

文章编号 1004-924X(2018)08-1925-13

## 激光吸收光谱技术在工业生产及安全预警标识性气体监测中的应用

张志荣<sup>1,2\*</sup>, 孙鹏帅<sup>1</sup>, 庞涛<sup>1</sup>, 李哲<sup>1,3</sup>, 夏滑<sup>1</sup>, 崔小娟<sup>1</sup>,  
吴边<sup>1</sup>, 徐启铭<sup>4</sup>, 董凤忠<sup>1,2,3</sup>

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽光子器件与材料省级重点实验室, 安徽合肥 230031;
2. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031;
3. 中国科学技术大学 环境科学与光电工程学院, 安徽合肥 230026;
4. 台湾云林科技大学 环境与卫生安全工程系, 台湾云林 64002)

**摘要:** 鉴于常规的标识性气体监测方法在响应速度、测量精度、使用寿命、实时性、监测目标种类、测量范围和应用场合等方面相比激光吸收光谱技术存在不足, 本文以可调谐半导体激光吸收光谱技术为依托, 选取合适的无干扰激光吸收谱线, 阐述了工业管道抽取式、管道原位在线对射式、扩散探头式(全量程激光监测一体机形式与多点无源传感器探头形式)、无组织排放开放光路式等多种形式的监测方法。上述系统的测量结果显示: 抽取式可实现 CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub> 等不同组分气体的同时测量; 管道对射式实现了 O<sub>2</sub> 及 10 μL/L 以下 CO 的高精度在线测量; 探头式则以 CH<sub>4</sub> 测量为例实现了响应时间 T<sub>90</sub> = 15 s, 监测极限小于 150 μL/L, 泄漏报警准确率达 100%; 开放光路形式以天然气集气站场测量 CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 三种气体为例实现了 0 误报的监测能力。上述分析结果表明, TDLAS 技术应用于工矿安全生产及安全预警方面的标识性气体监测是完全实用、有效、准确、可靠的。

**关键词:** 可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS); 工业生产安全; 安全预警; 标识性气体; 直接吸收信号; 谐波信号  
**中图分类号:** O433.1; X851; TE991.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20182608.1925

## Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning

ZHANG Zhi-rong<sup>1,2\*</sup>, SUN Peng-shuai<sup>1</sup>, PANG Tao<sup>1</sup>, LI Zhe<sup>1</sup>, XIA Hua<sup>1</sup>, CUI Xiao-juan<sup>1</sup>,  
WU bian<sup>1</sup>, XU Qi-ming<sup>4</sup>, DONG Feng-zhong<sup>1,2,3</sup>

1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
3. School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

**收稿日期:** 2018-04-11; **修订日期:** 2018-04-28.

**基金项目:** 中国科学院对外合作重点项目资助(No. GJHZ1726); 国家自然科学基金资助项目(No. 11874364, No. 41877311, No. 41775128); 国家科技支撑计划资助项目(No. 2014BAC17B03); 中国科学院科研装备研制专项(No. YZ201315); 安徽省科技攻关计划资助项目(No. 1604a0802108)

4. Department of Safety Health and Environmental Engineering,  
Yunlin University of Science and Technology, Yulin 64002, China)

\* Corresponding author, E-mail: zhangzr@aiofm.ac.cn

**Abstract:** On-line monitoring for identification gases is one of the most important goals in industrial production processes and safety warning areas. Compared with laser absorption spectroscopy, conventional monitoring methods are insufficient in terms of response speed, measurement accuracy, service life, real-time monitoring of a variety of monitoring targets, measuring range, and application scope. In this study, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) with an appropriate absorption wavelength was introduced and used for different applications: extraction method of industrial pipeline gases, in situ on-line opposite-type installation, diffusion probe method (integrated machine, multi-point passive transducer), and unstructured open-path monitoring. The detailed measurement results are as follows: The extraction system can be used to measure the concentrations of various gases, such as CO, CO<sub>2</sub>, and O<sub>2</sub>; Conventional O<sub>2</sub> concentration and CO with a concentration less than 10 μL/L are measured based on the opposite-type system; The integrated machine and multi-point system uses CH<sub>4</sub> measurement as an example to realize a response time  $T_{90} = 15$  s, a monitoring limit less than 150 μL/L and a leakage alarm accuracy rate approaching 100%. Lastly, CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> was selected to test the ability of the open-path system, which realizes an early warning ability of zero misstatements. According to long-time operation results, it is apparent that the TDLAS instrument is reliable, practical, and effective when applied to monitoring marking gases of industrial and mining safety production, and early safety warning.

**Key words:** Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS); industrial production process; safety early warning; marking gases; direct absorption signal; harmonic signal

## 1 引言

工业有毒有害气体是环境污染的主要来源,也是安全预警的重要气体,是中国环境管理和污染控制的重点。在工业化进程中,工业有毒有害气体污染作为工业生产中重要的附属产物,占据总污染的 70%。中国的工业有毒有害气体污染控制始于 20 世纪 70 年代,发展于 80 年代。20 世纪 90 年代以来,中国的经济和社会高速发展进步,工业有毒有害气体污染控制也取得了突破性的进展。工业气体检测涉及面广,内容多,技术复杂,传统检测方法主要以化学方法为基础,同时也经常作为光学方法的参照。但是以上类似的常规方法不仅需要样品预采样、预处理,容易受到杂质气体的干扰,而且需要定期定标、定期检查、使用寿命短,不能满足实时在线长期分析的要求<sup>[1-6]</sup>。

随着现代物理学和化学研究的进步,特别是表面物理学、光学和电子学研究的进展,各种工业

气体监测与分析技术的发展突飞猛进。光学在线检测技术已被美国环保署(USEPA)和欧洲环境保护署(EEPA)认可作为气体检测的技术标准之一。其中,可调谐二极管激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术利用二极管激光器的波长调谐特性,通过扫描被测气体的特征吸收谱线,结合波长调制技术和长光程技术,实现了对待测气体的高灵敏、快速的原位在线监测。目前,该技术已经成功应用于环境气体、燃烧场参数、同位素气体、呼吸气体、煤矿预警、流量测量等众多领域<sup>[7-14]</sup>,逐步从单一测量转化为多组分测量<sup>[15-16]</sup>,极大地扩展了使用领域及产品的竞争力。

本文首先介绍了 TDLAS 技术的基本原理及其谱线选择规则;然后,从工业监测、煤矿安全预警、站场安全防护等场合的实际需求出发,分别选取了 CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 等工业标识性气体为例,对工业管道抽取式、原位在线对射式、扩散探头式(全量程激光监测一体机形式与多

点式无源传感器探头形式)、无组织排放开放式等监测方法进行了阐述,分别依据实际测量情况选取直接吸收测量和二次谐波测量相结合实现了不同应用场合的实际测量应用。对测量数据结果的分析及用户长时间的使用反馈充分表明,基于 TDLAS 技术的仪器产品应用于工业生产过程及安全预警标识性气体监测是完全实用、准确、可靠和有效的。

## 2 系统及工作原理

### 2.1 Beer-Lambert 原理

TDLAS 系统采用的是窄线宽、可调谐、性能稳定的分布反馈式激光器。通过气体吸收以后的激光能量  $I_t$  遵循 Lambert-Beer 定律(如图 1 所示),可如下表示<sup>[17]</sup>:

$$I_t \propto I_0 R^n \sigma_0 CL, \quad (1)$$

其中:  $I_0$  为未经过吸收的初始光强;  $R$  表示多次反池镜片的表面反射率;  $n$  表示反射次数;  $\sigma_0$  为气体的吸收系数;  $C$  和  $L$  分别为被测气体的浓度和吸收光程,在开放式不使用镜片的情况下  $R=1$ 。同时,采用非线性最小二乘法对参考信号和待测信号的二次谐波信号进行拟合得到拟合系数  $a$ , 以此对被测气体浓度进行反演,得到:

$$I_{01} C_{Mea} L_{01} = a I_{02} C_{Ref} L_{02}, \quad (2)$$

其中:  $C_{Mea}$  表示待测气体的未知浓度;  $C_{Ref}$  表示参考标准浓度值;  $I_{01}, I_{02}$  表示参考信号和测量信号的初始光强;  $L_{01}$  和  $L_{02}$  表示吸收气体的测量光程和参考光程。将式(2)改写为:

$$C_{Mea} = a I_{02} C_{Ref} L_{02} / I_{01} L_{01}. \quad (3)$$

值得说明的是:系数  $a$  与所保存的二次谐波信号参考值与测量浓度密切相关。光程  $L_{01}, L_{02}$  在使用密封多次反射吸收池的情况下两者相等,如抽取式测量情况;在对射式或者开放式测量的过程中,两者是不相同的,一个是标定时参考池的光程,另一个则是实际测量光程。 $I_{01}, I_{02}$  光强值可以通过三角波信号提取电路、遗漏正弦信号<sup>[18]</sup>或者通过  $1f$  信号归一化 3 种方式获得<sup>[19]</sup>。

### 2.2 谱线选择依据

TDLAS 是针对分子吸收线进行测量的一种高分辨激光吸收光谱方法,因此波长选择尤为重要。一般情况下,依据 HITRAN 数据库<sup>[20]</sup>对气体分子吸收线的选择考虑以下几个方面<sup>[21]</sup>:

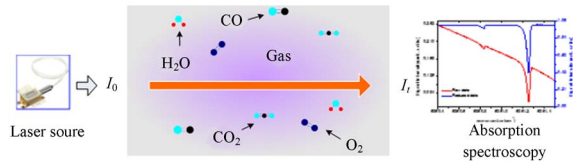


图 1 比尔朗伯定理示意图  
Fig. 1 Scheme of Beer-Lambert law

(1)对于痕量气体的监测,为了提高灵敏度需要选择一个强的吸收线;而对于吸收很强、浓度很高的气体则需要选择一个弱的吸收线,以避免非线性响应。

(2)由于二极管激光器的调谐范围很窄,并不是大范围连续的,因此在激光器的调谐范围内(典型的为  $100 \text{ cm}^{-1}$ )选择一个具有多个强吸收线的波长范围是非常重要的,以便保证至少有一个吸收线可用。

(3)尽可能选择一个与该气体的其它吸收线分开的线,但这不是绝对的要求,而且对于结构复杂的气体分子,也是非常难以实现的。

(4)选择待测分子的吸收线与其它干扰气体的吸收线分开,这些干扰线可以是其它痕量气体的吸收线,也可能是像  $\text{H}_2\text{O}, \text{CO}_2$  这些比较丰富的大气组分。

因此,依据上述分析通过 HITRAN 数据库查询的 4 种气体的常用分子谱线如图 2 所示。图中“箭头”所指为在本文所述系统中采用的吸收谱线,即:  $\text{CO}-1.566 \mu\text{m}, \text{CO}_2-1.578 \mu\text{m}, \text{O}_2-0.760 \mu\text{m}, \text{CH}_4-1.653 \mu\text{m}$ 。所选取的谱线相对单一,附近并无其它气体谱线干扰,有利于工业气体的在线监测与分析。

## 3 系统组成及试验结果

在测量系统中存在部分通用部件,比如:系统采用可调谐半导体激光器作为光源,调制单元提供了锯齿波、正弦波,其振幅和频率都可调。激光器由课题组研制的半导体激光器高精度电流控制源和温度控制源驱动。温度控制电源用来精确控制激光器的工作温度,使激光器稳定输出在某一波长,电流源用来给激光器提供工作电流。锯齿波和正弦波通过电流板加载到激光器的管脚上调制输出波长。通过选择锯齿波的幅值使输出谱线扫描过待测气体分子的一条吸收线,通过选择正

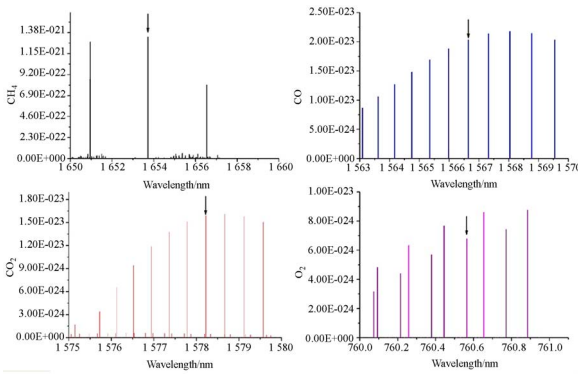


图 2 依据 HITRAN12 数据库查询得到的 O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> 光谱信号

Fig. 2 Spectra of O<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub> based on HITRAN12 database

弦波的幅值和频率来获得最优调制度<sup>[22]</sup>。调制后的激光经过测量区域气体吸收以后被探测器接收并放大后进入锁相放大器模块进行解调,分别获得一次谐波信号(1*f*)和二次谐波信号(2*f*),由 PC 电脑或 DSP 等进行数据采集和处理,最终经过浓度算法计算得到目标气体的浓度并进行显示和数据传送。

### 3.1 管道抽取式测量方式

管道抽取式系统由采样探头和伴热管采气及预处理系统、激光器及其控制单元、光学系统单元、信号探测及数据处理单元等组成。实验装置原理如图 3 所示。采气装置与主控端连接,控制单元通过控制抽气泵和气路中的电磁阀来控制采气过程。伴热管采气系统流量可控,包括:采气探头、除尘过滤装置、水冷却装置、流量传感器、压力传感器、电磁阀、减压阀和电动负压泵等。当采气系统接收到采气命令后,抽气泵及前端电磁阀打开,样气经处理后被送入激光气体检测系统的长光程多次反射吸收池进行测量。同时气路中的流量、压力等传感器将数据反馈给控制单元,作为判断气路是否发生断裂和阻塞、电动负压泵是否发生故障、结果校准等事件的依据。

石油化工行业在生产过程中不可避免会大量易燃易爆和有毒的气体,这些气体一旦扩散至空气中,将会对劳动者、设备、环境等产生危害,严重时甚至造成财产损失、人员伤亡等事故。并且,在某些生产过程中,气体的含量也将直接影响到产品的最终质量,例如:在某些烯烃的生产过程

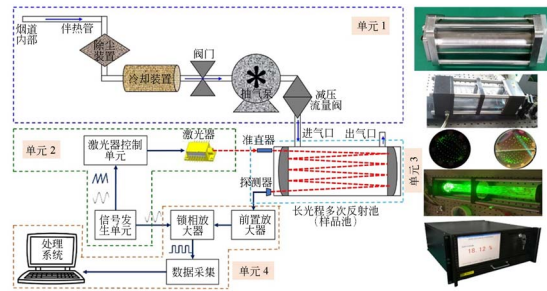


图 3 抽取式监测系统框图及几种研发吸收池样式、仪器外观照片。图中:单元 1 为伴热管采气及预处理系统(集成一体化);单元 2 为激光器及其控制单元;单元 3 为光学系统单元;单元 4 为信号探测及数据处理单元。其中单元 2、3、4 为集成主机单元。

Fig. 3 Schematic diagram of extraction monitoring system and photos of absorption cells and instrument. Unit 1 is the preprocessing system with heating pipe (all-in-one system); unit 2 is a laser source and controller; unit 3 is optical system; unit 4 is the detector and processing part. The units 2, 3 and 4 are integrated as the host part

中,微量 CO 和 CO<sub>2</sub> 会使催化剂中毒,影响其反应过程,因此检测其中的微量 CO、CO<sub>2</sub> 以及反应过程中所需的 O<sub>2</sub> 配比具有非常重要的意义。因此,为了提高测量的精确度,以纯氮气信号为系统的背景信号谱,然后充入标准气体进行标定,经过多次标定以后便可以进行目标浓度的测量。图 4 所示为测量得到的三种气体二次谐波信号及多组浓度拟合曲线。图 5 所示为测量上述 3 种气体浓度时分别充入 6 种不同浓度的气体测试曲线。

在煤矿安全生产过程中,尤其是在采空区、采掘面及巷道中,极易出现瓦斯突出、煤矿自然发火等灾害,一旦出现后果将是非常严重的。常规方法主要有测温法和指标气体分析法。其中测温法可靠直观,但是现场安装工作量巨大,测量范围较小,不易维护。指标气体分析法通过矿井的井下束管监测系统对采空区的气体抽样,并采用 TD-LAS 对抽样气体进行浓度分析,具有环境适应性好等特点。本课题组通过多年努力研发了针对煤矿自然发火多气体激光实时监测预警装置(CO、CO<sub>2</sub>、O<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>),外观图片如图 6 所示。在标准浓度下的测试结果如表 1 所示<sup>[23]</sup>。

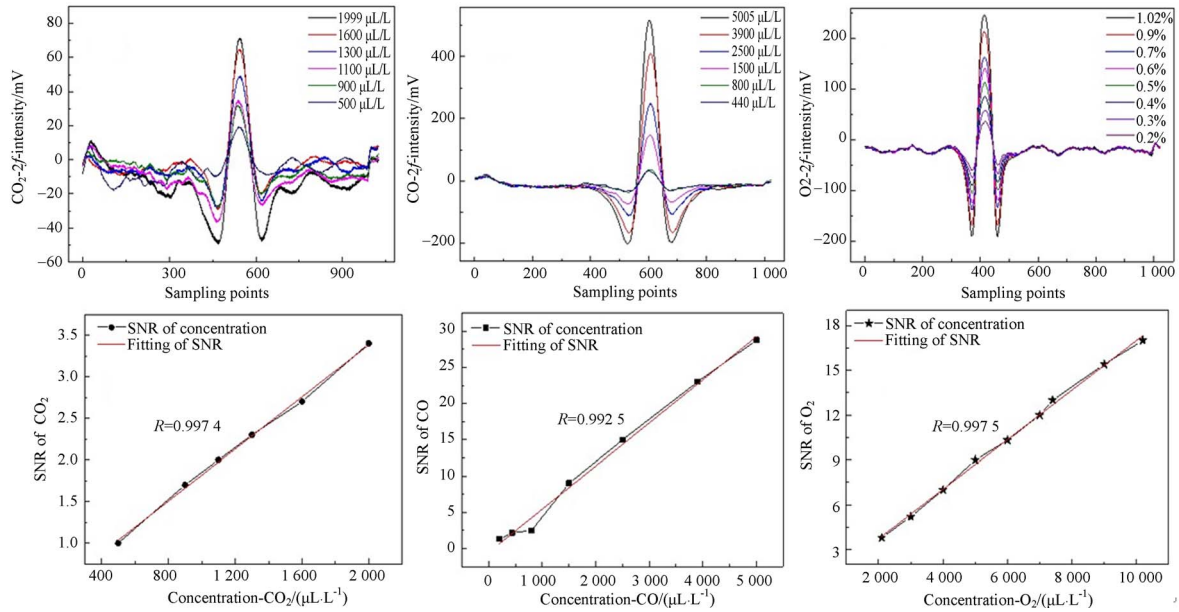


图 4 三种气体不同浓度测量时二次谐波信号及线性度关系(CO<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>)

Fig. 4 Second harmonic signals and its linearity curve at different concentrations (CO<sub>2</sub>、CO、O<sub>2</sub>)

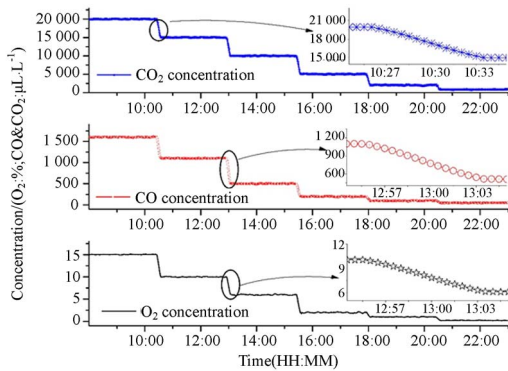


图 5 三种气体分别在六种不同浓度时的测量结果  
Fig. 5 Measurement experiments of three gases at six-different concentrations respectively



图 6 两种形式隔爆仪器安装外壳  
Fig. 6 Two forms of flameproof enclosure

表 1 四种气体在不同浓度下的部分测量结果

Tab. 1 Measurement results for four gases at different concentrations

气体种类	标气浓度	测量浓度	标准差 (σ)	最大偏差	灵敏度 (1σ)
CH <sub>4</sub>	1.04%	1.05%	0.01%	0.06%	0.10%
CO <sub>2</sub>	3.01%	2.97%	0.04%	0.08%	0.25%
CO	20 μL/L	20.18 μL/L	0.21 μL/L	0.76 μL/L	1.6 μL/L
O <sub>2</sub>	4.99%	5.01%	0.12%	0.43%	0.31%

### 3.2 原位在线对射式测量方式

抽取式监测系统需要抽气泵抽取气样,不能满足实时性的检测要求,因此需要在管道上安装原位在线检测系统。该系统光机设计相对简单,可以实现原位在线测量,但是测量精度受制于测量光程也就是测量管道直径的大小。如图 7 所示,系统构建分成两个区域:一个是光机区,一个是激光器和电学区域。两个区域之间可以使用铠装光纤连结确保长时间的安全工作<sup>[24]</sup>。上述形式可以采用集成安装形式,将系统分为发射端和接收端两部分,接收端包括:激光器、电源控制板、信号发生电路板等部件,接收端包括探测器、锁相放大器模块、处理显示部件等。激光光束经准直扩束处理后,经过待测气体,最终聚焦在光电探测器上,进行后续处理。密封窗片的目的是隔热并

保护系统内部部件安全。光电探测器采用光伏接法,转换后的电压信号进入自制数字锁相放大板进行解调计算,计算后的浓度可以通过通信接口进行远距离传输或者无线传输。锁相放大器所需参考信号通过电缆从接收端传输而来,并且,为了进一步实现防爆要求,降低箱体的内部温度,可以采用正压氮气或干净压缩空气吹扫。

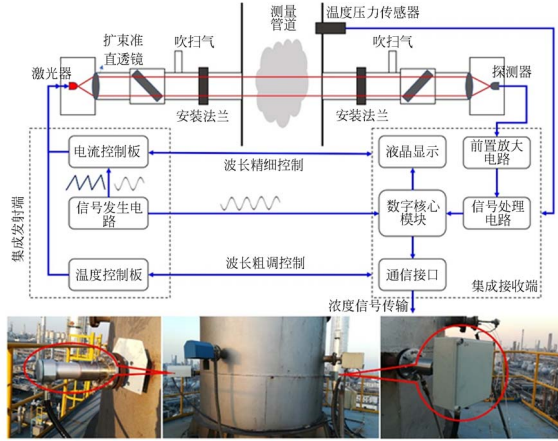


图 7 原位在线对射式系统框图及现场安装照片  
Fig. 7 Schematic diagram of in-situ experimental system and installation photos

依据钢铁及化工园区的管道监测需求,分别在管道上安装了 O<sub>2</sub> 和 CO 监测系统进行测试。实际中要求 CO 测量浓度极限小于 10 μL/L 才可以反应内部状况,然而所采用的近红外系统和常规的电化学分析仪器在小于 10 μL/L 的情况下已经没有显示值,完全不能满足调控要求。因此,选取了 2.326 μm 波段的 TO 封装 10 mWDFB 激光器为测量光源,通过电路及光学技术处理方式,将信号实时约束在探测器的光敏面范围以内,以防管壁振动及长期稳定性形变引起光斑漂移。实际测量的二次谐波信号及测量的浓度变化情况分别如图 8 和图 9 所示。测量 O<sub>2</sub> 采用的是 VCSEL 激光器,浓度变化较大是因为在实际工业控制过程中,需要根据燃料配比实时调整供氧量,以满足经济配比的目的。测量 CO 的过程中燃烧处于稳定状态,配比及供氧量达到了稳定状态,在两个多小时的测量结果来看相对稳定、效率较高。

经过长时间的浓度测量可以发现短时测量精度优于长时间测量精度。浓度数据在均值上下存在非常缓慢的波动变化趋势,这种变化趋势随测量时间和测量环境的变化而变化,具有非常大的

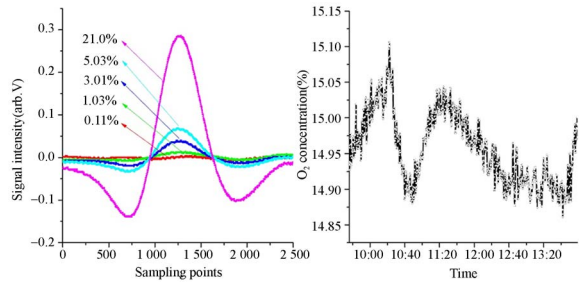


图 8 测量不同浓度标气时 O<sub>2</sub> 的二次谐波信号及现场测量浓度的变化情况  
Fig. 8 Second harmonic signals of oxygen at different standard concentrations and measured field concentrations

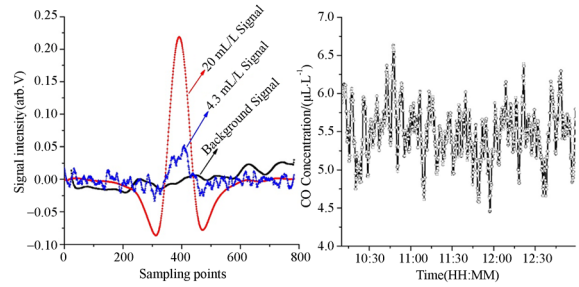
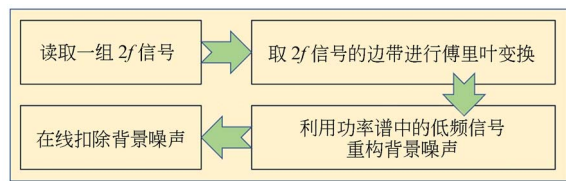


图 9 测量管道内部 CO 的二次谐波信号及现场测量浓度变化情况  
Fig. 9 Second harmonic signals of carbon monoxide at different standard concentrations and measured field concentrations

时间常数,使用滤波和其他修正方法均无法有效抑制这种影响。通过分析可知<sup>[24]</sup>,浓度数据的波动主要来源于 2f 峰值的波动,而 2f 峰值波动的诱因是背景噪声,并且这种背景噪声是缓慢漂移变化的。在大浓度测量时这种背景噪声波动引起的相对测量误差约为 ±1%,基本可以满足应用需求。但是在低浓度场合,2f 峰值减小,系统信噪比降低,背景噪声引起的测量误差会严重影响系统的性能。解决上述问题的有效方法就是扣除背景信号所带来的影响,但是在对射式或者开放式结构中,无法有效地获取系统的背景噪声,必须寻找更加合适的方法。

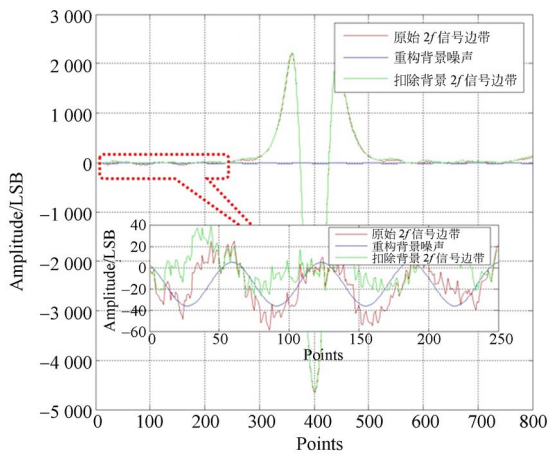
经过理论分析可知:2f 信号在没有吸收的边带位置应该为 0 值,然而实际情况它是存在偏移和噪声的。因此,本文将边带信号中的直流分量认为是由电路部分造成的直流偏移,交流分量为背景噪声,并且假定在整个波长扫描范围内背景噪声具有一致的频谱分布。对背景噪声进行频谱

分析,将重构功率谱中能量较大的低频部分信号作为系统的背景,实现实时扣除(流程如图 10(a)所示)。但是,此处理方法在进行信号重构时丢弃了一些频谱分量,所以该方法并不能完全扣除背景中的低频噪声。图 10(b)所示为一组二次谐波边带的频谱图和数据处理前后的  $2f$  信号边带数据。从图中不难看出,利用重构背景噪声实现背景扣除使背景波动幅度由 80 个 LSB 减为 40 个 LSB,即  $2f$  信号的峰值波动减小,可以有效降低系统测量的相对误差。



(a)背景信号重构流程

(a) Flow chart of background signal reconstruction



(b)二次谐波信号背景重构曲线

(b) Reconstruction background of  $2f$  harmonic signal

图 10 实时背景扣除方法

Fig. 10 Real-time background deduction method

### 3.3 扩散探头式测量方式

在开放式应用场合,如:煤矿井下采空区、天然气集气站站场重点区域、储气罐内部泄漏等场地要求必须进行安全监测预警,常见方式包括:点式一体机形式和点式无源传感器探头形式。第一种是将电路和激光器等部件集成在一起实现小型化本征安全现场监测、显示及报警的仪器;第二种形式为采用本征安全的不带电无源微型吸收池,激光通过远距离传输实现不同点位的实时测量,其控制、反演、显示等带电部件均位于远距离站场房内内。

#### 3.3.1 全量程激光监测一体机形式

该监测方式最常用在煤矿井下自然发火及安全预警中。众所周知,目前在煤矿现场使用最多的高低浓度甲烷传感器是基于载体催化和热导型相结合的光学甲烷传感器,而激光全量程甲烷传感器的应用还处于初期推广阶段。2016年初,国家安全生产监督管理局出台了新版《煤矿安全规程》<sup>[25]</sup>,规程中明确指出要对煤矿安全生产设备进行升级改造,建议使用光学类全量程气体传感器。相对于红外吸收光谱技术而言,基于激光吸收光谱技术的甲烷传感器具有不可替代的优势,如不受其它气体交叉干扰、无需频繁校准、标定周期长等。

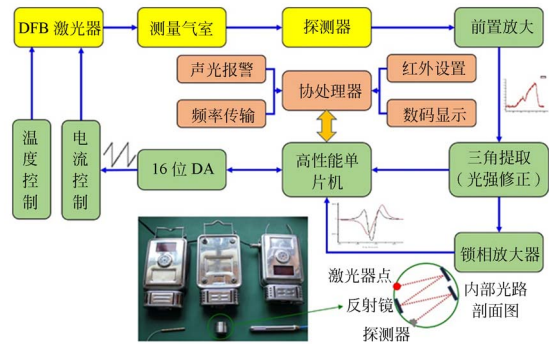


图 11 全量程激光监测一体机形式系统框架示意图及照片

Fig. 11 Schematic diagram and photo of full-range laser monitoring system

具体设计如图 11 所示。首先,选用高性能单片机作为系统的主处理器单元,激光器在温控电路和压控恒流源的驱动下发出波长调制后的激光束,光束通过测量气室后由探测器和前置放大器转化为电压信号,测量气室光路为反射型光路,光程约为 10 cm,为了同时实现谐波检测和直接吸收测量,设计了锁相放大电路和三角波提取电路,由单片机进行数据采集、信号滤波、浓度计算等功能。三角波提取电路除了具有提取直接吸收信号的作用以外,还可以采用峰-峰值计算系统光强,用于实时修正光强起伏所引入的误差;同时,系统还可以反演得到与二次谐波对应的一次谐波信息,用于归一化谐波信号,增加系统的抗干扰能力。为了防止用户交互或者远程传输干扰影响系统的测量性能,传感器使用了双处理器系统,即主

处理器(高性能单片机)主要负责信号的采集、处理等内容,协处理器主要负责红外遥控交互控制、声光报警、频率输出浓度发送、数码浓度信息显示及错误类型报警等交互功能。

常用的全量程测量方法如下:(1)利用直接吸收原理实现全量程测量,但是在低浓度测量时无法保证测量精度;(2)利用谐波检测技术实现全量程激光甲烷传感器<sup>[26]</sup>,但是没有解决高浓度测量时谐波检测的非线性问题,这就需要在系统标定时,保存一组标准浓度曲线,测量时利用插值获取真实测量值,不仅标定繁琐,而且系统的测量精度直接取决于标定时的浓度步长设置,引入的误差会增加;(3)选用波长相近强弱差距较大的两条甲烷吸收谱线<sup>[27]</sup>,低浓度时用强吸收线进行检测,高浓度时通过温度控制调整激光器输出波长,用吸收弱的谱线测量。这种方法的局限性首先是不一定能找到合适的谱线对,其次是总会存在某一个浓度阈值作为波长的切换点。由于在 TDLAS 系统中激光器的温度一定要稳定在设置温度上,一般温度波动不超过 0.01 °C,这就要求温控电路具有较大的时间常数,而利用温度调谐特性进行波长调节势必导致激光器的温度在两个设置点来回振动,激光器输出波长也会跟着震荡。因此,本文在总结前期研究的基础上提出了一种“直接吸收+谐波检测”的技术方法实现了全量程高精度在线测量,具体做法为设置合理的浓度阈值,低于阈值时采用谐波检测技术,保证系统在低浓度时的测量精度;高于阈值时,采用直接吸收方法,有效避免气体高浓度时的非线性吸收问题;在阈值附近时,采用两种计算方法予以同时测量增加测量精确度。

测量获得的三角波信号和二次谐波信号如图 12 左图所示。TDLAS 系统中激光器驱动是“直流+三角波+正弦波”的复合信号,实现激光器输出波长的线性扫描和调制。激光器和探测器在扫描波长范围内一般都认为是线性器件,所以带有吸收信息的三角波信号的基底也应该是线性变化的。但是由于光路变化、器件及电路的非线性,基底信号也会呈现出不同程度的非线性。进行浓度反演时,常使用距离吸收区域较远的背景信息,利用多项式拟合法计算出此刻测量系统的基线,实现直接吸收计算。

测量传感器响应时间如下:先将传感器置于

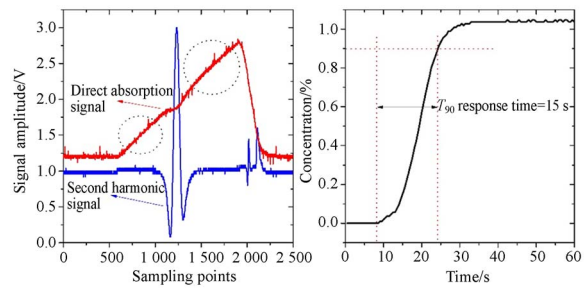


图 12 充入 5% 浓度甲烷的直接吸收信号和  $2f$  信号 (响应时间测试  $T_{90}=15$  s)

Fig. 12 Direct absorption signal and second harmonic signal of 5% methane with response time  $T_{90}$  of 15 s

密闭容器内,充入干燥氮气,排空容器内的空气后,充入 1.02% 的标准甲烷气体。室温常压下,利用串口调制助手保存试验数据,测得传感器的响应曲线如图 12 右图所示。按照定义当测量值达到真实值的 90% 时为系统的响应时间,从结果不难得出传感器的响应时间  $T_{90}$  为 15 s 左右,测量结果在 1.05% 上下跳动,波动幅度不超过 0.01%,满足国家相关标准的要求 ( $<20$  s)。同时,在测试系统中充入不同浓度的甲烷气体进行测试,测试结果如表 2 所示,可以看到设计的甲烷传感器在 0~5% 的测量误差小于 0.06%,在 5%~100% 的测量误差  $\leq 6\%$ 。在 50% 和 100% 浓度时测量误差较大,分析认为在大吸收情况下,直接吸收光谱技术中拟合系统背景基线出现了较大偏差,从而引起测量误差偏大,可通过调整扫描信号的幅度来减小这种误差<sup>[28]</sup>。尽管如此,经过查阅 AQ6211-2008(矿用非色散红外甲烷传感器)标准

表 2 全量程激光瓦斯测量性能参数

Tab. 2 Parameters of full-range methane gas measurement

标气浓度 (%)	测量浓度 (%)	测量误差 (%)	相对误差	测量 极限值
0.1	0.11	0.01	$\leq \pm 0.06\%$	Limit = 150 $\mu\text{L/L}$
0.5	0.54	0.04		
1.02	1.05	0.03		
5.0	4.92	-0.08	$\leq \pm 6\%$	
9.97	9.36	-0.61		
19.98	20.9	0.98		
50	52	2.0		
70	69.7	-0.3		
100	94	-6		

可知,该甲烷传感器符合国家相关标准的要求。

上述试验表明,该甲烷传感器在高浓度时存在较大误差,这是因为在处理过程中直接吸收光谱计算利用非吸收区域拟合出的背景基线作为系统的光强信号,通过积分获取吸光度,从而得到气体浓度。随着气体浓度的增大,系统背景基线存在漂移,而且在不同的波长上引起的基线变化不尽相同,在基线拟合中就变为基线斜率不同,斜率随着气体浓度的升高而变化,由此导致拟合得到的结果并不是真正的背景基线,造成较大的测量误差。其解决办法是在系统标定时,利用多组标准浓度气体获得吸光度和气体浓度的一条对应曲线,保存在系统内部存储器中,测量时根据获取的吸光度信息,通过插值即可计算出待测气体浓度。这样做的优点是插值计算代替了一阶多项式拟合,克服了测量的非线性误差,缺点则是标定操作繁琐,而且系统测量精度受制于标定时采用的浓度步长。

### 3.3.2 多点式无源传感器探头形式

在检测大范围区域不同点的气体浓度时,如隧道安全、管道泄露、煤矿区域瓦斯安全、天然气站场不同位置预警等情况,不仅要求检测灵敏度

非常高,还要求现场的绝对安全,所以为了达到好的检测极限,采用了不带电微型扩散式气体吸收池。同时,为了防止多次反射池镜面污染,采用防水防尘透气膜进行保护,不仅可以实现现场的无源本征安全监测,还可以有效阻止外界大气迅速交换产生的湍流影响。多点分布式检测系统如图 13(a)所示。工作步骤如下:DFB 激光器由高精度电流、温度控制板驱动,数字控制模块产生调制信号。调制光通过计算机控制的  $1 \times N$  光开关(或者光纤分束器)切换到不同的检测点,调制后的激光进入微型吸收池后由底端微反射透镜反射一次光程达到 14 cm,而后再经过光纤和环形器送入对应探测器进行前置放大及锁相放大器模块进行解调,谐波信号由计算机的串口采集、处理和浓度反演。微型吸收池外部装有防水防尘透气套筒和金属质的透气保护套筒,环境中的瓦斯气体可通过通气微孔进入内部。该监测探头可悬挂于不同的监测地点,其悬挂位置周边无阻挡,因该检测探头自身不带电,因此是绝对本征安全的。图 13(b)和 13(c)为微型吸收池示意图,其外径为 0.6 cm,外长 7.5 cm,主要部件包括铠装光缆、紧固装置、防水防尘透气套筒和保护套筒等<sup>[29]</sup>。

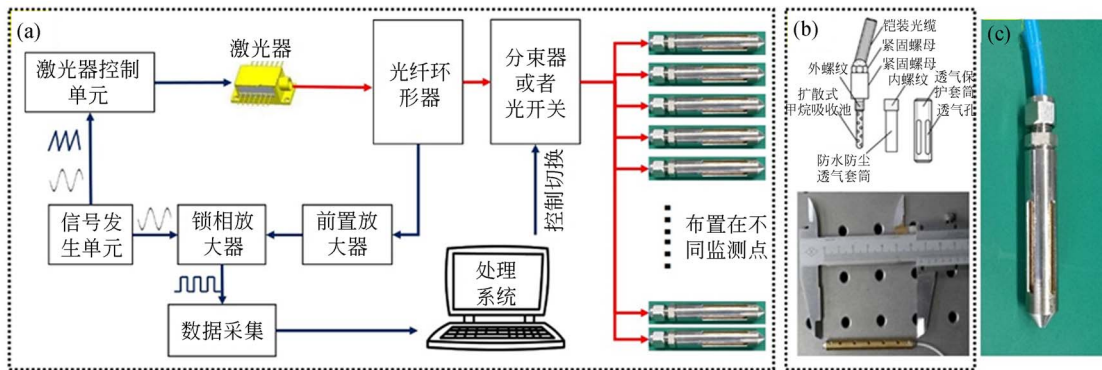


图 13 多点式无源传感器探头系统,(a)点式无源传感器探头形式系统原理示意图;(b)微型吸收池结构图;(c)微型吸收池外观图

Fig. 13 Multi-point type passive sensor probe system. (a) Schematic diagram of point-type passive sensor probe system; (b) Structure diagram of micro-cell; (c) Photo of micro-cell

以某天然气储气加压站场为测试地点,采用墙壁悬挂安装方式进行固定(图 14(a)所示)。为了保护探头防治撞击造成损害,在上述外观外面加装不锈钢保护套,该套内部具有防震弹片,透气性能良好。由于现场处于安全运行状态,不存在真实泄漏场景。因此,采用人为放气的方法进行检验,放气口位于无源探头下方 2.5 m 处(与管道位置相

同)。从测试结果来看在放气的过程中:在收到放气信号几秒钟内,浓度信号开始持续上升,当停止放气时,浓度信号很快地呈现下降趋势;然后再次打开放气阀门,曲线再次呈现上升趋势,如果时间足够长,系统测量结果将达到与实际放气浓度一致的结果。经过连续几次无规则放气,所采集到的浓度起伏信号与测试时间关系如图 14(b)所示。

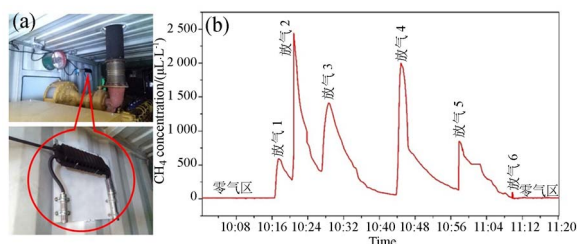


图 14 (a)现场安装图示;(b)放气过程中测量  $\text{CH}_4$  浓度曲线变化情况

Fig. 14 (a)Field installation;(b)Measurement curve of  $\text{CH}_4$  concentration

### 3.4 无组织排放开放式监测方式

在某些开放式空间中,如垃圾填埋场、无组织储气罐区、大气环境监测、机动车尾气遥测、气体泄漏安全监测等,上述点式测量及一体机测量已经不能满足及时、准确、全面地反映环境质量动态和污染面源动态变化的需求,必须采用大范围的动态测量方法以满足测量需求。开放光路测量的优点可以概括为:(1)结合角反射镜阵列,可以在大范围内获得污染气体浓度,而且对局部浓度波动产生的影响不敏感;(2)路径平均浓度的测量应用于污染水平区域预测的多样性计算机模型研究非常重要;(3)路径积分测量平均了风速或局部污染源影响造成的释放量,比如:点式检测方法可能会丢失漂移的烟羽,而长光程路径则有可能避免这种情况<sup>[30]</sup>; (4)开放式系统在测量过程中会包含大气流动的信息,还可以用于气体排放通量方面的监测<sup>[31]</sup>; (5)红外激光吸收光谱由于其高灵敏和高选择性以及对气溶胶影响的高免疫性,成为环境检测最有效的光谱区域。

TDLAS 测量开放式系统示意图如图 15 所示。激光器由高精度温度、电流控制板驱动。数字控制模块产生调制信号,对吸收线进行波长扫描。为了增加气体的检测光程,采用角反射镜装置将发射光束原路返回,经过接收端聚焦后,含有吸收的光信号送入锁相模块进行信号解调,最后将采集初步处理后的谐波信号通过串口 RS-232/485 发送至 PC 机进行数字滤波处理和光强提取消除光强起伏。图中的发射接收单元内部集成了激光扩束、收集系统、标准气体池和前置放大电路等主要单元。整个系统与管道式结构基本一样,但是对于环境痕量气体的探测必须注意外界条件

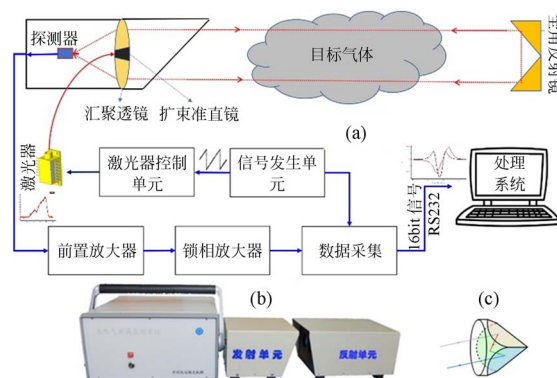


图 15 开放式无组织气体监测,(a)开放式无组织气体监测系统示意图;(b)系统照片;(c)全角反射镜示意图

Fig. 15 Open-path monitoring method. (a) Schematic diagram of open-path monitoring system; (b) System photo; (c) Retroreflector

对光强等的影响,如大气湍流、雾、雨等。

这里以天然气集输加压站场<sup>[32]</sup>为例,设计了  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  三种气体的监测形式。三台蝶形封装的 DFB 激光光源的中心输出波长分别为 1 653, 1 531 和 1 621 nm。系统数据解调方式采用直接吸收技术,该技术具有计算快速,不受光强波动影响等优点。并且,气体浓度是依据吸收谱线的波长位置、吸收强度及 HITRAN 数据库参数反演计算得来的,因此不需要频繁进行参考信号的标定,具有免标定的特点。外场环境温度为  $35\text{ }^\circ\text{C}$ ,空气相对湿度为 45%,风速为 1 m/s,测试距离为 100 m。在光束路径中任意位置释放  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$  混合标准浓度气体,泄漏位置位于光束侧下方约 2 m 处。本系统采用光开关切换测量,光开关的切换周期设置为 10 s,切换监测顺序为  $\text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4$ , 然后进行循环检测。

图 16 所示为交叉模拟泄漏过程中的结果时间序列数据。图中浓度数据上下波动较大,主要原因是该方法测量得到的浓度是光束视线方向上的路径平均值,在外场由于风速和气体扩散的不确定性使得光束路径上的浓度有较大波动。测量数据依据光开关切换时间进行判断,非光开关通路阶段的测量结果均为 0。因为气体泄漏并不是突发性事件,而是缓慢出现的,因此采取 10 s 轮回监测是完全可行的。同时,在控制部分设置有

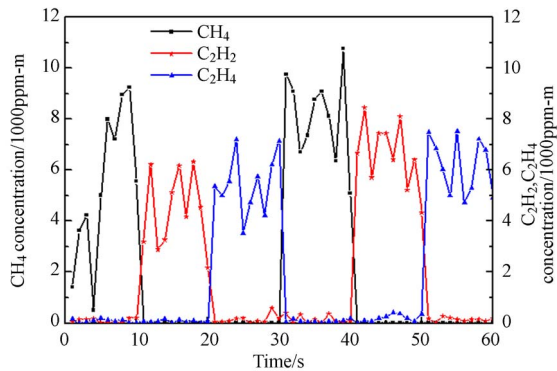


图 16 实验结果浓度变化

Fig. 16 Measurement results of  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}_4$  concentrations

各种气体报警限值,实验过程中无漏报、错报现象出现,报警正确率达到 100%,完全符合预警要求。按照天然气集输站场内输气管道、集气装置、房屋等特殊场地要求和分布情况,可以采用一套控制主机并联四对发射接收端与反射端,可以满足至少  $100\text{ m}\times 100\text{ m}$  的监测需求,极大地降低了经济、人员等成本,提高了站场安全生产预警能力。

#### 参考文献:

- [1] 许孙曲,徐小妹.催化法测定环境样品中的微量汞[J].环境检测管理与技术,1997,9(1):46-47.  
XU S Q, XU X M. The determination of mercury with a catalytic procedure [J]. *The Administration and Technique of Environmental Monitoring*, 1997, 9(1): 46-47. (in Chinese)
- [2] 于庆凯,朱玉亮.电化学法测定化学需氧量的研究及应用动态[J].环境科学与管理,2010,35(9):116-118.  
YU Q K, ZHU Y L. The research and application trends for determination of chemical oxygen demand by means of electrochemical process [J]. *Environmental Science and Management*, 2010, 35(9): 116-118. (in Chinese)
- [3] 史晓军.电化学气体传感器在烟气检测中的应用[J].中国仪器仪表,2009,6:90-92.  
SHI X J. The application of lectrochemical gas sensor in the flue gas monitoring [J]. *China Instrumentation*, 2009, 6: 90-92.
- [4] 王文萃,栾美生,于彤彦.红外甲烷气体检测仪的设计以及干扰分析[J].红外技术,2009,8:458-

## 4 结 论

本文以课题组的长期研究为基础,以实际在石化企业、燃煤电厂、煤矿自然发火、集气站场等地点的现场测量数据为支持,选取几种常见的标识气体为检测目标,阐述了工业管道抽取式系统监测  $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{O}_2$  六种不同浓度情况下的同时测量与分析,原位安装对射式实现了常规浓度  $\text{O}_2$  及  $10\ \mu\text{L/L}$  以下  $\text{CO}$  的高精度在线测量与分析。全量程激光监测一体机探头的响应时间为  $T_{90} = 15\text{ s}$ ,监测极限小于  $150\ \mu\text{L/L}$ ,同时多点式无源传感器探头形式实现了泄漏报警 0 误差的能力。在开放光路形式下以天然气集气站场测量  $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$  三种气体为例实现了报警准确率 100% 的目标。上述监测结果仅为课题组少部分测量示范应用场地的实验结果(但不局限于上述监测场地),充分证明了采用 TDLAS 技术应用到工业生产过程及安全预警中的标识性气体监测的可靠性、实用性和有效性,为提高企业效率,降低污染物排放,维护赖以生存的环境提供了可靠保障。

460.

- WANG W C, LUAN M S, YU T Y. Instrumentation for methane concentration detecting based on NDIR and the analysis of disturbances [J]. *Infrared Technology*, 2009, 8: 458-460. (in Chinese)
- [5] 司璧.选择正确的气体探测系统[J].中国仪器仪表,2005,11:30-35.  
SI B. How to choose the right gas detection system [J]. *China Instrumentation*, 2005, 11: 30-35. (in Chinese)
- [6] 任信荣,吴涓.利用激光诱导荧光技术测量大气氢氧自由基的研究进展[J].环境科学进展,1999,7(6):13-20.  
REN X R, WU J. The advances in measurement of atmospheric oh radical using laser induced fluorescence technique [J]. *Progress in Environmental Science*, 1999, 7(6):13-20. (in Chinese)
- [7] 张志荣,余嵘华,张帅,等.基于LabVIEW的氧气浓度实时在线检测系统软件设计[J].大气与环境光学学报,2008,3(6):454-460.  
ZHANG Z R, YU R H, ZHANG S, et al.. Software design based on labview for online monitoring oxygen concentration system [J]. *Journal of At-*

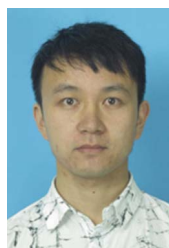
- ospheric and Environmental Optics*, 2008, 3(6): 454-460. (in Chinese)
- [8] ZHANG Z R, DONG F Z, WANG Y, *et al.*. On-line monitoring of industrial flue gases using tunable diode laser with a digital-control module[J]. *SPIE*, 2010, 7853: 785313.
- [9] 张志荣, 董凤忠, 吴边, 等. 基于 TDLAS 技术的工业环境中 HF 气体在线监测[J]. *光电子·激光*, 2011, 22(11): 1691-1694.
- ZHANG Z R, DONG F ZH, WU B, *et al.*. In-situ measurement of HF gas in industrial situation based on TDLAS technology [J]. *Journal of Optoelectronics Laser*, 2011, 22(11): 1691-1694. (in Chinese)
- [10] 夏滑, 吴边, 张志荣, 等. 近红外波段 CO 高灵敏检测的稳定性研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(21): 214208.
- XIA H, WU B, ZHANG ZH R, *et al.*. Stability study on high sensitive CO monitoring in near-infrared [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(21): 214208. (in Chinese)
- [11] XIA H, DONG F Z, WU B, *et al.*. Sensitive absorption measurements of hydrogen sulfide at 1.578  $\mu\text{m}$  using wavelength modulation spectroscopy[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(3): 034204.
- [12] ZHANG Z R, PANG T, YANG Y, *et al.*. Development of a tunable diode laser absorption sensor for online monitoring of industrial gas total emissions based on optical scintillation cross-correlation technique[J]. *Optics Express*, 2016, 24(10): A943-A955.
- [13] SUN P S, ZHANG Z R, LI Z, *et al.*. A study of two dimensional tomography reconstruction of temperature and gas concentration in a combustion field using TDLAS[J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(10): 990.
- [14] 夏滑, 董凤忠, 韩萃, 等. 中红外波段大气碳同位素激光吸收光谱研究[J]. *光谱学光谱分析*, 2017, 37(11): 3365-3369.
- XIA H, DONG F ZH, HAN L, *et al.*. The study of atmospheric carbon isotope with laser absorption spectroscopy at the mid-infrared wavelength [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(11): 3365-3369. (in Chinese)
- [15] 张志荣, 夏滑, 董凤忠, 等. 利用可调谐半导体激光吸收光谱法同时在线监测多组分气体浓度[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(11): 2771-2777.
- ZHANG Z R, XIA H, DONG F ZH, *et al.*. Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(11): 2771-2777. (in Chinese)
- [16] ZHANG Z R, XIA H, DONG F Z, *et al.*. Simultaneous detection of multiple gas concentrations with multi-frequency wavelength modulation spectroscopy [J]. *Europhysics Letters*, 2013, 104(4): 44002.
- [17] REUD J, LABRIE D. Second harmonic detection with tunable diode laser; Comparison of experiment and theory [J]. *Applied Physics B*, 1981, 26: 203-210.
- [18] TU G J, DONG F Z, *et al.*. Novel method for correcting light-intensity fluctuation in TDLAS system [J]. *Chinese Optics Letter*, 2012, 10(4): 042801.
- [19] SEYEDALI H S, ALIREZA K. Apodized 2f/1f wavelength modulation spectroscopy method for calibration-free trace detection of carbon monoxide in the near-infrared region: theory and experiment [J]. *Applied Physics B*, 2014, 116(3): 521-531.
- [20] ROTHMAN L, GORDON I, BABIKOV Y, *et al.*. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 2013, 130: 4-50.
- [21] PETER W. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, 54: 197-236.
- [22] 张志荣, 孙鹏帅, 夏滑, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱技术的调制参量影响及优化选择[J]. *光子学报*, 2015, 44(1): 114002.
- ZHANG ZH R, SUN P SH, XIA H, *et al.*. Modulation parameters influence and optimal selection of tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(1): 114002. (in Chinese)
- [23] 刘硕, 庞涛, 孙鹏帅, 等. 基于 TDLAS 技术的采空区多气体在线分析系统设计[J]. *大气与环境光学学报*.
- LIU S, PANG T, SUN P S, *et al.*. Design of multi-gases on-line analysis system in coal-mining area based on TDLAS technology[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*. (in Chinese)
- [24] 庞涛, 夏滑, 吴边, 等. TDLAS 氧气检测系统设计及背景噪声在线消除[J]. *光电子·激光*, 2015,

- 26(3): 575-580.
- PANG T, XIA H, WU B, *et al.*. Oxygen concentration detection system based on TDLAS and on-line elimination of background noise [J]. *Journal of Optoelectronics • Laser*, 2015, 26(3): 575-580. (in Chinese)
- [25] 煤矿安全规程[S]. 国家安全生产监督管理总局, 2016.
- Mine safety rules formulated [S]. State Administration of work safety, 2016. (in Chinese)
- [26] ZHENG C T, HUANG J Q, YE W L, *et al.*. Demonstration of a portable near-infrared CH<sub>4</sub> detection sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2013, 61: 306-312.
- [27] 范松涛. 基于 TDLAS 技术的全量程甲烷检测系统[D].北京:中国科学院大学, 2013.
- FAN S T. *Full-range Methane Detection System Based on TDLAS Technology* [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013. (in Chinese)
- [28] 庞涛, 王煜, 夏滑, 等. 基于 TDLAS 技术的全量程激光甲烷传感器[J]. *光子学报*, 2016, 45(9): 0912003.
- PANG T, WANG Y, XIA H, *et al.*. Full scale methane sensor based on TDLAS technology [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, 45(9): 0912003. (in Chinese)
- [29] 李哲, 张志荣, 孙鹏帅, 等. 利用 TDLAS 技术的多点甲烷气体全量程监测[J]. *红外与激光工程*, 2017, 46(9): 0917009.
- LI ZH, ZHANG ZH R, SUN P SH, *et al.*. Multi-point full range monitoring of methane based on TDLAS technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(9): 0917009. (in Chinese)
- [30] CHAN T L, NING Z, LEUNG C W, *et al.*. On-road remote sensing of petrol vehicle emissions measurement and emission factors estimation in Hong Kong [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38: 2055-2066.
- [31] NAOKI K, OSAMI W, RYUJI K. Measurement of water vapor fluctuation with a laser absorption spectrometry system having anti-scintillation performance[J]. *SPIE*, 2002, 4539: 116-124.
- [32] 孙鹏帅, 张志荣, 李俊, 等. 开放式天然气泄漏甲烷气体检测技术研究[J]. *光学与光电子技术*, 2016, 14(5): 62-67.
- SUN P SH, ZHANG ZH R, LI J, *et al.*. Research on natural gas leakage monitoring technology based on the open-path measurement technique of methane [J]. *Optics & Optoelectronic Technology*, 2016, 14(5): 62-67. (in Chinese)

作者简介:



张志荣(1981—),男,山东淄博人,博士,副研究员,2011年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事环境光学检测技术、激光吸收光谱技术等方面的研究。E-mail: zhangzr@aiofm.ac.cn



孙鹏帅(1979—),男,河南洛阳人,博士,2017年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事激光吸收光谱方面的研究。E-mail: pssun@aiofm.ac.cn