

# 基于可调谐激光的 CO 监测仪的不确定度评定

李红莲 李小亭 李金海 韩冰 董芳

(河北大学质量技术监督学院, 河北保定 071002)

**摘要** 采用可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)对 CO 气体的浓度进行测量,应用整体二次谐波最小二乘法对测量信号的实验数据进行反演处理。基于可调谐二极管激光吸收光谱技术,对 CO 在线监测仪测量结果的不确定度来源进行了分析,采用直接评定法对各种因素引起的不确定度分量、标准不确定度和合成不确定度进行了评定。实验结果表明,仪器示值引入的不确定度、标准气体浓度定值的不确定度以及环境温度变化和电源电压波动引入的不确定度是影响测量不确定度的主要因素。

**关键词** 光学测量;不确定度评定;可调谐二极管激光吸收光谱技术;二次谐波检测

**中图分类号** O436 **文献标识码** A **doi:** 10.3788/AOS200828s2.0271

## Evaluation of Uncertainty for CO Monitor Based on Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

Li Honglian Li Xiaoting Li Jinhai Han Bing Dong Fang

(College of Quality & Technical Supervision, Hebei University, Baoding, Hebei 071002, China)

**Abstract** The concentration of CO is measured by tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology. The experimental data of measurement signals are inversely processed by applying the overall second harmonic least squares data processing algorithm. The principal sources of measurement results uncertainty are analyzed during measurement of CO concentration by TDLAS. The uncertainty components, standard uncertainty, and synthesis uncertainty caused by various factors are evaluated with the direct evaluation method. The results indicate that the major factors affecting measurement uncertainty are the uncertainty of the apparatus, concentration definite value uncertainty of calibration gas, and the uncertainty indicated by ambient temperature variation and supply voltage fluctuation.

**Key words** optical measurement; evaluation of uncertainty; tunable diode laser absorption spectroscopy; second harmonic detection

### 1 引 言

可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术由于其高灵敏度、高选择性等特点近几年在大气痕量气体实时监测、工业过程控制、污染源排放检测等方面得到了广泛地应用<sup>[1~5]</sup>。为了降低噪声对信号检测的影响,通常采用二次谐波检测方法<sup>[6]</sup>。由于TDLAS系统存在无法完全消除的电子学及模数(A/D)转换等各种噪声,它们表现为随时间变化的

背景,对测量精度影响很大,为了得到高精度的反演浓度,必须对所得整体信号进行反演处理。

本文采用整体二次谐波最小二乘法是对整个光谱曲线进行拟合,提高反演的精度。依据《测量不确定度评定与表示》(JJF1059-1999)<sup>[7]</sup>中的规范化要求和有关数据,对基于TDLAS的CO在线监测仪测量不确定度来源进行了分析,对各种因素引起的不确定度分量、标准不确定度和合成不确定度进行了评定。

**基金项目:** 国家自然科学基金(60677021),河北省自然科学基金(A2005000092)和河北大学自然科学基金(Z200401)资助项目。

**作者简介:** 李红莲(1979—),女,硕士,讲师,主要从事痕量气体监测仪的不确定度评定研究。E-mail:lihonglian@hbu.cn

## 2 测量装置及原理

通过控制可调谐半导体激光器的工作电流和温度,将谱线的中心波长调至 CO 吸收较强的 1579.74 nm 附近,一路 50 Hz 的锯齿波波长调谐电流信号叠加上由锁相放大器提供的 5 kHz 正弦调制电流信号,加在可调谐半导体激光器的驱动电流上;激光器输出的激光频率随锯齿波扫描过 CO 分子的吸收谱线;激光束由单模光纤传输到自聚焦透镜,再输入到气体吸收池;高频频率调制的激光束穿过吸收池后到达探测器,经探测器转换为电信号,输入锁相放大器,以高频调制信号的二倍频(10 kHz)进行解调,得到气体吸收池中 CO 吸收谱线的二次谐波信号,再由计算机数据采集卡对锁相放大器出来的二次谐波信号进行 A/D 转换,得到所测二次谐波信号的数据组,利用计算机软件对已知浓度气体的标准二次谐波谱线进行浓度拟合,从而得到气体吸收池中 CO 气体的浓度。

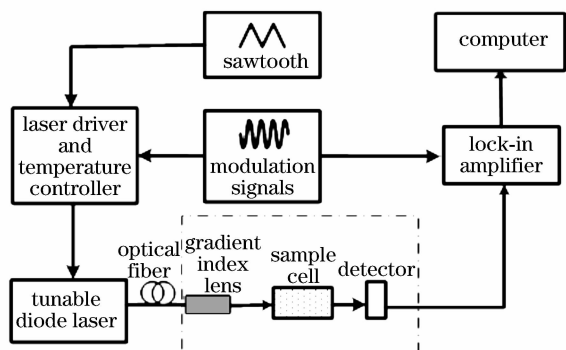


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the apparatus

可调谐半导体激光器输出频率为  $\nu$  的激光束,穿过一定浓度的待测气体,假设入射光强为  $I_0$ ,输出光强为  $I$ ,根据 Beer-Lambert 吸收定律<sup>[8~10]</sup>,有

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-\alpha(\nu)CL], \quad (1)$$

式中  $C$  为气体浓度,  $L$  为气体吸收总光程,  $\alpha(\nu)$  表示分子在频率为  $\nu$  时的吸收系数。

在近红外波段,气体的吸收系数很小,当  $\alpha(\nu)CL \leq 0.05$  时,输出光强可表示为<sup>[11]</sup>

$$I(\nu) = I_0(\nu)[1 - \alpha(\nu)CL]. \quad (2)$$

为了使二极管激光器产生谐波输出,需要在二极管激光器的驱动电流上叠加一个正弦调制信号,从而得到一个随时间变化的二极管激光器输出的频率。二次谐波信号的最大值  $H_{2f_{\max}}$  出现在吸收谱线的中心  $\nu = \nu_0$  处,每次测量二次谐波的最大值  $H_{2f_{\max}}$ ,就可以求得混合气体中待测气体与混合气

体的体积比  $C$ ,在实际测量中,TDLAS 系统无法完全消除噪声,为了得到高精度的反演浓度,必须对所得整体信号进行反演处理。采用整体二次谐波最小二乘法数据处理算法,得到待测气体通过标准气体谱线拟和浓度为

$$C_d = C_b \times a, \quad (3)$$

式中  $C_d$  和  $C_b$  分别为待测气体和标准气体的浓度,  $a$  为回归系数。由(3)式可知,用已知浓度气体的标准二次谐波光谱信号与待测气体的测量光谱信号经过整体二次谐波最小二乘法拟合而得到回归系数后,将标准气体的已知浓度乘以回归系数,即可得到待测气体的浓度值。

## 3 测量结果及其不确定度评定

将零气瓶内的零气(体积浓度为 99.9% 高纯氮气)充入样品池来测量二次谐波背景信号,采集到的信号扣除背景之后进行累加平均。然后充入 11.84% 浓度的 CO 气体进行测量,扣除背景得到的二次谐波谱线作为标准谱线;反演一段时间的标准气体的浓度值,并进行保存;定标后混合一氧化碳和氮气两种气体,配出 5.93%, 7.89%, 9.87% 三组不同浓度的 CO 气体充入样品池中,分别进行测量,每次充入气体后扣除背景采集相应二次谐波信号。实验中每次更换样品池内的气体都要进行冲洗,并进行抽空。配气后要稳定一段时间避免或减小残留的不同浓度的气体影响浓度测量的准确性。

### 3.1 测量结果

为了验证整体二次谐波最小二乘法反演算法的可靠性,图 2 给出了标准浓度(CO 含量 11.84%)、给定浓度(CO 含量 7.89%)气体的标准二次谐波信号曲线,以及由给定浓度(CO 含量 7.89%)样品气体的测量数据采用整体二次谐波最小二乘法反演算法拟合的二次谐波曲线。

可以看出,给定浓度(CO 含量 7.89%)样品气体的拟合二次谐波曲线与给定浓度其标准二次谐波信号曲线很好地符合,验证了整体二次谐波最小二乘法反演算法的可靠性。

### 3.2 不确定度评定

将 5.93%, 7.89%, 9.87% 三组不同浓度的 CO 气体充入样品池中,重复测定六次,反演浓度与真实浓度的差,即为该 CO 监测仪的示值误差,建立的数学模型为

$$y = C_f - C_s + \delta, \quad (4)$$

式中  $y$  为监测仪的示值误差,  $C_f$  为反演待测气体的

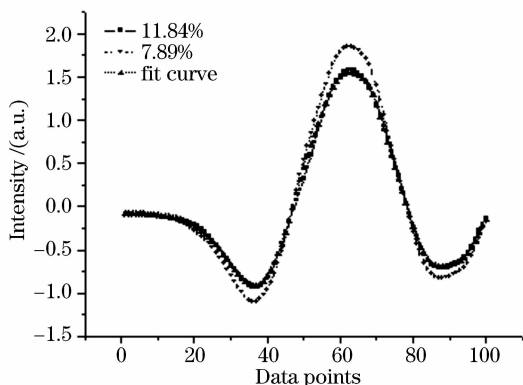


图2 标准浓度与给定浓度CO的测量及拟合二次谐波曲线

Fig.2 Second harmonic waves of calibration concentration and assigned concentration of CO gas and the fitting curve

浓度,  $C_s$  为待测气体的真实浓度,  $\delta$  为其他影响因素分量:

$$\delta = \delta_1 + \delta_2, \quad (5)$$

其中  $\delta_1$  为环境温度变化的影响分量,  $\delta_2$  为电源电压波动的影响分量。

依据《测量不确定度评定与表示》(JJF1059-1999)中的规范化要求和有关数据,采用直接评定法,评定结果如表1所示。

表1 基于TDLAS的CO监测仪测量不确定度评定  
Table 1 Evaluation of uncertainty in TDLAS system used for CO monitor

| CO calibrating gas concentration | 5.92%   | 7.89%   | 9.87%   |
|----------------------------------|---------|---------|---------|
| $u(C_f)$                         |         | 0.369%  |         |
| $u(C_s)$                         | 0.0592% | 0.0789% | 0.0987% |
| $u(\delta)$                      | 0.0308% | 0.041%  | 0.0513% |
| $u_c(y)$                         | 0.375%  | 0.379%  | 0.385%  |
| $u_{crel}$                       | 6.33%   | 4.80%   | 3.90%   |

表1中  $u(C_f)$  表示反演待测气体浓度  $C_f$  的标准不确定度,主要由测量重复性引起,待测气体浓度的差异对其影响很小  $u(C_s)$  表示待测气体的真实浓度  $C_s$  的标准不确定度,来源于原料气体纯度的不确定度,稀释气中组分含量的不确定度,称量过程引入的不确定度及分析方法测量结果的不确定度;  $u(\delta)$  表示其他影响因素分量  $\delta$  的标准不确定度,主要包括环境温度变化和电源电压波动的影响。环境温度在  $0 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$  范围内变化时,引入的最大误差为0.57%,按均匀分布变化,属B类不确定度,  $k = \sqrt{3}$ ,则由环境变化引入的相对标准不确定度为  $u(\delta_1) = 0.59\% / \sqrt{3} = 0.0034$ ,电源电压在  $220 \pm 11 \text{ V}$  范围内

变化时,引入的最大误差为0.68%,按均匀分布变化,属B类不确定度,  $k = \sqrt{3}$ ,则由电源电压波动引入的相对标准不确定度为  $u(\delta_2) = 0.68\% / \sqrt{3} = 0.0039$ ,比由环境变化引入的相对标准不确定度  $u(\delta_1)$  略大。由于环境温度改变和电源电压波动引起的不确定度分量间独立不相关。则此两者的合成不确定度为  $u(\delta) = \sqrt{u^2(\delta_1) + u^2(\delta_2)} = 0.00520$ ,并由此得到以上三种浓度的  $u(\delta)$ ,从表1中可以看出,待测气体的浓度越高,由于环境温度改变和电源电压波动引入的标准不确定度  $u(\delta)$  越大;  $u_c(y)$  表示合成标准不确定度,从表中可以看出待测气体浓度对  $u_c(y)$  影响较小;  $u_{crel}$  表示相对标准不确定度,评定结果显示  $u_{crel}$  和气体浓度关系比较密切,随着待测气体浓度的增大,相对标准不确定度  $u_{crel}$  逐渐减小。

### 4 结 论

采用TDLAS技术对三种已知浓度的CO样品气体进行了二次谐波实验检测,并对所得二次谐波数据采用整体二次谐波最小二乘法进行了反演处理,反演浓度与实际浓度曲线相符,从而验证了整体二次谐波最小二乘法数据处理方法的可靠性。采用直接评定法对各种因素引起的不确定度分量、合成不确定度进行了评定。结果表明测量不确定度主要来源于测量重复性引入的不确定度,标准气体浓度定值的不确定度以及环境温度变化和电源电压波动引入的不确定度。

### 参 考 文 献

- W. Jin, G. Stewart, B. Culshaw. Absorption measurement of methane gas with a broadband light source and interferometric signal processing [J]. *Opt. Lett.*, 1993, **18**(6):1364~1367
- Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1):67~70
- 阙瑞峰,刘文清,张玉钧等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1):67~70
- A. Nadezhdinskii, A. Berezin, S. Chernin *et al.*. High sensitivity methane analyzer based on tuned near infrared diode laser spectrochimica [J]. *Acta Part A*, 1999, **55**(10):2083~2089
- A. Anatoliy, Kosterev, K. Frank *et al.*. Thermoelectrically cooled quantum cascade laser based sensor for the continuous monitoring of ambient atmospheric carbon monoxide [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**:1169~1173
- A. Rocco, D. De Natale, P. De Natale *et al.*. A diode laser basespectrometer for in situ measurements of volcanic gases [J]. *Appl. Phys. B*, 2004, **78**:235~240
- Wang Min, Zhang Yujun, Liu Wenqing *et al.*. Second harmonic detection research with tunable diode laser absorption

- spectrometer [J]. *Optical Technique*, 2005, **31**(2):279~285
- 王 敏,张玉钧,刘文清等. 可调谐二极管激光吸收光谱二次谐波检测方法的研究[J]. *光学技术*, 2005, **31**(2):279~285
- 7 National bureau of quality and technical supervision. Evaluation and expression of uncertainty in measurement (JJF 1059-1999) [S]. Beijing: China Metrology Publishing House, 1999
- 8 J. J. Nikkari, J. M. Di Iorio, M. J. Thomson. In situ combustion measurements of CO, H<sub>2</sub>O and temperature with a 1.58  $\mu\text{m}$  diode laser and two-tone frequency modulation [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(3):446~452
- 9 M. E. Webber, S. Kim, S. T. Sanders *et al.*. In situ combustion measurements of CO<sub>2</sub> by use of a distributed feedback diode laser sensor near 2.0  $\mu\text{m}$  [J]. *Appl. Opt.*, 2001, **40**(6):821~828
- 10 R. M. Mihalcea, D. S. Baer, R. K. Hanson. Diode laser sensor for measurements of CO, CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in combustion flows [J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(33):8745~8752
- 11 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Tunable diode laser absorption spectrometer monitors the ambient methane with high sensitivity [J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9):1217~1220
- 阚瑞峰,刘文清,张玉钧等. 可调谐二极管激光吸收光谱法监测环境空气中甲烷的浓度变化[J]. *中国激光*, 2005, **32**(9):1217~1220