

可调谐二极管激光光谱技术测量燃烧环境下 H_2O 浓度的实验设计

夏 慧, 刘文清, 张玉钧, 王晓梅, 王铁栋, 阚瑞峰, 陈 东,
王 敏, 方 曦, 陈玖英

(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, 安徽 合肥 230031)

摘 要: 水蒸气是碳氢化合物燃烧的主要产物之一, 对其浓度进行测量具有重要的意义。在已有理论上推导选择了最佳的拟合线型函数 (Voigt 线型), 结合 HITRAN 数据库选择了在实验室现有条件下理想的吸收线。理论分析了用两条相邻吸收线的线强比计算温度的可行性, 在此基础上建立了一套基于可调谐二极管激光吸收光谱 (TDLAS) 技术的实验装置, 为进一步实验打下了良好的基础。

关键词: 可调谐二极管激光吸收光谱; 温度; H_2O 测量

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2007)03-0214-04

Experimental Design of H_2O Concentration Measurement with Tunable Diode Laser Spectroscopy in Combustion Environment

XIA Hui, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, WANG Xiao-mei, WANG Tie-dong,
KAN Rui-feng, CHEN Dong, WANG Min, FANG Xi, CHEN Jiu-ying

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

Abstract: Water vapor is one of the major products from hydrocarbon combustion. It's important to measure its concentration. The optimal line fitting function, Voigt function, was selected based on existing theories. Suitable absorption lines were chosen with HITRAN database. Method of temperature calculation using line strength ratio of two selected H_2O transitions was analyzed, and experiment equipment was set up based on TDLAS.

Key words: tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS); temperature; H_2O measurement

1 引 言

近红外二极管激光器已成功用于燃烧环境下物质浓度和气体温度的测量, 这些二极管激光传感器对实时燃烧系统极具吸引力, 它们紧凑耐用、价格合理、温度控制方便 (近室温工作)、操作简单, 并与标准电讯光纤元件兼容。与常规气体采样和温度测量技术相比, 尤其是在高温燃烧应用中, 实时吸收光谱方法的优点在于可得到路径平均浓度, 进

行无接触式探针的温度测量, 避免了对气流或燃烧环境的影响。

水蒸汽是大气痕量气体和碳氢化合物燃烧反应的主要产物之一, 在 $1.3\sim 1.4\ \mu\text{m}$ 波长范围内, $\nu_1 + \nu_3$, $2\nu_1$ 和 $2\nu_3$ 组合频带和泛频带有很强的吸收线强, 其中 $1.345\ \mu\text{m}$ ($\nu_1 + \nu_3$ 频带) 和 $1.392\ \mu\text{m}$ ($2\nu_1$, $\nu_1 + \nu_3$ 频带) 附近的水跃迁常用于 H_2O 浓度的测量^[1]。除此之外, H_2O 在 $2.0\ \mu\text{m}$ 附近的吸收

收稿日期: 2006-05-24; 修改日期: 2006-12-29

基金项目: 国家自然科学基金 (50534050)

E-mail: hxia@aiofm.ac.cn

跃迁也常用来作为燃烧系统中 H₂O 浓度的测量^[2], 因为它在这个波段的吸收比在 1.4 μm 附近的吸收要高几个数量级。

除了气体浓度测量, 可调谐二极管激光器也可以测量温度, 它通过与温度有关的吸收线强的变化得到, 在燃烧系统中通过选择两个 H₂O 跃迁吸收线强的比值变化进行温度测量。本文主要从理论上对燃烧环境下 H₂O 浓度和温度的测量进行分析, 提出了一套可行的实验方案, 为下一步的工作打下良好的基础。

2 测量原理

TDLAS 技术基于比尔 - 朗伯定律

$$I = I_0 \exp(-k_\nu L), \quad (1)$$

其中, I 、 I_0 分别为透射和入射光强能量, k_ν 为吸收系数, L 为光程。

光谱吸收系数 k_ν 是吸收气体的压强 P_{abs} 、吸收线强 $S(T)$ 和线型函数 $g(\nu - \nu_0)$ 的函数

$$k_\nu = P_{\text{abs}} S(T) g(\nu - \nu_0), \quad (2)$$

其中吸收线强 $S(T)$ 仅仅是温度的函数, 若参考温度为 T_0 , 那么

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0) T_0}{Q(T) T} \times \exp \left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \right] \times \left[1 - \exp \left(\frac{-hc\nu_0}{kT} \right) \right] \times \left[1 - \exp \left(\frac{-hc\nu_0}{kT_0} \right) \right]^{-1}. \quad (3)$$

Q 是吸收分子的配分函数, h 为普朗克常数, k 是伯尔兹曼常数, c 为光速, E'' 为低能态能量水平。通常, 配分函数可以利用温度函数的多项式拟合得到, 或通过分子吸收的完全配分函数计算得到。

线型函数 g 受多普勒展宽和碰撞展宽的影响, 依赖于燃烧气体区域的温度和压强。当只考虑碰撞展宽影响时, 线型函数可以用 Lorentz 线型描述, 只考虑多普勒展宽时用 Gauss 函数描述, 两种展宽影响相当时用 Voigt 函数描述。在燃烧应用中多普勒展宽和压强展宽都很重要, 因此选用 Voigt 线型函数。

由方程 (1) 和 (2), 吸收气体的压强为

$$P_{\text{abs}} = \frac{1}{S(T)L} \int \ln \frac{I_0}{I} d\nu, \quad (4)$$

这里把线型函数在整个区间积分, $g = 1$, $\ln(I_0/I)$ 定义为吸收系数。

单一气体的两个积分吸收线的比值只依赖于温度

$$R_{\text{abs}} = \frac{S_i(T)}{S_j(T)}, \quad (5)$$

这里 i 和 j 表示不同的跃迁, 跃迁 i 和 j 的线强差别越大, R_{abs} 随温度的变化越大, 因此将能提供一合适的测量矩阵^[3], 得出温度值。

每一个跃迁的线强可以利用适当的线型函数拟合, 如上所述, 选用 Vogit 函数描述燃烧条件下的线型。Vogit 函数用下面的方程描述

$$g(\nu - \nu_0) = AK(x, y), \quad (6)$$

其中 $A = \frac{1}{\gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}}$, $K(x, y) = \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt$, $x = \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2}$, $y = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \sqrt{\ln 2}$, t 是积分变量, γ_L 、 γ_D 分别为洛伦兹半宽和多普勒半宽, 表达式分别为 $\gamma_L = \gamma_{L0}(p/p_0)(T_0/T)^{1/2}$, $\gamma_D = [2kT(\ln 2)/M']^{1/2} \nu_0/c$, M' 是分子质量。

方程 (6) 很难计算, 它可以用 Whiting^[4] 给出的近似表达式来表示

$$g_V(\nu - \nu_0) = g_V(\nu_0) \left\{ (1-x) \exp(-0.693y^2) + \frac{x}{1+y^2} + 0.016(1-x)x \times \left[\exp(-0.0814y^{2.25}) - \frac{1}{1+0.021y^{2.25}} \right] \right\}, \quad (7)$$

这里 $x = \gamma_L/\gamma_V$, $y = |\nu - \nu_0|/\gamma_V$, γ_V 是 Vogit 线型的半宽, 可近似表示为

$$\gamma_V = 0.5346\gamma_L + (0.2166\gamma_L^2 + \gamma_D^2)^{1/2}. \quad (8)$$

Vogit 吸收线在其中心处的值为

$$g_V(0) = \frac{S(T)}{2\gamma_V(1.065 + 0.447x + 0.058x^2)}. \quad (9)$$

方程 (1) 进行傅里叶展开, 得到二次谐波信号为

$$I_{2f} = I_0 H_2(\nu - \nu_0) S_T g(\nu - \nu_0) L P_{\text{abs}}, \quad (10)$$

这里 $H_2(\nu - \nu_0)$ 是二阶傅立叶系数, 与线型有关。

$$\frac{I_{2f}(T)}{I_{2f}(T_0)} = \frac{[H_2(0)S_T g(0)]_T}{[H_2(0)S_{T_0} g(0)]_{T_0}} = K(T). \quad (11)$$

这里取 T_0 为 296 K, 通过以上公式可以得出不同温度下的标准信号进行定标, 在相同的温度下浓度与 $2f$ 信号的幅值成正比, 进而可求出浓度。

3 吸收线的选择

由 HITRAN 和 HITEMP 数据库 [5], 可以得到 1500 K 时 CO 、 CO_2 和 H_2O 在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 光谱区的吸收线强, 如图 1 所示, H_2O 在整个近红外区吸收相对较强, 而 CO 和 CO_2 只有较弱的分离吸收带。为了避免 CO 、 CO_2 的干扰, 我们选择 $1.365\ \mu\text{m}$ 和 $1.392\ \mu\text{m}$ 附近的两条 H_2O 吸收线进行测量, 两条吸收线的中心波长以及在常温下的吸收线强如表 1 所示。

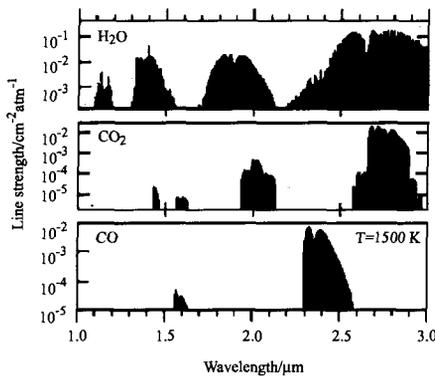


图 1 1500 K 时 CO 、 CO_2 和 H_2O 在 $1\sim 3\ \mu\text{m}$ 光谱区的吸收线强

Fig.1 Line strength of CO , CO_2 and H_2O in $1\sim 3\ \mu\text{m}$ at 1500 K

表 1 296 K 时从 HITRAN2004 数据库得到的两条 H_2O 吸收线线强

Table 1 Line strength of the two H_2O absorption lines from HITRAN2004 at 296K

Line	$\nu_0(\text{cm}^{-1})$	$S(\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1})$
1	7185.59731	1.971E-2
2	7323.95707	1.470E-1

可以用 HITRAN 数据库初步估计温度对水蒸气吸收线强的影响, 图 2 是温度与所选择的两条水蒸气吸收线线强 S_1 、 S_2 的关系图。从图中可以看出, 中心波长为 $7185.597\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收线线强 S_1 随温度的升高逐渐增强, 到 900 K 左右时达到最强, 然后线强随温度的升高逐渐减小。而中心波长为 $7323.957\ \text{cm}^{-1}$ 的吸收线是一条低温吸收线, 它的线强 S_2 在整个温度范围内随温度的升高而逐渐减少。

图 3 是两条吸收线的线强比值与温度的关系图, 从图中可以看出 S_1 与 S_2 的比值随温度是单

调递增的。与 Hanson 等人使用的两条高温吸收线的线强比值相比 [6], 高温与低温吸收线的比值在 $296\sim 3000\ \text{K}$ 处要高很多, 特别是在 $1500\sim 3000\ \text{K}$, 比值可以高达 5, 信号比值越大测量温度的灵敏度越高。然而, 低温吸收线在高温范围内的线强很低, 由于系统噪声的存在很难被探测到, 所以我们采用可以提高灵敏度的波长调制技术以提高信噪比。

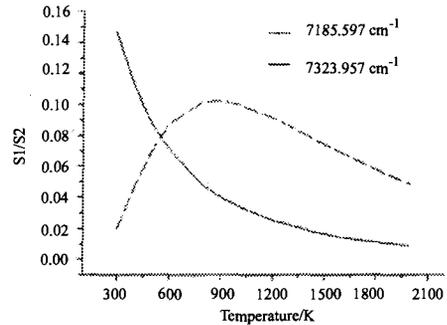


图 2 S_1 、 S_2 与温度的关系图

Fig.2 Variety of S_1 , S_2 with temperature

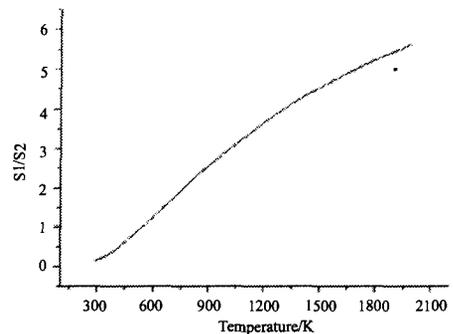


图 3 S_1/S_2 与温度的关系

Fig.3 Values of S_1/S_2 with temperature

4 实验系统设计

根据上面的分析, 研制了基于近红外 TDLAS 技术的开放式双光程检测系统, 对燃烧环境下的 H_2O 浓度测量进行模拟实验, 系统光源采用室温工作的近红外波段砷化镓半导体激光器, 其输出波长通过调节温度和注入电流调谐到 $1.365\ \mu\text{m}$ 附近, 调谐范围约 $1.2\ \text{cm}^{-1}$, 能够对常温及燃烧环境下 H_2O 浓度进行连续、非接触检测。同时采用高频扫描和背景扣除技术以得到高检测灵敏度。实验装置如图 4 所示, 系统主要由两个部分组成: 1) 光学部分, 包括收发一体的光学望远镜、七元件角反射镜阵列, $1.365\ \mu\text{m}$ 热电制冷的 DFB 半导体激光器, 可加热的静态吸收池, 充有已知浓度 H_2O 的静态吸收池以及传输光纤; 2) 电子学部分, 包括激光器电流和温度控制电路、扫描波形发生电路、红外探测器、前置放大电路、以及信号采集和处理电路。

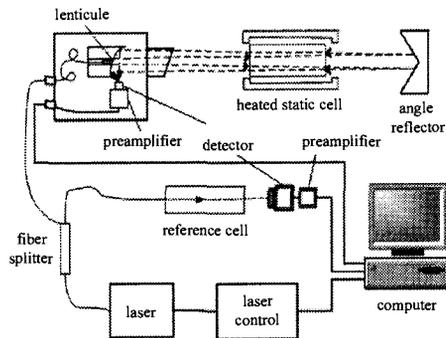


图 4 实验装置图

Fig.4 Schematic of the experiment

激光尾纤输出经光纤分束器分成 1:9 的两束, 较弱的一束经 10 cm 长充有已知浓度和温度水蒸气的参考池到达探测器, 另外一束由光纤传输到发射望远镜, 经微透镜组扩束后由离轴抛物镜的中心输出, 调整微透镜组改变输出光束的发散角, 使光束经过加热的静态吸收池到达角反射镜时基本充满角反射镜阵列面, 反射回来的光聚焦到光电探测器上, 输出信号经放大后由计算机采集处理。波形发生电路产生的锯齿波信号叠加在激光器驱动电流上实现激光输出波长扫描, 参考池吸收信号一方面用于对系统进行校准, 另一方面经处理后反馈到激光器控制电路, 将激光输出扫描中心波长锁定在气体吸收线中心。数据采集的同步触发信号有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, 对采集到的光谱信号进行多次累加平均以提高信号的信噪比, 平均时间根据所需要的时间分辨率来确定, 实验中所采用的平均时间为 1 min。

需要注意的是, 静态吸收池要平行放置在光路上, 测量过程中保持不动, 避免光路发生变化, 造成不必要的测量误差。为了使 H_2O 受热均匀, 加热带均匀地缠绕在吸收池上, 3 个 S 型热电偶沿着吸收池的中心等距离放置, 用于测量气体的温度。热电偶通过带有可控硅控制的数字显示调节仪进行温度控制。用这种方法, 测得的温度误差小于 1%, 同时在吸收池内要配备一个精度为 1% 的压力传感器测量气体池内的压强。

用以上所述设备, 分别使用 $1.365 \mu m$ 和 $1.392 \mu m$ 的半导体 DFB 激光器就可以完成对温度的测量, 为了提高温度测量的精度, 最好采用同一光路进行测量, 计划将来改进的实验原理图如图 5 所示, 实验采用光纤耦合技术, 先把两台激光器的光束耦合到同一光纤中, 同时穿过被测水蒸气, 然后通过衍射光栅把两束光进行分离, 进入各自的探测

器接收吸收信号, 最后经计算机处理, 进行温度反演, 此方法正在研究中。

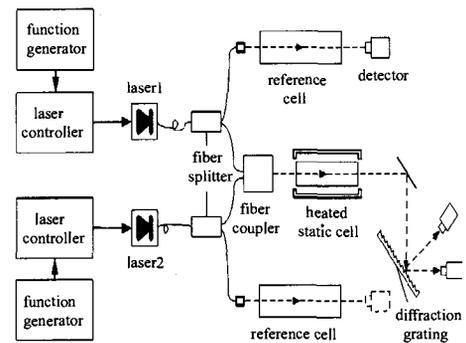


图 5 温度测量的实验原理图

Fig.5 Schematic of temperature measurement

5 结 论

TDLAS 技术用于燃烧中间物质的浓度和温度测量有很大的前景。作为燃烧的主要产物之一, 对水蒸气的测量尤其重要。本文在理论分析的基础上建立了一套可行的实验装置测量燃烧环境下水蒸气的含量, 为进一步的研究和应用打下了基础。

参考文献:

- [1] Gharavi M, Buckley S G. Single diode laser sensor for wide-range H_2O temperature measurement [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, **58**: 468-473.
- [2] Mihalcea R M, Baer D S, Hanson R K. Advanced diode laser absorption sensor for in situ combustion measurements of CO_2 , H_2O , and gas temperature [J]. *Proc. Comb. Inst.*, 1998, **27**: 95-101.
- [3] Arroyo M P, Hanson R K. Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature and line-shape parameters using tunable InGaAsP diode laser [J]. *Appl. Opt.*, 1993, **32**: 6104-6116.
- [4] Whiting E E. An empirical approximation to the Voigt profiles [J]. *Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1968, **8**: 1379-1384.
- [5] Rothman L S, et al. The HITRAN Database: 1992 Edition [J]. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, 1992, **48**: 469-507.
- [6] Tsai C Y, et al. A two-line absorption instrument for scramjet temperature and water vapor concentration measurement in HYPULSE [R]. NASA Langley Technical Report, 1998, NASA-98-cr207664.