

引用格式: LI Guolin, JIANG Qingzhi, MA Kun, et al. Experimental Study on Methane Detection Based on Cascaded Integrator Comb of Digital Orthogonal Phase-locked in Amplifier[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(2):0212001

李国林, 蒋庆志, 马坤, 等. 基于 CIC 的数字正交锁相放大器的甲烷检测实验研究[J]. 光子学报, 2021, 50(2):0212001

基于 CIC 的数字正交锁相放大器的甲烷检测 实验研究

李国林, 蒋庆志, 马坤, 焦月, 季文海

(中国石油大学(华东)控制科学与工程学院, 山东 青岛 266580)

摘 要: 针对甲烷在大气中背景气体成分复杂、检测难度大、稳定性差等问题, 本文基于可调谐二极管激光吸收光谱技术和波长调制光谱技术, 将积分梳状滤波器与有限脉冲响应滤波器相结合应用于数字正交锁相放大器, 开展大气中甲烷气体的痕量检测实验研究。实验表明, 与传统的数字正交锁相放大器相比较, 改进的数字正交锁相放大器提取的二次谐波信号的信噪比从 38.61 dB 提高到 44.95 dB; 将非线性迭代最小二乘法-极限学习机算法模型应用于甲烷气体浓度反演, 与经典的最小二乘法相比较, 其均方根误差减小了 0.907; 通过 16 组浓度步进实验测试, 该系统的实际检测下限为 1 ppm; 在压力为 600 mbar, 温度为 25°C, 甲烷浓度为 50 ppm 进行 3 h 的长期稳定性测试, 检测的甲烷浓度变化范围为 49.6~50.3 ppm, 其标准差为 0.092 1 ppm。当积分时间达到 56 s 时, 该系统的理论检测极限为 25.6 ppb。积分梳状滤波器和非线性迭代最小二乘法-极限学习机算法模型在红外气体检测方面具有较高的优越性和实用前景。

关键词: 数字正交锁相放大器; 积分梳状滤波器; 光谱算法; 甲烷检测; 可调谐二极管激光吸收光谱技术
中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/gzxb20215002.0212001

Experimental Study on Methane Detection Based on Cascaded Integrator Comb of Digital Orthogonal Phase-locked in Amplifier

LI Guolin, JIANG Qingzhi, MA Kun, JIAO Yue, JI Wenhai

(College of Control Science and Engineering, China University of Petroleum (East China), Qingdao, Shandong 266580, China)

Abstract: Aiming at the problems of complicated background gas composition, difficult detection, and poor stability of methane in the atmosphere, based on tunable diode laser absorption spectroscopy technology and wavelength modulation spectroscopy technology, the cascaded integrator comb filter and finite impulse response filter are applied to the digital quadrature lock-in amplifier to investigate experimental research on trace detection of methane gas in the atmosphere in this paper. Experiments show that compared with the traditional digital quadrature lock-in amplifier, the signal-noise ratio of the second harmonic signal extracted by the improved digital quadrature lock-in amplifier is improved from 38.61 dB to 44.95 dB; Applying the nonlinear iteration partial least square-extreme learning machine algorithm model to the methane gas concentration inversion, compared with the classic least square method, the root mean square error decreases by 0.907. Through 16 sets of concentration step-by-step experiment tests, the actual detection limit of the system is 1 ppm; The long-term stability test is conducted at 600 mbar pressure,

基金项目: 国家重点研发计划(No.2020YFB0408402), 山东省重点研发项目(Nos.2019GHY112084, 2019GGX104103), 中央高校科研项目(No.19CX02045A)

第一作者: 李国林(1987—), 男, 讲师, 博士, 硕士生导师, 主要研究方向为激光光谱技术及光电信息处理。Email: liguolin@upc.edu.cn

收稿日期: 2020-08-07; **录用日期:** 2020-10-09

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

25 °C and 50 ppm methane concentration for 3 hours. The variation range of methane concentration detected is 49.6 ppm~50.3 ppm, and the standard deviation is 0.092 1 ppm. When the integration time reaches 56 s, the theoretical detection limit of the system is 25.6 ppb. This shows that the cascaded integrator comb filter and the nonlinear iteration partial least square-extreme learning machine algorithm model have higher superiority and practical prospects in infrared gas detection.

Key words: Digital quadrature lock-in amplifier; Cascaded integrator comb; Spectral algorithm; Methane detection; Tunable diode laser absorption spectroscopy

OCIS Codes: 120.4630; 300.1030; 140.3600; 140.2020; 300.6260

0 引言

甲烷(CH₄)是温室气体的重要组成部分之一,在温室气体中,甲烷的浓度仅次于二氧化碳(CO₂)的浓度^[1],并且甲烷的增温效应大约是二氧化碳的21倍^[2]。除此之外,甲烷泄露甚至爆炸会产生巨大的安全隐患^[3],因此提高对甲烷气体的检测下限具有重要意义。

常用的甲烷检测分析方法主要有腔衰荡光谱技术^[1]、光干涉法^[4]、光声光谱法^[5-6]、傅里叶红外光谱法^[7]和可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术^[8]等。2016年,董磊等使用3.3 μm的带间级联激光器结合长光程多反射气室,对甲烷的检测下限达到了1×10⁻⁹(体积分数)量级^[9];叶玮琳等同样采用3.337 μm带间级联激光器结合长光程及波长调制光谱(Wavelength Modulated Spectroscopy, WMS)技术,进行单光源、双波长探测,实现了多组分(甲烷和乙烷)测量,但其具有较高的复杂结构和成本^[10];2020年,宋绍漫等搭建基于三角环形腔的连续波光腔衰荡光谱(Continuous Wave-Cavity Ring-Down Spectrometer, CW-CRDS)装置,使用单模光纤分布反馈激光器(爱尔兰 Eblana photonics 公, DFBL, EP1653-DM-B)探测位于1 653.7 nm的甲烷吸收峰,光路总长210 mm,检测灵敏度可达54×10⁻⁹^[11],但其实验装置结构复杂,对衰荡腔的结构(凹面镜、平面镜等)要求较高。2016年,刘慧芳等使用TDLAS技术并结合数字信号处理(Digital Signal Processing, DSP)实现数字正交锁相放大并进行光谱信号的处理,检测下限达到29.52 ppm^[11]。2020年,哈尔滨工业大学马欲飞课题组使用石英增强光声光谱技术结合2.3 μm高功率分布式反馈(Distributed Feedback, DFB)激光器进行甲烷检测,压力为101.325 kPa(1 atm),温度为296 K,理论检测极限达到1.2 ppm^[12]。综上所述,采用甲烷的3.3 μm基频吸收峰,系统检测灵敏度虽然较高,但中红外激光器价格昂贵,光学系统复杂,开放光路易受外部环境的影响;与其方法相比,TDLAS技术光学系统结构简单,易于实现,稳定性较高。但利用气体分子的倍频和泛频的近红外吸收峰,基于TDLAS技术检测系统的检测下限有待进一步提高,所以我们将现代数字信号处理算法和光谱数据浓度反演算法等方面进行研究,以此提高大气背景下甲烷气体的检测下限。

为提高甲烷在近红外吸收波段的检测下限,将TDLAS与WMS相结合,使用改进的数字正交锁相放大器提取表征气体浓度的二次谐波信号。数字正交锁相放大器中的低通滤波器是影响数字正交锁相放大器去噪性能的重要因素,为改进低通滤波器的性能,提出一种将积分梳状(Cascaded Integrator Comb, CIC)滤波器与有限脉冲响应(Finite Impulse Response, FIR)滤波器相结合应用于数字正交锁相放大器的方法,提高对甲烷气体的检测下限;将非线性迭代最小二乘(Nonlinear Iteration Partial Least Square, NIPALS)算法结合极限学习机(Extreme Learning Machine, ELM)模型应用于甲烷气体浓度反演,提高TDLAS甲烷气体分析仪的准确性,从而开展对大气环境下甲烷气体的实验研究。

1 光谱分析原理

1.1 TDLAS技术原理

TDLAS系统采用的激光器具有窄线宽、可调谐、性能稳定等特点,可以实现单根气体吸收谱线的扫描。当采用TDLAS技术测量气体浓度时,依据Lambert-Beer定律^[13]可知

$$\frac{I}{I_0} = \exp[-\alpha(\nu)CL] \quad (1)$$

式中, I_0 为入射光强, I 为出射光强, L 为气体吸收光程, C 为待测气体的浓度, $\alpha(\nu)$ 为光谱吸收系数。

TDLAS技术主要分为两种,一种是直接测量技术,另外一种为调制技术。调制技术包括波长调制光谱(WMS)技术^[14]和频率调制光谱(Frequency Modulated Spectroscopy, FMS)技术^[15],WMS技术和FMS技术区别在于二者调制频率大小。FMS的调制频率很高,一般达到几百MHz,且需要高频探测器,成本较高;而WMS技术的调制频率相对较小,一般低于100kHz,并且目前分析仪器使用的是InAaGs探测器,属于低频探测器,所以从应用需求以及成本角度考虑,本文选择了波长调制光谱(WMS)技术,即在激光器的低频驱动电流信号上叠加高频正弦信号,然后使用锁相放大器来接收探测器端的输出信号,抑制背景噪声干扰并提取二次谐波信号,通过对被气体吸收后的光信号进行傅里叶展开来获得二次谐波信号的峰值表达式^[16]

$$I_{2f} = -k\alpha_0 L C I_0 \quad (2)$$

式中, α_0 为纯气体在吸收线中心的吸收截面^[16]

$$k = \frac{2[2 + w^2 - 2(1 + w^2)^{0.5}]}{w^2(1 + w^2)^{0.5}} \quad (3)$$

$$w = \frac{\nu_f}{\Delta\nu} \quad (4)$$

式中, ν_f 是光源频率调制幅度, $\Delta\nu$ 代表吸收线半宽。

1.2 甲烷吸收谱线选择

温室气体的主要成分为 CH_4 、 CO_2 、 H_2O ,所以选取谱线时要考虑背景气体干扰的影响。甲烷分子在 $3.3\ \mu\text{m}$ 处具有很强的基频吸收带,但是近红外激光器价格低廉,可利用单模光纤传输,避免了外部环境变化对光学系统的影响,因此将从近红外波段选取甲烷气体分子的吸收谱线。根据HIRTAN2016数据库^[17],在温度300K,压力50.6625kPa(0.5atm),气体吸收光程20m的条件下,绘制了浓度为0.001%的 CH_4 、浓度为1%的 H_2O 以及浓度为0.04%的 CO_2 在波段1651nm~1656nm的气体吸收谱线,如图1所示。由图可知,在1653.7nm($6\ 046.955\ \text{cm}^{-1}$)处,甲烷分子的吸收强度最大, CO_2 、 H_2O 等干扰成分在此处的吸收线强度都远远小于甲烷分子的吸收强度,对甲烷测量影响较小。因此选用1653.7nm的吸收谱线作为甲烷气体检测的目标吸收谱线。

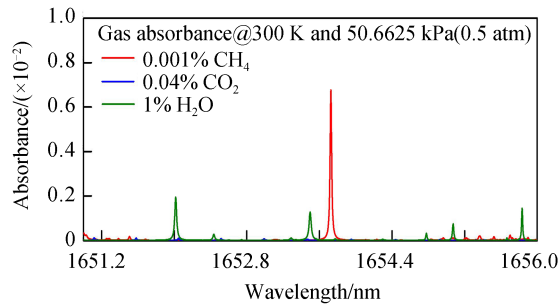


图1 CH_4 、 CO_2 、 H_2O 在1653nm附近范围内的吸收谱线

Fig. 1 The absorption spectrum of CH_4 , CO_2 , and H_2O in the vicinity of 1653 nm

2 实验装置与方法

基于TDLAS的大气环境下甲烷检测实验装置如图2所示,主要包括自主研发的TDLAS甲烷气体分析仪和自动化配气站。TDLAS甲烷分析仪中的光源为武汉六九传感器公司提供的中心波长为1653.7nm的DFB激光器(编号:E21418),使用HP86120B波长计和法布里珀罗(F-P)扫描干涉仪SA210-12B对该激光器进行调谐参数的实验研究,其调谐曲线如图3所示。经分析,该激光器的电流调谐系数和温度调谐系数分别为0.0148nm/mA、0.0863nm/°C。经温控系统将激光器工作温度调节至30°C,对应的半导体制冷器(Thermo Electric Cooler, TEC)电压为805mV,电流控制模块产生驱动电流(10~70mA,5Hz锯齿信号叠加7.8kHz正弦信号)驱动激光器,使其发光波长范围覆盖目标气体吸收峰,并保持稳定。DFB激光器输出的近红外光经过聚焦准直进入长程气室(Herriot,光程20m),在气室中多次反射被甲烷气体吸收,最终到达探测器(InGaAs探测器,响应波长范围:800~1700nm),探测器将吸收光信号转换为电信号,电信号经过核心板(STM32F407VET6)前置放大(放大倍数可调)和带通滤波(中心频率15.6kHz,带宽11.03kHz)后送至

数字正交锁相放大器(Digital Lock-in Amplifier, DLIA),锁相放大器将目标信号与参考信号(频率为15.6 kHz的正弦信号)相乘得到混频信号,将混频信号一路经传统低通滤波器(Low Pass Filter, LPF)后送至以TMS320C6748为核心的微控制器(Micro Control Unit, MCU),另外一路经梳状滤波器^[18](CIC+FIR)后送至MCU。利用经典最小二乘(Classical Least Square, CLS)模型和非线性迭代最小二乘法结合极限学习机(Nonlinear Iteration Partial Least Square-Extreme Learning Machine, NIPALS-ELM)模型对输入信号(二次谐波信号)进行浓度反演,从而获得大气中甲烷气体浓度信息。

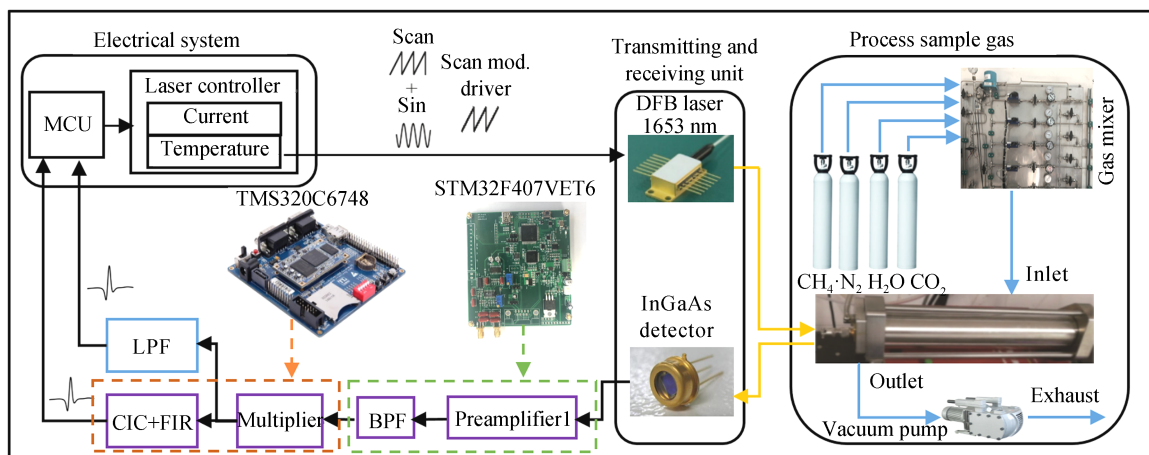


图2 实验系统装置

Fig.2 Experimental system installation diagram

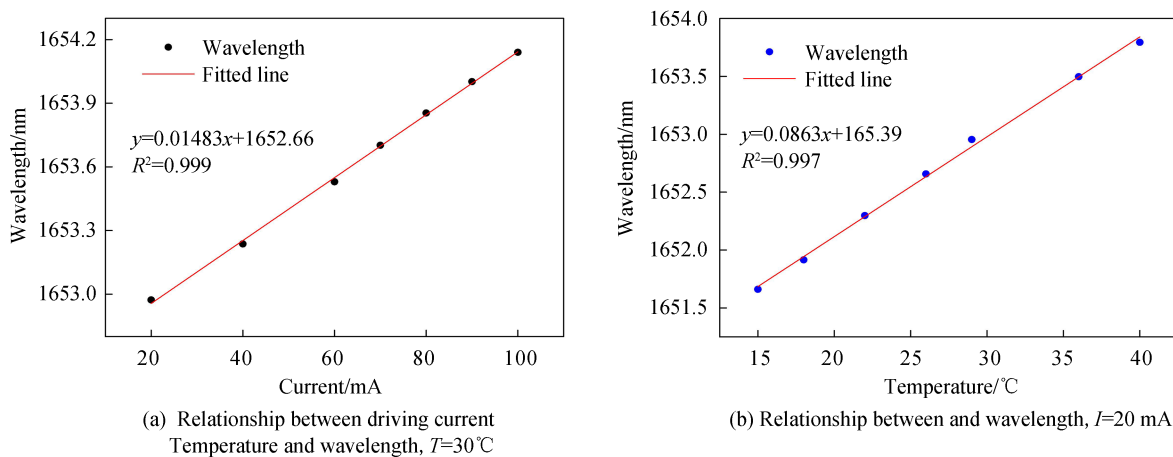


图3 激光器发光波长与电流调谐,温度调谐的关系

Fig.3 The relationship diagram of laser emission wavelength, current tuning and temperature tuning

3 基于CIC的数字正交锁相放大器的TDLAS-WMS设计

锁相放大器(Lock-in Amplifier, LIA)是基于互相关检测原理来检测噪声中微弱信号的方法之一。正交锁相放大器的工作原理如图4所示,与传统锁相放大器相比,不需要移相器来调整待测信号和参考信号的相位差,结构更加简单且避免了相位差对测量结果的影响。

使用MATLAB中的Simulink对数字正交锁相放大器进行理论仿真,验证其模型准确性,输入信号为频率5 kHz、幅值3 V的正弦信号,如图5(a)所示。

锁相放大器输出信号如图5(b)所示,输出信号的大小与输入信号幅值相同,当改变输入信号的幅值时,输出信号的大小与之变化相同,保持良好的线性关系。参考信号幅值已知,通过测量正交锁相放大器的两路输出就可以计算出待测信号的幅值。锁相放大器的性能很大程度取决于低通滤波器的设计,为了设计出

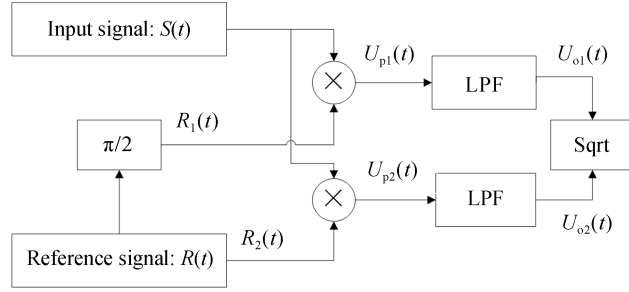


图4 正交锁相放大器工作原理
Fig.4 Quadrature lock-in amplifier working principle diagram

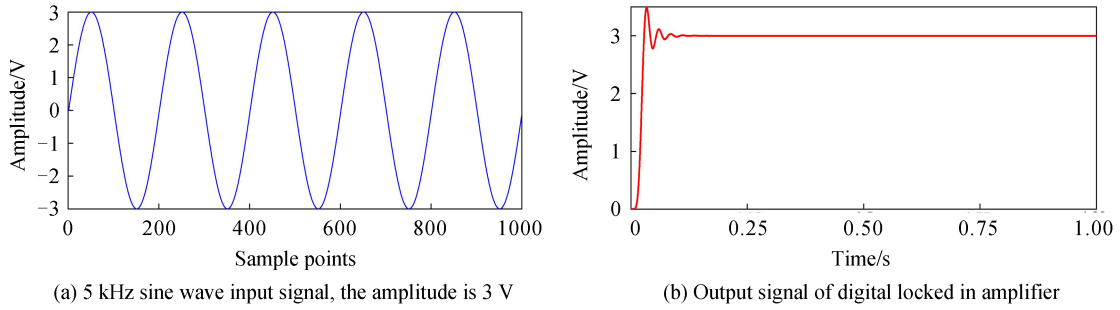


图5 数字正交锁相放大器的输入和输出信号仿真
Fig.5 Digital quadrature lock-in amplifier input and output signal simulation diagram

带宽足够窄的低通滤波器,采用多速率信号处理技术来降低采样速率。所以将CIC滤波器与FIR整形滤波器相结合应用于数字正交锁相放大器,代替传统的低通滤波器。其中CIC滤波器的冲激响应为

$$h(n) = \begin{cases} 1 & 0 \leq n \leq N-1 \\ 0 & \text{otherwise} \end{cases} \quad (5)$$

式中, N 为滤波器的长度。根据式(5)可以推出CIC滤波器的系统函数为

$$H(z) = \sum_{n=0}^{N-1} z^{-n} = \frac{(1-z^{-N})}{1-z^{-1}} \sum_{n=0}^{N-1} z^{-n} = \frac{1-z^{-N}}{1-z^{-1}} = H_1(z)H_2(z) \quad (6)$$

式中, $H_1(z) = \frac{1}{1-z^{-1}}$, $H_2(z) = 1-z^{-N}$ 。从时域上分析式(6),CIC滤波器的输出 $y(n)$ 与输入 $x(n)$ 的关系为

$$\begin{cases} y(n) = x(n) * h(n) = \sum_{m=0}^{N-1} x(n-m)h(m) = \sum_{m=0}^{N-1} x(n-m) \\ y(n+1) = \sum_{m=0}^{N-1} x(n+1-m) = y(n) + x(n+1) - x(n+1-N) \end{cases} \quad (7)$$

由式(7)得,CIC滤波器没有乘法运算,只有加法运算,运算量非常少,因此可以保证系统的实时性。所设计的基于CIC的窄带低通滤波器结构如图6所示,过采样的输入信号经过CIC抽取滤波器降采样后,通过FIR整形滤波器输出。

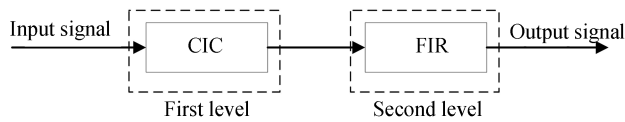


图6 窄带低通滤波器设计结构
Fig.6 The structure diagram design of narrow-band low-pass filter

使用MATLAB的Simulink工具对基于数字正交锁相放大器的TDLAS-WMS理论模型进行了仿真分析,通过模拟气体吸收信号提取二次谐波信号,并分析二次谐波信号幅值与气体浓度的关系;编写驱动程序

并模拟 101.325 kPa(1 atm)下的高斯线型气体吸收信号,驱动信号为 10 Hz 锯齿波叠加 5 kHz 高频正弦信号,如图 7(a)所示,气体吸收信号如图 7(b)所示。

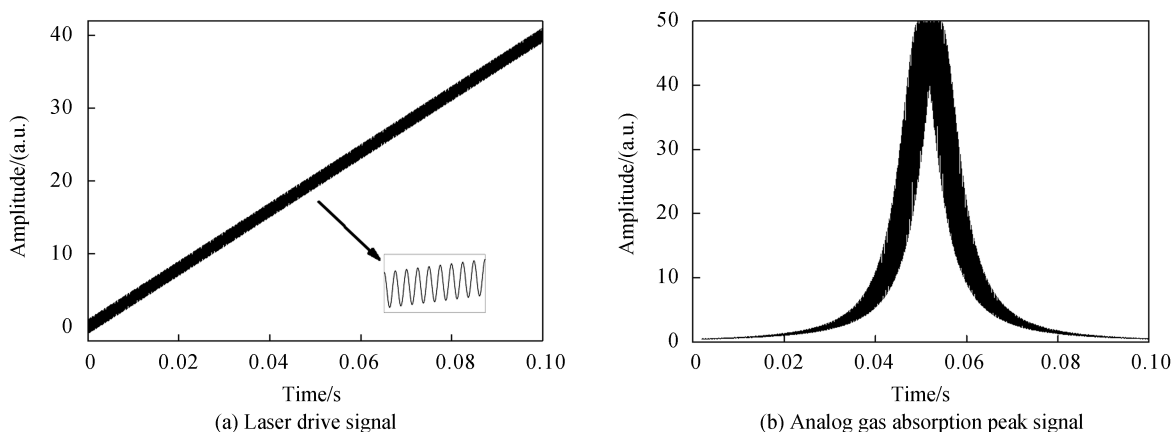


图 7 激光器驱动信号与模拟气体吸收信号仿真

Fig.7 Simulation diagram of laser drive signal and analog gas absorption signal

对基于数字正交锁相放大器的 TDLAS-WMS 进行仿真,如图 8 所示,在模拟气体吸收信号上叠加白噪声,作为背景噪声干扰,甲烷气体浓度分别设置为 1、2、5、10、20、30、40、50 ppm,将两个乘法器(product、product1)输出信号都分为两路,一路送至低通滤波器 LPF,另外一路送至 CIC 滤波器,采集二次谐波信号如图 9(a)所示。分别记录低通滤波器 LPF 和 CIC 滤波器输出信号的峰值,与气体浓度做拟合,结果如图 9(b)所示。由图 9(b)可知 CIC 滤波器输出结果的拟合函数为 $y=166.75x+924.98$, 决定系数 $R^2=0.999\ 91$; 低通滤波器输出结果的拟合函数为 $y=164.04x+968.24$, 决定系数 $R^2=0.999\ 6$, 从而验证了模型的准确性。

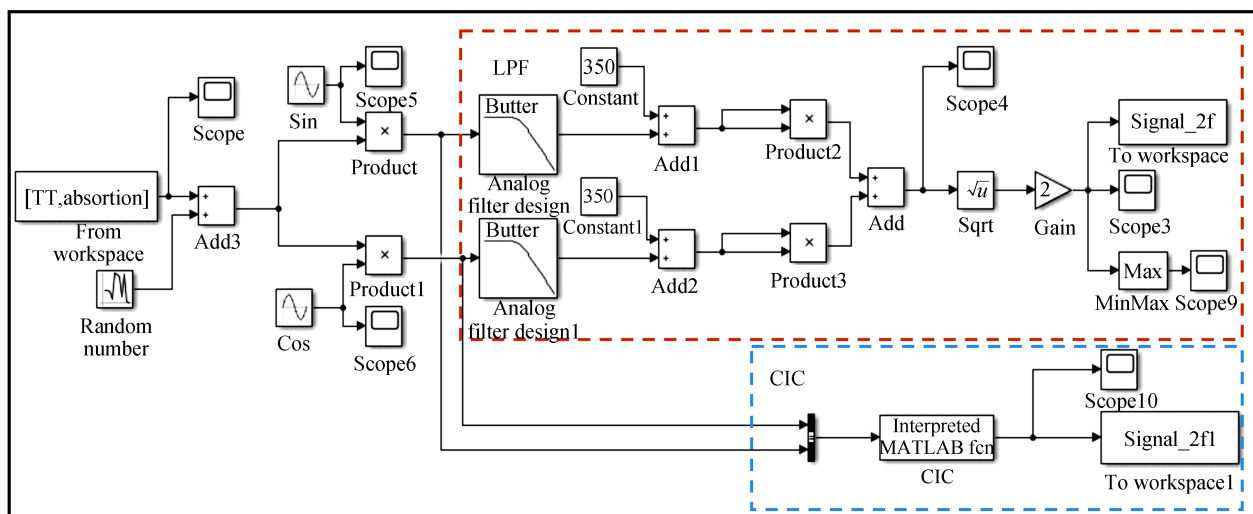


图 8 基于数字正交锁相放大器的 TDLAS-WMS 系统仿真

Fig.8 Simulation diagram of TDLAS-WMS system based on digital quadrature lock-in amplifier

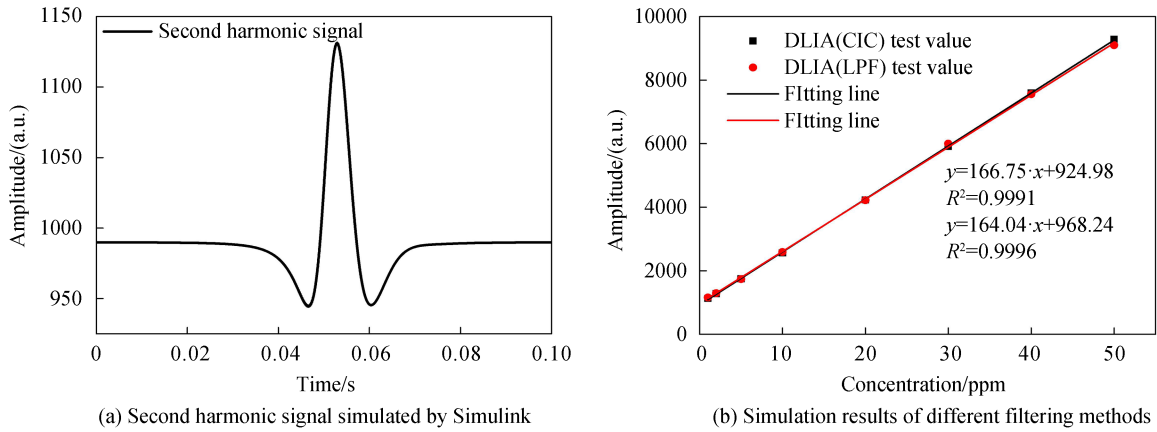


图9 二次谐波信号仿真图和拟合结果
Fig.9 Second harmonic signal simulation diagram and fitting result diagram

4 实验结果与分析

4.1 基于CIC的数字正交锁相放大器的性能分析

为验证基于CIC滤波器的数字锁相放大器的优越性,开展压力为600 mbar、温度为室温、甲烷气体浓度为1~100 ppm的步进实验(分为1、2、3、4、4.5、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 ppm 16个浓度),LPF和CIC滤波器输出信号先后经过10次平均、归一化处理和Savitzky-Golay滤波之后,输出二次谐波信号,如图10所示。图10(a)为基于CIC滤波器的数字正交锁相放大器输出的二次谐波信号,图10(b)为基于LPF的数字正交锁相放大器输出的二次谐波信号。对两路二次谐波信号使用相同算法进行甲烷气体浓度反演,与标准值作比较,结果如图11所示。

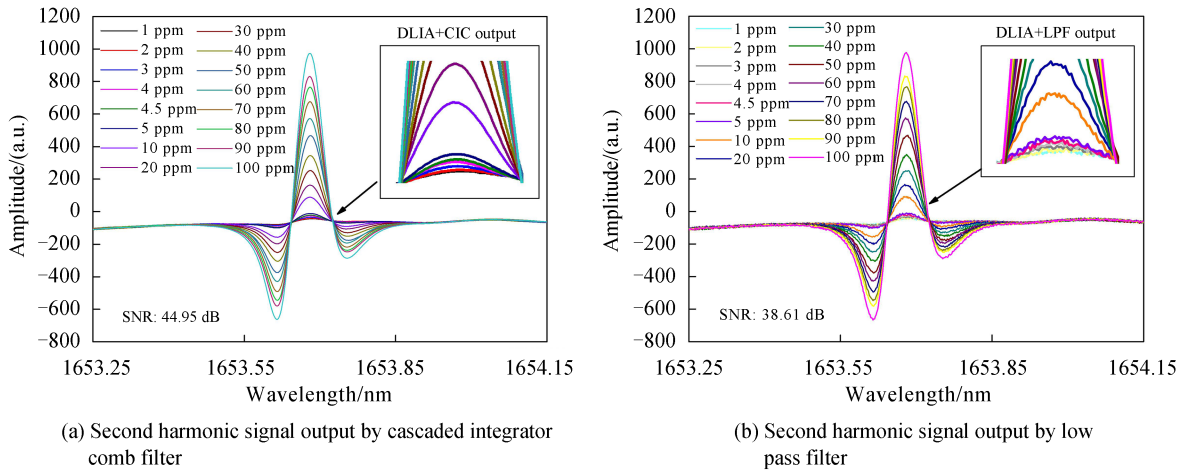


图10 CIC滤波器与LPF滤波器的二次谐波信号输出图
Fig.10 Output diagram of the second harmonic signal of CIC filter and LPF filter

由图11可知,基于LPF的数字锁相放大器的拟合曲线为 $y=1.04 \cdot x+0.76$,决定系数 $R^2=0.999$ 。基于CIC的数字锁相放大器的拟合曲线为 $y=0.99 \cdot x+0.76$,决定系数 $R^2=0.999$ 。后者的斜率更接近1,从而验证了CIC滤波的优越性与先进性。如图10(a),基于CIC滤波器的TDLAS系统在甲烷气体浓度为100 ppm时,二次谐波信号的峰值为973.028(第487个采样点处),甲烷气体浓度为0 ppm时二次谐波信号在第487个采样点处的值为5.502(此处为噪声信号),计算得到实验系统的信噪比为44.95 dB;如图10(b),基于LPF的TDLAS系统在甲烷气体浓度为100 ppm时,二次谐波信号的峰值为976.049(第487个采样点处),甲烷气体浓度为0 ppm时,二次谐波信号在第487个采样点处的值为11.469(此处为噪声信号),计算得到实验系统的信噪比为38.61 dB,基于CIC滤波器的TDLAS系统相比于基于LPF的TDLAS系统信噪比提高6.34 dB。

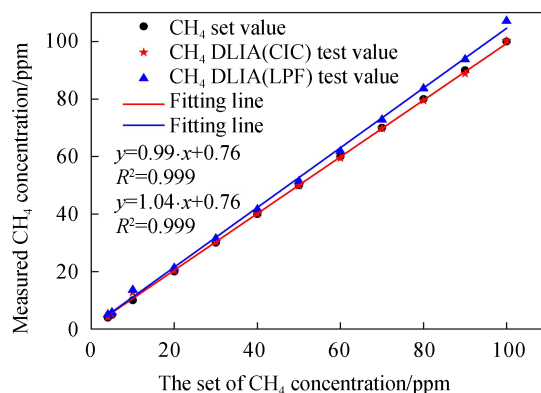


图 11 基于 CIC 与基于 LPF 的 TDLAS 系统浓度反演值与设定值的关系

Fig.11 The relationship between the concentration inversion value and the set value of the TDLAS system based on CIC and LPF

为验证甲烷气体分析装置的检测下限,通过自动化配气站配置 1~100 ppm(分为 1、2、3、4、4.5、5、10、20、30、40、50、60、70、80、90、100 ppm 16 个浓度阶段)的甲烷气体,在 600 mbar 压力、室温下进行浓度步进实验测试,提取二次谐波信号如图 12(a)所示。

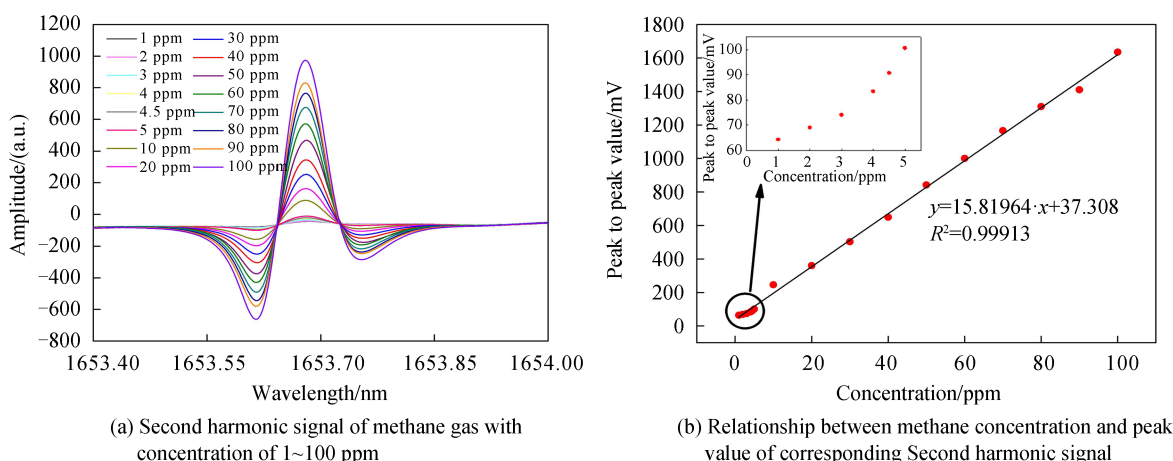


图 12 浓度为 1~100 ppm 的甲烷气体实验结果图

Fig.12 Experimental detection results of methane gas with concentration of 1~100 ppm

甲烷浓度在 1~100 ppm 之间梯度变化时,每个浓度阶段采集实验光谱的时间为 5 min,共采集 20 条吸收光谱,将 20 条光谱进行平均处理,取出峰峰值与标准气体浓度做拟合关系图,如图 12(b)所示,对其进行线性拟合,拟合函数为 $y=15.82x+37.308$,决定系数 $R^2=0.999$ 。由此可知,甲烷浓度与二次谐波信号的幅值具有一一对应的良好线性关系。甲烷浓度在 1~5 ppm 时,二次谐波信号的幅值如图 12(b)中局部放大图所示,由图可知,当甲烷浓度为 1 ppm 时,二次谐波信号的峰峰值为 64.271;当甲烷浓度改变 1 ppm 时,二次谐波峰峰值具有相同变化趋势,得该甲烷检测装置的检测下限为 1 ppm。表明分析装置可以对甲烷气体进行下限检测。

4.2 CLS 算法模型和 NIPALS-ELM 算法模型

4.2.1 CLS 算法模型

CLS 算法模型以标准物质的谱线为参考谱 X ,用待测光谱 Y 与之拟合,基于对应的拟合系数反演浓度。CLS 的模型表达式表示为

$$y = a_0 + a_1x_1 + a_2x_2 + \dots + a_ix_i \quad (8)$$

式中, y 为实测光谱, x_i 为已知浓度的参考光谱, $a_i(i=0,1,2,\dots,m)$ 为对应的回归系数,即实测光谱相对于参考谱的相对浓度。可以表示为矩阵形式

$$y = Xa + e \in R^n \quad (9)$$

式中, $\hat{a} = a = X^{-1}y$, 从而计算出待测组分的浓度。使用CLS的回归模型分析气体浓度在很大程度上可以避免多组分之间相互干扰的问题, 但是CLS方法适用于固定气体组分的分析, 在实际生产生活中会存在不同种类的气体, 且气体组分及浓度是动态变化的, 当待测气体的吸收波段存在其他气体的吸收线型时, 不同气体的吸收谱线就会重叠在一起, 此时若使用CLS方法进行分析, 会导致测量准确度降低, 影响分析仪器的检测下限与鲁棒性等性能。

4.2.2 NIPALS-ELM算法模型

极限学习机(ELM)^[19-21]模型结构简单并且可调参量少。实验采集光谱时, 会产生大量的数据点。在单纯建立ELM模型进行浓度反演的过程中, 会存在较多的隐含层节点, 最终导致回归模型不稳定, 并且使得分析仪器对于光谱参数的分析时间加长。所以本文使用非线性迭代最小二乘(Nonlinear Iteration Partial Least Square, NIPALS)算法^[22-23]对光谱数据进行预处理特征提取, 将采集到的实验光谱数据分为训练集和测试集两部分。设训练集实验光谱矩阵为 X , CH_4 气体浓度矩阵为 Y , 利用NIPALS算法对实验光谱矩阵进行主成分分解, 将得到 m 个主成分。主成分分解可以表示为

$$\begin{cases} X = SP^T + E = \sum_{i=1}^m s_i p_i^T + A \\ Y = UQ^T + F = \sum_{i=1}^m u_i q_i^T + B \end{cases} \quad (10)$$

式中, S 和 P 分别表示实验光谱矩阵 X 的得分矩阵和载荷矩阵, $s_i, p_i (i=1, 2, \dots, m)$ 表示对应的矩阵元, r 为矩阵元数, T 表示转置; U 和 Q 分别表示浓度矩阵 Y 的得分矩阵和载荷矩阵, $u_i, q_i (i=1, 2, \dots, m)$ 表示对应的矩阵元; A 和 B 表示实验光谱矩阵和浓度矩阵的残差矩阵。

定义 W 为实验光谱矩阵 X 的权重向量, 即

$$W = X^T U / U^T U \quad (11)$$

则实验光谱矩阵 X 的特征向量 V 可以表示为

$$V = W (P^T W)^{-1} \quad (12)$$

式中, W 和 P 均可通过NIPALS得到。找出几个由原始变量线性组合的主成分后, 建立ELM算法模型进行回归建模与预测。实验结果如图13所示。

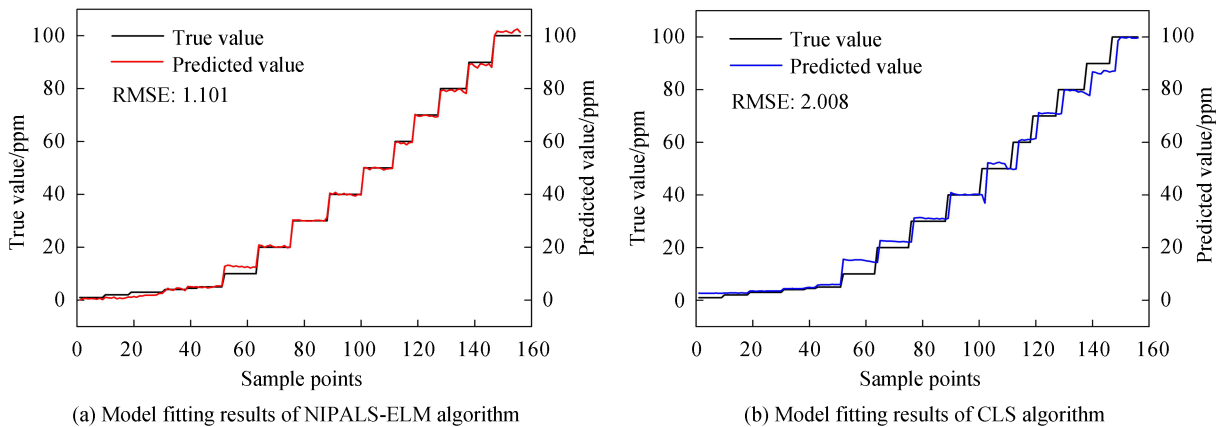


图13 NIPALS-ELM与CLS算法模型的浓度反演效果图

Fig.13 Concentration inversion effect diagram of NIPALS-ELM and CLS algorithm models

通过图13(a)和(b)可知, NIPALS-ELM反演浓度值与实际值的均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)为1.101, CLS反演浓度值与实际值的均方根误差为2.008, NIPALS-ELM相比于CLS均方根误差减小了0.907, 得NIPALS-ELM反演浓度值的准确度更高。表1展示了甲烷气体浓度从4 ppm到100 ppm梯度变化时, CLS算法与NIPALS-ELM算法反演浓度值的变化。由表1可知, NIPALS-ELM的反演浓度误差值均小于CLS的反演浓度误差值, 进一步验证了NIPALS-ELM算法的准确性。

表1 NIPALS-ELM与CLS算法模型的浓度反演误差比较

Set value/ppm	4.00	5.00	10.00	20.00	30.00	40.00	50.00	60.00	70.00	80.00	90.00	100.00
CLS-test value/ppm	4.43	5.93	15.14	22.37	31.11	40.24	51.28	61.02	71.01	79.24	86.75	99.67
NIPALS-ELM-test value/ppm	4.10	5.03	12.69	20.31	30.21	40.02	49.83	59.46	69.70	79.49	88.85	100.29
CLS-error/ppm	0.43	0.93	5.14	2.37	1.11	0.24	1.28	1.02	1.01	-0.76	-3.25	-0.33
NIPALS-ELM-error/ppm	0.10	0.03	2.69	0.31	0.21	0.02	-0.17	-0.54	-0.30	-0.51	-1.15	0.29

4.3 稳定性测试

稳定性是在线分析仪器长期运行性能的重要指标。为了测试分析装置的稳定性,在气室内通入 50 ppm 的甲烷气流。为了获得干扰较小的吸收峰,采用低压环境进行实验,本次实验中的压力控制采用的是压力控制器与气泵同时作用,在低于大气压的压力测试中,600 mbar 时压力控制效果最好,压力波动范围为 2 mbar,所以该部分实验将气室压力控制在 600 mbar,气室未采用温度控制。经过连续 150 min 测试得到 1 000 条光谱数据,反演浓度结果如图 14(a)所示:反演浓度值在 49.6 ppm 到 50.3 ppm 范围内波动,标准差为 0.092 1 ppm。对 50 ppm 的甲烷测试进行 Allan 方差分析^[24],如图 14(b)所示,积分时间为 2 s 时,Allan 方差为 71.5 ppb,随着积分时间的增加,当积分时间为 56 s 时,Allan 方差为 25.6 ppb,此时在线分析仪器的稳定性最好,达到了极限标准差。由此可见,该在线分析仪器在长期运行时,具有高度稳定性。

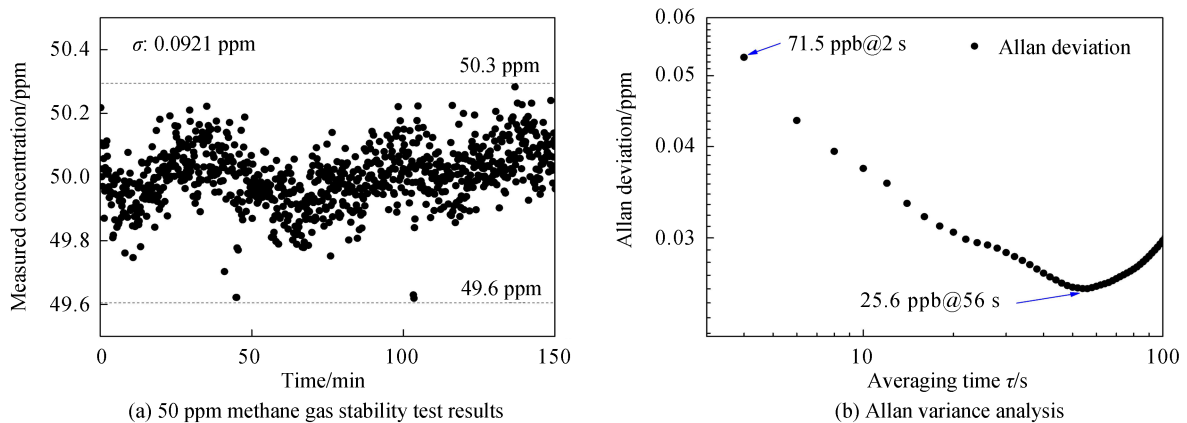


图 14 稳定性测试结果图与 Allan 方差分析

Fig.14 Stability test result graph and Allan analysis of variance graph

5 结论

该甲烷检测系统是基于 TDLAS-WMS 技术,以中心波长为 1 653 nm 的 DFB 激光器(E21418)作为光源,光程为 20 m 的 Herriot 气室作为光与甲烷作用的场所,开展温室气体中甲烷气体的痕量检测实验研究。提出了一种将 CIC 梳状滤波器与 FIR 整形滤波器相结合应用于数字正交锁相放大器的新方法,实验系统的信噪比提高了 6.34 dB。将 NIPALS-ELM 算法模型应用于甲烷气体浓度反演,与 CLS 算法相比较,其均方根误差减小了 0.907;最后针对气室压力在 600 mbar,温度为室温,甲烷浓度为 50 ppm 进行 3 个小时的长期稳定性测试,反演浓度在 49.6 ppm 到 50.3 ppm 范围内波动,标准差为 0.092 1 ppm。当积分时间达到 56 s 时,该系统的理论检测极限为 25.6 ppb。通过浓度步进测试实验,得该分析仪的检测下限为 1 ppm。所以该系统可以实现对温室气体中甲烷浓度实时准确的低下限检测,从而准确检测大气中的温室气体的种类与浓度等信息,为环境气体的实时监测分析提供较为适用的技术手段。

参考文献

- [1] SONG Shaoman, YAN Changxiang. Trace methane detection based on cavity ring-down spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(7): 2023-2028.
宋绍漫, 颜昌翔. 基于光腔衰荡光谱技术的痕量甲烷检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(7): 2023-2028.
- [2] WANG Biao, LU Hongfei, LI Aoqi, et al. Research of TDLAS methane detection system using VCSEL laser as the light

- source[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2020, 49(4): 0405002.
王彪, 鹿洪飞, 李奥奇, 等. 采用VCSEL激光光源的TDLAS甲烷检测系统的研制[J]. *红外与激光工程*, 2020, 49(4): 0405002.
- [3] QI Haiying, ZHENG Chuantao. A methane detection device using near-infrared long-path laser absorption spectroscopy [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2020, 31(1): 21-26.
齐海英, 郑传涛. 近红外长光程激光调制吸收光谱甲烷检测仪[J]. *光电子·激光*, 2020, 31(1): 21-26.
- [4] LIN Hao, LI En, LIANG Zize, et al. Configuration improvement and zero-drift error compensation of light interference methane detector[J]. *Journal of China Coal Society*, 2015, 40(1): 218-225.
林浩, 李恩, 梁自泽, 等. 光干涉甲烷检测器的光路改进与零点补偿[J]. *煤炭学报*, 2015, 40(1): 218-225.
- [5] ZHA Shenlong, MA Hongliang, ZHA Changli, et al. Application of broadband photoacoustic spectroscopy in methane concentration detection[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(4): 043001.
查申龙, 马宏亮, 查长礼, 等. 宽带光声光谱技术在甲烷浓度探测中的应用[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(4): 043001.
- [6] SONG Shaolou, FAN Yongfeng, DING Yongfeng. Study on photoacoustic spectroscopy detection of coal mine gas[J]. *Transducer and Microsystem Technology*, 2013, 32(5): 64-67+73.
宋绍楼, 范永锋, 丁永峰. 煤矿瓦斯气体的光声光谱检测研究[J]. *传感器与微系统*, 2013, 32(5): 64-67+73.
- [7] LI Zhiyong, TAN Rongqing, HUANG Wei, et al. Methane pressure detection based on fourier transform infrared spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(3): 0301006.
李志永, 谭荣清, 黄伟, 等. 傅里叶变换红外光谱技术测量甲烷气压的实验研究[J]. *中国激光*, 2017, 44(3): 0301006.
- [8] ZHANG Zhirong, PANG Tao, SUN Pengshuai, et al. Measurement of Carbon isotope of methane and analysis of its genesis type using laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(12): 1211001.
张志荣, 庞涛, 孙鹏帅, 等. 基于激光吸收光谱技术的甲烷碳同位素测量及其成因类型分析[J]. *中国激光*, 2019, 46(12): 1211001.
- [9] CAO Y C, SANCHEZ N P, JIANG W Z, et al. Simultaneous atmospheric nitrous oxide, methane and water vapor detection with a single continuous wave quantum cascade laser[J]. *Optics Express*, 2015, 23(3): 2121-2132.
- [10] ROTHMAN L S, GORDON I E, BABIKOV Y, et al. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2013, 130(s1): 4-50.
- [11] LIU Huifang, LI Bin, HE Qixin, et al. Development of a digital orthogonal lock-in amplifier and its application in methane detection[J]. *Acta Photonica 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.
- [12] LI Yu, WANG Ruozhu, FRANK K, et al. Sensitive methane detection based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a high-power diode laser and wavelet filtering [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 132: 106155.
- [13] ZANG Yipeng, NIE Wei, XU Zhenyu, et al. Measurement of trace water vapor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(11): 1130004.
臧益鹏, 聂伟, 许振宇, 等. 基于可调谐二极管激光吸收光谱的痕量水汽测量[J]. *光学学报*, 2018, 38(11): 1130004.
- [14] GAO G Z, CHEN B X, HU B. Carbon dioxide measurement based on multimode diode laser correlation spectroscopy employing wavelength modulation techniques[J]. *Spectroscopy Letters*, 2014, 47(1): 6-11.
- [15] LI Wenchen, DAI Zuoxiao, LU Zhan, et al. Research on signal processing algorithm of the laser frequency stabilization based on frequency modulation spectroscopy[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2015, 36(6): 1014-1018.
李文辰, 代作晓, 鲁湛, 等. 频率调制光谱稳频法的信号处理算法研究[J]. *半导体光电*, 2015, 36(6): 1014-1018.
- [16] 曹天书. TDLAS气体检测中二次谐波的锁相放大器的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2013.
- [17] GORDON I E, ROTHMAN L S, HILL C, et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2017, 203(s1): 3-69.
- [18] LI G L, DONG E T, JI W H. A near-infrared trace CO₂ detection system based on an 1,580 nm tunable diode laser using a Cascaded Integrator Comb (CIC) filter-assisted wavelength modulation technique and a digital lock-in amplifier[J]. *Frontiers in Physics*, 2019, 7: 00199.
- [19] HUANG G B, ZHU Q Y, SIEW C K. Extreme learning machine: theory and applications[J]. *Neurocomputing*, 2006, 70(1-3): 489-501.
- [20] HUANG G B. An insight into extreme learning machines: random neurons, random features and kernels[J]. *Cognitive Computation*, 2014, 6(3): 376-390.
- [21] HUANG G B, ZHOU H M, DING X J, et al. Extreme learning machine for regression and multiclass classification[J]. *IEEE Transactions on Systems Man and Cybernetics Part B-Cybernetics*, 2012, 42(2): 513-529.
- [22] WANG C X, HU J, WEN C L. A nonlinear PLS modeling method based on extreme learning machine[M]. ZHAO Q,

- LIU S, editor, 2015 34th Chinese Control Conference, New York: IEEE, 2015: 3507-3511.
- [23] LU Xiaocui, LI Guolin, LI Han, et al. Application of feature-extraction-based extreme learning machine algorithm in tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911013.
吕晓翠, 李国林, 李晗, 等. 基于特征提取的极限学习机算法在可调谐二极管激光吸收光谱学中的应用[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911013.
- [24] ZHENG C T, YE W L, SANCHEZ N P, et al. Infrared dual-gas CH₄/C₂H₆ sensor using two continuous-wave interbank cascade lasers[J]. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28(21): 2351-2354.