

光学学报

光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块

刘怡华¹, 郑华丹^{1,2*}, 谢慧志¹, 林灏杨¹, 杨志飞¹, 吴潜¹, 朱文国^{1,2}, 钟永春^{1,2}, 余健辉^{1,2}, 陈哲^{1,2}

¹暨南大学理工学院光电工程系, 广东 广州 510632;

²暨南大学广东省光纤传感与通信技术重点实验室, 广东 广州 510632

摘要 石英增强光声光谱(QEPAS)技术是近年来发展迅速的一种气体检测技术, 具有灵敏度高、设备体积小、对环境噪声免疫等优点。本课题组设计了一种光纤耦合的全固态中红外QEPAS光声探测模块, 并基于气体热力学和一维声学谐振腔理论, 利用 COMSOL 软件对探测模块的声压分布及声压级进行了研究; 然后设计并加工了光机电一体化探测模块, 将声学谐振腔、光声池、光纤模块和前置放大模块集成一体, 使该模块具有易于准直、稳定性高、抗干扰能力强等特点。采用中心波长为 $2 \mu\text{m}$ 的高功率中红外分布反馈式激光器, 结合波长调制技术, 对 CO_2 进行了探测, 结果表明, 在 1 s 的积分时间下获得了 3.7×10^{-5} 的探测极限。通过 Allan 方差分析发现, 积分时间为 1123 s 时, 系统的探测极限可以达到 1.34×10^{-6} 。采用基于该模块的 QEPAS 系统可以实现对室内 CO_2 浓度的实时监测。

关键词 光谱学; 石英增强光声光谱; 光声光谱; 音叉式石英晶振; 光声探测模块

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.2030001

All-Solid-State Mid-Infrared Fiber-Coupled QEPAS Photoacoustic Detection Module

Liu Yihua¹, Zheng Huadan^{1,2*}, Xie Zhuangzhi¹, Lin Haoyang¹, Yang Zhifei¹, Wu Qian¹, Zhu Wenguo^{1,2}, Zhong Yongchun^{1,2}, Yu Jianhui^{1,2}, Chen Zhe^{1,2}

¹Department of Optoelectronic Engineering, College of Science & Engineering, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China;

²Key Laboratory of Optical Fiber Sensing and Communication Technology of Guangdong Province, Jinan University, Guangzhou, Guangdong 510632, China

Abstract Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) is a gas detection technology that has developed rapidly in recent years. It has the advantages of high sensitivity, small equipment size, and immunity to environmental noise. We design an all-solid-state mid-infrared fiber-coupled QEPAS photoacoustic detection module. Under theories of gas thermodynamics and one-dimensional acoustic resonator, the sound pressure distribution and level of the detection module are simulated using COMSOL software. An optomechatronic detection module is then designed and processed. It integrates the acoustic resonator, photoacoustic cell, optical fiber module, and pre-amplification module for easy collimation, high stability, and strong anti-interference ability. With a high-power mid-infrared DFB laser at a central wavelength of $2 \mu\text{m}$ as the light source, CO_2 detection is carried out via wavelength modulation technology. As a result, a detection limit of 3.7×10^{-5} is obtained at an integration time of

收稿日期: 2021-03-17; 修回日期: 2021-04-26; 录用日期: 2021-05-06

基金项目: 国家自然科学基金(61705086, 61771222, 62005105)、国家重点研发计划(2019YFE0118200)、装备预研教育部联合基金(6141A02022124)、广东省自然科学基金(2020B1515020024, 2017A030313375, 2019A1515011380)、广东省重点领域研发计划(2019B010138004, 2017A010102006, 2015B010125007)、中央高校基本科研业务经费资助项目(21619402, 11618413)

通信作者: *zhenghuadan@jnu.edu.cn

1 s. Allan variance analysis shows that when the integration time is 1123 s, the detection limit of the system can reach 1.34×10^{-6} . The QEPAS system built on this module can be used to conduct real-time monitoring of indoor CO₂ concentration.

Key words spectroscopy; quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS); photoacoustic spectroscopy; quartz tuning fork; photoacoustic detection module

OCIS codes 300.6360; 280.1120; 300.6390

1 引言

近年来,激光光谱技术以其灵敏度高、响应速度快、检测范围广等优势在痕量气体检测方面成为研究热点,并被广泛应用于航空航天、国防、医疗诊断等领域。随着激光技术的高速发展,可调谐二极管激光吸收光谱技术^[1]、腔增强吸收光谱技术^[2]、腔衰荡光谱技术^[3]、光声光谱技术^[4]、石英增强光声光谱技术^[5]逐渐成为目前比较主流的痕量气体光谱检测技术。

在众多光谱技术中,光声光谱技术以其灵敏度高、零背景、探测灵敏度与激发光功率成正比等特点受到了研究人员的重点关注^[6-11]。光声光谱技术的工作原理是将吸收的光能转换成声能并进行测量。气体分子经激光照射后会由于光声效应而产生声波,用声波探测元器件对声波进行探测,并将其转换为电信号进行处理与计算,就可以反演出气体的浓度信息。

2002 年,美国莱斯大学的 Frank K Tittel 教授课题组^[1]提出了石英增强光声光谱(QEPAS)技术;他们采用石英钟表中的音叉式石英晶振(QTF)作为声波换能器,替代传统光声光谱技术中的麦克风,实现了对微弱光声信号的高灵敏度探测^[5,12-14]。商用标准音叉式石英晶振的谐振频率通常为 32768 Hz,且其具有带宽窄、环境噪声免疫、品质因子(Q)高等特点^[15-16]。QEPAS 技术以其抗噪声能力强、灵敏度高、成本低、体积小、动态范围广等特点成为近年来的研究热点^[17-20]。

研究人员通过声学谐振腔和音叉式石英晶振的共振耦合增强作用来不断提高光声信号的强度,进而提高探测灵敏度。在音叉式石英晶振的两侧,垂直于叉指平面各装配一个不锈钢毛细管,构成一组一维声学谐振腔,称为共轴(on-beam)QEPAS 配置^[5]。2010 年,Dong 等^[12]在传统共轴 QEPAS 配置方案中,优化了不同压力条件下声学谐振腔的尺寸,将探测信噪比提高了约 30 倍,在探测 C₂H₂ 气体时得到的归一化等效噪声吸收系数为 $3.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。2016 年,本研究小组的郑

华丹等^[21]提出了单管在轴的 QEPAS 配置(SO-QEPAS),其检测灵敏度比传统的 QEPAS 高出了两个数量级。Liu 等^[22]在 2009 年提出了离轴型 QEPAS 配置(OB-QEPAS),即:在声学谐振腔中部开一个侧孔,音叉式石英晶振配置在声学谐振腔侧孔处,以收集光声信号。离轴型 QEPAS 配置的优点是激发光不再通过音叉式石英晶振的振臂间隙(约 300 μm),降低了 QEPAS 技术对光源光束质量的要求。为了进一步提高 QEPAS 的灵敏度,2019 年,Hu 等^[23]将两根中间带有侧孔的声学谐振腔配置在音叉式石英晶振两侧,形成双管离轴型 QEPAS 配置(E-OB-QEPAS),该配置将 QEPAS 的探测灵敏度提高了约 40 倍。2020 年,Wang 等^[24]在音叉式石英晶振两侧水平布置了两个双管离轴型微型声学谐振腔,通过直角棱镜构造出四管离轴型 QEPAS 配置(four-off-beam-QEPAS),其探测水蒸气可获得 2.78×10^{-7} 的最小探测极限。2017 年,Li 等^[25]提出了基于光纤倏逝波的共轴 QEPAS 配置,采用该配置探测 CO 气体时,在 210 s 的积分时间下获得了 2×10^{-5} 的最小探测极限。上述研究通过声学谐振腔与音叉式石英晶振的耦合共振有效提高了 QEPAS 技术的探测灵敏度,但是相比没有配备声学谐振腔的传统 QEPAS 配置,结构都相对比较复杂,增加了系统的不确定度。为了解决这一问题,本文设计了一种全固态 QEPAS 光声探测模块(ADM)。该模块基于一维声学谐振腔理论,采用光机电一体化结构设计,将声学谐振腔和光声池集于一体,大大提高了光声耦合作用强度和系统稳定度。同时,将光纤模块和前置放大模块嵌入到光声探测模块中,使该模块具有易于准直、稳定性高、抗干扰能力强等特点。

二氧化碳(CO₂)气体是环境大气的重要组成成分,同时也是现代化工业生产的重要原料和工业废气的主要成分,因此,CO₂ 浓度的高灵敏度测量在公共场所气体安全检测、农业温室气体监测、化工厂危害气体监测、大气污染物监测、工业过程控制、医学诊断等领域均具有重要意义^[26-27]。本课题组基于上述设计的全固态 QEPAS 光声探测模块,结合中

心波长为 $2 \mu\text{m}$ 的中红外分布反馈式(DFB)激光器,设计了一套高灵敏度便携式 CO_2 浓度监测系统。利用 COMSOL 软件对全固态 QEPAS 光声探测模块的声压分布进行仿真模拟,从理论和实验上对该模块的配置参数进行优化。在不同的 CO_2 标气浓度下,对该系统的灵敏度和稳定度进行评估,并利用该系统对实验室内的 CO_2 浓度进行了实时测量。

2 实验部分

2.1 CO_2 吸收线的选择

由 Beer-Lambert 定律可知,光声信号强度与激励光源的功率、目标气体的浓度以及气体吸收线强度成正比,与音叉式石英晶振的谐振频率成反比,即

$$S \propto \frac{Q \cdot P \cdot \alpha}{f_0}, \quad (1)$$

式中: Q 为音叉式石英晶振的品质因子; P 为激励光源的光功率; α 为气体吸收系数; f_0 为音叉式石英晶振的谐振频率^[28-30]。因此,选择高功率率激光器

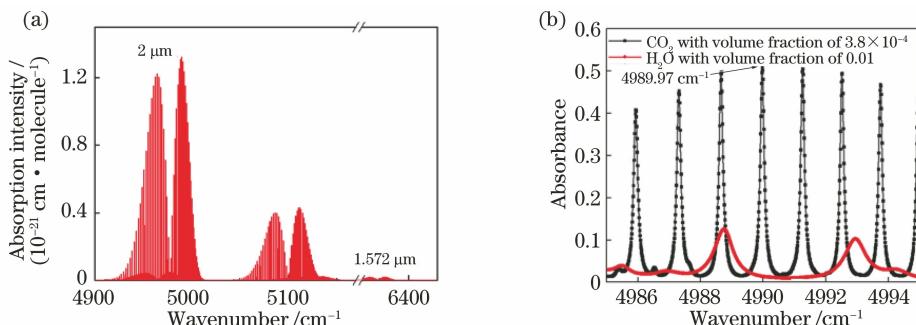


图 1 使用 HITRAN 数据库计算 CO_2 气体分子的吸收线强度以及 $2 \mu\text{m}$ 中红外 DFB 激光器调谐范围内 CO_2 和 H_2O 的部分吸收线。(a)吸收线强度;(b)部分吸收线

Fig. 1 Absorption line intensity of CO_2 gas molecules was calculated using the HITRAN database as well as partial absorption lines of CO_2 and H_2O in the tuning range of $2 \mu\text{m}$ mid-infrared DFB laser. (a) Absorption line strength; (b) partial absorption lines

本实验采用中心波长为 2004 nm 的高功率中红外 DFB 激光器(NTT Electronics)作为激励光源,该激光器的注入电流调谐系数为 0.013 nm/mA 。通过改变激光器的工作温度和注入电流可以实现激光器的波长调谐,因此可以覆盖多条 CO_2 气体的吸收谱线。图 1(b)显示了在该激光器调谐范围内体积分数为 3.8×10^{-4} 的 CO_2 和体积分数为 0.01 的 H_2O 的吸收线。本实验选择 4989.97 cm^{-1} 波数处的 CO_2 吸收线,该吸收线的线强为 $1.319 \times 10^{-21} \text{ cm/molecule}$,且不受 H_2O 吸收线的干扰。

根据(1)式,光声信号的强度与激发光的功率成

进行实验,并将吸收线强度较高的气体吸收线作为探测目标线,以提高基于 QEPAS 的气体传感器系统的探测灵敏度。

基于 QEPAS 的 CO_2 传感器通常选择中心波长为 $1.5 \mu\text{m}$ 的近红外 DFB 半导体激光器作为激励光源。以 1572 nm DFB 激光器为例,当选择吸收线强度为 $1.779 \times 10^{-23} \text{ cm/molecule}$ 的 CO_2 吸收线作为探测目标线时,在 300 ms 积分时间下基于 QEPAS 技术的 CO_2 探测灵敏度约为 3×10^{-4} ^[12,31]。虽然该探测灵敏度优于其他类型的 CO_2 传感器,但仍然无法满足大气监测(空气中 CO_2 的体积分数约为 3.8×10^{-4})的探测需求。

随着激光技术的发展,出现了中心波长为 $2 \mu\text{m}$ 的中红外 DFB 激光器,这为 CO_2 传感器的激励光源提供了更好的选择^[32-33]。根据 HITRAN 数据库^[34], CO_2 气体在 $2 \mu\text{m}$ 波段的吸收线强度比在 $1.5 \mu\text{m}$ 波段的吸收线强度高约两个数量级,如图 1(a)所示。

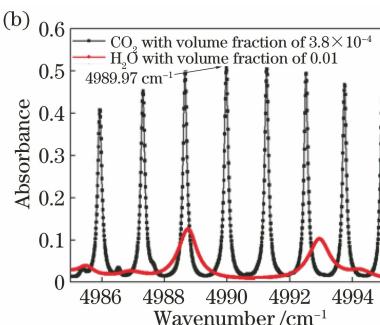


图 2 激光器的功率曲线

Fig. 2 Curve of laser power

由图 2 可知,该激光器的出光阈值为 5 mA,当注入电流为 150 mA 时,峰值功率可达到 14 mW。通过线性拟合可知功率曲线的决定系数 R^2 为 0.994。

2.2 光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的仿真与设计

在光声效应中,理想气体吸收调制光的能量后产生的声波信号满足

$$\nabla^2 P(r, t) - \frac{1}{v} \frac{\partial^2}{\partial t^2} = -\frac{(\gamma - 1)}{v^2} \frac{\partial H(r, t)}{\partial t}, \quad (2)$$

对其进行傅里叶变换并求解非齐次方程可以得到

$$P(r, \omega) = \sum_j A_j(\omega) P_j(r), \quad (3)$$

式中: r 为位移; t 为时间; P 为声压; H 为热功率密度; v 为声速; γ 为比热容比; $P_j(r)$ 为声振动的简正模式; ω 为光的调制频率; A 为光声信号的振幅^[35]。

为了保证 QEPAS 光声探测模块的高强度和高稳定性,减小整个 QEPAS 系统的不确定度,拟

采用整块航空铝材料通过钻铣制作该探测模块。利用 COMSOL 软件建立该探测模块的模型,如图 3 所示。在探测模块内部,光路和气路垂直交叉,光路沿 y 轴方向,气路沿 x 轴方向。音叉配置在 x 轴和 y 轴的交点处并倒置于模块中。根据共轴 QEPAS 配置的最优参数,谐振腔由一对沿 y 轴配置的长度为 4.4 mm、内径为 0.6 mm 的通孔组成。谐振腔左侧为光纤配置区,右侧是直径为 6 mm、长度约为 10.8 mm 的声学缓冲区,且声学缓冲区的直径是声学谐振腔直径的 10 倍。沿 x 轴配置的是一对 1/4 NPT 的气路接口。忽略内壁的黏性和热边界层,当光束的束腰为 0.1 mm,调制频率为 32768 Hz 时,压力声学条件下得到的声压分布如图 3 所示。在音叉振臂内侧距离顶端 0.7 mm 处,该模块内部的声压最高,约为 -14.35 dB。

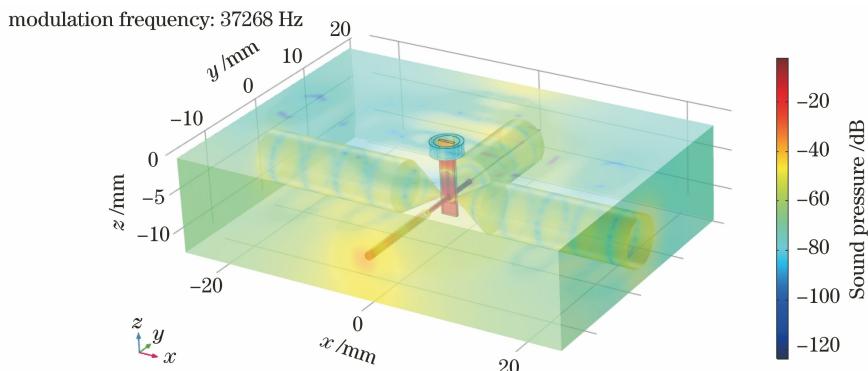


图 3 光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的模型

Fig. 3 Model of fiber-coupled all-solid-state mid-infrared QEPAS photoacoustic detection module

光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的几何结构如图 4(a) 所示,其外形尺寸为 50 mm × 35 mm × 40 mm。光声探测模块分为两个部分:上半部分为电学部分,尺寸为 50 mm × 35 mm × 20 mm;下半部分为光学部分,尺寸为 50 mm × 35 mm × 20 mm。

图 4(b) 展示了光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的正视图(x - z 平面)。电学部分装配有自制的低噪声前置放大器,前置放大器的电路板由镀镍金属壳包围,进行噪声屏蔽。光学部分设置有气路和光路两部分。气流沿 x 轴从左至右依次通过进气口(gas in)、音叉式石英晶振、出气口(gas out),进气口和出气口的接口部分采用 1/4 NPT 加不锈钢套管的结构。图 4(c) 是光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的侧视图

(y - z 平面),沿 y 轴从左至右依次是光纤装置区、声学谐振腔、声学缓冲区、窗口装置区。直径为 1 mm、长度为 7 mm 的圆柱形光纤装置空间用来装配光纤汇聚器。与之同轴的是一对声学谐振腔(直径为 0.6 mm,长度为 4.4 mm),谐振腔之间的距离为 0.4 mm。结合音叉式石英晶振的振臂长度,将谐振腔的中心设计在距离音叉振臂顶端 0.7 mm 处,以获得最优的作用位置^[36]。光纤汇聚器与声学谐振腔的同轴设计使得光束的准直更加容易而且稳定可靠。谐振腔右侧是一个直径为 6 mm、体积约为 305 mm³ 的声学缓冲区,用来优化声压并降低噪声;最右侧是一个倾角为 5° 的窗口装置区,用来装配 CaF₂ 窗口,以减少返回气室的反射光。图 4(d) 为光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的实物照片,整个模块不足成人手掌大小。

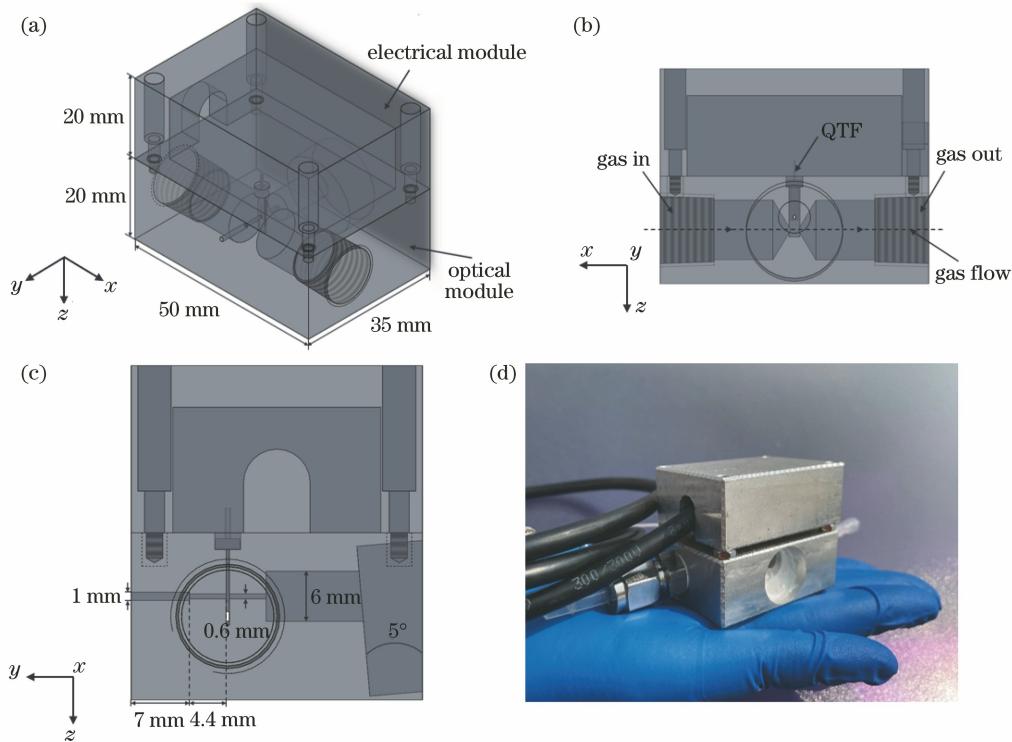


图 4 光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块。(a)模块设计图;(b)模块正视图;(c)模块侧视图;(d)模块实物照片

Fig. 4 Fiber-coupled all-solid-state mid-infrared QEPAS acoustic detection module. (A) Design drawing of the module; (b) front view of the module; (c) side view of the module; (d) picture of the module

2.3 实验装置

图 5 展示了基于光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的 CO₂ 气体传感系统的实验装置原理图。本实验采用的是波长调制技术, 所以激光器的工作电流波形中不仅有锯齿状的扫描信号, 还叠加了频率为音叉式石英晶振固有频

率一半($f=f_0/2$)的正弦信号, 以调制激光。激光器的驱动和温控由自制的电路控制单元(CEU)实施^[37], CEU 将测得的电流转换为 QEPAS 信号计数(1 count=6.67 nV)^[15]。输出的激光经光纤汇聚器准直聚焦, 汇聚器的焦距为 11 mm, 聚焦后的光斑直径约为 200 μm。激光光束依次穿过声学谐

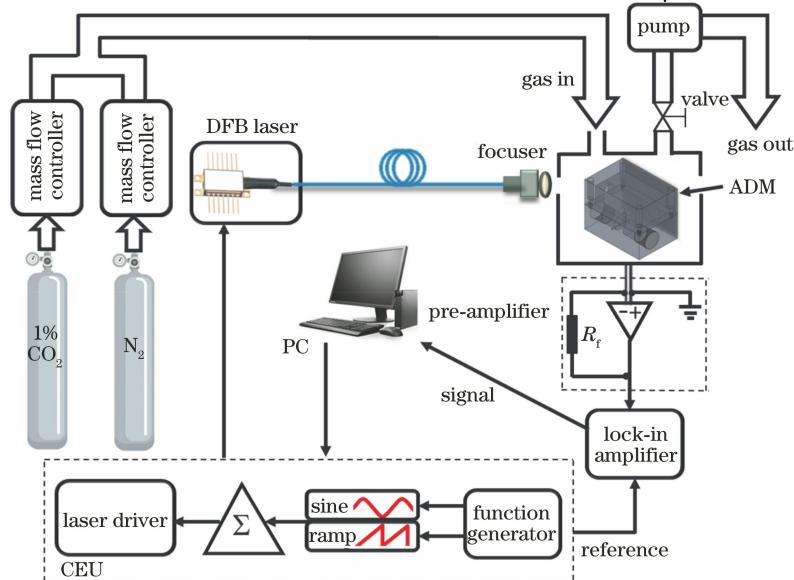


图 5 实验装置原理图
Fig. 5 Experimental setup diagram

振腔和音叉式石英晶振的振臂间隙并与气体相互作用产生光声信号。光声信号由于石英材料的压电特性被转化为电信号,之后经音叉式石英晶振的两个引脚传输至反馈电阻 R_f 为 $10 \text{ M}\Omega$ 的跨阻抗前置放大器中。经前置放大器放大后的压电信号传输至锁相放大器(SR830 DSP)进行二次谐波解调,解调后的信号经配备有数据采集卡(DAQ)的个人计算机(PC)进行记录和分析。整个实验过程由 LabVIEW 编写的自动化程序控制。

3 系统性能测试

3.1 音叉式石英晶振的频率响应曲线

本实验采用的是 32768 Hz 商用音叉式石英晶振,将其分别在未装配光声探测模块和装配光声探测模块的情况下进行频率扫描测试,测试结果如图 6 所示。未装配光声探测模块的音叉式石英晶振由于空气阻尼的影响,频率为 $f = 32757.3 \text{ Hz}$, $Q = 9641$;而将音叉式石英晶振装配到光声探测模块中之后,所测频率为 $f = 32755.6 \text{ Hz}$, $Q = 7822$ 。这主要是因为音叉式石英晶振与光声探测模块之间的耦合作用导致能量转移, Q 值的降低说明更多的能量被储存到微型声学谐振腔中。

3.2 激光调制深度优化

为了使激光波长调谐到选定的 CO_2 吸收线位置,激光器的工作温度设定为 20°C ,工作电流设定

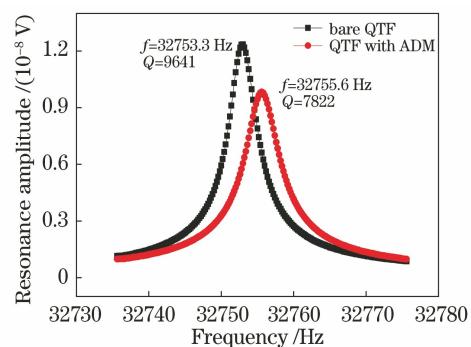


图 6 音叉式石英晶振的频率响应曲线

Fig. 6 Frequency response of quartz tuning fork

为 140 mA 。该 QEPAS 系统采用波长调制技术,由于波长调制光声光谱产生的光声信号强度与激光调制深度、目标气体吸收谱线的线宽相关,因此在选定目标气体吸收线后,需要对激光调制深度进行优化,以获得最佳的调制深度^[38]。在上述实验条件不变的情况下,将体积分数为 0.01 的 CO_2 作为目标气体充入到光声探测模块内,通过改变激光器的调制电流获得不同的调制深度,然后分别对激光器的工作电流进行扫描,进而确定最佳的调制深度,结果如图 7 所示。由图 7(b)可以看出,随着调制深度增加,获得的光声信号不断增强,调制深度超过 10 mA 后,光声信号幅值开始减小。所以最终确定最佳调制深度对应的激光器注入电流为 10 mA ,对应的波长约为 0.13 nm 。

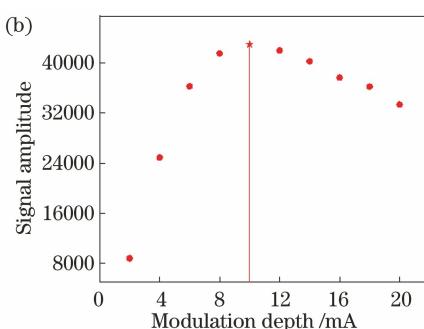
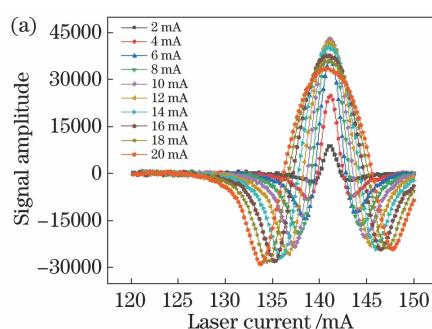


图 7 不同调制深度下体积分数为 0.01 的 CO_2 的 QEPAS 信号以及 QEPAS 信号幅值与调制深度之间的关系。

(a) 不同调制深度下的 QEPAS 信号;(b) 信号幅值与调制深度之间的关系

Fig. 7 QEPAS signals of CO_2 with volume fraction of 0.01 at different modulation depths as well as relationship between QEPAS signal amplitude and modulation depth. (a) QEPAS signals at different modulation depths; (b) relationship between QEPAS signal amplitude and modulation depth

3.3 浓度定标与长期稳定性

由光声光谱气体吸收理论可知,光声光谱信号幅值与气体浓度之间存在良好的线性关系。在测量环境为一个大气压以及调制深度为 10 mA 的情况下,首先测量了不同浓度的 CO_2 气体的光声信号。

实验所用不同浓度的气体由体积分数为 99.999% 的 N_2 和体积分数为 0.01 的 CO_2 (平衡气为 N_2) 经动态稀释校准仪配制而成。由图 8 可以看出, QEPAS 信号幅值与待测气体 CO_2 浓度之间有着良好的线性关系,线性拟合决定系数 R^2 为 0.999,与

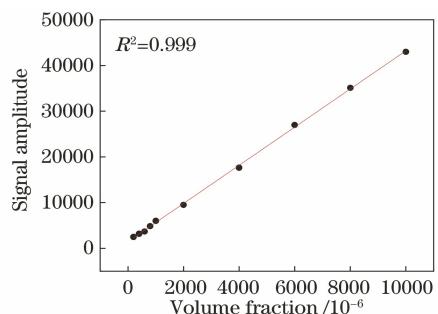
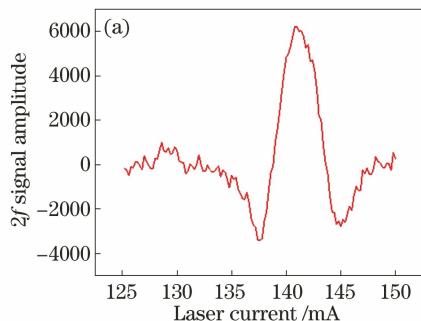
图 8 QEPAS 信号幅值与 CO_2 浓度之间的关系

Fig. 8 Relationship between QEPAS signal amplitude and CO_2 concentration

理论结果相符。

为了评估该 QEPAS 系统的最小探测灵敏度, 测量了体积分数为 0.001 的 CO_2 (平衡气为 N_2) 标气的光声信号, 激光器温度控制在 20 ℃, 注入电流从 125 mA 扫描至 150 mA, 对应的波长范围为



2003.825~2004.15 nm, 覆盖的 CO_2 吸收线位于 4989.97 cm^{-1} 处。锁相放大器的积分时间设置为 1 s, 获得的二次谐波信号如图 9(a)所示。光声信号幅值为 6226, 噪声为 229, 计算所得的探测信噪比为 27, 对应的最小探测极限为 3.7×10^{-5} 。进一步, 利用该系统测量了相同配置参数下实验室内的 CO_2 浓度, 测量结果如图 9(b)所示。基于图 8 获得的 CO_2 浓度定标数据, 可以反演得到实验室内 CO_2 的体积分数约为 5.77×10^{-4} 。室内 CO_2 浓度偏高, 这是实验室内相关人员呼吸排出 CO_2 导致的。

为了评估该系统工作的长期稳定性, 对体积分数为 0.001 的 CO_2 进行了长时间的连续测量。在连续测量过程中, 通过自制的参考池实现了激光器的波长锁定。实验获得的 Allan 方差如图 10 所示。分析图 10 可知在积分时间为 1123 s 时, 系统的探测极限可以达到 1.34×10^{-6} 。

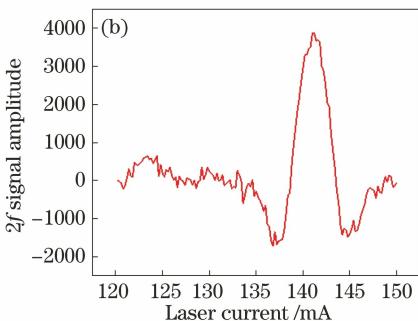
图 9 二次谐波信号。(a) 体积分数为 0.001 的 CO_2 的二次谐波信号;(b) 实验室内 CO_2 的二次谐波信号

Fig. 9 2f signal. (a) 2f signal of CO_2 with volume fraction of 0.001; (b) 2f signal of CO_2 in our laboratory

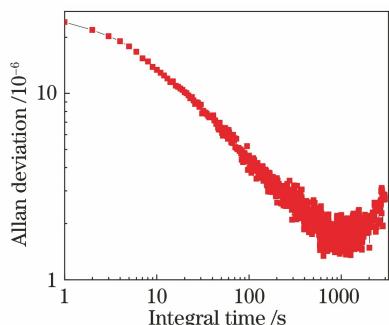


图 10 传感器系统的 Allan 偏差

Fig. 10 Allan deviation analysis of the sensor system

4 结 论

本文设计了一种成人手掌大小的光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块。该模块采用光机电一体化结构设计, 将声学谐振腔、光声池、光纤模块和前置放大模块集成并嵌入到光声探测模块中, 使该模块具有易于准直、稳定性高、抗干扰能力

强等特点。该光声探测模块具有全固态结构, 在装配时只需配置音叉式石英晶振, 不需要手动装配谐振腔和准直光束, 有效提高了装配效率, 减小了装置的体积, 使整个模块更加紧凑、便携, 同时具有较高的探测灵敏度。基于气体动力学理论和一维声学谐振腔原理, 采用 COMSOL 有限元分析法对全固态光声探测模块的声压分布进行了仿真。结合 2 μm 中红外 DFB 激光器, 采用 CO_2 气体作为目标气体对该传感器的调制深度进行优化, 获得最佳调制深度为 10 mA。利用不同浓度的 CO_2 气体对该系统进行标定, 获得了 CO_2 信号幅值与浓度之间的关系, 拟合的决定系数为 0.999。在积分时间为 1 s 时, 系统获得的最小探测极限为 3.7×10^{-5} ; 通过 Allan 方差分析可知在积分时间为 1123 s 时, 系统的最小探测极限达到 1.34×10^{-6} 。采用基于该光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块的系统实现了对实验室内 CO_2 浓度的精准测量, 获得了

室内实时的 CO₂ 浓度。

本文提出的光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块具有结构紧凑、体积小等优点,该传感器的高灵敏度可以满足大气监测、工业生产、医疗诊断等应用领域对 CO₂ 气体检测的需求。

参 考 文 献

- [1] Dong L, Tittel F K, Li C G, et al. Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing[J]. Optics Express, 2016, 24(6): A528-A535.
- [2] Borri S, Patimisco P, Galli I, et al. Intracavity quartz-enhanced photoacoustic sensor [J]. Applied Physics Letters, 2014, 104(9): 091114.
- [3] Chen H, Winderlich J, Gerbig C, et al. High-accuracy continuous airborne measurements of greenhouse gases (CO₂ and CH₄) using the cavity ring-down spectroscopy (CRDS) technique [J]. Atmospheric Measurement Techniques, 2010, 3(2): 375-386.
- [4] West G A, Barrett J J, Siebert D R, et al. Photoacoustic spectroscopy[J]. Review of Scientific Instruments, 1983, 54(7): 797-817.
- [5] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Optics Letters, 2002, 27(21): 1902-1904.
- [6] Sigrist M W. Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary) [J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 74(1): 486-490.
- [7] Patimisco P, Sampaolo A, Dong L, et al. Recent advances in quartz enhanced photoacoustic sensing [J]. Applied Physics Reviews, 2018, 5(1): 011106.
- [8] Li S Z, Dong L, Wu H P, et al. Ppb-level quartz-enhanced photoacoustic detection of carbon monoxide exploiting a surface grooved tuning fork [J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(9): 5834-5840.
- [9] Cao Y, Liu K, Wang R F, et al. Three-wavelength measurement of aerosol absorption using a multi-resonator coupled photoacoustic spectrometer [J]. Optics Express, 2021, 29(2): 2258-2269.
- [10] Cao Y, Liu Q, Wang R F, et al. Development of a 443 nm diode laser-based differential photoacoustic spectrometer for simultaneous measurements of aerosol absorption and NO₂ [J]. Photoacoustics, 2021, 21: 100229.
- [11] Liu X, Zhang T, Zhang G, et al. Carbon monoxide detection based on photoacoustic spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(1): 0111002. 刘新, 张婷, 张刚, 等. 基于光声光谱技术的 CO 气体探测[J]. 中国激光, 2020, 47(1): 0111002.
- [12] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, et al. QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance[J]. Applied Physics B, 2010, 100(3): 627-635.
- [13] Liu K, Zhao W X, Wang L, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy of HCN from 6433 to 6613 cm⁻¹ [J]. Optics Communications, 2015, 340: 126-130.
- [14] Zheng C T, Ye W L, Sanchez N P, et al. Development and field deployment of a mid-infrared methane sensor without pressure control using interband cascade laser absorption spectroscopy[J]. Sensors and Actuators B, 2017, 244: 365-372.
- [15] Dong L, Spagnolo V, Lewicki R, et al. Ppb-level detection of nitric oxide using an external cavity quantum cascade laser based QEPAS sensor [J]. Optics Express, 2011, 19(24): 24037-24045.
- [16] Kosterev A A, Tittel F K, Serebryakov D V, et al. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(4): 043105.
- [17] Liu K, Li J, Wang L, et al. Trace gas sensor based on quartz tuning fork enhanced laser photoacoustic spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2009, 94(3): 527-533.
- [18] Wysocki G, Kosterev A A, Tittel F K. Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO₂ at $\lambda = 2 \mu\text{m}$ [J]. Applied Physics B, 2006, 85(2/3): 301-306.
- [19] Wang Z, Wang Q, Ching J Y L, et al. A portable low-power QEPAS-based CO₂ isotope sensor using a fiber-coupled interband cascade laser[J]. Sensors and Actuators B, 2017, 246: 710-715.
- [20] Zhang L L, Liu J X, Zhu Z Z, et al. Detection of trace sulfur dioxide gas using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(21): 213001. 张蕾蕾, 刘家祥, 朱之贞, 等. 基于石英增强光声光谱的 H₂S 痕量气体检测研究[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(21): 213001.
- [21] Zheng H D, Dong L, Sampaolo A, et al. Single-tube on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Optics Letters, 2016, 41(5): 978-981.
- [22] Liu K, Guo X Y, Yi H M, et al. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Optics Letters, 2009, 34(10): 1594-1596.
- [23] Hu L, Zheng C T, Zheng J, et al. Quartz tuning fork embedded off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Optics Letters, 2019, 44(10): 2562-2565.

- [24] Wang Z L, Zhang Q D, Chang J, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based on the four-off-beam acoustic micro-resonator[J]. Journal of Lightwave Technology, 2020, 38(18): 5212-5218.
- [25] Li Z L, Wang Z, Qi Y, et al. Improved evanescent-wave quartz-enhanced photoacoustic CO sensor using an optical fiber taper[J]. Sensors and Actuators B, 2017, 248: 1023-1028.
- [26] Kosterev A A, Dong L, Thomazy D, et al. QEPAS for chemical analysis of multi-component gas mixtures[J]. Applied Physics B, 2010, 101(3): 649-659.
- [27] Wang X, Jing C R, Hou K X, et al. Online detection of human-exhaled end-tidal carbon dioxide using tunable semiconductor absorption spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(3): 0311002.
王鑫, 荆聪蕊, 侯凯旋, 等. 基于TDLAS技术的人体呼气末CO₂在线检测[J]. 中国激光, 2020, 47(3): 0311002.
- [28] Ma Y F, He Y, Zhang L G, et al. Ultra-high sensitive acetylene detection using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a fiber amplified diode laser and a 30.72 kHz quartz tuning fork[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(3): 031107.
- [29] Wu H P, Sampaolo A, Dong L, et al. Quartz enhanced photoacoustic H₂S gas sensor based on a fiber-amplifier source and a custom tuning fork with large prong spacing [J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(11): 111104.
- [30] Yin X K, Dong L, Wu H P, et al. Sub-ppb nitrogen dioxide detection with a large linear dynamic range by use of a differential photoacoustic cell and a 3.5 W blue multimode diode laser [J]. Sensors and Actuators B, 2017, 247: 329-335.
- [31] Lewicki R, Kosterev A A, Thomazy D M, et al. Real time ammonia detection in exhaled human breath using a distributed feedback quantum cascade laser based sensor[J]. Proceedings of SPIE, 2011, 7945: 79450K.
- [32] Xie Y C, Wang R F, Cao Y, et al. Research on detecting CO₂ with off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy at 2.004 μm[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(9): 2664-2669.
解颖超, 王瑞峰, 曹渊, 等. 基于2.004 μm的离轴石英音叉增强型光声光谱测量CO₂的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2664-2669.
- [33] Liu X L, Wu H P, Shao J, et al. High-sensitive carbon dioxide detection using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a 2.0 μm distributed feedback laser [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(8): 2078-2082.
刘小利, 武红鹏, 邵杰, 等. 利用石英增强光声光谱技术在2.0 μm处实现高灵敏CO₂检测的实验研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(8): 2078-2082.
- [34] HITRAN online[EB/OL]. [2021-03-10]. <https://hitran.org>.
- [35] Wang Q Y, Yin X Y, Yang L, et al. Geometrical optimization of resonant ellipsoidal photoacoustic cell in photoacoustic spectroscopy system [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(5): 1351-1355.
王巧云, 尹翔宇, 杨磊, 等. 共振光声光谱系统中椭球形光声池的理论分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(5): 1351-1355.
- [36] Zheng H D, Lin H Y, Dong L, et al. Quartz-enhanced photothermal-acoustic spectroscopy for trace gas analysis [J]. Applied Sciences, 2019, 9(19): 4021.
- [37] Lin H Y, Huang Z, Liu Y H, et al. Ultra-compact QEPAS acoustic detection module with acoustic wave confinement [J]. Infrared Physics & Technology, 2020, 106: 103278.
- [38] Lv H H, Zheng H D, Liu Y H, et al. Radial-cavity quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Optics Letters, 2021, 46: 3917.