

引用格式: YIN Xukun, GAO Miao, MIAO Ruiqi, et al. Highly Sensitive Carbon Monoxide Gas Sensors Based on a Difference Photoacoustic Cell (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10):1030002

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(特邀)[J]. 光子学报,2021,50(10):1030002

基于差分光声池结构的高灵敏度一氧化碳气体 传感器(特邀)

尹旭坤,高苗,苗瑞琪,苏永亮,章学仕,张乐,刘丽娴,邵晓鹏

(西安电子科技大学 物理与光电工程学院, 西安 710071)

摘 要:搭建了一套高灵敏度的光声一氧化碳气体传感器。采用波长为 1 566.3 nm 的近红外分布式反馈激光器作为激励光源,并利用商用光纤放大器将激光功率泵浦到 10 W 量级,解决了由于近红外波长区域吸收线强较弱带来的探测灵敏度低等问题。设计了由两个结构完全相同的光声共振腔构成的双通道差分光声池,抑制了由高功率激光引入的窗口噪声。通过优化传感器的激励光功率和工作压强,在 50 ppm 的 CO/N₂ 标准气中,获得的光声信号幅值为 1.38 mV,1 σ 噪声为 0.96 μ V,探测信噪比为 1 437.5,探测灵敏度为 34 ppb,归一化噪声等效系数为 $1.74 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\text{Hz}^{1/2}$ 。

关键词:光声光谱;红外光谱;声学谐振腔;结构设计;一氧化碳;气体传感器

中图分类号:TP249;O433

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215010.1030002

Highly Sensitive Carbon Monoxide Gas Sensors Based on a Difference Photoacoustic Cell (Invited)

YIN Xukun, GAO Miao, MIAO Ruiqi, SU Yongliang, ZHANG Xueshi, ZHANG Le,
LIU Lixian, SHAO Xiaopeng

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: A photoacoustic carbon monoxide gas sensor with high sensitivity was demonstrated. A near-infrared distributed feedback laser with a wavelength of 1 566.3 nm was used as the excitation source. A commercial fiber amplifier was employed to pump the laser power to 10 W level, which solved the problem of low detection sensitivity due to the weak absorption in the near-infrared wavelength region. A dual channel differential photoacoustic cell with the same structure was designed to reduce the window noise caused by high power laser. By optimizing the excitation light power and working pressure of the sensor system, a signal amplitude of 1.38 mV, a noise (1 σ) of 0.96 μ V, a detection signal to noise ratio of 1 437.5, the detection sensitivity of 34 ppb, and a normalized noise equivalent coefficient of $1.74 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\text{Hz}^{1/2}$ were obtained.

Key words: Photoacoustic spectroscopy; Infrared spectroscopy; Acoustic resonators; Structural design; Carbon monoxide; Optical gas sensors

OCIS Codes: 300.6460; 120.4570; 280.4788; 110.5125

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 61975254,61805187),广东省基础与应用基础研究基金(No.2020A1515111012)

第一作者:尹旭坤(1991—),男,讲师,博士,主要研究方向为光声光谱气体传感器。Email: xkyin@xidian.edu.cn

通讯作者:邵晓鹏(1973—),男,教授,博士,主要研究方向为新体制光电成像技术,光电图像处理与模式识别及光电仪器研制与测试。

Email: xpshao@xidian.edu.cn

收稿日期:2021-06-01;录用日期:2021-07-13

<http://www.photon.ac.cn>

0 引言

痕量气体检测作为核心技术已被应用在大气环境污染监控、工业过程控制、无创医疗诊断、智能电网、国防安全、载人飞船等多个领域,其中对大气中的污染气体进行实时在线监测具有极为重要的科学意义。大气环境中原本含有多种微量气体,这些气体各自以一定的浓度存在并保持一定的动态平衡。但由于化工厂、电力工业等不断排放有毒气体,使动态平衡逐渐被打破,进而导致了日趋严重的大气污染问题。CO是在大气中数量最多、分布最广的一种大气污染物,其具有毒性,较高浓度时能使人出现不同程度的中毒症状,危害人体的脑、心、肝、肾、肺及其他组织,因此亟需发展高灵敏度的痕量气体检测传感器来对大气中污染气体实施在线监测。

在众多的痕量气体检测技术中,激光光谱技术^[1]以选择性好、灵敏度高、寿命长且维护费用低等特点,成为研究热点。光声光谱技术是一种无背景探测技术^[2-7],其基本原理是待测气体分子在吸收对应波长吸收线的激光能量后,会从基态跃迁到激发态。根据能量守恒原则,在重新回到基态时分子会通过无辐射跃迁释放出声波。采用麦克风或音叉式石英晶振来探测声波信号,并将其转换为电流信息,由于声波信号的强弱与待测气体的浓度成正比,所以可通过探测电流大小来反推出气体的浓度信息。

基于光声光谱技术的气体传感器,具有无波长选择性的特性,不受探测器工作波长范围的影响^[8-12]。因此对于大部分的气体分子,在相同激励光功率的情况下,选择中红外或远红外波长的激光作为激励光源的传感器灵敏度比较高。但是,由于激光器制造工艺的限制,在该波长范围的激光器价格昂贵,体积庞大且通常需要水冷系统,不利于传感器在实际环境中的应用。随着光纤通信技术的发展,近红外分布式反馈激光器(Distributed Feedback Laser,DFB)的体积越来越小,且价格比较低廉。此外,由于光声传感器的探测灵敏度与激励光功率成正比,为获得较高的光声信号,在传感器未达到功率饱和吸收的情况下,可以从不断刷新光功率记录中提升传感器的灵敏度。然而在实际测量过程中,由于环境噪声、窗口噪声等多种因素的干扰,尤其是在高功率激光的激发下,传统光声池零背景噪声的特性会受到影响,因此需要发展新型高灵敏的光声传感技术来降低背景噪声,进而提高探测信噪比。

为了降低光声传感器的背景噪声,SPAGNOLO V等^[13-14]提出了光学调制相消法来探测乙炔(C₂H₂)气体,ZHENG Huadan等^[15-16]提出了电学调制相消法来探测NO₂气体,这两种调制相消法都可以将背景噪声降低至少两个数量级,但是气体传感器在长时间运行过程中,每隔约1 h需要对传感器的光声信号进行校准,不利于实际应用。LIU Lixian等^[17]提出了采用两个光声池做差分来降低背景噪声的方法,并用于探测C₂H₂气体,但是传感器的体积较大,成本较高。本文提出了双共振腔差分结构的光声池来抑制高功率激光光源带来的大背景噪声,采用波长为1 566 nm的DFB激光器作为激励光源,使用光纤放大器将光功率泵浦到10 W量级来探测CO气体,并通过实验验证了传感器在未达到饱和吸收的情况下,可以获得ppb量级的探测灵敏度。

1 激励光源的波长选择

如图1所示,根据HITRAN数据库,CO气体在1.6 μm、2.4 μm和4.8 μm附近有较强的吸收线,其中在4.8 μm附近的吸收线强度最大,但是在该波段一般只能选择量子级联激光器(Quantum Cascade Laser,QCL)或带间级联激光器(Interband Cascade Lasers,ICL)类型的激光器,成本高且不利于实际应用。DFB激光器可以输出2.4 μm左右的激光,但是激光器的输出功率仅为几个mW,且没有商用光纤放大器来将激光能量放大。因此选择中心波长为1 566.3 nm的DFB激光器(四川腾光,型号914010C)作为激励光源,对应的吸收线强度为 2×10^{-23} cm/molecule。尽管其吸收线强度比在2.4 μm附近弱2个数量级,但是采用L波段的二能级掺铒光纤放大器(上海翰宇光纤通信技术有限公司,型号MFAS-EY-L)可以将激光器的功率泵浦到10 W量级,激励光功率提升了接近3个数量级,解决了由于吸收线强度较弱导致的传感器探测灵敏度较低的问题。图2是在1 560~1 575 nm波段CO、CO₂及H₂O分子的吸收谱线图,从图中可以看出在1 566.3 nm附近CO₂和H₂O气体都没有吸收,因此在实际测量大气中CO分子时不会受到CO₂和H₂O气体的吸收干扰。

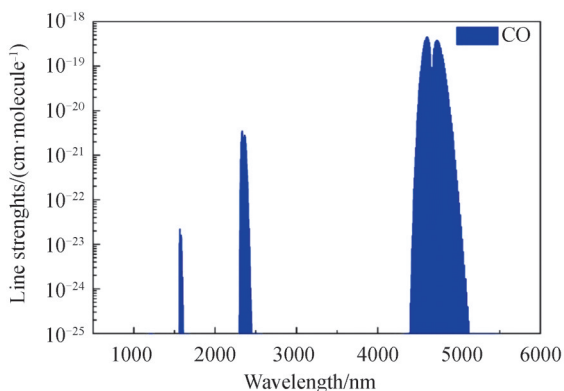


图1 CO气体分子在红外波段的吸收谱线
Fig. 1 Spectral absorption lines of CO in infrared band

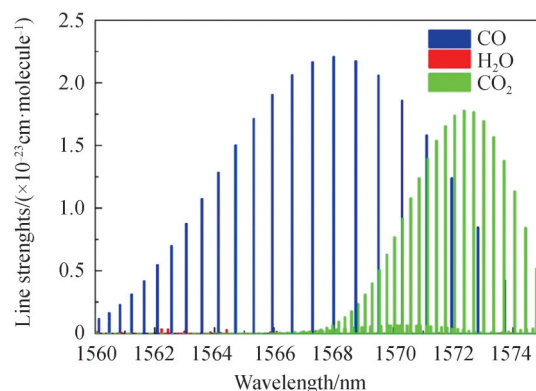


图2 CO、CO₂和H₂O气体分子在1560~1575 nm波段的吸收谱线
Fig. 2 Spectral absorption lines of CO, CO₂ and H₂O in 1560~1575 nm wavelength band

2 差分光声池设计

为了降低高功率光源带来的窗口噪声,设计了双通道结构的差分光声池。如图3所示,光声池具有两个尺寸和结构完全相同的光声共振腔,腔长为9 cm,内半径为4 mm,在每个光声共振腔的两侧分别是一个长

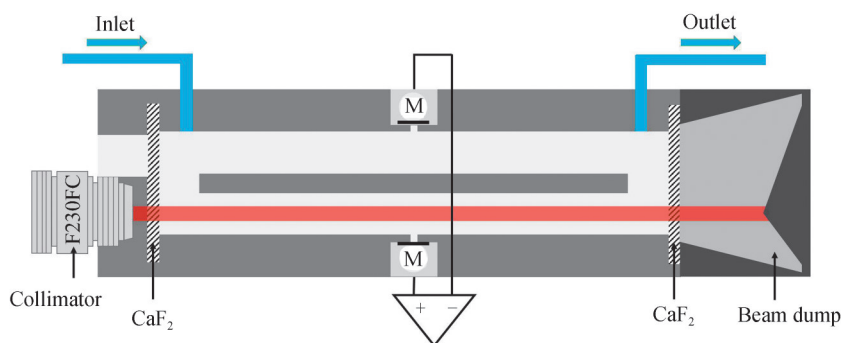


图3 低噪声差分光声池结构
Fig. 3 Schematic of low background noise and differential configuration photoacoustic cell

为10 mm、内半径为10 mm的气体缓冲室,用于减小气流噪声,光声池的体积为15.3 mL。在缓冲室的两侧分别安装了直径为25.4 mm的镀增透膜CaF₂窗口,用于减弱窗口对光的吸收。每个光声共振腔的中间开一个直径为1.2 mm的小孔,并在小孔的外侧安装了驻极体麦克风(灵敏度为-32 dB),可将光声信号转换为电流信号。由于两个共振腔的大小形状完全相同,因此麦克风探测到的电磁噪声干扰、窗口及气流等噪声的大小完全相同。两个麦克风的电流信号输送给一个自制的差分放大电路,电路的放大倍数为13倍。经测试,差分光声池的响应常数为10.7 V/cm³W。通过差分后,在无目标气体的情况下,光声池的输出信号保持在1 μV左右。同时在光声池的进光口嵌入了光纤准直器(索雷博,型号F230FC),保证输出的光束为平行激光。为了防止从光声池输出的高功率激光从其他仪器反射,对人造成伤害,在出光窗口处安装了光垃圾池,可通过多次反射吸收光能量。低噪声差分光声池实物如图4所示。

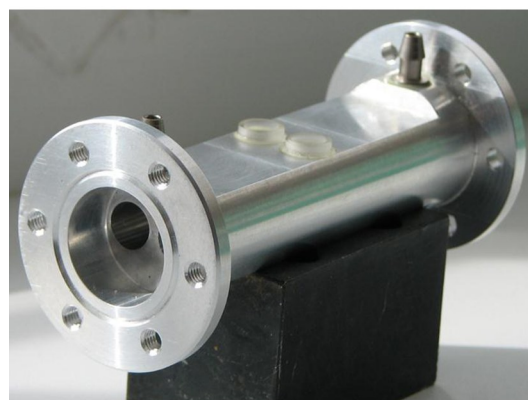


图4 低噪声差分光声池实物
Fig. 4 Product image of low background noise and differential configuration photoacoustic cell

3 传感器系统

为实现在高功率激励的情况下探测CO气体,设计的传感器实验装置如图5所示。一个信号发生器输出正弦波和锯齿波来实现激光器的波长扫描。为减低背景噪声的影响,采用二次谐波扫描技术。正弦波的频率为光声池共振频率的一半,峰峰值为激光器波长的调制深度。慢扫锯齿波的频率为50 mHz,可以将激光器的输出波长从 $6\ 382.9\ \text{cm}^{-1}$ 扫描到 $6\ 383.3\ \text{cm}^{-1}$ 。两路信号通过加法器后,输入到激光器驱动电路(Wavelength electronics,型号LDTC0520)来控制激光器的输出波长。激光器的工作温度设置为 $21.9\ ^\circ\text{C}$,对应输出功率为10.5 mW。激光光束输入到二能级光纤放大器后输出功率被泵浦到10 W量级,然后通过光准直器后照射到光声池的一个共振腔内。光声池输出的信号输入到锁相放大器中进行二次谐波解调,并通过电脑记录分析光声信号。插图光声池的共振响应曲线,可以得到光声池的共振频率为1 780.3 Hz,品质因数为24。

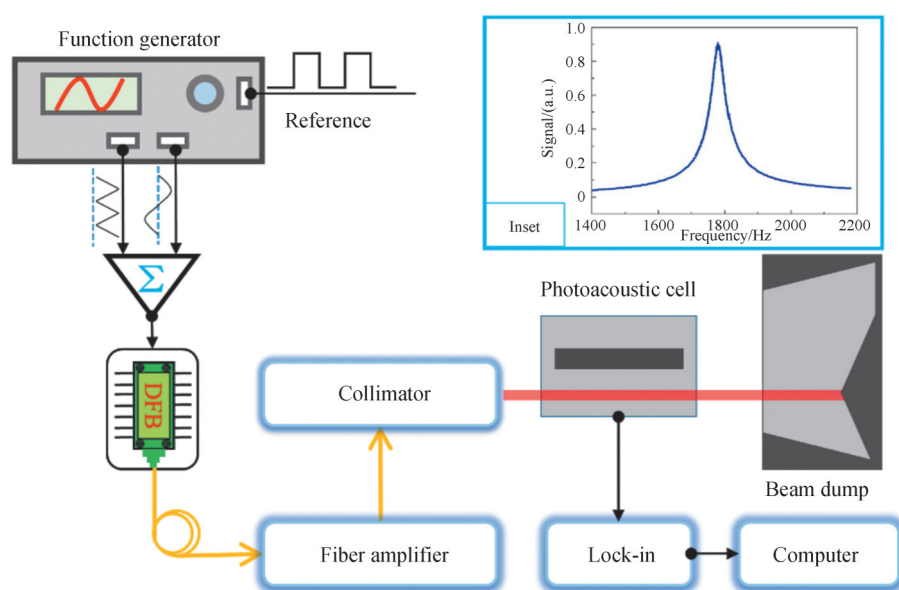


图5 一氧化碳光声传感器系统示意图。插图光声池共振响应曲线
Fig. 5 Schematic of CO photoacoustic sensor system. Inset: frequency response curve of photoacoustic cell

4 传感器优化和性能评估

光声传感器的探测灵敏度是指传感器在测量范围内能够被检测出的最小变化量的气体浓度值。通常用归一化噪声等效浓度(Normalized Noise Equivalence Coefficient, NEC)来表示,是指在洁净空气或气体中无目标气体时,信号输出与噪声的输出相等时(信噪比为1时)的气体浓度。为了提高光声传感器的探测灵敏度,可以通过提高光声信号 S 和减低背景噪声 N 实现。其中光声信号是与待测气体的吸收线强度 K 、激励光功率 P 、光声池常数 C 、气体浓度 ϵ 成正比的^[18-19],即 $S = K \times P \times C \times \epsilon$ 。因此为了获得最佳的探测灵敏度,需要对气体传感器的激励光功率、工作压强等条件进行优化。

4.1 激励光功率优化

在选定了测量目标气体的吸收线、光声池后,可以通过增强激励光功率来进一步提高探测灵敏度。但是随着激励光功率的增大可能会出现饱和和吸收效应,此时光声信号不会随着光功率的增大而增加,甚至会出现减小的现象。为了评估在10 W光功率下CO气体传感器的性能,在传感器中通入了浓度为500 ppm(1 ppm=0.000 1%)的CO/N₂标准气,气体流速设置为300 scem,并在光声池后面安装一个光功率计(Ophir Optronics,型号3A-ROHS)。如图6所示,在光功率为0.3~9.6 W的范围内,传感器的信噪比随着功率的增加而增加,因此可以判断传感器没有出现光功率饱和和吸收效应,因此为提升传感器的探测灵敏度,在后续实验中传感器的激励功率设置为9.6 W。

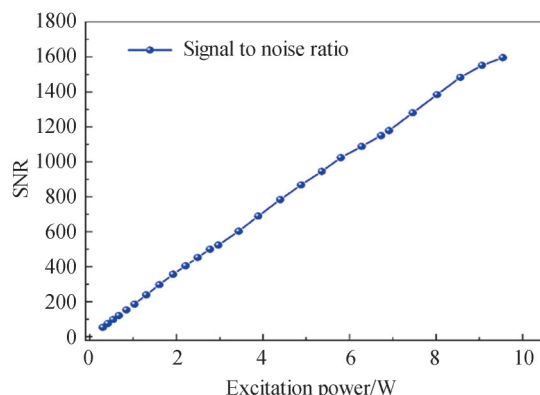


图6 一氧化碳光声传感器信噪比与激励光功率的响应关系

Fig. 6 Signal to noise ratio of CO photoacoustic sensor as a function of the actual excitation powers

4.2 工作压强优化

对于光声光谱技术,传感器工作压强的变化会影响激光器的最佳调制深度、光声池常数 C 和光声池 Q 值,进而影响传感性能,因此需要通过实验优化工作压强^[20-21]。图7记录了在 300~760 Torr (1 Torr = 133.322 368 4 Pa) 的压强范围内,光声信号幅值与工作压强的响应关系。在每个压强下通过实验优化激光器最佳调制深度,并记录最高的信号幅值,从图7可以看出光声信号与传感器的工作压强成正比,因此在后续传感器评估实验中,传感器的工作压强设定为标准大气压。

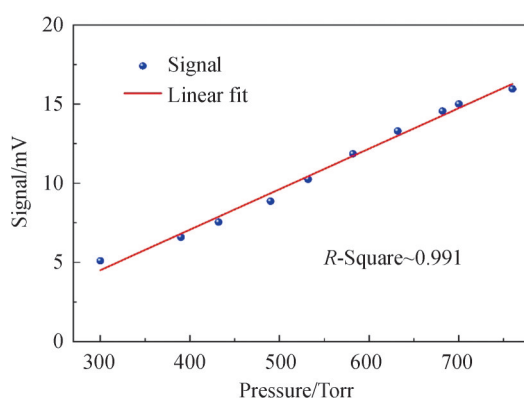


图7 一氧化碳光声传感器信号幅值与工作压强的响应关系

Fig. 7 Signal amplitude of CO photoacoustic sensor as a function of the pressure

4.3 传感器性能评估

为了评估 CO 光声传感器的探测性能,50~500 ppm 的 CO/N₂ 标准气被依次通入到光声池中。在每次更换气体浓度后,连续通入 10 min 的标准气并记录每个浓度下的光声信号幅值,如图8所示。光声信号的幅值随着 CO 气体的浓度增加而成比例增长 ($R^2 \sim 0.998$)。以 50 ppm 的 CO/N₂ 标准气为例,信号幅值为 1.38 mV, 噪声 (1σ) 为 0.96 μ V, 可以计算得到信噪比为 1 437.5, 从而得到传感器的探测灵敏度为 34 ppb (1 ppb = 0.000 000 1%)。与采用 4.61 μ m 的光声传感器相比^[22], 1.566 μ m 的光声传感器在吸收线强度弱 4 个数量级的情况下,灵敏度仅低了一个数量级。在实验中,锁相放大器的时间常数设置为 1 s, 滤波器斜率为 12 dB/oct, 对应的探测带宽为 0.25 Hz, 计算得到传感器的归一化噪声等效系数 (Normalized Noise Equivalent Absorption, NNEA) 为 $1.74 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\text{Hz}^{1/2}$ 。

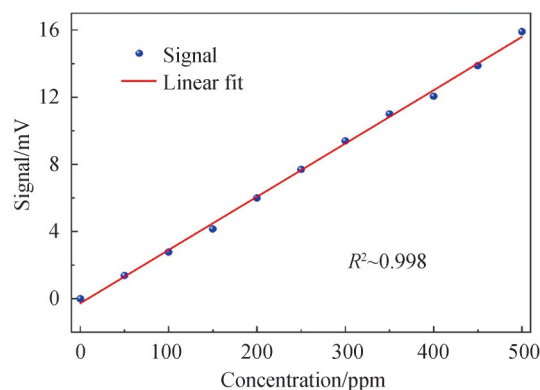


图8 一氧化碳光声传感器浓度线性响应

Fig. 8 Concentration response linearity of CO photoacoustic sensor

5 结论

为满足对一氧化碳气体的实时在线检测需求,本文设计了一款高灵敏度、高选择性的光声一氧化碳气体传感器。一氧化碳分子在红外波长区域具有三个吸收波段。在 $4.8 \mu\text{m}$ 附近有最强的吸收线,但是此波段的激光器成本和对运行环境的要求较高,因此选择近红外商用DFB激光器作为激励光源。虽然 $1.566 \mu\text{m}$ 波段的吸收线强比较弱,但是利用光声光谱技术探测灵敏度与光功率成正比的特性,采用二能级掺饵光纤放大器可将激光功率泵浦到 9.6 W 。经过对探测光功率和压强优化后,传感器的探测灵敏度到达 34 ppb ,归一化噪声等效系数为 $1.74 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\text{Hz}^{1/2}$,该传感器与采用中红外激光器作为激励光源的一氧化碳气体传感器灵敏度相当。

参考文献

- [1] 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.
- [2] ZHENG Huadan, DONG Lei, SAMPAOLO A, et al. Single-tube on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Optics Letters, 2016, 41(5): 978-981.
- [3] YIN Xukun, WU Hongpeng, DONG Lei, et al. Ppb-level SO_2 photoacoustic sensors with a suppressed absorption-desorption effect by using a $7.41 \mu\text{m}$ external-cavity quantum cascade laser [J]. ACS Sensors, 2020, 5(2): 549-556.
- [4] HE Ying, MA Yufei, TONG Yao, et al. HCN ppt-level detection based on a QEPAS sensor with amplified laser and a miniaturized 3D-printed photoacoustic detection channel [J]. Optics Express, 2018, 26(8): 9666-9675.
- [5] LIU Kun, GUO Xiaoyong, YI Hongming, et al. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. Optics Letters, 2009, 34(10): 1594-1596.
- [6] ZHENG Kaiyuan, ZHENG Chuantao, MA Ningning, et al. Near-infrared broadband cavity-enhanced spectroscopic multigas sensor using a 1650 nm light emitting diode [J]. ACS Sensors, 2019, 4(7): 1899-1908.
- [7] YI Hongming, MAAMARY R, GAO Xiaoming, et al. Short-lived species detection of nitrous acid by external-cavity quantum cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy [J]. Applied Physics Letters, 2015, 106: 101109.
- [8] PATIMISCO P, SCAMARCIO G, TITTEL F, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review [J]. Sensors, 2014, 14(4): 6165-6206.
- [9] MA Ying, YU Liang, ZHENG Huadan, et al. Optimization of overtone resonance based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy spectrophone [J]. Acta Photonica Sinica, 2017, 46(8): 0811002.
马英, 余亮, 郑化丹, 等. 基于泛频振动的石英增强光声光谱测声器优化设计 [J]. 光子学报, 2017, 46(8): 0811002.
- [10] WU Hongpeng, DONG Lei, ZHENG Huadan, et al. Calibration-free fast quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based on beat frequency effect for continuous trace gas monitoring [J]. Nature Communication, 2017, 8: 15331.
- [11] CHENG Gang, CAO Yanan, TIAN Xing, et al. Calculation and evaluation of acoustic and flow field characteristics of trapezoid compound photoacoustic cell [J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(2): 0230001
程刚, 曹亚南, 田兴, 等. 阶梯复合形光声池声-流特性计算与评估 [J]. 光子学报, 2021, 50(2): 0230001
- [12] LI Zhili, WANG Zhen, QI Yun, et al. Improved evanescent-wave quartz-enhanced photoacoustic CO sensor using an optical fiber taper [J]. Sensors and Actuators B, 2017, 248: 1023-1028.
- [13] SPAGNOLO V, DONG Lei, KOSTEREV A, et al. Modulation cancellation method in laser spectroscopy [J]. Applied

- Physics B, 2011, 103: 735-742.
- [14] SPAGNOLO V, DONG Lei, KOSTEREV A, et al. Modulation cancellation method for measurements of small temperature differences in a gas[J]. Optics Letters, 2011, 36(4): 460-462.
- [15] ZHENG Huadan, DONG Lei, YIN Xukun, et al. Ppb-level QEPAS NO₂ sensor by use of electrical modulation cancellation method with a high power blue LED[J]. Sensors and Actuators B, 2015, 208: 173-179.
- [16] YIN Xukun, ZHENG Huadan, DONG Lei, et al. Design and optimization of off-beam NO₂ QEPAS sensor by use of E-MOCAM with a high power blue laser diode[J]. Acta Physica Sinica, 2015, 64(13): 130701.
尹旭坤, 郑华丹, 董磊, 等. 基于电学调制相消法和高功率蓝光 LD 的离轴石英增强光声光谱 NO₂ 传感器设计和优化[J]. 物理学报, 2015, 64(13): 130701
- [17] LIU Lixian, MANDELIS A, HUAN Huiting, et al. Step-scan differential Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (DFTIR-PAS): a spectral deconvolution method for weak absorber detection in the presence of strongly overlapping background absorptions[J]. Optics Letters, 2017, 42(7): 1424-1427.
- [18] YIN Xukun, DONG Lei, ZHENG Huadan, et al. Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based co detection using a near-ir telecommunication diode laser[J]. Sensors, 2016, 16: 162.
- [19] YIN Xukun, DONG Lei, WU Hongpeng, et al. Design and optimization of photoacoustic CO gas sensor for fault diagnosis of SF₆ gas insulated equipment [J]. Acta Physica Sinica, 2021, 70(17): 170701.
尹旭坤, 董磊, 武红鹏, 等. 面向 SF₆ 气体绝缘设备故障检测的光声 CO 气体传感器设计和优化[J]. 物理学报, 2021, 70(17): 170701.
- [20] ZHENG Huadan, LOU Minhan, DONG Lei, et al. Compact photoacoustic module for methane detection incorporating interband cascade light emitting device [J]. Optics Express, 2017, 25(14): 16761-16770.
- [21] SIGRIST M W. Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary)[J]. Review of Scientific Instruments, 2003, 74(1): 486-490.
- [22] MA Yufei, 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.