

激光与光电子学进展

可调谐半导体激光吸收光谱技术在石油工业中的应用研究

李金义^{1*}, 李连辉¹, 赵烁², 任鹏², 田珊军², 靳红利²

¹天津工业大学控制科学与工程学院天津市电气装备智能控制重点实验室, 天津 300387;

²国家管网集团东部原油储运有限公司, 江苏 徐州 221008

摘要 从世界范围看,化石能源目前仍是能源供应的主体。作为化石能源开发的主要阵地,石油工业对多种气体的检测与监测需求强烈,这对于环境保护和安全生产具有重要意义。可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)是一种微量气体检测技术,具有灵敏度高、选择性好、响应速度快、可用于多组分多参数测量等优点,被广泛应用于石油工业现场中目标气体体积分数检测和危险气体泄漏监测中。对TDLAS的原理和各种检测方式进行了分类概述,综述了TDLAS在石油工业现场气体检测中的应用,包括对易燃易爆气体(甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙炔、乙烯)、有毒气体(硫化氢、一氧化碳)和其他气体(氧气、水)的检测,总结了目前TDLAS遥测技术的应用情况并对TDLAS在石油工业中的发展进行了展望。

关键词 光谱学; 可调谐半导体激光吸收光谱技术; 石油工业; 气体检测

中图分类号 O433.1; TH744

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1300006

Application Research of Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy in Petroleum Industry

Li Jinyi^{1*}, Li Lianhui¹, Zhao Shuo², Ren Peng², Tian Shanjun², Jin Hongli²

¹Tianjin Key Laboratory of Intelligent Control of Electrical Equipment, School of Control Science and Engineering, Tiangong University, Tianjin 300387, China;

²Eastern Crude Oil Storage and Transportation Co., Ltd., National Petroleum and Natural Gas Pipe Network Group, Xuzhou 221008, Jiangsu, China

Abstract From a global perspective, fossil energy remains the main source of energy supply. For fossil energy development, the petroleum industry has high requirements regarding the detection and monitoring of various gases, which are important for environmental protection and safe production. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is a type of trace gas detection technology with advantages of high sensitivity, good selectivity, fast response, and availability for multispecies and multiparameter measurements. It can be widely used for detecting gas volume fraction in the petroleum industry site and monitoring the leakage of hazardous gas. This paper presents, classifies, and summarizes the principle and various detection methods of TDLAS. Furthermore, the application of TDLAS for on-site gas detection in the petroleum industry is reviewed, including detection for flammable and explosive gases (methane, ethane, propane, butane, acetylene, and ethylene), toxic gases (hydrogen sulfide and carbon monoxide), and other gases (oxygen and water). The current applications of the TDLAS standoff detection technology are summarized and future development areas of the TDLAS technology in the petroleum industry are outlined.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; petroleum industry; gas detection

1 引言

石油工业是进行石油开采(天然气、石油原油开

采)并对其进行加工的工业部门,由油田勘探、油田开采、石油运输、石油加工、石油炼制等单位构成^[1]。石油工业几乎每个工作环节都存在具有挥发性、有毒性、

收稿日期: 2021-08-26; 修回日期: 2021-10-13; 录用日期: 2021-10-19

基金项目: 国家自然科学基金(52176064)、天津市自然科学基金(20JCYBJC00160)、天津市高等学校创新团队(TD13-5036)

通信作者: *ljinyi@tiangong.edu.cn

易燃易爆性的气体,且实际现场设备繁多、人员流动大、状况复杂。因此,安全和环保问题一直是石油工业关注的重点^[2-3]。石油工业中的开采、运输、加工、炼制等环节,需要对易燃易爆气体(甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙炔、乙烯)、有毒气体(硫化氢、一氧化碳)以及其他相关气体(氧气、水)进行高灵敏检测,这对于环境保护和安全生产具有重要意义。

现阶段石油工业现场的气体检测方法主要有传统的气相色谱(GC)、质谱仪(MS)和色谱联用(GC-MS)方法;半导体型和电化学型的气敏传感器;催化燃烧式可燃气体检测仪;光学与光谱学方法^[4]等。GC-MS方法能实现高灵敏的分析和测量,但属于实验室分析方法,仪器设备庞大,使用条件苛刻,且需要采样和预处理,费时费力,很难适应石油工业现场复杂环境的要求。气敏传感器的通用性较差,可靠性、灵敏度较低,响应和恢复时间相对较长,难以实现微量气体的检测。催化燃烧式可燃气体检测仪具有响应速度快、重复性好、工作稳定等优点,可用于天然气、煤气、烷类及汽油、醇类、酮类、苯类等可燃气体的检测,但其灵敏度较差,不能很好地满足安全监测需求,且室外开放空间中挥发气体不能像室内那样积聚,即使出现泄漏,也很难进行及时准确的监测。光学与光谱学方法是近年来兴起的一种先进检测方法,其中,可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)具有精度高、分辨率高、响应速度快、抗干扰性强、选择性好等优点。该技术用窄线宽可调谐半导体激光器作为光源,通过电流或温度调谐覆盖目标气体的振动转动能级吸收谱线,充分利用分子光谱的“指纹”特性^[5],实现对目标气体的识别和定性定量测量。相比传统的宽带非相干辐射源吸收光谱方法,基于激光光源的TDLAS传感器具有精度高、速度快的优点,且具有高亮度的准直激光光源允许光束在远距离传播,因此,该方法不仅可以与合作目标(如角锥棱镜、反射板)配合进行开放路径检测,还可以与非合作目标(如漫反射散射地形)配合实现更灵活和多样化的应用。TDLAS能很好地满足石油工业现场中特种气体的检测需求,在石油工业的气体检测研究中得到了广泛应用。

本文简要介绍了TDLAS的原理和检测方式,对TDLAS在石油工业中的应用进行了综述,包括对易燃易爆气体、有毒气体、石油工业其他相关气体的检测以及泄漏遥测和智能检测的应用情况,最后对TDLAS在石油工业中的发展进行了展望。

2 可调谐二极管激光吸收光谱技术

TDLAS自诞生以来,已成为气体检测领域最具前景以及应用最广泛的技术之一,因此人们对TDLAS的原理和检测方式进行详细的分析^[6]。

2.1 TDLAS的原理

与其他吸收光谱一样,TDLAS定量测量的基础

为Beer-Lambert定律。Beer-Lambert定律根据不同的应用场景有4种不同形式,经过气体的入射光强 $I_0(\nu)$ 和透射光强 $I_t(\nu)$ 的关系可表示为

$$I_t(\nu) = \begin{cases} I_0(\nu) \exp(-\alpha_\nu) \\ I_0(\nu) \exp(-k_\nu L) \\ I_0(\nu) \exp(-n\sigma_\nu L) \\ I_0(\nu) \exp(-S\varphi_\nu P\chi_i L) \end{cases}, \quad (1)$$

式中, ν 为激光频率, α_ν 为光谱的吸光度, k_ν 为光谱的吸收系数, L 为吸收路径长度, n 为气体的数密度, σ_ν 为吸收截面, S 为分子的吸收线强度, φ_ν 为与频率相关的线形函数, P 为气体总压力, χ_i 为吸收气体 i 的摩尔分数。式(1)中的不同形式表示总吸光度 α_ν 的逐级展开,前三种形式适用于一般吸收光谱测量。当已知吸收截面 σ_ν 时,根据第三个表达式可以得到吸收气体的数密度。最后一个表达式包含一个线形函数 φ_ν ,适用于测量具有窄吸收特性的气体分子,可用解析表达式描述。可调谐半导体激光器的线宽远小于气体吸收谱线的线宽,因此,通过波长扫描测量 $I_t(\nu)$ 的同时可获得气体的吸收谱线,以确定目标气体的体积分。

TDLAS主要包括直接吸收光谱技术(DAS)、波长调制光谱技术(WMS)和频率调制光谱技术(FMS)。

2.1.1 直接吸收光谱技术

调谐波长的激光经气体吸收后的透射光直接由光电探测器探测,也被称为直接吸收光谱检测。DAS系统的结构简单,成本低,但其灵敏度比WMS和FMS低2~3个量级,适合吸光度较大的应用场景。对于均匀分布的气体,其吸光度 $\alpha(\nu)$ 可表示为

$$\alpha(\nu) = -\ln(I_t/I_0) = P \cdot \chi \cdot L \cdot S(T) \cdot \varphi(\nu), \quad (2)$$

式中, $S(T)$ 为气体的吸收线强度, $\varphi(\nu)$ 为吸收线形,在整个频率范围的积分为1。光谱的积分吸光度 A 即吸收谱线的覆盖面积,可表示为

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu = P \cdot \chi \cdot L \cdot S(T). \quad (3)$$

根据式(2)和式(3)可以得出气体的体积分、温度和压力等信息。

2.1.2 波长调制光谱技术

WMS是应用最广泛的一种TDLAS,可以降低DAS系统中各种噪声对测量结果的影响,提高系统的稳定性,降低系统的最低检测限。在WMS中,激光器注入电流被高频正弦调制,其频率调制(FM)^[7]可表示为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t), \quad (4)$$

式中, $\bar{\nu}$ 为激光器的中心频率, a 为调制深度, ω 为调制频率。光强调制(IM)可表示为

$$I_0(t) = \bar{I}_0 \left[1 + i_0 \cos(\omega t + \phi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \phi_2) \right], \quad (5)$$

式中, \bar{I}_0 为激光器在 \bar{v} 处的平均光强, i_0 和 i_2 分别为线性强度调制幅度和二阶非线性强度调制幅度, ϕ_1 为线性 FM/IM 相位偏移, ϕ_2 为非线性 FM/IM 的相位偏移。

在理想条件下忽略所有类型的干扰, 调制吸收信号由光电二极管检测然后经锁相放大器处理, 以解调出各次谐波分量信号 (如 $1f, 2f \dots$)。通常用二次谐波分量 (WMS-2f) 计算目标气体的体积分数。理想的 2f 信号模型可表示为

$$A_{ideal2f} = \frac{2I_0CL}{\pi} \int_0^\pi -\alpha(\nu_c + a \cos \theta) \cos 2\theta d\theta \alpha I_0CL, \quad (6)$$

式中, α 为吸收系数, ν_c 为气体吸收的中心频率, $\theta = \omega t$ 为相位角。当入射光强 I_0 和 L 不变时, WMS-2f 信号的幅度与气体的体积分数成正比。

2.1.3 频率调制光谱技术

WMS 对激光进行高频电流调制时, 不仅对输出波长进行了调制, 幅值强度也随着高频电流进行调制, 从而对谐波信号产生干扰, 这也被称为剩余调制幅度 (RAM)。为了降低 RAM 的影响, 将调制频率继续增大, 即 FMS。FMS 是一种具有高灵敏度的线性吸收技术, 可应用于多种痕量气体检测, 该技术利用射频 (RF) 相位调制激光, 将部分激光频率调制转换为振幅调制, 调制后的激光通过待测气体后携带气体色散和吸收信息并被光电探测器检测^[8]。

FMS 与 WMS 没有本质区别, 只是调制频率不同, WMS 的调制频率一般为 100 kHz, 而 FMS 的调制频率通常达到数百 MHz 或 GHz 量级^[9]。FMS 可分为单频 FMS (STFMS) 和双频 FMS (TTFMS)^[10]。用低调制指数 M 调制信号时可表示为

$$I(\omega) = \left(\frac{cE_0^2}{8\pi} \right) \times \exp(-2\delta_0) \left[1 + M(\delta_{-1} - \delta_1) \cos \theta + M(\phi_{-1} - 2\phi_0 + \phi_1) \sin \theta \right], \quad (7)$$

式中, $\sin \theta$ 为色散项, $\cos \theta$ 为吸收项, c 为光速, E_0 为激光器的初始电场强度, 幅度衰减 δ_n 和光学相移 ϕ_n 在 $n=0, \pm 1$ 时分别为

$$\delta_n = \alpha_n L / 2, \quad (8)$$

$$\phi_n = 2\eta L (\omega_c + n\omega_m) / c, \quad (9)$$

式中, α_n 为气体的吸收系数, η 为气体的折射率, ω_c 和 ω_m 分别为载波频率和调制频率^[11]。

2.2 检测方式

2.2.1 气体池取样式

根据 TDLAS 的原理可知, 光程越大, 系统的检测灵敏度就会越高, 因此, 人们设计了多种类型的长光程气体池, 如怀特池 (White cell)^[12] 和赫里奥特池 (Herriott cell)^[13]。气体池入射口一般会有准直和激光器固定支架, 气体池内部设置有多组反射镜, 入射的激光经过反射镜在气体池中来回反射, 通过调整入射角度改变激光在气体池中反射的次数和光程, 最终达到提高灵敏度的目的。气体池取样的检测方式利用不同

结构的气体池对目标气体进行取样, 激光器发射的调谐激光穿透该气体再被探测器接收, 经过数据处理后得到目标气体的体积分数等信息, 整个系统的结构组成如图 1 所示。常用的可调谐激光光源包括近红外分布反馈半导体激光器 (DFB-LD)、垂直腔表面发射激光器 (VECSEL)、DFB 量子级联激光器 (DFB-QCL)、外腔量子级联激光器 (EC-QCL) 和带间级联激光器 (ICL)。

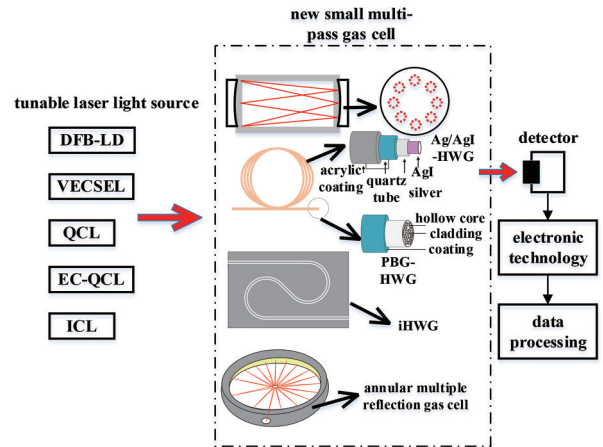


图 1 气体池取样式系统的结构图

Fig. 1 Structure diagram of the gas cell sampling system

多通气体池通常用于痕量气体检测或气体微弱光谱的观测, 为了满足紧凑性好、样本量小、响应速度快等要求, 人们研究了多种新型气体池, 如改进的多通气体池^[14-18]、环形多次反射气体池^[19-24]、空芯光波导 (HWG)、Ag/AgI 涂层空心波导 (Ag/AgI-HWG)、光子带隙空心波导 (PBG-HWG)、基板集成的空心波导 (iHWG)^[25-29], 这些气体池在光路长度、体积和径容比 (有效光程和气体池容积之比) 方面有一定的优势^[30]。

2.2.2 开放光路式

在图 1 所示的系统基础上去除气体池的密封罩, 是实现开放光路式检测的方式之一^[31-32]。这种方式能对大气环境空间中的目标气体进行检测, 将该开放气体池装载至无人机 (UAV) 或移动车上^[33-34] 也可以对相应区域的目标气体进行高灵敏检测, 但也容易造成多次反射镜片的污染, 后期维护比较频繁。遥测是开放光路式检测中备受追捧的气体检测方式^[35], 适用于多种应用场所。石油工业中易燃易爆、有毒气体的泄漏检测必须考虑到检测人员的安全, 传统的检测方式需要接近测量, 严重威胁到检测人员的生命安全, 而遥测中检测人员和检测系统均远离被测气体, 从而有效保障了人员安全, 因此, 遥测式检测结构在石油工业现场更具吸引力。已有的遥测式检测系统结构分为合作目标遥测 (对射式开放光路遥测) 和非合作目标遥测两种。早期的 TDLAS 多是基于合作目标的开放光路设

计^[36-37],合作目标遥测需要在系统对面架设回波反射器或角锥棱镜等反射装置将激光反射至光电探测器从而完成测量,传统基于 WMS 的合作目标遥测式系统结构如图 2 所示。

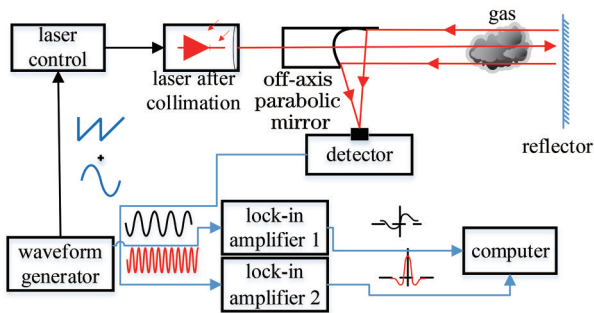


图 2 基于 WMS 的合作目标遥测系统

Fig. 2 Cooperative target telemetry system based on WMS

石油工业厂区通常用围栏式结构布局 TDLAS 系统,在各厂区需检测区域点布置反射镜,激光通过旋转装置实现对整个厂区的检测或通过设置反射镜角度实现光学围栏式检测,其原理如图 3 所示。合作目标遥测系统得到的反射激光强度较高,设备简单,但这种测量方式的移动性和灵活性较差。系统一旦安装对准后即需固定,不适用于移动或多向测量,只适合重点区域(如主干管道)、高危险区域天然气管道泄漏的固定式实时监测。

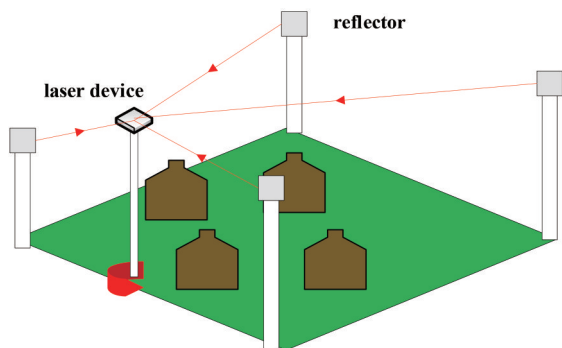


图 3 围栏式 TDLAS 系统布局

Fig. 3 Layout of a fenced TDLAS system

近年来,利用非合作目标后向散射光进行遥测的 TDLAS 引起了人们的广泛关注^[38],该技术也被称为 b-TDLAS。非合作目标遥测系统可使激光打到远距离处的硬地形目标表面,漫反射回来的激光通过回波接收装置收集后被光电探测器接收,从而完成测量。漫反射的回波光功率只能达到 nW 量级甚至更低^[39],因此,b-TDLAS 的遥测距离通常在十几米到几十米范围内。非合作目标遥测系统无需刻意布置反射装置,移动性强、使用灵活,相比合作目标式系统,使用更简便、应用更广泛、需求更迫切,改进空间也更大,是今后发展的主要方向。图 4 为典型的非合作目标 TDLAS 检测系统。

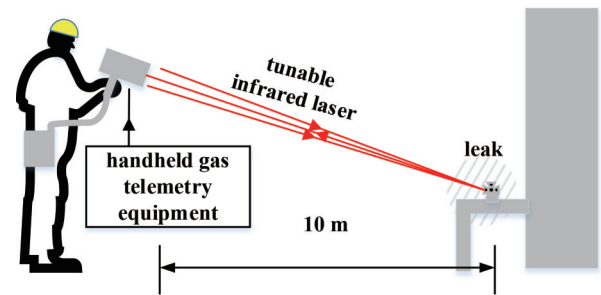


图 4 非合作目标手持式 TDLAS 遥测系统

Fig. 4 Handheld TDLAS system with non-cooperative targets for remote sensing

3 易燃易爆气体(烃类)的检测

石油工业现场包括油田开发、天然气开发、天然气运输等,这些场合中存在大量烃类气体,如甲烷、乙烷、丙烷、丁烷、乙烯、乙炔,这些易燃易爆气体过量聚集后遇到明火就会引发爆炸,危害工业现场的人身和财产安全,因此,对这些气体的检测具有重要意义。

3.1 甲烷气体检测

甲烷作为一种典型的易燃易爆气体,是石油工业中天然气的主要成分,甲烷在厂区聚集会引发爆炸,天然气厂区的爆炸通常是连锁反应,爆炸程度难以想象,因此,必须对石油工业厂区中的甲烷爆炸下限(LEL)进行监测。同时,甲烷是主要的温室气体之一,其导致的全球温度增加率约为二氧化碳的 21 倍^[40],控制甲烷排放也离不开对其的高灵敏监测。

刘朋^[41]提出了一种 TDLAS 气体检测方案,以检测隧道内天然气管道在运输过程中甲烷、一氧化碳、硫化氢气体的排放。为了将 TDLAS 应用到石油工业现场,Gao 等^[42]研制了一种基于非合作目标式系统结构的便携式甲烷检测仪并将其用于天然气管道区域,选择 1653 nm 的 DFB 激光器,激光器的功率为 10 mW,为了消除地形散射目标的影响,采用波长调制技术有效提高了系统的检测灵敏度。该便携仪器的最低检测限为 50×10^{-6} ,检测距离为 20 m,最小可检测的管道泄漏通量小于 10 mL/min。Zhang 等^[43]基于合作目标式系统结构将 TDLAS 传感器部署在油井周围,可实现甲烷泄漏区域的标定和泄漏速率的粗略检测,该传感器使用的激光中心波长为 1651 nm,Allan 方差归一化结果得到的检测灵敏度为 $2.0 \times 10^{-6} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。Bonow 等^[44]使用泄漏定位策略搭建了一个基于 TDLAS 的机器人远程遥测系统,其结构如图 5 所示。该系统使用移动机器人的遥感技术代替原有的气体传感器,将远程甲烷遥测仪(RMLD)安装到高度 $h=1$ m 的机器人手臂上实现泄漏遥测,通过对厂区的标定结合机器视觉使机器人进行 S1 泄漏检测点位的泄漏定位,如图 6 所示。研究表明,如果泄漏没有发生在 RMLD 路径的末端附近,可能发生错误的泄漏预报,且该遥测系统在距离测量

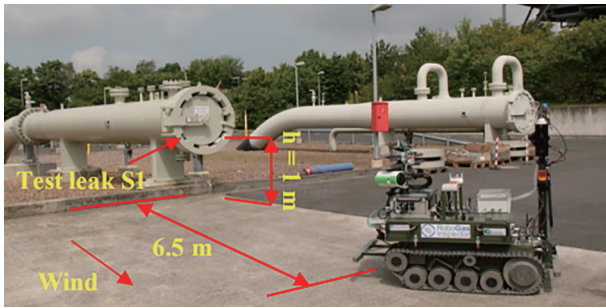


图 5 装有 RMLD 的智能机器人^[44]

Fig. 5 Intelligent robot equipped with RMLD^[44]

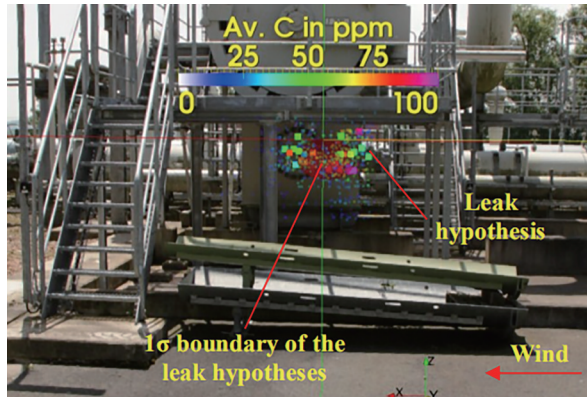


图 6 泄漏定位的实现^[44]

Fig. 6 Realization of the leak localization^[44]

精度和泄漏定位的准确度方面还有很大的提升空间。为了更精准、全面地监测甲烷的泄漏, Yang 等^[45]将 UAV 和小型甲烷泄漏检测仪相结合, 可半自动监测与天然气生产相关地点的甲烷泄漏, 且能覆盖传统设备难以到达的地方, 该系统的结构如图 7 所示。该团队还研究了估计泄漏率与风类型的相关性, 在几次现场实验中的准确度约为 50%, 系统的检测限约为 $7 \times 10^{-6} \text{ m}^{-3}/\text{s}$, 且测量泄漏的指标非常依赖环境中风的类型, 更高的风速和更稳定的风有利于获得更好的测量结果。通过 UAV+RMLD 监测天然气中甲烷的泄漏是美国现阶段的首选方法, 但小型 UAV 的续航低和自主性有限使该方法无法在较大区域中使用。



图 7 携带小型甲烷激光传感器的 UAV^[45]

Fig. 7 UAV carrying a small methane laser sensor^[45]

Strahl 等^[46]结合非合作目标遥测技术的选择性和灵敏度以及相机系统高空间分辨率的优点, 实现了精确的泄漏定位和气体羽流可视化。该团队在实验室内创建了一个模拟的甲烷泄漏场所, 能在实验室条件下对各种检测方式(如成熟的 TDLAS 检测仪)及性能指标进行对比。该实验系统的结构如图 8 所示, 包括 Nanoplus 公司的 ICL 激光器和近红外相机以及东京天然气工程解决方案公司的单点 TDLAS 甲烷测量仪。

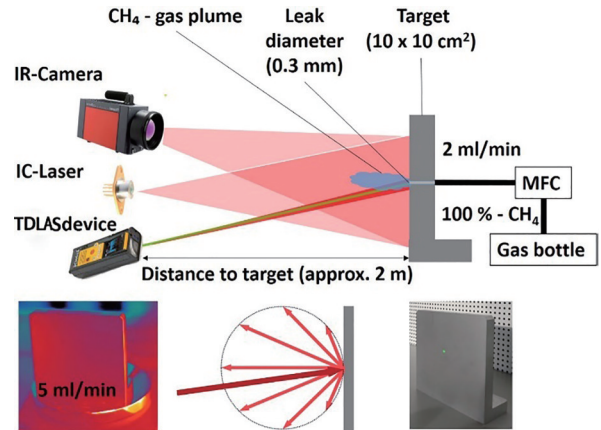


图 8 ICL 非合作目标遥测实验系统的结构^[46]

Fig. 8 Structure of the ICL non-cooperative target telemetry experiment system^[46]

实验中, 红外相机和 ICL 激光器放置在距离泄漏铝板 2 m 的位置处, 两者间的夹角为 20° , 检测到后向散射激光强度与红外相机给出的温度值(由后向散射激光热辐射引起的)呈线性关系, 用激光经过气体羽流产生吸收带来的热辐射变化减去无激光发射的背景热辐射, 得到泄漏的浓度羽流图像, 如图 9 所示。在 125 Hz 的帧率下通过一幅图像对 2~5 mL/min 的甲烷泄漏进

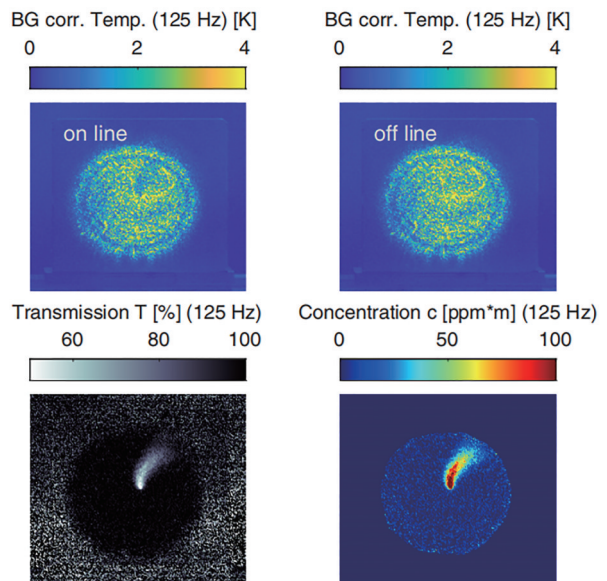


图 9 泄漏羽流图像^[46]

Fig. 9 Leak plume image^[46]

行检测和定位,像素灵敏度可达到 10^{-6} m,实现了气体泄漏检测的可视化,且这种空间分布测量方式提高了泄漏检测和定位的效率,为石油工业的安全监控提供了新的解决方案。

鉴于甲烷检测的强大市场需求,国内外已有许多成熟的甲烷检测仪,具有代表性的产品及其性能指标如表 1 所示。

表 1 甲烷检测仪的性能指标
Table 1 Performance index of methane detector

| Manufacturer | Model | Detection limit | Feature | Reference |
|------------------|----------|------------------------|------------------------------|-----------|
| HESAI | HS4000 | 5×10^{-6} m | handheld standoff detect | [47] |
| HANWEI | HRLD100 | 5×10^{-6} m | handheld standoff detect | [48] |
| Anfu Electronics | FLT100 | 5×10^{-6} m | IP68 level protection | [49] |
| AURORA | ARD1000 | 5×10^{-6} m | low power consumption | [50] |
| GAINWAY | GW3020B | 0.001% | high stability | [51] |
| CHUANGZHI | ZCB100 | 10^{-6} | pump suction | [52] |
| ERANNTX | MS600 | 10^{-8} | pump suction | [53] |
| DOG Technologies | RLGD100 | 5×10^{-6} m | portable | [54] |
| CORWCON | Lmn | 5×10^{-6} m | portable | [55] |
| MSA | S-1012-1 | 500×10^{-6} m | cooperative target telemetry | [56] |

3.2 乙烷气体检测

乙烷是大气中最丰富的碳氢化合物之一,强烈影响着大气化学和气候。大气中的乙烷主要来源于化石燃料和生物燃料的消耗以及生物质燃料的燃烧。天然的乙烷海底富层表明有油气储藏,因此,在油气勘探中对乙烷的测量也十分重要。

天然气中乙烷的含量大约有 5%~10%,是影响天然气激光遥测仪性能指标的主要因素。樊宏等^[57]研发了一款便携式天然气管道泄漏激光遥测仪。由于早期光谱数据库中近红外乙烷吸收谱线的缺失,王贵师等^[58]结合 Herriott 气体池,对乙烷吸收谱线进行了标定,测量了 6039~6054 cm^{-1} 波段内的 71 条乙烷分子谱线,为天然气的泄漏检测提供了很好的理论参考。Krzempek 等^[59]对乙烷进行测量并搭建了一个中红外

常规 TDLAS 测量系统,该系统由 3.37 μm 激光器和探测器以及具有 57.6 m 有效光路的小型多通气体池组成,结合波长调制技术在 1 s 的样本平均时间内实现了 740×10^{-12} (按体积计算) 的最低检测限。Li 等^[60]继续对该检测系统进行优化,将最低检测限进一步提高到 299×10^{-12} (按体积计算)。

He 等^[61]利用一种新的激光调制方法,对 1653 nm 附近的甲烷和乙烷进行同时检测,并将其应用在预防煤矿灾害上。当多反射单元气体池稳定工作时,甲烷体积分数的反演精度为 3.7%,乙烷体积分数的反演精度为 4.8%。Ye 等^[62]制作了一套甲烷和乙烷检测系统并将其部署在车辆上,对休斯顿一个社区的天然气安装点进行巡回检测,该系统的结构如图 10 所示。图 11(a)、图 11(b)分别为该系统 2016 年 8 月 8 日在休

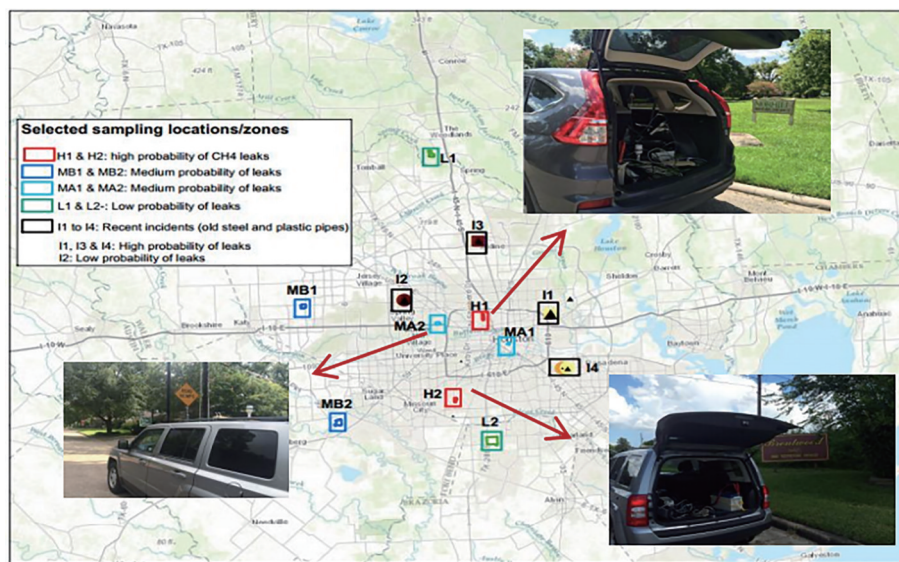


图 10 部署在车上的一套甲烷和乙烷检测仪系统^[62]

Fig. 10 A set of methane and ethane detector system deployed on the vehicle^[62]

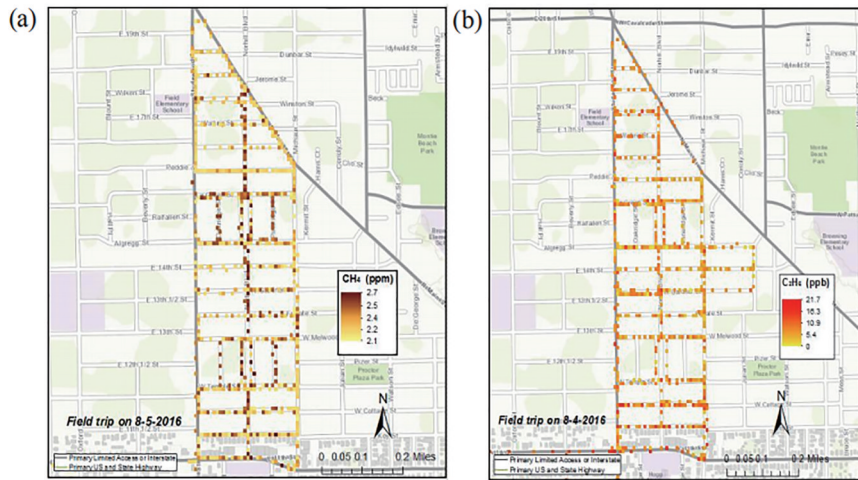


图 11 双气体(甲烷/乙烷)传感器系统的现场测试结果。(a) 甲烷;(b) 乙烷^[62]

Fig. 11 Field test results of dual-gas (methane / ethane) sensor system. (a) Methane; (b) ethane^[62]

斯顿一个居民区具有高泄漏概率地点测量的甲烷和乙烷体积分数混合比的空间变化。Allan 方差分析结果表明,甲烷的检测灵敏度为 17.4×10^{-12} (按体积计算),乙烷的检测灵敏度为 2.4×10^{-12} (按体积计算),积分时间为 4.3 s。

3.3 丙烷气体检测

丙烷是一种无色可燃的气体,也是液化石油气(LPG)和原油挥发的关键成分,在石油工业中十分常见。丙烷在标准大气压下具有挥发性,且其密度较大,容易聚集在低洼地区引起爆炸。为了避免爆炸事故,在石油工业现场中对丙烷的检测十分必要,常用于丙烷检测的吸收波段有近红外波段($1.68 \mu\text{m}$)和中红外($3.37 \mu\text{m}$)波段。

对于近红外波段的丙烷检测,Wang 等^[63]克服了激光器价格昂贵的问题,利用丙烷、丁烷及其混合物在 1682~1686 nm 光谱区域的光谱特征进行多组分检测,模拟从石油工业现场低洼地采集的气体样本进行实验。通过改进偏最小二乘法(PLS)实现对所用气体混合物样品中单个丙烷和丁烷体积分数的准确测量,结果表明,该方法在第一和第二报警值附近测量的精度较高,丙烷和丁烷的气体混合物样品体积分数的相对误差均低于爆炸下限的 3%,在实际应用时还应注意消除压力和温度变化引起的噪声以及振动带来的干扰。赖思良等^[64]为了实现石油气中挥发性有机化合物主要成分的实时监测,利用丙烷在 1686~1687 nm 波段的光谱吸收特征对丙烷气体的体积分数进行检测,获得了半峰全宽为 0.21 nm、吸收系数随波长变化的洛伦兹线形,并标定了二次谐波与一次谐波信号的比值与丙烷体积分数的线性关系,标定时丙烷的体积分数为 0.5%~3%。通过线性关系计算体积分数,不仅能消除光源的不稳定因素,提高系统信噪比,还能使系统具有良好的响应速度、重复性和稳定性。

中红外波段是丙烷的基频吸收区,相比近红外波段有着更高的吸收线强度。Kluczynski 等^[65]用工作在 $3.37 \mu\text{m}$ 的 GaInAsSb DFB 激光器检测丙烯制造的丙烷,能达到 30×10^{-6} m 的最低检测限。为了实现多组分测量,Rey 等^[66]利用中红外 VECSEL 设计了一个大的调谐范围,可涵盖更多的窄线吸收分子(如甲烷)以及完整的宽带吸收分子(如丙烷)。实验中激光器的中心波长为 $3.3 \mu\text{m}$,在干扰气体水存在的情况下,其检测限达到了 0.6×10^{-6} 。Jiang 等^[67]采用 DFB-ICL^[68]扫描丙烷的宽谱线,利用气体池取样法,在实验室检测丙烷的体积分数。张铭等^[69]用中红外 $3.37 \mu\text{m}$ 的 ICL 实现了对丙丁烷(丙烷和丁烷的混合物)的有效检测,并用洛伦兹线形拟合方法分析处理直接吸收光谱,避免使用法布里-珀罗(F-P)标准具等精密光学仪器,简化了检测步骤,满足石油工业的在线监测需求。

3.4 丁烷气体检测

丁烷是两种分子式为 C_4H_{10} 的烷烃化合物的总称,分别为正丁烷和异丁烷。丁烷是一种无色、易燃、易爆、易液化的气体,也是发展石油化工的重要原料,且油田气和天然气中均含有丁烷^[70]。为了避免石油工业中油气储存和运输过程发生爆炸,必须对丁烷进行检测。

近年来,人们在 $3.3 \mu\text{m}$ 附近波段使用 TDLAS 检测丙烷和丁烷^[65-66],其检测限达到 0.6×10^{-6} 。但目前商用发射在 $3.3 \mu\text{m}$ 的可调谐激光器和所需光纤价格昂贵,为了有效降低检测成本,扩大 TDLAS 在检测丁烷方面的适用性,为油气储存和运输过程中潜在的爆炸危险提供早期预警,Wang 等^[71]利用工作在 1678~1686 nm 的近红外便携式 TDLAS 系统对丁烷气体进行了检测,最低检测限为 300×10^{-6} ,且该便携设备能推广至石油工业中。

3.5 乙烯气体检测

乙烯是石油产业的核心,其产量也是衡量石油工业发展程度的标准。此外,乙烯是一种无色易燃气体,与空气形成的混合物易发生爆炸^[72],广泛存在于炼油厂中,是高分子材料和精细化工等领域的标志性气体,在石油工业中的监测尤为重要,目前,TDLAS在乙烯检测时常使用的波段为1.62 μm和3.3 μm。

Pan等^[73]结合乙烯在近红外1.62 μm附近的吸收谱线和波长调制光谱技术,利用White气体池结构研制了乙烯检测TDLAS系统,该系统的检测限为 10×10^{-6} 。潘卫东等^[74]发现1.626 μm附近有甲烷和乙烯的两处吸收峰,采用最小二乘法建立谱线分析方法,并以质量流量计为标准,实现对乙烯和甲烷气体组分的同时检测,该系统的体积分数测量精度可达到5%。为了实现煤矿加速氧化阶段的自燃预警,Wei等^[75]设计了一款乙烯气体检测传感器,采用调谐在1.62 μm的DFB激光器和Herriot长光程气体池(光程长约9 m),系统的精度可以达到 10^{-6} ,满足煤矿自燃预警,也可推广至石油工业现场。梁博^[76]利用波长调制方法对调制频率和调制系数进行优化,并测量了油井下的乙烯体积分数,检测限可达到 1×10^{-6} 。此外,用仿真的二次谐波波形图对1.626 μm处的二次谐波峰值进行拟合,推导出拟合关系式,系统稳定后的精度可达 2×10^{-6} 。孙鹏帅等^[77]利用工作在中心波长为1653.72 nm、1531.59 nm、1621.36 nm的三个激光器同时测量(三束激光共路时分复用)甲烷、乙炔、乙烯,气体的体积分数测量精度分别为 100×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 50×10^{-6} ,在风速和扩散等不确定因素的影响下,该系统可以达到100%的报警率。

利用中红外半导体激光器对痕量气体进行测量的精度较高,Tanaka等^[78]使用DFB-ICL研制了一款基于中红外波长调制技术的乙烯传感器。其工作波长为3.3 μm,记录了2978.8~2982.1 cm^{-1} 范围内乙烯的直接吸收光谱且与HITRAN2012数据库吻合,并成功将其应用于汽车尾气中乙烯的检测,检测限约为 $(96 \pm 6) \times 10^{-9}$ 。Li等^[79]用新型空芯光波导气体池设计了一种速度快、灵敏度高、选择性好的乙烯体积分数测量传感器,选择强基波吸收带上位于3.267 μm的无干扰吸收线,采用二次谐波检测技术的波长调制光谱技术(WMS-2f)提高灵敏度。测量的2f信号与乙烯的体积分数具有良好的线性关系,相关系数为0.9997,响应时间约为10 s。Allan方差分析结果表明,在集成时间为24 s的情况下该系统的检测限可达到 53×10^{-9} ,且该传感器结构是通用平台设计,为中红外激光光源实现其他气体的检测提供了参考。

3.6 乙炔气体检测

石油裂解气中含有少量的乙炔和其他炔烃,乙炔主要来源于碳氢燃料的燃烧,同样是一种重要的工业原料,广泛应用于焊接、金属切割和化学合成等领域。

乙炔具有的化学活性和爆炸极限特性^[80]会导致爆炸^[81],因此,对乙炔的高灵敏度检测具有重要意义。

早期对于乙炔TDLAS检测的研究大多集中在近红外1.5 μm波段。如Sun等^[82]在10 m长光路的紧凑多通气体池基础上,研制了一种高灵敏度乙炔气体体积分数检测系统,在6520~6550 cm^{-1} 的波长范围内分别对多种测量模式进行评价,直接吸收光谱检测方式的最低检测限为 4.9×10^{-6} ;波长调制方法在优化调制深度后,最低检测限为 14.3×10^{-9} ,相应的噪声等效吸光度为 $1.8 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。Allan方差分析结果表明,当平均时间为270 s时,最低检测限会降到 1.3×10^{-9} ,为将乙炔检测应用到石油工业现场奠定了基础。Liu等^[83]对6526.5~6531.5 cm^{-1} 光谱区域的乙炔吸收线进行了研究,将多谱拟合方法应用于乙炔光谱范围内的密集吸收线,以恢复谱线参数,最终得到了几条新的吸收谱线,为近红外波段乙炔TDLAS系统的研究提供了新的选择。

为了满足TDLAS乙炔检测系统对激光器的温度要求,王彪等^[84]在温控板上进行了创新,采用卡尔曼滤波器的积分分离式数字控制算法设计了一个板级温控系统,使温度更稳定。为了解决单光路检测中激光光强波动引起的干扰问题,Wang等^[85]提出了一种时分复用差分调制方法,选择乙炔在1520 nm附近的吸收峰作为吸收谱线,配合80 m长的多通气体池,最低检测限可达到 0.3×10^{-6} 。He等^[86]在传统的双通道检测结构中引入分频器预处理模块,减少了波长调制引起的RAM,并用乙炔近红外1.53 μm附近的吸收谱线自制了一个气体探枪,探枪中单次反射光路的长度为30 cm,在实验室条件下乙炔的最低检测限达到 540×10^{-9} 。为了在相同测量条件下得到较好的检测精度和较低检测限,Mu等^[81]利用乙炔在中红外3026 nm附近吸收峰的吸收谱线,配合40 cm长的多通气体池,研制了一个中红外乙炔气体检测系统,使用五种不同体积分数的乙炔进行测量实验,结果表明,二次谐波信号的峰值与气体体积分数有良好的线性关系,线性度为0.9987,检测精度为0.4%,在63 s的积分时间内最低检测限低于 10^{-12} (按体积计算)。该系统虽然达到了 10^{-12} (按体积计算)量级的最低检测限,但体积和质量较大,不适合石油工业现场测量(如移动和机载)方面的应用,而发展小型轻量化TDLAS传感器是今后的研究方向。

4 有毒气体的检测

在含硫石油的开采与提炼、天然气的开发与运输等工业现场中均存在着有毒气体泄漏的风险,严重威胁了工作人员的人身安全,对经济也会造成一定影响,因此,对于这些有毒危险气体的检测意义重大。

4.1 硫化氢气体检测

硫化氢是石油钻井中一种重要的指示气体,也是天然气中的一种剧毒气体。国内外学者对硫化氢的检

测进行了大量的研究工作,其中,对于近红外的 TDLAS 系统,大多数研究都使用 $1.58\ \mu\text{m}$ 附近的吸收峰作为吸收谱线。李国林等^[87]开发了一套应用于油田中微量硫化氢检测的在线实时分析系统,并用径向基神经网络对泄漏气体进行预测。Weldon 等^[88]利用 DFB 激光器对近红外 $1575\ \text{nm}$ 波段的硫化氢和二氧化碳气体进行了多组分测量。为了提高天然气泄漏检测的灵敏度,Xia 等^[89]不再使用多次反射气体池,用开放长路径对甲烷和硫化氢气体进行多组分同时检测,使 DFB 激光器工作在 $1.58\ \mu\text{m}$ 和 $1.65\ \mu\text{m}$ 波段,气体池的总光程达到 $120\ \text{m}$,甲烷和硫化氢的最低检测限分别为 $1.1 \times 10^{-6}\ \text{m}$ 和 $15 \times 10^{-6}\ \text{m}$ 。根据光学系统的接收光效率和可检测的最小光强可知,系统的检测距离能达到 $1\sim 2\ \text{km}$,为石油工业中远距离遥测提供了有力参考。考虑到近红外波段内水、甲烷、二氧化碳等干扰气体的存在,Xia 等^[90]根据激光线宽和可调谐波长范围选择合适的扫描幅度,确定二次谐波线宽,以避免干扰气体的影响。该系统采用波长调制光谱技术对硫化氢 $1.578\ \mu\text{m}$ 附近的吸收谱线进行检测,对于具有 $56.7\ \text{m}$ 有效光路长度的 $0.8\ \text{L}$ 多通气体池响应时间为 $4\ \text{s}$,在室温和环境压力条件下,Allan 方差在 $24\ \text{s}$ 内可达到的检测限为 224×10^{-9} ,且该系统具有在线监测的能力,为石油工业现场中在线监测硫化氢提供了有价值的参考。Song 等^[91]用 $1.578\ \mu\text{m}$ 处的吸收谱线对硫化氢进行检测,采用无标定 WMS 技术,利用一次谐波 ($1f$) 信号对二次谐波 ($2f$) 信号进行归一化处理,抑制电路干扰,结果表明,该方法对于 $1\ \text{m}$ 光程的响应时间为 $6\ \text{s}$,Allan 方差在 $32\ \text{s}$ 内可达到的检测限为 $79\ \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。

Tian 等^[92]研究了一种紧凑的密集模式多通道气体池,如图 12 所示。该结构将硫化氢的各项性能指标提升了一个量级,Allan 方差分析表明,该结构在 $10\ \text{ms}$ 内获得的气体最小可检测体积分数为 60×10^{-9} ,平均时间在 $300\ \text{s}$ 内可达到的检测限为 13×10^{-9} 。Guo 等^[93]研制了一种便携式硫化氢检测传感器,尺寸为 $50\ \text{cm} \times 20\ \text{cm} \times 10\ \text{cm}$,如图 13 所示。在天然气工业现场中的 $24\ \text{h}$ 连续测量结果表明,该传感器利用硫化氢在 $1.578\ \mu\text{m}$ 处的吸收线得到的检测限为 0.14×10^{-6} 。该传感器的响应速度快,适用于在线测量,可应用于国内管道天然气中硫化氢的检测。胡雪蛟等^[94]对天然气中的硫化氢气体进行在线监测时采用波长调制

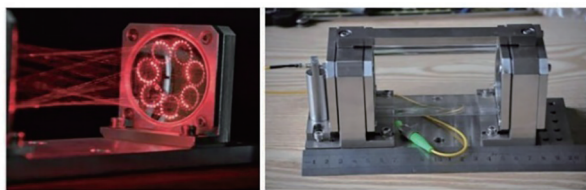


图 12 一种新型紧凑的密集模式多通道气体池^[92]

Fig. 12 A new type of compact dense mode multi-channel gas cell^[92]

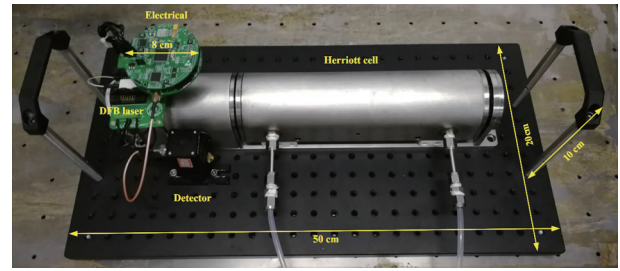


图 13 一种便携式的硫化氢检测传感器^[93]

Fig. 13 A portable hydrogen sulfide detection sensor^[93]

技术减少杂质的影响,测量系统的最快响应时间为 $0.25\ \text{s}$,最大测量误差为 1.3% 。

除了改进检测系统外,还可通过改进反演算法提高系统的性能。杨雅涵等^[95]对天然气中的硫化氢进行了检测,为了消除背景成分的干扰采用 PLS。结果表明,相比最小二乘法 (CLS),PLS 的测量准确度约提高了 $\pm 1.25 \times 10^{-6}$ 。吕晓翠等^[96]将特征提取的极限学习机 (ELM) 算法与 TDLAS 相结合,对天然气背景气硫化氢进行检测。采用波长为 $1570\ \text{nm}$ 的激光器,通过自动化配气站产生硫化氢混合气体,获得 92 组稳定数据,然后采用极限学习机的回归模型反演硫化氢的体积分。TDLAS 检测硫化氢气体使用最多的中红外波段在 $8\ \mu\text{m}$ 附近,Moser 等^[97]实现了一种基于量子级联激光器的气体传感器,可用于石油化工过程中的硫化氢测量。将体积分数为 1000×10^{-6} 的甲烷与不同含量硫化氢混合气体通入光学多通气体池中作为模拟环境,结果表明,硫化氢的检测限为 150×10^{-12} (按体积计算),将其部署在工业伙伴 OMV AG 的石化研究加氢平台上可进行现场测量。基于中红外的检测系统体积一般比较庞大,如图 14 所示。



图 14 一种中红外硫化氢气体检测系统^[97]

Fig. 14 A mid-infrared hydrogen sulfide gas detection system^[97]

4.2 一氧化碳气体检测

一氧化碳是一种无色、无味、有毒、易燃的危险气体,微量的一氧化碳气体就可使人中毒、窒息^[98]。一氧化碳也是液化天然气的主要成分,油田作业中的气站和检测站储罐阀门等位置都有一氧化碳泄漏的风险,我国广泛分布着液化气储气站场^[99]。国家住建部2019年印发的《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》^[100]中将一氧化碳列为石油行业中有毒气体的首位,因此对一氧化碳的泄漏检测意义重大。

TDLAS系统对于一氧化碳的检测选择最多的谱线包括 $1.5\sim 1.6\ \mu\text{m}$ 、 $2.3\ \mu\text{m}$ 、 $4\sim 5\ \mu\text{m}$,人们对用TDLAS检测一氧化碳进行了多种研究工作^[101-108],为开发石油工业TDLAS气体检测仪提供了很好的理论支撑。Dang等^[109]将可调谐DFB激光器工作在 $2.33\ \mu\text{m}$ 波段,开发了高灵敏度、高精度的一氧化碳传感器,其最低检测限为 1.18×10^{-6} ,整个测量期间的均方根噪声为 1.21×10^{-6} (按体积计算),对纸、棉、松木进行了早期火灾探测,验证了将传感器应用于早期火灾预警的可靠性。Dang等^[110]用该系统对一氧化碳和甲烷进行多组分测量,提出了一种基于WMS在大气压下相邻光谱吸收线之间的干扰消除方法,提高了系统的检测灵敏度和分辨率,计算出的一氧化碳相对体积分数误差小于 $\pm 3.17\%$,一氧化碳的检测限为 0.58×10^{-6} ,甲烷的检测限为 0.4×10^{-6} ,给应用于石油工业现场中的一氧化碳监测提供了很好的借鉴。Wang等^[111]设计出一款高灵敏度、高精度的一氧化碳传感器并将其应用在煤矿自燃预警上,该系统由工作在 $2.33\ \mu\text{m}$ 波段的DFB激光器和一个光程为 $20\ \text{m}$ 的Herriott气体池构建,最低检测限可达到 0.2×10^{-6} ,且该研究成果可以推广至石油工业中。Grishkanich等^[112]在直升机上

部署了一套激光检测系统,可以在高空 $500\ \text{m}$ 的距离对石油和天然气管道上硫化氢、甲烷、一氧化碳等气体的检测。Leng等^[113]利用太赫兹技术检测页岩开采油田中的甲烷、乙烷、一氧化碳等气体。目前,激光检测技术已被列入《石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准》中,用TDLAS技术在石油工业中检测一氧化碳具有良好的发展前景。

5 其他气体的检测

TDLAS通常被认为是一种微量气体检测技术,但成熟的TDLAS平台也能解决复杂气体混合物中的精确测量问题。复杂环境通常充满液体或固体微粒,被测气体不一定是微量气体,如测量天然气在管道内或热处理炉气流中的水含量以及石油、液体燃料、天然气储气罐中的氧气含量,对这些气体的检测和监测同样具有重要意义。

5.1 石油工业中的氧气检测

石油工业中含有大量的烯烃化合物,烯烃化合物的燃点低且易挥发,这些烯烃化合物与氧气接触会大大提高爆炸发生的可能,因此,控制氧气的体积分数也尤为重要。TDLAS系统测量氧气时一般使用近红外波段 $760\ \text{nm}$ 附近的吸收谱线,很容易做到轻量、便携、小体积。这种小型系统结构有助于测量石油储罐或加工设施中的氧气,一般石油罐区中的储油罐都会有余空层,罐中余空层会有多种复杂气体的混合,其中,氧气含量的检测十分必要。Frish等^[114]设计了一种TDLAS系统,探枪固定在油罐顶端测量余空层氧气含量,如图15所示。其中,①~⑥为六个不同的储油罐。图16为探枪的结构。控制单元被安置在一个 $22\ \text{cm}\times 28\ \text{cm}\times 8\ \text{cm}$ 的盒子内,发射的激光束穿过测量区域并

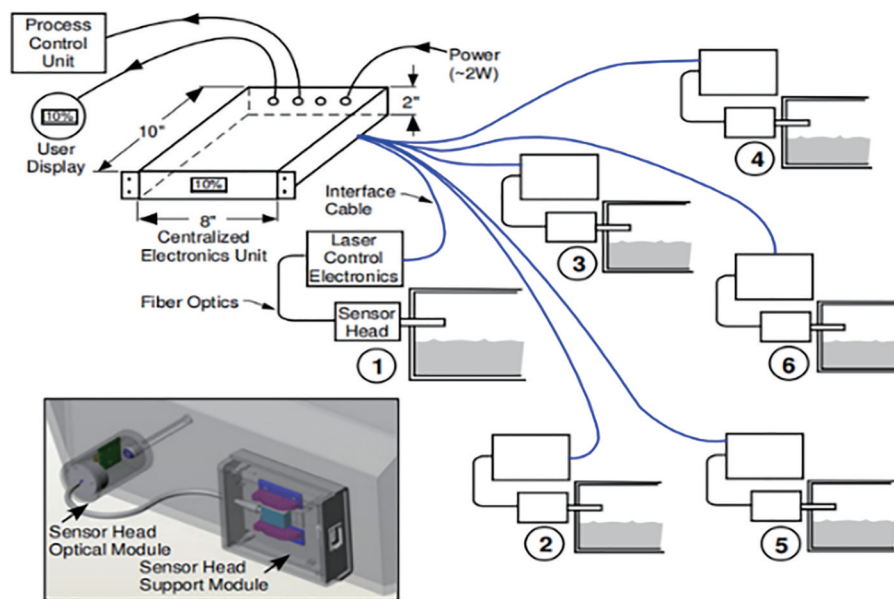
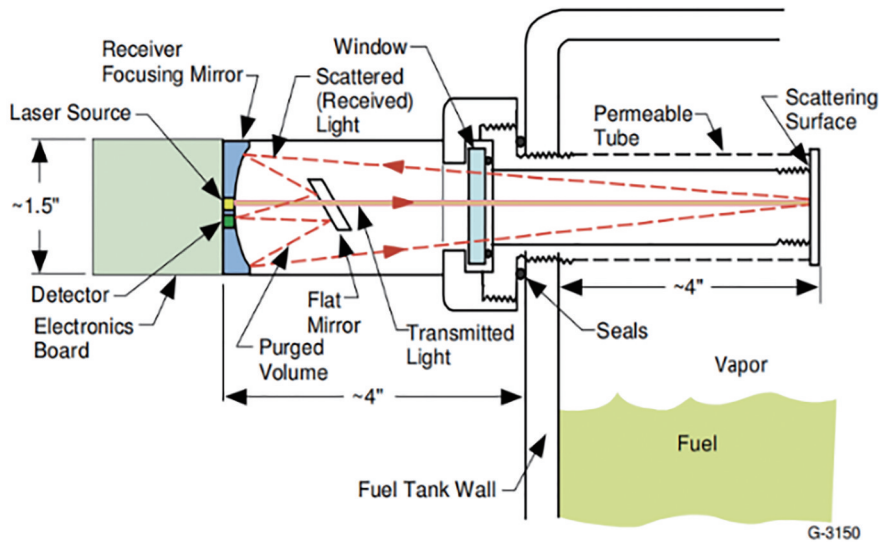


图 15 用于检测油罐顶端余空层氧气含量 TDLAS 系统^[114]

Fig. 15 TDLAS system for oxygen detection in the remaining empty layer at the top of oil tank^[114]

图 16 TDLAS 系统中探枪的结构^[114]Fig. 16 Structure of the detector gun in the TDLAS system^[114]

照射在远端的扩散目标上,被目标散射的光携带有关信息返回到探测器,进而分析光谱吸光度。阎杰等^[115]介绍了一种应用在工业现场的氧气检测仪,并带有正压防爆保护系统,使仪器能在危险爆炸场合使用。在实验室模拟烟道测量中的氧气含量,结合波长调制技术测量的氧气体积分数线性误差为 1.08%、拟合线性相关度大于 99.9%。刘海生等^[116]利用 TDLAS 对丁二烯中的含氧量进行测量,测量结果的标准偏差只有 0.18%。

基于 TDLAS 的氧气检测仪器现已非常成熟,国内外制造的厂家也非常多。驰骋电气^[117]型号为 QB2000N 的氧气检测变送器,可实时显示氧气的体积分数,检测量程为 0%~30%,精确度可达到 0.1%,响应时间不大于 20 s。安帕尔^[118]氧气传感器的量程可以在 0 至 1、2、5、100、5000 $\times 10^{-6}$ 之间任意定制,精确度可达到 3%FS(FS 为精度和满量程的百分比),响应时间为 3~20 s,且该设备可以将氧气的体积分数通过无线方式(WIFI、Zigbee、LORA、433M、800M、GPRS/3G/4G)传输到对应的无线信号接收设备(简称为无线接收器),再送到 PLC、DCS、报警控制主机等上位机进行统一显示、管理和控制。蓝月测控^[119]MIC911-O2 防爆型氧气检测变送器具有高安全性、可靠性和稳定性,可应用于石油工业现场,且其量程可以任意定制,精确度达到 0.01%,响应时间不大于 15 s。汉遥电子^[120]在线式氧气探测器采用智能化气体传感器的探测器整体为防爆结构,灵敏度及精度较高。探测器通过气体报警控制器及监控管理软件在电脑上显示气体的实时体积分数,也可以通过选配的无线模块将实时监测数据和报警状态传到安全控制中心,该设备的量程在 0%VOL~25%VOL、0%VOL~30%VOL、0%VOL~100%VOL(VOL 为体积分数)、0~5000 \times

10^{-6} 、0~10000 $\times 10^{-6}$ 之间可选,准确度小于等于 $\pm 3\%$ FS,最低检测限可达 10^{-6} ,响应时间不大于 20 s。

5.2 石油工业中水蒸气的检测

水分是天然气中重要的污染源之一,在天然气的净化处理以及传输的各个阶段都需要实时监测水含量,过多的水会导致管道中水化物的形成或腐蚀管道,因此,需要对干燥前后天然气中的水进行量化。刘翔等^[121]通过 TDLAS 以及 SpectraSensors 公司研发的新型分析仪测量天然气中的水和硫化氢气体含量。该分析仪利用 WMS 技术,测量透射激光信号在二倍频处的分量,从而屏蔽在测量带宽范围外来自激光器、光电传感器及气体流动的噪声,显著提高了系统的信噪比、敏感度和准确性。Nwabob 等^[122]研制了一种新型 TDLAS 传感器,可以测量甲烷、乙烷、丙烷、低浓度二氧化碳中水的绝对浓度。实验使用 2.7 μm 的 DFB 激光器通过高压单通气体池测量 0.31~25000 mmol/mol 范围内的水含量,在 87 mmol/mol 条件下的相对重复性为 0.26%(0.23 mmol/mol),在甲烷混合物中测定水的最大精度为 40 nmol/mol,时间分辨率为 100 s,系统的响应时间为 0.1 s。TDLAS 对于水的检测已经日趋成熟,但在石油工业中的微量水分检测还有很大的发展空间。

6 石油工业中的泄漏遥测和智能检测

石油工业现场中设备繁多复杂,这种工况下需要 TDLAS 检测系统是安全、便携的且符合人眼安全的。利用非合作目标后向散射光进行遥测的 b-TDLAS 具备高安全性被广泛应用于石化工业现场。

Jaworski 等^[123]使用甲烷和硫化氢位于 1654 nm 和 1575 nm 的吸收谱线,利用口径为 7.5 cm 的望远镜作为接收器,实现了两种气体的遥测,遥测距离为

10 m, 检测灵敏度分别为 10×10^{-6} m 和 200×10^{-6} m。丁武文等^[124]为提高遥测灵敏度,在测量光路中插入参考气池,增强低浓度情况下的吸收峰辨识能力,提高了甲烷浓度遥测信号的信噪比。用口径为 15 cm 的非涅耳透镜在遥测距离为 10 m 和 20 m 时,对甲烷的检测灵敏度分别为 5×10^{-6} m 和 16×10^{-6} m。Frish 等^[125]开发了一种手持式远程甲烷泄漏检测仪,如图 17 所示。用近红外输出功率为 10 mW 的激光器,能在 30 m 的范围内检测出 10^{-6} m 量级的甲烷。通过插入掺铒光纤放大器(EDFA)将激光输出功率提高约 500 倍(功率约为 5 W)并增加回波接收孔径,可将对峙距离扩展到 3000 m。但该系统不符合人眼安全标准,且系统复杂、成本和功耗高。因此,该团队又研制了小型化、低成本、可电池供电的 b-TDLAS 传感器,其结构如图 18 所示。将该传感器装载到小型四旋翼 UAV 上,可用于监测垃圾填埋厂的甲烷排放^[126]。

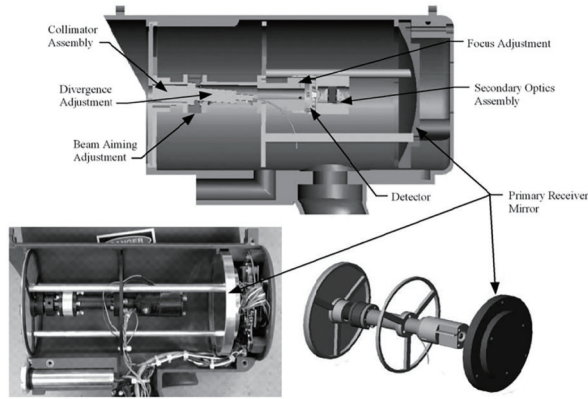


图 17 一种手持式远程甲烷泄漏检测仪^[125]

Fig. 17 A handheld remote methane leak detector^[125]



图 18 部署在 UAV 上的 RMLD^[126]

Fig. 18 RMLD deployed on UAV^[126]

近年来,UAV 装载小型化的 RMLD 被用来研究甲烷的无组织排放,进一步定位排放位置并量化排放率^[127]。Diaz 等^[128]提出用 $7.7 \mu\text{m}$ 脉冲 QCL 对甲烷和一

氧化二氮泄漏进行遥测,在 45 m 的遥测范围内对甲烷的不确定度为 9.3%,归一化灵敏度为 $30 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$,对一氧化二氮的不确定度为 3.1%,归一化灵敏度为 $3.3 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。但基于 QCL 的 b-TDLAS 泄漏检测系统成本高、功耗大,很难进行小型化,不适合装载到移动机器人或 UAV 上。

Hernandez 等^[129-130]将 b-TDLAS 传感器装载到移动机器人,发展了机器人辅助气体层析成像技术,可用于气体泄漏源的定位,其结构如图 19 所示。但该技术的定位精度不高(约为 5 m),特别是对于室外环境下的检测依赖于环境地图的构建和激光束投影的角度和数目,气体分布成像过程复杂,耗时较长,不适合管道泄漏的巡检。

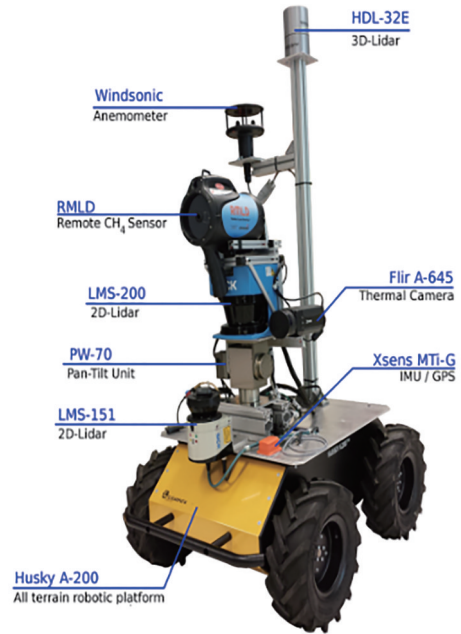


图 19 结合机器人平台“Gasbot”与 RMLD 的装置^[129-130]

Fig. 19 Device combining the robot platform “Gasbot” with RMLD^[129-130]

综上所述,目前虽然已有将 b-TDLAS 传感器装载到移动机器人和 UAV 上进行泄漏检测和定位的研究,但仅限于被动的、机械式的安装和应用,即通过控制移动机器人和 UAV 的姿态改变激光扫描的角度,不能主动、智能识别被测目标(如输气管道),从而沿被测目标进行高效智能的泄漏巡检并给出泄漏点的准确位置。当前研究与实际需求之间存在的问题:1) 目前还没有多组分同时测量的单端式 b-TDLAS 遥测传感器,而对于石油仓储和管道运输领域,多组分气体同时检测是非常必要的;2) 对室外的管道气体泄漏点定位还没有自动化、智能化的解决方案。因此,不断完善 TDLAS 传感器与人工智能技术,实现石油工业园区等目标区域的智能巡检是未来非常重要的研究方向之一。石油工业中常见的气体检测应用情况如表 2 所示。

表 2 TDLAS 在石油工业中的应用情况汇总
Table 2 Summary of TDLAS applications in petroleum industry

| Target gas | Detection band / μm | Detection scheme | Detection component | Detection limit | Detection accuracy | Optical path / m | Reference | |
|---------------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------|---|---------------------|------------------|-----------|------|
| CH_4 | 1.653 | non-cooperative target telemetry | single | 50×10^{-6} m | — | 20.0 | [42] | |
| | 1.651 | open optical path | | 2.0×10^{-6} $\text{Hz}^{-1/2}$ | — | 0.1 | [43] | |
| | 1.653 | gas cell | | 10×10^{-6} | — | 2.0 | [44] | |
| | 1.650 | non-cooperative target telemetry | | 5×10^{-6} m | 50% | 15.0 | [45] | |
| C_2H_6 | 1.653 | | single | — | — | — | [57] | |
| | | | | — | — | 38.4 | [58] | |
| | 3.360 | gas cell | | 740×10^{-12} | — | 57.6 | [59] | |
| | 3.340 | | | 299×10^{-12} | — | 54.6 | [60] | |
| | 1.653 | | | — | 4.8% | — | [61] | |
| | 3.337 | non-cooperative target telemetry | | 2.4×10^{-12} | — | — | [62] | |
| C_3H_8 | 1.684 | | multiple | — | — | — | [63] | |
| | 1.686 | | single | — | — | — | [64] | |
| | | gas cell | | 3×10^{-6} m | — | 0.2 | [65] | |
| | 3.370 | | multiple | — | — | — | [69] | |
| C_4H_{10} | 1.686 | | single | 0.6×10^{-6} | — | — | [66] | |
| | 3.370 | | multiple | — | — | — | [71] | |
| C_2H_4 | 1.621 | | multiple | 40×10^{-6} m | 20×10^{-6} | 100.0 | [72] | |
| | 3.267 | | | 53×10^{-9} | — | 3.3 | [79] | |
| | 3.356 | open optical path | single | 96×10^{-9} | — | 29.9 | [78] | |
| | 1.625 | | | — | — | — | [76] | |
| | | | | multiple | — | 5% | 5.0 | [74] |
| | 1.626 | | single | 6.6×10^{-6} | 1.135% | — | [81] | |
| C_2H_2 | 1.530 | | | — | — | 76.0 | [80] | |
| | 1.590 | open optical path | multiple | 4.9×10^{-6} | — | 10.0 | [81] | |
| | 1.520 | | | — | — | — | [83] | |
| | 1.530 | | | 50×10^{-6} m | 40×10^{-6} | 100.0 | [77] | |
| | 1.520 | gas cell | single | 0.3×10^{-6} | — | 80.0 | [84] | |
| | 3.026 | | single | 540×10^{-9} | — | 0.3 | [85] | |
| H_2S | | | | 1×10^{-6} | 0.3% | 20.0 | [86] | |
| | 1.578 | | | 224×10^{-9} | — | 56.7 | [90] | |
| | 1.590 | | multiple | — | — | 30.0 | [95] | |
| | 1.569 | | | — | — | 20.0 | [96] | |
| | 1.578 | | | 1.2×10^{-6} | — | 30.0 | [98] | |
| | 1.580 | | | 15×10^{-6} m | — | 120 | [89] | |
| | 1.578 | gas cell | single | 0.14×10^{-6} | — | 15.0 | [93] | |
| | 1.575 | | multiple | 42×10^{-6} m | — | 5.0 | [88] | |
| | 1.578 | | | 60×10^{-9} | — | 29.3 | [92] | |
| | 8.000 | | single | $79 \mu\text{g}/\text{m}^3$ | — | 1.0 | [91] | |
| CO | | | | 150×10^{-9} | — | 100.0 | [97] | |
| | 1.578 | | multiple | 14×10^{-6} | — | — | [104] | |
| | 1.566 | | single | 0.25×10^{-6} | — | 56.7 | [101] | |

续表

| Target gas | Detection band / μm | Detection scheme | Detection component | Detection limit | Detection accuracy | Optical path /m | Reference |
|----------------------|--------------------------------|----------------------------------|---------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------------|-----------|
| | 4.560 | gas cell | multiple | 1.98×10^{-9} | 0.22×10^{-12} | 36.0 | [106] |
| | 4.800 | | | — | $0.5 \mu\text{mol/mol}$ | 76.0 | [107] |
| | 2.330 | | single | $40 \times 10^{-6} \text{ m}$ | — | — | [108] |
| | | | | 1.18×10^{-6} | — | 14.5 | [109] |
| | | | multiple | 0.58×10^{-6} | — | 14.5 | [110] |
| | | | | single | 0.2×10^{-6} | — | 20.0 |
| O_2 | 0.760 | non-cooperative target telemetry | | $2050 \times 10^{-6} \text{ m}$ | — | — | [114] |
| H_2O | 1-3 | non-cooperative target telemetry | | 0.2×10^{-6} | — | — | [121] |
| | 2.7 | gas cell | multiple | 0.31 mmol/mol | 40 nmol/mol | 4.0 | [122] |

7 结 论

TDLAS 技术随着激光技术和检测技术的发展而发展,未来激光器技术的发展定会给 TDLAS 带来广阔的应用前景。石油工业作为环保安全首要提及的对象,TDLAS 在石油工业中气体检测方面一定会迅猛发展。未来以下研究方向非常值得关注。

目前的 TDLAS 系统大多基于近红外波段的激光器,体积较小,但通常只能实现单一组分的检测,其检测灵敏度和精度等性能有待提高。而中红外激光技术的发展为人们提供了新的解决思路。石油工业中感兴趣的气体基频吸收大多位于中红外波段,如碳氢化合物,其中红外波段($3 \sim 4 \mu\text{m}$)的吸收强度比近红外波段($1.6 \mu\text{m}$)高 2 个数量级,为实现高检测灵敏度和精度奠定了基础。中红外 EC-QCL 的可调谐范围宽,能同时覆盖多个气体组分的吸收峰,有利于实现多组分的同时检测。但目前中红外 TDLAS 系统体积较大、造价高、功耗相对较大,不利于便携式或手持式的检测应用。因此,研发体积小、功耗低的中红外 TDLAS 系统是今后发展的方向之一。

大范围非合作目标式遥测技术。在石油开采、油气传输、存储或石化工业园区中,需对整个敏感区域中标志性气体(如硫化氢、甲烷)的泄漏进行实时监测。监测半径通常为几百米甚至几千米,而目前常用的手持/便携式非合作目标 TDLAS 系统的遥测距离通常只有 $10 \sim 20 \text{ m}$ 。进一步研究非合作目标式遥测技术,如将外差检测技术与 TDLAS 相结合,增强微弱回波的探测能力,拓宽遥测范围,是未来的研究方向之一。此外,增强遥测系统的环境适应性,解决全地形、全天候、高准确度的预警问题,也是亟需研究的热点。

智能化的 TDLAS 系统。复杂的石油工业现场中对危险气体泄漏的巡检,需要检测设备满足无接触、远程控制、实时、智能等一系列要求^[131]。因此,将先进的 TDLAS 非合作目标遥测技术与移动机器人^[132-134]或 UAV^[135-137]相结合,实现特定场景(如大型工业园区、开采现场等恶劣工况环境)下的危险气体泄漏检测、预警

和定位成为当下的热门研究领域。当前的电子鼻大都基于传统的金属氧化物气体传感器或其他电化学式传感器/阵列。激光传感器具有特异性强、灵敏度高、响应速度快、可远距离遥测、可多参量同时测量、可空间分布测量等优势,与移动机器人或 UAV 相结合,可用于危险区域巡检、野外探测等领域,已成为新一代机器嗅觉发展的主要方向之一。研究开发模仿人工巡检过程的智能气体泄漏检测定位系统,不仅能大量节省人力资源,降低人力成本,且能使系统搭载到移动机器人或 UAV 上用于危险或恶劣环境下的智能检测,具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 胡亚东. 20 世纪中国学术大典-化学[M]. 福州: 福建教育出版社, 2005.
Hu Y D. The 20th Century Chinese academic classic-chemistry[M]. Fuzhou: Fujian Education Press, 2005.
- [2] 窦广录. 基于石油化工安全和环保问题的探究[J]. 石化技术, 2018, 25(10): 309-310.
Dou G L. Research based on petrochemical safety and environmental protection issues[J]. Petrochemical Industry Technology, 2018, 25(10): 309-310.
- [3] 张鑫. 石油化工企业油品储运过程中的安全环保问题及对策[J]. 化工管理, 2020, 555(12): 112-113.
Zhang X. Safety and environmental protection problems and countermeasures in the process of oil storage and transportation in petrochemical enterprises[J]. Chemical Management, 2020, 555(12): 112-113.
- [4] Lackner M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries-a review[J]. Reviews in Chemical Engineering, 2007, 23(2): 65-147.
- [5] 董凤忠, 阚瑞峰, 刘文清, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术及其在大气质量监测中的应用[J]. 量子电子学报, 2005, 22(3): 315-325.
Dong F Z, Kan R F, Liu W Q, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopic technology and its applications in air quality monitoring[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2005, 22(3): 315-325.
- [6] 王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 等. 可调谐二极管吸收光谱痕量气体浓度算法的研究[J]. 光学技术, 2006, 32(5):

- 717-719, 722.
- Wang X M, Zhang Y J, Liu W Q, et al. Study on the arithmetic of trace gas concentration based on tunable diode absorption spectroscopy[J]. *Optical Technique*, 2006, 32(5): 717-719, 722.
- [7] Wang Z H, Fu P F, Chao X. Laser absorption sensing systems: challenges, modeling, and design optimization [J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(13): 2723-2750.
- [8] Carlisle C B, Cooper D E. Tunable diode laser frequency modulation spectroscopy through an optical fiber: high-sensitivity detection of water vapor[J]. *Applied Physics Letters*, 1990, 56(9): 805-807.
- [9] Bomse D S, Stanton A C, Silver J A. Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser[J]. *Applied Optics*, 1992, 31(6): 718-731.
- [10] Werle P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1998, 54(2): 197-236.
- [11] Li C L, Shao L G, Meng H Y, et al. High-speed multipass tunable diode laser absorption spectrometer based on frequency-modulation spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2018, 26(22): 29330-29339.
- [12] Du Z H, Gao H, Cao X H. Direct high-precision measurement of the effective optical path length of multipass cell with optical frequency domain reflectometer[J]. *Optics Express*, 2016, 24(1): 417-426.
- [13] 何启欣. 基于红外激光吸收光谱技术的气体检测系统研究[D]. 长春: 吉林大学, 2018: 25-36.
- He Q X. Research on gas detection system based on infrared laser absorption spectroscopy technique[D]. Changchun: Jilin University, 2018: 25-36.
- [14] Shen C, Zhang Y J, Ni J Z. Compact cylindrical multipass cell for laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(9): 91201-91205.
- [15] Mohamed T, Zhu F, Chen S, et al. Multipass cell based on confocal mirrors for sensitive broadband laser spectroscopy in the near infrared[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(29): 7145-7151.
- [16] Kühnreich B, Höh M, Wagner S, et al. Direct single-mode fibre-coupled miniature White cell for laser absorption spectroscopy[J]. *The Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(2): 023111.
- [17] Ren W, Jiang W Z, Tittel F K. Single-QCL-based absorption sensor for simultaneous trace-gas detection of CH₄ and N₂O[J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(1): 245-251.
- [18] Liu K, Wang L, Tan T, et al. Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 1000-1005.
- [19] Ofner J, Krüger H U, Zetzsch C. Circular multireflection cell for optical spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(26): 5001-5004.
- [20] Manninen A, Tuzson B, Looser H, et al. Versatile multipass cell for laser spectroscopic trace gas analysis[J]. *Applied Physics B*, 2012, 109(3): 461-466.
- [21] 刘海, 陈灿灿, 张文, 等. 基于光子晶体光纤四波混频效应的甲烷传感测量[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(19): 191203.
- Liu H, Chen C C, Zhang W, et al. Methane sensing measurement based on photonic crystal fiber four-wave mixing effect[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(19): 191203.
- [22] Jouy P, Mangold M, Tuzson B, et al. Mid-infrared spectroscopy for gases and liquids based on quantum cascade technologies[J]. *The Analyst*, 2014, 139(9): 2039-2046.
- [23] Knox D A, King A K, McNaghten E D, et al. Novel utilisation of a circular multi-reflection cell applied to materials ageing experiments[J]. *Applied Physics B*, 2015, 119(1): 55-64.
- [24] 张立芳, 王飞, 蔚昊, 等. 基于波长调制的数字滤波技术的降噪研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(7): 0730001.
- Zhang L F, Wang F, Wei H, et al. Denoising of digital filtering based on wavelength modulation spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(7): 0730001.
- [25] Xiong B, Du Z H, Liu L, et al. Hollow-waveguide-based carbon dioxide sensor for capnography[J]. *Chinese Optics Letters*, 2015, 13(11): 111201-111204.
- [26] Tütüncü E, Nägele M, Fuchs P, et al. iHWG-ICL: methane sensing with substrate-integrated hollow waveguides directly coupled to interband cascade lasers [J]. *ACS Sensors*, 2016, 1(7): 847-851.
- [27] Gayraud N, Kornaszewski U W, Stone J M, et al. Mid-infrared gas sensing using a photonic bandgap fiber[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(9): 1269-1277.
- [28] 邓瑶, 唐雯, 李峥辉, 等. 基于直接吸收峰峰值标定的气体浓度反演方法研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(3): 0330002.
- Deng Y, Tang W, Li Z H, et al. Gas concentration inversion method based on calibration of direct absorption peak value[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(3): 0330002.
- [29] 李金义, 杜振辉, 王瑞雪, 等. 空芯光波导在光谱气敏检测中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(7): 2259-2266.
- Li J Y, Du Z H, Wang R X, et al. Applications of hollow waveguide in spectroscopic gas sensing[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(7): 2259-2266.
- [30] Du Z H, Zhang S, Li J Y, et al. Mid-infrared tunable laser-based broadband fingerprint absorption spectroscopy for trace gas sensing: a review[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(2): 338-371.
- [31] Tao L, Sun K, Miller D J, et al. Low-power, open-path mobile sensing platform for high-resolution measurements of greenhouse gases and air pollutants[J]. *Applied Physics B*, 2015, 119(1): 153-164.
- [32] McHale L E, Martinez B, Miller T W, et al. Open-path cavity ring-down methane sensor for mobile monitoring

- of natural gas emissions[J]. *Optics Express*, 2019, 27(14): 20084-20097.
- [33] Sun K, Tao L, Miller D J, et al. On-road ammonia emissions characterized by mobile, open-path measurements [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, 48(7): 3943-3950.
- [34] Tuzson B, Graf M, Ravelid J, et al. A compact QCL spectrometer for mobile, high-precision methane sensing aboard drones[J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2020, 13(9): 4715-4726.
- [35] Li J Y, Yu Z W, Du Z H, et al. Standoff chemical detection using laser absorption spectroscopy: a review [J]. *Remote Sensing*, 2020, 12(17): 2771-2815.
- [36] Cui X J, Dong F Z, Zhang Z R, et al. Environmental application of high sensitive gas sensors with tunable diode laser absorption spectroscopy[M]//Green electronics. London: InTech, 2018.
- [37] Kubicki J, Mlynczak J, Kopczyński K. Remote detection of heterogeneously spread alcohol vapors in the cabins of moving vehicles[J]. *Journal of Applied Remote Sensing*, 2019, 13: 044522.
- [38] Capitán-Vallvey L F, Palma A J. Recent developments in handheld and portable optosensing: a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2011, 696(1/2): 27-46.
- [39] van Well B, Murray S, Hodgkinson J, et al. An open-path, hand-held laser system for the detection of methane gas[J]. *Journal of Optics A: Pure and Applied Optics*, 2005, 7(6): S420-S424.
- [40] Wu H P, Dong L, Yin X K, et al. Atmospheric CH₄ measurement near a landfill using an ICL-based QEPAS sensor with V-T relaxation self-calibration[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 297: 126753.
- [41] 刘朋. 天然气长输管道隧道激光泄漏监测系统[J]. *油气田地面工程*, 2016, 35(10): 64-66.
Liu P. Laser monitoring system design of gas leakage in long-distance transportation pipeline tunnel[J]. *Oil-Gas Field Surface Engineering*, 2016, 35(10): 64-66.
- [42] Gao X M, Fan H, Huang T, et al. Natural gas pipeline leak detector based on NIR diode laser absorption spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2006, 65(1): 133-138.
- [43] Zhang E J, Teng C C, van Kessel T G, et al. Field deployment of a portable optical spectrometer for methane fugitive emissions monitoring on oil and gas well pads[J]. *Sensors*, 2019, 19(12): 2707.
- [44] Bonow G, Kroll A. Gas leak localization in industrial environments using a TDLAS-based remote gas sensor and autonomous mobile robot with the Tri-Max method [C]//2013 IEEE International Conference on Robotics and Automation, May 6-10, 2013, Karlsruhe, Germany. New York: IEEE Press, 2013: 987-992.
- [45] Yang S T, Talbot R, Frish M, et al. Natural gas fugitive leak detection using an unmanned aerial vehicle: measurement system description and mass balance approach[J]. *Atmosphere*, 2018, 9(10): 383-405.
- [46] Strahl T, Herbst J, Lambrecht A, et al. Methane leak detection by tunable laser spectroscopy and mid-infrared imaging[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(15): C68-C75.
- [47] 禾赛科技. HS4000 甲烷检测仪[EB/OL]. [2021-02-04]. <https://www.hesaitech.com/zh/HS4000>.
HESAI. HS4000 methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <https://www.hesaitech.com/zh/HS4000>.
- [48] 汉威科技. HRLD100 甲烷检测仪[EB/OL]. <http://www.hanwei.cn/product/scsjgjwycy/>.
Hanwei. HRLD100 methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.hanwei.cn/product/scsjgjwycy/>.
- [49] 临沂市安福电子有限公司. FLT100 甲烷检测仪[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.zglyaf.com/84.html>.
Linyi Anfu Electronics Co., Ltd. FLT100 methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.zglyaf.com/84.html>.
- [50] 奥瑞德. ARD1000 甲烷检测仪[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.qdallred.com/productsny.aspx?oid=6&ProductsID=25&CatId=90>.
ALLRED. ARD1000 methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.qdallred.com/productsny.aspx?oid=6&ProductsID=25&CatId=90>.
- [51] 敢为科技. GW3020B 甲烷检测仪[EB/OL]. <http://www.gwllaser.com/html/qitichuangangqi/32.html>.
GAINWAY. GW3020B methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.gwllaser.com/html/qitichuangangqi/32.html>.
- [52] 创智众成. ZCB100 甲烷检测仪[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.sz-czcc.com/lm1/153.html>.
CZZC. ZCB100 methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <http://www.sz-czcc.com/lm1/153.html>.
- [53] 逸云天电子. MS600 甲烷检测仪[EB/OL]. https://www.yiyuntian.net/yiyuntian_Product_2057657161.html.
Eranntex. MS600 methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. https://www.yiyuntian.net/yiyuntian_Product_2057657161.html.
- [54] DOGTechnologies. RLGD100 甲烷检测仪[EB/OL]. [2021-02-04]. <https://www.dodtec.com/product/remote-methane-laser-detector/>.
- [55] CORWCON. Lmn methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <https://www.crowcon.com/products/portables/lmm-gen-2/>.
- [56] MSA. S-1012-1 methane detector[EB/OL]. [2021-02-04]. <https://www.msafety.com.cn/Fixed-Gas-%26-Flame-Detection/Gas-Detectors/Senscient-ELDS%E2%84%A2-Open-Path-Gas-Detector/p/000140001100001000>.
- [57] 樊宏, 高晓明, 王霞, 等. 便携式天然气泄漏遥感探测的研究[J]. *量子电子学报*, 2006, 23(4): 537-541.
Fan H, Gao X M, Wang X, et al. Study on portable remote sensor of methane leakage[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2006, 23(4): 537-541.
- [58] 王贵师, 蔡廷栋, 汪磊, 等. 基于 TDLAS 技术 1.65 μm 附近乙烷分子高分辨吸收光谱测量[J]. *大气与环境光学学报*, 2009, 4(1): 38-45.
Wang G S, Cai T D, Wang L, et al. Measurement of ethane spectrum with high resolution near 1.65 μm based on TDLAS[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2009, 4(1): 38-45.
- [59] Krzempek K, Jahjah M, Lewicki R, et al. CW DFB RT

- diode laser-based sensor for trace-gas detection of ethane using a novel compact multipass gas absorption cell[J]. *Applied Physics B*, 2013, 112(4): 461-465.
- [60] Li C L, Dong L, Zheng C T, et al. Compact TDLAS based optical sensor for ppb-level ethane detection by use of a 3.34 μm room-temperature CW interband cascade laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 232: 188-194.
- [61] He Y, Zhang Y J, You K, et al. Study on synchronous detection method of methane and ethane with laser absorption spectroscopy technology[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 10156: 101560R.
- [62] Ye W L, Zheng C T, Tittel F K, et al. A compact mid-infrared dual-gas $\text{CH}_4/\text{C}_2\text{H}_6$ sensor using a single interband cascade laser and custom electronics[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10111: 1011134.
- [63] Wang Y, Wei Y B, Liu T Y, et al. TDLAS detection of propane/butane gas mixture by using reference gas absorption cells and partial least square approach[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2018, 18(20): 8587-8596.
- [64] 赖思良, 王辉, 龚萍, 等. 基于近红外波段激光光谱吸收的丙烷探测研究[J]. *激光技术*, 2017, 41(2): 284-288.
Lai S L, Wang H, Gong P, et al. Research of propane detecting based on near-infrared laser spectral absorption [J]. *Laser Technology*, 2017, 41(2): 284-288.
- [65] Kluczynski P, Lundqvist S, Belahsene S, et al. Detection of propane using tunable diode laser spectroscopy at 3.37 μm [J]. *Applied Physics B*, 2012, 108(1): 183-188.
- [66] Rey J M, Fill M, Felder F, et al. Broadly tunable mid-infrared VECSEL for multiple components hydrocarbon gas sensing[J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(3): 935-939.
- [67] Jiang M, Wang X F, Wang J L, et al. Research on propane leak detection system and device based on mid infrared laser[J]. *Proceedings of SPIE*, 2017, 10464: 104641Y.
- [68] 楊瑞青, 李路, 江宇超. 带间级联激光器: 从原始概念到实际器件[J]. *物理学进展*, 2014, 34(4): 169-190.
Yang R Q, Li L, Jiang Y C. Interband cascade lasers: from original concept to practical devices[J]. *Progress in Physics*, 2014, 34(4): 169-190.
- [69] 张铭, 苗玉彬, 张舒. 丙丁烷 TDLAS 测量系统的吸收峰自动检测[J]. *半导体光电*, 2020, 41(1): 118-122.
Zhang M, Miao Y B, Zhang S. Automatic absorption peak determination in LPG detection system based on TDLAS[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2020, 41(1): 118-122.
- [70] 英华, 陈德培. 丁烷气用途的开发与探究[J]. *教学仪器与实验*, 2004(1): 30-31.
Ying H, Chen D P. Development and exploration of the use of butane gas[J]. *Teaching Instruments and Experiments*, 2004(1): 30-31.
- [71] Wang Y, Jiang T, Wei Y B, et al. TDLAS Detection of propane and butane gas over the near-infrared wavelength range from 1678 nm to 1686 nm[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2018, 1065: 252006.
- [72] 何启欣, 刘慧芳, 李彬, 等. 基于可调谐激光二极管吸收光谱的乙炔在线检测系统[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(11): 3501-3505.
- He Q X, Liu H F, Li B, et al. Online detection system on acetylene with tunable diode laser absorption spectroscopy method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(11): 3501-3505.
- [73] Pan W D, Zhang J W, Dai J M, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopy system for trace ethylene detection[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(10): 2875-2878.
- [74] 潘卫东, 张佳薇, 戴景民, 等. 利用可调谐半导体激光吸收光谱法在 1.626 μm 处实现乙烯和甲烷的同步检测[J]. *红外与毫米波学报*, 2013, 32(6): 486-490.
Pan W D, Zhang J W, Dai J M, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopy for simultaneous measurement of ethylene and methane near 1.626 μm [J]. *Journal of Infrared and Millimeter Waves*, 2013, 32(6): 486-490.
- [75] Wei Y B, Chang J, Lian J, et al. A coal mine multi-point fiber ethylene gas concentration sensor[J]. *Photonic Sensors*, 2015, 5(1): 67-71.
- [76] 梁博. 基于可调谐激光技术的煤矿用乙烯痕量气体检测系统研究[D]. 北京: 煤炭科学研究总院, 2017: 20-28.
Liang B. Determination of trace ethylene in coal mine based on tunable laser technology research on gas detection[D]. Beijing: China Coal Research Institute, 2017: 20-28.
- [77] 孙鹏帅, 张志荣, 李俊, 等. 开放式天然气泄漏甲烷气体检测技术研究[J]. *光学与光电技术*, 2016, 14(5): 62-67.
Sun P S, Zhang Z R, Li J, et al. Research on natural gas leakage monitoring technology based on the open-path measurement technique of methane[J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2016, 14(5): 62-67.
- [78] Tanaka K, Akishima K, Sekita M, et al. Measurement of ethylene in combustion exhaust using a 3.3- μm distributed feedback interband cascade laser with wavelength modulation spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(8): 1-8.
- [79] Li J Y, Du Z H, Zhang Z Y, et al. Hollow waveguide-enhanced mid-infrared sensor for fast and sensitive ethylene detection[J]. *Sensor Review*, 2017, 37(1): 82-87.
- [80] 刘泉, 林海燕. 光纤乙炔气体检测系统的研究[J]. *传感器技术*, 2003, 22(4): 15-17.
Liu Q, Lin H Y. Study of optical fiber detection system of acetylene gas[J]. *Journal of Transducer Technology*, 2003, 22(4): 15-17.
- [81] Mu Y, Hu T L, Gong H, et al. A trace C_2H_2 sensor based on an absorption spectrum technique using a mid-infrared interband cascade laser[J]. *Micromachines*, 2018, 9(10): 530-540.
- [82] Sun H Y, Ma Y F, He Y, et al. Highly sensitive acetylene detection based on a compact multi-pass gas cell and optimized wavelength modulation technique[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2019, 102: 103012.
- [83] Liu N W, Deng H, He T B, et al. Measurements of new absorption lines of acetylene at 1.53 μm using a tunable

- diode laser absorption spectrometer[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 186: 1-7.
- [84] 王彪, 范兴龙, 戴童欣, 等. 用于乙炔气体检测的卡尔曼滤波式激光温控系统[J]. *激光杂志*, 2019, 40(6): 10-13.
Wang B, Fan X L, Dai T X, et al. Laser temperature control system for acetylene detection based on Kalman filter[J]. *Laser Journal*, 2019, 40(6): 10-13.
- [85] Wang B, Lu H F, Chen C, et al. Near-infrared C₂H₂ detection system based on single optical path time division multiplexing differential modulation technique and multi-reflection chamber[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(13): 2637-2648.
- [86] He Q X, Zheng C T, Liu H F, et al. Performance improvement of a near-infrared acetylene sensor system by reducing residual amplitude modulation[J]. *Laser Physics*, 2017, 27(5): 055702.
- [87] 李国林, 袁子琪, 季文海. 应用于油田伴生气 H₂S 气体检测实验研究[J]. *红外与激光工程*, 2019, 48(8): 0813005.
Li G L, Yuan Z Q, Ji W H. Experimental research on the detection of H₂S gas in oil field associated gas[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(8): 0813005.
- [88] Weldon V, O'Gorman J, Phelan P, et al. H₂S and CO₂ gas sensing using DFB laser diodes emitting at 1.57 μm [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995, 29(1/2/3): 101-107.
- [89] Xia H, Liu W Q, Zhang Y J, et al. An approach of open-path gas sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Optics Letters*, 2008, 6(6): 437-440.
- [90] Xia H, Dong F Z, Wu B, et al. Sensitive absorption measurements of hydrogen sulfide at 1.578 μm using wavelength modulation spectroscopy[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(3): 034204.
- [91] Song L M, Liu L W, Yang Y G, et al. An optical sensor for hydrogen sulfide detection in open path using WMS-2f/1f technique[J]. *Optoelectronics Letters*, 2016, 12(6): 465-468.
- [92] Tian X, Cao Y, Chen J J, et al. Hydrogen sulphide detection using near-infrared diode laser and compact dense-pattern multipass cell[J]. *Chinese Physics B*, 2019, 28(6): 063301.
- [93] Guo Y C, Qiu X B, Li N, et al. A portable laser-based sensor for detecting H₂S in domestic natural gas[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2020, 105: 103153.
- [94] 胡雪蛟, 莫小宝, 青绍学, 等. 天然气中硫化氢的激光吸收光谱法在线分析[J]. *天然气工业*, 2015, 35(6): 99-103.
Hu X J, Mo X B, Qing S X, et al. Online analysis of H₂S in natural gas based on laser absorption spectroscopy technology[J]. *Natural Gas Industry*, 2015, 35(6): 99-103.
- [95] 杨雅涵, 李国林, 李小鹏, 等. 基于 TDLAS 技术的天然气中痕量硫化氢分析的 PLS 算法应用[J]. *光子学报*, 2017, 46(2): 0230002.
Yang Y H, Li G L, Li X P, et al. Partial least squares algorithm application in TDLAS based trace H₂S analyses in natural gas[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(2): 0230002.
- [96] 吕晓翠, 李国林, 李晗, 等. 基于特征提取的极限学习机算法在可调谐二极管激光吸收光谱学中的应用[J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911013.
Lü X C, Li G L, Li H, et al. Application of feature-extraction-based extreme learning machine algorithm in tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911013.
- [97] Moser H, Pölz W, Waclawek J P, et al. Implementation of a quantum cascade laser-based gas sensor prototype for sub-ppmv H₂S measurements in a petrochemical process gas stream[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2017, 409(3): 729-739.
- [98] Mahajan S, Jagtap S. Metal-oxide semiconductors for carbon monoxide (CO) gas sensing: a review[J]. *Applied Materials Today*, 2020, 18: 100483.
- [99] 顾安忠, 石玉美, 汪荣顺. 中国液化天然气的发展[J]. *石油化工技术经济*, 2004, 20(1): 1-7.
Gu A Z, Shi Y M, Wang R S. The development of China's Liquefied natural gas[J]. *Techno-Economics in Petrochemicals*, 2004, 20(1): 1-7.
- [100] 国家质量监督检验检疫总局. 石油化工可燃气体和有毒气体检测报警设计标准: GB/T 50493—2019[S]. 北京: 中国标准出版社, 2019.
General Administration of Quality Supervision, Inspection and Quarantine of the People's Republic of China. Design standard for detection and alarm of combustible and toxic gases in petrochemical industry: GB/T 50493—2019[S]. Beijing: Standards Press of China, 2019.
- [101] 夏滑, 吴边, 张志荣, 等. 近红外波段 CO 高灵敏检测的稳定性研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(21): 214208.
Xia H, Wu B, Zhang Z R, et al. Stability study on high sensitive CO monitoring in near-infrared[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(21): 214208.
- [102] Güllük T, Wagner H E, Slemr F. A high-frequency modulated tunable diode laser absorption spectrometer for measurements of CO₂, CH₄, N₂O, and CO in air samples of a few cm³[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1997, 68(1): 230-239.
- [103] Wienhold F G, Fischer H, Hoor P, et al. TRISTAR-a tracer in situ TDLAS for atmospheric research[J]. *Applied Physics B*, 1998, 67(4): 411-417.
- [104] Li C L, Shao L G, Jiang L J, et al. Simultaneous measurements of CO and CO₂ employing wavelength modulation spectroscopy using a signal averaging technique at 1.578 μm[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(9): 1380-1387.
- [105] Shao L G, Fang B, Zheng F, et al. Simultaneous detection of atmospheric CO and CH₄ based on TDLAS using a single 2.3 μm DFB laser[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2019, 222: 117118.
- [106] Li J S, Parchatka U, Fischer H. Development of field-

- deployable QCL sensor for simultaneous detection of ambient N_2O and CO [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 182: 659-667.
- [107] 陈晨, 王彪, 李春光, 等. 采用 $4.8 \mu m$ 中红外量子级联激光器的痕量一氧化碳气体检测仪[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(3): 838-842.
Chen C, Wang B, Li C G, et al. A trace gas sensor using mid-infrared quantum cascaded laser at $4.8 \mu m$ to detect carbon monoxide[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(3): 838-842.
- [108] Sane A, Satija A, Lucht R P, et al. Simultaneous CO concentration and temperature measurements using tunable diode laser absorption spectroscopy near $2.3 \mu m$ [J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(1): 7-18.
- [109] Dang J M, Yu H Y, Song F, et al. An early fire gas sensor based on $2.33 \mu m$ DFB laser[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 92: 84-89.
- [110] Dang J M, Kong L J, Zheng C T, et al. An open-path sensor for simultaneous atmospheric pressure detection of CO and CH_4 around $2.33 \mu m$ [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2019, 123: 1-7.
- [111] Wang Z W, Li Y F, Zhang T T, et al. A sensitive and reliable carbon monoxide monitor for safety-focused applications in coal mine using a $2.33-\mu m$ laser diode[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2020, 20(1): 171-177.
- [112] Grishkanich A S, Bepalov V G, Bogoslovsky S A, et al. Laser sensor for airborne prospecting method of oil & gas deposits[C]//2014 International Conference Laser Optics, June 30-July 4, 2014, St. Petersburg, Russia. New York: IEEE Press, 2014: 14545104.
- [113] Leng W X, Zhan H L, Ge L N, et al. Rapidly determining the principal components of natural gas distilled from shale with terahertz spectroscopy[J]. *Fuel*, 2015, 159: 84-88.
- [114] Frish M B, Laderer M C, Smith C J, et al. Cost-effective manufacturing of compact TDLAS sensors for hazardous area applications[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9730: 97300P.
- [115] 阎杰, 翟畅, 王晓牛, 等. 基于 TDLAS 的工业过程氧气分析仪[J]. *中国仪器仪表*, 2014(9): 67-71.
Yan J, Zhai C, Wang X N, et al. The industrial process oxygen analyzer based on TDLAS[J]. *China Instrumentation*, 2014(9): 67-71.
- [116] 刘海生, 邢龙春. 激光技术检测丁二烯中氧含量的应用研究[J]. *石油化工应用*, 2010, 29(9): 70-73.
Liu H S, Xing L C. Application study on laser technology for determination of oxygen in butadiene[J]. *Petrochemical Industry Application*, 2010, 29(9): 70-73.
- [117] 驰骋电器. QB2000N 氧气检测变送器[EB/OL]. [2021-02-05]. <https://www.cce-china.com/products/yq/732.html>.
CCDQ. QB2000N oxygen detection transmitter[EB/OL]. [2021-02-05]. <https://www.cce-china.com/products/yq/732.html>.
- [118] 安帕尔. 氧气传感器[EB/OL]. <http://www.empaer.com/gas/8083.html>.
Empaer. Oxygen sensor[EB/OL]. [2021-02-05]. <http://www.empaer.com/gas/8083.html>.
- [119] 蓝月测控. MIC911-O2 防爆型氧气检测变送器[EB/OL]. [2021-02-05]. <http://www.bmoon-tech.com/product-88668-112085-243012.html>.
Bluemoon. MIC911-O2 explosion proof oxygen detection transmitter[EB/OL]. [2021-02-05]. <http://www.bmoon-tech.com/product-88668-112085-243012.html>.
- [120] 汉遥电子. 在线式氧气探测器[EB/OL]. [2021-02-05]. <http://www.tzhanyao.com/index.php?ac=show&classid=42&id=33>.
HANYAODZ. Online oxygen detector[EB/OL]. [2021-02-05]. <http://www.tzhanyao.com/index.php?ac=show&classid=42&id=33>.
- [121] 刘翔, 周欣, Feitisch A. 基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的天然气中微量水分和硫化氢含量的测量[C]//第 7 届中国在线分析仪器应用及发展国际论坛暨展览会论文集. 北京: 北京雄鹰国际展览有限公司, 2014: 333-342.
Liu X, Zhou X, Alfred F. Measurement of trace moisture and hydrogen sulfide content in natural gas based on tunable diode laser absorption spectroscopy technology[C]//Proceedings of the 7th China International Forum and Exhibition on the Application and Development of Online Analytical Instruments. Beijing: Beijing Xiongying International Exhibition Co., Ltd., 2014: 333-342.
- [122] Nwaboh J A, Pratzler S, Werhahn O, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopy sensor for calibration free humidity measurements in pure methane and low CO_2 natural gas[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(5): 888-900.
- [123] Jaworski P, Stachowiak D, Nikodem M. Standoff detection of gases using infrared laser spectroscopy[J]. *Proceedings of SPIE*, 2016, 9899: 98990Q.
- [124] 丁武文, 孙利群, 衣路英. 基于可调谐半导体激光器吸收光谱的高灵敏度甲烷浓度遥测技术[J]. *物理学报*, 2017, 66(10): 100702.
Ding W W, Sun L Q, Yi L Y. High sensitive scheme for methane remote sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2017, 66(10): 100702.
- [125] Frish M B, Wainner R T, Laderer M C, et al. Standoff and miniature chemical vapor detectors based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2010, 10(3): 639-646.
- [126] Frish M B, Wainner R T, Laderer M C, et al. Low-cost lightweight airborne laser-based sensors for pipeline leak detection and reporting[J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, 8726: 87260C.
- [127] Golston L, Aubut N, Frish M, et al. Natural gas fugitive leak detection using an unmanned aerial vehicle: localization and quantification of emission rate[J]. *Atmosphere*, 2018, 9(9): 333-350.
- [128] Diaz A, Thomas B, Castillo P, et al. Active standoff detection of CH_4 and N_2O leaks using hard-target backscattered light using an open-path quantum cascade laser sensor[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(5): 121-132.
- [129] Hernandez B V, Schaffernicht E, Stoyanov T, et al. Robot assisted gas tomography: an alternative approach

- for the detection of fugitive methane emissions[C]// Workshop on Robotic Monitoring at the Robotics Science and Systems (RSS) 2014, July 13, 2014, Berkeley, California. [S.l.: s.n.], 2014.
- [130] Arain M A, Cirillo M, Bennetts V H, et al. Efficient measurement planning for remote gas sensing with mobile robots[C]//2015 IEEE International Conference on Robotics and Automation, May 26-30, 2015, Seattle, WA, USA. New York: IEEE Press, 2015: 3428-3434.
- [131] 张静宇, 孙秉才, 冯兴, 等. 石油石化企业泄漏检测技术现状及前景[J]. 油气田环境保护, 2020, 30(2): 37-40, 61. Zhang J Y, Sun B C, Feng X, et al. Current status and prospects of leakage detection technology in petroleum and petrochemical enterprises[J]. Environmental Protection of Oil & Gas Fields, 2020, 30(2): 37-40, 61.
- [132] Bourne J R, Pardyjak E R, Leang K K. Coordinated Bayesian-based bioinspired plume source term estimation and source seeking for mobile robots[J]. IEEE Transactions on Robotics, 2019, 35(4): 967-986.
- [133] Monroy J, Gonzalez-Jimenez J. Towards odor-sensitive mobile robots[M]//Rapid automation: concepts, methodologies, tools and applications. Hershey: IGI Global, 2019: 1491-1510.
- [134] Dai X Y, Wang J Y, Meng Q H. An infotaxis-based odor source searching strategy for a mobile robot equipped with a TDLAS gas sensor[C]//2019 Chinese Control Conference (CCC), July 27-30, 2019. Guangzhou, China. New York: IEEE Press, 2019: 4492-4497.
- [135] Steiner J A, Bourne J R, He X, et al. Chemical-source localization using a swarm of decentralized unmanned aerial vehicles for urban/suburban environments[C]// Proceedings of ASME 2019 Dynamic Systems and Control Conference, October 8-11, 2019, Park City, Utah, USA. New York: ASME Press, 2019.
- [136] Hutchinson M, Liu C J, Chen W H. Source term estimation of a hazardous airborne release using an unmanned aerial vehicle[J]. Journal of Field Robotics, 2019, 36(4): 797-817.
- [137] Neumann P P, Kohlhoff H, Hüllmann D, et al. Aerial-based gas tomography-from single beams to complex gas distributions[J]. European Journal of Remote Sensing, 2019, 52(sup3): 2-16.