

H 型差分光声池的优化设计及 NO₂ 气体检测研究李振钢^{1,2}, 刘家祥¹, 司赶上^{1,2}, 宁志强^{1,2}, 方勇华^{1,2*}, 潘莹¹¹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;²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 基于光声光谱技术, 利用有限元分析方法构建了 H 型差分光声池的仿真模型, 并优化了池体的几何参数。在保证对噪声鲁棒性的同时, 明显增大了池内声压与品质因子。将 NO₂ 作为目标气体验证光声池的性能, 使用低成本的 450 nm 激光二极管作为激发光源, 以匹配 NO₂ 较强的吸收谱线并避免光解。实验结果表明, 光声池差分特性的检测结果与仿真结果具有一致性。在 5 s 的检测时间内, 光声信号与不同样品体积分数之间的线性度达到了 0.999, 最低检测限为 124×10^{-12} , 满足大气环境中 NO₂ 的在线检测需求。

关键词 光谱学; 检测; 光声光谱; H 型差分光声池; 有限元仿真; 二氧化氮

中图分类号 TP23

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1830004

Optimization Design of H-Type Differential Photoacoustic Cell and NO₂ DetectionLi Zhengang^{1,2}, Liu Jiexiang¹, Si Ganshang^{1,2}, Ning Zhiqiang^{1,2}, Fang Yonghua^{1,2*}, Pan Ying¹¹Key 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;

²University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China

Abstract Based on the photoacoustic spectroscopy technology, this paper constructed a simulation model of the H-type differential photoacoustic cell by finite element simulation, and the geometric parameters of the cell were optimized. In addition, the robustness to noise was guaranteed, and the sound pressure and quality factor were greatly increased. The paper chose NO₂ as the target gas to verify the performance of the photoacoustic cell, and a low-cost 450 nm laser diode was used as the excitation light source to match the strong absorption line of NO₂ and avoid photolysis. The experimental results show that the differential characteristic of the photoacoustic cell is consistent with the simulation results. Within the detection time of 5 s, the linearity between photoacoustic signals and different concentrations of samples reaches 0.999, and the minimum detection limit is 124×10^{-12} , which meets the online detection requirements of NO₂ in an atmospheric environment.

Key words spectroscopy; detection; photoacoustic spectroscopy; H-type differential photoacoustic cell; finite element simulation; nitrogen dioxide

1 引言

NO₂ 是一种对生物有毒的气体, 主要通过燃烧等方式排放到大气中^[1-2], 在大气中的分子浓度为 $5 \times 10^{-9} \sim 30 \times 10^{-9}$, 但是在接近排放源时, 分子浓度会升高几个量级^[3]。NO₂ 在太阳光的照射下会光解为同样有毒的 NO 和氧自由基, 氧自由基会和空气中的氧气

结合成为臭氧^[4], 而臭氧也是主要的温室气体之一。因此, 设计出一种能监测大气环境中的 NO₂ 的仪器具有很重要的意义。

近年来, 光声光谱技术因具有高灵敏度、良好的选择性以及无背景检测等优点, 被广泛应用于各种痕量气体检测^[5-9]。在 NO₂ 检测方面, 科研人员同样做出了许多贡献, 如: 许雪梅等^[10]利用振荡电路模型建立了光

收稿日期: 2022-03-07; 修回日期: 2022-03-16; 录用日期: 2022-04-05

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

声池的仿真模型,使用红外热辐射光源作为 NO_2 的激发光源,实现了 NO_2 气体 1.07×10^{-6} 的最低检测灵敏度;Weber 等^[11]使用低成本的 410 nm LED 作为 NO_2 光声检测的辐射源,并将 T 型光声池和微机电系统 (MEMS) 的微音器相结合,使得光声池的品质因子提升到 10 以上。由于 NO_2 受到波长低于 415 nm 的光照射时会发生光解^[12-13],因此一些科研人员选择波长大于 415 nm 的光源作为 NO_2 的激发光源。Peltola 等^[14]利用波长为 532 nm 的高功率激光器结合圆柱形光声池和悬臂梁传感器,将 NO_2 的最低检测限降低至 50×10^{-12} 。Li 等^[15]利用出射波长为 450 nm 的激光二极管作为辐射源,激光在漫反射球中多次反射以增加光程,显著提升了光声信号的幅值,实现了 NO_2 气体 10^{-9} 量级的最低检测限。

由于差分技术可以抑制共模噪声、放大差模信号,一些科研人员将差分技术应用于 H 型光声池,在池体上增加一根相同的声共振管。在特定的共振模式下,两根声共振管的声压幅值相同、相位相反。Sherstov 等^[16]利用有限元仿真分析并实验测试了不同类型差分光声池的声模特性。尹旭坤等^[17-18]基于 H 型差分光声池结构,设计了 CO 和 NO_2 高灵敏度传感器。

目前科研人员对于差分光声池的设计通常只以共振频率为优化目标,暂未考虑光声池几何参数对声压以及品质因子的影响。本文在上述研究工作的基础上,利用有限元分析方法仿真在保证 H 型差分光声池共振频率大于 1 kHz 的同时,进一步优化了池体的几何参数,大大提高了池内声压与品质因子。此外,以优化后的 H 型差分光声池为核心搭建了光声检测装置,实验结果表明该装置对于 NO_2 具有优秀的检测性能。

2 H 型差分光声池的基本特征

当 H 型光声池的声共振管从一根增加为对称的

两根,并且两根声共振管的中间位置均安装一个微音器用于检测声信号,则 H 型光声池变为 H 型差分光声池,仿真模型如图 1(a) 所示。将文献[17]中提到的 H 型差分光声池的几何参数作为原始参数,其中声共振管的长度为 9 cm、半径为 0.4 cm,缓冲腔的长度和半径均为 1 cm。由于光声效应为光声池内部气体受激产生的声压波动,因此在仿真时,只需构建光声池内部的气体模型,而不考虑光声池实际机械外壳的影响,气室内的填充气体设置为“Air”。为了降低仿真模型的复杂度、减小对高性能硬件的依赖,使用常规物理场网格划分光声池的三维模型,并且不考虑边界损耗对光声池性能的影响。设置光声池壁为等温、无滑移条件,以降低声固效应,并保持池体内外温度一致,池内气体温度设置为 293.15 K。图 1(b) 所示为光声池的一阶纵向共振模态,可以看到,两个微音器位置处的声压一正一负,但是声压的幅值均为各自声共振管内的极大值 (A)。设置仿真光束的束腰半径为 0.5 mm、功率密度为 0.1 W/kg,光束从 H 型差分光声池上方的声共振管中穿过,能量分布如图 1(c) 所示。使用有限元分析方法仿真光声效应,得到两个微音器位置的声频特性,见图 1(d)。在 1502 Hz 共振频率处,两个微音器处的声压绝对值约为 8.4×10^{-6} Pa,光声池的品质因子约为 59 ($Q = f_c / \kappa_{\text{FWHM}}$,其中 Q 为品质因子, f_c 为共振频率, κ_{FWHM} 为半峰全宽,后文所述的品质因子均使用此公式计算)。由图 1(e) 所示的相频特性曲线可知,两个微音器声压的相位相差约 180° ,当 H 型差分光声池处于一阶纵向共振模态时,将两个微音器检测到的声压相减(即差分),即可得到近似于 2 倍的声压幅值。同时,由于环境中的同频噪声对两个微音器而言,属于同相噪声,因此差分的方式可以很好地抑制此部分噪声对光声检测造成的负面效应。

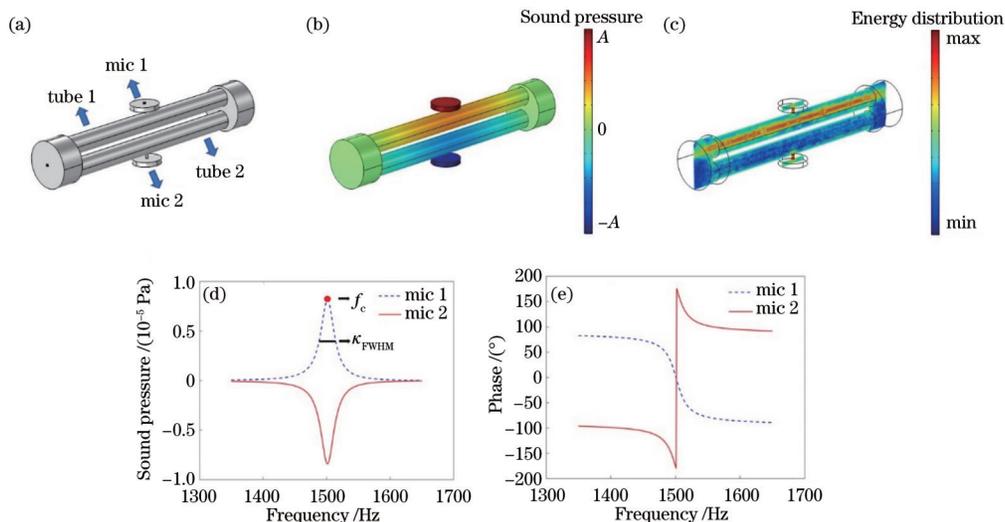


图 1 H 型差分光声池。(a)有限元仿真模型;(b)一阶纵向共振模态;(c)光束能量分布;(d)声频特性曲线;(e)相频特性曲线
Fig. 1 Conventional H-type photoacoustic cell. (a) Finite element simulation model; (b) first-order longitudinal resonance mode; (c) light beam energy distribution; (d) sound pressure-frequency characteristic curves; (e) phase-frequency characteristic curves

3 H型差分光声池的参数优化

在共振式光声检测技术中,为了避免低频噪声的影响,通常要求光声池的共振频率不低于 1 kHz,但过高的共振频率也会使光声信号衰减过大,影响光声检测性

能。因此,本研究以 1 kHz 为临界点,对光声池微音器位置处的声压与品质因子进行优化,具体优化参数包括声共振管的长度与半径、缓冲腔的长度与半径、声共振管偏离缓冲腔中心的长度、声信号引出管的长度与半径、微音器安装间隙的高度,具体优化模型见图 2。

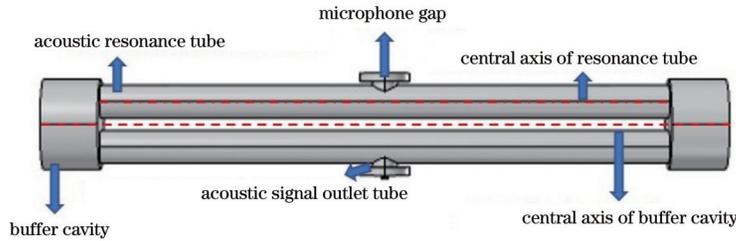


图 2 H型差分光声池优化模型

Fig. 2 Optimization model of H-type differential photoacoustic cell

3.1 声共振管的长度与半径优化

首先,对光声池共振频率影响最大的声共振管进行优化,主要参数包括声共振管的长度与半径。由于声共振管的长度对光声池共振频率的影响最大,且共振频率过高会导致光-热-声的转换效率降低,因此共振式光声池的频率要求通常为 1~2 kHz。以 1 cm 为间隔,仿真声共振管长度从 5 cm 增加至 15 cm 时,共振频率(R)、池内声压(S)和品质因子(Q)的变化如图 3(a)所示。可以看到,随着声共振管长度的增加,共振频率降低,但是声压和品质因子均增大。根据共振频率不小于 1 kHz 的要求,选择 14 cm 作为声共振管的长度(优化参数均会在图中以五角星图案标记)。

由于激发光束从声共振管内穿过,若管子的半径过小,则可能出现部分激发光束打在管子内壁的情况,进而增加热噪声,降低光声检测性能;若管子的半径过大,则相当于一根圆柱形光声池。池内除了纵向模式外,还可能会引入其他复杂的共振模态(如径向模态、角向模态)。目前利用声共振管作为谐振腔的光声池,如 H 型和 T 型光声池,其管半径大多均未超过 0.5 cm。因此,设置管子半径从 0.35 cm 变化至 0.45 cm,仿真结果如图 3(b)所示。可以看到,共振频率的变化量较小,而声压与品质因子整体的变化趋势相反。综合考虑,以声压和品质因子的交点位置数值(0.4 cm)作为管子半径。

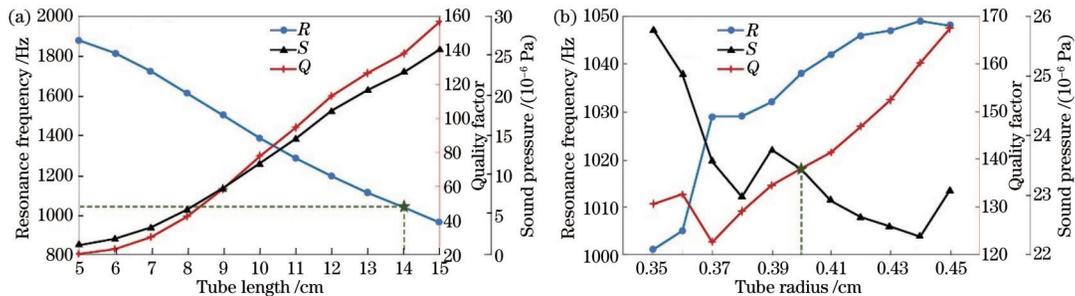


图 3 声共振管的优化结果。(a)长度;(b)半径

Fig. 3 Optimization results of acoustic resonance tube. (a) Length; (b) radius

3.2 缓冲腔的长度与半径优化

H 型差分光声池包括两个缓冲腔,腔体两侧安装光学窗片。同时,腔体部分开孔(安装进出气阀门)来置换池内气体,因此腔体的长度和半径不可过小。缓冲腔相对于声共振管,对光声池的性能影响较小,因此设置缓冲腔的几何参数在小范围内变化。如果参数选择过大,对光声池的性能并未有较大提升,还会增大光声池体积,从而延长气体置换的时间。由于缓冲腔的几何参数对于光声池的共振频率几乎没有影响,对声压和品质因子的影响较小^[19],因此在优化时主要考虑声压和品质因子。缓冲腔的长度不宜过短,这是因为在

一阶纵向共振模态中,声波穿过缓冲腔,在两根声共振管之间波动,若缓冲腔长度过短,则声波可能会触碰到缓冲腔两侧安装的窗片,从而增大噪声并影响检测性能^[16]。缓冲腔对光声池性能的仿真结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,当缓冲腔长度增加时,声压和品质因子的变化虽然有起伏,但是整体变化趋势是上升的。由于缓冲腔长度的增加会延长池内气体的置换时间,综合考虑声压、品质因子、池体体积与气体置换时间,将缓冲腔的长度设置为 1.4 cm。由图 4(b)可知,当缓冲腔的半径为 1.1 cm 时,声压和品质因子均达到极大值,所以选择 1.1 cm 作为缓冲腔的优化半径。

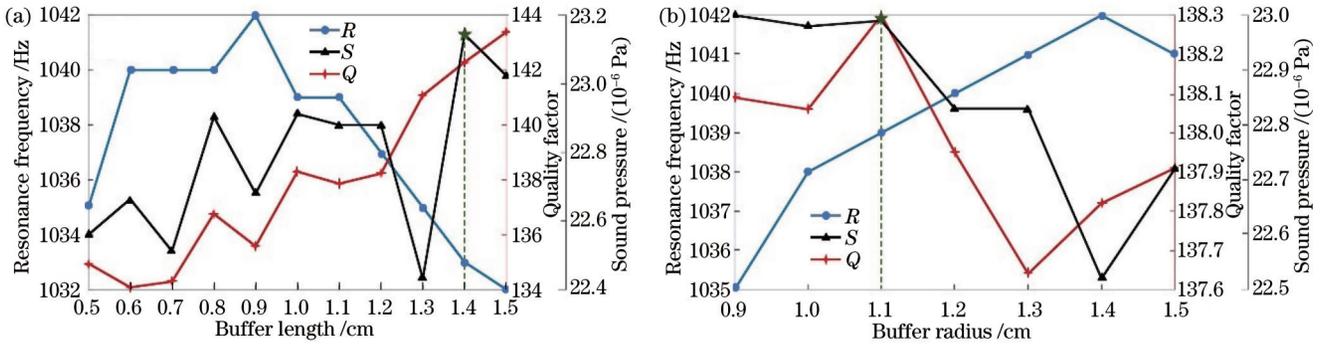


图 4 缓冲腔的优化结果。(a)长度;(b)半径

Fig. 4 Optimization results of buffer cavity. (a) Length; (b) radius

3.3 声共振管偏离缓冲腔中心的长度优化

根据差分原理,两根声共振管应该呈轴对称,对称轴为两个缓冲腔中心的连线。以声共振管的轴线至对称轴的长度为变量进行仿真优化,结果如图 5 所示。

与缓冲腔相同,声共振管偏离缓冲腔中心的长度变化几乎不会对共振频率造成影响。因此,将此变量设置为 0.55 cm,此时声压和品质因子的总体优化效果最优。

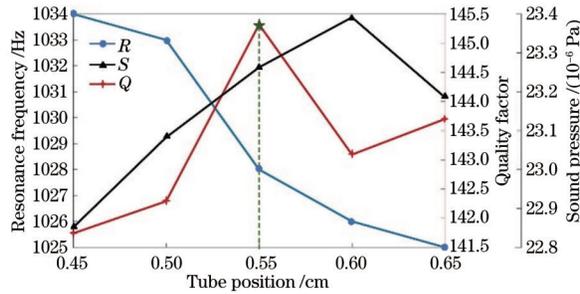


图 5 声共振管位置的优化结果

Fig. 5 Optimization results of acoustic resonance tube position

3.4 声信号引出管的长度与半径优化

由于光声信号被微音器采集,而微音器与声共振管之间需要有一根细管作为声信号从声共振管的引出管,若此管的长度过长或半径过大,则在此管中也会产生其他复杂的共振模态,从而降低光声信号的幅值。分别仿真声信号引出管的长度和半径,结果如图 6 所

示。从图 6(a)可以看出,随着引出管长度的增加,共振频率略微降低,但是声压和品质因子的下降率较大,所以选择 0.1 cm 作为引出管的长度。由图 6(b)可知,随着引出管半径的增加,共振频率变化率很小,而声压和品质因子先快速增大后缓慢减小,因此,选择声压和品质因子的极大值点,即 3 mm 作为优化半径。

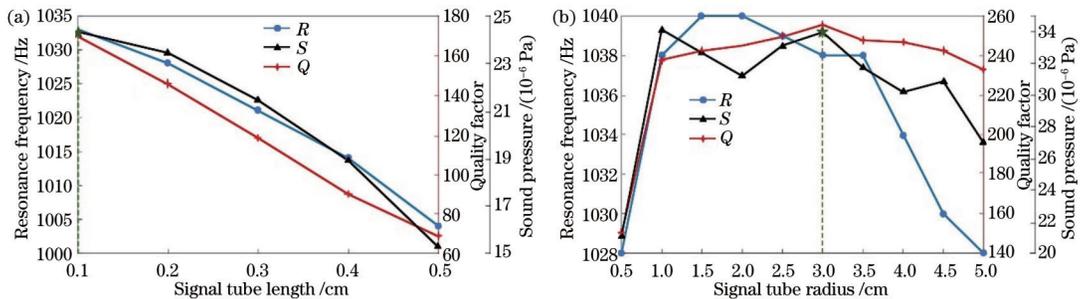


图 6 声信号引出管的优化结果。(a)长度;(b)半径

Fig. 6 Optimization results of acoustic signal outlet tube. (a) Length; (b) radius

3.5 微音器安装间隙的高度优化

微音器顶端的膜片极易磨损,导致性能参数变化,因此通常需要在微音器与声信号引出管之前预留一段空隙,而此空隙对声压和品质因子也有一定影响。本实验使用的微音器顶端半径约为 0.605 cm。由于间隙的半径要比微音器的半径稍

大,本实验将其固定为 0.615 cm,在优化时,只考虑间隙高度的影响,仿真优化结果如图 7 所示,当间隙的高度从 0.05 cm 变化至 0.4 cm 时,共振频率逐渐下降,而声压和品质因子先增大后减小,在 0.2 cm 时两者均达到最大值,因此本实验选择 0.2 cm 作为间隙的优化高度。

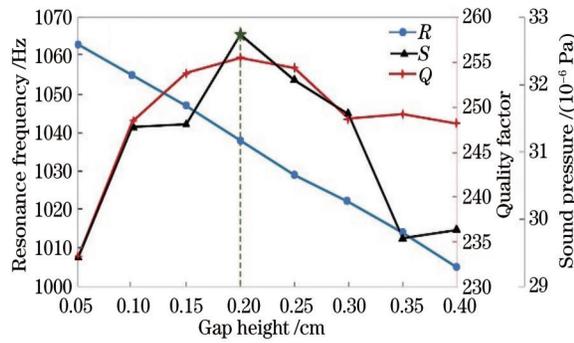


图 7 麦克风安装间隙的高度优化结果

Fig. 7 Optimization results of microphone installation gap height

3.6 H型差分光声池优化前后的性能对比

H型差分光声池经仿真优化后的声频特性曲线和相频特性曲线如图 8 所示,对比图 8 和图 1(d)、(e)可知,几何参数的优化并未改变光声池的差分特性。与优化前相比,优化后光声池的共振频率为 1038 Hz,声压幅值提高至 32.3×10^{-6} Pa,且声频特性曲线的 κ_{FWHM} 更窄,因此品质因子更高,达到了 256。优化前后的几何参数与性能对比分别如表 1 和表 2 所示。可以看到,优化后池内声压幅值提高了约 385%,品质因子提高了约 434%。受限于硬件条件,仿真时使用的是常规物理场网格,并且未考虑光声池内的边界损耗,因此优化前后的品质因子会虚高,光声池实际的品质因子仍需通过后续的实验来确定。

3.7 H型差分光声池的优化总结

对于H型(差分)、T型等利用声共振管来放大光声信号的光声池而言,在优化时首先需要确定对共振频率影响最大的管长范围进行确定,即保证对噪声的阻尼以及热-声-电的转换效率。通常要求共振式光声池的共振频率在 1~2 kHz 范围内。其次,为了减小由激发光束照射在管内壁引发的固体光声效应、避免引入复杂的共振模式,管子的半径选取范围通常也不超过 0.5 cm。

缓冲腔的主要作用是为了安装气阀与光学窗片,而对光声池性能的影响较小。但是,缓冲腔的长度不宜过短,否则会使声波触碰到窗片,从而增加噪声并且影响检测性能。因此,在保证机械安装可靠性的基础上,可

表 1 优化前与优化后的几何参数对比

Table 1 Comparison of physical parameters before and after optimization

Parameter	Value before optimization	Value after optimization
Acoustic resonance tube length /cm	9	14
Acoustic resonance tube radius /cm	0.4	0.4
Buffer cavity radius /cm	1	1.1
Buffer cavity length /cm	1	1.4
Acoustic resonance tube position /cm	0.5	0.55
Acoustic signal outlet tube length /cm	0.2	0.1
Acoustic signal outlet tube radius /cm	0.6	3
Microphone installation gap height /cm	0.2	0.2

表 2 优化前与优化后的性能对比

Table 2 Comparison of performance before and after optimization

Parameter	Sound pressure	Quality factor
Value before optimization	8.4×10^{-6} Pa	59
Value after optimization	32.3×10^{-6} Pa	256
Improvement	385%	434%

以适当地增加体积,获得更高的声压与品质因子,但是体积也不宜过大,否则会延长池内气体的置换时间。

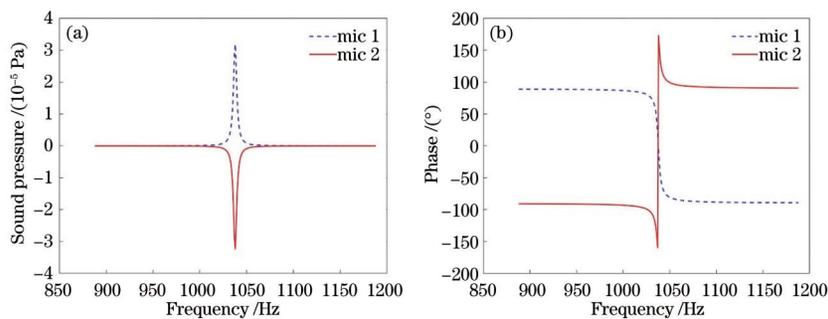


图 8 H型差分光声池优化结果。(a)声频特性曲线;(b)相频特性曲线

Fig. 8 Optimized results of H-type differential photoacoustic cell. (a) Sound pressure-frequency characteristic curves; (b) phase-frequency characteristic curves

对于声共振管偏移缓冲腔的长度、声信号引出管的长度与半径、微音器安装间隙的高度,这些参数与声共振管和缓冲腔的尺寸相比虽然较小,但是根据前文的仿真结果,其对检测性能的影响也很大,目前鲜有研究人员对其进行分析。研究人员在设计出光声池的雏形后,也需要对这些参数进行详细的分析优化,以更大限度地提高检测性能。

4 装置搭建与实验分析

4.1 光声检测装置搭建

根据优化后的几何参数,使用机械设计软件设计优

化 H 型差分光声池的机械模型,模型的主视图、左视图以及实物图如图 9 所示。模型的主体部分由吸收池、缓冲腔、光学窗片、进出气口、微音器以及安装支架构成。吸收池体内部插入两根圆柱体,作为两根声共振管。模型两侧的缓冲腔上分别开了进出气口,用于安装气阀。同时,两个缓冲腔的内部安装了光学窗片(WG61050, Thorlabs),450 nm 处的平均透过率约为 95%。两个微音器(MPA201, Tengguang)分别通过卡环固定在两根声共振管的中央,其灵敏度为 50 mV/Pa。从图 9 可以看出,所设计的光声池是完全对称的,这也是保证 H 型差分光声池性能的必要条件。

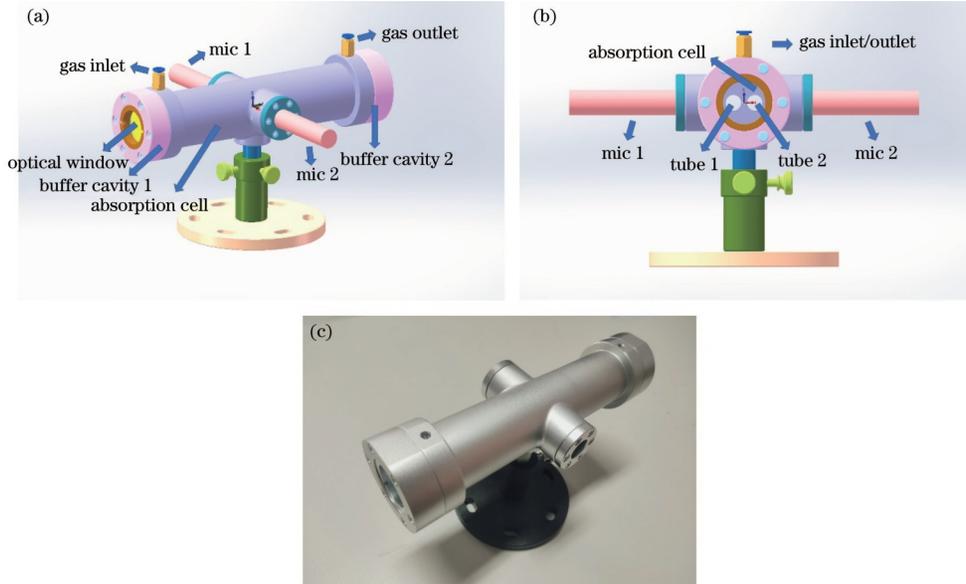


图 9 优化 H 型差分光声池的机械模型。(a)模型主视图;(b)模型左视图;(c)实物图

Fig. 9 Optimized mechanical model of H-type differential photoacoustic cell. (a) Main view of the model; (b) left view of the model; (c) physical map

为了验证优化 H 型差分光声池的检测性能,以激光二极管(JLM45160ZMW, Blueuniverse Laser)为激发光源,搭建了一套 NO_2 光声检测装置,其示意图如图 10 所示。激光经过分束镜(EBS2, Thorlabs)后,一束光打入光功率计,用于实时检测光源功率;另一束光射入光声池内的一根声共振管,通过调节激光二极管的位置与焦距,使激光不打在声共振管的内壁,以降低热噪声。出于安全因素考虑,在光声池的出光口放置了一个激光截止器。信号发生器(AFG3102C, Tektronix)的一路通道提供一定频率的方波信号,以强度调制的方式驱动激光二极管;另一路通道提供同频的方波信号,作为外部参考信号提供给锁相放大器(SR865A, SRS),以解调两个微音器检测的声信号。设激光穿过的声共振管(mic 1)的信号为 $A_1 \cos \varphi_1$, 无激光穿过的声共振管(mic 2)的信号为 $A_2 \cos \varphi_2$, 则 mic 1 和 mic 2 的差分信号值为 $|A_1 \cos \varphi_1 - A_2 \cos \varphi_2|$ 。由前文的分析可知,在共振频率处,锁相放大器解调后的差分信号应近似等于 $|A_1 + A_2|$, 也即近似于 $|2 \times A_1|$ 或 $|2 \times A_2|$ 。将数据采集卡(USB3200N, Art-

DAQ)用于差分信号采集,在模数转换后将数字信号上传至上位机进行分析。

4.2 光声检测实验

4.2.1 NO_2 吸收谱线的选择

NO_2 在可见光区域具有很高的谱线吸收强度,尤其是在蓝紫光范围内吸收强度达到最大值^[20-21]。但是, NO_2 在被波长低于 415 nm 的光照射时,会发生光解,形成 NO 和氧自由基,影响光声检测的准确性。因此,本文选用的激光二极管的中心波长为 450 nm,其发射谱和 NO_2 的吸收谱如图 11 所示。可以看到,在 450 nm 处, NO_2 的线吸收强度约为 $4 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{mol}$ 。通过调节激光器的驱动电压,使输出光功率为 500 mW,由于使用的光学窗片透过率约为 95%,因此光声池的输入光功率约为 475 mW。

4.2.2 光源调制频率的确定

由于仿真条件与实际情况具有一定的差异性,因此需要通过实验确定光声池的实际共振频率。向光声池内充入体积分数(NO_2 在 N_2 中所占的体积分数)为 10×10^{-6} 的 NO_2 , 设置锁相放大器的积分时间为 100 ms、数据采集卡(DAQ)的采样频率为 10 Hz、采样

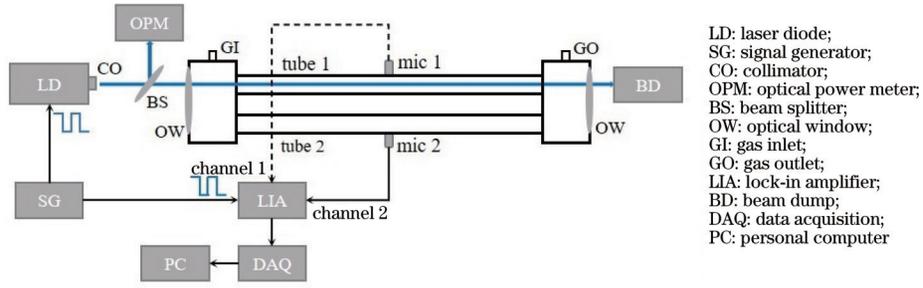


图 10 光声检测装置示意图

Fig. 10 Schematic of photoacoustic detection setup

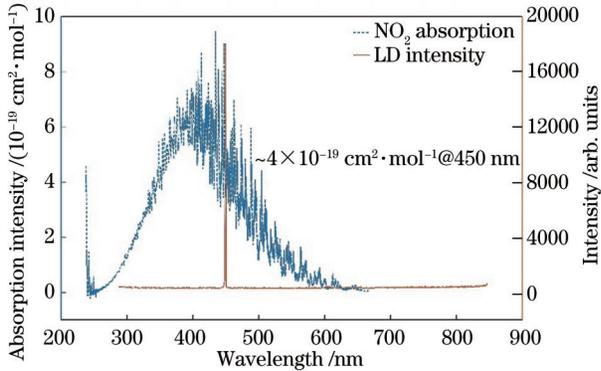


图 11 450 nm 附近激光二极管的发射谱线和 NO₂ 的吸收谱线
Fig. 11 Emission spectrum of laser diode and absorption spectrum of NO₂ near 450 nm

时间为 5 s。每次检测均采集 50 个数据点,对其取平均值作为 NO₂ 单次检测下的光声信号。以 20 Hz 为步

长,变更信号发生器输出的调制方波的频率。在 900~1300 Hz 的频率范围内扫描,两个微音器检测到的 NO₂ 光声信号和相位如图 12 所示。使用 Lorentz 方程拟合声频数据点,拟合结果表明:mic 1 的共振频率约为 1101 Hz,品质因子为 28(中心频率与半峰全宽的比值);mic 2 的共振频率约为 1100 Hz,品质因子为 25。由于机械加工的误差,两根声共振管的声频特性并非完全相同,但是检测得到的差分信号变化趋势与图 8 所示的仿真结果一致,共振频率的偏移量小于 6%。

在上述实验条件下重新进行实验,得到两个微音器的差分光声信号和相位如图 13 所示。拟合结果表明,共振频率约为 1101 Hz,品质因子约为 23,且共振频率处的相位约等于 0。对比图 12(a)和图 13(a)可知,差分信号的幅值约为两个微音器信号的绝对值之和,验证了优化 H 型差分光声池的差分性能,在后续的实验中均使用差分信号作为 NO₂ 的光声信号。

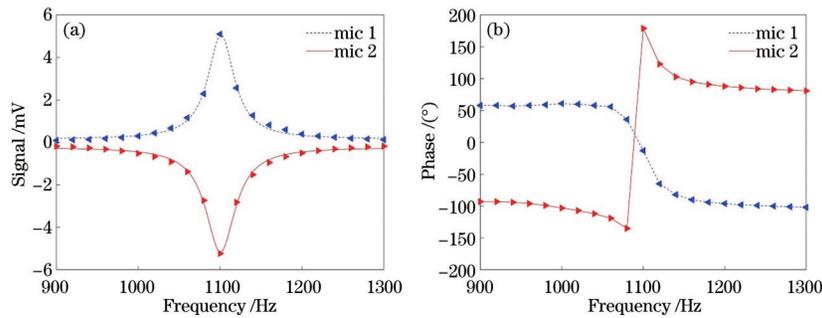


图 12 H 型差分光声池中两个微音器的测量结果。(a)光声信号;(b)相位

Fig. 12 Results measured by two microphones in H-type differential photoacoustic cell. (a) Photoacoustic signal; (b) phase

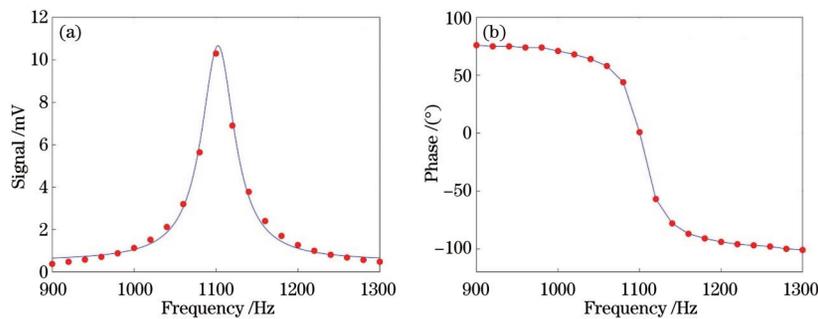


图 13 H 型差分光声池的测量结果。(a)差分光声信号;(b)相位

Fig. 13 Measurement results of H-type differential photoacoustic cell. (a) Differential photoacoustic signal; (b) phase

4.2.3 体积分数标定

为了反演未知体积分数的 NO₂ 样品,首先需要使用一系列已知体积分数的样品对光声池进行体积分数标定,将体积分数分别为 10×10⁻⁶、5×10⁻⁶、1×10⁻⁶、0.5×10⁻⁶、0.2×10⁻⁶ 的 NO₂ 和纯 N₂ 样品依次通入光声池,得到的光声信号分别为 10.8、5.43、1.07、0.51、0.21、0.0542 mV,如图 14 所示。使用一元线性方程拟合光声信号与体积分数,得到标定曲线的表达式为 $y = 1.08022x + 0.00381$,斜率的单位为 10⁶ mV(体积分数为 10⁻⁶ 的 NO₂ 会产生 1 mV 的信号),即响应能力为 1.08022×10⁶ mV。同时,拟合结果表明,光声信号与样品体积分数之间具有良好的线性度,拟合优度为 0.999。

4.2.4 光声信号、背景噪声与光源功率的关系

由光声光谱技术原理可知,在样品吸收未饱和时,光声信号与光源功率成正比。为了分析光声检测装置的光源功率与样品体积分数之间的关系,向光声池中充入体积分数为 10×10⁻⁶ 的 NO₂,调节光源功率为 100 mW,记录此时的光声信号,依次改变光源功率为 200、300、400、500 mW,重复上述实验并记录光声信号,结果如图 15(a) 所示。曲线拟合结果为 $y = 0.0212x + 0.0004$,拟合优度为 0.998,表明光声检测装置具有良好的光源功率-体积分数线性度。

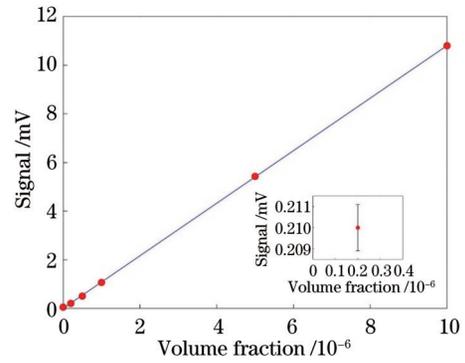


图 14 NO₂ 体积分数与光声信号的标定曲线
Fig. 14 Calibration curve of NO₂ volume fraction and photoacoustic signal

根据 4.2.3 小节,当光声池内充入纯 N₂ 样品时,仍存在 0.0542 mV 的背景噪声,这主要是由窗片吸收光能后产生热噪声引起的,而环境中的同频噪声被差分机制抑制,所以影响较小。为了验证背景噪声主要来源于热噪声,向光声池中充入纯 N₂,依次改变光源功率,并记录背景噪声值,结果如图 15(b) 所示。经拟合后的曲线方程为 $y = 0.0001x + 0.0000017$,拟合优度约为 0.999,说明背景噪声的大小随着光源功率的改变呈线性变化,因此可以证明光声检测装置的背景噪声主要来源于窗片吸收光能产生的热噪声。

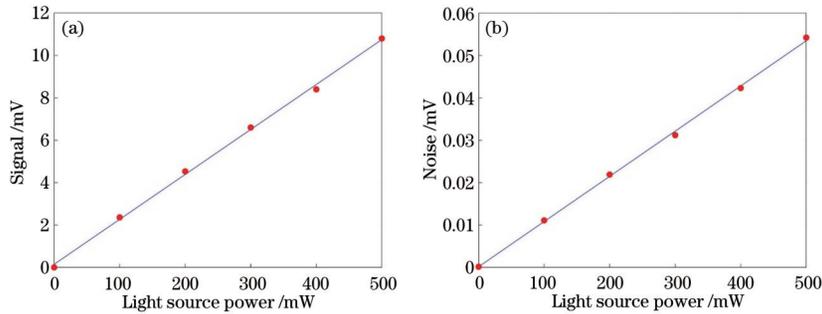


图 15 光声信号和背景噪声与光源功率的关系。(a) 光声信号与光源功率的关系;(b) 背景噪声与光源功率的关系
Fig. 15 Relationship among photoacoustic signal, background noise, and light source power. (a) Photoacoustic signal changed with light source power; (b) background noise changed with light source power

4.3 NO₂ 检测性能评价

为了确定光声检测装置对于 NO₂ 样品的最低检测限,向光声池内充入纯 N₂。与前文的实验条件相同,记录 5 s 内背景噪声的变化,结果如图 16 所示。通过计算可知,噪声的标准差 σ 约为 1.34×10⁻⁴ mV,计算最低检测限的公式为

$$\eta_{\text{LOD}} = \frac{\sigma}{k}, \quad (1)$$

式中: η_{LOD} 表示最低检测限; k 表示标定曲线的斜率,取值为 1.08022×10⁶ mV。因此,根据式(1)计算出的最低检测限约为 124×10⁻¹²。由 4.2.4 节可知,虽然增加光源功率会增加热噪声干扰,但是在实际应用时,可以将此部分噪声当作固定背景噪声来扣除^[18]。相较于信号值,热噪声的标准差非常小。因此,在保证线性响应

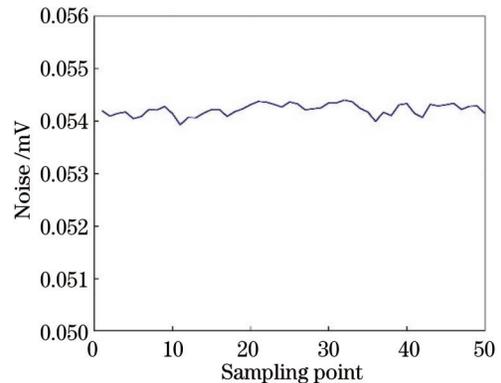


图 16 单次检测下的背景噪声分布
Fig. 16 Background noise distribution under single detection

的前提下,适当地增加光源功率,有利于降低最低检测限。

4.4 分析与讨论

由前文可知,H型差分光声池对于NO₂样品具有良好的检测性能,光声信号与样品体积分数之间呈现极佳的线性关系。经有限元方法仿真优化,可显著提升光声池的性能,使得所提装置对于NO₂样品的响应能力达到了 1.08022×10^6 mV,在5 s的检测时间内,最

低检测限降低至 124×10^{-12} 。使用光源、光声池、探测器、响应能力、线性度、时间、最低检测限作为评价指标,将所提NO₂传感器与近年来所报道的NO₂检测传感器进行比较,结果如表3所示,其中PAC表示光声池。可以看到,所提NO₂传感器的性能优秀。本文以NO₂为目标气体验证了优化H型差分光声池的检测性能,在实际应用中,通过更换激发光源检测其他目标气体时,可相应地提升响应能力,降低最低检测限。

表3 近年来报道的NO₂光声传感器的比较

Table 3 Comparison of NO₂ photoacoustic sensors reported in recent years

Light source	PAC+detector	Response capacity / (10^6 mV)	Linearity	Time	η_{Lod}	Ref.
453 nm LED (9 W)	Cylinder+EMFIT film microphone	—	—	Detection time: 2.1 s	10×10^{-9}	[2]
Thermal radiation (70 mW)	H-type+microphone	0.0048	0.9967	Integration time: 1 s	1.07×10^{-6}	[10]
532 nm laser (4.7 W)	Cylinder+cantilever	—	0.9997	Detection time: 1 s	50×10^{-12}	[14]
447 nm multimode LD (3.5 W)	H-type difference+microphone	—	0.9999	Integration time: 1 s	54×10^{-12}	[18]
450 nm LD (480 mW)	H-type+MEMS microphone	0.814	—	Integration time: 5 s	33×10^{-12}	[22]
410 nm LED	T-type+MEMS microphone	—	—	Detection time: 1.5 s	32×10^{-9}	[11]
405 nm LED (65 mW)	H-type+microphone	0.016	0.998	Average time: 60 s	1.22×10^{-9}	[23]
405 nm LED (65.3 mW)	H-type+microphone	0.2562	0.9986	Average time: 600 s	—	[24]
405 nm LED (20 mW)	Integrating sphere+microphone	0.011	0.997	Integration time: 1 s	3×10^{-6}	[25]
450 nm LD (500 mW)	Sphere-tube+microphone	0.52546	0.9998	Detection time: 100 s	0.7×10^{-9}	[15]
450 nm LD (500 mW)	Differential H-type+microphone	1.08022	0.999	Detection time: 5 s	124×10^{-12}	Proposed method

5 结 论

基于差分检测技术,通过有限元仿真优化了H型差分光声池的几何参数,在满足共振式光声池频率要求的同时,提高了光声池内的声压与品质因子。在此基础上,搭建了一套NO₂光声检测装置,使用中心波长为450 nm的激光二极管作为激发光源以避免NO₂的光解。实验结果表明,光声信号与样品体积分数之间具有良好的线性关系,在5 s的检测时间内,最低检测限为 124×10^{-12} ,满足在线检测大气环境中NO₂的需求,在后续工作中,通过增加光源,可以实现更多大气痕量气体的检测。

参 考 文 献

[1] Santiago G D, González M G, Peuriot A L, et al. Blue

light-emitting diode-based, enhanced resonant excitation of longitudinal acoustic modes in a closed pipe with application to NO₂[J]. Review of Scientific Instruments, 2006, 77(2): 023108.

- [2] Saarela J, Sorvajärvi T, Laurila T, et al. Phase-sensitive method for background-compensated photoacoustic detection of NO₂ using high-power LEDs[J]. Optics Express, 2011, 19(S4): A725-A732.
- [3] Shorter J H, Herndon S, Zahniser M S, et al. Real-time measurements of nitrogen oxide emissions from in-use New York City transit buses using a chase vehicle[J]. Environmental Science & Technology, 2005, 39(20): 7991-8000.
- [4] Kapp J, Weber C, Schmitt K, et al. Resonant photoacoustic spectroscopy of NO₂ with a UV-LED based sensor[J]. Sensors, 2019, 19(3): 724.

- [5] 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.
- [6] 马凤翔, 田宇, 陈珂, 等. 基于微型光声传感器的油中溶解气体检测技术[J]. 光学学报, 2020, 40(7): 0730003.
Ma F X, Tian Y, Chen K, et al. Technique for detection of dissolved gas in oil based on miniature photoacoustic sensor[J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(7): 0730003.
- [7] 王强, 许可, 姚晨雨, 等. 功率增强型光声光谱气体传感技术的研究进展[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911008.
Wang Q, Xu K, Yao C Y, et al. Recent advances of power-enhanced photoacoustic spectroscopy for gas sensing[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911008.
- [8] 董磊, 武红鹏, 郑华丹, 等. 石英增强光声传感技术研究进展[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911004.
Dong L, Wu H P, Zheng H D, et al. Recent progress in quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911004.
- [9] 马欲飞. 基于石英增强光声光谱的气体传感技术研究进展[J]. 物理学报, 2021, 70(16): 160702.
Ma Y F. Research progress of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based gas sensing[J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(16): 160702.
- [10] 许雪梅, 李奔荣, 杨兵初, 等. 基于光声光谱技术的 NO, NO₂ 气体分析仪研究[J]. 物理学报, 2013, 62(20): 200704.
Xu X M, Li B R, Yang B C, et al. Gas measurement system of NO and NO₂ based on photoacoustic spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(20): 200704.
- [11] Weber C, Kapp J, Schmitt K, et al. Resonant photoacoustic detection of NO₂ with an LED based sensor [J]. Multidisciplinary Digital Publishing Institute Proceedings, 2018, 2(13): 1036.
- [12] Pitts J N, Sharp J H, Chan S I. Effects of wavelength and temperature on primary processes in the photolysis of nitrogen dioxide and a spectroscopic: photochemical determination of the dissociation energy[J]. The Journal of Chemical Physics, 1964, 40(12): 3655-3662.
- [13] Barreiro N, Vallespi A, Peuriot A, et al. Quenching effects on pulsed photoacoustic signals in NO₂-air samples [J]. Applied Physics B, 2010, 99(3): 591-597.
- [14] Peltola J, Hieta T, Vainio M. Parts-per-trillion-level detection of nitrogen dioxide by cantilever-enhanced photo-acoustic spectroscopy[J]. Optics Letters, 2015, 40(13): 2933-2936.
- [15] 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: NO₂ as an example[J]. Sensors, 2021, 22(1): 281.
- [16] Sherstov I, Chetvergova L. Experimental researches of acoustical modes of various types of resonant photoacoustic detectors[J]. Optics Communications, 2020, 462: 125184.
- [17] 尹旭坤, 高苗, 苗瑞琪, 等. 基于差分光声池结构的高灵敏度一氧化碳气体传感器[J]. 光子学报, 2021, 50(10): 1030002.
Yin X K, Gao M, Miao R Q, et al. Highly sensitive carbon monoxide gas sensors based on a difference photoacoustic cell[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10): 1030002.
- [18] 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.
- [19] Bijnen F G C, Reuss J, Harren F J M. Geometrical optimization of a longitudinal resonant photoacoustic cell for sensitive and fast trace gas detection[J]. Review of Scientific Instruments, 1996, 67(8): 2914-2923.
- [20] Hawe E, Dooly G, Fitzpatrick C, et al. UV-based pollutant quantification in automotive exhausts[J]. Proceedings of SPIE, 2006, 6198: 619807.
- [21] Bernhardt R, Santiago G D, Slezak V B, et al. Differential, LED-excited, resonant NO₂ photoacoustic system[J]. Sensors and Actuators B, 2010, 150(2): 513-516.
- [22] Rück T, Bierl R, Matysik F M. Low-cost photoacoustic NO₂ trace gas monitoring at the pptV-level[J]. Sensors and Actuators A, 2017, 263: 501-509.
- [23] 靳华伟, 胡仁志, 谢品华, 等. 适用于 ppb 量级 NO₂ 检测的低功率蓝光二极管光声技术研究[J]. 物理学报, 2019, 68(7): 070703.
Jin H W, Hu R Z, Xie P H, et al. Photo-acoustic technology applied to ppb level NO₂ detection by using low power blue diode laser[J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(7): 070703.
- [24] Jin H W, Xie P H, Hu R Z, et al. Design of NO₂ photoacoustic sensor with high reflective mirror based on low power blue diode laser[J]. Chinese Physics B, 2020, 29(6): 060701.
- [25] 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.