

用于光谱吸收式气体传感的波导吸收池的耐久特性

周志云¹, 李德宝¹, 万苏¹, 石艺尉^{2*}

¹上海理工大学环境与建筑学院, 上海 200093;

²复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433

摘要 介质/金属膜空芯波导作为光谱吸收式气体传感的柔性吸收池, 得到广泛关注。空芯波导具有损耗低、与光传输系统耦合稳定、抗外界干扰能力强和所需样品量微小等优点。利用傅里叶红外光谱仪(FTIR)和空芯波导搭建了气体传感系统, 实验研究了各类波导对碱性气体、酸性气体以及有机溶剂挥发物等的耐久特性。通过对比波导注入腐蚀性气液体前后的损耗特性变化, 评估波导的受损情况, 讨论了劣化机理。系统总结了多种常用波导的适用传感波段和抗腐蚀特性, 为波导式吸收池的工程应用提供了设计和制作参考。

关键词 光谱学; 光谱吸收; 气体传感; 吸收池; 红外波导; 耐久性

中图分类号 TH714

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202040.1906002

Durability of Waveguide Absorption Cell for a Spectroscopic Gas Sensing System

Zhou Zhiyun¹, Li Debao¹, Wan Su¹, Shi Yiwei^{2*}

¹School of Environment and Architecture, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China;

²School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract Dielectric metallic hollow waveguides have attracted wide attention as flexible gas absorption cells for spectroscopic gas sensing. Advantages of the hollow waveguide include low loss, stable coupling with the optical transmission system, strong anti-interference ability, and a small sample volume. A spectroscopic gas sensing system was established using the Fourier infrared spectrometer (FTIR) and the flexible waveguide absorption cell. Durability characteristics of the waveguides were studied experimentally for various waveguides in alkaline gas, acidic gas, and volatile organic solvents. Loss properties of the hollow waveguide were measured before and after the corrosive treatment. Damage was evaluated and the degradation mechanism was discussed. The applicable sensing bands and corrosive environments of various commonly used waveguides were summarized systematically. Helpful choices are provided in the design and production for engineering application of the waveguide as the absorption cell.

Key words spectroscopy; spectroscopic absorption; gas sensing; absorption cell; infrared waveguide; durability

OCIS codes 300.6340; 230.7370; 060.2390

1 引 言

基于光谱吸收法的气体检测系统具有灵敏度高、响应速度快、动态范围大、阻燃防爆、防电磁干扰、不易中毒等优点^[1-3]。光源、检测器和吸收池是光谱吸收式传感系统的三个重要组成部分。相比于常见的近红外波段光谱传感, 大部分环境污染气体、有毒有害气体和化工环境的挥发性有机化合物等, 在中红外波段有更高的指纹吸收系数。随着光源和

检测器件技术的飞速发展, 中红外波段的光源和检测器已经逐渐成熟并商业化。波导式气体吸收池因为损耗低、柔韧性好、气体容量小和易于工程化等优点被广泛地研究和重视^[4-6]。

介质/金属膜空芯波导是一种常见的用于中远红外光传输的波导^[7-9]。理论和实验研究表明^[10], 选择适当的介质膜材料并优化介质膜的厚度, 波导可在 2~20 μm 的波段获得低损耗传输特性。该波段涵盖了绝大部分有毒有害气体的指纹吸收峰。使

收稿日期: 2020-05-06; 修回日期: 2020-06-04; 录用日期: 2020-06-24

基金项目: 国防科技创新特区项目

* E-mail: ywshi@fudan.edu.cn

用具有柔韧特性的低损耗波导作为气体传感系统的吸收池,可以实现系统的小型化并易于与光源和检测器直接耦合,具有良好的工程应用前景和研究价值^[11-13]。

本文使用傅里叶红外光谱仪和空芯波导,搭建了光谱吸收式气体传感系统。实验研究了波导作为气体吸收池,在碱性气体、酸性气体和有机溶剂挥发物等检测应用时的适用性和耐久性。分析了采用不同材料的介质/金属膜空芯波导的损耗谱特性,讨论了其适用范围及用作气体吸收池的优化方案,为空芯波导作为腐蚀性气体吸收池的工程应用提供了选择方案及参考依据。

2 光谱吸收式气体传感系统

2.1 传感系统

采用傅里叶红外光谱仪(FTIR)改装并搭建了如图1所示的光谱吸收式气体传感系统^[14]。气体吸收池采用不同结构参数和材料的介质/金属膜红外空芯波导,用酸性气体、碱性气体和有机溶剂挥发物等对波导的耐久性进行了实验研究。

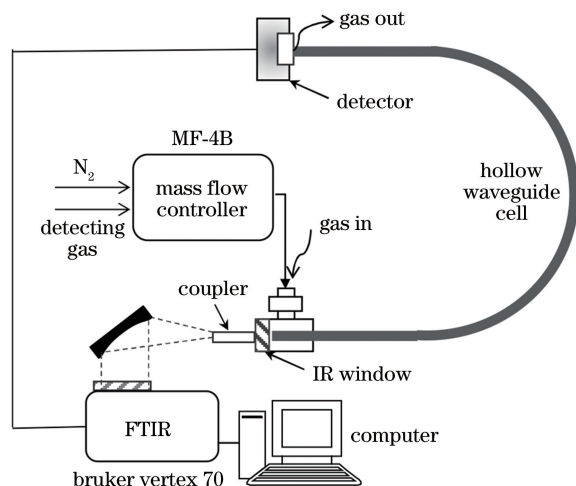


图1 基于FTIR和空芯波导的光谱吸收式气体传感系统

Fig. 1 Spectroscopic gas sensing system based on FTIR and hollow waveguide

气体的红外吸收谱由气体的分子结构决定,因此不同的气体有不同的指纹吸收谱,可通过气体的红外吸收谱识别气体种类。根据比尔-朗伯(Beer-Lambert)定律,通过测量空芯波导中的指纹吸收峰的强度可以检测气体浓度。

FTIR作为系统的光源和输出光检测装置,用于测量空芯波导的损耗谱。比较波导在注入纯净氮气和一定浓度待测气体下的损耗谱,可得待测气体在指纹吸收波长处的吸收强度,从而识别气体的种

类并判定气体的浓度。改装的FTIR系统增设了外置的氰化三甘醇硫酸盐(DTGS)检测器,从而使光源和检测器能够与波导式吸收池稳定地耦合,减小了耦合误差。在信噪比许可的情况下,该系统可以测量数米长度红外波导的损耗谱特性。

2.2 介质/金属膜波导

介质/金属膜波导在中远红外的传输特性已经得到广泛的研究。由于波导具有柔韧性和高功率阈值的优点,最初的研究目标为大功率的激光传输及其在工业和医疗等领域的应用。特别是单层介质/金属膜波导,因其结构简单易于制备,内径变化灵活,可以方便与不同性质的光源和检测器直接耦合,大大提高了工程应用的稳定性,降低了应用成本。介质/金属膜波导由基管及其内面的金属和介质膜构成。基管可以选择玻璃、金属或塑料等内面光滑的毛细基管。考虑到材料特性、镀膜的工艺和质量,在中远红外波段,金属一般选择银。介质膜有很多选择,选择过程中主要考虑使目标波长处的吸收系数小,易于在金属银表面成膜且附着力较强等因素。常用的介质膜材料如无机物碘化银(AgI)、二氧化硅(SiO₂)、硒化锌(ZnSe)和硫化锌(ZnS)等。有机挥发物如环烯烃聚合物(COP)、聚碳酸酯(PC)和聚苯乙烯(PS)等。介质/金属膜结构的波导一般简称为介质/金属膜波导,如AgI/Ag^[8]、COP/Ag^[9]波导等。

介质/金属膜波导的制作过程主要有两部分。首先根据光源和检测器的发光特性和几何尺寸,选择毛细基管的内外径,内径可以在0.1~4 mm范围内根据需要进行选择。其次在基管内面镀制光学金属银薄膜,银膜的厚度一般约为300 nm,厚度大于光的趋肤深度即可。银膜采用镜反应镀膜。介质膜材料根据波导的工作波长选择。介质膜采用液相镀膜法或对应的化学反应实现成膜。介质膜和银膜的厚度通过调节制作工艺中的溶液浓度、反应时间和反应温度来控制。

研究表明^[10],单层介质/金属膜波导存在介质膜的最佳膜厚值,可以实现目标波长处的最低传输损耗特性。最佳介质膜厚 d 可表示为

$$d = \frac{\lambda}{2\pi\sqrt{n^2 - 1}} \arctan\left(\frac{n}{\sqrt{n^2 - 1}}\right), \quad (1)$$

其中, λ 为目标传输波长, n 为介质膜在目标波长处的折射率。例如:在CH₄的特征吸收峰波长3.31 μm 处,AgI的折射率为2.03,得到的最优膜厚为0.29 μm 。具有该结构参数的AgI/Ag波导在

波长为 $3.31 \mu\text{m}$ 处有最低的损耗特性,且具有较高的系统信噪比,可实现较低的检测极限。采用图 1 所示的系统和波导式吸收池,实现了 2.7×10^6 的 CH_4 检测极限^[15]。

3 波导式气体吸收池特性

3.1 波导传输和气体吸收特性

研究波导吸收池的传输特性,一般是通过降低气体吸收波长处的损耗,来提高系统的信噪比。通过优化波导的结构参数,如介质膜材料和厚度等,同样材料的波导可以改变介质膜厚度,从而在不同波长处获得低损耗特性。图 2 给出了几种典型的有毒有害气体和环境污染气体的指纹吸收特性,以及几种不同材料和膜厚的介质/金属波导的损耗谱特性。图 2(a) 为 NH_3 、 HCl 、 H_2S 和 NO_2 等气体在 $1 \sim 12 \mu\text{m}$ 波段的归一化吸收系数,给出各种气体的指纹吸收峰,这些峰值都分布在中红外波段的范围;图 2(b) 给出损耗谱分别为只有 Ag 金属膜和单层介质/金属膜结构 (AgI/Ag 、 COP/Ag 、 SiO_2/Ag) 波导^[16] 的典型损耗谱,图中虚线为介质膜较厚的波导损耗谱,波导的金属膜厚度均为 $0.3 \mu\text{m}$,对应波导的介质膜厚 d 如图中标注所示,单位为 μm 。从

图 2(b) 中可以看出:介质膜较厚时,干涉峰向长波长移动,波导在长波长处具有更低的传输损耗;只有 Ag 膜的波导在中红外整个波段具有平坦的损耗特性,波长适用范围较大,但金属波导在中远红外的损耗值较大,一般用于测量浓度较高或需要波导长度较短的传感系统。

AgI/Ag 波导在中红外没有明显的吸收,优化膜厚可以在 $1 \sim 15 \mu\text{m}$ 获得低损耗特性,是应用范围较广的波导之一,可用于制作测量 NH_3 、 HCl 、 H_2S 、 NO_2 、 CO 、 SO_2 、 C_2H_2 、 COCl_2 等各种气体浓度的吸收池。

SiO_2/Ag 采用二氧化硅作为介质膜, SiO_2 在中远红外的吸收限制了波导在该波段的应用,但 SiO_2 可能有较强的防腐蚀特性。另外, SiO_2 的成膜采用商品名称为 OC300 的半无机聚合物涂料,成膜后具有与 SiO_2 相似的光学特性,其折射率接近膜材料的最优折射率值,为 1.41。 $3.5 \mu\text{m}$ 波长处的吸收峰是由涂覆材料中杂质含有的 C—H 键引起的, $8 \sim 10 \mu\text{m}$ 波长处的吸收峰是由 Si—O 键引起的。

COP/Ag 是一种较好的树脂介质/金属波导,但 COP 材料中的 C—H 键和 C—C 键在 $3.3 \mu\text{m}$ 和 $7 \mu\text{m}$ 波段的吸收,限制了波导在该波段的传感应用。

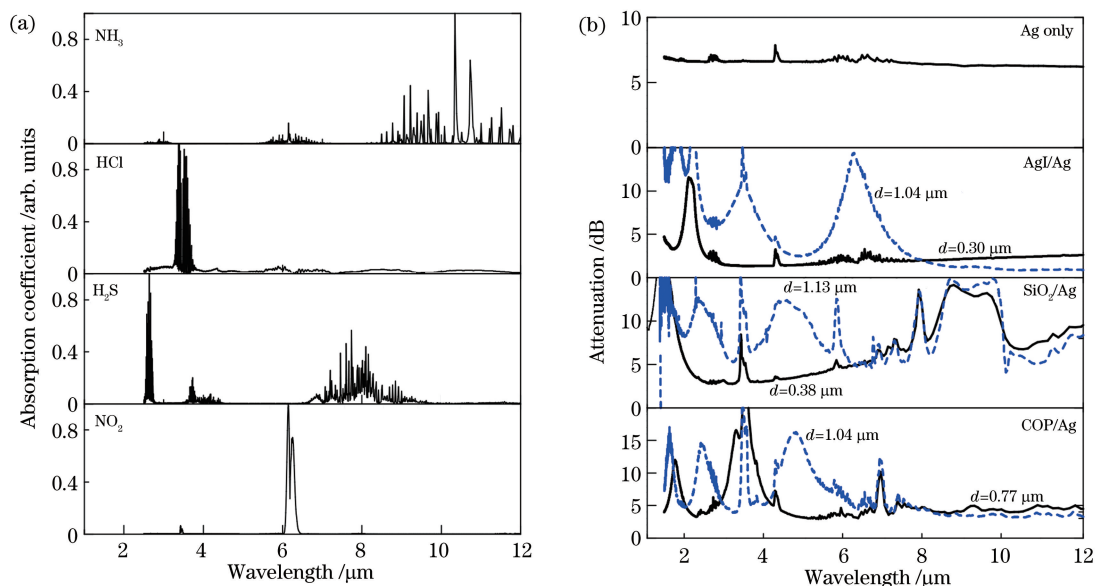


图 2 气体的指纹吸收谱和波导的典型损耗谱特性。(a) 归一化吸收系数;(b) 波导损耗谱

Fig. 2 Fingerprint absorption of gases and typical loss spectra of waveguides. (a) Normalized absorption coefficient; (b) loss spectra of waveguides

3.2 采用其他介质膜材料的波导特性

除上述几种常见的介质膜材料外,还验证了其他几种介质材料,如无机材料硫化锌(ZnS)、硒化锌(ZnSe)、有机材料聚酰亚胺(PI)、氟碳聚合物

(FCP)、聚苯乙烯(PS)等。其中 ZnS/Ag 和 ZnSe/Ag 波导的特性与 AgI/Ag 类似,但其镀膜工艺涉及剧毒化学品,很少在实践中应用。

PI/Ag 、 FCP/Ag ^[17] 和 PS/Ag 均为采用树脂作

为介质层的波导,相比于 COP/Ag 波导,这三种材料在 $5\ \mu\text{m}$ 以上波长有较大的吸收。但 FCP 和 PI 作为特例,PI 一般具有抗化学溶剂如烃类、酯类、醚类、醇类和氟氯烷的特性,FCP 涂层具有抗紫外线、耐酸、耐碱、耐磨、耐温差等很好的耐久性,并且 PI 和 FCP 与 Ag 膜的附着力强,但两者都受限于中红外波段的材料吸收,难以形成高质量的厚膜,只能用于 $2\ \mu\text{m}$ 波长前后的光谱吸收传感。

图 3 为 PI/Ag、FCP/Ag 和 PS/Ag 波导的典型损耗谱,尽管 FCP 在 $2\sim 7\ \mu\text{m}$ 的材料吸收都很小,但成膜困难,还未制作出具有厚膜和低损耗波段大于 $3\ \mu\text{m}$ 的长波长波导。PS 与 COP 特性相似,但其在长波长有较大的材料吸收,因而选择树脂材料作为介质膜时,通常选择 COP 而非 PS。本文对这三种波导都进行了耐久性测试。

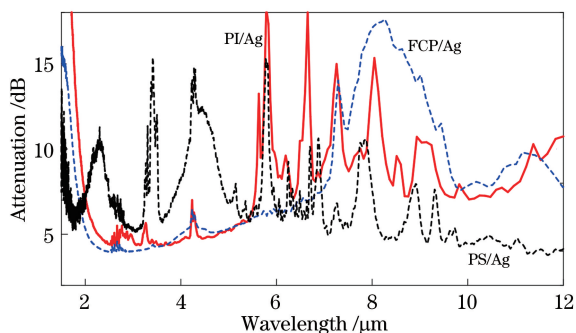


图 3 PI/Ag, FCP/Ag 和 PS/Ag 波导的典型损耗谱

Fig. 3 Typical loss spectra of PI/Ag, FCP/Ag, and PS/Ag hollow waveguides

4 波导对碱性气体、酸性气体、有机溶剂挥发物的耐久性

环境监测和工业排放控制中所关注的有毒有害气体常具有碱性或酸性,其在湿润的大气环境下有一定的腐蚀性,故需设计特定的介质/金属膜波导,用作这类气体的吸收池。本研究在优化其损耗特性的同时,研究了空芯波导在腐蚀环境中传输特性的稳定性。

湿润氨气和湿润盐酸气体分别具有较强的碱性和酸性,同时均有刺激性和腐蚀性;有机溶剂的挥发物及其浓度也是环境污染的重要指标。采用图 4 所示的鼓泡法装置产生上述三类气体并注入波导式气体吸收池。对比气体的吸收谱和相关数据库,讨论了波导用于传感时的适用性。测量腐蚀性气体导入波导前后波导损耗谱的变化,对波导作为气体吸收池使用时的耐久性进行了评价研究。

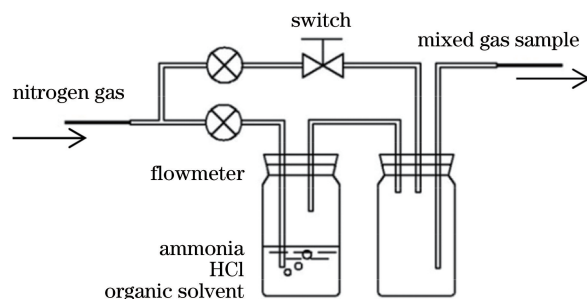


图 4 鼓泡法配制样品气体原理图

Fig. 4 Schematic diagram of sample gas preparation by bubbling method

4.1 碱性气体

向 AgI/Ag、COP/Ag、 SiO_2/Ag 和 Ag 波导中导入湿润氨气,持续时间为 $2\sim 3\ \text{min}$,以确保波导中充满了相关的气体。使用基于 FTIR 的波导损耗谱测量系统,测量充满 NH_3 气体的波导损耗谱,与波导的原始损耗谱及氨气的标准吸收谱进行比较。

图 5 给出了 4 种波导通入湿润氨气后的损耗谱。为了比较,加入了波导的原始损耗谱和氨气的标准吸收谱。氨气标准吸收数据来源于复旦大学分析测试中心红外光谱实验室。图 5(a)(b)(d)中的 Ag、AgI/Ag 和 COP/Ag 波导在氨气的吸收峰波段具有平坦的损耗特性,可以用于相关气体的检测。图 5(c)中的 SiO_2/Ag 波导的介质薄膜中的 Si—O 键在 $8\sim 10\ \mu\text{m}$ 的吸收峰明显干扰了对氨气吸收谱线强弱的判断。故 SiO_2/Ag 波导不适用于该波段的气体检测。在选择不同红外波导作为吸收池时,还要注意避开薄膜干涉峰的位置,如图 5(d)中 $3.5\ \mu\text{m}$ 波长处薄膜的干涉峰。

向 Ag 波导中通入湿润氨气,针对氨气特征吸收波段进行高精度扫描,测量 $6\sim 14\ \mu\text{m}$ 处空芯波导的损耗谱,见图 6,从图中可以看出,通入湿润氨气后测量谱的基线略有上升。图 5 和图 6 均表明不同损耗峰的位置和强度能够正确反映氨气的指纹吸收特性。

以上实验后,在室温下用氮气以 $100\ \text{mL/min}$ 的流速对波导吹扫,持续 $20\ \text{min}$ 的去腐蚀气体处理后,再次测量波导的损耗谱。在腐蚀处理后,可以发现以上 4 种空芯波导的损耗谱与原始损耗谱基本一致。损耗谱基线未见变化,干涉峰及材料吸收峰形状良好且位置不变。这说明 AgI/Ag、 SiO_2/Ag 、COP/Ag 和 Ag 波导在一定的碱性腐蚀性环境下有稳定的传输特性,可以用作碱性气体的吸收池。

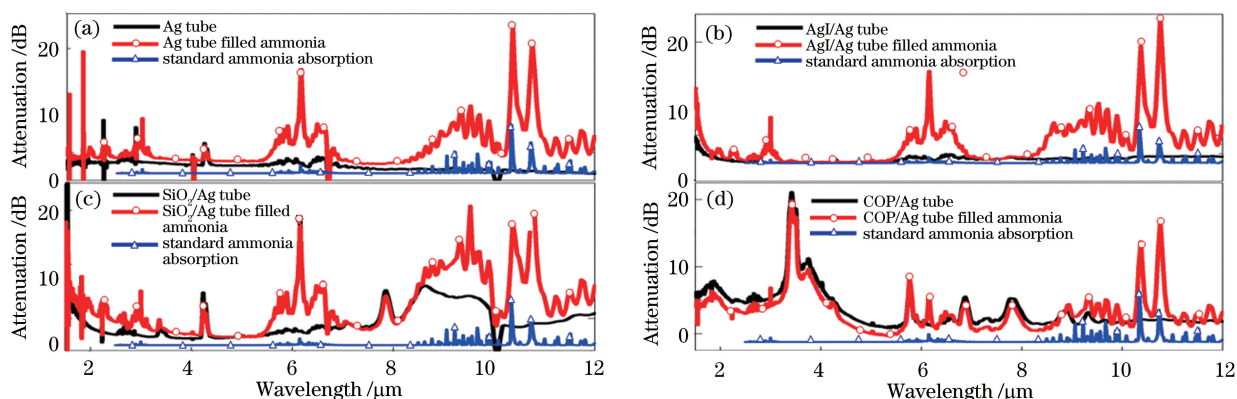


图 5 氨气的标准吸收谱及导入湿润氨气前后的波导损耗谱。(a) Ag 波导; (b) AgI/Ag 波导; (c) SiO₂/Ag 波导; (d) COP/Ag 波导

Fig. 5 Standard absorption of HN₃ and loss spectra of hollow waveguides before and after injecting HN₃ sample gas.

(a) Ag waveguide; (b) AgI/Ag waveguide; (c) SiO₂/Ag waveguide; (d) COP/Ag waveguide

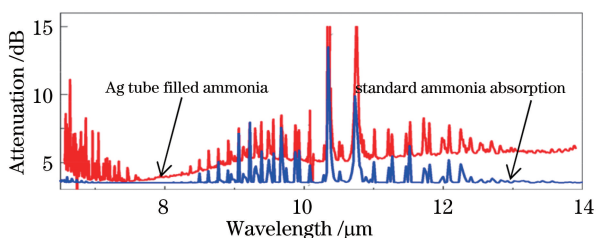


图 6 含有湿润氨气的 Ag 空芯波导高精度损耗谱

Fig. 6 High resolution loss spectra of Ag waveguide filled with wet HN₃ gas

4.2 酸性气体

用同样方法向 AgI/Ag 和 Ag 波导中导入湿润的盐酸气体,并测量其损耗谱。图 7 为含有湿润盐酸气体的 AgI/Ag 和 Ag 波导损耗谱,内插图 HCl 指纹吸收处的高分辨率扫描光谱,并加入了 HCl 的标准吸收谱作比较。可以看出损耗峰的大小、位置与盐酸气体的标准吸收谱线位置大小对应良好。图 7 中:横轴附近箭头所指的波长 2.7~2.9 μm 及 6~8 μm 处,损耗谱主要受水吸收的影响;4.3 μm 处,损耗谱主要受空气中二氧化碳气体吸收的影响。

从内插图精细扫描光谱中可以看到,AgI/Ag 波导具有平坦的损耗基线,Ag 波导没有 AgI 膜的保护,受到腐蚀气体的影响更大。分析认为,Ag 膜与基管间可能有剥离现象,因而损耗存在大幅增加。

图 8 给出波导导入 HCl 气体前的原始损耗谱(经过 N₂ 吹扫)、AgI/Ag 和 Ag 波导通入湿润盐酸气体后的损耗谱以及 AgI/Ag 和 Ag 波导经腐蚀实验后再次经过 N₂ 吹扫后的损耗谱。可以发现波导

经湿润盐酸气体腐蚀处理后,整体损耗增加,传输特性恶化。AgI/Ag 波导中 AgI 薄膜造成的干涉峰位置不变,说明 AgI 介质膜没有被严重损坏,但其表面粗糙度经 HCl 腐蚀后有明显增加。Ag 波导经处理后的损耗谱,在短波长处明显上扬,表明银膜表面的粗糙程度也增加。尽管在湿润的盐酸气体环境中,AgI 介质镀膜和 Ag 膜没有被完全损坏,但其表面粗糙度有所增加,导致其波导特性恶化。对于 COP/Ag、SiO₂/Ag、PC/Ag、FCP/Ag 和 PI/Ag 等波导,通入高浓度的湿润盐酸后,波导介质或银膜部分脱落,传输特性严重受损,损耗谱无法测得。

由于导致波导损坏的盐酸气体浓度远大于环境中可能的实际情况,使用较为稀薄的酸性液体进行模拟腐蚀实验将更加具有实用价值。将商用盐酸分析纯(国标 GB/T622-2006)用纯净水以一定比例稀释后,配制特定浓度的盐酸溶液。采用蠕动泵以 50 mL/min 的流速导入波导。持续 5 min 后,再以 50 mL/min 的流速通入清水洗净空芯波导。最后用干燥氮气以 100 mL/min 的流速对波导进行干燥处理,持续 20 min。测量波导用稀盐酸处理前后的波导损耗谱,结果总结见表 1。表中“√”表示波导损耗谱没有明显变化,“×”表示波导损耗谱有明显劣化现象。可以看出 AgI/Ag 和 COP/Ag 波导有一定的抵抗酸性环境的性能,SiO₂/Ag、PC/Ag、FCP/Ag 和 PI/Ag 波导几乎无法在酸性环境中使用。分析认为,尽管 FCP 和 PI 材料本身有较强的抗腐蚀特性,由于 FCP 和 PI 光学薄膜厚度较小,酸性对下层的 Ag 起到腐蚀作用,破坏了波导的传输特性。

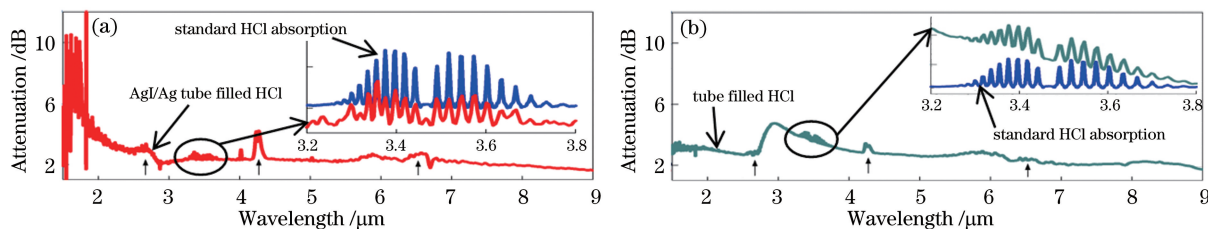


图 7 含有湿润盐酸气体的波导损耗谱(插图加入了 HCl 的标准吸收)。(a) AgI/Ag 波导;(b) Ag 波导
Fig. 7 Loss spectra of hollow waveguides with HCl sample gas, and standard absorption of HCl is added for comparison in the insets. (a) AgI/Ag waveguide; (b) Ag waveguide

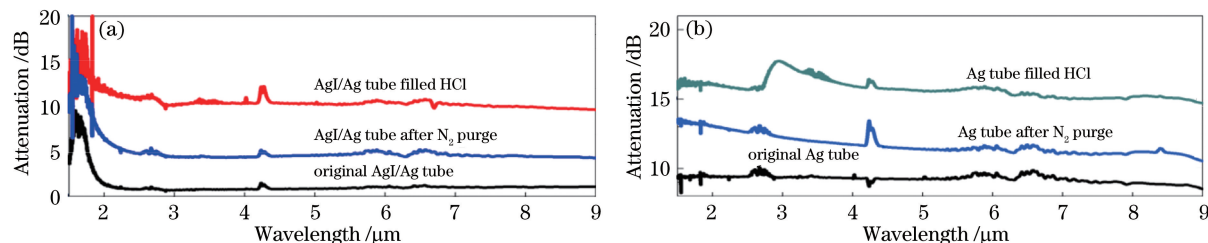


图 8 原始损耗谱以及含有和排除湿润盐酸气体后的波导损耗谱。(a) AgI/Ag 波导;(b) Ag 波导
Fig. 8 Original loss spectra and loss spectra of the hollow waveguide before and after importing the HCl sample gas. (a) AgI/Ag waveguide; (b) Ag waveguide

表 1 波导对稀释的盐酸液体的耐久性

Table 1 Durability of waveguide to diluted hydrochloric acid liquid

Waveguide	Concentration hydrochloric acid sample				
	5%	4%	3%	1%	0.5%
AgI/Ag	×	√	√	√	√
COP/Ag	×	×	√	√	√
SiO ₂ /Ag	×	×	×	×	√
PC/Ag	×	×	×	×	×

4.3 有机挥发物

同样采用鼓泡法将有机溶剂的挥发物导入各类波导。参照图 8 的方法测量了导入环己烷、甲苯、酒精等有机溶剂挥发物的波导损耗谱和经氮气吹扫后的波导损耗谱,并与波导的原始损耗谱作比较。例如,图 9 是环己烷挥发物导入 Ag 波导的损耗谱。可以看到 3.5 μm 波长的 C—H 键的特征吸收。

耐久试验结果显示,PS/Ag 和 COP/Ag 波导在导入环己烷和甲苯等挥发物后,传输特性劣化,无法测得正常的损耗谱。因为环己烷和甲苯是 COP 或 PC 颗粒的溶剂,挥发物严重损坏了 COP 或 PS 薄膜的光学特性,介质膜失去了降低目标波长损耗的功能。酒精在波导的制作工艺过程中作为清洗剂使用,并可加速脱水处理,酒精的挥发物对该两类波导的损耗谱特性没有影响。

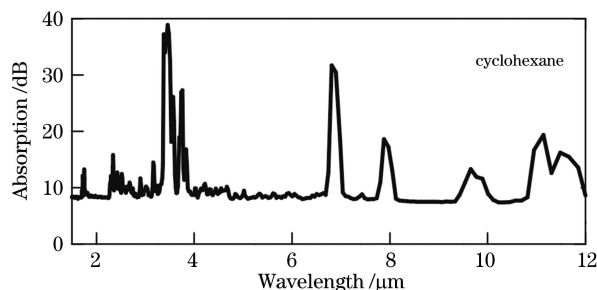


图 9 环己烷挥发物的吸收谱
Fig. 9 Absorption spectrum of cyclohexane volatiles

总体上,有机溶剂的挥发物对其他几类波导的传输特性几乎没有影响。如 AgI/Ag 和 Ag 以及 SiO₂/Ag,FCP/Ag,PI/Ag 等波导,在导入环己烷和甲苯等挥发物并经氮气吹扫后,测得的损耗谱与波导原始损耗谱完全一致。但 SiO₂,FCP,PI 均采用有机或半有机材料镀膜,不建议在工程中使用该类波导作为有机溶剂挥发物的测量。需要强调的是,实验中的波导均使用玻璃毛细管作为基管。同样实验也针对塑料基管的波导做了测试。由于塑料基管对有机溶剂挥发物敏感,存在变形、膨胀等变化,波导会有较大的劣化倾向。

4.4 耐久性小结

综合以上模拟腐蚀实验的结果,AgI/Ag 和 COP/Ag 波导具有较好的耐腐蚀特性,在弱酸性及碱性腐蚀性环境下均具有稳定的传输特性,能够用

作大部分腐蚀性气体的吸收池。需要说明的是,实验中均使用了远比实际使用环境苛刻的腐蚀条件。参考上述评价结果,可以通过进一步控制腐蚀条件,选择最佳类型的波导用作气体吸收池。

根据实验结果,汇总了表 2 所示的波导式吸收池的使用建议,标注了各种波导在酸、碱和有机溶剂挥发物等检测中耐久性的基本建议。同时对波导的损耗、可使用波长和温度特性等进行了总结。表 2 中 COP/Ag,PI/Ag 和 FCP/Ag 波导在制作过程中需要加热到 150~200 °C 才能使介质膜稳定地成膜,因此均有较好的耐高温特性。AgI/Ag,SiO₂/Ag 和

表 2 波导使用环境和抗腐蚀性能总结

Table 2 Summary of characteristics of the waveguide for anti-corrosion

Waveguide	Property						
	Loss	Applicable wavelength band / μm	Nonapplicable wavelength / μm	Alkali resistance	Acid resistance	Resistant to organic solvent volatiles	High temperature
AgI/Ag	A	2-12		A	A	A	C
COP/Ag	A	1-12	3.5	A	B+	C	A
SiO ₂ /Ag	A	2-5	3.5	A	B-	B-	A-
Ag only	B	0.4-12		A	C	A	A-
FCP/Ag	A-	2-3		A	B-	B	A
PI/Ag	A-	2-3		A	B-	B	A

由于特性的变化并非截然不同,我们做了 ABC 的定性评价和建议,为工程应用中选型提供参考。A 为没有劣化问题,可以使用;C 为劣化倾向严重,不建议使用;B 为有缓慢劣化倾向,避免长期使用,或定期更换吸收池。其中 AgI/Ag 特性较好,但对温度敏感。COP/Ag 中的 COP 等有机薄膜可溶于很多有机溶剂,需要避免使用。

5 结 论

理论分析和实验结果表明,介质/金属膜空芯波导在中远红外波段具有低损耗传输特性,用作光谱吸收的气体吸收池时具有较高的工程应用价值。根据目标气体的指纹吸收波长,选择不同材料或结构参数的波导,可以降低吸收池在目标波长的传输损耗,提高传感系统的信噪比,有效降低了系统检测极限。由于待测气体常具有腐蚀性,对多种常见介质/金属膜波导的耐久性进行了实验研究。实验中根据酸性气体、碱性气体和有机挥发物的指纹吸收波长,设计制作了对应的低损耗波导。讨论了波导用作气体吸收池的波长适用性以及各类腐蚀气体的耐久特性。

Ag 波导的制作均在室温下完成,因此做了相关的温度实验。其中 SiO₂/Ag 和 Ag 波导经过 30 min 从室温升至 150 °C 的处理,损耗谱没有变化。因为没有长期大量的数据支持,表中给出结果在工程中慎重使用。AgI/Ag 波导的温度特性较差,若对其作上述长时间加热处理,AgI 光学薄膜将被高温分解,损耗大幅增加,损耗谱特性无法测得;若对其进行低温短时间加热(如 70 °C 加热 5~10 min),损耗谱整体上升,变化与图 8 中经过酸性气体处理的结果和趋势相似。考虑工程应用的长期稳定性,AgI/Ag 波导不建议在高温环境中使用。

实验及测量评价结果表明:各类波导对碱性气体具有较强的抗腐蚀能力;对酸性气体的耐久特性较弱。进一步讨论测试波导对弱酸性气体的耐久能力可知,AgI/Ag 及 COP/Ag 空芯波导具有一定的抗酸性腐蚀特性。波导对有机溶剂挥发气体的耐久性测试显示,介质膜采用有机树脂等材料时,抗腐蚀能力较弱。尽管 PI 和 FCP 材料具有一定的抗腐蚀特性,但因为薄膜厚度在 300 nm 左右,其光学特性比较容易有机溶剂破坏。而无机材料的 AgI 和 Ag 波导均没有任何劣化迹象。

采用中远红外波导作为气体吸收池时,根据光源和检测器特性优化波导的孔径大小,使其与光源和检测器直接耦合,可以有效地降低系统的成本,提高光传输链路的稳定性。优化其柔韧特性,可以减小仪器设备的体积;减小波导的内径,可以提高系统的响应速度等。这一优化方案为其工程应用提供了丰富的选择和优化设计空间。

参 考 文 献

- [1] Hodgkinson J, Tatam R P. Optical gas sensing: a review [J]. Measurement Science and Technology,

- 2013, 24(1): 012004.
- [2] Li Y F, Liu Z W, Zhang T Y, et al. Development and application of near-infrared laser carbon dioxide gas sensor system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 0514003.
李亚飞, 刘志伟, 张天羽, 等. 近红外激光二氧化碳传感系统的研制及应用[J]. *光学学报*, 2020, 40(5): 0514003.
- [3] Goldenstein C S, Spearrin R M, Jeffries J B, et al. Infrared laser-absorption sensing for combustion gases [J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 60: 132-176.
- [4] Charlton C, Temelkuran B, Dellemann G, et al. Midinfrared sensors meet nanotechnology: trace gas sensing with quantum cascade lasers inside photonic band-gap hollow waveguides [J]. *Applied Physics Letters*, 2005, 86(19): 194102.
- [5] Tan Z, Liao C R, Liu S, et al. Simultaneous measurement sensors of temperature and strain based on hollow core fiber and fiber Bragg grating[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(12): 1206007.
谭展, 廖常锐, 刘申, 等. 基于空芯光纤和光纤布拉格光栅的温度应变同时测量传感器[J]. *光学学报*, 2018, 38(12): 1206007.
- [6] da Silveira Petrucci J F, Wilk A, Cardoso A A, et al. A hyphenated preconcentrator-infrared-hollow-waveguide sensor system for N_2O sensing [J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 5909.
- [7] Croitoru N, Inberg A, Ben-David M, et al. Broad band and low loss mid-IR flexible hollow waveguides [J]. *Optics Express*, 2004, 12(7): 1341-1352.
- [8] George R, Harrington J A. Infrared transmissive, hollow plastic waveguides with inner Ag-AgI coatings [J]. *Applied Optics*, 2005, 44(30): 6449-6455.
- [9] Shi Y W, Wang Y, Abe Y, et al. Cyclic olefin polymer-coated silver hollow glass waveguides for the infrared[J]. *Applied Optics*, 1998, 37(33): 7758-7762.
- [10] Miyagi M, Kawakami S. Design theory of dielectric-coated circular metallic waveguides for infrared transmission[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 1984, 2(2): 116-126.
- [11] Wei J Y, Wei Y Q, Zhu X S, et al. Miniaturization of hollow waveguide cell for spectroscopic gas sensing [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 254-261.
- [12] Chen K W, Zhang X W, Zhao Z Q, et al. Big bore and extremely flexible mid-infrared hollow waveguide for gas absorption module[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2019, 285: 45-49.
- [13] Kokoric V, Theisen J, Wilk A, et al. Determining the partial pressure of volatile components via substrate-integrated hollow waveguide infrared spectroscopy with integrated microfluidics [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(7): 4445-4451.
- [14] Yang C H, Hua H, Tan W, et al. Loss spectrum measurement for infrared hollow fiber based on the Fourier transform infrared spectrometer[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): 2504-2509.
- [15] Chen K W, Zhao Z Q, Zhang X W, et al. Characterization of gas absorption modules based on flexible mid-infrared hollow waveguides[J]. *Sensors*, 2019, 19(7): 1698.
- [16] Iwai K, Miyagi M, Shi Y W, et al. Infrared hollow fiber with a vitreous film as the dielectric inner coating layer [J]. *Optics Letters*, 2007, 32(23): 3420-3422.
- [17] Wang Y, Shi Y W, Matsuura Y, et al. Small-bore fluorocarbon polymer-coated silver hollow glass waveguides for Er: YAG laser light [J]. *Optics & Laser Technology*, 1998, 29(8): 455-461.