

烷烃类混合气体测量中宽谱干扰抑制解析方法研究

彭云涛^{1,2}, 张志荣^{2,3,4*}, 夏滑², 蔡永军⁵, 孙鹏帅², 王前进^{2,3}, 王夏春^{2,3}, 庞涛², 吴边², 刘旭⁶¹安徽大学物质科学与信息技术研究院, 安徽 合肥 230601;²中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 光子器件与材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031;³中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 安徽 合肥 230026;⁴中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;⁵国家管网集团科学技术研究总院分公司, 河北 廊坊 065000;⁶蚌埠学院电子与电气工程学院, 安徽 蚌埠 233030

摘要 随着我国油气管网铺设里程的增加以及城市燃气管网的广泛使用,油气管道泄漏成为研究的热点问题。油气泄漏产生的气体挥发物的主要成分除了甲烷以外,还包括丙烷和丁烷等标志性气体,精确测量它们的体积分数可以弥补甲烷单一测量的不足,具有非常重要的安全指导价值和环保意义。基于可调谐半导体激光吸收光谱技术的光谱选择性、快速响应、高测量精度等优点,笔者选取近红外波段 1685.9~1686.8 nm,同时测量了丙烷和丁烷的直接吸收与二次谐波信号,并利用偏最小二乘回归算法建立体积分数预测模型,有效提高了测量灵敏度和测量极限。该模型可以探测混合气体中体积分数低至 168×10^{-6} (为丙烷爆炸下限的 0.8%) 的丙烷以及体积分数低至 171×10^{-6} (为丁烷爆炸下限的 0.9%) 的丁烷。对于混合气体中丙烷和丁烷体积分数在 $100 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$ 范围内的实验组,丙烷的预测最大绝对误差为 34×10^{-6} ,丁烷的预测最大绝对误差为 51×10^{-6} ;对于混合气体中丙烷和丁烷体积分数在 $2000 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ 范围内的实验组,丙烷的预测最大绝对误差为 64×10^{-6} ,丁烷的预测最大绝对误差为 148×10^{-6} 。误差均控制在爆炸下限的 3% 以下。为了进一步验证实验系统的稳定性,在高低体积分数下分别持续记录了 30 min 的光谱信号并进行了体积分数反演,所建立的模型在保证测量精度的同时具有较好的动态稳定性,可以满足油气管道泄漏检测的实际要求。

关键词 光谱学; 可调谐二极管激光吸收光谱; 油气管道泄漏; 烷烃类混合气; 偏最小二乘回归

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL231271

1 引言

进入 21 世纪以来,我国原油进口量与消费量逐年攀升,原油已经成为我国能源结构中的重要一环。原油挥发物的主要成分是丙烷(C_3H_8)和丁烷(C_4H_{10}),并可能含有少量其他烷烃、烯烃类碳氢化合物^[1],这些烷烃类大分子因密度比空气大而更易在低洼处聚积,不易消散。高浓度的石油挥发气体不仅易燃易爆^[2],还具有毒性,一旦被吸入人体,就会对人体造成一定损伤,严重时会导致慢性中毒,甚至导致死亡。因此,针对油气挥发物的实时检测是石油化工行业安全生产、储存和运输的必要前提。

目前,针对石油挥发气体的检测方法主要有气相色谱法(GC法)、半导体式和电化学式气敏传感法、光学与光谱学检测等^[3-4]。GC法因检测设备庞大、操作复杂、检测耗时长且费用昂贵,很难应用于环境复

杂的石油工业现场。常见的气体传感器的通用性较差,可靠性、灵敏度较低,难以实现微量气体的原位在线检测。光学与光谱学检测方法是近些年兴起的气体检测方法,主要利用气体分子振动时吸收特定波长红外光的原理进行检测,以吸收前后的光强变化来表征气体的体积分数。其中,可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术利用二极管激光器窄线宽、可调谐的优势,结合长光程吸收池设计、波长调制与谐波检测技术,可以在低吸收强度下实现对气体高精度、高灵敏度的快速测量^[5-8]。采用 TDLAS 技术进行检测时,得益于光源与光纤的兼容性,吸收信号可以以全光纤的形式进行分布式传输;同时,安装在危险易爆区域的传感端不带电,本质上很安全。因此,TDLAS 检测技术非常契合油气储存现场这一应用场景。

在利用 TDLAS 技术进行检测时,通常都需要选

收稿日期: 2023-10-10; 修回日期: 2023-11-01; 录用日期: 2023-11-09; 网络首发日期: 2023-11-17

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3207601, 2021YFB3201904)、国家自然科学基金(11874364, 41877311, 42005107)、中国科学院合肥研究院“火花”基金(YZJJ2022QN02)、安徽省教育厅高校杰出青年科研项目(2022AH020098)

通信作者: *zhangzr@aiofm.ac.cn

择目标气体相对独立的吸收谱线,以排除其他气体的干扰,保证测量结果的准确度。但是, C_3H_8 、 C_4H_{10} 等有机化合物分子结构复杂,分子官能团转动和化学键振动形成的红外吸收光谱大概率会相互叠加,导致分子的特征吸收光谱加宽,在一定范围内出现连续的宽谱吸收特征,从而直接影响测量结果^[9-10]。因此,传统的直接吸收与二次谐波反演体积分数的方法不适用于处理上述有机大分子气体^[11],这也是目前 TDLAS 仅局限于单一烷烃气体测量,难以实现混合气体探测的最直接原因。资料显示,已有许多科研人员针对烷烃混合气体中 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的体积分数检测进行了相关研究。张铭等^[12]基于 C_3H_8 和 C_4H_{10} 在 $3.37 \mu\text{m}$ 处的基频吸收峰,使用相应中心波长的连续带间级联激光器搭建了两气体的检测系统,但由于 C_3H_8 和 C_4H_{10} 在该波段的吸收谱线高度重合,该系统只能测得两种气体的总体积分数,无法测得二者各自的体积分数。另外,中红外激光器以及相应波段特制光纤的高昂成本也大大制约了该系统在工业场景中的应用。Prakash 等^[13]基于烷烃类气体在 $1100\sim 1250 \text{ nm}$ 范围内的吸收特性,利用奇异值分解与线性最小二乘拟合对混合气体中各成分的体积分数进行了量化。结果显示, C_3H_8 和 C_4H_{10} 因吸收谱线相似而无法区分。另外,宽谱光无法在普通光纤中进行长距离传输,这对现场设备的成本、安装以及光路稳定性提出了非常高的要求。

事实上,得益于计算机软硬件技术的长足进步,目前已发展出了多种混叠光谱解调分析算法,其中常见的有两大类:1) 化学计量学算法,如主成分分析、偏最小二乘回归、聚类分析等;2) 机器学习算法,如神经网络、支持向量机、随机森林等。机器学习算法通过大规模数据集和优化技术来建立非线性模型,并通过输入光谱数据来预测和解调目标成分,具有处理复杂非线性关系和高维数据的能力,有着较高的准确度和较强的泛化能力。而化学计量学算法通过建立线性模型来预测光谱数据中的目标成分,能够提供光谱数据和目标成分之间的关系,有助于理解混叠光谱的成分和特征。变量重要性评估方法可以筛选出重要特征,减少冗余信息,进一步优化模型的预测能力。基于少量样本中的先验特征与统计技巧,化学计量学算法无需大量的训练数据,在样本稀缺的情况下往往比机器学习算法更加适用。针对上述烷烃类大分子混叠吸收光谱气体测量的显著共性技术难题,笔者将传统的 TDLAS 测量技术与偏最小二乘(PLS)算法相结合建立体积分数预测模型^[14-16],并以 C_3H_8 和 C_4H_{10} 为例,在近红外波段研究了其体积分数反演方法;考虑到实际的油气成分比例,用 C_3H_8 和 C_4H_{10} 配制了体积分数不同的混合气体,并用其对所建模型的准确性与可靠性进行了验证。

2 实验原理

2.1 激光吸收光谱原理

根据 Beer-Lambert 定律,初始光强为 I_0 的激光经过光程为 L 的均匀气体介质后,经气体分子吸收后的出射光强 I_t 可以表示为

$$I_t = I_0 \exp[-S(T)CPL\phi(\nu)] = I_0 \exp[-\alpha(\nu)L], \quad (1)$$

式中: ν 为吸收谱线对应的波数, cm^{-1} ; $S(T)$ 表示气体温度为 T 时的线强, $\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$; C 为吸收气体的体积分数; P 为总的气体压强, atm ; $\phi(\nu)$ 表示积分面积归一化的吸收线型函数,该函数描述了气体吸收谱线的形状; $\alpha(\nu)$ 为吸收系数, cm^{-1} , 表示气体对特定波数光的吸收能力。

探测器测得的吸收后的出射光往往会受到系统中各种噪声的影响,在探测微量气体时,信噪比无法满足检测要求,进而影响了系统的最低检测限。波长调制技术利用光源的电流调谐特性,在低频调制的基础上叠加高频正弦信号,通过附加高频调制来抑制系统中低频噪声的干扰,大大提高了系统的检测灵敏度^[17]。在实际应用中,通过改变驱动电流实现频率调谐和调制的同时将引起光强的变化。调制后的输出光频率和光强分别为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t + \varphi), \quad (2)$$

$$I_0(t) = \bar{I}_0 + i_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (3)$$

式中: $\bar{\nu}$ 和 \bar{I}_0 分别为激光器的中心波长和平均光强; a 和 i_0 分别为波长调制幅度和光强调制幅度; ω 和 φ 分别为正弦调制频率和初始相位。气体吸收后的光信号通过锁相放大器解调出其二阶信息,即二次谐波信号,表示为

$$S_{2f} = \frac{\bar{I}_0}{2} \left| H_2 - \frac{i_0}{2} (H_1 + H_3) \right|, \quad (4)$$

其中

$$H_k(\bar{\nu}, a) = \frac{-S(T)CPL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \phi(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos(k\theta) d\theta. \quad (5)$$

由式(5)可知,测量得到的二次谐波信号(以下简称“ $2f$ 信号”)包含了体积分数、光强、光程和压强等一系列信息,可以用于气体体积分数的测量。

2.2 偏最小二乘原理

偏最小二乘是一种新型的多元数据分析方法,它兼具主成分回归和线性回归的特点,可以有效处理数据之间的多重相关性,能在有限的样本量下充分提取自变量与因变量的特征,得到回归系数矩阵^[18-21]。

在建立体积分数预测模型时,假设共有 n 组样本, X 表示包含 p 个特征点的光谱数据矩阵 ($n \times p$), Y 表示包含 q 个组分的气体体积分数矩阵 ($n \times q$)。偏最小二乘回归用于在 X 与 Y 之间建立回归关系,

其主要步骤如图 1 所示:首先从 X 与 Y 中分别提取第一个主成分 t_1 与 u_1 , 分别求 X 对 t_1 以及 Y 对 u_1 的回归, 随后利用 X 被 t_1 解释后的残差信息以及 Y 被 t_1 解释后的残差信息进行第二轮的主成分提取。如此往复, 直到求出所有主成分。对每一个主成分进行五折交叉验证, 计算 5 个验证集均方根误差的平均值并将其作为最佳主成分的评估指标, 将具有最佳评估指标的主成分作为最佳主成分。用最终选择的 m 个主成分 t_1, t_2, \dots, t_m 和 u_1, u_2, \dots, u_m , 分别构建矩阵 W 和 $U (n \times m)$, 其每一列对应一个主成分, 每一行对应一个样本。计算回归系数矩阵 B_{PLS}

的公式为

$$B_{PLS} = (W^T W)^{-1} W^T U. \quad (6)$$

在预测过程中, 对于给定的新的待测气体光谱数据矩阵 X_{new} , 可以使用已知的回归系数矩阵 B_{PLS} 来计算其体积分数预测值 Y_{new} , 即

$$Y_{new} = X_{new} P B_{PLS} Q^T, \quad (7)$$

式中: $P (p \times m)$ 、 $Q (q \times m)$ 分别为 X 、 Y 的正交矩阵; P 中的每一列对应于 X 的主成分与 X 之间的线性关系; Q 中的每一列对应于 Y 的主成分与 Y 之间的线性关系。矩阵 P 和 Q 的作用是对输入数据进行预处理, 使其与建立的线性模型具有一致的数据结构。

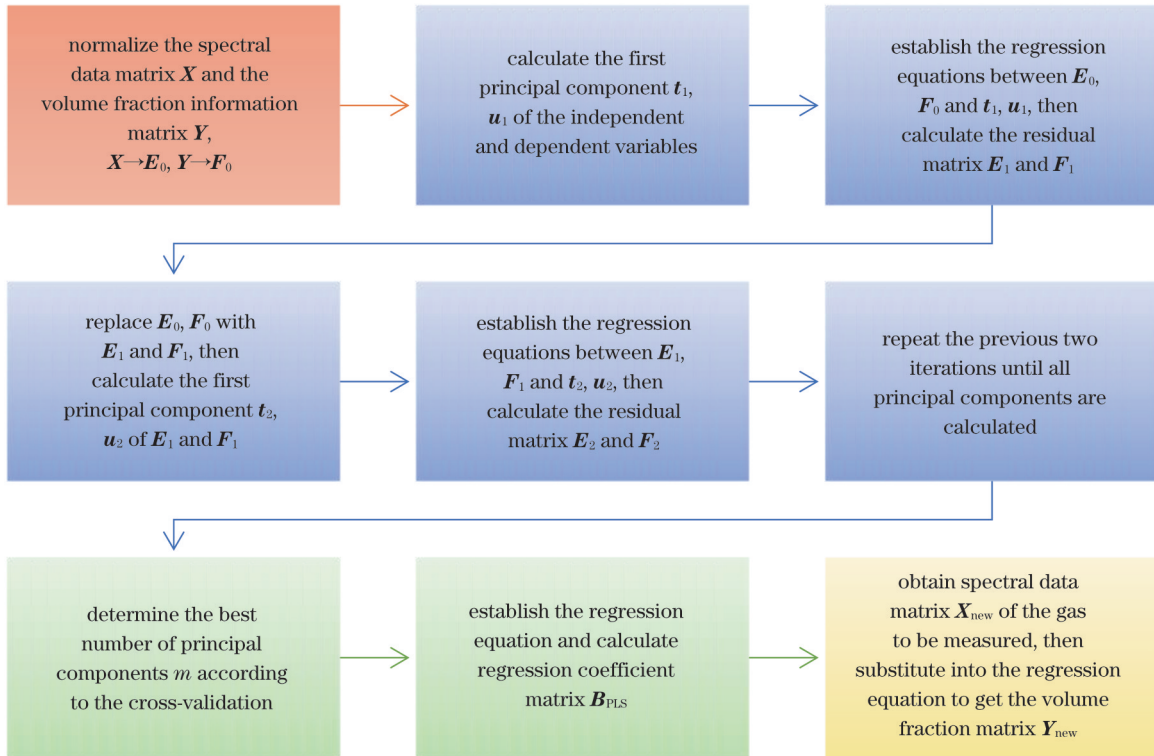


图 1 PLS 算法处理流程图

Fig. 1 Processing flow chart of PLS algorithm

3 实验设置

3.1 谱线选择

图 2 是利用 HITRAN^[22] 和 PNNL^[23] 数据库仿真得到的 0.5% CH_4 、2% C_3H_8 与 2% C_4H_{10} 在 298.15 K、1 atm 环境下经过 20 m 长吸收池后的吸收光谱图。大分子烷烃类气体在近红外波段内的特征吸收主要由 C—H 化学键的伸缩振动引起, 而且主要是伸缩振动一级倍频的吸收。由于烷烃类气体具有相似的碳氢结构, 所以吸收谱线的走向大体一致, 吸收峰位和形状比较接近。图中的黑框附图为 C_3H_8 和 C_4H_{10} 在 1686 nm 附近的吸收细节。在 C_3H_8 连续的吸收光谱基础上, 在 1686.3 nm 附近发现了一个相对突出的吸收尖峰, 可以此解调出吸收的 2f 信号。相较于传统的 CH_4 、 H_2O 等单尖峰吸收, 宽谱吸收不能通过对其 2f 信号作简单

的多项式拟合来计算气体体积分数, 需要借助 PLS 算法建立各个波长处吸收光谱数据与对应体积分数之间的回归关系, 进而以此来反演气体的体积分数信息。对于 C_4H_{10} , 同样在 1686.0 nm 附近发现了类似的吸收峰, 只是相对吸收强度更弱。

值得注意的是, 1686 nm 附近的 CH_4 吸收水平很低, 仅在 1687.3 nm 处有一个独立、明显的吸收尖峰。通过调节激光器扫描范围就可以排除 CH_4 这个强吸收峰, 从而最小化 CH_4 对 C_3H_8 和 C_4H_{10} 吸收谱线的影响。然而, 该位置附近的 C_3H_8 和 C_4H_{10} 具有相近的吸收强度, 而且都表现为连续的宽谱吸收, 因此两者混合气体中一方的存在会干扰另一方的吸收谱线。对于它们的混合气体, 需要合理设置训练组的体积分数, 以便使建立的回归模型能更好地识别这两种气体。

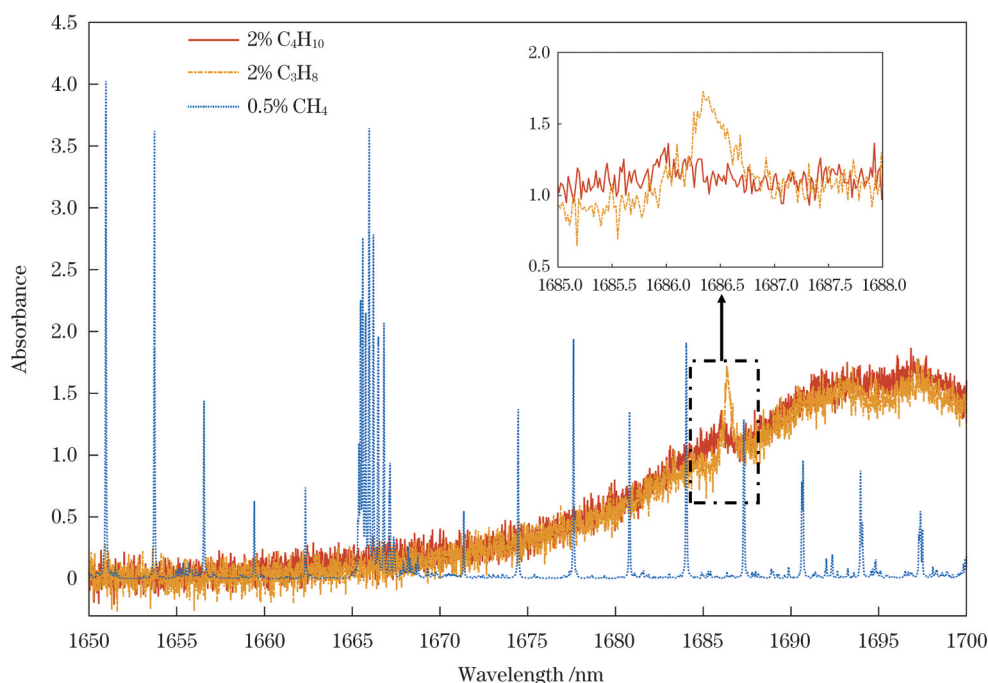


图 2 1680 nm 附近烷烃气体的吸收谱线

Fig. 2 Absorption spectral lines of alkane gas near 1680 nm

3.2 实验系统

实验系统示意图如图 3 所示。实验中使用的中心波长为 1686.0 nm 的分布式反馈激光器 (DFB)，其由相应的激光器驱动板控制。在驱动信号的每个周期中，前半周期的驱动电流上只叠加频率为 10 Hz 的低频三角信号，以实现激光器输出波长的调谐，使其覆盖 C_3H_8 和 C_4H_{10} 吸收峰的中心位置；后半周期的驱动电流在此基础上再叠加频率为 10 kHz 的高频正弦调制信号，此种驱动方式可以实现气体直接吸收

信号与 $2f$ 信号的同步输出。调谐、调制后的激光经光纤准直器准直后进入多次反射吸收池，该新型 Herriott 池的基长为 24.6 cm，镜面直径为 6 cm，均镀有高反介质膜，吸收池的容积约为 0.8 L，有效光程为 52.8 m。激光经样气吸收后再由集成在吸收池出射端的光电探测器接收，光电探测器将其转换为电信号，电信号进入锁相放大器后被解调输出其对应的 $2f$ 信号。采集的光谱数据用于建模分析与体积分数预测。

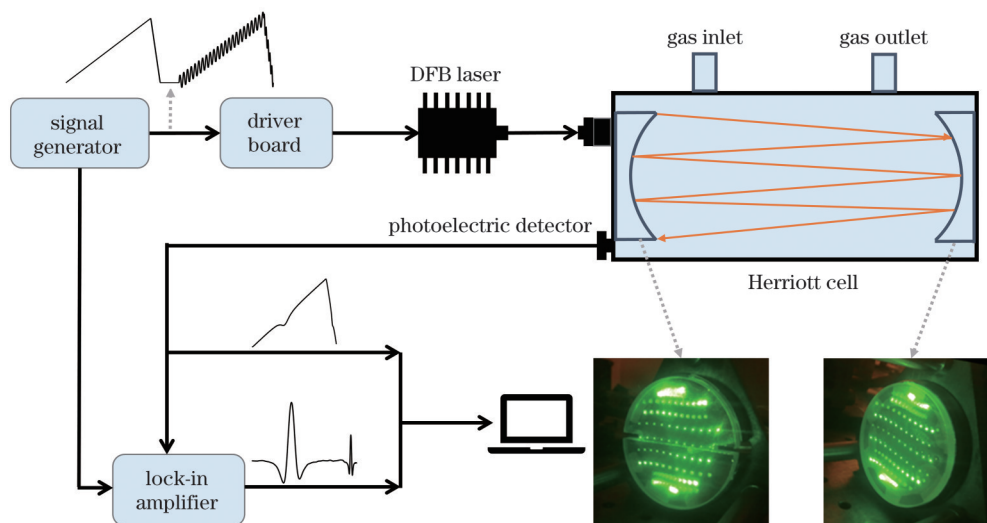


图 3 实验装置示意图

Fig. 3 Schematic diagram of experimental device

图 4 是激光器出射光波长与驱动电流以及温度之间的对应关系，出射波长随电流的变化率为 0.0078 nm/mA。调谐的温度越高，输出光波长越大。

最终选择的调谐温度为 25.1 °C，调谐电流为 40~145 mA，激光器输出光波长为 1685.9~1686.8 nm，调谐范围为 0.91 nm (如图中灰色虚线框所示)。由于激

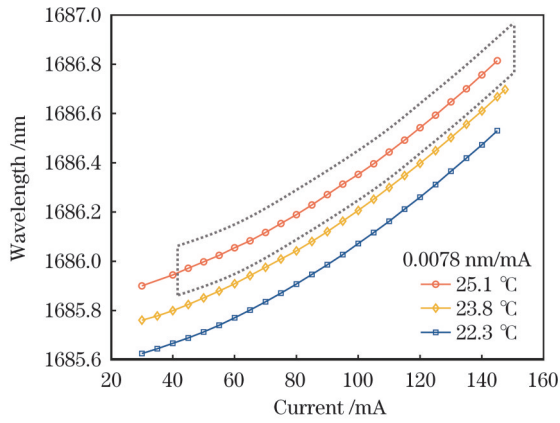


图4 DFB激光器的电流-波长调谐曲线

Fig. 4 Current-wavelength tuning curve of DFB laser

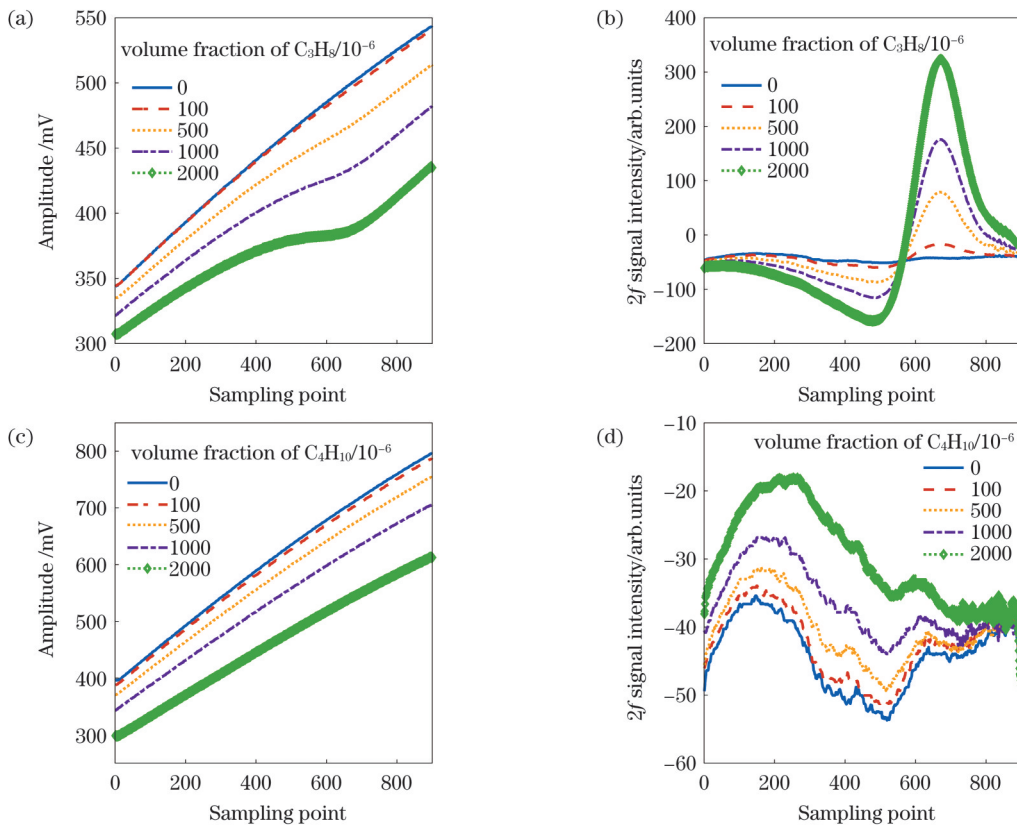
激光器参数原因,激光器出射光波长范围无法同时覆盖 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的完整特征吸收峰,但线性扫描区域涵盖的吸收特征已经可以较好地表征两者的体积分数信

息,因而实验系统可以用于两者体积分数的同时测量。

4 实验结果与分析

4.1 单一气体反演结果

为了初步验证PLS算法反演 C_3H_8 、 C_4H_{10} 体积分数的可行性,分别对纯 C_3H_8 气体和纯 C_4H_{10} 气体进行了较低体积分数下的反演。由于它们在上述波段呈现宽范围且强度相近的吸收,仅依靠图5(a)和图5(c)所示三角扫描信号中的直接吸收信息建模会因提取的特征不足而导致反演精度不佳,因而选用在低体积分数下更为明显的 $2f$ 信号建模。图5(b)和图5(d)分别是相应中心波长处各体积分数的纯 C_3H_8 气体和纯 C_4H_{10} 气体的 $2f$ 信号。因为 C_4H_{10} 的相对吸收强度远小于 C_3H_8 , 因此,在图中不难看出 C_4H_{10} 的 $2f$ 信号因幅值过小而与气室的背景信号高度类似,利用传统的计算方法无法准确反演其体积分数。

图5 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的吸收信号。(a) C_3H_8 的直接吸收信号;(b) C_3H_8 的 $2f$ 信号;(c) C_4H_{10} 的直接吸收信号;(d) C_4H_{10} 的 $2f$ 信号Fig. 5 Absorption signal of C_3H_8 and C_4H_{10} . (a) Direct absorption signal of C_3H_8 ; (b) $2f$ signal of C_3H_8 ; (c) direct absorption signal of C_4H_{10} ; (d) $2f$ signal of C_4H_{10}

采用PLS算法对 C_3H_8 、 C_4H_{10} 的 $2f$ 信号数据和体积分数数据进行回归建模。其中训练集体采用积分在 $100 \times 10^{-6} \sim 2000 \times 10^{-6}$ 范围内的 20 组数据,步长为 100×10^{-6} , 每组记录其 $2f$ 信号(共 900 个特征点),即自变量矩阵 X 的规模为 20×900 , 因变量矩阵 Y 的规模为 20×1 (为各组光谱对应的体积分数)。利用确定的回归模型分别对未知体积分数的纯 C_3H_8 气体和纯 C_4H_{10}

气体进行体积分数回归计算,计算结果如图6所示。对体积分数低于 2000×10^{-6} 的 C_3H_8 和 C_4H_{10} 气体,算法的最大预测绝对误差分别为 14×10^{-6} 和 41×10^{-6} , 相关系数 R^2 分别为 0.9999 和 0.9995。可见,对于纯 C_3H_8 气体和纯 C_4H_{10} 气体,由偏最小二乘回归建立的预测模型均有较好的体积分数预测效果。 C_4H_{10} 的相对吸收尖峰相比 C_3H_8 要小得多,其在低体积分数下解调出的 $2f$ 信号

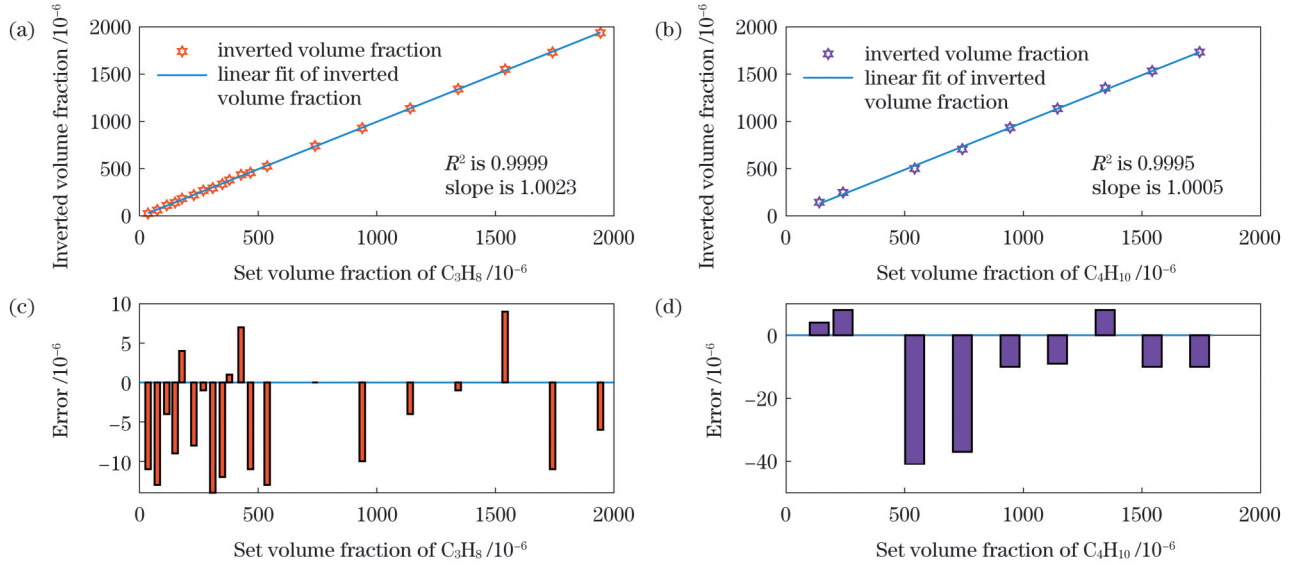


图 6 反演结果。(a) C_3H_8 , 相关性; (b) C_4H_{10} , 相关性; (c) C_3H_8 , 反演误差; (d) C_4H_{10} , 反演误差

Fig. 6 Inversion results. (a) C_3H_8 , correlation; (b) C_4H_{10} , correlation; (c) C_3H_8 , inversion error; (d) C_4H_{10} , inversion error

不仅幅值小而且受背景变化的影响大,所以反演误差相对更大一些,但仍在可接受的范围内。

4.2 混合气体体积分数反演结果

各地出产的石油挥发物成分复杂且各不相同,但主要都含有 C_3H_8 和 C_4H_{10} , 因此,实现两者混合气中各组分体积分数的检测是必要的。在初步验证了 PLS 算法对纯 C_3H_8 气体和纯 C_4H_{10} 气体体积分数的预测能力后,需要考虑所建立的回归模型在两者混合气体相互影响下的工作性能。测量单组分气体时,可以分别调谐激光器的输出波长,使其分别覆盖 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的吸收中心;但在测量混合气体时,受激光器调谐范围的限制,综合考虑影响因素后选择完整扫描 C_4H_{10} 吸收

峰而部分扫描 C_3H_8 吸收峰的调谐方式。图 7 为 C_3H_8 和 C_4H_{10} 混合气体的吸收信号。图 7(a) 中虚线框出的分别是 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的特征吸收峰,相同体积分数的 C_3H_8 、 C_4H_{10} 解调出的 $2f$ 信号幅值相差两个数量级,这在单组分气体条件下并不影响各自体积分数的反演,但在混合气体条件下,幅值较小的 C_4H_{10} 信号不仅会淹没在 C_3H_8 信号的巨大变化中,还会对 C_3H_8 吸收中心的 $2f$ 信号幅值产生不可忽略的拉低影响,因而单独对 $2f$ 信号建模会产生令人难以接受的误差。所以,笔者将 $2f$ 信号代表的特征吸收信息与图 7(b) 中直接吸收信号代表的谱带吸收信息结合起来作为自变量对混合气体的回归模型进行训练。

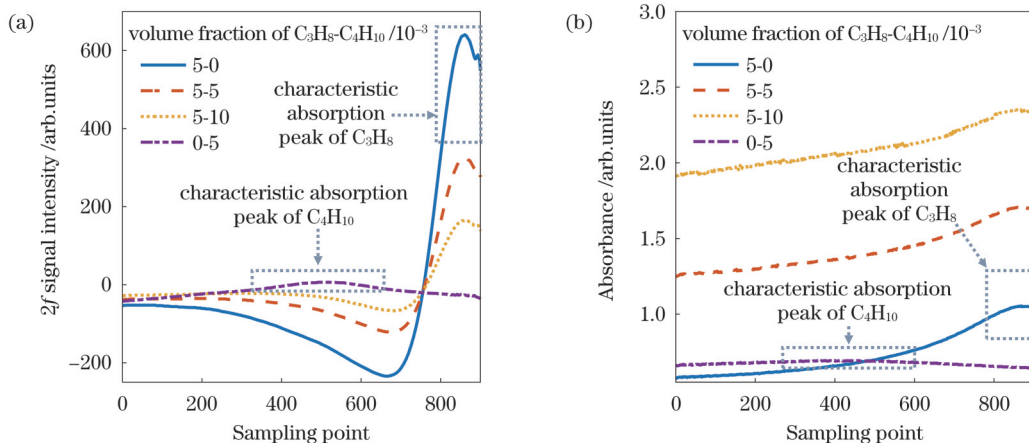


图 7 C_3H_8 与 C_4H_{10} 混合气体的吸收信号。(a) $2f$ 信号; (b) 吸光度信号

Fig. 7 Absorption signal of C_3H_8 and C_4H_{10} mixture. (a) $2f$ signal; (b) absorbance signal

在传统单吸收尖峰的气体测量中,往往通过基线拟合合法来获得吸收部分的原始光强,但在大分子烷烃类气体的谱带吸收中,由于整个扫描范围内的吸收效应,拟合得到的光强基线往往是错误的。为此,在每次

实验前需要通入 5 min 氮气,并将 32 次平均后的三角信号作为原始光强,以此得到每组混合气体的吸光度信号。为了提高模型的反演精度,分别设置了低体积分数 ($100 \times 10^{-6} \sim 800 \times 10^{-6}$) 和高体积分数 ($2000 \times$

$10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ 两组并行实验。两组实验的训练

结果如图 8、图 9 所示。

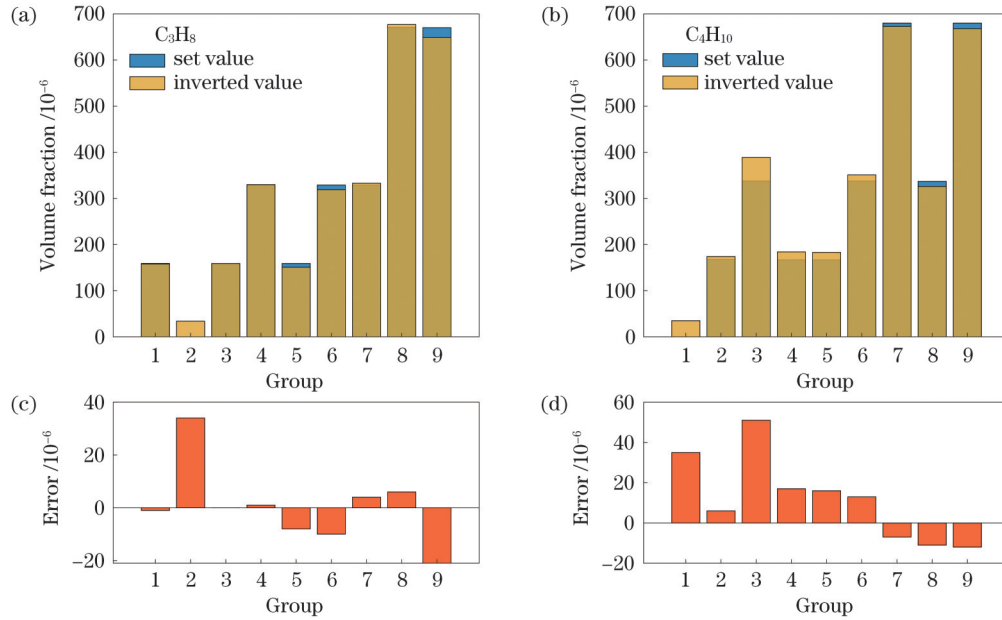


图 8 C_3H_8 和 C_4H_{10} 低体积分数混合气体的反演情况。(a) C_3H_8 的反演体积分数;(b) C_4H_{10} 的反演体积分数;(c) C_3H_8 的反演误差;(d) C_4H_{10} 的反演误差

Fig. 8 Inversion of low volume fraction mixture of C_3H_8 and C_4H_{10} . (a) Inversion volume fraction of C_3H_8 ; (b) inversion volume fraction of C_4H_{10} ; (c) inversion error of C_3H_8 ; (d) inversion error of C_4H_{10}

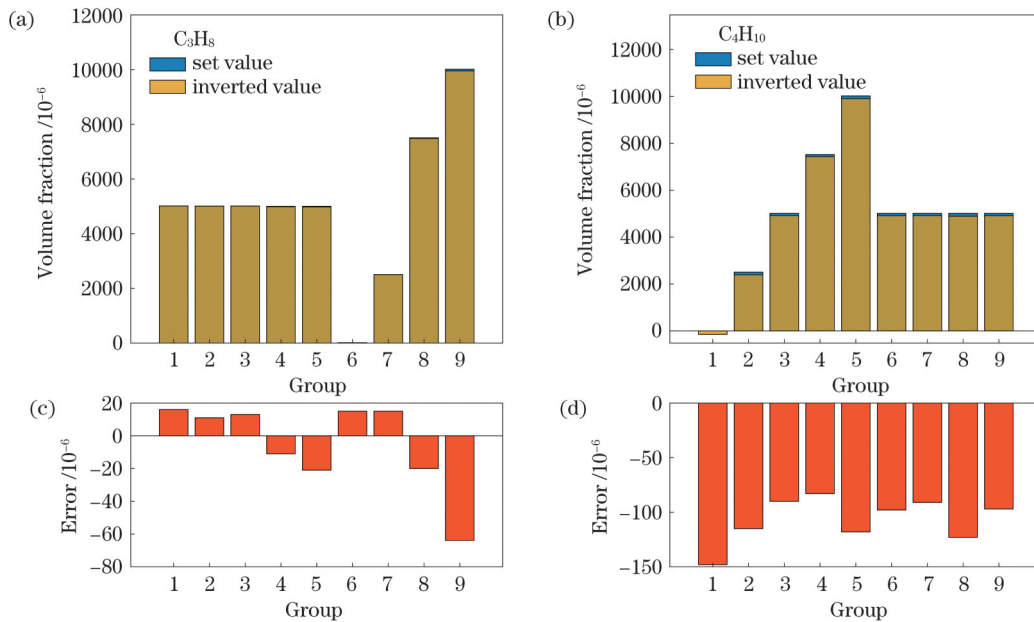


图 9 C_3H_8 和 C_4H_{10} 高体积分数混合气体的反演情况。(a) C_3H_8 的反演体积分数;(b) C_4H_{10} 的反演体积分数;(c) C_3H_8 的反演误差;(d) C_4H_{10} 的反演误差

Fig. 9 Inversion of high volume fraction mixture of C_3H_8 and C_4H_{10} . (a) Inversion volume fraction of C_3H_8 ; (b) inversion volume fraction of C_4H_{10} ; (c) inversion error of C_3H_8 ; (d) inversion error of C_4H_{10}

两组实验的预测组设置均参考了实际油气挥发物中 C_3H_8 与 C_4H_{10} 的含量。混合气体训练得出的模型, 在 C_3H_8 与 C_4H_{10} 体积比为 1:0、0:1、1:1、2:1、1:2 条件下, 对两者均有较高的预测精度。对于低体积分数组, C_3H_8 和 C_4H_{10} 的相关系数 R^2 分别为 0.9985 和 0.9969, 预测的最大绝对误差分别为 34×10^{-6} 和 51×10^{-6} ; 对

于高体积分数组, C_3H_8 和 C_4H_{10} 的相关系数 R^2 均为 0.9999, 最大绝对误差分别为 64×10^{-6} 和 148×10^{-6} 。行业内对 C_3H_8 和 C_4H_{10} 规定的爆炸下限 (LEL) 分别为 2.1% 与 1.9%。上述回归模型不仅可以探测到 C_3H_8 爆炸下限的 0.8% (168×10^{-6})、 C_4H_{10} 爆炸下限的 0.9% (171×10^{-6}), 而且在高低体积分数下的预测误差均能

控制在爆炸下限的 3% 以下,符合油气工业现场的安全要求。

4.3 反演性能分析

为了进一步验证所搭建的混合气体预测模型在连续工作时的动态可靠性,笔者进行了高低体积分数下的两次持续测试。在低体积分数组实验中,利用动态配气仪配制了 $C_3H_8(\times 10^{-6})-C_4H_{10}(\times 10^{-6})$ 体积分数

分别为 340-0、340-340、680-340、340-680、0-340 的 5 组样气;在高体积分数组实验中,利用动态配气仪配制了 $C_3H_8(\times 10^{-6})-C_4H_{10}(\times 10^{-6})$ 体积分数分别为 3200-0、3200-6400、6400-6400、6400-3200、0-3200 的 5 组样气。每组样气均吹满 6 min,以确保气体彻底均匀地充满整个吸收池。依据前述模型实现了整个过程中两种混合气体的实时反演,反演结果如图 10 和图 11 所示。

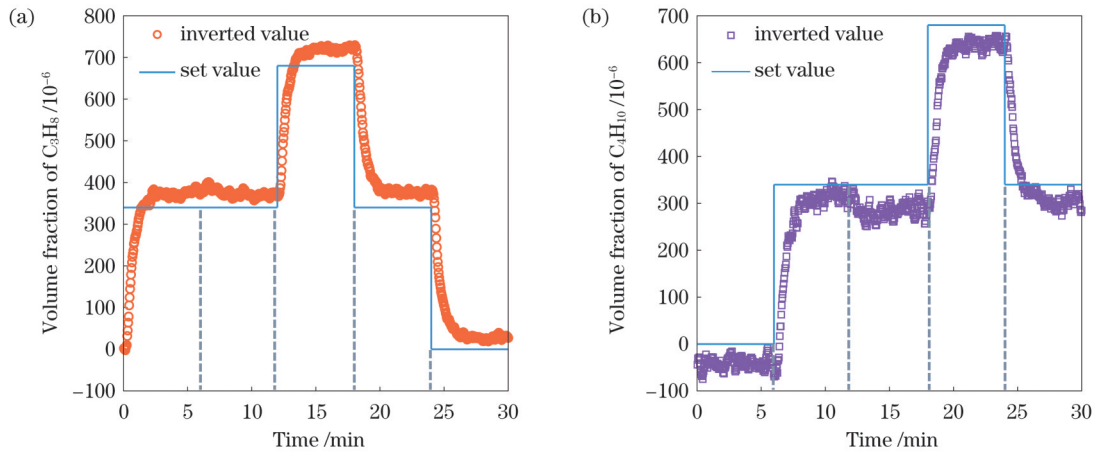


图 10 低体积分数组中 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的持续反演情况。(a) C_3H_8 ; (b) C_4H_{10}

Fig. 10 Continuous inversion of C_3H_8 and C_4H_{10} in low volume fraction group. (a) C_3H_8 ; (b) C_4H_{10}

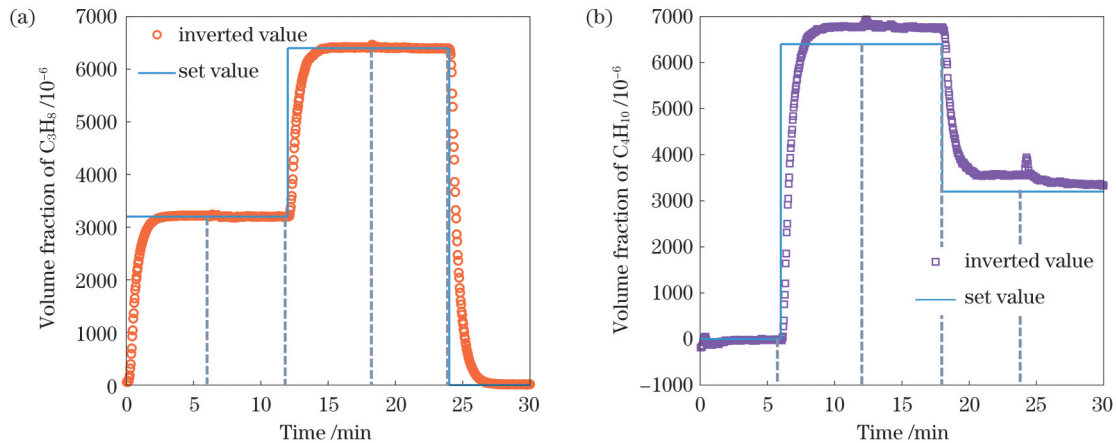


图 11 高体积分数组中 C_3H_8 和 C_4H_{10} 的持续反演情况。(a) C_3H_8 ; (b) C_4H_{10}

Fig. 11 Continuous inversion of C_3H_8 and C_4H_{10} in high volume fraction group. (a) C_3H_8 ; (b) C_4H_{10}

图 10 和图 11 中灰色虚线标注的是每个充气时刻。样气刚充入气室时,气室内混合气体会因分布不均匀而导致反演结果出现时间响应和短暂波动,大约持续 30 s 后反演结果趋于平稳。由于此次连续测量记录的是整个过程中的实时光谱,并未进行平均处理,而且实验持续时间较长,吸光度信号中会不可避免地存在吸收基线漂移的影响,两者的预测精度有不同程度的下降。对于低体积分数组,稳定后的 C_3H_8 的预测最大绝对误差为 41×10^{-6} , C_4H_{10} 的预测最大绝对误差为 45×10^{-6} ;对于高体积分数组,稳定后的 C_3H_8 的预测最大绝对误差为 26×10^{-6} , C_4H_{10} 的预测最大绝对误差为 334×10^{-6} 。综上,通过连续测量实验验证了 PLS 模型对 C_3H_8 和 C_4H_{10} 混合气体中各组分体积分数在动态过

程中预测的稳定性与相对可靠性。

5 结 论

C_3H_8 和 C_4H_{10} 在近红外波段表现为密集交叠的宽带吸收光谱特征,因此,要想现场精确测量两者的体积分数非常困难。笔者利用 DFB 激光器在 1685.9~1686.8 nm 区域进行光谱扫描,通过周期性解调二次谐波信号和直接吸收信号,依据 C_3H_8 和 C_4H_{10} 在该区域的特征吸收进行体积分数反演,基本解决了宽谱谱线混叠干扰的技术难题,实现了对两者单组分气体及混合气体体积分数的实时测量。无论是在单组分气体情况下还是在混合气体情况下, C_3H_8 和 C_4H_{10} 的预测值与真实值的相关性均大于 0.99,即使是在体积分数高达

2000 $\times 10^{-6}$ ~10000 $\times 10^{-6}$ 的实验组中,预测绝对误差仍可以控制在148 $\times 10^{-6}$ 以下,证明了所建立的体积分数回归模型具有较高的预测精度。在动态测试中,所建预测模型同样展现出了良好的动态可靠性。

本研究以 TDLAS 检测为基础,在较小的扫描范围内综合利用多个表征气体吸收的测量信号,实现了 C₃H₈ 与 C₄H₁₀ 重叠谱线的定量分析,为油气挥发物各组体积分数的精准测量提供了一种切实可行的解决方案,契合油气储存现场的实际需求,具有广阔的应用前景。后期将在油气管网泄漏领域对该方案进行验证。

参 考 文 献

- [1] 区家敏,冯小琼,刘郁葱,等.珠江三角洲机动车挥发性有机物排放化学成分谱研究[J].环境科学学报,2014,34(4):826-834.
Ou J M, Feng X Q, Liu Y C, et al. Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the Pearl River Delta region[J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2014, 34(4): 826-834.
- [2] 冯莉莉.液化石油气、天然气气体成分分析及其爆炸产物研究[D].天津:天津工业大学,2013:1-12.
Feng L L. Composition analysis of liquefied petroleum gas and natural gas and their explosive products[D]. Tianjin: Tiangong University, 2013: 1-12.
- [3] 李金义,李连辉,赵烁,等.可调谐半导体激光吸收光谱技术在石油工业中的应用研究[J].激光与光电子学进展,2022,59(13):1300006.
Li J Y, Li L H, Zhao S, et al. Study on application of tunable semiconductor laser absorption spectroscopy technology in petroleum industry[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(13): 1300006.
- [4] Özden Üzmez Ö, Gaga E O, Döğeroğlu T. Development and field validation of a new diffusive sampler for determination of atmospheric volatile organic compounds[J]. Atmospheric Environment, 2015, 107: 174-186.
- [5] 张志荣,孙鹏帅,庞涛,等.激光吸收光谱技术在工业生产过程及安全预警标识性气体监测中的应用[J].光学精密工程,2018,26(8):1925-1937.
Zhang Z R, Sun P S, Pang T, et al. Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning[J]. Optics and Precision Engineering, 2018, 26(8): 1925-1937.
- [6] 潘卫东,张佳薇,戴景民,等.可调谐半导体激光吸收光谱技术检测痕量乙烯气体的系统研制[J].光谱学与光谱分析,2012,32(10):2875-2878.
Pan W D, Zhang J W, Dai J M, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopy system for trace ethylene detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(10): 2875-2878.
- [7] 夏滑,吴边,张志荣,等.近红外波段CO高灵敏检测的稳定性研究[J].物理学报,2013,62(21):214208.
Xia H, Wu B, Zhang Z R, et al. Stability study on high sensitive CO monitoring in near-infrared[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(21): 214208.
- [8] Liang Q Z, Chan Y C, Changala P B, et al. Ultrasensitive multispecies spectroscopic breath analysis for real-time health monitoring and diagnostics[J]. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America, 2021, 118(40): 2105063118.
- [9] 赖思良,王辉,龚萍,等.基于近红外波段激光光谱吸收的丙烷探测研究[J].激光技术,2017,41(2):284-288.
Lai S L, Wang H, Gong P, et al. Research of propane detecting based on near-infrared laser spectral absorption[J]. Laser Technology, 2017, 41(2): 284-288.
- [10] 耿辉,张玉钧,刘文清,等.酒精蒸汽近红外高分辨光谱获取方法研究[J].大气与环境光学学报,2012,7(1):57-62.
Geng H, Zhang Y J, Liu W Q, et al. Acquisition method of high resolution spectra of ethanol vapor in near-IR range[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2012, 7(1): 57-62.
- [11] Wang Q J, Sun P S, Zhang Z R, et al. Multi-component gas measurement aliasing spectral demodulation method for interference separation in laser absorption spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 369: 132292.
- [12] 张铭,苗玉彬,张舒.丙丁烷TDLAS测量系统的吸收峰自动检测[J].半导体光电,2020,41(1):118-122.
Zhang M, Miao Y B, Zhang S. Automatic absorption peak determination in LPG detection system based on TDLAS[J]. Semiconductor Optoelectronics, 2020, 41(1): 118-122.
- [13] Prakash N, Ramachandran A, Varma R, et al. Near-infrared incoherent broadband cavity enhanced absorption spectroscopy (NIR-IBBCEAS) for detection and quantification of natural gas components[J]. Analyst, 2018, 143(14): 3284-3291.
- [14] Wang Y, Wei Y B, Liu T Y, et al. TDLAS detection of propane/butane gas mixture by using reference gas absorption cells and partial least square approach[J]. IEEE Sensors Journal, 2018, 18(20): 8587-8596.
- [15] Zhao X H, Sun P S, Zhang Z R, et al. Method for demodulating the overlapping absorption spectra of CO and CH₄[J]. Optics Express, 2022, 30(24): 43464-43479.
- [16] 杨雅涵,李国林,李小鹏,等.基于TDLAS技术的天然气中痕量硫化氢分析的PLS算法应用[J].光子学报,2017,46(2):0230002.
Yang Y H, Li G L, Li X P, et al. Partial least squares algorithm application in TDLAS based trace H₂S analyses in natural gas[J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(2): 0230002.
- [17] 王一红,周宾,赵荣,等.基于二次谐波峰高-峰宽特征的免标定波长调制光谱方法[J].光学学报,2022,42(20):2030001.
Wang Y H, Zhou B, Zhao R, et al. Calibration-free wavelength modulation spectroscopy method based on the height-width characteristic of second harmonic[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(20): 2030001.
- [18] Sarstedt M, Ringle C M, Hair J F. Partial least squares structural equation modeling[M]//Homburg C, Klarmann M, Vomberg A E. Handbook of market research. Cham: Springer, 2021: 1-47.
- [19] Al Hosani E, Meribout M, Al-Durra A, et al. A new optical-based device for online black powder detection in gas pipelines[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2014, 63(9): 2238-2252.
- [20] 褚小立.化学计量学方法与分子光谱分析技术[M].北京:化学工业出版社,2011:61-75.
Chu X L. Molecular spectroscopy analytical technology combined with chemometrics and its applications[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 61-75.
- [21] 蔡嘉城,邓霄,阚崇轩,等.基于紫外-可见光谱的水质COD在线检测系统设计[J].激光与光电子学进展,2022,59(1):0130001.
Cai J C, Deng X, Kan C X, et al. Design of water quality COD online detection system based on ultraviolet-visible spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(1): 0130001.
- [22] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. The HITRAN2020 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2022, 277: 107949.
- [23] Brauer C S, Johnson T J, Blake T A, et al. The Northwest Infrared (NWIR) gas-phase spectral database of industrial and environmental chemicals: recent updates[J]. Proceedings of SPIE, 2014, 9106: 910604.

Analytical Method for Broadband Interference Suppression in Measuring Alkane Gas Mixtures

Peng Yuntao^{1,2}, Zhang Zhirong^{2,3,4*}, Xia Hua², Cai Yongjun⁵, Sun Pengshuai², Wang Qianjin^{2,3}, Wang Xiachun^{2,3}, Pang Tao², Wu Bian², Liu Xu⁶

¹*Institution of Science and Information Technology, Anhui University, Hefei 230601, Anhui, China;*

²*Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Physical Science Chinese, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;*

³*Science Island Branch, Graduate School of University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;*

⁴*Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;*

⁵*Pipe China General Academy of Science & Technology, Langfang 065000, Hebei, China;*

⁶*College of Electronics and Electrical Engineering, Bengbu University, Bengbu 233030, Anhui, China*

Abstract

Objective With the rapid expansion of oil and gas pipelines in China and the growing implementation of urban gas pipelines, pipeline leakages have garnered significant attention. These leakages directly affect the safety of human lives and property. Consequently, pipeline leakages have emerged as a prominent research area. Volatile gases released during oil and gas leaks consist not only of methane but also of characteristic gases such as propane and butane. Precisely measuring the volume fractions of these gases can help in addressing the limitations of isolated measurements of methane. This comprehensive approach has significant value in terms of safety and environmental protection.

Methods Because the stretching vibration of C—H chemical bonds in alkane macromolecules can cause the superposition of absorption spectra in the near-infrared region, it is difficult to achieve accurate measurements of propane and butane using traditional tunable diode laser absorption spectroscopy technique. In this study, a traditional tunable diode laser absorption spectroscopy technique was combined with a stoichiometric algorithm. Direct absorption signals and second harmonic signals within the range of 1685.9–1686.8 nm were recorded using a tunable diode laser absorption spectroscopy technique platform. The quantification of the two gas components was then achieved through the application of a partial least squares regression algorithm, which effectively addresses the challenges posed by overlapping absorption spectra. The study shows that this approach significantly enhances the accuracy and sensitivity of the quantitative analysis model.

Results and Discussions Initially, a regression relationship between the volume fractions of elementary propane and butane gas and the second-harmonic signal was established using partial least squares analysis. This relationship enabled the prediction of unknown gas volume fractions below 2000×10^{-6} . The experimental results demonstrate that the maximum prediction error for propane is 14×10^{-6} , whereas for butane, it is 41×10^{-6} . The correlation coefficients R^2 are 0.9999 and 0.9995 for propane and butane (Fig. 6), respectively. These findings serve as preliminary evidence for the partial least squares algorithm and its ability to accurately demodulate wide-spectrum absorption gas lines. Next, based on the mixture of propane and butane, the study observed that the amplitude of the second-harmonic signal demodulated from propane and butane at the same volume fraction differs by two orders of magnitude (Fig. 7). This difference does not pose an issue for the inversion of their respective volume fractions in the presence of elementary gases. However, in the case of mixed gas, the butane signal with a smaller amplitude is submerged within significant variations in the propane signal. Consequently, the amplitude of the second-harmonic signal at the absorption center of propane is significantly reduced. Thus, modeling the second harmonic signal alone results in unacceptable errors. To address this challenge, the characteristic absorption information represented by the second harmonic signal was combined with the spectral band absorption information represented by the direct absorption signal. Both signals were collected and used as independent variables to train the regression model for gas mixtures. This approach ensures a more comprehensive and accurate analysis of the volume fractions of mixed gases. The developed model is capable of detecting low volume fraction gas mixtures, including propane and butane at volume fractions of 0.8% and 0.9%, respectively, of the lower explosive limit. The maximum prediction errors in the low volume fraction group, ranging from 100×10^{-6} to 800×10^{-6} , are found to be propane at 34×10^{-6} and butane at 51×10^{-6} (Fig. 8). Similarly, the maximum prediction errors in the high volume fraction group, ranging from 2000×10^{-6} to 10000×10^{-6} , are found to be propane at 64×10^{-6} and butane at 148×10^{-6} (Fig. 9). Importantly, all the prediction errors remain below 3% of the lower explosion limit, which aligns with the safety requirements of the petroleum industry. This methodology caters to the specific safety requirements of the

petroleum industry by enabling the precise and sensitive detection of low volume fraction gas mixtures and ensuring production safety and hazard prevention. To further validate the dynamic reliability of the model during continuous operation, two continuous tests were conducted at low (Fig. 10) and high (Fig. 11) volume fractions. These tests successfully confirmed the stability and reliability of the partial least squares regression model in predicting the volume fraction of each component in the propane and butane mixtures throughout the dynamic process.

Conclusions This study relies on a tunable diode laser absorption spectroscopy technique and leverages multiple measurement signals that represent gas absorption within a narrower scanning range. This approach enables the quantitative analysis of the overlapping spectral lines of propane and butane. Consequently, it offers a practical solution for accurately measuring the volume fractions of various volatile oils and gases. This solution is particularly well suited for addressing the specific needs encountered at oil and gas storage sites. The approach exhibits tremendous potential for expanding its applications and will undergo further validation in the field of oil and gas pipeline leakages.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; oil and gas pipeline leakage; alkane gas mixture; partial least-squares regression