

基于光纤放大增强型光声光谱的 H₂S 与 CO₂ 检测技术

马凤翔¹, 田宇², 陈珂^{3*}, 张博³, 李辰溪³, 张广寅³, 郭珉³, 杨蓓蕾³, 赵跃¹

¹ 国网安徽省电力有限公司电力科学研究院, 安徽 合肥 230601;

² 国网安徽省电力有限公司, 安徽 合肥 230061;

³ 大连理工大学光电工程与仪器科学学院, 辽宁 大连 116024

摘要 高浓度的 CO₂ 会对 H₂S 的检测精度产生较大影响。本文提出了一种基于光纤放大增强型光声光谱的 H₂S 与 CO₂ 检测技术方案, 采用单个分布反馈式激光器串联高功率掺铒光纤放大器作为光声激励光源, 实现了对 H₂S 与 CO₂ 的同时高精度检测。分析了 CO₂ 在所选 H₂S 吸收线处对 H₂S 检测产生的干扰, 同时利用检测到的 CO₂ 浓度对测量的 H₂S 浓度进行修正。实验结果表明, 修正后的 H₂S 浓度偏差保持在 -5%~5% 以内。使用 Allan 方差分析对系统的检测极限进行了计算, 当积分时间为 1 s 时, 该系统对 H₂S 和 CO₂ 的检测极限分别为 656.3×10^{-9} 和 25.2×10^{-6} ; 当积分时间为 100 s 时, 系统对 H₂S 和 CO₂ 的检测极限分别为 61×10^{-9} 和 2.6×10^{-6} 。计算得到的对 H₂S 检测的归一化噪声等效吸收系数为 $5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。本系统具有检测精度高和稳定性好的优点。

关键词 光谱学; 微量气体检测; 光声光谱; 掺铒光纤放大; 近红外激光器; 交叉干扰

中图分类号 O433.5

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.0703002

Detection Technology of H₂S and CO₂ Based on Fiber Amplifier Enhanced Photoacoustic Spectroscopy

Ma Fengxiang¹, Tian Yu², Chen Ke^{3*}, Zhang Bo³, Li Chenxi³,
Zhang Guangyin³, Guo Min³, Yang Beilei³, Zhao Yue¹

¹ Electric Power Research Institute of State Grid Anhui Electric Power Co., Ltd., Hefei, Anhui 230601, China;

² State Grid Anhui Electric Power Co., Ltd., Hefei, Anhui 230061, China;

³ School of Optoelectronic Engineering and Instrumentation Science, Dalian University of Technology, Dalian, Liaoning 116024, China

Abstract High-concentration CO₂ has a great impact on the accuracy of H₂S detection. Thus, this paper proposed a H₂S and CO₂ detection system based on fiber amplifier enhanced photoacoustic spectroscopy. A single distributed feedback (DFB) laser in series with a high-power erbium-doped fiber amplifier (EDFA) was taken as the photoacoustic excitation source for the high-precision detection of H₂S and CO₂ simultaneously. In addition, we analyzed the interference of CO₂ on H₂S detection at the selected H₂S absorption line and corrected the measured H₂S concentration with the detected CO₂ concentration. The results show that the deviation of the corrected H₂S concentration remains within -5% to 5%. Moreover, we used Allan variance analysis to calculate the detection limit of the system. When the integral time is 1 s, the detection limits to H₂S and CO₂ are 656.3×10^{-9} and 25.2×10^{-6} , respectively; when the time is 100 s, the detection limits can reach 61×10^{-9} and 2.6×10^{-6} , respectively.

收稿日期: 2020-10-15; 修回日期: 2020-11-02; 录用日期: 2020-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(61905034)、国网安徽省电力有限公司科技项目(52120519001Z)

* E-mail: chenke@dlut.edu.cn

For trace H_2S detection, the normalized noise equivalent absorption (NNEA) coefficient is calculated to be $5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$. In conclusion, the proposed system has high detection accuracy and good stability.

Key words spectroscopy; trace gas detection; photoacoustic spectroscopy; erbium-doped fiber amplifier; near-infrared laser; cross interference

OCIS codes 300.1030; 280.4788

1 引言

硫化氢(H_2S)是一种无色、易爆、剧毒气体,会引起头晕、恶心、眼睛刺激和呼吸道刺激等症状,在极端条件下甚至会威胁人的生命安全^[1]。因此,对 H_2S 的浓度进行监测对于人们的生命财产安全非常重要。此外,在电力系统中,六氟化硫(SF_6)以其优良的灭弧特性常被用作绝缘气体。但电力设备在长期运行过程中如果发生故障,如局部放电,就会导致 SF_6 与氧气、水汽发生反应生成特征气体,其中的 H_2S 气体常被用来表征环氧树脂等固体介质的放电^[2-3]。因此,针对 H_2S 气体的高精度监测对于保障大型电力设备的正常运行具有十分重要的意义。

目前,针对微量气体的检测手段主要包括电化学法、气相色谱法、可调谐激光二极管吸收光谱(TDLAS)法以及光声光谱法^[4-6]。电化学法中的传感器具有体积小和响应速度快的特点,但其使用寿命短,需要定期更换,导致后期维护不方便。气相色谱法对微量气体测量的精度非常高,但是需要载气,需要定期更换的色谱柱耗材也增大了后期维护的难度。此外,气相色谱法的测量周期很长,而 H_2S 气体是一种吸附性极强的气体,因此气相色谱法不适合用于对于电力设备中 H_2S 的测量。TDLAS法和光声光谱法依托红外吸收光谱,适用于大多数具有红外吸收光谱的气体分子的测量,具有响应速度快和无需耗材的优势^[7-9]。TDLAS法是一种直接吸收光谱法,它通过检测入射光通过特征气体后的强度变化来反演气体的浓度,是一种典型的有背景检测法。当气体的吸收系数很弱时,光强的变化量很小,容易淹没在系统噪声和背景中,导致TDLAS法的检测精度并不高。为了提高检测能力,TDLAS法通常采用数十米的吸收程,从而导致气室体积和采气量显著增大。

激光光声光谱技术是一种间接吸收光谱技术,它通过检测气体分子吸收光能产生的光声信号来反演气体的浓度,是一种典型的无背景检测手段。该技术具有气室体积小、选择性好、响应速度快的优势^[10-13]。绝大多数气体分子在中红外波段的吸收系

数要高于在近红外波段的吸收系数^[14-15],因此,在光声光谱技术中若采用中红外激光器作为光声信号激发光源,就会显著提升其对 H_2S 气体的检测精度。然而,中红外激光器,例如量子级联激光器和带间级联激光器,其成本相较于近红外波段常用的分布反馈式(DFB)激光器成本要高出数倍甚至数十倍,大大增加了光声系统的成本。对于基于近红外波段的光声光谱 H_2S 检测系统,在选择吸收谱线时通常需要避开二氧化碳(CO_2)的干扰。然而,在工业生产和生活的各个领域,环境气体中通常存在较高浓度的 CO_2 ,而在 H_2S 的近红外吸收谱线附近,往往伴随有其与 CO_2 气体吸收谱线交叉重叠的现象。因此,在对 H_2S 气体进行高精度监测时,需要针对高浓度 CO_2 气体产生的干扰进行修正。

本文设计了基于光纤放大增强型光声光谱的 H_2S 与 CO_2 检测系统。针对近红外波段 H_2S 和 CO_2 吸收弱的问题,本文采用级联光纤放大器来提高入射光的光功率,进而提高系统的检测灵敏度。此外,本文通过控制单个近红外DFB激光光源的电流,采用波扫描和波长调制技术,实现了对 H_2S 和 CO_2 两种气体的测量;然后利用测量的 CO_2 浓度对 H_2S 光声信号进行修正,实现对 H_2S 浓度的高精度检测。

2 基本原理

2.1 掺铒光纤放大技术的原理

掺铒光纤放大器(EDFA)的基本原理如下:掺杂光纤中的稀土铒离子(Er^{3+})吸收泵浦光(光源波长通常为980 nm或者1480 nm)的能量后,由基态跃迁到高能级激发态^[16-17],处于激发态的铒离子的寿命只有微秒量级,因此会快速地从激发态弛豫到亚稳态。处于亚稳态的铒离子具有较长的寿命,在泵浦激光的作用下,亚稳态上的粒子数不断积累形成布居数反转,在输入信号光的诱导下,就会产生受激辐射,从而实现了对信号光的相干放大。

由于斯塔克效应引起的铒离子能级分裂以及掺铒光纤基质玻璃中的声子和电场对铒离子能级的展宽效应,从亚稳态到基态跃迁对应的增益谱具有较宽的频带,因此EDFA的光放大波长范围通常可以

覆盖到 1530~1570 nm。该波段是光通信的主要工作窗口,同时,许多种气体分子的振转能级的泛频和组合频带也位于该波段,使得基于近红外光纤放大激光光谱的高灵敏度气体检测成为可能。

2.2 波长调制光声光谱技术的原理

在激光光声光谱技术中,激光器可以将直流分量与余弦波信号结合起来对激光进行波长调制。当激光器驱动电流的调制频率等于共振管的声学本征函数时,光声池工作于共振模式,检测到的光声信号的电压可表示为^[18]

$$V = \alpha(\nu) P_0 FRC, \quad (1)$$

式中: $\alpha(\nu)$ 为气体分子在选择波长下的吸收系数; P_0 为光声激发的功率; R 为传声器的灵敏度; C 为待测气体浓度; F 为共振光声池的池常数。 F 可表示为

$$F = \frac{2(\gamma - 1)L_{\text{eff}}^2 Q}{\pi^2 V_c v}, \quad (2)$$

式中: γ 为气体的热容比; V_c 为光声池的体积; v 为声速; Q 为品质因数; L_{eff} 为共振管的有效长度。通过(1)式和(2)式可知,增大池常数可以提高光声池信号的强度。

此外,不同气体的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 与气体分子吸收截面、气体特征谱线的强度、压强、温度等参数都有关系,其展开公式为

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) N = S(T) N g(\nu, \nu_0), \int g(\nu, \nu_0) d\nu \equiv 1, \quad (3)$$

式中: $S(T)$ 为气体分子在不同温度下吸收谱线的强度; $\sigma(\nu)$ 为气体分子在激光波数为 ν 时的光学吸收截面; N 为气体分子数密度;激光波数 ν 经调制后用 $\nu(t)$ 表示; $g(\nu, \nu_0)$ 为线型函数。在常温常压下,线型函数 $g(\nu, \nu_0)$ 近似为洛伦兹线型,可表示为

$$g[\nu(t), \nu_0] = \frac{1}{\pi \Delta \nu_{\text{line}}} \cdot \frac{1}{1 + [x_c - m \cos(\omega t)]^2}, \quad (4)$$

式中: $\nu(t)$ 为调制后输出激光的波数; ν_0 为气体吸收线的中心波数; $\Delta \nu_{\text{line}}$ 为吸收谱线的半峰半宽; $x_c = (\nu_c - \nu_0) / \Delta \nu_{\text{line}}$ 为激光输出波数与气体吸收线中心波数的无量纲偏差,其中 ν_c 是输出激光波数的直流分量; $m = \Delta \nu / \Delta \nu_{\text{line}}$ 为无量纲调制系数,其中 $\Delta \nu$ 是输出激光波数的余弦信号的幅值; ω 为激光调制频率。对 $g[\nu(t), \nu_0]$ 进行傅里叶级数展开可得

$$g[\nu(t), \nu_0] = \frac{1}{\pi \Delta \nu_{\text{line}}} \sum_{n=0}^{\infty} H_n(m, x_c) \cos(n\omega t), \quad (5)$$

式中: $H_n(m, x_c)$ 为谐波系数。二次谐波系数可以表示为^[19]

$$H_2(m, x_c) = -\frac{4}{m^2} + \frac{\sqrt{2}}{m^2} \cdot \frac{(R + 1 - x_c^2) \cdot (R + M)^{0.5} + 2|x_c| \cdot (R - M)^{0.5}}{R}, \quad (6)$$

式中: $M = 1 - x_c^2 + m^2$; $R = (M^2 + 4 \cdot x_c^2)^{0.5}$ 。此时,检测到的光声信号的二次谐波幅值可以表示为

$$V = P_0 FRC S(T) N H_2(m, x_c). \quad (7)$$

3 系统设计

3.1 基于光纤放大的高功率近红外激光光源

相较于近红外波段,大部分气体在中红外波段的吸收系数要更高,而且 H_2S 和 CO_2 分别在 $2.7 \mu\text{m}$ 和 $4.3 \mu\text{m}$ 附近具有相对较高的吸收系数。在近红外波段, CO_2 在 $2 \mu\text{m}$ 附近依然存在相较于通信波段更高的吸收频带,但是 $2 \mu\text{m}$ 不在掺铒光纤放大器的有效工作区间。因此,本文重点研究 H_2S 和 CO_2 在近红外光通信波段的吸收光谱,并且使用单个激光器同时对这两种气体进行检测。

图 1(a)是 H_2S 气体和 CO_2 气体在近红外通信波段的吸收谱线^[20]。设备中及空气中的 CO_2 浓度一般较高,高浓度的 CO_2 会对微量 H_2S 的检测精度产生较大影响。从图 1(a)中可以看出, H_2S 在 1569.91 nm 附近具有较强的吸收,考虑到 DFB 激光器的波长调节范围通常在 1 nm 以内,因此需要选用相邻的两条 CO_2 吸收线中的一条来检测 CO_2 。然而,在 1570 nm 附近处, H_2S 对 CO_2 检测的干扰水平相较于另一条谱线更高,因此 CO_2 的吸收线选择在 1569.75 nm 附近。由于 EDFA 的工作波长范围通常最高到约 1575 nm ,因此该 EDFA 可对 1570 nm 附近的种子光进行有效放大。采用近红外可调谐窄线宽 DFB 激光器级联高饱和输出功率 EDFA 作为光声光谱系统的激发光源。EDFA 采用 980 nm 大功率半导体激光泵浦二极管和铟镱共掺双包层有源光纤,对输入的种子激光实现高增益系数放大。设计的组合光纤激光光源在 1570 nm 附近具有约 0.5 nm 的可调谐光谱范围和 1 W 的饱和输出功率。图 1(b)给出了 MATLAB-Simulink 软件仿真的 CO_2 和 H_2S 的二次谐波信号。从图 1(b)中可以看出,二次谐波幅值与吸收谱线强度 $S(T)$ 正相关,这与(7)式相对应。此外,高浓度 CO_2 对低浓度 H_2S 的检测产生了较大干扰。

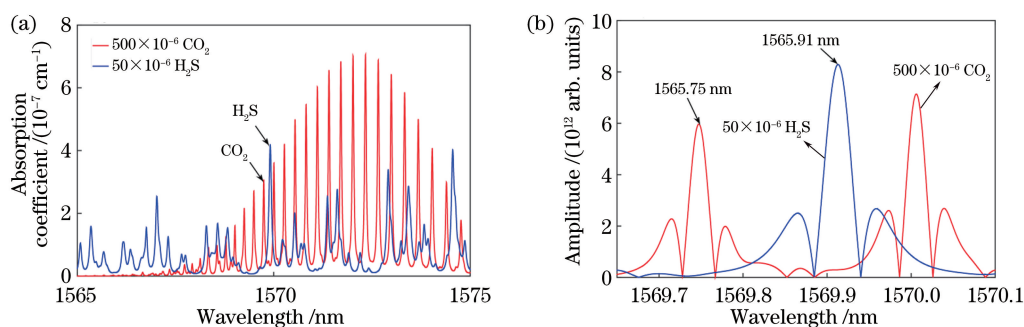


图 1 H_2S 和 CO_2 在近红外波段的吸收谱线以及模拟吸收产生的二次谐波。

(a) H_2S 和 CO_2 的近红外吸收谱线; (b) 模拟的 H_2S 和 CO_2 吸收产生的二次谐波

Fig. 1 Absorption lines of H_2S and CO_2 in the near-infrared region and the simulated $2f$ signals. (a) Absorption lines of H_2S and CO_2 in the near-infrared region; (b) simulated $2f$ signals of H_2S and CO_2

3.2 光纤放大增强型光声光谱系统的设计

基于光纤放大增强型光声光谱系统的结构示意图与实物图分别如图 2(a) 和图 2(b) 所示。种子光源选用 DFB 激光器, 通过改变偏置电流可以实现 1569.5~1570 nm 输出波长的调节, 该波段覆盖了所选择的 CO_2 和 H_2S 的吸收线。由于 H 型共振式光声池中存在气体缓冲室, 适用于气体流动测量, 因此本系统采用共振式光声单元。DFB 激光器发出的激光经正弦电流调制, 输出调制光的功率被 EDFA(GA8119-33 型) 放大, 之后激光经过单模光纤和准直器入射到一阶纵向共振式光声池。光声池中的圆柱形共振管可以起到声音积累放大的作用。共振管的长度和内径分别设计为 100 mm 和 3 mm。对于本文所设计的一阶纵向共振光声池, 声

波的波节在共振管的两端, 因此光声池的进气口和出气口设置在缓冲室的两端(不会影响池内声压的分布); 声波的波腹位于共振管的中间, 因此, 为了提升光声信号的检测灵敏度, 将高灵敏度电容式麦克风(4189 型) 置于光声池的中间位置。温度的变化会使共振管的共振频率产生漂移, 从而影响系统的检测精度。为了稳定光声池的共振频率, 将光声池的温度恒定控制在 $40\text{ }^\circ\text{C}$ 。麦克风采集到的声音信号被前置放大器放大后, 再被自制的基于现场可编程门阵列(FPGA) 的数字锁相放大器进行放大。FPGA 通过集成在电路板上的 USB 串口与计算机通信, 将检测到的二次谐波信号传输给计算机, 然后采用 LabVIEW 程序反演即可得到 H_2S 气体和 CO_2 气体的浓度。

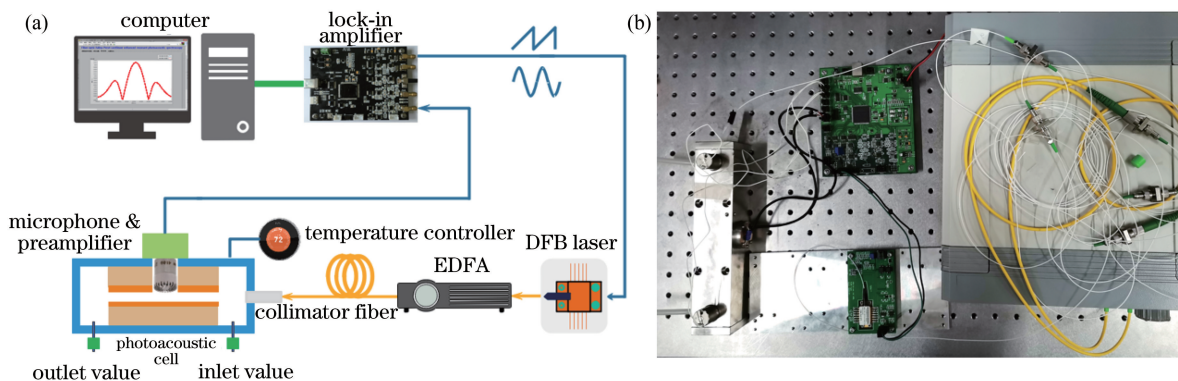


图 2 光纤放大增强型光声光谱系统的结构示意图和实物图。(a) 结构示意图; (b) 实物图

Fig. 2 Structure diagram and photo of the fiber amplification enhanced photoacoustic spectroscopy based gas detection system. (a) Structure diagram; (b) photo

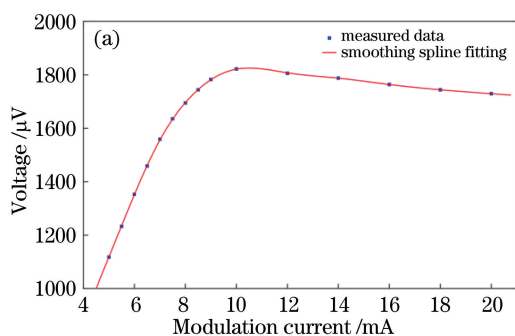
4 实验结果与分析

4.1 激光调制参数优化

在光声光谱气体检测中, 优化调制深度可以提

高基于激光波长调制产生的二次谐波光声信号的幅值, 进而提高系统的检测灵敏度。实验在一个标准大气压下进行, 向共振式光声池内充入 H_2S 体积分数为 50×10^{-6} 的 $\text{H}_2\text{S}/\text{N}_2$ 混合气体, 在测量过程中

打开气阀,保持混合气体以 50 mL/min 的流速进入光声池,保持流动测量。对 DFB 激光器进行恒温控制并将其波长设置在 1569.91 nm 附近,将调制电流的幅值从 5 mA 增大到 25 mA,测量光声信号的输出,测量的不同调制电流下的光声信号幅值如图 3(a)所示。可以看出,当调制电流为 10 mA 时,检测 H₂S 所得的光声信号的强度最高。在一个标准大气压下,向共振式光声池内充入 CO₂ 体积分数为



5000×10⁻⁶ 的 CO₂/N₂ 混合气体,关闭气阀密封光声池。对 DFB 激光器进行恒温控制并将其波长锁定在 1569.75 nm,将调制电流的幅值从 4 mA 增大到 19 mA,测量光声信号的输出,测量得到的不同调制电流下的光声信号幅值如图 3(b)所示。可以看出,当调制电流为 8 mA 时,检测 CO₂ 所得的光声信号的强度最高。因此,对于 H₂S 和 CO₂ 的检测,将优化后的调制电流分别设置为 10 mA 和 8 mA。

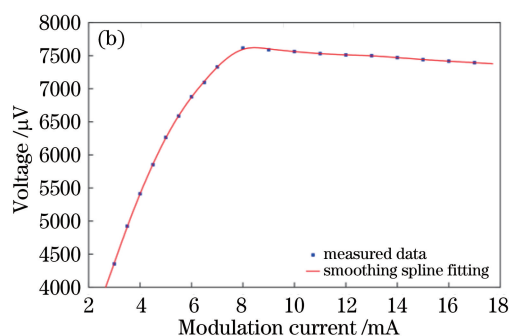


图 3 光声信号幅值与调制电流的关系。(a) H₂S;(b) CO₂

Fig. 3 Relationship between photoacoustic signal amplitude and modulation current. (a) H₂S; (b) CO₂

4.2 气体浓度响应

实验中,将 H₂S 体积分数不同的 H₂S/N₂ 混合气体分别通入光声池中,H₂S 的体积分数分别为 50×10⁻⁶、25×10⁻⁶、10×10⁻⁶ 以及 5×10⁻⁶。设定锁相积分时间为 1 s,扫描电流由 95 mA 增加到 120 mA,对应的波长扫描范围为 1569.84 ~ 1570 nm,激光器的输出波长与偏置电流的比值约为 6.2 pm/mA。测得的各 H₂S 浓度下的二次谐波

扫描曲线如图 4(a)所示。

为了分析系统对不同浓度 H₂S 的线性响应特性,将图 4(a)中二次谐波幅值的峰值点提取出来,获得二次谐波幅值与气体浓度的关系,如图 4(b)所示。从图 4(b)中可以看出,二次谐波幅值与气体浓度成正比,二者具有良好的线性关系,线性相关系数可达到 0.9998。此外,该系统对于 H₂S 检测的响应度为 35.9 V。

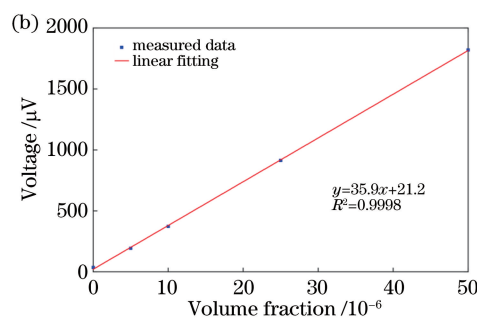
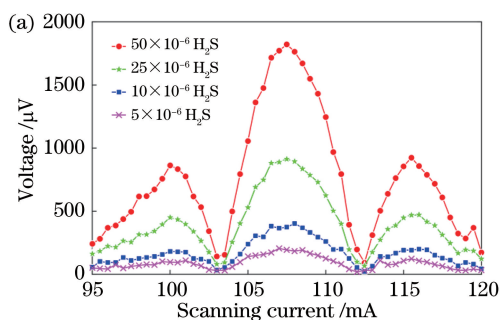


图 4 系统对体积分数不同的 H₂S/N₂ 混合气体产生二次谐波响应。(a) H₂S 体积分数不同的 H₂S/N₂ 混合气体吸收产生的光声信号的二次谐波;(b)二次谐波幅值与 H₂S 气体浓度的关系

Fig. 4 Responses of this system to 2*f* signals generated by H₂S/N₂ gas mixtures with different H₂S volume fractions. (a) 2*f* signals generated by H₂S/N₂ gas mixtures with different H₂S volume fractions; (b) peak values of the 2*f* signals as a function of H₂S volume fractions

同样地,将 CO₂ 体积分数为 5000×10⁻⁶ 的 CO₂/N₂ 混合气体与高纯氮气分别以特定比例混合后通入光声池中,混合之后的 CO₂ 的体积分数分别为 5000×10⁻⁶、2500×10⁻⁶、1000×10⁻⁶ 以及

500×10⁻⁶。设定锁相积分时间为 1 s,扫描电流由 60 mA 增加到 85 mA。获得的每个 CO₂ 浓度下的二次谐波扫描曲线如图 5(a)所示。

为了分析系统对不同浓度 CO₂ 的线性响应特

性,将图 5(a)中二次谐波幅值的峰值点提取出来,获得二次谐波幅值与 CO₂ 气体浓度的关系,所得结果如图 5(b)所示。从图 5(b)中可以看出,二次谐波幅值与 CO₂ 气体浓度成正比,二者具有良好的线性关系,线性相关系数可达到 0.9999。此外,该系统对于 CO₂ 检测的响应度为 1.5 V。该系统对 H₂S 检测的响应度是 CO₂ 的 23.9 倍,但实际上 H₂S 气

体分子在所选择的吸收线处的吸收强度仅为 CO₂ 的 13.7 倍。这主要是因为 CO₂ 分子的振动-转动弛豫时间较长,基于一阶共振光声池的系统的工作频率较高,导致激发的光声信号强度产生了衰减。增加共振管的长度可以降低共振频率,但这会增大光声气室的体积。此外,低频的 1/f 噪声更大,信噪比的提升并不明显。

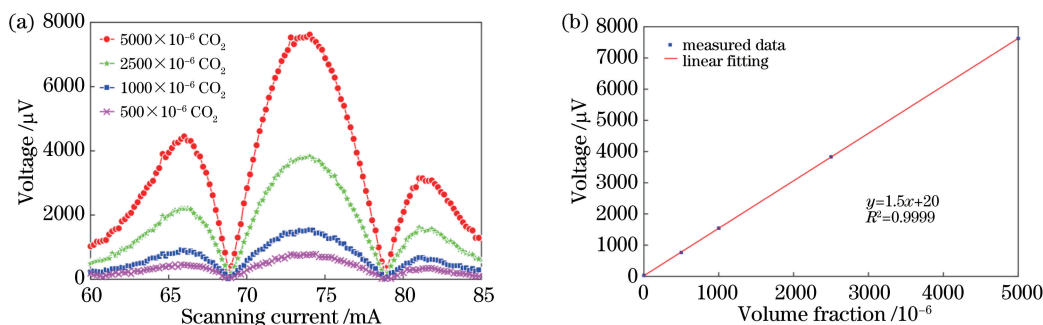


图 5 系统对 CO₂ 体积分数不同的 CO₂/N₂ 混合气体产生二次谐波响应。(a) CO₂ 体积分数不同的 CO₂/N₂ 气体吸收产生的光声信号的二次谐波;(b)二次谐波幅值与 CO₂ 气体浓度的关系

Fig. 5 Responses of this system to 2f signals generated by CO₂/N₂ gas mixtures with different CO₂ volume fractions. (a) 2f signals generated by CO₂/N₂ gas mixtures with different CO₂ volume fractions; (b) peak values of the 2f signals as a function of CO₂ volume fractions

4.3 干扰测试与分析

体积分数为 5000×10⁻⁶ 的 CO₂ 对体积分数为 50×10⁻⁶ 的 H₂S 的干扰吸收谱如图 6(a)所示,可以看出,体积分数为 5000×10⁻⁶ 的 CO₂ 与体积分数为 50×10⁻⁶ 的 H₂S 的吸收强度相当,表明高浓度 CO₂ 会对低浓度 H₂S 吸收产生较大干扰。考虑到 CO₂ 弛豫产生的影响,这一比例会偏低,但仍处于一个不容忽视的干扰水平。为了定量探究干扰水平,将 H₂S 体积分数为 50×10⁻⁶ 的 H₂S/N₂ 混合气体通入光声池内,调整激光器的偏置电流使激光器的输出波长锁定在 1569.91 nm(对应 H₂S 气体

分子的吸收线),设定锁相积分时间为 1 s,记录此时的锁相输出值,如图 6(b)所示。所得锁相输出结果约为 1800 μV,对应图 4 中的二次谐波峰值。保持激光器输出波长和锁相参数不变,向光声池中通入 CO₂ 体积分数为 5000×10⁻⁶ 的 CO₂/N₂ 混合气体,记录此时的锁相输出值,如图 6(b)中所示。体积分数为 5000×10⁻⁶ 的 CO₂ 产生的干扰信号幅值为 550 μV,对应的响应度约为 0.11 V。将其代入图 4(b)中的拟合公式,可得到体积分数为 5000×10⁻⁶ 的 CO₂ 气体对 H₂S 气体检测产生的干扰约为 14.7×10⁻⁶。

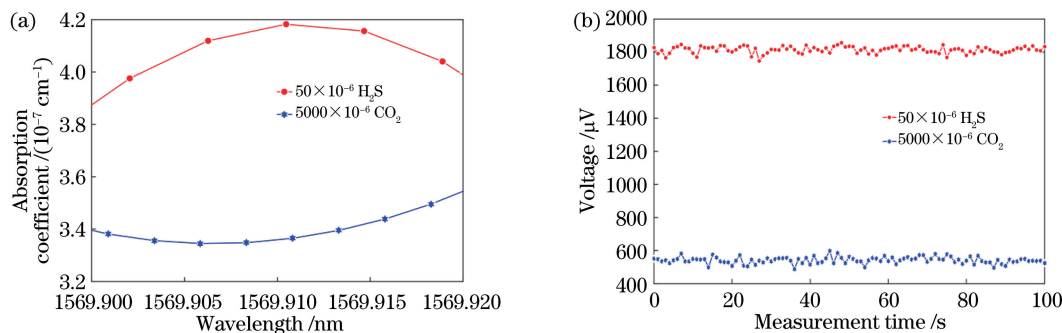


图 6 CO₂ 对 H₂S 吸收产生的干扰。(a)干扰吸收谱;(b) H₂S 响应以及高浓度 CO₂ 干扰的长期检测
Fig. 6 Interference of CO₂ on H₂S absorption. (a) Interference absorption spectrum; (b) long-term detection of H₂S response and high-concentration CO₂ interference

CO₂ 和 H₂S 修正浓度的计算公式可以表示为

$$\begin{cases} C_{\text{H}_2\text{S}} = V_{\text{H}_2\text{S}} - C_{\text{CO}_2} \cdot \eta_{\text{CO}_2} \\ C_{\text{CO}_2} = V_{\text{CO}_2} - C_{\text{H}_2\text{S}} \cdot \eta_{\text{H}_2\text{S}} \end{cases}, \quad (8)$$

式中: $C_{\text{H}_2\text{S}}$ 为修正后 H₂S 的体积分数; $V_{\text{H}_2\text{S}}$ 为修正前 H₂S 的体积分数; C_{CO_2} 为修正后 CO₂ 的体积分数; V_{CO_2} 为修正前 CO₂ 的体积分数; η_{CO_2} 为 CO₂ 对 H₂S 检测产生的影响, 实验中测得此值为 0.11 V/35.9 V \approx 1/326.3; $\eta_{\text{H}_2\text{S}}$ 为 H₂S 对 CO₂ 检测产生的影响, 可以忽略不计, 可以认为 $C_{\text{CO}_2} \approx V_{\text{CO}_2}$ 。

将 H₂S 体积分数为 50×10^{-6} 的 H₂S/N₂ 混合

气体与 CO₂ 体积分数为 5000×10^{-6} 的 CO₂/N₂ 混合气体等比例混合后通入光声池, 得到 H₂S 体积分数为 25×10^{-6} 、CO₂ 体积分数为 2500×10^{-6} 的 H₂S/CO₂/N₂ 混合气体。首先, 将激光器波长固定在 1569.75 nm, 因为低浓度 H₂S 对高浓度 CO₂ 检测的影响很弱, 可以忽略不计, 因此首先测量 CO₂ 的浓度值。之后, 将激光器波长固定在 1569.91 nm 检测 H₂S 信号, 考虑到 CO₂ 的干扰水平约为 0.11 V, 利用 (8) 式的算法进行修正。总共测量 6 组, 所得结果如表 1 中的 1~6 测量组所示。

表 1 混合气体测量及修正结果

Table 1 Mixed gas measurement and correction results

Measurement group	Measured volume	Measured volume	Corrected volume	Deviation	Deviation after correction / %
	fraction of CO ₂ /10 ⁻⁶	fraction of H ₂ S/10 ⁻⁶	fraction of H ₂ S/10 ⁻⁶	before correction / %	
1	2528.3	32.6	25.4	30.4	1.6
2	2472.4	33.1	26.1	32.4	4.4
3	2488.9	32.1	25.1	28.4	0.4
4	2515.2	31.4	24.3	25.6	2.8
5	2473.6	32.2	25.2	28.8	0.8
6	2532.1	33.0	25.8	32.0	3.2
7	1016.9	42.6	39.5	6.5	1.3
8	1012.3	43.3	40.2	8.3	0.5
9	979.6	42.9	39.9	7.3	0.3
10	1005.6	43.6	40.5	9.0	1.3
11	982.3	43.9	40.9	9.8	2.3
12	994.1	42.2	39.2	5.5	2.0
13	416.9	5.8	4.5	16.0	10.0
14	427.3	6.6	5.3	32.0	6.0
15	465.8	7.1	5.7	42.0	14.0
16	452.9	7.3	5.9	46.0	18.0
17	477.3	5.8	4.3	16.0	14.0
18	433.6	6.4	5.1	28.0	2.0

从表 1 中可以看出, 若不作修正, 所测浓度的偏差值很大, 相较于准确值 25×10^{-6} 的偏差在 30% 左右, 而经过修正之后的浓度值偏差水平保持在 -5%~5% 以内。

将 H₂S 体积分数为 50×10^{-6} 的 H₂S/N₂ 混合气体与 CO₂ 体积分数为 5000×10^{-6} 的 CO₂/N₂ 混合气体按 4:1 的体积比混合后通入光声池, 得到 H₂S 体积分数为 40×10^{-6} 、CO₂ 体积分数为 1000×10^{-6} 的 H₂S/CO₂/N₂ 混合气体, 测量结果如表 1 中的 7~12 测量组所示, 可见, 修正后的 H₂S 的检测依然保持良好的准确度。

将 H₂S 体积分数为 50×10^{-6} 的 H₂S/N₂ 混合气体与 CO₂ 体积分数为 500×10^{-6} 的 CO₂/N₂ 混

合气体以 1:9 的体积比混合后通入光声池, 得到 H₂S 体积分数为 5×10^{-6} 、CO₂ 体积分数为 450×10^{-6} 的 H₂S/CO₂/N₂ 混合气体, 测量结果如表 1 中的 13~18 测量组所示。

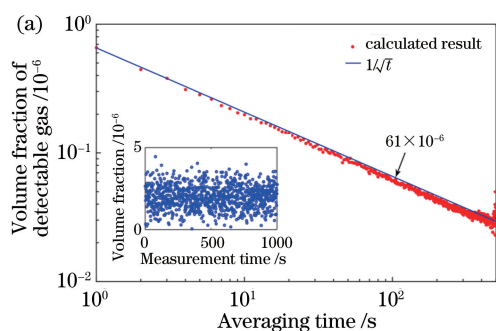
根据 (8) 式, η_{CO_2} 的值约为 1/326.3, 因此修正后的 H₂S 检测偏差 $\delta C_{\text{H}_2\text{S}}$ 可以表示为

$$\delta C_{\text{H}_2\text{S}} = \delta V_{\text{H}_2\text{S}} + \delta C_{\text{CO}_2} / 106471.7. \quad (9)$$

4.4 气体检测极限测试

为了研究该系统对 H₂S 和 CO₂ 的检测极限, 进行了气体检测极限测试。首先向光声池内通入空气, 将激光器输出波长锁定在 1569.91 nm, 测量此时的输出值, 积分时间设置为 1 s, 记录 1000 s。采用 Allan 方差对所得数据进行分析^[21-24], 所得结果

如图 7(a)所示。当积分时间为 1 s 时, H_2S 的检测极限为 656.3×10^{-9} ; H_2S 在 1569.91 nm 处的吸收系数为 $8.37 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$, 最小可检测吸收系数为 $5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 。此外, 激光器的输出功率被设置为 500 mW。当锁相积分时间为 1 s 时, 等效噪声带宽为 0.25 Hz。这样, 可以计算得到系统对 H_2S 检测的归一化噪声等效吸收 (NNEA) 系数为 $5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。当积分时间为 100 s 时,



该系统对 H_2S 的检测极限为 61×10^{-9} 。

同样, 将激光器输出波长锁定在 1569.75 nm, 测量此时的输出值, 积分时间设置为 1 s, 记录 1000 s。采用 Allan 方差对所得数据进行分析, 所得结果如图 7(b)所示。当积分时间为 1 s 时, 该系统对 CO_2 的检测极限为 25.2×10^{-6} ; 当积分时间为 100 s 时, 该系统对于 CO_2 的检测极限为 2.6×10^{-6} 。

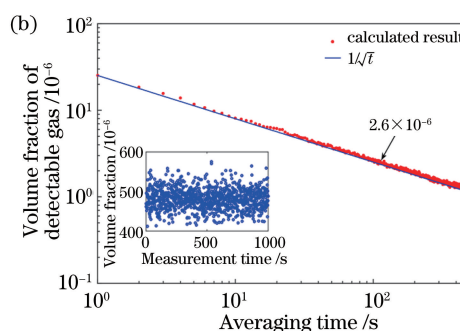


图 7 H_2S 与 CO_2 的 Allan 方差分析结果。(a)空气背景下 H_2S 测量的 Allan 方差分析结果, 内插图为长时间测量的等效浓度; (b) 空气背景下 CO_2 测量的 Allan 方差分析结果, 内插图为长时间测量的等效浓度

Fig. 7 Allan analysis results of H_2S and CO_2 . (a) Allan deviation analysis to H_2S when the photoacoustic cell is full of air, inset is long term equivalent H_2S concentration; (b) Allan deviation analysis to CO_2 when the photoacoustic cell is full of air, inset is long term equivalent CO_2 concentration

5 结 论

本文设计了一种基于光纤放大增强型光声光谱的 H_2S 与 CO_2 检测系统, 使用单个 DFB 激光器实现了对 H_2S 与 CO_2 的同时高精度检测。在 1569.75 nm 处, 系统对 CO_2 的检测响应度为 1.5 V; 在 1569.91 nm 处, 系统对 H_2S 的检测响应度为 35.9 V, CO_2 的干扰响应度为 0.11 V。利用测得的 CO_2 浓度对检测到的 H_2S 浓度进行修正, 修正后的结果相较于真实值的偏差保持在 $-5\% \sim 5\%$ 以内, 实现了对 H_2S 浓度的修正与高精度检测。该系统在测量气体时表现出了良好的稳定性。Allan 方差分析结果表明, 当积分时间为 1 s 时, 该系统对 H_2S 和 CO_2 的检测极限分别为 656.3×10^{-9} 和 25.2×10^{-6} ; 当积分时间为 100 s 时, 该系统对 H_2S 和 CO_2 的检测极限分别达到了 61×10^{-9} 和 2.6×10^{-6} 。计算得到的对 H_2S 检测的归一化噪声等效吸收系数为 $5.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。这些实验结果表明, 该系统在气体检测领域具有较高的精度和良好的稳定性, 有望应用于环境监测和气体绝缘设备的在线监测等领域。

参 考 文 献

- [1] Pandey S K, Kim K H, Tang K T. A review of sensor-based methods for monitoring hydrogen sulfide[J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2012, 32: 87-99.
- [2] Tang J, Rao X J, Zeng F P, et al. Influence mechanisms of trace H_2O on the generating process of SF_6 spark discharge decomposition components [J]. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 2017, 37(1): 325-340.
- [3] Tang N, Qiao S Y, Li L, et al. Validity of HF and H_2S as target gases of insulation monitoring in gas insulated switchgear [J]. *Transactions of China Electrotechnical Society*, 2017, 32(19): 202-211. 唐念, 乔胜亚, 李丽, 等. HF 和 H_2S 作为气体绝缘组合电器绝缘缺陷诊断特征气体的有效性[J]. *电工技术学报*, 2017, 32(19): 202-211.
- [4] Chen K, Zhang B, Guo M, et al. All-optical photoacoustic multigas analyzer using digital fiber-optic acoustic detector [J]. *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement*, 2020, 69(10): 8486-8493.
- [5] Chen K, Liu S, Zhang B, et al. Highly sensitive photoacoustic multi-gas analyzer combined with mid-infrared broadband source and near-infrared laser[J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 124:

- 105844.
- [6] Zhou D P, Liu C Y, Zeng J, et al. The analysis of SF₆ gas chromatography equipment on the spot application and studies[J]. Journal of Electric Power, 2009, 24(5): 412-415.
周东平, 刘春意, 曾军, 等. SF₆ 设备气相色谱分析在现场的应用研究[J]. 电力学报, 2009, 24(5): 412-415.
- [7] Yu Y J, Sanchez N P, Griffin R J, et al. CW EC-QCL-based sensor for simultaneous detection of H₂O, HDO, N₂O and CH₄ using multi-pass absorption spectroscopy[J]. Optics Express, 2016, 24(10): 10391-10401.
- [8] Wang Z L, Chang J, Yu H S, et al. Multi-component and multi-point trace gas sensing in wavelength modulation spectroscopy based on wavelength stabilization[J]. Photonic Sensors, 2019, 9(4): 376-387.
- [9] Yu Z X, Xu J J. Feasibility study on application of TDLAS technology to detection of H₂S in SF₆ discharge decomposition products[J]. High Voltage Apparatus, 2014, 50(1): 42-46.
余志祥, 续晋江. TDLAS 技术用于 SF₆ 放电分解物 H₂S 检测的可行性研究[J]. 高压电器, 2014, 50(1): 42-46.
- [10] Liu X, Zhang T, Zhang G, et al. Carbon monoxide detection based on photoacoustic spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0111002.
刘新, 张婷, 张刚, 等. 基于光声光谱技术的 CO 气体探测[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0111002.
- [11] Chen K, Yuan S, Gong Z F, et al. Ultra-high sensitive photoacoustic spectrometer for trace gas detection based on fiber-optic acoustic sensors[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(3): 0328015.
陈珂, 袁帅, 宫振峰, 等. 基于光纤声波传感的超高灵敏度光声光谱微量气体检测[J]. 光学学报, 2018, 38(3): 0328015.
- [12] Chen Y, Gao G Z, Cai T D. Detection technique of ethylene based on photoacoustic spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(5): 0511001.
陈颖, 高光珍, 蔡廷栋. 基于光声光谱的乙烯探测技术[J]. 中国激光, 2017, 44(5): 0511001.
- [13] Jin G, Bai S E, Xia L H, et al. Photoacoustic study on spectral absorption of optical films[J]. Acta Optica Sinica, 1988, 8(7): 643-647.
靳刚, 白双萼, 夏陆华, 等. 光声光谱法研究光学薄膜的吸收特性[J]. 光学学报, 1988, 8(7): 643-647.
- [14] Wang Q, Xu K, Yao C Y, et al. Recent advances of power-enhanced photoacoustic spectroscopy for gas sensing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911008.
王强, 许可, 姚晨雨, 等. 功率增强型光声光谱气体传感技术的研究进展[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911008.
- [15] Ma F X, Tian Y, Chen K, et al. Technique for detection of dissolved gas in oil based on miniature photoacoustic sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(7): 0730003.
马凤翔, 田宇, 陈珂, 等. 基于微型光声传感器的油中溶解气体检测技术[J]. 光学学报, 2020, 40(7): 0730003.
- [16] Xie Z H, Chen G X, Li T J, et al. EDFA gain flattening equalizer based on long period fiber gratings[J]. Chinese Journal of Lasers, 2001, 28(6): 553-555.
谢增华, 陈根祥, 李唐军, 等. 运用长周期光纤光栅实现 EDFA 的增益平坦化[J]. 中国激光, 2001, 28(6): 553-555.
- [17] Chen K, Gong Z F, Yu Q X. Fiber-amplifier-enhanced resonant photoacoustic sensor for sub-ppb level acetylene detection[J]. Sensors and Actuators A, 2018, 274: 184-188.
- [18] 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.
- [19] Arndt R. Analytical line shapes for lorentzian signals broadened by modulation[J]. Journal of Applied Physics, 1965, 36(8): 2522-2524.
- [20] Rothman L S. The evolution and impact of the HITRAN molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2010, 111(11): 1565-1567.
- [21] Wu H, Dong L, Zheng H, et al. Beat frequency quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for fast and calibration-free continuous trace-gas monitoring[J]. Nature Communications, 2017, 8: 15331.
- [22] Chen K, Yu Z H, Gong Z F, et al. Lock-in white-light-interferometry-based all-optical photoacoustic spectrometer[J]. Optics Letters, 2018, 43(20): 5038-5041.
- [23] Zhang L L, Liu J X, Zhu Z Z, et al. Detection of trace sulfur dioxide gas using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(21): 213001.
张蕾蕾, 刘家祥, 朱之贞, 等. 基于石英增强光声光谱的 H₂S 痕量气体检测研究[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(21): 213001.
- [24] Zhang B, Chen K, Chen Y W, et al. High-sensitivity photoacoustic gas detector by employing multi-pass cell and fiber-optic microphone[J]. Optics Express, 2020, 28(5): 6618-6630.