

1570 nm 附近多模二极管激光吸收光谱 CO 浓度测量

高光珍 蔡廷栋*

江苏师范大学物理与电子工程学院, 江苏 徐州 221116

摘要 提出了一种多模二极管激光吸收光谱测量系统,该系统以发射谱稳定的多模二极管激光器作为光源,结合长程吸收技术和谐波检测技术,通过对 1570 nm CO 分子多条吸收谱线的探测,实现了对 CO 浓度(即指体积分数)的测量。实验在室温和 20.265 kPa(即 0.2 个标准大气压)条件下进行,通过配置不同的 CO-N₂ 混合气体,对一系列不同浓度的样品气体进行了测量。测量前通过 9 种不同浓度的 CO-N₂ 混合气体对系统进行定标,获得定标公式,用得到的定标公式进行 CO 浓度的反演。结果表明,在 CO 体积分数低于 10% 的情况下,浓度测量值与已知值一致性较高,平均偏差为 2.57%;通过对 CO 体积分数为 0.5% 的混合气体测量信号进行分析,得到系统对 CO 的探测极限为 3.03×10^{-5} 。该系统可以满足 CO 的在线监测,且稳定性高、灵敏度高,实验装置简单、易用。

关键词 光谱学;二极管激光吸收光谱;可调谐多模二极管激光器;谐波检测;CO 浓度

中图分类号 O433.5; O657.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201636.0530002

CO Concentration Measurement Using Multi-Mode Laser Diode Absorption Spectroscopy near 1570 nm

Gao Guangzhen Cai Tingdong

College of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract A multi-mode diode laser absorption spectroscopy system is built by using a multi-mode diode laser with stable emission spectrum as light source. Combined with the long path absorption and harmonic detection techniques, concentration (volume fraction) measurement of CO is realized by detecting multiple absorption lines near 1570 nm. The experiments are carried out at room temperature and 20.265 kPa (0.2 standard atmospheric pressure). By configuring different CO-N₂ gas mixtures, a series of different concentrations of sample gases are measured. The system is calibrated by using nine kinds of CO-N₂ mixtures with different concentrations. The calibration formula is obtained and used to inverse CO concentration. The results show that in the case of volume fraction below 10%, the consistency between the measured and known values is higher, and the average deviation between them is 2.57%. By analyzing the mixed gas measurement signal of 0.5% volume fraction, the system detection limit of CO is 3.03×10^{-5} . The system can meet the on-line monitoring of CO, and it has high stability and high sensitivity. The experimental device is simple and easy to use.

Key words spectroscopy; laser diode absorption spectroscopy; tunable multi-mode diode laser; harmonic detection; CO concentration

OCIS codes 300.1030; 340.6720; 110.7440; 100.5070

1 引 言

CO 是一种对人体健康和公共安全均具有较大危害的气体。研究表明,含碳物质燃烧不完全时,都可产生 CO 气体。CO 具有很强的毒性,能与血液中血红蛋白结合,使人窒息,严重时会给造成生命危险。CO 的比重为 0.97,非常接近空气的比重,不容易扩散但往往会聚集,若是达到空气混合爆炸极限,发生爆炸的可

收稿日期: 2015-11-16; **收到修改稿日期:** 2015-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(61475068, 11104237)、江苏省高校自然科学研究面上项目(15KJB140002)、江苏师范大学博士学位教师科研支持项目(14XLR027)

作者简介: 高光珍(1980—),女,博士,讲师,主要从事激光光谱及应用研究方面的研究。E-mail: gzz8848@163.com

* **通信联系人.** E-mail: caitingdong@126.com

能性极大,因此 CO 所造成的事故和伤亡很多。准确而快速地测定出某一区域空气中的 CO 含量对工业过程控制及生命安全均有重要意义。

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)因其具有非接触、响应速度快和准确度高等优点,而被广泛应用于环境科学、生物医学、工业过程控制等研究领域^[1-3],可用于 CO、CO₂、H₂O、CH₄ 和 NH₃ 等气体的监测^[4-6]。传统的 TDLAS 技术使用线宽较窄的单模二极管激光器,具有准确度高、灵敏度高等优点,但该技术对光源单模输出要求高,激光器中心波长随外界温度或机械特性的变化会发生偏移的缺点会影响到长期测量的准确性。为突破 TDLAS 技术采用单模激光器作为光源的限制,以及 TDLAS 技术在稳定性、可靠性等方面的不足,近年来对外界环境不太敏感的多模二极管激光器(MDL)被应用于气体探测,此类研究的主要困难是跳模现象,解决方法有两种:一种是利用多模二极管激光关联光谱技术(MDL-COSPEC),一种是多模吸收光谱技术(MUMAS)。MDL-COSPEC 将多模激光光谱技术与关联光谱技术相结合,引入了参考池,通过把测量和参考信号进行比对来反演气体浓度,具有高可靠性、高稳定性的特点^[7-8]。抗复杂环境干扰是它的独到优势,用于测试 O₂、CO₂ 等气体的实验已见报道^[9-10],但参考池的引入增加了系统的复杂性。MUMAS 技术利用发射谱相对稳定的多模激光器作为光源,在很小范围内调谐激光器的波长,使其同时发射的多个模式每次都能扫过相同的吸收谱线,使得测量时每次都可以得到上述几个模式经过吸收后的稳定叠加信号,实现了类似于利用单模激光器的 TDLAS 技术的效果,从而无需参考池中信号的对比即可实现对气体浓度的测量,已被成功用于 O₂、C₂H₂、CH₄ 等气体浓度的探测^[11-13]。与 MDL-COSPEC 相比,MUMAS 技术可以简化系统,并且 MUMAS 技术与传统的 TDLAS 技术数据处理方法类似,较容易实现。

本文将 MUMAS 与波长调制技术(WMS)相结合,建立了多模二极管激光波长调制光谱技术(MUMAS-WMS),并利用基于该技术建立的测量系统,对 1570 nm 附近 CO 的吸收光谱进行了测量,在利用已知浓度气体为系统建立定标公式的基础上,实现了对 CO-N₂ 混合气体中 CO 浓度(即指体积分数,下同)的传感测定,并通过配置不同浓度的混合气体,分析了系统在对高浓度及低浓度气体测量时的准确度,并利用较低浓度下的光谱信号计算了系统的探测极限。

2 实验系统

2.1 吸收谱线的选择

图 1 给出了实验所用多模激光器在 25 °C、中心电流 60 mA 时的各条纵模与 1564.4~1574.4 nm 范围内 CO 吸收谱线的对应情况,此处需注意,由于所使用的光学频谱分析仪(YOKOGAWA, AQ6370C)分辨率仅为 0.02 nm,不能满足呈现单一纵模发射谱(FWHM 小于 0.001 nm)的需要,故图 1(a)中的谱线仅代表各纵模的位置,而不能反映其真实的线宽。为确定激光器的性能,通过光学频谱分析仪观测了激光器发射谱 1 h 内的变化情况,发现激光器输出光谱稳定,不存在跳模现象,各个纵模之间的间距约为 1.38 nm,且激光器发射的纵模中有 4 条恰好能够覆盖到该范围内 4 条较强的 CO 吸收谱线,此 4 条谱线分别位于 6388.346、

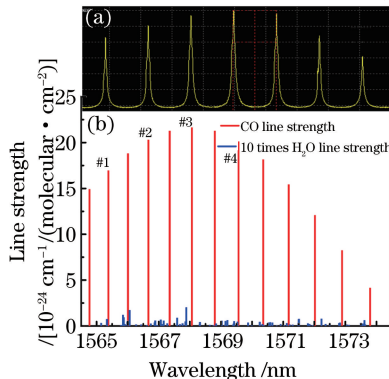


图 1 (a) 多模激光器在 25 °C、中心电流 60 mA 时的各纵模分布; (b) 1564.4 ~ 1574.4 nm 范围内的 CO 吸收谱线

Fig. 1 (a) Longitudinal mode distribution of multi-mode laser at 25 °C with the central current of 60 mA;

(b) absorption spectra of CO in range from 1564.4 nm to 1574.4 nm

6383.0896、6377.4066、6371.2989 cm^{-1} 处,图中分别把它们标记为#1、#2、#3、#4。图1(b)中还给出了对大气测量影响最大的 H_2O 分子在该波段的吸收情况,如图中蓝色线条所示,为清晰起见,图中 H_2O 线强值被放大了10倍,由图可见 H_2O 在该波段吸收线强极弱,最大线强也比上述4条CO谱线的线强低2个数量级以上,且其位置也距离上述4条谱线较远,所以 H_2O 在该波段内的吸收不会对激光器所覆盖的4条CO谱线的测量产生明显影响。

实验过程中,在一个很小的范围(比如10 mA)内对激光器的中心电流进行扫描,很容易扫描出此4条吸收谱线的波形图,且不会扫描到其他谱线,可避免其他谱线带来的干扰。激光器的各个纵模几乎是同时发射的,所以这4条谱线会被同时采集到,通过探测器得到的信号即是这4条谱线的叠加。由于使用的激光器性能稳定,模式强度变化对信号强度的影响很小,测量信号主要由被测气体的特性决定,可以使用与TDLAS-WMS技术反演浓度类似的方法,通过MUMAS-WMS实现对气体浓度的测量。

2.2 实验装置和过程

用于CO测量的MUMAS-WMS装置如图2所示。实验用带尾纤蝶形封装二极管激光器作为光源,中心波长位于1569.4 nm,输出波长范围为1564.4~1574.4 nm,输出功率约为2 mW。实验过程中,用激光控制器(ILX Lightwave, LDC-3724)控制激光器的波长输出,频率为50 Hz的三角波和13 kHz的正弦波经加法器叠加后对其波长进行快速扫描。为使激光器的多个纵模只扫过上述4条谱线,用激光控制器把多模激光器的中心温度和中心电流分别固定为25 $^{\circ}\text{C}$ 和60 mA,并设定三角波的峰峰值为0.8 V,以保证每个纵模大约只有0.3 cm^{-1} (近似为0.05 nm)的频移。输出光经激光准直器(Thorlabs, F260APC-1550)准直后送入吸收池,出射光被探测器(NEW FOCUS, 2011FC)接收,接收信号经数据采集卡采集后,与采集的函数发生器(南京盛普, F-20)的三角波及正弦波信号一同送入电脑中,由基于LabView编写的数字软件锁相对信号在相应的正弦波调制频率下进行解调,得到所要的WMS-2f信号。

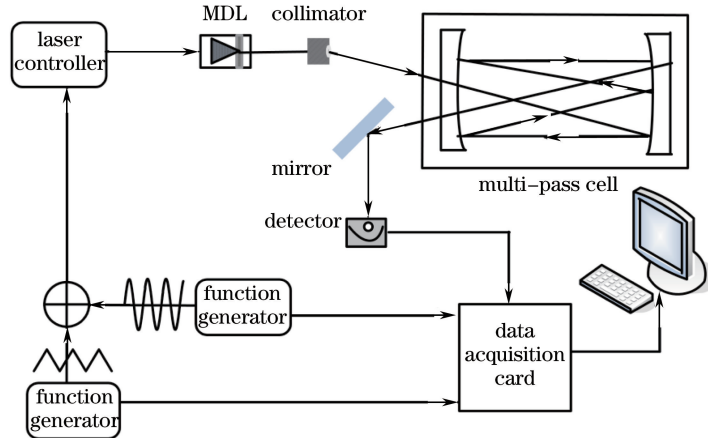


图2 实验装置图

Fig. 2 Schematic diagram of the MUMAS-WMS system

为提高测量信号的信噪比,实验采用NEW FOCUS公司生产的离散镜片型多通池作为气体吸收池(NEW FOCUS-5612),探测调制光束被耦合进多通吸收池,经182次反射后,吸收程长可达100 m。为保证系统的探测灵敏度,多通吸收池池中的压强保持为20.265 kPa,压力值由读数误差为 $\pm 0.12\%$ 的真空气压计(上海振太, ZKJ-240Z)实时监测。为保证所测样品气体的一致性 & 稳定性,实验中所有的混合气体均在使用前通过配气装置配置为所需浓度后,送入不锈钢储气罐中,等混合均匀后经不锈钢管送入各样品池,测量前需让样品池内的气体静置一段时间,以保持样品池温度和室温的一致性。

3 实验结果与讨论

通过配制不同浓度的CO-N₂混合气体,对一系列不同浓度的样品气体进行了测量实验,所有实验均在常温和20.265 kPa压力下进行。图3给出了在CO浓度分别为1%、3%、5%、7%时测量得到的CO的

WMS-2f 信号,由该图可见,在同一时间内只测量到了一个信号,这个信号就是前述 4 条谱线的 WMS-2f 信号的叠加。该叠加信号随浓度改变有明显的变化,这与前面的分析相一致。实验中为提高探测灵敏度,将通过多次采集得到的平均信号实现对浓度的反演,每组测量信号均经 100 次平均得到。

基于 MUMAS-WMS 技术的气体测量方法与 TDLAS-WMS 技术类似,通过一组已知浓度的气体对系统进行定标,得到 WMS-2f 信号峰值高度和浓度之间的关系式(称之为定标公式),测量时通过定标公式实现对被测气体浓度的反演。实验对浓度分别为 0.5%、1%、1.5%、2%、2.5%、3%、5%、7%、10% 等的 CO-N₂ 混合气体进行了测量,并对系统进行了定标。

图 4 给出了上述 9 种浓度下得到的 WMS-2f 信号峰值高度与浓度之间的关系,该图显示,在 CO 浓度低于 3% 的范围,浓度和峰值高度之间有良好的线性关系,线性相关度 $R^2 = 0.991$ 。浓度逐渐变高后,由于 WMS 技术中要求的吸收须小于 0.1 的“光学稀薄”条件被破坏,信号不再随浓度线性变化。对测量得到的所有浓度下的峰值高度进行了 3 次多项式拟合,拟合曲线由图中红色点线给出,拟合所得相关度为 $R^2 = 0.996$ 。根据上述拟合,所得定标公式为

$$X = -1.2722 + 65.3014P - 504.2734P^2 + 2444.9629P^3, \quad (1)$$

式中 X 代表气体浓度, P 代表 WMS-2f 信号峰值高度,下面的测量中将使用(1)式进行 CO 浓度的反演。

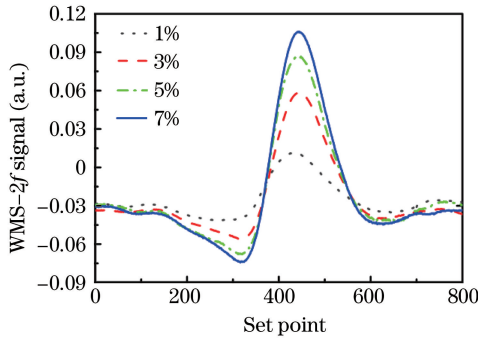


图 3 体积分数分别为 1%、3%、5%、7% 时测量得到 CO 的 WMS-2f 信号

Fig. 3 Measured WMS-2f signals of CO with the concentrations of 1%, 3%, 5%, 7%

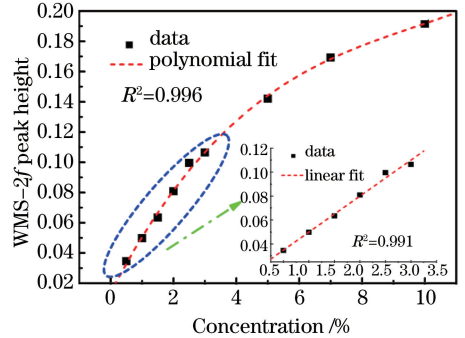


图 4 WMS-2f 信号峰值高度与浓度之间的关系

Fig. 4 Relationship between the peak height of WMS-2f signals and concentration

为证明此 MUMAS-WMS 系统用于 CO 浓度测量的性能,使用该系统进行了一系列 CO 气体浓度的测量,CO 浓度范围为 0.5%~12%。为验证此系统及方法的可靠性,在此把系统测得的 CO 浓度与配气时记录的浓度值进行了对比,测量值与已知记录值之间的对比结果如图 5 所示,纵坐标是两浓度值之间的比值,可以看出:在 CO 浓度低于 10% 的情况下,测量值和已知值之间的一致性比较高,两者之间的平均偏差 σ 为 2.57%;CO 浓度高于 10% 的测量误差相对较大,平均偏差 σ 为 6.657%。这是由于定标公式是针对 CO 浓度低于 10% 的情况得到的,在高浓度一端误差会增大。如果把系统应用到高浓度 CO 的测量,需针对高浓度情况重新定标。

为探讨系统的探测极限,对 CO 浓度为 0.5% 的 CO-N₂ 混合气体测量得到的 WMS-2f 信号进行分析,如图 6 所示。分析中选取信号左侧非吸收翼作为基线,基线中噪声的标准偏差为 $S_{\text{noise}} = 2.13 \times 10^{-4}$,信号峰值高度为 0.03456,故该信号信噪比(SNR, R_{SN})约为 163,从而推断出本系统对 CO 的探测极限约为 3.03×10^{-5} 。由图 6 的局部放大图可见,由于镜片、探测器表面、激光前窗镜等元件反射或散射构成的 Fabry-Perot 标准具效应产生的干涉条纹噪声依然是限制探测极限的主要因素。与其他使用单模激光器和 TDLAS-WMS 技术进行的 CO 浓度测量相比,如 Engelbrecht 等^[14]采用近红外光纤激光光谱技术结合波长调制技术和谐波检测技术在 80 hPa 压强下对 1580 nm 处的 CO 进行测量,得到 CO 的测量极限为 5.1×10^{-6} ;Gabrysch 等^[15]使用分布反馈(DFB)型激光器对 1.578 nm 处 CO 气体进行了探测,得到 CO 的最小探测浓度为 $8.1(4) \times 10^{-6}$,此系统各项性能与上述研究均较为接近,证明了利用多模激光器通过 MUMAS-WMS 技术进行测量的可行性。

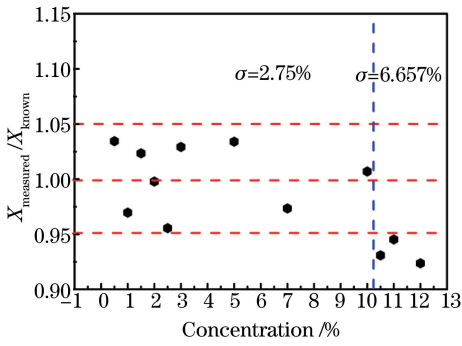


图 5 测量浓度值与已知浓度值之间的比较

Fig. 5 Comparison between the measured and known concentrations

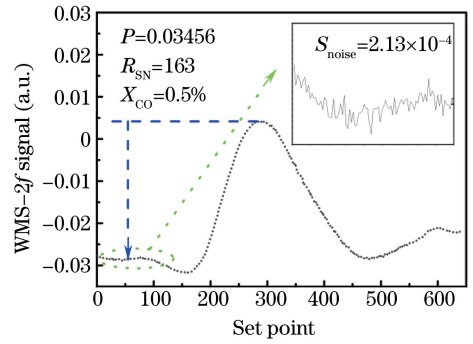


图 6 CO 浓度为 0.5% 混合气体测量得到的 WMS-2f 信号

Fig. 6 Measured WMS-2f signal of CO-N₂ mixture gas with the CO concentration of 0.5%

4 结 论

本文使用性能良好、发射谱稳定的多模激光器作为光源,利用其多条纵模对多条 CO 谱线的同时吸收,实现了对 CO 浓度的可靠测量,该 MUMAS-WMS 系统不需要参考池,具有系统简单、稳定性高、抗复杂环境干扰等优点。实验在室温和 20.265 kPa 条件下进行,选取 1570 nm 附近的 CO 吸收谱线进行测量。实验过程中,输出光经多通气体池后被光电探测器接收,含有气体浓度信息的光信号送后续处理,通过 TDLAS-WMS 技术相类似的定标处理方法处理后,实现了 CO 气体浓度的传感测定,其中长程吸收技术和谐波检测技术被用于提高系统探测灵敏度。实验结果表明:该系统的测量准确度为 2.57%,探测极限为 3.03×10^{-5} ;应根据待测气体浓度范围来对系统进行定标,以提高系统的灵敏度。多模吸收光谱技术与波长调制和长程吸收技术等相结合可提高探测灵敏度,在工业过程控制和环境监测中具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- Allen M G. Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows [J]. Measurement Science and Technology, 1998, 9(4): 545-562.
- McCurdy M R, Bakhirkin Y, Wysocki G, *et al.*. Recent advances of laser-spectroscopy based techniques for applications in breath analysis[J]. Journal of Breath Research, 2007, 1(1): 014001.
- Liu Lifu, Zhang Han, Wen Zuole, *et al.*. Application of TDLAS technique to HCl online monitoring in waste incineration [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(11): 110101.
刘立富, 张 涵, 温作乐, 等. 基于 TDLAS 技术在垃圾焚烧中 HCl 的在线监测应用[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(11): 110101.
- Yao Lu, Liu Wenqing, Liu Jianguo, *et al.*. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(2): 0215003.
姚 路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0215003.
- 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.
- Chen Jiabin, Zhao Weixiong, Gao Xiaoming, *et al.*. Optical multipass cell based on two cylindrical mirrors for high sensitivity detection of methane[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(9): 0930003.
陈家金, 赵卫雄, 高晓明, 等. 基于柱面镜光学多通池的 CH₄ 高灵敏度探测[J]. 光学学报, 2015, 35(9): 0930003.
- Arita Y, Ewart P. Multi-mode absorption spectroscopy[J]. Optics Communications, 2008, 281(9): 2561-2566.
- Lou X, Somesfalean G, Zhang Z. Gas detection by correlation spectroscopy employing a multimode diode laser [J]. Applied Optics, 2008, 47(13): 2392-2398.
- Gao G, Chen B, Hu B. A system for gas sensing employing correlation spectroscopy and wavelength modulation

- techniques with a multimode diode laser[J]. *Measurement*, 2013, 46(5): 1657-1662.
- 10 Lou X, Somesfalean G, Chen B, *et al.*. Simultaneous detection of multiple-gas species by correlation spectroscopy using a multimode diode laser[J]. *Optics Letters*, 2010, 35(11): 1749-1751.
- 11 Hamilton M L, Ritchie G A D, Arita Y, *et al.*. Multi-mode absorption spectroscopy, MUMAS, using wavelength modulation and cavity enhancement techniques[J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(3): 665-673.
- 12 Arita Y, Stevens R, Ewart P. Multi-mode absorption spectroscopy of oxygen for measurement of concentration, temperature and pressure[J]. *Applied Physics B*, 2008, 90(2): 205-211.
- 13 Gao Q, Zhang Y, Yu J, *et al.*. Tunable multi-mode diode laser absorption spectroscopy for methane detection[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2013, 199(9): 106-110.
- 14 Engelbrecht R. A compact NIR fiber-optic diode laser spectrometer for CO and CO₂: Analysis of observed $2f$ wavelength modulation spectroscopy line shapes[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60(14): 3291-3298.
- 15 Gabrysch M, Corsi C, Pavone F S, *et al.*. Simultaneous detection of CO and CO₂ using a semiconductor DFB diode laser at 1578 μm [J]. *Applied Physics B*, 1997, 65(1): 75-79.