

激光与光电子学进展

可调谐二极管激光吸收光谱背景信号漂移修正研究

张敏^{1,2*}, 方健^{1,2}, 王勇^{1,2}, 莫文雄^{1,2}, 郝方舟^{1,2}, 杨帆^{1,2}, 林翔^{1,2}¹广东电网有限责任公司广州供电局, 广东 广州 510620;²中国南方电网公司中低压电气设备质量检验测试重点实验室, 广东 广州 510620

摘要 针对波长调制光谱技术中二次谐波背景信号漂移的问题, 将背景信号历史数据中与实测二次谐波信号相似的信号作为背景信号, 提出了一种气体体积分数反演方法。首先, 选用中心波长在 5.18 μm 附近的激光器, 搭建了 NO 体积分数测量系统, 并将 48 h 内测量的纯 N_2 背景信号作为历史数据构建背景信号库。然后, 在系统中通入 NO, 得到经过吸收的二次谐波信号并计算其与背景信号库中各背景信号的相关系数。最后, 扣除最大相关系数下的背景信号后反演气体的体积分数。对体积分数为 2.5×10^{-6} 的 NO 进行了 24 h 的监测, 结果表明, 该方法可将平均相对误差从修正前的 6.48% 提高到 3.84%。

关键词 光谱学; 可调谐二极管激光吸收光谱; 二次谐波信号漂移; Pearson 相关系数

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1330003

Research on Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy Background Signal Drift Correction

Zhang Min^{1,2*}, Fang Jian^{1,2}, Wang Yong^{1,2}, Mo Wenxiong^{1,2}, Hao Fangzhou^{1,2}, Yang Fan^{1,2},
Lin Xiang^{1,2}¹Guangdong Power Grid Co., Ltd., Guangzhou Power Supply Bureau, Guangzhou 510620, Guangdong, China;²Key Laboratory of Medium-Voltage and Low-Voltage Electric Equipment Inspection and Testing of China
Southern Power Grid, Guangzhou 510620, Guangdong, China

Abstract In this study, a gas volume fraction-inversion method is proposed to solve the drifting issue of the second harmonic background signal in the wavelength modulation spectroscopy technology. Here, the signal similar to the measured second harmonic signal in the background signal history data is taken as the background signal. First, a laser with a central wavelength of $\sim 5.18 \mu\text{m}$ is used to build a NO volume fraction measurement system and a background signal library is constructed using the pure N_2 background signal measured within 48 h as historical data. Subsequently, the NO is passed into the system, and the absorbed second harmonic signal and the correlation coefficient between it and each background signal in the background signal library is calculated. Finally, the volume fraction of the gas is retrieved after subtracting the background signal from the maximum correlation coefficient. The NO with a volume fraction of 2.5×10^{-6} is monitored for 24 h, and the results show that the method could decrease the average relative error from 6.48% before correction to 3.84%.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; second harmonic signal drift; Pearson correlation coefficient

1 引言

可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术具有选择性好、灵敏度高、响应速度快、非接触测量等优点, 被广泛用于连续排放监测和过程控制等领域的气体测

量^[1]。为了获得更低的检测下限, 人们提出了波长调制光谱(WMS)技术^[2]。先对波长进行高频调制, 再采用谐波检测技术测得吸收信号的二次谐波($2f$), 利用 $2f$ 峰值与气体体积分数之间的比例关系反演气体含量。

收稿日期: 2021-07-08; 修回日期: 2021-07-30; 录用日期: 2021-08-17

基金项目: 中国南方电网有限责任公司科技项目(GZHKJXM20180056)

通信作者: *ZhangM_scut@126.com

光学系统中存在的背景信号会对 $2f$ 信号造成干扰, 可通过从 $2f$ 信号中扣除背景信号的方法消除这种干扰^[3]。但背景信号在幅值和相位上都会发生无规则漂移, 给实时测量带来了更大的难度。在解决背景信号漂移方面, 袁松等^[4]研究了激光输出波长随环境温度的变化情况及其对光谱处理的定量影响, 并通过设计温度补偿电路消除了激光输出波长的漂移。陈昊等^[5]通过对半导体激光器进行控温封装, 实现了对激光器管壳的恒温控制, 有效消除了室温变化引起的背景信号漂移。Werle 等^[6]采用基于分子光谱中斯塔克效应的激光样品双调制技术抑制背景信号的漂移。Ruxton 等^[7-8]使用延时光纤消除背景信号, 并采用自动闭环反馈控制动态补偿缓慢的系统漂移。庞涛等^[9]分析了二次谐波信号的变化趋势, 并讨论了背景信号漂移引起的测量误差, 在背景噪声幅频特性不变的前提下, 利用最大互相关算法平移背景信号进行实时扣除, 但没有考虑背景噪声幅度和相位均发生无规则变化的情况。赵迎等^[10]通过改变激光器的电流使激光器出射波长范围移动到无吸收谱线区域, 并结合相关算法确定最佳背景谱线位置及对应的背景中心电流, 实时扣除此时的背景信号, 但该方法要求不同波长位置有相同的背景信号。张锐等^[11]提出了一种基于无吸收谱线区域检测谐波的背景消除方法, 通过改变激光器的工作温度, 并将发射波长调整至无吸收谱线区域, 利用标准背景信号搜索最佳背景位置, 实现了背景消除。邹丽昌等^[12]通过平移采样点搜索信噪比最优方法扣除 $2f$ 背景信号, 以抑制漂移, 但未考虑背景信号的幅度变化。

综上所述, 相比算法上的改进, 对硬件的改进可以更好地解决背景漂移问题, 但同时也会增加测量系统的成本和复杂度。因此, 本文提出了一种建立背景信号数据库搜索与实时 $2f$ 信号相似背景信号的方法。首先, 通过长时间测量无吸收纯 N_2 的 $2f$ 信号建立背景信号数据库。然后, 计算实时 $2f$ 信号与背景信号库中各信号的相关系数, 以找到最接近实时 $2f$ 信号的背景信号。最后, 从 $2f$ 信号中扣除找到的背景信号, 并用峰值反演目标气体的体积分数。该方法简单可行、无需增加其他设备, 且不用频繁更换气体, 可提高 WMS 技术的测量精度。

2 理论分析

2.1 基本原理

根据 Beer-Lambert 定律可知, 一束单色激光穿过气体, 其透射信号与入射信号的关系^[13]可表示为

$$I_t = I_0 \exp[-PSLx\varphi(v)], \quad (1)$$

式中, I_t 为透射激光的强度, I_0 为入射激光的强度, P 为被测气体的总压力, S 为吸收谱线的线强, 可通过分子光谱数据库 HITRAN 确定, L 为光程长度, x 为目标气

体的体积分数, $\varphi(v)$ 为线性函数, 表示被测气体吸收谱线的形状。

对于痕量气体的检测, 常采用波长调制技术, 设调制信号的频率为 f_m , 调制后激光输出的波长可表示为

$$v(t) = v_c + a \cos 2\pi f_m t, \quad (2)$$

式中, v_c 为调制的中心波长, a 为调制系数, f_m 为调制频率, t 为采样时间。调制的出射光强可表示为

$$I_0(t) = \bar{I}_0(v_c) + i_0 \cos(2\pi f_m t + \psi), \quad (3)$$

式中, \bar{I}_0 为在给定 v_c 下的平均激光强度, i_0 为激光强度的调制幅度, ψ 为激光强度和频率调制之间的相位差。 $v(t)$ 具有周期性, 则激光透射率 $\tau[v(t)]$ 的傅里叶展开式可表示为

$$\frac{I_t(t)}{I_0(t)} = \tau[v(t)] = \sum_{k=0}^{+\infty} H_k(v_c, a) \cos(2k\pi f_m t), \quad (4)$$

傅里叶系数 $H_k(v_c, a)$ 的函数表达式为

$$H_0(v_c, a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \tau(v_c + a \cos \theta) d\theta, \quad (5)$$

$$H_k(v_c, a) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \tau(v_c + a \cos \theta) \cos k\theta d\theta. \quad (6)$$

对于弱吸收, $\alpha(v) = PSLx\varphi(v) \ll 1$, 其透射率可表示为

$$\tau[v(t)] = \exp[-PSLx\varphi(v)] \approx [1 - PSLx\varphi(v)], \quad (7)$$

结合式(6), 得到

$$H_k(v_c, a) = -\frac{SPxL}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \varphi(v_c + a \cos \theta) \cos k\theta d\theta. \quad (8)$$

波长调制技术常用二次谐波进行信号测量, 式(8)中二次谐波的傅里叶系数为

$$H_2(v_c, a) = -\frac{SPxL}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \varphi(v_c + a \cos \theta) \cos 2\theta d\theta, \quad (9)$$

由于激光强度的调制作用, 经过锁相放大器的二次谐波不只有 $H_2(v_c, a)$, 其最终表达式^[14]为

$$S_2(v_c) = -\frac{i_0}{2} H_3(v_c, a) + \bar{I}_0(v_c) H_2(v_c, a) - \frac{i_0}{2} H_1(v_c, a). \quad (10)$$

在中心波长, 即吸收峰最高值处, $H_1(v_c, a) = H_3(v_c, a) = 0$, 此时 $2f$ 峰值为

$$S_{2f}(v_c) = \bar{I}_0(v_c) H_2(v_c, a) = -\frac{\bar{I}_0(v_c) SPxL}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \varphi(v_c + a \cos \theta) \cos 2\theta d\theta. \quad (11)$$

从式(11)可以发现, $2f$ 峰值与气体的体积分数 x 成正比, 使用标准气体标定就能利用二者间的比例关系反演气体的体积分数。在实际测量中, 激光器存在非线性强度调制, 即使在光程中没有目标气体的情况下, 二次谐波信号也不为零。此外, 电子设备的非线性、光学系统中的标准具、机械振动以及测量环境的变化等均会影响二次谐波信号, 可将这些混合在一起的额外干扰信号统称为二次谐波的背景信号, 从而将

式(10)中的二次谐波信号表示为

$$S_2(v_c) = S - S_{2\text{-background}}(v_c), \quad (12)$$

式中, $S_{2\text{-background}}(v_c)$ 为 $2f$ 信号的背景信号, 测量过程中将式(12)作为背景信号扣除。

2.2 相关系数法

观察长时间采集的信号发现, 由于额外不稳定干扰源的存在, 背景信号在幅度和相位上均会发生变化, 且随机性较大, 从而给体积分数测量带来了很大的不准确性, 如图 1 所示。对背景信号的分析发现, 背景信号有一定的复现性, 因此, 建立了背景信号数据库, 并在数据库中搜索实际测量时 $2f$ 信号的未吸收以及弱吸收部分, 找到最相近的背景信号作为实时背景信号进行扣除。

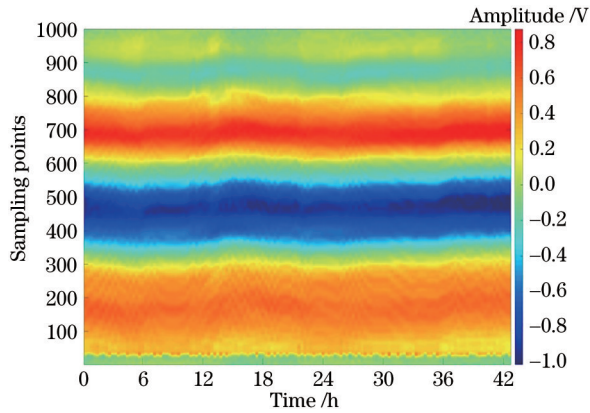


图 1 背景信号随时间的变化

Fig. 1 Background signal changes with time

Pearson 相关系数被广泛用来度量两个变量 X 和 Y 之间线性相关的强弱^[15]。信号相近的判断依据为两个

信号的 Pearson 相关系数最大, 样本相关系数 r 可表示为

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})(Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2 \cdot \sum_{i=1}^n (Y_i - \bar{Y})^2}}, \quad (13)$$

式中, $i = 1, \dots, n$ 为采样点序列, X 为背景库中的信号, \bar{X} 为所有采样点 X 的均值, Y 为测量的 $2f$ 信号弱吸收区域, \bar{Y} 为所有采样点 Y 的均值。 r 的取值范围在 $-1 \sim 1$ 之间, r 值越大, 表明 X 和 Y 之间的相关性越强。对背景库中的信号进行遍历计算 r , 选择 r 值最大的背景信号作为实时背景信号进行扣除, 并用扣除后的 $2f$ 信号反演气体体积分数。

3 实验设置

实验搭建的 NO 测量系统如图 2 所示。其中, 光源为分布反馈式连续波量子级联激光器 (DFB-CW-QCL), 激光波长在 $5.18 \mu\text{m}$ 附近。被调制的激光经过反射镜进入 20 m 光程长的气体池, 多次反射后进入中红外探测器, 光信号转变为电信号后输入锁相放大器对 $2f$ 信号进行解调, 再用 National Instruments 公司的数据采集卡采集解调后的 $2f$ 信号, 最后传输到计算机进行数据处理。用高纯度纯 N_2 (99.999%) 和体积分数为 10^{-5} 的 NO 气体配置不同体积分数的 NO, 将流速一定配比的两种气体通入气体混合器中混合均匀再送入气体池。在气体流动时测量的背景信号在短时间内变化极大, 因此, 需在每次采集信号前关闭气体池进出口阀门使背景信号稳定。

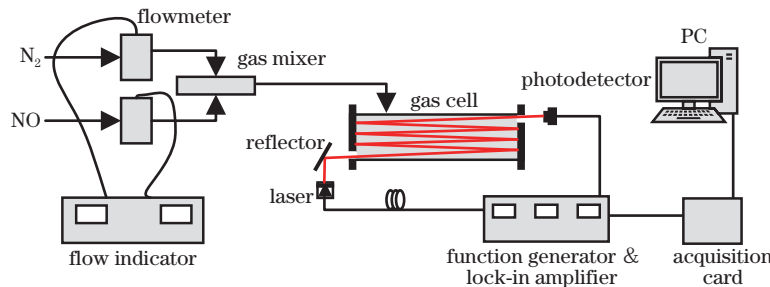


图 2 实验装置图

Fig. 2 Diagram of experimental setup

为了最大限度地寻找相关性大的信号, 激光的扫描电流被设置在一个较大的范围, 实验设置的扫描波长范围为 $5.179 \sim 5.186 \mu\text{m}$, 涵盖了 NO 的两个吸收峰 (Line 1: 1929.021 cm^{-1} 和 Line 2: 1930.051 cm^{-1}), 其在

296 K 温度下的光谱参数如表 1 所示。其中, $1 \text{ atm} = 101.325 \text{ kPa}$, NO 在 Line 1 波长有较强的吸收峰, 用来反演气体的体积分数。

表 1 NO 在 $5.18 \mu\text{m}$ 附近两条吸收谱线的光谱参数

Table 1 Spectral parameters of two absorption lines of NO around $5.18 \mu\text{m}$

Line	Wavelength / nm	Line strength $S / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	Self-broadening $\gamma_{\text{self}} / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	Air-broadening $\gamma_{\text{air}} / (\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$
Line 1	5183.98	0.1632	0.060	0.051
Line 2	5181.21	0.0962	0.064	0.053

4 实验结果与讨论

4.1 可行性验证

实验连续采集了 48 h 的纯 N_2 背景信号,每隔 20 min 采集一次,共使用 144 组数据建立背景信号库 Q 。24 h 后,再次采集一组背景信号 S_1 ,作为目标信号,在 Q 中搜索与 S_1 相关系数最大的背景信号 S_2 , S_1 和 S_2 如图 3 所示。可以发现,两个信号的重合度较高,相关系数 $r=0.999$ 。再采集 5 h 的背景信号,均能复现,且 r 值都在 0.997 以上,验证了采用本方法扣除背景信号的可行性。

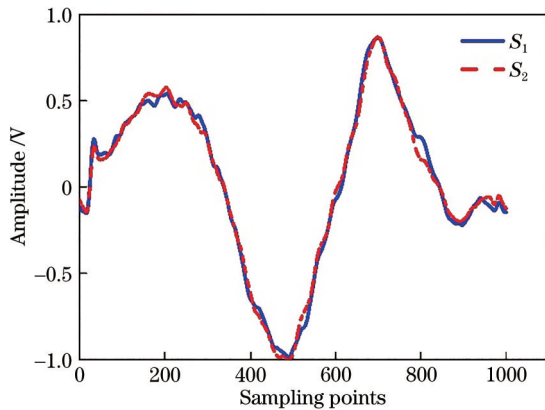


图 3 目标背景信号与搜索的背景信号

Fig. 3 Target background signal and background signal obtained by searching

4.2 气体体积分数的测量修正

建立背景信号库 Q 后对气体的体积分数进行测量,首先,标定气体体积分数与 $2f$ 信号峰值之间的关系式。然后,采集一组二次谐波信号后再采集一组背景信号并扣除,对体积分数为 10×10^{-6} 、 8×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 4×10^{-6} 和 2×10^{-6} 的 $2f$ 信号峰值拟合得到标定关系式。测量结果如图 4 所示,标定关系式为 $V_{2f} = 0.393C + 0.167$ 。其中, C 为气体的体积分数, V_{2f} 为测得的 $2f$ 峰值,在后续的体积分数测量时,可通过该标

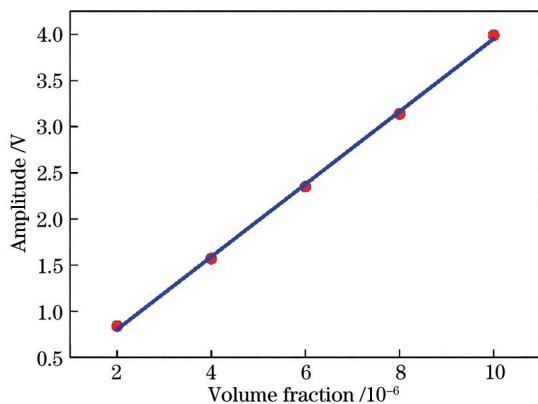


图 4 气体体积分数与 $2f$ 信号峰值的标定

Fig. 4 Calibration of gas volume fraction and $2f$ peak signal

定关系式进行反演。

对体积分数为 2.5×10^{-6} 的 NO 进行了长达 24 h 的监测,得到的气体体积分数如图 5 所示。其中,修正前的气体质量分数通过扣除初始的背景信号反演获得,修正后的气体体积分数通过扣除从 Q 中搜索的相关性最大的背景信号获得。可以发现,相比仅扣除初始背景,建立背景信号库搜索最相关背景信号的方法修正效果更明显。计算得到,修正前的气体体积分数平均相对误差为 6.48%,修正后的气体体积分数平均相对误差为 3.84%,气体的测量准确性得到了很大提升。此外,本方法与文献 [12] 中方法获得的结果相当,且本方法得到的气体体积分数水平更低。

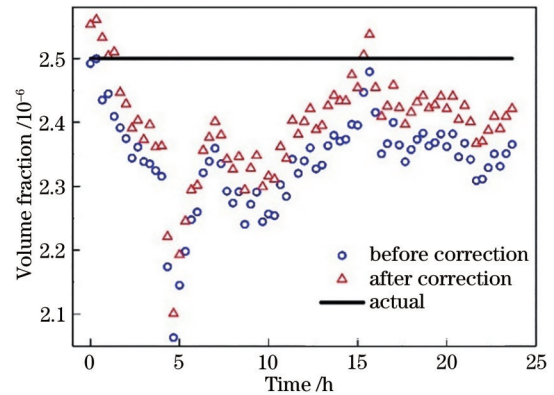


图 5 不同方法得到的气体体积分数

Fig. 5 Gas volume fractions obtained by different methods

5 结 论

经长时间的测量发现,二次谐波的背景信号具有一定的复现性,可以从历史数据中寻找与当前吸收信号相似的背景信号作为当前的背景信号。因此,搭建了基于 TDLAS 的 NO 测量系统,建立了二次谐波背景信号的数据库,采用计算相关系数的方法从背景数据库中搜索与目标信号相关性最大的背景信号进行扣除,以反演气体的体积分数。对体积分数为 2.5×10^{-6} 的 NO 进行了 24 h 的监测,结果表明,平均相对误差从修正前的 6.48% 提高到了修正后的 3.84%,验证了本方法的准确性。但本方法仅在实验室层面对建立背景信号库实时搜索的方法进行了研究,而实际的工业锅炉中测量环境恶劣,测量难度势必加大,因此在后续研究中还将考虑根据采集的二次谐波信号实时更新背景信号库,实现在工业现场的应用。

参 考 文 献

- [1] Wang Z H, Fu P F, Chao X. Laser absorption sensing systems: challenges, modeling, and design optimization [J]. Applied Sciences, 2019, 9(13): 2723.
- [2] Cassidy D T, Reid J. Atmospheric pressure monitoring of trace gases using tunable diode lasers [J]. Applied

- Optics, 1982, 21(7): 1185-1190.
- [3] Werle P W, Mazzinghi P, D'Amato F, et al. Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(8/9): 1685-1705.
- [4] 袁松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中激光器温度补偿[J]. 中国激光, 2013, 40(5): 0515002.
Yuan S, Kan R F, He Y B, et al. Laser temperature compensation used in tunable diode-laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(5): 0515002.
- [5] 陈昊, 鞠昱, 韩立, 等. TDLAS痕量气体检测中激光器管壳温度对背景信号的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(6): 1670-1674.
Chen H, Ju Y, Han L, et al. Effects of temperature of laser shell on background signals for trace gas detection in TDLAS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(6): 1670-1674.
- [6] Werle P W, Lechner S. Recent findings and approaches for the suppression of fluctuations and background drifts in tunable diode laser spectroscopy[J]. Proceedings of SPIE, 1996, 2834: 68-78.
- [7] Ruxton K, Chakraborty A L, Johnstone W, et al. Tunable diode laser spectroscopy with wavelength modulation: elimination of residual amplitude modulation in a phasor decomposition approach[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2010, 150(1): 367-375.
- [8] Chakraborty A L, Ruxton K, Johnstone W. Influence of the wavelength-dependence of fiber couplers on the background signal in wavelength modulation spectroscopy with RAM-nulling[J]. Optics Express, 2010, 18(1): 267-280.
- [9] 庞涛, 夏滑, 吴边, 等. TDLAS氧气检测系统设计及背景噪声在线消除[J]. 光电子·激光, 2015, 26(3): 575-580.
Pang T, Xia H, Wu B, et al. Oxygen concentration detection system based on TDLAS and online elimination of background noise[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2015, 26(3): 575-580.
- [10] 赵迎, 赵学珏, 王喆, 等. 一种用于谐波检测过程中消除谐波背景方法的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(11): 3224-3229.
Zhao Y, Zhao X H, Wang Z, et al. A new method for eliminating background signal drift to improve the detection precision in continuous harmonic detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(11): 3224-3229.
- [11] 张锐, 赵学珏, 胡雅君, 等. 基于无吸收谱线区域检测谐波的背景消除方法[J]. 光学学报, 2013, 33(4): 0430006.
Zhang R, Zhao X H, Hu Y J, et al. Background elimination method based on harmonic detection in no absorption spectral region[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(4): 0430006.
- [12] 邹丽昌, 黄俊, 李峥辉, 等. 中红外谐波检测背景信号漂移的修正方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(2): 408-413.
Zou L C, Huang J, Li Z H, et al. Research on correction method of background signal drift in mid-infrared harmonic detection[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(2): 408-413.
- [13] Zhou X, Jeffries J B, Hanson R K. Development of a fast temperature sensor for combustion gases using a single tunable diode laser[J]. Applied Physics B, 2005, 81(5): 711-722.
- [14] Philippe L C, Hanson R K. Laser diode wavelength-modulation spectroscopy for simultaneous measurement of temperature, pressure, and velocity in shock-heated oxygen flows[J]. Applied Optics, 1993, 32(30): 6090-6103.
- [15] 蔡静, 张明辉, 朱宇婷, 等. 基于 Pearson 相关系数的货运车辆能耗模型研究[J]. 交通运输系统工程与信息, 2018, 18(5): 241-246.
Cai J, Zhang M H, Zhu Y T, et al. Model of freight vehicle energy consumption based on Pearson correlation coefficient[J]. Journal of Transportation Systems Engineering and Information Technology, 2018, 18(5): 241-246.