

CO 近红外高分辨吸收光谱特性的实验研究

王尹秀¹ 陈东¹ 贾兆丽¹ 刘丽丽¹ 高彦伟² 张玉钧²

¹合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009

²中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 作为重要的大气污染物,CO气体浓度的变化是衡量大气污染状况的重要指标。针对大气污染组分CO高灵敏红外光谱测量需要,研究了高分辨红外光谱特性参数精确测定方法,采用室温工作、窄线宽分布反馈式(DFB)半导体激光器作为检测光源,精确测量了CO气体在1.56 μm附近的高分辨吸收光谱,利用Voigt线形模型对吸收谱线进行拟合,获取了CO分子各吸收线的中心波长、谱线强度、压力自加宽系数等参量,并与理论结果进行了比较。

关键词 激光光学; 近红外光谱; 线宽; 线强

中图分类号 O433.51 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP52.113004

Experimental Study on the Characteristics of Near-Infrared High Resolution Absorption Spectroscopy of CO

Wang Yinxiu¹ Chen Dong¹ Jia Zhaoli¹ Liu Lili¹ Gao Yanwei² Zhang Yujun²

¹*School of Instrument Science and Opto-Electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China*

²*Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China*

Abstract As one of the main air pollutants, the concentration change of carbon monoxide is the important indicator of air quality. For the need of high sensitive infrared spectroscopy detection on CO, which is one of the most important atmospheric pollution components, the characteristics of high resolution absorption spectroscopy detection method are studied, and the high resolution absorption spectra of CO near 1.56 μm are recorded accurately by using a distributed feed-back (DFB) diode laser, which has narrow line width and works at room temperature as light source. The Voigt profile model is used for absorption spectral lines fitting, and the center wavelengths, line intensities and self-broadening coefficients of CO lines are precisely measured and compared with theoretical results.

Key words laser optics; near-infrared spectroscopy; line width; line strength

OCIS codes 300.1030; 300.6260; 300.6340

1 引言

随着全球环境变化和我国经济的高速发展,大气污染导致的环境安全问题越来越突出。CO是与燃烧过程相联系的一种典型大气污染组分。近几年,伴随我国工业化进程的加快和城市机动车保有量的快速增加,大气CO污染已经逐步引起重视,成为衡量大气污染状况和工业污染排放情况的重要指标。由于CO分子在红外光谱区具有典型的吸收特征,基于红外光谱分析的气体检测技术已经被用于环境及工业过程的CO在线检测^[1-4],特别是可调谐半导体激光吸收光谱技术,由于其具有的高灵敏、高分辨、快速测量等优点,成为环境及工业过程气体在线检测的理想技术手段^[5-8]。

目前,红外光谱参数测量主要采用傅里叶变换红外光谱(FTIR)技术^[9-10],该方法可以实现较宽光谱范围的光谱测量,但针对高分辨光谱测量需要的设备价格昂贵。可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术采用

收稿日期: 2015-05-21; 收到修改稿日期: 2015-06-30; 网络出版日期: 2015-10-20

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ220119)、安徽省自然科学基金(1408085MKL84)

作者简介: 王尹秀(1991—),女,硕士研究生,主要从事红外激光检测技术方面的研究。

E-mail: wangyinxiu@mail.hfut.edu.cn

导师简介: 陈东(1973—),男,副教授,硕士生导师,主要从事红外激光检测技术研究。E-mail: dchen@hfut.edu.cn

具有极高单色性的半导体激光作为光源,能够满足高分辨光谱测量的要求,且系统结构简单,便于构建不同应用环境需要的光谱测量系统。Durry等^[11]采用半导体激光光谱仪检测了水汽在1.39 μm附近吸收线的自加宽系数和线强等光谱参数;陈玖英等^[12]利用高温加热炉,研究了CO₂在2.0 μm附近的700 K~1300 K温度范围的高温吸收光谱特性,获得了各谱线在相应温度下的谱线强度、自展宽系数及温度系数等光谱参数。

CO分子二阶泛频跃迁位于近红外波段内,虽然CO分子在这个波段的光谱吸收线强要比中红外波段的基频跃迁弱很多^[13],但由于该波段的半导体激光器可以实现单纵模运行,具有很高的稳定性和光谱分辨率,且价格便宜,市场应用最为广泛,尤其在1.56 μm附近的吸收线受环境中水汽、CO₂等大气干扰组分的影响很小^[14],有利于环境CO高分辨光谱检测。

本文针对环境CO高分辨红外激光光谱检测需要,采用红外半导体激光吸收光谱技术,研究了光谱特性参数检测方法,对CO分子1.56 μm附近5条吸收谱线进行了实验测定,获得了各吸收谱线强度和压力自加宽系数等谱线参数,并与HITRAN2008数据库参数进行了对比分析。

2 检测原理

频率为 ν 的单色激光通过光程长为 L 的样品池时,其输出光强遵循Beer-Lambert定律

$$\tau(\nu) = I(\nu)/I_0 = \exp[-k(\nu)L], \quad (1)$$

式中 $\tau(\nu)$ 为频率 ν 处的透射率, I_0 为入射光强, $I(\nu)$ 为入射光通过长度为 L 的吸收介质后频率 ν 处的光强, $k(\nu)$ 为光谱吸收系数。对于单一跃迁有

$$k_\nu = Px_{\text{abs}}S(T)\Phi_\nu, \quad (2)$$

式中 P 为总压强,单位为atm(1 atm=0.1 MPa), x_{abs} 为吸收气体的体积浓度, $S(T)$ 为吸收线线强, Φ_ν 为归一化的线型函数, $\int \Phi_\nu = 1$ 。

根据(1)、(2)式,可得吸光度 $A(\nu)$ 和积分吸光度 A 分别为

$$A(\nu) = \ln\left(\frac{I_0}{I}\right), \quad (3)$$

$$A = \int \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) d\nu = Px_{\text{abs}}S(T)L. \quad (4)$$

根据(4)式得到线强的计算公式为

$$S(T) = \frac{A}{Px_{\text{abs}}L}. \quad (5)$$

根据谱线线型,多普勒线型适用于高温低压条件,洛伦兹线型适用于低温高压条件。低压下,多普勒线宽占主要地位,高压下洛伦兹展宽占主要地位,一般情况为两种机制的综合作用。在两种展宽相近时,吸收线形为多普勒线型和洛伦兹线型的卷积,即Voigt线形。通常,Voigt采用以下展开形式:

$$\Phi_\nu(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (w-y)^2} dy, \quad (6)$$

式中 $a = \sqrt{\ln 2} \Delta\nu_C / \Delta\nu_D$, $w = 2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0) / \Delta\nu_D$, $\Delta\nu_C$ 为压力全宽, $\Delta\nu_D$ 为高斯全宽, $\Delta\nu_V$ 为Voigt全宽,可近似表示为^[15]

$$\Delta\nu_V = 0.5346\Delta\nu_C + \sqrt{0.2166\Delta\nu_C^2 + \Delta\nu_D^2}, \quad (7)$$

$$\Delta\nu_D = 7.1632 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (8)$$

$$\Delta\nu_C = P \sum_j x_j 2\gamma_{i-j}(T), \quad (9)$$

式中 x_j 为组分 j 的浓度, γ_{i-j} 为温度 T 下组分 i,j 间的压力加宽半峰全宽系数,当组分为纯气体时, γ_{i-j} 为该气体的自加宽系数, M 为相对分子质量。

根据(3)式,采用多项式拟合基线的方法消除激光器光强波动获取吸光度曲线。再根据(6)式,采用高斯-埃尔米特积分算法以及非线性最小二乘法对吸光度曲线进行拟合得到积分吸光度、压力全宽等参数。

最后,采用(5)、(9)式求得线强、自加宽系数等光谱参量。

3 实验装置

实验装置如图1所示,光源采用 $1.564\ \mu\text{m}$ 半导体激光器,由 LDC-3900 温度电流控制器控制,信号发生器产生的锯齿波叠加在激光器驱动电流上,实现对激光器输出波长的快速扫描。激光器输出波长具有良好的温度和电流线性调谐特性,实验测得的温度和电流波长调谐率分别是 $0.1091\ \text{nm}/^\circ\text{C}$ 和 $0.00455\ \text{nm}/\text{mA}$ 。激光束被 1×2 光纤分束器分成 1:9 两束,其中 90% 光束经光纤准直器后通过充有高纯 CO 标气的吸收池,然后聚焦到光电探测器上,输出信号经低通放大后由计算机进行数据采集和处理。10% 光束耦合到自由光谱范围(FSR)为 $0.01996\ \text{cm}^{-1}$ 的环形光纤干涉仪,输出信号用于对激光输出波长进行同步标定。吸收池长 $1\ \text{m}$,两端由楔形石英窗片密封,以减少干涉效应引入的光学噪声,样气压强由数字真空计进行监测。

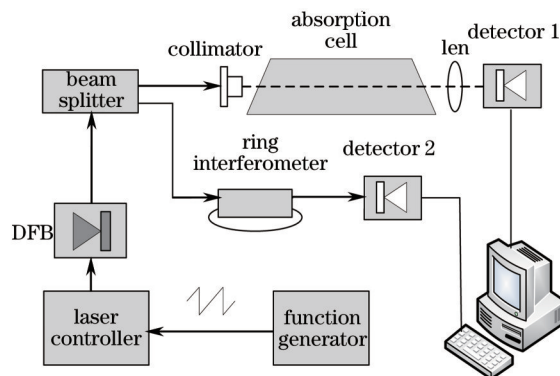


图1 实验装置

Fig.1 Experimental setup

4 实验结果及分析

实验时首先设置激光控制器温度和电流,使激光器输出中心波长对应 CO 气体吸收线中心,在激光器驱动电流上叠加一个频率为 $100\ \text{Hz}$,幅值为 $1.5\ \text{V}$ 的锯齿波信号以实现波长扫描。扫描输出中心波长采用 Bristol621 波长计进行精确测定。激光器波长扫描的时域频域转换由同步采集的干涉信号计算得到。图2(a)所示为波长扫描周期的干涉仪信号,利用等间距干涉条纹可以实现时域光谱信号向频域的转换。图2(b)所示为光谱信号时域频域转换关系。

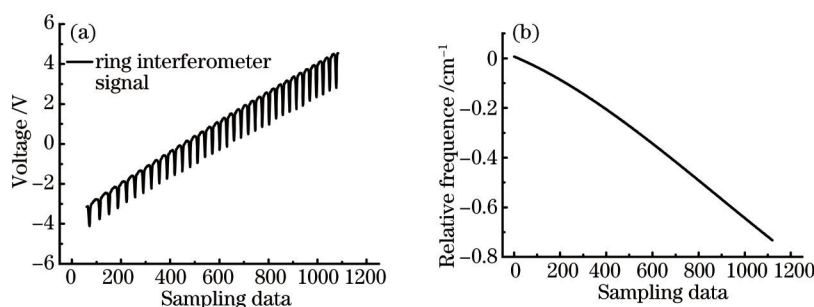
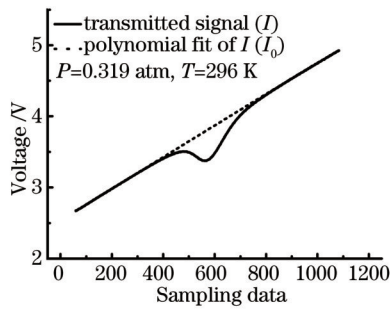
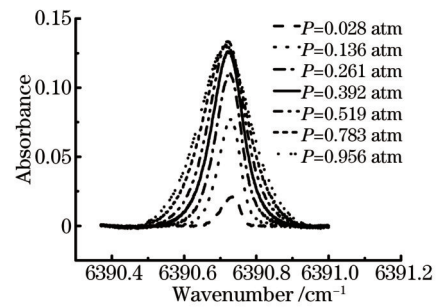


图2 干涉信号及激光时域频域转换关系

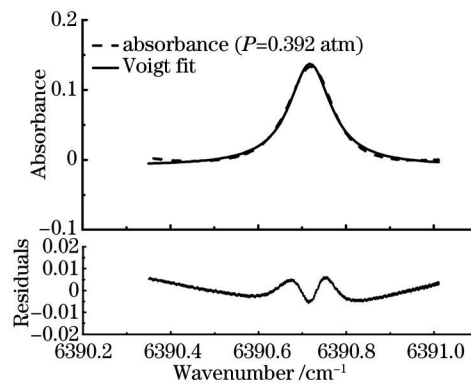
Fig.2 Ring interferometer signal and the conversion relationship between laser time domain and frequency domain

实验中采用高纯 CO 标准气体作为检测样气,通过在吸收池中通入不同压强的 CO 标准气体,记录了 CO 气体中心波长位于 6390.8152 、 6393.1767 、 6395.4312 、 6397.5785 、 $6399.6184\ \text{cm}^{-1}$ 处的 5 条谱线在不同压强下的光谱信号,所有测量数据均进行了 100 次累加平均。

图3为 $6390.8152\ \text{cm}^{-1}$ 的直接吸收光谱信号,背景光强信号通过对无吸收区域做 3 次多项式拟合得到。无吸收区域选取距离吸收中心频率 4 倍吸收谱线宽度之外的部分,这样可以获得无吸收的原始光强,优点是实时、快速地获取光强信号并且可以避免光强波动的干扰,通过直接吸收光谱信号可以获得相应的吸光度曲线。图4为 $T=296\ \text{K}$ 时 CO 分子 $6390.8152\ \text{cm}^{-1}$ 谱线在不同压强下的吸光度曲线。采用(6)式对吸光

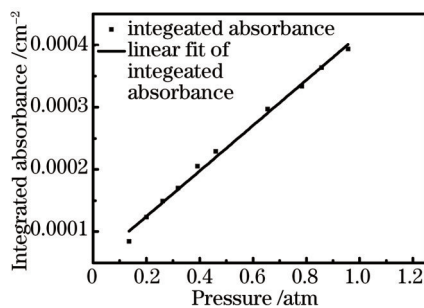
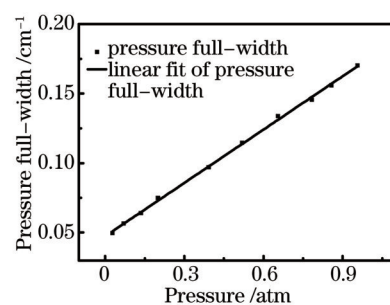
图3 CO分子6390.8152 cm⁻¹谱线吸收信号Fig.3 Absorption signal of CO at 6390.8152 cm⁻¹图4 $T=296$ K, 6390.8152 cm⁻¹谱线不同压力的吸光度Fig.4 Absorbance of 6390.8152 cm⁻¹ line, at $T=296$ K under different pressures

度曲线进行Voigt线型拟合即可得到光谱曲线,从而获取积分吸光度、压力全宽等参量。图5为 $T=296$ K, $P=0.392$ atm, 6390.8152 cm⁻¹处的Voigt拟合及残差,从图中可以看出拟合残差在 $\pm 2\%$ 以内。

图5 $T=296$ K, $P=0.392$ atm, 6390.8152 cm⁻¹谱线Voigt拟合及残差Fig.5 Voigt fitting and residuals of 6390.8152 cm⁻¹ line, at $T=296$ K, $P=0.392$ atm

由(5)式可知,谱线积分吸光度与气体压强呈正比关系,其斜率即为气体的光谱线强。利用不同CO气体压强时的谱线积分吸光度与压强的线性关系可以拟合得到各吸收谱线线强。图6为 $T=296$ K, 6390.8152 cm⁻¹谱线积分吸光度与压强的关系,从图中拟合关系可以看到,积分吸光度与压强具有良好的线性关系,通过其斜率即可得到 $T=296$ K, 6390.8152 cm⁻¹谱线的线强。

由(9)式可以看出,谱线压力全宽与压强呈正比关系。图7所示为CO气体 6390.8152 cm⁻¹谱线在 $T=296$ K时压力全宽与压强的关系,将数据点做线性拟合,通过其斜率即可得到 $T=296$ K时 6390.8152 cm⁻¹谱线的压力自加宽系数。表1所示为实验中所测得各谱线在常温下的线强和压力自加宽系数,同时列出了HITRAN2008数据库中的对应数据以及与实验测量数据之间的偏差。其中 ν_0 单位为cm⁻¹, S_M (测量值)和 S_H (数据库值)单位为cm⁻²/(molecule · cm⁻¹), γ_M (测量值)和 γ_H (数据库值)单位为cm⁻¹/atm, $\sigma = [(S_M - S_H)/S_H] \times 100\%$ 。

图6 $T=296$ K, 6390.8152 cm⁻¹谱线积分吸光度与压强的关系Fig.6 Integrated absorbance versus pressure at 6390.8152 cm⁻¹, $T=296$ K图7 $T=296$ K, 6390.8152 cm⁻¹谱线压力全宽与压强的关系Fig.7 Pressure broadened line full-width versus pressure at 6390.8152 cm⁻¹, $T=296$ K

由表1可以看出,实验测量数据与数据库给出的数值比较吻合,偏差均小于5%。误差主要来自于基线拟合过程,同时环境温度变化,压强计读数的准确性,路径长度的测量偏差,吸收池的密封性对误差的产生也起到一定作用。

表1 实验测得的室温下CO分子谱线参数与HITRAN2008数据库参数对比

Table 1 Comparison of CO absorption lines parameters between measurements and HITRAN2008 database

Transition	ν_0	S_M	S_H	σ	γ_M	γ_H	σ
R(12)	6390.8152	1.475×10^{-23}	1.483×10^{-23}	-0.54	0.06393	0.061	4.80
R(13)	6393.1767	1.210×10^{-23}	1.269×10^{-23}	-4.67	0.06069	0.061	-0.52
R(14)	6395.4312	1.103×10^{-23}	1.061×10^{-23}	3.95	0.06183	0.060	3.05
R(15)	6397.5765	8.624×10^{-24}	8.660×10^{-24}	-0.42	0.06003	0.059	1.75
R(16)	6399.6184	6.773×10^{-24}	6.914×10^{-24}	-2.04	0.05935	0.058	2.32

5 结 论

在光谱检测技术中,利用标准气体进行检测过程的校准是目前常用的方法,但在实际应用常由于标准气体的浓度准确度、检测光路与校准光路的一致性等原因引入一定校准误差。利用待测气体光谱线强、线宽等光谱参数可以对检测光谱进行模拟,实现检测过程的绝对标定,直接反演得到待测气体浓度,消除相对定标带来的检测误差。气体光谱检测的绝对标定依赖于精确的光谱参数,采用高分辨红外半导体激光吸收光谱技术,研究了气体红外光谱特性参数精确测定方法,测量了室温下CO分子1.564 μm 附近5条高分辨吸收谱线,获取了各吸收谱线中心波长、谱线线强以及压力自加宽系数等光谱参数,并与理论数据进行了对比,相对误差在 $\pm 5\%$ 以内,验证了数据的可靠性。

参 考 文 献

- Sun Yipeng, Cao Hongjia, Zhang Qingfeng, *et al.*. Application of CO detection technology in power plant flue gas[J]. Power System Engineering, 2012, 28(6): 41-43.
孙亦鹏,曹红加,张清峰,等. 电厂烟气CO检测技术的应用[J]. 电站系统工程, 2012, 28(6): 41-43.
- Li Guolin, Dong Ming, Song Nan, *et al.*. Carbon monoxide gas detection system based on mid-infrared spectral absorption technique[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(10): 2839-2844.
李国林,董明,宋楠,等. 基于中红外光谱吸收技术的一氧化碳气体检测系统[J]. 光谱与光谱分析, 2014, 34(10): 2839-2844.
- Yang Xiaoliang, Yan Qiunan, Zhu Zhen, *et al.*. The design of cigarette smoke CO gas concentration detector based on NDIR sensor [J]. Application of Electronic Technique, 2014, 40(3): 15-18.
杨晓亮,颜秋男,朱震,等. 基于NDIR传感器的卷烟烟气CO浓度检测装置设计[J]. 电子技术应用, 2014, 40(3): 15-18.
- Fu Hua, Lin Shengjie, Yang Xin. Study on optical fiber detection system of CO gas[J]. Transducer and Microsystem Technologies, 2009, 28(1): 13-15.
付华,蔺圣杰,杨欣. 光纤CO气体检测系统的研究[J]. 传感器与微系统, 2009, 28(1): 13-15.
- Chen Dong, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Tunable diode laser system for flue gas CO detection[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(s): 405-407.
陈东,刘文清,张玉钧,等. 基于可调谐半导体激光光谱的烟道CO监测系统[J]. 中国激光, 2006, 33(s): 405-407.
- Xia Hua, Dong Fengzhong, Tu Guojie, *et al.*. High sensitive detection of CO based on novel multi-pass cell[J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(9): 2596-2601.
夏滑,董凤忠,涂郭结,等. 基于新型长光程多次反射池的CO高灵敏度检测[J]. 光学学报, 2010, 30(9): 2596-2601.
- Li Han, Liu Jianguo, Kan Ruifeng, *et al.*. Implementation of digital phase-sensitive detection in wavelength modulation spectroscopy measurement system[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(11): 1115001.
李晗,刘建国,阚瑞峰,等. 波长调制光谱测量系统中的数字化相敏检测实现[J]. 中国激光, 2013, 40(11): 1115001.
- He Ying, Zhang Yujun, Wang Liming, *et al.*. Laser technology for CO₂ and H₂O on-line detection in large-scale region [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(1): 0115003.
何莹,张玉钧,王立明,等. 大尺度区域CO₂和H₂O的激光在线检测技术[J]. 中国激光, 2014, 41(1): 0115003.
- Zhu Jun, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Quantitative gas analysis using Fourier transform infrared spectroscopy method

- [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2007, 28(1): 80-84.
- 朱 军, 刘文清, 刘建国, 等. 傅里叶变换红外光谱学方法用于气体定量分析[J]. 仪器仪表学报, 2007, 28(1): 80-84.
- 10 Sun Liping, Shao Limin, Wang Wanping. Errors in quantitative analysis for Fourier transform infrared spectra of gas samples at different resolutions[J]. Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory, 2012, 29(2): 681-685.
- 孙利平, 邵利民, 汪婉萍. 不同分辨率下气体样品傅里叶变换红外光谱的定量分析误差[J]. 光谱实验室, 2012, 29(2): 681-685.
- 11 Durry G, Zeninari V, Parvitte B, *et al.*. Pressure-broadening coefficients and line strengths of H₂O near 1.39 μm: application to the in situ sensing of the middle atmosphere with balloonborne diode lasers[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 94(3): 387-403.
- 12 Chen Jiuying, Liu Jianguo, He Yabai, *et al.*. Study of CO₂ spectroscopic parameters at high temperature near 2.0 μm [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(22): 224206.
- 陈玖英, 刘建国, 何亚柏, 等. 2.0 μm 处 CO₂ 高温谱线参数测量研究[J]. 物理学报, 2013, 62(22): 224206.
- 13 Zhang Lianshui, Li Lei, Dang Wei. Calculation of absorption in the first, second over-frequency and sensitive wavelength of carbon monoxide molecule[J]. Journal of Hebei University, 2008, 28(1): 22-26.
- 张连水, 李 磊, 党 伟. CO 分子第一、二泛频吸收及灵敏波长计算[J]. 河北大学学报, 2008, 28(1): 22-26.
- 14 Mihalcea R M, Baer D S, Hanson R K, *et al.*. Diode laser sensor for measurements of CO, CO₂, and CH₄ in combustion flows[J]. Appl Opt, 1997, 36(33): 8745-8752.
- 15 Olivero J J, Longbothum R L. Empirical fits to the Voigt line width: a brief review[J]. J Quant Spectrosc Radiat Trans, 1977, 17(2): 233-236.

栏目编辑: 何卓铭