

基于可调谐半导体激光器吸收光谱的高灵敏度甲烷浓度遥测技术

丁武文 孙利群 衣路英

High sensitive scheme for methane remote sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy

Ding Wu-Wen Sun Li-Qun Yi Lu-Ying

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 66, 100702 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.100702

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.100702>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I10>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于光纤微结构加工和敏感材料物理融合的光纤传感技术

Optical fiber sensing technologies based on femtosecond laser micromachining and sensitive films

物理学报.2017, 66(7): 070703 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.070703>

光纤法布里-珀罗干涉温度压力传感技术研究进展 □

Research progress of in-fiber Fabry-Perot interferometric temperature and pressure sensors

物理学报.2017, 66(7): 070708 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.070708>

啁啾相移光纤光栅分布式应变与应变点精确定位传感研究

Phase shift chirped fiber Bragg grating based distributed strain and position sensing

物理学报.2017, 66(7): 070702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.070702>

单模光纤中用声波导布里渊散射同时测量温度和应变

Simultaneous measurement on strain and temperature via guided acoustic-wave Brillouin scattering in single mode fibers

物理学报.2016, 65(24): 240702 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.240702>

基于椭圆腔共振的石英增强光声光谱理论研究

Theoretical research on quartz enhanced photoacoustic spectroscopy base on the resonance in an elliptical cavity

物理学报.2016, 65(19): 190701 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.190701>

基于可调谐半导体激光器吸收光谱的高灵敏度 甲烷浓度遥测技术*

丁武文 孙利群† 衣路英

(清华大学精密仪器系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084)

(2017年1月6日收到; 2017年2月16日收到修改稿)

讨论了一种新的高灵敏度甲烷遥测方法, 利用可调谐激光二极管的调制光谱技术扫描甲烷的吸收峰, 通过在测量光路中插入参考气池, 增强低浓度情况下的吸收峰辨识能力, 以提高甲烷浓度遥测信号的信噪比. 此外, 可以将激光器的中心波长锁定至气体吸收峰的峰值位置从而使仪器工作于吸收峰锁定模式, 进行甲烷浓度的连续监测. 实验结果表明, 在测量距离分别为10 m和20 m时, 周围环境中的甲烷积分浓度探测极限可以分别达到5 ppm·m和16 ppm·m. 在吸收峰锁定工作模式下, 系统在37 m距离处具有22 ppm·m的检出限, 并可以监测甲烷浓度的快速变化.

关键词: 波长调制光谱, 遥测, 可调谐激光, 背向散射**PACS:** 07.07.Df, 42.62.-b, 42.62.Fi, 42.68.Ca**DOI:** 10.7498/aps.66.100702

1 引言

甲烷(CH_4)在自然界分布很广, 它可用作燃料及制造氢气、碳黑、一氧化碳、乙炔及甲醛等物质的原料^[1,2], 是天然气、沼气、油田气及煤矿坑道气的主要成分. 作为重要的清洁能源, 甲烷在中国被广泛使用, 以解决燃煤造成的环境污染问题. 但是, 由于甲烷属于易燃易爆气体, 甲烷泄漏遇火会发生爆炸, 造成安全生产事故, 严重地危害着生产工人的生命安全. 同时, 甲烷也是一种温室气体, 同量甲烷的温室效应比二氧化碳要更明显^[3]. 所以, 为了避免甲烷在生产生活中泄漏造成安全事故, 防止甲烷气体的泄漏造成严重的大气污染, 研发高灵敏度的甲烷浓度遥测技术具有重要的科研及工业应用价值.

可调谐二极管激光吸收光谱(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)技术就是一种典型的在线气体分析手段, 近年来受到研究

人员的广泛关注. TDLAS技术具有很多显著优点^[4-19]: 1) 选用待测气体的无干扰吸收峰, 避免背景气体对测量结果的影响; 2) 无需取样, 实时在线检测; 3) 非接触测量, 适用于有毒有害气体或恶劣工况下的气体浓度检测; 4) 可使用波长调制法(wavelength modulation spectroscopy, WMS)配合谐波信号分析的方法实现无合作目标的激光遥测^[4-7].

为了提高TDLAS技术在低浓度情况下的适应能力, 本文研究了一种“基线偏置”的TDLAS气体遥测技术. 与原有的具有双通道(测量通道及参考通道)的气体遥测技术不同^[4-6], 我们在系统测量光路中插入一充满已知浓度甲烷的气体参考池, 从而可以省去参考通道, 简化系统结构. 该气体参考池用来提高系统在低甲烷浓度环境下测量信号的信噪比, 便于数据处理过程中确定气体吸收峰的位置^[20], 并且参考池中标准物可以用于校准仪器输出. 此外, 由于参考气池的插入, 即使待测甲烷浓度很低, 仪器仍可以测量到高信噪比的三次谐波信

* 国家重大科学仪器设备开发专项(批准号: 2012YQ200182, 2012YQ0901670602)资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sunlq@mail.tsinghua.edu.cn

号, 可以用于将激光器的中心波长锁定至气体吸收峰的峰值位置, 从而实现甲烷浓度的连续监测. 实验结果表明, 在扫频模式下, 本文所研究的甲烷遥测仪在 10 m 及 20 m 的距离分别具有 5 ppm·m (积分浓度 = 体积分数 × 光程, parts per million × meter) 和 16 ppm·m 的检出限. 在吸收峰锁定模式下, 实验系统在 37 m 的距离下具有 22 ppm·m 的检出限, 并可以检测甲烷浓度的快速波动.

2 测量原理

2.1 TDLAS 技术的基本原理

在使用 TDLAS 技术测量气体浓度时, 首先选择待测气体的某一孤立吸收峰, 避免其他物质的吸收干扰. 本文选择甲烷位于 1653.7 nm 附近的孤立特征吸收峰, 该吸收峰及空气中的其他组分在该波长处的吸收光谱如图 1 所示. 从图 1 可以看出, 空气其他组分在所选定特征吸收峰位置处没有明显吸收, 可避免背景组分的吸收干扰待测气体的准确测量.

在实验操作过程中, 通过调整半导体激光器的温度将激光器中心波长调至吸收峰的峰值附近, 然后通过调制激光器的注入电流来调制激光器的输出波长及幅度. 在扫频模式下, 激光器调制信号是一个低频三角波 (Hz) 叠加一个高频正弦波 (kHz): 低频三角波的作用是调制激光器的中心波长扫过气体的特征吸收峰, 从而得到气体的特征吸收光谱; 正弦波调制配合锁相放大技术, 可以得到各次谐波, 具体分析过程如下.

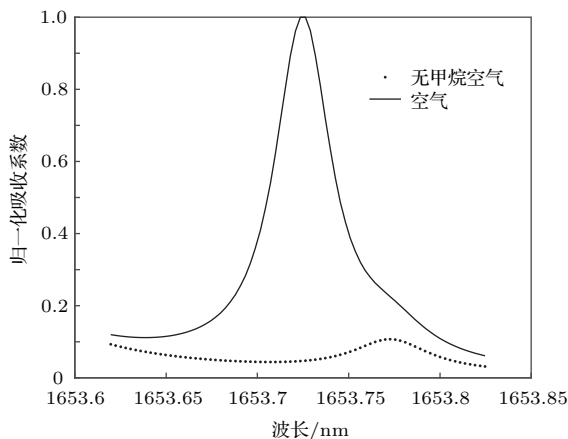


图 1 甲烷和空气在 1653.7 nm 附近的吸收光谱
Fig. 1. Absorption peak near 1653.7 nm is free of interference from atmospheric gases in this band.

当注入电流的正弦调制频率 $\omega = 2\pi f$ 时, 激光器发射光的瞬时频率 $\nu(t)$ 为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t), \quad (1)$$

其中, $\bar{\nu}$ 为激光中心频率, a 为频率调制幅度, t 为时间. 再来考虑电流对激光的强度调制作用, 由于非线性调制幅度非常小, 激光器的强度输出可视为线性调制, 表示为^[10]

$$I_0(t) = \bar{I}_0[1 + i_1 \cos(\omega t + \psi_1)], \quad (2)$$

其中, \bar{I}_0 为激光在中心频率 $\bar{\nu}$ 处的平均强度, i_1 为线性强度调制度 (由 \bar{I}_0 归一化), ψ_1 为线性调制相移.

当激光穿过被测气体时, 其光强衰减符合朗伯-比尔定律, 在吸收度很小的情况下, 常用判据为 $\alpha(\nu)L < 0.05$ ^[13,16], 可将透射光强 I_t 表达式简化为

$$\begin{aligned} I_t &= \eta I_0 \exp(-\alpha(\nu)L) \\ &\approx \eta I_0(1 - \alpha(\nu)L) \\ &= \eta I_0(1 - P\chi_{\text{CH}_4}LS_{\text{CH}_4}\varphi_{\text{CH}_4}), \end{aligned} \quad (3)$$

其中, $\alpha(\nu)(\text{cm}^{-1})$ 是气体的吸收系数, $L(\text{cm})$ 是光程长度, αL 为吸收度, η 是实际靶标的反射率, P (atm) 是气体压强, χ_{CH_4} 是气体的浓度 (摩尔分数或体积分数, 常用体积分数单位为 ppm), $S_{\text{CH}_4}(\text{atm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$ 和 $\varphi_{\text{CH}_4}(\text{cm})$ 分别是吸收线强和线型函数.

(3) 式中的气体吸收系数 $\alpha(\nu)$ 为激光瞬时频率 $\nu(t)$ 的函数, 对其进行傅里叶级数展开得到

$$\alpha(\bar{\nu} + a \cos(\omega t)) \cdot L = \sum_{k=0}^{\infty} H_k \cos(k\omega t), \quad (4)$$

$H_k(\bar{\nu})$ 为吸收系数的第 k 阶傅里叶展开系数. (4) 式中的 k 次谐波分量可以表示为

$$\begin{aligned} H_0(\bar{\nu}, a) &= \frac{P\chi_{\text{CH}_4}L}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \sum S_{\text{CH}_4} \\ &\quad \times \varphi_{\text{CH}_4}(\bar{\nu} + a \cos(\omega t)) d\omega t, \\ H_k(\bar{\nu}, a) &= \frac{P\chi_{\text{CH}_4}L}{\pi} \times \int_{-\pi}^{\pi} \sum S_{\text{CH}_4} \\ &\quad \times \varphi_{\text{CH}_4}(\bar{\nu} + a \cos(\omega t)) \\ &\quad \times \cos(k\omega t) d\omega t \quad (k > 0), \end{aligned} \quad (5)$$

由 (5) 式可以看出, 吸收系数 $\alpha(\nu)$ 的各阶傅里叶系数的幅值都正比于气体的浓度和光程的乘积.

2.2 “2f/1f”TDLAS测量方法

TDLAS技术应用于易燃易爆气体及有毒有害气体遥测时的一个重要问题是需要使用自然环境(如建筑物或树木等自然物体)作为靶标,而靶标的实际反射率是未知的.为了消除该因素对测量的影响,一个广泛采用的方法是波长调制技术,并使用一次谐波来归一化二次谐波信号,称为“2f/1f”方法^[4-8,17,18].

通过用锁相放大器可以把调制频率的各次谐波信号从探测器输出原始信号中分离出来.为了减小原始信号和参考信号之间的相位差对幅值测量的影响,实验中使用 $\cos(k\omega t)$ 和 $\sin(k\omega t)$ 同时来解调原始信号,分别得到 k 次谐波的 X 和 Y 分量.

二次谐波 (S_{2f}) 信号的幅值可以表示为

$$\begin{aligned} S_{2f} &= [X_{2f}^2 + Y_{2f}^2]^{1/2} \\ &= \frac{\eta G \bar{I}_0}{2} \left\{ \left[H_2 + \frac{i_1}{2} (H_1 + H_3) \cos \psi_1 \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[\frac{i_1}{2} (H_1 - H_3) \sin \psi_1 \right]^2 \right\}^{1/2}, \end{aligned} \quad (6)$$

其中, G 为光电探测器的响应系数.由于气体的特征吸收峰为对称结构,在吸收峰中心频率处,奇次傅里叶系数为0.因此(6)式可以进一步简化为

$$S_{2f} = \frac{\eta G \bar{I}_0}{2} H_2(0), \quad (7)$$

并且对于浓度较低的稀薄气体,有 $1 \gg H_k$ ($k = 0, 1, 2 \dots$),用同样的方法,可以求出一次谐波 (R_{1f}) 信号的幅值为

$$\begin{aligned} R_{1f} &= \frac{\eta G \bar{I}_0}{2} \left\{ \left[H_1 + i_1 \left(1 + H_0 + \frac{H_2}{2} \right) \cos \psi_1 \right]^2 \right. \\ &\quad \left. + \left[i_1 \left(1 + H_0 - \frac{H_2}{2} \right) \sin \psi_1 \right]^2 \right\}^{1/2} \\ &= \frac{\eta G \bar{I}_0}{2} i_1. \end{aligned} \quad (8)$$

用一次谐波信号归一化二次谐波信号,得到

$$\begin{aligned} S_{2f}/R_{1f} &= \frac{H_2}{i_1} \\ &= \frac{P \chi_{\text{CH}_4} L S_{\text{CH}_4}}{\pi i_1} \int_{-\pi}^{\pi} \varphi_{\text{CH}_4}(\bar{\nu} + a \cos(\omega t)) \\ &\quad \times \cos(2\omega t) d\omega t. \end{aligned} \quad (9)$$

由(9)式可知, S_{2f}/R_{1f} 信号与光强、光电探测器的响应 G 、靶标的反射系都没有关系,则光强、探测器的响应、反射系的变化对测量结果的影响都被消除.这一特征在遥测应用中有着重要意义.

2.3 “基线偏置” TDLAS 测量方法

在 TDLAS 技术中,“2f/1f”方法在气体遥测中存在两个问题:一个是如何实现仪器校准,另一个是如何提高测量信号的信噪比(SNR).在低信噪比情况下,谐波信号中的随机噪声会极大地影响甲烷气体的吸收信号,使得很难准确确定吸收峰的位置,从而降低气体浓度的测量精度.

为了克服上述“2f/1f” TDLAS法存在的缺点,在测量光路中插入一长度为 L_{ref} 的参考气室,充入甲烷标准气体.设标准甲烷气体的浓度为 χ_{ref} ,则测量得到的 S_{2f}/R_{1f} 信号为

$$\begin{aligned} \frac{S_{2f}}{R_{1f}} &= \frac{P(\chi_{\text{CH}_4} L + \chi_{\text{ref}} L_{\text{ref}}) S_{\text{CH}_4}}{\pi i_1} \\ &\quad \times \int_{-\pi}^{\pi} \varphi_{\text{CH}_4}(\bar{\nu} + a \cos \omega t) \cos(2\omega t) d\omega t \\ &= A(\chi_{\text{CH}_4} L + \chi_{\text{ref}} L_{\text{ref}}), \end{aligned} \quad (10)$$

式中, $\chi_{\text{ref}} L_{\text{ref}}$ 为标准气体的积分浓度, $\chi_{\text{CH}_4} L$ 为被测气体的长度积分浓度, A 在一般大气环境(常温, 1 atm)下可视为常数.

这种测量方法,首先是提高了测量信号的信噪比,参考气室中引入的标准气体极大地提高了信号值,因此不需要利用自适应信号处理等复杂的“寻峰”方法,就能够在低浓度情况下准确找到甲烷吸收峰的位置;其次,这种方法在外部甲烷浓度为0的情况下仍然能获得较高的吸收信号,即意味着探测器的0点响应被偏置了,所以称之为“基线偏置”方法.

通过参考气室中的标准气体(积分浓度已知)可以实现待测浓度自动校准,而不需要增加另外一路专门的充满标准气体的“参考光路”,避免了两个光路中使用的两个光电探测器不同响应度的校准问题.

3 两种测量方案的实验比对

3.1 实验装置

图2为基于“基线偏置” TDLAS 方案设计的甲烷浓度遥测的实验原理装置图,主要包括光学系统和控制单元两个部分.

在光学系统中,一分布反馈式布拉格光栅激光二极管(NLK1U5FAAA)作为光源,其中心波长为1653.7 nm.激光二极管发出的激光耦合到一单模

光纤中, 经过一参考气室, 再由单模光纤导入光纤准直器 ($d = 5\text{mm}$, $f = 18\text{mm}$), 经过准直器向外发出的光束近似平行光.

参考气池由一对密封在气室内的光纤梯度折射率 (GRIN) 准直透镜构成, 两准直镜间距为 6 cm.

为了避免光路中两 GRIN 透镜端面内反射造成的标准具噪声, 两 GRIN 透镜端面间保持一个小角度切斜 (约 0.5°). 参考气室内充有浓度为 20000 ppm 的甲烷标准气体, 则参考气室的甲烷积分浓度为 1200 ppm·m.

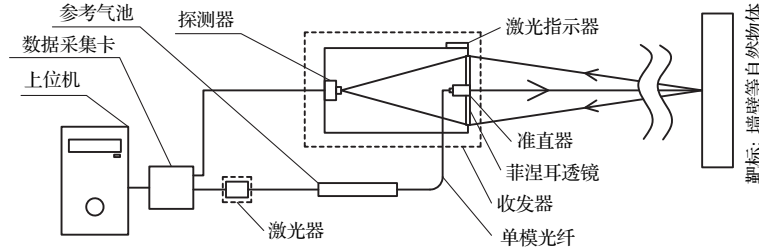


图 2 基于“基线偏置” TDLAS 原理的甲烷浓度遥测装置图

Fig. 2. Schematic of experiment setup based on “baseline-offset” TDLAS for methane remote sensing.

准直器向外发出的近似平行光束在传输过程中会遇到如墙面、树木等障碍物体 (称为靶标), 产生漫反射. 在整个测量装置的最前端, 安置一菲涅耳透镜 ($d = 150\text{mm}$, $f = 160\text{mm}$), 用于接收漫反射回来的光束. 光束经菲涅耳透镜会聚在其焦点上, 用一 InGaAs 红外探测器 (FGA21, Thorlabs) 接收并由自制放大电路转化为原始信号. 另有一可见光波段的激光用于指示光束的发射方向.

激光调制器由 LD 控制器 (LDC205C, Thorlabs) 和温度控制器 (TED200C, Thorlabs) 组成. 激光器注入电流由一三角波信号和正弦波信号叠加在一起构成, 通过 LDC205C 驱动激光器. 除特别说明之外, 实验中使用的三角波频率为 2 Hz, 幅度 30 mA. 叠加在三角波上的正弦波信号频率为 1 kHz, 幅度 7.5 mA. 考虑到靶标的反射都很弱, 需要较强的激光输出, 将注入电流的平均值设置为 180 mA, 可获得 34 mW 的激光出射功率. 参考气池的透射率约为 0.6, 透过参考气池的激光功率约为 20 mW. 实验中所用激光器的输出波长是温度的函数, 通过 PID 温度控制器 TED200C 锁定激光器的热敏电阻来调节激光输出的中心波长, 将激光的中心波长调节到甲烷的吸收峰中心 1653.7 nm 处.

控制单元为基于 LabVIEW 开发的控制系统, 实现激光器的调制及信号解调. 控制单元产生数字调制信号, 经由数据采集卡 (NI 6341, National Instruments) 转换为模拟信号, 加载在 LDC205C 上, 以便调制 DFB 激光器的注入电流. 同时使用同一

数据采集卡对光电探测器输出的原始信号进行 AD 转换 (转换频率 500 kHz), 再通过在上位机上搭建的基于 LabVIEW 的数字锁相放大器进行谐波解调. 在计算机上运行 LabVIEW 控制程序, 可以读出并记录实验结果.

3.2 传统“ $2f/1f$ ” TDLAS 测量实验

先按照传统“ $2f/1f$ ” TDLAS 方法进行实验, 分别测量 10 m 和 20 m 距离内空气中的甲烷积分浓度. 在实验装置中的参考气室内充入空气, 这样在整个测量光路上就只有空气. 1653.7 nm 处的吸收介质也只有大气中的甲烷.

实验在实验室所在大楼内的楼道中进行. 将一块涂了漆的旧木板分别置于距离测量装置 10 m 和 20 m 远的地方作为靶标. 靶标上的激光光斑直径约为 10 mm.

从前面介绍的测量原理可知, 只有在甲烷吸收峰的位置获得的一次、二次谐波的测量数据, 才能由 (9) 式计算出甲烷的积分浓度. 在实际测量过程中, S_{2f} 和 R_{1f} 信号是同时从原始信号中解调出来的. 为了得出与气体浓度成正比的 S_{2f}/R_{1f} 值, 需要先确定吸收峰处的 S_{2f} 信号, 再读出与该峰值位置对应的 R_{1f} 值, 以便用于归一化 S_{2f} 信号值.

图 3 中点划线给出了楼道中甲烷积分浓度的实测结果. 从实验结果图中可以观察到 S_{2f} 信号中的随机噪声较大, 很难确定 S_{2f} 信号的峰值位置, 因此甲烷浓度测量过程无法完成.

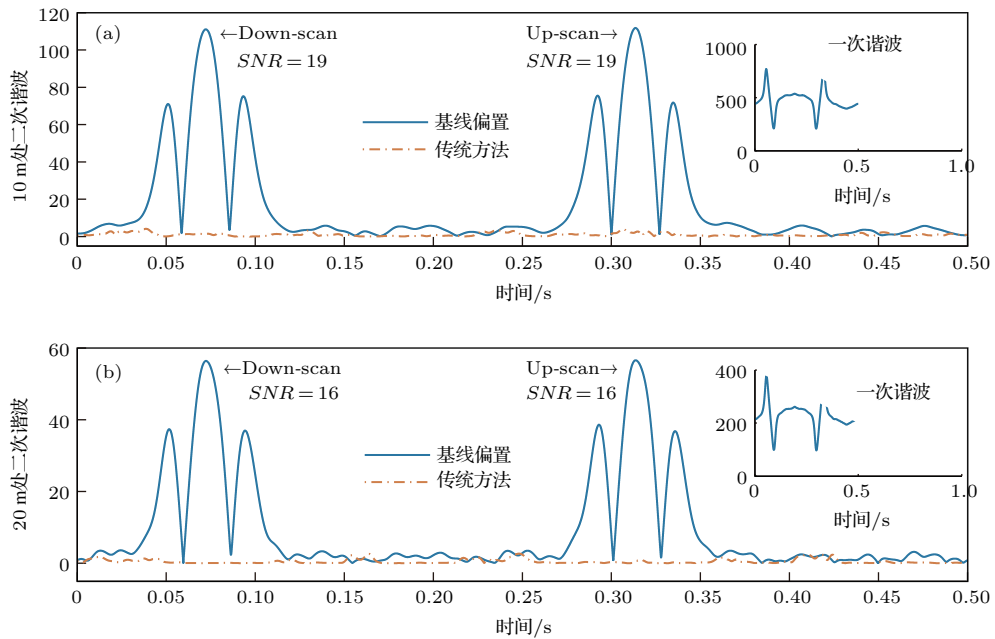


图3 实验结果(时间坐标显示了一个完整的三角波扫描周期) (a) 测量距离为10 m的 S_{2f} 信号, 插图是测量距离为10 m的 R_{1f} 信号; (b) 测量距离为20 m的 S_{2f} 信号, 插图是测量距离为20 m的 R_{1f} 信号
 Fig. 3. The experimental results, the timescale refers to a single complete scan period: (a) The S_{2f} signal with a stand-off distance of 10 m, the insert is the R_{1f} signal with a stand-off distance of 10 m; (b) the S_{2f} signal with a stand-off distance of 20 m, the insert is the R_{1f} signal with a stand-off distance of 20 m.

根据 HITRAN2012 数据库^[19]提供的甲烷线强等参数, 假设大气中的甲烷浓度为1.7 ppm^[3], 可以计算出甲烷的吸收系数. 测量距离为10 m时, 甲烷的积分浓度为34 ppm·m, 则可以算出甲烷的总吸收约为0.0013. 测量距离为20 m时, 甲烷的积分浓度为68 ppm·m, 总吸收约为0.0026. 然而, 对于如此低浓度的甲烷吸收, 一般环境下的在线测量方法, 很难精确定位 S_{2f} 信号的吸收峰位置. 再者, 从图3(a)和图3(b)中无法看出大气中10 m和20 m测量条件下甲烷积分浓度的差别. 因此, 传统“ $2f/1f$ ”TDLAS方法不能用于常规大气环境中甲烷浓度的测量.

3.3 “基线偏置” TDLAS 测量实验

基于“基线偏置”TDLAS方法可以克服“ $2f/1f$ ”TDLAS方法低浓度下不能精确定位 S_{2f} 信号的吸收峰位置的缺陷. 在前述基于“基线偏置”TDLAS的设计方案中, 将1200 ppm·m的甲烷标准气体充入参考气室中, 其余的实验条件均与传统“ $2f/1f$ ”TDLAS方法相同. 图3给出了两种方案测量楼道中甲烷积分浓度的实验结果, 基于“基线偏置”TDLAS方法的结果由实线标出. 从图中可以看出, 在10 m和20 m的测量条件下, 都可得到

明显的 S_{2f} 信号, 这样便可以准确地定位吸收峰的位置. 与其他TDLAS测量方法相比, 省去了复杂的“寻峰”算法, 简化了数据处理流程. S_{2f} 信号的SNR, 在10 m和20 m的测量距离情况下扫频三角波上升沿及下降沿具有相同值, 分别为19和16. 信噪比随着距离的增加而下降, 其主要原因是探测器接收到的光强下降.

由图3中实线对应的测量数据, 可以计算出在10 m和20 m测量距离上 S_{2f}/R_{1f} 信号的大小.

$$S_{2f}/R_{1f,10\text{ m}} = \frac{111.429}{473.846} = 0.235,$$

$$S_{2f}/R_{1f,20\text{ m}} = \frac{56.478}{231.632} = 0.244. \quad (11)$$

实验中, 20 m的测量距离下的 S_{2f}/R_{1f} 信号大于10 m的信号是由于甲烷的积分浓度随着距离而增加. 实验结果表明, 基于“基线偏置”TDLAS方法可以明显区分出大气中甲烷的积分浓度随着距离的变化.

4 “基线偏置” TDLAS 实验-扫频模式

4.1 浓度测量实验

为了将测量得到的 S_{2f}/R_{1f} 信号转化为实际的甲烷积分浓度值, 首先需要对搭建的测试装置进

行标定. 标定过程中, 从准直器出射的激光束直接用靶标反射至光电探测器, 该过程可以在测量开始前进行. 探测器输出的原始解调信号如图 4(a) 所

示, 此时探测器的输出则对应 1200 ppm·m. 其他测量值则以此标定值为转换系数, 按照下式计算:

$$\text{Concentration} = \frac{S_{2f}/R_{1f, \text{unknown}} - S_{2f}/R_{1f, \text{standard}}}{S_{2f}/R_{1f, \text{standard}}} 1200 \text{ ppm} \cdot \text{m}. \quad (12)$$

图 4(b) 和图 4(c) 给出了将靶标 (涂漆的旧木板) 分别置于距离测量装置 10 m 和 20 m 时探测器输出的 S_{2f}/R_{1f} 信号随时间的变化. 根据 (12) 式, 可以计算出对应的积分浓度, 列于表 1.

从表 1 的数据可以看出, 在 10 m 和 20 m 测量距离下得到的甲烷平均浓度为分别 2.9 ppm 和 2.4 ppm. 这些测量值均处于大气中甲烷浓度含量的正常范围之内, 稍高于通常文献中给出的 1.7 ppm 的原因可能是实验过程中泄漏到环境中的甲烷气体导致. 尽管大气中的甲烷浓度很低, 用“基线偏置” TDLAS 方法可以很容易地测量出来.

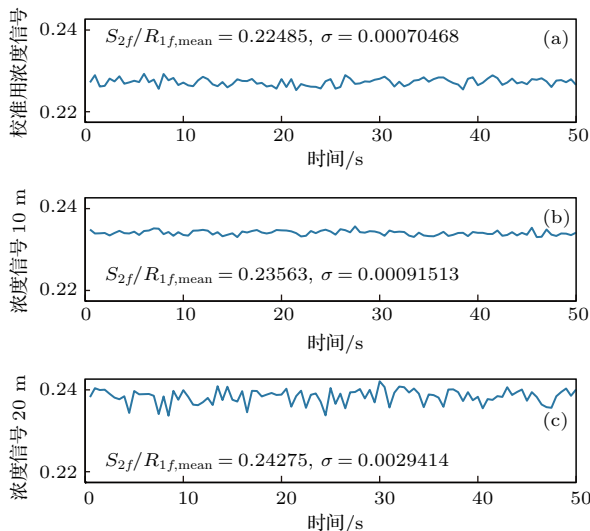


图 4 S_{2f}/R_{1f} 信号随时间的变化 (a) 靶标位于 0 m (标定实验); (b) 靶标位于 10 m; (c) 靶标位于 20 m

Fig. 4. (a) The calibration results with respect to time; (b) and (c) the continuous time records of the sensor responses from the painted wood cardboard target placed 10 m and 20 m from the transceiver, respectively.

表 1 仪器响应即对应浓度

Table 1. Sensor response and the default concentration.

	S_{2f}/R_{1f}	Concentration output
Calibration	0.22485	0
10 m	0.23563	57.5 ppm·m
20 m	0.24275	95.5 ppm·m

4.2 测量浓度的检出限

测量仪器的检出限定义为仪器能够检测的最低浓度值. 传统“ $2f/1f$ ” TDLAS 方法, 在光路没有甲烷的时候, 测量应该为 0. 影响仪器检出限的是整个光谱扫描范围内的信号噪声.

基于“基线偏置” TDLAS 方法可以在外部极低的甲烷浓度下得到明显的 S_{2f} 和 R_{1f} 信号, 以较高的信噪比测得甲烷的积分浓度. 所以, 测量仪器的检出限主要受吸收峰附近的随机噪声影响, 优于传统的“ $2f/1f$ ” TDLAS 方法.

利用“基线偏置” TDLAS 方法进行大量的浓度测量实验, 测量数据的标准差可用来表示仪器的检出限. 在 10 m 和 20 m 测量距离下, 测量标准差由图 4(b) 和图 4(c) 示出, 用标准差定义的检测限分别为

$$\begin{aligned} C_{\text{limit}, 10 \text{ m}} &= \frac{0.00091513}{0.22485} 1200 \text{ ppm} \cdot \text{m} \\ &= 5 \text{ ppm} \cdot \text{m}, \\ C_{\text{limit}, 20 \text{ m}} &= \frac{0.0029414}{0.22485} 1200 \text{ ppm} \cdot \text{m} \\ &= 16 \text{ ppm} \cdot \text{m}. \end{aligned} \quad (13)$$

由于“基线偏置” TDLAS 方法的低检出限特性, 基于该原理制成的甲烷浓度测量仪器可用于监测大气中甲烷浓度的变化.

5 “基线偏置” TDLAS 实验-吸收峰锁定模式

5.1 锁定信号分析

上述实验中通过对激光器施加三角波实现扫频, 获得整个气体吸收峰的波形, 这种方法的一个问题就是测量速度较慢, 受限于三角波的扫频速度. 每个扫频三角波的上升沿及下降沿各进行一次测量, 则每个三角波周期最多可完成两次浓度测量. 实验中如果使用调制正弦波的三倍频作为参考

信号, 则可以解调出三次谐波信号, 图5是实验过程中解调出的归一化三次谐波信号的波形. 由于甲烷吸收峰的对称性, 三次谐波信号在吸收峰的峰值位置为0, 并且具有最大斜率, 而更高级次的奇次谐波幅值远小于三次谐波幅值. 因而实验过程中选用三次谐波信号作为峰值锁定模式的误差反馈信号. 具体操作过程为: 首先通过温度控制将激光器的中心波长调制到甲烷吸收峰附近, 然后将解调出来的三次谐波作为误差反馈信号输入PID控制器(LB1005, NewFocus), PID控制器的输出控制激光器的注入电流偏置, 实现激光器输出中心频率的闭环控制. 该模式下激光器的调制信号为直流偏置叠加正弦调制信号. 由于锁频控制, 激光器的输出中心波长被稳定地锁定在气体吸收峰的峰值位置. 在该模式下, 每个正弦周期均可解调出二次谐波信号及一次谐波信号, 完成一次测量. 即测量速率在正弦波的频率量级上, 远高于扫频模式.

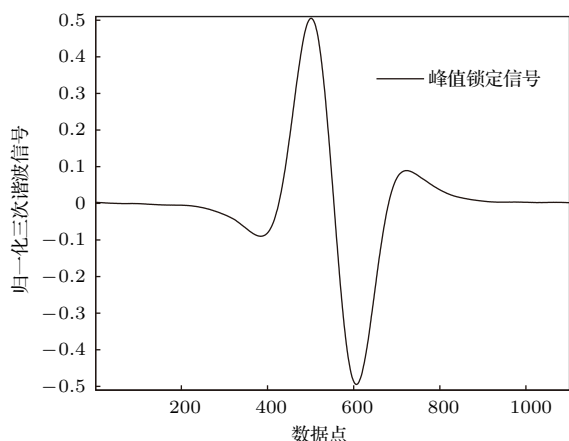


图5 用于进行峰值锁定的三次谐波信号

Fig. 5. Third harmonic signal for peak position locking.

5.2 浓度检测及灵敏度分析

为了验证吸收峰锁定模式下仪器的测量速率, 实验中使用塑料软瓶充满200 mL的甲烷, 然后使用挤压的方式快速将甲烷泄漏到测量光路当中, 藉此模拟甲烷浓度的快速变化. 实验中使用铝板作为靶标, 泄露监测仪与靶标的距离为37 m, 图6是仪器测量的积分浓度结果.

实验前没有释放甲烷时, 仪器输出的积分浓度约为174 ppm·m. 可以计算出大气中甲烷的平均浓度为

$$\frac{174 \text{ ppm} \cdot \text{m}}{2 \times 37 \text{ m}} = 2.35 \text{ ppm}, \quad (14)$$

该实验结果与前述实验过程中大气中甲烷平均浓度相当.

从6 s时刻左右, 打开了充有甲烷的瓶口, 但未挤压瓶身, 此时可以看到6—8.5 s这个时间段甲烷浓度有轻微的上升, 这是由于瓶口开启但未施加外力时甲烷的自由扩散所致. 然后迅速挤压瓶身, 将甲烷全部释放出来, 可以看到甲烷积分浓度迅速上升, 之后由于甲烷在空气中的扩散, 导致测量光路中的甲烷积分浓度快速下降, 最后趋于稳定. 甲烷浓度释放导致路径积分浓度快速变化的过程如图6中局部放大图所示. 虽然整个过程只有0.5 s左右的时间, 但是从局部放大图中可以非常清楚地看出甲烷积分浓度的快速上升及缓慢下降过程. 而如果采用扫频式的TDLAS技术, 实验中三角波频率为2 Hz、0.5 s的浓度快速变化过程中, 只能完成两次测量, 由于三角波频率较低, 无法准确地观察到积分浓度的变化过程. 相对于进行实验的开阔自由空间, 实验过程中释放的甲烷量很少, 并不会造成整体浓度的很大变化, 因而实验最后阶段仪器测量的甲烷浓度基本上与未释放甲烷时相一致. 实验结果表明, 吸收峰锁定模式下, 本文提出的实验系统可以准确地分析甲烷浓度的快速变化, 测量速率远大于扫频模式, 适合应用于气体浓度快速变化的场合. 同时实验结果也表明实验系统具有对微量甲烷泄漏的检测能力.

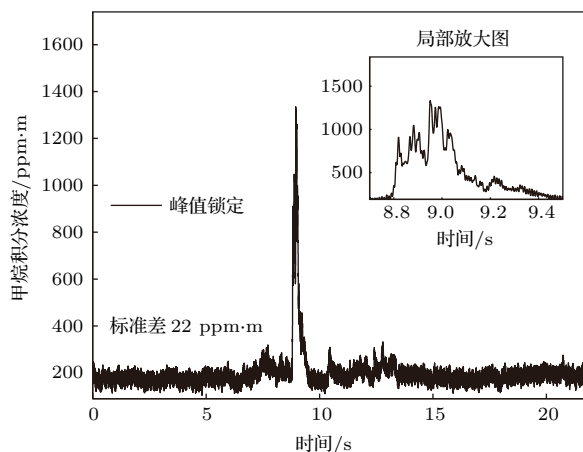


图6 甲烷浓度快速变化检测实验

Fig. 6. Rapid concentration fluctuation experiment result.

5.3 吸收峰锁定模式检出限分析

图6给出了在未发生泄漏的前6 s的测量标准差所对应的积分浓度, 即在吸收峰锁定模式下, 实

验系统具有 22 ppm·m 的检测限. 相对于近距离测量情况, 检出限有所上升, 这是由于随着测量距离的增加, 仪器接收到的光强下降、信号信噪比下降所致.

6 结 论

TDLAS 方法提供了一种在恶劣环境中检测甲烷浓度的手段, 但当大气中的甲烷气体浓度很低时, 传统的“ $2f/1f$ ” TDLAS 方法由于很难确定吸收峰的位置而无法测量. 本文提出的“基线偏置” TDLAS 方法, 通过在测量光路中插入参考气池, 增强了低浓度情况下的吸收峰辨识能力, 可以提高甲烷遥测的信噪比. 该方法无需另外的参考光路, 特别适用于检测大气中低浓度的甲烷含量. 实验结果表明, 在使用三角波叠加正弦波调制的扫频模式下, 以涂漆木板为靶标, 测量距离分别为 10 m 和 20 m 时, 周围环境中的甲烷探测极限可以分别达到 5 ppm·m 和 16 ppm·m. 同时, 使用三次谐波作为误差反馈信号来锁定激光器的中心波长至气体吸收峰的峰值位置、距离铝板靶标 37 m 远的距离时, 实验系统具有 22 ppm·m 的检出限, 可以用于微量甲烷泄漏的检测, 并且可以实时监测甲烷浓度的快速波动, 响应速度远高于扫频模式.

参考文献

- [1] Fukada S, Nakamura N, Monden J 2004 *Int. J. Hydrogen Energy*. **29** 619
- [2] Fincke J R, Anderson R P, Hyde T, Detering B A, Wright R, Bewley R L, Haggard D C, Swank W D 2002 *Plasma Chem. Plasma P.* **22** 105
- [3] Mer J L, Roger P 2001 *Eur. J. Soil. Biol.* **37** 25
- [4] Iseki T, Tai H, Kimura K 2000 *Meas. Sci. Technol.* **11** 594
- [5] Zhang S, Liu W Q, Zhang Y J, Ruan J, Kan R F, You K, Yu D Q, Dong J T, Han X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 050701 (in Chinese) [张帅, 刘文清, 张玉钧, 阮俊, 阚瑞峰, 尤坤, 于殿强, 董金婷, 韩小磊 2012 物理学报 **61** 050701]
- [6] Wainner R, Green B, Allen M G, White M, Stafford-Evans J, Naper R 2002 *Appl. Phys. B* **75** 249
- [7] Goldenstein C S, Mitchell Spearrin R, Hanson R K 2016 *Appl. Opt.* **55** 479
- [8] 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]
- [9] Xia H H, Kan R F, Liu J G, Xu Z Y, He Y B 2016 *Chin. Phys. B* **25** 064205
- [10] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K, Mathur T, Gruber M R, Carter C D 2009 *Proc. Combust. Inst.* **32** 831
- [11] Huang Q B, Xu X M, Li C J, Ding Y P, Cao C, Yin L Z, Ding J F 2016 *Chin. Phys. B* **25** 114202
- [12] Chakraborty A L, Ruxton K, Johnstone W, Lengden M, Duffin K 2009 *Opt. Express* **17** 9602
- [13] Nadezhdinskii A, Berezin A, Chernin S, Ershov O, Kutnyak V 1999 *Spectrochim. Acta A* **55** 2083
- [14] Reid J, Labrie D 1981 *Appl. Phys. B* **26** 203
- [15] Duffin K, McGettrick A J, Johnstone W, Stewart G, Moodie D G 2007 *J. Lightwave Technol.* **25** 3114
- [16] Fernholz T, Teichert H, Ebert V 2002 *Appl. Phys. B* **75** 229
- [17] Cao Y N, Wang G S, Tan T, Wang L, Mei J X, Cai T D, Gao X M 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 084202 (in Chinese) [曹亚南, 王贵师, 谈图, 汪磊, 梅教旭, 蔡廷栋, 高晓明 2016 物理学报 **65** 084202]
- [18] Kluczynski P, Axner O 1999 *Appl. Opt.* **38** 5803
- [19] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y 2013 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **130** 4
- [20] Werle P W, Mazzinghi P, D'Amato F, Rosa M D, Maurer K, Slemr F 2004 *Spectrochim. Acta A* **60** 1685

High sensitive scheme for methane remote sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy*

Ding Wu-Wen Sun Li-Qun[†] Yi Lu-Ying

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instruments, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 6 January 2017; revised manuscript received 16 February 2017)

Abstract

Methane is an important raw material for various petrochemicals in industrial fields and as also a clean fuel in daily life. However, as an inflammable and explosive material, methane leak can lead to disastrous consequences such as fire and explosion. Furthermore, as a kind of greenhouse gas, methane has stronger influence on global warming than carbon dioxide. In this paper, we present a new high sensitive scheme for methane remote sensing, which can facilitate detection and location of methane leakage. And the $2\nu_3$ band (near 1653.7 nm) of methane is chosen as the target transition which is free from the absorption of the other molecule in atmosphere. A tunable distributed-feedback diode laser is adapted to scan across the target transition. A Fresnel lens with a diameter of 150 mm is employed to collect the ambient backscattering light from natural features such as the buildings. The first harmonic signal is used to normalize the second harmonic signal to remove the influence introduced by the unknown reflectance factor of the actual target, therefore no retro-reflector is needed. Traditional tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) method has difficulty in locating the second harmonic signal peak position in low concentration conditions because of low signal-noise-ratio (SNR). To improve the SNR especially in low concentration environment, a scheme named “baseline-offset” TDLAS is presented in the paper, in which a reference cell filled with standard methane sample is inserted into the measuring optical path. The reference cell can also be used to calibrate the sensor. Furthermore, the reference cell can be used to lock the central frequency of the diode laser to the absorption peak position to monitor concentration fluctuation continuously. In the peak-locking mode, the sensor demodulates the third harmonic signal as error signal to control the injection current of the laser source with PID control. Moreover, one advantage of peak-locking mode is that the measurement frequency is about two orders of magnitude higher than the traditional TDLAS method. With “baseline-offset” TDLAS, the remote sensor described in this paper obtains SNRs as high as 19 and 16 at a stand-off distance of 10 m and 20 m, respectively. With such a high SNR, there is no necessity for complex algorithm in absorption peak position location. By defining the standard deviation of the measuring concentration as the detection limit, experimental results show that the proposed methane remote sensor has detection limits of 5 ppm·m at a distance of 10 m and 16 ppm·m for 20 m, respectively, while measuring the ambient methane. In peak-locked mode, the experimental system has a detection limit of 22 ppm·m at a distance up to 37 m and can monitor rapid concentration fluctuation in.

Keywords: wavelength modulation spectroscopy, remote sensing and sensors, tunable diode lasers, backscattering

PACS: 07.07.Df, 42.62.-b, 42.62.Fi, 42.68.Ca

DOI: [10.7498/aps.66.100702](https://doi.org/10.7498/aps.66.100702)

* Project supported by the National Major Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (Grant Nos. 2012YQ200182, 2012YQ0901670602).

[†] Corresponding author. E-mail: sunlq@mail.tsinghua.edu.cn