

2.0 μm 处 CO_2 高温谱线参数测量研究*

陈玖英¹⁾ 刘建国^{1)†} 何亚柏¹⁾ 王辽²⁾ 江强²⁾ 许振宇¹⁾ 姚路¹⁾ 袁松¹⁾
 阮俊¹⁾ 何俊峰¹⁾ 戴云海¹⁾ 阚瑞峰¹⁾

1) (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, 合肥 230031)

2) (中国航天科工集团三十一研究所, 高超声速冲压发动机技术重点实验室, 北京 100074)

(2013年3月21日收到; 2013年8月29日收到修改稿)

研究高温下待测气体的谱线属性, 如谱线强度、自加宽系数、空气加宽系数、温度系数等, 为高温环境中可调谐半导体激光吸收光谱技术反演温度、浓度、速度及其场分布提高精度和可靠性起着十分重要的作用. HITEMP数据库中的数据基本上是理论计算结果, 与实际情况存在相当的误差. 为了获得所选 2.0 μm 处的可用于燃烧诊断的 CO_2 谱线参数, 本文采用半导体激光器作为光源, 结合实验室的高温测量系统, 记录了 700—1300 K 温度范围内所选谱线的高温吸收光谱, 获得了各谱线在相应温度下的谱线强度、自展宽系数及温度系数等谱线参数. 测量得到 CO_2 的 5006.978 cm^{-1} 和 5007.7874 cm^{-1} 谱线强度与理论计算值相对误差小于 11%; 获得了现有数据库缺少的温度系数和高温下自展宽系数数据. 所有各项参数对以后将要进行的燃烧诊断中的 CO_2 浓度检测有很大帮助.

关键词: 可调谐半导体激光吸收光谱, 高温光谱, 自展宽系数, 温度系数

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.62.224206

1 引言

可调谐半导体激光吸收光谱 (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) 技术具有良好的检测环境适应性与抗干扰能力, 基于该技术的检测系统紧凑耐用, 同时能够满足高精度测量和时间分辨的需要. 此外, 因为能够实现温度^[1,2]、组分浓度^[3,4]、流速多参数同时测量和系统的小型集成化设计, 具有极大的现场连续在线检测的应用优势和前景. TDLAS 技术实际燃烧环境的应用也成为近年来研究的热点, 在工业燃煤锅炉参数测量^[5,6]以及燃烧反馈控制^[7,8]上和发动机检测^[9-11]方面已经取得了许多相当成功的应用.

研究高温下待测气体的谱线属性, 如谱线强度、自加宽系数、空气加宽系数、温度系数等, 为

提高高温环境中 TDLAS 技术反演温度、浓度、速度及其场分布的精度和可靠性起着十分重要的作用. 在常温下很多波段内 CO_2 的谱线属性已有较为全面和深入的研究^[12-15], 高温下 CO_2 的谱线参数研究相对较少^[16,17], 主要研究结果已收入到最新版本的 HITEMP2010 数据库^[18]中. 由于 HITEMP 数据库中给出的参数主要是通过模型计算的结果, 和实际数据有一定偏差, 不确定性平均为 5%—10%, 少量可达 20%. 为了对所选的用于燃烧诊断中 CO_2 浓度测量的特定吸收线的谱线参数进行校准, 本文采用半导体激光器作为光源, 结合实验室的高温测量系统, 记录了 700—1300 K 温度范围内所选谱线的高温吸收光谱, 获得了各谱线在相应温度下的谱线强度、自展宽系数及温度系数, 并把所得结果和 HITEMP 数据库数据进行了对比.

* 国家自然科学基金 (批准号: 61108034)、国家自然科学基金青年科学基金 (批准号: 61205151) 和中国科学院战略性先导科技专项 (批准号: XDA05040102) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: liujg@aiofm.ac.cn

2 测量原理及分析

TDLAS 技术的基本原理为 Beer-Lambert 定律, 即:

$$\frac{I_i(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp(-k_\nu L), \quad (1)$$

其中, $I_0(\nu)$ 为入射光强 (单位为 mW), $I_i(\nu)$ 为透射光强 (单位为 mW), ν 为入射光的频率 (单位为 cm^{-1}), k_ν 为光谱吸收系数 (单位为 cm^{-1}), L 为有效吸收光程 (单位为 cm).

对于单一跃迁 i , 有:

$$k_\nu = P x_{\text{abs}} S_i(T) \phi_\nu, \quad (2)$$

其中, P 为混合气体的静态总压强 (单位为 atm), x_{abs} 为吸收气体的体积浓度, $S_i(T)$ 为跃迁 i 在温度 T (单位为 K) 下的线强 (单位为 $\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}$), ϕ_ν 为归一化的线型函数, $\int \phi_\nu d\nu = 1$.

根据 (1) 和 (2) 式, 可得吸光度 $A(\nu)$ 和积分吸光度 A_i 如下:

$$A(\nu) = \ln \left(\frac{I_0}{I_i} \right), \quad (3)$$

$$A_i = \int \ln \left(\frac{I_0}{I_i} \right) d\nu = P x_{\text{abs}} S_i(T) L, \quad (4)$$

从而得到线强的计算公式:

$$S_i(T) = \frac{A_i}{P x_{\text{abs}} L}. \quad (5)$$

实际气体分子的展宽中均匀加宽和非均匀加宽均有贡献, 高斯线型描述适用于高温低压的条件, 洛伦兹线型适用于高压低温条件, 如在压强为几 Torr 时, 多普勒展宽占主要地位, 高压下压力展宽占主要地位^[19]. 一般情况为两种机制的综合作用, 在两种展宽线宽相近时 (典型情况为压强介于 10 到 50 Torr 之间), 吸收线型为高斯线型和洛伦兹线型的卷积, 即 Voigt 线型:

$$\phi_\nu(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_D(u) \phi_C(\nu - u) du, \quad (6)$$

其中, $\phi_\nu(\nu)$, $\phi_D(\nu)$, $\phi_C(\nu)$ 分别为 Voigt 线型函数、高斯线型函数和洛伦兹线型函数. 通常, Voigt 采用以下的展开形式:

$$\phi_\nu(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (w - y)^2} dy, \quad (7)$$

其中, $a = \sqrt{\ln 2} \Delta\nu_C / \Delta\nu_D$, $w = 2\sqrt{\ln 2}(\nu - \nu_0) / \Delta\nu_D$. Voigt 线型的线宽可近似表示为

$$\Delta\nu_V = 0.5346 \Delta\nu + \sqrt{0.2166 \Delta\nu_C^2 + \Delta\nu_D^2}, \quad (8)$$

$$\Delta\nu_C = P \sum_j x_j 2\gamma_{i-j}(T), \quad (9)$$

$$\gamma_{i-j}(T) = \gamma_{i-j}(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_j}, \quad (10)$$

$$\begin{aligned} \Delta\nu_D &= v_0 \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{mc^2}} \\ &= 7.1632 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \end{aligned} \quad (11)$$

其中, $\Delta\nu_V[\text{cm}^{-1}]$, $\Delta\nu_C[\text{cm}^{-1}]$, $\Delta\nu_D[\text{cm}^{-1}]$ 为 Voigt 线型、洛伦兹线型和多普勒线型的半高全宽; x_j 为组分 j 的浓度, $\gamma_{i-j}(T) [\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}]$ 为温度 T 下组分 i, j 间的碰撞加宽半高半宽系数, 也是温度的函数; n_j 为温度系数; m 为分子质量, M 为相对分子量.

3 实验装置

实验装置如图 1 所示, 光源采用 Nanoplus 公司的 2.0 μm 分布反馈式半导体激光器, 由 ITC102 激光电源控制. 将函数发生器产生的频率为 1 kHz, 幅值为 1.7 V 的锯齿波电压信号加载到 ITC102 上, 以控制激光器的输出波长. 激光器的波长扫描范围可覆盖 CO_2 的 $\nu_1 + 2\nu_2 + \nu_3$ 联合振动带的两根强吸收线 ($5006.9787 \text{ cm}^{-1}$ 和 $5007.7873 \text{ cm}^{-1}$). 利用光纤分束器将激光束分成两路, 其中光功率为 90% 的一路先经光纤准直透镜准直, 再通过高温吸收池, 到达光电探测器, 被光电探测器接收转换为电信号, 输出电信号由前置放大器滤波放大后经数据采集卡采集以作后续处理. 其中为减少空气中 CO_2 的影响, 将准直器直接嵌入石英池内. 光功率为 10% 的一路经过标准具后到达另一个光电探测器, 获得用于激光相对波长校准的干涉信号. 高温气体吸收池由石英玻璃材料制成, 结构分成三段, 中间为恒温区, 长约 14.5 cm, 即实际有效气体吸收光程, 充入干燥后的浓度为 99.995% 的 CO_2 气体, 出口端经过干燥剂后插入水中; 两端区域的温度分布不均匀, 充入干燥的高纯 N_2 以确保只有恒温区对激光有吸收. 高温炉恒温区的温度由光离子化探测器自动控制, 温控精度为 $\pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. 实验过程中, 高温炉的温度显示达到预先设定的各温度值后需等待足够的时间 (通常 30 min) 让池内所测气体的温度达到设定温度后再进行数据采集, 平均次数为 200.

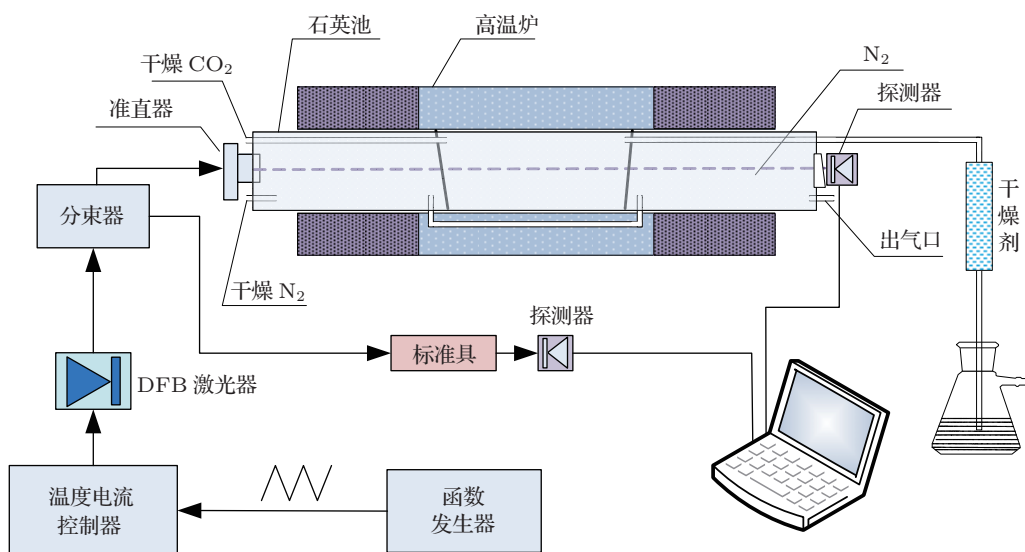


图1 实验装置原理示意图

4 实验结果与分析

实验中, 首先将激光器的温度电流控制器 ITC102 的温度和电流调谐到所选信号相应的位置, 在 1 kHz, 1.7 V 锯齿波电压信号扫描下, 激光器的波长覆盖范围为 $5006.49\text{--}5008.25\text{ cm}^{-1}$, 包括 CO_2 的多条吸收线, 其中包括两条强吸收谱线 5006.9787 cm^{-1} 和 5007.7873 cm^{-1} , 为减少随机误差, 提高信噪比, 所有测量的光谱数据均进行 200 次平均. 图 2 为 1300 K、一个大气压下直接探测到的直接吸收信号和同步干涉信号.

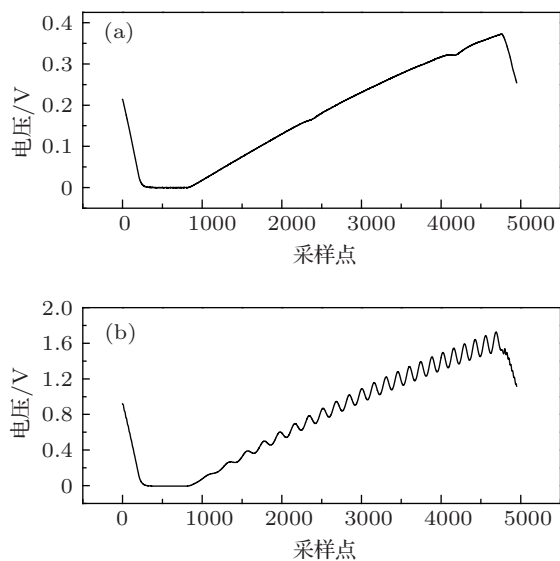


图2 1300 K 的实验结果 (a) 直接探测到的 CO_2 气体吸收信号; (b) 同步干涉信号

为了将采集到的时域信号转换到频域, 我们利用同步干涉信号以及已知吸收峰的频率进行频率标定, 将采集过程中的数据点和频率一一对应, 如图 3(a) 所示, 图中的 1 和 2 分别标志前面提到的两条强吸收线的位置. 根据 (3) 式, 再进一步求出其吸光度曲线, 结果如图 3(b) 所示.

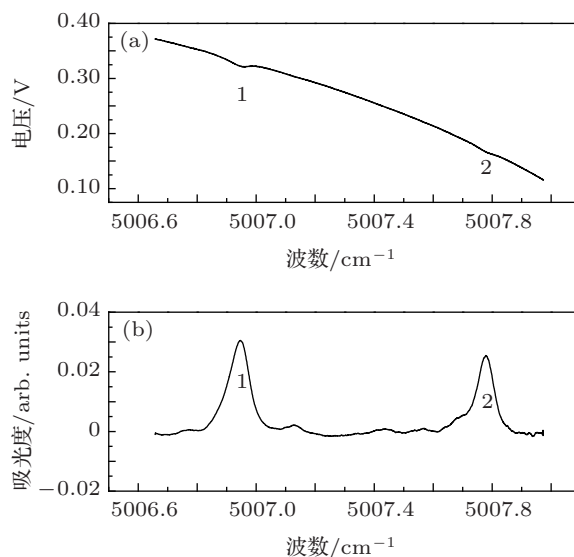


图3 1300 K 下的实验结果 (a) 频域的直接探测信号; (b) 吸光度曲线

如图 3(b) 所示, CO_2 气体的吸光度曲线不再是标准的 Voigt 线型, 高温下产生的弱吸收峰对强吸收线的吸收峰有明显影响. 如果直接对强吸收峰 1 和 2 进行 Voigt 线型拟合, 由于附近弱吸收峰的影响, 单峰拟合得到的吸收积分面积将偏大. 为减少

高温下产生的弱吸收峰对强吸收峰测量结果的影响, 本文提出并采用了多线组合非线性最小二乘法拟合算法, 从而得到较为精确的强吸收峰吸收积分吸光度, 拟合结果如图 4 所示, 吸光度残差在 ± 0.002 以内, 标准差为 7.38788×10^{-4} , 相对误差小于 6.56%.

依照上述数据处理方法, 对不同温度下测到的

吸光度曲线进行拟合, 结果如图 5 所示. 与此对照, 根据 HITEMP 查询的数据模拟计算得到的吸光度曲线也在图 5 中给出. 从图 5 可看出, 实验测得的结果与模拟计算结果趋势和特征均较为符合, 各温度下实验测量所得吸光度均小于模拟计算吸光度, 同时, 吸收线的半宽也比模拟计算值小.

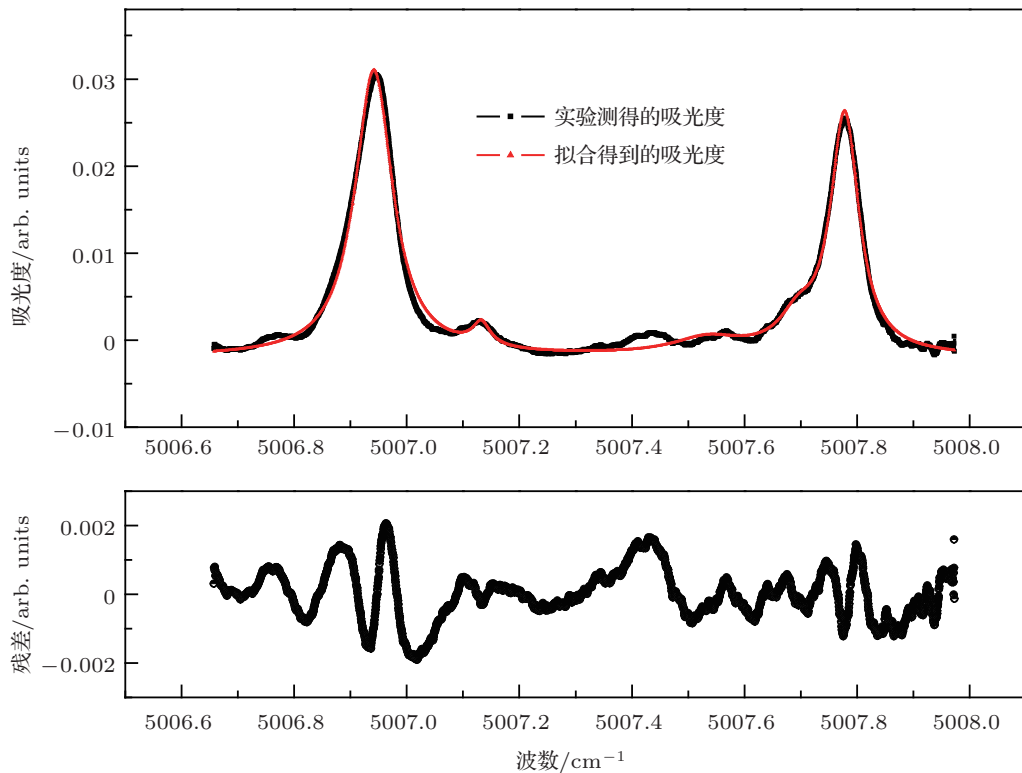


图 4 测量吸光度以及多线组合非线性最小二乘法拟合吸光度

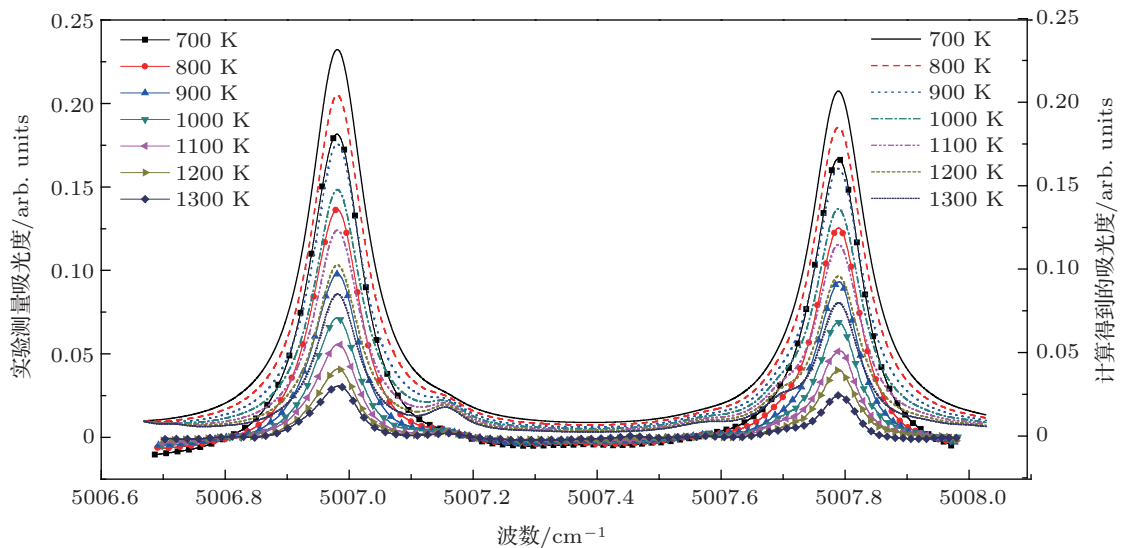


图 5 温度为 700—1300 K 的吸光度曲线

从图 5 可看出, 在温度为 700—1300 K 内, 吸光度曲线的吸收峰峰值随着温度的升高逐渐降低, 这与 HITEMP 数据库中数据变化趋势一致. 通过多线组合非线性最小二乘法拟合能够得到强吸收峰的积分面积, 结合 (5) 式, 可计算出各温度下的光谱线强, 计算结果列入表 1 中. 根据误差传递公式, 可得计算结果的不确定度为 7%, 其中总压强的不确定度为 1%, 标准气体浓度的不确定度为 1%, 光程的测量不确定度为 2%, 吸光度计算的不确定度为 6.56%. 同时, 表 1 中还列出了从 HITEMP 数据

库中查询得到的各温度下的光谱线强作为对照. 从表 1 中数据可看出, 通过本次实验得到的线强和 HITEMP 数据库中的线强最大相对误差小于 11%.

同时根据 (10) 式可计算出不同温度下吸收线的自展宽系数 $\gamma_{j-j}(T)$ 和温度系数 n_j , 计算结果列于表 2 中. 而现有的光谱数据库中只有温度为 296 K 时的自展宽系数^[20], 没有不同温度下的自展宽系数及温度系数数据. 因此, 通过实验获得上述数据意义重大. 在接下来的实验中还将进一步提高测量精度和数据可靠性.

表 1 实验测得的线强和 HITEMP 线强比较

温度/K	5006.978 cm ⁻¹ 的线强/cm ⁻² ·atm ⁻¹			5007.787 cm ⁻¹ 的线强/cm ⁻² ·atm ⁻¹		
	测量值	HITEMP 值	相对偏差/%	测量值	HITEMP 值	相对偏差/%
700	0.002502	0.002446	2.28	0.002215	0.002173	1.90
800	0.001960	0.002008	-2.41	0.001698	0.001820	-6.72
900	0.001483	0.001614	-8.12	0.001330	0.001485	-10.45
1000	0.001180	0.001284	-8.08	0.001074	0.001196	-10.18
1100	0.001010	0.001016	-0.62	0.000893	0.000957	-6.67
1200	0.000855	0.000804	6.30	0.000811	0.000763	6.24
1300	0.000706	0.000637	10.75	0.000672	0.000609	10.30

表 2 测量得到的自展宽系数和温度系数

温度/K	5006.978 cm ⁻¹		5007.787 cm ⁻¹	
	$\gamma_{j-j}(T)/\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	n_j	$\gamma_{j-j}(T)/\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$	n_j
700	0.0493	0.317	0.0462	0.403
800	0.0477	0.309	0.0432	0.415
900	0.0451	0.326	0.0406	0.428
1000	0.0430	0.337	0.0377	0.452
1100	0.0417	0.336	0.0355	0.464
1200	0.0399	0.347	0.0359	0.428
1300	0.0405	0.318	0.0295	0.536

5 结论

采用半导体激光器作为光源, 结合实验室的高温测量系统, 对可用于燃烧过程 CO₂ 浓度检测的

吸收线 5006.978 和 5007.787 cm⁻¹ 的谱线特性参数进行了测量, 记录了 700—1300 K 温度范围内所选谱线的高温吸收光谱, 获得了各谱线在相应温度下的谱线强度、自展宽系数及温度系数等谱线参数. 测量得到 CO₂ 的 5006.978 和 5007.7874 cm⁻¹ 谱线强度的不确定度为 7%, 与理论计算值相对误差小于 11%. 本文还获得了现有数据库缺少的温度系数和高温下自展宽系数数据, 逐步建立 CO₂ 高温谱线参数数据库, 为准确测量燃烧环境中 CO₂ 浓度奠定基础. 通过对误差来源的分析, 为今后的气体浓度、温度精确测量及多参数同时测量提供参考. 下一步的工作将研究高温复杂组分对分子线型参数的定量影响, 提高燃烧复杂环境下光谱反演精度, 在此基础上发展温度场和组分场分布反演方法.

- [1] Chen J Y, Liu J G, He Y B, Xu Z Y, Li H, Yao L, Yuan S, Ruan J, He J F, Kan R F 2012 *Chin. J. Lasers* **39** 1108004 (in Chinese) [陈玖英, 刘建国, 何亚柏, 许振宇, 李晗, 姚路, 袁松, 阮俊, 何俊峰, 阚瑞峰 2012 中国激光 **39** 1108004]
- [2] Xu Z Y, Liu W Q, Liu J G, He J F, Yao L, Ruan J, Chen J Y, Li H, Yuan S, Geng H, Kan R F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 234204 (in Chinese) [许振宇, 刘文清, 刘建国, 何俊峰, 姚路, 阮俊, 陈玖英, 李晗, 袁松, 耿辉, 阚瑞峰 2012 物理学报 **61** 234204]
- [3] Che L, Ding Y J, Peng Z M, Li X H 2012 *Chin. Phys. B* **21** 127803
- [4] Song J L, Hong Y J, Wang G Y, Pan H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 240702 (in Chinese) [宋俊玲, 洪延姬, 王广宇, 潘虎 2012 物理学报 **61** 240702]
- [5] Linnerud I, Kaspersen P, Jæger T 1998 *Appl. Phys. B* **67** 297
- [6] Teichert H, Fernholz T, Ebert V 2003 *Appl. Opt.* **42** 2043
- [7] Palaghita T I, Seitzman J M 2006 44th *AIAA Aerospace Sciences Meeting* Reno, Nevada, Jan. 9–12, 2006
- [8] Allemand B, Savine B M, Bruchet P, Januard F, Laurent J 2004 *Appl. Phys. B* **78** 503
- [9] Allen M G 1998 *Measur. Sci. Technol.* **9** 545
- [10] Mattison D W 2006 *Ph. D. Dissertation* (California: Stanford University)
- [11] Wehe S D 2000 *Ph. D. Dissertation* (California: Stanford University)
- [12] Toth R A, Brown L R, Miller C E, Devi V M, Benner D C 2006 *J. Molecul. Spectrosc.* **239** 243
- [13] Toth R A, Miller C E, Devi V M, Benner D C, Brown L R 2007 *J. Molecul. Spectrosc.* **246** 133
- [14] Toth R A, Brown L R, Miller C E, Devi V M, Benner D C 2008 *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Trans.* **109** 906
- [15] Lü X J, Weng C S, Li N 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 234205 (in Chinese) [吕晓静, 翁春生, 李宁 2012 物理学报 **61** 234205]
- [16] Bharadwaj S P, Modest M F 2007 *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Trans.* **103** 146
- [17] Cai T D, Wang G S, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **29** 1463 (in Chinese) [蔡廷栋, 王贵师, 陈卫东, 张为俊, 高晓明 2009 光谱学与光谱分析 **29** 1463]
- [18] Rothman L S, Gordon I E, Barber R J, Dothe H, Gamache R R, Goldman A, Perevalov V I, Tashkun S A, Tennyson J 2010 *J. Quantit. Spectrosc. Radiat. Trans.* **111** 2139
- [19] Leleux D P 2002 *Ph. D. Dissertation* (Houston: Rice University)
- [20] Hong Z K 2005 *Ph. D. Dissertation* (Toronto: University of Toronto)

Study of CO₂ spectroscopic parameters at high temperature near 2.0 μm*

Chen Jiu-Ying¹⁾ Liu Jian-Guo^{1)†} He Ya-Bai¹⁾ Wang Liao²⁾ Gang Qiang²⁾
Xu Zhen-Yu¹⁾ Yao Lu¹⁾ Yuan Song¹⁾ Ruan Jun¹⁾ He Jun-Feng¹⁾
Dai Yun-Hai¹⁾ Kan Rui-Feng¹⁾

1) (Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

2) (Key Laboratory of hypersonic ramjet technology, 31st Research Institute, China Aerospace Science and Industry Corporation, Beijing 100074, China)

(Received 21 March 2013; revised manuscript received 29 August 2013)

Abstract

Reliable spectroscopic parameters of probed species at high temperature, such as line strengths, self-broadening coefficients, air-broadening coefficients, and temperature exponents, are important in absorption spectroscopy for accurately studying species properties, such as temperature, concentration, speed, and their corresponding field distributions. However, parameters from widely used database such as HITEMP are mainly theoretical calculation results, and there exist considerable errors compared with the results in actual situations. In order to validate spectroscopic parameters of CO₂ lines used in combustion diagnosis, CO₂ spectrum is recorded as a function of temperature in a range between 700 K and 1300 K in experiment using a distributed feed-back diode laser. Parameters of each line are deduced, such as line strengths, self-broadening coefficients and temperature exponents. The relative errors between measured and calculated line-strengths are less than 11% at 5006.978 cm⁻¹ and 5007.7874 cm⁻¹. The measured self-broadening coefficients at different temperatures and temperature exponents are conducive to the detection of CO₂ concentration in combustion diagnostics.

Keywords: tunable diode laser absorption spectroscopy, high temperature spectrum, self-broadening coefficient, temperature exponent

PACS: 42.62.Fi, 33.20.Ea, 42.55.Px

DOI: 10.7498/aps.62.224206

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61108034), the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 61205151), and the Strategic Priority Research Program of the Chinese Academy of Sciences (Grant No. XDA05040102).

† Corresponding author. E-mail: liujg@aiofm.ac.cn