

利用 LED 探测甲烷气体浓度的实验研究*

孙晓峰 康智慧 姜 云 高锦岳**

(吉林大学物理学院, 长春 130023)

摘 要 报导了一个利用 LED 作光源探测甲烷浓度的差分探测系统, 分析了系统中各光学元件的作用, 给出甲烷浓度的计算方法及实验结果. 选用甲烷在 1.65 μm 附近 $2\nu_3$ 谱带中的 R 支作为探测对象. 利用法布里-珀罗标准具的透过率曲线与甲烷吸收线相互匹配的方法滤掉无用光, 并通过压电陶瓷改变标准具的腔长, 从而实现了差分吸收探测, 进一步提高了测量灵敏度, 取得了较好的结果.

关键词 甲烷; 发光二极管; 法布里-珀罗标准具

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A

0 引言

随着世界各国大力发展石油-天然气工业以及煤炭工业, 与甲烷泄漏相关事故也日益增加. 这使得探测甲烷和燃油在工业区和居民区的管道中泄漏以及甲烷气体在矿井中的积累成为我们所面临的一个重要问题. 传统的甲烷检测器多以气相色谱法和电化学方法为主, 不仅检测周期长, 探测的范围也比较小. Moore 于 1965 年首先提出了利用激光吸收的方法测量甲烷浓度的概念^[1]. 此后, 人们尝试用不同的方法测量甲烷的浓度^[2~7], 其中以半导体激光器为光源的探测系统^[5~7]以其波长可调谐, 结构紧凑而得到人们的青睐. 以激光器为光源的探测系统其灵敏度可达 ppm 量级, 但其成本也非常昂贵. LED 是一种廉价的宽带光源, Dakin 和 Jin 等人分别利用 LED 作为光源设计了甲烷探测系统, 并分别取得了 0.25% 和 0.01% 的灵敏度^[8,9]. 本文介绍一种利用 LED 为光源的甲烷探测系统, 它不同于 Dakin 和 Jin 等人的系统, 实验中没有使用光纤作为光的传输途径, 而探讨开路的情况下用 LED 作为光源的探测能力.

1 原理

虽然甲烷在 3.3 μm 和 7.7 μm 附近有两条较强的振动带 ν_3 和 ν_4 , 但目前还没有一种半导体激光器, 其波长能达到 3.3 μm . 在 3.3 μm 以下最强的吸收带是位于 1.65 μm 附近的 $2\nu_3$ 带(图 1). 实验中我们利用的是 $2\nu_3$ 带的 R 支, 而 R 支又包含很多条吸收线 $[g_i(\nu, \nu_i), i=1, 2, \dots, N]$, 其中 ν_i 是第 i 条吸收线的中心波数. 本实验中所采用的 LED 中心

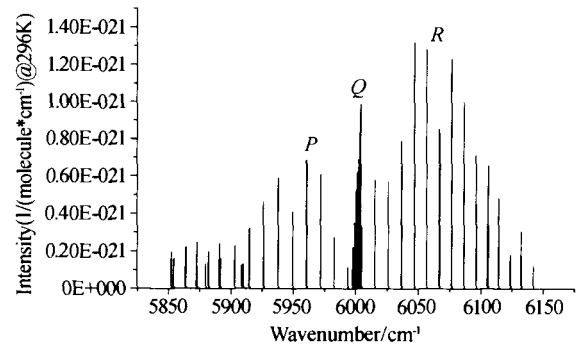


图 1 甲烷的 $2\nu_3$ 带
Fig. 1 $2\nu_3$ band of CH_4

波长为 1.65 μm , 发光光谱在 1.4~1.8 μm 的范围内, 对应的半宽度为 150 nm. 如果让 LED 发出的光经过甲烷气体的吸收后, 直接由光电二极管(PD)探测接收, 那么 PD 能探测到的信号的变化是非常小的, 因为甲烷在 $2\nu_3$ 带的半宽度只有十几个纳米, 相对于 LED 150 nm 的半宽度来说是很小的. 为了提高测量精度, 主要采用了两种方法. 一是在光路中加滤光片, 缩小光谱范围, 使 LED 的光谱宽度与甲烷吸收带的宽度大致相等, 将没有用于吸收的光滤掉. 二是利用法布里-珀罗标准具(以下简称 F-P). 我们知道, F-P 具有滤光作用, 其光谱透过率 τ 可用公式

$$\tau = \frac{1}{1 + F \sin^2(2\pi n l \nu / c)} \quad (1)$$

表达, 其中 $F = 4R_m / (1 - R_m)^2$, R_m 是 F-P 镜片内表面的反射率, n 是空气的折射率, l 是腔长, c 是光速. 通过选择合适的反射率和腔长, 可以使 F-P 的透过峰与甲烷的吸收线较好的匹配在一起(图 2), 从而进一步减小了无用光的影响, 提高了测量精度.

假设从 LED 发出的光, 其光谱分布可用 $i_0(\nu)$ 来表示, 当它经过气体池之后, 出射光的光谱分布 $i(\nu)$ 可用式表达

$$i(\nu) = i_0(\nu) - \sum_i i_i(\nu) \quad (2)$$

*国家自然科学基金(10334010)资助项目

** Tel: 0431-5650478 Email: jygao@mail.jlu.edu.cn

收稿日期: 2004-06-17

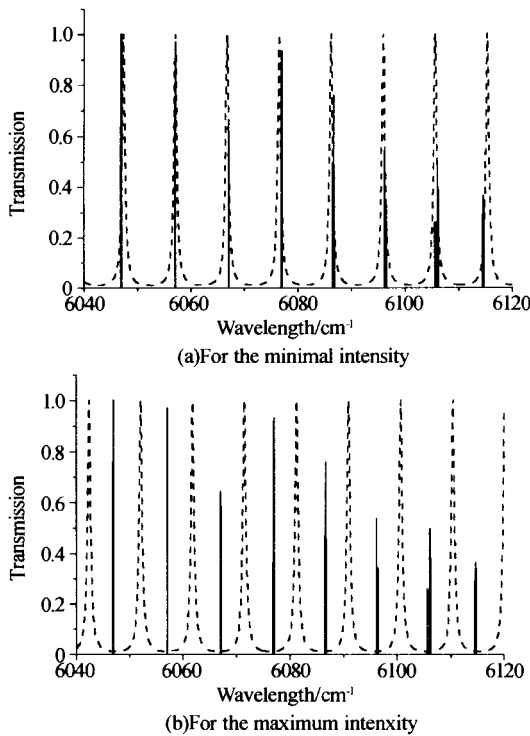


图2 甲烷的 F-P 透过峰和吸收曲线
Fig.2 The F-P transmission curve and the methane absorption lines

在对整个透光范围积分之后,式(2)变为

$$I = I_0 - \sum_i I_i \quad (3)$$

其中 I 是出射光强, I_0 是 LED 的光强, $\sum_i I_i$ 是由于甲烷气体的吸收而引起的光强减小. I_i 与 I_0 的关系可以通过 Beer-Lambert 定律求得, 最终推导得 $I_i = CI_0 k_i$, C 是甲烷气体的百分比浓度, k_i 是一个常数, 与吸收线的强度, 吸收路程长度等有关. 根据式(3), 可以把出射光强 I 看成是两部分光源的光强之和. 从这个观点出发, I_0 是 LED 光源的光强, $-\sum_i I_i$ 则是一系列“负光源”的光强, “负光源”的光谱分布即是甲烷吸收线的线型 $g_i(\nu, \nu_i)$.

当 LED 光源发出的光经过 F-P 时, 由于 LED 的光谱范围相对 F-P 的自由光谱范围来说非常宽, 所以 F-P 对 LED 光源的作用仅仅是使其光强减小为原来的 $I_0(1-R_m)/(1+R_m)^{[9]}$. 而“负光源”的光谱半宽度即是甲烷吸收线的半宽度, 可以选择适当的反射率 R_m , 使 F-P 透过率曲线的半宽度远大于甲烷吸收线的半宽度, 这样, 当“负光源”发出的光经过 F-P 后, 其光强要乘以相应波长处 F-P 的透过率. 即 $\sum_i I_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d)]$. 综合上述考虑, 从 F-P 出射光的光强, 即光电二极管接收到的光强为

$$I = I_0(1-R_m)/(1+R_m) - \sum_i I_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d)] \quad (4)$$

式中 $\sum_i I_i$ 与甲烷浓度 C 成正比, 可用作计算甲烷浓

度的依据.

下面分析式(4)的特点, 可以作出 $1/[1+F\sin^2(2\pi\nu d/c)]$ 随 ν 变化的透过率曲线, 这时如果改变参数 d 的值, 透过率曲线就会在频谱上平移. 当 d 的改变量 $\Delta d = \lambda/2$ (λ 是光源的中心波长) 时, 透过率曲线刚好移动一个自由光谱区的距离, 所以函数 $CI_0 \sum_i k_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d)]$ 是一个以 d 为自变量的周期函数, 图3是上式的实测曲线. 其中大峰旁边的一些小的波动是由于甲烷在 $2\nu_3$ 带的吸收线并不是严格的等间距分布而造成的. 即是说, 当

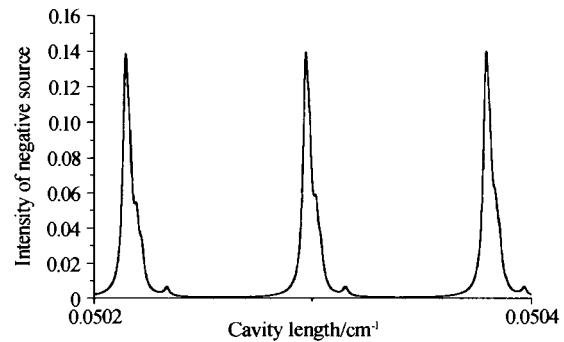


图3 $CI_0 \sum_i k_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d)]$ 测量曲线

Fig.3 Measured curve of $CI_0 \sum_i k_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d)]$

F-P 的腔长发生改变的时候, 在探测器上接收到的光强是周期变化的. 假设当腔长为 $d=d_1$ 时, 得到光强的最小值 I_{\min}

$$I_{\min} = I_0(1-R_m)/(1+R_m) - CI_0 \sum_i k_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d_1)] \quad (5)$$

当腔长为 $d=d_2$ 时, 得到光强的最大值 I_{\max}

$$I_{\max} = I_0(1-R_m)/(1+R_m) - CI_0 \sum_i k_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d_2)] \quad (6)$$

将式(5)与式(6)相除, 整理之后得到浓度 C 的表达式

$$C = \left\{ \left[\left(1 - \frac{I_{\min}}{I_{\max}} \right) \frac{1-R_m}{1+R_m} \right] / \left\{ \sum_i k_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d_1)] - \frac{I_{\min}}{I_{\max}} \sum_i k_i/[1+F\sin^2(2\pi\nu_i d_2)] \right\} \right\} \quad (7)$$

式中除 I_{\min} 与 I_{\max} 外, 其他参数都是已知的, 所以, 只要测得 I_{\min} 与 I_{\max} , 就可以计算出甲烷的百分比浓度.

2 实验

实验中选择的是甲烷在 $1.65 \mu\text{m}$ 附近的一系列吸收线, 对应 $2\nu_3$ 带的 R 支, 这些线的频率分布可以用公式 $\nu_i = \nu_0 \pm i\delta\nu$ 近似的表达, 其中 $\nu_0 = 6087 \text{ cm}^{-1}$, $\delta\nu = 9.6 \text{ cm}^{-1}$. 但这些吸收线并不是严格的等间距分布, 设这种间距分布不均匀的最大值为 $\Delta\nu_{\max}$, $\Delta\nu_{\max} = |\nu_i - \nu_{i-1} - \delta\nu|$. 可以根据以上两点来确定所需的 F-P 的参数. F-P 的自由光谱区 (FSR) 可以

表达为 $FSR=1/2nd$, 为了使 F-P 透过率曲线与甲烷的吸收线匹配, 令 $FSR=9.6 \text{ cm}^{-1}$, 从而确定 $d \approx 520 \text{ }\mu\text{m}$, 我们进一步选择镜片的反射率 R_m , 使 $F \ll 1/\sin^2(2\pi\Delta\nu_{\max}d)^{[9]}$, 这就意味着 F-P 透过率曲线的锐度足够低, 在甲烷吸收线间距存在有小差异的情况下, 仍可以使 F-P 透过率曲线与甲烷的吸收线匹配。

实验中用如图 4 所示的探测系统. 从 LED 发出的光发散角为 60° , 经过斩波器斩波, 形成调制信号, 经透镜组后会聚成平行光进入气体池, 气体池里面充的是一个大气压下甲烷与空气的混合气体. 从气体池出来的光经过 F-P, 再由透镜会聚入射到光电二极管上, 整个光路的长度大约为 1 m. 探测系统主要由压电陶瓷电源, 斩波器, 示波器及锁相放大器构成. F-P 的一个镜片粘在压电陶瓷上, 通过调节加在压电陶瓷上电压的大小, 可以控制 F-P 的腔长, 进而使 F-P 的透过率曲线发生移动. 信号的背景噪声与锁相放大器的时间常数有关. 实验中测了 6 组数据, 甲烷与空气的体积百分比分别为 10%, 5.7%, 2.1%, 1.2%, 0.6%. 根据所测得的 I_{\min} 和 I_{\max} 值, 可以由式 (7) 作出甲烷浓度 C 与 I_{\min}/I_{\max} 的关系图, 如图 5, 实验的误差大约为 0.1% 体积百分比. 表 1 为理论计算值与实验值之间的比较.

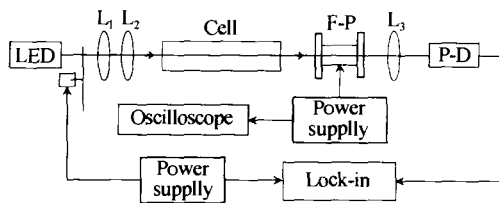


图 4 实验装置

Fig. 4 Experimental setup

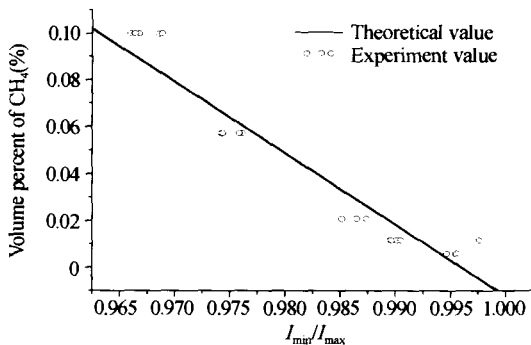
图 5 甲烷浓度与 I_{\min}/I_{\max} 的关系曲线Fig. 5 Methane concentration versus I_{\min}/I_{\max}

表 1 理论计算值与实验值之间的比较

| U 型计读数 | 10.0% | 5.7% | 2.1% | 1.2% | 0.5% |
|--------|-------|------|------|------|------|
| 理论计算值 | 9.2% | 6.0% | 2.6% | 1.5% | 0.4% |

3 结论

本文报导了利用 LED 作为光源的差分探测系统及实验结果. 用 LED 作为光源降低了探测系统的成本, F-P 的使用则提高了探测灵敏度. 实验结果为该系统的实用化作出前期的准备.

感谢吉林大学创新基金对本项目的大力支持.

参考文献

- Moore C B. Gas-laser frequency selection by molecular absorption. *Appl Opt*, 1965, **4**: 252~253
- Grant W B. He-Ne and CW CO₂ laser long-path systems for gas detection. *Appl Opt*, 1986, **25**: 709~719
- Karapuzikov A I, Ptashnik I V, Sherstov I V, et al. Modeling of helicopter-borne tunable TEA CO₂ DIAL system employment for detection of methane and ammonia leakages. *Infrared Physics and Technology*, 2000, **41**(2): 87~96
- Giorgio G, Elisa C, Daniele B, et al. Fabry-perot interferometer for atmospheric HCl and CH₄ remote sensing. *Proceedings of SPIE*, 2002, **4485**: 107~116
- Cassidy D T. Trace gas detection using 1.3 μm InGaAsP diode laser transmitter modules. *Appl Opt*, 1988, **27**: 610~614
- Takaya I, Hideo T, Kiyoshi K. Portable remote methane sensor using a tunable diode laser. *Measurement Science and Technology*, 2000, **11**(6): 594~602
- Zéninari V, Parvitte B, Courtois D, et al. Methane detection on the sub-ppm level with a near-infrared diode laser photoacoustic sensor. *Infrared Physics and Technology*, 2003, **44**(4): 253~261
- Dakin J P, Wade C A. A novel optical fibre methane sensor. *Proc Fibre Optics' 87, London, England*, 1987. 254~260
- Jin W, Stewart G, Culshaw B. Absorption measurement of methane gas with a broadband light source and interferometric signal processing. *Opt Letters*, 1993, **18**: 1364~1366

Experimental Investigation on Gas Concentration Measurement of Methane by LED

Sun Xiaofeng, Kang Zhihui, Jiang Yun, Gao Tinyue

Institute of Physics, Jilin University, Changchun 130023

Received date: 2004-06-17

Abstract In this paper, a differential measurement system of methane concentration by using LED as the light source is reported. The functions of each optical element in the system are carefully analyzed, and the calculation method and the experimental results of methane concentration are given. The R branch in $2\nu_3$ spectral band are selected as the working spectral lines. A Fabry-Perot interferometer is used, and the transmission curve of the interferometer matches the absorption peaks of the methane at the working spectral lines. So that the useless light from the light source can be filtered out. The cavity length F-P interferometer is modulated by PZT, and the differential absorption measurement is realized. In this way, the measurement sensitivity is enhanced and a good result has been achieved.

Keywords Methane; LED; Fabry-Perot interferometer



Sun Xiaofeng was born in 1978 in Jilin Province, China. Now, he is a graduate student for Master Degree at Jilin University. His current research interest is optical sensing.