

基于量子级联激光器高灵敏快速检测机动车 尾气排放气体浓度

汤媛媛 刘文清 阚瑞峰* 张玉钧 张 帅 许振宇 阮 俊

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

摘要 机动车尾气中的主要成分一氧化碳(CO)和一氧化氮(NO)不仅污染环境,对人体也有直接危害。由于 CO 和 NO 在中红外波段有强吸收谱线,适合采用红外吸收光谱技术进行检测。介绍了一种基于室温脉冲量子级联激光器测量尾气中 CO 和 NO 的装置,该装置利用长脉冲量子级联激光器产生的线性啁啾扫描气体分子完整的吸收谱线,测量精度高而且响应速度快,可达到低于 1Hz 的时间分辨率。对行驶状态下机动车排放的尾气进行了测量,结果显示该系统能够实时快速地测量不同车辆的尾气排放,并得到了不同燃油车型尾气中 CO 和 NO 的浓度分布。分析了浓度分布差异产生的原因。

关键词 光谱学;红外吸收光谱;环境监测;量子级联激光器;机动车尾气

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.1215003

Rapid and Sensitive Measurements of Motor Vehicle Exhausts Using Quantum Cascade Lasers

Tang Yuanyuan Liu Wenqing Kan Ruifeng Zhang Yujun Zhang Shuai
Xu Zhenyu Ruan Jun

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

Abstract The main components of vehicle exhaust as carbon monoxide (CO) and nitric oxide (NO) not only pollute the environment, but also do great harm to human body. Since CO and NO have fundamental absorption in mid-infrared wave band, it is suitable to detect them with infrared absorption spectroscopy. A set of apparatus for the measurement of CO and NO with room-temperature pulsed quantum cascade lasers (QCLs) is introduced. This system utilizes long pulsed QCL which produces a complete scan of molecular absorption lines of gases to satisfy the need for sensitivity and rapid response, with a time resolution beyond 1 Hz. It is employed to measure CO and NO from moving vehicles exhausts. The results show its capability of investigating individual plumes. Different characteristics of CO and NO emissions for gasoline and diesel vehicles are also presented. An explanation to the difference is given.

Key words spectroscopy; infrared absorption spectroscopy; environmental monitoring; quantum cascade laser; motor vehicle exhaust

OCIS codes 300.6340; 280.1120; 120.0280; 140.5965

1 引 言

机动车尾气排放是影响城市大气环境质量的主

要因素之一,机动车行驶时燃烧汽油或柴油排放的大量有害气体是主要的空气污染源^[1]。汽车尾气成

收稿日期: 2011-08-02; 收到修改稿日期: 2011-09-10

基金项目: 国家 973 计划(2010CB234607)、中国科学院知识创新重要方向性项目(KGCX2-YW-121-1)和中国科学院战略性先导科技专项(1001130610)资助课题。

作者简介: 汤媛媛(1985—),女,博士研究生,主要从事量子级联激光吸收光谱法检测大气痕量气体方面的研究。

E-mail: yytang@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,研究员,博士生导师,主要从事环境光学监测技术方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: kanruifeng@aiofm.ac.cn

分非常复杂,其主要污染物一氧化碳(CO)、氮氧化物(NO_x)、碳氢化合物(HC)、铅(Pb)、苯并芘(BaP)等^[2]不仅污染环境,对人体也有直接危害。尾气中的CO易与血液中的血红蛋白结合,导致人体各部分组织缺氧。而机动车排放的NO在空气中很快被氧化成NO₂,成为一种毒性很强的腐蚀剂,吸入肺内会导致胸闷、咳嗽、气喘甚至肺气肿等症状^[3]。因此,对机动车尾气中的CO和NO进行实时监测十分必要。由于我国传统的汽车排放检测法“工况法”和“怠速法”无法测量机动车实际运行状态下的尾气排放,近年来开始诉诸光学检测方法。光谱分析技术具有监测范围广、速度快、便于进行长期动态监测等优势^[4]。当前采用非分光红外法(NDIR)和红外傅里叶变换光谱技术(FTIR)可以实现对尾气中CO和NO的同时测量,但是前者不具有足够的灵敏度以测量大的动态范围的机动车排放,只有对高排放量的机动车才可靠;而后者由于其内部机械结构的限制,响应速度较慢,无法识别行驶过程中不同车辆排放的尾气。

量子级联激光器(QCL)是近年来发展起来的理想的中红外光源之一,它具有宽调谐范围和高输出功率,并且能够在室温下工作。由于其中红外区有大范围的输出波长(3.1~24 μm),因此可以实现对多种痕量气体的高灵敏检测^[5]。本文介绍了一种基于中红外量子级联激光器检测机动车排放尾气中CO和NO的装置,它以可调谐的量子级联激光器作为光源,利用气体分子在中红外波段的基频“指纹”吸收特征获得待测气体分子的浓度信息,测量灵敏度高;由于激光脉冲采用50 kHz的重复频率,系统响应速度快。该系统采用双光源结合体积小巧的多次反射池,实现了对尾气中CO和NO的测量,能够真实反映汽车在行驶过程中尾气的排放情况,从而确定尾气排放超标的机动车,更有效地监测城市空气质量。

2 CO和NO的光谱特征

CO和NO在激光器的调谐范围内具有强吸收谱线,吸收强度可达10⁻¹⁹量级。CO₂和H₂O在这个光谱区也有吸收,可能会产生干扰。图1,2分别给出了NO和CO,以及CO₂和H₂O分别在1899~1902 cm⁻¹波段和2189~2191 cm⁻¹波段的谱线分布,数据来源于HITRAN04数据库。对于NO,研究中选择的是中心波长位于1900.07 cm⁻¹的吸收特征谱线。该谱线附近有几条强吸收谱线,分布在不

足0.02 cm⁻¹的范围之内,由于具有相同的展宽系数,可看做一条强吸收谱线,线强为几条谱线之和。

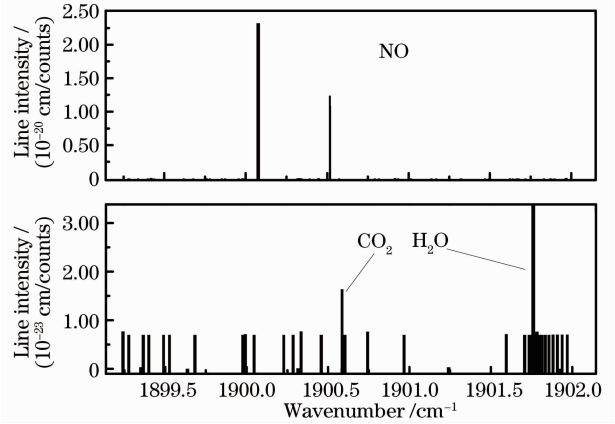


图1 (a) NO在1900 cm⁻¹附近的谱线分布;(b)相同光谱区CO₂和H₂O的谱线分布。数据来源于HITRAN04数据库

Fig. 1 (a) NO line intensities near 1900 cm⁻¹ taken from the HITRAN04 database; (b) CO₂ and H₂O line intensities in the same spectral region also taken from the HITRAN04 database

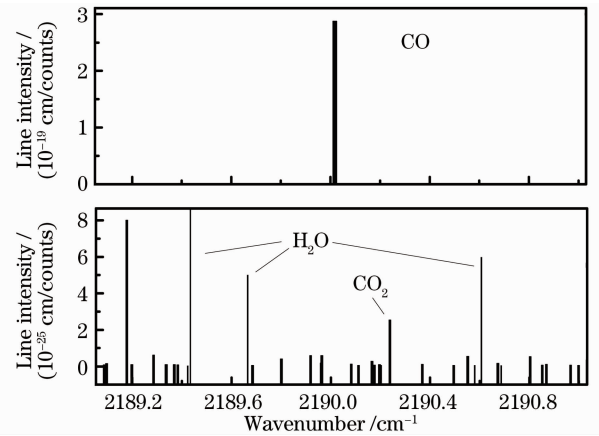


图2 (a) CO在2190 cm⁻¹附近的谱线分布;(b)相同光谱区CO₂和H₂O的谱线分布。数据来源于HITRAN04数据库

Fig. 2 (a) CO line intensities near 2190 cm⁻¹ taken from the HITRAN04 database; (b) CO₂ and H₂O line intensities in the same spectral region also taken from the HITRAN04 database

从图1,2可见,所选谱线附近只有较弱的H₂O和CO₂吸收谱线,因此在一般环境空气水平下CO₂和H₂O的吸收特征谱线不会对CO和NO的吸收光谱产生干扰。由于待测气体在测量前会先通过一个空气净化装置去除灰尘,另一方面这样的操作也将待测气体的水汽含量降到了较低的浓度水平,可确保测量不受高浓度水汽的干扰。此外在实验室采

用高浓度标准 CO₂ 气体(体积分数为 2%)对 2 个调谐波段内的吸收谱线进行了检验,结果表明所选 CO 和 NO 谱线的测量也不会受高浓度 CO₂ 的干扰。因此,虽然机动车排放的尾气中有大量的水汽和 CO₂,但不会影响 CO 和 NO 的检测。

3 测量原理及装置

3.1 测量原理

吸收光谱法测量的理论依据是 Lambert-Beer 定律:强度为 I_0 ,频率为 ν 的单色激光,通过长度为 l 的吸收介质后,在接收端测得的强度为 I ,对于单种气体分子特定的能级跃迁,则有

$$I = I_0 \exp[-PXS_0\Phi(\nu - \nu_0)l], \quad (1)$$

式中 X 是吸收池中气体的浓度, P 是反射池中的总气压; S_0 和 $\Phi(\nu - \nu_0)$ 是特定能级的线强和线型。(1) 式可以简化为

$$\ln\left(\frac{I_0}{I}\right) = PXS_0\Phi(\nu - \nu_0)l = A\Phi(\nu - \nu_0), \quad (2)$$

式中 A 表示光谱的积分吸光度,等于 PXS_0l 。在已知总压强 P 和吸收光程 l 时,得到积分吸光度就可以通过相应温度下的线强(可由 HITRAN04 数据库得到)来计算目标气体的浓度^[6]。

3.2 测量装置

系统以热电制冷的脉冲量子级联激光器作为光源,针对所测气体的谱线特征选取测量波段。激光器采用长脉冲自加热的工作模式:激光器的脉冲宽度设置在几百纳秒,脉冲电流为几安培,叠加在一个缓慢增加到设定值的直流电压后驱动激光器,高于激光阈值电流的长脉冲在持续期间产生一个电流脉冲,引起激光器局部自加热,这种热量在瞬间不会被温度控制器补偿,因此激光调谐频率作为时间的函数,几乎是线性地往更低波数(更低频率)变化^[7,8]。通过这种方法可以达到 1 cm^{-1} 以上的调谐范围和几百纳秒量级的调谐时间,因此可以在一个激光脉冲上扫描气体分子完整的吸收谱线,极大地缩短测量时间。将量子级联激光器与长光程吸收池结合使用,具有高灵敏度、高选择性以及快速测量等特点。

图 3 为系统的结构框图。该系统由中红外 QCL、光学调整元件、高反射率的多次反射池、中红外探测器、激光器控制模块和高速数据采集单元等组成。测量装置上用到的中红外激光光源是中心波长为 2190 cm^{-1} (对应 CO)和 1900 cm^{-1} (对应 NO)的分布反馈式 QCL,脉冲宽度设置在 500 ns,重复频率为 50 kHz,系统响应时间小于 1 s。激光器的

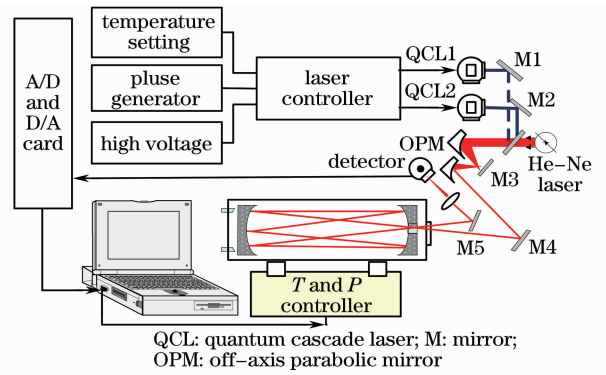


图 3 实验系统示意图

Fig. 3 Schematic of the experiment system

控制模块可以实现对温度和电流的控制。由于中红外激光对人眼不可见,用可见光作为指示光,辅助调节光路。准直之后的中红外光首先到达一个平面反射镜以改变方向,在与可见光合束之后采用离轴抛物面镜对光斑进行聚焦压缩以获得更细的光束,这有利于减少传输过程中光强的损失;压缩后的光束在经过 Herriot 型多次反射池的传输后聚焦到热电制冷的 HgCdTe 光伏型探测器上。探测器的探测率大于等于 2×10^9 ,响应时间小于等于 7 ns。反射池光程为 76 m,基本长度 0.5 m。系统采用了单一探测器以避免探测器响应不一致带来的误差,通过设计激光器的控制电路,两个激光器的信号能够分时到达探测器上。转换后的电信号由高速数据采集卡采集后输入计算机存储及处理。经过多次累加平均后对吸收谱线进行反演可得到气体的浓度信息。系统采用了多个光学元件,这种设计可以折叠光路,使系统结构更加紧凑,体积更小。

系统工作时,反射池的进气口与出气口分别与压力控制器和真空机械泵相连,通过恒定的流速将待测气体抽入样品池,池中的温度和压强均保持恒定以获得稳定的吸收线型。对于所有的测量,两个激光器的温度分别设置在 $29 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $15.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右,以获得波长 1900 cm^{-1} 附近 NO 和 2190 cm^{-1} 附近 CO 的吸收谱线。500 ns 的脉宽能够扫描至少 1 cm^{-1} 的波长范围从而得到气体分子完整的吸收谱线。测量时机械泵以 2 L/min 的流速对气体进行采样,池中的气压维持在 30590 Pa 。较低的压强可减小谱线的展宽效应,提高光谱分辨率。由于光谱平均可以有效提高信噪比,因此分析光谱都是对 50000 个光谱的平均。

4 系统性能测试

采用国家计量部门检验合格的标准浓度气体,

利用配气系统配制成不同浓度的气体,分别对系统的检测限、稳定性和重复性等性能进行了测试。

中,对每种浓度的气体进行多次反复测量,将测得的浓度与已知浓度对比,如表 1,2 所示。

将配制后的不同浓度样气逐次分别抽入样品池

表 1 CO 测试结果

Table 1 Test results for CO

Standard CO concentration /10 ⁻⁶	2.03		4.07		6.10				
Measured CO concentration /10 ⁻⁶	2.05	2.07	2.04	4.04	4.09	4.11	6.07	6.08	6.11
Relative error /%	0.99	2.0	0.49	-0.74	0.49	0.98	0.5	-0.1	0.8
Standard deviation /10 ⁻⁸	1.5		3.6			2.1			

表 2 NO 测试结果

Table 2 Test results for NO

Standard NO concentration /10 ⁻⁶	1.42		3.10		5.00				
Measured NO concentration /10 ⁻⁶	1.41	1.43	1.45	3.08	3.30	3.12	5.02	4.99	4.96
Relative error /%	-0.70	0.70	1.76	-0.32	0.97	0.48	0.48	-0.14	0.78
Standard deviation /10 ⁻⁸	1.8		2.5			3.1			

标准偏差和相对误差定义为

$$\Delta x_{std} = \frac{1}{N-1} \sqrt{\sum_{i=1}^N (x_i - \bar{x})^2}, \quad (3)$$

$$\Delta x = \frac{|x_i - \bar{x}|}{\bar{x}} \times 100\%, \quad (4)$$

式中 \bar{x} 为均值

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N x_i. \quad (5)$$

采用与上述测量相同的过程,对同一种浓度的气体连续测量 8 次,每次测量时间间隔 5 min,来验证系统的稳定性和重复性,其测量结果如图 4 所示。CO 的相对误差为 0.39%,标准偏差为 1.6×10^{-8} ; NO 的相对误差为 0.34%,标准偏差为 1.4×10^{-8} 。系统的检测限通常是用空白样本多次测量值的标准偏差来定义,由于配气系统能配制的最低浓度有限,基于低浓度样品和空白样品具有相同的统计属性的假设,采用对空气一段时间连续测量结果的一倍标准偏差来定义系统的检测限,如图 5 所示,测量时间为 5 min,CO 和 NO 检测限分别可达 5.0×10^{-9} 和

3.0×10^{-9} ,完全满足对尾气的测量要求。

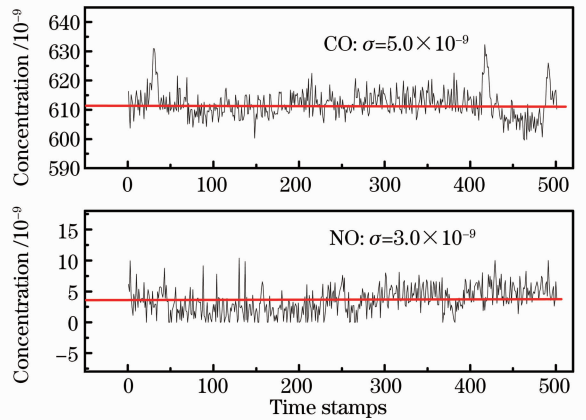


图 5 对空气一段时间连续测量的结果

Fig. 5 Continuous measurement of ambient air

5 外场实验结果

在合肥市科学岛进行了外场实验,该处远离市区,三面环水,周围又没有工业区和其他污染源,因此空气洁净,具有较低的 CO 与 NO 背景值。实验时系统的采样口设置在路边,对行驶中车辆排放的尾气进行了测量。测量结果如图 6 所示,图中浓度曲线的显著变化对应着有车经过时的情况。由于车辆的行驶以及尾气的扩散,浓度的上升与下降很快,呈现出敏锐变化的尖峰。

图 7 更加清楚地显示了浓度的快速变化,图中数据是图 6 中一段数据放大后的结果。由于系统的响应时间小于 1 s,因此可以分辨不同车辆行驶过程中排放的尾气。每辆车经过时瞬时排放的尾气会产生一个浓度尖峰,连续经过的车辆则会产生连续的尖峰,受地面湍流的影响,每个尖峰持续几秒钟的时

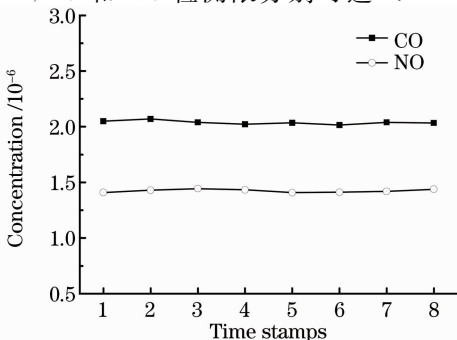


图 4 系统稳定性和重复性测试结果

Fig. 4 Test results of stability and repeatability

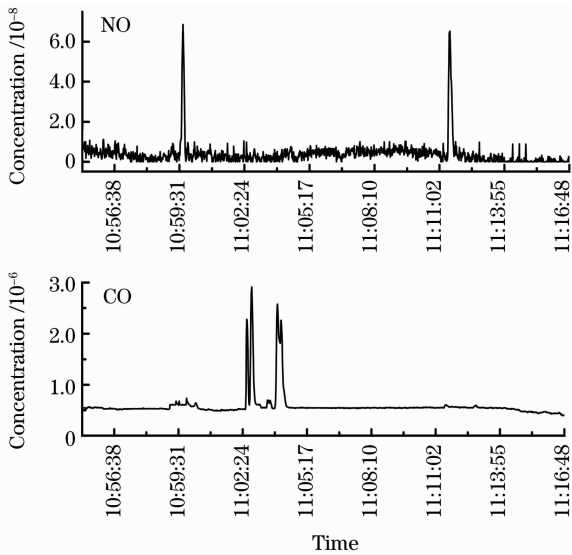


图6 对行驶中车辆尾气测量的结果

Fig. 6 Rapid variation of NO and CO concentrations exhausted by passing motor vehicles

间,产生和消散得很快。从图7中还可以发现,同一时刻CO和NO并非产生同样尖锐的浓度变化,这是由于不同车辆其燃油不同,排放的尾气中CO和NO的浓度具有明显差异。图7中空气背景值为无车通过时的测量值,测量得到的尾气中气体浓度能明显区别于背景值。第一组峰为汽油车通过时产生的排放,汽油车排放的NO浓度只有 1.0×10^{-8} ,而CO浓度高达 2.9×10^{-6} ;第二组峰为柴油车通过时的排放,NO浓度达 6.5×10^{-8} ,CO浓度只有 6.0×10^{-7} ,只比空气背景值高出约 5.0×10^{-8} 。

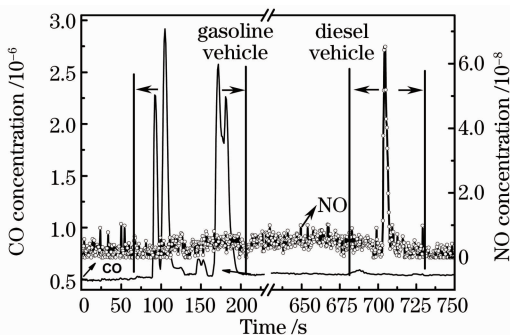


图7 汽油车和柴油车尾气中的CO和NO

Fig. 7 CO and NO emissions in the exhausts of gasoline and diesel vehicles

有专门的研究表明,汽油车和柴油车由于使用燃料不同,发动机结构、混合气形成方式和燃烧方式不同,其CO和NO浓度特征也不同^[9]。总体来说,汽油车具有高的CO排放值,而柴油车排放的CO值较低,NO_x却很高。这是因为汽油车的燃料与空气混合比较均匀,由于采用火花塞放电点火燃烧,燃

烧速度很快,因此存在某些死区点不着火或在某些工况下断火,使汽油车排放物中有较多的CO和碳氢化合物。同时发动机燃烧室内存在高温,又导致了NO_x的产生和排放,因此,汽油车排放的特点是CO和碳氢化合物排放量高。而柴油车由于燃料与空气的混合气比较稀薄,空气的含量有富余,这些富余的空气在高温作用下容易产生NO_x,而CO和碳氢化合物则不易形成。因此,柴油车排放特点是NO_x排放量多而CO和碳氢化合物排放量少。我们的实验结果比较符合这样的事实。

6 结 论

外场实验结果表明,采用基于室温脉冲QCL的红外吸收光谱技术能够实现机动车排放尾气的高灵敏检测。将有效的中红外光源与多次反射池结合检测气体,灵敏度高而且响应速度快,能够实时测量行进过程中不同车辆尾气的瞬时排放值,从而确定过往尾气超标的机动车。QCL是近年来发展起来的理想的中红外光源之一,基于室温脉冲工作QCL的相应检测装置结构简单、紧凑,易于小型化、实用化,不失为未来机动车尾气快速检测的一种有效选择。

参 考 文 献

- Ding Lei, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Investigation on remote measurement of automobile emission CO and CO₂ by non-dispersion infrared absorption method[J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2003, **20**(4): 459~464
丁蕾,刘文清,张玉钧等. 机动车尾气CO和CO₂非分光红外遥测技术研究[J]. *量子电子学报*, 2003, **20**(4): 459~464
- R. Doong, S. Chang, Y. Hung *et al.*. Preparation of highly ordered titanium dioxide porous films: characterization and photocatalytic activity [J]. *Separation and Purification Technology*, 2007, **58**(1): 192~199
- Zhao Liang. Tail gas pollution and decreasing measures [J]. *Environmental Science and Management*, 2008, **33**(5): 87~89
赵靓. 机动车尾气污染及其减排措施[J]. *环境科学与管理*, 2008, **33**(5): 87~89
- Wang Tiedong, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Research of on-road vehicle emissions remote sensing system[J]. *Journal of Atmospheric and Environmental Optics*, 2007, **2**(3): 198~202
王铁栋,刘文清,张玉钧等. 机动车尾气遥测技术和应用研究[J]. *大气与环境光学学报*, 2007, **2**(3): 198~202
- A. A. Kosterev, F. K. Tittel. Chemical sensors based on quantum cascade lasers[J]. *IEEE J. Quant. Electron.*, 2002, **38**(6): 582~591
- M. T. McCulloch, E. L. Normand, N. Langford *et al.*. Highly sensitive detection of trace gases using the time-resolved frequency downchirp from pulsed quantum-cascade lasers[J]. *J. Opt. Soc. Am. B*, 2003, **20**(8): 1761~1768
- E. Normand, M. McCulloch, G. Duxbury *et al.*. Fast, real-time spectrometer based on a pulsed quantum-cascade laser[J]. *Opt. Lett.*, 2003, **28**(1): 16~18
- Tang Yuanyuan, Liu Wenqing, Kan Ruifeng *et al.*. The study of spectroscopy processing for the NO measurement based on the

room-temperature pulsed quantum cascade laser[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, **59**(4): 725~729
 汤媛媛, 刘文清, 阚瑞峰等. 基于室温脉冲量子级联激光器的 NO 气体检测中的光谱处理方法研究[J]. *物理学报*, 2010, **59**(4): 725~729

9 Yuan Ying, Xiao Yaping, Fu Lixin. Motor Vehicle Pollution Control[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2000. 55
 袁 盈, 肖亚平, 傅立新. 机动车污染控制 100 问[M]. 北京: 化学工业出版社, 2000. 55

栏目编辑: 李文喆

基于掺 Er 光纤飞秒激光器的光学频率梳的精密锁定

超短脉冲技术和光纤制造技术的飞速发展带动了基于光纤飞秒激光器的光学频率梳的发展。特别是对于 1.5 μm 通信波长段的掺 Er 光纤光学频率梳, 不仅在传输和控制上具有标准产品, 更重要的是通过对其倍频可以取代钛宝石飞秒光学频率梳。最近, 中国计量科学研究院在基于掺 Er 光纤飞秒激光器的光学频率梳的研究上取得进展, 首次实现了基于掺 Er 光纤飞秒激光器的光学频率梳的精密锁定。

中国计量科学研究院自行研制的基于掺 Er 光纤飞秒激光器的光学频率梳系统中采用重复频率为 128 MHz 的掺 Er 光纤飞秒激光器作为种子源, 由两级单端后向抽运的放大级将激光器的输出功率放大到 315 mW, 再通过脉冲压缩后进入高非线性光纤展宽光谱, 最终实现了 1100~2200 nm 范围内的倍频光谱输出。然后, 利用单臂 $f-2f$ 系统, 通过参数优化获得了 40 dB 信噪比的载波包络位相偏移频率 f_0 的输出。

从 10 MHz 氢钟信号出来的参考信号通过分配放大器分成两路分别进入两个低噪声频率综合器。其中一个频率综合器产生频率为 899010365 Hz 的参考信号, 作为锁定 7 倍重复频率 f_r 的参考信号; 另外一个频率综合器产生频率为 25 MHz 的参考信号, 作为锁定 f_0 的参考信号。

通过对激光器底板的温度控制, 并采用腔长反馈的方法实现了对激光器重复频率 25 h 的连续锁定, 如图 1(a) 所示。重复频率锁定后的平均值为 128430052.143 Hz, 标准差为 5.15×10^{-4} Hz。通过对激光器抽运光电流的反馈控制实现了对激光器载波包络位相偏移频率 20 h 的连续锁定, 如图 1(b) 所示。载波包络位相偏移频率锁定后的平均值为 25 MHz, 标准差(σ)为 0.093 Hz。

掺 Er 光纤飞秒激光器中重复频率 f_r 和载波包络偏移频率 f_0 的精密锁定标志着基于掺 Er 光纤飞秒激光器的飞秒光学频率梳的研制成功。

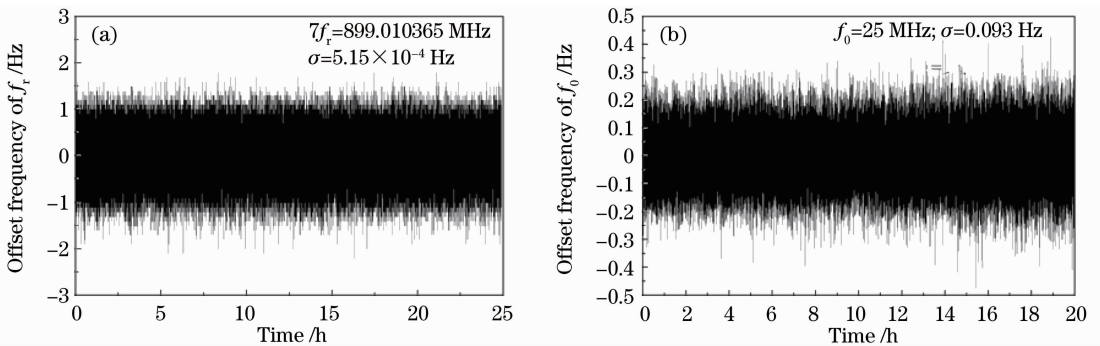


图 1 计数器采样时间为 1 s 时记录的频率变化。(a) 重复频率 f_r 锁定后的频率变化;
 (b) 载波包络位相偏移频率 f_0 锁定后的频率变化

Fig. 1 Residual frequency fluctuations with a sample time of 1 s. (a) Stabilized repetition rate;
 (b) stabilized carrier-envelope-offset frequency

曹士英 孟 飞 林百科 方占军 李天初
 (中国计量科学研究院时间频率计量研究中心, 北京 100013)

* E-mail: caoshiying@nim.ac.cn

收稿日期: 2011-09-26; 收到修改稿日期: 2011-10-09