

引用格式: CHEN Wenwen, ZHENG Kaiyuan, CAO Yanwei, et al. Sensing System of Dissolved Methane in Water Based on Cavity-enhanced Laser Spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(9):0930002

陈稳稳, 郑凯元, 曹延伟, 等. 基于腔增强激光光谱的水中溶解甲烷传感系统[J]. 光子学报, 2021, 50(9):0930002

基于腔增强激光光谱的水中溶解甲烷传感系统

陈稳稳¹, 郑凯元¹, 曹延伟², 陈奕汐³, 郑传涛¹, 王一丁¹

(1 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点实验室, 长春 130012)

(2 中国人民解放军 96901 部队 24 分队, 北京 100089)

(3 火箭军装备部驻武汉地区第一军事代表室, 武汉 430022)

摘要:为探测水中甲烷气体浓度, 研制了一种基于离轴积分腔输出光谱的水中溶解甲烷传感系统。系统由分布式反馈激光器(中心波长为 1 653 nm)、激光器温度控制模块、激光器电流驱动模块、谐振腔/气室、光电探测器、数据采集模块、数据处理模块和气液分离模块构成。利用配备的甲烷气体样品和纯氮气(N₂), 分别开展系统有效光程标定、直接吸收光谱信号的标定和稳定性测试等实验。使用浓度为 10×10⁻⁶ 的甲烷气体样品标定了系统有效光程, 约为 1 906 m。将纯氮气作为目标气体, 测量系统的稳定性。Allan 方差分析结果表明, 当积分时间为 2 s 时, 系统检测灵敏度为 92.8×10⁻⁹, 当积分时间增加到 134 s, 系统的灵敏度可提高到 13.2×10⁻⁹。利用该系统开展自来水、雨水和湖水样品中溶解甲烷的浓度检测实验, 结果证实了该技术及系统的工程实用价值。该研究及相关结果为水质检测和天然气水合物等清洁能源的勘探开发奠定了良好的基础。

关键词: 气体传感器; 红外吸收光谱; 离轴积分腔输出光谱技术; 直接吸收光谱技术; 甲烷检测

中图分类号: TN219

文献标识码: A

doi:10.3788/gzxb20215009.0930002

Sensing System of Dissolved Methane in Water Based on Cavity-enhanced Laser Spectroscopy

CHEN Wenwen¹, ZHENG Kaiyuan¹, CAO Yanwei², CHEN Yixi³, ZHENG Chuantao¹,
WANG Yiding¹

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

(2 Chinese People's Liberation Army 96901 Unit 24, Beijing 100089, China)

(3 The First Military Representative Office of Rocket Army Equipment Department in Wuhan,
Wuhan 430022, China)

Abstract: In order to detect the concentration of methane in water, a sensor system of dissolved methane in water based on off-axis integrated cavity output spectroscopy is developed in this paper. A distributed feedback laser (center wavelength, 1 653 nm), a laser temperature control module, a laser current drive module, a resonator cavity/gas chamber, a photoelectric detector, a data acquisition module, a data processing module and a gas-liquid separation module were included in the system. Experiments including calibration of effective optical path length, calibration of direct absorption signal, and stability test were carried out by using methane gas samples and pure nitrogen (N₂). The effective optical path length of the

基金项目: 国家重点研发计划(No. 2016YFC0303902), 国家自然科学基金(Nos. 61775079, 61627823, 61960206004), 吉林省科技发展计划(Nos. 20180201046GX, 20190101016JH, 20200401059GX)

第一作者: 陈稳稳(1995—), 女, 硕士研究生, 主要研究方向为光电检测技术与应用。Email: wwchen18@mails.jlu.edu.cn

导师(通讯作者): 郑传涛(1982—), 男, 教授, 博士, 主要研究方向为红外激光光谱学与传感系统。Email: zhengchuantao@jlu.edu.cn

收稿日期: 2021-01-13; **录用日期:** 2021-03-19

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

cavity is calibrated using a methane sample with a concentration level of 10×10^{-6} , which is determined to be 1 906 m. Using pure nitrogen as the target gas, the stability of the system is measured. The results of Allan variance analysis show that when the averaging time is 2 s, the detection sensitivity is 92.8×10^{-9} , and the sensitivity of the system can be improved to 13.2×10^{-9} with an averaging time of 134 s. The system was used to measure the concentration of the dissolved methane in tap water, rainwater and lake water, and the results confirmed the engineering practical value of the technique and system. The research work and related results have laid a good foundation for water quality detection and exploration of clean energy such as natural gas hydrate.

Key words: Gas sensor; Infrared absorption spectroscopy; Off-axis integrated cavity output spectroscopy; Direct absorption spectroscopy; CH₄ detection

OCIS Codes: 300.6340; 250.0040; 300.6360; 140.5960

0 引言

天然气水合物(又称可燃冰,主要成分是甲烷,CH₄)是一种重要的潜在清洁能源,其总资源量为所有已知煤、石油等总量的两倍,因此探测海水中溶解的甲烷含量有助于解释天然气成藏的原因,勘探天然气水合物的储量及分布。同时,受人类活动影响,湖泊、河流等水域由于外源营养物质的输入出现不同程度的富营养化,引起藻类爆发和有机物的积累,导致厌氧环境的形成,加剧了甲烷的释放。通过对水中甲烷含量的检测,可预防生态环境恶化、提高水域的综合治理能力^[1-2]。

水中溶解气测量方法一般有气相色谱法、质谱法、生物传感技术和光学传感技术等。气相色谱法^[3-5]是以气体为流动相,将待测试样组成成分在色谱柱上分离并检测的方法。1987年,BUTLER J H等^[6]首先采用气相色谱法,并和气液平衡器联用来检测水中的甲烷。但气相色谱法的应用因系统结构复杂且分析周期长而受到限制;质谱法^[7-8]是通过电离、色散对被测样品进行分析的技术,目前基于质谱技术的水中溶解甲烷检测仪已商品化,以美国 Woods Hole 研发的 TETHYS 和 NEREUS 质谱仪^[9-10]最具代表性;生物传感技术^[11]最早由 DAMGAARD L R 等^[12]用于水中甲烷浓度检测,但该技术目前应用案例较少,还处于实验室阶段;光学传感技术包括衰减全反射技术^[13-14]、拉曼光谱技术^[15]、可调谐激光二极管吸收光谱技术^[16-18](Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)、离轴积分腔输出光谱(Off-axis Integrated Cavity Output Spectroscopy, OA-ICOS)技术等。近年来,很多学者利用光学传感技术开展了水中溶解气的研究,并取得了较大进展。2000年,MIZAIKOFF B^[14]首次将衰减全反射技术应用于水下碳氢化合物的检测,并且以氯化碳氢化合物测量为重点验证了该方法的可行性,在人工海水中的检测极限可达 10^{-9} 量级。2004年,SCHMIDI H等^[19]基于拉曼散射技术,研发了一套测量海水中多环芳烃的系统,检测范围可达 $0.1 \sim 37.5 \mu\text{mol/L}$ 。2012年,ARMANDO S J 和 KARLA M C 等^[20]提出了一种基于 TDLAS 技术和顶空平衡的方法,成功测量了 $0.014 \sim 20 \text{ mg/L}$ 范围内的溶解甲烷浓度,标准差分别为 $28\% \sim 2\%$;实验结果表明,TDLAS 方法适用于许多水生生态系统,包括废水处理设施和垃圾填埋场。2013年,WANKEL S D 和 GUPTA M 等^[21]基于 OA-ICOS 技术研制了一套探测深海原位甲烷稳定同位素的传感器。为了适应水下载具有有限的容积,分析仪腔体设计长为 28 cm,直径为 5 cm,仪器利用膜分离法提取水中溶解的甲烷气体,并在气路部分配有真空泵和电磁阀来控制气体的流动。实验结果表明,该仪器对同位素 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 值的测量精度可达 $\pm 0.8\%$ 。2018年,为了实现溶解性无机碳的测量,MICHEL A P 等^[22]研制了一套基于 OA-ICOS 技术^[23-24]的检测装置,在 WANKEL S D^[21]研究的基础上,系统中增加了一台 1 602 nm 的分布反馈式半导体激光器和一个耐酸泵,可将少量盐酸泵入海水样品中使样品的 PH 值降低,从而使水中溶解性无机碳转化为溶解的 CO₂。该系统能够直接对海底气泡中 $\delta^{13}\text{CH}_4$ 和 $\delta^{13}\text{CO}_2$ 进行测量。除此之外,气体检测技术还包括光腔衰荡光谱技术,该技术采用脉冲激光作为光源,根据气室对待测气体的吸收系数计算得到气体浓度。基于该技术的检测方法吸收光程长,检测灵敏度高,但光源只能选择单色激光,并且很多波段的光腔衰荡光谱较难获得。而基于 OA-ICOS 技术的测量方法不受激光光源的限制,并且光谱很容易获得。综上所述,气相色谱法虽然样品用量少,分离效率高,但应用因系统结构复杂且分析周期长而受到限制;质谱法检测灵敏度高,但对设备要求苛刻,且价格昂贵。与气相色谱法和质谱法相比,基于 OA-ICOS 技术的测量系统组成结构简单,体积小,便于探测仪器的设计与集成。基于 TDLAS 的测量方法对气体响应速度快、稳定性高,但是光程短,而基于

OA-ICOS技术的测量方法有效光程长,往往可以达到几公里或者几十公里,同时腔长仅为几十厘米,体积较小,具有更高的灵敏度。除此之外,因此OA-ICOS技术由于其精度高、响应速度短、稳定性好等优点,在溶解气检测方面获得了广泛的关注和深入研究。

为了探测水中溶解的甲烷浓度,本文设计并研制了一种基于OA-ICOS技术的水中溶解甲烷气体传感系统。标定了系统的有效光程,通过Allan方差,分析了系统的稳定性和检测下限,最后开展了水中溶解气的测量应用,检测了不同水体样品中溶解的 CH_4 含量。

1 基于腔增强激光光谱的水中溶解甲烷传感系统

1.1 离轴腔增强吸收光谱原理

19世纪60年代,HERRIOTT D等证明^[25],当激光光束离轴入射至谐振腔后,经过多次反射,满足“可重入”条件时,有: $m\theta=2n\pi$, θ 满足 $\cos(\theta/2)=1-d/r$ 。其中, d 为腔长, r 为腔镜的曲率半径, m 为光在腔内的往返次数, n 为整数。真空腔内折射率为1,此时腔的相邻纵模间隔(自由光谱区)将由 $1/2d$ 变为 $1/2md$,减少到正轴入射的 $1/m$ 。当模式密度达到一定程度时,高反射镜腔可被看做是“怀特气室”或“赫利奥特气室”。若令光程为 d ,根据朗伯-比尔定律,透射光强 I 与入射光强 I_0 满足 $I=I_0(v)\exp[-\alpha(v)d]$, $\alpha(v)$ 为吸收系数。光线离轴入射进入由两块反射率为 R 的高反射镜腔组成的稳定球面腔,光线在腔内多次反射后,透射光强可表示为

$$I = \frac{I_0 C_p T^2}{2[(1-R) + \alpha d]} = \frac{I_0 C_p (1-R)^2}{2[(1-R) + \alpha d]} \quad (1)$$

式中, C_p 表示耦合系数,取值范围为 $0\sim 1$; $T=1-R$ 。假设模式耦合较好,近似取 $C_p=1$,在弱吸收情况下, $\alpha(v)$ 很小, $\alpha(v)d \ll (1-R)$,式(1)可化简为 $I=I_0(1-R)[1-\alpha d/(1-R)]/2$,该式表明,在高精细度腔内,吸收光程由单程吸收时的 d 增加为有效吸收光程 $L_{\text{eff}}=d/(1-R)$,进而可获得更高的灵敏度。

当谐振腔内存在吸收气体时, R 可用 R_{eff} 代替, R_{eff} 可以表示为

$$R_{\text{eff}} = R \cdot \exp[-\alpha(v)] \quad (2)$$

将式(2)与朗伯-比尔定律进行比较,可得出 $I/I_0=\exp[-\alpha(v)]=R_{\text{eff}}/R$,联立式(1)和(2)可得

$$\frac{\Delta I}{I} = \frac{GA}{1+GA} \quad (3)$$

式中, $A=1-\exp[-\alpha(v)]$, $G=R/(1-R)$,因此通过测量透过光强信号的相对变化量即可获得待测气体的吸收系数和气体的浓度信息^[25-26]。

1.2 甲烷吸收谱线选择

根据HITRAN数据库,甲烷在 $6\,045\sim 6\,052.5\text{ cm}^{-1}$ 处的吸收谱线如图1所示,其中温度为 300 K ,压强为 $101\,325\text{ Pa}$,计算时的光程选择 $1\,900\text{ m}$,甲烷浓度为 2×10^{-6} 。同时,在相同条件下仿真了 1% 的 H_2O (蓝色虚线)的吸收谱线。由图1可知,在 $6\,046.95\text{ cm}^{-1}$ 附近的波段内,与甲烷的吸收相比,水的吸收非常少,不会对甲烷的检测造成影响。除此之外,结合技术发展程度、成本要求、是否适宜在石英光纤中传输等因素, $6\,046.95\text{ cm}^{-1}$ ($1.653\,7\text{ }\mu\text{m}$)处的近红外甲烷检测方法应用广泛。因此,选择了甲烷在近红外波段($1.653\,7\text{ }\mu\text{m}$)的特征吸收谱线来检测水中溶解的甲烷浓度。

天然气水合物的主要成分是甲烷,还有少量的乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)。因此在检测甲烷浓度时需要考虑其他烷烃化合物是否会产生影响。甲烷在 $6\,046.95\text{ cm}^{-1}$ ($1.653\,7\text{ }\mu\text{m}$)附近的 $2\nu_3$ 跃迁光谱主要是由C-H键振荡激发产生的。在这个波长范围内,其他一些带有C-H键的气体分子可能会对甲烷造成干扰,主要包括乙烷(C_2H_6)、丙烷(C_3H_8)、乙炔(C_2H_2)和乙烯(C_2H_4)。如图2所示,在压强为 $101\,325\text{ Pa}$,温度 300 K 和光程 $1\,906\text{ m}$ 的情况下,在 $6\,030\sim 6\,055\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内使用HITRAN数据库模拟 2×10^{-6} 的 CH_4 、 C_2H_6 、 C_3H_8 、 C_2H_2 和 C_2H_4 的吸收光谱。选择以 $6\,046.95\text{ cm}^{-1}$ ($1.653\,7\text{ }\mu\text{m}$)为中心的 CH_4 谱线作为最佳吸收谱线,没有发现明显的 C_2H_2 、 C_2H_6 、 C_3H_8 和 C_2H_4 吸收峰。这些分子的吸收只对背景信号的变化有贡献,产生的影响可以通过后期数据处理来消除^[27]。因此,这些带有C-H键的烷烃分子不会对 CH_4 检测产生影响,从而确保了 CH_4 传感系统的选择性。

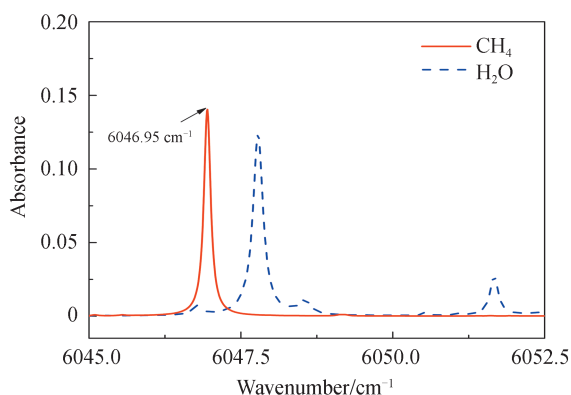


图1 甲烷(CH₄)和水(H₂O)在近红外波段的吸收光谱
Fig.1 The absorption spectrum of CH₄ and H₂O in the near-infrared

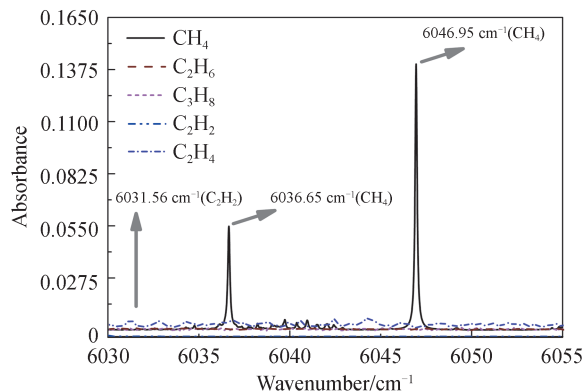


图2 CH₄、C₂H₆、C₃H₈、C₂H₂和C₂H₄在6030~6055 cm⁻¹范围内的吸收光谱
Fig.2 The absorption spectrum of CH₄, C₂H₆, C₃H₈, C₂H₂ and C₂H₄ within 6030~6055 cm⁻¹

1.3 气液分离系统

气液分离系统结构如图3所示,包括水泵、限流阀、过滤器、水流量计、气液分离膜和Nafion干燥管。采用Kamoer公司的KLP40型抽水泵将水抽入气液分离系统,由于系统后端气液分离膜的流速限制,因此在抽水泵前端加入一个流速限制阀,限制进入系统的水流量。抽入的水经过滤器(FLT-020D, LFeng-LOK公司)滤除水中杂质,并采用流量计(FLR1011, OMEGA公司)实时监测水的流速。水经过流量计后进入气液分离膜(G542 (70-2013-5112-2)型, 3M公司),气液分离膜依靠膜丝内外气体浓度差,将甲烷气体析出到气液分离膜的中腔内,经干燥管(MD-070-24F-4型, PERMA PURE公司)干燥后,由气泵抽入气室中进行检测。

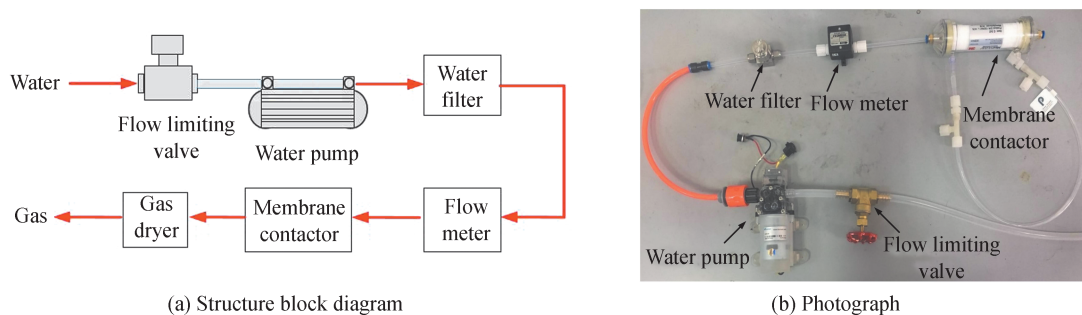


图3 气液分离系统
Fig.3 Gas-liquid separation system

1.4 水中溶解CH₄检测系统

水中溶解CH₄检测系统结构如图4所示,包括分布反馈式激光器、温控、电流驱动、腔(气室)、光电探测器、数据采集、数据处理模块和气液分离系统。CH₄检测系统使用日本NEL公司生产的中心波长为1653.7 nm的分布反馈激光器作为近红外光源,激光器的工作温度为17℃,工作电流为70±5 mA。采用温控器(TED200C, Thorlabs公司)和驱动器(LDC-3724B, ILX Lightwave公司)控制激光器的温度和电流。激光器出射光通过入射光纤,经准直器准直并耦合进入气室,所用气室的腔长600 mm,有效光程约为1906 m;光束在气室中经过多次反射后被抛物聚光镜会聚后入射到钢镓砷光电探测器(型号为PDA10CS, Thorlabs)上,经光电转换后的电信号输出到数据采集模块(Data Acquisition, DAQ),DAQ对输出的电信号进行采样,读取探测器的电压值,利用LabVIEW程序对信号进行处理,提取差分直接吸收信号和相应的浓度信息。激光器的驱动信号为对激光器进行扫描的低频三角波(10 Hz),该信号由DAQ输出至电流驱动器。

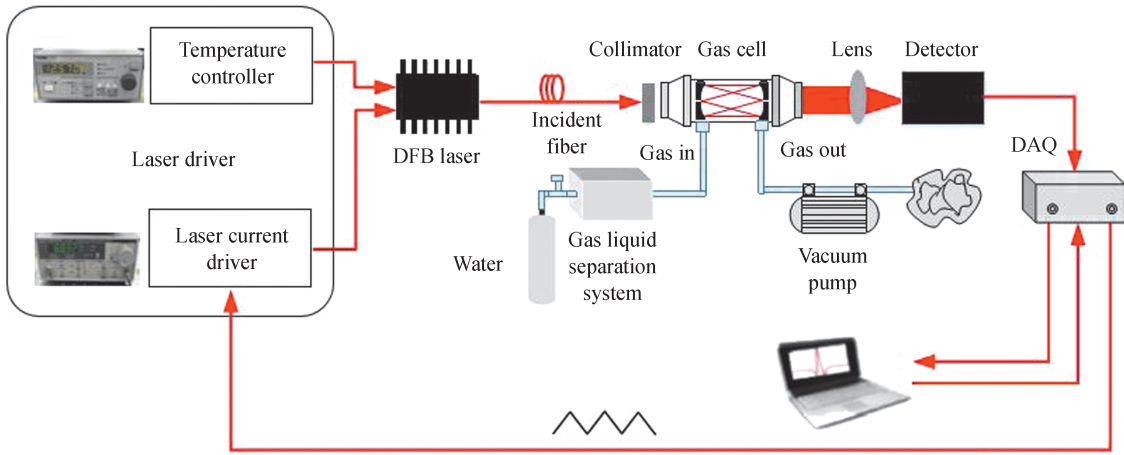


图4 基于OA-ICOS的近红外甲烷传感系统结构

Fig.4 Structure of the near-infrared methane sensor system based on OA-ICOS

2 系统性能

2.1 有效光程标定

在基于离轴积分腔的气体检测系统中,因为腔的镜片反射率很高, R 近似等于1,气体吸收较弱($\alpha d \ll 1$),此时目标气体的吸收系数可以近似表示为^[28-29]

$$\alpha(\nu) \approx \frac{1-R}{d} \times \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) \quad (4)$$

式中, I_0 为入射激光强度, I 为透过谐振腔的输出激光强度, d 为两个腔镜之间的距离,以厘米(cm)为单位, R 为腔镜的反射率(假设两个镜片的反射率相同: $R_1=R_2=R$)。在弱吸收的情况下,由式(4)可知,吸收系数 α 与腔镜的反射率 R 、入射激光强度 I_0 和输出激光强度 I 之比有关。吸收系数可表示为

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu) \cdot N = S \cdot \phi(\nu) \cdot N \quad (5)$$

式中, $\sigma(\nu)$ 为与频率相关的吸收截面(单位是: $\text{cm}^2/\text{molecule}$), N 为分子数密度(单位: $\text{molecule}/\text{cm}^3$), S 为吸收线强度(单位: $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$), $\phi(\nu)$ 为吸收线型函数。

$$S \cdot N = \frac{1-R}{d} \int \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) d\nu \quad (6)$$

在测试中,为了反演气体的浓度,需准确得到镜片的反射率,反射率有两种方法可以获得:一种是测量衰荡时间,另一种是测量已知浓度气体的吸收光谱。通过测量标准气体(CH_4 浓度: 10×10^{-6} ;平衡气体: N_2)的入射光强 I_0 和输出光强 I ,可得到 $I_0/I-1$,计算得到 $(I_0/I-1)$ 的积分值,再由式(6)推得镜片的反射率 R ^[30]

$$R = 1 - d \cdot \frac{S \cdot N}{\int \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) d\nu} \quad (7)$$

最后,得到有效光程

$$L_{\text{eff}} = \frac{d}{1-R} \quad (8)$$

采用低频三角波驱动激光器,改变激光器输出波长和光强。当激光器输出光信号的波长与气体吸收峰重叠时,气体会对该波长处的光产生吸收,光强会降低,探测器输出信号变弱,如图5(a)蓝色曲线 I 。将图5(a)中蓝色实线去除吸收部分后,对剩余无吸收的数据做线性拟合,得到图5(a)中的红色虚线,作为背景信号 I_0 。根据 I 和 I_0 可得到 $I_0/I-1$,如图5(b)所示。由HITRAN 2012数据库可知,近红外波段, CH_4 分子在温度296 K,压强101 325 Pa,浓度 10×10^{-6} 情况下, CH_4 气体分子数密度 $N=0.44 \times 10^{14}$ (单位: $\text{molecule}/\text{cm}^3$),吸收线强度 $S=1.455 \times 10^{-21}$ (单位: $\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$),腔长 $d=61$ cm。由式(7)可知腔镜的反射率 $R=0.99968$ 。然后根据式(8)可得到有效光程约为1 906 m。

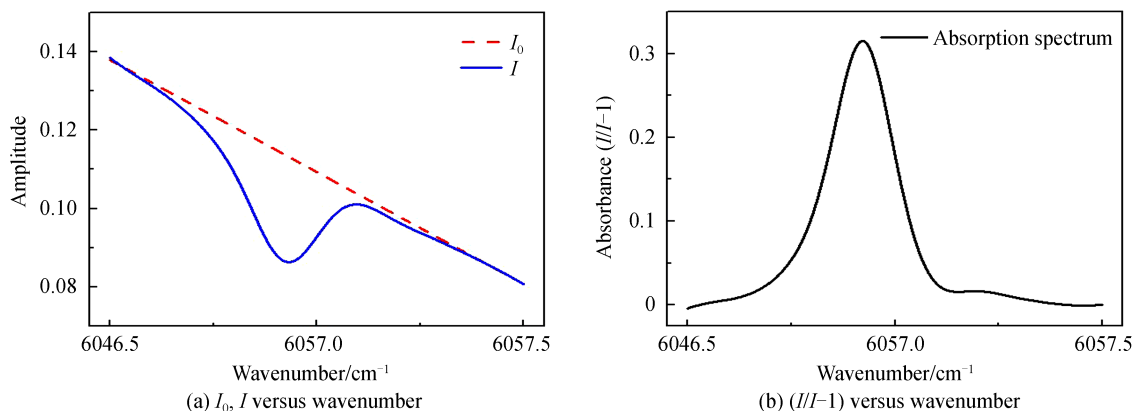


图5 甲烷浓度为 10×10^{-6} 时,实验测得的入射光强 I_0 、吸收光强 I 及 $(I_0/I-1)$ 曲线
Fig.5 Curve of incident light intensity I_0 , absorbed light intensity I and $(I_0/I-1)$ for the 10×10^{-6} CH_4 sample

2.2 系统标定

通过配气系统,采用 100×10^{-6} 的 CH_4 和纯 N_2 分别配制浓度为 0×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 8×10^{-6} 、 10×10^{-6} 的气体样品。将不同浓度的气体样品导入气室,对光电探测器输出的信号进行采集和处理,得到直接吸收信号如图6所示。由图6可知浓度为 2×10^{-6} 、 4×10^{-6} 、 6×10^{-6} 、 8×10^{-6} 、 10×10^{-6} 的气体样品差分直接吸收信号的峰值分别为5.8218 mV、11.4512 mV、17.6778 mV、22.4957 mV、27.4338 mV。

从直接吸收信号中提取出峰值信息,每个采样点的采样时间为2 s,对每个气体样品持续测量约6 min。测量结果如图7所示。将每组气体样品持续测量6 min的直接吸收峰值进行平均,得到直接吸收峰值Amp与甲烷浓度C的关系,如图8所示。由图可知,甲烷浓度C与直接吸收峰值Amp呈线性关系,拟合后的关系式为

$$C = 362.76287 \times \text{Amp} - 0.1309 \quad (9)$$

拟合优度为0.99897。

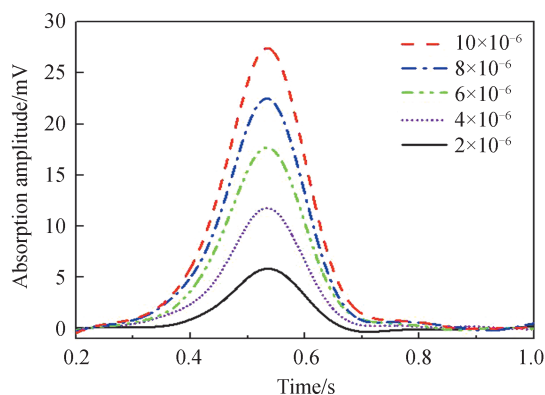


图6 不同浓度 CH_4 气体的直接吸收信号幅值
Fig.6 Differential direct absorption amplitude at different concentration of CH_4 gas

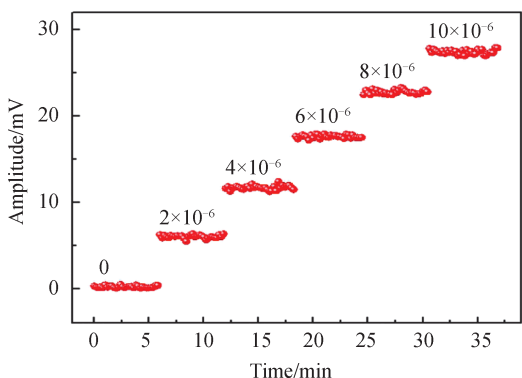


图7 不同浓度 CH_4 气体下,实验测得的直接吸收信号的峰值与时间的关系曲线
Fig.7 Relationship between amplitude of differential direct absorption signal and measurement time under different CH_4 concentration levels

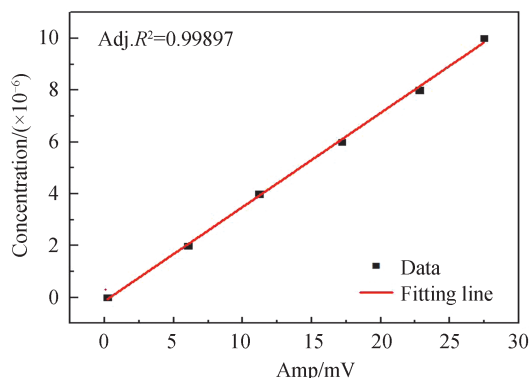


图8 CH_4 气体浓度与直接吸收峰值的拟合曲线
Fig.8 Fitting curve of CH_4 gas concentration and the amplitude of the differential direct absorption signal

2.3 Allan 方差和稳定性分析

为了检测该系统的稳定性,向气室中充入纯 N_2 ,每 2 s 得到一个直接吸收信号的幅值,并将其转换为浓度信息,连续测量 30 min,得到至少 1 000 组浓度值信息,结果如图 9 所示。从图中可以看到,浓度波动范围是 $-0.12 \times 10^{-6} \sim 0.11 \times 10^{-6}$ 。

根据图 9,对测量的结果计算 Allan 方差,得到 Allan 方差曲线如图 10 所示。可以看到,Allan 方差呈现先下降后上升的趋势。先下降是因为增大积分时间可以有效抑制高斯噪声,提高系统稳定性,但是随着积分时间增加,系统漂移的影响将增大,从而导致系统的稳定性变差。由图 10 可知,当积分时间为 2 s 时,Allan 方差为 92.8×10^{-9} ;当积分时间为 134 s 时,Allan 方差最小,为 13.2×10^{-9} ,此时系统具有最佳的稳定性和探测精度。

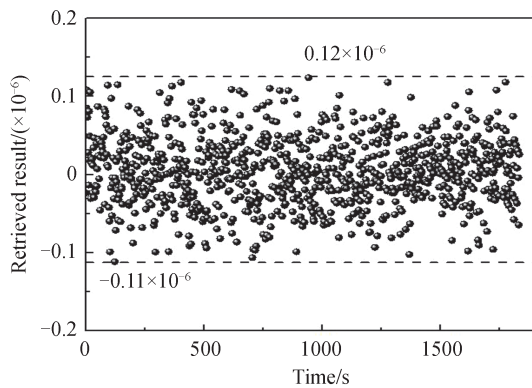


图9 纯氮气环境下的 CH_4 浓度测量结果
Fig.9 Measurement results of CH_4 concentration under N_2 atmosphere

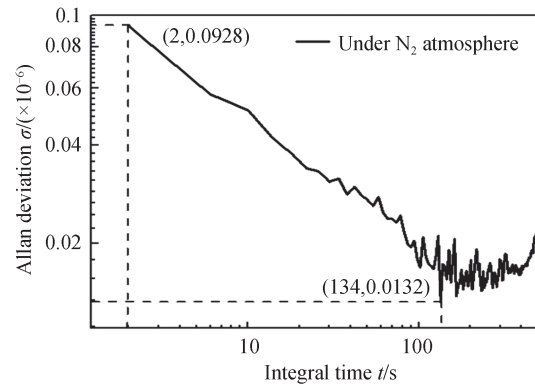
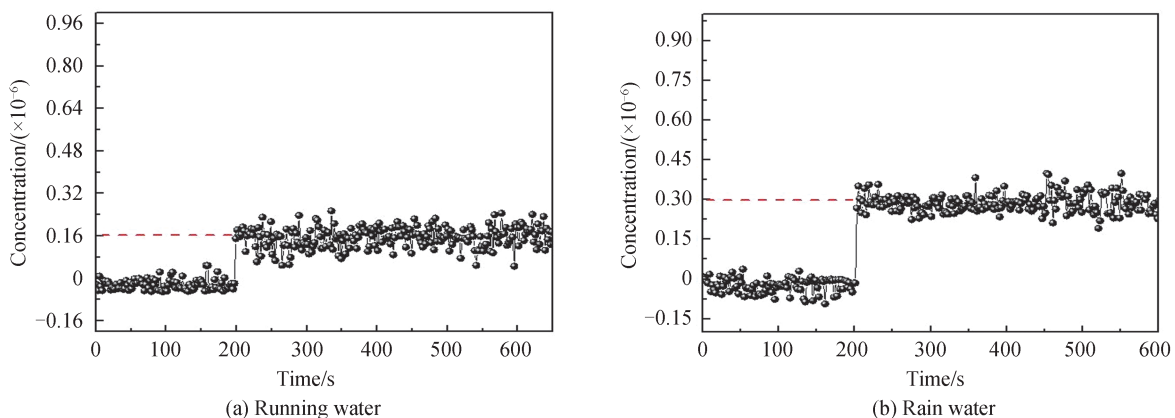


图10 阿伦方差曲线
Fig.10 Allan deviation curve

3 水中溶解甲烷浓度检测实验

利用自来水、雨水、湖水等样品,开展了水中溶解甲烷浓度检测实验,结果如图 11(a)、11和 11(c)所示。由测量结果可知,在三种样品中,样品(a)自来水中甲烷气体的浓度最低(浓度约为 0.16×10^{-6}),样品(c)湖水中甲烷气体的浓度最高(浓度约为 1×10^{-6}),而样品(b)雨水中甲烷气体的浓度约为 0.3×10^{-6} ,这是由于水中甲烷的含量与水中微生物种类和微生物数量以及水中硫化物等多种因素有关。而湖水中微生物的种类及数量众多,并且湖底淤泥沉积,长期下来水底沉积物也会释放大量的甲烷气体,这是湖水中甲烷含量高的主要原因。

图 11 为实时记录的系统检测结果,系统的响应时间与气室体积、泵的流速等有关。本文中采用的气室较小,为 100 mL,在气室进气口接入了一个三通,第二个端口接纯氮气(N_2),最后一个端口接气液分离系统,为了提高系统响应时间,在气室后端增加了一个流速为 15 L/min 的气泵。因此理论响应时间为 0.4 s,即在一个采样点时间(2 s)内,气室内的气体循环了 5 次,所以可以在一次采样间隔内实现稳定的测量。



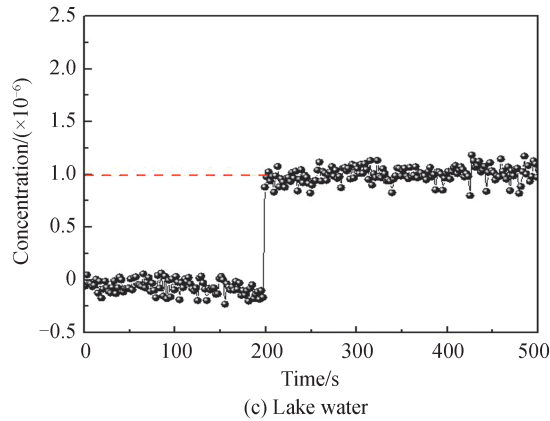


图 11 甲烷传感系统对自来水、雨水和湖水中溶解 CH_4 浓度的检测结果

Fig.11 The measured concentration results of the dissolved CH_4 in tap water, rainwater and lake water using the developed CH_4 sensor system

4 结论

基于离轴积分腔输出光谱技术,研制了一套近红外水中溶解甲烷气体检测系统,该系统具有灵敏度高、可便携、稳定性强的特点。系统的有效光程约为 1 906 m,当积分时间达到 134 s 时,系统检测下限为 13.2×10^{-9} ,此时系统具有最佳的稳定性和探测精度。在此基础上开展了对自来水、雨水和湖水样品中溶解甲烷含量检测,结果显示该系统均表现出良好的应用价值,为进一步研制海底可燃冰勘探和水质监测系统打下了基础,具有良好的实用性。

参考文献

- [1] XIONG Wei, BIAN Xiaoqiang, LIU Yongbing. Phase equilibrium modeling for methane solubility in aqueous sodium chloride solutions using an association equation of state[J]. Fluid Phase Equilibria, 2020, 506(11): 15-21.
- [2] ZHU Donglin. Study on the production, release and influence mechanism of methane gas in Taihu Lake and Xuanwu Lake [D]. Nanjing: Nanjing University of China, 2012, 1-124.
祝栋林. 太湖及玄武湖甲烷气体产生、释放及影响机制研究[D]. 南京: 南京大学, 2012, 1-124.
- [3] LI Li. Determination of light-hydrocarbon components by chromatography[J]. Guangdong: Chemical Industry, 2021, 48(4): 125-127.
李莉. 气相色谱法测定轻烃组分[J]. 广东化工, 2021, 48(4): 125-127.
- [4] CHEN Xingming. Application of gas chromatography in the detection of drinking water quality in altay district[J]. Shaanxi Water Resources, 2020, 12(34): 94-95
陈兴明. 阿勒泰地区饮用水水质检测中气相色谱的应用[J]. 陕西水利, 2020, 12(34): 94-95.
- [5] WANNINKHOF R, PARK G H, TAKAHASHI T, et al. Changes in deep-water CO_2 concentrations over the last several decades determined from discrete p CO_2 measurements[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2013, 24(74): 48-63.
- [6] BUTLER J H, ELKINS J W, BRUNSON C M, et al. Trace gases in and over the West Pacific and East Indian Oceans during the El Nino-Southern Oscillation event of 1987[J]. Indian Journal of Radio and Space Physics, 1988, 36(16): 21-28.
- [7] ZHANG Liqun, JIN Quan, TANG Han, et al. Simultaneous determination of 8 N-nitrosamines in drinking water by gas chromatography-tandem mass spectrometry[J]. Chinese Journal of Health Laboratory Technology, 2020, 30(24): 55-58.
张力群, 金铨, 唐涵, 等. 气相色谱-串联质谱法同时检测生活饮用水中 8 种 N-亚硝胺[J]. 中国卫生检验杂志, 2020, 30(24): 55-58.
- [8] KO A Y, YANG J Y, KIM D, et al. Quantification of triiodothyronine and thyroxine in rat serum using liquid chromatography tandem mass spectrometry[J]. Journal of pharmaceutical and biomedical analysis, 2020, 195(12): 68-73.
- [9] CAMILLI R, HEMOND H F. NEREUS/Kemonaut, a mobile autonomous underwater mass spectrometer[J]. Trends in Analytical Chemistry, 2004, 23(4): 307-313.
- [10] CAMILLI R, DURYE A. Characterizing spatial and temporal variability of dissolved gases in aquatic environments with in-situ mass spectrometry[J]. Environment Science & Technology, 2009, 43(13): 5014-5021.
- [11] REVSBECH N P. An oxygen micro-sensor with a guard cathode[J]. Limnology and Oceanography, 1989, 34(2): 474-478.

- [12] DAMGAARD L R, NIELSEN L P, REVSBECH N P. Methane micro-profiles in a sewage bio-film determined with a micro-scale biosensor[J]. *Water Research*, 2001, 35(6): 1379-1386.
- [13] PEJICIC B, MYERS M, ROSS A. Mid-infrared sensing of organic pollutants in aqueous environments[J]. *Sensors*, 2009, 9(8): 6232-6253.
- [14] MIZAIKOFF B. Mid-infrared evanescent wave sensor-A novel approach for subsea monitoring[J]. *Measurement Science and Technology*, 1999, 10(12): 1185-1194.
- [15] HERNANDEZ S, PERALES R J V, ARNAIZ A, et al. Determination of nicotinamide in a multivitamin complex by electrochemical-surface enhanced Raman spectroscopy[J]. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2020, 879(16): 54-61.
- [16] BOLSHOV M A, KURITSYN Y A, ROMANOVSKII Y V. Tunable diode laser spectroscopy as a technique for combustion diagnostics[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 106(5):45-66.
- [17] LIU X, SUN Pengshuai, YANG Xi, et al. High precision temperature control design for TDLAS gas detection system [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(12): 24-32.
刘旭, 孙鹏帅, 杨曦, 等. 用于TDLAS气体检测系统的高精度温控设计[J]. *光子学报*, 2020, 49(12): 24-32.
- [18] PANG T WANG Y, XIA H, et al. Full scale methane sensor based on TDLAS technology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45(9): 12-18.
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): 12-18.
- [19] SCHMIDI H, BICH HA N, PFANNKUCHE J, et al. Detection of PAHs in seawater using surface-enhanced raman scattering(SERS)[J]. *Marine Pollution Bulletin*, 2004, 49(3): 229-234.
- [20] ARMANDO S J, KARLA M C, et al. A new method for field measurement of dissolved methane in water using infrared tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Limnology and Oceanography: methods*, 2012, 10(7): 560-567.
- [21] WANKEL S D, GUPTA M, HUANG Yiwen, et al. Characterizing the distribution of Methane sources and cycling in the deep sea via in situ stable isotope analysis[J]. *Environmental Science & Technology*, 2013, 47(3): 78-86.
- [22] MICHEL A P, WANKEL S D, KAPIT J, et al. In situ carbon isotopic exploration of an active submarine volcano[J]. *Deep Sea Research Part II: Topical Studies in Oceanography*, 2018, 150: 57-66.
- [23] ZHANG Yu, WANG Yiding, LI Li, et al. The principle and technical analysis of methane detection using infrared absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008(11): 2515-2519.
张宇, 王一丁, 李黎, 等. 甲烷红外吸收光谱原理与处理技术分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008(11): 2515-2519.
- [24] YANG Huinan, CHEN Ning, CHEN Jun, et al. Measurement of low-concentration water vapor based on off-axis integrated cavity absorption spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(2): 198-203.
杨荟楠, 陈宁, 陈军. 基于离轴积分腔吸收光谱技术的低浓度水蒸气测量[J]. *光学学报*, 2018, 38(2): 198-203.
- [25] LONG Jingming. Research on gaseous detection system of off-axis Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy [D]. Jinhua: Zhejiang Normal University, 2010, 1-79.
龙精明. 离轴入射腔增强吸收光谱气体探测系统研究[D]. 金华: 浙江师范大学, 2010, 1-79.
- [26] ZHAO Hui, WANG Guishi, CAI Tingdong, et al. Off-Axis cavity enhanced absorption spectroscopy detection techniques for the measurement of carbon dioxide[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(1): 41-45.
赵辉, 王贵师, 蔡廷栋, 等. 利用离轴腔增强吸收光谱技术探测实际大气中的二氧化碳[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(1): 41-45.
- [27] ZHENG Chuantao, YE Weilin, SANCHEZ N P, et al. Infrared dual-gas CH₄/C₂H₆ sensor using two continuous-wave interband cascade laser[J]. *IEEE Photonics Technol*, 2016, 28(11): 2351-2354.
- [28] LAI Rong. Research on gas concentration detection based on off-axis integrated cavity [D]. Nanchang: Nanchang Aeronautical University of China, 2018, 1-66.
赖荣. 基于离轴积分腔气体浓度检测的研究[D]. 南昌: 南昌航空大学, 2018, 1-66.
- [29] WANG Jingjing. In-situ measurement of dissolved gases in water using off-axis integrated cavity spectroscopy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019, 1-91.
王静静. 基于离轴积分腔光谱水中溶解气体原位测量技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019, 1-91.
- [30] WANG Jingjing, TIAN Xing, DONG Yang, et al. Enhancing off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) with radio frequency white noise for gas sensing[J]. *Optic Express*, 2019, 27(21): 30517-30529.