

文章编号 1004-924X(2024)24-3537-08

基于频率调制的煤矿高灵敏甲烷检测技术研究

李香格¹, 胡迈², 朱同宇¹, 刘勇¹, 贾良权^{1*}

(1. 湖州师范学院 信息工程学院, 浙江 湖州 313000;

2. 中国科学院 合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要:为满足煤矿监测 CH₄ 气体浓度的需求, 搭建了基于近红外分布反馈式激光器的频率调制光谱系统, 用于高浓度甲烷快速测量。系统通过仿真优化与实验, 得到了最佳调制频率区间, 获取了吸收分量最佳信噪比。在调制频率为 353 MHz, 功率为 25.08 mW, 有效光程为 0.6 m 时, 选用 6 046.83 cm⁻¹ 的 CH₄ 吸收谱线, 实现了 1 Hz 的 CH₄ 气体浓度检测。频率调制吸收分量信号幅值与浓度呈线性关系, 线性度误差为 2.88%, 线性拟合系数 R^2 为 0.997 4。针对体积分数为 2% 的标准 CH₄ 气体, 相对误差小于 1.3‰, 在积分时间为 1 s 时, 阿伦方差为 4.032 1 ppmv, 积分时间为 347 s 时, 阿伦方差为 0.222 8 ppmv, 检测灵敏度为 2.28×10^{-7} , 满足了高速高灵敏 CH₄ 气体的测量需求。实验结果表明频率调制光谱技术在低检测限、高灵敏气体传感方面有着广阔的应用前景。

关键词: 甲烷浓度检测; 频率调制光谱; 煤矿甲烷

中图分类号: TQ530.2; O657.38 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20243224.3537

Research on high sensitivity methane detection technology in coal mines based on frequency modulation

LI Xiangge¹, HU Mai², ZHU Tongyu¹, LIU Yong¹, JIA Liangquan^{1*}

(1. *Electrical Engineering, Huzhou University, Huzhou 313000, China;*

2. *Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)*

* *Corresponding author, E-mail: 02426@zjhu.edu.cn*

Abstract: To meet the needs of monitoring CH₄ gas concentration in coal mines and gas fields, a frequency modulated spectral system based on near-infrared distributed feedback lasers was built for rapid measurement of high concentration methane. The system obtained the optimal modulation frequency range and the optimal signal-to-noise ratio of the absorption component through simulation optimization and experimentation. When the modulation frequency is 353 MHz, the power is 25.08 mW, and the effective optical path is 0.6 m, a CH₄ absorption spectral line of 6 046.83 cm⁻¹ is selected to achieve 1 Hz CH₄ gas concentration detection. The amplitude of the frequency modulation absorption component signal has a linear relationship with concentration, with a linearity error of 2.88% and a linear fitting coefficient R^2 of 0.997 4. For standard CH₄ gas with a volume fraction of 2%, the relative error is less than 1.3‰. When the integration time is 1 s, the Allen variance is 4.032 1 ppmv. When the integration time is 347 s, the Allen vari-

收稿日期: 2024-06-26; 修订日期: 2024-07-12.

基金项目: 湖州市重点研发项目 (No. 2021ZD2003); 浙江省公益项目 (No. LGN22C190029, No. LGF22C160002)

ance is 0.222 8 ppmv, and the detection sensitivity is 2.28×10^{-7} , which meets the measurement requirements for high-speed and highly sensitive CH_4 gas. The experimental results indicate that frequency modulation spectroscopy technology has broad application prospects in low detection limit and high sensitivity gas sensing.

Key words: methane concentration detection; frequency modulation spectroscopy; coal mine methane

1 引言

近几十年来,全球气候变暖的趋势日益显著,对人类的生存和健康造成了严重的威胁。在主要的温室气体中,尽管甲烷在自然环境中的存续时间相较于二氧化碳更为短暂,但其具备极高的全球变暖潜能。因此,从减缓气候变化的视角出发,采取监测措施并减少甲烷的排放是一种高效且有力的策略。目前,人为的甲烷排放主要来源于能源活动、工农业生产活动及废弃物处理等^[1-2]。煤矿开采是我国能源活动中最大的甲烷排放源,我国煤矿开采的年甲烷排放量约 2 102.9 万吨,占我国能源活动甲烷排放量的 82.88%,远超同属于能源活动的油气行业和生物能源行业等^[3]。加强对煤矿甲烷排放的管理,精确评估煤矿井下甲烷泄漏量,是应对气候变化刻不容缓的应对策略。另外,《煤矿安全规程》^[4]规定,当甲烷传感器设置地点的 CH_4 体积分数达到 0.5%,1%,1.5% 等特定值时,需要做出报警、断电等反应。因此亟须发展精度高,响应速度快,抗干扰能力强的甲烷检测技术。

目前,常用煤矿甲烷检测技术有可调谐半导体激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)、非色散红外技术(Non-Dispersive InfraRed, NDIR)、催化燃烧法、热导法、光干涉法等^[5]。NDIR 光谱分辨率低,对气体的选择性不强,易造成吸收光谱重叠;催化燃烧法同样易受到其他气体干扰的影响,并且在长期使用中催化剂需要定期更换,维护成本高;热导法和光干涉法的响应速度较慢,且对甲烷气体浓度范围有一定要求。与以上这些 CH_4 检测技术相比,TDLAS 技术具有更宽的检测范围、更小的检测误差、更好的选择性和稳定性、更广的井下应用范围。该技术利用窄线宽激光器为光源,较 NDIR 技术光谱分辨率提高了 3 个量级;同时结合先进的光谱处理方法,可有效提升系统响

应频率。近年来,煤矿井下越来越多地采用红外吸收光谱法传感器来监测甲烷,逐步取代传统的催化燃烧法等检测技术。因此,TDLAS 技术成为甲烷浓度监测的关键技术之一。

目前,TDLAS 技术可分为直接吸收技术和调制光谱技术;而调制光谱技术根据调制频率相对于吸收线宽的高低,可分为波长调制光谱(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)和频率调制光谱(Frequency Modulation Spectroscopy, FMS)两种^[6]。对激光器进行高频调制的目的是降低低频噪声、消除干扰,并提升吸收光谱的探测能力,从而实现对气体的高灵敏度检测。频率调制光谱是一种特殊的波长调制光外差吸收光谱,由 Bjorklund^[7]在 1983 年首先提出。常用的调制手段有电光调制^[8]和电流调制^[9]。电光调制通过控制信号改变电光相位调制器(Electro-Optic Modulators, EOM)晶体的折射率,从而进行相位调制;电流调制是对半导体激光器的输入电流进行射频调制,然后注入可调谐激光器内,达到光频调制。将激光的调制频率置于激光线宽以上可以有效抑制激光器、电源器件的射频噪声、环境噪声以及可能引发的电磁干扰。因此,FMS 是一种高分辨率、高灵敏度的光谱学方法,在高灵敏高分辨吸收光谱检测技术中已被广泛应用^[10-13]。

2004 年,阚瑞峰等^[14]利用长光程吸收池技术和二极管激光器搭建了一套基于 TDLAS 的检测甲烷气体浓度的实验装置,得到了 1 650 nm 波长处甲烷检测限为 0.087 mg/m³(0.121 8 ppmv),实现了国内的首批 TDLAS 甲烷检测技术的应用。2019 年,张亮等^[15]设计了基于 TDLAS 和 FPGA 的小型化甲烷遥测电路系统,系统的最低探测浓度达到 20×10^{-6} ,探测距离达到 40 m,能够实现系统远距离、高精度探测。2023 年,Huang 等^[16]采用了中红外 WMS 结合 2f 测量技术,在积分时间为 4 s 时获得了 1.83 ppbv 的最低

检测限,积分时间增加到 104 s 时最低检测限可达约 0.4 ppbv。2023 年, Li 等^[17]设计了一种基于 TDLAS 的痕量传感器,采用鲸鱼优化算法-双向长短期记忆(WOA-BiLSTM)等算法进行优化,积分时间为 212 s 时得到 CH₄ 的 RMSE 为 0.691 ppb,检测限为约 6.69 ppb。目前利用 TDLAS 技术进行甲烷检测,采用直接吸收方法进行甲烷测量存在难以克服低频噪声、误差较高的问题;采用 WMS 中红外激光器方法进行测量则存在配套器件成本高,结构复杂等问题。聚焦于煤矿高浓度甲烷环境,为开发高灵敏度便携式甲烷检测仪器,本文研究了基于频率调制光谱技术的甲烷气体浓度测量方法,通过仿真优化确立了最佳调制参数,同时采用峰值拟合技术降低了吸收分量噪声。最终,成功设计出一套检测限低,误差低,稳定性高的甲烷探测系统。

2 频率调制技术原理

2.1 频率调制光谱技术基本原理

假设激光器的输出光频率为 ω_c ,幅值为 E_0 ,则形成的光电场为:

$$E_1(t) = E_0 e^{i\omega_c t}. \quad (1)$$

经过高频调制后的光场可由式(2)表示:

$$E_2(t) = E_0 \sum_{n=-\infty}^{+\infty} J_n(M) e^{i(\omega_c + n\omega_m)t} \approx E_0 [J_0(M) e^{i\omega_c t} + J_1(M) e^{i(\omega_c + \omega_m)t} - J_1(M) e^{i(\omega_c - \omega_m)t}], \quad (2)$$

其中: M 为调制系数, $J_n(M)$ 为 n 阶 Bessel 函数。在频率调制光谱中 $M \ll 1$,可略去高阶项,即调制后的激光包含一个频率为 ω_m 的载波和频率分别为 $\omega_c + \omega_m$ 和 $\omega_c - \omega_m$ 的正负一级边带,这两个边带拥有相等的幅度和相反的相位。

调制光经过充有气体的吸收池后,设有效光程为 L ,则气体样品所产生的传递函数表示为 $T_n = e^{-\delta_n - i\phi_n}$ ($n = -1, 0, 1$), δ 和 ϕ 的下标表示边带等级。其中吸收项 $\delta_n = \alpha_n L/2$,描述了 $\omega_c + n\omega_m$ 处的幅度衰减, α 为气体吸收系数;色散项 $\phi_n = \eta_n L\omega/c$,描述了 $\omega_c + n\omega_m$ 处的光学相移, η 为折射系数。通过气体吸收池的透射光 $E_3(t)$ 可表示为:

$$E_3(t) = E_0 [J_0(M) T_0 e^{i\omega_c t} + J_1(M) T_1 e^{i(\omega_c + \omega_m)t} - J_1(M) T_{-1} e^{i(\omega_c - \omega_m)t}]. \quad (3)$$

探测器上的光强 $I_3(t)$ 为:

$$I_3(t) = \frac{c |E_3(t)|^2}{8\pi} = \frac{c}{8\pi} |E_0 [J_0(M) T_0 e^{i\omega_c t} + J_1(M) T_1 e^{i(\omega_c + \omega_m)t} - J_1(M) T_{-1} e^{i(\omega_c - \omega_m)t}]|^2 = \frac{c E_0^2}{8\pi} \{ [J_0^2 T_0 T_0^* + J_1^2 T_1 T_1^* + J_1^2 T_{-1} T_{-1}^*] + 2\text{Re} [J_0 J_1 (T_0 T_1^* - T_0^* T_{-1}) e^{-i\omega_m t}] - 2\text{Re} [J_1^2 T_1^* T_{-1} e^{-i2\omega_m t}] \}, \quad (4)$$

其中: c 为光速。当吸收和色散较弱时, $|\delta_0 - \delta_1|$, $|\delta_0 - \delta_{-1}|$, $|\phi_0 - \phi_1|$, $|\phi_0 - \phi_{-1}|$ 均远小于 1。由于 $M \ll 1$, $J_{n>1}(M)$ 较小,因此忽略频率为 $2\omega_m$ 项。

$$I_3(t) = \frac{c E_0^2}{8\pi} \{ [J_0^2 e^{-2\delta_0} + J_1^2 e^{-2\delta_1} + J_1^2 e^{-2\delta_{-1}}] + 2J_0 J_1 e^{-2\delta_0} [(\delta_{-1} - \delta_1) \cos \omega_m t + (\phi_1 + \phi_{-1} - 2\phi_0) \sin \omega_m t] \}. \quad (5)$$

$I_3(t)$ 与移相器输出的解调信号 $A_m \cos(\omega_m t + \varphi)$ 经混频器混频后输出信号表示为:

$$I_{\text{FM-mix}}(\omega) = \frac{c E_0^2 A_m e^{-2\delta_0}}{8\pi} [1 + J_1(\delta_{-1} - \delta_1) \cos \varphi + J_1(\phi_1 + \phi_{-1} - 2\phi_0) \sin \varphi]. \quad (6)$$

改变移相器的输出相位,使 $\varphi = n\pi/2$,当 n 为偶数时,得到吸收分量 I ;当 n 为奇数时,得到色散分量 Q ,如式(7)、式(8)所示:

$$I_{\text{FM}}(\omega) = I_0 e^{-2\delta_0} \gamma M (\delta_{-1} - \delta_1), \quad (7)$$

$$Q_{\text{FM}}(\omega) = -I_0 e^{-2\delta_0} \gamma M (\phi_1 + \phi_{-1} - 2\phi_0), \quad (8)$$

其中: I_0 为激光强度, γ 为电路中的损耗。去除调制指数、激光强度等因素,吸收分量和色散分量的基本形式为:

$$-\Delta\delta = \delta_{-1} - \delta_1, \quad (9)$$

$$\Delta\phi = \phi_1 + \phi_{-1} - 2\phi_0, \quad (10)$$

其中,吸收分量 $\Delta\delta$ 的幅值与吸收信息成线性比例关系,从而可以计算出组分浓度。

2.2 CH₄吸收谱线选取

井下空气除含 CH₄ 之外,还存在 CO, H₂S, SO₂ 以及空气中平均浓度相对较高的 CO₂ 和 H₂O 等气体。在红外区间内, CH₄ 气体具有四条显著的吸收谱线,其中频率接近 6 047 cm⁻¹ 的谱线可

尽量避免其他气体干扰。根据 HITRAN 数据库中的气体吸收谱线数据, CO, H₂S, SO₂, CO₂ 和 H₂O 在 6 046.1~6 047.6 cm⁻¹ 范围内的吸收线强均低于 4×10⁻²⁵ cm·mol⁻¹。仿真结果如图 1 所示, 选择了 6 046.96 cm⁻¹ 甲烷测量谱线, 此处的线强为 1.455×10⁻²¹ cm·mol⁻¹。

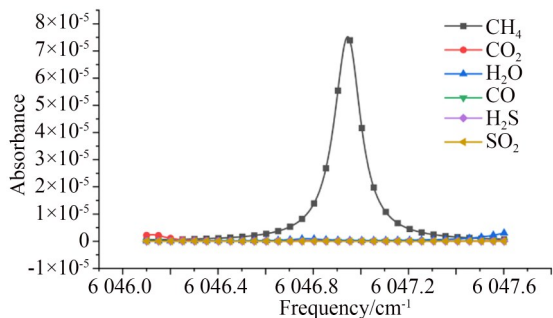


图 1 6 046.1~6 047.6 cm⁻¹ 附近峰值吸收模拟 ($P=1$ atm, $T=296$ K, $L=1$ m, $\chi_{\text{CH}_4}=0.000\ 2\%$, $\chi_{\text{CO}_2}=0.04\%$, $\chi_{\text{H}_2\text{O}}=0.2\%$, $\chi_{\text{CO}}=0.000\ 2\%$, $\chi_{\text{H}_2\text{S}}=0.000\ 2\%$, $\chi_{\text{SO}_2}=0.000\ 2\%$)

Fig. 1 Peak absorption simulation near 6 046.1~6 047.6 cm⁻¹ ($P=1$ atm, $T=296$ K, $L=1$ m, $\chi_{\text{CH}_4}=0.000\ 2\%$, $\chi_{\text{CO}_2}=0.04\%$, $\chi_{\text{H}_2\text{O}}=0.2\%$, $\chi_{\text{CO}}=0.000\ 2\%$, $\chi_{\text{H}_2\text{S}}=0.000\ 2\%$, $\chi_{\text{SO}_2}=0.000\ 2\%$)

2.3 吸收信号的数学描述

在气体压力展宽和多普勒展宽线宽相近时, 吸收线型表现为高斯线型和洛伦兹线型的卷积, 即 Voigt 线型:

$$\phi_V(\nu) = \frac{2a}{\pi\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (\omega - y)^2} dy, \quad (11)$$

其中: $a = \sqrt{\ln 2} \Delta\nu_C / \Delta\nu_D$, $\omega = 2\sqrt{\ln 2} (\nu - \nu_0) / \Delta\nu_D$. $\Delta\nu_D$ (cm⁻¹) 为高斯线型的半高全宽 (Full Width at Half Maxima, FWHM), $\Delta\nu_C$ (cm⁻¹) 为洛伦兹线型的半高全宽:

$$\Delta\nu_D = \nu_0 \sqrt{\frac{8kT \ln 2}{mc^2}} \approx 7.1623 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{\frac{T}{M}}, \quad (12)$$

$$\begin{cases} \Delta\nu_C = P \sum_j X_j 2\gamma_{i-j}(T) \\ \gamma_{i-j}(T) = \gamma_{i-j}(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_j}, \end{cases} \quad (13)$$

其中: ν_0 为分子跃迁中心频率; M 为摩尔分子质

量; T 为绝对温度; P (atm) 为总压; X_j 为组分 j 的浓度; $2\gamma_{i-j}$ (cm⁻¹/atm) 为温度 T 下组分 i, j 间的碰撞加宽半高全宽系数; n_j 为温度依赖系数, 在刚性球碰撞模型假设中该系数取为 0.5。

目前对于卷积的计算尚不能得到解析表达式, 因此通常采用近似计算的方法来处理。一种较为常用的高精度计算方法为 Hui 方法, 表达式为:

$$\phi_V(\nu) = \frac{2a}{\pi\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \text{Re} [K(\omega, a)], \quad (14)$$

$$K(\omega, a) = \frac{\sum_{i=0}^p \alpha_i x^i}{x^{p+1} + \sum_{i=0}^p \beta_i x^i}, \quad x = a - i\omega. \quad (15)$$

α_i 及 β_i 多项式系数如表 1 所示。

表 1 Hui 近似多项式系数 ($p=6$)

Tab. 1 Hui approximate polynomial coefficients ($p=6$)

i	α_i	β_i
0	122.607 931 777 104 326	122.607 931 773 875 350
1	214.382 388 694 706 425	352.730 625 110 963 558
2	181.928 533 092 181 549	457.334 478 783 897 737
3	93.155 580 458 138 441	348.703 917 719 495 792
4	30.180 142 196 210 589	170.354 001 821 091 472
5	5.912 626 209 773 153	53.992 906 912 940 207
6	0.564 189 583 562 615	10.479 857 114 260 399

另外, $\Delta\nu_V$ 可近似表示为:

$$\Delta\nu_V = 0.5346 \Delta\nu_C + (0.2166 \Delta\nu_C^2 + \Delta\nu_D^2)^{0.5}. \quad (16)$$

对吸收分量进行仿真, 能够定量分析信号幅值和调制频率之间的关系。引入线型表达式到式 (9) 后, 可以得出用洛伦兹展宽和高斯展宽表示的吸收分量表达式:

$$\Delta\delta(\nu) = \frac{2a}{\pi\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \{ \text{Re} [K(\omega|_{\nu_0=\omega_c+\omega_m}, a)] - \text{Re} [K(\omega|_{\nu_0=\omega_c-\omega_m}, a)] \}. \quad (17)$$

设置仿真参数如表 2 所示, 模拟吸收分量信号斜率随调制频率的变化曲线。

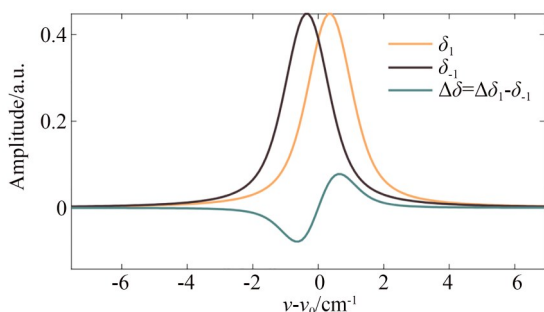
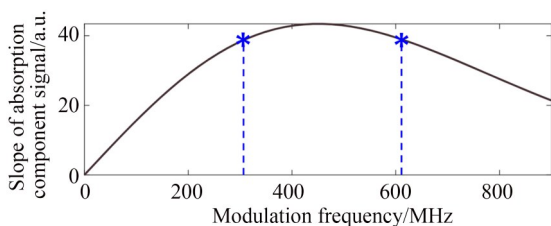
从图 3 仿真结果可以看出吸收分量信号的斜率随调制频率增加先增大后减小, 最终趋于 0。根据仿真结果, 在调制频率约为 353 MHz 处, 吸收分量斜率最大, 信噪比最优, 此时对应最佳频率归一化系数 $R(\omega)$ 约为 0.181; 此外, 在

312 MHz 和 606 MHz 区间之内,吸收分量斜率可达到最大值的 90%。由于 HITRAN 数据库的数据可能存在一定的误差和不确定性,在该区间内的调制频率均可被采用。

表 2 仿真参数

Tab. 2 Simulation parameters

参数	参数值
温度 T/K	296
CH_4 分子质量 $/(g \cdot \text{mol}^{-1})$	16
调制频率/MHz	0~900
光速 $c/(m \cdot s^{-1})$	3×10^8
气压 P/mbar	100
吸收池长度 L/m	0.6
吸收中心频率 $/\text{cm}^{-1}$	6 046.963 6
空气压力展宽系数 $\gamma_{\text{air}}/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	0.057 8
自身压力展宽系数 $\gamma_{\text{self}}/(\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1})$	0.079
谱线强度 $S/[\text{cm}^{-1}/(\text{molec} \cdot \text{cm}^{-2})]$	1.455×10^{-21}
低能态能量 $E''/(\text{cm}^{-1})$	62.878 2

图 2 吸收分量生成示意图($\Delta\nu_V = 1 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_m = 0.35 \text{ cm}^{-1}$)Fig. 2 Schematic diagram of absorption component generation($\Delta\nu_V = 1 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_m = 0.35 \text{ cm}^{-1}$)图 3 仿真结果 ($P=100 \text{ mbar}$, $T=296 \text{ K}$, $\Delta\nu_V = 0.04 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_m = 0 \sim 900 \text{ MHz}$)Fig. 3 Simulation result ($P=100 \text{ mbar}$, $T=296 \text{ K}$, $\Delta\nu_V = 0.04 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_m = 0 \sim 900 \text{ MHz}$)

3 频率调制系统结构及优化

3.1 系统搭建

在上述仿真结果基础上,搭建了一套频率调制高浓度甲烷快速测量系统,结构如图 4 所示。

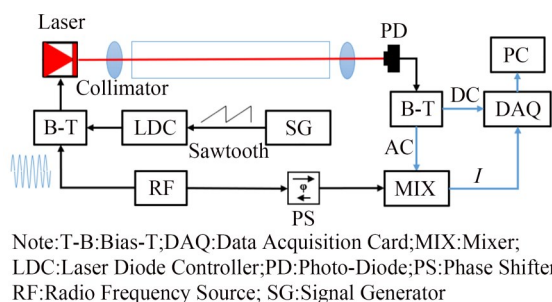


图 4 FMS 电流调制系统示意图

Fig. 4 Schematic diagram of FMS current modulation system

射频发生器(型号:R&S-SMC100A)产生射频调制信号,函数发生器(型号:SDG1062X)产生调谐信号经偏置器(型号:ZFBT-6GW+)耦合后加载在激光器驱动器上(型号:LDC501)。近红外激光器采用日本 NEL 公司分布反馈式激光器(型号:NLK1U5EAAA),中心波长为 1 653.72 nm,线宽约 2 MHz,功率为 10 mW。 CH_4 吸收池为本课题组自主制作,由玻璃制成,有效光程约 60 cm。激光器发射的激光穿过吸收池中的吸收介质后被高速光电探测器(型号:DET08CFC/M,最大响应带宽 1 GHz)接收,产生光电流后经低噪声放大器(型号:ZRL-700+)输入混频器(型号:ZLW-1-1+0.1-500 MHz)的 RF 端。射频发生器的一路输出信号作为参考信号,经移相器(型号:ZXPHS-431-S+)与放大器(型号:UWBPA10M1G-8W)后,输入至混频器的 LO 端,实现信号解调。最终 DC 信号与混频器 IF 端输出的 I_{FM} 信号被信号采集卡(NI,USB-6363)进行采集。

3.2 信号优化处理

由于采用的描述特征为吸收分量信号峰峰值,而信号中的噪声会影响峰的线形,带来随机扰动。因此有必要对信号进行拟合后求取峰峰值。根据吸收分量信号的数学描述,可近似认为

信号峰符合二次函数线型。

$$ax^2 + bx + c = 0. \quad (18)$$

用最小二乘法求解该非线性曲线拟合问题,其核心在于找到求解公式(19)的系数 x :

$$\min_x \|F(x, xdata) - ydata\|_2^2 = \min_x \sum_i (F(x, xdata_i) - ydata_i)^2, \quad (19)$$

其中: $xdata$ 为输入数据, $ydata$ 为拟合输出。

拟合吸收分量信号的结果如图5~图6所示,用最小二乘方法得到的拟合函数的拟合优度 R^2 可达到0.996 5,数据标准差降低约2.8%。

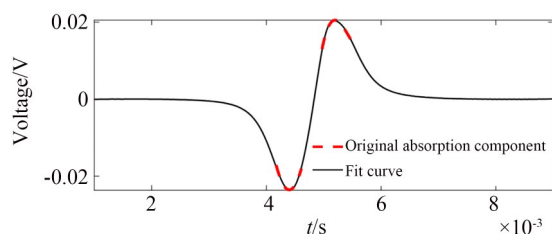
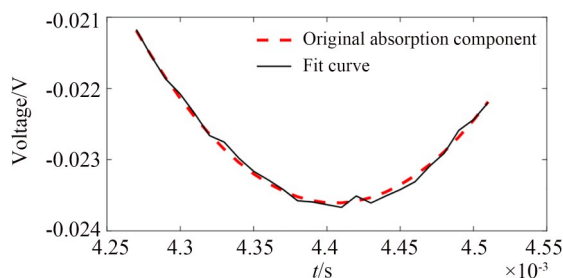


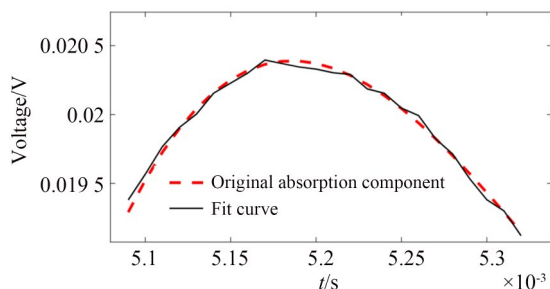
图5 对吸收分量信号峰进行拟合

Fig. 5 Fitting of absorption component signal peaks



(a) U型峰拟合图像

(a) U-shaped peak fitting image



(b) 倒U型峰拟合图像

(b) Inverted U-shaped peak fitting image

图6 拟合局部示例图像

Fig. 6 Fitting local example images

4 测量实验与结果

在调制频率为353 MHz,调制信号功率为25.08 mW,吸收池气压为100 mbar,吸收池长度为0.6 m时,对该系统性能进行了验证。通过测量体积分数为 2×10^{-2} 的 CH_4 标准气体的吸收分量信号,可以确定FMS信号幅值所对应的浓度。获取FMS信号幅值与甲烷浓度对应关系后,对吸收池中甲烷进行长时间监测。激光器中心波长约1 653 nm,工作参数为电流40.5~53 mA,温度20.5 $^{\circ}\text{C}$,得到输出波数范围为6 047.07~6 046.83 cm^{-1} ,温度 $T=297.05 \text{ K}$,有效吸收光程 $L=60 \text{ cm}$,扫频周期为0.01 s。

在调制频率300~380 MHz下,实际测得的吸收分量信号实验结果如图7所示,同样表现为随着调制频率先升后降的曲线。根据实际测量结果,并结合仿真结果得到的较优区间312 MHz和606 MHz,认为在353 MHz调制频率下,吸收分量信号较优。

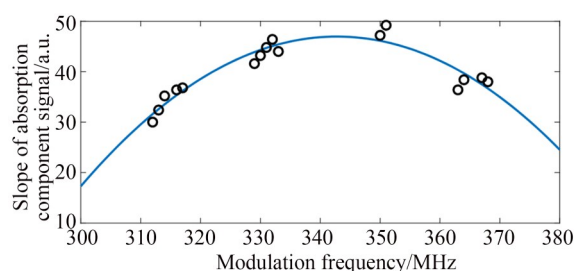


图7 实际测得吸收分量信号斜率(1 653.72 nm, 20 000 ppm)

Fig. 7 Actual measured slope of absorption component signal (1 653.72 nm, 20 000 ppm)

由于甲烷的爆炸下限为4.9%,因此选取了5%,2%,1%和0.3%的浓度梯度对该系统进行标气实验,每组测试了约50个点,测量结果如图8所示。

图中, y 轴表示吸收分量信号峰峰值(mV), x 轴表示气体浓度(ppmv)。信号幅值与浓度呈线性关系,线性度误差为2.88%,线性拟合系数 R^2 为0.997 4。将吸收分量信号峰峰值数据代入到拟合公式后,即可反演得出待测气体浓度。

采用该系统对0.02体积分数甲烷进行测试。吸收分量信号峰峰值持续监测结果如图9所示。1 800 s内吸收分量信号抖动峰峰值约为 $7.46 \times$

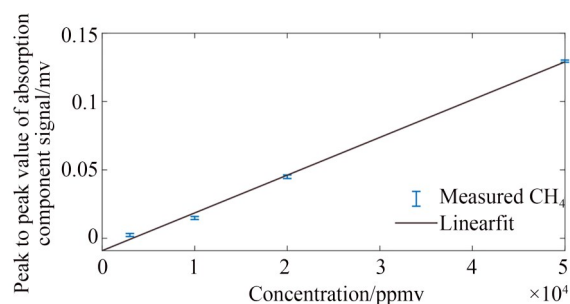


图 8 FMS 信号幅值线性度分析结果

Fig. 8 Analysis results of FMS signal amplitude linearity

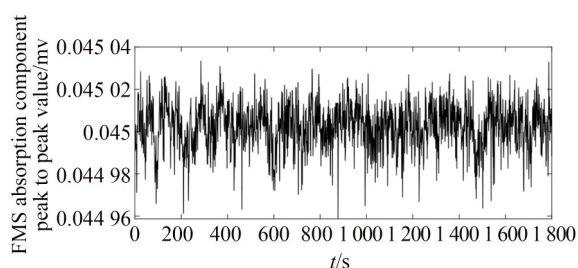


图 9 FMS 吸收分量信号峰峰值结果

Fig. 9 FMS absorption component signal peak to peak results

10^{-5} mV, 相对误差为 0.012 9%, 标准差为 1.09×10^{-5} mV (4.87 ppmv), 显示了较优的稳定性。

对该结果反演为浓度后进行了 Allan 方差分析, 结果如图 10 所示, Allan 方差值随积分时间先降低后增加。当系统积分时间为 1 s 时, CH_4 的检测限为 4.032 1 ppm; 当系统积分时间达到 347 s 时, CH_4 的检测限达到极值, 此时系统的吸收分量信号峰峰值达到 CH_4 的最低检测限 0.222 8

ppmv。以上结果表明, 本文研制的系统能够满足甲烷高灵敏度浓度检测的高灵敏测量。

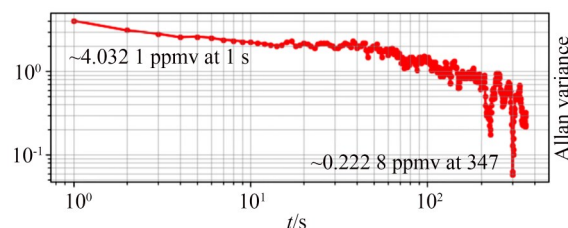


图 10 阿伦方差

Fig. 10 Allan variance

5 结 论

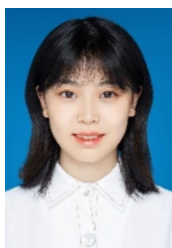
为实现快速监测甲烷浓度的应用, 本文采用 $1.65 \mu\text{m}$ 激光器搭建了一套基于频率调制光谱技术的气体检测系统, 通过对频率调制吸收分量信号进行了仿真, 研究了调制频率对吸收分量信号信噪比的影响, 获取了最佳吸收分量信号, 并采用信号拟合算法。采用该系统对 0.02 体积分数甲烷进行测试时, 吸收分量信号抖动峰峰值约为 7.46×10^{-5} mV, 相对误差为 0.012 9%, 在积分时间为 1 s 时阿伦方差为 4.032 1 ppmv, 积分时间为 347 s 时阿伦方差为 0.222 8 ppmv, 检测灵敏度为 2.28×10^{-7} 。该频率调制系统的稳定性满足了监测甲烷浓度的需求, 具有应用于煤矿、气田甲烷泄漏监测的可行性, 同时该系统具有进一步集成化的潜力。

参考文献:

- [11] 何建坤, 解振华, 等.《中国长期低碳发展战略与转型路径研究》综合报告[J]. 中国人口·资源与环境, 2020, 30(11): 1-25.
HE J K, XIE Z H, *et al.* A comprehensive report on China's long-term low-carbon development strategy and transformation path research [J]. *China Population, Resources and Environment*, 2020, 30 (11): 1-25. (in Chinese)
- [2] WUEBBLES D J, HAYHOE K. Atmospheric methane and global change [J]. *Earth Science Reviews*, 2002, 57(3): 177-210.
- [3] 李佳, 康浩, 沙焕伟. 煤炭行业甲烷排放控制与环境管理[J]. 环境影响评价, 2024, 46(2): 19-23.
- LI J, KANG H, SHA H W. Methane emission control and environmental management in coal mining industry [J]. *Environmental Impact Assessment*, 2024, 46(2): 19-23. (in Chinese)
- [4] 国家安全生产监督管理总局. 煤矿安全规程[M]. 北京: 煤炭工业出版社, 2016.
State Administration of Work Safety. *Coal Mine Safety Regulations* [M]. Beijing: China Coal Industry Publishing House, 2016. (in Chinese)
- [5] 梁运涛, 陈成锋, 田富超, 等. 甲烷气体检测技术及其在煤矿中的应用[J]. 煤炭科学技术, 2021, 49 (4): 40-48.
LIANG Y T, CHEN C F, TIAN F C, *et al.* Methane gas detection technology and its application

- in coal mines [J]. *Coal Science and Technology*, 2021, 49(4): 40-48. (in Chinese)
- [6] CHEN J, DU Z H, SUN T, *et al.* Self-corrected frequency modulation spectroscopy immune to phase random and light intensity fluctuation[J]. *Optics Express*, 2019, 27(21): 30700-30709.
- [7] BJORKLUND G C, LEVENSON M D, LENTH W, *et al.* Frequency modulation (FM) spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 1983, 32(3): 145-152.
- [8] 杜娟, 孙延光. 1.57 μm 半导体激光器长期频率稳定性研究[J]. *光学技术*, 2021, 47(3): 299-304.
- DU J, SUN Y G. Long term frequency stability study of 1.57 μm semiconductor laser [J]. *Optical Technique*, 2021, 47(3): 299-304. (in Chinese)
- [9] 陈健. 频率调制光谱的燃烧产物 CO 检测技术研究 [D]. 天津: 天津大学, 2019.
- CHEN J. *Study on CO Detection Technology of Combustion Products by Frequency Modulation Spectroscopy* [D]. Tianjin: Tianjin University, 2019. (in Chinese)
- [10] MURAKAMI F, TUKUDA M, SHOJI Y, *et al.* Frequency stabilization of 633-nm He-Ne laser by using frequency modulation spectroscopy of 127I₂ enhanced by an external optical cavity [J]. *Electronics and Communications in Japan (Part II: Electronics)*, 2000, 83(3): 1-9.
- [11] VOTSMEIER M, SONG S, DAVIDSON D F, *et al.* Sensitive detection of NH₂ in shock tube experiments using frequency modulation spectroscopy [J]. *International Journal of Chemical Kinetics*, 1999, 31(6): 445-453.
- [12] LI J Y, YU Z W, DU Z H, *et al.* Standoff chemical detection using laser absorption spectroscopy: a review[J]. *Remote Sensing*, 2020, 12(17): 2771.
- [13] 李文辰, 代作晓, 鲁湛, 等. 频率调制光谱稳频法的信号处理算法研究[J]. *半导体光电*, 2015, 36(6): 1014-1018.
- LI W C, DAI Z X, LU Z, *et al.* Research on signal processing algorithm of the laser frequency stabilization based on frequency modulation spectroscopy[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2015, 36(6): 1014-1018. (in Chinese)
- [14] 阙瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱法测量环境空气中的甲烷含量[J]. *物理学报*, 2005, 54(4): 1927-1930.
- KAN R F, LIU W Q, ZHANG Y J, *et al.* Absorption measurements of ambient methane with tunable diode laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, 54(4): 1927-1930. (in Chinese)
- [15] 张亮, 李晓, 王志斌, 等. 基于 TDLAS 甲烷遥测的数字锁相电路设计[J]. *传感器与微系统*, 2019, 38(1): 89-92, 96.
- ZHANG L, LI X, WANG Z B, *et al.* Design of digital phase-locked circuit for TDLAS methane telemetry[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2019, 38(1): 89-92, 96. (in Chinese)
- [16] HUANG Y, FU W, YANG S, *et al.* Highly sensitive measurement of trace methane gas using mid-infrared tunable diode laser absorption spectroscopy method[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2024, 66(1): 33701.
- [17] LI G L, SONG Y M, ZHAO H, *et al.* A near-infrared multi-gas sensor based on IWTD-CEEM-DAN and WOA-BiLSTM for detection of CH₄ and NH₃ leaked in industrial production [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2023, 131: 104695.

作者简介:



李香格(2000—),女,浙江衢州人,硕士,主要从事基于可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术的痕量气体浓度检测及通量检测方面的研究。E-mail: 2640989149@qq.com

通讯作者:



贾良权(1983—),男,博士,副教授,硕士生导师,2006年获安徽工程大学工学学位,2012年获中国科学院理学硕士学位,2015年获中国科学院理学博士学位,浙江大学博士后出站,主要从事碳汇检测技术、光谱检测技术研究。E-mail: 02426@zjhu.edu.cn