

基于跨波长调制和直接吸收光谱的宽量程多气体检测方法

赵晓虎 孙鹏帅 张志荣 王前进 庞涛 孙苗 庄飞宇

Wide-range multi-gas detection method based on wavelength modulation spectroscopy and direct absorption spectroscopy

Zhao Xiaohu, Sun Pengshuai, Zhang Zhirong, Wang Qianjin, Pang Tao, Sun Miao, Zhuang Feiyu

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/IRLA20220284>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

对数变换-波长调制光谱在气体检测中的应用

Application of logarithmic transformed-wavelength modulation spectroscopy in gas detection

红外与激光工程. 2017, 46(2): 223001 <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0223001>

TDLAS直接吸收法和波长调制法在线测量CO₂的比较

Comparison of direct absorption and wavelength modulation methods for online measurement of CO₂ by TDLAS

红外与激光工程. 2018, 47(7): 717002 <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0717002>

宽动态范围红外辐射测量系统快速定标算法

High-speed calibration algorithm for wide dynamic range infrared radiometric system

红外与激光工程. 2017, 46(6): 617003 <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0617003>

利用波长调制光谱的燃烧场温度原位测量

In-situ temperature measurement for combustion field based on wavelength modulation spectroscopy

红外与激光工程. 2019, 48(7): 717001 <https://doi.org/10.3788/IRLA201948.0717001>

基于波长调制技术的吸收谱线线型函数测量

Measurement of absorption line profile function based on wavelength modulation technology

红外与激光工程. 2020, 49(1): 0113002 <https://doi.org/10.3788/IRLA202049.0113002>

用于化学激光器的腔增强吸收光谱测量

Cavity enhanced absorption spectroscopy measurements for chemical lasers

红外与激光工程. 2017, 46(2): 239003 <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0239003>

基于跨波长调制和直接吸收光谱的宽量程多气体检测方法

赵晓虎^{1,2,3}, 孙鹏帅¹, 张志荣^{1,4,5*}, 王前进^{1,4}, 庞涛^{1,5}, 孙苗³, 庄飞宇³

1. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所
光子器件与材料安徽省重点实验室, 安徽合肥 230031;
2. 中国科学技术大学 研究生院 科学岛分院, 安徽合肥 230026;
3. 合肥师范学院 电子信息系统仿真设计安徽省重点实验室, 安徽合肥 230601;
4. 中国科学技术大学 环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026;
5. 中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所
中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031)

摘要: 针对可调谐半导体激光吸收光谱技术 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 在煤矿、石油化工领域进行气体浓度检测时, 遇到的高精度、宽动态范围需求, 采用时分复用的方法, 将直接吸收光谱技术 (Direct Absorption Spectroscopy, DAS) 和波长调制光谱 (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS) 技术的优势相结合, 完成了高精度、宽量程和免标定多气体检测系统的设计。设计激光器的驱动为线性扫描输出和叠加不同高频调制扫描输出的周期信号, 用于完成高低浓度反演算法的时分复用计算, 通过实验优化选择检测气体的吸光度拐点, 实现对气体浓度的高精度、宽量程检测。在室温和常压下, 通过实验分别对 CH₄、CO 和 C₂H₂ 三种气体体积浓度进行检测, 确定了两种算法最佳拐点吸光度约为 0.026 cm⁻¹。系统对 CH₄、CO 和 C₂H₂ 三种气体体积浓度的检测量程分别为 0~100%、0~5 000×10⁻⁶ 和 0~1 000×10⁻⁶, 其最小体积浓度检测限分别为 2.27×10⁻⁴、0.21×10⁻⁶、1.68×10⁻⁶, 且在量程内的测量结果准确度优于现行的煤矿行业标准。实验结果表明: 该方法能够满足工业现场实际应用的需求, 有利于拓展激光吸收光谱技术在工业过程、安全等领域的应用。

关键词: 可调谐半导体激光吸收光谱技术; 直接吸收光谱; 波长调制光谱; 宽动态范围
中图分类号: O443.4; TN247 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20220284

Wide-range multi-gas detection method based on wavelength modulation spectroscopy and direct absorption spectroscopy

Zhao Xiaohu^{1,2,3}, Sun Pengshuai¹, Zhang Zhirong^{1,4,5*}, Wang Qianjin^{1,4}, Pang Tao^{1,5}, Sun Miao³, Zhuang Feiyu³

1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Material, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;
2. Science Island Branch, Graduate School, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;
3. Anhui Province Key Laboratory of Simulation and Design for Electronic Information System, Hefei Normal University, Hefei 230601, China;

收稿日期: 2022-04-24; 修订日期: 2022-05-30

基金项目: 国家自然科学基金 (42005107, 11874364, 41877311); 国家重点研发计划 (2021YFB3201904); 安徽省重点研究与开发计划项目 (201904c03020005); 中国科学院合肥研究院“火花”基金项目 (YZJJ2020QN8); 安徽省高校自然科学研究重点项目 (KJ2019A0722, KJ2021A0909); 电子信息系统仿真设计安徽省重点实验室重点项目 (2020ZDSYSZD03)

作者简介: 赵晓虎, 男, 讲师, 博士生, 主要从事微弱信号检测方面的研究。

导师(通讯作者)简介: 张志荣, 男, 研究员, 博士, 主要从事激光吸收光谱、光纤传感、激光诱导击穿光谱技术方面的研究。

4. School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China;

5. Key Lab of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: When tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is applied to the field of coal mine and petrochemical industry for gas concentration detection, it often needs to meet the requirements of high precision and wide dynamic range. Therefore, we use the time-division multiplexing method to combine the advantages of direct absorption spectroscopy (DAS) and wavelength modulation spectroscopy (WMS) technology to complete a high-precision wide-range calibration-free multi-gas detection system. The driving signal of the laser is designed as a periodic signal, which has linear scanning output signal superimposed with different high-frequency sin-wave modulation. It is used to complete the simultaneous calculation of low and high concentration inversion algorithms by time division multiplexing technology. Moreover, by optimizing the absorbance inflection point of the detected gas, the high-precision and wide-range detection of the gas concentration is realized. Under room temperature and pressure, the concentrations of CH₄, CO and C₂H₂ are detected by experiments, and the absorbance at the optimal inflection point of the two algorithms is determined to be about 0.026 cm⁻¹. The detection range of the system for the concentration of CH₄, CO and C₂H₂ are 0-100%, 0-5 000×10⁻⁶ and 0-1 000×10⁻⁶, respectively. And also, the minimum concentration detection limits are 2.27×10⁻⁴, 0.21×10⁻⁶, and 1.68×10⁻⁶. The above analysis also shows that the system meets the requirements of wide dynamic range and the accuracy is better than the current coal mine industry standard in the whole range. Moreover, this method can meet the needs of various industrial field applications, and is conducive to promoting the application of laser absorption spectroscopy in industrial processes, security and other fields.

Key words: tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS); direct absorption spectroscopy (DAS); wavelength modulation spectroscopy (WMS); wide dynamic range

0 引 言

可调谐半导体激光吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 技术具有高灵敏度、快速、准确、可实现无源检测等特点, 在环境监测^[1-2]、工业过程控制^[3]、燃烧诊断^[4]、煤自燃指标气体检测与预警^[5-6]等领域已有较多应用。然而, 在众多应用场景中要求气体浓度检测系统不但具有很高的检测灵敏度还要有较宽的检测范围, 如煤矿安全检测领域, 在《MT/T 757—2019 煤矿自然发火束管监测系统通用技术条件》中明确要求针对 CH₄、CO 和 C₂H₂ 等煤自燃发火指标气体体积浓度检测要有高精度和较宽的动态检测范围。

目前, 为了解决 TDLAS 气体浓度检测系统的量程问题, 学者们也进行了较多尝试。公开文献中李哲^[7]等采用直接吸收光谱 (Direct Absorption Spectroscopy, DAS) 技术结合小容积、14 cm 光程的吸收池实现 CH₄ 气体体积浓度的 0~100% 的全量程检测, 测量结果的相对误差低于 5%, 最低检测限达到了 3.35×

10⁻⁴, 但是, 在低浓度时由于光源强度波动、光路干涉噪声、以及电路中固电学有噪声等产生的干扰, 导致基线拟合产生较大误差, 无法保证测量的精度; 郑传涛^[8-9]等采用波长调制光谱 (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS) 技术在有效光程 20 cm 内实现对 CH₄ 气体体积浓度的全量程检测, 相对误差低于 7%, 最低检测限达到了 1.1×10⁻⁵, 该技术虽然能够有效克服 1/f 噪声, 提高测量精度, 但是在高浓度气体检测时由于谐波信号幅值与浓度的非线性响应, 导致高浓度气体检测时需要系统频繁标定; 范松涛^[10]通过选取与待测气体相近的两条吸收谱线, 但是强度相差较大, 选用强度较强的吸收谱线实现低浓度气体检测, 强度较弱的吸收谱线实现高浓度气体检测, 实现了在 10% 量程范围内对 CH₄ 气体浓度的测量误差不超过 0.2%, 最低检测限能够达到 0.01%, 这种方法对激光器的温度控制的稳定度要求较高, 通常要求激光器的温度波动在±0.01 °C 之内, 增大了温控电路的时间常数, 导致系统响应时间变长, 而且在某一浓度检测时

激光器温度调整期间的检测结果不准确。张乐文^[11]等提出的“跨区域”解调方法是将直接吸收解调和波长调制解调方法通过“拐点”浓度进行切换,在 10 cm 的有效光程下实现对 CH₄ 气体浓度的全量程测量,测量误差小于 1.5%,最低检测限达到了 0.65×10⁻⁵。以上多数研究均是针对单独一种气体体积浓度的宽动态范围检测,没有对气体吸收光谱中宽量程方法的通用性进行分析。

文中基于 TDLAS 技术,结合可自标定的直接吸收光谱法和高灵敏度波长调制光谱法的优点,通过设计激光器的驱动信号为线性扫描输出和叠加不同高频调制扫描输出,分时复用地完成两种浓度反演算法的同时计算,通过优化选择检测气体的吸光度拐点,完成检测系统的自标定,实现对气体浓度的高精度、宽量程检测。在室温和常压环境下,设计了多气体宽量程检测系统,通过实验验证了该方法对 CH₄、CO 和 C₂H₂ 三种气体体积浓度的检测能力。为解决特殊气体或环境中无法实现标定的问题和对气体体积浓度高精度、宽量程实时在线检测的需求提供了解决方案,对促进 TDLAS 技术在气体检测领域的广泛应用具有重要意义。

1 基本原理

基于朗伯-比尔定律的 TDLAS 技术,是以窄线宽和可调谐的激光器为光源发出的单色激光通过被测气体时,根据气体分子对特定单色光的吸收特型,实现对被检测气体的浓度、温度等信息的分析^[12-13]。假设光源发出的单色激光的中心频率为 ν (cm⁻¹)、强度为 I_0 (mV),该激光穿过被测气体所经历的有效光程为 L (cm),则经过被测气体介质吸收后的透射光强 I_t 可由公式 (1) 表示为:

$$I_t = I_0 \exp[-CPLS(T)\phi(\nu)] = I_0 \exp[-\alpha(\nu)L] \quad (1)$$

式中: C 表示被测气体的体积浓度; P 表示该气体的压强, atm; $S(T)$ 表示被该分子在温度为 T 时对应的吸收谱线强, cm⁻²·atm⁻¹; $\phi(\nu)$ 表示该气体分子的线型函数, cm; 将 $\alpha(\nu)$ 定义为该气体对光的吸收系数,它是激光频率 ν 的函数, cm⁻²。

气体分子的线型函数 $\phi(\nu)$ 在全频域内积分为 1, 即

$$\int \phi(\nu) d\nu = 1 \quad (2)$$

根据公式 (1)、(2) 可得被测气体体积浓度 C 的数学表达式如公式 (3) 所示:

$$C = \frac{A}{PLS(T)} \quad (3)$$

$$A = -\int \ln \frac{I_t}{I_0} d\nu \quad (4)$$

式中: 压强 P 通常为 1 atm; L 为已知量; 在频率 ν 处的谱线强度 $S(T)$ 的值可通过 HITRAN 数据库查到; 将 A 定义为吸光度, 表示气体吸收信号在频域内的积分。因此, 由公式 (3)、(4) 可见, 只需要在接收端信号中求得吸光度 A 即可反演出被测气体的浓度信息。这种不需要用已知浓度的气体进行标定就能检测被测气体体积浓度即为直接吸收光谱技术。

波长调制技术是将频率为 ω 的高频正弦调制信号叠加在激光器的低频三角波驱动信号中, 激光器在 t 时刻的输出频率可由公式 (5) 表示:

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t) \quad (5)$$

式中: $\bar{\nu}$ 为激光器工作的中心频率; a 为调制幅度; ω 表示调制角频率, 被测气体对激光吸收很弱时 ($\alpha(\nu)L \ll 1$) 时, 将被测气体对光的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 按傅里叶级数展开如公式 (6) 所示:

$$\alpha(\bar{\nu} + a \cos \omega t) = \sum_{k=0}^{\infty} H_k(\nu) \cos k\omega t \quad (6)$$

式中: $H_k(\nu)$ 为傅里叶级数的 k 阶系数, 即 k 次谐波分量的傅里叶系数^[14], 如公式 (7) 所示:

$$H_k(\nu) = \frac{2I_0PS(T)C}{\pi} \int_0^{\pi} \phi(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos(k\theta) d\theta \quad (7)$$

公式表明, 各次谐波分量包含被测气体的浓度信息和激光器初始光强信息, 且被测气体浓度与各次谐波的幅值成正比关系。根据各次谐波分量的特征, 常将一次谐波信号用于锁定中心频率位置和光强修正^[15], 将二次谐波信号用于被测气体浓度反演。在实际应用中, 被测气体的浓度 C_{Mea} 常根据浓度为 C_{Ref} 的标准气体和其二次谐波信号进行对比得到, 如公式 (8) 所示:

$$C_{\text{Mea}} = C_{\text{Ref}} \frac{S_{2f}(\text{Mea})/S_{2f}(\text{Ref})}{S_{1f}(\text{Mea})/S_{1f}(\text{Ref})} \quad (8)$$

式中: S_{1f} 和 S_{2f} 分别为一次谐波和二次谐波信号。

综上分析可知,采用 DAS 技术进行气体浓度反演无需标定、可检测量程大,但检测灵敏度低^[16],而采用 WMS 技术,能够很好地抑制低频噪声的干扰^[1],提高系统检测灵敏度,但是它是以气体吸光度很弱为前提,在较小范围内浓度与谐波具有较好的线性度,其对气体体积分数检测量程小,且需要用已知浓度气体对检测信号进行标定。因此,文中提出在系统中同时完成 DAS 和 WMS 两种浓度反演的方法,实现高集成度的宽量程检测系统。通过设置一个合适的吸光度阈值,当检测的待测气体的吸光度低于设定的阈值时,采用 WMS 检测技术以保证检测系统在低浓度情况下的测量精度;当检测的待测气体的吸光度高于设定的阈值时,采用 DAS 技术进行检测,从而避免采用波长调制检测技术出现的非线性问题,并结合 DAS 在已知光程和波长情况下可直接计算气体体积分数的特点,实现检测系统的自标定,解决特殊环境中无法用标准气体进行标定的问题。

2 系统方案设计

2.1 宽量程检测方法

文中系统通过设置激光器驱动在同一周期内实现线性扫描输出和叠加不同高频调制扫描输出,同时完成 DAS 和 WMS 两种浓度反演方法,通过选择合适的吸光度阈值来选择对应的浓度反演方法。对不同气体进行检测时,根据实际测量的气体和应用需求来设置判断选择吸光度阈值,通常在谐波最优调制下,WMS 技术的吸光度线性区间为 $0\sim 0.05\text{ cm}^{-1}$,但对于不同气体吸收谱线在不同环境压力和浓度下存在谱线宽度的差别,无法保证谐波在最优调制度,因此对于选择两种算法,切换的拐点浓度会有差异。当系统的吸收池光程、激光器的驱动电流确定,可计算得到激光器的输出频率范围,通过直接吸收算法计算出检测目标吸光度,当吸光度在所确定的吸光度阈值合理范围内时,保存一组二次谐波信号数据作为标定信号,完成自标定。宽量程、可自标定的气体浓度检测流程如图 1 所示。

在一个周期内的电流驱动信号的前半周期 T1 中只包含低频三角波信号,微处理器可采用 DAS 技术计算气体吸收池中待测气体的吸光度 A ,并将吸光度 A 与设定的吸光度阈值 A_0 进行比较。

(1) 若 A 大于 A_0 ,则根据公式 (3) 计算出吸收池中

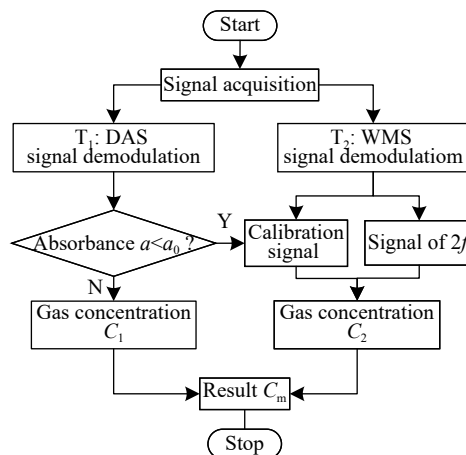


图 1 气体浓度检测流程图

Fig.1 Flow chart of the gas concentration detection system

待测气体浓度 C_1 。此时,将 C_1 作为吸收池中待测气体浓度测量结果值 C_m 。

(2) 若 A 不大于 A_0 ,则根据 WMS 技术的解调方法对一个周期内的电流驱动信号的后半周期 T2 进行处理,解调得到二次谐波信号,将解调后的二次谐波信号与标定信号进行最小二乘拟合得到拟合系数 β ,并根据公式 (8) 计算出吸收池中待测气体浓度 C_2 ,此时,将 C_2 作为吸收池中待测气体浓度测量结果值 C_m 。

2.2 总体方案设计

TDLAS 技术是根据检测待测气体分子的“指纹”吸收谱线实现气体的体积分数检测,待测气体的吸收谱线应该选择吸收强度较强、不受其他气体干扰、有合适的激光光源供选择的吸收谱线^[7]。因此,文中系统针对 CH_4 、 CO 和 C_2H_2 三种气体进行检测,在近红外波段,选取波长为 1653.72 nm 、 2326.82 nm 和 1531.59 nm 的谱线作为目标检测谱线。根据气体浓度检测范围和吸收谱线强度,选用有效光程为 6 cm 、 20 m 和 3 m 的吸收池分别作为 CH_4 、 CO 和 C_2H_2 的气体吸收池。基于多路复用技术,设计了能够同时检测 CH_4 、 CO 和 C_2H_2 三种气体体积浓度的高度集成系统,采用分时切换的方式通过一个气泵实现八个不同区域的气体信息分析,系统装置示意图如图 2 所示。

多路信号发生器分别以周期为 T 的扫描调制信号对三个激光器进行电流驱动。一个周期 T 包括前半周期 T1 和后半周期 T2;在前半周期 T1 中,在激光器驱动电流信号中只包含低三角波信号,用于对激光器频率进行扫描输出;同时,在后半周期 T2 中,利用高频正弦信号将低频的激光器扫描信号调制到高频

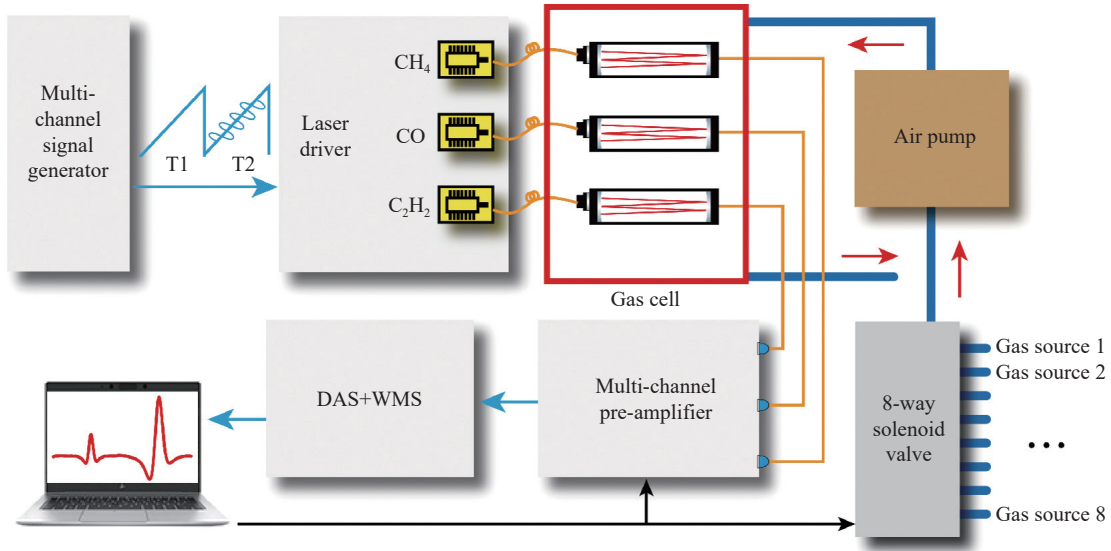


图 2 宽量程多气体检测系统方案示意图

Fig.2 Schematic of wide range multi-gas detection system

中, 实现以较高的频率对激光器进行扫描和输出。不同的驱动信号促使激光器输出不同频率的光信号, 经不同光程的吸收池中的气体吸收后, 由光电探测器将被吸收后的光信号转为电流信号, 分别通过各自的 DAS 和 WMS 检测电路进行解调分析比较后, 计算出

对应气体的体积浓度值输出。图 3 所示为在一个周期内检测浓度为 2.5% 的 CH_4 气体时的原始信号和经过两种方法获得的直接吸收信号和二次谐波信号。

参考现行的煤矿行业标准, 确定文中系统装置的多气体检测范围、基本误差以及稳定时间要求, 如表 1

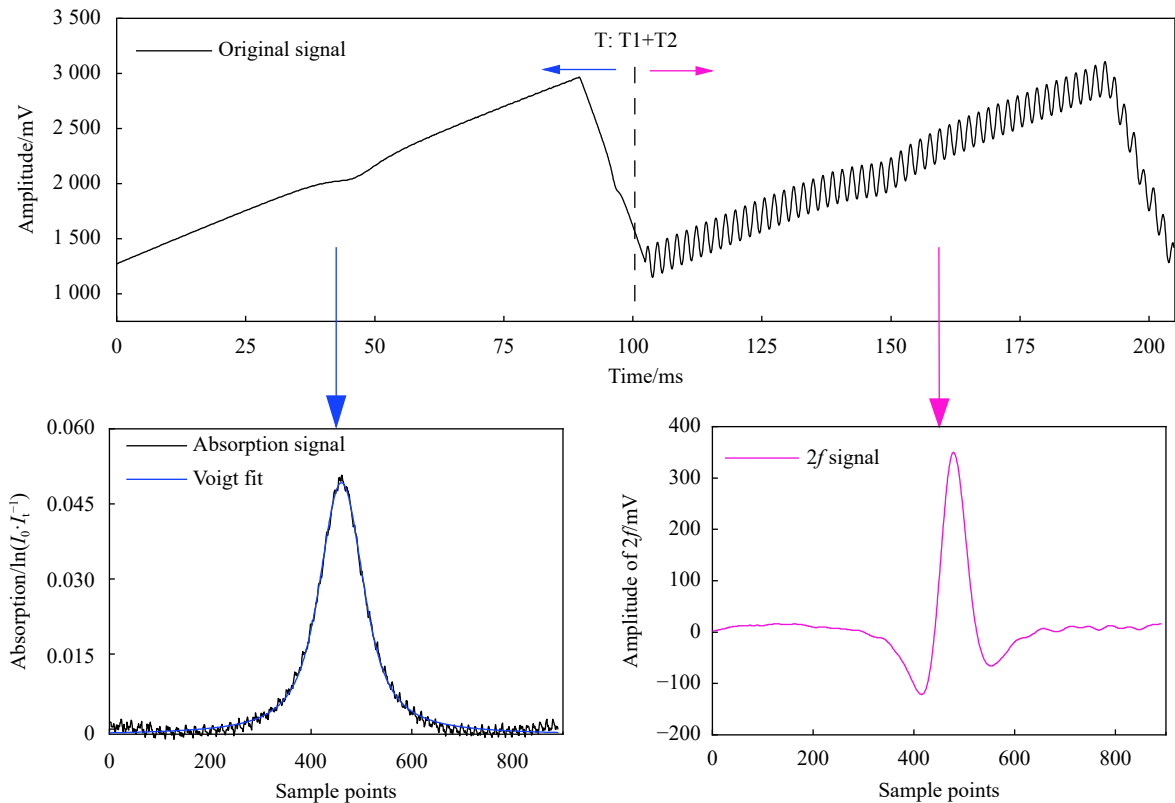


图 3 2.5% CH_4 的吸光度和二次谐波信号图

Fig.3 Absorbance and $2f$ signal of 2.5% CH_4

表 1 多气体检测系统气体检测指标

Tab.1 Detection index of multi gas detection system

Gas species	Measuring range	Allowable error	Settling time/s
CH ₄	0.00-1.00%	±0.10%	<60
	1.00%-40.00%	±10% of true value	
	40.00%-100.00%	±10%	
C ₂ H ₂	(0-50)×10 ⁻⁶	±2×10 ⁻⁶	<60
	(50-1 000)×10 ⁻⁶	±5% of true value	
CO	(0-100)×10 ⁻⁶	±4×10 ⁻⁶	<60
	(100-5 000)×10 ⁻⁶	±5% of true value	

所示。

3 实验结果及分析

3.1 阈值选取

分别采用 DAS 和 WMS 方法解调气体体积浓度, 为了选取合适的阈值, 在室温 (25 ℃) 和常压 (1 个标准大气压) 下使用不同标准体积浓度的气体对检测系

统进行了测试, 每次实验通气至测量结果稳定后, 取 10 次测量值进行平均, 结果如图 4 所示, 其中 (a)~(c) 分别为不同标准浓度的 CH₄、CO 和 C₂H₂ 的测试结果图。由于检测的气体浓度范围跨度较大, 为了便于观察低浓度时的检测结果, 图 4 中坐标轴刻度范围按照对数形式展示。

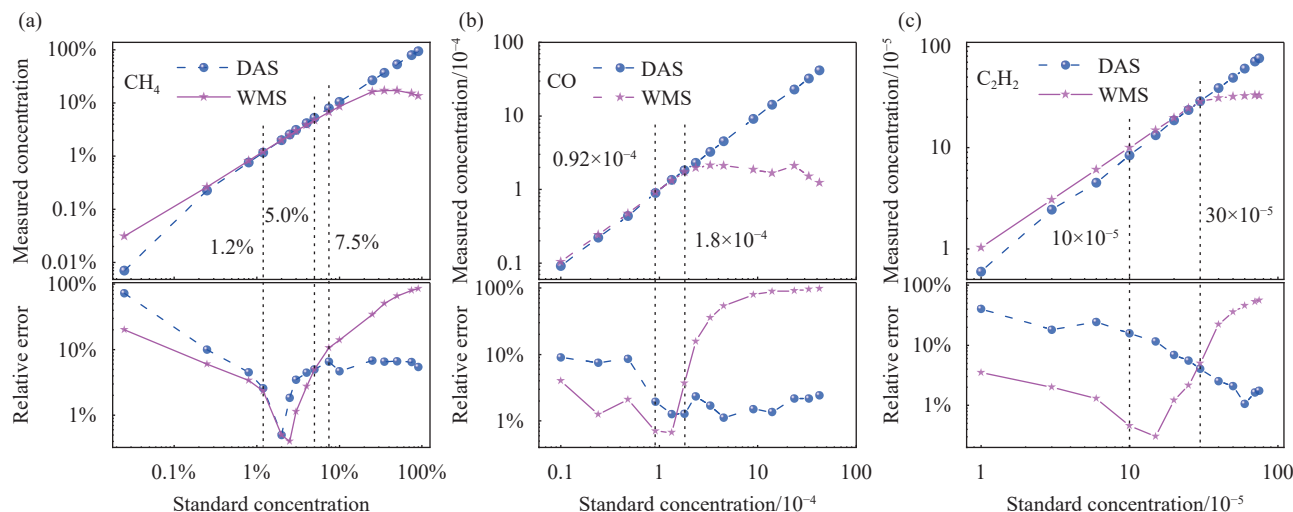


图 4 两种方法解调气体浓度结果及相对误差对比图

Fig.4 Results of gases concentration detected by two methods and relative errors

由图 4(a) 可以看出, 当 CH₄ 的标准体积浓度在 1.2%~5.0% 之间时, 采用 DAS 和 WMS 方法测量出来的 CH₄ 体积浓度值均有很好的线性, 且两种方法测量结果相对误差的值相差较小, 但是低于 1.2% 时采用 DAS 方法反演气体浓度开始出现非线性, 而采用 WMS 方法得出的结果可以看出具有较好的线性, 且测量结果的相对误差与采用 DAS 方法相比也普遍较低, 更接近实际值。在对体积浓度为 0.025% 的 CH₄ 进行检测时, 采用 DAS 方法计算出结果的平均值为

0.007%, 实际上测量结果波动范围很大 (-0.0052%~0.02%), 已经无法测量出 CH₄ 的浓度数据, 此时 WMS 方法测量结果为 0.03%, 相对误差高达 20.0%, 但是绝对误差也只有 0.005%。同样, 当 CH₄ 标准体积浓度为 5.0% 以上时, 采用 WMS 方法的测量结果开始出现非线性, 且达到一定值 (35%) 以后, 测量结果不升反降, 相对误差随着气体浓度升高迅速增大, 但是, 采用 DAS 方法的测量结果却表现出很好的线性, 相对误差普遍较低, 最高时出现在对浓度为 25.0% 的

CH₄ 检测时,也只有真值的 6.8%。测量结果表明:当待测的 CH₄ 气体浓度低于 1.2% 时,采用 WMS 方法可以提高检测系统对 CH₄ 气体的检测下限和准确度;在 1.2%~5.0% 之间时,采用两种方法均能够较为准确地测量出 CH₄ 的气体体积浓度;高于 5.0% 时,采用 DAS 方法反演 CH₄ 体积浓度可有效提高检测系统对 CH₄ 气体的检测范围和准确度。因此,可将检测系统对体积浓度为 5.0% 的 CH₄ 气体检测时对应的吸光度设置为吸光度阈值,此时吸光度为 0.0236 cm⁻¹。

同样,图 4(b) 为对不同标准体积浓度 (0.1×10⁻⁴~45×10⁻⁴) 的 CO 气体采用两种方法测量的结果和相对误差图。由于 CO 为有毒有害气体,对 CO 的检测要求通常较高,选用的吸收池的有效光程达到 20 m。从图中虽然看不出采用 DAS 方法测量低浓度的 CO 气体时明显的非线性情况,但是当 CO 体积浓度低于 0.92×10⁻⁴ 时,采用 WMS 方法测量的结果明显优于 DAS 方法,结果更接近实际值。当 CO 体积浓度高于 1.8×10⁻⁴ 时,明显能看出采用 DAS 方法的测量结果具有很好的线性,最大相对误差也仅为 2.3%,但是采用 WMS 方法却表现出很明显的非线性。当 CO 体积浓度处于 0.92×10⁻⁴~1.8×10⁻⁴ 时,采用两种方法得到的结果均能够表现出较好的线性和准确度。可见 CO 气体浓度阈值为 1.8×10⁻⁴,此时对应的吸光度为 0.0262 cm⁻¹。同样,由图 4(c) 可看出采用 WMS 方法对不同标准体积浓度 (1×10⁻⁵~75×10⁻⁵) 的 C₂H₂ 气体检测结果的拐点出现在 30×10⁻⁵,低于 30×10⁻⁵ 采用 WMS 方法反演气体浓度可提高检测系统对 C₂H₂ 气体体积浓度的检测极限和准确度,高于 30×10⁻⁵ 采用 DAS 方法计算 C₂H₂ 气体体积浓度,可提高检测结果的准确度,即 30×10⁻⁵ 可作为检测系统对 C₂H₂ 的体积浓度阈值,对应的吸光度为 0.0266 cm⁻¹。

综上分析可知:通过实验得出 CH₄、CO、C₂H₂ 气体的吸光度阈值分别为 0.0236 cm⁻¹、0.0262 cm⁻¹ 和 0.0266 cm⁻¹。可以发现在实验系统中,三种气体的吸光度阈值选取略有差异,因为在该系统中三种气体采用三种不同调制幅度和同一个锁相,三种气体的吸收谱线宽度略有差异,因此不能同时满足三种气体的谐波信号在最优调制幅度。但是,宽量程实现方法所基于的 WMS 和 DAS 方法具有部分光谱重叠区域,在该区域两种算法的准确度差异较小,这保证了选取阈值的差异,并不会对测量结果产生较大影响。

3.2 宽量程测试

为了验证检测系统整体的宽量程气体浓度的检测性能,在室温 (25 °C),1 个标准大气压下,使用高精度动态配气仪、自动配气仪配比成不同浓度的气体对检测系统进行测试,体积浓度分别为 0.025%、0.25%、0.8%、1.2%、2%、2.5%、3%、4%、5%、7.7%、10%、25%、35%、50%、75%、90% 的 CH₄/N₂ 混合气体,每种体积浓度 CH₄/N₂ 混合气体检测值稳定后继续检测 1 min 以上。测试过程和结果如图 5 和图 6 所示。

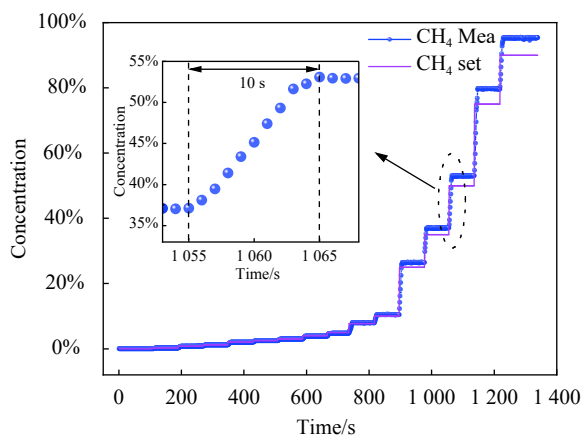


图 5 检测系统对 CH₄ 宽量程测量过程及稳定时间

Fig.5 Measurement process and settling time of in wide range CH₄ by the detection system

图 5 为检测系统对 16 种不同体积浓度的 CH₄ 气体的连续测量过程图,从图中可以看出,检测系统对每种体积浓度 CH₄ 的检测结果均很稳定。检测到 CH₄ 体积浓度开始发生变化至稳定的时间约为 10 s,表明检测系统对 CH₄ 体积浓度变化具有很高的灵敏度,能够及时地检测出 CH₄ 体积浓度的变化。

图 6 为图 5 中 16 种不同体积浓度的 CH₄ 测量结果稳定至发生变化之间平均值的线性拟合以及与设定标准体积浓度 CH₄ 的相对误差结果图。虽然对标准体积浓度为 0.025% 和 0.25% 的两种低体积浓度 CH₄ 测量结果相对误差达到了 24.0% 和 8.0%,但是绝对误差也只有 0.006% 和 0.02%,远小于 0.1%。在对其他 13 种标准体积浓度的 CH₄ 测量结果相对误差最大值出现在测量标准体积浓度为 90% 的 CH₄ 时,相对误差也仅为 5.9%。对 16 种标准体积浓度 CH₄ 的测量结果进行线性拟合,拟合度达到了 0.99996,说明检测系统对 0%~100% 范围内的 CH₄ 测量结果的线性度很好,且测量结果具有很高的准确度。

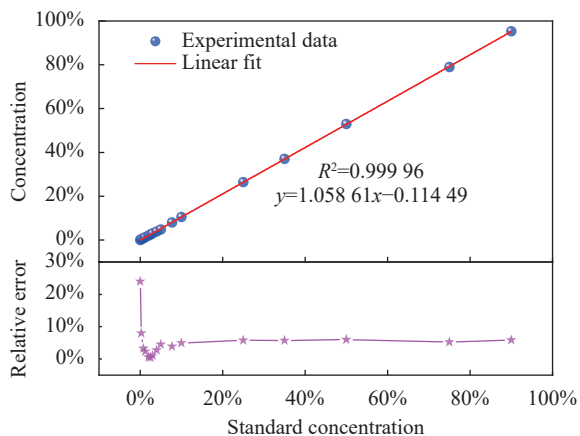


图 6 检测系统对宽范围 CH₄ 的测量结果

Fig.6 Measurement result of CH₄ in wide range by the detection system

采用同样方法对 14 种标准体积浓度为 10×10^{-6} 、 24×10^{-6} 、 48×10^{-6} 、 92×10^{-6} 、 134×10^{-6} 、 180×10^{-6} 、 235×10^{-6} 、

330×10^{-6} 、 450×10^{-6} 、 900×10^{-6} 、 1400×10^{-6} 、 2350×10^{-6} 、 3300×10^{-6} 、 4250×10^{-6} 的 CO 和 13 种标准体积浓度 (10×10^{-6} 、 30×10^{-6} 、 60×10^{-6} 、 100×10^{-6} 、 150×10^{-6} 、 200×10^{-6} 、 250×10^{-6} 、 300×10^{-6} 、 400×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 600×10^{-6} 、 700×10^{-6} 、 750×10^{-6}) 的 C₂H₂ 进行检测系统性能测试。测量过程及稳定时间的测试结果分别如图 7(a) 和图 7(b) 所示,从图中可以看出检测系统对每种体积浓度 CO 和 C₂H₂ 的检测结果均很稳定。不同体积浓度的 CO 和 C₂H₂ 测量结果稳定至发生变化之间平均值的线性拟合以及与设定标准体积浓度的相对误差结果分别如图 8(a) 和图 8(b) 所示。两种气体的稳定时间、测量误差及线性拟合结果如表 2 所示,测试结果表明检测系统对 $0 \sim 5000 \times 10^{-6}$ 范围内的 CO 和 $0 \sim 1000 \times 10^{-6}$ 范围内的 C₂H₂ 测量结果具有很高的线

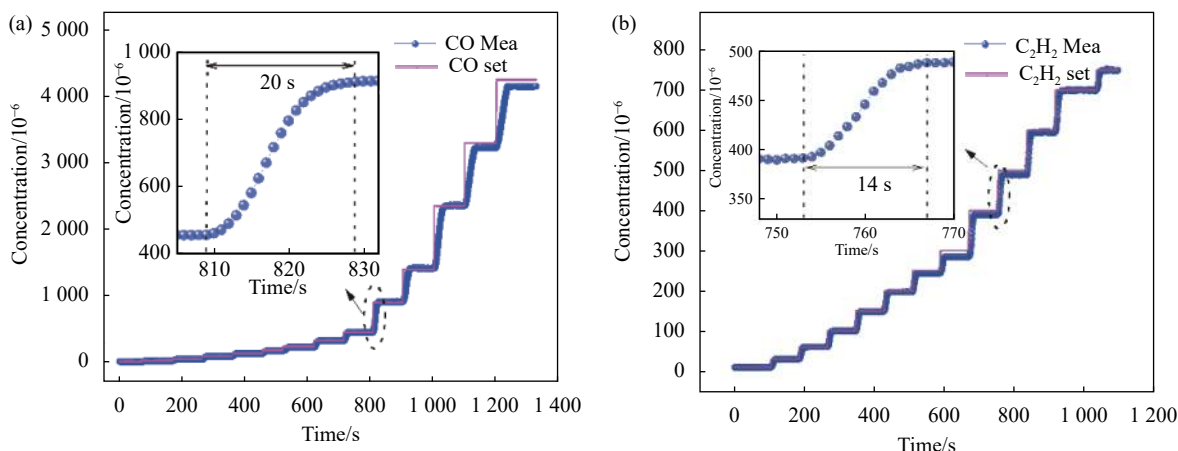


图 7 检测系统对宽范围 CO 和 C₂H₂ 的测量过程及稳定时间

Fig.7 Measurement process and settling time of CO and C₂H₂ in wide range

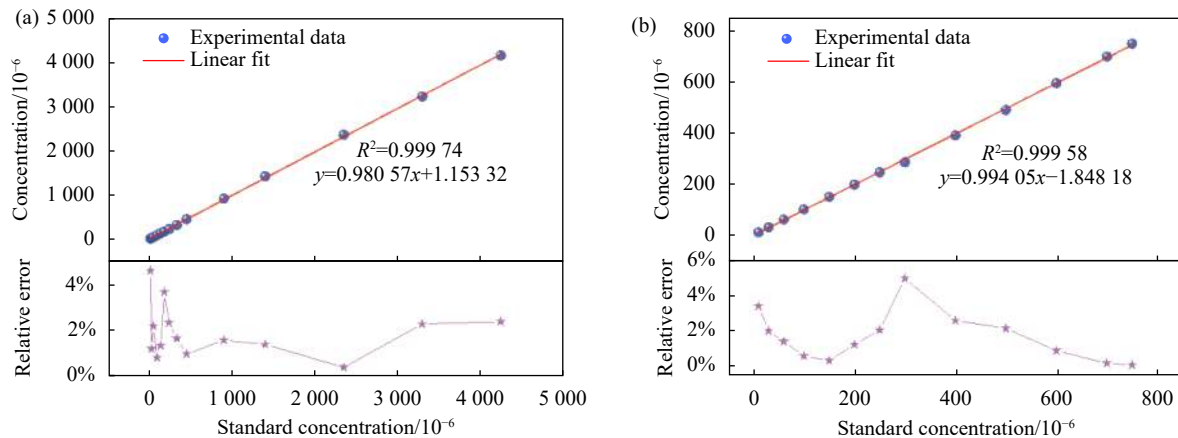


图 8 检测系统对 CO 和 C₂H₂ 的宽量程测量结果。(a) CO; (b) C₂H₂

Fig.8 Measurement result of CO and C₂H₂ in wide range by the detection system. (a) CO; (b) C₂H₂

表 2 检测系统对 CO、C₂H₂ 宽量程测量结果

Tab.2 Measurement result of CO and C₂H₂ in wide range by the detection system

Gas species	Measuring range	Maximal relative error	Linear equation	R ²	Settling time/s
CO	10×10 ⁻⁶	4.6%	y=0.980 57x+1.153 32	0.999 74	20
	20×10 ⁻⁶ -5.000×10 ⁻⁶	3.66%			
C ₂ H ₂	10×10 ⁻⁶ -50×10 ⁻⁶	3.4%	y=0.994 05x-1.848 18	0.999 58	14
	50×10 ⁻⁶ -1.000×10 ⁻⁶	4.997%			

性度,能够对量程范围内的 CO 和 C₂H₂ 进行准确的测量。

3.3 最低检测限

根据波长调制技术理论可知,采用波长调制技术可以有效地抑制低频噪声的干扰,提高系统的最低检测限,但是,由于系统光路的背景噪声及机械噪声会与谐波信号重叠,导致谐波信号的非吸收区域的波动,且这些噪声的影响无法完全消除。因此,为了分析检测系统的最低检测限,分别使用三种标准浓度的气体进行测试,测得三种气体的二次谐波信号曲线见图 9,可以看出二次谐波信号边带均存在一定的波动。

图 9(a) 为检测系统在体积浓度为 0.25% 的 CH₄ 气体下测得的 2f 信号曲线图。可以看出非吸收区域的噪声幅度约为 4.88 mV, 2f 信号的峰峰值约为 56.15 mV, 可计算出信噪比约为 11.5。因此,可推算出检测系统对 CH₄ 气体体积浓度的最低检测限为 2.27×10⁻⁴, 即信噪比为 1 时对应的体积浓度^[17], 表示当 CH₄ 气体体积浓度高于 2.27×10⁻⁴ 时, 可被系统检测出, 但不能定量, 当 CH₄ 气体体积浓度高于 6.81×10⁻⁴ 时 (3σ), 可被检测系统准确检测出。同样, 根据图 9(b) 和图 9(c) 可推算出检测系统对 CO 和 C₂H₂ 气体体积浓度的最低检测限分别为 0.21×10⁻⁶ 和 1.68×10⁻⁶, 定量检出限分别为 0.63×10⁻⁶ 和 5.04×10⁻⁶。

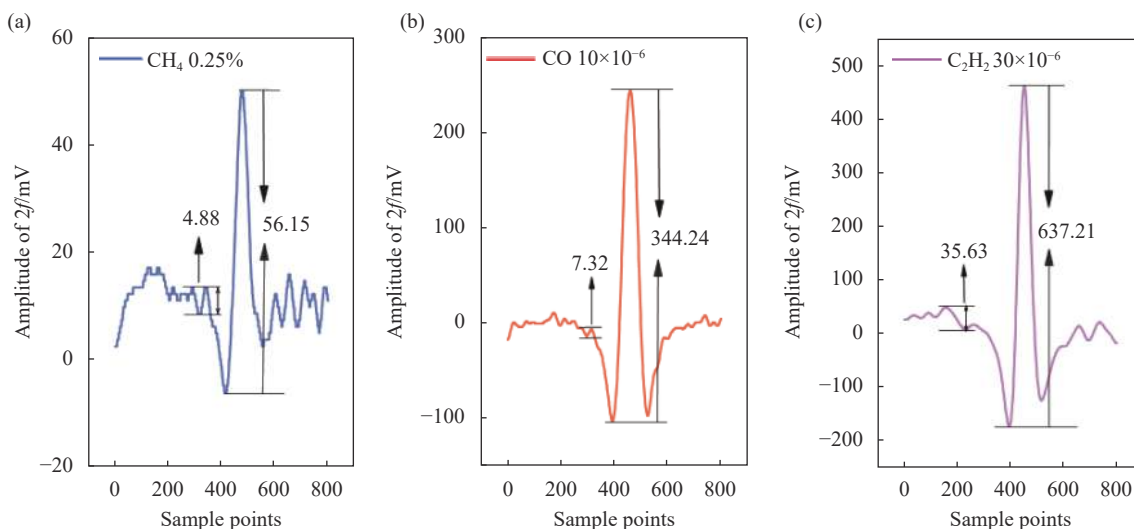


图 9 标准浓度下三种气体的二次谐波信号曲线。(a) CH₄; (b) CO; (c) C₂H₂

Fig.9 Second harmonic signals of three kinds of gases. (a) CH₄; (b) CO; (c) C₂H₂

4 结 论

文中以 TDLAS 技术为基础, 通过比较 WMS 技术和 DAS 技术, 两种方法对 CH₄、CO 和 C₂H₂ 三种气体宽范围内的检测误差, 获得检测系统对每种气体合适的吸光度阈值, 确定了两种算法最佳拐点吸光度约

为 0.026 cm⁻¹, 证明了该方法对不同气体的通用性。并且根据确定的吸光度阈值, 在合适的吸光度范围内, 可通过 DAS 技术完成对 WMS 技术的标定, 实现系统的自标定。设计了同时对 CH₄、CO、C₂H₂ 三种气体体积浓度的高精度、宽动态范围的实时检测系统。通过实验验证了根据设定吸光度阈值将 WMS

和 DAS 技术相结合的方法,实现对宽动态范围内的多种气体同时在线检测,检测结果的线性范围和准确度均高于现行煤矿行业标准,可满足多种工业过程气体检测的实际需求。

参考文献:

- [1] Dong Fengzhong, Kan Ruifeng, Liu Wenqing, et al. Tunable diode laser absorption spectroscopic technology and its application in air quality monitoring [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2005, 22(3): 315-325. (in Chinese)
- [2] Liu W Q, Chen Z Y, Liu J G, et al. Advances with respect to the environmental spectroscopy monitoring technology [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 0500001. (in Chinese)
- [3] Zhong Li, Song Di, Jiao Yue, et al. TDLAS detection of propylene with complex spectral features [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(5): 1044-1054. (in Chinese)
- [4] Sun P S, Zhang Z R, Li Z, et al. A study of two dimensional tomography reconstruction of temperature and gas concentration in a combustion field using TDLAS [J]. *Applied Sciences*, 2017, 7(10): 990.
- [5] Zhao Xiaohu, Sun Pengshuai, Yang Juan, et al. Online monitoring system of index cases concentration applied to coal spontaneous combustion [J]. *Journal of China Coal Society*, 2021, 46(S1): 319-327. (in Chinese)
- [6] Zhang Zhirong, Sun Pengshuai, Pang Tao, et al. Application of laser absorption spectroscopy for identification gases in industrial production processes and early safety warning [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(8): 1925-1937. (in Chinese)
- [7] Li Z, Zhang Z R, Sun P S, et al. Multi-point full range monitoring of methane based on TDLAS technology [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2017, 46(9): 0917009. (in Chinese)
- [8] Zheng C T, Huang J Q, Ye W L, et al. Demonstration of a portable near-infrared CH₄ detection sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2013, 61: 306-312.
- [9] Huang Jianqiang, Zhai Bing, Ye Weilin, et al. Near-infrared CH₄ detection device using wavelength-modulation technique [J]. *Journal of Optoelectronics · Laser*, 2014, 25(5): 947-953. (in Chinese)
- [10] Fan S T. Full range methane detection system based on TDLAS technology[D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2013. (in Chinese)
- [11] Zhang L W, Pang T, Zhang Z R, et al. A novel compact intrinsic safety full range Methane microprobe sensor using "trans-world" processing method based on near-infrared spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2021, 334: 129680.
- [12] Chen Hao, Ju Yu, Han Li, et al. Algorithms for calculating the concentration of gas mixture containing different background gases in TDLAS technology [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(10): 3015-3020. (in Chinese)
- [13] Li Liucheng, Duo Liping, Zhou Dongjian, et al. Measurements of gas temperature in HBr chemical lasers by TDLAS technique [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2019, 48(8): 0805011. (in Chinese)
- [14] Cooper D E, Warren R E. Frequency modulation spectroscopy with lead-salt diode lasers: A comparison of single-tone and two-tone techniques [J]. *Applied Optics*, 1987, 26(17): 3726-3732.
- [15] Wang G S, Mei J X, Tian X, et al. Laser frequency locking and intensity normalization in wavelength modulation spectroscopy for sensitive gas sensing [J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): 4878-4885.
- [16] Zhang Lewen, Sun Pengshuai, Liu Xu, et al. Simultaneous measurement of atmospheric multi-component (CO, N₂O, and H₂O) based on single quantum cascaded laser [J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(4): 0430002. (in Chinese)
- [17] Liu K, Lei W, Tu T, et al. Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 220: 1000-1005.