

基于波长调制光谱技术的免标定单线测量法

熊涌泉, 周 宾, 王一红, 王 浩, 汪步斌, 程禾尧, 王式民

东南大学能源与环境学院, 江苏 南京 210096

摘要 可调谐二极管激光吸收光谱技术一般采用双线法同时测量气体的温度和物质的量分数。然而在频分和时分复用这两种方式下, 双线法易存在频率串扰和降低时间分辨率等问题, 在实际应用中有一定的局限性。针对此问题, 提出了基于波长调制光谱技术的免标定单线测量法, 只用一条吸收谱线即可实现对气体温度和物质的量分数的同时测量。以燃烧过程中的主要产物 CO_2 为目标气体, 选择中心频率为 5007.787 cm^{-1} 的吸收谱线 R(50) 进行实验验证。从扣除背景的峰值归一化二次谐波信号的线型中提取温度信息, 再利用扣除背景的一次谐波归一化二次谐波信号提取 CO_2 的物质的量分数。实验结果表明, 免标定单线法与热电偶测量的温度最大相对偏差小于 2.5%, 物质的量分数的最大相对偏差小于 2.8%。验证了用免标定单线测量法同时测量 CO_2 的温度和物质的量分数是可行的。

关键词 光谱学; 单线法; 免标定; 波长调制; 温度; 物质的量分数

中图分类号 O433.1; O657.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0930002

Calibration-Free One-Line Method Based on Wavelength Modulation Spectroscopy

Xiong Yongquan, Zhou Bin, Wang Yihong, Wang Hao,

Wang Bubin, Cheng Heyao, Wang Shimin

School of Energy and Environment, Southeast University, Nanjing, Jiangsu 210096, China

Abstract The two-line method is usually used to measure the temperature and mole fraction of gases simultaneously in tunable diode laser absorption spectroscopy. However, in practical applications of the two-line method, there exists some limitations such as cross-talk in the frequency division multiplexing method or reducing temporal resolution in the time division multiplexing method. To solve this problem, a new calibration-free one-line method based on wavelength modulation spectroscopy is proposed to implement simultaneous measurement of gas temperature and mole fraction by using a single absorption line. Using main combustion product CO_2 as the target gas, and selecting R(50) spectrum line of CO_2 at central frequency of 5007.787 cm^{-1} , we verify the calibration-free one-line method. The temperature is extracted from line shape of the background subtracted peak normalized second harmonic signal, and mole fraction of CO_2 is extracted from the background subtracted first harmonic normalized second harmonic signal. The experimental results show that the maximum relative error between temperature from the calibration-free one-line method and measured temperature is less than 2.5%, and the maximum relative error of mole fraction is less than 2.8%. It is feasible to measure the temperature and mole fraction of CO_2 at the same time using the calibration-free one-line method.

Key words spectroscopy; one-line method; calibration-free; wavelength modulation; temperature; mole fraction

OCIS codes 300.1030; 300.6380; 280.3420

收稿日期: 2017-04-26; 收到修改稿日期: 2017-05-17

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2014YQ06053701)、国家自然科学基金(50976024)、国家自然科学基金青年科学基金(50906013)

作者简介: 熊涌泉(1991—), 男, 硕士研究生, 主要从事激光吸收光谱技术方面的研究。E-mail: xiong_seu@163.com

导师简介: 周 宾(1980—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事燃烧光学诊断理论及技术方面的研究。

E-mail: zhoubinde@seu.edu.cn

1 引 言

可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术具有响应速度快、环境适应性强、测量范围广、设备结构简单、能够实现非接触式测量等优点,适合高温气体参数的测量,在燃煤电厂、航空航天、火灾探测和环境监测等领域都有着广泛的应用^[1-4]。

TDLAS 技术主要包括直接吸收(DA)法和波长调制光谱(WMS)法。DA 测试系统相对简单,但在高压环境下,气体吸收谱线发生展宽,导致基线难以确定^[5-6]。20 世纪 80 年代以来,Reid 等^[7-8]将 WMS 法引入到 TDLAS 测量系统中,较好地抑制了低频噪声干扰,提高了检测灵敏度,使检测限的质量浓度达到 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 级别,甚至达到了 $\mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$ 级别。WMS 法分为标定和免标定两种方法,前者需要预先对待测环境进行标定^[9],工作量较大。2013 年,Sun 等^[10]提出了免标定的 WMS 方法,该方法利用仿真的一次谐波归一化的二次谐波信号拟合测量该信号,即使在强吸收和大调制深度情况下也可以实现气体参数的准确测量。近几年来,免标定 WMS 法结合双线法被广泛应用于同时测量气体的温度和组分浓度^[11-12]。为了提高时间分辨率,Goldenstein 等^[13]采用两个激光器频分复用的方式,通过选择合适的调制频率,避免了频率之间产生串扰。Liu 等^[14]采用时分复用的方式对平面火焰炉的温度场和水蒸气的物质的量分数进行了较好的重建,与频分复用相比,时分复用方式完全不存在调制频率间的串扰问题,但却牺牲了测量的时间分辨率。此外,可以选择中心波长接近的两条吸收谱线,这样使用一个激光器在单个周期内就可以同时扫描两条吸收谱线。但根据 Zhou 等^[15]的双线测温法谱线筛选原则可知,测温灵敏度高的谱线对在频率坐标上相隔较远,而现有的分布反馈(DFB)激光器的扫描范围较窄,一般难以做到同时扫描。

为了避免双线法测量时存在的上述问题,本文提出了基于 WMS 技术的免标定单线测量方法。由于 CO_2 是碳氢类燃料燃烧过程中的主要产物之一^[16],因此选择中心频率为 5007.787 cm^{-1} 的 CO_2 吸收谱线 R(50)进行实验验证,同时测量温度和 CO_2 的物质的量分数。在吸收谱线 R(50)处,当 CO_2 的物质的量分数保持不变时,扣除背景的峰值归一化的二次谐波信号($R_{2f/p'}$)的线型对温度的变化十分敏感;而当 CO_2 的温度保持不变时, $R_{2f/p'}$ 信号的线型基本不受物质的量分数的影响。由此可知,R(50)处 $R_{2f/p'}$ 信号的线型主要由温度决定,故可以先提取 CO_2 的温度,再利用扣除背景的一次谐波归一化的二次谐波信号($R_{2f/1f}$)的吸收峰高度值与物质的量分数成正比的关系确定 CO_2 的物质的量分数。与双线法相比,免标定单线测量方法完全避免了测温过程中调制频率间串扰或时间分辨率降低的问题,仅需要单条谱线的信息即可实现温度和 CO_2 物质的量分数的同时测量。

2 基本测量原理

2.1 TDLAS 测量技术

当一束频率为 f 的单体激光穿过长度为 L 、总压为 p 、温度为 T 和物质的量分数为 x 的均匀气体介质时,其透射光强度 $I_t(f)$ 和入射光强度 $I_0(f)$ 的关系可由 Beer-Lambert 定律表示:

$$\tau(f) = \frac{I_t(f)}{I_0(f)} = \exp(-\alpha_f), \quad (1)$$

式中 τ 为透过率, α_f 为吸光度,其表达式为

$$\alpha_f [f(t)] = S_j \cdot \phi_j [\Delta V_C, \Delta V_D, f(t)] \cdot p \cdot x_i \cdot L, \quad (2)$$

式中 S_j 和 ϕ_j 分别为第 j 条谱线的线强和线型函数, x_i 为第 i 种吸收气体的物质的量分数, ΔV_D 和 ΔV_C 分别为高斯线型函数和洛伦兹线型函数的半峰全宽, $f(t)$ 为激光器的时间频率响应特性, t 为时间。

线型函数一般采用福伊特(Voigt)线型^[17]。福伊特线型函数 ϕ_f 没有解析表达式,可采用近似公式计算。 ϕ_f 的近似公式为

$$\phi_f(\Delta V_C, \Delta V_D, f) = c_G \cdot \phi_D(f) + c_L \cdot \phi_C(f), \quad (3)$$

其中

$$\phi_D(f) = \frac{2}{\Delta V_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \exp\left(-4 \ln 2 \times \frac{f - f_0}{\Delta V_D}\right), \quad (4)$$

$$\phi_c(f) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta V_c/2}{(f - f_0)^2 + (\Delta V_c/2)^2}, \quad (5)$$

式中 $\phi_D(f)$ 和 $\phi_c(f)$ 分别为高斯线型函数和洛伦兹线型函数, f_0 为气体吸收的中心频率, c_G 和 c_L 为权重系数^[18]。
福伊特线型函数的半峰全宽 ΔV_V 为^[19]

$$\Delta V_V = 0.5346 \Delta V_C + \sqrt{(0.2166 \Delta V_C^2 + \Delta V_D^2)}, \quad (6)$$

其中

$$\Delta V_D = 7.1623 \times 10^{-7} \times f_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (7)$$

$$\Delta V_C = p \sum_j (x_j \cdot 2\gamma_j), \quad (8)$$

$$\gamma_j(T) = \gamma_j T_0 \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_j}, \quad (9)$$

式中 M 为气体的摩尔质量, x_j 为第 j 种气体的物质的量分数, γ_j 为第 j 种气体的碰撞展宽系数, T_0 为参考温度, n_j 为温度指数。

WMS 测量过程的示意图如图 1 所示。一束激光穿过含有待测气体的吸收池, 光电探测器将透射光强转化为电信号, 记为 $I_t^M(t)$; 用 N_2 对吸收池进行吹扫, 得到背景信号, 记为 $I_0^M(t)$ 。另一束激光经过固体光学标准具, 得到标准具信号, 记为 $I_v(t)$, 用来确定 DFB 激光器的时间频率响应特性 $f(t)$ 。

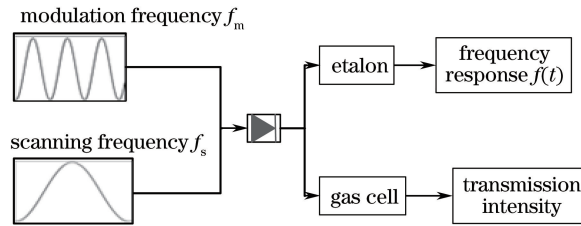


图 1 测量标准具信号 $I_v(t)$ 、吸收信号 $I_t^M(t)$ 、背景信号 $I_0^M(t)$ 的示意图

Fig. 1 Schematic of measuring etalon signal $I_v(t)$, absorption signal $I_t^M(t)$ and background signal $I_0^M(t)$

对测量信号 $I_t^M(t)$ 、 $I_0^M(t)$ 分别进行数字锁相和低通滤波处理, 可得到气体吸收和背景各次谐波信号的 X 分量和 Y 分量:

$$\begin{cases} X_{nf}^0 : I_0^M(t) \cdot \cos(n \cdot 2\pi f_m \cdot t) \otimes F \\ Y_{nf}^0 : I_0^M(t) \cdot \sin(n \cdot 2\pi f_m \cdot t) \otimes F \\ X_{nf} : I_t^M(t) \cdot \cos(n \cdot 2\pi f_m \cdot t) \otimes F \\ Y_{nf} : I_t^M(t) \cdot \sin(n \cdot 2\pi f_m \cdot t) \otimes F \end{cases}, \quad (10)$$

式中 \otimes 为卷积符号, F 为滤波函数。

扣除背景的二次谐波 (S_{2f}) 信号可表示为

$$S_{2f} = \sqrt{(X_{2f} - X_{2f}^0)^2 + (Y_{2f} - Y_{2f}^0)^2} \approx \frac{G \bar{I}_0}{2} \left[H_2 - \frac{i_0}{2} (H_1 + H_3) \right], \quad (11)$$

式中 G 为探测器的增益系数, H_k 为透过率 τ 的傅里叶级数展开的 k 阶系数, i_0 为线性强度调制幅度。利用 S_{2f} 信号的峰值高度 p' 对 S_{2f} 进行归一化:

$$R_{2f/p'} = \frac{S_{2f}}{p'} = \frac{(G \bar{I}_0)/2 \left[H_2 - \frac{i_0}{2} (H_1 + H_3) \right]}{\frac{G \bar{I}_0}{2} H_2(f_0)} = \frac{H_2 - \frac{i_0}{2} (H_1 + H_3)}{H_2(f_0)}. \quad (12)$$

谱线的光谱吸收度最大值为

$$\alpha_{f\text{peak}} = S_j \cdot \phi_{f\text{peak}} \cdot p \cdot x_i \cdot L, \quad (13)$$

式中 $\phi_{f\text{peak}}$ 为线型函数 ϕ_f 的峰值。当 $\alpha_{f\text{peak}} \leq 0.1$ 时, (1) 式可以简化为

$$\tau [f(t)] = \exp\{-\alpha_f [f(t)]\} \approx 1 - \alpha_f [f(t)] = 1 - pxLS(T)\phi(f). \quad (14)$$

根据(14)式可知,将透过率 τ 进行傅里叶级数展开,其 k 阶傅里叶系数为

$$H_k = -\frac{pxLS(T)}{(1+\delta_k)\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \phi[\Delta V_C, \Delta V_D, f(t)] \cos(k\theta) d\theta, \quad (15)$$

式中 $S(T)$ 为温度 T 时的线强; $\theta = 2\pi f_m t$; δ_k 为变量,当 $k=0$ 时, $\delta_k=1$, 当 $k \neq 0$ 时, $\delta_k=0$ 。记 $B_k = \int_{-\pi}^{\pi} \phi_j[\Delta V_C, \Delta V_D, f(t)] \cos(k\theta) d\theta$, 将(15)式代入(12)式,则 $R_{2f/p'}$ 的表达式可简化为

$$R_{2f/p'} = \frac{B_2 - i_0(B_1 + B_3)/2}{B_2(f_0)}, \quad (16)$$

$R_{2f/1f}$ 可表示为

$$R_{2f/1f} = \sqrt{\left(\frac{X_{2f}}{R_{1f}} - \frac{X_{2f}^0}{R_{1f}^0}\right)^2 + \left(\frac{Y_{2f}}{R_{1f}} - \frac{Y_{2f}^0}{R_{1f}^0}\right)^2}, \quad (17)$$

式中 R_{1f} 和 R_{1f}^0 分别为气体吸收信号和背景信号的一次谐波。 $R_{2f/1f}$ 可以消除探测器增益和光强的波动,使归一化测量值不依赖于激光的强度,对于非吸收透射损失和光强变化具有一定的抑制作用^[20-21]。

由(16)式可知, $R_{2f/p'}$ 由线型函数的碰撞展宽 ΔV_C 和多普勒展宽 ΔV_D 确定。 ΔV_D 只与温度 T 有关,因此,如果选择合适的谱线使 ΔV_C 对 x 不敏感,那么 $R_{2f/p'}$ 将主要由温度 T 决定,根据 $R_{2f/p'}$ 的公式就可以计算出气体的温度 T 。再利用 $R_{2f/1f}$ 的吸收峰高度值与 x 成正比的关系确定待测气体的物质的量分数,据此可以同时得到待测气体的温度和物质的量分数。

2.2 免标定单线测量法的实现步骤

采用常用于 CO_2 气体检测的 R(50) 谱线对物质的量分数为 0.1%~20%、温度为 500~1500 K 的工况进行仿真,讨论该谱线对应的 $R_{2f/p'}$ 线型与温度、物质的量分数之间的关系。在温度为 800 K、压力为 101.325 kPa、光程长为 20 cm 的条件下,根据(2)式在给定 x 时结合 HITRAN 2012 光谱数据库仿真 R(50) 谱线的光谱吸收度 α_f^S , 由 Beer-Lambert 定律可以得到仿真的透射光强 $I_t^S(t)$, 对 $I_t^S(t)$ 和测量的背景光强 $I_0^M(t)$ 进行锁相滤波处理,得到仿真吸收信号和背景信号的各次谐波的 X 分量和 Y 分量,根据(11)、(12)式得到仿真的峰值归一化的二次谐波信号 $R_{2f/p'}$, 图 2 所示为 $R_{2f/p'}$ 信号随 CO_2 物质的量分数 (x_{CO_2}) 变化的仿真结果。由图 2 可知,当温度保持不变, x_{CO_2} 在 0.1%~20% 范围内变化时, $R_{2f/p'}$ 信号线型并没有发生明显变化。在给定的条件下,当 x_{CO_2} 保持不变时,仿真 $R_{2f/p'}$ 信号随温度的变化如图 3 所示。由图 3 可知,当气体温度在 500~1500 K 范围内变化时, $R_{2f/p'}$ 信号线型两侧的旁瓣高度和形状都发生了明显的变化。随着温度升高,两个旁瓣的峰值间距逐渐缩小。由此可知 R(50) 谱线对应的 $R_{2f/p'}$ 线型主要依赖于气体的温度,而对 x_{CO_2} 的改变并不敏感。

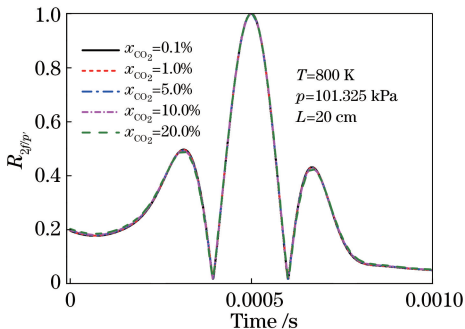


图 2 $R_{2f/p'}$ 信号随 x_{CO_2} 变化的仿真结果

Fig. 2 Simulated variation of $R_{2f/p'}$ with mole fraction of CO_2

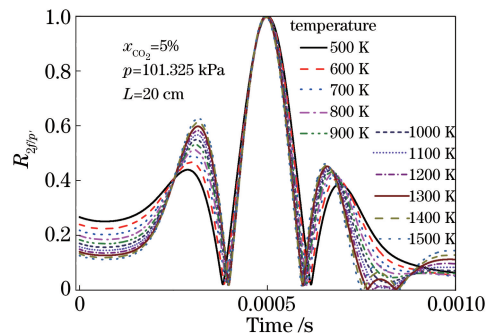


图 3 $R_{2f/p'}$ 信号随温度变化的仿真结果

Fig. 3 Simulated variation of $R_{2f/p'}$ with temperature

在 $x_{\text{CO}_2}=5\%$ 、 $p=101.325$ kPa、 $L=20$ cm 的条件下,由(6)~(8)式计算 R(50) 谱线的福伊特展宽,其随温度的变化如图 4 所示。由图 4 可知,福伊特展宽随温度升高而单调递减。

实际上 R(50) 谱线的 $R_{2f/p'}$ 信号线型与 x_{CO_2} 间也存在着微弱的依赖关系(图 2),由 $R_{2f/p'}$ 信号线型直接

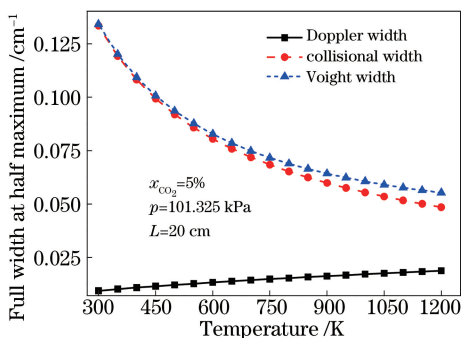


图 4 不同温度下的多普勒展宽、碰撞展宽和福伊特展宽

Fig. 4 Doppler width, collisional width and Voigt width at different temperatures

计算温度会引入一定的误差,可以通过下面的交替迭代求解来提高温度和物质的量分数的计算精度。免标定单线法迭代求解的流程如图 5 所示,上标或下标 S 表示仿真值,上标 M 表示测量值, ϵ_1 和 ϵ_2 分别为温度和物质的量分数的收敛精度。

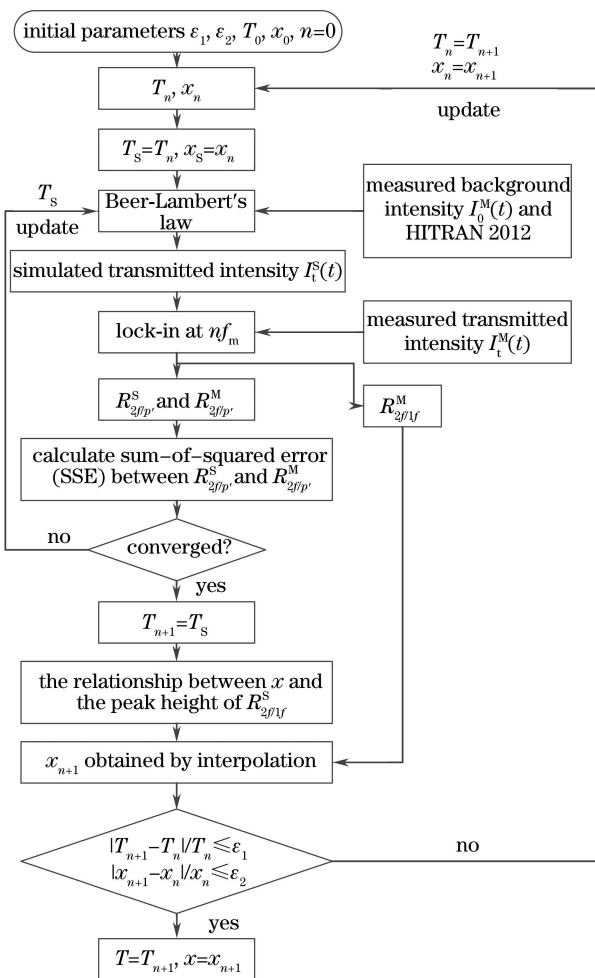


图 5 免标定单线法的迭代计算流程图

Fig. 5 Flow chart of iterative calculation using calibration-free one-line method

免标定单线法迭代求解的计算步骤如下:

- 1) 给定温度和 x_{CO_2} 的迭代初始值 T_0, x_0 , 设置迭代终止准则 $\epsilon_1 > 0, \epsilon_2 > 0, n$ 的初始值为 0;
- 2) 利用 HITRAN 2012 光谱数据库, 结合激光的调制参数及温度 T_s 和 CO_2 的物质的量分数 x_n , 由(2)式可以得到仿真的光谱吸收度 α_v^S ; 由 α_v^S 和测量的背景光强 $I_0^M(t)$, 根据 Beer-Lambert 定律得到仿真的吸收

光强信号 $I_t^S(t)$;

3) 对 $I_t^S(t)$ 、测量光强信号 $I_t^M(t)$ 以及 $I_0^M(t)$ 进行锁相滤波处理, 得到仿真吸收光强、吸收信号和背景信号的各次谐波的 X 分量和 Y 分量; 根据(11)、(12)式提取仿真的峰值归一化二次谐波信号 $R_{2f/p'}^S$ 及测量的峰值归一化二次谐波信号 $R_{2f/p'}^M$; 判断 $R_{2f/p'}^S$ 与 $R_{2f/p'}^M$ 的误差平方和是否达到最小值, 若达到最小值, 则令温度 $T_{n+1} = T_S$; 否则, 更新温度 T_S , 重复步骤 2)、3);

4) 同理, 可以在温度 T_{n+1} 下仿真一定物质的量分数范围内的吸收光强信号 $I_t^S(t)$, 对 $I_t^S(t)$ 进行锁相滤波处理, 根据(13)式得到仿真的一次谐波归一化的二次谐波信号 $R_{2f/1f}^S$, 并建立 $R_{2f/1f}^S$ 的峰值高度与物质的量分数 x 的对应关系; 对 $I_t^M(t)$ 做锁相滤波处理, 得到测量的一次谐波归一化的二次谐波信号 $R_{2f/1f}^M$ 的峰值高度, 通过与仿真数据的比较, 可得 CO_2 的物质的量分数 x_{n+1} ;

5) 判断是否满足迭代终止准则 $|T_{n+1} - T_n|/T_n \leq \epsilon_1$, $|x_{n+1} - x_n|/x_n \leq \epsilon_2$; 若满足, 则迭代终止, 以温度 T_{n+1} 和物质的量分数 x_{n+1} 作为测量值输出, 否则进行下一步;

6) 令 $T_n = T_{n+1}$, $x_n = x_{n+1}$, 重复 2)~5) 步骤, 直到温度和物质的量分数达到要求的测量精度。

2.3 单线法测温灵敏度分析

由上述分析可知, 免标定单线法的关键在于所选谱线的展宽具有对温度敏感但对物质的量分数不敏感这一性质。因此, 该方法的相对灵敏度可以用线型函数的宽高比 ΔV_{V_nor} (福伊特展宽与福伊特线型函数的峰值之比) 来分析, 线型函数的宽高比表达式和福伊特线型函数的峰值^[22]分别为

$$\Delta V_{V_nor} = \frac{\Delta V_V}{\phi(\Delta V_C, \Delta V_D, f_0)}, \quad (18)$$

$$\phi(\Delta V_C, \Delta V_D, f_0) = \frac{\beta}{\gamma_{ED} \cdot \sqrt{\pi}} + \frac{1 - \beta}{\pi \cdot \gamma_C}, \quad (19)$$

式中 $\beta = \frac{\gamma_{ED}}{\gamma_{ED} + \gamma_C}$, $\gamma_{ED} = \frac{\gamma_D}{\sqrt{\ln 2}}$, $\gamma_D = \Delta V_D/2$, $\gamma_C = \Delta V_C/2$ 。将(6)、(19)式代入(18)式, 福伊特线型的宽高比可写为

$$\Delta V_{V_nor} = m \cdot \Delta V_V \cdot (\sqrt{\ln 2} \cdot \Delta V_C + \Delta V_D), \quad (20)$$

式中 $m = \pi/[2\sqrt{\ln 2}(1 + \sqrt{\pi})]$ 。

由(7)式可知, 多普勒展宽只依赖于温度, 多普勒展宽法测温的相对灵敏度 $R_{\Delta V_D}$ 可表示为

$$R_{\Delta V_D} = \frac{\partial \Delta V_D / \Delta V_D}{\partial T / T} = \frac{1}{2}。 \quad (21)$$

与上述定义方式类似, 单线法测温的相对灵敏度 $R_{\Delta V_V}$ 可写为

$$R_{\Delta V_V} = \frac{\partial \Delta V_{V_nor} / \Delta V_{V_nor}}{\partial T / T} = \frac{\partial \Delta V_V}{\partial T} \cdot \frac{T}{\Delta V_V} + \frac{T \left(\sqrt{\ln 2} \frac{\partial \Delta V_C}{\partial T} + \frac{\partial \Delta V_D}{\partial T} \right)}{\sqrt{\ln 2} \cdot \Delta V_C + \Delta V_D}。 \quad (22)$$

如图 6 所示, 随着温度升高, 测温相对灵敏度逐渐降低。当温度低于 1200 K 时, 该谱线的相对灵敏度均

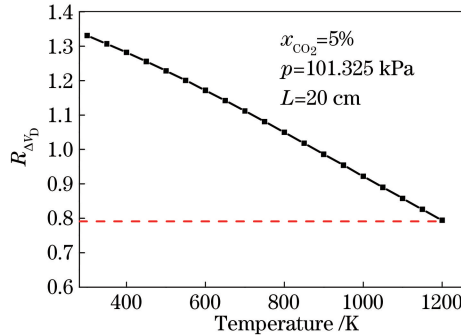


图 6 不同温度下谱线 R(50) 的相对灵敏度 $R_{\Delta V_D}$

Fig. 6 Relative sensitivity $R_{\Delta V_D}$ of R(50) spectrum line at different temperatures

高于0.8。由(21)式可知,任一谱线的多普勒展宽测温相对灵敏度均为0.5。因此,免标定单线法具有更高的测温相对灵敏度。此外,考虑到多普勒展宽测温法一般仅应用于高温低压这种多普勒展宽占优的场合^[23],与多普勒展宽测温方法相比,免标定单线法不受此限制,适用范围更广,灵敏度更高。

3 实验与结果分析

实验装置主要由激光光源、温度电流控制器、探测器、三温区高温管式炉,以及数据采集处理系统构成,如图7所示,其中,PXI为基于PC的测量和自动化平台,TDL为可调谐半导体激光器。管式炉型号为GXL-1800X,其控温精度为 ± 1 K,管式炉中间段为30 cm长的恒温加热区。设计具有楔形窗片的三段式石英玻璃气体吸收池,中间测试段长度为24.5 cm,且该区域内温度均匀。两端充入高纯度 N_2 以消除空气中微量 CO_2 的影响。

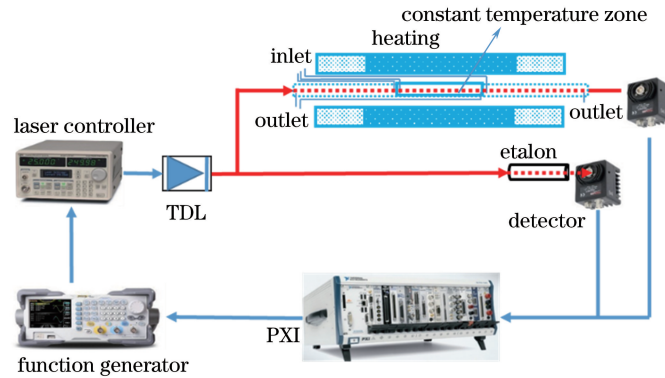


图7 实验装置示意图

Fig. 7 Schematic of experimental setup

调节激光控制器(LDC501)的中心电流和温度,使激光器(DFB-1997-1-BF2-FC/APC,Nanoplus)的出光中心波数位于 5007.787 cm^{-1} 附近。函数发生器(DG1062,RIGOL)输出500 Hz的正弦扫描信号叠加50 kHz的正弦调制信号对DFB激光器进行调谐。激光器的输出光通过光纤分束器分成两束,一束光经过气体吸收池,被光电探测器(PDA10DT,Thorlabs)接收并转化为电信号。依次向气体吸收池的吸收区通入高纯度 N_2 和 CO_2 标准气体,分别测量得到背景信号 $I_0^M(t)$ 和透射光强信号 $I_1^M(t)$ 。另一束光经过固体光学标准具(端面经抛光处理的锗棒,自由谱间距 $f_{FSR}=0.02287\text{ cm}^{-1}$),获取激光器的时间频率响应特性 $f(t)$ 。利用数字锁相滤波技术对测量的 $I_1^M(t)$ 和 $I_0^M(t)$ 进行解调,得到吸收信号和背景信号各次谐波的 X 分量和 Y 分量。最后根据(12)、(17)式提取 $R_{2f/p'}$ 和 $R_{2f/1f}$ 信号,利用这些信号对 CO_2 气体的温度和物质的量分数进行反演。

室温下(293.4 K)使用配气系统(MODEL-146i,Thermo-Fisher)配制物质的量分数为10%~20%的 CO_2 气体,测量得到的 $R_{2f/p'}$ 和 $R_{2f/1f}$ 如图8所示。由图8(a)可知,在温度恒定时,谱线R(50)在不同 x_{CO_2} 下

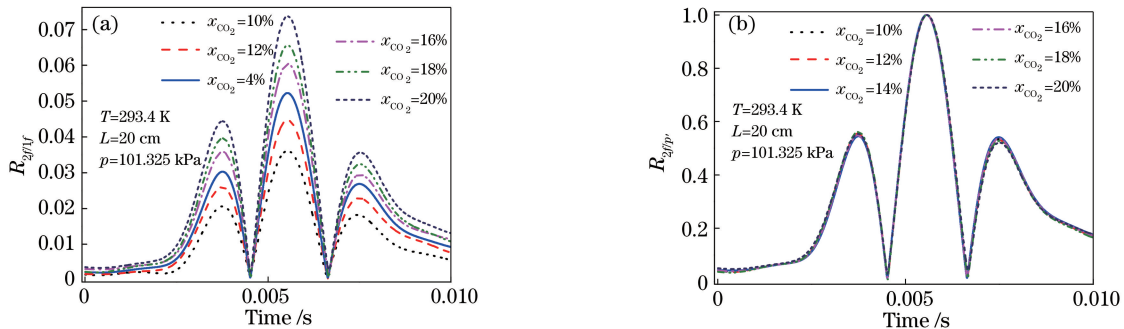


图8 不同 x_{CO_2} 下谱线R(50)处(a) $R_{2f/1f}$ 和(b) $R_{2f/p'}$ 的仿真结果。

Fig. 8 Simulated (a) $R_{2f/1f}$ and (b) $R_{2f/p'}$ located at R(50) spectrum line at different mole fractions of CO_2

的 $R_{2f/1f}$ 信号峰值和旁瓣高度均有明显的变化。由图 8(b)可知,在相同的测试条件下 $R_{2f/p'}$ 信号的线型几乎保持不变。实验结果与 2.2 节中的数值仿真结果是一致的。

图 9 为物质的量分数为 10.03% 的 CO_2 气体实验数据的单线法处理过程。图 9(a)为 $R_{2f/p'}$ 的测量和拟合结果,通过拟合 $R_{2f/1f}$ 信号计算出 CO_2 的温度,拟合相对残差不大于 1.50%,如图 9(b)所示。图 9(c)为对应的 $R_{2f/1f}$ 信号的测量值,提取其峰值高度用于计算 CO_2 的物质的量分数。图 9(d)、(e)为单线法求解过程中温度、物质的量分数的迭代收敛过程。求解过程中发现,即使温度和物质的量分数的初始设定值 T_0 和 x_0 与真实值偏差较大,迭代过程仍能快速收敛。单线法测量得到的气体温度 $T_m = 294.50 \text{ K}$, $x_{\text{CO}_2} = 9.83\%$ 。单线法温度测量值与 DK-601 型温度计(测量精度为 $\pm 0.8 \text{ }^\circ\text{C}$)示值相比,相对偏差为 0.36%。与标准气体物质的量分数相比,单线法测得的物质的量分数的相对偏差为 -1.90%。

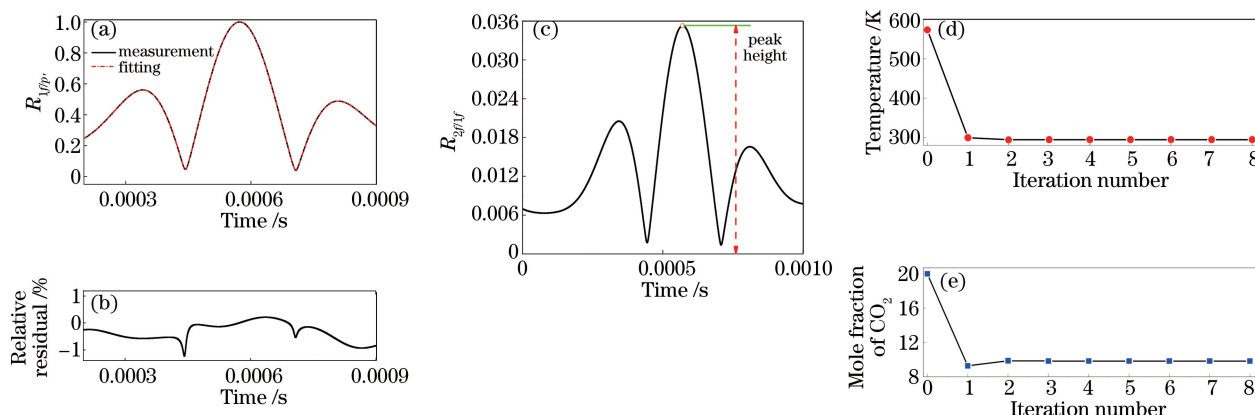


图 9 CO_2 的温度和物质的量分数的迭代计算过程。(a) $R_{2f/p'}$ 的测量和拟合结果;

(b) 拟合的相对残差;(c) $R_{2f/1f}$ 信号的测量值;(d) 温度的迭代收敛过程;(e) x_{CO_2} 的迭代收敛过程

Fig. 9 Iterative calculation of temperature and mole fraction of CO_2 . (a) Measured and fitted $R_{2f/p'}$;

(b) relative residual; (c) measured $R_{2f/1f}$; (d) iterative convergence process of temperature;

(e) iterative convergence process of mole fraction of CO_2

设定三温区高温管式炉的温度在 773.15~1173.15 K 范围内变化,温度测点间隔为 100 K。图 10(a)、(b)分别为物质的量分数为 $5.02\% \pm 0.1\%$ 的 CO_2 标准气体在不同温度下的 $R_{2f/p'}$ 信号和 $R_{2f/1f}$ 信号。由图 10 可知,当 CO_2 气体的物质的量分数保持不变时,不同温度下测量 $R_{2f/p'}$ 信号的线型相差很大, $R_{2f/p'}$ 线型对温度的变化较为敏感,这与仿真计算结果是一致的,而 $R_{2f/1f}$ 信号的高度和线型同时受到温度和物质的量分数的影响。

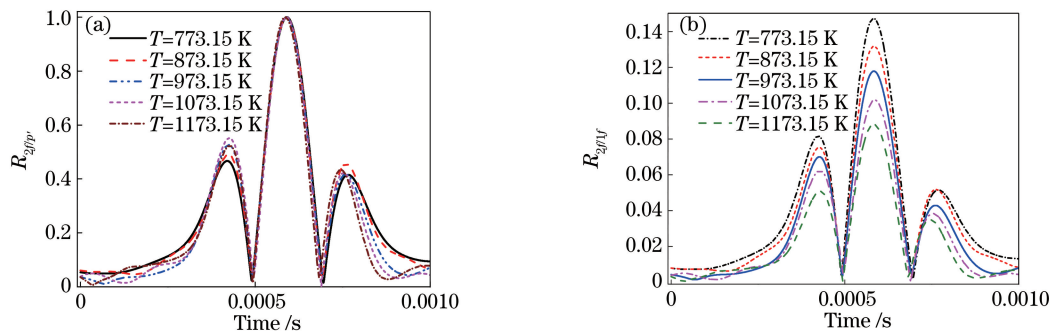


图 10 不同温度下测得到的(a) $R_{2f/p'}$ 信号和(b) $R_{2f/1f}$ 信号

Fig. 10 Measured (a) $R_{2f/p'}$ and (b) $R_{2f/1f}$ at different temperatures

改变 CO_2 气体的物质的量分数,利用免标定单线法测得的温度和物质的量分数如图 11 所示。由图 11 (a)可知,单线法测得的温度与热电偶测得的温度具有较好的一致性,最大相对偏差小于 2.5%。图 11(b)所示为 CO_2 物质的量分数测量值与标准气体物质的量分数的比值 x_m/x_a ,该比值的理论值为 1,而实际测量值有所起伏,最大相对偏差值小于 2.8%。在实验过程中,压力、光程长、探测器的非线性,以及光谱数据库提供

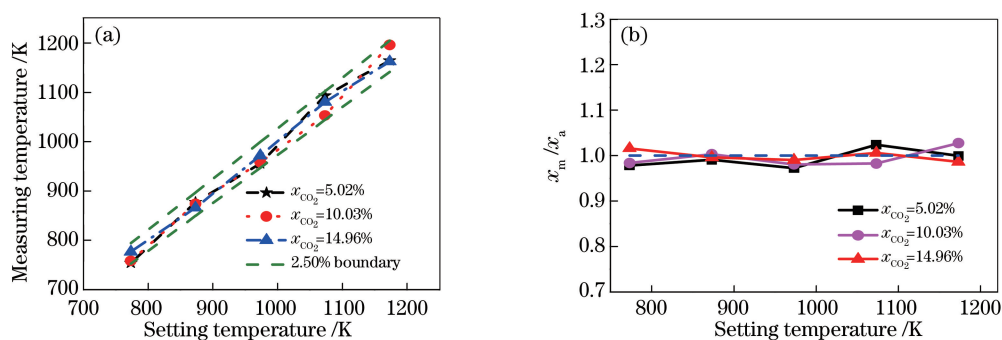


图 11 免标定单线法测量结果。(a)温度的测量结果;(b) x_m/x_a

Fig. 11 Measured results using calibration-free one-line method. (a) Measured temperature; (b) x_m/x_a

光谱参数的不准确等因素都会导致测量结果出现一定误差。通常免标定波长调制结合双线法测量的温度相对偏差为 $2\% \sim 4\%$ ^[11-12],可见,单线法与双线法的测量精度在同一个数量级。

4 结 论

提出免标定单线测量法及其选线原则,并给出其迭代算法及实现步骤,对 CO_2 气体的温度和物质的量分数分别进行测量。实验结果表明,免标定单线法与热电偶测得的温度的最大相对偏差小于 2.5% ,物质的量分数的最大相对偏差小于 2.8% 。与多普勒展宽测温法相比,免标定单线测量法的适用范围更广,测温灵敏度更高。与传统双线法相比,免标定单线测量法避免了调制频率间可能存在的串扰和时间分辨率低的问题,并且系统结构简单,仅需利用单条谱线,降低了实验难度及硬件成本。仿真结果表明还存在大量的满足单线法选线规则的吸收谱线,后续将开展这些谱线的验证工作。

参 考 文 献

- [1] Sappey A D, Masterson P, Huelson E, *et al.* Results of closed-loop coal-fired boiler operation using a TDLAS sensor and smart process control software[J]. *Combustion Science and Technology*, 2011, 183(11): 1282-1295.
- [2] Bain J R P. Near infrared tunable diode laser spectroscopy for aero engine related applications[D]. Glasgow: University of Strathclyde, 2012.
- [3] Zhang Jiawei, Zhang Hongli, Li Mingbao. TDLAS-based early-stage forest fire detection system[J]. *Forest Engineering*, 2013, 29(2): 139-142.
张佳薇, 张红丽, 李明宝. 基于 TDLAS 早期森林火灾检测系统[J]. *森林工程*, 2013, 29(2): 139-142.
- [4] 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.
- [5] Sun K, Chao X, Sur R, *et al.* Wavelength modulation diode laser absorption spectroscopy for high-pressure gas sensing [J]. *Applied Physics B*, 2013, 110(4): 497-508.
- [6] Zhou X, Liu X, Jeffries J B, *et al.* Development of a sensor for temperature and water concentration in combustion gases using a single tunable diode laser[J]. *Measurement Science and Technology*, 2003, 14(8): 1459-1468.
- [7] Reid J, Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers - comparison of experiment and theory [J]. *Applied Physics B*, 1981, 26(3): 203-210.
- [8] Reid J, El-Sherbiny M, Garside B K, *et al.* Sensitivity limits of a tunable diode laser spectrometer, with application to the detection of NO_2 at the 100-ppt level[J]. *Applied Optics*, 1980, 19(19): 3349-3353.
- [9] Sun Pengshuai, Zhang Zhirong, Xia Hua, *et al.* Study on real-time temperature measurement based on wavelength modulation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0230001.
孙鹏帅, 张志荣, 夏 滑, 等. 基于波长调制技术的温度实时测量方法研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(2): 0230001.
- [10] Sun K, Chao X, Sur R, *et al.* Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers[J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(12): 125203.

- [11] Qu Dongsheng, Hong Yanji, Wang Guangyu, *et al.* Measurements of gas temperature and component concentration based on calibration-free wavelength-modulation spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(12): 1230001.
屈东胜, 洪延姬, 王广宇, 等. 基于免标定波长调制光谱技术的气体温度和组分浓度测量[J]. *光学学报*, 2013, 33(12): 1230001.
- [12] Pan Hu, Wang Guangyu, Song Junling, *et al.* Application of calibration-free wavelength-modulation spectroscopy in measurements of gas temperature and concentration[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2014, 43(3): 956-960.
潘 虎, 王广宇, 宋俊玲, 等. 免标定波长调制光谱在气体温度和浓度测量中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2014, 43(3): 956-960.
- [13] Goldenstein C S, Strand C L, Schultz I A, *et al.* Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes[J]. *Applied Optics*, 2014, 53(3): 356-367.
- [14] Liu C, Xu L, Li F, *et al.* Resolution-doubled one-dimensional wavelength modulation spectroscopy tomography for flame flatness validation of a flat-flame burner[J]. *Applied Physics B*, 2015, 120(3): 407-416.
- [15] Zhou X, Liu X, Jeffries J B, *et al.* Selection of NIR H₂O absorption transitions for in-cylinder measurement of temperature in IC engines[J]. *Measurement Science and Technology*, 2005, 16(12): 2437-2445.
- [16] Gao Xiaoming, Huang Wei, Li Ziyao, *et al.* Sensitive 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.
- [17] Liu Y, Lin J, Huang G, *et al.* Simple empirical analytical approximation to the Voigt profile[J]. *Journal of the Optical Society of America B*, 2001, 18(5): 666-672.
- [18] de Tommasi E, Castrillo A, Casa G, *et al.* An efficient approximation for a wavelength-modulated 2nd harmonic lineshape from a Voigt absorption profile[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2008, 109(1): 168-175.
- [19] Olivero J J, Longbothum R L. Empirical fits to the Voigt line width: a brief review[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1977, 17(2): 233-236.
- [20] Goldenstein C S, Schultz I A, Jeffries J B, *et al.* Two-color absorption spectroscopy strategy for measuring the column density and path average temperature of the absorbing species in nonuniform gases[J]. *Applied Optics*, 2013, 52(33): 7950-7962.
- [21] Sun K, Sur R, Jeffries J B, *et al.* Application of wavelength-scanned wavelength-modulation spectroscopy H₂O absorption measurements in an engineering-scale high-pressure coal gasifier[J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(1): 411-421.
- [22] Mayinger F, Feldmann O. *Optical measurements: techniques and applications*[M]. 2nd ed. [S. l.]: Springer, 2012: 229.
- [23] Zhou X. Diode laser absorption sensors for combustion control[J]. *Papers in Regional Science*, 2005, 84(2): 183-199.