

高精度中红外大气 C₂H₆ 传感系统的研制

叶玮琳¹, 孟永贤¹, 周波¹, 余红志¹, 何迅¹, 吴福培¹, 郑志丹¹, 郑传涛²

¹ 汕头大学智能制造技术教育部重点实验室, 广东 汕头 515063;

² 吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林 长春 130012

摘要 C₂H₆ 作为温室气体之一, 对光化学污染的产生和臭氧层的破坏具有促进作用。C₂H₆ 在大气中的含量极低, 对传感器的探测精度具有较高要求。报道了一种使用中红外连续波长带间级联激光器 (ICL) 检测大气中 C₂H₆ 浓度的传感器, 其测量精度可达到 10⁻⁹ 量级。采用容积为 220 mL、光程为 54.6 m 的多通池增加气体吸收光程, 降低检测下限, 提高灵敏度。采用 LabVIEW 虚拟仪器平台编程产生激光器扫描、调制信号及其叠加, 通过数据采集卡 (DAQ) 输出到 ICL 驱动源。通过 DAQ 读取探测器输出信号, 由 LabVIEW 程序进行信号的锁相放大及二次谐波提取。实验结果表明: 当系统采样时间为 1.67 s 时, 阿伦标准差为 1.86 × 10⁻⁹, 且阿伦标准差在平均时间为 775 s 时达到最小值, 即系统达到最佳稳定度, 为 0.026 × 10⁻⁹。将该系统放置于燃气站进行检测实验, 证明所研制的 C₂H₆ 传感器具有实用价值。

关键词 传感器; 红外光谱学; 痕量气体检测; C₂H₆ 传感器

中图分类号 TH83

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0328020

High-Accuracy Mid-Infrared Atmospheric Ethane Sensing System

Ye Weilin¹, Meng Yongxian¹, Zhou Bo¹, Yu Hongzhi¹, He Xun¹,

Wu Fupei¹, Zheng Zhidan¹, Zheng Chuantao²

¹ *Intelligent Manufacturing Key Laboratory of Ministry of Education, Shantou University, Shantou, Guangdong 515063, China;*

² *State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Jilin University Region, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China*

Abstract As one of the greenhouse gases, ethane can promote the generation of photochemical pollution and destruction of ozone. Due to its extremely low concentration in the atmosphere, it requires a sensor with high accuracy for measurement. A continuous-wave interband cascade laser (ICL) based on mid-infrared sensor system with high-precision of 10⁻⁹ level is demonstrated for detection of ethane in atmospheric. A multi-pass gas cell with volume of 220 mL and an optical path of 54.6 m is used. The LabVIEW visual instrument platform is used to program the scan and modulation signal as well as their superposition. A data acquisition (DAQ) card is employed to output the signal of the ICL driver. The output signal from detector is acquired by the DAQ and programmed by LabVIEW for data processing such as lock-in amplifier and second-harmonic extraction. Experimental results show that an Allan deviation of 1.86 × 10⁻⁹ for ethane with an averaging time of 1.67 s is achieved, and it is as low as 0.026 × 10⁻⁹ at an averaging time of 775 s. Outdoor atmospheric ethane concentration measurement is carried out in a compressed natural gas station. The experimental result shows that this ethane sensor system has a great practical value in application.

Key words sensors; infrared spectroscopy; trace gas detection; ethane sensor

OCIS codes 280.1120; 280.3420; 300.6340; 300.6360

收稿日期: 2017-10-27; **收到修改稿日期:** 2017-11-18

基金项目: 国家自然科学基金(61775079, 61627823, 61307124)、广东省自然科学基金(2015A030313442)、广东省高等学校优秀青年教师培养计划(YQ2015071)、广东省科技计划(2017A020216011)、国家留学基金(201508440112)

作者简介: 叶玮琳(1984—), 女, 博士, 副教授, 主要从事红外气体传感技术方面的研究。E-mail: wlye@stu.edu.cn

1 引 言

乙烷(C_2H_6)是天然气的主要成分之一。室温下,若空气中 C_2H_6 的体积分数达到 3%~12.5%,遇到明火时可发生爆炸。另外, C_2H_6 是温室气体之一,会对臭氧层产生破坏作用,导致全球气候变暖。除此之外, C_2H_6 等烃烷类气体是挥发性有机物(VOC)之一,在空气中当满足一定条件时会发生一定的化学反应,造成 $PM_{2.5}$ 升高。因此,实时监测空气中的 C_2H_6 含量,对大气环境、安全生产及雾霾治理均具有重要意义^[1-4]。

欧美等发达国家非常注重空气质量的监测,不仅监测空气中的重要温室气体,对于烃烷类(如 C_2H_6 、丙烷等)气体浓度的监测也很重视^[5-7]。然而现阶段,国内对大气中 C_2H_6 浓度检测的研究非常少,这是由于 C_2H_6 在大气中的浓度极低,其体积分数约为 10^{-9} 量级,常用传感器无法测量。可调谐红外二极管激光器吸收光谱(TDLAS)法是一种非接触测量方法,是痕量气体检测中常用的一种检测方法^[8-11]。为达到高的探测灵敏度,该方法需要可调谐的窄带光源,通过调节光源的驱动电流来实现扫描覆盖目标气体吸收峰的目的。量子级联激光器(QCL)和带间级联激光器(ICL)可以满足 TDLAS 方法对光源的要求。

本文使用中红外 ICL,利用 TDLAS 检测方法,建立了一个高精度 C_2H_6 检测系统。该系统的探测下限可达到 10^{-9} 量级,可较好地测量大气中痕量 C_2H_6 气体浓度的变化。本文介绍了 C_2H_6 系统的整体构成,包括光学和电学两大部分。光学上,通过 HITRAN 数据库比较并选择了具有较强 C_2H_6 吸收的 $3.3 \mu m$ 中红外区域^[12-13],锁定了无水汽(H_2O)、二氧化碳(CO_2)及其他大气常见干扰气体的 C_2H_6 较强吸收线。使用傅里叶光谱仪,通过固定温度改变电流、固定电流改变温度的方法,测试得到了 ICL 的电流-温度-波长关系曲线,进而得到了覆盖目标 C_2H_6 吸收线的最佳温度及电流参数。电学上,通过研究系统的调制深度,得到了最佳的 ICL 调制信号幅度。利用 LabVIEW 平台编写 ICL 扫描、调制输出信号及其叠加输出程序,以及探测器输出信号的锁相放大及二次谐波信号提取程序。同时,对系统进行浓度标定及稳定性实验。将系统放置于燃气站进行 C_2H_6 浓度的测量,验证系统的性能。

2 C_2H_6 检测系统

2.1 系统构成

C_2H_6 传感系统的结构如图 1 所示,包括光学与电学两部分。光学部分使用德国 Nanoplus 公司的 $3.3 \mu m$ 室温连续中红外 ICL 作为光源,采用 630 nm 红光二极管作为指示光源。两个光源发出的光线通过合束镜(DM)耦合成一束光线,经过 CaF_2 聚光镜及 2 个平面反射镜(M1 和 M2)进入多通池(MPGC)(Sentinel photonics 公司)中。该多通池的物理尺寸为 $17 \text{ cm} \times 6.5 \text{ cm} \times 5.5 \text{ cm}$,容积为 220 mL ,经过光路校准后,入射光线在多通池内进行 435 次反射,实现 54.6 m 的有效光程长度。经过多通池的出射光源由一个抛物反射镜(PM)会聚后进入到光电探测器(MCT)(型号为 PVI-4TE-3.4, VIGO 公司)。电学系统包括对 ICL 内置半导体致冷器(TEC)实现精准控制的温度控制器(TC)(型号为 LFI-3751, Wavelength Electronics 公司)以及将数据采集卡(DAQ)(型号为 USB6356, NI 公司)输出电压信号转换为 ICL 驱动电流信号的电流驱动器(CD)(型号为 LDX-3220, ILX 公司)。为实现 TDLAS,驱动信号包含对 ICL 进行扫描的低频三角波和调制的中频正弦波。为减小系统体积及成本,提高可移动性,使用笔记本上安装的虚拟仪器 LabVIEW 软件编写 ICL 驱动所需的扫描及调制信号程序,通过 DAQ 的模拟通道 1 输出至 ICL 电流驱动器中。同样利用 DAQ 读取探测器输出的电压值,在同一 LabVIEW 程序上编写锁相放大程序,实现二次谐波信号的提取。另外,为实现多通池内气流及气压的稳定,采用气泵及压力控制器(PC)保持多通池内的气压为 13.33 kPa ,并采用流量计(FM)实时监测气流速度。

2.2 吸收线选择

系统使用的 ICL 中心发光波长为 $3.3 \mu m$,在设定温度 $T = 300 \text{ K}$,压力 $p = 13.33 \text{ kPa}$,光程 $L = 54.6 \text{ m}$, C_2H_6 体积分数为 1×10^{-8} 的条件下,通过查询 HITRAN 数据库得到了 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 、 C_2H_6 的吸收光谱,如图 2 所示。由图 2 可见: C_2H_6 在 2996.88 cm^{-1} 处具有较强的吸收峰,虽然 H_2O 在 $2996.39, 2997.65 \text{ cm}^{-1}$ 处也具有 2 个强吸收峰,但并不对 C_2H_6 造成干扰;体积分数为 1.8×10^{-6} 的 CH_4 的吸收峰为 2997.94 cm^{-1} ,对 C_2H_6 气体的吸收没有任何影响;在该光谱区内, CO_2 并无任何吸收。因此,选取 2996.88 cm^{-1} 处的 C_2H_6 吸收线作为目

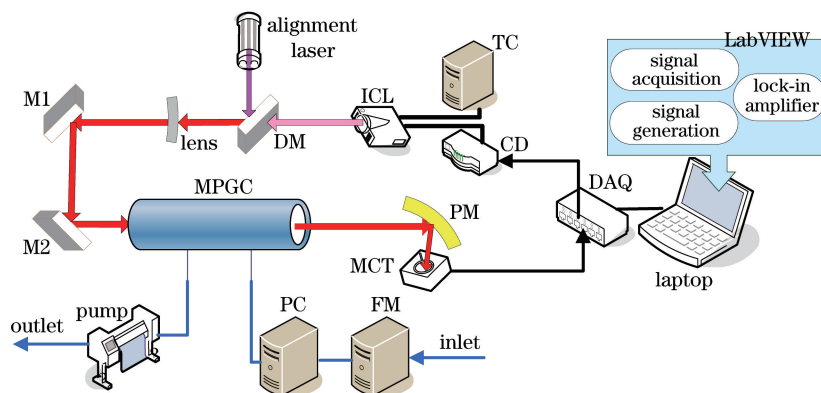


图 1 基于中红外 ICL 的 C₂H₆ 传感系统示意图

Fig. 1 Schematic of ethane sensing system based on mid-infrared ICL

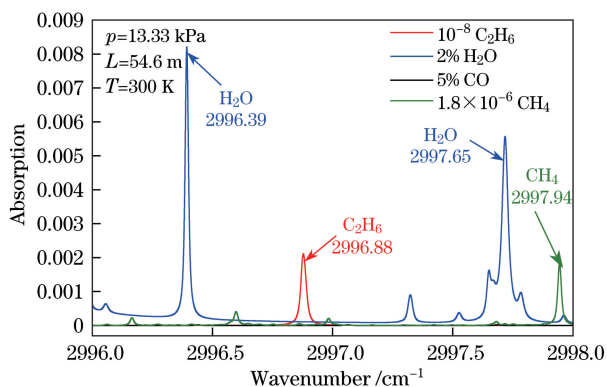


图 2 C₂H₆、CO₂、CH₄ 和 H₂O 的吸收光谱

Fig. 2 Absorption spectra of ethane, carbon dioxide, methane and vapor

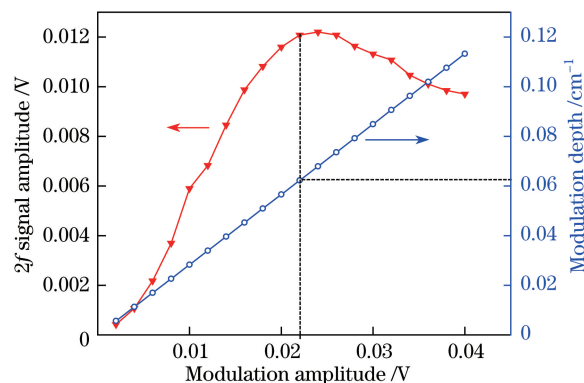


图 3 调制信号幅度与二次谐波幅值、调制深度的关系曲线

Fig. 3 Relationship between modulation amplitude and second harmonic amplitude or modulation depth

标吸收峰,可避免大气常见干扰气体的影响。

2.3 波长调制深度的优化

在不同压力下,气体吸收谱线具有不同的半峰全宽。对于波长调制技术而言,需要对激光器驱动电流进行调制,使其扫描覆盖目标气体的整个吸收峰。调制信号一般采用中频正弦信号,信号幅值的大小会对调制深度造成一定影响。在理论上,对光源调制信号的最佳调制深度是选取吸收峰半峰半宽(HWHM)的 2.2 倍^[12-13]。由 2.2 节的光谱图可得,在 13.33 kPa 压力下,C₂H₆ 吸收线的 HWHM 为 0.02 cm⁻¹。为验证理论是否与实际对应,采用标准配气系统配备体积分数为 9 × 10⁻⁸ 的 C₂H₆ 气体,控制多通池内压力为 13.33 kPa,记录探测器输出信号二次谐波分量的最大值。由图 3 可见,二次谐波信号最大值出现在 0.012 V 附近,对应波长的调制深度约为 0.06 cm⁻¹。实验值与理论值相差不大。因此在系统中,采用调制信号幅度为 0.022 V 的正弦信号作为调制信号,以期达到最佳调制效果。

3 系统的检测特性

3.1 二次谐波信号

使用傅里叶光谱仪测量得到的 ICL 电流-波长对应系数为 -0.141528 cm⁻¹ · mA⁻¹, 电流-温度系数为 -3.0138 cm⁻¹ · °C⁻¹。C₂H₆ 的吸收峰值为 2996.88 cm⁻¹, 对应激光器的驱动电流为 47 mA, 光功率为 3.1 mW。ICL 驱动器的电压-电流对应系数为 50 mV · mA⁻¹, 因此直流偏置电压为 2.35 V。为实现 TDLAS, ICL 需覆盖大于整个吸收峰的范围, 因此采用频率为 0.6 Hz、峰峰值为 200 mV 的三角波作为扫描信号。根据 2.3 节的分析, 采用频率为 5 kHz、峰峰值为 0.022 V 的正弦波作为调制信号。三角波和正弦波均由 LabVIEW 编程产生, 叠加后通过 DAQ 输出到 ICL 驱动器中。探测器输出信号也由 DAQ 的模拟输入端口读取到 LabVIEW 程序中, 通过编写锁相放大程序对信号进行二次谐波信号提取。图 4 为利用 C₂H₆ 及纯氮气(N₂), 采用标准动态配气系统配制的 10 个不同浓度(体积分百分

别为 1×10^{-8} 、 2×10^{-8} 、 3×10^{-8} 、 4×10^{-8} 、 5×10^{-8} 、 6×10^{-8} 、 7×10^{-8} 、 8×10^{-8} 、 9×10^{-8} 、 1×10^{-7} C_2H_6 气体的二次谐波信号。由图 4 可见,二次谐波信号具有较好的线性度及可识别性。

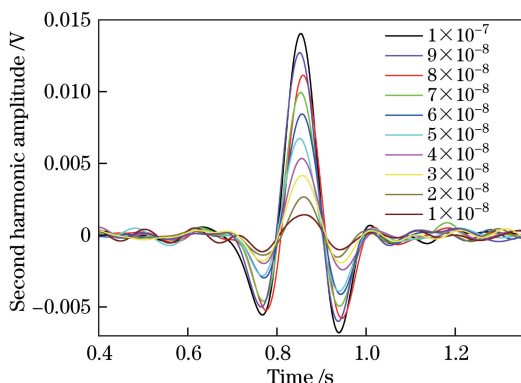


图 4 不同浓度 C_2H_6 气体的二次谐波幅值
Fig. 4 Second harmonic amplitudes at different concentrations of ethane

3.2 系统标定及稳定性研究

采用体积分数为 10^{-6} 的 C_2H_6 及纯 N_2 配制了共 11 个不同浓度 (0 、 1×10^{-8} 、 2×10^{-8} 、 3×10^{-8} 、 4×10^{-8} 、 5×10^{-8} 、 6×10^{-8} 、 7×10^{-8} 、 8×10^{-8} 、 9×10^{-8} 和 1×10^{-7}) C_2H_6 气体样品,图 5(a)为在不同浓度下提取的二次谐波信号峰值,对每一个气体样品的持续测量约为 10 min。图 5(b)为基于测量结果平均值得到的体积分数-电压的对应关系及误差棒曲线。由图 5 可见,浓度 C 与二次谐波幅值 $V_{C_2H_6}(2f)$ 具有较好的线性关系(拟合优度 R^2 为 99.86%)。体积分数-电压拟合关系的表达式为

$$C = 7762.23V_{C_2H_6}(2f) - 0.87. \quad (1)$$

为研究系统的稳定性,向多通池内通入 45 min 的纯 N_2 ,图 6(a)为记录的位于 C_2H_6 吸收峰的二次谐波幅值。由标定的体积分数-电压表达式的计算结果可以看出,体积分数的波动范围为 $-4 \times 10^{-9} \sim 6 \times 10^{-9}$ 。图 6(b)为对该时段内使用阿伦方差计算的结果,可见:系统在 1.67 s 时的阿伦方差为 1.86×10^{-9} ;当时间为 775 s 时,阿伦方差达到最小值,为 0.026×10^{-9} 。

4 大气浓度测量实验

为研究该传感器对 C_2H_6 气体的检测性能,将传感器置于车上,并放置于燃气站内,如图 7(a)所示,测量结果如图 7(b)所示,在 70 min 的探测时间内,检测到了 C_2H_6 浓度的明显变化,背景浓度小于 4×10^{-9} (体积分数)时测得 C_2H_6 体积分数的最大值

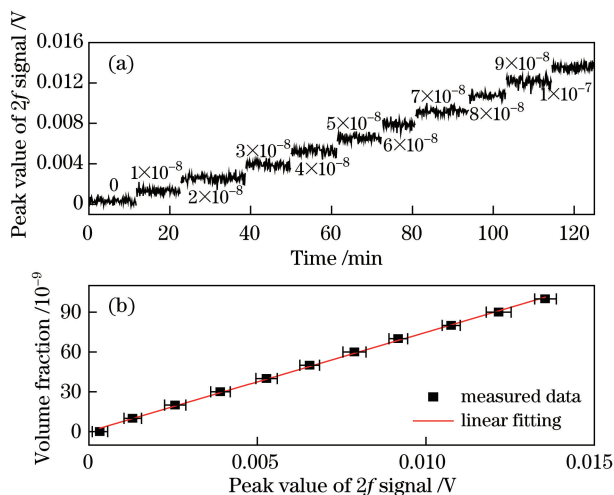


图 5 (a)不同浓度 C_2H_6 气体二次谐波峰值的测量结果;
(b)实验测得的体积分数-电压的误差棒曲线及其与 C_2H_6 浓度的线性拟合曲线

Fig. 5 (a) Measured results of peak values of second harmonic peak amplitudes for ethane with different concentrations; (b) experimental error bar curve of volume fraction-voltage and linear fitting curve of C_2H_6 concentration

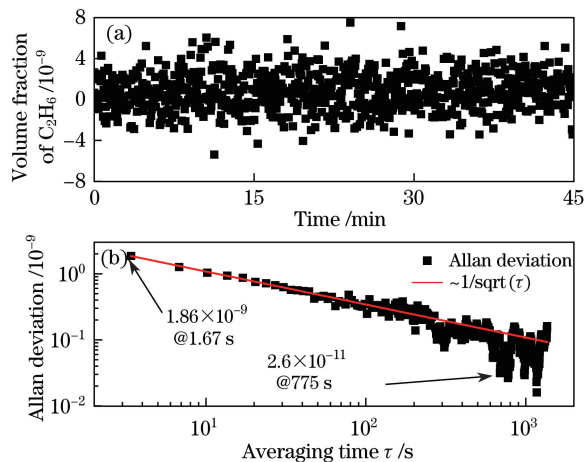


图 6 (a) C_2H_6 体积分数为 0 的气体的测量结果;
(b)根据图 6(a)计算得到的阿伦方差曲线

Fig. 6 (a) Measured result of ethane with zero concentration; (b) Allan deviation curve based on data shown in Fig. 6(a) 为 12×10^{-9} 。这是由于天然气的主要成分是 CH_4 (体积分数约为 85%) 和少量 C_2H_6 (体积分数约为 9%)、丙烷(体积分数为 3%)、 N_2 (体积分数为 2%)、丁烷(1%),在加气过程中不可避免地会有微量 C_2H_6 泄漏到空气中;此外,燃气的不充分燃烧也会导致汽车尾气中含有微量 C_2H_6 ,这些都会导致 C_2H_6 浓度增大。

5 结 论

报道了采用 ICL 搭建的 C_2H_6 检测系统。为了实

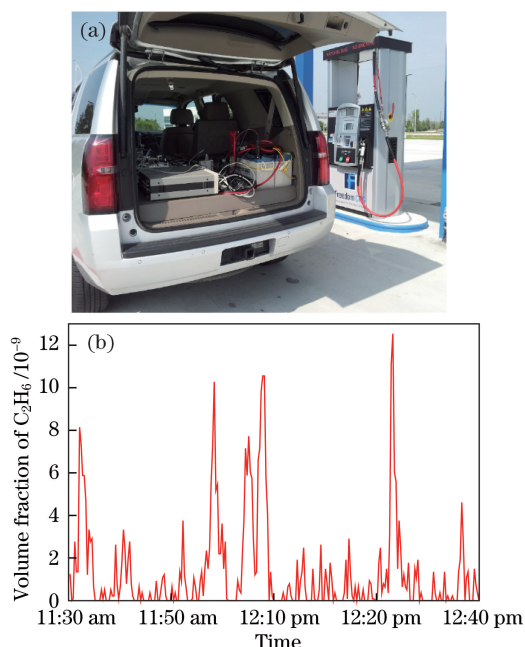


图 7 C_2H_6 传感器在燃气站的 (a) 现场照片和 (b) 检测结果
Fig. 7 (a) Field photo and (b) measured result of ethane sensor in a natural gas station

现高精度的 C_2H_6 测量, 该系统采用 TDLAS 方法。使用 LabVIEW 编写光源扫描及调制信号程序控制光源驱动器, 调制激光器输出波长扫描覆盖 C_2H_6 在 2996.88 cm^{-1} 处的完整吸收峰。使用有效光程为 54.6 m 的多通池增加气体吸收路径, 进一步提高系统的探测性能。使用 DAQ 将探测器输出信号读取到电脑中, 使用 LabVIEW 程序对信号进行锁相放大、二次谐波提取及浓度转换, 并进行实时浓度信息的记录保存。采用纯 N_2 对系统的稳定性进行测量, 得到 1.67 s 时的阿伦方差为 1.86×10^{-9} , 当时间为 775 s 时, 阿伦方差达到最小值, 此时系统的稳定度达到最佳, 为 0.026×10^{-9} 。结果表明, 系统具有较好的稳定性及探测精度。利用该传感器对天然气加气站进行了 70 min 的连续监测, 证明了该系统的实用性。

参 考 文 献

- [1] Etiope G, Ciccioli P. Earth's degassing: A missing ethane and propane source[J]. *Science*, 2009, 323(5913): 478.
- [2] Simpson I J, Andersen M P S, Meinardi S, *et al.* Long-term decline of global atmospheric ethane concentrations and implications for methane[J]. *Nature*, 2012, 488(7412): 490-494.
- [3] Nicewonger M R, Verhulst K R, Aydin M, *et al.* Preindustrial atmospheric ethane levels inferred from polar ice cores: A constraint on the geologic sources of atmospheric ethane and methane[J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(1): 214-221.
- [4] Tassi F, Venturi S, Cabassi J, *et al.* Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): Geogenic source(s) vs. biogeochemical processes[J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 56: 37-49.
- [5] Li C, Zheng C, Dong L, *et al.* Ppb-level mid-infrared ethane detection based on three measurement schemes using a $3.34\text{-}\mu\text{m}$ continuous-wave interband cascade laser[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(7): 185.
- [6] Reed Z D, Hodges J T. Self- and air-broadened cross sections of ethane (C_2H_6) determined by frequency-stabilized cavity ring-down spectroscopy near $1.68\text{ }\mu\text{m}$ [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2015, 159: 87-93.
- [7] Tzompa-Sosa Z A, Mahieu E, Franco B, *et al.* Revisiting global fossil fuel and biofuel emissions of ethane[J]. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2017, 122(4): 2493-2512.
- [8] Gao Y W, Zhang Y J, Chen D, *et al.* Measurement of oxygen concentration using tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(3): 0330001.
高彦伟, 张玉钧, 陈东, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的氧气浓度测量研究[J]. *光学学报*, 2016, 36(3): 0330001.
- [9] Cui X J, Dong F Z, Zhang Z R, *et al.* Studies on improving measurement sensitivity of HONO based on second harmonic wavelength modulation technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(6): 0630006.
崔小娟, 董凤忠, 张志荣, 等. 基于二次谐波调制技术提高 HONO 测灵敏度的方法研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(6): 0630006.
- [10] Zheng C, Ye W, Sanchez N P, *et al.* Development and field deployment of a mid-infrared methane sensor without pressure control using interband cascade laser absorption spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 244: 365-372.
- [11] Wang Y, Zhang R. Photo detector characteristics effect on TDLAS gas detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, 36(2): 0230002.
王燕, 张锐. 光电探测器特性在 TDLAS 气体检测中的影响[J]. *光学学报*, 2016, 36(2): 0230002.
- [12] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2013, 130: 4-50.
- [13] Mei L, Svanberg S. Wavelength modulation spectroscopy—digital detection of gas absorption harmonics based on Fourier analysis[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(9): 2234-2243.