

文章编号: 0253-2239(2010)09-2596-06

基于新型长光程多次反射池的 CO 高灵敏度检测

夏 滑 董凤忠 涂郭结 吴 边 张志荣 王 煜

(中国科学院安徽光学精密机械研究所,安徽省光子器件与材料重点实验室,安徽 合肥 230031)

摘要 在吸收光谱检测技术中,常利用多次反射池技术增加吸收气体的光程长度,以提高灵敏度,降低检测极限。通过综合传统的多次反射 Herriott 池和 White 池的优点,利用 White 池的三镜光学结构和 Herriott 池的光路传输原理,设计出了一种新型的长光程多次反射池,其结构简单、外形紧凑、光程可调、性能稳定并且小型化。将研制出的基长 20 cm、光程范围 10~100 m 可调的新型多次反射池应用于可调谐二极管激光吸收光谱技术中进行一氧化碳气体的探测,结合数字信号处理技术可把现场检测的灵敏度提高到 10^{-6} 量级。实验结果显示这种新型多次反射池在吸收光谱技术中应用良好,与传统同基长的反射池相比,气体检测灵敏度有了明显的提高。

关键词 工程光学新型多次反射池;可调谐二极管激光吸收光谱;一氧化碳高灵敏气体监测;小波变换

中图分类号 TB133 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS20103009.2596

High Sensitive Detection of Carbon Monoxide Based on Novel Multi-Pass Cell

Xia Hua Dong Fengzhong Tu Guojie Wu Bian Zhang Zhirong Wang Yu

(Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Multi-pass cells are largely used in absorption spectrometry technique to improve gas detection sensitivity and reduce detection limit. A novel multi-pass cell is presented by combining both the advantages of traditional Herriott cell and White cell. It employs White cell's optical three-mirror-structure and Herriott cell's beam reflection mechanism. The novel multi-pass cell possesses features of miniaturizable, simple and compact structure, easily adjustable optical path, and stable performance. The new cell with basal length of 20 cm and adjustable optical path from 10 to 100 m is utilized as the gas absorption cell in a tunable diode laser absorption spectrometry (TDLAS) system for high sensitive detection of CO. The detection limit of CO can be further improved down to 10^{-6} level with the help of digital signal processing technique. The experiment shows the new cell has an important role in absorption spectrometry technique and it can improve obviously gas detection sensitivity compared with traditional multi-pass cells.

Key words engineering optics novel multi-pass cell; tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS); CO high sensitive detection; wavelet transformation

1 引 言

多次反射池是光学系统中非常重要的一部分,特别是在痕量气体检测中,根据朗伯比尔定律,增大

光程长度可以增加气体吸收信号的幅度从而有效提高检测灵敏度。多次反射作为增加光程的有效手段,在吸收光谱^[1,2]、拉曼光谱^[3]、光声光谱^[4],尤其

收稿日期: 2009-11-10; 收到修改稿日期: 2009-12-31

基金项目: 国家 863 计划(2007AA06Z420)资助课题。

作者简介: 夏 滑(1984—),女,博士研究生,主要从事高灵敏气体在线检测新技术方面的研究。

E-mail: huaxia@aiofm.ac.cn

导师简介: 董凤忠(1966—),男,博士,研究员,主要从事开发新的环境光学技术用于工业过程控制、节能减排和工业气体的快速在线高灵敏检测等方面的研究。E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

是在需要极高灵敏度探测^[5,6]的应用过程中,常常扮演非常重要的角色,在科学研究、工业生产和环境污染气体的测量中有着越来越广泛的应用^[7]。

随着气体测量技术的发展,很多领域对测量仪器的要求越来越高,小型化、高精度成为主要趋势。目前日趋成熟的可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术是一种具有高灵敏、高选择性、快速检测特点的气体检测技术^[8,9],利用半导体激光器可调谐、窄线宽特性,通过检测气体的一条振转吸收线实现气体浓度的快速检测,避免了其它气体对测量的干扰。结合多次反射池技术,TDLAS 系统有效地降低了气体检测极限,对痕量气体在弱吸收线处也可实现精确灵敏的测量。

本文根据研制近红外 TDLAS 系统对煤炭自燃重要指标气体一氧化碳(CO)高灵敏探测和小型化的需要,参照传统的 Herriott 池^[10]和 White 池^[11]特点,研制出池长 20 cm,光程长度 10~100 m 可调(事实上还可以更长)的多次反射池。实验中观测到的镜面上光斑分布和理论计算的一致。将其应用于 TDLAS 系统进行对 CO 气体的高灵敏检测,在 1567 nm 附近的检测极限可以达到 10^{-5} 以下。结合数字信号处理技术可以实现 10^{-6} 甚至更高的灵敏度。

2 多次反射池设计要求

传统的多次反射池主要包括 White 池和 Herriott 池及其它们的改进型^[3,10],前者的特点是孔径角较大,适用于普通光源和激光光源,反射次数较多,光路相对易于调节,可以通过改变反射次数来调节光程的长度。但所用反射镜较多,在改进的 White 池中有的还加了两对角反镜。Herriott 池的光学系统较为简单,由两个球面镜组成,其特点是结构简单,光路调节相对较易,但其孔径角较小,适用于激光光源,另外其反射光斑位于镜面的边缘,镜面没能得到充分的利用;且反射次数与镜间距离及曲率半径密切相关,一旦光路固定下来,反射次数就无法改变,不具有光程调节的灵活性。后来发展过程中出现他们的各种改进形式,用来消除像差,增多反射次数,提高光程长度。

对于 TDLAS 系统,理想的多次反射池应具有以下几点特征^[11]:

1)外形紧凑,结构稳定可靠。多次反射池是 TDLAS 系统中较大的部件,它的尺寸会影响到整个仪器的大小及重量,所以外形设计要尽量的小而

紧凑。此外,小容积也有利于实现对多次反射池的快速冲洗,进行样品光谱和背景光谱的交替测量。

2)镜面镀膜要求高的反射率,以保证高的总透射率。

3)能够方便地调节光路,在用来接收出射光的探测器的响应范围内,可以尽可能多的增大反射次数。

4)能有效地消除光学像差。消除光学像差有着重要的意义,不但可以避免光学条纹的产生,还可保证出射光聚焦于探测器的接收面,提高相应的探测灵敏度。

5)避免记忆效应的产生。这主要是对于吸附性较强的气体而言的,如 H_2S , NH_3 等。

6)耐环境温度变化能力强。外界温度变化会导致多次反射池形变,由于反射次数多,非常小的变形都会使得反射路径改变,因此精心选择端镜及其紧固件材料对稳定多次反射池的性能非常重要。

3 新型多次反射池

3.1 理论基础

新型多次反射池的设计利用了 White 池的三镜光学结构和 Herriott 池的光路传输原理及反射光斑的属性。图 1(a)为典型 White 结构的多次反射池,它是由三个球面镜组成共焦腔,入射光束聚焦在球面镜 A 上,经 B 或 C 反射聚焦之后焦点还落在 A 上。通过调节 B 和 C 与水平方向的夹角来改变反射次数,从而调节光程。传统的 Herriott 池的结构如图 1(b)所示,曲率半径为 R_1 和 R_2 的球面镜 M1 和 M2 相距 d 面对面放置,形成多次反射腔。光线从镜面 M1 的孔径进入,反射一定的次数后从同一小孔出射。镜面上光线反射光斑的分布为一个椭圆(当 $R_1 = R_2$ 时为一个圆)。

Herriott 池有几个典型的参数关系。设 N 为其中一个镜面上的反射光斑数, d 为两个镜子之间的距离, K 为光线绕光轴旋转的次数,且 $K < N$, N 不能被 K 整除。 R_1, R_2 分别为 M1, M2 的曲率半径。由其光路传输矩阵得到以下关系:

$$\cos(K\pi/N) = \sqrt{g_1 g_2}. \quad (1)$$

$$g_1 = 1 - d/R_1, g_2 = 1 - d/R_2.$$

式中 $R_1 = R_2 = R$ 时,有 $g_1 = g_2 = 1 - d/R, g_1/g_2 = 1$ 。此时(1)式变为

$$d = R(1 - \cos \theta),$$

式中

$$\theta = K\pi/N, 0 < \theta < \pi. \quad (2)$$

如果入射角度合适,反射光线在镜面上形成的光斑组成一个半径为 r 的圆,圆心为光轴(M1, M2

镜面曲率中心的连线)与两镜面的交点。如图 2 所示, M1, M2 镜面上的光斑图案完全相同。光斑图案的分布有以下规律:

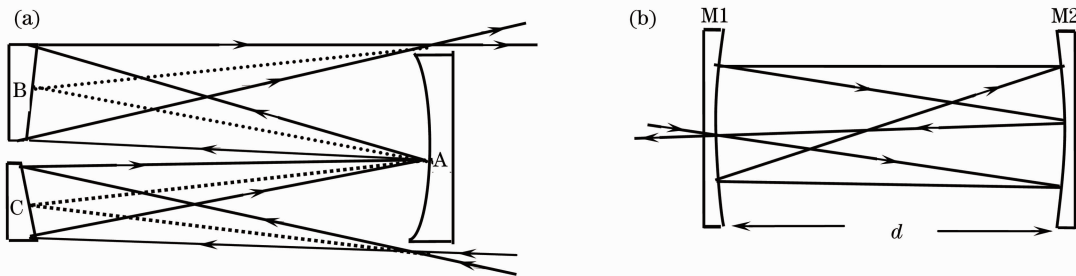


图 1 典型的 White 池和 Herriott 池光学结构示意图。(a) White 池; (b) Herriott 池

Fig. 1 Optical beam diagrams of typical White cell and Herriott cell. (a) White cell; (b) Herriott cell

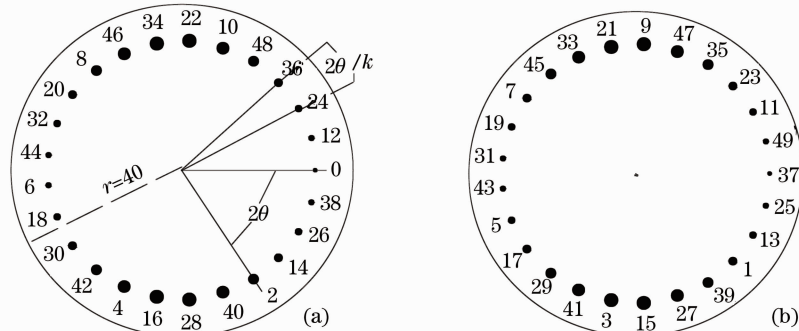


图 2 Herriott 池镜面上的反射光斑分布特征图。(a) M1 上的光斑图; (b) M2 上的光斑图

Fig. 2 Characteristics of the reflections on the mirrors of Herriott cell. (a) reflections spot on M1; (b) reflections spot on M2

反射光斑通常为一个圆斑,镜面上相邻两反射光斑之间的夹角为 2θ 。第 i 个反射斑点的位置为

$$\begin{aligned} x_i &= r \cos(i\theta), \\ y_i &= -r \sin(i\theta). \end{aligned} \quad (3)$$

3.2 结构设计

新型多次反射池的构思是将 Herriott 池的入射孔所在镜面 M1 从中间切成上下两块。上半块镜面 $M1_u$ 的两端刻槽分别作为光线的入射口和出射口,镜面可以通过后端的控制螺纹副水平转动。两端刻槽的尺寸原则上要求必须保证入射光斑和出射光斑完整透过刻槽,同时还要保证不影响相邻反射光斑。下半块镜面 $M1_d$ 相对镜面 M2 固定不动。装配时要求 $M1_u$ 和 $M1_d$ 相接的镜面边缘在同一个水平面上,这样镜面 $M1_u$ 转动一定的小角度, $M1_u$ 的曲率中心位置改变,并且与 M2 的曲率中心的连线形成一个新的光轴。镜面上出现的光斑图样如图 3 所示。

图中 D 为 $M1_u$ 转动前光轴与镜面的交点, D_1 为 $M1_u$ 转动后产生的新的光轴与镜面的焦点,他们分别为上下两块镜面上的光斑图案的中心。与传统 Herriott 池光斑图样相比,显然改进的多次反射池

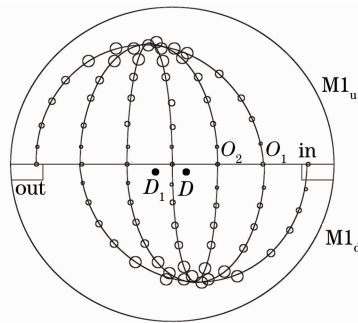


图 3 Herriott 池 M1 镜面上的 3 圈反射光斑分布
Fig. 3 Three recirculations on M1 in the Herriott cell

镜面上光斑位置在 x 方向移动, y 方向保持不变。这样可以看出 O_1 为第一圈光斑的出射点,同时也是第二圈光斑的入射点, O_2, O_3, \dots 有类似的意义。

由此看出,新型多次反射池等效于多个相同的 Herriott 池的组合,既继承了 Herriott 池的光学稳定性能,又有效的利用了镜面的面积,用小容积实现了较长光程的效果。若新型反射池出射口和入射口之间的斑点数为 M ,那么原始的光斑图样就在反射池中循环了 $(M + 1)$ 次,实现的总光程长度 $L = 2N(M + 1)d$ 。螺纹副转动 $M1_u$ 的角度不同,循环的

次数也随之改变,保证光线最终从出射孔射出,总的光斑数目为 N 的整数倍。这是新型多次反射池的另一个重要的优点,即光程可调。光程下限为 $2Nd$,上限与入射光功率和镜面反射率有密切的关系,后者取决于镜面镀膜水平的高低和激光器的输出功率,一般要求镜面的反射率为 99% 以上。总之,镜面反射率和激光器输出功率越高,可以实现的总光程越长。

4 实验验证

根据 TDLAS 系统测量 CO 气体的需要,原设计指标为总光程 50 m。设计了一款池长为 20 cm,镜面直径为 6 cm,可调光程为 10~100 m 的新型多次反射池。实际上在该多次反射池上目前已调出的总光程超过 100 m。因为实验中采用可见光激光来调节光路,用波长 1567 nm 的可调谐二极管激光器测量 CO 气体的浓度,所以反射池镜面需镀双波长的高反膜。选择镀 532 nm 和 1567 nm 的介质膜,1567 nm 镜面反射率为 99.8%,532 nm 镜面反射率为 99.2%。采用激光光强的波动状况来测试新型

多次反射池的光机稳定性,这里假设激光光源光强恒定,在长时间的测量下,测试过程中实验室内温度从 13 °C 逐渐升温至 29 °C,图 4 为长达 5 h 连续测试经过吸收池多次反射后的光强变化。由图 4 可以看出多次反射池的出射光强起伏很小,吸收池的光机稳定性令人满意。新型多次反射池基本上满足了 TDLAS 系统的要求。反射池外形和光斑分布图样如图 5 所示。

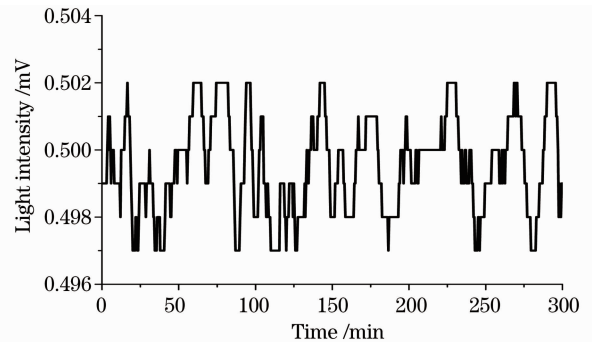


图 4 多次反射池的光机稳定性测试

Fig. 4 Opto-mechanical stability test of the multi-reflection cell

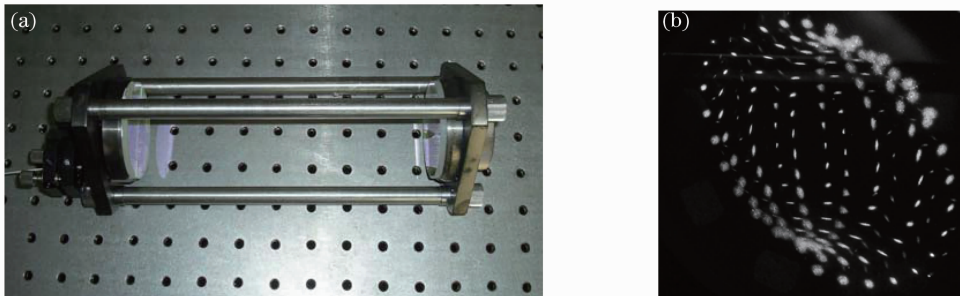


图 5 新型多次反射池和光斑分布照片。(a)多次反射池;(b)光斑分布

Fig. 5 Photographs of the novel multi-pass cell and reflection spot. (a) multi-pass cell; (b) reflections spot on M2

4.1 实验系统设计

图 6 为检测 CO 的 TDLAS 实验系统。实验采用波长调制光谱(WMS)技术,由温控电控系统驱动二极管分布反馈激光器发出的激光束,用频率为 30 Hz 的三角波调制激光器的驱动电流,使激光器输出的激光的频率线性扫描过 CO 在波长 1567 nm 附近的吸收谱线。另外在激光器的驱动器上引进频率 10 kHz 的正弦调制电流,实现对激光输出波长的调制。经调制的激光光束进入气体吸收池,出射光由探测器接收后引入到锁相放大器进行解调,解调后的 $2f$ 信号由计算机中的软件进行处理计算,软件主要完成与激光器的波长扫描同步的数据采

集,对采集到的信号进行累加平均,然后对信号做小波变换处理并扣除背景^[12~16],从而得到被测 CO 的浓度。

4.2 实验结果分析

采用图 6 所示的实验系统,在室温一大气压的实验室条件下,选择最优调制制度和调制频率等参数不变,功率为 10 mW 的分布式反馈(DFB)激光器作为发射光源,先在吸收池内冲入体积分数为 99.999% 的氮气作为测量背景,然后分别冲入体积分数分别为 7.5×10^{-5} , 5×10^{-5} , 2.5×10^{-5} 和 10^{-5} 的 CO 气体进行检测,得到背景和二次谐波信号,如图 7 所示。

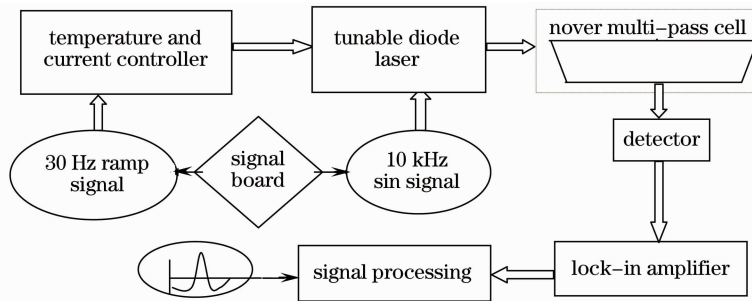


图 6 实验系统结构框图

Fig. 6 Schematic of the experimental apparatus

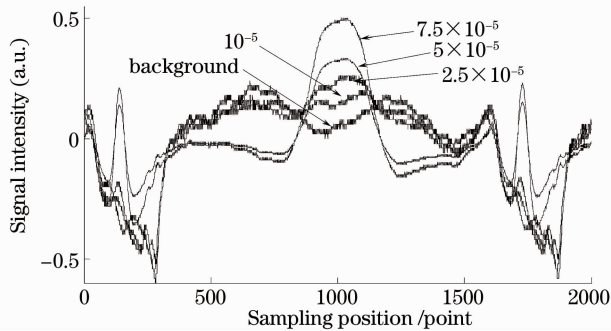


图 7 不同浓度下的 CO 二次谐波原始信号和背景
Fig. 7 Background and $2f$ raw signals of counder at different concentrations

从图中可以看出,由于 CO 气体在近红外的吸收很小,对于较低浓度 CO 气体,其二次谐波信号测量受噪声的影响很大,经调制解调后的吸收波形畸变严重,单纯依靠扣除背景的简单处理是远远不够的。为此对原始信号进行了小波变换处理^[17,18],利用小波时频联合的特点,对原始信号进行小波分解和重建。选用 9 阶 Daubechies 小波基 db9,确定信号的分解尺度为 7,限定合适的去噪阈值。经阈值去噪处理后,再用小波基 db9 对信号进行重建,扣除重建后的背景信号各浓度的 $2f$ 信号波形有了非常明显的改进,如图 8 所示。

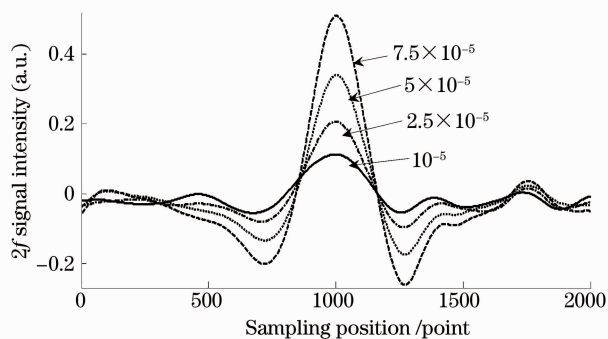


图 8 采用小波变换处理后的二次谐波信号
Fig. 8 Treated $2f$ signals with wavelet transformation

5 结 论

本文介绍了改进的新型多次反射池的设计结构和工作原理。尽管设计过程对上下两镜面的间距、镜面两端的刻槽宽度、深度和调试中镜面的旋转角度都有严格精密的要求,新型多次反射池实现了集传统多次反射池优点于一身的目标,不仅结构简单紧凑,光程易于改变,光机性能稳定,而且通过精细的光路调节可以有效地消除法布里-珀罗(F-P)干涉条纹的影响。在 TDLAS 测量 CO 浓度的实验中,利用新型多次反射池实现的长光程检测并结合数字信号处理技术,可实现对 CO 气体现场检测的灵敏度达到 10^{-5} ,满足某些应用场合诸如环境大气质量、煤炭自燃预警和工业过程控制等对 CO 检测灵敏度的要求。

参 考 文 献

- 1 J. U. White. Long optical paths of large aperture[J]. *J. Opt. Soc. Am.*, 1942, **32**(5): 285~288
- 2 Shen Yi, Zhou Bin, Wang Shanshan *et al.*. Measurement of NO_2 in cigarette main smoke by differential optical absorption spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 1934~1937
- 3 沈 轶, 周 斌, 王珊珊等. 差分光学吸收光谱法研究卷烟主流烟 NO_2 [J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 1934~1937
- 4 W. R. Trutna, R. L. Byer. Multiple-pass Raman gain cell[J]. *Appl Opt.*, 1980, **19**(2): 301~312
- 5 K. P. Koch, W. Lahmann. Optoacoustic detection of sulphur dioxide below the parts per billion level[J]. *Appl. Phys. Lett.*, 1978, **32**(5): 289~291
- 6 J. Davidsson, J. H. Gutow, R. N. J. Zare. Experimental improvements in recording gas-phase photoacoustic spectra[J]. *Phys. Chem.*, 1990, **94**(10): 4069~4073
- 7 C. H. Hornberger, M. Konig, S. B. Rai *et al.*. Sensitive photoacoustic overtone spectroscopy of acetylene with a multipass photoacoustic cell and a colour centre laser at $1.5 \mu\text{m}$ [J]. *Chem. Phys.*, 1995, **190**(2-3): 171~177
- 8 J. F. Doussin, D. Ritz, P. Carlier. Multiple-pass cell for very-long-path infrared spectrometry[J]. *Appl. Opt.*, 1999, **38**(19): 4145~4150
- 9 Peter Werle. A review of recent advances in semiconductor laser based gas monitors[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 1998, **54**(2): 197~236

- 9 W. V. Drasek, O. Charona, K. Mulderinka. Multi-functional industrial combustion process monitoring with tunable diode lasers[C]. *SPIE*, 2001, **4201**: 133~141
- 10 D. Herriott, H. Kogelnik, R. Kompfner. Off-axis paths in spherical mirror interferometers[J]. *Appl. Opt.*, 1964, **3**(4): 523~526
- 11 Dong Fengzhong, Liu Wenqing, Liu Jianguo *et al.*. Tunable diode laser absorption spectroscopy technique and its application in air quality testing[J]. *Chinese J. Quantum Electronics*, 2005, **22**(3): 315~325
董凤忠, 刘文清, 刘建国等. 可调谐二极管激光吸收光谱技术及其在大气质量测量中的应用[J]. *量子电子学报*, 2005, **22**(3): 315~325
- 12 Bultheel Adhemar. Wavelets with Applications in Signal and Image Processing[M/OL]. <http://people.cs.kuleuven.be/~daan.huybrechs/teaching/wavelets.pdf>
- 13 Zhang Defeng. Wavelet Analysis Based on Matlab[M]. Beijing: China Machine Press, 2009
张德丰. MATLAB小波分析[M]. 北京: 机械工业出版社, 2009
- 14 Li Suwen, Xie Pinhua, Li Yujin *et al.*. Wavelet transform based differential optical absorption spectroscopy data processing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2006, **26**(11): 1601~1604
李素文, 谢品华, 李玉金等. 基于小波变换的差分吸收光谱数据处理方法[J]. *光学学报*, 2006, **26**(11): 1601~1604
- 15 Lin Hu, Guo Shuxu, Zhao Wei. Wavelet transform for evaluation of semiconductor laser reliability[J]. *Chinese J. Lasers*, 2004, **31**(9): 1050~1054
林 虎, 郭树旭, 赵 蔚等. 小波变换用于半导体激光器可靠性分析[J]. *中国激光*, 2004, **31**(9): 1050~1054
- 16 Ruifeng Kan, Wenqing Liu, Yujun Zhang *et al.*. Large scale gas monitoring with tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Chin. Opt. Lett.*, 2006, **4**(2): 116~118
- 17 Li Sikun, Chen Wenjing, Su Xianyu. Phase unwrapping guided by amplitude of wavelet ridge coefficients in wavelet transform profilometry[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4): 715~721
李思坤, 陈文静, 苏显渝. 小波变换轮廓术中用小波脊系数幅值引导相位展开的研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(4): 715~721
- 18 Liu Shouxian, Li Zeren, Wu Jianrong *et al.*. Signal processing of displacement interferometer based on the continuous wavelet transform[J]. *Chinese J. Lasers*, 2008, **35**(8): 1235~1239
刘寿先, 李泽仁, 吴建荣等. 基于连续小波变换的瞬态位移干涉仪信号处理[J]. *中国激光*, 2008, **35**(8): 1235~1239