

文章编号:1004-4213(2011)02-0255-4

光学式低浓度甲烷气体传感器的研究

王琢^{1,2}, 曹家年¹, 张可可¹, 冯琳琳¹

(1 哈尔滨工程大学 信息与通信工程学院, 哈尔滨 150001)

(2 东北林业大学 机电工程学院, 哈尔滨 150040)

摘 要:针对 0.5%VOL 以下的低浓度甲烷气体,设计了一种基于近红外可调谐半导体激光吸收光谱的光学式甲烷气体传感器. 调谐激光器扫描甲烷气体位于 1 653.72 nm 处的吸收谱线,采用一次谐波“峰-平比”对气体浓度进行测量. 该方案能够有效地消除激光器光强波动和其它同类光功率波动所带来的影响,通过标定后的测试实验表明传感器测量准确度可达 0.02%VOL.

关键词:光学; 甲烷; 传感器; 光谱吸收

中图分类号:TP394.1; TH691.9

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20114002.0255

0 引言

甲烷是一种易燃易爆气体,在大气中爆炸下限为 5.0%VOL,上限为 15.0%VOL,它是煤矿瓦斯、沼气、天然气和多种液体燃料的主要成分,及时、准确地探测甲烷气体浓度并由此发现产生源、泄漏源对于工矿安全运行具有十分重要的意义^[1-2]. 目前甲烷气体传感器的主要类型有催化型、热导型、光谱吸收型. 市场上所销售的各种类型甲烷气体传感器检测范围基本都在 0~5%VOL,例如:美国英思科 MX6 复合气体检测仪,测量范围 0~5%VOL,分辨率 0.1%VOL;法国奥德姆 EX2000 可燃气体检测仪,测量范围:0~5%VOL,准确度 0.05%VOL;英国 Dynament 红外传感器,测量范围:0~5%VOL. 低浓度(0~0.5%VOL)甲烷气体传感器类型较少、准确度偏低,因此对于低浓度甲烷气体检测的研究具有很大的市场前景.

可调谐半导体激光吸收光谱(Tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)谐波检测技术在气体检测领域,尤其是低浓度气体检测当中得到了广泛的应用^[3-6]. 本文通过对传统 TDLAS 谐波检测技术的分析,提出了在原有正弦波调谐的基础之上,通过引入三角波的二次调谐,实现将原直流谐波幅度信号变为交变信号的二次调谐法. 同时在理论分析的基础之上,采用二次调谐法设计了传感器系统,通过对交变信号的处理实现了对低浓度甲烷气体的检测.

1 TDLAS 谐波检测基本原理

根据量子力学的基本原理,气体分子只能吸收那些能量正好等于它的某两个能级能量之差的光子($\nu = \Delta E/h$),不同分子结构的气体会因其不同能级而吸收不同频率的光子,所以通过测量气体分子的吸收光谱,即可测量其浓度. 甲烷(CH₄)分子是一个球陀螺分子,键长为 109.3 pm. CH₄ 共有 9 个基频振动模态,但只有前 4 个是独立的,及 ν_1 、 ν_2 、 ν_3 和 ν_4 ,而且其中只有两个(ν_3 和 ν_4)是红外辐射活性的,另外,这两个模态均是三重兼并的. 由 HITRAN2004 分子光谱数据集可知,CH₄ 的吸收谱线条数为 251 440 条,当激光器所发出的光波长覆盖气体吸收线时,将会产生光谱吸收^[7-8].

一束光强为 $P_i(\lambda)$ 的探测光通过待测气体,被待测气体分子吸收后,透射光强为 $P_o(\lambda)$,根据 Lambert-Beer 定律:

$$P_o(\lambda) = P_i(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)CL] \quad (1)$$

式中: L 为光程,即光通过待测气体的长度; C 为待测气体的体积浓度; $\alpha(\lambda)$ 为气体在波长为 λ 处的吸收系数. 通过光强吸收前后变化,便可以反映气体的浓度. 但是,对于低浓度气体不能够直接通过光强吸收前后的变化来进行测量,主要原因是:1)光源输出光强波动的影响. 光源输出光强并不是稳定的,而是在一定范围内存在波动的情况,如果直接利用光强变化检测,对于低浓度气体引起的吸收是无法判断的;2)光传输链路损耗波动的影响. 在全部的光传输链路当中,其损耗是不稳定的,损耗波动引起的光强

第一作者:王琢(1979—),男,博士,主要研究方向为红外激光技术与光纤传感器. Email:wangzhuo@nefu.edu.cn

收稿日期:2010-08-10;修回日期:2010-09-25

波动同样也会对低浓度气体的测量造成影响^[9-11].

而采用 TDLAS 谐波检测技术可以有效地解决光强波动带来的影响. 在标准大气压下, 可以用洛仑兹吸收线型来描述气体的吸收光谱, 气体在单根吸收谱线处的洛仑兹吸收线形表示为

$$\alpha(\lambda) = \frac{\alpha_0}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\gamma}\right)^2} \quad (2)$$

式中: α_0 为气体在吸收峰中心处的吸收系数; γ 为吸收线半宽度; λ_0 为气体吸收中心谱线; 其中吸收系数 $\alpha_0 = \frac{N_0 S}{\pi \gamma}$, 式中: $N_0 = 2.6875 \times 10^{19}$ 是在标准大气压下, 25 °C 时单位体积内的气体的分子数; S 是分子吸收线强度.

根据甲烷在 $\lambda_0 = 1653.72$ nm 处的吸收情况, 当 S 为 1.32×10^{-21} cm · mol⁻¹, $\gamma = 0.05$ cm⁻¹ 时, 可以计算出在此处的 $\alpha_0 = 0.2258$ cm⁻¹. 由于在近红外波段, 甲烷气体的吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 很小, 当气体浓度 C 很小且吸收路径 L 很短的情况下, 可以认为 $\alpha(\lambda)CL \ll 1$, 式(1)可写为

$$P_o(\lambda) = P_i(\lambda) [1 - \alpha(\lambda)CL] \quad (3)$$

设置激光器驱动电流静态工作点为 I_0 , 此时激光器输出波长为 λ_0 . 在静态工作点附近, 随注入电流的变化, 输出波长为线性变化. 通过在静态工作点加入电流幅度为 δ_i , 频率为 f 正弦信号, 就可以达到对激光器输出波长进行调制的目的. 设 δ_i 的电流变化对应引起 δ_λ 波长变化, 则激光器输出波长变为

$$\lambda = \lambda_0 + \delta_\lambda \cos \omega t \quad (4)$$

式中: $\omega = 2\pi f$.

将式(4)代入式(2)中可以得到

$$\alpha(\lambda) = \frac{\alpha_0}{1 + \left(\frac{\lambda_0 + \delta_\lambda \cos \omega t - \lambda_0}{\gamma}\right)^2} = \frac{\alpha_0}{1 + \left(\frac{\delta_\lambda}{\gamma}\right)^2 \cos^2 \omega t} \quad (5)$$

将吸收系数 $\alpha(\lambda)$ 按照傅里叶级数展开得到

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 [k_0 - k_2 \cos 2\omega t + k_4 \cos 4\omega t - \dots] \quad (6)$$

式中: k_0, k_2, k_4, \dots 分别对应各次谐波前幅度系数, 只与 $\frac{\delta_\lambda}{\gamma}$ 有关.

调制后的注入电流, 除了对波长进行调制之外, 对光源输出的光功率也在进行相应的调制, 即式(3)中的 $P_i(\lambda)$ 相应变为

$$P_i(\lambda) = P_i(\lambda_0) \left(1 + \frac{\delta_i}{I_0} \cos \omega t\right) \quad (7)$$

将式(6)、(7)带入式(3), 得到

$$P_o(\lambda) = P_i(\lambda_0) \left(1 + \frac{\delta_i}{I_0} \cos \omega t\right) \times \{1 - \alpha_0 CL [k_0 - k_2 \cos 2\omega t + k_4 \cos 4\omega t - \dots]\} \quad (8)$$

对式(8)进行整理合并后得到

$$\frac{P_o(\lambda)}{P_i(\lambda)} = (1 - \alpha_0 k_0 CL) + \frac{\delta_i}{I_0} \left[1 - \alpha_0 \left(k_0 - \frac{1}{2} k_2\right) CL\right] \cdot \cos \omega t + \alpha_0 k_2 CL \cos 2\omega t \dots \quad (9)$$

从式(9), 可以看出输出光强各次谐波中含有浓度 C 信息. 通过光电检测将其光信号转化为电信号, 可以得到光电检测器输出电流为

$$I_o = \eta P_i(\lambda_0) \left\{1 - \alpha_0 k_0 CL + \frac{\delta_i}{I_0} \left[1 - \alpha_0 \left(k_0 - \frac{1}{2} k_2\right) CL\right] \cdot \cos \omega t + \alpha_0 k_2 CL \cos 2\omega t \dots\right\} \quad (10)$$

式中: η 为光电转换器效率. 通过只提取其中一次谐波幅度信号, 可以得到

$$I_\omega = \eta P_i(\lambda_0) \frac{\delta_i}{I_0} \left[1 - \alpha_0 \left(k_0 - \frac{1}{2} k_2\right) CL\right] \quad (11)$$

对于式(11)中的两项可以看到前一项与气体浓度无关只与光强有关, 后一项既与光强有关又与气体浓度有关, 对比二者, 进一步处理便可得到浓度相关信息, 设变量为 ρ , 则

$$\rho = \frac{\eta P_i(\lambda_0) \frac{\delta_i}{I_0} \alpha_0 L \left(k_0 - \frac{1}{2} k_2\right)}{\eta P_i(\lambda_0) \frac{\delta_i}{I_0}} C = \alpha_0 L \left(k_0 - \frac{1}{2} k_2\right) C \quad (12)$$

但是如果按照前述式(4)对于光源波长的调制方法可知: α_0 为甲烷气体在 1653.72 处的吸收系数; k_0, k_2 只与 δ_λ/γ 有关; L 为气室长度; 以上参量都为常数, 在气体浓度不变时可以得到 I_ω 为常数即直流电流, 这样的话无法从式(11)获得式(12). 虽然可以通过式(11)提取浓度信息, 但是可以看到式(11)中含有光强信息, 无法消除光强波动带来的影响.

2 二次调谐方法

通过对比式(11)和式(12), 式(12)中不含有光强信息, 可以消除光强波动带来的影响. 为了能够从式(11)中得到式(12)需要通过二次调谐使 I_ω 由直流信号变为交流信号.

在式(4)基础之上, 增加一个幅度为 δ_{ii} , 频率为 Ω ($\Omega \ll \omega$) 的三角波扫描信号, 则式(4)变为

$$\lambda = \lambda_0 + \delta_{ii} \text{triangle}(\Omega t) + \delta_i \cos \omega t \quad (13)$$

式中: δ_{ii} 为信号幅度 δ_{ii} 引起的波长变化.

设 $\lambda_1 = \lambda_0 + \delta_{ii} \text{triangle}(\Omega t)$, 则得到

$$\lambda = \lambda_1 + \delta_i \cos \omega t \quad (14)$$

对比式(4)和式(14), 并结合其后的推导过程, 可得到此时的式(11)变为

$$I_\omega = \eta P_i(\lambda_1) \frac{\delta_i}{I_0} \left[1 - \alpha_1 \left(k_0 - \frac{1}{2} k_2\right) CL\right] \quad (15)$$

此时 $P_i(\lambda_1)$ 、 α_1 、 k_0 、 k_2 都会随着 λ_1 的变化而变

化,此时所获得的一次谐波幅度 I_{ω} 信号为如图 1 所示的交变信号。

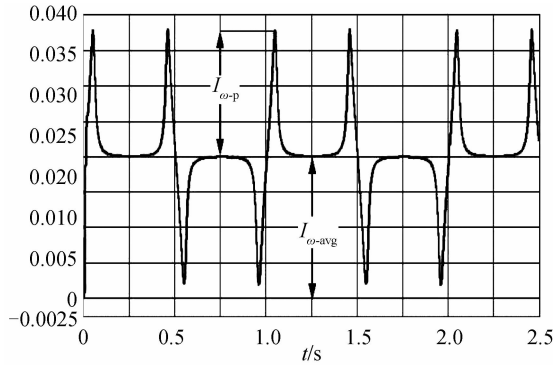


图 1 一次谐波信号
Fig. 1 First harmonic signal

图中所示的交变信号正是由三角波二次调谐所引起的,利用此交变信号,获得信号的峰值 $I_{\omega-p}$ 与平均值 $I_{\omega-avg}$,并结合式(12)、(15),可以得到

$$\rho = \frac{I_{\omega-p}}{I_{\omega-avg}} = \beta C \tag{16}$$

式中: $\beta = \alpha_0 L \left(k_0 - \frac{1}{2} k_2 \right)$ 为由气体吸收谱线形决定的常数; C 为气体浓度.此时 $\rho \propto C$,通过不同气体浓度下的 ρ 值便可以实现对气体浓度的测量,同式(12)所述原理一致, β 与光强度无关,可以有效解决光强波动带来的影响。

3 系统实现与测试

通过以上的理论分析可知,采用二次调谐的 TDLAS 能够有效地实现甲烷气体浓度测量,传感器系统结构如图 2.

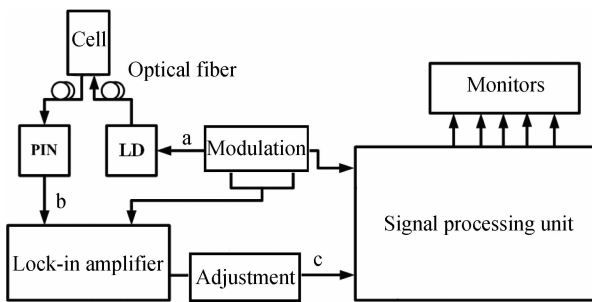


图 2 传感器系统结构
Fig. 2 System Structure of Sensor

传感器光源部分选择了德国 VERTILAS 公司的可调谐垂直腔面发射激光器(VCSEL),自行设计了温度控制单元,使其工作在 $28\text{ }^\circ\text{C}$,静态工作点电流为 6 mA ,光源此时输出中心波长为 $1\text{ }654\text{ nm}$,通过调制电流对光源输出波长进行调谐.自行设计加工的气室长度为 10 cm ,往复 5 光程,等效长度为 50 cm .在标准大气压和室温下进行标定实验,设计容积为 10 L 的玻璃容器,内部安装小型风扇用于加快气体混合,将气室部分置于该容器内,首先用高纯氮气反复冲洗玻

璃样品容器,随后用注射器注入不同体积的纯甲烷气体,根据测量结果对传感器进行标定。

其中前置驱动单元主要负责产生二次调谐信号,如图 3(a)所示,为一次调谐的正弦波与二次调谐的三角波叠加后结果,由其驱动光源部分.光通过光纤传至开放式气室,经气体吸收后,由光纤接收回来,通过 PIN(光电转化器)转化为电信号,如图 3(b)所示.(b)图所示信号经锁相放大器提取获得一次谐波信号,值得注意的是三角波主要起到的是二次调谐的作用,所以锁相提取单元的参考信号为一次调谐的正弦波,提取结果如图 3(c)所示。

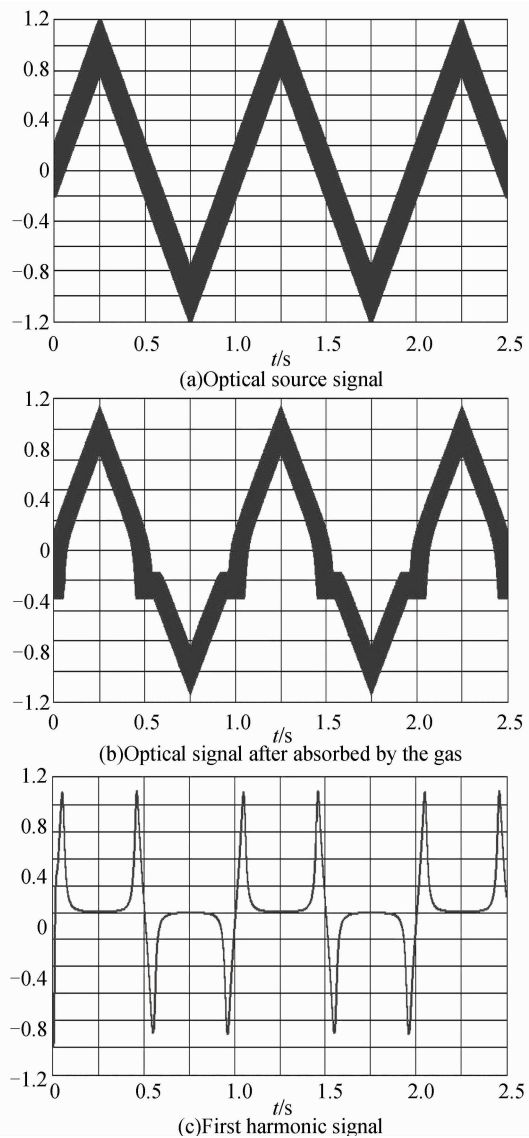


图 3 传感器关键点波形
Fig. 3 Key points waveform of sensor

通过对图 3(c)所示信号进行 A/D 转换,将其转换为数字信号,由单片机对其进行处理.单片机内部程序按照式(16)所述方法,计算出一个周期之内信号的峰值,平均值,进而计算出 ρ 值.系统调试完成后对系统的进行标定,通过标定确定比例系数 β 值.确定 β 值后,通过 ρ 值便可以反应待测气体浓度.表 1 为

系统标定后的三组测试数据. 测试环境为: 温度: 10~35 ℃; 相对湿度: 35~85%; 大气压力: 85~106 kPa.

表 1 三组测试数据

Table 1 Testing datas of three groups

Nominal Value	Value 1	Value 2	Value 3
0	0	0	0
500 ppm	514	521	517
1 000 ppm	1 069	1 062	1 075
2 000 ppm	2 091	2 094	2 074
3 000 ppm	3 094	3 133	3 028
4 000 ppm	4 085	4 172	4 094
5 000 ppm	5 032	5 030	4 995

表中: 1 ppm = 0.000 1% VOL. 测试实验表明传感器测量准确度至少可达 0.02% VOL.

4 结论

研究中调谐激光器扫描甲烷气体位于 1 653.72 nm 处的吸收谱线, 采用一次谐波“峰-平比”的计算方法测量气体浓度, 该方案能够有效地消除激光器光强波动和其它同类光功率波动所带来的影响. 研究中将上述检测方案, 应用到 0.5% VOL 以下的低浓度甲烷气体传感器研究中, 可以达到 0.02% VOL 测量准确度.

可以看到, 此方案具有一定的普遍意义, 针对不同气体的吸收谱线, 只需改变光源及光电检测器就可以实现对相应气体浓度的测量, 该方案对于其它光学式气体传感器设计具有一定的参考价值.

参考文献

- [1] 施文. 有毒有害气体检测仪器原理和应用[M]. 北京: 化学工业出版社, 2009: 23-58.
- [2] LI Jing, WANG Tong, LÜ Liang-hai. Reason of nature gas leak in town[J]. *Safety*, 2005, **26**(4): 33-34.
李静, 汪彤, 吕良海. 城镇天然气管道泄漏原因分析[J]. *安全*, 2005, **26**(4): 33-34.
- [3] PAUL C, AUSTIN E A D. Theoretical analysis of a methane

gas detection system, using the complementary source modulation method of correlation spectroscopy [J]. *Measurement Science and Technology*, 2004(8): 1629-1636.

- [4] YU Hong-bo, LIAO Yan-biao, JIN Wei, *et al.* Review of the optical fiber gas sensor[J]. *Laser & Infrared*, 2002, **32**(3): 193-196.
喻洪波, 廖延彪, 靳伟, 等. 光纤化的气体传感技术[J]. *激光与红外*, 2002, **32**(3): 193-196.
- [5] JIN W. Performance analysis of a time-division-multi-plexed fiber-optic gas-sensor array by wavelength modulation of a distributed-feedback laser[J]. *Applied Optics*, 1999, **38**(25): 5290-5297.
- [6] DONG Lei, MA Wei-guang, YIN Wang-bao, *et al.* An analysis of frequency stability of LD stabilized to CH₄ absorption lines at 1.6 μm[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(4): 489-492.
董磊, 马维光, 尹王保, 等. 基于 1.6 μm 甲烷气体吸收线的半导体激光器频率稳定性分析[J]. *光子学报*, 2005, **34**(4): 489-492.
- [7] ZHANG Ji-long, WANG Zhi-bin, LI Xiao, *et al.* The measurement technology of methane concentration based on harmonic detection and spectral absorption of gases [J]. *Journal of North University of China*, 2008, **29**(1): 68-72.
张记龙, 王志斌, 李晓, 等. 基于光谱吸收和谐波检测的瓦斯浓度测量技术[J]. *中北大学学报*, 2008, **29**(1): 68-72.
- [8] 施广玉. 大气辐射学[M]. 北京: 科学出版社, 2007: 90-111.
- [9] WANG Zhuo, CAO Jia-nian, ZHANG Ke-ke, *et al.* Research on practicality of methane gas sensor based on harmonic peak to average power ratio[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, **37**(6): 1505-1509.
王琢, 曹家年, 张可可, 等. 基于谐波峰平比法的实用化光纤气体传感器研究[J]. *中国激光*, 2010, **37**(6): 1505-1509.
- [10] WANG Yu-tian, LIU Jin, ZHANG Jing-chao, *et al.* A Methane gas sensor with optic fiber based on frequency harmonic detection technique [J]. *Measurement & Control Technology*, 2003, **22**(11): 19-21.
王玉田, 刘瑾, 张景超, 等. 基于谐波检测技术的光纤甲烷气体传感器的研究[J]. *测控技术*, 2003, **22**(11): 19-21.
- [11] CHEN Dong, LIU Wen-Qing, ZHANG Yu-Jun. Time sharing scan-ning multiplexing method of tunable diode Laser spectroscopy system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2009, **38**(8): 1901-1905.
陈东, 刘文清, 张玉钧. 调谐半导体激光光谱分时扫描多路方法[J]. *光子学报*, 2009, **38**(8): 1901-1905.

Optical Low-concentration Methane Gas Sensor

WANG Zhuo^{1,2}, CAO Jia-nian¹, ZHANG Ke-ke¹, FENG Lin-lin¹

(1 College of Information and Communication Engineering, Harbin Engineering University, Harbin 150001, China)

(2 College of Mechanical and Electrical Engineering, Northeast Forestry University, Harbin 150040, China)

Abstract: To the methane gas with the concentration lower than 0.5% VOL, an optical methane gas sensor was designed based on near infrared tunable diode laser absorption spectroscopy. The methane gas absorption spectroscopy of 1 653.72 nm was scanned by tunable laser, and the gas concentration was measured by using the first harmonic PAPR. The proposed can effectively eliminate the influences caused by light intensity fluctuation of the laser and other kindred light power fluctuations, and the test results show that the precision of this kind of sensor can be 0.02% VOL.

Key words: Optics; Methane; Sensor; Spectroscopy absorption