

基于光声光谱的乙烯探测技术

陈颖, 高光珍, 蔡廷栋

江苏师范大学物理与电子工程学院江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116

摘要 乙烯(C_2H_4)是石油化工产业中的基本化工原料,具有爆炸性,也常被作为煤层自燃的标识性气体。为实现对低浓度乙烯的检测,搭建了基于近红外可调谐二极管激光器的低成本光声光谱测量系统。通过对乙烯近红外波段吸收谱线的分析,选择了乙烯位于1620.44 nm处的吸收谱线作为测量对象,并结合波长调制吸收技术,使用光声池的共振频率作为激光器的调制频率,利用吸收谱线的二次谐波信号实现了对乙烯浓度的反演。实验结果表明系统对于乙烯的测量准确度为0.688%,探测极限达到了 1.16×10^{-5} ,对同一样品在30 min之内的连续测量验证了系统良好的稳定性,所有实验结果均显示了该套系统在乙烯痕量探测方面的应用价值。

关键词 光谱学; 光声光谱; 波长调制; 乙烯

中图分类号 O433.1 **文献标识码** A

doi: 10.3788/CJL201744.0511001

Detection Technique of Ethylene Based on Photoacoustic Spectroscopy

Chen Ying, Gao Guangzhen, Cai Tingdong

Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract Ethylene (C_2H_4) is a common chemical material in the petroleum and chemical industry. It is explosive and often used as identifier for coal spontaneous combustion. An inexpensive photoacoustic spectrometry based on near infrared tunable diode laser is developed to detect the ethylene with low concentration. By analyzing the near-infrared absorption line of ethylene, we choose absorption line of ethylene at 1620.44 nm as measuring object. By combining wavelength modulation absorption technique, resonant frequency of photoacoustic cell is used as modulation frequency, and the second harmonic signal of absorption line is used to realize inversion of ethylene gas concentration. The results show that the measurement accuracy of ethylene by the system is 0.688%. The detection limit of the system is up to be about 1.16×10^{-5} . A continuous measurement for a gas sample in half an hour shows the stability of the system. All the results represent the application value of the system for trace detection of ethylene.

Key words spectroscopy; photoacoustic spectroscopy; wavelength modulation; ethylene

OCIS codes 300.6260; 280.3420; 300.6340; 300.6430

1 引言

煤层自燃是煤矿安全中除瓦斯爆炸之外的另一个最大威胁,在煤层自燃的初始阶段会有少量乙烯(C_2H_4)产生,并且随着自然氧化过程的进行,乙烯的释放量将随之增加,因此在矿井中把乙烯作为煤层自燃的标识性气体进行实时监测^[1],可实现对煤层自燃现象发生的有效示警,从而有效预防矿难灾害。除此之

收稿日期: 2016-12-30; **收到修改稿日期:** 2017-01-03

基金项目: 国家自然科学基金(61475068, 11104237)、江苏省高校自然科学基金面上项目(15KJB140002)、徐州市推动科技创新专项资金项目(KC16SG257, KC16H0231)、国家级大学生创新创业训练计划项目(201510320014)

作者简介: 陈颖(1993—),女,本科生,主要从事光声光谱技术在气体检测中的应用方面的研究。

E-mail: chenyingchyi@126.com

导师简介: 蔡廷栋(1982—),男,博士,教授,硕士生导师,主要从事高灵敏度光谱技术及应用和二极管激光气体传感技术及应用等方面的研究。E-mail: caitingdong@126.com(通信联系人)

外,乙烯还有众多其他用途,比如:乙烯是一种非常重要的化工原料,其产品占到石化产品总量的75%以上;乙烯作为一种气态植物激素可促进植物的生长发育;乙烯会对气候及大气的化学特性产生影响等等^[2]。因此对乙烯检测技术的研究具有重要意义。

光声光谱(PAS)技术是在美国著名科学家 Bell 于 1880 年发现的光声效应的基础上发展起来的^[3]。自 20 世纪 60 年代随着激光问世以来,激光光声光谱(LPAS)技术得到了长足的发展^[4-5],该技术综合了傅里叶红外光谱技术和气相色谱技术的优点,具有灵敏度高、检测速度快、动态监测范围大等优点^[6-8],被广泛应用于环境污染监测、工业处理控制、医疗诊断、生命科学、运动科学、大气光化学等多个领域^[9-12]。其中,与可调谐半导体激光器相结合的光声光谱技术还融合了可调谐半导体激光器所具有的波长可调谐、线宽窄、价格低廉、结构坚固紧凑、可与光纤相连实现远程测量等优点^[13],使得该项技术能够广泛应用于气体检测领域^[14-18],并且还具有选择性高、响应时间短、可遥测、易于实现产业化等优点。

本文基于低成本的近红外可调谐半导体激光器,建立了光声光谱测量系统。利用乙烯位于 1620.44 nm 附近的吸收谱线,结合波长调制光谱技术,在对光声池的特性参数进行测量的基础上,实现了对较低浓度乙烯样品的检测,并对系统的灵敏度、稳定性等参数进行了分析。

2 光声光谱检测原理

光声光谱技术的基本原理在很多文献^[19-20]中均有详细介绍,可简要概括为如下步骤:当光声池内的气体分子受到特定波长的调制光或者脉冲光作用时,会吸收光能而被激发至高能态,处于高能态分子间的相互碰撞会使得部分受激分子通过无辐射碰撞弛豫过程返回至基态,在此过程中吸收的光能将主要以热能形式释放,从而引起腔内气体分子温度升高,温度的变化会导致压力的变化,从而产生压力波(即声波)。光声光谱技术就是通过利用声敏元件,如微音器或压电陶瓷(PZT),来测量气体分子由于温度变化而产生的压力波实现对样品的特性测量。

在实际探测过程当中,微音器探测到的光声信号强度 S_{PA} 可表述为

$$S_{PA} = C_{cell} \alpha P_0 c S_m, \quad (1)$$

式中 C_{cell} 为光声池池常数, α 为待测气体分子的吸收系数, P_0 为入射激光的功率, c 为待测气体浓度, S_m 为微音器的灵敏度。由(1)式可见,当光声池池常数及入射激光功率确定后,对一特定的待测气体而言,同一微音器所测得的光声信号强度与待测气体的浓度呈线性关系,因此可通过测量时得到的光声信号反演出待测气体的浓度信息。所采用的光声池为共振性光声池,测量时为增大光声信号强度,一般会将光的调制频率设定为光声池某一简正模式的简正频率(即光声池的共振频率),从而使光声信号的幅值通过共振放大达到极大值。

3 实验系统设计

3.1 谱线选择

合理的谱线选择对于系统的灵敏度、准确度及成本具有决定性作用,但由于使用最为普遍的 HITRAN 数据库中并未收录乙烯的近红外光谱数据,所以根据文献^[21],结合对于 1620 nm 附近乙烯吸收光谱的分析,初步选取了乙烯位于 1620.44 nm 附近的吸收谱线用于实验。该位置的吸收谱线线强虽较中红外波段弱,但近红外波段激光器价格低廉、探测器使用方便,若结合灵敏探测技术仍可达到理想的探测极限,并且有利于仪器的产业化。

乙烯在 1620.44 nm 附近的吸收谱线(纯乙烯,压强为 5066.25 Pa,吸收程长 50 cm)如图 1 所示,表 1 中列出了 HITRAN 数据中水(H_2O)和二氧化碳(CO_2)两种重要大气成分在该波长附近的吸收谱线线强。由图 1 可见乙烯在 1620.44 nm 处的吸收谱线强度虽不是最强,但与其他位置不存在重叠,同时由表 1 可见水和二氧化碳气体在该波长附近不存在强的吸收谱线,不会对所选谱线的探测造成干扰,因此 1620.44 nm 处的谱线非常适合乙烯的光谱探测。

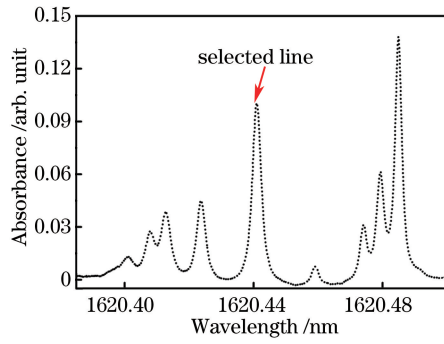


图 1 乙烯在 1620.44 nm 附近的吸收谱线

Fig. 1 Absorption line of ethylene near 1620.44 nm

表 1 水和二氧化碳气体在 1620.44 nm 附近的吸收谱线及线强

Table 1 Absorption lines and line intensities of H₂O and CO₂ near 1620.44 nm

H ₂ O		CO ₂	
Wavelength /nm	Line intensity /[cm ⁻¹ /(mol•cm ⁻²)]	Wavelength /nm	Line intensity /[cm ⁻¹ /(mol•cm ⁻²)]
1620.64464	2.312×10 ⁻²⁸	1620.49476	3.357×10 ⁻²⁸
1620.38413	1.914×10 ⁻²⁷	1620.47377	2.989×10 ⁻²⁸
1620.35251	4.715×10 ⁻²⁸	1620.43656	2.662×10 ⁻²⁸
1620.11175	6.765×10 ⁻²⁸	1620.37687	4.301×10 ⁻²⁸
1620.01991	3.446×10 ⁻²⁸	1620.32617	2.683×10 ⁻²⁸

3.2 系统结构

选用乙烯位于 1620.44 nm 的吸收谱线作为传感谱线,同时为提高系统的探测极限,实验结合了光声光谱技术和波长调制技术,利用中心波长位于 1620 nm 的可调谐半导体激光器(武汉点拓科技有限公司,690S-DFB-1620)为光源,搭建了如图 2 所示的波长调制光声光谱测量系统。实验中函数发生器(Rigol, DG1062Z)输出的三角波和锁相放大器(Zurich Instruments, MFLI)输出的正弦波经加法器叠加后,送入激光控制器(Semicon Laser Instruments, LCM-6000)实现对激光输出波长的扫描和调制,经调制后的光束经光纤准直器(Thorlabs, F260APC-1550)准直后通过光声池,透射光由光功率计(Newport, Model 1830-C)接收,所测功率用于对光谱信号强度的归一化。光声信号由安装在谐振腔中间且紧贴内壁位置的驻极体微音器(北京声望声电技术有限公司, MP201)探测,所测信号经前置放大器(北京声望声电技术有限公司, MC102)放大后送入锁相放大器,由锁相放大器在二倍调制频率处解调,得到所需的二次谐波信号,从而有效抑制低频噪声及背景信号对测量的影响。测量所得信号均由数据采集卡和采集程序采集后送入计算机,后续的光强归一化及谐波信号峰值提取等步骤均由基于 Labview 的数据处理程序自动完成。

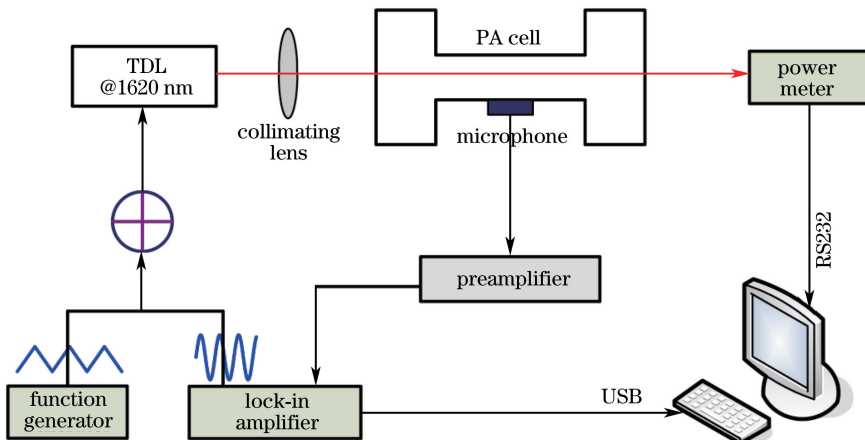


图 2 测量系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of the measurement system

系统中所用光声池采用硬铝材料制成,中间是一长度为 100 mm、直径为 10 mm 的圆柱形谐振腔,为抑制窗片吸收入射光而产生的噪声,谐振腔两端配有长度为其一半的缓冲室,两端由厚度为 5 mm 的石英窗口密封。实验中所需的不同浓度的乙烯样品由实验室自制配气系统配制。为保证所测气体样品的一致性及稳定性,实验中所有的混合气体均在使用前通过配气装置配置为所需浓度后,送入不锈钢储气罐中,待混合均匀后经不锈钢管送入光声池,测量前需让光声池内的气体静置一段时间,等样品稳定后再进行测量,光声池内的压力由一精度为 0.075% 的真空压力计(上海安良仪表有限公司,3151GP5A)监控。

3.3 共振频率及品质因子测量

由于研究中所用光声池为共振型光声腔结构,因此如果在光声池的共振频率处对入射光进行调制可得到光声信号的极大值。由于光声池的共振频率理论值往往会受到光声池尺寸测量误差的影响,同时气体中影响声速的因素众多,因此需对光声池的共振频率进行实际测量。以氮气(N₂)为载气向光声池中充入体积分数为 1% 的乙烯,此时仅仅使用正弦波调制激光波长,并采用一次谐波探测方式,缓慢改变正弦波的频率,同时记录光声信号的幅值变化,所得各调制频率下的幅值信号如图 3 所示,对图中各点进行洛仑兹曲线拟合确定该光声池的共振频率为 1578.8 Hz,另外根据公式 $Q = f/\Delta f$ (其中 f 为共振频率, Δf 为曲线 $1/\sqrt{2}$ 处的线宽)可得光声池品质因子约为 24.5,说明了该光声池设计尺寸的合理性和可用性。

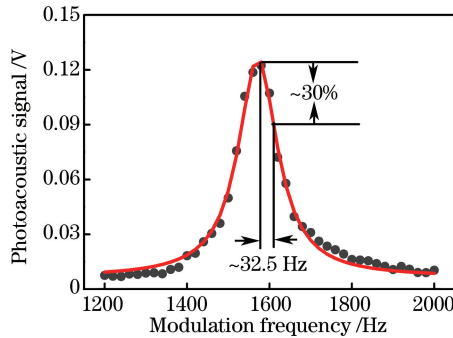


图 3 光声池频率响应曲线

Fig. 3 Frequency-response curves of the photoacoustic cell

4 实验结果与讨论

4.1 乙烯浓度与光声信号的线性关系

根据 3.3 节得到的共振频率,在测量过程中把正弦波调制频率固定为 789.4 Hz,三角波扫描频率固定为 0.1 Hz,通过所搭建的实验系统对一系列不同浓度的乙烯样品(以氮气为载气)进行了测量。为了保证系统具有较好的灵敏度,所有测量均在 10132.5 Pa 压强下进行。经光强归一化的部分有代表性的浓度的乙烯样品的二次谐波光声信号如图 4 所示。为消除激光器残余振幅调制及背景信号的影响,本文采用信号峰值和两肩连线间的垂直距离作为二次谐波光声信号的幅值。图 5 给出了所测二次谐波光声信号幅值随乙烯浓度增加的变化情况。通过运用最小二乘法对各点作线性拟合发现,二次谐波光声信号幅值和乙烯浓度之间具有良好的线性关系,相关系数为 0.996,乙烯浓度($x_{C_2H_4}$)和二次谐波光声信号幅值($A_{C_2H_4}$)之间的关系式为

$$x_{C_2H_4} = (-0.00773 + 32.01222 \times A_{C_2H_4}) \times 10^{-2}, \quad (2)$$

该公式即为本系统的浓度反演公式,测得二次谐波光声信号幅值后即可通过该公式反演得到所测样品中的乙烯浓度。

4.2 系统的准确性

为验证系统的准确性,对一系列含不同浓度乙烯的样品进行了二次谐波光声信号测量,通过(2)式反演得到了其中的乙烯浓度,并把测量结果与配制样品气体时所记录的浓度值进行了对比。对比结果如图 6 所示,其中误差棒代表了各个浓度下多次测量值的标准偏差。由图 6 可以看出乙烯浓度反演值和记录值之间具有较高的吻合度,两者之间的平均标准偏差为 1.47%,运用最小二乘法对图中各点做线性拟合,所得斜率为 0.99312 ± 0.02425 ,说明本系统的测量准确度为 0.688% ($1 - 0.99312$)。实验中的误差主要是由样品配制

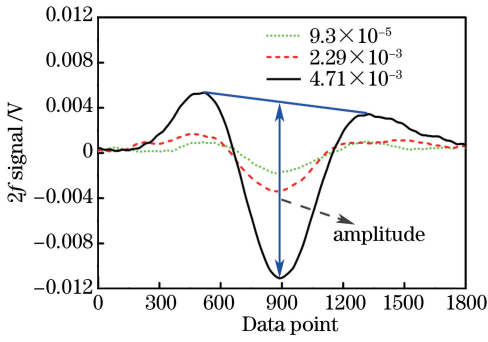


图 4 不同浓度的乙烯样品的二次谐波信号
Fig. 4 Second harmonic signal for ethylene samples with different concentrations

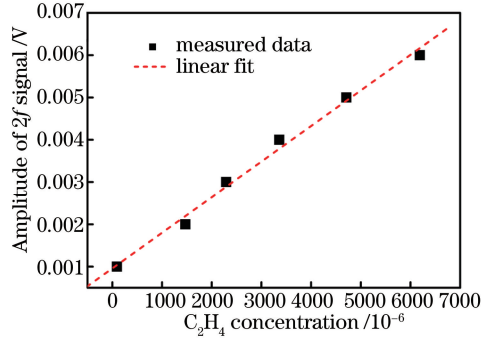


图 5 二次谐波信号幅值与乙烯浓度的线性关系
Fig. 5 Linearity between amplitude of second harmonic signal and ethylene concentration

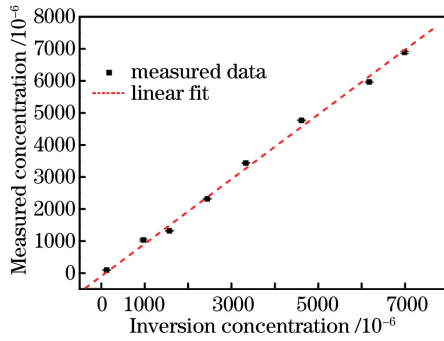


图 6 乙烯浓度反演值与测量值的对比
Fig. 6 Comparison between the measured value and the inversion value of ethylene concentration

及光谱数据处理过程引起的。

4.3 系统的测量精度和稳定性

为验证系统的测量精度和稳定性,对乙烯体积分数为 2×10^{-3} 的同一样品在 30 min 之内连续进行了 30 次测量,每次测量间隔 1 min。由于光声池密封性良好,所以可以认为在测量过程中实验条件相同。30 次测量结果如图 7 所示,所得乙烯体积分数为 $(1997 \pm 10.1) \times 10^{-6}$,说明此时系统的测量精度为 1.01×10^{-5} ,同时上述各次所测浓度值之间的微小偏差也说明了该系统具有良好的稳定性。

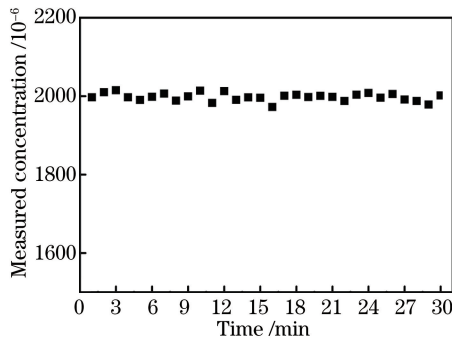


图 7 对乙烯体积分数为 2×10^{-3} 的同一样品在 30 min 内连续测量 30 次
Fig. 7 Thirty continuous measurements in half an hour for the same sample with ethylene volume fraction of 2×10^{-3}

4.4 系统的探测极限

探测极限是衡量传感系统性能的重要指标。为确定本系统的探测极限,对乙烯浓度为 9.3×10^{-5} 的样品的光声信号进行了分析,结果如图 8 所示。图 8 中所选基线部分的噪声为 $360.7 \mu\text{V}$,该信号峰值高度为 2.89 mV ,由此可得信噪比约为 8,从而可推算出本系统对于 C_2H_4 测量的探测极限为 1.16×10^{-5} 。

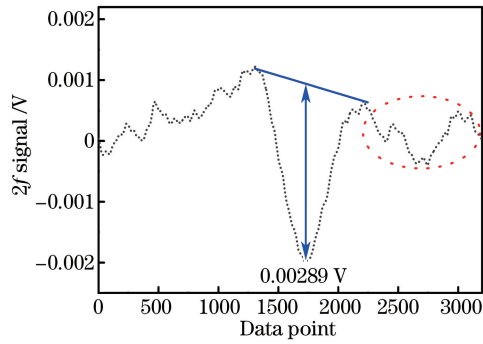


图 8 系统探测极限的确定

Fig. 8 Determination of the detection limit for the system

5 结 论

本文设计了基于可调谐二极管激光器的光声光谱测量系统,选择乙烯位于 1620.44 nm 处的吸收谱线作为传感谱线,在测量得到光声池共振频率的基础上,利用谐波探测方式,实现了对乙烯浓度的测量。根据对所测光谱信号的分析得到,系统的测量准确度为 0.688%,探测极限为 1.16×10^{-5} ,表明该系统可以充分满足煤层自燃的标识性乙烯实时监测、石油化工产业中乙烯排放及泄露检测的需要。之后,将该系统应用到上述现场环境中,通过实地测量发现并解决实际应用中的工程技术问题,为系统的集成化提供依据。

参 考 文 献

- [1] Adamus A, Šancer J, Guřanov P, *et al.* An investigation of the factors associated with interpretation of mine atmosphere for spontaneous combustion in coal mines[J]. *Fuel Process Technol*, 2011, 92(3): 663-670.
- [2] Persson L, Gao H, Sjöholm M, *et al.* Diode laser absorption spectroscopy for studies of gas exchange in fruits[J]. *Opt Laser Eng*, 2006, 44(7): 687-698.
- [3] Bell A J. Upon the production and reproduction of sound by light[J]. *Journal of the Society of Telegraph Engineers*, 2010, 9(34): 404-426.
- [4] Kerr E L, Atwood J G. The laser illuminated absorptivity spectrophone: A method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths[J]. *Appl Optics*, 1968, 7(5): 915-921.
- [5] Kreuzer L B, Kenyon N D, Patel C K. Air pollution: Sensitive detection of ten pollutant gases by carbon monoxide and carbon dioxide lasers[J]. *Science*, 1972, 177(4046): 347-349.
- [6] Meyer P L, Sigrist M W. Atmospheric pollution monitoring using CO₂-laser photoacoustic spectroscopy and other techniques[J]. *Rev Sci Instrum*, 1990, 61(7): 1779-1807.
- [7] Narasimhan L R, Goodman W, Patel C K N. Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatinine during hemodialysis[C]. *Proc Natl Acad Sci U S A*, 2001, 98(8): 4617-4621.
- [8] Gyawali M, Arnott W P, Zaveri R A, *et al.* Photoacoustic optical properties at UV, VIS, and near IR wavelengths for laboratory generated and winter time ambient urban aerosols[J]. *Atmos Chem Phys*, 2012, 12(5): 2587-2601.
- [9] Webber M E, MacDonald T, Pushkarsky M B, *et al.* Agricultural ammonia sensor using diode lasers and photoacoustic spectroscopy[J]. *Meas Sci Technol*, 2005, 16(8): 1547-1553.
- [10] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Curl R F, *et al.* Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using cw thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy[J]. *Appl Phys B-Lasers O*, 2006, 82(1): 149-154.
- [11] Besson J P, Schilt S, Sauser F, *et al.* Multi-hydrogenated compounds monitoring in optical fibre manufacturing process by photoacoustic spectroscopy[J]. *Appl Phys B-Lasers O*, 2006, 85(2): 343-348.
- [12] Slowik J G, Cross E S, Han J H, *et al.* An inter-comparison of instruments measuring black carbon content of soot particles[J]. *Aerosol Sci Tech*, 2007, 41(3): 295-314.
- [13] Curl R F, Tittel F K. Tunable infrared laser spectroscopy[J]. *Annu Rep Prog Chem, Sect C*, 2002, 98(4050): 219-272.
- [14] Li J S, Gao X M, Fang L, *et al.* Resonant photoacoustic detection of trace gas with DFB diode laser[J]. *Opt Laser*

- Technol, 2007, 39(6): 1144-1149.
- [15] Wu H P, Dong L, Zheng H D, *et al.* Enhanced near-infrared QEPAS sensor for sub-ppm level H₂S detection by means of a fiber amplified 1582 nm DFB laser[J]. Sensor Actuat B-Chem, 2015, 221: 666-672.
- [16] Hu Libin, Liu Kun, Wang Guishi, *et al.* Research on detecting CO with quartz enhanced photoacoustic spectroscopy based on 2.33 μm distributed feed back laser[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(5): 053002.
胡立兵, 刘 锟, 王贵师, 等. 基于 2.33 μm 可调谐激光的石英音叉增强型光声光谱测量 CO 研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(5): 053002.
- [17] Yao Lu, Liu Wenqin, Liu Jianguo, *et al.* Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(2): 0215003.
姚 路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0215003.
- [18] Gao Guangzhen, Cai Tingdong. Multi-mode absorption spectroscopy for carbon monoxide detection using diode laser near 1570 nm[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(5): 0530002.
高光珍, 蔡廷栋. 1570 nm 附近多模二极管激光吸收光谱 CO 浓度测量[J]. 光学学报, 2016, 36(5): 0530002.
- [19] Schmid T. Photoacoustic spectroscopy for process analysis[J]. Anal Bioanal Chem, 2006, 384(5): 1071-1086.
- [20] Sigrist M W. Trace gas monitoring by laser-photoacoustic spectroscopy[J]. Infrared Phys Techn, 1995, 36(1): 415-425.
- [21] Kapitanov V, Ponomarev Y N. High resolution ethylene absorption spectrum between 6035 and 6210 cm^{-1} [J]. Appl Phys B-Lasers O, 2008, 90(2): 235-241.