

1.573 μm 处 CO_2 高温谱线参数研究

蔡廷栋¹, 王贵师¹, 陈卫东², 张为俊¹, 高晓明¹

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学研究室, 安徽 合肥 230031

2. 法国滨海大学大气物理与化学实验室, 法国敦刻尔克, 59140

摘要 在吸收光谱测量, 特别是高温光谱测量中, 吸收分子谱线参数的准确性非常重要, 目前普遍使用的 HITRAN/HITEMP2004 数据库中给出的各项参数具有一定的不确定性, 为了对所选 1.573 μm 处的 9 条可用于燃烧诊断的 CO_2 谱线参数进行校准, 文章采用窄线宽二极管激光器作为光源, 结合自行搭建的实验室高温测量系统, 记录了 300~800 K 温度范围内所选谱线的高温吸收光谱, 获得了各谱线在相应温度下的谱线强度、空气加宽系数及其温度指数等谱线参数。通过实验结果与 HITRAN/HITEMP2004 数据库中数据间的对比发现两者之间吻合较好, 其中谱线强度相对偏差小于 3%, 空气加宽系数及其温度指数相对偏差分别小于 5% 和 2%。所有各项参数对以后将要进行的燃烧诊断中的 CO_2 浓度监测会有很大帮助。

关键词 可调谐半导体激光吸收光谱; 高温谱线; 谱线强度; 空气加宽系数; 温度指数

中图分类号: P427.1 **文献标识码**: A **DOI**: 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)06-1463-05

引言

随着全球环境变化和各国工业的高速发展, 环境污染造成的国家环境安全问题越来越突出, CO_2 作为燃烧过程的主要排放气体之一, 是全球环境变暖的首要因素, 对人类健康和自然资源构成了极大威胁。可调谐半导体激光吸收光谱 (TDLAS) 技术属于非接触式测量技术, 具有受气体环境影响小、响应速度快和可靠性高等优点, 已被广泛应用于大气污染物的浓度测量^[1-4], 因此采用可调谐半导体激光吸收光谱技术对高温、瞬变的燃烧过程中 CO_2 排放进行检测引起了广泛关注^[5-7]。

在把吸收光谱技术应用到气体浓度测量时需要用到光谱参数方面的一些信息, 例如谱线强度、谱线加宽以及谱线压力位移等。特别地, 对于燃烧气体诊断来说, 高温下的谱线参数尤为重要。常温下 CO_2 在很多波段内的光谱参数已被广泛研究^[8-13], 但是就我们所知对于高温下谱线参数的测量不多, 特别是对于 1.6 μm 附近的组合带, 由于其中 CO_2 谱线的吸收线强相对较低, 所以在本波段内的研究更少^[11]。在该区域内的二极管激光器能够在室温下操作, 并且具有很高的稳定性和分辨率, 和频率调制技术相结合能够达到极低的探测极限, 很适合于做气体痕量探测的光源。

由于目前普遍使用的 HITRAN/HITEMP2004^[14] 数据

库中给出的参数具有一定的不确定性 (5%~10%), 为了对所选 9 条可用于燃烧诊断中 CO_2 浓度监测的吸收谱线参数进行校准, 本文选用分布反馈式半导体二极管激光器作为光源, 结合自行搭建的实验室高温测量系统, 测量了 1.573 μm 处所选 CO_2 室温和高温下的吸收谱线, 获得了相应的谱线强度、空气加宽系数及其温度指数等谱线参数, 并把所得结果与 HITRAN/HITEMP2004 数据库数进行了对比。

1 测量及分析原理

频率为 ν 的单色光通过长为 L 的样品时, 其积分吸收可表示为

$$A = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha_\nu L d\nu = P x_{\text{abs}} S(T) L \quad (1)$$

其中 $\alpha(\nu)$ 为吸收系数, P 为总的压力, x_{abs} 为吸收系列的摩尔分数, $S(T)$ 为温度 T 时的线强, L 是样品光学路径长度, 从而得到线强 $S(T)$ 的计算公式

$$S(T) = \frac{A}{P x_{\text{abs}} L} \quad (2)$$

通常情况下, 吸收谱线的宽度包括洛仑兹加宽和多普勒加宽。洛仑兹加宽半宽度 $\Delta\nu_L$ 可从实测谱线的半宽度减去多普勒加宽得到, 根据经验关系式^[15, 16]

$$\Delta\nu_L = 7.78685\Delta\nu - (46.0635\Delta\nu^2 + 14.5752\Delta\nu_0^2) \quad (3)$$

式中多普勒半宽度 $\Delta\nu_D$ 为

收稿日期: 2008-05-05, 修订日期: 2008-08-10

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目 (2006AA06Z237) 资助

作者简介: 蔡廷栋, 1982 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所博士研究生 e-mail: xmgao@aiofm.ac.cn

$$\Delta\nu_D = 3.58117 \times 10^{-7} \nu_0 \sqrt{T/M} \quad (4)$$

M 为吸收气体的分子量, T 为测量时的温度。分子的压力加宽半宽度(空气加宽和自加宽)要通过纯气体及纯气体加模拟大气的测量和计算得到, 它们与洛仑兹加宽半宽度 $\Delta\nu_L$ 以及气压的关系为

$$\Delta\nu_L = \gamma_{\text{air}} P_{\text{air}} + \gamma_{\text{self}} P_{\text{self}} \quad (5)$$

P_{self} 和 P_{air} 为所测气体自身的分压力和空气的压力, γ_{air} 和 γ_{self} 分别为温度 T 时的空气压力加宽系数和自加宽系数, 它们与温度有关, 可表示为

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (6)$$

其中 T_0 为参考温度, n 为温度指数。

2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 光源采用 $1.573 \mu\text{m}$ 二极管激光器(NTT, Electronics Corporation), 由 LDC-3724 温度电流控制器(ILXLightwave Inc)控制, 激光束利用 1×3 光纤分束器分成 3 束, 其中 90% 一路经光纤准直透镜后传输通过样品池, 通过样品池的激光束汇聚到探测器(New Focus Inc. 2011FC-M), 输出电信号经数据采集卡采集以作后续处理。8% 一路接入到自由光谱范围为 0.00601 cm^{-1} 的标准具中用于激光相对波长校准。2% 一路接入到波长计(Burleigh WA-4500)中, 结合由其得到的已知较强 CO_2 谱线所处的位置对绝对波长进行校准。样品池为不锈钢制造, 长 37.5 cm , 池内温度由 KDM 型调温系统控制, 样品池中的平均温度由四台测量误差 $< \pm 1\%$ 的 K 型热电偶测量, 压力由油规和真空表控制, 读数误差为 $\pm 0.12\%$ 。实验时均先让池内所测气体的压力及温度充分稳定后再进行 TDL 吸收测量。

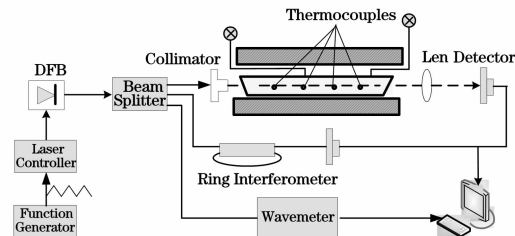


Fig. 1 Experiment setup

3 实验结果及分析

实验中首先把 LDC-3724 温度电流控制器的温度和电流调谐到所选信号的对应位置, 在 10 Hz 激光器扫描频率下依次记录了 6353.103 , 6354.536 , 6355.939 , 6357.312 , 6358.654 , 6359.9673 , 6361.250 , 6362.504 及 6363.728 cm^{-1} 处的 9 条 CO_2 吸收谱线, 所有测量的光谱数据均进行了 100 次平均。图 2 给出了相同压力下 $300 \sim 800 \text{ K}$ 温度范围内位于 6357.312 cm^{-1} 处的 CO_2 吸收信号。

在信号拟合过程中我们把光谱信号在各温度下的多普勒半宽度固定为由(4)式得到的数值, 然后采用 Voigt 线型对

所得光谱数据进行拟合得到积分吸收面积和谱线宽度, 并由此分别计算出谱线的线强和加宽系数及其温度指数。图 3 给出了温度为 500 K 时, $3.55 \times 10^3 \text{ Pa}$ CO_2 在 6357.312 cm^{-1} 处的吸收光谱, 采用 Voigt 线型拟合, 下图为对应的拟合残差。

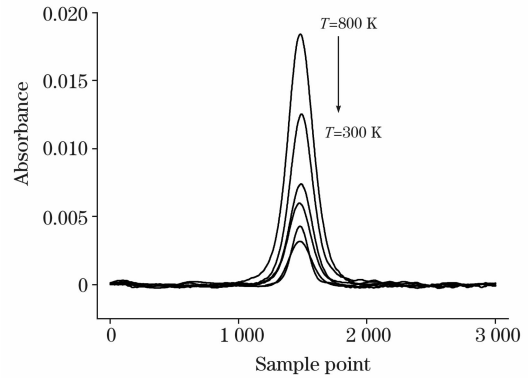


Fig. 2 Absorption signals of CO_2 at 6357.312 cm^{-1} in the temperature range of $300 \sim 800 \text{ K}$, $P = 3.55 \times 10^3 \text{ Pa}$

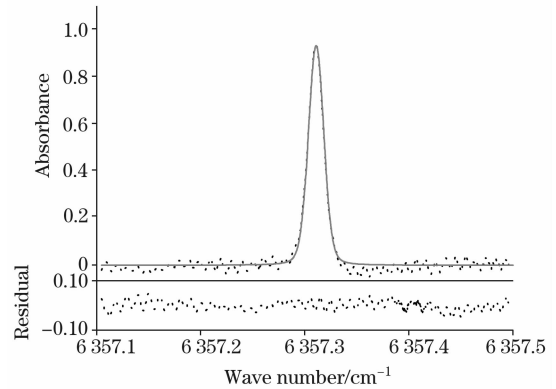


Fig. 3 Voigt fitting and residual of the CO_2 spectrum at 6357.312 cm^{-1} , $P = 3.55 \times 10^3 \text{ Pa}$

.....: Experiment; —: Voigt fit

3.1 线强 S

线强的测量方法如图 4 所示。实验中首先通过调温器把样品池加热到一定温度, 等各热电偶示数稳定后向池内充入一定压力的纯 CO_2 气体, 放置一段时间使气体压力和温度充分稳定后开始测量。在 $300 \sim 800 \text{ K}$ 温度范围内以 100 K 的温度间隔对各温度下所选吸收谱线的线强分别进行了测量, 每个温度下记录了 $9 \sim 28 \text{ torr}$ 间 6 组不同压强的 CO_2 气体吸收光谱, 根据(1)式通过对各积分吸收和对应压强间的线性拟合所得斜率确定线强, 如图 4(a)所示。实验中所测到的各谱线在不同温度下的线强汇总在了表 1 中, 该表中同时列出了 HITRAN/HITEMP2004 数据库中给出的对应数据以及实验测量数据间的偏差。

由表 1 及图 4(b)中可以看出实验测量数据与数据库中给出的数据吻合较好, 大部分偏差位于 $1\% \sim 3\%$ 之间, 个别较大者为 7% 左右, 偏差产生的原因除去数据库自身存在 $5\% \sim 10\%$ 的不确定性外, 本实验中的误差主要在得到入射光强 I_0 的曲线拟合过程中产生, 同时热电偶和压强计读数

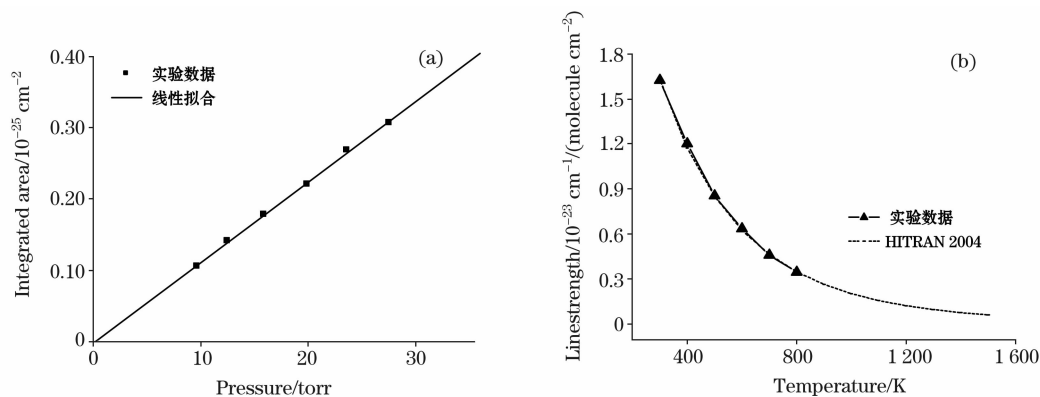


Fig. 4 Line strength measurement for the CO_2 transition at 6357.312 cm^{-1}

(a): The measured integrated absorbance versus CO_2 pressure, $T=500 \text{ K}$;

(b): Comparison of line strength between experiment and Hitran

Table 1 Comparison of line strengths between measurements and HITRAN database at each temperature

ν_0	M(300 K)	H	σ	M(400 K)	H	σ	M(500 K)	H	σ
6 353.103	1.053E-23	1.078E-23	-2.319	7.059E-24	7.364E-24	-4.142	5.196E-24	5.179E-24	0.328
6 354.536	1.235E-23	1.316E-23	-6.155	8.997E-24	9.110E-24	-1.240	6.379E-24	6.462E-24	-1.284
6 355.939	1.510E-23	1.502E-23	0.533	1.045E-23	1.059E-23	-1.322	7.539E-24	7.591E-24	-0.685
6 357.312	1.625E-23	1.633E-23	-0.490	1.204E-23	1.176E-23	2.381	8.583E-24	8.542E-24	0.480
6 358.654	1.699E-23	1.707E-23	-0.469	1.264E-23	1.261E-23	0.238	9.238E-24	9.294E-24	-0.603
6 359.967	1.594E-23	1.725E-23	-7.594	1.317E-23	1.312E-23	0.381	9.268E-24	9.841E-24	-5.823
6 361.250	1.676E-23	1.694E-23	-1.063	1.329E-23	1.330E-23	-0.076	1.016E-23	1.018E-23	-0.196
6 362.504	1.556E-23	1.617E-23	-3.772	1.299E-23	1.318E-23	-1.442	1.030E-23	1.031E-23	-0.097
6 363.728	1.486E-23	1.507E-23	-1.394	1.280E-23	1.279E-23	0.078	1.054E-23	1.024E-23	2.930
	M(600 K)	H	σ	M(700 K)	H	σ	M(800 K)	H	σ
6 353.103	3.667E-24	3.724E-24	-1.531	2.596E-24	2.728E-24	-4.839	1.925E-24	2.031E-24	-5.219
6 354.536	4.843E-24	4.673E-24	3.638	3.550E-24	3.437E-24	3.288	2.557E-24	2.566E-24	-0.351
6 355.939	5.303E-24	5.528E-24	-4.070	4.066E-24	4.087E-24	-0.514	2.891E-24	3.063E-24	-5.615
6 357.312	6.389E-24	6.275E-24	1.817	4.622E-24	4.667E-24	-0.964	3.493E-24	3.515E-24	-0.626
6 358.654	6.799E-24	6.897E-24	-1.421	5.181E-24	5.167E-24	0.271	4.015E-24	3.912E-24	2.633
6 359.967	7.307E-24	7.388E-24	-1.096	5.639E-24	5.581E-24	1.039	4.142E-24	4.252E-24	-2.587
6 361.250	7.651E-24	7.743E-24	-1.188	5.905E-24	5.904E-24	0.017	4.417E-24	4.530E-24	-2.494
6 362.504	7.693E-24	7.955E-24	-3.294	6.049E-24	6.129E-24	-1.305	4.83E-24	4.740E-24	1.899
6 363.728	8.265E-24	8.035E-24	2.862	6.127E-24	6.263E-24	-2.171	4.635E-24	4.885E-24	-5.118

ν_0 单位: cm^{-1} , 线强单位: $\text{cm}^{-2}/(\text{molecule cm}^{-1})$, M: 测量值, H: 数据库值, σ : $(M-H)/H\%$ (下同)

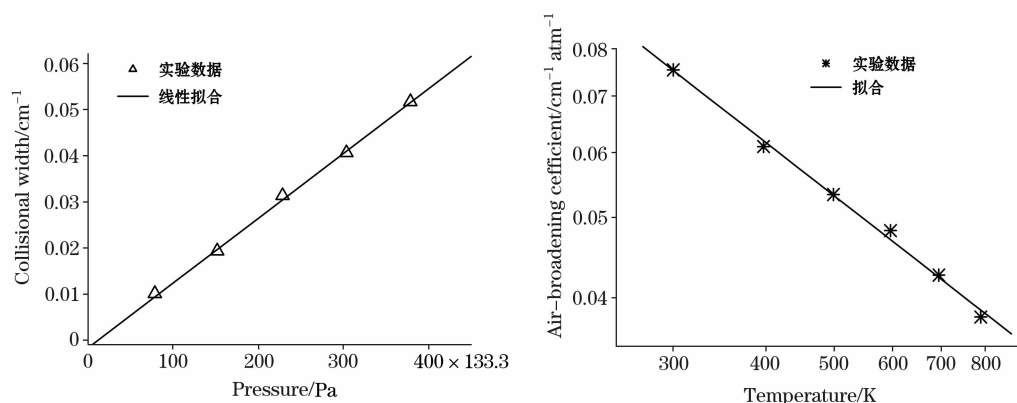


Fig. 5 Air-broadening coefficients for the CO_2 transition at 6357.312 cm^{-1} : (a) collisional FWHM versus CO_2 pressure, $T=500 \text{ K}$; (b) the measured γ_{air} versus temperature, the best fit used to infer n

的准确性、样品池内部温度的一致性以及路径长度测量的偏差也对误差的产生也起到一定作用。

3.2 空气加宽系数 γ_{air} 及其温度指数 n

为了得到所选谱线在各温度下的空气加宽系数, 在 300~800 K 温度范围内以 100 K 的温度间隔对不同温度下各吸收的压力(洛伦兹)加宽进行了测量, 每个温度下分别记录了 $1.066 \times 10^4 \sim 5.332 \times 10^4$ Pa 间 5 组不同压强的 CO_2 和实际大气混合气体的吸收光谱, 对每组数据经 Voigt 线型拟合得到其压力加宽的半宽度, 去除自加宽半宽度后得到其空气加宽半宽度, 根据(5)式通过对空气加宽半宽度和对应压强间的线性拟合所得斜率确定其空气加宽系数 γ_{air} , 如图 5(a)所示, 其温度指数 n 可由(6)式根据在不同温度下测得的 γ_{air} 与

温度之间的拟合得到, 如图 5(b)所示。表 2 和表 3 中分别给出了所测到的各谱线在不同温度下的空气加宽系数及其温度系数, 并与 HITRAN/HITEMP2004 数据库中的结果进行了对比。

通过对比可以看出空气加宽系数的测量值与数据库中给出的数据间的偏差大部分都小于 5%, 个别数据偏差较大, 达到了 13%, 相应的温度指数的偏差基本在 2% 以内。这些偏差的产生除与 3.1 部分相同的原因外, 空气中 CO_2 的含量对线宽测量也会带来影响, 虽然在数据处理过程中已扣除了大气中含量大概为 379 ppm 的 CO_2 , 但其局部含量的改变可能会加大测量误差。

Table 2 Comparison of air-broadening coefficients between measurements and HITRAN database

ν_0	M(300 K)	H	σ	M(400 K)	H	σ	M(500 K)	H	σ
6 353.103	0.074 7	0.081 5	-8.343 6	0.065 4	0.066 3	-1.357 5	0.063 7	0.056 4	12.943 3
6 354.536	0.080 2	0.079 3	1.134 9	0.063 5	0.064 8	-2.006 2	0.051 9	0.055 4	-6.317 7
6 355.939	0.075 8	0.077 3	-1.940 5	0.064 3	0.063 4	1.419 5	0.053 2	0.054 3	-2.025 8
6 357.312	0.075 5	0.075 5	0	0.061 0	0.061 9	-1.454 0	0.053 4	0.053 1	0.565 0
6 358.654	0.076 7	0.074 0	3.648 7	0.057 8	0.060 5	-4.462 8	0.048 4	0.051 8	-6.563 7
6 359.967	0.072 6	0.072 7	-0.137 6	0.054 5	0.058 9	-7.470 3	0.049 2	0.050 1	-1.796 4
6 361.250	0.072 8	0.071 5	1.818 2	0.055 8	0.057 6	-3.125 0	0.048 2	0.048 7	-1.026 7
6 362.504	0.065 6	0.070 6	-70.822	0.059 1	0.056 7	4.232 8	0.046 4	0.047 9	-3.131 5
6 363.728	0.065 4	0.069 7	-6.169 3	0.055	0.055 8	-1.433 7	0.049 4	0.047	5.106 4
	M(600 K)	H	σ	M(700 K)	H	σ	M(800 K)	H	σ
6 353.103	0.049	0.049 5	-1.010 1	0.043 7	0.044 3	-1.354 4	0.039 9	0.040 2	-0.746 3
6 354.536	0.048 9	0.048 8	0.204 9	0.043 9	0.043 8	0.228 3	0.040 0	0.039 9	0.250 6
6 355.939	0.046 4	0.047 9	-3.131 5	0.042 4	0.043 1	-1.624 1	0.039 4	0.039 3	0.254 5
6 357.312	0.048 3	0.046 8	3.205 1	0.042 7	0.042 1	1.425 1	0.038 0	0.038 4	-1.041 7
6 358.654	0.044 4	0.045 6	-2.631 6	0.039 7	0.040 9	-2.934 0	0.035 1	0.037 2	-5.645 2
6 359.967	0.040 6	0.043 8	-7.305 9	0.039 6	0.039 2	1.020 4	0.034 8	0.035 5	-1.971 8
6 361.250	0.042 8	0.042 5	0.705 9	0.036 2	0.037 9	-4.485 5	0.033 1	0.034 3	-3.498 5
6 362.504	0.042 7	0.041 7	2.398 1	0.036 7	0.037 1	-1.078 2	0.034 6	0.033 5	3.283 6
6 363.728	0.040 2	0.0409	-1.711 5	0.035 5	0.036 3	-2.203 9	0.030 9	0.032 7	-5.504 6

Table 3 Comparison of the temperature exponents n between measurements and HITRAN database

	6 353.103	6 354.536	6 355.939	6 357.312	6 358.654	6 359.967	6 361.250	6 362.504	6 363.728
M	0.715	0.694	0.690	0.678	0.692	0.721	0.767	0.774	0.780
H	0.72	0.70	0.69	0.69	0.70	0.73	0.75	0.76	0.77
σ	-0.694	-0.875	0	1.739	1.143	1.233	2.267	1.842	1.299

4 结 论

采用窄线宽二极管激光器作为光源在自行搭建的实验室高温测量系统中, 对 $1.57 \mu\text{m}$ 附近可用于燃烧诊断的 9 条

CO_2 谱线在 300~800 K 温度范围内的线强、空气加宽系数及其温度系数进行了测量, 并把实验结果与 HITRAN/HITEMP2004 数据库中的结果进行了对比, 证明了所测参数的可靠性, 这些测量结果对我们以后将要进行的燃烧诊断中的 CO_2 浓度监测会有很大帮助。

参 考 文 献

- [1] Wang J, Mikhail M, Douglas S B, et al. Appl. Opt., 2000, 39: 5579.
- [2] SHAO Jie, GAO Xiao-ming, YANG Yong, et al(邵杰, 高晓明, 杨颢, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2006, 26(2): 213.

- [3] Besson J P, Schilt S, Rochat E, et al. *Appl. Phys. B*, 2006, 85: 323.
- [4] Gabrysch M, Corsi C, Pavone F S, et al. *Appl. Phys. B*, 1997, 65: 75.
- [5] Radu M M, Douglas S B, Ronald K H. *Appl. Opt.*, 1997, 36: 8745.
- [6] Michael E W, Wang J, Scott D S, et al. *Proceedings of the 28th International Symposium on Combustion (The Combustion Institute, Pittsburgh, PA)*, 2000, 2D02.
- [7] Bernard L U, David M S, Mark G A. *Appl. Opt.*, 1999, 38: 1506.
- [8] Coris C, D Amato F D, De Rosa M, et al. *Appl. Phys. B*, 2000, 70: 879.
- [9] Devi V Malathy, Benner D Chris, Smith M A H, et al., *J. Quantit. Spectrosc. Rad. Transfer*, 2003, 76: 393.
- [10] Devi V Malathy, Benner D Chris, Mary Ann H S, et al. *J. Quantit. Spectrosc. Rad. Transfer*, 1998, 59: 137.
- [11] De Rosa M, Coris C, Gabrysch M, et al. *J. Quantit. Spectrosc. Rad. Transfer*, 1999, 61: 97.
- [12] Pouchet I, Zéninari V, Parvitte B, et al., *J. Quantit. Spectrosc. Rad. Transfer* 2004, 83: 619.
- [13] Song Xiaoshu, Yang Xiangdong, Guo Yundong, et al. *Commun. Theor. Phys.*, 2007, 47: 892.
- [14] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. *J. Quantit. Spectrosc. Rad. Transfer*, 2005, 96: 139.
- [15] Bragg S L, Kelley J D, *Appl. Opt.*, 1987, 26: 506.
- [16] Kielkopf J F. *J. Opt. Soc. Am.*, 1973, 63: 987.

Study of CO₂ Spectroscopic Parameters at High Temperature near 1.57 μm

CAI Ting-dong¹, WANG Gui-shi¹, CHEN Wei-dong², ZHANG Wei-jun¹, GAO Xiao-ming¹

1. Laboratory of Atmospheric Optics, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Laboratoire de Physicochimie de l'Atmosphere, Universite du littoral Cote d'Opale, 145 Av. Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

Abstract Measurements strategies based on absorption spectroscopy techniques, especially the measurements in high temperature, require accurate values of important spectroscopic parameters of the probed species. Sometimes the parameters listed in widely used HITRAN and HITEMP2004 database are uncertain to some extent. In order to validate the spectroscopic parameters of 9 selected CO₂ lines which should be used in combustion diagnosis, spectra of those lines were recorded in a high temperature experiment setup as a function of temperature (in the range of 300-800 K) and pressure (in the range of 9-450 torr) using a distributed feed-back (DFB) diode laser. The recorded absorption spectra were fitted to Voigt profile. Line intensity, air-broadening coefficient and temperature exponent of each line were deduced from those data. Through comparison of experimental results and those listed in HITRAN and HITEMP2004 database, the discrepancies of most line intensities, air-broadening coefficients and their temperature exponents are less than 3%, 5% and 2% respectively. Those results show good consistency between the experimental data and that in HITRAN and HITEMP2004 database. The discrepancy in line intensities may be caused by the fitting of absorption spectra, the reading of thermocouple and pressure gage, uniformity of temperature in the heated cell, and uncertainty of the optical path. Those factors also cause the discrepancy in air-broadening coefficients and their temperature exponent. CO₂ contained in air also introduces error in air-broadening coefficients and their temperature exponent beside those factors. Though we have deduced them in data-processing, the little change of CO₂ in partial region also exists. Those results will be helpful to the measurement of CO₂ concentration in combustion diagnosis in the future.

Keywords Tunable diode laser absorption spectroscopy; High temperature spectrum; Line intensity; Air-broadening coefficient; Temperature exponent

(Received May 5, 2008; accepted Aug. 10, 2008)