

基于 CRDS 和 WM-DAS 的宽量程免标定 H₂S 体积分数的测量*

王振¹⁾ 杜艳君²⁾ 丁艳军¹⁾ 吕俊复¹⁾ 彭志敏^{1)†}

1) (清华大学能源与动力工程系, 电力系统与发电设备控制与仿真国家重点实验室, 北京 100084)

2) (华北电力大学控制与计算机学院, 北京 100084)

(2022 年 4 月 18 日收到; 2022 年 5 月 19 日收到修改稿)

结合腔衰荡光谱 (CRDS) 与波长调制-直接吸收光谱 (WM-DAS), 建立了一种宽量程、免标定的气体体积分数的检测方法, 具有 CRDS 高信噪比及 WM-DAS 快速和可测量绝对体积分数的优点. 基线衰荡时间 (τ_0) 可通过测量谱线中心频率处吸收率 (WM-DAS) 和衰荡时间 (CRDS) 计算得到, 无需实时校准, 极大提升了 CRDS 测量速度. 室温常压下, 在 6336.617 cm^{-1} 处不同体积分数的 H₂S 测量结果表明, 该方法动态测量范围可扩展到 4 个数量级以上, 测量精度相比 WM-DAS 得到了提高, 且检测限可在 40 s 内达到 1×10^{-9} .

关键词: 腔衰荡光谱, 波长调制-直接吸收光谱, 宽量程, 免标定, 硫化氢浓度

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220742

1 引言

硫化氢 (H₂S) 是一种可燃且在体积分数较低时有剧毒的气体, 主要来源于火山和地热排放、含硫有机化合物分解和人为 (石油、石化和天然气等工业) 排放^[1,2], 在工业排放及大气环境监测中非常重要. 常用的 H₂S 气体检测技术有适用于体积分数较高的化学、电化学法^[3] 和可调谐激光吸收光谱 (TDLAS)^[4], 以及适用于体积分数较低的质谱、色谱、间接测量技术 (将 H₂S 转换为 SO₂)^[5] 和腔衰荡光谱 (CRDS)^[6]. 其中, TDLAS 和 CRDS 具有非接触和能直接测量气体绝对体积分数的优势, TDLAS 中常用的直接吸收光谱 (DAS) 原理和操作简单、速度快, 广泛应用于体积分数高、吸收强的环境^[7-9], 而 CRDS 具有极高的灵敏度, 适用于体积分数低、吸收弱的环境^[10-12].

在某些特殊环境中, H₂S 的体积分数可以在几分钟内从微量变成巨量, 偶尔还会剧烈波动. 含硫天然气井喷或泄漏时, H₂S 的体积分数范围为 10^{-5} — 10^{-3} 量级, 且会急剧波动^[13]. 垃圾填埋场产生的 H₂S 的体积分数可从 3×10^{-9} 到 1.2×10^{-2} ^[14], 且通常不受控制. 地热发电厂排放的 H₂S 受风速、云层和空气温度影响, 在较短时间内体积分数变化可达到 3 个数量级^[15]. 参与甲烷干式重整反应制取氢气的 H₂S, 来源于木质、草本原料和沼气中提取的合成气, 而合成气中 H₂S 的体积分数可从 2×10^{-5} — 4×10^{-3} ^[16]. 在上述环境中, 单一方法 (DAS 或 CRDS) 难以兼顾宽范围且高精度的测量需求. 体积分数较高时, 气体强吸收导致 CRDS 腔内纵模光强减弱, 降低了衰荡信号信噪比, 且过短的衰荡时间, 进一步降低了衰荡时间检测精度, 需采用更高增益探测器 and 高速采集设备^[10-12]. 体积分数较低时, 气体吸收弱, DAS 信噪比低, 需选用更长光

* 国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB2006002) 和华能集团总部科技项目 (批准号: HNKJ20-H50) 资助的课题.

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

程的吸收池^[17]或吸收更强的中红外谱线(需用昂贵的中红外激光器)^[18]. 简单的解决方案之一是几种方法的联合, 如 DAS 联合波长调制光谱(WMS), 利用 DAS 对 WMS 的校准来实现宽范围、高灵敏的 H₂O 体积分数的测量^[19], 以及联合 CEAS 和 CRDS 实现大气 N₂O₅ 在线监测等^[20]. 近年来, Peng 等提出一种基于正弦调制和傅里叶频谱分析的波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)方法, 进一步提高了 DAS 测量精度^[21–23]. 结合 120 m 长光程吸收池, 该方法的最小可探测吸收系数约为 $3.3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, 测量范围与 CRDS 有较宽的交集区域^[24]. 因此, 通过结合 WM-DAS 和 CRDS, 很容易实现宽范围的气体体积分数的测量, 且两方法较宽的量程交集区域使得 CRDS 基线衰荡时间免标定成为可能.

本文提出一种结合 WM-DAS 和 CRDS 的宽量程、免标定气体体积分数检测方法, 理论上分析了该方法的测量范围和精度, 并利用常温常压下 1578 nm 处 H₂S 吸收光谱的测量对其进行了实验验证. 结合 WM-DAS(快速、免标定)和 CRDS(高灵敏)的优势, 扩展了气体体积分数的测量范围, 得到了两方法较宽的交集区域. 在此区域, 基线衰荡时间 τ_0 可通过 WM-DAS 测量的吸收率和 CRDS 测量的衰荡时间(谱线中心频率处)计算得到. 通过上述方式实现了 τ_0 免标定, 将 WM-DAS 和 CRDS 从理论上建立了联系, 进一步提高了系统的测量速度, 降低了系统的检测限.

2 实验装置

WM-DAS^[21–23]系统(图 1(a))与 CRDS^[10–12]系统(图 1(b))共用中心波长 1578 nm 的分布反馈半导体激光器, 分别采用法布里-珀罗(F-P)标准具(SA200-12B, 1.5 GHz FSR, Thorlabs)和波长计(671A, Bristol)测量激光相对波长及绝对波长. 激光器发出的激光束先通过光隔离器再通过分光器(50:50)进入 Herriott^[17]型长光程吸收池和衰荡腔, 出射光分别用光电探测器(PDA50B-EC, Thorlabs)和高增益的雪崩光电探测器(APD410C, Thorlabs)接收, 并利用聚四氟管联通两气室, 确保气体状态参数(压力、温度和浓度)完全相同.

Herriott 池主要由一对反射率约 98% 的镀银反射镜组成, 镜面间距约为 1 m, 有效光程约为 120 m. 衰荡腔由一对多层介质膜反射镜(反射率

约 99.999%, 1570–1655 nm, ATF)组成, 镜面间距约 50 cm, 腔体内壁镀二氧化硅保护膜以降低 H₂S 吸附及化学反应影响. 通过环形压电陶瓷推动腔内反射镜以扫描腔长, 完成腔内纵模与激光模式的匹配. 当腔输出光强信号达到数字延迟发生器(Model 577, BNC)预设触发电平时, 发生器立即输出延时脉冲以关闭声光调制器, 探测器端接收到呈单指数衰减的光强信号, 利用 LabVIEW 对采集的信号快速拟合^[25]即得到衰荡时间.

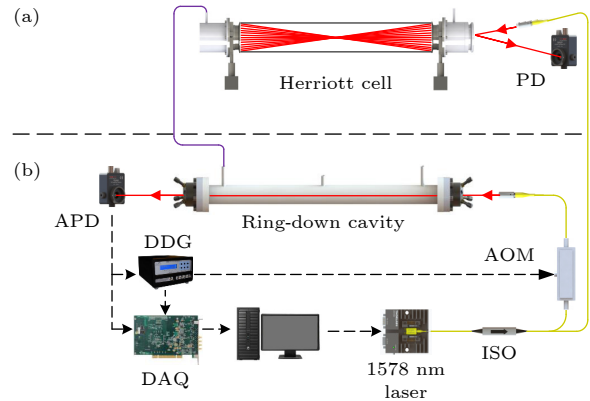


图 1 实验系统 (a) WM-DAS 与 (b) CRDS. ISO, 光纤隔离器; AOM, 声光调制器; APD, 雪崩光电二极管; PD, 光电二极管; DDG, 数字延迟发生器; DAQ, 数据采集卡

Fig. 1. System schematic diagram of the (a) WM-DAS and (b) CRDS. ISO, fiber isolator; AOM, acousto-optic modulator; APD, avalanche photodiode; PD, photodiode; DDG, digital delay generator; DAQ, digital acquisition.

3 测量方法与分析

3.1 CRDS 测量方法

衰荡时间 τ 与气体吸收系数 κ 存在如下关系^[12–14]:

$$\kappa(\nu) = \frac{1}{c} \left(\frac{1}{\tau(\nu)} - \frac{1}{\tau_0(\nu)} \right) = PS(T)X\varphi(\nu), \quad (1)$$

其中, 与气体分子相关的参数分别为压力 P 、谱线强度 S 、温度 T 和摩尔分数 X ; $\varphi(\nu)$ 是线型函数; c 为光速; τ_0 为空腔衰荡时间. 在较窄的波长范围内, τ_0 可认为是常数, 因此吸收光谱的拟合实际只需对 $1/(c\tau(\nu))$ 拟合即可.

在实际测量中, 衰荡事件的产生、数据采集与处理均需要一定时间^[12–14]. 为获取 ν_0 附近 $\pm 0.5 \text{ cm}^{-1}$ 光谱, 光谱分辨率不低于 0.005 cm^{-1} 时, 至少需波长步进 200 次(本文采用腔长扫描以产生衰荡事件)并计算相应的衰荡时间, 再对 $1/(c\tau(\nu))$ 拟合得到

气体的绝对体积分数, 测量时间较长. 考虑将激光波长固定于吸收谱线中心频率 ν_0 处, 只测量 ν_0 处有吸收和无吸收时的衰荡时间来定量气体体积分数^[24], (1) 式可以简化为

$$\kappa_{\nu_0} = \frac{1}{c\tau} - \frac{1}{c\tau_0} = PS(T)X\varphi_{\nu_0}, \quad (2)$$

其中, τ 和 τ_0 分别表示谱线中心频率 ν_0 处有和无气体吸收时的衰荡时间. 如图 2 所示, 在已知 τ_0 (通过测量空腔或背景气得到) 及气体状态参数 (P, S, T) 时, 只需测量 ν_0 处的衰荡时间 τ , 即可确定气体体积分数 X , 可显著提升测量速度.

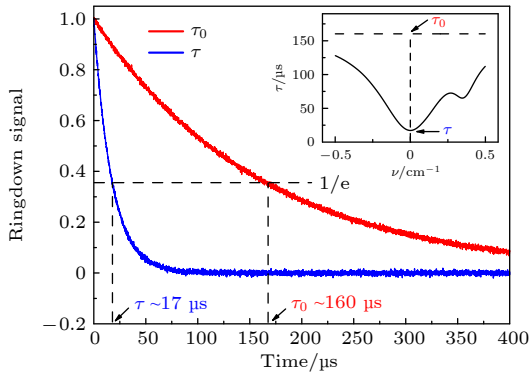


图 2 室温常压下, 6336.617 cm^{-1} 处测量的有吸收 (H_2S 体积分数为 10^{-4}) 和无吸收的衰荡时间
Fig. 2. Ring down time with and without absorption measured at 6336.617 cm^{-1} at room temperature and pressure. The volume fraction of H_2S is 10^{-4} .

3.2 WM-DAS 测量方法

WM-DAS^[21–23] 采用频率为 ω 的正弦信号扫描气体分子吸收谱线, 其激光光强 I 和激光频率 ν 与系数 x 之间的关系为

$$I(x) = \sum_{k=0}^{\infty} A_k \cdot \cos[k \cdot (\arccos x \pm \eta)] \pm \sum_{k=0}^{\infty} B_k \cdot \sin[k \cdot (\arccos x \pm \eta)], \quad (3)$$

$$\nu(x) = \nu_0 + a_1 x + a_2 \left[(2x^2 - 1) \cos \varphi_2 \pm 2x \sin \varphi_2 \sqrt{1 - x^2} \right]. \quad (4)$$

其中, $k = 0, 1, 2, \dots$ 为特征频率的倍数, ν_0 为激光中心频率. 实际应用中, 对测量的激光光强进行傅里叶变换得到 A_k 和 B_k , 如图 3 所示, 代入 (3) 式可得到 $I(x)$, 再利用 F-P 标准具标定激光相对频率, 得到调制深度 a_1, a_2 及 1 倍频初始相位角 η 和 2 倍频初始相位角 φ_2 , 将其代入 (4) 式可得到 $\nu(x)$,

进而得到重构光强 I 与频率 ν 的关系 $I(\nu)$, 最后复现吸收率函数:

$$\alpha(\nu) = -\ln \left(\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} \right) = PS(T)XL\varphi(\nu), \quad (5)$$

其中, P, S, T, X 和 $\varphi(\nu)$ 的定义同 (1) 式, L 为光程, $I_t(\nu)$ 和 $I_0(\nu)$ 分别为重构的透射光强和激光入射光强.

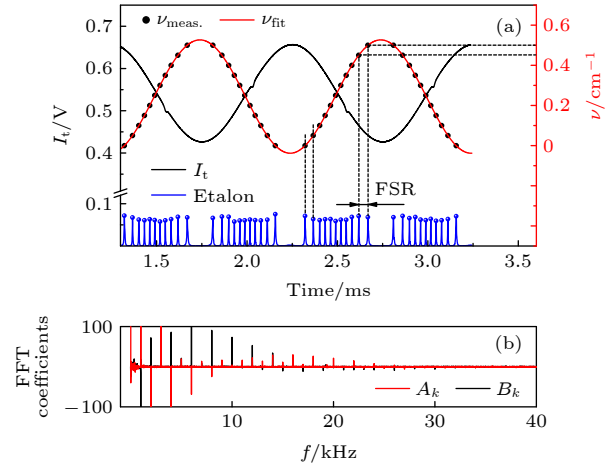


图 3 (a) WM-DAS 波长标定; (b) 测量光强 I_t 的傅里叶系数
Fig. 3. (a) Wavelength calibration of WM-DAS; (b) Fourier coefficients of the measuring light intensity I_t .

3.3 基线衰荡时间 τ_0 的免标定

将波长固定于吸收谱线中心频率处的方案虽提升了气体体积分数的测量速度 (3.1 节), 但实际测量中存在镜片污染、腔内壁对待测气体吸附及颗粒物等影响, 仍需定期校准 τ_0 以得到准确的待测气体的体积分数. 考虑到 WM-DAS 和 CRDS 测量目标分别为吸收率和吸收系数, 差异仅在于多次反射池有效光程 L , 因此通过连接两个 (WM-DAS 和 CRDS) 气室, 在保证两气室的气体状态参数 (压力 P 、温度 T 和体积分数 X) 完全相同情况下, 可联立 (2) 式和 (5) 式, 且根据 $\kappa_{\nu_0} = \alpha_{\nu_0}/L$ 得到:

$$\alpha_{\nu_0} = L \left(\frac{1}{c\tau} - \frac{1}{c\tau_0} \right), \quad (6)$$

其中, α_{ν_0} 为谱线中心频率 ν_0 处的吸收率, τ 和 τ_0 定义同 (2) 式.

4 实验结果与讨论

4.1 WM-DAS 和 CRDS 测量范围分析与验证

为实现宽量程 H_2S 气体体积分数测量, 首先

理论分析了室温常压下两种方法量程范围. WM-DAS 采用有效光程 120 m 的 Herriott 池, CRDS 采用反射率约 99.999% 的镜片, 腔长 50 cm, 空腔衰荡时间约 160 μs . 图 4 给出了室温常压下仿真的 3 种不同体积分数 (1.912×10^{-3} , 5×10^{-5} 和 1×10^{-7}) 时的 Herriott 池透射光信号 (图 4 上方黑色曲线), 及谱线中心频率 6336.617 cm^{-1} 处的衰荡信号 (图 4 下方蓝色曲线). H_2S 体积分数为 1.912×10^{-3} , 5×10^{-5} 和 1×10^{-7} 时, 谱线中心频率处对应的衰荡时间分别约为 1, 31.2 和 159 μs , 吸收率分别为 0.396, 1×10^{-2} 和 2×10^{-5} (等效吸收系数为 3.3×10^{-5} , 8.6×10^{-7} 和 $1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$). 考虑到常压下 120 m 光程 WM-DAS 单次测量吸收率的均方根误差 (RMSE) 约为 5×10^{-5} (等效吸收率为 $4.17 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$)^[24,26], 体积分数较低 (1×10^{-7}) 时吸收率信噪比低于 1, 因此需增大吸收光程 (采用特殊设计的多次反射池^[27]) 或选择中红外强吸收谱线 (采用中红外量子级联或带间级联激光器^[18]) 以提升吸收率测量信噪比. 同样地, 体积分数较高 (1.912×10^{-3}) 时, 在谱线中心频率处, 气体的强吸收增大了腔内损耗, 腔输出光强较弱且衰荡时间较短 (约 1 μs), 需采用更高增益的探测器和更高采样率的数据采集设备以提升衰荡时间测量信噪比^[10-12]. 体积分数为 2×10^{-5} — 1×10^{-4} 时, CRDS 衰荡时间为 10— $10^2 \mu\text{s}$, WM-DAS 吸收率为 10^{-2} — 10^{-3} , 两种方法均有较好的信噪比. 由于 WM-DAS 与 CRDS 量程有较宽的交集, 结合两方法 (WM-DAS 和 CRDS) 优势容易实现宽量程、高精度 H_2S 测量.

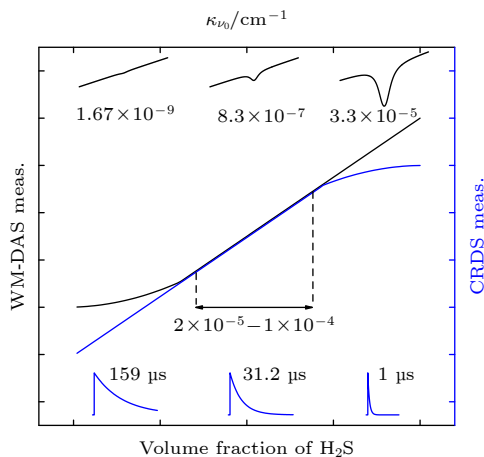


图 4 中心频率 ν_0 处的衰荡信号、透射光信号、吸收系数和 H_2S 体积分数之间的关系

Fig. 4. Relationships between ring down signals at ν_0 , emergent light signals, absorption coefficient and volume fraction of H_2S .

图 5 给出了不同体积分数 (1.912×10^{-3} 和 1×10^{-7}) 下, 实际测量的吸收系数、吸收率与体积分数的关系. 其中, 体积分数较高 (1.912×10^{-3}) 时采用长光程 WM-DAS 方法, 采集 1000 个正弦波 (约 1 s), 重构吸收率函数; 体积分数较低 (1×10^{-7}) 时采用 CRDS 方法, 电流周期性扫描 10 次 (约 10 min), 平均后得到气体吸收系数. CRDS 测量的吸收系数如图 5(a) 所示, 谱线中心频率 (ν_0) 处吸收系数约 $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, 与理论值 ($1.7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$) 相差较小, 拟合的 RMSE 约为 $1.4 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, 信噪比约为 14, 仍具有分辨能力, 而 $1.8 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$ 已低于长光程 (120 m) WM-DAS 单次测量检测限 ($5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$)^[24,26]. WM-DAS 测量的吸收率如图 5(b) 所示, ν_0 处吸收率约 0.393, RMSE 约为 9×10^{-5} , 信噪比约为 4367, 由于 ν_0 处理论衰荡时间仅 1 μs , 且因气体吸收过强, 衰荡腔的纵模信号强度 (0.1 V) 远小于空腔 (4 V), 实验中难以获取较高信噪比的衰荡时间.

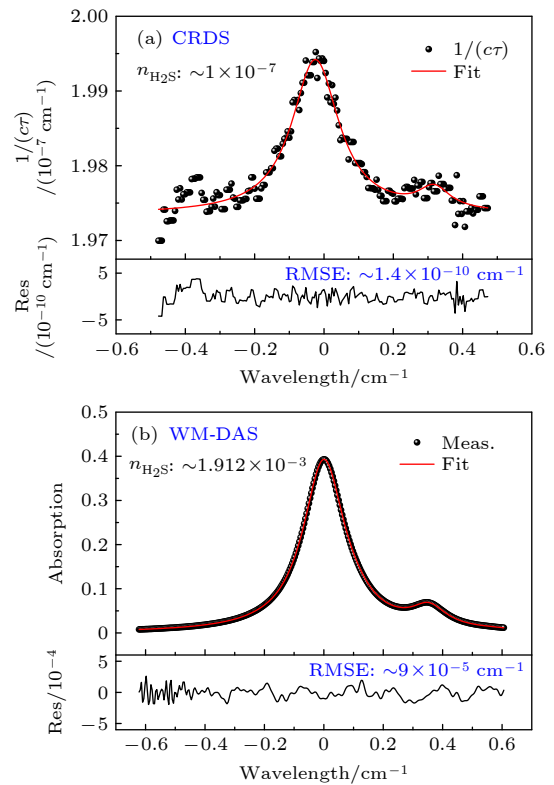


图 5 室温常压下两种方法测量的不同体积分数的 H_2S 光谱及其拟合结果 (a) CRDS, 体积分数为 1×10^{-7} ; (b) WM-DAS, 体积分数为 1.912×10^{-3}

Fig. 5. H_2S spectra of different volume fraction measured by two methods at room temperature and pressure and their fitting results: (a) CRDS (the volume fraction is 1×10^{-7}); (b) WM-DAS (the volume fraction is 1.912×10^{-3}).

图 6 给出了在量程交集区域 ($2 \times 10^{-5} - 9.5 \times 10^{-5}$), 两种方法 (WM-DAS 和 CRDS) 实际测量的吸收率和吸收系数. WM-DAS 测量的 ν_0 处吸收率为 $0.4 \times 10^{-2} - 2 \times 10^{-2}$, RMSE 为 $0.5 \times 10^{-4} - 0.9 \times 10^{-4}$, 信噪比为 80—220; CRDS 测量的吸收系数为 $0.3 \times 10^{-6} - 1.5 \times 10^{-6} \text{ cm}^{-1}$, RMSE 为 $3 \times 10^{-9} - 7 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1}$, 信噪比为 100—215, 这表明在量程交集区域两方法信噪比一致. 体积分数为 9.5×10^{-5} 时, 谱线中心频率 ν_0 附近气体吸收较强, 腔输出光强较弱, 衰荡时间测量精度下降, 吸收系数抖动增大, 体积分继续上升对测量信噪比有较大影响^[10–12,24]; 体积分数为 2×10^{-5} 时, WM-DAS 测量的 ν_0 处吸收率约 4×10^{-3} , RMSE 随浓度降低变化较小^[21–24], 因而浓度继续降低, 吸收率的测量信噪比逐渐下降, 上述实验结果进一步验证了图 4 的推论.

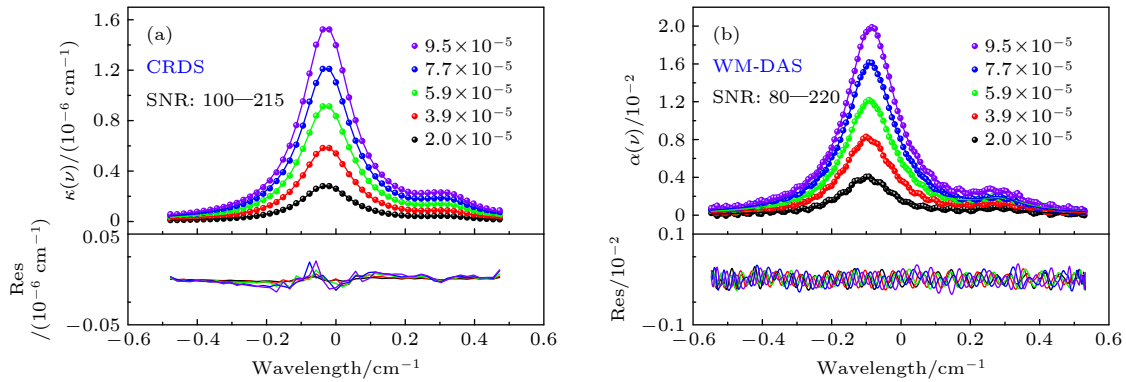


图 6 室温常压下, 在量程交集区域采用两种方法分别测量的不同体积分数 ($2 \times 10^{-5} - 9.5 \times 10^{-5}$) H_2S 吸收光谱及其最佳拟合结果 (a) CRDS, 去除了吸收系数基线以便比较; (b) WM-DAS

Fig. 6. At room temperature and pressure, the absorption spectra of H_2S with different volume fraction ($2 \times 10^{-5} - 9.5 \times 10^{-5}$) measured by two methods in the intersection area and their best fitting results: (a) CRDS, the baseline of the absorption coefficient measured by CRDS is removed for comparison; (b) WM-DAS.

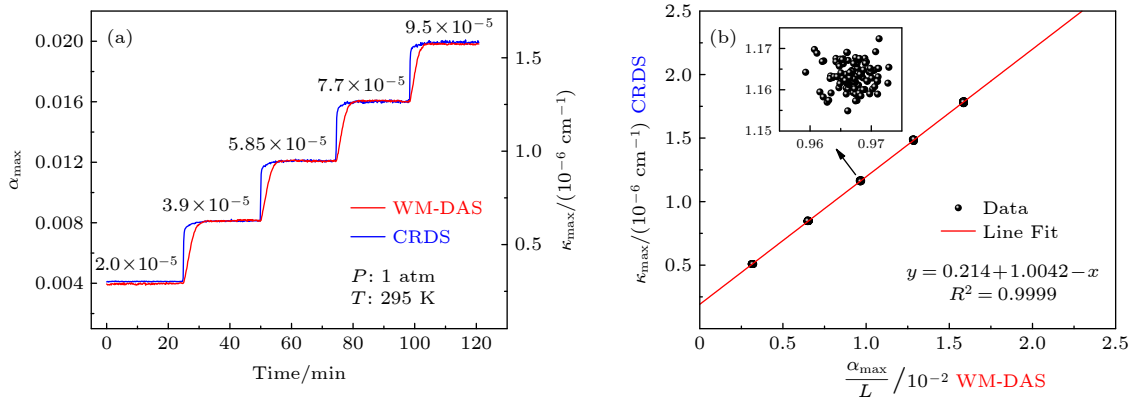


图 7 (a) 在量程交叉区域, 采用两种方法分别测量的 ν_0 处吸收率和衰荡时间; (b) 利用量程交集区域标定 τ_0

Fig. 7. (a) In the intersection area, the absorptivity and the ring down time at ν_0 measured by the two methods; (b) calibrate τ_0 using the intersection area.

4.2 免标定及宽量程技术

根据 (6) 式, 基线衰荡时间 τ_0 可通过计算直接得到而无需测量空腔, 由于图 6 中两种方法 (WM-DAS 和 CRDS) 在量程交集区 ($2 \times 10^{-5} - 95 \times 10^{-6}$) 测量信噪比相当, 因而该区域适合计算 τ_0 . 在 CRDS 测量中, 考虑到仅测量 ν_0 处衰荡时间 τ 易受其他分子谱线干扰及激光器频率抖动影响^[6,10–12], 因此实验中采取波长小范围步进 (约 10 次, 耗时约 1 s) 以获取 ν_0 附近部分谱线 $\tau(\nu)$, 再对 $1/(c\tau(\nu))$ 拟合以获取 ν_0 处衰荡时间 τ . 图 7(a) 给出了量程交集区域 WM-DAS 测量的 ν_0 处吸收率 α 和 CRDS 测量的 ν_0 处衰荡时间 τ , 每种体积分数的测量时间约 25 min, 流量约 2 L/min. 由于 Herriott 池容积 (约 7.8 L) 远大于衰荡腔容积 (约 0.5 L), WM-DAS 测量结果存在时间延迟, 可采用中间填充或特殊镜片减小 Herriott 池体积^[27].

利用 ν_0 处测量的吸收率 α 及 τ , 得到 $1/(c\tau)$ 与 $\kappa(\kappa = \alpha/L)$ 的关系如图 7(b) 所示, 根据 (6) 式, $1/(c\tau)$ 与 κ 应呈线性关系, 截距为 $1/(c\tau_0)$, 图 7(b) 展示了它们良好的线性关系. 对测量结果 ($1/(c\tau)$ 与 κ) 进行线性拟合得到斜率为 1.0042, 截距为 0.214, 根据拟合的截距计算出 τ_0 约为 155.7 μs . 充入背景气 N_2 后, 气体中微量 H_2O 及杂质增大了腔的损耗, 实际测量的基线衰荡时间 τ_0 约为 156 μs , 略小于理论的空腔衰荡时间 (约 160 μs). 考虑到连接两气室的聚四氟管以及腔内壁吸收, 计算的 $\tau_0(155.7 \mu\text{s})$ 与实际测量的 $\tau_0(156 \mu\text{s})$ 总的相对误差不大于 1%, 因此通过两方法测量的吸收率和吸收系数的峰值比可定量基线衰荡时间 τ_0 .

根据计算的 τ_0 , 并基于长光程 WM-DAS 和 CRDS 方法, 在室温常压下, 采用流动配气方式对体积分数极低 (1×10^{-7}) 到体积分数较高 (1.912×10^{-3}) 的 H_2S 气体进行连续在线测量. 每种浓度测量持续时间约 35 min, 环境温度波动小于 0.2 K, 流量约 2 L/min. 图 8(a) 左侧给出了不同浓度 H_2S 长时间动态测量结果, 右侧为部分测量数据直方图及其正态分布拟合, 结合 WM-DAS(快速、免标定) 和 CRDS(高灵敏) 的优势, 系统的量程 (1.2×10^{-7} — 1.912×10^{-3}) 和测量不确定度 (4×10^{-8} — 1.5×10^{-6}) 均优于单一方法 (WM-DAS 或者 CRDS), 实现了宽量程 H_2S 绝对体积分数的测量. 实测结果与配置情况的关系如图 8(b) 所示, 线性拟合的斜率为

1.0005, 截距为 2.1×10^{-9} . 体积分数较高 ($> 2.04 \times 10^{-4}$) 时, WM-DAS(红色) 测量吸收率信噪比较高^[24], 受限于质量流量计的精度 (约 0.2%), 实测结果与配置情况的绝对误差为 2×10^{-6} — 3×10^{-6} , 而 CRDS 因气体吸收过强、信号较弱难以准确测量. 量程交集区域 (1.75×10^{-5} — 9.2×10^{-5}), 两种方法实测结果与配置情况的误差较小, 但 CRDS(蓝色) 的测量信噪比更高. 体积分数极低 ($< 1 \times 10^{-6}$) 时, WM-DAS 吸收弱难以准确测量, CRDS 实测与配置的相对误差较大, 绝对误差约 0.4×10^{-6} , 这是由于该体积分数下 ν_0 处衰荡时间与空腔衰荡时间仅相差约 1 μs (接近衰荡时间单次测量误差), 且可能存在聚四氟管、质量流量计和气室内壁对 H_2S 的吸附^[28] 以及悬浮颗粒影响.

4.3 系统的检测限

为了进一步分析该方法对 H_2S 检测限, 在体积分数 2×10^{-5} 、压力 1 atm ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$) 和温度 293 K 条件下, 采用 WM-DAS 长时间测量了 6336.617 cm^{-1} 谱线中心频率处的吸收率, 单次采集约 100 ms, 同时也长时间测量了空腔衰荡时间, 采集间隔约 10 ms. 测量谱线中心频率处的吸收率以及空腔衰荡时间的 Allan^[29] 标准差如图 9 所示, 并将其转换为对应的 H_2S 浓度, 当积分时间为 20 s 时, WM-DAS 可测量的 H_2S 约低至 2.6×10^{-8} , 当积分时间为 40 s 时, CRDS 可测

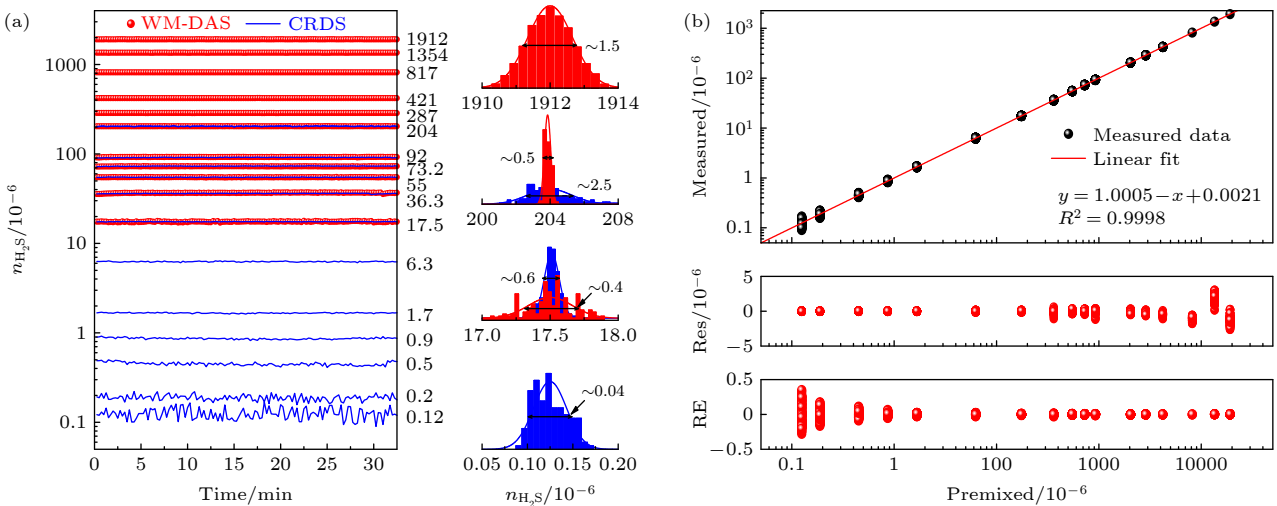


图 8 (a) 基于 WM-DAS 和 CRDS 方法, 并利用计算的 τ_0 实现 1.2×10^{-7} — 1.912×10^{-3} 的 H_2S 体积分数连续测量及其直方图; (b) 配置浓度与实测体积分数的关系及其最佳线性拟合, 以及拟合绝对残差 (Res) 和相对残差 (RE)

Fig. 8. (a) Based on WM-DAS and CRDS, continuous measurement of volume fraction of H_2S in a range of 1.2×10^{-7} — 1.912×10^{-3} by using calculated τ_0 and the corresponding histogram analysis; (b) relationship between configuration concentration and measured volume fraction and its best linear fitting, as well as the fitting residual and the relative residual.

量的 H_2S 浓度低至 1×10^{-9} . 要达到最低的测量下限, 相比 WM-DAS, CRDS 所需的积分时间更短. 两方法后面均出现了飘移, 对于 WM-DAS 而言可能是环境温度, 以及腔内压力、腔长轻微的变化导致的, 对于 CRDS 而言可能是激光频率飘移, 以及腔长、温度、压力等因素导致的^[12–14].

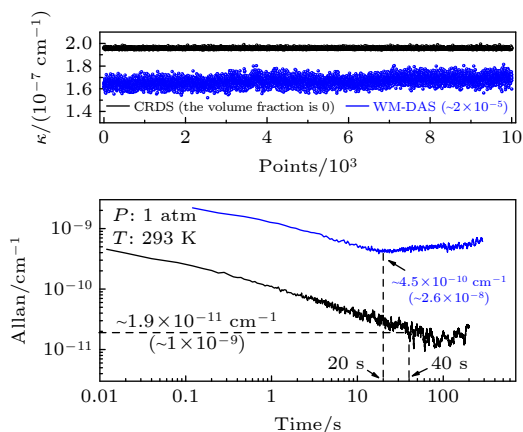


图9 WM-DAS 和 CRDS 两种方法测量的 H_2S 吸收系数及其 Allan 标准差
Fig. 9. The H_2S absorption coefficient measured by WM-DAS and CRDS and its Allan standard deviation.

5 结 论

本文结合长光程 WM-DAS 与 CRDS, 建立了一种宽量程、高精度 H_2S 气体绝对体积分数的测量方法. 采用 120 m 的 Herriott 池扩展了 WM-DAS 方法测量下限, 使其与 CRDS 量程范围有更多交集. H_2S 体积分数在 2×10^{-5} 和 9.5×10^{-5} 之间, WM-DAS 测量信噪比与 CRDS 相当, 利用该区域 WM-DAS 测量的谱线中心频率处吸收率以及 CRDS 所测的衰荡时间直接计算得到空腔衰荡时间, 与实际空腔衰荡时间仅相差 1%, 实现了空腔衰荡时间免标定. 基于计算的空腔衰荡时间, 利用该方法对不同体积分数的 H_2S 进行了连续在线测量, 实测结果与配比情况的相对误差很小, 能实现量程跨越 4 个数量级以上 (1×10^{-7} — 2×10^{-3}) 的 H_2S 体积分数免标定测量, 测量下限可到 1×10^{-9} (40 s).

参考文献

- [1] Li R, C Warneke, Graus M, Field R, Geiger F, Veres P R, Soltis J, Li S M, Murphy S M, Sweeney C, Pétron G, Roberts J M, de Gouw J 2014 *Atmos. Meas. Tech.* **7** 3597
- [2] Saha C K, Feilberg A, Zhang G Q, Adamsen A P S 2011 *Sci. Total Environ.* **410–411** 161
- [3] Khan M A H, Whelan M E, Rhew R C 2012 *Talanta* **88** 581
- [4] Guo Y C, Qiu X B, Li N, Feng S L, Cheng T, Liu Q Q, He Q S, Kan R F, Yang H N, Li C L 2020 *Infrared Phys. Technol.* **105** 103153
- [5] Liu D, Feilberg A, Adamsen A P S, Jonassen K E N 2011 *Atmos. Environ.* **45** 3786
- [6] Pal M, Maithani S, Maity A, Pradhan M 2019 *J. Anal. At. Spectrom.* **34** 860
- [7] Li J D, Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2019 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **224** 197
- [8] Zhao G, Tan W, Jia M Y, Hou J J, Ma W G, Dong L, Zhang L, Feng X X, Wu X C, Yin W B, Xiao L T, Axner O, Jia S T 2016 *Sensors* **16** 1544
- [9] Hanson R K 2011 *Proc. Combust. Inst.* **33** 1
- [10] Wang Z, Peng Z M, Ding Y J, Du Y J 2020 *J. Opt. Soc. Am. B* **37** 1144
- [11] Maity A, Pal M, Banik G D, Maithani S, Pradhan M 2017 *Laser Phys. Lett.* **14** 115701
- [12] McHale L E, Martinez B, Miller T W, Yalin A P 2019 *Opt. Express* **27** 20084
- [13] Mao L J, Cai M J, Liu Q Y, Wang G R, Wang X Y 2019 *Energy Sci. Eng.* **7** 2596
- [14] Ko J H, Xu Q Y, Jang Y C 2015 *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* **5** 2043
- [15] Thorsteinsson T, Hackenbruch J, Sveinbjörnsson E, Jóhannsson T 2013 *Geothermics* **45** 31
- [16] Taira K, Sugiyama T, Einaga H, Nakao K, Suzuki K 2020 *J. Catal.* **389** 611
- [17] Engel G S, Moyer E J 2007 *Opt. Lett.* **32** 704
- [18] Pal M, Maity A, Pradhan, M 2018 *Laser Phys.* **28** 105702
- [19] Klein A, Witzel O, Ebert V 2014 *Sensors* **14** 21497
- [20] Li Z Y, Hua R Z, Xie P H, Wang H C, Lu K D, Wang D 2018 *Sci. Total Environ.* **614** 131
- [21] Du Y J, Peng Z M, Ding Y J 2018 *Opt. Express* **26** 9263
- [22] Lan L J, Ding Y J, Peng Z M, Du Y J, Liu Y F, Li Z 2014 *Appl. Phys. B* **117** 543
- [23] Peng Z M, Du Y J, Ding Y J 2020 *Sensors* **20** 681
- [24] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2020 *Sensors* **20** 585
- [25] Mazurenka M, Wada R, Shillings A J L, Butler T J A, Beames J M, Orr-Ewing A J 2005 *Appl. Phys. B* **81** 135
- [26] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Li Z, Peng Z M 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 044205 (in Chinese) [王振, 杜艳君, 丁艳军, 李政, 彭志敏 2022 物理学报 **71** 044205]
- [27] McManus J B, Zahniser M S, Nelson, D D 2011 *Appl. Opt.* **50** A74
- [28] Luo Q, Tang B, Zhang Z, Ran Z L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 077101 (in Chinese) [罗强, 唐斌, 张智, 冉曾令 2013 物理学报 **62** 077101]
- [29] Allan D W 1966 *Proc. IEEE* **54** 221

Wide-range and calibration-free H₂S volume fraction measurement based on combination of wavelength modulation and direct absorption spectroscopy with cavity ringdown spectroscopy*

Wang Zhen¹⁾ Du Yan-Jun²⁾ Ding Yan-Jun¹⁾

Lü Jun-Fu¹⁾ Peng Zhi-Min^{1)†}

1) (*State Key Laboratory of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China*)

2) (*School of Control and Computer Engineering, North China Electric Power University, Beijing 100084, China*)

(Received 18 April 2022; revised manuscript received 19 May 2022)

Abstract

Combining cavity ring down spectroscopy (CRDS) and wavelength modulated direct absorption spectroscopy (WM-DAS), a wide range and calibration-free gas concentration detection method is established, which has the advantages of high signal-to-noise ratio of CRDS and fast speed and measurable absolute concentration of WM-DAS. The baseline ring down time (τ_0) can be calculated by measuring the absorptivity (WM-DAS) and ring down time (CRDS) at the central frequency of the spectral line, without real-time calibration, which greatly improves the speed of CRDS measurement. The measurement results of different H₂S concentrations at 6336.617 cm⁻¹ at room temperature and atmospheric pressure show that the dynamic measurement range of this method can be extended to more than 4 orders of magnitude, the measurement accuracy is improved in comparison with WM-DAS, and the detection limit can reach 1×10^{-9} in 40 s.

Keywords: cavity ring down spectroscopy, wavelength modulation-direct absorption spectroscopy, wide range, calibration free, H₂S concentration

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

DOI: 10.7498/aps.71.20220742

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFB2006002) and the Huaneng Group Science and Technology Research Project, China (Grant No. HNKJ20-H50).

† Corresponding author. E-mail: apspect@tsinghua.edu.cn

基于CRDS和WM-DAS的宽量程免标定H₂S体积分数的测量

王振 杜艳君 丁艳军 吕俊复 彭志敏

Wide-range and calibration-free H₂S volume fraction measurement based on combination of wavelength modulation and direct absorption spectroscopy with cavity ringdown spectroscopy

Wang Zhen Du Yan-Jun Ding Yan-Jun Lü Jun-Fu Peng Zhi-Min

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 184205 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220742

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220742>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

波长调制-直接吸收方法在线监测大气中CH₄和CO₂浓度

Monitoring of ambient methane and carbon dioxide concentrations based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy
物理学报. 2020, 69(6): 064205 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191569>

基于波长调制-直接吸收光谱方法的CO分子1567 nm处谱线参数高精度标定

High precision calibration of spectral parameters of CO at 1567 nm based on wavelength modulation-direct absorption spectroscopy
物理学报. 2020, 69(6): 064204 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191865>

波长调制-直接吸收光谱(WM-DAS)在线监测大气CO浓度

Monitoring of ambient carbon monoxide concentrations based on wavelength modulation direct absorption spectroscopy
物理学报. 2022, 71(4): 044205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20211772>

基于傅里叶变换的波长扫描腔衰荡光谱

Wavelength-scanned cavity ring down spectroscopy based on Fourier transform
物理学报. 2019, 68(20): 204204 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191062>

光学反馈线性腔衰荡光谱技术不确定性

Uncertainty of optical feedback linear cavity ringdown spectroscopy
物理学报. 2022, 71(12): 124201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20220186>

用于光腔衰荡光谱测量的多支路掺铒光纤飞秒光梳系统

Multi-branch erbium fiber-based femtosecond optical frequency comb for measurement of cavity ring-down spectroscopy
物理学报. 2022, 71(8): 084203 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212162>