

文章编号:1002-2082(2017)02-0264-06

1.653 μm 处甲烷分子谐波探测技术研究

刘 盼^{1,2}, 雷佳捷³, 方 波¹, 陈家金^{1,2}, 赵卫雄¹, 张为俊^{1,2}

(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,安徽 合肥 230031;

2. 中国科学技术大学,安徽 合肥 230026;3. 南京信息工程大学,江苏 南京 210044)

摘要:谐波探测被广泛应用于激光光谱技术中,利用它可以提高探测灵敏度。利用 1.653 μm 的分布反馈式(DFB)二极管激光器作为光源,建立了一套可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)甲烷探测装置。该装置利用由 2 块圆形柱面镜构成的光学多通池增加吸收光程,提高探测灵敏度。吸收池基长为 15 cm,在 112 次反射情况下,有效吸收光程达到 16.8 m,实现甲烷 0.60×10^{-6} (2 s 采样时间)的探测极限,可应用于实际大气甲烷的痕量探测。

关键词:光谱学;二次谐波;高灵敏度探测;浓度反演

中图分类号:TN215;O433.1

文献标志码:A

doi:10.5768/JAO201738.0203003

Harmonic detection technology of methane molecule at 1.653 μm

Liu Pan^{1,2}, Lei Jiajie³, Fang Bo¹, Chen Jiajin^{1,2}, Zhao Weixiong¹, Zhang Weijun^{1,2}

(1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Sciences,

Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;2. University of Science and Technology
of China, Hefei 230026, China;3. Nanjing University of Information Science and Technology,
Nanjing 210044, China)

Abstract: Harmonic detection is widely used in laser spectroscopy, which can improve detection sensitivity. In this paper, a set of tunable diode laser absorption spectroscopy(TDLAS) methane detection device is established by using 1.653 μm distributed feedback (DFB) diode laser as light source. The device utilizes two circular cylindrical mirror composed of optical multi-cell to increase absorption of optical path and improve detection sensitivity. Absorption length of multi-pass optical cell is 15 cm, and effective absorption path length is 16.8 m in 112 reflex cases, and detection limit of methane 0.60×10^{-6} (2 s sampling time) is realized, which can be applied to trace detection of actual atmospheric methane.

Key words: spectroscopy; second harmonic; high sensitivity detection; concentration retrieve

引言

甲烷作为一种易燃易爆气体,是天然气、沼气、煤矿坑道气等的主要成分,俗称瓦斯。一般认为,甲烷爆炸下限为 5%,上限为 15%,在浓度为

9.8%时最容易爆炸。甲烷也是造成温室效应最主要的气体之一,甲烷吸收红外线的能力是二氧化碳的 15~30 倍,占整个温室贡献的 26%^[1]。

目前甲烷气体的检测方法有很多种,如载体

收稿日期:2016-08-23; 修回日期:2017-02-10

基金项目:国家自然科学基金(41127001);安徽省杰出青年科学基金(1508085J03);中科院青年创新促进会(2016383);国家重点研发计划(2016YFC0202205)

作者简介:刘盼(1992—),男,安徽安庆人,硕士研究生,主要从事激光光谱探测技术方面的研究。

E-mail:ustcliup@foxmail.com

导师简介:张为俊(1962—),男,博士,研究员,主要从事环境痕量污染物检测方法、气溶胶光学特性等方面的研究。

E-mail:wjzhang@aiofm.ac.cn

催化燃烧式, 已经应用于甲烷测定器, 主要用于煤矿井下甲烷含量的测定和报警; 还有热导式, 利用甲烷和空气热导率不同的原理, 测量空气中甲烷浓度的仪器; 还比如光干涉式, 可迅速准确地测定存在易燃易爆可燃性气体混合物的环境空气中的甲烷气体浓度^[2]。目前, 红外吸收光谱作为探测甲烷气体的方法具有其明显优势。另外, 研制和开展红外光谱探测甲烷工作对提高气体安全检测监控水平有很重要的现实意义。

利用光谱技术对大气污染、危险有毒气体, 包括对甲烷气体的探测已经有很久的历史, 也取得了很好的成果。1998 年 Schäfer 等人在 47.5 cm 吸收光程上对甲烷进行了探测, 得到了 7×10^{-6} 的探测极限^[3]。而且, 近几年这方面有发展的趋势。2005 年阚瑞峰等人建立一套基于 0.5 m 长的多通池的 TDLAS 系统, 利用谐波探测技术对甲烷进行探测研究, 在 46 m 的光程上能得到低于 0.087×10^{-6} 的检测极限^[4]。2008 年何莹等人同样利用 TDLAS 技术在 10 cm 长的吸收光程上对乙炔进行探测, 可以达到 1.46×10^{-6} 的检测极限^[5]。近两年, 对甲烷气体的探测同样也有一些好的成果, 2014 年 Dyroff 等人建立一套机载激光光谱仪自动测量甲烷的混合比率, 利用离轴积分腔输出光谱, 在 10 s 平均时间可以得到 2×10^{-9} 的探测极限^[6]。2014 年 Dong 等人建立一套 TDLAS 系统在 3 038.5 cm⁻¹ 处对 CH₄ 进行探测, 在 54.6 m 的有效吸收光程上, 1 s 积分时间可以得到的探测极限为 5×10^{-9} ^[7]。2015 年陈家金等人基于柱面镜光学多通池在 1.65 μm 处, 在采样时间为 3.3 s 和有效吸收光程为 13.8 m 的情况下, 对 CH₄ 进行高灵敏度探测, 利用直接吸收光谱得到最小探测浓度为 0.68×10^{-6} ^[8]。2016 年 Lang 等人利用一套基于光学反馈腔增强吸收光谱装置在 7.39 μm 处对甲烷进行探测, 在 50 s 采样时间下得到 CH₄ 的探测极限为 39×10^{-12} ^[9]。

为了使装置更加小型化, 更加便携, 本文介绍了以基长为 15 cm 的柱面镜多通池为主体结构, 建立的一套 TDLAS 系统。实验利用波长调制技术, 根据甲烷光谱吸收特性, 对甲烷浓度进行探测, 并就具体的方法加以分析讨论。

1 甲烷红外吸收光谱原理

1.1 吸收光谱原理

与许多气体分子(C₂H₂, NO₂, H₂O 等)一样, CH₄ 分子在红外波段有特征吸收谱线, 根据(Beer-Lambert)定律, 波长为 λ 的光通过吸收光程为 L 的充有待测气体的多通池前后的光程变化关系式为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)cL] \quad (1)$$

式中: $\sigma(\lambda)$ 表示气体分子在波长 λ 处的吸收截面; c 为气体体积比浓度; L 为有效吸收光程。

本文利用的谐波探测为波长调制技术, 波长调制技术主要就是为了降低测量系统中低频噪音的干扰, 提高探测灵敏度。探测过程中对目标信号进行了高频调制, 非目标信号因为没有经过调制, 所以在信号处理过程中将被除去, 从而大大降低了测量系统中背景信号的干扰。而且测量对象是谱线线型的相对变化, 而非直接吸收信号的相对强弱, 无需确定测量过程中的基线信号, 故波长调制与直接测量相比可以实现更精确的测量^[10]。下面介绍波长调制技术的原理。

首先用低频信号调制激光器, 其可以以平均频率 $\bar{\nu}$ 扫描吸收线, 再通过注入一个频率为 f 的高频正弦调制信号就可以获得波长调制。激光的瞬时频率可以表示为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(2\pi ft) \quad (2)$$

式中: a 为 $\nu(t)$ 偏移 $\bar{\nu}$ 的最大值, 因为激光器的强度会随波长的变化而改变, 所以在周期性信号的调制下, 透射激光的强度可以用傅里叶余弦级数表示:

$$I(t) = I_0 T(\bar{\nu} + a \cos(2\pi ft)) = I_0(t) \sum_{k=0}^{k=\infty} H_k(\bar{\nu}, a) \cos(k2\pi ft) \quad (3)$$

式中 $H_k(\bar{\nu}, a)$ 为激光强度透射率 $T(\bar{\nu} + a \cos(2\pi ft))$ 的傅里叶系数。将这个信号注入到锁相放大器中, 就可以探测到正比于 $I_0 H_k(\bar{\nu}, a)$ 的特殊的倍频分量。从锁相放大器中得到的二次谐波信号峰值 $P_{2f} \propto I_0 S(T) P c L$ 。其中 $S(T)$ 为谱线强度, P 为压强。得到的二次谐波与激光光强、气体吸收截面、气体浓度及光程成正比。

在谐波信号中, 奇数次的信号的谱线中心位置为零, 偶数次的谐波信号在谱线中心位置为幅

值最大值。所以,奇数次谐波信号常常用于对于谱线中心的锁定,偶数次的谐波信号用于对气体吸收信号的测量。但是,偶数次谐波信号强度会随次数增加而衰减得十分迅速。所以在应用中,常常用二次谐波来进行气体的探测。

1.2 吸收谱线选择

二次谐波探测甲烷气体是利用甲烷气体的红外吸收光谱作为检测机制,所以首先一点,必须明确甲烷气体的吸收谱线,要找出适合设计要求的红外区的吸收峰,并且依此决定测量系统的结构。

如图 1 所示,选择的甲烷 $2v_3$ 谱带的 R(3) 线位于 6046.95 cm^{-1} 附近,图 1 给出了甲烷气体在近红外波段中 $1.65 \mu\text{m}$ 附近吸收带的吸收强度分布。

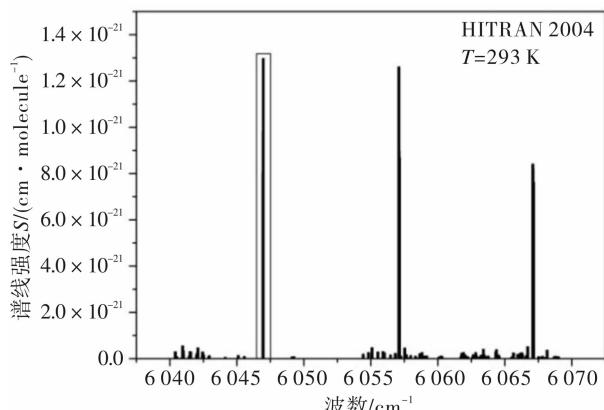


图 1 $1.65 \mu\text{m}$ 处 CH_4 吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of CH_4 near $1.65 \mu\text{m}$

结合 HITRAN 2004 光谱数据库,可知在该处共有 3 条谱线(如表 1 所示),可以看到,3 条吸收线分布在小于 0.01 cm^{-1} 波数范围之内,可以近似为一条吸收谱线,它的线强为 3 条吸收线线强之和,以此作为甲烷气体检测的吸收线。

表 1 $1.65 \mu\text{m}$ 处 CH_4 吸收线强

Table 1 Intensity of absorption lines near $1.65 \mu\text{m}$

波数 ν_0/cm^{-1}	谱线强度 $S/(\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1})$
6 046.942	8.036×10^{-22}
6 046.952 7	9.835×10^{-22}
6 046.964 7	1.298×10^{-21}

2 实验方案

2.1 实验装置

根据上述测量原理,此次实验系统采用 DFB 可调谐半导体激光器(EP1653DM-B-02-FA)作为光源,激光器工作的中心波长在 $1.653 \mu\text{m}$,通过改变注入电流使激光波长扫描甲烷气体的吸收线,从而获得甲烷气体的吸收光谱信息,为了提高系统探测极限和灵敏度,采用二次谐波信号来检测甲烷气体。

图 2 为实验装置原理示意图。采用中心波长为 $1.653 \mu\text{m}$ 的 DFB 二极管激光器作为光源,激光输出功率约为 10 mW ,激光器的温度和电流由 Model LDC501 激光器电源驱动器控制。函数发生器产生的 20 Hz 低频三角波信号和 SR830 锁相放大器产生的 20 kHz 高频正弦波信号经过前置放大器送入激光控制器的调谐接口,通过改变激光的注入电流,实现对激光频率的调谐。输出的激光经过准直透镜后进入到柱面镜多通池,光在多通池内多次反射后再次通过入射口出光,到达光电探测器,光电信号注入到锁相放大器并进行二次谐波检测,再由数据采集卡对锁相放大器输出的二次谐波信号进行 A/D 转换,从而通过计算机 Labview 程序得到气体吸收谱线的二次谐波信号,采样时间为 2 s 。实验所用柱面镜直径为 50 mm ,焦距为 250 mm ,表面镀有保护金膜。可以通过调节两柱面镜的间距和相对旋转角度,在镜面上实现不同的光斑分布,从而得到不同的光程^[8]。

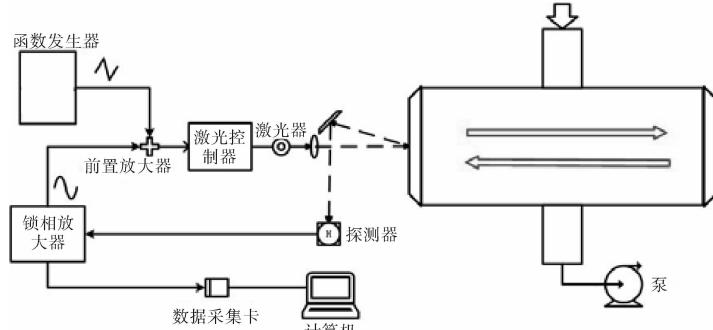


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Experimental setup

2.2 实验方法

实验之前,首先要确定多通池的反射次数,因此,本文做了一个在腔镜反射率为98%时标准化信噪比与激光反射次数的一个关系图^[11]。从图3中可以看出,最佳反射次数大概在100次左右。本实验通过调节柱面镜反射的光斑分布,确定反射次数为112次,有效吸收光程为16.8 m。

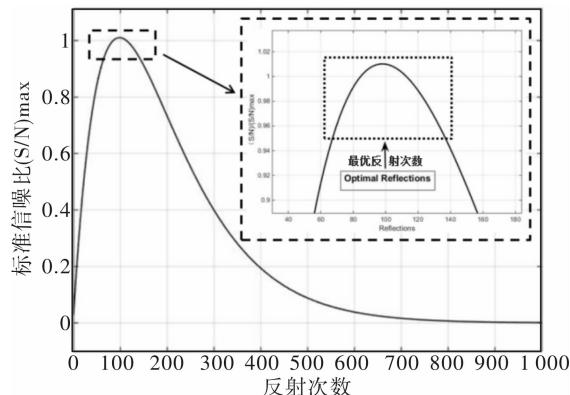


图3 不同反射次数的标准信噪比(反射镜反射率为98%)

Fig. 3 Normalized SNR for different reflection times at 98% mirror reflectivities

本实验基于波长调制和二次谐波探测,对甲烷气体进行探测。实验中,在多通池进气口处有针阀调节进入样品的气体流速从而控制多通池内压强,在经过抽气泵对多通池抽真空后,充入配制好的的甲烷气体通入到多通池中,通过调节针阀控制流速,使腔内压强稳定在2 000 Pa左右,进行测量,得到二次谐波信号。

实验中,通过注入氮气,对甲烷进行稀释,从而混合气体配出5组不同浓度的甲烷气体。然后将混合气体通入多通池中,通过直接吸收光谱可以得到甲烷气体的浓度,然后测量和采集相应的二次谐波信号。利用软件完成二次谐波谱线的浓度拟合,得到甲烷的浓度与二次谐波信号强度的关系,从而可以进行甲烷的浓度反演。

2.3 实验结果及分析

图4为利用Viogt线型函数拟合得到的光学厚度 $A_{OD} = -\ln(I/I_0)$ (I 为过多通池介质吸收后的透射光强, I_0 为初始光强)的甲烷吸收谱信号。通过此吸收谱线以及实验条件,可以得到光学厚度残差的标准偏差为 6.75×10^{-4} (1σ),对应的探测灵敏度为 $4.9 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1}$,系统的信噪比

(SNR)为60,甲烷气体的浓度为 160×10^{-6} ,可得最小可探测浓度为 2.67×10^{-6} 。

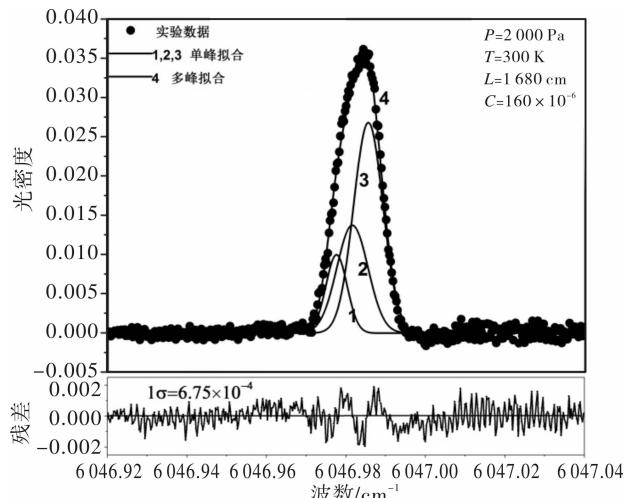


图4 直接吸收光谱图

Fig. 4 Direct absorption spectra

这一浓度下的甲烷二次谐波信号如图5所示。根据二次谐波信号强度和噪声值得到此时信噪比为261。从而可以得到最小可探测浓度为 0.60×10^{-6} ,同样实验条件下的直接吸收探测极限是它的4.5倍。可见谐波探测技术相对于直接吸收光谱技术,会使气体探测极限更低。图中可看到二次谐波信号的两腰不对称,这是由于在这个波段内甲烷有3个强度不同的吸收峰所导致。

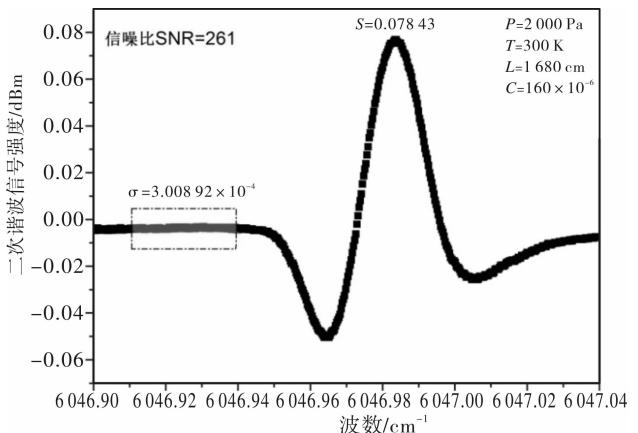


图5 浓度为 160×10^{-6} 的CH₄二次谐波信号

Fig. 5 2f signal of CH₄ at 160×10^{-6}

同样地,利用直接吸收得到每一组谐波探测的甲烷浓度值。图6为5组二次谐波信号强度与甲烷浓度的关系。利用线性拟合的方法得到甲烷气体浓度与二次谐波信号强度的相关系数为 $R^2 = 0.9988$,说明甲烷气体浓度与二次谐波信号强度

有很好的相关性。通过这个相关关系,同样实验条件下可通过二次谐波信号强度反演得到甲烷浓度。

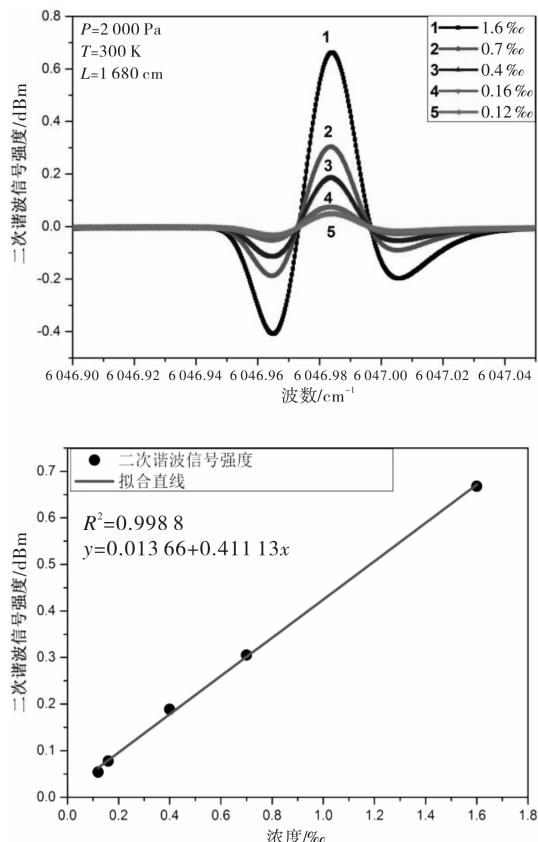


图 6 甲烷浓度与二次谐波信号强度分析结果

Fig. 6 Methane concentration versus 2f signal intensity

本实验中,在同样的实验条件下,谐波探测相比直接吸收的探测极限有所提高,但是探测极限还有下降的空间。可以通过增加采样时间、吸收光谱平均次数来提高系统的信噪比;可以调节柱面镜光斑使吸收光程更长,从而提高检测灵敏度等一系列的方法。在后续的实验工作中,可以通过这些优化来达到更低的探测极限。

3 结论

本文基于激光吸收光谱技术,运用一套小型的柱面镜多通池系统,通过波长调制技术对甲烷进行二次谐波探测的实验证明,采用此方法能够达到 0.60×10^{-6} 的检测极限,完全能满足对空气中的甲烷浓度进行检测的要求。本系统通过改变激光的波长还能适用于对空气中多种痕量气体的检测。另外,柱面镜光学多通池镜面利用率高,加

工成本低,结构紧凑,可以在小体积内实现长光程,这对便携式气体传感器的研究有推进作用。

参考文献:

- [1] Wang Xiaomei, Zhang Yujun, Liu Wenqing, et al. Research on the monitoring methods of methane concentration in the atmosphere [J]. Optoelectronic Technology & Information, 2005, 18(4): 8-13.
王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 等. 大气中甲烷含量监测方法研究[J]. 光电子技术与信息, 2005, 18(4): 8-13.
- [2] Rella R, Siciliano P, Vasanelli L J, et al. Physical properties of osmium doped tin oxide thin films [J]. J. Appl. Phys., 1998, 83(4): 2369.
- [3] Schäfer S, Mashni M, Schneider J, et al. Sensitive detection of methane with a 1.65 μm diode laser by photoacoustic and absorption spectroscopy [J]. Applied Physics B: Lasers and Optics, 1998, 66(4): 511-516.
- [4] Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, et al. Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser [J]. Acta Physica Sinica, 2005, 54(4): 1927-1930.
阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. 物理学报, 2005, 54(4): 1927-1930.
- [5] He Ying, Zhang Yujun, Kan Ruifeng, et al. The development of acetylene on-line monitoring technology based on laser absorption spectrum [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2008, 28(10): 2228-2231.
何莹, 张玉钧, 阚瑞峰, 等. 基于激光吸收光谱乙炔在线监测技术的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2008, 28(10): 2228-2231.
- [6] Dyroff C, Zahn A, Sanati S, et al. Tunable diode laser in-situ CH₄ measurements aboard the CARIBIC passenger aircraft: instrument performance assessment [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2014, 7(3): 743-755.
- [7] Dong L, Li C, Yu Y, et al. Compact TDLAS based sensors using interband cascade lasers for CH₂O and CH₄ trace gas measurements [C]//Optics and Photonics for Energy and the Environment. USA: Optical Society of America, 2015.
- [8] Chen Jiajin, Zhao Weixiong, Gao Xiaoming, et al.

- Optical multipass cell based on two cylindrical mirrors for high sensitivity detection of methane [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(9):345-350.
- 陈家金, 赵卫雄, 高晓明, 等. 基于柱面镜光学多通池的 CH₄高灵敏度探测[J]. 光学学报, 2015, 35(9): 345-350.
- [9] Lang N, Macherius U, Wiese M, et al. Sensitive CH₄ detection applying quantum cascade laser based optical feedback cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. Optics Express, 2016, 24 (6): A536-A543.
- [10] Li Ning. Research on gas detection and 2D distribution reconstruction by tunable diode laser absorption spectroscopy technique [D]. Hangzhou: University of Zhejiang, 2008.
- 李宁. 基于可调谐激光吸收光谱技术的气体在线检测及二维分布重建研究[D]. 杭州: 浙江大学, 2008.
- [11] Doussin J F, Dominique R, Patrick C. Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry[J]. Applied Optics, 1999, 38(19): 4145-4150.