基于中红外QCL激光和新型多通池高灵敏度测量 CO和N₂O的研究

谈图1 刘锟1 王贵师1 汪磊1 陈卫东2 高晓明1*

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室,安徽 合肥 230031 ²法国滨海大学大气物理化学实验室,法国 敦刻尔克 59140

摘要 利用量子级联激光器(QCL)结合新型小型化光学多通吸收池高灵敏度同时测量 CO 和 N₂O 痕量气体。所用激 光为工作在 4.3 µm 附近的宽调谐、无跳模外腔量子级联激光器,激光在较短的时间内(1 s)连续波长扫描,并覆盖 N₂O(2203.73333 cm⁻¹)和 CO(2203.161 cm⁻¹)两种分子的吸收谱线,从而实现对 N₂O 和 CO 的同时测量。利用物理基 长为 12 cm 的新型小型化光学多通吸收池,探测光在吸收池内来回反射 243 次,有效光程达到 29 m。利用波长调制 吸收光谱和二次谐波探测技术实现了对 N₂O 和 CO 的高灵敏度探测,测量系统的最低可探测浓度极限约为 2.0×10^o (N₂O)和 1.7×10⁻⁹(CO)。

关键词 光谱学;光学多通池;量子级联激光;高灵敏度探测
 中图分类号 0436
 文献标识码 A
 doi: 10.3788/A0S201535.0230005

Research on High Sensitivity Measurement of N₂O and CO Based on MIR-QCL and Novel Compact Multi-Pass Gas Cell

Tan Tu¹Liu Kun¹Wang Guishi¹Wang Lei¹Chen Weidong²Gao Xiaoming¹¹Laboratory of Atmospheric Physico-Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of
Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

²Laboratory of Physico-Chemistry of Atmosphere, University of Littoral Coast Opale, Maurice Schumann, 59140 Dunkerque, France

Abstract A quantum cascade laser (QCL)-based absorption sensor using a novel compact multi-pass gas cell (MGC) for the simultaneous monitoring of CO and N₂O is reported. A wide-tunable continuous wave, mode-hop-free external-cavity QCL operating at 4.3 μ m is used in the sensor. The QCL can scan over the absorption peaks of N₂O (2203.73333 cm⁻¹) and CO (2203.161 cm⁻¹) within a short scan process (1 s), and achieve the simultaneous detection of N₂O and CO. The laser is reflected for 243 times, and the cell has an effective optical path length of 29 m with the physical length of 12 cm. Wavelength modulation spectroscopy with second harmonic (2*f*) detection is performed to achieve the high sensitivity detection of N₂O and CO. The detection limit of this sensor is 2.0 × 10⁻⁹ for N₂O and 1.7×10⁻⁹ for CO.

Key words spectroscopy; multi-pass gas cell; quantum cascade laser; high sensitivity detection **OCIS codes** 300.6340; 300.1030; 010.1120

作者简介:谈 图(1985—),男,博士研究生,主要从事高灵敏度激光光谱方面的研究。E-mail: tantu@aiofm.ac.cn

收稿日期: 2014-09-16; 收到修改稿日期: 2014-10-22

基金项目:国家自然科学基金(41175036,41205120)

导师简介:高晓明(1965一),男,博士,研究员,主要从事激光光谱技术及其应用等方面的研究。

E-mail: xmgao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

本文电子版彩色效果请详见中国光学期刊网 www.opticsjournal.net

1 引 言

N₂O和CO是地球大气中两种非常重要的温室气体,影响着地球大气的热平衡,并参与了大气中的化学反应,其浓度变化对地球的生态环境有着巨大的影响¹¹。N₂O是低层大气中含量最高的含氮化合物,其浓度自1750年以来一直呈上升趋势。N₂O在对流层中没有明显的损耗机制,所以在大气中的寿命非常长,约为120年,所产生的温室效应潜能是CO₂的300倍¹²⁻³¹。N₂O一旦被传输至平流层,就会被波长小于315 nm的紫外光光解,产生NO进而破坏臭氧层¹⁴¹。因此,近年来N₂O的人为排放源及其在大气中的含量变化受到越来越多的关注。CO是人类活动排放量最大的大气污染物,CO人为排放源主要来自碳氢燃料的不完全燃烧。CO对大气污染的主要危害在于扩散到平流层后与羟基自由基发生反应^{11.51},参与光化学烟雾的形成以及影响CH₄等气体的积聚,形成全球性的环境问题。所以,对大气中CO和N₂O的高灵敏度测量可用于确定CO和N₂O源,进而加深对气候变化的理解,因而对于环境监测、大气光化学、地球气候变化等研究有着重要的意义。此外,由于N₂O和CO在对流层和平流层的混合比有着较大的差别,所以这两种气体的精确、高灵敏度探测可以用于标识对流层的气团踪迹¹⁶,进而加强对对流层气体传输模式的理解。

N₂O、CO等大气分子在中红外波段具有很强的吸收线强。因此,基于吸收光谱技术进行大气痕量气体 探测时,往往采用中红外激光光源^[7-12]。如 Nelson等^[7]利用7.9 μm脉冲式量子级联激光器(QCL)结合56 m的 多通池,测量了大气中的N₂O(3×10⁻⁹)和CH₄(7×10⁻⁹)。Wright等^[8]利用脉冲式QCL结合76 m多通池并使用背 景扣除技术,测量了对流层的N₂O。关于N₂O和CO的同时探测,也有相关文献报道^[9-10],分别使用了36 m光 学程长(20 cm物理程长)和16 m光学程长(15 cm物理程长)的普通光学多通吸收池。

本文报道了基于新型光学多通吸收池和4.3 µm量子级联激光器同时测量CO(2203.161 cm⁻¹)和N₂O (2203.73333 cm⁻¹)的实验研究。使用的激光器在一次扫描过程中输出波长可以同时覆盖CO和N₂O 两种分子的吸收线。另外,所采用的新型光学多通吸收池具有体积小、有效光程长的特点,其物理基长仅为12 cm, 光来回反射243次后,有效光程达29 m,大大简化了探测系统,减小了系统体积,降低了成本。

2 探测方法及谱线选择

2.1 谐波探测简介

激光吸收光谱技术因其响应时间短、灵敏度高等特点而被广泛应用于痕量气体的光学探测中,谐波探测正是在此基础上发展起来的一种高灵敏度气体探测方法。该方法以高频的正弦波来调制激光的波长,调制后的激光经过吸收介质后照射在光电探测器上。光电探测器的信号再送入锁相放大器中进行 N 次解调,得到与吸收有关的谐波信号。在这个过程中,吸收信号从低频段平移至高频段,有效抑制了系统的低频噪声(1/f噪声),从而大大提高了系统的信噪比和探测灵敏度。

关于波长调制技术的理论分析已有很多文献进行了详细的论述^[13-16],本文简要介绍其基本理论及由此 得出的实验参数选择依据。频率为 ν 的激光经过光程为 L 的气体吸收介质后,其入射光强和出射光强满足 Lambert-Beer定理:

$$A(\nu) = I(\nu) / I_0 = \exp[-\alpha(\nu)L], \tag{1}$$

$$\alpha(\nu) = N\sigma(\nu) = NS\chi(\nu), \tag{2}$$

式中 I_0 和 $I(\nu)$ 分别为入射和透射光强; N 为每立方厘米吸收分子的分子数,单位为 molecules/cm³; $\sigma(\nu)$ 为吸收 截面,单位为 cm²/molecule; S 为谱线吸收强度,单位为 cm⁻¹/(molecule·cm⁻²); $\chi(\nu)$ 为归一化的谱线吸收线型, L 为吸收程长,单位为 cm。

进行谐波探测时,激光器的注入电流上叠加了一个频率为 f_m的正弦波用于调制激光的输出波长。在 波长调制中,正弦波的频率一般在几千赫兹到几兆赫兹范围内,经过正弦调制后激光输出的瞬时频率可以 表示为

$$v(t) = v_0 + \eta(f_m)i_m \cos(2\pi f_m t),$$
(3)

式中 v_0 是激光器输出中的中心频率, i_m 是注入的正弦波电流的幅度, $\eta(f_m)$ 是与调制频率有关的电流调制

系数(单位为GHz/mA)。当注入电流的幅度 i_m 、调制频率 f_m 都确定时, $\eta(f_m)i_m$ 为一个固定的值 β , 其与吸收 线半峰半宽(HWHM) Δv 的比值称为调制系数:

$$m = \beta / \Delta v = \eta (f_m) i_m / \Delta v, \tag{4}$$

而瞬时吸收系数 A[v(t)] 的傅里叶级数可表示为

$$A[v(t)] = A[v_0 + \beta \cos(2\pi f_m t)] = \sum_{n=0}^{n=+\infty} H_n(v_0, \beta) \cos(n2\pi f_m t).$$
(5)

在实际应用中一般使用二次谐波进行探测(n=2)^[17],

$$H_2(v_0,\beta) = \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} A(v_0 + \beta \cos \theta) \cos(n\theta) d\theta.$$
(6)

在实际探测中,光学厚度一般较小, α(ν)L≪1[或 α(ν)L≤0.1]。此时可以简化为[18]

$$A(\nu) = \exp[-\alpha(\nu)L] \approx 1 - \alpha(\nu)L = 1 - NS\chi(\nu)aL,$$
(7)

而二次谐波的傅里叶级数可以简化为

$$H_2(v_0,\beta) = \frac{-NSL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \chi(v_0 + \beta \cos \theta) \cos(2\theta) \mathrm{d}\theta.$$
(8)

在调制系数及吸收线型确定的情况下, *I(v)∝I₀NSL*。实际探测时,一般利用锁相放大器来获取二次谐波信号,在*I₀、L*都已知的情况下,可以通过2*f*信号来反推出样品气体的浓度。同时在2*f*谐波探测过程中调制系数 *m* 会影响信号的幅值及信噪比,根据理论计算, *m* = 2.2 时2*f*信号最佳^[14]。在实际探测时应该尽量使调制系数接近 2.2,从而获得最佳的探测效果。

2.2 谱线的选择

使用激光吸收光谱技术进行痕量气体探测时,选择合适的探测谱线可以让激光器的输出波长在一次扫描过程中覆盖多种气体分子的吸收谱线,这样就可以实现多种分子的同时探测,从而大大简化传感系统结构并降低成本。具体到实际的探测系统时,谱线的选择需要满足如下条件:1)选择的两种分子的吸收谱线位置之间的间隔要合适。一方面谱线间隔不能太大,要使两种分子的吸收谱可以在一次激光波长扫描过程中完整地呈现。另一方面所选谱线的间隔不能太小,当谱线间隔太小时,两种分子的吸收谱会相互重叠,产生交叉影响。实际探测时可以通过降低气体的压力来减小吸收谱的宽度来改善两种分子的重叠情况,但是在降低气压的同时会降低单位空间内的分子数,影响系统最终的探测灵敏度。2)选择的分子吸收谱线要有足够的线强。在吸收光程一定的情况下,分子的线强在很大程度上决定了吸收信号的幅度和信噪比。如果在扫描范围内吸收线强不够,可以通过一些光学方法来增加等效光程,如多通池吸收光谱、腔增强吸收光谱等。3)谱线位置的选择要避免非目标分子吸收的干扰,对于N2O和CO的同时探测来说,在中红外波段要尽量避开H2O、CO2的干扰。

实验中所使用的激光器工作波长范围是 2201~2283 cm⁻¹,实验中选择的吸收谱线为:选择 CO 气体的吸收线位置为 2203.161 cm⁻¹,谱线强度为 1.283×10⁻¹⁹ cm⁻¹; N₂O 气体的吸收线位置为 2203.73333 cm⁻¹,谱线强度 为 7.903×10⁻¹⁹ cm⁻¹。激光器的一次扫描(1.0 cm⁻¹)可以覆盖这两个谱线,而且该范围内没有水汽、CO₂以及 O₂ 的吸收,避免了这些气体对探测的干扰。

3 实验装置及结果

3.1 实验装置

实验装置如图1所示,激光器是美国 Daylight 公司生产的外腔量子级联激光器,激光输出波长在2201~2283 cm⁻¹范围内,可实现连续无跳模扫描。激光器温度控制在17℃,注入电流为500 mA 时激光输出的峰值 功率可达180 mW,激光器可以通过压电陶瓷(PZT)扫描和注入电流扫描两种方式调谐输出波长。PZT 扫描 是函数发生器 1 输出的正弦波再由高压放大器(Thorlabs, HVA200)进行放大送入 QCL 中,最高扫描频率为 100 Hz,实验中采用1 Hz 的慢速扫描。电流扫描是函数发生器 2 直接注入 QCL 中,用于快速扫描,最大扫描 频率达 2 MHz,主要用于实现波长调制,实验中的扫描频率为 30 kHz。激光器经调制后输出光的波长覆盖了

N₂O和CO的吸收线型。此外,还有一个可见光激光器(λ=630 nm)与QCL激光通过一个半透半反镜(T:R=3:1) 合束,用于调节光路。QCL输出光经过一个半反镜(T:R=1:1)分束,透射光经过一个反射镜后送入波长计 (Bristol 621B)中,用于测定激光器输出波长。反射光则与准直红光耦合后送入一个新型光学多通吸收池 中,该多通池由本实验室自行研制。与传统的Herriott型多通池¹⁰⁹类似,该多通池由两块平行放置、直径为 50 mm的球面反射镜构成。根据光线追迹的方法,通过理论模拟,选择反射次数尽可能多而光斑不重合的模 式。多通池的实物如图2所示,光斑在反射镜上的分布如图1所示。多通池的容积为280 cm³,反射镜之间距 离为12 cm,光在两个镜片间来回反射243次后,有效光程达29 m。相对于传统的多通池,该新型多通池可以 在相同的物理程长内实现更多次的反射,而且光斑不重合,大大提高了有效光程且没有干涉。测量时,使用 采样泵将外界气体吸入气体池内并保持流通,多通池中的压力由流量计和压力表进行控制,为了使气体的 吸收峰不互相重叠,实验中将压力设定为20665 Pa。



图1 系统结构简图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup



图2 新型多通池实物外观

Fig.2 Photograph of the novel multipass cell

在实验中,QCL激光自多通池出射后由聚焦透镜聚焦在碲镉汞(MCT)探测器(Vigo,PV-2TE)上。输出的 信号被送入锁相放大器(Stanford research systems, SR 830 DSP)后在2f进行解调,f为信号发生器2对激光的 调制频率(30 kHz)。解调出的吸收光谱二次谐波信号由采集卡(NI)采集,采集到的数据与波长计的数据共 同使用 Labview 程序进行处理分析。

3.2 调制振幅优化

波长调制 2f信号(WMS-2f)的幅度,与样品气体的压力以及波长调制的调制深度有关。实验中,在多通 池中充入标准空气(CO 150×10⁻⁹, N₂O 320×10⁻⁹),并将气压设定为 20665 Pa。图 3 为该气压下一组完整的扫 描结果。PZT 扫描频率为 1 Hz,锁相的参数设定如下:参考频率为 30 kHz,2次谐波解调,24 dB时积分时间为 1 ms,灵敏度为 200 mV。左侧峰为 CO 吸收的 2f信号,右侧峰为 N₂O 吸收的 2f信号,中间的峰是 N₂O 位于 2203.50168 cm⁻¹和 2203.51339 cm⁻¹的吸收信号。这两个吸收峰的中心位置非常接近且线强较弱(分别为 3.447×10⁻²⁰和 3.459×10⁻²⁰),所以测量的信号呈现为一个较宽的弱峰。实际测量结果显示,这三个峰互相没有 重叠,2f谐波信号的形状及基线都比较清晰。在后续的计算中,只取左右两个吸收峰用于 CO 和 N₂O 的浓度 反演,中间位置的弱峰不用于计算。

图 4 为 N₂O、CO 的 WMS-2f 信号随着调制电压改变而变化的情况。当多通池内压力为 20665 Pa,调制电压为 1.3 V 时, N₂O 的 2f 信号约为最大幅值,此时 CO 的 2f 信号也达到一个相对较大的值。该参数被选定为系统的设定值,在后面的测量中调制振幅均为 1.3 V。





3.3 系统性能

在上述气体压力和调制电压下,混合标准空气和 N₂,并通过流量控制器控制两者的混合比(N₂与空气的体积比分别为 0:1、1:1、1:0.8、1:0.6、1:0.4、1:0.2、1:0.1)。在不同的浓度下测得的 2f 信号值如图 5 和图 6 所示。 图中离散点是实验测量值,红色实线为线性拟合的结果,实验结果的线性相关度大于 0.998。这说明在较低的浓度下,2f 信号的幅度与 N₂O 和 CO 的浓度呈线性关系,可以直接用 2f 信号的幅度来标定 N₂O 和 CO 气体的浓度。

使用标准气体对系统进行定标以后,测量了密封在吸收池内一定浓度的N2O和CO空气样品信号在长时









光学学报

间(600 s)内的波动情况,以此确定系统的测量精确度。测量结果如图7所示,测量中N₂O与CO信号每隔1s 给出一个浓度数据。在600 s时间内,N₂O浓度测量值的标准偏差为2.07×10°,CO浓度测量值的标准偏差是 1.73×10°,测量偏差分别是0.65%与1.15%,这表明所建立的传感装置具有很高的测量精度。为了分析平均 时间对系统测量误差的影响,对测量结果进行了Allan方差分析,结果如图8所示。从图中可以得知,系统的 平均时间在20 s左右时可以得到最优结果,N₂O和CO相应探测灵敏度约为0.5×10°和0.4×10°。但是在实际 应用时,为了达到较快的响应速度,系统还是将平均时间设置成1 s。根据Allan方差分析的结果,在平均时 间为1 s时 N₂O和CO相应的探测灵敏度分别为2.684×10°和1.726×10°,与上面分析的标准偏差接近。



4 结 论

利用量子级联激光器结合新型多通吸收池同时测量了实际大气中痕量气体 N₂O 和 CO 的浓度,在1 Hz 的扫描频率下,对 N₂O 和 CO 的探测极限分别达到 2.0×10⁻⁹ 和 1.7×10⁻⁹。研究结果表明,实验测量装置对测量 低浓度的 N₂O(2.9×10⁻⁸~1.6×10⁻⁷)和 CO(1.3×10⁻⁸~7.5×10⁻⁸)具有很好的线性响应度。相对于采用传统结构多 通池的探测装置来说,该系统由于使用了具有较小体积的新型多通池,系统结构更加紧凑,更易于制作成便 携式仪器进行实际的外场测量。

参考文献

- 1 Tang Xiaoyan, Zhang Yuanhang, Shao Min. Atmospheric Environmental Chemistry [M]. Beijing: Higher Education Press, 2006. 56-67. 唐孝炎, 张远航, 邵 敏. 大气环境化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 2006. 56-67.
- 2 T F Stocker, D Qin. Climate Change 2007: The Physical Science Basis [M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2013.128-130.
- 3 S A Montzka, E J Dlugokencky, J H Butler. Non-CO2 greenhouse gases and climate change [J]. Nature, 2011, 476: 43-50.
- 4 P J Crutzen. The influence of nitrogen oxides on the atmospheric zone content [J]. Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society, 1970, 96(408): 320-325.
- 5 J A Logan, M J Prather, S C Wofsy, et al.. Tropospheric chemistry: A global perspective [J]. Journal of Geophysical Research, 1981, 86(c8): 7210-7254.
- 6 H Fischer, F G Wienhold, P Hoor, *et al.*. Tracer correlations in the northern high latitude lowermost stratosphere: Influence of crosstropopause mass exchange [J]. Geophysical Research Letters, 2000, 27(1): 97-100.
- 7 D D Nelson, B McManus, S Urbanski. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2004, 60(14): 3325-3335.
- 8 S Wright, G Duxbury, N Langford. A compact quantum-cascade laser based spectrometer for monitoring the concentrations of methane and nitrous oxide in the troposphere [J]. Applied Physics B, 2006, 85(2-3): 243-249.
- 9 J Li, U Parchatka, H Fischer. Development of field-deployable QCL sensor for simultaneous detection of ambient N2O and CO [J].

Sensors and Actuators B: Chemical, 2013, 182: 659-667.

- 10 L Tao, K Sun, M A Khan. Compact and portable open-path sensor for simultaneous measurements of atmospheric N₂O and CO using a quantum cascade laser [J]. Optics Express, 2012, 20(27): 28106-28118.
- 11 Xia Hua, Dong Fengzhong, Tu Guojie, *et al.*. High sensitive detection of carbon monoxide based on novel multi-pass cell [J]. Acta Optica Sinica, 2010, 30(9): 2596-2601.

夏 滑, 董凤忠, 涂郭结, 等. 基于新型长光程多次反射池的 CO 高灵敏度检测[J]. 光学学报, 2010, 30(9): 2596-2601.

12 Dong Lei, Ma Weiguang, Zhang Lei, *et al.*. Mid-IR ultra-sensitive CO detection based on pulsed quartz enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(1): 0130002.

董 磊,马维光,张 雷,等.基于脉冲石英增强光声光谱的中红外超高灵敏CO探测[J].光学学报,2014,34(1):0130002.

13 Hu Yajun, Zhao Xuehong, Zhang Rui, *et al.*. Research on the effect of light intensity modulation on the line shape of the second harmonic in the wavelength modulation technology [J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(11): 1130002.

胡雅君,赵学玒,张 锐,等.波长调制技术中光强调制对二次谐波线型的影响研究[J].光学学报,2013,33(11):1130002.

- 14 J Reid, D Labrie. Second-harmonic detection with tunable diode lasers comparison of experiment and theory [J]. Applied Physics B, 1981, 26(3): 203-210.
- 15 P Kluczynski, O Axner. Theoretical description based on Fourier analysis of wavelength-modulation spectrometry in terms of analytical and background signals [J]. Applied Optics, 1999, 38(27): 5803-5815.
- 16 He Junfeng, Kan Ruifeng, Xu Zhenyu, et al.. Derivative spectrum and concentration inversion algorithm of tunable diode laser absorption spectroscopy oxygen measurement [J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(4): 0430003. 何俊峰, 阚瑞峰, 许振宇, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱氧气测量中的导数光谱处理与浓度反演算法研究[J]. 光学学报, 2014, 34(4): 0430003.
- 17 I D Lindsay, P Gro, C J Lee. Mid-infrared wavelength- and frequency-modulation spectroscopy with a pump-modulated singlyresonant optical parametric oscillator [J]. Optics Express, 2006, 14(25): 12341-12346.
- 18 A Farooq, J B Jeffries, R K Hanson. Sensitive detection of temperature behind reflected shock waves using wavelength modulation spectroscopy of CO₂ near 2.7 μm [J]. Applied Physics B, 2009, 96(1): 161–173.
- 19 G S Engel, E J Moyer. Precise multipass Herriott cell design: Derivation of controlling design equations [J]. Optics Letters, 2007, 32 (6): 704-706.

栏目编辑: 吴秀娟