基于无吸收谱线区域检测谐波的背景消除方法

锐1.2 赵学玒1 胡雅君1 郭 媛1 刘艳丽1 汪 職1 张

(¹ 天津大学精密仪器与光电子工程学院,天津 300072 (² 天津科技大学电子信息与自动化学院,天津 300222)

摘要 在应用可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术的开放和密闭式气体检测中,提出一种基于无吸收谱线区 域检测谐波(HDINASR)的背景消除方法。分析了背景信号成分,设计了背景信号搜索方法和谱线选取原则,给出 相邻吸收谱线之间的最小波长间距公式。以氟化氢(HF)气体为检测对象,利用 TDLAS 实验系统设计相应的实 验,确定 HF 目标吸收谱线、激光器工作温度、背景搜索温度范围和采样周期。实验结果表明,使用 HDINASR 背 景消除前后的曲线相关度提高了 3.4%,体积分数精度提高的相对幅度为 5.8%。HDINASR 为开放和密闭式的气 体检测提供一种有效的背景消除方法。

关键词 光谱学;可调谐半导体激光吸收光谱;背景消除;无吸收谱线区域;氟化氢 doi: 10.3788/AOS201333.0430006 **中图分类**号 O443.4 文献标识码 A

Background Elimination Method Based on Harmonic Detection in No Absorption Spectral Region

Zhang Rui^{1,2} Zhao Xuehong¹ Hu Yajun¹ Guo Yuan¹ Liu Yanli¹ Wang Yan¹ ¹ College of Precision Instruments and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China ² College of Electronic Information and Automation, Tianjin University of Science and Technology, Tianjin 300222, China

A background elimination method based on harmonic detection in no absorption spectral region Abstract (HDINASR) is proposed. It can be used in open and closed gas detection based on tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS). Background signal component is discussed, background signal searching and spectral line selection principle are designed, and the minimum wavelength spacing formula between adjacent absorption spectral lines is given. The experiment is designed to detect hydrogen fluoride (HF) using TDLAS experimental system. The HF target absorption spectral line, laser working temperature and temperature range of background searching are determined. Experimental results show that with the application of HDINASR background elimination, the curve correlation is increased by 3.4% and the relative amplitude of volume fraction accuracy improving is increased by 5.8%. HDINASR provides an effective background elimination method for open and closed gas detection.

Kev words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; background elimination; no absorption spectral region; hydrogen fluoride

OCIS codes 200.4560; 300.6170; 300.6260

1 弓[言

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术是 一种常用的痕量气体检测技术,它具有测量精度高 和响应速度快等特点[1,2]。该技术多采用波长调制 光谱和谐波检测方法[3,4],其系统存在各种类型的 背景信号,这会对检测结果造成干扰。为得到较为 纯净的谱线吸收信号,使计算结果受系统因素的影 响较小,对检测信号进行背景信号消除是一种必要 的手段。

在对背景信号组成的研究中,谐波背景信号主

收稿日期: 2012-12-10: 收到修改稿日期: 2013-01-29

基金项目:高等学校博士点基金(20090032110053)资助课题。

作者简介:张 锐(1979—),男,博士研究生,主要从事光谱技术及仪器等方面的研究。E-mail: zhangrui@tust.edu.cn 导师简介: 汪 曣(1955—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事分析仪器方面的研究。E-mail: wangyan@tju. edu. cn

要受以下因素影响:激光器的非线性相关强度调制、 电子设备的非线性和光学系统中的标准具等[5,6]。 对于如何消除上述的背景信号,很多学者做了相关 研究工作,Ruxton 等^[7~9]提出了使用延时光纤消除 非线性相关强度调制的方法;Reid 等[10~13]提出了 利用增加额外的调制手段,利用振动气体池光学组 件使光程改变的机制,利用较高的调制频率或者复 杂的数据处理等方法消除光学系统标准具导致的光 学干涉条纹:Werle 等^[14]提出了向气体池中充入背 景气体采集谱线背景信号,再将气体池中更换成目 标气体采集谱线吸收信号的背景消除方法。上述前 两类方法中,可对非线性相关强度调制和光学干涉 条纹实现有效的抑制,但是在系统中增加额外的装 置或对设备提出较高的要求,增加了系统的复杂性。 第三类方法可以抑制电子设备的非线性等与体积分 数无关的背景信号。然而环境检测多以开放式检测 为主,即检测不在气体池中进行,而是用激光直接和 空气作用进行吸收检测。工业现场检测中采用开放 式检测,如铝厂等对有害气体排放泄漏的检测,或者 对如电力系统中高压设备等密闭环境中气体的检 测。在上述应用中,无法更换气体、不便增加装置或 增加系统复杂性,而已有背景消除方法不再适用。

本文提出一种基于无吸收谱线区域检测谐波 (HDINASR)的背景消除方法,通过改变激光器工 作温度,改变发射波长至无吸收谱线区域,利用标准 背景信号搜索最佳背景位置,实现背景消除。以检 测氟化氢(HF)气体为例,设置锁相放大器选择二次 谐波,分析了检测系统中的背景信号成分、谱线选取 原则和背景信号搜索方法,以参考信号和待测信号 的背景消除前后相关程度来描述背景消除的效果。 此种方法的操作简单,可以避免更换气体,在检测开 放或密闭式空间中的气体时十分有效。

2 理论基础

2.1 背景信号成分分析

在波长调制光谱技术中,调制信号用于调制激 光器的输出波长,包括驱动激光器波长变化的低频 扫描信号(锯齿波)和高频调制信号(正弦波),由信 号发生器产生^[15]。激光器的非线性相关强度调制 是由信号发生器或激光驱动器中信号幅度轻微的非 线性所导致的,尤其是锯齿波输出信号上的小条纹 在不同谐波上会产生周期性的信号^[8],此类背景信 号跟吸收线型函数无关的信号可被消除;电子设备 的非线性主要是指探测器-放大器部分的不完全线 性^[5],由于搜索无吸收峰区域的波长范围很小,在此范围内,探测器的光谱响应曲线近似不变,探测器的输出电信号即放大器的输入信号近似不变,放大器的输出信号也可认为近似不变,因此这类背景信号利用 HDINASR 可被消除。

光学干涉条纹是由光学系统中不同表面间的多 次反射叠加形成的,这个过程中产生波长相关传输, 影响实际测量。在开放式检测系统中没有气体池, 干涉条纹可忽略;在密闭式检测系统中,密闭环境可 看成是气体池,激光从密闭环境一端射入,安装在另 一端的探测器接收被气体吸收后的激光信号,两端 光学窗构成标准具,存在光学干涉条纹,干涉条纹间 距由标准具的自由光谱范围(FSR)决定,定义为

$$\Delta \lambda_{\rm FSR} = \lambda^2 / 2h, \qquad (1)$$

式中 $\Delta\lambda_{FSR}$ 为标准具 FSR, h 为标准具间距, $\lambda \in \lambda_1$ 与 λ_2 的平均波长, 其中 λ_1 为激光器输出激光波长, λ_2 为标准具最大测量波长:

$$\lambda_2 = \lambda_1 + \Delta \lambda_{\rm FSR} \,, \qquad (2)$$

将(2)式代入(1)式整理得到

$$\Delta \lambda_{FSR}^2 + (4\lambda_1 - 8h) \Delta \lambda_{FSR} + 4\lambda_1^2 = 0, \quad (3)$$
求解得 $\Delta \lambda_{FSR}$ 的有效解为

$$\Delta\lambda_{\rm FSR} = \frac{8h - 4\lambda_1 \pm \sqrt{(4\lambda_1 - 8h)^2 - 16\lambda_1^2}}{2}, \quad (4)$$

进一步可得 FSR 的频率为

$$\Delta f_{\rm FSR} = \Delta \lambda_{\rm FSR} C / \lambda_1^2. \tag{5}$$

在波长调制技术中,当通过标准具的激光器频率发 生改变时,背景信号幅值具有快速振荡的性质,光学 干涉条纹具有周期性^[16],条纹振幅随着频率的改变 略有变化。对于短标准具,条纹间距要比谐波宽度 Δf_{nf} 大,即 $\Delta f_{FSR} > \Delta f_{nf}$,此时一个扫描周期扫描少 于一个条纹;对于长标准具,条纹间距比谐波的宽度 小,即 $\Delta f_{FSR} < \Delta f_{nf}$,一个扫描周期扫描多于一个条 纹。上述两种情况中由于 HDINASR 背景消除方 法在不同温度下的标准具间距没有改变,只是激光 器频率发生改变,因此在不同温度下对应的光学干 涉条纹可出现近似相同的情况,HDINASR 方法可 以采用在无吸收谱线区域搜索与有吸收谱线区域相 关程度较高的背景信号以消除背景。

2.2 背景信号搜索方法

HDINASR 利用背景信号搜索方法确定无吸收 谱线区域的具体背景信号位置。可用向量分解法将 背景信号和谐波信号分离^[17]。在检测二次谐波时, 锁相放大器的相位是参考信号的相位,调节相位使 输出的二次谐波信号峰峰值达到最大,此时参考信 号的相位与二次谐波的相位相同。再将锁相放大器的相位调整 90°,使输出的二次谐波信号最小,而输出的信号以背景信号为主。在系统中各类背景信号的来源存在差异,背景信号与谐波信号具体的相位关系是复杂的,利用上述方法得到的背景信号在幅值上已经发生改变,不能作为真实背景信号使用,但仍具有变化规律,可以作为搜索无吸收谱线区域的标准背景信号使用。然后在无吸收谱线区域内逐步调整激光器温度,用各个温度下的二次谐波数据与标准背景信号做相关运算,取相关系数最大时对应的二次谐波数据作为背景信号。在连续体积分数测量时,背景漂移在有、无吸收谱线位置的漂移量是相同的,使得背景消除前搜索一次标准背景信号即可。

2.3 谱线选取原则

HDINASR 方法需要用无吸收谱线区域的信号 作为背景信号,要求所选谱线与相邻的谱线间距不能 过小。对于分布反馈(DFB)激光器,电流调谐系数通 常为 0.01 nm/mA,温度调谐系数通常为 0.1 nm/℃。 电流调谐技术的波长扫描范围在 0.2~0.5 nm 之间, 需要保证在无吸收峰区域的波长扫描范围不能扫描 到相邻的吸收谱线,如图 1 所示。

图1中Δλ_{ad}为两个相邻吸收谱线之间的最小波





Fig.1 Spectral line selection principle schematic diagram 长间距, $\Delta\lambda_{sc}$ 为锯齿波扫描目标吸收谱线的波长范 围, $\Delta\lambda_{sc}$ 为锯齿波扫描目标吸收谱线的波长范 围, $\Delta\lambda_{sc}$ 为搜索无吸收峰区域的波长范围, 在 $\Delta\lambda_{sc}$ 两 端各需要 $\Delta\lambda_{sc}/2$ 波长扫描范围, $\Delta\lambda_{pr}$ 是避免相邻吸 收谱线的展宽对搜索背景时的影响, 取 $\Delta\lambda_{sc}/2$ 。所 选的吸收谱线波长与相邻的波长相距大于 $\Delta\lambda_{ad}$ 即 可, $\Delta\lambda_{ad}$ 的计算公式为

$$\Delta \lambda_{\rm ad} = 2 \Delta \lambda_{\rm sc} + \Delta \lambda_{\rm se}. \tag{6}$$

3 实验系统

图 2 是实验系统,系统主要包括激光二极管、激 光驱动器、调制信号发生器、标准 HF 气体模块、光 电探测器、前置放大器、锁相放大器、数据采集卡和 计算机控制系统。





Fig. 2 Experiment system

实验系统选用 HF 作为气体检测对象。光源采 用带尾纤的 1312 nm DFB 激光器;激光驱动器选用 ILX Lightwave 公司的 LDC3900,内置温度、电流驱 动模块 39427;信号发生器选用美国泰克公司的 AFG320 两通道任意波形发生器,产生驱动激光器 波长变化的低频扫描信号和高频调制信号;标准 HF 气体模块选用两个美国 Wavelength 公司生产 的光进光出透射式标准体积分数 HF 气体模块,气 室长度均为 2.5 cm,体积分数分别为等效 5×10⁻⁵ 和 10⁻⁴;光电探测器选用武汉欧迪公司的 PD500 铟 镓砷光电二极管;前置放大器选用德国 Femto 公司的 DE-HCA-100M-50K-C,带宽为100 MHz,增益为 5× 10⁴;锁相放大器选用美国 AMETEK 公司生产的 Model 7270;数据采集卡采用美国 NI 公司的四通道 24 bit 同步动态数据采集卡 PCI-4474。

实验中扫描信号频率 5 Hz,峰峰值电压600 mV, 正弦调制信号频率 35 kHz,振幅 50 mV;锁相灵敏度 10 mV,时间常数 10 ms。

4 实验与结果分析

4.1 HF 吸收谱线与激光器温度选择

HDINASR 谱线选取原则用以确定 HF 气体的 吸收谱线;根据所选谱线确定激光器吸收谱线的工 作温度和背景搜索的温度范围。

4.1.1 HF 吸收谱线选择

图 3 为 HF 气体在 1310 nm 附近的吸收谱线, 来自 HITRAN 数据库。1310 nm 为通讯波段范围, 在此处的激光器较普遍,而且价格较低,因此选择 1312.59 nm 处作为 HF 气体体积分数测量的吸收 谱线。



图 3 1.3 µm 附近 HF 吸收谱线

Fig. 3 HF absorption spectral line near 1.3 μm

1312.59 nm 左右相邻的两条吸收谱线分别为 1304.53 nm 和 1321.25 nm,与 1312.59 nm 相距 8.66 nm和 8.06 nm,若在温度 3 ℃范围搜索背景信 号, $\Delta\lambda_{se} = 0.3$ nm,锯齿波峰峰值 600 mV, $\Delta\lambda_{se} =$ 0.3 nm,则 $\Delta\lambda_{ad} = (2 \times 0.3 + 0.3)$ nm=0.9 nm,小 于 8.66 nm,满足背景消除的条件。

4.1.2 激光器工作温度选择

DFB激光器工作在 26.0 ℃~28.0 ℃时,锯齿 波的一个扫描周期能够扫描到一个完整的二次谐波 曲线。由于激光器的激光输出强度与工作温度成反 比,其最大幅值随着温度的增加单调递减,系统应尽 可能选择较低的激光器工作温度而获得较大的激光



强度,进而获得较高的信噪比。本系统中温度选择 在 26.5 ℃。根据谱线选取原则,在 26.0 ℃~ 28.0 ℃附近可选择 22.0 ℃~25.0 ℃无吸收谱线 区域内搜索背景信号。

4.2 系统背景信号分析

图 4 为激光器工作温度在 23.7 ℃时的背景信 号,是由激光器的非线性相关强度调制、电子设备的 非线性、光学系统中的标准具等主要背景信号的叠 加而成。利用(4)式和(5)式可求出 $\Delta f_{FSR} = 6$ GHz, 根据 HITRAN 库,HF 在常压、常温条件下的线宽 $\Delta v_p = 4.62$ GHz,说明系统中的条纹间距与谐波宽 度近似,在图中显示不出多个光学干涉条纹。



Fig. 4 Background signal at 23.7 °C

应用 HDINASR 方法时,实验系统的稳定程度 决定了背景扣除所用的时间。通过实验验证系统的 稳定性,实验时间为1h,室温为26.0℃,激光器工 作温度为23.7℃,连续采集二次谐波数据,共计 350组数据,结果如图5所示。



图 5 二次谐波背景信号图。(a)侧视图;(b)俯视图

Fig. 5 Second harmaonic background signal. (a) Lateral view; (b) top view

由图 5(b)可看出在 1 h 内背景信号向左侧漂移。因此 HDINASR 方法所用时间不能过长,否则背景漂移的位移会影响背景消除结果,因而要连续

采集有无吸收谱线位置的谐波信号作为一个采样周期,在同一采样周期内检测两种信号并相减得到背 景消除结果。采样周期的总长度等于有无吸收谱线 的数据采集时间,有无吸收峰的切换时间,激光驱动器中温度的稳定时间之和,对于上述实验系统,采样周期约为10 s。

4.3 HDINASR 背景信号扣除

HDINASR 方法中选择体积分数 5×10⁻⁵的 HF 作为待测信号,10⁻⁴作为参考信号,参考信号为 已知体积分数的气体,待测信号体积分数未知。用 背景信号搜索方法对两个气体模块分别进行搜索: 手动调节激光驱动器使激光器工作在 26.5℃,调节 锁相放大器的探测相位为 70°时,利用示波器观测 二次谐波峰峰值达到最大值,此时将探测相位调整 到-20°,采集记录该谐波信号作为背景搜索的标准 背景信号。此后调节激光驱动器使激光器工作在 22.0℃~25.0℃范围内,每隔 0.2℃采集相应的 二次谐波数据,将各个温度下的数据与标准背景信 号做相关运算,结果如图 6 所示。

从图 6 中可以看出,在 24.8 ℃时无吸收谱线区





域的背景信号与 26.5℃时有吸收谱线区域的标准背 景信号的相关系数为最大值 0.9628,因此取 24.8 ℃ 时的谐波数据作为背景信号。用上述方法对 10⁻⁴ 的 气体模块进行背景信号搜索的结果为 22.0 ℃。参考 信号和检测信号背景消除前后的结果如图 7 所示。



图 7 两种信号扣除背景前后结果。(a)参考信号;(b)检测信号

Fig. 7 Results before and after eliminating background for two signals. (a) Reference signal; (b) test signal

为说明 HDINASR 背景消除方法的效果,以两种信号背景消除前后的相关程度来描述。两条曲线 相关性越大,拟合得到的数据越可靠。根据体积分 数已知的参考信号以最小二乘法拟合反演体积分数 未知的待测信号。最小二乘法拟合要针对每一采样 点处两个幅值进行计算,两信号之间为线性关系 为^[18]

$$y = a + bx, \qquad (7)$$

式中 x 为参考信号, y 为待测信号, a 为两信号水平 基线的距离, b 为幅值比例因子。选择未做背景消 除的参考信号和待测信号做最小二乘法拟合,结果 为

$$f = 0.46957x + 0.012918$$
, (8)
曲线拟合度为 0.9610。两信号做背景消除后,其最
小一乘法拟合结果为

 $f = 0.49842x + 0.006645, \tag{9}$

其中曲线拟合度为 0.9951。

根据上述结果,使用 HDINASR 背景消除前后 的曲线拟合度提高了 3.4%,拟合度的提高表示扣 除背景后的谐波信号相关性更大,而曲线拟合度的 提高引起气体体积分数比值的改变,其改变幅度等 于体积分数精度的提高幅度,提高的相对值为 5.8%。

5 结 论

提出一种基于 HDINASR 的背景消除方法,给 出了该方法的原理。以 HF 的 1312.59 nm 为目标 吸收谱线,在激光器 26.5 ℃时的标准背景信号与 24.8 ℃的背景信号的相关系数最大值可达 0.9628。 待测信号选用 5×10⁻⁵的 HF,参考信号选用 10⁻⁴, 使用 HDINASR 背景消除前后的曲线拟合度提高 了 3.4%,体积分数精度提高的相对幅度为 5.8%, 表明二次谐波信号得到明显的改善。

参考文献

1 Tao Bo, Ye Jingfeng, Zhao Xinyan et al.. Temperature measurement of instantaneous supersonic flow based on absorption spectroscopy technology [J]. Chinese J. Lasers, 2011, 38(12): 1215002

陶 波, 叶景峰, 赵新艳等. 基于激光吸收光谱技术测量瞬态超 声速流场温度[J]. 中国激光, 2011, **38**(12): 1215002

2 Tian Yongzhi, Liu Jianguo, Zhang Yujun et al.. On using tunable diode laser absorption spectroscopy to determine gas fluxes over cropland [J]. Spectrosc. & Spectral Anal., 2012, 32 (4): 1072~1076

田勇志,刘建国,张玉钧等.可调谐半导体激光吸收光谱监测农 田气体通量特性研究[J].光谱学与光谱分析,2012,**32**(4): 1072~1076

3 Fan Fengying, Song Zengyun. Measurement of CO₂ concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy near 2 μm [J]. Chinese J. Lasers, 2012, **39**(2): 0215002 范凤英,朱增云. 2 μm 附近二极管激光吸收光谱 CO₂ 浓度测量

研究[J]. 中国激光, 2012, **39**(2): 0215002 4 Gao Nan, Du Zhenhui, Qi Rubin *et al.*. Data preprocessing of broad-spectrum tunable-diode-laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, **32**(4): 0430004 高 楠, 杜振辉, 齐汝宾 等. 宽谱调谐二极管激光吸收光谱的数 据预处理研究[J]. 光学学报, 2012, **32**(4): 0430004

- 5 J. Gustafsson, N. Chekalin, O. Axner. Characterization of 2*f*-, 4*f*-, and 6*f*-background signals in wavelength modulation diode laser absorption spectrometry in graphite furnaces [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2003, 58(1): 123~141
- 6 P. Kluczynski, O. Axner. Theoretical description based on Fourier analysis of wavelength — modulation spectrometry in terms of analytical and background signals [J]. Appl. Opt., 1999, 38(27): 5803~5815
- 7 K. Ruxton, A. L. Chakraborty, W. Johnstone *et al.*. Tunable diode laser spectroscopy with wavelength modulation: elimination of residual amplitude modulation in a phasor decomposition approach [J]. Sensors Actuators B, 2010, **150**(1): 367~375
- 8 A. L. Chakraborty, K. Ruxton, W. Johnstone. Influence of the wavelength-dependence of fiber couplers on the background signal

in wavelength modulation spectroscopy with RAM-nulling [J]. Opt. Express, 2010, 18(1): 267~280

- 9 L. Li, N. Arsad, G. Stewart *et al.*. Absorption line profile recovery based on residual amplitude modulation and first harmonic integration methods in photoacoustic gas sensing [J]. *Opt. Commun.*, 2011, **284**(1): 312~316
- 10 J. Reid, M. El-Sherbiny, B. K. Garside *et al.*. Sensitivity limits of a tunable diode laser spectrometer, with application to the detection of NO₂ at the 100-ppt level [J]. *Appl. Opt.*, 1980, 19(19): 3349~3354
- 11 J. A. Silver, A. C. Stanton. Optical interference fringe reduction in laser absorption experiments [J]. Appl. Opt., 1988, 27(10): 1914~1916
- 12 T. J. Johnson, F. G. Wienhold, J. P. Burrow *et al.*. Frequency modulation spectroscopy at 1. 3 μm using InGaAsP lasers: a prototype field instrument for atmospheric chemistry research [J]. Appl. Opt., 1991, **30**(4): 407~413
- 13 S.-Q. Wu, T. Kimishima, H. Kuze *et al.*. Efficient reduction of fringe noise in trace gas detection with diode laser multipass absorption spectroscopy [J]. *Appl. Phys.*, 2000, **39**(7A): 4034 ~4040
- 14 P. W. Werle, P. Mazzinghi, F. D' Amato *et al.*. Signal processing and calibration procedures for in situ diode-laser absorption spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part A, 2004, 60(8-9): 1685~1705
- 15 Wang Guishi, Cai Tingdong, Wang Lei et al.. Application of digital frequency locking techniques in real-time measurement of methane in atmosphere [J]. Chinese J. Lasers, 2011, 38(10): 1008002

王贵师,蔡廷栋,汪 磊等.基于数字频率锁定技术实时探测实际大气中甲烷浓度[J].中国激光,2011,38(10):1008002

- 16 L. Persson, F. Andersson, M. Andersson *et al.*. Approach to optical interference fringes reduction in diode laser absorption spectroscopy [J]. *Appl. Phys. B*, 2007, **87**(3): 523~530
- 17 K. Duffin, A. J. McGettrick, W. Johnstone *et al.*. Tunable diode-laser spectroscopy with wavelength modulation: a calibration-free approach to the recovery of absolute gas absorption line shapes [J]. J. Lightwave Technol., 2007, 25(10): 3114~3125
- 18 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

栏目编辑:李文喆