

文章编号: 0253-2239(2003)05-0609-03

CO₂ 分子的近红外二极管激光吸收光谱灵敏探测

高晓明 黄伟 李子尧 方黎 张为俊

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光谱学实验室, 合肥 230031)

摘要: 利用近红外二极管激光波长调制技术与二次谐波探测结合初步观测了 CO₂ 分子在波长 1.57 μm 附近的吸收, 获得了最小可探测吸收为 8.6 × 10⁻⁵ (信噪比为 2), 对应 500 × 10⁶ m⁻¹ 的探测灵敏度。

关键词: 光谱学; 波长调制; 二次谐波; 高灵敏度探测

中图分类号: O433.5⁻¹ 文献标识码: A

1 引 言

自二极管激光器问世以来, 铅盐二极管激光吸收光谱技术一直被用于大气痕量气体探测、燃烧诊断以及分子参数的确定, 它可实现 10⁻⁹ 探测灵敏度^[1]。然而, 对于很多工业应用, 铅盐二极管激光器和红外探测器受到低温冷却、多模、功率只有几个微瓦等因素的限制, 所以限制了它们的应用范围。近红外吸收是利用分子的泛频和复合带, 一般它比基带吸收要弱几个数量级, 然而很多重要污染气体分子的近红外吸收对 10⁻⁶ 量级探测是足够的强, 在有些情况, 甚至达到 10⁻⁹ 浓度。可广泛应用于烟道、汽车尾气排放、泄露气体探测、燃烧过程监控、垃圾焚烧、温室气体测量以及医学诊断等方面, 具有非常广阔的应用前景^[2,3]。随着室温工作的近红外 III-V 型二极管激光器制造工艺的突破, 波长从 400 nm 到 1800 nm 范围的二极管激光器已可商业应用, 因此以近红外 III-V 型二极管激光吸收光谱技术为基础的气体传感的应用得到了快速发展, 如在 NO、NO₂、CO、CO₂、SO₂、CH₄、H₂S、NH₃ 等气体的监测中^[4]。

近红外可调谐二极管激光吸收光谱技术可在秒量级时间内对一些污染气体分子进行连续、快速的高灵敏度监测, 它是目前可实现便携式的最好的方法之一。傅里叶变换红外光谱 (FTIR) 法、差分吸收光谱法和可调谐吸收光谱法虽然都有各自的优点, 但在考虑抗干扰、快时间响应和高灵敏度探测时, 近红外可调谐二极管激光吸收光谱技术成为首选的方法。

CO₂ 是燃烧过程的主要产物, 在燃烧过程中 CO₂ 与 CO 的浓度比值是反映燃烧过程是否充分的重要参量。在 1.573 μm 波长附近, CO(3←1) 跃迁和 CO₂ 的 3ν₁+ν₂ 带接近, 因而可利用一台二极管激光器同时对两种气体进行监测。Cassidy 等人^[5]在 CO₂ 的 1.58 μm 波长附近利用波长调制和二次谐波探测获得了 5 × 10⁻⁴ 探测灵敏度, 其灵敏度主要受到外光学反馈引起的噪声限制。Allen 等人^[6]利用 1.57 μm 波段外腔二极管激光器观测了 50 cm 光学路径的 CO 和 CO₂ 吸收, 其最小吸收灵敏度为 10⁻⁴ 左右。Hanson 研究小组利用快速取样方法在线测量了 CO₂ 1.5 μm 波段的吸收, 获得 7 × 10⁻⁶ 的探测灵敏度。本文采用波长调制和二次谐波探测技术对 1.57 μm 波段的 CO₂ 吸收进行了测量, 最小探测灵敏度达到 8.6 × 10⁻⁵。

2 实验原理

频率为 ν 的单色激光通过长度为 L 的样品池, 其透射光强遵从比尔-朗伯 (Beer-Lambert) 吸收定律:

$$I(\nu) = I_0 \exp(-N\sigma L), \quad (1)$$

其中 I₀ 为激光输入光强, N 为待测分子的数密度, σ 为吸收截面, L 为样品光学路径长度。

在较高压力下, 分子谱线的吸收线宽以碰撞加宽为主, 给出洛伦兹线型

$$\sigma(\nu) = \frac{S}{\pi} \frac{\gamma}{[(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2]}, \quad (2)$$

其中 γ 为谱线的半宽系数, ν₀ 为分子吸收的频率, γ 随气压 p 和温度 T 近似以下式变化:

$$\gamma = \gamma_0 \left(\frac{p}{p_0} \right)^{1/2} \left(\frac{T_0}{T} \right)^{1/2}, \quad (3)$$

E-mail: xmgao@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2002-03-29; 收到修改稿日期: 2002-06-10

其中 γ_0 为标准大气压下 (T_0, p_0) 的值。

在近红外二极管激光大气吸收光谱测量中,为了获得高灵敏度探测,常常使用波长调制和二次谐波探测技术来提高探测灵敏度。波长调制是在中心频率 ν_0 处,激光以频率 ω 调制,其瞬时频率为

$$\nu = \nu_0 + \delta\nu \cos \omega t, \quad (4)$$

其中 $\delta\nu$ 为调制振幅, ω 为调制频率,调制振幅足够小的情况下,通过吸收池的透射强度 $I(\nu_0)$ 可以用余弦傅里叶序列表示:

$$I(\nu, t) = \sum_{n=0}^{\infty} A_n(\nu_0) \cos(n\omega t). \quad (5)$$

每个谐波分量 A_n 都可用锁相放大器来测量,当痕量气体吸收系数 $\alpha(\nu)L \ll 1$ 以及 $\delta\nu$ 小于吸收线宽, $\sigma(\nu)$ 以泰勒级数展开给出^[7]:

$$A_n(\nu_0) = \frac{I_0 2^n N L \delta\nu^n}{n!} \left. \frac{d^n \sigma}{d\nu^n} \right|_{\nu_0}, \quad (6)$$

其中 N 次谐波分量正比于 $\sigma(\nu)$ 的 n 阶微商,这项技术被称为微商光谱,每个谐波分量直接正比于组分浓度 N ,因此对于吸收线宽以碰撞加宽为主的洛伦兹线型二次谐波探测,给出下式

$$\frac{A_2(\nu_0)}{I_0} = \frac{NLS\gamma}{2\pi} \cdot \delta\nu^2 \cdot \frac{3(\nu - \nu_0)^2 - \gamma^2}{[(\nu - \nu_0)^2 + \gamma^2]^3}, \quad (7)$$

由(7)式可以看到,激光频率扫过分子吸收峰将给出二次谐波线型,其振幅正比于分子浓度。

3 实验结果

图 1 是实验装置示意图,实验中使用 Unisearch 公司生产的 DFB 型近红外激光二极管作光源,激光器由 ILX Lightwave 公司生产的 LDC-3700B 激光电源控制,工作温度为 30 °C,注入电流 180 mA,输出能量 10 mW,激光波长为 1.57 μm 。由信号发生器或计算机产生频率为 1 Hz、振幅为 2 V 左右的锯齿波与锁相放大器输出的正弦调制信号合成来控制激光二极管的扫描,激光频率扫过 CO_2 分子的吸收

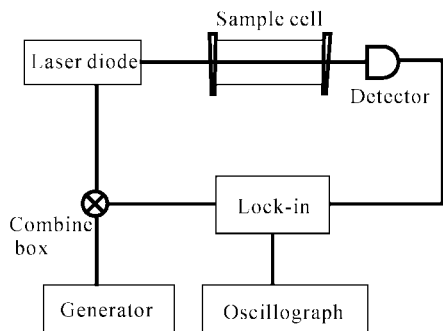


Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

谱线,二极管的激光通过样品池由近红外探测器探测,并送入锁相放大器,二次谐波信号输出到示波器或由计算机采集。

利用 30 cm 长 1 大气压的纯 CO_2 样品进行了直接吸收实验,图 2 为一个扫描周期内所观测的 CO_2 吸收光谱,吸收峰分别对应 6336.24 cm^{-1} 和 6334.46 cm^{-1} 。首先利用最小二乘法对图 2 数据进行拟合扣除激光输出功率对频率的依赖关系,由 HITRAN 数据库查得 CO_2 分子的 6336.24 cm^{-1} 和 6334.46 cm^{-1} 吸收峰的谱线强度分别为 $1.595 \times 10^{23} \text{ cm}^{-1}$ 和 $1.622 \times 10^{23} \text{ cm}^{-1}$,谱线半宽系数为 0.102 和 0.1043。根据方程(1)对图 2 的实验结果进行拟合,谱线吸收与理论值相一致。

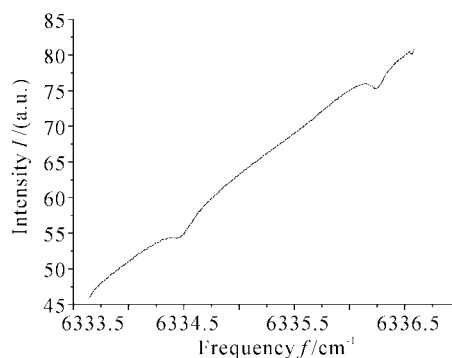


Fig. 2 Transmitted power as a function of optical frequency for propagating through a 30 cm length sample cell at a pressure of 1 atm

在进行二次谐波信号探测时使用 10 cm 光学路径、1 大气压纯 CO_2 样品,锁相放大器产生的正弦调制信号的振幅为 64 mV,频率为 4 kHz,实验中设置锁相放大器的积分时间为 1 ms,测得二次谐波信号如图 3 所示,利用(10)式对图 3 进行线型拟合,测量

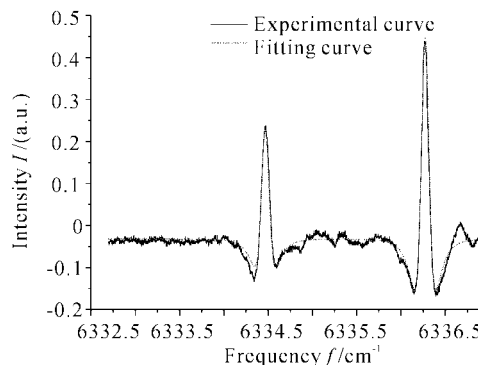


Fig. 3 CO_2 absorption feature measured by wavelength modulation spectroscopy with second harmonic detection at 8 kHz. The sample pressure 1 atm., sample path length 10 cm, CO_2 concentration 100%

结果具有非常好的对应性。将样品池加入空气, CO₂ 的体积分数减少到 0.01, 保持池内气压为 1 大气压, 对 6334.46 cm⁻¹ 谱线进行测量, 得到信噪比为 4 的谐波信号(如图 4 所示)。对于信噪比为 2 的最小可探测的样品体积分数为 0.005, 对应 $500 \times 10^6 \text{ m}^{-1}$ 探测灵敏度, 该灵敏度可初步满足燃烧过程、道边尾气等应用中 CO₂ 体积分数的探测。从图 4 可以看到, 基线值并不为 0, 这是由于残余振幅调制的存在所引起的。这里给出的数据是一个扫描周期内的结果。为了进一步提高系统的探测灵敏度, 必须降低系统光学条纹噪声、激光噪声和探测器噪声等因素的影响, 同时对数据进行多次平均也将提高信噪比。

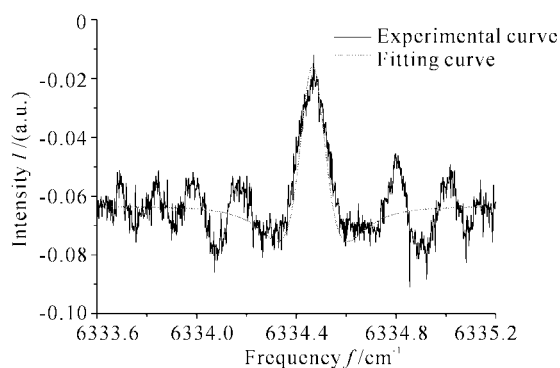


Fig. 4 CO₂ absorption feature measured by wavelength modulation spectroscopy with second harmonic detection at 8 kHz for 6334.465309 cm⁻¹. The sample pressure 1 atm., sample path length 10 cm, CO₂ concentration 1%

结论 利用近红外二极管激光波长调制和二次谐波探测方法测量了 CO₂ 分子的最小可探测吸收。近红外二极管激光吸收光谱技术作为气体传感器可根据需要选择遥测、烟道监测以及点测量等方式, 系统由二极管激光器和它的温度、电流控制电路、探测系统、含有已知体积分数气体的参考池、计算机控制及数据采集实时分析系统以及必要的光学元件组成。与波长调制、频率调制以及谐波探测相结合可得到高灵敏度探测, 这在环境监测和工业过程控制中具有广阔的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Reid J, Garside B K, Shewchun J *et al.*. High sensitivity point monitoring of atmospheric gases employing tunable diode laser. *Appl. Opt.*, 1978, **17**(11):1806~1810
- 2 Bomse D. Diode lasers finding trace gases in the lab and the plant. *Photonics Spectra*, 1995, (6):88~94
- 3 Cooper D E, Martinelli R U. Near-infrared diode lasers monitor molecular species. *Laser Focus World*, 1992, (11):133~137
- 4 Schiff H I, Chanda A, Pisano J *et al.*. The LasIR-a tunable diode laser system for environmental and industrial application. *Proc. SPIE*, 1999, **3535**:132~140
- 5 Cassidy D T, Bonnell L J. Trace gas detection with short-external-cavity InGaAsP diode laser transmitter modules operating at 1.58 μm . *Appl. Opt.*, 1998, **27**(13):2688
- 6 Sonnenfroh D M, Allen M G. Observation of CO and CO₂ absorption near 1.57 μm with an external-cavity diode laser. *Appl. Opt.*, 1997, **36**(15):3298
- 7 Werle P. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**(2):197~236

Sensitive Detection of CO₂ Molecule Using Near Infrared Diode Laser Absorption Spectroscopy

Gao Xiaoming Huang Wei Li Ziyao Fang Li Zhang Weijun
(Environmental Spectroscopy Laboratory, Anhui Institute of Optics
and Fine Mechanics, The Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031)

(Received 29 March 2002; revised 10 June 2002)

Abstract: The initial observation of CO₂ absorption at 1.57 μm near-infrared tunable diode laser wavelength modulation spectroscopy (WMS) combined with second harmonic detection reported. A minimum detectable absorption of 8.6×10^{-5} (signal-noise-ratio is 2) was achieved, it corresponds to 500×10^6 detection sensitivity.

Key words: spectroscopy; wavelength modulation; second harmonic; high sensitivity detection