

新型光声腔的设计及实验分析

郑德忠 赵南

(燕山大学河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004)

摘要 光声腔的性能是决定基于光声光谱学的微量气体检测系统灵敏度的重要因素之一, 光声腔的设计是建立光声光谱气体检测系统的关键环节。基于光声光谱技术及声学理论设计了一种长度可调的一阶纵向反馈谐振式光声腔, 通过实际测量的方法直接得到谐振频率, 有效避免了重复计算过程和制造过程中产生的误差, 使测量更便捷, 提高了系统检测灵敏度。建立了光声光谱气体检测系统, 实验分析了谐振腔长度、光声腔长度以及光源功率对光声信号的影响, 并测得系统信噪比为 39.5, 检测灵敏度为 2.78×10^{-6} 。

关键词 光谱学; 光声腔; 光声光谱; 长度可调; 谐波检测

中图分类号 O436 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201441.0415002

Design and Experimental Analysis of New Photoacoustic Cell

Zheng Dezhong Zhao Nan

(Key Laboratory of Measurement Technology and Instrumentation of Hebei Province, Yanshan University, Qinhuangdao, Hebei 066004, China)

Abstract The performance of photoacoustic cell is one of the important factors which determine the trace gas detection system sensitivity based on photoacoustic spectroscopy (PAS). The photoacoustic cell design is a key part of PAS gas detection system. A first-order longitudinal length adjustable feedback resonant photoacoustic cell is designed based on PAS and acoustic theory. The resonance frequency is conveniently achieved by actual measurement, which effectively avoids the double counting process and the manufacturing error, makes the measurement easier and improves the sensitivity of detection system. The PAS trace gas detection system is built. The impacts of cavity length, photoacoustic cell length and source power on photoacoustic signal are discussed experimentally. The signal to noise ratio is 39.5 and sensitivity is 2.78×10^{-6} .

Key words spectroscopy; photoacoustic cell; photoacoustic spectroscopy; length tunable; harmonic detection

OCIS codes 120.6200; 300.6430; 190.4870

1 引 言

光声光谱 (PAS) 气体检测技术是利用光声 (PA) 现象检测气体浓度的一种光谱技术^[1], 具有选择性好、灵敏度高等特点, 是微量气体探测技术的重要方法^[2]。基本原理是入射光经调制后照射在光声腔内的待测气体上, 引起腔内气体压力的波动而产生声波, 利用声波测得气体浓度。

设计结构合理、性能优良的光声腔是建立 PAS 气体检测系统的重要条件。许多研究都以提高信噪比 (SNR, R_{SN}) 和检测灵敏度为目的, 设计出多种形

式的光声腔。其中, 利用声共振原理设计的谐振式光声腔是最为有效的一种。以往的光声腔确定调制频率的过程为计算、制作、再实验标定, 繁杂重复的过程使误差反复出现, 导致计算所得的调制频率与实际测得的数值偏差很大。本文针对这一问题设计了新型长度可调一阶纵向反馈谐振式光声腔, 在增加光源反馈辐射的基础上, 通过调节谐振腔长度直接测得谐振频率, 避免了重复计算过程以及环境温度、压力等因素导致的误差, 增加了测得的光声信号幅值, 有效提高了系统灵敏度。

收稿日期: 2013-08-22; **收到修改稿日期**: 2013-10-31

作者简介: 赵南 (1982—), 女, 博士研究生, 主要从事光声光谱技术应用方面的研究。E-mail: znyatou@sohu.com

导师简介: 郑德忠 (1949—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事复杂工业过程控制、动态系统模式识别与节能工程、网络虚拟仿真及应用、流程工业远程监控及故障诊断、光声光谱技术等方面的研究。E-mail: qhdzdz@sina.com

2 光声腔结构设计

光声腔由两个圆柱腔同轴耦合,纵剖面如图 1 所示。内表面抛光,能有效避免腔壁对散射光的吸收;内外表面镀镍,以防止腐蚀性气体对腔体的氧化;由不锈钢材质制成的大质量高导热率腔体能有效减小腔体内壁导致的固体光声效应,提高系统隔振效果。

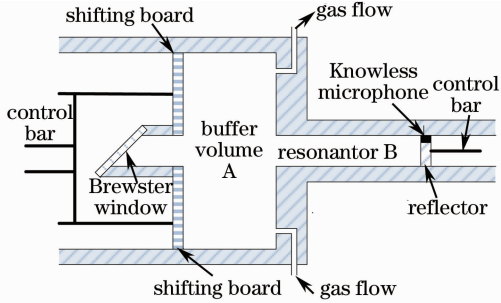


图 1 长度可调的 T 形谐振式光声腔

Fig. 1 Length tunable T-shaped resonant photoacoustic cell

缓冲室 A,长为 L ,半径为 R 。谐振腔 B,长为 l ,半径为 r 。可左右移动的镀金全反射镜能实现激光在光声腔内的反射,效果等同于谐振腔的实际测量长度加倍或激光功率提高近一倍,可提高系统检测灵敏度。图 2(a)为反射镜正视图,微音器(Knowless EK 3024,灵敏度 22 mV/Pa,频率 1600 Hz,电噪声 40 nV/Hz^{1/2})镶嵌安装在反射镜上端,表面与反射镜齐平,与反射镜连为一体,以实现微音器与反射镜同时移动,便于测量并最大程度降低与激光直接作用产生的噪声。反射镜边缘粘有胶垫,避免漏光现象和气体流动造成的声干扰。样

品具有一定的腐蚀性和氧化性,反射镜和胶垫易受污染,使得反射率降低,检测灵敏度下降,因而反射镜需定期清洗、镀膜,胶垫需定期检验和更换。入射光窗口固定在移动挡板上,窗口按布儒斯特角密封,窗片为透射率大于 90% 的石英,可降低窗片对入射光的吸收以及环境噪声的传入。图 2(b)为挡板正视图,其边缘同样粘有胶垫。将半径为 0.5 mm 的气孔开在 A 右侧的上下两端,避免了与微音器直接作用形成的声干扰。气孔通道设计成折线形,可以减小气体湍流的产生。

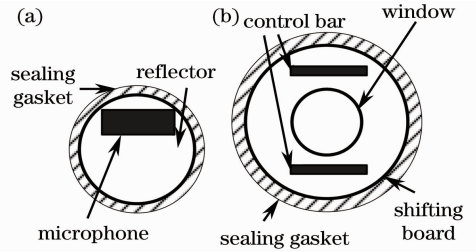


图 2 (a)反射镜和(b)移动挡板的正视图

Fig. 2 Front views of (a) reflector and (b) control bar

A 和 B 的最大长度为 $L_{\max} = l_{\max} = 300$ mm。为实现 B 近似为一维谐振腔需使 r 足够小,即 $l \gg r$ 。然而, r 过小又会使微音器安装困难,气体不易流通,难以实时监测。此外, R 和 L 与声干扰的消除直接相关^[3]。此设计中, $r = 3$ mm, $R = 15$ mm。

3 光声腔的声学理论

光声腔内,气体吸收调制光形成热功率密度源 $H(\mathbf{r}, t)$,进而激发出声波,理想条件下腔内气体的波动方程为

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}, t) - \frac{1}{c_0^2} \frac{\partial^2 p(\mathbf{r}, t)}{\partial t^2} = -\frac{(\gamma - 1)}{c_0^2} \frac{\partial H(\mathbf{r}, t)}{\partial t}, \quad (1)$$

式中 \mathbf{r} 为位移矢量, p 为声压, c_0 为腔内气体的声速, γ 为比热容比(定压比热容和定容比热容的比值)。

柱坐标系下,简正模式 $p_j(\mathbf{r})$ 、光声信号振幅 $A_j(\omega)$ 分别为

$$p_j(\mathbf{r}) = \cos(m\phi) [AJ_m(k_r r) + BN_m(k_r r)] [C \sin(k_z z) + D \cos(k_z z)], \quad (2)$$

$$A_j(\omega) = \frac{-i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha(\gamma - 1)LP_s}{VL [1 - (\omega/\omega_j)^2 - i\omega/(\omega_j Q_j)]} \iiint_V p_j^* g dV, \quad (3)$$

式中 A, B, C, D, k_r, k_z, m 为系数, J_m, N_m 分别为第一、二类贝塞尔函数, $p_j^*(\mathbf{r})$ 为 p_j 的复共轭模式, ω_j 为简正频率, V 为光声腔体积, α 为气体吸收系数, P_s 为激光功率, g 为归一化光强分布, Q_j 为品质因数, ω 为谐振角频率。

一端开口一端封闭的谐振腔的边界条件为

$$p_j(\mathbf{r})|_{z=0} = 0, \frac{\partial p_j(\mathbf{r})}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \frac{\partial p_j(\mathbf{r})}{\partial z} \Big|_{z=L} = 0. \quad (4)$$

工作在(100)阶纵向谐振状态时,谐振频率 f_{100} 、腔常数 C_{cell} 分别为

$$f_{100} = \frac{c_0}{2L_{\text{eff}}}, \quad (5)$$

$$C_{\text{cell}} = \frac{2Q_{100}(\gamma - 1)L_{\text{eff}}}{\pi\omega_{100}V}. \quad (6)$$

由于端部效应,谐振腔长度的修正值与边界条件有关^[4],对于一端开口一端封闭且有反射镜的谐振腔,其长度修正值 L_{eff} 为

$$L_{\text{eff}} = 2 \times [L + 8R/(3\pi)]. \quad (7)$$

品质因数 Q 、谐振频率 f 、腔常数 C_{cell} 均为光声腔的特性参数,是表征光声腔性能的重要指标。一维圆柱形光声腔的特性参数已经有深入细致的研究^[5]。图 3~5 直观展示了标准状态下,缓冲气体为 N_2 时,一阶纵向谐振式光声腔的品质因数、谐振频率和腔常数与谐振腔几何尺寸之间的关系。 N_2 的物理常量如表 1 所示^[6], ρ_0 为 N_2 密度, M 为摩尔

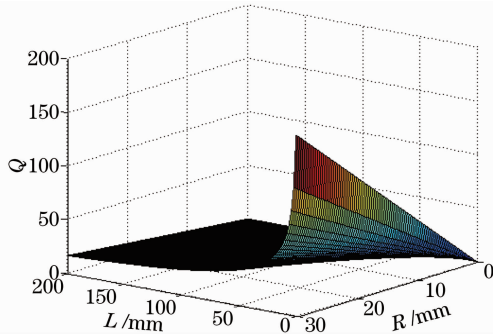


图 3 Q 与谐振腔尺寸的关系

Fig. 3 Q versus dimensions of resonator

表 1 N_2 的物理常量 (20 °C, 1.013×10^5 Pa)

Table 1 Physical constants of nitrogen (20 °C, 1.013×10^5 Pa)

Buffer gas	$\rho_0 / (\text{kg}/\text{m}^3)$	γ	$M / (\text{kg}/\text{mol})$	$\eta / (\text{Pa}/\text{s})$	$K / [\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})]$	$C_p / [\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K})]$
N_2	1.25	1.401	0.0280	1.75×10^{-5}	26×10^{-3}	29.1

4 实验及结果分析

PAS 气体检测系统的结构如图 6 所示。激光器输出光经信号发生器产生的调制波调制,由光纤传输到光声腔,与待测气体相互作用产生光声信号。麦克风收集光声信号并经锁相放大器,检测出一次

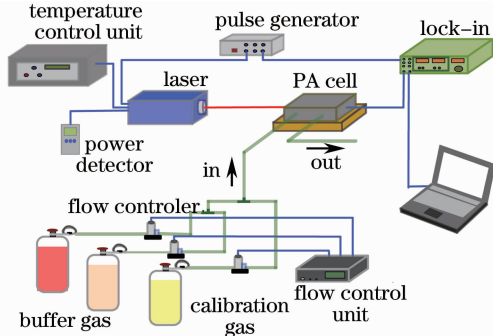


图 6 PAS 气体检测系统结构图

Fig. 6 Structure of PAS gas measurement system

质量, η 为粘滞系数, K 为腔内气体热导率, C_p 为腔内气体定压比热容。

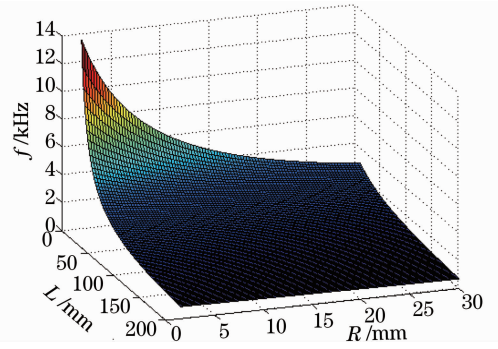


图 4 f 与谐振腔尺寸的关系

Fig. 4 f versus dimensions of resonator

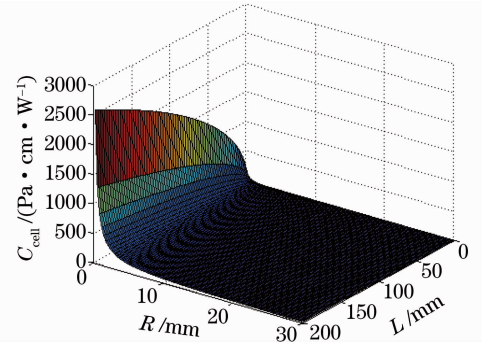


图 5 C_{cell} 与谐振腔尺寸的关系

Fig. 5 C_{cell} versus dimensions of resonator

谐波分量和二次谐波分量。将二者的比值作为系统输出,消除了激光器光波波动等共模噪声和其他同性干扰的影响,得到被测气体浓度。

实验环境为 20 °C (293.15 K)、1 atm (1 atm = 1.013×10^5 Pa)。缓冲气体为 N_2 ,为降低缓冲气体对实验的影响,光声腔先充入 N_2 5 min 再充入待测气体,特别说明时除外。激光器输出功率 $P = 100$ mW,输出波长 $\lambda = 1653$ nm^[7] 恒定。

1) 光声腔参数

调节移动杆使 $L=l=80$ mm,待测气体为体积分数为 0.01% 的 CH_4 ,调制频率由 600 Hz 缓慢增至 1400 Hz,每个测量点的光声信号幅值测量 10 次,取平均值并记录,如图 7 所示,可得谐振频率为 1003 Hz。品质因数的实验值可以由 $Q = f_m / \Delta f$ 得到^[8],其中, f_m 为光声信号取最大值 S_{max} 时所对应的频率,即调制频率, Δf 为光声信号取 $S_{\text{max}}/\sqrt{2}$ 处的频率全

线宽。由图 7 中可知 $\Delta f \approx 28.7$ Hz, 则 $Q = 35.05$ 。由 (6) 式可得 $C_{\text{cell}} = 4194.59$ Pa \cdot cm \cdot W⁻¹。

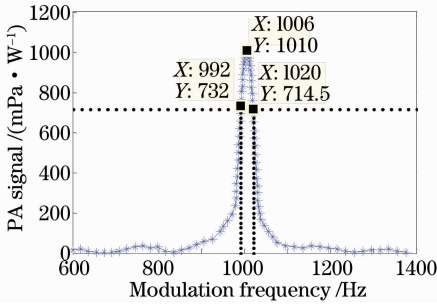


图 7 调制频率与光声信号的关系

Fig. 7 PA signal versus modulation frequency

2) 气体浓度

$L = l = 80$ mm, 调制频率 $f_1 = 1003$ Hz。待测气体为不同浓度(体积分数, 下同)的 CH_4 , 记录对应的光声信号。待测气体换为不同浓度的 C_2H_2 、 NH_3 重复实验, 对应的激光器输出波长分别为 1530 nm^[9] 和 1532 nm, 测量结果如图 8 所示。图中 3 种气体的光声信号均与气体浓度呈线性关系, 浓度越大, 光声信号越大, 说明可以通过测量光声信号得到气体浓度。

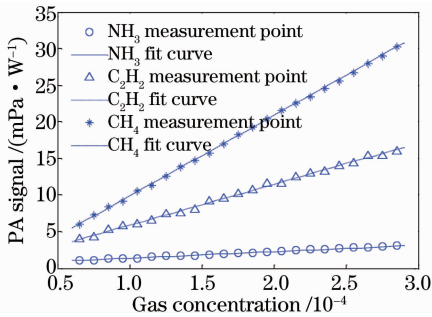


图 8 光声信号与气体浓度的关系

Fig. 8 PA signal versus gas concentration

3) 系统检测灵敏度

系统检测灵敏度 s 是指测量系统中能够检测到的最小测量值, 在 PAS 气体检测系统中即为检测到的气体浓度最小值。通常用实际检测到的最小测量值 C_0 与信噪比的比值来计算, 即

$$s = \frac{C_0}{R_{\text{SN}}} \quad (8)$$

信噪比是指检测信号的振幅 S 与固有噪声标准差 S_c 的比值, 即

$$R_{\text{SN}} = \frac{S}{S_c} \quad (9)$$

$L = l = 80$ mm, $f_1 = 1003$ Hz, 待测气体为体积分数为 0.01% 的 CH_4 , 激光器输出波长由 1650 nm 增加到 1660 nm, 对每个测量点的光声信号的二次谐波信

号测量 10 次, 取平均值并记录, 如图 9 所示。由图中可知, 二次谐波信号的最大幅值为 928.67 mPa \cdot W⁻¹, 对固有噪声进行估算, 噪声标准差为 23.51 mPa \cdot W⁻¹, 由 (9) 式可得 $R_{\text{SN}} = 39.5$, 再由 (8) 式得系统检测灵敏度 $s = 2.78 \times 10^{-6}$ 。

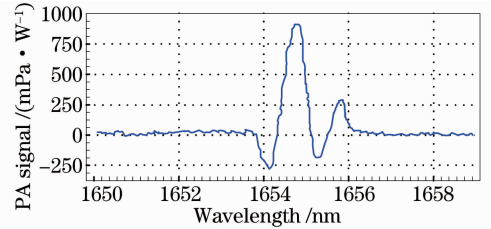


图 9 光声信号的二次谐波

Fig. 9 Second harmonic of photoacoustic signal

4) 谐振腔长度对光声信号影响

$L = 80$ mm, $f_1 = 1003$ Hz。光声腔充 N_2 5 min, 谐振腔长度由 5 mm 增至 290 mm, 记录此过程中的声信号, 即为噪声信号。将 N_2 换为已知浓度的 CH_4 (缓冲气体为 N_2), 重复上述操作。图 10 显示了上述的实验值和光声信号的理论值, 对比结果表明, 气体光声信号的测量值与理论值基本吻合, 约在谐振腔 80 mm 处出现最大值, 即为最佳谐振腔长度。

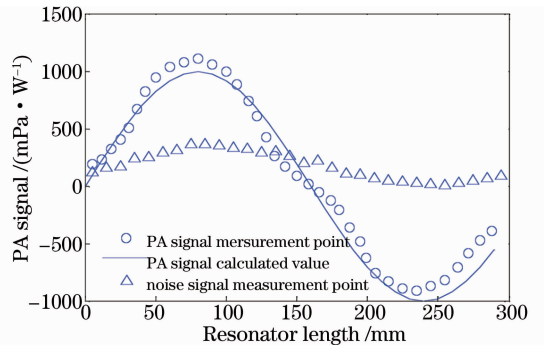


图 10 谐振腔长度与光声信号的关系

Fig. 10 PA signal versus resonator length

5) 缓冲室长度对光声信号的影响

$l = 80$ mm, $f_1 = 1003$ Hz。光声腔充 N_2 5 min, 使缓冲室长度由 5 mm 缓慢增加到 85 mm, 记录此过程中的噪声信号。图 11 显示了实验测得的噪声信号及其理论值^[5], 由噪声信号的衰减趋势可得, 降低噪声影响的最佳缓冲室长度约为 80 mm ($\lambda_0/4$, λ_0 为声波波长)。

待测气体为体积分数为 0.01% 的 CH_4 , 重复上述操作。记录如图 12 所示, 光声信号的实验值和理论值一致, 缓冲室长度约为 80 mm 时得到光声信号的最大值, 消除噪声的效果最好。另有, 当缓冲室长度小于 40 mm ($\lambda_0/8$) 时, 气体光声信号幅值急剧减少。

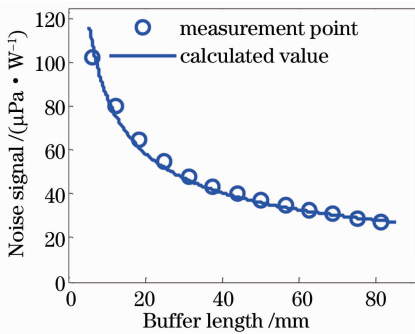


图 11 缓冲室长度与噪声的关系

Fig. 11 Noise signal versus buffer length

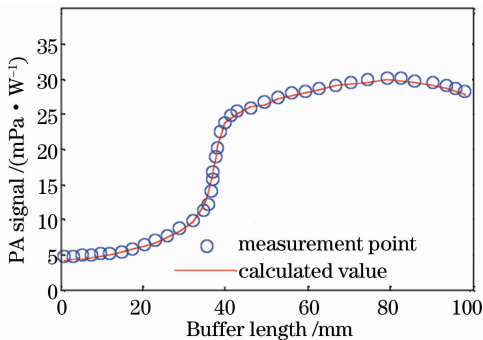


图 12 缓冲室长度与气体光声信号的关系

Fig. 12 PA signal versus buffer length

6) 激光器输出功率对光声信号的影响

$L=l=80$ mm, 调制频率 $f_1=1003$ Hz. 待测气体为体积分数为 0.01% 的 CH_4 , 激光器输出功率由 60 mW 缓慢增加到 280 mW, 记录对应的光声信号. 待测气体换为不同浓度的 C_2H_2 、 NH_3 重复实验, 对应的激光器输出波长分别为 1530 nm 和 1532 nm, 记录此过程中的光声信号, 测量结果如图 13 所示. 图中三种气体的光声信号均与激光器输出功率呈线性关系, 输出功率越大, 光声信号越大.

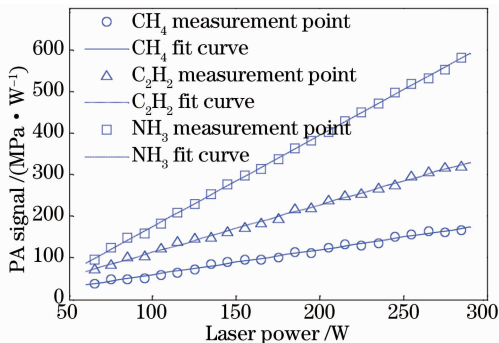


图 13 光声信号与激光器输出功率的关系

Fig. 13 PA signal versus laser power

可避免地由于测量误差而失准. 环境温度、湿度、压力等因素的影响使光声腔的实际谐振频率与公式计算的数值相去甚远, 长度可调光声腔运用实际操作中微调光声腔尺寸的方法测量谐振频率, 有效避免了制造误差和环境误差的产生, 增大了光声信号的幅值, 提高了系统灵敏度. 在建立了 PAS 气体检测系统的基础上, 通过不同浓度、不同种类气体的实验测得系统检测灵敏度达到 10^{-6} 量级, 并分析讨论了光声腔尺寸和光源输出功率对光声信号的影响. 整个过程设计专门的程序, 由电脑自动控制, 更加便捷准确. 为实现系统灵敏度的进一步提高, 需要更多的实验对环境因素的影响进行分析总结. 对光源的进一步研究, 可实现多种气体浓度的同时测量和远程监控, 使应用更加广泛.

参 考 文 献

- Zeninari V, Parvittea B, Courtoisa D, *et al.*. Methane detection on the sub-ppm level with a near infrared diode laser photoacoustic sensor[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2003, 44(4): 253–261.
- Helga H, Andrea P, Zoltan B, *et al.*. Ammonia monitoring at ppb level using photoacoustic spectroscopy for environmental application[J]. *Sensors and Actuators B*, 2008, 134(2): 1027–1033.
- McClenny W A, Bennet C A, Russwurm G M, *et al.*. Helmholtz resonator enhancement of photoacoustic signals[J]. *Appl Opt*, 1981, 20(4): 650–653.
- Kinsler L E, Frey A R, Coppens A B, *et al.*. *Fundamentals of Acoustics*[M]. 4th edition. New York: John Wiley & Sons, 2001.
- Bijnen F G C, Reuss J, Harren F J M. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection[J]. *Review of Scientific Instruments*, 1996, 67(8): 2914–2923.
- Rothman L S, Rinsland C P, Goldman A, *et al.*. The hitran molecular spectroscopic database and hawks (hitran atmospheric workstation) [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1998, 60(5): 665–710.
- Kan Ruifeng, Liu Wenqing, Zhang Yujun, *et al.*. Infrared absorption spectrometer of monitoring ambient methane [J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, 26(1): 67–70. 阚瑞峰, 刘文清, 张玉均, 等. 基于可调谐激光吸收光谱的大气甲烷监测仪[J]. *光学学报*, 2006, 26(1): 67–70.
- Andras M, Peter H, Zoltan B. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(4): 1937–1956.
- Liu Shanzheng, Zhang Wang, Yu Qingxu. Photoacoustic spectrometer based on the combination of tunable erbium doped fiber laser and erbium doped fiber amplifier[J]. *Chinese J Lasers*, 2009, 36(4): 964–967. 刘善峥, 张望, 于清旭. 基于可调谐掺铒光纤激光器和掺铒光纤放大器的光声光谱气体分析仪[J]. *中国激光*, 2009, 36(4): 964–967.

栏目编辑: 史敏

5 结 论

在光声腔实际制作加工过程中, 其结构尺寸不