

Optical H₂S Gas Sensor Based on Spectrum-Absorption*

TANG Donglin*, WANG Ying, GUO Feng, ZHAO Dong

(Key Laboratory for Petroleum-Gas Equipment of EMC, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: A novel optical H₂S sensor based on infrared absorption has been presented. The absorption spectrum of H₂S gas has been measured and analysed. In order to eliminate the influence of instability of light source, thermal zero shift and zero point shift of photoelectric device on the precision, the optical H₂S sensor is designed using the differential absorption technology. The experimental results show that the optical H₂S sensor has steady performance, high sensitivity, good repeatability. We demonstrate the capability of the sensor and achieve a detection limit of about 10⁻⁵ (10 ppm).

Key words: infrared spectrum; differential absorption; H₂S gas; concentration detection; optical sensor

EEACC: 7230L

光谱吸收硫化氢气体浓度传感器*

唐东林*, 王莹, 郭峰, 赵东

(西南石油大学机电工程学院石油天然气装备教育部重点实验室, 成都 610500)

摘要: 提出一种基于红外吸收光谱测量法检测硫化氢气体浓度的方法。分析了硫化氢气体近红外光谱吸收特性, 为消除光源不稳定及光电器件的热零点漂移、零点漂移对测量准确度的影响, 基于差分吸收检测法设计了硫化氢气体浓度传感器, 对硫化氢气体浓度检测进行了实验研究, 实验表明该传感器的测量灵敏度可达 10⁻⁵ (10 ppm)。

关键词: 红外光谱; 差分吸收; 硫化氢气体; 浓度检测; 光纤传感器

中图分类号: TN219; TP212.2 文献标识码: A 文章编号: 1004-1699(2010)04-0458-03

硫化氢气体具有强烈的毒性和腐蚀性, 国内外对硫化氢气体浓度检测采用多种方法进行了大量持续的研究, 硫化氢电化学传感器^[1-3]具有价格便宜易于使用的优点, 但电解质容易与混在硫化氢气体里的其他气体杂质反应, 输出交叉灵敏度使检测精度降低, 同时其他气体杂质与电解质反应使传感器中毒, 失去对硫化氢气体浓度的检测作用。由于光纤本身具有抗干扰、信号传输带宽以及长距离传输损耗小的优点, 能满足硫化氢气体大范围、长距离检测, 因此, 将光纤技术和化学方法结合起来的硫化氢气体浓度检测技术得到了深入的研究^[4-6]。但该技术的核心仍然是化学反应, 光纤(或光波导)只是作为传光元件而不是传感元件, 光纤技术的引入只是解决了多点大范围、长距离检测硫化氢气体浓度的问题, 而无法解决其他杂质气体引起的交叉灵敏度和传感器中毒等难题, 而基于气体光谱特性检测气体浓度的方法能很好地解决这些问题^[6-12]。

本论文综合分析光学气体检测基础上, 利用硫化氢气体对光谱的吸收特性, 采用光谱吸收法检测硫化氢气体浓度。采用宽带光源波长调制技术设计检测硫化氢气体浓度传感器, 利用光源光波对气体吸收选择性, 增大了气体吸收灵敏度。降低了交叉灵敏度, 解决了传感器中毒等关键技术问题。

1 传感器工作原理及结构设计

1.1 工作原理:

当近红外光通过待测硫化氢气体时, 由于硫化氢气体分子跃迁吸收能量, 将对特定波长的近红外光产生吸收, 使光强发生改变。光在吸收前后光强的变化遵从 Beer-Lambert 定律:

$$I = I_0 \exp[-\alpha(V)CL] \quad (1)$$

式中: I 为出射光强; I_0 为入射光强; $\alpha(V)$ 为气体吸收系数, 即气体在一定频率 V 处的吸收线性; L 为吸收路径的长度; C 为气体的浓度。

项目来源: 石油天然气装备教育部重点实验室资助项目资助(2006STS05)

收稿日期: 2009-09-19 修改日期: 2009-12-04

从比尔定律可以看出:若已知硫化氢气体的吸收系数,只要测量出通过气体的光强变化以及吸收光路的长度 L ,就能检测出硫化氢气体的浓度。

1.2 传感器结构设计

为消除光源不稳定及光电器件的热零点漂移、零点漂移对测量准确度的影响,本研究基于差分吸收检测法设计了硫化氢气体浓度传感器,传感器结构如图 1 所示。光源采用的 LED 光源,从 LED 发出的光经微机选频控制后进入分束器,由分束器产生两束相同的光分别进入含硫化氢的气室和参考气室,由于硫化氢气体的光谱吸收作用,使从两气室出来的光光强发生变化,光电二极管将光强变化转换成电信号,经电路处理系统分析处理得到硫化氢气体浓度气室设计是气体浓度传感器设计的关键技术,其技术难题主要有:如何在有限的气室长度内得到较大的光强吸收值,如何减少气体的流动速度、环境温度、杂质(如粉尘等)带来的测量误差。本实验中设计了一种全新的气体吸收单元:为了减少气体流速对吸收的影响,在吸收室外层设计了缓冲层;为了尽量使气体流动均匀,并防止气室内气体与外界气体交换不充分,在外层气孔设计了气扇;为了减少环境温差对测量的影响,在外层气室壁上设计了温度控制装置。所设计的气室结构如图 2 所示。光沿光纤耦合器进入气室,经由全反射镜,在气室中多次反射,使得光路增长。设计的气室规格为:180 mm × 180 mm × 200 mm,经计算,全反射镜与内层气室壁面夹角为 5°时,则光路长度可达 960.578 mm。

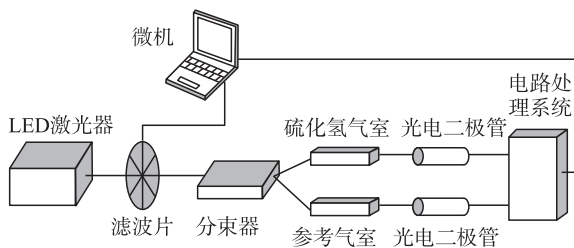


图 1 光谱吸收硫化氢气体浓度传感器



图 2 光谱吸收硫化氢气体浓度传感器气室

2 实验及结论

用荷兰生产的 AvaSpec - NIR256 近红外光纤光谱仪对硫化氢气体近红外光谱吸收特性进行测试,其吸收谱如图 3 所示。

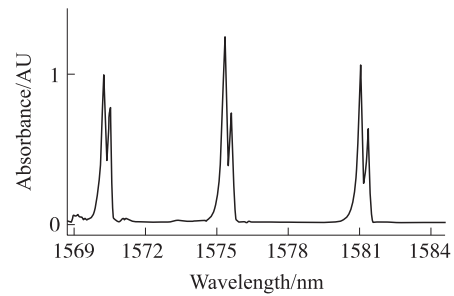


图 3 硫化氢气体近红外吸收谱

由图 3 可知:硫化氢气体近红外吸收为泛频吸收 $\nu_1 + \nu_2 + \nu_3$,其主要的吸收峰位于 $\lambda = 1575 \text{ nm}$ 处。因此实验采用带微机控制滤波片的 LED 光源,使 LED 发出的光经选频滤波后进入气室,其中心波长在 1575 nm。使用低噪声、高灵敏度的 InGaAs 光电二极管作为探测器。被硫化氢吸收后的光从气室出射后,其光强信号由光电二极管检测并转换成电信号,再由电路处理系统处理得到硫化氢的浓度值。参考气室的浓度为 0.2% 时进行实验,当吸收气室的浓度大于 10^{-5} (10 ppm) 时,检测设备开始响应。结果如表 1 所示。

表 1 测试系统示值对比实验数据 ppm

| 注入浓度 | 示值 |
|------|---------|
| 0 | 0.000 |
| 10 | 9.999 |
| 100 | 99.985 |
| 200 | 200.017 |
| 300 | 299.981 |
| 400 | 400.008 |
| 500 | 500.010 |
| 600 | 599.993 |
| 700 | 699.973 |
| 800 | 800.026 |
| 900 | 899.972 |

测得数据表明:本系统灵敏度可达 10^{-5} (10 ppm),当浓度增大时,测量误差将增大。但误差始终控制在 2% 以内。能够达到很好的测量精度。

参考文献:

[1] NorioMiura, Yongtie Yan, Geyu Lu, et al. Sensing Characteristics and Mechanism of Hydrogen Sulfide Sensor Using Stabilized Zirconia and Oxide Sensing Electrode[J]. Sensor and Actuator, 1996, B(34): 367 - 372.

[2] 杨静,严河清,陆君涛. 短时间内 Pt-SPE 气敏电极上 CO 氧化电流的衰退研究[J]. 武汉大学学报(自然科学版),1997,43(6):735 - 740.

- [3] Vasiliev R B, Romyantseva M N. Effect of Interdiffusion on Electrical and Gas Sensor Properties of CuO/SnO₂ Heterostructure[J]. Materials Science & Engineering, B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 1999, B57(3): 241 - 246.
- [4] 孙静, 朱艳. 亚甲基兰分光光度法测定气态硫化氢方法研究[J]. 环境科学与技术, 2002, 27: 52 - 54.
- [5] 阿不都卡德尔·阿不都克尤木, 肖开提·阿布力孜, 阿布力孜·伊米提. 高灵敏光波导传感器检测 H₂S 气体[J]. 传感技术学报, 2007, 20(9): 1937 - 1939.
- [6] 饶春芳, 叶志清, 邓海东. 平面光波导用于实时测试生化反应新方法的研究[J]. 光学技术, 2004, 30(4): 437 - 439.
- [7] 杜鹏, 谭秋林, 薛晨阳, 等. 吸收光谱型气体红外传感器的设计与实现[J]. 仪表技术与传感器, 2008, 6: 1 - 2.
- [8] Sarma T V S, Tao Shiquan. An Active Core Fiber Optic Sensor for Detecting Trace H₂S at High Temperature Using a Cadmium Oxide Doped Porous Silica Optical Fiber as a Transducer[J]. Sensors and Actuators, B: Chemical 2007, B127(2): 471 - 479.
- [9] 毛晓波, 陈铁军, 罗勇. 新型非毒化红外瓦斯传感检测系统研究[J]. 仪器仪表学报, 2008, 29(4): 825 - 830.
- [10] 王丽琴, 王晓琪, 马永强, 等. 纸带-光纤技术对硫化氢气体测量的初探[J]. 分析实验室, 2000, 36(7): 326 - 327.
- [11] Volkan M, Eroglu T, Eroglu A E, et al. A Novel Sorbent Tube for Ambient Hydrogen Sulfide Determination[J]. Talanta, 1998, 47: 585 - 593.
- [12] 邓广福, 刘光达, 田磊, 等. 光谱吸收光纤气体传感技术探讨[J]. 半导体光电, 2006, 27(6): 780 - 783.



唐东林(1970 -),男,博士后/副教授,主持完成多项国家级项目,目前正主持国家自然科学基金项目,是 spie 会员、中国光学学会高级会员。多篇论文被 SCI/EI 检索。研究方向为光信息与光传感技术。