文章编号:1001-5078(2015)08-0948-04　　·光电技术与系统·

内调制激光差分 NO_2 检测

李金艳,高致慧,林伟豪,杨　勇,贺　威,李　辉
(深圳大学电子科学与技术学院,广东 深圳 518060)

摘　要:为了实时检测空气中 NO_2 的浓度,采用差分检测与内调制技术相结合的方法设计了一套激光 NO_2 检测系统。该系统采用波长为 450 nm 的蓝光激光器作为光源,这是根据 NO_2 吸收峰特点选取的。采用光源内调制技术,通过 TTL 调制驱动电流实现对输出光强及其频率的调制。在常温常压下,对 NO_2 浓度进行了测量,并用最小二乘法对实验数据进行了处理。结果表明,实验系统的最低浓度检测极限是 6 ppm,拟合系数 R^2 为 0.9996。

关键词:吸收光谱法;差分检测技术;内调制;NO_2;最小二乘法
中图分类号:O433.4　　**文献标识码:**A　　**DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2015.08.016

Detection of nitrogen dioxide based on laser internal modulation and differential detection

LI Jin-yan, GAO Zhi-hui, LIN Wei-hao, YANG Yong, HE Wei, LI Hui
(Optics and Optoelectronic Technology Laboratory, Shenzhen University, Shenzhen 518060, China)

Abstract: A nitrogen dioxide (NO_2) detecting system based on laser internal modulation and differential detection was designed in order to real-time monitor NO_2 concentration in the air. According to the characteristics of NO_2 absorption peak, the blue laser operating at 450nm was selected as the light source. The internal modulation technology was used, and the output light intensity and frequency were controlled through modulating the drive current by TTL (Transistor-Transistor Logic). The NO_2 concentration was measured at room temperature and atmospheric pressure, and experimental data were processed with the least square method. The results show that the detection limit of the system is 6ppm and a fitting coefficient is 0.9996.

Key words: absorption spectrum; differential detection; internal modulation; nitrogen dioxide; least squares

1　引　言

近年来,随着社会经济持续增长和现代化工业的不断发展,氮氧化物(NO_x)的排放量迅速增加,使得我国的大气污染问题越来越严重。大气中 NO_x 的主要成分是 NO 和 NO_2,NO 在空气中会逐渐氧化成比其毒性强四倍的 NO_2。NO_2 是一种棕红色有刺激性臭味的气体,主要来源于车辆废气、火力发电站和其他工业燃料的燃烧及硝酸、氮肥、炸药的工业生产过程。NO_2 是形成光化学烟雾和酸雨的主要来源,对人体健康危害很大,因此迫切需要研究一种能够实时监测 NO_2 浓度的方法。目前,NO_2 气体检测法主要包括传统分析法和光谱检测法。传统的分析方法包括化学分析法、气相色谱法等[1-5],一般采用人工取样的方式,抽取某一时点的样品气体在实验室进行分析。传统分析方法响应速度慢、效率低,难以实时地反应现场气体浓度信息。光谱分析法可以在线检测 NO_2 气体浓度,具有灵敏度高、选择性强、响应速度快等优点,可以对气体进行大范围现场实时

基金项目:深圳市知识创新计划项目(No. JCYJ20130329142116637)资助。
作者简介:李金艳(1987 -),女,硕士,主要从事光电检测技术研究。E-mail:15323410916@163.com
收稿日期:2014-11-26;**修订日期:**2014-12-23

监测。本文采用差分探测技术与激光内调制技术相结合的方法,差分吸收法可以通过单波长法和双波长法来实现,本系统是通过单波长双光路法来实现的。

2　基本原理

2.1　朗伯－比尔定律[6]

吸收光谱法就是利用气体分子对光选择性吸收的特性来测量待测气体的种类和浓度。气体分子通常处于基态,当受到光照射时,从基态跃迁到激发态产生气体的吸收光谱。不同气体对不同波长辐射的吸收程度不同,每种气体都有各自对应的气体吸收波长[7]。图 1 为 HITRAN 数据库提供的 NO_2 气体在紫外和可见光区域的吸收光谱图。从图中可以看出,NO_2 在 350 ~450 nm 波长区间的吸收峰最高。

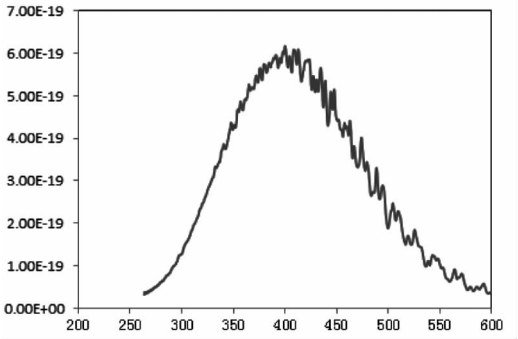

图 1　NO_2 吸收光谱图(波段选 200 ~700 nm,可见光)

由于分子结构的不同,分子对不同波长的光谱吸收存在差异。气体对光能量的吸收与吸收辐射物质的浓度和吸收层的厚度成正比,满足朗伯－比尔定律。

即:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp[-k(\lambda)CL] \tag{1}$$

式中,$I(\lambda)$ 为出射光强度;$I_0(\lambda)$ 为入射光强度;$k(\lambda)$ 为频率 λ 处的气体吸收系数;C 为气体体积分数;L 为光程长度。于是,气体浓度可表示为:

$$C = \frac{1}{k(\lambda)L}\ln\frac{I_0(\lambda)}{I(\lambda)} \tag{2}$$

对于确定的系统,$k(\lambda)$ 和 L 都是定值,只需要知道 $I_0(\lambda)$ 和 $I(\lambda)$ 的比值,即可求出气体体积分数 C[8-9]。

2.2　单波长双光路差分吸收法

单波长双光路法的原理图如图 2 所示。系统光源一般使用窄带光源,光源发出的光束经过半透半反镜后分成两束,一束经过待测气室后进入光电探测器 1,得到电流 I_1;另一束直接进入光电探测器 2,得到电流 I_2。当测量气室中没有待测气体时,两个探测器的输出相等,而存在待测气体时,通过比较两者的光强差,得出气体的浓度信息。

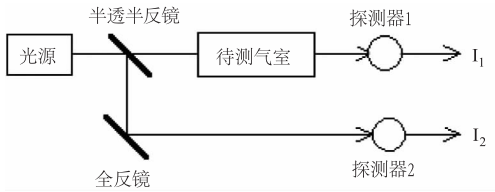

图 2　单波长双光路差分法

由 I_1 和 I_2 可以得到两个关系式:

$$\begin{aligned} I_1 &= I_0\alpha_1\eta_1 D_1\exp[-k(\lambda)CL] \\ I_2 &= I_0\alpha_2\eta_2 D_2 \end{aligned} \tag{3}$$

其中,$k(\lambda)$ 为气体吸收系数;L 为确定的光程长度;α_1 和 α_2 为分光镜对光的分光系数;η_1 和 η_2 为两光路的非气体吸收衰减系数;D_1 和 D_2 为两探测器转换系数。这些都是与系统有关的系数,是确定的值。

令:

$$\alpha = \frac{\alpha_1\eta_1 D_1}{\alpha_2\eta_2 D_2}$$

可以得到:

$$C = \frac{1}{-k(\lambda)L}\ln\alpha\frac{I_1}{I_2} \tag{4}$$

差分检测技术中,两路的光源是由同一光源分光得到,差分检测技术可以消除光路的干扰,同时还可以消除光源不稳定性的影响。

2.3　相关检测原理[10]

用相关函数的性质可以把隐藏在噪声中的周期信号提取出来,这种提取方法称为相关检测。相关检测技术具有良好的提取有效信号和抑制噪声的性能,经常被用于微弱信号的检测。

互相关检测原理如图 3 所示,输入信号 $X(t)$ 包括待测信号 $S(t)$ 和噪声 $n(t)$,参考信号 $Y(t)$ 经过移相后,与输入信号在乘法器中进行运算,所得值经过低通滤波后输出,计算如下:

$$\begin{aligned} R_{XY}(\tau) &= \frac{1}{T}\int_0^T X(t)Y(t-\tau)dt \\ &= \frac{1}{T}\left[\int_0^T S(t)Y(t-\tau)dt + \int_0^T n(t)Y(t-\tau)dt\right] \\ &= R_{SY}(\tau) + R_{nY}(\tau) \end{aligned} \tag{5}$$

因为 $Y(t)$ 与 $S(t)$ 相关,而与 $n(t)$ 非相关,则经过低通滤波后结果变为:

$$R_{XY}(\tau) = R_{SY}(\tau) \tag{6}$$

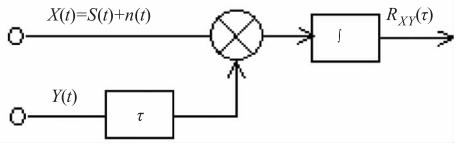

图 3 互相关原理

由于气体浓度比较小,对光的吸收并不十分明显,使得吸收信号比较弱,同时又伴随着很多噪声,直接用光电二极管检测很难达到很高的精度。而相关检测技术利用互相关原理,通过有用信号与时间的相关性和噪声与时间的非相关性,把噪声滤除,提取出所需有用信号,提高了测量的精度。

3 实验方案

实验系统如图 4 所示,主要包括:光源、分光镜、探测器、气室、锁相放大器和计算机。其基本工作原理是:光源发出的光经调制后输出,输出的光经过分束器后被分成两束,一束通过充有 NO_2 的气室为待测光路,另一束直接通过空气为参考光路。通过两束光路后的信号即为待测信号和参考信号,分别被探测器 1 和 2 接收。探测器将接收到的光信号转换成电信号,经过 A/D 转换,差分放大后,由锁相放大器进行相关检测处理。然后,将相关检测处理后的数据导入计算机,通过最小二乘法线性拟合,可反演得出气体浓度信息[11]。

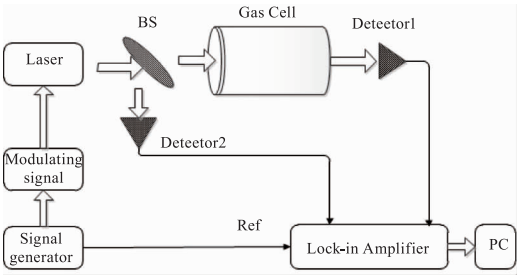

图 4 实验系统原理图

这里所采用的光源是波长为 450 nm 的蓝光激光器,在该波长条件下,NO_2 的吸收峰比较高。探测器 1 和探测器 2 选用的是 OSI Optoelectronics 的 PIN-13DSB 光电二极管,其光谱响应范围为 300 ~ 1100 nm,响应时间 57 ns,可满足实验要求。光源调制采用的是光强内调制技术,调制信号由信号发生器产生,可以实现不同频率、不同波形的调制输出。相比于斩波器等器件的物理调制[12],内调制将使调制光更稳定,误差更小,可实现的调制范围也更广。实验是在常温常压下进行的,这里经过不同光源调制的对比,发现调制光源频率为 1000 Hz,强度为 2 mW 时,数据相对其他条件下更稳定,测量精度与误差也更好,因此选择该调制光来进行实验。

4 结果与分析

根据图 4 所示的实验系统,依次通入不同浓度的 NO_2 到气体吸收池,选用的配比气体分别是浓度为 2000 ppm 的 NO_2 和纯的 N_2,通过流量控制配比不同比例的 NO_2 和 N_2 来获得不同浓度的 NO_2。两路信号经过锁相放大器的相关处理后,会得到一系列的相关输出读数。为了实验结果的准确性,进行了大量的重复测量,选取出比较好的数据进行线性拟合。

由于所选取的浓度都小于 2000 ppm,这里的 $k(\lambda)CL$ 远小于 1,所以前面原理中的公式(1)可写为:

$$I(\lambda) = I_O(\lambda)[1 - k(\lambda)CL] \tag{7}$$

$$I_O(\lambda) - I(\lambda) = I_O(\lambda)k(\lambda)CL \tag{8}$$

在常温常压下,$k(\lambda)$ 是一个常数,由于所选取的 $I_0(\lambda)$ 与 L 不变,所以浓度 C 与锁相放大器输出读数 $R = I_0(\lambda) - I(\lambda)$ 将成正比例关系,这是数据分析的基础,拟合曲线如图 5 所示。由图 5 的可知,拟合系数 R^2 为 0.9996,拟合性较好,可以充分说明本实验数据的可靠性和精确性。

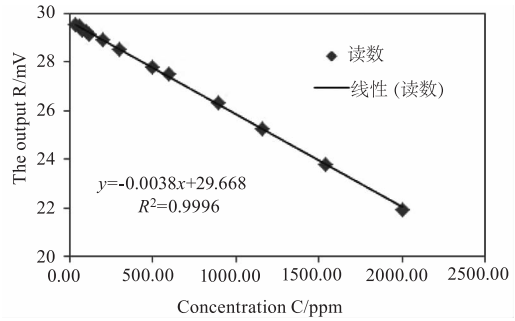

图 5 NO_2 浓度与相关输出的关系拟合曲线

表 1 为图 5 中的数据所对应的浓度、示值误差和均方根噪声。我们常用示值误差来评价系统的可靠性,表 1 显示的示值误差均小于 2%,表明了该实验系统具有一定的可靠性。此外,对系统进行重复的实验,均方根噪声也可以看作是评价系统性能的另一个指标。表 1 中,13 组均方根噪声的平均浓度为 6.1 ppm,由此可以得出,该检测系统的最低检测浓度为 6 ppm。在同一条件下进行了多次测量,实验结果表明该系统具有很好的稳定性。

表 1 图 5 对应的浓度、示值误差和均方根噪声

NO_2 浓度/ppm	实测浓度/ppm	示值误差/%	均方根/ppm
2000.00	2018.31	0.92	5.09
1540.00	1540.29	0.01	3.65
1160.00	1156.25	0.19	6.51
900.00	877.954	1.1	7.97
600.00	572.996	1.35	6.93
500.00	491.56	0.42	9.25
300.00	302.546	0.13	7.88
200.00	205.948	0.29	7.01
120.00	135.623	0.78	6.43
100.00	105.297	0.26	5.39
80.00	90.7881	0.54	4.39
60.00	60.7237	0.03	3.88
40.00	41.3778	0.06	4.69

5 结 论

本文提出了用差分检测技术和内调制技术相结合的方法来检测 NO_2 浓度，相比于传统采用斩波器等机械式外调制方法，测量结果更加精确，系统也更加稳定可靠。差分检测技术常用于微弱信号的检测，光强内调制技术可以实现输出光强的强度、频率与波形的可调，保证了实验条件的可控性。通过重复实验得到了最稳定系统下的工作频率与强度，在该调制光下，对不同浓度的 NO_2 进行了反复测量，最终得到的示值误差小于 2%，线性拟合的相关系数为 0.9996，均方根噪声为 6.1 ppm，进一步验证了实验系统的可靠性。

参考文献：

[1] CAI Xiaoshu, LI Shurong, et al. Study on measuring concentration of NO_2 with DOAS method[J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2003, 24(2): 351 – 353. (in Chinese)
蔡小舒，李树荣，等. 差分吸收光谱发监测 NO_2 浓度技术研究[J]. 工程热物理学报，2003，24(2)：351 – 353.

[2] RAO G N, KARPF A. High sensitivity detection of NO_2 employing cavity ringdown spectroscopy and an external cavity continuously tunable quantum cascade laser[J]. Applied Optics, 2010, 49(26): 4906 – 4914.

[3] WU Xingwei, LI Cong, ZHANG Chenfei, et al. High-sensitivity in-situ diagnosis of NO_2 production and removal in DBD using cavity ring-down spectroscopy[J]. Plasma Science and Technology, 2014, 16(2): 142 – 148.

[4] LI Yafei, CAI Xiaoshu. A direct inverse method to measure SO_2 concentration in flue gas with differential optical absorption spectroscopy[J]. Proceedings of the CSEE, 2010, 30(29): 74 – 79. (in Chinese)
李亚飞，蔡小舒. 差分吸收光谱法在线监测烟气 SO_2 浓度的直接反演法[J]. 中国电机工程学报，2010，30(29)：74 – 79.

[5] ZHENG Longjiang, LI Peng, QIN Ruifeng, et al. Research situation and developing tendency for optical measurement technology of gas density[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2008, 45(8): 26 – 32. (in Chinese)
郑龙江，李鹏，秦瑞峰，等. 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势[J]. 激光与光电子学进展，2008，45(8)：26 – 32.

[6] XIA Liya. Instrumental analysis[M]. Beijing: China Metrology Press, 2006: 12 – 18. (in Chinese)
夏立娅. 仪器分析[M]. 北京：中国计量出版社，2006：12 – 18.

[7] LIN Weihao, GAO Zhihui, et al. NO_2 detection based on laser spectrum differential method[J]. Laser Technology, 2014, 38(6): 835 – 838. (in Chinese)
林伟豪，高致慧，等. 基于激光光谱差分法检测 NO_2[J]. 激光技术，2014，38(6)：835 – 838.

[8] CHEN Zicong, GAO Zhihui, et al. Research on CO_2 gas concentration test system based on mid – infrared LED[J]. Laser & Infrared, 2012, 42(11): 1255 – 1258. (in Chinese)
陈子聪，高致慧，等. 基于中红外 LED 的 CO_2 气体浓度检测系统研究[J]. 激光与红外，2012，42(11)：1255 – 1258.

[9] ZHONG Dehui, GAO Zhihui, et al. CO_2 differential detection technology based on infrared LED[J]. Laser & Infrared, 2013, 43(8): 932 – 934. (in Chinese)
钟德辉，高致慧，等. 基于中红外 LED 的 CO_2 差分检测技术[J]. 激光与红外，2013，43(8)：932 – 934.

[10] LIU Jun, ZHANG Binzhen. The weak signal detection[M]. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2005: 75 – 89. (in Chinese)
刘俊，张斌珍. 微弱信号检测技术[M]. 北京：电子工业出版社，2005：75 – 89.

[11] YANG Yong, GAO Zhihui, et al. Detection of nitrogen dioxide using an external modulation diode laser[J]. Applied Optics, 2013, 52(13): 3027 – 3030.

[12] CAO Zhi, GAO Zhihui, et al. Experimental study of NO_2 concentration measurement based on external modulation laser[J]. Laser Journal, 2012, 33(5): 34 – 35. (in Chinese)
曹志，高致慧，等. 基于外调制激光差分检测 NO_2 气体浓度研究[J]. 激光杂志，2012，33(5)：34 – 35.