

doi:10.3788/gzxb20174611.1128003

# 一种高精度中红外大气甲烷传感系统的研制

叶玮琳<sup>1</sup>, 何迅<sup>1</sup>, 孟永贤<sup>1</sup>, 郑志丹<sup>1</sup>, 郑传涛<sup>2</sup>

(1 汕头大学 工学院, 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, 长春 130012)

**摘 要:**报道了一种采用中红外室温连续带间级联激光器(ICL)的高精度大气甲烷检测系统.使用的 ICL 激光器的发光波数范围为  $2\,998.4\sim 2\,999.6\text{ cm}^{-1}$ , 覆盖甲烷在  $2\,999.06\text{ cm}^{-1}$  处的较强吸收峰.为增强气体吸收,采用容积为 220 mL、吸收光程为 54.6 m 多通池作为气体吸收池.采用 LabVIEW 平台和数据采集卡,产生激光器扫描及调制信号,同时获取探测器信号并采用数字运算提取二次谐波.实验结果显示,当传感器系统的平均采样时间为 3.3 s 时,传感器系统的阿伦方差为 11.2 ppbv.采用该系统对实验室内外空气中甲烷浓度进行了长时间的测量,证实该传感器系统具有较强的工程实用价值.

**关键词:**红外光谱学;可调谐半导体激光器;气体检测仪;甲烷检测

中图分类号:TH83

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2017)11-1128003-5

## Highly-Accurate Mid-Infrared Atmospheric Methane Sensor System

YE Wei-lin<sup>1</sup>, HE Xun<sup>1</sup>, MENG Yong-xian<sup>1</sup>, ZHENG Zhi-dan<sup>1</sup>, ZHENG Chuan-tao<sup>2</sup>

(1 College of Engineering, Shantou University, Shantou, Shandong 515063, China)

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

**Abstract:** A highly-accurate atmospheric CH<sub>4</sub> sensor system using mid-infrared room-temperature Continuous-Wave (CW) Interband Cascade Laser (ICL) was reported. The emitting wavenumber range of the ICL is from  $2\,998.4$  to  $2\,999.6\text{ cm}^{-1}$ , which covers a strong CH<sub>4</sub> absorption line at  $2\,999.06\text{ cm}^{-1}$ . In order to enhance CH<sub>4</sub> absorption, a multi-pass gas cell with a volume of 220 mL, optical path length of 54.6 m was employed. A LabVIEW platform as well as a Data Acquisition Card (DAQ) was used to generate the scan and modulation signal of the ICL and extract the second harmonic signal from the detector output signal. Experimental results showed that when the averaging sampling time was 3.3 s, the Allan deviation of the sensor system was 11.2 ppbv. This sensor system was used to measure the atmospheric CH<sub>4</sub> inside and outside the laboratory for a long time, and it is proved to be of great practical value in engineering.

**Key words:** Infraed spectroscopy; Tunable diode laser; Gas detection; Methane measurement

**OCIS Codes:** 280.3420; 230.4480; 300.1030; 120.1880; 070.4790

## 0 引言

甲烷(CH<sub>4</sub>)是重要的温室气体之一,在全球气候变暖中扮演着重要角色.除了自然界动植物排放的 CH<sub>4</sub> 外,在工业生产、石油煤炭开采、存储及运输过程均存在不同程度的 CH<sub>4</sub> 泄露.近期研究中发现,CH<sub>4</sub> 对全球变暖 100 年的贡献力比二氧化碳(CO<sub>2</sub>)高出 25 倍,20 年贡献力比 CO<sub>2</sub> 高 72 倍<sup>[1-3]</sup>.因此,无论在工业生产过程还是日常生活中,实时准确监测大气中 CH<sub>4</sub> 浓度具有重要意义<sup>[4-7]</sup>.

**基金项目:**国家自然科学基金(Nos. 61627823, 61307124)、国家留学基金(No. 201508440112)、广东省青年教师培养计划(No. YQ2015071)和国家重点研究发展计划(Nos. 2016YFD070010, 2016YFC0303902)资助

**第一作者(通讯作者):**叶玮琳(1984—),女,副教授,博士,主要研究方向为红外气体传感技术.Email:wlwe@stu.edu.cn

**收稿日期:**2017-06-09; **录用日期:**2017-07-25

<http://www.photon.ac.cn>

CH<sub>4</sub> 在大气中的含量只有 ppm(part per million, 百万分之一)量级,为精确的测量甲烷浓度变化,传感系统必须具有较高的检测精度.可调谐红外二极管激光器吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)方法由于具有检测性能好,相应时间短,不需要预处理等优点,成为痕量气体检测常用的方法之一<sup>[8-11]</sup>.带间级联激光器(Interband Cascade Laser, ICL)具有低功耗,可室温连续工作,且发光波段为大多数气体吸收峰最强的中红外波段,因此成为 TDLAS 光源的首选<sup>[12-15]</sup>.

本文采用中红外 ICL 建立了一种高精度 CH<sub>4</sub> 传感系统.通过 HITRAN 数据库选择具有强 CH<sub>4</sub> 吸收峰的中红外波段,并采用发光波长覆盖该波段范围的 ICL 激光器作为光源.为提高探测灵敏度,使用具有 54.6 m 长光程气室增加有效光程.为减小探测系统体积,采用数据采集卡及 LabVIEW 软件编写的锁相放大处理程序取代商用锁相放大器,提取含有 CH<sub>4</sub> 浓度信息的二次谐波信号.同时,利用该传感器检测了室内外 CH<sub>4</sub> 浓度,验证了传感器的功能.

## 1 CH<sub>4</sub> 检测系统

### 1.1 系统框图

CH<sub>4</sub> 传感系统框图如图 1,包括光学与电学部分.在光学部分中,采用德国 Nanoplus 公司的室温连续 ICL 中红外激光器作为光源,该激光器内部集成 TEC 制冷功能,工作温度范围为 5~15 °C.当工作电流范围为 40~80 mA 时,发光功率为 0.5~4.5 mW.使用傅里叶光谱仪测量该 ICL 光源在 TEC 温度为 20 °C,驱动电流为 75 mA 情况下,出射功率为 4 mW,发光波数为 2 996.88 cm<sup>-1</sup>,该吸收峰的半高全宽为 0.25 cm<sup>-1</sup>.通过变换电流、温度,测量得到的电流-波数系数为 -0.142cm<sup>-1</sup>/mA,电流-温度系数为 -0.301 cm<sup>-1</sup>/mA.由于红外光不可见,在光路准直中存在着较大困难,因此采用一个红光光源作为准直光,红光与红外光通过合束镜(DM)耦合共线.光线经过一个 CaF<sub>2</sub> 聚光镜(Lens)和两个反射镜(M1 和 M2)进入到多通池(Sentinel photonics)中.多通池的物理尺寸为 17×6.5×5.5 cm<sup>3</sup>,容积为 220 mL.入射光线在多通池中经过 453 次反射,达到 54.6 m 的有效光路长度.出射光线经过一个抛物反射镜(PM)进入到中红外探测器(VIGO, PVI-4TE-3.4)中.为实现系统的可移动性,所有光学元件均被固定在一块光学平板上,便于将传感器带出实验室实现现场移动测量.

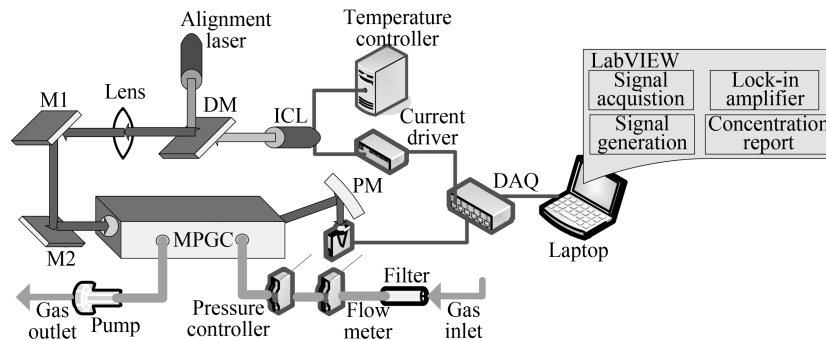


图 1 基于 ICL 的甲烷传感系统框图

Fig.1 Schematic of the CH<sub>4</sub> sensor based on an ICL

电学部分包括计算机、数据采集卡(DAQ, NI, USB6356)、温度控制器(Wavelength Electronics, LFI-3751)和电流驱动器(ILX, LDX-3220).电流驱动的电-电压系数为 20 mA/V.系统采用波长调制(WMS)技术实现甲烷测量,该技术核心为使用低频扫描信号叠加中频调制信号,用于控制 ICL 激光器输出波长覆盖甲烷吸收波段.调制信号使用 LabVIEW 编程产生,由数据采集卡输出,并将探测器输出信号通过数据采集卡输入到 LabVIEW 中进行处理.为减小系统体积,使用 LabVIEW 编写的锁相放大程序取代体积较大的商用锁相放大器,提取二次谐波信号.

### 1.2 CH<sub>4</sub> 吸收线选择

由 HITRAN 数据库可知,CH<sub>4</sub> 分子在 2 999 cm<sup>-1</sup>附近具有较强吸收峰,然而空气中的水汽在该区域也具有较强影响.图 2 为采用该数据库查询,在压力为 100 Torr,有效光程为 54.6 米条件下,2 ppm 甲烷和 2% 水汽在该光谱范围的吸收情况.甲烷在 2 998.99 cm<sup>-1</sup>和 2 999.06 cm<sup>-1</sup>处各有一个较强吸收峰,水汽在

2 998.97  $\text{cm}^{-1}$ 和 2 999.16  $\text{cm}^{-1}$ 也各有一个较强吸收峰.由图可见,在 2 998.9  $\text{cm}^{-1}$ 处,甲烷与水汽吸收峰几乎重叠,在测量过程中会产生相互干扰影响,因此本系统选取 2 999.06  $\text{cm}^{-1}$ 处甲烷吸收峰作为目标波长.另外,为了进一步减小水汽对系统的影响,在气体入口处使用了干燥剂对水汽浓度进行抑制.经过干燥剂后,水汽浓度可被抑制为 $<0.1\%$ .实验证明,当水汽浓度为 0—0.1%时,2 999.06  $\text{cm}^{-1}$ 处水汽吸收峰可作为背景,对甲烷吸收影响可忽略不计.

### 1.3 波长调制深度优化

理论上,光源调制信号的最佳调制深度是吸收峰半高全宽的 1.1 倍<sup>[16-18]</sup>.实际中通过实验测量波长调制深度,并据此选择最优系数.实验中,采用 2.1 ppm甲烷标准气体通入气室中,且气室内压力控制为 100 Torr,记录探测器输出信号二次谐波的最大值.由图 3 可见,二次谐波信号最大值在 0.024 V 附近,对应的波长调制深度约为 0.051  $\text{cm}^{-1}$ ,调制信号幅值约为 0.024 V.因此,在甲烷系统中,使用幅值为 0.024 V 的正弦信号作为调制信号以达到最佳的调制深度.

## 2 系统探测性能

### 2.1 二次谐波信号

为获得  $\text{CH}_4$  在 2 999.06  $\text{cm}^{-1}$ 吸收处的探测性能,将气室压力控制为 100 Torr,激光器驱动电流为 32 mA,激光器工作温度为 10  $^{\circ}\text{C}$ .使用频率为 0.3 Hz,峰峰值为 200 mV,直流偏置为 1.6 V,周期为 3.3 s 的三角波作为扫描信号.采用频率为 5 KHz,且幅值为最佳调制深度 0.024 V 的正弦波作为调制信号.数据采集卡的采样率为 300 KHz,因此在每一个三角波扫描周期内均能采集到  $10^6$  个数据点.由于三角波上升半周期与下降半周期信号一致,因此在系统中仅取上升半周作为研究.图 4 为 7 个不同  $\text{CH}_4$  浓度样品的二次谐波信号.由 1.2 节分析可知,在此区域的  $\text{CH}_4$  存在两个吸收峰,由于较大的吸收峰受水汽影响,因此选取左侧较小的二次谐波信号峰值表征  $\text{CH}_4$  浓度信息.

### 2.2 浓度标定及稳定性研究

采用 2.1 ppm 浓度的  $\text{CH}_4$  以及纯氮气( $\text{N}_2$ ),使用标准动态配气系统配备 0, 50, 100, 200, 400, 600, 800 和 1 000 ppb 的 8 个不同浓度  $\text{CH}_4$  样品,如图 5(a),并对每一个样品进行 10 分钟左右的二次谐波信号幅值的测量.图 5(b)为该 8 个样品的电压-浓度拟合曲线.由图可见,拟合曲线与测量点具有很好的线性关系( $R^2$  值为 99.985%).电压-浓度关系表达式为

$$C = 68.54 \max_{\text{CH}_4}(2f) - 0.0184 \quad (1)$$

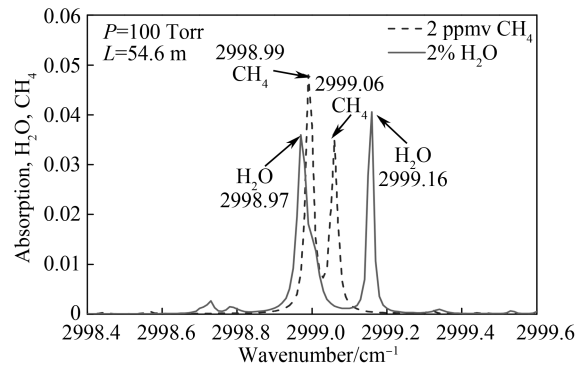


图 2 甲烷及水汽在 100 Torr 压力及 54.6 m 有效光程条件下的吸收光谱图

Fig.2 Absorption spectra of  $\text{CH}_4$  and  $\text{H}_2\text{O}$  at a pressure of 100 Torr and an absorption length of 54.6 m

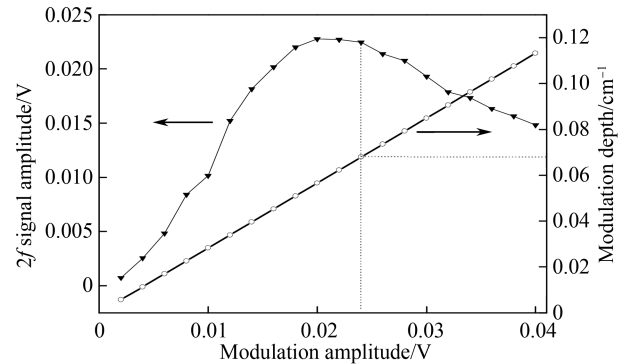


图 3 系统调制信号幅度和二次谐波幅值及调制深度的关系

Fig.3 Measured amplitude of the  $2f$  signal and modulation depth as a function of modulation amplitude

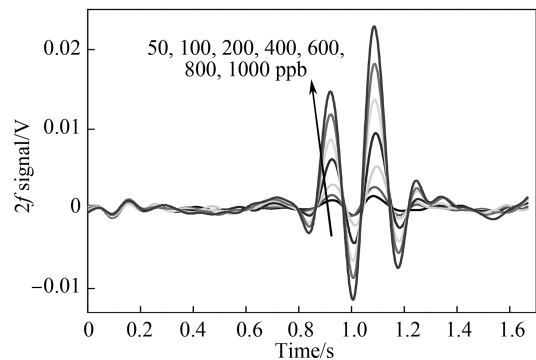


图 4 七种不同  $\text{CH}_4$  浓度的二次谐波信号

Fig.4 The recorded  $2f$  signal for seven different  $\text{CH}_4$  concentration levels

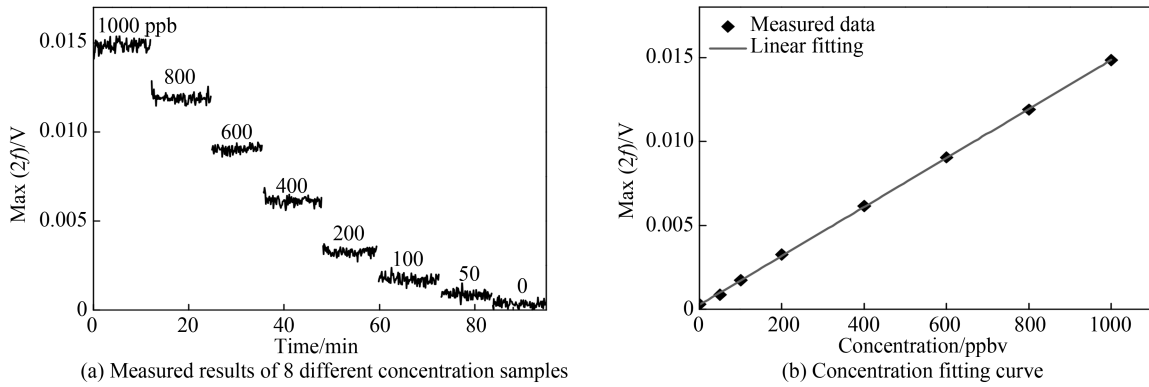


图5 CH<sub>4</sub> 浓度标定  
Fig.5 CH<sub>4</sub> concentration calibration

为研究系统的稳定性,向气室中通入 45 min 的纯 N<sub>2</sub>,并记录位于 CH<sub>4</sub> 吸收峰的二次谐波幅值,如图 6 (a).由使用式(1)计算的浓度值可看出,浓度信号波动范围为 -20~40 ppbv.对该时间内信号使用阿伦方差分析,结果如图 6(b)所示.由阿伦方差曲线可得到,系统的测量精度在一个周期时为 11.2 ppbv.随着测量时间的增长,系统稳定性越来越好.

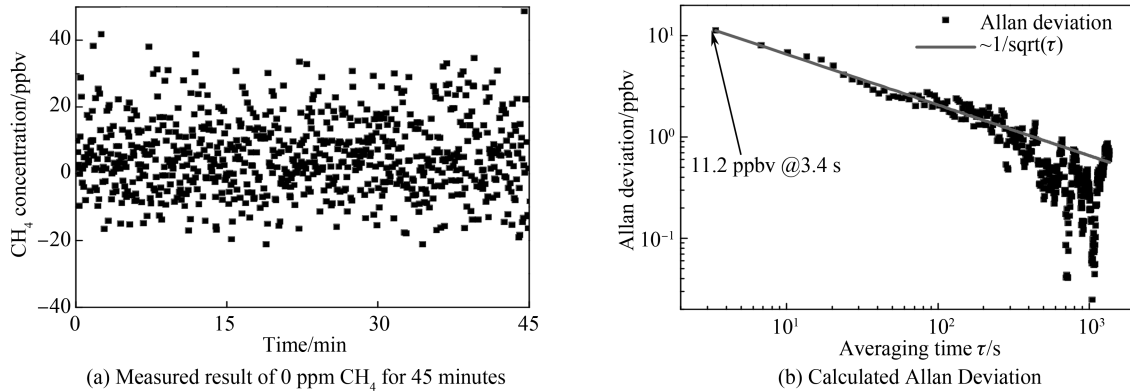


图6 传感器稳定性测量及其阿伦方差  
Fig.6 Stability of the sensor and its Allan deviation

### 3 大气甲烷测量

为研究系统的实用性及连续工作性能,将该系统置于实验室内,对实验室大气中 CH<sub>4</sub> 浓度进行连续 28 小时的测量,测得的浓度曲线如图 7 所示.由于实验室内存放各种不同浓度甲烷气瓶,且排气系统有所老化,因此实验室内甲烷浓度稍高于大气环境中的浓度.实验从第一天下午 1 点钟左右开始,在第二天上午甲烷浓

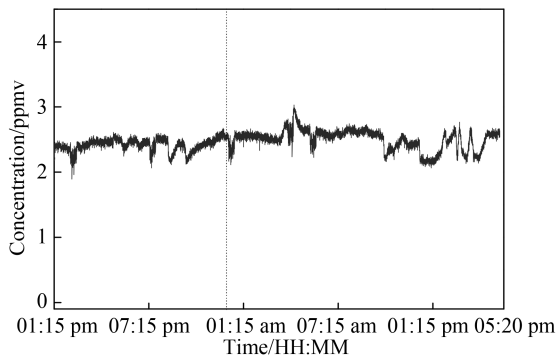


图7 实验室内 CH<sub>4</sub> 浓度连续 28 h 的测量结果  
Fig.7 Measured CH<sub>4</sub> concentration in ambient air during ~28 hours period inside the laboratory

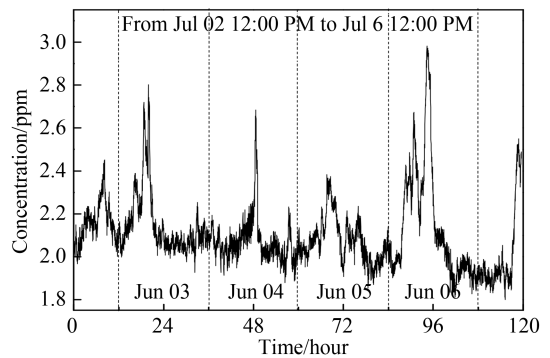


图8 室外 CH<sub>4</sub> 浓度连续 120 h 测量结果  
Fig.8 Measured CH<sub>4</sub> concentration during 120 hours period outside the laboratory

度有一个峰值,这是由于实验室内部每天清晨中央空调系统会进行换气导致.由结果可见,测得的  $\text{CH}_4$  浓度水平为  $2.48 \pm 0.14$  ppmv( $1\sigma$ ).

为进一步研究传感器的实际应用,将传感器的抽气管道置于实验室外大气中,连续记录120 h的大气甲烷浓度,如图8所示.由于实验室外为汽车道及停车场,因此在每天上班高峰期均可见有甲烷浓度高峰,且具有较好的重复性.这证实,该传感器具有较好的工程应用价值.

## 4 结论

报道了一种基于室温连续DFB ICL激光器的高精度  $\text{CH}_4$  传感系统.该系统基于TDLAS技术和二次谐波探测方法,并使用了一个有效光程为54.6米的多通池增强光吸收.由阿伦方差的结果分析得到,系统的检测灵敏度为11.2 ppbv.使用该系统对实验室内及室外的甲烷浓度进行了长时间测量,验证了系统的功能.

## 参考文献

- [1] BAMBERGER I, STIEGER J, BUCHMANN N, *et al.* Spatial variability of methane: Attributing atmospheric concentrations to emissions[J]. *Environmental Pollution*, 2014, **190**: 65-74.
- [2] SMITH F A, ELLIOTT S, BLAKE D R, *et al.* Spatiotemporal variation of methane and other trace hydrocarbon concentrations in the Valley of Mexico[J]. *Environmental Science & Policy*, 2002, **5**(6): 449-461.
- [3] SIMPSON I J, ROWLAND F S, MEINARDI S, *et al.* Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, **33**(22): L22808.
- [4] XIAO Y, LOGAN J A, JACOB D J, *et al.* Global budget of ethane and regional constraints on U.S. sources[J]. *Journal of Geophysical Research*, 2008, **113**(D21): D21306.
- [5] ETIOPE G, CICCIOLO P. Earth's degassing: a missing ethane and propane source[J]. *Science*, 2009, **323**(5913): 478.
- [6] PAREDI P, KHARITONOV S A, BARNES P J. Elevation of exhaled ethane concentration in asthma[J]. *American Journal of Respiratory and Critical Care Medicine*, 2000, **162**(4): 1450-1454.
- [7] PANG Tao, WANG Yu, XIA Hua, *et al.* Full scale methane sensor based on TDLAS technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, **45**(9): 0912003  
庞涛,王煜,夏滑,等.基于TDLAS技术的全量程激光甲烷传感器[J].光子学报,2016,**45**(9):0912003
- [8] LANCASTER D G, WEIDNER R, RICHTER D, *et al.* Compact  $\text{CH}_4$  sensor based on difference frequency mixing of diode lasers in quasi-phase matched  $\text{LiNbO}_3$  [J]. *Optics Communications*, 2000, **175**(4-6): 461-468.
- [9] FISCHER C, SIGRIST M W. Trace-gas sensing in the 3.3- $\mu\text{m}$  region using a diode-based difference-frequency laser photoacoustic system[J]. *Applied Physics B*, 2002, **75**(2-3): 305-310.
- [10] PETROV K P, WALTMAN S, DLUGOKENCKY E J, *et al.* Precise measurement of methane in 3.4- $\mu\text{m}$  difference-frequency generation in PPLN[J]. *Applied Physics B*, 1997, **4**(5): 567-572.
- [11] SILVER J A. Frequency-modulation spectroscopy for trace species detection: theory and comparison among experimental methods[J]. *Applied Optics*, 1992, **31**(6): 707-717.
- [12] ZENG Yi-shuai, YANG You-liang, MA Cui-hong. Design of the detection system of multi component gas composition in dust environment[J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016, **37**(7): 859-865.  
曾怡帅,杨友良,马翠红.有尘环境多组分气体成分检测系统的设计[J].发光学报,2016,**37**(7):859-865.
- [13] WERLE P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. *Spectrochim Acta A*, 1998, **54**(2): 197-236.
- [14] SCHILT S, THEVENAZ L, ROBERT P. Wavelength modulation spectroscopy: combined frequency and intensity laser modulation[J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(33): 6728-6738.
- [15] LIU Hui-fang, LI Bin, HE Qi-xin, *et al.* Development of a digital orthogonal lock-in amplifier and its application in methane detection[J]. *Acta Optica Sinica*, 2016, **45**(4): 0423004.  
刘慧芳,李彬,何启欣,等.数字正交锁相放大器的研制及其在甲烷检测中的应用[J].光子学报,2016,**45**(4):0423004.
- [16] LIU K, LIU T, JIANG J, *et al.* Investigation of wavelength modulation and wavelength sweep techniques in intracavity fiber laser for gas detection[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2011, **29**(1): 15-21.
- [17] 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.
- [18] REID J, BRIE D. Second harmonic detection with tunable diode lasers-comparison of experiment and theory[J]. *Applied Physics B*, 1981, **26**(3): 203-210.

**Foundation item:** The National Natural Science Foundation of China (Nos. 61627823, 61307124), the China Scholarship Council (No. 201508440112), the High School Outstanding Young Teacher Training Program of Guangdong Province (No. YQ2015071), and the National Key Research and Development program (Nos.FD070010, 2016YFC0303902).