

## 基于激光吸收光谱乙炔在线监测技术的研究

何莹, 张玉钧, 阚瑞峰, 夏慧, 王敏,  
崔小娟, 陈玖英, 陈东, 刘文清, 刘建国

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

**摘要** 乙炔作为有机化工产品原料, 广泛应用于化学工业中, 但易燃易爆, 在储存和工业生产中有必要对其进行实时在线监测。可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术具有高选择性、高灵敏、快速响应等特点, 在痕量气体检测中得到了广泛的应用。文章研究了乙炔气体在近红外波段的吸收线分布特征, 详细地讨论了基于近红外可调谐二极管激光吸收光谱技术的乙炔在线监测系统设计方案; 建立了实验测量系统, 研究了信号检测方法和浓度反演算法, 对长度 10 cm 的样品池和已知标准浓度乙炔气体配制的不同浓度乙炔气体进行检测, 检测限可以达到  $1.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ; 进行了动态检测实验, 测量结果具有较好的稳定性和可靠性。分析表明系统设计方案可行, 由此发展的乙炔在线监测系统可用于乙炔储存、运输和使用过程中泄漏报警。

**关键词** 激光吸收光谱; 乙炔( $\text{C}_2\text{H}_2$ ); 在线监测; 泄漏报警

**中图分类号:** O443.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2008)10-2228-04

### 引言

乙炔是目前世界上有机化工产品最基本的原料之一, 可以合成数千种化合物。乙炔的物理化学特性活跃, 极易燃烧、分解和爆炸, 与其他易燃易爆气体相比, 乙炔具有爆炸范围大、爆炸下限低的特点。当乙炔在空气中含量达到 2.5%~80% 时, 或是在氧气中含量达到 2.3%~93% 时, 接触明火就会发生爆炸<sup>[1, 2]</sup>, 因此在乙炔生产厂和化工厂都存在乙炔爆炸的生产安全问题。对乙炔浓度进行高灵敏的在线监测具有十分重要的意义。

目前对乙炔的常规探测方法主要有气相色谱法、气体传感器等。气相色谱法要求对气体进行采样和处理, 难以实时探测; 气体传感器有多个种类, 但它们在选择性、灵敏度、长时间工作能力、中毒恢复能力及自身安全隐患等方面都有一定的不足。可调谐半导体激光吸收光谱(Tunable diode laser absorption spectroscopy)技术利用可调谐半导体激光器窄线宽和波长可调谐特性实现对气体单根分子吸收谱线的探测, 它具有高灵敏度、高选择性、快速、在线测量、易实现网络化等特点, 是对乙炔在工业生产、储存过程中进行在线监测的理想方法之一。针对工业中乙炔泄漏的安全监测需要, 结合激光吸收光谱技术、谐波检测技术及计算机数据处理技

术, 设计了基于 TDLAS 的乙炔点式采样在线监测系统, 并研究了系统性能。

### 1 系统设计方案

许多气体分子( $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$  等)在红外波段都有特征吸收谱线, 根据(Beer-Lambert)定律, 波长为  $\lambda$ , 强度为  $I_0(\lambda)$  的光通过吸收光程为  $L$  的充有待测气体的吸收池后的光强  $I(\lambda)$  为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda) \exp[-\sigma(\lambda)cL] \quad (1)$$

其中  $\sigma(\lambda)$  表示气体分子在波长  $\lambda$  处的吸收截面,  $c$  为气体分子数浓度。

在近红外的气体吸收系数很小, 满足  $|\sigma(\lambda)cL| \ll 1$ , 则(1)式可以表述为

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)[1 - \sigma(\lambda)cL] \quad (2)$$

展开为傅里叶级数, 得到二次谐波系数与激光光强、气体吸收截面、气体浓度及光程成正比<sup>[3]</sup>

$$I_{2f} \propto I_0 \sigma_0 cL \quad (3)$$

其中  $\sigma_0$  为吸收线中心的吸收系数。

由 HITRAN 数据库可以得到乙炔分子在 1 529~1 531 nm 波长范围内的吸收特征光谱, 如图 1 所示。其中 6 534.36  $\text{cm}^{-1}$  对应 1 530.72 nm 波长处有一条最强的乙炔吸收线, 其

收稿日期: 2007-07-06, 修订日期: 2007-10-08

基金项目: 中国科学院知识创新重要方向性项目(KJCX2-SW-W27)和国家自然科学基金重点项目(50534050)资助

作者简介: 何莹, 女, 1983年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: heying051111@163.com

线强为  $10^{-20}$ ，而在吸收线两侧各 0.5 nm 范围内没有其他气体(如：水汽，二氧化碳，氮气等)的强吸收线。因此测试系统选择了乙炔在 1 530.37 nm 处吸收线作为分析谱线。实验中采用单模石英光纤作为激光传输通道，已知石英光纤低损耗传输窗口为 850, 1 300, 1 550 nm，即所选吸收线在低损耗窗口 1 550 nm 内，满足激光传输要求。

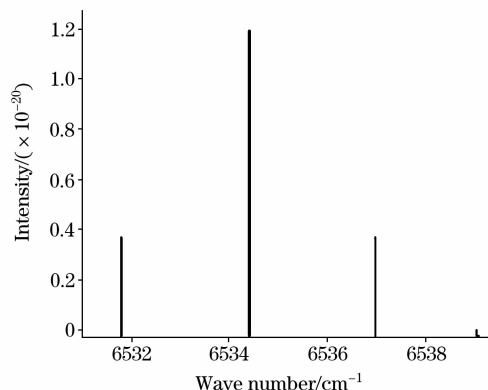


Fig. 1 Absorption line of acetylene in near infrared area

结合以上测量原理，实验系统采用分布反馈式(Distributed feed back)可调谐半导体激光器作为光源，激光器工作的中心波长在 1.53  $\mu\text{m}$ ，通过改变注入电流使激光波长扫描乙炔气体的单根吸收线，从而获得乙炔气体的吸收光谱信号，为了提高系统灵敏度，采用谐波信号检测方法。

系统结构图如图 2 所示，可调谐半导体激光器温度和电流控制电路实现激光器的中心波长和输出功率的调节控制；计算机的 D/A 卡产生一路叠加了 5 kHz 正弦调制信号和 50 Hz 的锯齿波的波长调谐信号，通过激光器电源加在激光器上；激光器输出的激光波长随锯齿波扫描过乙炔分子的吸收线；另一路 5 kHz 的正弦信号，送入锁相放大器作为解调参考信号；激光由单模光纤传输到自聚焦透镜准直输出。经过样品吸收池的激光到达探测器，经探测器光电转换后的电信号传输到锁相放大器，以参考信号的二倍频(10 kHz)进行解调，得到吸收池中乙炔吸收谱线的二次谐波信号，由数据采集卡对锁相放大器出来的二次谐波信号进行 A/D 转换，得到所测乙炔吸收谱线的二次谐波信号，数据采集的重复频率为 50 Hz，最后计算机对采集到的信号进行处理。系统采用光程为 10 cm 长的样品吸收池，池上有一个进气阀和一个抽气阀，由三通阀选择氮气和乙炔的进气。系统可以连续充气

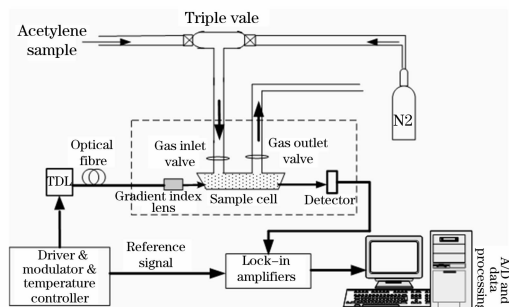


Fig. 2 System construction

抽气，进行乙炔的动态在线监测，并能长时间工作。

## 2 实验过程

对基于波长调制和二次谐波探测的 TDLAS 系统，散粒噪声限制下的主要噪声来源于标准具效应引入的干涉条纹<sup>[4, 5]</sup>，标准具效应是散射光与主光束之间发生干涉而产生的稳定的具有一定周期性的噪声信号，这会对信号测量带来一定的干扰。实验采用扣除背景的方法来消除干涉条纹。在进行测量前首先往样品池中充入 99.999% 的高纯氮气作为零气来测量并保存背景信号，通过软件控制采集卡完成与激光器的波长扫描同步的数据采集，然后对采集到的信号进行背景扣除和累加平均，使信号谱线平滑，即消除了干涉条纹的影响，得到所测气体的二次谐波信号。且氮气抽出时排放到大气中不会污染环境，使用安全。

实验中先关乙炔阀充入高纯氮气，对样品池进行冲洗抽气。随后关氮气阀充入 1% 浓度的乙炔进行测量，扣除背景得到的二次谐波谱线作为标准谱，反演一段时间的浓度值保存。定标后开乙炔和氮气阀，混合气体配出 5 组不同浓度的乙炔充入样品池中，每次充入气体后扣除背景采集相应二次谐波信号。根据定标的二次谐波谱线由软件完成浓度拟合，得到待测的乙炔浓度。实验中要注意每次更换样品池内的气体时都要进行氮气冲洗抽气，配气后要稳定一段时间避免或减小残留的不同浓度的气体影响浓度测量的准确性。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 二次谐波信号检测

图 3 为背景信号及扣除背景之后的 1% 标准浓度乙炔的二次谐波(2f)信号。

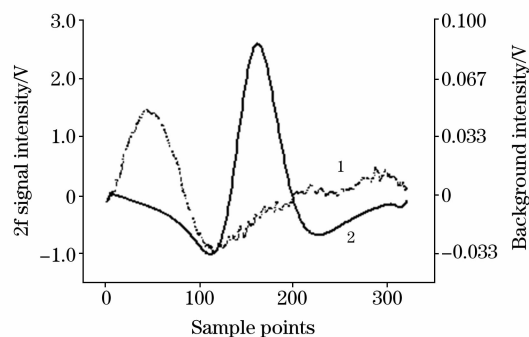


Fig. 3 Background and the 2f signal of standard acetylene with background eliminated

1: Background; 2: 2f signal eliminated background

由计算机设置对采集的信号进行 30 次累加平均，从图中可以看到，扣除背景后乙炔气体的二次谐波信号十分平滑，基本消除了干涉条纹的影响。

对低于标准浓度的乙炔气体进行测量，配出 825.7, 1 139.2, 1 525.4, 2 368.4, 5 714.3  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$  5 组不同浓度乙炔气体，得到扣除背景的 5 组乙炔的 2f 信号如图 4 所示。

由图 4 可以看出,在保持调制频率和调制度不变的情况下,乙炔二次谐波信号的形状基本保持不变,只是谱线各点的绝对幅值发生了改变,且浓度越高信号幅值越大。由表 1 中可以看出实验得到的各条谱线与标准谱线的相关系数随着浓度的升高有上升的趋势。在这几条谱线中,我们得到的相关系数最小的为 99.762%,说明在该测量浓度范围内测量谱线与标准谱线间具有很好的相关性。

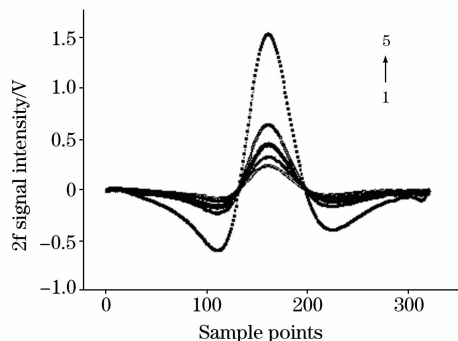


Fig. 4  $2f$  signal of five groups of acetylene with background eliminated

1: 825.7; 2: 1 139.2; 3: 1 525.4;  
4: 2 368.4; 5: 5 714.3  $\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$

Table 1 True concentration of acetylene and correlation coefficient

| True concentration/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3})$ | Correlation coefficient/% |
|---|---------------------------|
| 825.7   | 99.762                    |
| 1 139.2   | 99.937                    |
| 1 525.4   | 99.937                    |
| 2 368.4   | 99.967                    |
| 5 714.3   | 99.969                    |

根据 1% 标准浓度乙炔气体的  $2f$  信号和 5 组不同浓度乙炔气体的  $2f$  信号,利用最小二乘法可以拟合出 5 个对应的浓度值,如表 2 所示。以计算配气比例得到的实际浓度为横坐标,以标准谱线拟合的浓度为纵坐标得到 5 个点,其线性拟合结果如图 5 所示,线性度为 99.968%。因此,实验很好的验证了可以根据待测气体的二次谐波信号与相同条件下得到的已知浓度气体的二次谐波信号使用最小二乘拟合得到待测气体浓度。

Table 2 True concentration and fitted concentration

| True concentration<br>/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3})$ | Fitted concentration<br>/ $(\text{cm}^3 \cdot \text{m}^{-3})$ |
|---|---|
| 825.7   | 878.8   |
| 1 139.2   | 1 213.2   |
| 1 525.4   | 1 698.7   |
| 2 368.4   | 2 419.9   |
| 5 714.3   | 5 863.9   |

### 3.2 系统检测的动态特性<sup>[6]</sup>

对于乙炔气体点式监测系统而言,其响应时间、测量的

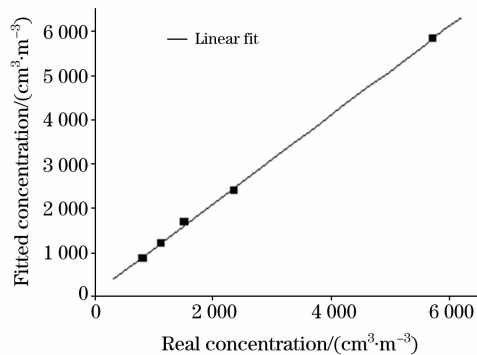


Fig. 5 Linearity between true concentration and fitted concentration

准确性和稳定性是重要指标。实验中,系统设置数据采集的重复频率为 50 Hz,取 30 次采集的平均值,即 0.6 s 能得出一个浓度值,响应时间很短,完全能够满足工业乙炔气体泄漏实时在线监测的需要,还可以进一步减少采样次数来降低响应时间。

对充有 1% 标准乙炔的吸收池进行斥量,通过最小二乘拟合反演浓度,连续测得乙炔浓度变化曲线如图 6 所示。

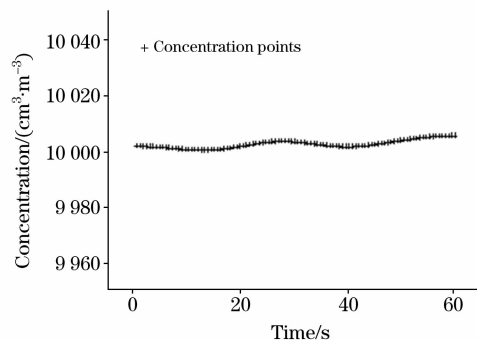


Fig. 6 Concentration variation of acetylene

由图中的浓度值可以求出其平均值为  $10\ 001.79 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ,标准差为  $\pm 1.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 。按照一倍信噪比进行计算,本实验能够达到的乙炔检测限为  $1.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ 。空气中乙炔的爆炸下限为 2.5%,实验的检测限完全能满足工业乙炔存储和生产过程中出现泄漏的实时在线监测需要。

## 4 结 论

采用可调谐半导体激光吸收光谱技术,对乙炔进行点式动态采样和在线监测,在 10 cm 光程下检测限能够达到  $1.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ ,满足工业乙炔泄漏监测的需要。在相同的实验条件下,可以进行多次测试和长时间浓度反演。实验结果表明,此方法是可行的,并有结构简单,灵敏度高,响应时间短,使用安全以及与光通讯中使用的光纤多路技术相结合易于实现网络化监测的优点,具有很好的工业应用前景。

## 参 考 文 献

- [1] ZHONG Lin(钟 林). Shandong Chemical Industry(山东化工), 1999, (2): 26.
- [2] WANG Yu-tian, LI Xiao-xin, LIU Zhan-wei, et al(王玉田, 李晓昕, 刘占伟, 等). Journal of Transduction Technology(传感技术学报), 2004, 17(4): 619.
- [3] KAN Rui-feng, LIU Wen-qing, ZHANG Yu-jun, et al(阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(3): 392.
- [4] Feher M, Martin P A. Spectrochimica Acta, 1995, A51: 1579.
- [5] Wu S Q, Masusaki H, Kimishima T, et al. Jpn. J. Appl. Phys., 2000, 39: 4034.
- [6] Linnerud I, Kaspersen P, Jaeger T. Appl. Phys., 1998, B67: 297.

## The Development of Acetylene On-Line Monitoring Technology Based on Laser Absorption Spectrum

HE Ying, ZHANG Yu-jun, KAN Rui-feng, XIA Hui, WANG Min, CUI Xiao-juan, CHEN Jiu-ying, CHEN Dong, LIU Wen-qing, LIU Jian-guo

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

**Abstract** As one of the materials in organic chemical industry, acetylene has been used in many aspects of chemical industry. But acetylene is a very dangerous inflammable and explosive gas, so it needs *in-situ* monitoring during industrial storage and production. Tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology has been widely used in atmospheric trace gases detection, because it has a lot of advantageous characteristics, such as high sensitivity, good selectivity, and rapid time response. The distribution characteristics of absorption lines of acetylene in near infrared band were studied, and then the system designing scheme of acetylene on-line monitoring based on near infrared tunable diode laser absorption spectroscopy technology was discussed in detail. Moreover, the system of experiment measurement was set up and the method of signal detection and the algorithm of concentration inversion were studied. In addition, the sample cell with a path length of 10 cm, and the acetylene of different known concentrations were measured. As a result, the detection limit obtained reached  $1.46 \text{ cm}^3 \cdot \text{m}^{-3}$ . Finally the dynamic detection experiment was carried out, and the measurement result is stable and reliable, so the design of the system is practicable through experiment analysis. On-line acetylene leakage monitoring system was developed based on the experiment, and it is suitable for giving a leakage alarm of acetylene during its storage, transportation and use.

**Keywords** Laser absorption spectroscopy; Acetylene( $\text{C}_2\text{H}_2$ ); On-line monitoring; Leakage alarm

(Received Jul. 6, 2007; accepted Oct. 8, 2007)