

基于 1665 nm 激光器测量甲烷气体浓度的研究

安宇鹏, 宋振宇, 王一丁

(吉林大学电子科学与工程学院集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林 长春 130012)

摘要:介绍了一种以 1665 nm 分布反馈(DFB)激光器为光源,使用双光路差分吸收光谱技术(DAS)测量甲烷浓度的检测系统。双光路差分吸收光谱技术能有效抑制由于光源光强变化、探测器零点漂移等因素所引起的测量的不准确。文中对这种检测方法进行了理论和实验分析,系统的最小探测浓度为 100×10^{-6} ,响应时间约为 14 s。

关键词:分布反馈激光器;甲烷;差分吸收光谱技术;传感器

中图分类号:0657.33 **文献标识码:**A

Sensitive methane detection based on 1665 nm DFB laser

AN Yu-peng, SONG Zhen-yu, WANG Yi-ding

(State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China)

Abstract: There has been considerable interest in methane sensors based on infrared absorption spectroscopy recently for industrial detection and environment monitoring. A DFB LD in the 1665nm region has been utilized as a light source for differential absorption measurement in the sensing of methane. The light output from the DFB LD is split into two beams by a half mirror. One of the beams is used for sensing methane (sensing light beam) while the other is used for wavelength calibration (reference beam). The sensing light beam has been adjusted to coincide with one of the methane $2\nu_3$ absorption lines, and it has been monitored by PbSe PD1 (photo diode) after being passed through the testing cell. The reference beam which is free from absorption has been monitored by PD2. Dividing the sensing signal by the reference is also investigated to increase the sensitivity. The system can detect methane down to 100×10^{-6} , and the response time is about 14 s.

Key words: distributed feed back laser; methane; differential absorption spectrum; sensor

1 引言

在日益发展的现代社会里,家庭液化石油气、煤气、天然气的使用,不仅严重污染大气,破坏生态环境,而且有产生爆炸、火灾、使人中毒的危险,因此对各种有毒有害易燃易爆气体的预报、检测、报警受到广泛重视。在各种需要被监测的气体中,甲烷由于其易爆性而备受关注。甲烷是最简单的有机化合物,它无色无味,比空气轻,且极难溶于水。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^[1]。甲烷也被认为是导致温室

效应最主要的气体之一,甲烷吸收红外线能力是二氧化碳的 15 ~ 30 倍,占据整个温室贡献量的 26%^[2-3]。近年来随着我国工业发展,对甲烷的监测提出的要求也越来越高,因此对于甲烷气体传感器的研究也成为近年来的热点之一。

气体传感器是一种将气体的成分、浓度等信息

作者简介:安宇鹏(1979-),男,博士,主要从事中红外气体的检测,检测系统中电路和光路的设计以及信号的处理等工作。
E-mail: ananyrx@163.com

收稿日期:2009-08-04;修订日期:2009-09-04

转换成可以被人员、仪器仪表、计算机等利用的信息的装置。气体传感器可以分为:半导体气体传感器、电化学气体传感器、催化燃烧式气体传感器、热导式气体传感器、红外线气体传感器等^[4]。其中利用光谱吸收原理的红外线气体传感器由于具有选择性好、抗干扰性强、本质安全等特点而广泛地应用于煤矿、石油化工等行业,并且已成为许多恶劣环境下气体检测的首选方案。

以分布反馈量子阱激光器(distributed feedback-quantum well laser diode,DFB-QWLD)为光源的红外气体传感器,由于其光源具有大的功率和窄的谱线宽度,因此在灵敏度、选择性、分辨率和响应时间上具有一定优势^[5]。在已报道的二极管激光器光谱吸收法(diode laser absorption spectrum,DLAS)气体检测系统中,直接吸收检测系统结构简单,但易受光强变化和探测器零点漂移等因素的影响,并且探测灵敏度低。近年来基于谐波检测法的检测系统利用锁相放大器分析二次谐波信号获得了较高的探测灵敏度^[6-8]。但是这类系统结构复杂造价昂贵,不利于仪器的小型化和推广应用。差分吸收测量技术能够有效消除光源和探测器以及各种外部因素带来的干扰,被证实为一种有效可行的高灵敏的气体分析技术^[9-10]。

本文介绍了基于波长为 1665 nm DFB-QWLD 激光器的差分气体检测系统。通过调谐激光器的注入电流,使发射波长扫描过甲烷分子在 $2\nu_3$ 谱带的 Q 支中位于 6004.293 cm^{-1} 的吸收谱线,通过比较分析探测器 PD1 和 PD2 的输出信号,计算得到气体浓度。该系统结构简单,灵敏度较高且稳定性好,有望被制作成为实用化的激光甲烷探测系统。同时,1665 nm 波长的光能够以低损耗在普通石英光纤中传输,适于形成分布式、长距离传感系统,易于满足煤矿等企业的需要。

2 实验理论

2.1 甲烷分子吸收线型描述

常温常压条件下,气体分子的吸收谱线以碰撞展宽为主,此时的线型函数由 Lorentz 函数给出:

$$\alpha(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\alpha_L}{(\nu - \nu_0)^2 + \alpha_L^2} \quad (1)$$

式中, ν_0 为谱线中心频率; α_L 为谱线的半宽度; S 为谱线的总强度, S 与温度有以下关系:

$$S = S_0 \left[\frac{T_0}{T(x)} \right]^n \exp \left[-\frac{E_2}{k} \times \frac{T_0 - T(x)}{T_0 T(x)} \right] \quad (2)$$

式中, E_2 为分子振动-转动基态能量; S_0 为参考标准温度时的平均线强度; 谱线的半宽度 α_L 与温度及压强的关系为:

$$\alpha_L = \alpha_{L0} \left[\frac{P_e(x)}{P_0} \right] \left[\frac{T_0}{T(x)} \right]^2 \quad (3)$$

式中, $P_e(x)$ 为有效压强。

2.2 差分吸收光谱技术(DAS)

假定激光器的光强分布为 $I_0(\nu)$, 其中 ν 为波数, $I_t(\nu)$ 为激光透过吸收介质后的出射光强。根据 Beer-Lambert 定律,可以得到透射光 $I_t(\nu)$ 和入射光 $I_0(\nu)$ 之间的关系:

$$t = \frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp[-\alpha(\nu)CL] \quad (4)$$

式中, L 为光经过待测气体的长度; C 为待测气体的浓度; $\alpha(\nu)$ 为待测气体分子的吸收线型; t 为透过率。

差分吸收技术是将光源发出的光束分成两路,一路经过被测气体为信号光,另一路未经被测气体为参考光。通过比较信号光与参考光可获得气体浓度,并且能够有效消除光源的不稳定及光电器件零漂等不良因素,得到较准确的被测气体信息。

差分方法的输出信号,可以归结为:

$$C = \frac{\beta_0}{L} \ln \frac{1}{t} \quad (5)$$

式中, β_0 是与系统结构有关的参数,即信号光与参考光的强度比值。当气体分子的吸收较弱时,式(4)可近似为:

$$t = 1 - \alpha(\nu)CL \quad (6)$$

将式(6)代入式(5)有:

$$C = \frac{1-t}{\alpha(\nu)L} \quad (7)$$

3 实验装置

图 1 是利用差分吸收光谱技术(DAS)检测甲烷气体的实验装置示意图。系统主要包括 DFB-QWLD 激光器、激光器的控制电路、光学系统、探测器、数据采集系统和数据处理单元。

在测试系统中,采用的激光器的阈值电流为 35 mA,注入电流 40 mA 时的输出光功率为 20 mW。利用 LPC2136 芯片为基础的驱动电路为激光器提供 740 Hz,1.0 V 的方波信号。激光发射光谱正好能对应甲烷 $2\nu_3$ 谱带 Q 支带位于 6004.293 cm^{-1} 的吸收谱线,根据该谱线光强的吸收检测甲烷气体浓度。THERMO4700 型 FTIR 测得的激光发射光谱和

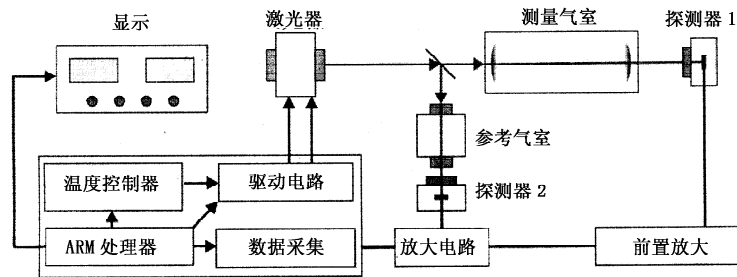


图1 DFB激光器气体检测系统实验装置示意图

Fig.1 experimental schematic of DFB laser sensor system

HITRAN2004 数据库中对应的吸收谱线的位置和强度分别如图2和图3所示。

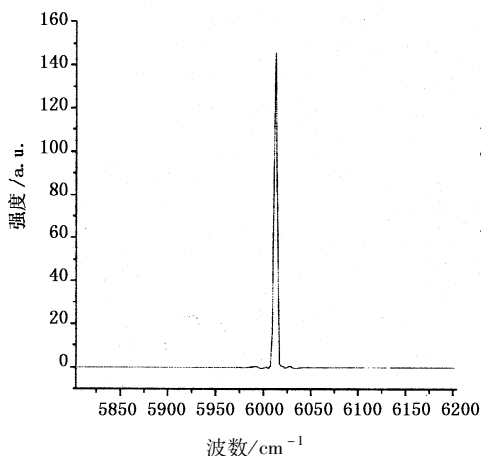
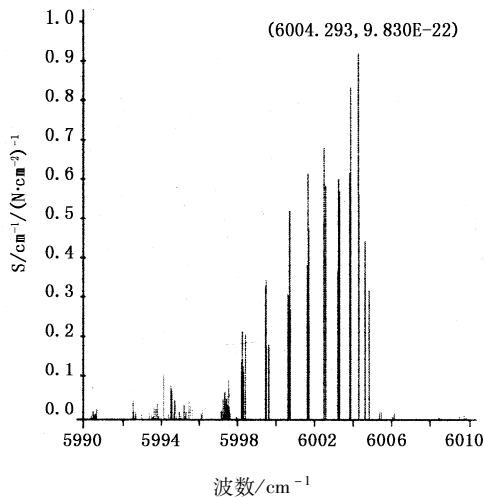


图2 激光器在注入电流为45 mA时的发射光谱

Fig.2 laser spectrum for 45 mA current injection

图3 甲烷在 $2\nu_3$ 谱带的Q支带的吸收谱线的位置和强度Fig.3 line positions and strengths of Q manifold of the $2\nu_3$ band for methane

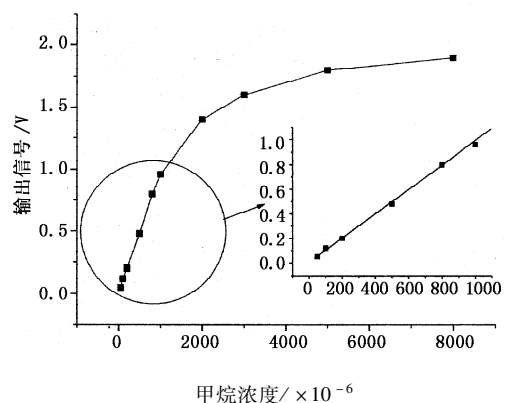
激光器的工作温度稳定为 $20\text{ }^\circ\text{C}$ ，由TES1-0701J热电制冷器所控制。激光光束经分光镜分成两束能量相同的光，分别进入测量气室和参考气室。参考气室中充入对所选波长的激光没有吸收，纯度

为99.999%的氮气。测量气室和参考气室的长度为4.6 cm，内径为2.6 cm，气室的前后两端为蓝宝石透镜。当样品气室没有待测气体时，探测器PD1和PD2信号保持相同。

利用室温工作的PbSe光电导型探测器(1500526, Judson)接收参考信号和测量信号，该探测器探测灵敏度 D^* 为 $0.875 \times 10^{10} \text{ cm} \cdot \text{Hz}^{1/2}/\text{W}$ ，响应时间小于 $10 \mu\text{s}$ 。探测器的输出信号经放大、滤波和A/D转换后，通过LPC2136芯片分析、运算，最后由LCD显示输出。

4 实验及其结果

在一个标准大气压、室温条件下对不同浓度的甲烷气体进行测量，输出信号与甲烷气体浓度之间的关系如图4所示。输出信号随着甲烷浓度的增加而变大，近似呈 e 指数关系，与式(4)一致。检测系统对于 100×10^{-6} 、 200×10^{-6} 、 500×10^{-6} 、 800×10^{-6} 、 1000×10^{-6} 、 2000×10^{-6} 、 3000×10^{-6} 、 5000×10^{-6} 和 8000×10^{-6} 的甲烷气体输出电压分别为0.12 V、0.2 V、0.48 V、0.8 V、0.96 V、1.4 V、1.6 V、1.8 V和1.9 V。图4中右下方的插入图表

图4 输出信号与甲烷浓度的关系曲线，插图为浓度为 $50 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 之间的输出信号与甲烷浓度的关系曲线Fig.4 the signal output vs. methane concentration, the insert is the calibration curve in the range of $50 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$

明检测系统对于甲烷气体在 $100 \times 10^{-6} \sim 1000 \times 10^{-6}$ 范围内的输出信号和甲烷浓度具有线性关系,这是因为气体浓度较小时,气体分子对于光的吸收较弱,式(4)可近似为式(7)的线性关系。检测系统的噪声信号约为 45×10^{-6} 甲烷浓度信号大小,因此,系统的最小探测灵敏度可以达到 100×10^{-6} 。探测系统测量了 100×10^{-6} , 500×10^{-6} , 1000×10^{-6} 和 8000×10^{-6} 甲烷气体时的响应时间,系统对于甲烷气体的响应时间约为 14 s。

5 总 结

文中介绍了以 1665 nm DFB-QWLD 激光器为光源的甲烷气体浓度差分检测系统。该系统通过调制激光器的注入电流使激光器发射波长扫描 $2\nu_3$ 谱带 Q 支带位于 6004.293 cm^{-1} 的吸收谱线,利用双光路的光学系统得到实时变化的透射光强和原始光强,根据 Beer-Lambert 定律反演得出甲烷气体浓度。系统具有以下两个特点:

(1) 系统的探测限 (100×10^{-6}) 和响应时间 (14 s) 能够满足工业生产中对于甲烷气体的检测要求。

(2) 以 1665 nm DFB-QWLD 为例的近红外激光器及相应探测器较为成熟,价格上相对有优势,有利于制作低成本、小型化的检测仪器。

参考文献:

[1] Lawrence Nathan S. Analytical detection methodologies for methane and related hydrocarbons [J]. *Talanta*, 2006,

69(2):385-392.

- [2] Amato P D, Mazzinghi P, Castagnoli F. Methane analyzer based on TDL's for measurements in the lower stratosphere; design and laboratory tests [J]. *Appl. Phys. B*, 2002, 75:195-202.
- [3] Frish B M, Wainner T R, Evans S J, et al. Standoff sensing of natural gas leaks; evolution of the remote methane leak detector (RMLD) [C]. *Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS)*, 2005:1941-1943.
- [4] 刘中奇,王汝琳. 基于红外吸收原理的气体检测[J]. *煤炭科学技术*, 2005, (1):65-68.
- [5] Uehara K, Tat H. remote detection of methane with a 1.66 μm diode laser[J]. *Appl. Opt.*, 1992, (31):809-814.
- [6] 汪世美,刘文清,刘建国,等. 基于可调谐二极管激光吸收光谱遥测 CH_4 浓度[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(2):221-224.
- [7] 阚瑞峰,刘文清,张玉钧. 可调谐二极管激光吸收光谱法监测大气痕量气体中的浓度标定方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006, 26(3):392-395.
- [8] Jin W. Performance analysis of a time-division-multiplexed fiber-optic gas-sensor array by wavelength modulation of a distributed-feedback laser[J]. *Applied Optics*, 1999, 38(29):5290-5297.
- [9] Silveira J P, Grasdepot F. CH_4 optical sensor using a 1.31 μm DSB laser diode [J]. *Sens. Actuators B*, 1995, 24:603-606.
- [10] Shimose Y, Okamoto T, Maruyama A, et al. remote sensing of methane gas by differential absorption measurement using a wavelength tunable DFB LD [C]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 1991, 3(1):86-87.