

基于免标定波长调制技术的高温谱线参数测量方法

臧益鹏^{1,2}, 许振宇¹, 夏晖晖¹, 黄安^{1,2}, 何亚柏¹, 阚瑞峰^{3*}

¹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环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学科学岛分院, 安徽 合肥 230026;

³中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033

摘要 在吸收光谱燃烧流场诊断中, 吸收分子谱线参数的准确性直接影响流场参数测量的精度。对燃烧诊断研究中主要探针水汽(H_2O)分子的吸收谱线参数进行高精度校准。实验利用波长为 1469 nm 的近红外半导体激光器作为光源, 采用高灵敏的免标定波长调制技术, 结合自行搭建的实验室高温测量系统, 获得了 900~1500 K 温度范围内所选谱线的调制吸收光谱。利用非线性最小二乘 L-M 拟合算法对 H_2O 吸收光谱进行拟合, 精确获得了所选谱线在 6807.83 cm^{-1} 和 6808.04 cm^{-1} 的线强、自展宽系数和温度依赖系数; 通过对比 HITRAN 和 HITEMP 数据库相应的光谱参数, 可得线强的相对偏差分别为 3.91% 与 -5.40%, 自展宽系数的相对偏差分别为 3.01% 与 -6.49%, 温度依赖系数分别为 0.5213 与 0.4567, 线强的实验结果不确定度分别为 1.05% 与 1.96%。所提出的免标定波长调制光谱参数标定法在高温光谱测量中具有检测灵敏度高、光谱信噪比高等优点, 有利于提高光谱参数校准的精度, 将为燃烧流场参数的精确反演提供谱线基础。

关键词 光谱学; 可调谐半导体激光吸收光谱技术; 波长调制; 高温; 谱线参数

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.1011001

Method for Measuring High Temperature Spectral Line Parameters Based on Calibration-Free Wavelength Modulation Technology

Zang Yipeng^{1,2}, Xu Zhenyu¹, Xia Huihui¹, Huang An^{1,2}, He Yabai¹, Kan Ruifeng^{3*}

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

Abstract In the diagnosis of combustion flow field by absorption spectra, the accuracy of absorption molecular spectral line parameters directly affects the accuracy of the measurement of flow field parameters. In this paper, the absorption spectral line parameters of water molecules used as the main probe in combustion diagnostic studies are calibrated accurately. A near-infrared diode laser with a wavelength of 1469 nm is used as the light source, and the highly sensitive calibration-free wavelength modulation technology is used. Combining with the established laboratory high temperature measuring system, we obtain the modulation absorption spectra of the selected spectral lines in the temperature range of 900–1500 K. By using the nonlinear least square L-M fitting method to fit the H_2O absorption spectra, the line intensities, self-broadening coefficients, and temperature dependent coefficients of the selected spectral lines at 6807.83 cm^{-1} and 6808.04 cm^{-1} are accurately obtained. By comparing the HITRAN and HITEMP databases, we obtain that the relative deviations of line strengths are 3.91% and -5.40%, the relative deviations of self-broadening coefficients are 3.01% and -6.49%, the temperature dependence coefficients are 0.5213 and 0.4567, and the uncertainties of the experimental results of the two line strengths are 1.05% and

收稿日期: 2020-04-24; 修回日期: 2020-05-10; 录用日期: 2020-05-18

基金项目: 国家重点研发计划(2019YFB2006001)、国家自然科学基金(61805286)、中国科学院合肥物质科学研究院院长基金(YZJJ2018QN2)

* E-mail: rfkan@ciomp.ac.cn

1011001-1

1.96%, respectively. The spectral parameter calibration method based on calibration-free wavelength modulation has the advantages of high detection sensitivity and spectral signal-to-noise ratio in high temperature spectral measurement, which is conducive to improve the accuracy of spectral parameter calibration, and will provide spectral line foundation for accurate inversion of combustion flow field parameters.

Key words spectroscopy; tunable diode laser absorption spectroscopy; wavelength modulation; high temperature; spectral line parameters

OCIS codes 300.6260; 300.6380; 040.3060

1 引言

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术是一种非接触式的光学测量技术,具有高灵敏度、高分辨率、环境适应性好、抗干扰能力强等优势,在痕量气体检测、环境污染监测及工业毒害气体排放监控方面得到了广泛的应用^[1-5],并对于研究燃烧过程、火焰结构等具有十分重要的意义,已经成为燃烧流场诊断的理想方法之一^[6-11]。

采用吸收光谱技术对流场参数进行测量时需要精确的光谱参数,如谱线的强度、谱线展宽系数等,其中水蒸气(H₂O)作为燃烧过程中的主要产物,是吸收光谱诊断中的常用探针气体^[12-15]。目前广泛使用的 HITRAN/HITEMP 数据库中,谱线参数普遍存在不确定度大、精度不够等问题^[16],无法满足高精度燃烧诊断应用需求。近年来,众多国内外研究者针对数据库光谱参数误差大的问题,开展了基于 TDLAS 技术的谱线参数测量研究,如斯坦福大学 Goldenstein 和 Hanson^[17]测量了 H₂O 在 1.4 μm 附近的 7 条吸收谱线强度及温度依赖系数,并获得 H₂O 和氮气(N₂)混合时在高温下的碰撞展宽。巴黎狄德罗大学 Ngo 等^[18]测量了在室温、不同压强下 H₂O 在 11980~12260 cm⁻¹ 波段内的 13 条吸收谱线强度、自展宽系数及空气展宽系数,经与 HITRAN 数据库的对比发现,数据库中谱线强度值比实验值大 9.4%。国内四川大学苟于单等^[19]测量了 H₂O 在 1.39 μm 附近的 4 条吸收谱线强度及自展宽系数,并系统地获得 H₂O 和氩气(Ar)混合时该波段谱线内的 Ar 展宽系数。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聂伟等^[20]测量了低温、不同压强下 H₂O 在 7240~7246 cm⁻¹ 波段内的 5 条吸收谱线的强度及自展宽系数,经与 HITRAN 数据库的对比发现,所测得的 5 条吸收线的强度与数据库中的值最大相差 10.96%,且实验结果的不确定度为 1.11%~2.98%,小于数据库值的不确定度。已有的 H₂O 谱线参数测量研究很多,但基本都是基于直接吸收光谱(DAS)技术,存在弱

吸收下检测灵敏度低、光谱信噪比较低等缺陷,如斯坦福大学 Liu^[21]利用 DAS 技术测量 H₂O 在 6807.83 cm⁻¹ 波段处的谱线参数时,出现高温环境下激光强度噪声限制检测灵敏度、信噪比低等问题,且测量得到的线强值与 HITRAN 数据库中的值有显著差异。因此本文针对这些问题开展基于 TDLAS 免标定波长调制光谱(WMS)技术的谱线参数测量方法研究,利用 WMS 技术信噪比高、抗干扰能力强、检测灵敏度较直接吸收光谱技术高 1~2 个数量级等优点,提高对光谱参数的标定精度。

本文利用波长为 1469 nm 的近红外半导体激光器作为光源,结合实验室高温测量系统,测量了 900~1500 K 温度范围内 7 个温度值下所选谱线的多组调制吸收光谱,通过波长调制免标定光谱拟合算法,获得了 H₂O 的 6807.83 cm⁻¹ 和 6808.04 cm⁻¹ 谱线在参考温度下的线强、自展宽系数和相应的温度依赖系数。与 HITRAN/HITEMP 数据库进行对比,发现实验测得的线强相对偏差分别为 3.91% 与 -5.40%,且实验结果的不确定度小于数据库中值的不确定度,自展宽系数的相对偏差分别为 3.01% 与 -6.49%。本文介绍的基于 TDLAS 免标定波长调制技术的谱线参数标定方法,提高了光谱检测的灵敏度和谱线参数测量的精度,同时可以为直接吸收谱线参数测量提供新的校准手段,该研究对高温流场参数的精确反演具有重要意义。

2 基本原理

2.1 测量原理

典型的波长调制是通过在激光器的注入电流中加入高频正弦调制信号实现的。对激光同时进行强度调制和频率调制,激光频率 $\nu(t)$ 和入射光强 $I_0(t)$ 的数学表达式分别为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(2\pi f_m t), \quad (1)$$

$$I_0(t) = \bar{I}_0 [1 + i_0 \cos(2\pi f_m t + \phi_1) + i_2 \cos(2\pi f_m t + \phi_2)], \quad (2)$$

式中: $\bar{\nu}$ 为激光中心频率; a [cm⁻¹] 和 f_m [Hz] 分别为调制深度和调制频率; \bar{I}_0 为激光强度平均值; i_0

和 i_2 分别为线性和非线性调制幅度; ψ_1 和 ψ_2 分别为线性和非线性强度调制与频率调制的相位偏移。由 Beer-Lambert 定律可知, 透射强度 I_t 的表达式为

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha_\nu) = \exp(-A \cdot \phi), \quad (3)$$

式中: α_ν 为光谱吸光度; $\phi[\text{cm}]$ 为 Voigt 线型函数, 该函数是 Gauss 函数和 Lorentz 函数的卷积, 是关于多普勒展宽 $\Delta\nu_D$ 和碰撞展宽 $\Delta\nu_C$ 的函数; A 为积分吸光度。

将透射光强信号 I_t 与参考信号相乘并进行锁相滤波后, 提取直流分量, 便可获得谱线谐波信号的 X 分量(X_{nf})和 Y 分量(Y_{nf}), 进而获得谱线谐波信号的幅值 R_{nf} , 其表达式为

$$R_{nf} = \sqrt{X_{nf}^2 + Y_{nf}^2}. \quad (4)$$

通常采用一次谐波信号对二次谐波信号 $S_{2f/1f-0}$ 进行归一化处理, 并进行流场参数测量, 这有利于消除光强抖动以及其他噪声或损耗对测量信号的影响, $S_{2f/1f-0}$ 的表达式为

$$S_{2f/1f-0} = \sqrt{\left[\frac{X_{2f}(t)}{R_{1f}} - \frac{X_{2f}^0(t)}{R_{1f}^0}\right]^2 + \left[\frac{Y_{2f}(t)}{R_{1f}} - \frac{Y_{2f}^0(t)}{R_{1f}^0}\right]^2}, \quad (5)$$

式中: $X_{2f}(t)$ 为经锁相放大器解调之后的 $2f$ 信号 X 分量; $Y_{2f}(t)$ 为 $2f$ 信号 Y 分量; R_{1f} 为双通道锁相输出的 $2f$ 信号; $X_{2f}^0(t)$ 为零吸收情况下 $X_{2f}(t)$ 的背景信号; $Y_{2f}^0(t)$ 为 $Y_{2f}(t)$ 的背景信号; R_{1f}^0 为 R_{1f} 的背景信号。

免标定波长调制技术主要是以 WMS-2f/1f 模型为基础, 通过对测量的二次谐波信号进行模拟构建实现免标定测量。通过选择合适的光强和调制频率模型, 结合 Beer-Lambert 定律模拟出调制吸收信号, 对模拟的 $S_{2f/1f-0}$ 信号和相应的实际测量信号进行 L-M 拟合, 将 $S_{2f/1f-0}$ 信号看作积分吸光度 A 、吸收中心频率 ν_0 、吸收线宽 $\Delta\nu_D$ 或 $\Delta\nu_C$ 的函数, 最终输出与吸收光谱信息有关的拟合参数。然后根据拟合出来的参数进行线强、自展宽系数与温度依赖系数求解。

根据 Beer-Lambert 定律, 目标谱线线强可表示为

$$S(T) = \frac{A}{PX_{\text{abs}}L}, \quad (6)$$

式中: $S(T)[\text{cm}^{-2} \cdot \text{atm}^{-1}]$ ($1 \text{ atm} = 101300 \text{ Pa}$) 表示温度 T 时的线强; $P[\text{atm}]$ 为气体吸收池内的总压强; X_{abs} 为待测气体的体积分数; $L[\text{cm}]$ 为激光穿

过气体吸收介质的有效吸收长度。利用免标定波长调制技术获得的积分吸光度 A , 并结合(6)式可以求解出当前温度下的线强 $S(T)$ 。若采用 $T_0 = 296 \text{ K}$ 温度下的线强作为参考, 则温度 T 下的线强可表示为

$$S(T) = S(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q(T)} \frac{T_0}{T} \times \exp\left[-\frac{hcE''}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right] \frac{1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_0}{kT}\right)}{1 - \exp\left(\frac{-hc\nu_0}{kT_0}\right)}, \quad (7)$$

式中: $T_0[\text{K}]$ 为参考温度; $E''[\text{cm}^{-1}]$ 为低态能级; $h[\text{J} \cdot \text{s}]$ 为普朗克常数; c 为光速; $k[\text{J}/\text{K}]$ 为玻尔兹曼常数; $Q(T_0)$ 和 $Q(T)$ 分别为参考温度和实验温度下吸收分子的配分函数。根据(7)式对不同温度下测量得到的线强进行非线性拟合, 最终获得参考温度 $T_0 = 296 \text{ K}$ 的线强。

$\Delta\nu_C$ 的表达式为

$$\Delta\nu_C = P \sum_j X_j 2\gamma_{i-j}(T) = PX_{\text{H}_2\text{O}} 2\gamma_{\text{self}}(T) + P(1 - X_{\text{H}_2\text{O}}) 2\gamma_{\text{air}}(T), \quad (8)$$

式中: $X_{\text{H}_2\text{O}}$ 为水汽分子的体积分数; X_j 为气体组分 j 的体积分数; $2\gamma_{i-j}(T)[\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}]$ 为温度 T 下气体组分 i 和 j 之间的碰撞展宽半峰全宽(FWHM)系数; $2\gamma_{\text{self}}(T)$ 和 $2\gamma_{\text{air}}(T)$ 分别为自展宽半峰全宽系数和空气展宽半峰全宽系数。若实验气体为纯水汽, 则自展宽半峰半宽系数可表示为

$$\gamma_{\text{self}}(T) = \frac{\Delta\nu_C}{2P} = \gamma_{\text{self}}(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_i}, \quad (9)$$

式中: $\gamma_{\text{self}}(T_0)$ 为参考温度 $T_0 = 296 \text{ K}$ 下的自展宽半峰半宽系数; n_i 为相应的温度依赖系数。

2.2 实验装置及过程

气体吸收光谱测量实验装置如图 1 所示, 光源采用 Nanoplus 公司生产的 1469 nm 可调谐二极管激光器, 采用电流和温度模块(OEM Controllers ITC102, Thorlabs)控制激光器的出光波长, 激光的输出功率约为 5 mW。将函数发生器产生的低频锯齿波扫描信号和高频正弦波调制信号加载到 ITC102 上, 通过改变激光器的注入电流实现对激光频率的调谐。激光器的波长扫描范围可覆盖 H_2O 的两条强吸收线(6807.83 cm^{-1} 和 6808.04 cm^{-1})。利用光纤分束器将激光束分成两路, 一路光束通过高温吸收池, 由光电探测器接收, 将光信号转换为电信号, 输出电信号经数据采集卡的采集后用后续处理。为减小高温下辐射本底的影响, 采用光纤耦

合收发转置(单模光纤用于发射,多模光纤用于接收)。另一路光束经过标准具之后到达另一个光电探测器,用于激光相对波长标定。高温气体吸收池由刚玉管组成,两侧外加法兰件进行密封,其结构分为三段:中间为恒温区,位于加热炉膛中央,长度约为 31.8 cm,即实际有效气体吸收光程;两侧温度递减区填充蓝宝石棒,以避免温度非均匀区的吸收,消除其对恒温区标定测量的影响,且实验时通过吹扫

高纯 N₂ 清除整个炉管外发射、接收单元与法兰之间的间隙中外围空气中残存水汽吸收的影响。气体压强通过真空泵进行调节,通过压力计(Pfeiffer-CMR361 型)进行监控。在实验过程中,高温炉的温度台阶设为 100 K,在 900 K 到 1500 K 范围内每个温度台阶下测量 4 个不同的压强下的调制吸收光谱。

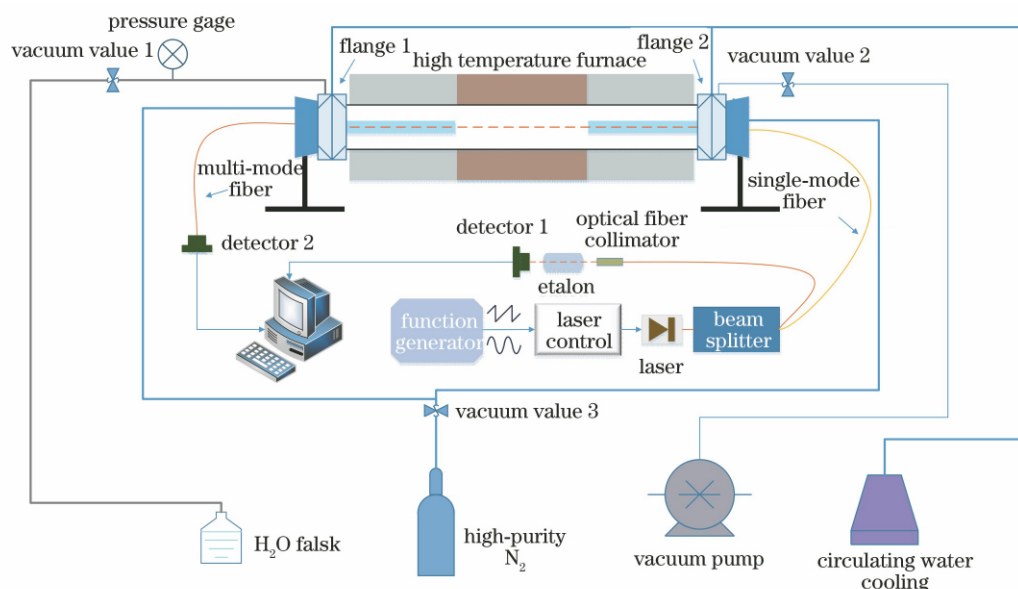


图 1 气体吸收光谱测量实验系统装置结构图

Fig. 1 Structural diagram of experimental system for gas absorption spectrum measurement

3 分析与讨论

实验时,通过将激光器的温度电流控制器 ITC102 的温度和电流调节到合适的数值,使得激光器出光波长位于所选谱线附近。在调制信号中,低频锯齿波扫描频率为 3.3 kHz,高频正弦波调制频率为 322 kHz,调制深度 a 为 0.206 cm^{-1} ,采集卡的采样率为 60 MSa/s,经数据采集卡的采集后,由基于 LabView 编写的光谱处理程序获得调制吸收光谱数据。为了将采集到的时域信号转换到频域上,利用同步干涉信号以及已知吸收峰的频率进行频率标定,将时域信号中的采样点与频域信号中的激光频率一一对应,如图 2 所示(其中 1、2 标注的是前面所提到的两条强吸收峰的位置)。

在每个温度台阶下开展测量实验前,都进行高纯 N₂ 吹扫以清洗高温气体吸收池,进而获得各温度台阶下相应的无吸收背景信号 $I_0(t)$ 。通入纯水汽后可测量得到相应温度台阶下每个压强下的激光透射信号 $I_t(t)$ 。采用数字锁相技术对测量得到的 I_t

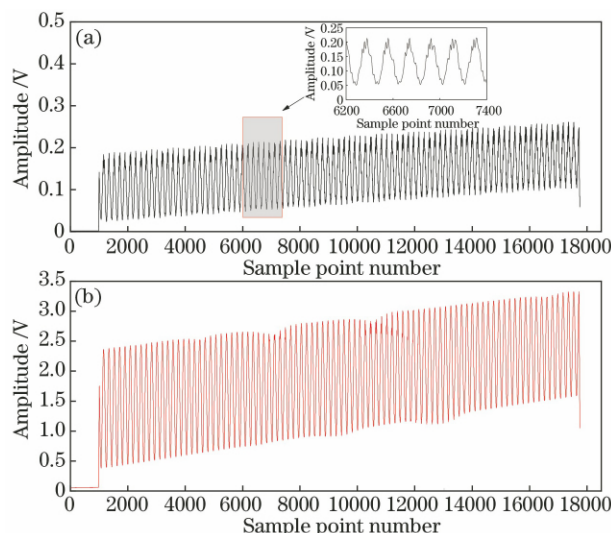


图 2 标准具的干涉信号及激光透射信号。
(a) 干涉信号;(b) 激光透射信号

Fig. 2 Interference signal and laser transmission signal of etalon. (a) Interference signal; (b) laser transmission signal (I_t) and $I_0(t)$ 进行解调,根据(4)、(5)式提取扣除背景后的 WMS- $2f/1f$ 信号($S_{2f/1f-0}$),利用同样的方式

对相同调制参数下模拟得到的调制吸收信号进行解调,将实际测量的 $S_{2f/1f-0}$ 信号和模拟解调的相应信号进行 L-M 拟合。这里以 1200 K 温度、5500 Pa 压强的实验条件下的 $S_{2f/1f-0}$ 信号为例,如图 3 所示,可以看出拟合结果较好,残差在 $\pm 0.3\%$ 以内。

对获得的吸收线在某一温度、不同压强下的积分吸光度值进行线性拟合,获得该温度下的线强,如图 4(a)、(b)所示,图中横轴 PXL 为压强 P 、水汽体积分数 X 与光程 L 的乘积。然后,将同一条吸收线在不同温度下拟合得到的线强值按照(7)式进行拟合,画出拟合曲线后获得参考温度 $T_0 = 296$ K 下的线强值 $S(T_0)$,如图 4(c)所示。

对 $S_{2f/1f-0}$ 信号进行光谱拟合后,获取积分吸光度 A 的同时,也得到了 $\Delta\nu_c$ 。由于实验气体为纯水汽,根据(8)式对碰撞展宽值进行线性拟合,如图 5(a)、(b)所示。将同一条吸收线在不同温度下的自展宽系数值按照(9)式进行拟合,画出拟合曲线后

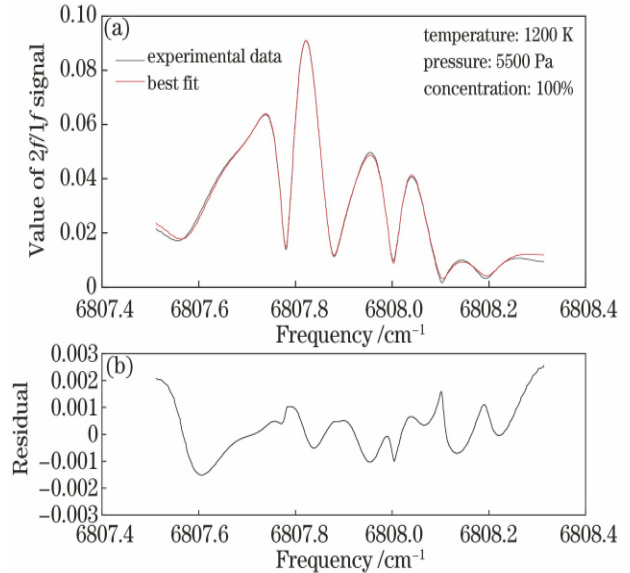


图 3 实验结果、非线性最小二乘拟合结果和拟合残差。
 (a) 实验结果和非线性最小二乘拟合结果; (b) 拟合残差
 Fig. 3 Experimental result, nonlinear least square fitting result, and fitting residual. (a) Experimental result and nonlinear least square fitting result; (b) fitting residual

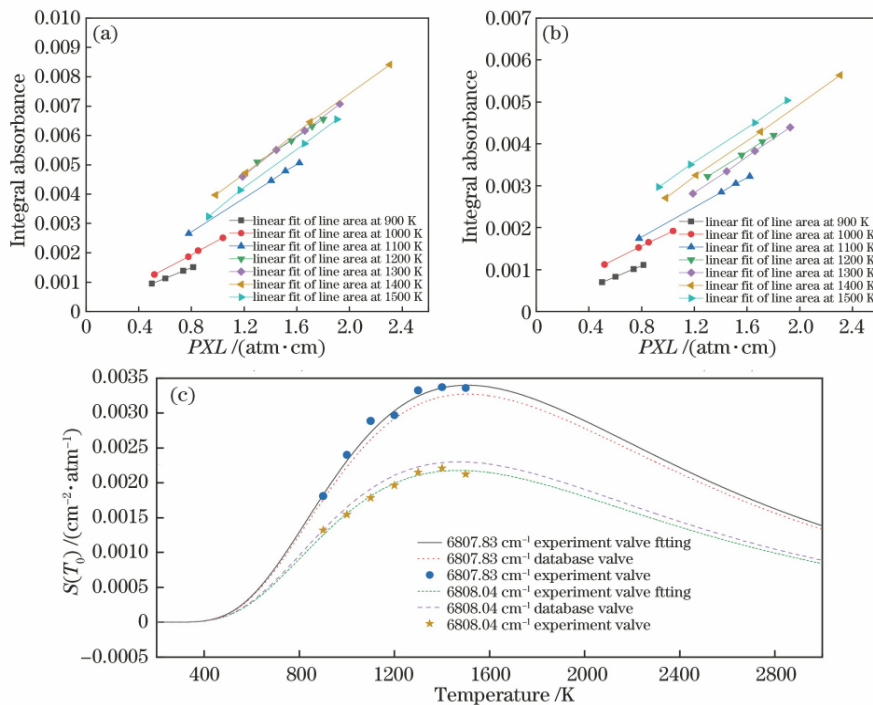


图 4 6807.83 cm⁻¹ 和 6808.04 cm⁻¹ 吸收线在不同压强下的线性拟合结果,以及实验测量得到的线强曲线与数据库理论线强曲线。
 (a) 6807.83 cm⁻¹ 吸收线在不同压强下的线性拟合结果; (b) 6808.04 cm⁻¹ 吸收线在不同压强下的线性拟合结果; (c) 实验测量得到的线强曲线与数据库理论线强曲线

Fig. 4 Linear fitting results of absorbance lines at 6807.83 cm⁻¹ and 6808.04 cm⁻¹ under different pressures, and line strength curve measured by experiment and database theory line strength curve. (a) Linear fitting results of absorbance line at 6807.83 cm⁻¹ under different pressures; (b) linear fitting results of absorbance line at 6808.04 cm⁻¹ under different pressures; (c) line strength curve measured by experiment and database theory line strength curve

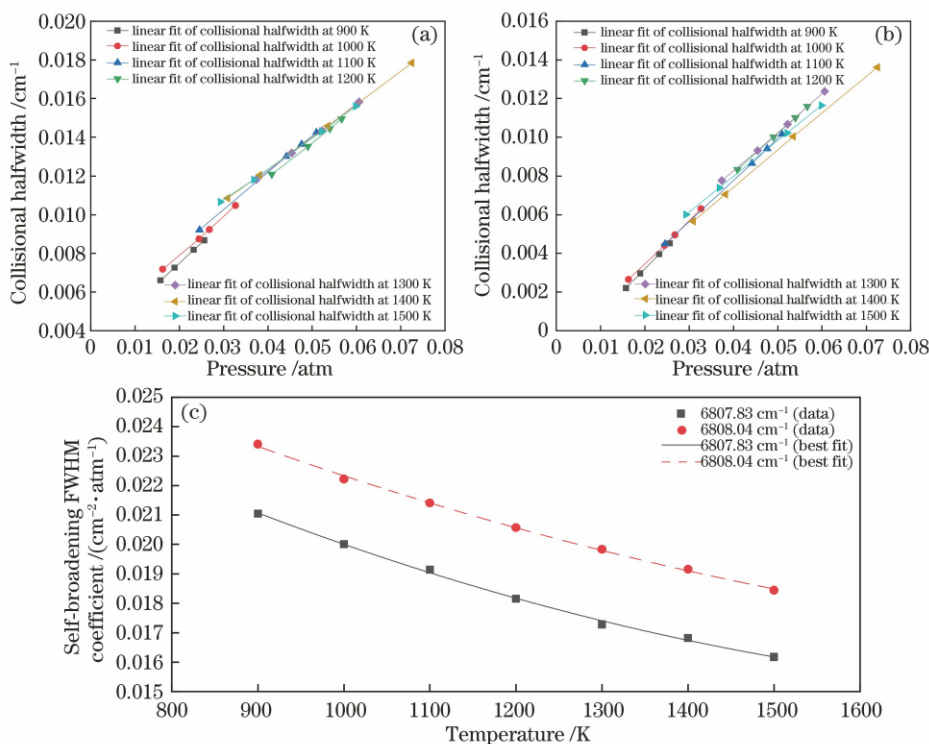


图 5 6807.83 cm⁻¹ 和 6808.04 cm⁻¹ 吸收线在不同压强下的碰撞展宽值及线性拟合结果,以及 6807.83 cm⁻¹ 与 6808.04 cm⁻¹ 吸收线在不同温度下的自展宽 FWHM 系数值及最佳拟合结果。(a) 6807.83 cm⁻¹ 吸收线在不同压强下的碰撞展宽值及线性拟合结果;(b) 6808.04 cm⁻¹ 吸收线在不同压强下的碰撞展宽值及线性拟合结果;(c) 6807.83 cm⁻¹ 与 6808.04 cm⁻¹ 吸收线在不同温度下的自展宽 FWHM 系数值及最佳拟合结果

Fig. 5 Collisional broadening values and linear fitting results of absorption lines at 6807.83 cm⁻¹ and 6808.04 cm⁻¹ under different pressures, and self-broadening FWHM coefficients and optimal fitting results of absorption lines at 6807.83 cm⁻¹ and 6808.04 cm⁻¹ under different temperatures. (a) Collisional broadening values and linear fitting results of 6807.83 cm⁻¹ absorption line at different pressures; (b) collisional broadening values and linear fitting results of 6808.04 cm⁻¹ absorption line at different pressures; (c) self-broadening FWHM coefficients and optimal fitting results of absorption lines at 6807.83 cm⁻¹ and 6808.04 cm⁻¹ under different temperatures

可以获得参考温度 $T_0 = 296$ K 下的自展宽半峰全宽系数值及相应的温度依赖系数,如图 5(c)所示。

由于(6)式中每个变量都是相互独立的,根据标准不确定度传递公式,可确定线强不确定度为

$$\Delta S = \sqrt{\left(\frac{\partial S}{\partial A}\right)^2 (\Delta A)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial P}\right)^2 (\Delta P)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial X_{\text{abs}}}\right)^2 (\Delta X_{\text{abs}})^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial L}\right)^2 (\Delta L)^2 + \left(\frac{\partial S}{\partial T}\right)^2 (\Delta T)^2}, \quad (10)$$

式中: ΔA 为积分吸光度的不确定度; ΔP 为压强的不确定度; ΔX_{abs} 为水汽体积分数的不确定度; ΔL 为有效光程的不确定度; ΔT 为温度的不确定度。

计算不同压强、不同温度下的积分吸光度 A 的不确定度 ΔA 的方法是:按照贝塞尔法计算单次测量的标准差,再按不确定度 A 类评定方法获得其不确定度。压强的不确定度 $\Delta P = 0.25\%$ 来源于真空计的测量不确定度,水汽的体积分数不确定度 $\Delta X_{\text{abs}} = 0.35\%$ 来源于无法对高温气体吸收池完全抽真空,有效光程的不确定度 $\Delta L = 0.31\%$ 来源于

高温气体吸收池内刚玉管的加工制造误差,温度的不确定度 $\Delta T = 0.10\%$ 来源于热电偶的控温精度。(10)式中前 4 项偏导数值可通过(6)式求得,第 5 项可按照(7)式中线强与温度的依赖关系求得。根据实验结果与不确定度,得到参考温度 $T_0 = 296$ K 下两条吸收线 6807.83 cm⁻¹ 和 6808.04 cm⁻¹ 的线强以及相应的不确定度、自展宽系数与温度依赖系数,结果如表 1 所示。

表 1 6807.83 cm⁻¹和 6808.04 cm⁻¹吸收谱线在 296 K 下的实验测量参数值与 HITEMP 数据库中值的对比

Table 1 Comparison of measured parameters of 6807.83 cm⁻¹ and 6808.04 cm⁻¹ absorption lines with values in HITEMP database at 296 K

ν_0/cm^{-1}	Experiment		HITEMP		Deviation	$\gamma_{\text{self}}(T_0)/(\text{cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1})$		$n_{\text{H}_2\text{O}}$
	$S(T_0)/$ ($10^{-7}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$)	Uncertainty / %	$S(T_0)/$ ($10^{-7}\text{ cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$)	Uncertainty / %		Experiment	HITEMP	
6807.83	6.44232	1.05	6.20004	10-20	3.91	0.1885	0.183	0.5213
6808.04	6.28917	1.96	6.64819	10-20	-5.40	0.1945	0.208	0.4567

通过表 1 中实验结果与当前广泛使用的 HITEMP 数据库中值的对比可以看出,数据库中线条强值与实验测量得到的两条吸收谱线的线条强值存在偏差,而且实验得到的线条强值的不确定度小于数据库中线条强值的不确定度。实验结果表明,在 HITEMP 数据库中,某些光谱数据确实存在一定的误差,需要进行高精度的校准标定。通过实验测量同时获得两条谱线的温度依赖系数,分别为 0.5213 和 0.4567,因此普遍使用的温度依赖系数近似值 0.5 也是不准确的。

4 结 论

利用近红外半导体激光器作为光源,采用高灵敏的免标定波长调制技术,结合自行搭建的实验室高温测量系统,通过严格的温度压力控制,对燃烧诊断中常用的两条水汽吸收线 6807.83 cm⁻¹和 6808.04 cm⁻¹的谱线特征参数进行了测量,通过与 HITRAN/HITEMP 数据库中的值进行对比发现,测量得到的 6807.83 cm⁻¹和 6808.04 cm⁻¹处的线条强与数据库中的线条强值的相对偏差分别为 3.91% 与 -5.40%,且运用不确定度传递公式可得到两条吸收谱线的实验结果的不确定度分别为 1.05% 与 1.96%,小于数据库中线条强值的不确定度,自展宽系数的相对偏差分别为 3.01% 与 -6.49%,温度依赖系数分别为 0.5213 与 0.4567。实验结果表明,免标定波长调制技术在高温光谱测量中具有可靠性强、反演精度高等优点。H₂O 吸收谱线光谱参数的高灵敏、高精度标定,为燃烧流场参数的精确测量提供了参数基础,也为直接吸收法测量谱线参数提供了新的标校手段,下一步的工作将在准确标定吸收谱线特征参数的基础上,研究温度场和浓度场分布反演方法。

参 考 文 献

[1] Li C G, Dong L, Zheng C T, et al. Compact TDLAS based optical sensor for ppb-level ethane detection by use of a 3.34 μm room-temperature CW interband

cascade laser [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2016, 232: 188-194.

[2] Ma Y, Qiao S, He Y, et al. Highly sensitive acetylene detection based on multi-pass retro-reflection-cavity-enhanced photoacoustic spectroscopy and a fiber amplified diode laser[J]. Optics Express, 2019, 27(10): 14163-14172.

[3] Jiang Y L, Li G, Yang T, et al. Development of gas fire detection system using tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. IOP Conference Series: Earth and Environmental Science, 2017, 52: 012092.

[4] Li N. Research on gas detection and 2D distribution reconstruction by tunable diode laser absorption spectroscopy technique [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2008.

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.

[5] Jiang L J, Qiu X B, Zhou Q H, et al. Compact acetylene detecting system based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(3): 033002.

蒋利军, 邱选兵, 周庆红, 等. 基于可调谐半导体激光吸收光谱的小型化 C₂H₂ 测量系统[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(3): 033002.

[6] Hodgkinson J, Tatam R P. Optical gas sensing: a review[J]. Measurement Science and Technology, 2013, 24(1): 012004.

[7] Liu J T C, Jeffries J B, Hanson R K. Wavelength modulation absorption spectroscopy with 2f detection using multiplexed diode lasers for rapid temperature measurements in gaseous flows[J]. Applied Physics B, 2004, 78(3/4): 503-511.

[8] Kasyutich V L, Martin P A. Towards a two-dimensional concentration and temperature laser absorption tomography sensor system[J]. Applied Physics B, 2011, 102(1): 149-162.

[9] Chao X, Jeffries J B, Hanson R K. Absorption sensor for CO in combustion gases using 2.3 μm tunable diode lasers[J]. Measurement Science and Technology, 2009, 20(11): 115201.

[10] Kan R F, Xia H H, Xu Z Y, et al. Research and progress of flow field diagnosis based on laser

- absorption spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911005.
- 阚瑞峰, 夏晖晖, 许振宇, 等. 激光吸收光谱流场诊断技术应用研究与进展[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911005.
- [11] Nie W, Kan R F, Yang C G, et al. Research progress on the application of tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911001.
- 聂伟, 阚瑞峰, 杨晨光, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术的应用研究进展[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911001.
- [12] Kamimoto T, Deguchi Y, Kiyota Y. High temperature field application of two dimensional temperature measurement technology using CT tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Flow Measurement and Instrumentation, 2015, 46: 51-57.
- [13] Pogány A, Klein A, Ebert V. Measurement of water vapor line strengths in the 1.4–2.7 μm range by tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 165: 108-122.
- [14] Cai T D, Wang G S, Cao Z S, et al. Sensor for headspace pressure and H_2O concentration measurements in closed vials by tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Optics and Lasers in Engineering, 2014, 58: 48-53.
- [15] Goldenstein C S, Strand C L, Schultz I A, et al. Fitting of calibration-free scanned-wavelength-modulation spectroscopy spectra for determination of gas properties and absorption lineshapes[J]. Applied Optics, 2014, 53(3): 356-367.
- [16] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2005, 96(2): 139-204.
- [17] Goldenstein C S, Hanson R K. Diode-laser measurements of line strength and temperature-dependent lineshape parameters for H_2O transitions near 1.4 μm using Voigt, Rautian, Galatry, and speed-dependent Voigt profiles [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2015, 152: 127-139.
- [18] Ngo N H, Ibrahim N, Landsheere X, et al. Intensities and shapes of H_2O lines in the near-infrared by tunable diode laser spectroscopy [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2012, 113(11): 870-877.
- [19] Gou Y D, Lu P F, He J N, et al. Measurement of H_2O spectroscopic parameters near 1.39 μm and application in combustion kinetics [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(1): 176-180.
- 苟于单, 卢鹏飞, 何九宁, 等. 1.39 μm 附近 H_2O 谱线参数测量及其在燃烧动力学中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 176-180.
- [20] Nie W, Kan R F, Xu Z Y, et al. Measuring spectral parameters of water vapor at low temperature based on tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(20): 204204.
- 聂伟, 阚瑞峰, 许振宇, 等. 基于 TDLAS 技术的水汽低温吸收光谱参数测量[J]. 物理学报, 2017, 66(20): 204204.
- [21] Liu J T C. Near-infrared diode laser absorption diagnostics for temperature and species in engines [D]. California: Stanford University, 2004.