

宽带光声光谱技术在甲烷浓度探测中的应用

查申龙¹, 马宏亮¹, 查长礼¹, 陈家金², 黄星¹, 刘锟^{2*}, 占生宝¹

¹ 安庆师范大学物理与电气工程学院, 安徽 安庆 246133;

² 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031

摘要 利用宽带光源设计了用于探测甲烷浓度的光声光谱系统, 在 22 Hz 最佳调制频率下对甲烷浓度进行了探测, 利用 Allan 方差分析了系统的稳定性, 评估了系统的最低探测浓度。研究表明, 系统对甲烷浓度(体积比)的探测极限能达到 1×10^{-6} 。利用宽带光声光谱系统及基于分布反馈式二极管激光光源和长光程吸收池的直接吸收光谱探测系统同时对甲烷浓度进行探测, 得到宽带光声光谱系统对甲烷浓度探测的误差约为 8%。

关键词 光谱学; 浓度探测; 光声光谱; 甲烷; 长程吸收池

中图分类号 O433.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.043001

Application of Broadband Photoacoustic Spectroscopy in Methane Concentration Detection

Zha Shenlong¹, Ma Hongliang¹, Zha Changli¹, Chen Jiajin², Huang Xing¹,
Liu Kun^{2*}, Zhan Shengbao¹

¹ School of Physics and Electronic Engineering, Anqing Normal University, Anqing, Anhui 246133, China;

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

Abstract A photoacoustic spectroscopy detection system based on a broadband light source is introduced, and the methane concentration is detected at the optimum modulation frequency of 22 Hz; further, the stability and the minimum detection concentration of the system are analyzed with Allan variance. The research results exhibit that the concentration (volume ratio) detection limit of methane can exceed 1×10^{-6} . The methane concentration is detected by broadband photoacoustic system and direct absorption detection system based on distributed feedback diode laser source with a long path absorption cell simultaneously. The detected results show that the error of methane concentration detection by the broadband photoacoustic system is about 8%.

Key words spectroscopy; concentration detection; photoacoustic spectroscopy; methane; long path absorption cell

OCIS codes 300.1030; 300.6340; 230.0040

1 引言

甲烷作为大气中的温室气体之一, 其对温室效应的贡献约为 CO₂ 的 22 倍^[1]。大气中甲烷气体来源于水体污染、污水处理、农业畜牧业活动以及工业制造等过程^[2]。除了在大气污染监测领域需对甲烷浓度(体积比, 全文同)进行监测外, 电力变压器运行过程由于矿物油的分解会产生甲烷气体, 因此在变压器维护领域同样需要对甲烷浓度进行探测。传统

的用于甲烷浓度探测的方法主要有气相色谱法、半导体传感器法、电化学传感器法等, 随着激光器的出现和激光技术的发展, 激光光谱技术在气体浓度探测领域有了更广泛的应用, 主要包括傅里叶变换红外光谱技术^[3]、腔增强吸收光谱^[4]、光声光谱(PAS)、可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)^[5-7]等。PAS 技术应用于痕量气体浓度探测领域, 具有稳定性好、系统响应速度快、动态范围广、探测灵敏度高等特点, 因此被广泛应用于环境监测和工业过

收稿日期: 2018-07-01; 修回日期: 2018-08-30; 录用日期: 2018-09-03

基金项目: 国家自然科学基金(41475023)、安徽省自然科学基金(1808085MF189)

* E-mail: liukun@aiofm.ac.cn

程控制等领域。传统的 PAS 探测系统主要由声学信号探测器、谐振腔和光源组成,随着各种新型激光光源的出现,光声系统的灵敏度有了进一步提高。Kalkman 等^[8]利用波长 444 nm 的二极管激光器对 NO₂ 气体的浓度进行光声探测,探测极限达到 2×10^{-10} 。Zhou 等^[9]利用分布反馈式(DFB)激光器作为光源,设计了对变压器油中故障气体 CO 进行探测的 PAS 系统,对 CO 气体的浓度进行了高灵敏度探测。Thaler 等^[10]设计了基于半导体激光光源的 PAS 探测系统,对污水处理过程排放的 N₂O 气体浓度进行探测,浓度探测极限优于 1×10^{-7} 。云玉新等^[11]设计了基于 DFB 光源的 PAS 探测系统,并且对甲烷浓度的探测极限达到 5×10^{-6} 。

随着新型微弱信号探测和处理技术的发展,基于 PAS 技术的新型探测系统也不断被提出,如石英音叉增强型光声光谱(QEPAS)技术的出现,使光声系统的体积更小,探测灵敏度进一步提高。由于 QEPAS 系统对环境噪声具有很强的免疫性,因此在痕量气体浓度探测领域有着越来越多的应用^[12-16]。之后,离轴石英音叉增强型光声光谱技术^[17](OB-QEPAS)的提出,不仅降低了 QEPAS 探测系统对光源光束的要求,而且提高了 QEPAS 系统探测气体浓度的灵敏度。虽然基于激光光源的 PAS 探测系统的探测灵敏度高,但是由于变压器出现不同类型的故障将会产生多种故障气体,如 CO、CO₂、CH₄ 等,若要对多种类型的故障气体进行同时探测,则需要多个不同波长的激光器或者选用扫描范围更宽的激光器,这将会增加系统的成本和复杂性。为了研究能够同时探测变压器油中多种类型故障气体的 PAS 探测系统,本文利用宽带光源作为光声信号的激励源,选取特定中心波长的窄带滤光片用于选择甲烷的吸收谱线,最终实现对甲烷浓度的光声探测。由于不同气体的吸收谱线各不相同,选取多个不同中心波长的滤光片,就能对多种类型的故障气体进行探测。为了评估宽带光声光谱系统的探测准确度,利用基于 DFB 激光光源的直接吸收光谱(DAS)探测系统作为对照组,同时对多组相同浓度的甲烷进行探测。由于气体吸收光能产生的光声信号的强度与待测气体的压力有关,本文对光声信号随压力的变化规律进行了研究。

2 基本原理

PAS 是基于光声效应形成的一种气体浓度探测技术,与其他基于 Lambert-Beer 定律的传统吸收

光谱相比,其探测的是被待测气体吸收的光能。待测气体吸收调制光后,从基态跃迁到高能态,然后通过碰撞释放能量,将吸收的能量转换成分子平动能,从而产生热膨胀。由于待测气体吸收的光受到周期性调制,因此在样品中形成的压力波具有一定的周期性。待测气体吸收光能通过非辐射跃迁形成的热功率源 $H(r, t)$ 可表示为^[18]

$$\nabla^2 P - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = - \left[\frac{(\gamma - 1)}{c^2} \right] \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (1)$$

式中: r 为位置; t 为时间; P 为声压; c 为声速; γ 为气体的比热容。

若光声池为圆柱形,则波动方程的解为

$$p_j = \cos(m\varphi + \varphi_m) [B_1 J_m(k_r r) + B_2 N_m(k_r r)] \times [B_3 \sin(k_z z) + B_4 \cos(k_z z)], \quad (2)$$

式中: j 为阶数索引; J_m 为第一类 m 阶贝塞尔函数; N_m 为第二类 m 阶贝塞尔函数; k_r, k_z 为贝塞尔函数系数^[15]; φ_m 为任意角度; B_1, B_2, B_3, B_4 为常数。

根据圆柱形光声池的边界条件和上述波动方程,求解出的信号振幅,表达式为

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{[(\gamma - 1)/V_c] \int p_j^* H dV}{(1 - \omega^2/\omega_j^2)}, \quad (3)$$

式中: ω_j 为第 j 阶共振频率, V_c 为光声池内腔的体积。

对(3)式进行修正,让其包含模式阻尼,用品质因子 Q_j 表示,则有

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{[(\gamma - 1)/V_c] \int p_j^* H dV}{[1 - \omega^2/\omega_j^2 - i\omega/(\omega_j Q_j)]}. \quad (4)$$

假设入射光的光强为 $I(r, t)$,热功率密度可表示成

$$H = \alpha I, \quad (5)$$

式中: α 为气体分子对光的吸收系数。

将(5)式代入(4)式有

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha [(\gamma - 1)/V_c] \int p_j^* I dV}{[1 - \omega^2/\omega_j^2 - i\omega/(\omega_j Q_j)]}. \quad (6)$$

假设

$$I(r, \omega) = CP_{\text{light}} g(r, \omega), \quad (7)$$

则有

$$A_j(\omega) = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha (\gamma - 1) P_{\text{light}} Cl}{V_c [1 - \omega^2/\omega_j^2 - i\omega/(\omega_j Q_j)]} \times \frac{1}{l} \int p_j^*(r) g(r, \omega) dV, \quad (8)$$

式中: C 为待测气体的浓度; l 为光声池内腔的长度; P_{light} 为光的功率; $g(r, \omega)$ 为归一化的光分布函数。

3 实验装置

基于宽带光源的甲烷浓度 PAS 探测系统如图 1(a)所示,宽带光源的光束经整形后受到光学斩波器调制,然后经过窄带滤光片进入光声池被待测气体吸收。为了增强光声池内产生的光声信号强度,利用平面反射镜将出射光反射回光声池内,增加池内被待测气体吸收的入射光的功率。根据气体分子在红外波段的吸收光谱数据库,选取中心波长为 7780 nm、带宽为 200 nm 的滤光片用于选择甲烷吸收谱线。利用声学传感器 (Knowles Electronics, EK-23133, 美国) 对光声池内甲烷吸收被斩波器调制的红外光后产生的光声信号进行探测,由于探测器的输出信号相对微弱,因此在利用锁相放大器 (Stanford Research System, SR850, 美国) 对信号解调之前首先由前置放大器 (Model 5113, EG&G, 美国) 对探测器的输出信号进行放大,放大后的信号输入锁相放大器,在最佳调制频率处解调的光声信号利用 Labview 程序采集。为了评估宽带 PAS

探测系统探测甲烷浓度的准确度,将系统与基于 DFB 光源的 DAS 探测系统相结合,对多组相同浓度的甲烷作对比探测, DAS 探测系统如图 1(b)所示。根据 Lambert-Beer 定律可知,光学吸收程长越长,待测气体对光的吸收越强, DAS 系统形成的信号越强,灵敏度越高。鉴于此,文中设计了多次反射型长光程吸收池,利用光束在池内不断地来回反射以增加甲烷对红外光的吸收,提高 DAS 系统的灵敏度。DAS 系统中选用的光源为 DFB 激光光源,其中心波长为 1653 nm。利用激光控制器 (LightWave-3724, 美国) 对 DFB 激光器进行控制,其输出波长通过由函数发生器输出的频率为 1 Hz, 振幅为 2 V 的三角波进行调谐, DFB 的输出光束经过光纤准直后进入多次反射型长光程吸收池,从而被池内的甲烷气体吸收,长程吸收池中的光束多次反射后从吸收池的一端射出,由光电探测器 (PD) 探测从吸收池透射出的透射光的光强,光电探测器的输出信号通过 Labview 程序由计算机采集。

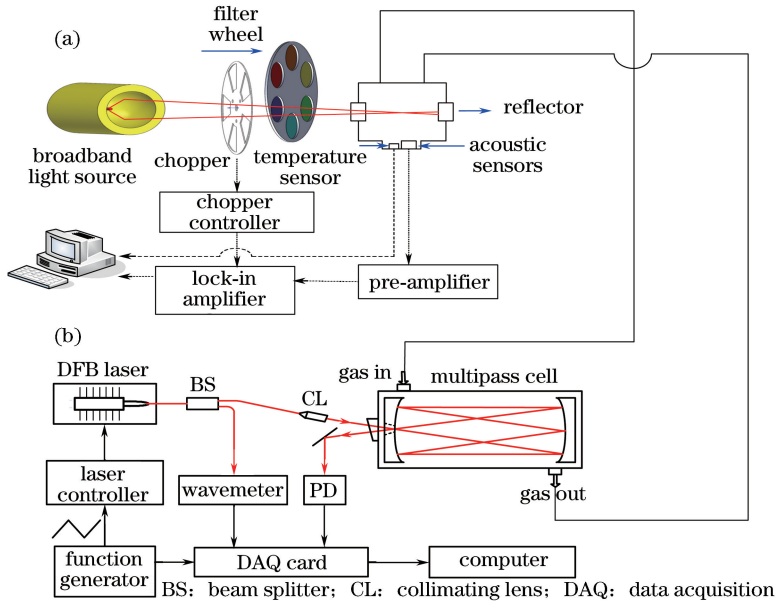


图 1 甲烷浓度探测系统示意图。(a)宽带 PAS 探测系统;(b)DAS 探测系统

Fig. 1 Schematic of methane concentration detection system. (a) Broadband PAS detection system; (b) DAS detection system

4 结果与讨论

4.1 PAS 与 DAS 探测甲烷浓度

宽带 PAS 系统用于探测甲烷浓度之前,先通过系统对浓度为 $3000 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 的甲烷标准气体的响应来确定系统的最佳调制频率,通过改变光学斩波器的斩波频率,记录不同频率下的信号强度,选择 PAS 系统中光

学斩波器的最佳调制频率为 22 Hz。将标准浓度的甲烷配制成为不同浓度,同时对其浓度进行 PAS 探测和 DAS 探测,宽带 PAS 系统输出的甲烷浓度根据标定函数由光声信号的强度计算, DAS 系统输出的甲烷浓度由光谱信号拟合算出。不同浓度甲烷吸收红外光形成的 DAS 信号如图 2 所示。为了对宽带 PAS 系统探测甲烷浓度的准确度进行评估,对其探测的

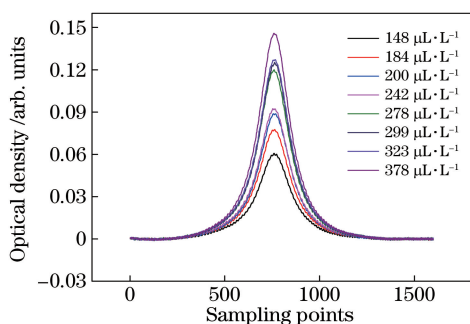


图2 不同甲烷浓度下的 DAS 信号

Fig. 2 DAS signal of methane at different concentrations

甲烷浓度设置 8% 的误差, 然后将其与 DAS 系统探测的浓度进行对比, 如图 3 所示, 可以看出宽带 PAS 系统探测甲烷浓度的误差在允许的范围。

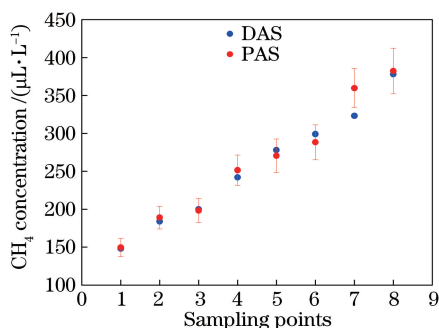


图3 宽带 PAS 系统和 DAS 系统探测到的甲烷浓度

Fig. 3 Methane concentration detected by broadband PAS detection system and DAS system

4.2 宽带 PAS 系统最低探测浓度

利用高纯氮气将甲烷标准浓度气体稀释成浓度为 $488 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$, 利用宽带 PAS 系统对其进行 30 min 的探测, 在此过程中, 锁相放大器的灵敏度设置为 1 mV, 积分时间为 1 s, 前置放大器的放大倍数设置为 350, 利用 Allan 方差对宽带 PAS 系统的输出浓度进行分析, 从而对系统最佳平均时间和最低探测浓度进行评估, 结果如图 4 所示。根据图 4 可知, 系统的最佳平均时间约为 200 s, 在最佳平均时间下, 宽带 PAS 系统最低能够

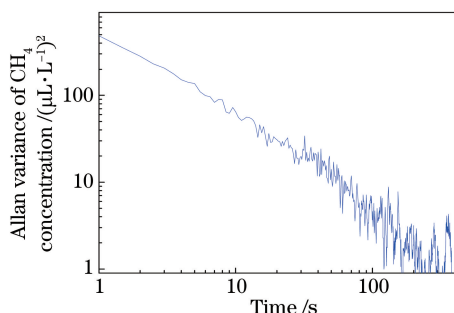


图4 所探测到的甲烷浓度的 Allan 方差

Fig. 4 Allan variance for detected methane concentration

探测的甲烷浓度可达到 $1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

4.3 宽带光声信号的的压力特性

由光声光谱理论可知, 在不同的压力下, 气体分子具有不同的谱线加宽机制, 随着压力的变化, 气体分子的吸收系数有所不同, 当达到一定的压力值后, 气体分子的吸收系数随压力的变化将趋于稳定, 因此, 压力的变化导致吸收系数发生改变, 从而影响光声信号的强弱。为了研究光声信号强度随压力的变化规律, 将甲烷标准气体稀释到一定浓度, 对其浓度进行光声探测, 然后通过改变光声池内气体的压力, 在最佳调制频率下, 记录系统在不同压力下的响应, 如图 5 所示。根据图 5 可知, 光声池内气体压力在一定的范围内时, 压力增大, 光声信号的强度随之增强, 当待测气体的压力逐步增大到一定的压力值时, 信号强度受压力因素的影响将越来越弱。因此, 合理控制光声池内待测气体的压力, 则压力对光声信号强度的影响较微弱。

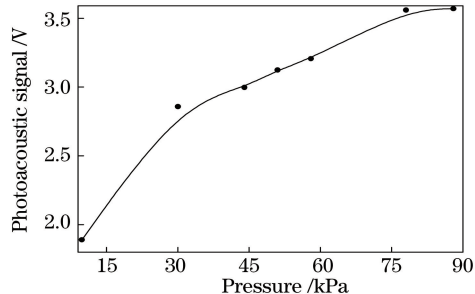


图5 不同压力下的光声信号

Fig. 5 Photoacoustic signals under different pressures

5 结 论

研制了一套基于宽带光源的 PAS 探测系统, 合理选用窄带滤光片, 实现了对甲烷浓度的高灵敏度探测。在最佳调制频率下, 宽带 PAS 系统探测的甲烷浓度与 DAS 探测系统的相比, 误差在 8% 以内。利用 Allan 方差对宽带 PAS 系统一段时间内采集的甲烷浓度的信号进行了分析, 可知, 在最佳平均时间 200 s 时, 宽带 PAS 系统对甲烷的最低探测浓度能够达到 $1 \mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$ 。根据系统对一定浓度的甲烷在不同压力下的响应, 研究了光声信号随压力的变化规律。所设计的宽带 PAS 系统结构简单、成本低、探测灵敏度高, 若选用不同中心波长的滤光片对宽带光源的光谱范围进行选择, 可以用于探测多种类型的气体浓度, 因此在变压器运行状况在线监测领域有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Xia H, Liu W Q, Zhang Y J, *et al.* On-line

- monitoring and analysis of long open-path methane based on laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(6): 1454-1458.
- 夏慧, 刘文清, 张玉钧, 等. 基于激光吸收光谱开放式长光程的空气中甲烷在线监测及分析 [J]. *光学学报*, 2009, 29(6): 1454-1458.
- [2] Cheng S Y, Gao M G, Xu L, *et al.* Remote sensing of seasonal variation in column concentration of atmospheric CO₂ and CH₄ in Hefei[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(3): 587-591.
- 程巳阳, 高闽光, 徐亮, 等. 合肥地区大气中 CO₂ 和 CH₄ 柱浓度季节变化遥测 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 587-591.
- [3] Li Z Y, Tan R Q, Huang W, *et al.* Methane pressure detection based on Fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0301006.
- 李志永, 谭荣清, 黄伟, 等. 傅里叶变换红外光谱技术测量甲烷气压的实验研究 [J]. *中国激光*, 2017, 44(3): 0301006.
- [4] Wu T, Xu D, He X D, *et al.* Off-axis integrated cavity output spectroscopy technique based on wavelength modulation [J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(8): 0830002.
- 吴涛, 徐冬, 何兴道, 等. 基于波长调制的离轴积分腔输出光谱技术 [J]. *光学学报*, 2017, 37(8): 0830002.
- [5] Zhang Z R, Xia H, Dong F Z, *et al.* Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(11): 2771-2777.
- 张志荣, 夏滑, 董凤忠, 等. 利用可调谐半导体激光吸收光谱法同时在线监测多组分气体浓度 [J]. *光学精密工程*, 2013, 21(11): 2771-2777.
- [6] Li L, Yang Y G, Chen W L, *et al.* Correction of influence conditions in TDLAS ammonia measuring based on hollow waveguide cell[J]. *Opto-Electronic Engineering*, 2015, 42(12): 35-40.
- 李龙, 杨燕罡, 陈文亮, 等. 基于 HWG 气体池的 TDLAS 氨气测量中影响条件的修正 [J]. *光电工程*, 2015, 42(12): 35-40.
- [7] Wang M M, Dai W G, Yang H N, *et al.* Leakage detection of vial based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 083004.
- 王明明, 戴伟国, 杨荟楠, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱技术的西林瓶检漏方法 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 083004.
- [8] Kalkman J, van Kesteren H W. Relaxation effects and high sensitivity photoacoustic detection of NO₂ with a blue laser diode[J]. *Applied Physics B*, 2008, 90(2): 197-200.
- [9] Zhou Q, Tang C, Zhu S, *et al.* Detection of dissolved carbon monoxide in transformer oil using 1.567 μm diode laser-based photoacoustic spectroscopy [J]. *Journal of Spectroscopy*, 2015(5): 1-7.
- [10] Thaler K M, Berger C, Leix C, *et al.* Photoacoustic spectroscopy for the quantification of N₂O in the off-gas of wastewater treatment plants [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3795-3801.
- [11] Yun Y X, Chen W G, Sun C X, *et al.* Photoacoustic detection of methane dissolved in transformer oil[J]. *Proceedings of the CSEE*, 2008, 28(34): 40-46.
- 云玉新, 陈伟根, 孙才新, 等. 变压器油中甲烷气体的光声光谱检测方法 [J]. *中国电机工程学报*, 2008, 28(34): 40-46.
- [12] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, *et al.* Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1902-1904.
- [13] Cumis M S, Viciani S, Borri S, *et al.* Widely-tunable mid-infrared fiber-coupled quartz-enhanced photoacoustic sensor for environmental monitoring [J]. *Optics Express*, 2014, 22(23): 28222-28231.
- [14] Tian L, Lin C, Xu Z W, *et al.* Research on the fiber Fabry-Perot demodulation technique based on all-optical quartz enhanced photoacoustic spectroscopy system[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(6): 060602.
- 田莉, 林成, 许祖稳, 等. 全光式石英增强光声光谱系统光纤法珀解调技术研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(6): 060602.
- [15] Zha S L. Transformer fault gas detection based on the broadband photo-acoustic spectroscopy [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017: 18-38.
- 查申龙. 变压器故障气体宽带光声光谱技术研究 [D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 18-38.
- [16] Dong L, Wu H P, Zheng H D, *et al.* Double acoustic microresonator quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(8): 2479-2482.
- [17] Liu K, Guo X Y, Yi H M, *et al.* Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(10): 1594-1596.
- [18] Miklós A. Acoustic aspects of photoacoustic signal generation and detection in gases [J]. *International Journal of Thermophysics*, 2015, 36(9): 2285-2317.