

文章编号: 0253-2239(2010)05-1362-06

数字滤波方法在 TDLAS 气体检测中的应用

张 帅 刘文清 张玉钧 束小文 阚瑞峰 何 莹 耿 辉 许振宇 刘建国

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)是一种具有高灵敏度、高分辨率和快速响应等特点的气体测量技术,已广泛用于大气痕量气体的测量以及工业有毒有害气体诊断和天然气泄漏检测。分布反馈式(DFB)激光器具有窄线宽和可调谐特性,并且能够精确让输出波长扫描单根气体吸收线,使得 TDLAS 技术能实现高灵敏气体浓度检测。介绍了在线式波长调制二次谐波(WMS-SH)气体检测技术,讨论了基于最小二乘法气体浓度反演算法,通过修正式加权滑动平均滤波对浓度信号进行了数字滤波处理,系统实现了不大于 1 s 的系统响应时间,提高了信噪比和系统的检测灵敏度,并在天然气处理厂实时硫化氢检测中得到了应用。

关键词 信号处理;可调谐半导体激光吸收光谱;最小二乘法;修正式加权滑动滤波

中图分类号 O433 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20103005.1362

Application of Digital Filtering to the Gas Monitoring with TDLAS

Zhang Shuai Liu Wenqing Zhang Yujun Shu Xiaowen Kan Ruifeng
He Ying Geng Hui Xu Zhenyu Liu Jianguo

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is a detective technology with high sensitivity, high resolution and rapid response, which has been used abroad for the measurement of trace gas in atmosphere and the diagnosis of toxic and harmful gas in the industry process, and the detection of nature gas leakage. Due to the features of tunability and narrow linewidth, the distributed feedback (DFB) diode laser can tune the laser output wavelength to a single absorption line of the gas precisely, which makes the TDLAS technique can be utilized to measure gas concentration with high sensitivity. A brief description of on-line gas monitors using wavelength modulation spectroscopy with second-harmonic (WMS-SH) detection is presented. A discussion of feasibility of the gas detection based on the least squares method is also presented. After the application of the modification-weighted moving average filter, the system response time is not more than 1 s. Both the signal to noise ratio and the detection sensitivity have been improved. The detective approach has been applied in the real-time detection of hydrogen sulfide in natural gas treatment factory.

Key words signal processing; tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS); least squares method; modification-weighted moving

1 引 言

在工业化过程中,工业有毒有害气体污染作为工业生产中重要的附属产物,使得中国工业有毒有害

气体污染占据了总污染负荷的 70%。另外据多起重大有毒有害气体泄漏的调查,这些事故与许多因素有关,主要是自然因素、安全技术手段、安全装备水平、

收稿日期: 2009-06-22; 收到修改稿日期: 2009-07-10

基金项目: 国家自然科学基金(50534050)和中国科学院知识创新项目(KJ CX2-SW-W27)资助课题。

作者简介: 张 帅(1981—),男,博士研究生,主要从事气体在线检测方面的研究。E-mail: zhangshuai@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,博士生导师,主要从事环境光学特性、有害痕量气体光学与光谱学监测方法、新型环境监测技术等方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

安全意识和管理水平等人因素相互作用导致的,这也反映出目前我国工业气体监测和预警系统尚不完善。为了减少或避免毒气泄漏事故,改善工业流程,迫切需要研究工业有毒有害气体监测的基础理论和关键技术,实现有毒有害气体浓度的实时监测,建立完善的预警系统。目前,对于有毒气体的检测,使用最多的是利用物理化学性质及利用电化学性质的传感器,激光气体传感器具有在线,分析速度快,不破坏样品的特点,能满足工业现场使用。

最近,基于可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)气体传感器已经在一些领域得到了应用^[1~9],半导体激光通过光纤耦合技术,直接穿过在线分析管道,就能实现对管道中气体温度、浓度、压力或速度等的实时在线检测。目前在 TDLAS 技术中广泛应用的数字滤波有:小波变换、Kalman 滤波、 $\alpha-\beta-\gamma$ 滤波^[1]等。他们各有优点和缺点,为了满足在 TDLAS 检测中滤波算法简单有效且具有很好的实时性,本系统中采用了修正式加权滑动平均值滤波,实现了很好的滤波效果,同时系统响应时间不大于 1 s,满足在线检测的要求。传统上,波长调制光谱(WMS)与二次谐波检测(SH)技术具有对弱信号的高灵敏检测能力和抗高频噪声特点。本文将探讨以波长调制二次谐波(WMS-SH)技术手段,研究气体浓度测量数字滤波算法,此外,在工业条件下的试验结果证明该气体传感器具有很好的工业诊断应用前景。

2 TDLAS 原理

根据 Beer-Lambert 定律,对于单一频率的激光,通过气体吸收后的光强为^[2,3,9,10]

$$I_{\lambda} = I_0(\lambda) \exp[-S(T)g(\nu)PcL], \quad (1)$$

式中 $S(T)$ 表示分子在温度 T 波长 λ 处的吸收线强, $g(\nu)$ 为气体吸收线型, P 为待测气体的压力, ν 是波数, c 为分子数浓度, L 为总光程。

一般情况下,气体在近红外吸收很小,即 $S(T)g(\nu)PcL \ll 0.05$ 条件很容易满足。将(1)式进行傅里叶展开,二次谐波信号和浓度成正比,即

$$I_{2f} \propto I_0 S(T)g(\nu)PcL. \quad (2)$$

波长调制(WM)已成功用于气体检测,其 WM 技术,特别是 SH 检测,相对简单,本系统采用了 WMS-SH。图 1 是系统结构图,包括光学,电子和信号检测与处理单元,其核心是被安装在管道上的激光收发器。电子部分主要包括:半导体激光控制模块,接收模块和信号处理单元,光学机械部分包括激光扩束器和光纤耦合器件。在线式分析管道的内

部主要包括:扩束器,光纤耦合装置,窗户玻璃和湍流板(主要作用是抑制管道内的湍流效应)。气体检测过程首先是半导体激光控制模块控制半导体激光器发出的功率不变,波长在待测气体中心波长附近的近红外激光,调制正弦为 100 kHz 时的扫描锯齿波在 1 kHz,来回扫描目标气体吸收线,可以改变正弦来实现的最佳调制,通过分析管道后的激光耦合到光纤中,直接传输到分析室的探测器上,对探测信号进行分析和数据,并消除激光的波动,再进行浓度反演,可以准确得到管道中气体平均浓度。

表 1 列出了基于 TDLAS 技术的几种常见工业过程气体在近红外的检测限。

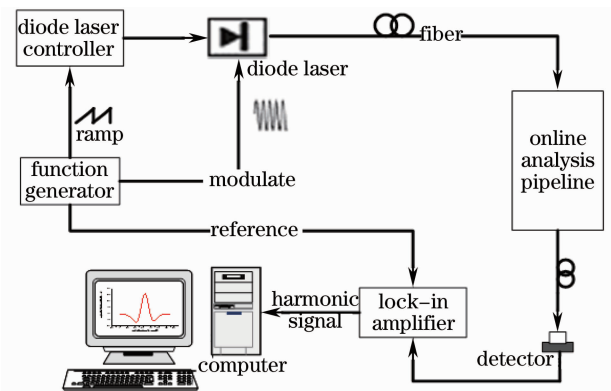


图 1 TDLAS 系统简图

Fig. 1 Diagram of the TDLAS system

表 1 基于 TDLAS 技术几种常见工业过程气体在近红外的检测限

Table 1 Estimated detection limits of the industrial process gases

Gas	Wavelength / μm	Detection limits / μm
HCL	1.75	0.15
CH ₄	1.65	1
H ₂ S	1.57	20
NH ₃	1.51	5
CO	1.56	40
HF	1.28, 1.30	0.2
O ₂	0.764, 0.760	50

3 系统噪声分析

半导体激光的强度噪声是限制检测限的主要因素。在光谱检测中,利用相敏检测技术压制噪声带宽来实现更高的检测灵敏度,把检测频率移动到较高的频率处,从而减低噪声的影响。在谐波检测方法中常通过扣除背景来减小背景噪声的影响^[10],但在实际系统中,由于受到热偏移的影响及在采集背景谱与信号谱的期间条纹发生偏移,结果造成条纹

不能很好的被消除, P. Werle^[11] 对其课题组的 STFMS 仪器分析了这个问题, 发现如果样本谱与背景谱的获得时间总共为 60 s 时, 能够得到比较好的消除条纹结果。同时由于剩余幅度调制 (RAM) 存在, 锁相放大器输出的二次谐波信号与理论谐波信号不完全相符。然而, 在开放系统中, RAM 带来的问题十分严重, 因为在高压的管道内, 宽线宽需要一个大的调制度, 同时也不可能得到真正的背景谱, 对于这种类型的测量, 采样 4 次和 6 次谐波检测可以使灵敏度得到改善。在系统检测中, 通过采集谐波信号后累计平均, 利用温度修正标准谱线后, 再归

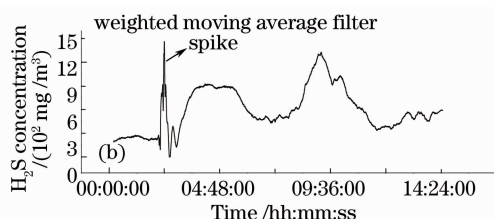
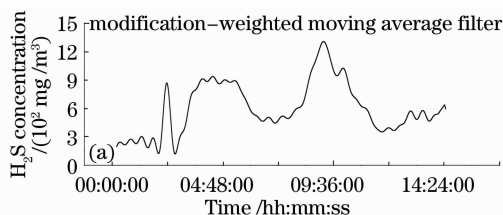


图 2 修正式加权滑动平均滤波与加权滑动滤波的比较

Fig. 2 Comparison between modification-weighted moving average filter and weighted moving average filter

4 最小二乘拟合算法

通过标准谱与信号谱的最小二乘算法可以反演出气体的浓度等特性^[12]。最小二乘算法, 是不需要知道干扰噪声的特性, 并可以自适应地调整到最佳状态, 以抑制宽带噪声或窄带噪声的信号处理, 因此它已被广泛用于通讯, 生物医学工程, 环境测试, 光谱分析和其他领域。然而本算法存在两个缺点, 其一是算法对 SH 信号的不对称性敏感, TDLAS 谐波探测得到的 SH 信号由于 RAM 所引入的奇次谐波分量造成了 SH 信号的不对称性, 如图 3 所示, 不对称的增加会导致拟合误差的增加, 反演所得的浓度值误差也随之增大。第二个缺点就是最小二乘自适应滤波算法受标准信号光谱和环境信号光谱之间漂移量的影响。由于半导体激光器的波长随温度会发生偏移, 从而导致中心波长发生偏移, 当漂移量超过信号采样点数的 5% 时, 所造成的浓度误差已可到 20%, 所以在使用最小二乘浓度拟合算法前, 首先要保证标准信号谱线与测量信号谱线的中心重合, 消除中心波长的漂移, 然后再进行自适应浓度拟合算法。故在气体浓度反演时, 仅仅通过最小二乘拟合算法已经不能反演实时的浓度变化, 如图 2 所示, 在短时间内, 气体浓度变化不可能有如此大的突变, 由于系统脉冲干扰噪声的存在, 系统测量值出现了奇异变化。

一化信号谱(消除光强波动), 用最小二乘法拟合反演得到气体浓度, 但它不能反演真实气体浓度, 如图 2 所示, 是安装在山东东营渤南燃气集气站, 硫化氢气体检测仪检测脱硫前硫化氢的检测结果, 很显然, 当系统产生大量脉冲干扰信号时, 为了解决这个问题, 对反演浓度值在进行估值滤波, 通过修正式加权滑动平均滤波处理后, 脉冲干扰得到了改善, 而在加权滑动平均滤波处理中仍然产生了奇异值。实验研究表明, 系统中采用的修正式加权滑动平均滤波能够基本消除奇异值问题的影响。

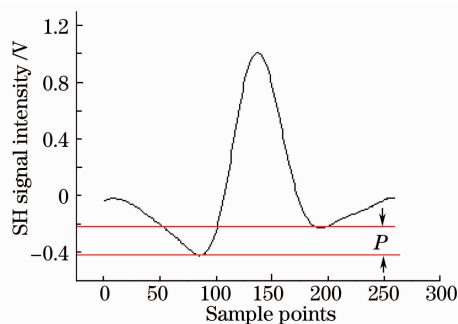


图 3 不对称 SH 信号

Fig. 3 Asymmetric second harmonic signal

5 修正式加权滑动平均浓度数据处理

为了真实测量气体浓度, 如图 4 所示。在 VC++ 环境下, 修正式加权滑动平均算法运用于本系统的浓度数据处理中。在处理过程中, 最新的数据 $Z[i]$ 可以通过加权滤波数组 $Y[i]$, 其由 $Y[1], Y[2], \dots, Y[n]$ 构成。在数组 $X[i]$ 中, 最新的数据 $X[i+n+1]$ 应加到队列末端被命名为 $X[i+n]$, 并且先前的数据 $X[i+n]$ 命名为 $X[i+n-1], \dots, X[i+1]$ 命名为 $X[i]$, 然而 $X[i]$ 从队列中去掉了, 整个队列任然保持了最新的 N 个数据。通过最小二乘拟合算法, 可以计算出气体浓度, 把这些浓度放入数组 $X[i]$, 数组 $X[i]$ 通过排序算法变为 $Y[i]$, 算法修正的主要思想是能够把 $Y[i]$ 中的奇异值除掉, 剩下的数据进行加权估值滤波, 提高了系

统测量的准确性与可靠性,最后,气体浓度的测量值为 $Z^i[i]$ 。从理论上讲,加权滑动平均滤波是一种消除周期性干扰信号有效的方法,但处理脉冲干扰信号能力极差,但是,通过修正,可以减小脉冲干扰。经实验分析,系统实现了恶劣环境(工业现场)的检测,其中 $a[i]$ 为加权系数,且 $\sum_{i=1}^{n-m} a[i] = 1, n$ 为反演浓度数据点数, m 为奇异浓度数据点数, $Z^i[i]$ 可以通过(3)式来计算。

$$Z^i[i] = \frac{\sum_{i=m}^{n-1} \sum_{j=1}^{n-m} Y[i] a[j]}{n - m} \quad (3)$$

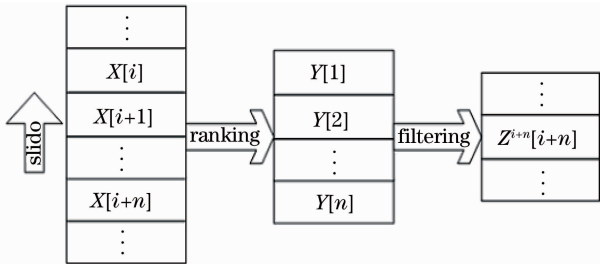


图 4 修正式加权滑动平均滤波算法

Fig. 4 Algorithm of modification-weighted moving average filter

6 实验结果分析

以在线式管道硫化氢气体检测为例来说明浓度算法方法的可行性。在实验室中,模拟在线管道试验,在管道中充入 1520 mg/m³ 的硫化氢,如图 5 所示,长期监测中,经过修正式加权滑动平均浓度数据处理可以提高气体浓度信号的平滑度,其结果更符合真正的气体浓度。未处理浓度信号的标准差为 $\sigma_R^2 = 15.86 \text{ mg/m}^3$, 经过估值滤波后的浓度信号标准差为 $\sigma_w^2 = 4.53 \text{ mg/m}^3$, 可见,仅仅通过最小二乘拟合算法的浓度信号平滑度比处理后的浓度信号差 15.86/4.53=3.5 倍。在一般情况下,可以增加平

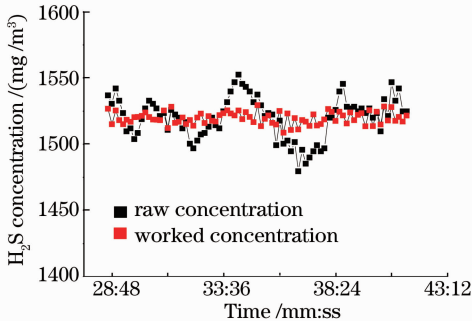


图 5 反演值与滤波值的平滑度

Fig. 5 Smoothness between the raw date and the filtered date

均次数来提高信噪比,但是增加到一定值后,信噪比将不随平均时间的增加而提高,反而降低,合理的平均时间可以通过 Allan 方差计算得到,也可通过实验验证。如图 8 和图 9 是将图 7 的浓度数据分成 3 个子集通过质量控制图来进一步分析测量的浓度数据波动性。

质量控制图(QC)是用来研究连续过程中数据的波动情况。图 6 与图 7 分别是浓度数据处理前与处理后的结果图,其图的上面为每个子集的平均值绘成的垂线图, X 轴位置在总体浓度数据的平均值处,同时还给出标准差限制线。其图下面的部分为值域图, X 轴在各个子集值域的平均值处,由图可以看出,未进行浓度数据处理的数据点落在样本总体的上、下控制线外,而通过修正式加权滑动平均浓度数据处理后的数据点,基本落在样本总体的上、下控制线内,说明未处理的浓度数据处在不合理状态,同时验证了修正式加权滑动平均数据处理算法的可行性。

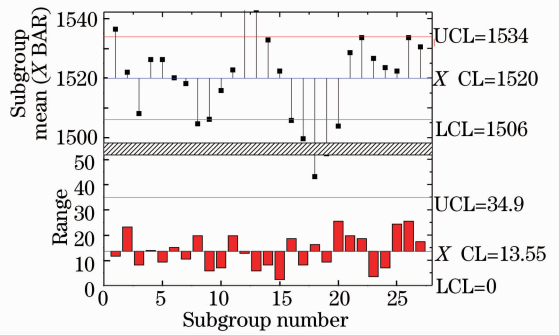


图 6 反演值的质量控制图

Fig. 6 Quality control charts of the raw date

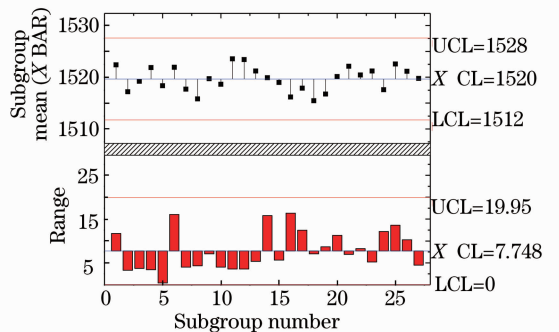


图 7 滤波值的质量控制图

Fig. 7 Quality control charts of the filtered date

图 8 所示的是天然气脱硫前硫化氢的检测结果,很显然,经过数字滤波处理后浓度信号的信噪比提高了。通过 FFT 运算后进一步来分析数字滤波效果。图 9 是一个浓度数据滤波后与滤波前的 FFT 频谱图比较,主要分析了相位谱与幅度谱。在

1500 Hz 和 6000 Hz 等多处,可以明显看到未处理的浓度信号的频率模式波动,而在处理后的浓度信号中是看不见的。实验表明,在浓度信号未处理中,实际气体浓度信号的频率谱并不波动,而浓度信号的波动是由于系统或电子学噪声所致,而这些噪声源不会出现在数字滤波后的浓度信号中。但是,要是在实际气体浓度信号中存在频率模式波动的话,它将仍然会出现在滤波后的浓度信号中。

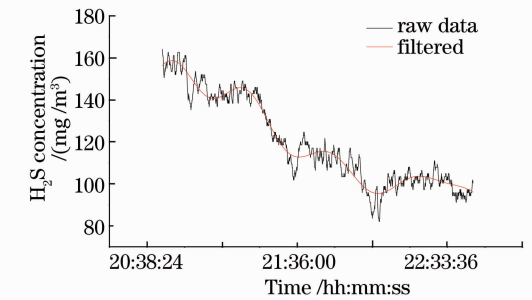
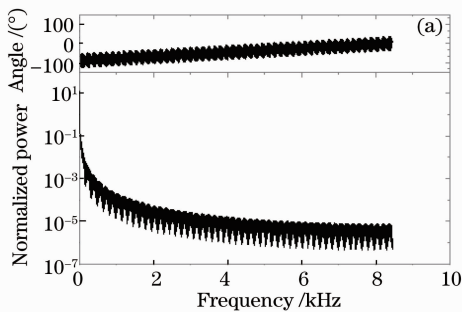


图 8 反演值与滤波值的比较

Fig. 8 Comparison between the raw date and the filtered date

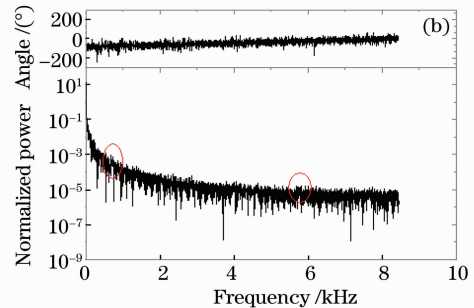


图 9 反演值与滤波值的 FFT 频谱图

Fig. 9 Comparison of FFT power spectrums obtained from raw date and filtered date

系统响应时间对于在线检测是十分重要的,为了满足 TDLAS 实时在线检测的需要对系统的响应时间进行了分析。采用了修正式加权滑动估值滤波来提高检测限,而影响系统响应的主要是滤波队列的长度以及气体浓度反演时间(由波长扫描时间与平均次数来定),试验中在管道中冲入不同浓度的硫化氢进行测试,如图 10 所示,系统采用 1 kHz 的锯齿波对可调谐半导体激光器进行了扫描,每平均 100 组数据得到一个浓度,同时选择合理队列长度 N 为 10,结果表明系统的响应时间不大于 1 s,能够满足 TDLAS 在线检测中的要求。

中的应用。首先通过系统噪声及实验现象分析了最小二乘拟合算法反演浓度的不足之处,接着应用了一种修正式加权滑动平均数字滤波对气体浓度信号进行处理,通过信噪比及快速傅里叶频谱分析了该数字滤波算法的可行性及可靠性,提高了系统检测灵敏度,通过系统响应实验分析,系统实现了小于 1 s 系统响应时间。本文所讨论的修正式加权滑动数据处理方法,比较适合缓慢变化的信号处理,特别是在工业环境下有毒废气的在线检测。总之,在工业环境下,为了达到实时、准确和高精度的气体浓度检测,合理的数字信号处理是必须的。

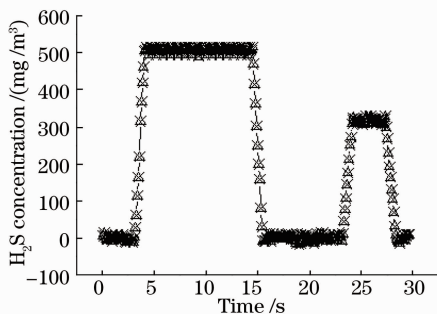


图 10 系统响应测试

Fig. 10 Test of the system response

参 考 文 献

- 1 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Application of $\alpha - \beta - \gamma$ filtering to real-time atmosphere methane concentration measurement[J]. *Chin. Phys. B*, 2006, **15**(6): 1379~1383
- 2 Xia Hui, Liu Wenqing, Zhang Yujun *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
- 3 J. J. Nikkari, J. M. D. Iorio, M. J. Thomson. In situ combustion measurements of CO, H₂O, and temperature with a 1.58- μ m diode laser and two-tone frequency modulation [J]. *Appl. Opt.*, 2002, **41**(3): 446~452
- 4 Chen Jiuying, Liu Jianguo, Zhang Yujun *et al.*. Autobalanced detection based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, **27**(2): 350~353
陈玖英, 刘建国, 张玉钧 等. 调谐半导体激光吸收光谱自平衡检

7 结 论

主要分析了数字滤波技术在 TDLAS 气体检测

- 测方法研究[J]. 光学学报, 2007, **27**(2): 350~353
- 5 Gao Xiaoming, Huang Wei, Li Ziyao *et al.*. Sensitivity detection of CO₂ molecule using near infrared diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2003, **23**(5): 609~611
高晓明, 黄 伟, 李子尧等. CO₂ 分子的近红外二极管激光吸收光谱灵敏探测[J]. 光学学报, 2003, **23**(5): 609~611
- 6 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 67~70
阚瑞峰, 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
- 7 F. D. Amato, P. Mazzinghi, F. Castagnoli. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere: design and laboratory tests[J]. *Appl. Phys. B*, 2002, **75**(2): 195~202
- 8 A. R. Awtry, J. W. Fleming, V. Ebert. Simultaneous diode-laser-based in situ measurement of liquid water content and oxygen mole fraction in dense water mist environments[J]. *Opt. Lett.*, 2006, **31**(7): 900~902
- 9 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Large scale gas leakage monitoring with tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(2): 116~118
- 10 J. Reid, D. Labrie. Second harmonic detection with tunable diode lasers comparison of experiment and theory [J]. *Appl. Phys. B*, 1981, **26**(3): 203~210
- 11 P. Werle. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**(2): 197~236
- 12 Wang Xiaomei, Zhang Yujun, Liu Wenqing *et al.*. Study on the arithmetic of trace gas concentration based on tunable diode absorption spectroscopy[J]. *Optical Technique*, 2006, **32**(5): 717~719
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

《光学学报》“发光材料”专题 征 稿 启 事

近年来,发光材料以其独特的优越性,已成为我国光学材料研究领域的的主流方向之一,被广泛应用在显示、通信、卫星、生物、光学计算机等高科技领域。发光材料作为一门发展十分迅速的新兴技术科学,所提出的新原理、新方法和新技术已取得多项重大研究成果。《光学学报》计划于2010年7月正刊(EI核心收录)上推出“发光材料”专题栏目,现特向国内外广大专家学者征集“发光材料”方面原创性的研究论文,旨在集中反映该方面最新的研究成果及研究进展。

征稿范围包括:

- 光致发光材料: 灯用材料、长余辉材料、紫外发光材料、红外线发光材料、荧光染料、颜料材料等;
- 电致发光材料: 高场发光材料(直流粉末 DCEL, 交流粉末 ACEL, 薄膜发光, 厚膜发光, 有机发光)、低场发光材料(发光二极管(LED), 有机发光(OEL-OLED), 硅基发光, 半导体激光)等;
- 阴极射线发光材料: 彩色电视发光材料、黑白电视发光材料、像素管材料、低压荧光材料、超短余辉材料等;
- 辐射发光材料: α 射线发光材料、 β 射线发光材料、 γ 射线发光材料、氡放射发光材料、闪烁晶体材料、X 射线发光材料、X 射线存储发光材料、X 射线增感发光材料、CT 扫描发光材料等;
- 摩擦发光材料: 单晶发光材料、微晶发光材料等;
- 化学发光材料: 有机化合物发光材料(荧光染料)、液体发光材料、有机稀土发光材料等;
- 生物发光材料: 酶发光材料, 有机发光材料等;
- 反射发光(几何光学)材料: 光学镀膜反射材料、玻璃微珠反射材料等;
- 其他

特邀组稿专家: 郭太良 教授 福州大学

截稿日期: 2010年4月20日

投稿方式以及格式: 可通过中国光学期刊网网上投稿系统直接上传稿件(主题标明“发光材料”投稿), 详情请参见 <http://www.opticsjournal.net/gxxb.htm>。本专题投稿文体为中文, 其电子版请使用MS-word格式, 有任何问题请咨询马沂编辑, E-mail: CJL@siom.ac.cn; 电话: 021-69918427。