

文章编号:1001-5078(2024)09-01417-08

· 红外技术及应用 ·

甲醇气体浓度检测系统设计

李浩然¹, 付芸¹, 范宇华¹, 万楚琦²

(1. 长春理工大学光电工程学院, 吉林 长春 130022; 2. 长春理工大学空间光电技术研究所, 吉林 长春 130022)

摘要:针对现有的甲醇气体检测方法已无法满足迅速发展的燃料电池市场对快速检测的需求问题,以甲醇气体为研究对象展开了检测系统的设计和定量分析。首先,根据甲醇气体红外吸收特性选取光源并设计其驱动电路,气体将对光源进行调制。其次,利用正交锁相放大技术和小波分解法,设计了一种采用小波分解对锁相放大输出信号进行处理的锁相放大系统,其利用小波分解技术对锁相放大输出信号进行二次处理,检出限为9 ppm,实现检测微弱信号的目的,且响应时间约为2 s。最后,基于线性拟合建立分析模型,信号决定系数为0.979。实验表明,本文设计的甲醇检测系统具有模型的预测准确性和灵敏度较高等特点,能够实现甲醇的快速定量检测。

关键词:红外吸收光谱;甲醇;锁相放大;定量分析;小波分解

中图分类号:0433.1;TN249 **文献标识码:**A **DOI:**10.3969/j.issn.1001-5078.2024.09.012

Design of methanol gas concentration detection system

LI Hao-ran¹, FU Yun¹, FAN Yu-hua¹, WAN Chu-qi²

(1. College of Optoelectronic Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China;
2. Institute of Space Optics Technology, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China)

Abstract: In response to the problem that existing methanol gas detection methods cannot meet the rapidly growing demand for rapid detection in the fuel cell market, a detection system design and quantitative analysis were conducted focusing on methanol gas. Firstly, the light source was selected based on the infrared absorption characteristics of methanol gas, and its driving circuit was designed. The gas modulates the light source. Secondly, an orthogonal lock-in amplification system was designed using wavelet decomposition and lock-in amplification techniques. The lock-in amplification output signal was further processed using wavelet decomposition, achieving a detection limit of 9 ppm and a response time of approximately 2 s, enabling the detection of weak signals. Lastly, an analysis model was established based on linear regression with a signal determination coefficient of 0.979. Experimental results demonstrate that the designed methanol detection system has accurate predictive capabilities and high sensitivity, enabling rapid and quantitative detection of methanol.

Keywords: infrared absorption spectrum; methanol; lock-in amplifier; quantitative analysis; wavelet decomposition

基金项目:吉林省重点科技计划项目(No. 20180201049YY)资助。

作者简介:李浩然(1996-),男,硕士,主要从事气体检测方面的研究。E-mail:lihaoran_student@163.com

通讯作者:付芸(1971-),女,博士,教授,硕士生导师,主要从事光谱成像技术的研究。E-mail:linda_fy@cust.edu.cn

收稿日期:2023-12-15

1 引言

燃料电池技术是一种高效节能、环境友好的新能源技术。甲醇作为一种可再生的能源载体,是氢燃料电池的常用原料之一,它具有来源广泛、价格低廉、可在较低温区(200 ~ 300 °C,其他碳氢燃料重整温度约为 750 °C)重整反应、体积能量密度高(4300 W · h · L⁻¹)、氢气产率高,并且制氢反应过程具有硫含量低、H/C 摩尔比高等优点^[1]。

甲醇具有相对较高的挥发性,在常温下,甲醇可以迅速从液体状态转变为气体状态,并散发出特有的刺鼻气味。同时,甲醇是一种神经毒物,可通过呼吸道、皮肤、消化道进入体内^[2],这给甲醇的应用会带来一定的问题。甲醇有明显的麻醉作用,如若在使用过程中不小心吸入或接触,会对人体的呼吸系统、消化系统、神经系统和眼睛造成不同程度的损害。大量吸入后,对于呼吸系统,会出现呼吸困难、咳嗽、呼吸道刺激和炎症,职业中毒就以呼吸道吸入为主,长时间的暴露还可能引起肺部损伤。对于消化系统,可能引起呕吐、恶心、腹痛和腹泻。同时,可能出现眼部疼痛、视力减退等症状,甚至失明。根据动物实验结果推测,人在 28 ~ 46 mL/m³ 的甲醇蒸汽中停留 30 ~ 60 min 是危险的^[3]。因此,对空气中微量甲醇的测定对甲醇在氢燃料电池中应用具有重要意义。我国有关甲醇的卫生标准如下:车间空气中甲醇最高容许浓度为 50.05 mg/m³,这一标准同样可以应用于燃料电池的应用场景中^[4]。

甲醇气体的痕量实时检测与监控对于相关从业人员的安全性保障、环境保护和质量控制也是非常有意義的。目前,甲醇气体的检测手段比较有限。田飞扬^[5]等发现一种固体荧光材料可对甲醇气体进行检测,通过这种材料对甲醇气体进行吸附,再到紫外光下观察荧光强度的变化来判断待测气体中是否存在甲醇气体,但荧光光谱的线性度较差,不适合作为甲醇气体定量分析。电化学法^[4,6-8]是甲醇气体检测的方法之一,具有灵敏度高的优势,但检测时间过长,需要 30 s 的监测时间^[4],同时,时间响应较差,恢复时间较长^[7-8],容易受到其他气体、温度、湿度的干扰。

红外吸收光谱法^[9]是一种高灵敏度、快速、可实时监测、非侵入式的气体检测手段,能够对气体

分子的振动和转动模式进行检测和分析。不同气体分子具有特定的吸收频率,可以根据吸收峰的特征来对气体分子进行区分和定量分析。红外吸收光谱法是气体分析领域中一种重要的技术手段。黄思林^[10]使用 7.32 μm 分布式反馈激光器(Distributed Feedback Laser, DFB)实现了 100 ppmv ~ 500 ppmv 范围内甲烷气体的测量。红外光谱还广泛应用于二氧化碳及水汽测量^[11-13]等领域。王亚民^[14]等通过红外宽光谱吸收测量实现了对燃烧场的分析诊断。

本文研究设计并搭建了一款基于现场可编程门阵列(Field Programmable Gate Array, FPGA)平台的甲醇气体浓度检测系统,旨在提供一种适应性强、操作难度低、集成化程度高的测量系统实现对甲醇气体的快速高精度测量。

2 检测原理

2.1 红外吸收光谱原理

光谱学是一门探究物质与光的相互作用的科学。它可分为三类:吸收光谱、荧光光谱和拉曼光谱。吸收光谱意味着分子或原子可以吸收特定频率的光子能量,吸收后不会产生能量辐射,但会转化为其他形式的能量。

红外光谱位于 0.78 ~ 1000 μm 之间,包括三个波段,其中 0.78 ~ 2.5 μm 表示近红外区,2.5 ~ 50 μm 表示中红外区,50 ~ 1000 μm 表示远红外区。红外光不是单一的单色光,而是由多种波长接近的单色光组成的。气体分子对一定波长的光会产生吸收作用,即特征吸收。通常情况下,气体分子处于最低的能量状态,称为基态。当被光照射时,气体分子就会发生跃迁。不同的气体分子,跃迁需要的能量不同,因此对应的红外吸收光谱成分也不同。换句话说,每种气体都有典型的吸收频率,待测气体的浓度与该吸收频率下光强度的变化有关。当光束通过气体时,气体对特征频率处的光会产生吸收。该过程的基础是朗伯-比尔定律。

输入光强为 I_0 的一束光,穿过气体池后,其投射光强为 I ,两者之间的关系可以表现为:

$$I = I_0 \exp(-PS(T)\phi(\nu)XL) \quad (1)$$

其中, I_0 为入射光强度; I 为出射光强度; P 表示压强; $S(T)$ 表示为线强度; X 表示气体体积浓度;

$\phi(\nu)$ 表示线型函数; L 表示有效吸收光程^[15]。

甲醇的红外光谱如图 1, 由光谱数据可知, 甲醇在 3.5 μm 和 9 ~ 10 μm 附近的中红外区存在透过率较低的区域, 但是由于 9 ~ 10 μm 的区域红外光源难以获得, 成本和体积均较高, 故选择 3.5 μm 附近区域作为目标波段进行红外吸收光谱测量。

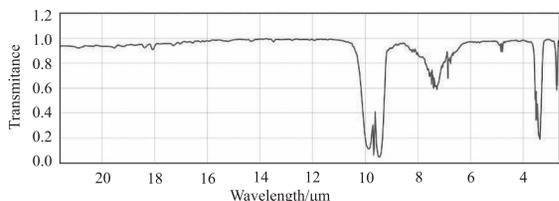


图 1 甲醇气体红外光谱

Fig. 1 Methanol gas infrared spectrum

2.2 锁相放大技术

锁相放大器基本结构如图 2 所示, 包括信号通道、参考通道、相敏检测器 (Phase-Sensitive Detection, PSD) 和低通滤波器 (Low-Pass Filter, LPF) 等。

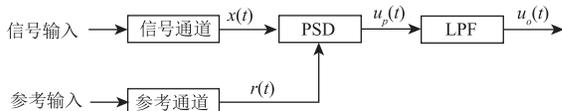


图 2 锁相放大器工作原理

Fig. 2 Principle of lock-in amplifier operation

信号通道对调制正弦信号进行交流放大, 将微弱信号放大到足以驱动相敏检测器工作的电平, 并且使用带通滤波器滤除部分干扰和噪声, 以提高相敏检测的动态范围。

PSD 以参考信号 $r(t)$ 为基准, 对有用信号 $x(t)$ 进行相敏检测, 从而实现频谱迁移的过程, 将 $x(t)$ 的频谱由 $\omega = \omega_0$ 处迁移到 $\omega = 0$ 处。再经 LPF 滤除噪声, 其输出 $u_o(t)$ 对 $x(t)$ 的幅度和相位都敏感, 这样可以同时达到鉴幅和鉴相的目的。

模拟乘法器型相敏检测器的输出 $u_p(t)$ 是它两路输入信号的乘积, 即:

$$u_p(t) = x(t)r(t) \tag{2}$$

以 $x(t)$ 和 $r(t)$ 均为正弦波的情况为例, 针对相敏检测器输出 $u_p(t)$ 和 LPF 输出 $u_o(t)$ 的特性进行说明。

设被调至信号为:

$$x(t) = V_s \cos(\omega_0 t + \theta) \tag{3}$$

输入参考信号为:

$$r(t) = V_r \cos(\omega_0 t) \tag{4}$$

式中, ω_0 是被测调制信号和参考信号的频率; θ 是它们之间的相位差, θ 可能由信号频率的变化量造成。

将上式代入可得:

$$\begin{aligned} u_p(t) &= x(t)r(t) = V_s \cos(\omega_0 t + \theta) V_r \cos(\omega_0 t) \\ &= 0.5 V_s V_r \cos \theta + 0.5 V_s V_r \cos(2\omega_0 t + \theta) \end{aligned} \tag{5}$$

相敏检测器的输出经 LPF 后, 式中 $\omega = 2\omega_0$ 的和频分量被滤除, LPF 通带以外的噪声也能被滤除, 得到输出为:

$$u_o(t) = 0.5 V_s V_r \cos \theta \tag{6}$$

上式说明, LPF 的输出正比于被测调制信号的幅度, 同时正比于被测调制信号与参考信号的相位差 θ 的余弦函数。

正交矢量型锁相放大结构如图 3(a) 所示, 它可以同时输出同相分量 I 和正交分量 Q , 可以对输出信号进行矢量分析。

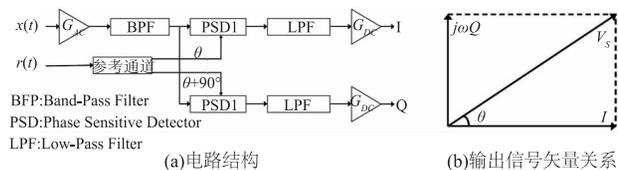


图 3 正交锁相放大器结构和输出信号矢量的关系

Fig. 3 Structure of the quadrature lock-in amplifier and its relationship with the output signal vector

正交矢量型锁相放大在功能实现上依赖于两个相位差为 90° 的参考信号, 通过相互正交的两路参考信号可以得到相互正交的两路输出信号。

设待测信号振幅为 V_s , 正交矢量型锁相放大的同相输出为:

$$I = V_s \cos \theta \tag{7}$$

其正交输出为:

$$Q = V_s \sin \theta \tag{8}$$

由上述两正交输出可以分别计算出被测信号的振幅 V_s 和相位 θ :

$$V_s = \sqrt{I^2 + Q^2} \tag{9}$$

$$\theta = \arctan(Q/I) \tag{10}$$

通过上式可以在实际测量中避免由相位测量偏差产生的误差, 也可实现某种对相位敏感的应用场景。

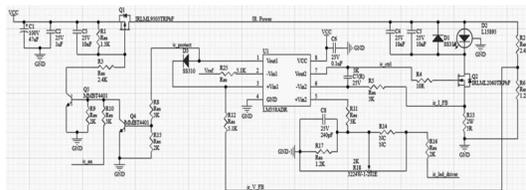
3 系统软硬件设计

3.1 硬件设计

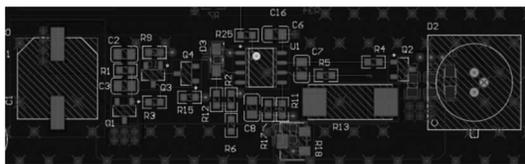
根据甲醇红外吸收光谱特性,选择滨松电子的 $3.3\ \mu\text{m}$ 红外 LED:L15893-0330ML 作为光源,该光源具有较小的发散角,能量较为集中,有利于提高后续信号采集电路接收到的能量,其高速响应较好,能满足对于光源进行调制的需求。探测器选择滨松电子的 InAsSb 光电探测器,型号为:P13243-033MF,该探测器为自带带通滤波的 $3.3\ \mu\text{m}$ 非制冷型探测器,其体积小,波长响应特性良好,波长响应半高宽仅为 $20\ \text{nm}$,其噪声等效功率 (NEP) 仅为 $1.4 \times 10^{-10}\ \text{W} \cdot \text{Hz}^{-\frac{1}{2}}$,探测率为 $5.1 \times 10^8\ \text{cm} \cdot \text{Hz}^{1/2} \cdot \text{W}^{-1}$,同时其高速响应较好,能满足对调制光源的响应需求。

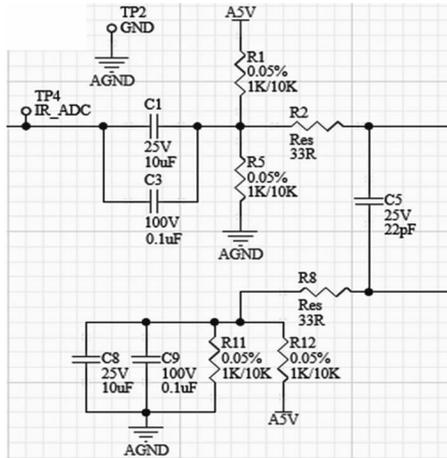
为实现通过锁相放大技术进行气体检测的目的,检测系统硬件平台分为两部分:第一部分为红外光源驱动电路,第二部分为信号采集处理电路。

红外光源驱动电路主要完成将由 FPGA 通过直接数字合成 (Direct Digital Synthesis, DDS) 产生的正弦信号进行功率放大,驱动 LED,并对 LED 进行过流保护和过压保护。图 4(a) 为红外光源驱动电路原理图,图 4(b) 为红外光源驱动电路布局布线。

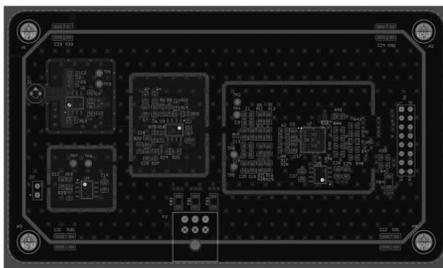


(a)LED 驱动原理图





(c) ADC单端输入驱动电路



(d) 信号处理电路布局布线

图5 信号处理电路原理及布局

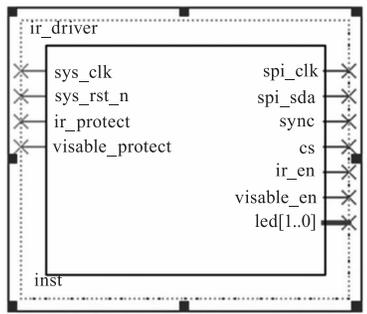
Fig. 5 Principles and layout of signal processing circuit

3.2 算法设计

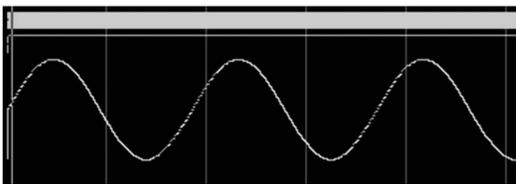
3.2.1 下位机算法设计

数据采集部分以阿尔特拉 (Altera) 为硬件平台进行算法设计, 驱动程序主要由两部分组成: ADC 驱动及数据处理程序, 光源驱动程序。

光源驱动程序通过 DDS 生成调制光源所用的正弦信号, 其程序框图及仿真波形输出如图 6 所示。



(a)光源驱动程序



(b)DDS生成正弦信号仿真

图6 光源驱动及仿真

Fig. 6 Light source driver and simulation

ADC 驱动程序负责配置 ADC 相关参数, 并将 ADC 信号读取至 FPGA, 由 FPGA 进行数字锁相放大处理, FPGA 中进行的数字锁相放大主要包括两部分: 数字乘法部分, 低通滤波部分, 其中低通滤波器为采用 Hann 窗口构造的 FIR 滤波器, 滤波器阶数选择为 21 阶, 采样率与 ADC 数据输出频率一致, 锁相放大输出的信号进入先入先出 (FIFO) 中异步发送至上位机, 其程序框图如图 7 所示, 两程序互联图 8 如图所示。

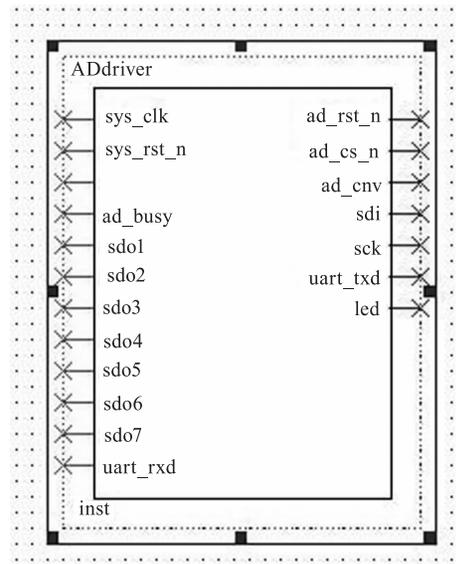


图7 ADC 驱动程序

Fig. 7 ADC driver

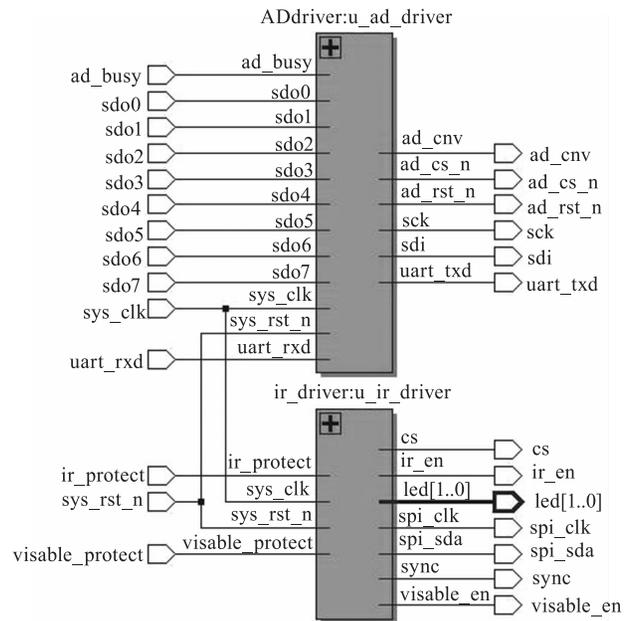


图8 ADC 驱动程序与光源驱动程序连接图

Fig. 8 Connection diagram between the ADC driver and the light source driver

3.2.2 上位机算法设计

小波分解法可针对幅频分布差异较大的信号进行有效去噪。经锁相放大算法处理后,输出的幅值信号为直流信号(DC),其余高频信号均为噪声,故采用小波分解法对数据进行分解。选用 sym4 小波基对信号进行分解,分解层数为 6 层,如图 9 所示,可见有效信号在第一层低频分量中,剩余的各层高频细节均为噪声。

经小波分解法滤波后,输出信号有明显改善,其对比图 10 所示,可见其中的高频分量被有效滤除,保留下来的为光强信息。

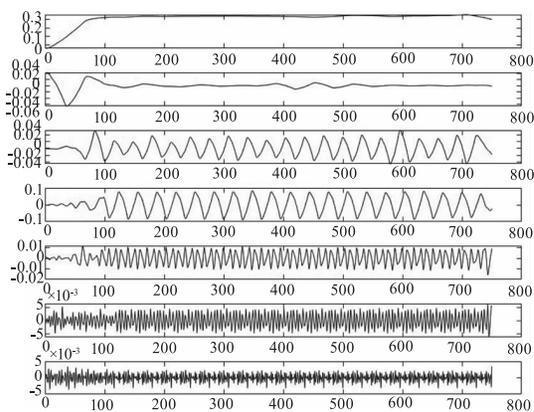


图 9 sym4 小波基 6 层分解

Fig. 9 Six-level decomposition using the sym4 wavelet basis

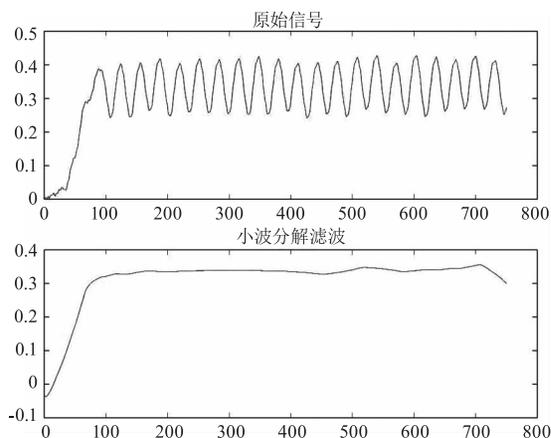


图 10 滤波前后信号对比

Fig. 10 Comparison of signal before and after filtering

4 气体检测实验及数据分析

4.1 实验数据

本项目设计了甲醇气体检测实验装置,使用甲醇(分析纯,富士试剂)配置不同浓度气体。气体浓度梯度如下:1 ppm,3 ppm,5 ppm,7 ppm,9 ppm,10 ppm,20 ppm,30 ppm,40 ppm,50 ppm,60 ppm,

70 ppm,80 ppm,90 ppm,100 ppm。

4.2 数据分析

根据决定系数(R^2)和均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)评价模型的性能。计算公式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - f_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (11)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - f_i)^2}{N}} \quad (12)$$

式中, y_i 表示实际浓度值; f_i 为预测值; \bar{y} 是实际浓度的平均值, N 为样本数。决定系数 R^2 越接近 1, 回归效果越好; RMSE 越小, 模型预测能力越强。

经实验,本文设计的甲醇气体检测系统检测限为 9 ppm。图 10 为利用现有测试点拟合出的测量范围内的幅值-浓度关系曲线。根据线性拟合结果可知, R^2 为 0.989, 具有较高的线性, RMSE 为 0.387, 经多次测量,重复性良好。

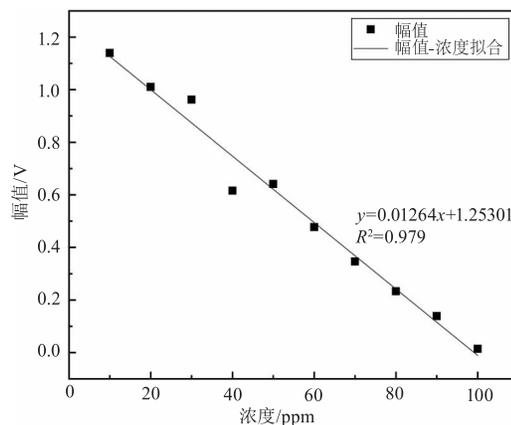


图 11 线性拟合结果

Fig. 11 Linear fit results

5 结论

本文针对燃料电池中甲醇的检测,设计了一款基于锁相放大技术和红外光谱吸收原理的甲醇气体检测装置,采用 3 μm 近红外光源和探测器对甲醇气体进行了测试分析。采用小波分解法与锁相放大技术相结合的方式,经过 6 层分解滤波后可以较好的提取信号中的有用信息。经过对比发现,线性回归模型获得了较好的分析性能,对于甲醇定量分析模型决定系数 R^2 为 0.979,检测限为 9 ppm。所建立的定量分析

模型具有良好的准确性、精密度。本文的方法可解决现有分析技术设备耗时长、寿命短等问题,为有效监测甲醇挥发泄露的问题提供了技术支持。

参考文献:

- [1] Li Lin, Liu Tongyu, Li Shuang, et al. Research progress of hydrogen production by methanol reforming for fuel cell power generation [J]. *Power Generation Technology*, 2022, 43(1): 44 – 53. (in Chinese)
李林, 刘彤宇, 李爽, 等. 甲醇重整制氢燃料电池发电研究进展[J]. *发电技术*, 2022, 43(1): 44 – 53.
- [2] Di Xiaojing, Xia Shenning. Analysis of one case of acute upper gastrointestinal bleeding caused by inhalation of methanol [C]//Chinese Preventive Medicine Association. Challenges Facing Preventive Medicine in the New Century – Abstract Collection of the First Academic Annual Conference of the Chinese Preventive Medicine Association. [Publisher unknown], 2002; 2. (in Chinese)
邸晓晶, 夏沈宁. 吸入甲醇致急性上消化道出血 1 例分析 [C]//中华预防医学会. 新世纪预防医学面临的挑战——中华预防医学会首届学术年会论文摘要集. [出版者不详], 2002; 2.
- [3] Rao Zhiming, Xie Jingyi, Liu Linjie, et al. Study on gaseous methanol sensor utilizing cataluminescence of $\text{TiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ powder [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2007 (6): 532 – 536. (in Chinese)
饶志明, 谢静宜, 刘林洁, 等. 基于 $\text{TiO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ 粉体催化发光甲醇气体传感器的研究 [J]. *化学学报*, 2007 (6): 532 – 536.
- [4] 新疆维吾尔自治区计量测试研究院. JJF (新) 17 – 2018 在线甲醇可燃气体报警仪校准规范 [S]. 新疆维吾尔自治区质量技术监督局, 2019.
- [5] Tian Feiyang, Cheng Ruixue, Liu Chao, et al. A preparation method and identification method for a fluorescent material capable of detecting methanol gas: CN201910116495. 7 [P]. 2023 – 10 – 14. (in Chinese)
田飞扬, 程瑞雪, 刘超, 等. 一种可对甲醇气体检测的荧光材料的制备方法及其识别方法: CN201910116495. 7 [P]. 2023 – 10 – 14.
- [6] Wang Tong. Research on the mixed potential gas sensor based on $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ solid electrolyte for triethylamine and methanol detection [D]. Changchun: Jilin University, 2023. (in Chinese)
王同. 基于 $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$ 固体电解质的混成电位型三乙胺和甲醇气体传感器研究 [D]. 长春: 吉林大学, 2023.
- [7] Chai Hongfeng. Preparation and property of Co_3O_4 based methanol gas sensing materials [D]. Yangzhou: Yangzhou University, 2023. (in Chinese)
柴弘枫. Co_3O_4 基材料制备及其甲醇气敏性能的研究 [D]. 扬州: 扬州大学, 2023.
- [8] Huang Sheng, Wei Tianle, Gu Xiuquan, et al. CsPbBr_3 quantum dots passivated by acetylacetone indium and their room-temperature methanol gas sensitivity [J]. *Acta Materiae Compositae Sinica*, 2024, 41 (6): 2991 – 3000. (in Chinese)
黄胜, 魏天乐, 顾修全, 等. 乙酰丙酮铟钝化 CsPbBr_3 量子点及其室温甲醇气敏性能 [J]. *复合材料学报*, 2024, 41 (6): 2991 – 3000.
- [9] Chen Wenwen. Development of FPGA-based digital quadrature lock-in amplifier and application of gas detection [D]. Changchun: Jilin University, 2022. (in Chinese)
陈稳稳. 基于 FPGA 的数字正交锁相放大器研制及气体检测应用 [D]. 长春: 吉林大学, 2022.
- [10] Huang Silin. Research on CH_4 concentration detector based on mid infrared laser absorption spectrum [J]. *Chinese Journal of Electron Devices*, 2022, 45 (4): 1004 – 1008. (in Chinese)
黄思林. 基于中红外激光吸收光谱的 CH_4 浓度检测仪研究 [J]. *电子器件*, 2022, 45 (4): 1004 – 1008.
- [11] Li Hengkuan, Piao Heng, Wang Peng, et al. Development of high precision CO_2 detection system based on near infrared absorption spectroscopy [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2023, 52 (3): 115 – 121. (in Chinese)
李恒宽, 朴亨, 王鹏, 等. 基于近红外吸收光谱技术的高精度 CO_2 检测系统的研制 [J]. *红外与激光工程*, 2023, 52 (3): 115 – 121.
- [12] Peng Wei, Yang Shengwei, He Tianbo, et al. Detection of water vapor concentration in sealed medicine bottles based on digital quadrature phase-locked demodulation algorithm and TDLAS technology [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2023, 43 (3): 698 – 704. (in Chinese)
彭伟, 杨生威, 何天博, 等. 数字正交锁相解调算法在可调谐激光光谱密封药瓶水汽浓度测量中的应用

- [J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(3): 698 - 704.
- [13] Zhang Leilei, Cao Zhensong, Zhong Pan, et al. Digital lock-in amplifier controlled by FPGA for spectral measurement [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2023, 52(10): 135 - 146. (in Chinese)
张雷雷, 曹振松, 钟磬, 等. FPGA 主控型数字锁相放大器设计及光谱测量 [J]. *红外与激光工程*, 2023, 52(10): 135 - 146.
- [14] Wang Yamin, Wu Haolong, Tao Mengmeng, et al. Hyperspectral absorption of CO in the near infrared band at room temperature [J]. *Acta Physica Sinica*, 2023, 72(22): 151 - 158. (in Chinese)
王亚民, 吴昊龙, 陶蒙蒙, 等. 室温下 CO 的近红外波段宽光谱吸收测量 [J]. *物理学报*, 2023, 72(22): 151 - 158.
- [15] Zhang Yu, Wang Yiding, Li Li, et al. The principle and technical analysis of methane detection using infrared absorption spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, (11): 2515 - 2519. (in Chinese)
张宇, 王一丁, 李黎, 等. 甲烷红外吸收光谱原理与处理技术分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, (11): 2515 - 2519.