

文章编号: 1001-3806(2017)02-0284-05

基于近红外波段激光光谱吸收的丙烷探测研究

赖思良^{1,2}, 王辉¹, 龚萍^{1,2}, 高慧^{1,2}, 李召松^{1,2}, 谢亮^{1*}, 潘教青¹

(1. 中国科学院 半导体研究所 集成光电子学国家重点实验室, 北京 100083; 2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要: 为了对石油气挥发性有机化合物的主要成分进行实时监测, 实现石油化工行业的安全生产, 采用激光光谱分析技术, 利用宽谱光源分析了丙烷在 1686.00nm ~ 1687.00nm 波段的光谱吸收特征, 获得了吸收系数随波长变化的洛伦兹线型, 其半峰半宽为 0.21nm。选择中心波长为 1686.30nm 的分布反馈式半导体激光器作为光源, 在丙烷宽谱吸收峰范围内进行波长扫描, 得到了一次谐波信号和二次谐波信号随丙烷体积分数的变化规律, 并在丙烷的体积分数 0.0050 ~ 0.0300 范围内标定了二次谐波与一次谐波信号的比值与体积分数的线性关系。结果表明, 实验系统有很好的稳定性与重复性, 能够进行实时的丙烷在线检测。该研究为探测其它挥发性有机化合物气体提供了理论及实验参考。

关键词: 光谱学; 丙烷探测; 可调谐半导体激光; 近红外; 挥发性有机化合物

中图分类号: O433; TN247 **文献标志码:** A **doi:** 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2017.02.028

Research of propane detecting based on near-infrared laser spectral absorption

LAI Siliang^{1,2}, WANG Hui¹, GONG Ping^{1,2}, GAO Hui^{1,2}, LI Zhaosong^{1,2}, XIE Liang¹, PAN Jiaqing¹

(1. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, Institute of Semiconductors, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100083, China; 2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

Abstract: In order to real-time detect the main component of volatile organic compounds of oil gas and realize production safety in petrochemical industry, laser spectrum analysis technique was applied. Firstly, the broadband optical source was utilized to analyze the spectral absorption features of propane between 1686.00nm and 1687.00nm. The relationship between absorption coefficient and wavelength was fit into Lorentz lineshape, with half width at half max of 0.21nm. A distributed feedback laser with center wavelength of 1686.30nm was chosen as the single mode light source, and laser wavelength scan was made within wide absorption spectrum of propane. The changing regularity of the first and second harmonic signal with volume fraction of propane was acquired. The linear relationship between the ratio of the second harmonic signal to the first harmonic signal and propane volume fraction was calibrated with propane volume fraction from 0.0050 to 0.0300. The results show that, the system has good stability and repeatability, and can be used to do propane online detection. The study can provide the reference of theory and experiment for detecting other volatile organic compound gases.

Key words: spectroscopy; propane detection; tunable diode laser; near infrared; volatile organic compound

引言

在石油化工行业,石油的生产、运输、储存、消费等各个环节都会产生挥发性有机化合物(volatile organic compounds, VOC),石油气 VOC 不仅会对空气质量造成影响,且易燃易爆,存在着安全隐患,因此实时监测石油气 VOC 气体的含量,及时对突发状况做出正确决定,对保障生命财产安全具有重大意义。目前对于 VOC 的检测手段有很多^[1],其中可调谐半导体激光吸

收光谱(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)技术采用可调谐半导体激光器,在气体特征吸收波段处进行波长扫描,通过直接检测气体吸收前后的光强来求出气体体积分数的大小^[2-3]。对于吸收强度较弱的气体,气体吸收前后的光强变化不明显,直接检测信噪比低,则可采用波长调制和谐波检测技术,通过探测经气体吸收后产生的各次谐波信号和气体体积分数的关系进行计算,信噪比高,能满足弱吸收气体的高灵敏度探测要求,是目前应用较为广泛的气体检测技术之一^[4-5]。

一般而言,石油气挥发性气体成分复杂,其中丙烷等烷烃类有机化合物是主要成分^[6],目前基于激光光谱手段探测烷烃类气体主要应用于甲烷和乙烷^[7-9],对丙烷等其它烷烃类气体的探测研究则鲜有报道。甲烷和乙烷分子结构简单,在近红外波有明显的窄带吸收

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61377071; 61501422)

作者简介:赖思良(1990-),男,硕士研究生,现主要从事光电传感应用的研究。

* 通讯联系人。E-mail: xiel@semi.ac.cn

收稿日期:2016-03-22;收到修改稿日期:2016-05-17

峰,但丙烷及其它烷烃类气体的分子结构相对复杂,主要在中远红外波段有明显的宽谱吸收^[10],而基于中远红外的光电子技术没有近红外波段的成熟^[11-12],中远红外光源通常采用量子级联激光器,价格昂贵;中远红外探测器一般在低温下工作,探测的灵敏度相对较低;中远红外光只能通过空间光传输,光路设计会使得系统结构复杂、成本提高。因此,本文中针对丙烷这种特殊气体,研究它在近红外波段的吸收光谱^[13],提出了一种基于近红外激光光谱吸收的丙烷探测系统,并可通过光纤传输实现远程探测,也能够为探测其它分子结构复杂的 VOC 气体提供参考。

1 检测原理

根据比尔-朗伯 (Beer-Lambert) 定律,强度为 $I_0(\lambda)$, 波长为 λ 的激光经过长为 L 的光程后,在探测端得到的光强大小 $I_1(\lambda)$ 可表示为:

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\alpha(\lambda)CL] \quad (1)$$

式中, C 为目标气体所占总气体的体积分数; $\alpha(\lambda)$ 为气体的吸收系数,与激光的波长、被测气体的种类有关。对于低含量弱吸收,满足 $\alpha(\lambda)CL \ll 1$, 则(1)式可化简为:

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) [1 - \alpha(\lambda)CL] \quad (2)$$

根据谐波检测技术,通过对激光器注入电流进行小信号调制,激光器的输出波长和输出光强也受到调制,则经过气体吸收后的光强为:

$$I_1(\lambda) = I_0(\lambda) \overline{(1 + A \cos\theta) [1 - \alpha(\lambda_0 + \alpha \cos\theta)CL]} \quad (3)$$

式中, λ_0 为激光中心波长, $I_0(\lambda)$ 为激光中心波长处对应的输出光强, A 为光强调制深度, θ 为调制角度, a 为波长调制深度。对(3)式进行傅里叶级数展开,可得到各次谐波成分,其中各次谐波的信号幅度可表达为^[14]:

$$F_n(\lambda) = \frac{1}{n} \int_{-\pi}^{\pi} I_1(\lambda) \cos(n\theta) d\theta \quad (4)$$

式中, n 为大于或者等于 1 的正整数。

理论上,只要知道吸收系数的线型,通过(3)式、(4)式就能算出谐波分量与气体体积分数的关系。

2 丙烷吸收谱线测试及拟合

相比于甲烷等简单分子来说,丙烷的分子结构相对复杂,是典型的含有 CH 键的分子,分子吸收线之间的间隔非常窄,会相互交叉形成宽谱吸收^[15],其在近红外波段的吸收光谱来自 PNNL 数据库^[16],如图 1 所示。可见丙烷在 1686.00nm ~ 1687.00nm 约 1nm 宽的范围内有一个宽谱吸收峰,为了对比在这个范围内空

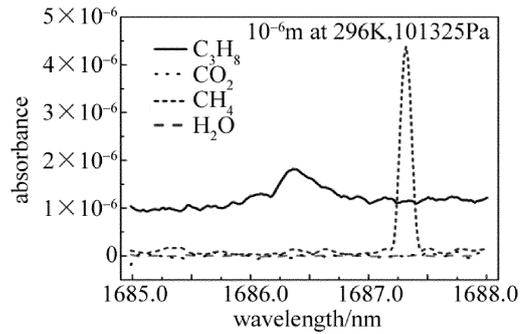


Fig. 1 Absorption spectrum of propane, carbon dioxide, methane and water near 1686nm^[16]

气中其它常见气体的吸收,图中还列出了 CO_2 , CH_4 , H_2O 这 3 种气体的吸收光谱,除了 CH_4 在 1687.30nm 附近有一个明显的窄带吸收尖峰外,其它范围内这 3 种气体吸收都很弱,因此,可利用丙烷在该范围内的宽谱吸收峰作为探测的依据。

为了分析丙烷在 1686.00nm ~ 1687.00nm 范围内的宽谱吸收线型,采用宽谱光源发出连续光,用光谱仪分别测量丙烷吸收前后的光强大小,根据(1)式算出吸收系数 $\alpha(\lambda)$,可拟合得到一个随波长变化的洛伦兹线型,如图 2 所示。

$$\alpha(\lambda) = \alpha_0 + \frac{k_0 \gamma_L / \pi}{(\lambda - \lambda_0)^2 + \gamma_L^2} \quad (5)$$

式中,拟合得到的 γ_L 为宽谱吸收峰的半峰半宽,大小为 0.21nm,中心波长 $\lambda_0 = 1686.42nm$,对应的吸收系数大小 $\alpha(\lambda_0) = 0.117cm^{-1}$,以及常数项 $\alpha_0 = 0.068cm^{-1}$, $k_0 = 0.032$ 。

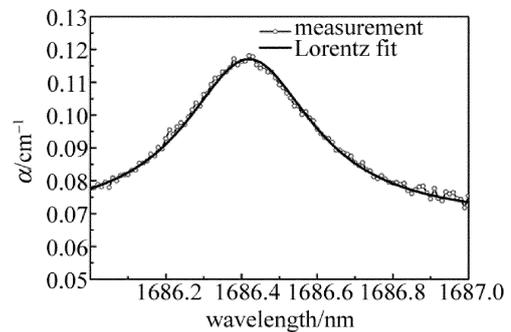


Fig. 2 Absorption coefficient of propane

当激光器的输出波长对应着宽谱吸收峰中心波长 λ_0 时,通过(5)式拟合得到的吸收系数线型,再代入到(3)式、(4)式中,可推导得到一次谐波信号幅度 F_1 及二次谐波信号幅度 F_2 与气体体积分数 C 的关系:

$$F_1 = I_0(\lambda) [\bar{Q} - \bar{P}C] \quad (6)$$

$$F_2 = I_0(\lambda) [\bar{W} - \bar{U}C] \quad (7)$$

F_1 和 F_2 与光功率 $I_0(\lambda)$ 大小有关,且都与丙烷气体体积分数 C 成线性关系,当系统的调制深度 A 和 a 一定时,对于丙烷在 1686nm 的中心波长处,有常数项 $\bar{Q} =$

$A, \bar{P} = \left(\alpha_0 - k \frac{2\sqrt{m^2 + 1} - 2}{m^2\sqrt{m^2 + 1}} \right) AL, \bar{U} = [2(2 + m^2) - 2 \times \sqrt{m^2 + 1}kL] / (m^2\sqrt{m^2 + 1}), \bar{W}$ 为与激光器非线性噪声底相关的常数, 其中 $k = k_0 / (\pi\gamma_L)$, 调制系数 $m = a/\gamma_L$ 。为消除光强 $I_0(\lambda)$ 随激光器本身的功率抖动或者气室灰尘等造成的不稳定因素, 把 F_2 与 F_1 作比, 可得到与光功率 $I_0(\lambda)$ 大小无关的式子:

$$\frac{F_2}{F_1} = \frac{\bar{W} + \bar{U}C}{\bar{Q} - \bar{P}C} = -\frac{\bar{U}}{\bar{P}} + \frac{\bar{T}}{\bar{Q} - \bar{P}C} \quad (8)$$

式中, 常数 $\bar{T} = \frac{\bar{U}\bar{Q} + \bar{P}\bar{W}}{\bar{P}}$, 由此可见 F_2/F_1 与体积分数 C 成反比关系。一般, 如果分母项的常数 \bar{P} 很小而分子项很大, 则当气体体积分数 C 很低且在一定范围内变化时, F_2/F_1 随体积分数 C 的曲率变化也很缓慢, 在一定范围内可看成是线性变化。下面将通过数学推导作进一步解释。

对(8)式在某体积分数 C_0 处进行泰勒级数展开:

$$\begin{aligned} \frac{F_2}{F_1} = & \left(-\frac{\bar{U}}{\bar{P}} + \frac{\bar{T}}{\bar{Q} - \bar{P}C_0} \right) + \frac{\bar{T}\bar{P}}{(\bar{Q} - \bar{P}C_0)^2}(C - C_0) + \\ & \frac{\bar{T}\bar{P}^2}{(\bar{Q} - \bar{P}C_0)^3}(C - C_0)^2 + \\ & \frac{\bar{T}\bar{P}^3}{(\bar{Q} - \bar{P}C_0)^4}(C - C_0)^3 + \dots \quad (9) \end{aligned}$$

从级数的 2 次幂开始, 每一项的系数都比前一项多一个乘数因子:

$$\begin{aligned} X = \frac{\bar{P}}{\bar{Q} - \bar{P}C_0} = \\ \left\{ \left[\left(\alpha_0 - k \frac{2\sqrt{m^2 + 1} - 2}{m^2\sqrt{m^2 + 1}} \right) L \right]^{-1} - C_0 \right\}^{-1} \quad (10) \end{aligned}$$

由于丙烷吸收很弱, α_0 和 k 都是小量, 调制系数 m 一般也很小。当丙烷在低体积分数情况下 ($C < 0.03$), 泰勒展开处的 C_0 也是一个小量, 因此可认为乘数因子 X 的分母项很大, 则 X 可认为是小量, 所以体积分数 C 在 C_0 附近一定范围内, $C - C_0$ 也是一个小量, 因此(9)式中 2 次幂以上都可作为小量而忽略不计, 则 F_2/F_1 与 C 在一定的体积分数范围内可看作是一种线性关系:

$$\frac{F_2}{F_1} = \left(-\frac{\bar{U}}{\bar{P}} + \frac{\bar{T}}{\bar{Q} - \bar{P}C_0} \right) + \frac{\bar{T}\bar{P}}{(\bar{Q} - \bar{P}C_0)^2}(C - C_0) \quad (11)$$

因此, 理论分析表明, 对于具有宽谱吸收峰的丙烷气体, 由于其拟合得到的洛伦兹线型和简单分子的相比多了常数项 α_0 和 k_0 , 其一次谐波和二次谐波信号大小都与丙烷气体体积分数有关。在实际系统探测中,

通过锁相放大或者窄带滤波技术, 获得经过气体吸收后的 F_2 和 F_1 信号, 在一定的体积分数范围内, 可通过两者间比值与体积分数的线性关系来进行计算。

3 丙烷探测系统

选择中心波长为 1686.30nm 的分布式反馈激光器 (distributed feedback laser, DFB), 激光器的驱动电流对输出波长的调谐系数为 0.01nm/mA, 因此通过改变激光器的驱动电流来扫描输出波长, 令波长的扫描范围在丙烷的宽谱吸收峰范围内, 探测丙烷气体的系统结构如图 3 所示。

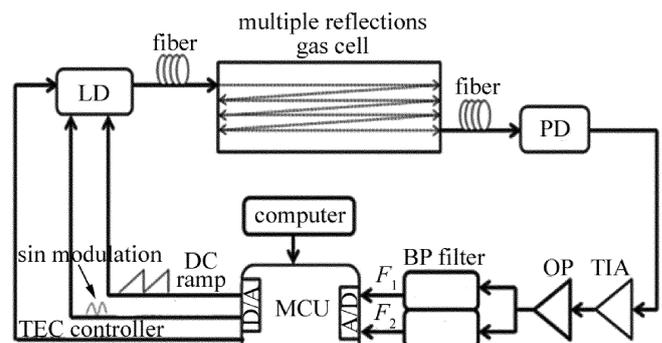


Fig. 3 Schematic of the system

微控制器 (microcontroller unit, MCU) 在输出锯齿电流驱动激光器 (laser diode, LD) 的同时, 还输出频率为 10kHz 的正弦信号进行调制, 被调制的激光光束通过光纤传输, 再经气室多次反射被丙烷吸收, 透射光被探测器 (photodetector, PD) 接收, 探测器探测到的光电流信号经跨阻放大 (transimpedance amplifier, TIA) 后再经二级运算放大器 (operational amplifier, OP) 调整到合适的电压范围。由于所需的有用信号是 10kHz 的一次谐波信号 F_1 和 20kHz 的二次谐波信号 F_2 , 在进入 A/D 前先通过带通滤波器 (band pass, BP) 滤除其它成分信号, 从而得到 F_1 和 F_2 。在计算丙烷体积分数时, 系统先找到 F_2 最大值对应的驱动电流, 在此驱动电流下对应的激光器输出波长即为丙烷宽谱吸收峰的中心波长 λ_0 , 再找到该驱动电流处对应的 F_1 大小, 然后计算 F_2/F_1 。为了降低电路系统噪声对信噪比的影响, MCU 采集到的探测信号经过 32 次的平均处理, 响应时间能达到 1s 左右, 最后通过电脑上位机来进行实时的控制及显示。

4 丙烷探测分析

为了对第 3 节中一次谐波信号和二次谐波信号与体积分数关系的理论有定性的认识, 进行如下测试。往气室通入一定体积分数的丙烷, 随后让丙烷自由散发到空气中, 丙烷体积分数逐渐降低, 记录 F_1 及 F_2 随

体积分数变化的趋势图,如图 4 所示。图中,随着箭头方向丙烷体积分数逐渐降低, F_2 的大小随丙烷体积分数降低而逐渐降低, F_1 的大小则随丙烷体积分数降低而反方向增加,与前面(6)式、(7)式的推导相符。

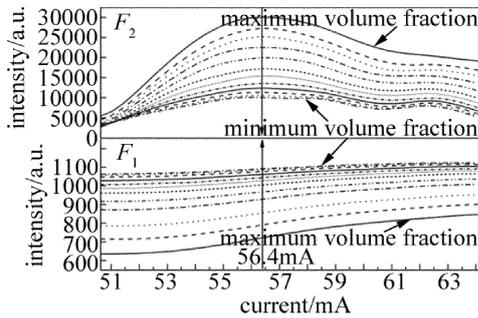


Fig. 4 The second harmonic signal F_2 and the first harmonic signal F_1 after absorption with different propane volume fraction

由于丙烷的爆炸下限为 0.0221,因此实验中选择在丙烷的体积分数为 0.0050 ~ 0.0300 范围内进行测试。往气室分别通入 0.0300, 0.0200, 0.0100, 0.0050 的丙烷标气,测试时保证在一个大气压,温度为 296K,让气体以 0.10L/min 的速度缓慢流经气室,每个点测量 1h 时间,可分别拟合得到 F_1 和 F_2 与 C 的线性关系(见图 5),其中线性拟合系数 R^2 分别为 0.998 和 0.994,说明了实验系统的测试结果和理论推导一致。

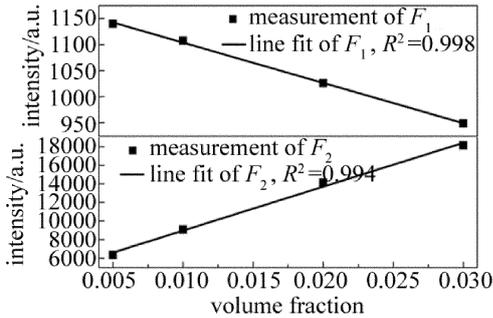


Fig. 5 Relationship between the first & second harmonic signal after fitting and propane volume fraction

再将拟合得到的 F_2 和 F_1 作比,则可以得到 F_2/F_1 与 C 的关系曲线图,如图 6 所示。在 0.00 ~ 0.10 的体积分数范围内,曲线的斜率缓慢变化,根据(11)式的推导,在 0.0050 ~ 0.0300 范围内进行线性拟合,线性

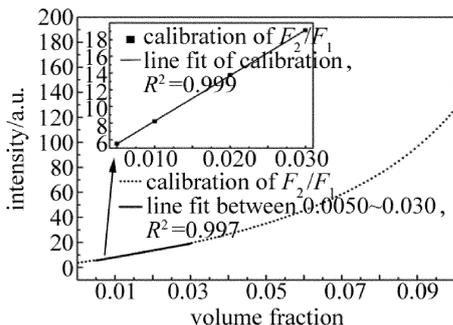


Fig. 6 Relationship between F_2/F_1 and propane volume fraction

拟合系数 R^2 达到了 0.997,说明在该范围内 F_2/F_1 与 C 是线性关系,证明前面理论的推导是正确的。实际探测中通过在 0.0050 ~ 0.0300 的丙烷体积分数范围内预先标定的 F_2/F_1 值与标准体积分数 C 的线性关系,则每次测量得到 F_2/F_1 就可以反演出实际体积分数大小。图 6 内插图所示则为实际标定的 F_2/F_1 与 C 的线性关系图,其线性拟合系数 R^2 达到 0.999 以上。

在实际测试中,只要系统返回 F_2/F_1 的值,就可以通过上述标定的线性关系求得丙烷的体积分数。为了研究系统的探测性能,往气室通入体积分数为 0.0150 的丙烷标气,每隔 3min 取一个测量点,可得到如图 7 所示的测试图。测试表明,系统实际测量返回的体积分数值在 0.0150 处上下波动约 0.0004,与真实值基本一致,证明了本系统具有良好的稳定性和重复性,可以用来探测丙烷气体。

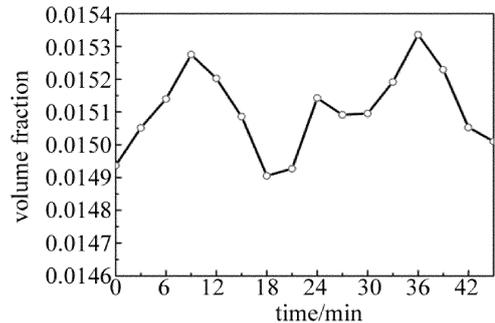


Fig. 7 System performance with propane volume fraction of 0.0150

5 结 论

通过研究丙烷吸收谱线的洛伦兹线型,获得了丙烷在 1686.00nm ~ 1687.00nm 范围内的宽谱吸收峰特征,并通过采用 1686.30nm 的 DFB 半导体激光器作为光源,在基于近红外激光吸收光谱分析的基础上,从理论和实验两方面说明了一次谐波和二次谐波信号与丙烷体积分数的线性关系。同时建立了一套基于谐波检测的丙烷探测系统,当丙烷体积分数在 0.0050 ~ 0.0300 范围内时,二次谐波与一次谐波信号的比值和体积分数有很好的线性关系,通过该线性关系来计算体积分数,能消除光源的不稳定因素,提高系统信噪比。实际测试结果表明,该系统响应速度快、重复性和稳定性好,具有较高的灵敏度。同时,通过选择合适的激光器,该系统也可以对其它分子结构复杂的 VOC 气体进行探测,具有很好的扩展前景。

参 考 文 献

[1] DU Z H, ZHAI Y Q, LI J Y, *et al.* Techniques of on-line monitoring volatile organic compounds in ambient air with optical spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29 (12): 3219-3203 (in Chinese).

- [2] LIN W H, GAO Z H, YANG Y, *et al.* NO₂ detection based on laser spectrum differential method[J]. *Laser Technology*, 2014, 38(6): 835-838(in Chinese).
- [3] HE Y, ZHANG Y J, KAN R F, *et al.* Open-path online monitoring of ambient atmospheric CO₂ based on laser absorption spectrum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, 29(1): 10-13(in Chinese).
- [4] SUN K, XIE L, JU Y, *et al.* Compact fiber-optic diode-laser sensor system for wide-dynamic-range relative humidity measurement[J]. *Chinese Science Bulletin*, 2011, 56(32): 3486-3492.
- [5] YANG B, HE G Q, LIU P J, *et al.* Research progress of tunable diode laser absorption spectroscopy for combustion diagnostics[J]. *Laser Technology*, 2011, 35(4): 503-510(in Chinese).
- [6] QU J M, FENG X Q, LIU Y C, *et al.* Source characteristics of VOCs emissions from vehicular exhaust in the pearl river delta region[J]. *Acta Scientiae Circumstantiae*, 2014, 34(4): 826-834(in Chinese).
- [7] WANG Y T, LIU J, ZHANG J C, *et al.* A methane gas sensor with optic fiber based on frequency harmonic detection technique[J]. *Measurement and Control Technology*, 2003, 22(11): 19-21(in Chinese).
- [8] SKELDONA K D, McMILLAN L C, WYSE C A, *et al.* Application of laser spectroscopy for measurement of exhaled ethane in patients with lung cancer[J]. *Respiratory Medicine*, 2006, 100(2): 300-306.
- [9] LI M X, LIU J G, KAN R F, *et al.* Design of real-time measurement of atmospheric CO and CH₄ based on tunable diode laser spectroscopy system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2015, 35(4): 0430001(in Chinese).
- [10] HARRISON J J, BERNATH P F. Infrared absorption cross sections for propane(C₃H₈) in the 3 μm region[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2010, 111(9): 1282-1288.
- [11] SONG S F, XING W R, LIU M. Theory and research advancement of quantum cascade lasers[J]. *Laser & Infrared*, 2013, 43(9): 972-976(in Chinese).
- [12] LIU J Q, ZHAI S Q, KONG N, *et al.* Quantum cascade infrared photodetectors[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2011, 40(8): 1397-1402(in Chinese).
- [13] CHAN K, ITO H, INABA H. All-optical remote monitoring of propane gas using a 5-km-long, low-loss optical fiber link and an InGaP light-emitting diode in the 1.68 μm region[J]. *Applied Physics Letters*, 1984, 45(3): 220-222.
- [14] XIN Z. Diode-laser absorption sensors for combustion control[D]. Stanford, USA: Stanford University, 2005: 5-22.
- [15] GENG H, ZHANG Y J, LIU W Q, *et al.* Acquisition method of high resolution spectra of ethanol vapor in near-IR range[J]. *Journal of Atmospheric and Environment Optics*, 2012, 7(1): 57-62(in Chinese).
- [16] SHARPE S W, JOHNSON T J, SAMS R L, *et al.* Gas-phase databases for quantitative infrared spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(12): 1452-1461.