

基于可调谐半导体激光吸收光谱的甲烷传感系统

曾盼¹ 倪屹¹ 高攀² 刘森¹

¹江南大学物联网工程学院, 江苏 无锡 214132

²武汉六九传感科技有限公司, 湖北 武汉 430200

摘要 实验设计了一种基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的甲烷传感系统, 主要针对宽温度范围、全浓度、高精度的实时检测仪器进行研究。优选 1653.7 nm 窄线宽分布反馈式激光器作为光源, 采用多次反射气室, 结合波长调谐和全数字锁相放大器的二次谐波信号检测技术, 通过最小二乘法拟合不同温度和不同浓度下的二次谐波测量数据, 对检测系统进行背景扣除和温度补偿, 高精度地反演出甲烷气体的浓度。实验结果表明, 系统在浓度为 0~1% 时的检测误差小于 $\pm 0.02\%$, 1%~100% 时检测误差小于真值的 $\pm 2\%$, 响应时间小于 10 s。长时间的稳定性测试和高低温实验证实该系统可靠性高, 能够稳定工作在宽温度范围内 (0 °C~40 °C)。该系统满足煤矿检测标准的要求, 为防治瓦斯突出灾害提供了保障。

关键词 光谱学; 可调谐二极管激光吸收光谱; 二次谐波检测; 全数字锁相; 温度补偿; 甲烷

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP52.123001

A Methane Gas Sensor System Based on Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

Zeng Pan¹ Ni Yi¹ Gao Pan² Liu Sen¹

¹School of IoT Engineering, Jiangnan University, Wuxi, Jiangsu 214132, China

²Wuhan Six Nine Sensing Technology Co., Ltd, Wuhan, Hubei 430200, China

Abstract A methane gas sensor system based on tunable diode laser absorption spectroscopy is designed, mainly aiming at wide temperature range, full concentration, high precision of real-time testing instruments. The feature of high sensitivity is accomplished by choosing a 1653.7 nm narrow-linewidth distributed-feedback laser source, adopting the multiple reflection chambers and combining wavelength tuning with full digital lock-in amplifier. Using the least squares method, the second harmonic signal data under different temperature and concentrations are fitted. The detection accuracy is improved by taking background subtraction and temperature compensation methods. Experimentally, the low-power on-line system can test the methane gas in full-scope concentration range. It has response time of less than 10 s, and its testing error is lower than $\pm 0.02\%$ under the concentration of 0~1%, and lower than $\pm 2\%$ of actual value under the concentration of 1%~100%. Through the long time stability test and high-low temperature test, high reliability in a wide temperature range (0 °C~40 °C) of the system is verified, and the system meets the coal mine test standards and provides guarantee for prevention and control of methane gas outburst hazards.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; second harmonic detection; full digital lock-in amplifier; temperature compensation; methane

OCIS codes 300.6260; 280.3420; 300.6380; 140.5960

1 引言

煤炭是我国重要的能源资源, 在国民生产、生活中起着十分重要的作用。瓦斯爆炸是煤矿安全的最大威胁, 据统计瓦斯爆炸事故已占到煤矿事故的 80% 以上, 所造成的伤亡占特大事故伤亡人数的 90% 以上。矿井瓦斯的主要成分是甲烷, 含量约为 83%~89%^[1], 甲烷为易燃、易爆气体, 在大气中的爆炸下限为 4.9%, 上限为 15.4%^[2]。因

收稿日期: 2015-06-18; 收到修改稿日期: 2015-07-08; 网络出版日期: 2015-11-03

基金项目: 江苏省六大人才高峰计划(DZXX-023)、江苏省产学研联合创新资金-前瞻性联合研究项目(BY2014023-11)

作者简介: 曾盼(1990—), 女, 硕士研究生, 主要从事光电子学方面的研究。E-mail: jnzp0313@163.com

导师简介: 倪屹(1970—), 男, 教授, 主要从事光电子学方面的研究。E-mail: niy2011@163.com(通信联系人)

此,对甲烷气体进行准确、快速的检测和预警对于工况安全运行、人身安全有着十分重要的价值。

根据传感机理的不同,可将气体传感技术分为化学传感器法、气相色谱法和光谱吸收法^[3-5]。化学传感器法虽然反应速度快、精确度高、能够定量测量,但存在寿命短、受环境影响等缺点^[6]。目前国内广泛应用现场取样、实验室气相色谱分析的方法来检测气体的浓度和成分,气相色谱法虽然检测灵敏度较高,但要求对污染气体进行人工采样和预处理,不利于气体浓度的实时监测。可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)谐波探测技术具有选择性好、灵敏度高、精度高、响应快、非接触测量、操作简单、不需对样品进行预处理^[7]等优点,近年来已经被广泛应用于环境监测、痕量气体分析、光谱测量等领域^[8-11]。大多数公开文献基于当气体浓度较低时,经锁相放大器得到的二次谐波信号与浓度成正比的原理对气体进行检测,而当气体浓度较高时二次谐波信号与浓度不成正比,将低浓度检测与高浓度检测同时进行连续检测的公开文献相对较少,且环境温度对测量精度的影响较大^[12]。实现全浓度、宽温度范围内的高精度甲烷气体在线检测系统,对甲烷检测具有重要意义。

本文介绍了二次谐波检测技术原理和调制吸收光谱技术,采用 1653.7 nm 窄线宽分布反馈式(DFB)激光器作为光源,利用多次反射气室增加吸收光程,提高了检测灵敏度,系统集成度高,功耗低,电路结构简单,响应快,采用最小二乘法气体浓度反演算法,实现了全浓度(0~100%)、宽温度范围(0℃~40℃)内高精度甲烷气体的集成化实时在线检测系统,且通过长时间稳定性测试和高低温实验验证了系统的可靠性。

2 检测原理

2.1 二次谐波检测技术

当频率为 ν , 光强为 I_0 的激光通过气体时,如果激光光谱与气体吸收谱相重叠,输出光强会因气体吸收而减弱,输出光强 I 与输入光强 I_0 之间满足比尔-朗伯定律^[13]:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)PCL], \quad (1)$$

式中 $\alpha(\nu)$ 为气体在频率 ν 处的吸收系数; P 为压强; C 为吸收气体的体积分数; L 为总的气体吸收光程。

为提高检测灵敏度,采用波长调制技术,该技术使用调制幅度为 $\Delta\nu$, 调制频率为 f 的余弦信号来调制激光器的工作电流,调制后的激光频率为

$$\nu(t) = \nu_c + \Delta\nu \cos(2\pi ft), \quad (2)$$

式中 ν_c 为激光器中心波长, t 为调制时间。调制吸收光谱技术通常使用锁相放大器检测激光束穿过被测气体后光透射率信号的二次谐波分量^[14]。

2.2 全数字锁相放大

数字锁相放大器的基本结构如图 1 所示,该系统采用前置跨阻放大器。采用由芯片内部产生的调制信号作为参考信号,参考信号通过查表操作或简单的数学运算移相 90°, 然后与移相后的参考值直接相乘,生成 I 和 Q 信号的中间值,最后通过数字低通滤波后生成最终输出值。

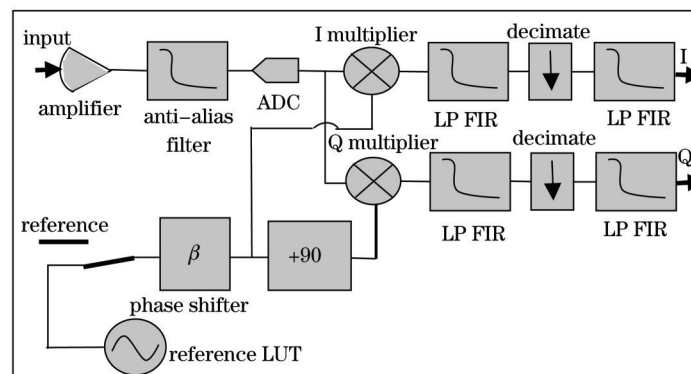


图 1 数字锁相放大器原理图

Fig.1 Principle diagram of digital lock-in amplifier

在输入信号被模数(AD)转换器量化后,信号质量不会有进一步的损失。此外,由于可以对参考信号进行数字计算,所以其中的谐波含量可以变得很低。最重要的是,在数字锁相放大器中,由非线性增益和模拟

器件引起的相位偏移量可以被消除,由温漂或元件老化引起的偏差也不存在,对中间值精度的限制也仅取决于 ARM 处理器的 AD 分辨率。

3 实验装置

图2为甲烷传感器原理图,由光路传感器和控制电路板两部分组成。图3为甲烷传感器实物图。

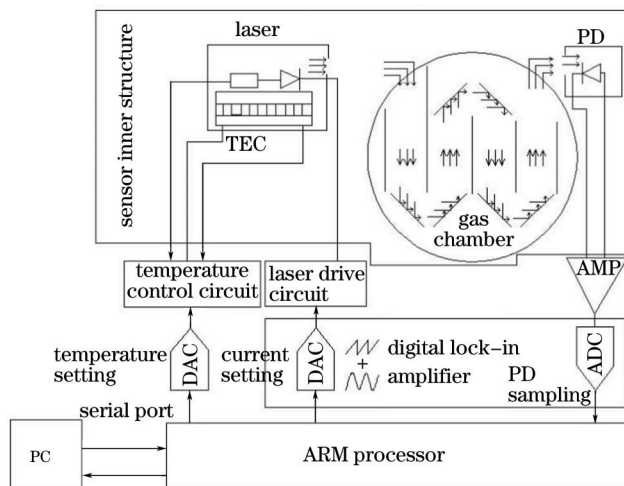


图2 甲烷传感器原理图

Fig. 2 Schematic diagram of methane sensor

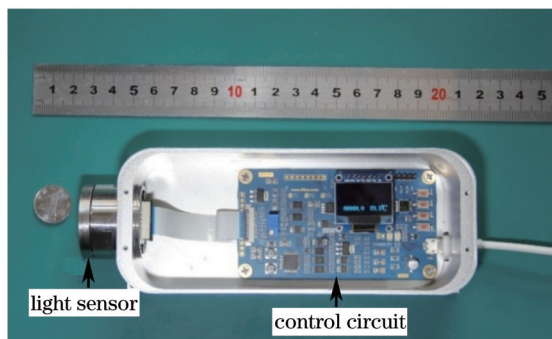


图3 甲烷传感器实物图

Fig. 3 Photograph of methane sensor

3.1 光路传感器

光路传感器主要包括作为光源的窄线宽空间输出的DFB激光器、多次反射池和PIN探测器,将这些元器件集成在一个高为27 mm,直径为35 mm的管筒内,空间结构小,极大地提高了光路的集成度。

甲烷气体在泛频带2的吸收波长为1.6~1.7 μm ^[6],在1653.7 nm波长处的吸收系数较大,且在吸收线附近0.5 nm范围内无其他气体如水汽、氮气等的明显吸收线。该波长处的光源和探测器都能工作在室温。空间输出DFB激光器是一种内置布拉格光栅结构,具有功率大、线宽窄和单纵模运行等特点的激光器,且空间输出结构无需光纤传输,可简化光路,提高系统的集成度,同时可通过调节温度及注入电流来调节激光器的输出波长。因此,选用中心波长为1653.7 nm的DFB激光器,其输出功率为1 mW。激光器发出的激光束经多次反射穿过光程为4 cm的气室后由低噪声、高灵敏度、光谱响应范围为1100~1700 nm的PIN光电二极管接收。

3.2 控制电路部分

控制电路部分包括激光器的温度控制电路、调制电流信号发生电路、数据采集电路。

采用STM32芯片作为中央处理器,通过调节由MAX8521芯片构成的温度控制电路来控制DFB激光器,其精确度在 ± 0.01 $^{\circ}\text{C}$ 范围内,保证激光器输出的中心波长在1653.7 nm处且输出功率稳定。将STM32芯片内部的D/A通过算法生成的3 Hz锯齿波加到激光器的驱动电流上,其波长调谐范围为0.3 nm,使激光器波长覆盖1653.7 nm处的甲烷吸收峰;同时D/A生成的3 kHz正弦调制电流信号叠加到锯齿波信号上,实现交流调制,调制幅度约为甲烷吸收线型半宽的2倍,使解调出来的二次谐波峰峰值受气体温度和大气压强变

化的影响最小,且峰峰值信噪比最高。

调制过的激光光束经气室内多次反射由PIN光电探测器接收,利用全数字锁相放大原理处理采集回来的电信号,通过正弦波的二倍频信号对探测器信号进行解调,得到气体吸收谱线的二次谐波(2f)信号。

4 实验及结果

采用图3所示实验装置,在常温、1 atm条件下进行实验,分别对不含检测气体和含有0.3%,0.5%,1%,2%,5%,10%,20%,30%,40%,60%,80%,100%(体积分数)的12种标准浓度甲烷气体进行数据采集,每种浓度的气体采集3组数据,进行数据平均以减小采样误差。

4.1 背景噪声扣除

图4为不含检测气体时的二次谐波曲线即背景噪声。噪声主要有3个来源,包括探测器噪声、激光额外噪声和剩余幅度调制引起的偏移噪声、光学干涉条纹引起的光路噪声。探测器噪声包括与激光器功率有关的散粒噪声、与温度和检测带宽有关的热噪声和探测器制造过程中引入的 $1/f$ 噪声。探测器噪声与检测的带宽成正比关系,所以通过低通滤波器缩小检测的带宽且采用比例积分微分(PID)电路处理检测信号以减小探测器噪声。通过改进光学元件等方法减小偏移噪声和光路噪声。在实验过程中,将含有检测气体的11组平均数据减去背景噪声数据以扣除背景噪声,提高了检测下限和检测精度。

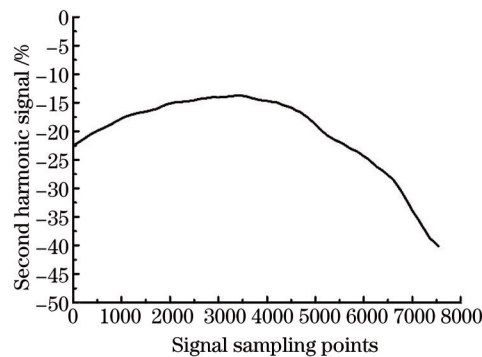


图4 背景噪声曲线

Fig. 4 Background noise curve

4.2 温度补偿

环境温度变化会导致激光器本身波长漂移、探测器响应度变化、光程变化等问题,从而影响检测精度。扣除背景噪声后,对系统进行温度修正,将传感器放置在温循箱中使系统的环境温度在 $0\text{ }^{\circ}\text{C}\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内连续变化,通入5%标准浓度的气体得到不同温度下的二次谐波峰峰值数据,取 $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的峰峰值为标准值。利用最小二乘法对温度与峰峰值数据进行拟合,如图5所示,得到拟合公式 $ax+b=y(x$ 为温度, y 为峰峰值),其相关性为0.995,计算得出一条关于 $x=25$ 对称的曲线 $a_1x+b_1=y_1$,将 $(ax+b+a_1x+b_1)/2$ 写入程序,使其在不同温度下的峰峰值均为标准值,从而避免了由环境温度引起的误差。

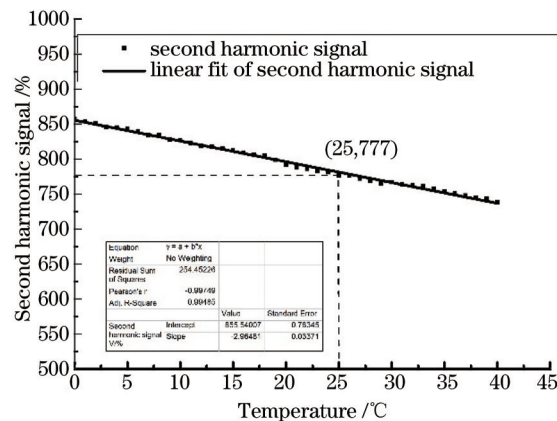


图5 补偿前温度与二次谐波峰峰值的关系

Fig.5 Relationship between temperature and second harmonic signal

4.3 全浓度范围连续测量

图6为不同浓度气体的二次谐波信号。该信号为扣除背景噪声和温度补偿后的信号,从图6得到不同浓度气体的二次谐波数据中的峰峰值。

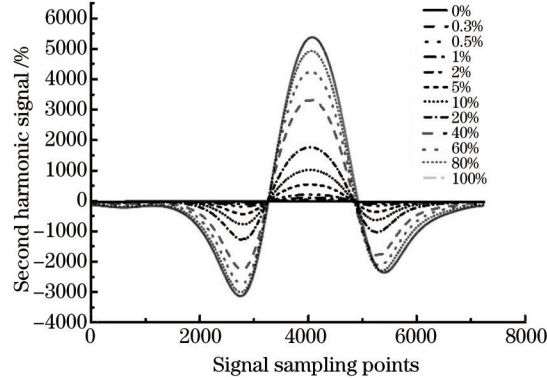


图6 不同浓度气体的二次谐波信号

Fig. 6 Second harmonic signal of gas with different concentrations

图7(a)为不同浓度时二次谐波的峰峰值与气体浓度的关系。从图7(b)可以看出,测量得到的二次谐波信号的峰峰值与浓度之间的线性拟合系数高于0.9999,说明在该浓度范围内,二次谐波信号的峰峰值与气体浓度呈现非常好的线性关系。从图7(c)可以看出,测量得到的二次谐波信号的峰峰值与浓度之间的指数拟合系数高于0.9997,与朗伯定律相符。

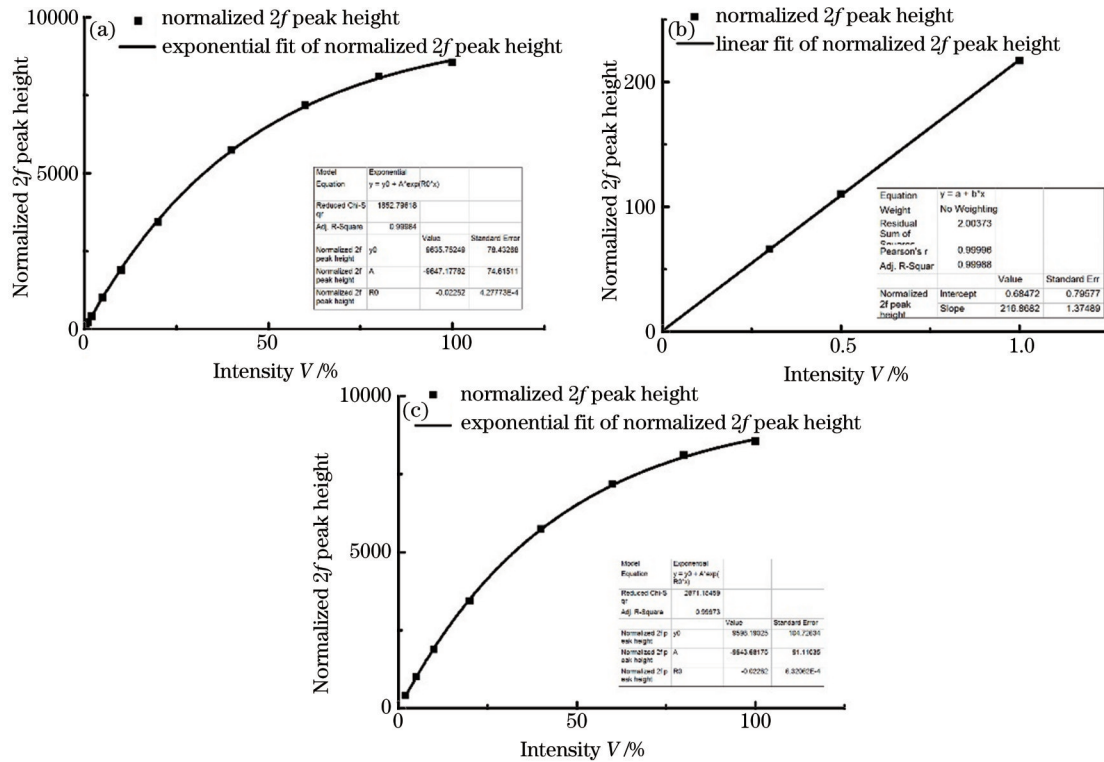


图7 二次谐波峰峰值与气体浓度的关系。(a) 0~100%; (b) 0~1%; (c) 1%~100%

Fig.7 Relationship between second harmonic peak value and gas concentration. (a) 0~100%; (b) 0~1%; (c) 1%~100%

由于实际气体的浓度(0~100%)是连续的,因此将低浓度与高浓度的曲线进行线性归一化处理。由于该曲线符合比尔-朗伯定律 $I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)PL]$, 其中 $-\alpha(\nu)PL$ 为定值,因此将曲线按照公式 $y = y_0 + A_0 \exp(R_0 x)$ 的模型对全浓度曲线采用最小二乘法进行拟合,得到该公式的实际值,其中 y 为二次谐波峰峰值, y_0 为偏移值, A_0 、 R_0 分别为朗伯定律中相应的系数, x 为所求浓度值。将反演公式 $x = (1/R_0) \ln[(y - y_0)/A_0]$ 烧录到程序中。

4.4 系统最终测试结果

图8给出了经过背景噪声扣除、温度补偿和归一化处理后的检测浓度与实际浓度之间的关系,可以看出经过数据处理后的检测浓度与实际浓度之间的相关性高于0.9999,满足了使用同一个传感头对不同气体浓度(0~100%)进行连续测量的要求。

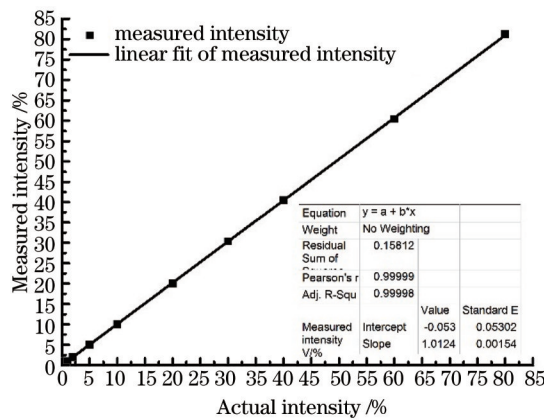


图8 检测浓度与实际浓度之间的关系

Fig.8 Relationship between measured concentration and actual concentration after normalization

表1所示为不同浓度气体的实际浓度与测量浓度的误差和相对误差,可以看出0~1%的检测误差小于±0.02%,1%~100%的检测误差小于真值的±2%,实测中响应时间小于10 s,超过了矿用非色散红外甲烷传感器的规定要求。

表1 气体实际浓度与测量浓度的误差和相对误差

Table 1 Absolute error and relative error between actual concentration and measured concentration

Actual concentration /%	Measured concentration /%	Absolute error	Relative error /%
0.3	0.32	0.02	6.67
0.5	0.52	0.02	4
1	1.01	0.01	1
2	1.99	-0.01	-0.5
5	5.02	0.02	0.4
10	10.02	0.02	0.2
20	20.06	0.06	0.3
30	30.34	0.34	1.13
40	40.46	0.46	1.15
60	60.42	0.42	0.7
80	81.17	1.17	1.46

用该传感系统根据煤矿用非色散红外甲烷传感器测试标准进行可靠性实验。使传感系统工作在0℃~40℃,对含量为4.96%的标准甲烷气体进行测量,稳定2 h后每隔5℃测量3次数据,取算术平均,测量结果如图9所示。可以看出在0℃~40℃之间的最大相对误差小于±2%,表明系统在高低温时性能十分稳定,且温度偏离25℃越多,误差越大。另在室温环境下对5.03%的标准气体进行20 d长时间稳定性测试,如图10所示,最大显示值为

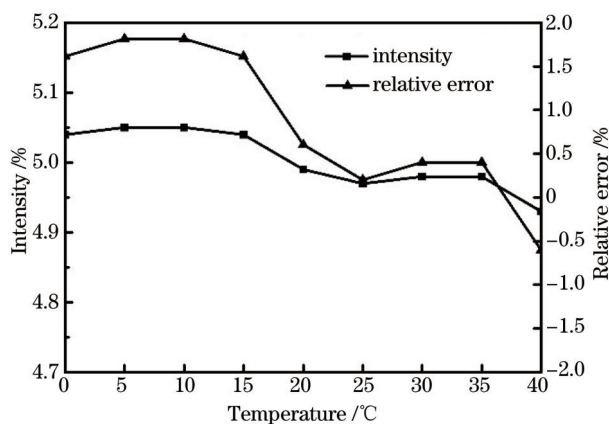


图9 系统在0℃~40℃对4.96%气体进行测量的相对误差

Fig.9 Relative error of system in the temperature range of 0℃~40℃

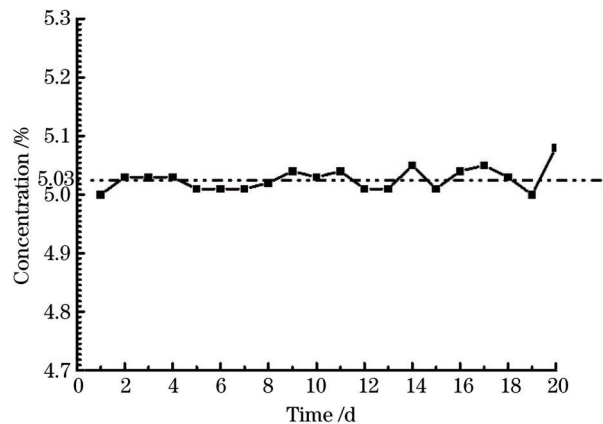


图10 系统长时间稳定测试

Fig.10 Long time stability test

5.08%, 误差为真值的 0.98%, 其数值均方差为 0.02, 说明整个测试过程中系统非常稳定, 得到的浓度十分准确。

5 结 论

实验结果证明, 基于可调谐二极管激光吸收光谱谐波检测技术的甲烷检测系统, 采用空间输出窄线宽激光器结合谐波检测技术和全数字锁相技术, 通过最小二乘法拟合不同温度和不同浓度下的二次谐波数据, 最终得到测量浓度值。该系统结构简单, 集成度高, 性能稳定, 响应快, 灵敏度高, 功耗低。并且通过背景扣除和温度补偿方法抑制了噪声、波长漂移等对系统检测精度的影响, 实现了全浓度、全温度范围的长时间连续实时监测, 可以满足各类恶劣环境中甲烷气体含量的监测需要。此外, 该系统 and 原理同样适用于监测其他大气痕量气体。

参 考 文 献

- 1 Wang Tiejun, Zhang Lei, Dong Lei, *et al.*. Minimum detection limit for methane with single laser remote sensing[J]. Chinese J Lasers, 2006, 33(3): 405-407.
王铁云, 张 雷, 董 磊, 等. 激光遥测甲烷气体最低可探测浓度[J]. 中国激光, 2006, 33(3): 405-407.
- 2 de Smedt G, de Corte F, Notel  R, *et al.*. Comparison of two standard test methods for determining explosion limits of gases at atmospheric conditions[J]. Journal of Hazardous Materials, 1999, 70(3): 105-113.
- 3 Ding Tianhuai, Zhou Fei, Wang Peng. Intrinsic safety explosion-proof system monitoring oxygen concentration in coke-oven gas[J]. Journal of Tsinghua University, 2007, 47(11): 1956-1958.
丁天怀, 周 飞, 王 鹏. 焦炉煤气氧含量本质安全防爆监测系统[J]. 清华大学学报, 2007, 47(11): 1956-1958.
- 4 Bi Z, Matsumoto H S, Ishihara T. Solid-state amperometric CH₄ sensor using LaGaO₃-based electrolyte[J]. Solid State Ionics, 2008, 179(27): 1641-1644.
- 5 He Quanhua, Jia Dagong, Zhang Hongxia, *et al.*. Study on ratio demodulation for ammonia concentration measurement based on THz-TDS[J]. Chinese J Lasers, 2013, 40(9): 0915002.
何全华, 贾大功, 张红霞, 等. 基于太赫兹时域光谱技术比例法解调氨气浓度的研究[J]. 中国激光, 2013, 40(9): 0915002.
- 6 Zhang Jingchao. Design and Experiment of Optical Fiber Methane Gas Sensor[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2006: 4-39, 91-95.
张景超. 光纤光学式甲烷气体传感器的设计与实验研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2006: 4-39, 91-95.
- 7 Chen D, Liu W, Zhang Y, *et al.*. Fiber-distributed multi-channel open-path H₂S sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Optics Letters, 2007, 5(2): 121-124.
- 8 Yang Bin, He Guoqiang, Liu Peijin, *et al.*. TDLAS-based measurements of parameters for incoming flow hot-firing test of air-breathing rocket engine[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(5): 0508006.
杨 斌, 何国强, 刘佩进, 等. 利用 TDLAS 技术开展吸气式发动机来流热试实验参数测量[J]. 中国激光, 2011, 38(5): 0508006.
- 9 Yang Huinan, Guo Xiaolong, Su Mingxu, *et al.*. Liquid-water film-thickness online measurement in a flow channel by TDLAS[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1208010.
杨荟楠, 郭晓龙, 苏明旭, 等. 基于 TDLAS 技术在线测量气体流道内液膜动态厚度[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1208010.
- 10 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.
- 11 Que Yiqin, Wang Hongyan, Yang Zining, *et al.*. Measurement of alkali concentration in diode pumped alkali vapor lasers by 100 GHz spectral scanning[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(5): 0515001.
阙义钦, 王红岩, 杨子宁, 等. 100 GHz 光谱扫描测量碱金属蒸气激光器增益介质浓度[J]. 中国激光, 2014, 41(5): 0515001.
- 12 Jia Lianguan, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Effects of temperature and pressure changes on the second harmonic inversion results[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1215004.
贾良权, 刘文清, 刘建国, 等. 温度和压强变化对二次谐波反演结果的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1215004.
- 13 Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabai, *et al.*. Tunable diode laser spectroscopy system for carbon dioxide monitoring[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1208003.
袁 松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 基于可调谐半导体激光光谱大气 CO₂ 检测仪[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1208003.
- 14 Wang S, Liu J, Che R, *et al.*. A methane gas sensor with optic fiber based on frequency harmonic detection technique [J]. Journal of Applied Optics, 2004, 25(2): 44-47.