

基于可调谐吸收光谱的畜禽舍氨气浓度检测

谭鹤群, 李鑫安, 艾正茂

(1. 华中农业大学工学院, 武汉 430070; 2. 农业农村部长江中下游农业装备重点实验室, 武汉 430070)

摘要: 为开发一种基于可调谐吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 技术的畜禽舍 NH_3 浓度实时在线监测装置, 以满足畜禽舍环境监测与控制的需要。该研究基于 TDLAS 技术, 采用气室式封闭光程, 搭建了一套畜禽舍 NH_3 浓度检测系统。该系统采用波长为 1 512 nm 蝶形激光器作为光源, 根据分子吸收光谱理论, 采用波长调制技术, 实现了对畜禽舍 NH_3 浓度检测。为优化检测系统性能, 通过改变锯齿扫描信号、调制正弦信号的幅值与频率以及输入信号与参考信号相位差, 确定了系统最佳的调制参数, 并通过系统优化试验确定了系统最佳的气室加热温度、系统响应时间与二次谐波平均次数等关键参数。最后, 通过浓度标定试验与性能试验对检测系统进行了测试。试验结果表明, 检测系统调制参数在正弦调制信号频率为 9 kHz、正弦调制信号幅值为 30 mV、锯齿扫描信号频率为 1 Hz、锯齿扫描范围为 170~215 mV、谐波分析中输入信号与参考信号相位差为 50° 参数下对应的二次谐波形状与幅值最佳; 不同浓度 NH_3 与二次谐波幅值之间具有良好的线性关系 (拟合方程相关系数 $r=0.995\ 8$); 检测系统的进气响应时间约为 42 s (气室自充气达到目标浓度 99%); 气室加热温度为 403 K 时, NH_3 在气室吸附作用最小; Allan 方差分析表明, 检测系统在积分时间为 10 s 时达到探测限, 探测限为 $0.038\ \text{mg}/\text{m}^3$ 。在最优系统参数下对系统进行性能试验, 得到检测系统综合线性误差为 1.00%, 定量测量综合重复误差为 0.51%, 可满足畜禽舍内 NH_3 浓度长期持续监测的需求。

关键词: 养殖; 氨气; TDLAS; 浓度; 在线检测; 畜禽舍

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.13.022

中图分类号: S817.3

文献标志码: A

文章编号: 1002-6819(2020)-13-0186-09

谭鹤群, 李鑫安, 艾正茂. 基于可调谐吸收光谱的畜禽舍氨气浓度检测[J]. 农业工程学报, 2020, 36(13): 186-194.

doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.13.022 <http://www.tcsae.org>

Tan Hequn, Li Xin'an, Ai Zhengmao. Detection of ammonia concentration in livestock poultry houses based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2020, 36(13): 186-194. (in Chinese with English abstract) doi: 10.11975/j.issn.1002-6819.2020.13.022 <http://www.tcsae.org>

0 引言

集约化、规模化养殖场的畜禽舍内, NH_3 是公认的应激源, 会破坏细胞的正常呼吸, 长期接触会导致畜禽呼吸道黏膜防御力与机体免疫力下降, 致使畜禽舍环境中的细菌、微生物等易侵入畜禽体内, 影响畜禽健康生长^[1-3]。畜禽舍内 NH_3 浓度分布通常与时间、空间等因素有关^[4-5]。因此, 对畜禽舍 NH_3 浓度进行持续在线监测, 有助于了解畜禽舍内 NH_3 浓度的时空分布规律, 为畜禽舍环境的调控提供依据。目前, 生产实际中畜禽舍 NH_3 浓度监测广泛采用电化学传感器, 但电化学传感器在使用中普遍存在对畜禽舍复杂环境抗性低、易钝化、精度低、使用寿命短等问题^[6-7], 以致目前实际使用的畜禽舍环境调控系统在决策时无法采用 NH_3 浓度作为调控指标。

可调谐吸收光谱 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 技术是一项基于分子吸收光谱理论的光谱检测方法。该技术采用可调谐二极管激光器 (Distributed Feedback Laser, DFB), 通过改变激光器输入电流或温度来调谐激光器输出波长, 使特定波长的窄

线宽光源扫描目标气体吸收峰, 获得高分辨率的气体吸收光谱, 进而对光谱进行分析获得目标气体的浓度、压力、温度等参数信息。TDLAS 技术检测的理论最低气体浓度可以达到 $10^{-9}\ \text{g}/\text{m}^3$, 具有灵敏度高、环境适应性强、气体选择性强、可靠性高的优点, 可实现对待测气体的原位、实时持续监测^[8-10]。

随着畜禽舍环境监测与控制要求的提高, 近年来, 有学者尝试将 TDLAS 技术用于畜禽舍 NH_3 浓度的实时监测。目前, TDLAS 技术用于 NH_3 浓度实时监测有开放光程和气室式封闭光程 2 种方式。但何莹^[11]、Casey 等^[12]的研究表明, 由于开放光程检测时, 激光发生器产生的光线需在畜禽舍内穿行, 畜禽舍内的悬浮颗粒物、通风等都会影响开放光程的可调谐吸收光谱系统 (Open-Path Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, OP-TDLAS) 的检测结果, 导致检测系统不稳定。为此, Wei 等^[13-14]尝试采用气室式封闭光程研制了一个 NH_3 浓度监测仪, 与电化学传感器的对照测试表明, 该监测仪的稳定性显著高于电化学传感器。但该研究没有对检测系统的相关参数如波长调制参数 (低频锯齿扫描信号与高频正弦调制信号的频率、幅值以及谐波分析中输入信号与参考信号相位差等)、气室温度等对检测结果的影响开展深入研究, 也没有开展检测精度和灵敏度的相关测试。

收稿日期: 2020-03-13 修订日期: 2020-04-09

基金项目: “十三五”国家重点研发计划项目 (2018YFD0500702)

作者简介: 谭鹤群, 博士, 教授, 主要从事农产品加工机械与畜牧机械研究。

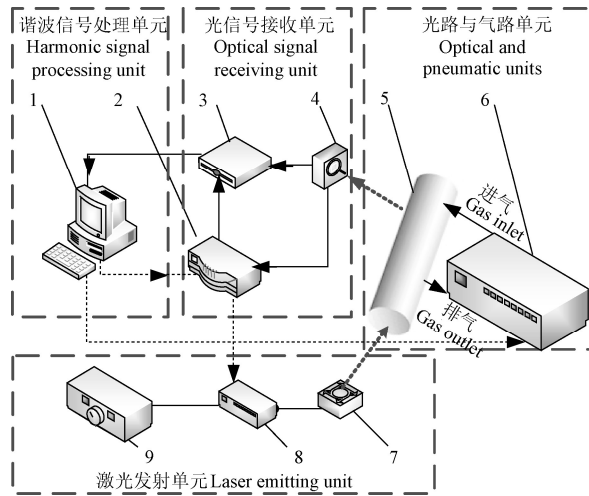
Email: thq@mail.hzau.edu.cn

为此,本文基于 TDLAS 技术,采用气室式封闭光程,搭建了一套畜禽舍 NH_3 浓度检测系统,研究调制参数对检测系统精准性的影响。同时,由于 NH_3 易溶于水、易吸附于粗糙表面,为降低气室表面及吸入的悬浮颗粒物、水汽对检测结果的影响,本文还开展了气室加热试验,探寻气室的最优加热温度。本文的研究结果,可为畜禽舍 NH_3 浓度实时在线监测设备的研发提供理论依据。

1 畜禽舍氨气浓度检测系统

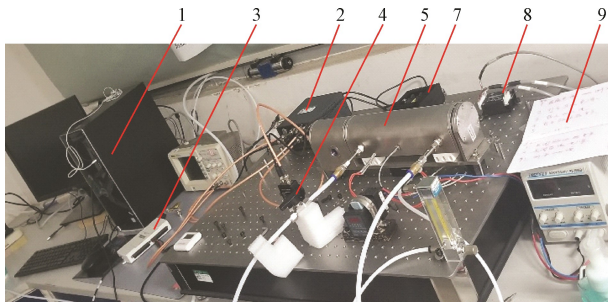
1.1 系统组成与工作原理

检测系统(如图 1)包含激光发射单元、光路与气路单元、光电信号接收单元与谐波信号处理单元等四大部分。



a. 系统结构示意图

a. Schematic diagram of system structure



b. 检测系统试验平台

b. Testing system experiment platform

1.PC 2.锁相放大器 3.数据采集卡 4.探测器 5.气室 6.气体采集装置或气体浓度稀释仪 7.激光器底座与激光器 8.激光驱动器 9.可调直流电源
1.PC 2.Lock-in amplifier 3.DAQ 4.Detector 5.Gas absorption cell 6.Gas collection device or gas concentration diluter 7.Laser base and DFB (Distributed Feedback Laser) 8.Laser driver 9.Adjustable DC power supply

图 1 畜禽舍 NH_3 浓度检测系统结构示意图及部分实物图

Fig.1 Schematic diagram and partial physical picture of ammonia concentration detection system in livestock house

激光发射单元包括分布式反馈蝶形激光器(型号为 LTM-1512-B,为检测系统提供检测光源)、14 针脚激光器底座(型号为 LDMOUNT-5A,内置半导体制冷器)、激光驱动器(型号为 LDTC0520,搭配激光器底座控制 DFB 激光器电流与温度)。光路与气路单元包括 Herriott

气室(型号为 GW-1020TD-10M,增大光程提高检测系统精度)、温控装置(型号为 XMTG-7000,控制气室内气体温度)、气体采集装置和气体浓度稀释仪(型号为 Environics S4000,配置标准浓度气体与采集待测气体传输至检测气室)。光信号接收单元包括光电探测器(型号为 PDA30B2,接收带有气体吸收信息的光束)、锁相放大器(型号为 HPLIA,实现信号调制与解调)、数据采集卡(型号为 NI-USB-6211,将电信号采集到 PC 端进行数据处理)。谐波信号处理单元主要由上位机 LabVIEW 软件组成,实现对谐波信号的数据处理与浓度反演功能。

低频扫描信号与高频正弦信号叠加而成的调制信号驱动 DFB 激光器产生固定波长范围的窄线宽光束,光束经准直器射入 Herriott 型长光程气室,光束在气室腔体多次反射后被光电探测器探测并转换为电信号,含有气体浓度信息的电信号经锁相放大器完成谐波分析,数据采集卡采集解调完毕的谐波信号,经 LabVIEW 程序实现信号处理、待测气体浓度反演与浓度实时显示的功能。

1.2 测量原理

根据 Beer-Lambert 定律^[15],中心频率为 ν_0 的激光透过待测气体后,出射光强可表示为

$$I_{(t)} = I_0 \cdot \exp(-\alpha_v) \quad (1)$$

式中 I_0 为照射待测气体前的激光光强, mW; $I_{(t)}$ 为待测气体吸收后光强, mW; α_v 为待测气体吸收系数, $\alpha_v = PLXS(T)\phi$; P 为压强, kPa; L 为光程, cm; X 为待测样气质量浓度, mg/m^3 ; $S(T)$ 为特征线线强, cm^2/kPa ; ϕ 为线形函数。

在近红外吸收区域,气体吸收系数通常很小,即 $\alpha_v \leq 0.05$ ^[16]。因此式(1)变化为

$$I_{(t)} = I_0 \cdot (1 - \alpha_v) \quad (2)$$

波长调制测量相较于直接吸收测量有更高的检测灵敏度^[17]。在波长调制过程中,将高频正弦信号叠加到低频锯齿信号实现激光器频率调制与光强调制:

$$\nu_{(t)} = \nu_0 + a \cdot \cos(2\pi ft) \quad (3)$$

$$I_{(t)} = I_0 \cdot [1 - a \cdot \cos(2\pi ft)] \quad (4)$$

式中 $\nu_{(t)}$ 为调制后激光器频率, Hz; a 为调制深度, cm^{-1} ; f 为调制频率, Hz; t 为时间, s。

对式(4)进行傅里叶余弦级数展开:

$$I_{(t)} = I_0 \sum_{K=0}^{K=\infty} H_K(\nu_0, a) \cos(2\pi ft) \quad (5)$$

式中 $H_K(\nu_0, a)$ 为第 k 次谐波的傅里叶分量。由此,二次谐波(2F)傅里叶级数表示为:

$$H_2(x, m) = \frac{2\alpha_v}{\pi \Delta \nu_c} \left[\frac{2}{m^2} \left(\frac{2+m^2}{\sqrt{1+m^2}} \right) - 2 \right] \quad (6)$$

式中 x 为简化后激光输出频率, Hz, $x = \frac{2(\nu_0 - a)}{\Delta \nu_c}$; m 为

调制系数, $m = \frac{2\alpha_v}{\pi \Delta \nu_c}$; $\Delta \nu_c$ 为中心频率处谱线强度一半时对应的光谱半宽,称为谱线半高半宽, cm^{-1} 。

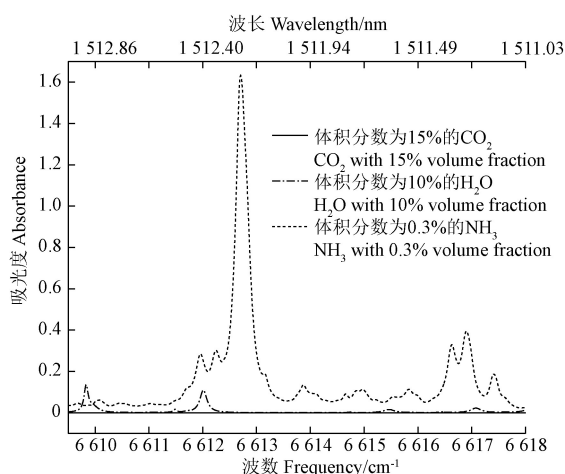
由此, 当待测气体线强、光程、压力等参数恒定的情况下, 待测气体浓度与二次谐波峰值呈正比关系。根据已知浓度的参考信号便可以反演待测气体体积分数^[18-19]:

$$C_{mea} = b \frac{P_{mea} \cdot C_{ref}}{P_{ref}} \quad (7)$$

式中气体状态条件为 $T=300$ K、 $P=101.325$ kPa, b 为拟合系数, P_{ref} 为参考样气特定质量浓度对应谐波峰值, mV; C_{ref} 为参考样气质量浓度, mg/m³; P_{mea} 为待测气体浓度对应谐波峰值, mV; C_{mea} 为待测气体质量浓度, mg/m³。

1.3 吸收峰选取

相邻气体光谱线相互干扰和光谱线强度是限制整个检测系统检测精度的主要原因^[20], 因此选择合适的吸收峰尤为必要。为更好地适应畜禽舍复杂气体环境的应用需求, 通过 HITRAN 数据库^[21-22]对混合气 (0.3%NH₃、10%H₂O 和 15%CO₂) 进行了气体吸收模拟, 如图 2 所示。在温度 $T=300$ K, 压力 $P=101.325$ kPa, 光程 $L=1\ 000$ cm 的模拟条件下, NH₃ 在 1 512.24 nm (6 612.71 cm⁻¹) 附近出现强吸收峰且为单一吸收线, 易于区分和测量。而 CO₂ 在图示波段范围内未出现明显吸收, H₂O 在 1 512.40 nm (6 612 cm⁻¹) 处出现微弱吸收峰, 但不会对 NH₃ 造成干扰。因此, 选取 1 512.24 nm (6 612.71 cm⁻¹) 处的 NH₃ 吸收线作为目标吸收峰。



注: 模拟温度 T 为 300 K, 压力 P 为 101.325 kPa, 光程 L 为 1 000 cm。
Note: Simulation temperature T is 300 K, the pressure P is 101.325 kPa, and the optical path L is 1 000 cm.

图 2 NH₃、H₂O 和 CO₂ 气体在 1 512 nm 附近吸收光谱
Fig.2 Absorption spectra of ammonia, H₂O and CO₂ gases near 1 512 nm

2 系统参数优化

2.1 调制参数优化试验

本检测系统采用波长调制形式控制激光器输出波长, 从而实现对待测气体浓度反演^[23]。最优的波长调制参数是由低频锯齿扫描信号与高频正弦调制信号的频率、幅值^[24]以及谐波分析中输入信号与参考信号相位差^[25]等共同决定的。因此, 在实际应用中应根据应用场景与检测要求选择最佳的调制参数, 可以提高检测系统的信噪比与精度。

2.1.1 调制频率对二次谐波的影响

设置正弦调制信号幅值 $V_{sin}=30$ mV、锯齿扫描信号频率 $f_{saw}=1$ Hz、锯齿扫描范围 170~215 mV、相位差 $\delta=50^\circ$, 分别测量调制频率在 7~14 kHz 范围内二次谐波特征谱线的变化, 结果如图 3 a。

由图 3a 可知, 随着调制频率逐渐增大, 二次谐波幅值呈现先增大后减小的趋势。在频率为 9 kHz 时二次谐波峰值达到最大值, 且谐波信号对称性良好。在 TDLAS 系统中, 提高调制频率可以改善谐波信号的信噪比 (Signal-noise ratio, SNR)^[26], 因此选用 9 kHz 作为检测系统的调制频率。

2.1.2 调制幅值对二次谐波的影响

设置正弦调制信号频率 $f_{sin}=9$ kHz、锯齿扫描信号频率 $f_{saw}=1$ Hz、锯齿扫描范围 170~215 mV、相位差 $\delta=50^\circ$, 分别测量调制幅值在 20~50 mV 范围内二次谐波特征谱线的变化, 结果如图 3b。

由图 3b 可知, 二次谐波幅值随着调制幅值增加, 同样出现先增加后减小的现象且在 $V_{sin}=40$ mV 处达到最大, 但此时谐波线宽开始变大、整体线形对称性下降。当 $V_{sin}=50$ mV 时, 谐波对称性出现丢失现象。因此, 在调制幅值为 $V_{sin}=30$ mV 处得到的谐波幅值与对称性更好, 有利于提高整个检测系统探测极限。

2.1.3 谐波分析相位差对二次谐波的影响

设置正弦调制信号频率 $f_{sin}=9$ kHz、正弦调制信号幅值 $V_{sin}=30$ mV、锯齿扫描信号频率 $f_{saw}=1$ Hz、锯齿扫描范围 170~215 mV, 分别测量谐波相位差在 $30^\circ \sim 150^\circ$ 范围内二次谐波特征谱线的变化, 结果如图 3c。

由图 3c 可知, 相位差 δ 从 30° 增大到 90° 过程中, 二次谐波信号峰值先增加后减小, 并在 $\delta=50^\circ$ 时达到最大值。在谐波分析过程中, 当输入信号与参考信号之间相位差在 $[0, 2\pi]$ 范围内变化时, 二次谐波波峰-波谷呈现周期变化, 且周期 $T=\pi$ ^[27-28]。当相位差 $\delta=140^\circ [50+T/2]$ 时, 二次谐波信号幅值接近平直, 继续加大相位差至 $\delta=150^\circ$ 时, 二次谐波呈现倒置。由此 $\delta=50^\circ$ 为谐波分析相位差最优值。

2.1.4 扫描频率对二次谐波的影响

设置正弦调制信号频率 $f_{sin}=9$ kHz、正弦调制信号幅值 $V_{sin}=30$ mV、锯齿扫描范围 170~215 mV、相位差 $\delta=50^\circ$, 分别测量低频扫描频率在 0.5~14 Hz 范围内二次谐波特征谱线的变化, 结果如图 3d。

由图 3d 可知, 谐波峰值随着扫描频率增加, 呈现先增加后逐渐降低最后出现平缓趋势。且在 $f_{saw}=1$ Hz 时, 二次谐波峰值达到最大。在 TDLAS 系统中, 低频锯齿扫描信号作用是围绕气体吸收峰进行低频扫描^[29], 而扫描频率决定单次扫描的快慢, 扫描频率过大将导致单位时间内数据量增大, 对数据采集与处理提出更高要求; 扫描频率过小将影响检测系统响应时间, 同时也会导致谐波个数变少而增加检测系统随机误差。因此, 在选择最佳扫描参数时既要考虑谐波幅值因素, 也要考虑数据采集卡的采集速率。为获得最佳的谐波信号, 本系统将扫描频率设置为 $f_{saw}=1$ Hz, 同时将系统采集卡采集频率设置为 1 000 Hz, 并采取差分接线减少信号干扰。

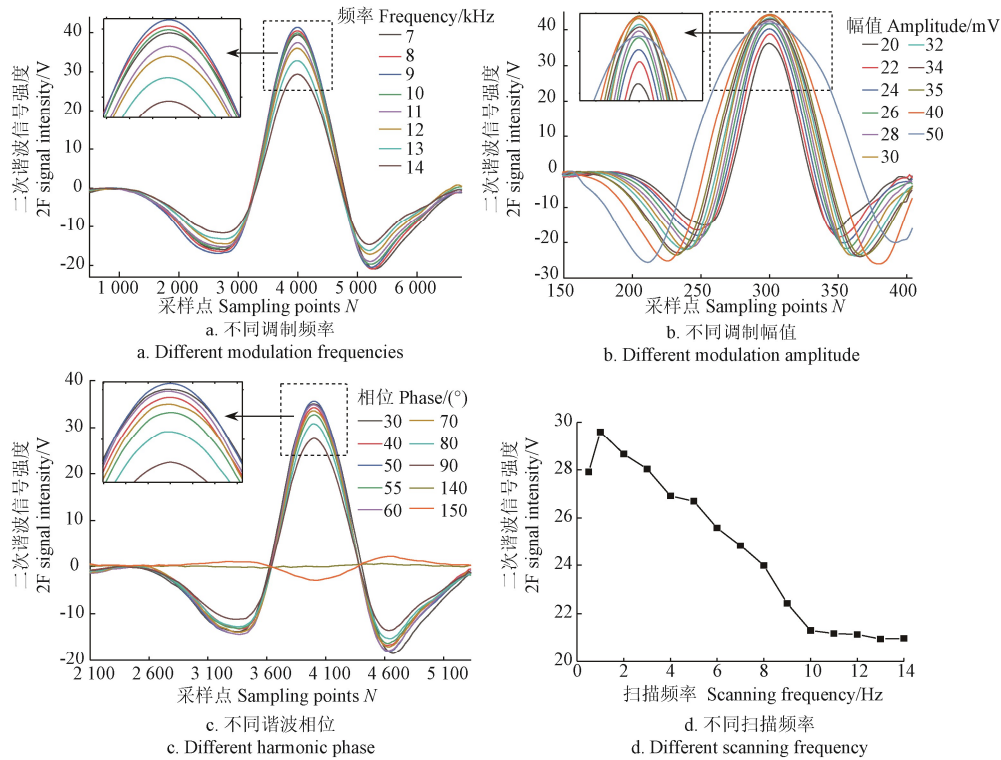


图 3 调制参数与相位参数对二次谐波幅值影响

Fig.3 Influence of modulation parameters and phase parameters on the amplitude of 2F signal

2.1.5 扫描范围的确定

低频锯齿信号扫描范围决定 DFB 激光器在目标气体吸收峰处的扫描范围, 合适的扫描范围可以提高检测系统反应速度。为寻找合适的扫描区间, 设置正弦调制信号频率 $f_{\sin}=9$ kHz、正弦调制信号幅值 $V_{\sin}=30$ mV、相位差 $\delta=50^\circ$ 、锯齿扫描信号频率 $f_{\text{saw}}=1$ Hz, 同时将锯齿扫描范围扩大至 150~250 mV, 结果如图 4。

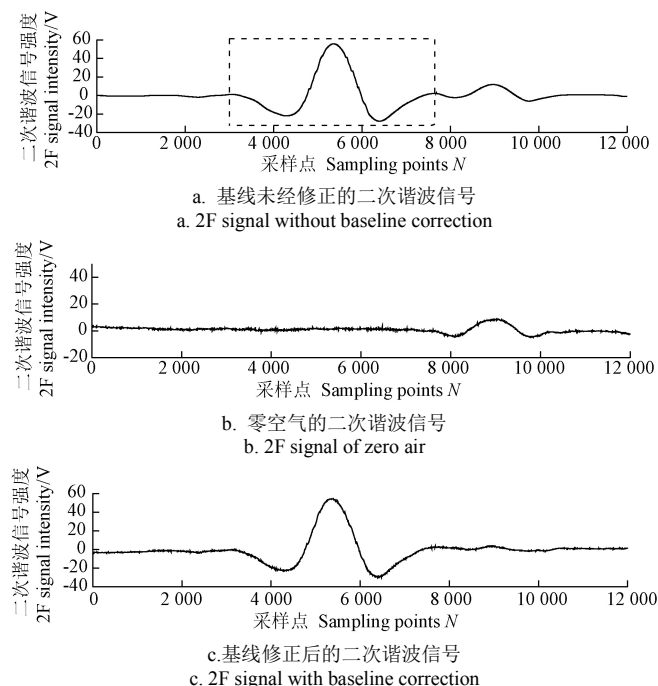


图 4 扫描范围为 150~250 mV 时二次谐波变化情况

Fig.4 2F signal in the scanning range from 150 to 250 mV

由图 4 b 可知, 扫描范围扩大后, 吸收峰范围也进一步加大。扫描范围在 170~215 mV 间对应采样点 3 000~7 500 间的氨气吸收峰, 扫描范围在 215~240 mV 间对应采样点 8 000~10 000 的微弱吸收峰。进一步分析, 由图 4c 可知, 当系统检测浓度为 0 的氨气时, 采样点为 3 000~7 500 对应的氨气吸收峰消失但右侧微弱吸收峰依旧存在, 结合图 3 中多种气体在 1 512 nm 附近的吸收谱线分析可知该吸收峰为 H_2O 的吸收峰。此外, TDLAS 系统在数据处理与浓度反演过程中, 通常使用目标浓度信号减去 0 浓度信号进行基线校准^[30-31], 图 4a 所示曲线为图 4b 减去图 4c 所得。由于本系统在多个浓度测试条件下基线均分布在 0 点附近 (基线标准差 $\sigma=0.028$), 具有良好的基准性。为减少系统数据处理与浓度反演过程的数据处理量, 本文未对基线进行修正, 同时将系统扫描范围设置在 170~215 mV 间, 既可排除水的吸收峰产生干扰, 又可提高检测系统计算能力与响应速度。

2.2 检测系统参数优化

2.2.1 响应速度试验

为确定系统最佳的进气时长, 对检测系统进行响应速度试验。试验中, 为准确描述响应曲线变化情况, 将系统平均次数设置为一次。试验时, 预先加热气室温度至 403 K。在气室通入 NH_3 前先通入流速为 1 000 mL/min 的零空气冲洗气室及管路 60 s 后对管路及气室抽真空, 当达到设定真空度后以 500 mL/min 的流速通入浓度为 27.86 mg/m³ (40 ppm) 的 NH_3 气体, 待检测系统浓度示数稳定一段时间后, 重复上述操作对气室进行冲洗, 得到如图 5 所示的浓度响应曲线。

根据《GB/T 25476-2010-可调谐激光气体分析仪》标准, TDLAS 系统响应时间性能包含滞后时间与 90% 响应时间 2 个参数。滞后时间指从被测特性值发生阶跃变化的瞬间起, 到示值变化通过且保持在超过其稳态振幅值之差的 10% 所经过的时间, 包含上升滞后时间与下降滞后时间 2 种形式。90% 响应时间指从被测特性值发生阶跃变化的瞬间起, 到示值变化通过且保持在超过其稳态振幅值之差的 90% 所经过的时间。上升(下降)时间为 90% 响应时间与上升(下降)滞后时间之差。由图 6 可知, 响应曲线包含进气阶段、测量阶段、排气阶段 3 个阶段。进气阶段检测系统上升滞后时间约为 3.8 s, 上升响应时间为 28.2 s, 90% 响应时间为 32 s。排气阶段检测系统下降滞后时间为 3 s, 下降响应时间为 17 s。待测气体从进入气室到均匀散布在气室(达到目标浓度的 99%) 用时约 42 s。此外由图可知, 在进气阶段浓度响应曲线出现剧烈波动。结合气路与光路结构分析可知, 气室进气口与光路垂直是导致局部浓度分布不均匀的主要原因。通过对比上升与下降所需响应时间可知响应时间的长短与进气流速呈现负相关, 因此在后续优化进气时间时可以适当加大进气流速, 减少进气阶段时间, 从而减少整个检测系统检测耗时^[32]。

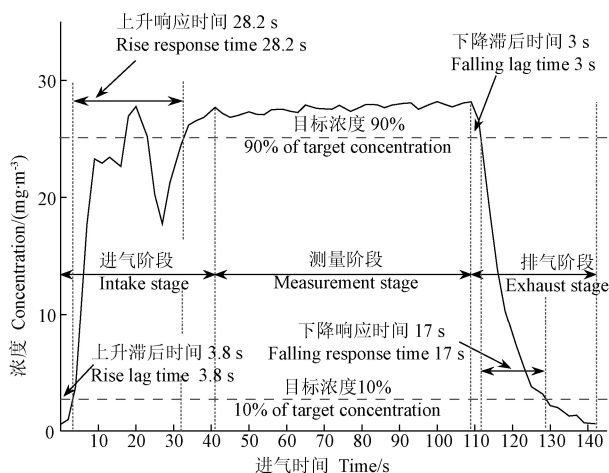


图5 检测系统响应曲线

Fig.5 Response curve of detection system

2.2.2 气室最佳加热温度试验

NH_3 极易吸附的物理特性在检测过程中会吸附在气室及附属管路上从而影响系统检测的准确性和响应时间^[33-34], 导致 TDLAS 系统在用于测量 NH_3 浓度时, 通常不能准确反映实际检测环境浓度分布情况^[13]。提高温度与降低压力可以降低分子间范德华力, 降低物理吸附, 但加热温度过高会导致氨气氧化^[32]。

本文采用提高气室温度降低 NH_3 吸附作用的方法, 为探索合适的加热温度, 首先向气室通入浓度为 27.86 mg/m^3 (40 ppm) 的 NH_3 , 加热气室使气体温度变化范围为 298~423 K, 记录在不同温度下气室浓度变化情况, 结果如图 6。

由图 6 可知, 在温度为 298~316 K 过程中, NH_3 浓度逐渐降低, 表明 NH_3 逐渐吸附在气室表面; 在温度为 316~398 K 过程中, 氨气浓度总体呈现上升趋势, 表明

吸附作用开始逐步减弱; 当温度达到 403 K 时, NH_3 浓度基本达到初始浓度值, 表明此温度下 NH_3 吸附作用已基本消除; 在 405~423 K 过程中, NH_3 浓度又呈现下降趋势, 表明 NH_3 在此温度下逐步被氧化。因此, 检测系统将加热温度设置为 403 K 以降低吸附作用对检测的影响, 此外在实际应用时应根据环境情况对气室及附属管路添加保温措施, 防止外界温度变化影响气室温度。

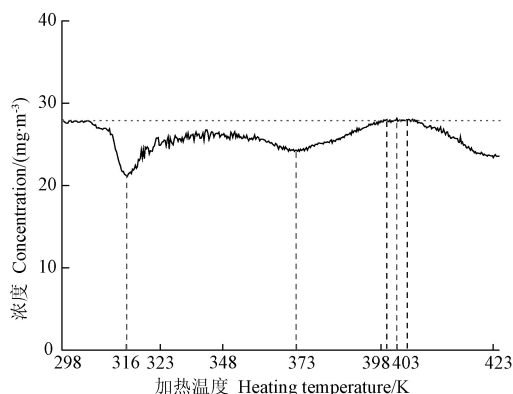


图6 气室内氨气浓度在 298~423 K 温度范围内的变化情况

Fig.6 Variation of ammonia concentration in gas chamber at 298-423 K

2.2.3 Allan 方差试验

增加谐波信号平均次数可以有效降低 TDLAS 系统中由外部环境与系统电噪声引起的检测误差, 但任何系统只在有限时间内是稳定的, 这意味着平均次数不能无限增大, 因此 TDLAS 系统中通常需要通过 Allan 方差分析确定最佳平均次数与系统探测极限^[35-36]。

试验时, 将浓度为 27.86 mg/m^3 (40 ppm) NH_3 通入气室内, 连续测量 30 min, 得到 900 组浓度数据。对连续检测 30 min 得到的数据进行 Allan 方差分析, 如图 7 所示, 系统稳定时间较短, 当采样时间为 2 s 测试条件下, TDLAS 系统在积分时间为 10 s 时, 系统达到最低探测限, 探测限为 0.038 mg/m^3 (0.054 ppm)。由此, 通过 Allan 方差试验将数据处理过程中谐波平均次数设置为 5 次, 进一步提高系统检测精准度。

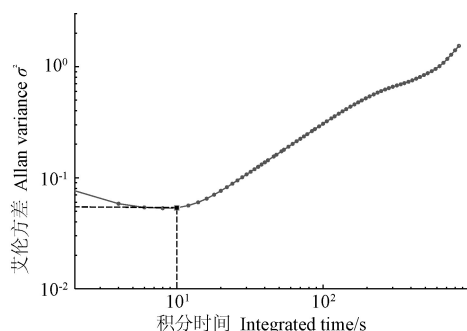
3 系统标定与性能测定

本部分依据第二节中得到的最优调制参数进行试验, 设置检测系统参数分别为正弦调制信号频率 $f_{\text{sin}}=9 \text{ kHz}$ 、正弦调制信号幅值 $V_{\text{sin}}=30 \text{ mV}$ 、锯齿扫描信号频率 $f_{\text{saw}}=1 \text{ Hz}$ 、锯齿扫描范围 170~215 mV、相位差 $\delta=50^\circ$ 。在数据处理方面, 通过 LabVIEW 程序对采集卡采集的谐波数据进行多次平均 (5 次)、小波去噪 (小波基 db4, 分解层数 Level 5) 等数据处理方法, 从而减少检测系统因噪音产生的随机误差, 提高检测系统信噪比。

3.1 系统标定

3.1.1 试验材料

标准气: 99.999% N_2 、 702.1 mg/m^3 (1 008 ppm) NH_3 ; 气体混合器: Environics S4 000, 浓度误差 $\pm 1\%$, 重复性 $\pm 1\%$; 零空气发生器: Environics S7 000, 输出零空气参数温度 $T=300 \text{ K}$ 。



注：单次测量时间为 2 s，氨气浓度为 $27.86 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ ，总测试时间为 1 800 s，测试温度为 300 K。

Note: Single measurement time is 2 s, the ammonia concentration is $27.86 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$, the total test time is 1 800 s, and the test temperature is 300 K.

图 7 Allan 方差曲线

Fig.7 Allan variance curve

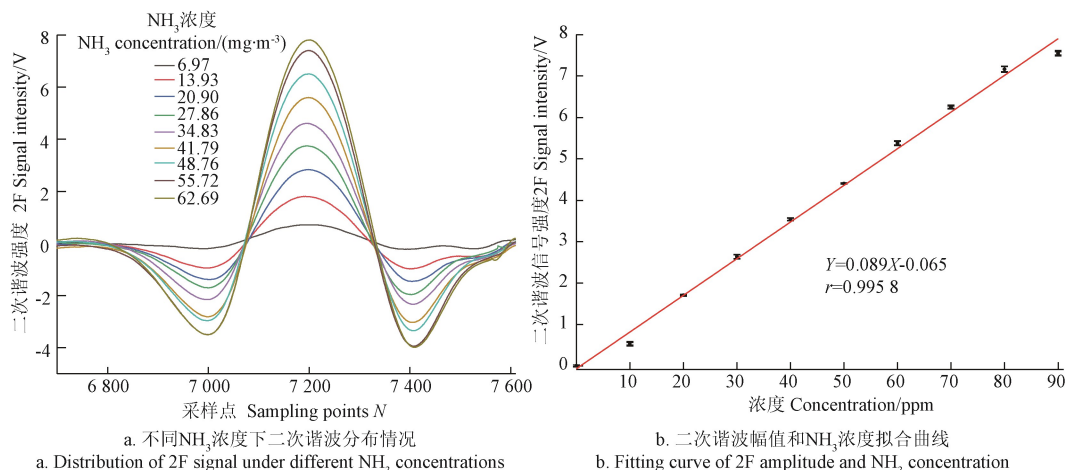


图 8 NH_3 浓度标定结果

Fig.8 Calibration results of ammonia concentration

3.2 性能试验

目前，市场尚无采用 TDLAS 技术的 NH_3 浓度检测仪，也未见采用封闭光程方式的 TDLAS 系统用于 NH_3 浓度检测的检测精度报道。电化学传感器是目前畜禽舍广泛采用的 NH_3 浓度监测装置，而光声气体监测仪则是实验室普遍采用的气体浓度检测设备，INNVOA 光声气体监测仪可以同时对待测气进行检测，其检测结果被相关文献[37-38]广泛采信。因此，将本文设计的 TDLAS 系统与 INNVOA 光声气体监测仪对比，可以验证系统检测结果的可信度。而与电化学传感器检测结果对比，可以检验本文设计的系统在检测精度、稳定性等方面是否具有明显优势。

为此，本文性能试验依据《环境空气和废气便携式傅里叶红外挥发性有机物 (VOCs) 监测仪技术要求及检测方法》标准，采用本文设计的 TDLAS 系统、电化学便携式 NH_3 检测仪 (AP-S4-D) 和 INNVOA 1412i 光声气体监测仪同时对样气进行检测，对三者的检测结果进行对比分析。

3.1.2 试验方法

为确保标定数据准确，标定试验过程中将气室内气体加热温度控制在 $T=403 \text{ K}$ 。每次标定试验前，均使用零空气气体冲洗气室以及管路，冲洗时间为 30 s，同时采用真空泵排出室内气体。标定时，将气体混合器配置的不同组分标定浓度依次通入气室内，与此同时，将 LabVIEW 程序置于标定模式，依次输入标定浓度值，待气体静置 60 s 后，运行检测系统读取并记录目标浓度对应的谐波信息，每组目标浓度重复 3 次。

3.1.3 试验结果

如图 8 a 所示，不同浓度 NH_3 浓度与二次谐波幅值呈现正比关系。由图 8 b 知，浓度 (X) 与二次谐波幅值 (Y) 具有良好的线性关系，单点最大拟合误差为 0.37 V，拟合方程相关系数 $r=0.9958$ 。拟合表达式为：

$$Y = 0.089X - 0.065 \quad (8)$$

3.2.1 试验方法

试验前，首先将三台仪器热机，并使 TDLAS 气室加热温度达到 403 K。试验时，使用气体混合器配置 62.69 (90 ppm)、48.76 (70 ppm)、27.86 (40 ppm) 和 13.93 $\text{mg} \cdot \text{m}^{-3}$ (20 ppm) 4 个浓度梯度的 NH_3 样气，为保证气样浓度为单一变量，使用三通接头将气样分为 3 份，分别进行检测。每个浓度梯度分别持续监测 24 min 并记录浓度数值。由于 INNVOA 与 TDLAS 每次测量均包含冲洗、进气与检测等流程，因此将两台仪器单次检测周期统一设置为 2 min。

3.2.2 试验指标

本试验采用线性误差与定量测量重复性 2 个指标评估仪器检测性能。线性误差指待测仪器测量每种浓度标准气体测量误差相对于满量程的百分比，用来衡量浓度测量准确性，用式 (9) 表示。

$$L_i = \frac{|\overline{C_{di}} - C_{si}|}{R} \times 100\% \quad (9)$$

式中 L_i 为第 i 种浓度的线性误差，%； C_{si} 为第 i 种浓度的

标称值, mg/m^3 ; C_{di} 为第 i 种浓度多次测量平均值, mg/m^3 ; R 为仪器测量组分满量程值, mg/m^3 。

定量测量重复性指仪器对定量浓度重复测试的稳定性, 用式 (10) 表示。

$$S = \frac{1}{C_m} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (C_{im} - \bar{C}_m)^2}{n-1}} \times 100\% \quad (10)$$

式中 S 为测量重复性误差, %; C_{im} 为第 i 次的测量值, mg/m^3 ; C_m 为浓度测量平均值, mg/m^3 ; n 测量次数 ($n \geq 6$)。

3.2.3 试验结果

图9为三台检测设备在4种不同浓度条件下的检测结果。由图9可知, INNOVA 声光光谱与 TDLAS 系统在4种不同目标浓度下的浓度曲线相似, 且曲线波动较小。而电化学传感器在4种目标浓度测量时测量值波动较大。

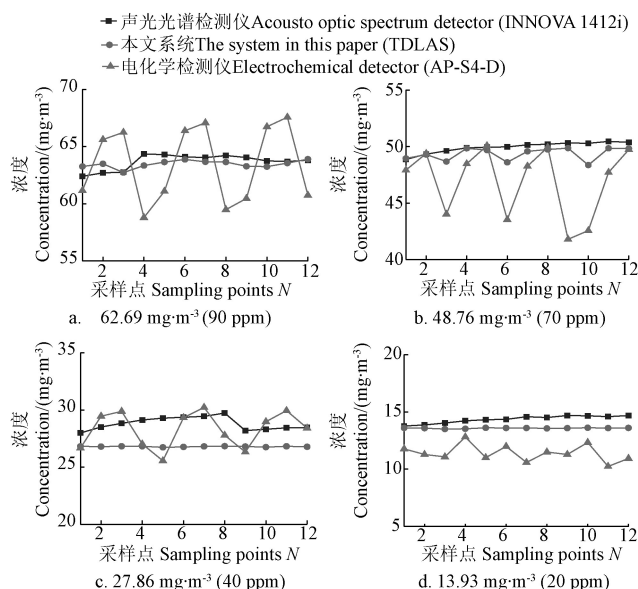


图9 TDLAS 与 INNOVA、电化学传感器在4种氨气浓度下测量结果对比

Fig.9 Comparison of TDLAS, INNOVA and electrochemical sensor in four NH_3 concentration

由表1进一步分析可知, 在4种不同浓度测量条件下, TDLAS 与 INNOVA 的线性误差在1%附近 (标准为 $\leq 5\%$), 重复性误差均小于2% (标准为 $\leq 5\%$), 其中 TDLAS 系统综合线性误差为1.00%, 定量测量重复误差为0.51%, 而电化学重复性误差为5.98%。由此可知, 光谱气体检测仪在检测精准度与稳定性方面均好于电化学气体传感器。两台光谱气体检测仪测试结果接近, 且 TDLAS 在重复性上略好于 INNOVA。此外, 由图9和表1不难看出, 在27.86 (40 ppm) 和13.93 mg/m^3 (20 ppm) 低浓度情况下, TDLAS 系统比 INNOVA 和电化学检测仪表现出更好的稳定性。实际生产中, 密闭禽舍氨气浓度主要分布在0~27.86 mg/m^3 (0~40 ppm) 范围内^[39]。由此可见, TDLAS 系统适合应用于畜禽舍长期浓度监控。

表1 不同浓度下三台检测仪的线性误差和定量测量重复误差
Table 1 Linearity error and quantitative measurement repeat error of three detectors at different concentrations

浓度 Concentration/(mg/m^3)	INNOVA		TDLAS		电化学 Electrochemical detector	
	L/%	S/%	L/%	S/%	L/%	S/%
62.69	1.42	1.06	1.12	0.51	1.08	5.35
48.76	1.72	0.95	0.86	1.13	2.59	6.55
27.86	1.36	1.96	1.52	0.12	0.63	5.61
13.93	0.60	2.25	0.51	0.26	3.63	6.40
平均 Average	1.28	1.56	1.00	0.51	1.99	5.98

注: L 为线性误差, S 为定量测量重复误差。

Note: L is the linear error and S is the repeated measurement error.

4 结论

1) 本文基于可调谐吸收光谱技术搭建了畜禽舍 NH_3 浓度监测系统。系统主要由激光发射单元、光路与气路单元、光电信号接收单元与谐波信号处理单元四部分组成。

2) 为获得最佳的谐波参数, 对检测系统调制参数进行了优化实验。结果表明, 检测系统在正弦调制信号频率 $f_{\text{sin}}=9 \text{ kHz}$ 、正弦调制信号幅值 $V_{\text{sin}}=30 \text{ mV}$ 、锯齿扫描信号频率 $f_{\text{saw}}=1 \text{ Hz}$ 、锯齿扫描范围170~215 mV、谐波分析输入信号与参考信号相位差 $\delta=50^\circ$ 等参数下得到的二次谐波形状与幅值最佳。

3) 检测系统气室自充气达到目标浓度的99%需要的响应时间约为42 s; 气室的最佳加热温度为403 K时, 此时 NH_3 在气室的吸附作用最小。

4) 采用优化后的系统参数, 系统信号采集时间为2 s, 积分时间为10 s时, 检测系统达到 NH_3 浓度检测限, 检测限为0.038 mg/m^3 。

5) 该系统综合线性误差为1.00%, 定量测量重复误差为0.51%, 可以满足畜禽舍 NH_3 浓度长期在线稳定监测的需求。

[参考文献]

- [1] 王悦, 赵同科, 邹国元, 等. 畜禽养殖舍氨气排放特性及减排技术研究进展[J]. 动物营养学报, 2017, 29(12): 4249-4259.
Wang Yue, Zhao Tongke, Zou Guoyuan, et al. Research statues of ammonia emission characteristics and mitigation technologies from livestock houses[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2017, 29(12): 4249-4259. (in Chinese with English abstract)
- [2] 孙永波, 栾素军, 王亚, 等. 畜禽呼吸道黏膜屏障的结构和功能及其改善措施[J]. 动物营养学报, 2017, 29(6): 1866-1873.
Sun Yongbo, Luan Sujun, Wang Ya, et al. Structure and functions of mucosal barrier of respiratory tract in livestock and poultry and its improvement measures[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2017, 29(6): 1866-1873. (in Chinese with English abstract)
- [3] 李季, 王同心, 姚卫磊, 等. 畜禽舍氨气排放规律及对畜禽健康的危害[J]. 动物营养学报, 2017, 29(10): 3472-3481.
Li Ji, Wang Tongxin, Yao Weilei, et al. Ammonia emission characteristic from livestock and poultry house and its harm to livestock and poultry health[J]. Chinese Journal of Animal Nutrition, 2017, 29(10): 3472-3481. (in Chinese with English abstract)
- [4] Saraz Jairo-Alexander-Osorio, Tinôco Ilda-de-Fátima-Ferreira,

- Rocha Keller-Sullivan-Olivera, et al. A CFD based approach for determination of ammonia concentration profile and flux from poultry houses with natural ventilation [J]. *Revista Facultad Nacional de Agronomía Medellín*, 2016, 69(1): 7825-7834.
- [5] Zhang S, Chen J, Jiao L. Design and development of online system for monitoring harmful gas in animal house[C]//2017 2nd International Conference on Frontiers of Sensors Technologies (icfst): Ieee, 2017.
- [6] 朱虹, 李爽, 郑丽敏, 等. 生猪养殖场无线传感器网络路径损耗模型的建立与验证[J]. *农业工程学报*, 2017, 33(2): 205-212.
Zhu Hong, Li Shuang, Zheng Limin, et al. Modeling and validation on path loss of WSN in pig breeding farm[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE)*, 2017, 33(2): 205-212. (in Chinese with English abstract)
- [7] 汪开英, 吴捷刚, 赵晓洋. 畜禽场空气污染物检测技术综述[J]. *中国农业科学*, 2019, 52(8): 1458-1474.
Wang Kaiying, Wu Jiegang, Zhao Xiaoyang. Review of measurement technologies for air pollutants at livestock and poultry farms[J]. *Scientia Agricultura Sinica*, 2019, 52(8): 1458-1474. (in Chinese with English abstract)
- [8] Wei N, Ruifeng K, Zhenyu X, et al. Research progress on the application of tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 911001.
- [9] Lackner M. Tunable diode laser absorption spectroscopy (tdlas) in the process industries—a review[J]. *Reviews in Chemical Engineering*, 2007, 23(2): 65-147.
- [10] Cui X, Dong F, Zhang Z, et al. Environmental Application of High Sensitive Gas Sensors with Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy[M] London: Green Electronics. IntechOpen, 2017.
- [11] 何莹. 基于激光吸收光谱的主要人为氨排放源在线检测技术与应用研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
He Ying. Study on On-Line Detection Technology and Application of Main Anthropogenic Ammonia Emissions Based on Laser Absorption Spectroscopy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017. (in Chinese with English abstract)
- [12] Casey K D, Gates R S, Shores R C, et al. Ammonia emissions from a US broiler house: Comparison of concurrent measurements using three different technologies[J]. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 2010, 60(8): 939-948.
- [13] Wei Z, Xingxing G, Qing T, et al. Design of pump suction ammonia detection device based on tdlas technology[C]//Proceedings of 2017 Ieee 2nd Information Technology, Networking, Electronic and Automation Control Conference (itnec 2017), 2017.
- [14] 高星星, 张尉, 方贤才, 等. 自校准式 NH₃ 浓度检测装置设计与研究[J]. *中国农机化学报*, 2017, 38(8): 82-86.
Gao Xingxing, Zhang Wei, Fang Xiancai, et al. Design and research of self-calibration NH₃ gas detection device[J]. *Journal of Chinese Agricultural Mechanization*, 2017, 38(8): 82-86. (in Chinese with English abstract)
- [15] Paynter R. Modification of the beer-lambert equation for application to concentration gradients[J]. *Surface and Interface Analysis*, 1981, 3(4): 186-187.
- [16] Reid J, Labrie D. Second-harmonic detection with tunable diode lasers: comparison of experiment and theory[J]. *Applied Physics B*, 1981, 26(3): 203-210.
- [17] Zhu X, Yao S, Ren W, et al. Tdlas monitoring of carbon dioxide with temperature compensation in power plant exhausts[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(3): 442.
- [18] Zhang Z, Pang T, Yang Y, et al. Development of a tunable diode laser absorption sensor for online monitoring of industrial gas total emissions based on optical scintillation cross-correlation technique[J]. *Optics Express*, 2016, 24(10): A943-A955.
- [19] 国家环境保护总局. 空气和废气监测分析方法 (第 4 版) [M]. 北京: 中国环境科学出版社, 2003.
- [20] Li G, Dong E, Ji W. A near-infrared trace CO₂ detection system based on an 1580 nm tunable diode laser using a cascaded integrator comb (cic) filter-assisted wavelength modulation technique and a digital lock-in amplifier[J]. *Frontiers in Physics*, 2019, 7: 199.
- [21] Goldenstein C S, Miller V A, Spearrin R M, et al. Spectraplot.com: Integrated spectroscopic modeling of atomic and molecular gases[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 200: 249-257.
- [22] 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.
- [23] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K. Calibration-free wavelength-modulation spectroscopy for measurements of gas temperature and concentration in harsh environments[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(29): 5546-5560.
- [24] 张志荣, 孙鹏帅, 夏涓, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱技术的调制参量影响及优化选择[J]. *光子学报*, 2015, 44(1): 35-44.
Zhang Zhirong, Sun Pengshuai, Xia Hua, et al. Modulation parameters influence and optimal selection of tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015, 44(1): 35-44. (in Chinese with English abstract)
- [25] 车璐, 丁艳军, 彭志敏. TDLAS 技术中谐波信号的理论推导与实验研究[J]. *应用物理*, 2012, 2(3): 92-97.
Che Lu, Ding Yanjun, Peng Zhimin. Theoretical derivation and experimental research of harmonic signals based on TDLAS[J]. *Applied Physics*, 2012, 2(3): 92-97. (in Chinese with English abstract)
- [26] 张步强, 许振宇, 刘建国, 等. 基于波长调制技术的激光器调制特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2019, 39(9): 2702-2707.
Zhang Buqiang, Xu Zhenyu, Liu Jianguo, et al. Modulation characteristics of laser based on wavelength modulation technology[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2019, 39(9): 2702-2707. (in Chinese with English abstract)
- [27] Zhimin P, Yanjun D, Lu C, et al. Odd harmonics with wavelength modulation spectroscopy for recovering gas absorbance shape[J]. *Optics Express*, 2012, 20(11): 11976-11985.
- [28] Yang C, Mei L, Deng H, et al. Wavelength modulation spectroscopy by employing the first harmonic phase angle method[J]. *Optics Express*, 2019, 27(9): 12137-12146.
- [29] 徐敏. 基于 TDLAS 气体检测系统中非标定波长调制技术的研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2016.
Xu Min. Research on TDLAS Gas Detection System Based on Calibration-Free Wavelength Modulation Spectroscopy[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2016. (in Chinese with English abstract)
- [30] 刘永胜, 贺建军, 朱高峰, 等. 封装西林药瓶残留氧气检测中的谐波基线校正和去噪方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(8): 2598-2602.
Liu Yongsheng, He Jianjun, Zhu Gaofeng, et al. A new method for second harmonic baseline correction and noise elimination on residual oxygen detection in packaged xilin bottle[J]. *Spectroscopy and Spectral analysis*, 2017, 37(8): 2598-2602. (in Chinese with English abstract)
- [31] 郭媛, 赵学玘, 张锐, 等. 小波变换应用于谐波谱线的噪声滤除与基线校正[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(8): 2172-2176.
Guo Yuan, Zhao Xuehong, Zhang Rui, et al. The noise filtering and baseline correction for harmonic spectrum based on wavelet transform[J]. *Spectroscopy and Spectral analysis*, 2013, 33(8): 2172-2176. (in Chinese with English abstract)

- [32] Stritzke F. Absorptionsspektrometrie Zur Zeitaufgelösten Untersuchung Von Ammoniakverteilungen in Abgas[D]. Hessen: Technische Universität Darmstadt, 2017.
- [33] Guo Xinqian, Zheng Fei, Li Chuanliang, et al. A portable sensor for in-situ measurement of ammonia based on near-infrared laser absorption spectroscopy[J]. Optics and Lasers in Engineering, 2019, 115: 243-248.
- [34] Pisano J T, Sauer C, Durbin T, et al. Measurement of low concentration nh₃ in diesel exhaust using tunable diode laser adsorption spectroscopy (tdlas)[R]: Sae Technical Paper, 2009.
- [35] Werle P, Mücke R, Slemr F. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (tdlas)[J]. Applied Physics B, 1993, 57(2): 131-139.
- [36] 崔小娟, 董凤忠, 张志荣, 等. 基于二次谐波调制技术提高 HONO 测量灵敏度的方法研究[J]. 光学学报, 2015, 35(6): 350-357.
- Cui Xiaojuan, Dong Fengzhong, Zhang Zhirong, et al. Studies on improving measurement sensitivity of HONO based on second harmonic wavelength modulation technology[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 350-357. (in Chinese with English abstract)
- [37] Trabue S, Kerr B, Scoggin K. Odor and odorous compound emissions from manure of swine fed standard and dried distillers grains with soluble supplemented diets[J]. Journal of Environmental Quality, 2016, 45(3): 915-923.
- [38] Chiumenti A. Complete nitrification-denitrification of swine manure in a full-scale, non-conventional composting system[J]. Waste Management, 2015, 46: 577-587.
- [39] 高云, 刁亚萍, 林长光, 等. 机械通风楼房猪舍热环境及有害气体监测与分析[J]. 农业工程学报, 2018, 34(4): 239-247.
- Gao Yun, Diao Yaping, Lin Changguang, et al. Monitoring and analysis of thermal environment and harmful gases in mechanically ventilated multistory pig buildings[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering (Transactions of the CSAE), 2018, 34(4): 239-247. (in Chinese with English abstract)

Detection of ammonia concentration in livestock poultry houses based on tunable diode laser absorption spectroscopy

Tan Hequn, Li Xin'an, Ai Zhengmao

(1. College of Engineering, Huazhong Agricultural University, Wuhan 430070, China; 2. Key Laboratory of Agricultural Equipment in Mid-lower Yangtze River, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Wuhan 430070, China)

Abstract: This study aims to develop an NH₃ concentration monitoring system based on tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) for real-time and in-situ control the environment of livestock and poultry houses. In an air chamber, an optical path was attached to a butterfly laser with a wavelength of 1512 nm as the light source. NH₃ concentration was then detected in livestock poultry houses based on the molecular absorption spectroscopy and wavelength modulation technology. To optimize the performance of TDLAS system, the optimal modulation parameters were determined via tailoring the amplitude and frequency of sawtooth scanning signal and the sinusoidal modulation signal, as well as the phase difference between the input and the reference signals. Moreover, the optimal parameters included the heating temperature in an air chamber, system response time, and the average number of second harmonics. Finally, the concentration calibration experiments were used to verify the performance of TDLAS system. The results showed that the optimal second harmonic shape and amplitude were obtained when the frequency and amplitude of sinusoidal modulation signal were set as 9 kHz and 30 mV, respectively, while the scanning frequency and range of sawtooth scanning signal as 1 Hz and 170-215 mV, respectively, as well the phase difference between the input signal and the reference signal as 50°. The concentration calibration test achieved for the standard gas (N₂, NH₃). There was a good linear relationship between the different concentrations of NH₃ and the amplitude of second harmonic (the correlation coefficient of fitting equation $r^2=0.9958$). The response time of detection system was about 42 s, from the start of air chamber self-inflation to the time when the target concentration of 99% was reached. In the response test, the results showed that the appropriate increase in the flow rate of gas can effectively improve the detection efficiency of system. According to the temperature test, too high heating temperature has led to ammonia oxidation, whereas too low heating temperature cannot effectively limit ammonia adsorption in the gas chamber. The adsorption of NH₃ reached the lowest level, when the heating temperature was set as 403 K in the chamber. According to Allan variance analysis, the TDLAS system reached the detection limit of 0.038 mg/m³ when the integration time was 10 s. The average number was set to 5 times, indicating a high accuracy during the stable period of detection system. Performance tests were performed on the system under the optimal system parameters, indicating a comprehensive linear error of 1.00%, and a quantitative comprehensive repeated error of 0.51%. In four concentration conditions, the accuracy and stability of detection system were close to that of the acousto-optic spectrum detection, and better than that of the electrochemical detection. The findings demonstrated that the developed system can present highly accurate detection and stable performance, and thereby to serve as the needs of long-term continuous monitoring of NH₃ concentration in livestock houses.

Keywords: breeding; ammonia; TDLAS; concentration; online test; livestock poultry houses