

# 高压环境下 1.58 $\mu\text{m}$ 波段 $\text{CO}_2$ 吸收光谱特性分析\*

吕晓静 翁春生 李宁†

(南京理工大学, 瞬态物理国家重点实验室, 南京 210094)

(2012年3月15日收到; 2012年5月2日收到修改稿)

高压气体吸收光谱特性的研究是可调谐半导体激光吸收光谱技术应用于爆轰发动机等高压燃烧环境的重要基础. 为了解气体吸收光谱随压力的变化规律特别是在高压下的吸收光谱特性, 本文以  $\text{CO}_2$  为气体介质对其在高压环境下近红外波段 1.58  $\mu\text{m}$  处的吸收光谱进行了理论分析与试验研究, 并给出一种高压气体浓度的计算方法. 在  $1\text{--}10.13\times 10^5$  Pa 压力环境下, 对 1.58  $\mu\text{m}$  处  $\text{CO}_2$  吸收光谱进行了数值模拟, 搭建了高压环境气体在线测量试验系统, 对  $\text{CO}_2$  在波段 1578.1—1579.7 nm 的吸收光谱进行了试验测量. 利用线性回归拟合将试验所得光谱吸收率与模拟吸收率进行对比, 对高压环境下气体浓度进行了计算. 结果表明, 试验所得吸收光谱与数值模拟结果相吻合,  $1\text{--}10.13\times 10^5$  Pa 压力环境下利用线性拟合寻优法计算气体浓度最大误差为 5.5%, 平均误差 2.6%.

**关键词:** 吸收光谱, 高压, 气体在线测量, 线性拟合

**PACS:** 42.62.Fi, 07.07.Df, 42.55.Px

## 1 引言

脉冲爆轰发动机、燃气轮机燃烧室、均质混合气压燃技术 (HCCI) 发动机等均在高压环境下工作, 燃气浓度温度特征对高压环境燃烧机理研究以及系统设计、运行优化具有重要作用, 但目前高压燃烧环境下气体诊断技术非常缺乏. 常规接触式的物理量检测技术很难直接应用于爆轰发动机等高压燃烧恶劣测量环境. 可调谐半导体激光吸收光谱技术 (TDLAS) 是一种非接触式气体测量方法, 该方法通过选择待测气体的吸收谱线有效排除其他气体的干扰来实现气体浓度及温度的测量, 精度高且适用于恶劣环境.

TDLAS 测量技术具有非常广阔的应用前景. 目前半导体激光在线诊断主要在常压条件下进行研究工作, 在高压环境下的测量研究较少. 鉴于脉冲爆轰发动机等各种高压燃烧环境在线诊断的需要<sup>[1,2]</sup>, 开展高压环境下的气体测量研究工作非常重要. Faroop 等<sup>[3]</sup> 利用波长 2.7  $\mu\text{m}$  中红外半导体

激光器对高压环境下 ( $1\text{--}36.5\times 10^5$  Pa)  $\text{CO}_2$  气体浓度和温度进行了在线监测; Wang 等<sup>[4]</sup> 利用垂直腔面发射激光器 (VCSEL) 在 760 nm 波段附近测量了高压环境下 ( $1\text{--}11\times 10^5$  Pa)  $\text{O}_2$  浓度. 国内在高压环境下的诊断研究较少, 且多数停留在理论研究阶段, 马维光等<sup>[5]</sup> 对气体峰值吸收系数随压强变化关系进行了理论分析; 李宁等<sup>[6]</sup> 试验研究了压力变化过程中 ( $1.0\text{--}1.52\times 10^5$  Pa) 光谱线宽对可调谐半导体激光调制吸收光谱技术测量  $\text{CO}_2$  浓度的影响.

常压下气体吸收谱线线宽较窄, 可通过直接扫描单一气体谱线并根据 Beer 定律计算得到气体浓度. 高压环境下由于碰撞加宽作用的影响, 气体吸收谱线线型明显增宽, 直接扫描得到完整谱线线型所需激光器的扫描范围更大, 且所有谱线之间相互叠加, 为高压气体在线监测及浓度计算带来了很大的困难.

本文对高压环境下  $\text{CO}_2$  在近红外波段 1.58  $\mu\text{m}$  处吸收光谱特性进行数值模拟与试验测量, 补充和拓展高压环境下近红外波段气体吸收光谱研究工

\* 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, 20113219120045)、中国博士后科学基金 (批准号: 20100481147) 和江苏省博士后科研资助计划 (批准号: 0902094C) 资助的课题.

† E-mail: stokim@gmail.com

作, 为后续 CO 与 CO<sub>2</sub> 同时在线测量打下基础; 同时给出了一种高压环境下气体在线测量的浓度计算方法, 通过试验验证方法的正确性, 为高压环境下不同波段和不同气体组分在线监测提供借鉴.

## 2 测量原理

### 2.1 TDLAS 测量技术

TDLAS 测量基于 Beer 定律<sup>[7]</sup>, 即当一束单色光通过气体介质时, 气体对光的吸收度可以表示为

$$\begin{aligned} I_t &= I_0 \exp[-PS(T)\phi(\nu)XL] \\ &= I_0 \exp[-\alpha(\nu)], \end{aligned} \quad (1)$$

其中,  $I_t$  为穿越气体介质后的激光强度,  $I_0$  为无气体吸收时激光的强度;  $P$  为待测气体介质的压力;  $S(T)$  为待测气体特征谱线的线强度, 为温度的函数;  $L$  为激光在气体介质中传播的光程;  $X$  为气体介质的体积浓度;  $\alpha(\nu)$  定义为测量得到的光谱吸收率信号;  $\phi(\nu)$  为线型函数. 线型用于描述测试气体吸收谱线的形状, 谱线形状是以分子跃迁点频率为中心呈现出的一种分布状态, 引起这种分布的主要原因是多普勒加宽和碰撞加宽, 高压条件下碰撞加宽作用会进一步导致线型发生变化. 线型函数  $\phi(\nu)$  反映了光谱吸收率随频率 (或波长) 的相对变化情况, 在谱线中心处取得最大值, 线型函数  $\phi(\nu)$  在整个频域范围内的积分值为 1<sup>[8]</sup>. 当测量环境中温度所引起的作用占主导地位, 压力影响相对较小时, 线型可以通过 Gauss 线型函数来进行计算; 而当测量环境中压力所引起的作用占主导地位时, 线型函数可以利用 Lorentz 线型进行描述<sup>[9]</sup>. 高压条件下碰撞加宽是谱线线型变化的主导因素, 本文针对高压环境下 CO<sub>2</sub> 的吸收光谱特性进行研究, 压力影响占优, 适合用 Lorentz 线型进行描述

$$\phi_c(\nu) = \frac{1}{2\pi} \frac{\Delta\nu_c}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_c}{2}\right)^2}. \quad (2)$$

### 2.2 高压环境气体谱线分析

CO<sub>2</sub> 是碳氢化合物燃料燃烧的重要产物之一, CO<sub>2</sub> 浓度在线监测可以用于探索燃烧机理, 为发动机等动力装置工作过程中的性能提升和优化设计提供参考数据, 本文以 CO<sub>2</sub> 为待测气体, 研究高压环境下气体吸收光谱特性.

CO<sub>2</sub> 在波段 1.58, 2 及 2.7  $\mu\text{m}$  附近均有较集中的吸收谱线分布. 近红外波段 1.58  $\mu\text{m}$  处工作的半导体激光器性能稳定可靠, 光电探测器及光纤等配套试验设备比较成熟, 虽然该波段的谱线强度较 2  $\mu\text{m}$  及 2.7  $\mu\text{m}$  波段弱, 但其强度能够保证足够的信噪比. 近红外波段 1.58  $\mu\text{m}$  附近包含了大量 CO<sub>2</sub> 与 CO 吸收光谱信息, 有望实现高压环境下 CO<sub>2</sub> 与 CO 气体的同时在线测量, 从而进一步探索高压环境燃烧装置工作机理, 提升燃烧效率. 鉴于以上分析, 本文采用近红外 1.58  $\mu\text{m}$  波段附近的吸收谱线进行高压环境气体吸收光谱特性试验研究. 图 1 为采用 HITRAN 光谱数据库计算得到常压环境下 CO<sub>2</sub> 在 1500—1680 nm 范围内吸收谱线强度分布图.

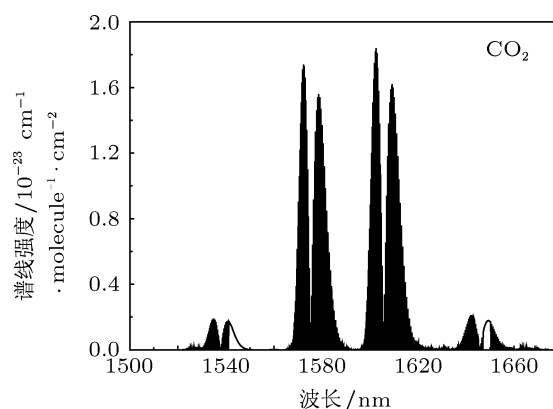


图 1 1500—1680 nm 范围内 CO<sub>2</sub> 吸收谱线分布图 ( $P = 1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$ ,  $T = 296 \text{ K}$ )

为了研究高压环境下的气体吸收光谱特性, 本文首先对  $1-10.13 \times 10^5 \text{ Pa}$  压力范围内 CO<sub>2</sub> 在 1.58  $\mu\text{m}$  波段附近的吸收光谱进行了数值模拟, 结果如图 2 所示. 气体吸收谱线线型受环境压力变化影响很大. 常压条件下吸收谱线之间基本相互独立, 在  $1-2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$  压力范围内, 吸收率峰值基本保持不变, 但谱线线宽明显增大, 波长 1578.66 nm 的吸收谱线线宽由  $1.013 \times 10^5 \text{ Pa}$  时的 0.050 nm 增加到  $2.026 \times 10^5 \text{ Pa}$  时的 0.098 nm. 随着压力的增加吸收谱线线宽和吸收率峰值都迅速增大, 谱线线型趋于平缓,  $1.013 \times 10^6 \text{ Pa}$  压力下 1575.3—1576.9 nm 波段范围的吸收谱线已无法辨别. 气体吸收谱线线型变化的主要原因是高压环境下碰撞加宽作用加大导致谱线线宽增加, 谱线之间相互叠加导致吸收率值变大.

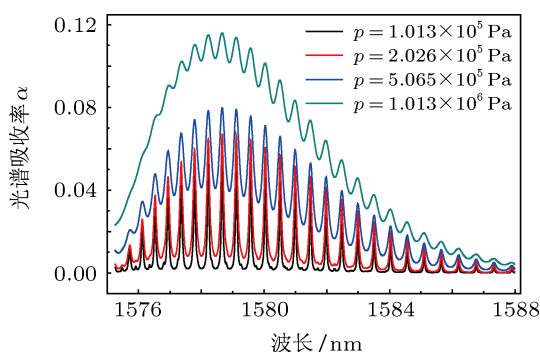


图2 1.58 μm 波段 CO<sub>2</sub> 吸收谱线数值模拟图 ( $T = 296\text{ K}$ )

### 3 高压环境 CO<sub>2</sub> 在线测量

#### 3.1 高压环境气体吸收光谱特性试验系统

高压环境气体吸收光谱特性试验系统如图 3 所示. 测量系统由可调谐半导体激光器、激光温度电流控制器、信号发生器、分光镜、光电探测器、高压气体吸收池、波长计、光学调整架以及数据采集系统组成. 激光器为 Nanoplus 公司 14 针蝶形封装 DFB 激光器, 中心波数为  $6333.50\text{ cm}^{-1}$  (波长  $1578.91\text{ nm}$ ), 激光控制器为 Thorlabs 公司 ITC502 型温度电流控制器, 分光镜为 Thorlabs 公司的 BP133, 分光比  $T : R = 4 : 1$ . 高压气体吸收池两端装有铝硅玻璃, 最高耐压  $2.6\text{ MPa}$ , 光程长

为  $51.6\text{ cm}$ .

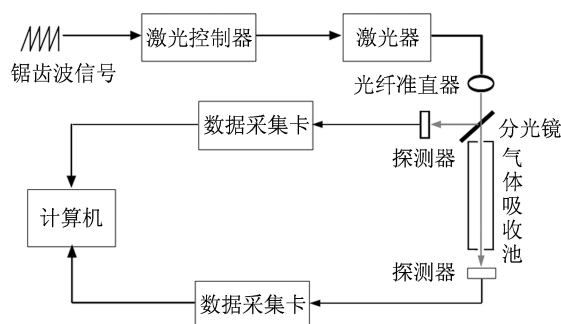


图3 高压环境气体吸收光谱特性试验系统

利用 TDLAS 技术对气体进行测试需了解试验所用激光器的输出特性, 首先用波长计 (Bristol Instruments 公司 521-NIR 激光波长计, 波长测量及功率测量的分辨率分别为  $0.005\text{ nm}$  和  $0.01\text{ mW}$ ) 测得激光器输出激光波长和输出功率 (激光光强) 与输入电流的关系 (激光器工作温度  $310\text{ K}$ ), 输出特性如图 4 所示. 可调谐半导体激光器在扫描过程中输出激光波长与电流呈线性关系, 即与加载电压呈线性关系, 输出功率 (激光光强) 亦随加载电压的加大而成正比增强. 当电流变化  $10\text{ mA}$  时, 激光器输出波长变化  $0.16\text{ nm}$ , 输出功率变化  $1.95\text{ mW}$ . 在测量过程中波长变化量可以通过扫描电压幅值计算得到, 从而对测量得到的吸收信号波长进行标定.

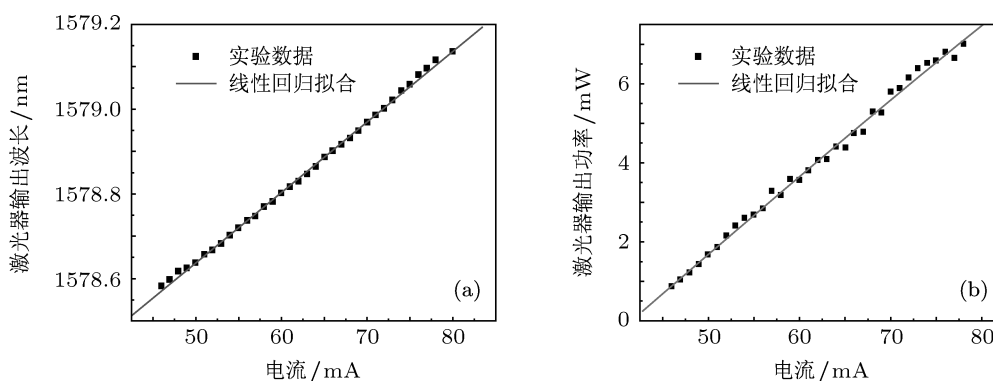


图4 实验所用激光器输出特性与电流的关系图 (a) 输出激光波长与电流的关系; (b) 激光器输出功率与电流的关系

信号发生器产生频率  $0.5\text{ Hz}$  的锯齿波扫描信号, 加载到激光器温度电流控制器上, 控制激光器输出激光波长在  $1578\text{—}1580\text{ nm}$  范围内周期性变化. 激光器输出激光经准直后由分光镜分为两束, 反射光直接由光电探测器接收, 转变为电信号后由数据采集卡进行采集, 用来确定吸收信号的基线.

透射光通过高压气体吸收池后再经光电探测器进行数据采集. 试验时将高压气体吸收池完全充满气体介质  $\text{CO}_2$ , 采集  $1\text{—}10.13 \times 10^5\text{ Pa}$  压力范围内透射激光强度, 根据 Beer 定律计算得到  $\text{CO}_2$  在不同压力范围内的吸收光谱.

### 3.2 高压环境 CO<sub>2</sub> 吸收光谱特性分析

试验中采用 1578—1580 nm 波段四条特征吸收谱线的光谱参数由表 1 给出。

图 5 给出了试验吸收光谱与数值模拟对比结果。1—10.13×10<sup>5</sup> Pa 压力范围内试验吸收光谱与模拟吸收光谱基本吻合,表明高压环境气体吸收光谱数值模拟理论模型计算结果可靠。误差产生的主要原因是试验过程中的电子设备噪声、环境温度波动以及数据处理过程中产生的偏差。

从 CO<sub>2</sub> 吸收光谱测量结果可以看出,吸收谱线线宽随着压力增加而变宽,同时受到相邻吸收谱线的相互叠加影响,谱线吸收率峰值随之增加。压力在 1—10.13×10<sup>5</sup> Pa 变化过程中,1578.66 nm 处吸收谱线线宽由 0.05 nm 增加到 0.32 nm,吸收率峰值由 0.075 增加到 0.134。试验所得吸收光谱较为光滑,扫描激光波长较小时由于激光强度很弱导致测量数据波动明显误差较大,测量中的噪声主要来源为激光器噪声、光电探测器噪声和标准具效应等。

表 1 特征吸收谱线光谱参数

波长 λ/nm	线强 S/(cm <sup>-1</sup> /molec·cm <sup>-2</sup> )	空气加宽系数 γ-air/(cm <sup>-1</sup> /1.013×10 <sup>5</sup> Pa)	自加宽系数 γ-self/(cm <sup>-1</sup> /1.013×10 <sup>5</sup> Pa)	低态跃迁能量 E/cm <sup>-1</sup>
1578.22	1.54×10 <sup>-23</sup>	0.075	0.104	81
1578.66	1.56×10 <sup>-23</sup>	0.074	0.102	106
1579.12	1.54×10 <sup>-23</sup>	0.073	0.100	133
1579.57	1.47×10 <sup>-23</sup>	0.072	0.098	163

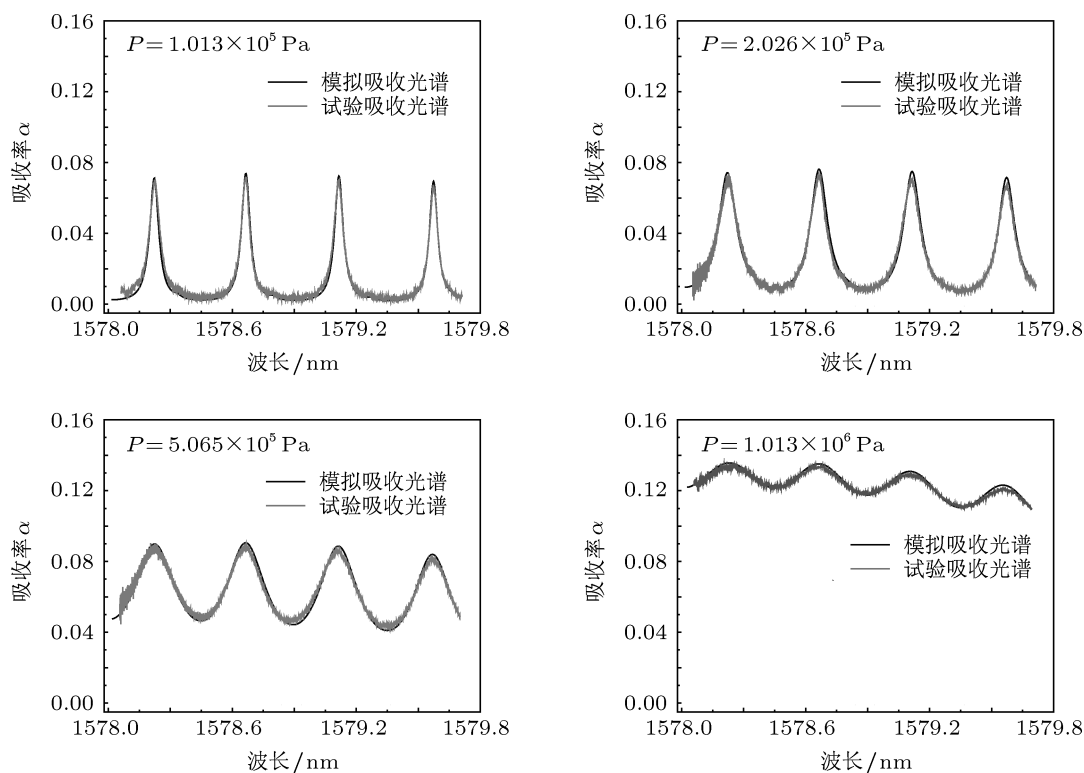


图 5 1—10.13×10<sup>5</sup> Pa 压力范围内 CO<sub>2</sub> 吸收光谱测量结果与数值模拟比较图

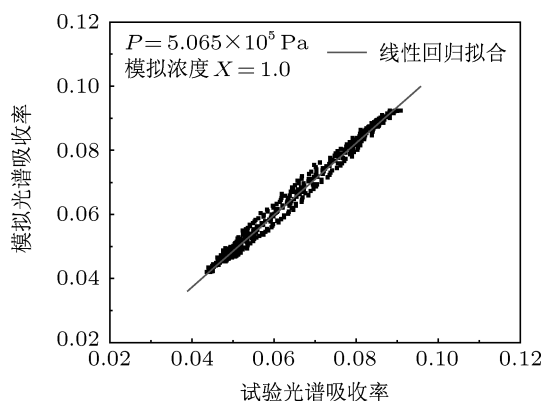


图6 1578.1—1579.7 nm 波段试验吸收率与模拟吸收率对比图

常压环境下各条吸收谱线之间相互分离,通过对单一吸收谱线进行相应的分析计算便可得到待测气体介质的浓度,但高压环境下压力加宽及所有谱线间相互叠加作用导致试验无法得到完整的吸收谱线,这为高压气体浓度计算带来很大困

难. 本文采用线性拟合寻优法对  $1\text{—}10.13 \times 10^5$  Pa 压力环境下的气体浓度进行计算. 试验得 1578.1—1579.7 nm 波段范围内的吸收率信号,利用已知环境温度压力参数及波长取样点,模拟不同浓度下该波段的光谱吸收率. 将该波段试验光谱吸收率依次与不同浓度下模拟光谱吸收率进行对比,找到测量数据与模拟数据匹配最佳的曲线,对应的模拟浓度(模拟计算光谱吸收率时所设定的气体浓度)即为待测气体介质的浓度.

线性回归拟合结果为  $Y = A + BX$ , 其中  $A, B$  为参数,  $(X_i, Y_i)$  为拟合数据点,假定数据的残差服从平均值为 0、方差为  $\sigma_i^2$  的正态统计分布,  $A, B$  可由最小二乘法确定. 利用线性回归拟合得到相关系数  $R$ ,  $R$  表征试验数据与模拟数据的吻合程度,  $R$  值越接近于 1, 两者匹配性越好, 相关系数  $R$  计算公式为

$$R = \frac{\sum_{i=1}^n w_i \left( X_i - \frac{\sum_{i=1}^n w_i X_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right) \left( Y_i - \frac{\sum_{i=1}^n w_i Y_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)}{\sqrt{\sum_{i=1}^n w_i \left( X_i - \frac{\sum_{i=1}^n w_i X_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)^2} \sqrt{\sum_{i=1}^n w_i \left( Y_i - \frac{\sum_{i=1}^n w_i Y_i}{\sum_{i=1}^n w_i} \right)^2}}, \quad (3)$$

其中权重  $w_i = 1/\sigma_i^2$ . 图 6 给出了 1578.1—1579.7 nm 波段压力为  $5.065 \times 10^5$  Pa 条件下试验光谱吸收率与模拟光谱吸收率(模拟浓度  $X = 1.0$ )对比图,线性回归拟合得到相关系数  $R$  值为 0.994. 将试验光谱吸收率依次与该波段不同浓度下模拟光谱吸收率进行对比,得到不同模拟浓度所对应的

相关系数  $R$ , 图 7 给出了相关系数  $R$  值随模拟浓度  $X$  的变化关系. 试验研究采用纯  $\text{CO}_2$  气体,因此当模拟计算浓度为 1 时其相关系数  $R$  最大,随着浓度的降低,相关系数  $R$  逐渐降低. 表 2 给出了各工况下利用此法计算高压气体浓度的结果,最大误差为 5.5%,平均误差 2.6%.

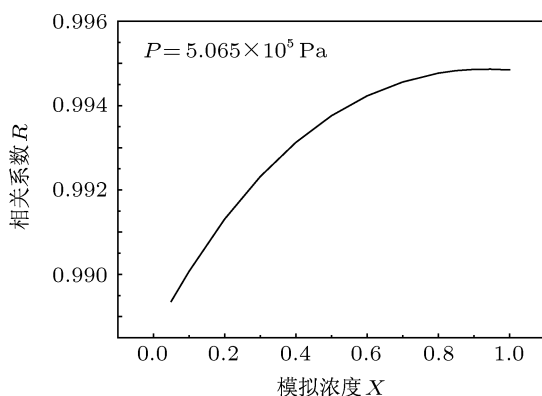


图7 相关系数  $R$  随模拟浓度的变化关系图 ( $P = 5.065 \times 10^5$  Pa)

表2 对比法计算高压气体浓度结果表

工况	$R_{\max}$	对应浓度	误差
$P = 1.013 \times 10^5$ Pa	0.9959	0.995	0.5%
$P = 2.026 \times 10^5$ Pa	0.9943	0.970	3.0%
$P = 5.065 \times 10^5$ Pa	0.9949	0.945	5.5%
$P = 1.013 \times 10^6$ Pa	0.9950	0.985	1.5%

此法计算气体浓度,可以减少高压条件下谱线线型变化对计算结果的影响,无需扫描得到完整的吸收谱线线型,且可针对于一条谱线或多条谱线进行计算,缺点在于模拟中需要知道精确的光谱参数,计算量增大.

## 4 结论

高压气体吸收光谱特性的研究为 TDLAS 技术应用于爆轰发动机等高压燃烧环境奠定了重要的基础. 通过不同压力下吸收光谱的数值模拟与试验, 得到高压下  $\text{CO}_2$  的吸收光谱特性, 线型宽度

随压力变大成正比增加, 光谱吸收率变大. 通过数值模拟得到理论气体吸收谱线, 然后与试验所得吸收信号进行对比, 利用线性回归拟合法寻找匹配最佳曲线, 从而最终确定高压下气体浓度, 在  $1\text{--}10.13\times 10^5\text{ Pa}$  压力范围内, 计算高压气体浓度的最大误差为 5.5%, 平均误差 2.6%.

- 
- [1] Hanson R K 2011 *Proceedings of the 33th Combustion Institute* Beijing, China, August 2–6, 2010 p1
- [2] Li H, Farooq A, Jeffries J B, Hanson R K 2007 *Appl. Phys. B* **89** 407
- [3] Farooq A, Jeffries J B, Hanson R K 2008 *Appl. Phys. B* **90** 619
- [4] Wang J, Sanders S T, Jeffries J B, Hanson R K 2001 *Appl. Phys. B* **72** 865
- [5] Ma W G, Yin W B, Huang T, Zhao Y T, Li C Y, Jia S T 2004 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **24** 135 (in Chinese) [马维光, 尹王保, 黄涛, 赵延霆, 李昌勇, 贾锁堂 2004 光谱学与光谱分析 **24** 135]
- [6] Li N, Yan J H, Wang F, Chi Y, Cen K F 2008 *Spectroscopy and Spectral Analysis* **28** 1708 (in Chinese) [李宁, 严建华, 王飞, 池涌, 岑可法 2008 光谱学与光谱分析 **28** 1708]
- [7] Leyen S C 2011 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford University)
- [8] Zhou X, Jeffries J B, Hanson R K 2005 *Appl. Phys. B* **81** 711
- [9] Li N, Wang F, Yan J H, Ma Z Y, Cen K F 2005 *Proceedings of the CSEE* **25** 122 (in Chinese) [李宁, 王飞, 严建华, 马增益, 岑可法 2005 中国电机工程学报 **25** 122]

# The analysis of CO<sub>2</sub> absorption spectrum characteristics near 1.58 μm at high pressures\*

Lü Xiao-Jing<sup>†</sup> Weng Chun-Sheng Li Ning

(National Key Laboratory of Transient Physics, NJUST, Nanjing 210094, China)

(Received 15 March 2012; revised manuscript received 2 May 2012)

## Abstract

The study of gas spectrum characteristics at high pressure is the foundation for tunable diode absorption spectroscopy technique used in pulsed detonation engines and other high-pressure combustion environments. To understand variations of gas spectrum characteristics with pressure, especially the absorption spectrum characteristics at high pressures, gas absorption spectrum characteristics at high pressure are studied by tunable diode laser absorption spectroscopy in this paper, a method to calculate gas concentration at high pressure is also presented. Within a pressure range of 1–10.13×10<sup>5</sup> Pa, CO<sub>2</sub> absorption spectrum in a near-infrared band of 1.58 μm is simulated. Gas online measurement at high pressure is set up. The CO<sub>2</sub> absorption spectrum is measured by a direct absorption method near 1578.0–1579.7 nm. The concentration at high-pressure environment is calculated by linear fitting method and compared with theoretical absorption spectrum. The results show that the absorption spectrum obtained experimentally is in good agreement with simulations result. In high-pressure environment, maximum error of linear fitting method to calculate gas concentration at high pressure is 5.5%, and the average error is 2.6%.

**Keywords:** absorption spectrum, high pressure, gas online measurement, linear fitting

**PACS:** 42.62.Fi, 07.07.Df, 42.55.Px

---

\* Project supported by the Young Scientists Fund of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 11002074), the Specialized Research Fund for the Doctoral Program of Higher Education of China (Grant Nos. 20093219110037, 20113219120045), the Postdoctoral Science Foundation of China (Grant No. 20100481147), and Jiangsu Planned Projects for Postdoctoral Research Funds, China (Grant No. 0902094C).

<sup>†</sup> E-mail: stokim@gmail.com