

# 2 $\mu\text{m}$ 附近二极管激光吸收光谱 $\text{CO}_2$ 浓度测量研究

范凤英 宋增云

(清华大学工程物理系, 北京 100084)

**摘要** 采用波长 2  $\mu\text{m}$  附近的可调谐半导体激光二极管作为光源, 结合多步吸收光程和光纤传输技术, 通过激光吸收光谱直接测量方法对  $\text{CO}_2$  分子浓度进行测量研究。实验在标定了激光器调谐范围内 17 条  $\text{CO}_2$  吸收谱线的波长及相应的吸收带跃迁的基础上, 研究了不同压力下纯  $\text{CO}_2$  气体在 2008 nm 附近的吸收光谱, 由吸收信号随气体压力的变化关系得到低气压下实验装置的系统刻度因子。并进一步对样品气体的  $\text{CO}_2$  浓度进行测量, 测量给出  $\text{CO}_2$  分子浓度为  $(2.754 \pm 0.145) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ , 测量误差主要来源于目前实验中所使用的气压计的精度和读数局限性。该研究为气体分子浓度测量、同位素含量分析提供了一种光谱测量方法。

**关键词** 光谱学; 激光器; 激光吸收光谱技术; 多步吸收光程技术; 气体浓度分析

中图分类号 TN248.4; 0433.5<sup>+</sup>1

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201239.0215002

## Measurement of $\text{CO}_2$ Concentration with Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy near 2 $\mu\text{m}$

Fan Fengying Song Zengyun

(Department of Engineering Physics, Tsinghua University, Beijing 100084, China)

**Abstract** The technology of the directly laser absorption spectroscopy for  $\text{CO}_2$  concentration measurement is described. A tunable diode laser near 2  $\mu\text{m}$  is used as optical source. The multi-pass absorption technology combined with optical fiber transmission technique is improved for this method. Seventeen absorption lines of  $\text{CO}_2$  are observed and the corresponding spectral parameters (i. e. positions, the transition of absorption band) are presented. The absorption line of  $\text{CO}_2$  molecule near 2008 nm is recorded in different pressures, from which calibration factor of experimental system at low pressures is retrieved. A  $\text{CO}_2$  molecule concentration of  $(2.754 \pm 0.145) \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$  in the sample gas is also achieved. The resulting accuracy in the retrieved values of gas concentration could be strongly limited by an accuracy of a vacuum gauge using in our measurements. It is proved that this spectral measurement method is an attractive tool for gas concentration monitoring application and isotope abundance analysis.

**Key words** spectroscopy; lasers; laser absorption spectroscopy; multi-pass absorption spectroscopy; analysis of gas concentration

**OCIS codes** 140.2020; 140.3070; 300.1030; 300.6260

## 1 引 言

可调谐半导体激光吸收光谱已经被广泛应用于地质学、环境科学以及生物医学等研究领域<sup>[1~6]</sup>, 该方法具有灵敏度高、选择性好、稳定性高等优点。基于其室温操作以及与通信波段光学元件兼容性等优点, 波长小于 1.8  $\mu\text{m}$  的半导体激光器被广泛用于  $\text{NO}$ 、 $\text{NO}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{NH}_3$  等气体的监测

中<sup>[7~10]</sup>。然而, 在这个谱范围内很多重要的污染气体分子具有较弱的泛频和复合带, 它比基带吸收要弱几个数量级, 尽管测量中使用高灵敏度的探测技术, 例如波长调制光谱技术等, 但是在示踪气体监测分析中仍然具有一定的局限性。事实上, 气体浓度的测量通过吸收光谱的直接测量是可以实现的。针对这一情况, 中红外波段的激光器具有一定优势, 大

收稿日期: 2011-09-05; 收到修改稿日期: 2011-11-05

基金项目: 中国博士后科学基金(20090460295)资助课题。

作者简介: 范凤英(1977—), 女, 博士, 助理研究员, 主要从事激光技术应用方面的研究。

E-mail: fanfy@mail. tsinghua. edu. cn

多数分子在这个波段都具有较强的基础振动带<sup>[11~13]</sup>。但是该波段的激光器和红外探测器需要低温冷却,且体积笨重、价格昂贵,因此也大大限制了它们的应用范围。随着半导体激光技术的发展,波长在 1.8~2.4 μm 范围的二极管激光器成为激光吸收光谱法气体浓度监测应用的很好选择<sup>[14]</sup>。在这个波段,不仅二极管激光器可以在室温下操作,而且 CH<sub>4</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O 等分子具有较强的吸收带。此外,在这个波段光纤的兼容性也大大扩大了其应用范围。

本工作利用波长 2 μm 附近的可调谐半导体激光二极管对 CO<sub>2</sub> 的浓度进行了测量研究。气体浓度是通过分析 2008 nm 附近 CO<sub>2</sub> 的直接吸收谱获得的。测量得到样品气体中 CO<sub>2</sub> 的分子浓度为 (2.754±0.145)×10<sup>16</sup> cm<sup>-3</sup>,测量误差主要是由目前实验中所使用的气压计所引起的。

## 2 实验原理

激光吸收光谱法测量原理遵循 Beer-Lambert 吸收定律。透射光光强  $I(\nu)$  满足

$$I(\nu) = I_0(\nu) \exp[-S(T)\phi NL], \quad (1)$$

式中  $I_0(\nu)$  为激光的入射光强; $I(\nu)$  为通过吸收介质后的透射光强; $\phi$  为归一化的线型函数; $N$  为吸收气体浓度; $L$  为吸收光程; $S$  为频率  $\nu$  处的吸收线强度。

吸收截面  $\sigma(\nu)$  吸收强度和线性函数的关系为

$$\sigma(\nu) = S(T)\phi. \quad (2)$$

(1)式可以被写为

$$\ln \frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} = \sigma(\nu)NL. \quad (3)$$

对于气体工作介质,吸收谱线的展宽主要是由碰撞引起的均匀展宽(洛伦兹线型)和分子热运动引起的非均匀多普勒展宽(高斯线型)。对于 CO<sub>2</sub> 在

2008 nm 附近的吸收线,低气压下吸收谱线的展宽以多普勒展宽为主,高斯线型函数的表达式为

$$f_G(\nu) = \frac{2}{\Delta\nu_D} \left( \frac{\ln 2}{\pi} \right)^{1/2} \exp \left[ -4 \ln 2 \left( \frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_D} \right)^2 \right], \quad (4)$$

式中

$$\Delta\nu_D = 7.16 \times 10^{-7} \sqrt{\frac{T}{M}} \nu_0, \quad (5)$$

式中  $\Delta\nu_D$  为多普勒展宽高斯线型的半峰全宽, $\nu_0$  为吸收线的中心频率, $T$  为 Kelvin 温度, $M$  为气体分子量。

## 3 实验装置

实验装置如图 1 所示。实验中采用德国 Nanoplus 公司生产的连续可调谐的分布反馈 (DFB) 激光器二极管作为光源,光源的中心发射波长为 2.008 μm,单模光纤(Corning, SMF 28)芯径 9 μm,光纤包层直径 125 μm,数值孔径 0.14,光纤输出功率约为 1 mW,激光发射的典型线宽为 10 MHz,激光的发射线宽与气体的吸收线宽相比较可以忽略。激光器的输出波长是由 ILX Lightwave 公司生产的 LDC-3724B 高精度激光控制器通过控制激光器的温度和注入电流来实现的,激光器的温度与波长的变化关系为 0.2 nm/°C,电流和波长的变化关系为 0.026 nm/mA。激光器注入电流变化可以通过外部的信号发生器控制,实验中选用了三角波信号,扫描频率为 1 kHz,扫描电压为 ±1.5 V。通过激光器的温度和注入电流控制该激光器的波长调谐范围为 2006.82~2010.45 nm。单模光纤输出的激光通过光纤头(FC/APC)耦合输入到光纤准直器,输出激光光斑直径约为 2 mm。实验中为了提高测量信号的信噪比,采用了怀特多步气体吸收池。由准直透镜输出的光经过反射镜进入气体吸收池,吸收池基

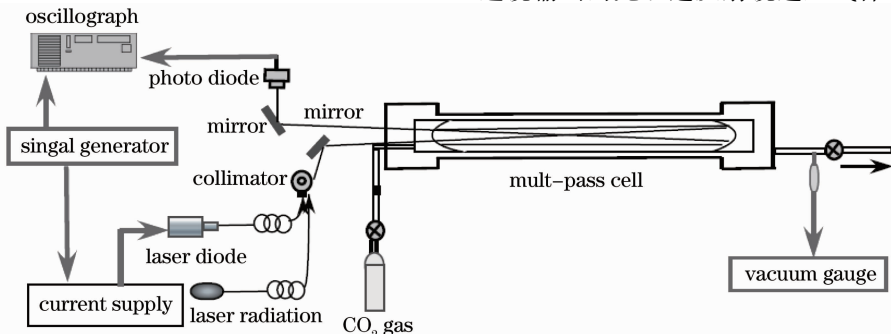


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

长  $0.5\ \text{m}$ , 光束在里面经过 100 次反射, 吸收长度可达  $50\ \text{m}$ 。实验过程中采用  $650\ \text{nm}$  的红光光源进行光路的指示调试。透过吸收池的光由 Hamamatsu 公司生产的 G8372-01 InGaAs 光敏二极管探测, 探测信号送到数字示波器 (LeCroy WaveRunner 64Xi) 进行数据测量、记录和存储。吸收池内的气体气压由真空气压计 (型号: ZDF-III) 测量, 气压计量程约为  $1.0 \times 10^5\ \text{Pa}$ 。实验中测量得到的系统的漏气率大约为  $10\ \text{Pa/h}$ 。

#### 4 实验结果与讨论

首先用压力为  $300\ \text{Pa}$  纯度为  $99.99\%$  的  $\text{CO}_2$  气体测量给出了该激光器波长调谐范围内  $\text{CO}_2$  的吸收谱线, 并进一步对其进行了波长标定。在测量过程中, 为了避免其他气体的干扰, 在进行实验前将多步吸收池多次抽真空, 然后将纯的  $\text{CO}_2$  气体充入气体吸收池, 最后再抽真空进行实验测量, 实验中为了使产生的信号光功率能归一化, 将吸收池的真空抽到很低时, 测量记录一组本底数据, 然后再充入  $300\ \text{Pa}$  纯  $\text{CO}_2$  气体, 测量记录  $\text{CO}_2$  的直接吸收信号。激光器控制温度每隔  $1\ ^\circ\text{C}$  (激光控制器的温度可操作范围是  $30\ ^\circ\text{C} \sim 45\ ^\circ\text{C}$ ), 激光控制器的中心电

流设置在  $70\ \text{mA}$ , 三角波的扫描电压  $\pm 1.5\ \text{V}$ , 重复上述步骤, 测量得到 16 个  $\text{CO}_2$  的吸收信号谱, 将其进行光谱合成, 得到该激光器波长调谐范围内  $\text{CO}_2$  的 17 条明显的吸收谱线, 如图 2 (b) 所示。与 HITRAN-2004 数据库的  $\text{CO}_2$  吸收线位置 [如图 2 (a) 所示] 进行比较, 标定了每一条吸收线波长及相对应的吸收带跃迁, 如表 1 所示。

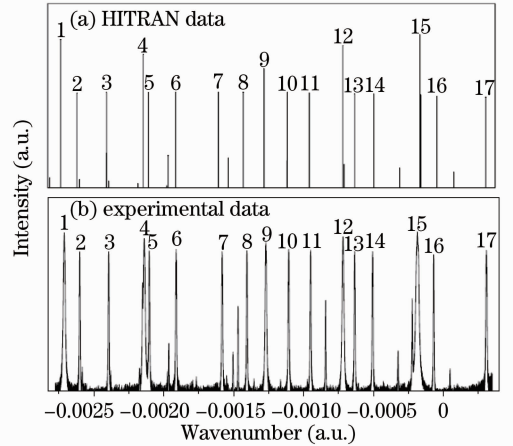


图 2  $\text{CO}_2$  吸收信号谱对比。(a) HITRAN-2004 数据; (b) 实验测量数据 (气体压力  $300\ \text{Pa}$ )

Fig. 2 Comparison of  $\text{CO}_2$  absorption lines. (a) The HITRAN-2004 database; (b) measured absorption lines at the gas pressure of  $300\ \text{Pa}$

表 1  $\text{CO}_2$  吸收线波长及相应的吸收带跃迁 ( $T=296\ \text{K}$ )

Table 1 Wavelength and line transition of  $\text{CO}_2$  absorption lines ( $T=296\ \text{K}$ )

Number of $\text{CO}_2$ absorption lines	Wavelength /nm	Wavenumber / $\text{cm}^{-1}$	Line transition
1	2010.1841	4974.6687	20012-00001 P4e
2	2010.0563	4974.9850	21112-01101 R12f
3	2009.8241	4975.5598	21112-01101 R13e
4	2009.5387	4976.2664	20012-00001 P2e
5	2009.4980	4976.3673	21112-01101 R14f
6	2009.2842	4976.8968	21112-01101 R15e
7	2008.9502	4977.7243	21112-01101 R16f
8	2008.7563	4978.2047	21112-01101 R17e
9	2008.5937	4978.6077	20012-00001 R0e
10	2008.4128	4979.0560	21112-01101 R18f
11	2008.2405	4979.4834	21112-01101 R19e
12	2007.9790	4980.1317	20012-00001 R2e
13	2007.8860	4980.3624	21112-01101 R20f
14	2007.7366	4980.7330	21112-01101 R21e
15	2007.3766	4981.6262	20012-00001 R4e
16	2007.2448	4981.9533	21112-01101 R23e
17	2006.8638	4982.8992	21112-01101 R24f

在表 1 波长标定的基础上, 选定  $\text{CO}_2$  分子 20012-00001 带的 R2e 吸收峰在常温下进行了  $\text{CO}_2$  气体的直接吸收测量研究, 该吸收线的波长为

$2007.9790\ \text{nm}$  ( $4980.1317\ \text{cm}^{-1}$ )。吸收线的选取主要是基于干扰气体的影响程度 (干扰气体的吸收线强度以及与  $\text{CO}_2$  分子吸收线的分离程度)。激光

电源的控制温度设置在 34 ℃, 测量了从 0 到 200 Pa 不同气体压力下(也就是不同的 CO<sub>2</sub> 分子浓度下) CO<sub>2</sub> 分子的吸收信号的变化, 如图 3 所示。在常温 ( $T=300$  K)、低气压(0~200 Pa)下吸收谱线的展宽主要是多普勒展宽, 实验过程中由于温度变化非常小(约为  $\pm 0.5$  K), 近似认为吸收谱线的展宽无任何变化。由 Beer-Lambert 定律出发, 可以得到实验系统的刻度因子表达式为

$$W = \sigma L / (kT), \quad (6)$$

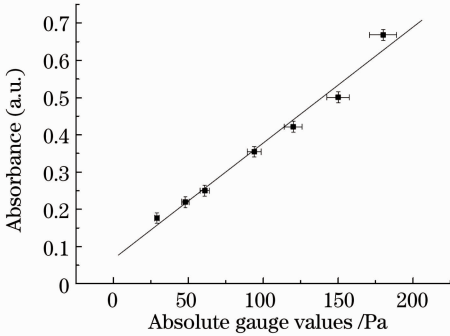


图 3 CO<sub>2</sub> 分子吸收信号随气体压力变化关系的线性拟合 ( $T=300$  K)

Fig. 3 Linear fit of the absorbance as a function of the CO<sub>2</sub> gas pressure ( $T=300$  K)

式中  $k$  是玻耳兹曼常数,  $T$  为测量气体温度。通过线性拟合测量得到的实验数据点, 可以得到低气压下系统刻度因子  $W$  的值为 0.00311。刻度因子  $W$  的误差主要来源于实验过程中气体气压的测量误差。

进一步对 CO<sub>2</sub> 样品气体的分子浓度进行了测量研究。图 4 中给出了扫描周期内 50 次平均的 CO<sub>2</sub> 分子的直接吸收信号, 测量气体温度为 300 K。图中的 2 个吸收峰分别为 20012-00001 带的 R2e 和 21112-01101 带的 R20f, 对应的吸收线的位置分别为 2007.9790 nm ( $4980.1317$  cm<sup>-1</sup>) 和 2007.8860 nm

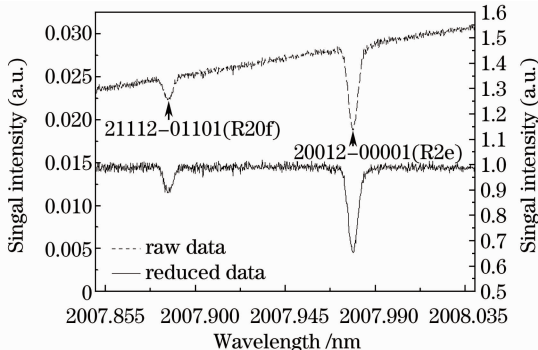


图 4 CO<sub>2</sub> 气体的直接吸收谱线 ( $T=300$  K)

Fig. 4 CO<sub>2</sub> direct absorption spectroscopy ( $T=300$  K)

( $4980.3624$  cm<sup>-1</sup>)。图中的实线为光功率归一化后的 CO<sub>2</sub> 分子的直接吸收信号。由(1)式得到的实验系统的刻度因子  $W$ , 通过分析 CO<sub>2</sub> 的 20012-00001 带的 R2e 的直接吸收谱, 得到样品气体中 CO<sub>2</sub> 的分子浓度为  $(2.754 \pm 0.145) \times 10^{16}$  cm<sup>-3</sup>。目前 CO<sub>2</sub> 气体分子浓度的测量误差主要来源于实验过程中使用的气压计的测量误差, 约为 5%。

## 5 结 论

应用波长为 2 μm 的可调谐半导体激光器作为光源, 同时结合多步吸收光程和光纤传输技术建立了一套气体浓度测量的实验装置。利用该实验装置测量得到激光器调谐范围内 CO<sub>2</sub> 的 17 条明显的吸收谱线, 光谱谱线清晰可辨, 与 HITRAN-2004 数据库中该波段的 CO<sub>2</sub> 的吸收线位置一致, 通过比较我们进行了测量谱线的波长标定。通过分析 CO<sub>2</sub> 的 20012-00001 带的 R2e 直接吸收信号随不同气体压力的变化关系, 得到了低气压下测量系统的刻度因子。由于目前实验中使用的气压计精度和读数的局限性, 样品气体的 CO<sub>2</sub> 浓度测量误差约为 5%。为了进一步提高测量精度, 可以采用适用于低真空且测量精度高的气压计, 同时必须降低激光噪声和探测器噪声等因素的影响来提高测量信号信噪比。研究表明, 近红外二极管激光吸收光谱气体浓度测量方法具有灵敏度高、选择性好、响应时间快等优点, 测量系统由可调谐半导体激光器、探测系统、气体吸收池系统、数据获取系统及必要的光学元件组成, 在安检、地质学、环境学、生物学、医学等领域具有广泛的应用前景。

## 参 考 文 献

- 1 D. Bomse. Diode lasers finding trace gases in the lab and the plant[J]. *Photonics Spectra*, 1995, **29**(6): 88~94
- 2 I. Linnerud, P. Kaspersen, T. Jaeger. Gas monitoring in the process industry using diode laser spectroscopy[J]. *Appl. Phys. B*, 1998, **67**(3): 297~305
- 3 P. Werle. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. *Spectrochim Acta A*, 1998, **54**: 197~236
- 4 Shang Ying, Wei Yubin, Wang Chang *et al.*. Two gas concentration on-line monitoring based on absorption spectra[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(s1): 248~251  
尚 盈, 魏玉宾, 王 昌等. 基于吸收光谱技术的两种气体浓度的在线检测[J]. *中国激光*, 2010, **37**(s1): 248~251
- 5 Pei Shixin, Cui Fenping, Zhan Yu *et al.*. Cavity-enhanced absorption spectroscopy based on diode laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(3): 831~838  
裴世鑫, 崔芬萍, 詹 煜等. 基于半导体激光的腔增强吸收光谱技术研究[J]. *光学学报*, 2009, **29**(3): 831~838
- 6 Chen Dong, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Tunable diode laser spectroscopy system for fire gases sensing[J]. *Chinese J.*

- Lasers*, 2006, **33**(11): 1552~1556
- 陈东, 刘文清, 张玉钧等. 可调谐半导体激光光谱火灾气体探测系统[J]. *中国激光*, 2006, **33**(11): 1552~1556
- 7 D. M. Sonnefroh, M. G. Allen. Absorption measurements of the second overtone band of NO in ambient air and combustion gases with a 1.8- $\mu\text{m}$  room-temperature diode laser[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(30): 7970~7977
- 8 R. M. Mihalcea, D. S. Bear, R. K. Hanson. Diode laser sensor for measurements of CO,  $\text{CO}_2$ , and  $\text{CH}_4$  in combustion flows[J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(33): 8745~8752
- 9 J. Shao, X. M. Gao, L. H. Deng *et al.*. Highly sensitivity tunable diode laser absorption spectroscopy of  $\text{CO}_2$  around 1.31  $\mu\text{m}$ [J]. *Chin. Phys. Lett.*, 2004, **21**(10): 1908~1910
- 10 Kan Rui Feng, Liu Wenqing, Zhang Yujun *et al.*. Tunable diode laser absorption spectrometer monitors the ambient methane with high sensitivity[J]. *Chinese J. Lasers*, 2005, **32**(9): 1217~1220
- 11 Peng Yuefeng, Wei Xingbin, Wang Weimin *et al.*. High efficiency 2.7  $\mu\text{m}$  tunable midinfrared laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2624~2628
- 彭跃峰, 魏星斌, 王卫民等. 高效率中红外 2.7  $\mu\text{m}$  可调谐激光器[J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2624~2628
- 12 A. A. Kosterev, R. F. Curl, F. K. Tittel *et al.*. Methane concentration and isotopic composition measurements with a mid-infrared quantum cascade laser[J]. *Opt. Lett.*, 1999, **24**(23): 1962~1964
- 13 K. P. Petrov, L. Goldberg, W. K. Burns *et al.*. Detection of CO in air using diode-pumped 4.6  $\mu\text{m}$  difference frequency generation in quasi-phase-matched  $\text{LiNbO}_3$  [J]. *Opt. Lett.*, 1996, **21**(1): 86~88
- 14 D. B. Oh, A. C. Stanton. Measurement of nitric oxide with an antimonide diode laser [J]. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(15): 3294~3297

栏目编辑: 何卓铭