

激光与光电子学进展

多次反射与加压增强气体拉曼信号方法的研究

杨申昊*, 赵韦静, 侯春彩, 杨凌, 宋春丽, 冯楠

中国船舶集团有限公司第七一八研究所, 河北 邯郸 056000

摘要 由于气体拉曼散射信号十分微弱,对激光拉曼技术在气体检测领域的应用产生一定的限制,提出一种采用多次反射与增大气体压力合二为一的方式增强气体拉曼散射信号的方法。以常压下空气做为待测成分,在多次反射基础上,采用加压泵将常温、常压下空气压缩到密闭样品池内,保持样品池内压力分别为 0.1 MPa、0.2 MPa、0.3 MPa、...、1 MPa 等 10 个不同压力,积分时间 1 s 条件下,采集空气中 O_2 (特征峰波数位置 1552 cm^{-1})、 N_2 (特征峰波数位置 2333 cm^{-1})、 CO_2 (特征峰波数位置 1278 cm^{-1} 、 1386 cm^{-1}) 的拉曼光谱数据,从峰强度、峰面积、信噪比、半峰全宽等 4 个角度分析特征峰随压力变化情况。发现信噪比与压力呈正相关,基本符合对数关系,压力从 0.1 MPa 增大到 1 MPa,信噪比提升约 21 dB。峰强度、峰面积与压力呈正相关,符合线性关系。压力在 1 MPa 内,特征峰中心位置几乎与压力不相关,半峰宽随压力的变化很小,对比 1 MPa 与 0.1 MPa 的数据发现, O_2 特征峰展宽约为 0.7 cm^{-1} 。因此,增大气体压力是一种简单有效的增强气体拉曼散射光谱信号的方法,可以在多次反射基础上进一步增强拉曼信号。

关键词 拉曼光谱; 气体探测; 增大压力

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP221421

Raman Signal Enhancement for Gas Detection Using Multiple Reflections and Increased Pressure

Yang Shenhao*, Zhao Weijing, Hou Chuncai, Yang Ling, Song Chunli, Feng Nan

The 718th research institute of CSSC, Handan 056000, Hebei, China

Abstract Because the gas Raman scattering signal is very weak, the application of laser Raman technology in gas detection is limited. This study presents a method for enhancing the Raman signal for gas detection using multiple reflections and increased pressure. The air under normal pressure is used as the component to be measured, and the air under normal temperature and pressure is compressed into a closed sample tank by a pressure pump. The pressure in the sample tank is maintained at 0.1 MPa, 0.2 MPa, 0.3 MPa, ..., 1 MPa. The Raman spectral data of oxygen, nitrogen, and carbon dioxide in air (with wave numbers of characteristic peaks at 1552 cm^{-1} , 2333 cm^{-1} , and $1278\text{ cm}^{-1}/1386\text{ cm}^{-1}$, respectively) are collected under the conditions of 10 different pressures and an integration time of 1 s. Variations in the characteristic peak with pressure are analyzed according to the four parameters of peak intensity, peak area, signal-to-noise ratio, and half-peak width. Results show that the signal-to-noise ratio is positively correlated with the pressure, which basically conforms to the logarithmic relationship. The signal-to-noise ratio increases by approximately 21 dB when the pressure increases from 0.1 MPa to 1 MPa. The peak intensity and peak area are positively correlated with the pressure and conform to the linear relationship. The central position of the characteristic peak is practically unrelated to the pressure, and the half-peak width changes little with pressure. Compared with the data of 1 MPa and 0.1 MPa, results also show that the oxygen characteristic peak expands to approximately 0.7 cm^{-1} . Therefore, increasing the gas pressure is a simple and effective means of enhancing the Raman signal. The Raman signal can be further enhanced based on multiple reflections.

Key words Raman spectroscopy; gas detection; increased pressure

1 引言

拉曼光谱检测是一种快速、无损的检测方法。在

食品、药品检测,油品检测,天然气成分、变压器油中气体成分检测^[1]、瓦斯水合物低温分解检测^[2]等很多领域存在应用。激光拉曼技术针对气体检测有很强的技术

收稿日期: 2022-04-26; 修回日期: 2022-05-19; 录用日期: 2022-06-15; 网络首发日期: 2022-06-25

基金项目: 邯郸市科学技术局重点研发项目 (2211203063)、国家重点研发计划 (2022YFB4002302)

通信作者: *yang.shenhao@126.com

优势,现有的红外光谱技术在多气体成分同时检测方面存在技术难点,对双原子分子例如, H_2 、 O_2 、 N_2 无法进行检测,而激光拉曼光谱技术可以弥补红外光谱技术的缺陷,实现对双原子分子的定性定量检测。可以很方便地实现对未知气体成分以及氢同位素^[3-4]的定性判别以及定量检测。

拉曼光谱信号非常微弱,为瑞利散射的 10^{-3} 倍,并且容易受到环境自然光以及荧光的干扰。气态分子相比固态、液态分子的分子间距更大,气体拉曼信号相比固、液态至少低一个数量级。因此,增强气体拉曼散射信号强度成为各国专家学者的研究热点问题。其中针对气体拉曼检测进行增强的手段主要集中在采用各种多次反射腔以及光纤的方式进行增强。例如,2021年,仰青颖等^[5]采用腔增强拉曼光谱法(CERS),实现1900倍的腔内功率增益,对 H_2 的检测限为 2 Pa。2020年,刘庆省等^[6]采用折叠近共心腔的方式,对 CO_2 的检测限约为 6.6×10^{-5} 。2020年,黄保坤等^[7]采用直角反射共焦腔检测空气中的 CO_2 。同年,黄保坤等^[8]再采用拉曼积分球测试空气中的 CO_2 。2018年,重庆大学王品一等^[9]采用 638 nm、15 nW 激光器,利用注入锁定腔的方式,实现腔内激光功率500倍的增强,并且在 0.1 MPa 以及负压力下对 H_2 、 CO 、 CO_2 、 CH_4 、 C_2H_6 、 C_2H_4 、 C_2H_2 进行检出限的测试。2017年,华中科技大学的李斌等^[10]采用共焦腔对拉曼信号实现17倍放大,信噪比提高2倍,空气中 CO_2 的 3σ 检测限达 2×10^{-4} 。2016年,中国海洋大学郭金家等^[11]采用空芯光纤的方法测量空气中的 O_2 、 N_2 ,信号强度增强60倍以上,信噪比增强约6倍。2013年,中国海洋大学杨德旺等^[12]采用进共心腔方法,拉曼光谱增强70倍左右。2016年,中国海洋大学杨德旺等^[13]采用HSRS系统分析海水中溶解的 CO_2 、 CH_4 等气体,拉曼光谱特征峰强度增强21倍。2016年,俄罗斯 Petrov 等^[14]测试 2.5 MPa 的天然气,并且与色谱得到的数据进行对比分析,天然气中某些成分的检测灵敏度可以达到 0.002%。但是采用多次反射与增大气体压力的方式鲜有报道。

针对拉曼光谱对气体检测增强的方法,在多次反射基础上,制作密闭样品气室结构,搭建增强气体压力的气路。采集不同压力条件下的拉曼光谱数据,并对光谱数据进行分析与评估。

2 实验部分

实验装置如图1所示。实验采用半导体泵浦的二倍频掺铝钇铝石榴石(Nd:YAG)连续激光器作为激发光源,功率为 1.5 W。反射镜采用凹面反射镜,直径为 25.4 mm。收集透镜组前加装高通滤波片,避免波长为 532 nm 的激光以及瑞利散射的影响。收集透镜组与光谱仪之间采用芯径为 1 mm 光纤进行连接,光谱仪采用 1800 g/mm 透射式光栅光谱仪,探测器采用具有时空累积效应的深度制冷面阵 CCD 进行探测。

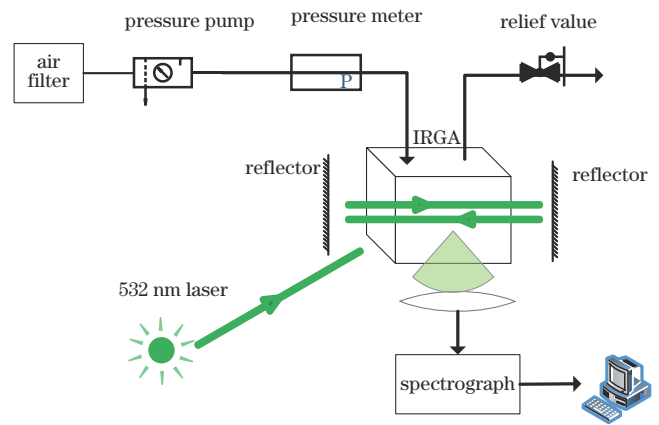


图1 实验系统装置示意图

Fig. 1 Experimental system installation

整个实验装置处在实验室常温常压环境下。激发光通过密闭气室窗口片进入两个反射镜中,在两个反射镜中间实现多次反射。在此基础上,启动加压泵,将空气压入到密闭气室中,加压泵最大压力可达 1.1 MPa。控制减压阀,观察压力表示数,将密闭气室内部压力维持在 0.2 MPa、0.3 MPa、0.4 MPa、...、1 MPa,积分时间为 1 s,分别采集不同压力下空气的拉曼光谱数据。与常压下(0.1 MPa)采集的数据进行对比分析。选取光谱范围 $1200 \sim 2600 \text{ cm}^{-1}$,获取 CO_2 、 O_2 、 N_2 特征峰。不同压力下光谱数据如图2所示。

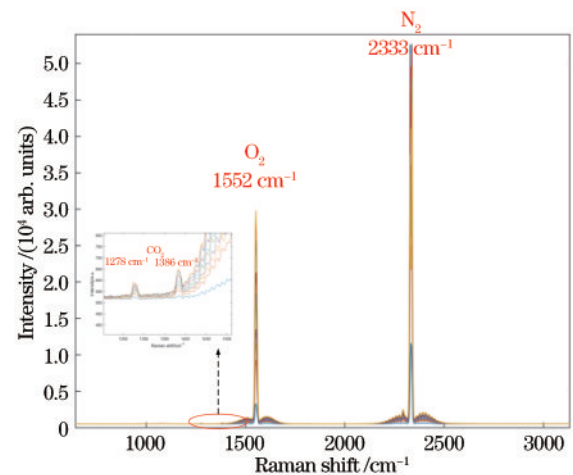


图2 不同压力下拉曼光谱数据

Fig. 2 Raman spectral data of different pressures

为了尽可能获取 CO_2 特征峰,在积分时间 1 s、0.5 MPa 以上时, N_2 特征峰已经出现饱和的现象,这是由于达到了 CCD 中模数转换器(AD)最大量程值。因此,后续对 N_2 特征峰的分析,均只采用 0.1~0.5 MPa 的数据。

加压过程中,随着压力的增大,密闭气室内容易出现水雾附着在窗口片上,甚至会出现凝结水。为了避免由于窗口片附着水雾带来的拉曼信号降低的影响,使得实验数据更为客观公正,在加压泵前添加过滤装

置,滤除空气中的水分。

3 结果与分析

3.1 信噪比分析

信噪比计算公式^[15]

$$f_{\text{SNR}} = 10 \lg(E_S/E_N), \quad (1)$$

式中: E_S 为真实信号能量; E_N 为噪声信号能量。

假设某一光谱信号为 $S(n)$,其中 $S_{\text{ideal}}(n)$ 为真实的拉曼信号, B 为基线干扰, N 为噪声。

$$S(n) = S_{\text{ideal}}(n) + B(n) + N(n), \quad (2)$$

去除基线后,得到

$$S'(n) = S_{\text{ideal}}(n) + N(n), \quad (3)$$

为求得信噪比,需估计真实拉曼信号 S_{ideal} 的能量 E_{ideal} 与噪声能量 E_N 。对 $S'(n)$ 两边取平方后求和,利用 S_{ideal} 与 N 的不相关性。

$$E_{S'} = \sum_{n=1}^L S'^2(n) = E_{S_{\text{ideal}}} + E_N, \quad (4)$$

设估计出的噪声标准差为 $\hat{\sigma}_N$ 。

$$\hat{\sigma}_N^2 = \frac{\sum_{n=1}^L [N(n) - \bar{N}]^2}{L - 1}, \quad (5)$$

式中: \bar{N} 为噪声均值,对高斯噪声而言, $\bar{N} = 0$ 。

$$\hat{\sigma}_N^2 = \frac{\sum_{n=1}^L [N(n) - \bar{N}]^2}{L - 1} = \frac{\sum_{n=1}^L [N(n)]^2}{L - 1} = \frac{E_N}{L - 1}, \quad (6)$$

$$E_N = (L - 1) \hat{\sigma}_N^2. \quad (7)$$

问题的关键在于如何对 $\hat{\sigma}_N$ 进行估计。采用H. Georg Schulze 提出的改进二阶差分法进行噪声方差估计。该方法通过对原始含噪信号作二阶差分运算得到信号的二阶差分光谱。二阶差分运算等效于一个单位脉冲响应序列为 $[1, -2, 1]$ 的高通滤波器,经该滤波器滤波后原始信号中低频部分被滤除,二阶差分光谱中主要包括原始信号中噪声所引起的元素及有用信号中的高频成分所引起的异常点,为了避免这些异常点对噪声标准差估计的影响,H. Georg Schulze 提出一种滑动窗口搜索法识别并剔除这些异常点^[15],算法步骤详见参考文献^[15]。

估计出噪声方差 $\hat{\sigma}_N$ 后,根据式(7)即可得到噪声能量,根据式(4)得到 $E_{S_{\text{ideal}}}$,最后由式(1)得到信噪比。

采用二次多项式拟合的方法,去基线后谱图如图3所示。在此基础上,对1200~2800 cm^{-1} 内光谱数据进行信噪比估计,结果如图4(a)所示。由于 N_2 峰在0.5 MPa以上存在饱和现象,图4(a)中信噪比在0.5 MPa以后并没有随着压力继续增大。

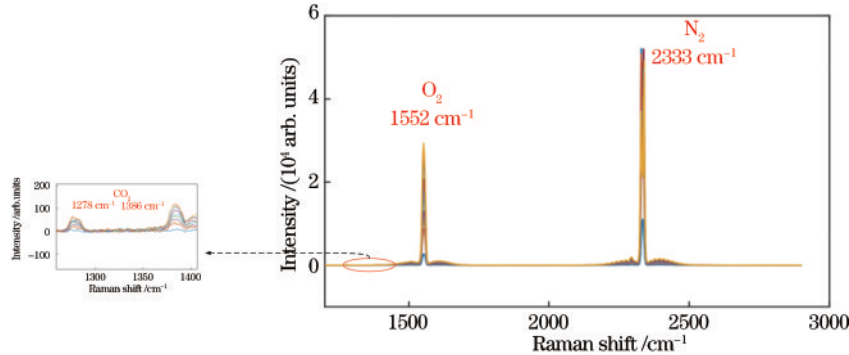


图3 去基线后拉曼光谱

Fig. 3 Raman spectral data of removed baseline

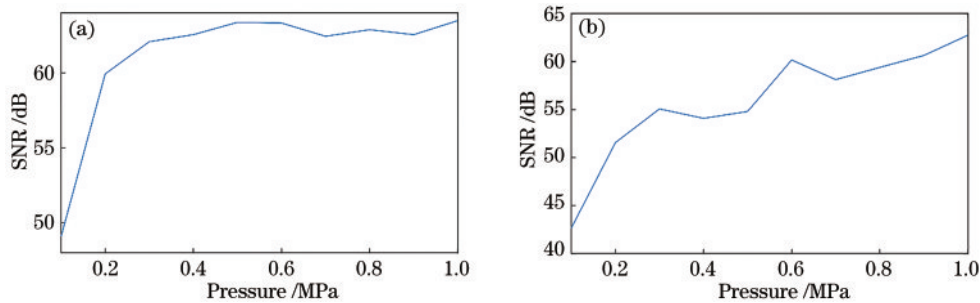


图4 信噪比随压力变化情况

Fig. 4 Signal-to-noise ratio varies with pressure

为了验证上述猜想,忽略 N_2 特征峰位置,选取1200~2000 cm^{-1} 范围内光谱数据再次进行信噪比估计,结果如图4(b)所示,信噪比随着气体压力呈现正相关,信噪比提升约21 dB。由图4(a)、图4(b)两幅结果图

可知,信噪比随压力呈现对数关系。按照 $y = a \lg(x) + b$ 对图4中的数据点进行拟合,拟合结果如表1所示。图4(a)的拟合结果比图4(b)的拟合结果要差,图4(a)(0.1~0.5 MPa)拟合结果比图4(a)的拟合结果更接近

表 1 函数拟合结果

Table 1 Fitted according to function

Object	a	b	SSE	R^2	Adjusted R^2	RMSE
Fig. 4 (a)	11.35	65.08	53.88	0.6855	0.6462	2.595
Fig. 4 (b)	17.54	61.96	23.37	0.9231	0.9135	1.709
Fig. 4 (a)(0.1~0.5 MPa)	20.02	71.1	17.27	0.8761	0.8348	2.399

对数关系,说明 N_2 峰的饱和现象对拟合过程产生影响,图 4(a)(0.6~1.0 MPa)数据不符合对数关系。

对数关系应该由式(1)中对数运算决定所导致。因此,推断 E_s/E_N 与压力呈线性关系,特征峰值、峰面积与压力呈线性关系。下面对峰值、峰面积与压力关系进行讨论。

3.2 峰值与峰面积分析

针对 CO_2 的 1278 cm^{-1} 、 1386 cm^{-1} 特征峰, O_2 的 1552 cm^{-1} 特征峰, N_2 的 2333 cm^{-1} 特征峰。采用最小二乘法,将不同压力下的特征峰值与压力值进行拟合,拟合结果如图 5 所示。

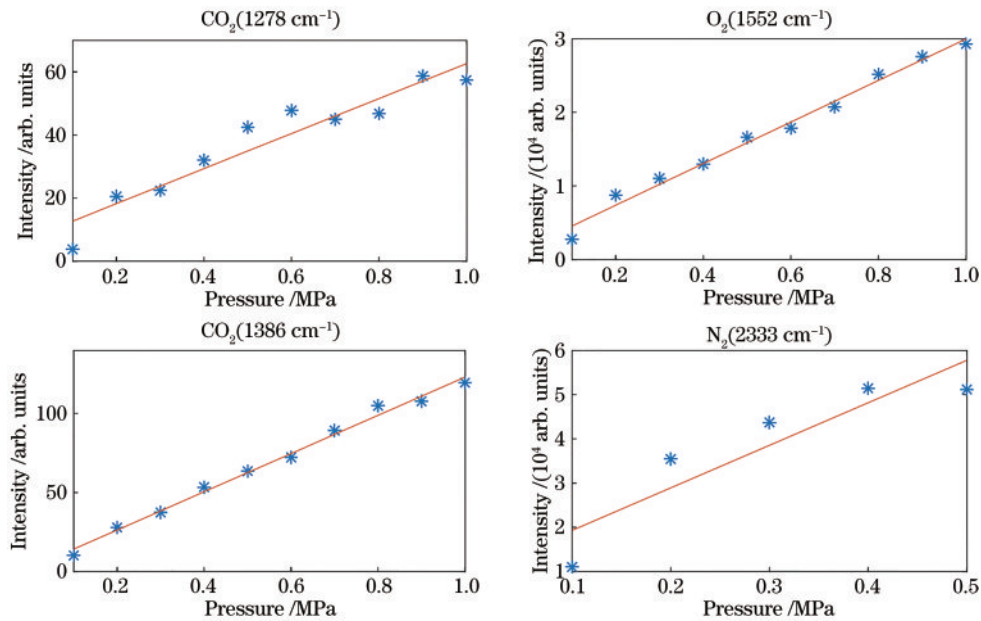


图 5 幅值与压力拟合结果

Fig. 5 Fitting results of amplitude and pressure

由表 2 可知,拟合吻合度较高,由于 N_2 的拟合只采用了 5 个数据点,因此 N_2 拟合的可决系数 (R^2) 小于 0.9,其他 3 组的 R^2 都超过 0.9,甚至达到 0.99。

由于采集的拉曼谱图数据为离散数据,因此可以选取特征峰位置数据的和作为峰面积的近似值。

选取 CO_2 的 1278 cm^{-1} 、 1386 cm^{-1} 特征峰, O_2 的 1552 cm^{-1} 特征峰, N_2 的 2333 cm^{-1} 特征峰位置处,左右各 3 个点的数据和作为峰面积的近似。对峰面积与压力同样采用最小二乘拟合的方法,拟合结果如图 6 所示。

表 2 幅值与压力拟合结果参数汇总

Table 2 Parameters summary of amplitude and pressure fitting results

Gas species	p_1	p_2	SSE	R^2	Adjusted R^2	RMSE
$CO_2(1278\text{ cm}^{-1})$	55.5	7.18	257.9	0.9079	0.8964	5.678
$CO_2(1386\text{ cm}^{-1})$	121	2.102	101.2	0.9917	0.9906	3.557
$O_2(1552\text{ cm}^{-1})$	28230	1755	8.906×10^6	0.9866	0.9850	1055
$N_2(2333\text{ cm}^{-1})$	96170	9705	1.918×10^8	0.8282	0.7710	7996

由表 3 可知,拟合吻合度较高,4 组拟合确定系数都已达到 0.9 以上。对比幅值与峰面积拟合结果可以看出,峰面积与压力的线性度更高。

3.3 半峰宽分析

针对 $O_2\ 1552\text{ cm}^{-1}$ 特征峰分析半峰宽随压力的变

化关系, $O_2\ 1552\text{ cm}^{-1}$ 特征峰如图 7 所示。特征峰中心位置并没有随着压力有所改变。通过计算可知,1 MPa 与 0.1 MPa 相比,半峰宽展宽约为 0.07 cm^{-1} ,其由压力变化较小导致,基本上可以忽略^[16]。针对 CO_2 特征峰与 N_2 特征峰,半峰宽展宽也很小,可以忽略。

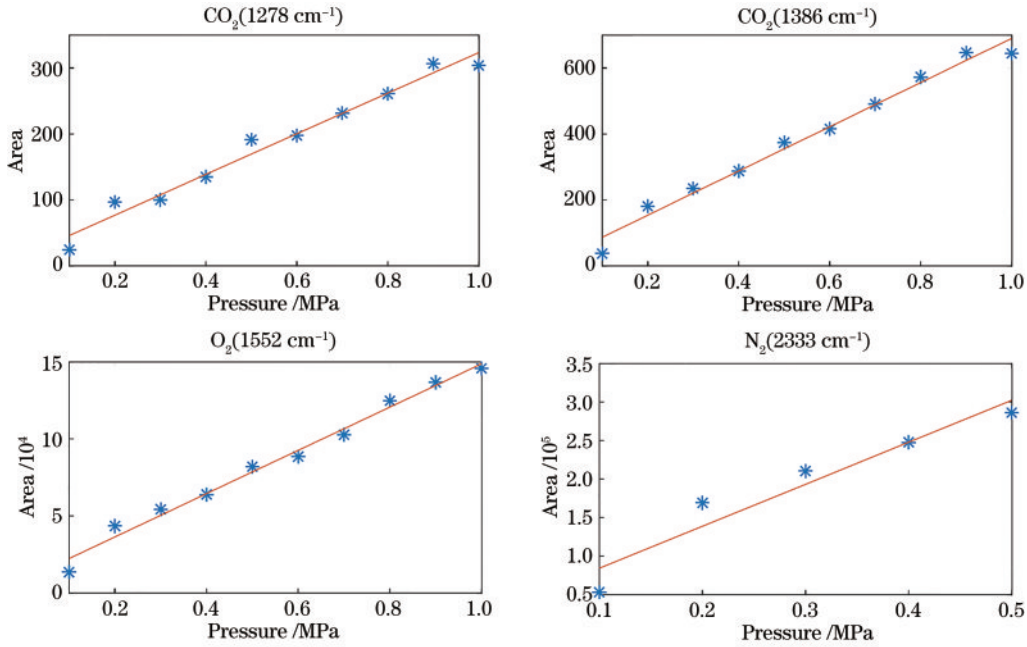


图 6 面积与压力拟合结果

Fig. 6 Fitting results of area and pressure

表 3 面积与压力拟合结果参数汇总

Table 3 Parameters summary of area and pressure fitting results

Gas species	p_1	p_2	SSE	R^2	Adjusted R^2	RMSE
CO ₂ (1278 cm ⁻¹)	308.2	15.46	2009	0.9750	0.9719	15.85
CO ₂ (1386 cm ⁻¹)	669.9	20.18	6744	0.9821	0.9799	29.04
O ₂ (1552 cm ⁻¹)	1.404×10 ⁵	8387	2.161×10 ⁸	0.9869	0.9852	5197
N ₂ (2333 cm ⁻¹)	5.44×10 ⁵	3.00×10 ⁴	2.444×10 ⁹	0.9238	0.8984	2.854×10 ⁴

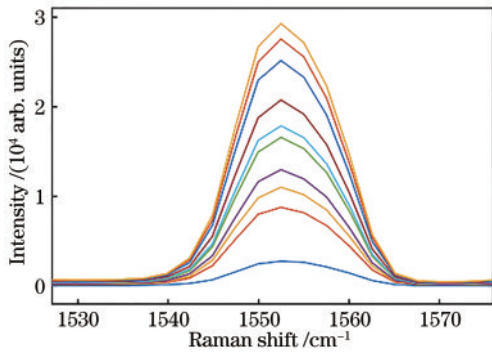


图 7 O₂ 1552 cm⁻¹特征峰

Fig. 7 O₂ 1552 cm⁻¹ characteristic peak

4 结 论

针对气体激光拉曼信号很弱的问题,为了提升气体激光拉曼检测性能,提出了一种采用多次反射与增强气体压力的方式增强气体激光拉曼散射信号的方法。搭建实验装置进行实验工作,在多次反射基础上,采集 0.1~1 MPa 不同气体压力下的拉曼光谱数据。分析空气中 CO₂、O₂、N₂ 特征峰随压力的变化情况。经过分析发现,信噪比与压力符合对数关系,呈正相关。

相比于 0.1 MPa, 1 MPa 下的信噪比提升 21 dB。特征峰强度、峰面积与压力呈正相关,符合线性关系。由于气体压力变化较小,特征峰中心位置、半峰宽在 0.1~1 MPa 压力下变化很小,基本可以忽略,对定量计算过程几乎没有影响。因此,采用多次反射与增大气体压力的方法是一种简单有效的增强气体拉曼光谱信号的方法,具有较好的应用前景。

参 考 文 献

- [1] 钱国超, 彭庆军, 彭惠. 变压器油中气体拉曼光谱光纤增强检测实验研究[J]. 云南电力技术, 2021, 49(6): 21-25.
Qian G C, Peng Q J, Peng H. Study on experiment of the Raman spectroscopy detection using optical fiber enhancement[J]. Yunnan Electric Power, 2021, 49(6): 21-25.
- [2] 张保勇, 于洋, 刘传海, 等. 瓦斯水合物低温分解过程拉曼光谱特征[J]. 黑龙江科技大学学报, 2020, 30(1): 50-55.
Zhang B Y, Yu Y, Liu C H, et al. Raman spectroscopic characteristics behind coal mine gas hydrate during dissociation under low temperature[J]. Journal of Heilongjiang University of Science and Technology, 2020, 30(1): 50-55.
- [3] 温成伟, 沈春雷, 余铭铭, 等. 高压氙氟靶球的制备与拉曼光谱研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1):

- 73-76.
Wen C W, Shen C L, Yu M M, et al. Preparation and Raman investigation of high pressure ICF targets[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(1): 73-76.
- [4] 黄威, 李智贤, 崔宇龙, 等. 反共振空芯光纤中氘气受激拉曼散射实验研究[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0101001.
Huang W, Li Z X, Cui Y L, et al. Experimental research on stimulated Raman scattering of deuterium gas in anti-resonance hollow-core fibers[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0101001.
- [5] 仰青颖, 程存峰, 孙羽, 等. 腔增强拉曼光谱方法检测痕量氢气[J]. 量子电子学报, 2021, 38(5): 669-676.
Yang Q Y, Cheng C F, Sun Y, et al. Cavity-enhanced Raman spectroscopy for trace hydrogen gas sensing[J]. Chinese Journal of Quantum Electronics, 2021, 38(5): 669-676.
- [6] 刘庆省, 杨德旺, 郭金家, 等. 基于折叠近共心腔的拉曼光谱气体探测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(11): 3390-3393.
Liu Q S, Yang D W, Guo J J, et al. Raman spectroscopy for gas detection using a folded near-concentric cavity[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(11): 3390-3393.
- [7] 黄保坤, 王经卓, 宋永献, 等. 拉曼直角反射共焦腔检测空气中二氧化碳[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(2): 432-435.
Huang B K, Wang J Z, Song Y X, et al. CO₂ in air detected by right angle mirror cell of Raman[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(2): 432-435.
- [8] 黄保坤, 朱琳, 韩晶峰, 等. 拉曼积分球设计及其在气体检测中的应用[J]. 光散射学报, 2020, 32(2): 154-158.
Huang B K, Zhu L, Han J F, et al. The design of Raman integrating sphere and the application of detecting gases[J]. The Journal of Light Scattering, 2020, 32(2): 154-158.
- [9] 王品一, 万福, 王建新, 等. 注入锁定腔增强拉曼光谱微量气体检测技术[J]. 光学精密工程, 2018, 26(8): 1917-1924.
Wang P Y, Wan F, Wang J X, et al. Trace gas detection using cavity-enhanced Raman spectroscopy with injection locking[J]. Optics and Precision Engineering, 2018, 26(8): 1917-1924.
- [10] 李斌, 罗时文, 余安澜, 等. 共焦腔增强的空气拉曼散射[J]. 物理学报, 2017, 66(19): 190703.
Li B, Luo S W, Yu A L, et al. Confocal-cavity-enhanced Raman scattering of ambient air[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(19): 190703.
- [11] 郭金家, 杨德旺, 刘春昊. 基于空芯光纤增强拉曼光谱气体探测方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(1): 96-98.
Guo J J, Yang D W, Liu C H. Raman signal enhancement for gas detection using a hollow core optical fiber[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(1): 96-98.
- [12] 杨德旺. 基于近共心腔的气体拉曼光谱增强方法研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2013.
Yang D W. Raman signal enhancement for gas detection using a near concentric cavity[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013.
- [13] Yang D W, Guo J J, Liu Q S, et al. Highly sensitive Raman system for dissolved gas analysis in water[J]. Applied Optics, 2016, 55(27): 7744-7748.
- [14] Petrov D V, Matrosov I I. Raman gas analyzer (RGA): natural gas measurements[J]. Applied Spectroscopy, 2016, 70(10): 1770-1776.
- [15] 姜承志. 拉曼光谱数据处理与定性分析技术研究[D]. 长春: 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所, 2014.
Jiang C Z. Research on data processing and qualitative analysis of Raman spectrum[D]. Changchun: Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, 2014.
- [16] 马君, 曲业飞, 黄阳玉, 等. 模拟深海极端环境下烷类气体的拉曼光谱实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 402-407.
Ma J, Qu Y F, Huang Y Y, et al. Experimental study on Raman spectroscopy of alkane gases in simulated deep-sea extreme environments[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(2): 402-407.