March , 2 0 1 1

Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory

相关光谱法检测甲烷浓度的研究①

吕振 董璞②

(辽宁工程技术大学电气与控制工程学院 辽宁省阜新市中华路 47 号 125105)

摘 要 提出了一种基于相关光谱法的甲烷检测方案,在传统相关光谱法和差分吸收技术的检测理论的基础上,综合两者的优点提出了一种新的实现方案。合理的选择实验器材,构建了一个新的光纤甲烷检测系统。该系统不仅消除了待测气体中干扰气体引起的光强波动,而且也消除了周围环境的影响和光源光谱波动引起的干扰。

关键词 相关光谱法; 光纤传感器; 甲烷

中图分类号: TP212.14: 0657.39

文献标识码: A

文章编号: 1004-8138(2011) 02-0606-04

1 引言

光纤气体传感技术是一种新兴的气体传感技术,光纤气体检测仪不受电磁干扰的影响,耐高温、耐高压、耐腐蚀,可工作在有毒的环境中,响应速度快,选择性好,有着传统气体检测仪不可比拟的优势,如它可远距离遥测,且在易燃、易爆条件下能够安全的工作[1]。其中,一种重要的遥测甲烷的方法是测量它的吸收谱^[2]:差分吸收技术^[3]和谐波调制技术^[4]的提出又增加了其可操作性。

本文基于甲烷分子的近红外光谱吸收特性,应用相关光谱法和差分技术检测甲烷浓度。相关光谱法可解决光纤传感中多种气体在光源波长范围内均有吸收而引起交叉干扰的问题。该方法不仅消除了色散、气体扰动和由光纤、连接器、传感头引起的传输损耗等,还不受周围环境和光源光谱的波动影响。

2 系统的检测原理

2.1 甲烷的红外光谱选择吸收特性

甲烷分子属于多原子分子, 具有 4 个本征振动: λ_1 = 2913. 0_{cm}^{-1} , λ_2 = 1533. 3_{cm}^{-1} , λ_3 = 3018. 9_{cm}^{-1} , λ_4 = 1305. 9_{cm}^{-1} 。每个固有振动对应一个光谱吸收区, 相应的波长分别为 3. 433, 6. 522, 3. 312, 7. 658 μ m。甲烷在 3—4 μ m 波段区域有强烈的振动吸收峰, 但光源与探测器都需要低温制冷, 且价格昂贵, 使用不便, 且其处于石英光纤的高衰减区^[5]。因此, 甲烷在此波段的吸收不能广泛用于光纤传感。

在近红外区, 甲烷有许多泛频带和组合吸收带。其中较强的为泛频带 (2λ) 和结合带 $(\lambda_2 + 2\lambda)$,分别位于 1.65 μ m 和 1.33 μ m 附近。甲烷在 1.65 μ m 附近的吸收谱如图 1 所示。

① 辽宁省高校创新团队项目计划资助项目(2007T074)

② 联系人, 手机: (0) 13241299357; E-mail: dongpu945@ 163. com

作者简介: 吕振(1963一), 男, 辽宁省鞍山市人, 教授, 主要从事计算机测控技术仿真、无线传感器网络、智能监测与智能控制工作。 董璞(1982一), 男, 北京市人, 硕士研究生, 主要从事计算机测控技术及应用工作。

2.2 光谱吸收测量原理

当一東光强为 I_0 的单色平行光射入充有气体的气室时, 如图 2 所示。若光源光谱覆盖一个或多个气体吸收线, 光通过气体时就会发生衰变。输出光强 I_0 和气体浓度之间的关系可用 Lambert-Beer 定律表示为:

$$I_{t} = I_{0} \exp(-\alpha L C) \tag{1}$$

式中: α — 吸收系数, 单位 cm^{-1} ; C — 被测气体浓度(体积分数); L — 光通过气体的长度, 单位 cm。由上式得:

$$C = (\alpha L)^{-1} \ln(I_0/I_t) \tag{2}$$

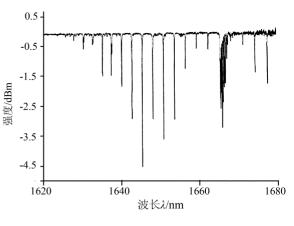


图 1 甲烷在 1.65 µm 附近的吸收谱

气体的折射率 n=n-ik, 当用 k 表示气体吸收时, k 和 α 的关系为:

$$k = \alpha C \lambda / 4\pi$$

一般地, 气体的折射率非常接近 1, 虚部 k 远小于实部 n_v 。 所以 $\alpha L C < < 1$, 式(1) 可化简为:

$$I = I_0[1 - \alpha L C]$$

由上式得:

$$C = (I_0 - I_l) / \mathcal{O}LI_0 \tag{3}$$

因此, 只要测得经气室吸收后的光强变化, 根据式(2)或式(3)就可求出气体的浓度。

2.3 相关光谱法检测原理

相关光谱检测光路包含依次连接的测量和参考气室,通过改变参考气室压力,达到调制传输光强度,并由调制信号幅度的变化得到测量气室中被测气体的浓度^[6]。但在传统的检测方案中,参考气室有调制指数低、结构复杂、不便使用等缺点,影响了这一方法的实现。针对这一问题,提出一种新的相关光谱法。该方法有光路简单、调制指数高、易实现等优点,在应用中将能得到更好的结果。

宽带光源比单色光匹配光源(激光器)便宜,性

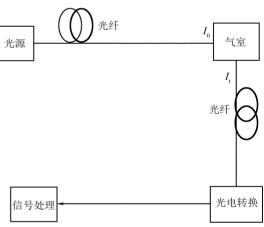


图 2 吸收式光纤气体检测原理示意图

能稳定而且相干长度短,在光纤接头处由反射所引起的干涉噪声也很小,可以达到较好的效果,所以在光纤气体传感中得到广泛的应用。但宽带光源的主要缺点是对气体选择性差,为了消除因干扰气体吸收引起的光强变化,本文在相关光谱法的基础上进行了改进,解决了光纤传感中多种气体在光源波长范围内均有吸收而引起交叉干扰的问题,且参考光路的引入消除了光源和光路波动的影响。图 3 为利用相关光谱法测甲烷浓度的系统框图,选择中心波长为 1650nm 的宽带光源超强度发光二级管(SLD)为光源。参考气室里为纯净的甲烷,测量气室里为待测的甲烷。由于两个气室中都含有一种气体.因此光谱是相关的。

设经过测量气室的输出光强为 I_{l+} ΔI_{l-} 经过待测气体衰减后输出光强; ΔI_{l-} 干扰气体引起的输出波动。假设耦合器的分光比是 η ,则耦合器的一臂输出为 I_{l-} $\eta(I_{l+}$ ΔI_{l-}),另一臂输出为 I_{l-} $\eta(I_{l+}$ ΔI_{l-} 的。由于参考气室里装有纯净的甲烷,它的衰减系数 $\eta(I_{l-})$ 是确定的。且衰减仅好中心

波长为 1650_{nm} 指定区域的吸收。经过参考气室的输出为 $I' = \beta I_n + \Delta I_n$ 两路光束均由探测器探测。锁相放大器用来提取放大与调制频率相同的信号,可以提高测量灵敏度。经过减法器输出信号的差值为:

$$I' = I_{2} - I'_{1} = (1 - \eta)(I_{i} + \Delta I) - (\beta I_{i} \eta + \Delta I \eta)$$
 化简得:

$$I' = (1 - \eta - \beta \eta) I_t + (1 - 2\eta) \Delta I$$

适当选取 η = 0.5,可以消除干扰气体对测量的影响,整理得:

$$I = 2I'/(1-\beta) \tag{4}$$

将式(4)代人式(3)得:

$$C = \frac{1}{\alpha L} \left[1 - \frac{2I'}{(1 - \beta)I_0} \right]$$
 (5)

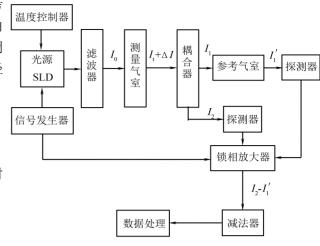


图 3 相关光谱法测甲烷浓度的系统框图

式中: α — 甲烷吸收系数; β — 通过参考气室的光强衰减系数, 当参考气体为纯净气体时, 其值为 $e^{-\alpha l}$ 。根据式(5) 就可以计算出测量气室中待测气体浓度。

从上面的理论可以看出,相关光谱法检测的方法是利用参考气室里纯净的待测气体,选出测量气室里混合气体中被测气体;一定要测量气室在前,参考气室在后,颠倒顺序则不能起到消除干扰气体的作用。而传统的相关光谱法没有这个限制,两个气室的位置是可以互换的。

3 系统设计

实验采用图 3 所示的系统进行, 选取的参考气室和测量气室长度均为 50mm, 并用小型渐变折射率 (GRIN) 透镜气室, 配气室体积为 8. 4L, 光纤选用 2km 长的 9/125μm 单模光纤, 在 1. 1—1. 7μm 波段的损耗小于 1dB/km。气室结构如图 4 所示。光源选用中心波长为 1650nm 的 SLD, 信号发生器产生2kHz 的信号加到光源的恒流源上对其进行调制,以保证光源输出的中心波长对准待测气体的吸收峰。实验中选用低噪声, 高灵敏度的 DInGaAs1700 作为光电探测器, 其波长响应范围在 850—1700nm。

气室由GRIN 透镜构成,它可有效消除部分相

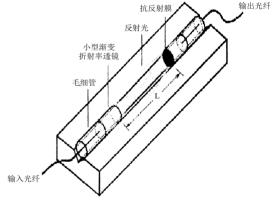


图 4 小型渐变折射率透镜气室结构示意图

干噪声,透镜器件与光纤匹配性好,耦合损耗小,测试灵敏度高^[7]。气室与外界之间用微孔滤膜隔开,以消除外界干扰气体的影响。

4 实验结果

氮气在近红外波段没有吸收,因此可用氮气对配气室进行"冲洗",不会造成测量误差。实验前要调整好耦合器、参考光路和直通光路使两光路达到探测器的光强平衡,此时系统的输出就是"零点"。将不同浓度的甲烷通入测量气室,参考气室通入纯净的甲烷,实验信号值和气体浓度的关系如图 5 所示,这表明输出信号与气体浓度之间具有良好的线性关系。实验证明了相关光谱法甲烷浓度检测系统的对行性rina Academic Journal Electronic Publishing House. All rights reserved. http://www.c

一氧化碳和二氧化碳与甲烷的吸收峰比较近,会有交叉干扰现象。因此选用它们作干扰气体来检测本系统消除干扰的能力。向测量气室中通入体积分数为5%的甲烷,然后在先后输入不同浓度的一氧化碳和二氧化碳干扰气体。根据实验数据(如表1所示),发现干扰气体对参考气室中纯净甲烷的光谱吸收影响很小,与理论预测基本相符,证明了本方法能很好地去除干扰气体的影响。

5 结论

在传统的光谱吸收式甲烷检测方法的基础上,设计了一种新的光纤甲烷检测系统,该

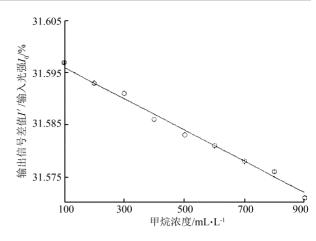


图 5 实验信号值与气体浓度的关系图

系统具有较高的气体浓度的测量精度。实验结果验证了基于相关光谱法的光纤气体检测理论的正确性和检测方案的可行性。采用宽带光源配合相关光谱法调制是一种有效、低成本的解决方案。该检测系统灵敏度高,结构简单等优点,且有良好的扩展性,对其他的有害气体,如乙炔、一氧化碳等,也可用类似方法进行测试,只需调换参考气室和覆盖该气体吸收光谱的宽带光源就可以达到传感器测量多种气体的目的。

表 1	干扰气	も はいずい ないりょう しゅうしゅう しゅうしょう しゅうしょ しゅうしょ しゅうしょ しゅうしょ しゅうしゅ しゅうしゅう しゅうしゃ しゃり しゃ しゃ しゃり しゃ	验数据

CO 充入量(L)	0. 5	0.8	1. 2	1.5	2. 0	平均值(%)
示值(%)	5.002	5. 005	5. 001	4. 998	4. 993	5. 000
CO ₂ 充入量(L)	0. 5	0.8	1. 2	1.5	2. 0	平均值(%)
示值(%)	5. 003	5. 001	4. 995	5. 004	4. 992	4. 999

参考文献

- [1] 张燕君, 李进, 陈凌军等. 一种双通道光纤光栅温度检测系统的研究[J]. 光通信技术, 2009, 33(10): 43—45.
- [2] 贾振安, 王佳, 乔学光等. 光纤传感技术在气体检测方面的应用[J]. 光通信技术, 2009, 33(4):55—58.
- [3] 贺玉凯, 王汝琳, 张丽等. 基于光谱吸收原理的光纤甲烷传感器检测方法研究[J]. 工矿自 动化, 2006, (5): 1-5.
- [4] 褚衍平, 张景超, 管立君. 光纤甲烷气体传感器的研究[J]. 激光与红外, 2008, 38(7): 684—687.
- [5] 赵根爱. 基于光谱吸收法的甲烷气体传感器的研究[D]. 太原: 太原理工大学, 2007. 8—9.
- [6] 付松年, 苏立国, 武重庆等. 相关光谱法在光纤气体传感中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(6): 912—915.
- [7] 周游. 基于光谱吸收式的光纤甲烷气体传感系统[D]. 成都, 电子科技大学, 2008. 39—40.

Research On Determination of Methane by Correlation Spectroscopy

Lv Zhen Dong Pu

(Faculty of Electrical and Control Engineering, Liaoning Technical University, Fux in, Liaoning 125105, P. R. China)

Abstract A method based on correlation spectroscopy and single-wavelength differential absorption technique of methane detection were investigated. A new implementation was proposed which combines the advantages of the traditional correlation spectroscopy and differential absorption technology. A new fiber-optic methane direction system was built up with the test equipments properly chosen. The system not only eliminates the fluctuations in light intensity due to the interference gas in the test gas, but also eliminates the impact of the surrounding environment and light source spectrum.

Key words Correlation Spectroscopy; Fiber Optic Sensor, Methane http://www.