

基于可调谐半导体激光吸收光谱的酒精蒸汽检测方法*

耿辉 刘建国 张玉钧 阚瑞峰† 许振宇 姚路 阮俊

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

(2013年9月14日收到; 2013年11月6日收到修改稿)

采用窄带半导体激光器开展了酒精蒸汽浓度检测方法研究. 使用酒精分子在 7180 cm^{-1} 附近的一个相对较窄的吸收峰作为酒精分子的鉴别信息. 为消除水汽对酒精分子检测的干扰, 提出了建立多元线性回归方程拟合求解多分子吸收共存的问题. 实验表明, 系统的检测限达到 $25\text{ ppm}\cdot\text{m}$.

关键词: 光谱学, 酒精蒸汽, 半导体激光器, 宽带吸收

PACS: 33.20.Ea, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.63.043301

1 引言

酒精性饮料在交通事故、创伤、自杀和许多暴力性犯罪的发生中占重要地位, 特别是道路交通事故致死事故^[1]. 根据2008年世界卫生组织的交通事故调查, 大约50%—60%的交通事故与酒后驾驶有关. 酒后驾驶已成为车祸致死的主要原因, 带来了严重的经济损失. 统计表明, 抓住醉酒驾驶员的概率只有千分之一; 而因酒后驾驶被起诉的约有80%是重复犯罪^[2]. 目前, 各国普遍采用的判定司机是否酒后驾驶的主要方法是检测血液、呼气中酒精浓度. 在交管部门的实际工作中, 通常采用建立随机检查点用呼气酒精含量检验来判断驾驶员是否存在酒后驾驶行为. 但是这种建立随机检查点的方法有很多缺点: 阻碍交通, 浪费时间, 开销大, 只能对选定的车辆进行检查, 并且需要交警的参与和驾驶员的配合^[3]. 为解决上述问题, 迫切需要研究一种远距离非接触式快速测量方法.

可调谐红外激光吸收光谱(TDLAS)技术^[4], 能够快速扫描各种目标气体浓度, 具有实时快速、高灵敏、非侵入式测量等优势, 常用于检测具有独

立可分辨的吸收线的小分子. 但酒精分子吸收线之间的间隔太窄, 由于多普勒展宽, 即使在低压下吸收线也相互交叠, 在常压下形成连续的吸收光谱. 具有这种光谱的分子被称为宽带吸收分子^[5], 这种光谱特征限制了TDLAS技术的运用, 成为其探测痕量气体的难点. 酒精分子的宽带吸收光谱中存在一个较狭窄的吸收特征($7177\text{—}7184\text{ cm}^{-1}$), 与典型的可调谐二极管激光器的调谐范围相当, 可以作为酒精分子的鉴别信息^[6]. 本文试图采用TDLAS技术获取酒精分子的特征吸收光谱, 并提出建立多元线性回归方程求解水蒸汽存在下的酒精蒸汽含量的分析方法, 以期今后研发酒后驾驶远距离遥测技术提供理论依据.

2 原理与实验系统

2.1 基本原理

根据Lambert-Beer定律, 强度为 I_0 、频率为 ν 的单色激光, 通过长度为 L 的吸收介质后, 在接收端测得的光强为 I , 由于分子吸收而产生的吸收截面 $K(\nu)$ 与光透过率 $T(\nu)$ 可由下式表示:

$$T(\nu) = I/I_0 = \exp[-\alpha(\nu)]$$

* 安徽省科技攻关项目(批准号: 1001130610)资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

$$= \exp[-K(\nu)P_0CL]. \quad (1)$$

对上式取对数, 可得吸收系数 $\alpha(\nu)$:

$$\alpha(\nu) = -\ln(I/I_0) = K(\nu)P_0CL, \quad (2)$$

其中 p_0 为压强, C 为分子的平均浓度, CL 是积分浓度. 若 $c(x)$ 为点 x 处的浓度, 则

$$CL = \int_0^L c(x) dx. \quad (3)$$

酒精分子在 $7177\text{--}7184\text{ cm}^{-1}$ 处存在一个相对较窄的吸收峰, 半高半宽为 1.3 cm^{-1} , 尽管比一般的吸收线要宽很多, 但仍可以作为酒精分子的鉴别信息. 但在此波段附近为 OH 基团的泛频吸收区, 空气中水分子同样存在强吸收. 对于多种气体吸收共存问题, 测量到的总吸收光谱是多种气体吸收的叠加^[7]. 因此可以采用多元线性回归方法, 通过测量不同分子的标准吸收谱, 对测量光谱建立多元线性回归方程, 据此解析出相关成分的量. 依据上述原则建立如下回归方程:

$$y = c_0 + \sum_i c_i x_i, \quad (4)$$

其中, y 为测试光谱, i 代表不同的分子, x_i 为第 i 种分子的吸收标准谱, c_i 表示第 i 种分子对总吸收的贡献, c_0 代表一个偏移量. 对于空气环境的计算表明, 除了水汽, 其他气体的吸收都相对很小 (比水

汽吸收小几个量级), 因此这里忽略其他气体的影响, 从而 (4) 式可简化为

$$y = c_0 + c_w x_w + c_e x_e, \quad (5)$$

其中下标 w 和 e 分别代表水汽和酒精蒸汽.

由于分子吸收线强度是温度的函数, 线型也与压力有关, 所以建立多元线性回归方程的前提条件是环境因素相同, 即在相同的压力和温度下进行测量. 考虑到实际中大气压力的变化范围较小, 一般小于 0.1% , 因此可以忽略压力变化对谱线展宽的影响. 本文只考虑在相同温度和压力条件下的酒精检测问题.

2.2 实验装置

图 1 是探测酒精蒸汽实验的系统框图. 系统采用自制的控制器来控制激光器温度并提供驱动电流; 采用的 DFB 半导体激光器, 中心波长为 7180 cm^{-1} ; 激光器被 500 Hz 锯齿波调制, 其输出波长被控制在 $7177\text{--}7184\text{ cm}^{-1}$ 范围, 可以覆盖酒精在该处的特征吸收峰. 调制后的激光光束由准直透镜发射, 穿过 25 cm 长吸收池后由 InGaAs PIN 探测器接收. 探测器的信号经过放大后由数据采集卡 (12 bit, 250 kHz 采样率) 采集, 采集得到的信号送入工控机进行处理. 基于 LabVIEW 8.6 编写的系统软件可以进行实时浓度反演.

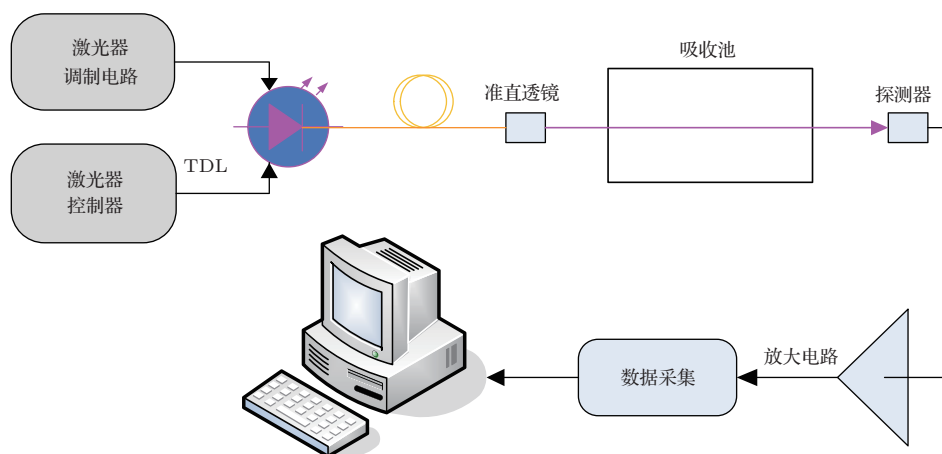


图1 采用可调谐二极管激光器探测酒精蒸汽实验框图

3 数据处理

在大气压下分别向样品吸收池中充入酒精蒸汽和水汽, 并对 100 个探测信号累计平均, 记录原始光谱用于对酒精蒸汽检测的相关数据处理和反

演算法研究. 实验中记录的原始光谱如图 2, 分为两个区: “0” 区对应于激光器激发电流低于阈值, 该信号用来消除背景辐射的影响; “S” 区对应激光器波长扫描阶段, 用于获取吸收光谱. 为增强酒精吸收, 我们在吸收池中充入了酒精的饱和蒸汽.

可以发现测量得到的酒精蒸汽的原始光谱中含有少量的水汽吸收, 这是因为采用的酒精蒸汽源是含量为 99.7% 的酒精, 导致在吸收池中含有少量水汽.

3.1 标准谱获取

根据多元线性回归算法, 首先需要获取酒精和水汽的标准谱线 x_w 和 x_e . 通过测量空气中水汽很容易获得水汽标准谱, 但酒精蒸汽的标准吸收谱线的获取要相对复杂. 如图 2 类似的原始光谱被用作获取酒精的谱线, 并采用酒精蒸汽光谱的获取方法^[8]得到如图 3 所示的酒精标准谱. 图 3 中曲线 1 为实验记录的含有少量水汽的酒精吸收谱, 曲线 2 为用吸收池记录的纯水汽的吸收谱, 曲线 3 为获取的酒精蒸汽吸收谱线. 获取的曲线 3 可作为酒精的标准吸收谱用于酒精浓度反演.

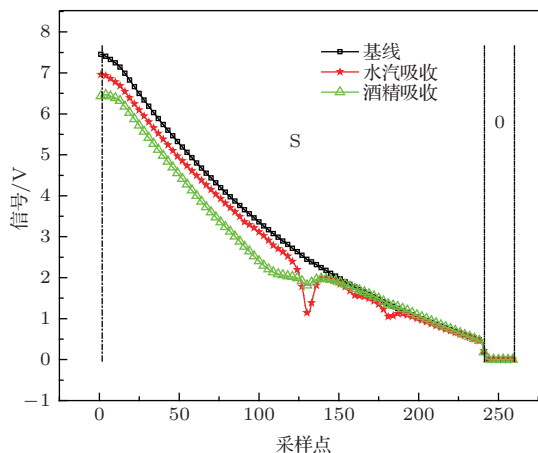


图 2 在吸收池分别充入酒精蒸汽和水蒸汽记录得到的原始光谱

3.2 浓度反演

在相同的温度和压力条件下依据 (5) 式建立的回归方程, 进行浓度反演. 除了在预处理中去除

“0”区的背景信号外, 数据处理过程还包含以下几个步骤: 1) 获取酒精蒸汽的标准谱 x_e ; 2) 获取水汽的标准谱 x_w ; 3) 将采集的实测吸收信号转换为吸收系数 y ; 4) 依据 (5) 式建立线性回归方程, 将 y 分解为酒精和水汽标准谱的表达形式; 5) 根据标准谱浓度计算酒精和水汽的浓度. 数据处理的流程如图 4 所示.

假设采用 x_e 和 x_w 建立的回归方程为 $y_r = c_0 + c_w x_w + c_e x_e$, 根据多元函数求极值的方法, c_w, c_e 应使实际观测值 y 与回归估计值 y_r 的偏差平方和最小. 即

$$\begin{aligned} Q &= \sum_{j=1}^n (y_j - y_{rj})^2 \\ &= \sum_{j=1}^n (y_j - c_w x_{wj} - c_e x_{ej} - c_0)^2 \\ &= \min, \end{aligned} \quad (6)$$

这里 c_w, x_e 为实际观测值 y 对水汽和酒精标准吸收 x_e 和 x_w 的偏回归系数. 通过求解关于 c_w, c_e 的正规方程组, 可以得到它们的回归估计值.

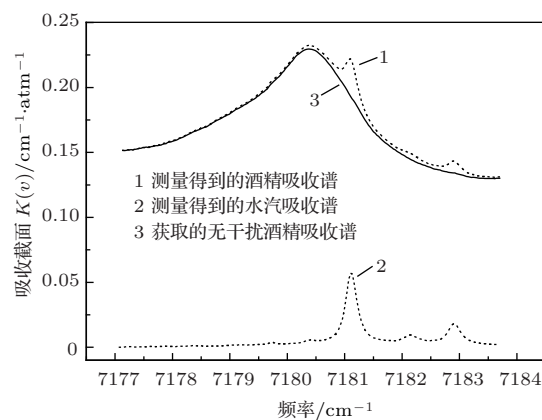


图 3 酒精吸收谱

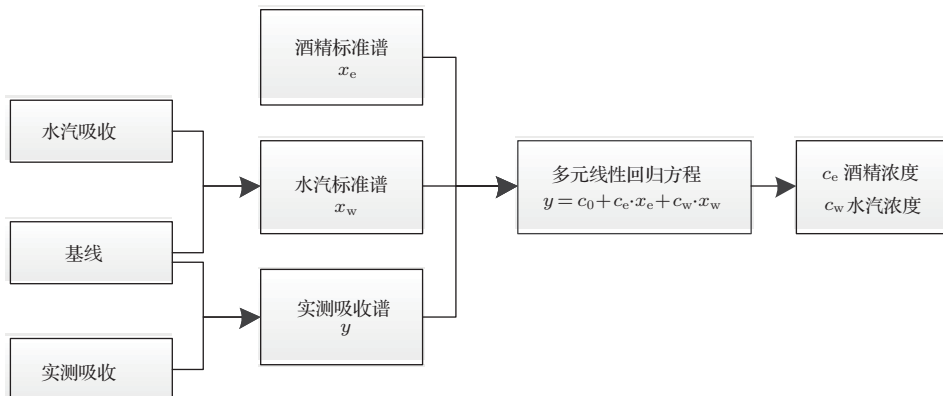


图 4 浓度反演流程

考虑到实验获取酒精的标准谱步骤较多, 同时根据 HITRAN 数据库计算的水汽标准谱与实验获得谱线之间误差较大, 采用实验记录谱线既简单又方便, 所以酒精和水汽的标准谱均为事先记录, 并存入计算机内存. 需要注意的是各条谱线之间对应的波长应该严格对齐, 以避免由于谱线漂移引起的测量误差.

在基于多元线性回归的分析中, 参考标准吸收均事先测定, 该标准吸收对应的浓度为常数. 设酒精标准谱的积分浓度为 C_{ref} , 则待测气体中的酒精浓度取决于回归系数, 即

$$C_{\text{test}} = C_{\text{ref}} \times c_e. \quad (7)$$

3.3 实验结果

酒精测量实验在一个 25 cm 长的吸收池中进行. 首先按照 3.1 中的方法获取酒精蒸汽和水汽的标准吸收谱, 之后再充入酒精标准气进行测量. 图 5 是分多次向吸收池中充入不同浓度酒精标准气的测量结果. 从阶段 1—5, 依次充入氮气、浓度为 1000, 500, 2000 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$) 的酒精标准气, 之后再冲入氮气. 可以看到酒精浓度在各个阶段的变化. 其中图中纵坐标为 ppm·m, 每个阶段的测量数据统计如表 1 所示.

从表 1 的测量数据可以看出, 测量结果的变化与酒精标准气浓度相符, 其中测量浓度为测量积分浓度除以吸收池长度 (25 cm). 图 6 为测量浓度与标气浓度的相关曲线, 其线性拟合系数达到 0.999, 表明测量浓度与其体积分数成线性关系. 拟合方程 $y = kx + b$, 其中 $k = 1.00052$, $b = 155.65772$. 系数 k 反映了采用标准谱的浓度进行标定和采用标准气进行标定的相关性. 实验得到的 k 值接近于 1, 表明两种方法结果一致. 系数 b 反映了系统的测量

偏差, 它与阶段 1 和 5 的测量结果一致, 即系统的测量偏差约为 155 ppm. 由于这两个阶段中实测谱线中没有酒精成分, 表明无酒精成分的实测谱线和水汽标准谱线并不完全相关, 这应该由于实际采用的基线存在误差. 由于酒精为宽带吸收, 其光谱的基线难以如测量单根吸收线一样通过拟合得到, 采用其他方法得到的基线则可能带来误差. 当把这个偏差考虑进来后, 测量结果与标准气的标称浓度相一致.

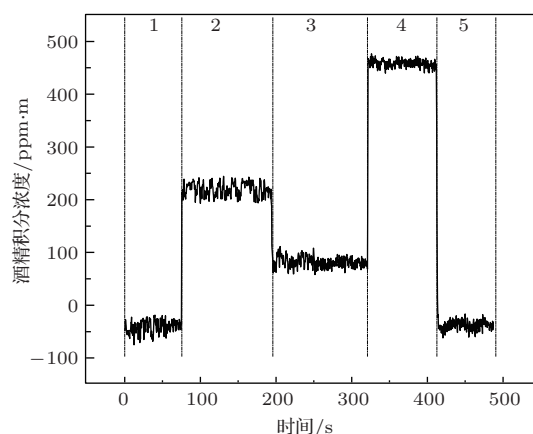


图 5 酒精测量的结果

系统的检测限受到以下因素的制约: 1) 吸收池的噪声; 2) 激光器工作波长的漂移. 吸收池带来的噪声主要是干涉条纹, 在实验中要尽量避免干涉条纹的出现. 激光器工作波长发生漂移会导致吸收线不能严格对齐, 从而导致测量谱线与参考标准谱相关性降低, 引起测量误差. 在图 5 阶段 1 和 2 测量结果的标准偏差比在其他阶段大, 这是因为在阶段 1 和 2 采用的波长对准算法参数的设置不当, 导致校准后的波长出现较大的波动, 在阶段 3 之后调整了波长对准算法参数, 测量的标准偏差得到了较明显改善. 从测量结果的标准差分析, 取 3 倍标准差作为检测限, 则系统的检测限达到 25 ppm·m.

表 1 采用酒精标准气测量的结果统计

测量阶段	标气浓度/ppm	测量积分浓度/ppm·m	标准差/ppm·m	测量浓度/ppm
1	0	-40.91	11.91	-163.66
2	1000	219.75	12.73	878.99
3	500	81.44	9.77	325.76
4	2000	458.26	6.95	1833.04
5	0	-37.65	8.54	-150.58

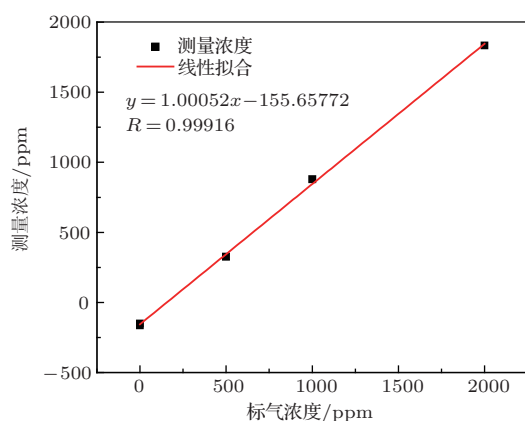


图6 对酒精标准气的测量浓度和标称浓度的线性拟合

4 结 论

酒精分子在 7180 cm^{-1} 附近的吸收峰相对较窄, 可以作为鉴别酒精的特征信息; 采用窄带半导体激光光源可以实现常温常压条件下对酒精蒸汽宽带吸收谱的测量. 采用多元线性回归方程来拟合求解可以消除共存水蒸汽对空气中酒精蒸汽含量测量的影响, 实现空气中酒精蒸汽含量的检测, 其积分浓度检测限达到 $25\text{ ppm}\cdot\text{m}$. 上述结果表明, 基于 TDLAS 技术研发酒驾遥测方法在理论上具有可

行性.

参考文献

- [1] Jones A W 2000 *Forensic Sci. Rev.* **12** 23
- [2] Azzazy M, Chau T, Wu M 1995 *Lasers and Electro-Optics Society Annual Meeting* San Francisco, USA, October 30–31, 1995 (Vol. 1) p320
- [3] Shao J, Tang Q J, Cheng C, Li Z Y, Wu Y X 2010 *Symposium on Photonics and Optoelectronic* Chengdu, China, June 19–21, 2010 p1
- [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, 刘文清, 张玉钧, 刘建国, 董凤忠, 高山虎, 王敏, 陈军 2005 物理学报 **54** 1927]
- [5] McNesby K L, Wainner R T, Daniel R G, Miziolek A W, Jackson W M, McLaren I A 2000 *Appl. Opt.* **39** 5006
- [6] Nadezhdinskii A, Berezin A, Bugoslavsky Y, Ershov O, Kutnyak V 1999 *Spectrochim. Acta A* **55** 2049
- [7] Kosterev A A, Curl R F, Tittel F K, Gmachl C, Capasso F, Sivco D L, Baillargeon J N, Hutchinson A L, Cho A Y 2000 *Appl. Opt.* **39** 4425
- [8] Geng H, Zhang Y J, Liu W Q, Liu J G, Ruan J, Xu Z Y, Yao L, Kan R F 2012 *J. Atmosph. Environ. Opt.* **7** 57 (in Chinese) [耿辉, 张玉钧, 刘文清, 刘建国, 阮俊, 许振宇, 姚路, 阚瑞峰 2012 大气与环境光学学报 **7** 57]

Ethanol vapor measurement based on tunable diode laser absorption spectroscopy^{*}

Geng Hui Liu Jian-Guo Zhang Yu-Jun Kan Rui-Feng[†]
Xu Zhen-Yu Yao Lu Ruan Jun

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

(Received 14 September 2013; revised manuscript received 6 November 2013)

Abstract

A method of detecting ethanol vapor concentration using a narrow bandwidth tunable diode laser is studied. The relatively narrow absorption feature in the vicinity of 7180 cm^{-1} is used as an identification of ethanol vapor. To eliminate the interference of water vapor, multidimensional linear regression analysis is used to solve the problem of multiple molecule absorptions. The detection limit is obtained to be $25\text{ ppm}\cdot\text{m}$ experimentally.

Keywords: spectroscopy, ethanol vapor, diode laser, broadband absorption

PACS: 33.20.Ea, 42.62.Fi

DOI: [10.7498/aps.63.043301](https://doi.org/10.7498/aps.63.043301)

^{*} Project supported by the Science and Technology Development Program of Anhui Province, China (Grant No. 1001130610).

[†] Corresponding author. E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn