

基于光束多次反射的 T 型光声传感器

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 光声光谱技术具有灵敏度高、选择性好等优点,在气体检测领域中扮演着重要的角色。为了在不增加装置体积与反射镜的情况下提高光声检测性能,基于共振式光声技术,研制了一种 T 型光声池,该结构由内壁镀金的吸收池和声共振管组成。池体两端使用镀金盖板代替传统的窗片,光纤准直器嵌在盖板上使光束在吸收池内多次反射以增加样品气体的等效吸收路径。经数学建模、理论推导、有限元仿真和实验分析,验证了所提方式对检测性能的提高。与传统的激发方式相比,在锁相积分时间为 1 s, 单次检测时间为 5 s 的条件下,所提方式的信噪比提升了 14.6 倍。以此为基础,搭建了 CO₂ 光声检测装置。实验结果表明,所设计的装置对于 CO₂ 样品的最低检测限为 15×10^{-6} , 归一化噪声等效吸收系数为 $11.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。

关键词 传感器; 光声光谱; 多次反射; 光声池; 有限元仿真; 信噪比

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1928001

T-Type Photoacoustic Sensor Based on Multiple Reflection of Light Beams

Li 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 Photoacoustic spectroscopy plays an important role in the field of gas detection due to its advantages of high sensitivity and good selectivity. To improve the photoacoustic detection performance without increasing the volume of devices and the reflective mirrors, a T-type photoacoustic cell on the basis of the resonant photoacoustic technology is developed, which is composed of an absorption cell with gold-plated inner walls and an acoustic resonance tube. The gold-plated boards are used to replace the traditional optical windows at both sides of the absorption cell. At the same time, the optical fiber collimator is fixed on the board to make the light beam reflect multiple times in the absorption cell, which can increase the equivalent absorption path of the gas samples. The improvement in detection performance by the proposed method is verified by mathematical modeling, theoretical derivation, finite element simulation, and experimental analysis. The signal-to-noise ratio (SNR) of the proposed method is 14.6 times higher than that of the traditional light beam excitation mode when the phase-locked integration time is 1 s, and the single detection time is 5 s. On this basis, a CO₂ photoacoustic detection device is built. The experimental results reveal that the lowest limit of detection for CO₂ samples is 15×10^{-6} , and the normalized noise equivalent absorption coefficient is $11.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

Key words sensors; photoacoustic spectroscopy; multiple reflection; photoacoustic cell; finite element simulation; signal-to-noise ratio

1 引言

光声光谱技术因其具有高灵敏度、良好的选择性

和快速响应等优点,受到了研究人员的广泛关注^[1-5]。光声气体检测被应用于各行各业中,包括电力检测、燃烧分析、医疗诊断、工业过程控制和大气环境监测^[6-11]

收稿日期: 2022-02-18; 修回日期: 2022-03-13; 录用日期: 2022-03-30

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

等。光声光谱技术的核心是检测光声池中的气体分子吸收光能后产生的声波,即光声信号^[12-13]。光声信号受光声池常数、入射光功率和微音器灵敏度等影响^[14-15]。近年来,许多科研人员致力于优化光声检测系统,提出了多种类型的改进方案,如:增加光源功率,使用中红外激光器作为激发光源^[16-18];研制高灵敏度声传感器,包括悬臂梁声传感器、石英音叉声传感器和光纤声传感器等^[19-21];设计各种共振式光声池,有代表性的为 Helmholtz 光声池、H 型光声池和 T 型光声池^[22-25]等。T 型光声池相较 H 型光声池,由于减少了一个缓冲腔,因此在相同的共振频率下,体积减小了约一半。传统的 T 型光声池在吸收池体两端安装光学窗片,气体吸收路径为吸收池的长度^[26-27]。

作为一种间接吸收光谱,光声信号幅值与入射光强度成正比,提高光源功率可以有效提高光声检测灵敏度。然而,大功率光源通常成本较高,体积较大,且需要激光收集与处理装置。有些学者使用光束多次反射实现了等效提高光源功率的效果^[28-32]。Chen 等^[31]设计了一种非共振的圆柱形光声传感器,激发光束在池体内壁多次反射以增加光程,实现了 C₂H₂ 的低浓度检测。然而,非共振式光声池不具备放大光声信号的能力,且抑制噪声的能力较弱。Qiao 等^[33]介绍了一种多程石英增强型光声传感器,通过反射镜将光束 6 次穿过石英音叉的叉股,使光声信号提高了约 3.2 倍,但此方式额外增加了检测装置的体积,且不易校准光路。

为了结合长光程与共振式光声池的优势,基于上述研究基础,研制了一种 T 型光声池,该光声池由内壁镀金的圆柱形吸收池和一根声共振管构成,吸收池的两端以两块表面镀金的盖板替换传统的窗片。以 CO₂ 气体光声检测为例,使用中心波长为 2004 nm 的激光器作为激发光源,光束通过准直器输出,准直器嵌入池体一侧的盖板上,并以密封胶固定,使光束在吸收池内多次反射,进而增加气体的吸收路径,提高光声检测性能。结合波长调制与二次谐波技术,可以很好地抑制池体吸收光能后产生的与光声信号同频的噪声和环境噪声。实验结果表明,与传统的激发方式相比,所提多次反射的激发方式对 CO₂ 的检测能力提升了一个数量级。

2 基本原理

光声光谱是一种间接吸收光谱技术,其通过检测气体吸收周期性的调制光后产生的与光源同频的声信号来反演气体浓度。当光声池中的气体分子受到调制光照射时,被激发的分子会形成热密度源 $H(r, t)$ 。若光声池内壁是刚性的,当忽略热传导损失和黏性损失时,则声压 $p(r, t)$ 的波动方程^[34-35]可描述为

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

式中: v 和 γ 分别是待测气体的声速和比热容比; r 是空间位置; t 是时间。将式(1)通过傅里叶变换映射到频域求解^[36], 则

$$\left(\nabla^2 + \frac{\omega^2}{v^2}\right) p(r, \omega) = \frac{i\omega(\gamma - 1)}{v^2} H(r, \omega), \quad (2)$$

式中: ω 表示光源的调制角频率。声压 $p(r, \omega)$ 的解^[37]为

$$p(r, \omega) = \sum A_j(\omega) p_j(r), \quad (3)$$

式中: $p_j(r)$ 是简正模式的解; $A_j(\omega)$ 是光声信号的模式振幅。

将光声池的相关特性如结构、尺寸等记为常数 C_{cell} , 待测气体的浓度、吸收系数和弛豫时间分别记为 C 、 a 和 τ 。若入射光功率大小为 P_0 , 采集光声信号的微音器的灵敏度为 M_s , 则光声信号可表示为

$$S_{\text{PA}} = \frac{aP_0C_{\text{cell}}M_sC}{\sqrt{1 - (\omega\tau)^2}}, \quad (4)$$

从式(4)中可以看出, 光声信号与 $\omega\tau$ 成反比。某些气体分子的弛豫时间 τ 较长, 对于不具备放大声信号的非共振式光声池而言, 光源的调制频率不可过大, 否则将造成光声信号的严重衰减。共振式光声池会产生特定的共振模态, 形成压力节点, 放大光声信号。当光源调制频率与光声池的共振频率相等时, 光声信号^[38]可表示为

$$S_{\text{PA}} = \frac{(\gamma - 1)LQ}{V_c\omega} M_s P_0 a C, \quad (5)$$

式中: L 为气体的吸收路径长度(等效光程); Q 为光声池的品质因子; V_c 为光声池体积。由式(5)可知, 当不改变光声池的特征参数时, 光声信号与 L 成正比, 故增加光程可有效提高光声信号。

对于 T 型光声池而言, 其声共振管对应的物理状态为一端开口一端封闭。当光声池产生共振时, 声共振管的封闭端形成声波波腹, 声压达到极大值, 而声共振管的开口端形成声波波节, 声压达到极小值。共振频率的计算公式^[39]为

$$f_{2m-1} = \frac{(2m-1)c}{4(l+0.6r_1)}, \quad m = 1, 2, 3, \dots, \quad (6)$$

式中: m 表示纵向共振模态的阶数; c 表示光声池内气体的声速; l 和 r_1 分别表示声共振管的长度和半径。当光声池处于一阶纵向共振模态时, 共振频率可表示为

$$f_1 = \frac{c}{4(l+0.6r_1)}. \quad (7)$$

3 设计与仿真

3.1 光束激发方式建模

为了分析不同光束激发方式对等效光程和光声信号的影响, 本文设计了 4 种光束激发方式, 模型如图 1 所示, 其中: 图 1(a) 中的光束穿过吸收池; 图 1(b) 中的光束经窗片射入吸收池, 被对向的镀金板反射后射出; 图 1(c) 中的光束经窗片射入吸收池, 在池体内壁多次反射后经窗片射出; 图 1(d) 中的光束经窗片射入吸收池, 在池体内壁多次反射后击中光源对向的镀金板, 然后光束沿 2 的方向从光源一侧的窗片射出。

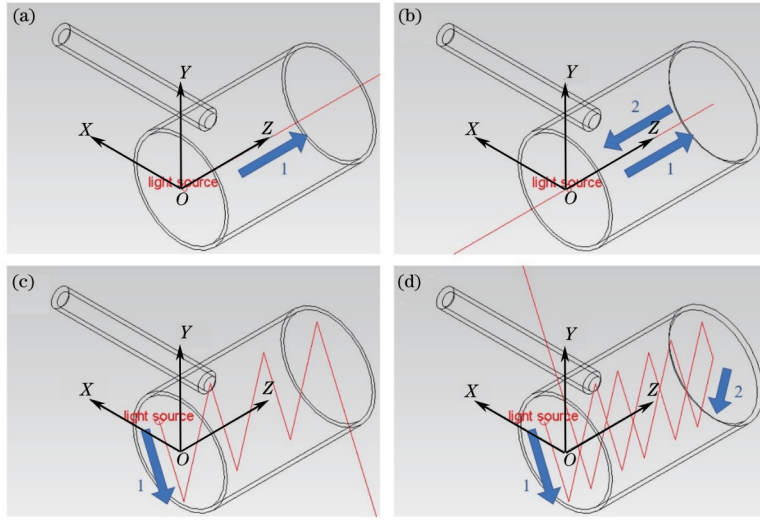


图 1 4 种光束激发模型。(a) 单次激发-穿过; (b) 单次激发-反射; (c) 多次激发-穿过; (d) 多次激发-反射

Fig. 1 Four kinds of light beam excitation models. (a) Single excitation-pass; (b) signal excitation-reflection; (c) multiple excitation-pass; (d) multiple excitation-reflection

已知吸收池的长度 L 为 5 cm, 直径 d 为 3 cm, 金膜的反射率 α 为 0.98。若设入射光功率 P 为单位强度 1, 则: 对于图 1(a), 等效吸收路径为吸收池的长度 (5 cm); 图 1(b) 的等效吸收路径为 $5 + 5\alpha$, 其值为 9.9 cm; 图 1(c)、(d) 的等效吸收路径相对复杂, 无法直观判断, 需要通过数学建模后进一步计算。图 2 为图 1(c) 所示的光束多次激发-穿过模型的剖面图。

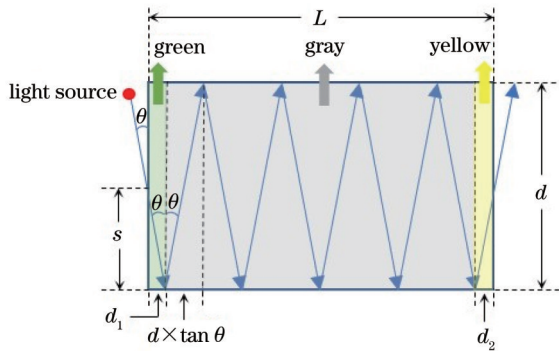


图 2 多次激发-穿过模型的剖面图

Fig. 2 Section diagram of multiple excitation-pass model

若光束入射点与吸收池壁的直线距离为 s , 光束与吸收池壁法线方向形成的角度为 θ , 则绿色部分的宽度 d_1 为

$$d_1 = s \times \tan \theta. \quad (8)$$

光束在吸收池内多次反射, 其中灰色部分中光束反射次数 N (不包括绿色部分的一次反射和黄色部分的一次反射) 为

$$N = \text{floor} \left(\frac{L - d_1}{d \times \tan \theta} \right) - 1, \quad (9)$$

式中: $\text{floor}(\cdot)$ 表示向下取整函数。黄色部分的宽度 d_2 为

$$d_2 = L - (N + 1) \times d \times \tan \theta - d_1. \quad (10)$$

灰色部分的等效光源功率 \bar{P} 为

$$\bar{P} = \frac{\sum_{i=0}^N P \times \alpha^{i+1}}{N + 1}, \quad (11)$$

则灰色部分的等效吸收路径 L_{gray} 为

$$L_{\text{gray}} = \frac{\bar{P}}{P} \times \frac{d}{\cos \theta} \times (N + 1), \quad (12)$$

绿色部分的等效吸收路径为 L_{green} 为

$$L_{\text{green}} = \frac{s}{\cos \theta}, \quad (13)$$

黄色部分的等效吸收路径 L_{yellow} 为

$$L_{\text{yellow}} = \alpha^{N+2} \times \frac{d_2}{\sin \theta}, \quad (14)$$

故多次激发-穿过模型的总等效吸收路径 L_{Eq} 为

$$L_{\text{Eq}} = \frac{\bar{P}}{P} \times \frac{d}{\cos \theta} \times (N + 1) + \frac{s}{\cos \theta} + \alpha^{N+2} \times \frac{d_2}{\sin \theta}. \quad (15)$$

对于图 1(d) 所示的多次激发-反射模型, 其剖面图如图 3(a) 所示。为了便于数学分析与描述, 可将其等效为图 3(b)。其中, 图 3(b) 的 A 部分与图 2 完全相同, B 部分与 A 部分相似, 光束从 A 部分的左侧射入, 多次反射后由 B 部分的右侧射出。

设图 3(b) 中 A 部分的入射光功率为 P , 则 B 部分的初始光功率为

$$P' = P \times \alpha^{N+2}, \quad (16)$$

B 部分初始光束与吸收池壁的直线距离为

$$s_1 = d - \frac{d_2}{\tan \theta}, \quad (17)$$

灰色部分的光束反射次数 N' 可表示为

$$N' = \text{floor} \left(\frac{L - s_1 \times \tan \theta}{d \times \tan \theta} \right) - 1, \quad (18)$$

则黄色部分的宽度 d'_2 为

$$d'_2 = L - (N' + 1) \times d \times \tan \theta - s_1 \times \tan \theta. \quad (19)$$

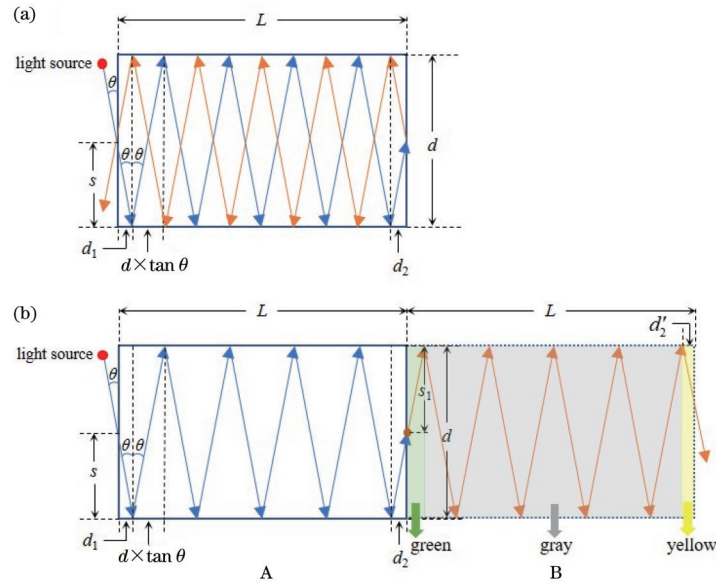


图 3 多次激发-反射模型的剖面图和等效光路图。(a)剖面图;(b)等效光路图

Fig. 3 Section diagram and equivalent optical path diagram of multiple excitation-reflection model. (a) Section diagram;(b) equivalent optical path diagram

灰色部分的等效光源功率为

$$\bar{P}' = \frac{\sum_{j=0}^{N'} P' \times \alpha^{j+1}}{N' + 1}, \quad (20)$$

则灰色部分的等效吸收路径为

$$L'_{\text{gray}} = \frac{\bar{P}'}{P} \times \frac{d}{\cos \theta} \times (N' + 1), \quad (21)$$

绿色部分的等效吸收路径为

$$L'_{\text{green}} = \frac{P'}{P} \times \frac{s_1}{\cos \theta}, \quad (22)$$

黄色部分的等效吸收路径为

$$L'_{\text{yellow}} = \frac{P'}{P} \times \alpha^{N'+2} \times \frac{d'_2}{\sin \theta}, \quad (23)$$

则B部分的等效吸收路径为

$$L'_{\text{Eq}} = \frac{\bar{P}'}{P} \times \frac{d}{\cos \theta} \times (N' + 1) + \frac{P'}{P} \times \frac{s_1}{\cos \theta} + \frac{P'}{P} \times \alpha^{N'+2} \times \frac{d'_2}{\sin \theta}, \quad (24)$$

故多次激发-反射模型的总等效吸收路径为A、B两部分等效吸收路径之和,即

$$L_{\text{all}} = \frac{\bar{P}'}{P} \times \frac{d}{\cos \theta} \times (N + 1) + \frac{s}{\cos \theta} + \alpha^{N+2} \times \frac{d_2}{\sin \theta} + \frac{\bar{P}'}{P} \times \frac{d}{\cos \theta} \times (N' + 1) + \frac{P'}{P} \times \frac{s_1}{\cos \theta} + \frac{P'}{P} \times \alpha^{N'+2} \times \frac{d'_2}{\sin \theta}. \quad (25)$$

由于受到窗片安装座的结构限制,故设置光束入射点与吸收池壁的直线距离 s 为 1.5 cm, 光束与吸收池壁法线方向形成的角度 θ 为 10° 。通过上述推导计算出图 1(c) 中的等效吸收路径长度约为 26 cm, 图 1(d) 所示的多次激发-反射模型的总等效吸收路径长度约为 52 cm。将多次反射模型与图 1 中的 4 种光束激发方式

进行对比,对应的等效吸收路径如表 1 所示。

表 1 不同光束激发方式的等效吸收路径
Table 1 Equivalent absorption paths of different light beam excitation modes

Light beam excitation mode	Equivalent absorption path / cm
Single excitation-pass (mode 1)	5.0
Single excitation-reflection (mode 2)	9.9
Multiple excitation-pass (mode 3)	26.2
Multiple excitation-reflection (mode 4)	50.3
Multiple reflection (mode 5)	229.6

由表 1 可知,图 1(d) 的光程相较于传统的图 1(a) 所示的方式,光程提高了约 10 倍。为了进一步提高光束的利用率,增加等效光程,提出了一种多次反射的激发方式,将光声池两端的窗片均更换为镀金盖板,一侧的盖板开孔,将准直器插入孔中,通过密封胶固定,光束在池内多次反射,示意图如图 4 所示。其中,向右侧传递的虚线所示的光线表示从准直器中射出的初始光,向左侧传递的虚线所示的光线为镀金盖板第一次反射后的光线,之后的反射光线不再标注。在理想情况下,光能完全被气体和池体吸收。此时,池内的光场分布较为复杂,若保持入射方向与水平面的夹角 θ 为 3° ,且忽略池体侧面反射带来的损耗,当光束剩余能量为 10% 时,由上述推导过程可近似计算出等效光程约为 229.6 cm。

3.2 光声池有限元仿真

使用有限元仿真软件构建光声池模型:吸收池长度为 5 cm,直径为 3 cm;共振管的长度为 5 cm,直径为 4 mm;池内填充气体为空气,温度为 293.15 K。为了防止微音器安装过程中磨损端部的膜片,在共振管顶

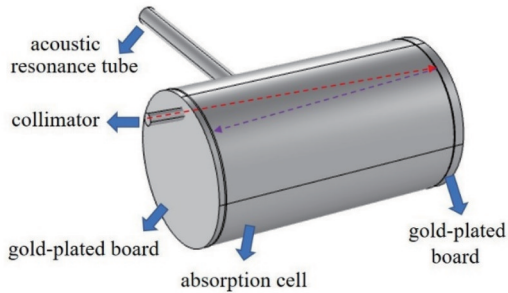


图 4 多次反射激发方式示意图

Fig. 4 Schematic diagram of multiple reflection excitation mode

端预留了直径为 1.23 cm、高度为 2 mm 的空隙。若忽略此部分,直接使用式(6)或式(7)计算光声池的共振频率,则会产生较大的误差,所以本文使用有限元仿真

的方式分析光声池的声频特性,修正后的光声池模型如图 5(a)所示。由于共振频率为光声池的本征频率,故与激发光束无关。以单次激发-穿过方式为例,光束沿着吸收池的中心穿过吸收池,其功率密度设置为 0.1 W/kg。光束能量分布如图 5(b)所示。

为了进一步放大光声信号,需要使光声池工作在共振状态。以共振管的一阶纵向模式为例,分析不同光束激发方式下的光声信号。仿真得到的光声池一阶纵向共振模式下的声压分布如图 6(a)所示。此时的最大声压位于共振管的顶端,而吸收池中的声压最小,池中不产生共振。使用有限元分析软件扫描声压与频率之间的关系,得到管末端声压的声频特性曲线,经洛伦兹线型拟合后,得到的拟合曲线如图 6(b)所示,可知一阶纵向共振频率为 1136 Hz。

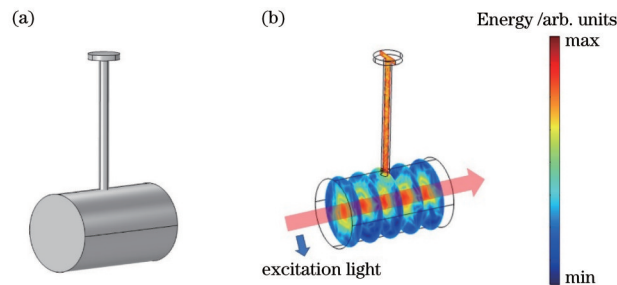


图 5 光声池有限元仿真模型。(a)几何模型;(b)光束能量分布

Fig. 5 Finite element simulation model of photoacoustic cell. (a) Geometric model; (b) light beam energy distribution

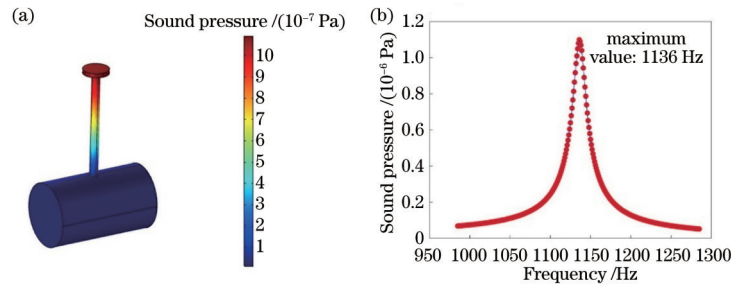


图 6 光声池一阶纵向共振模式的声压分布和声频特性曲线。(a)声压分布;(b)声频特性曲线

Fig. 6 Sound pressure distribution and sound frequency characteristic curve of first-order longitudinal resonance mode of photoacoustic cell. (a) Sound pressure distribution; (b) sound frequency characteristic curve

为了验证光声池共振模式与激发光束的无关性,本文对比了 3 种光束仿真模型,如图 7 所示,其中:图 7(a)所示方式即为图 5(b)所示方式,单条激发光束穿过吸收池中心,其功率密度为 0.1 W/kg;图 7(b)所示方式与图 7(a)类似,但功率密度为 0.2 W/kg;图 7(c)展示了两条功率密度均为 0.1 W/kg 的激发光束的情况。

仿真得到三种光束模型的共振模式和声频特性曲线如图 8 所示,可知其对应的声压幅值不同,但是共振频率均为 1136 Hz,且共振模式相同。因此,这进一步验证了光声池共振模式与激发光束的无关性。在后续的实验与分析中,只需使用表 1 所述的任一种激发方式,即可确定光声池的共振频率。

4 实验与分析

4.1 气体光声效应实验与分析

4.1.1 CO₂吸收谱线选择

为了激发出最大的光声信号,需要选择合适的 CO₂吸收谱线,使用 HITRAN 数据库仿真体积分数为 5000×10^{-6} 的 CO₂ 在 2002~2006 nm 波长范围内的吸收谱线。温度、压强和光程采用默认值,分别为 296 K、 1.01325×10^5 Pa 和 1 cm,得到的吸收谱线如图 9 所示。选择最大吸收峰处的波长(2004.02 nm)作为后续光声检测实验的激发波长。

4.1.2 光声检测装置搭建

为了验证 T 型光声池的性能与不同激发方式下气体检测能力的差异,以 CO₂ 为目标气体,搭建了一套光

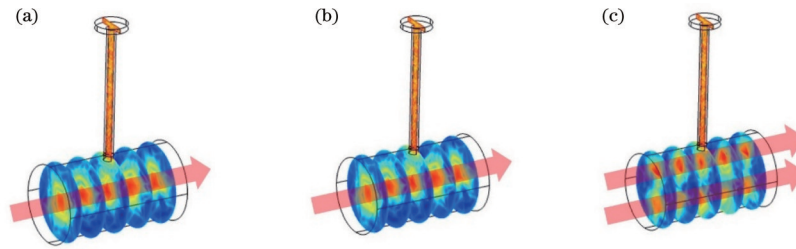


图 7 三种仿真激发光束。(a)一条功率密度为 0.1 W/kg 的激发光束;(b)一条功率密度为 0.2 W/kg 的激发光束;(c)两条功率密度为 0.1 W/kg 的激发光束

Fig. 7 Three simulated excitation light beams. (a) Excitation light beam with power density of 0.1 W/kg; (b) excitation light beam with power density of 0.2 W/kg; (c) two excitation light beams with power density of 0.1 W/kg

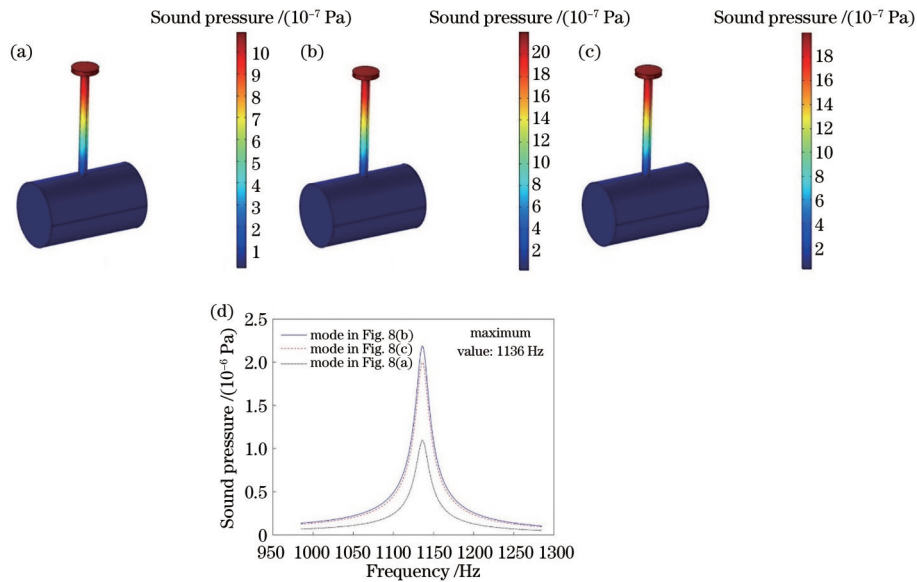


图 8 三种仿真激发光束下的共振模式与声频特性曲线。(a)图 7(a)中激发光束下的共振模式;(b)图 7(b)中激发光束下的共振模式;(c)图 7(c)中激发光束下的共振模式;(d)声频特性曲线

Fig. 8 Resonance modes and sound frequency characteristic curves under three simulated excitation light beams. (a) Resonance mode under excitation light beam in Fig. 7(a); (b) resonance mode under excitation light beam in Fig. 7(b); (c) resonance mode under excitation light beam in Fig. 7(c); (d) sound frequency characteristic curves

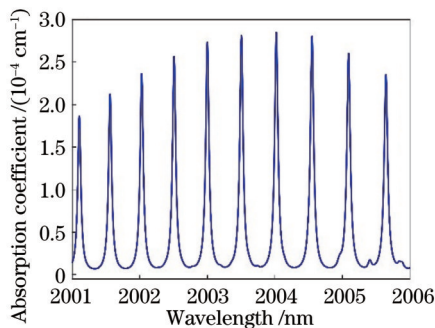


图 9 CO₂ 在 2002 ~ 2006 nm 波长范围内的吸收谱线

Fig. 9 Absorption line of CO₂ in wavelength range of 2002—2006 nm

声检测装置。通过机械设计软件设计并加工了光声池,实物图如图 10 所示。选用中心波长为 2004 nm 的近红外分布式反馈(DFB)激光器(德国, Nanoplus, DFB2004)作为激发光源,光束经光纤准直器(四川腾

光科技有限公司, Smf-coll)准直后射入光声池。待测 CO₂ 样品通过吸收池上安装的气阀进入池内,并形成密闭气室。信号发生器(美国, Tektronix, AFG3102C)产生调制信号驱动激光控制器(美国, Thorlabs, CLD1015),同时向锁相发生器(美国, SRS, SR865A)提供参考信号用以解调微音器(北京声望电声技术有限公司, MPA201)检测到的光声信号。数据采集卡(北京阿尔泰科技发展有限公司, USB3200N)采集解调后的光声信号,并传输至上位机进行分析,光声检测装置示意图如图 11 所示。

4.1.3 共振频率标定

由于声共振管与吸收池的加工误差、微音器空腔的安装误差和环境温度(0℃)的影响,故共振频率与仿真结果相比会有所偏移。为了确认光声池实际的一阶纵向共振频率,搭建光声检测装置,将中心波长为 2004 nm 的分布式反馈激光器作为激发光源,激光经光纤准直器后射入吸收池。使用体积分数为 10000×

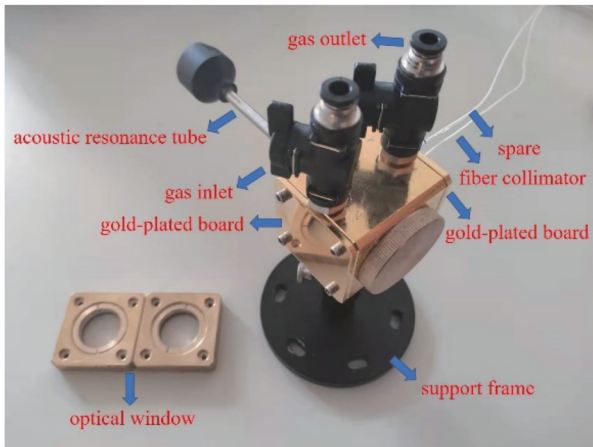


图 10 光声池实物图

Fig. 10 Physical diagram of photoacoustic cell

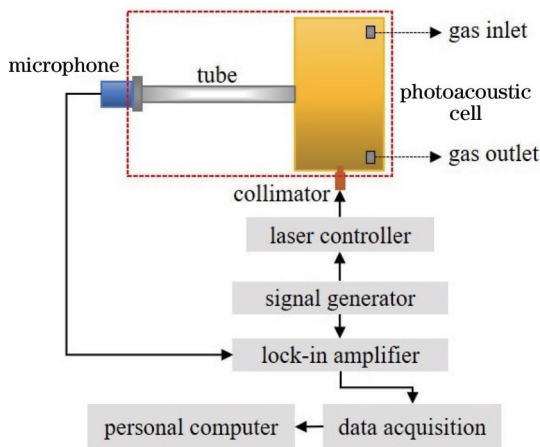


图 11 光声检测装置示意图

Fig. 11 Schematic diagram of photoacoustic detection device

10^{-6} 的 CO_2 作为待测气体,使用强度调制的方式驱动激光器。设置激光器温度和电流,以吻合 CO_2 的吸收谱线的峰值位置。以单次激发-穿过方式为例,激发光束从吸收池两侧的窗片穿过。以 50 Hz 为步长,在 700~1200 Hz 频率范围内进行粗扫描,得到声压最大值对应的调制频率为 850 Hz。在 850 Hz 附近以 10 Hz 为步长进行细扫描,得到了声共振管末端的实测声频特性曲线,如图 12 所示,其中 R^2 为拟合优度。通过洛伦兹拟合得到共振频率为 826 Hz。由于声共振管内壁未精密抛光,故品质因数略低,其值约为 12。

4.2 不同激发方式检测性能对比

由于波长调制与二次谐波技术可以很好地抑制窗片和池体吸收产生的噪声,以及环境中的同频噪声,因此后续实验均使用波长调制与二次谐波技术代替强度调制来激发 CO_2 的光声信号。设置锁相积分时间为 1 s,激光器由锯齿波+正弦波方式驱动,锯齿波的周期为 200 mHz(即单次检测的时间为 5 s),正弦波的频率为光声池一阶纵向共振频率(826 Hz)的 1/2(413 Hz)。池内 CO_2 气体的体积分数为 10000×10^{-6} ,5 种光束激发方式下的二次谐波信号如图 13 所示。由

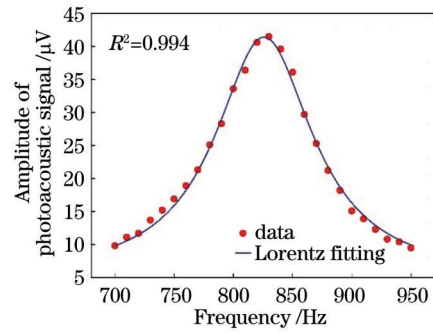


图 12 声共振管末端的实测声频特性曲线

Fig. 12 Measured sound frequency characteristic curve at end of acoustic resonance tube

图 13 可知,光声信号在一个锯齿波周期内的幅值分别为 4.1656, 7.7812, 15.9897, 30.2285, 78.5046 μV 。

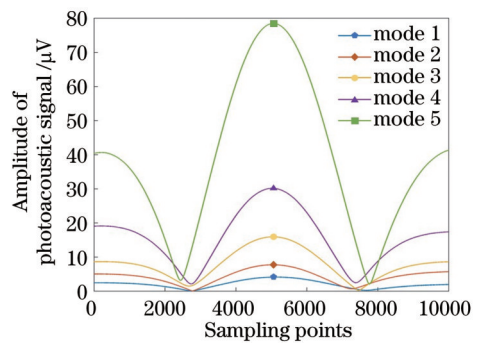


图 13 5 种光声激发方式下 CO_2 的二次谐波信号

Fig. 13 Second harmonic signals of CO_2 under five light beam excitation modes

为了确定 5 种方式下光声信号的信噪比(SNR),向光声池中充入纯 N_2 ,记录其在一个锯齿波周期(5 s)下的噪声分布,计算出噪声的均值分别为 0.3486, 0.4178, 0.4316, 0.4283, 0.4563 μV ,噪声的标准差分别为 0.0851, 0.1041, 0.0909, 0.1081, 0.1188 μV ,进而分别计算 5 种方式下的信噪比 M_{SNR} 。信噪比的计算公式为

$$M_{\text{SNR}} = \frac{V_{\text{signal}}}{\sigma}, \quad (26)$$

式中: V_{signal} 表示信号值,等于光声信号幅值减去噪声的平均值; σ 表示噪声的标准差。信噪比计算结果如表 2 所示。

由于经光束准直器准直后的光束在长光程下仍有一定的发散角,并且光声池内壁镀金也有一些误差,因此 5 种激发方式的光声信号与等效光程之间并不完全成正比关系,但是具有相同的趋势。由表 2 可知,提出的多次反射方式信噪比最高,相对于第一种传统的光束单次激发-穿过的方式,在锁相积分时间为 1 s,单次检测周期为 5 s 的条件下,信噪比提高了 14.6 倍。在同样的时间参数下,评估 5 种激发方式的最低检测限(LoD)和归一化噪声等效吸收系数(NNEA)^[40],二者的计算公式为

表 2 5 种光束激发方式下的信噪比

Table 2 SNRs under five light beam excitation modes

Light beam excitation mode	$V_{\text{signal}} / \mu\text{V}$	$\sigma / \mu\text{V}$	SNR	Improvement of SNR
Single excitation-pass	3.8170	0.0851	45	1.0
Single excitation-reflection	7.3634	0.1041	71	1.6
Multiple excitation-pass	15.5581	0.0909	171	3.8
Multiple excitation-reflection	29.8002	0.1081	276	6.1
Multiple reflection	78.0483	0.1188	657	14.6

$$V_{\text{LoD}} = \frac{C}{M_{\text{RSN}}}, \quad (27)$$

$$V_{\text{NNEA}} = \frac{\alpha_{\text{min}} P_{\text{average}}}{\sqrt{\Delta f}}, \quad (28)$$

式中: C 为待测气体的体积分数, 其值为 10000×10^{-6} ;

P_{average} 为平均入射光功率, 其值约为 2.8 mW ; α_{min} 为能探测到的气体浓度为最低检测限时对应的吸收系数, 可由 HITRAN 数据库仿真得到; Δf 为锁相放大器探测带宽, 锁相放大器的积分时间为 1 s , 滤波斜率为 12 dB/oct , 对应的带宽为 0.25 Hz 。LoD 和 NNEA 的计算结果如表 3 所示。

表 3 5 种光束激发方式下的 LoD 和 NNEA

Table 3 LoD and NNEA under five beam excitation modes

Light beam excitation mode	$V_{\text{LoD}} / 10^{-6}$	$V_{\text{NNEA}} / (10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2})$
Single excitation-pass	222	177.2
Single excitation-reflection	141	112.6
Multiple excitation-pass	58	46.3
Multiple excitation-reflection	36	28.7
Multiple reflection	15	11.9

由表 3 可知, 与图 1 所示的 4 种激发方式相比, 提出的第 5 种多次反射的方式检测性能最优, 将光声池对 CO_2 的最低检测限和归一化噪声等效吸收系数分别降低至 15×10^{-6} 和 11.9×10^{-9} 。因此, 后续的相关实验均使用该激发方式。

4.3 光声检测装置标定与稳定性分析

4.3.1 浓度标定

为了建立不同浓度 CO_2 与光声信号之间的定量关系, 配置多种体积分数 ($0, 1000 \times 10^{-6}, 2000 \times 10^{-6}, 3000 \times 10^{-6}, 4000 \times 10^{-6}, 5000 \times 10^{-6}$) 的气体标定光声检测装置, 记录每种浓度对应的二次谐波信号幅值。使用线性拟合数据点, 结果如图 14 所示。此时, 拟合优度 R^2 为 0.996 , 响应曲线为 $y = 0.00699x - 0.88286$, 表明不同浓度与光声信号之间具有良好的线性度。在标定完成后, 可根据二次谐波信号幅值反演出待测 CO_2 样气的浓度。

4.3.2 稳定性与灵敏度分析

由 Allan 方差理论可知, 具有稳定性的装置可通过设置合适的平均时间来获取较高的灵敏度^[41]。使用 Allan 方差评估装置的稳定性和最低检测灵敏度, 向光声池中充入纯 N_2 , 检测其背景噪声随时间的变化, 并根据浓度标定曲线将噪声转换为浓度, 计算其 Allan 方差曲线, 如图 15 所示。当平均时间为 210 s 时, 装置的最低检测灵敏度约为 1.8×10^{-6} , 表明装置具有较高的稳定性和检测灵敏度。

4.4 分析与讨论

由 4.2 节可知, 本文设计的光束多次反射的方式

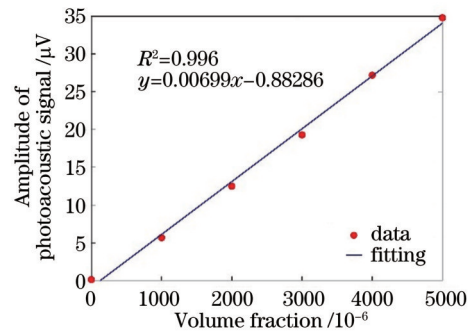


图 14 光声检测装置浓度标定曲线

Fig. 14 Concentration calibration curve of photoacoustic detection device

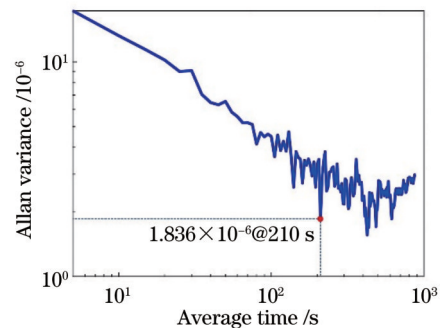


图 15 长时间检测下的 Allan 方差曲线

Fig. 15 Allan variance curve under long-time detection

相比较传统的激发方式, 不仅减少了两个安装在吸收池体上的光学窗片, 还将检测性能提升了一个数量级。

与在吸收池体两端增加反射镜的方式相比,池体内壁和侧面盖板镀金的方式在实现长光程的同时,降低了成本和减小了装置体积。在后续的研究中,通过仿真优化吸收池的大小和声共振管的几何参数,可以实现更长光程和更优的性能参数。此外,可在镀金板上开多个孔,安装不同中心波长的光纤准直器,便于实现混合气体的检测。

5 结 论

研制了一种 T 型光声池,由一个内壁镀金的圆柱形吸收池和一根声共振管构成。为了增加气体的吸收路径,并在不增加装置体积与光学反射镜的情况下提升检测能力,设计了一种多次反射的激发方式,光束在吸收池内多次激发待测气体直到能量耗散。结合理论推导、有限元仿真和实验对比的方式,验证了此激发方式对 CO₂ 检测性能的提高。结果表明,在锁相积分时间为 1 s, 单次检测周期为 5 s 的情况下,多次反射激发方式与传统的单次激发-穿过的激发方式相比,信噪比提高了 14.6 倍。在此基础上,搭建了光声检测装置,其对于 CO₂ 样品的最低检测限为 15×10^{-6} , 对应的归一化噪声等效吸收系数为 11.9×10^{-6} 。Allan 方差曲线表明系统具有稳定性,在平均时间为 210 s 时,可以达到 1.8×10^{-6} 的最低检测灵敏度。在后续工作中,通过优化入射光的角度、光声池的体积和声共振管的长度,可以进一步提升装置的性能,进而提高检测灵敏度。

参 考 文 献

- [1] Krzempek K, Dudzik G, Abramski K. Photothermal spectroscopy of CO₂ in an intracavity mode-locked fiber laser configuration[J]. *Optics Express*, 2018, 26(22): 28861-28871.
- [2] 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.
- [3] Patimisco P, Sampaolo A, Dong L, et al. Recent advances in quartz enhanced photoacoustic sensing[J]. *Applied Physics Reviews*, 2018, 5(1): 011106.
- [4] 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.
- [5] Ma Y F, He Y, Tong Y, et al. Quartz-tuning-fork enhanced photothermal spectroscopy for ultra-high sensitive trace gas detection[J]. *Optics Express*, 2018, 26(24): 32103-32110.
- [6] Yun Y X, Chen W G, Wang Y Y, et al. Photoacoustic detection of dissolved gases in transformer oil[J]. *European Transactions on Electrical Power*, 2008, 18(6): 562-576.
- [7] Milde T, Hoppe M, Tatenguem H, et al. QEPAS

- sensor for breath analysis: a behavior of pressure[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(10): C120-C127.
- [8] Kluczynski P, Jahjah M, Nähle L, et al. Detection of acetylene impurities in ethylene and polyethylene manufacturing processes using tunable diode laser spectroscopy in the 3- μm range[J]. *Applied Physics B*, 2011, 105(2): 427-434.
- [9] Zheng H D, Lou M H, Dong L, et al. Compact photoacoustic module for methane detection incorporating interband cascade light emitting device[J]. *Optics Express*, 2017, 25(14): 16761-16770.
- [10] 刘金鹏, 孙柳雅, 牛明生, 等. 基于透镜-反射镜组合的石英音叉增强型光声光谱系统[J]. *中国激光*, 2021, 48(20): 2011001.
Liu J P, Sun L Y, Niu M S, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy system based on lens-reflector combination[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(20): 2011001.
- [11] 陈珂, 袁帅, 宫振峰, 等. 基于光纤声波传感的超高灵敏度光声光谱微量气体检测[J]. *光学学报*, 2018, 38(3): 0328015.
Chen K, Yuan S, Gong Z F, et al. Ultra-high sensitive photoacoustic spectrometer for trace gas detection based on fiber-optic acoustic sensors[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(3): 0328015.
- [12] Patimisco P, Scamarcio G, Tittel F K, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review[J]. *Sensors*, 2014, 14(4): 6165-6206.
- [13] Schilt S, Thévenaz L, Niklès M, et al. Ammonia monitoring at trace level using photoacoustic spectroscopy in industrial and environmental applications [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2004, 60(14): 3259-3268.
- [14] Sorvajärvi T, Manninen A, Toivonen J, et al. Resonant photoacoustic cell for pulsed laser analysis of gases at high temperature[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2009, 80(12): 123103.
- [15] Manohar S, Razansky D. Photoacoustics: a historical review[J]. *Advances in Optics and Photonics*, 2016, 8(4): 586-617.
- [16] Wang Q Y, Wang J W, Li L, et al. An all-optical photoacoustic spectrometer for trace gas detection[J]. *Sensors and Actuators B*, 2011, 153(1): 214-218.
- [17] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, et al. QEPAS based ppb-level detection of CO and N₂O using a high power CW DFB-QCL[J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [18] Chen K, Yu Z H, Gong Z F, et al. Lock-in white-light-interferometry-based all-optical photoacoustic spectrometer [J]. *Optics Letters*, 2018, 43(20): 5038-5041.
- [19] Wu H, Dong L, Zheng H, et al. Beat frequency quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for fast and calibration-free continuous trace-gas monitoring[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15331.
- [20] 刘咏飞, 马勇, 赵科, 等. 悬臂梁增强型光声光谱: 定量测量痕量 CO[J]. *高压电器*, 2021, 57(7): 182-188.
Liu Y F, Ma Y, Zhao K, et al. Enhanced photoacoustic

- spectrum of cantilever beam: quantitative measurement of CO trace quantity[J]. *High Voltage Apparatus*, 2021, 57(7): 182-188.
- [21] Gong Z F, Chen K, Yang Y, et al. Photoacoustic spectroscopy based multi-gas detection using high-sensitivity fiber-optic low-frequency acoustic sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2018, 260: 357-363.
- [22] Kapitanov V A, Zeninari V, Parvitte B, et al. Optimisation of photoacoustic resonant cells with commercial microphones for diode laser gas detection[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, 58(11): 2397-2404.
- [23] Zhao J J, Zhao Z, Du L D, et al. Performance of the photoacoustic resonant cell remodified from Helmholtz cavity[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(25): 4936-4941.
- [24] Liu L X, Mandelis A, Melnikov A, et al. Step-scan T-cell Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS) for monitoring environmental air pollutants[J]. *International Journal of Thermophysics*, 2016, 37(7): 1-9.
- [25] Mannoor M, Hwang J, Kang S M. Numerical study of geometrical effects on the performance of an H-type cylindrical resonant photoacoustic cell[J]. *Journal of Mechanical Science and Technology*, 2018, 32(12): 5671-5683.
- [26] Kost B, Baumann B, Wolff M, et al. Towards the optimization of photoacoustic sensors[C]//WIT Transactions on The Built Environment, May 7-9, 2007, Myrtle Beach, USA. Southampton: WIT Press, 2007: 97-106.
- [27] Baumann B, Wolff M, Kost B, et al. Finite element calculation of photoacoustic signals[J]. *Applied Optics*, 2007, 46(7): 1120-1125.
- [28] Manninen A, Tuzson B, Looser H, et al. Versatile multipass cell for laser spectroscopic trace gas analysis[J]. *Applied Physics B*, 2012, 109(3): 461-466.
- [29] Hodgkinson J, Masiyano D, Tatam R P. Using integrating spheres as absorption cells: path-length distribution and application of Beer's law[J]. *Applied Optics*, 2009, 48(30): 5748-5758.
- [30] Nägele M, Sigrist M W. Mobile laser spectrometer with novel resonant multipass photoacoustic cell for trace-gas sensing[J]. *Applied Physics B*, 2000, 70(6): 895-901.
- [31] Chen K, Zhang B, Liu S, et al. Highly sensitive photoacoustic gas sensor based on multiple reflections on the cell wall[J]. *Sensors and Actuators A*, 2019, 290: 119-124.
- [32] 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.
- [33] Qiao S D, Ma Y F, Patimisco P, et al. Multi-pass quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based trace gas sensing[J]. *Optics Letters*, 2021, 46(5): 977-980.
- [34] Hao L Y, Ren Z, Shi Q, et al. A new cylindrical photoacoustic cell with improved performance[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, 73(2): 404-410.
- [35] Miklós A, Hess P. Modulated and pulsed photoacoustics in trace gas analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 2000, 72(1): 30A-37A.
- [36] 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.
- [37] El-Busaidy S, Baumann B, Wolff M, et al. Photoacoustics modelling using amplitude mode expansion method in a multiscale T-cell resonator[EB/OL]. (2018-10-27)[2021-02-04]. <https://arxiv.org/abs/1810.11618>.
- [38] Rouxel J, Coutard J G, Gidon S, et al. Miniaturized differential Helmholtz resonators for photoacoustic trace gas detection[J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, 236: 1104-1110.
- [39] Miklós A, Hess P, Bozóki Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(4): 1937-1955.
- [40] 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.
- [41] Yi H M, Liu K, Chen W D, et al. Application of a broadband blue laser diode to trace NO₂ detection using off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2011, 36(4): 481-483.