

DOI: 10.13382/j.jemi.2017.12.009

基于可调谐激光吸收光谱技术的 硫化氢检测方法研究*

张杨¹ 范颖² 王哲³ 陈文亮³

(1. 中国环境监测总站 北京 100012; 2. 天津市计量监督检测科学研究院 天津 300192;
3. 天津大学精密仪器与光电子工程学院 天津 300072)

摘要:硫化氢气体在线监测对于控制其泄漏风险、保护环境十分重要。可调谐激光吸收光谱技术具有灵敏度高,速度快,特异性强等优点,在气体在线检测领域具有十分广阔的应用前景。研究了基于可调谐激光吸收光谱技术的硫化氢气体检测方法,及针对测量条件变化的校正方法。测量系统采用温度与电流调谐两种方式,不仅扩展了调谐范围,并且保证了调谐速率与稳定性,在锁相检测技术基础上,实现了气体吸收信号二次谐波分量提取。分析了气体压力与温度对于吸收光谱测量影响,提出了基于参数拟合的校正方法。实验结果表明,所研究的检测系统可实现硫化氢气体高灵敏检测,校正方法可有效消除气体温度、压力等条件变化对于建模预测结果的影响。

关键词:可调谐激光吸收光谱;硫化氢检测;锁相检测;校正模型

中图分类号: TN219;X831 **文献标识码:** A **国家标准学科分类代码:** 460.4035

Research on hydrogen sulfide detection based on tunable laser absorption spectroscopy

Zhang Yang¹ Fan Ying² Wang Zhe³ Chen Wenliang³

(1. China National Environmental Monitoring Centre, Beijing 100012, China; 2. Tianjin Institute of Metrological Supervision and Testing, Tianjin 300192, China; 3. School of Precision Instrument and Opto-electronics Engineering, Tianjin University, Tianjin 300072, China)

Abstract: Monitoring hydrogen sulfide is very important for controlling the risk of leakage and protecting the environment safety. Tunable diode laser absorption spectroscopy, which takes the advantages of high sensitivity, speed and specificity, has a very broad application prospect in the field of gas on-line detection. In this paper, the hydrogen sulfide gas detection method is proposed based on tunable laser absorption spectroscopy and the calibration method to eliminate the effect of pressure and temperature. The measuring system applies both temperature and current tuning protocol to achieve larger tuning range, higher tuning speed and stability. Based on the lock-in technology, the second harmonic are extraction from the absorption signal of hydrogen sulfide. By analyzing the influence of gas pressure and temperature on the absorption spectrum, the calibration method based on parameter fitting is proposed. The results show that the detection system achieves high sensitivity in hydrogen sulfide detection. The calibration method is effective in eliminating the influence of gas temperature and pressure.

Keywords: tunable laser absorption spectroscopy; hydrogen sulfide detection; lock-in detection; calibration model

0 引言

硫化氢具有强烈的毒性和腐蚀性,在一些工业生产

如采矿、含硫石油开采与提炼、天然气开采与运输过程中,均存在硫化氢产生与泄漏的风险。为了控制硫化氢气体泄漏可能对人体健康及环境造成的污染威胁,研究一种高灵敏度的原位监测方法具有十分重要的研究意义和应

用价值。现有的标准检测方法中滴定显色法需要取样,并对样气进行预处理,过程繁琐,定量精度差;电化学传感器响应时间较长,使用寿命较短,并且监测范围小,因此,以上方法均不能满足高灵敏度硫化氢在线监测需要^[1]。

光学检测方法在气体在线监测领域应用广泛,主要包括差分吸收激光雷达法(DIAL)^[2]、非色散红外法(NDIR)^[3]、傅里叶变换红外光谱法(FTIR)^[4]、差分光学吸收光谱法(DOAS)^[5-6]和可调谐激光吸收光谱法(TDLAS)等^[7-9]。由于硫化氢含量相对较低,并且常与其他气体混合存在,因此要求监测方法具有较高的灵敏度,以及较强特异性。DIAL与NDIR法检测灵敏度相对较低,FTIR方法需要比较复杂的建模处理方法,DOAS方法往往针对紫外波段范围内吸收明显的气体有效,在硫化氢气体检测领域应用受到一定限制。TDLAS技术基于激光调谐与锁相放大技术,光源采用可调谐窄线宽激光器,利用温度或者电流调谐方式使激光器波长扫过待测气体特征吸收峰,并采用锁相方法提取吸收信号中二次谐波分量,根据吸收峰强度计算气体浓度。该方法具有速度快,灵敏度高,检测范围大,信号抗干扰能力强等优点,在各种气体在线监测领域应用广泛^[10-18]。

本文在可调谐激光吸收光谱技术基础上,研究了硫化氢气体检测方法及其测量条件变化校正算法。测量系统采用窄带DFB激光器,利用温度调谐与电流调谐相结合的方式,增加调谐范围的同时提高调谐稳定性与速率。基于锁相检测方法提取气体吸收信号中的二次谐波分量,根据硫化氢吸收谱线进行建模处理。同时,研究了检测过程中气体温度与压力变化后,测量吸收谱线的校正方法。实验结果表明,本文研究的TDLAS方法可实现硫化氢气体高灵敏度检测,通过拟合校正方法可以有效消除温度及压力影响。本文所研究的TDLAS技术与仪器也为其他污染气体在线监测提供了有效手段,提高了在线监测仪器技术水平。

1 TDLAS系统与方法

1.1 TDLAS测量系统

TDLAS检测核心技术是激光二极管调谐与锁相检测技术,系统组成如图1所示。

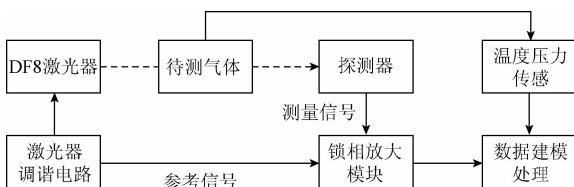


图1 TDLAS检测系统结构

Fig. 1 The schematic of TDLAS system

检测系统主要组成包括激光器调谐电路与激光器单元,检测器与锁相放大模块以及数据处理单元。激光器调谐电路通过温度与电流调谐两种方式对激光器输出波长进行调谐。温度调谐范围较大,可以保证激光器输出波长范围覆盖硫化氢气体吸收范围,电流调谐速率较快,可以提高测定精度与灵敏度。首先采用温度调谐方式确定工作波长区间,然后用正弦电流驱动信号对激光器进行调谐。激光器选择为窄线宽DFB激光二极管,波长输出稳定,线宽较窄,调谐性能稳定,可以有效减少其他成分对于测量的影响^[16-19]。

锁相检测部分利用激光调谐电路输出正弦信号作为参考信号,结合相敏检波原理,从光电检测单元测量到的气体吸收信号中提取二次谐波分量,并拟合获得硫化氢气体吸收线型,传输入数据处理单元,根据吸收峰强度可建模处理计算硫化氢气体浓度。

1.2 激光调谐吸收光谱检测原理

根据朗伯比尔定律,当强度为 I_0 的单色激光通过光程为 L 的待测样品后,光强在气体吸收作用下产生衰减,探测器测到的光强为 $I(\nu)$,可以表示为:

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

式中: c 为被测气体浓度, $\alpha(\nu)$ 为吸光度。

对激光器驱动电流进行正弦调制,则相应的光强与光源频率也产生变化,根据激光器特性,两者均与注入电流大小成正比。调制电流信号未作用时,激光器中心频率为 ν_0 ,输出强度 I_0 。激光器调谐正弦信号角频率为 ω_m ,频率调制系数为 ν_a ,幅度调制系数为 i_a ,则激光器输出强度与频率:

$$I_0(t) = I_0 + i_a \cos(\omega_m t) \quad (2)$$

$$\nu(t) = \nu_c + \nu_a \cos \omega_m t \quad (3)$$

调谐调制后激光器出射信号被气体吸收,光强可以表示为:

$$I(\nu) = (I_0 + i_a \cos \omega_m t) \exp[-\alpha(\nu_c + \nu_a \cos \omega_m t)cL] \quad (4)$$

在近红外波段范围内,气体吸收系数相对较小,因此可简化为:

$$I(\nu) = I_0 \left[1 + \frac{i_a}{I_0} \cos \omega_m t - \alpha(\nu_c + \nu_a \cos \omega_m t)cL \right] \quad (5)$$

气体吸收线型可用归一化的Lorentz线型来描述,表达式如下:

$$\alpha(\nu) = \frac{\alpha_0}{1 + \left(\frac{\nu - \nu_c}{\Delta\nu} \right)^2} \quad (6)$$

式中: α_0 为中心波长气体吸收截面, ν_c 为吸收峰中心频率, $\Delta\nu$ 为气体吸收谱线半峰宽。当激光器输出中心频率锁定在气体吸收峰时,得到的吸收信号可以表示为:

$$I(v) = I_0 \left[1 + \frac{i_a}{I_0} \cos \omega_m t - \frac{\alpha_0 L c}{1 + \omega_m^2 \cos^2 \omega_m t} \right] \quad (7)$$

将其展开为傅里叶技术形式,并忽略高次谐波,其中二次谐波表达式为:

$$I_{2f} = \frac{2[2 + \omega_m^2 - 2\sqrt{1 + \omega_m^2}]}{\omega_m^2 \sqrt{1 + \omega_m^2}} \alpha_0 L c I_0 \quad (8)$$

因此二次谐波信号大小与气体浓度呈现线性关系,利用锁相放大器相敏检测方法,可以准确提取气体吸收谱线,并且吸收峰强度与气体浓度成正比,由此可以计算气体浓度。

1.3 实验过程

首先将硫化氢标准气体与氮气通过气体分割器混合,配比出不同浓度混合标准气体($0 \sim 100 \times 10^{-6}$), 通入标准样品池(光程 1 m)。激光器调制电路为激光驱动器、锁相放大器提供驱动、参考信号,激光器产生波长调制光入射到样品池,经过吸收后的光信号进入光电探测器转换为电信号,对所得电信号进行前置放大处理后,锁相放大单元检测其二次谐波信号,并提取吸收线型与信号强度,作为建模数据。然后样品池中通入未知浓度待测气体,测量吸收信号,并带入建模模型中,对其浓度进行预测。

由于在线气体监测场合复杂,气体温度与压力等变化较大,测量到的气体吸收谱线形状及强度均可能受到温度与压力影响。本文研究了针对气体温度与压力变化的可调谐激光吸收光谱测量校正方法。实验中采用电阻丝对样品池进行加热,并利用温度传感器测量样品池中气体温度,测量精度达到 0.1°C 。通过控制样品池进出口流量来控制样品池内气体压力,并通过压力传感器进行实时测量。首先模拟了不同压力与温度条件下,测量到硫化氢标准气体吸收信号强度与压力及温度之间关系,采用多项式拟合方式得到经验拟合公式。然后在测量待测气体吸收信号的同时,分别测量其温度与压力参数,并利用拟合模型对测量结果进行校正。

2 实验结果与分析

2.1 不同浓度硫化氢气体吸收谱线比较

在常温常压下 (25°C , 101.4 kPa), 在一定光程 (1 m) 样品池中测量得到不同浓度硫化氢标准气体吸收信号,扣除背景后,得到气体吸收谱线如图 2 所示。

从硫化氢吸收吸收谱线测量结果可以看出,二次谐波信号中吸收峰很明显,并且其强度随硫化氢气体浓度变大而增大的趋势比较明显。不同浓度下吸收线性形状基本没有变化,这也保证了浓度建模预测精度。

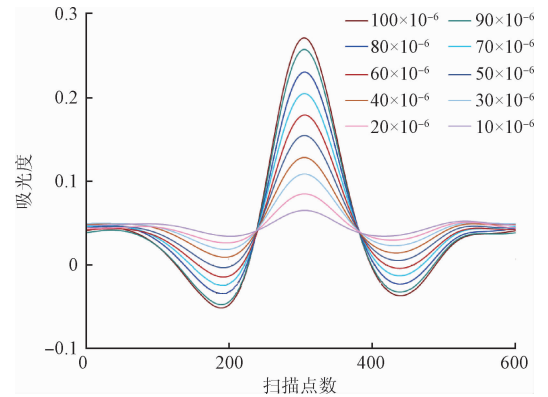


图 2 不同浓度硫化氢气体吸收谱线

Fig. 2 The absorption spectrum of hydrogen sulfide with different concentration

2.2 条件变化对测量影响与校正

硫化氢在线监测过程中,环境参数变化会在一定程度上影响光谱测量结果,其中气体温度及压力变化影响最大。研究表明^[18],当待测气体温度与压力变化时,气体吸收线型及强度均会随之变化。温度增加或者气体压力增大,都会使测量到的吸收光谱强度变小。在实际应用中,需要在测量激光调谐吸收光谱的同时检测气体温度与压力参数,在气体浓度建模处理过程中进行校正,才能保证测量精度及准确度。

根据 TDLAS 技术检测信号特点,气体吸收线型校正方法可利用多参数拟合方式,由于硫化气体吸收线型可用归一化的 Lorentz 线型表示,因此首先根据式(6)对不同压力与温度条件下测量到的硫化氢吸收线型进行拟合校正。

气体温度与压力对于吸收峰强度的影响则可以通过多项式拟合方式进行校正,拟合公式可以表示为:

$$D_1 = \frac{A_3 T_0^3 + A_2 T_0^2 + A_1 T_0 + A_0}{A_3 T^3 + A_2 T^2 + A_1 T + A_0} D_0 \quad (9)$$

$$D_1 = \frac{A_3 P_0^3 + A_2 P_0^2 + A_1 P_0 + A_0}{A_3 P^3 + A_2 P^2 + A_1 P + A_0} D_0 \quad (10)$$

式中: D_0 为不同温度与压力条件下测量到的原始吸收信号强度, D_1 为校正后吸收信号强度,采用三次多项式拟合方式,校正系数分别表示为 A_n ,校正方法处理流程如图 3 所示。

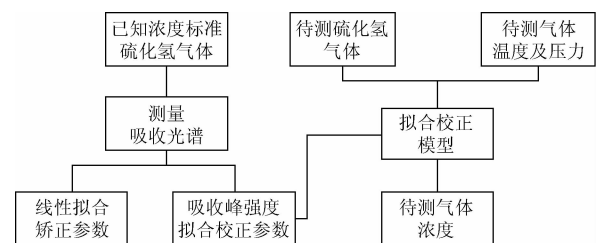


图 3 校正方法流程

Fig. 3 The flow chat of calibration method

根据实际测量条件,在进行标气测量,确定校正拟合模型实验中,设置温度区间为 20 ~ 100 ℃,控制温度增加间隔为 10 ℃,压力区间为 100 ~ 200 kPa,控制压力增加间隔为 10 kPa。根据测量得到的标气在不同压力与温度下吸收信号,可确定拟合校正模型参数,进而对待测气体测量结果进行校正。

2.3 硫化氢气体测量精度分析

选择 $(10 \sim 100) \times 10^{-6}$ 浓度范围内测量值作为建模数据组,吸光度值选择为吸收峰值平均值,吸光度与其浓度建模拟合结果如图 4 所示。

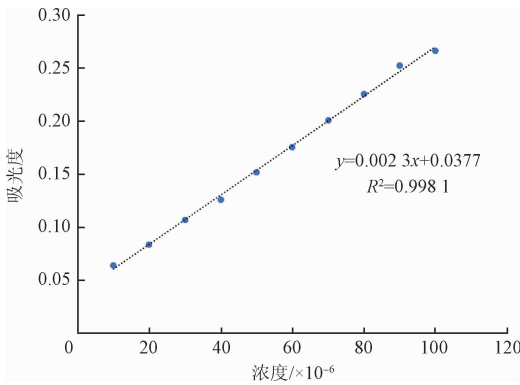


图4 硫化氢浓度与吸收信号强度之间关系

Fig.4 The relationship between the concentration of hydrogen sulfide and absorption intensity

从实验结果可知,吸收强度与浓度线性关系比较明显,线性相关系数可以达到 0.9981。

分别测量其他几个浓度的硫化氢气体吸收信号,带入拟合模型,并计算测量误差,如表 1 所示。

表 1 硫化氢检测结果

Table 1 The results of hydrogen sulfide measurement

实际浓度	反构浓度	相对误差/%
45	43.89	2.46
35	33.81	3.39
25	24.68	1.25
15	15.10	0.67
5	5.20	4.00

从反构结果可知,建模反构相对误差在 4% 以内,说明本文采用的 TDLAS 检测技术可以实现硫化氢气体高灵敏度,高精度检测。在较小的气体浓度下误差较大,一方面可能由于气体分割器本身对于小浓度气体混合精度较差,另一方面,一些外界噪声也会引起一定的测量误差,从而影响测量精度。

分别测量温度 100 ℃,压力 160 kPa 下,不同浓度硫化氢气体吸收光谱,并采用本文所研究的校正模型对原

始测量吸收光谱信号进行校正,分别比较校正前后,气体浓度建模预测结果如表 2 所示。

表 2 校正前后硫化氢检测结果比较

Table 2 The comparison between the results before and after calibration

实际浓度	校正前预测浓度	校正后预测浓度	校正后相对误差/%
50	26.13	47.96	4.10
40	16.51	38.64	3.40
25	10.78	23.15	7.40
15	5.67	13.85	7.67

结果表明,采用本文的建模校正方法,可以有效消除测量条件变化对于气体浓度测量的影响,获得较高的建模预测精度。

3 结论

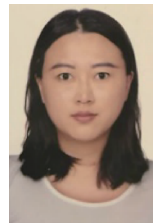
本文在可调谐激光吸收光谱技术基础上,研究了硫化氢在线检测方法,搭建了检测系统,研究了校正气体温度与压力影响的方法,实现了硫化氢气体高灵敏检测。测量系统采用窄带 DFB 激光器,并利用温度调谐与电流调谐相结合的方式扩大调谐范围,提高调谐速率与稳调谐方法与调谐稳定性。基于锁相技术的吸收信号二次谐波提取方法提高了系统检测灵敏度,基于模型拟合的校正方法,可有效减少气体压力与温度变化对测量结果的影响。本文所研究的 TDLAS 技术与仪器也为其他气体检测提供了有效手段。

参考文献

[1] 宋凯, 裴建星, 王祁. 基于气体传感器阵列和独立成分分析的易燃气体检测 [J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(4):684-689.
 SONG K, PEI J X, WANG Q. Combustible gas detection with as sensor array and independent component analysis[J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2008, 29(4):684-689.
 [2] GIBERT F, EDOUART D, CÉNAC C, et al. 2- μm Ho emitter-based coherent DIAL for CO₂ profiling in the atmosphere [J]. Optics Letters, 2015, 40(13):3093-3096.
 [3] GUERTNER M, NEUMANN N, SCHNEIDER F. Pulse response of an active multicolor pyroelectric detector for low power ndir gas measurement applications [C]. Instrumentation and Measurement Technology Conference, IEEE, 2003:797-801.
 [4] HASE F, FREY M, KIEL M, et al. Enhancing the

- capabilities of a portable FTIR spectrometer for greenhouse gases measurements by addition of a second detector channel for XCO observations [J]. *Journal of Epidemiology & Community Health*, 2016, 62(4):1-31.
- [5] TANG G H, XU C L, SHAO L T, et al. Improved algorithms of differential optical absorption spectroscopy for monitoring SO₂, NO₂ from flue gas[J]. *Measurement Science & Technology*, 2008, 20(1):015601.
- [6] 隋越, 董明, 郑传涛, 等. 差分式中红外一氧化碳检测仪的研制[J]. *仪器仪表学报*, 2016, 37(10):2282-2289.
- SUI Y, DONG M, ZHENG CH T, et al. Development of a differential mid-infrared carbon monoxide detection device[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2016, 37(10):2282-2289.
- [7] KAN R, DONG F, ZHANG Y, et al. Influence of laser intensity in second-harmonic detection with tunable diode laser multi-pass absorption spectroscopy [J]. *Chinese Physics B*, 2005, 14(9):1904-1909.
- [8] KÖHRING M, HUANG S, JAHJAH M, et al. QCL-based TDLAS sensor for detection of NO toward emission measurements from ovarian cancer cells [J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(1):445-451.
- [9] WERLE P, MÜCKE R, SLEMR F. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS) [J]. *Applied Physics B*, 1993, 57(2):131-139.
- [10] LINS B, ZINN P, ENGELBRECHT R, et al. Simulation-based comparison of noise effects in wavelength modulation spectroscopy and direct absorption TDLAS [J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(2):367-376.
- [11] LIU S B, ZHAO Y, WANG W, et al. Laser driver circuit for TDLAS detection system [J]. *Control & Instruments in Chemical Industry*, 2017, 44(3):279-284.
- [12] CHENG W Q, WANG B. Design of program controlled signal generator applied in TDLAS laser gas detection[J]. *Laser Journal*, 2014, 35(7):77-79.
- [13] MENG Y, LIU T, LIU K, et al. A modified empirical mode decomposition algorithm in TDLAS for gas detection[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2017, 6(6):1-7.
- [14] LU C, DING Y, LI X, et al. Calibration-free wavelength modulated TDLAS under high absorbance conditions[J]. *Optics Express*, 2011, 19(23):23104-23110.
- [15] 刘春, 吴晓玲, 刘文清. 数字信号处理技术在气体检测中的应用[J]. *电子测量与仪器学报*, 2011, 25(6):553-557.
- LIU CH, WU X L, LIU W Q. Applications of digital processing technology in gas detection [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrument*, 2011, 25(6):553-557.
- [16] 蒋亚龙, 蔡霆力, 祝玉泉. 可调谐半导体激光吸收光谱甲烷浓度监测系统[J]. *电子测量与仪器学报*, 2011, 25(3):265-271.
- JIANG Y L, CAI T L, ZHU Y Q. Methane monitoring system based on absorption spectroscopy of tunable diode laser [J]. *Journal of Electronic Measurement and Instrument*, 2011, 25(3):265-271.
- [17] 王燕, 张锐. 光电探测器特性在 TDLAS 气体检测中的影响[J]. *光学学报*, 2016(2):280-286.
- WANG Y, ZHANG R. Photo detector characteristics effect on TDLAS gas detection [J]. *Acta Optica Sinica* 2016(2):280-286.
- [18] JIAO X, SHANG L. Research on noise analysis and compensation of gas detection based on TDLAS [J]. *Transducer & Microsystem Technologies*, 2008, 27(3):70-71.
- [19] 袁松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中激光器温度补偿[J]. *中国激光*, 2013, 40(5):242-247.
- YUAN S, KAN R F, HE Y B, et al. Laser temperature compensation used in Tunable diode-laser absorption spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Laser*, 2013, 40(5):242-247.

作者简介



张杨, 1985 年出生, 分别在 2007、2009 年于北京交通大学获得学士学位和硕士学位, 主要研究方向为环境监测。

E-mail: zhangyang@cnemc.cn

Zhang Yang was born in 1985, received B. Sc. and M. Sc. from Beijing Jiaotong University in 2007 and 2009. Her main research interest includes environmental monitoring.



陈文亮, 1977 年出生, 现为天津大学副教授, 主要研究方向为光学检测技术。

Email: chenwenliang@tju.edu.cn

Chen Wenliang was born in 1977. He is currently an associate professor in Tianjin University. His main research interest includes optical detection.