

痕量气体激光检测系统波长锁定技术研究

王立明, 张玉钧*, 何莹, 尤坤, 刘建国, 刘文清

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

摘要 利用可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)对痕量气体进行检测时, 环境温度变化以及激光器控制电路的噪声常常使得激光器输出波长发生漂移, 影响了气体浓度测量的准确性。以开放光路的激光吸收光谱氨气检测系统为例, 在分析激光器扫描中心波长随电流变化规律的基础上, 提出了基于电流控制的自适应锁定扫描中心波长的方法。研究了基于参考校准光谱的光谱数据对准算法, 实现了开放大气中氨气浓度的实时监测。结果表明, 波长锁定大大提高了痕量气体浓度反演的准确性和稳定性。氨气浓度具有日变化周期: 上下班时段浓度上升, 中午达到最大值, 夜间浓度降低, 系统检测限为 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}$ 。

关键词 激光光谱; 谐波检测; 开放光程; 波长锁定

中图分类号: O433.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)04-0910-05

引言

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术具有高灵敏、高分辨、快速在线非接触监测^[1-3]等特点, 在痕量气体检测中得到了越来越广泛的应用, 已经成为该领域的重要发展方向。

可调谐半导体激光吸收光谱通过窄线宽激光扫描获得气体分子的单根吸收谱线, 从而计算被测气体的浓度。在工业过程检测和大气环境监测等应用时, 要求系统具备在无人职守的情况下长期、连续自动检测的功能。然而, 环境温度变化、激光器控制电路的噪声常常使得激光器输出波长发生漂移, 影响气体浓度测量的准确性, 严重时会造成气体吸收峰偏离激光波长扫描范围, 致使系统无法正常工作。

本工作以开放光路激光吸收光谱氨气检测系统为例研究了波长锁定问题, 提出了基于激光器电流控制的自适应锁定扫描中心波长的方法, 并采用基于参考校准光谱的实时光谱数据对准算法, 实现了被测气体浓度的反演, 利用该系统对广州城区氨气浓度进行了实时连续监测, 验证了系统性能。

1 基本原理

物质对不同频率的电磁波有不同的吸收, 当一束光强为

I_0 的平行光通过长度为 L 的吸收介质后, 接收端测得的强度为 I , 遵循 Beer-Lambert 吸收定律

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

式中, I_0 为没有气体吸收时的强度, $\sigma(\nu)$ 表示气体分子的吸收截面, c 为气体分子数浓度, L 为样品池的光路长度。

近红外的气体吸收系数很小, 当 $\sigma(\nu)cL \ll 1$ 的时候, 每个谐波分量 A_n 可表示为

$$A_n(\nu_c) = \frac{2I_0cL}{\pi} \int_0^\pi -\sigma(\nu_c + \delta\nu \cos\theta) \cos n\theta d\theta \quad (2)$$

二次谐波信号与痕量气体的浓度, 初始光强以及光程成正比^[4]。

2 系统基本组成

开放光路激光吸收光谱氨气检测系统的组成如图1所示。采用分布反馈式激光器作为光源, 选择氨气在 $1.53 \mu\text{m}$ 处的单根吸收谱线进行测量, 通过激光器温度控制电路调谐激光输出波长在 $1.53 \mu\text{m}$ 处, 电流控制电路产生激光器中心工作电流和波长扫描电流控制输出激光波长在 $1.525 \sim 1.535 \mu\text{m}$ 范围, 调制信号电路产生正弦信号控制输出激光产生高频调制。激光器输出的激光通过 1:9 分束器后分别经过参考定标光路和开放式监测光路, 参考定标光路中放置了一个 10 cm 密封有标准浓度 NH_3 的吸收池, 将两路探测

收稿日期: 2011-07-27, 修订日期: 2011-10-28

基金项目: 中国科学院知识创新工程重要方向项目(KZCX2-YW-JS408), 国家自然科学基金项目(41071150), 国家(863计划)项目(2006AA10A301)和中国科学院合肥物质科学研究院青年人才基金项目(Y03RC21122)资助

作者简介: 王立明, 1974年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: wanglm@aiofm.ac.cn

*通讯联系人 e-mail: yjzhang@aiofm.ac.cn

输出的信号送入锁相放大电路解调出二次谐波信号，数据获取和处理电路对二次谐波信号进行采集和处理，计算出被测气体的浓度。

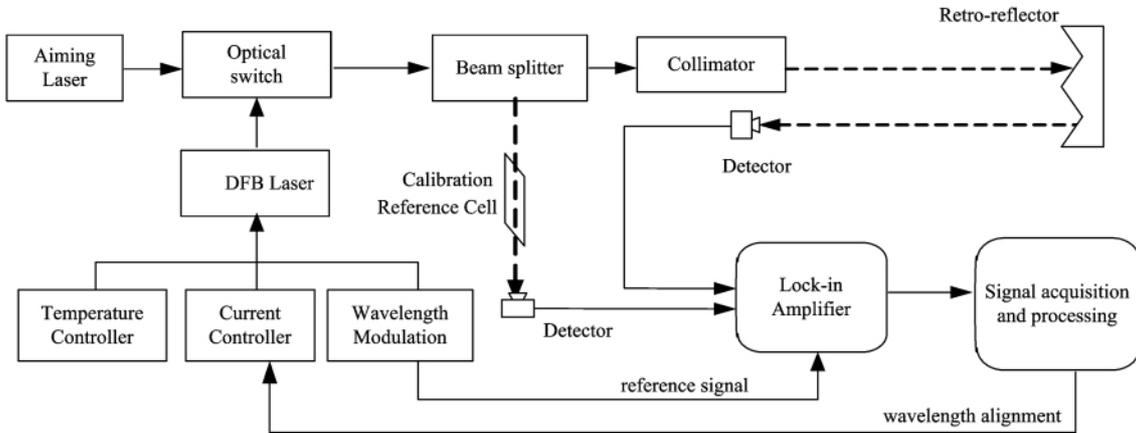


Fig 1 System block diagram

3 中心波长锁定技术及光谱数据平均算法

3.1 中心波长锁定技术

如前所述，环境温度变化以及激光器控制电路的噪声常常使得激光器输出波长发生漂移，从图 2 中可以看出，利用标准信号光谱对中心波长漂移的 $2f$ 谱线进行拟合，当漂移量超过信号采样点数的 5% 时，所造成的浓度反演计算的误差达到了 20%。本系统不进行任何锁线操作时，对气体进行连续检测的 $2f$ 信号最大漂移量可达到 3%，这将导致 5%~7% 的浓度拟合误差。

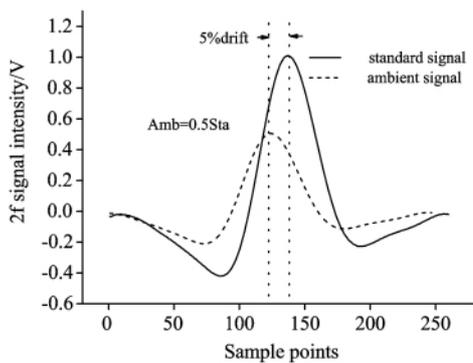
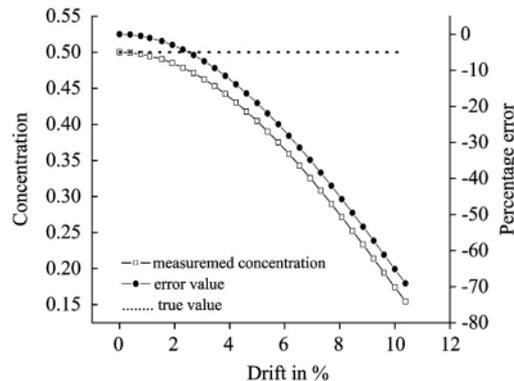


Fig 2 Relationship between fitting concentration and drift points



因此，在长期连续自动检测系统中，根据激光扫描光谱实时调整激光扫描中心波长是保证测量数据准确的关键环节。图 3 示出了中心波长自适应控制的组成框图，主要由基准光谱、中心波长误差产生算法、激光扫描中心电流设置、标准气体吸收池及光谱数据等构成。系统进入连续工作前，首先调整激光器温度和控制电路使得气体吸收光谱位于激光扫描波长范围的中心位置，采集光谱数据并存储作为系统基准光谱。系统工作时，通过计算参考气体吸收池光谱与基准光谱中心波长的偏差，得到扫描中心电流调整值，控制激光电流扫描电路的中心电流设置，减小扫描激光中心波长与基准中心波长的差异，从而实现了中心波长的自适应控制。

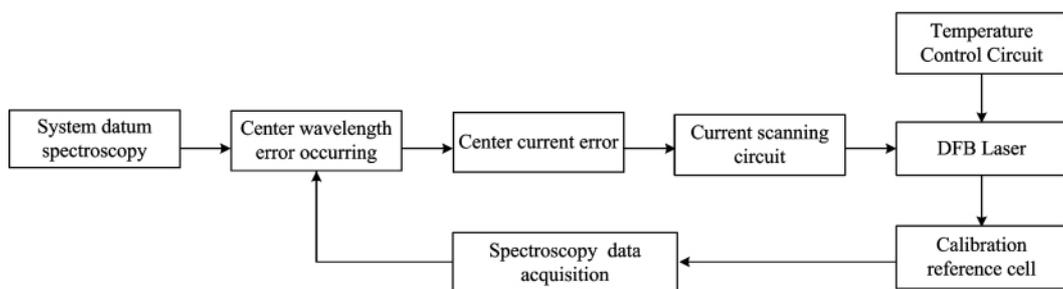


Fig 3 Principle of center wavelength self-adaptive control

3.2 中心波长误差算法

中心波长自适应控制的关键在于参考气体吸收池光谱与基准光谱中心波长的偏差算法,常用的算法有峰值点查找法和互相关运算法,峰值查找法容易受到光学或电子学噪声的影响,确定光谱吸收线中心位置时会引起不确定性^[4-6]。互相关运算通过计算两个光谱数据的互相关获得横坐标的差异,应用的是一段光谱数据,因此,对光学和电子学噪声具有平滑作用,计算精度更高。

互相关法主要确定激光器扫描波长漂移的方向和漂移量,系统中利用参考标准通道提供的高信噪比光谱信号,对激光器中心波长的漂移量进行计算。通过分析测量 $2f$ 信号所有采样点确定吸收线的中心位置,更精确的确定了波长漂移量。

互相关函数定义为

$$R(f_b, f_r) = f_b(x) \otimes f_r(x + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f_b(x) f_r(x + \tau) dx \quad (3)$$

函数 $f_b(x)$ 代表系统基准光谱, $f_r(x)$ 为参考通道光谱, $R(f_b, f_r)$ 表示函数 $f_b(x)$ 和 $f_r(x)$ 的互相关函数。由互相关函数的性质可知,互相关函数取最大值时,表示两条光谱数据对准,此时的延迟系数 τ_{max} 即为基准光谱和参考通道光谱中心波长的漂移量。所以,互相关算法不仅用于精确计算两个信号光谱之间相对横坐标偏移,同时也计算出了测量信号

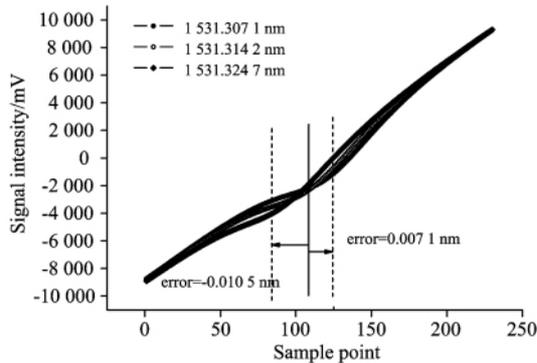


Fig 4 Data and curve of wavelength drift

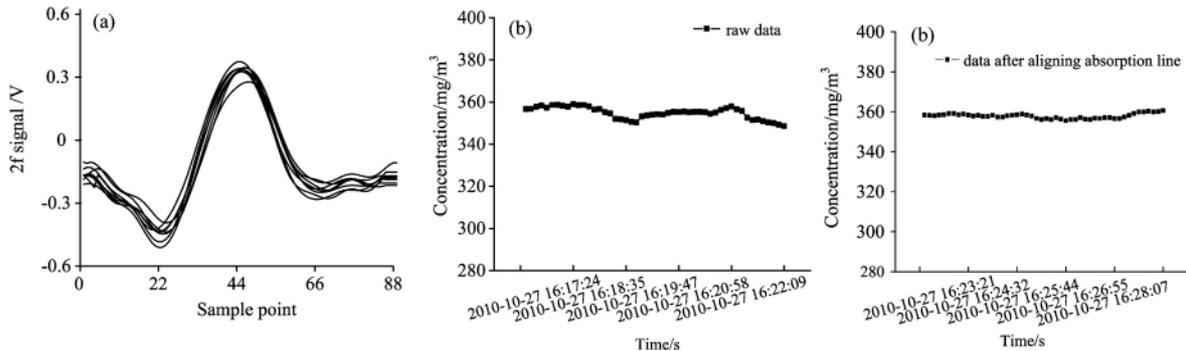


Fig 5 Wavelength locking algorithm certification

计算得到数据标准差分别为 2.83 和 $1.27 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, 利用锁线计算出来的光谱中心位置的偏移量摆动范围小,反演浓度更加精确,验证了互相关算法在信号中心波长对准方面

相对标准信号的移动方向(由延迟系数 τ 的符号决定),波长漂移数据曲线如图 4 所示。

根据偏移量的大小,结合激光器波长与电流之间的响应关系,可以计算出中心电流的偏置,应用 DA 电路对激光器的中心工作电流进行调整。在本系统中,如果漂移量大于每次总采样点数的 5%,则反馈给激光器的电流控制模块,重新调节激光器的中心工作电流;如果偏移量小于 5%,则在光谱数据处理算法中进行平移补偿。

3.3 光谱数据平均算法

在开放光路测量系统中,测量信号不可避免的受到大气湍流、光电探测器噪声、电路噪声等的影响,造成光谱数据的信噪比下降。由于这些噪声是白噪声,因此通常对测量光谱数据多次平均提高信噪比。然而,由于短时间内激光输出波长存在微小漂移,每条光谱数据的横坐标存在差异,简单平均将平滑气体的微弱吸收,降低系统的检测灵敏度。系统通过计算相邻时间内参考标准通道光谱的偏移量,对测量通道光谱数据的横坐标进行补偿,实现测量光谱数据的精确平均,提高了信噪比^[7-9]。

相邻时间内参考标准通道光谱之间的偏移量计算采用互相关函数方法,如式(4)所示

$$R(f_r, f_{r+1}) = f_r(x) \otimes f_{r+1}(x + \tau) = \int_{-\infty}^{\infty} f_r(x) f_{r+1}(x + \tau) dx \quad (4)$$

函数 $f_r(x)$ 代表参考通道光谱, $f_{r+1}(x)$ 代表相邻时间内的参考通道光谱,由互相关函数的性质可知,互相关函数取最大值时,表示两条光谱数据对准,此时的延迟系数 τ_{max} 即为中心波长的漂移量。 N 条测量通道的平均光谱为

$$\bar{f}(x) = \sum_{i=1}^N \frac{f_r(x) + f_{r+i}(x + \tau_{i,max})}{N} \quad (5)$$

3.4 算法验证

采用锯齿扫描频率 200 Hz、采样速度为 100 kHz 的采集卡连续测量氨气谐波信号,采集不同时刻的 10 条光谱,可以看出光谱受各种影响发生了一定的偏移,如图 5(a)所示。使用互相关算法确定光谱中心位置的偏移量,锁线处理前后各连续反演了 1 m 吸收池中氨气浓度数据,如图 5(b)所示。

的作用。系统最低检测限由测量三倍标准差计算为 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}$ 。

4 连续监测结果

将监测系统安装于广州市黄沙大道高架桥西侧,对大气环境中的氨气浓度进行连续监测,系统望远镜和角反射器之间的光程约 200 m。2010 年 11 月 1 日—12 月 4 日氨气小时均值的监测结果如图 6(a) 所示。氨气日均监测值均小于 $19 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 最大日均值出现在 11 月 3 日, 约 $18.54 \mu\text{g} \cdot \text{m}^{-3}$, 如图 6(b) 所示^[10-16]。

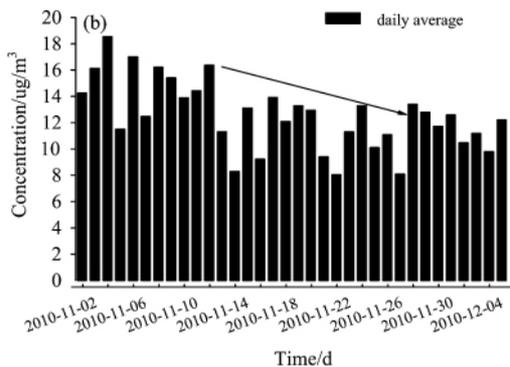
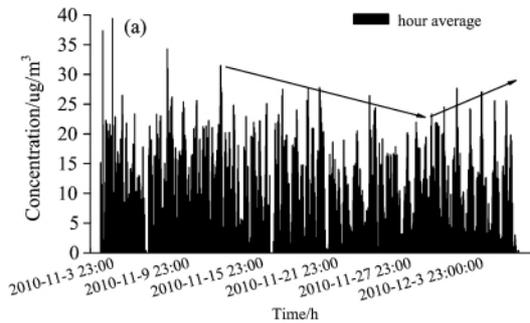


Fig 6 Continuously monitoring results of NH_3

氨气极易溶于水,容易和其他碱性气体发生中和反应,因此受到天气、湿度、边界层稳定性等多个因素影响。从监测结果看每日氨气浓度有一定的日变化趋势,在上下班时段浓度有所上升,通常在中午达到最大值,20:00 左右出现再一次浓度上升,之后浓度降低,如图 7 所示。

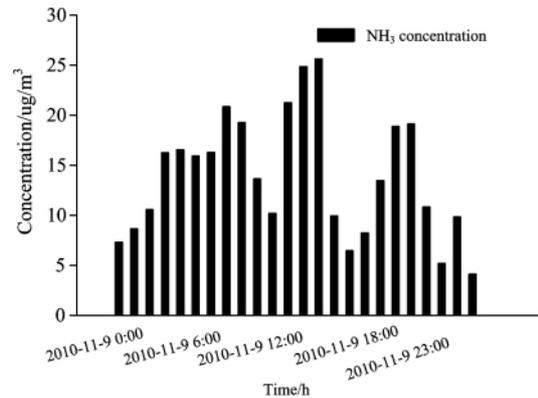


Fig 7 NH_3 daily concentration

5 结论

将 TDLAS 技术与开放式长光程技术、谐波检测技术相结合,利用互相关算法进行波长对准,实现了大气中氨气的高灵敏度在线监测。通过锁线技术可以提高大气痕量气体测量的准确性和稳定性,进一步提高检测灵敏度。利用设计的监测系统对 2010 年 11 月—12 月的广州环境大气中的氨气进行了连续监测,结果表明其浓度日变化具有一定的周期性:在上下班时段浓度上升,中午达到最大值,夜间浓度低。系统实现的氨气检测限为 $3.8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}$ 。

References

- [1] Fried A, Sewell S, Henry B, et al. *Journal of Geophysical Research*, 1997, 102: 6253.
- [2] Werle P. *Spectrochimica Acta*, 1998, A54: 197.
- [3] Mücke R, Werle P, Slemr F. *Proceedings of SPIE*, 1991, 1433: 136.
- [4] Reid J, Labrie D. *Appl. Phys. B*, 1981, 26: 203.
- [5] Werle P. *SPIE*, 1994, 2112: 19.
- [6] Roller C, Fried A, Walega J, et al. *Appl. Phys. B*, 2006, 82: 247.
- [7] WANG Xiao-mei, ZHANG Yu-jun, LIU Wen-qing, et al(王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 等). *Optical Technique(光学技术)*, 2006, 32(5): 717.
- [8] Randy D M. *Rev. Sci. Instrum*, 1992, 63(5): 2922.
- [9] SONG Zheng-fang, FAN Cheng-yu(宋正方, 范承玉). *High Power Laser and Particle Beams(强激光与粒子束)*, 1994, 6(3): 469.
- [10] Kosterev A A, Tittel F K. *Appl. Opt.*, 2004, 43: 6213.
- [11] TANG Dong-lin, WANG Ying, GUO Feng, et al(唐东林, 王莹, 郭峰, 等). *Chinese Journal of Sensors and Actuators(传感技术学报)*, 2010, 23(4): 458.
- [12] De Tommasi E, Casa G, Gianfrani L. *Appl. Phys. B*, 2006, 85: 257.
- [13] Flesch T, Wilson J D, Yee E. *Journal of Applied Meteorology*, 1995, 34: 1320.
- [14] Sommer S G, McGinn S M, Flesch T K. *Europ. J. Agronomy*, 2005, 23: 1.
- [15] KAN Rui-feng, DONG Feng-zhong, ZHANG Yu-jun, et al(阚瑞峰, 董凤忠, 张玉钧, 等). *Chinese Physics(中国物理)*, 2005, 14(9):

1904.

- [16] TANG Yuan-yuan, LIU Wen-qing, KAN Rui-feng, et al(汤媛媛, 刘文清, 阚瑞峰, 等). Chinese Optical Society Annual Conference(中国光学学会 2010 年学术年会), 2010, 7656: 7656F.

Study on Wavelength Locking Technology in Trace Gases Detection System Based on Laser Techniques

WANG Li-ming, ZHANG Yu-jun*, HE Ying, YOU Kun, LIU Jian-guo, LIU Wen-qing

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

Abstract In the trace gases detection system with tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology, the measurement of trace gases concentration was influenced by the laser wavelength drift resulting from the change in ambient temperature and noise of laser control electronics. With open-path TDLAS ammonia concentration detection system as an example, in the present paper the scanning law of laser center wavelength with current was analyzed, and the adaptive locking method of scanning laser center wavelength was presented based on controlling laser current. The aligning algorithm of measurement spectroscopy with calibration reference spectroscopy was studied. The open-path ammonia concentration was achieved in real time. Experiment results show that the precision and the stability of retrieving the concentration of trace gases were improved satisfactorily by wavelength locking. The variation of ammonia concentration has an obvious diurnal periodicity, which increased in rush hour time and got to the maximum at noon, then decreased at night. The system detection limit is about $3.8 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{m}$.

Keywords Laser spectroscopy; Harmonic detection; Open-path; Wavelength locking

(Received Jul. 27, 2011; accepted Oct. 28, 2011)

* Corresponding author