

以干扰光谱做内部标准的乙醇激光遥测技术

刘 鑫, 杜振辉*, 王晓雨, 袁立明, 黄 璐, 李永建

(天津大学精密仪器与光电子工程学院, 天津 300072)

摘要: 乙醇是具有宽带吸收特征的大分子挥发性有机物气体, 其宽带吸收受空气背景光谱的干扰, 这给遥测带来了极大的困难。文中提出通过准确测量干扰光谱、用干扰光谱作为差分吸收谱内部标准的宽带谱气体分析方法, 修正光谱分析系统可能的基线偏移和非线性, 该方法成功应用于乙醇气体的激光遥测。针对乙醇的近红外特征吸收 (7180 cm^{-1}), 在实验室条件下, 以近红外 DFB 激光器构建了开放式的遥测实验系统, 测量结果表明乙醇浓度测量误差小于 3.5 ppm , 由 Allan 方差评价结果表明在积分时间 15.1 s 时, 检测限 2.6 ppm , 比目前报道的最低检测限低近 2 个数量级。实现了乙醇的高灵敏开放光程遥测, 为进一步研制小型化的乙醇气体遥测系统奠定了基础。

关键词: 激光遥测技术; 乙醇气体; 开放光程; 宽带吸收

中图分类号: TN249 文献标志码: A DOI: 10.3788/IRLA20220275

Stand-off detection of ethanol by laser absorption spectrometry with interference-based internal standard

Liu Xin, Du Zhenhui*, Wang Xiaoyu, Yuan Liming, Huang Lu, Li Yongjian

(School of Precision Instrument and Opto-Electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Ethanol is a macromolecular volatile organic compound (VOC) with broadband absorption characteristics, which is always disturbed by the air background absorption for remote sensing. In this paper, it was proposed that a novel differential absorption spectroscopy for stand-off detection of VOCs with broadband absorption, in which accurately measured the interference spectrum and used as internal standard to correct the possible baseline offset and nonlinearity in the spectrometer. The method has been successfully applied to stand-off detection of gaseous ethanol. An open-air experimental system was constructed with a DFB diode laser under laboratory conditions for the near-infrared characteristic absorption (7180 cm^{-1}) of ethanol. The results showed that the measurement error of ethanol concentration was less than 3.5 ppm , and the detection limit of 2.6 ppm with the integration time 15.1 s by Allan variance evaluation, which was nearly 2 orders of magnitude lower than the lowest detection limit reported at present. The proposed method laid a foundation of highly sensitive miniaturized optical system for VOCs stand-off detection.

Key words: stand-off detection; gaseous ethanol; open optical path; broadband absorption

收稿日期: 2022-04-15; 修订日期: 2022-05-25

作者简介: 刘鑫, 女, 硕士生, 主要从事激光吸收光谱检测与诊断方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 杜振辉, 男, 副教授, 博士, 主要从事光电精密测试技术方面的研究。

0 引言

乙醇 (C₂H₅OH) 俗称酒精, 常温常压下为易燃易爆挥发的无色透明液体, 其蒸气能与空气形成爆炸性混合物。近年来对于气态乙醇的监测技术受到了人们的重视。乙醇气体检测技术可用于酒驾检测, 有效减少重大交通事故的发生; 在禁酒场合检测人体呼出气体中的酒精含量, 避免人员伤亡和重大财产损失; 在空气流动差的空间内, 作为浓度警报器有效预防爆炸、失火等现象的发生。因此, 实现对乙醇气体的高精度、实时遥感检测迫在眉睫。

在众多气体检测技术中, 激光光谱具有远程、非接触等优点而备受关注^[1]。人们早期关注了乙醇吸收强的中红外波段, 采用固定波长差分激光吸收雷达 (Differential Absorption Lidar, DIAL) 实现乙醇检测^[2-4]。但定波长 DIAL 技术结构复杂、成本高且准确性低, 随着可调谐二极管激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 的发展, 人们开始尝试用波长调制光谱 (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS) 或直接吸收光谱 (Direct Absorption Spectroscopy, DAS) 探测宽带吸收的挥发性有机物气体^[5-6]。乙醇宽带吸收特性导致在波长扫描范围内光谱变化较小, 2f 信号不易测量^[7-8]。因此, 常规的 WMS 对痕量乙醇气体的检测效果不佳。DAS 作为一种绝对测量技术, 被人们广泛应用于乙醇气体检测^[9]。Nadezhdinski^[10] 应用 DAS 测得乙醇在 3 m 开放光程的检测限为 50 ppm (1 ppm=10⁻⁶), 探测精度为 2%。Chen^[11] 提出利用 Chirp-Z 变换对微弱信号进行处理。Gao^[12] 等建立探测模型, 消除了激光功率和空间水汽对测量的影响。Zhang^[13] 等提出一种激光遥感特异性增强技术, 消除了温度和压力对乙醇浓度反演的影响。在此基础上, 为实现痕量气体的快速、实时监测, Geng^[14] 等提出了一种基于双通道传感系统的乙醇蒸气测量方法。从分析通道获取水蒸气和乙醇的混合吸收信号后, 减去仅含水蒸气吸收的参考通道信号。对 1.39 μm 附近的乙醇和水蒸气吸收谱进行多元拟合, 分离并修正了水蒸气对乙醇检测的干扰, 检测限为 200 ppm, 受空气背景影响, 存在测量检测限较高的问题。

乙醇的宽带吸收受空气背景干扰影响而难以实

现高灵敏探测, 文中提出以干扰光谱作为内标的激光遥测技术, 并应用于开放环境中的乙醇探测。该方法利用干扰物质水蒸气作为内部标准, 以修正系统基线偏移和非线性。系统包含双路信号, 在近红外谱段 (1.39 μm) 对空气环境中非合作目标散射光进行探测, 采用差分方式实现气相乙醇浓度的高精度、非接触式、实时检测。

1 原理及方法

1.1 测量原理

TDLAS 的测量原理基于 Beer-Lambert 定律。DAS 利用电流调谐激光器实现对特征吸收峰的扫描, 无需复杂的实验标定, 系统结构简单。由 Beer-Lambert 定律定义吸光度 $\tau(\nu)$ 为:

$$\tau(\nu) = \ln \frac{I_0(\nu)}{I_t(\nu)} = \alpha(\nu)CL = PS(T)\varphi(\nu)CL \quad (1)$$

式中: $I_0(\nu)$ 为激光光源强度; ν 为频率; 经待测气体吸收后, 出射光强为 $I_t(\nu)$; $\alpha(\nu)$ 为待测气体分子的吸收系数; C 为光路上气体的平均浓度; L 为光传播的有效光程; P 为气体压强; $S(T)$ 表示分子吸收线强, 与温度 T 相关; $\varphi(\nu)$ 为经归一化后的吸收线形函数, 其积分数值为 1。对吸光度进行积分, 消去线形函数, 则得到简化后的积分吸光度 A :

$$A = \int \tau(\nu) d\nu = PS(T)CL \quad (2)$$

由公式 (2) 可知, 当压强、温度、光程一定时, 获得气体吸收光谱积分吸光度, 即可计算气体浓度 C :

$$C = \frac{A}{PS(T)L} \quad (3)$$

1.2 谱线筛选及干扰分析

对乙醇吸收进行谱线筛选, 从 PNNL 数据库中调取温度为 296 K、压力为 1 atm、光程为 1 m 时, 浓度为 1 ppm 的乙醇吸收光谱 (见图 1)。由图可知, 近红外 7180 cm⁻¹ 处存在一个相对较窄的乙醇吸收峰。

开放光程的气体检测受到空气背景吸收的影响, 美国 HITRAN 数据库给出标准空气模型 (Institute of Atmospheric Optics, IAO) 的八种组成及浓度, 在 7175~7185 cm⁻¹ 进行干扰分析。排除无吸收组分, 图 2 显示了 IAO 模型及 H₂O、CO₂、N₂O、CH₄ 和 C₂H₅OH 的模拟吸收光谱。由图 2 可知, 除水蒸气外, 其余组分对气相乙醇吸收的干扰可忽略不计。

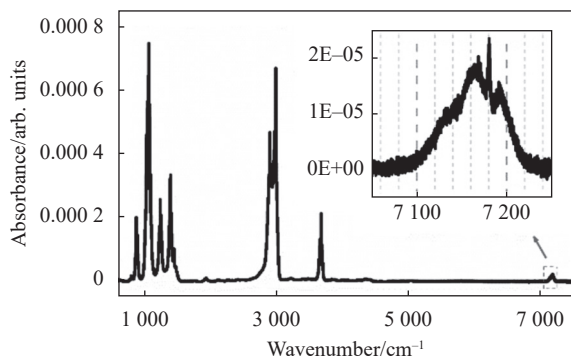


图 1 乙醇吸收光谱(来自 PNNL 数据库)

Fig.1 Absorption spectrum of ethanol (Data from PNNL)

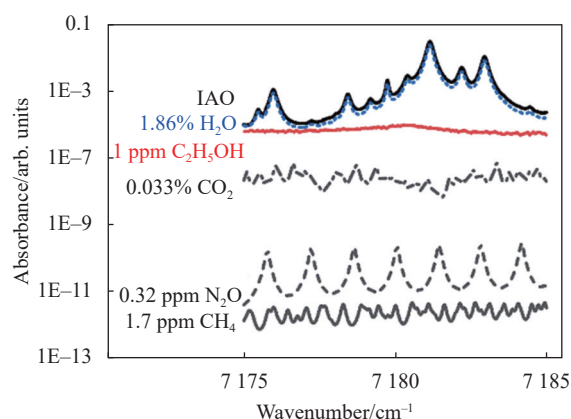


图 2 标准空气模型及各组分吸收干扰分析

Fig.2 Interference analysis about the absorption of IAO and the components

1.3 基于干扰光谱内标的差分法遥测技术

基于干扰光谱内标的激光遥测技术利用干扰物质作内标从而修正被测物质吸收光谱,通过差分扣除干扰,数据处理流程如图 3 所示。

推导基线重构公式解决由宽带吸收带来的基线偏移问题。采集参考路原始数据 Y_r 和测量路原始数据 Y_a , 利用去峰拟合法^[15] 分别得到参考路基线 I_{r0} 和测量路基线 I_{a0} 的函数表达式:

$$I_{r0} = av^2 + bv + c \quad (4)$$

$$I_{a0} = mv^2 + nv + p \quad (5)$$

联立公式可以得到:

$$I_{a0} = W \cdot I_{r0} + Q \quad (6)$$

由公式 (4)~(6) 可知, W 为仅与 2 阶系数相关的常数。 Q 是一个数组, 大小与自变量 v 有关, 包含所有自变量 v 对应的两个背景曲线之间的偏移量。采用均值趋势迭代获得使两曲线偏移方差最小的偏移常量

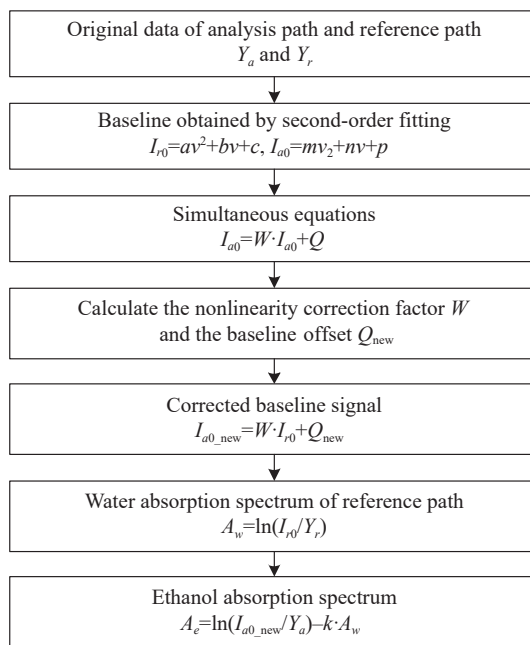


图 3 数据处理流程

Fig.3 Flow chart of data processing

Q_i 。迭代过程遵循:

$$N = \sum (Q_i - Q_j)^2, \quad i, j \in [0, n] \quad (7)$$

式中: n 为数组 Q 的元素个数。此时, 可以得到重构后测量路基线 I_{a0_new} 的解析式:

$$I_{a0_new} = W \cdot I_{r0} + Q_i \quad (8)$$

当测量路包含乙醇时, 参考路吸收光谱 A_r 和测量路吸收光谱 A_a 满足:

$$A_r = A_{w1} = \ln \frac{I_{r0}}{Y_r} \quad (9)$$

$$A_a = A_{w2} + A_e = \ln \frac{I_{a0}}{Y_a} \quad (10)$$

其中, A_e 为乙醇吸收光谱, 由水蒸气浓度相等, 即参考路水蒸气光谱 A_{w1} 与测量路水蒸气光谱 A_{w2} 满足关系:

$$A_{w2} = k \times A_{w1} \quad (11)$$

其中, 常数 k 为两路有效光程的比值。联立公式 (10)~(12), 通过差分得 A_e 为:

$$A_e = \ln \frac{I_{a0}}{Y_a} - k \times \ln \frac{I_{r0}}{Y_r} \quad (12)$$

1.4 实验装置

实验系统主要包括激光控制单元、光学接收单元和信号处理单元, 如图 4 所示。通过激光控制器 (LDC-3908, ILX) 使激光器输出波长范围为 7178~7182 cm^{-1} 。系统光源经分束器按 5% 和 95% 的强度分成参考和测量两路信号。光学接收单元设置参考

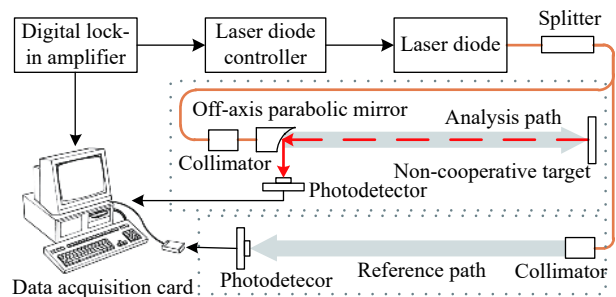


图 4 实验装置原理图

Fig.4 Schematic diagram of experimental setup

路光程为 60 cm, 采用对射方式接收。测量路等效光程为 336 cm, 激光从离轴抛物面镜底部通孔出射, 由非合作目标 (墙面) 漫反射后, 经离轴抛物面镜会聚到探测器。数据采集卡 (PCI-4474, NI) 采集实验信号, 采样率为 100 kS/s。部分实验装置实物如图 5 所示。

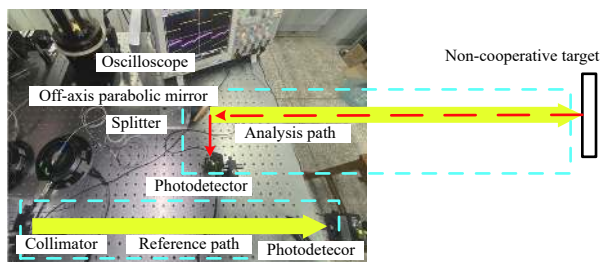


图 5 部分实验装置实物图

Fig.5 Physical drawings of the experimental setup

2 结果与讨论

2.1 基线重构验证

为验证基线重构公式的准确性, 在实验室环境下测量水蒸气背景吸收。为消除探测器暗电流、非线性等因素对光谱检测的影响, 对齐两探测器无信号输出时的基准信号。由拟合结果知两路基线解析式为:

$$I_{a0} = -5.42 \times 10^{-10} \nu^2 + 4.29 \times 10^{-5} \nu - 4.64 \times 10^{-5} \quad (13)$$

$$I_{r0} = -1.26 \times 10^{-9} \nu^2 + 1.00 \times 10^{-4} \nu - 9.79 \times 10^{-5} \quad (14)$$

$$I_{a0_new} = 0.42837 \times I_{r0} - 4.27141 \times 10^{-6} \quad (15)$$

通过 F-P 标准具结合自由光谱区定义实现光谱波数标定, 波长分辨率为 0.05 cm^{-1} 。

图 6(a) 为重构前后的基线对比, 图 (b) 为波数标定后的吸收光谱, 图 (c) 为光谱偏差。由图可知, 测量路原始光谱与参考路等效光谱的绝对偏差最大值为 0.1525, 基线重构后的偏差最大仅为 0.0847, 远小于重构前偏差, 由此证明了基线重构在一定程度上的有效性。

为验证测量所得吸光度的准确性, 选择水蒸气吸收峰值最大的实测吸光度作为基准, 计算环境中的水蒸气浓度为 0.6706%。实测吸光度与 HITRAN 数据库中相同水蒸气浓度下四个吸收峰的理论吸光度进行比较, 结果如表 1 所示, 吸光度偏差最大仅为 0.00181。

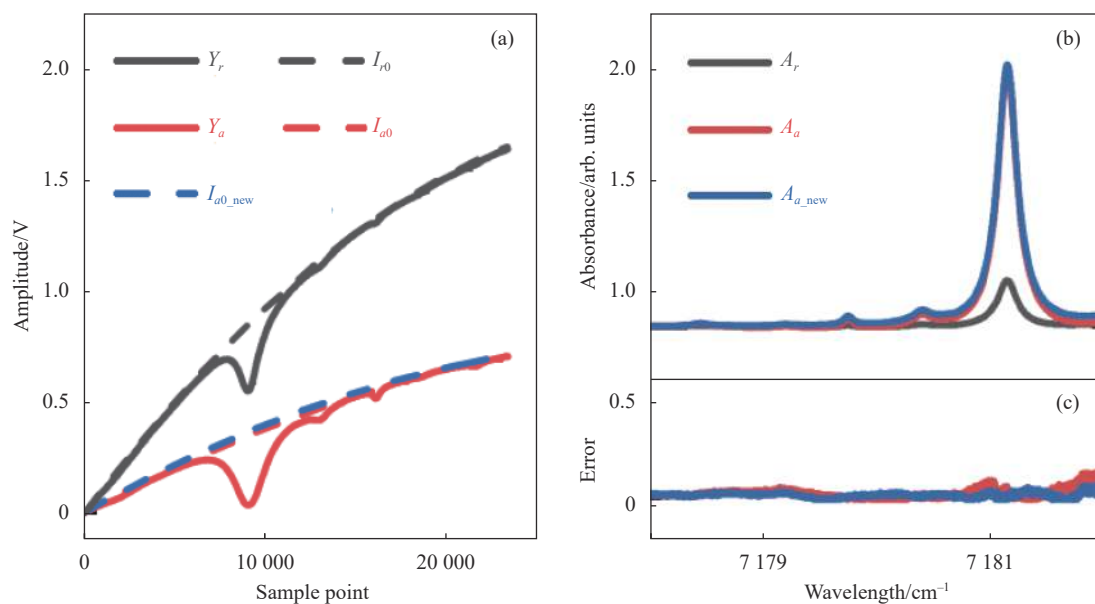


图 6 基线重构前后的信号对比

Fig.6 Signal comparison before and after baseline reconstruction

表 1 吸光度偏差表

Tab.1 Absorbance deviation of peaks

| No. | Theoretical absorbance | Measured absorbance | Absolute deviation | Relative deviation |
|-----|------------------------|---------------------|--------------------|--------------------|
| 1 | 2.48344 | 2.48344 | 0 | 0 |
| 2 | 0.14914 | 0.15087 | 0.00174 | 1.164% |
| 3 | 0.10572 | 0.10415 | -0.00157 | -1.482% |
| 4 | 0.03309 | 0.03490 | 0.00181 | 5.46% |

2.2 乙醇标气测量

为验证系统准确性,对乙醇标气进行测量。实验室环境温度恒为 26 °C,对应乙醇饱和蒸气压为 8 kPa,由理想气体状态方程 (Ideal Gas Law) 计算乙醇的质量浓度为:

$$C_m = \frac{PM}{RT} = \frac{8\,000 \times 46}{(26 + 273.15) \times 8.314} \approx 147.96 \text{ g/m}^3 \quad (16)$$

式中: C_m 为气体质量浓度,单位为 g/m^3 ; P 为压强,单位为 Pa ; M 为摩尔质量,单位为 g/mol ; R 为摩尔气体常数,具体数值为 $8.314\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$; T 表示绝对温度,单位为 K 。

实验选用长度 L 为 25 cm,直径 D 为 9 cm 的塑料管,将其置于测量路径任一位置均不影响测量结果。计算容积为:

$$V_G = \pi \left(\frac{D}{2}\right)^2 L = 3.14 \times (4.5)^2 \times 25 \approx 1.59 \text{ L} \quad (17)$$

系统测量目标为大气中的痕量乙醇气体,乙醇标气浓度应选择在 ppm 量级。当测量路乙醇平均体积浓度为 10 ppm 时,换算标气池内的乙醇体积浓度 C_V 为 134.4 ppm,对应无水乙醇的体积为:

$$V_e = \frac{m_e}{\rho_e} = \frac{C_V V_G M_e}{22.4 \rho_e} = \frac{134.4 \times 1.59 \times 46}{22.4 \times 0.7893} \approx 0.556 \text{ } \mu\text{L} \quad (18)$$

式中: m_e 为无水乙醇质量; ρ_e 表示无水乙醇密度,标准状态下为 0.7893 g/cm^3 。用量程为 0.2~2 μL 的可调式微量移液器准确获取实验所需无水乙醇用量,滴入两端封好的透明塑料管中,充分挥发后测量路径上的乙醇平均体积浓度。分别取 0.5、1.0、1.5、2.0、2.5 μL 的无水乙醇,制备五组不同浓度的乙醇气体进行测量验证。实验得到的参考路原始信号及基线和五组测量路原始信号及重构基线如图 7(a) 所示,图 7(b) 为参考路水蒸气吸收光谱 A_r 和测量路为混合吸收光谱 A_a 。

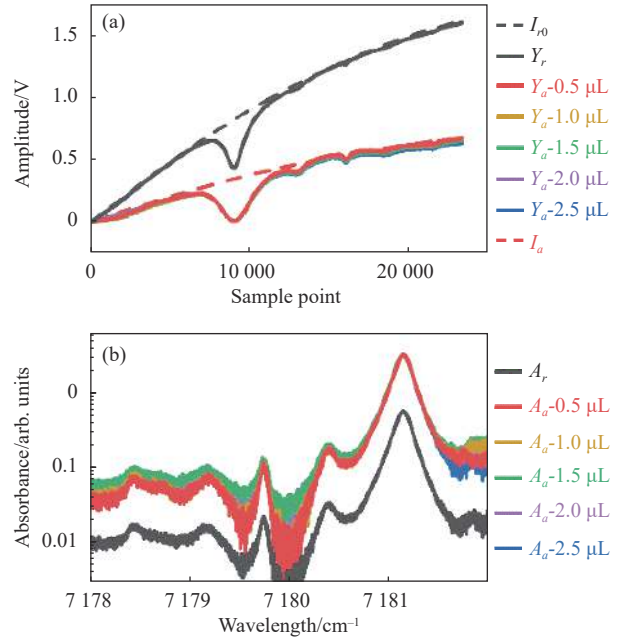


图 7 参考路与测量路信号对比

Fig.7 Signal comparison of reference path and analysis path

为消除噪声影响,对差分所得乙醇蒸气吸收光谱进行平滑滤波。Savitzky-Golay(S-G)平滑滤波法是光谱预处理中常用滤波方法,设置 S-G 滤波参数为三阶,窗宽为乙醇吸收特征信息宽度的 0.6 倍,即窗口覆盖 1.4 K 个数据点,获得平滑后的乙醇吸收光谱如图 8 所示。

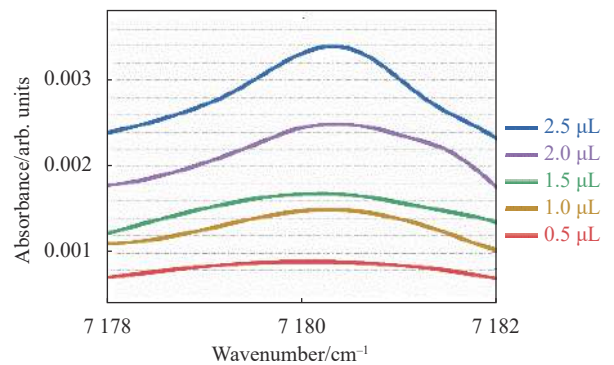


图 8 乙醇吸收光谱

Fig.8 Ethanol absorption spectrum

对实验结果进行分析评价。计算五组不同体积的无水乙醇经充分挥发的理论浓度,由 Beer-Lambert 定律反演测量系统检测到的气体浓度。通过两者之间的绝对误差和相对误差,评价系统的准确性。

由表 2 可知,乙醇气体浓度绝对误差小于 3.5 ppm。

当配置乙醇气体浓度较小时,误差较大。微量移液器 (FINNPIPETTE F3) 量程为 0.2~2 μL, 当排液容量接近

移液器最小容量时,其准确度和精度均最低,对应的相对系统误差最大。实验数据符合该规律。

表 2 不同浓度乙醇标气测量结果

Tab.2 Measurement results of ethanol standard gas with different concentrations

| Volume/μL | 0.50 | 1.00 | 1.50 | 2.00 | 2.50 |
|-------------------------------|---------|--------|---------|--------|---------|
| Theoretical concentration/ppm | 8.9795 | 17.959 | 26.9385 | 35.918 | 44.8975 |
| Measured concentration/ppm | 12.462 | 19.022 | 25.575 | 34.939 | 45.514 |
| Absolute error/ppm | 3.4825 | 1.063 | -1.3635 | -0.979 | 0.6165 |
| Relative error | 38.783% | 5.919% | 5.062% | 2.726% | 1.373% |

2.3 Allan 方差评价

Allan 方差应用于气体检测领域,评价系统检测限。对于测量系统而言,存在一个最佳积分时间,使系统在最佳积分时间内保持稳定,对应的测量值即为系统的检测限。

系统连续运行 30 min,采集空气中水蒸气的吸收信号,对系统进行 Allan 方差评价,如图 9 所示。

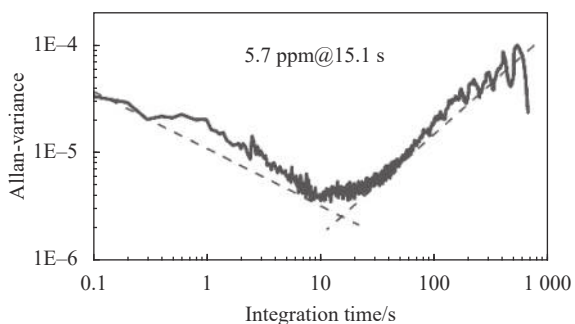


图 9 Allan 方差评价

Fig.9 Allan variance

由图 9 可知,系统最佳积分时间为 15.1 s,水蒸气检测限为 5.7 ppm,对应积分吸光度为 1.96×10^{-4} ,即乙醇检测限为 2.6 ppm。

3 结 论

为实现开放光程中痕量乙醇气体测量,文中提出了一种基于干扰光谱内标的气体遥感技术,并在实验室开放环境下对非合作目标散射光进行探测,实现了空气中乙醇气体的测量。实验选用乙醇分子在 7180 cm^{-1} 处吸收谱线作为测量目标,以干扰气体 H_2O 作为内部标准,修正了乙醇分子在该波长因宽带吸收带来的系

统基线偏移和非线性问题。在实验室开放环境下对乙醇标准气体进行测量,结果表明乙醇气体浓度的测量误差小于 3.5 ppm。对系统进行了 Allan 方差评价,得到系统最佳积分时间为 15.1 s,检测限为 2.6 ppm。基于干扰光谱内标的气体遥感技术解决了乙醇气体在近红外波段因宽带吸收和受 H_2O 吸收干扰影响测量的问题,为乙醇气体在近红外波段的光谱测量提供了新的思路,为进一步研制高精度、小型化、集成化的气相乙醇传感器奠定了基础。

参考文献:

- [1] Li J Y, Yu Z, Du Z H, et al. Standoff chemical detection using laser absorption spectroscopy: A review [J]. *Remote Sens*, 2020, 12: 2771.
- [2] Alobaidi T A A, Hill D W. A helium-neon laser infrared analyser for alcohol vapour in the breath [J]. *Journal of Physics E:Scientific Instruments*, 1975, 8(1): 30-32.
- [3] Schuetz M, Bufton J, Prasad C R. A mid-IR DIAL system using interband cascade laser diodes [C]//2007 Quantum Electronics and Laser Science Conference, USA: IEEE, 2007: 1-2.
- [4] Mlynczak J, Kubicki J, Kopczynski K. Stand-off detection of alcohol vapors exhaled by humans [J]. *Sensors*, 2018, 18(5): 1310.
- [5] Du Z H, Li J Y, Gao H, et al. Ultrahigh-resolution spectroscopy for methyl mercaptan at the ν_2 -band by a distributed feedback interband cascade laser [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 196: 123-129.
- [6] Wang Z H, Wang R X, Li J Y, et al. Ultrahigh resolution spectroscopy for Dimethyl sulfide at the ν_1 - and ν_8 -bands by a distributed feedback interband cascade laser [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 246:

- 106930.
- [7] Gao H, Xie L, Gong P, et al. Detection of ethanol using a tunable interband cascade laser at 3.345 μm [J]. *Photonic Sensors*, 2018, 8(4): 303-309.
- [8] Li S M, Sun L Q. Analysis of multi-component broadband absorbers based on wavelength modulation united absorption spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 255: 119661.
- [9] Aseev O, Tuzson B, Looser H, et al. High-precision ethanol measurement by mid-IR laser absorption spectroscopy for metrological applications [J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): 5314-5325.
- [10] Nadezhdinskii A, Berezin A, Bugoslavsky Y, et al. Application of near-IR diode lasers for measurement of ethanol vapor [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1999, 55(10): 2049-2055.
- [11] Chen Y. Research and experiment on drunk driving test method based on laser detection [J]. *Laser Journal*, 2018, 39(9): 72-76.
- [12] Gao H, Wang H, Zhang B H, et al. Stand-off detection of ethanol vapor based on a tunable ICL [J]. *Optics Express*, 2018, 26(17): 21433-21442.
- [13] Zhang S. Research on specificity enhancement technology and system design for laser remote trace gas sensing [D]. Tianjin: Tianjin University, 2020. (in Chinese)
- [14] Geng H, Liu J G, He Y B, et al. Research on remote sensing of broadband absorbers by using near-infrared diode lasers [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(28): 6399-6408.
- [15] Wang X, Chen X. Baseline correction based on a search algorithm from artificial intelligence [J]. *Applied Spectroscopy*, 2021, 75(5): 531-544.