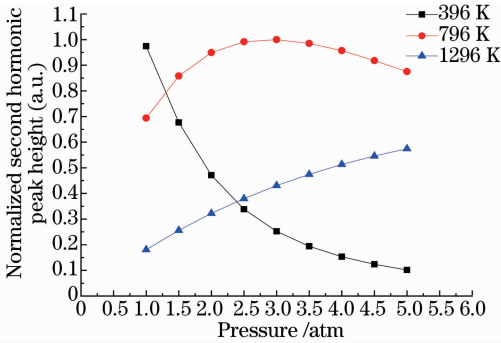


图 6 不同温度下二次谐波峰值与压强的关系

Fig. 6 Relationship between second harmonic peak and pressure at different temperatures

4 温度、压强与调制系数的关系

4.1 二次谐波的最优调制系数

调制深度的选择对二次谐波的影响是实际应用时需要考虑的一个因素, 定义一个无量纲的参数, 称为调制系数:

$$m = \frac{\delta\nu}{\Delta\nu/2}. \quad (26)$$

当气体处于恒温恒压的时候, 其吸收半峰全宽 $\Delta\nu$ 是一个常量, 则系统的调制系数与调制波幅度直接相关, 当调制系数变化时, 二次谐波分量大小也发生变化。根据 Arndt 等^[15-16] 的研究, 在 Lorentz 线型下, 偶次谐波都有最佳调制系数, 其中二次谐波的最佳调制系数约为 2.2。

根据 Voigt 线型函数, 对 764.2 nm 附近的 O_2 在 1 atm 下进行模拟, 确定其最佳调制系数。

二次谐波与调制系数的关系如图 7 所示。从图 7 中可以看到在不同调制系数下, 二次谐波信号的变

化明显, 峰值随调制系数的增加呈现先增大后减小的趋势, 二次谐波的波形宽度也呈现先变宽而后变窄。二次谐波峰值随调制系数变化的情况如图 8 所示, 从图 8 可以看出当调制系数在 2.2 附近时, 峰值达到最大, 此时的调制系数称作最优调制系数。这个与理论分析基本一致。当温度和压强变化时, 相应的最优调制深度也产生了变化, 图 9 展示了最优调制深度与温度和压强的关系。从图 9 可以看出, 当压强逐渐增加时, 最优调制深度逐渐增加, 随着温度增加, 调制深度在常压下, 先增加后降低, 呈现逐渐降低状态。

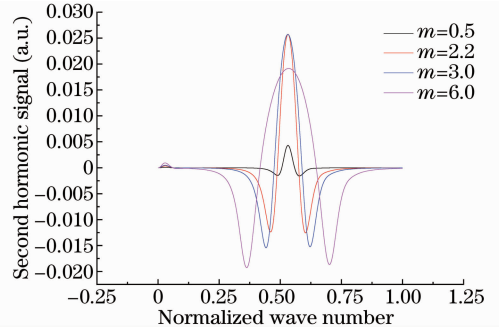


图 7 不同调制系数下的二次谐波信号

Fig. 7 Second harmonic signals with different modulation indexes

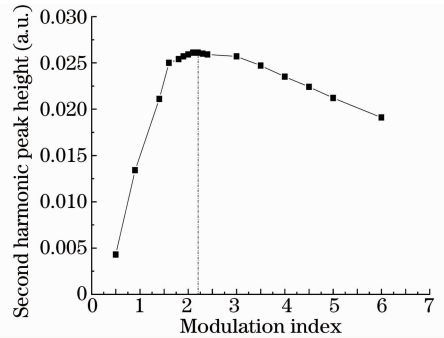


图 8 二次谐波峰值与调制系数关系

Fig. 8 Relationship between peak value of second harmonic signal and modulation index

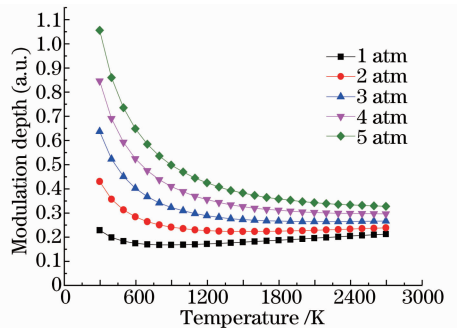


图 9 温度和压强变化时的最优调制深度

Fig. 9 Optimal modulation depth changing with temperature and pressure

因此,当温度、压强变化的情况下,若要使得二次谐波峰值取得最大值,则需要调整最优调制深度来保持最优调制系数。

4.2 温度、压强变化与调制系数关系

由于在实验过程中,调制深度的变化不可能做到和温度压强同时变化,即不能够保证始终是最优调制系数。一般在实际操作过程中,是在一定的温度、压强环境下,设定一个最优调制系数。因此在反演气体浓度的时候,在一定温度、压强下设置的最优调制深度(系数)后,环境变化时,按照最优调制深度反演计算气体浓度将会产生一定的误差,变化较大时候需要考虑修正。图 10 为在 1 atm、296 K 温度下的最优调制深度处,气体浓度反演的结果。

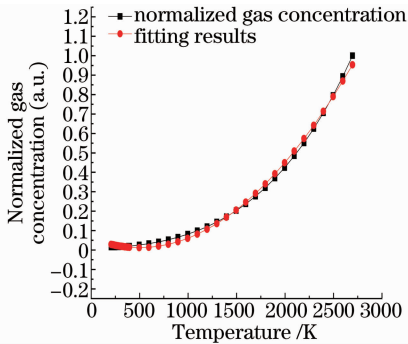


图 10 调制深度不变时气体浓度与温度的关系

Fig. 10 Relationship between gas concentration and temperature under fixed modulation depth

图 11 进一步研究了当温度变化范围较小时,在 256 K~336 K 之间,测量得出气体浓度误差变化范围不大,其误差范围在 5% 内。在此范围内,按照最优调制系数 2.2 设置的调制深度是合理的。当温度变化较大时候,误差范围逐渐增加,此时对反演气体浓度修正如下:

$$f(t) = 1.952 \times 10^{-7} t^2 - 0.0001952t + 0.06082. \quad (27)$$

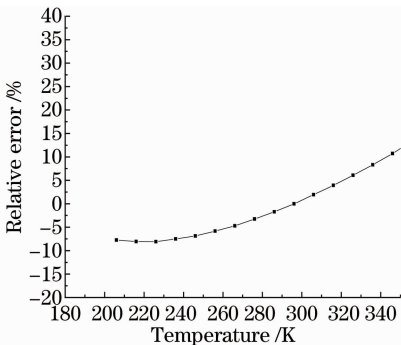


图 11 调制深度不变时气体浓度误差随温度的变化

Fig. 11 Error of gas concentration changing with temperature under fixed modulation depth

同样,压强变化也会导致气体展宽变化,最终导致最优调制深度变化,需要对反演结果进行修正。如图 12 所示,计算出了在 296 K、1 atm 下得到的最优调制深度(系数),当压强变化时利用此调制深度进行气体浓度反演的结果。进一步研究结果,如图 13 所示,在 0.7~1.8 atm 之间,其误差范围小于 5%,误差较小,要求精度不高的情况下,在此范围内调制系数设置为 2.2 是合理的,可以不必修正。当压强变化范围为 1~5 atm 时,可以修正如下:

$$f(t) = -0.07882t^3 + 0.1107t^2 - 0.2491t + 0.4521. \quad (28)$$

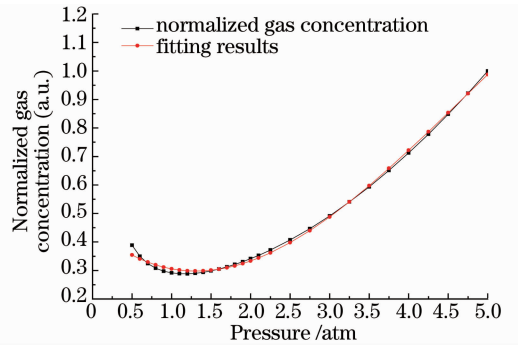


图 12 调制深度不变时气体浓度与压强的关系

Fig. 12 Relationship between gas concentration and pressure under fixed modulation depth

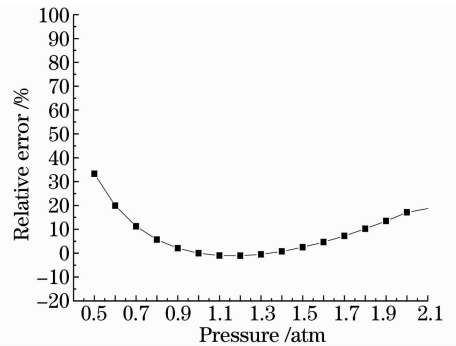


图 13 调制深度不变的气体浓度误差随压强的变化

Fig. 13 Error of gas concentration changing with pressure under fixed modulation depth

5 结 论

利用分子气体吸收理论,根据 O_2 分子的线型函数,选择波长 764.2 nm 附近的吸收谱线作为研究对象。对二次谐波信号从气体压强、温度、调制系数等多个变化因素进行了研究,分析了温度、压强变化对二次谐波峰值的影响。对温度、压强变化时,利用二次谐波峰值反演气体浓度引起的误差进行了分析,并提出了修正关系。研究了实验过程中,温度压强变化时,在最优调制系数 $m=2.2$ 情况下设定的

调制深度,不能够随着最优调制系数即时变化的情况下,其调制深度适用范围进行了研究,得出了环境变化较大情况下利用其反演气体浓度的修正关系。

参 考 文 献

- 1 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Tunable diode laser absorption spectrometer monitors the ambient methane with high sensitivity[J]. Chinese J Lasers, 2006, 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, 2006, 32(9): 1217—1220.
- 2 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(3): 343—350.
- 3 Kang Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser[J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(4): 1927—1930.
阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. 物理学报, 2005, 54(4): 1927—1930.
- 4 P Werle, R Mücke, F D Amato, *et al.*. Near-infrared trace-gas sensors based on room-temperature diode lasers[J]. Appl Phys B, 1998, 67(3): 307—315.
- 5 Rieker G B, Li H, Liu X, *et al.*. Adiode laser sensor for rapid, sensitive measurements of gas temperature and water vapour concentration at high temperatures and pressures [J]. Measurement Science and Technology, 2007, 18(5): 1195—1204.
- 6 Philippe L C, Hanson R K. Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows[J]. Appl Opt, 1993, 32(30): 6090—6103.
- 7 Gao Xiaoming, Huang Wei, Li Ziyao, *et al.*. Sensitivity detection of CO₂ molecule using near infrared diode laser absorption spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2003, 23(5): 609—611.
高晓明, 黄 伟, 李子尧, 等. CO₂ 分子的近红外二极管激光吸收光谱灵敏探测[J]. 光学学报, 2003, 23(5): 609—611.
- 8 Yang Bin, He Guoqiang, Liu Peijin, *et al.*. TDLAS-based measurements of parameters for incoming flow hot-firing test of air-breathing rocket engine[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(5): 0508006.
杨 斌, 何国强, 刘佩进, 等. 利用 TDLAS 技术开展吸气式发动机来流热实验参数测量[J]. 中国激光, 2011, 38(5): 0508006.
- 9 Riris H, Carlisle C B, McMillen D F, *et al.*. Explosives detection with a frequency modulation spectrometer[J]. Appl Opt, 1996, 35(24): 4694—4704.
- 10 Li Han, Liu Jianguo, Kan Ruifeng, *et al.*. Simulation and analysis of second-harmonic signal based on tunable diode laser absorption[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(4): 881—885.
李 晗, 刘建国, 阚瑞峰, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱二次谐波信号的模拟与分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(4): 881—885.
- 11 Hu Yajun, Zhao Xuehong, Zhang Rui, *et al.*. Research on the effect of light intensity modulation on the line shape of the second harmonic in the wavelength modulation technology [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(11): 1130002.
胡雅君, 赵学虹, 张 锐, 等. 波长调制技术中光强调制对二次谐波线型的影响研究[J]. 光学学报, 2013, 33(11): 1130002.
- 12 Kluzynski P, Axner O. Theoretical description based on Fourier analysis of wavelength-modulation spectrometry in terms of analytical and background signals[J]. Appl Opt, 1999, 38(27): 5803—5815.
- 13 Schilt L, Thevenaz P, Robet. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation [J]. Appl Opt, 2003, 42(33): 6728—6738.
- 14 Whiting E E. An empirical approximation to Voigt profiles[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 1968, 8(6): 1379—1384.
- 15 R Arndt. Analytical line shapes for Lorentzian signals broadened by modulation[J]. Appl Phys, 1965, 36(5): 2522—2524.
- 16 J Reid, D Labrie. Second harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory[J]. Appl Phys B, 1981, 26(4): 203—210.

栏目编辑: 史 敏