

基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度测量研究

高彦伟¹ 张玉钧¹ 陈东² 何莹¹ 尤坤¹ 陈晨¹ 刘文清¹

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

²合肥工业大学仪器科学与光电工程学院, 安徽 合肥 230009

摘要 采用可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术,利用氧气在760 nm波段的吸收谱线对氧气浓度进行实时在线测量。研制了基于TDLAS直接吸收技术的氧气检测系统,采用压控放大器设计了自动增益控制模块,实现了对光谱信号幅度的精确控制,解决了现场测量中信号幅度波动的问题;采用归一化洛伦兹函数实现Voigt函数的近似计算,并结合Levenberg-Marquardt非线性拟合算法实现了对光谱吸光度曲线的快速Voigt线型拟合,以适应实时在线检测需要。实验结果表明,该算法可以实现吸光度曲线的Voigt线型拟合,对固定浓度的氧气进行连续测量得到系统的最低检测限为 523×10^{-6} m,系统的标准偏差为1.75%。检测系统稳定可靠,满足实时在线氧气浓度检测应用。

关键词 光谱学;可调谐半导体激光吸收光谱;自动增益控制;Levenberg-Marquardt非线性拟合;氧气浓度测量

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201636.0330001

Measurement of Oxygen Concentration Using Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

Gao Yanwei¹ Zhang Yujun¹ Chen Dong² He Ying¹ You Kun¹

Chen Chen¹ Liu Wenqing¹

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

²School of Instrument Science and Opto-Electronics Engineering, Hefei University of Technology, Hefei, Anhui 230009, China

Abstract The tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology and oxygen absorption lines near 760 nm are used to realize real-time on-line measurement of oxygen concentration. A detection system based on TDLAS direct absorption technique is designed. In order to solve signal amplitude fluctuation for on-site measurement, an automatic gain control module is designed using voltage controlled amplifier to achieve precise control of the spectrum signal amplitude; generalized Lorentz function is adopted to realize the approximate calculation of Voigt function combining Levenberg-Marquardt nonlinear fitting method to realize fast Voigt profile fitting of the absorbance spectrum curve, to meet the requirement of real-time on-line detection. Experimental results show that the algorithm can achieve Voigt profile fitting of absorbance curve. A fixed concentration of oxygen is continuously measured. Minimum detection limit of the system is 523×10^{-6} m, and standard deviation is 1.75%. Detection system is reliable and meets the real-time on-line oxygen concentration detection applications.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; automatic gain control; Levenberg-Marquardt nonlinear fitting; oxygen concentration measurement

OCIS codes 300.1030; 300.6260; 280.3420

收稿日期: 2015-08-20; 收到修改稿日期: 2015-09-25

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ22011902)、国家高技术研究发展计划(2014AA06A503)

作者简介: 高彦伟(1986—),男,博士研究生,主要从事激光吸光光谱技术方面的研究。E-mail: ywgao@aiofm.ac.cn

导师简介: 张玉钧(1964—),男,研究员,博士生导师,主要从事激光吸光光谱、高灵敏度气体检测技术等方面的研究。

E-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn(通信联系人)

1 引 言

氧气是人类生存必需的条件,对人的呼吸气体中的氧气进行检测,可以诊断人的健康状况^[1];氧气也是工业过程最重要的助燃气体,对燃烧过程中的氧气浓度进行检测,可以为优化燃烧过程、节能减排提供数据支持^[2],例如在含砷金精矿冶炼过程中,焙烧炉内的氧气浓度对黄金产率与品质具有重要影响^[3];当前机动车尾气中的一氧化碳、碳氢化合物、氮氧化物等成为大气气态污染物的主要来源,氧气是机动车内燃机燃烧过程的助燃剂,对机动车尾气中的氧气进行在线监测,可以对机动车内燃机燃烧过程进行诊断,优化燃烧过程,减少气态污染物的排放水平^[4]。因此研究氧气浓度在线监测技术具有十分重要的意义。

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术^[1-2,5-6]利用可调谐二极管激光器输出波长的连续调谐特性,通过注入电流改变激光器波长扫描待测气体特征吸收线,实现对气体的精确测量,TDLAS技术具有非入侵性、选择性高、响应速度快和灵敏度高等特点,已被广泛应用在气体检测应用中^[7-9]。工业过程中氧气浓度含量低、温度高、氧气吸收线型常表现为Voigt线型,如何快速实现氧气吸收峰的提取是难点问题,传统的基于高斯-埃尔米特积分的Voigt函数近似计算方法耗时严重,非线性拟合时迭代次数多,难以实现实时在线测量。工业应用中由于背景干扰、机械振动引起的光路失调等原因,导致到达探测器的激光光强波动范围大,进而导致采集信号的幅度变化大,可能会超出数据采集中A/D转换的量程,造成有效光谱数据的丢失,或者信号幅度小导致信噪比变小。

本文利用760 nm分布反馈式(DFB)激光器,设计了基于TDLAS直接吸收技术的氧气浓度检测系统,实现了氧气Voigt线型的快速非线性拟合,研制了光谱信号幅度的自动增益控制(AGC)电路,并通过对不同浓度的氧气进行测量,验证了系统的可靠性和稳定性。

2 激光吸收光谱基本原理

2.1 TDLAS原理^[7-8,10-11]

根据Lambert-Beer定律,初始光强为 I_0 ,频率为 ν 的红外光通过一段气体介质时,由于气体吸收,光强会发生衰减,透射光强 I_1 为

$$I_1(\nu) = I_0(\nu)\exp(-k_\nu L), \quad (1)$$

式中 $I_0(\nu)$ 为入射光强(单位:mW), $I_1(\nu)$ 为透射光强(单位:mW), ν 为入射光的频率(单位: cm^{-1}), L 为有效吸收光程(单位:cm), k_ν 为光谱吸收系数(单位: cm^{-1}),对于单一气体的单一跃迁而言,

$$k_\nu = S(T)\phi(\nu)Px, \quad (2)$$

其中, $S(T)$ 为温度 T 时的吸收线强(单位: $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$, $1 \text{ atm} = 101325 \text{ Pa}$), $\phi(\nu)$ 为吸收线的归一化线型函数(单位:cm), $\int \phi(\nu)d\nu = 1$,在大气环境检测中通常选择Voigt线型,是高斯线型和洛伦兹线型的卷积,采用Voigt线型可提高浓度反演精度, P 为气体压强(单位:atm), x 为吸收气体的摩尔分数。

实际中常利用吸光度来描述目标气体的吸收特性,定义吸光度 α_ν 为

$$\alpha_\nu = \ln \left[\frac{I_0(\nu)}{I_1(\nu)} \right] = k_\nu L = S(T)\phi(\nu)PxL, \quad (3)$$

对吸光度 α_ν 在整个频率域进行积分得到吸收谱线的积分面积,即积分吸光度 A 为

$$A = \int \alpha_\nu d\nu = S(T)PxL. \quad (4)$$

根据(3)、(4)式,吸光度峰值 $A(\nu_0)$ 表示为

$$A(\nu_0) = S(T)PxL\phi(\nu_0), \quad (5)$$

式中 ν_0 为吸收中心频率(单位: cm^{-1})。

在温度、压力、光程已知的情况下利用积分吸光度或吸光度峰值,可以进行气体浓度反演,根据(4)、(5)式可得

$$x = \frac{A}{S(T)PL}, \quad (6)$$

$$x = \frac{A(v_0)}{S(T)PL\phi(v_0)} \quad (7)$$

2.2 DFB 激光器调谐特性与氧气吸收谱线选择

采用光纤耦合DFB半导体激光器。DFB激光器具有可调谐特性,通过改变激光器的工作温度和驱动电流可改变输出波长。图1(a)为温度调谐特性,温度调谐为0.05607 nm/°C,图1(b)为电流调谐特性,电流调谐率为0.02203 nm/mA($T=40\text{ }^\circ\text{C}$),由图1可得DFB激光器的输出波长与驱动电流和温度有很好的线性关系,这种特性使得DFB激光器适合在TDLAS系统中作为光源。

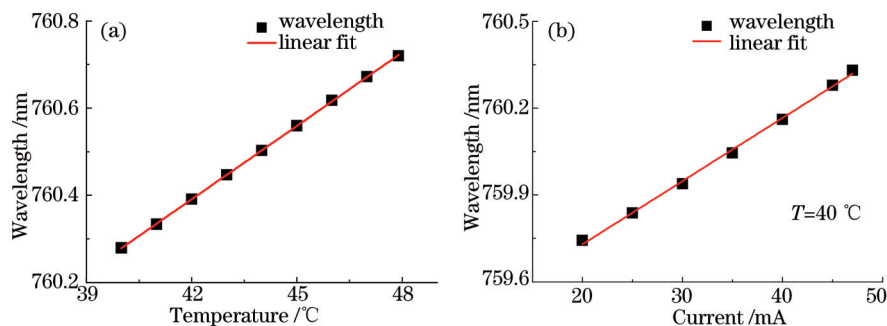


图1 DFB激光器调谐特性。(a) 温度; (b) 电流

Fig.1 Tuning characteristics of the DFB laser. (a) Temperature; (b) current

氧气分子在760 nm波段附近有许多条吸收谱线,这为TDLAS测量提供了选择余地。图2(a)为根据HITRAN2008数据库得到的氧气在760 nm波段的吸收线,其吸收强度为 $10^{-5}\sim 10^{-4}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$ 量级,在此波段内,常见气体分子如水汽、 CO_2 、 CO 等没有吸收,从而保证了氧气浓度测量不受其他气体的交叉干扰。图2(b)为760.445 nm [$S(296)=1.89\times 10^{-4}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$]附近4条氧气吸收谱线在 $T=296\text{ K}$ 、 $P=1\text{ atm}$ 、 $x=20\%$ 、 $L=20\text{ m}$ 条件下的模拟吸收。

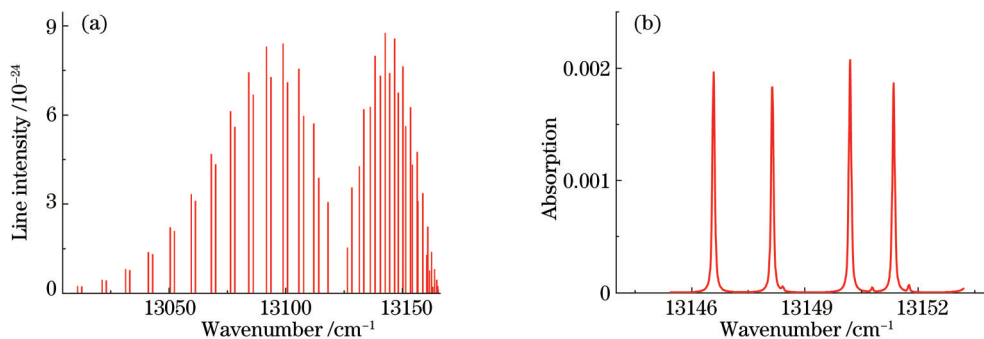


图2 (a) 760 nm波段氧气吸收线; (b) 760.445 nm处氧气吸收线的模拟吸收

Fig.2 (a) Absorption lines of oxygen near 760 nm; (b) simulation absorption of oxygen at 760.445 nm

3 检测系统及光谱数据处理方法

研制了基于TDLAS直接吸收技术的长光程氧气检测系统。主要分为硬件部分和软件部分,硬件部分主要有锯齿波扫描信号发生电路, I/V转换电路实现探测器电流信号到电压信号的转换, AGC电路实现光谱信号幅度的精确控制, DFB激光器及其控制器; 软件部分主要是光谱数据处理方法。检测系统结构如图3所示。

3.1 检测系统

温度电流控制器控制DFB激光器稳定的输出激光,通过调节激光器的温度和驱动电流控制其出射波长在760 nm附近,波形发生电路输出锯齿波信号加在激光器上扫描氧气的单根吸收谱线,同时输出触发信号控制数据采集,激光器波长调节范围为0.088 nm(中心波长为760.4449 nm)。激光束经过光纤分束器分成5:95两部分,其中5%的激光束入射氧气标准气体参考池,到达光电探测器,用作浓度参考及锁线;95%的部分入射到测量光路中,如开放空间、多次反射池等,到达光电探测器。光电探测器将接受的光信号转换为电流信号,传输

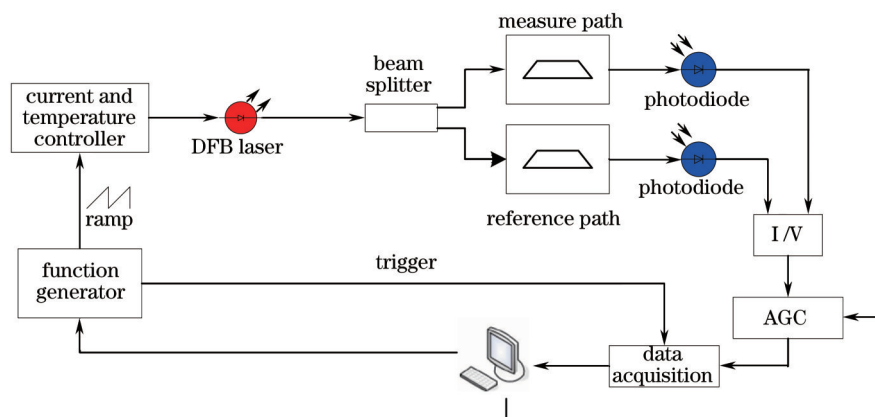


图3 TDLAS 氧气浓度测量系统框图

Fig.3 Scheme diagram of TDLAS oxygen measuring system

至 I/V 转换电路,进行滤波放大,提高光谱信号信噪比,再传输至自动增益控制电路,实现信号幅度精确控制,最后进行数据采集进入上位机实现浓度反演。

在现场测量中,自动增益控制是必须的,通常采用的是程控增益放大器,但其增益倍数有限,且只能实现成倍如 2 倍或 1/2 倍的放大或衰减,不能实现精确的信号幅度控制。本文选用压控放大器 VCA810 实现精确增益控制,VCA810 输入电压噪声为 $2.4 \text{ nV}/\sqrt{\text{Hz}}$,增益控制带宽为 25 MHz,增益调节范围为 $\pm 40 \text{ dB}$,如图 4(a)所示,采用 $\pm 5 \text{ V}$ 供电,信号从 IN+ 引脚输入,可保证输出信号同相位, R_1 、 R_2 提供阻抗匹配。当控制电压 U_c 从 0 V 到 -2 V 变化时,可实现增益 G 从 -40 dB 到 $+40 \text{ dB}$ 线性增加。输入信号为 U_i ,输出信号为 U_o ,则增益 G 为

$$G = 20 \lg \frac{U_i}{U_o}, \quad (8)$$

控制电压 U_c 与增益 G 的关系为

$$U_c = -\frac{G}{40} - 1. \quad (9)$$

通过调节控制电压 U_c 即可对输入信号进行精确增益控制,自动增益调节过程如图 4(b)所示,输出信号传输至电压跟随器,与后级数据采集电路隔离,防止其影响。

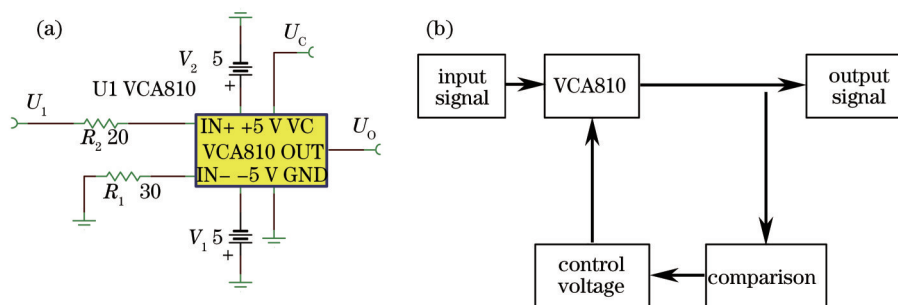


图4 (a) VCA810 电路图; (b) AGC 模块结构图

Fig.4 (a) Circuit diagram of VCA810; (b) block diagram of AGC

检测系统在连续监测过程中,当输入信号峰值在 0.1~5 V 范围内变化时,通过自动增益控制模块可以使信号峰值稳定在 4 V 左右,图 5 是增益 $G=29.5$ 、 20 、 7.6 、 -1.64 的信号,本设计采用的数据采集量程为 $\pm 5 \text{ V}$,特别是当信号峰值在 $+5 \text{ V}$ 附近变化时可以使信号衰减为 $+4 \text{ V}$ 左右,如图 5(d)所示,从图 5 中可以得出,信号经过 VCA810 后只是对信号的幅度进行放大或衰减,而不会改变信号的相位,输入输出信号的谱线吸收中心位置重合。

3.2 光谱数据处理

将采集到的光谱信号累加平均以消除随机噪声,利用吸收谱线中无吸收部分进行基线拟合,根据(3)式得到吸光度信号,由于环境变化和系统噪声干扰等造成吸光度曲线发生形变,需要采用非线性线性拟合得到光滑的吸光度曲线便于处理。传统的 Voigt 线型函数计算方法耗时,难以实现实时在线处理,本文利用归一化洛

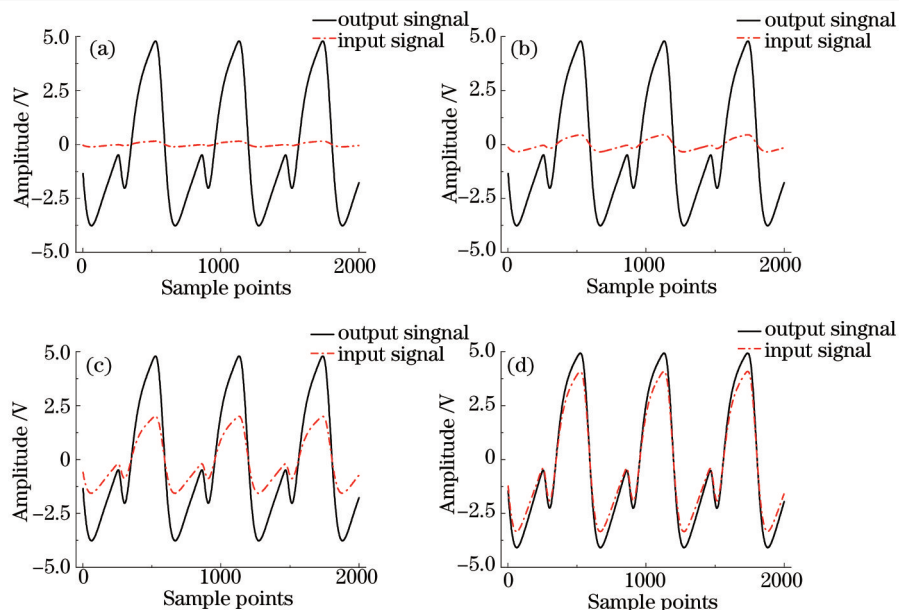


图 5 AGC 吸收信号。(a) $G=29.5$; (b) $G=20$; (c) $G=7.6$; (d) $G=-1.64$

Fig.5 Absorption signal of AGC. (a) $G=29.5$; (b) $G=20$; (c) $G=7.6$; (d) $G=-1.64$

伦兹线型函数^[12-13]的方法实现 Voigt 线型函数的快速计算,结合 Levenberg-Marquardt(L-M)非线性拟合算法^[14]实现吸光度曲线的 Voigt 线型拟合,最终实现氧气的实时在线监测。

利用归一化洛伦兹函数来近似计算 Voigt 线型,

$$y = y_0 + \frac{\gamma_L}{\gamma_G} \alpha_L \sqrt{\pi \ln 2} \sum_{i=1}^4 \frac{C_i(Y - A_i) + D_i(X - B_i)}{(Y - A_i)^2 + (X - B_i)^2}, \quad (10)$$

式中 y_0 为信号中可能存在的直流背景, α_L 为洛伦兹线型幅度, γ_L 为洛伦兹线型的半峰全宽(FWHM)(单位: cm^{-1}), γ_G 为高斯线型的半峰全宽(单位: cm^{-1}),

$$\begin{aligned} X &= \frac{2\sqrt{\ln 2}(v - v_0)}{\gamma_G}, \\ Y &= \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_L}{\gamma_G}, \end{aligned} \quad (11)$$

A_i, B_i, C_i, D_i 为常数^[12]。

Voigt 函数模型非线性地依赖于参数 $v_0, \alpha_L, \gamma_L, \gamma_G$, 对吸光度曲线进行 Voigt 线型拟合, 只能通过迭代方式确定最佳拟合参数。L-M 方法在实际中非常有效, 已经成为非线性最小二乘法问题的标准。L-M 非线性拟合算法收敛结果和迭代次数与待拟合参数初始值的选择有直接关系, 选取好各参数初始值后, 与各参数的偏导数代入 L-M 算法中, 即可以进行非线性拟合, 拟合流程如图 5 所示, 其中 $\chi^2(a)$ 为优值函数, $a = (v_0, \alpha_L, \gamma_L, \gamma_G)$, λ 为每次迭代的参数增量^[14]。

图 7(a) 中黑线为吸收谱线, 红线为基线, 图 7(b) 中黑线为根据图 7(a) 得到的吸光度曲线, 红线为 Voigt 线型拟合吸光度, 蓝线为拟合残差小于 $\pm 0.5\%$ 。

4 实验结果及分析

研制的检测系统结合多次反射池对系统性能进行评估。多次反射池有效光程为 20 m, 分别测量浓度范围为 2%~20% 的 10 种不同浓度氧气, 测量过程中不断用高纯氮气吹扫激光器、探测器等暴露在环境空气中的有效光程, 以减少环境空气中氧气对测量的影响。图 8 给出了测量值和配气的真实值之间的对比结果, 线性相关度为 0.993, 各点之间的斜率标准差为 2.75%, 结果表明测量值与真实值之间具有良好的线性关系。误差主要来源有不同浓度氧气制备时的不确定性带来的误差, A/D 数据采集时光谱信号的量化误差, 光学镜面之间的干涉噪声, 环境空气中的氧气影响等。

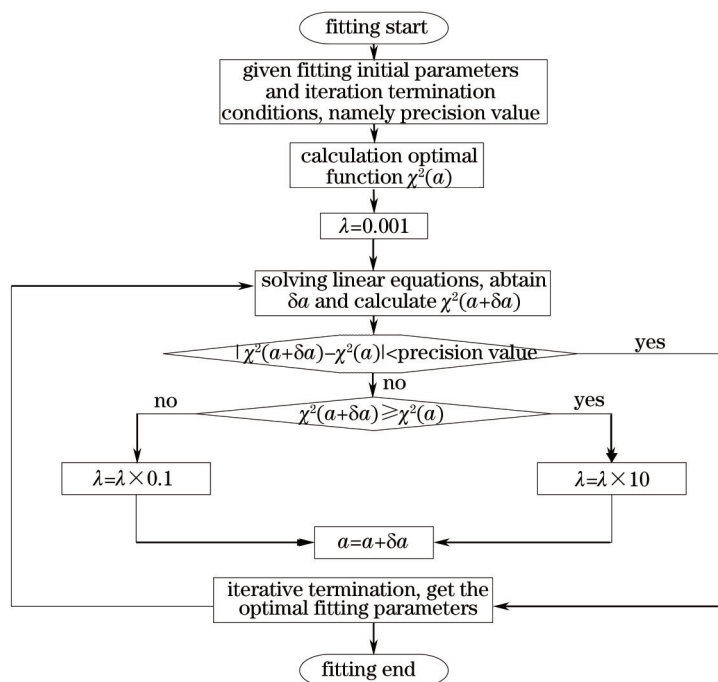


图 6 L-M 拟合流程图

Fig.6 Flow chart of L-M algorithm

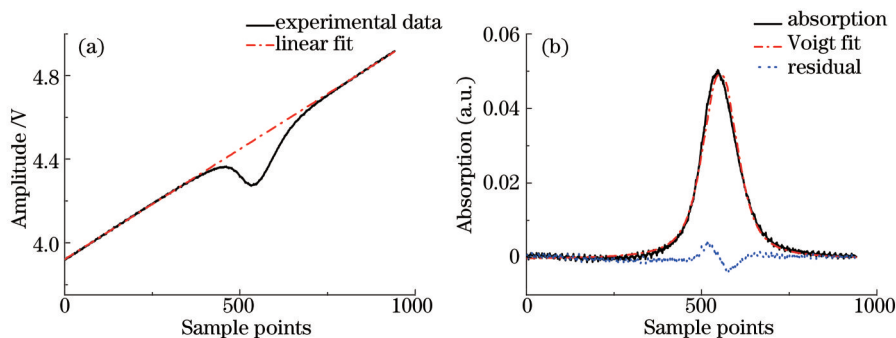


图 7 (a) 氧气吸收光谱; (b) 氧气吸光度曲线

Fig.7 (a) Absorption spectrum of oxygen; (b) absorbance curve of oxygen

为了进一步评估系统的最低检测限,对固定浓度为 5% 的氧气进行连续 1 h 测量。测量时保持多次反射池内压强和温度不变,氧气不具有吸附性,测量过程中保持氮气吹扫,因此可以认为测量过程中氧气浓度不变。测量结果如图 9 所示,最小检测限为 $523 \times 10^{-6} \text{ m}$ (3σ),标准偏差为 1.75%,实验结果表明,本文的检测系统可以精确稳定地实现对氧气浓度的测量,满足实时在线监测的需求。

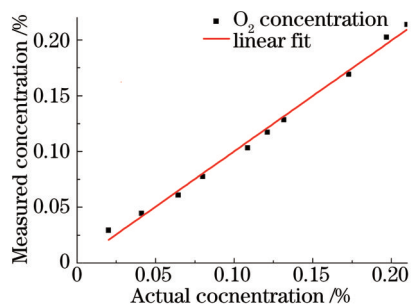


图 8 测量值与真实值的比较

Fig.8 Comparison of the measured concentration and the actual concentration

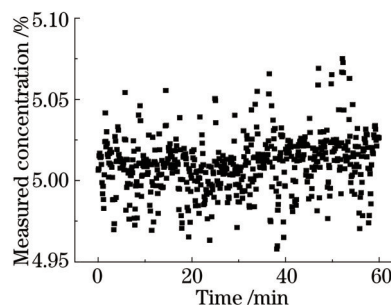


图 9 1 h 连续测量结果

Fig.9 Successive measurements within 1 h

5 结 论

利用氧气在 760 nm 附近的吸收线,研制了 TDLAS 直接吸收技术氧气检测系统,针对现场测量中光谱信号幅度变化大的问题,采用压控放大器设计了自动增益控制电路,实现信号幅度的精确控制,采用归一化洛伦兹函数结合 L-M 非线性拟合算法实现了吸光度曲线的快速 Voigt 线性拟合。利用该系统结合多次反射池对系统性能进行了评估,系统最低检测限为 523×10^{-6} m,标准偏差为 1.75%,实验结果表明该设计的氧气检测系统可实现可靠测量,稳定性高,满足氧气实时在线检测需求。

参 考 文 献

- 1 Sandström L, Malmberg D. On-line and *in situ* monitoring of oxygen concentration and gas temperature in a reheating furnace utilizing tunable diode-laser spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002, 58(11): 2449-2455.
- 2 Allemand B, Bockel-Macal S, Bruchet P, *et al.*. Continuous fumes monitoring for dynamic control of oxygen injections in EAF[C]. Proc 2nd Intern Conf On Process Development in Iron and Steelmaking, Scanmet II, Lulea, Sweden, 2004.
- 3 Xu Jieshu. An approach to treatment of high-arsenic and high-sulphur gold concentrate using two-stage roasting technology[J]. Sulphuric Acid Industry, 2009, (3): 40-41.
徐洁书. 两段焙烧技术处理高砷硫金精矿探讨[J]. 硫酸工业, 2009, (3): 40-41.
- 4 Zheng Longhua. Production of the Planar Exhaust Gas Oxygen Sensor[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009: 1-19.
郑龙华. 平板式汽车尾气氧传感器的制备[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009: 1-19.
- 5 Corsi C, Gabrysch M, Inguscio M. Detection of molecular oxygen at high temperature using a DFB-diode-laser at 761 nm[J]. Optics Communications, 1996, 128(1-3): 35-40.
- 6 Ebert V, Fleming J W. Optical oxygen sensors using tunable diode laser spectroscopy: Application to harsh reactive processes[C]. Sensors, 2007 IEEE, 2007: 616-619.
- 7 He Ying, Zhang Yujun, Wang Liming, *et al.*. Laser technology for CO₂ and H₂O on-line detection in large-scale region[J]. Chinese J Lasers, 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]. 中国激光, 2014, 41(1): 0115003.
- 8 Yuan Song, Kan Ruifeng, He Yabai, *et al.*. Tunable diode laser spectroscopy system for carbon dioxide monitoring[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1208003.
袁 松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 基于可调谐半导体激光光谱大气 CO₂ 监测仪[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1208003.
- 9 Jia Liangquan, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Effects of temperature and pressure changes on the second harmonic results[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1215004.
贾良权, 刘文清, 刘建国, 等. 温度和压强变化对二次谐波反演结果的影响[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1215004.
- 10 Wei H, Xiaoming G, Xiaoyun L, *et al.*. Near-IR diode laser-based sensor for remote sensing of methane leakage[J]. Optica Applicata, 2005, 35(1): 23-32.
- 11 So S, Sani A A, Zhong L, *et al.*. Laser spectroscopic trace-gas sensor networks for atmospheric monitoring applications[C]. ESSA Workshop, 2009: 9.
- 12 Martin P, Puerta J. Generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape[J]. Applied Optics, 1981, 20(2): 259-263.
- 13 Martin P, Puerta J. Generalized Lorentzian approximations for the Voigt line shape: Errata[J]. Applied Optics, 1981, 20(15): 2601-2601.
- 14 W H Press, B P Flannery, S A Teukolsky, *et al.*. Numerical Recipes in C[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 1988.

栏目编辑: 史 敏