

基于三角波调制的免标定气体浓度测量方法研究

汪步斌, 周 宾, 王 浩, 熊涌泉, 王一红, 祝仰坤, 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中的波长调制方法具有适应恶劣环境以及灵敏度高等特点, 在气体浓度测量方面得到了广泛应用。与常用的正弦波调制相比, 三角波调制方式具有更高的灵敏度, 但一般采用标定的方法来实现气体浓度的测量。提出了基于三角波调制的免标定波长调制方法, 建立了分布反馈激光器在三角波调制下的频率响应模型。实验结果表明, 使用所提频率响应关系式可使标准具信号拟合结果的相对残差小于 0.4%, 一次谐波归一化二次谐波信号拟合结果的相对残差小于 1.2%, 证明了该模型的可行性; 实现了基于三角波调制的 CH₄ 气体浓度的免标定测量。

关键词 光谱学; 三角波; 免标定; 波长调制; 气体浓度

中图分类号 O433.1; O657.3 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0930003

Study on Calibration-Free Measurement Method for Gas Concentration Based on Triangular Wave Modulation

Wang Bubin, Zhou Bin, Wang Hao, Xiong Yongquan,

Wang Yihong, Zhu Yangkun, Wang Shimin

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

Abstract The wavelength modulation method in tunable diode laser absorption spectroscopy is widely used in the measurement of gas concentration due to its advantages of adapting to harsh environment and high sensitivity. Compared with the common sine wave modulation, the triangular modulation has higher sensitivity. However, the triangular modulation method is generally combined with the calibration approach to measure gas concentration. In this study, a new calibration-free method based on triangular wave modulation is proposed and a frequency response model of distributed feedback laser is developed. The experimental results illustrate that the relative residual of etalon signal is less than 0.4% and the relative residual of the first harmonic normalized second harmonic signal is less than 1.2%, which prove the feasibility of the proposed model. The calibration-free measurement of CH₄ gas concentration based on triangular wave modulation is realized.

Key words spectroscopy; triangular wave; calibration-free; wavelength modulation; gas concentration

OCIS codes 300.1030; 300.6380; 280.3420

1 引 言

可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术中的波长调制光谱法是一种常用的气体参数检测方法, 具有信噪比高、灵敏度高、响应速度快、非侵入等优点, 适合用于气体的温度、组分浓度等参数的在线测量^[1-3]。波长调制技术一般使用低频扫描叠加高频调制信号对分布反馈(DFB)激光器的波长进行周期性调谐, 通过提取吸收在较高调制频率分量上的强度信息, 降低背景噪声对测量的影响, 从而获得高信噪比的吸收信

收稿日期: 2017-04-20; **收到修改稿日期:** 2017-05-24

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: 汪步斌(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: 13276600129@163.com

导师简介: 周 宾(1980—), 男, 博士, 副教授, 博士生导师, 主要从事工业过程多相流参数检测及数值模拟、燃烧光学诊断理论及技术方面的研究。E-mail: zhoubinde@seu.edu.cn(通信联系人)

号^[4-5]。传统的波长调制法一般采用不同浓度的标准气体标定的方式^[6]。由于实际环境中待测气体的组分与标准气体的组分不同,并可能随时变化,因此,完全根据标定方式获取的气体浓度的测量值会存在一定误差。

近些年出现了免标定波长调制技术。Rieker 等^[7-8]从理论上推导了谐波表达关系式,测量了 DFB 激光器光强和波长的响应特性,然后将仿真得到的一次谐波归一化二次谐波信号($S_{2f/1f}$)与实验测量信号进行对比,成功提取了气体的温度和组分浓度等信息。Sun 等^[9-10]提出了一种简化的分析模型,利用实测的零气背景光强结合数字锁相技术来仿真 $S_{2f/1f}$ 信号,该方式在测量上不受扫描和调制深度的限制。在调制波形的选择上,研究人员一般选用正弦波调制方式^[11-12]。研究表明,与正弦波调制方式相比,三角波调制在最佳调制系数时的二次谐波信号(S_{2f})峰值更大,可以显著提高测量系统的信噪比,进一步降低气体浓度的检测下限^[13]。Iguchi 等^[14-15]通过对比方波、正弦波、三角波等的调制波形后发现,三角波调制方式能够显著抑制光学路径中产生的细小的标准具干扰条纹。可见,三角波调制具有诸多优点,然而基于三角波调制的免标定气体浓度测量方法目前尚未见相关的公开报道。

本文重点研究了基于三角波调制的免标定波长调制方法的实现,建立了三角波调制方式下 DFB 激光器的频率响应模型,将三角波调制波形简化为若干正弦波叠加的形式,通过拟合实测的标准具信号来提取模型的参数。选用中心波长为 1653 nm 的 DFB 激光器实现了三角波调制方式下 CH_4 气体浓度的免标定测量。

2 基本测量原理

根据 Beer-Lambert 定律,当一束激光穿过待测气体时,一部分光强被气体吸收,吸收率可表示为

$$\alpha(\nu) = -\ln \frac{I_i(t)}{I_0(t)} = p \cdot x \cdot L \cdot S(T) \cdot \phi[V(t), \Delta V_C, \Delta V_D, \nu_0], \quad (1)$$

式中 $I_0(t)$ 和 $I_i(t)$ 分别为激光的入射光强度和经过气体吸收后的透射光强度; p 为总压力, Pa; x 为气体的物质的量分数; L 为吸收光程长度, cm; $S(T)$ 为吸收谱线在温度 T 时的谱线强度, $\text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1}$; T 为气体温度, K; ϕ 为吸收谱线的线型函数,采用 Voigt 线型描述,它是 DFB 激光器频率响应特性 $V(t)$ 、谱线碰撞展宽 ΔV_C 、多普勒展宽 ΔV_D 和中心频率 ν_0 的函数。 $S(T)$ 可表示为

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \exp\left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \cdot \frac{1 - \exp[-hc\nu_0/(kT)]}{1 - \exp[-hc\nu_0/(kT_0)]}, \quad (2)$$

式中 h 为普朗克常数, $\text{J} \cdot \text{s}$; c 为光速, $\text{cm} \cdot \text{s}^{-1}$; E'' 为吸收谱线的低能级能量, cm^{-1} ; k 为玻尔兹曼常数, $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; T_0 为参考温度, 296 K; $Q(T)$ 为配分函数,可用三次多项式表示:

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3, \quad (3)$$

对于不同的气体和温度范围,系数 a 、 b 、 c 、 d 的取值不同^[16]。由于线型函数满足归一化条件,即 $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) d\nu \equiv 1$,

对(1)式两边积分,可得吸收率 $\alpha(\nu)$ 的积分值 $A(\text{cm}^{-1})$:

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\nu) d\nu = p \cdot x \cdot L \cdot S(T). \quad (4)$$

图 1 为免标定波长调制浓度反演算法的流程图。该算法将仿真得到的 $S_{2f/1f}^S$ 与实验测量到的 $S_{2f/1f}^M$ (上标 S 指仿真信号, M 指实验测量信号) 进行对比,从而提取气体的浓度信息。将无气体吸收时(如充入高纯 N_2)探测器测量到的信号 $I_0^M(t)$ 作为背景光强信号,根据(1)式可以得到仿真的透射光强信号 $I_i^S(t)$ 。 ΔV_D 是关于温度的函数,在温度已知时可通过计算得到; $I_i^M(t)$ 为实验测量得到的透射光强信号; A 、 ΔV_C 、 ν_0 作为自由变量参与对 $S_{2f/1f}^M$ 的最小二乘拟合。

在测量气体浓度之前需要预先确定 $V(t)$,常用的做法是使用光学标准具来获得激光器频率响应的离散点^[17],然后借助一定的假设模型和自由谱间距(FSR)等信息来实现标准具光强到频率响应信号的转换。

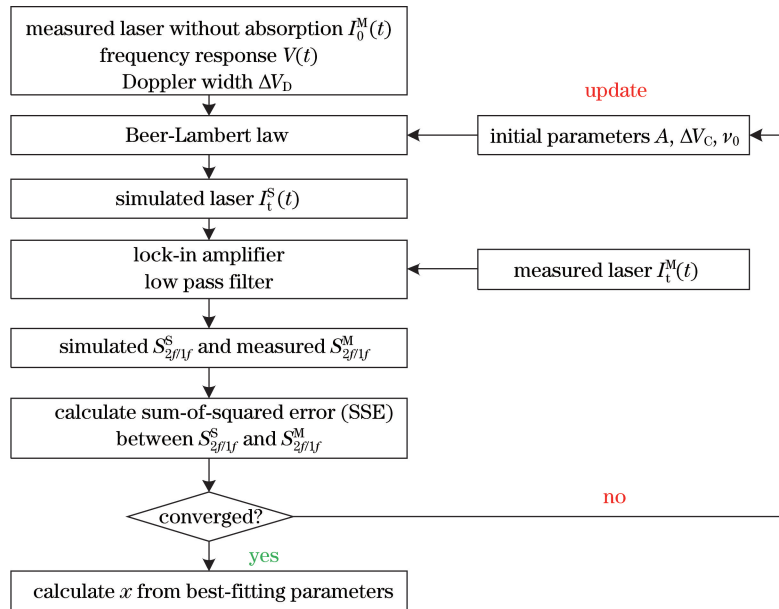


图 1 免标定波长调制浓度反演算法流程图

Fig. 1 Flow chart of calibration-free wavelength modulation inversion algorithm for concentration

$I_t^M(t)$ 和 $I_0^M(t)$ 分别经过数字锁相滤波处理后, 得到各次谐波的 X 方向分量和 Y 方向分量, 该过程可表述为

$$X_{nf}^M = I_t^M(t) \cdot \cos(n \cdot 2\pi f_m t) \otimes L_p, \quad (5)$$

$$Y_{nf}^M = I_t^M(t) \cdot \sin(n \cdot 2\pi f_m t) \otimes L_p, \quad (6)$$

$$X_{nf}^0 = I_0^M(t) \cdot \cos(n \cdot 2\pi f_m t) \otimes L_p, \quad (7)$$

$$Y_{nf}^0 = I_0^M(t) \cdot \sin(n \cdot 2\pi f_m t) \otimes L_p, \quad (8)$$

式中 n 为谐波的次数, f_m 为激光器的调制频率, t 为时间, L_p 为数字滤波参数。透射光强与背景光强的一次谐波幅值 R_{1f}^M 和 R_{1f}^0 、透射光强的 $S_{2f/1f}^M$ 可分别表示为

$$R_{1f}^M = \sqrt{(X_{1f}^M)^2 + (Y_{1f}^M)^2}, \quad (9)$$

$$R_{1f}^0 = \sqrt{(X_{1f}^0)^2 + (Y_{1f}^0)^2}, \quad (10)$$

$$S_{2f/1f}^M = \sqrt{\left(\frac{X_{2f}^M}{R_{1f}^M} - \frac{X_{2f}^0}{R_{1f}^0}\right)^2 + \left(\frac{Y_{2f}^M}{R_{1f}^M} - \frac{Y_{2f}^0}{R_{1f}^0}\right)^2}. \quad (11)$$

按照同样的方式可得到仿真的 $S_{2f/1f}^S$ 。根据最小二乘拟合算法, 当误差平方和最小时收敛, 得到最佳拟合参数 A 。当吸收光程长度、气体压力和温度已知时, 浓度可由(12)式计算得到:

$$x = \frac{A}{p \cdot L \cdot S(T)}. \quad (12)$$

3 三角波调制方式下 DFB 激光器频率响应模型的建立

由上节可知, 实现免标定测量的关键在于预先获得准确的 DFB 激光器频率响应模型。DFB 激光器频率响应特性的本质是对注入电流的响应, 注入电流调制机制在于载流子浓度和电流热效应的双重作用^[18], 上述两种作用均会引起 DFB 激光器出光波长(频率)的线性和非线性变化^[19]。根据该特性, 假设正弦波扫描叠加三角波调制方式下的 DFB 激光器的频率响应模型可用(13)式表示:

$$V(t) = \bar{\nu} + \sum_{i=1}^n a_{s,i} \cos(i \cdot 2\pi f_s t + \varphi_{s,i}) + \sum_{i=1}^k [a_{m,i} + b_{m,i} \cos(i \cdot 2\pi f_s t + \varphi_{s,i})] \cdot \text{tri}(i \cdot 2\pi f_m t + \varphi_{m,i}), \quad (13)$$

式中 $\bar{\nu}$ 为 DFB 激光器出光的中心波数, $a_{s,i}$ 、 $a_{m,i}$ 分别为正弦波扫描幅度系数和三角波调制幅度系数, $b_{m,i}$ 为

耦合项系数, f_s 为扫描频率, $\varphi_{s,i}$ 、 $\varphi_{m,i}$ 分别为各倍频项的初始相角。(13)式等号右边第 1 项为激光器出光的中心波数, 第 2 项为扫描频率的基频和倍频, 第 3 项为调制频率的基频、倍频以及扫描和调制频率的耦合项。其中, f_s 、 f_m 的基频项是 DFB 激光器出光频率对注入电流的线性响应, 而相应的倍频及耦合项为出光频率对注入电流的非线性响应。(13)式中三角波调制波形的傅里叶级数展开式可以写成

$$\text{tri}(2\pi f_m t) = \sum_{i=1}^{\infty} \frac{8}{[(2i-1)\pi]^2} \cos[(2i-1)2\pi f_m t] = \sum_{i=1}^{\infty} A_i \cos[(2i-1)2\pi f_m t], \quad (14)$$

式中 A_i 为三角波的傅里叶展开式系数。在实际应用中, 三角波调制波形需要使用有限项近似, 在满足精度要求的条件下可以忽略傅里叶展开式中系数较小的项。表 1 给出了 $i=1\sim 10$ 时 A_i 的取值及其相对 A_1 的比例系数 K_i 。可以看出: 随着傅里叶级数增加, A_i 及 K_i 逐渐减小; 三角波第 10 项的系数 A_{10} 仅为 0.22%, 因此可以忽略 10 阶以上的级数。

表 1 傅里叶展开式系数 A_i 及其相对 A_1 的比例 K_i
Table 1 Fourier expanding coefficients A_i and ratio (K_i) of A_i to A_1

i	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A_i	0.8105	0.0900	0.0324	0.0165	0.0100	0.0066	0.0047	0.0036	0.0028	0.0022
K_i	100.00	11.111	4.000	2.040	1.234	0.826	0.591	0.444	0.346	0.277

设定周期为 1 s, 图 2 为三角波波形与简化波形(截取三角波傅里叶展开式前 10 项级数)的振幅及相对残差。由图 2 可以看出, 残差最大的部分主要出现在三角波的边缘和中心处, 但最大相对残差仍小于 1%。三角波边缘和中心处残差较大是因为这些位置包含的频率成分较多, 并且主要集中在高频导致的, 可以通过加入更高阶项来进一步提高精度。

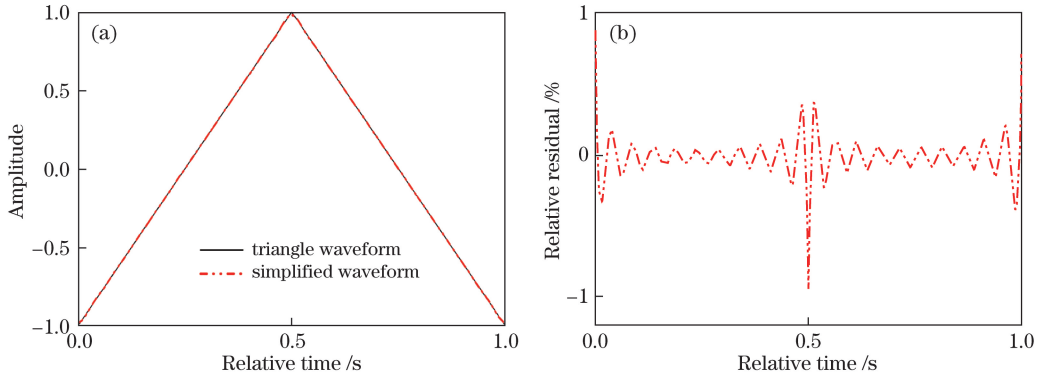


图 2 (a)三角波波形与简化波形的振幅;(b)相对残差

Fig. 2 (a) Amplitudes of triangle waveform and simplified waveform; (b) relative residual

图 3(a)为马赫-曾德尔干涉仪(自由谱间距为 0.01 cm^{-1})测量的 DFB 激光器频率时间响应离散点, 结合(13)式前两项拟合可得到扫描波形。使用(13)式的第 3 项对上述过程产生的残差进一步拟合, 可以得到调制项系数和耦合项系数, 如图 3(b)所示。拟合过程中扫描项和调制项均取到 3 倍频, 拟合结果的相对残差不超过 0.4%, 如图 3(c)所示, 这表明 $V(t)$ 具有较高的拟合精度。表 2 给出了根据(13)式计算得到的不同倍频扫描项、调制项和耦合项的系数, 表中的 * 表示可忽略的项。扫描项中 3 倍频系数占比约为 1 倍频(线性项)的 0.17%, 其贡献可以忽略不计。同样, 调制项中也存在贡献较小的成分。

表 2 $V(t)$ 拟合的参数

Table 2 Parameters of fitting results of $V(t)$

Coefficient	1 st harmonic	2 nd harmonic	3 rd harmonic
$a_{s,i}$	2.96×10^{-1}	-5.56×10^{-3}	* -5.07×10^{-4}
$a_{m,i}$	-1.56×10^{-1}	3.81×10^{-3}	* -1.09×10^{-4}
$b_{m,i}$	1.51×10^{-2}	* -3.32×10^{-5}	* 3.52×10^{-5}

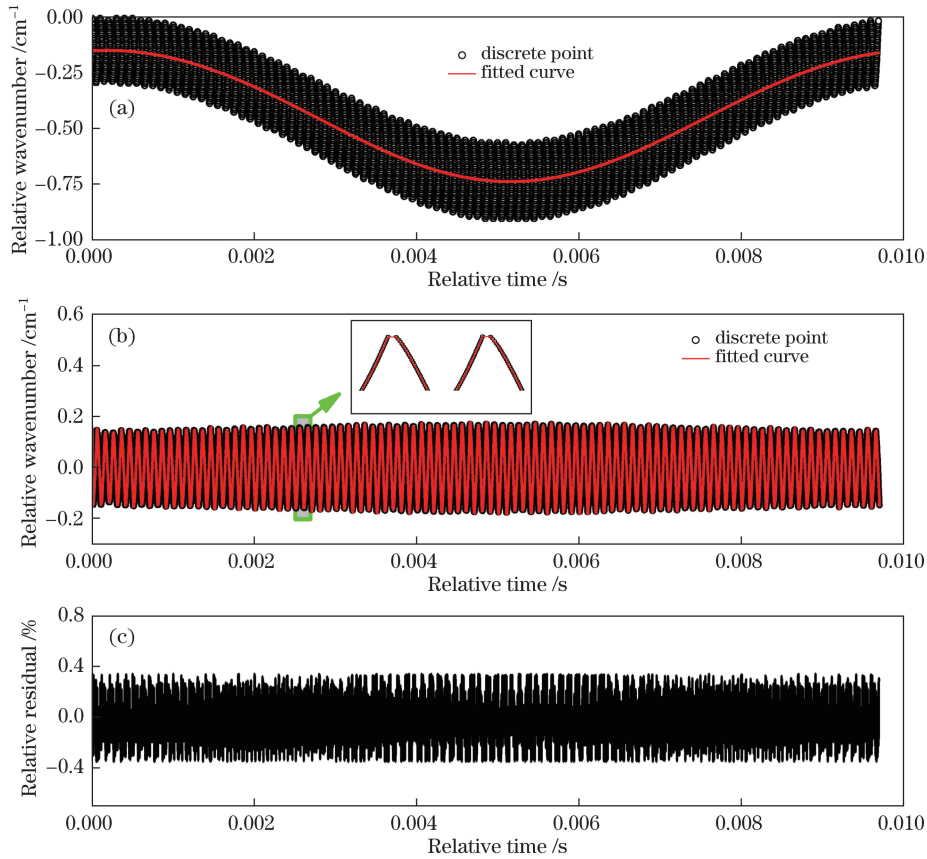


图 3 正弦波扫描三角波调制的 DFB 激光器频率响应测量信号和拟合曲线。(a)激光器频率响应的离散点和扫描项的拟合曲线；(b)调制项、耦合项对应的频率响应的离散点和拟合曲线；(c)调制项、耦合项离散点与拟合曲线的相对残差

Fig. 3 Measured and fitted frequency response of sine wave scanning superimposed by triangular wave modulation for DFB laser. (a) discrete points of laser frequency response and fitted curve of scanning term; (b) discrete points and fitted curve of frequency response of modulation term and coupling term; (c) relative residual between discrete points and fitted curves of modulation term and coupling term

经简化,正弦波扫描叠加三角波调制方式下的 DFB 激光器频率响应模型可表示为

$$V(t) = \bar{\nu} + \sum_{i=1}^2 a_{s,i} \cos(i \cdot 2\pi f_s t + \varphi_{s,i}) + \sum_{i=1}^2 [a_{m,i} + b_{m,i} \cos(i \cdot 2\pi f_s t + \varphi_{s,i})] \cdot \text{tri}(i \cdot 2\pi f_m t + \varphi_{m,i})。 \quad (15)$$

4 实验结果与分析

为了进一步验证上述模型的正确性,利用上述模型结合免标定算法对 CH₄ 气体浓度进行测量。实验装置示意图如图 4 所示。

RIGOL DG1062 型函数发生器将扫描叠加调制的电信号输入到 LDC501 型激光控制器中,通过注入电流调制对中心波长在 1653 nm 附近的 DFB 激光器的输出波长进行调谐。DFB 激光器输出的激光被一个 1×2 光纤分束器分为两路:第一路激光经 F240APC 型准直器准直后穿过长度为 20 cm 的石英气池,透射光强被 Thorlabs PDA10CS-EC 型光电探测器接收并转换为电信号;另一路激光通过马赫-曾德尔干涉仪后被光电探测器接收,用于测量标准具信号。两路电信号通过卡扣连接器(BNC)的连接线传输,并被 NI PXIe-5170R 型高速数据采集卡采集。

所选 CH₄ 的吸收线中心位于 6046.95 cm⁻¹ 附近,由 3 条紧邻的吸收谱线组成,主要参数^[20]见表 3,其中 S 为线强,E 为低态能级。该吸收线具有吸收强以及不受空气中水蒸气、CO₂ 等气体吸收谱线干扰等优点,广泛用于 CH₄ 浓度的测量^[21-22]。

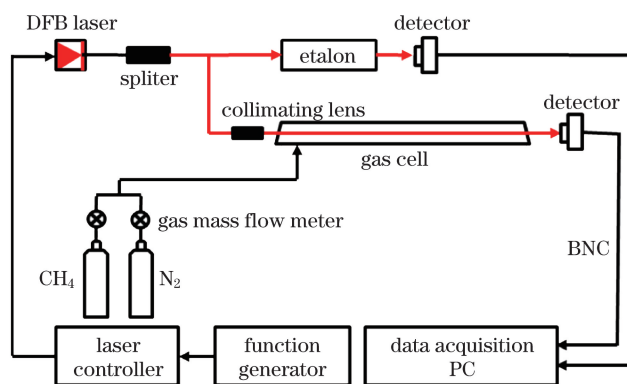


图 4 CH₄ 浓度免标定测量实验装置示意图

Fig. 4 Schematic of experimental apparatus for measuring CH₄ concentration without calibration

表 3 所选谱线的主要参数

Table 3 Main parameters of selected spectral lines

ν_0 / cm^{-1}	$S(296 \text{ K}) / (\text{cm}^{-2} \cdot \text{Pa}^{-1})$	E / cm^{-1}
6046.94195	2.000×10^{-7}	62.8758
6046.95275	2.454×10^{-7}	62.8768
6046.96474	3.227×10^{-7}	62.8782

Iguchi^[14]等验证了三角波调制和正弦波调制的最佳调制系数分别为 2.8 和 2.2。实验采用正弦波扫描,扫描频率为 100 Hz,三角波调制频率为 10 kHz,最佳调制系数下对应的调制深度为 0.188 cm^{-1} 。此外,使用正弦波调制的信号作为对比,正弦波调制频率为 10 kHz,最佳调制系数下对应的调制深度为 0.148 cm^{-1} 。背景光强信号和气体吸收光强信号的采样率为 $1 \text{ MS} \cdot \text{s}^{-1}$,标准具信号的采样率为 $125 \text{ MS} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

使用物质的量分数为 99.999% 的高纯 N₂ 和 4.00% 的 CH₄ 标准气体(余气为 N₂, 相对不确定度为 1.5%、置信因子为 2)配制实验所需的不同浓度的 CH₄ 气体。通过调节 Horiba Z500 型质量流量计的出口流量实现配气,相应的配气参数见表 4。实验开始前,持续通入流量为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$ 的 N₂ 对气池进行吹扫,测量得到背景光强 $I_0^M(t)$ 。实验时,按照配气列表改变 CH₄ 和 N₂ 质量流量计的开度,使混合气体的出口总流量为 $1 \text{ L} \cdot \text{min}^{-1}$,待气体充分混合后通过长气管进入气池,以保证气体的温度与室温一致,测量此时的透射光强信号 $I_t^M(t)$ 。使用免标定方法处理实验数据并拟合 $S_{2f/1f}^M$ 信号,提取 CH₄ 浓度信息。图 5 为背景光强信号和 4.00% CH₄ 的吸收信号。

表 4 不同浓度 CH₄ 的配气列表(CH₄/N₂)

Table 4 Distribution list for different mole fractions of CH₄ (CH₄/N₂)

CH ₄ mole fraction / %	CH ₄ flow / (L·min ⁻¹)	N ₂ flow / (L·min ⁻¹)	Total flow / (L·min ⁻¹)
0.80	0.20	0.80	1.00
1.00	0.25	0.75	1.00
1.60	0.40	0.60	1.00
2.00	0.50	0.50	1.00
2.40	0.60	0.40	1.00
3.00	0.75	0.25	1.00
3.20	0.80	0.20	1.00
4.00	1.00	0.00	1.00

最佳调制参数下三角波与正弦波调制方式的二次谐波信号 S_{2f}^M 如图 6(a) 所示,相较于正弦波,三角波调制的 S_{2f}^M 的峰值高度提高了 9.13%。基于三角波调制的免标定测量方法的谐波拟合相对残差小于 1.2%,如图 6(b)、(c) 所示。得到拟合参数 A 后,根据(12)式就可计算出 CH₄ 的浓度。

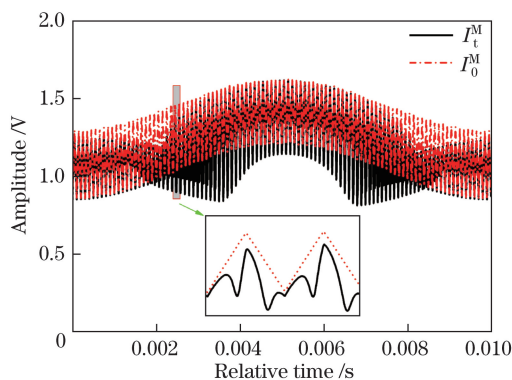


图 5 背景光强信号和 4.00%CH₄ 的吸收信号

Fig. 5 Background light intensity signal and absorption signal of CH₄ with mole fraction of 4.00%

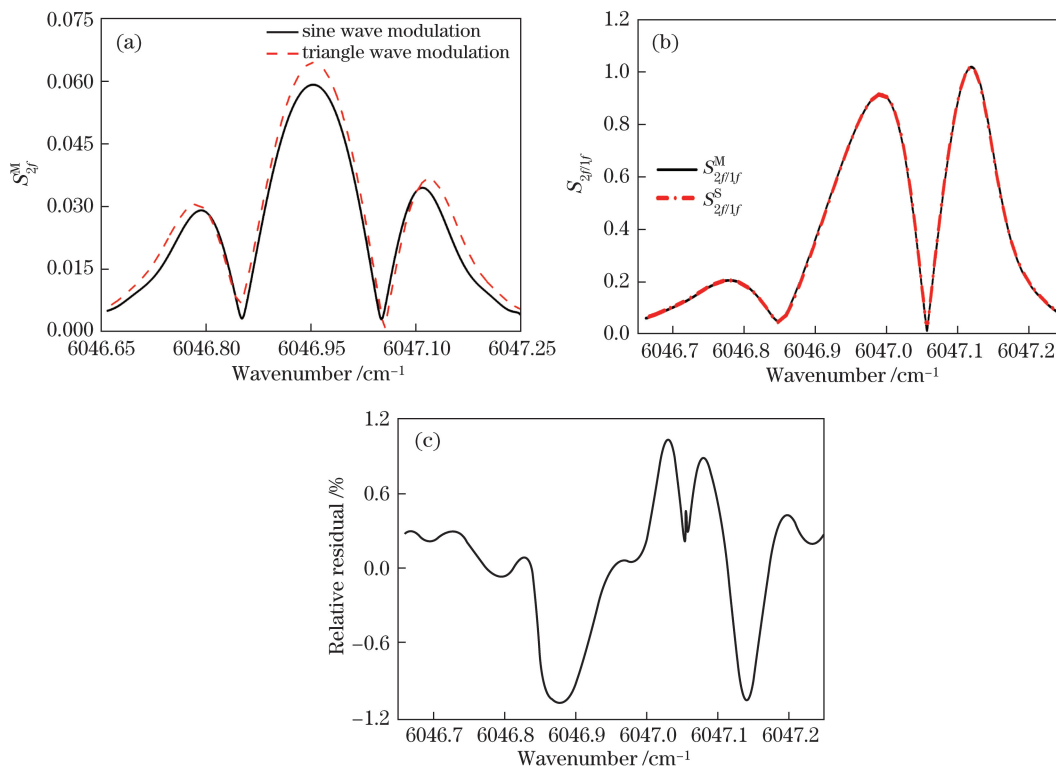


图 6 (a)最佳调制参数下三角波调制与正弦波调制的二次谐波信号 S_{2f}^M ;

(b) 4.00%CH₄三角波调制实验 $S_{2f/1f}^M$ 信号和仿真 $S_{2f/1f}^S$ 信号;

(c) 仿真 $S_{2f/1f}^S$ 与实验 $S_{2f/1f}^M$ 信号拟合的相对残差

Fig. 6 (a) Second harmonic signals of S_{2f}^M for triangle wave modulation and sine wave modulation at optimal modulation parameters; (b) experimental $S_{2f/1f}^M$ and simulated $S_{2f/1f}^S$ for CH₄ with mole fraction of 4.00%; (c) relative residual between simulated $S_{2f/1f}^S$ and experimental $S_{2f/1f}^M$

当配制 CH₄ 的物质的量分数为 4.00% 时,连续测量 600 s,测得的结果如图 7(a) 所示,每个测量值的时间间隔为 0.5 s,测量值的标准偏差为 7.7×10^{-5} 。根据连续的测量点计算得到 Allan 方差曲线,如图 7(b) 所示。可以看出,当积分时间为 30.5 s 时,Allan 方差最小,此时系统的稳定性最高。

在同一浓度下进行多组重复实验,测量结果如图 8 所示,三角波调制免标定测量值与配气值之间的线性度为 0.9996。当配制 CH₄ 的物质的量分数在 0.80%~4.00% 范围内时,浓度测量值与配气值的最大相对误差为 1.9%,最大标准偏差为 9.6×10^{-5} 。实验结果进一步验证了第 3 节中建立的 DFB 激光器频率响应模型的可行性,并在该模型的基础上实现了三角波调制方式下 CH₄ 浓度的免标定测量。

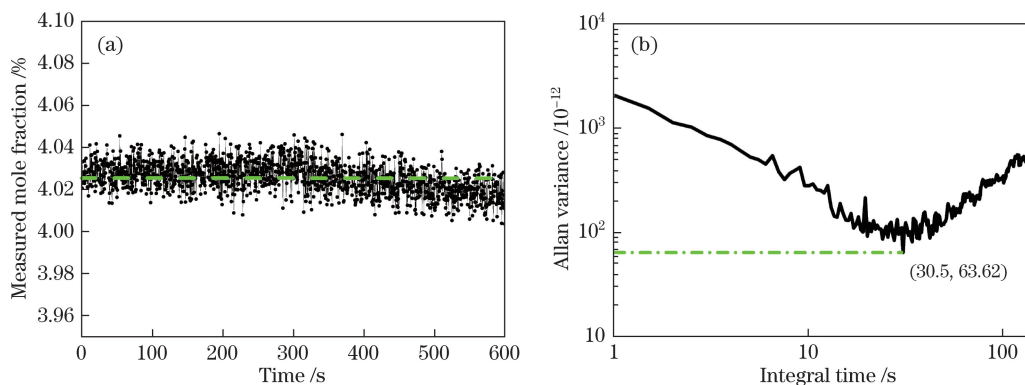


图 7 (a) 4.00%CH₄连续 600 s 的测量浓度;(b) Allan 方差

Fig. 7 (a) Measured mole fraction of 4.00%CH₄ in 600 s; (b) Allan variance

为了验证该免标定方法在复杂测量环境中的适用性,使用 N₂、高纯 CO₂ (纯度不低于 99.98%) 与物质的量分数为 4.00% 的 CH₄ 标准气体配制不同浓度的 CH₄, 配气参数见表 5。测量结果如图 9 所示,当配制 CH₄ 的物质的量分数在 0.80%~4.00% 范围内时,测量值与配气值的最大相对误差为 2.0%,最大标准偏差为 1.46×10^{-4} 。

表 5 不同浓度 CH₄ 的配气列表(CH₄/N₂/CO₂)

Table 5 Distribution list for different mole fractions of CH₄ (CH₄/N₂/CO₂)

Mole fraction / %		CH ₄ flow / (L·min ⁻¹)	CO ₂ flow / (L·min ⁻¹)	Total flow / (L·min ⁻¹)
CH ₄	CO ₂			
0.80	80	0.20	0.80	1.00
1.00	75	0.25	0.75	1.00
1.60	60	0.40	0.60	1.00
2.00	50	0.50	0.50	1.00
2.40	40	0.60	0.40	1.00
3.00	25	0.75	0.25	1.00
3.20	20	0.80	0.20	1.00
4.00	0	1.00	0.00	1.00

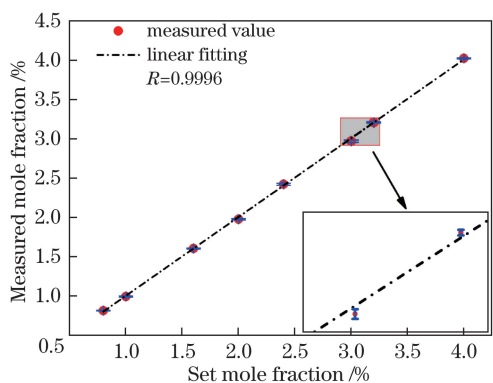


图 8 CH₄/N₂ 混合气体中 CH₄ 的测量浓度
Fig. 8 Measured mole fraction of CH₄ in mixture gas of CH₄ and N₂

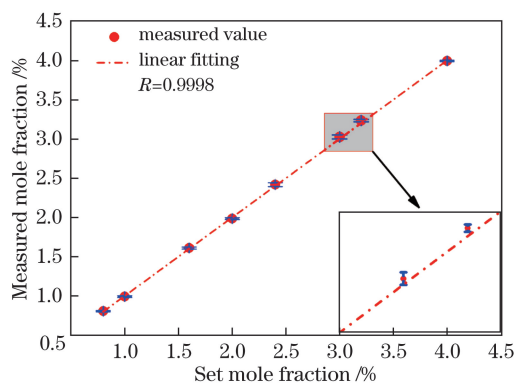


图 9 CH₄/N₂/CO₂ 混合气体中 CH₄ 的测量浓度
Fig. 9 Measured mole fraction of CH₄ in mixture gas of CH₄, N₂ and CO₂

5 结 论

研究了基于三角波调制的免标定气体浓度测量方法,建立了 DFB 激光器在三角波调制方式下的频率响应模型,实现了免标定三角波调制方式下 CH₄ 气体浓度的准确测量。三角波调制方式比常用的正弦波调制

方式具有更高的灵敏度。该方法不仅可用于对气体浓度的测量,稍加改进后可以结合双线测温法对气体的温度和压力等参数进行免标定测量。

参 考 文 献

- [1] Qu Dongsheng, Hong Yanji, Wang Guangyu, *et al.* Study on mass flux measurement methods of gas based on scanning wavelength modulation spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2016, 43(9): 0904006.
屈东胜, 洪延姬, 王广宇, 等. 基于扫描波长调制光谱的气体质量流量测量方法研究[J]. 中国激光, 2016, 43(9): 0904006.
- [2] Gao Guangzhen, Cai Tingdong. CO concentration measurement using multi-mode laser diode absorption spectroscopy near 1570 nm[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(5): 0530002.
高光珍, 蔡廷栋. 1570 nm 附近多模二极管激光吸收光谱 CO 浓度测量[J]. 光学学报, 2016, 36(5): 0530002.
- [3] Wang Yinxiu, Chen Dong, Jia Zhaoli, *et al.* Experimental study on the characteristics of near-infrared high resolution absorption spectroscopy of CO[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(11): 113004.
王尹秀, 陈 东, 贾兆丽, 等. CO 近红外高分辨吸收光谱特性的实验研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(11): 113004.
- [4] Bomse D S, Stanton A C, Silver J A. Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser[J]. Applied Optics, 1992, 31(6): 718-731.
- [5] Silver J A, Kane D J. Diode laser measurements of concentration and temperature in microgravity combustion[J]. Measurement Science and Technology, 1999, 10(10): 845-852.
- [6] Dong L, Li C, Yu Y, *et al.* Compact TDLAS based sensors using interband cascade lasers for CH₂O and CH₄ trace gas measurements[C]. Optics and Photonics for Energy and the Environment, Suzhou, China, 2015: ETuA.5.
- [7] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments[J]. Applied Optics, 2009, 48(29): 5546-5560.
- [8] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K. Wavelength-modulation-spectroscopy for real-time, *in situ* NO detection in combustion gases with a 5.2 μm quantum-cascade laser[J]. Applied Physics B, 2012, 106(4): 987-997.
- [9] 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 & Technology, 2013, 24(12): 125203.
- [10] 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.
- [11] Johnstone W, Mcgettrick A J, Duffin K, *et al.* Tunable diode laser spectroscopy for industrial process applications: system characterization in conventional and new approaches[J]. IEEE Sensors Journal, 2008, 8(7): 1079-1088.
- [12] 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.
- [13] O'Haver T C, Epstein M S, Zander A T. Waveform effects in wavelength modulation spectrometry[J]. Analytical Chemistry, 1977, 49(49): 458-461.
- [14] Iguchi T. Modulation waveforms for second-harmonic detection with tunable diode lasers[J]. Journal of the Optical Society of America B, 1986, 3(3): 419-423.
- [15] Saarela J, Toivonen J, Manninen A, *et al.* Wavelength modulation waveforms in laser photoacoustic spectroscopy[J]. Applied Optics, 2009, 48(4): 743-747.
- [16] Gamache R R, Kennedy S, Hawkins R, *et al.* Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere[J]. Journal of Molecular Structure, 2000, 517/518: 407-425.
- [17] Jansson T P, Aye T M, Hirsh J W, *et al.* High finesse holographic fabry-perot etalon and method of fabricating: US5293272[P]. 1994-03-08.
- [18] Ghafourishiraz H. Distributed feedback laser diodes and optical tunable filters distributed feedback laser diodes and optical tunable filters[M/OL]. [2017-04-18]. <http://download.e-bookshelf.de/download/0000/5799/75/L-G-0000579975-0002360038.pdf>.
- [19] Dutta N K, Hobson W S, Lopata J, *et al.* Tunable InGaAs/GaAs/InGaP laser[J]. Applied Physics Letters, 1997,

70(10): 1219-1220.

- [20] Margolis J S. Measured line positions and strengths of methane between 5500 and 6180 cm^{-1} [J]. *Applied Optics*, 1988, 27(19): 4038-4051.
- [21] He Q, Dang P, Liu Z, *et al.* TDLAS-WMS based near-infrared methane sensor system using hollow-core photonic crystal fiber as gas-chamber[J]. *Optical & Quantum Electronics*, 2017, 49: 115.
- [22] Zheng C T, Ye W L, Huang J Q, *et al.* Performance improvement of a near-infrared CH_4 detection device using wavelet-denoising-assisted wavelength modulation technique[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2014, 190(1): 249-258.