

基于中红外激光吸收光谱的低浓度一氧化氮测量

李玫仪, 王飞, 张雅琪

浙江大学能源工程学院能源清洁利用国家重点实验室, 浙江 杭州 310027

摘要 基于中红外可调谐二极管激光吸收光谱技术研究了实现高信噪比低浓度一氧化氮(NO)的测量方法;选取谱线强度较高的 1926 cm^{-1} 附近的中红外 NO 吸收谱线,利用带间级联激光器(ICL),使用波长调制法在常温下对 NO 进行测量;通过改变 ICL 的调制参数,分析了调制电流在 $3\sim 25\text{ mA}$ 范围内变化时,体积分数为 $0.46\times 10^{-4}\sim 1.31\times 10^{-4}$ 的 NO 气体的测量结果及信噪比。结果表明:当设定调制电流为 11 mA 时,信噪比最佳;对体积分数为 $0.5\times 10^{-5}\sim 2.0\times 10^{-5}$ 的 NO 进行测量时,测量结果具有较高的信噪比。

关键词 光谱学; 浓度测量; 中红外激光; 一氧化氮; 可调谐二极管激光吸收光谱; 信噪比

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.053002

Measurement of Nitric Oxide with Low Concentration Based on Mid-Infrared Laser Absorption Spectroscopy

Li Meiyi, Wang Fei, Zhang Yaqi

State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, College of Energy Engineering, Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China

Abstract Based on the mid-infrared tunable diode laser absorption spectroscopy, we study the measurement method of nitric oxide (NO) with low concentrations and high signal-to-noise ratios. A mid-infrared NO absorption line at about 1926 cm^{-1} with strong absorption line strength is selected, and the NO measurement at ambient temperature is conducted with wavelength modulation method using an interband cascade laser (ICL). By changing the modulation parameters of the ICL, we investigate measurement results and signal-to-noise ratios of NO with different volume fractions ($0.46\times 10^{-4}\sim 1.31\times 10^{-4}$) at different modulation currents ($3\sim 25\text{ mA}$). The results show that the signal-to-noise ratio is the best when the modulation current is 11 mA . The measurement results of NO with volume fractions from 0.5×10^{-5} to 2.0×10^{-5} have high signal-to-noise ratios.

Key words spectroscopy; concentration measurement; mid-infrared laser; nitric oxide; tunable diode laser absorption spectroscopy; signal-to-noise ratio

OCIS codes 300.6260; 300.6380; 280.4788

1 引言

近年来,随着我国对大气污染物排放标准规定得更加严格,烟气脱硝技术得到了广泛应用。为了有效控制脱硝过程中 NH_3 与 NO 的投放比例,在保证脱硝效率的同时控制 NH_3 的逃逸量,需要对 NO 的浓度进行实时在线监测。NO 浓度是烟气选择性

催化还原(SCR)脱硝过程中重要的控制和评价指标。

与传统的抽气预处理方法不同,光学方法能够实现非接触式在线测量,通常仅需要在烟道测量段打孔,并在开孔处安装光学信号发射端和接收端即可。但这种方法难以排除电厂烟道中的振动、变形和测量环境的变化带来的噪声,虽然在实际测量时

收稿日期: 2017-10-16; 收到修改稿日期: 2017-11-29

基金项目: 浙江省科技计划(2016C33005)

作者简介: 李玫仪(1993—),女,硕士研究生,主要从事气体监测与光谱测量方面的研究。E-mail: limy1993@zju.edu.cn

导师简介: 王飞(1972—),男,博士,教授,博士生导师,主要从事基于可调谐半导体激光吸收光谱的气体测量技术方面的研究。E-mail: wangfei@zju.edu.cn(通信联系人)

还会采取增大激光功率、扩束、多次平均等方法来减小噪声,以得到稳定准确的信号,但在低浓度条件下,信号幅值变小会导致噪声的影响更加显著。因此在实际测量中,信噪比(SNR)是需要重点考虑的因素。

考虑到设备购买和维护成本,在利用可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)测量 NO 浓度时,目前主要采用的还是 2.25 μm 附近的吸收谱线,但该波段的谱线强度有限,因此难以探测到较低浓度的 NO。由于脱硝装置出口处 NO 的体积分数普遍在 10^{-5} 量级,并且烟气中颗粒物的浓度较高,因此在近红外波段实现 NO 浓度的准确测量十分困难。在分子光谱中,中远红外波段包含更为丰富的吸收谱线,经计算,NO 气体位于 5.19 μm 波长处的吸收谱线的探测极限可低至 1×10^{-6} (1 m 光程)。随着激光器制造技术的发展,中心波长位于中红外甚至更大波长的激光器的成本降低,工作条件也更加稳定。由此可知,在 2.25 μm 处的吸收谱线满足不了当前 SCR 系统低浓度 NO 的探测要求,而中红外波段是一个很好的选择。

目前,与中红外光谱技术相关的研究和应用越来越广泛。孙骁等^[1]总结了直接抽运中红外固体激光器的关键技术和国内外的主要研究进展;张阔等^[2]通过对比有限元计算结果和温度传感器采集的数据,分析了激光器的散热效果以及散热的影响因素。近年来,采用激光吸收光谱技术对 NO 气体进行相关测量与研究得到了国内外学者的广泛关注。高星^[3]、张云刚^[4]利用通信波段谱线实现了 NO 和 SO₂ 的准确测量,并将测量误差控制在 1.58%,但测量的 NO 浓度较高。Yang 等^[5]采用波数分别为 1900.07, 1626.92 cm^{-1} 的 2 个带间级联激光器(ICL),利用直接吸收法对柴油发动机在不同工况下排放的 NO 和 NO₂ 进行了在线测量,但测量的体积分数高达 10^{-4} 。Köhling 等^[6]利用 5.26 μm 处的吸收谱线对卵巢癌细胞释放出的 NO 进行测量,探测下限可达到 1.24×10^{-10} (体积分数),但测量是在 Herriot 吸收池中进行的,测量光程达到了 100 m。Chao 等^[7]研究了 5.2 μm 波段 NO 的测量,并通过其与 NH₃ 浓度关系的比较来优化 SCR 系统,从而对 NH₃ 逃逸进行控制。在通过改变调制参数对测量结果影响的研究方面,俞李斌等^[8]选择 2.25 μm 附近的 NH₃ 吸收谱线,通过改变波长调制电压和调制频率,探究了测量结果偏差和信噪比的变化。高楠等^[9]通过理论及实验分析了调制频率、扫描幅度

等调制参数对信号特性的影响,并总结出了不同测量系统调制参数的选择依据。另外,高彦伟等^[10]在 760 nm 波段利用直接吸收法对氧气浓度进行在线测量时,通过设计自动增益控制,对信号幅度进行控制,解决了现场测量中信号幅度波动的问题。

本文通过 HITRAN 数据库选取适用于 SCR 脱硝过程中温度和环境的中红外 NO 吸收谱线,利用工作波长位于 1926 cm^{-1} 处的 ICL,采用波长调制技术(WMS)合理选取调制参数来提高二次谐波信号的信噪比,并对低浓度 NO 进行测量,以验证该方法的准确性。

2 基本原理

2.1 测量原理

可调谐二极管激光吸收光谱技术的基本原理是气体分子的受激吸收^[11]。当一束激光通过被测气体时,若激光波长位于该气体的吸收波段,则激光强度的变化遵循 Beer-Lambert 定律,即

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp[-pS(T)\phi(\nu)\varphi L], \quad (1)$$

式中 I_0 为激光入射光强, I_t 为激光透射光强, p 为气体介质的总压, $S(T)$ 为谱线强度, $\phi(\nu)$ 为谱线线型函数, φ 为气体的体积分数, L 为光程。

波长调制技术的原理是在激光器低频扫描信号的基础上加载高频调制信号,通过被测气体后,将探测信号经过锁相放大器解调制得到谐波信号,得到的二次谐波信号峰值与气体的浓度成正比。该技术能有效降低噪声,常用于测量较低浓度的气体。

2.2 测量谱线的选取

采用激光吸收光谱方法测量气体浓度时,测量谱线的选取主要基于以下 2 点:选取的吸收谱线在温度变化范围内要有足够的谱线强度,以保证得到的信号具有较高的信噪比;排除波长扫描范围内其他气体吸收谱线的干扰。

图 1 所示为 HITRAN 数据库中 600 K 时 1~6 μm 波长范围内 NO 及烟气中存在的主要干扰气体 CO、H₂O、CO₂ 的吸收谱线^[12]。由图 1 可知,NO 的吸收谱线主要分布在 1.8, 2.6, 5.3 μm 这 3 个波段内。位于 5.3 μm 处的吸收谱线带的强度最高,达到了 10^{-20} $\text{cm}/\text{molecule}$ 数量级,而且能够排除 CO、CO₂ 气体吸收谱线的干扰。综合考虑谱线强度、激光器成本,以及排除测量环境中 CO、CO₂ 气体的干扰,实验中选取 5.2 μm (1923 cm^{-1}) 处的谱线带。在 1900~1940 cm^{-1} 波数范围内,NO 吸收

谱线之间存在大量谱线强度较高的 H_2O 吸收谱线,对 NO 的测量有很强的干扰。为了寻找适合 NO 测量的波长窗口,利用 HITRAN 数据库分别考察 $1900\sim 1940\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内且温度为 296, 600, 1000 K 时 NO 和 H_2O 气体的谱线强度,结果如图 2 所示。由图 2 可知,位于 $5.1913\text{ }\mu\text{m}$ (1926.29 cm^{-1}) 处的 NO 吸收谱线在高温下的谱线吸收强度较高,且在激光器扫描范围内没有 H_2O 和 CO_2 吸收谱线的干扰。在温度为 600 K 时,位于 $5.1913\text{ }\mu\text{m}$ (1926.29 cm^{-1}) 处的 NO 谱线强度可以达到 $1.12\times 10^{-20}\text{ cm/molecule}$,并且在高温下谱线的强度变化不大。根据目前实验室可以达到的 10^{-4} 的最小可探测吸收浓度水平,信噪比取 10,计算得到直接吸收的最小可探测体积分数约为 2×10^{-6} (1 m 光程)。

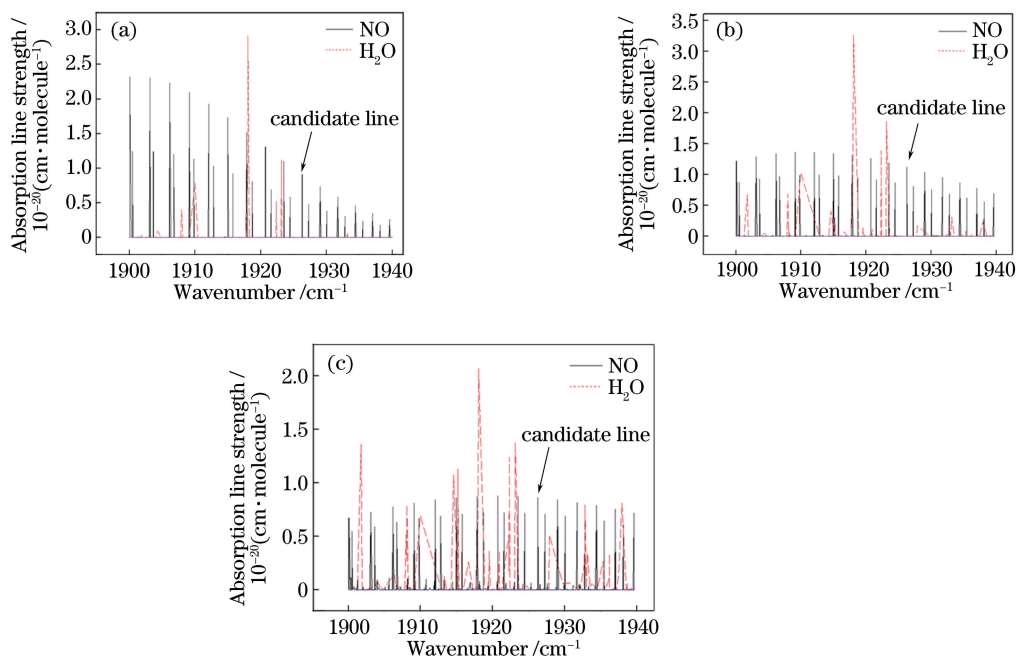


图 2 不同温度下, $1900\sim 1940\text{ cm}^{-1}$ 范围内 NO 和 H_2O 的吸收谱线强度。(a) 296 K; (b) 600 K; (c) 1000 K

Fig. 2 Absorption line strengths of NO and H_2O with wavenumber from 1900 cm^{-1} to 1940 cm^{-1} at different temperatures. (a) 296 K; (b) 600 K; (d) 1000 K

3 实验装置

实验装置如图 3 所示,其中 T 为控制温度, C 为控制电流。用于测量的气体吸收池为自制的三段式气体吸收池,镜片材质为氟化钙。吸收池中部测量段的长度为 600 mm,中部充满被测气体,两端是长度均为 350 mm 的真空段,实验前用真空泵将两端抽真空。采用 SGL-1400 型高温管式炉实现气体吸收池的加热和保温,该高温管式炉内安装高温热电偶,并且可设定程序对温度进行精确控制。在气

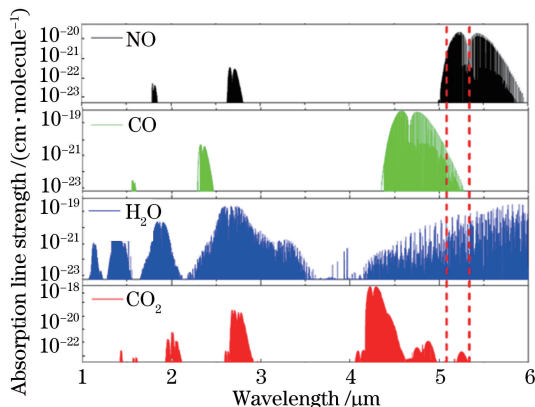


图 1 600 K 时 $1\sim 6\text{ }\mu\text{m}$ 波长范围内 NO、CO、 H_2O 和 CO_2 的吸收谱线强度

Fig. 1 Absorption line strengths of NO, CO, H_2O , and CO_2 with wavelength from $1\text{ }\mu\text{m}$ to $6\text{ }\mu\text{m}$ at 600 K

路方面,分别使用 2 个质量流量计控制 N_2 和 NO 的流量,以配制不同浓度的 NO 气体。

采用香港纳诺科技有限公司生产的中心波长为 $5.19\text{ }\mu\text{m}$ 的 ICL 进行实验,通过 PCI-1D 型激光控制器控制激光器的温度和工作电流,该激光控制器还结合了数据采集/显示模块和前置放大模块。采用 1 个非球面透镜(焦距为 5.95 mm, Thorlabs 品牌)和 2 个凸透镜(Thorlabs 品牌)组成准直透镜组,激光器的出射光经过准直透镜组之后,穿过自制的三段式气体吸收池被碲镉汞(MCT)探测器接收,探测

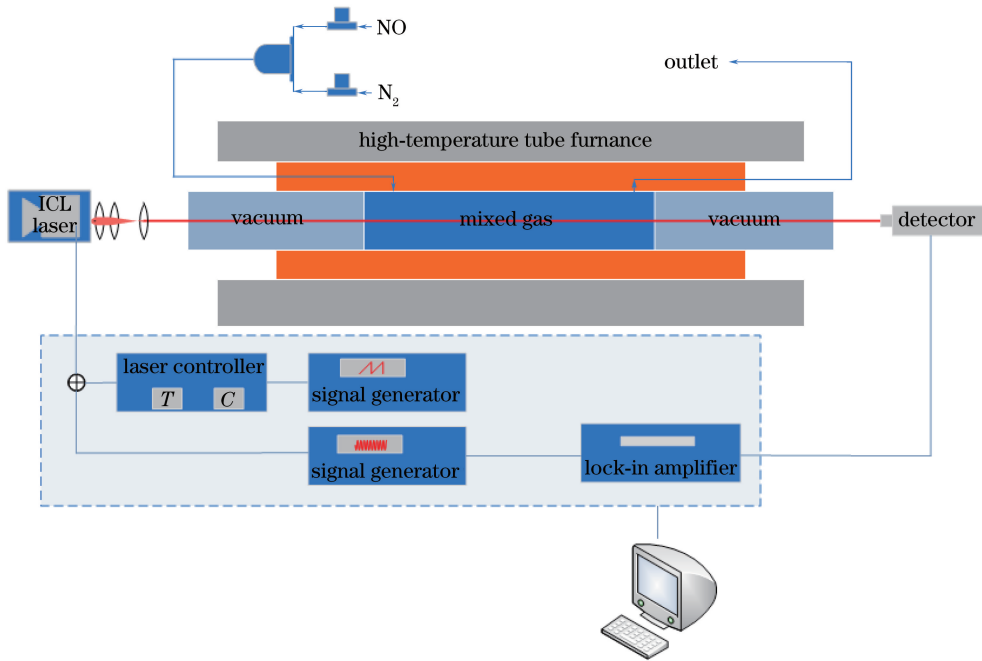


图3 测量系统示意图

Fig. 3 Diagram of measurement system

器信号经数据采集板卡与电脑相连,利用 LabVIEW 程序对数据进行实时采集和处理。

4 实验结果与分析

4.1 调制电流对二次谐波信号的影响

利用质量流量计控制 NO 的体积分数分别为 0.46×10^{-4} 、 0.71×10^{-4} 、 1.0×10^{-4} 、 1.31×10^{-4} , 在 NO 浓度稳定后将调制电流从 3 mA 逐步增大到 25 mA。设定扫描周期为 500 ms, 一次采集显示处理的波形点数为 10000, 每次保存时采用 5 次平均。为了避免随机误差, 每个设定浓度分别随机保存 10 组数据。

表 1 所示为不同调制电流时二次谐波信号的信噪比。图 4 所示为 NO 体积分数的设定值为 0.46×10^{-4} 时二次谐波信号信噪比和调制电流的变化规律。由表 1 和图 4 可知: 调制电流对二次谐波信号的信噪比有较大影响; 当调制电流从 3 mA 增大到 25 mA 时, 信噪比先增大后减小; 当调制电流为 25 mA 时, 信噪比最小, 约为 6.5 dB; 当调制电流为 11 mA 时, 信噪比达到最大值, 为 13.53 dB, 且每种设定浓度时的信噪比均大于 12 dB, 符合谱线选择时信噪比大于 10 dB 的预估, 说明该调制电流深度下二次谐波信号质量较好。

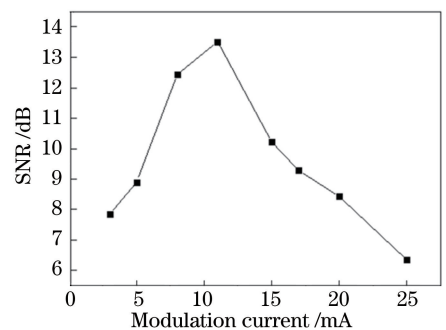
将不同设定浓度下得到的二次谐波信号峰值数据与 NO 浓度进行线性拟合, 得到线性相关系数 R 的变化规律, 如图 5 所示。由图 5 可知: 当调制电流

从 3 mA 增大到 25 mA 时, 线性相关系数 R 先增大

表 1 设定不同调制电流时二次谐波信号的信噪比

Table 1 Signal-to-noise ratio of second harmonic signal with different modulation currents dB

Modulation current / mA	Volume fraction of NO/ 10^{-4}			
	0.46	0.71	1.00	1.31
3	7.83	8.25	8.52	8.37
5	8.89	8.70	9.53	10.49
8	12.44	12.75	13.48	12.76
11	13.53	12.73	14.40	13.62
15	10.22	10.37	11.67	9.59
17	9.28	8.39	9.33	10.26
20	8.42	9.61	8.11	7.39
25	6.34	7.68	5.40	7.43

图4 NO 体积分数设定值为 0.46×10^{-4} 时二次谐波信号信噪比随调制电流的变化Fig. 4 Variation of second harmonic signal-to-noise ratio with modulation current when the volume fraction of NO is 0.46×10^{-4}

后减小;当调制电流为 25 mA 时, R 最小;当调制电流为 11 mA 时, R 最大。总体来说,随着调制电流变化,线性相关系数的变化规律与信噪比的变化规律一致。当调制电流在 5~15 mA 变化时,二次谐波信号峰值和气体浓度的线性相关关系较好。通过考察线性相关系数和信噪比的变化规律,选择最佳的调制电流为 11 mA。

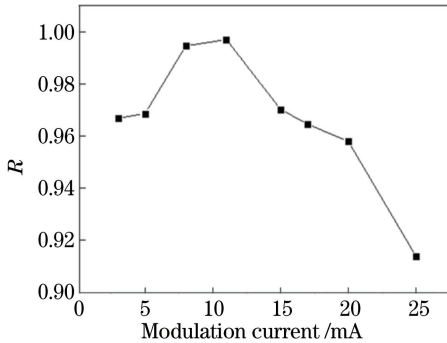


图5 调制电流为 3~25 mA 时二次谐波信号峰值与 NO 浓度的线性相关系数

Fig. 5 Linear correlation coefficient of second harmonic peak and NO concentration with modulation current of 3-25 mA

4.2 低浓度 NO 的测量

根据 4.1 节中的实验结果,设定调制电流为 11 mA。常温下,利用质量流量计控制气体吸收池中 NO 的体积分数分别为 0.6×10^{-5} 、 0.8×10^{-5} 、 1.1×10^{-5} 、 1.3×10^{-5} 、 1.7×10^{-5} 、 2.0×10^{-5} 。与 4.1 节中的实验相同,设定激光器的扫描周期为 500 ms,一次采集显示处理的波形点数为 10000,每次保存时采用 5 次平均。为了避免随机误差,每个设定浓度分别保存 10 组数据。将二次谐波信号峰值与气体浓度进行线性拟合,得到线性关系式为 $y = -2.647 \times 10^{-3}x - 2.97$,线性相关系数 $R = 0.97974$,与测量较高浓度 NO 相比,线性相关程度有所下降,但是仍能反映较好的线性关系。

表 2 所示为常温下测得的 NO 气体浓度、相对偏差及二次谐波信号的信噪比。由表 2 可知:在光程为 600 mm 的条件下,当 NO 的体积分数大于 1.1×10^{-5} 时,测量结果的相对偏差较小,信噪比均大于 10,测量结果比较可靠;当 NO 的体积分数小于 1.1×10^{-5} 时,测量结果与设定值的偏差较大,信噪比也有所下降,需要改善测量条件或改进数据处理方法。另外,低浓度下的实验结果偏差较大也可能与质量流量计配气浓度误差增大有关。

表 2 常温下 NO 测量浓度、相对偏差及二次谐波信号的信噪比

Table 2 Measured concentration of NO, relative deviation, and signal-to-noise ratio of second harmonic signal at room temperature

Given volume fraction of NO / 10^{-6}	Measured volume fraction of NO / 10^{-6}	Relative deviation	Signal-to-noise ratio
6	5.2897	-0.118	9.82
8	9.0681	0.133	9.55
11	11.713	0.065	10.96
13	12.846	-0.012	10.95
17	16.625	-0.022	10.80
20	20.403	0.020	11.60

为了考察高温下低浓度 NO 的测量效果,利用管式炉将三段式气体吸收池加热,并使温度稳定维持在 600 K,利用质量流量计控制气体吸收池中 NO 的体积分数分别为 1.1×10^{-5} 、 1.3×10^{-5} 、 1.7×10^{-5} 、 2.0×10^{-5} ,测量段内的气体温度稳定后进行测量。设定调制电流为 11 mA,激光器的扫描周期为 500 ms,一次采集显示处理的波形点数为 10000,每次保存时采用 5 次平均。为了避免随机误差,每个设定浓度分别保存 10 组数据。

表 3 所示为 600 K 时测量得到的 NO 气体浓度、相对偏差及二次谐波信号的信噪比。由表 3 可知,在温度补偿方式相同的情况下,高温下测得的结果与设定值的平均偏差仅为 2.92%,并且信噪比均大于 10,测量结果依然可靠。将得到的二次谐波信号峰值与气体浓度进行线性拟合,得到的线性相关系数 $R = 0.9903$ 。

表 3 600 K 时 NO 测量浓度、相对偏差及二次谐波信号的信噪比

Table 3 Measured concentration of NO, relative deviation, and signal-to-noise ratio of second harmonic signal at 600 K

Given volume fraction of NO / 10^{-6}	Measured volume fraction of NO / 10^{-6}	Relative deviation	Signal-to-noise ratio
11	11.560	0.051	10.83
13	12.713	-0.022	10.93
17	16.822	-0.010	10.91
20	20.676	0.034	10.96

5 结 论

利用中心波长在 $5.19 \mu\text{m}$ 处的中红外 ICL,采用波长调制测量方法,选择 1926 cm^{-1} 附近的 NO 吸收谱线,实现了 600 mm 光程时低浓度 NO 的测

量。通过改变 ICL 的调制参数,研究了调制电流为 3~25 mA 以及设定 NO 体积分数为 $0.46 \times 10^{-4} \sim 1.31 \times 10^{-4}$ 时所得谐波信号的信噪比和线性相关系数。结果表明,调制电流设定为 11 mA 时,信号质量最佳。在以上结果的基础上,进一步对体积分数低至 $0.5 \times 10^{-5} \sim 2.0 \times 10^{-5}$ 的 NO 进行测量。结果表明:当体积分数大于 10^{-5} 时,测量结果的可靠性较高,平均测量误差为 2.97%,最大测量误差为 6.5%;当测量温度升至 600 K 时,平均测量误差为 2.92%,最大测量误差为 5.1%。实验结果证明了利用波长 5.19 μm 的中红外 ICL 在室温及高温下对低浓度 NO 进行测量的可行性,为 SCR 脱硝过程中 NO 的在线监测提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Sun X, Han L, Wang K Q. Progress in directly pumping of mid-infrared solid-state lasers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 050007. 孙晓, 韩隆, 王克强. 直接抽运中红外固体激光器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 050007.
- [2] Zhang K, Yu D Y, He Y, *et al.* Analysis on cooling performance of compact mid-infrared solid state laser [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0301002. 张阔, 于德洋, 何洋, 等. 紧凑型中红外固体激光器散热性能分析[J]. *中国激光*, 2017, 44(3): 0301002.
- [3] Gao X. Research on SO₂ and NO gas measurement with absorption spectrum [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2008. 高星. 吸收光谱法测量二氧化硫和一氧化氮气体浓度的研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2008.
- [4] Zhang Y G. Absorption spectroscopic analysis and on-line monitoring method of sulfur dioxide and nitrogen oxide [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2012. 张云刚. 二氧化硫和氮氧化物吸收光谱分析与在线监测方法[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2012.
- [5] Yang X T, Fei H Z, Xie W Q. NO_x emission on-line measurement for the diesel engine based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *OPTIK*, 2017, 140: 724-729.
- [6] Köhring M, Huang S, Jahjah M, *et al.* QCL-based TDLAS sensor for detection of NO toward emission measurements from ovarian cancer cells[J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(1): 445-451.
- [7] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K. Development of laser absorption techniques for real-time, *in-situ* dual-species monitoring (NO/NH₃, CO/O₂) in combustion exhaust [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2013, 34(2): 3583-3592.
- [8] Yu L B, Wang F, Zhang L F, *et al.* Effects of second harmonic signal on measurement of low-concentration ammonia [J]. *Journal of Chinese Society of Power Engineering*, 2016, 36(2): 130-135. 俞李斌, 王飞, 张立芳, 等. 二次谐波调制信号对低体积分数氨气测量的影响[J]. *动力工程学报*, 2016, 36(2): 130-135.
- [9] Gao N, Du Z H, Tang M, *et al.* System parameters selection and optimization of tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(12): 3174-3178. 高楠, 杜振辉, 唐邈, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术参数选择及优化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(12): 3174-3178.
- [10] Gao Y W, Zhang Y J, Chen D, *et al.* Measurement of oxygen concentration using tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0330001. 高彦伟, 张玉钧, 陈东, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度测量研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0330001.
- [11] Zhen Y. Research on ammonia escape monitoring system based on tunable diode laser absorption spectroscopy[D]. Tianjin: Tianjin University, 2011. 甄杨. 基于可调谐激光吸收光谱技术的逃逸氨检测系统研究[D]. 天津: 天津大学, 2011.
- [12] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K. *In situ* absorption sensor for NO in combustion gases with a 5.2 μm quantum-cascade laser[J]. *Proceeding of the Combustion Institute*, 2011, 33(1): 725-733.