

文章编号 1004-924X(2013)11-2771-07

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

张志荣*, 夏 滑, 董凤忠, 庞 涛, 吴 边

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 安徽省光子器件与材料重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要: 由于线宽窄, 可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)一般情况下只能对一种气体进行检测。为了实现多气体同时或近同时在线检测, 本文以 1 578 nm-H₂S 和 1 747 nm-HCl 混合气体同时在线监测为例, 研究了 3 种检测方法: (1) 同频 10 kHz 正弦波和两路同频 30 Hz 不同步的分时锯齿信号法; (2) 同频 10 kHz 正弦和 30 Hz 锯齿信号的光开关检测法; (3) 多频(10 kHz 和 20 kHz 正弦信号)正弦调制法。实验结果表明: 分时锯齿信号法除幅值略有微小变化外, 在使用前后对测试结果影响很小; 光开关法在切换过程瞬间会略有不稳定, 但不影响后期的浓度反演; 多频正弦法的信噪比和抗干扰能力均有所提高, 进行 HCl 探测和 H₂S 探测时, 信噪比在激光器关闭和打开情况下分别提高了 0.95 倍和 3.17 倍。以上 3 种方法操作简单, 可以方便地实现多气体组分的同时在线监测, 提高了 TDLAS 仪器的竞争力。

关键词: 可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS); 多组分气体; 分时锯齿信号; 光开关; 多频正弦调制

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20132111.2771

Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy

ZHANG Zhi-rong*, XIA Hua, DONG Feng-zhong, PANG Tao, WU Bian

(Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials,

Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

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

Abstract: Generally, Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS) can detect only one kind of gas because of its narrow line-width. To detect the multi-component gas in real time simultaneously or near simultaneously, three kinds of detection methods were reported by taking 1 578 nm-H₂S, 1 747 nm-HCl and N₂ mixture for examples. The three methods are called timeshare-sawtooth method (10 kHz sin wave, 30 Hz asynchrony sawtooth wave), optical-switch method (same frequency 10 kHz sin wave, 30 Hz sawtooth wave) and multi-frequency modulation method (10 kHz and 20 kHz sin wave). The experimental results for the three methods show as follows: the method one gives fewer effects on measuring results apart from amplitude changes. The method 2 shows slightly unstable

收稿日期: 2013-07-19; 修订日期: 2013-08-20.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 11204320)

moments in the switching process, but it has no effect on concentration inversion in the later stage of the experiment. Moreover, in the method 3, the Signal-to-noise Ratio (SNR) and the anti-interference ability are improved, and the SNR has increased about 0.95 and 3.17 times for monitoring HCl and H₂S when lasers are on or off. The three methods mentioned above have advantages on less investment, simple adjusting, and easy operation, also they can monitor many kinds of gases with the changing modulation parameters or switch channels, simultaneously.

Key words: Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy (TDLAS); multi-component gas; time-share-sawtooth signal; optical-switch; multi-frequency sin-wave modulation

1 引 言

可调谐半导体激光吸收光谱技术 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 利用分布反馈激光器 (DFB) 的窄线宽和波长调谐等特性来实现气体分子“指纹区”吸收谱线的扫描和测量, 具有灵敏度高、检测快速、不受背景气体干扰、非接触测量等优点, 已广泛应用于环境检测^[1-2]、汽车尾气监测^[3]、工业气体检测^[4]、流场诊断^[5]、燃烧诊断^[6-7] 等众多领域, 并成为了极具潜力的激光光谱诊断技术之一。

在研究大气痕量成分的变化过程中或者是区分混合物中多种气体成分的相对浓度时, 希望能够同时测量多种气体的成分。然而 TDLAS 技术一般需要为每一种感兴趣的气体选用一套专门的系统进行检测, 因此该技术在多组分气体浓度同时在线监测方面略显逊色。近年来, 人们发现两种吸收谱线相近的气体, 如 CO、CO₂, 在 1 579 nm 附近存在吸收且不互相干扰, 因此可以通过温度控制和注入电流使一个 DFB 激光器同时扫描上述气体的吸收波长^[8], 最终实现同时在线监测。这样既降低了仪器的复杂性, 操作简单, 又提高了测量速度, 但是大多数气体并不具备像 CO、CO₂ 这样的临近谱线, 因此需要寻求其它方法。

为了提高 TDLAS 技术的竞争力和系统的多气体检测能力和时效性, 例如化工厂环境的 H₂S、HCl 的同时检测, 天然气管道泄露时 CH₄、H₂S 的同时检测, 温室气体 CH₄、CO₂ 的连续同时检测等, 本文采用分时锯齿信号方法, 光开关检测方法, 多频正弦调制方法实现了 H₂S 和 HCl 混合气体的同时在线监测。分时锯齿信号方法在使用

前后影响很小 (幅值变化 HCl: $V_{pp} = 0.992 \rightarrow 0.99$ V, H₂S: $V_{pp} = 0.69 \rightarrow 0.704$ V); 光开关方法切换过程中略有不稳定; 多频方法信噪比有所提高, HCl 探测和 H₂S 探测时信噪比在激光器关闭和打开情况下分别提高了 0.95 倍和 3.17 倍。实验结果表明, 这 3 种方法操作简单, 无需额外较大的设备仪器, 可以方便地实现多气体组分的同时在线监测, 在一定程度上提高了系统的监测能力。

2 基本原理

TDLAS 技术利用二极管激光器的波长调谐特性, 获得被选定的待测气体特征吸收线的吸收光谱, 从而对待测气体进行定性或定量分析。根据 Lambert-Beer 吸收定律^[9-10], 激光器发出强度为 I_0 , 频率为 ν 的单体激光, 通过长度为 L 的吸收介质后, 在接收端的强度为:

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp(-\sigma(\nu)cL), \quad (1)$$

其中: $\sigma(\nu)$ 是吸收截面, c 为吸收气体的分子数浓度。对于近红外分子吸收来说, 公式 (1) 可近似为:

$$I(\nu) \approx I_0(\nu)(1 - \sigma(\nu)cL), \quad (2)$$

即通过吸收气体之后光强变化与浓度和光程成线性关系。由于大气中痕量气体含量比较低, 吸收信号比较弱, 为了提高系统检测的灵敏度, 常常采用锁相放大器对吸收信号进行处理, 对所得到的二次谐波信号进行分析。同时为了消除光强影响, 常采用二次谐波和一次谐波的比值法^[11-12], 即有:

$$\tau = \frac{I_{2f}}{I_{1f}} \propto cL. \quad (3)$$

3 多组分监测实验与讨论

课题组设计的温度和电流控制电源板(电流参数为:输出在 0~500 mA 可调,电流-电压转换为 50 mA/V,稳定性 $< 100 \times 10^{-6}$,可数字调控;温控板参数为:控温在 10~70 °C,温控精度为 0.005 °C,可以数字调控)分别驱动两台 DFB 半导体激光器,控制其输出中心波长保持在:HCl 波长为-1 747 nm,功率为-9.8 mW;H₂S 波长为-1 578 nm,功率为 11.6 mW,波长稳定性维持在 pm 量级。由于标准气体配比原因,因此只在多次反射池中通入较高浓度的 HCl 和 H₂S 混合气体,获得二次谐波信号,用于验证 3 种方法的可行性,其不同浓度的监测情况将在以后的研究中予以具体说明。

3.1 分时锯齿信号方法

图 1 所示为分时扫描多组分检测系统原理图。两个激光电源驱动板受到两路分时锯齿信号的调制(同频 30 Hz 不同步的锯齿信号,锯齿信号和触发采集信号时序图如图 2 所示)和高频正弦波的调制(同频率 10 kHz 正弦波),从而实现激光器波长的分时扫描。利用其电流扫描特性与谐波检测技术,将波长调谐到各自检测气体的中心吸收线,调制后的两束激光利用光纤耦合器将光束合二为一,经过相同的多次反射池吸收光路后被同一探测器接收。光电信号送入同一台锁相放大器,得到一个扫描周期内两种气体的二次谐波信号,并由计算机采集处理,从而实现对多组分气体的同时在线高灵敏度检测。

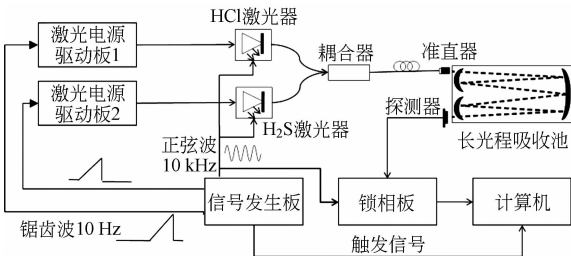


图 1 分时扫描锯齿信号检测示意图

Fig. 1 Block diagram of time-shared sawtooth measurement

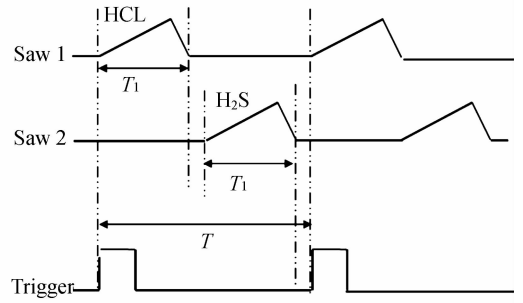


图 2 锯齿信号和触发信号时序图(T :系统采集周期; T_1 :HCl, H₂S 周期)

Fig. 2 Sequence chart of sawtooth and triangle signal (T : system sampling cycle; T_1 : HCl and H₂S cycle)

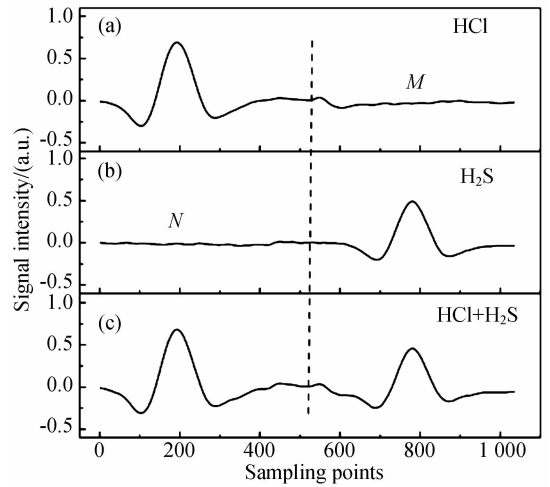


图 3 20 次平均后的分时谐波信号。(a)单独检测 HCl 谐波信号(b)单独检测 H₂S 谐波信号(c)同时检测 HCl+H₂S 谐波信号

Fig. 3 Time-shared harmonic signals with 20 times averaged. (a)only HCl signal (b)only H₂S signal (c)HCl and H₂S signals

由于两台激光器是在同一正弦频率上调制获取检测二次谐波信号的,那么实际检测到的信号相当于是两吸收信号的叠加。为了更好地说明信号的独立性,20 次平均后的实验结果如图 3 所示。由图 3 可以看出,在一台激光器扫描时,另一台激光器在与之对应的位置是偏离气体吸收中心波长的(如图中的 M, N 区域),几乎不会影响到多路以后谐波信号的基本特征;但是谐波幅值略有变化(HCl 信号由单开到双开, V_{pp} 由 0.992 到

0.99; H_2S 信号由单开到双开, V_{pp} 由 0.69 到 0.704), 因此在定标时要同时采集两路信号, 以避免误差。谐波信号的变化估计是合束后的两束激光同时探测从而引起探测器响应效率变化所致。此方法简单易用, 无需较大器件, 成本较低, 已经在多种情况下得到应用。

3.2 光开关多组分检测

光开关多路检测技术就是在不失快速检测的同时保证低损耗的光束传输, 分时地将激光光束切换到检测光路, 实现多组分的同时在线检测。该技术虽然能满足系统的测量要求, 但系统会受光开关切换速度、循环时间和切换过程中内部的干涉的影响。图 4 为基于光开关技术的分时多组分检测系统示意图。两台 DFB 激光器采用相同的 30 Hz 锯齿扫描和 10 kHz 正弦调制信号使中心波长分别调谐到被测气体的吸收线。调制光分别与光开关的两个输入端连接, 光开关在计算机控制下分时耦合入多次反射池吸收检测光路。光束经过同一路径后由光电探测器接收, 由于两台激光器的调制频率相同, 因此只需要一块锁相放大器板进行顺序解调, 降低了系统的成本和复杂程度。同时, 由于是分时检测, 所以任意时刻只有一束信号光照射探测器, 不会有噪声叠加和其它气体检测信号的干扰, 监测组分数量也不会受到任何限制, 可以方便地采用多路光开关形式实现较多组分气体浓度的在线监测。

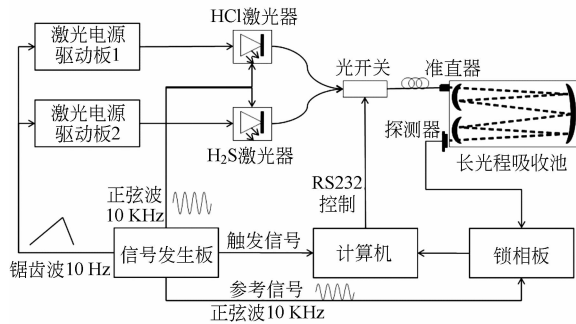


图 4 基于光开关分时多组分检测系统示意图

Fig. 4 Scheme of multiples gas monitoring with optical-switch

微机械式光开关因其纤小的体积、可靠的性能、简便的控制方式, 成为了动态配置分插复用器(OADM)、光路切换、系统检测与保护的理

想器件。本系统选择的是 1×4 微机械式光开关, 其切换程序通过串口命令控制, 方便了系统的集成。未加处理的原始检测信号如图 5 所示, 可以看到在光开关切换的瞬间, 波形是不规则的, 相对于稳定以后的波形而言存在很大的噪声干扰。该噪声可能是由光开关在切换过程中内部的光学元器件或者机械结构引起的。对比信噪比, 在 HCl 气体探测时, 打开光开关瞬间的信噪比为 $SNR=1.93$, 稳定后 $SNR=3.67$, 提高了约 0.90 倍; 在 H_2S 气体探测时, 打开光开关瞬间的信噪比为 $SNR=1.56$, 稳定后 $SNR=3.26$, 提高了约 1.09 倍。两种气体检测的信噪比平均提高了约 1.0 倍。然而此信号的变形只是瞬间出现, 在程序中可以将其舍弃, 因此不影响数据的采集和浓度数据的反演。

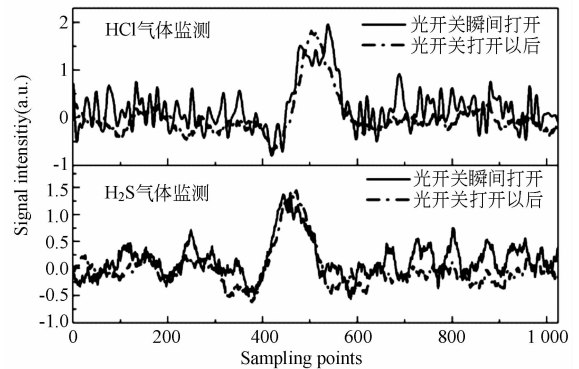


图 5 光开关打开瞬时信号和稳定后的谐波信号

Fig. 5 Transient signals of optical-switch opening and harmonic signals stabilizing

3.3 多频正弦调制方法

多频正弦调制方法是指多个激光器受到不同的调制频率调制, 利用锁相放大器窄带滤波特性, 以不同的解调频率对信号进行解调, 实现多组分气体的同时检测。多频正弦方法检测系统如图 6 所示。数字控制模块^[4]分别提供低频锯齿信号(10 Hz)和 10 kHz 高频正弦调制信号($10 \text{ kHz} \rightarrow H_2S$, $20 \text{ kHz} \rightarrow HCl$)对激光器波长进行调制。两束调制光经 2×1 光纤耦合器耦合为一束输出光, 经过相同路径的多次反射吸收池后, 由 InGaAs 探测器接收。接收到的 AC 信号分别送入对应的参考 10 kHz, 20 kHz 数字控制模块进行解调, 获得与之对应的二次谐波信号。

仅 HCl 激光器打开和 H₂S 与 HCl 激光器同时打开时的 HCl 谐波信号如图 7(a) 所示。采样信号的基线较单一 HCl 激光器打开时更接近于零电平, 同时信噪比也有所提高。由图中还可以看出, 在原始信号中存在信号的一点畸变和不平滑现象, 但是可以通过使用数字处理方法进行处理, 不影响系统检测。对开关 H₂S 激光器前后的 HCl 信号进行傅里叶 (FFT) 变换, 结果如图 7(b) 所示。正弦调制的高频分量 20 kHz 在激光器同时打开时消失, 这对于低浓度气体检测是一个优势。通过计算信噪比 (SNR) 可知, 激光器未同时打开时, SNR = 3.77; 同时测量时, SNR = 7.34, 即信噪比提高了约 0.95 倍。

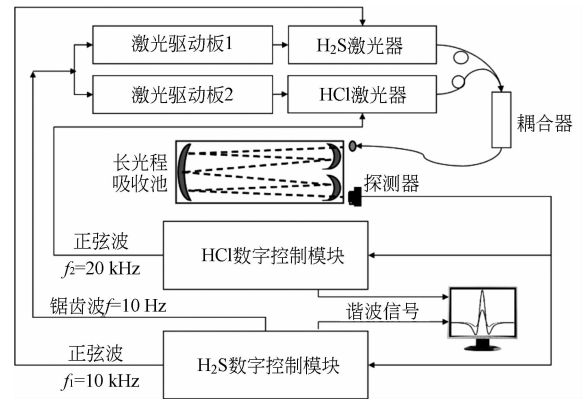
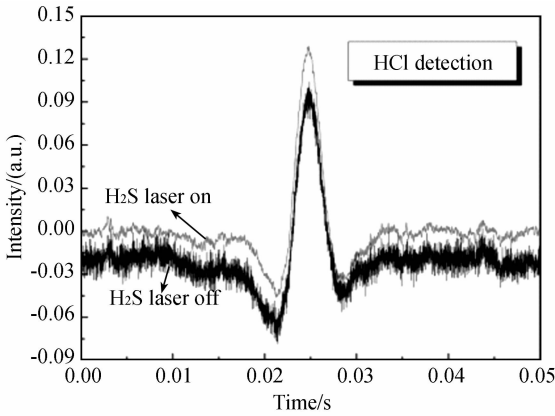
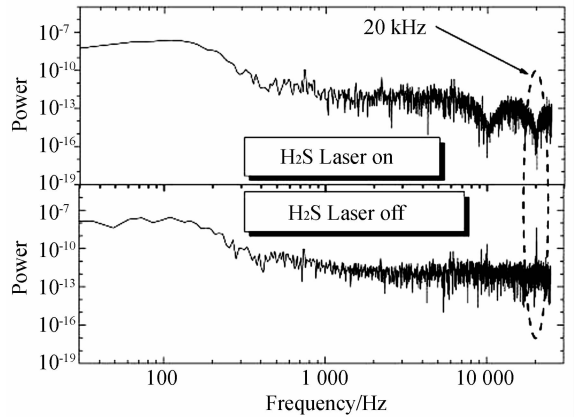


图 6 多频正弦方法气体检测示意图

Fig. 6 Scheme of gas monitoring with multi-frequency sine modulation method



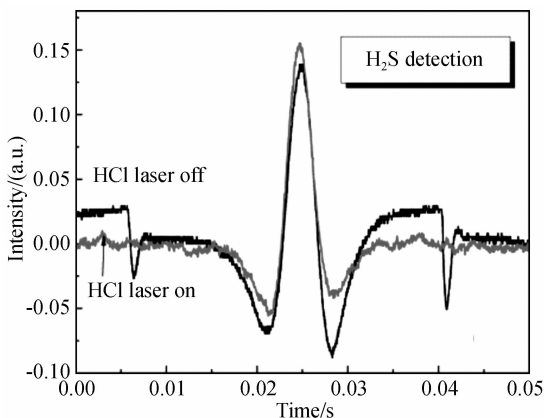
(a)二次谐波信号
(a)Second harmonic signals



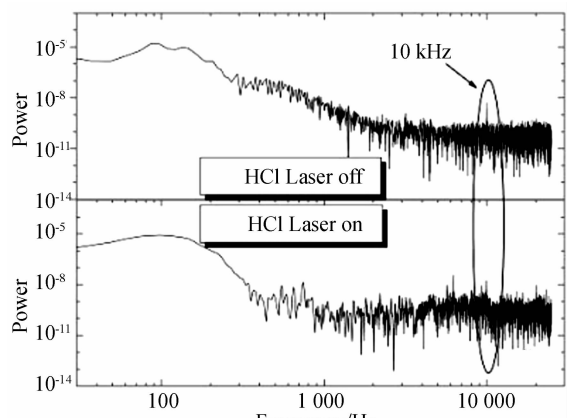
(b)频谱分析图
(b)Spectrogram

图 7 HCl 探测时 H₂S 激光器开关的不同情况

Fig. 7 Results with H₂S-laser on or off and HCl-laser keeps on



(a)二次谐波信号
(a)Second harmonic signals



(b)频谱分析图
(b)Spectrogram

图 8 H₂S 探测时 HCl 激光器开关的不同情况

Fig. 8 Results with HCl-laser on or off and H₂S-laser keeps on

同样地,仅 H₂S 激光器打开时的谐波信号和 H₂S 与 HCl 激光器同时打开时的 H₂S 谐波信号如图 8(a)所示。如前文所述,信号趋近于零电平附近,同时很明显可以看出信号的畸变得到了很大的改善。对开关 HCl 激光器前后的 H₂S 谐波信号进行傅里叶变换(FFT),如图 8(b)所示,正弦调制的高频分量 10 kHz 在双激光器同时打开时也基本上消失了。通过计算信噪比可知,激光器未同时打开时(以信号畸变处为噪声信号计算)SNR=2.47;同时测量时 SNR=10.31,即信噪比提高了约 3.17 倍。

4 结 论

本文以 1 578 nm-H₂S、1 747 nm-HCl 和氮气的混合气体为例,采用分时锯齿信号方法,光开关检测方法,多频正弦调制方法进行了多气体同时监测的实验研究。由结果可知,使用分时锯齿前后谐波幅值变化不大,光开关方法稳定后比切换瞬间信噪比

平均约提高了 2 倍;多频方法的信噪比在激光器关闭一个和同时打开情况下,对 HCl 探测和对 H₂S 探测时分别提高了 0.95 倍和 3.17 倍。实验结果表明,以上 3 种监测方法操作简单,无需增加额外的大型设备仪器,可以方便地实现多组分气体的同时在线监测,在一定程度上降低了 TDLAS 气体监测系统的成本,完全满足工业多组分气体在线监测的要求。但是比较 3 种系统的成本和操作难易度,前两种方法更加简便实用。

本文仅仅论述了两种气体的检测情况,当检测较多种类气体时,需要根据气体的数量进行方法改进:(1)根据气体的数量选择分时锯齿的数目;(2)根据气体数量选择光开关的通道数;(3)根据气体数量选择多频正弦的频率数等。具体情况需要根据实验进行分析。以上多组分检测对后半部分的结构有所简化,其最大的不足之处就是依然没有摆脱 DFB 激光器的窄线宽特性,因此需要根据气体数量选择等量的激光器和相应温度、电源控制板。因此,这也是以后研究中所必须要考虑和解决的一个重要问题。

参考文献:

- [1] 李亚萍,张广军,李庆波.空间双光路红外 CO₂ 气体传感器及其测量模型[J]. 光学精密工程, 2009, 17(1):14-19.
LI Y P, ZHANG G J, LI Q B. Infrared gas sensor based on space beams and its measurement model [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2009, 17(1):14-19. (in Chinese)
- [2] 潘卫东,张佳薇,戴景民,等.可调谐半导体激光吸收光谱技术检测痕量乙烯气体的系统研制[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(10): 2875-2878.
PAN W D, ZHANG J W, DAI J M, *et al.*. Tunable diode laser absorption spectroscopy system for trace ethylene detection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(10): 2875-2878. (in Chinese)
- [3] 董凤忠,刘文清,刘建国,等.机动车尾气的道边在线实时监测(上) [J]. 测试技术学报, 2005, 19(3): 237-244.
DONG F ZH, LIU W Q, LIU J G, *et al.*. On-line roadside vehicle emissions monitoring (part 1)[J]. *Journal of Test and Measurement Technology*, 2005, 19(3): 237-244. (in Chinese)

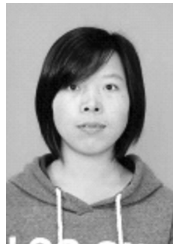
- [4] 张志荣,董凤忠,王煜,等.基于数字控制模块的工业有毒气体在线监测仪[J]. 光学学报, 2010, 31(s1): s100304.
ZHANG ZH R, DONG F ZH, WANG Y, *et al.*. On-line monitoring of industrial toxic gases with a digital-control module [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 31(s1): s100304. (in Chinese)
- [5] LI F, YU X L, CAI W W, *et al.*. Uncertainty in velocity measurement based on diode-laser absorption in nonuniform flows [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(20): 4788-4797.
- [6] SAPPEY A D, MASTERSON P, HUELSON E, *et al.*. Results of closed-loop coal-fired boiler operation using a TDLAS sensor and smart process control software [J]. *Combustion Science and Technology*, 2011, 183(11): 1282-1295.
- [7] XING C, JEFFRIES J B, HANSON R K. Real-time, in situ, continuous monitoring of CO in a pulverized-coal-fired power plant with a 2.3 μm laser absorption sensor [J]. *Applied Physics B*, 2013, 110(3): 359-365.
- [8] LOU X T, SOMESFALEAN G, CHEN B, *et al.*. Simultaneous detection of multiple-gas species by correlation spectroscopy using a multimode diode la-

- ser [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(11): 1749-1751.
- [9] 陈洪耀,张黎明. 基于特征吸收波长板的色散型高光谱传感器光谱定标技术[J]. *光学精密工程*, 2010, 18(12):2442-2646.
CHEN H Y, ZHANG L M. Spectral calibration for dispersive hyper spectral sensor based on doped-reflection standard panel[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010,18(12):2442-2646. (in Chinese)
- [10] COOPER D E, WARREN R E. Frequency modulation spectroscopy with lead-salt diode lasers: a comparison of single-tone and two-tone techniques [J]. *Appl. Opt.*, 1987, 26:3726-3732.
- [11] 陈宵,隋青美,苗飞,等. 高灵敏度腔增强吸收式乙炔气体检测系统[J]. *光学精密工程*, 2012, 20(1):9-16.
CHEN X, SUI Q M, MIAO F, *et al.*. High sensitivity acetylene detection system based on cavity enhanced absorption technique [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(1):9-16. (in Chinese)
- [12] 陈宵,隋青美,苗飞,等. 应用单一超窄线宽激光器的多气体检测系统设计[J]. *光学精密工程*, 2011, 19(7):1495-1502.
CHEN X, SUI Q M, MIAO F, *et al.*. Design of detecting system for multi-component gases based on single ultra-narrow line width laser[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011,19(7):1495-1502. (in Chinese)

作者简介:



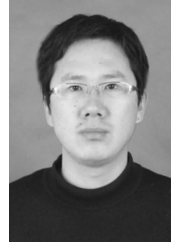
张志荣(1981—),男,山东淄博人,博士,助理研究员,2011年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事环境光学监测新技术,高灵敏激光光谱燃烧过程诊断等方面的研究工作。E-mail: zhangzr@aiofm.ac.cn



夏滑(1984—),女,河南安阳人,博士,助理研究员,2012年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事新型环境光学检测仪器,高灵敏激光光谱技术等方面的研究工作。E-mail: huaxia@aiofm.ac.cn



董凤忠(1965—),男,山东潍坊人,博士,研究员,博士生导师,“百人计划”入选者,1998年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光纤传感、高灵敏气体在线检测和光机电一体化新技术用于工业过程控制、环境监测和节能减排减灾等方面的研究。E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn



庞涛(1982—),男,安徽阜阳人,博士研究生,2011年于西北工业大学获得硕士学位,主要从事电子学设计,数字信号处理等方面的工作。E-mail: bumianren1982@aiofm.ac.cn



吴边(1976—),男,安徽蚌埠人,博士,副研究员,2006年于中国科学院安徽光学精密机械研究所获得博士学位,主要从事光学设计,精密机械加工,高灵敏激光光谱在线检测等方面的工作。E-mail: bianwu@aiofm.ac.cn