一种中红外带间级联激光甲烷传感器的研制

郑文雪,郑传涛,姚丹,杨硕,党佩佩,王一丁

吉林大学集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区,电子科学与工程学院,吉林长春 130012

摘要 甲烷(CH₄)是大气环境监测、工业过程控制、煤矿生产安全等多个领域中需重点监测的气体之一,研制 CH₄ 传感器具有广泛的应用价值。利用 CH₄分子在 3.31 μm 附近的基频吸收带并选择其在 3038.5 cm⁻¹的吸收线作为 目标谱线,研制了一种基于中红外室温、连续、单模带间级联激光器(ICL)的 CH₄传感器。该传感器采用可调谐激 光直接吸收光谱技术以及长光程(54.6 m)吸收光谱技术测定 CH₄气体浓度。自主研制了高灵敏、低功耗的激光器 温度控制器和电流驱动器,编写了基于 LabVIEW 的数据产生、采集与处理程序。利用体积分数为 2.1×10⁻⁶ 的 CH₄标准气体和气体稀释系统配备了不同浓度的 CH₄气体样品,开展了传感器的性能测试实验。根据传感器标准 差的分析结果,当采样周期为 2.5 s 时,传感器的 1σ 检测下限约为 1.1×10⁻⁸。利用该传感器对室外大气中 CH₄浓 度进行了连续 84 h 的监测,结果证实了所研制 CH₄传感器的工程实用价值。

关键词 传感器;激光光谱学;甲烷传感器;红外吸收光谱;带间级联激光器

中图分类号 TH83 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201838.0328013

Development of a Mid-Infrared Interband Cascade Laser Methane Sensor

Zheng Wenxue, Zheng Chuantao, Yao Dan, Yang Shuo, Dang Peipei, Wang Yiding State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jilin University Region, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract Methane (CH₄) is one of the most important gases to be monitored in many fields such as atmospheric environment monitoring, industrial process control and coal mine production safety. Developing CH₄ sensor has a wide application value. Based on the fundamental frequency absorption band of CH₄ molecule near 3.31 μ m and its absorption line at 3038.5 cm⁻¹ as the target line, a CH₄ sensor based on the mid-infrared room-temperature, continuous and single-mode interband cascaded laser (ICL) is developed. The sensor uses tunable laser direct absorption spectroscopy and long-path (54.6 m) absorption spectroscopy to measure CH₄ gas concentrations. A high sensitivity, low power laser temperature controller and current driver are developed independently, and the program of data generation, acquisition and processing based on LabVIEW is coded. The CH₄ standard gas with a volume fraction of 2.1×10^{-6} and a gas dilution system are used to prepare CH₄ gas samples with different concentrations. And the performance test of the sensor is conducted. According to the analysis of the standard deviation of the sensor, when the sampling period is 2.5 s, the lower 1 σ detection limit of the sensor is about 1.1×10^{-8} . The sensor is used to monitor the concentration of CH₄ in the outdoor air for 84 h continuously. The results confirm the engineering practical value of the developed CH₄ sensor.

Key words sensors; laser spectroscopy; methane sensor; infrared absorption spectroscopy; interband cascade laser OCIS codes 280.1120; 280.3420; 300.6340; 300.6360

1 引

言

自 1750 年以来,大气中甲烷(CH4)浓度增加了

约 150%,目前大气中 CH₄的体积分数约为 1.8×10^{-6} ,是造成温室效应的主要气体,占温室气体总量的 $20\%^{[1-2]}$ 。同时,天然气在运输和储存过程中的

收稿日期: 2017-08-09; 收到修改稿日期: 2017-09-06

基金项目:国家重点研发计划课题(2016YFD0700101,2016YFC0303902)、国家自然科学基金(61775079,61627823,61307124)、吉林省科技发展计划项目(20140307014SF)、吉林省省级产业创新专项资金项目(2017C027)、长春市科技发展计划项目(11GH01,14KG022)

作者简介:郑文雪(1994—),女,硕士研究生,主要从事红外气体传感方面的研究。E-mail: zhengwx15@mails.jlu.edu.cn 导师简介:郑传涛(1982—),男,博士,副教授,博士生导师,主要从事红外激光光谱学与传感器方面的研究。

E-mail: zhengchuantao@jlu.edu.cn(通信联系人)

泄露增加了大气中 CH4 的含量,造成温室效应,也 是亟需解决的问题。不仅如此,CH4 还是工业安全 重点监测的气体之一,如煤矿生产和液化 CH4 生产 领域。因此,开发实时、便携、可靠的 CH4 浓度传感 器至关重要^[3-7]。

与质谱法或气相色谱分析法相比,用红外吸收 光谱法检测 CH₄浓度具有尺寸小、响应时间短和成 本低等优点^[8-12],并且不需要预处理和累积目标气 体样品,可实现原位、在线测量。可调谐激光吸收光 谱(TLAS)技术^[13-15]是非接触式、痕量气体检测的 有效方法。该技术采用可调谐激光器,用单一、窄带 的近红外或中红外激光扫描气体的吸收峰,提高灵 敏度和实现选择性。基于锑化镓(GaSb)的带间级 联激光器(ICL)在室温下已可实现 2.5~6.0 μm 之 间的连续辐射,为中红外气体检测提供了新的辐射 光源^[16]。近年来,单模和多模的 ICL 被广泛应用在 气体检测中。

鉴于此,本文利用一种辐射波长覆盖 3.31 μm CH₄基频吸收带的室温、单模、可调谐 ICL,并结合 TLAS 技术和长光程吸收光谱技术,研制了一种 中红外 CH₄传感器,其检测下限为十亿分之一(体 积分数)量级,其性能远远优于本课题组以前报道 的基于热光源的 CH₄传感器^[17]和近红外量子阱激 光传感器^[18]。

2 传感器结构及设计

2.1 CH4吸收线的选择

CH4在 3.31 µm 的中红外波段具有较强吸收特 性。基于 HITRAN 数据库,设定气体压强为 101.325 kPa、有效光程 L 为 54.60 m、温度 T 为 298 K,计算出体积分数为 2×10⁻⁶的 CH₄和体积分 数为2%的 H₂O(相对湿度约 60%,温度为 298 K) 的吸收光谱,如图 1(a)所示。选择 3038.5 cm⁻¹作 为CH4气体的目标吸收线(吸收强度为 8.958× 10⁻²⁰ cm/molecule)。当体积分数小于 2%时,位于 3037.6 cm⁻¹的 H₂O 的吸收线在 3038.5 cm⁻¹附近 相对平坦,可将此范围内 H₂O 的吸收作为背景信息 进行处理,从而消除 H₂O 的影响。采用 Nanoplus 公 司生产的封装为 TO66 的 ICL 作为光源, 与热电制冷 器(TEC)封装在热沉上(尺寸:5 cm×5 cm×5 cm), 其发光的波数范围为 3034~3042 cm⁻¹。当 ICL 的工 作温度为 30 ℃、驱动电流为 54 mA 时,其输出功率 为 1.9 mW。该 ICL 的电流调谐系数和温度调谐系 数分别约为-0.232 cm⁻¹/mA 和-0.240 cm⁻¹/℃。

当工作温度为 30.95 ℃、工作电流为 40 mA 时,测得的激光器发光谱的半峰全宽约为 0.12 cm⁻¹ (3.6 GHz)。当工作温度为 30.95 ℃、驱动电流为 40 mA 时,激光器的出射波长为 3038.5 cm⁻¹,如 图 1(b)所示,该波长与选定的 CH₄吸收线的波数相 一致。



Fig. 1 (a) Absorption spectra of $\rm CH_4$ and $\rm H_2\rm O\,;$

(b) relationship between the emission wavenumber of laser and the drive current at the working temperature of 30.95 $^{\circ}$ C

2.2 传感器结构

基于连续、热电制冷型 ICL 的中红外 CH4 传感 器的结构如图 2 所示,由光学和电学两部分组成。 光学部分使用 3291 nm 室温、连续分布反馈 ICL (DFB-ICL)作为红外光源。出射光经过透镜(L)汇 聚后,由平面镜 M3、M4 反射进入光程为 54.6 m 的 多通池(MPGC)。入射光在多通池内经历 435 次反 射,并被 CH4 气体吸收。利用抛物面镜 (PM) 将多 通池的出射光汇聚到碲镉汞(MCT)探测器(VIGO System,型号:PVI-4TE-4)上,实施探测。该探测器 的峰值响应波长为 4 μ m,敏感面积为 1 mm×1 mm, 峰值波长处的探测度为 6×10^{11} cm • Hz^{1/2} • W⁻¹, 电 流响应度为1A/W。电学部分由笔记本电脑(戴 尔,型号:PP04X)、数据采集卡(DAQ,美国 NI 公 司,型号:USB-6356)、自主研制的激光器驱动器、温 度控制器组成。根据 TLAS 技术原理, 仅采用锯齿 波来驱动 ICL,扫描激光器波长,使其扫过 CH4气体 的吸收峰。这种利用直接强度探测气体浓度的方 式,在硬件上,无需锁相放大提取二次谐波信号,简 化了系统结构;在软件上,由于吸收系数与气体浓度 具有确定的对应关系,因此该系统无需标定,简化了 设计流程。利用 LabVIEW 控制的数据采集卡的数

模转换(DAC)模块产生扫描信号,同时同步触发数 据采集卡的模数转换(ADC)模块采集探测器的输 出信号。设计了基于 LabVIEW 的信号处理系统, 实现扫描信号产生(SG)、信号采集(SA)、背景拟合 (BF)、吸收线拟合(LAF)、浓度提取(CD)功能。



图 2 基于 ICL 的中红外 CH₄ 传感器示意图 Fig. 2 Schematic of the mid-infrared CH₄ sensor based on ICL

2.3 激光器驱动和温度控制器

利用单片机技术设计并研制了激光器电流驱动 器和温度控制器,结构紧凑,体积小于5 cm×5 cm, 供电电压为+12 V。温度控制器的控温精度为 ±0.001 ℃。为了提高电流精度,采用调理电路将输 出电流与输入电压比调节为 2.14 mA/V。定制的 激光器驱动器和温度控制器的功耗都小于 1.5 W, 远低于商用产品(如 Thorlabs 的 TED200C 温度控 制器,功耗高达 80 W)。

2.4 LabVIEW 数据处理平台

基于 LabVIEW 的数据处理平台的功能如图 3 所示。该平台有三个主要功能:信号产生、信号采集 和信号处理。首先,数据采集卡的 DAC 模块产生 扫描信号并扫描激光器。然后,使用数据采集卡的 ADC 模块,采用与 DAC 同样的采样率采集探测器 的输出信号。在每个采样周期内,采集 N 帧吸收信 号,并对 N 帧数据进行平均化处理,以此来抑制系 统随机噪声。针对采集得到的 CH₄ 吸收信号 (x 轴:采样点数;y 轴:电压信号),去掉气体吸收峰 附近的若干数据点(有吸收)后,对所得信号两侧的 数据(没有吸收)进行 5 次多项式拟合,得到拟合公 式:y = f(x),再将全部的x 代入该公式,即可计算 得到完整的背景信号。对吸收信号做归一化处理之 后,进行洛伦兹吸收线性拟合,得到吸收峰处的吸收 系数,以此确定 CH₄气体的浓度。



图 3 基于 LabVIEW 上位机平台的功能框图

Fig. 3 Function diagram of the laptop platform based on LabVIEW

在信号处理上,在每轮次的浓度计算中,利用数 据采集卡采集 N 帧探测器输出的光谱数据,并对其 做平均处理,得到:

$$u_{r,avr}(t) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{N} u_{r,i}(t) = \underbrace{u_{r,avr}(t)}_{background} - \underbrace{u_{r,avr}(t)}_{absorption},$$
(1)

该信号包括两部分: $u_{r,avr}(t)$ 为背景信号, $u_{r,avr}(t)$ 为 background 助 $u_{r,avr}(t)$,可以利用 LabVIEW 拟合得到吸收谱的背景信号,即:

$$u_{\rm r,bac}(t) = \underbrace{u_{\rm r,avr}(t)}_{\rm halo regard}, \qquad (2)$$

进而可以得到吸收系数:

$$u_{\text{r.absorbance}}(t) = -\ln\left[\frac{u_{\text{r.avr}}(t)}{u_{\text{r.bac}}(t)}\right].$$
 (3)

在确定光程的情况下,吸收系数和气体浓度呈 正比关系,利用计算得到的吸收系数值并对比 HITRAN数据库的吸收系数值,即可确定气体浓度。

3 传感器实验与应用

3.1 实验参数

实验中,将激光器温度设置为 30.95 ℃。锯齿 波扫描信号的频率为 500 Hz,幅度为 3.27 V,对应 驱动电流为 38~45 mA,扫 过的 波数范围为 ~1.624 cm⁻¹。由锯齿波信号触发 DAC 采样,一个 完整的采样周期包括 2000 个点。每个计算周期采

样 N = 50 frame。气室中的压力为 1 个大气压,抽 取气体样品的速度为 50 mL/min。利用体积分数 为 2.1×10^{-6} 的 CH₄标准气和纯氮气(N₂),使用气 体稀释系统(Environics,Series 4040)配备标准浓度 气体样品,对 CH₄传感器进行标定和性能评估。

3.2 传感器的动态检测性能

将体积分数为 2.1×10⁻⁶的 CH₄标准气体样品 抽入气室,同时采集探测器的输出信号并对 50 帧光 谱信号进行平均,得到的吸收光谱结果如图 4 中圆 点线所示。对图中的实验数据点进行洛伦兹拟合, 如图 4 中红色实线所示。在采用锯齿波扫描激光器 过程中,激光器的发光波数以及激光器的初始输出 光功率仍由该图示出。由于大气中 CH₄的吸收作 用,图 4 中波长为 3038.5 cm⁻¹附近测得的功率出现 了凹陷。



图 4 CH₄体积分数为 2.1×10⁻⁶时,实验测得的 归一化吸收信号及其洛伦兹拟合信号,以及激光器 发光波数与初始输出功率随扫描电流的变化关系

Fig. 4 Experimental measured normalized absorption signal and its Lorentzian fitting signal for CH_4 sample with the volume fraction of 2.1×10^{-6} . The figure also shows the relation between the laser emission wavenumber, initial output power and the drive current

利用配气系统配备了体积分数分别为 $1.0 \times$ 10^{-6} 、 1.2×10^{-6} 、 1.4×10^{-6} 、 1.6×10^{-6} 的气体样品, 将其经由气泵抽入气室中,实施探测,对每种样品的 探测时间约为 10 min,探测结果如图 5 所示。从 图 5 中可见,从 0 时刻开始,测得的 CH₄气体浓度 由室内 CH₄浓度开始缓慢下降,直至测得的 CH₄体 积分数降至约 1.0×10^{-6} ,而后 CH₄体积分数逐渐 变为 1.2×10^{-6} 、 1.6×10^{-6} 、室内 CH₄浓 度。可以看到,实验测得的结果与配备的气体样品 的浓度基本一致,个别测量结果的差异是由气体稀 释系统的偏差造成的(如对体积分数为 1.4×10^{-6} 的 CH₄样品的测量结果)。当时间为 40 min 时,抽取 室内空气进入气室,测得的 CH_4 的体积分数略大于 2.1×10^{-6} 。



图 5 CH4 传感器对不同浓度 CH4 气体样品的动态测量结果

Fig. 5 Dynamic measurement results of CH_4 gas samples with different concentrations by using CH_4 sensor

3.3 系统的检测下限与 Allan 偏差分析

在标准大气压下,将体积分数为 2.1×10^{-6} 的 CH₄标准气体样品抽入气室中。利用该传感器系统 对该标准气体样品进行连续 50 min 的测量,采样周 期为 2.5 s。测量得到的 CH₄浓度的实时变化曲线 如图 6(a)所示。结果显示,在上述测试时间段内, CH₄的平均体积分数为 $(2.1 \pm 0.011) \times 10^{-6}$ (1 σ , σ 为测量结果的标准差)。考虑到传感器的响应是 线性的,即传感器在 0 和 2.1×10^{-6} 的标准差应该近 似相等。因此可近似得到,当采样时间为 2.5 s 时, 传感器的 1 σ 检测下限为 1.1×10^{-8} 。



图 6 (a)对体积分数为 2.1×10⁻⁶的 CH₄气体样品浓度的 长时间测量结果;(b)阿伦偏差曲线

Fig. 6 (a) Long time measurement of CH_4 concentration for a CH_4 gas sample with the volume fraction of 2.1×10^{-6} ; (b) Allan deviation curve

根据图 6(a)的结果,对测得的结果进行了 Allan 偏差分析,得到的 Allan 偏差曲线如图 6(b) 所示。当积分时间为 2.5 s 时, Allan 偏差为 2.25×10^{-9} ; 当积分时间为 40 s 时, Allan 偏差最小, 即传感器具有最佳的稳定性。

3.4 传感器的应用

为了验证传感器的性能,利用该传感器测量 了室外 CH₄气体的浓度。利用长气体管以及气泵 将室外的大气抽入气室,实施检测,总时长为84 h。 实验测得的 CH₄浓度随时间的变化曲线如图 7 所 示。实验结果表明,在 84 h 的测试时间内,室外 CH₄的体积分数变化在 $1.86 \times 10^{-6} \sim 2.8 \times 10^{-6}$ 之 间,平均值为(2.14 ± 0.16) $\times 10^{-6}$ (1σ);浓度变化 规律表明,早上 CH₄浓度较高并达到峰值,随后浓 度逐渐下降到大气背景水平($1.9 \times 10^{-6} \sim 2.2 \times 10^{-6}$)。







3.5 性能对比

将本工作与课题组前期工作^[17-18]进行对比,结 果如表1所示。文献[17]使用中红外热光源,其采 用的是差分式非分光红外(NDIR)技术,光程约为 7.6 cm,得到的检测下限约为5×10⁻⁶;文献[18]使 用近红外激光器,其采用的是波长调制吸收光谱 (WMS)技术,光程约为40 cm,得到的检测下限约 为3×10⁻⁵;所研制的传感器由于同时采用了中红 外激光器和长光程吸收光谱技术,对CH4的检测下 限约为1.1×10⁻⁸,相比文献[17-18]而言,降低了约 3个量级。

4 结 论

基于中心波长为 3.291 μ m 的 ICL 和光程为 54.6 m 的多通池,采用直接吸收光谱技术,设计并 研制了一种中红外 CH4气体浓度传感器。自主研 制了高灵敏、低功耗的激光器温度控制器和电流驱 动器,编写了基于 LabVIEW 的数据产生、采集与处 理程序。利用体积分数为 2.1 ×10⁻⁶ 的 CH4标准气 体样品和气体稀释系统配备了不同浓度的 CH4气 体样品,开展了传感器的性能测试实验。当积分时 间为 2.5 s 时,传感器的 Allan 方差为 2.25×10⁻⁹。 相比本课题组以前报道的近红外 CH4传感器和基 于红外热光源的非分光红外 CH4传感器和基 手红外热光源的非分光红外 CH4传感器,该传感器 的检测下限降低了约 3 个量级。此外,利用该传感 器对室外大气 CH4浓度进行了连续 84 h 的监测,结 果证实了所研制传感器的工程实用价值。

表1 三种 CH₄传感器的性能及参数对比

lable l	Comparison on	the performances	and parameters	of three CH ₄ sensors

Ref.	Source	Technique	Absorption length $/cm$	Detection limit
[17]	3.31 μ m wire source	NDIR	7.6	5×10^{-6}
[18]	1.65 μ m laser	WMS	40	3×10^{-5}
This paper	3.291 μm ICL	LDAS	5460	1.1×10^{-8}

参考文献

- [1] Balzter H, Gerard F F, George C T, et al. Impact of the Arctic Oscillation pattern on interannual forest fire variability in Central Siberia[J]. Geophysical Research Letters, 2005, 32(14): L14709.
- [2] Simpson I J, Rowland F S, Meinardi S, et al. Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane[J]. Geophysical Research Letters, 2006, 33(22): 126-136.
- [3] Dong L, Wright J, Peters B, et al. Compact QEPAS

sensor for trace methane and ammonia detection in impure hydrogen[J]. Applied Physics B, 2012, 107(2): 459-467.

- Leis J, Buttsworth D, Snook C, et al. Detection of potentially explosive methane levels using a solid-state infrared source[J]. IEEE Transactions on Instrumentation & Measurement, 2014, 63(12): 3088-3095.
- [5] Triki M, Ba T N, Vicet A. Compact sensor for methane detection in the mid infrared region based on quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Infrared Physics & Technology, 2015, 69: 74-80.

- [6] Köhring M, Huang S, Jahjah M, et al. QCL-based TDLAS sensor for detection of NO toward emission measurements from ovarian cancer cells[J]. Applied Physics B, 2014, 117(1) : 445-451.
- [7] Ren W, Luo L, Tittel F K. Sensitive detection of formaldehyde using an interband cascade laser near 3.6 µm[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2015, 221: 1062-1068.
- [8] Lancaster D G, Weidner R, Richter D, et al. Compact CH₄ sensor based on difference frequency mixing of diode lasers in quasi-phase matched LiNbO₃ [J]. Optics Communications, 2000, 175(4): 461-468.
- [9] Lancaster D G, Dawes J M. Methane detection with a narrow-band source at 3.4 µm based on a Nd: YAG pump laser and a combination of stimulated Raman scattering and difference frequency mixing[J]. Applied Optics, 1996, 35(21): 4041-4045.
- [10] Fischer C, Sigrist M W. Trace-gas sensing in the 3.0-µm region using a diode-based difference-frequency laser photoacoustic system[J]. Applied Physics B, 2002, 75(2-3): 305-310.
- [11] Richter D, Lancaster D G, Curl R F, et al. Compact mid-infrared trace gas sensor based on differencefrequency generation of two diode lasers in periodically poled LiNbO₃ [J]. Applied Physics B, 1998, 67(3): 347-350.
- [12] Petrov K P, Waltman S, Dlugokencky E J, et al. Precise measurement of methane in air using diodepumped 3.4-μm difference-frequency generation in

PPLN[J]. Applied Physics B, 1997, 64(5): 567-572.

- [13] Silver J A. Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods[J]. Applied Optics, 1992, 31(6): 707-717.
- Werle P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 1998, 54(2): 197-236.
- [15] Schilt S, Thévenaz L, Robert P. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation[J]. Applied Optics, 2003, 42(33): 6728-6738.
- [16] Vurgaftman I, Bewley W W, Canedy C L, et al. Rebalancing of internally generated carriers for midinfrared interband cascade lasers with very low power consumption[J]. Nature Communications, 2011, 2(1): 585.
- [17] Zheng C T, Ye W L, Li G L, et al. Performance enhancement of a mid-infrared CH₄ detection sensor by optimizing an asymmetric ellipsoid gas-cell and reducing voltage-fluctuation: theory, design and experiment[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2011, 160(1): 389-398.
- [18] Li B, Zheng C T, Liu H F, et al. Development and measurement of a near-infrared CH₄ detection system using 1.654 μm wavelength-modulated diode laser and open reflective gas sensing probe[J]. Sensors and Actuators B-Chemical, 2016, 225(7): 188-198.