

## 近红外波段 CO 高灵敏检测的稳定性研究\*

夏滑 吴边 张志荣 庞涛 董凤忠<sup>†</sup> 王煜

(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, 合肥 230031)

(2013年7月3日收到; 2013年7月15日收到修改稿)

本文采用中心波长 1566.64 nm 的 DFB 激光器, 结合光程长度为 56.7 m 的多次反射池, 对不同浓度的 CO 气体进行了长时间测量, 分析了系统的稳定性和线性度. 通过计算 Allan 方差, 预测了在积分时间为 30 s 时, 系统检测极限为 0.25 ppmv, 基本上实现了在近红外波段 CO 的高灵敏检测.

**关键词:** 可调谐半导体激光吸收光谱, 多次反射池, CO 检测, Allan 方差

**PACS:** 42.62.Fi, 42.55.Px, 42.79.-e, 42.87.-d

**DOI:** 10.7498/aps.62.214208

## 1 引言

CO 是一种有毒、可燃、可爆炸性气体, 给人们的生活生产带来诸多隐患. 在煤炭自燃的研究中发现<sup>[1]</sup>, 煤层发火过程中, 将产生一系列反应煤炭氧化和燃烧程度的指标气体, 利用指标气体产生量及变化率之间的关系, 可以对煤层火灾的早期进行预报. 由于 CO 生成量与煤层温度关系密切, 浓度变化较为明显, 目前国内外普遍采用 CO 作为煤层火灾预警的主要指标气体. 另外矿井下的安全生产一直以来都备受关注, 为避免事故的发生, 瓦斯监测成为一种必要手段. 瓦斯主要成分甲烷、二氧化碳等气体监测装置已日趋完善, 并已得到广泛应用. 随着安全意识的提高, 人们对瓦斯监测的精度要求越来越高, 监测成分要求越来越全面, CO 监测逐渐成为必须.

众所周知, CO 气体分子吸收基频带处于中红外波段, 其吸收强度比近红外的泛频带高两个量级, 随着中红外激光器的发展, 一些研究人员采用量子级联激光器实现了 CO 气体的高灵敏检测<sup>[2]</sup>, 监测极限可以到 ppb 量级. 但对于需要长距离光纤传输的探测信号, 由于目前通信光纤窗口主要集中在 850 nm, 1310 nm 及 1550 nm 的近红外波段, 中红外

激光光源的使用受到限制. 近红外波段是 CO 气体分子吸收的泛频带, 吸收线强较弱, 低浓度检测时信噪比较差, 对测量系统的稳定性要求较高. 目前有关近红外波段针对 CO 高灵敏检测的稳定性研究未见报道, 与测量技术相关的报道有 DFB 激光器稳定性能<sup>[3]</sup>, 信号处理在 CO<sub>2</sub>, NO<sub>2</sub> 等气体测量中的应用<sup>[4]</sup>等. 所以研究测量系统整体的稳定性, 在通信窗口实现 CO 的高灵敏检测具有重要的现实意义.

TDLAS 技术是一种具有高灵敏度、高选择性、快速检测特点的气体检测技术, 利用半导体激光器可调谐、窄线宽的特性, 通过检测气体的单根振-转吸收线实现气体浓度的快速检测, 避免了其他气体对测量结果的干扰<sup>[5]</sup>. 与长光程技术的结合, TDLAS 系统的检测性能得到明显的提高, 有助于痕量气体在近红外的弱吸收线处实现精确灵敏测量<sup>[6]</sup>. 文中介绍了一种检测 CO 的 TDLAS 系统, 利用中心波长为 1566.64 nm 的 DFB 激光器, 结合 56.7 m 的长光程多次反射池, 通过平衡检测光路, 对不同浓度的 CO 气体进行多次重复测量, 分析了系统的线性度和重复性, 并对某一确定浓度 CO 进行长时间测量, 确定系统的稳定性, 通过 Allan 方差, 分析系统的最小检测限及响应灵敏度.

\* 国家青年自然科学基金(批准号: 11204320)资助的课题.

<sup>†</sup> 通讯作者. E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

## 2 TDLAS 检测系统设计

实验系统结构如图 1 所示. 系统采用平衡光路检测方法, 其中  $2 \times 1$  合束器将 532 nm 准直光与 1566.64 nm 测量光束耦合到  $1 \times 3$  分束器中, 之后一路光束通过充满 CO 样气的多次反射池, 作为测量光路, 标记为 S; 第二路光束通过充满 100% CO 高浓度参考池, 用于吸收波长位置的确定和控制, 标记为 H; 第三路光束为通过自由空间的参考光路, 用来监测激光器背景的变化, 标记为 R. 同时三路探测信号由切换电路进行时序控制. 用 100 Hz 的锯齿波扫描波长, 10 kHz 的正弦波调制波长, 三路调制信号经过切换电路进入锁相放大器, 解调出各光路的二次谐波分量, 由数据采集卡输入计算机储存处理.

### 2.1 测量原理

TDLAS 是基于 Beer-Lambert 定律的分子吸收光谱技术, 基于可调谐二极管激光光源的单色性好、频率可调、窄线宽等特点, 利用待测气体分子的一条孤立吸收谱线进行吸收光谱测量<sup>[7]</sup>. TDLAS 根据调制方式不同, 分为直接吸收光谱、波长调制光谱 (WMS) 和频率调制光谱 (FMS). 其中直接吸收光谱因其系统简单、易于实现、成本较低等优点被广泛应用于多种气体检测场合, 但其精度往往受到系统存在的大量低频噪声, 特别是激光器  $1/f$  噪声的影响, 限制了最小检测吸光度的测量. 为了消除直接吸收光谱中由激光器、探测器和电路等引起的低频噪声, 提高检测灵敏度, 发展了调制光

谱技术. 一种是用调制频率小于吸收线宽的波长调制技术, 另外一种则是频率调制光谱, 两者本质上都是对二极管激光器的波长进行调制, 不同的是 FMS 的调制频率要大于或等于气体的吸收线宽. FMS 技术由于其调制频率很高 (GHz), 原则上可以限制散粒噪声, 提高检测灵敏度, 因而 FMS 技术具有比 WMS 技术提供更低检测限的潜力. 然而, 调制频率越高, 对仪器的性能要求就越多, 增加了系统的复杂性. 另外在高频调制下, 光谱调制深度会受到很大限制. 所以尽管 FMS 技术本质上具有更高的检测能力, 但在目前 WMS 技术依然被更多的采用, 特别是在需要较高调制幅度的大气压下的气体检测.

强度为  $I_0$ , 频率为  $\omega$  的单色激光, 通过长度为  $L$  的均匀吸收介质后, 强度为  $I$ , 遵循 Beer-Lambert 定律:

$$I(\omega) = I_0(\omega) \exp(-\sigma(\omega)NL), \quad (1)$$

其中  $\sigma(\omega)$  是气体分子中心吸收截面,  $N$  为气体的摩尔浓度.

当在激光上加载振幅为  $a$ , 频率为  $f_m$  的正弦调制波后, 激光频率变为

$$\omega(t) = \bar{\omega}(t) + a \cos(2\pi f_m t), \quad (2)$$

其中  $\bar{\omega}$  是激光的中心频率. 将 (2) 式代入 (1) 式后做傅里叶级数展开得到

$$I(\bar{\omega}, t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\bar{\omega}, a) \cos(n2\pi f_m t), \quad (3)$$

$$H_n(\bar{\omega}, a) = \frac{2}{\pi} \int_0^{\pi} I_0(\bar{\omega} + a \cos \theta) \exp[-\sigma(\bar{\omega} + a \cos \theta)NL] \cos(n\theta) d\theta, \quad (4)$$

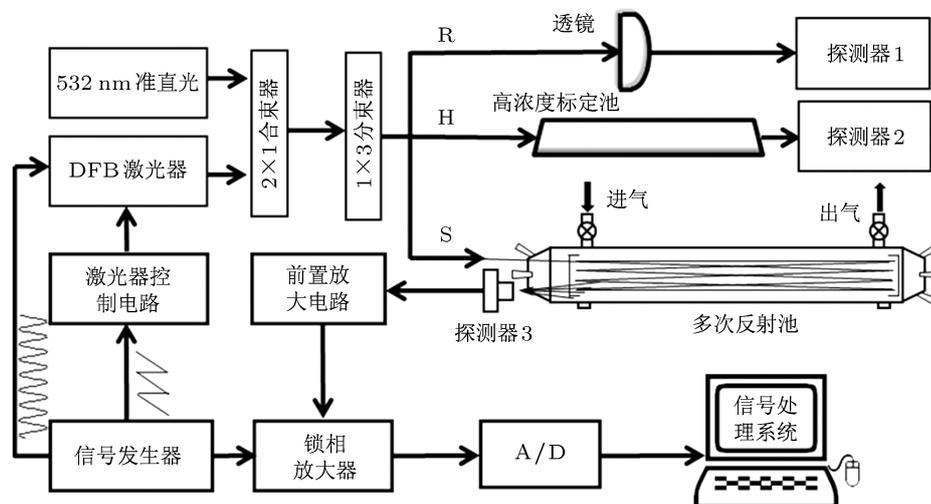


图 1 TDLAS 实验系统示意图

其中  $\theta = 2\pi f_{mt}$ . 在测量痕量气体时,  $N$  为一极小值, 此时  $\sigma(\varpi + a\cos\theta)NL \ll 1$ , 则 (4) 式近似为

$$H_n(\varpi) = \frac{2I_0NL}{\pi}. \quad (5)$$

显然在原始光强和光程确定的情况下,  $n$  次谐波的分量正比于气体的浓度. 通常采用二次谐波反演气体的浓度, 通过测量谱线与标定气体的谱线进行比较, 可以方便地得到待检测气体的浓度值  $N_x$ , 即

$$N_x = \frac{N_0}{H_{20}} H_{2x}, \quad (6)$$

其中  $N_0$  代表标定气体的浓度,  $H_{20}$  为测得的标定气体的二次谐波信号分量,  $H_{2x}$  是测得的待测气体的二次谐波分量.

## 2.2 光学系统设计

光学系统的稳定性能对实验结果有着关键影响. 实验所用 TDLAS 系统的光学组成部分包括 1566.64 nmDFB 激光光源、多个透镜调整元件、长光程多次反射池、分束器等主要部分. 其中 DFB 激光器的驱动系统包括电流控制和温度控制, 通过调节温控电路的数字电位计, 一定程度上可以控制激光器的中心波长, 在外界温度变化较大的情况下, 可以有效地锁定吸收波长的位置, 减小温漂效应.

多次反射池有效地提高了系统的检测能力. 在传统多次反射池的基础上, 我们研制出一种新型多次反射池<sup>[8]</sup>, 其结构简单, 性能稳定, 有效地利用了镜面面积, 解决了小容积和长光程之间的矛盾, 一般可以在 1L 的容积内实现 50 m 以上的光程长度. 同时其光程可调, 光斑排列均匀有序, 便于光程计算, 且形成非常窄的自由光谱区, 池子内可能产生的干涉条纹分布在高频区域, 通过数字平均可以简洁有效地去除其对二次谐波信号的影响.

系统所用多次反射池的基长为 24.6 cm, 镜面直径为 60 mm, 根据 TDLAS 系统对 CO 气体测量的需要, 镜面镀有对波长 532 nm 和 1567 nm 有高反射率 (一般为 0.999) 的介质膜, 其中 532 nm 为光路调节过程中准直光波长. 由于设计多次反射池的反射次数较多, 可达二三百次, 因此对镀膜均匀度和反射率有较高的要求. 另外在机械装配过程中, 镜片的固定方式很重要, 既要保证镜片安装的牢固性, 又要较大的作用外力对镜面面型的影响, 固定

支架一般采取机械形变很小的殷钢材料, 图 2 为多次反射池实物图.

光路调解过程中利用透镜有效改善了出射光斑质量, 补偿相差, 提高了光路的稳定性. 图 3 显示了多次反射池两端镜面的光斑分布, 此时的光程长度为 56.7 m.

利用图 1 所示的 TDLAS 系统, 在室温状态下, 对多次反射池的稳定性能进行了长时间的测试, 如图 4 所示, 其中 S 代表经过多次反射池的光强, R, H 分别为经过自由空间的参考光路光强和高浓度参考池的光强. 近 16 h 的测试结果表明多次反射池的稳定性能很好, 光强起伏小于 1%, 其中也包含了激光器本身的光强波动, 由 R, H 光路的光强变化可见一斑. 表 1 分析了三路光强的变化情况.



图 2 多次反射池的整体结构图

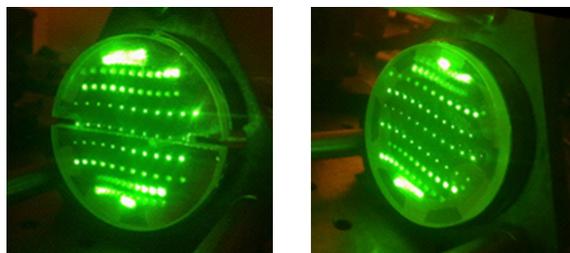


图 3 多次反射池两端镜面的光斑分布

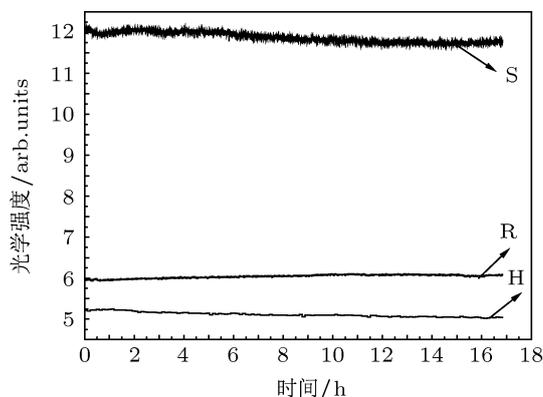


图 4 多次反射池稳定性测试结果

## 2.3 系统软件设计

TDLAS 软件系统主要完成对激光器波长扫描同步的数据采集控制, 对采集到的信号处理后进行

浓度反演. 包括波长锁定、光强修正、最小二乘拟合、卡尔曼滤波等功能模块, 系统流程如图 5 所示. 由于最小二乘拟合受吸收波长位置的影响, 不能够自行判断出中心波长位置, 即二次谐波信号的峰值位置, 如图 6 所示, 待拟合二次谐波的峰值位置出现明显偏移, 最小二乘拟合后的信号峰值位置只与标准信号的峰值位置一致, 拟合系数将出现明显偏差, 必须将标准信号与待测信号的二次谐波的峰值位置对齐后, 才能得到准确的拟合系数, 因此锁定中心波长位置, 将标准信号的中心位置移位后再做拟合<sup>[9]</sup>. 为了去除突变信号, 对反演后的浓度进行卡尔曼滤波处理, 最后输出浓度值.

表 1 TDLAS 光路系统的稳定性分析

光路光强	平均值	标准均方差	波动/%
经过多次反射池 (S)	11.874	0.12046	1
经过透镜 (R)	6.04	0.04222	0.7
经过高浓度标定池 (H)	5.111	0.0573	1.1

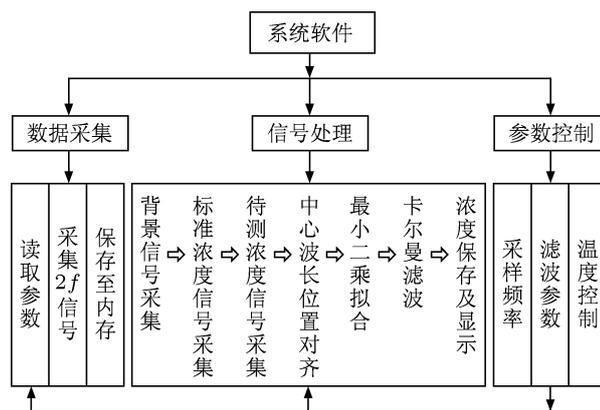


图 5 TDLAS 软件结构图

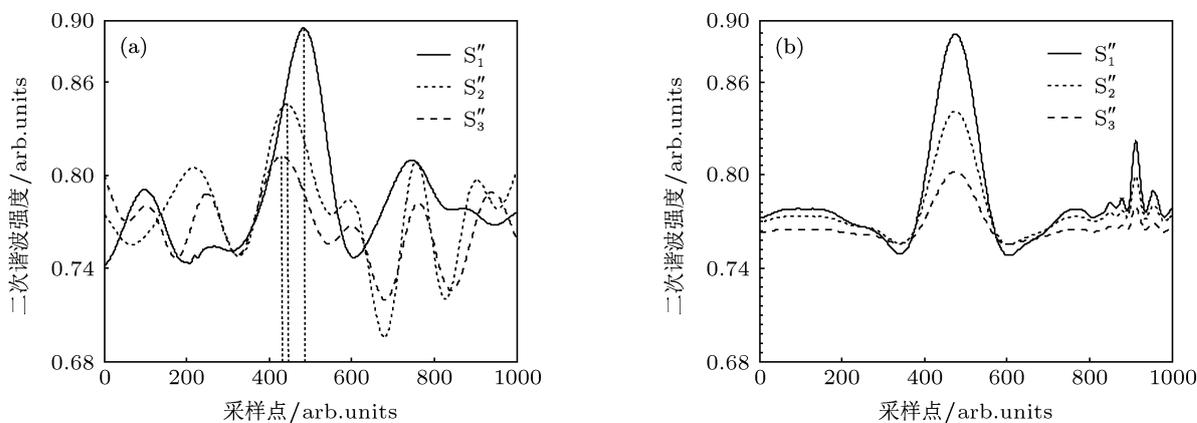


图 6 (a) 原始二次谐波信号; (b) 最小二乘拟合后的信号

### 3 系统性能测试

在实验室条件下, 用以上结构的 TDLAS 系统, 分别对 10 ppmv 和 200 ppmv 的 CO 标准气体进行测量, 分析系统的稳定性、检测限. CO 气体采用国家计量部门检验合格的标准浓度气体, 连续测量了多个不同浓度的 CO 标气, 测试了系统的线性度.

图 7、图 8 分别为标准浓度为 10 ppmv 和 200 ppmv CO 的测量结果, 经过 14 h 的测量, 由表 2 可知其平均浓度分别为 10.57 ppmv 和

200.36 ppmv, 标准均方差为 0.5 ppmv 和 2.1 ppmv. 标准均方差的定义为

$$\text{标准均方差} = \sqrt{\frac{\sum(\text{测量值} - \text{平均值})^2}{\text{测量次数} - 1}}$$

$$\text{平均值} = \frac{\sum \text{测量值}}{\text{测量次数}} \quad (7)$$

标准均方差一定程度上反映了系统的稳定性, 10 ppmv CO 样气的浓度起伏为均值的 4.7%, 200 ppmv CO 样气的浓度起伏量是 1%, 这也表明在对低浓度气体进行高灵敏测量时, 需要划分不

同的量程范围, 如 0—20 ppmv, 20—50 ppmv, 50—100 ppmv 等量程, 且不同的量程范围有不同的稳定指标.

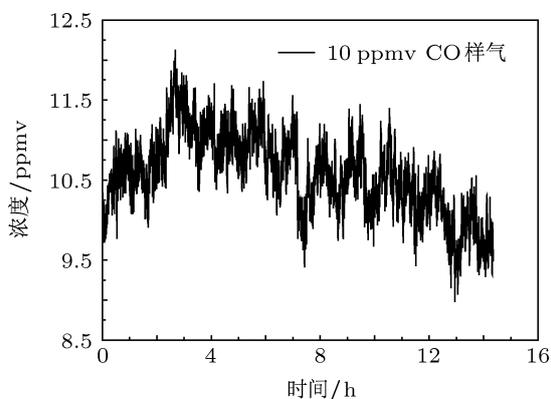


图7 10 ppmv CO 样气的测量结果

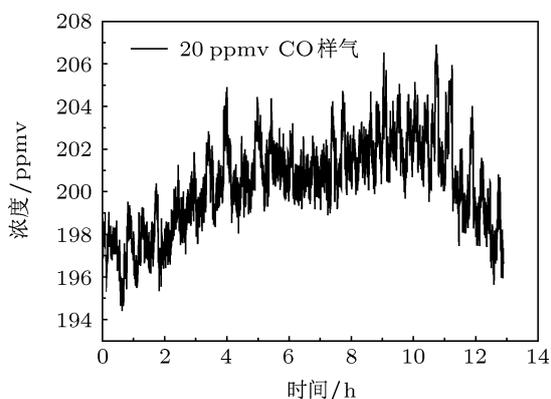


图8 200 ppmv CO 样气的测量结果

表2 CO 标气的测量偏差

CO 标气/ppmv	平均值/ppmv	标准均方差/ppmv	波动/%
10	10.57	0.5	4.7
200	200.36	2.1	1

Allan 方差是通过信号积分时间对各类噪声的影响来评估检测系统稳定性的标准之一, 也是分辨系统噪声类型的工具之一 [10]. Allen 方差的计算过程为对  $\tau$  时间段内的信号进行平均,

$$\Omega(\tau) = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m S_i,$$

$$\tau(m) = mT_s,$$

$$\sigma(\tau) = \sqrt{E(\Omega_{k+1}(\tau) - \Omega_k(\tau))^2 / 2}$$

$$= \frac{1}{2(k-1)} \sum_{k=1}^{k-1} (\Omega_{k+1}(\tau) - \Omega_k(\tau))^2, \quad (8)$$

其中  $E$  表示求平均,  $k$  为数组的长度. 一般用双对数曲线的斜率来区分不同的噪声类型, 如表 3 所示.

表3 Allan 方差分析噪声类型

双对数曲线的斜率	-1	1	0	1/2
噪声类型	量化白噪声	温度漂移噪声	1/f 噪声和闪烁噪声	线性漂移噪声

图 9 为 10 ppmv CO 样气测量结果的 Allan 方差分析, 可见双对数曲线的斜率为 -1 的底端, 对应系统容许积分时间为 30 s, 此时的 Allan 方差为 0.067, 预测检测限为 0.25 ppmv. 同时可以看到, 若继续增加积分时间, 直到与 1/2 曲线斜率的交点处, Allan 方差减小为 0.02, 对应的检测限为 0.14 ppmv, 然而积分时间过长将影响系统的响应灵敏度, 在对检测限要求不高的情况下, 应该适当的控制积分时间.

分别配置体积比为 10 ppmv, 50 ppmv, 100 ppmv, 150 ppmv, 200 ppmv 和 250 ppmv 的 CO 气体, 将其冲入多次反射池进行测量. 保存数据处理后的二次谐波信号, 最小二乘拟合反演后由卡尔曼滤波优化后的浓度结果. 如图 10 所示为 TDLAS

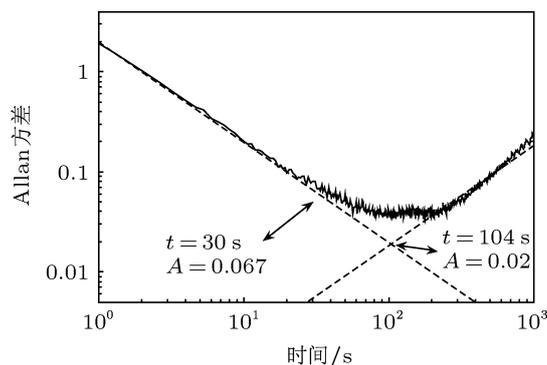


图9 10 ppmv CO 样气的 Allan 方差

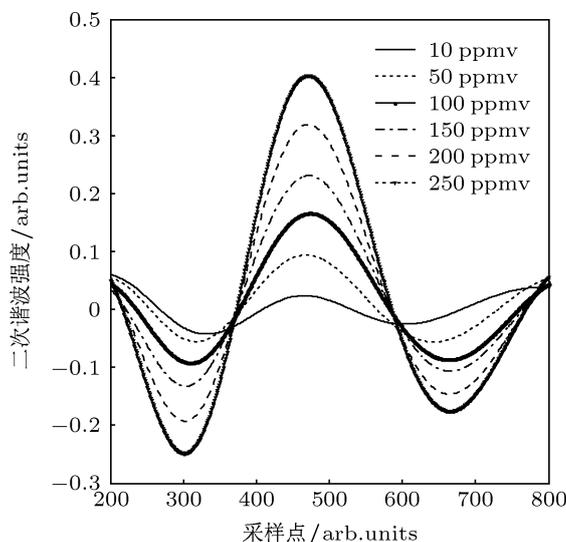


图10 实验测量不同浓度 CO 的 2f 信号

系统测量 CO 气体的结果, 图 11 为测量各浓度值和二次谐波信号峰峰值之间的线性关系. 结果表明测量浓度在 10—250 ppmv 范围内具有很好的线性度.

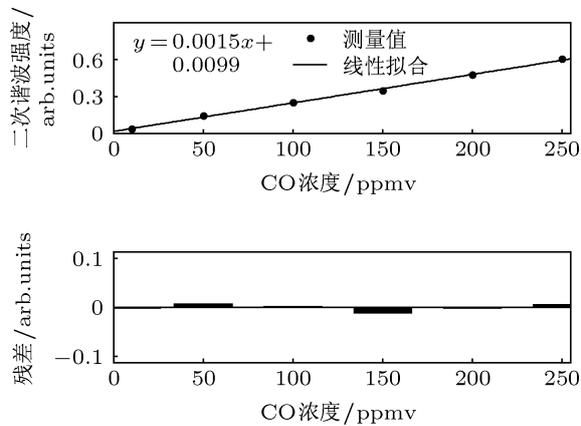


图 11 测量浓度的线性关系

## 4 结论

基于 TDLAS 技术的 CO 高灵敏检测系统, 结合新型长光程多次反射池, 采用有效的信号处理和浓度反演方法, 基本实现了近红外波段的 CO 高灵敏检测. 经过长期的测量实验, 系统稳定性能良好, 线性度高. 由 Allan 方差分析得到在积分时间为 30 s 时, 系统检测极限达到 0.25 ppmv. 对于煤炭自燃预警和矿井安全生产等对 CO 测量要求较高的场合, 本系统基本实现了检测功能. 但目前只是在实验室条件下完成的实验测量, 对于类似矿井下的高温高湿环境, 需要对实验相关部件性能做进一步的测试. 另外, 目前经过多次反射池出射光束由透镜聚焦到探测器, 而实际应用中需要将出射光束耦合进光纤, 经过长距离传输后到达探测器, 这是需要进一步解决的工作.

- [1] Wu Y G, Wu J M, Wang J F 2007 *China Coal* **33** 40 (in Chinese) [吴玉国, 郭剑明, 王俊峰 2007 中国煤炭 **33** 40]
- [2] Curl R F, Tittel F K 2002 *Annu. Rep. Prog. Chem. Sect. C* **98** 219
- [3] Li J Y, Du Z H, Ma Y W, X K X 2013 *Chin. Phys. B* **22** 034203
- [4] Che L, Ding Y J, Peng Z M, Li X H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 127803
- [5] 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, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 董凤忠, 高山虎, 王敏, 陈军 2005 物理学报 **54** 1927]
- [6] Herriott D R, Schulte H J 1965 *Appl. Opt.* **4** 883
- [7] Lins B, Zinn P, Engelbrecht R, Schmauss B 2010 *Appl. Phys. B* **100** 367
- [8] Xia H, Dong F Z, Tu G J, Wu B, Zhang Z R, Wang Y 2010 *Acta Optica Sinica* **30** 2596 (in Chinese) [夏滑, 董凤忠, 涂郭结, 吴边, 张志荣, 王煜 2010 光学学 **30** 2596]
- [9] Tu G J, Wang Y, Dong F Z, Xia H, Pang T, Zhang Z R, Wu B 2012 *Chin. Optics Lett.* **10** 042801
- [10] Werle P, Mucke R, Slemr F 1993 *Appl. Phys. B* **57** 131

# Stability study on high sensitive CO monitoring in near-infrared\*

Xia Hua Wu Bian Zhang Zhi-Rong Pang Tao Dong Feng-Zhong<sup>†</sup> Wang Yu

(Anhui Institute of Optics & Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Hefei 230031, China)

(Received 3 July 2013; revised manuscript received 15 July 2013)

## Abstract

CO is an indicative gas of coal spontaneous combustion warning and mine production safety instruction, whose detection process generally requires fiber long-haul transmission. However, currently, the communication fiber windows are mainly in the near-infrared band, so it is very significance to realize highly sensitive CO detection at near-infrared band. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology has advantages of high sensitivity, high resolution, fast response ability and no-contact, which has been widely used in air pollution monitoring, industrial and agricultural production process control, and many other fields. Long-path multi-pass cell can effectively improve the TDLAS detection capabilities, at the same time, the whole system is more compact. In this paper, 1566.64 nm DFB laser and the novel multi-pass cell with an optical path 56.7 m are used to detect different CO concentrations in long-term, while the system stability and linearity are analyzed. In addition, the detection limit is 0.25 ppmv with 30 s integration time by calculating the Allan variance. It means that we have primarily achieved highly sensitive detection of CO in the near-infrared bands.

**Keywords:** tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), multi-pass cell, CO detection, allan variance

**PACS:** 42.62.Fi, 42.55.Px, 42.79.-e, 42.87.-d

**DOI:** 10.7498/aps.62.214208

---

\* Project supported by the National Natural Science Foundation of China for Youth (Grant No. 11204320).

<sup>†</sup> Corresponding author. E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn