

# CO<sub>2</sub> 高温光谱参数测量系统设计与实验

陈玖英<sup>1,2</sup>, 周梅<sup>1</sup>, 刘建国<sup>3</sup>, 阚瑞峰<sup>3</sup>, 李传荣<sup>1\*</sup>

(1. 中国科学院光电研究院 中国科学院定量遥感信息技术重点实验室 北京 100094;

2. 中国科学院大学 北京 100049;

3. 中国科学院安徽光学精密机械研究所 中国科学院环境光学与技术重点实验室 安徽 合肥 230031)

**摘要:** CO<sub>2</sub> 和 CO 被称为燃烧效率指示性气体, 燃烧流场中 CO<sub>2</sub> 的精确测量对工业燃烧过程的节能减排和发动机燃烧状态诊断等都具有重要意义. 研究 CO<sub>2</sub> 气体的高温光谱参数, 包括: 线强、自加宽系数、温度系数, 可提高燃烧过程中 CO<sub>2</sub> 浓度的测量精度和可靠性. 为了获得可用于燃烧诊断的 CO<sub>2</sub> 吸收线的高温光谱参数, 基于可调谐半导体激光吸收光谱技术设计了一套最高温度可达 2073 K 的精确控温控压气体光谱参数测量系统. 采用该系统开展了 CO<sub>2</sub> R(50e) 吸收线(中心频率为 5007.787 cm<sup>-1</sup>) 的高温光谱测量实验, 获得了温度范围 1212 ~ 1873 K 内多个压强下的纯 CO<sub>2</sub> 气体的大量高温吸收光谱. 经热辐射背景扣除、基线拟合、时频转换、多线组合非线性最小二乘法拟合等数据处理过程, 得到温度范围 1212 ~ 1873 K 内 CO<sub>2</sub> R(50e) 吸收线的线强、自加宽系数及温度系数, 其中线强不确定度 < 1.5%, 自加宽系数不确定度小于 4.5%. 这些参数是对现有数据库的补充和完善, 对燃烧诊断中的 CO<sub>2</sub> 浓度检测有很大帮助, 能够满足燃烧过程中 CO<sub>2</sub> 浓度精确反演的需求.

**关键词:** 可调谐半导体激光吸收光谱; 高温光谱; 线强; 自加宽系数; 温度系数

**中图分类号:** O433.4; O436.2 **文献标识码:** A

## Design and experiment of CO<sub>2</sub> high temperature spectrum parameter measurement system

CHEN Jiu-Ying<sup>1,2</sup>, ZHOU Mei<sup>1</sup>, LIU Jian-Guo<sup>3</sup>, KAN Rui-Feng<sup>3</sup>, LI Chuan-Rong<sup>1\*</sup>

(1. Key Laboratory of Quantitative Remote Sensing Information Technology, Academy of Opto-electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China;

2. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

3. Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

**Abstract:** CO<sub>2</sub> and CO are called the key indicators of combustion efficiency. Accurate measurement of CO<sub>2</sub> in the combustion flow field is very important for energy conservation and emission reduction in industrial combustion process and engine combustion state diagnosis. Researching intensity, self-broadening full-width, temperature-dependence exponent and other parameters of CO<sub>2</sub> in high temperature, may improve the accuracy and reliability of measurements for CO<sub>2</sub> concentration. A precise temperature control and pressure control gas spectroscopic parameter measurement system with a design temperature up to 2073 K based on absorption spectroscopy has been developed for the measurement of spectroscopic parameters of the R(50e) line at 5007.787 cm<sup>-1</sup> of CO<sub>2</sub>. Many high temperature survey spectra of the CO<sub>2</sub> R(50e) line were recorded at 1212 ~ 1873 K and many pressures through the system. Through background subtraction, baseline fitting, time-frequency conversion, multi-line combination and nonlinear least squares fitting, and other data processing based on the CO<sub>2</sub> R(50e) survey spectra,

收稿日期: 2018-05-23 修回日期: 2018-07-29

Received date: 2018-05-23 revised date: 2018-07-29

基金项目: 中国科学院国际合作局对外合作重点项目(181811KYSB20160113); 国家重大科学仪器设备开发专项(2014YQ060537)

**Foundation items:** Supported by External Cooperation Program of Chinese Academy of Sciences(181811KYSB20160113); National key foundation for exploring scientific instrument(2014YQ060537)

**作者简介 (Biography):** 陈玖英 (1982-) 女, 江西新余人, 副研究员, 博士学位, 主要研究领域为激光光谱学检测方法、激光遥感监测技术. E-mail: jychen@aoe.ac.cn

\* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: crli@aoe.ac.cn

intensity, self-broadening full-width and temperature-dependence exponent at 1 212-1 873 K were obtained. The uncertainty of line strength is less than 1.5%, the uncertainty of self-broadening full-width is less than 4.5%. These parameters are supplement and improvement to the existing database. They are helpful for the detection of CO<sub>2</sub> concentration in combustion diagnosis to ensure the accurate inversion of CO<sub>2</sub> concentration in the combustion process.

**Key words:** tunable diode laser absorption spectroscopy ( TDLAS ), high-temperature spectrum, intensity, self-broadening full-width, temperature-dependence exponent

**PACS:** 42. 62. Fi, 33. 20. Ea, 42. 62. -b

## 引言

在碳氢燃料燃烧中, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> 和 CO 等作为主要燃烧产物, 其组分浓度对评价诸如燃烧程度、燃烧效率和热释放量等参量有重要作用<sup>[1-2]</sup>. CO<sub>2</sub> 和 CO 被称为燃烧效率指示性气体, 燃烧流场中 CO<sub>2</sub> 的精确测量对工业燃烧过程的节能减排和发动机燃烧状态诊断等都具有重要意义<sup>[3-4]</sup>. 可调谐半导体激光吸收光谱( Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, 简称 TDLAS) 技术是一种非侵入式激光测量技术, 具有较强的环境适应性, 可以实现实时、在线、快速的温度、组分浓度<sup>[5]</sup>和流速等多参数精确测量, 而且不会对流场产生干扰, 适合于燃烧流场的监测<sup>[6]</sup>. 但燃烧过程的内在复杂性和多变性, 给精确测量带来了巨大的挑战.

高温下由于分子能级粒子数布局发生变化, 加上高振转量子数跃迁的受激吸收、受激发射以及自发辐射不再可以忽略, 光谱特性显得更加复杂, 提取目标光谱信息也更加困难. 而 TDLAS 技术通常用标准光谱数据库提供的光谱参数来反演气体信息, 所以光谱参数的准确可靠性直接决定了对燃烧过程 CO<sub>2</sub> 浓度测量的精度和准确度. 室温下 4 550 ~ 7 000 cm<sup>-1</sup> 波段 CO<sub>2</sub> 的光谱参数已经有很深入的研究<sup>[7-9]</sup>, 专门用来研究大气分子的低温光谱参数的可控温低温吸收池装置也有单位研制<sup>[10]</sup>, 但高温下的光谱参数数据主要来自理论计算, 高温数据库 HITEMP<sup>[11]</sup> 中的数据是通过温度校正、插值外推等办法得到的, HITRAN<sup>[12]</sup> 和 HITEMP 数据库中 CO<sub>2</sub> 光谱参数除少部分线强不确定度在 10% ~ 20% 之间外, 大部分参数的不确定度 > 20%<sup>[13]</sup>. 若只用现有标准数据库给出的光谱参数难以满足燃烧过程中 TDLAS 测量的实际应用需求. 因此, 实验研究高温气体光谱参数显得尤为迫切, 近几年本课题组开展了高温光谱参数实验研究, 测得了 CO<sub>2</sub> 中高温光谱参数<sup>[14]</sup>与 CO<sub>2</sub>-CO 互展宽系数<sup>[15]</sup>等. 本文在课题组

的前期基础上, 设计了一套高温气体光谱参数测量系统, 并利用该系统首次通过实验测得了高温 1 212 ~ 1 873 K 下 CO<sub>2</sub> R( 50e) 吸收线的线强、自加宽系数及温度系数, 并将这些结果与数据库 HITRAN 和 HITEMP 进行了比较.

## 1 测量原理

TDLAS 技术的基本原理为 Beer-Lambert 定律, 对于单一跃迁  $i$ , 有<sup>[16]</sup>:

$$\frac{I_t(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp(-Px_{abs}S_i(T)\phi_\nu L) \quad (1)$$

其中  $I_0(\nu)$  为入射光强(单位为 mW);  $I_t(\nu)$  为透射光强(单位为 mW);  $\nu$  为入射光的频率(单位为 cm<sup>-1</sup>);  $P$  为混合气体的静态总压强(单位为 atm);  $x_{abs}$  为吸收气体的体积浓度(单位为 1);  $S_i(T)$  为跃迁  $i$  在温度  $T$  (K) 下的线强(单位为 cm<sup>-2</sup> · atm<sup>-1</sup>);  $\phi_\nu$  为归一化的线型函数(单位为 cm);  $L$  为有效吸收光程(单位为 cm).

吸光度可表示为:

$$A(\nu) = \ln\left(\frac{I_0(\nu)}{I_t(\nu)}\right) = Px_{abs}S_i(T)\phi_\nu L \quad (2)$$

从而得到气体浓度:

$$x_{abs} = \frac{A(\nu)}{PS_i(T)\phi_\nu L} \quad (3)$$

由式(3)可知, 为准确测得气体浓度, 除吸光度、总压强和光程外, 还需要准确获得气体的吸收线型和线强. 一般情况下, 吸收线型  $\phi_\nu$  为高斯线型和洛伦兹线型的卷积, 即 Voigt 线型:

$$\phi_\nu(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} \phi_D(u)\phi_C(\nu-u)du \quad (4)$$

其中  $\phi_\nu(\nu)$ ,  $\phi_D(\nu)$ ,  $\phi_C(\nu)$  分别为 Voigt 线型函数、高斯线型函数和洛伦兹线型函数. 通常, Voigt 采用以下的展开形式:

$$\phi_\nu(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{a^2 + (w-y)^2} dy \quad (5)$$

其中  $a = \sqrt{\ln 2} \Delta v_c / \Delta v_D$ ,  $\mu = 2 \sqrt{\ln 2} (v - v_0) / \Delta v_D$ .  
Voigt 线型的线宽 (FWHM) 可近似表示为:

$$\Delta v_V = 0.5346 \Delta v_c + \sqrt{0.2166 \Delta v_c^2 + \Delta v_D^2} \quad (6)$$

$$\Delta v_D = v_0 \sqrt{\frac{8k_B T \ln 2}{mc^2}} = 7.1632 \times 10^{-7} v_0 \sqrt{\frac{T}{M}} \quad (7)$$

$$\Delta v_c = P \sum_j x_j 2 \gamma_{i-j}(T) \quad (8)$$

$$\gamma_{i-j}(T) = \gamma_{i-j}(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_j} \quad (9)$$

其中  $\Delta v_V [\text{cm}^{-1}]$ ,  $\Delta v_c [\text{cm}^{-1}]$ ,  $\Delta v_D [\text{cm}^{-1}]$  为 Voigt 线型、洛伦兹线型和多普勒线型的半高全宽 (FWHM); 多普勒线型的半高全宽是温度的函数,  $m$  为分子质量,  $M$  为相对分子量;  $x_j$  为组分  $j$  的浓度,  $\gamma_{i-j} [\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}]$  为温度  $T$  下组分  $i, j$  间的碰撞加宽半高半宽系数, 也是温度的函数,  $n_j$  为温度系数, 洛伦兹线型的半高全宽与总压强、气体组分浓度及碰撞加宽系数有关. 由式 (5) ~ (9) 可知, 要得到准确的气体分子吸收线型函数, 则需要知道洛伦兹线型和多普勒线型的半高全宽, 其中多普勒线型半高全宽可由温度和气体相对分子量求得, 而求洛伦兹线型半高全宽则需要碰撞加宽系数和温度系数.

对式 (2) 两边积分, 可得线强与积分吸光度满足如下关系:

$$\frac{A_i}{x_{abs} L} = P S_i(T) \quad (10)$$

其中  $A_i$  为积分吸光度. 从式 (10) 可知, 利用已知浓度的标准气体开展高温实验, 可测得不同总压强下的积分吸光度, 从而得到高温下气体线强.

## 2 测量系统设计与实验设计

### 2.1 系统设计

为了通过实验的方法得到高温气体吸收光谱参数, 设计了高温气体光谱参数测量系统. 设计难点主要有:

- (1) 设计温度高达 2073 K, 保证高温气体光谱测量的有效光程所处温度的均匀性.
- (2) 保证高温环境下系统测量区域有很好的气密性.
- (3) 保证大尺寸多元件光路的同轴性.

高温气体光谱参数测量系统设计方案为: 系统包括三温区高温真空管式炉和真空泵, 结构示意图如图 1 所示. 高温炉 (MTI, GSL-4800X-III) 是三温区

管式炉 (最高温度可达 2073 K), 加热元件为 Kathal Super-1900 硅钼棒, 不锈钢水冷密封法兰直径为 60 mm, 用耐高温硅胶 O 型圈密封. 温度控制系统包括 3 个数字温度控制器, 采用 PID 调节温度, 控制精度为  $\pm 1$  K. 利用 3 B 型热电偶实时测量三个温区的温度 (873 ~ 1973 K 范围内精度  $< 0.5$  K). 恒温区长度为 32.35 cm, 测量不确定度小于 0.02%. 压强由高温真空计实时监测, 精度为 1%. 真空计和真空泵配合使用能使气室内真空度达到几个 mtorr, 单向阀用于防止回流, 导光石英棒用来隔离光路中的热辐射和空气.

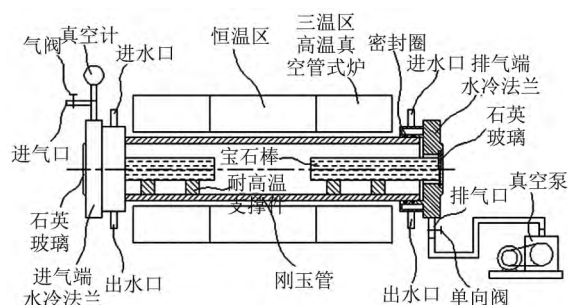


图 1 测量系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of measurement system

本设计的特点是:

- (1) 高温气体光谱测量的有效光程所处温度均匀.
- (2) 能够同时准确测量待测气体的温度和压强.
- (3) 采用楔形观察窗玻璃以及合适的蓝宝石棒位置, 能够避免光路上的干涉干扰.

### 2.2 实验设计

实验系统如图 2 所示, 采用中心波长在  $5007.8 \text{ cm}^{-1}$  附近的 DFB 激光器, 激光器在电流扫描模式下工作, 波长扫描范围为  $5005.6 \sim 5008.8 \text{ cm}^{-1}$ . 激光器出射的激光经过光纤分束器分成 2 路, 其中 90% 一路经光纤准直器准直后经过导光石英圆棒后进入刚玉管, 穿过楔形石英窗片和蓝宝石圆棒后到达恒温区的待测气体, 携带有  $\text{CO}_2$  吸收光谱信息的激光穿过右侧的蓝宝石圆棒、石英窗片和导光棒, 到达光电探测器, 输出电信号经数据采集卡采集送入上位机以作后续处理. 另一路 10% 经过标准具 (长 10 cm) 用于激光相对波长校准.

实验中分别测量了温度范围 1212 ~ 1873 K (系统设计温度可达 2073 K, 但由于刚玉管在此温度下会发生不可逆形变, 故实验中留有 200 K 的余量) 的

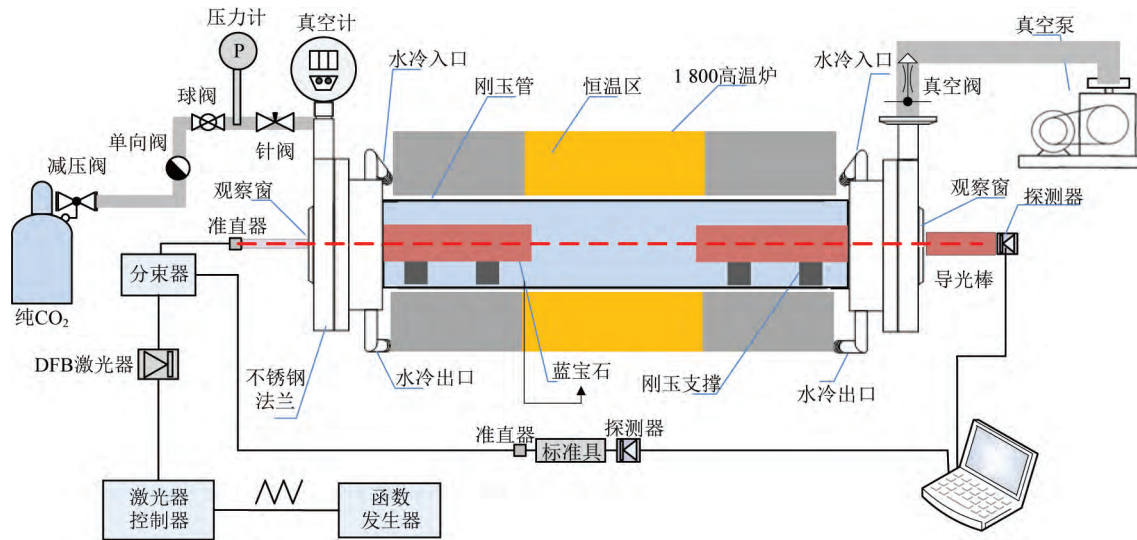


图2 实验系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental system

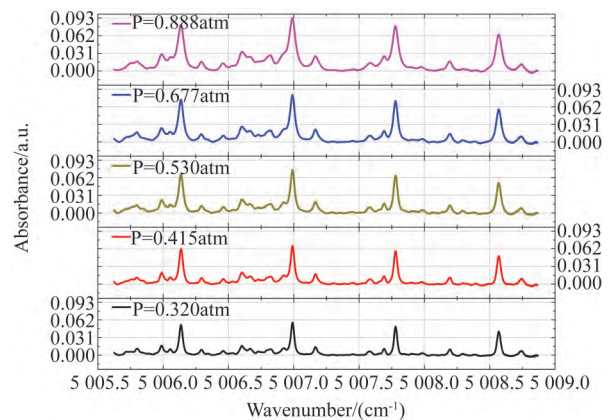
纯 CO<sub>2</sub> 气体(纯度为 99.995%,水汽含量低于 3.5 ppm) 高温吸收光谱. 为降低随机误差,每次采集的数据都做了 64 次平均.

### 3 实验结果及分析

#### 3.1 线强

实验测量了温度范围 1212 ~ 1873 K 间 8 个温度,每个温度下 6 ~ 8 个不同压强时的纯 CO<sub>2</sub> 高温吸收光谱. 将测得的吸收光谱转为频域的吸光度曲线<sup>[17]</sup>. 以  $T=1773$  K 为例,测得的不同压强下纯 CO<sub>2</sub> 气体的吸光度曲线如图 3 所示,从图中可看出相同温度下,随着总压强的增大,CO<sub>2</sub> 分子光谱各条吸收线吸光度逐渐升高,吸收线宽度逐渐加宽,临近的各条吸收线有叠加现象,压强越大,叠加越严重.

实验测得的纯 CO<sub>2</sub> 气体的吸收光谱与利用 HITRAN2012 的光谱数据计算的吸收光谱(光程 1 cm) 进行比较,如图 4(a) 所示,可看出高温实验能够分辨出更多的高温光谱吸收特征,说明实验测量 CO<sub>2</sub> 高温谱线参数具有重要意义. 将利用高温光谱参数测量系统测得的 1873 K 下的纯 CO<sub>2</sub> 气体的吸光度与利用 HITEMP2010 数据库得到的相同压强下的模拟吸光度比较,如图 4(b) 所示,实验测得的光谱用黑色点划线表示,利用 HITEMP2010 模拟的 1 cm 光程的吸收光谱用红实线表示,对比两条曲线,可以看出实验测得的吸收光谱与基于数据库计算的吸收光谱吻合得很好,证明了理论预测的正确性,只有个别小峰的相对高度和位置是有偏差的,如图中

图3 不同压强下纯 CO<sub>2</sub> 气体的吸光度曲线( $T=1773$  K)Fig. 3 Measured spectral absorbance of CO<sub>2</sub> at different pressures at 1773 K

蓝色箭头和框中所示. 位置偏差可能是频谱由时域到频域的转换或理论计算时光谱数据的不确定性导致的. 峰相对高度的偏差可能是基线拟合或理论计算引起的误差.

要得到高温下吸收线的线强,首先得对测得的吸光度曲线做多线组合非线性最小二乘法拟合<sup>[17]</sup>,如图 5 所示,拟合可得到积分吸光度,拟合残差在  $\pm 1.0\%$  以内,确保了实验测得的线强的准确性.

1773 K 时测得的不同压强下的吸光度曲线如图 3 所示,利用多线组合最小二乘拟合,拟合结果如图 6 所示,拟合的残差平方和分别为  $4.24 \times 10^{-5}$ 、 $3.24 \times 10^{-5}$ 、 $3.19 \times 10^{-5}$  和  $4.34 \times 10^{-5}$ ,拟合残差在  $\pm 1\%$  以内,拟合效果较好.

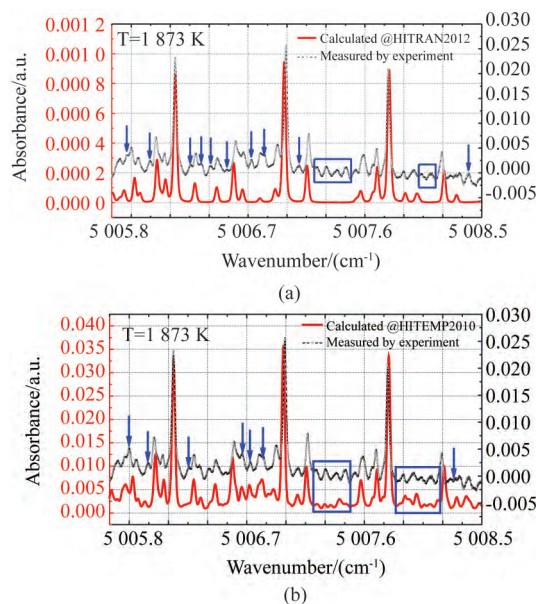


图4 (a) 实验测得的 1873 K 时的吸光度曲线和 HITRAN2012 数据库模拟吸光度对比, (b) 实验测得的 1873 K 时的吸光度曲线和 HITEMP2010 数据库模拟吸光度对比

Fig.4 (a) Comparison of calculated (with the HITRAN2012 database,  $P=0.163$  atm) and measured spectra of  $\text{CO}_2$  from  $5005.65$  to  $5008.5$   $\text{cm}^{-1}$  at  $1873$  K, (b) Comparison of calculated (with the HITEMP2010 database,  $P=0.163$  atm) and measured spectra of  $\text{CO}_2$  from  $5005.65$  to  $5008.5$   $\text{cm}^{-1}$  at  $1873$  K

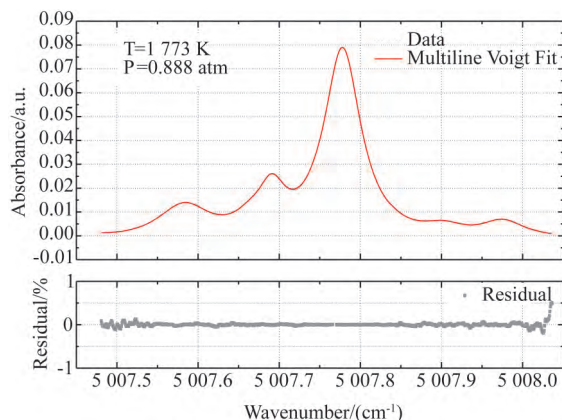


图5  $T=1773$  K 时的吸光度曲线及拟合结果

Fig.5 Measured spectral absorbance of  $\text{CO}_2$  and multiline Voigt fit at  $1773$  K

温度范围  $1212 \sim 1873$  K 之间测得的吸光度曲线的拟合方法同  $1773$  K 吸光度曲线, 随着温度的升高, 吸光度峰值越来越低, 目标吸收线附近的弱吸收线相对强度越来越大, 目标吸收线受临近吸收线影响越来越严重, 但采用多线组合拟合吸光度的方法

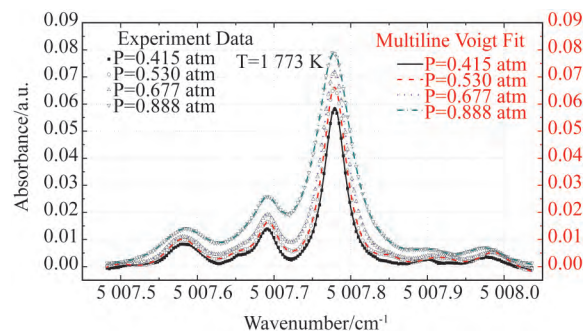


图6  $1773$  K 时不同压强下的吸光度曲线和拟合吸光度  
Fig.6 Measured spectral absorbance of  $\text{CO}_2$  and multiline Voigt fit under different pressures at  $1773$  K

可以减少这种影响. 多线组合非线性最小二乘法拟合后, 可获得每个吸收峰的积分吸光度  $A$ 、压力加宽半高全宽、中心频率等参数.  $T=1773$  K 时, 不同压强下获得的积分吸光度  $A$  与浓度和光程的比值  $A/xL$  如图 7 所示, 从图中可看出  $A/xL$  与  $P$  的线性关系很好, 拟合系数为  $0.9995$ , 根据式 (10) 可知拟合斜线的斜率  $0.0002312$  即为  $\text{CO}_2$  位于  $5007.787$   $\text{cm}^{-1}$  处吸收线  $1773$  K 的线强  $S(1773$  K).

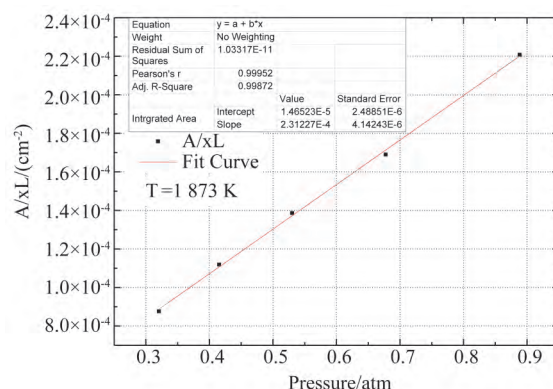


图7  $T=1773$  K 时不同压强下的积分吸光度  $A$  与浓度和光程的比值  $A/xL$

Fig.7 The ratio of measured integral absorbance and the product of mole fraction and path ( $A/xL$ ) as a function of pressure at  $1773$  K

用同样的方法可得到其他温度下的线强, 将实验获得的各温度下的线强(包括中低温下实验测得的线强<sup>[14]</sup>)与根据 HITRAN2012、HITEMP2010 计算得到的线强进行比较, 如图 8 所示. 绿色虚线为根据数据库 HITRAN2012 中的值拟合得到的曲线, 灰色点划线为根据 HITEMP2010 中的值拟合得到的曲线, 实验测得的线强值用红色圆点表示. 根据实验测得的值和线强式可通过非线性最小二乘法得到最佳

拟合,图中用橙色实线表示,图的下半部分为线强测量值与两数据库中的值的差值随温度的变化,从图可看出实验测得的值在两个数据库的值之间,高于 HITRAN2012 而低于 HITEMP2010,温度 500 ~ 2 000 K 之间与 HITRAN2012 相差 2% 以内,与 HITEMP2010 相差 4% 以内. 由误差传递公式<sup>[18]</sup>和式(10)得到

$$\sigma_{S_i}/S_i = \sqrt{(\partial \ln S_i / \partial A_i)^2 \sigma_{A_i}^2 + (\partial \ln S_i / \partial P)^2 \sigma_P^2 + (\partial \ln S_i / \partial L)^2 \sigma_L^2 + (\partial \ln S_i / \partial x)^2 \sigma_x^2} = \sqrt{(\sigma_{A_i}/A_i)^2 + (\sigma_P/P)^2 + (\sigma_L/L)^2 + (\sigma_x/x)^2}, \quad (11)$$

将积分吸光度不确定度  $\sigma_{A_i}/A_i$  ( $< 1\%$ )、压强测量不确定度  $\sigma_P/P$  ( $< 1\%$ )、光程测量不确定度  $\sigma_L/L$  ( $< 0.02\%$ ) 和标准气体的精度  $\sigma_x/x$  ( $< 0.01\%$ ) 代入上式,计算得到实验测得线强不确定度  $\sigma_{S_i}/S_i < 1.5\%$ . 通过与 HITRAN2012 和 HITEMP2010 的不确定度比较,本文认为高温实验线强测量结果优于根据数据库计算的线强值.

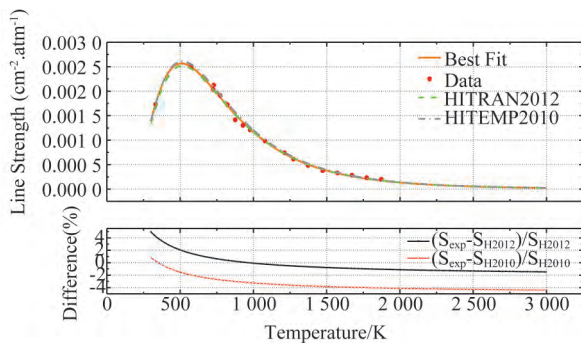


图 8 实验测得的 R(50e) 吸收线线强和数据库中线强对照  
Fig. 8 Comparison of intensities ( HITRAN2012 database and HITEMP2010 database) and measured intensities of CO<sub>2</sub> R(50e) line

### 3.2 自加宽系数及温度系数

对实验测得的吸光度曲线进行拟合的同时可以得到吸收线的碰撞加宽半高全宽  $\Delta\nu_c$ . 根据每个温度不同压强下的多组吸光度曲线,分别求得该温度下不同压强对应吸收线的碰撞加宽半高全宽. 以  $T = 1773$  K 为例,不同压强下的碰撞加宽半高全宽  $\Delta\nu_c$  如图 9 所示,由式(8)可知,线性拟合可得 1773 K 时的碰撞自加宽半高全宽系数  $2\gamma_{self}(1773 \text{ K})$  为  $0.0427 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ,拟合系数为 0.992,线性很好.

用同样的方法可求得 1212 ~ 1873 K 温度下的碰撞自加宽半高全宽系数,同时根据 HITRAN 在线<sup>[19]</sup>获得各温度下的碰撞自加宽系数,列入表 1

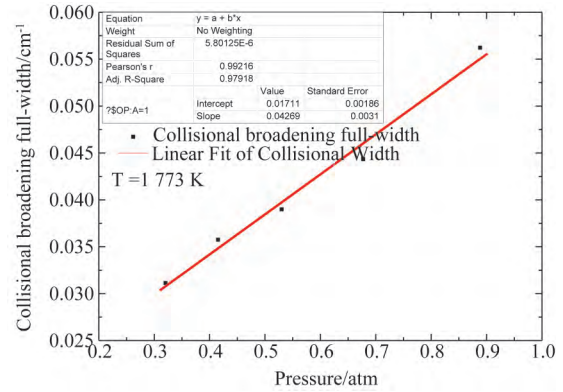


图 9  $T = 1773$  K 时的碰撞加宽半高全宽与压强的关系  
Fig. 9 Measured collisional broadening full-width at half maximum as a function of pressure at 1773 K

中. HITRAN 在线 296 K 下该吸收线的参数不确定度小于 2%,而高温下的光谱参数是计算得到的,不确定度  $\geq 20\%$ . 实验值(不确定度约为 4.5%)与 HITRAN 的相对误差 294 K 下为 1.58%,高温下小于 8%. 因此,实验值将用于高温 CO<sub>2</sub> 浓度探测应用. 在图 10 中画出碰撞加宽半高全宽系数  $2\gamma_{self}(T)$  和温度  $T$  的对应关系,根据式(9)对实验测得的数据点进行非线性最小二乘法拟合,可得到 296 K 时的自加宽半高全宽系数  $2\gamma_{self}(T)$  (296 K) 为  $0.146 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$ ,温度系数  $n_{self}$  为 0.719,拟合的残差平方和为  $1.46 \times 10^{-5}$ .

表 1 碰撞自加宽半高全宽系数  
Table 1 Self-broadening full-width

T/K	$2\gamma_{self}(T) / \text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$		Relative Error
	Measured	Calculated	
294	0.1437	0.1460	1.58%
1212	0.0557	0.0520	7.12%
1273	0.0493	0.0500	1.40%
1373	0.0460	0.0480	4.17%
1473	0.0426	0.0460	7.39%
1573	0.0463	0.0440	5.23%
1673	0.0452	0.0420	7.62%
1773	0.0427	0.0400	6.75%
1873	0.0359	0.0380	-5.53%

## 4 结论

为了获得可用于燃烧诊断的 CO<sub>2</sub> 吸收线的高温光谱参数,本文基于可调谐半导体激光吸收光谱技术设计了一套高温气体光谱参数测量系统,该系统能实现室温到 2073 K 温度下非腐蚀性气体的光谱参数精确测量. 基于该测量系统,实验测量了可用于燃烧过程 CO<sub>2</sub> 浓度测量的特征吸收线 R(50e) 的

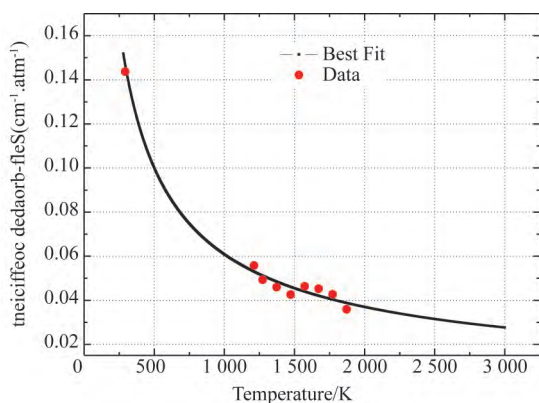


图 10 自加宽半高全宽系数和温度的关系

Fig. 10 Measured self-broadening full-width as a function of temperature

高温吸收光谱, 获得了该吸收线在温度范围 1 212 ~ 1 873 K 内的线强、自加宽系数及温度系数。实验测得的线强值高于 HITRAN2012 的计算值而低于 HITEMP2010 的计算值, 测量不确定度 < 1.5%, 在温度 500 ~ 2 000 K 之间与 HITRAN2012 相差小于 2%, 与 HITEMP2010 相差小于 4%。碰撞自加宽系数不确定度小于 4.5%, 与 HITRAN 在线计算参数的相对误差小于 8%。本研究将逐步建立 CO<sub>2</sub> 高温谱线参数数据库, 为准确测量燃烧环境中 CO<sub>2</sub> 浓度奠定基础。

## References

- [1] GOLDENSTEIN C S, SPEARRIN R M, JEFFRIES J B, *et al.* Infrared laser-absorption sensing for combustion gases [J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 2017, **60** (C): 132-176.
- [2] NANDI S, COLLINS S P, CHAKRABORTY D, *et al.* Ultra-low parasitic energy for post-combustion CO<sub>2</sub> capture realized in a nickel isonicotinate MOF with excellent moisture stability [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, **139**(5): 1734-1737.
- [3] COULIER Y, LOWE A R, COXAM J Y, *et al.* Thermodynamic modeling and experimental study of CO<sub>2</sub> dissolution in new absorbents for post-combustion CO<sub>2</sub> capture processes [J]. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 2017, **6** (1): 918-926.
- [4] GIRARD J J, SPEARRIN R M, GOLDENSTEIN C S, *et al.* Compact optical probe for flame temperature and carbon dioxide using interband cascade laser absorption near 4.2 μm [J]. *Combustion & Flame*, 2017, **178**(1): 158-167.
- [5] ZHANG Zhi-Rong, XIA Hua, DONG Feng-Zhong, *et al.* Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering* (张志荣, 夏滑, 董凤忠, 等. 利用可调谐半导体激光吸收光谱法同时在线监测多组分气体浓度. *光学精密工程*), 2013, **21**(11): 2771-2777.
- [6] LI He-Jie, JEFFRIES J B, HANSON R K. Control of Instabilities in a Swirl-Stabilized Flame with a Tunable Diode Laser Temperature Sensor [J]. *Journal of the Combustion Society of Japan*, 2008, **50**(154): 289-296.
- [7] TOTH R A, MILLER C E, DEVI V M, *et al.* Air-broadened halfwidth and pressure shift coefficients of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub> bands: 4 750 ~ 7 000 cm<sup>-1</sup> [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2007, **246**(2): 133-157.
- [8] TOTH R A, BROWN L R, MILLER C E, *et al.* Self-broadened widths and shifts of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>: 4 750 ~ 7 000 cm<sup>-1</sup> [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2006, **239**(2): 243-271.
- [9] TOTH R A, BROWN L R, MILLER C E, *et al.* Line strengths of <sup>12</sup>C<sup>16</sup>O<sub>2</sub>: 4 550 ~ 7 000 cm<sup>-1</sup> [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 2006, **239**(2): 221-242.
- [10] MA Hong-Liang, SUN Ming-Guo, CAO Zhen-Song, *et al.* Cryogenic cell for low-temperature spectral experiments of atmospheric molecules [J]. *Optics and Precision Engineering* (马宏亮, 孙明国, 曹振松, 等. 适用于大气分子低温光谱实验的低温吸收池. *光学精密工程*), 2014, **22** (10): 2617-2621.
- [11] ROTHMAN L S, GORDON I E, BARBER R J, *et al.* HITRAN, the high-temperature molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2010, **111**(15): 2139-2150.
- [12] <http://www.cfa.harvard.edu/hitran/>
- [13] PHILLIPS W J, PLEMMONS D H, GALYEN N A. HITRAN/HITEMP Spectral Databases and Uncertainty Propagation by Means of Monte Carlo Simulation with Application to Tunable Diode Laser Absorption Diagnostics [R]. No. AEDC-TR-11-T-2, Office of the deputy undersecretary of defense (science and technology) Washington DC joint technology office on hypersonic, 2011.
- [14] CHEN Jiu-Ying, LIU Jian-Guo, HE Ya-Bai, *et al.* Study of CO<sub>2</sub> spectroscopic parameters at high temperature near 2.0 μm [J]. *Acta Physica Sinica* (陈玖英, 刘建国, 何亚柏, 等. 2.0 μm 处 CO<sub>2</sub> 高温谱线参数测量研究. *物理学报*), 2013, **62**(22): 212-218.
- [15] CHEN Jiu-Ying, LI Chuan-Rong, LIU Jian-Guo, *et al.* Experimental study on mutual broadening coefficient between CO<sub>2</sub> and CO and its temperature dependence coefficient under high temperature [C]. SPIE Optical Engineering + Applications. 2016: 99740V.
- [16] Sun Kai, Chao Xing, Sur R, *et al.* Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers [J]. *Measurement Science & Technology*, 2013, **24**(12): 5203.
- [17] CHEN Jiu-Ying, LIU Jian-Guo, HE Ya-Bai, *et al.* Temperature measurement of CO<sub>2</sub> by use of a distributed-feedback diode laser sensor near 2.0 μm [J]. *Chinese journal of lasers* (陈玖英, 刘建国, 何亚柏, 等. 基于分布反馈激光器在 2.0 μm 波段对 CO<sub>2</sub> 气体温度的测量. *中国激光*), 2012, **39**(11): 112-116.
- [18] BEVINGTON P R. *Data Reduction and Error Analysis for the Physical Sciences* [M]. New York: McGraw-Hill, 1969, 58-64.
- [19] <http://hitran.iao.ru/molecule/simlaunch>