

甲烷红外吸收光谱原理与处理技术分析

张宇, 王一丁*, 李黎, 郑传涛, 安宇鹏, 宋振宇

集成光电子学国家重点联合实验室吉林大学实验区, 吉林大学电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012

摘要 由于工业监控和环境检测的需要, 基于红外吸收光谱分析原理, 研制甲烷传感系统, 日益得到人们的关注。文章描绘了甲烷中红外的基频吸收带和近红外的 $\nu_2 + 2\nu_3$ 组合带、 $2\nu_3$ 泛频带的吸收光谱强度分布, 并给出了相应的吸收光谱曲线。定量数据表明, 甲烷的基频吸收要比泛频吸收高两个数量级以上, 较组合频吸收高 3 个数量级以上。文章还介绍了甲烷检测的差分技术、谐波技术、腔光谱增强技术、以及光声技术, 给出了相应检测方法的理论公式、能够达到的检测灵敏度以及系统的结构。这些技术的有效性已经被研究报道所证明。

关键词 红外吸收; 甲烷; 谐波检测; 光谱增强; 光声效应

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)11-2515-05

引言

甲烷是一种易燃易爆气体, 是煤炭行业中发生各类事故的隐患之一。一般认为, 甲烷爆炸下限为 5%, 上限为 15%, 在浓度为 9.8% 时最容易爆炸。美国规定每间隔 20 min 就要进行一次检测, 或者在煤矿作业期间增加监测的频率^[1]。同时, 甲烷也被认为是温室效应最主要的气体之一, 甲烷吸收红外线能力是二氧化碳的 15~30 倍, 占据整个温室贡献量的 15%。空气中的甲烷浓度每年大约以 1% 的速度增长^[2]。

目前应用于甲烷气体的检测方式主要有载体催化燃烧式、热导式、光干涉式、红外吸收式等^[3]。比较可以看到, 红外吸收原理的甲烷传感器具有独到的优势。因此, 研制和开发红外光谱气体分析仪对于提高气体安全检测监控水平有着重要的现实意义。

在 20 世纪 70 年代就开展了甲烷气体红外传感检测技术的研究^[4], 近几年这方面的研究有加速发展的趋势^[5]。本文给出甲烷红外吸收光谱特点, 并就具体的技术方法加以分析对比, 以期对甲烷红外传感检测方法给出较为全面的讨论。

1 甲烷红外吸收光谱原理

1.1 甲烷吸收光谱特点

红外甲烷气体传感器是利用甲烷气体的红外吸收光谱作

为检测机制, 所以必须明确甲烷气体的吸收谱线, 找出适合设计要求的红外区的吸收峰, 依此决定测量系统的结构。

CH_4 分子具有 4 个固有的振动, 相应产生 4 个基频, 全部处于中红外波段。4 个基频的波数是: $\nu_1 = 2913.0 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_2 = 1533.3 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_3 = 3018.9 \text{ cm}^{-1}$, $\nu_4 = 1305.9 \text{ cm}^{-1}$ 。每一个固有振动对应一个光谱吸收带, 它们的波长分别为 3.43, 6.53, 3.31, 7.66 μm 。图 1 给出了甲烷气体在 3.31 μm 基频吸收带的吸收强度分布。

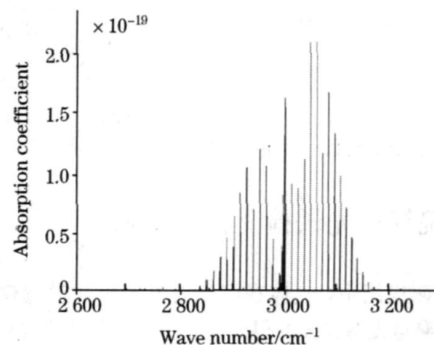


Fig 1 Absorption spectra of CH_4 near 3.31 μm

在近红外区, 有许多泛频带和组合频带。1983 年, 日本 Tohoku 大学用 InGaAsP LED 和锗探测器对 $\nu_2 + 2\nu_3$ 组合带进行了测量, 在 1.33 μm 附近的 Q 支带吸收是相当强的, 其吸收峰出现在 1.3312 μm 处^[6]。1984 年, 该大学又对 CH_4

收稿日期: 2007-06-28, 修订日期: 2007-09-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(60477012)资助

作者简介: 张宇, 1982 年生, 吉林大学电子科学与工程学院博士研究生

e-mail: zy190117@163.com

*通讯联系人 e-mail: wangyiding47@yahoo.com.cn

分子的 $2\nu_3$ 谐波段进行了检测, 发现在 $1.66 \mu\text{m}$ 附近 Q 支带的光谱带宽约为 3 nm , 最大吸收波长在 $1.6654 \mu\text{m}$ 处^[7]。图 2 给出了甲烷气体在 1.66 和 $1.33 \mu\text{m}$ 附近吸收带的吸收强度分布。

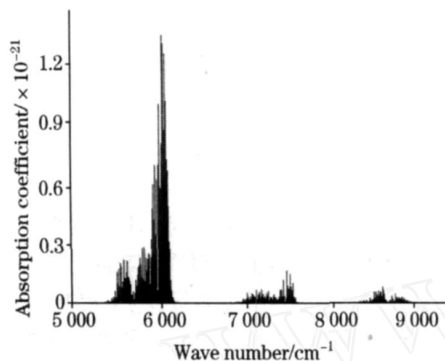


Fig 2 Absorption spectra of CH_4 near 1.66 and $1.33 \mu\text{m}$

比较而言, 甲烷对波长 $3.31 \mu\text{m}$ 的吸收强度分别是 1.33 和 $1.66 \mu\text{m}$ 的 1300 多倍和 160 多倍。然而, 利用调制技术和较高响应度的探测器件, 一定程度上可补偿这个不足。而且 $1.66 \mu\text{m}$ 适于在普通石英光纤中传输, 所以近红外检测甲烷气体的方法仍然得到广泛应用。

1.2 红外吸收光谱原理

如果光源光谱覆盖一个或多个气体的吸收谱线, 则光通过气体时发生衰减。根据 Beer-Lambert 定律, 气体出射光强 I 与入射光强 I_0 之间满足如下关系

$$I = I_0 e^{-[g(\lambda)CL + \beta(\lambda)]} \quad (1)$$

式中, c 是气体浓度, L 是吸收路径的长度, $\beta(\lambda)$ 是系统的结构常数, $g(\lambda)$ 是待测 CH_4 气体分子的吸收线型, 近似满足洛伦兹线型, 可以表示为

$$g(\lambda) = \frac{g_0}{1 + \left(\frac{\lambda - \lambda_0}{\delta(\lambda)} \right)^2} \quad (2)$$

式中, λ_0 是相应吸收谱线的峰值波长。

2 甲烷红外光谱检测技术分析

在实际应用中, 气体在红外波段的吸收谱宽仅几个纳米, 只占测量光源光强的很少部分, 气体吸收的信号淹没在噪声中, 很难直接用光谱吸收测量气体的浓度, 尤其是低浓度气体检测。同时, 光源功率的波动、环境对气室光路的干扰、光探测器件的噪声、电路的时漂和温漂等, 都会不同程度地降低系统的灵敏度。所以, 要想精确地检测 CH_4 气体浓度, 必须采取相应措施。这里讨论几种检测技术与信号处理方法。

2.1 差分吸收技术

差分吸收检测技术的工作原理是: 光源发出的光束被分成两路, 一路带有被测气体吸收信息, 作为信号光; 另一路带有未经被测气体吸收信息, 作为参考光。通过信号光与参考光比较, 消除光源的不稳定以及光电器件零漂等因素, 获取准确的气体浓度信息。

图 3 是 Nagali 等^[8]利用 InGaAsP LD、采用单波长双光路原理检测甲烷气体浓度的系统结构图。在工作电流 100 mA 、调制频率 100 Hz 的驱动电路作用下, InGaAsP LD 发出 $1.646 \mu\text{m}$ 的光束, 经过分束器后形成两路光。一束耦合进入长度为 20 cm 的气室, 成为信号光, 被 Ge 探测器 A 接收; 另一束作为参考光直接进入 Ge 探测器 B。两路信号进行差分, 消除光源的不稳定等因素干扰。该系统在 300 K 情况下, 在空气中 CH_4 探测灵敏度达到 5.0×10^{-5} 。

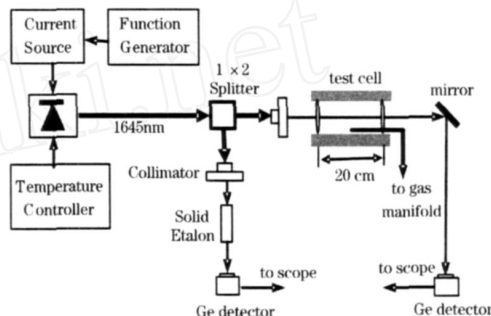


Fig 3 Schematic of single-wavelength and dual-beam path differential system

另外一种结构是双波长单光路, 图 4 是采用这种结构检测甲烷浓度的系统原理结构^[9]。 InGaAsP LED (中心波长是 $1.61 \mu\text{m}$, 带宽是 80 nm) 被调制成 100 Hz 交流光, 进入到甲烷气室。出射光经分束器后经过两个窄带滤光片, 得到信号光和参考光, 被 Ge 探测器接收, 进行差分。系统采用光纤传输, 在 2 km 长时, 大气中甲烷检测灵敏度达到 10^{-4} 的量级。

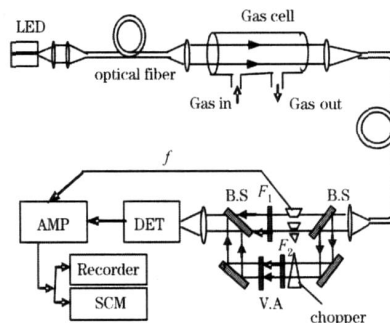


Fig 4 Schematic of dual-wavelength and single beam path differential system

差分方法的输出信号, 可以归结为下式表示

$$C = \frac{C_0}{L} \ln \frac{1}{t} \quad (3)$$

式中, C_0 是与系统结构有关的参数, L 是气室长度, t 是透过率, 即信号光与参考光的强度比值。显然, 这种方法不仅可以消除光路的干扰因素, 还可以消除光源功率不稳定的影响。

一种改进型差分方法如图 5 所示, 它采用双波长双光路结构^[10]。分束器将可调谐 DFB LD ($\text{InGaAsP}/\text{InP}$: $1.65 \mu\text{m}$) 发出的光劈裂成两束。一束用作参考光, 另一束用作信号光 (与甲烷的吸收谱线符合)。两者波长相差约 0.2 nm , 功率几乎相同, 彼此输出相位相差 π , 斩光频率为 10 kHz 。参考光

λ_1 通过一个充满 1 atm 60 % 的空气和 40 % 甲烷混合气体的气室 A, 信号光 λ_2 经过测试气室 B, 分别用 InGaAs pin 光电二极管监测。当没有甲烷存在于光路中时, 两者的差值十分微小而近似为 0; 当气室中存在甲烷气体时, 系统输出信号幅值变大, 甲烷气体浓度可以通过幅值的增加来计算。实验表明, 该系统甲烷最小可探测量达到 4.0×10^{-6} 。

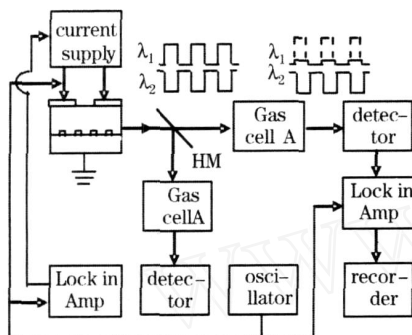


Fig 5 Schematic of dual-wavelength and dual-beam path differential system

2.2 谐波检测技术

谐波检测技术(WMS)是通过频率调制某个依赖于频率的信号, 使其“扫描”待测的特征信号, 然后在信号处理系统中, 以调制频率或调制频率的倍频作为参考信号。甲烷气体吸收谱线近于洛伦兹线型, 由(2)式决定。甲烷气体对光能的吸收率是光频率的函数, 通过调制光源的频率可实现对线型系数的调制, 提高光谱吸收信号的幅度, 并排除干扰^[11]。

一种方法是选择窄带光源。这时光源的带宽远远小于气体吸收线的带宽(如DFB LD), 通过对光源注入电流进行正弦调制, 光源频率和输出光强将受到相应的调制。图6是利用这个原理对甲烷气体进行多点探测的系统结构^[12]。1.66 μm DFB LD在温度调谐下扫描, 注入电流为5.35 MHz正弦调制。通过50 cm长、内径1 cm的气室, 其内通入1 atm已校准浓度的甲烷/氮气的混合气体。接收器包括一个可调焦透镜系统和一个InGaAs p-i-n光电二极管。实验表明, 基频 ω 信号的背景有一个很大的漂移, 是强度调制的结果, 而对于 2ω 信号这个漂移小很多, 表明 2ω 信号更适合于用来进行吸收检测。 2ω 信号与 ω 信号的比值满足^[13]

$$R_{21} = \frac{I_{2\omega}}{I_{\omega}} = 0.343 C \frac{L q_0}{m} \quad (4)$$

这个比值与气体浓度信息成比例关系, 与光源的输出功率无关, 可以消除光源波动等干扰的影响。取信噪比为1的探测限, 计算出甲烷最低可探测浓度为 3.0×10^{-7} 。

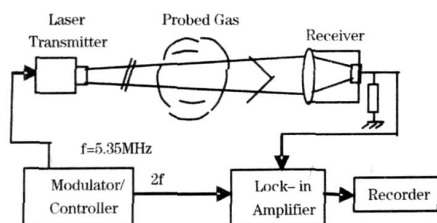


Fig 6 Schematic of harmonic measurement system with DFB LD

另外一种方法是采用宽带的LED光源。图7是由LED和F-P干涉仪组成的系统^[14], 其中LED的中心波长约1.64 μm, 带宽50 nm。使用单模光纤将光传入双路径(2 × 0.5 m)吸收气室, 收集的反射光导入腔长约为500 μm的F-P干涉仪。一个反射镜受到1 kHz信号的压电驱动, 有 $d = d_0 + d_s \sin \omega t$ 。F-P干涉仪输出为

$$I(d) = I_0 (1 - R) / (1 + R) -$$

$$C \sum I_i / [1 + F \sin^2(\phi_i + X_i \sin \omega t)] \quad (5)$$

1 kHz信号被用作锁相放大器的参考, 对2 kHz输出信号进行检测, $I_{2\omega}/I_{\omega}$ 消除外界影响。实验中, 将甲烷空气比为1%, 2%, 5%, 10%, 20%, 50%低爆炸下限吸入气室内, 进行检测对比, 受限噪声分辨率为0.02 %LEL, 约 1.0×10^{-5} 。

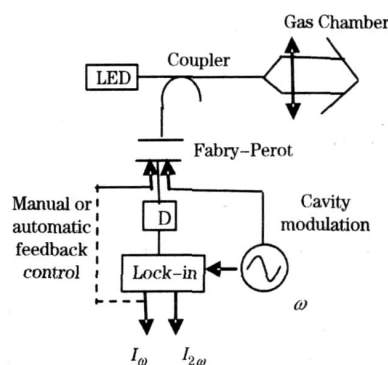


Fig 7 Schematic of harmonic measurement system with LED and F-P

2.3 腔传感增强技术

这种技术是利用谐振腔作为气室, 使传输红外辐射与腔内气体作用, 并通过有关调制, 可以有效地提高甲烷气体检测灵敏度。

1942年White设计了一个气室, 称为White气室^[15], 如图8所示。它由3个相同曲率半径的凹面镜组成两个微型对准穿插的共焦共振气室。利用腔内的多次反射, 有效地提高吸收的长度, 可以进行弱吸收检测。其信噪比是

$$S/N = \frac{1}{2} (n+1) R^{n/2} \quad (6)$$

n 是反射次数, R 是镜面的反射率。一个实际应用例子是Doussin等在1999年利用改进的White气室, 对大气中甲烷气体进行了检测^[16], 探测极限为 3.0×10^{-8} 到 1.0×10^{-7} 。

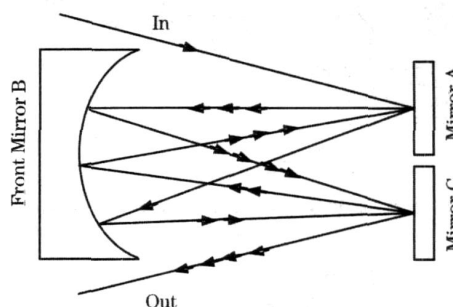


Fig 8 White cavity schematic diagram

在长光程气室的基础上,人们提出了腔光谱增强吸收技术(CEAS)或完整腔输出技术(ICOS)。利用宽带光源,通过对腔反射镜进行抖动来产生随机的腔模式抖动,探测存在于高精密度光学腔里的时间积分信号、平均多个腔模式。在弱吸收下,腔的输出光强满足^[17]

$$\frac{I}{I_0} \approx \frac{1-R}{2} \left(1 - \frac{\alpha L}{1-R} \right) \quad (7)$$

依据该原理的测量系统结构如图 9 所示^[18]。M₁ 和 M₂ 是高反射率的反射镜,通过对一个腔反射镜进行抖动,实现入射激光的调谐,调谐范围达到 30 GHz,而扫描周期是 20 ~ 30 Hz。采用中心波长 1.66 μm 吸收带,在对大气中甲烷进行检测,测量灵敏度达到 6.0 × 10⁻⁷。

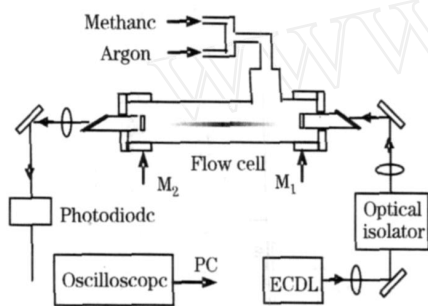


Fig 9 Schematic of the measurement system for ICOS

另外一个引人关注的是 Ringdown 腔光谱技术(CRDS),首先由 Keefe 等提出^[19]。在这个技术里,一个高能量短光脉冲注入到一个高精密度的光学腔中,通过反射产生一个连续的脉冲损耗(Ringdown 腔)。因为有连续反射,在这样一个脉冲序列延迟时间里脉冲的强度同一个时间常数成指数关系

$$\tau = \frac{L}{c} \cdot \frac{1}{\alpha L - \ln R} \quad (8)$$

α 是腔内介质的吸收系数, R 是反射镜的反射率。通过测量衰减腔的 Ringdown 时间 τ , 确定待测气体的含量。这个技术简单而且对于激光功率波动是有免疫的。图 10 是利用 DFB LD 构成的系统结构图^[20], 采用一个 16 mW 和 8.5 μm 波长连续激光器, 采用一个声光调制器来中断腔的注入, 测得空三棱反射镜构成衰减腔的 Ringdown 时间为 0.93 μs。对稀释的氨气混合气体测试系统, 可以获得 2.5 × 10⁻¹⁰ 的噪声等效灵敏度。

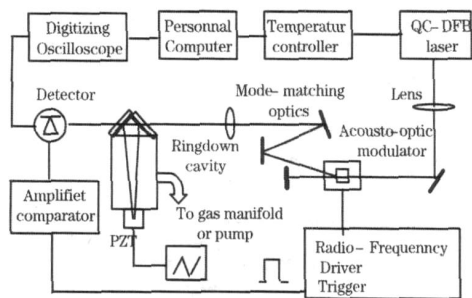


Fig 10 Schematic of the measurement system for CRDS

2.4 光声光谱探测技术

光声光谱技术(PAS)基于光声效应。光吸收产生一个瞬

态温度效应,通过非辐射跃迁过程,转变为吸收介质中的动力学能量或者压力变化,再通过一个敏感的麦克风进行探测。因为信号通过吸收气体产生, PAS 是一个理想的自由背景技术。PAS 信号同气室响应 R_c , 麦克风灵敏度 R_m 、激光器功率 w 和气体吸收 $\alpha(\lambda)$ 成比例

$$U(\lambda) = R_m R_c W \alpha(\lambda) \quad (9)$$

使用赫尔姆霍茨共振激光传感器的甲烷探测器的结构如图 11 所示^[21]。激光束聚焦到 PAS 气室中,通过机械斩光器进行调制。气室后放置一个反射镜来增加信号,使光束经过气室两次。PAS 气室用不锈钢圆柱体做成,长度 10 cm,半径为 5 cm。通过一个 10 cm 长、半径为 2 mm 的毛细管将它们连起来。在毛细管的中间,是入口和出口气体放置阀。气室的共振频率为 315 Hz。用 2 个麦克风测量声信号,输送到锁相放大器,采样频率为 10 或 1 Hz。对于较低浓度的空气和甲烷混合气体 (10⁻³, 10⁻⁴, 2 × 10⁻⁶)。实验结果表明: 1.65 μm 附近甲烷的 2V₃ 谱带,探测极限为 1.5 × 10⁻⁷; 使用工作在 7.9 μm 甲烷 V₄ 谱带的量子级联激光器,探测极限为 3.0 × 10⁻⁹。

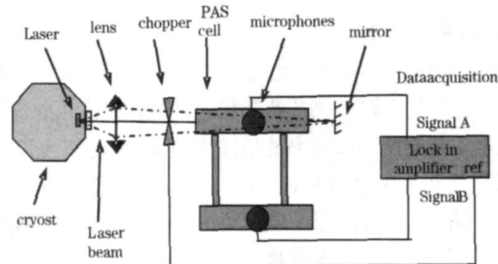


Fig 11 Schematic of the measurement system for PAS

3 总 结

(1) 一般而言, 甲烷的基频吸收要比泛频或组合频吸收高两个数量级以上, 因此从理论上讲, 应当优先选择中红外检测系统。但是由于近红外辐射和探测器件较为成熟, 价格相对有优势, 所以近红外技术仍然得到广泛采用。另外一个理由是近红外的辐射可以低损耗在普通石英光纤中传输, 适于形成分布式、长距离传感系统, 易于满足煤矿等企业的需要。然而随着中红外辐射和探测器件研究的进步, 高功率和高响应度器件的出现, 利用其直接测量的高吸收灵敏度, 可以开发微型化、低价格的实用传感单元, 会得到人们的更加关注。

(2) 在上述甲烷检测技术中, 不同技术可以达到不同的精度。同时, 不同技术所构成的系统的复杂性、相应的造价也是不同的。所以人们不能简单的以检测的灵敏度作为评定传感检测系统结构的唯一标准, 应当针对应用对象做出恰当的选择。

(3) 红外甲烷传感检测原理和技术的研究相对较为丰富, 但是相关的产品明显不足。小型化、集成式、低价格的传感单元的研制应引起人们的关注。

参 考 文 献

- [1] Franks A R, Opterman J J, Friel F G, et al. US Department of Health and Human Services, Report of Investigations 9640. 1997.
- [2] Frish B M, Wainner T R, Evans S J, et al. Quantum Electronics and Laser Science Conference (QELS), 2005, 3: 1941.
- [3] Rella R, Siciliano P, Vasanelli L. J. Appl. Phys., 1998, 83(4): 2369.
- [4] Inaba H, Kobayasi T, Hiratna M. Electronics Letters, 1979, 23: 749.
- [5] Kosterev A A, Tittlel K F. IEEE Journal of Quantum Electronics, 2002, 38(6): 582.
- [6] Chan K, Ito H, Inaba H. Applied Optics, 1983, 22(23): 3802.
- [7] Chan K, Ito H, Inaba H. IEEE/OSA. J. Light-Wave Technol. 1984, L T-2: 234.
- [8] Nagali V, Chou I S, Baer S D, et al. Applied Optics, 1996, 35(21): 4026.
- [9] Chan K, Ito H, Inaba H. Applied Optics, 1984, 23(19): 3415.
- [10] Shimose Y, Okamoto T, Maruyama A, et al. IEEE Photonics Technology Letters, 1991, 3(1): 86.
- [11] WANG Shi-mei, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo, et al (汪世美, 刘文清, 刘建国, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 221.
- [12] Uehara K, Tai H. Applied Optics, 1992, 31(6): 809.
- [13] Jin W. Applied Optics, 1999, 38(29): 5290.
- [14] Jin W, Stewart G, Culshaw B. Optics Letters, 1993, 18(16): 1364.
- [15] White U J. Journal of Opt. Soc. Am., 1942, 32: 285.
- [16] Doussin F J, Dominique R, Patrick C. Applied Optics, 1999, 38(19): 4145.
- [17] Bakhirkin A Y, Kosterev A A, Roller C, et al. Applied Optics, 2004, 43(11): 2257.
- [18] Barry R H, Corner L, Hancock G, et al. Chemical Physics Letters, 2001, 333: 285.
- [19] O'Keefe A, Deacon G A D. Review of Scientific Instruments, 1988, 59: 2544.
- [20] Paldus A B, Harb C C, Spence G T, et al. Opt. Lett., 2000, 25(9): 666.
- [21] Grossel A, Zeninari V, Joly L, et al. Spectrochimica Acta Part A, 2006, 63: 1021.

The Principle and Technical Analysis of Methane Detection Using Infrared Absorption Spectroscopy

ZHANG Yu, WANG Yi-ding*, LI Li, ZHENG Chuan-tao, AN Yur-peng, SONG Zhen-yu

State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, Jilin University Region, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China

Abstract There has been considerable interest recently in methane sensor based on infrared absorption spectroscopy for industrial detection and environment monitoring. The present paper presents the intensities of methane mid-infrared fundamental absorption bands, near-infrared combination band of $\nu_2 + 2\nu_3$ and overtone band of $2\nu_3$, and it was found that the absorption strengths of fundamental bands are two orders of magnitude higher than those of overtone bands and three orders of magnitude higher than those of the combinations. Theoretically, mid-infrared detection system is much better. However, because the near-infrared source and detector are more maturely developed and cheaper, near-infrared technology is widely used. Furthermore, the near-infrared radiation can be transmitted through ordinary low-loss silica fiber, suitable for long-distance methane sensing system, meeting the needs of industrial mining and other aspects. But with the development of mid-infrared detector and high-power high-sensitivity devices, low priced micro sensor modules will be more and more developed. The development of optical methane sensors is reported in this paper. Several detection technologies were investigated such as differential absorption, harmonic detection, cavity spectroscopy enhancement and photoacoustic spectroscopy. The theoretical formula, sensitivity and system structure of these technologies are presented.

Keywords Infrared absorption; Methane; Harmonic detection; Spectra enhancement; Photoacoustic effect

* Corresponding author

(Received Jun. 28, 2007; accepted Sep. 29, 2007)