

应用于天然气的近红外 CO 气体分析系统的实验研究

李国林, 刘文雅, 季文海*

(中国石油大学(华东) 信息与控制工程学院, 山东 青岛 266580)

摘要: 基于 CO 气体分子在 1.56 μm 处的泛频吸收带, 结合波长调制技术和谐波检测技术, 采用长光程气体吸收池, 研制了一种应用于天然气的 CO 浓度分析系统。该系统主要由激光器驱动模块(压控恒流源和温度控制电路)、Herriot 型气体吸收池气室、锁相放大电路等信号处理模块构成。利用混合模拟气站模拟天然气环境, 配备不同标准浓度的 CO 气体, 经实验验证, 该分析系统的最低检测下限 5.6 ppm ($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$), 浓度为 0.05% 的 CO 气体的相对误差小于 2%; 对于 10% 浓度的标准 CO 气体的相对误差小于 1.8%。当被测 CO 气体浓度在 0~100 ppm 范围时, 其系统检测灵敏度为 0.09 mV/ppm; 同采用 QCL(Quantum Cascade Laser)的 CO 检测系统相比, 该系统具有性价比高、适用于复杂油气开发场合等优势, 在石油化工天然气领域具有很大的应用价值。

关键词: 近红外; 光电检测; 光谱吸收; 天然气

中图分类号: O436 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA201948.S117007

Experimental research on near-infrared CO gas analysis system for natural gas

Li Guolin, Liu Wenya, Ji Wenhai*

(College of Information and Control Engineering, China University of Petroleum, Qingdao 266580, China)

Abstract: A CO concentration analysis system for natural gas was developed based on the diffuse absorption band of CO gas molecules at 1.56 μm , combined with wavelength modulation and harmonic detection techniques. A long light path gas absorption cell was used to analyze CO concentration. The system was mainly composed of laser driving module (voltage-controlled constant current source and temperature control circuit) gas chamber of gas absorption cell and phase-locked amplifying circuit and other signal processing modules. A hybrid simulated gas station developed by the laboratory was used to simulate the natural gas background with different standard concentrations of CO gas. The experimental results show that the minimum detection limit of the system is up to 5.6 ppm; the relative error of CO gas with 0.05% concentration is less than 2; and the relative error is less than 1.8% for standard CO gas with 10% concentration. When the range of CO concentration is 0–100 ppm, the detection sensitivity

收稿日期: 2018-11-01; 修订日期: 2018-12-14

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2017LF023); 中国石油大学自主创新基金(15CX02121A); 青岛市科技惠民专项(17-3-3-89-nsh)

作者简介: 李国林(1987-), 男, 讲师, 博士, 主要从事激光光谱技术的气体检测在化工过程分析和安全检测方面的研究。

Email: liguolin@upc.edu.cn

通讯作者: 季文海(1975-), 男, 副教授, 博士, 主要从事光谱分析技术方面的研究。Email: gas_upc@foxmail.com

is 0.09 mV/ppm. Compared with the CO detection system of the quantum cascade laser, the system has the advantages of high performance-to-price ratio, suitable for complex oil and gas development, and has great application value in the field of petroleum, chemical and natural gas.

Key words: near-infrared; photo-electric detection; spectral absorption; natural gas

0 引言

天然气作为一种清洁能源正在被越来越大规模的使用。而在天然气加工利用过程中会受到微量杂质气体如 CO 的影响。由 CO 所引起的爆炸和火灾是非常严重的安全事故,将直接威胁到油气加工的安全生产,造成巨大的经济损失和人员伤亡,并且天然气中的微量的 CO 气体会影响贸易结算计量^[1-4]。检测 CO 浓度不仅可以预防爆炸,还可以实现安全生产,提高计量的精准性,避免贸易纠纷。目前 CO 气体检测仪多采用传统的检测方法,它们具有寿命短、精度低、测量范围窄、零点漂移等缺点^[5-9],且在油气开发现场存在多种气体的干扰,传统检测仪由于技术限制,很难精确测量以天然气(主要成分 CH₄)为背景下的 CO 气体的含量^[10-12]。天然气中 CO 的浓度范围每个国家和地区各有不同,例如美国约为 0.1%,加拿大约为 0.7%,有些地区可达 4%,但总体不会超过 5%,测量精度要求是一般在 24 ppm(1 ppm=10⁻⁶)以下,因为超过 24 ppm,可危及人身安全^[13]。油田伴生气的检测环境复杂主要体现在环境温度、压力变化、以及油田伴生气成分较多,对 CO 干扰较大,实时性要求高。可调谐激光二极管光谱技术就是利用长光程气室的温度控制和压力控制器来实时保证所测气体的温度和压力恒定不变,而鉴于油田伴生气中气体组份较多,干扰较大,在某一波长处只针对一种气体分子有吸收,可以消除其他气体分子的干扰,所以可调谐激光二极管光谱技术具有高选择性、高灵敏度、低响应时间等特点。将可调谐激光二极管光谱技术应用于天然气中 CO 的检测,不仅满足了油气现场复杂检测环境的要求,而且克服了传统检测方法检测 CO 时无法剔除背景干扰的问题,更适用于以甲烷为背景的 CO 检测。

文中所使用的波长调制光谱技术(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)是随着半导体激光器

或者是激光二极管而发展起来的一种红外光谱检测技术。随着半导体激光器技术的不断成熟,波长调制光谱技术在矿下有毒气体监测、大气环境污染、远程监测等领域有广泛的应用前景。将波长调制光谱技术与谐波检测技术相结合,可以实现对气体分子高灵敏度的检测。在近红外 CO 气体检测系统的设计中,采用分布式负反馈激光器(DFB-1568-SN-14P)作为光源,基于波长调制光谱技术,使激光器发出的光扫过 CO 气体的吸收峰,采用 InGaAs 探测器完成光电检测,结合长光程 Herriot 气体吸收池,增加气体吸收光程,提高 CO 气体的检测灵敏度。

1 CO 分子光谱及检测原理

1.1 CO 谱线选择

CO 分子在红外吸收波段总共有三个吸收带,分别是 4.6 μm 处的基频吸收带、2.3 μm 处的倍频吸收带以及 1.56 μm 处的泛频吸收带。CO 分子的谱线数据来源于 HITRAN2004 数据库,通过 JavaHAWKS 仿真软件,在 1~10 μm 吸收光谱带绘制 CO 分子,如图 1 所示,其在基频吸收带处的吸收强度比泛频吸收带的吸收强度高三个数量级左右。鉴于中红外激光器价格高贵,并且中红外波段的探测器一般需要低温下工作,不能应用于天然气领域,所以该系统选定 CO 分子的 1.56 μm 泛频吸收带。

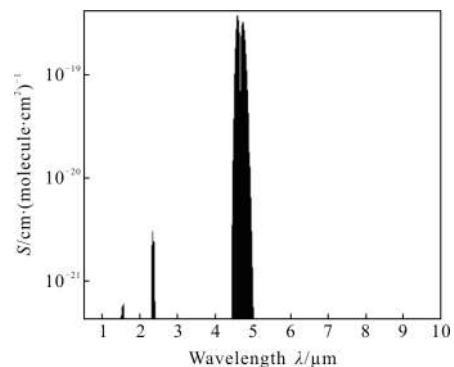


图 1 CO 在 1.56、2.3、4.6 μm 处的吸收谱线

Fig.1 Absorption spectrum line of CO molecule around 1.56, 2.3, 4.6 μm

CO 气体的 R 支带的吸收谱如图 2 所示, R(7) 谱线位于 1.568 μm 波长处, 其吸收强度为 2.18 × 10⁻²³ cm/(molecule · cm²), 是 R 支带图谱中吸收较强的谱线, 且当 CO 处于此波长时, 可以避开 CH₄ 的影响, 该检测系统选用 DFB 激光器的波长, 最终以 1.568 μm 作为吸收波长, 如图 2 中的加粗线所示, 并结合长光程吸收池, 可以保证 CO 气体的检测灵敏度。

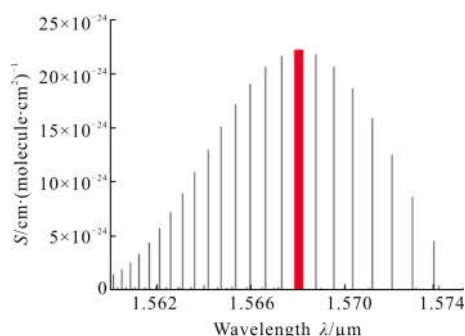


图 2 CO 的 R 支带图谱

Fig.2 R-branch absorption spectra of CO

1.2 谐波检测原理

基于 DFB 激光器的温度调谐和电流调谐特性, 通过控制激光器的温度和改变 DFB 激光器的驱动电流, 使 DFB 激光器输出光的中心波长对准 CO 气体在 1 568 nm 处的吸收谱线。DFB 激光器采用锯齿波叠加正弦波方式驱动, 其中锯齿波可实现对待测气体浓度波长的慢扫, 正弦波可对 CO 气体波长进行调制。此时激光器输出光强的表达式为:

$$I_0(\varphi, t) = I_0(\varphi)[1 + n\sin\theta t] \quad (1)$$

式中: $\varphi = \varphi_0 + \varphi_f \sin\theta t$, θ 为调制频率, φ 为光强调制系数, φ_0 为未调制的中心频率, φ_f 为频率调制幅度。当激光器的输出光被待测气体吸收后, 其强度将变为:

$$I(\varphi, t) = I_0(\varphi, t)\exp(-\alpha(\varphi)LC) \quad (2)$$

同时当满足 $-\alpha(\varphi)LC \ll 1$ 时, 公式(2)近似为:

$$I(\varphi, t) = I_0(\varphi)[1 + n\sin\theta t]\exp[-\alpha(\varphi_0 + \varphi_f \sin\theta t)LC] \approx I_0(\varphi)[1 + n\sin\theta t] - \alpha(\varphi_0 + \varphi_f \sin\theta t)LC \quad (3)$$

此时气体吸收线型函数为 Lorentz 线型, 即

$$\varepsilon(\varphi) = \frac{\varepsilon_0}{1 + \left(\frac{\varphi - \varphi_c}{\Delta\varphi}\right)^2} \quad (4)$$

式中: φ_c 为中心频率; ε_0 为吸收系数; $\Delta\varphi$ 为谱线半宽度。采用温控电路调控 DFB 激光器的工作温度, 调

节激光器输出的中心波长与被测气体吸收波长重合 (即 $\varphi_0 = \varphi_c$)。此时, 将公式(4)代入公式(3)中, 得到:

$$I_0(\varphi, t) = I_0(\varphi) \left[1 + n\sin\theta t - \frac{LC\varepsilon_0}{1 + \sigma^2 \sin^2\theta t} \right] \quad (5)$$

式中: $\sigma = \varphi_f / \Delta\varphi$ 。把公式(5)作傅里叶级数展开, 得到一次谐波(f)和二次谐波($2f$)的系数:

$$I_{f=1}nI_0, I_{2f} = -\tau\varepsilon_0LCI_0 \quad (6)$$

式中: $\tau = \frac{2[2 + \sigma^2 - 2(1 + \sigma^2)^{0.5}]}{\sigma^2(1 + \sigma^2)^{0.5}}$, 当导数为零时, $\sigma \approx 2.2$,

二次谐波达到最大值。由公式(6)可知, 一次谐波其谐波幅值与激光器平均功率正相关, 由光强调制引起的; 二次谐波与激光器初始光强及被测气体浓度有关, 所以利用锁相放大器提取二次谐波信号的幅度; 为消除激光器初始光强的影响, 采用二次谐波信号与一次谐波信号作幅度比值。考虑到 $1/f$ 噪声的对分析系统的影响, 激光器的调制频率太小, 系统的 $1/f$ 噪声很大, 导致系统信噪比下降。从信号处理角度考虑, 该设计采用的是 WMS 和可调谐激光二极管吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)相结合, 波长调制频率一般在 1~100 kHz。频率调制光谱检测技术一般具有很高的调制频率 (数百 MHz)。当然, 在降低 $1/f$ 噪声方面效果显著。但高的调制频率造成光路径发生微小的变化就会导致测量的偏差频率较大时, 调制光谱检测技术的稳定差, 调制频率直接决定锁相放大器以及其他信号采样及处理电路的工作频率, 所以最终取激光器的波长调制频率为 5 kHz。

2 CO 检测实验

2.1 CO 检测系统结构

所设计的应用于天然气的近红外 CO 检测系统如图 3 所示, 该系统由气室气路部分、DFB 激光器驱动部分, 以及信号处理部分构成。设计所使用的 DFB 激光器采用 Nanoplus 公司生产的 DFB-1568-SN-14P, 该激光器采用的是锯齿波叠加正弦波的驱动信号, 即采用波长调制技术。气室采用光程可达 16 m 的 Herriot 型气室。信号处理电路主要采用锁相放大技术, 以此提高分析仪的信噪比。多通池内的 CO 气体吸收由 DFB 激光器发出的光, 导致光强衰减, 其光强衰减量的大小符合朗伯-比尔定律, InGaAs 探测器将携带浓度信息的光信号转变为微弱的电流信

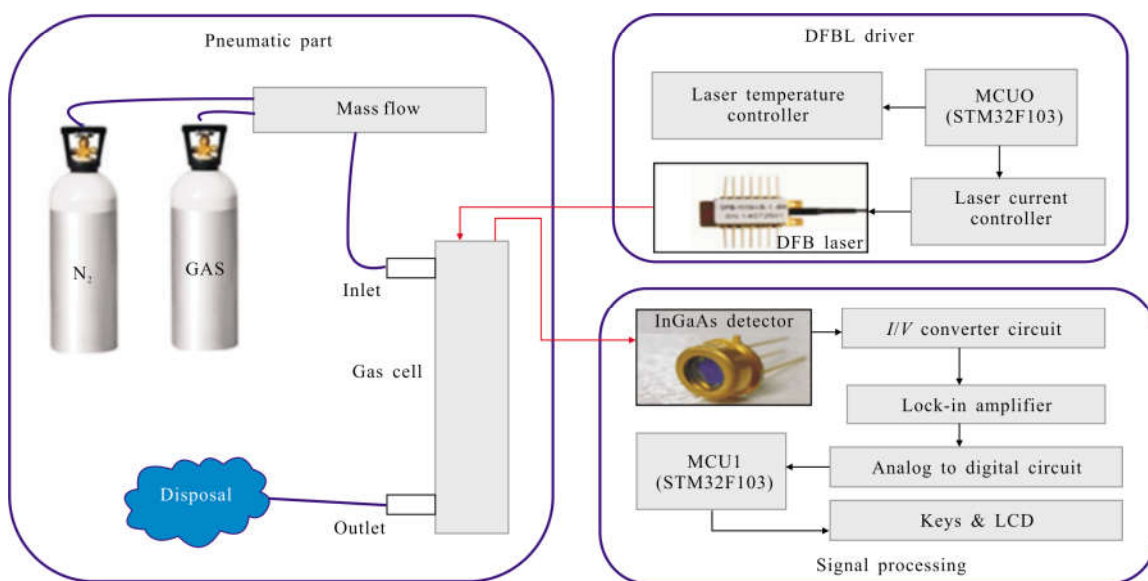


图 3 近红外 CO 检测系统框图

Fig.3 Structure of the near-infrared CO detection system

号，通过前置放大电路对电流信号进行 I/V 变换和跨阻放大，输出的电压信号经主放大电路放大，放大的电压信号通过带通滤波器后，作为待测信号输入到锁相放大器，以二倍频的高频正弦波为参考信号，经相敏检波，完成相关运算，经低通滤波器后得到直流信号，即可以得到与气体浓度正相关的二次谐波信号。同理，以基频的正弦波作为参考信号，即可得一次谐波信号。将一次、二次谐波信号送到微处理器 (STM32F103) 进行数据采集，处理显示，最终可以得到被测气体 CO 的浓度。

2.2 DFB 参数的优化

为了获取 DFB 的最优参数，应用控制变量法进行了温度和电流调谐实验。图 4、5 分别为 DFB 激光器温度调谐和电流调谐曲线。图 4 为控制注入电流为 60 mA 不变，DFB 激光器的温度变化范围为 29.8~30.6 °C，其温度调谐系数为 0.016 4 nm/°C。图 5 为控制激光器工作温度 25 °C 不变，DFB 激光器的注入电流范围为 60~68 mA，其电流调谐系数为 0.015 nm/mA。基于 DFB 激光器具有温度调谐和电流调谐特性，通过控制激光器工作温度可以实现对激光器输出波长的粗调，改变激光器的驱动电流则可以实现细调，因此温度调谐系数 0.0164 nm/°C，和电流调谐系数 0.015 nm/mA 完全可以调节激光器输出的中心波长与 CO 吸收谱线中心波长对准，满足系统设计的要求。

结合优化实验结果和文中对设计仪器的选型，

确定实验中的 DFB 激光器工作在温度为 25 °C，注入电流为 65 mA 的情况下。如图 6 所示，在此情况下，测量激光器的稳定性与时间测量的一致程度，图中的 Data1~3 其中一条线是在驱动电流不变的情况下，长时间测量曲线一直不发生变化，所以稳定性较高。重复性测试是多次测量的一致程度，就是图中三

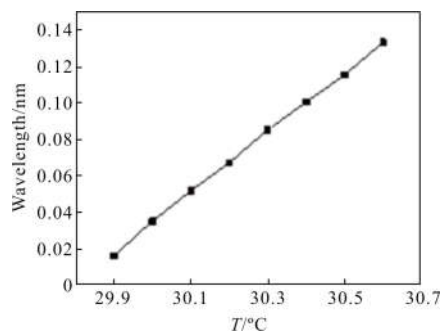


图 4 DFB 激光器温度调谐特性

Fig.4 Temperature tuning characteristics of DFB laser

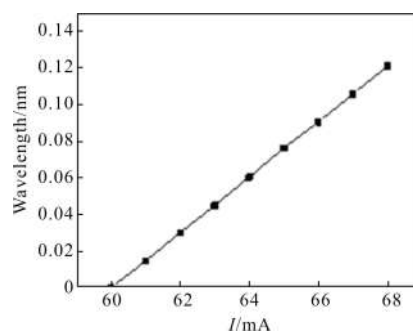


图 5 DFB 激光器电流调谐特性

Fig.5 Current tuning characteristics of DFB laser

次测量曲线都完全重合,所以重复性好。该激光器的重复性非常好,具有很高的稳定性。

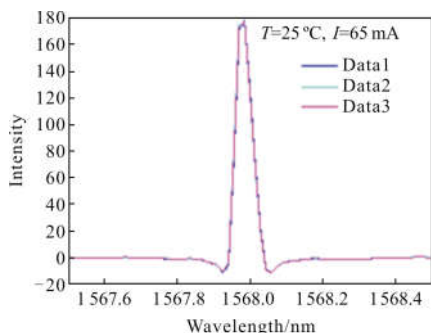


图 6 激光器重复性测试

Fig.6 Laser repeatability test

3 实验结果与分析

3.1 仪器检测精度

采用实验室设计的自动化配气站对典型天然气组分进行随机合成。配气站的质量流量计把甲烷、乙烷、CO、氮气等高纯气混合,从而配置成不同组分的天然气。仪器的使用环境条件是温度控制在 50 °C(气体温度通过长光程气室的加热带来控制的),压力是一个大气压左右。制备浓度分别为 0.02%、0.2%、1%、10%和 20%的五种 CO 标准浓度气体,并用纯氮气对气室进行冲洗,避免大气成分对测量结果的干扰,提高测量结果的准确性。由 DFB 激光器发出的光被多光程气室内的 CO 分子吸收,由 InGaAs 探测器将携带浓度信息的光信号转变为微弱的电流信号,通过 I/V 转换电路,以及后端信号处理电路,最后依据二次谐波信号幅度与一次谐波信号幅度的比值确定 CO 浓度的大小。其相对误差结果如图 7 所

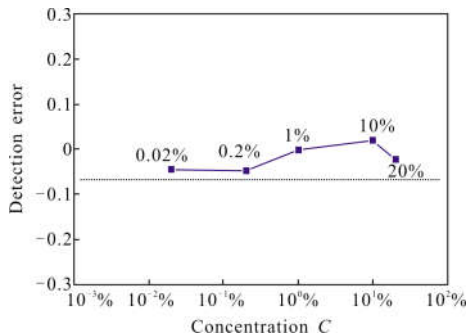


图 7 CO 浓度分别为 0.02%、0.2%、1%、10%、20%气体样品的检测误差

Fig.7 Detection error of CO gas concentration of 0.02%, 0.2%, 1%, 10%, 20%

示。当被测气体浓度小于 0.2%时,其相对误差为 4.8%;当 CO 气体浓度大于 1%时,相对误差在-2.3%~2%范围内。

3.2 仪器稳定性

稳定性作为仪器的基本指标之一,系统中存在多种噪声,例如电子元器件中的白噪声、1/f 噪声等,此类噪声的存在将会严重限制电路系统处理信号的能力。最终总的噪声会影响检测系统的检测误差,如果噪声过大,检测误差势必过大。在整个检测系统中,采用锁相放大器技术,其工作原理是只允许一个频率通过,所以,电路的工作带宽非常窄,那么白噪声、1/f 噪声和环境噪声的大小与带宽正相关,所以它们影响非常小。为了验证 CO 分析系统的稳定性,利用混合模拟气站制备浓度为 0.05%和 10%的标准 CO 气体,开展 24 h 的稳定性实验。并对每 60 min 内的测量结果取平均值,得到如下测量结果。

由图 8 实验结果可知,浓度为 0.05%的 CO 气体的相对误差小于 2%;浓度 10%的 CO 气体相对误差低于 1.8%。在背景气体干扰的情况下,该系统具有很强鲁棒性。

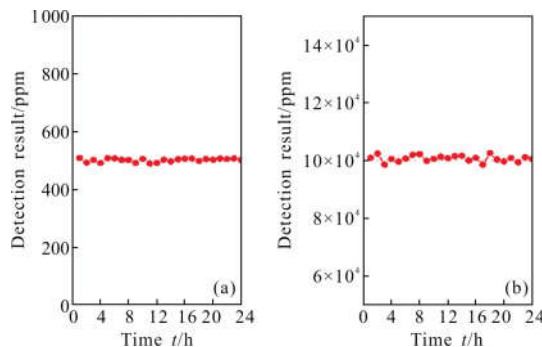


图 8 浓度分别为 0.05%、10% CO 气体稳定性实验

Fig.8 Experiment on the stability of CO gas concentration of 0.05%, 10%

3.3 标定实验与气体检测下限

为了随机验证仪器的检测精度,气体浓度在 0%~6%之间是随机分配的,仪器的检测下限将直接决定仪器的性能,为此设计了相关实验,该分析系统标定实验如图 9 所示。

由图 9 可知,在气体浓度处于低浓度范围时(0~5%),由该仪器所得到的二次谐波信号幅度满足公式 $\exp[-\alpha(t)CL] \approx \alpha(t)CL$,即与检测气体浓度为线性关系。当气体浓度超过 5%后,进行非线性拟合,反演

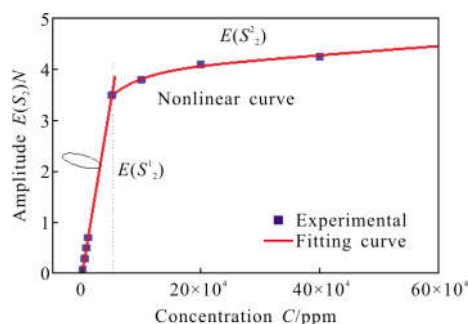


图 9 CO 气体浓度标定性实验

Fig.9 Calibration experiment of CO gas concentration

出的气体浓度与标准气体浓度误差最小，仪器检测精度最为准确。二者的关系呈现非线性。CO 浓度在 0~100 ppm 范围内，该系统的灵敏度定义为：

$$S = \frac{0.5}{100} \times [E(S_2)_{C=100 \text{ ppm}}^{\max} - E(S_2)_{C=100 \text{ ppm}}^{\min}] = 0.09 \text{ mV/ppm} \quad (7)$$

式中： $E(S_2)_{C=100 \text{ ppm}}^{\min}$ 和 $E(S_2)_{C=100 \text{ ppm}}^{\max}$ 分别为 CO 浓度为 100 ppm 时，二次谐波信号 (2f) 幅度的最小值和最大值。

$I_0(\varphi, t) = I_0(\varphi, t) \exp[-\alpha(\varphi)LC]$ 公式是非线性的，严格意义来讲 0.09 mV/ppm 的灵敏度不应用于 0~5%，但浓度非常小时， $\exp[-\alpha(\varphi)CL] \approx 1 - \alpha(\varphi)CL$ ，认为是线性，所以在实际仪器中是适用的，这也就是很多商业仪器分段给出灵敏度的原因。该分析系统的噪声电压的峰峰值为 $NL = 0.5 \text{ mV}$ ，所设计的 CO 分析系统的最低检测下限为：

$$MDL = NL/S = 5.6 \text{ ppm} \quad (8)$$

4 结论

该 CO 气体浓度检测系统采用近红外 DFB 激光器、InGaAs 探测器，利用激光器的可调谐特性使激光器的中心波长对准 CO 处于波长为 1.568 μm 处的泛频带，避开 CH₄ 等多种背景气体的干扰，结合波长检测技术和谐波检测技术，利用实际配比的气体样本进行相关稳定性和标定实验。最终实验表明：该系统经过 24 h 连续测量，相对误差低于 1.8%，该系统的最低检测下限为 5.6 ppm，并且可以克服复杂油气资源开发环境的影响，所以该系统对 TDLAS 技术在石化分析气体领域的应用具有很强的借鉴意义。

参考文献：

- [1] Shemshad J, Aminossadati S M, Kizil M S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diodelaser[J]. *Sensors and Actuators B*, 2012, 171-172: 77-92.
- [2] Khors A, Shabani Z, Ranjbar M, et al. Application of a characterized difference-frequency laser source to carbon monoxide trace detection[J]. *Chin Phys B*, 2012, 21(6): 064213.
- [3] Shemshad J. Design of a fibre optic sequential multipoint sensor for methane detection using a single tunable diode laser near 1666 nm[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 186: 466-477.
- [4] Hagan S O, Northern J H, Gras B, et al. Multi species sensing using multi mode absorption spectroscopy with mid infrared interband cascade lasers[J]. *Appl Phys B*, 2016, 122: 173.
- [5] Wang Zhennan, Ye Wangquan, Luan Xiaoning, et al. Preliminary investigation into feasibility of dissolved methane measurement using cavity ringdown spectroscopy technique [J]. *Front Phys*, 2016, 11(6): 114207.
- [6] Peng Chen, Chen Gang, Tang Jianping, et al. high-speed mid-infrared frequency modulation spectroscopy based on quantum cascade laser [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2018, 28(16): 1727-1730.
- [7] Mcculloch M T, Langford N, Duxbury G. Real-time trace-level detection of carbon dioxide and ethylene in car exhaust gases [J]. *Applied Optics*, 2005, 44(14): 2887-2894.
- [8] Teichert H, Fernholz T, Eber V. Simultaneous in situ measurement of CO, H₂O, and gas temperatures in a full-sized coal-fired power plant by near-infrared diode lasers[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(12): 2043-2051.
- [9] Shao Xin, Wang Feng, Zhang Xinghui, et al. CO gas system of quasi-continuous laser modulation absorption spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(5): 0506006. (in Chinese)
- [10] Durry G, Megie G. In situ measurements of H₂O from a stratospheric balloon by diode laser direct-differential absorption spectroscopy at 1.39 μm [J]. *Applied Optics*, 2000, 39(30): 5601-5608.
- [11] Li Guolin, Sui Yue, Dong Ming, Ye Weilin, et al. Development of a CO detection device based on mid-infrared absorption spectroscopy at 4.6 μm [J]. *Appl Phys B*, 2015, 119(2): 287-296.
- [12] Spearrin R M, Goldenstein C S, Jeffries J B, et al. Quantum cascade laser absorption sensor for carbon monoxide in high-pressure gases using wavelength modulation spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2014, 53(9): 1938-1946.
- [13] 诸林. 天然气加工工程 [M]. 北京: 石油工业出版社, 1996: 1938-1946.