

吸收型光纤硫化氢气体检测研究

贾振安 王俊锋 周红 白亮 王炜

(西安石油大学光电油气测井与检测教育部重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要 基于气体近红外选择性吸收理论和 Beer-Lambert 定律,研究了硫化氢气体的拉曼散射特性,同时采用宽带光源光谱吸收检测技术对 H_2S 气体进行检测。将自聚焦透镜作为光纤准直透镜和聚焦透镜,并将其应用于透射型气室。同时,提出了在透射式气室中将多对自聚焦透镜组串联使用以增加吸收光程的方法,该方法可以明显提高气室的检测灵敏度。通过分析实验测得的 H_2S 吸收曲线,得到系统的灵敏度为 $3.672 \times 10^{-4} \mu W/(\mu L/L)$,分辨率为 $122.5 \mu L/L$ 。

关键词 光谱学; H_2S 吸收谱; 自聚焦透镜; 气室; 光纤气体传感

中图分类号 TN215 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP50.073001

Research on Optical Fiber Hydrogen Sulfide Gas Detection with Absorption Spectrum

Jia Zhen'an Wang Junfeng Zhou Hong Bai Liang Wang Wei

(Key Laboratory of Photo Electricity Gas and Oil Logging and Detecting, Ministry of Education, Xi'an Shiyou University, Xi'an, Shaanxi 710065, China)

Abstract Based on the theory of selective absorption of gas in the near-infrared region and the Beer-Lambert law, Raman scattering characteristics of hydrogen sulfide gas are researched. Meanwhile, a broad-band light source is used to detect the concentration of H_2S gas. Self-focusing lenses are used as collimating or focusing lens for transmission gas cell. A method using cascaded GRIN lens to increase the optical-path length is presented, and the detection sensitivity of the gas cell is greatly increased by this method. By analyzing the experimental curves of hydrogen sulfide absorption, it is shown that the system sensitivity is $3.672 \times 10^{-4} \mu W/(\mu L/L)$, and the resolution is $122.5 \mu L/L$.

Key words spectroscopy; H_2S absorption spectrum; self-focusing lens; gas cell; optical fiber gas sensor

OCIS codes 300.1030; 300.6450; 230.0040; 300.6340

1 引言

近几年,在工业生产和生活中 H_2S 气体泄漏事件不断发生^[1]。有关 H_2S 气体的安全问题已成为人们关注的焦点,对于可以实现在线实时、快速和高效检测的 H_2S 气体检测系统的研制提出了挑战。常规气体检测方法常采用的电式气体传感器在使用的过程中易产生电火花并有引发爆炸的可能性;而光纤气体传感器具有较强的抗电磁干扰能力且适合于长距离的在线检测,还能将传感探头放在恶劣的环境中长期工作,弥补了电式气体传感器的不足之处^[2]。吸收型光纤气体传感器比其他光纤气体传感器的灵敏度更高,对湿度、温度等环境因素的抗干扰能力更强,且响应速度更快。近年来国内外对这种方法进行了大量研究^[3~8]。

本文研究了 H_2S 气体的拉曼散射特性,发现在近红外区 2600 cm^{-1} 附近散射光谱最强,而且可以采用增加有效吸收长度的方法来检测 H_2S 气体的浓度。同时利用自聚焦透镜[又称梯度折射率(GRIN)透镜]和光纤准直器设计出体形较小的检测 H_2S 气体的传感元件,使用宽带光源检测 H_2S 气体,经过实验,能达到很好的检测 H_2S 气体参数的效果。

收稿日期: 2012-12-18; **收到修改稿日期**: 2013-03-22; **网络出版日期**: 2013-05-30

基金项目: 国家自然科学基金(11247229, 61240028)、陕西省自然科学基金(2011JM8028)、陕西省教育厅项目(2011JS050, 09JS041, 2010JS037)、陕西省“13115”科技创新工程重大科技专项(2009ZDKG-42)、西安石油大学研究生科研创新基金(2011cx100314)和西安石油大学青年科技创新基金(2011QN015)

作者简介: 贾振安(1959—),男,教授,硕士生导师,主要从事光纤测井技术、光纤光栅传感技术等方面的研究。

E-mail: jiazhen_an@xsyu.edu.cn

2 光谱吸收传感器工作原理

当一束光通过待测气体时,由于气体分子跃迁吸收能量,将对特定波长的光产生吸收,使光强发生变化。光在吸收前后光强的变化遵从 Beer-Lambert 定律。当波长为 λ 的单色光传播距离 L 后,其光强为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp(-\alpha_a LC), \quad (1)$$

式中 $I(\lambda)$ 为波长为 λ 的单色光出射光强, $I_0(\lambda)$ 为入射光强, C 为吸收气体的浓度, α_a 为光通过的介质的吸收系数。

整理得

$$C = \frac{1}{\alpha_a L} \ln(I_0/I). \quad (2)$$

由(2)式可以看出,当吸收系数和吸收路径的长度确定后,光强的衰减就只与气体浓度相关。红外光谱吸收型的光纤气体传感器利用这一原理,通过测量气体在特定吸收峰处引起的光强衰减,就可以得到待测气体的浓度。而在近红外波段,吸收系数 α_a 通常比较小,且有 $\alpha_a CL \ll 1$, 由此(1)式可改写为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)(1 - \alpha_a CL). \quad (3)$$

当测试的气体浓度发生变化且变化量为 ΔC 时,相应的出射光强变化量为 $\Delta I(\lambda)$, 则

$$I(\lambda) + \Delta I(\lambda) = I_0(\lambda)[1 - \alpha_a(C + \Delta C)L] = I_0(\lambda)(1 - \alpha_a CL) - I_0(\lambda)\alpha_a \Delta CL, \quad (4)$$

光强的变化量为

$$\Delta I(\lambda) = I_0(\lambda)\alpha_a \Delta CL. \quad (5)$$

由(5)式可知,光强的变化量与气体浓度的变化量成线性关系。

3 硫化氢分子的近红外光谱

光谱吸收型光纤气体传感技术的基本原理是气体分子选择吸收理论,即气体分子只能吸收那些能量正好等于它的某两个能级的能量之差的光子($\Delta E = h\nu$)。由于不同气体会因为其不同的分子结构所决定的不同能级而吸收不同频率的光子,通过检测某种特定波长光的吸收情况,就可进行气体的定性和定量分析。

硫化氢(H_2S):分子呈 V 形结构,键角 92° ,是极性分子。依据 H_2S 分子结构可知它有三个不同的基本振动频率^[9]: $\nu_1 = 2564.349 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1159.448 \text{ cm}^{-1}$ 和 $\nu_3 = 2565.376 \text{ cm}^{-1}$ 。每一个固有振动频率对应一个光谱吸收区,相应的波长分别是 $3.900, 8.625$ 和 $3.898 \mu\text{m}$ 。硫化氢分子在近红外的合频见表 1,表中 $E_s = 1/\lambda \times 10^{-4}$, I_s 为线谱强度。

表 1 硫化氢分子在近红外区的振动吸收线

Table 1 Vibrational absorption lines of hydrogen sulfide molecules in the near-infrared region

Combination frequency	E_s/cm^{-1}	$\lambda/\mu\text{m}$	$I_s/[\text{cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})]$
$5\nu_2$	5797.238	1.725	6.39×10^{-24}
$\nu_1 + 3\nu_2$	6074.581	1.646	9.03×10^{-23}
$\nu_2 + 2\nu_3$	6385.299	1.566	4.99×10^{-23}
$\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$	6289.173	1.590	7.96×10^{-21}
$3\nu_2 + \nu_3$	6077.595	1.645	8.32×10^{-23}
$2\nu_1 + \nu_2$	6288.146	1.591	2.23×10^{-21}

由表 1 可知,硫化氢气体分子在 $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ 附近有较强的吸收。不同的文献提供的线谱强度和吸收线位置不同。曾有文献^[10]给出 $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$ 合频对应线谱为 $1.578 \mu\text{m}$,线谱强度为 $1.3 \times 10^{-22} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule}\cdot\text{cm}^{-2})$,因此在后面的实验中选择 $1.578 \mu\text{m}$ 作为硫化氢气体中心吸收波长进行研究。根据文献资料,硫化氢气体在 2600 cm^{-1} 附近有较强的拉曼散射强度^[11],因此先研究了硫化氢气体的拉曼散射特性。

将不同浓度的硫化氢气体充在玻璃气室中,形成不同浓度的硫化氢标准管,玻璃气室长度规格分别为 200 mm 和 400 mm ,玻璃壁厚均为 1.2 mm ,外直径为 17 mm 。使用 Horiba Jobin Yvon 公司型号为 HR 800,激光波长 514 nm ,出口功率 30 mW 的拉曼光谱仪,其中物镜选择 $10\times$,光栅 600 line/mm ,采集时

间 120 s,选择波数范围 $500\sim 3000\text{ cm}^{-1}$ 来分析硫化氢的拉曼光谱。选用的硫化氢标准管浓度分别为 5% H_2S , 10% H_2S , 99% H_2S (体积分数),其中 99%浓度的 H_2S 有 200 mm 和 400 mm 各一个标准管。硫化氢气体标准管中平衡气为 N_2 ,在给玻璃气室充硫化氢的过程中可能出现未充入气体或者由于标准管搁置时间较长气体泄漏的现象,因此对各个标准管中的硫化氢进行拉曼光谱分析,既可以观测到不同浓度的硫化氢气体光谱的变化也可以确定标准管是否存在漏气现象。结果如图 1 所示。

如图 1 所示,可以看到波数为 2330 cm^{-1} 和 2610 cm^{-1} 附近各有一个较强的拉曼散射谱线,通过查阅资料得知 N_2 在波数 2330 cm^{-1} 附近有较强的拉曼散射谱线^[12],因而可以确定在波数 2610 cm^{-1} 附近为硫化氢的拉曼散射最强。通过观测硫化氢的谱线图,可以看到随着硫化氢气体浓度的增加,其拉曼散射强度相应地增强,并且随着气室长度的增加,硫化氢的拉曼散射强度也相应地增强。这进一步验证了通过增加气室的长度可以增加气室的灵敏度。

4 传感气室结构设计

GRIN 透镜的折射率从中心轴到周边沿径向梯度减小,呈轴对称抛物线分布。它具备准直、聚焦和耦合等功能,具有体积小、耦合效率高和插入损耗低的优点,并且可以在端面成像^[13,14]。光纤准直器由尾纤与自聚焦透镜精确定位而成。自聚焦透镜可以将光纤内的传输光转变成准直光(平行光),或将外界平行(近似平行)光耦合至单模光纤内。利用自聚焦透镜的端面聚焦的特性,把准直器应用于透射型气室中,如图 2 所示。图中左边为一个 $1/4$ 截距的准直透镜,将来自输入光纤的光从透镜左端面输入,经过透镜后转变成平行光线,右边为一个 $1/4$ 截距的聚焦透镜,平行光从其左端面输入,经过透镜后光线会聚在其右端面上,并耦合进入输出光纤^[15]。本系统所用的准直器规格为最佳工作距离 10 mm,基本插入损耗(IL, 1550 nm 处) 0.17 dB,回波损耗(RL, 1550 nm 处) 大于 60 dB,柱状透镜的直径 $d=3.2\text{ mm}$ 。

和其他透射式气室一样,要提高灵敏度一般采取增加气室长度的方法,通过增加吸收光程来获得更高灵敏度。但在对传感器尺寸有限定的场合不能任意加长气室,因此可以在气室中将多对自聚焦透镜组串联使用。图 3 所示为光纤吸收式气体传感器的三维示意图,在长方体有机玻璃三面上分别搁置一对光纤准直器,并进行调节,剩余一面用来固定作为底座。这种方法可以在不增加气室长度的情况下增加吸收光程,透镜组的数量可根据所需光程的大小来确定。

实验中串联了三组光纤准直器,有效工作距离达 300 mm,插入损耗小于 0.51 dB,采用宽带光源[放大自发辐射(ASE)光源 C+L 波段]测量其透射光谱,透射谱覆盖了整个 C 波段($1528\sim 1565\text{ nm}$)和 L 波段($1561\sim 1620\text{ nm}$),满足实验在 $1.57\text{ }\mu\text{m}$ 波段的透光要求。

5 实验及分析

本系统中测试传感器的性能及其稳定性所使用的硫化氢气体均为实验室自制,使用试剂分别为硫化亚铁和稀硫酸,测试在室内常温下进行。将设计的传感器处于硫化氢环境中,并将传感器与光纤光栅动态解调

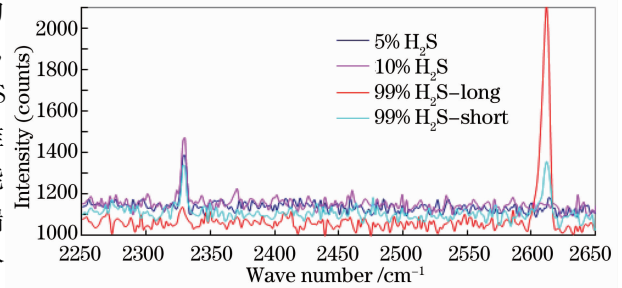


图 1 硫化氢气体标准管中各种浓度吸收谱
Fig. 1 Absorption spectra of hydrogen sulfide gas standard tubes with various concentrations

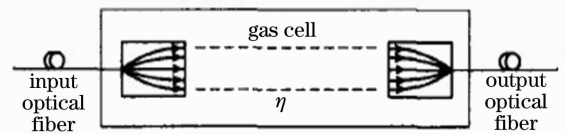


图 2 由一对准直器构成的透射型气室
Fig. 2 Transmission chamber by a pair of collimation devices

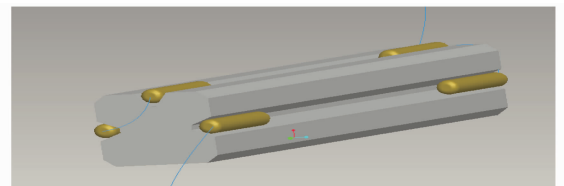


图 3 由光纤准直器串联构成的传感器结构
Fig. 3 Structure of the sensor consisting of fiber collimators in series

仪 sm125 和计算机连接起来,随着硫化氢的浓度越来越高,在计算机上可以看到吸收强度的不断加深。当铁矿石与稀硫酸反应完全时,可得到图 4 所示结果。图中硫化氢的吸收峰在 1570~1585 nm 波长范围内,实验中选定 1578 nm 波长位置作为研究对象观察其峰值变化,测得光强的相对变化量 ΔI 与气体浓度 C 呈线性关系,如图 5 所示,拟合曲线 $y=0.8146x+4.25\times 10^{-4}$ 。经过多次重复实验,此传感器可以有效地测试硫化氢的参数,且可靠、稳定。

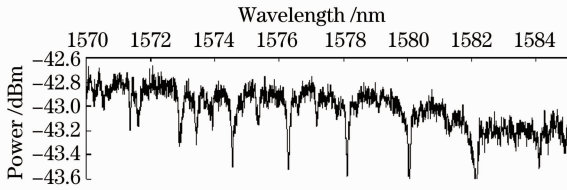


图 4 硫化氢气体吸收峰

Fig. 4 Absorption peaks of hydrogen sulfide gas

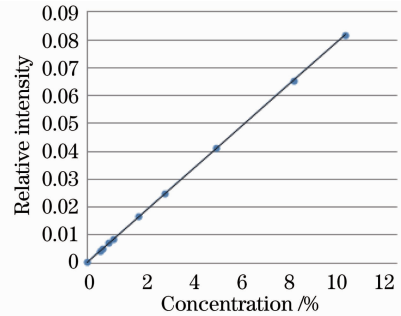


图 5 H_2S 吸收测量曲线

Fig. 5 Measurement curve of hydrogen sulfide gas absorption

而系统的灵敏度可用输出光强变化 ΔI 与气体浓度变化 ΔC 的比值表示,即

$$S = \frac{\Delta I}{\Delta C} = I_0 \alpha_a L. \quad (6)$$

由图 5 可知, H_2S 浓度与相对光强的变化量拟合曲线斜率 $\alpha_a L=0.8146$,而实验中测得的 $I_0=450.74 \mu W$,则系统的灵敏度 $S=3.672\times 10^{-4} \mu W/(\mu L/L)$ 。而系统可探测最小稳定的光强变化量为 $0.045 \mu W$,因此系统的分辨率为 $122.5 \mu L/L$ 。

6 结 论

基于自聚焦透镜的气体传感器气室具有耦合损耗小、结构简单、抗震性和稳定性好等特点。并且可以使用多对自聚焦透镜串联来增加光程,柱状结构使传感器更加小巧,方便携带。系统可探测灵敏度为 $3.672\times 10^{-4} \mu W/(\mu L/L)$,系统的分辨率为 $122.5 \mu L/L$,用于吸收型光纤气体传感能获得较好的检测效果。

参 考 文 献

- 1 Wu Bingbing. Research of Optical Fiber Hydrogen Sulfide Gas Sensor Based on Absorption Spectrum[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2010. 1-2.
吴兵兵. 基于光谱吸收法的光纤硫化氢气体传感器的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2010. 1-2.
- 2 Shi Shunxiang, Sun Yanling, Ma Lin, *et al.*. Optical Fiber Technology and Application[M]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology Press, 2009.
石顺祥, 孙艳玲, 马琳, 等. 光纤技术及应用[M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2009.
- 3 G Whitenett, G Stewart, K Atherton, *et al.*. Optical fibre instrumentation for environmental monitoring applications[J]. J Opt A: Pure Appl Opt, 2003, 5(s): 140-145.
- 4 CYoung, S S Kim, B Mizaihoff, *et al.*. External cavity widely tunable quantum cascade laser based hollow waveguide gas sensors for multianalyte detection[J]. Sensors and Actuators B, 2009, 140(1): 24-28.
- 5 Yu Kuanglu, Wu Chongqing, Guo Xuan, *et al.*. A novel multi-point fiber optics acetylene sensing system based on dense wavelength division multiplexers[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(5): 0506003.
余观球, 吴重庆, 郭旋, 等. 基于波分复用的多点光纤乙炔传感系统[J]. 光学学报, 2011, 31(5): 0506003.
- 6 Zhao Yanjie, Chang Jun, Wang Chang, *et al.*. Research of fiber couple parameters monitoring system of methane and temperature[J]. Chinese J. Lasers, 2010, 37(12): 3070-3074.
赵燕杰, 常军, 王昌, 等. 光纤甲烷温度双参数检测系统的研究[J]. 中国激光, 2010, 37(12): 3070-3074.
- 7 Qi Jie, Dong Xiaopeng, Shen Yanxin, *et al.*. Research on fiber gas sensor system based on scanning light source[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(9): 0905001.
齐洁, 董小鹏, 沈炎鑫, 等. 基于扫描光源的光纤气体传感系统的研究[J]. 中国激光, 2011, 38(9): 0905001.

- 8 Xu Rongrong, Liu Deming, Cao Feng, *et al.*. Design of multipoint optical fiber methane sensing system[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2010, 39(4): 686–689.
许荣荣, 刘德明, 曹 锋, 等. 光纤瓦斯多点传感系统的设计[J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(4): 686–689.
- 9 L R. Brown, O V Naumenko, E R Polovtseva *et al.*. Hydrogen sulfide absorption spectrum in the 5700 ~ 6600 cm^{-1} spectral region[C]. SPIE, 2004, 5311: 59–67.
- 10 H Riris, C Carlisle, L Carr, *et al.*. Design of an open path near-infrared diode laser sensor: application to oxygen, water, and carbon dioxide vapor detection[J]. *Appl Opt*, 1994, 33(30): 7059–7066.
- 11 L R Brown, J A Crisp, D Crisp, *et al.*. The absorption spectrum of H_2S between 2150 and 4260 cm^{-1} : analysis of the positions and intensities in the first ($2\nu_2$, ν_1 , and ν_3) and second ($3\nu_2$, $\nu_1 + \nu_2$, and $\nu_2 + \nu_3$) triad regions[J]. *J Mol Spectrosc*, 1998, 188(2): 148–174.
- 12 H Li, R J Le Roy. Quadrupole moment function and absolute infrared quadrupolar intensities for N_2 [J]. *J Chem Phys*, 2007, 126(22): 224301.
- 13 Shou Xiang, Gan Benxin, Su Hongyan. Thin lens equivalent system for selfoc lens and its application[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2010, 47(11): 111801.
寿 翔, 甘本鑫, 苏红艳. 自聚焦透镜的单薄透镜等效系统的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2010, 47(11): 111801.
- 14 Wang Feng, Liu Desen, Jiang Xiaoping, *et al.*. Comparative study of two development programs of square GRIN lens[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(s2): 48–52.
王 风, 刘德森, 蒋小平, 等. 两种方形自聚焦透镜研制方案的比较[J]. *中国激光*, 2009, 36(s2): 48–52.
- 15 Tan Jiubin, Zhang Jie. Recent research activities and trend of GRIN lens and its application[J]. *J Optoelectronics•Laser*, 2001, 12(9): 984–988.
谭久彬, 张 杰. 自聚焦透镜在传感应用中的研究进展[J]. *光电子•激光*, 2001, 12(9): 984–988.