

## 非标定波长调制吸收光谱气体测量研究\*

李 宁<sup>†</sup> 翁春生

(南京理工大学瞬态物理国家重点实验室, 南京 210094)

(2011年1月11日收到; 2011年3月23日收到修改稿)

为消除可调谐激光调制吸收光谱气体测量技术对于标定过程的依赖,研究了二次谐波信号的非标定波长调制气体测量方法. 通过对测量的二次谐波线型进行分析,给出相同工况下二次谐波模拟信号,并利用测量与模拟二次谐波信号进行线性拟合直接计算气体浓度. 实验室内采用非标定波长调制气体测量方法,利用  $6336.24\text{ cm}^{-1}$  处特征吸收谱线对  $10\text{ cm}$  长气体吸收池内的  $\text{CO}_2$  进行了测量. 结果表明,非标定波长调制气体测量方法可适应各种不同条件,适合于现场气体在线测量. 当调制系数在  $1.8\text{--}3.2$  变化范围内变化时,气体浓度测量平均绝对误差为  $0.67\%$ . 在改变气体浓度和压力的条件下,气体浓度测量平均绝对误差分别为  $0.98\%$  与  $0.74\%$ .

**关键词:** 波长调制, 二次谐波, 吸收光谱, 半导体激光器

**PACS:** 07.07.Df, 42.55.Px, 42.60.Fc

## 1. 引言

目前可调谐半导体激光吸收光谱技术已经成为了非接触式气体在线测量的重要方法. 通过扫描气体特征吸收谱线,利用该测量技术可以快速计算得到待测气体浓度与温度,具有不受背景气体干扰、灵敏度高等优点. 可调谐半导体激光吸收光谱技术与波长调制技术相结合,可以有效提高测量信噪比,减少测量环境噪音影响,更加适合于现场在线测量<sup>[1-3]</sup>. 但波长调制测量过程中,气体吸收谱线线型发生变化,无法通过 Beer-Lambert 定律直接计算得到气体浓度. 目前常采用标定的方法,即在稳定的测量环境下得到已知浓度的二次谐波峰值信号,根据二次谐波信号峰值大小来推断气体浓度的变化情况. 标定的方法具有明显的局限性,难适用于气体参数快速变化的测量环境,激光强度受外界影响因素干扰时会影响二次谐波峰值,且对不同气体进行测量时需要逐一进行标定.

波长调制测量受众多因素影响,包括激光强度,待测气体浓度温度和压力,特征吸收谱线光谱参数,测量调制系数等. 对于激光强度变化对于二次谐波信号的影响, Cassidy 等<sup>[4]</sup>提出可以利用一次

谐波信号幅值来对二次谐波信号进行修正. Liu 等<sup>[5]</sup>采用了对调制后的激光强度信号进行线性拟合计算方法修正激光强度信号波动对二次谐波信号的影响. Li 等<sup>[6]</sup>在利用一次谐波信号修正激光强度波动影响的同时,通过实验研究以及数据库确定激光器工作参数与吸收光谱参数,对比测量与模拟得到的吸收光谱图从而得到气体浓度与温度. Duffin 等<sup>[7]</sup>通过利用一次谐波还原直接测量气体吸收线型,进而实现气体测量.

本文首先通过激光波长调制理论分析,对二次谐波信号进行了讨论. 采用直接测量调制后的激光强度并进行线性拟合,去除激光强度对于二次谐波信号的影响. 为去除波长调制测量中的标定过程,通过对实验测量的二次谐波线型进行分析,得到调制系数等相关参数,结合数值模拟直接计算给出了理论二次谐波线型,并通过理论二次谐波与实际二次谐波进行线性拟合从而计算得到当前气体浓度值. 通过搭建实验系统,对不同调制系数、不同浓度以及不同压力条件下的  $\text{CO}_2$  浓度测量进行了验证.

## 2. 理论分析

一束单色激光穿越一段气体介质时,其强度的

\* 国家自然科学基金青年科学基金(批准号:11002074),高等学校博士学科点专项科研基金(批准号:20093219110037),中国博士后科学基金(批准号:20100481147),江苏省博士后科研资助计划(批准号:0902094C)和南京理工大学自主科研专项计划(批准号:2010ZYTS092)资助的课题.

<sup>†</sup> E-mail: stokim@gmail.com

变化遵循 Beer-Lambert 定律

$$\tau(\nu) = \frac{I_1}{I_0} = \exp[-XPS_iL\phi(\nu)], \quad (1)$$

其中  $\tau(\nu)$  定义为气体吸收系数.  $I_1$  和  $I_0$  分别为透射激光强度与初始激光强度.  $S_i$  为该谱线的线强度,  $P$  为气体总压,  $L$  为激光在气体中传播的距离,  $X$  为气体的体积浓度,  $\phi(\nu)$  为线型函数, 描述了被测吸收谱线的形状, 与温度、总压力和气体中的各成分含量有关. 直接吸收测量方法即采用锯齿波电流驱动窄带宽激光器波长直接扫描气体吸收谱线, 通过得到的激光强度衰减信号计算气体浓度. 在波长调制技术中, 通过对窄带宽半导体激光器加载频率  $\omega = 2\pi f$  的正弦变化高频电流信号, 使得输出激光波长  $\nu(t)$  发生调制

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

其中  $a$  为波长调制幅度,  $\bar{\nu}(t)$  为调制时的激光中心波长. 将(2)式代入(1)式中, 并利用傅里叶函数展开

$$\tau(\nu) = \sum_{n=0}^{\infty} H_k(\bar{\nu}, a) \cos(k\omega t), \quad (3)$$

其中函数  $H_k(\bar{\nu}, a)$  为气体吸收系数的  $k$  次谐波分量

$$H_0(\bar{\nu}, a) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \tau(\bar{\nu} + a\cos(\theta)) d\theta, \quad (4)$$

$$H_k(\bar{\nu}, a) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{+\pi} \tau(\bar{\nu} + a\cos(\theta)) \cos k\theta d\theta. \quad (5)$$

对于半导体激光器, 激光输出强度随外加电流大小而发生变化, 因此在波长调制过程中, 激光强

度同样发生调制

$$I_0(t) = \bar{I}_0 [1 + i_0 \cos(\omega t + \psi_1) + i_2 \cos(2\omega t + \psi_2)], \quad (6)$$

其中  $\bar{I}_0$  为调制时中心波长对应激光强度,  $i_0$  与  $i_2$  为激光强度调制线性变化系数与非线性变化系数.  $\psi_1$  与  $\psi_2$  分别为激光强度调制线性变化以及非线性变化与波长调制之间的相位差. 调制后的激光信号经过气体吸收后输入锁相放大器, 与锁相放大器内同相位倍频正弦电信号相乘. 对于波长调制气体测量技术, 常采用二次谐波信号来进行计算. 但由于受到激光强度调制的影响, 二次谐波信号中不但包含了气体吸收系数的二次谐波分量, 还包含一次谐波与三次谐波分量. 当半导体激光器调制频率不高的情况下, 忽略激光强度调制中非线性部分作用, 则经过锁相放大器后的气体测量二次谐波表达式为

$$X_{2f} = \frac{G\bar{I}_0}{2} \left[ H_2(\bar{\nu}, a) + \frac{i_0}{2}(H_1(\bar{\nu}, a) + H_3(\bar{\nu}, a)) \right], \quad (7)$$

其中  $G$  为电子设备增益系数. 由于波长调制的缘故, 测量过程中非调制信号被抑制, 如燃烧过程中的背景辐射等, 从而使得波长调制测量具有较强的抗噪声干扰能力. 但经过调制后的二次谐波线型与直接吸收线型相比发生了变化, 图 1 为采用直接吸收测量方法得到的气体吸收信号, 以及利用波长调制方法得到的二次谐波信号.

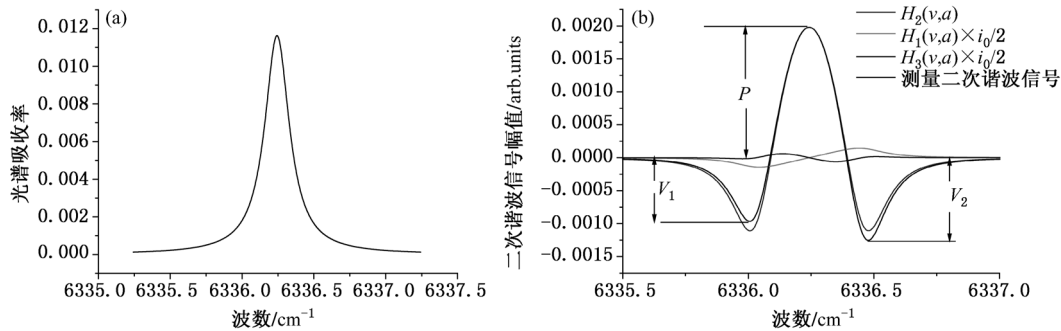


图 1 直接吸收测量与波长调制测量信号 (a) 直接吸收测量光谱信号; (b) 二次谐波线型和各个组成谐波分量 ( $m = 2.2, i_0 = 0.1$ )

由于一次谐波与三次谐波分量的出现, 导致了最终得到的二次谐波线型呈现非对称性. 但由于一次谐波与三次谐波均为奇函数, 因此对二次谐波峰值没有影响. 定义  $P$  为二次谐波信号波峰值,  $V_1$  和  $V_2$  分别为二次谐波信号左右波谷值.  $m$  为波长调制系数, 其物理意义为波长调制幅度与吸收谱线线宽

的比值. 当波长调制测量过程中  $m$  取 2.2 时, 二次谐波信号波峰值达到最大. 在实际测量过程中, 由于被测气体组分温度以及压力的变化, 将导致被测气体吸收谱线宽度发生变化, 从而影响调制系数. 但二次谐波线型峰谷比值与调制系数之间存在着——对应关系, 即通过二次谐波线型峰谷比值可直

接计算得到当前测量中的调制系数值. 由于二次谐波线型的非对称性, 因此计算时选择二次谐波信号左右波谷平均值来进行计算, 这是由于二次谐波线

型中的一次谐波与三次谐波分量均为奇函数, 因此对波谷平均值没有影响. 图 2 为二次谐波信号波峰峰值以及峰谷比值随调制系数的变化曲线.

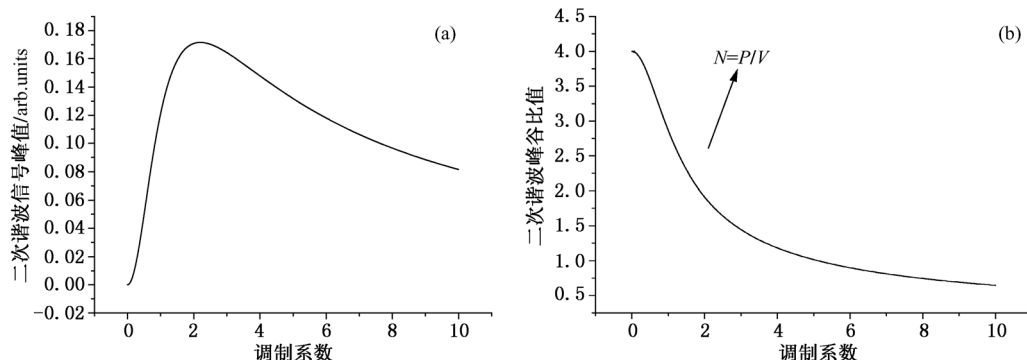


图 2 二次谐波线型随调制系数变化曲线 (a) 二次谐波峰值随调制系数变化曲线; (b) 二次谐波峰谷比值随调制系数变化曲线

在给定调制系数情况下, 随着激光强度调制线性系数  $i_0$  的增大, 二次谐波线型不对称性加剧. 图 3 给出了二次谐波线型波谷比值  $V_1/V_2$  与  $i_0$  之间的对应关系. 同理可知, 当调制系数确定情况下, 利用二次谐波波谷比值可计算得到当前测量中调制线性系数  $i_0$ .

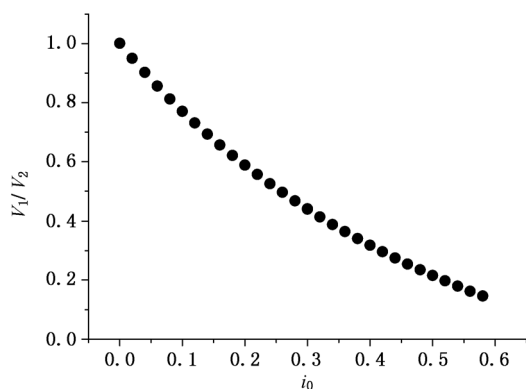


图 3 二次谐波线型波谷比值随激光强度调制线性系数  $i_0$  变化曲线 ( $m=2.2$ )

测量环境中气体温度、压力以及组分浓度在不断的发生变化, 直接影响二次谐波信号线型与幅值<sup>[8]</sup>. 测量环境压力的升高将增大气体吸收系数, 但同时也改变了气体吸收谱线线型和波长调制系数. 如图 4(a) 所示, 当气体压力从 1 atm 增加至 2 atm ( $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$ ) 时, 尽管气体吸收系数增大, 但波长调制系数从初始值 2.2 下降至约 1.1 左右, 导致了二次谐波峰值逐渐减小. 温度的升高将影响气体吸收谱线强度, 但同样也将影响气体吸收谱线线型和波长调制系数. 随着温度从常温增

加至 573 K, 气体吸收系数逐渐降低, 而波长调制系数从 2.2 增加至 3.3 左右, 加剧了二次谐波峰值的减小. 二次谐波信号还与测量系统中操作参数紧密相关. 增大调制频率可有效抑制测量环境噪音干扰, 但会导致激光器输出非线性影响因素的增加. 调制频率达到 50 kHz 时,  $\psi_2$  将增大到  $1.21\pi$ <sup>[6]</sup>, 此时忽略非线性因素时将导致较大的测量误差, 因此在高频调制测量时必须考虑非线性影响因素, 通过实验确定激光强度调制非线性变化系数, 以及激光强度调制非线性变化与波长调制之间的相位差.

在(7)式中, 当测量过程中硬件设备参数保持不变时, 电子设备增益系数  $G$  恒定;  $\bar{I}_0$  可通过实时测量调制后扫描激光强度, 利用线性拟合的方法实时得到;  $H_k(\bar{v}, a)$  与被测气体吸收系数以及调制系数相关, 首先可通过采用 HITRAN 光路数据库中谱线强度、线宽等相关光谱参数, 根据(5)式计算得到指定气体浓度和调制系数条件下(文中采用气体浓度为 100%, 调制系数 2.2)的各个谐波分量, 并给出二次谐波模拟信号. 然后根据测量得到的二次谐波信号  $S_{2f}^{\text{measured}}$  峰谷比值计算到实际调制系数  $m$  和激光强度调制线性系数  $i_0$ , 修正二次谐波模拟信号中的调制系数和线型对称性, 并根据实际环境中的温度压力等参数, 得到理论二次谐波模拟信号  $S_{2f}^{\text{simulated}}$ . 由于实际测量过程中浓度变化, 导致了测量的二次谐波信号  $S_{2f}^{\text{measured}}$  与二次谐波模拟信号  $S_{2f}^{\text{simulated}}$  之间存在正比关系, 将两者进行线性拟合对比, 从而最终计算得到实时气体浓度  $X$ .

$$S_{2f}^{\text{measured}} = S_{2f}^{\text{simulated}} \times X. \quad (8)$$

利用此方法, 无需在波长调制过程中对二次谐

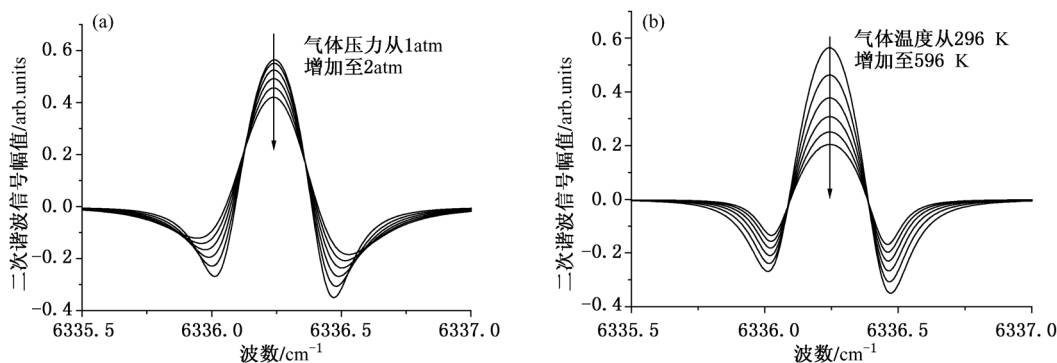


图4 二次谐波信号随温度压力变化图 (a) 气体压力由 1 atm 增加至 2 atm; (b) 气体温度由 296 K 增加至 596 K

波信号进行标定. 气体浓度结果不再单纯依赖于二次谐波峰值, 而与二次谐波线型相关, 提高了测量精度. 且对于多种气体的同时测量, 只需更改相应的光谱参数, 适合于波分复用系统的现场测量.

### 3. 浓度测量实验

#### 3.1. 波长调制测量试验系统

CO<sub>2</sub> 气体是重要的燃烧产物, 其在线检测对于燃烧诊断与优化有着重要的意义. 尽管 6336 cm<sup>-1</sup> 波段处 CO<sub>2</sub> 吸收谱线强度不高, 但考虑到此波段内 CO<sub>2</sub> 测量受燃烧环境中 H<sub>2</sub>O 吸收谱线干扰较小, 且近红外波段半导体激光器性能稳定价格便宜, 因此实验室内波长调制测量实验选择 CO<sub>2</sub> 气体 6336.24 cm<sup>-1</sup> 处吸收谱线来进行. 图 5 为 HITRAN 数据库中 6330 cm<sup>-1</sup> 波段 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 吸收谱线图.

基于非标定过程的波长调制气体测量实验系统如图 6 所示.

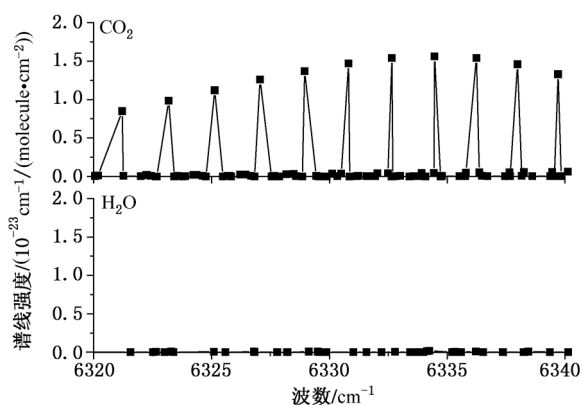


图5 HITRAN 数据库中 6330 cm<sup>-1</sup> 波段 CO<sub>2</sub> 与 H<sub>2</sub>O 气体吸收谱线图

测量采用半导体激光器, 输出激光中心波长为 6336.24 cm<sup>-1</sup>, 线宽 10 MHz. 采用 50 Hz 的低频三角波扫描电信号加载在激光控制器上, 驱动激光器输出波长扫描 CO<sub>2</sub> 位于 6336.24 cm<sup>-1</sup> 处的气体吸收谱线. 同时, 在激光控制器上加载 5 kHz 高频正弦调制电信号, 使得激光器输出波长和能量同时发生调制. 调制后的激光经过准直器后, 射入载有 CO<sub>2</sub> 气

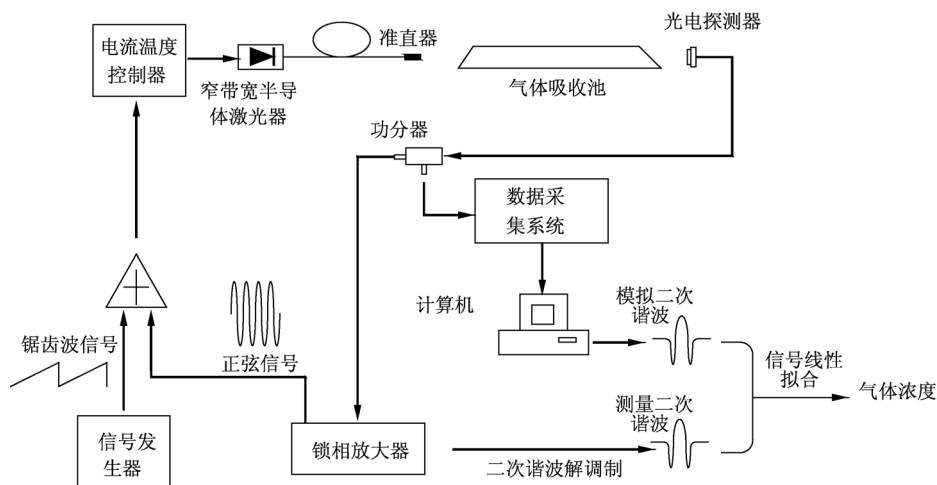
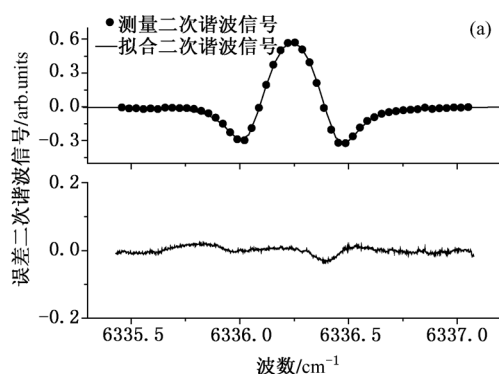


图6 波长调制气体测量试验系统

体的 10 cm 石英玻璃吸收池内,经过气体吸收后,被近红外光电探测器接收,转化为电压信号. 一部分输入至锁相放大器中进行解调制,得到经过气体吸收的二次谐波信号,另一部分直接由高速同步数据采集卡进行采集,用于监测激光强度的变化. 试验过程中,配制好的 CO<sub>2</sub> 与氮气混合气输入气体吸收池内. 气体吸收池内安装压力表,用于显示当前混合气体压力. 通过改变调制系数、配制气体浓度压力等参数,对非标定过程波长调制气体测量方法进行研究.

### 3.2. 测量与模拟二次谐波线型对比分析

图 7 为常温常压条件下吸收池内 CO<sub>2</sub> 浓度为



100% 时测量得到的二次谐波信号. 采用二次谐波线型分析可知,此时的调制系数  $m$  为 2.17,激光强度调制线性系数  $i_0$  为 0.04. 根据(7)式,采用 HITRAN 数据库光谱参数,模拟计算得到了在相同工况下的二次谐波线型. 测量结果与模拟计算结果非常符合,其线性拟合度  $R$  为 0.998. 根据(8)式最终计算得到的气体浓度为 99.8%,浓度测量误差为 0.2%.

调节加载在半导体激光器上的调制电信号幅值,得到不同调制幅度下的二次谐波线型. 图 8 为在不同调制系数条件下,通过对二次谐波线型分析计算得到的调制系数与理论值对比. 利用二次谐波峰谷比值计算得到的调制系数与理论值相比最大相对误差为 4.6%.

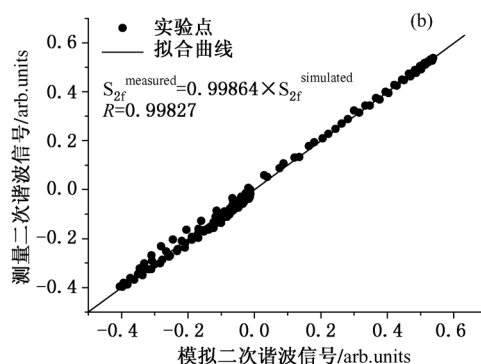


图 7 (a) 测量与数值模拟的二次谐波信号对比;(b) 测量与数值模拟的二次谐波信号线性相关曲线 ( $T = 296\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ,  $X = 100\%$ ,  $m = 2.17$ )

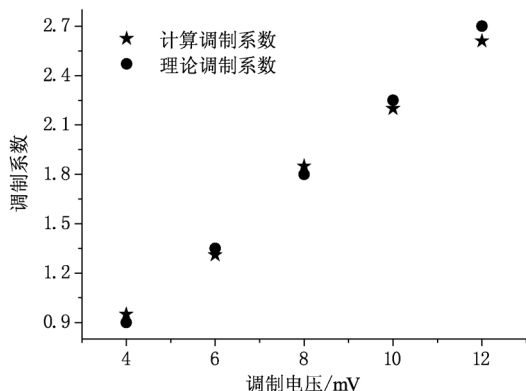


图 8 二次谐波线型分析计算的调制系数与理论值对比

图 9 为调制系数在 1.8 至 3.2 范围内变化时,非标定波长调制测量计算得到的气体浓度. 测量结果最大绝对误差为 1.2%,平均绝对误差为 0.67%.

### 3.3. 不同浓度压力条件下非标定波长调制测量

在常温条件下,通过改变吸收池内的气体组分与压力大小,从而研究非标定波长调制测量方法在

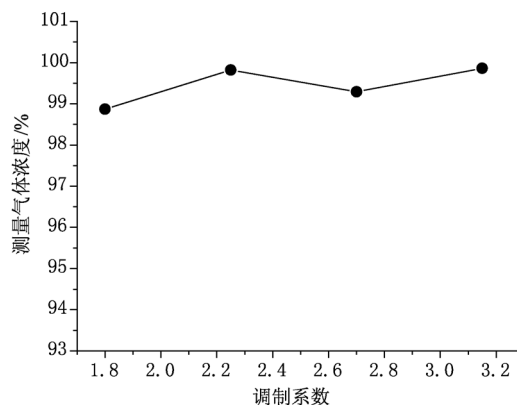


图 9 不同调制系数下测量得到的气体浓度结果 ( $T = 296\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ ,  $X = 100\%$ )

不同条件下的气体浓度测量精度. 图 10 为常压条件下 CO<sub>2</sub> 气体浓度在 0—100% 范围内变化时的测量结果,并与利用二次谐波峰值标定测量结果进行对比.

当 CO<sub>2</sub> 浓度逐渐增大时,其特征谱线线宽在自身碰撞加宽因素影响下增大,导致调制系数从 2.8

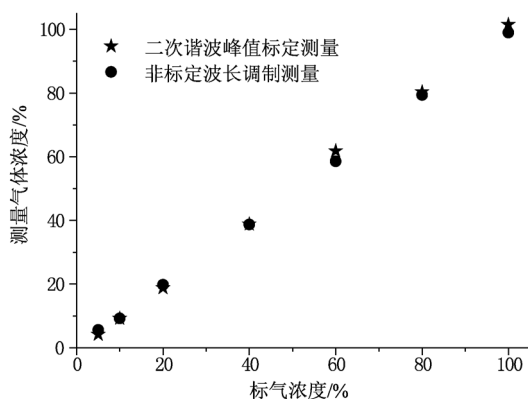


图 10 变浓度条件下测量得到的气体浓度结果 ( $T = 296\text{ K}$ ,  $P = 1\text{ atm}$ )

降低至 2.17 附近. 在激光强度调制线性系数  $i_0$  不变的情况下, 随着调制系数的降低, 二次谐波线型不对称性进一步加剧. 采用非标定波长调制测量得到的气体浓度与标定气体浓度之间的线性度  $R$  大于 0.998. 测量结果与配制气体浓度值之间的最大绝对误差为 1.5%, 平均绝对误差为 0.98%, 而采用二次谐波峰值标定测量的最大绝对误差为 2.2%, 平均绝对误差为 1.1%.

通过改变吸收池内  $\text{CO}_2$  气体压力, 研究非标定波长调制测量方法在变压力条件下的气体浓度测量精度. 图 11 为  $\text{CO}_2$  气体在 1—1.5 atm 不同压力条件下气体浓度的测量结果, 并与利用二次谐波峰值标定测量结果进行对比.

随着气体压力的增大,  $\text{CO}_2$  气体的碰撞线宽同比例增大, 对应的测量时调制系数由 1 atm 时的 2.17 变化至 1.5 atm 时的 1.45. 二次谐波线型的非对称性随着调制系数的降低而逐渐加剧. 当  $\text{CO}_2$  气体压力在 1 atm 至 1.5 atm 范围内变化时, 测量结果与配制气体浓度值之间的最大绝对误差为 1.5%, 平均绝对误差为 0.74%, 而采用二次谐波峰值标定

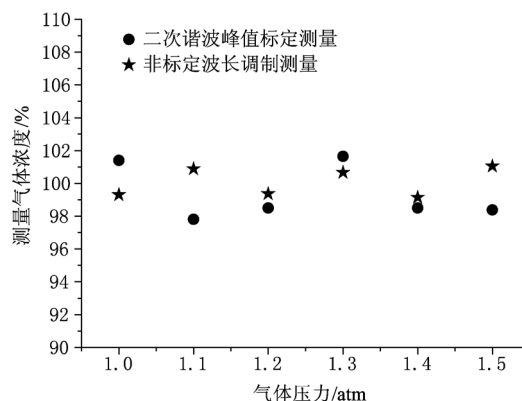


图 11 变压力下测量得到的气体浓度结果 ( $T = 296\text{ K}$ ,  $X = 100\%$ )

测量的最大绝对误差为 2.3%, 平均绝对误差为 0.83%.

#### 4. 结 论

为消除波长调制气体测量对于标定过程的依赖, 研究了非标定波长调制二次谐波气体测量方法. 通过对实验测量的二次谐波线型进行分析, 利用二次谐波峰谷比值以及波谷比值计算得到的调制系数等相关参数, 结合数值计算给出模拟二次谐波线型, 并对模拟二次谐波与实际二次谐波进行线性拟合从而直接计算得到当前气体浓度值. 对实验室吸收池内  $\text{CO}_2$  气体在不同条件下进行测量试验. 结果表明, 测量中不需对二次谐波信号进行标定, 气体浓度测量结果不再单纯依赖于二次谐波峰值高度, 测量精度有所提高. 非标定波长调制测量方法可适应各种不同条件, 且对于不同气体的测量, 只需更改相应的光谱数据, 不必重复标定, 有利于波分复用技术中的多种气体同时在线测量, 适合于非定常流场的现场测量.

[1] 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]  
 [2] 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]  
 [3] Kan R F, Dong F Z, Zhang Y J, Liu J G, Liu C, Wang M, Gao S H, Chen J 2005 *Chin. Phys.* **14** 1904

[4] Cassidy D T, Reid J 1982 *Appl. Opt.* **21** 1185  
 [5] Liu J T C, Jeffries J B, Hanson R K 2004 *Appl. Phys. B* **78** 503  
 [6] Li H J, Rieker G B, Liu X, Jeffries J B, Hanson R K 2006 *Appl. Opt.* **45** 1053  
 [7] Duffin K, McGettrick A J, Johnstone W, Stewart G, Moodie D G 2007 *J. Lightwave Technol.* **25** 3114  
 [8] Li N, Yan J H, Wang F, Chi Y, Cen K F 2008 *Chinese J. Lasers.* **35** 1567 (in Chinese) [李 宁、严建华、王 飞、池 涌、岑可法 2008 中国激光 **35** 1567]

# Calibration-free wavelength modulation absorption spectrum of gas \*

Li Ning<sup>†</sup> Weng Chun-Sheng

(National Key Lab of Transient Physics, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

(Received 11 January 2011; revised manuscript received 23 March 2011)

## Abstract

The calibration – free wavelength modulation absorption spectrum is studied based on the second harmonic ( $2f$ ) signal to remove the calibration procedure for tunable diode laser absorption gas sensing. The simulated  $2f$  signal is obtained from the analysis of peak and trough from measured  $2f$  signal line shape. The gas concentration is calculated by the linear fitting of measured and simulated  $2f$  signals. The experiment on CO<sub>2</sub> detection is carried out at transition of 6336.24cm<sup>-1</sup> in a 10 cm absorption cell. The results prove that the calibration – free wavelength modulation absorption spectrum is suited for on-site gas sensing at various conditions. The average absolute error of gas concentration is 0.67% at modulation index ranging from 1.8 to 3.2. With gas concentration and pressure varied, the average absolute errors of gas concentration are measured to be about 0.98% and 0.74%.

**Keywords:** wavelength modulation, second harmonic signal, absorption spectroscopy, diode laser

**PACS:** 07.07.Df, 42.55.Px, 42.60.Fc

---

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11002074), the Specialized Research Found for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant No. 20093219110037), China Postdoctoral Science Foundation (Grant No. 20100481147), Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds (Grant No. 0902094C), and the Nanjing University of Science and Technology Research Funding (Grant No. 2010ZYTS092).

<sup>†</sup> E-mail: stokim@gmail.com