# 基于 2.33 µm 可调谐激光的石英音叉增强型光声 光谱测量 CO 研究

胡立兵 刘 锟 王贵师 汪 磊 谈 图 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 采用新型的2.33 μm 近红外分布反馈式半导体激光器,开展了基于离轴石英音叉增强型光声光谱(QEPAS)探测一氧化碳气体的方法研究,并优化了系统的最佳调制频率、调制振幅。系统地研究了不同浓度下一氧化碳的信号,
实验结果表明,离轴石英音叉增强型光声光谱的信号与一氧化碳浓度具有很好的线性关系。锁相积分时间为1s时,
功率归一化的最小可探测等效噪声吸收系数为3×10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>·W/√Hz。
关键词 光谱学;光声光谱;一氧化碳;谐振腔;石英音叉
中图分类号 O443.1 文献标识码 A
doi: 10.3788/LOP52.053002
```

# Research on Detecting CO with Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy Based on 2.33 µm Distributed Feed Back Laser

Hu Libing Liu Kun Wang Guishi Wang Lei Tan Tu Gao Xiaoming

Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

**Abstract** The novel 2.33  $\mu$ m distributed feed back laser is used to detect carbon monoxide with off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS). The parameters including modulation frequency, modulation amplitude are optimized. The signal of off-beam QEPAS versus concentration of carbon monoxide is investigated. Good linearity between off-beam QEPAS signal and concentration of carbon monoxide is obtained. A normalized noise equivalent absorption coefficient of  $3 \times 10^{-6}$  cm<sup>-1</sup>·W/ $\sqrt{\text{Hz}}$  is obtained with a 1 s time constant of lock-in amplifier.

**Key words** spectroscopy; photoacoustic spectroscopy; carbon monoxide; microresonator; quartz tuning fork **OCIS codes** 300.6340; 280.3420; 140.3600; 300.6260

# 1 引 言

随着现代工业的迅速发展,环境和健康问题日益严重,关于大气环境监测、工业气体排放、呼吸气体测 量等领域的气体传感方法、技术的研究对于人们的日常生产和生活都有着重要的意义。

光声光谱是基于光声效应的光谱技术,探测的是样品吸收光能量而产生的热能,不受散射光的影响。同时,光声光谱采用麦克风等声学传感器探测光声信号,不受波长选择性等问题的限制,因此同一个光声光 谱仪器可用于任意波长的光源,这是其他吸收光谱技术难以做到的。近几十年来,光声光谱技术得到了较快的发展。光声光谱使用的声学传感器主要有4种,分别是基于电容式、电子式麦克风的传统光声光谱<sup>[1-2]</sup>, 悬臂增强光声光谱<sup>[3]</sup>,基于微电机械系统(MEMS)技术的微型光声光谱<sup>[4-5]</sup>和石英音叉增强型光声光谱 (QEPAS)<sup>[6-7]</sup>。

收稿日期: 2014-12-01; 收到修改稿日期: 2015-01-04; 网络出版日期: 2015-04-28

**基金项目**:国家自然科学基金(41175036,41475023)、国家自然科学基金青年基金(41205120)、安徽省自然科学基金 (11040606M147)

作者简介: 胡立兵(1986—), 男, 硕士研究生, 主要从事光谱技术探测方面的研究。E-mail: lbhu@mail.ustc.edu.cn

**导师简介**:高晓明(1965—),男,研究员,博士生导师,主要从事高分辨率高灵敏度光谱技术及应用、新型光学气体传感器、中红外差频激光技术及应用等方面的研究。E-mail: xmgao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

(1)

传统的光声光谱主要是基于电容式、电子式麦克风来探测光声信号,自1880年Bell发现了光声效应之后,就开展了相关的应用研究。由于麦克风的响应频率很宽,很容易受到周围环境噪声的影响,因此传统光声光谱的应用受到一定的限制。2002年,美国Rice大学Tittle教授和Anatoliy博士<sup>181</sup>报道了石英音叉增强型光声光谱,此后这种光声光谱新技术得到了快速的发展。QEPAS就是利用石英音叉代替传统的麦克风来探测光声信号。所使用的石英音叉在真空状态下的共振频率为32.768 kHz。石英音叉的特点使得 QEPAS 具有诸多显著的优点,包括体积小、响应带宽窄、功耗低、能有效抑制环境噪声、灵敏度高等<sup>19-14</sup>。

随着近年来QEPAS技术的不断进步,该技术在探测痕量气体方面得到很大发展。国内外很多研究小组利用不同的方法以及不同波段的激光器对痕量气体进行探测<sup>[15-16]</sup>。波长范围从可见光到中红外波段,包括光参量振荡(OPO)激光器、450 nm 蓝色激光二极管、近红外和中红外分布反馈式(DFB)半导体激光器等<sup>[17-18]</sup>。目前QEPAS不仅实现对小分子CO<sub>2</sub>,CO、CH<sub>4</sub>,NO<sub>2</sub>等气体的高灵敏度探测,还实现对氟利昂、三过氧化三丙酮(TATP)等大分子的探测<sup>[17-19]</sup>。

CO气体对环境和人类的生活具有较大的危害性。其主要来源是碳基燃料的不完全燃烧,包括工业生产中煤的不充分燃烧,机动车燃气燃油等。随着工业化的进程不断发展以及汽车数量的增加,煤、石油等燃料的消耗逐渐增多,CO的排量逐渐加大,导致CO对空气的污染也日益加重。另外CO是有毒气体,当它在空气中的含量超过一定程度时,就会使人昏迷甚至死亡,对人体有很大危害。因此,开展小型化、便携式CO气体传感方法和技术研究具有非常重要的意义。本文采用波长为2.33 μm的新型二极管激光光源,开展了利用QEPAS探测CO的研究。实验中采用离轴型声学谐振腔<sup>[20-21]</sup>,并利用二次谐波探测技术开展研究,对探测系统的最佳调制频率、调制振幅进行了优化,系统地分析了不同浓度下对应的QEPAS信号与CO浓度之间的关系。

#### 2 测量原理

#### 2.1 石英音叉增强型光声光谱

QEPAS是光声光谱的一种新技术,与传统的光声光谱技术最大的区别是利用石英音叉(电子钟表中剥 去壳的石英振荡器)探测光声效应产生的光声信号。传统的共振光声光谱是将光声效应产生的声信号在声 学谐振腔内共振放大,即声能量积累在声学腔内的气体中,然后用麦克风进行探测,而QEPAS是将光声效 应产生的声信号积累在激烈共振的石英音叉上,具有高Q值、低噪声的特点。将准直的激光通过透镜聚焦 到石英音叉的两个臂间的狭缝,当有气体吸收时,就会产生气体光声效应。当光源的调制频率设在石英音 叉的共振频率处时,光声效应产生的声波频率就等于石英音叉的共振频率,从而激发石英音叉共振。由于 石英音叉具有压电效应,其共振产生的压电电流通过放大电路转化为电压信号并进行放大后,通过锁相放 大器进行解调,就可得到样品的光声信号。光声信号的大小与气体样品的浓度和吸收强度有关,可表示为<sup>[7]</sup>

 $S = KI\alpha Q\varepsilon$ ,

式中K为系统常数,I为激光器功率, $\alpha$ 为待测气体吸收系数, $\varepsilon$ 为光声转化效率,Q为音叉品质因数,反映了振动能量的损耗或振动受到的阻尼大小。

为了进一步增加 QEPAS 的探测灵敏度,一般在音叉两边各加一个微型共振管以进一步声学放大光声 信号。目前为止,报道的声学谐振腔主要有4种构型,分别是双管同轴 QEPAS,离轴 QEPAS,单管同轴 QEPAS 和T型管 QEPAS<sup>[22]</sup>。实验中采用离轴型声学谐振腔,如图1所示。与双管同轴或单管同轴相比,离 轴型谐振腔的内径可根据需要选择,同时能提供较大的增强因子<sup>[20]</sup>。而且离轴结构由于可采用较大内径的 声学谐振腔,降低了对光束质量的要求,这样能将光源扩展到光束质量较差的宽带光源<sup>[17]</sup>。



图1 (a) 中间设有狭缝的声学谐振腔; (b) 离轴石英音叉增强型光声光谱的吸收探测模块

Fig.1 (a) Acoustic resonator with a slit in the middle part; (b) absorption detection module of off-beam QEPAS

### 2.2 实验系统

实验所用的装置示意图如图2所示。



图2 实验装置示意图

Fig.2 Schematic of the experimental setup

采用法国蒙彼利埃第二大学最新制造的2.33 um DFB激光器,波长在2.33 um 附近且连续可调,输出最 大光功率约为2mW。由于此DFB激光器不是集成的商业激光器,光束有很强的发散性,功率有很大损失<sup>[23]</sup>, 最终经过准直进入样品池的实际利用功率约为0.2 mW。实验中所用的准直透镜焦距为12 mm,准直后的光 由一个焦距为30mm的透镜聚焦到声学谐振腔内,利用光斑分析仪判断光是否完全通过声学谐振腔。实验 中利用的石英音叉(KDS)的频率为32746.4 Hz,在1 atm条件下其品质因数Q值为11000(真空中为 113000)。采用的声学谐振腔为离轴型谐振腔,并对共振管的尺寸参数进行了优化<sup>[24]</sup>,其内径为0.45 mm,长 度为7mm。探测谱线选择CO分子在4288.29 cm<sup>-1</sup>处的吸收线,通过HITRAN理论计算可知其吸收线强度 为3.459×10<sup>-21</sup> cm<sup>-1</sup>/(mol·cm<sup>-2</sup>)。此波长在激光器的可调谐范围内,相对应的激光器温度约为24℃。实验 中,激光器的电流和温度由ILX Lightwave公司生产的LDC-3724激光温度电流控制器进行控制,通过改变 激光器的温度和注入的电流分别实现对激光波长的粗调和精细调节。实验中,离轴QEPAS测量系统采用 的是波长调制二次谐波探测方法。利用南京盛普仪器有限公司生产的数字合成函数信号发生器(SPF120) 产生的正弦信号,并以 f/2 的频率(f为石英音叉的共振频率)对激光器进行波长调制。通过设定激光的调制 频率,使光声效应产生的声波频率等于石英音叉的共振频率,引起石英音叉共振,从而使音叉产生压电效 应,进而产生压电电流。利用自制的、反馈电阻为10 MΩ的运放电路将石英音叉产生的压电电流信号进行 放大并转化为电压信号,然后再用锁相放大器(Stanford Research Systems, Model SR 830 DSP)在频率f处 进行二次谐波解调,便得到了QEPAS信号。其中锁相放大器的积分时间设置为1 s(18 dB/octfilter slope)。电脑通过 GPIB 卡控制锁相放大器和激光控制器。利用安装有数据采集卡的电脑对锁相解调后的 QEPAS信号进行采集与处理。

## 3 测量结果与分析

CO在2.33 µm 附近有若干较强的吸收峰,图3给出了根据HITRAN08数据库模拟的4283~4293 cm<sup>-1</sup>间 50%的CO吸收谱。当激光器的温度为24 ℃,电流为40 mA时,其输出波数为4288.1 cm<sup>-1</sup>。因此,选择CO在 波数为4288.29 cm<sup>-1</sup>处的吸收峰进行探测。

一般情况下,光声光谱信号与激光功率成正比关系,因此激光器的功率越高,探测灵敏度越高。然而, 目前大于2μm的DFB半导体激光器制造技术相对不成熟,所以大于2μm的商业DFB半导体激光器市面上 还很少。即使有这类激光器,其输出功率也都很低。由于该激光功率很低,测量过程中采用的是高浓度的 CO样品。QEPAS的特点之一是石英音叉的探测带宽很窄,只有频率在其探测带宽之内的信号,石英音叉才 能响应,这使系统具有很好的抗干扰能力。但对激光的调制频率提出了很高的要求,激光调制产生的光声 信号频率必须与石英音叉的共振频率峰相吻合才能得到最佳的探测信号。因此需要对激光的调制频率进



行优化,图4给出了激光调制频率与离轴QEPAS信号的关系,其中黑点为测量得到的数据,实线为洛伦兹线型拟合结果。测量结果表明此离轴QEPAS传感装置的最佳激光调制频率为16373.2 Hz。

波长调制光谱的一个特点是二次谐波信号是调制振幅的函数。二次谐波信号的大小并不完全随着调制振幅的增加而增加,无论是高斯线型还是洛伦兹线型,都存在最佳调制系数,所以一般情况下需要对调制振幅进行优化,以便得到最大的信噪比。因此,先对探测CO的激光调制振幅进行了优化,图5给出了激光的调制振幅与CO的离轴QEPAS信号的关系。可以看出在调制振幅为1.5 V(峰峰值)时,得到的信号最强。所以在后面的测量过程中,激光器的调制振幅设置为1.5 V(峰峰值)。

在完成调制频率和调制振幅参数的优化后,对离轴QEPAS传感装置对CO的浓度响应、探测灵敏度和 噪声等特性进行了实验测量。实验结果表明,在低压下基于QEPAS的传感器具有更高的探测灵敏度,但在 低压下工作需要压力控制器、采样泵等测量附件,不适合实际测量需求,因此目前的实验测量选择在1 atm 条件下进行。在离轴QEPAS传感装置对CO浓度的响应特性研究中,不同浓度的CO通过N<sub>2</sub>稀释CO得 到。气体的测量在流动状态下进行,在配制不同浓度CO的过程中,N<sub>2</sub>和CO的流速利用质量流量计(D08-1G型数字流量显示仪,北京七星华创电子股份有限公司)进行控制。由于目前此激光器实际利用功率很低, 因此测量在较高的CO浓度下进行。图6给出了不同CO浓度下的离轴QEPAS信号。结果表明,离轴 QEPAS信号大小与探测气体CO的浓度具有很好的线性关系。并且基于QEPAS的传感器具有很宽的动态 测量范围,即传感器既能测量低浓度,也能测量高浓度。这是除光声光谱外其他传统的吸收光谱难于实现 的,一般的可调谐激光吸收光谱(TDLAS)的测量线性范围小于10<sup>4</sup>,而光声光谱可高达10<sup>8</sup>。



图 5 不同调制振幅下采用离轴型谐振腔探测 CO的 QEPAS 信号 Fig.5 Off-beam QEPAS signal of CO with different modulation amplitudes



图 7 给出了最佳调制振幅为 1.5 V时,浓度为 50%的 CO 的离轴 QEPAS 信号谱图,CO 的吸收峰所对应的 激光电流为 47 mA,相应的激光功率为 0.2 mW。探测时锁相放大器的积分时间设置为 1 s。由于激光的输 出功率很低,因此得到的信号也较弱。图 7 中非吸收边翼处的噪声为 1.7 μV,相应的信噪比为 50,由此可得 到在 0.2 mW 的激光功率下,最小浓度探测灵敏度为 1%。1.7 μV 的噪声与石英音叉的理论热噪声值相当,所 以目前的探测灵敏度主要受激光功率的限制,当此波段的激光工艺成熟时,如果输出功率达到 10 mW,则相 应的最小可探测浓度将提高到 10<sup>-4</sup>量级。由于光声光谱的探测灵敏度与激光功率和吸收线强度成比率,因 此最小可探测灵敏度不能完全描述传感装置的性能,一般用功率归一化的最小可探测等效噪声吸收系数来

#### 激光与光电子学进展

描述。由之前的参数可计算出实验中探测 CO 的离轴 QEPAS 传感装置的功率归一化等效噪声吸收系数为 3×10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>·W/√Hz 。这个等效噪声吸收系数大于利用离轴 QEPAS 探测 H<sub>2</sub>O 所得到的值<sup>[25]</sup>,主要原因是 CO 的弛豫速率较低。研究表明,CO、CO<sub>2</sub>的弛豫速率比较慢,导致由吸收的光能转化为声能的效率相对较低,因此对这些分子的探测灵敏度要低于弛豫速率快的 H<sub>2</sub>O、NH<sub>3</sub>等分子。在 CO 或 CO<sub>2</sub>样品中加入适当的水 汽,有助于提高其弛豫速率,从而增强信号并提高探测灵敏度<sup>[26-29]</sup>。



图 7 1 atm 条件下 CO 的离轴 QEPAS 信号 Fig.7 Off-beam QEPAS signal of CO at atmospheric pressure

### 4 结 论

利用最新的 2.33 µm DFB 激光器作为激发光源,开展了离轴 QEPAS 探测 CO 气体实验研究。采用二次 谐波探测技术,激光调制的最佳调制频率为 16373.2 Hz,相应的最佳调制振幅为 1.5 V。实验结果表明离轴 QEPAS 信号大小与探测气体 CO 的浓度具有很好的线性关系。系统利用 0.2 mW 的激光功率测量 CO 时,最 小可 探测 浓度为 1%,在 1s的锁相积分时间下,相应的功率归一化的等效噪声吸收系数为 3×10<sup>-6</sup> cm<sup>-1</sup>·W/√Hz。目前,探测灵敏度主要受激光功率的限制。因信号和光功率成正比关系,随着该波段 的激光工艺成熟,激光输出功率提高后,探测灵敏度将相应地得到很大的改善。另外,CO 的弛豫速率慢也 是导致信号相对较弱的一个原因,在 CO 样品中加入适当的水汽,有助于增加 CO 的弛豫速率,从而增强信 号。采用更短焦距的透镜收集光束也将改善激光的实际利用功率,下一步工作将采用更短焦距的透镜,提 高激光的实际利用功率,并且在 CO 样品中加入适当的水汽,从而提高信噪比和探测灵敏度。

#### 参考文献

- 1 A Rosencwaig. Photoacoustics and Photoacoustic Spectroscopy[M]. New York: Wiley, 1980: 1-309.
- 2 Z Bozkia, A Pognyb, G Szabo. Photoacoustic instruments for practical applications: Present, potentials, and future challenges[J]. Appl Spectrosc Rev, 2011, 46(1): 1–37.
- 3 T Kuusela, J Kauppinen. Photoacoustic gas analysis using interferometric cantilever microphone[J]. Appl Spectrosc Rev, 2007, 42(5): 443-474.
- 4 N Mohamad, P Iovenitti, T Vinay. Effective diaphragm area of spring-supported capacitive MEMS microphone designs [C]. SPIE, 2008, 7268: 726805.
- 5 E L Holthoff, D A Heaps, P M Pellegrino. Development of a MEMS-scale photoacoustic chemical sensor using a quantum cascade laser[J]. IEEE Sens J, 2010, 10(3): 572-577.
- 6 A Rosencwaig. Photoacoustic spectroscopy of solids[J]. Opt Commun, 1973, 7(4): 305-308.
- 7 A A Kosterev, F K Tittel, D V Serebryakov, *et al.*. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing[J]. Rev Sci Instrum, 2005, 76(4): 043105.
- 8 A A Kosterev, Yu A Bakhirkin, R F Curl, *et al.*. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Opt Lett, 2002, 27(21): 1902–1904.
- 9 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.
- 10 R Lewicki, G Wysocki, A A Kosterev, *et al.*. Carbon dioxide and ammonia detection using 2 μm diode laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Appl Phys B, 2007, 87(1): 157–162.
- 11 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.

- 12 A A Kosterev, Y A Bakhirkin, F K Tittel, *et al.*. QEPAS methane sensor performance for humidified gases[J]. Appl Phys B, 2008, 92(1): 103–109.
- 13 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.
- 14 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(2-3): 295–300.
- 15 Zheng Nina, Xie Pinhua, Ling Liuyi, *et al.*. Detection of atmospheric SO<sub>2</sub> and O<sub>3</sub> using optical fiber coupling long-path differential optical absorption spectroscopy system with UV light emitting diodes[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 0301007.

郑尼娜,谢品华,凌六一,等.紫外LED光纤耦合长程 DOAS 系统监测大气 SO<sub>2</sub>和 O<sub>3</sub>的研究[J].光学学报, 2013, 33(3): 0301007.

16 He Ying, Zhang Yujun, Wang Liming, *et al.*. Laser technology for CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O on-line detection in large region[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(1): 0115003.

何 莹, 张玉钧, 王立明, 等. 大尺度区域 CO<sub>2</sub>和 H<sub>2</sub>O 的激光在线检测技术[J]. 中国激光, 2014, 41(1): 0115003.

- 17 H Yi, K Liu, W Chen, *et al.*. Application of a broadband blue laser diode to trace NO<sub>2</sub> detection using off-beam quartzenhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Opt Lett, 2011, 36(4): 481-483.
- 18 Y Ma, R Lewicki, M Razeghi, *et al.*. QEPAS based ppb-level detection of CO and N<sub>2</sub>O using a high power CW DFB-QCL [J]. Opt Express, 2013, 21(1): 1008-1019.
- 19 C Bauer, U Willer, R Lewicki, et al.. A mid-infrared QEPAS sensor device for TATP detection[J], J Phys, 2009, 157 (1): 012002.
- 20 K Liu, X Guo, H Yi, et al.. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Opt Lett, 2009, 34(10): 1594-1596.
- 21 H Yi, K Liu, S Sun, *et al.*. Theoretical analysis of off beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy trace gas sensor[J]. Opt Commun, 2012, 285(24): 5306-5312.
- 22 H Yi, W Chen, X Guo, *et al.*. An acoustic model for microresonator in on beam quartz–enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Appl Phys B, 2012, 108(2): 361–367.
- 23 M Jahjah, A Vicet, Y Rouillard. A QEPAS based methane sensor with a 2.35 μm antimonide laser[J]. Appl Phys B, 2012, 106(2): 483–489.
- 24 L Dong, A A Kosterev, D Thomazy, et al.. QEPAS spectrophones: Design, optimization, and performance[J]. Appl Phys B, 2010, 100(3): 627–635.
- 25 K Liu, H Yi, A A Kosterev, *et al.*. Trace gas detection based on off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy: Optimization and performance evaluation[J]. Rev Sci Instrum, 2010, 81(10): 103103.
- 26 A Veres, Z Bozóki, Á Mohácsi, *et al.*. External cavity diode laser based photoacoustic detection of CO<sub>2</sub> at 1.43 μm: The effect of molecular relaxation[J]. Appl Spectrosc, 2003, 57(8): 900–905.
- 27 U Burghaus, H Conrad. A molecular beam relaxation spectroscopy study of CO adsorption on Ag(ll0) and Pt(lll)[J]. Surface Sci, 1995, 331–333: 116–120.
- 28 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): 319–329.
- 29 Dong Lei, Ma Weiguang, Zhang Lei, *et al.*. Mid-IR ultra-sensitive CO detection based on pulsed quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0130002.

董 磊,马维光,张 雷,等.基于脉冲石英增强光声光谱的中红外超高灵敏 CO 探测[J].光学学报, 2014, 34(1): 0130002.

栏目编辑: 吴秀娟