

基于 TDLAS 技术的 HCl 气体在线探测温度补偿方法研究

束小文, 张玉钧*, 阚瑞峰, 崔益本, 何莹, 张帅, 耿辉, 刘文清

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

摘要 HCl 是非常重要的化工原料, 而且具有很强的腐蚀性和毒性, 对其实现在线监测不但对工业生产工艺的优化会起到重要作用, 也能有效的为环境污染提供必要的参照和数据。可调谐半导体激光吸收光谱技术(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)具有高灵敏、高选择性、快速响应等特点, 该技术利用了半导体激光器的可调谐和窄线宽特性, 通过选择待测气体的某条吸收线可排除其他气体的干扰可实现待测气体浓度的快速在线检测。介绍基于 TDLAS 的 HCl 气体检测的系统及实验, 重点研究了温度对 HCl 测量的影响及其温度补偿方法, 得出了一个经验公式。最后的实验结果验证了经验公式的合理性, 进一步提高了 TDLAS 传感器在工业高温环境下测量气体浓度的准确性和可行性。

关键词 TDLAS; 在线监测 HCl 浓度; HCl 浓度的温度修正系数

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2010)05-1352-05

引言

HCL 是一种结构简单且原子质量很低的分子, 是常用的化工原料和化工生产过程的产物; 而 HCl 气体具有高刺激性和腐蚀性, 会导致环境污染并损害人体健康, 例如: 在废物焚烧炉中, 燃料中的 Cl, 90% 都会转换为 HCl 气体。HCl 已经成为世界各国环境保护组织首选的工业有毒有害废气的监测对象; 如: 美国已经把 HCl 列为环保必测的工业有毒有害气体; 欧洲也规定了工业和垃圾焚烧排放的 HCl 气体含量不能超过 $10 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ [1]。

我国对 HCl 的检测主要采用传统的硫氰酸汞分光光度法和离子选择电极法, 不过尚不能实现实时在线测量 [2]。随着可调谐半导体激光光谱的发展为实现 HCL 的在线监测提供了可靠的技术手段。该方法利用半导体激光器可调谐、窄线宽等特性, 通过检测气体的一条振转吸收线来实现气体浓度的快速检测 [3, 4]。本文介绍了一种基于开放光路的近红外可调谐半导体激光光谱 HCl 管道在线检测系统, 重点研究了温度对在线监测的影响及其补偿方法; 通过模拟实验, 验证了该系统能够满足在工业领域及恶劣环境中应用的需求。

1 基于 TDLAS 技术的气体检测原理

TDLAS 是一种以激光作为光源的高分辨吸收光谱技

术, 遵循 Beer-Lambert 定律, 经过吸收介质的光强 I 与初始光强 I_0 的比值可以表达如下

$$I/I_0 = \exp(-S \cdot g(\nu) \cdot N \cdot L) \quad (1)$$

其中, S 是吸收线强, $g(\nu)$ 是线型函数, N 是吸收分子数密度, L 是光程, 在常压实验条件下, 线型受碰撞展宽影响, 呈现洛伦兹线型。为了提高系统的检测灵敏度, 本文采用了波长调制光谱技术(WMS) [5, 6]; 激光由叠加了高频正弦的锯齿波调制, 其中锯齿波使激光的波长在一定范围内变化, 实现对分子单根吸收线的扫描; 通过将正弦信号作为调制载波对探测器输出的光电流信号进行解调, 就可以提高系统的检测灵敏度, 得到相应的气体吸收光谱谐波信号, 本文是采用调制信号的二倍频进行解调, 得到了气体吸收的二次谐波信号 ($2f$)。由于近红外的气体吸收比较小, 而且对于工业排放环境气体浓度比较低, 那么对于波长调制二次谐波信号和浓度成正比, 即

$$I_{2f} = I_0 S_{\text{HCl}} g(f) NL \quad (2)$$

2 实验装置及过程

在实验室里完成了 HCl 在模拟烟道中的测量。实验采用了 1% HCl 和 99% 氮的混合钢瓶气。图 1(a) 是实验装置示意图, 图 1(b) 描述了 TDLAS 波长调制法的技术细节。

收稿日期: 2009-05-10, 修订日期: 2009-08-20

基金项目: 安徽省重大科技攻关项目(67010301023)和中国科学院知识创新工程重要方向项目(KJ CX2-SW-W27)资助

作者简介: 束小文, 1983 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: no1asuka@163.com

*通讯联系人 e-mail: yjzhang@aiof.m.ac.cn

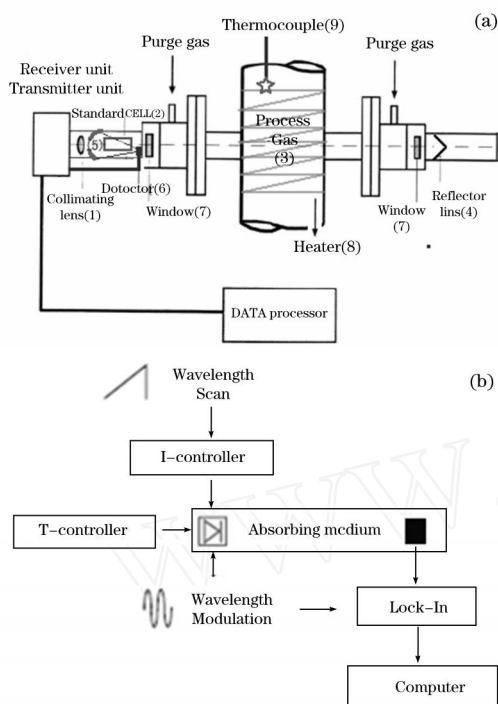


Fig 1 Experimental system of the simulant flue (a) and sketch map of the wavelength modulation (b)

如图 1(a) 所示, 采用了 $1.7 \mu\text{m}$ 分布反馈式激光器作为光源, 利用一个自聚焦透镜 (1) 作为发射望远镜; 光通过标准池 (2) 和烟道 (3) (探测区域) 后利用角反射器 (4) 增加吸收光程, 并利用轴外抛物面反射镜 (5) 将反射回来的激光束聚焦到一固定的探测器 (6) (InGaAs, 35 MHz)。烟道的石英窗口 (7) 镀形成 10° 角, 并安装在窗口架上用以消除一个窗口内或两个窗口之间潜在的 Fabry - Perot 标准具干涉, 轴距为 5 cm 标准池 (2) 的两端窗镜也镀形成 10° 角以消除干涉影响, 该系统的整个光路长度是 105 cm 。同时, 利用电加热带 (8) 对烟道 (3) 进行温度控制, 并用热电偶 (9) 对温度进行测量。

如图 1(b) 所示, 利用 120 Hz 锯齿调谐穿过 HCl 跃迁带位于 1748 nm 的吸收线, 并应用 33 kHz 的正弦调制, 调制幅度 2.4 。在 66 kHz 处, 即调制频率的二次谐波处探测波长调制信号, 通过提高调制频率可以有效的减少低频噪声。

3 浓度反演过程

希望在监测 HCl 浓度过程中减少背景信号的比值但提高可监测小信号的范围。因此, 在光程中引入一个 5 cm 的 1% HCl 的标准池来锁定吸收线并提高信噪比。 $2f$ 信号的波长调制线型如图 2(b) 所示, 相似条件下的直接吸收如图 2(a) 所示^[7]。当吸光率很小时, $2f$ 波长调制信号的峰峰值振幅与 HCl 的浓度成线性比例关系, 然而这种比例关系依赖于调制指数, 所以必须寻找一个最优调制系数, 同时二极管激光器的注入电流调制也产生了剩余振幅调制 (RAM), 因此利用图 2(b) 内 2 个峰值的平均值作为一个最大值计算峰峰

值。

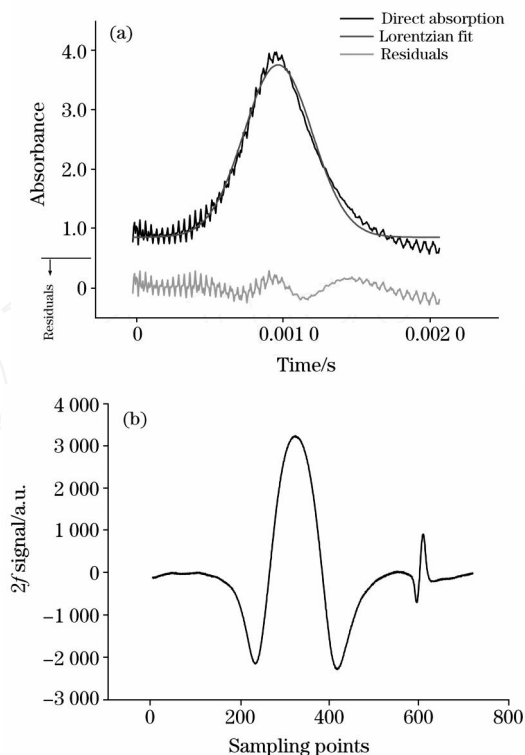


Fig 2 Direct HCl absorption (a) and second harmonic signal of HCl absorption (b)

1: Direct absorption; 2: Lorentzian fit; 3: Residuals

根据波长调制原理, 二次谐波信号幅度与气体的浓度成正比关系。因此可以通过处理得到的二次谐波信号的幅度来反演气体的浓度。实验中通过锁相放大器对信号进行二次谐波检测, 得到气体吸收谱线的二次谐波信号, 再通过扣除背景, 消除了测量中光学干涉条纹对测量结果的影响。最后采用线性最小二乘法拟合和滤波平均等方法, 利用已知浓度气体的标准二次谐波谱线和待测气体所测量二次谐波信号进行比对处理^[8,9], 得到气体浓度。

4 实验结果和分析

4.1 常温下 HCl 气体测量

首先在常温下进行了不同浓度的 HCl 测量, 当 HCl 气体进入烟道后, 如图 3 所示, 二次谐波信号的幅度发生了明显的变化, 但形状和谱线宽度却没有变化, 为了得到更高的信噪比, 对谱线进行了平滑处理。

另外还可以从图 3 中看出 2 个峰值, (1) 是 HCl 吸收的二次谐波波峰。通过查询 HITRAN 数据库和冲入不同种类的大气气体后发现, (2) 处的是水气在此处的吸收所形成的谐波峰, 不过其谱线展宽并未对 HCl 吸收谱线产生影响, 这体现出了半导体激光器窄线宽的优点。

4.2 温度对 HCl 气体浓度测量的影响及修正

在工业化环境中产生的 HCl 气体的温度比常温下高, 图 4(a) 显示了根据 HITRAN2004 数据库 (the HITRAN

2004 molecular spectroscopic database) 计算出的 0 ~ 3 000 K 范围内 HCl 在 $\nu(4)$ 处跃迁线强随温度发生的变化。如图 4 (a) 所示, 跃迁线强是转动温度的函数; 因此, 来自吸收测量的 HCl 浓度的定量需要知道 HCl 气体的气体温度。在试验中模拟了温度从 295 ~ 510 K 的变化过程, 因为在这个温度范围内, HCl 的吸收线强随温度的变化非常明显, 图 4(b) 可以看出在不同温度下 $2f$ 信号的幅度变化。这里测量的 HCl 线强随温度变化的趋势与先前 HITRAN 数据库理论推导的结果是一致的。

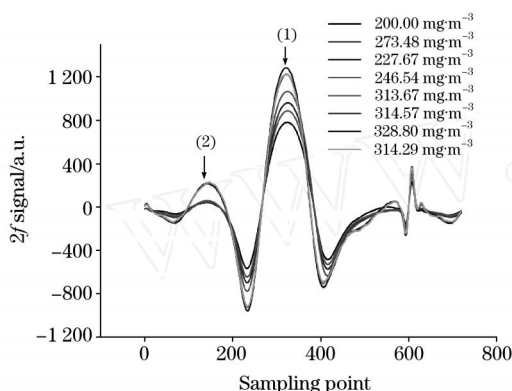


Fig 3 Second harmonic signal of HCl absorption in different concentration

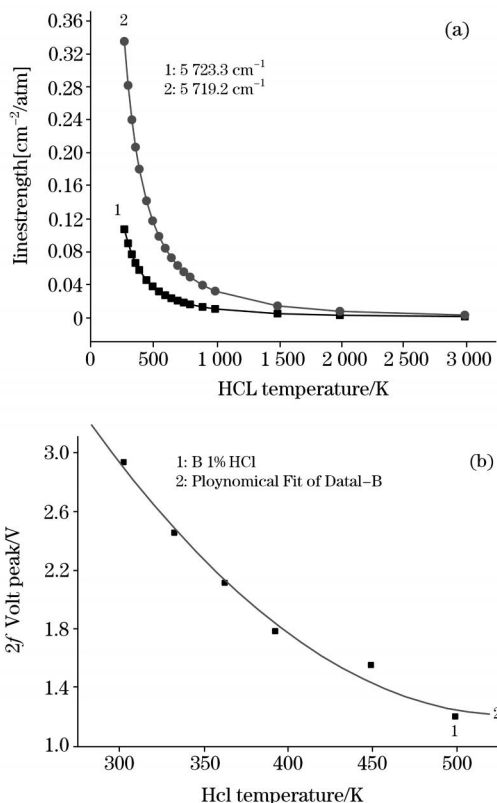


Fig 4 Temperature & line strength curve of HCl in 1.79 μm (HITRAN) (a) and second harmonic peak peak signal of 1 % HCl in 5 719. 2 cm^{-1} at the temperature range of 300 ~ 500 K (b)

如上图 4(b) 所示, 在 300 ~ 500 K 的范围内, HCl 气体的线强变化是一个单调递减函数, 试验中模拟了温度从 295 ~ 510 K 的变化过程, 通过线形拟合得到了一个有关 HCl 线强随温度变化的方程

$$S_{\text{HCl}} = A + B \cdot T + C \cdot T^2 \quad (3)$$

Table 1 Reference value

参数	参数值	误差
A	10. 206 36	1. 462 44
B	- 0. 033 74	0. 007 43
C	3. 166 24E-5	9. 208 93E-6
R	0. 988 74	

(1) 式中, S_{HCl} 是 HCl 的线强, T 是 HCl 气体的温度, A, B, C 是方程参数 (见表 1)。可见这个方程在 300 ~ 550 K 温度的范围内和 HCl 实际线强变化的相关性非常好, 完全可以利用该方程 (4) 来对 HCl 气体进行温度修正。将 I_{2f} $I_0 S_{\text{HCl}} g(f) NL$ 代入 (3) 式得到

$$I_{2f} = I_0 (10. 206 36 - 0. 033 74 \cdot T + 3. 166 24 E - 5 \cdot T^2) g(f) NL \quad (4)$$

(4) 式中, I_0 为初始光强; 对于系统来说, 每次测量, I_0 都是一个常量, T 是被测分子的温度, $g(f)$ 是线型函数, N 是吸收分子数浓度, L 是光程。如果在一个密闭容器内, 当温度改变, 压力就会发生变化并造成谱线展宽, $g(f)$ 就会改变。假设初始测量的温度为 T_0 , 未加修正前的浓度为 N_{mea} , N_{HCl} 是经过修正的氯化氢浓度, 那么 HCl 浓度温度修正的经验公式为

$$N_{\text{HCl}} = \frac{(10. 206 36 - 0. 033 74 \cdot T_0 + 3. 166 24 E - 5 \cdot T_0^2)}{(10. 206 36 - 0. 033 74 \cdot T + 3. 166 24 E - 5 \cdot T^2)} N_{\text{mea}} \quad (5)$$

如 (5) 式, 为保证 T_0 时刻待测 HCl 浓度的可靠性, 将这一浓度时刻的温度 T_0 作为一个常量代入 (5) 式, 那么之后所有的浓度都将通过该公式向 T_0 校准而得到修正后的浓度。利用 0. 013 % 的 HCl 气体通过公式 (4) 进行了 300 ~ 500 K 的温度补偿实验。

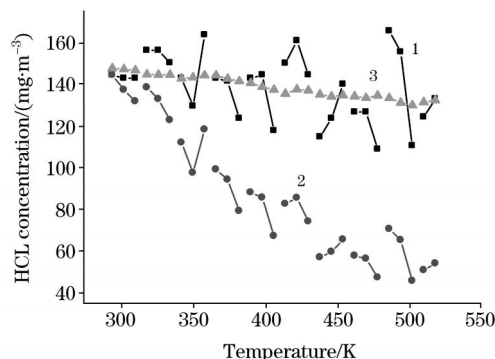


Fig 5 Sampling and relative corrected data of the 0. 014 6 % HCl in 0. 5 h

1: Instant modified value;

2: Instant measured value; 3: Smoothing of draw 1

Table 2 System repetitive testing

测量数值 / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	误差	测量数值 / ($\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$)	误差	温度/ K
146	0	146	0	295
137	9	142. 614 9	3. 385 1	303
132	14	143. 073 15	2. 926 85	311
139	7	156. 897 6	10. 897 6	319
133	13	156. 360 5	10. 360 5	327
123	23	150. 621 61	4. 621 61	335
112	34	142. 860 71	3. 139 29	343
98	48	130. 199 32	15. 800 68	351
118	28	163. 265 11	17. 265 11	359
99	47	142. 619 08	3. 380 92	367
94	52	140. 948 6	5. 051 4	375
79	67	123. 243 02	22. 756 98	383
88	58	142. 751 19	3. 248 81	391
86	60	144. 963 79	1. 036 21	399
67	79	117. 257 28	28. 742 72	407
83	63	150. 667 55	4. 667 55	415
86	60	161. 740 03	15. 740 03	423
74	72	143. 996 79	2. 003 21	431
57	89	114. 588 91	31. 411 09	439
60	86	124. 401 98	21. 598 02	447
66	80	140. 865 61	5. 134 39	455
58	88	127. 164 25	18. 835 75	463
56	90	125. 836 61	20. 163 39	471
47	99	107. 974 71	38. 025 29	479
71	75	166. 315 36	20. 315 36	487
65	81	154. 813 63	8. 813 63	495
46	100	111. 066 41	34. 933 59	503
51	95	124. 444 66	21. 555 34	511
54	92	132. 736 21	13. 263 79	519
平均 83	63	142. 619 08	10. 897 6	
标准差		$\pm 56. 24 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$	$\pm 16. 06 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$	

注: 测量值及相对误差, 标准值: $130 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$

如表 2 所示, 对浓度分别为 $0. 014 6\%$ 的氯化氢气进行了加热测试, 每隔 1 min 测量一次, 30 min 内气体温度从常温 (296 K) 上升到 510 K , 每次测量光谱平均次数为 10, 测量一次所需要的时间为 330 ms 。如果不经修正, 该系统经过随着温度的升高, 测量的相对误差将越来越大, 这是由于温度升高时, 气体的吸收线强发生了明显变化, 测量的信号中有效光谱信号幅度也会随之减小, 待测的 $146 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 的 HCl 气体如不加修正在温度 500 K 时反演结果只有 $50 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右, 测量的误差是难以接受的, 在对气体进行温度修正后, 浓度在 $0. 014 6\%$ 时系统测量的平均误差为 $9. 024 09\%$, 标准差在 $16 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 左右, 可见系统的测量可靠性显著提高。如果对修正后的浓度再次进行平滑滤波, 如图 5 所示系统的偏差将会更小。

但温度所带来的不稳定性不仅仅体现在线强的变化上, 温度导致的空间内压力变化会使气体吸收的谱线形状发生展宽变化。限于实验条件, 只能默认在一个大气压下完成了如上修正。可以看出, 浓度的变化是有微弱下降趋势的, 这是因为压力展宽会导致调制度的变化从而影响谐波的峰峰值, 而这些都将在今后做出分析, 更多内容可以参考相关文献^[10]。

5 结 论

本文论证了利用 TDLAS 技术对 HCl 进行现场测量的可行性, 通过采用波长调制的方法在 $295 \sim 500 \text{ K}$ 的温度内测量了 HCl 的浓度, 实验分析了温度对线强的影响及 HCl 的二次谐波信号与温度的变化关系, 得出了一个相应的经验公式, 最后的实验结果验证了经验公式的合理性, 进一步提高了 TDLAS 传感器在工业高温环境下测量气体浓度的准确性和可行性。

参 考 文 献

- [1] Forbrenningsanlegg-Veiledning for Saksbehandlere (Combustion Plants-Guidelines for Environmental Inspectors), State Pollution Control Authority, Norway, 1995 (in Norwegian).
- [2] ZHANG Yan-guo, DENG Gao-feng, et al (张衍国, 邓高峰, 等). Journal of Safety and Environment (安全与环境学报), 2002, 2(2): 7.
- [3] Werle P. Appl. Phys., 1998, 67: 207.
- [4] Drasek W V, Charona O, Mulderinka K. SPIE, 2001, 4201: 133.
- [5] Telle J, Tang C. Appl. Phys. Lett., 1974, 24: 106.
- [6] Pavone F, Inguscio M. Appl. Phys., 1993, B, 56: 259.
- [7] Supplee J M, Whittaker E A, Lenth W. Appl. Opt., 1994, 33: 6294.
- [8] Chen D, Liu W, Zhang Y, et al. Chin. Opt. Lett., 2007, 5: 121.
- [9] 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.
- [10] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A. et al. Appl. Phys. B, 2001, 72: 245.

An Investigation of Temperature Compensation of HCL Gas Online Monitoring Based on TDLAS Method

SHU Xiao-wen, ZHANG Yu-jun^{*}, KAN Rui-feng, CUI Yi-ben, HE Ying, ZHANG Shuai, GENG Hui, LIU Wei-qing

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

Abstract HCL, with the character of strong erosion and toxicity, is a kind of chemical material of vital importance. So measuring the HCL *in situ* can not only optimize its production process, but also be necessary to reduce the environment pollution. TDLAS (tunable diode laser absorption spectroscopy) technology, and owning the advantage of the tunability and narrow line width of the diode laser, this method can relatively easily select the absorption line of the detected gas without the interference from other gas, thus making the rapid and accurate HCL measurement possible. In the present paper, the HCL measurement system and the implemented experiment are introduced. The impact of the temperature on the measurement as well as the temperature compensation method is emphasized. The final experimental results validated the rationality of the empirical equation and therefore the improvement of the accuracy and feasibility of the TDLAS technology. The system, whose detection limitation reaches 2 ppm, can satisfy the needs of industrial *in-situ* measurement.

Keywords TDLAS; Industrial process control; HCL concentration online monitoring; Temperature correction coefficient of HCL concentration

(Received May 10, 2009; accepted Aug. 20, 2009)

^{*} Corresponding author