

文章编号 1004-924X(2018)08-1938-07

中红外大气甲烷乙烷双组分气体的同步移动监测

叶玮琳¹, 周 波¹, 余红志¹, 孟永贤¹, 郑传涛^{2*}

(1. 汕头大学 工学院 智能制造技术教育部重点实验室, 广东 汕头 515063;

2. 吉林大学 电子科学与工程学院 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012)

摘要: 为了实现大范围、长距离的大气烷烃气体检测, 将研制的中红外双组分甲烷、乙烷传感器以车载方式, 对某一地区的大气甲、乙烷含量进行了移动探测。该传感器系统采用中红外室温连续的带间级联激光器(ICL)作为光源, 采用高速数据采集卡采集信号, 利用上位机 LabVIEW 平台编写程序产生激光器扫描及调制信号、获取探测器信号并提取二次谐波, 通过计算, 确定大气烷烃气体浓度。根据气体采样时间、实时风速及车速, 计算得到系统的响应时间为 82.5 s, 实验测量为 85~95 s, 与理论一致。对系统噪声水平进行测试, 实验室中甲烷浓度波动为 ± 40 nL/L, 乙烷波动为 ± 2 nL/L, 车载过程甲烷浓度波动为 $+40$ 至 -80 nL/L, 乙烷波动为 ± 4 nL/L。为验证传感器性能, 与美国 Aeries 公司的商用传感器结果做了对比, 二者呈现较好的一致性。最后, 给出了车载传感器系统在某条线路上的甲烷、乙烷浓度移动探测结果, 以及某小区甲烷、乙烷浓度的二维分布测绘结果, 分析了二种烷烃气体的变化关系。本文所开展的工作为探测烷烃气体泄漏并监测大气质量提供了技术保障。

关键词: 红外光谱学; 中红外激光器; 气体检测仪; 移动探测

中图分类号: TH744.41 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20182608.1938

In-motion monitoring of atmospheric methane and ethane using a mid-infrared dual-gas simultaneous detection sensor

YE Wei-lin¹, ZHOU Bo¹, YU Hong-zhi¹, MENG Yong-xian¹, ZHENG Chuan-tao^{2*}

(1. Intelligent Manufacturing Key Laboratory of Ministry of Education, College of Engineering, Shantou University, Shantou 515063, China;

2. Stage Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

* Corresponding author, E-mail: zhengchuantao@jlu.edu.cn

Abstract: For realizing atmospheric alkane gas detection in a wide area and a long distance, a dual-gas simultaneous methane (CH_4) and ethane (C_2H_6) sensor system was demonstrated. Measurements were conducted in an area. A Continuous-Wave (CW) Interband Cascade Laser (ICL) was used as the light source, a high-speed Data Acquisition card (DAQ) was used to acquire the detection signal, and a LabVIEW based laptop platform was developed for signal generation, signal acquisition, harmonic extraction, concentration calculation, and display. Considering sampling period, local wind speed,

收稿日期: 2018-04-24; **修订日期:** 2018-06-13.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (No. 61775079, No. 61627823, No. 61307124); 广东省自然科学基金资助项目 (No. 2015A030313442); 广东省高等学校优秀青年教师培养计划 (No. YQ2015071); 广东省科技计划资助项目 (No. 2017A020216011)

and vehicle speed, the calculated response time is 82.5 s, and the measurement time is 85–90 s. The noise level of CH_4 is ± 40 nL/L and C_2H_6 is ± 2 nL/L in the laboratory, while CH_4 is from +40 to –80 nL/L and C_2H_6 is ± 4 nL/L in mobile conditions. Furthermore, a good agreement was found between this sensor and a commercial sensor from Aeries, USA. Concentration measurements of CH_4 and C_2H_6 along a street and a 2-D concentration distribution in one block were shown. The varied relationship between these two kinds of gases was analyzed. This work provides a technique for detecting the leakage of alkane gases and monitoring the atmospheric gases.

Key words: infrared spectroscopy; mid-infrared laser; gas detector; in-motion monitoring

1 引 言

甲烷(CH_4)是重要的温室气体之一,在大气中的含量自 1750 年以来已经增长了约 150%。研究发现, CH_4 对全球变暖 100 年的贡献力比二氧化碳(CO_2)高出 25 倍,20 年贡献力比 CO_2 高出 72 倍^[1-3]。甲烷来源于自然界现象及人类的活动,随着人类工业发展,石油和天然气工业生产中的泄露成为大气中甲烷的主要来源^[4-5]。乙烷(C_2H_6)是除甲烷之外的重要温室气体之一,会对臭氧层产生破坏作用,加速全球气候变暖^[6-7]。除此之外, CH_4 和 C_2H_6 均属于挥发性有机物气体,该类气体在空气中满足一定条件时会产生化学反应,造成 PM2.5 升高^[8-9]。因此,实时监测空气中 CH_4 和 C_2H_6 的气体含量,对大气环境、安全生产及雾霾治理均具有重要意义。

与气相色谱法、质谱法等其他气体探测方法相比,红外吸收光谱法无需对目标样品进行取样和预处理,具有较高的时间分辨率,可实现实时、在线、原位测量,成为痕量气体检测的有利工具之一。经典的红外气体检测系统为单一光源单一探测器检测单一目标气体^[10-12]。近年来,随着多气体检测需求的扩大,常见单一光源多探测器检测多目标气体^[13-14]。本文使用单一中红外光源、单一探测器,建立了一个甲烷、乙烷双组分气体同步测量系统。本文介绍了甲、乙烷双组分系统的整体构成,包括光路、电路硬件和软件构成。其中,光路部分包括中红外带间级联激光器(Interband Cascade Laser, ICL)、准直光路、多通池及探测器,硬件部分包括微小型光源驱动和温度控制模块、压力控制器、流量控制器、车载小型气象站、气泵、数据采集卡及笔记本电脑,软件部分由上位机 LabVIEW 平台编写程序产生激光器扫描及调制

信号,对数据采集卡得到的探测器输出信号进行锁相放大及二次谐波提取,并计算显示当前甲烷和乙烷的浓度信息,并对小型气象站得到的车速、风速及 GPS 信号进行显示存储。

在实际应用中,由于红外传感系统一般价格较高,无法采用多传感器构建传感网络。且现有报道的红外气体探测系统为达到最佳探测效果,一般基于实验室环境或静态环境中抽取外部气体测量^[15-16]。本文对比了所研制红外传感系统在实验室环境和车载移动环境的噪声水平。通过车载方式,实现了传感器系统在某一道路上的甲烷、乙烷浓度移动探测实验,给出了某小区甲烷、乙烷浓度的移动探测结果并分析了二种烷烃气体的变化关系。

2 中红外甲乙烷双组分气体传感系统

2.1 系统硬件构成

甲乙烷双组分气体传感系统框图如图 1 所示,包括光学部分与电学部分。在光学部分,光源选择用德国 Nanoplus 公司的室温连续 ICL(S/N:1740/1-24),该激光器采用 TO66 封装,内部集成半导体致冷器(Thermo-Electric Cooler, TEC),通过控制 TEC 使 ICL 工作在 15~25 °C。ICL 的工作电流为 55~85 mA,对应的发光功率为 2.2~3.7 mW,如图 2(a)所示。如图 2(b)所示,通过调整温度和电流,激光器的发光波数为 2 993~2 999 cm^{-1} ,其电流-波数调节系数为 $-0.125 \text{ cm}^{-1}/\text{mA}$,温度-波数调节系数为 $-0.294 \text{ cm}^{-1}/\text{°C}$ 。实际应用中,光源工作在 15 °C,电流扫描范围为 55~75 mA,覆盖甲烷吸收线 2 999.06 cm^{-1} (强度为 $3.047 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{mol}$)和乙烷吸收线 2 996.88 cm^{-1} (强度为 $2.250 \times 10^{-20} \text{ cm}^{-1}/\text{mol}$),实现甲烷和乙烷的同步扫描。在

所选择的甲烷吸收波长处,除了水汽之外,没有其他任何气体(如二氧化碳等空气常见气体)吸收干扰。水汽的吸收线强度为 3.102×10^{-24} cm/mol,比甲烷、乙烷吸收线小 4 个数量级,因此认为不带来干扰。通过使用聚光镜和光反射镜将红外光线耦合到多通池中。多通池的长宽高尺寸为 $17\text{ cm} \times 6.5\text{ cm} \times 5.5\text{ cm}$,容积为 220 mL,入射光线在多通池中经过 453 次反射,达到 54.6 m 的有效光程,出射光线经过一离轴反射镜汇聚到 VI-GO 中红外探测器中。为实现传感系统的车载移动测量,减少测量过程中由于灰尘、温湿度等原因干扰探测系统,因此使用金属铝板及透明亚克力板将光学部分密闭。

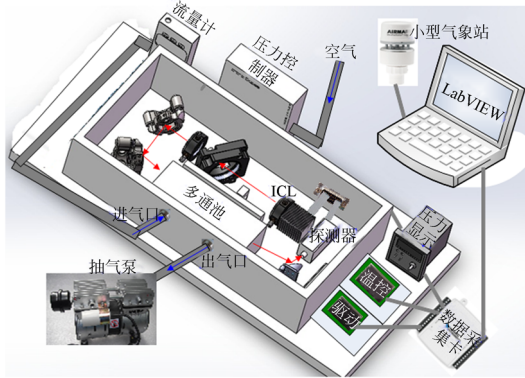
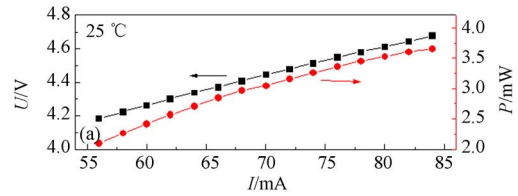


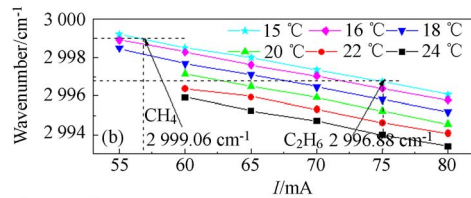
图 1 中红外甲烷乙烷双组分气体传感系统整体框图
Fig. 1 Schematic of mid-infrared methane and ethane dual-gas sensing system

传感系统的电学部分包括笔记本电脑、小型气象站 (AIRMAR, 150WX)、数据采集卡 (NI, USB6356)、激光器温度控制及驱动模块、流量控制器 (Alicat, M-2SLPM-D)、压力控制器 (MKS, 649A) 及其显示 (MKS, 167A)、抽气泵 (KNF, N813.5)。小型气象站可提供实时移动速度、风速、GPS 位置等信息,通过 USB 接口与笔记本相连,在 LabVIEW 程序中将所需信息读入,并进行显示及存储。通过抽气泵及阀门控制抽入气体的流量,使流量保持为恒定值。使用压力控制器控制多通池内的气体压力,并由显示器实时显示。数据采集卡采集探测器的输出信号,编写 LabVIEW 程序对信号进行处理。另外,为驱动激光器电流扫描覆盖甲烷和乙烷吸收峰,LabVIEW 程序中包含对激光器驱动及调制电流的输出,输出信号为三角波信号叠加调制正弦波信号,该信号输出至自主研发激光器的控制模块中。如图 3

(a)所示,该模块尺寸为 $4.2\text{ cm} \times 4.8\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$,输出电流为 $0 \sim 300\text{ mA}$,电压电流调制系数为 20 mA/V 。激光器温度控制如图 3(b)所示,尺寸为 $4.5\text{ cm} \times 3.6\text{ cm} \times 2.0\text{ cm}$,该模块的控温精度为 $0.001\text{ }^\circ\text{C}$ 。

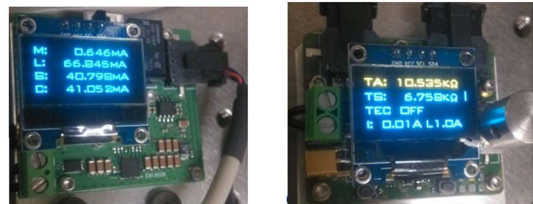


(a) 电流-电压,电流-功率关系曲线
(a) Current-voltage and current-power curves



(b) 不同温度下的电流-波数对应关系
(b) Current-wavenumber curves under different temperatures

图 2 ICL 激光器特性曲线
Fig. 2 Characteristic plots of ICL



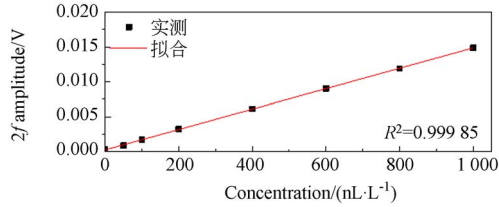
(a) 电流驱动模块 (b) 温度控制模块
(a) Current driver (b) Temperature controller

图 3 激光器控制模块
Fig. 3 Control modulus of ICL

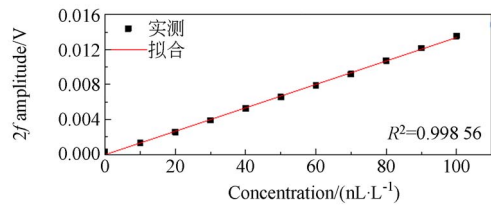
2.2 LabVIEW 信号处理程序

使用 LabVIEW 编写程序,实现信号的产生、采集、二次谐波提取处理、浓度转换及显示功能。首先产生 1 Hz 低频三角波扫描信号与 5 kHz 中频调制信号相叠加,通过数据采集卡输出到激光器电流驱动模块。5 kHz 调制信号倍频后作为锁相放大的二次谐波同步信号,与探测器输入信号进行低通、平方及叠加及滤波处理,得到二次谐波信号。通过采用甲烷、乙烷和氮气标准气瓶,使用

多组分配气系统(EnviroNics 4040)配备不同浓度气体,进行实验标定。甲烷二次谐波信号峰值与浓度关系如图 4 所示,线性拟合度均大于 99%。将该关系式写入程序中,实现浓度测量及显示功能。



(a) 甲烷
(a) Methane



(b) 乙烷
(b) Ethane

图 4 浓度标定曲线不同浓度与二次谐波峰值对应关系及线性拟合

Fig. 4 Calibration plots of different concentrations with $2f$ signal peak values and their linear fitting

2.3 系统车载实验装置

如图 5 所示,将甲烷乙烷双气体传感器及移动电源置于车顶上,使用长抽气管置于车窗外侧,将小型气象站置于车顶,实时记录位置及速度信息。



图 5 甲烷乙烷气体传感器车载实验照片

Fig. 5 Photograph of filed test of CH_4 and C_2H_6 sensing system in vehicle

3 系统性能

3.1 响应时间

实验中,通过控制抽气阀门,将抽入气体流速稳定在 0.16 L/min,汽车以时速 20 km/h 速度匀速运行,抽气管内径较小可忽略抽气管内气体的体积。多通池体积为 220 mL,根据气体流速计算得到:将多通池内部全部气体更新需要 82.5 s,此时汽车经过 458 m 的距离。图 6 所示为系统对甲烷从 2 $\mu\text{L}/\text{L}$ 下降到 1 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、0 以及从 0 上升到 1 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、2 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的响应时间实验。响应时间定义为原浓度 90% 变化为新浓度 10% 所经历的时间,由图可见,响应时间在 85~95 s,与理论计算值一致。

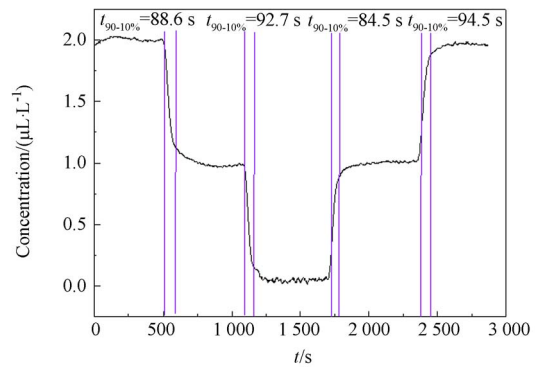


图 6 系统对甲烷浓度从 2 $\mu\text{L}/\text{L}$ 下降到 1 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、0 以及从 0 上升到 1 $\mu\text{L}/\text{L}$ 、2 $\mu\text{L}/\text{L}$ 的响应时间

Fig. 6 Response time of methane concentration decreases from 2 $\mu\text{L}/\text{L}$ to 1 $\mu\text{L}/\text{L}$ and 0, as well as increases from 0 to 1 $\mu\text{L}/\text{L}$ and 2 $\mu\text{L}/\text{L}$

3.2 噪声水平

为验证车载移动探测过程振动等外界因素对传感器性能的影响,将系统至于实验室内及至于车内,分别进行 8 min 的记录,去除浓度背景,得到噪声水平如图 7 所示。系统位于实验室中运行(图 7(a)和 7(b)),此时,所记录的甲烷浓度波动为 ± 40 nL/L,乙烷波动为 ± 2 nL/L。然后将系统至于移动车载中运行(图 7(c)和 7(d)),此时,所记录的甲烷浓度波动为 +40 至 -80 nL/L,乙烷波动为 ± 4 nL/L。可以看出,移动对甲烷乙烷系统的稳定性产生了一定影响,噪声水平较实验室增大了 1 倍以上。实验室中的噪声主要来源于市电干扰及各电子元件的白噪声等,而车载中由于

行进过程中有机械抖动,造成仪器中存在低频机械噪声、中频电学噪声及高频光学噪声等,这些均会导致车载移动测量过程中噪声水平增大。

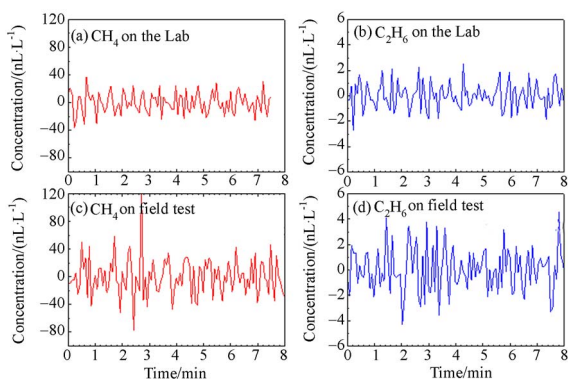


图 7 系统位于实验室及车载移动中的噪声水平对比
Fig. 7 Comparison of noise level in laboratory and in vehicle

3.3 与商用传感器对比测量

为验证传感器性能,将该传感器与商用传感器(Pico, Aeries, USA)进行了对比实验。实验气体为浓度为 $2 \mu\text{L/L}$ 甲烷及 10 nL/L 乙烷气体,实验时间为 300 min 。由图 8 结果可以看出,该传感器对于甲、乙烷浓度的检测结果与商用传感器的浓度检测结果一致,但甲烷浓度的检测结果的波动稍大于商用传感器,对乙烷浓度的检测结果的波动范围与商用传感器基本一致。

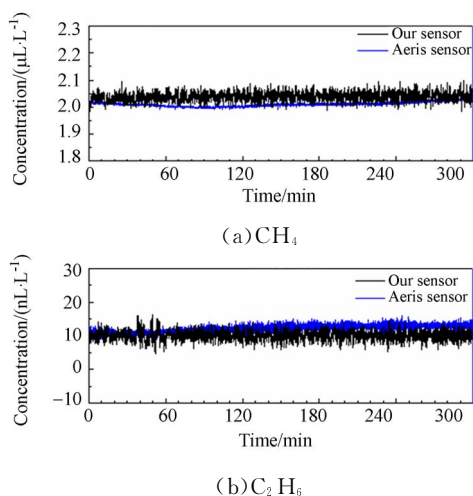
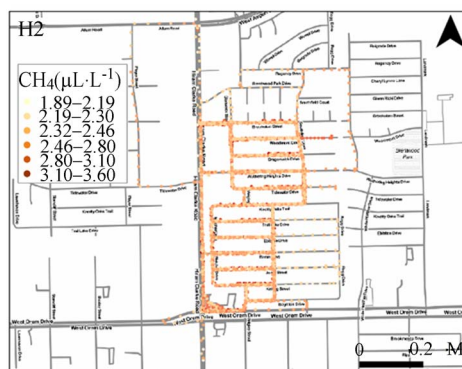


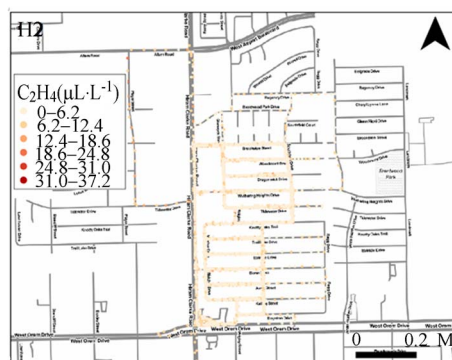
图 8 利用本文传感器以及商用传感器对 $2 \mu\text{L/L}$ 甲烷以及 10 nL/L 乙烷的检测结果
Fig. 8 Measurements of $2 \mu\text{L/L}$ CH_4 and 10 nL/L C_2H_6 using our sensor and commercial sensor

4 移动监测实验

为验证系统的测试性能,将甲烷乙烷双气体检测系统置于图 5 所示的汽车上,对某一区域的甲烷乙烷进行测量,并结合小型气象站的 GPS 信息和车速、风速等信息,以及第 3 节分析的响应时间,进行了浓度地图测绘,结果如图 9 所示。根据文献[17],通过对测量过程中出现的甲烷和乙烷峰值的比值进行分析,得到该区域出现甲烷乙烷浓度峰值的原因是天然气排放。



(a) CH_4



(b) C_2H_6

图 9 某一地区甲烷和乙烷浓度的测绘结果
Fig. 9 Measurement result of CH_4 and C_2H_6 concentrations in one region

5 结论

本文报道了采用 ICL 研制的甲烷、乙烷双气体同步测量系统,并开展了移动测量实验。为了

实现双气体的同步测量,通过调节电流工作为 55~75 mA,覆盖甲烷吸收线 $2\,999.06\text{ cm}^{-1}$ 和乙烷吸收线 $2\,996.88\text{ cm}^{-1}$ 。为减小系统体积,方便移动测量,使用自主研发的激光器电流控制模块和温度控制模块,并采用 LabVIEW 编写程序输出激光器电流扫描和调制信号,采集探测器输出信号并进行锁相放大、二次谐波提取及浓度显示。

参考文献:

- [1] BRANDT A R, HEATH G A, COOLEY D. Methane leaks from natural gas systems follow extreme distributions [J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, 50: 12512-12520.
- [2] BAMBERGER I, STIEGER J, BUCHMANN N, *et al.*. Spatial variability of methane: Attributing atmospheric concentrations to emissions[J]. *Environmental Pollution*, 2014, 190: 65-74.
- [3] SMITH F A, ELLIOTT S, BLAKE D R, *et al.*. Spatiotemporal variation of methane and other trace hydrocarbon concentrations in the Valley of Mexico [J]. *Environmental Science & Policy*, 2002, 5 (6): 449-461.
- [4] SIMPSON I J, ROWLAND F S, MEINARDI S, *et al.*. Influence of biomass burning during recent fluctuations in the slow growth of global tropospheric methane[J]. *Geophysical Research Letters*, 2006, 33(22):L22808.
- [5] XIAO Y, LONGAN J A, JACOB D J, *et al.*. Global budget of ethane and regional constraints on U. S. sources [J]. *Journal of Geophysical Research-Atmospheres*, 2008, 113(D21): D21306.
- [6] ETIOPE G, CICCIOOO P. Earth's degassing: a missing ethane and propane source [J]. *Science*, 2009, 323(5913): 478.
- [7] SIMPSON I, ANDERSEN M, MEINARDI S, *et al.*. Long-term decline of global atmospheric ethane concentrations and implications for methane [J]. *Nature*, 2012, 488(7412): 490-494.
- [8] NICEWONGER M, VEERHULAST K, AYDIN M, *et al.*. Preindustrial atmospheric ethane levels inferred from polar ice cores: a constraint on the geologic sources of atmospheric ethane and methane [J]. *Geophysical Research Letters*, 2016, 43(1): 214-221.
- [9] TASSI F, VENTURI S, CABASSI J, *et al.*. Volatile organic compounds (VOCs) in soil gases from Solfatara crater (Campi Flegrei, southern Italy): Geogenic source(s) vs. biogeochemical processes [J]. *Applied Geochemistry*, 2015, 56: 37-49.
- [10] DONG L, TITTEL F K, LI C, *et al.*. Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing [J]. *Optics Express*, 2016, 24: A528-A535.
- [11] 李相贤,徐亮,高闯光,等. 分析温室气体及 CO₂ 碳同位素比值的傅里叶变换红外光谱仪[J]. *光学精密工程*, 2014, 22(9):2359-2368.
- LI X X, XU L, GAO M G, *et al.*. Fourier transform infrared spectrometer for analyzing greenhouse gas and CO₂ carbon isotope ratio[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2014, 22(9):2359-2368. (in Chinese)
- [12] 王智宏,张福东,滕飞,等. 基于近红外波长组合快速检测油页岩含油率[J]. *光学精密工程*, 2015, 23 (2):371-377.
- WANG ZH H, ZHANG F D, TENG F, *et al.*. Fast detection of oil content in oil shale based on near infrared wavelength combination [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2015, 23(2):371-377. (in Chinese)
- [13] DONG M, ZHENG C, MIAO S, *et al.*. Development and measurements of a mid-infrared multi-gas

- sensor system for CO, CO₂ and CH₄ detection[J]. *Sensors*, 2017, 17(10):2221.
- [14] LIU K, MEI J, ZHANG W, *et al.*. Multi-resonator photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 251:632-636.
- [15] DONG L, LI C, SANCHEZ N P, *et al.*. Compact CH₄ sensor system based on a continuous-wave, low power consumption, room temperature inter-band cascade laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108: 011106.
- [16] MA Y, HE Y, ZHANG Y, *et al.*. Ultra-high sensitive acetylene detection using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a fiber-amplified diode laser and a 30.72 kHz quartz tuning fork[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110:121104.
- [17] SANCHEZ N P, ZHENG C, YE W, *et al.*. Exploratory study of atmospheric methane enhancements derived from natural gas use in the Houston urban area[J]. *Atmospheric Environment*, 2018, 176:261-273.

作者简介:



叶玮琳(1984—),女,广东潮州人,博士,副教授,2007年、2009年、2012年于吉林大学分别获得学士、硕士、博士学位,主要从事红外气体传感的研究。
E-mail: wlye@stu.edu.cn

通讯作者:



郑传涛(1982—),男,河南商丘人,博士,副教授,博士生导师,2005年、2007年、2010年于吉林大学分别获得学士、硕士和博士学位,主要研究红外吸收光谱气体传感技术及应用。E-mail: zhengchuantao@jlu.edu.cn

(本栏目编辑:曹 金)