

文章编号: 0258-7025(2001)05-0451-04

微机控制的高灵敏度激光光声光谱仪研究^{*}

于清旭 李少成 宋昌烈 林钧岫

(大连理工大学物理系 大连 116024)

提要 用计算机对基于 CO/CO₂ 激光器的光声光谱仪进行自动控制和数据处理,使得该光谱仪长时间连续自动测量及对多种气体成分同时测量成为可能,并进一步提高了光谱仪的检测灵敏度和长期运行的可靠性。系统性能检测实验结果表明,对乙烯气体浓度的检测极限可达到 14×10^{-12} ,系统长期测量精度优于 2%。利用该系统对苹果和樱桃西红柿果实有氧、无氧和无氧后乙烯释放量的变化进行了长时间的连续监测。

关键词 光声光谱,微量气体检测,计算机自动控制

中图分类号 TH 744.1 文献标识码 A

Computer Controlled Laser Photoacoustic Spectrometer

YU Qing-xu LI Shao-cheng SONG Chang-lie LIN Jun-xiu

(Department of Physics, Dalian University of Technology, Dalian 116024)

Abstract Laser based photoacoustic technique applied to trace gas measurement has proved to be a high sensitive method. The implementation of the computer control and data processing system makes the multi-component analysis and long-time continuous measurement of the photoacoustic spectrometer available, and it also increases the sensitivity and reliability of the spectrometer. System performance measurement shows that the detect limit for ethylene concentration of 14×10^{-12} and the accuracy of 2% are reachable. As an application of the system to biological study, an experiment on monitoring of the ethylene production from apple and cherry tomato fruit in anoxia and post anoxia condition has been carried out.

Key words photoacoustic spectrometer, trace gas detection, computer control

1 引言

激光光声光谱检测技术用于微量气体探测具有极高的灵敏度,特别是光谱范围在近中红外的 CO 和 CO₂ 激光器激励的光声光谱仪能够对许多种小分子气体进行高灵敏度的测量^[1,2]。但早期的光声测量仅限于间断的气体采样,对某种气体的测量通常只用一条固定的激光线,无法进行背景噪声的扣除和多种气体成分分析。而实际应用中往往需要长时间连续监测,如大气环境质量监测和植物组织微量气体交换研究,都需要连续地测量和记录一些缓慢的变化过程。另外测量过程中采用多条激光谱线交替测量不仅可以同时完成对多种气体浓度的测定,还可以大幅度降低背景噪声的影响,提高光谱仪的极限测量灵敏度。显然这些工作只有依靠计算机控制才能完成。本文在 CO/CO₂ 激光器光声光谱检测

系统的基础上,设计研制了适用于生物学中微量气体交换研究的光声光谱自动测量系统,给出了测量过程控制和数据处理的主要原理、方法和实验结果。利用该系统对水果在有氧和无氧条件下乙烯生物合成的规律进行了长时间的监测。

2 测量过程的计算机控制

如图 1 所示,计算机控制的光声光谱仪主要包括以下几部分:1)可调谐 CO/CO₂ 激光器,其光谱范围为 $5 \sim 8 \mu\text{m}$ (工作物质为 CO)和 $9 \sim 11 \mu\text{m}$ (工作物质为 CO₂),通过计算机控制步进电机转动光栅进行谱线调谐;2)放置在激光腔内的纵向共振光声池,其共振管长 15 cm,管直径 14 mm,共振频率为 1170 Hz,品质因素 $Q = 21$;3)电子检测和控制系統,由用于检测光声信号的锁相放大器(EG&G 5105),快速热释电激光功率探测器和精密交直流变换放大器,压电陶瓷(PZT)高压放大控制器,气体采样控制

^{*} 国家自然科学基金(编号 69778016)资助项目。

器,12 位多路 AD/DA 转换器和计算机组成。

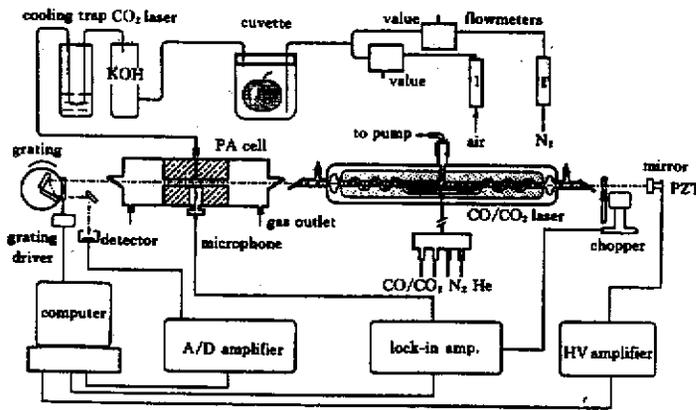


图 1 计算机控制的基于 CO/CO₂ 激光器的光声光谱仪和生物样品气体采集系统

Fig.1 Schematic drawing of the CO/CO₂ laser based photoacoustic spectrometer and biological trace gas sampling system

2.1 气体浓度的计算

根据气体光声光谱理论,光声池中由调制激光束激励的声波通过微音器探测,由微音器输出的电信号幅度与气体浓度成正比,可以表示为

$$A = F\alpha CP_L S_M + P_L N \quad (1)$$

式中 A 为微音器输出信号幅度; F 为光声池常数,决定于光声池的几何设计; α 为气体在激光频率处的吸收系数; C 为气体浓度; P_L 为激光功率; S_M 为微音器灵敏度; $P_L \cdot N$ 为相干噪声,主要是光声池共振管壁和 Brewster 窗片吸收引起的与激光功率成正比的相干噪声。非相干背景噪声对测量的影响很小,光声池的设计对背景噪声的屏蔽效果很好,并且锁相放大器对非相干的白噪声有很高的抑制比。

系统的检测灵敏度极限取决于系统的噪声水平。为了降低噪声,对单种气体成分的测量,除选择吸收系数较大的测量线外,还需要一条参考线,这样对两条激光线有

$$A_1 = F\alpha_1 CP_{L1} S_M + P_{L1} N \quad (2)$$

$$A_2 = F\alpha_2 CP_{L2} S_M + P_{L2} N \quad (3)$$

则气体浓度为

$$C = (I_1 - I_2) / FS_M (\alpha_1 - \alpha_2) \quad (4)$$

其中 $I_1 = A_1 / P_{L1}$, $I_2 = A_2 / P_{L2}$, 称为归一化的光声信号幅度,可见相干噪声的影响可以消除,提高检测灵敏度。此外,由于将光声池放置在激光腔内,使用于激发光声信号的激光功率较腔外放置提高约 40 倍(光栅零级耦合输出 5%,双向激发),由(4)式可以看出,这将使检测灵敏度提高约 40 倍。在选择激

光谱线时,应使 $(\alpha_1 - \alpha_2)$ 尽量大,同时两条谱线的频率接近,使噪声系数 N 对两条激光谱线相同。

一般来说,如果样品中有 n 种气体成分,并且这 n 种气体在激光器光谱范围内都有吸收,则某一条激光谱线激励的光声信号实际上是所有气体成分贡献的和,如果选择 $n+1$ 条激光谱线测量,其中将本底噪声作为第 $n+1$ 种气体成分处理,则第 i 条激光谱线激发的归一化光声信号幅度

$$I_i \propto \alpha_{i1} C_1 + \alpha_{i2} C_2 + \dots + \alpha_{in+1} C_{n+1} = \sum \alpha_{ij} C_j \quad (5)$$

$$i, j = 1, 2, \dots, n+1$$

式中 α_{ij} 为第 j 种气体对第 i 条激光线的吸收系数, C_j 为第 j 种气体的浓度。这是个一阶线性方程组,理论上只要测出光声信号强度 I_i ,已知或测出各种气体的吸收系数 α_{ij} 就可以唯一地计算出各种气体的浓度值。实际测量时,激光谱线的选择要注意避免各种气体吸收系数的线性相关,即每种气体的吸收谱都要有明显的差异,另外计算程序还要对测量误差与吸收系数的误差进行修正,这样才能保证计算结果的唯一性和精度^[3]。

系统工作时计算机控制光栅调谐到第一条激光线 L_1 上,测量 P_{L1} , A_1 , 然后依次调谐到 L_2, L_3, \dots, L_{n+1} 激光谱线上,完成同样的过程后,求解方程(5)得出相应气体浓度值 C_1, C_2, \dots, C_n , 完成一个测量周期。

2.2 激光谱线的调谐和测量过程

激光谱线选择和精确调谐过程采用下面的步骤:

1) 将激光器的光谱线位置和相应待测气体吸收系数的数据作为数据库存入计算机。

2) 根据选定的激光谱线, 计算机驱动光栅转至相应的位置, 完成谱线初步选择, 然后通过 D/A 转换器和高压放大器驱动 PZT 作激光腔长步进扫描, 选择激光功率最大的位置。由于激光器谱线增益加宽是以压力加宽为主的综合加宽(约 80MHz), 谱线中心频率处激光增益最大, 因而功率最大处即为谱线中心频率。计算机一旦选定中心频率, 将始终跟踪保持, 每做一次测量, 在上一次位置附近做一次优

化调整。

3) 完成谱线选择后, 计算机采集光声信号和激光功率, 然后进行下一条谱线的选择调谐和测量。

4) 一组谱线测量完成后, 进行浓度计算, 保存并适时显示测量结果, 完成一个测量周期。

2.3 系统软件

软件的设计平台为 Win95 VC++ , 采用多线程方法, 与同类软件相比可操作性更强。数据检测中使用了中断方式, 有效地节省了测量时间, 使检测有更好的实时性。程序框图如图 2 所示。

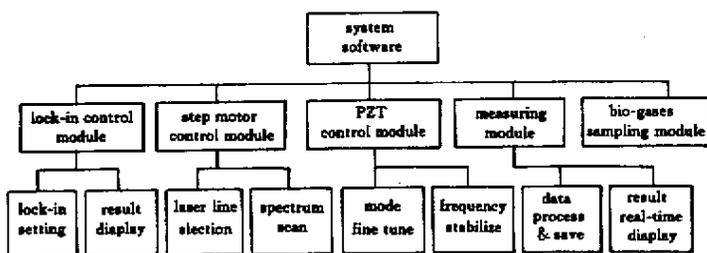


图 2 激光光声光谱仪的计算机控制软件方框图

Fig. 2 Block diagram of the computer software for laser photoacoustic spectrometer control

3 实验结果和讨论

3.1 系统性能的测试

为了运行方便首先在该系统上运行 CO_2 激光器对微量乙烯气体进行了测量。激光谱线选用 $10.6 \mu\text{m}$ 带的 $P(14)$ 和 $P(12)$ 两条线, 乙烯对这两条线的吸收系数分别为 30.4 和 $4.3 \text{ cm}^{-1} \text{ atm}^{-1}$ 。激光腔内振荡功率约为 40 W 。用 1×10^{-6} 的乙烯-氮气混合标准气体对系统进行了标定和长期稳定性考核。将标准气体充入光声池后停止流动, 保持封闭, 标定后连续测量 4 h 结果显示最大漂移量为 $\Delta C/C \leq 2\%$ 。实验中对影响稳定性的原因进行了分析。首先通过改变激光器放电电流或改变激光腔内光阑孔径改变激光功率, 当激光功率变化 4 倍时, 相应浓度值变化小于 2% , 没有观察到吸收饱和现象。而通过改变光栅角度或 PZT 电压改变激光功率时, 浓度测量结果变化十分敏感, 说明乙烯在 $10.5 \mu\text{m}$ 附近的吸收峰在 1 atm 下仍很尖锐, 激光纵模偏离中心频率会引起吸收系数改变, 因此提高计算机驱动光栅定位精度和 PZT 主动频率跟踪的精度是进一步提高测量精度的主要途径。另外斩波器频率漂移也会引起测量误差, 但由于光声池的 Q 值不高, 斩波器本身频率漂移很小, 一般不会引起明显误差。

系统响应时间一般在秒量级, 完成两条谱线的

测量和数据处理约需要 15 s , 主要是光栅调谐, PZT 调谐和锁相放大器与计算机数据通信所占用的时间, 锁相放大器时间常数取 100 ms 。增加计算机采样平均次数、延长锁相放大器的时间常数对改善短期测量结果的离散性有效, 但不能抑制长期漂移。

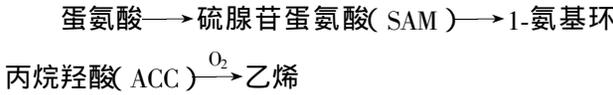
光谱仪本底噪声的测量是将高纯氮气充入光声池, 让氮气连续流过光声池, 测量相应乙烯的浓度值。由于高纯氮气(99.999%)中仍含有 10^{-6} 量级的杂质气体, 在流过光声池前首先经过氢氧化钾过滤器和低温冷阱, 以剥离二氧化碳气体和水蒸气等杂质气体, 经 2 h 的连续测量, 浓度显示值稳定在 $(0.32 \pm 0.007) \times 10^{-9}$ 。说明气体中仍含有微量乙烯或其他杂质不能去除, 因为冷阱最低温度约为 $-150 \sim -160^\circ\text{C}$, 该温度下乙烯的饱和蒸气压约为 1 kPa 。但是测量结果的离散值小于 $\pm 7 \times 10^{-12}$ ($1:10^{12}$), 因此若以信噪比等于 1 作为极限灵敏度, 则该系统对乙烯气体的最低检测浓度 $C_{\min} = 14 \times 10^{-12}$ 。

3.2 水果缺氧和缺氧后乙烯合成产量变化的监测

乙烯是植物的一种气体激素, 植物在生长的不同阶段乙烯合成的产量不同。在遭受某些外界因素胁迫时, 也会诱导植物增加乙烯产量, 乙烯是植物生理状态的指示剂和调节剂。有关乙烯生物合成途径及其生理功能的研究是植物学研究的一个重要方

向^[4]。

目前生物学研究的结果确认,乙烯生物合成的过程可以概括为:



即乙烯在生物合成中是由 ACC 氧化生成,在缺氧的情况下植物组织乙烯生成将停止。

利用微机控制的光声光谱仪对苹果和樱桃西红柿在缺氧和缺氧后乙烯产量的变化进行了连续观测。图 3 是对一个苹果乙烯产量的测量结果,其中纵坐标为乙烯产量 $S = C \cdot Q_f$, C 为乙烯浓度 (10^{-9}), Q_f 为气体体积流量(L/h)。该苹果为市售当年 10 月份采摘的乔纳金苹果。将苹果放入一个 1 L 的样品瓶中,交替充入氮气和空气,气体流量为 6 L/h,环境温度 22℃。由测量结果可见,苹果从充入氮气到完全停止乙烯释放约需 10 h,表明外部无氧后,苹果组织内已合成的乙烯继续向外释放,同时组织内残存的氧气还会继续与 ACC 作用,随着 O_2 浓度的降低,乙烯合成的速率减慢,直至完全消耗尽,停止乙烯合成。由无氧到有氧转换时,乙烯产量在 1 h 内从 0 迅速上升到一个极大值,然后下降到一个相对稳定的释放量。峰值的产生是由于 ACC 在无氧期间在组织内积累,充入空气后迅速氧化合成乙烯的结果。第二次无氧时,乙烯峰值和平衡时产量降低,可能是长时间无氧呼吸时的组织内部产生的乙醛和乙醇对乙烯合成的抑制作用引起的^[5]。

另一个实验是测量樱桃西红柿在无氧—有氧环境交替改变时乙烯释放量的变化。将两个约 8 g 的市售新鲜樱桃西红柿去掉果冠,放入一个 0.2 L 的

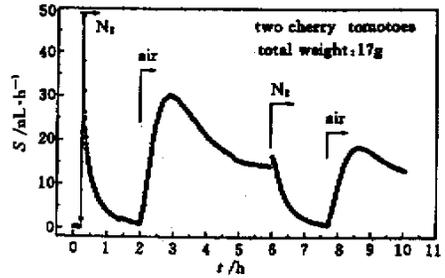


图 4 樱桃西红柿随着有氧-无氧环境交替变化其乙烯产量的变化规律

Fig.4 Ethylene production variation of cherry tomatoes from aerobic-to-anaerobic transition

样品瓶,交替通以氮气和空气,其乙烯的释放量的变化规律与苹果相似,图 4 给出了连续 10 h 测量记录的结果。由于樱桃西红柿体积小,乙烯响应速率比苹果快得多。测量开始时的乙烯释放峰可能是去掉果冠引起的胁迫乙烯所致。

4 结 论

由微机控制的高灵敏度光声光谱仪具有极高的检测灵敏度和长期工作可靠性。该系统可以在计算机控制下自动采集样品气体,连续测量和记录气体的浓度。通过对苹果和樱桃西红柿在有氧和无氧环境下乙烯合成产量变化的检测,显示了该系统用于低浓度、长时间的连续测量的优越特性。为与微量气体交换研究有关的生物学研究提供了一种优于常规气象色谱方法的新的技术手段。

参 考 文 献

- 1 F. J. M. Harren, F. G. C. Bijnen, J. Reuss *et al.*. Sensitive intracavity photoacoustic measurements with a CO₂ waveguide laser. *Appl. Phys. B*, 1990, **50**: 137 ~ 144
- 2 J. Oomens, S. Persijn, R. H. Veltman *et al.*. Laser-based detection of trace gases released by crops under long term storage. *SPIE*, 1997, **3105**: 387 ~ 395
- 3 F. G. C. Bijnen, H. Zuckermann, F. J. M. Harren *et al.*. Multicomponent trace-gas analysis by three intracavity photoacoustic cells in a CO laser: observation of anaerobic and postanaerobic emission of acetaldehyde and ethanol in cherry tomatoes. *Appl. Opt.*, 1998, **37**(15): 3345 ~ 3353
- 4 S. F. Yang, N. E. Hoffman. Ethylene biosynthesis and its regulation in higher plants. *Ann. Rev. of Pl. Physiol.*, 1984, **35**: 155 ~ 189
- 5 YU Qing-xu, LIN Jun-xiu, Jos Oomens *et al.*. Experimental investigation with CO₂ laser based photoacoustic spectrometer: acetaldehyde inhibition of ethylene biosynthesis in apple fruit. *Journal of Dalian University of Technology* (大连理工大学学报), 1999, **39**(4): 498 ~ 503 (in Chinese)

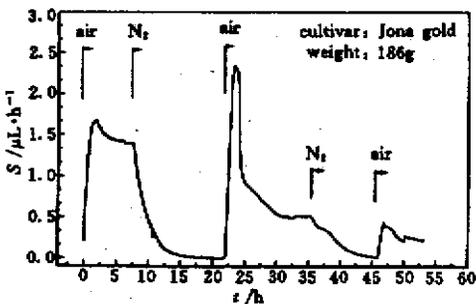


图 3 苹果从有氧到无氧环境交替变化时乙烯释放量的变化

Fig.3 Ethylene production variation of the apple from aerobic-to-anaerobic transition