

TDLAS 直接吸收法测量 CO₂ 的基线选择方法

朱晓睿^{1,3}, 卢伟业², 饶雨舟^{1,3}, 李越胜², 卢志民^{1,3}, 姚顺春^{1,3*}

(1.华南理工大学 电力学院, 广东 广州 510640;

2.广东省特种设备检测研究院 顺德检测院, 广东 佛山 528300;

3.广东省能源高效清洁利用重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要:本文基于可调谐半导体激光吸收谱线(TDLAS)技术的直接吸收测量,选用中心工作波长为 1 580 nm 的 DFB 激光器,在室温及大气常压条件下检测了模拟烟气中的 CO₂ 浓度;采用去峰拟合法和纯 N₂ 线拟合法获得基线后反算出了 CO₂ 的浓度,并将反算结果进行了对比。结果表明:采用纯 N₂ 线拟合法反算出的浓度的最大相对误差为 2.64%,均方值为 1.69%;采用去峰拟合法反算出的浓度的最大相对误差为 9.81%,均方值为 7.81%。以纯 N₂ 吸收谱线作基线的纯 N₂ 线拟合法反算出的浓度的准确度较高,可以为 CO₂ 浓度测量的基线选择提供参考。

关键词:可调谐半导体激光吸收谱线技术;直接吸收;CO₂ 测量;光谱分析

中图分类号: O443.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/CO.20171004. 0455

Selection of baseline method in TDLAS direct absorption CO₂ measurement

ZHU Xiao-rui^{1,3}, LU Wei-ye², RAO Yu-zhou^{1,3}, LI Yue-sheng², LU Zhi-min^{1,3}, YAO Shun-chun^{1,3*}

(1. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;

2. Shunde Inspection Institute, Special Equipment Inspection and Research Institute of
Guangdong Province, Foshan 528300, China;

3. Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization of Guangdong Province, Guangzhou 510640, China)

* Corresponding author, E-mail: epscyao@scut.edu.cn

Abstract: Based on the direct absorption measurement of absorption spectrum of tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology, the DFB laser of 1 580 nm center wavelength is chosen to detect the concentration of CO₂ in simulated flue gas at room temperature and atmospheric pressure. The concentration of CO₂ is computed by removing absorption peak fitting method and pure N₂ line fitting method, and the two computed results are compared. The results show that the maximum relative error of concentration is 2.64% for the pure N₂ line fitting method, and the mean square value is 1.69%; the maximum relative error of concentration

收稿日期:2017-02-21;修订日期:2017-03-31

基金项目:广东省质量技术监督局科技计划项目(No.2016ZT01);“广东特支计划”科技青年拔尖人才资助项目(No.2014TQ01N334);广州市珠江科技新星专项(No.2014J2200054)

Supported by Science and Technology Project of GDQTS (No. 2016ZT01); Project of "Guangdong Special Branch Plan" Science Young Talents (No. 2014TQ01N334); Guangzhou Pearl River Science and Technology Rising Star Special Project (No. 2014J2200054)

got from the removing absorption peak fitting method is 9.81%, and the mean-square value is 7.81%. Using the method of pure N_2 line fitting method, the accuracy of concentration is greatly improved, so the method can provide baseline selection reference for CO_2 measurement.

Key words: tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) technology; direct absorption; CO_2 measurement; spectral analysis

1 引言

近年来因全球气候变暖,全球范围的碳减排运动正在声势浩大地展开,各个国家、团体和个人都应该围绕全球气候变化承担自己的责任和义务。《巴黎协定》作为第二份具有法律约束力的应对气候变化的协议,明确了全球各国在碳排放上的共同的“硬指标”,即在 21 世纪下半叶实现温室气体净零排放;将全球温度的上升幅度(较工业化前)控制在 $2\text{ }^\circ\text{C}$ 以内,并尽量限制在 $1.5\text{ }^\circ\text{C}$ 以下。

我国是最早一批签署《巴黎协定》的国家之一,同时也是全球最大的碳减排额供方。根据中国社会科学院世界与经济研究所发布的《世界能源中国展望》,2015 年我国化石能源 CO_2 排放总量预计将接近 80 亿吨,到 2025 年碳排放总量可望控制在 95 亿吨以内并形成峰值,实现“碳中和”。为实现这一目标,我国于 2017 年全面启动了碳排放权交易市场。作为碳排放交易、监管、测量的一部分,碳排放测量技术可以使监管部门和相关单位更好、更有效地对碳排放进行管制,同时该技术也是维持碳排放权交易市场稳定运行的必要手段。在这样的大趋势下,电厂、化工厂、水泥厂等固定排放源的 CO_2 排放检测技术^[1-3],尤其是非接触性的可调谐半导体激光吸收谱线(tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS)技术将迎来前所未有的发展良机。目前,TDLAS 技术主要有直接吸收和波长调制两种方法,前者无需标定,适用于固定源排放的高浓度场合,而后者测量前需要先用标准气体进行标定,且适用于低浓度气体的开放式环境^[4]。

现有的固定源烟气的测量普遍使用烟气连续排放监测系统(CEMS),但该系统存在取样管易堵塞、漏气以及需要周期性标定等缺陷,会影响烟

气浓度的准确测量^[5]。相比之下,TDLAS 技术无需取样,且直接吸收法无需标定,是固定源 CO_2 排放检测的理想技术。国内采用 TDLAS 技术检测 CO_2 的研究已取得了许多进展。罗淑芹^[6]、涂兴华^[7]和李宁^[8]等在 $1\ 580\text{ nm}$ 波段范围内对 CO_2 进行了浓度检测;何莹^[4]利用 CO_2 在近红外 $1\ 570\text{ nm}$ 附近的吸收线设计系统进行大范围的 CO_2 通量监测;另外,张志荣^[9]、曾怡帅^[10]、陈宵^[11]等利用 TDLAS 技术实现了多组分气体浓度的在线测量。由于基线的确定对最后反算得到的气体浓度值影响很大,因此本文在前人工作的基础上,重点研究了基线校准方法,并提出了用纯 N_2 谱线作为基线的方法,以提高 CO_2 浓度的测量精度。

2 基本原理

TDLAS 技术的核心是 Beer-Lambert 定律。当一束强度为 I_0 的激光穿过装有某种气体(或液体)的吸收池时,气体分子对入射的激光进行选择吸收,激光强度会因分子吸收而有所衰减,其强度变化可表示为^[8]:

$$\frac{I_1}{I_0} = \exp[-pS(T)\phi(\nu)XL], \quad (1)$$

式中, I_0 为无气体吸收时的参考激光强度, I_1 为激光穿过气体介质后的强度; $S(T)$ 为该气体特征谱线的线强度,是温度的单值函数; p 为气体介质的总压; L 为激光在气体中传播的距离; X 为气体的体积浓度; $\phi(\nu)$ 为线型函数,它表示吸收谱线的具体形状,与 T 、 p 以及气体中的各组分含量有关,其中的 ν 为吸收谱线的波数。

当气体各组分间的干扰较小时,式(1)可以转化为:

$$X = \frac{\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I_1}{I_0}\right) d\nu}{pS(T)L}, \quad (2)$$

式(2)等号右侧的分子为出射光与入射光比值的

自然对数在整个波数范围内的积分,其中的 $\ln(I_1/I_0)$ 为光谱吸收率。只要得到光谱吸收率在波数范围内的积分值,并且通过测量得到实验中气体池的压力、温度和光程长等参数,就可以通过式(2)反算出气体的浓度。

3 实验

3.1 激光器测量谱线选择

查阅 HITRAN 数据库可以得到如图 1 所示的 CO₂、H₂O、NO 在 1 579.6~1 580.7 nm 之间的吸收谱线图。可见,CO₂ 在 1 580 nm 附近有 2 个强度量级达到 10^{-23} 的吸收峰,可用于进行时域频域转换。经查阅数据库可知,烟气中含有的 SO₂、NO₂ 在 1 580 nm 附近波段内并无吸收数据。在 1 580 nm 附近,烟气中的其他气体,如 N₂ 在 1 580 nm 范围内无吸收,H₂O、NO 的线强度量级最大为 10^{-26} ,强度量级相差较大,说明这个波段可以避开上述谱线的干扰,是测量锅炉烟气 CO₂ 的理想波段,故选用中心波长为 1 580 nm 的 DFB 激光器作为实验的激光光源。为了避免 NO 位于 1 580.07 nm 处的谱线对 CO₂ 位于 1 580.04 nm 处的吸收峰造成影响,在反算浓度时使用图 1 中 1 580.51 nm 处的吸收峰。由于 N₂、H₂O、NO 与 CO₂ 的吸收线强度量级存在差距,故而使用纯 CO₂ 和纯 N₂ 配置出的 CO₂ 混合气体来模拟锅炉烟气。

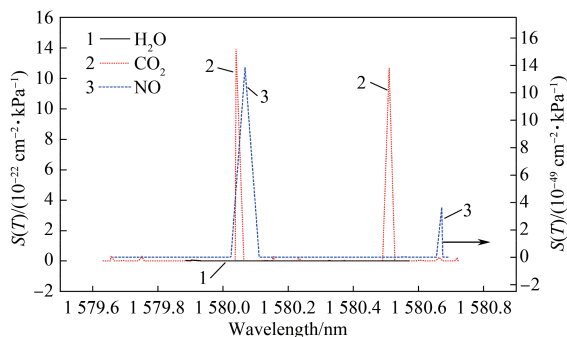


图 1 CO₂、H₂O、NO 在 1 580 nm 附近的吸收谱线图^[12]

Fig. 1 Absorption lines of CO₂, H₂O, NO nearby 1 580 nm

3.2 实验装置

实验装置简图如图 2 所示,主要分为气体配制部分和激光控制测量部分。气体配制部分包括 2 个质量流量控制器(七星华创 D07-19B)、配套

的流量显示仪(七星华创 D08-2F)、气体混合器和赫里奥特池(PCI-HC10m 光程长 10.1 m,反射次数 34)。纯 CO₂ 和纯 N₂ 分别经过 2 个流量阀调节流量后配制出不同浓度的 CO₂ 混合气体,之后进入赫里奥特池。激光控制测量部分包括激光控制器(PCI-1DA)、光线准直器(THORLAB,其兼容波长范围为 1 300~1 800 nm)、激光器(Nanoplus 生产的 DFB 激光器)和光电探测器(THORLABS 公司的 SM05PD5A 型 InGaAs 探测器)。控制器可将激光器温度控制在通用温度范围内,电流控制为激光器提供工作电流,其输出波长与扫描电流一一对应。激光器发出的激光经控制器调整后射入气体池,经过多次反射后通过光电探测器转换和前置放大器放大后返回激光控制器,吸收谱线等信息可通过计算机中的控制器软件读取。在室温下,配置模拟烟气,烟气中 CO₂ 浓度(体积分数)分别为 10%、12%、14%、16%、18%、20%,总流量为 200 mL/min,压力为 101.325 kPa。在激光方面,通过软件将扫描电流设置为 30~120 mA,对扫描 40 次的结果进行平均,以减少噪声干扰,对应的测量响应时间为 8 s。

由于在测量中并没有直接得到扫描过程中波长随时间的变化情况,因此在进行浓度计算前要将其从时域转化为频域。本文采取的方法是将扫描过程中得到的 2 个吸收峰对应的扫描点位置与数据库内 2 个峰对应的谱线波长进行对比,从而建立气体吸收谱线波长与扫描点之间的对应关系,即时域和频域的对应关系。将得到的吸收谱线扫描点位置与实际波长的关系进行拟合,就可以得到吸收信号在频域上的分布,然后进行下一

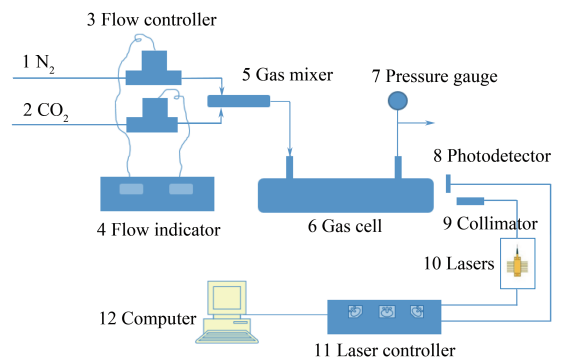


图 2 实验装置图

Fig. 2 Experimental setup

步的谱线拟合与计算。

获得谱线数据后,通过 2 种方法(下文详述)拟合得到基线强度,然后将其除以 CO_2 的谱线强度,再取对数就可以得到光谱吸收率。根据式(2)对光谱吸收率在全波数域上进行积分,然后对光谱吸收率-波数曲线进行洛伦兹线性拟合,再将压力 p 、线强度 $S(T)$ 、光程长 L 代入即可计算出浓度值。

4 结果与讨论

采用中心波长为 1 580 nm 的激光器扫描得到纯 N_2 线与各浓度 CO_2 的吸收谱线,如图 3 所示。除吸收峰外,纯 N_2 参比线与 CO_2 吸收基线的斜率差别不明显。

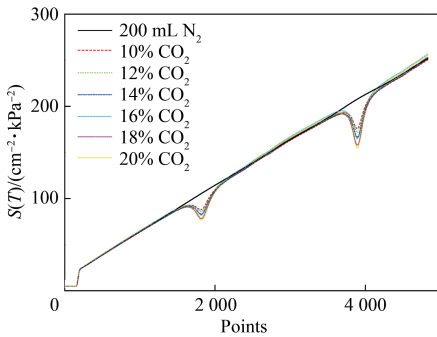


图 3 1 580 nm 激光器测得的纯 N_2 线与各体积分数 CO_2 的吸收谱线

Fig. 3 Pure N_2 line and absorption lines of different concentrations of CO_2 measured by 1 580 nm laser

对于直接吸收法,基线的选择会影响光谱吸收率在全波数域的积分值,因此对反算浓度的准确程度具有重要影响。获得原始数据后,分别采用 2 种方法对基线进行拟合。第 1 种方法是文献中较普遍使用的方法,即去掉吸收峰部分,留下吸收峰两端的无吸收部分,再用九项式拟合得到基线的方法^[13],以下简称为去峰拟合法。采用去峰拟合法得到的基线如图 4 所示。通过多次计算,发现使用该方法反算的 CO_2 浓度与实际配比的浓度差距很大。由表 1 可见,最大相对误差为 9.81%,均方值为 7.81%。分析发现,该方法的缺陷在于拟合的基线斜率与 CO_2 吸收线的重合度

低,影响了光谱吸收率的积分计算,从而导致反算浓度误差较大。这可能是由于激光器的性能以及气体池的光学偏转干涉等原因导致激光的输出功率并不能很好地呈线性^[13],从而导致拟合出来的基线斜率与原吸收线相差较大。

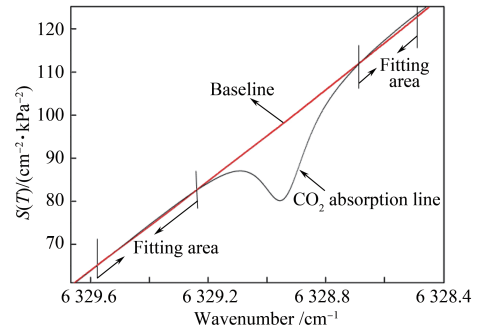


图 4 去峰拟合法获得的基线

Fig. 4 Baseline obtained by the removing absorption peak fitting method

表 1 去峰拟合法处理得到的结果

Tab. 1 Results obtained by the removing absorption peak fitting method

Serial number	True concentration/%	Fitted concentration/%	Absolute error/%	Relative error/%
1	10	9.5	-0.48	-4.88
2	12	10.8	-1.17	-9.81
3	14	12.7	-1.27	-9.12
4	16	14.9	-1.04	-6.51
5	18	16.7	-1.22	-6.81
6	20	18.3	-1.71	-8.56

为了减小斜率的差距,有文献使用分光耦合器将另一束光通入参考池进行同步测量来获取基线^[14]。在本实验中,测试 CO_2 之前先通入相同流量的纯 N_2 ,建立非同步测量的基线,以下简称纯 N_2 线拟合法。由于激光器存在微量波动,这种非同步的扫描得到的谱线会稍有偏差。为了修正这种偏差,将纯 N_2 谱线作为原始基线,并取纯 N_2 线与 CO_2 吸收谱线上对应的 10 个无吸收部分的点作九项式拟合,建立起两条线之间的转化关系,并用这个关系将原始基线向 CO_2 吸收谱线作偏移转化,得到新的基线,并用新基线取代原基线进行

浓度反算。由图 5 可见,在未吸收部分,新基线比原基线更接近 CO₂ 吸收线。

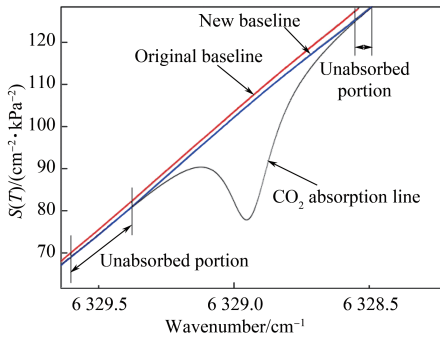


图 5 纯 N₂ 线拟合法获得的基线

Fig. 5 Baseline obtained by the pure N₂ line fitting method

通过纯 N₂ 线拟合法反算得到的浓度如表 2 所示,最大相对误差为 2.64%,未超过 3%,均方值为 1.69%。最大的相对误差对应的 CO₂ 的体积分数为 14%,此时的绝对误差只有 0.37%,说明浓度反算结果的准确度有所提高。由于去峰拟合法和纯 N₂ 线拟合法用来拟合获得基线的波段都是无吸收峰的部分,这部分的信号强弱与浓度没有必然的关系(与浓度呈正比关系的是吸收峰部分),且吸收信号在重复测量时会有一定的波动,所以使得最小误差对应的浓度存在一定的随机性。如:用去峰拟合法时,最小误差对应的 CO₂ 的体积分数为 10%;用纯 N₂ 线拟合法时,最小误差对应

表 2 纯 N₂ 线拟合法处理得到的结果

Tab. 2 Results obtained by the pure N₂ line fitting method

Serial number	True concentration/%	Fitted concentration/%	Absolute error/%	Relative error/%
1	10	10.1	0.05	0.55
2	12	12.2	0.27	2.32
3	14	14.3	0.37	2.64
4	16	16.1	0.12	0.78
5	18	17.9	-0.03	-0.17
6	20	19.6	-0.38	-1.92

的 CO₂ 的体积分数为 18%。由图 6 可见,以实验配置的气体浓度为横坐标,以拟合基线后反算的浓度作为纵坐标^[15],分别作出 6 个点,然后用线性拟合,纯 N₂ 线拟合的拟合度为 0.998,高于去峰拟合的 0.994。从拟合曲线的斜率和截距来看,纯 N₂ 线拟合曲线的斜率和截距分别 0.951 73 和 0.001 39,优于去峰拟合曲线的斜率和直线(0.913 79 和 0.007 93)。由此可以得出结论,用纯 N₂ 线拟合作基线的方法比去峰拟合作基线的方法更好。

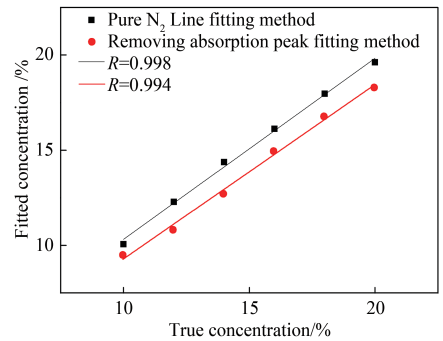


图 6 CO₂ 配置浓度与反算浓度之间的线性关系

Fig. 6 Linear relationship between true concentration of CO₂ and its fitted concentration

5 结 论

采用中心波长位于 1 580 nm 的可调谐半导体激光器,对含有 CO₂ 体积分数为 10%~20% 的模拟烟气进行直接吸收光谱的动态监测和浓度反算,采用对每 40 次扫描结果进行平均的方法来改善测量精度。经过多次实验发现,使用纯 N₂ 线拟合法处理数据后反算得到的 CO₂ 浓度比去峰拟合法更精确,能更有效反算出气体的实际浓度。提高仪器的精度和稳定性,以及优化光谱数据处理方法,是提高光学测量方法的 2 个重要途径。在不增加设备投资的基础上,优化基线拟合的方法可以提高直接吸收法的测量精度,为 TDLAS 技术在固定源排放监测中的应用奠定基础。

参考文献:

[1] 张建宇,潘荔,杨帆,等. 中国燃煤电厂大气污染物控制现状分析[J]. 环境工程技术学报,2011,1(3):185-196.

ZHANG J Y, PAN L, YANG F, et al.. Study on current status of air pollution control for coal-fired power plants in China

- [J]. *Journal of Environmental Engineering Technology*, 2011,1(3):185-196. (in Chinese)
- [2] 李亚萍, 张广军, 李庆波. 空间双光路红外 CO₂ 气体传感器及其测量模型[J]. *光学精密工程*, 2009,17(1):14-19
LI Y P, ZHANG G J, LI Q B. Infrared CO₂ gas sensor based on space double beams and its measurement model[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2009,17(1):14-19. (in Chinese)
- [3] 潘卫东, 张佳薇, 戴景民, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱技术检测痕量乙烯气体的系统研制[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012,32(10):2875-2878.
PAN W D, ZHANG J W, DAI J M, *et al.*. Tunable diode laser absorption spectroscopy system for trace ethylene detection [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012,32(10):2875-2878. (in Chinese)
- [4] 何莹, 张玉钧. 基于激光吸收光谱开放式大气 CO₂ 的在线监测[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009,29(1):10-13.
HE Y, ZHANG Y J. Open-path online monitoring of ambient atmospheric CO₂ based on laser absorption spectrum [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009,29(01):10-13. (in Chinese)
- [5] 姜波. 提高 CEMS 测量可靠性的方法[J]. *资源节约与环保*, 2014(9):73-74.
JIANG B. Methods to improve the reliability of CEMS measurement [J]. *Resources Economization & Environmental Protection*, 2014(9):73-74. (in Chinese)
- [6] 罗淑芹. 基于 TDLAS 的 CO₂ 气体检测分析系统[D]. 哈尔滨:哈尔滨工业大学, 2013.
LUO S H Q. Detection and analysis system for CO₂ gas based on TDLAS [D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013. (in Chinese)
- [7] 涂兴华, 刘文清, 张玉钧. CO 和 CO₂ 的 1.58 μm 波段可调谐二极管激光吸收光谱的二次谐波检测研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2006,26(7):1190-1194.
TU X H, LIU W Q, ZHANG Y J. Second-harmonic detection with tunable diode laser absorption spectroscopy of CO and CO₂ at 1.58 μm [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2006,26(7):1190-1194. (in Chinese)
- [8] 李宁. 基于可调谐激光吸收光谱技术的气体在线检测及二维分布重建研究[D]. 杭州:浙江大学, 2008.
LI N. Research on gas detection and 2D distribution reconstruction by tunable diode laser absorption spectroscopy technique [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008. (in Chinese)
- [9] 张志荣, 夏滑, 董凤忠. 可调谐半导体激光吸收光谱方法的多组分气体浓度同时在线监测技术[J]. *光学精密工程*, 2013,21(11):2771-2777.
ZHANG ZH R, XIA H, DONG F ZH. Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013,21(11):2771-2777. (in Chinese)
- [10] 曾怡帅, 杨友良, 马翠红. 有尘环境多组分气体成分检测系统的设计[J]. *发光学报*, 2016,37(7):859-865.
ZENG Y SH, YANG Y L, MA C H. Design of the detection system of multi component gas composition in dust environment [J]. *Chinese Journal of Luminescence*, 2016,37(7):859-865. (in Chinese)
- [11] 陈霄, 隋青美, 苗飞, 等. 应用单一超窄线宽激光器的多气体检测系统设计[J]. *光学精密工程*, 2011,19(7):1495-1502.
CHEN X, SUI Q M, MIAO F, *et al.*. Design of detecting system for multi-component gases based on single ultra-narrow-linewidth laser [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2011,19(7):1495-1502. (in Chinese)
- [12] HITRAN. HITRAN Database [Z/OL]. [2017-02-21]. <http://www.hitran.org>.
- [13] 姚华. 采用可调谐激光吸收光谱技术遥测甲烷气体浓度的研究[D]. 杭州:浙江大学, 2011.
YAO H. Research on remote sensing of methane based on tunable diode laser absorption spectroscopy technique [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011. (in Chinese)
- [14] 窦贺鑫. 基于 TDLAS 的气体在线检测系统研究[D]. 天津:天津大学, 2007.
DOU H X. Detection and analysis system for CO₂ gas based on TDLAS [D]. Tianjin: Tianjin University, 2007. (in Chinese)
- [15] 何莹, 张玉钧, 阚瑞峰, 等. 基于激光吸收光谱乙炔在线监测技术的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2008(10):2228-2231.
HE Y, ZHANG Y J, KAN R F, *et al.*. The development of acetylene on-line monitoring technology based on laser absorp-

tion spectrum[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008(10):2228-2231. (in Chinese)

作者简介:



朱晓睿(1993—),男,广东湛江人,硕士研究生,主要从事 TDLAS 技术监测气体方面的研究。E-mail: 1241997882@qq.com



姚顺春(1983—),男,浙江龙游人,博士,副教授,硕士生导师,主要从事燃烧诊断、排放监测及其控制技术方面的研究。E-mail: epscyao@scut.edu.cn

《光学 精密工程》(月刊)

- 中国光学开拓者之一王大珩院士亲自创办的新中国历史最悠久的光学期刊
- 现任主编为国家级有突出贡献的青年科学家曹健林博士
- Benjamin J Eggleton, John Love 等国际著名光学专家为本刊国际编委

《光学 精密工程》主要栏目有现代应用光学(空间光学、纤维光学、信息光学、薄膜光学、光电技术及器件、光学工艺及设备、光电跟踪与测量、激光技术及设备);微纳技术与精密机械(纳米光学、精密机械);信息科学(图像处理、计算机应用与软件工程)等。

- * 美国工程索引 EI 核心期刊
- * 中国出版政府奖期刊提名奖
- * 中国精品科技期刊
- * 中文核心期刊
- * 百种中国杰出学术期刊
- * 中国最具国际影响力学术期刊

主管单位:中国科学院

主办单位:中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

中国仪器仪表学会

地址:长春市东南湖大路 3888 号

邮编:130033

电话:0431-86176855

传真:0431-84613409

电邮:gxjmgc@sina.com

网址: <http://www.eope.net>

定价:100.00 元/册