

可调谐二极管激光吸收光谱射流强化

肖胡颖¹, 杨凡¹, 向柳¹, 胡雪蛟^{2*}

1. 武汉大学动力与机械学院射流理论与新技术湖北省重点实验室, 湖北 武汉 430072
2. 武汉大学动力与机械学院水力机械过渡过程教育部重点实验室, 湖北 武汉 430072

摘要 可调谐二极管激光吸收光谱分析技术(TDLAS)是近年来兴起的一种痕量气体分析方法。因其高分辨率、高分析速度、非接触测量、可实时在线监测等优点,受到人们广泛青睐,已经广泛应于科研和工业自动化等领域的气体检测中。为了满足分析仪器测量灵敏度和精度的要求,对于很低浓度和信噪比较小的痕量气体浓度测量,往往需要较长的吸收光程和复杂的数据处理算法,这增加了分析仪器的软硬件成本。本文提出利用高压气体射流产生的减压作用,在不改变 TDLAS 分析仪器软硬件设置的条件下提高 TDLAS 的分析能力。对于安装于样气压力为 0.3~0.5 MPa 和排气压力为 219.3 kPa 的 TDLAS 分析系统,实验结果表明,通过射流强化的方法,可以使信噪比提高 24 倍,探测灵敏度提高一个数量级,测量精度提高 6.3 倍。

关键词 可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS);射流减压;信噪比;测量精度;气体分析

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)10-2993-05

引言

可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)是近年来兴起的一种高精度的气体分析测量手段,其利用激光的窄线宽,在扫描波长时可以精细地分辨出被测气体在指定特征吸收峰上的吸收强度,进而可以根据 Beer-Lambert 定律得到被测气体组分的浓度、温度等物理参数,已经有许多重要的应用^[1]。

TDLAS 方法的分析测量结果不仅取决于待测气体特征吸收光谱的强度,也受温度、压力以及背景气体等诸多因素的影响。为了提高分析系统的探测灵敏度和测量精度,最直接的方法是采用尽可能长的吸收光程,以获得尽可能强的吸收信号。比如, Krzempek 等^[2]采用光程达到 100 m 的 Herriott 气室对氮气背景条件下的乙烷进行了测量,将探测灵敏度提高到 240 nmol·mol⁻¹。此外,还可以通过采取各种优化算法,来去除或者减少测量过程中各种噪音的干扰。比如, Werle 等^[3]利用信号平均的方法提高了现有频率调制技术的检测灵敏度,降低了检测下限。王晓梅等^[4]以高浓度谐波信号作为标准,采用线性最小二乘拟合的方法对谐波信号进行数值拟合,结果表明在一定的范围内可以有效降低由电子学和 AD 转换等噪声带来的短期浓度变化的影响。周晓巍

等^[5]建立了气体状态空间模型,并将卡尔曼滤波算法应用于 TDLAS 浓度反演中,可以很好地消除测量噪声和模型误差对实验结果的影响,与最小二乘拟合的方法相比,在相同信噪比下反演精度可以提高 1 倍以上。

然而,不管是利用长吸收池来增加光程,还是采用优化算法来减小噪音,都会显著增加分析系统的硬件或者软件成本。其中,采用平均值的方法虽然能够消除一定的随机误差,但是对于分析系统的整体测量精度而言效果并不明显,且局限太多。本文从 TDLAS 的气体浓度检测基本原理出发,分析了影响气体吸收线型的因素,提出了一种在不改变吸收光程和数据分析算法的条件下,利用高压气体微喷射流来提高 TDLAS 分析精度的方法。实验结果表明,该方法简单有效,能将系统分析灵敏度提升一个数量级,测量精度提高 6.3 倍,同时提高了低浓度下系统分析测试的稳定性。由于高压气体在工业过程气体分析中往往简便易得,因此该方法的建立和推广对于 TDLAS 技术的工业应用具有重要意义。

1 原理

1.1 TDLAS 的基本原理

气体的分子结构决定了其特有的自然振动频率。当入射

收稿日期: 2016-03-15, 修订日期: 2018-12-07

基金项目: 国家重点基础研究发展计划(973 计划)项目(2014CB239203), 国家自然科学基金项目(50906064)资助

作者简介: 肖胡颖, 1989 年生, 武汉大学动力与机械学院射流理论与新技术湖北省重点实验室硕士研究生

e-mail: xiaohuying1021@whu.edu.cn * 通讯联系人 e-mail: xjhu@whu.edu.cn

光束刚好满足待测气体分子的自然振动频率时,该分子便会吸收入射光束的能量。当具有一定强度($I_0(\nu)$)的光束通过吸收池时,由于微量气体介质的吸收作用,光束会产生衰减。根据比尔-朗伯定律^[6-7],其透射强度($I(\nu)$)可以表示为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-PS(T)\phi_c LX] \quad (1)$$

其中, ν 为激光频率(cm^{-1}); P 为总压强(atm); L 为光程(cm); $S(T)$ 为谱线的线强度($\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$),表征了该谱线的吸收能力,是温度的单值函数; ϕ_c 为线型函数(cm),且 $\int_{-\infty}^{+\infty} \phi_c d\nu = 1$; X 为组分分子浓度。由于低浓度光谱直接吸收非常微弱,为了进一步提高低浓度测量的信噪比,在实际的测量中往往采用波长调制技术。其做法是在原有的激光驱动信号中加载一个高频正弦或余弦信号,产生的激光信号经过气体介质吸收后,利用锁相放大器解调制,得到其二次谐波信号。在激光器的驱动电流上叠加一个余弦分量后,激光的瞬时频率可以表示为

$$\nu = \nu_0 + \alpha_c \cos \bar{\omega} t \quad (2)$$

其中, ν_0 为扫描信号的平均频率(cm^{-1}), α_c 为频率调制幅度(cm^{-1}), $\bar{\omega} = 2\pi f$ 为调制频率(Hz)。此时,透射光强是周期性偶函数,公式可由余弦傅里叶级数表示。在调制振幅足够小的情况下($\alpha_c < 0.1$),通过吸收池的透射强度($I(\nu_0)$)可以用余弦傅里叶序列表示

$$I(\nu_0, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_0) \cos(n \bar{\omega} t) \quad (3)$$

其中, $A_n(\nu_0)$ 为各次谐波分量,各项可以用下式求得^[8]($n > 0$)。

$$A_n(\nu_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} I_0[\nu_0 + \alpha_c \cos \bar{\omega} t] \exp[-PS(T)XL\phi_c(\nu_0 + \alpha_c \cos \bar{\omega} t)] \cos(n \bar{\omega} t) d(\bar{\omega} t) \quad (4)$$

对于谐波探测到的弱吸收谱线($PS(T)XL\phi_c(\nu_0) \leq 0.05$)由于调制信号的幅度较小,可忽略波长调制引起的幅度调制,则可以表示为^[9]

$$A_n(\nu_0) \propto I_0 PS(T)XL\phi_c(\nu_0) \quad (5)$$

从式(5)可以看出,各次谐波分量幅值与被测气体的浓度成正比,通过 n 次谐波分量的检测即可就出被测气体浓度。在谐波探测技术中,利用锁相放大器可将信号各次谐波分量分离出来。从理论上来说,各次谐波分量都可以反演被测气体浓度,只要 n 的取值大于零即可。但是随着 n 的增加,谐波分量的幅值而逐渐减小,并且谐波线宽增加。信号的奇次谐波分量在气体吸收峰值处为零,偶次谐波分量与波数轴有 n 个交点,并且其最大值则出现在吸收峰值处,所以容易将可调谐半导体激光输出波长固定在气体的吸收峰值上。基于以上原因,通常将二次谐波分量 A_{2f} 作为检测信号,其形状和强度成为影响 TDLAS 分析灵敏度和精度的重要因素。

1.2 降压强化 TDLAS 分析能力的机理

根据激光吸收光谱的量子力学观点,吸收谱线是由分子能级跃迁而产生的,应该呈线状谱,但实际上,由于各种加宽机理导致吸收谱线在跃迁中心频率 ν_0 附近呈现某种分布,如图 1 所示。线型函数一般用 $\phi(\nu)$ 来表示,其最大值的一半

时光谱宽度(FWHM)定义为吸收谱线宽度。

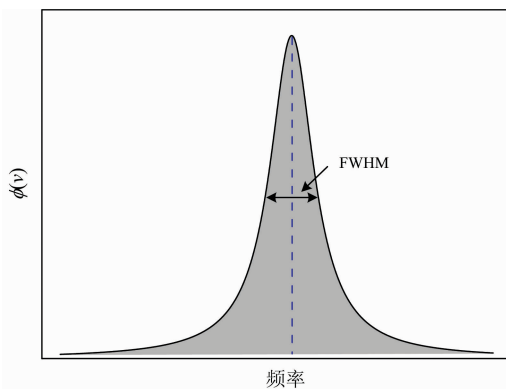


图 1 谱线形状

Fig. 1 Spectral line shape

这些加宽机理主要包括多普勒加宽、碰撞加宽以及自然加宽等影响,一般来说,自然加宽的影响程度很小,相比于前两种加宽可以忽略不计,因此在测量中主要把多普勒展宽和碰撞展宽作为主要的考虑的因素。多普勒加宽是由于分子热运动,表现出多普勒效应而引起的吸收谱线加宽。在气体分子“观察”光子运动的过程中,由于分子本身也在高速运动,显然会出现多普勒频移现象,即光子本身的频率不再是分子静止“观察”时候的频率了。碰撞加宽是由于压力引起分子之间碰撞,导致分子的能量状态改变,缩短分子处于激发态的平均寿命而产生的。压力引起的碰撞加宽的线型函数可以用洛伦兹(Lorentz)函数的形式表示为

$$\phi_c(\nu) = \frac{1}{\pi} \frac{\Delta\nu_c/2}{(\nu - \nu_c)^2 + (\Delta\nu_c/2)^2} \quad (6)$$

其中 $\Delta\nu_c$ 为碰撞线宽(cm^{-1})。在一定温度下,组分 i 跟其他干扰碰撞组分 j 之间的碰撞线宽跟总压强 P 和组分摩尔分数 X 相关

$$\Delta\nu_c = P(X_i 2\gamma_{\text{self}} + \sum_j X_j 2\gamma_j) \quad (7)$$

其中 X_i 为组分 i 的摩尔分数, γ_{self} 为自加宽系数($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$),是由于组分 i 分子之间相互碰撞引起的, X_j 为干扰组分的摩尔分数, γ_j ($\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$)为组分 i 与其他干扰组分 j 之间的碰撞加宽系数。

从碰撞加宽的线型函数的定义可以看出,压力 P 的值和吸收线型的函数 $\phi_c(\nu)$ 关系是确定的,从数值上看,压力 P 的减小, $\phi_c(\nu)$ 吸收线型会变得“瘦高”。另一方面,气体分子受到同频率光子的能量,引发二者共振,由于能量具有一定的宽度,所以吸收谱线会呈现某种分布的吸收线型。当压力降低,气体分子的平均自由程会变大,其接收到光子的能量在概率上变大,但一定频率区域范围内接受光子的分子总数会减少,这就使得吸收谱线变得“高瘦”,宏观表现上即提高了测量系统的灵敏度和精度,达到强化测量系统的目的。

1.3 射流对 TDLAS 吸收线型的影响

射流对吸收线型的影响,主要通过改变气体的热力学参数实现。气体通过射流加速的过程,是一种把热力学能转化为宏观动能的过程,由能量守恒有

$$h = h_0 - c^2/2 \tag{8}$$

其中, c 是气体的宏观流速, h 和 h_0 分别是气体在高速和静止时的热力学焓。如果射流过程保持绝热, 对于理想气体, 高速气体的温度和压力变化为

$$T = T_0 - c^2/2c_p \tag{9}$$

$$P = P_0(T/T_0)^{k/(k-1)} \tag{10}$$

其中, c_p 是气体的定压比热, k 是比热比。显然, 由于比热只能是正数, 高速气流的温度和压力都会随着速度的增加而降低, 从而可能通过调节射流速度来改变吸收展宽, 提高 TD-LAS 的分析能力。

2 实验部分

2.1 装置

实验系统如图 2 所示, 主要由 TDLAS 测量系统(主要包括半导体激光器, 探测器, 激光控制器、吸收池、吸收池压力传感器等组成)、喷嘴(产生高速气流, 达到抽吸作用)、减压稳压阀(可手动调节阀门开度, 使样气保持在某一稳定工作压力)恒温箱以及进、出管道阀门、干燥管(干燥管内干燥剂主要成分为 3A 分子筛)等组成, 测量系统与计算机之间可进行 RS232 通讯和 TCP/IP 协议通讯, 用来记录原始吸收信号的 $2f$ 值以及根据 $2f$ 信号计算得到的实时水蒸汽的 $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 浓度值。本文选择了 NEL 电子公司的发射功率为 10 mW, 中心波长为 1 877 nm 可调谐半导体激光器进行实验测量。激光控制器的温度控制模块精密控制激光器的温度, 使激光器中心辐射波长稳定在 1 877.10 nm。实验中使用的样气是纯度为 99.999% 含有微量水的高纯氮气气体, 用

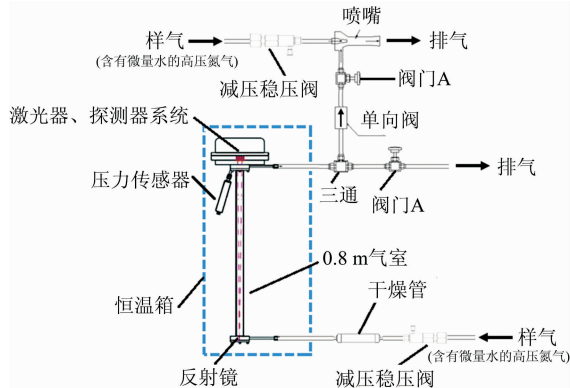


图 2 实验系统简图

Fig. 2 Schematic illustration of experimental setup

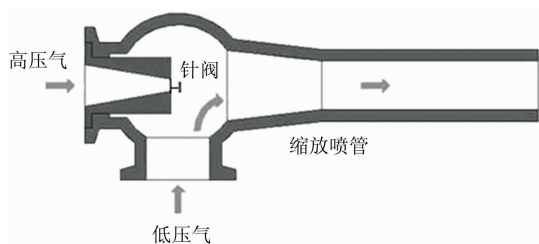


图 3 射流喷嘴结构图

Fig. 3 The structure diagram of the jet vacuum

EdgeTech 冷镜式水露点仪(精度为 0.1)测得其水露点在温度 30 °C、压力 219.3 kPa 下约为 -28.4 °C, 换算成 $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 单位约为 203 $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过 3A 分子筛干燥管干燥后, 在温度压力不变的情况下用 EdgeTech 冷镜式水露点仪测得约带有 65 $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 左右水分。

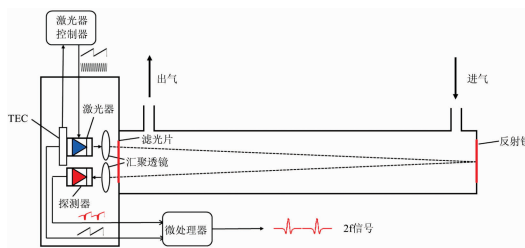


图 4 TDLAS 测量系统图

Fig. 4 The TDLAS measurement system diagram

1.2 方法

实验开始时, 先关闭通向喷嘴的阀门 A, 打开直排阀门 B, 用样气不断冲刷整个管路系统。此时吸收池中样气压力应与样气进口压力一致, 实验中可测的吸收池压力约为 219.3 kPa, 调节恒温室中温度为 30 °C, 待温度稳定以后开始记录 5 个扫描周期内吸收 $2f$ 信号。之后, 关闭阀门 B, 打开阀门 A, 让样气从喷嘴通过。喷嘴另一端接入样气, 通过调节减压稳压阀调整样气的进气流量和工作压力。通过调整样气进气压力升高, 试验中可以看到吸收池的压力相应会相应降低, 调节压力依次让吸收池的压力每次约降低 20 kPa 左右, 直至降至喷嘴能产生的最大压降处(约为 63.9 kPa), 每一处压力下测量和记录 5 个扫描周期内吸收 $2f$ 信号。同时, 保持恒温箱温度维持在 30 °C 不变的情况下, 分别在原始进气压力($p=219.3$ kPa, 喷嘴不工作)下和喷嘴工作下能产生极限压降($p=63.9$ kPa)下连续记录 200 个周期的吸收 $2f$ 信号。

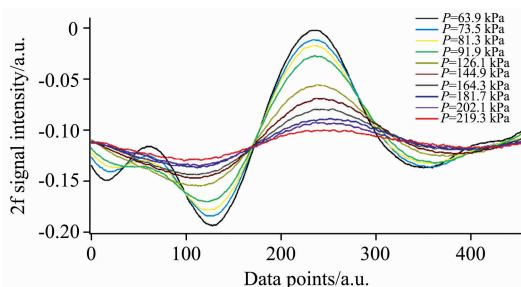


图 5 不同压力下吸收 2f 信号

Fig. 5 The measuring 2f signal under different sampling pressure

3 结果与讨论

在激光强度 I_0 、激光发射中心波长 $\Delta\nu$ 、进气样气干燥后含水浓度 X 、吸收池吸收光程 L 、吸收池温度 T 等参数不变的情况下, 不同压力下吸收得到的 5 个 $2f$ 信号依次做平均之后, 如图 5 所示, 咱原始进气压力下($p=219.3$ kPa), 吸收 $2f$ 信号峰型较为平坦, 无明显谷-峰区别, 且可以看到信

号线上噪音波动较大,信噪比 SNR 较小。随着压力的降低,可以看到吸收 $2f$ 信号是随着压力的降低,吸收线性越来越高,峰型越来越好。甚至可以在左边区分出了一个个叠加的小峰。将不同压力下采集的 $2f$ 信号曲线,通过计算每一压力下 $2f$ 曲线上信号的幅值与噪声的幅值的比值,即可相应得到不同压力条件下的 SNR 信噪比数值,如图 6 所示,可以看到,随着压力的降低,SNR 数值不断提升。

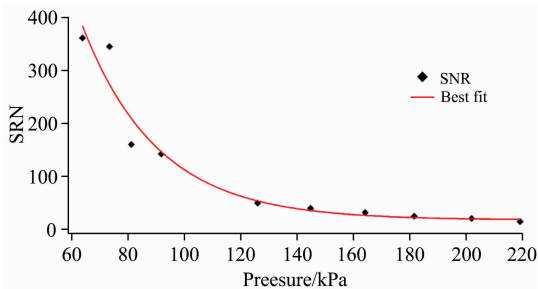


图 6 不同压力下的信噪比 SNR 值和压力关系

Fig. 6 The SNR dependence of Sampling pressure

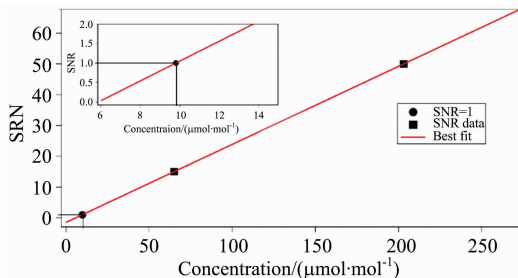


图 7 压力 $P=219.3$ kPa 下的灵敏度标定

Fig. 7 Sensitivity calibration under the pressure $P=219.3$ kPa

灵敏度是气体检测方法的一个重要指标,它代表系统能够测量到气体浓度的最小极限。分析系统灵敏度通常有两种方法。一种是直接测量法,通过不断减小气体浓度,直到系统无法分辨出信号时所对应的浓度即为系统灵敏度。另一种方法是实验反推法,采用当测量中信噪比为 1 时,计算出的气体浓度作为测量系统的灵敏度。这种方法是在无法获得所需最小气体浓度时,通过测量已知一些气体浓度信号的信噪比从而推导出系统灵敏度。

在本实验系统中,确定系统的最小探测极限采用的是第二种方法,即实验中用了同一样气干燥前后两种不同的含水浓度: 203 和 $65 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 得到两组不同浓度下的信噪比,在原进气压力条件下 ($P=219.3$ kPa), 系统灵敏度如图 7 所示,从图 7 中可以看出,信噪比与浓度间具有很好的线性关系,即对不同浓度的测量,系统的噪声是一定的。通过线性拟合,可以算出当信噪比为 1 时对应的浓度约为 $9.8 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 如即此压力下系统的探测灵敏度为 $9.8 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用喷嘴的微喷射流作用,当其实中压力降为 63.9 kPa 时,系统灵敏度如图 8 所示,从图 8 中可以看出,当信噪比为 1 时对应的浓度约为 $1.32 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 如即此压力下系统的探测灵敏度为 $1.32 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, 比原始

进气压力下灵敏度提升了将近 1 个数量级。

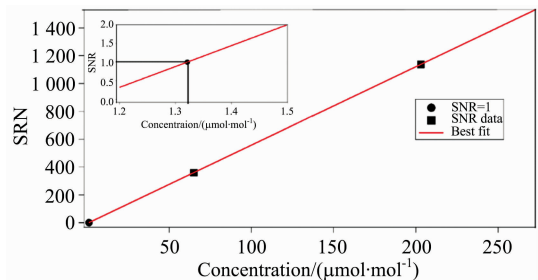


图 8 压力 $P=63.9$ kPa 下的灵敏度标定

Fig. 8 Sensitivity calibration under the pressure $P=63.9$ kPa

在系统满量程时,我们能将连续测量的浓度波动范围作为系统误差,将系统误差与所测量的浓度平均值之商作为测量精度。精度可以描述测量值与平均值的偏离关系,精度越高,偏离越小,可靠性越强。将 $P=219.3$ kPa 和 $P=63.9$ kPa 两种不同压力下的吸收 $2f$ 信号分别换算成含水浓度 $\mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 值,如图 4—图 7 所示,可以看到 $P=219.3$ kPa 下测量样气含水浓度时波动幅度较大,最大误差接近 4.43% ,而在 $P=63.9$ kPa 下测量样气含水浓度波动较小,最大误差仅为 0.71% ,二者相差 6.3 倍,测量精度明显提高。

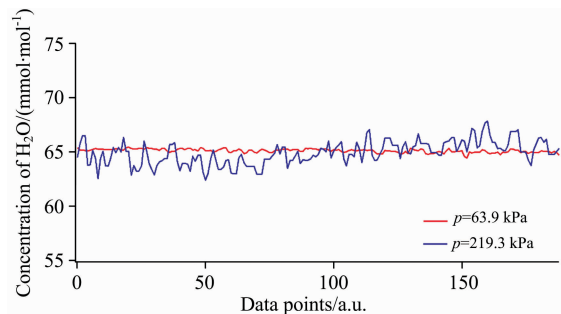


图 9 压力 $P=63.9$ kPa 和 $P=219.3$ kPa 下的样气含水浓度连续测量结果

Fig. 9 Testing result of water concentration under pressure $P=63.9$ kPa and pressure $P=219.3$ kPa

4 结 论

基于 TDLAS 的气体浓度检测基本原理,分析了影响吸收线形的几种因素,并提出了一种在不改变吸收光程的条件下,利用靠大流量扫气通过喷管产生高速微喷射流从而产生低压区抽吸吸收池降低其压力的方法,优化了痕量气体的吸收信号,大大提高低浓度下测试信号的信噪比,将系统测试灵敏度提升了将近一个数量级。实验中将含水 $65 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 的待测样气的进气压力由 219.3 kPa 降至 63.9 kPa,测试信噪比 SNR 提高了 24 倍,测量误差则由 4.43% 降至 0.71% ,探测灵敏度提升了一个数量级,测量精度提高了 6.3 倍。极大提高了 TDLAS 测量系统精度和测试稳定度,对于工业上高精度、高稳定性测量具有重要借鉴意义。

References

- [1] HE Jun-feng, HU Jun, KAN Rui-feng, et al(何俊峰, 胡 军, 阚瑞峰, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2015, 35(3): 577.
- [2] Krzempek K, Lewicki R, Nöhle L, et al. Applied Physics B, 2012, 106(2): 251.
- [3] Werle P O M R S F. Applied Physics B, 1993, 57(2): 131.
- [4] WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, et al(王晓梅, 张玉钧, 刘文清, et al). Optical Technique(光学技术), 2006, 32(5): 717.
- [5] ZHOU Xiao-wei, LIU Hua-feng(周晓巍, 刘华锋). High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束), 2008, 20(8): 1261.
- [6] Liu X, Zhou X, Jeffries J B, et al. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2007, 103(3): 565.
- [7] Liu X, Jeffries J B, Hanson R K, et al. Applied Physics B, 2006, 82(3): 469.
- [8] Zhou X, Jeffries J B, Hanson R K. Applied Physics B, 2005, 81(5): 711.

Jet Vacuum Enhanced Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

XIAO Hu-ying¹, YANG Fan¹, XIANG Liu¹, HU Xue-jiao^{2*}

1. Key Laboratory of Hubei Province for Waterjet Theory & New Technology, School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China
2. Key Laboratory of Ministry of Education for Hydraulic Machinery Transients, School of Power and Mechanical Engineering, Wuhan University, Wuhan 430072, China

Abstract Tunable diode laser absorption spectroscopy is a new trace gas detection technique provided with high precision in current. As the absorption of spectrum is popular for the advantages of high resolution, high analysis speed, non-contact detection and on-line monitoring, it has been widely applied in scientific research, industrial automation and other fields for gas monitoring techniques. In order to satisfy the requirements of accuracy and sensitivity with low concentration and the small signal noise ratio (SNR) of the trace gases for the instrument, it usually needs longer absorption optical path and complicated data processing algorithm which will surely increase the hardware and software costs of the analysis instrument. In this article, we propose an approach which utilizes the cooling and decompression effects of the high pressure gas when it is injected. With the detecting system hardware and software unchanged, we optimized the detecting system analysis capacity. For the installation of TDLAS detecting system where the sample gas inlet pressure is 0.3~0.5 MPa and exhaust pressure is 219.3 kPa, experimental results show that by using the jet vacuum enhanced method, we improved the signal SNR nearly 24 times, optimized the detection sensitivity almost to an order of magnitude and the precision increased 6.3 times.

Keywords Absorption spectroscopy; Jet decompression; SNR; Precision; Gas analysis

(Received Mar. 15, 2016; accepted Dec. 7, 2018)

* Corresponding author