

准连续调制激光吸收谱测量 CO 气体系统研究

邵欣¹, 王峰¹, 张兴会¹, 陈文亮², 杨彬³

- (1. 天津中德应用技术大学 电气与能源学院, 天津 300350;
2. 天津大学 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 天津 300072;
3. 中环天仪股份有限公司, 天津 300384)

摘要: 准连续信号是一种重要的调制信号形式, 在多个领域有广泛应用。准连续调制激光吸收谱是准连续信号典型应用之一, 具有响应迅速、检测精度高、检测限低的特点。在地震、塌方、火灾等灾害环境下, 由于堆积形成复杂封闭环境或燃烧不充分有可能产生极易燃爆的 CO 有毒有害气体。因此, 灾害现场破拆机器人进行救援时, 需要对现场的气体环境进行监测和分析, 避免造成二次爆炸伤害。本系统对 CO 气体展开研究, 采用准连续调制激光吸收谱技术, 搭建测量实验系统, 实施了改变浓度、压力和温度条件的 CO 测量实验, 得出了准连续调制激光吸收谱 $2f$ 信号幅值与 CO 浓度、实际测量时的压力、温度的关系模型。这些关系模型可使破拆机器人在灾害现场根据测量系统实际测得的压力和温度值对 CO 气体的浓度进行相应的压力以及温度补偿。

关键词: 准连续信号; 吸收谱测量; CO 气体; $2f$ 信号; 关系模型

中图分类号: TN247; O433 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201746.0506006

CO gas system of quasi-continuous laser modulation absorption spectroscopy

Shao Xin¹, Wang Feng¹, Zhang Xinghui¹, Chen Wenliang², Yang Bin³

1. Tianjin Sino-German University of Applied Sciences, Electrical Engineering and Energy College, Tianjin 300350, China;
2. State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072, China;
3. Zhonghuan TIG Co., Ltd, Tianjin 300384, China)

Abstract: Quasi-continuous signal is an important form of modulation signal, which is widely used in many fields. Quasi-continuous modulation laser absorption spectroscopy was one of the typical applications of quasi-continuous signal, includes advantageous features of speediness, sensitivity and accuracy. In the environment of earthquakes, landslides, fires and other disasters, it was possible to produce CO, which was a kind of extremely flammable, explosive, toxic and harmful gas, due to the accumulation of complex closed environment and incomplete combustion. Therefore, to avoid the second explosion injury, rescue robot need to monitor and analyze the gas environment in the disaster scene. CO was the research object in this system. An experimental system for quasi-continuous modulation laser absorption spectroscopy measurement was established. The system has carried out CO measurement

收稿日期: 2016-09-10; 修订日期: 2016-10-20

基金项目: 国家科技支撑计划(2015BAK06B04); 天津市自然科学基金(17JCYBJC16800); 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ06016501); 天津中德应用技术大学科技培育重点项目(zdkt2016-001)

作者简介: 邵欣(1980-), 男, 副教授, 博士, 主要从事可调谐光谱测量技术方面的研究。Email: shaixinme@126.com

experiments by changing concentration, pressure and temperature, achieved the formulas for the relationship between second harmonic signal and CO concentration, pressure and temperature in actual CO measurements respectively. These formulas can be used to automatically compensate CO concentration according to the real-time pressure and temperature value during the rescue robot's measurement in the disaster scene.

Key words: quasi-continuous signal; absorption spectroscopy measurement; CO gas; second harmonic signal; relational mode

0 引言

CO 气体是大气环境重要污染物之一,其主要来源为各类交通工具所排尾气、工业生产过程有机物(主要是煤和石油)燃烧所排烟尘和废气^[1]。CO 具有没有色泽、没有气味且易燃爆的物理特性。因此,在应用过程中出现泄露或者浓度升高情况,不易为人所觉察,威胁使用者健康,更有甚者危及生命^[2]。塌方、火灾及地震等灾害环境下,由于堆积形成复杂封闭环境或燃烧不充分极有可能产生 CO 气体,为了保障灾害现场破拆机器人进行救援过程中的安全,需要对 CO 气体进行实时监测分析,并且监测 CO 气体浓度的系统需要具备精度高、响应快、及实时性强等特点。

目前,调制激光吸收谱系统(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)可以满足 CO 气体监测^[3-7]。调制激光吸收谱系统主要形式包括连续波与准连续波调制两种^[4-5]。研究表明:可连续调制的激光器在准连续调制信号激励下的应用过程中,其响应速度、选择性、测量精度等指标均优于连续调制信号激励的情况,并且对于延长激光器的应用寿命有重大意义^[4-5]。文中对准连续调制激光吸收谱测量 CO 气体实际浓度实时测量的几个关键问题进行研究,该系统应用于救灾过程中对于有毒有害气体进行高效准确的检测有重大意义。

1 准连续调制激光吸收谱测量原理

在准连续信号激励下工作的激光器工作过程中,基于 Lambert-Beer 原理可知,通过测试气体后的光信号应为:

$$I(v)=I_0(v)\exp[-\sigma_0\bar{\chi}(v)NL] \quad (1)$$

式中: $I_0(v)$ 为气体未经检测时的激光光强; σ_0 为所吸收气体中心线之截面; $\bar{\chi}(v)$ 为所吸收气体的线型函数; N 为所测试气体的浓度; L 为所测试气体的吸收光程长。

在对气体进行测量时,光电检测器所接收信号是:

$$S(v)=\eta I_0(v)[1-\sigma_0\bar{\chi}(v)NL]=\eta I_0(v)-\eta I_0(v)\sigma_0\bar{\chi}(v)NL \quad (2)$$

将检测器信号 $S(v)$ 分解为背景信号 $S_{BG}(v)$ 和分析信号 $S_{AS}(v)$, 则:

$$S(v)=S_{BG}(v)+S_{AS}(v) \quad (3)$$

$$S_{BG}(v)=\eta I_0(v) \quad (4)$$

$$S_{AS}(v)=\eta I_0(v)\sigma_0\bar{\chi}(v)NL \quad (5)$$

式中: η 为检测器的转换系数。调制激光吸收光谱仪器的输出信号并非总的信号 $S(v)$,而主要是分析信号 $S_{AS}(v)$ 。由此可见,准连续调制激光测量系统仅需要对 $S_{AS}(v)$ 信号开展分析研究。伴随着调谐电流的改变,系统的输出激光的中心频率也呈现缓慢改变,激光器输出光强的改变对调制信号实际作用极小,可对其忽略,亦 $I_0(v) \approx I_0$ 。公式(5)可变为:

$$S_{AS}(v)=-\eta I_0\sigma_0\bar{\chi}(v)NL \quad (6)$$

大气压状况下,测量结果谱线近似压力测量谱线的展宽,吸收后气体的线型为 Lorentz 函数,其与激光器在准连续激励下的光信号相互作用,线型可表达为函数:

$$\bar{\chi}(v)=\frac{(\Delta v_L)^2}{[v_0-v(t)]^2+(\Delta v_L)^2}=\frac{1}{[v_0-(v_c+mt)\cdot\text{sqr}(ft)]^2+(\Delta v_L)^2} \cdot \frac{1}{v(t)+1} \quad (7)$$

式中: Δv_L 为 Lorentz 线型之半高宽; v_0 为气体吸收处

的中心频率; $\bar{v}(t)$ 为对吸收线的线宽进行标准化处理后的信号偏调量, 即:

$$\bar{v}(t) = \frac{(v_c + mt) \cdot \text{sqr}(ft) - v_0}{\Delta v_L}$$

则与准连续调制激光相互作用后, Lorentz 线型函数可表示为:

$$\bar{\chi}_L(\bar{b}, \bar{a}, t) = \begin{cases} \frac{1}{(\bar{b} + at)^2 + 1} & -\frac{1}{4f} \leq t \leq \frac{1}{4f} \\ \frac{1}{(\bar{b} + at)^2 + 1} & -\frac{1}{2f} \leq t \leq -\frac{1}{4f}, \frac{1}{4f} \leq t \leq \frac{1}{2f} \end{cases} \quad (8)$$

式中: 标准化处理后的线宽, 其中心偏调量是 $\bar{b} = \frac{v_c - v_0}{\Delta v_L}$; 标准化处理准连续激励周期内的线宽, 其频率变化系数是 $\bar{a} = \frac{m}{\Delta v_L}$; 对应线宽标准化处理后, 其频率调制幅度是 \bar{at} 。

锁定放大器可对其所处理的各次谐波的同、异两相信号输出。检测器采集到的信号, 利用傅里叶函数处理后, 其余弦部分即同相信号、正弦部分即异相信号, 再经过积分, 锁定放大器的同相信号可表示为:

$$S_{n(n<0)}^{\text{in-phase}}(\bar{b}, \bar{a}) = -(2 - \delta_{n0}) \eta I_0 R_{L,n}^{\text{even}}(\bar{a}, \bar{b}, f, n) \sigma_0 NL \quad (9)$$

异相信号可表示为(10):

$$S_{n(n<0)}^{\text{out-of-phase}}(\bar{b}, \bar{a}) = -2\eta I_0 R_{L,n}^{\text{odd}}(\bar{a}, \bar{b}, f, n) \sigma_0 NL \quad (10)$$

对以上两式分析后可知, 针对相关于傅里叶级数中的正、余弦两项积分的部分依次对应 $R_{L,n}^{\text{even}}(\bar{a}, \bar{b}, f, n)$ 与 $R_{L,n}^{\text{odd}}(\bar{a}, \bar{b}, f, n)$ 。

对公式(9)与公式(10)分析可知, 在待测吸收线与光程长选定后, 经锁定放大器处理后的各次谐波信号幅值正比于测量气体浓度值。各次谐波形态取决于 $R_{L,n}^{\text{even}}(\bar{a}, \bar{b}, f, n)$ 与 $R_{L,n}^{\text{odd}}(\bar{a}, \bar{b}, f, n)$ 两项。虽然由理论推导可知, 锁定放大器输出的各次谐波均可用于反演所测量气体浓度值, 但是实际应用中只有 $2f$ 信号属于信噪比最高且位于吸收线中心峰值处。由此可见, $2f$ 信号确定为准连续调制激光吸收谱测量信号^[7]。

2 准连续调制激光吸收谱实验系统

构建的准连续调制激光吸收谱测量 CO 气体实验测量系统结构如图 1 所示, 系统包括: 半导体激光器与专用控制单元、气体池、气体分割器、光电信号检测器、前置放大器、多通道函数发生器、数据采集单元、计算机。

选定 FURUKAWA 公司研制的 DFB 激光器, 工作参数为: 功耗 10 mW, 波长 1 600 nm, 线宽 0~10 MHz 以内, 温度 $-5^\circ\text{C} \sim 50^\circ\text{C}$ 、电流 10~130 mA 内可正常工作。实验所用激光器调制与解调信号由数字信号源(Fluke284)输出。激光器工作中的温度与电流由驱动单元(LDC3908)控制。穿过气体池的光信号经检测器接收转为电信号, 该信号经前置放大器进行 20 dB 倍放大, 采集板(GAGE CS8329)将数据发送至计算机内软件锁定放大器^[5]进行解调得到 $2f$ 信号。

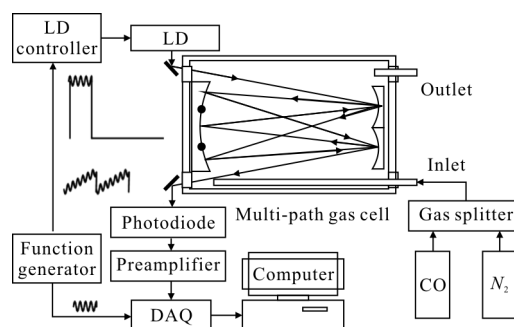


图 1 实验测量系统

Fig.1 Schematic diagram of experimental measurement system

3 实验及结果分析

3.1 CO 气体梯度浓度实验

设置 CO 气体梯度浓度实验环境温度温度为 200.5°C , 激光控制器将激光器设置在温度 12.3°C 、工作电流 90 mA 条件下, 调节光程池至光路 19 m, 使数字信号源所发信号为频率 50 Hz、占空比 0.2 的脉冲, 且需 20 kHz 正弦波叠加的调制信号用于激励半导体激光器。

测量前, 气体池充入浓度 1% 的 CO 标准气体且 N_2 为平衡气, 待气体池内气压稳定后, 使用准连续激光吸收谱完成 CO 气体浓度梯度测量实验。

以 500 KS/s 频率采集浓度为 1% 的 CO 标准气体 50 个测量周期数据后,使用气体分割器将浓度为 1% 的 CO 标准气体与纯 N₂ 平衡气体配制出浓度为 0.9%CO 标准气体充入气体池,待气体均匀分布后,再进行 50 个测量周期数据采集。按照同样的实验操作步骤,以 500 KS/s 采集频率对浓度为 0.8%、0.7%、0.6% 和 0.5%CO 标准气体的进行 50 个测量周期的数据采集。软件锁定放大器对测量数据所解调出的 2f 线型如图 2 所示。

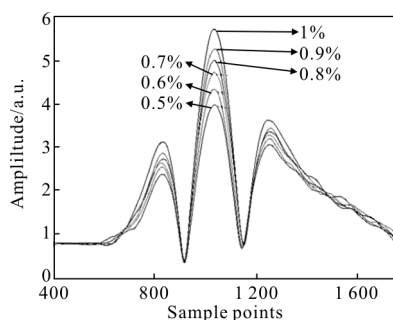


图 2 CO 气体浓度梯度实验 2f 波线型

Fig.2 Second harmonic signal in CO gas concentration gradient experiment

使用最小平方拟合法^[8]处理实验数据,结果如图 3 所示,拟合关系:

$$Y_c = 3.427 \times X_c + 2.369 \quad (11)$$

式中:Y_c 为准连续激光吸收谱 2f 信号峰值;X_c 为 CO 气体浓度值。

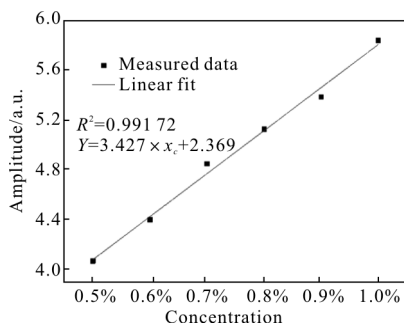


图 3 2f 信号峰值与 CO 气体浓度拟合关系图

Fig.3 Fitting relation graph between second harmonic signal peaks and CO gas concentration

由公式(11)的线性拟合指数为 R²=0.992,可知拟合关系式的线性相关度很好。由此可以利用系统测得的 2f 信号反推出所对应的 CO 气体浓度值。为了进一步验证该拟合公示的精确性,

保持实验条件不变,对浓度 0.5% 的 CO 标准气体进行 6 次实验测量与数据采集,所得实验数据列于表 1 中。

表 1 浓度为 0.5% 的 CO 标准气体测量数据及反推结果

Tab.1 Measurement data with a concentration of 0.5% CO standard gas and the result of the estimation

No.	2f signal amplitude/V	Estimation concentration	Absolute deviation
1	4.141	0.517%	3.4%
2	4.13	0.514%	2.8%
3	4.148	0.519%	3.8%
4	4.005	0.492%	1.6%
5	4.038	0.487%	2.6%
6	4.065	0.495%	1%
Average value	4.088	0.504%	2.53%

由表 1 实验结果可知,6 次实验中绝对偏差最小值为 1%,通过拟合公式反推出的浓度值 0.495% 求得。6 次实验中,由测得的 2f 信号幅值反推算出的 CO 气体平均浓度值为 0.504%,计算得出的浓度值绝对偏差在 1%~3.8% 之间,对 CO 浓度的绝对偏差值求平均,结果是 2.53%。因此,该浓度反推拟合公式精度较高,可以应用于 CO 气体浓度的实际测量。

3.2 压力变化对 CO 气体测量实验的影响

压力变化对 CO 气体测量实验的影响是在 CO 气体梯度浓度实验系统开展的,只需将半导体激光器工作温度设定为 13.7℃ 即可。

测量前,用 1% 浓度的 CO 标准气体缓缓充满气体池,待气体池内压力稳定后,排气阀关闭,完成准连续激光吸收谱对 CO 压力变化测量实验。

观察气体池压力表读数,当气体池内气压达到 183 kPa 时,停止充入纯 N₂,记录压力值,以 500 KS/s 频率采集测量实验数据。随后,打开气体池放气阀缓慢降低气体池内气压,并观察压力表,选取达到设定的压力值时,关闭放气阀,采集测量实验数据。依照此实验操作步骤在 13~183 kPa 气压区间选取了 13 个气压值,进行测量实验数据的采集。

经计算机软件锁相处理后, 得到气压变化条件下, 2f 信号峰值如图 4 所示。对采集的实验数据进行拟合, 得到:

$$Y_p = 3.902 \times 10^{-10} X_p^5 - 2.285 \times 10^{-7} X_p^4 + 5.132 \times 10^{-5} X_p^3 - 5.51 \times 10^{-3} X_p^2 + 0.276 X_p + 1.36 \quad (12)$$

式中: Y_p 为压强变化条件下测量的 2f 信号峰值; X_p 为 CO 气体浓度值。

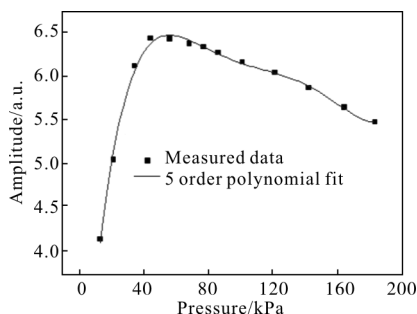


图 4 不同压力下测量的 2f 信号峰值

Fig.4 Second harmonic signal peaks measured under different pressures

从图 4 可以看出, 气体池内气压由 13~183 kPa 变化过程中, 2f 信号峰值呈现了先增后减的变化趋势, 且在 44 kPa 条件下测量得到的 2f 信号值最大。这是因为 TDLAS 系统中的调制指数 m_i 满足 $m_i = a_i / \Delta v_g$ 关系, 表达式中调制正弦波幅度 (cm^{-1}) 设为 a_i , 气体吸收线的半高宽 (Half Width at Half-Maximum, HWHM, cm^{-1}) 设为 Δv_g , 且 $m_i = 2.2$ 时, 2f 信号处于峰值。这次测量在压力大于 44 kPa 的压强的条件下, 使得 2f 信号线型的 HWHM 缩小, $m_i > 2.2$, 也非最佳调制指数^[9-10]。13~44 kPa 的测量过程, $m_i > 2.2$, 也非最佳调制指数, 而在 44 kPa 时候, $m_i = 2.2$, 2f 信号处于峰值。

3.3 温度变化对 CO 气体测量实验的影响

温度变化对 CO 气体测量实验的影响是在 CO 气体梯度浓度实验系统下进行, 更改设置环境温度为 20°C (293 K), 半导体激光器温度为 13.7°C, 再增加温度加热套筒和温度控制仪两种设备。温度加热套筒能够对气体池均匀加热, 温度控制仪控制套筒的加热温度。气体池内部连有 K 型热电偶, 精确检测气体池内部的温度。

测量前, 气体池充入 1% 浓度的 CO 标准气体

直至气压数值达 101 kPa, 气体池排气阀关闭。

观察气体池温度为 20°C (293 K) 时, 确认系统中测量信号稳定后, 以 500 KS/s 频率采集测量实验数据。之后, 逐渐地将气体池中的温度从 20°C (293 K) 加热到 260°C (533 K), 再选取 4 个设定的温度点, 待系统中测量信号稳定后, 进行实验数据采集。经计算机软件锁相处理后, 5 次实验测得的 2f 信号峰值与对应温度关系, 如图 5 所示。

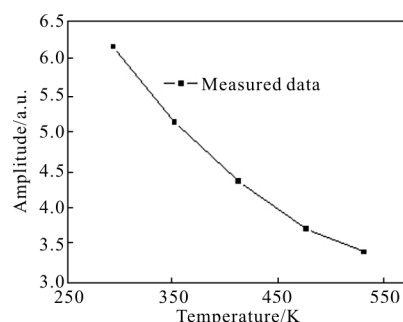


图 5 温度变化下测量的 2f 信号峰值

Fig.5 Second harmonic signal peaks measured under different temperatures

伴随温度的提升, 气体池内 CO 气体分子运动加速, 使得气体池内的气压相应增高, 因此实验测量的 2f 信号值是温度和压力共同作用结果, 产生误差。

根据理想气体状态方程, 将图 5 的温度变化下 2f 信号峰值与图 4 的压力变化下 2f 信号峰值数据进行消除, 便可得到单一温度变化时准连续调制激光吸收谱 2f 信号变化规律, 如图 6 所示。

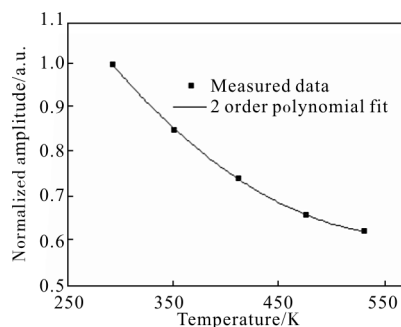


图 6 单一温度变化下测量的 2f 信号峰值

Fig.6 Second harmonic signal peaks measured under the only actor of temperature

不同温度下所测得 2f 信号幅值与其相应温度关系可拟合:

$$Y_T = 4.974 \times 10^{-6} X_T^2 - 5.68 \times 10^{-3} X_T + 2.236 \quad (13)$$

式中： Y_T 为温度变化下测得的 $2f$ 信号峰值； X_T 为 CO 气体浓度值。

不同温度、压力条件测量对于复杂灾害环境中的有毒有害气体的高精度检测有重要意义，比如，对于爆炸事故现场、火灾现场等等，现场的温度会较高，并且压力也会有一定变化，通过对温度、压力的补偿，实现这类现场中目标气体的高灵敏和高精度检测。

4 结 论

构建了准连续调制激光吸收谱测量的 CO 气体实验系统。首先进行了 CO 气体浓度梯度实验，采用气体分割器以纯 N_2 作为平衡气体配制浓度为 0.5%~1% 的 CO 标准气体，经实验测量和数据采集后，拟合出了 $2f$ 信号峰值与 CO 气体浓度的关系模型，并且以浓度为 0.5%CO 气体进行反推，验证了拟合关系模型的精确性；为了将准连续激光吸收谱测量应用于灾害现场破拆机器人救援，对现场的气体环境进行监测和分析，又进行了压力和温度变化条件下测量 CO 气体。在 13~183 kPa 气体压力区间进行了测量实验，分析压力变化对测量的 $2f$ 信号的影响，得出了 $2f$ 信号幅值与压力变化的修正关系。利用加热设备对 CO 气体池进行温度控制，温度变化范围为 20℃(293 K)~260℃(533 K)，消除实验中压力变化的因素，进一步分析了单一温度变化对 CO 气体测量的影响，得出 $2f$ 信号幅值与温度变化的修正关系。这些关系模型可使破拆机器人在灾害现场根据测量系统实际测得的压力和温度值对 CO 气体的浓度进行相应的压力以及温度补偿。文中光谱测量系统进行的测量实验都在外界干扰较少实验室环境中进行。因此，该课题组还将对该系统进行大量模拟真实环境的测量工作，修正各类噪声干扰产生的误差。

参考文献：

- [1] Zhang Guiqin, Jiang Dechao, Li Man, et al. Emission sources and analytical sources of volatile organic compounds in urban atmospheric [J]. *Environmental Science & Technology*, 2014, (S2): 195-200.
- [2] Wang Huijuan. Harmfulness of automobile tail gas and control measures [J]. *Resources Economization & Environment Protection*, 2016(2): 192.
王慧娟. 汽车尾气的危害性及治理措施[J]. *资源节约与环保*, 2016(2): 192.
- [3] Yao Lu, Liu Wenqing, Liu Jianguo, et al. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(2): 305-312. (in Chinese)
姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程环境大气痕量 CO 监测方法研究[J]. *中国激光*, 2015 42(2): 305-312.
- [4] Du Zhenhui, Gao Dongyu, Qi Rubin, et al. Comparison of quasi-continuous and continuous tunable diode laser absorption spectroscopy for gas detection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(6): 1580-1583. (in Chinese)
杜振辉, 高东宇, 齐汝宾, 等. 连续和准连续激光调制谱分析技术的比对研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(6): 1580-1583.
- [5] Shao Xin, Liu Fugui, Chen Wenliang. Comparative study on software demodulation for continuous wave and quasi-continuous wave wavelength modulation spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(12): 3419-3424. (in Chinese)
邵欣, 刘福贵, 陈文亮. 连续和准连续调制激光吸收光谱的软件锁相解调比较研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(12): 3419-3424.
- [6] Qi Rubin, Du Zhehui, Gao Dongyu, et al. Wavelength modulation spectroscopy based on quasi-continuous-wave diode lasers[J]. *Chinese Optics Letters*, 2012, 10(3): 77-80. (in Chinese)
- [7] Shao Xin, Liu Fugui, Du Zhenhui, et al. Absorption spectrum of quasi-continuous laser modulation Demodulation method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(5): 1186-1190. (in Chinese)
邵欣, 刘福贵, 杜振辉, 等. 准连续激光调制吸收光谱的解调方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(5): 1186-1190.
- [8] Qi Rubin, Du Zhenhui, Meng Fanli, et al. Multi-harmonic analysis of quasi-continuous-wave laser modulation absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral*

- Analysis*, 2012, 32(3): 586–589. (in Chinese)
齐汝宾, 杜振辉, 孟繁莉, 等. 准连续激光调制吸收谱的多谐波分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(3): 586–589.
- [9] Wang Zhengzhou, Hu Bingliang, Yin Qinye, et al. Method for measuring laser spot center based on multi-dimensional reconstruction in integrated diagnostic system [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2015, 44(S1): 73–79. (in Chinese)
王拯洲, 胡炳樑, 殷勤业, 等. 综合诊断系统多维度重构小孔光斑中心测量方法 [J]. 红外与激光工程, 2015, 44(S1): 73–79.
- [10] Zhao Jianguo, Liu Zengji, Liu Xiangling, et al. Optimum modulation index for single sideband radio over fiber system [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(7): 1960–1964. (in Chinese)
赵建功, 刘增基, 刘香玲, 等. 单边带光纤承载射频系统的最佳调制指数[J]. 光学学报, 2010, 30(7): 1960–1964.