

CO₂/CO 干扰下基于腔衰荡吸收光谱的痕量 H₂S 浓度测量*

熊枫¹⁾²⁾ 彭志敏²⁾ 王振²⁾ 丁艳军²⁾ 吕俊复³⁾ 杜艳君^{1)†}

1) (华北电力大学控制与计算机工程学院, 北京 102206)

2) (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)

3) (清华大学能源与动力工程系, 热科学与动力工程教育部重点实验室, 北京 100084)

(2022 年 9 月 23 日收到; 2022 年 11 月 26 日收到修改稿)

H₂S 作为一种有毒且腐蚀性较强的气体污染物, 实现其浓度的准确测量意义重大. 实际工业过程中, H₂S 测量常受其他排放产物的干扰, 本文基于腔衰荡吸收光谱技术 (CRDS) 通过扫描 6336—6339 cm⁻¹ 范围内的吸收光谱, 实现了 H₂S/CO₂/CO 三组分物质浓度的同步测量, 为实际工业过程中物质干扰下的 H₂S 浓度测量提供新思路. 首先, 对不同采样长度下提取衰荡时间的准确性进行分析, 发现衰荡信号的采样长度约为衰荡时间的 8 倍时, 衰荡时间提取效果最好; 通过不同压力对比实验确定最佳实验压力工况为 50 kPa, 并将最佳采样长度与压力工况应用于 H₂S 浓度测量. 随后, 改变 H₂S 浓度对 CO₂/CO 干扰下系统对痕量 H₂S 浓度的测量效果进行检验, 并对不同稀释比例下浓度测量结果的线性度进行分析. 最后, 对本文 CRDS 系统的检测限进行分析, 通过对 4 组低浓度 H₂S 光谱的信噪比进行分析, 得到 H₂S 的检出限为 6.9 ppb (1 ppb = 10⁻⁹); 通过对系统长期测量结果进行 Allan 方差分析, 得到系统对 H₂S 物质浓度的检测下限约在 2 ppb 左右.

关键词: 腔衰荡吸收光谱, H₂S 浓度, 多组分测量

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

DOI: 10.7498/aps.72.20221851

1 引言

硫化氢 (H₂S) 是一种毒性较强的气体污染物, 浓度为 25—50 ppm (1 ppm = 10⁻⁶) 的 H₂S 会对呼吸道产生强烈刺激, 引发结膜炎, 浓度 >1000 ppm 时就会使人瞬间猝死^[1-3]. 此外, H₂S 还具有强腐蚀性, 会对生产设备造成巨大损害^[4-6]. 以火电行业为例, 随着低氮燃烧技术与循环流化床的广泛应用, 炉膛内部 H₂S, CO 等还原性气体浓度大幅增大, 这不仅会加剧锅炉结焦结渣的问题; 其中的 H₂S 还会对水冷壁造成强烈的高温腐蚀, 影响

机组安全运行, 严重时会引起水冷壁“爆管”, 造成重大安全事故^[7,8], 故实现 H₂S 气体浓度的准确测量具有重大意义.

然而, 工业过程中 H₂S 实际排放浓度低、波动大且吸附性较强, 实际测量还面临许多问题. 气相色谱法^[9-11]与电化学法^[12]都可以实现 H₂S 气体浓度的测量, 但上述方法均具有无法回避的局限性. 气相色谱技术测量精度较高, 但样品需要进行预处理, 导致单次测量耗时较长, 因此该技术仅适用于实验室条件下的气体浓度测量. 电化学法的测量系统简单, 但在实际应用过程中易受到 SO₂ 等组分的干扰, 测量精度较低且使用寿命较短, 难以

* 国家自然科学基金 (批准号: 51906120) 和国家重点研发计划 (批准号: 2019YFB20060002) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: YanjunDu@ncepu.edu.cn

满足实际工业过程低浓度 H_2S 的诊断需求.

吸收光谱技术作为一种非接触式的测量手段, 具有系统简单, 响应速度快等优势, 近年来, 基于该技术的 H_2S 测量也得到了较大的发展. Mathieu 等^[13] 利用激波管对 H_2S - O_2 的反应机理进行了研究与分析. 张杨等^[14] 对 H_2S 吸收信号的二次谐波进行测量. 何岸等^[15] 将波长调制法与 Herriott 池结合, 设计开发了一种便携式 H_2S 检测仪, 并在六盘水大湾煤矿进行了实际测量. Guo 等^[16] 利用 Herriott 池对 H_2S 吸收光谱的二次谐波信号进行测量, 实现了天然气中 H_2S 气体浓度的测量. 王振等^[17] 将腔衰荡吸收光谱技术与 Herriott 池连用, 建立了一种针对单一组分、宽量程、免标定的 H_2S 气体浓度检测方法. 彭志敏等^[18] 选择不同谱线, 利用 Herriott 池对低浓度 CO 与 H_2S 的体积分数进行了动态测量. 上述工作均针对 H_2S 浓度测量的相关问题进行了研究, 但也存在相应局限性. 首先, 针对波长调制光谱而言, 实际二次谐波幅值与浓度的关系需要通过繁琐的标定过程得到, 在实际应用中存在一定的局限性; 更重要的是, 上述工作大多关注 H_2S 的单组分测量, 然而 H_2S 的吸收光谱测量常与其他排放产物, 如 CO_2 , CO , H_2O 等的吸收谱线交叠, 如何排除其他物质吸收谱线的干扰或实现多组分的同步测量有待进一步研究.

针对目前 H_2S 浓度测量研究的局限性, 本文通过腔衰荡吸收光谱技术实现了 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2/\text{CO}$ 三组物质浓度的同步测量, 为实际工业过程中, 在其他排放产物干扰下的 H_2S 浓度测量提供了新思路. 本文首先针对不同采样长度下衰荡时间提取的准确程度进行分析, 利用修正的连续积分法 (CSI 法) 分别对实验与仿真信号的衰荡时间进行提取, 对所提取衰荡时间的平均值 (准确度), 标准差 (精度) 与消耗时间 (速度) 进行分析, 发现当采样长度为衰荡时间的 8 倍时, 提取效果最好并作为实验信号的采样长度. 选择 $6336\text{--}6339\text{ cm}^{-1}$ 范围对三组分的吸收光谱测量, 通过不同压力下的探究实验确定 50 kPa 为最佳压力工况并用于后续实验. 通过实验探究 CO_2/CO 干扰下系统对不同浓度 H_2S 的测量效果; 进一步对不同稀释比例下三组分浓度测量结果的线性度进行比较, 并对误差产生原因进行分析. 最后, 对本文 CRDS 系统的检测限进行分析, 通过对四组低浓度 H_2S 光谱的信噪比进行分析, 得到 H_2S 的检出限约为 6.9 ppb; 通过对

系统长期运行结果进行 Allan 方差分析, 得到本文系统对 H_2S 的检测下限约在 2 ppb 左右.

2 腔衰荡吸收光谱测量方法

2.1 基本原理

腔衰荡吸收光谱技术利用两片反射率极高的镜片 ($R > 99.99\%$) 实现激光在腔内的往复反射, 极大提升有效光程. 光束在腔内往复反射过程中, 各次出射信号随时间指数衰减, 见图 1. 往返 n 次后出射光强 I_n 为: $I_n = I_0 \cdot R^{2n} \cdot \exp(-2n\delta d)$. 光线一次往复用时间 $t = 2L/c$, 则第 n 次出射光线在腔内传播时间为 $t = 2nL/c$, 时刻 t 出射光线强度 $I(t)$ 为: $I_n = I_0 \cdot \exp[-t \cdot c \cdot (-\ln R + \delta d)/L]$. 由于镜片反射率 $R \rightarrow 1$, 有 $\ln R \approx -(1-R)$, 则时刻 t 出射的光线强度 $I(t)$ 可以表达为

$$I(t) = I_0 \cdot \exp \left[-\frac{tc}{L} (1 - R + \delta d) \right], \quad (1)$$

其中, I_0 为入射光线强度, $c(\text{cm/s})$ 为光速, $L(\text{cm})$ 为光程, 即两球面反射镜中心距离, R 为镜片反射率, $\delta(\text{cm}^{-1})$ 为腔内总损耗系数, $d(\text{cm})$ 为腔内介质有效吸收长度光程 ($d \leq L$), 常认为与光程近似相等, 即 $d \approx L$.

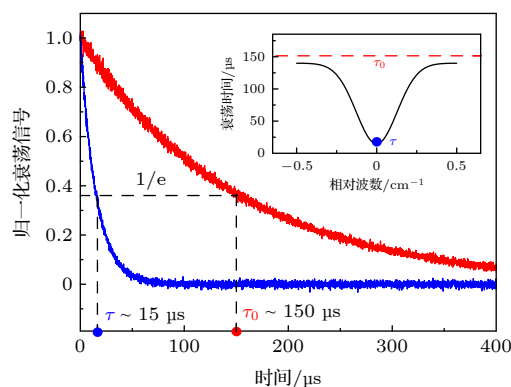


图 1 腔衰荡光谱基本原理

Fig. 1. Basic schematic of cavity ring-down spectroscopy.

出射光线强度下降到入射光强的 $1/e$ 所需时间为衰荡时间: $\tau = \frac{L}{c(1 - R + \delta d)}$. 其中, 总损耗 δd 可分为其他损耗 $\delta'd$ 与待测物质吸收 $k(v)d$ 两部分, 即 $\delta d = \delta'd + k(v)d$. 可将其他损耗 $\delta'd$ 等效为对镜片反射率的降低, 定义有效反射率 $R_{\text{eff}} = R - \delta'd$. 则衰荡时间表达式化为: $\tau = \frac{L}{c(1 - R_{\text{eff}} + k(v)d)}$. 其中, $k(v)(\text{cm}^{-1})$ 为气体吸收系数.

出射信号 $I(t)$ 的衰荡时间与腔内气体的吸收 $k(v)$ 有关. 测量无吸收时的空腔衰荡时间 $\tau_0(v)$ 和存在气体吸收时的衰荡时间 $\tau(v)$, 通过两者差值可计算得到吸收系数 $k(v)$ ^[19–22]:

$$k(v) = \frac{1}{d} \cdot \left(\frac{1}{c \cdot \tau(v)} - \frac{1}{c \cdot \tau_0(v)} \right) = PS(T)X \cdot \varphi(v) \quad (2)$$

其中, $\varphi(v)$ (cm) 为线型函数, 由谱线位置 ν_0 (cm^{-1}) 与真实展宽 $\Delta\nu_{\text{line}}(\text{cm}^{-1})$ 决定, 包括碰撞展宽、多普勒效应等; $P(\text{atm})$ 是绝对压力; X 为体积浓度; $S(\text{cm}^2 \cdot \text{atm}^{-1})$ 为单位压力线强度; 在较窄的波长范围内, $\tau_0(v)$ 可认为是常数 τ_0 . 若测量工况 (P , T) 和谱线参数 (S) 已知, 则可通过衰荡时间 $\tau(v)$ 确定待测气体浓度 X .

3 测量系统

本文所用腔衰荡吸收光谱测量系统分为两个部分: CRDS 光谱测量系统^[23–25]与气体配置系统, 如图 2 所示. CRDS 部分, 激光控制器驱动 DFB 激光器 (四川腾光) 输出激光, 经光纤隔离器与声光调制器后进入准直器, 准直后出射光线进入衰荡腔. 衰荡腔由一对镀有多层介质膜的高反镜 ($R > 99.99\%$, 1570–1655 nm, ATF) 组成, 镜面中心间距约 50 cm, 腔内镀有硅烷钝化层以降低待测气体的吸附与腐蚀作用. 腔体一侧安装有环形压电陶瓷用以驱动镜片往复运动, 实现腔长扫描, 进而完成

腔内纵模与输入激光模式的匹配. 由于激光持续输入, 此时并无衰荡事件产生. 输出光线经探测器转化为电信号, 一路输入采集卡, 另一路输入脉冲信号发生器. 当纵模信号强度超过设定值时, 脉冲发生器就会输出方波信号; 方波信号经射频发生器转化后输入并触发声光调制器. 此时, 声光调制器被触发, 关断激光输出, 失去激光输入后, 衰荡腔出射光强随时间指数衰减, 产生衰荡事件. 衰荡信号经采集卡后输入计算机, 通过 CSI 法提取衰荡时间. 一次衰荡事件完成后, 计算机驱动激光控制器步进电流, 实现波长扫描. 为保证光谱信噪比, 本文实验光谱为 100 次测量的平均结果.

配置不同浓度待测气体时, 利用混合气罐对 H_2S , CO_2 , CO 标准气体与纯 N_2 进行混合, 通过调整四种组分的分压力来配置组分浓度不同的待测气体. 配气后静置六个小时以确保各组分混合均匀. 实验时, 待测气体压力由气室连接的压力传感器测量得到, 气体温度近似为室温, 由水银压力计测量得到.

4 实验结果与分析

4.1 最佳信号采样长度

衰荡时间的提取是腔衰荡吸收光谱技术的关键, 直接关系到 CRDS 测量的速度与准确性. 衰荡时间是通过对实际测量的指数信号进行数据处理而得到, 本文使用修正的连续积分法 (CSI 法) 来

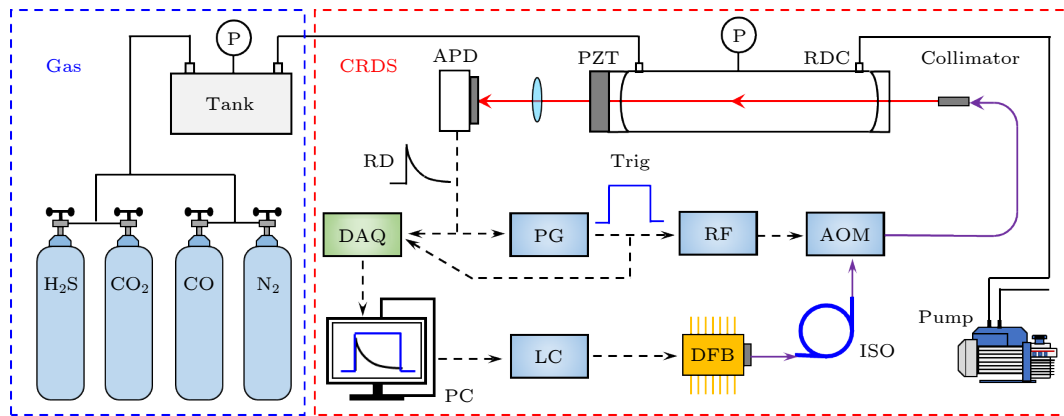


图 2 腔衰荡光谱测量系统 (PC: 计算机, LC: 激光器控制器, DFB: 激光器, ISO: 光纤隔离器, AOM: 声光调制器, RDC: 衰荡腔, PZT: 压电陶瓷, APD: 雪崩式光电探测器, PG: 脉冲信号发生器, RF: 射频发生器, DAQ: 数据采集系统, RD: 衰荡信号, Trig: 触发信号)

Fig. 2. Cavity ring-down spectroscopy measurement system (PC: personal computer, LC: laser controller, DFB: DFB laser, ISO: fiber isolator, AOM: acousto-optic modulator, RDC: ring-down cavity, PZT: piezoceramics, APD: avalanche photodiode, PG: pulse generator, RF: radio frequency generator, DAQ: digital acquisition, RD: ring-down signal, Trig: trigger).

提取衰荡时间. Matheson^[26]将连续积分(SI)用于对实际信号的快速处理,而未修正的连续积分法针对实际离散数据进行处理时存在系统误差, Halmer 等^[27]在其研究过程中发现该问题并对连续积分进行修正,提出了 CSI 方法,广泛应用于指数信号的快速拟合,其具体计算方法见附录.

实际测量的衰荡信号可以表示为: $I_i(t) = A \cdot \exp(-t/\tau) + B + \varepsilon$, 其中, A 为信号幅值, B 为时间无关的信号偏移基线, ε 为噪声. CSI 法为三参数方法, 无需扣除基线 B , 对实际衰荡信号进行计算可直接得到 A , B 与 τ . 为方便讨论, 定义无量纲常数 $T_m = (t_N - t_0)/\tau$ 为衰荡信号的采样长度, 其中, t_N 表示衰荡信号结束时刻, t_0 表示开始时刻, T_m 则表示采样时长与信号衰荡时间的倍数关系. 衰荡信号与采样长度 T_m 如图 3 所示.

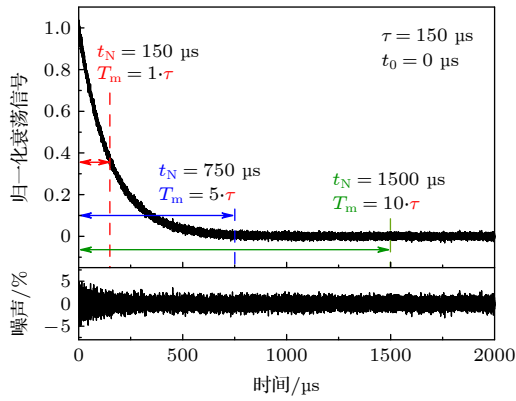


图 3 不同衰荡信号采样长度
Fig. 3. Different sampling length of ring-down signal.

不同 T_m 下, 衰荡时间 τ 的提取效果并不相同, 为确定最佳采样长度, 对仿真与实验两类信号进行分析. 实验采集 100 组衰荡信号原始数据, 工况为纯 N_2 , 50 kPa、室温 ($\sim 26^\circ\text{C}$), 衰荡时间 τ 约 $160\ \mu\text{s}$ (真实值为 $159.8\ \mu\text{s}$), 噪声标准差约 1%, 仿真信号参考实验信号的测量效果并添加 1% 白噪声. 分别对 100 组实验与仿真信号进行处理, 将 τ 提取结果的平均值 $\bar{\tau}$ 、标准差 σ_τ 与计算消耗时间 T_{cal} 作为准度、精度与速度的评价标准, 不同 T_m 下的 τ 提取效果如图 4 所示, 红 (蓝) 实线表示对仿真信号提取结果, 黑色实心点表示对实验信号处理结果.

从仿真信号的提取效果可以看出, T_m 过短, 信号包含数据点过少, 衰荡时间 τ 的标准差 σ_τ 较大, 说明 τ 提取结果的随机波动较大, 提取精度较差; 同时由于采样区间为信号前段, 数据衰减快速, 平

均值 $\bar{\tau}$ 小于真实值, τ 提取准度较差. 随着数据长度即 T_m 增大, 用于提取 τ 的数据量增加, σ_τ 持续减小, $\bar{\tau}$ 逐渐接近真实值, 精度与准度逐渐提高; 当 $T_m > 5\tau$ 后, 仿真信号的 σ_τ 与 $\bar{\tau}$ 趋于稳定值. 由于数据处理的速度一定, 计算耗时 T_{cal} 随着 T_m 近似正比例增大. 从仿真信号的 τ 提取效果可以看出, 当 T_m 过短时 ($T_m < 3$), τ 提取精度与准度均较差, 随着 T_m 增大, τ 提取效果逐步提升; 当 T_m 足够长时 ($T_m > 5$), T_m 增大对精度与准度的改善作用较小, 而计算耗时 T_{cal} 随 T_m 持续增大.

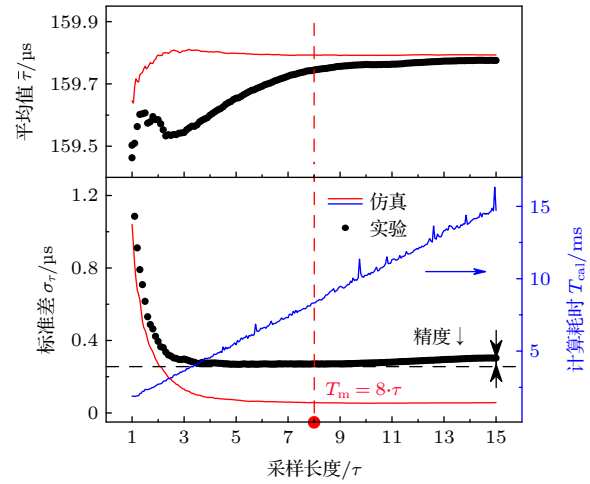


图 4 不同采样长度下, 衰荡时间提取效果

Fig. 4. The result of ring-down time extraction in different sampling length.

实验信号衰荡时间 τ 的提取效果与仿真信号的趋势基本一致. 对比仿真信号, 实验信号的平均值 $\bar{\tau}$ 在 T_m 较小时的偏差更大且存在波动, 需要更大的 T_m 来使得 $\bar{\tau}$ 趋于稳定. 由于实验中的非理想因素与其他噪声, 实验信号的标准差 σ_τ 大于对应 T_m 处仿真信号的 σ_τ . 此外, 当 T_m 过大时, 衰荡信号尾端信号已经极弱, 实验信号中噪声的影响已经大于实际信号对 τ 提取的正向作用, 实验信号的标准差 σ_τ 反而随 T_m 的增大而有所升高, 精度下降. 针对实验信号进行分析, 当 T_m 过短时 ($T_m < 8$), $\bar{\tau}$ 偏差较大, 准度不足; 而当 T_m 过长时 ($T_m > 10$), σ_τ 开始上升, 精度下降, 数据处理所耗时间 T_{cal} 较长. 综合来看, 当 $T_m \approx 8\tau$ 时, $\bar{\tau}$ 趋近于稳定值, σ_τ 也近似最小值, 兼顾准度与精度, 并且所耗时间 T_{cal} 较短, τ 提取效果最好. 因此, 在后续同步测量实验中均选取 8 倍衰荡时间作为采样长度.

4.2 测量工况选择

考虑实际工业排放中 H_2S 浓度极低且易受到其他排放产物的影响, 如 CO_2 、 CO , 选择 $6335\text{--}6339\text{ cm}^{-1}$ 范围作为目标区域, 实现 $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2/\text{CO}$ 三组分物质浓度的同步测量, 待测区域谱线与线强度分布如图 5 所示. 该范围内 H_2S 的线强度比 CO_2/CO 大一个数量级, 可以在 CO_2/CO 干扰下, 较低浓度 H_2S 的测量. 此外, 3 种目标物质的主要吸收谱线位置分立, 可以较清晰地分辨三者的吸收谱线. 但该范围包含谱线较多, 无明显的未吸收区, 需要在实验前对空腔衰荡时间 τ_0 进行测量.

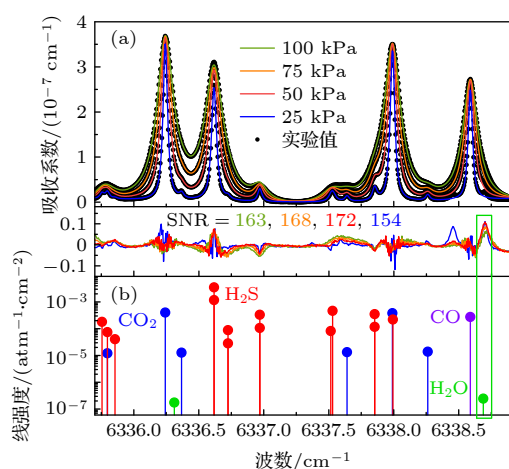


图 5 待测区域谱线展示与不同压力测量结果

Fig. 5. Display of spectral lines in measured region and the measured spectra in different pressures.

定义吸收系数峰值与残差标准差的比值为信噪比 SNR, 为确定信噪比最高的实验工况, 对不同压力下三组分的吸收光谱进行测量. $\text{H}_2\text{S}/\text{CO}_2/\text{CO}$ 浓度配置为 250/250/20 ppm, 测量吸收系数 $k(\nu)$ 光谱与对应谱线强度 S 如图 5(a) 和 (b) 所示. 谱线参数来自 Hitran 数据库, 使用 Voigt 线型对吸收光谱进行拟合. 可以看出, 不同压力下测量效果不同, 随着压力的降低, 光谱信噪比逐渐提升. 这与吸收光谱的一般规律相吻合, 由于 Voigt 线型对实际吸收谱线进行拟合时存在结构性残差, 压力越大, 谱线展宽越大, 结构性残差覆盖范围越广, 残差标准差越大, 信噪比越低. 但 25 kPa 下测量信噪比最低, 主要是由激光器电流调制系数过大 (约 $0.17\text{ cm}^{-1}/\text{mA}$) 导致的. 控制器输出电流的精度一定, 激光器电流调制系数过大导致输出激光的频率出现较大波动, 导致激光匹配到谐振腔目标纵模的

相邻模式, 腔与激光的模式匹配出现问题. 压力较大 (不小于 50 kPa) 时, 谱线展宽较大, 吸收谱线两翼处斜率相对较小, 频率不稳定性所带来的影响相对较小; 而 25 kPa 时谱线展宽已经较小, 吸收峰两翼处斜率最大, 输出激光频率的不稳定性对其影响最为严重. 通过对比不同压力下光谱信噪比, 发现测量系统在压力为 50 kPa 时信噪比最高, 选择该压力为后续同步测量的压力工况.

该波长范围还包含 H_2O 的吸收谱线, 但其线强度较弱, 约比 3 种目标物质的谱线强度低 3 个数量级左右. 不同压力实验未考虑 H_2O 吸收的影响, 从残差中可以看出, 虽然该范围内水吸收极弱, 但仍然会对测量结果产生影响, 绿框内的单峰形残差就是水的吸收. 由于 H_2O 浓度并不足够高且线强度极低, H_2O 吸收极弱, 浓度测量的误差极大, 故无法实现 H_2S , CO_2 , CO 与 H_2O 的四组分同步测量, 只能将水的吸收作为干扰项而消除. 后续不同组分浓度实验均考虑 H_2O 吸收的影响对测量结果进行修正.

4.3 CO_2/CO 干扰下 H_2S 浓度测量

对混有 CO_2/CO 干扰组分的不同浓度 H_2S 气体进行测量. 测量压力为 50 kPa, 固定 CO_2/CO 浓度为 250 ppm, 探究不同浓度 H_2S 的测量效果, 设置 H_2S 浓度为 20 ppm, 10 ppm, 5 ppm, 测量结果如图 6 所示, 相对误差小于 2.5%, 偏差较小. 此外, 残差具有“w”形结构, 证明实际测量结果可靠, 这是由于 Voigt 线型为 Gauss 线型与 Lorentz 线型的简单卷积, 使用 Voigt 线型来近似实际吸收谱

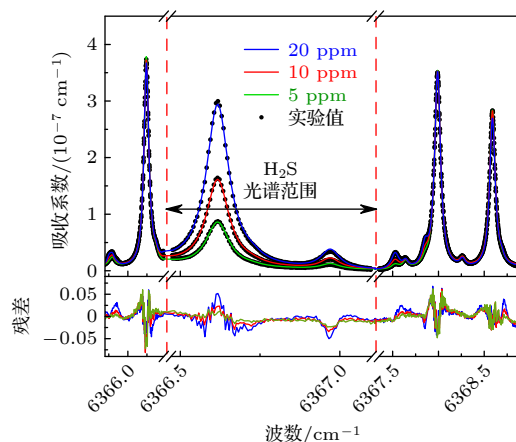


图 6 仅改变 H_2S 浓度测量结果

Fig. 6. the spectra in only H_2S concentration changed.

线会有结构性残差;实际吸收还存在 Dicke 收敛、速度依赖等物理现象,使得实际谱线线型比 Voigt 线型峰值增高,两翼收窄,导致“w”形残差出现^[28–31].该组实验 SNR 均在大于 200,表明实验测量及光谱拟合具有较高精度,满足浓度测量要求.3 组实验 H₂S 浓度的测量结果分别为:18.2 ppm, 9.4 ppm, 4.8 ppm,而 CO₂/CO 测量结果为:230/236 ppm, 236/241 ppm, 240/243 ppm.实验表明,采用本文所选谱线及实验工况,可在 H₂S 浓度低于干扰气体 CO₂/CO 近 2 个数量级的环境下,实现三组分同步测量.

通过实验结果可以看出,随着 H₂S 浓度的减小,组分浓度测量的偏差减小,H₂S 光谱残差对测量光谱总体残差贡献最大.分析原因为 H₂S 谱线参数的不确定度较大.Hitran 数据库^[32]中,H₂S 线强度误差等级为 4 (10% < 偏差 < 20%)、5 (5% < 偏差 < 10%),而 CO₂/CO 线强度误差等级为 6 (2% < 偏差 < 5%)、7 (1% < 偏差 < 2%),H₂S 谱线参数不确定度最大.

考虑到所用标气的不确定度与配气过程的非理想因素,气体各组分的实际浓度并不完全等于配气浓度的理论值.为检验三组分浓度测量的准确性,对不同浓度下三组分浓度测量结果与理论值之间的线性度进行分析.保持三组分物质浓度比例不变,H₂S/CO₂/CO 浓度在 250/250/20 ppm 与 25/25/2 ppm 之间设置 4 个浓度梯度.不同浓度下的光谱测量结果与线性度如图 7 所示,实验结果的光谱信噪比在 185—220 范围内,满足浓度测量要求.对不同稀释比例下的浓度测量结果进行线性度分析,可以看出三组分浓度关系的线性回归系数 R^2 均大于 0.999,线性度较好,证明在该范围内测量系统对三组分浓度变化的响应具有较好的线性度.此外,系统对不同组分浓度变化的响应效果并不完全相同,其中,H₂S 的响应曲线的 R^2 与一次项系数均最小,浓度测量线性度较差,测量值偏小的系统误差最明显;CO₂/CO 的测量效果相对较好,通过 R^2 与一次项系数可以看出,CO₂ 测量的线性稍好,而 CO 测量浓度偏小的系统误差更小.

实验中测量浓度均小于气体配置时的理论浓度,针对系统误差进行分析,认为可能存在如下 3 个方面问题:1) 物质的吸附. H₂S 本身的吸附效应最为明显,待测组分的吸附导致混合气体实际浓度略低于理论配气浓度值.2) 谱线参数存在误差.

Hitran 数据库谱线本身不确定度会导致浓度测量的误差.3) 空腔衰荡信号与吸收信号分时测量,测量空腔衰荡时间与存在待测气体但无吸收时的基底衰荡时间并不完全相同,空腔衰荡时间的偏差导致测量结果系统偏差.

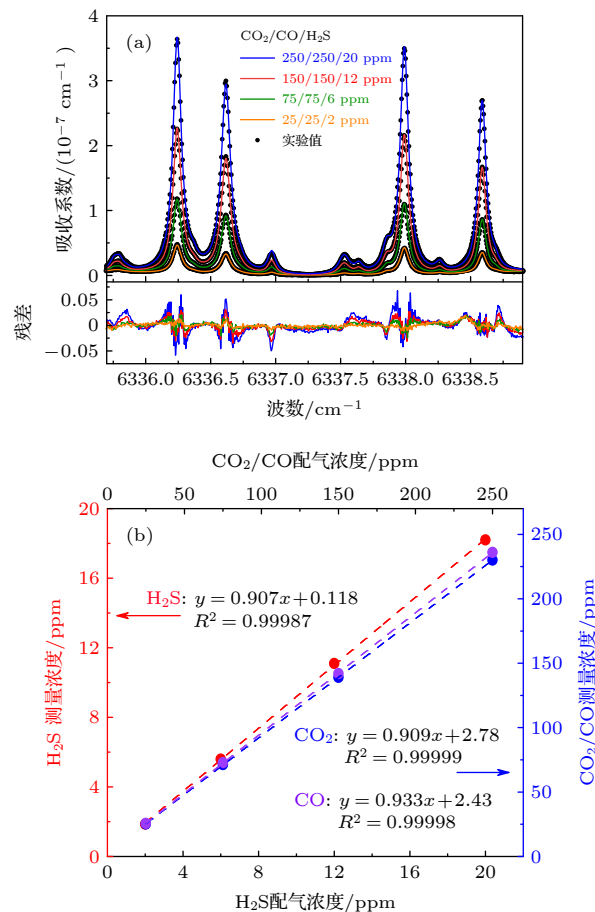


图 7 变物质浓度测量光谱与线性度分析

Fig. 7. The spectra of changing concentration and analysis of linearity.

4.4 系统检测限分析

为进一步分析本文 CRDS 系统对 H₂S 的检测限,对低浓度 H₂S 的光谱信噪比与测量系统的 Allan 方差进行研究.光谱信噪比反映波长扫描范围内吸收光谱测量的整体效果.对浓度为 2 ppm, 1 ppm, 500 ppb, 250 ppb 的 H₂S 进行测量,结果如图 8 所示.由于 H₂S 浓度极低,水的吸收较为明显,在对实验数据进行处理时,同时考虑水吸收带来的影响.4 组实验测量的信噪比分别为:98, 83, 49, 36,若定义信噪比为 1 时,对应浓度为物质的检出限,则 4 组实验对应的 H₂S 检出限分别为:20.5 ppb, 12.1 ppb, 10.2 ppb, 6.9 ppb.高浓度测

量结果对应的检出限更高,这是因为浓度越大,吸收越强,voigt 线型引入的“w”形结构残差越大,使得信噪比并不随浓度等比例增大.选择“w”形残差影响最小、浓度为 250 ppb 的测量结果作为评价标准, H_2S 的检出限为 6.9 ppb.

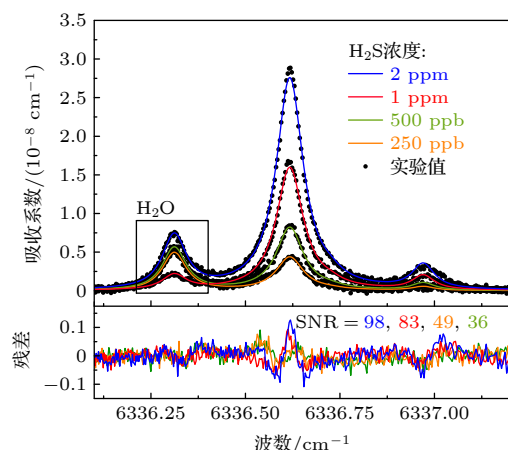


图 8 低浓度 H_2S 测量结果

Fig. 8. The spectra of H_2S in low concentration.

最后,再通过 Allan 方差 [33] 对系统的检测下限进行分析.通过对固定波长处 (H_2S 吸收峰值附近) 的衰荡时间进行长期测量并对 $1/c \cdot \tau$ 做 Allan 方差分析,可以得到测量系统吸收系数 $k(\nu)$ 的检测下限.在室温 ($\sim 26^\circ\text{C}$), 50 kPa 压力, 纯 N_2 的条件下,对测量系统的空腔衰荡时间进行测量,测量结果与 Allan 方差如图 9 所示.系统测量时长约 15 min, 采样时间间隔约为 45 ms.可以看出,对 1200 点进行平均,即积分时间约为 54 s 时,系统可达到最低的吸收系数检测下限,约 $3.5 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$.结合线强度信息将吸收系数转化为对应 H_2S 浓度,

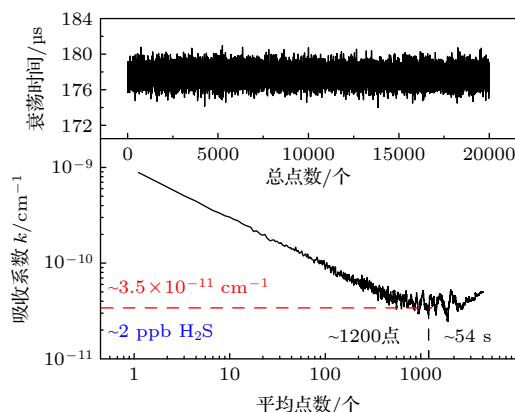


图 9 吸收系数 Allan 方差

Fig. 9. Allan variance of absorption coefficient.

约为 2 ppb. Allan 方差的分析结果与前由信噪比得到的 H_2S 的检出限基本一致. 进一步增加平均次数, 测量效果反而下降, Allan 方差曲线上升, 表明系统长期测量的衰荡时间存在漂移, 这是由于激光频率飘移, 以及腔长、温度、压力等因素变化所导致. 可以看出, CRDS 具有极低的检测下限, 但由于其对光在腔内的谐振条件与腔的稳定性要求较高, 长期运行会出现衰荡时间的系统性漂移.

5 结 论

本文利用腔衰荡吸收光谱技术实现了 CO_2/CO 干扰下, H_2S 物质浓度的准确测量. 首先针对不同采样长度下衰荡时间提取的准确程度进行分析, 利用 CSI 算法对实验与仿真信号的衰荡时间进行提取, 对所提取衰荡时间的平均值 (准度), 标准差 (精度) 与消耗时间 (速度) 进行分析, 发现采样长度为衰荡时间的 8 倍时, 提取效果最好并作为同步测量实验信号的采样长度. 选择 6336—6339 cm^{-1} 范围对三组分的吸收光谱测量, 通过不同压力实验, 发现 50 kPa 下信噪比最高并作为后续实验的压力工况. 通过仅改变 H_2S 浓度的实验来对 CO_2/CO 干扰下系统对痕量 H_2S 浓度的测量效果进行检验, 并对不同稀释比例下浓度测量结果的线性度进行分析. 通过对浓度测量的误差分析, 发现物质吸附性, 谱线参数的不确定度与空腔衰荡时间分时测量为导致系统误差主要因素. 最后, 对本文 CRDS 系统的检测限进行分析, 通过对 4 组低浓度 H_2S 光谱的信噪比进行分析, 得到 H_2S 的检出限约为 6.9 ppb; 通过对系统长期运行结果进行 Allan 方差分析, 得到本文系统对 H_2S 的检测下限约在 2 ppb 左右.

附录

CSI 法通过求解如下形式矩阵获得系数 a_1 , 进而计算衰荡时间 τ :

$$\begin{bmatrix} N & S_I & S_t \\ S_I & S_{II} & S_{tI} \\ S_t & S_{tI} & S_{tt} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} a_0 \\ a_1 \\ a_2 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} S_y \\ S_{yI} \\ S_{yt} \end{bmatrix},$$

$$\tau = \Delta t / \ln(1 - a_1 \cdot \Delta t).$$

矩阵中的各元素可由实际测量信号 $I_k(t)$ 计算得到. $I_k(t)$ 为包含 N 个数据点, 等时间间隔 Δt 的离散数据, 在

t_i 时刻的数据值为 $I_i(t_i)$, $i = 1, 2, \dots, N$, 各元素具体计算公式如下:

$$S_1 = \sum_{i=1}^N \int_{t_1}^{t_i} I_t(t) dt,$$

$$S_t = \frac{N(N+1)}{2} \Delta t,$$

$$S_{1 \times 1} = \sum_{i=1}^N \left(\int_{t_1}^{t_i} I_t(t) dt \right)^2,$$

$$S_{t \cdot 1} = \sum_{i=1}^N t_i \cdot \int_{t_1}^{t_i} I_t(t) dt,$$

$$S_{t \cdot t} = \frac{N(N+1)(2N+1)}{6} \Delta t^2,$$

$$S_y = \sum_{i=1}^N I_t(t_i),$$

$$S_{y1} = \sum_{i=1}^N I_t(t_i) \cdot \int_{t_1}^{t_i} I_t(t) dt,$$

$$S_{y1} = \sum_{i=1}^N I_t(t_i) \cdot \int_{t_1}^{t_i} I_t(t) dt.$$

参考文献

- [1] Glass D C, 1990 *Ann. Occup. Hyg.* **34** 323
- [2] Jappinen P, Vilkkä V, Marttila O, Haahtela T 1990 *Br. J. Ind. Med.* **47** 824
- [3] Duong T X, Suruda A J, Maier L A 2001 *Am. J. Ind. Med.* **40** 221
- [4] Steinsmo. U, Rogne. T, Drugli. J 1997 *Corrosion* **53** 955
- [5] Yang J S, Yin A G, Yang X J, Zhong L X 2005 *Res. Soil. Water. Conserv.* **12** 85 (in Chinese) [杨建设, 尹爱国, 杨孝军, 钟丽霞 2005 水土保持研究 **12** 85]
- [6] Wang Y, Wang B, He S, Zhang L, Xing X, Li H, Lu M 2022 *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **100** 104477
- [7] Xv W G, Tan H Z, Liu Y Y, Wei B, Hui S H 2018 *Electric Power* **51** 113 (in Chinese) [许伟刚, 谭厚章, 刘原一, 魏博, 惠世恩 2018 中国电力 **51** 113]
- [8] Wang Y B, Zhang S C, Tan H Z, Lin G H, Wang M, Lu X C, Yang H 2021 *Electric Power* **54** 118 (in Chinese) [王毅斌, 张思聪, 谭厚章, 林国辉, 王萌, 卢旭超, 杨浩 2021 中国电力 **54** 118]
- [9] Pandey S K, Kim K 2009 *Environ. Sci. Technol.* **43** 3020
- [10] Kim K 2011 *Atmos. Environ.* **45** 3366
- [11] Khan M A H, Whelan M E, Rhew R C 2012 *Talanta* **88** 581
- [12] Brown M D, Hall J R, Schoenfish M H 2019 *Anal. Chim. Acta* **1045** 67
- [13] Mathieu O, Mulvihill C, Petersen E L 2017 *P. Combust. Inst.* **36** 4019
- [14] Zhang Y, Fan Y, Wang Z, Chen W L 2017 *J. Electron. Measur. Instrum.* **31** 1943 (in Chinese) [张杨, 范颖, 王哲, 陈文亮 2017 电子测量与仪器学报 **31** 1943]
- [15] He A, Chen Y X, Guo J, Hu X J, Jiang H F 2022 *Mining Safety Envir. Prot.* **49** 113 (in Chinese) [何岸, 陈雅茜, 郭敬远, 胡雪蛟, 江海峰 2022 矿业安全与环保 **49** 113]
- [16] Guo Y, Qiu X, Li N, Feng S, Cheng T, Liu Q, He Q, Kan R, Yang H, Li C 2020 *Infrared Phys. Techn.* **105** 103153
- [17] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Lu J F, Peng Z M 2022 *Acta Phys. Sin.* **71** 184205 (in Chinese) [王振, 杜艳君, 丁艳军, 吕俊复, 彭志敏 2022 物理学报 **71** 184205]
- [18] Peng Z, He S L, Zhou P L, Wang Z, Du Y J, Ding Y J, Wu Y X, Lv J F 2022 *Thermal Powergen.* **51** 145 (in Chinese) [彭志敏, 贺拴玲, 周佩丽, 杜艳君, 王振, 丁艳军, 吴玉新, 吕俊复 2022 热力发电 **51** 145]
- [19] Keefe O A, Deacon D A G 1988 *Rev. Sci. Instrum.* **59** 2544
- [20] Berden G, Engeln R 2009 *Cavity Ring-Down Spectroscopy: Techniques and Applications* (Wiltshire: Wiley-Blackwell) pp7-10
- [21] Maity A, Maithani S, Pradhan M 2021 *Anal. Chem.* **93** 388
- [22] Ball S M, Jones R L 2003 *Chem. Rev.* **103** 5239
- [23] 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]
- [24] Maity A, Pal M, Banik G D, Maithani S, Pradhan M 2017 *Laser Phys. Lett.* **14** 115701
- [25] Pandaa B, Maithania S, Pradhana M 2020 *Chem. Phys.* **535** 110769
- [26] Matheson I B C 1987 *Instrum. Sci. Technol.* **16** 345
- [27] Halmer D, von Basum G, Hering P, Mürtzt M 2004 *Rev. Sci. Instrum.* **75** 2187
- [28] Galatry L 1961 *Phys. Rev.* **122** 1218
- [29] Dicke R H 1953 *Phys. Rev.* **89** 472
- [30] Boone C D, Walker K A, Bernath P F 2007 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **105** 525
- [31] Lan L J, Ding Y J, Peng Z M, Du Y J, Liu Y F, Li Z 2014 *Appl. Phys. B* **117** 543
- [32] 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, Foltynowicz 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 V Y, Matt W, 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, Sadiek I, Schwenke D W, Starikova E, Sung K, Tamassia F, Tashkun S A, Vander Auwera J, Vasilenko I A, Vigasin A A, Villanueva G L, Vispoel B, Wagner G, Yachmenev A, Yurchenko S N 2022 *J. Quant. Spectrosc. Ra.* **277** 107949
- [33] Allan D W 1966 *P. IEEE* **54** 221

Accurate measurement of trace H₂S concentration based on cavity ring-down absorption spectroscopy under CO₂/CO disturbance*

Xiong Feng¹⁾²⁾ Peng Zhi-Min²⁾ Wang Zhen²⁾ Ding Yan-Jun²⁾

Lü Jun-Fu³⁾ Du Yan-Jun^{1)†}

1) (School of control and computer engineering, North China Electric Power University, Beijing 102206, China)

2) (State Key Lab of Power Systems, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

3) (Key Laboratory for Thermal Science and Power Engineering of Ministry of Education, Department of Energy and Power Engineering, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 23 September 2022; revised manuscript received 26 November 2022)

Abstract

Since H₂S is a corrosive and toxic gas pollutant, the accurate measurement of its concentration is significant. However, in the practical industrial processes, it is difficult to implement because of the disturbance caused by other emissions such as CO₂ and CO. Therefore, in this work, the concentration of H₂S, CO₂ and CO are measured simultaneously based on cavity ring-down spectroscopy (CRDS) as a viable alternative to measure the concentration of H₂S accurately when CO₂ and CO exist. First, the wavelength of mixed gas within a range of 6336–6339 cm⁻¹ is selected as the target region where the spectral line intensity of H₂S is stronger than 10 times that of CO₂ or CO and the water absorption is extremely weak. Second, the influence of the sampling length (T_m) on the accuracy of the ring-down time is analyzed by evaluating average (accuracy), standard deviation (precision) and consumption time (speed). Third, the experiments are carried out at different pressures in order to obtain the optimal pressure condition. Fourth, the concentration of trace H₂S is measured when the disturbances caused by CO₂ or CO are added, and the error of the measured concentration is analyzed. Finally, the detection limit of CRDS-based system is calculated to be 6.9 ppb by analyzing the SNR of four groups of low concentration H₂S spectra, while the lower limit of detection of CRDS-based system is calculated to be 2 ppb by analyzing the Allan variance of long-term data. The measured concentration and its desired value show a good linearity at different dilution ratios. Both the high linearity and the low detection limit of H₂S indicate the effectiveness of the CRDS-based measurement system to measure H₂S when CO₂ and CO exist. The successful application of the CRDS-based system to the measurement of H₂S shows its promising prospect in gas concentration measurement for practical industrial processes.

Keywords: cavity ring-down spectroscopy, H₂S concentration, Multicomponent measurement

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

DOI: 10.7498/aps.72.20221851

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 51906120) and the National Key R&D Program of China (Grant No. 2019YFB20060002).

† Corresponding author. E-mail: YanJunDu@ncepu.edu.cn



CO₂/CO干扰下基于腔衰荡吸收光谱的痕量H₂S浓度测量

熊枫 彭志敏 王振 丁艳军 吕俊复 杜艳君

Accurate measurement of trace H₂S concentration based on cavity ring-down absorption spectroscopy under CO₂/CO disturbance

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

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 72, 043302 (2023) DOI: 10.7498/aps.72.20221851

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.72.20221851>

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

连续波腔衰荡光谱技术中模式筛选的数值方法

Numerical methods of mode selection in continuous-wave cavity ring-down spectroscopy

物理学报. 2019, 68(24): 244201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190844>

基于CRDS和WM-DAS的宽量程免标定H₂S体积分数的测量

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

物理学报. 2022, 71(18): 184205 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220742>

基于高精度光腔锁频激光的分子吸收光谱测量

Measurement of molecular absorption spectrum with a laser locked on a high-finesse cavity

物理学报. 2018, 67(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172532>

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>

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>