

基于大气中氧气 A-band 吸收谱的光声系统 池常数的标定

张建锋 陈哲敏 裘 越 潘孙强

(浙江省计量科学研究院, 浙江 杭州 310000)

摘要 光声光谱法是一种高灵敏度的检测方法。池常数是光声检测系统的重要参数,直接衡量了系统将光能转化为声能的能力,因此池常数的标定是光声检测系统校准的重要工作。通过直接采用大气中的氧气对光声系统的池常数进行标定,对于长为 100 mm,直径为 6 mm 的一阶共振光声池的池常数标定结果为 $2330.8 \text{ Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$,重复性为 0.67%,与标准气体的标定结果相比,相对误差为 0.54%。实验证明可以利用大气中的氧气实现池常数的在线标定。

关键词 光谱学;光声;池常数;标定;氧气

中图分类号 TH741 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201434.s130004

Cell Constant Calibration of Photoacoustic System Based on A-Band Absorption Spectrum of Oxygen in the Air

Zhang Jianfeng Chen Zhemin Qiu Yue Pan Sunqiang

(Zhejiang Province Institute of Metrology, Hangzhou, Zhejiang 310000, China)

Abstract Photoacoustic spectroscopy is a kind of high sensitive detection method. Cell constant is an important parameter of photoacoustic detection system, which directly measurements the system's ability of converting light energy into sound energy. So the calibration of the cell constant is an important job for photoacoustic detection system's metrology. Oxygen in the air is used to calibrate the cell constant. For a first order resonant cell, of which the length is 100 mm, and the diameter is 6 mm, the result of the calibration is $2330.8 \text{ Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$, and the repeatability is 0.67%. Compared to the standard gas calibration result, the relative error is 0.54%. Experiments prove that it's feasible to calibrate the cell constant online using oxygen in the air.

Key words spectroscopy; photoacoustic; cell constant; calibration; oxygen

OCIS codes 010.1290; 300.6360; 120.3940

1 引 言

光声光谱是基于光声效应的,气体吸收光能后发生无辐射跃迁,产生热能而导致吸收媒质温度升高,如果将入射光在声频范围内进行光强或波长调制,使媒质温度发生相同频率的周期性变化,从而产生声波,通过探测声波强度可以求出气体(或气溶胶)的浓度和吸收系数。光声光谱法与传统的基于 Beer-Lambert 定律的检测方法相比,光声的方法不受吸收辐射和散射光的光学干扰,无背景吸收,是一种高灵敏度的绝对检测方法,检测限可达 10^{-9} 甚至

10^{-12} 量级。光声光谱法^[1-3]用于检测痕量气体的应用国内外已经有很多,比如用于工业生产中痕量气体的检测、大气中温室气体及气溶胶灰霾的监测等。美国国家标准和技术研究院(NIST)和国内的中国科学院安徽光学精密机械研究所用这种光声的方法检测气溶胶的吸收系数,获得了较好的效果^[4-6]。

光声检测系统的关键部件是光声池,而光声池的池常数衡量了光声系统将气体吸收的光能转化为声能的能力,是光声系统的重要参数,通常通过已知

收稿日期: 2013-12-01; 收到修改稿日期: 2014-01-16

基金项目: 质检公益性行业科研专项(201210061)

作者简介: 张建锋(1985—),女,硕士,工程师,主要从事光电检测计量技术方面的研究。E-mail: phility999@163.com

浓度的标准气体进行标定。对于在线监测的光声系统,采用标准气体标定并不方便。1)标准气体需存放在气瓶,携带不方便,增加了系统的负担;2)标准气体的浓度会随使用环境的变化而变化,带来一定的不确定度。本文直接使用大气中的氧气进行池常数的标定,避免了现场标定使用标准气体带来的不便与不确定度。

大气中氧气的成分稳定且浓度已知,氧气在近红外谱段(759~770 nm)的 A-band 吸收谱有吸收峰,因此可以直接用大气中的氧气对系统进行标定。本文对池常数标定的原理和结果进行详细介绍。

2 池常数的计算

光声信号的产生是一个复杂的光、热声的能量转换过程,根据分子吸收光能发生无辐射跃迁理论和声场的产生及分布理论,光声信号表示为

$$S_{PA} = S_m C_{cell} \alpha P_0 c, \quad (1)$$

式中 S_{PA} 为光声信号幅值(单位为 V), S_m 为麦克风灵敏度(单位为 V/Pa), C_{cell} 为池常数(单位为 $\text{Pa} \cdot \text{cm} \cdot \text{W}^{-1}$), α 为气体吸收系数(单位为 cm^{-1}), P_0 为光功率(单位为 W), c 为被测气体体积分数。

池常数反应了光声池将光能转化为声能的能力,是光声检测系统的重要参数。对于谐振腔长为 L 、直径为 R 的圆柱形一阶纵向共振光声池,理论上

池常数表示为

$$C_{cell} = \frac{4(r-1)QL_c^2}{vV\pi^2}, \quad (2)$$

式中 Q 为光声池的品质因数, r 为气体热容比, v 为声速(单位为 m/s), V 为谐振腔体积, L_c 为共振腔长度。

光声池的品质因数 Q 反应了光声池中声能量的积累与散失的对比关系,主要与气体粘滞性、热导性引起的体损耗、面损耗等有关,而理论计算时的理想气体和理想条件与实际测量的情况差异较大,导致池常数的理论计算值与实际值差距较大,因此池常数需通过实验标定。通常池常数通过探测已知浓度(即体积分数)的气体的光声信号来进行标定,由(1)式得到池常数的测量值,即

$$C_{cell} = \frac{S_{PA}}{S_m \alpha P_0 c}. \quad (3)$$

空气中氧气体积分数恒定且已知,氧气在 13130 cm^{-1} 左右各有一个吸收带,通常称之为 A-band 吸收带。选取位于 13093 cm^{-1} 附近的有较大吸收强度的吸收峰作为氧气吸收的波长点。结合(3)式, S_{PA} 、 S_m 、 P_0 通过实验直接测得,体积分数 c 已知,吸收系数 α 利用高分辨率光谱谱线数据库(HITRAN2008)中提供的数据计算得到^[7-11],因此可以用氧气实现系统池常数的标定。

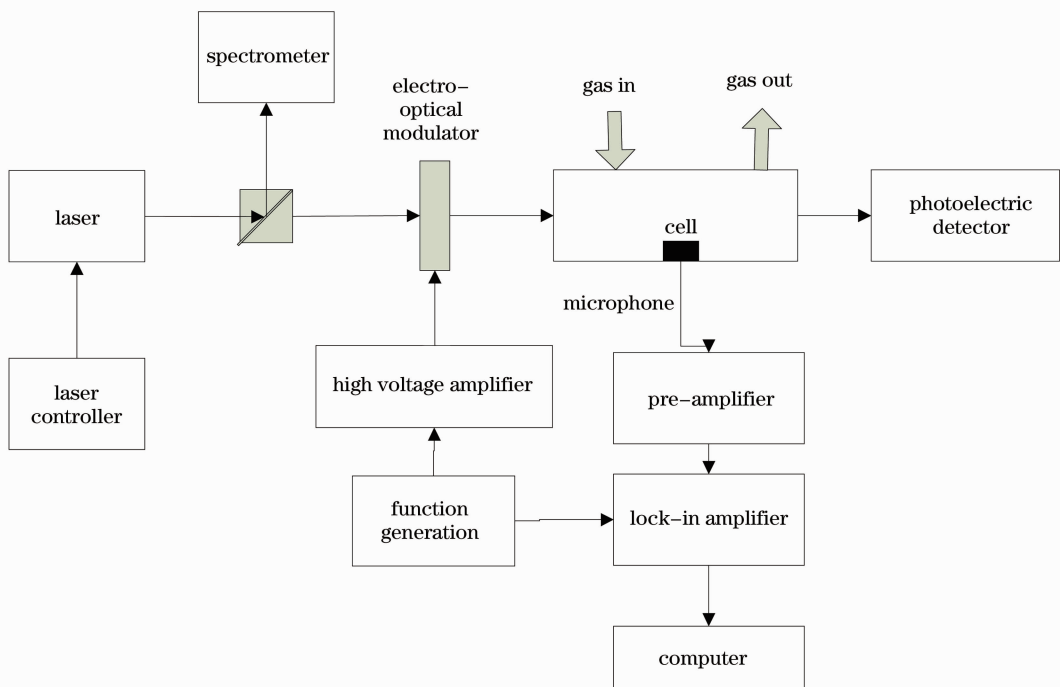


图 1 光声系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of photoacoustic system

3 系统设计

整个系统的设计图如图 2 所示,激光器发出的光经分光棱镜分(BS)光后,反射光入射到光谱仪进行波长监测,透射光通过电光强度调制器、光声池后,垂直入射到光电探测器,光电探测器的信号线与装有数据采集卡的电脑相连;信号发生器的信号线分别与电光强度调制器和锁相放大器的参考信号端相连;装在光声池中的麦克风信号线与前置放大器的输入端相连,前置放大器的输出端与锁相放大器的检测信号端相连,锁相放大器的信号输出端与电脑相连。

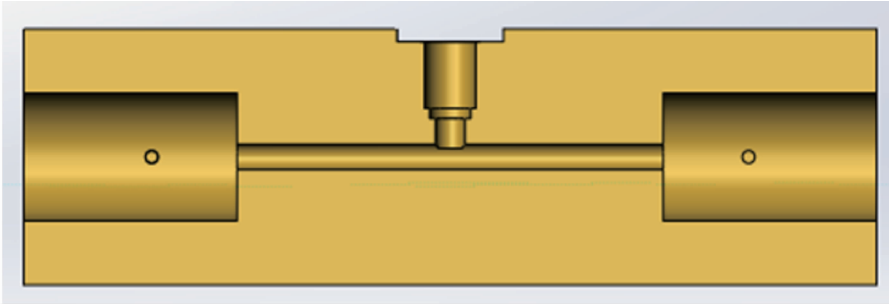


图 2 光声池剖面图

Fig. 2 Cross-section drawn of photoacoustic cell

4 实验结果及分析

4.1 光声池共振频率的测定

在开始标定实验之前,需首先确定光声池的共振频率。光声池的理论共振频率为 $f_0 = v/2L_c$, 计算得到理论值为 $f_0 = 1700$ Hz。实际的共振频率受加工条件及开口的影响,与理论值有较大差异,需实验测定。

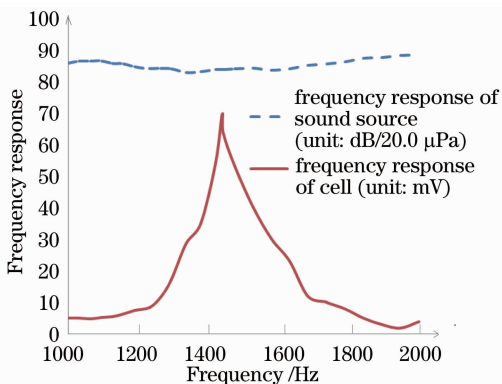


图 3 共振频率测定结果(声源频响曲线和光声池频响曲线)

Fig. 3 Result of resonant frequency measurement (curves of sound source's frequency response and photoacoustic cell's frequency response)

激光器采用 750~770 nm 的外腔式可调谐激光器,输出功率约为 14 mW,通过调节激光器的上连接反射镜的直流电机、激光控制器的电流和电压,从而调节输出波长;光源调制器采用电光调制,调制深度可达 0.98。光声池的结构如图 2 所示,采用典型的 H 形腔体结构,共振腔为直径为 6 mm、长度为 100 mm 的圆柱腔体,麦克风放在共振腔中间,两边为直径为 30 mm、长度为 50 mm 的缓冲室。前置放大器用于信号的放大,锁相放大器用于微弱光声信号的提取。

本文用喇叭作声源测定光声池的共振频率。首先在消声室中标定声源的频率响应,结果如图 3 中虚线所示,该喇叭在 1~2 kHz 的频率范围内,响应平滑。其次测量光声池的频率响应,测量示意图如图 4 所示,将喇叭对准放置在光声池的一个缓冲室,麦克风安装在光声池的麦克风安装座上。信号发生器输出调制信号,分别连接到喇叭和锁相放大器的参考信号端,麦克风的信号线连接到锁相放大器的信号端。改变信号发生器输出信号的频率,记录每个频率下锁相放大器输出的幅值,得到光声池的频率响应曲线,如图 3 中实线所示。响应最大值处的频率 $f'_0 = 1417.4$ Hz,即为光声池的共振频率。

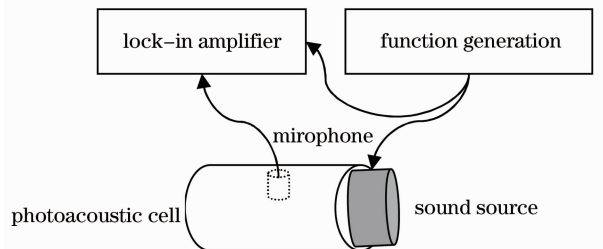


图 4 测量光声池频率响应系统图

Fig. 4 Measurement system diagram of photoacoustic cell frequency response

4.2 池常数的标定

本系统直接用实验室中的空气对光声池进行标定,并用体积分数为 21% 的标准氧气做对比实验。由(2)式计算 20 ℃、一个标准大气压、干燥空气条件下的池常数理论值为 $C_c = 4568.7 \text{ Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$ 。实验室的温度为 $(20 \pm 2) \text{ }^\circ\text{C}$,压强为 $P = 104.1 \text{ kPa}$,湿度 $f_{RH} = 48\%$,实验所用的麦克风 EK23133, 100 ~ 2000 kHz 频率响应曲线平滑,灵敏度为 $S_m = 2.2 \text{ mV/Pa}$,氧气的体积分数 $c = 21\%$ 。

实验步骤如下:1)按照图 1 的方式调整光路,连接信号;2)挡住激光,每秒记录一次数据,记录 30 s 内无光入射到光声池时的幅值,对测得的值求平均,得到系统的底噪为 S_n ;3)使光通过光声池,光声池中通入实验室的空气,调节激光器的直流电机和激光控制器的输出电流、温度,使输出波长在 $13093.5 \sim 13093.75 \text{ cm}^{-1}$ 之间变化,并记下每个波长下的光声信号值及相应的功率值,画出功率归一化后的光声信号随波长变化的光谱曲线,如图 5 所示,找出信号最大的位置为 $\lambda = 13093.634 \text{ cm}^{-1}$;4)微调激光控制器的电流和温度,将激光波长稳定在 $13093.634 \text{ cm}^{-1}$,记录 30 s 内的光声信号幅值 S 、激光器的功率 P ;5)光声池中通入氮气体积分数为 78%、氧气体积分数为 21% 的标准气体,重复 2)、4) 的实验步骤,记录 30 s

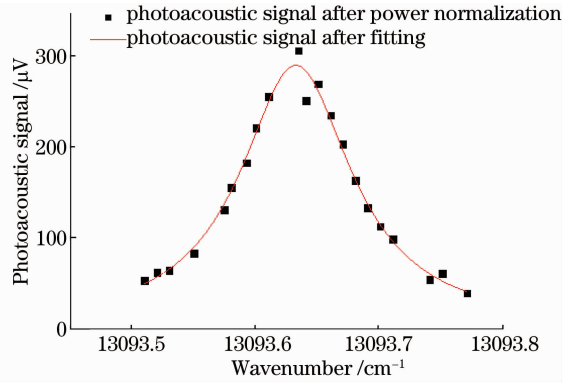


图 5 实验室中空气标定的光声光谱图

Fig. 5 Photoacoustic spectral diagram using air in lab 内的底噪 S'_n 光声信号幅值 S' ,激光器的功率 P' 。

数据处理:真实的光声信号值应为测得值减去底噪,即对于实验室空气的检测结果为 $S_{PA} = S - S_n$,标准氧气的检测结果为 $S'_{PA} = S' - S'_n$,由软件计算出 $\lambda = 13093.634 \text{ cm}^{-1}$ 处的吸收系数 $\alpha(\nu)' = 2.1048 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}\cdot\text{atm}^{-1}$,代入(3)式,分别求得空气和标准气体标定的池常数 C_{cell}, C'_{cell} ,并对 30 次测得的值求平均得到 $\overline{C_{cell}} = 2330.8 \text{ Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}, \overline{C'_{cell}} = 2382.4 \text{ Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$,实验结果如表 1 所示。空气标定结果的重复性 $\epsilon = 0.67\%$,与标准气体标定结果的相对误差 $u = \frac{|\overline{C_{cell}} - \overline{C'_{cell}}|}{\overline{C_{cell}}} = 0.54\%$ 。

表 1 实验结果

Table 1 Results of experiments

| | Resonant frequency / Hz | Cell constant / ($\text{Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$) | |
|--------------------|-------------------------|---|--------------------------------|
| Theoretical value | $f_0 = 1700$ | $C_c = 4535.7$ | |
| Experimental value | $f'_0 = 1417.4$ | Air in lab | $\overline{C_{cell}} = 2330.8$ |
| | | Standard gas | $C'_{cell} = 2346.4$ |

4.3 实验结果分析

光声系统池常数的实验结果为 $2330.8 \text{ Pa}\cdot\text{cm}\cdot\text{W}^{-1}$,结果的重复性为 0.67%,与标准气体标定结果相比,相对误差为 0.54%。从表 1 可以看到池常数的标定结果理论值有较大差距,分析主要原因如下:

1)光声池加工精度和开口的影响。从表 1 可以看到共振频率的实际值与理论值有较大差异,从而导致池常数实际值与理论值存在差异。光声池的加工精度和开口直接决定了共振频率与池常数。

2)理论值是在理想状态下计算得到的,气体粘滞性、热导性引起的体损耗 Q_{vol} 和面损耗 Q_{surf} 等这些参数为基础,而这些参数的计算进行了理想化、近似化处理,与实际情况有较大差别。用实验室空气的检测方法与标准气体的检测结果有一定的差别,主

要原因是实验室空气中水蒸气的影响。水蒸气对光声信号的影响将在以后做进一步的研究。

5 结 论

对用空气中的氧气标定光声系统的池常数从原理出发进行了阐述,并给出了实验结果及分析。实验证明利用实验室的空气可以实现对光声系统池常数的标定,标定结果与标准气体的结果基本相符。这种方法免去了使用标准气体带来的不便与不确定性,更适合光声系统的在线校准。

参 考 文 献

1 Vincenzo Spagnolo, Pietro Patimisco, Simone Borri, *et al.*. Part-per-trillion level SF6 detection using a quartz enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor with single-mode fiber-coupled quantum cascade laser excitation [J]. Opt Lett, 2012,

- 37(21): 4461-4463.
- 2 Li Shaocheng. Research and Application on Photoacoustic Spectroscopy and Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Techniques [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2003. 6-7.
李少成. 光声光谱和腔内增强吸收光谱技术的研究与应用[D]. 大连: 大连理工大学, 2003. 6-7.
 - 3 Huang Huixian. Study on Detection Characteristics of Trace Acetylene in Transformer Oil-Dissolved Gas Based on Photoacoustic Spectroscopy [D]. Chongqing: Chongqing University, 2008. 18-29.
黄会贤. 变压器油中微弱乙炔气体的光声光谱检测特性研究[D]. 重庆: 重庆大学, 2008. 18-29.
 - 4 Daniel K Havey, Pedro A Bueno, Keith A Gillis, *et al.*. Photoacoustic spectrometer with a calculable cell constant for measurements of gases and aerosols [J]. Analytical Chemistry, 2012, 82(19): 7935-7942.
 - 5 K A Gillis, D K Havey, J T Hodges. Standard photoacoustic spectrometer: model and validation using O₂ A-band spectra [J]. Review of Scientific Instruments, 2010, 81(6): 064902.
 - 6 Liu Qiang, Niu Mingsheng, Wang Guishi, *al et.*. Development of a photoacoustic spectroscopy system for the measurement of absorption coefficient of atmospheric aerosols [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(7): 1729-1733.
刘强, 牛明生, 王贵师, 等. 适用于测量大气气溶胶吸收系数的光声光谱系统的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(7): 1729-1733.
 - 7 Martin Kuntz, Michael Hopfner. Efficient line-by-line calculation of absorption coefficients [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 1999, 63(1): 97-114.
 - 8 Lin Jieli. Research on Spectral Line Profile and Line Width of High-Resolution (Saturation) Molecular Spectra and Its Application [D]. Wuhan: Wuhan Institute of Physics and Mathematics, Chinese Academy of Sciences, 2000. 15-21.
林洁丽. 高分辨(饱和)分子光谱谱线型、线宽及其应用的研究[D]. 武汉: 中国科学院武汉物理与数学研究所, 2000. 15-21.
 - 9 Ma Weiguang, Yin Wangbao, Huang Tao, *at al.*. Analysis of gas absorption coefficient at various pressures [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2004, 24(2): 135-137.
马维光, 尹王宝, 黄涛, 等. 气体峰值吸收系数随压强变化关系的理论分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2004, 24(2): 135-137.
 - 10 Cui Houxin, Qi Rubin, Chen Wenliang, *at al.*. Measurement of oxygen concentration using tunable diode laser absorption spectroscopy and wavelength modulation spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2008, 35(10): 1558-1662.
崔厚欣, 齐汝宾, 陈文亮, 等. 可调谐激光波长调制技术检测氧气浓度[J]. 中国激光, 2008, 35(10): 1558-1662.
 - 11 L S Rothman, D Jacquemart, A Barbe, *at et.*. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer, 2005, 96(2): 139-204.

栏目编辑: 史敏