

基于可调谐半导体激光吸收光谱的CO和CH₄实时检测系统设计

李明星 刘建国 阚瑞峰 姚路 袁松 戴云海 魏敏 许振宇 阮俊

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)具有高灵敏度和高分辨率等特点,被广泛应用在痕量气体的快速检测中。研制了基于TDLAS的开放式长光程CO和CH₄实时检测系统,采用直接吸收的方法,避免了波长调制技术中必需的浓度标定,结构简单。利用STM32进行数据采集处理,获取气体浓度值和光强变化值,通过串口屏实现浓度和光强值的在线显示以及浓度和光强随时间变化的曲线显示,并将浓度数据存储在SD卡中,取代上位机操作,实现检测系统小型化。利用中心波长在2333 nm附近的激光器结合直接吸收的方法,在往返750 m的长光程上,对合肥市科学岛的大气CO和CH₄进行同时检测实验。检测结果表明,大气中CO浓度值整体低于CH₄值。对该系统进行长时间的测试,验证系统稳定性,CO系统检测限为0.205 mg/m³,CH₄为0.181 mg/m³。

关键词 光谱学;可调谐半导体激光吸收光谱;直接吸收;实时检测

中图分类号 0436 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0430001

Design of Real-Time Measurement of Atmospheric CO and CH₄ Based on Tunable Diode Laser Spectroscopy System

Li Mingxing Liu Jianguo Kan Ruifeng Yao Lu Yuan Song Dai Yunhai Wei Min
Xu Zhenyu Ruan Jun

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) has a good prospect of application in rapid measurement of trace gases, due to its high resolution and high sensitivity. A real-time measurement system for atmospheric CO and CH₄ based on open-path TDLAS is developed, which has a simple structure with direct absorption techniques, avoiding concentration calibration in wavelength modulation techniques. In the system, the data acquisition and processing is performed using a micro controller unit (MCU) of STM32, then the data is sent to DWIN graphical utilized software (DGUS), showing gas concentration and light intensity online, and the curves of gas concentration and light intensity versus time. The concentration and light intensity data is saved in the SD card. This system can replace the upper computer operation to achieve miniaturization. The system combining direct absorption method and a 2333 nm band laser is presented, and is utilized to monitor carbon monoxide and methane at Kexue Island of Hefei with 750 m optical path. The measurement result shows that the atmospheric CO concentration is lower than the CH₄ concentration. The system has been tested for a long time to verify its stability, and its detection limit is 0.205 mg/m³ for CO and 0.181 mg/m³ for CH₄.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; direct absorption; real-time measurement

OCIS codes 300.6340; 140.5960; 280.1120; 120.4640

收稿日期: 2014-10-31; 收到修改稿日期: 2014-12-03

基金项目: 国家973计划(2013CB632803)、中国科学院战略性先导科技专项(XDA05040102)

作者简介: 李明星(1989—),男,硕士研究生,主要从事可调谐半导体激光吸收光谱检测技术方面的研究。

E-mail: mxli@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,研究员,博士生导师,主要从事环境污染光学检测新技术、目标散射特性和遥感检测技术等方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn(通信联系人)

1 引 言

大气中一氧化碳(CO)和甲烷(CH₄)是两种常见的温室气体,CO主要来源于工业上燃料的燃烧,废气的排放以及汽车尾气的排放,而CH₄作为温室效应影响仅次于CO₂的气体,主要来源于人类日常活动。当今社会气候环境越来越差,研发高灵敏度检测设备,检测温室气体含量,是国民经济发展的重中之重。近年来,可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术得到快速发展,它具有高灵敏度,高分辨率,非侵入的特点。通过与长光程技术结合,能够实现10⁻⁹甚至10⁻¹²量级的气体检测灵敏度^[1-2],被应用于工业检测控制^[3]、生态环境检测^[4]、大气环境温室气体检测^[5-6]、航空领域飞行器发动机检测^[7-8]、节能减排^[9]、酒驾遥测^[10]等领域。

本文介绍了基于TDLAS的实时检测系统,采用直接吸收方法,在750 m开放光程范围内,实现对环境空气中CO和CH₄的高灵敏度探测;利用STM32对信号进行采集处理,数据通过串行外围接口(SPI)发送给SD卡,实现SD卡实时保存数据;通过串口通用同步异步收发器(USART)将处理后的数据发送给串口屏,实现串口屏浓度和光强值的在线显示,以及浓度和光强随时间变化的曲线显示。

2 实验原理与吸收线选取

2.1 实验原理

TDLAS原理如图1所示。根据朗伯-比尔定律,一束光强为 I_0 、频率为 ν 的激光通过某一吸收介质后,光强变化为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp\left[-\int k_\nu(x) dx\right], \quad (1)$$

式中 k_ν 为 J 种痕量气体的光谱吸收系数。

$$k_\nu = P \sum_{j=1}^J X_j \sum_{i=1}^{N_j} S_{i,j}(T) \Phi_{i,j}, \quad (2)$$

式中 P 为压力, X_j 为气体 j 的浓度, $S_{i,j}$ 和 $\Phi_{i,j}$ 分别为气体 j 的某种分子能级跃迁 i 时的吸收线线强和线型。线强是温度的函数,线型与压力有关。在HITRAN数据库中,线强的单位为cm/molecule,该单位为吸收的一种基本描述,但是应用在气体浓度检测中,不是很方便,经常用压力和摩尔质量代替分子数,所以线强单位用 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$,转换关系为

$$S(T)[\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}] = S(T)[\text{cm}/\text{molecule}] \cdot \frac{N[\text{molecule}]}{PV[\text{cm}^3 \cdot \text{atm}]} = S(T)[\text{cm}/\text{molecule}] \cdot \frac{7.34 \times 10^{21}[\text{molecule} \cdot \text{K}]}{T[\text{K}][\text{cm}^3 \cdot \text{atm}]} \quad (3)$$

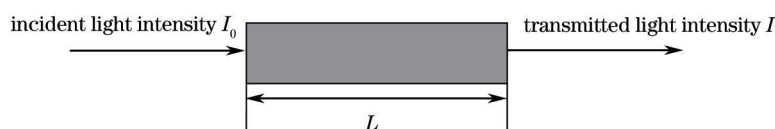


图1 TDLAS 原理示意图

Fig.1 Schematic of TDLAS system

线型的展宽源于多种机制,主要为压力展宽和多普勒展宽。压力展宽的线型为洛仑兹函数,在低温高压下占优;多普勒展宽线型为高斯函数,在高温低压下占优。通常情况下,两种机制综合作用线型描述为福依特线型,是洛仑兹线型和高斯线型的卷积^[11]。线型函数一般是归一化的形式,即

$$\int \Phi_{i,j}(x, \nu) d\nu = 1. \quad (4)$$

对于某一待测气体的吸收频率 ν ,由(1)式和(2)式可得

$$PLXS(T) = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln \frac{I}{I_0} d\nu = A, \quad (5)$$

式中 A 为吸收谱线的积分面积。

因此,待测气体浓度 X 为

$$X = \frac{A}{PSTL}. \quad (6)$$

当已知压力、光程以及吸收线线强,同时计算出吸收光谱在频域上的积分面积时,便可求得待测气体的浓度值。

2.2 吸收线选取

为了选取合适的谱线,在一次扫描范围内,方便进行测量。根据 HITRAN2008 数据库,对 CO 和 CH₄ 的吸收进行模拟。选取吸收位于 4140~4340 cm⁻¹ 波数的范围内,压强为 1 atm,温度为 296 K,光程为 750 m,CO 浓度设定为 1×10⁻⁶,CH₄浓度设定为 2×10⁻⁶条件下,模拟结果如图 2 所示。

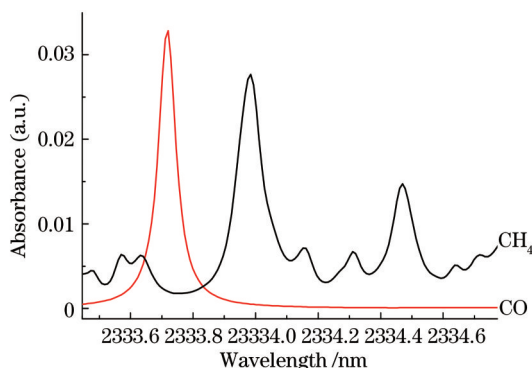


图 2 CO 和 CH₄在 2333 nm 附近的模拟吸收光谱

Fig.2 Simulated absorption spectra of CO and CH₄ near 2333 nm

从图 2 中可以看出,CO 在 2333.7 nm 处有一个强的吸收峰,此时的线强为 3.429×10⁻²¹ cm/molecule。CH₄ 选取波长为 2334.0 nm,线强为 1.226×10⁻²¹ cm/molecule,实现对 CO 和 CH₄ 的同时检测。

3 实验装置

3.1 实验硬件系统

实验硬件系统如图 3 所示。硬件系统主要包括光学部分和电子学部分。光学部分主要包括准直器,离轴抛物面镜,角反射镜,以及波长为 2.33 μm 的分布反馈式(DFB)半导体激光器。电子学部分主要是激光器电流和温度控制电路,InGaAs 探测器,前置放大电路,信号采集和处理电路,SD 卡存储电路,串口 USART 发送数据到 DWIN 图形应用软件(DGUS)屏电路。

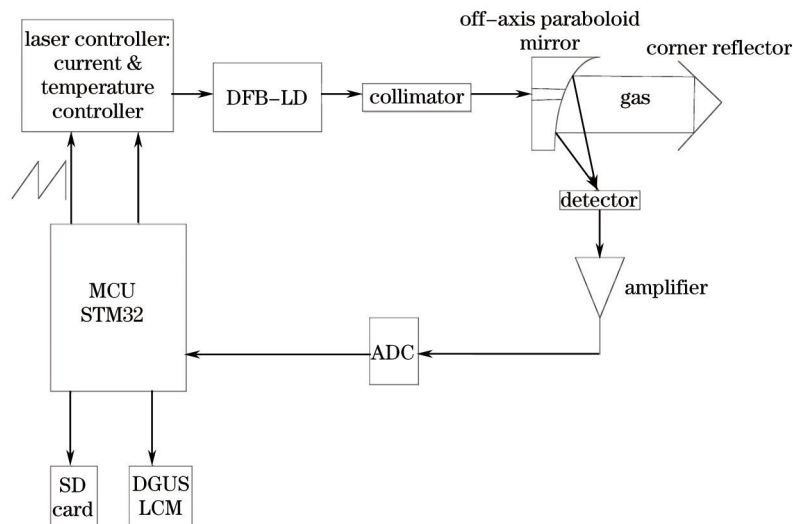


图 3 硬件整体设计框图

Fig.3 Diagram of overall hardware design

实验中选用 NanoPlus 公司生产的 DFB 半导体激光器,激光输出波长在 2.33 μm 附近连续可调。激光器的电流和温度控制模块是实验室自主研发的,电流扫描波形为锯齿波形,扫描频率为 500 Hz,扫描波长范围

为 0.9 nm, 激光器温度控制在 31 ℃, 可实现激光器稳定出光。当光束通过准直器后, 以很小的发散角经过离轴抛物面镜中心开孔反射, 通过待测开放光路(350 m), 经过角反射镜反射回到离轴抛物面镜, 汇聚在 InGaAs 光电探测器上。探测器探测到的信号经过放大电路放大后, 送给微控制器(MCU)的外设模数转换器(ADC), 进行模数转换。MCU 选用意法半导体公司生产的超低功耗 ARM Cortex-M3 内核的微控制器 STM32F103VET6。转换完成后, MCU 进行浓度的反演计算。计算出的浓度结果以 SPI 模式发送给 SD 卡存储, 存储程序中包括实时时间的显示, 便于长时间的数据保存和后续查看。同时将浓度结果以串口 USART 的方式发送给 DGUS 串口屏, 实现屏上气体浓度和光强的在线显示以及气体浓度和光强值随时间变化的曲线显示。

3.2 实验软件系统

系统软件框图如图 4 所示, 主要包括微控制器 MCU 初始化, SD 卡的读写, MCU 浓度反演计算, 计算结果解析处理, DGUS 串口屏与 MCU 通讯协议。

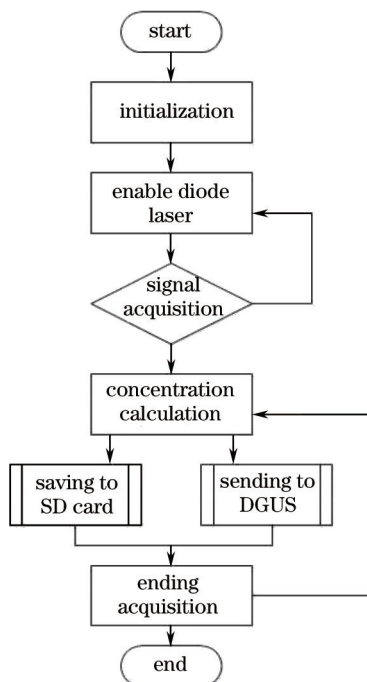


图 4 软件整体设计框图

Fig.4 Diagram of overall software design

实验系统上电以后, 首先完成 MCU 初始化以及外设的配置。当激光器开始工作后, 对模拟/数字转换(A/D)采集到的信号进行背景扣除和累加平均, 原始信号如图 5 所示, 然后选取光谱吸收信号两边的点进行二次多项式拟合, 得到吸光度曲线, 如图 6 所示。由于探测器接收到的是激光器的光强信号, 对应采集信号中的不

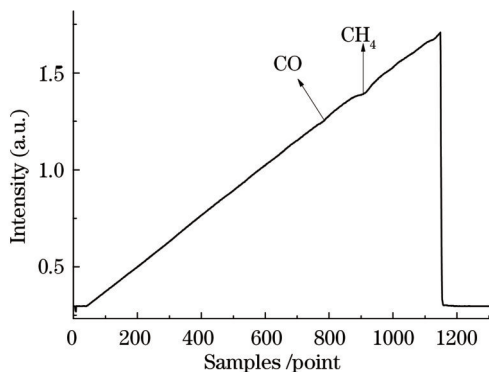


图 5 原始吸收信号

Fig.5 Raw data

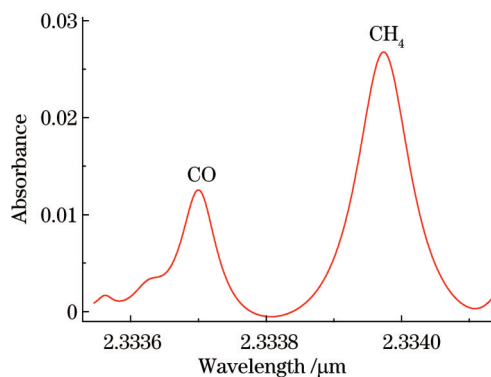


图 6 吸光度曲线

Fig.6 Absorbance curve

同采样点,所以利用干涉仪的自由光谱范围(FSR)完成时域到出光频域的转换。对拟合后的吸光度曲线在频域上进行积分,就可利用(6)式求得气体浓度值。计算出浓度值后,将数据解析处理得到CO,CH₄浓度和光强值,以字符的形式通过串口命令发送给串口屏,完成显示部分和绘图操作。同时通过移植FatFS系统文件,完成SD卡读写操作。

3.3 DGUS屏操作界面设计

实验中,选用DGUS电容触摸串口屏作为显示界面,取代上位机操作。DGUS屏是北京迪文公司生产的基于K600+内核工业电容触摸屏,采用直接变量驱动显示方式,所有的显示和操作都基于预先设置好的变量配置文件来工作。使用DGUS软件进行开发,可快速实现人机交互,开发周期短,减少大量的编程工作。DGUS软件框架如图7所示。

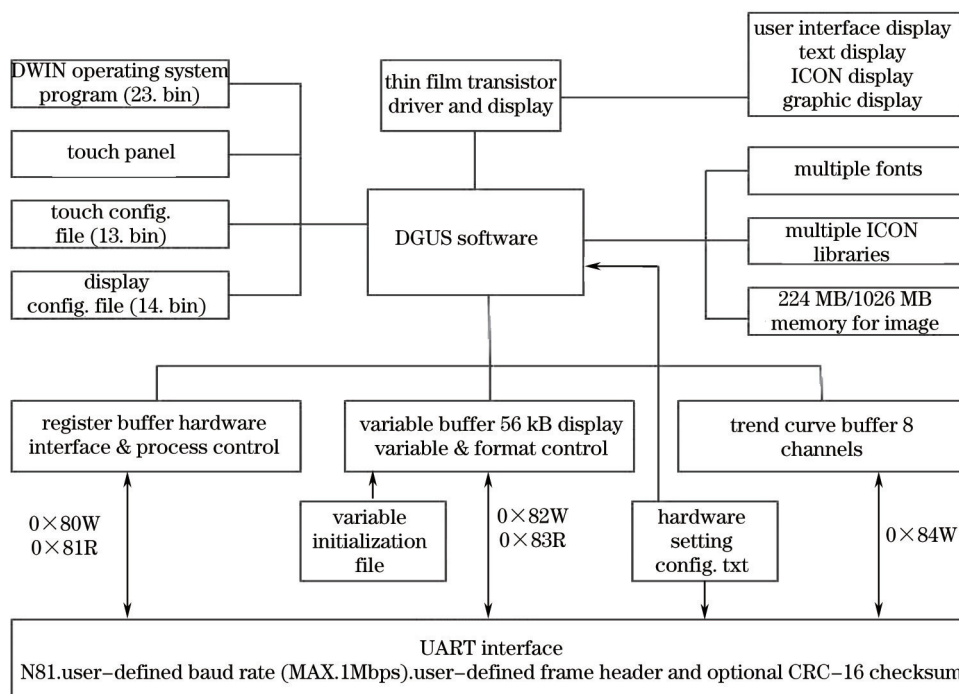


图7 DGUS软件框架

Fig.7 Framework of DGUS software

系统初始化后,通过SD卡加载硬件配置文件(CONFIG. TXT),触控控件文件(13. BIN)和显示控件文件(14. BIN)。采用直接变量显示驱动方式,将待测气体浓度数据写入变量寄存器(0x82指令),同时将数据写到曲线缓冲区(0x84指令),当MCU计算出浓度值时,MCU通过串口方式将数据发送给DGUS,实现屏上变量数值显示,显示精度为0.001 mg/m³。同时,屏上可显示气体浓度和光强值随时间的变化曲线。

4 实验结果及分析

实验对合肥市科学岛的CO和CH₄的浓度进行了测量。测量位置如图8所示,将实验装置放置在实验室5楼,角反射镜放置于另一座实验室楼顶,往返光程为750 m。

图9为某一时刻显示的CO,CH₄浓度和光强值。输入光程750 m,确定后,系统会将该数值发送给微控制器,计算出CO,CH₄浓度和光强值,微控制器再通过串口以字符串的方式将数值发送给界面,从而实现显示。点击CO/CH₄浓度曲线趋势或者光强趋势按钮,页面转换到曲线显示界面,曲线的横坐标为采样点,对应一天24 h,纵坐标为浓度值,单位为mg/m³,显示结果如图10所示。

为了进一步验证系统的稳定性,使系统连续工作48 h,将SD卡内保存的数据通过上位机处理,结果如图11所示。



图 8 测量装置位置

Fig.8 Location of measuring device



图 9 浓度值和光强显示界面

Fig.9 Interface of displaying concentration and light intensity

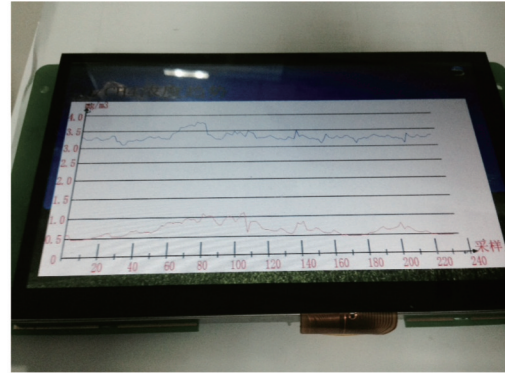


图 10 浓度曲线显示界面

Fig.10 Interface of displaying concentration curves

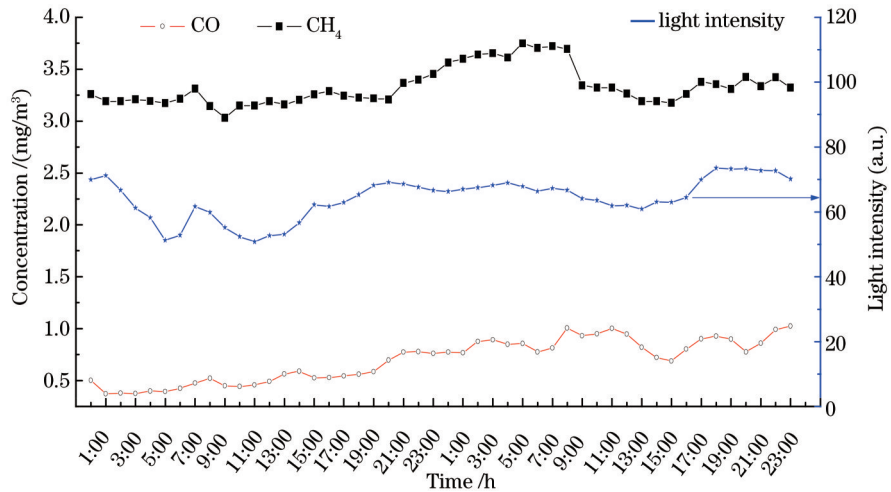


图 11 CO,CH₄浓度和光强测量结果

Fig.11 Results of CO, CH₄ concentration and light intensity measurement

从图 11 中可以看出,大气中 CO 浓度值整体低于 CH₄ 值,并且白天浓度值明显低于夜晚浓度值。分析原因可能为:白天温度较高,大气边界层对流强烈,以上升气流为主,大气中的 CO 和 CH₄ 很快被稀释,所以白天浓度相对较低。夜间随着地面温度降低,大气湍流减弱,大气中的气体会急剧下降,导致气体浓度值偏高。另一方面,在早 8:00 左右和下午 17:00 左右,CO 和 CH₄ 浓度值明显较高,可能原因是上下班高峰期人流量较大,机动车尾气排放较多,导致空气中 CO 和 CH₄ 浓度值偏高。此外,从图 11 中可以看出,光强基本保持不变,说明激光器出光稳定,系统工作正常。

对于测量结果进行标准差分析,取测量结果的一倍标准差作为检测装置的检测限。CO 的检测限为

0.205 mg/m³,CH₄的检测限为0.181 mg/m³。

5 结 论

设计了基于TDLAS开放光路的CO和CH₄实时检测系统,采用中红外2.33 μm附近的分布反馈式半导体激光器作为光源。通过基于微控制器STM32的硬件和软件设计,实现系统嵌入式设计。同时,采用串口屏显示和SD卡存储的方法,取代上位机操作和处理,实现系统小型化和便携式,满足工业化和产业化需要。该系统在实验室连续工作了48 h,系统的稳定性得到了验证,同时,系统检测限在10⁻⁶量级,满足大气温室气体的检测需求。该系统具有小型化、低功耗、灵敏度高等优点,在大气痕量气体检测中有广泛的应用前景。

参 考 文 献

- 1 D Richter, D G Lancaster, F K Tittel. Development of an automated diode-laser-based multicomponent gas sensor [J]. Applied Optics, 2000, 39(24): 4440-4450.
- 2 P Werle, F Slemr, K Maurer, *et al.*. Near and mid-infrared laser-optical sensor for gas analysis [J]. Optical and Lasers in Engineering, 2002, 37(2): 101-114.
- 3 Zhang Zhirong, Dong Fengzhong, Wang Yu, *et al.*. On-line monitoring of industrial toxic gases with a digital-control module [J]. Acta Optica Sinica, 2001, 31(s1): s100304.
张志荣,董凤忠,王煜,等.基于数字控制模块的工业有毒气体在线检测仪[J].光学学报,2011,31(s1): s100304.
- 4 He Ying, Zhang Yujun, Zhu Anning, *et al.*. Open-path ammonia high sensitivity on-line monitoring in farmland based on laser techniques [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(s1): s100407.
何莹,张玉钧,朱安宁,等.开放式农田氨气的高灵敏激光在线检测[J].光学学报,2011,31(s1): s100407.
- 5 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Continue monitoring of methane in urban area of Beijing with laser absorption spectroscopy [J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2007, 2(3): 203-206.
阚瑞峰,刘文清,张玉钧,等.高灵敏激光吸收光谱仪检测北京城区甲烷浓度变化[J].大气与环境光学学报,2007,2(3): 203-206.
- 6 He Ying, Zhang Yujun, Wang Liming, *et al.*. Laser technology for CO₂ and H₂O on-line detection in large-scale region [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 41(1): 0115003.
何莹,张玉钧,王立明,等.大尺度区域CO₂和H₂O的激光在线检测技术[J].光学学报,2014,41(1): 0115003.
- 7 Yang Bin, He Guoqiang, Liu Peijin, *et al.*. TDLAS-based measurements of parameters for incoming flow hot-firing test of air-breathing rocket engine [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(5): 0508006.
杨斌,何国强,刘佩进,等.利用TDLAS技术开展吸气式发动机来流热试实验参数测量[J].中国激光,2011,38(5): 0508006.
- 8 He Junfeng, Kan Ruifeng, Xu Zhenyu, *et al.*. Derivative spectrum and concentration inversion algorithm of tunable diode laser absorption spectroscopy oxygen measurement [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0430003.
何俊峰,阚瑞峰,许振宇,等.可调谐二极管激光吸收光谱氧气测量中的导数光谱处理与浓度反演算法研究[J].光学学报,2014,34(4): 0430003.
- 9 Tang Yuanyuan, Liu Wenqing, Kan Ruifeng, *et al.*. Rapid and sensitive measurements of motor vehicle exhausts using quantum cascade lasers [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(12): 1215003.
汤媛媛,刘文清,阚瑞峰,等.基于量子级联激光器高灵敏快速检测机动车尾气排放气体浓度[J].中国激光,2011,38(12): 1215003.
- 10 Geng Hui, Liu Jianguo, Zhang Yujun, *et al.*. Measurement of ethanol vapor in air with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 33(8): 0830001.
耿辉,刘建国,张玉钧,等.可调谐半导体激光吸收光谱法测量空气中乙醇蒸气[J].光学学报,2014,33(8): 0830001.
- 11 Chen Jiuying. Study of Distributed Fiber Gas Monitor System Based on TDLAS [D]. Hefei: Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, 2007.
陈玖英.基于TDLAS的分布式光纤瓦斯监测系统的研究[D].合肥:中国科学院合肥物质科学研究院,2007.

栏目编辑:吴秀娟