

基于相关光谱和差分检测的气体传感系统

张亚男, 赵勇, 王琦, 胡海峰

(东北大学信息科学与工程学院, 辽宁沈阳 110819)

摘要: 基于相关光谱和差分检测技术提出了一种新型的光纤气体传感系统, 实现了对微量气体的高灵敏度、高准确度、实时在线检测。首先对该系统进行了详尽的理论分析, 然后在合理选择实验器件的基础上搭建了一个光纤气体传感系统, 测量乙炔气体的体积分数。该系统不仅消除了光强波动及待测气体中杂质气体的干扰, 而且也避免了周围环境中噪声和杂散光的影响。实验结果表明, 系统的分辨力可达 0.5‰, 测量灵敏度为 6.62 μV , 最大绝对误差为 0.15‰, 相对误差为 7.5%, 稳定性为 2.27%, 重复性误差为 0.817%。

关键词: 气体传感; 相关光谱; 差分技术; 浓度测量; 乙炔气体

中图分类号: TP 212.2 **文献标志码:** A **文章编号:** 1005-3026(2015)04-0461-04

Gas Sensing System Based on Correlation Spectroscopy and Differential Technology

ZHANG Ya-nan, ZHAO Yong, WANG Qi, HU Hai-feng

(School of Information Science & Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China.
Corresponding author: ZHAO Yong, E-mail: zhaoyong@ise.neu.edu.cn)

Abstract: Based on correlation spectroscopy and differential technology, a novel optical fiber gas sensing system was designed to realize high-sensitive, high-precision and real-time online detection of the trace gas. The theoretical basic of the system was analyzed in detail, and then appropriate devices for the sensing system were selected. Based on this, an optical fiber gas sensing system was constructed to measure the volume fraction of acetylene gas. The proposed system could not only eliminate the disturbances of light-intensity fluctuation and the contaminating gas in the measuring gas, but also avoid the influence of noise and ambient light in the surrounding environment. The experimental results showed that the system resolution could reach 0.5‰, the measurement sensitivity was 6.62 μV , the maximum absolute error was 0.15‰, the relative error was 7.5%, the system stability was 2.27%, and the system repeatability error was 0.817%.

Key words: gas sensing; correlation spectroscopy; differential technology; concentration measurement; acetylene gas

近几十年来,伴随着工业的发展,飞速兴起了数以万计的能动力工厂和矿业部门,它们排放出的大量有毒有害甚至易燃易爆的气体严重污染了人类的生存环境和生活空间^[1]。而对某些有毒有害气体,必须要求能检测到非常低的体积分数。因此,对微量气体体积分数的快速、实时、高准确度、高灵敏度检测具有非常重大的意义^[2-4]。

光谱吸收型光纤气体浓度检测技术因其良好

的鉴别性而受到人们的广泛关注,目前的研究重点是如何提高测量的准确度和灵敏度^[5-7]。文献[8]提出一种相关光谱检测法,其核心思想是在参考腔中冲入已知浓度的、与待测气体成分相同的气体,并利用该参考气体来挑选测量腔中的待测气体,以解决测量腔中存在多种气体在光源波长范围内均有吸收而引起的交叉干扰问题。在此基础上,为了消除光源功率不稳定及光路干扰等

收稿日期: 2014-04-23

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(61203206,61273059); 中央高校基本科研业务费专项资金重点资助项目(N130104002, N130604006); 流程工业综合自动化国家重点实验室基础科研业务费资助项目(2013ZCX09)。

作者简介: 张亚男(1989-),女,安徽阜阳人,东北大学博士研究生; 赵勇(1973-),男,辽宁沈阳人,东北大学教授,博士生导师。

因素的影响,文献[9-10]提出了将相关光谱与差分检测相结合的思想,将测量腔和参考腔的输出光信号进行差分处理,以进一步提高测量准确度.

本文在此基础上构建了一个新型的光纤乙炔气体传感系统.采用锁定检测法,对传输光信号进行周期性调制和解调,进一步避免了噪声和杂散光的影响,最终实现了对微量乙炔气体的高灵敏度、高准确度、实时在线检测.

1 实验原理及系统设计

基于相关光谱和差分检测的光纤乙炔气体传感系统如图 1 所示.实验过程:激光器发出的光首先经电光调制器被信号发生器输出的正弦信号调制,调制后的光信号通过测量气室后被待测气体吸收.接着进入 50:50 分光比的耦合器,其中一路经参考气室后被已知浓度的待测气体吸收,然后进入光电探测器,另外一路直接进入光电探测器,2 个探测器输出的光同时进入锁相放大器得到两路信号的电压差,该差值将在计算机上显示、存储与处理.

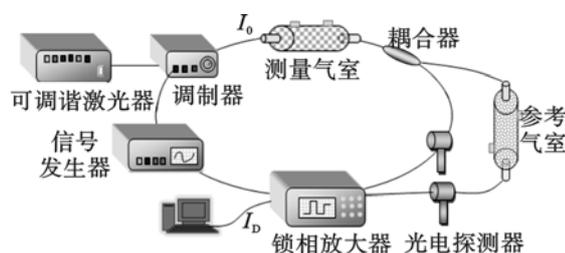


图 1 光纤气体传感系统结构框图

Fig. 1 Structure schematic of optical acetylene sensor

根据气体分子在近红外波段的选择性吸收理论,每种气体分子都有固定的吸收谱.若测量系统的光源光谱覆盖一个或多个气体的吸收谱线,光通过气体后其光强就会发生衰减.输出光强 I 与输入光强 I_0 之间的关系服从朗伯-比尔定律:

$$I = I_0 e^{-\alpha \varphi L}. \quad (1)$$

式中: α 为气体的吸收系数, cm^{-1} ; φ 为被测气体的体积分数, %; L 为气体吸收长度, cm . 从式(1)可以看出,通过对输入输出光强的分析,就可进行气体的定性和定量分析.

对于本文所设计的系统,设光信号经过测量气室后的输出光强为 $I + \Delta I$, 其中, I 为理想情况下光经过待测气体衰减后的光强, ΔI 为杂质气体及外界环境因素引起的输出波动.当耦合器的分光比为 η 时,其中一臂(含有参考气室的一路)的输入为 $I_2 = \eta(I + \Delta I)$, 另一臂输入为 $I_1 = (1 - \eta) \times$

$(I + \Delta I)$. 由于参考气室中装有浓度已知的待测气体,它的衰减系数 β 是确定的.经过参考腔后探测到的输出为 $P_2 = \beta \eta I + \eta \Delta I$, 另一臂直接由探测器探测到的输出为 $P_1 = I_1$. 系统经过差分处理后,最终的输出为 $P = P_2 - P_1 = (\beta \eta - 1 + \eta) I + (2\eta - 1) \Delta I$. 选取 $\eta = 0.5$, 该式后一项为 0, 即可同时消除杂质气体和环境因素对测量的影响,进而可以实现对测量腔中待测气体体积分数的准确度、高灵敏度测量.

实验中选取 50:50 分光比的耦合器,假设电光调制器的调制幅度为 m , 测量气室内的气体的体积分数为 φ_1 , 参考气室内的气体的体积分数为 φ_2 , 参考气室和测量气室的长度均为 L . 则可得出系统的输出结果为

$$I_D = 0.5 I_0 \cdot m \cdot e^{-\alpha \varphi_1 L} \cdot (1 - e^{-\alpha \varphi_2 L}). \quad (2)$$

从参考气室和测量气室出来的光信号经光电探测器转换成电压信号.在最后的信号提取过程中,为了消除杂散光的干扰、克服工频干扰、避开 $1/f$ 低频噪声,采用 SR830 锁相放大器来实现锁定检测,使输入的待测信号与参考信号具有相同的调制频率,这样两信号便会在相关器中实现互相关,最终将深埋在噪声中的周期信号所携带的信息提取出来.此外,为了实时采集、显示、存储锁相放大器的输出结果,在电脑与锁相放大器之间建立一个串口通信,利用 Matlab 的 GUI 工具箱制作一个上位机界面,如图 2 所示,实现对锁相放大器输出数据的显示与处理,为气体的实时在线检测提供了可能.

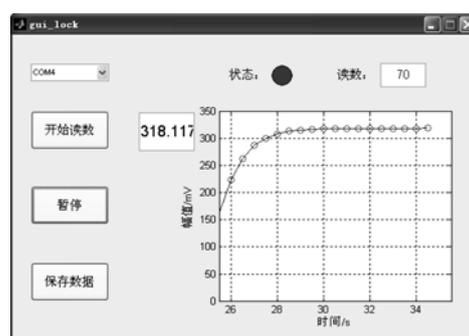


图 2 锁相放大器输出显示界面

Fig. 2 Output data interface of lock-in-amplifier

2 实验结果及分析

2.1 气体体积分数测试实验

首先检测如图 3a 所示的整个配气系统的气密性,并将整个气路系统抽成真空环境.由于氮气在近红外波段没有吸收,因此在实验前首先用氮气对配气室、测量气室、参考气室进行“冲洗”.之

后,考虑到实际测量中耦合器的分光比不一定完全等于 0.5,调整如图 3b 所示的光路和电路系统,使测量光路和参考光路输出的光强相等,此时整个系统的输出定义为“零点”.这样再进行气体体积分数的测量实验,就可以消除耦合器的分光比对测量准确度的影响.最后将 1‰~6‰乙炔气体通入测量气室,将 2‰乙炔气体通入参考气室,并在上位机上实时记录系统输出值与乙炔体积分数之间的关系.

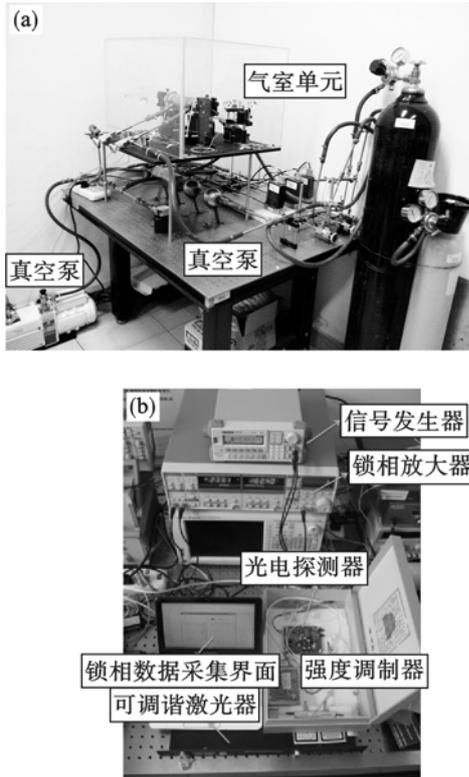


图 3 测量系统实物图

Fig. 3 Real object of measurement system

由式(2)可知,待测气体的体积分数与系统输出之间的关系为指数函数,对实验数据进行最小二乘法拟合,可以得到如图 4 所示曲线,两者之间的函数关系为

$$U = 150.6 \exp(-41.59\varphi). \quad (3)$$

从拟合结果可以看出,系统输出与乙炔的体积分数之间具有很好的指数关系($R^2 = 0.9982$).所设计的系统可很好地用于气体的体积分数测量.

2.2 分辨率

由式(3)可得系统的分辨力为

$$\Delta\varphi \approx \frac{\Delta U}{150.6 \times 41.59}. \quad (4)$$

由于本系统所采用的锁相放大器能分辨的最小电压变化量为 1 mV,由此可得系统的理论分辨力为 0.15966‰.考虑到系统配气误差,最小可配

气体的体积分数为 0.5‰,对于本系统,乙炔气体的体积分数每变化 0.5‰,测得的系统对应输出如图 5 所示.可以看出,系统对 0.5‰乙炔气体具有很好的分辨能力.如果不受配气误差的限制,达到 0.15966‰的分辨力是可以实现的.

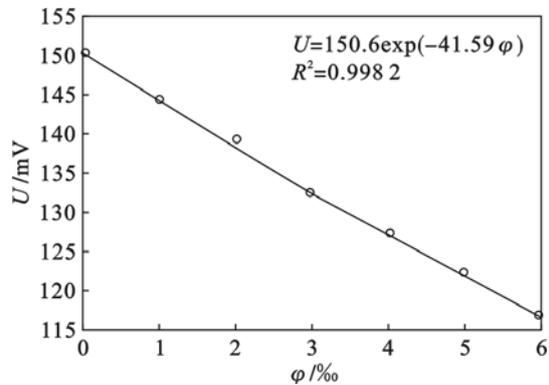


图 4 待测气体与锁相放大器输出之间的关系

Fig. 4 Relationship of target gas and output of lock-in-amplifier

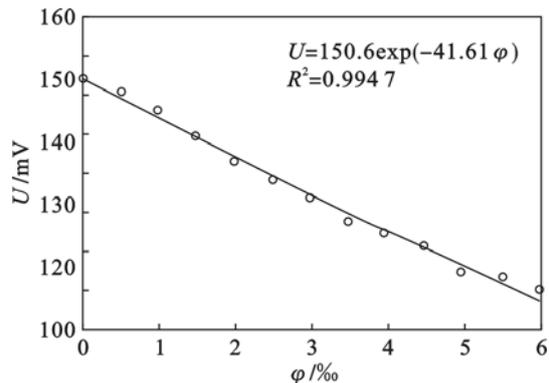


图 5 分辨率测量实验曲线

Fig. 5 Experiment curve of resolution measurement

2.3 灵敏度

同样,由式(3)可得测量系统在稳态下输出量的变化量与输入量的变化量之比(即灵敏度):

$$S = \Delta U / \Delta\varphi = 6.26 \mu\text{V}. \quad (5)$$

由式(2)可知,提高灵敏度的方法有:①提高输入光强;②提高调制器的调制幅度;③提高参考气室中乙炔气体的体积分数;④提高光与待测气体之间的相互作用.

2.4 误差分析

表 1 列出了本系统的绝对误差和相对误差.可以看出,该系统的最大绝对误差为 0.15‰,最大相对误差为 7.5%,表现出了良好的测量准确性.

2.5 稳定性

由于配气系统中存在少量的漏气现象,而配气的稳定性直接决定传感器的稳定性,所以本次稳定性测量实验仅在短时间内进行.实验过程中,

将 1‰ 乙炔气体注入气室,待示值稳定后,每隔 1 s 记录一次示值,并每隔 1 min 求一次平均值,共记录 30 min 系统输出值,结果如图 6 所示。

表 1 系统的绝对误差和相对误差
Table 1 Relative and absolute errors of system ‰

实际体积分数	0.0	1.0	2.0	3.0	4.0	5.0	6.0
测得体积分数	0.140	1.016	1.850	3.101	4.008	5.002	6.080
绝对误差	0.140	0.016	0.150	0.101	0.008	0.002	0.080
相对误差	-	1.60	7.50	3.25	2.00	0.04	1.31

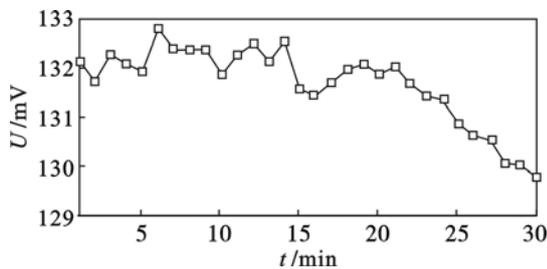


图 6 稳定性测量实验曲线

Fig. 6 Experiment curve of stability measurement

因此 30 min 内测量的稳定度为

$$\sigma_s = \frac{U_{\max} - U_{\min}}{U} = 2.27\% . \quad (6)$$

结果表明,该系统具有较好的稳定性。

2.6 重复性

首先用真空泵抽空测量气室,然后每间隔 1 h 向测量气室中冲入 3‰ 乙炔气体,待气流稳定后,每隔 0.5 min 测得 1 组数据,共测 10 组数据后求平均值作为该点测量结果,记录测量值 U_i 。记录结果如图 7 所示。从该曲线可以看出,系统的输出仅在小范围内波动,表现出较好的重复性。

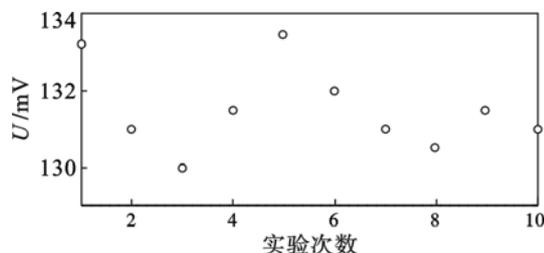


图 7 重复性测量实验结果

Fig. 7 Experimental results of reproducibility measurement

重复性大小可用标准差来求得

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (U_i - \bar{U})^2}{n-1}} = 1.076. \quad (7)$$

由此可得,相对标准偏差为

$$\sigma_v = \frac{\sigma}{U} \times 100\% = 0.817\% . \quad (8)$$

3 结 论

搭建了基于相关光谱和差分技术的光纤乙炔气体传感系统,并测出了乙炔气体体积分数与系统输出之间的对应关系。对实验数据进行处理,求得的实验测量分辨力为 0.5‰,灵敏度为 6.62 μV ,最大绝对误差为 0.15‰,相对误差为 7.5%,稳定性为 2.27%,重复误差为 0.817%。结果表明,该系统具有测量精度高、灵敏度高、稳定性好等优点,适用于微量气体实时在线检测。

参考文献:

- [1] Schurmann G, Schafer K, Jahn C, et al. The impact of NO_x , CO and VOC emissions on the air quality of Zurich airport [J]. *Atmospheric Environment*, 2007, 41(1): 103-118.
- [2] Zampetti E, Pantalei S, Muzyczuk A, et al. A high sensitive NO_2 gas sensor based on PEDOT-PSS/ TiO_2 nanofibres [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176: 390-398.
- [3] Yao B C, Wu Y, Cheng Y, et al. All-optical Mach-Zehnder interferometric NH_3 gas sensor based on graphene/microfiber hybrid waveguide [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 194: 142-148.
- [4] Melo L, Burton G, Davies B, et al. Highly sensitive coated long period grating sensor for CO_2 detection at atmospheric pressure [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2014, 202: 294-300.
- [5] 刘琨, 刘铁根, 江俊峰, 等. 基于波长调制技术的内腔式气体传感研究 [J]. *中国激光*, 2011, 38(1): 0105008. (Liu Kun, Liu Tie-gen, Jiang Jun-feng, et al. Investigation of intra-cavity gas sensing technology based on wavelength modulation [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(1): 0105008.)
- [6] Frish M B, Wainner R T, Laderer M C, et al. Standoff and miniature chemical vapor detectors based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *IEEE Sensors Journal*, 2010, 10: 639-646.
- [7] Zhang Y N, Zhao Y, Bai L, et al. High-sensitivity optical fiber gas sensors based on novel optical devices [J]. *Instrumentation Science and Technology*, 2013, 41: 187-201.
- [8] Dakin J P, Gunning M J, Chambers P, et al. Detection of gases by correlation spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003, 90: 124-131.
- [9] Lou X T, Somesfalean G, Chen B, et al. Simultaneous detection of multiple-gas species by correlation spectroscopy using a multimode diode laser [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(11): 1749-1751.
- [10] Wang B, Somesfalean G, Mei L, et al. Detection of gas concentration by correlation spectroscopy using a multi-wavelength fiber laser [J]. *Progress in Electromagnetics Research*, 2011, 114: 469-479.