

## 基于红外 TDLAS 技术的高精度 CO<sub>2</sub> 同位素检测系统的研制

侯月<sup>1</sup>, 黄克谨<sup>1</sup>, 于冠一<sup>3</sup>, 张鹏泉<sup>2\*</sup>

1. 北京化工大学 信息科学与技术学院, 北京 100029;
2. 杭州电子科技大学 电子信息学院, 浙江 杭州 310018;
3. 天津大学 建筑学院, 天津 300072)

**摘要:** 对天然气分布监测, 高精度地检测 CO<sub>2</sub> 同位素是非常重要的。采用可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 技术, 通过<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 在 4.3 μm 处的吸收谱线, 实现高精度 CO<sub>2</sub> 同位素检测。该检测系统由工作在连续波模式下的中红外间带级联激光器 (ICL)、长光程多通池 (MPGC) 和中红外碲镉汞 (MCT) 探测器组成。针对<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 和<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 两条吸收谱线强度受温度影响的问题, 研制了 MPGC 高精度温度控制系统。实验中, 配置 5 种不同浓度的 CO<sub>2</sub> 气体对检测系统进行标定, 响应线性度可达 0.999 6。结果表明, 当积分时间为 92 s 时, 同位素检测精度低至 0.013 9‰, 具备实际应用价值。

**关键词:** 红外气体检测; CO<sub>2</sub> 同位素; 中红外间带级联激光器; 长光程多通池; 中红外碲镉汞探测器; 高精度温度控制系统

中图分类号: TM921.51 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20200083

## Development on high precision CO<sub>2</sub> isotope measurement system based on infrared TDLAS technology

Hou Yue<sup>1</sup>, Huang Kejin<sup>1</sup>, Yu Guanyi<sup>3</sup>, Zhang Pengquan<sup>2\*</sup>

1. College of Information Science & Technology, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China;
2. School of Electronics and Information, Hangzhou Dianzi University, Hangzhou 310018, China;
3. School of Architecture, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

**Abstract:** For natural gas distribution monitoring, it is very important to measure the CO<sub>2</sub> isotope with high precision. In this paper, the tunable diode laser absorption spectrum (TDLAS) technology was adopted to realize the high precision CO<sub>2</sub> isotope measurement through the absorption spectrum line of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> at 4.3 μm. The measurement system consisted of a mid-infrared interband cascade laser (ICL) operating in a continuous wave mode, a long-path multipass cell (MPGC) and a mid-infrared mercury cadmium telluride (MCT) detector. Aiming at the problem that the intensity of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> absorption spectra was affected by the temperature, an MPGC high precision temperature control system was developed. In the experiment, five CO<sub>2</sub> gases of different concentrations were configured to calibrate the measurement system, and the response linearity was up to 0.999 6. The results show that when the integral time is 92 s, the isotope measurement precision is as low as 0.013 9‰, which has practical application value.

**Key words:** infrared gas detection; CO<sub>2</sub> isotope; mid-infrared interband cascade laser; long-path multipass cell; mid-infrared mercury cadmium telluride detector; high precision temperature control system

收稿日期: 2020-11-03; 修订日期: 2020-12-26

基金项目: 国家自然科学基金 (21878011)

## 0 引言

天然气与煤、石油等传统能源相比,其作为替代能源具有清洁、高效、储量丰富等特点<sup>[1-2]</sup>。为了提高天然气资源的利用率,人们在天然气资源的开发上做了大量的工作,其中最重要的是准确地确定天然气资源的分布区域。天然气形成过程中产生的稳定 CO<sub>2</sub> 同位素是其物理过程和化学反应的结果。因此,CO<sub>2</sub> 同位素可以用来监测天然气分布<sup>[3]</sup>。

目前,监测天然气的一种非常有效的方法是检测地表溢出的气体,主要包括 CO<sub>2</sub> 及其碳同位素。目前高精度的碳同位素检测方法主要有质谱法<sup>[4]</sup>、色谱法<sup>[5]</sup>、火焰离子化法<sup>[6]</sup>等。但这些检测方法结构复杂,长期测量稳定性差,不适合复杂野外环境下的检测。近年来,可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术由于具有高灵敏度和高分辨率特点,在环境、工业、生物、安全等非接触气体检测领域得到了广泛的应用。2006年,Lau 教授团队在 60 mbar 压强和 100.9 m 光程条件下,采用激光中心波长为 1.6 μm 的分布反馈式(DFB)激光器,实现 CO<sub>2</sub> 同位素检测,精度达到±1.0%。2008年,AERODYNE RESEARCH 公司采用中红外吸收光谱,在 76 m 光程条件下,实现 CO<sub>2</sub> 同位素检测,精度达到 0.10%@1 s。2018年,Ghetti 教授团队利用垂直空腔表面发射激光器检测从人体呼出 CO<sub>2</sub> 同位素,检测精度为 0.2%。虽然这些检测系统实现了 CO<sub>2</sub> 同位素检测,但是它们不能满足天然气探测的高性能需求,CO<sub>2</sub> 同位素检测精度优于 0.01%。此外,这些检测系统复杂,不适合在野外严苛环境下使用。

文中采用 TDLAS 技术,通过<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 在 4.3 μm 处的吸收谱线,实现高精度 CO<sub>2</sub> 同位素检测。该检测系统采用连续型中红外 ICL、MPGC 和高响应率的中红外碲镉汞(MCT)探测器。通过室内实验验证了该检测系统的工作性能和应用可行性。

## 1 CO<sub>2</sub> 同位素吸收谱线选取

高分辨率透射分子吸收数据库(HITRAN)是计算或模拟大气分子透射和辐射的全球标准<sup>[7]</sup>。它涵盖了从微波到紫外线的广泛光谱区域。在红外波段,吸收光谱主要包括振动光谱和转动光谱,每一种气体都有

多个吸收光谱。图 1 描述了在 20 torr (1 torr=133.322 Pa) 气体压强,24 m 有效光程的条件下,90 ppbV CO<sub>2</sub> 和 1% H<sub>2</sub>O 的 HITRAN 吸收光谱。

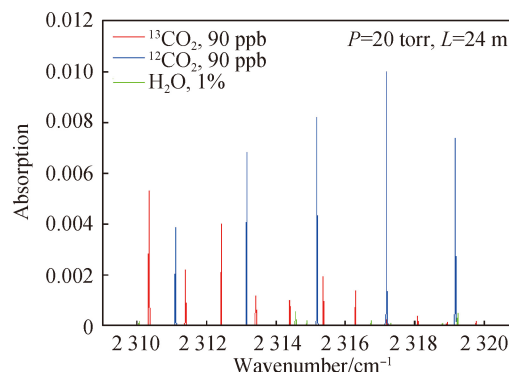


图 1 CO<sub>2</sub> 同位素位于 4.3 μm 的吸收谱线

Fig.1 Absorption lines of CO<sub>2</sub> isotope at 4.3 μm

<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 和 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 吸收谱线的选取对于获得高精度的检测尤为重要<sup>[8]</sup>。吸收谱线对选择在 2 314.36 cm<sup>-1</sup> 和 2 315.19 cm<sup>-1</sup> 处,间距适当,不与其他化学物质重叠。该谱线对具有较强的吸收谱线强度,使检测系统具有较好的信噪比,不需要较大的长光程吸收单元,有利于检测系统的小型化。由于吸收谱线对具有相似的低能级,CO<sub>2</sub> 同位素稳定性对温度的依赖性较小,特别是吸收谱线对之间没有水汽吸收谱线,检测系统不需要过度考虑无处不在的水汽影响。

## 2 检测系统描述

利用上述检测原理,检测系统组成框图如图 2 所示。

检测系统主要包括光学部分和电学部分。光学部分,德国 Nanoplus 公司生产的具有热电制冷功能的中红外 ICL 作为光源。为了满足检测系统的小型化需求,MPGC 的物理尺寸为 20 cm×7.6 cm×10.5 cm,有效光路达到 24 m。ICL 的发射光以正确的位置和角度进入 MPGC,在 MPGC 内部经过 215 次反射后进入中红外 MCT 探测器。具有热电制冷功能的中红外探测器由 VIGO SYSTEM 公司制造。

在电学部分。采用自制的 ICL 驱动器和温度控制器代替商业仪器,减小了检测系统尺寸和成本。采用低功耗、高性能的浮点数字信号处理器(DSP)作为检测系统的控制器。在 DSP 的控制下,加法器将三

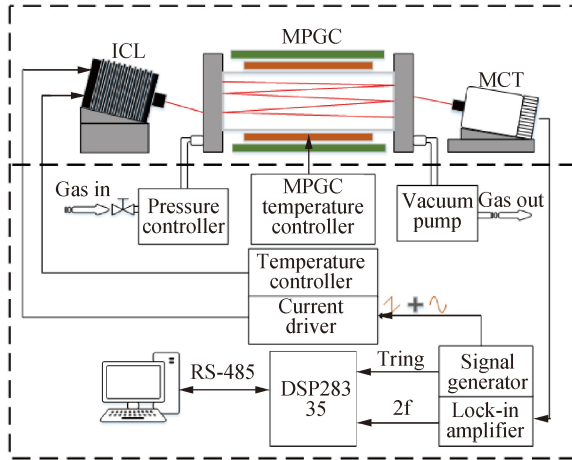


图 2 检测系统框图

Fig.2 Block diagram of the measuring system

角波信号和正弦波信号叠加起来, 提供给电流源对 ICL 进行扫描和调制。利用自行研制的锁相放大器 (LIA) 对中红外 MCT 的信号输出进行解调。DSP 利用模数转换器 (ADC) 获取二次谐波信号峰值, 然后根据标定曲线得到<sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 同位素。使用 Bronkhorst 公司生产的压力控制器 (IQ+ Flow) 控制 MPGC 在 20 torr, 使用 KNF Neuberger 公司生产的微直流泵将分离出的气体抽到 MPGC 中。

由于所选两支吸收谱线的吸收系数会受到温度的影响, 所以温度直接影响检测系统的精度<sup>[9-10]</sup>。文中设计了一个高精度的 MPGC 温度控制系统, 原理框图如图 3 所示。

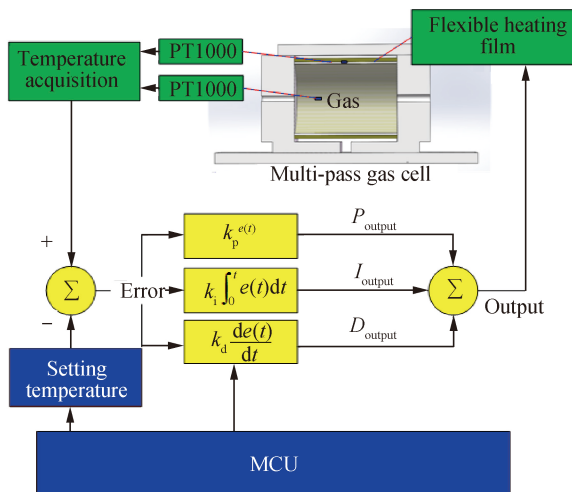


图 3 长光程多通池温度控制系统原理框图

Fig.3 Schematic block diagram of temperature control system for MPGC

在硬件电路方面, 采用聚酰亚胺电热膜作为加热装置, 高精度 PT1000 铂电阻作为温度传感器, 构成闭环温度控制系统。软件方面采用 Ziegler-Nichols 方法设置比例、积分、微分 (P、I、D) 三个参数的值。

### 3 系统性能验证实验

#### 3.1 多通池温度控制实验

通过对 MPGC 工作温度进行控制, 验证了研究的温度控制系统的性能, 实验结果如图 4 所示。

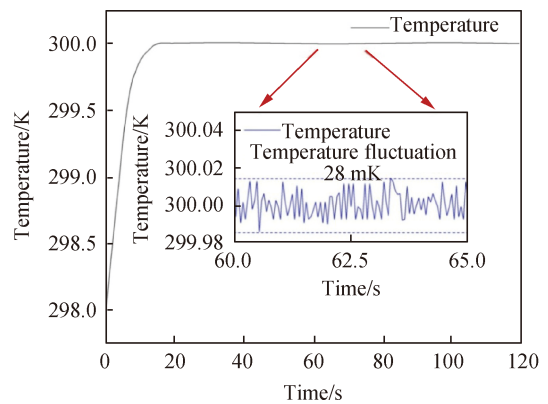


图 4 温度控制结果

Fig.4 Temperature control result

从图 4 可以看出, 控制时间达到 15 s 时, MPGC 的工作温度达到稳定状态, 没有超调。在稳定状态下, 温度波动小于  $\pm 0.08$  °C。在达到设定的工作温度阈值之前, 采用 PD 算法。然后, 在稳定状态下使用 PID 算法。由于采用了上述积分分离 PID 控制算法, MPGC 的工作温度上升较快, 无超调现象。从而避免了加热超调恢复缓慢的问题。

#### 3.2 检测系统响应实验

图 5 为 5 种不同浓度 (20、30、40、50、60 ppmV) 的二次谐波信号 (1 ppm=10<sup>-6</sup>)。在检测系统响应实验中, 通过减去非吸收性的背景信号, 可以得到二次谐波信号。然后分别求出二次谐波信号的峰值与气体浓度之间的关系。

图 5 示出, 采用气体稀释系统, 配置 5 种不同浓度的 CO<sub>2</sub> 气体, 然后分别由本系统检测, 得到不同浓度的<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 和<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 对应的二次谐波信号的峰值, 进而计算 CO<sub>2</sub> 同位素。

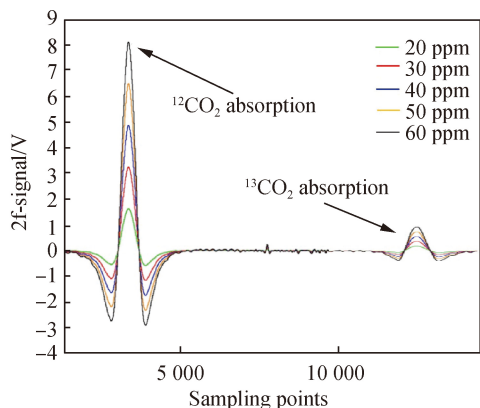


图 5 五种不同浓度的二次谐波信号

Fig.5 Second harmonic signals of five different concentrations

### 3.3 系统标定实验

为了准确测量 CO<sub>2</sub> 同位素,有必要利用已知的气体浓度校准检测系统。将上述配置的 5 种不同浓度的 CO<sub>2</sub> 注入 MPGC, 测量时间为 5 min。<sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 和 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 的二次谐波信号峰值如图 6 所示 (1ppb=10<sup>-9</sup>)。

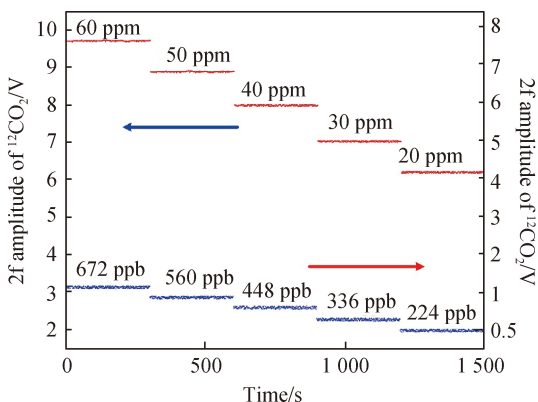


图 6 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 和 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 对应二次谐波峰值

Fig.6 Peak values of the second harmonic signal of <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> and <sup>12</sup>CO<sub>2</sub>

图 6 分别测量了 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 和 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 的二次谐波信号的峰值。利用获得的实验数据,通过线性拟合得到以下公式:

$$^{12}C = 11.198 \times \max 2f(^{12}C) - 49.429 \quad (1)$$

$$^{13}C = 0.388 \times \max 2f(^{13}C) - 0.563 \quad (2)$$

式中:  $\max 2f(^{12}C)$  和  $\max 2f(^{13}C)$  分别为 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 和 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 二次谐波信号的峰值。根据上述两个公式,推导出二次谐波信号的峰值,可以计算出 <sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 和 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub> 的浓度,响应线性可达 0.999 6,从而可以准确得到碳同位素。

### 3.4 系统检测精度实验

在测量 <sup>13</sup>CO<sub>2</sub>/<sup>12</sup>CO<sub>2</sub> 同位素比值时,测量数据随时间漂移。为了测试检测系统的测量精度和长期稳定性,将一定浓度的 CO<sub>2</sub> 泵入 MPGC。根据检测数据计算艾伦方差结果如图 7 所示。

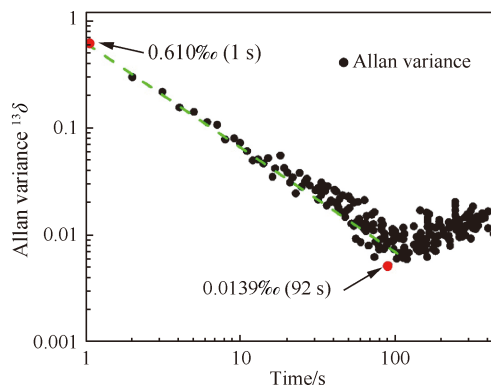


图 7 检测结果的艾伦方差

Fig.7 Allan variances of the measured results

实验结果表明,在积分时间为 1 s 的情况下,CO<sub>2</sub> 同位素检测精度达到 0.610‰。此外,当积分时间增加到 92 s 时,相应的检测精度可以显著降低至 0.013 9‰。由于 92 s 之前白噪声是主要成分,因此检测精度随着积分时间的增加而减小。92 s 之后,漂移成为主导噪音,检测精度开始上升。图中绿色虚线描述了白噪声主导下的系统响应。

### 3.5 系统检测精度实验

实验中采用两个流量控制器分别在 2.5 SCCM 和 177.5 SCCM 控制 CO<sub>2</sub> 气体和 N<sub>2</sub> 的流量,从而形成混合气体泵入 MPGC。经 2 h 检测后,实测数据如图 8 所示。

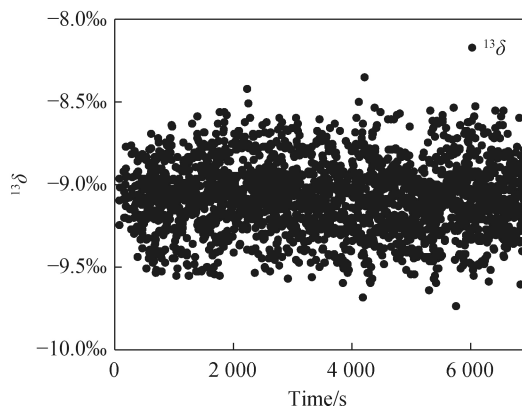


图 8 2 h CO<sub>2</sub> 同位素检测结果

Fig.8 CO<sub>2</sub> isotope measurement results within two hours

在 2 h 的测试实验中, CO<sub>2</sub> 同位素值在-8.351‰~9.736‰之间, 平均值为-9.081‰, 最大波动值为 0.73‰。在长期实验中, 气瓶 CO<sub>2</sub> 气体与纯 N<sub>2</sub> 载气之间存在流速波动, 导致了碳同位素比值的波动。

#### 4 结束语

文中报道了基于 TDLAS 技术的 CO<sub>2</sub> 同位素检测系统, 其由中红外 ICL、中红外 MCT 探测器和 MPGC 组成。CO<sub>2</sub> 同位素吸收谱线分别位于 2 314.36 cm<sup>-1</sup> 和 2 315.19 cm<sup>-1</sup>。为了实现 CO<sub>2</sub> 同位素的高精度检测, 研制了一种高精度的 MPGC 温度控制系统。实验中, 检测系统的响应线性度可达 0.999 6%。当积分时间为 92 s 时, 检测精度最低为 0.013 9‰。最后, 将该检测系统检测配置 CO<sub>2</sub> 气体同位素, 表明其具备实际应用价值。

在许多实际应用中, ICL 受到诸如热波动和机械振动等低频因素扰动, 导致激光波长略有波动。激光波长锁定技术 (LWL) 可以保持 ICL 的工作点恒定, 从而减少光波长波动。因此, 利用 LWL 技术可以进一步提高检测系统的精度, 但是后续工作需要检测系统结构重新设计。同时, 可以通过增加阻尼防水装置, 增强检测系统的抗干扰能力, 可以进一步提高系统的稳定性。

#### 参考文献:

[1] Taylor S R. Stable isotope geochemistry [J]. *Reviews of Geophysics*, 2009, 17(4): 839-850.

[2] Li Chunguang. Research and development of gas detection system based on mid-infrared semiconductor lasers[D]. Changchun: Jilin University, 2016: 13-16. (in Chinese)

[3] Zhang Xu, Jin Weiqi, Li Li, et al. Research progress on passive infrared imaging detection technology and system performance evaluation of natural gas leakage [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(S2): S204001. (in Chinese)

[4] Aebersold R, Mann M. Mass spectrometry based proteomics [J]. *Nature*, 2003, 422(6928): 198-207.

[5] Chen Kai, Mei Maofei. Detection of gas concentrations based on wireless sensor and laser technology [J]. *Laser Journal*, 2018,

39(7): 50-54. (in Chinese)

[6] Farajzadeh M, Mogaddam M, Aghdam S, et al. Application of elevated temperature-dispersive liquid-liquid microextraction for determination of organophosphorus pesticides residues in aqueous samples followed by gas chromatography-flame ionization detection [J]. *Food Chemistry*, 2016, 212: 198-204.

[7] Rothman L, Gordon I, Babikov Y, et al. The HITRAN 2012 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 4-50.

[8] Mantz A W, Henry A, Valentin A. Stabilized tunable diode laser measurements of the P(2) line in the 13CO fundamental band broadened by helium at temperatures between 11.5 and 298.6 K [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2001, 207(1): 113.

[9] Gao Wei, Cao Zhensong, Yuan Yiqian, et al. Design of a controllable low temperature cell and application [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 858-861. (in Chinese)

[10] Ma Hongliang, Sun Mingguo, Cao Zhensong, et al. Cryogenic cell for low-temperature spectral experiments of atmospheric molecules [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2014, 22(10): 2617-2621. (in Chinese)



第一作者简介: 侯月 (1980-), 男, 工程师, 硕士, 2004 年、2012 年于北京化工大学分别获得学士、硕士学位。现任职于北京化工大学信息科学与技术学院。主要研究方向: 氢能反应堆动力系统、光电检

测。主讲课程: 电路原理、电路及电子技术等。

导师简介: 黄克谨 (1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要研究领域为工业过程设计、控制与优化。

通讯作者简介: 张鹏泉 (1976-), 男, 正高级工程师, 天津大学物理电子学硕士, 主要从事微信号探测方面的研究工作。