

基于波长调制光谱非线性特征的气体浓度宽量程检测方法

王前进^{1,2}, 孙鹏帅^{2*}, 张志荣^{1,2,3,4}, 蔡永军⁵, 黄文彪^{1,2}, 庞涛², 夏滑², 吴边²

¹中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026;

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;

⁴先进激光技术安徽省实验室, 安徽 合肥 230037;

⁵国家管网集团科学技术研究总院, 河北 廊坊 065000

摘要 针对石油化工、煤矿安全等领域对气体浓度宽量程检测的需求,对波长调制光谱检测气体浓度时的非线性特征进行了研究,提出仅用波长调制方法实现气体浓度的宽动态范围测量。该方法根据激光吸收光谱技术原理,对吸收项及其泰勒展开式进行分析,在小吸收度时采用线性近似,在大吸收度时采用三次多项式近似。并且使用甲烷气体(CH₄)作为实验对象,搭建了CH₄检测系统,验证了该方法在气体浓度宽量程检测方面的可行性。经过实验验证,该方法能够实现4个数量级大跨度范围(1.5×10⁻⁶~10000×10⁻⁶)的CH₄检测。对阈值为1000×10⁻⁶(在3m有效光程下吸收度为0.0236)以下和以上的气体体积分数分别进行检测,反演浓度和标准浓度之间均表现出良好的相关性,拟合优度均大于0.999。另外,在吸收度大于0.0236的范围内,该方法的测量最大相对误差为0.93%,绝对误差为-92.1×10⁻⁶。为了验证其稳定性,对体积分数为5000×10⁻⁶(吸收度为0.118)的CH₄进行长时间测量,并统计其反演浓度的高斯分布,经过计算得到其半峰半宽为15.9×10⁻⁶。实验证明该方法突破了传统波长调制光谱只能测量低浓度的局限,在宽量程检测中获得了良好的检测结果,为气体浓度宽量程检测提供了一种新思路,同时也大大拓宽了波长调制光谱的应用范围。

关键词 光谱学; 波长调制光谱; 非线性特征; 甲烷气体(CH₄); 宽量程检测

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL230857

1 引言

可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)作为一种常用的气体浓度检测技术,具有非接触实时测量、灵敏度高、选择性强等优点^[1-3]。其包含了直接吸收光谱技术(DAS)和波长调制光谱技术(WMS)。DAS具有免标定、电路结构简单的优点,但是容易受到各种噪声的影响,例如激光器光强波动、散粒噪声等^[4-5],大大影响了测量精度。相比之下,WMS抗干扰能力强,具有更高的检测灵敏度和更低的检测下限,已经被广泛应用于环境监测^[6-7]、燃烧诊断^[8]、工业气体检测^[9]、同位素检测^[10-11]等领域。但是随着工业的发展,气体浓度的实时宽量程检测需求不断增加。例如,煤矿中甲烷的体积分数会在0%~100%范围内变化^[12],空气中的水汽含量也会有较大范围的波动^[13],石油石化管网的甲烷会发生泄漏等^[14]。

通常情况下,当吸收度小于0.05时,波长调制光谱具有良好的线性度^[3]。事实上,当吸收度在0.02~0.03范围时,使用WMS进行气体浓度测量就会出现非线性^[15]。这就导致了WMS的实际有效测量范围为2~3个数量级。基于以上情况,研究人员针对宽量程气体检测进行了相关研究。庞涛等^[16-17]提出了一种WMS和DAS相结合的测量方法,设计了一种宽温紧凑型全量程甲烷传感探头,其检出限为224×10⁻⁶,在高浓度下测量误差小于真值的±5%。赵晓虎等^[15]利用类似方法对CH₄、CO、C₂H₂气体进行了宽量程检测。另外,Zheng等^[18]采用WMS实现了甲烷气体的全量程检测,最低检测限为11×10⁻⁶,最大相对误差为7%,但未对高浓度气体检测时出现的非线性进行详细分析。

为了解决以上问题,本文基于波长调制的高灵敏特征^[19],通过研究波长调制光谱的非线性特征(WMS-NL),仅利用波长调制方法,实现了对气体浓度的高灵

收稿日期: 2023-05-23; 修回日期: 2023-07-11; 录用日期: 2023-08-07; 网络首发日期: 2023-08-15

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3207601, 2021YFB3201904)、国家自然科学基金(42005107, 11874364, 41877311)、中国科学院合肥研究院“火花”基金项目(YZJJ2022QN02)

通信作者: *pssun@aiofm.ac.cn

敏和宽范围检测。首先从激光吸收光谱的基本原理出发,分析了气体吸收项泰勒展开式的线性近似和三次多项式近似,并将两者结合,提出了一种波长调制光谱线性和非线性特征相结合的宽量程气体浓度检测方法。该方法在小吸收度时采用线性拟合计算气体浓度,而在大吸收度时将直接吸收项中的指数运算近似为三次多项式。其次,基于积分吸收度的计算,结合气体吸收光程、线强和测量浓度范围三个参数,对该方法的具体细节进行了阐述。同时为了验证该方法的可行性和有效性,搭建了甲烷气体检测系统并进行了实验验证。最后,对实验结果进行了详尽的分析和讨论。

2 理论分析

不同于直接吸收光谱技术,波长调制光谱技术需要在激光器扫描信号上叠加高频的正弦调制信号,那么激光器在某一时刻(t)的瞬时频率 $\nu(t)$ 和出光功率 $I_0(t)$ 分别为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t + \varphi), \quad (1)$$

$$I_0(t) = \bar{I}_0 + i_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (2)$$

式中: $\bar{\nu}$ 和 \bar{I}_0 分别为激光器的中心频率和平均光强; a 和 i_0 分别为频率调制幅度和光强调制幅度; ω 和 φ 分别为正弦调制的频率和初始相位。

激光吸收光谱技术基于 Lambert-Beer 定律,待测气体吸收前后的光强变化为

$$I_t = I_0 \exp[-S(T)CPL\phi(\nu)] = I_0 \exp[-\alpha(\nu)L], \quad (3)$$

式中: I_0 为出射激光强度; I_t 为透射激光强度; $S(T)$ 为气体温度为 T 时的吸收谱线强度($\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$); C 为待测气体浓度; P 为气体压强(atm, 1 atm=101325 Pa); L 为光在待测气体中传播的距离,即光程(cm); $\phi(\nu)$ 为吸收线型函数,与气体温度和压力有关,描述了气体吸收谱线的形状; $\alpha(\nu)$ 为待测气体在特定频率 ν 下的吸收率。

将式(3)中的气体吸收指数进行泰勒展开,可以得到

$$\exp[-\alpha(\nu)L] = \sum_0^{\infty} \frac{[-\alpha(\nu)L]^n}{n!} = 1 - \alpha(\nu)L + \frac{\alpha(\nu)^2 L^2}{2} - \frac{\alpha(\nu)^3 L^3}{6} + \dots + \frac{[-\alpha(\nu)L]^n}{n}, \quad (4)$$

式中: n 为阶数。

通常情况下,当吸收度小于0.05时,也就是 $\alpha(\nu)L < 0.05$ 时,可以用气体吸收指数的泰勒展开式的前两项进行近似,此时气体吸收指数被线性近似,那么式(3)可以改写为

$$I_t = I_0 [1 - \alpha(\nu)L]. \quad (5)$$

但是在煤矿等实际应用场景中,气体吸收度往往会有很大的变化范围,也就意味着气体的吸收度会远

远大于0.05,因此此时再使用气体吸收指数的线性近似将得不到理想的测量结果。观察式(4),可以使用气体吸收指数的泰勒展开多项式进行近似,这样在吸收度大于0.05时可以大大提高测量精度。本文采用泰勒展开的三次多项式,此时式(3)改写为

$$I_t = I_0 \left[1 - \alpha(\nu)L + \frac{\alpha(\nu)^2 L^2}{2} - \frac{\alpha(\nu)^3 L^3}{6} \right]. \quad (6)$$

对比线性近似式(5)和三次多项式近似式(6),可以得到在不同吸收度下的理论近似误差:当 $\alpha(\nu)L = 0.05$ 时,误差 $E_{\text{err}(5)} = 0.12\%$, $E_{\text{err}(6)} = 0.002\%$;当 $\alpha(\nu)L = 0.1$ 时,误差 $E_{\text{err}(5)} = 0.48\%$, $E_{\text{err}(6)} = 0.02\%$;当 $\alpha(\nu)L = 1$ 时,误差 $E_{\text{err}(5)} = 36.79\%$, $E_{\text{err}(6)} = 3.44\%$ 。可见在相同吸收度下,三次多项式近似获得的测量结果会有更小的误差,特别是在吸收度大于0.05时。

3 实验设计

3.1 实验装置及谱线选择

为了验证波长调制光谱的非线性以及利用其进行宽量程测量的可行性,搭建了基于波长调制光谱的 CH_4 检测系统。该实验系统选择中心波长为1653 nm的分布反馈式(DFB)激光器作为光源。实验中通过温度调节和电流调节控制激光器的发射波长在1653.72 nm附近,使得激光器波长扫描范围能够覆盖图1所示的 CH_4 吸收谱线,在该范围内 CH_4 气体吸收不受其他气体和水汽的干扰。

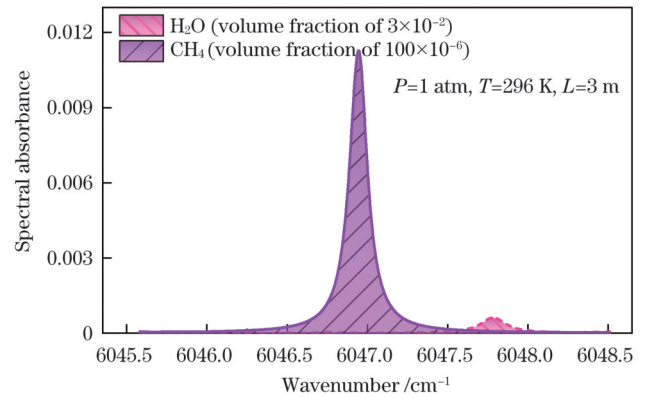


图1 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra

以上扫描范围包含了三条甲烷气体的吸收谱线,其相关信息如表1所示。其中, ν_0 为气体吸收的中心波数(cm^{-1}), S_0 为气体吸收线强($\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$),它与 $S(T)$ 的转换关系为

$$S(T) = S_0 \times N_0, \quad (7)$$

$$A = \int_{-\infty}^{\infty} \alpha(\nu)L d\nu = \int_{-\infty}^{\infty} S(T)XPL\phi(\nu) d\nu = S(T)XPL, \quad (8)$$

式中: N_0 为特定温度时一个大气压下单位体积内的分子数($\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-3} \cdot \text{atm}^{-1}$)。 L_{env} 和 L_{self} 分别为洛伦

兹线型的空气展宽和自展宽的半峰半宽($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)。这三条甲烷气体的吸收谱线在常压下重叠在一起,所以在计算积分吸收度(A)时当作一条谱线处理是没有影响的。这样根据式(7)和式(8)可以计算得到,在一个大气压下,当温度为 296 K,光程为 3 m, CH_4 气体的体积分数为 1000×10^{-6} 时,对应的吸收度

为 0.0236。根据引言中的分析,本文也正是将 0.0236 作为波长调制光谱出现非线性特征时的最小吸收度。下文所指的小吸收度范围均为吸收度小于 0.0236,气体的体积分数小于 1000×10^{-6} ;大吸收度范围则为吸收度大于 0.0236,气体的体积分数大于 1000×10^{-6} 。

表 1 6047 cm^{-1} 附近的 CH_4 吸收谱线参数
Table 1 Absorption line parameters of CH_4 around 6047 cm^{-1}

Line	ν_0 / cm^{-1}	$S_0 / (\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1})$	$L_{\text{env}} / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	$L_{\text{self}} / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$
#1	6046.9425	7.877×10^{-22}	0.0651	0.079
#2	6046.9516	9.277×10^{-22}	0.0774	0.079
#3	6046.9636	1.455×10^{-21}	0.0578	0.079

实验装置原理图如图 2 所示,除 DFB 激光器以外,还包含了电路系统、光学多通池、高精度配气系统和上位机。实验室自制的电路系统能够实现激光器驱动、高频正弦信号加载、吸收信号探测、锁相放大及低通和高通滤波等功能,经过电路板处理的二次谐波($2f$)信号可以通过串口传输到上位机进行保存和分析,利用该信号可以计算得到待测气体浓度。实验室自研的光学多通池带有前端准直光纤和后端光电探测器,激光进入后经过多次反射,光程可以扩展至 3~40 m。配气系统选用了高精度动态配气仪,其精度为 0.4%,最大稀释比可达 200:1,该配气仪的通道 1、2、3、4 为气体输入通道,其中通道 4 为稀释气体输入通道,一般选择 N_2 。可以通过触控显示屏设置气体配比,通道 5 输出所需的标准浓度 CH_4 气体。

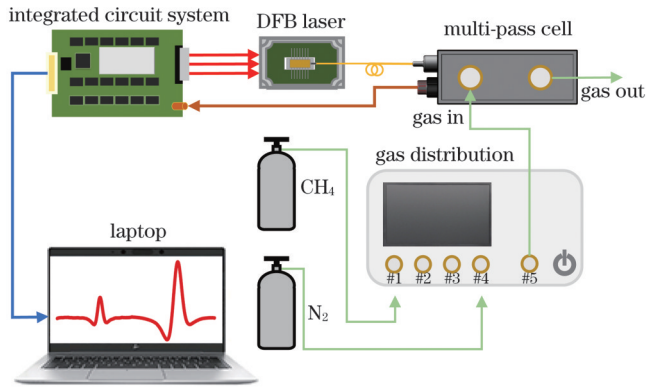


图 2 实验系统原理图

Fig. 2 Schematic of experimental system

3.2 标定与计算方法

在小吸收度范围内,标定和计算方法与传统波长调制光谱技术一致,所以这里不再赘述。在大吸收度范围内(即吸收度大于 0.0236,对应气体的体积分数大于 1000×10^{-6}),由式(6)可知,在三次多项式近似条件下,基于波长调制技术得到的二次谐波信号峰值与待测气体浓度为三次多项式关系,不再是线性关系。因此其二次谐波信号峰值与待测气体浓度满足

$$P = a \times C^3 + b \times C^2 + c \times C + d, \quad (9)$$

式中: P 为 $2f$ 信号峰值; a 、 b 、 c 、 d 为三次多项式的系数。由此可见至少采用 4 个标定浓度才可以确定该三次多项式。为了得到更加精确的结果,可以选择更多的标定浓度,本实验采用 6 个标定浓度来确定三次多项式的系数。在确定了三次多项式的系数之后,便可以根据实时测量得到的 $2f$ 信号峰值反演气体浓度,而在一般情况下无法计算式(9)的反函数,所以本文基于二分法求出气体浓度。

4 结果分析与讨论

4.1 三次曲线系数的确定

基于图 2 的实验系统对 CH_4 气体进行测量,通过精确控制实验系统中配气仪的质量流量计参数,保证能够得到不同标准浓度的 CH_4 气体。从第 2 节原理分析可知,该方法必须首先选择合适的标定点确定三次拟合曲线。如图 3 所示,根据测量范围,选择 $900 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ 范围内的 6 个体积分数作为标定点,得到了体积分数和 $2f$ 信号幅值的三次拟合曲线关系。图 3 中表格为该三次曲线的一些重要参数,其中 3 次系数(D)、2 次系数(C)、1 次系数(B)和常数项(A)分别为 2.77387×10^{-9} 、 -9.17175×10^{-5} 、1.0215 和

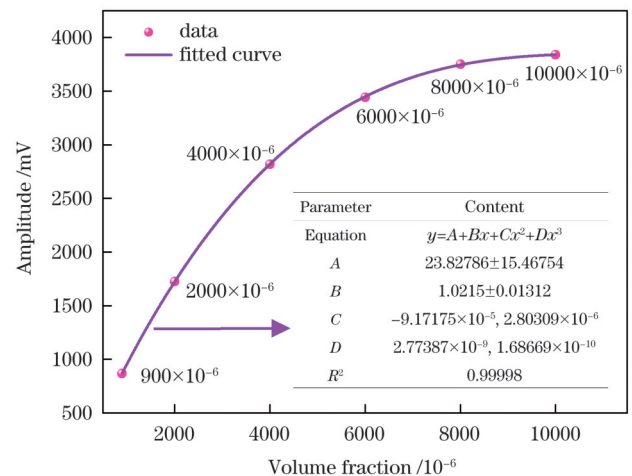


图 3 标定点选择及三次拟合曲线

Fig. 3 Selection of calibration points and cubic fitting curve

23.82786。并且可以看出,在三次拟合条件下,2f信号峰值与对应的体积分数之间的拟合优度(R^2)高于0.9999,这也保证了后续根据2f信号峰值和该三次拟合曲线进行浓度反演的可靠性。

4.2 宽动态范围检测分析

该方法在小吸收度范围内(即吸收度小于0.0236)对 CH_4 浓度进行检测时,使用线性拟合方法进行浓度反演能够获得良好的结果。在 $5 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 范围内,反演浓度结果及其与标准浓度的线性关系如图4(a)所示,其拟合优度为0.999。另外,图4(b)展示了在该范围内反演浓度的相对误差和绝对误差,可以看出:测量体积分数为 10×10^{-6} 的 CH_4 时,出现了最大的相对误差(4.00%),但是其绝对误差仅仅为 0.4×10^{-6} ;测量体积分数为 900×10^{-6} 的 CH_4 时,出现了最大的绝对误差(34.2×10^{-6})。另外,从图4(b)还可以看出,当体积分数超过 500×10^{-6} 时,反演浓度的误差随着标准浓度的增加逐渐增大,这也说明了在 $500 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 范围内,所测量的 CH_4 气体的2f信号峰值随着浓度的增加已经出现了轻微的非线性变化,但是其对测量结果的影响并不显著。例如在体积分数为 900×10^{-6} 时,计算得到测量的相对误差为3.80%。但是为了防止在高浓度时出现更强的非线性效应且保证测量结果的准确性,会利用图3所示的三次拟合曲线模型对 $1000 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ 范围内的 CH_4 气体进行浓度反演。

以上分析了小吸收度范围内(体积分数小于

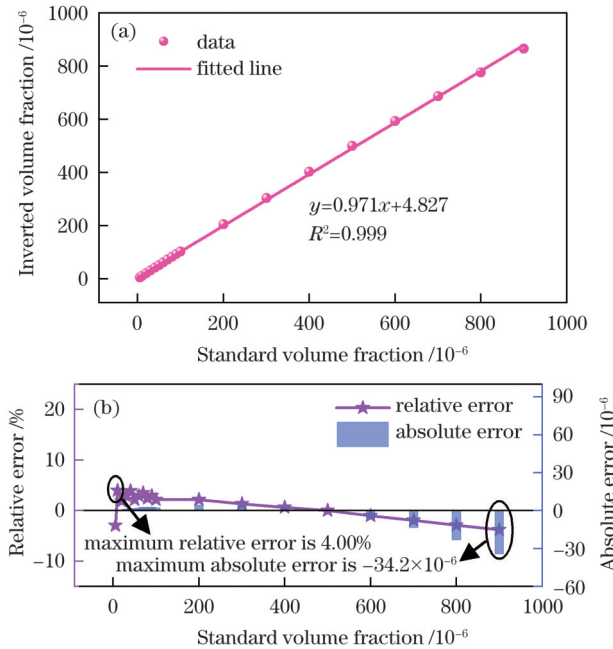


图4 小吸收度下的反演结果线性度及其误差。(a)反演浓度及线性拟合;(b)绝对误差和相对误差
Fig. 4 Linearity and error of inversion result under low absorbance. (a) Inverted concentration and linear fitting; (b) relative error and absolute error

1000×10^{-6} ,吸收度小于0.0236)的反演结果线性度及其误差,下面对大吸收度范围内 CH_4 气体的反演浓度结果进行分析。如图5(a)所示,三角形表示利用传统线性拟合方法得到的 CH_4 浓度,圆点表示利用图3所示的三次曲线模型结合二分法求得的 CH_4 浓度,并且将其和标准浓度进行了线性拟合分析,可知其线性拟合优度为0.999,表明该方法能够得到可靠的浓度结果。图5(b)则展示了大吸收度范围内的相对误差和绝对误差。与小吸收度范围相比,在该范围内,最大的相对误差出现在测量体积分数为 8000×10^{-6} 的 CH_4 时,为0.93%,最大的绝对误差出现在测量体积分数为 10000×10^{-6} 的 CH_4 时,为 -92.1×10^{-6} 。可以发现,在大吸收度范围内利用三次曲线模型反演得到的浓度获得了良好的线性拟合优度和相对误差结果,再次证明了利用该方法进行气体宽动态范围测量的可行性和可靠性。

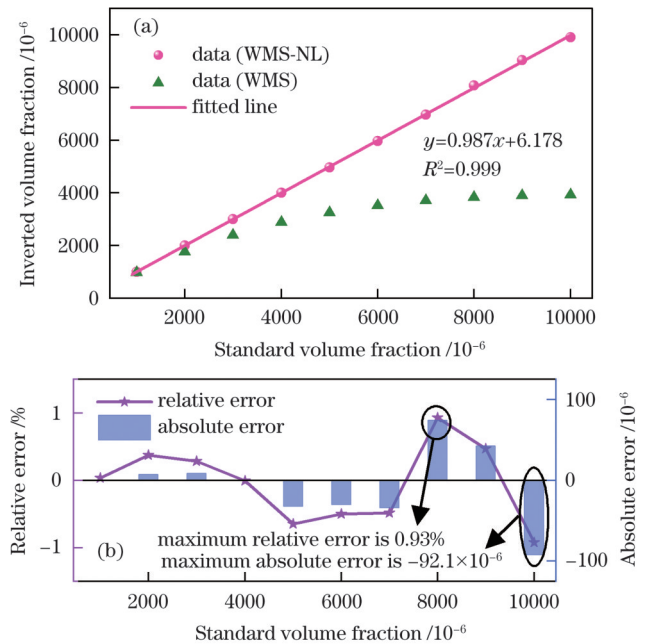


图5 大吸收度下的反演结果线性度及其误差。(a)反演浓度及线性拟合;(b)绝对误差和相对误差
Fig. 5 Linearity and error of inversion result under high absorbance. (a) Inverted concentration and linear fitting; (b) relative error and absolute error

为了研究该系统的动态测量范围,接下来对其检测下限进行分析。选择小吸收度范围内的2f原始信号进行分析,这是因为在该范围内非线性效应比较微弱,分析得到的检测下限更加精确。本文选择了体积分数为 100×10^{-6} 的 CH_4 的2f原始信号进行分析,如图6所示。可以看出,体积分数为 100×10^{-6} 的 CH_4 对应的2f信号峰值为78.1 mV,而噪声峰值仅仅为1.2 mV,可以计算得到信噪比(SNR)为65.1。按照检测下限为1倍的信噪比进行计算,可以得到该实验系统的检测下限为 1.5×10^{-6} 。

根据以上分析,可知该系统实际测量范围为 $1.5 \times$

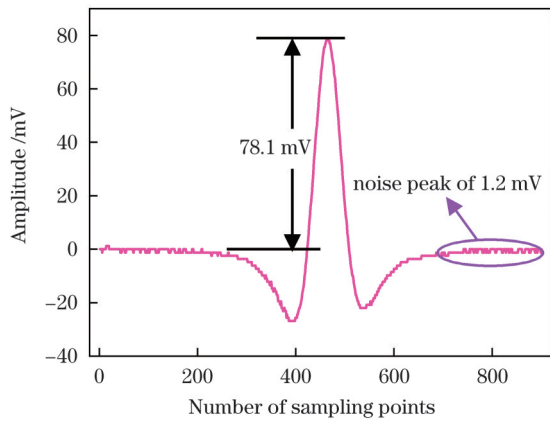


图6 体积分数为 100×10^{-6} 的 CH_4 的原始 $2f$ 信号
Fig. 6 Original $2f$ signal of CH_4 with volume fraction of 100×10^{-6}

表2 不同文献中 CH_4 传感器的性能对比

Table 2 Comparison of performance of CH_4 sensors in different references

Reference	Method	Absorption length	Detectable range	Detectable order of magnitude	Maximum relative error
CH_4 sensor in Ref. [9]	WMS+DAS	10 cm	$224 \times 10^{-6} - 1$	4	5%
CH_4 sensor in Ref. [12]	WMS	20 cm	$11 \times 10^{-6} - 1$	5	7%
This work	WMS-NL	3 m	$1.5 \times 10^{-6} - 1 \times 10^{-2}$	4	4%

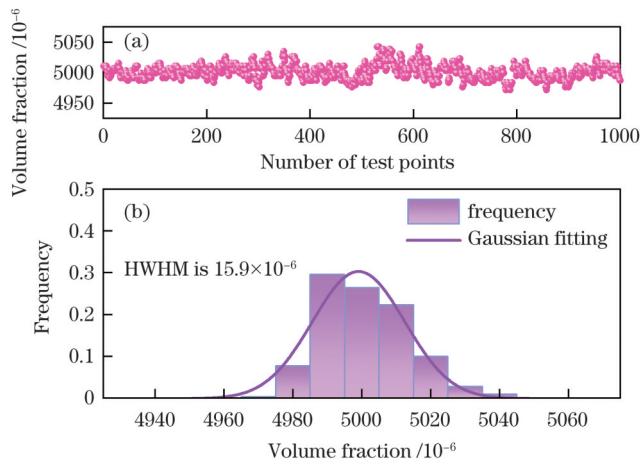


图7 长时间测量结果及其直方图分布。(a) 反演浓度;(b) 频率统计直方图分布及高斯拟合
Fig. 7 Long-time measurement result and its histogram distribution. (a) Inverted concentrations; (b) frequency statistics histogram distribution and Gaussian fitting

5 结 论

以激光吸收光谱技术中的波长调制光谱作为研究对象,重点研究了其在大吸收度下的非线性特征。基于激光吸收光谱技术的原理,分析了其泰勒展开的线性和三次多项式两种近似形式。并以 CH_4 气体为例,说明了将其应用在气体浓度宽动态范围测量中的有效性和可靠性。经过实验验证,利用波长调制非线性特征能够实现 $1.5 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ 范围(对应最大积分吸收度为 0.236)内的 CH_4 测量,达到了近 4 个数量

$10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$,其动态测量范围达到了 4 个数量级,在没有增加任何硬件的条件下实现了 CH_4 的宽动态范围测量。表 2 将该实验系统和其他文献中的 CH_4 传感器进行了对比,发现利用波长调制非线性特性,该 CH_4 检测系统所达到的动态检测数量级与其他文献报道的相当,说明了该方法的可行性。

另外,为了验证该方法测量大吸收度 CH_4 的稳定性,对体积分数为 5000×10^{-6} 的 CH_4 进行了持续的测量。采集频率为 45 Hz,在系统稳定一段时间后,从测量结果中获得了 1000 个 CH_4 体积分数值,如图 7(a) 所示。将其进行直方图统计,并得到其高斯拟合曲线,如图 7(b) 所示。可以发现该方法反演得到的体积分数值集中在 5000×10^{-6} 附近,高斯拟合曲线的半峰半宽 (HWHM) 为 15.9×10^{-6} ,具有良好的稳定性。

级的动态范围。除此之外,基于该方法还获得了良好的测量结果。在以上检测范围内,不管是在小吸收度还是在大吸收度下,标准浓度和反演浓度的拟合优度都为 0.999,证明了该方法在整个检测范围内的线性拟合优度具有一致性。在 $1000 \times 10^{-6} \sim 10000 \times 10^{-6}$ 对应的大吸收度范围内,最大的测量绝对误差和相对误差仅为 -92.1×10^{-6} 和 0.93%,完全满足油气管网、煤矿等众多工业场景的应用需求。综上所述,该方法利用波长调制光谱的非线性特征实现了气体浓度的宽动态范围测量,大大拓宽了波长调制光谱的应用范围,也进一步拓宽了激光吸收光谱的应用范围。

参 考 文 献

- [1] 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.
- [2] Liu N W, Xu L G, Zhou S, et al. Simultaneous detection of multiple atmospheric components using an NIR and MIR laser hybrid gas sensing system[J]. ACS Sensors, 2020, 5(11): 3607-3616.
- [3] Li S M, Sun L Q. Natural logarithm wavelength modulation spectroscopy[J]. Chinese Optics Letters, 2021, 19(3): 031201.
- [4] Che L, Ding Y J, Peng Z M, et al. Calibration-free wavelength modulation spectroscopy for gas concentration measurements under low-absorbance conditions[J]. Chinese Physics B, 2012, 21(12): 127803.
- [5] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J. Wavelength modulation spectroscopy for recovering absolute absorbance[J]. Optics Express, 2018, 26(7): 9263-9272.
- [6] 董凤忠, 阙瑞峰, 刘文清, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术

- 及其在大气质量监测中的应用[J]. 量子电子学报, 2005, 22(3): 315-325.
- Dong F Z, Kan R F, Liu W Q, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopic technology and its applications in air quality monitoring[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2005, 22(3): 315-325.
- [7] Shao L G, Chen J J, Wang K Y, et al. Highly precise measurement of atmospheric N_2O and CO using improved white cell and RF current perturbation[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2022, 352: 130995.
- [8] Sun P S, Zhang Z R, Li Z, et al. A study of two dimensional tomography reconstruction of temperature and gas concentration in a combustion field using TDLAS[J]. Applied Sciences, 2017, 7(10): 990.
- [9] 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.
- [10] 孙利群, 邹明丽, 王旋. 可调谐半导体激光吸收光谱法在呼吸诊断中的应用[J]. 中国激光, 2021, 48(15): 1511001.
- Sun L Q, Zou M L, Wang X. Application of tunable diode laser absorption spectroscopy in breath diagnosis[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(15): 1511001.
- [11] 张天羽, 刘志伟, 张磊, 等. 近红外激光甲烷同位素丰度传感器[J]. 光学学报, 2021, 41(10): 1030001.
- Zhang T Y, Liu Z W, Zhang L, et al. Near-infrared laser sensor for detection of methane isotope abundance[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(10): 1030001.
- [12] 赵晓虎, 孙鹏帅, 杨眷, 等. 应用于煤自燃指标气体体积分数在线监测系统[J]. 煤炭学报, 2021, 46(S1): 319-327.
- Zhao X H, Sun P S, Yang J, et al. Online monitoring system of index gases concentration applied to coal spontaneous combustion [J]. Journal of China Coal Society, 2021, 46(S1): 319-327.
- [13] 李绍民, 孙利群. 基于改进波长调制光谱技术的高吸收度甲烷气体测量[J]. 物理学报, 2023, 72(1): 010701.
- Li S M, Sun L Q. Measurement of high absorption methane gas based on improved wavelength modulation spectroscopy technology [J]. Acta Physica Sinica, 2023, 72(1): 010701.
- [14] 闫格, 张磊, 于玲, 等. 面向天然气泄漏检测的中红外甲烷传感系统与应用[J]. 中国激光, 2022, 49(18): 1810001.
- Yan G, Zhang L, Yu L, et al. Mid-infrared methane sensing system for natural gas leakage detection and its application[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(18): 1810001.
- [15] 赵晓虎, 孙鹏帅, 张志荣, 等. 基于跨波长调制和直接吸收光谱的宽量程多气体检测方法[J]. 红外与激光工程, 2023, 52(1): 20220284.
- Zhao X H, Sun P S, Zhang Z R, et al. Wide range multi-gas detection method based on cross-wavelength modulation and direct absorption spectrum[J]. Infrared and Laser Engineering, 2023, 52(1): 20220284.
- [16] 庞涛, 孙鹏帅, 张志荣, 等. 宽温紧凑型全量程激光甲烷传感探头设计[J]. 光子学报, 2020, 49(10): 1012002.
- Pang T, Sun P S, Zhang Z R, et al. Design of compact full-range laser methane sensor with wide temperature range[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(10): 1012002.
- [17] Zhang L W, Pang T, Zhang Z R, et al. A novel compact intrinsic safety full range methane microprobe sensor using "trans-world" processing method based on near-infrared spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 334: 129680.
- [18] Zheng C T, Huang J Q, Ye W L, et al. Demonstration of a portable near-infrared CH_4 detection sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Infrared Physics & Technology, 2013, 61: 306-312.
- [19] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. Beat frequency quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for fast and calibration-free continuous trace-gas monitoring[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15331.

Wide-Range Gas Concentration Detection Method Based on Nonlinear Characteristics in Wavelength Modulation Spectroscopy

Wang Qianjin^{1,2}, Sun Pengshuai^{2*}, Zhang Zhirong^{1,2,3,4}, Cai Yongjun⁵, Huang Wenbiao^{1,2}, Pang Tao², Xia Hua², Wu Bian²

¹School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;

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

³Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;

⁴Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, Anhui, China;

⁵PipeChina General Academy of Science & Technology, Langfang 065000, Hebei, China

Abstract

Objective Tunable diode laser absorption spectroscopy, a commonly used gas concentration detection technology, has the advantages of non-contact real-time measurement, high sensitivity, and strong selectivity. It includes direct absorption spectroscopy and wavelength modulation spectroscopy. Compared to direct absorption spectroscopy, wavelength modulation spectroscopy technology has a strong anti-interference ability, higher sensitivity, and lower detection limit; it has been widely used in environmental monitoring, industrial gas detection, combustion diagnosis, and other fields. However, real-time wide-range detection of gas concentration has increasingly become a necessity. For example, the volume fraction of methane in coal mines and petrochemical pipelines varies from 0% to 100%, and the water vapor in air fluctuates significantly. Therefore, there is an urgent need for a new

method for wide-range detection of gas concentration in petrochemical pipelines, coal mines, and other fields.

Methods To meet the requirements of wide-range detection of gas concentration in many fields, this study utilizes the high sensitivity characteristics of wavelength modulation spectroscopy, examines the nonlinear characteristics of wavelength modulation spectrum (WMS-NL), and then achieves high sensitivity and wide range detection of gas concentration using the wavelength modulation method. According to the principle of laser absorption spectroscopy, the Taylor expansion of the absorption term is analyzed. Specifically, linear approximation and cubic polynomial approximation of the Taylor expansion are adopted at low concentration (low absorbance) and high concentration (high absorbance), respectively. Moreover, methane (CH_4) is taken as an example to verify the feasibility of this method in the wide-range detection of gas concentration. Additionally, combined with the three parameters of absorption line intensity, effective optical length, and gas concentration, the specific details of the method are described based on the calculation of the absorbance of CH_4 .

Results and Discussions Based on experimental verification, this method can achieve the detection of CH_4 volume fraction in the range of four orders of magnitude ($1.5 \times 10^{-6} - 10000 \times 10^{-6}$). The volume fractions below and above 1000×10^{-6} (the corresponding integrated absorbance is below and above 0.0236) are detected separately, and there is a good linear correlation between the inverted concentration and the standard concentration. The correlation coefficients in both the low and high concentration ranges are 0.999. In addition, combined with this method, the error, detection limit, and stability of the CH_4 detection system are analyzed. In the range where the volume fraction exceeds 1000×10^{-6} , the maximum relative measurement error is 0.93% and the absolute error is 92.1×10^{-6} . Similarly, in the range where the volume fraction is lower than 1000×10^{-6} , the maximum relative measurement error is 4.00% and the absolute error is -34.2×10^{-6} . In addition, CH_4 with a volume fraction of 5000×10^{-6} is measured for a period of time, and then the Gaussian distribution of the inverted concentration is counted. Its half width at half maximum is 15.9×10^{-6} , and the stability of this method is well demonstrated under high concentrations.

Conclusions The proposed method overcomes the limitation that conventional wavelength modulation spectroscopy can only measure low concentrations, provides a new idea for wide-range detection of gas concentration, and can considerably expand the application ranges of wavelength modulation spectroscopy.

Key words spectroscopy; wavelength modulation spectroscopy; nonlinear feature; methane (CH_4); wide range detection