

基于固定波长法吸收光谱技术的 CO₂ 温度测量

张雅琪, 王飞*, 崔海滨

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 可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)是一种测量气体浓度和温度的非侵入式测量方法,通常需要在整个谱线上进行扫描,扫描过程中可能存在其他谱线干扰,且测量速度较慢。为克服此问题,可以采用固定波长吸收光谱测量方法。为了研究固定波长法吸收光谱技术测温的效果,采用中心波长位于 2.0 μm 附近的分布反馈式激光器,开展 CO₂ 气体温度测量实验。通过查询数据库模拟待测光谱的线型函数峰值,仿真待测工况下吸收峰值比值与温度的关系,并利用管式炉进行测量。结果显示,该方法的测量温度与设定温度具有高度的一致性,在 673~1273 K,测温平均误差为 1.22%,证明了固定波长法直接吸收光谱技术应用于温度测量的可行性与准确性。

关键词 光谱学; 可调谐半导体激光; 固定波长法; CO₂; 温度测量

中图分类号 TN249

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.193001

Temperature Measurement of Carbon Dioxide Using Fixed-Wavelength Absorption Spectroscopy Technique

Zhang Yaqi, Wang Fei*, Cui Haibin

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

Abstract Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technique is a non-intrusive measurement method for measuring gas concentration and temperature, and it requires scanning over the entire spectrum. To relieve the overlapping spectral interference and increase the measurement rate, a fixed-wavelength absorption spectroscopy technique is used. To study the effect of fixed-wavelength absorption spectroscopy for temperature measurement, a distributed feedback laser with a center wavelength around 2.0 μm is used to measure the temperature of CO₂. Since the absorption spectrum peak is affected by the lineshape function, the peak value of the lineshape function is simulated by querying the database, and then the relationship between the absorption peak ratio and temperature under the test condition is simulated. Finally, a tube furnace is used in the validation experiment. The experimental results show that the measured temperature is highly consistent with the set temperature. In the range of 673-1273 K, the average temperature measurement error is 1.22%, which proves the feasibility and accuracy of the fixed-wavelength absorption spectroscopy technique.

Key words spectroscopy; tunable diode laser; fixed-wavelength method; carbon dioxide; temperature measurement

OCIS codes 300.6260; 120.6780; 300.0300

1 引言

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术在对气体组分的浓度、温度、压力等参数的测量方面具有响应快、精确度高、非侵入等优点^[1-7],因此被广泛应用于火焰燃烧诊断和痕量气体检测领域^[8-10]。蔡

廷栋等^[11]在利用吸收光谱技术测量 CO₂ 浓度时发现,随着压力升高,直接吸收信号和二次谐波信号的宽度明显增加,光谱严重重叠,导致线型拟合困难,于是提出了基于固定波长法的波长调制技术,结果显示,归一化的二次谐波幅值与浓度具有良好的线性关系。但这项研究工作主要针对浓度测量,并未

收稿日期: 2019-03-04; 修回日期: 2019-03-28; 录用日期: 2019-04-16

基金项目: 国家自然科学基金(91741203)、浙江省科技计划(2018C03041,2018C03007)

* E-mail: wangfei@zju.edu.cn

涉及温度的测量。Brittelle 等^[12]采用波长位于 1.3 μm附近的 8 台激光器结合固定波长法测量了水蒸气的温度,测量误差约为 0.43%;所用测量系统具有较高的测量精确度和时间分辨率,但装置较复杂,成本较高。本研究组曾采用扫描波长法直接吸收光谱技术对高温环境中 CO₂ 气体的温度和浓度测量进行研究^[13],由于所选的光谱存在重叠,无法直接进行积分计算,因此利用 Origin 软件的多峰拟合功能来解决光谱重叠问题。多峰拟合法是解决光谱重叠问题的一个重要方法,但算法较复杂,而且当光谱重叠严重时误差较大。本研究组也曾采用中心波长位于 2302 nm的激光器,结合固定波长法直接吸收光谱技术测量了高温环境中 CO 的浓度^[14],验证了固定波长法在测量高温气体浓度时的可行性和准确性。在燃烧诊断和着火机理研究中,CO₂ 是燃烧过程的主要产物之一,温度是重要的观测指标之一,因此探究燃烧过程中 CO₂ 温度的测量方法具有重要意义。

相比于扫描波长法,固定波长法只需要获取吸收光谱的峰值信息,不需要对吸收光谱进行积分计算,可适用于光谱重叠严重的环境^[11]。同时,固定波长法所需采集和处理的数据量较少,可有效提高测量系统的时间分辨率^[14]。本文基于固定波长法,将激光波长固定在吸收光谱中心附近约 3 pm 的波长范围内进行扫描,获取吸收光谱的峰值信息,再依据双线比值法反演气体温度。

2 基本原理

2.1 固定波长法测温原理

一束特定频率为 ν 的激光穿过待测气体介质时,其入射光强和透射光强可以用 Beer-Lambert 定律进行描述^[15]:

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

式中: I_0 为入射激光强度; I_t 为透射激光强度; P 为气体介质的总压; X 为气体的体积分数; $S(T)$ 为气体谱线强度; T 为温度; $\phi(\nu)$ 为线型函数; L 为激光在气体介质中的有效光程。

图 1 是双线比值法测温的示意图,其中, ν_{01} 和 ν_{02} 分别是光谱 1 和光谱 2 中心位置对应的频率。扫描波长法的扫描范围需要覆盖两光谱的整个吸收区域,以此获得两光谱在频域内的面积 A_1 与 A_2 ;固定波长法将激光波长固定在吸收光谱中心位置处^[14],以获取吸收光谱峰值 H_1 与 H_2 。

图 2 是固定波长法吸收光谱技术探测到的激光

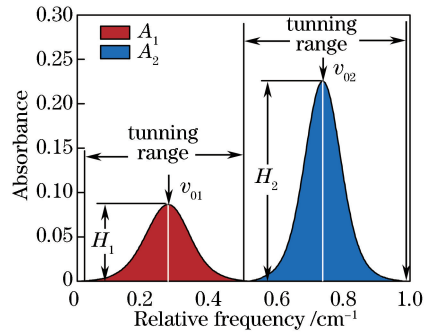


图 1 双线比值法测温的示意图

Fig. 1 Diagram of temperature measurement by two-line ratio method

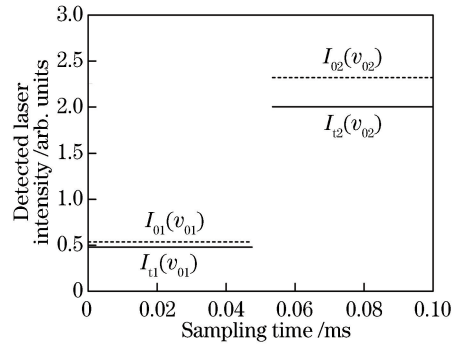


图 2 固定波长法吸收光谱技术采集到的信号示意图

Fig. 2 Diagram of signal acquired using fixed-wavelength absorption spectroscopy

强度信号的示意图(已去除环境背景辐射)。利用固定波长法吸收光谱技术进行温度测量时,需要同时记录两处中心波长处的入射光强 $I_{01}(\nu_{01})$ 、 $I_{02}(\nu_{02})$ 和透射光强 $I_{t1}(\nu_{01})$ 、 $I_{t2}(\nu_{02})$, 其中: $I_{01}(\nu_{01})$ 和 $I_{t1}(\nu_{01})$ 为光谱 1 的入射光强和透射光强; $I_{02}(\nu_{02})$ 和 $I_{t2}(\nu_{02})$ 为光谱 2 的入射光强和透射光强。定义两吸收光谱峰值比值为 R_p :

$$R_p = \frac{H_1}{H_2} = \frac{-\ln\left[\frac{I_{t1}(\nu_{01})}{I_{01}(\nu_{01})}\right]}{-\ln\left[\frac{I_{t2}(\nu_{02})}{I_{02}(\nu_{02})}\right]} = \frac{PXS_1(T)\phi(\nu_{01})L}{PXS_2(T)\phi(\nu_{02})L} = \frac{S_1(T)\phi(\nu_{01})}{S_2(T)\phi(\nu_{02})} \quad (2)$$

在计算出 R_p 后,可根据 R_p 与温度的对应关系,利用插值法求得温度值。与扫描波长法相比,固定波长法不需要进行积分计算,从而有效避免了谱线重叠的影响^[11]。同时,该方法只需要探测和采集中心波长处的光强信号,具有更高的时间分辨率^[14]。其缺点是 R_p 受线型函数的影响,因此除了需通过查询数据库获得光谱强度参数外,还需利用数据库计算线型函数峰值。

2.2 测量谱线选择

采用双线比值法进行气体温度测量时,为保证测量结果的准确性,所选的谱线需要符合以下要求: 1)谱线强度较高,以保证较高的信噪比;2)两条谱线的低跃迁态能量的差值较大,以保证线强比值对温度有较高的灵敏度^[13]。根据以上要求,选取中心波数位于 4997.805, 4997.811, 4996.106 cm^{-1} 的三条谱线

表 1 CO_2 吸收谱线的参数表

Table 1 CO_2 spectral absorption-line parameters

No.	Wavenumber / cm^{-1}	Line-intensity / (10^{-4} cm^{-2})	E'' / cm^{-1}	$\gamma_{\text{air}} / \text{cm}^{-1}$	$\gamma_{\text{self}} / \text{cm}^{-1}$	n_{air}
1	4997.805	4.36	1745	0.0668	0.072	0.72
2	4997.811	0.40	3668	0.0625	0.065	0.66
3	4996.106	34.23	274	0.0697	0.094	0.74

定义 R 为所选两个吸收峰的线强比值。线强比值 R 对温度的灵敏度 $[(dR/R)/(dT/T)]$ 是衡量温度测量效果的一个重要指标^[2], 可表示为

$$\frac{dR/R}{dT/T} = \frac{hc}{k} \frac{|E_1'' - E_2''|}{T}, \quad (3)$$

式中: h 为普朗克常数; k 为玻尔兹曼常数; c 为光速; $E_1'' - E_2''$ 为低跃迁态能级差。

图 3 为所选谱线的线强比值及其对温度的灵敏度, 其中, $(dR_1/R_1)/(dT/T)$ 为谱线 1 和谱线 3 的线强比值对温度的灵敏度, $(dR_2/R_2)/(dT/T)$ 为谱线 2 与谱线 3 的线强比值对温度的灵敏度。线强比值 R 随温度的升高而单调增大, 所选两吸收峰的线强比值与温度具有唯一对应关系。

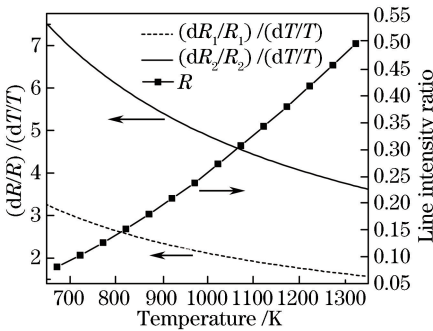


图 3 线强比值及其对温度的灵敏度
Fig. 3 Line intensity ratio and its sensitivity to temperature

2.3 光谱线型函数

光谱线型函数反映了吸收系数随波长的相对变化情况, 目前主要有三种线型函数: Lorentzian 线型函数, Gaussian 线型函数和 Voigt 线型函数。Lorentzian 线型函数一般在碰撞加宽作用主导的情况下使用, 适用于压力较高而温度较低的测量环境; Gaussian 线型函数一般在热力加宽作用主导的情

况下使用, 适用于压力较低的测量环境。本文测量环境中碰撞加宽作用和热力加宽作用相当, 因此需要使用 Voigt 线型函数, 它是 Lorentzian 线型函数与 Gaussian 线型函数的卷积形式, 一般采用数值计算求解^[16]。

在 CO_2 体积分数为 10%、压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 模拟得到的所选谱线的线型函数峰值及峰值比值如图 4 所示。其中, $\phi(v_{01})$ 、 $\phi(v_{02})$ 、 $\phi(v_{03})$ 分别为谱线 1、谱线 2 和谱线 3 的线型函数峰值, R_{11} 为 $\phi(v_{01})$ 与 $\phi(v_{03})$ 的比值, R_{12} 为 $\phi(v_{02})$ 与 $\phi(v_{03})$ 的比值。所选谱线的线型函数峰值均随温度的升高而增大, 这主要是由于在该压强下, 光谱的线型函数受碰撞加宽作用的影响较大, 且碰撞加宽作用随温度的升高而减小。 R_{11} 随温度变化的幅度较小, R_{12} 随温度变化的幅度较大, 这主要是由于谱线 1 与谱线 3 的 n_{air} 相差较小, 而谱线 2 与谱线 3 的 n_{air} 相差较大。

在 CO_2 体积分数为 10%、压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 模拟得到的所选谱线的线型函数峰值及峰值比值如图 4 所示。其中, $\phi(v_{01})$ 、 $\phi(v_{02})$ 、 $\phi(v_{03})$ 分别为谱线 1、谱线 2 和谱线 3 的线型函数峰值, R_{11} 为 $\phi(v_{01})$ 与 $\phi(v_{03})$ 的比值, R_{12} 为 $\phi(v_{02})$ 与 $\phi(v_{03})$ 的比值。所选谱线的线型函数峰值均随温度的升高而增大, 这主要是由于在该压强下, 光谱的线型函数受碰撞加宽作用的影响较大, 且碰撞加宽作用随温度的升高而减小。 R_{11} 随温度变化的幅度较小, R_{12} 随温度变化的幅度较大, 这主要是由于谱线 1 与谱线 3 的 n_{air} 相差较小, 而谱线 2 与谱线 3 的 n_{air} 相差较大。

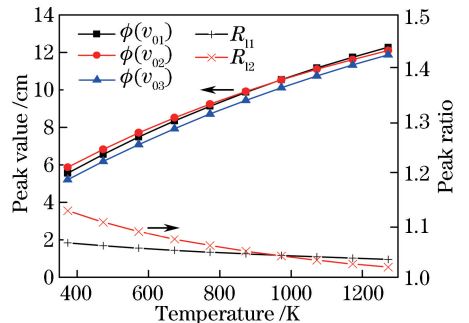


图 4 线型函数峰值及峰值比值

Fig. 4 Peaks of lineshape function and their ratios

2.4 吸收峰值比值与温度的关系

图 5 是 CO_2 体积分数为 8%、压强为 $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ 时, 模拟的吸收光谱峰值比值 R_p 和线强比值 R 。可以看出, R_p 与 R 均随温度的升高而增大, 两者的不同主要受周围谱线加宽和线型函数峰值比

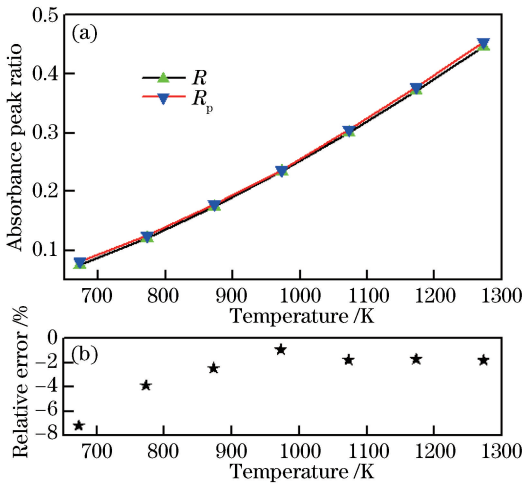


图5 模拟的吸收光谱峰值比值和相对误差。

(a)吸收光谱峰值比值;(b)相对误差

Fig. 5 Simulated absorption spectrum peak ratio and relative error. (a) Absorption spectrum peak ratio; (b) relative error

值的影响。在 673~873 K,谱线 3 受到附近谱线加宽的影响,且该影响随着温度升高逐渐减弱,因此该温度范围内 R_p 与 R 的相对差值出现较明显的变化。在 973~1273 K,由于所选光谱受周围谱线加

宽的影响较弱,且线型函数峰值比值变化较小,因此 R_p 与 R 的相对差值变化较小。

3 实验过程与装置

所搭建的温度测量系统示意图如图 6 所示,信号发生器和激光控制器驱动激光器(Nanoplus,美国)产生波数为 4996.106 cm^{-1} 和 4997.807 cm^{-1} 附近的激光,激光通过光纤分束器被分为两束:一束到达准直器后平行出射,穿过三段式气体吸收池(气体吸收池两侧的真空段长度均为 45 cm,中间吸收段的长度为 40 cm);另一束经过无吸收的参考吸收池。吸收池的另一端均由光电探测器(PDA10DT-EC, THORLABS, 美国)接收光强信号,通过 LabVIEW 软件控制采集卡采集和保存数据。

实验首先利用流量计配制 CO_2 体积分数为 8% 的混合气体,将气体充满整个吸收段后停止通气,设置管式炉(SGL-1400 型,中国科学院上海光学精密机械研究所,中国)的炉温分别为 673, 773, 873, 973, 1073, 1173, 1273 K, 每个温度保持 30 min,待管式炉显示温度稳定后进行数据采集。

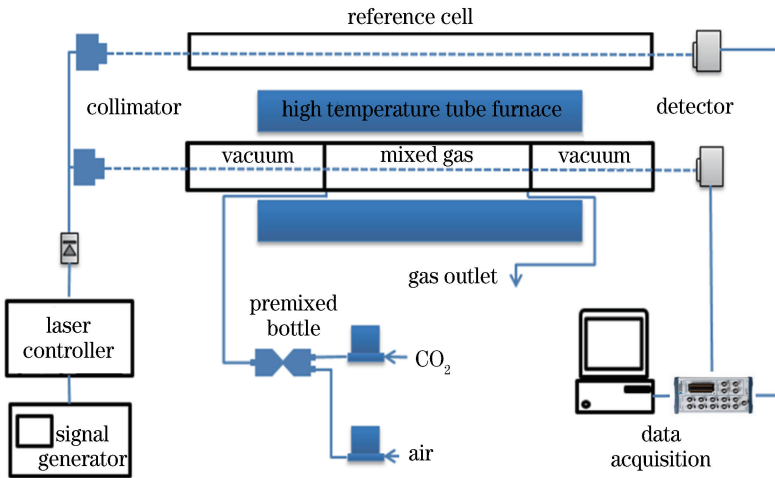


图6 温度测量系统示意图

Fig. 6 Diagram of temperature measurement system

4 实验结果与讨论

图 7 为本实验测量温度与设定温度的对比。在 673~873 K,由于所选谱线强度和温度测量的灵敏度都较高,因此测量温度与设定温度较一致;在 973~1273 K,由于所选的谱线强度随温度升高而降低,使得测量信噪比降低,导致测量误差加大,因此随着温度升高,测量温度与设定温度的差值逐渐增大。图 8 为在相同工况下,扫描波长法的相对误

差绝对值^[13]和固定波长法相对误差绝对值的对比图。在 673~873 K,所选谱线的强度和线强比值对温度的灵敏度均较高,因此测量误差均较小。在 973~1273 K,温度升高会使谱线的重叠度减小,因此扫描波长法的测温误差随温度升高而降低,但由于固定波长法主要受谱线强度影响,因此误差随温度升高而增大。固定波长法的测温结果显示,该方法具有较好的测温效果,在 673~1273 K,测量温度的平均误差为 1.22%,峰值误差小于 3%。

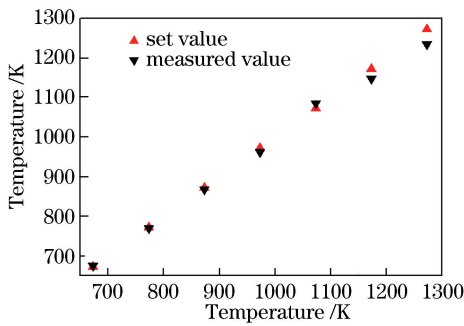


图7 实验测量温度与设定温度的对比

Fig. 7 Comparison between experimental measurement temperature and set temperature

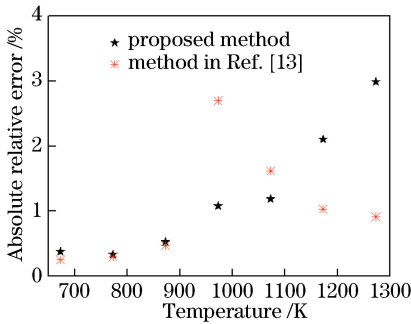


图8 固定波长法与扫描波长法测温的相对误差绝对值

Fig. 8 Absolute relative errors obtained by fixed-wavelength method and scanning-wavelength method

5 结 论

搭建了基于固定波长法的温度测量系统,实现了对高温环境下 CO_2 气体温度的快速测量。应用固定波长法进行测温具有较高的测量准确性和时间分辨率,在 673~1273 K,平均测温误差为 1.22%。固定波长法可有效避免光谱重叠对测量结果的影响。在 873~1073 K,待测波长处的光谱重叠度较高,因此固定波长法比扫描波长法的测温误差小;在 1173~1273 K,由于光谱重叠度降低,扫描波长法的测温误差降低,而固定波长法受谱线强度降低的影响,测温误差增大。在 673~1273 K,固定波长法的测温误差在 3% 以内,具有较高的精确度。

参 考 文 献

[1] Hanson R K, Davidson D F. Recent advances in laser absorption and shock tube methods for studies of combustion chemistry[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2014, 44: 103-114.

[2] Zhou X, Liu X, Jeffries J B, *et al.* Development of a sensor for temperature and water concentration in combustion gases using a single tunable diode laser

[J]. *Measurement Science and Technology*, 2003, 14 (8): 1459-1468.

[3] McManus J B. Application of quantum cascade lasers to high-precision atmospheric trace gas measurements [J]. *Optical Engineering*, 2010, 49(11): 111124.

[4] Krzempek K, Lewicki R, Nähle L, *et al.* Continuous wave, distributed feedback diode laser based sensor for trace-gas detection of ethane[J]. *Applied Physics B*, 2012, 106(2): 251-255.

[5] Griffis T J, Baker J M, Sargent S D, *et al.* Measuring field-scale isotopic CO_2 fluxes with tunable diode laser absorption spectroscopy and micrometeorological techniques[J]. *Agricultural and Forest Meteorology*, 2004, 124(1/2): 15-29.

[6] Cai T D, Wang G S, Cao Z S, *et al.* Sensor for headspace pressure and H_2O concentration measurements in closed vials by tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2014, 58: 48-53.

[7] Nie W, Kan R F, Yang C G, *et al.* Research progress on the application of tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911001.

聂伟, 阚瑞峰, 杨晨光, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术的应用研究进展[J]. *中国激光*, 2018, 45 (9): 0911001.

[8] Zang Y P, Nie W, Xu Z Y, *et al.* Measurement of trace water vapor based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(11): 1130004.

臧益鹏, 聂伟, 许振宇, 等. 基于可调谐二极管激光吸收光谱的痕量水汽测量[J]. *光学学报*, 2018, 38 (11): 1130004.

[9] Jiang L J, Qiu X B, Zhou Q H, *et al.* Compact acetylene detecting system based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(3): 033002.

蒋利军, 邱选兵, 周庆红, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的小型化 C_2H_2 测量系统[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(3): 033002.

[10] Li M Y, Wang F, Zhang Y Q. Measurement of nitric oxide with low concentration based on mid-infrared laser absorption spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 053002.

李玫仪, 王飞, 张雅琪. 基于中红外激光吸收光谱的低浓度一氧化氮测量[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 053002.

[11] Cai T D, Gao G Z, Wang M R, *et al.* Measurements

- of CO₂ concentration at high temperature and pressure environments using tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(7): 1769-1773.
- 蔡廷栋, 高光珍, 王敏锐, 等. 高温高压下基于 TDLAS 的二氧化碳浓度测量方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(7): 1769-1773.
- [12] Brittle M S, Simms J M, Sanders S T, *et al.* Fixed-wavelength H₂O absorption spectroscopy system enhanced by an on-board external-cavity diode laser [J]. *Measurement Science and Technology*, 2016, 27(3): 035501.
- [13] Cui H B, Wang F, Li M Y. Measurements of CO₂ temperature and concentration in high temperature environment based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 053003.
- 崔海滨, 王飞, 李玫仪. 基于 TDLAS 技术测量高温环境中 CO₂ 的温度和浓度[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 053003.
- [14] Wu Q, Wang F, Yu L B, *et al.* Simultaneous measurement of CO temperature and concentration using fixed-wavelength direct absorption spectroscopy [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2016, 37(4): 896-901.
- 吴奇, 王飞, 俞李斌, 等. 固定波长激光直接吸收方法同时测量高温 CO 气体的温度与浓度[J]. *工程热物理学报*, 2016, 37(4): 896-901.
- [15] Baer D S, Nagali V, Furlong E R, *et al.* Scanned and fixed-wavelength absorption diagnostics for combustion measurements using multiplexed diode lasers[J]. *AIAA Journal*, 1996, 34(3): 489-493.
- [16] Abrarov S M, Quine B M, Jagpal R K. Rapidly convergent series for high-accuracy calculation of the Voigt function [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2010, 111(3): 372-375.