

基于量子级联激光的机动车尾气遥测系统设计

刘硕¹, 路兴杰², 吴才章¹, 燕迎春², 王伟鹏², 陈滢琦³, 赵志科¹

(1. 河南工业大学电气工程学院, 河南 郑州 450001; 2. 河南省计量科学研究院, 河南 郑州 450008;
3. 河南省特种设备安全检测研究院, 河南 郑州 450008)

摘要:量子级联激光凭借其高灵敏度, 高输出功率, 窄线宽等特点应用于各类气体的遥感检测。本文采用波长调制光谱(WMS)技术设计了一种基于量子级联激光器的机动车尾气遥测系统。激光器的调制驱动信号由低频锯齿波和高频正弦波叠加而成, 可有效抑制背景噪声, 极大提高了检测灵敏度。系统以波长为632.8 nm的连续激光作为信标光, 精确调节合束镜和反射镜之间的角度, 保证信标光束与四台量子级联激光器发出的中红外激光光束同轴, 实现光源可视化对瞄。光源穿过开放光路中尾气后的光强信号被红外探测器所采集并转换为电信号, 经I/V放大后, 通过锁相放大器将与被测气体浓度成正比关系的二次谐波分量提取出来, 实现对一氧化氮、碳氢化合物、一氧化碳及二氧化碳四种尾气组分同时检测并避免相互干扰。经测试, 系统探测信号与气体浓度表现出极强的相关性, 系统动态测试的相对误差绝对值小于5%, 检测光程可达16 m, 至少满足三车道同时检测。

关键词:量子级联激光; 波长调制光谱; 机动车尾气; 遥感检测

中图分类号:TP79; TN216; X85 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2023.07.006

Design of vehicle exhaust remote sensing system based on quantum cascade lasers

LIU Shuo¹, LU Xing-jie², WU Cai-zhang¹, YAN Ying-chun², WANG Wei-peng²,
CHEN Ying-qi³, ZHAO Zhi-ke¹

(1. College of Electrical Engineering, Henan University of Technology, Zhengzhou 450001, China;

2. Henan Institute of Metrology, Zhengzhou 450008, China;

3. Special Equipment Safety Inspection and Research Institute of Henan Province, Zhengzhou 450008, China)

Abstract: Quantum cascade lasers are applied to the remote sensing detection of various types of gases due to their high sensitivity, high output power, and narrow line width. In this paper, a vehicle exhaust remote sensing system based on quantum cascade lasers is designed using wavelength modulation spectroscopy (WMS) technology. The modulated driving signal of the laser is composed of a low-frequency saw tooth wave and a high-frequency sine wave, which can effectively suppress the background noise and greatly improve the detection sensitivity. The continuous laser with a wavelength of 632.8 nm is used as the beacon light, and the precise angle between the beam combiner and the reflector is adjusted to ensure that the beacon light beam and the four quantum cascade lasers emit the mid-infrared laser beams coaxially, realizing the visual alignment of the light source. The light intensity signal after passing through the tail gas in the open optical path is collected by the infrared detector and converted into an electrical signal. After I/V amplification, the second harmonic component proportional to the concentration of the measured gas is extracted through a lock-in amplifier, realizing the simultaneous detection of four tail gas components (nitrogen monoxide, carbon hydrocarbons, carbon monoxide, and carbon dioxide) and avoiding mutual interference. After testing, the system detection signal shows a strong correlation with the gas concentration, and the relative error of the system dynamic test is less than 5%. The detection range can reach 16 m, which can meet the simultaneous detection of three lanes.

基金项目:河南省研究生教育改革与质量提升工程项目(No. YJS2022ZX15); 河南工业大学创新基金支持计划专项(No. 2020ZKCJ31); 河南省市场监督管理局科技计划项目(No. 2021sj01); 济源市科技发展计划项目(No. 19022011)资助。

作者简介:刘硕(1999-), 男, 硕士研究生, 主要从事气体遥感检测方面的研究。E-mail: liushuodezhou@163.com

通讯作者:吴才章(1968-), 男, 博士, 硕士生导师, 主要从事光电检测及应用方面的研究。E-mail: wucaizhang@haut.edu.cn

收稿日期:2022-08-16; **修订日期:**2022-09-28

tor ensures that the beacon beam is coaxial with the mid-infrared laser beams emitted by the four quantum cascade lasers, enabling visual alignment of the light source. After the lasers pass through the exhaust in the open optical path, the light intensity signal is collected by the infrared detector and converted into an electrical signal. After amplification by I/V , the lock-in amplifier is used to extract the second harmonic component which is proportional to the concentration of the measured gas. Four exhaust gas components of NO, CH, CO and CO₂ are detected simultaneously and mutual interference is avoided. After testing, detection signal of the remote sensing system exhibits extremely correlation with the gas concentration. The absolute value of relative errors of the system dynamic measurement is less than 5% and the detection optical path can reach 16 m, at least to meet the three-lane of simultaneous detection.

Keywords: quantum cascade laser (QCL); wavelength modulation spectroscopy (WMS); vehicle exhaust; remote sensing

1 引言

随着城市机动车保有量迅速增长,机动车尾气已成为城市空气质量下降的主要因素,机动车尾气的精准检测对筛选高排放车辆显得十分重要^[1]。机动车尾气中有近 200 种不同的化合物,其中对环境影响最大的是 NO、CH 化合物、CO 和 CO₂ 气体^[2],为了在不影响车辆行驶的条件下对上述尾气组分进行检测,机动车尾气遥感检测技术应运而生^[3]。

目前针对机动车尾气组分基于光谱学检测原理的遥感检测技术主要有非色散红外 (Non-Dispersive InfraRed, NDIR)、差分吸收光谱 (Differential Optical Absorption Spectroscopy, DOAS) 和激光吸收光谱 (Laser Absorption Spectroscopy, LAS)^[4], NDIR 结构简单,可靠耐用,但光源寿命短,需频繁更换光源; DOAS 以氙灯为光源,通常用来检测 NO₂ 和硫化物,检测对象较单一。两者均无法克服环境温湿度及背景气体影响,测量响应时间慢,检测结果存在严重漂移,应用于现场尾气遥感具有明显的短板。LAS 根据光源不同可分为可调谐二极管激光 (Tunable Diode Laser, TDL) 和量子级联激光 (Quantum Cascade Laser, QCL), TDL 工作在近红外波段,常用于检测尾气中的碳氧化物^[5-6]。QCL 光源稳定,具有窄线宽、高灵敏度和高输出功率等特点,能够更快捕捉到待测气体;且 QCL 波长范围覆盖整个中红外波段,能够根据实际检测需求调节激光的输出波长,在气体遥感检测方面得到了广泛应用^[7-9]。本文采用四台量子级联激光器设计了独有的四合一光源,搭建了机动车尾气遥测系统,利用波长调制光谱 (Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS) 技术并结合谐波测量理论,提取与气体浓度相关的二次谐波,实现对道路机动车尾气中 NO、CH、CO 和 CO₂ 的实时

检测。

2 谐波检测原理

谐波检测原理如图 1 所示。根据 Lambert - Beer 定律^[10],光强为 I_0 的光束穿过待测气体后,会被特定波长 λ 下的气体分子吸收。衰减后的光强 I 可如下表示:

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)\exp[-a(\lambda)LC] \quad (1)$$

其中, $I(\lambda)$ 为经气体吸收后的光强; $I_0(\lambda)$ 为初始光强; C 为气体浓度; L 为吸收光程; $a(\lambda)$ 为固定波长 λ 下气体吸收系数; $a(\lambda)LC$ 为气体在固定波长 λ 下的吸光度。

依据 WMS 技术^[11],在 QCL 驱动电流中加入高频正弦波, QCL 的波长和光强可分别表示为:

$$\lambda = \lambda_0 + \lambda_f \sin(\omega t) \quad (2)$$

$$I'_0(\lambda, t) = I_0(\lambda, t)[1 + n \sin(\omega t)] \quad (3)$$

其中, λ_0 为初始状态下光源的中心波长; λ_f 为调制波长幅度; ω 为调制频率系数; n 为光强调制系数。

当 $n \ll 1$ 和 $-a(\lambda)LC \ll 1$ 时:

$$I(\lambda, t) \approx I_0[(1 + n \sin \omega t) - a(\lambda_0 + \lambda_f \sin \omega t)LC] \quad (4)$$

标准大气压下气体吸收谱线展宽对应归一化 Lorentz 线型,气体的吸收系数 $a(\lambda)$ 可以表示为:

$$a(\lambda) = \frac{a_0}{1 + [(\lambda - \lambda_c)/\Delta\lambda]^2} \quad (5)$$

其中, a_0 是气体在吸收线中心的吸收截面; λ_c 是中心吸收峰; $\Delta\lambda$ 是吸收线半高宽。将式(5)代入式(4),当光源的中心波长与气体的吸收峰完全一致,此时:

$$I(\lambda, t) = I_0 \left[1 + n \sin \omega t - \frac{a_0 LC}{1 + w^2 \sin^2 \omega t} \right] \quad (6)$$

其中, $w = \lambda_f/\Delta\lambda$, 对式(6)进行傅里叶级数展开,

二次谐波分量可表示为:

$$I_{2f} = -ka_0LCI_0 \quad (7)$$

k 为与吸收中心峰相关的常数。由此可以看出二次谐波信号的幅值与待测气体浓度成正比,所以本设计中将红外探测器接收到的光强信号通过锁相放大器提取获得 $2f$ 信号,推演出气体浓度^[12]。

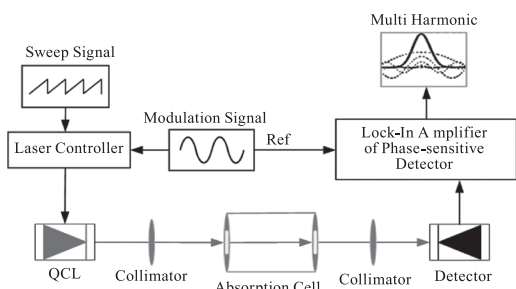


图1 谐波检测原理图

Fig. 1 Harmonic detection principle

3 波长选择

QCLAS 光源工作中红外波段,根据 HIT-RAN2020^[13] 查询结果,NO、CH、CO 和 CO₂ 的吸收光谱在中红外波段具有明显的特征吸收峰,并且谱线之间不存在明显的混叠干扰,能够较好地被识别,如图2所示,与光源工作波段相匹配,满足测量要求,故本系统选择波长分别为 5.26 μm、3.37 μm、2327 nm、2004 nm 的 QCL 光源。

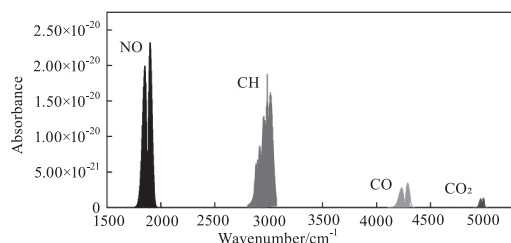


图2 中红外波段四气体特征吸收光谱

Fig. 2 Characteristic absorption spectra of four gases in the mid-infrared band

4 系统构建

尾气遥测系统构成如图3,系统包括信号发生器、激光驱动器、量子级联激光器、光路结构、红外探测器和锁相放大器。系统工作过程可以描述为:信号发生器产生低频锯齿波信号和高频正弦波信号,叠加信号给激光驱动器;经激光驱动器信号放大后的调制电流作用于量子级联激光器后,产生波长随时间扫描变化的激光光束。激光光束通过光路结

构进行耦合、准直、合束后,激光经过尾气所在的开放光路,通过反射镜反射到红外探测器,被吸收后的激光被红外探测器阵列所采集。探测器测量光强度信号通过锁相放大器进行信号提取,实现电流和谐波信号测量。经过标准混合气体标定,即可完成吸收数值到气体浓度的转换,确定电流信号与气体浓度的函数关系式,实现机动车尾气中四种主要污染气体组分的检测。

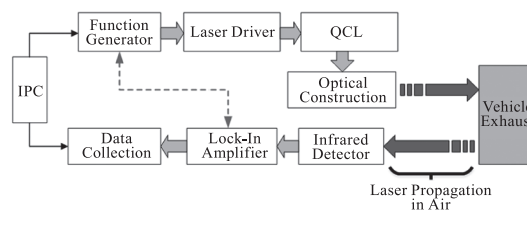


图3 系统工作流程图

Fig. 3 System workflow

4.1 激光驱动和温控

采用 QCL 对尾气进行长光程下的检测,要保证光源波长的稳定性,同时能对波长进行高精度调谐,QCL 工作过程中受驱动电流和温度影响较大。QCL 依靠载流子注入工作,注入电流的稳定性对半导体激光器的输出有直接且明显的影响^[14];并且随着温度的升高,QCL 激光器输出功率将降低,其门限电流也将增大,噪声增加,引起波长变化^[15]。当结温过高时,其输出功率将急剧减小,可能损坏激光器。

因此,激光驱动器需要包含 TEC 温控和 LD 驱动。本系统采用 QCL 驱动和温控模块如图4所示,具备激光二极管的半导体制冷片温控和恒流驱动功能,实现四台 QCL 波长的稳定输出,并通过串口将电流驱动信号和温度数据发送至上位机。

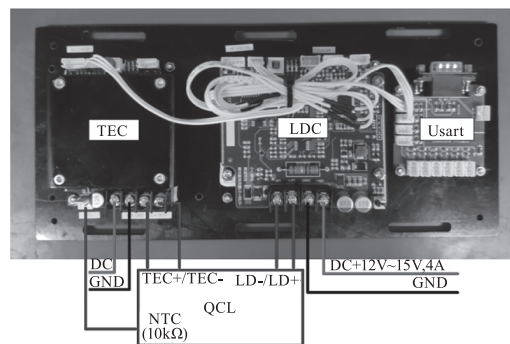


图4 激光驱动和温控

Fig. 4 Laser driver and thermoelectric cooler

4.2 光路设计

激光器主机包括四台 QCL 激光器和一台绿色信标激光器,采用开放式光路。由于在中红外波段对机动车尾气测量,系统中所有棱镜、透镜、窗镜等都选用硒化锌材料的中红外玻璃,反射镜需要镀铝、金等中红外反射膜,保证反射率大于 98%;合束镜需镀增透膜以增加透过率,透过率均大于 90%。光路结构如图 5 所示。为保证四台 QCL 光束在较长的测量光程内不产生偏移,系统采用 632.8 nm 连续激光作为信标光,将五束光源、聚光镜和准直镜进行一体化设计,可有效减小由于外场振动等因素的干扰。准直镜光学设计参数为:波长处有效焦距为 4.00 mm,数值孔径为 0.56,通光孔径为 5.00 mm,宽度增透膜的平均反射率小于 1.0%。精确调节合束镜和反射镜之间的角度,保证信标激光与 QCL 光束重合,实现发射激光可视化对瞄。同时,系统光源经扩束后,会产生较大的光斑,采用两台单面 45° 反射棱镜,能够保证光线射入时,射出光线始终与射入光线保持平行,系统发射端与反射端对准,使得经过透镜的吸收光谱更好地汇聚和接收。选择铟锑红外探测器,接收波长范围在 2~8 μm ,与尾气四组分特征吸收波段相匹配。

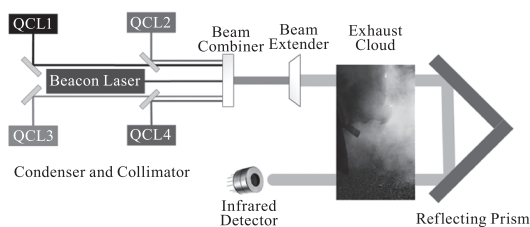


图 5 光路设计结果图

Fig. 5 Optical path structure

4.3 软件测量算法

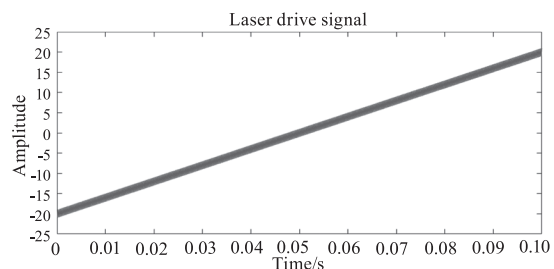
系统光束通过尾气烟羽后,光强幅值产生变化,铟锑探测器接收到被气体分子吸收后的光强信号,并通过模数转换电路将转换后的数字信号发送至微控制器。利用锁相放大算法实现光强信号(来自红外探测器)与参考信号(来自信号发生器)的锁相放大与谐波提取,获得公式(7)描述的谐波幅值,实现四种气体浓度的同时提取。

4.4 气体吸收过程仿真

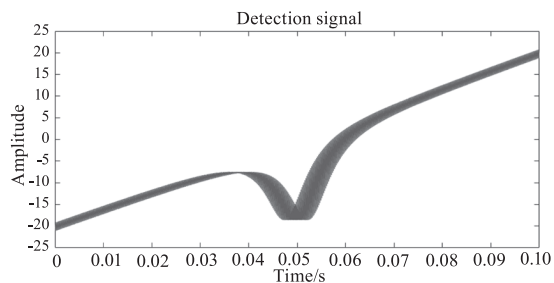
利用仿真技术可以对整个气体吸收过程中的信号调制、气体吸收和二次谐波解调等各环节进行可

视化的信号分析,也对后续系统的参数优化提供一定的参考。本文采用 MATLAB 软件对整个气体吸收过程进行了初步仿真。在仿真过程中近似认为激光器的输出光强与发光频率随着驱动电流线性变化,且不考虑其它非线性因素,因此激光器的驱动电流由直流偏置、低频锯齿波和高频正弦波组成^[16]。将低频锯齿波频率设为 10 Hz,高频正弦波频率设为 5 kHz,扫描周期设为 0.1 s,激光器调制输出波形如图 6(a)所示。

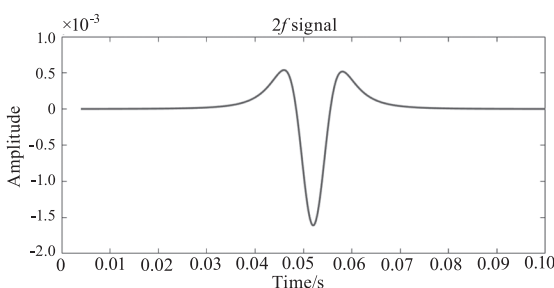
探测器接收到的光强信号如图 6(b),可以知道扫描周期内的凹陷处为气体的吸收峰,此时气体吸收的激光器能量较高。通过傅里叶变换和频率提取得到光强信号中高频正弦波的二次谐波信号,解调获得的 $2f$ 信号如图 6(c),可据此推演得到气体浓度信息。



(a) 激光器调制输出波形



(b) 探测到的光强信号



(c) 二次谐波信号

图 6 气体吸收仿真

Fig. 6 Gas absorption simulation

5 实验数据与处理

5.1 气体浓度标定

采用封闭气室对系统进行标定,封闭气室两侧

装有透明的氟化钙玻璃,对红外光源有极高的透过率。保持封闭气室温度在 25 ℃ 恒定,用高纯氮气对气室内部喷气,待气压恒定后用已知浓度的标准混合气体通入封闭气室,气压恒定后关闭减压阀,让浓度恒定的标准混合气体充满封闭气室。此时将系统光路与封闭气室的氟化钙玻璃处对齐,保证系统光路通过气室中待测气体。依次测试多组浓度已知的标准混合气体,获得 NO、CH、CO 和 CO₂ 的气体传感信号值,然后以系统探测到的各气体信号值作为自变量,已知的气体浓度值作为因变量,用最小二乘法得到拟合曲线,获得四种气体浓度标定曲线如图 7 所示。

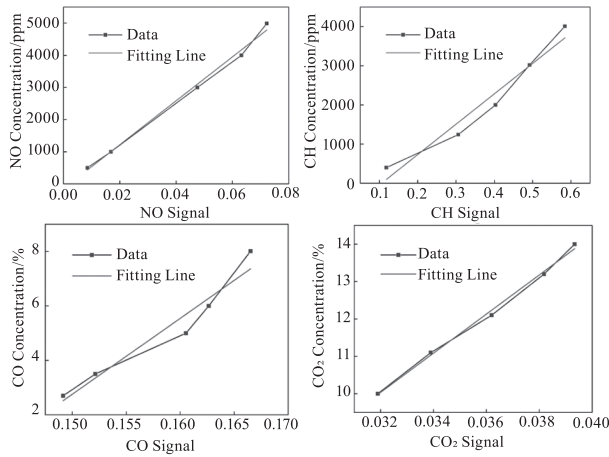


图 7 四气体的浓度标定曲线

Fig. 7 Concentration calibration curves of four gases

由图 7 可以看出,四种气体浓度与系统探测到的传感信号值表现出极强的相关性,均呈现正相关关系。以最小二乘法拟合气体定量函数关系式,获得 NO、CH、CO 和 CO₂ 调整后的可决系数 R^2 分别为 0.99226、0.93885、0.92161 和 0.99433。NO 组分定量函数关系式为 $y = 6.825 \times 10^4 x - 145.786$,CH 组分定量函数关系式为 $y = 7.758 \times 10^3 x - 819.0143$,CO 组分定量函数关系式为 $y = 2.79 \times 10^2 x - 39.1$,CO₂ 组分定量函数关系式为 $y = 5.235 \times 10^2 x - 6.717$,系统测得光强信号后就能根据浓度定量函数关系式反插计算得到气体浓度值,用于实际环境中的测量。

5.2 静态性能验证

向气室中依次注入不同浓度的标准气体,每种浓度的样气进行三次测试,根据测得的光强信号值,用标定实验中所得的拟合曲线计算出相应的气体浓度,测量结果如图 8 所示。

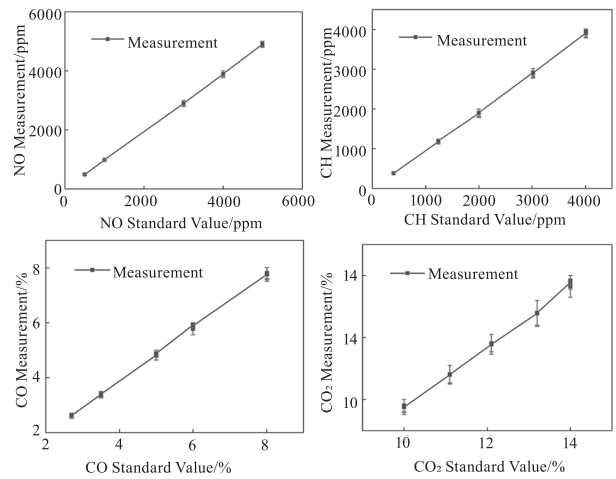


图 8 四气体的静态测量结果

Fig. 8 Static measurement results for four gases

从测量结果可以看出,测量值相较于标准值都偏低,但相对误差较小,且三次测试中测量值形成的曲线高度吻合,表明系统具有较高的准确性和稳定性。

5.3 重复性和稳定性测试

采用 NO 浓度为 1000 ppm、CH 浓度为 1240 ppm、CO 浓度为 2.7%、CO₂ 浓度为 12.1% 的标准混合气通入封闭气室,记录系统测量到的各气体浓度值。重复测量 8 次,以相对标准偏差 (RSD) 作为系统测量结果重复性的评判标准。重复性实验结果如表 1 所示。

表 1 重复性实验数据

Tab. 1 Repeatability testing results

Component	Average	RSD/%
NO/ppm	971	1.84
CH/ppm	1139	4.22
CO/%	2.50	3.82
CO ₂ /%	11.71	1.12

表 2 稳定性实验数据

Tab. 2 Stability testing results

Component	Average	RSD/%
NO/ppm	967	1.79
CH/ppm	1142	4.31
CO/%	2.51	3.97
CO ₂ /%	11.77	1.22

采取与重复性实验相同的测试方法,每间隔 30 分钟进行一次系统测量,重复 8 次,同样以相对标准偏差来评判系统的稳定性。稳定性实验结果如表 2 所示。根据上述实验数据可以看出,系统具备良好的重复性和稳定性。

5.4 动态性能验证

为了验证实际机动车运行状态下遥测系统测试性能,即动态测试性能。将 NO 浓度为 1000 ppm、CH 浓度为 1240 ppm、CO 浓度为 2.7%、CO₂ 浓度

为 12.1% 的标准混合气瓶装载于电动汽车尾部,调节气瓶外接排气管位置与实际机动车排气管位置相近,模拟实际工况下机动车排气状态。将气瓶流速设置为 30 L/min,驾驶电动汽车以 40 km/h 的速度通过尾气遥测系统,记录系统测量到的各气体浓度值,测试结果如表 3 所示。可以看出,本文设计的机动车尾气遥测系统在开放光路下测量误差较小,准确性和稳定性较高,其动态性能满足日常机动车路检需求。

表 3 动态测试结果

Tab. 3 Dynamic testing results

Component	Measurement			Average	Relative Error/%			RSD/%
NO/ppm	958	982	971	970.3	-4.20	-1.80	-2.90	1.24
CH/ppm	1189	1161	1214	1188	-4.11	-6.37	-2.10	2.23
CO/%	2.51	2.54	2.68	2.58	-7.04	-5.93	-7.41	3.52
CO ₂ /%	11.79	11.63	11.28	11.57	-2.56	-3.88	-6.78	2.25

6 结论

本文设计了基于量子级联激光的机动车尾气遥感检测系统,设计了独有的四合一光源结构,结合波长调制光谱和谐波检测技术,实现对机动车尾气中的四种主要组分 CH、NO、CO 和 CO₂ 同时测量,提高了机动车尾气遥测精度,缩短了检测周期。系统探测信号强度与气体浓度呈现极强的相关性,对系统开展了重复性、稳定性实验,系统重复性和稳定性实验中 NO 和 CO₂ 测试结果 RSD < 2%,CH 和 CO 测试结果 RSD < 5%,表现出较优的重复性和稳定性。系统开放光路测试平均相对误差为 -4.59%,系统测量精度最低可达 10 ppm,检测周期可达 0.5 s,满足机动车尾气的遥感检测需求。

参考文献:

- [1] Lin B, Zhu J. Changes in urban air quality during urbanization in China[J]. Journal of Cleaner Production, 2018, 188:312-321.
- [2] Qi L, Zhao J, Li Q, et al. Primary organic gas emissions from gasoline vehicles in China: factors, composition and trends[J]. Environmental Pollution, 2021, 290:117984.
- [3] Bishop G A, Starkey J R, Ihlenfeldt A, et al. IR long-path photometry: a remote sensing tool for automobile emissions [J]. Analytical Chemistry, 1989, 61(10):671A-677A.

- [4] Ropkins K, Beebe J, Li H, et al. Real-world vehicle exhaust emissions monitoring: review and critical discussion [J]. Critical Reviews in Environmental Science and Technology, 2009, 39(2):79-152.
- [5] Lackner M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) in the process industries - a review [J]. Reviews in Chemical Engineering, 2007, 23(2):65-147.
- [6] Zhao Chenglong, Huang Danfei, Liu Zhiying, et al. Measurement of trace CO₂ concentration with Open-path TDLAS-WMS technology [J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(2):0230001. (in Chinese)
赵成龙, 黄丹飞, 刘智颖, 等. 开放型 TDLAS-WMS 技术 CO₂ 痕量气体检测 [J]. 光子学报, 2022, 51(2):0230001.
- [7] Yamamoto Y, Sumizawa H, Yamada H, et al. Real-time measurement of nitrogen dioxide in vehicle exhaust gas by mid-infrared cavity ring-down spectroscopy [J]. Applied Physics B, 2011, 105(4):923-931.
- [8] Wei M, Kan R F, Chen B, et al. Calibration-free wavelength modulation spectroscopy for gas concentration measurements using a quantum cascade laser [J]. Applied Physics B, 2017, 123(5):1-10.
- [9] Zhang Huailin, Wu Tao, He Xingdao. Progress of measurement of infrared absorption spectroscopy based on QCL [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(9):2751-2757. (in Chinese)
张怀林, 吴涛, 何兴道. 基于 QCL 的红外吸收光谱技术

- 的研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(9): 2751 - 2757.
- [10] Swinehart D F. The beer-lambert law [J]. Journal of Chemical Education, 1962, 39(7): 333.
- [11] Lu Weiye, Zhu Xiaorui, Li Yuesheng, et al. Comparison of direct absorption and wavelength modulation methods for online measurement of CO₂ by TDLAS [J]. Infrared and Laser Engineering, 2018, 47(7): 155 - 160. (in Chinese) 卢伟业, 朱晓睿, 李越胜, 等. TDLAS 直接吸收法和波长调制法在线测量 CO₂ 的比较 [J]. 红外与激光工程, 2018, 47(7): 155 - 160.
- [12] Sun K, Chao X, Sur R, et al. Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers [J]. Measurement Science and Technology, 2013, 24(12): 125203.
- [13] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R J, et al. The HIT-RAN2020 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2022, 277: 107949.
- [14] Yang M, Wang Z, Nie Q, et al. Mid-infrared cavity-enhanced absorption sensor for ppb-level N₂O detection using an injection-current-modulated quantum cascade laser [J]. Optics Express, 2021, 29(25): 41634 - 41642.
- [15] Sheikhey M M, Yadipour R, Baghban H. Promotion of temperature-dependent characteristics of midinfrared quantum cascade lasers under optical injection locking [J]. Physical Review A, 2019, 100(5): 053856.
- [16] Liu Yufeng, Wang Biao, Yang Kai, et al. The simulation research of gas absorption process based on TDLAS [J]. Laser Journal, 2017, 38(3): 37 - 40. (in Chinese) 刘昱峰, 王彪, 杨凯, 等. TDLAS 检测技术气体吸收过程的仿真研究 [J]. 激光杂志, 2017, 38(3): 37 - 40.