

文章编号: 1002-1582(2006)04-0598-03

基于可调谐半导体激光吸收光谱 的瓦斯监测方法研究*

陈东, 刘文清, 阚瑞峰, 王敏, 张玉钧, 刘建国

(中国科学院安徽光学精密机械研究所 环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

摘 要: 瓦斯爆炸是煤矿安全的主要威胁, 对瓦斯气体浓度进行准确、快速、实时监测和预警是治理瓦斯灾害的有效手段。实验研究了近红外半导体激光吸收光谱技术在煤矿瓦斯气体安全检测中的应用。系统光源采用的是 $1.65\mu\text{m}$ 波长的近红外可调谐 DFB 激光器, 使用了波长调制和二次谐波检测技术, 通过光纤进行信号传输。系统检测限低于 0.09%, 气体浓度的检测速度最高可达到 0.02s。研究表明, 该技术具有实时、连续、快速、非接触检测的特点; 现场无带电部件, 具有多点分布式遥测的能力, 能够满足煤矿瓦斯安全检测的要求。

关 键 词: 可调谐半导体激光吸收光谱; 波长调制光谱; 瓦斯

中图分类号: O443.1 **文献标识码:** A

Gas sensing by near-infrared tunable diode laser spectroscopy method

CHEN Dong, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng, WANG Min, ZHANG Yu-jun, LIU Jian-guo

(Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Anhui Institute of Optics
& Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

Abstract: Gas explosion is the main menace of coal mining industry. Accurate, real-time measurements of gas concentration and giving an alarm are effective way for gas disaster management. The application of near-infrared tunable diode laser spectroscopy in coal mine gas measurement was experimentally studied, the system used $1.65\mu\text{m}$ near-infrared DFB laser as light source, and through fibre optic to make the signal transmit, the system detection limit was less than 0.09% through combining wavelength modulation and second harmonic detection technology, the fast sample speed could attain 0.02s per measurement. The study results show that the technology has characteristic of real-time, successive, non-intrusive and multi-point measurements, and can meet the requirements of coal mine gas measurement.

Key words: tunable diode laser spectroscopy(TDLAS); wavelength modulation spectroscopy; gas

1 引 言

瓦斯爆炸是煤矿安全的最大威胁。据统计, 我国的瓦斯事故已占到煤矿事故的 80% 以上, 所造成的伤亡人数为煤矿事故伤亡人数的 90%。2004 年下半年以来, 发生在河南郑州大平煤矿、陕西铜川陈家山煤矿和辽宁阜新孙家湾煤矿的三起死亡人数超过百人的特大安全事故全部是由瓦斯爆炸引起的, 瓦斯安全已成为限制我国煤矿产量的重要障碍。瓦斯是附存在煤层及周围岩层中的有害气体的总称, 主要成分为甲烷, 具有易燃易爆特性, 我国的 46% 的煤矿属于高瓦斯矿, 采掘时极易发生瓦斯爆炸现象。瓦斯爆炸需同时满足三个条件, 即矿井中氧气浓度在 18% 以上, 瓦斯浓度在 5% ~ 16% 范围之内, 有明火存在。因此对瓦斯气体浓度进行准确、快速、实时监测和预警是治理瓦斯灾害的有效手段。目前国内外瓦斯的监测还主要采用化学传感器^[1], 这类

传感器由于采用的是化学敏感元件, 所以容易受到表面污染, 需要定期更换, 而且还易受其它气体的干扰; 长时间工作时存在零点漂移和灵敏度的变化, 会直接影响监测系统的可靠性。目前急需解决瓦斯检测存在的问题。

可调谐半导体激光吸收光谱学(TDLAS)是利用半导体激光的可调谐特性来进行光谱检测的一种吸收光谱技术, 通过与波长调制及谐波探测技术相结合, 已发展成为一种高灵敏度、高分辨率、高选择性、快速响应的气体检测技术^[2]。近红外半导体激光器的波长调制(WMS)和二次谐波(2f)探测的气体检测技术在环境监测^[3]和工业控制^[4]中得到了广泛的应用。系统采用光通信波段的半导体激光器作为光源, 使系统具有极高的稳定性和性价比, 能够满足不同应用环境的要求; 激光器尾纤输出能够很方便地利用光纤对光束进行分束和传输, 可实现多

* 收稿日期: 2005-06-10; 收到修改稿日期: 2005-07-18

E-mail: chendong@aiofm.ac.cn

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(10274080); 国家 863 计划资助项目(2001AA641020)

作者简介: 陈东(1973-), 男, 安徽省人, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生, 主要从事光谱技术方面的研究。

点实时遥测。本文报道了基于近红外半导体激光吸收光谱和波长调制以及二次谐波探测技术的瓦斯实时监测实验系统。

2 基本原理

根据朗伯-贝尔(Lambert-Beer)定律,单一频率的辐射光通过待测气体后,其透射光强度可表示为

$$I(\nu) = I_0(\nu)\exp[-\sigma(\nu)NL] \quad (1)$$

式中: I_0 为没有气体吸收时的强度; L 为总的气体吸收光程; N 为吸收气体的浓度; $\sigma(\nu)$ 为分子的吸收截面,是吸收线强与线型函数的积,即 $\sigma(\nu) = S\varphi(\nu)$,其中 S 是分子的吸收线强, $\varphi(\nu)$ 为吸收线线型函数, S 与温度有关,而与压力无关,吸收截面、线型和线宽都依赖于压力和温度。在大气压下,分子谱线的加宽以压力展宽为主,可以用洛仑兹线型近似表示。

对痕量气体的检测来说,当满足条件 $\varphi(\nu)NL \ll 1$ 时,这时式(1)可以简化为

$$I(\nu) = I_0(\nu)\exp[1 - \sigma(\nu)NL] = I_0(\nu)[1 - S\varphi(\nu)NL] \quad (2)$$

在波长调制光谱中,通常在激光器的注入电流上叠加一个正弦分量以实现激光输出波长的调制。设调制信号的频率为 ω ,则由激光输出的瞬时频率可表示为

$$\nu = \nu_c + m\delta\nu\cos\omega t \quad (3)$$

式中: ν_c 为调制的中心波长; m 为波长调制系数; $\delta\nu$ 为气体吸收线半高半宽(HWHM)。

透射光强是周期性偶函数,可以被展开成为余弦傅里叶级数:

$$I(\nu_c + m\delta\nu\cos\omega t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_c)\cos(n\omega t) \quad (4)$$

忽略伴随波长调制所产生的残余幅度调制(RAM),则

$$A_0(\nu_c, m) = -\frac{SNLI_0}{\pi} \int_0^{\pi} \varphi(\nu_c + m\delta\nu\cos\omega t) d\omega t$$

$$A_n(\nu_c, m) = -\frac{2SNLI_0}{\pi} \int_0^{\pi} \varphi(\nu_c + m\delta\nu\cos\omega t) \cos n\omega t d\omega t \quad (5)$$

上式表明,各谐波分量直接与痕量气体的浓度 N 成正比,利用锁相放大器可以将各次谐波分量分离出来。由于低次谐波分量容易被商用的锁相放大器检测,所以不需要附加的设备。图 1 所示为用数值求解方法得到的在洛仑兹线型条件下的一次(1f)、二次(2f)和三次(3f)谐波分量的比较图。对于对称的吸收线型来说,偶次谐波分量的最大值出现在中心波长处,奇次谐波分量的最大值相对中心波长有一

个偏移。因而在实际的波长调制和谐波检测技术中,通常选取二次谐波信号(2f)作为检测信号^[1-4]。

3 实验装置

TDLAS 光谱技术是利用半导体激光窄线宽和快速波长调制的特点,通过扫描待测气体的一条孤立吸收线(或几条无法分辨的吸收线),可得到待测气体的浓度信息。本文是通过甲烷气体在 1.65μm 波长附近吸收谱线的二次谐波信号峰值来检测空气中的甲烷浓度的,系统的组成如图 2 所示。系统采用

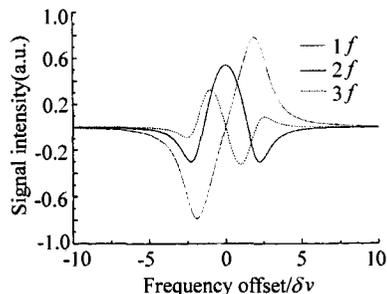


图 1 在洛仑兹线型下一次、二次、三次谐波分量比较

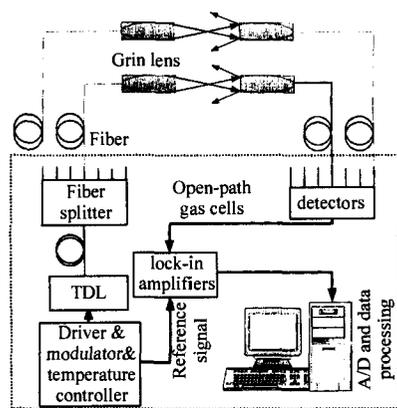


图 2 实验装置

近红外可调谐 DFB 激光器作为光源,由温度控制板和电源板来保证其温度和输出功率的稳定。自行研制的频率发生电路可产生 50Hz 的锯齿波信号和 5kHz 的正弦调制信号,可叠加在激光器的驱动电流上对激光器的输出波长进行扫描和调制。由激光器输出的中心波长为 1653.72nm,波长扫描范围为 0.214nm。气体吸收池是经特殊设计的能有效减少干涉效应的 50mm 开放式气室,气室与外界空气之间用微孔滤膜隔开。激光器的输出光束通过光纤经自聚焦透镜进入气体吸收池,光束聚焦在吸收池中心。由于标准具效应是在散射光与主光束之间发生干涉而产生的一种稳定的噪声信号,所以尽可能减少散射光与主光束之间的叠加,可有效的减小干涉条纹的产生。本文使用的气体吸收池是由两个大于 1/4 周期的自聚焦透镜组成的,由发射自聚焦透镜输出的激光束聚焦在池中心,透射光由接收自聚焦透镜收集。由于激光束与自聚焦透镜的平面成一定角度,其反射光远离主光束,可避免产生干涉效应;光纤出射光由红外探测器探测,并送入锁相放大器进行二次谐波信号检测,然后再由数据采集卡进行采集,由数据采集的同步触发信号是由信号发生电路产生的与锯齿扫描信号同步的脉冲触发信号,重复

频率为 50Hz,通过计算机对所采集到的信号进行处理。本系统采用单模光纤进行信号的发送和接受,激光波长接近光纤的低损耗窗口,可实现对监测目标的多点分布式遥测。采用了经特殊设计的小型气体吸收池,不需要气体采样,现场无带电部件。

4 实验分析

系统选择甲烷在 1653.72nm 附近 $2\nu_3$ 振动带 R(3) 支转动跃迁吸收线作为分析谱线,根据 HITRAN 数据库,甲烷在 1653.72nm 波长附近 R(3) 支转动跃迁由三条相距非常近的吸收线组成,它们分布在小于 0.01nm 波长范围之内,可以把它们看作是一条线强为三条吸收线线强之和的吸收线。在吸收线左右各 0.5nm 范围内没有其它气体(如水汽、二氧化碳和氮气等)的强吸收线,该吸收线的线强比该范围内其它气体的吸收线要强 6500 倍,完全可以避免空气中其它气体的干扰。

4.1 二次谐波信号的检测

对开放光程的 TDLAS 系统来说,一个困难的问题是**不能通过背景扣除的方法消除噪声,因此在系统设计中应尽可能减小噪声的影响。对基于波长调制和二次谐波检测的 TDLAS 系统来说,在散粒噪声限制下的主要噪声来源于由标准具效应引入的干涉条纹^[5,6],标准具效应是散射光与主光束之间发生干涉而产生的稳定的具有一定周期性的噪声信号,消除干涉条纹可以采用背景扣除、低通滤波和改进光学元件等方法^[6]来实现。本文采用经特殊设计的能有效减少干涉效应的气体吸收池来抑制光学干涉条纹。图 3 所示为实际检测到的背景信号

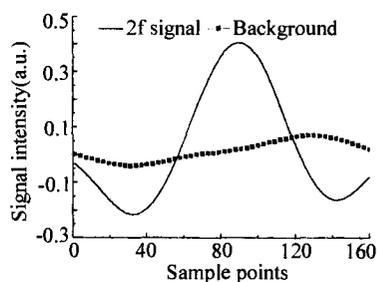


图 3 0.5% 甲烷标准气体的二次谐波信号和背景信号

和气体吸收的二谐波信号。背景信号是把 99.999% 的高纯氮气连续充入气室,是待信号稳定后采集得到的,即将 0.5% 的甲烷标准气体连续充入气体吸收池,待稳定后采集吸收气体的二谐波信号,背景信号和吸收气体的二谐波信号均为 50 次累加平均的结果。从图中可以看到,吸收气体的二次谐波信号和背景信号都十分平滑,基本消除了干涉条纹的影响。背景信号主要是由激光的残余幅度调制引入的噪声^[5]。

4.2 浓度检测

实验中利用配气系统配制了一组浓度为 0.1%

~5% 的甲烷标准气体,以 3L/min 的固定流速向气体吸收池充气,待信号稳定后得到相应的气体吸收二次谐波信号,信号平均次数为 50 次,采集到的二次谐波信号如图 4 所示。可以看到,随着甲烷浓度的改变,二次谐波信号的强度也随之发生改变。对在不同浓度下的二次谐波信号幅值与气体浓度进行了线性拟合(图 5),其拟合系数为 0.998,这表明二次谐波信号强度与浓度具有非常好的线性关系。其中 0.09% 的甲烷标准气体的二次谐波信号的信噪比大于 2,这表明系统的实际检测限低于 0.09%。根据煤矿安全规程规定,瓦斯检测仪器的报警浓度为 1%。因此系统的检测灵敏度完全能够满足煤矿安全检测的需要。

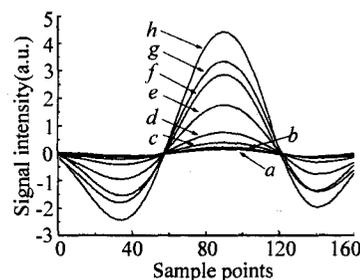


图 4 不同浓度甲烷的二次谐波检测信号

a—0.09%; b—0.21%; c—0.50%;
d—0.93%; e—2.01%; f—3.03%;
g—3.91%; h—4.97%。

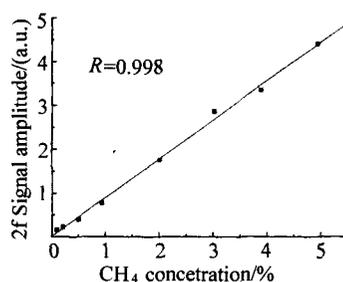


图 5 二次谐波信号的强度与浓度的线性关系

4.3 系统检测

监测系统快速的时间响应特性对煤矿安全是十分重要的。实验中利用配气系统配制了浓度为 0.5% 和 5% 的甲烷标准气体,并将其注入气体吸收池,

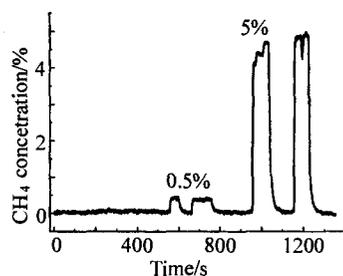


图 6 系统测试

气体流量为 3L/min,配气系统的出气口与气体吸收池的距离为 10cm。图 6 所示为系统检测时的时间响应关系。在检测中首先对二次谐波信号进行 20 次的累加平均,然后通过与标准气体的二次谐波信号的线性拟合得到了一个浓度检测值,即检测的时间分辨率为 0.4s。从图中可以看到,系统具有非常好的时间响应特性,检测浓度从充气开始上升到稳定所需要的时间约为 4s,考虑到吸收池中气体的稳定过程,可以认为系统的响应时间小于 4s。

(下转第 603 页)

电离实验中, C_1 与 C_2 并联, 其电容均为 $0.02\mu\text{F}$, 充电电压为 $27\sim 28\text{kV}$, 放电结果如表 1 所示。在双预电离实验中, 仍取 $C_1 = C_2 = 0.02\mu\text{F}$, 与单预电离不同的是可变电容 C_1 与主电极完全分开, 充电到与单预电离相同的电压后进行放电。从表 1 可以看出, 双预电离能够明显改善 N_2 的放电性能, 极大地降低了放电的成弧几率。特别是在高压段, 成弧几率降得尤为显著, 例如当气压分别为 37330Pa 和 39997Pa 时, 单预电离均为 1, 双预电离分别为 7.5% 和 22% 。实验表明, 双预电离对改善 N_2 的放电性能极为有效。从表 1 还可以看出, 双预电离的放电次数明显多于单预电离, 后者在高压段放电次数更少, 这主要是由于单预电离的成弧几率(特别是在高压下)很高, 频繁的弧光放电会损坏预电离电极的缘故。因此须减少放电次数。根据经验, 如果连续 $5\sim 10$ 次出现弧光放电, 成弧几率为 1, 没有必要继续实验下去。

表 1 在两种预电离作用下氮气与混合气体放电性能的比较

混合气比例 $\text{N}_2:\text{CO}_2:\text{He}$	类别 放电性能	单预电离			双预电离		
		放电次数	成弧次数	成弧几率/%	放电次数	成弧次数	成弧几率/%
220:0:0		20	2	10	60	0	0
250:0:0		20	11	55	50	1	2
280:0:0		10	10	100	40	3	7.5
300:0:0		10	10	100	50	11	22
110:110:540		100	75	75	100	50	50
110:110:540		100	65	65	100	50	50
110:110:540		100	70	70	100	54	54

[实验 2] 双预电离对混合气体放电性能的改善: 增加 CO_2 及 N_2 的含量, 使 $\text{N}_2:\text{CO}_2:\text{He} = 110:110:540$, 充电电容与实验一相同, 充电电压为

29kV 。由于对混合气放电后易产生对放电不利的 O_2 及 N_2O , 因此须在同一比例下多次重复实验后方可得到可靠的结论。实验结果如表 1 的最后三行所示。可以看出, 双预电离对高含量的 $\text{CO}_2(\text{N}_2)$ 混合气体的放电性能也能起到较好地作用。现保持混合气的比例与气压不变, 改变 C_1 使 $C_1 = 0.03\mu\text{F}$ (C_2 不变), 重复三次实验(每次放电 100 次), 成弧几率分别为 41% , 46% 和 43% 。这与理论计算得出的随着 C_1 的增大放电性能会变好的结论相符合。

4 结论

理论计算与实验一致表明, 双预电离对改善 TEA CO_2 激光器的放电特性是非常有效的, 只是它对混合气放电性能的改善不如对 N_2 的改善效果好。这主要是: 前者的总气压比后者高得多, 尤其是 CO_2 对紫外光的吸收非常严重, 在一定程度上削弱了预电离; 理论计算并未考虑吸收系数随气压的升高而增大的这一事实。

参考文献:

- [1] 刘敬海, 徐荣甫. 激光器件与技术[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995.
- [2] 楼祺洪, 何迪洁, 于澍生, 等. 紫外预电离 TEA CO_2 放大器[J]. 激光, 1979, 4: 28.
- [3] Suzuki S, Ishibashi Y, Obara M, et al. Dependence of laser output on initial photoelectron density in TEA CO_2 laser[J]. Appl Phys Lett, 1980, 36(1): 27.
- [4] 何宏达, 李育德, 刘志军, 等. 紫外预电离 TEA CO_2 激光器初始电子密度的分布[J]. 激光杂志, 2002, 23(6): 22—23.
- [5] Judd O P, Wada J Y. Investigations of a UV preionized electrical discharge and CO_2 laser[J]. IEEE J Quantum Electronics, 1974, 10(1): 16.
- [6] Seguin H J J, Mcken D, Tulip J. Photo emission and photoionization measurements in the CO_2 laser environment [J]. Appl Phys Lett, 1976, 28(9): 488.
- [7] 李适民. 激光器件原理与设计[M]. 北京: 国防工业出版社, 1998.

(上接第 600 页)

5 结论

实验研究了近红外半导体激光吸收光谱技术在煤矿瓦斯安全监测中的应用。同传统的瓦斯检测技术相比, 近红外激光光谱法具有以下优点:

(1) 采用 $1.65\mu\text{m}$ 波长的近红外 DFB 激光器作为光源, 体积小、能耗低、寿命长, 且与石英光纤的低损耗窗口相对应, 能够利用光纤进行光束传输, 具有多点分布式遥测的能力。

(2) 利用光纤进行信号传输, 现场无带电部件, 安全性高, 适合于易燃易爆气体的现场安全监测。

(3) 不受其它气体干扰, 响应速度快, 可满足煤矿瓦斯实时、快速、非接触检测的要求。

(4) 不使用化学敏感元件, 不存在传感器中毒

问题。

(5) 系统通用性高, 使用不同波长的二极管激光器即可实现对不同气体的监测。

参考文献:

- [1] Culshaw B, Stewart G, Dong F, et al. Fibre optic techniques for remote spectroscopic methane detection - from concept to system realization[J]. Sensors and Actuators, 1998, B51: 25—37.
- [2] Werle P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. Spectrochimica Acta, 1998, A54: 197—236.
- [3] Barrass S, Gérard Y, Holdsworth R J, et al. Near-infrared tunable diode laser spectrometer for the remote sensing of vehicle emissions [J]. Spectrochimica Acta, 2004, A60: 3353—3360.
- [4] Linnerud I, Kaspersen P, et al. Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy[J]. Appl Phys, 1998, B67: 297—305.
- [5] Feher M, Martin P A. Tunable diode laser monitoring of atmospheric trace gas constituents [J]. Spectrochimica Acta, 1995, A51: 1579—1599.
- [6] Wu Sh Q, Masusaki H, Kimishima T, et al. Efficient reduction of fringe noise in trace gas detection with diode laser multipass absorption spectroscopy[J]. Jpn J Appl Phys, 2000, 39: 4034—4040.