

# 光学学报

## 基于中红外 LED 的二氧化碳光声检测

李振钢<sup>1,2</sup>, 司赶上<sup>1,2</sup>, 宁志强<sup>1,2</sup>, 刘家祥<sup>1</sup>, 方勇华<sup>1,2\*</sup>, 程真<sup>1,2</sup>, 斯贝贝<sup>1,2</sup>, 杨长平<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;

<sup>2</sup>中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

**摘要** 气体检测在众多领域发挥着重要作用。光声光谱技术具有高灵敏度、响应快速等优点, 广泛满足各种气体检测需求。基于光声光谱技术, 以中心波长为 4300 nm 的中红外 LED 替代激光器作为二氧化碳气体的激发光源。结合长光程与声共振技术, 研制了一种 T 型光声池, 其吸收池内壁镀金, 池体上耦合了一根声共振管。利用有限元仿真得到了光声池的一阶纵向共振模态及共振频率。为了实现 LED 光源的调制输出, 设计了硬件驱动电路。基于上述工作, 搭建了一套自动化流程的二氧化碳气体光声检测装置。实验结果表明, 光声信号与样品浓度之间具有良好的线性度, 噪声等效浓度(体积分数)为  $1.24 \times 10^{-4}$ 。使用 Allan 偏差评估装置的稳定性, 当平均时间为 200 s 时, 装置的检测灵敏度为  $1.8 \times 10^{-5}$ 。

**关键词** 光谱学; 检测; 光声光谱技术; 中红外 LED; 二氧化碳; 光声池

中图分类号 TP23

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1330001

### Photoacoustic Detection of CO<sub>2</sub> Based on Mid-Infrared LED

Li Zhengang<sup>1,2</sup>, Si Ganshang<sup>1,2</sup>, Ning Zhiqiang<sup>1,2</sup>, Liu Jiaxiang<sup>1</sup>, Fang Yonghua<sup>1,2\*</sup>,  
Cheng Zhen<sup>1,2</sup>, Si Beibei<sup>1,2</sup>, Yang Changping<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;

<sup>2</sup>University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China

**Abstract** Gas detection plays an important role in many fields. Due to its advantages of high sensitivity and fast response, photoacoustic spectroscopy readily meets various gas detection needs. Based on the photoacoustic spectroscopy, this paper uses a mid-infrared LED with a central wavelength of 4300 nm instead of using a laser as the excitation light source of carbon dioxide gas. The technologies of long optical paths and acoustic resonance are exploited to develop a T-type photoacoustic cell that has an absorption cell with a gold-plated inner wall and an acoustic resonance tube coupled to its body. The first-order longitudinal resonance mode and resonance frequency of the photoacoustic cell are obtained through finite-element simulation. For a modulated output from the LED light source, a hardware drive circuit is designed. On the basis of the above work, a photoacoustic detection setup for carbon dioxide gas with an automated process is built. Experimental results reveal favorable linearity between photoacoustic signals and sample concentrations, and the noise-equivalent concentration (volume fraction) is  $1.24 \times 10^{-4}$ . The Allan deviation is used to evaluate the stability of the setup. When the average time is 200 s, the detection sensitivity of the setup is  $1.8 \times 10^{-5}$ .

**Key words** spectroscopy; detection; photoacoustic spectroscopy; mid-infrared LED; carbon dioxide; photoacoustic cell

## 1 引言

光声光谱(PAS)技术具有响应快速、模块紧凑、灵敏度高、无背景检测等优点, 广泛应用于各种气体检测行业, 如电力检测、燃烧分析、医学诊断、大气监测、煤

矿预警<sup>[1-5]</sup>等。二氧化碳(CO<sub>2</sub>)作为一种常见的温室气体, 过量的排放会导致各种极端环境问题<sup>[6-8]</sup>。在医学诊断领域, 呼气末 CO<sub>2</sub> 的浓度(体积分数)可作为患者的某些生理参数的评价标准<sup>[9-10]</sup>。

近年来, 国内外许多学者利用光声光谱技术, 针对

收稿日期: 2021-12-21; 修回日期: 2022-01-08; 录用日期: 2022-01-13

基金项目: 国家自然科学基金(61875207)、中科院科研仪器设备研制项目(YJKYYQ20190050)、安徽省杰出青年科学基金(1908085J23)

通信作者: \*yhfang@aiofm.ac.cn

CO<sub>2</sub>检测开展了一系列的科学研究。Wolff等<sup>[11]</sup>将波长为 2700 nm 的分布式反馈激光器(DFB)作为激发光源,实现了 CO<sub>2</sub>同位素的测量。刘小利等<sup>[12]</sup>使用石英增强光声光谱技术(QEPAS)在 2000 nm 处实现了高灵敏度 CO<sub>2</sub>检测,所设计的装置具有  $19 \times 10^{-6}$  的最低探测灵敏度。Qiao等<sup>[13]</sup>利用量子级联激光器(QCL),以强度调制的方式激发 CO<sub>2</sub>在 4420 nm 附近的吸收谱线,当平均时间为 100 s 时,最低检测极限为  $1 \times 10^{-6}$ 。以上研究均基于成本较为昂贵的激光器。为降低成本、减小检测装置体积,国外学者 Scholz等<sup>[14-15]</sup>使用中红外 LED 光源结合共振光声技术设计了 CO<sub>2</sub>传感器,但是其灵敏度较低,仅为  $10^{-2}$  量级。相比之下,国内学者在此方面的研究相对较少。

二氧化碳在近红外和中红外的吸收峰主要位于 1580 nm、2004 nm 和 4300 nm 附近<sup>[16-18]</sup>。与另外两个波段相比,1580 nm 处的二氧化碳吸收峰较弱,吸收线强约为  $10^{-23}$  molecule·cm<sup>-1</sup>,常用于可调谐半导体激光器吸收光谱(TDALS)技术。2004 nm 处的吸收线强约为  $10^{-21}$  molecule·cm<sup>-1</sup>,常见的 DFB 激光器可输出该波段的激光。而在 4300 nm 附近,CO<sub>2</sub>的吸收线强达到了  $10^{-18}$  molecule·cm<sup>-1</sup>,但是此波段对应的 QCL 成本较高。

随着 LED 制造工艺的进步,中红外 LED 覆盖的波段越发全面,光源性能逐步提升。本文使用中心波长为 4300 nm 的 LED 代替体积较大、价格昂贵的 DFB 激光器和 QCL 作为光声传感器的激发光源。为了提高检测灵敏度,研制一种共振式 T 型光声池,其吸收池

的内壁镀金,以增加光程,即增长气体的等效吸收路径。池体上耦合了一根声共振管,形成压力节点以进一步放大光声信号。为了使 LED 的输出频率与光声池的共振频率相吻合,设计了相应的硬件驱动电路。在上述工作的基础上,搭建了一套 CO<sub>2</sub>自动化在线检测装置,在 200 s 的平均时间内实现了  $18 \times 10^{-6}$  的检测灵敏度。

## 2 基本原理

光声光谱是一种间接吸收光谱技术,通过检测样品分子吸收光能后产生的声信号来反演样品浓度。气体光声检测的流程主要可分为三部分:1)光声池中的气体分子吸收调制光后形成局部热源;2)周期性的调制光使热源产生周期性的声波;3)使用微音器检测声波信号<sup>[19-20]</sup>,具体过程如图 1 所示,图中  $h\nu$  代表光子能量。气体分子受到调制光的照射后发生电子能级的跃迁,从基态转变为激发态。激发态分子通过辐射过程失去能量,主要表现为弛豫碰撞,即以平动能的形式散发热量。在密闭的光声池中,周期性的调制光使气体分子规律性地受激、失活、散发热量,导致局部压力产生变化,进而产生压力波,即光声信号。光源调制频率与光声池的共振频率相同时,会形成特定的共振模态,进一步放大光声信号<sup>[21]</sup>。光声信号被安装在光声池上的微音器采集,经锁相放大器解调后<sup>[22]</sup>,用于定量地建立光声信号与气体浓度之间的比例关系,从而反演出待测气体浓度<sup>[23]</sup>。

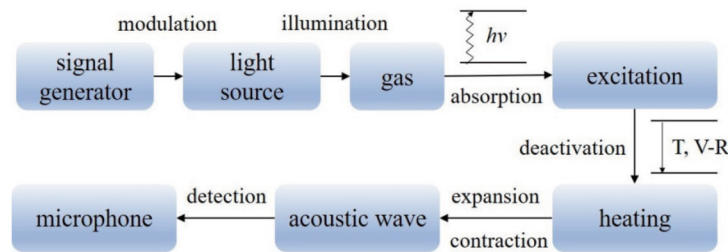


图 1 气体光声检测技术原理图

Fig. 1 Schematic diagram of gas photoacoustic detection technology

若光声池处于特定的共振模态,则光声信号<sup>[24]</sup>可以表示为

$$S_{PA} = \frac{(\gamma - 1)LQ}{V_c \omega} M_s P_0 \alpha_p C_g, \quad (1)$$

式中: $\gamma$ 表示气体的绝热系数; $L$ 表示光程,即气体的等效吸收路径长度; $Q$ 为光声池的品质因数; $V_c$ 为光声池的体积; $\omega$ 为光源的调制角频率; $M_s$ 为微音器的灵敏度; $P_0$ 为入射光功率; $\alpha_p$ 和  $C_g$ 分别代表待测气体的吸收系数和浓度。当其他条件如气体浓度、微音器灵敏度、光声池体积和光源调制频率已经确定的情况下,光声信号与光程、光源功率和气体的吸收系数成正比。因此,选择气体吸收较强的谱线可有效地增强光声信

号,达到等效增加光源功率的效果。

## 3 设计与实验

### 3.1 CO<sub>2</sub>吸收谱线分析

为了分析 CO<sub>2</sub>在近红外 2004 nm 和中红外 4300 nm 附近吸收能力的差异,使用 HITRAN 数据库仿真了这两个波段的吸收谱线,仿真条件如下:CO<sub>2</sub>(1 atm =  $1.013 \times 10^5$  Pa),光程为 1 cm,结果如图 2 所示。可知,在相同条件下,4300 nm 附近的吸收系数约为 2004 nm 处的 2000 倍以上。尽管中红外 LED 的光功率较低,仅为次毫瓦量级,但是气体吸收能力大大提高。因此,使用中心波长为 4300 nm 的中红外 LED 作为光声激发光源是可行的。

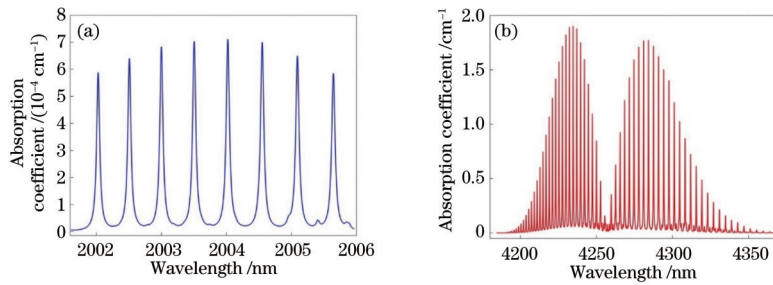


图 2 CO<sub>2</sub>吸收谱线。(a) 2004 nm;(b) 4300 nm  
Fig. 2 Absorption lines of CO<sub>2</sub>. (a) 2004 nm; (b) 4300 nm

## 3.2 光声池设计与仿真

### 3.2.1 机械结构设计

常规的 T 型光声池由一个圆柱型吸收池和一根声共振管构成<sup>[25-26]</sup>, 激发光束从吸收池内穿过。吸收池的两端安装光学窗片, 起到密闭和透光的作用。为了增加待测气体的吸收路径, 本文使用一块镀金板替代

池体一端的光窗。同时, 将圆柱型吸收池内壁镀金, 使光束在吸收池内多次反射以增加光程。镀金吸收池的反射率曲线如图 3 所示 (Hefei Xingyue Noctilucant Technology Application Research Institute), 可知在 3000~5000 nm 波段内的平均反射率约为 95.4%。

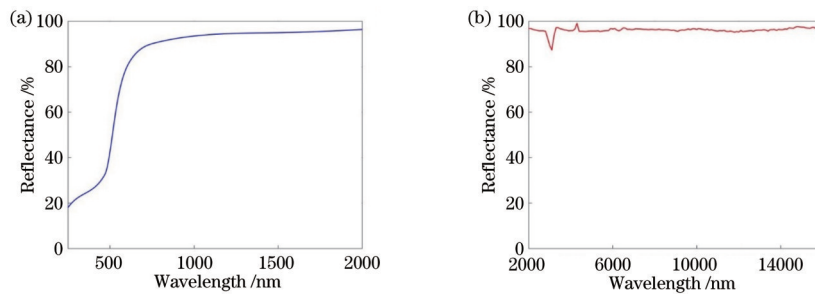


图 3 镀金吸收池的反射率。(a) 250~2000 nm;(b) 2000~16000 nm  
Fig. 3 Reflectance of gold-plated absorption cell. (a) 250~2000 nm; (b) 2000~16000 nm

本文所设计的吸收池内直径为 3 cm, 长度为 5 cm, 基底材质为铜。将 5 个 LED 安装在池体一端的镀金板上, 涂抹绝缘导热胶并加装散热片, 以保证 LED 的温度稳定性, 激发光束通过光窗进入池体内部。池体上端安装进出气阀, 用于置换池内气体。池体侧面连接了一根内直径为 4 mm、长度为 15 cm 的声共振管, 以进一步放大吸收池产生的光声信号。麦克风 (MPA201, BSWA) 通过压环和密封胶圈固定在管末端的安装座上, 用来检测被放大后的光声信号, 其灵敏度为 50 mV/Pa。光声池的三维结构图如图 4 所示。

### 3.2.2 有限元仿真

光声池作为光声检测装置的核心单元, 在不同的共振频率处具有不同的共振模式<sup>[27]</sup>, 如共振在吸收池中产生、共振在管中产生、池体和管中均产生共振。本文设计的光声池工作于一阶纵向共振模式, 声压在与麦克风相连的管末端位置处达到最大。为了确定对应的共振频率, 使用有限元仿真软件的“热粘性声学”模块求解光声池的一阶纵向共振模式, 以及共振频率附近的声压-频率特性。一阶纵向共振模式和共振频率属于光声池的本征参数, 与光束激发方式无关, 因此设置激发光束从吸收池的中心穿过。光束的高斯束腰半径为 0.5 mm, 功率密度为 0.1 W/kg, 仿真模型如图 5 (a) 所示。为了加快仿真速率, 去除了影响较小的部

分, 如进气口、出气口等, 池内气体设置为 Air。同时, 构建常规物理场控制网格, 如图 5 (b) 所示。通过仿真计算得到的光束能量分布如图 5 (c) 所示, 可知能量由吸收池中心向四周扩散。

利用“研究: 特征频率”模块计算得到光声池的一阶纵向共振模式, 如图 6 (a) 所示, 可知, 在此共振模式下, 吸收池内的声压最小, 共振在管中产生, 并且在远离池体的一端达到最大, 共振频率  $f_c$  约为 458 Hz。使用“研究: 频域”模块以 1 Hz 为步长, 在共振频率附近扫描管末端的声压-频率特性, 如图 6 (b) 所示。声压与频率之间呈现 Lorentz 线型, 使用 Lorentz 方程拟合数据点, 得到声压特性曲线的半峰全宽约为 10.6 Hz, 进而计算出光声池的品质因数  $Q$  约为 43, 拟合优度  $R^2$  为 0.999。

### 3.3 LED 驱动电路设计

常用的可见光 LED 的驱动电压范围约在 1.8~3.6 V 之间, 而本文使用的中红外 LED (Lms43LED-CG, LED Microsensor NT) 的驱动电压约为 0.1~0.4 V, 对应的电流为 50~300 mA, LED 发射谱如图 7 所示。

在共振式光声光谱技术中, 激发光源需要被调制。因此, 需设计硬件驱动电路, 以可调频率的脉冲宽度调制 (PWM) 方波驱动 LED, 使 LED 输出周期性的调制

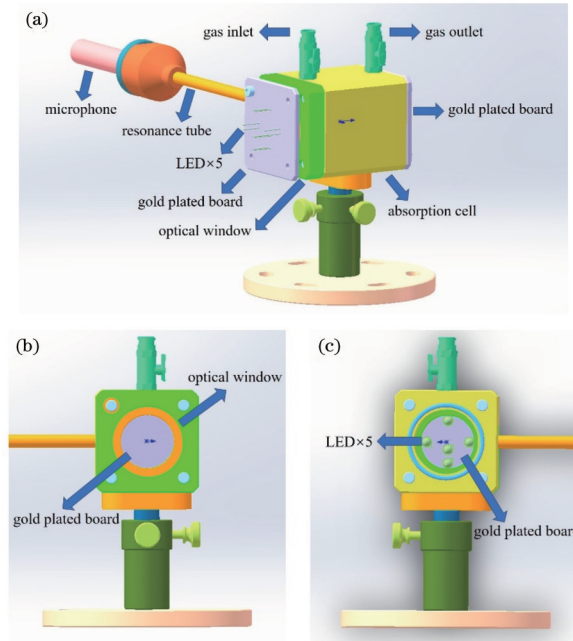


图 4 光声池的三维结构图。(a)主视图;(b)左视图;(c)右视图  
Fig. 4 3D structure diagrams of photoacoustic cell. (a) Front view; (b) left view; (c) right view

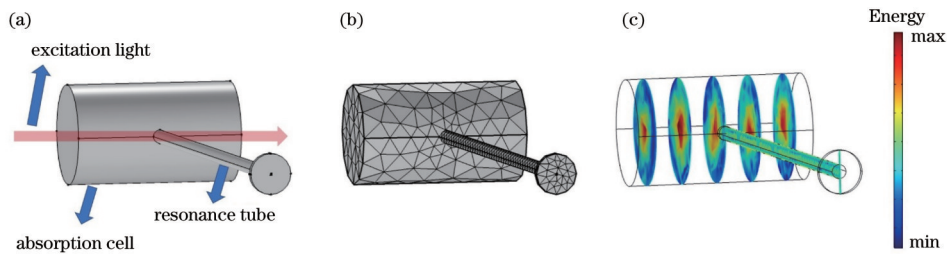


图 5 有限元仿真模型。(a)光束激发方式;(b)网格生成;(c)光束能量分布  
Fig. 5 Finite element simulation model. (a) Light beam excitation mode; (b) mesh generation; (c) light beam energy distribution

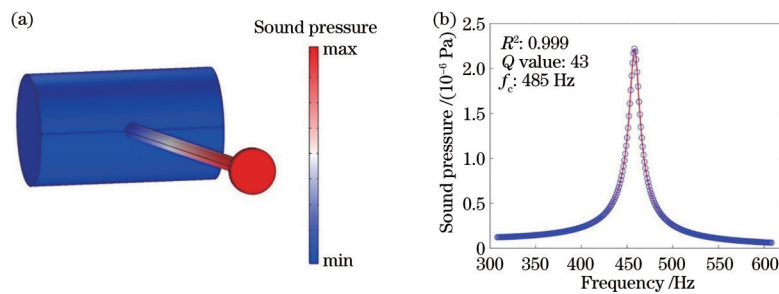


图 6 光声池一阶纵向共振模态的声压分布和声频特性曲线。(a)声压分布;(b)声频特性曲线  
Fig. 6 Sound pressure distribution and sound frequency characteristic curve of the first-order longitudinal resonance mode of photoacoustic cell. (a) Sound pressure distribution; (b) sound frequency characteristic curve

光。不同的驱动电流会影响到 LED 的输出光功率,本文使用的 5 个 LED 的电流-光功率曲线如图 8 所示。

由于中红外 LED 的驱动电压较低,因此需进行相应的降压处理,本文使用的降压芯片为 TPS54331。输入的 12 V 直流电信号由 Buck 电路降压到 3.3 V 输出,经肖特基二极管 SK52B 和 SS14 分压和整流后,配合 MOS 管 AO4438 驱动 LED。电路板共可驱动 10 个

LED,不同 LED 之间被 SS14 隔离。为实现 LED 光源的调制输出,设计图腾柱电路,该电路主要由两个三极管 S8050 和 S8550 构成,以提高 PWM 的驱动电流。LED 驱动电路的原理图和实物图如图 9 所示。

将 5 个 LED 分别接入驱动电路,调制波为信号发生器提供的单路 500 Hz 的 PWM 方波。此时,每个 LED 实测的电压约为 0.32 V,输出电流约为 60 mA,

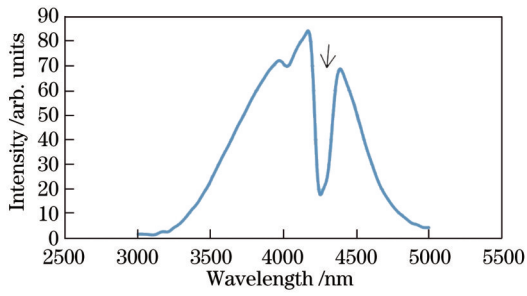


图 7 LED 的发射谱

Fig. 7 Emission spectrum of LED

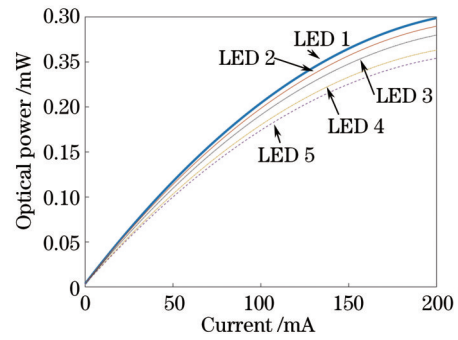
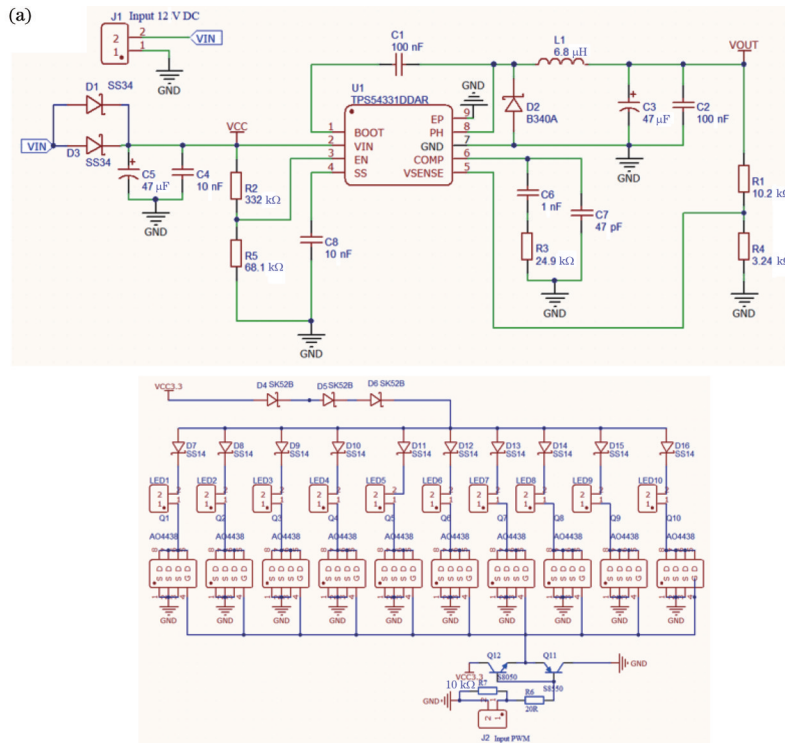


图 8 LED 的电流-光功率曲线

Fig. 8 Current-optical power curves of LED

运行电流长时间保持稳定。由图 8 可知, 5 个 LED 对应的平均光功率约为 0.12 mW, 总输出功率为 0.6 mW。光声池的 CaF<sub>2</sub> (WG51050, Thorlabs) 光窗在 4300 nm

附近的平均透过率约为 95.5%, 因此, 平均入射光功率约为 0.57 mW。



(b)

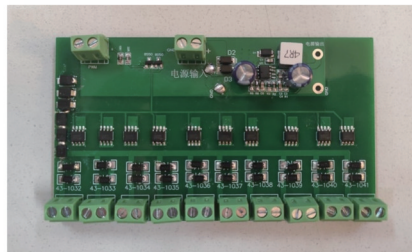


图 9 LED 驱动电路。(a)原理图;(b)实物图

Fig. 9 LED drive circuit. (a) Schematic diagram; (b) physical drawing

### 3.4 光声检测装置搭建

在上述研究工作的基础上, 结合控制技术, 搭建了一套自动化流程的 CO<sub>2</sub> 光声检测装置, 主要包括上位机 PC 端控制软件、PWM 信号发生器、LED 驱动电路、气泵、电磁阀、光声池、麦克风、锁相放大器和数据采集卡。PC 端控制软件与信号发生器、电磁阀和气泵之间

通过串口通信, 以提供 LED 的驱动信号和置换吸收池内的气体, 并在气体置换完成后形成密闭气室。同时, 控制软件记录数据采集卡采集的数字信号, 进而反演 CO<sub>2</sub> 样品的浓度。光声检测装置的示意图如图 10 所示。

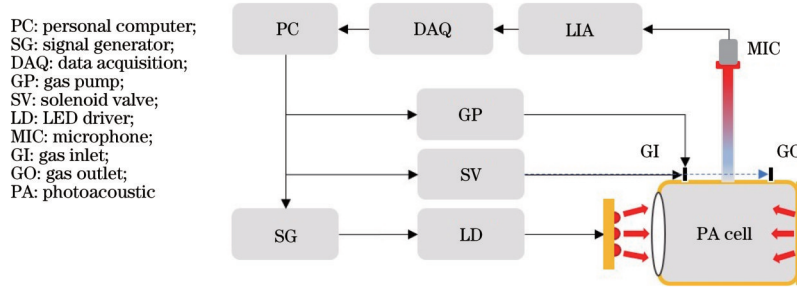


图 10 光声检测装置示意图

Fig. 10 Schematic diagram of photoacoustic detection setup

光声检测流程如下:1) PC 端软件控制电磁阀打  
开进出气口,同时命令气泵开始工作,将待测 CO<sub>2</sub> 样品  
泵入吸收池;2) 等待池内气体置换完毕后,气泵停止工  
作,关闭电磁阀,形成密闭气室;3) 使信号发生器输出  
一定频率的 PWM 方波以调制 LED,CO<sub>2</sub> 样品受到周  
期性调制的光激发后产生声压,微音器采集管末端的

声压信号;4) 锁相放大器解调出与调制频率相同的声  
压信号,即光声信号;5) 数据采集卡采集光声信号,并  
将模拟电压转换为数字信号;6) PC 端软件记录下对应  
的数字信号,并根据浓度标定曲线反演出 CO<sub>2</sub> 样品对  
应的浓度;7) 关闭信号发生器,单次检测流程结束。光  
声检测流程如图 11 所示。

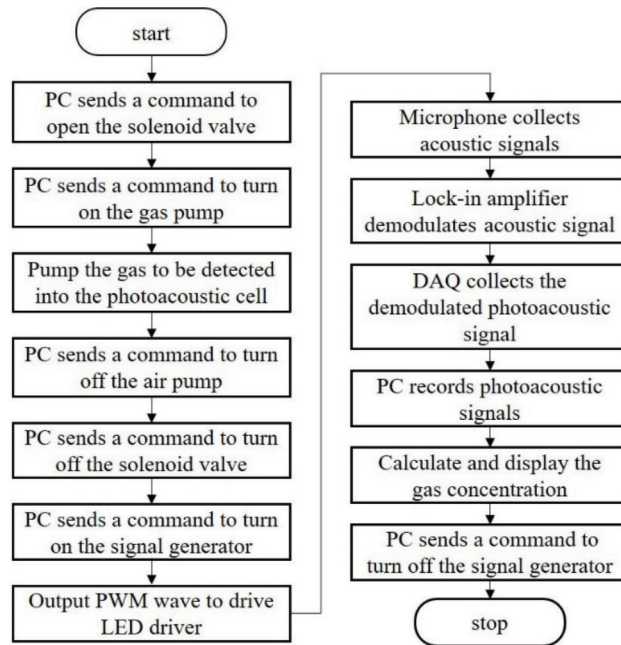


图 11 光声检测流程图

Fig. 11 Flow chart of photoacoustic detection

### 3.5 光声检测实验

#### 3.5.1 光源调制频率的确定

根据经验,由于池体开孔、加工误差等因素的影  
响,光声池的实际共振频率与仿真共振频率相比约降  
低 5%~15%。因此,向光声池内充入体积分数为  $5 \times 10^{-3}$   
的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体,在 300~500 Hz 之间以 10 Hz  
为步长改变 PWM 波的频率,得到光声信号的频率响  
应曲线如图 12 所示。使用 Lorentz 方程拟合合数据点,  
拟合优度  $R^2$  为 0.989。由于仿真时不考虑光声池的边  
界损耗以及热黏滞损耗,所以光声池实测的品质因子  
较低,约为 17。拟合共振频率  $f_c$  约为 410 Hz,与仿真共  
振频率 458 Hz 相比,降低了约 10%。

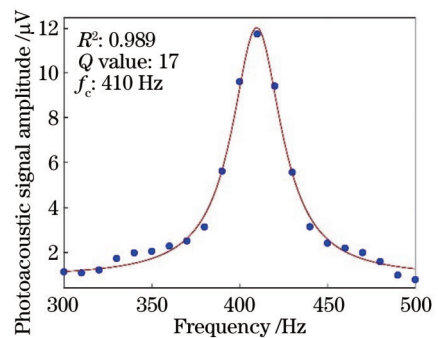


图 12 光声信号的频率响应曲线

Fig. 12 Frequency response curve of photoacoustic signal

### 3.5.2 浓度标定

为了反演出待测  $\text{CO}_2$  样品的浓度,首先需要对光声检测装置进行标定<sup>[28]</sup>。配制多种不同体积分数( $0 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-3}$ )的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  混合气体,依次检测其光声信号。设置锁相放大器(SR865A, SRS)的积分时间为 1 s,分辨率为 12 bit 的数据采集卡(USB3200N, Art-DAQ)每隔 1 s 采集一次数据,每种浓度的采集次数为 10 次。得到不同浓度下的光声信号如图 13 所示。将每种浓度采集的 10 次信号求平均值,作为该浓度下的光声信号,拟合后的标定曲线如图 14 所示。根据光声效应原理,在待测样品浓度较低且吸收未饱和的情况下,光声信号大小与待测气体样品浓度之间呈线性关系<sup>[29]</sup>。在图 14 中,标定曲线的拟合优度  $R^2$  为 0.995,表明光声信号与不同浓度样品之间的线性度较高。

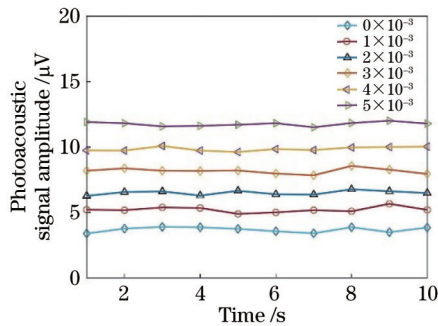


图 13 不同浓度  $\text{CO}_2$  的光声信号

Fig. 13 Photoacoustic signals of different concentrations of  $\text{CO}_2$

### 3.5.3 检测性能分析

#### 1) 最低检测限

为了进一步分析光声检测装置的性能,使用式(2)<sup>[30]</sup>计算噪声等效浓度(NEC):

$$N_{\text{NEC}} = \frac{C_g}{S_{\text{PA}}/\sigma}, \quad (2)$$

式中:  $C_g$  表示待测气体浓度;  $S_{\text{PA}}$  表示信号大小,等于光声信号幅值减去噪声均值;  $\sigma$  表示噪声的标准差。向光声池中充入纯  $\text{N}_2$ , 检测噪声的相关参数,当检测时间为 10 s 时,得到噪声的均值为  $3.686 \mu\text{V}$ , 标准差为  $0.201 \mu\text{V}$ 。当光声池内充入体积分数为  $5 \times 10^{-3}$  的  $\text{CO}_2/\text{N}_2$  时,光声信号幅值为  $11.761 \mu\text{V}$ , 因此,  $S_{\text{PA}}$  等于  $8.075 \mu\text{V}$ 。进而计算出 NEC 约为  $1.24 \times 10^{-4}$ 。

#### 2) 稳定性与灵敏度

光声检测装置工作时,可能会受到各类噪声以及环境因素的影响。根据 Allan 偏差理论,当平均时间足够长时,装置可获得较高的灵敏度<sup>[31]</sup>。为了分析装置的检测灵敏度,将纯  $\text{N}_2$  充入光声池进行 2000 s 的噪声检测,每隔 1 s 记录一次噪声数据。使用噪声等效浓度的 Allan 偏差来评估检测性能,结果如图 15 所示,可知:当平均时间为 200 s 时,检测灵敏度约为  $1.8 \times 10^{-5}$ 。

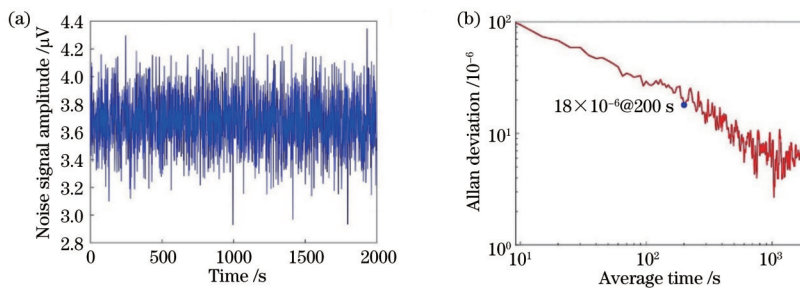


图 15 稳定性与灵敏度分析。(a)长时间检测的噪声分布;(b)Allan 偏差曲线

Fig. 15 Stability and sensitivity analysis. (a) Noise distribution of long-time detection;

(b) Allan deviation curve

### 3.5.4 LED光源与激光器对比

为了对比中红外 LED 与激光器检测  $\text{CO}_2$  的性能差异,使用 2004 nm 的近红外 DFB 激光器(Nanoplus, 2004 nm DFB)作为激发光源。驱动器选用 Thorlabs 公司生产的 CLD1015,可同时控制激光器的温度和电流。激光器的温度设置为  $26.6 \text{ }^\circ\text{C}$ , 电流为 59 mA,使输出谱线与  $\text{CO}_2$  在 2004 nm 附近的吸收峰吻合,此

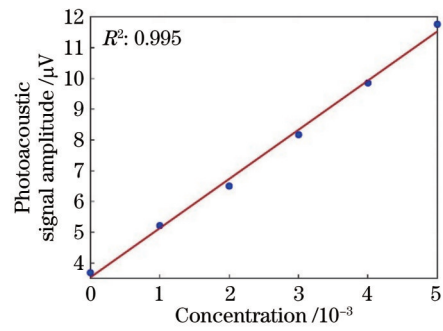


图 14 浓度与光声信号幅值的标定曲线

Fig. 14 Calibration curve of concentration and photoacoustic signal amplitude

时的光源功率为 2.8 mW。使用强度调制的方式以 410 Hz 的 PWM 方波驱动激光器输出周期性的调制光,经光纤准直器准直后的激光光束通过光窗射入吸收池后,被对侧的镀金板反射回来,示意图如图 16 所示。

与 3.5.2 节浓度标定的过程相同,配制多种不同体积分数( $0 \times 10^{-3}$ ,  $1 \times 10^{-3}$ ,  $2 \times 10^{-3}$ ,  $3 \times 10^{-3}$ ,  $4 \times 10^{-3}$ ,

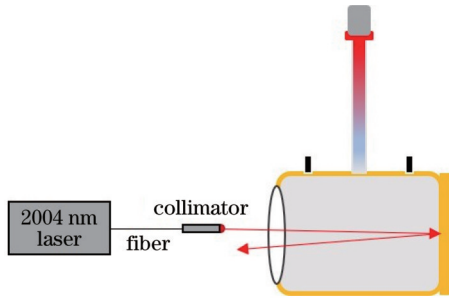


图 16 激光器检测 CO<sub>2</sub> 示意图

Fig. 16 Schematic diagram of CO<sub>2</sub> detection by laser

$5 \times 10^{-3}$ ) 的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 混合气体, 对激光器作为光源的光声检测装置进行标定。不同浓度下的光声信号以及标定曲线如图 17、图 18 所示。计算得到标定曲线的拟合优度  $R^2$  为 0.998。

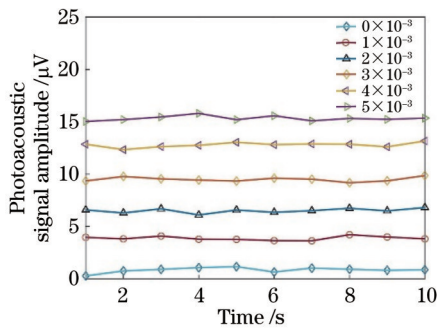


图 17 不同浓度 CO<sub>2</sub> 的光声信号

Fig. 17 Photoacoustic signals of different concentrations of CO<sub>2</sub>

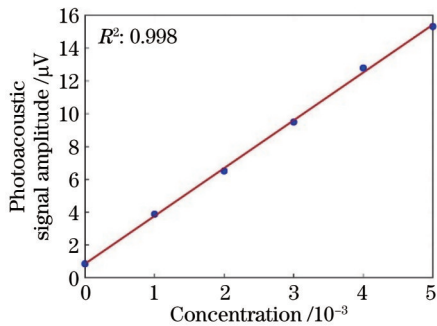


图 18 浓度与光声信号幅值关系的标定曲线

Fig. 18 Calibration curve of relationship between concentration and photoacoustic signal amplitude

当光声池中为待测气体体积分数为  $5 \times 10^{-3}$  的 CO<sub>2</sub>/N<sub>2</sub> 时, 检测出光声信号的幅值为  $15.323 \mu\text{V}$ 。对于 N<sub>2</sub> 背景的检测, 其噪声均值为  $0.848 \mu\text{V}$ , 标准差为  $0.249 \mu\text{V}$ 。因此, 根据式 (2) 计算出噪声等效浓度约为  $8.6 \times 10^{-5}$ 。利用 Allan 偏差曲线评估检测灵敏度, 如图 19 所示。当平均时间为 200 s 时, 检测灵敏度约为  $1.2 \times 10^{-5}$ 。

将 NEC、 $R^2$  和检测灵敏度作为评价标准, 对比 LED 和激光器作为光源时, 光声检测装置对 CO<sub>2</sub> 样品

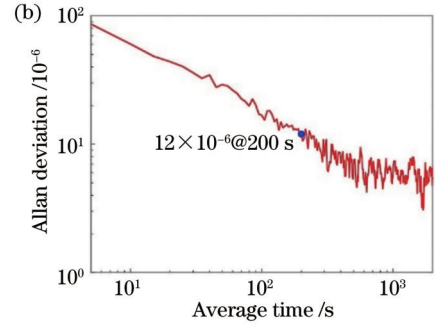
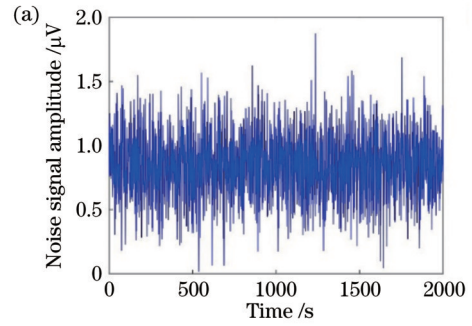


图 19 稳定性与灵敏度分析。(a) 长时间检测的噪声分布; (b) Allan 偏差曲线

Fig. 19 Stability and sensitivity analysis. (a) Noise distribution of long-time detection; (b) Allan deviation curve

的检测性能, 如表 1 所示。由表 1 可知, LED 作为光源时的最低检测限和灵敏度是激光器作为光源时的 144% 和 150%。

表 1 LED 与激光器的检测性能对比

Table 1 Comparison of detection performance of LED and laser

Light source	LED	Laser
NEC / $10^{-4}$	1.24	0.86
$R^2$	0.995	0.998
Sensitivity / $10^{-6}$	18	12

### 3.6 分析与讨论

由 3.5.3 和 3.5.4 节可知, 设计的基于中红外 LED 的光声检测装置对于不同浓度的 CO<sub>2</sub> 样品进行标定后得到的曲线具有良好的线性度, 其噪声等效浓度与激光器的检测结果相比, 虽然增加了 44%, 但是 LED 的输出光功率仅为激光器的 21%, 且成本不到其 2%。由式 (1) 和图 8 可知, 适当地提高 LED 的驱动电流可增大光功率, 提高光声检测信噪比。同时, 由于 LED 的成本较低, 增加 LED 个数也可进一步降低最低检测限, 提升检测灵敏度。

## 4 结 论

研制了一种基于中红外 LED 的自动化光声检测装置, 实现了 CO<sub>2</sub> 的在线检测。所设计的 T 型光声池结合了长光程与声共振技术, 增加了气体的吸收路径, 放大了光声信号。利用有限元仿真分析了光声池的一阶纵向共振模态, 确定了对应的共振频率。由于中红



外 LED 供电电压具有特殊性,设计了相应的驱动电路,使 LED 可输出特定频率的调制光。使用不同浓度的 CO<sub>2</sub> 样品标定检测装置,结果表明光声信号与样品浓度之间具有良好的线性度。经分析与计算可得装置的 NEC 为  $1.24 \times 10^{-4}$ 。当平均时间为 200 s 时,可达到  $1.8 \times 10^{-5}$  的检测灵敏度。在后续的工作中,将优化光声池的尺寸与性能,以提升 LED 的驱动电流、增加 LED 个数,实现更高灵敏度的在线检测。此外,由于一些气体在中红外波段具有较强的吸收谱线,随着 LED 波段覆盖面的增加,使用其作为光源的光声气体检测装置将向更低成本、更高性能以及小型化方向发展。

## 参 考 文 献

- [1] 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.  
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.
- [2] 刘怡华,郑华丹,谢慧志,等.光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块[J].光学学报,2021,41(20):2030001.  
Liu Y H, Zheng H D, Xie Z Z, et al. All-solid-state mid-infrared fiber-coupled QEPAS photoacoustic detection module[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(20): 2030001.
- [3] 李佳瑞,王继芬.光声光谱在法庭科学生物物证分析的研究进展[J].激光与光电子学进展,2021,58(24):2400002.  
Li J R, Wang J F. Research progress of photoacoustic spectroscopy in forensic science biological evidence analysis[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(24): 2400002.
- [4] Sigrist M W, Bartlome R, Marinov D, et al. Trace gas monitoring with infrared laser-based detection schemes [J]. Applied Physics B, 2008, 90(2): 289-300.
- [5] Li Z G, Si G S, Ning Z Q, et al. Highly sensitive sphere-tube coupled photoacoustic cell suitable for detection of a variety of trace gases: NO<sub>2</sub> as an example[J]. Sensors, 2021, 22(1): 281.
- [6] Mustafa A, Lougou B G, Shuai Y, et al. Current technology development for CO<sub>2</sub> utilization into solar fuels and chemicals: a review[J]. Journal of Energy Chemistry, 2020, 49: 96-123.
- [7] Pogány A, Ott O, Werhahn O, et al. Towards traceability in CO<sub>2</sub> line strength measurements by TDLAS at 2.7 μm[J]. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, 2013, 130: 147-157.
- [8] 李明星,陈兵,阮俊,等.近海大尺度区域二氧化碳的激光在线探测技术[J].光学精密工程,2020,28(7):1424-1432.  
Li M X, Chen B, Ruan J, et al. On-line detection of carbon dioxide in large scale offshore by laser technology [J]. Optics and Precision Engineering, 2020, 28(7): 1424-1432.
- [9] 王鑫,荆聪蕊,侯凯旋,等.基于 TDLAS 技术的人体呼气末 CO<sub>2</sub> 在线检测[J].中国激光,2020,47(3):0311002.  
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.
- [10] 郭小睿,熊涛,郑刚,等.人体呼吸 CO<sub>2</sub> 浓度监测模型及其实验验证[J].传感技术学报,2021,34(4):439-445.  
Guo Z R, Xiong T, Zheng G, et al. Human respiratory CO<sub>2</sub> concentration monitoring model and its experimental verification[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2021, 34(4): 439-445.
- [11] Wolff M, Groninga H G, Harde H. Photoacoustic CO<sub>2</sub> detection at 2.7 μm[J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6189: 61890X.
- [12] 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 CO<sub>2</sub> 检测的实验研究[J].光谱学与光谱分析,2015,35(8):2078-2082.  
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.
- [13] Qiao S D, Qu Y C, Ma Y F, et al. A sensitive carbon dioxide sensor based on photoacoustic spectroscopy with a fixed wavelength quantum cascade laser[J]. Sensors, 2019, 19(19): 4187.
- [14] Scholz L, Perez A O, Knobelspies S, et al. MID-IR LED-based, photoacoustic CO<sub>2</sub> sensor[J]. Procedia Engineering, 2015, 120: 1233-1236.
- [15] Pernau H F, Schmitt K, Huber J, et al. Resonant photoacoustic CO<sub>2</sub> spectroscopy with LED light source [J]. Procedia Engineering, 2016, 168: 1325-1328.
- [16] Dai T X, Wang B, Yu Y B, et al. The development of TDLAS CO<sub>2</sub> gas detection system with VCSEL light source[J]. Proceedings of SPIE, 2021, 11887: 118871U.
- [17] 信丰鑫,郭金家,孙加运,等.基于可调谐半导体激光吸收光谱技术对开放式长光程大气 CO<sub>2</sub> 的测量[J].大气与环境光学学报,2017,12(4):269-275.  
Xin F X, Guo J J, Sun J Y, et al. Measurement of open-path atmospheric CO<sub>2</sub> based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2017, 12(4): 269-275.
- [18] Wu B F, Roy S P, Zhao X Y. Detailed modeling of a small-scale turbulent pool fire[J]. Combustion and Flame, 2020, 214: 224-237.
- [19] Miklós A, Hess P. Peer reviewed: modulated and pulsed photoacoustics in trace gas analysis[J]. Analytical Chemistry, 2000, 72(1): 30A-37A.
- [20] Miklós A, Hess P, Bozók Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology[J]. Review of Scientific Instruments, 2001, 72(4): 1937-1955.
- [21] Gong Z F, Chen K, Chen Y W, et al. Integration of T-type half-open photoacoustic cell and fiber-optic

- acoustic sensor for trace gas detection[J]. *Optics Express*, 2019, 27(13): 18222-18231.
- [22] Yehya F, Chaudhary A K. Designing and modeling of efficient resonant photo acoustic sensors for spectroscopic applications[J]. *Journal of Modern Physics*, 2011, 2(4): 200-209.
- [23] Bozóki Z, Pogány A, Szabó G. Photoacoustic instruments for practical applications: present, potentials, and future challenges[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(1): 1-37.
- [24] Rouxel J, Coutard J G, Gidon S, et al. Miniaturized differential Helmholtz resonators for photoacoustic trace gas detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 236: 1104-1110.
- [25] Kost B, Baumann B, Wolff M, et al. Towards the optimization of photoacoustic sensors[C]//*Computer Aided Optimum Design in Engineering X*, "WIT Transactions on the Built Environment, May 7-9, 2007, Myrtle Beach, USA. Southampton: WIT Press, 2007: 97-106.
- [26] Baumann B, Wolff M, Kost B, et al. Finite element calculation of photoacoustic signals[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(7): 1120-1125.
- [27] 李泽昊, 杨春勇, 唐梓豪, 等. 曲体束腰型光声池的设计及性能分析[J]. *中国激光*, 2021, 48(1): 0111002.  
Li Z H, Yang C Y, Tang Z H, et al. Design and performance analysis of curved body and girdled waist photoacoustic cells[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(1): 0111002.
- [28] 于欣, 李振钢, 刘家祥, 等. 基于积分球气室的光声光谱法气体检测研究[J]. *光学学报*, 2021, 41(16): 1612002.  
Yu X, Li Z G, Liu J X, et al. Research on gas detection by photoacoustic spectroscopy based on integrating sphere gas cell[J]. *Acta Optica Sinica*, 2021, 41(16): 1612002.
- [29] 张晓星, 刘恒, 张英, 等. 基于光声光谱峰面积的微量乙炔气体定量检测[J]. *高电压技术*, 2015, 41(3): 857-863.  
Zhang X X, Liu H, Zhang Y, et al. Quantum detection of trace acetylene gas based on the peak area of photoacoustic spectroscopy[J]. *High Voltage Engineering*, 2015, 41(3): 857-863.
- [30] Tan Y Z, Zhang C Z, Jin W, et al. Optical fiber photoacoustic gas sensor with graphene nano-mechanical resonator as the acoustic detector[J]. *IEEE Journal of Selected Topics in Quantum Electronics*, 2017, 23(2): 199-209.
- [31] Sun Y, Liu Q, Zha S L, et al. Sub-ppb nitrogen dioxide detection based on resonant photoacoustic spectroscopy[J]. *Microwave and Optical Technology Letters*, 2021, 63(8): 2058-2062.