

免标定波长调制吸收光谱技术用于乙炔探测的研究

陈家金^{1,2***}, 王贵师^{1**}, 刘赜¹, 谈图¹, 高晓明^{1,2*}

¹中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 利用近红外可调谐半导体激光器结合自主设计的柱面镜光学多通池, 采用免标定波长调制吸收光谱技术实现了乙炔气体的痕量探测; 实验中, 使用中心波长为 $1.53 \mu\text{m}$ 的分布式反馈二极管激光器和有效光程为 10.5 m 的柱面镜光学多通池, 采用免标定波长调制吸收光谱技术对乙炔气体进行探测, 并利用 Allan 方差对系统性能进行分析; 对免标定波长调制吸收光谱技术与传统波长调制吸收光谱技术进行对比分析。结果表明: 相比于传统的波长调制技术, 免标定波长调制吸收光谱技术具有系统结构简单、灵敏度高以及浓度和光功率免标定等特点, 可以提高系统的探测灵敏度和测量精度; 使用免标定波长调制吸收光谱技术时, 系统的测量误差小于 5% , 测量精度是传统波长调制技术的 3.5 倍, 平均时间为 1 s 时的系统探测灵敏度为 0.127×10^{-6} , 平均时间为 118 s 时的系统探测灵敏度可达 0.031×10^{-6} 。

关键词 探测; 可调谐激光; 乙炔; 免标定; 波长调制吸收光谱技术

中图分类号 O433.1

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.0930001

Calibration-Free Wavelength Modulation Absorption Spectroscopy for Acetylene Detection

Chen Jiajin^{1,2***}, Wang Guishi^{1**}, Liu Kun¹, Tan Tu¹, Gao Xiaoming^{1,2*}

¹Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract Calibration-free trace detection of acetylene gas is achieved by near infrared tunable diode laser absorption spectroscopy combined with a self-designed cylindrical mirror multi-pass absorption cell. A distributed feedback diode laser emission at $1.53 \mu\text{m}$ and the cylindrical mirrors multi-pass absorption cell with an effective optical path length of 10.5 m is used. The calibration-free wavelength modulation absorption spectroscopy is used to detect the acetylene, and the Allan variance is used to analyze the system performance. This technology is compared with the traditional wavelength modulation spectroscopy. The results show that compared with traditional wavelength modulation absorption spectroscopy, calibration-free wavelength modulation absorption spectroscopy has advantages of simple structure, high sensitivity, and calibration-free of concentration and optical power, which improve detection sensitivity and measurement accuracy of the system. The measurement error of the technology is less than 5% , and it is 3.5 times that of traditional wavelength modulation technology. The detection sensitivity of the system is 0.127×10^{-6} with average time of 1 s , and the detection sensitivity is 0.031×10^{-6} with average time of 118 s .

Key words detection; tunable laser; acetylene; calibration-free; wavelength modulation absorption spectroscopy

OCIS codes 080.2730; 300.1030; 300.6340

1 引 言

可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 技术具有实时原位、非接触性和高灵敏度测量的优点, 被广

泛应用于痕量气体的探测。目前, TDLAS 技术主要有 2 种: 直接吸收光谱 (DAS) 技术^[1-2] 和波长调制吸收光谱 (WMS) 技术^[3-6]。DAS 技术的优势是无需对系统进行标定, 然而 DAS 技术测量容易受基

收稿日期: 2018-03-15; 修回日期: 2018-04-08; 录用日期: 2018-04-13

基金项目: 国家重点研发计划 (2017YFC0209700, 2016YFC0303900)、国家自然科学基金 (41730103, 41575030)

* E-mail: xmgao@aiofm.ac.cn; ** E-mail: gswang@aiofm.ac.cn; *** E-mail: chenjjiajin64@163.com

线误差、谱线重叠、波长扫描范围小和光强波动的影响。WMS技术通过对激光器扫描信号上叠加高频率(>kHz)的调制信号来有效抑制低频噪声的影响,从而提高系统的信噪比(SNR)。

在传统的WMS技术中,测量信号需要用已知浓度的标准气体进行在线校准,这限制了传统WMS技术的应用(如开放光程下的探测等)。此外,在强吸收、吸收谱线重叠和相对恶劣的环境下,采用标准样品进行校准会变得非常困难和不准确。免标定波长调制吸收光谱(CF-WMS)技术^[7-9]可以通过对测量得到的吸收谱和模拟得到的吸收谱进行迭代和拟合,从而得到测量气体的吸收信息,实现痕量气体的免标定测量,其关键步骤是准确模拟WMS光谱。Rieker等^[10]采用CF-WMS技术实现了燃烧过程中水汽温度和浓度的同时探测,其温度测量误差在4.6%以内,浓度测量误差在5.4%以内。在此基础上,Sun等^[11]使用软件数字锁相代替锁相放大器实现了CF-WMS测量方法,简化了测量系统,并对水汽进行了免标定探测。Wei等^[12]使用量子级联激光器和CF-WMS技术实现了甲烷气体的免标定探测,其浓度测量误差小于3.5%。

本文基于CF-WMS技术建立了一套TDLAS实时测量系统,使用中心波长为1.53 μm的分布式

反馈(DFB)二极管激光器和有效光程为10.5 m的柱面镜光学多通池,采用CF-WMS技术对乙炔(C₂H₂)气体进行免标定痕量探测;分析了CF-WMS测量系统的优点,并与传统的WMS技术进行对比。

2 CF-WMS技术的原理

在WMS技术中,激光器的工作频率 $v(t)$ 由较小的扫描频率 $v_s(t)$ 和较大的正弦调制频率 f_m 决定,即

$$v(t) = v_s(t) + a_m(t)\sin(2\pi f_m t + \theta), \quad (1)$$

式中: t 为扫描时间; $a_m(t)$ 为正弦波调制深度; θ 为相位变化。根据比尔-朗伯定律,在温度 T 和压强 p 下,通过吸收物质后的透过光强为

$$I(t) = I_{bg} \exp[-\alpha(v)] = I_{bg} \exp[-c p L \sum_j S(v_j, T) \chi_j(v, c, p, T)], \quad (2)$$

式中: $I_{bg}(t)$ 为无吸收物质时的背景光强; $\alpha(v)$ 为光谱吸收,与吸收气体的浓度 c 、有效吸收光程 L 、吸收气体在激光频率 v_j 下的跃迁线强 $S(v_j, T)$ 和线型函数 $\chi_j(v, c, p, T)$ 有关。使用基于LabVIEW软件的数字锁相放大器来提取WMS的 n 次谐波信号^[13]

$$W_{nf} = \sqrt{[I(t)\sin(2\pi n f_m) \otimes L_{PF}]^2 + [I(t)\cos(2\pi n f_m) \otimes L_{PF}]^2}, \quad (3)$$

式中: L_{PF} 为低通滤波器; \otimes 为卷积运算。使用软件数字锁相能够解调出任意 n 次波长调制谐波分量(nf -WMS)。激光器功率的变化和仪器装置的影响因素可以通过用 $1f$ -WMS信号归一化的 $2f$ -WMS信号来消除。基于测量得到的背景信号,由(2)式和(3)式可以计算模拟得到一次谐波归一化后的二次谐波吸收光谱($2f/1f$ -WMS),然后使用最小二乘法分别拟合模拟得到的 $2f/1f$ -WMS信号和测量得到的 $2f/1f$ -WMS信号,得出最佳的拟合光谱,然后提取出所需要的浓度信息。图1所示为提取气体吸收信息的CF-WMS算法流程图。

3 实验装置

实验测量装置如图2所示。采用中心波长为1.53 μm的DFB二极管激光器作为光源,激光输出功率约为5 mW,激光器的工作电流和温度通过LDC-3724C型(ILX Lightwave公司)激光器电源驱动器控制。使用NI-USB-6366型数据采集卡产生

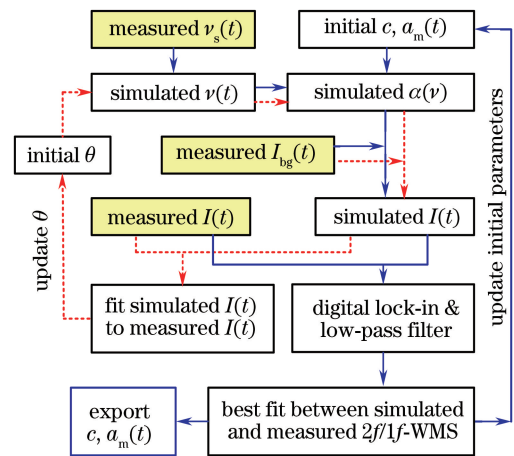


图1 CF-WMS算法流程图

Fig. 1 Flowchart of CF-WMS algorithm

三角波叠加高频正弦波的电压信号,电压信号被送入激光控制器的调制输入端,用来改变激光控制器的中心工作电流,实现激光器工作频率的扫描及调制,并通过实验室自制的光纤标准具对激光器的输

出频率进行标定。输出激光经准直器(CL)后耦合到实验室自制的柱面镜光学多通池^[14](基长 15 cm, 有效光程 10.5 m)内,经过多通池多次反射后出射的光束经聚焦透镜会聚到 InGaAs 光电探测器(PD, 2011FC-M 型, New Focus 公司)上,然后使用数据采集卡将其采集到计算机进行数据处理和分析计算。

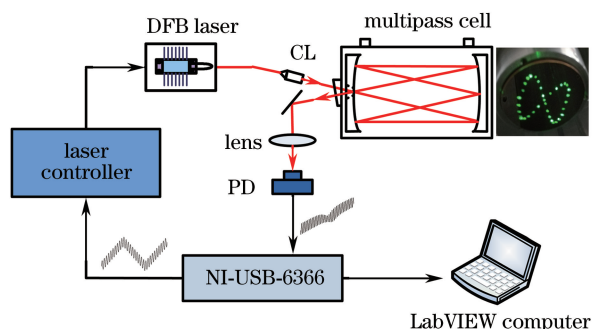


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of experimental device

4 结果与分析

4.1 C₂H₂ 吸收谱线的选择

实验中, C₂H₂ 吸收谱线是根据 HITRAN 2012 数据库^[15]进行选择的, 所选择的吸收谱线位于 6529.17 cm⁻¹ 附近, 线强为 1.17 × 10⁻²⁰ cm⁻¹/(molecule · cm⁻²), 该位置处能够有效避免环境中含量较多的水汽的干扰。图 3 所示为 C₂H₂ 气体和 H₂O 气体在温度 $T=296$ K、压强 $p=101.325$ kPa、光程 $L=10.5$ m 的条件下, 采用 Voigt 线型函数模拟得到的 C₂H₂ 和 H₂O 的吸收谱。使用中心波长为 1.53 μm 的 DFB 二极管激光器, 调节激光控制器的工作温度和中心电流分别为 32.9 °C 和 70 mA, 使其输出波数与所选择 C₂H₂ 吸收谱线位置相对应。实验时固定激光控制器的工作温度,

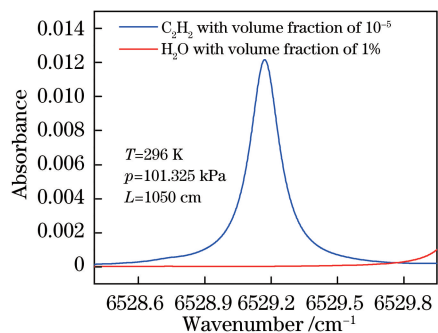


图 3 C₂H₂ 和 H₂O 在 6529.17 cm⁻¹ 处的模拟吸收谱

Fig. 3 Simulated absorption spectra of C₂H₂ and H₂O at 6529.17 cm⁻¹

通过调制电压信号来调节激光控制器的工作电流, 从而实现二极管激光器的频率调谐。

4.2 系统性能标定

先将高纯 N₂ 气体通入柱面镜多通池内, 再使用配气系统 (Series 4000 型, Environics 公司) 配制由高纯 N₂ 气体和体积分数为 10⁻³ 的 C₂H₂ 标准气体组成的体积分数为 3 × 10⁻⁴ 的 C₂H₂ 气体, 然后将其充入柱面镜多通池内。在环境温度为 296 K, 压强为 101.325 kPa 的条件下对系统进行测试, 所用三角波扫描频率为 100 Hz, 幅值为 2 V, 正弦波调制频率为 10 kHz, 幅值为 0.6 V, 每次测量都是在平均一次的情况下记录的, 数据采集时间为 0.01 s, 测量得到的背景激光透射光强 $I_{bg}(t)$ 和通入 C₂H₂ 气体后的激光透射光强 $I(t)$ 如图 4 所示。图 5 所示为经过 LabVIEW 软件自动处理后得到的 1f-WMS 信号、2f-WMS 信号、2f/1f-WMS 信号及最佳拟合光谱和残差(r)。拟合计算得到 C₂H₂ 气体的体

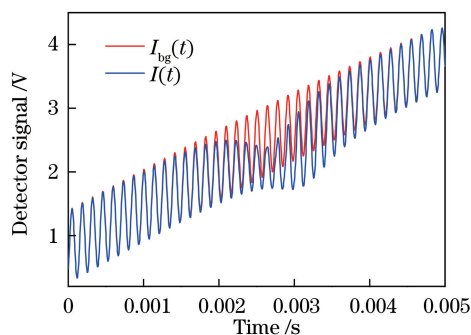


图 4 测量得到的 N₂ 气体的背景光强 $I_{bg}(t)$ 和通入 C₂H₂ 气体后的激光光强 $I(t)$

Fig. 4 Measured background intensity $I_{bg}(t)$ of N₂ gas and laser intensity $I(t)$ after passing into C₂H₂ gas

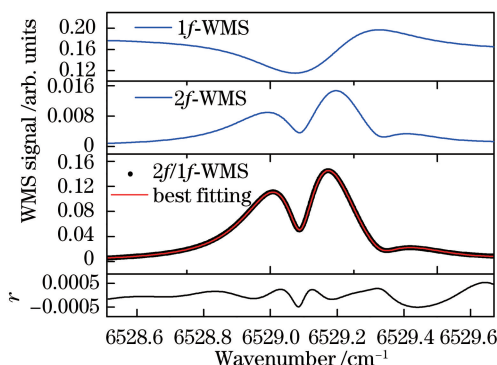


图 5 测量得到的 1f-WMS 信号、2f-WMS 信号、2f/1f-WMS 信号和最佳拟合光谱以及残差

Fig. 5 Measured 1f-WMS signal, 2f-WMS signal, 2f/1f-WMS signals, together with best fitting and residual signals

积分数为 303.4×10^{-6} , 整个拟合算法所需时间为 1 s, 测量误差为 1.1%, 残差的标准偏差为 2.36×10^{-4} , $2f/1f$ -WMS 光谱信号的 SNR 为 614。

使用高纯 N_2 气体体积分数为 10^{-3} 的 C_2H_2 标准气体配制体积分数为 $5 \times 10^{-6} \sim 4 \times 10^{-4}$ 的 C_2H_2 气体。利用 CF-WMS 技术测量不同浓度 C_2H_2 气体的 $2f/1f$ -WMS 光谱信号, 并反演得到

其对应的浓度值, 图 6 所示为其中 4 组不同浓度 C_2H_2 气体的测量结果和拟合结果, 图 7 示出 CF-WMS 测量结果与配制浓度的一一对应关系。可知, 系统测量误差都小于 5%, 充分证明了 CF-WMS 技术的可行性, 低浓度时的测量误差明显偏大, 主要是由配气系统配制低浓度气体的不准确性导致的。

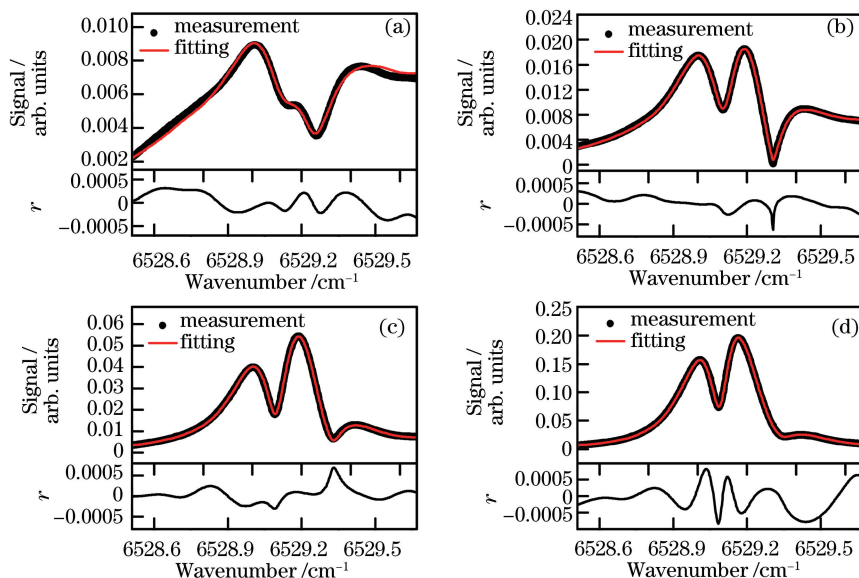


图 6 不同体积分数 C_2H_2 气体光谱信号的测量结果和拟合结果。(a) 10^{-5} ; (b) 4×10^{-5} ; (c) 1.2×10^{-4} ; (d) 4×10^{-4}

Fig. 6 Measured and fitted spectral signal of C_2H_2 gas with different volume fractions. (a) 10^{-5} ; (b) 4×10^{-5} ; (c) 1.2×10^{-4} ; (d) 4×10^{-4}

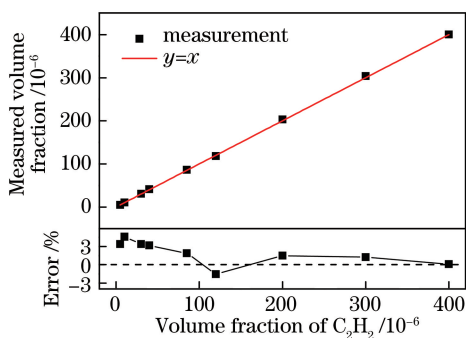


图 7 测量反演浓度与配制浓度的相对误差

Fig. 7 Corresponding relative errors of gas measured concentration and sample concentration

为了评估测量系统的长时间稳定性, 利用标准气体配制体积分数为 2×10^{-4} 的 C_2H_2 气体, 在环境温度和压强不变的情况下, 进行连续 30 min 的浓度检测, 浓度数据采样时间为 1 s (数据采集时间与处理时间之和), 对测量得到的浓度数据进行 Allan 方差分析^[16], 可得系统在平均一次、采样时间为 1 s 时的探测极限为 0.127×10^{-6} , 当平均时间为 118 s 时, 探测极限可达到 0.031×10^{-6} 。系统的 Allan 方

差分析结果如图 8 所示。

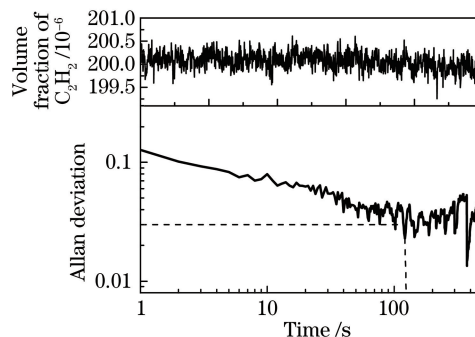


图 8 系统的 Allan 方差

Fig. 8 Allan deviation of system

4.3 CF-WMS 技术与传统 WMS 技术的比较

针对传统 WMS 技术存在的问题, 开展了 CF-WMS 技术的研究, 因此对 2 种技术进行对比分析是很重要的一个环节, 以验证、完善新方法。为了与传统的 WMS 技术 ($2f$ -WMS 技术) 进行对比分析, 使用相同的激光器和多通池, 采用锁相放大器 (SR850 型, Stanford Research System 公司) 对相同实验条件下的 C_2H_2 气体进行传统波长调制光谱测

量,对测量结果进行对比分析。对于配制的体积分数为 2.3×10^{-4} 的 C_2H_2 气体,采用 CF-WMS 技术与传统 $2f$ -WMS 技术连续测量 2000 s 的结果如图 9 所示,可知:利用 $2f$ -WMS 技术测量时的一次标准偏差 1δ 为 0.603×10^{-6} ,采用 CF-WMS 技术测量时的一次标准偏差 1δ 为 0.175×10^{-6} ,其浓度测量精度约为传统 $2f$ -WMS 技术的 3.5 倍。CF-WMS 技术通过 $1f$ -WMS 信号归一化和拟合算法在一定程度上消除了激光器功率变化和仪器装置不稳定的影响,使系统的测量精度得到了明显提升。

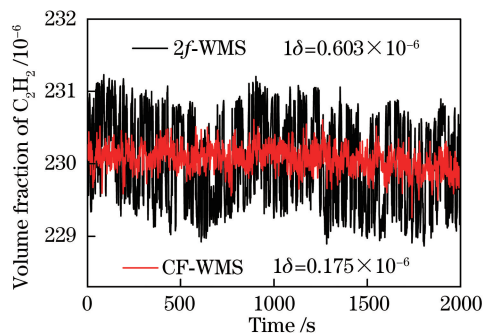


图 9 $2f$ -WMS 技术和 CF-WMS 技术连续检测的结果

Fig. 9 Continuous detection results with $2f$ -WMS and CF-WMS

5 结 论

基于 CF-WMS 搭建了一套 TDLAS 气体探测系统,使用中心波长为 $1.53 \mu\text{m}$ 的 DFB 二极管激光器和有效光程为 10.5 m 的柱面镜光学多通池,采用 CF-WMS 技术对 C_2H_2 气体进行了痕量探测,其浓度测量误差小于 5%;通过 Allan 方差分析得到平均时间为 1 s 时,系统的最小可探测浓度达到了 0.127×10^{-6} ,当系统的平均时间达到 118 s 时,探测极限可达到 0.031×10^{-6} 。将该技术与传统的 WMS 技术进行对比,前者的测量精度为后者的 3.5 倍。CF-WMS 测量系统具有高灵敏度、高分辨率、快速响应和免标定的优点,在气痕量探测领域,特别是在吸收谱线重叠和相对恶劣的环境下,具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- [1] Craig I M, Cannon B D, Taubman M S, *et al.* Sensing of gaseous HF at low part-per-trillion levels using a tunable $2.5\text{-}\mu\text{m}$ diode laser spectrometer operating at ambient pressure[J]. *Applied Physics B*, 2015, 120(3): 505-515.
- [2] Yao L, Liu W Q, Liu J G, *et al.* Research on open path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. *Chinese Journal of 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.
- [3] Liu K, Wang L, Tan T, *et al.* Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell[J]. *Sensors and Actuators B*, 2015, 220: 1000-1005.
- [4] Tan T, Liu K, Wang G S, *et al.* Research on high sensitivity measurement of N_2O and CO based on MIR-QCL and novel compact multi-pass gas cell[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(2): 0230005.
- 谈图, 刘锟, 王贵师, 等. 基于中红外 QCL 激光和新型多通池高灵敏度测量 CO 和 N_2O 的研究[J]. *光学学报*, 2015, 35(2): 0230005.
- [5] Xia H, Wu B, Zhang Z R, *et al.* Stability study on high sensitive CO monitoring in near-infrared[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(21): 214208.
- 夏滑, 吴边, 张志荣, 等. 近红外波段 CO 高灵敏检测的稳定性研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(21): 214208.
- [6] Gao G Z, Cai T D. 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.
- [7] Li H J, Rieker G B, Liu X, *et al.* Extension of wavelength-modulation spectroscopy to large modulation depth for diode laser absorption measurements in high-pressure gases[J]. *Applied Optics*, 2006, 45(5): 1052-1061.
- [8] 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.
- [9] Salati S H, Khorsandi A. Apodized $2f/1f$ wavelength modulation spectroscopy method for calibration-free trace detection of carbon monoxide in the near-infrared region: theory and experiment[J]. *Applied Physics B*, 2014, 116(3): 521-531.
- [10] 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.

- [11] 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.
- [12] Wei M, Kan R F, Chen B, *et al.* Calibration-free wavelength modulation spectroscopy for gas concentration measurements using a quantum cascade laser[J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(5): 149.
- [13] Qu Z C, Ghorbani R, Valiev D, *et al.* Calibration-free scanned wavelength modulation spectroscopy - application to H₂O and temperature sensing in flames [J]. *Optics Express*, 2015, 23(12): 16492-16499.
- [14] Chen J J, Zhao W X, Gao X M, *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.
- [15] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 4-50.
- [16] Werle P, Mücke R, Slemr F. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS) [J]. *Applied Physics B*, 1993, 57(2): 131-139.