

基于改进波长调制光谱技术的高吸收度 甲烷气体测量*

李绍民 孙利群†

(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)

(2022 年 9 月 1 日收到; 2022 年 9 月 19 日收到修改稿)

本文对波长调制光谱 (WMS) 技术进行了改进, 并以其为基础测量了高吸收度的甲烷气体. WMS 常被用于气体浓度测量, 其依赖于二次谐波幅值与气体浓度之间的线性关系, 但是传统的 WMS 技术只适用于气体吸收度远小于 1 的情况, 这是因为在传统 WMS 理论的推导中, 需要对朗伯比尔定律进行一阶近似, 而一阶近似仅在低吸收度下成立, 所以在高吸收度下二次谐波与气体浓度的线性关系不成立. 在本文的改进方案中, 不需要对朗伯比尔定律做任何近似处理. 将激光分为测量光与参考光两路, 测量光被待测气体充分吸收后由光电探测器收集光强信号, 参考光的光强信号不被吸收直接由另一个光电探测器直接探测, 两个光电探测器的输出信号经模数转换后传输至上位机, 上位机对两路信号均先取自然对数, 然后根据参考信号确定二次谐波的解调相位, 这样解调出来的二次谐波信号即使在高吸收度下也与气体的浓度保持线性关系. 本文介绍了传统 WMS 理论与改进后的 WMS 理论, 并分别测量了一系列浓度梯度的甲烷气体, 对比了传统 WMS 和改进 WMS 的实验结果, 证实了在高吸收度下, 传统 WMS 理论中的线性不再成立, 但改进的 WMS 仍能保证二次谐波与甲烷浓度之间的线性关系, 验证了改进方案的优势; 最后通过艾伦标准差分析, 得到该甲烷测量系统在平均时间 103.6 s 时稳定性达到最优, 对应的艾伦标准差为 26.62×10^{-9} 分之一体积.

关键词: 波长调制光谱, 甲烷测量, 红外光谱, 高吸收度**PACS:** 07.07.Df, 32.30.Bv, 33.20.Ea, 42.25.Bs**DOI:** 10.7498/aps.72.20221725

1 引言

甲烷是一种重要的工业气体, 在现代化工与能源领域发挥不可替代的作用^[1-3], 然而它易燃易爆, 一旦泄露则会有非常大的安全隐患; 同时它也是一种重要的温室气体^[4], 它的暖化能力是二氧化碳的数十倍^[5], 所以对甲烷气体浓度的测量对安全生产与环境保护都有重要意义. 而波长调制光谱 (wavelength modulation spectroscopy, WMS) 作为一种高灵敏度、低噪声、低成本、实时性高、稳定性佳的光学测量手段^[6-9], 是一种常用的甲烷浓度测量技术^[10-13]. WMS 是可调谐半导体激光吸收

光谱 (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) 的重要分支, 因其诸多优势, 被广泛应用于诸多领域, 比如呼吸诊断^[14,15]、大气成分检测^[16,17]、燃烧诊断^[18,19]等. WMS 技术的起源可以追溯到 20 世纪 70 年代, 研究人员通过探测吸收信号的一次谐波来提高测量的信噪比^[20]. 经过近半个世纪的发展, WMS 的理论已经比较完善, 根据测量原理层面的区别, 可将 WMS 划分为两类: 一类是传统 WMS, 另一类是免标定的 WMS^[21-23]. 传统 WMS 通常依赖于二次谐波 (2f) 幅值与待测气体浓度之间的线性关系, 需要事先使用一系列浓度梯度的标准气体对系统进行线性标定^[24]. 在传统 WMS 理论推导中, 须对朗伯比尔定律进行一阶

* 国家重点研发计划 (批准号: 2018YFF0109600) 资助的课题.

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

近似, 于是气体的吸收项从 e 的指数项变成了线性项, 这是 $2f$ 与气体浓度呈线性的关键, 但也限制了其应用场景, 即只能测量低吸收度气体, 在高吸收度下一阶近似不再成立. 免标定 WMS 的基本思想是用理论仿真的谐波与实际测量的谐波进行拟合, 当二者之间的残差最小时即可认为仿真中的气体吸收参数为真实值^[25]. 免标定 WMS 理论上适用于任何吸收度, 并且可以同时测量气体的温度、压强、浓度等多种参数, 但它需要额外的硬件设备实时监测激光的调谐参数, 而且需要比较耗时的多变量拟合过程, 通常用于气体所在环境的温度和压强不确定或剧烈变化的情况之下, 比如内燃机和火焰的燃烧过程^[26].

本文以传统 WMS 技术为基础, 提出了一种改进方案. 在此改进的 WMS 理论中, 不需要对朗伯比尔定律进行任何低阶近似, 而需要对其取自然对数, 这样一来气体的吸收项也就变成了线性项, 与传统 WMS 中的一阶近似效果相同. 但不同的是, 非近似的处理方法能够摆脱低吸收的限制, 即使在高吸收度下也严格成立. 在实际操作层面, 激光的调制方式与传统 WMS 无异, 调制信号同样是由低频锯齿波 (或三角波) 与高频 (kHz 量级) 正弦波叠加而成, 在实验装置上则需将激光分为参考光与测量光两路, 参考光直接用光电探测器探测, 而测量光先被气体吸收后再被另一个光电探测器探测, 两个探测器的输出信号被双通道 ADC 转换后输入上位机, 上位机对两通道信号均取自然对数. 在解调吸收信号的二次谐波之前, 首先借助参考信号确定二次谐波的解调相位, 之后解调得到吸收信号的二次谐波, 这样得到的 $2f$ 与气体浓度之间的线性关系不受低吸收度的限制, 相较于传统 WMS 技术有更大适用范围.

在理论部分, 以对照的方式详细推导了传统 WMS 与改进 WMS 的核心公式, 凸显它们的异同点; 在实验部分, 用体积比为 100.9×10^{-6} , 500.9×10^{-6} , 1002×10^{-6} , 2996×10^{-6} , 6960×10^{-6} 和 10510×10^{-6} 共 6 种不同浓度的甲烷气体进行了实验. 实验中采用了光程为 8 m 的怀特型气体吸收池, 根据 HITRAN 数据库^[27] 中甲烷的吸收系数, 计算得到实验中甲烷气体的吸收度约为 0.024—1.78. 实验对比了传统 WMS 和改进方案的测量结果, 正如理论分析所示, 传统 WMS 无法在高吸收度下保持二次谐波信号与浓度之间的线性关系, 而改进后

的 WMS 仍表现出良好的线性. 根据艾伦标准差分析, 估计该甲烷测量系统的噪声水平最低约为 $1/26.62 \times 10^{-9}$ 体积. 本文提出的改进方案可用于测量高浓度气体或气体浓度有很大变化范围, 比如监测空气中的水蒸气含量、矿井中的甲烷浓度等, 具有实用价值.

2 传统 WMS 技术及甲烷测量实验

2.1 传统 WMS 技术理论

顾名思义, 波长调制光谱技术需要对半导体激光器出射激光的波长进行调制. 设半导体激光器注入电流是一个以 ω 为角频率的余弦信号 $\cos(\omega t)$, 那么激光的光强和光频分别可以表示为^[28]

$$I_0(t) = \bar{I}_0 [1 + i_1 \cos(\omega t + \psi) + i_2 \cos(2\omega t + \delta)], \quad (1)$$

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t + \psi + \varphi), \quad (2)$$

其中 \bar{I}_0 表示归一化的平均光强; i_1 和 i_2 分别为光强的线性调制幅度与二次谐波调制幅度; ψ 和 δ 分别表示线性调制相位和二次谐波调制相位; $\bar{\nu}$ 为激光的中心频率; a 为频率调制幅度; φ 为光的频率、光强相位差. 实际上, i_1 通常比 i_2 大一个数量级, 所以通常认为 $i_2 = 0$.

气体对光的吸收行为可用朗伯比尔定律描述:

$$I_t(t) = I_0(t) \exp(-\alpha(\nu) CL), \quad (3)$$

其中 I_t 和 I_0 分别为透射光强与入射光强; $\alpha(\nu)$ 为气体的吸收系数; C 和 L 分别为气体的浓度 (本文中的浓度均指体积分数) 和光在气体中通过的距离. 根据泰勒级数展开,

$$e^{-x} = 1 - x + \frac{x^2}{2!} - \frac{x^3}{3!} + \cdots + \frac{(-x)^n}{n!}. \quad (4)$$

当 $x \ll 1$ 时, 可用一阶近似 $1 - x$ 替代 e^{-x} , 近似误差 (err) 的典型值为: $x = 0.05$ 时, err = 0.13%; $x = 0.1$ 时, err = 0.53%; $x = 0.2$ 时, err = 2.29%. 可以看到, 随着 x 的增大, $1 - x$ 的近似误差急剧增加; 若要求该一阶近似的准确度不低于 99.5%, 则要求 $x < 0.1$. 结合 (3) 式可知, 当气体的吸收度 $\alpha(\nu) CL \ll 1$ 时, 朗伯比尔定律可以近似为

$$I_t(t) = I_0(t) (1 - \alpha(\nu) CL). \quad (5)$$

(5) 式称为朗伯比尔定律的“弱吸收近似”.

把 (1) 式与 (2) 式带入 (5) 式中可得

$$I_t(t) = \bar{I}_0 [1 + i_1 \cos(\omega t + \psi)] \times [1 - \alpha(\bar{\nu} + a \cos(\omega t + \psi + \varphi)) CL]. \quad (6)$$

根据傅里叶级数展开可知:

$$\begin{aligned} & \alpha(\bar{\nu} + a \cos(\omega t + \psi + \varphi)) CL \\ &= \sum_{k=0}^{\infty} H_k \cos(k(\omega t + \psi + \varphi)), \end{aligned} \quad (7)$$

其中 H_k 为第 k 阶傅里叶系数, 可由下式求得

$$H_0(\bar{\nu}, a) = \frac{CL}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \alpha(\bar{\nu} + a \cos \theta) d\theta, \quad (8)$$

$$H_k(\bar{\nu}, a) = \frac{CL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \alpha(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos k\theta d\theta, \quad k \geq 1. \quad (9)$$

根据 (6) 式与 (7) 式可知, 如果用正交的参考信号对 $I_t(t)$ 进行锁相放大, 分别得到二次谐波 ($2f$) 信号的 X 分量与 Y 分量, 它们分别可以表示为

$$X_{2f} = -\frac{\bar{I}_0}{2} \left[H_2 + \frac{i_1}{2} (H_1 + H_3) \cos \varphi \right], \quad (10)$$

$$Y_{2f} = \frac{\bar{I}_0}{2} \left[\frac{i_1}{2} (H_1 - H_3) \sin \varphi \right]. \quad (11)$$

对于理想的吸收线型而言, 在中心频率 ν_0 处有: $H_1(\nu_0) = H_3(\nu_0) = 0$, 则可以得到, 中心频率 ν_0 处的二次谐波幅值为

$$R_{2f}(\nu_0) = \sqrt{X_{2f}(\nu_0)^2 + Y_{2f}(\nu_0)^2} = \frac{\bar{I}_0}{2} |H_2(\nu_0)|. \quad (12)$$

再结合 (9) 式可知, 二次谐波信号在中心频率处的值与气体的积分浓度 CL 成线性关系. 然而, 该线性关系建立在朗伯比尔定律的一阶近似即 (5) 式之上. 如果气体的吸收度较大, 该弱吸收近似就不再成立, 便会导致 $R_{2f}(\nu_0)$ 与积分浓度 CL 之间的线性关系不再成立.

2.2 利用传统 WMS 技术测量甲烷气体

实验中测量的甲烷吸收峰位于 1653.7 nm 附近, 如图 1 所示.

实验中使用的光源为 NEL 公司生产的分布式反馈激光器 (DFB), 输出激光的波长范围可以通过温度与电流进行调谐, 能够输出 1625—1655 nm 近红外光, 可以覆盖图 1 所示的甲烷吸收峰. 实验装置如图 2 所示: 信号发生器产生 50 Hz 锯齿波与 5 kHz 正弦波的叠加波形, 输入激光控制器; 激光控制器可以通过 PID 闭环控制, 使激光器处于

稳定的工作温度, 并可以将信号发生器产生的电压信号转换为电流信号, 加载给 DFB 激光器; DFB 激光器的输出激光经过准直后进入总光程为 8 m 的怀特型多光程气体吸收池, 在气体池的光出口处使用铟镓砷红外光电探测器接收出射光; 探测器的响应经过数据采集卡的模数转换, 交由卡片式计算机树莓派 4B 处理, 可以实现数字锁相放大、信号提取等后续数据处理操作.

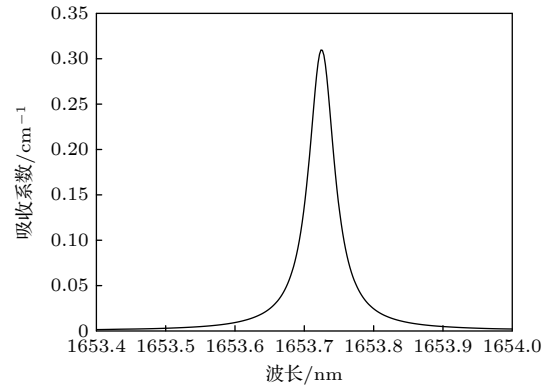


图 1 1653 nm 附近处的甲烷吸收线型 ($P = 1 \times 10^5$ Pa, $T = 296$ K)

Fig. 1. Absorption profile of methane around 1653 nm ($P = 1 \times 10^5$ Pa, $T = 296$ K).

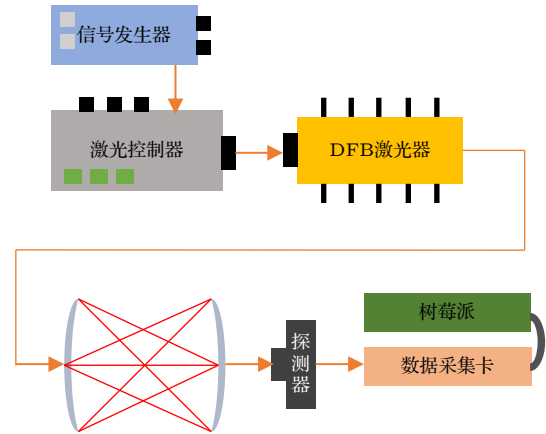


图 2 基于 WMS 技术测量甲烷气体的实验装置示意图

Fig. 2. Illustration of the WMS-based methane measuring system.

为了说明传统 WMS 技术在测量高吸收度气体时的局限性, 实验测量了体积比为 100.9×10^{-6} , 500.9×10^{-6} , 1002×10^{-6} , 2996×10^{-6} , 6960×10^{-6} 和 10510×10^{-6} 的甲烷, 根据图 1 可知, 对应的甲烷吸收度范围在 0.024—1.78 之间. 实验中典型的二次谐波波形如图 3 所示, 其峰值即为 (12) 式中的 $R_{2f}(\nu_0)$.

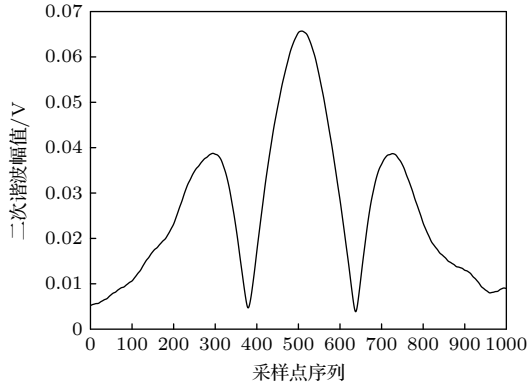


图3 WMS实验中甲烷的二次谐波信号示例

Fig. 3. Illustration of the 2nd harmonic of methane in the WMS experiment.

通过测量上述6个浓度下的二次谐波值,可以得到如图4所示的二次谐波幅值与甲烷浓度之间的关系.可见,当甲烷的吸收度较大时,朗伯比尔定律的弱吸收近似不再成立,便会导致(12)式中所描述的二次谐波与气体积分浓度之间的线性关系不再成立.这是WMS技术的局限性所在,即其仅适用于弱吸收情形,下一小节将详细介绍针对此局限性的改进方法.

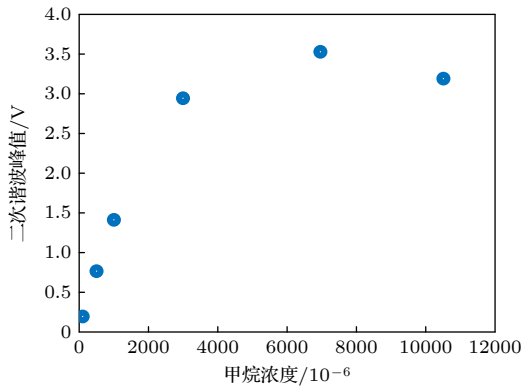


图4 WMS实验中甲烷的二次谐波幅值与甲烷浓度之间的关系

Fig. 4. Relationship between the amplitude of the 2nd harmonic of methane and the concentration of methane in the WMS experiment.

3 改进的WMS技术及甲烷测量实验

3.1 改进的WMS技术理论

根据上一小节的分析可知,WMS技术之所以只能保证弱吸收下的线性响应,是因为其理论建立在朗伯比尔定律的弱吸收近似上,所以如果要使得WMS能够适用于任意高的吸收度,就要基于朗

伯比尔定律的原型推导WMS理论.弱吸收近似的本质是使用线性表达式取代e指数项,自然地想到,对朗伯比尔定律两边同时取自然对数也可以达到类似的效果.对(5)式式两边同时取自然对数并结合(1)式可得

$$\ln I_t(t) = \ln \bar{I}_0 + \ln [1 + i_1 \cos(\omega t + \psi)] - \alpha(\nu) CL. \quad (13)$$

根据泰勒级数公式:

$$\ln(1+x) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} x^n. \quad (14)$$

可以把(13)式.等号右边的第二项写作:

$$\begin{aligned} & \ln[1 + i_1 \cos(\omega t + \psi)] \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(-1)^{n+1}}{n} [i_1 \cos(\omega t + \psi)]^n \\ &= \sum_{n=1}^{\infty} \varkappa_n \cos(n\omega t + n\psi). \end{aligned} \quad (15)$$

(15)式中的第二个等号变换的依据是三角函数的积化和差变换,其中 \varkappa_n 为 i_1 的多项式,是与激光参数有关的常数.

根据(7)式的傅里叶级数展开以及(15)式,对(13)式进行改写:

$$\begin{aligned} \ln I_t(t) &= \ln \bar{I}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \varkappa_n \cos(n\omega t + n\psi) \\ &\quad - \sum_{k=0}^{\infty} H_k \cos(k(\omega t + \psi + \varphi)). \end{aligned} \quad (16)$$

气体的吸收效应在(16)式等号右侧的第三项,如果没有气体吸收,即激光器输出的激光直接被探测器接收,光强可表示为

$$\ln I_t(t)^{\text{NA}} = \ln \bar{I}_0 + \sum_{n=1}^{\infty} \varkappa_n \cos(n\omega t + n\psi). \quad (17)$$

如果使用 $\cos(\omega t + \xi)$ 作为参考信号对 $\ln I_t(t)^{\text{NA}}$ 锁相解调,得到的一次谐波 R_{1f}^{NA} 的表达式为

$$R_{1f}^{\text{NA}} = \frac{\varkappa_1 \cos(\psi - \xi)}{2}. \quad (18)$$

如果某一解调相位 ξ 满足关系式 $\psi - \xi = \frac{\pi}{2} + m\pi$ (m 为任意整数),则有 $R_{1f}^{\text{NA}} = 0$,以 ξ 为变量,通过优化算法使得 $|R_{1f}^{\text{NA}}|$ 最小化(等价于使 $R_{1f}^{\text{NA}} = 0$),便可得到满足上述关系的解调相位 ξ 值.根据(18)式可知, ξ 与 ψ 相位差 $\pi/2$,为正交关系.

在确定了 ξ 之后,使用 $\cos(2\omega t + 2\xi)$ 作为参考信号对 $\ln I_t(t)$ 锁相解调,可以得到气体吸收信号的二次谐波:

$$R_{2f} = \frac{1}{2}\varkappa_2 \cos(2\psi - 2\xi) - \frac{1}{2}H_2 \cos(2\psi + 2\varphi - 2\xi) = -\frac{1}{2}\varkappa_2 + \frac{1}{2}H_2 \cos(2\varphi). \quad (19)$$

式中的 \varkappa_2 与 φ 为常数,与激光参数有关,结合(9)式可知,改进的WMS技术中的二次谐波值与气体的积分浓度 CL 呈线性关系,且该线性关系的导出并不建立在任何近似之上,所以这是一个普适性的结论,理论上在任何吸收强度下都成立.

3.2 利用改进的WMS技术测量甲烷气体

通过前面理论分析可知,改进的WMS需要一个参考通道,目的是为了得到未经气体吸收的光强信号 $I_t(t)^{NA}$.实验装置如图5所示,激光被分为90:10两路,90%的一路进入气体池,经过甲烷气体的吸收后被探测器接收;10%的一路直接被探测器接收.两个探测器的响应分别输入到数据采集卡的两通道中,经过模数转换后由树莓派进行数据处理.参考通道和测量通道的波形示意图分别如图6及图7所示.

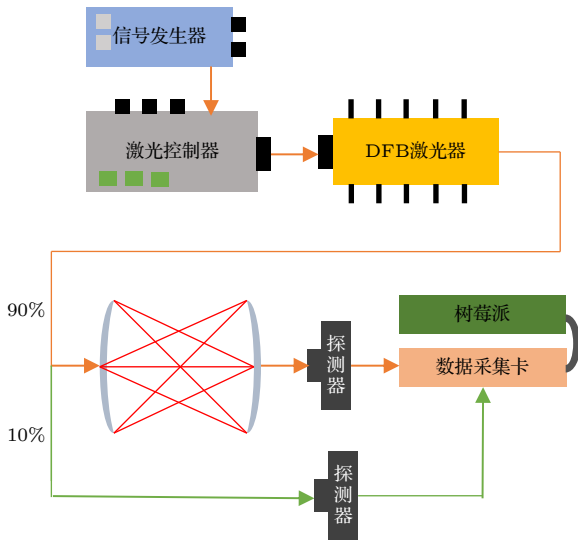


图5 基于改进的WMS技术测量甲烷气体的实验装置示意图
Fig. 5. Illustration of the modified-WMS-based methane measuring system.

在实验中同样使用体积比为 100.9×10^{-6} , 500.9×10^{-6} , 1002×10^{-6} , 2996×10^{-6} , 6960×10^{-6} 和 10510×10^{-6} 的甲烷气体,吸收度在0.024—1.78区间.先利用参考通道确定二次谐波的解调相位,再

对测量通道的信号进行锁相解调,得到二次谐波信号,如图8所示.

可见,与传统WMS相比,改进后的WMS的二次谐波信号可能出现负值,这是因为传统WMS的正交锁相放大平方和的操作((12)式),而改进的WMS中没有类似操作.

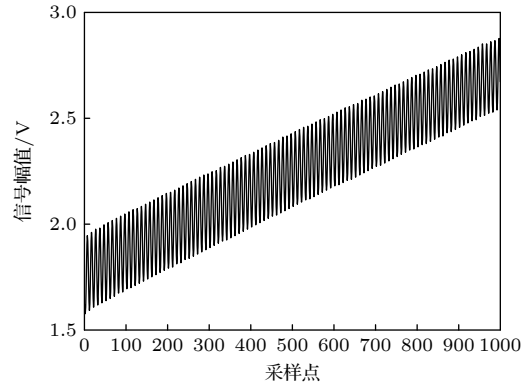


图6 参考通道波形示意图

Fig. 6. Illustration of the waveform of the reference channel.

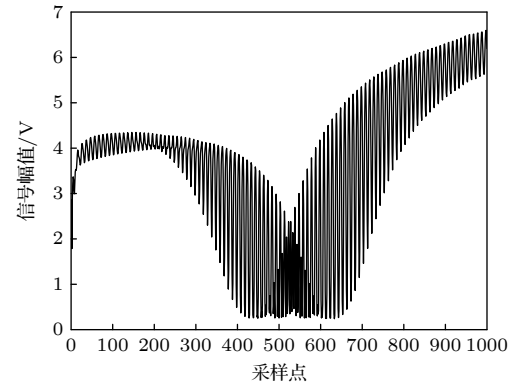


图7 测量通道波形示意图

Fig. 7. Illustration of the waveform of the measurement channel.

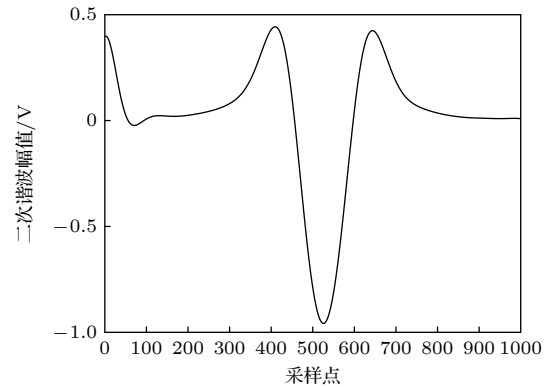


图8 改进的WMS实验中甲烷的二次谐波信号示例

Fig. 8. Illustration of the 2nd harmonic of methane in the modified-WMS experiment.

为了验证在高吸收度下,改进的 WMS 中二次谐波响应也可以与甲烷浓度之间保持线性关系,分别测量了在上述 6 个甲烷浓度下二次谐波的幅值,它们的关系如图 9 所示.可见,即使在高吸收度下,基于改进的 WMS 理论的二次谐波测量结果也能保持与甲烷浓度之间的线性关系,对测量点进行线性拟合,可以得到拟合方程为: $y = -9.0507 \times 10^{-5}x - 0.0076$, 拟合优度为 0.9984. 由此可以验证,改进的 WMS 技术相比于传统的 WMS 有更大的线性范围,适用于气体浓度变化范围很大的应用场景,比如实时监测地下矿井的瓦斯气体浓度等.

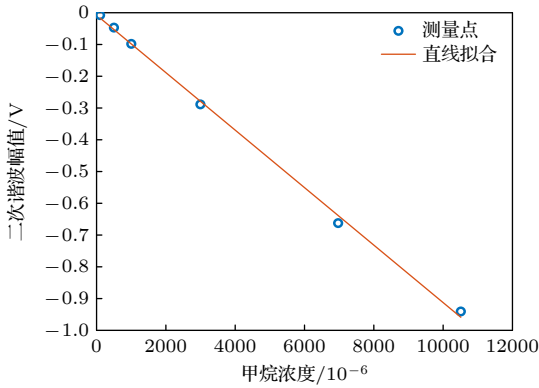


图 9 改进的 WMS 实验中甲烷的二次谐波幅值与浓度的关系
Fig. 9. Relationship between the amplitude of the 2nd harmonic of methane and the concentration of methane in the modified-WMS experiment.

4 结果分析与讨论

4.1 改进的 WMS 技术的二次谐波解调相位

通过第 3 小节介绍可知,在改进的 WMS 技术中,二次谐波信号的解调需要明确的解调相位 2ξ ,而不是像传统 WMS 那样,使用两个正交的参考信号解调得到二次谐波.二次谐波的解调相位是依据未被吸收的光信号实时得到的,通过优化算法使得 $I_t(t)^{NA}$ 的一次谐波绝对值最小化,对应的一次谐波解调相位 ξ 即为所求. ξ 的取值与多方因素有关,比如信号发生器所产生的调制信号的相位、激光控制器内部电路引入的信号相移等,它们虽可以视为实验仪器的本征参数,但并不恒定,导致解算出来的 ξ 并非固定值,而是在一定区间内都有分布.图 10 给出了在 1000 次连续测量中解算出来的 ξ 值的频率分布直方图,显然 ξ 并不固定,而是呈现近似的均匀分布.这说明实时解算 ξ 是有必要的,并不能事先确定 ξ 的数值.

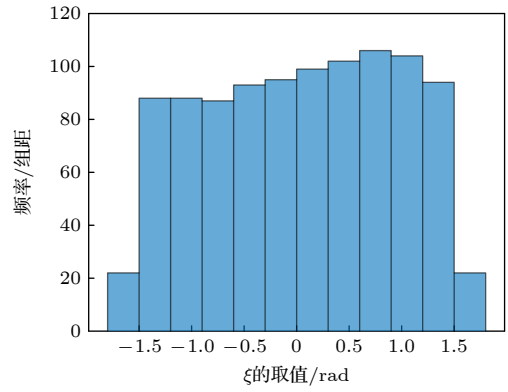


图 10 1000 次连续测量中解算出的 ξ 值的频率分布直方图
Fig. 10. Frequency histogram of the value of ξ calculated in 1000 continuous measurements.

4.2 基于改进的 WMS 技术的甲烷测量系统的噪声水平评估

由于噪声的影响,实际测量系统的测量值会呈现一定程度的波动,而通过多次测量取平均则可以降低噪声的干扰,使得测量数据的稳定性得到提升.艾伦标准差通常用以评价一个测量系统的噪声水平,其反应了在一定的平均时间下,测量数据的波动情况.假设一个系统的测量时间间隔为 τ , n 次连续测量结果为 y_1, y_2, \dots, y_n , 如果每 m ($m < n$) 个测量结果取平均,得到序列 Y_1, Y_2, \dots, Y_N , 其中 $N = \lfloor n/m \rfloor$, $Y_k = \sum_{i=1}^m \frac{y_{(k-1)m+i}}{m}$, $1 \leq k \leq N$, 此时对应的平均时间为 $m\tau$.则在平均时间 $m\tau$ 下,艾伦标准差的表达式为^[29]

$$\sigma(m\tau) = \sqrt{\frac{1}{2} \sum_{i=1}^{N-1} \frac{(Y_{i+1} - Y_i)^2}{N-1}}. \quad (20)$$

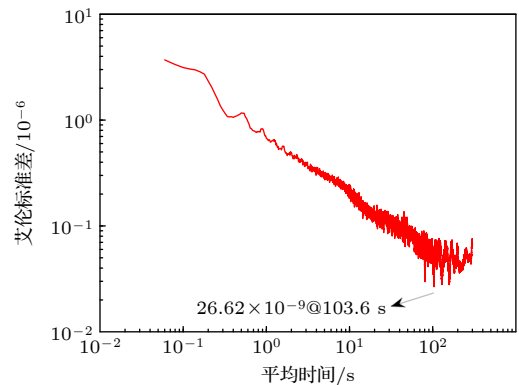


图 11 基于改进的 WMS 的甲烷测量系统的艾伦标准差分析

Fig. 11. Allan deviation analysis of the modified-WMS-based methane measurement system.

该甲烷测量系统的艾伦标准差分析如图 11 所示, 可以得出, 该测量系统在平均时间为 103.6 s 时艾伦标准差达到最低, 体积比为 26.62×10^{-9} .

5 结 论

本文使用改进的 WMS 技术对强吸收的甲烷气体进行了测量, 相比于传统 WMS, 该改进技术可以保证在高吸收度下, 甲烷吸收的二次谐波幅值与浓度之间的线性关系仍然成立, 其中最本质的原因在于, 传统 WMS 理论建立在朗伯比尔定律的一阶近似之上, 而改进的 WMS 是以朗伯比尔定律的原始形式为基础推导而得. 传统 WMS 中一阶近似的核心作用是使得气体吸收项 αCL 从非线性项 (e 的指数) 变为线性项, 从而使得最终的二次谐波表达式也是一个关于 CL 的线性表达式; 而改进的 WMS 则是通过对朗伯比尔定律的原型取对数的方式, 使得原本在 e 的指数部分的吸收项 αCL 成为线性项, 起到了与一阶近似类似的作用. 取对数的好处是, 这是一个严格的数学变换, 不会引入任何近似误差. 通过对 6 个不同浓度的甲烷进行实验测量, 验证了传统 WMS 在甲烷吸收度比较高时已经失去了线性响应, 而改进的 WMS 则可以始终保持线性响应. 这种改进方法极大地拓展了传统 WMS 的适用范围, 打破了其内在的低吸收度限制, 为扩大甲烷气体测量的应用场合奠定了基础.

参考文献

- [1] Lumbers B, Agar D W, Gebel J, Platte F 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 4265
- [2] Lumbers B, Barley J, Platte F 2022 *Int. J. Hydrogen Energy* **47** 16347
- [3] Wikipedia contributors <https://en.wikipedia.org/w/index.php?title=Methane&oldid=1103638016> [2022-9-1]
- [4] IPCC 2013 *Climate Change 2013: The Physical Science Basis*. (Cambridge: Cambridge University Press) pp164–167
- [5] Shindell D T, Faluvegi G, Koch D M, Schmidt G A, Unger N, Bauer S E 2009 *Science* **326** 716
- [6] Zhang S F, Lan L J, Ding Y J, Jia J W, Peng Z M 2015 *Acta Phys. Sin.* **64** 053301 (in Chinese) [张书锋, 蓝丽娟, 丁艳军, 贾军伟, 彭志敏 2015 物理学报 **64** 053301]
- [7] 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]
- [8] Ding W W, Sun L Q, Yi L Y 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 100702 (in Chinese) [丁武文, 孙利群, 衣路英 2017 物理学报 **66** 100702]
- [9] Ding W W, Sun L Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 120601 (in Chinese) [丁武文, 孙利群 2017 物理学报 **66** 120601]
- [10] Ding W W, Sun L Q, Yi L Y 2016 *Meas. Sci. Technol.* **27** 085202
- [11] He Q X, Dang P P, Liu Z W, Zheng C T, Wang Y D 2017 *Opt. Quantum Electron.* **49** 115
- [12] Shemshad J 2015 *Sens. Actuators, A* **222** 96
- [13] Zhang Z W, Chang J, Sun J C, Feng Y W, Sun H R, Zhang Q D, Fan Y M, Zhang Z F 2020 *Appl. Opt.* **59** 8217
- [14] Sun L Q, Zou M L, W X 2021 *Chin. J. Lasers* **48** 1511001 (in Chinese) [孙利群, 邹明丽, 王旋 2021 中国激光 **48** 1511001]
- [15] Kyle Owen, Farooq A 2014 *Appl. Phys. B* **116** 371
- [16] Lan L J, Ghasemifard H, Yuan Y, Hachinger S, Zhao X X, Bhattacharjee S, Bi X, Bai Y, Menzel A, Chen J 2020 *Atmosphere* **11** 58
- [17] Geng J X, Lan L J, Luo Q W, Yang C H 2021 *Proc. SPIE 11780, Global Intelligent Industry Conference* Guangzhou, China, March 18, 2021 p117801V
- [18] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K 2009 *Meas. Sci. Technol.* **20** 115201
- [19] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K 2012 *Appl. Phys. B* **106** 987
- [20] Ku R T, Hinkley E D, Sample J O 1975 *Appl. Opt.* **14** 854
- [21] Li N, Weng C S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 070701 (in Chinese) [李宁, 翁春生 2011 物理学报 **60** 070701]
- [22] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Peng Z M 2020 *Acta Phys. Sin.* **69** 064205 (in Chinese) [王振, 杜艳君, 丁艳军, 彭志敏 2020 物理学报 **69** 064205]
- [23] Upadhyay A, Chakraborty L A 2015 *Opt. Lett.* **40** 4086
- [24] Wang F, Huang Q X, Li N, Yan J H, Chi Y, Cen K F 2007 *Acta Phys. Sin.* **56** 3867 (in Chinese) [王飞, 黄群星, 李宁, 严建华, 池涌, 岑可法 2007 物理学报 **56** 3867]
- [25] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K 2009 *Appl. Opt.* **48** 5546
- [26] Huang A, Cao Z, Zhao W S, Zhang H Y, Xu L J 2020 *IEEE Trans. Instrum. Meas.* **69** 9087
- [27] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, Hashemi R, Karlovets E V, Skinner F M, Conway E K, Hill C, Kochanov R V, Tan Y, Weislo P, Finenko A A, Nelson K, Bernath P F, Birk M, Boudon V, Campargue A, Chance K V, Coustenis A, Drouin B J, Flaud J M, Gamache R R, Hodges J T, Jacquemart D, Mlawer E J, Nikitin A V, Perevalov V I, Rotger M, Tennyson J, Toon G C, Tran H, Tyuterev V G, Adkins E M, Baker A, Barbe A, Canè E, Császár A G, Dudaryonok A, Egorov O, Fleisher A J, Fleurbaey H, Fortynowicz A, Furtenbacher T, Harrison J J, Hartmann J M, Horneman V M, Huang X, Karman T, Karns J, Kassi S, Kleiner I, Kofman V, Kwabia-Tchana F, Lavrentieva N N, Lee T J, Long D A, Lukashevskaya A A, Lyulin O M, Makhnev Y V, Maw M, Massie S T, Melosso M, Mikhailenko S N, Mondelain D, Müller H S P, Naumenko O V, Perrin A, Polyansky O L, Raddaoui E, Raston P L, Reed Z D, Rey M, Richard C, Tóbiás R, Sadiék I, Schwenke D W, Starikova E, Sung K, Tamassia F, Tashkun S A, Vander Auwera J, Vasilenko I A, Viganin A A, Villanueva G L, Vispoel B, Wagner G, Yachmenev A, Yurchenko S N 2021 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **277** 107949
- [28] Li H J, Rieker G B, Liu X, Jeffries J B, Hanson R K 2006 *Appl. Opt.* **45** 1052
- [29] Yan G M, Li S H 2012 *Inertial Instrumentation Testing and Data Analysis* (Beijing: National Defense Industry Press) pp159–160 (in Chinese) [严恭敏, 李四海 2012 惯性仪器测试与数据分析 (北京: 国防工业出版社) 第159—160页]

Measurement of methane gas with high absorbance based on modified wavelength modulation spectroscopy*

Li Shao-Min Sun Li-Qun †

(Department of Precision Instruments, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 1 September 2022; revised manuscript received 19 September 2022)

Abstract

In this paper, the wavelength modulation spectroscopy (WMS) technique is modified and used for measuring methane with large absorbance. The WMS has been frequently used for gas measurement and relies on the linear relationship between the second harmonic amplitude and the gas volume concentration. However, the conventional WMS technique is only applicable for the gas whose absorbance is much smaller than 1, which is because the first-order approximation of Lambert-Beer's law is required in the derivation of the traditional WMS theory, and the first-order approximation holds only at low absorbance, hence the linear relationship between the second harmonic and the gas concentration does not hold at large absorbance. In the modified WMS in this work, it is not necessary to make any approximation to Lambert-Beer's law. The measured light is absorbed by the gas to be measured and then collected by the photodetector. The reference light is directly detected by another photodetector without being absorbed. The output signals of the two photodetectors are transmitted to the computer after implementing analog-to-digital conversion. In this way, the demodulated second harmonic signal remains linear with the gas concentration even at large absorbance. In this work, the traditional WMS theory and the modified WMS theory are both introduced, and a series of methane gas with concentration gradients are measured separately. The experimental results of the traditional WMS and the modified WMS are compared with each other. It is confirmed that the linearity in the traditional WMS theory no longer holds under large absorbance, but the improved WMS can still guarantee the linear relationship between the second harmonic and the methane concentration, which verifies the advantages of the modified scheme. Finally, through Allan's standard deviation analysis, the stability of this methane measurement system reaches the optimal value at the average time of 103.6 s, and the corresponding Allan's standard deviation is $1/26.62 \times 10^{-9}$ volume.

Keywords: wavelength modulated spectroscopy, methane measurement, infrared spectroscopy, large absorbance

PACS: 07.07.Df, 32.30.Bv, 33.20.Ea, 42.25.Bs**DOI:** 10.7498/aps.72.20221725

* Project supported by the National Key R&D Program of China (Grant No. 2018YFF0109600).

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

基于改进波长调制光谱技术的高吸收度甲烷气体测量

李绍民 孙利群

Measurement of methane gas with high absorbance based on modified wavelength modulation spectroscopy

Li Shao-Min Sun Li-Qun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 010701 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221725

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221725>

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

石墨烯等离子元增强红外光谱

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903>

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>

基于波长调制技术的高温高压流场温度测量方法

Temperature measurement method of high temperature and high pressure flow field based on wavelength modulation spectroscopy technology

物理学报. 2019, 68(23): 233301 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190515>

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>

拓扑半金属的红外光谱研究

Optical properties of topological semimetals

物理学报. 2019, 68(22): 227804 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20191510>

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>