

引用格式: PANG Tao, SUN Peng-shuai, ZHANG Zhi-rong, *et al.* Design of Compact Full-range Laser Methane Sensor with Wide Temperature Range[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(10):1012002

庞涛,孙鹏帅,张志荣,等. 宽温紧凑型全量程激光甲烷传感探头设计[J]. 光子学报, 2020, 49(10):1012002

宽温紧凑型全量程激光甲烷传感探头设计

庞涛^{1,2}, 孙鹏帅¹, 张志荣^{1,2,3}, 吴边¹, 夏滑^{1,2}, 徐启铭⁴

(1 中国科学院安徽光学精密机械研究所 光子器件与材料安徽省重点实验室, 合肥 230031)

(2 中国科学院安徽光学精密机械研究所 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

(3 先进激光技术安徽省实验室, 合肥 230037)

(4 台湾云林科技大学 环境安全工程系, 台湾 云林 64002)

摘要: 针对测量动态范围大、室外环境温度变化剧烈等因素, 设计了宽温度范围(-40~60℃)紧凑型全量程激光甲烷探头. 为减小传感器体积, 电路采用层叠结构设计, 通过单片机 STM32F405 实现激光器温度控制、波长扫描调制、数字锁相放大及浓度信息实时反演. 电路系统和测量气室封装在仅 $\Phi 35\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的不锈钢外壳内, 中间有窗片实现物理隔离, 确保本质安全. 低浓度时使用波长调制技术, 保证探头测量精度和测量下限; 高浓度时, 使用直接吸收光谱技术, 保证量程和线性度. 在 25℃ 标准大气压下, 低浓度(<2%) 测量误差小于 $\pm 5.00 \times 10^{-4}$, 检出限为 2.24×10^{-4} , 在允许基线校准或者背景扣除的条件下, 测量下限可以提高到 6.026×10^{-5} ; 高浓度(2~100%) 测量误差小于真值的 $\pm 5\%$. 在 -40~60℃ 环境温度下, 分别使用 1.2% 和 20% 标准气体进行温度性能测试, 最大相对测量误差为 -3.3% 和 -3.15%, 完全满足国家相关标准要求, 可广泛应用于城市综合管廊、天然气管道及站场泄露监测、煤矿安全预警等场合.

关键词: 可调谐半导体激光吸收光谱; 二次谐波; 直接吸收; 温度补偿; 全量程激光甲烷传感器

中图分类号: O433; TH83

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20204910.1012002

Design of Compact Full-range Laser Methane Sensor with Wide Temperature Range

PANG Tao^{1,2}, SUN Peng-shuai¹, ZHANG Zhi-rong^{1,2,3}, WU Bian¹, XIA Hua^{1,2},
SHU Chi-min⁴

(1 *Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(2 *Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China*)

(3 *Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, Hefei 230037, China*)

(4 *Department of Safety Health and Environmental Engineering, Yunlin University of Science and Technology, Yunlin, Taiwan 64002, China*)

Abstract: Account for big temperature difference and large dynamic range in the application environment, a

基金项目: 国家重点研发计划 (No. 2017YFC0805004), 国家自然科学基金 (Nos. 11874364, 41877311, 41775128), 中国科学院对外合作重点项目支持 (No. GJHZ1726), 安徽省重点研究与开发计划项目 (Nos. 201904c03020005, 1804a09020097), 安徽省科技重大专项 (No. 18030901054)

第一作者: 庞涛 (1981-), 男, 助理研究员, 博士, 主要研究方向为高灵敏吸收光谱仪表开发. Email: bumianren123@163.com

通讯作者: 张志荣 (1981-), 男, 副研究员, 博士, 主要研究方向为环境光学检测技术、光纤传感技术、激光诱导击穿光谱技术. Email: zhangzr@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2020-05-12; **录用日期:** 2020-07-20

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

compact full-range laser methane probe with a wide temperature range of $-40\sim 60^{\circ}\text{C}$ is designed. To reduce the volume of probe, cascade structure design is adopted for circuit. Single-chip microcomputer STM32F405 is used to realize laser temperature control, wavelength scanning modulation, digital phase-locked amplification and real-time inversion of concentration information. The circuit system and gas chamber are encapsulated in a stainless steel case of only $\Phi 35\text{ mm}\times 60\text{ mm}$, with windows in the middle to achieve physical isolation, ensuring intrinsic safety. At low concentration, wavelength modulation technology is used to ensure the measurement accuracy and measurement limit. Direct absorption spectroscopy technology is used to ensure the range and linearity, when the environmental concentration is high. At 25°C , standard atmospheric pressure, the measurement error of low concentration ($<2\%$) is less than $\pm 5.00\times 10^{-4}$, and the detection limit is 2.24×10^{-4} . Under the condition of allowing baseline calibration or background subtraction, the limit could reach 6.026×10^{-5} . The measurement error of high concentration ($2\sim 100\%$) is less than $\pm 5\%$ of the true value. At the ambient temperature of $-40\sim 60^{\circ}\text{C}$, 1.2% and 20% standard gases are used for the temperature performance test, respectively. The maximum relative measurement error are -3.3% and -3.15% , which fully met the requirement of national standards. It can be widely used in the urban comprehensive pipe corridor, gas station leakage monitoring, coal mine safety warning and other occasions.

Key words: Tunable semiconductor laser absorption spectrum; Second harmonic; Direct absorption; Temperature compensation; Full-range laser methane sensor

OCIS Codes: 120.0280; 300.6260; 070.4790; 120.4570; 130.6010

0 引言

可调谐半导体激光吸收光谱技术(Tunable Semiconductor Laser Absorption Spectrum, TDLAS)测量精度高、不受其它气体交叉干扰、无需频繁校准、标定周期长,在环境保护^[1-2]和工业过程控制^[3-4]领域得到了快速发展.基于激光吸收光谱的甲烷传感器^[5]可广泛应用于城市天然气管网、加气站、给排水管网安全预警.2015年住房和城乡建设部颁发《城市综合管廊工程技术规范》中明确指出,污水管道、天然气管道、给排水管道、热力管道、电力管道应实时监测甲烷浓度;2016年新版《煤矿安全规程》建议在煤矿瓦斯监控系统中使用光学类全量程甲烷传感器.鉴于户外夏季阳光直射、冬季严寒引起的环境温度变化,研制宽温型全量程激光甲烷探头具有一定的工程意义和市场应用前景.

随着光子器件和激光器技术的发展,近几年有较多关于激光甲烷检测系统的报道,大多是将长光程吸收池和TDLAS技术结合^[6-8],利用波长调制技术获得较低的测量下限;或利用长距离开放光程^[9-10]进行大气甲烷本底监测,传感器体积大,测量浓度范围有限,导致应用场所也有很大局限性;郑传涛和黄浙强^[11-12]利用波长调制技术实现了全量程激光甲烷传感器,但是没有解决高浓度测量时谐波检测非线性问题,这会造成系统标定繁琐,且高浓度测量精度受标定步长限制;范松涛^[13]选用波长相近且吸收谱线强度相差较大的两条甲烷吸收谱线,低浓度时用强吸收线进行检测,高浓度时通过温度控制调整激光器输出波长,用吸收弱的谱线测量,这种方法在激光器温度调整期间的测量结果会有较大误差,也严重影响测量的响应时间.本文作者^[14]在2016年将直接吸收光谱和波长调制技术结合设计了矿用一体化全量程激光甲烷传感器,但是传感器功耗大于1.5 W、体积大,工作温度范围只有 $0\sim 45^{\circ}\text{C}$,不能满足室外甲烷泄露监测需要.本文以单片机STM32F405为核心,利用片内数模转换器(Digital-to-Analog Converter, DAC)直接产生激光器波长扫描需要的三角波+正弦信号;载有浓度信息的激光信号经光电转换后,利用高速16位模数转换器(Analog-to-Digital Converter, ADC)实现数字量化;单片机完成数字滤波、数字放大、数字锁相解调、浓度反演等.这种结构不仅简化了TDLAS硬件系统,减小了电路面积与功耗,使得探头体积仅为 $\Phi 3.5\text{ cm}\times 6\text{ cm}$,更为重要的是采用数字信号处理取代文献[11]中的模拟电路,可以有效避免温度对模拟器件的影响,减小温度引起的测量误差,并且在 $-40\sim 60^{\circ}\text{C}$ 环境温度范围内,对探头进行了实时温度补偿,提高了探头的环境适用性.

1 测量原理

可调谐激光吸收光谱技术源于朗博比尔定律,它描述了单色光穿过待测气体后的强度变化,透射光的表达式为

$$I_t = I_0 \exp[-PS(T)\phi(\nu)XL] = I_0 \exp[-\alpha(\nu)L] \quad (1)$$

式中, I_0 为激光出射强度, I_t 为经过气体吸收后的透射激光强度, $S(T)$ 为气体特征谱线强度, 与气体的温度 T 有关, P 为气体的压强, L 为测量光程, X 为气体体积浓度, $\phi(\nu)$ 为线型函数, 描述了气体吸收谱线的形状, 与气体温度和压力都有关系, 定义 $\alpha(\nu)$ 为待测气体在频率 ν 的吸收率.

气体吸收线型函数 $\phi(\nu)$ 在频域积分为 1, 即

$$\int \phi(\nu) d\nu = 1 \quad (2)$$

结合式(1)、式(2)可得到浓度体积分数表达式为

$$X = \frac{-\int \ln \frac{I_t}{I_0} d\nu}{PS(T)L} = \frac{A}{PS(T)L} \quad (3)$$

定义 A 为吸收率在频域的积分值, 即吸光度, 在环境温度 T 、气体压强 P 和光程 L 已知的条件下, 气体吸收谱线强度 $S(T)$ 可通过 HITRAN 数据库查询, 进而可以计算出待测气体浓度, 这就是直接吸收光谱技术.

波长调制技术在激光器驱动电流中注入低频三角和正弦波, 以实现激光器波长扫描和调制.

$$\alpha(\nu) = \alpha(\bar{\nu} + a \cos \omega t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\nu) \cos n\omega t \quad (4)$$

式中, a 为调制幅度, ω 为调制角频率, 在吸收较弱(一般认为 $\alpha(\nu)L < 0.05$) 时, 将 $\alpha(\nu)$ 展开为傅里叶级数, $H_n(\nu)$ 代表第 n 次谐波分量的傅里叶系数^[15-16], 即

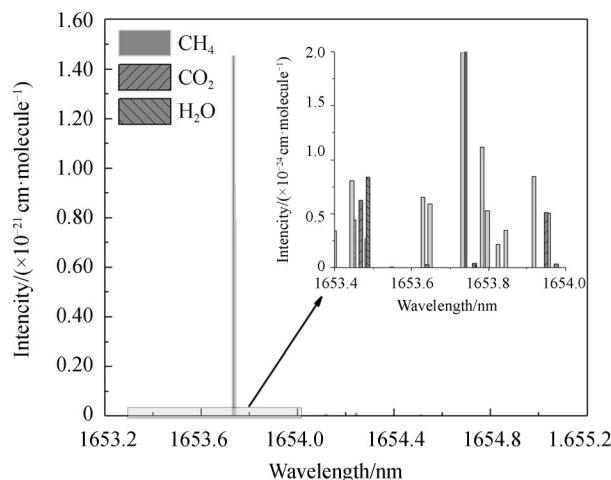
$$H_n(\nu) = \frac{2I_0 PS(T)X}{\pi} \int_0^{\pi} \phi(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos(n\theta) d\theta \quad (5)$$

谐波分量包含有光强信息、浓度信息, 通过光强修正方法可消除激光器光强波动^[17], 待测气体浓度和各谐波分量幅值成正比关系, 理论上利用各次谐波信号均可进行气体浓度反演, 考虑到谐波信号幅值和信号特征, 常用二次谐波信号浓度反演, 一次谐波用于光强修正或者波长锁定. 波长调制吸收光谱检测技术有效克服了电路及光路中的低频噪声, 提高了测量灵敏度, 它是建立在气体吸收率小于 0.05 的前提下, 只能用在吸收率较小的场合, 当吸收率升高会出现明显的非线性, 引起较大测量误差. 为保证系统测量精度和测量下限, 可有效结合直接吸收光谱技术, 利用直接吸收线性度好的特征扩展系统量程.

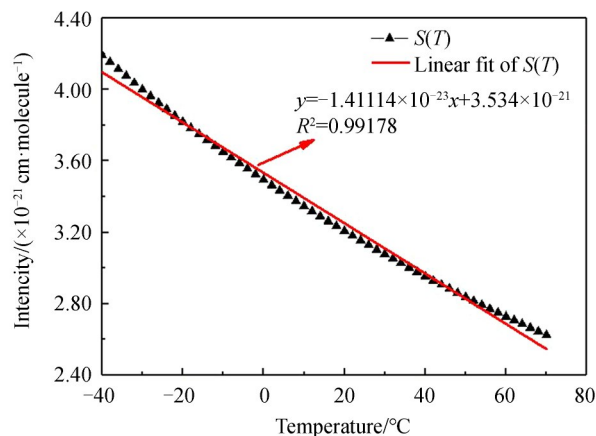
2 系统设计

2.1 吸收谱线选择

根据 HITRAN 数据库, CH_4 在泛频带 $2\nu_3$ 有 3 条吸收谱线, 对应波长分别为 1 653.728 3 nm、1 653.725 8 nm、1 653.722 5 nm. 由于谱线展宽的存在, 常压下 3 条吸收谱线几乎重叠在一起, 难以区分, 常简化成一条谱线处理. 图 1(a) 展示了常温常压下 1 653.2~1 655.2 nm 波长范围内 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 的吸收谱线强度及甲烷吸收



(a) Absorption spectra of CH_4 , CO_2 and H_2O



(b) Absorption intensity of methane at 1653.72 nm varies with temperature

图1 CH₄、CO₂和H₂O在1653.72 nm吸收谱线强度

Fig. 1 Absorption line strength of CH₄, CO₂ and H₂O at 1653.72 nm

线强随温度变化趋势,可见CH₄在1653.72 nm处吸收最强,达到 10^{-21} 量级;H₂O(1653.496 nm)和CO₂(1653.468 nm)在这个波段最强的吸收谱线均为 10^{-25} 量级,二者相差四个量级,即使在检测环境中存在这种高浓度气体的干扰,对甲烷检测的影响也可忽略不计^[14].

吸收谱线强度是温度的函数,随着环境温度变化分子吸收强度也会变化.甲烷分子1653.72 nm吸收谱线在25°C时吸收线强为 3.1552×10^{-21} cm/mol,在-40°C时,吸收强度增大了33.12%;60°C时则减小了13.51%.图1(b)吸收线强度随温度近似线性变化,可利用这一特性对传感探头进行实时温度补偿,以克服环境温度变化引起的测量误差^[18],提高激光甲烷探头在室外高温和寒冷地区的适用性.

2.2 总体设计

探头采用一体化设计,如图2所示,分为上下两层,上层为电路系统,包括两层电路板、激光器、光电探测器等;下层为光机系统,包括反射镜和测量气室,设计有效吸收光程10 cm.所有元件胶封在不锈钢外壳内,使探头具有抗振动和冲击的能力.激光束穿过窗片,到达测量气室,几次反射后聚焦到光电探测器上,这种光电隔离设计避免了易燃易爆的甲烷气体和电路部分接触,提高了探头本身的安全性能.测量气室在探头底部,通过具有防水透气的冶金粉末滤网、钢网与外部连接,可有效防止粉尘、水等进入气室污染镜片,影响测量和使用寿命,提高探头在恶劣环境中应用的鲁棒性.

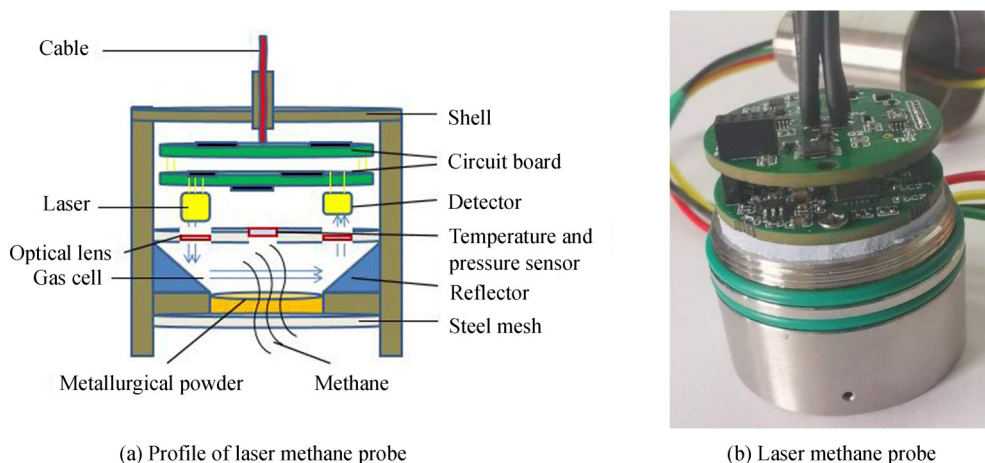


图2 激光甲烷探头结构

Fig. 2 Structure of laser methane sensor probe

电路部分由两片直径为 3 cm 的圆形电路层叠构成,上层电路负责信号处理,下层电路负责激光器内部温度控制.图 3 为该探头电路部分结构功能示意图,为减少温控电路开关噪声对信号的影响,设计了三通独立直流电源.温度控制电路功耗大,采用输入电源滤波后直接供电;激光器驱动和信号处理部分电路对噪声比较敏感,分别使用 CH1、CH2 两路直流稳压电路供电,进一步稳压和滤波,以减小电源纹波.除此之外,激光器驱动电路电源通过单片机使能控制,便于激光器上电保护电路设计;温控部分也通过单片机使能控制,有利于减小探头上电冲击.激光器在单片机控制下稳定地输出固定中心波长的激光束,激光透过吸收池由光电探测器将光信号转化为电信号,经前置放大和一级滤波后,高速模数转换器完成数字量化,软件实现带通滤波、数字放大、数字锁相放大、谐波信号提取、正弦幅值提取,然后依据谐波信号或者直接吸收信号进行浓度实时反演,同时结合吸收池内温度压力传感器测到的数值进行实时温度补偿处理.由式(5)可知,光路偏折、窗口污染、水汽凝结、激光器出光功率波动、探测器响应度变化等引起的光强波动均会影响谐波信号的幅值,采用无吸收区域正弦幅值消除光强变化对测量的影响^[18].

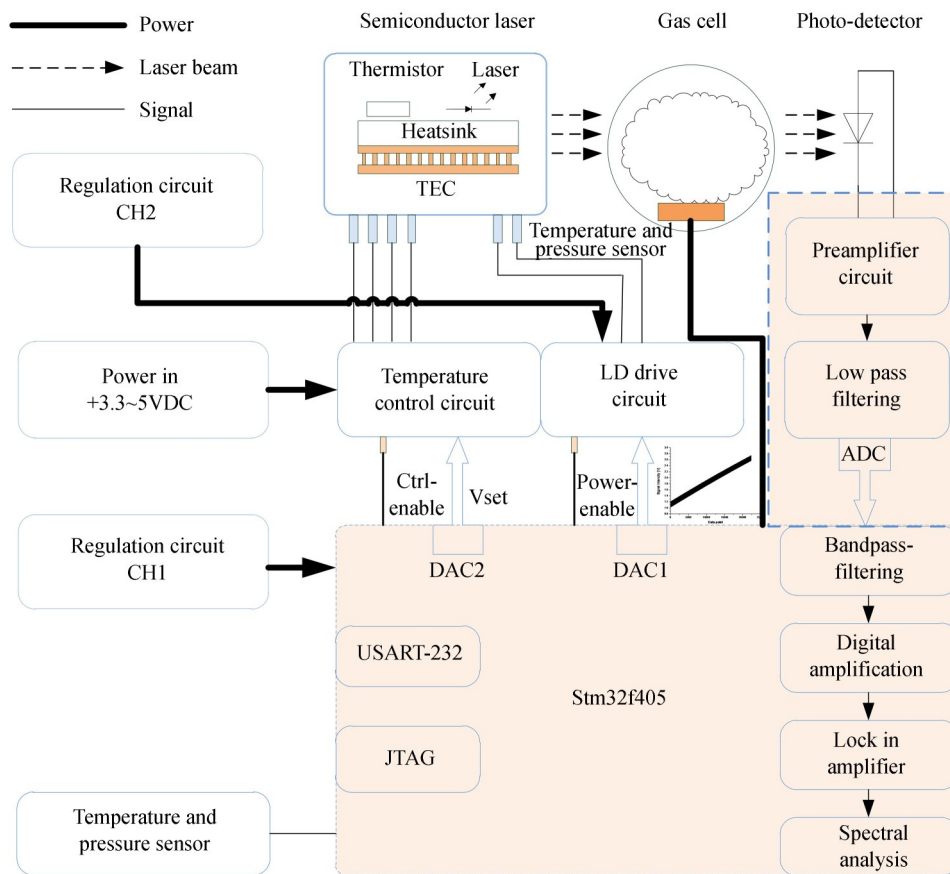


图 3 电路结构框图

Fig. 3 Circuit structure block diagram

2.3 光路背景噪声评估

激光束在吸收池进行多次反射过程中,每次遇到介质分界面都会引起不同程度的反射,光束准直和聚焦会引起各种散射,入射光和这些反射光、散射光互相叠加影响激光束的横向分布,从而引入光学噪声,这种噪声只能通过光机优化调整来减小,不能完全消除,是影响探头测量下限的主要因素.

设激光器驱动电流为 $I_L(t)$,光电探测器电流为 $I_D(t)$,则有

$$I_D(t) = I_L(t) \times \eta \times D(\lambda) \quad (6)$$

式中, η 代表半导体激光器量子效率, $D(\lambda)$ 表示光电探测器响应度.在光电探测领域经常用 R 来表征探测系统的光学噪声,即

$$R = \frac{I_D(t)}{\dot{I}_D(t)} - 1 \quad (7)$$

式中, $\dot{I}_D(t)$ 表示通过基线拟合获取的初始光强的估计值.

设置激光器驱动电流由 20 mA 连续递增变化到 90 mA, 输出波长扫描幅度为 0.7 nm, 获得光电探测器原始信号、拟合信号和光学噪声水平, 如图 4. 在一个波长扫描周期内, 背景噪声小于 ± 0.0008 , 没有出现明显的干涉条纹. 但系统光机部分存在弱非线性, 它是半导体激光器、光学镜片、光电探测器、电子电路以及拟合计算共同影响的结果, 无法确定具体来源. 在测量高浓度甲烷气体时, 由于气体吸收强, 这种微弱非线性对测量结果的影响可以忽略; 当气体浓度低时, 采用波长调制技术, 可以有效抑制这种低频噪声对系统的影响.

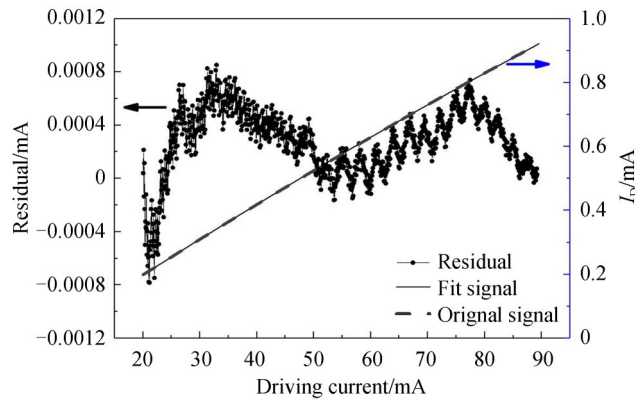


图 4 光路背景噪声

Fig. 4 Background noise of optical path

2.4 实时温度补偿策略

由图 1(b) 可知, 甲烷吸收谱线强度随温度升高而降低, 在 $-40\sim 70^\circ\text{C}$ 温度范围有接近 50% 的变化幅度 (相对于 25°C); 另外, 温度变化不仅引起吸收谱线强度改变, 还会通过激光器、探测器、系统光路 (镜片反射率、透过率) 以及电子线路的温度效应引起激光输出波长漂移、光功率变化以及背景噪声变化, 导致较大测量误差, 这是多因素共同作用的结果, 无法进行单一因素分析, 只能通过前期实验获取经验公式的方法进行修正. 如图 2(a) 所示, 在甲烷探头吸收池内置温度压力传感器, 根据实时获取环境温度即待测气体温度对测量结果补偿可有效抑制温度引起的测量误差.

设探头标定浓度为 C_0 , 标定温度为 T_0 , 则有

$$C_T = C_0 [a(\Delta T)^2 + b\Delta T + c] \quad (8)$$

式中, C_T 表示温度为 T 时的测量结果, $\Delta T = T - T_0$, a, b, c 为修正多项式的系数. 根据前期实验数据, 求得温度修正系数, 固化在传感器软件中即可完成测量浓度实时补偿.

3 实验结果

3.1 全量程线性度

为了验证探头整体测量性能, 首先进行了甲烷浓度全量程线性度测量. 在 25°C 室温, 一个标准大气压下, 分别使用 0.05%、0.1%、2.0%、5.0%、8.5%、20%、60%、80% 标准浓度的 CH_4/N_2 混合气体对传感器探头进行性能测试, 每组实验通气 3 min, 稳定测量 5 次, 取平均值.

图 5 为采用 8 种浓度的气体进行实验测量结果, 探头设计显示分辨率为 1.00×10^{-4} , 在 $0\sim 0.5\%$ 浓度范围, 图中显示 0.05%、0.1% 两标气浓度相对测量误差较大, 但绝对误差只有 1.00×10^{-4} , 完全满足现有甲烷测量标准在 $0\sim 1.0\%$ 浓度范围测量误差小于 $\pm 5.00 \times 10^{-4}$ 的要求; 在 $2\sim 100\%$ 范围内, 测量误差均小于真值的 $\pm 5\%$, 最大误差出现在测量 35% 标准气体时, 达到了 -1.03% , 相对测量误差 -2.94% . 对整个浓度范围的测量结果使用一元线性回归进行拟合, 得到了 0.999 87 的拟合度, 说明激光甲烷探头在全量程范围具有较

好的线性度,且测量准确度均高于现有测量标准要求.

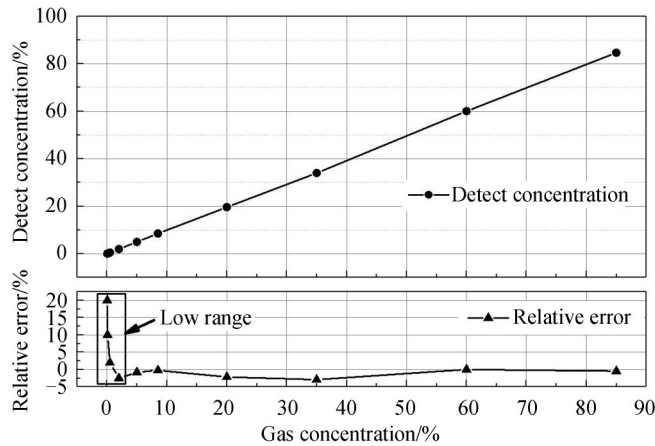


图5 甲烷传感器探头全量程测量结果

Fig. 5 Measurement results of methane sensor probe in full range

3.2 高低浓度气体温度特性及修正

该传感器结合直接吸收和波长调制实现全量程甲烷气体检测,为了克服温度变化引起的测量误差,依据式(8)将修正系数固化在单片机内部,对传感器进行实时在线温度补偿,分别以低浓度1.2%,高浓度20%的标准CH₄/N₂混合气体在标准气压下进行了温度性能实验.将激光甲烷探头置于恒温箱中,通过标准线缆和主机相连.为保证待测气体和环境温度一致,恒温箱内放置Φ6 mm金属气管约10 m,促进管内标准气体和恒温箱环境气体热交换.设置室温→20℃→0℃→-40℃→0℃→60℃→室温为一个温度循环变化过程,步长为10℃,标准气体流量设置为200 mL/min.

低浓度气体测量采用波长调制技术,1.2%标准混合气测量结果如图6所示,甲烷浓度随着温度升高而减小,随温度降低增大.在-40℃时测量浓度值为1.44%,60℃时为1.06%,相对于25℃,测得浓度相对误差分别为20%和11.6%,通过温度补偿函数修正后,-40℃时测量结果为1.24%,相对测量误差由20%减小到3.3%;60℃时修正后测量结果为1.16%,相对误差由11.6%减小为3.3%.在-40℃到60℃环境温度变化范围内,甲烷探头对低浓度气体测量结果的相对误差均小于3.5%.

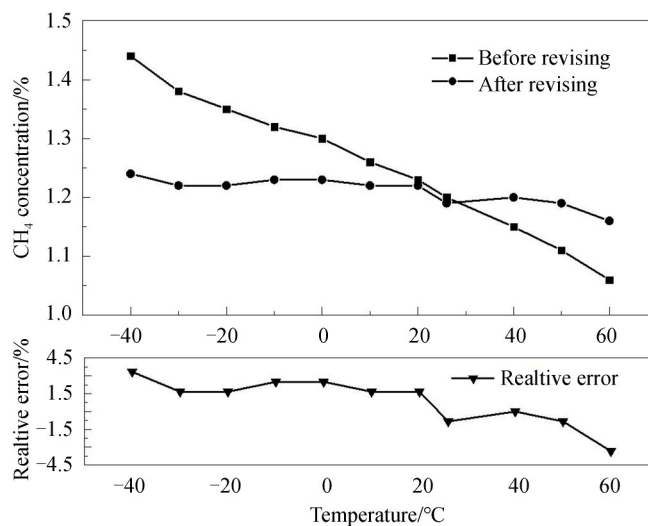


图6 1.2%标准CH₄/N₂混合气温度补偿前后测量结果

Fig. 6 Measurement results of 1.2% standard CH₄/N₂ mixture before and after temperature compensation

高浓度气体采用直接吸收光谱技术,实验选用20%的标准气体进行实验,图7为温度修正前后浓度-温度变化曲线,气体浓度测量结果和温度呈反比关系。-40℃时测量结果为30.15%,测量相对误差高达50.75%;60℃时测量结果为14.86%,相对误差为25.7%,可见温度对直接吸收光谱技术的影响更为明显,采取温度修正算法后温度对测量结果的影响得到有效抑制,最大测量相对误差为-3.4%,出现在-30℃环境温度下,-40℃和60℃时的测量相对误差分别为-3%和-3.15%。相对误差变化曲线表明修正后的测量结果普遍小于标准气体浓度,可以通过调整修正因子进一步减小这种偏离。

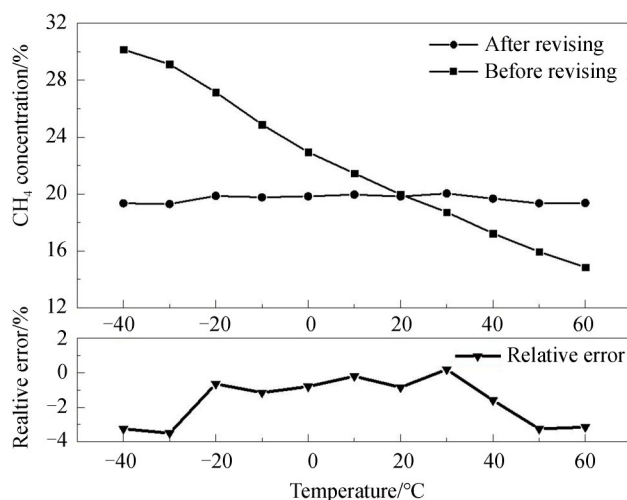


图7 20%标准CH₄/N₂混合气温度补偿前后结果

Fig. 7 Measurement results of 20% standard CH₄/N₂ mixture before and after temperature compensation

综上,两种吸收光谱技术测量结果与吸收谱线强度随温度变化趋势一致,直接吸收光谱随温度变化幅度最大,吸收谱线强度次之,波长调制技术最小。这是因为温度变化除了引起谱线强度改变,电路板温漂、激光器输出波长、探测器响应度、探头机械、窗片透过率、镜片反射率等也受温度影响,测量结果偏离实际值是多因素作用的结果,实际应用中不能仅仅依据线强变化进行理论修正,要根据传感探头整体的温度响应采取经验公式修正。

3.3 测量下限

TDLAS系统背景噪声中存在电子噪声、光学噪声以及机械应变噪声等;电子噪声包括热噪声、散粒噪声和1/f噪声等,可以通过数字平均或者信号调制抑制其对测量的影响,而光学背景噪声、机械应变引起的噪声部分和谐波信号频谱重叠,表现为谐波信号边带波动,是影响系统测量下限和稳定性的重要因素。

为详细分析该传感器的检测灵敏度,使用0.1%标准CH₄/N₂混合气体在室温、标准大气压下进行了检测灵敏度实验,经统计分析可得背景噪声的标准差 σ 为1.48 mV,0.1%对应的二次谐波信号的峰值为6.638 mV,依据 3σ 准则可得系统最小检测灵敏度为4.44 mV,对应激光甲烷传感探头的检出限为 6.72×10^{-4} (3倍信噪比),最低检出限即检测下限为 2.24×10^{-4} (1倍信噪比),可以理解为当待测气体浓度为 2.42×10^{-4} 时,传感器可以进行定性检测,无法定量;当气体浓度大于 6.72×10^{-4} 时,传感器可以进行定量分析,并且测量结果具有一定的可信度。由于剩余幅度调制的存在,谐波信号边带发生倾斜,在测量条件允许的情况下,可以通过基线校准或者背景扣除的方法进一步提高测量下限,如图8所示,扣除背景后谐波边带对称性好,波动小,边带峰峰值约为0.4 mV,对应测量下限为 6.026×10^{-5} 。

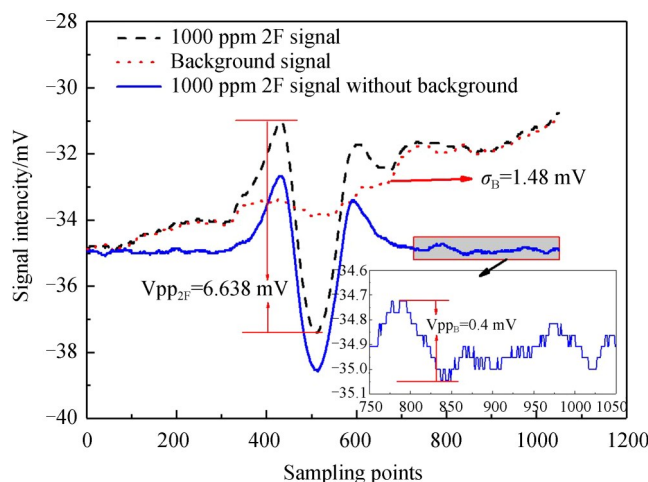

 图 8 1000 ppm 标准 CH₄/N₂ 混合气测量结果

 Fig. 8 Measurement results of 1000 ppm standard CH₄/N₂ mixture

4 结论

基于 TDLAS 技术设计了紧凑型激光甲烷传感器. 实验表明, 常温常压下低浓度测量误差小于 $\pm 5.00 \times 10^{-4}$, 高浓度 (2%~100%) 测量误差小于真值的 $\pm 5\%$, 全量程线性拟合度达到了 0.999 87. 标准大气压, $-40 \sim 60^\circ\text{C}$ 环境温度下低浓度 (1.2%)、高浓度 (20%) 的最大相对测量误差分别为 3.3% 和 3.15%, 完全满足甲烷安全监测需要 (报警限一般为 1.0%). 另外, 在可以获取背景噪声的前提下, 通过背景扣除可以将检测下限提高到 6.026×10^{-5} . 结合波长调制和直接吸收光谱技术避免了高浓度测量时的非线性修正, 和低浓度测量精度差的问题, 仅需两个浓度点即可完成全量程标定, 有利于批量化生产. 环境温度补偿算法嵌入进一步提高了探头的适用性, 促进了激光吸收光谱技术服务于城市安全监控与生产.

参考文献

- [1] LIU Wen-qing, CHEN Zhen-yi, LIU Jian-guo, *et al.* Advances with respect to the environmental spectroscopy monitoring technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, **40**(5): 0500001.
刘文清, 陈臻懿, 刘建国, 等. 环境监测领域中光谱学技术进展[J]. *光学学报*, 2020, **40**(5): 0500001.
- [2] DONG Feng-zhong, KAN Rui-feng, LIU Wen-qing, *et al.* Tunable diode laser absorption spectroscopic technology and its application in air quality monitoring[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2005, **22**(3): 315-325.
董凤忠, 阚瑞峰, 刘文清, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术及其在大气质量监测中的应用[J]. *量子电子学报*, 2005, **22**(3): 315-325.
- [3] LACKNER M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries - a review[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2007, **23**(2): 65-147.
- [4] WERLE P. Field laser applications in industry and research[J]. *Applied Physics B*, 2008, **92**(3): 303-304.
- [5] SHEMSHAD J, AMINOSSADATI S M, KIZIL M S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **171-172**: 77-92.
- [6] CHEN Jia-jin, ZHAO Wei-xiong, GAO Xiao-ming, *et al.* Optical multipasscell based on two cylindrical mirrors for high sensitivity detection of methane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, **35**(9): 0930003.
陈家金, 赵伟雄, 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.
- [7] LIU Kun, WANG Lei, TAN Tu, *et al.* Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2015, **220**(12): 1000-1005.
- [8] LIU Jie, DONG Yang, GU Ming-si, *et al.* Development of inhaled portable methane detector based on TDLAS technique [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2019, **36**(5): 521-527.
刘杰, 董洋, 古明思, 等. 基于 TDLAS 技术的吸入便携式甲烷探测仪研制[J]. *量子电子学报*, 2019, **36**(5): 521-527.
- [9] LI Bin, ZHENG Chuan-tao, LIU Hui-fang, *et al.* Development and measurement of a near-infrared CH₄ detection system using 1.654 μm wavelength-modulated diode laser and open reflective gas sensing probe [J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2016, **225**(7): 188-198.
- [10] XIA Hui, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, *et al.* On-line monitoring and analysis of long open-path methane based on

- laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(6): 1454-1458.
- 夏慧, 刘文清, 张玉钧, 等. 基于激光吸收光谱开放式长光程的空气中甲烷在线监测及分析[J]. *光学学报*, 2009, **29**(6): 1454-1458.
- [11] HUANG Jian-qiang, ZHAI Bing, YE Wei-lin, *et al.* Near-infrared CH₄ detection device using wavelength-modulation technique[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2014, **25**(5): 947-953.
黄渐强, 翟冰, 叶玮琳, 等. 基于波长调制技术的近红外甲烷检测仪[J]. *光电子·激光*, 2014, **25**(5): 947-953.
- [12] ZHENG Chuan-tao, HUANG Jian-qiang, YE Wei-lin, *et al.* Demonstration of a portable near-infrared CH₄ detection sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2013, **61**: 306-312.
- [13] FAN Song-tao. Full range methane detection system based on TDLAS technology[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013.
范松涛. 基于TDLAS技术的全量程甲烷检测系统[D]. 北京: 中国科学院大学, 2013.
- [14] PANG Tao, WANG Yu, XIA Hua, *et al.* Full scale methane sensor based on TDLAS technology[J]. *Acta Photonica 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.
- [15] REID J, LABRIE D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers-Comparison of experiment and theory [J]. *Applied Physics B*, 1981, **26**(3): 203-210.
- [16] KLUCZYNSKI P, AXNER O. Theoretical description based on Fourier analysis of wavelength-modulation spectrometry in terms of analytical and background signals[J]. *Applied Optics*, 1999, **38**(27): 5803-5815.
- [17] WANG Gui-shi, MEI Jiao-xu, TIAN Xing, *et al.* Laser frequency locking and intensity normalization in wavelength modulation spectroscopy for sensitive gas sensing[J]. *Optics Express*, 2019, **4**(27): 4878-4885.
- [18] LI Zheng-hui, YAO Shun-chun, LU Wei-ye, *et al.* Study on temperature correction method of CO₂ measurement by TDLAS[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2018, **38**(7): 2048-2053.
李峥辉, 姚顺春, 卢伟业, 等. TDLAS测量CO₂的温度影响修正方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2018, **38**(7): 2048-2053.