

基于脉冲石英增强光声光谱的中红外 超高灵敏 CO 探测

董磊 马维光 张雷 尹王保 贾锁堂

(山西大学激光光谱研究所,量子光学与光量子器件国家重点实验室,山西太原 030006)

摘要 发展了一种超高灵敏的 CO 痕量气体测量装置,该装置采用 $4.65\ \mu\text{m}$ 脉冲式中红外外腔量子级联激光器作为激发光源,结合石英增强光声光谱技术,对 $2135\sim 2225\ \text{cm}^{-1}$ 之间的 CO 基频振动光谱带 R 支进行连续光谱扫描。水被加入到被测气体中,以加快较慢的 CO 分子振动-平动弛豫率。在锁相放大器时间常数为 3 ms,激光器占空比和扫描速率为 50 % 和 $18\ \text{cm}^{-1}/\text{s}$ 时,获得的最小探测极限为 4.6×10^{-8} (体积分数),与之对应的归一化噪声等效吸收系数为 $1.07\times 10^{-8}\ \text{cm}^{-1}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ 。

关键词 光谱学;超高灵敏 CO 测量;石英增强光声光谱;中红外量子级联激光器

中图分类号 O433.1; O659.21 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.0130002

Mid-IR Ultra-Sensitive CO Detection Based on Pulsed Quartz Enhanced Photoacoustic Spectroscopy

Dong Lei Ma Weiguang Zhang Lei Yin Wangbao Jia Suotang

(State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China)

Abstract An ultra-sensitive gas sensor for trace carbon monoxide (CO) detection is developed. The fundamental ro-vibrational absorption bands of CO from $2135\ \text{cm}^{-1}$ to $2225\ \text{cm}^{-1}$ is continuously measured using a $4.65\ \mu\text{m}$ pulsed external-cavity quantum cascade laser and quartz enhanced photoacoustic spectroscopy. The water vapor, acting as a catalyst for vibrational energy transfer, is added to the targeted analyte mixture to improve signal amplitude. A detection limit of 4.6×10^{-8} is obtained for 3-ms lock-in amplifier time constant at atmospheric pressure with a laser scan rate of $18\ \text{cm}^{-1}/\text{s}$ and a 50% duty cycle, which corresponds to a normalized equivalent absorption coefficient of $1.07\times 10^{-8}\ \text{cm}^{-1}\text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Key words spectroscopy; ultra-sensitive CO detection; quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy; mid-IR quantum cascade lasers

OCIS codes 300.6360; 280.1120; 300.6390

1 引言

一氧化碳(CO)是一种有毒的可燃性气体,是大气污染物之一。由于它对大气中臭氧层形成过程的影响,在大气化学中扮演了重要的角色^[1]。大气中的 CO 主要来源于天然气和含碳燃料不完全燃烧。

目前美国环境保护局推荐使用的监测 CO 浓度的方法为非分散红外探测技术(NDIR)^[2],当前我国大多数气体监测站也都使用这种方法。该法在约 30 s 的积分时间下,有一个典型的 10^{-6} 探测灵敏度。但是更高的探测灵敏度(10^{-9} 量级)和更快的响应时间可

收稿日期: 2013-08-15; **收到修改稿日期**: 2013-08-20

基金项目: 国家 973 计划(2012CB921603)、国家自然科学基金(61275213, 61108030, 61127017, 61178009, 60908019, 61205216)、山西省青年科学基金(2013021004-1, 2012021022-1)、山西省回国留学人员科研资助项目(2013-011)、山西省留学回国人员科技活动资金(2013-01)

作者简介: 董磊(1979—),男,博士,副教授,主要从事光学气体检测与传感方面的研究。

E-mail: donglei@sxu.edu.cn

以更加有效地对环境 CO 浓度和工业排放量进行监测。

基于石英增强光声光谱的痕量气体检测技术自从 2002 年被报道以来,经过不断的发展,已经被证明是一种高灵敏、高选择、高噪声免疫的技术^[3-6]。其光谱测声模块 (ADM) 能够被设计的足够小 ($\sim 10 \text{ mm}^3$),以满足便携式传感器的要求。该技术的最大优点是对探测的波长没有选择性,能够使用从紫外到远红外波段的任何探测光源,并且其探测灵敏度与光功率呈正比关系。分子基频振动在红外活性振动中吸收最强的波段位于中红外区域,是最佳的红外气体探测波段。中红外量子级联激光器的出现^[7],使激光痕量气体检测从近红外波段移动到中红外波段成为可能。随着近几年量子级联激光器的不断发展,其光电转换效率 (WPE)、寿命和功率不断提高,已经能够满足实用需要^[8-9]。因此,把量子

级联激光器与石英增强光声光谱结合,能够设计出超高灵敏、便携式的痕量气体传感器。

2 实验装置

基于石英增强光声光谱的中红外 CO 实验测量装置如图 1 所示。4.65 μm 热电制冷的脉冲外腔量子级联激光系统 (Daylight Solutions, Inc., 型号 # 21045) 作为激发光源,工作在脉冲模式下水循环系统被连接到激光头上,带走热电制冷片产生的热量。激光头温度和电流通过激光控制器被设定在 15 $^{\circ}\text{C}$ 和 275 mA。两个焦距为 25 mm,镀有增透膜的平凹 Ge 透镜,分别被放置在光谱测声模块的前面和后面,用来会聚激光光束通过光谱测声模块,并重新准直从光谱测声模块输出的激光光束,输出的激光光束被送入到一个功率计上 (Ophir, 3A-SH),监视激光功率。

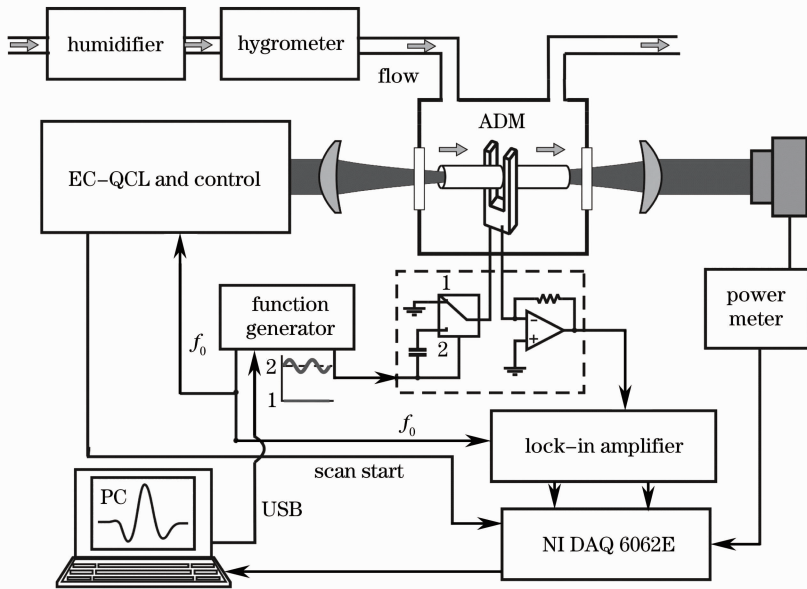


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental configuration

光谱测声模块包含一个音叉式石英晶振和两个微型声音谐振腔,它们被密闭在一个 5 cm^3 气室中,气室的两个侧面安装了气体输入和输出接口;在光路方向的前端和后端安装了两个镀有 $4 \sim 12 \mu\text{m}$ 增透膜的 ZnSe 窗口。音叉式石英晶振被放置在两个微型声音谐振腔之间,用来探测微型声音谐振腔内产生的声波信号。声波推动音叉式石英晶振两振臂振动,由于压电效应,振动信号被转化为电信号。两个微型声音谐振腔采用内径为 0.84 mm,长度为 3.9 mm 的不锈钢管。采用此参数的不锈钢管能够很好地和音叉式石英晶振进行耦合,使其质量因子

Q 在大气压下从上万帕下降到 $1500 \sim 2500 \text{ Pa}$ ^[10]。根据公式 $\tau = Q / \pi f_0$,音叉式石英晶振的响应时间 τ 能够从 $\sim 100 \text{ ms}$ 下降到 $\sim 20 \text{ ms}$,以满足脉冲石英增强光声光谱快速频率扫描测量的需要。

超低噪声前置放大器放置在光谱测声模块附近,对电信号进行放大。在进行任何气体测量实验前,音叉式石英晶振的共振频率 f_0 ,质量因子 Q 和等效电阻 R 首先被测量。电脑通过 USB 线控制函数发生器输出一个带直流偏置的正弦波信号,直流偏置使前置放大器中的电子开关切换到位置 2,允许电子信号激发音叉式石英晶振振动。通过扫描正

弦波频率,并使用设置在一次谐波探测模式的锁相放大器(SR830)对音叉式石英晶振的输出进行探测,可以获得音叉式石英晶振的响应曲线。扫描完成后,基于获得的在不同频率下石英晶振的响应曲线,可以找出其共振频率 f_0 并计算出质量因子 Q 和等效电阻 R 。在气体测量过程中,函数发生器输出0伏直流偏置电压,使前置放大器中的电子开关切换到位置1,石英晶振进入探测模式,同时交流信号的频率被设定在 f_0 ,它的同步源信号被送给激光控制器的脉冲触发输入端和锁相放大器的参考信号输入端,用来分别对信号进行同步激发和同步解调。为了覆盖CO基频振动光谱的R支,外腔量子级联激光器的频率在 $2135\sim 2225\text{ cm}^{-1}$ 之间,由激光控制器内部的斜坡发生器连续地进行双向扫描,但采集系统仅仅采集一个方向的光谱数据。激光控制器在扫描开始时输出的同步触发信号被接入到采集卡的触发输入端,用来触发数据采集系统开始进行数据采集。采集卡从锁相放大器采集到的数据送至电脑进行处理和显示。

在光声光谱中,光声信号直接受气体分子的振动-平动弛豫率影响^[6],由于CO分子本身结构特性,CO分子振动-平动弛豫率较慢。为了进一步提高其信号强度,Nafion气体加湿器(PermaPure)和湿度计(HIH4000)被连接在声音探测模块前端,对被测气体进行加湿并实时测量其湿度。

3 实验优化及结果

激光控制器内部的斜坡发生器扫描速率有六挡($\times 1\sim \times 6$)。锁相放大器的时间常数和滤波器斜率被设定为3 ms和12 dB/oct。首先优化了光谱扫描速度。激光的占空比被设定为40%,测量了CO的基频振动带R支光谱结果如图2所示。使用三种不同的扫描速率 $\times 1$ 、 $\times 4$ 、 $\times 6$ 来获取R支光谱,这时激光的波长调谐率分别为4.5、18、27 cm^{-1}/s 。测量在大气压下进行,使用体积分数为 4.9×10^{-5} 的CO标准气体(N_2 为平衡气体)作为目标气体,被测气体的水浓度为2.2%。由图2可以看出,在扫描速率为4.5 cm^{-1}/s ($\times 1$)时,采集时间约为20 s,这时采集的光谱质量最好。当扫描速率上升到27 cm^{-1}/s ($\times 6$)时,采集的时间缩短为约3 s,然而,由于扫描速度的加快使光谱数据相邻两点时间间隔与石英晶振的响应时间20 ms接近,导致严重的拖尾现象。CO在 2139.43 cm^{-1} 处的吸收线右翼的衰荡信号被提取出来,结果如图3所示。使用 $e^{-t/\tau}$ 函

数进行拟合,获得的衰荡时间为 $(23\pm 0.7)\text{ ms}$,这与先前计算的20 ms响应时间相一致。实际上,最优的扫描速率应该是时间和光谱质量的折中。选择扫描速率 $\times 4$,作为最终实验中使用的扫描速率。在这种情况下,拖尾现象并不明显,并且整个R支的采集时间可以缩短至5 s。

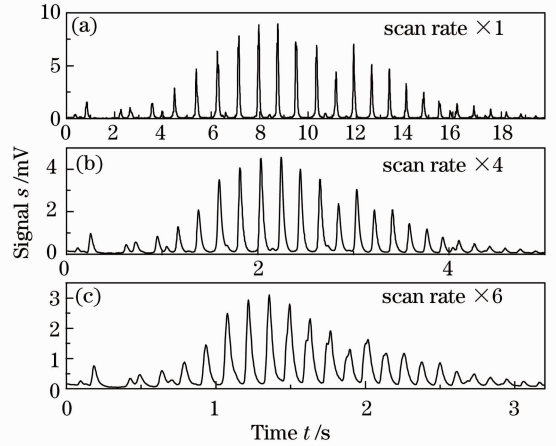


图2 不同扫描速率下[$\times 1$ (a), $\times 4$ (b), $\times 6$ (c)]获得的CO R支吸收光谱

Fig. 2 R branch absorption spectra of CO obtained in different scan rates [$\times 1$ (a), $\times 4$ (b), $\times 6$ (c)]

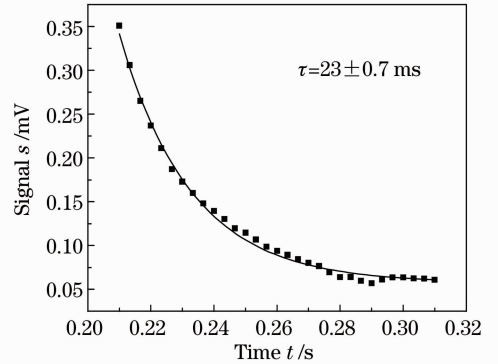


图3 CO在 2139.41 cm^{-1} 处吸收线的衰荡信号

Fig. 3 Decaying signal of CO absorption line at 2139.41 cm^{-1}

通过对实验数据与HITRAN光谱数据库进行比较,R支在时间域上的光谱能够被转化到频域上。发现获得的时间对波长的校正曲线显示了激光随时间调谐的准线性行为。图4上半部分显示了被归一化到激光功率上的实验获得的光谱,图4下半部分显示了同等条件下用HITRAN数据库模拟的光谱。实验数据和模拟光谱的一致性证明了基于脉冲石英增强光声光谱的中红外CO探测的有效性。

为了在理论上对噪声水平进行评价,必须知道其探测带宽 Δf 。音叉式石英晶振响应曲线的等价

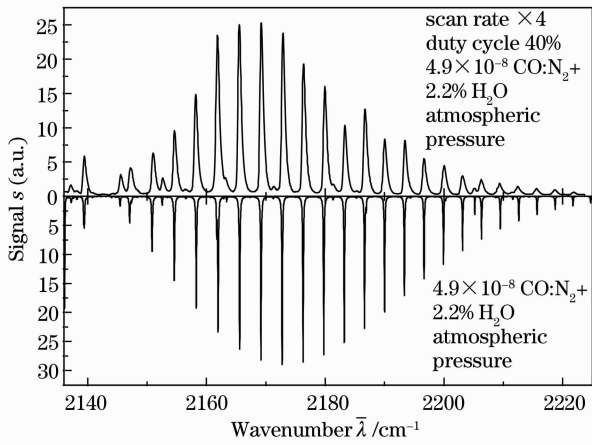


图4 实验上获得的R支吸收光谱与在同等条件下 HITRAN 模拟的光谱比较

Fig. 4 An inter-comparison of experimental and HITRAN spectra of CO R branch

噪声带宽 $f_{\text{ENBW}} = \pi f_0 / 2Q = 26.4 \text{ Hz}$, 而使用锁相放大器 3 ms 的时间常数和 12 dB/oct 滤波器斜率, 可以得出锁相放大器的 f_{ENBW} 为 83.3 Hz, 远宽于音叉式石英晶振的响应曲线。因此音叉式石英晶振响应曲线的等价噪声带宽应被使用作为有效带宽 Δf , 对噪声基底进行计算。根据公式^[10]:

$$\sqrt{\langle V_N^2 \rangle} = \frac{1}{\sqrt{2}} R_g \sqrt{\frac{4k_B T}{R}} \sqrt{\Delta f}, \quad (1)$$

代入参数, 温度 $T = 297 \text{ K}$, 等效电阻 $R = 697.8 \text{ k}\Omega$, 质量因子 $Q = 1947$, 前置放大器反馈电阻 $R_g = 10 \text{ M}\Omega$ 和谐振频率 $f_0 = 32752.4 \text{ Hz}$, 理论上计算的热噪声为 $6.1 \mu\text{V}$ 。而实验上测到的噪声水平约为 $10 \mu\text{V}$ 。实际上, 较高的噪声水平来源于量子级联激光器出射的激光被光谱测声模块吸收, 产生了一个在调制频率处的噪声背景, 因为当激光光束通过光谱测声模块后损耗了 3% 的能量。因此, 在脉冲石英增强光声光谱中, 其噪声水平由噪声背景所决定, 而不是使用连续光源情况下的热噪声水平限值。使用 R8 线来评价此装置的探测灵敏度。在 40% 占空比的情况下, 量子级联激光器在 R8 线处的平均功率为 7.7 mW (光谱测声模块后测到的功率), 在约 3 s 的扫描时间下, 计算的最终探测灵敏度为 1.23×10^{-7} (体积分数) (3 ms 的时间常数和 12 dB/oct 滤波器斜率)。归一化到探测带宽和激光功率上, 其归一化噪声等效吸收系数 (NNEA) 为 $1.07 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W} / \sqrt{\text{Hz}}$ 。如果使用 50% 占空比 (激光器最大极限), 在约 3 s 的扫描时间下, 探测灵敏度能够达到 4.6×10^{-8} (体积分数), 这主要是由于占空比的提高导致的激光功

率上升引起的。

基于石英增强光声光谱的线宽在 $\times 1$ 扫描速率下主要是由压力展宽和激光线宽的卷积所决定, 由图 2 可以测出, 线宽约在 1.5 cm^{-1} 左右。但是当激光控制器被设定在 $\times 4$ 和 $\times 6$ 的扫描速率下, 光谱的拖尾效应逐渐显现出来, 这时光谱的线宽主要由其指数衰减效应所决定, 因此降低测量气压并不能进一步促进其光谱精度的提高。

4 结 论

设计并演示了一台基于脉冲石英增强光声光谱的中红外超高灵敏 CO 测量装置, 其探测灵敏度能够达到 4.6×10^{-8} (体积分数)。和使用连续激光光源的石英增强光声光谱相比, 脉冲方式更加实用, 首先它不需要压力控制系统, 另外由于激光不停地在一定频率范围之间进行扫描, 连续激光光源中必须使用的锁频装置不再需要, 这样大大减轻了仪器的体积和重量。而且, 脉冲激光器有更高的光电转换效率, 同时功耗较小, 能够使用电池进行野外操作。尤其是它宽广的频率调谐范围能力, 使之能够同时探测多种气体。如果能够获得更高功率的中红外脉冲光源, 将能够进一步提高其探测灵敏度。

参 考 文 献

- 1 J A Logan, M J Prather, S C Wofsy, *et al.*. Tropospheric chemistry: a global perspective [J]. *J Geophys Res*, 1981, 86 (c8): 7210-7254.
- 2 United states environmental protection agency, EPA 600/P-99/001F (2000).
- 3 Wu Hongpeng, Dong Lei, Zheng Huadan, *et al.*. Purity analysis of helium using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with two non-resonant micro-tubes [J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62 (7): 070701.
武红鹏, 董磊, 郑华丹, 等. 基于微型非共振腔的石英增强光声光谱用于氦气纯度分析的实验研究 [J]. *物理学报*, 2013, 62 (7): 070701.
- 4 Dong Lei, Wu Hongpeng, Zhang Xiang, *et al.*. Application of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in purity analysis [J]. *J Atmo Envir Opt*, 2012, 7(6): 421-426.
董磊, 武红鹏, 张翔, 等. 石英增强光声光谱在氦气纯度分析中的应用 [J]. *大气与环境光学学报*, 2012, 7(6): 421-426.
- 5 Wang Guishi, Yi Hongming, Cai Tingdong, *et al.*. Research on the real-time measurement system based on QEPAS [J]. *Acta Physica Sinica*, 2012, 61(12): 120701.
王贵师, 易红明, 蔡廷栋, 等. 基于石英音叉增强型光谱技术 (QEPAS) 的实时探测系统研究 [J]. *物理学报*, 2012, 61(12): 120701.
- 6 Sun Shanwen, Yi Hongming, Wang Guishi, *et al.*. Impact of water on quartz enhanced photoacoustic absorption spectroscopy methane sensor performance [J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39 (7): 0715001.
孙善文, 易红明, 王贵师, 等. 水气含量对基于 QEPAS 甲烷气体探测性能的影响 [J]. *中国激光*, 2012, 39(7): 0715001.

- 7 J Faist, F Capasso, D Sivco, *et al.*. Quatum cascade laser [J]. Science, 1994, 264(5158): 553–556.
- 8 R Maulini, A Lyakh, A Tsekoun, *et al.*. $\lambda\sim 7.1\ \mu\text{m}$ quantum cascade lasers with 19% wall-plug efficiency at room temperature [J]. Opt Express, 2011, 19(18): 17203–17211.
- 9 M Razeghi, Y Bai, S Slivken, *et al.*. High power, continuous wave, room temperature operation of $\lambda\sim 3.4\ \mu\text{m}$ and $\lambda\sim 3.55\ \mu\text{m}$ InP-based quantum cascade lasers [J]. Appl Phys Lett, 2012, 100(2): 212104.
- 10 L Dong, A A Kosterev, D Thomazy, *et al.*. QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance [J]. Appl Phys B, 2010, 100(3): 627–635.

栏目编辑：李志兰