

# 水气含量对基于 QEPAS 甲烷气体探测性能的影响

孙善文 易红明 王贵师 汪磊 谈图 刘锬 高晓明

(中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 由于气体的湿度对分子振动弛豫有着较大的影响,利用石英音叉增强型光声光谱(QEPAS)技术作为甲烷气体传感,在实际应用中,空气的水气浓度变化将会使光声测量气体浓度的信号强度发生变化。实验中采用鼓泡法结合湿度计来改变探测气体中的湿度,测量了常压下  $1.653 \mu\text{m}$  波长处甲烷的二次谐波信号,系统地研究了探测气体中水气浓度的变化对石英音叉  $Q$  值、共振频率  $f_0$  等参数的影响。实验结果表明,水气对基于 QEPAS 技术甲烷气体传感器的实际应用有着很大的影响,主要表现在甲烷分子振动弛豫和探测系统性能两个方面。当实际大气中绝对湿度为  $2.34\%$  时,获得的系统最小可探测质量浓度为  $0.57 \text{ mg/m}^3$ 。

**关键词** 光谱学;石英音叉增强型光声光谱;波长调制;水气

中图分类号 O433.1 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201239.0715001

## Impact of Water on Quartz Enhanced Photo-Acoustic Absorption Spectroscopy Methane Sensor Performance

Sun Shanwen Yi Hongming Wang Guishi Wang Lei Tan Tu Liu Kun Gao Xiaoming

(Laboratory of Atmosphere Physics & Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

**Abstract** The accuracy of measurement is affected by the variation of water vapor concentration when a quartz enhanced photo-acoustic spectroscopy (QEPAS) is used for real-time trace-gas monitoring. A QEPAS based methane sensor is developed at  $1.653 \mu\text{m}$  and the influence of water vapor on the performances of QEPAS methane sensor including second harmonic signal, resonance frequency,  $Q$  factor are investigated experimentally. Measurements are carried out under different absolute humidities which are obtained by bubbling method combined with hygrometer at atmosphere pressure. The results suggest that the water vapor could impact both on relaxation time of methane and the parameters of quartz tuning fork in practical application. The smallest detective mass concentration of the sensor is found to be about  $0.57 \text{ mg/m}^3$  at different atmosphere pressures with an absolute humidity of  $2.34\%$ .

**Key words** spectroscopy; quartz enhanced photo-acoustic absorption spectroscopy; wavelength modulation; humidity

**OCIS codes** 280.3420; 140.3600; 300.6340; 300.6260

## 1 引 言

石英音叉增强型光声光谱(QEPAS)<sup>[1]</sup>是近几年来发展起来的一种新型光声气体探测方法,该技术于 2002 年由美国 Rice 大学 Kosterev 等<sup>[1]</sup>报道。QEPAS 技术具有体积小、可有效抑制低频和周围

环境噪声、造价低廉、灵敏度高等优点。基于音叉光声吸收光谱技术是一种高灵敏度的零背景探测技术,与激光波长无关,采用不同的激光器无需更换探测部件,高的工作频率(通常为  $32.768 \text{ kHz}$ )使得它可以有效消除环境低频噪声的干扰。近几年

收稿日期: 2012-02-09; 收到修改稿日期: 2012-03-22

基金项目: 国家自然科学基金(41175036)和安徽省自然科学基金(11040606M147)资助课题。

作者简介: 孙善文(1988—),男,硕士研究生,主要从事高灵敏度光谱技术及应用等方面的研究。

E-mail: sinosun@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 高晓明(1965—),男,博士,研究员,主要从事高灵敏度光谱技术及应用和二极管激光气体传感技术及应用等方面的研究。E-mail: xmgao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

QEPAS 技术得到了快速发展,已经实现了对  $\text{CH}_4$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{NH}_3$  等近十几种气体分子的探测<sup>[2~7]</sup>。

甲烷是天然气的主要成分,是危险的易燃、易爆气体,也是大气中重要的温室气体。实时、快速、准确地检测甲烷气体浓度,对安全生产、大气环境监测和大气物理化学研究有着重大的实际应用价值。在实际应用中,基于 QEPAS 的甲烷气体探测的准确度受到很多因素的影响,如气压、湿度和气体成分的变化等。在使用环境为实际大气时,气压以及除水气外其他气体成分等因素的变化并不明显,如大气中  $\text{N}_2$ 、 $\text{O}_2$  和  $\text{CO}_2$  的变化都较小。在光声光谱弛豫理论中,调制信号频率越高,湿度(文中若未加特别说明则均指绝对湿度)对光声弛豫影响就越大,与传统的光声光谱(1~4 kHz)相比,QEPAS 有着高达 32 kHz 以上的共振频率,所以分析这种技术中水气对其弛豫的影响显得非常重要。

在传统的光声光谱技术中,气体中水气含量对光声吸收信号具有较大的影响,并已有很多文献报道<sup>[8,9]</sup>。在 QEPAS 技术中,Kosterev 等<sup>[7]</sup>也研究了水气对 QEPAS 光声信号的影响,使用氮气作为背景气体,着重分析了不同压力下湿度对光声信号的影响,且湿度的变化范围较小。但没有研究湿度对石英音叉性能的影响。本文采用接近实际大气的零空气作为背景气体,采用鼓泡法结合湿度计反馈来改变吸收气体的湿度,通过精确控制气体中的湿度<sup>[10]</sup>,考察不同湿度下 QEPAS 信号与音叉性能的变化。

## 2 测量原理

### 2.1 QEPAS 技术

QEPAS 技术利用石英音叉作为声学传感器,通过石英的压电效应将声波信号转化为电信号。目前所使用的大多为商用的真空中共振响应频率为 32768 Hz 的音叉。激光器被调制(振幅或波长)后,被特定的气体吸收,无辐射退激发产生热量,引起空气周期性膨胀,进而产生声波,利用声学共振管对此微弱光声信号进行声学放大,用石英音叉来探测这种声波信号,并转化为电信号,点信号的幅度正比于吸收气体的浓度。探测信号  $S$  可以表达为<sup>[11]</sup>

$$S = KI\alpha Q\epsilon, \quad (1)$$

式中  $K$  为与探测元有关的系统常数, $I$  为激光器实际光功率, $\alpha$  为待测气体的吸收系数(与待测气体吸收截面以及浓度有关), $\epsilon$  为光声转换效率,它与气氛、压力、温度等有关, $Q$  为音叉的品质因数,反映了

振动能量的损耗或振动受到的阻尼的大小,它也与气氛、压力等有关(真空中音叉的  $Q$  值可达到  $10^5$  量级)。

声学共振管可以有效地增强光声信号,进而提高 QEPAS 系统的探测灵敏度。共振管的构型主要有两种类型,一种是由 Kosterev 等<sup>[1]</sup>提出的共轴形式,声学共振管、石英音叉和激光束处于同一个光轴上;另一种是由本研究小组提出的离轴形式<sup>[12]</sup>,是在共振管的中部开一个侧向小孔或狭缝,石英音叉探测器位于侧面的小孔或狭缝附近,与激光束传播方向平行。本文使用的是共振管参数优化后的共轴双管形式,可以比离轴形式以及未优化的共轴形式具有更高的信号增益。实验中采用分布反馈(DFB)激光器结合波长调制技术,利用石英音叉接受调制激光所产生的频率为  $2f$  的声波信号。石英音叉产生的电流信号(纳安量级)经过运放电路转化为电压信号,经由前置放大器进入锁相放大器进行设定的  $2f$  信号锁相和放大,再经由采集卡进入上位机进行数据采集和处理。

### 2.2 水气影响

在 QEPAS 实际应用中,主要考虑两方面的影响:1) 水气对甲烷的弛豫速率的影响;2) 水气对石英音叉本身性能的影响。光声信号是通过气体吸收光子能量后,通过无辐射退激转化为热能,由于调制激发的周期性变化,进而产生声波,其中包含了一个重要的碰撞弛豫因素在里面。一般来讲,要有效获得声波信号,从振动动能转换到平移动能的时间必须远远小于激光调制信号的周期。光声转换效率与气体的弛豫时间  $\tau$  以及调制频率  $\omega$  的关系为

$$\epsilon = \frac{1}{\sqrt{1 + (\omega\tau)^2}}, \quad (2)$$

本文取  $\omega = 2f$ 。不同的气体有着不同的弛豫时间,而水气的影响尤为明显,同时在空气中变化幅度也较大。另外,约 32 kHz 的调制频率(周期约为 30  $\mu\text{s}$ )已经接近分子振动弛豫时间,使得水气的弛豫影响变得非常明显。另外,实际环境中湿度的变化会给石英音叉自身的性能、 $Q$  值以及共振频率带来变化。本文在保持稳定的环境温度、甲烷浓度流速下,通过改变腔内相对湿度从约 10% 到约 90% (25  $^\circ\text{C}$  时,对应绝对湿度为 0.4%~3.0%),来观测光声信号的变化。

## 3 实验装置与设计

实验中使用了 1.653  $\mu\text{m}$  的 DFB 激光器(NEL

NLK1U5EAAA, 1653.74 nm), 激光输出功率约为 8 mW。激光器控制部分使用的是 ILX Lightwave 的 LDC-3724 激光稳定电流控制器, 结合函数发生器(盛普 SPF120)输出的正弦波对激光进行波长调制, 调制频率为  $f = f_0/2$ ,  $f_0$  为石英音叉的工作频率, 调节激光器电流和温度, 可以使其中心波数设置在  $6057.1 \text{ cm}^{-1}$ 。调制光通过光纤, 再经过准直透镜后经聚焦透镜通过共振管与音叉中心。石英音叉在真空中标准响应频率  $f_0$  约为 32768 Hz, 实验中剥离了真空外壳的石英音叉的响应频率约为

32868 Hz, 音叉共振频率的差异主要是由于暴露的环境与音叉的个体差异造成的。产生电流信号由互阻放大电路进行电流到电压转换并放大, 反馈电阻为 6 MΩ。放大后的电压信号进入前置放大器(EG&G Model 5113)再次放大, 然后进入锁相放大器(stanford research systems, Model SR 830 DSP)进行锁相放大与解调, 锁相放大器时间常数设置为 1 s。最后锁相放大器的输出通过采集卡(双诺 AC6115)由上位计算机采集、分析。图 1 为实验装置示意图。

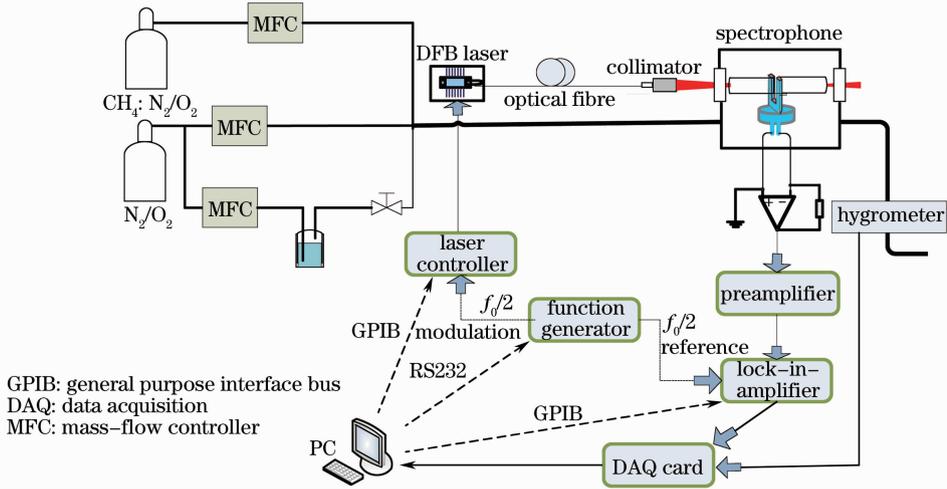


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

实验中所使用到的共振管是优化参数后的共轴形式<sup>[13]</sup>, 共振管内径为 0.45 mm, 长度为 4.4 mm, 调整优化共振管与音叉之间的距离(约为 50 μm), 见图 2。实验结果表明加共振管后, 光声信号增强约 24 倍。Q 值约下降为原来的一半, 约为 3900, 图 3 为首先使用水气激光器在常压密闭下对音叉的共振频率以及 Q 值进行测量的结果。

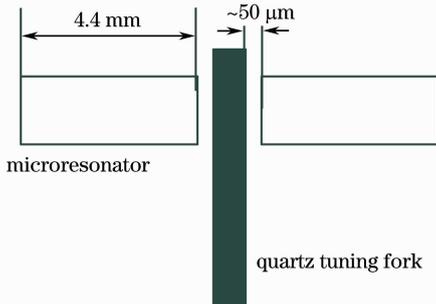


图 2 共振管构型

Fig. 2 Two micro-resonator tubes

利用鼓泡法, 甲烷气体通过装有水的玻璃瓶, 结合气体流量控制器(七星华创 D07-19B)和湿度计(Sensirion SHT75, 相对湿度精度  $\pm 1.8\%$ )的反馈

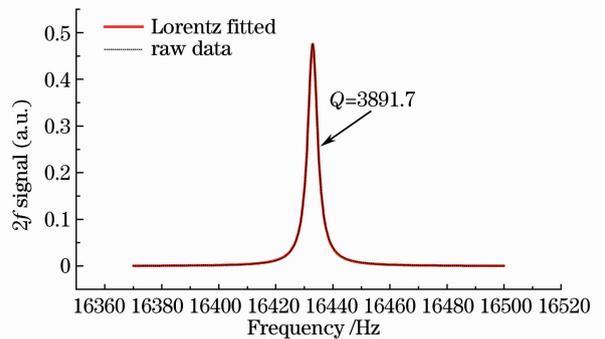


图 3 常压下密闭后水气的 QEPAS 信号随频率的变化

Fig. 3 Influences of frequency to QEPAS water vapor signals at normal pressure

控制(见图 1), 达到所需要的水气浓度。甲烷气体是由质量浓度为  $714.29 \text{ mg/m}^3$  的标准  $\text{CH}_4$  气体与零空气( $\text{N}_2$  与  $\text{O}_2$  的体积比为 78% : 22%)混合而成。文献[9]报道了  $\text{O}_2$  对于甲烷光声弛豫的影响, 所以使用标准的零空气比起纯氮气背景更能真实地反应实际监测中信号的变化规律。用  $\text{N}_2/\text{O}_2$  进行稀释甲烷标气至  $178.57 \text{ mg/m}^3$ , 在标准大气压以  $200 \text{ mL/min}$  的固定流量(已对不同气体的流量系数

进行校正)下,改变进入水中的  $N_2/O_2$  与干燥的  $N_2/O_2$  的比例,通过湿度计的反馈来获取所需要的湿度。这里使用标准大气压200 mL/min的固定流量是考虑到过大的流量会引入气体流动噪声,而较小的流量很难产生较为精细的湿度变化量。

## 4 结果与讨论

### 4.1 不同湿度下信号的变化

调节湿度后,从图4中可以观察到,在同一温度下,水气的绝对湿度上升,光声信号也有较大的增幅。实验时室内温度25℃,绝对湿度从0.467%变化到3.072%,调整调制频率与调制振幅至光声信号最大。随着湿度的增加,光声吸收信号在较小水气湿度(低于2.34%)时增强,而当湿度升高到一定程度(高于2.34%)后,光声信号下降。

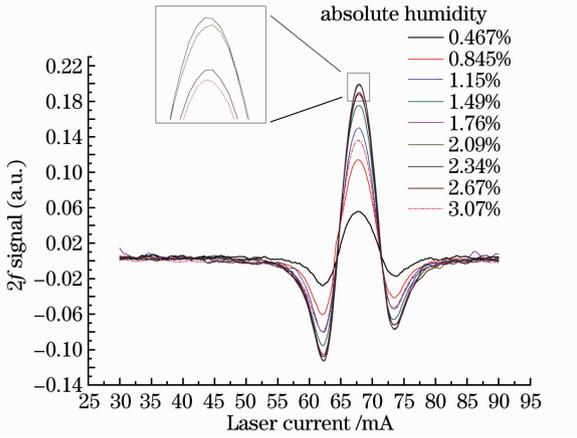


图4 不同湿度下 QEPAS 的  $2f$  信号

Fig. 4 Influences of absolute humidity to QEPAS  $2f$  signals

图5(a)为各湿度下  $2f$  信号峰值的变化。(1)式中,信号的大小与音叉的  $Q$  值有着正比的关系,对  $Q$  值进行归一化后可以得到图5(b)中的信号与

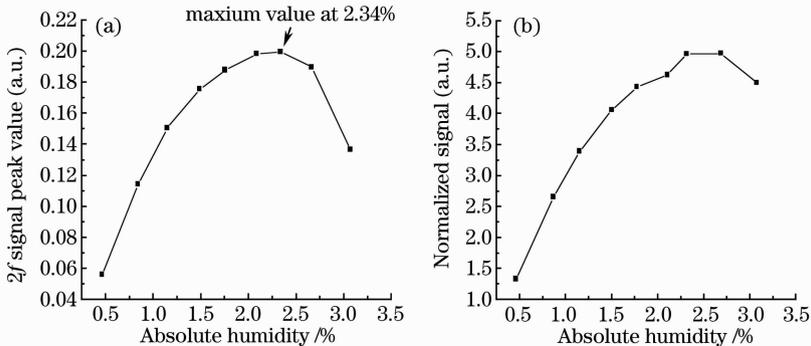


图5 (a) 各湿度下  $2f$  峰值信号;(b)对  $Q$  值归一化后的信号

Fig. 5 (a)  $2f$  peak signal at different absolute humidities; (b) signal normalized to  $Q$  value

绝对湿度的关系图,从图中可以看出在排除  $Q$  值变化对信号的影响后,信号随着湿度的增大而变强,且趋于饱和。由文献[9]可知系统的整体光声转化效率为

$$\tau_M^{-1} = \sum_i C_i \tau_{M-M_i}^{-1}, \quad (3)$$

式中  $\tau_M^{-1}$  为待测气体的总弛豫时间,  $C_i$  为各影响组分的摩尔浓度比例,  $\tau_{M-M_i}^{-1}$  为  $M_i$  分子对于  $M$  分子的弛豫时间。可以假设  $CH_4/N_2$ ,  $CH_4/O_2$  的碰撞系统是常数,因为这几种组分的比例并无变化,气压也始终保持在一大气压下,可以记为  $S_1$ 。而另一个  $CH_4/H_2O$  碰撞系统可以记为  $S_2$ ,它是水气浓度的函数<sup>[7]</sup>,可以描述为

$$S(P_H) = S_1 + S_2 = S_1 \left[ 1 + \frac{R-1}{\sqrt{1 + \frac{(2\pi f \tau_0^H P_0)^2}{P_H^2}}} \right], \quad (4)$$

式中  $R = s_\infty/s_0$ ,  $s_\infty$  是饱和水气压下的信号的大小,由实验中测定。 $P_H/P_0$  为绝对湿度,  $\tau_0^H$  为水气引起的弛豫时间常数。随着水气浓度的升高,后一项值  $S_2$  以非线性的方式增加。在弛豫增强效果趋于饱和后,由(1)式可知信号的大小与  $Q$  值成正比,而湿度增大后  $Q$  值的下降(将在下一节中提到)造成了其在大于2.34%时信号的下降。

调制频率越大,水气对光声弛豫的影响也越大,水气会在更大湿度范围内影响信号强度的变化。这与文献[9]中的图6(a)变化规律相一致,即 QEPAS 的 32.8 kHz 左右的调制下,相对于传统光声 1、3、5 kHz 的调制频率,水气湿度会在更大的范围增强信号的强度,饱和出现在更大的水气湿度处。同时也说明,水气对与光声弛豫的影响在 QEPAS 技术中表现比传统 PAS 技术要更为明显。

## 4.2 湿度对石英音叉的影响

石英音叉在测量气体中湿度变化时,共振频率与品质因数  $Q$  值也会产生变化,在保持激光器电流不变,即激光中心波长位于吸收峰时,改变激光器的调

制频率,采集二次谐波光声信号,可得到音叉的频率响应曲线。实验中,在标准大气压以 2000 mL/min 的流量,湿度从 0.46% 变化到 3.08%,在调制频率扫描模式<sup>[6]</sup>下得出如图 6 所示的曲线。

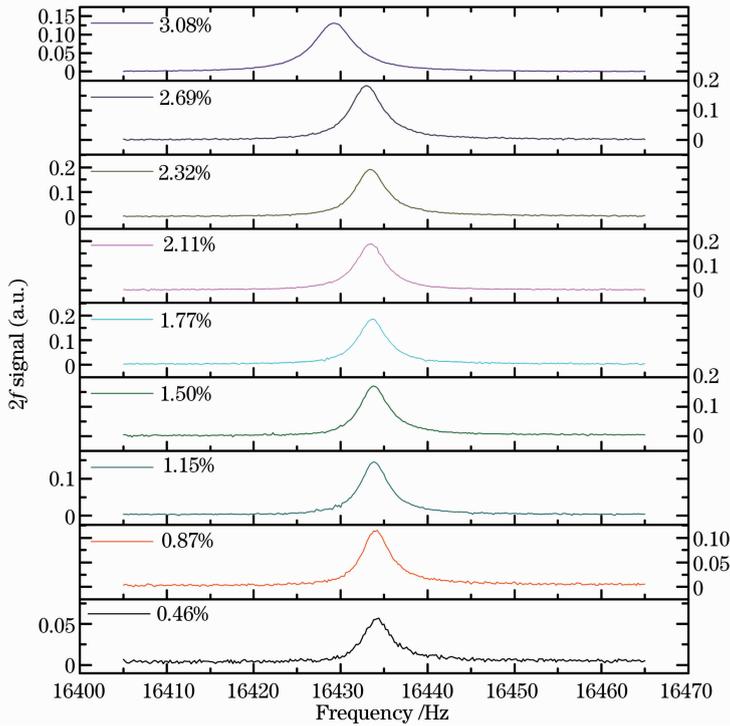


图 6 不同湿度下甲烷的 QEPAS 信号随频率的变化

Fig. 6 Influences of frequency to QEPAS methane signals at different absolute humidities

由图 7(a)可以看出,在低湿度水气时  $Q$  值的变化并不明显,随着湿度的增大而逐渐减小,在高湿度水气时下降速度变大。音叉的  $Q$  值可以表示<sup>[14]</sup>为

$$\frac{1}{Q_{\text{humidity}}} = \frac{1}{Q_a} + \frac{1}{Q_0}, \quad (5)$$

式中  $Q_{\text{humidity}}$  为含有水气时的音叉  $Q$  值,  $Q_0$  为真空中的  $Q$  值,  $Q_a$  为由于环境变化而产生的额外部分。在气压保持一定的情况下,  $Q_a$  值的变化主要与音叉受到的声辐射阻力  $R_{\text{rad}}$  有关系:

$$Q_a = \frac{\omega_0 M}{R_{\text{rad}}}, \quad R_{\text{rad}} \propto P_0 C_0 S_{\perp}, \quad (6)$$

式中  $\omega_0$  为共振频率,  $M$  为音叉总重,  $P_0$  为气压,  $C_0$  为介质中的声速,  $S_{\perp}$  是与音叉外形有关的面积参量。这些参量中,气压  $P_0$  与  $S_{\perp}$  基本保持不变,而变化的只有随着气氛不同而引起的声速  $C_0$  的不同。在加入水气时,随着水气湿度的增加,声速  $C_0$  变大,这样会使得声辐射阻力  $R_{\text{rad}}$  变大,进而使得实际环境中音叉的品质因数  $Q_{\text{humidity}}$  下降。由于光声信号的强度与  $Q$  值成正比例关系。因此,在水气上升到较高

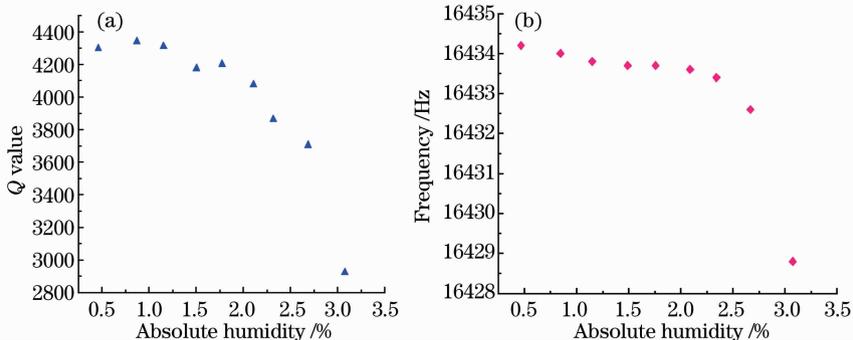


图 7 不同湿度下的(a)  $Q$  值变化和(b)共振频率的变化

Fig. 7 (a)  $Q$  value at different absolute humidities; (b) resonant frequency at different absolute humidities

湿度(大于 2.34%),弛豫增强效果趋于饱和时光声信号强度开始下降。

从图 7(b)可以看出音叉的共振频率随水气湿度的增加,也有下降的趋势,先是缓慢下降,在较高绝对湿度 3.1%时出现了较大的下降幅度。绝对湿度从 0.47%变化到 3.10%(相当于 25 °C 时相对湿度从 14.9%变化到 97.6%),音叉的共振频率变化了 3.8 Hz,而石英音叉共振频率的微小变化,就会带来光声信号很大的改变,因此实际应用中,如果不进行频率校准,光声信号的衰减将会达到 76.7%以上。实验中,在湿度为 2.34%时,通过调节调制频率使得信号最大,得到的光声信号信噪比为 311,由此可以算出系统的甲烷最小可探测质量浓度为 0.57 mg/m<sup>3</sup>。

## 5 结 论

研究了基于 QEPAS 技术测量甲烷气体水气浓度对光声吸收信号的影响。实验结果表明,与传统光声光谱相比,水气对甲烷光声弛豫的影响在 QEPAS 技术中表现更强,在 0~2.1%湿度区间内,弛豫增强效果随水气浓度增大而增强。音叉 Q 值与共振频率会随着湿度的增加反应先慢后快下降,在湿度变化 0~3.1%的范围内,Q 值下降约 1300,共振频率下降 3.8 Hz。建立的 QEPAS 探测装置在绝对湿度为 2.34%时质量浓度探测极限约为 0.57 mg/m<sup>3</sup>。结果表明,QEPAS 技术用于实际大气痕量气体浓度检测时,在系统定标时需将光声信号随水气浓度变化曲线写入系统的标定曲线中,以提高检测的准确度。

## 参 考 文 献

- 1 A. A. Kosterev, Yu. A. Bakhrkin, R. F. Curl *et al.*. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Opt. Lett.*, 2002, **27**(21): 1902~1904
- 2 A. A. Kosterev, F. K. Tittel. Ammonia detection by use of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a near-IR telecommunication diode laser[J]. *Appl. Opt.*, 2004, **43**(33): 6213~6217
- 3 R. Lewicki, G. Wysocki, A. A. Kosterev *et al.*. Carbon dioxide and ammonia detection using 2  $\mu\text{m}$  diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Appl. Phys. B*, 2007, **87**(1): 157~162
- 4 A. A. Kosterev, T. S. Mosely, F. K. Tittel. Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based detection of HCN[J]. *Appl. Phys. B*, 2006, **85**(2): 295~300
- 5 S. Schilt, A. A. Kosterev, F. K. Tittel. Performance evaluation of a near infrared QEPAS based ethylene sensor[J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **95**(4): 813~824
- 6 K. Liu, J. Li, L. Wang *et al.*. Trace gas sensor based on quartz tuning fork enhanced laser photoacoustic spectroscopy[J]. *Appl. Phys. B*, 2009, **94**(3): 527~533
- 7 A. A. Kosterev, Y. A. Bakhrkin, F. K. Tittel *et al.*. QEPAS methane sensor performance for humidified gases [J]. *Appl. Phys. B*, 2008, **92**(1): 103~109
- 8 V. Zeninari, B. Parvitte, D. Courtois *et al.*. Measurements of air and noble-gas broadening and shift coefficients of the methane R3 triplet of the 2 $\nu_3$  band[J]. *Appl. Phys. B*, 2001, **72**(8): 953~959
- 9 S. Schilt, J. P. Besson, L. Thévenaz. Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation[J]. *Appl. Phys. B*, 2006, **82**(2): 319~328
- 10 S. Schilt. Impact of water vapor on 1.51  $\mu\text{m}$  ammonia absorption features used in trace gas sensing applications[J]. *Appl. Phys. B*, 2010, **100**(2): 349~359
- 11 A. A. Kosterev, F. K. Tittel, D. V. Serebryakor *et al.*. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing [J]. *Rev. Sci. Instrum.*, 2005, **76**(4): 043105
- 12 K. Liu, X. Guo, H. Yi *et al.*. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Opt. Lett.*, 2009, **34**(10): 1594~1596
- 13 L. Dong, A. A. Kosterev, D. Thomazy *et al.*. QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance [J]. *Appl. Phys. B*, 2010, **100**(3): 627~635
- 14 M. Christen. Air and gas damping of quartz tuning forks[J]. *Sensors and Actuators*, 1984, **4**: 555~564

栏目编辑:李文誌