



光学技术在气体浓度检测中的应用

王书涛, 王昌冰, 潘 钊*, 孔德明, 程 琪, 王志芳

燕山大学电气工程学院, 河北 秦皇岛 066004

摘要: 阐述了目前气体浓度检测的7种常用光学方法, 针对每种光学方法给予了详细的原理说明, 列举了各种光学方法现场应用中的优缺点, 以及针对光学方法优缺点所做的改进工作, 提出了方法改进中的新颖想法, 讨论了各种光学方法的结合使用。这其中包括常规光学气体浓度检测方法: 光干涉法、光声光谱法、相关光谱法; 以及新型光学气体浓度检测方法: 可调谐半导体激光吸收光谱法、倏逝场型光纤气体传感法、空芯光子带隙光纤传感法、光纤环衰荡光谱法。结论指出, 小型化、智能化、便携式、低功耗、高准确度、快速响应性及分布式多组分遥测技术成为现阶段光学法检测气体浓度的发展趋势。

关键词: 光学传感; 气体浓度; 检测技术; 光纤传感

中图分类号: TN247

文献标志码: A

Applications of optical technology in gas concentration detection

Shutao Wang, Changbing Wang, Zhao Pan*,

Deming Kong, Qi Cheng, Zhifang Wang

Institute of Electrical Engineering, Yanshan University, Qinhuangdao 066004, China

Abstract: Seven common optical methods for gas concentration detection are described. The basic principles, advantages and disadvantages of each method are given in detail. The improvement work and some novel ideas are presented. The applications of combined methods are discussed. These optical methods include some conventional gas concentration detection technologies, such as optical interferential method, photoacoustic detection (PAS), correlation spectroscopy, and some novel gas concentration detection technologies, such as tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS), evanescent wave field sensing technology, hollow core photonic bandgap fiber (HC-PBF) sensing technology and fiber loop ring-down spectroscopy (FLRDS). The prospect of optical gas sensing is listed at the end of the paper, which mainly refers to miniaturization, intelligence, portability, low power consumption, high accuracy, fast response and distributed multi-component telemetry technology.

Keywords: optical sensing; gas concentration; detection method; fiber optics sensing

DOI: 10.3969/j.issn.1003-501X.2017.09.002

Citation: *Opto-Elec Eng*, 2017, **44**(9): 862-871

1 引言

气体浓度检测技术在工业过程控制、石化产业、

煤矿安全及大气领域中应用广泛, 主要用于检测有毒有害、易燃易爆气体浓度, 故障预兆气体浓度, 以及对生产、科研需要的气体浓度和组成成分^[1,2]。近年来, 随着大气污染问题愈发突出, 人们的环保及健康意识也逐渐提高, 对周围空气质量状况更加关注, 这也促进了气体浓度检测技术的快速发展。目前, 气体浓度

收稿日期: 2017-06-04; 收到修改稿日期: 2017-08-26

*E-mail: panzh_zach@hotmail.com

检测技术主要集中于电化学法、催化燃烧法、气相色谱法和光学方法^[3,4]。其中,电化学法是利用待测气体在电极表面的化学反应产生与气体浓度有关的电信号进行浓度检测,成本低但易受环境温度、湿度、电极表面污染影响,准确度不高,重复利用率差^[5];催化燃烧法通过可燃气体的催化燃烧产生的热量改变电路电桥中测量电阻的阻值,使电桥失去平衡,输出与气体浓度相关的电信号,通过测量电信号即可求得气体浓度,但系统稳定性差,灵敏度低,需定期校准和更换^[6];气相色谱法利用色谱仪对多组分气体进行分离,并分别得到与各气体浓度有关的波峰,通过测量波峰面积即可得到气体浓度,但主要用于实验室测量,难以用于现场分析^[7,8]。

利用光学法对气体浓度检测有其独特优势,如高灵敏度、高准确度,通过与光纤传感技术相结合可以实现极端环境下的气体浓度检测,具有抗电磁干扰、阻燃防爆、本质安全等优点^[9,10]。本文详细阐述了光学技术在气体浓度检测中的应用,列举了7种典型方法,对其原理进行阐述并提出了各方法应用的局限性,最后指出了光学气体传感技术的发展趋势。

2 光学检测方法

2.1 光干涉法

气体折射率是反映其光学特性的重要参数,气体浓度、压强、温度的变化会引起气体折射率的改变^[11]。光干涉法是利用不同介质(如空气与待测气体)折射率的不同产生干涉现象^[12];待测气体与敏感膜相互作用引起物质折射率的改变产生干涉现象;或直接利用反射膜使光波在介质中传播时产生固定相位差,发生干涉现象^[13]。通过观察待测气体浓度改变时干涉条纹的改变量,即可建立气体浓度与干涉条纹位移的数学模型,从而计算出待测气体浓度。

2011年,西安科技大学郭长立利用牛顿环的等厚干涉原理申请了一种煤矿瓦斯浓度测量装置的发明专利^[12]。实验以氦氖激光器作光源,激光束在通过圆柱形气室上表面的光学玻璃(覆有半透膜)时产生反射光且在通过气室底部覆有全反射膜的牛顿环时也产生反射光,两路反射光形成干涉现象,通过读数显微镜可以观察到明暗相间的干涉条纹,分别读取不同暗环级数及其对应直径值,由公式即可推导出气体折射率,利用建立好的气体浓度与折射率的关系即可求出气体浓度。2013年,南京信息工程大学张仙玲等人利用待

测气体引起敏感膜光学厚度的改变,间接测量气体浓度^[13]。平行光通过扫描振镜入射到敏感膜(光学厚度变化),在敏感膜上下表面反射的光将产生干涉现象,通过控制扫描振镜,可以得到入射光角度与干涉光强的曲线,通过测量有无待测气体时干涉光强达到峰值时的入射光角度的改变量,可以得到敏感膜光学厚度的改变量,进而计算得到待测气体浓度。

利用光学干涉法测量气体浓度,原理简单,易于操作,成本低但准确性及适应性较差,对其安装环境要求较高,需保证光学器件的稳定以免颠簸晃动引起仪器失准。

2.2 光声光谱法

光声光谱技术(photoacoustic spectroscopy, PAS)可追溯到19世纪80年代,美国科学家Bell发现光声效应。光声光谱法是基于光声效应实现痕量气体的检测。随着激光光源以及高灵敏度微音器的出现,光声光谱技术得以迅速发展^[14]。光声光谱技术同激发诱导荧光光谱技术均可归结为间接吸收光谱技术,即将待测气体对光吸收的能量以其他物理量的形式体现(如荧光强度、声信号等),通过直接测量该物理量即可求得待测气体浓度^[15]。光声效应的产生主要分为两个过程:光的吸收、声的激发。待测气体分子吸收特定频率的光由基态跃迁至激发态,处于激发态的分子与基态分子相互碰撞,通过无辐射弛豫过程返回基态,并释放热能。密闭空间的气体分子受热会使得空间内部压强增大、温度升高,从而激发声波,利用高灵敏度的声波探测器探测声信号即可得到气体对光吸收的信息,从而计算出待测气体浓度^[16-18]。其结构如图1所示。

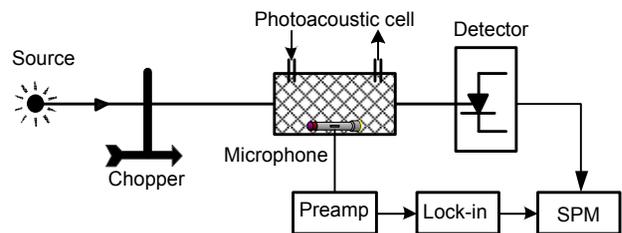


图1 光声光谱结构示意图。

Fig. 1 Schematic diagram of photoacoustic spectrum.

光声光谱测量装置中主要包括:光源(激光器)、光声池、声敏元件、信号处理单元(signal processing module, SPM),其中光声池是整个测量装置的核心,它既盛有待测气体,又装有高灵敏度的声波探测器。声敏元件主要是将检测到的声信号转换为电信号,利

用信号处理单元及微弱信号检测装置(锁相放大器)抑制干扰噪声^[19]。由其测量原理可知,光声光谱技术具有较高的灵敏度,它可直接反应待测气体吸收光能的大小,而不同于传统型光谱吸收检测方法(通过探测输出光强与输入光强之间的关系,易受光的反射、散射的影响)。它可直接避免光的散射、反射造成的影响,适合高反射、弱吸收信号的测量,也正是因为其可在气体的弱吸收频谱处检测且得到较高灵敏度,此方法可以灵活选择气体的吸收谱线,直接避免一些干扰气体对频谱的影响^[20]。

目前,光声光谱探测器逐渐向小型化、集成化方向发展,科研人员也在尝试设计制造各种微型光声池,因光声池体积越小其声压越明显,故微型光声池的出现可以增强系统的光声效应。随着科学技术的发展,新型激光器及高灵敏度声波探测器的出现,将会进一步推进光声光谱技术的应用。

2.3 相关光谱法

传统相关光谱技术通常结合宽带光源进行气体浓度的检测,其系统中包含有两个气室,测量气室和参考气室。其中,参考气室充有与所测气体种类一致的气体,通过压力调制、斯塔克调制或相位调制技术对参考气室中气体吸收线进行调制,可避免其他气体谱

线的干扰,提高信噪比^[21]。当光束依次通过测量气室、参考气室时,因两气室中存在相同成分的气体,故两气室中气体对光吸收的光谱信息具有相关性。典型的相关光谱结构如图2所示。参考气室与待测气室中存在相同气体成分,相关光谱技术可利用参考气室选择出待测气体,既避免了因其他气体在光源波长范围内存在吸收谱线时而造成的交叉干扰,同时也避免了光散射以及外部环境因素引起光强衰减的影响,即相关光谱技术具有高选择性^[22]。随着激光技术的发展,以激光器作为光源结合锁相放大、相敏检波电路的相关光谱法也被科研人员广泛应用。

2014年,太原理工大学乔记平等基于宽带光源与相关光谱技术完成了对甲烷气体浓度的检测,其采用红外宽带光源进行甲烷检测,系统检测下限为 50×10^{-6} ,灵敏度为 20×10^{-6} ,相较于化学气体传感器系统误差小于1.5%~7%,实现了甲烷的高精度检测^[24]。2015年东北大学张亚男等人将相关光谱技术与差分检测相结合,消除光源波动及周围环境的影响,提高系统的准确度,采用可调谐激光器为光源对乙炔气体进行检测,结合相应的数据处理方法,实现乙炔气体的高精度测量,其分辨力达到5‰,稳定性为2.27%,灵敏度为 $6.62 \mu\text{V}$,绝对误差为0.15‰^[25]。系统结构如图3所示。

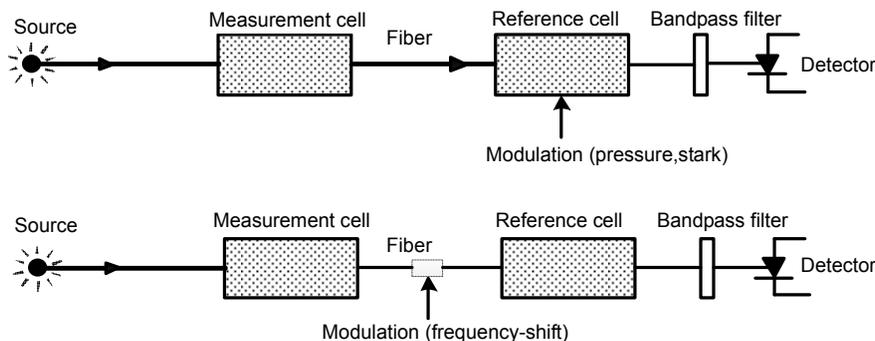


图2 典型相关光谱结构示意图^[23]。

Fig. 2 Typical schematic diagram of correlation spectrum^[23].

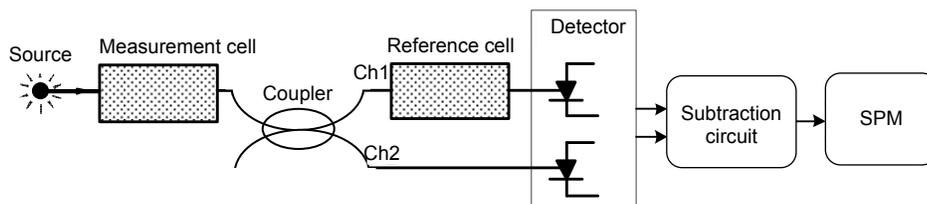


图3 改进后的相关光谱结构图。

Fig. 3 Development of correlation spectrum structure.

被调制的激光束通过测量气室后，设其光强为 $I + \Delta I$ ，其中 I 为待测气体吸收后的光强， ΔI 为干扰气体、光散射及外界干扰引起的光源波动，通过分光比为 η 的耦合器后，Ch1 通道光强：

$$I_1 = \eta(I + \Delta I), \quad (1)$$

进入参考气室，因其内装有纯待测气体，衰减系数固定设为 β ，且杂散光在参考气室中不进行衰减，故通过参考气室后光强为

$$I_{11} = \beta\eta I + \eta\Delta I, \quad (2)$$

Ch2 通道光强：

$$I_2 = (1 - \eta)(I + \Delta I), \quad (3)$$

经差分电路后：

$$I_0 = I_{11} - I_2 = (\beta\eta - 1 + \eta)I + (2\eta - 1)\Delta I. \quad (4)$$

通过选择分光比 $\eta = 0.5$ 即可消除干扰气体、光散射及环境引起的光源波动，提高了系统信噪比及准确度，得到输出光强 I_0 后即可求得待测气体浓度。

2.4 可调谐半导体激光吸收光谱法

可调谐半导体激光光谱技术(TDLAS)以其高分辨率、高灵敏度及高准确度的特点，被广泛应用于气体浓度及温度的测量^[26]。通过调节窄线宽激光器的输出波长，使其连续扫描待测气体的特征吸收谱线，利用探测器即可获得包含待测气体光谱信息的输出光强，由 Beer-Lambert 定律即可求出待测气体浓度。可调谐半导体激光器因其可以在一定波长范围内连续精确地调谐，故不需要额外的色散组件即可测量红外区多种物质的光谱信息^[27]。

分子的红外光谱产生于分子振动能级间的跃迁，振动能级跃迁实际是一个振动能级下的转动能级向另一个振动能级下的转动能级的跃迁，其反应了分子振动与转动能级的结合，也称分子振-转光谱。大多数物质在红外光谱区都有其特定的吸收谱线。其中，中红外区是分子基频振动区，其谱线数目多且强度大，可以实现气体分子的低浓度检测。但由于中红外区可调谐激光器设计复杂，成本昂贵，也就阻碍了 TDLAS 技术在中红外区的开展。近红外区包含了多种常见气体的组合频和倍频吸收区且处于石英光纤的低损耗窗

口，可调谐激光器及探测器在近红外区制造简单、成本低，可在室温条件下工作^[28,29]。因此，科研人员大都集中于近红外区展开对 TDLAS 技术的研究，这也推动了近红外可调谐半导体激光器的市场化进程，价格相对降低。利用 HITRAN 数据库可得到近红外区附近常见气体的吸收波长^[30]，如表 1 所示。

在利用直接吸收光谱技术、波长/频率调制技术进行气体浓度检测时，通常采用可调谐半导体激光器(TDL)作为光源，并结合谐波检测技术、差分吸收检测技术来完成待测气体浓度的测量。

1) 直接吸收光谱技术

由 Beer-Lambert 定律可知：

$$I = I_0 \exp(-\alpha lc) \approx I_0(1 - \alpha lc), \quad (\alpha lc \ll 1), \quad (5)$$

$$c = \frac{1}{\alpha l I_0} (I_0 - I). \quad (6)$$

激光器发射的激光束(强度为 I_0)直接通过气室后，利用光电探测器检测输出光强 I ，在已知待测气体的吸收系数 α 和光程 l 条件下，即可直接求得待测气体的浓度 c 。由公式及系统结构可知，直接吸收法检测的气体浓度受光源波动、光路抖动、探测器及电路低频噪声的影响，灵敏度不高，准确度较差^[31]。

2) 波长/频率调制技术

波长/频率调制技术是一种高灵敏度的光谱检测技术，其原理是通过一个缓慢变化的斜坡信号与高频正弦信号叠加共同作用于激光器的注入电流，使激光器输出波长(频率)及强度发生改变，其中调制后激光器的输出波长与待测气体的吸收峰波长相一致，高频的正弦调制使得噪声被大大抑制，通过低通滤波器去除低频噪声，提高系统信噪比及灵敏度，大大改善了直接吸收光谱技术受噪声的影响。在红外区的激光调制技术主要采用波长调制和频率调制技术。这两种方法均是对激光器的输出波长(频率)进行调制，以调制频率的倍频信号作为锁相放大的输入信号，进行谐波信号的提取。其中，频率调制技术的调制频率比较高，可以达到气体的吸收线宽度，一般为 MHz 或 GHz 量级，在此基础上可以有效抑制系统噪声干扰提高灵敏度，但系统结构设计复杂，价格昂贵。波长调制技术

表 1 近红外常见气体的吸收波长.

Table 1 Absorption wavelength of near infrared gas.

| Gas | O ₂ | NO ₂ | H ₂ O | C ₂ H ₂ | NH ₃ | CO | CO ₂ | H ₂ S | CH ₄ |
|----------------------------------|----------------|-----------------|------------------|-------------------------------|-----------------|-------|-----------------|------------------|-----------------|
| Wavelength $\lambda/\mu\text{m}$ | 0.761 | 0.8 | 1.365 | 1.53 | 1.544 | 1.567 | 1.573 | 1.578 | 1.666 |

其调制频率远小于气体吸收谱线线宽,一般为 kHz 量级,可以通过微弱信号处理的方法获得较高的系统灵敏度,目前被广泛采用^[32]。

3) 谐波检测技术

谐波检测技术是通过波长调制技术与锁相放大器后获取与待测气体浓度相关的二次谐波信号。以 Beer-Lambert 定律为基础,经过光源调制函数及气体吸收线型函数(Lorentz 线型、Gaussian 线型、Voigt 线型)后获取一个与气体浓度有关的多项式,以傅里叶变换为数学工具对其进行展开,可以得到与气体浓度相关的二次谐波系数项。通过检测二次谐波信号幅值或峰峰值即可反演气体浓度^[33,34]。

4) 差分吸收检测技术

差分吸收检测技术是相对于谐波检测的另一种技术,其主要是通过光路的设计来消除光源、探测器等不稳定所带的干扰。光路设计通常有单光束光路(本文中直接吸收光谱技术采用的即为单光束光路)、双光束光路及双波长光路三种。单光束光路是指使用单波长单路光,结构简单,价格便宜,但容易受到光源、探测器波动、光纤接口及标准具效应的影响。双光束光路是指利用切光器将单色光分为两路,一路经过待测气室,另一路通过参考气室,通过两路信号的比值来

消除光源及探测器等的波动引起的干扰。双波长光路是指由两个单色器分出的不同波长的两束光,经斩光器并束,使其交替通过同一光路中的待测气室,可以消除杂散光的影响,获取更高准确度。具体光路如图 4 所示。

差分吸收检测技术就是采用双光束光路或双波长光路进行气体浓度检测,例如采用两波长相邻很近(吸收系数相差很大)的单色光,在间隔很短的时间内依次通过测量气室,以 Beer-Lambert 定律为基础即可得到与两单色光强差相关的待测气体浓度。差分吸收光谱检测技术理论上可以完全消除光路干扰及光源与探测器波动所带来的测量误差^[35,36]。

2.5 倏逝场型光纤气体传感法

由光的全反射原理可知,当光从光密介质射入光疏介质且入射角大于临界角时就会在两介质分界面处产生全反射现象。实验表明,全反射时光波并不会在介质交界处立刻返回,而是沿纵向透射进入光疏介质很薄的一层,其幅值呈指数衰减,最后再返回光密介质。我们将此存在于介质表面的波称为倏逝波,将其穿透光疏介质层的厚度称为有效深度^[37]。因此当光波在光纤中传输时,光在纤芯与包层分界面处会发生

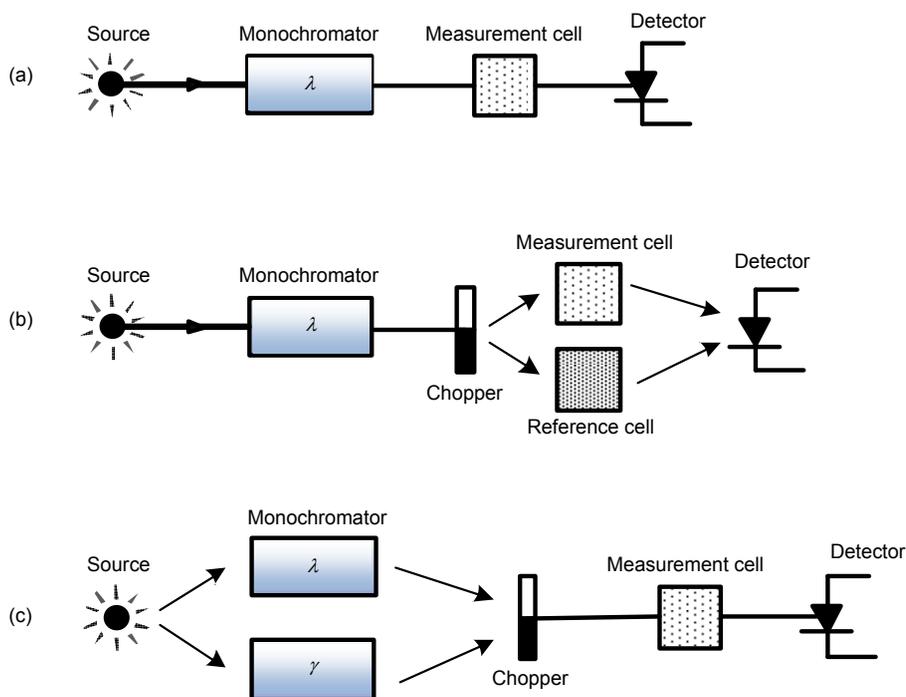


图 4 光路图。(a) 单光束。(b) 双光束。(c) 双波长。

Fig. 4 Optical pathway diagram. (a) Single beam. (b) Double beam. (c) Double wavelength.

全反射,故沿包层纵向就会产生一定深度的倏逝波,形成倏逝场。当倏逝场区中含有被测气体时,由于被测气体对光的吸收作用会使得返回至纤芯中的光能量衰减,通过测量输入及输出光能量,由 Beer-Lambert 定律即可求得被测气体浓度。因此,倏逝场型光纤气体传感是光谱吸收法的一种形式,此方法也称为一种受抑全反射原理。

倏逝场型光纤气体传感器的灵敏度取决于倏逝场所占的光功率比,因此,增大倏逝场中的光强可提高检测灵敏度。通过在包层中采用多孔材料,如碳氟聚合物、多孔硅,或掺杂稀土元素铈(Ce)、锂(Li)、铝(Al)以及纳米材料 ZnO 等可增强气体与倏逝场中光波的相互作用进而提高灵敏度^[38,39]。通过化学刻蚀等方法,对光纤进行再加工成特殊类型的光纤,如:D型光纤,锥形光纤等^[41]。D型光纤中影响其倏逝场区的两个重要参数为纤芯至D型平面的距离 d ,纤芯与包层的折射率 Δn 。根据纤芯至D型平面的距离 d 可以将D型光纤分为3类:(a)纤芯被包层包围;(b)纤芯凸出与包层;(c)纤芯内部裸露于空气中。如图5所示。

D型光纤易受表面污染而影响气体传感的灵敏度,对使用环境的洁净度要求较高,其中通过改变D型光纤中的两重要参数 $d, \Delta n$ 可以改善D型光纤的灵敏度。锥形光纤是另外一种增大倏逝场区的特种光纤,理论上锥形光纤的整个倏逝场区(锥形区域)均可与被测气体相互作用,可用于低损耗、高灵敏度传感器的设计。不同锥形区域的剖面形(抛物线形、直线型、指数线型)会影响气体传感的灵敏度,并且锥形光纤的锥度比越大,其响应速度越快^[40]。

倏逝场型光纤气体传感器具有抗电磁干扰,传感距离长,可实现分布式测量等优点,科研人员也不断通过改造光纤结构,在包层中掺杂各种纳米材料,或寻求与被测气体相互作用的敏感膜等来提高传感性能,近年来倏逝场型光纤气体传感器发展迅猛,有广阔的应用前景。

2016年,Devendiran等人利用酸化刻蚀光纤的方法在包层一侧掺入纳米材料氧化锌(ZnO),对氨气、甲醇、乙醇及丙酮气体进行检测与对比,证实通过包层中掺杂纳米材料可以提高倏逝场区域气体传感的灵敏度^[41]。

2.6 空芯光子带隙光纤传感法

光子晶体光纤又称微结构光纤或多孔光纤,微结构光纤中的多孔特点为科研人员寻求气体或液体与光的相互作用方式开辟了新的思路^[42]。通过将待测气体通入微结构光纤的孔中,实现光与气体共用一路,增大传感距离,可用于低浓度气体的监测及测量。光子晶体光纤根据其内部导光原理可以分为两类:折射率引导型光子晶体光纤(又称全内反射型光子晶体光纤)和光子带隙型光子晶体光纤。折射率引导型光纤因其光功率利用率低,信号检测困难而较少采用。光子带隙型光纤在其内部不是按照全反射原理而是基于光子带隙原理传导光波,且包层中的空气孔必须按一定结构严格排列,其独特的结构使其具有很好的性能,如纤芯中具有很高的光能量,低损耗,低色散特性等,同时通过调节包层中空气孔的位置、大小,以及纤芯的直径,可以改变光纤的传播模式、非线性效应^[43,44]。在进行气体传感时,还需注意与单模光纤(SMF)间的低损耗耦合,空芯光子带隙光纤(HC-PBF)可以针对弱吸收带的气体进行长距离传感,增加其灵敏度;但基于测量时间的需求,还应考虑气体在孔中的扩散时间^[45,46]。Carvalho等^[47]在文献中给出空芯光子带隙光纤的两端均置于甲烷气体中时,甲烷在光纤内部扩散浓度与时间的关系:

$$c = 1 - \frac{8}{\pi^2} \sum_{j=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{j^2} \exp\left[-\left(\frac{j\pi}{l}\right)^2 Dt\right], \quad (7)$$

其中: c 代表HC-PBF中气体扩散平均浓度, l 为光纤长度, D 为扩散系数(甲烷在氮气中的扩散系数为 $2.2 \times 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$), t 为时间。

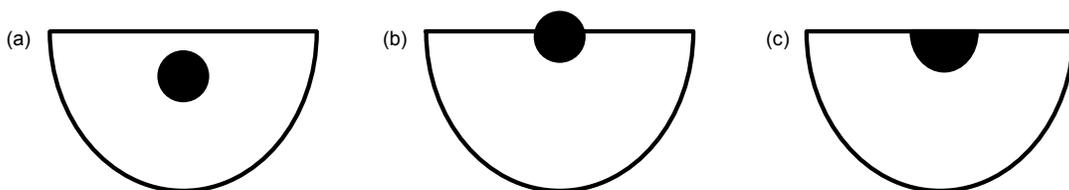


图5 3类D型光纤^[40]。(a)纤芯被包层包围。(b)纤芯凸出与包层。(c)纤芯内部裸露于空气中。

Fig. 5 Three types of D-fiber^[40]. (a) The buried D-fiber. (b) The raised D-fiber. (c) The exposed D-fiber.

2014年底,阴亚芳等人^[48]采用2 m的HC-1550-02空芯光子晶体光纤为样品池,利用可调谐激光器完成对CO₂气体浓度的测量。实验中通过在空芯光子晶体光纤与单模光纤的两端耦合处配有两个具有不同压力的气室,调节压力差完成气体在空芯光子晶体光纤中的扩散,控制通气时间实现不同浓度CO₂气体的测量,由光谱仪可以得到不同浓度气体对应的光功率变化,从而实现CO₂气体相对浓度的检测。

2.7 光纤环衰荡腔光谱法

传统的腔衰荡吸收光谱技术(CRDS)是将脉冲激光耦合进由两个高反射率镜组成的谐振腔中,谐振腔中充有待测气体,脉冲激光可在谐振腔内无数次的来回反射,光程可达数十千米,每次反射回的光都会因待测气体的吸收而携带一定的光谱信息,且都会有一部分透射进入光电探测器中。通过检测透射出的光强衰减到原始光强 $1/e$ 时所需的时间 τ (即衰荡时间),根据衰荡时间 τ 与气体浓度的数学关系即可求得待测气体浓度^[49-51]。但传统的光腔衰荡光谱技术对低损耗腔及高反射镜的严格要求限制了其在工况条件下的应用,因高反射镜对测量结果有很大影响,需确保其表面的洁净,这无疑增加了系统设计的复杂性,且谐振腔长的设计需与激光波长相适应以保证腔的共振效应。光纤环形腔衰荡技术(FLRDS)是将传统CRDS技术与光纤传感技术相结合,利用耦合器、光纤环、吸收气室代替原有的高反射镜谐振腔,具有传统CRDS技术的优点,比如高灵敏度、结构简单且可以避免激光强度波动对测量结果的影响等,在新型传感领域中具有广泛的应用^[52]。其结构如图6所示。

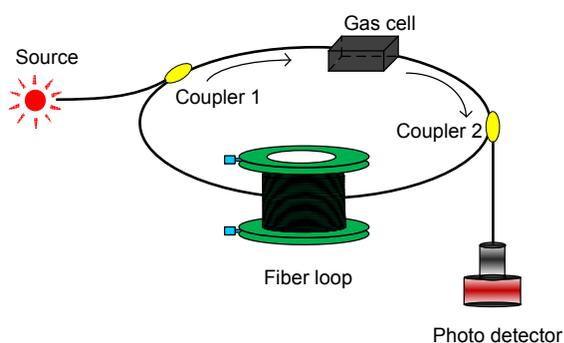


图6 光纤环形腔衰荡光谱技术结构图^[53]。

Fig. 6 Schematic diagram of FLRDS^[53]。

2015年,Qian等^[53]利用光子晶体腔与光纤环衰荡光谱技术,结合慢光技术实现甲烷气体浓度的测量,

其理论探测灵敏度可达到 $4.21 \mu\text{s}/\%$,甲烷最低探测限为 2.37 ppm 。

3 方法比较与讨论

通过对上述各光学检测方法的原理说明,可以确定每种检测方法都有其特定的应用场合,即在该场合下,该方法性能指标均能满足实际需求。因不同场合的环境不同,如温度、气压的变化引起信号漂移及气体吸收线的改变,会使得该方法在另一场合下难以满足要求。可以通过一系列指标来评价各方法在某一特定场合下的性能,如系统灵敏度、准确度、探测限等,通常利用Allan方差来评估系统稳定性及系统漂移的影响^[36]。各方法性能指标的比较如表2所示。

总的来说,光干涉法相较于其他检测方法系统结构简单、寿命长、成本低、操作方便,但响应时间慢,动态特性差,易失准;在光声光谱法中光声池越小其声压越明显,因此在短光程测量中,光声光谱法则具有更好的性能;以宽带光源为基础的相关光谱法相比于窄线宽的可调谐半导体激光光谱法更易受噪声污染,信噪比较低;可调谐半导体激光光谱法因其采用窄线宽激光器,具有高分辨率,性能较优;长光程测量的光纤环衰荡腔光谱技术拥有高灵敏度,其性能介于以宽带光源为基础的相关光谱法和可调谐半导体激光光谱法之间;倏逝场型光纤气体传感法和以空芯光子带隙光纤做气室传感法是两种比较新颖的气体传感方法,可以实现气体的分布式传感及特殊气体的浓度测量,在以空芯光子带隙光纤做气室进行传感时,可以探索通过在光纤表面一侧钻微孔或将光纤进行分段连接来减少气体扩散时间,并实现气体浓度的分布式传感^[54]。

此外,在倏逝场传感的基础上,科研人员将物理学与光学相结合,形成表面等离子体共振(surface plasmon resonance, SPR)光纤气体传感技术^[38]。其采用波导式结构,在纤芯表面覆盖一层金属薄膜(如金膜、银膜、铜膜、铟锡氧化物薄膜等),并在金属薄膜上再覆盖一层电介质层(传感层,与待测气体有关),由倏逝波激发金属薄膜表面的等离子体激元产生等离子体波,在特定波长下,倏逝波与表面等离子体波发生共振并伴随能量转移,同时不同浓度的待测气体与传感层的相互作用会使得共振波长发生移动,以此为原理进行气体浓度的测量^[55,56]。

光学气体传感技术很多,诸如常用于大气领域研

表2 各方法性能指标的比较.

Table 2 Comparison of performance indicators of different methods.

| Gas | Wavelength λ /nm | Source | Path length | Detection limit/measured concentration | Sensitivity /response time | Technique | Ref. |
|------------------|-----------------------------|-----------------------------|--|--|-------------------------------|-----------------------------|------|
| H ₂ S | 1578 | DFB | 22 cm | 10~50 ppm | Not stated | M-Z interferometer | [11] |
| HF | 1300 | Laser | 10 cm | 2~10 ppm | 0.08 μ L/L | PAS | [16] |
| CH ₄ | 3310 | Broad band | 17 cm/12 cm | 50 ppm | 20×10^{-6} | Correlation spectroscopy | [24] |
| CH ₄ | 1653 | DFB | 27 m | < 0.1 ppm | Not stated | TDLAS | [28] |
| H ₂ S | — | Tungsten halogen lamp | 1 cm ZnO thin film & nanoparticles | 10~100 ppm | 1.49 nm/ppm | Evanescent wave | [38] |
| CH ₄ | 1666 | DFB | 13.7 cm | 158 ppm | 248 s | HC-PBF | [47] |
| CH ₄ | 1528~1564 | DFB | Fiber loop diameter 50 cm | 2.37 ppm | 4.21 μ s/% | FLRDS | [53] |

研究的主、被动差分吸收光谱技术,傅里叶变换红外光谱技术,拉曼散射激光雷达技术,激光诱导击穿光谱技术,激光诱导荧光光谱技术等,本文未能一一详尽地列举与介绍。

4 结 论

本文指出了非光学检测方法(电化学法、催化燃烧法、气相色谱法等)的局限性,如灵敏度及准确度较差、可重复利用率低且不能很好地应用于工业现场等,综述了气体浓度检测的7种常用光学技术,在光学检测方法的论述中也指出了近年来气体浓度检测中的新技术,如寻求与待测气体相关的敏感膜,采用特种光纤,或在光纤包层中掺杂稀土元素等材料;利用倏逝场技术进行气体浓度传感;利用空芯光子带隙光纤作气室,实现待测气体与光路共用,增大光功率利用率,可进行远距离及分布式传感但需考虑气体的扩散时间;以光纤环为谐振腔取代传统的腔衰荡光谱技术,是对传统CRDS技术的发展,同时光纤环衰荡光谱技术不仅应用在气体浓度检测方面,在监测外界温度、压力等方面也应用广泛。

随着激光技术的发展,以激光器作为光源实现了气体浓度检测的快速性、高准确度、高选择性,本文也以大量的文字详细描述了可调谐半导体激光器在近

红外谱段对气体浓度的检测技术。总的来说,激光技术的出现使得光学检测法迈向了高台阶,同时伴随互联网、无线通讯技术的发展,及人们健康意识的提高,小型化、家用化、智能化的有害气体检测装置将越来越多,工厂中的气体浓度的遥测分布式传感技术也将越来越普遍。

基金项目

国家自然科学基金(61771419);国家自然科学基金(61501394);河北省自然科学基金(F2017203220);河北省自然科学基金(F2016203155)资助项目。

参考文献

- Chu Yanping. Research on two optical paths fiber gas sensor based on harmonic detection[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2009.
褚衍平. 基于谐波检测原理的双光路光纤气体传感系统研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2009.
- Hou Wei. Research on gas concentration measuring method based on harmonic detection technology[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
侯伟. 基于谐波检测技术的气体浓度测量方法研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- Yang Kaiwu, Bai Peng, Chen Changxing. Study on optical analysis method of gas concentration[J]. *Gas & Heat*, 2007, 27(8): 17-21.
杨开武, 白鹏, 陈长兴. 气体浓度光学分析方法研究[J]. *煤气与热力*, 2007, 27(8): 17-21.

- 4 Zheng Longjiang, Li Peng, Qin Ruifeng, *et al.* Research situation and developing tendency for optical measurement technology of gas density[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(8): 24–32.
郑龙江, 李鹏, 秦瑞峰, 等. 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势[J]. *激光与光电子学进展*, 2008, **45**(8): 24–32.
- 5 Xian Yuezhong, Xue Jian, Zhang Wen, *et al.* Studies on a novel sulfur dioxide gas electrochemical sensor[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000, **21**(9): 1375–1376.
鲜跃仲, 薛建, 张文, 等. 新型二氧化硫气体电化学传感器的研究[J]. *高等学校化学学报*, 2000, **21**(9): 1375–1376.
- 6 Song Linli, Zhang Zhijie, Liu Zijian. A novel mashgas detection system based on catalytic combustion principle[J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2015, **36**(3): 372–377.
宋林丽, 张志杰, 刘子健. 基于催化燃烧原理的新型瓦斯检测系统研究[J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2015, **36**(3): 372–377.
- 7 王秀敏. 用气相色谱法测可燃气体浓度[J]. *中国科技纵横*, 2010(9): 113.
- 8 Chen Guohua, Lan Xiaofeng, Li Fawang, *et al.* The quantitative analysis way to analyze sulfur dioxide of gas by gas chromatogram[J]. *Inner Mongolia Petrochemical Industry*, 2009, **35**(1): 27–28.
陈国华, 兰晓峰, 李发旺, 等. 气相色谱法定量分析气体中二氧化硫[J]. *内蒙古石油化工*, 2009, **35**(1): 27–28.
- 9 Liang Bo, Li Wenxiu, Cui Hongmiao. Characteristics and application of new type fiber optic sensor[J]. *Electrical Appliances*, 2015(11): 17–19.
梁波, 李文修, 崔红淼. 新型光纤传感器的特点和应用[J]. *日用电器*, 2015(11): 17–19.
- 10 Chu Zhuangzhuang, You Libing, Wang Qingsheng, *et al.* Development of optical fiber sensing technology for harmful gases detecting[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2016, **35**(9): 1–4, 8.
褚壮壮, 游利兵, 王庆胜, 等. 有害气体检测的光纤传感技术发展[J]. *传感器与微系统*, 2016, **35**(9): 1–4, 8.
- 11 Bu Fanyun. Fiber-optic gas sensor based on M-Z interferometer[D]. Wuxi: Jiangnan University, 2012.
卜凡云. 基于 M-Z 干涉仪的光纤气体传感器[D]. 无锡: 江南大学, 2012.
- 12 Guo Changli. Optical measurement method for gas concentration of coal mines: CN102305775A[P]. 2012-01-04.
郭长立. 一种煤矿瓦斯浓度的光学测量方法: CN102305775A[P]. 2012-01-04.
- 13 Zhang Xianling, Fan Xudong, Xiao Shaorong, *et al.* Gas concentration measuring method and measuring device: CN103411888A[P]. 2013-11-27.
张仙玲, 范旭东, 肖韶荣, 等. 一种气体浓度测量方法及测量装置: CN103411888A[P]. 2013-11-27.
- 14 Chen Lejun, Liu Yuling, Yu Feihong. New research progress of photoacoustic spectroscopy gas detector[J]. *Optical Instruments*, 2006, **28**(5): 86–91.
陈乐君, 刘玉玲, 余飞鸿. 光声光谱气体探测器的新发展[J]. *光学仪器*, 2006, **28**(5): 86–91.
- 15 Zhang Wang. Research on the photoacoustic spectroscopy for trace gas detection and applications[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2010.
张望. 光声光谱微量气体检测技术及其应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2010.
- 16 Lv Quanyi, Long Meidan, Liu Longwei. Research on gas detector for hydrogen fluoride based on photoacoustic spectroscopy[J]. *Environmental Science & Technology*, 2016, **39**(4): 83–87.
吕权息, 龙梅丹, 刘龙为. 基于光声光谱技术的氟化氢气体检测仪的研究[J]. *环境科学与技术*, 2016, **39**(4): 83–87.
- 17 Jiang Meng, Feng Qiaoling, Wei Yufeng, *et al.* Recent advance in miniaturization of photo-acoustic spectroscopy gas sensor[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, **52**(2): 020006.
姜萌, 冯巧玲, 魏宇峰, 等. 小型化光声光谱气体传感器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, **52**(2): 020006.
- 18 Liang Lirong. Breath ammonia measurement based on photoacoustic spectroscopy for medical application[D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2012.
梁丽荣. 呼出氨气光声光谱检测及医学应用研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2012.
- 19 Chen Weigen, Zhou Hengyi, Huang Huixian, *et al.* Diode laser based photoacoustic spectroscopy detection of acetylene gas and its quantitative analysis[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2010, **31**(3): 665–670.
陈伟根, 周恒逸, 黄会贤, 等. 基于半导体激光器的乙炔气体光声光谱检测及其定量分析[J]. *仪器仪表学报*, 2010, **31**(3): 665–670.
- 20 杨晓龙. 光声光谱技术中的多气体成份分析方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2003.
- 21 Fu Songnian, Su Liguang, Wu Chongqing, *et al.* Application of correlation spectroscopy method to fiber gas sensor[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2002, **22**(6): 912–915.
付松年, 苏立国, 吴重庆, 等. 相关光谱法在光纤气体传感中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2002, **22**(6): 912–915.
- 22 Dong Xiaopeng. Detection of methane gas with fibre correlation spectroscopy, using semiconductor laser diode pumped Tin-doped fibre source[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 1994, **21**(10): 789–794.
董小鹏. 采用 Tm 光纤光源的甲烷气体相关光谱检测[J]. *中国激光*, 1994, **21**(10): 789–794.
- 23 Dakin J P, Edwards H O, Weigl B H. Progress with optical gas sensors using correlation spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1995, **29**(1–3): 87–93.
- 24 Qiao Jiping, Qin Jianmin, Yan Xiaoyan, *et al.* Study of CH₄ sensor based on a broadband light source and correlation spectroscopy[J]. *Journal of Optoelectronics-Laser*, 2014, **25**(2): 217–221.
乔记平, 秦建敏, 闫晓燕, 等. 基于宽带光源与相关光谱技术的 CH₄ 传感器研究[J]. *光电子·激光*, 2014, **25**(2): 217–221.
- 25 Zhang Ya'nan, Zhao Yong, Wang Qi, *et al.* Gas sensing system based on correlation spectroscopy and differential technology[J]. *Journal of Northeastern University (Natural Science Edition)*, 2015, **36**(4): 461–464.
张亚男, 赵勇, 王琦, 等. 基于相关光谱和差分检测的气体传感系统[J]. *东北大学学报(自然科学版)*, 2015, **36**(4): 461–464.
- 26 Pan Weidong. Research on tunable diode laser absorption spectroscopy for gas analysis of trace ethylene[D]. Harbin: Harbin Institute of Technology, 2013.
潘卫东. 基于 TDLAS 的痕量乙烯气体检测技术研究[D]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2013.
- 27 Yao Hua. Research on remote sensing of methane based on tunable diode laser absorption spectroscopy technique[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2011.
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.
- 28 Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.* Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(1): 67–70.
阚瑞峰, 刘文清, 张玉钧, 等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, **26**(1): 67–70.
- 29 Xu Zhenyu, Liu Wenqing, Kan Ruifeng, *et al.* Study on the

- arithmetic of absorbance inversion based on tunable diode-laser absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(8): 2201–2204.
许振宇, 刘文清, 阚瑞峰, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱中的吸光度反演算法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(8): 2201–2204.
- 30 Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, *et al.* The HITRAN2012 molecular spectroscopic database[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, **130**: 4–50.
- 31 Zhang Shuai, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.* Gas leakage monitoring with scanned-wavelength direct absorption spectroscopy[J]. *Chinese Optics Letters*, 2010, **8**(5): 443–446.
- 32 Xu Zhenfeng, Zhang Yue, Li Xiao, *et al.* Research on methane gas measurement based on wavelength modulation technology[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2007(4): 61–63.
徐振峰, 张悦, 李晓, 等. 基于波长调制技术的甲烷气体浓度检测的研究[J]. *仪表技术与传感器*, 2007(4): 61–63.
- 33 Wu Ang, Wu Shangqian, Cai Yan, *et al.* Effect of RAM on WMS signal line shape[J]. *Laser Technology*, 2012, **36**(3): 357–360, 378.
伍昂, 吴尚谦, 蔡彦, 等. 剩余振幅调制对波长调制光谱信号线型的影响[J]. *激光技术*, 2012, **36**(3): 357–360, 378.
- 34 Huang Jianqiang, Zheng Chuantao, Gao Zongli, *et al.* Near-infrared methane detection device using wavelength-modulated distributed feedback diode laser around 1.654 μm [J]. *Spectroscopy Letters*, 2014, **47**(3): 197–205.
- 35 Li Bin, Zheng Chuantao, Liu Huifang, *et al.* Development and measurement of a near-infrared CH_4 detection system using 1.654 μm wavelength-modulated diode laser and open reflective gas sensing probe[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **225**: 188–198.
- 36 Wang Cong. Research on optical pollution gas detection technology[D]. Qinhuangdao: Yanshan University, 2006.
王聪. 光学式污染气体检测技术的研究[D]. 秦皇岛: 燕山大学, 2006.
- 37 邓燕. 浅谈倏逝波[J]. *科技资讯*, 2010(13): 100, 103.
- 38 Usha S P, Mishra S K, Gupta B D. Fiber optic hydrogen sulfide gas sensors utilizing ZnO thin film/ZnO nanoparticles: a comparison of surface plasmon resonance and lossy mode resonance[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, **218**: 196–204.
- 39 Renganathan B, Sastikumar D, Gobi G, *et al.* Gas sensing properties of a clad modified fiber optic sensor with Ce, Li and Al doped nanocrystalline zinc oxides[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, **156**(1): 263–270.
- 40 Shemshad J, Aminossadati S M, Kizil M S. A review of developments in near infrared methane detection based on tunable diode laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2012, **171–172**: 77–92.
- 41 Devendiran S, Sastikumar D. Gas sensing based on detection of light radiation from a region of modified cladding (nanocrystalline ZnO) of an optical fiber[J]. *Optics & Laser Technology*, 2017, **89**: 186–191.
- 42 Wang Wei, Hou Lantian. Present situation and future development in photonic crystal fibers[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, **45**(2): 43–58.
- 43 Jing Lei. Research on novel gas sensors with photonic crystal fibers[D]. Tianjin: Tianjin University, 2012.
景磊. 新型光子晶体光纤气体传感器研究[D]. 天津: 天津大学, 2012.
- 44 Wei Minhong, Tong Minming, Tong Xiamin. Gas monitoring system based on photonic crystal fiber sensor[J]. *Transducer and Microsystem Technologies*, 2012, **31**(10): 97–99.
韦伟红, 童敏明, 童夏敏. 基于光子晶体光纤传感器的瓦斯监测系统[J]. *传感器与微系统*, 2012, **31**(10): 97–99.
- 45 Dai Hua. Application of application in gas detection system in gas detection system[D]. Huainan: Anhui University of Science and Technology, 2014.
戴嫻. 空芯光子晶体光纤传感器在瓦斯检测系统中的应用[D]. 淮南: 安徽理工大学, 2014.
- 46 Huang Xiaoliang. Research of gas sensor system based on photonic crystal fiber and infrared absorption spectroscopy[D]. Changchun: Jilin University, 2016.
黄小亮. 基于光子晶体光纤和红外吸收光谱的气体传感系统的研究[D]. 长春: 吉林大学, 2016.
- 47 Carvalho J P, Lehmann H, Bartelt H, *et al.* Remote system for detection of low-levels of methane based on photonic crystal fibres and wavelength modulation spectroscopy[J]. *Journal of Sensors*, 2009, **2009**(2):10.
- 48 Yin Yafang, Zhou Yuan, Yang Yi, *et al.* Design and implementation of gas sensing system based on photonic crystal fiber[J]. *Semiconductor Optoelectronics*, 2015, **36**(5): 811–814.
阴亚芳, 周圆, 杨祎, 等. 基于光子晶体光纤的气体传感系统设计与实现[J]. *半导体光电*, 2015, **36**(5): 811–814.
- 49 Sun Shungen. Study of methane gas detection system based on optical fiber cavity ring-down[D]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology, 2011.
孙顺根. 基于光纤衰荡腔的甲烷气体传感系统研究[D]. 武汉: 华中科技大学, 2011.
- 50 Bai Lu. Research on optical fiber loop cavity ring-down spectroscopy gas concentration measuring method and experiment[D]. Shenyang: Northeastern University, 2013.
白璐. 基于光纤环腔衰荡光谱技术的气体浓度测量方法与实验研究[D]. 沈阳: 东北大学, 2013.
- 51 Guo Jikun, Zhao Xiaodong, Ma Pengfei. Study on methane sensing system based on fiber ring cavity ring-down[J]. *Journal of Heilongjiang University of Science and Technology*, 2014, **24**(4): 405–409.
郭继坤, 赵肖东, 马鹏飞. 基于光纤环腔衰荡腔的甲烷传感系统[J]. *黑龙江科技大学学报*, 2014, **24**(4): 405–409.
- 52 Cui Guanglei. Study of multi-parameter online monitoring system based on fiber-loop ring-down technology[J]. *Journal of Wuhan University of Technology*, 2011, **33**(6): 144–147.
崔光磊. 基于光纤环腔衰荡技术的多参量在线监测系统研究[J]. *武汉理工大学学报*, 2011, **33**(6): 144–147.
- 53 Qian Xiaolong, Zhao Yong, Zhang Ya'nan, *et al.* Theoretical research of gas sensing method based on photonic crystal cavity and fiber loop ring-down technique[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, **228**: 665–672.
- 54 Hodgkinson J, Tatam R P. Optical gas sensing: a review[J]. *Measurement Science & Technology*, 2012, **24**(1): 012004.
- 55 Mishra S K, Bhardwaj S, Gupta B D. Surface plasmon resonance-based fiber optic sensor for the detection of low concentrations of ammonia gas[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2015, **15**(2): 1235–1239.
- 56 Tabassum R, Mishra S K, Gupta B D. Fiber optic hydrogen sulfide gas sensor utilizing surface plasmon resonance of Cu/ZnO thin films [J]. *Proceedings of SPIE*, 2013, **8794**: 87941E.