

学校代码: 10246
学 号: 13210720105

復旦大學

硕士学位论文
(学术学位)

中文论文题目
英文论文题目

院 系:	信息科学与工程学院
专 业:	通信与信息系统
姓 名:	卫雨青
指导教师:	石艺尉 教授
完 成 日 期:	2016 年 3 月 25 日

目录

摘要 4

ABSTRACT 4

第一章 绪论 5

 1.1 引言 5

 1.2 气体传感概述 5

 1.3 红外光谱吸收 6

 1.4 光纤气体传感器 8

 1.5 课题意义与创新性 9

第二章 波导式气体吸收传感系统 9

 2.1 概述 9

 2.2 气体传感系统 9

 2.2.1 光源 9

 2.2.2 气室 9

 2.2.3 检测器 9

 2.3 空芯光纤 9

 2.3.1 空芯光纤传输特性 10

 2.3.2 空芯波导弯曲特性 10

 2.4 仿真结果分析 12

 2.5 本章小结 12

第三章 气体传感系统搭建 13

 3.1 概述 13

 3.2 空芯光纤制备 13

 3.2.1 镀银光纤制备 13

 3.2.2 Ag/AgI 光纤制备 14

 3.3 耦合接口 16

 3.4 系统降噪优化 17

 3.5 本章小结 18

第四章 系统实验与理论结果 19

 4.1 概述 19

 4.2 气体浓度检测实验 20

 4.2.1 信噪比参数影响 20

 4.2.2 弯曲半径参数影响 20

 4.2.3 弯曲长度参数影响 20

 4.3 系统响应时间分析 20

 4.3.1 自由扩散定律 20

 4.3.2 气体逃逸时间 21

 4.4 数据处理经验 22

 4.5 本章小结 22

第五章总结 23

 5.1 主要结论 23

 5.2 创新点 23

 5.3 工作展望 23

致谢 23

参考文献	23
------------	----

摘要

ABSTRACT

第一章 绪论

1.1 引言

390nm 到 700nm，人类肉眼可以看见的光；20Hz 到 20000Hz，人类耳朵能够听见的声音^[1, 2]。即便是这些光与声，一旦遥远或是为障碍物所隔就无法被我们感知到，千里眼和顺风耳是只有神通广大的修行者才能拥有的本领。但智慧的人类在不断的探索中，通过发明了各类的工具解放了双手、延伸了感官。新生婴儿的超声影像，夜幕降临后的红外夜视仪，传感技术让我们看见看不见的，听到听不到的，化无形为有形，变抽象为实体。

科技不断地打破我们传统的世界观。李世乂九段与 AlphaGo 的围棋鏖战让我们意识到人工智能超越其制造者人类的智慧的可能性。实际上，**工具**

【How 改】1966 年，华裔物理学家，“光纤通信之父”高锟在 PIEEE 杂志上发表论文《光频率的介质纤维表面波导》，从理论上分析了以光导纤维作为传输媒介在光通信上应用的基本原理^[3]。四年后，美国康宁公司依据该理论率先制造出了损耗小于 20dB/km 的光纤，自此掀开了光纤通信技术的新篇章^[4]。而后，美国贝尔实验室建造了世界第一条通信光纤线路，并研究出了波分复用技术 WDM（Wavelength Division Multiplex）使得光纤通讯系统的速率飞速发展至多波长 Tb/s 数量级的传输^[5]。

在接下来的五十年中，光纤通信不断蓬勃发展，光纤技术研究领域也从传统石英光纤扩展到了各类特种光纤的**研究**。

1.2 气体传感概述

数千年前的所谓“摸金校尉”，在盗墓时会将活的小鸟置于笼中吊入墓室内，通过比较鸟叫声的变化以及生死来判断墓室内部空气质量是否会令人中毒或窒息。这或许称得上是一种古老的“气体传感设备”了。

现如今，气体传感设备不断更新换代，在各行各业都发挥着广泛不可或缺的重要作用。在矿石开采、石油化工等容易接触到有毒有害气体的工业产业，可靠的气体传感系统是工人们人身安全的保障；在医疗救助中，通过分析病人呼出空气的微量成分帮助医生判断病人是否患有某种疾病；在环境监测中，实时响应的气体传感系统帮助气象学家分析环境变化并及时给予公众建议；对各类易燃易爆气体的检测与及时报警，能够有效避免重大事故，保障国家与个人财产的安全^[6]。

不同的应用场景有不同的技术参数要求，也因此需要不同的技术、设备来实现。在气体生产中，需要对高浓度气体（70-100%vol）进行精确度符合国家

工业标准（0.1%vol）的^[7]；实验观测气体燃烧过程，需要目标气体及其燃烧产物在各个浓度（0.1%-100%vol）及各个温度、压强下都有较为精确的响应^[8]；对于管道泄漏这一室外场景，需要能够在 1ppm 左右有可靠的检测基线，并能够准确反映出泄漏情况（1-10000ppm）^[9]；对于易燃易爆气体的爆炸预警，只需要在其爆炸极限范围（20%-100%LEL）内拥有较高的灵敏度；而环境检测和医疗分析中，则需要针对痕量气体（ppb 数量级）进行追踪^[10, 11]。

【How 改】根据气体检测的原理不同，通常情况下可以将各类气体传感检测技术分为两种——非光学分析法以及光学分析法。其中，非光学分析法主要包含了一些传统的检测分析技术，例如超声波技术、气敏法、热催化法、气相色谱法、干涉法和被动检气管法等^[12]。光学分析方法则是基于光谱学，利用光与气体分子之间的相互作用对气体浓度进行检测，主要有差分吸收光谱技术、激光光声光谱技术、激光诱导荧光光谱技术、可调谐激光二极管吸收光谱技术以及本文中主要用到的傅里叶变换红外光谱技术^[13]。

表 1-1

名称	原理	精度	零漂	稳定性	选择性	寿命
气敏半导体	气体吸附	差	大	差	差	短
载体催化	热效应	好	中	中	差	6 个月
电化学	化学反应	好	小	好	中	短
红外吸收	气体吸收	好	小	好	好	长

由表 1-1 可知

1.3 红外光谱吸收

1800 年，天文学家 William Herschel 在研究光与热关系的实验中发现，红光边缘有一种不可见的辐射在热度计上产生了示数，从而发现了红外辐射^[14]。红外光谱在电磁波谱中位于可见光红光波段 700nm(430THz)与微波波段 1mm(300GHz)之间，如图 1-1 所示，因为比红光的波长更长而被称为红外线。

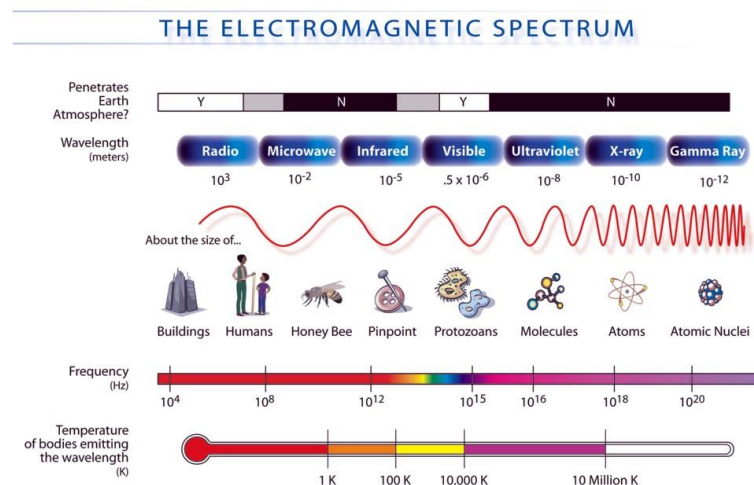


图 1-1 电磁波谱图¹

【How 改】由于电磁波辐射具有波动性和量子性的双重属性，所以红外辐射除了作为一种电磁波而遵循 $c = \lambda\nu$ 的波动规律以外，它还以红外光量子的形式存在，并同样简称光子^[15]。在讨论红外光谱时，我们大多数室温物体所释放的热辐射都位于该区域。由图 1-1 中可以发现，可见波段只占据了一个倍频程，而红外光谱则跨过了约 10 个倍频程。红外光谱可以分为近红外、中红外、远红外，甚至是极远红外，在不同领域细分略有不同，见表 1-1。

表 1-1

适用的研究领域和应用领域	近红外	中红外	远红外	极远红外
军事、空间和大多数工业应用	0.75-3.0	3.0-6.0	6.0-15.0	15.0-1000
红外烘烤加热技术	0.75-1.4	1.4-3.0	3.0-1000	
红外光谱学研究	0.75-2.5	2.5-25	25-1000	

当某种物质收到红外光束照射时，该物质的分子就要吸收一部分光能量并将其转换为另一种能量，即分子的振动和转动能量^[15]。大多数有毒有害气体中红外都有较强的特征吸收峰，如氨气、二氧化碳、甲烷、硫化物等，如图 1-2 所示。通过红外光谱检测气体被称为红外光谱法，其理论依据为朗伯-比尔定律：

$$I(\lambda) = I_0(\lambda)e^{-k(\lambda)lC} = I_0 * e^{-\alpha_m lC} \quad (1)$$

其中， $I_0(\lambda)$ 为发射端光强， $I(\lambda)$ 为接收端光强； l 为辐射经过的气体层厚度； C 为被测气体浓度； $k(\lambda)$ 为摩尔消光系数； α_m 为吸收系数。

¹ 图片来源：http://my.nasadata.larc.nasa.gov/images/EM_Spectrum3-new.jpg

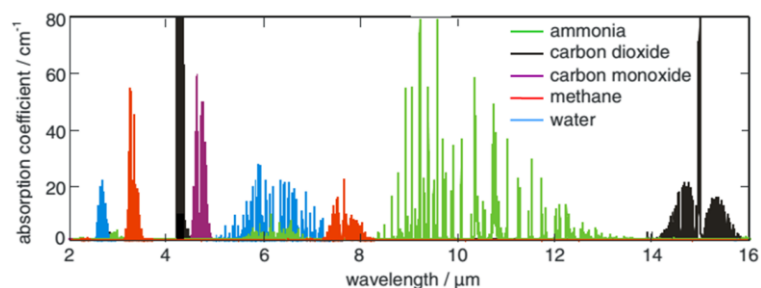
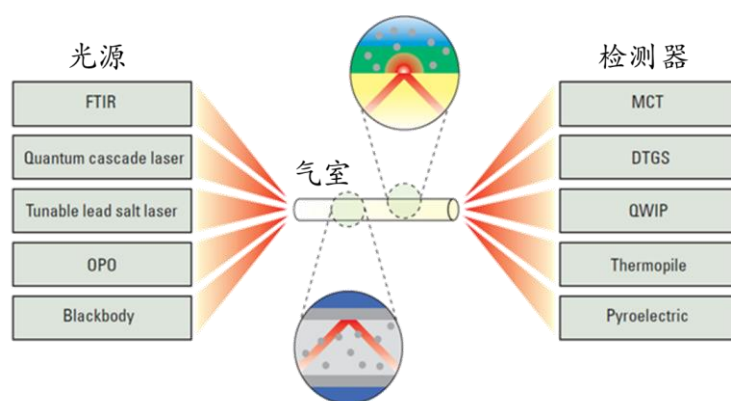


图 1-2 部分气体在红外的吸收峰

1.4 光纤气体传感器



<i>Application</i>	<i>Significant issue</i>	<i>Concentration range</i>
<i>Process control: gas quality, i.e. measurement of natural gas (0.1%) composition for regulation, metering and custody transfer</i>	<i>Accuracy to 'fiscal standards'</i>	<i>70–100% vol</i>
<i>Safety: purging gas pipes to avoid explosions and ensure pilot lights remain burning.</i>	<i>Accuracy e.g. to $\pm 5\%$ vol at 50 % vol</i>	<i>1–100% vol</i>
<i>Process control: monitoring combustion processes</i>	<i>Accuracy in a wide range of temperature and pressures</i>	<i>0.1–100% vol [10]</i>

本文中以甲烷气体为例，进行了气体传感实验。甲烷气体作为一种常见的爆炸气体，在工业生产、矿井作业、日用煤气等方面都有着广泛的使用。它无色无味，可以在人们毫无知觉的情况下积累到爆炸极限。此时，任何的火源都可能造成巨大的爆炸威胁到国家与个人财产的安全。正因如此，对于甲烷气体的监测十分重要。传统的甲烷电子气敏传感器存在着容易中毒、气体选择性差、

容易出现误报、系统需要频繁校准等缺点，需要电缆连接也增加了系统的不安全性^[16]。

1.5 课题意义与创新性

第二章 波导式气体吸收传感系统

2.1 概述

2.2 气体传感系统

2.2.1 光源

2.2.2 气室

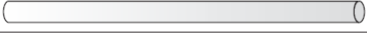







2.2.3 检测器

2.3 空芯光纤

1980 年，Garmire 女士和她的团队将铝条用 0.5mm 的青铜垫片分开制成了最早的矩形空芯光纤，其在波长 $10.6\ \mu\text{m}$ 处的损耗能够小于 1dB/m ^[17]。后来，人们发现矩形空芯光纤体积大也不易弯曲便转而研究圆形空芯光纤。因此，我们现在能看到的各类空芯光纤基本上都是以金属、塑料或玻璃为基底制作的圆形截面空芯光纤。

总的来说，空芯光纤在激光传输、气液传感等方面都有着很好的优势。首先，空芯光纤能够传输的激光功率远大于实心光纤。因为当激光功率过大时，很容易在纤芯内部聚焦从而击穿纤芯材料。而空芯光纤的空气纤芯则让它避免了这个问题。因此，空芯光纤被广泛应用与医疗器械和工业生产中大功率激光的传输，其传输功率高达 2.7kW 连续激光时的损耗仅为 0.1dB/m ^[18]。另外，空芯光纤还拥有低色散、无端面反射、耐用性强、光束聚焦性好等优势。在本文中，空芯光纤被用来为宽谱光源传输非相干光

当然，空芯光纤也有其劣势。那就是当其弯曲时会产生正比于 $\frac{1}{R}$ 的弯曲损耗，其中 R 为光纤弯曲半径。另外，对于不同波导而言，这一弯曲半径又与 $\frac{1}{a^3}$ 成正比，其中 a 为波导的内径。正因如此，一些具有良好柔韧性的小孔径空芯光纤（ $a \lesssim 250\ \mu\text{m}$ ）很少被用于弯曲等小型化场景。

Material	IR fiber-optic waveguides	Transmission (μm)	Attenuation (dB/m at 2.94 μm)
Hollow waveguides		2–19	0.5 (silica)
Silver halides		4–18	3
Tellurium halides		3–13	0.5
Chalcogenides		2–11	5
Fluoride		0.25–4.5	0.08
Sapphire		0.5–3.1	0.4
Low-OH SiO ₂		0.3–2.5	0.012 at 0.82 μm
SiO ₂		0.25–1.4	0.0004 at 1.32 μm

图

频带宽、损耗低
响应快、灵敏度高
内径细、光程长、易于弯曲

2.3.1 空芯光纤传输特性

2.3.2 空芯波导弯曲特性

基于传输损耗理论^[19]，假设空芯光纤的内径为 $2T$ ，入射角度为 θ ，则光线在波导中的传输损耗为：

$$2\alpha(\theta) = \frac{1-R(\theta)}{2T \cot \theta} \quad (1)$$

其中 R 值为有效反射率：

$$R(\theta) = \frac{R_p(\theta) + R_s(\theta)}{2} \quad (2)$$

其中， $R_p(\theta)$ 和 $R_s(\theta)$ 分别与 p 极化和 s 极化光的均值有关，因介质折射率而异。

假设入射端初始光强分布为 $P_0(\theta)$ ，表征传感器的光源，其分布函数因光源种类、耦合方式、系统设计等而异。本文中系统采用红外傅里叶光谱仪（FTIR），其光强近似服从高斯分布。设为光束的半峰全宽发散角，则：

$$P_0(\theta) = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\theta_d} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\theta_d^2} * 4\ln 2\right) d\theta \quad (3)$$

考虑系统衰减可知，输出端功率 $P(l)$ 为：

$$P(l) = \frac{4\sqrt{\ln 2}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\theta_d} \int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\theta_d^2} * 4\ln 2\right) * \exp(-2\alpha(\theta)l) \sin \theta d\theta \quad (4)$$

根据朗伯-比尔定律：

$$I = I_0 * \exp(-\epsilon cl) \quad (5)$$

其中， ϵ 为气体吸收系数， b 为光程长度， c 为气体浓度。

在弯曲柔性空芯光纤作为小型化气体传感吸收腔时，会产生其所特有的附加弯曲损耗[20, 21]：

$$\alpha_{bend} = -\frac{Kl}{r^2} \quad (1)$$

其中， r 为弯曲半径， K 为因材料而异的常数，。

实际传感设备中，我们会利用充满背景气体（多为氮气）的损耗光谱作为背景 $P_{Back}(l)$ ，将通入待测气体后吸收光谱作为 $P_{Gas}(l)$ 。因此，实际测量时所获得的实际输出可以表示为（以 dB 为单位）：

$$P(l) = 10\lg \frac{P_{Back}(l)}{P_{Gas}(l)} = 10\lg \frac{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\theta_d^2} * 4\ln 2\right) * \exp(-2\alpha(\theta)l) * \exp\left(-\frac{Kl}{r^2}\right) \sin \theta d\theta}{\int_0^{\frac{\pi}{2}} \exp\left(-\frac{\theta^2}{\theta_d^2} * 4\ln 2\right) * \exp(-2\alpha(\theta)l) * \exp(-\epsilon cl) * \exp\left(-\frac{Kl}{r^2}\right) \sin \theta d\theta} \quad (2-)$$

另外，考虑到实际系统噪声：

$$P_{out} = 10\lg \frac{P_{Back}(l) + n_0}{P_{Gas}(l) + n_0} \quad (2-n)$$

其中，光程长度 l 利用有效光程率函数进行了修正。

根据公式（2-n）推导，该小型化传感系统的输出与光源发散角、波导内径、波导长度、气体浓度、弯曲半径、波导长度、信噪比等变量相关。

光源发散角与系统所选择的光源直接相关。一般情况下，发散角越小的光源造价越高，其传感效果也越好。波导内径增大，光纤损耗降低，然而柔韧性会变差，需要的气体容积以及传感设备的大小也会相应增加。因此，需要综合考虑系统成本来决定所选择的光源和波导内径。

对于气体传感系统，我们对表征系统的气体吸收强度 P_{out} 求导得到系统灵敏度。在理想条件下，根据朗伯-比尔定律气体吸收强度与气体浓度呈线性关系。即对于某一传感系统，其灵敏度为固定常数。然而在实际情况中，由于上述各类因素的存在，气体吸收曲线会呈现出非线性的趋势，见图 2。

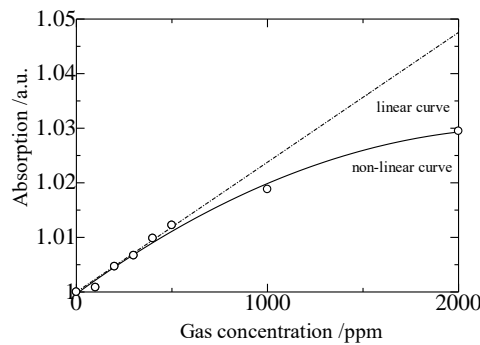


图 2. 气体吸收曲线的非线性饱和（*圆点为实测数据）

由上图我们可以看出，低浓度区域的线性度很好，但随着浓度的增加灵敏度逐渐降低。这是因为尽管气体吸收峰在不断增大，但系统信噪比使得可检测出的吸收峰趋近饱和。后文中比较系统性能时所提到的灵敏度，皆指代低浓度区域符合线性变化时的吸收曲线斜率。

2.4 仿真结果分析

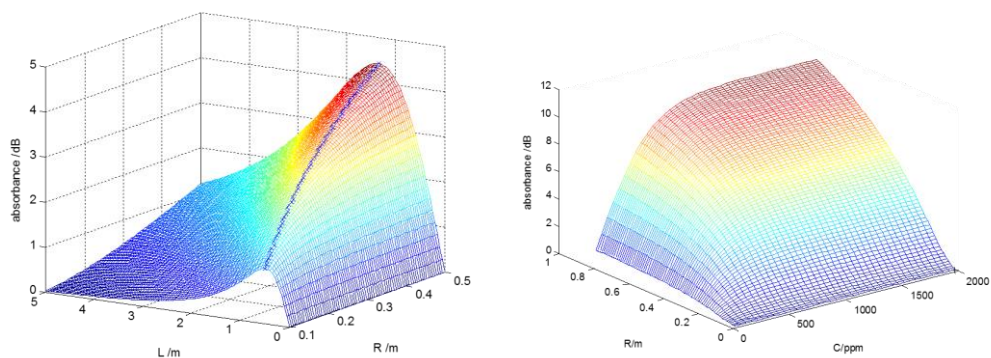


图 2-. 波导长度、弯曲半径、气体浓度与气体吸收强度关系图

(a:SNR=40, $C=200$ ppm;b:SNR=100, $L=1.5$ m)

2.5 本章小结

第三章 气体传感系统搭建

3.1 概述

气体传感系统一般由光源、气室、检测器这三部分组成^[22]。本试验系统中，采用傅里叶红外光谱仪（FTIR）作为光源，内径 $700\mu\text{m}$ 的 Ag/AgI 玻璃基底空芯光纤作为气室，氘化硫酸三甘氨酸(DTGS)检测器作为终端检测器。检测对象选择了低浓度、无色无味、在红外有吸收峰的常见气体检测物质——甲烷。为了定量测量，利用配气仪接入 5000ppm 甲烷/氮气和纯氮气配比作为定量浓度的气体发生设备。传感系统示意图见图 3-1 所示：

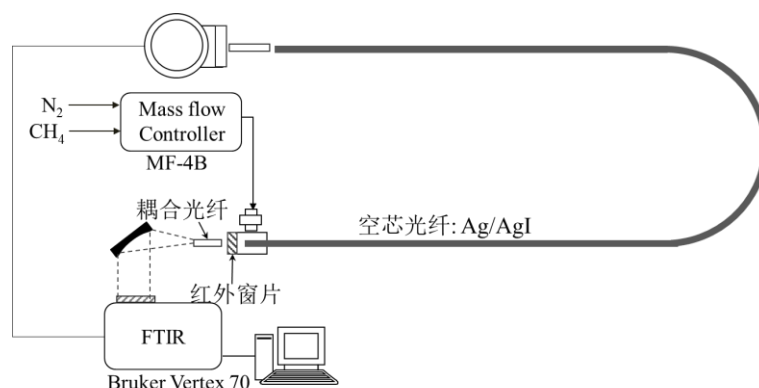


图 3-1 甲烷气体传感系统

为了更好的检测气体，我们选取了甲烷气体在红外 $3.33\mu\text{m}$ 处——相对较高的吸收峰作为检测目标波段。通过银镜反应及碘化反应，制备了优化在该目标波段的 Ag/AgI 玻璃基底空芯波导作为气体传感的气室及光路径。通过贴有红外透明的 KCL 晶体薄片的三通耦合借口连接光路与气路并保证系统的气密性。下文中，将详细描述空芯光纤制备、耦合接口制作的过程。

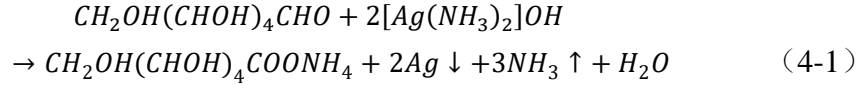
3.2 空芯光纤制备

前文中提到过，气体传感系统最重要的三部分是光源、气室和检测器。作为本文中被优化的对象——空芯光纤的制备尤为重要。我们需要的是在目标气体样本吸收峰波段具有较低损耗窗口的空芯光纤，这样才能最大限度的挖掘空芯光纤的传感能力。

3.2.1 镀银光纤制备

首先，我们通过银镜反应在玻璃基管的内部镀上一层稍厚的银膜。该方法被称为液相镀膜法，适用于内径细且长度长的光纤内壁膜镀制。为了减小银膜的表面粗糙度，用 SnCl_4 溶液对玻璃基管内壁进行预处理，以缩短镀膜时间并减小银膜表面粗糙度^[23]。预处理后，按照银氨反应公式（4-1）配比，将银氨溶

液和葡萄糖溶液分两根导管抽入空心波导中。两种溶液充分混合，在波导内部以匀速流过并发生氧化还原反应。



本实验中，银氨反应时间为 10 分钟。由于波导长度长于 1 米，反应液流入端到废液流出端的银膜厚度会一边厚一边薄。因此在反应进行到 5 分钟时需要将波导倒置，即废液流出端变为反应液流入端。反应完毕后，将干燥氮气吹入空芯波导内部，使其干燥。

镀银光纤在红外波段的传输光谱基本为一条直线，如图 3-2 中黑色曲线所示。其中， $4.2\mu\text{m}$ 处的隆起为二氧化碳吸收峰； $6\mu\text{m}$ 处为水的吸收峰。两者皆自然存在于空气中，经由自由扩散进入光纤内部。在本实验中，这两个峰对目标波段检测并无影响。并且，吹入数秒的氮气后这些峰将消失。

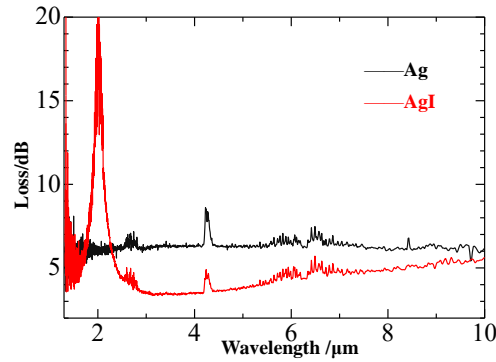


图 3-2 优化在 $3.33\mu\text{m}$ 处的空芯光纤碘化前后损耗谱

3.2.2 Ag/AgI 光纤制备

本实验中主要实验场景需要测量弯曲状况下的输出光谱。然而镀银光纤在弯曲时的附加损耗相对较大，弯曲 360 度后输出端几乎接受不到光信号。因此，我们通过碘化部分银膜的方式在光纤内部镀上一层碘化银介质膜。需要注意的是，制作碘化银膜的镀银光纤银膜不可太薄，否则被碘化过后的空芯光纤可能会因为剩余银膜过薄甚至银膜完全碘化而无法传输光线。

查阅资料可知，碘化银介质在红外的吸收率非常小，因此可以视作基本透明^[24]。这层透明薄膜的存在保护了内部的银膜，并带来了干涉。这一薄膜干涉作用使得原本平滑的镀银光纤传输曲线发生了改变。我们在下图中可以看到许多干涉峰的存在。一般情况下，从长波长到短波长标记这些干涉峰出现的位置为 $\lambda_1, \lambda_2, \dots, \lambda_n$ ，他们符合以下公式：

$$\lambda_n = \frac{4d\sqrt{n^2 - 1}}{n}$$

其中， d 为膜的厚度， n 为介质折射率。需要注意的是，同一种介质的折射率在不同的波段是不同的。简单的来说，很多在可见光波段不透明的介质在红外、X 光等波段透明。因此，如果忽略介质材料色散而使用固定折射率来计算空芯光纤损耗谱曲线，其得到的结果会与实测结果产生差异，且波长越小该差异越大^[25]。我们需要计算介质折射率相对与波长的公式。碘化银的折射率计算公式为：

$$n_{AgI} = 2.0216 + \frac{0.0878}{\lambda^2} - \frac{0.0024}{\lambda^4}$$

在本实验中，红外波段区域碘化银的折射率可以记作 $n_{AgI} = 2.1$ 。与此类似，银的复折射率及吸收率计算公式为：

$$n_{Ag} = 1.05316 - \frac{1.67903}{125\lambda^3} + \frac{8.42437}{25\lambda^2} - \frac{4.31643}{5\lambda}$$

$$k_{Ag} = 5.8703 - \frac{4.5852}{125\lambda^3} + \frac{16.6577}{25\lambda^2} - \frac{18.0731}{5\lambda}$$

通过以上公式反推，可以得到碘化银的最佳膜厚公式：

$$d = \frac{m\lambda_m}{4\sqrt{n^2 - 1}}$$

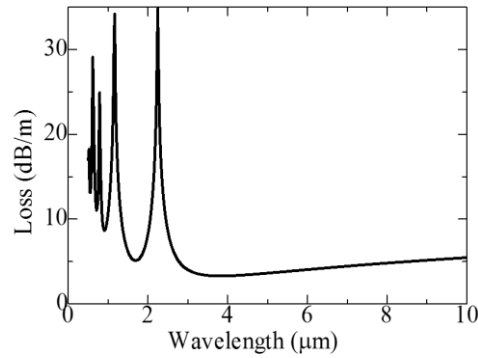


图 3-3 优化在 $3.33\mu m$ 处的空芯光纤损耗谱仿真图

由此，我们得到了优化在 $3.33\mu m$ 处的 Ag/AgI 空芯光纤的碘化银介质最佳厚度为 $0.29\mu m$ 。参考前人总结的理论公式与实验经验，我们利用碘化反应的时间来精确控制膜厚：

$$d = At^m$$

配置 5g/L 的碘的环己烷溶液，根据经验其 $A=26.65$ ，在室温下需要反应约 55s^[26]。反应完毕后，通足够长时间的氮气，并用酒精溶液清洗残留在空芯光纤内部的环己烷，保证其不会影响后续的红外吸收实验。按照以上数据实际制作的 4 根 Ag/AgI 空芯光纤与仿真结果都非常吻合。

另外，在可见光范围内，这批的干涉峰位于蓝绿波段存在波谷。因此，若在可见光波段观察该光纤输出，能够观测到蓝绿色光，有别于银膜光纤的白色光。

3.3 耦合接口

为了保证系统的气密性，我们设计了如下图所示的耦合接口。

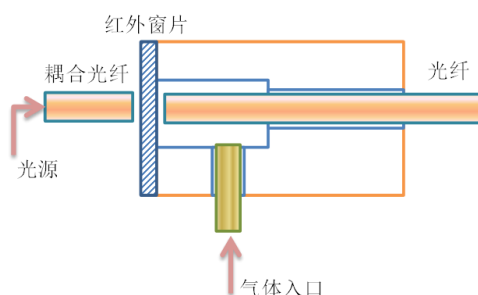


图 3-4 耦合接口设计图

首先截取 1 厘米见方的有机玻璃立方，利用冲床钻孔获得三通结构。然后，截取在红外波段透明的 KCl 晶体块切成薄片作为红外窗片，粘贴于直径约 5 毫米的大口径一侧。取 10 厘米的铁制基管作为气体入口通道，粘贴于直径约 2 毫米的下侧通道。最后将光纤伸入耦合接口内部，尽量接近红外窗片但留有距离，用胶水固定。

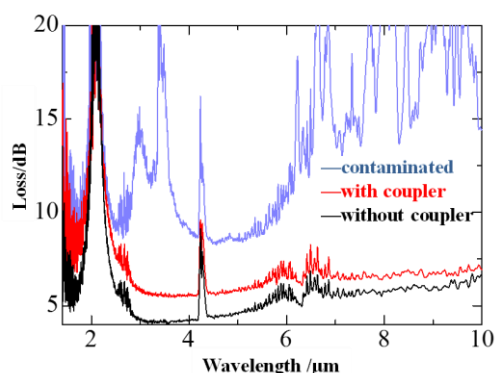


图 3-5 耦合接口接入前后损耗谱

实验中，有出现了胶水量过多而污染了 KCL 红外窗片的情况，该胶水在甲烷吸收波段亦有吸收，因此出现了上图中最上方的被污染的输出光谱。图中 $4.2\mu\text{m}$ 处的尖峰为空气中二氧化碳的吸收峰。上图中下方的两条曲线为实验中所用的耦合接口接入前后的输出光谱，整体清晰平滑，并且在目标波段有着最低的损耗。通过比较加入耦合接口前后的输出光谱真的损耗大小，可以得出：耦合接口给传感系统带来的附加插入损耗约为 1dB。该附加插入损耗的来源为耦合接口使得光纤与耦合光纤之间的耦合由原先的紧靠变为若干毫米的空间距离，并且由于 KCL 红外窗片为手工切制，也会因为其晶体结构被破坏而带来影响。整体传感系统在水平不弯曲的情况下损耗约为 5dB/m。

3.4 系统降噪优化

系统光源为宽谱 FTIR 光源，相对应中红外区域 DTGS 宽谱检测器。在实验系统初期搭建完毕后，经常出现如图 3-6 所示的信号剧烈抖动，从而导致无法得到精确的检测结果。

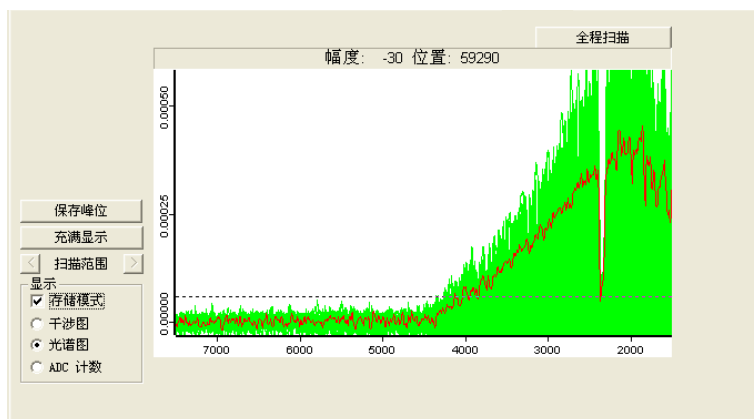


图 3-6 输出光谱抖动实测图

经检查发现，由于当时吹入背景氮气气体测量，流量设置为 1000ml/min。空芯光纤虽然固定在了光具座上，其尾端却因气流而产生了抖动。该抖动幅度较小但频率很高，因此起先未被察觉。经过比较，气体流量降至 800ml/min，则输出抖动消失。并且，通过在系统输出末端增加光具座并使用胶布固定的方式，即使在 1000ml/min 流量的情况下，终端输出也不再发生抖动。

另外，输出时常伴有规则的全波段噪声扰动。通过查阅资料得知，日光灯辐射、外界阳光、系统本身噪声等都会对仪器输出产生影响。为了获得更为准确的实验结果，我们为 DTGS 检测器制作了暗箱，并在每次测量时避免日光灯、阳光的干扰。

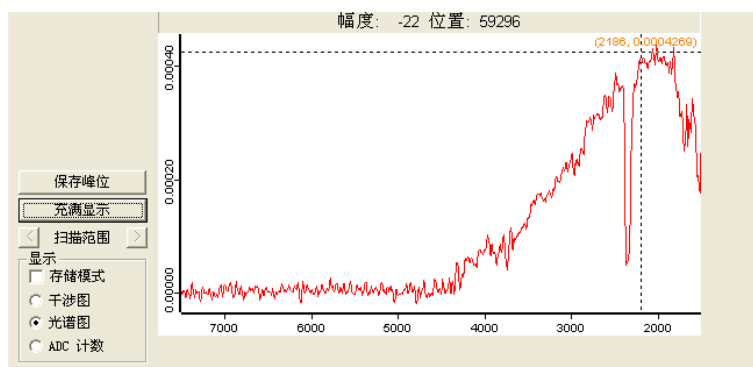


图 3-7 FTIR 检测输出示意图

为了保证每次测量数据具有可比性，在测量中我们采用耦合光纤输出端的光谱作为所有测量数据的背景光谱。通过调节检测器端光具座的位置，使输出

至最大位置，即图 3-7 中虚线十字的位置达到最高。如此，我们可以假设每次测量时的系统噪声不变，输出端的变化皆由气室弯曲、气体浓度的改变造成。

3.5 本章小结

第四章 系统实验与理论结果

4.1 概述

实验结果表明，该系统能够有效的对甲烷气体浓度进行检测，如图 4-1 所示。

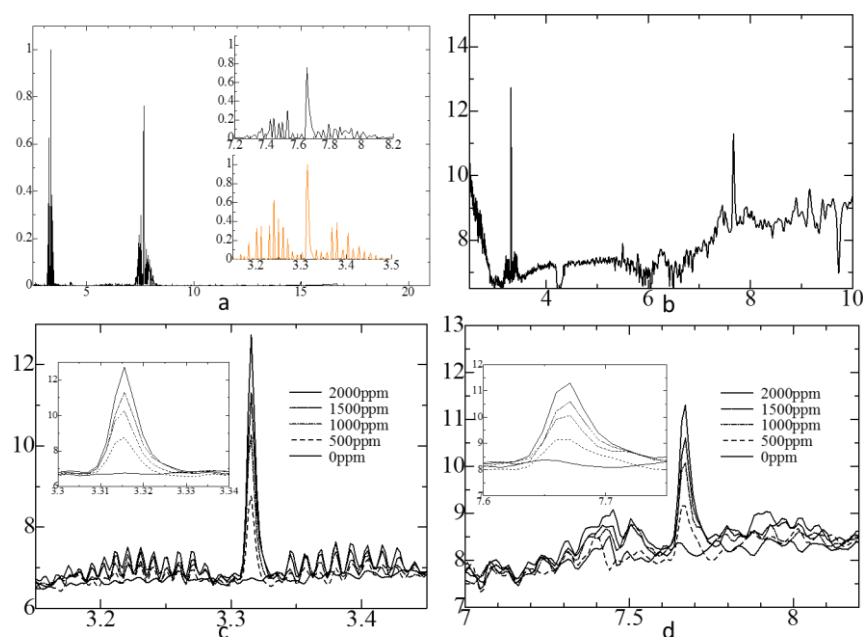
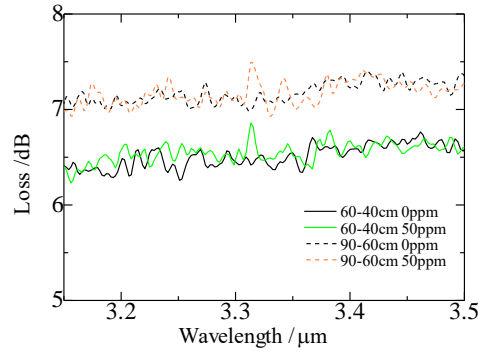


图 4-1. 甲烷气体传感系统检测

由图 4-1.c 可知，甲烷吸收峰的主峰在 $3.33\mu\text{m}$ 左右，而旁瓣则占据了 $3.15\mu\text{m}$ 至 $3.5\mu\text{m}$ 的波段。气体浓度越强，主峰增加趋势降低，但旁瓣逐渐明显并增高。在计算峰值时，笔者比较了最大值(吸收峰顶端数值)、主峰面积、主峰加旁瓣面积三种计量方式。在信噪比较差的情况下，由于基线不稳定，旁瓣很容易淹没在噪声中，因此通过计量吸收峰的最大值来表征吸收是更优并且更简便的方案。当信噪比情况良好时，若检测浓度较低则不需要考虑旁瓣影响，反之则将旁瓣波段起伏计入吸收峰面积。**详细比较见 4.5 小节。**本文中，为了保证数据的可比性，全都采用了 $3.15\mu\text{m}$ 至 $3.5\mu\text{m}$ 的吸收峰面积积分。由图 4-1.d 可知，甲烷在 $7.6\mu\text{m}$ 处的吸收峰也可被清晰检测。只要安排得当，该传感系统亦可应用于多气体检测。



由于配气仪在 5000ppm 甲烷（氮气）及 1000ml 流量的情况下最低可配浓度为 50ppm，所以我们通过噪声幅值与信号比来估计最低可测量极限。在弯曲半径为 38cm 的情况下，吸收峰区域基线抖动范围为 0.16dB。以低浓度范围线性拟合曲线计算可知检测极限小于 1ppm。

4.2 气体浓度检测实验

4.2.1 信噪比参数影响

4.2.2 弯曲半径参数影响

4.2.3 弯曲长度参数影响

4.3 系统响应时间分析

4.3.1 自由扩散定律

由菲克定律可知，单位时间内通过垂直于扩散方向的单位截面积的扩散流量与该截面积处的浓度梯度成正比^[27]

$$J = -D \frac{\partial C}{\partial x} \quad ()$$

其中， C 为物质浓度。

将此定理应用于 A，B 两种混合物质，则物质 A 的扩散速度符合公式，即菲克第一定律。

$$J_A = -D_{AB} \frac{\partial C_A}{\partial x} \quad ()$$

我们将 D_{AB} 称为扩散系数。

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}$$

最常来估算气体扩散系数 D_{AB} 的公式为 Chapman-Enskog 理论：

$$D = \frac{1.86 \times 10^{-3} T^{\frac{3}{2}} (\frac{1}{M_1} + \frac{1}{M_2})^{\frac{1}{2}}}{p \sigma_{12}^2 \Omega} \quad ()$$

其中，T 为绝对温度，p 为大气压，M 为分子量。表 4 中展示了室温常压下，部分气体的扩散系数实验数据。

表 4-1 常温常压下气体扩散系数实验数据

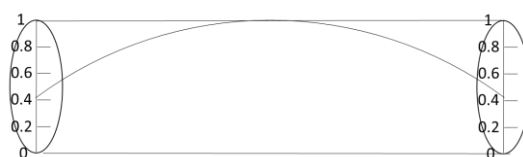
Gas Pair	Temperature/K	Diffusion index/(cm ² /s)
Air-CH ₄	282	0.196
Air-CO ₂	282	7.016
Air-benzene	298.2	0.096
Air- toluene	299.1	0.086
CO-N ₂	295.8	0.212
CO ₂ -N ₂	298.2	0.165
N ₂ -benzene	311.3	0.102
N ₂ -C ₂ H ₄	298.0	0.163

4.3.2 气体逃逸时间

前人曾研究过 B 气体自由扩散进入充有 A 气体的光纤内的二元气体自由扩散模型^[28]。在此，我们用相似的方法模拟并实验了某一浓度 C_0 下，甲烷气体从 1m 长的 Ag/AgI 光纤逃逸至空气中的速度。

根据公式（4-），结合边界条件： $C(0,0) = 0$ ， $C(x,0) = C_0$ ， $C(l,0) = 0$ ，其中 $0 < x < l$ 。我们可以得到光纤内部气体浓度随着时间变化而不断降低的表达式^[27, 29]：

$$C(x,t) = C_0 * (\frac{4}{\pi} * \sum_{n=1,3,5}^{\infty} \frac{1}{n} * \sin(\frac{n\pi x}{L}) * e^{-(\frac{n\pi}{L})^2 Dt} \quad (4-2)$$



图

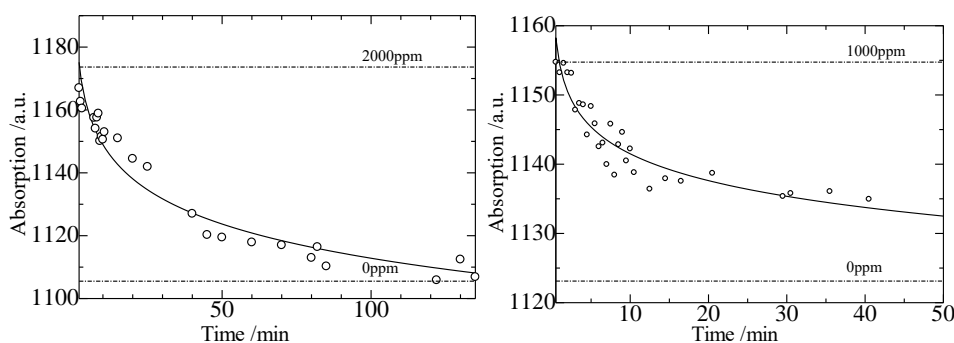


图 4-

从图中可以看出，2000ppm 的初始气体逃逸速度，即气体浓度降低的速率比 1000ppm 要快。在长度为 1 米，内径为 700 μ m 的波导中 2000ppm 的甲烷气体经过 20 分钟降至 1000ppm；1000ppm 的气体经过 15 分钟降至 500ppm；500ppm 的气体需要花费一个多小时才能完全扩散完毕。这是因为由上述公式可知，气体浓度差越大自由扩散的速率也就越快。因此，我们可以得出气体逃逸速度随着浓度的下降而不断变缓的结论。

由于扩散相应时间与波导长度满足关系式：

$$T_f \propto \frac{L^2}{D} \quad (4-n)$$

波导长度越长，就能够更长时间的保留气体。这一性质对于气体检测来说是有益处的。

另外，在实验中笔者亦有尝试探讨气体充满响应时间。然而，由于空芯光纤的容积太小——700 μ m 内径 1 米长的波导容积仅有 0.385 毫升，即便是 200ml/min 的流量，充满时间也仅有 0.1 秒。在现有实验条件下，DTGS 检测器的宽谱扫描时间为 40 次/分钟，0.1 秒内的差别无法记录。当然，这也从另一个方面佐证了空芯光纤的响应速度快和气体容量小的优势。

4.4 数据处理经验

4.5 本章小结

第五章总结

5.1 主要结论

5.2 创新点

5.3 工作展望

Cibula E, Donlagic D, Stropnik C. Miniature fiber optic pressure sensor for medical applications[C]// Sensors, 2002. Proceedings of IEEE. IEEE, 2002:711-714 vol.1.

致谢

参考文献

1. Howell and Peter, *Signals and systems for speech and hearing*. 2011: Emerald.
2. Starr, C., C.A. Evers, and L. Starr, *Biology : concepts and applications*. 2008: Thomson Brooks/Cole. 454-483(30).
3. Kao, K.C. and G.A. Hockham, *Dielectric-fibre surface waveguides for optical frequencies*. Optoelectronics [see also IEE Proceedings-Optoelectronics], IEE Proceedings J, 1986. **133**(7): p. 191-198.
4. Kapron, F.P., D.B. Keck, and R.D. Maurer, *RADIATION LOSSES IN GLASS OPTICAL WAVEGUIDES*. Applied Physics Letters, 1970. **17**(10): p. 423-425.
5. Brackett, C.A., *Dense wavelength division multiplexing networks: Principles and applications*. Selected Areas in Communications, IEEE Journal on, 1990. **8**(6): p. 948-964.
6. 施文, *有毒有害气体检测仪器原理和应用*. 2009: 化学工业出版社. 66-66.
7. Wild, K., *Gas quality measurement: a gas control revolution?* Gas engineering and management, 2000. **40**(JULAOU): p. 12-14.
8. Pyun, S.H., et al., *Interference-free mid-IR laser absorption detection of methane*. Measurement Science & Technology, 2011. **22**(2): p. 620-626.
9. Hodgkinson, J., Q. Shan, and R.D. Pride, *Detection of a simulated gas leak in a wind tunnel*. Measurement Science & Technology, 2006. **17**(17): p. 1586-1593.

10. Mcdermitt, D., et al., *A new low-power, open-path instrument for measuring methane flux by eddy covariance*. Applied Physics B, 2011. **102**(2): p. 391-405.
11. Gardiner, T., et al., *A lightweight near-infrared spectrometer for the detection of trace atmospheric species*. Review of Scientific Instruments, 2010. **81**(8): p. 083102-083102-11.
12. 郑龙江, et al., 气体浓度检测光学技术的研究现状和发展趋势. 激光与光电子学进展, 2008. **45**(8): p. 24-32.
13. 黎敏, *光纤传感器及其应用技术*. 2012: 武汉大学出版社.
14. Rowan-Robinson, M., *Night vision: exploring the infrared universe*. 2013: Cambridge University Press.
15. 王咏涛, 王., *红外检测技术*. 2006: 化学工业.
16. 叶险峰 and 汤伟中, *CH₄ 气体光纤传感器的研究*. 半导体光电, 2000. **21**(3): p. 218-220.
17. Garmire, E., T. McMahon, and M. Bass, *Flexible infrared waveguides for high-power transmission*. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1980. **16**(1): p. 23-32.
18. Hongo, A., K. Morosawa, and K. Matsumoto, *Transmission of kilowatt-class CO(2) laser light through dielectric-coated metallic hollow waveguides for material processing*. Appl Opt, 1992. **31**(24): p. 5114-5120.
19. Matsuura, Y., et al., *Loss characteristics of circular hollow waveguides for incoherent infrared light*. Journal of the Optical Society of America A, 1989. **6**(3): p. 423-427.
20. Saito, M., et al., *Bending losses of incoherent light in circular hollow waveguides*. Josa A, 1990. **7**(11): p. 2063-2068.
21. Miyagi, M., . and S. Kawakami, . *Losses and phase constant changes caused by bends in the general class of hollow waveguides for the infrared*. Applied Optics, 1981. **20**(24): p. 4221-6.
22. Hodgkinson, J. and R.P. Tatam, *Optical gas sensing: a review*. Measurement Science and Technology, 2013. **24**(1): p. 012004.
23. 隋可融, et al., *高性能 Ag/AgI 红外空芯光纤的研究*. 光子学报, 2008. **37**(11): p. 2186-2190.
24. Roshan, G. and J.A. Harrington, *Infrared transmissive, hollow plastic waveguides with inner Ag-Agl coatings*. Applied Optics, 2005. **44**(30): p. 6449-55.
25. 隋可融, et al., *空芯光纤中介质层材料色散的研究*. 光学学报, 2008. **28**(11): p. 2062-2066.
26. 曾旋, et al., *近红外低损耗 AgI/Ag 空芯光纤的制作*. 光学学报, 2013(3): p. 72-76.
27. Crank, J., *The mathematics of diffusion*. Mathematical Gazette, 1956. **8**(3): p. 1-10.
28. 陆维佳, et al., *波导式气体吸收池时间响应特性*. 光电工程, 2012. **39**(4): p. 114-120.
29. Cussler, E.L. and E.L. Cussler, *Diffusion, mass transfer in fluid systems*. 1984: Cambridge University Press.