

# 基于 TDLAS 技术适用于大量程范围的气体浓度标定算法

鞠 昱<sup>1</sup>, 陈 昊<sup>2,3</sup>, 韩 立<sup>2</sup>, 常 洋<sup>1</sup>, 张学健<sup>1</sup>

1. 北京航天易联科技发展有限公司, 北京 100176

2. 中国科学院电工研究所, 北京 100190

3. 中国科学院大学, 北京 100049

**摘 要** 气体浓度检测一直是十分重要的工作,它与人类生活、环境变化和工业生产都息息相关,尤其是有毒有害气体的检测。随着光谱学的大力发展,可调谐半导体激光光谱技术(TDLAS)已被广泛应用于工业生产、环保监测、气象探空等领域,它具有灵敏度高、响应速度快、实时监测以及优秀的便携性等优点,成为了气体检测的重要技术之一。众所周知,传感器在出厂前需要标定,标定的好坏关系到传感器的测量精度,影响传感器的实际测量。对基于 TDLAS 技术的直接光谱标定算法进行了研究,推导了适用于大量程范围下的气体浓度与透射率对数的关系并进行了简化处理,提出了  $1/c$  拟合标定算法,它是用气体浓度倒数与透射率对数倒数的关系来进行拟合标定的算法,再通过拟合标定曲线反推气体浓度与透射率对数的关系。搭建了 TDLAS 水汽检测平台,以 Vaisala HMT377 在线湿度检测仪的水汽浓度值为标准值,对 0.7%~50% VOL 的水汽浓度进行了标定,比较了直接拟合算法和  $1/c$  拟合算法的结果和相对误差。实验结果表明:采用直接拟合算法对气体浓度与透射率对数曲线拟合,一次函数、二次函数和五次函数拟合相关系数为 0.946 8, 0.996 7 和 0.999 9,均方根误差为 0.031 2, 0.007 8 和 0.001 6,最大相对误差超过 100%,存在严重误差;采用  $1/c$  拟合标定算法,气体浓度倒数与透射率对数倒数的拟合曲线呈一次函数线型,与理论相符,相关系数为 0.999 6,均方根误差为 0.490 1,对拟合曲线进行反推得到气体浓度与透射率对数拟合曲线,其相关系数为 0.999 9,均方根误差为 0.0015,整个浓度范围内最大相对误差不超过 4%,说明  $1/c$  拟合算法的有效性,提高了测量精度,扩大了标定量程范围。

**关键词** TDLAS; 大量程; 标定; 拟合算法

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)12-3665-05

## 引 言

气体浓度检测一直是十分重要的工作,它与人类生活、环境变化和工业生产都息息相关,尤其是有毒有害气体的检测<sup>[1-2]</sup>。近年来随着光谱技术的大力发展,可调谐半导体激光光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)已逐渐发展成熟,它具有灵敏度高、响应速度快、实时监测以及优秀的便携性等优点,成为了气体检测的重要技术之一<sup>[3-5]</sup>。

标定是各类气体传感器出厂前必须要进行的一道工序,标定结果的好坏直接关系到传感器的最终测量精度<sup>[6]</sup>。基于 TDLAS 技术的直接吸收光谱标定算法主要是利用特定波长的激光穿过气体样品后,测量光强的透射率对数与标准浓度

进行拟合,将实测的透射率对数代入拟合关系式来计算当前环境下的气体浓度<sup>[7-8]</sup>。根据 Beer-Lambert 定律可知,气体浓度与透射率对数是一次函数关系,标定时通常会采用一次函数进行拟合,但这种情况忽略了气体浓度对吸收系数的影响,尤其在气体浓度较高时,这会导致气体浓度与透射率对数的关系不是严格的一次函数关系,原有的标定算法会带来严重误差,影响测量精度。

本工作对 TDLAS 的直接吸收光谱标定算法进行研究,考虑了气体浓度对吸收系数的影响,推导了完整的气体浓度与透射率对数的关系式,提出了采用气体浓度倒数与透射率对数倒数的关系曲线进行拟合标定的算法;搭建了基于 TDLAS 水汽检测平台,对 0.7%~50% 浓度范围的水汽浓度进行了标定,对直接拟合标定算法和本算法作了比较分析。

收稿日期: 2019-10-28, 修订日期: 2020-02-16

基金项目: 国家自然科学基金项目(41705141), 北京市科技计划课题(Z181100000118005)资助

作者简介: 鞠 昱, 1983 年生, 北京航天易联科技发展有限公司高级工程师 e-mail: juyu@caaayl.com

## 1 理论分析

传统的 TDLAS 检测理论依据 Beer-Lambert 定律,

$$I_t = I_0 \exp[-\alpha(\nu)cL] \quad (1)$$

式(1)中,  $I_t$  为穿过待测气体后的透射光光强,  $I_0$  为入射光光强,  $\alpha(\nu)$  为吸收系数,  $c$  为待测气体的浓度,  $L$  为光吸收路径长度。

由式(1)可得, 气体浓度与透射率对数 Ratio 的关系式

$$c = -\frac{1}{\alpha(\nu)L} \ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) \quad (2)$$

$$\text{Ratio} = -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) = \alpha(\nu)cL \quad (3)$$

根据式(2)可知, 气体浓度与透射率对数是一次函数关系, 但气体浓度较高时, 吸收系数  $\alpha(\nu)$  会受到影响<sup>[9-10]</sup>。

$$\alpha(\nu) = NS \cdot g_L(\nu) = \frac{NS\gamma_L/\pi}{(\nu-\nu_0)^2 + \gamma_L^2} = \frac{NS}{\pi\gamma_L[(\nu-\nu_0)^2/\gamma_L^2 + 1]} = \frac{\alpha_0}{[(\nu-\nu_0)^2/\gamma_L^2 + 1]} \quad (4)$$

其中,  $g_L(\nu)$  为洛伦兹线型函数,  $S$  为吸收谱线强度,  $N$  为单位体积内气体分子总数,  $\alpha_0 = NS/\pi\gamma_L$ , 为气体吸收峰中心位置( $\nu=\nu_0$ )的吸收系数,  $\gamma_L$  为气体吸收谱线半宽高, 它与气体浓度大小有关, 表达式如式(5)

$$\gamma_L(p, T) = \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^n [(1-c)\gamma_{\text{air}}(p_0, T_0) + c\gamma_{\text{self}}(p_0, T_0)] \quad (5)$$

式(5)中,  $n$  为温度系数,  $p_0$  和  $T_0$  分别为标准气压和标准温度,  $\gamma_{\text{air}}$  是空气吸收谱线半高宽,  $\gamma_{\text{self}}$  是待测气体吸收谱线半高宽, 由式(5)可知,  $\gamma_L$  是待测气体的线宽和背景空气的线宽共同决定。对于一般对痕量气体的含量进行检测, 即待测气体的浓度  $c \ll 1$ , 通常忽略掉后项, 简化为  $\gamma_L(p, L) = \gamma_{\text{air}}(p_0, T_0) \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^n$ 。而对于待测气体浓度很高的环境,  $c \ll 1$  的条件不再成立, 因此必须考虑  $c$  对线宽的影响。

根据式(3), 当  $\nu=\nu_0$ , 即在吸收峰的中心位置, 则

$$\text{Ratio} = \alpha(\nu_0)cL = \frac{NScL}{\pi\gamma_L} = \frac{K_s(T)S_0N_0 \frac{p}{p_0} \frac{T_0}{T} cL}{\pi \frac{p}{p_0} \left(\frac{T_0}{T}\right)^n [(1-c)\gamma_{\text{air}}(p_0, T_0) + c\gamma_{\text{self}}(p_0, T_0)]} \quad (6)$$

式(6)中,  $K_s(T)$  是吸收谱线强度关于温度的修正系数,  $S_0$  是标准气压温度下的吸收谱线强度,  $N_0$  是标准气压温度下的单位体积分子数, 对式(6)化简得到, 气体浓度  $c$  的表达式。

$$c = \left[ \frac{k_0L}{\gamma_{\text{air}}(p_0, T_0)\text{Ratio}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{n-1} \frac{1}{K_s(T)}} + 1 - \frac{\gamma_{\text{self}}(p_0, T_0)}{\gamma_{\text{air}}(p_0, T_0)} \right]^{-1} \quad (7)$$

式(7)中,  $k_0 = S_0N_0/\pi$ , 图 1 是气体浓度  $c$  与透射率对数 Ratio 的模拟关系曲线图。

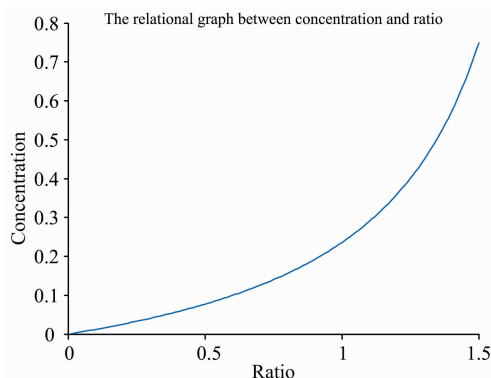


图 1 气体浓度与透射率对数的模拟关系曲线图

Fig. 1 The simulation curve of gas concentration vs Ratio

根据图 1 可知, 两者关系并非线性, 导致标定过程变得复杂, 因此对修正后的气体浓度的表达式进行简化。

令  $y = \frac{1}{c}$ ,  $x = \left[\text{Ratio}\left(\frac{T_0}{T}\right)^{n-1} \frac{1}{K_s(T)}\right]^{-1}$ , 则式(7)简化为

$$y = \frac{k_0L}{\gamma_{\text{air}}(p_0, T_0)}x + 1 - \frac{\gamma_{\text{self}}(p_0, T_0)}{\gamma_{\text{air}}(p_0, T_0)} \quad (8)$$

式(8)即是考虑气体浓度对吸收影响后的气体浓度和透射率对数的关系式, 其中气体浓度倒数与透射率对数倒数是一次线性函数关系。测量时, 通过式(8)对气体浓度倒数与透射率对数倒数进行拟合, 将透射率对数倒数代入式(8), 求得气体浓度倒数, 再进行一次求倒数运算即可得到实测浓度, 本文将这种标点算法称为  $1/c$  拟合标定算法。这种标定算法大大简化了标定关系式的复杂程度, 优化拟合的相关系数, 扩大了标定量程, 提高了测量精度。

## 2 实验部分

根据 Beer-Lambert 定律可知, 气体吸收程度除了与待测气体浓度相关, 吸收谱线强度和吸收路径长度对吸收峰的大小也有影响。为了尽可能地扩大标定量程范围, 避免在低浓度下气体吸收峰信号太弱而无法检测以及高浓度下气体吸收峰过强而出现截顶的情况, 本实验选取了中心波长为 1 368.597 nm 的水汽吸收峰, 吸收强度为  $1.8 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molec} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ , 单次反射气室的光路长为 55 mm 的开放式气室。图 2 是 1 365~1 370 nm 的水汽吸收峰的光谱。

本实验搭建的 TDLAS 水汽检测系统包括激光器、系统控制单元和气室探头三个部分。激光器选用了波长 1 368 nm 的 DFB 半导体激光器, 输出功率为 3 mW。系统控制单元通过单片机产生一个 30 Hz 的低频锯齿波信号, 经过电流驱动模块后输入到激光器中, 通过对激光器的电流调制使出射光的波长覆盖选定的水汽吸收峰(1 368.597 nm), 出射光经过准直镜后在气室进行反射吸收, 光电探测器检测到反射吸收后的光信号并转化为电信号, 最后对信号进行降噪放大处理, 在 PC 端对信号进行处理分析。标定时, 选用 Vaisala HMT337 在线湿度检测仪作为标准值, 将 TDLAS 水汽检测

系统的气室探头和 Vaisala HMT337 的湿度探头放入北京雅士林 DHS-100 恒温恒湿箱内, 通过调节恒温恒湿箱来控制箱内的水汽浓度。整个实验装置测试图如图 3 所示。

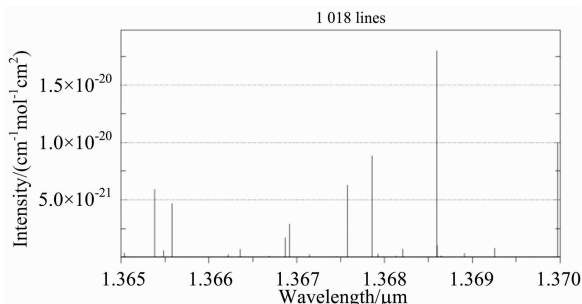


图 2 1 365~1 370 nm 范围内的水汽吸收峰的光谱  
Fig. 2 Spectra of water vapor absorption peaks in the range of 1 365 to 1 370 nm

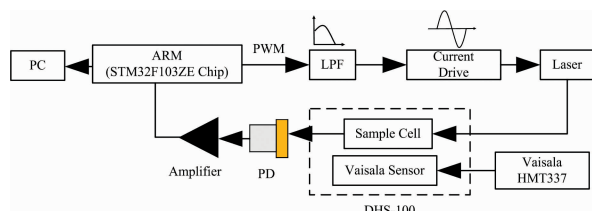


图 3 实验装置整体示意图

Fig. 3 Schematic diagram of the experimental device

表 1 不同浓度下水汽吸收光谱透射率对数结果  
Table 1 Results of water vapor absorption spectrum intensity ratio at different concentrations

Test Point	Ratio(TDLAS)	Vaisala
1	0.055	0.007 769
2	0.09	0.012 472
3	0.119	0.016 488
4	0.151	0.021 447
5	0.21	0.029 245
6	0.283	0.041 825
7	0.366	0.056 189
8	0.467	0.075 468
9	0.605	0.103 657
10	0.716	0.133 202
11	0.86	0.180 476
12	0.972	0.224 848
13	1.08	0.276 66
14	1.164	0.323 603
15	1.208	0.359 264
16	1.267	0.400 745
17	1.298	0.439 54
18	1.334	0.498 216

### 3 结果与讨论

通过控制 DHS-300 恒温恒湿箱, 设定 18 个不同水汽浓

度测试点, 浓度范围在 0.7%~50% VOL, 对水汽的直接吸收光谱进行了提取, 对直接拟合和 1/c 拟合结果进行了比较。

#### 3.1 直接拟合

实验获取了 18 组不同水汽浓度下的透射率对数结果, 如表 1 所示。

对表 1 中的数据进行拟合, 选取了一次函数、二次函数以及五次函数, 对三种拟合函数结果进行相关系数和均方根误差分析, 其结果如表 2 所示, 气体浓度和透射率对数曲线和对应的拟合曲线如图 4 所示。

表 2 三种拟合曲线的相关系数和均方根误差

Table 2 Correlation coefficient and root mean square error of three fitting curves

	Primary polynomial	Quadratic polynomial	Quintic polynomial
$R^2$	0.946 8	0.996 7	0.999 9
RMSE	0.031 2	0.007 8	0.001 6

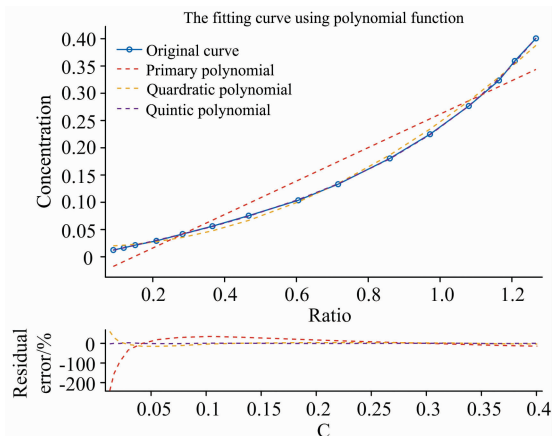


图 4 气体浓度和透射率对数曲线、对应的拟合曲线和拟合曲线的相对误差

Fig. 4 Gas concentration and transmittance logarithm curve, fitting curve and relative error curve

由图 4 所示, 在大范围的浓度情况下气体浓度与透射率对数曲线不是一次函数关系, 与理论分析相符合, 其整体曲线趋势与图 1 中的模拟结果相近。表 2 的拟合结果也验证了一次函数拟合的结果不好, 相关系数最小, 均方根误差最大; 二次函数和五次函数拟合的结果接近, 相关系数都大于 0.99, 五次函数的相关系数达到了 0.999 9, 均方根误差 0.001 6; 从相对误差曲线上看, 一次函数和二次函数拟合曲线在低浓度下的误差较大, 超过了 100%, 测量完全失准。

#### 3.2 1/c 拟合

对表 1 中的气体浓度和透射率对数进行倒数处理, 气体浓度倒数与透射率对数倒数曲线以及反推的气体浓度与透射率对数拟合曲线如图 5 所示。

图 5 中气体浓度倒数与透射率对数倒数曲线与理论推导的式(8)相符合, 结果为一次函数线型, 采用一次函数对曲

线进行拟合,其拟合系数为 0.999 6,均方根误差为 0.490 1。将拟合后的曲线进行反推得到气体浓度与透射率对数曲线,其结果如图 5 所示,拟合系数为 0.999 9,均方根误差 0.001 5,在整个浓度范围内相对误差不超过 4%。

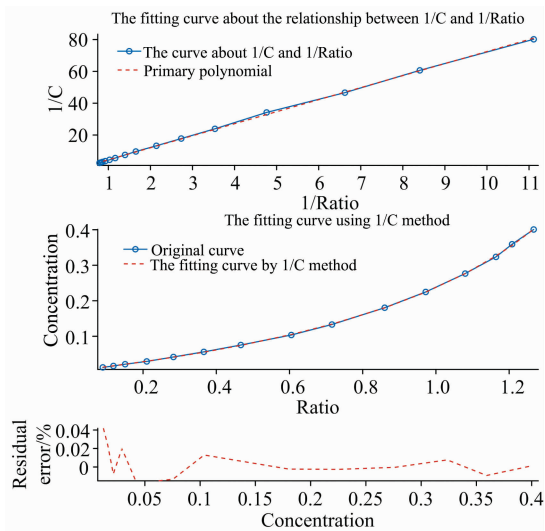


图 5 气体浓度倒数与透射率对数倒数曲线以及反推后的拟合曲线

Fig. 5 The fitting curve of 1/c vs 1/Ratio. The fitting curve using 1/c method and relative error

### 3.3 两种算法的验证对比

为了对两种算法进行验证,实验选取了 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%和 70%的标准浓度的水汽,对两种算法的结果进行了对比。其结果如表 3 所示。

表 3 多项式拟合和 1/c 算法的拟合结果

Table 3 Results of polynomial fitting and 1/c method

Standard Concentration	Quadratic Polynomial	Quintic Polynomial	1/c method
10%	0.098 2	0.102 6	0.102 8
20%	0.210 7	0.201 6	0.201 9
30%	0.308 3	0.301 7	0.301 4
40%	0.386 7	0.399 7	0.399 7
50%	0.451 8	0.496 6	0.500 5
60%	0.507 8	0.593 5	0.607 4
70%	0.544 4	0.664 4	0.691 1

## References

[ 1 ] JIA Liang-quan, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng, et al(贾良权, 刘文清, 阚瑞峰, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2015, 42 (7): 312.

[ 2 ] LIU Li-fu, ZHANG Han, WEN Zuo-le, et al(刘立富, 张 涵, 温作乐, 等). Laser & Optoelectronics Progress(激光与光电子进展), 2015, 52(11): 50.

[ 3 ] CHEN Hao, JU Yu, HAN Li(陈 昊, 鞠 昱, 韩 立). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(6): 16.

[ 4 ] Zhang G Y, Wang G Q, Huang Y, et al. Optik, 2018, 170: 166.

[ 5 ] Jiang J, Zhao M, Ma G M, et al. IEEE Sensors Journal, 2018, (99): 1.

[ 6 ] JIA Jun-wei, LI Wei, CHAI Hao, et al(贾军伟, 李 伟, 柴 昊, 等). Infrared and Laser Engineering(红外与激光工程), 2019, 48(5): 202.

两种算法的相对误差结果曲线如图 6 所示,根据对比可知,二次拟合算法的相对误差超过了±25%,五次拟合的相对误差不超过±5%,采用 1/c 拟合标定算法的相对误差则不超±3%。从相对误差曲线趋势上看,多项式拟合算法的结果随着标准浓度范围的扩大,相对误差也在增加,而 1/c 拟合标定算法的相对误差结果则比较稳定,相对误差较小。多项式拟合只能针对标定浓度范围内的结果保证较好的相关性,不具有特定曲线模型,因此实测浓度超出标定浓度范围时,多项式拟合的误差就会急剧增大;1/c 拟合方法则是从原理出发,因此对超出标定浓度范围的结果具有比较好的预测,误差结果较小。

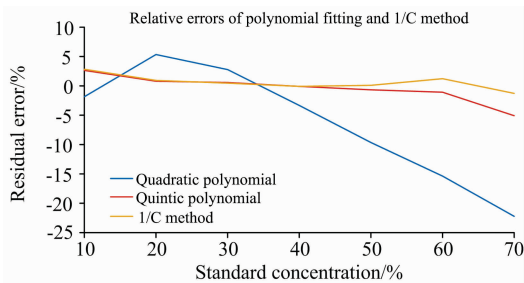


图 6 多项式拟合和 1/c 算法的相对误差结果  
Fig. 6 Relative errors of polynomial fitting and 1/c method

## 4 结 论

基于 TDLAS 原理分析了气体浓度与透射率对数的关系,并考虑了高浓度对线宽的影响,推导并简化了两者的关系,提出了利用气体浓度倒数与透射率对数倒数的关系来进行拟合标定的方法。实验结果表明:采用直接拟合算法对气体浓度与透射率对数曲线拟合,一次函数、二次函数和五次函数拟合相关系数为 0.946 8, 0.996 7 和 0.999 9,均方根误差为 0.031 2, 0.007 8 和 0.012 4,最大相对误差超过 100%,存在严重误差;采用 1/c 拟合标定算法,气体浓度倒数与透射率对数倒数的拟合曲线呈一次函数线型,与理论相符,相关系数为 0.999 6,均方根误差为 0.490 1,对拟合曲线进行反推得到气体浓度与透射率对数拟合曲线,其相关系数为 0.999 9,均方根误差为 0.001 5,整个浓度范围内最大相对误差不超过 4%,说明此方法有效,提高标定精度,扩大了标定量程范围。

- [ 7 ] ZHANG Zhi-rong, DONG Feng-zhong, WU Bian, et al(张志荣, 董凤忠, 吴 边, 等). Journal of Optoelectronics • Laser(光电子 • 激光), 2011, 22(11): 1691.
- [ 8 ] HU Ya-jun, ZHAO Xue-hong, ZHANG Rui, et al(胡雅君, 赵学红, 张 锐, 等). Acta Optica Sinica(光学学报), 2013, (11): 296.
- [ 9 ] Reid J, El-Sherbiny M, Garside B K. Appl. Optica Acta, 1980, (3): 575.
- [10] Sur R, Sun K, Jeffries J B, et al. Applied Physics B, 2014, 116(1): 33.

## Based on TDLAS Technology Gas Concentration Calibration Algorithm for a Large Range

JU Yu<sup>1</sup>, CHEN Hao<sup>2,3</sup>, HAN Li<sup>2</sup>, CHANG Yang<sup>1</sup>, ZHANG Xue-jian<sup>1</sup>

1. Beijing Aerospace Yilian Science and Technology Development Company, Beijing 100176, China

2. Institute of Electrical Engineering Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

3. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

**Abstract** Gas concentration detection has always been a very important task. It is closely related to human life, environmental changes and industrial production, especially the detection of toxic and harmful gases. With the development of spectroscopy, tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) has been widely used in industrial production, environmental monitoring, meteorological sounding, etc. TDLAS has the advantages of high sensitivity, fast response, real-time monitoring and excellent portability which makes it become one of the important technologies for gas detection. It is well known that any sensor needs to be calibrated. The result of the calibration is related to the measurement accuracy of the sensor. In this paper, the direct spectral calibration algorithm based on TDLAS technology is studied. The relationship between gas concentration and transmittance logarithm in a large range is deduced and simplified. For fitting calibration  $1/c$  fitting calibration algorithm using the relationship between gas concentration reciprocal and transmittance logarithm reciprocal is proposed. The relationship between gas concentration and transmittance logarithm is reversed by fitting the calibration curve. In the experiment, TDLAS water vapor detection platform was built. The water vapor concentration of the Vaisala HMT377 online humidity detector was used as the standard value. The water vapor concentration of 0.7%~50% was calibrated. The direct fitting algorithm and the  $1/c$  fitting algorithm were compared. The experimental results show that the direct fitting algorithm is used to fit gas concentration to transmittance logarithm curve. The correlation coefficients of the primary function, quadratic function and quintic function are 0.946 8, 0.996 7 and 0.999 9, and the root means square error is 0.031 2, 0.007 8 and 0.001 6, the maximum relative error exceeds 100%. While utilizing the  $1/c$  fitting calibration algorithm, the fitting curve of the relationship between gas concentration reciprocal and transmittance logarithm reciprocal is a linear function, which is consistent with the theory. The correlation coefficient is 0.999 6, and the root means square error is 0.490 1. After inverting the fitting curve, the fitting curve of gas concentration and transmittance logarithm is obtained. The correlation coefficient was 0.999 9, the root mean square error was 0.001 5, and the maximum relative error in the whole concentration range was less than 4%. The results show that the  $1/c$  fitting algorithm is very effective. It improves measurement accuracy and expands the calibration range.

**Keywords** TDLAS; Large range; Calibration; Fitting algorithm

(Received Oct. 28, 2019; accepted Feb. 16, 2020)