

利用可调谐半导体激光光谱技术 对含尘气体中 NH_3 的测量*

王 飞 黄群星† 李 宁 严建华 池 涌 岑可法

(浙江大学能源清洁利用国家重点实验室 杭州 310027)

(2006 年 8 月 1 日收到 2006 年 11 月 5 日收到修改稿)

利用可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)并结合波长调制,在近红外波段 1531.7 nm 处对常温常压下的 NH_3 进行浓度测量.在 10 m 的长程吸收池内得到了 25×10^{-6} 的浓度信号,并且在 25×10^{-6} — 400×10^{-6} 浓度范围内二次谐波信号与浓度具有良好的线性关系.讨论了粉尘颗粒对于二次谐波信号的干扰,并提出了利用激光强度线性拟合解决颗粒对气体测量干扰的方法.

关键词:可调谐半导体吸收光谱,波长调制, NH_3 浓度测量,颗粒影响

PACC: 0765G, 4225B, 4260F

1. 引 言

基于分子吸收光谱理论的 TDLAS 技术已经成为实现气体浓度测量的一种重要方法.通过扫描待测气体的单一特征吸收谱线,TDLAS 技术可以快速地得到待测气体浓度,并且具有高选择性、高灵敏度的特点.结合波长调制技术(WMS),可以有效的去除环境噪声的影响,提高信噪比,适合于现场的在线测量,并且已经在不同的应用领域有了相关的研究报告,如汽车尾气的实时监控^[1-3],空气环境中甲烷气体测量^[4]等等.目前,在近红外波段的测量研究引起了越来越多的关注,特别是在 1.5 μm 处的通信波段,其仪器设备价格相对较低,利用 TDLAS 技术来进行气体浓度测量的成本大大下降,使得其广泛应用成为了可能.

NH_3 大量用于化肥生产以及制冷行业中,也广泛用于选择性非催化还原技术(SNCR)来脱除烟气中的 NO_x .目前对于 NH_3 的测量大都采用电化学的方法,响应速度慢,而且不利于开发成实时在线的测量系统.因此,在近红外波段利用 TDLAS 来进行 NH_3 测量具有较大的优势.

2. 测量原理

激光经过气体介质吸收后,其强度变化遵循 Beer-Lambert 定律:

$$\frac{I_t}{I_0} = \exp(-PS(T)\phi XL), \quad (1)$$

I_t 为激光穿过被测气体后的强度; I_0 为激光的基准强度; $S(T)$ 为谱线的线强度,它表示该谱线的吸收强度; P 为气体的总压; L 为光程长度; X 为气体的体积浓度; ϕ 为线性函数.采用直接吸收测量的方法,通过扫描完整的吸收谱线,在已知压力、光程长度和谱线强度的情况下,根据测量得到的激光强度的衰减,可以直接反算出气体的浓度

$$X = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I_t}{I_0}\right) dv}{PS(T)L}. \quad (2)$$

但是在实际测量中 NH_3 浓度通常很低,得到的吸收信号十分微弱,很难与噪声信号区分,并且在直接测量中基线的位置很难精确确定,尤其是在低浓度测量时,基线位置造成的误差对浓度反算的结果影响很大,这使得直接吸收测量的方法很难应用于这样的低浓度测量中.WMS 已经广泛应用于微弱信

* 国家自然科学基金重点项目(批准号:60534030)和长江学者和创新团队发展计划(批准号:IRT0434)资助的课题.

† 通讯联系人. E-mail: hgx@zju.edu.cn

号检测中,通过给激光器加载一个正弦变化的高频电压信号,使得激光信号发生调制,产生的光信号经过气体介质吸收,解调制后得到的二次谐波(2f)信号,如图1所示.

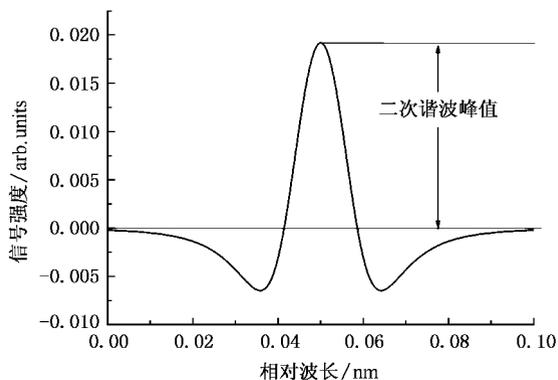


图1 锁相放大器中得到的二次谐波信号

其中,二次谐波峰值 P_{2f} 与浓度之间的关系为^[3]

$$XL \propto \frac{\Delta\nu \times P_{2f}}{I_0 \times S} \left\{ \frac{2}{m^2} \left[\frac{2 + m^2}{(1 + m^2)^{1/2}} - 2 \right] \right\}^{-1}. \quad (3)$$

可见,在其他参数不变的情况下,二次谐波峰值高度值与气体浓度成正比.这样,只要经过标定,就可以利用二次谐波的峰值来得到气体的浓度.

3. 谱线的选择

由于 TDLAS 测量只需要待测气体的一条特征谱线,因此谱线的选择很重要,必须要有较大的谱线强度以得到较低的浓度探测极限,又要尽量避免其他气体谱线的干扰.

根据 Webber 的研究发现,1531 nm 附近的 NH_3 吸收谱线适合用于空气质量监测^[7].在 1531.7 nm 处, NH_3 的两条吸收谱线强度分别为 $0.0624 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ 和 $0.0332 \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ ($1 \text{ atm} \approx 10^5 \text{ Pa}$),谱线强度较大,如图2所示,可以用来实现低浓度 NH_3 气体的测量.但是由于在常温常压下,谱线的展宽较大,使得这两条谱线无法区分,因此在实验中把这两条谱线当作一条谱线,其线强为两条谱线线强之和.根据 HITRAN 数据库^[5]可知,在这个范围附近 CO_2 和 H_2O 谱线强度相对较弱.其中 H_2O 在 1531 nm 附近的谱线强度均在 $10^{-6} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ 的数量级. CO_2 在这附近的两条谱线的强度分别为 $1.29 \times 10^{-5} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ 和 $1.82 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$ 是 NH_3 谱线强度的 1/4500 和 1/30000,对于 NH_3 测量的干扰较小.实验中为了模拟在空气

环境中 NH_3 的测量,采用了 NH_3 与 N_2 的混合.

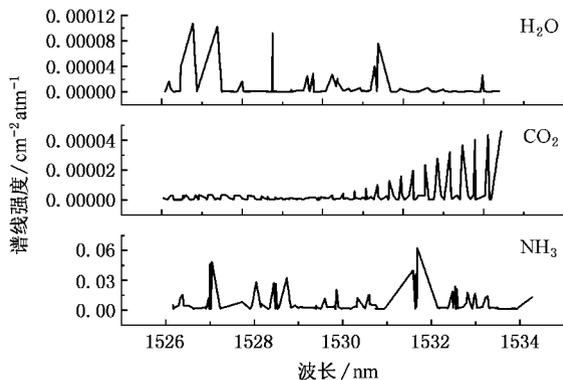


图2 1526—1534 nm 范围内 CO_2 , H_2O 和 NH_3 的谱线强度图^[6]

4. 实验装置

NH_3 浓度测量系统如图3所示.

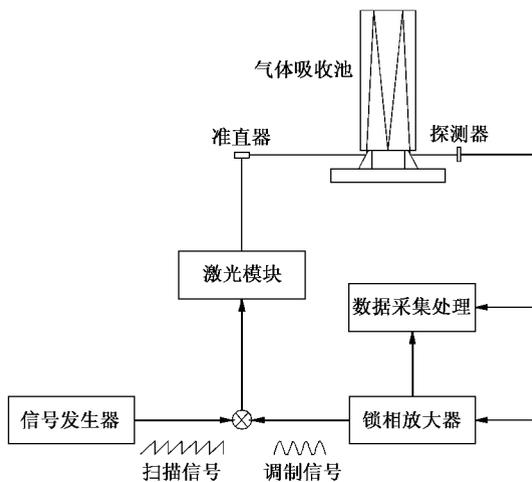


图3 NH_3 浓度测量实验原理

由信号发生器(Tektronix, AFG3102)产生低频率的扫描电压信号,与锁相放大器(Stanford, SR830)输出正弦电压调制信号相叠加,加载在激光器(Intune, Altowave3500)的调制输入端口,以实现激光波长的扫描和调制. Altowave3500 激光器可以在中心为 1531.7 nm 处连续扫描 0.2 nm 的范围,线宽为 15 MHz,且输出激光强度几乎不随调制电压的改变而变化.

激光器通过尾纤输出激光,通过准直器进行准直后,进入 White 型长程气体吸收池内多次反射,其光程总和为 10 m.在吸收池内经过气体吸收后的激光信号经 InGaAs 探测器探测后,通过功分器

(Minicircuits ZFRSC-2050)分为两路,一路输入至锁相放大器进行谐波检测,来得到二次谐波信号;另外一路直接进行数据采集和拟合,来监测测量过程中激光强度信号的变化。

在气路方面,通过使用两个质量流量控制器来控制 NH₃ 和 N₂ 两路气体的流量,通过改变不同的流量来实现混合气体浓度的改变。由于配制 NH₃ 的浓度很低,且考虑到 NH₃ 的吸附会造成浓度的偏差,所以为了保证浓度的稳定,每一个工况都用混合气来对吸收池进行长时间的吹扫,使得里面的气体浓度可以逐渐变化到我们要测量的浓度值并稳定下来。

5. 10 m 吸收池中进行的 NH₃ 浓度测量

在气体浓度较低时,背景信号对于二次谐波信号的影响是比较大的,因此我们通过从锁相放大器中得到的在不同气体浓度时的信号,去除掉无气体时的背景信号,从而作为各个不同浓度时气体的二次谐波信号,如图4所示。

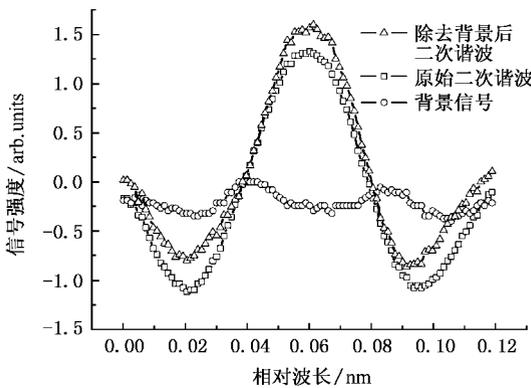


图4 背景信号、原始的二次谐波信号与去除背景信号后的二次谐波信号

通过改变 NH₃ 质量流量控制器的流量,对不同浓度的 NH₃ 和 N₂ 混合气进行了测量,得到二次谐波峰值信号与浓度之间的关系。

从图5中可以看出,在 NH₃ 浓度从 400×10^{-6} 降至 25×10^{-6} 的过程中,得到的 $2f$ 信号与气体浓度是成线性关系的,其线性拟合系数 $R = 0.994$,说明线性相关性比较好。这样,通过测量得到的 $2f$ 信号与标定好的曲线来进行比较,便可以得到相应的气体浓度。

为了保证在整个过程中光路的稳定,没有发生由于震动或者其他因素所造成光路的改变而导致背景信号的变化,我们用较高浓度 NH₃ 的 $2f$ 信号来作

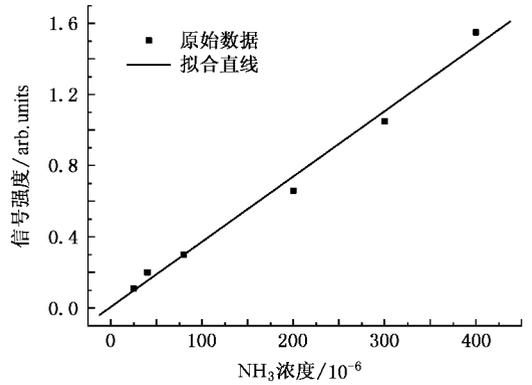


图5 NH₃ 浓度与二次谐波信号的关系

为参考信号,得到与不同气体浓度二次谐波信号之间的线性关系。如果由于光路改变而导致背景信号发生变化,则参考信号与被测气体二次谐波信号之间的线性关系较差。图6和图7分别为 400×10^{-6} 的谐波信号与参考信号的对比图和它们之间的线性关系。通过线性最小二乘法拟合得到的关系式为 $Y = 0.15557 + 0.19386X$,其线性拟合系数 $R = 0.992$ 。

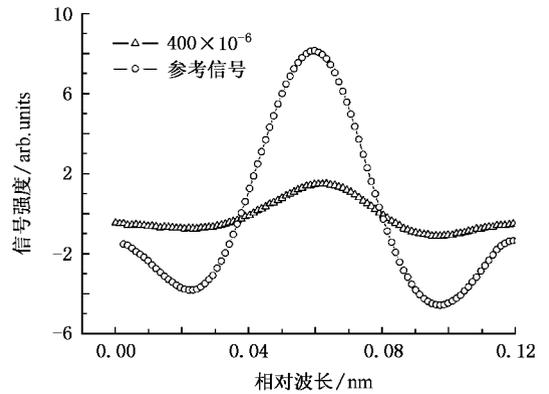


图6 参考信号和 400×10^{-6} 浓度 NH₃ 的二次谐波信号

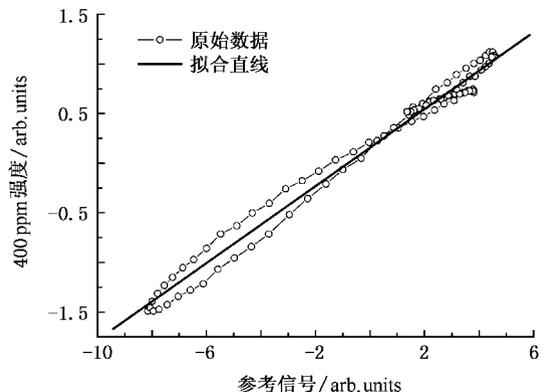


图7 参考信号与 400×10^{-6} 浓度二次谐波信号的关系

不同浓度时的二次谐波信号与参考信号之间,通过最小二乘法得到的线性拟合系数如表 1 所示.

表 1 参考信号与不同浓度 NH_3 之间的线性拟合系数

浓度/ 10^{-6}	400	300	200	80	40	25
拟合系数	0.992	0.982	0.973	0.927	0.894	0.833

在 25×10^{-6} 时拟合系数为 0.833,线性相关性还是比较好的,说明测量结果是可靠的.由于受到配气的限制,没有进行更低浓度的测量实验.

6. 颗粒对于浓度测量的影响

在实际的测量环境中不仅有待测气体,还可能存在一定的颗粒粉尘,并且由于激光器的长时间工作,以及光纤抖动等等,都会导致激光强度 I_0 发生变化.如果单纯以锁相放大器中得到的二次谐波信号来推导气体浓度,那么这些干扰必将直接影响到最后的浓度值.我们在 1 m 长的气体吸收池内进行了颗粒对于浓度测量影响的实验.通过采用浓度为 0.25% 的 NH_3 混合气,携带一定量的飞灰(粒径 $20 \mu\text{m}$ 左右),一同进入吸收池内.由于吸收池的截面积较大,飞灰进入吸收池后,受到重力影响慢慢开始沉降.在沉降过程中,从锁相放大器中得到的二次谐波信号的变化情况如图 8 所示.

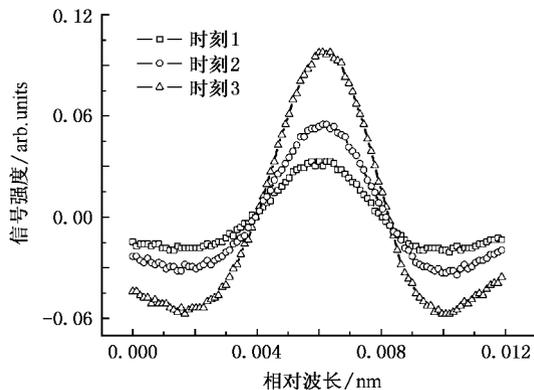


图 8 飞灰沉降过程中原始二次谐波的变化

在飞灰沉降过程中,其二次谐波信号变化是明显的.从时刻 1 到时刻 3,随着飞灰的不断沉降,对激光强度 I_0 的影响不断减小,使得原始的二次谐波信号逐渐增大,其峰值从 0.032 增加至 0.099,如图 8 所示.但是由于颗粒对于激光强度的影响是没有选择性的,在整个扫描范围内的衰减是一样的.因此,根据 (3) 式,只要去除掉 I_0 ,就可以使得浓度测量不

受颗粒粉尘的影响,同理也可以去除掉由于激光器长时间工作引起激光强度的变化,或光纤振动所带来的影响.

为了可以去除颗粒的影响,实验中,探测器出来的信号通过功分器分为相同的两路.一路输入锁相放大器中来得到二次谐波信号;另外一路则直接通过数据采集系统采集,来监测激光强度的变化.由于气体吸收信号较小,并且实验中采用的激光器输出激光强度不随着调制电压变化而发生明显变化(变化幅度 $< 6\%$),因此,在实验中采用线性拟合来得到 I_0 ,见图 9.

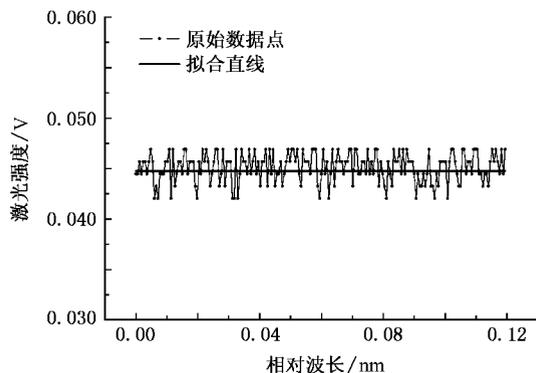


图 9 线性拟合激光强度信号 I_0

表 2 飞灰沉降过程中不同时刻的激光强度信号 I_0

时刻	1	2	3
激光强度/V	0.015835	0.025073	0.045284

飞灰沉降过程中,不同时刻激光强度 I_0 的线性拟合值如表 2 所示.利用采集的二次谐波信号和拟合的激光强度信号,得到去除 I_0 的校准后二次谐波信号.

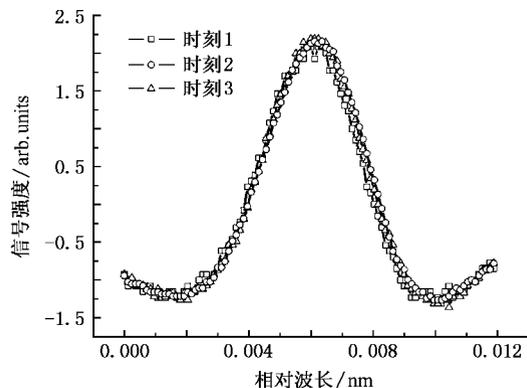


图 10 飞灰沉降过程中校准后二次谐波的变化

在图 10 中,在飞灰沉降过程中,校准后的二次谐波信号没有发生明显变化,峰值变化在 5% 之内,属于实验误差范围内。

可见,通过同步采集 I_0 信号并从锁相放大器中的二次谐波信号中去除掉 I_0 的方法可以有效的去除颗粒给浓度测量带来的影响。但是,如果探测器所在的测量环境中有较强的背景干扰,则从探测器得到的信号将不再完全反映激光强度的变化,故采用直接拟合的方法将会有很大的误差,这时需要采用滤波后的信号或者其他方式进行信号处理,从而得到激光强度信号 I_0 ,以去除颗粒等引起的激光强度

变化所带来的影响。

7. 结 论

利用 TDLAS 技术并结合波长调制方法对气体浓度的测量,具有高的选择性和快的相应速度。在 10 m 长的吸收池中,可以得到 25 ppm 的 NH_3 浓度。采用同步线性拟合激光强度的方法,可以有效的避免环境中颗粒以及激光强度波动给测量带来的影响。相对于需要采样和预处理的测量方法,TDLAS 技术更适应于现场的在线测量。

[1] Dong F Z , Liu W Q , Liu J G , Tu X H , Zhang Y J , Qi F , Xie P H , Lu Y H , Wang S M , Wang Y P , Wei Q N 2005 *Journal of Test and Measurement Technology* **19** 119 (in Chinese) [董凤忠、刘文清、刘建国、涂兴华、张玉钧、齐峰、谢品华、陆亦怀、汪世美、王亚萍、魏庆农 2005 测试技术学报 **19** 119]

[2] Dong F Z , Liu W Q , Liu J G , Tu X H , Zhang Y J , Qi F , Xie P H , Lu Y H , Wang S M , Wang Y P , Wei Q N 2005 *Journal of Test and Measurement Technology* **19** 237 (in Chinese) [董凤忠、刘文清、刘建国、涂兴华、张玉钧、齐峰、谢品华、陆亦怀、汪世美、王亚萍、魏庆农 2005 测试技术学报 **19** 237]

[3] Wang J , Maiorov M , Jeffries J B , Garbuzov D Z , Connolly J C , Hanson R K 2000 *Measurement Science & Technology* **11** 1576

[4] Kan R F , Liu W Q , Zhang Y J , Liu J G , Dong F Z , Gao S H , Wang M , Chen J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1927 (in Chinese) [阚瑞峰、刘文倚、张玉钧、刘建国、董凤忠、高山虎、王敏、陈军 2005 物理学报 **54** 1927]

[5] Rothman L S , Rinsland C P , Goldman A , Massie S T , Edwards D P , Flaud J M , Perrin A , Camy-Peyret C , Dana V , Mandin J Y , Schroeder J , Mccann A , Gamache R R , Wattson R B , Yoshino K , Chance K V , Jucks K W , Brown L R , Nemtchinov V , Pvaranasi P 1996 *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer* **60** 665

[6] Lundsberg-Nielsen L , Hegelund F , Nicolaisen F M 1993 *Journal of Molecular Spectroscopy* **162** 230

[7] Webber M E , Baer D S , Hanson R K 2001 *Applied Optics* **40** 2031

The tunable diode laser absorption spectroscopy for measurement of NH_3 with particles^{*}

Wang Fei Huang Qun-Xing[†] Li Ning Yan Jian-Hua Chi Yong Cen Ke-Fa

(*State Key Laboratory of Clean Energy Utilization, Zhejiang University, Hangzhou 310027, China*)

(Received 1 August 2006; revised manuscript received 5 November 2006)

Abstract

Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) with wavelength modulation is used to measure the NH_3 concentration at normal temperature and pressure near 1531.7 nm in near-infrared region. The concentration of 25 ppm can be obtained by 10 m long-path cell, and concentration from 25 ppm to 400 ppm has good linear relationship with 2f signal. The effect of particles on 2f signal is discussed in this paper, and a solution of the problem using laser intensity linear fit to make the concentration measurement immune to particle disturbance is suggested.

Keywords : TDLAS, wavelength modulation, NH_3 concentration measurement, particle effect

PACC : 0765G, 4225B, 4260F

^{*} Project supported by the State Key Program of National Natural Science of China (Grant No. 60534030), Program for Changjiang Scholars and Innovative Research Team in University (Grant No. IRT0434).

[†] Corresponding author. E-mail: hgx@zju.edu.cn