

可调谐二极管激光吸收光谱法测量 环境空气中的甲烷含量*

阚瑞峰 刘文清 张玉钧 刘建国 董凤忠 高山虎 王敏 陈军

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 合肥 230031)

(2004 年 7 月 2 日收到; 2004 年 11 月 26 日收到修改稿)

可调谐二极管激光吸收光谱法是在二极管激光器与长光程吸收池技术相结合的基础上发展起来的一种新的痕量气体检测方法. 这种方法不仅精度较高、选择性强而且响应速度快. 介绍了一套可调谐二极管激光吸收光谱检测甲烷浓度的实验装置. 这套装置具有灵敏度高、检测限低(低于 0.087 mg/m^3)、易于集成为便携式痕量气体检测仪等优点, 利用这套装置实现了对环境空气中甲烷含量的检测.

关键词: 可调谐二极管激光吸收光谱, 多次回归, 多次反射池

PACC: 8670L, 0765G

1. 引 言

甲烷在空气中的浓度受到人类活动的很大影响, 大气中甲烷的含量对于辐射过程和气候发展趋势的研究是至关重要的. 甲烷作为继二氧化碳之后对地球温室效应具有重要影响的气体, 虽然在空气中的含量远远低于二氧化碳(约为 1.16 mg/m^3 ^[1]), 但是温室效应有 26% 是由于甲烷引起的^[2], 等量的甲烷对温室效应的作用是二氧化碳的 22 倍^[3]. 检测地面环境空气中甲烷的含量对于分析大气中甲烷的来源是非常必要的, 能够为大气化学研究提供重要依据.

可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术是利用激光器波长调制通过被测气体的特征吸收区, 在二极管激光器与长光程吸收池技术相结合的基础上发展起来的新的痕量气体检测方法, 具有高灵敏度、高选择性及快速测量等特点. 对空气中甲烷含量进行检测设备的灵敏度要求决定于大气中甲烷的含量, 而这套实验设备的检测限小于 0.087 mg/m^3 , 完全能满足对空气中甲烷浓度进行检测的要求.

2. 实验装置

2.1. 实验装置

对于大气中痕量气体的检测有多次反射池测量方法、开光路测量方法等, 对于开光路方法只能测量光路内的平均浓度^[4], 而且不易做成便携式的检测仪器. TDLAS 测量痕量气体浓度是基于对气体分子吸收线的探测, 而吸收线的频率及线形是气体分子的固有特性. 该方法主要用来进行痕量气体的高灵敏度探测. 本文采用可调谐二极管激光器与 0.5 m 长的多次反射池相结合, 通过甲烷气体在 $1.65 \mu\text{m}$ 波长附近吸收谱线的二次谐波来检测空气中的甲烷含量, 然后用标准浓度的甲烷气体的谱线拟合得到空气中甲烷的浓度. 该激光器在波长为 $1.65 \mu\text{m}$ 附近输出功率为 5 mW . 图 1 为实验装置的原理示意图, 可调谐二极管激光器的电源部分由计算机的 D/A 卡提供 50 Hz 的锯齿波波长调谐信号和叠加在上面的 5 kHz 的正弦调制信号. 激光器输出的激光波长随锯齿波而改变, 其波长调谐范围为 0.214 nm , 激光器输出波长被锯齿波调谐经过甲烷在 $1.65 \mu\text{m}$ 波长附近的吸收峰. 激光器由 ILX LIGHTWAVE 公司

* 国家自然科学基金(批准号: 10274080)和国家高技术研究发展计划(批准号: 2003AA641010)资助的课题.

的半导体激光控制器来保证其温度和输出功率的稳定,实验表明到达探测器的光强波动不超过 0.18%.

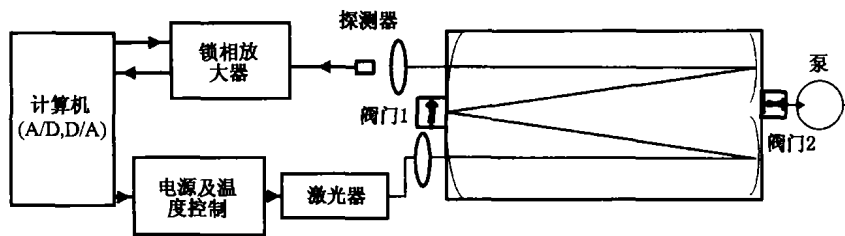


图1 实验装置原理示意图

2.2. 实验原理

根据朗伯-比尔(Lambert-Beer)定律,激光器发出强度为 I_0 的激光,经过多次反射池后的光强为

$$I_\lambda = I_0(\lambda) R^n \exp[-\sigma(\lambda) cL]. \quad (1)$$

这里, R 为多次反射池反射面的反射率, n 为反射次数, $\sigma(\lambda)$ 表示分子在波长 λ 处的吸收截面, c 为分子浓度, L 为经过多次反射池的多次反射后总的光程. 激光通过多次反射池多次反射后由一个焦距为 8 cm 的透镜聚焦到探测器的光敏面上,通过锁相放大器对信号进行二次谐波检测,再由数据采集卡对锁相放大器输出的二次谐波信号进行 A/D 转换,得到气体吸收谱线的二次谐波信号,然后在计算机中根据标准浓度的气体谱线进行拟合,得到痕量气体的浓度. 多次反射池是基于怀特结构的^[5],多次反射池有入光口、出光口和进气口、抽气口. 反射池中间部分是一个玻璃筒,除了进气口和抽气口有阀门与外界连通外其他部分都是密封的. 光学部分由三个球面镜和两个角反射镜组成,可以通过改变反射次数来调节光程. 多次反射池所能达到的最大光程受到反射率的限制,最大光程可达 78 m. 实验中使用了 46 m 的光程,实现了对环境空气中甲烷浓度的测量.

3. 实验过程

空气中甲烷的含量比较低,产生的吸收信号比较弱,虽然多次反射增加了光程的长度,但同时也产生了标准具效应. 标准具效应产生的干涉条纹对信号的分析非常不利,它是由于多次反射过程中散射光与主光束之间发生干涉而产生的一种稳定的、而不是随机的噪声信号,因此扣除背景之后可以得到非常平滑的二次谐波信号. 消除干涉条纹的影响主要还有低通滤波和改进光学元件等方法^[6],本实验

中采用了简单而有效的扣除背景的方法. 实验中采用 99.999% 的高纯氮气作为零气,充入多次反射池采集到的二次谐波信号作为实验的背景谱线. 实验中,先关闭阀门 1(见图 1),打开阀门 2,通过抽速为 2 L/s 的真空机械泵对多次反射池抽真空,然后关闭阀门 2,打开阀门 1,充入高纯氮气,对多次反射池进行冲洗. 冲洗之后再充入一个大气压的高纯氮气进行背景谱线的测量. 然后用空气冲洗样品池,测量得到一个包含了背景的谱线,扣除背景后得到反映空气中甲烷浓度的二次谐波谱线. 此后充入浓度为 4.274 mg/m³ 的标准浓度甲烷气体,测量得到标准浓度的甲烷谱线.

实验中还对低于空气中甲烷浓度的气体进行了测量,从多次反射池的进气口充入高纯氮气,使反射池内的空气被高纯氮气从另一端的出气口排除,这样多次反射池内甲烷的浓度会随着氮气的充入而降低. 每次充入一定量的高纯氮气之后采集一组数据,用标准谱线对它进行拟合处理,得到他们的相关系数 r 和浓度值 C .

实验中,需要注意的是每次更换样品池内的气体时都要进行冲洗,避免或减小残留不同浓度的气体影响浓度标定的准确性. 在测量室内空气甲烷浓度时一定要保持室内空气的流通,使室内与室外空气中甲烷含量一致.

4. 实验结果

从图 2 可以看出,曲线 a 可以看到很强的由干涉条纹引起的频率较高的噪声信号,还可以看出曲线 b 上还有明显的干涉条纹引起的噪声信号. 图 2 曲线 c 是通过扣除背景信号的方法得到的空气中甲烷的二次谐波信号,可以看出该信号谱线非常平滑,完全消除了干涉条纹的影响. 这证明采用扣除背景的方法去除干涉条纹是非常有效的.

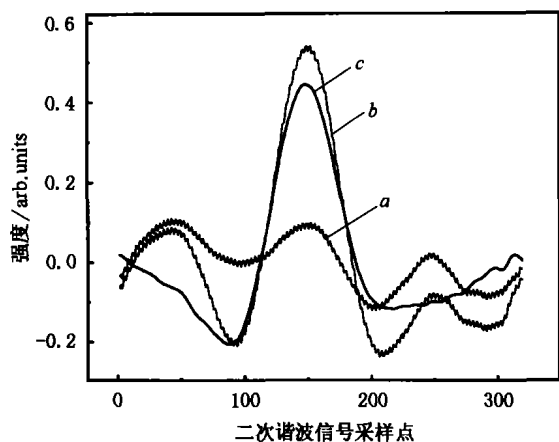


图2 背景信号与测量空气得到的二次谐波信号 曲线 *a* 为背景信号,曲线 *b* 为直接测量空气得到的二次谐波信号,曲线 *c* 为扣除背景之后的空气中甲烷的二次谐波信号

图 3(a)中曲线是扣除背景之后的浓度为 4.274 mg/m^3 的甲烷与氮气混合的标准气体的信号.实验中将流通的室内空气抽入多次反射池进行测量,得到图 3(b)中曲线 *a* 所示的二次谐波信号.利用多次回归的方法^[7]得到空气中甲烷的二次谐波信号与标准气体的二次谐波信号的相关系数 r 为 0.99972,说明空气中甲烷的二次谐波信号与标准气体的二次谐波信号相比较有很好的相关性,可以用该方法计算得到其浓度值.图 3(b)中的曲线 *b* 是测量空气得到的二次谐波信号根据标准气体的二次谐波信号经过多次回归处理得到拟合后的二次谐波谱线,通过计算得到空气中甲烷的含量为 1.076 mg/m^3 .由此结果可以看出,该空气样本中甲烷的含量还是在正常范围之内.

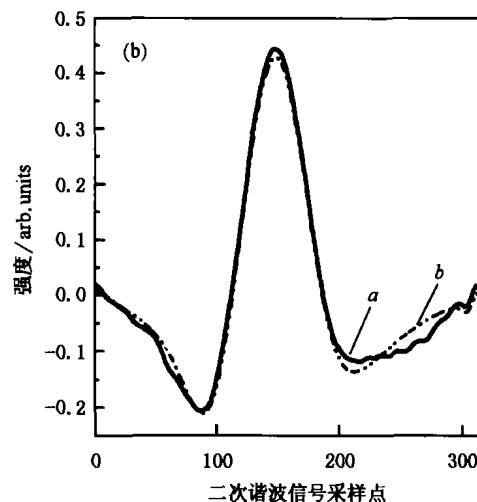
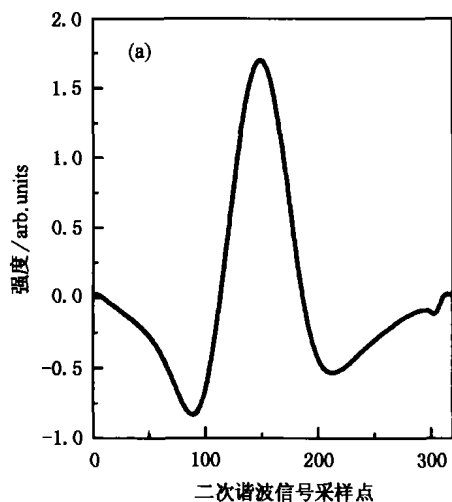


图3 标准气体及空气中甲烷的二次谐波信号 (a)浓度为 4.274 mg/m^3 甲烷的二次谐波信号,(b)空气中甲烷的二次谐波信号,(b)图中曲线 *a* 为扣除背景之后的空气中甲烷的二次谐波信号,曲线 *b* 为根据(a)图进行拟合得到的空气中甲烷的二次谐波信号

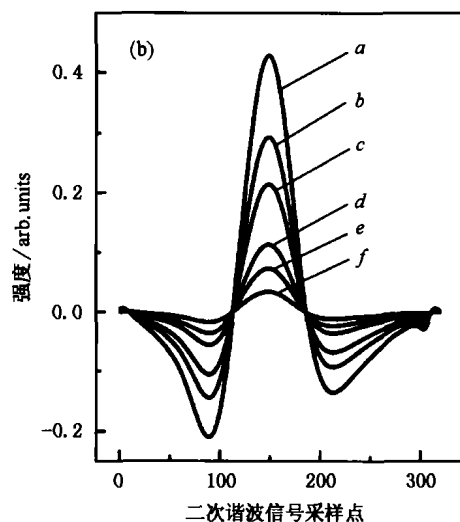
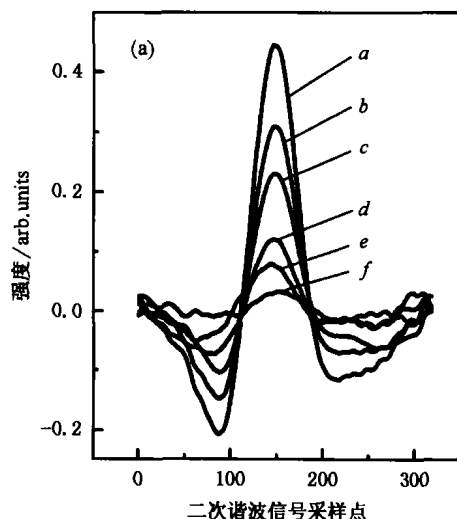


图4 空气与高纯氮气混合气体的二次谐波信号 (a)为不同甲烷浓度 C 的二次谐波信号,(b)为(a)中的二次谐波信号对应的拟合后的二次谐波信号.其中曲线 *a*—曲线 *f* 的浓度及对应的拟合相关系数如表 1 所示

对于低于空气中甲烷含量气体的测量结果如图 4 所示. 图 4(a) 为实验得到的不同浓度的甲烷的二次谐波信号; 图 4(b) 为根据标准气体的二次谐波信号利用多次回归的方法拟合得到的二次谐波信号. 表 1 是图 4 中的二次谐波信号通过与标准谱线拟合得到的浓度值 C 和相关系数 r . 从表 1 可以看出, 相关系数随着浓度的降低而越来越低, 在这几条谱线中, 相关系数最小的为 0.89642. 这说明相关性还是

表 1 拟合得到的浓度与对应的相关系数

曲线	a	b	c	d	e	f
$C/\text{mg}\cdot\text{m}^{-3}$	1.076	0.741	0.543	0.287	0.185	0.087
r	0.99972	0.99850	0.99613	0.98473	0.91184	0.89642

很好的, 完全可以使用多次回归的数据处理方法来得到其浓度, 所得到对应的浓度值为 $0.087 \text{ mg}/\text{m}^3$. 这说明实验装置的检测限低于 $0.087 \text{ mg}/\text{m}^3$.

5. 结 论

由上述实验证明, 采用 TDLAS 与多次反射池相结合的方法能够达到低于 $0.087 \text{ mg}/\text{m}^3$ 的检测限, 完全能够满足对空气中甲烷进行检测的要求. 利用该方法, 可以对不同环境(如稻田、工厂等)空气中的甲烷气体含量进行检测. 通过改变激光的波长还可以实现对空气中多种痕量气体的检测.

- [1] Nadezhdinskii A, Berezin A, Chernin S *et al* 1999 *Spectrochim. Acta A* **55** 2083
- [2] Dickinson R E, Cicerone R J 1986 *Nature* **319** 109
- [3] Amato F D, Mazzing H P, Castagnoli F 2002 *Appl. Phys. B* **75** 195
- [4] Feher M, Martin P A 1995 *Spectrochim. Acta A* **51** 1579

- [5] Roths J, Zenker T, Parchatka U *et al* 1996 *Appl. Opt.* **35** 7075
- [6] Wu S Q, Masusaki H, Kimishima T *et al* 2000 *Jpn. J. Appl. Phys.* **39** 4034
- [7] Qi F, Liu W Q, Zhou B *et al* 2003 *Acta Phys. Sin.* **52** 2197 (in Chinese) [齐 锋、刘文清、周 斌等 2003 物理学报 **52** 2197]

Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser*

Kan Rui-Feng Liu Wen-Qing Zhang Yu-Jun Liu Jian-Guo Dong Feng-Zhong Gao Shan-Hu Wang Min Chen Jun
(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 2 July 2004; revised manuscript received 26 November 2004)

Abstract

Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) is a new trace gas detective method developed with the combination of a diode laser source and a long absorption path. It has the significant advantage not only in sensitivity but also in rapidity of response. The concentration of the ambient methane has been measured using a TDLAS system developed in the laboratory. The system has some advantages, such as sensitivity, low detective limit (below $0.087 \text{ mg}/\text{m}^3$) and rapidity of response, and also it is easy to be integrated to a portable apparatus to monitor the methane concentration in the atmosphere.

Keywords: tunable diode laser absorption spectroscopy, multiple-regression, multiple-reflection cell

PACC: 8670L, 0765G

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 10274080) and the National High Technology Development Program of China (Grant No. 2003AA641010).