

引用格式: YANG Chaofeng, SHEN Chenying, LU Juncheng, et al. Ammonia Adsorption Measurement Based on QCLAS Technique (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352110

杨朝凤, 沈晨颖, 卢俊城, 等. 基于量子级联激光吸收光谱技术的 NH<sub>3</sub> 吸附性测量研究(特邀)[J]. 光子学报, 2023, 52(3): 0352110

# 基于量子级联激光吸收光谱技术的 NH<sub>3</sub> 吸附性 测量研究(特邀)

杨朝凤<sup>1</sup>, 沈晨颖<sup>2</sup>, 卢俊城<sup>2</sup>, 王娟<sup>2</sup>, 邵杰<sup>2</sup>

(1 浙江师范大学 数理医学院, 金华 321004)

(2 浙江师范大学 浙江省光信息检测与显示技术研究重点实验室, 金华 321004)

**摘要:**选择中心波长为 8.91 μm 的量子级联激光器作为光源, 结合波长调制光谱技术和小体积长光程的光学多通池, 开发了一套氨气浓度检测系统。进行不同压力下氨气的直接吸收测量, 结果表明谱线选择正确, 以及系统搭建可行。配制不同浓度的氨气进行波长调制测量, 得到二次谐波信号峰峰值与浓度之间呈现很好的线性关系, 其拟合系数为 99.50%。氨气浓度在 0~100 ppm 范围内, 二次谐波的平均误差小于 3%, 其中在较高浓度 10~100 ppm 范围内, 相对误差小于 1%, 灵敏度为 10.35 ppm/V。配制浓度为 6.25 ppm 的氨气, 并通入多通池检测, 对系统进行 Allan 方差分析, 系统在最佳积分时间为 195 s 时的探测极限为 121.58 ppb。同时, 从管道材料、温度两个方面出发, 探究氨气脱附的效果。

**关键词:**氨气吸附; 直接吸收; 气体检测; 量子级联激光吸收光谱; 波长调制

中图分类号: O433.5+4

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235203.0352110

## 0 引言

氨气(NH<sub>3</sub>)作为最普遍的化学物质以及严重威胁人类健康和环境的腐蚀性气体之一<sup>[1-2]</sup>, 对其快速, 且高灵敏度的检测具有十分广阔的应用前景。但是, NH<sub>3</sub>属于典型的极性分子, 具有极强的吸附性<sup>[3]</sup>。检测过程中易粘附管道, 导致存在采样代表性不足、系统响应慢以及峰值浓度偏低等问题, 极大的影响了检测的准确性<sup>[4]</sup>。通常研究人员会采取预防措施来消除其影响, 主要是通过选择合适的材料和应用表面涂层处理, 然而缺少对这些 NH<sub>3</sub>脱附方法的效果评价手段。吸附与脱附达到动态平衡前, NH<sub>3</sub>浓度变化迅速, 要求评价方法具有灵敏度高、响应速度快的特性。因此, 探究一种快速且高灵敏度的 NH<sub>3</sub>吸附性检测方法具有重要意义。

常见的 NH<sub>3</sub>检测方法包括: 金属氧化物传感<sup>[5-7]</sup>、电化学方法<sup>[8-9]</sup>和激光光谱法<sup>[10]</sup>。但由于前两者方法稳定较差、选择性较低且工作温度较高, 不适用于常温且有高精度检测需求的场所。而激光光谱检测技术以其非侵入性、精度高, 以及响应时间快等特点, 成为高精度气体传感研究和应用的主流技术。同时, 为避免 NH<sub>3</sub>吸附性所造成的系统频繁校准以及探测稳定性问题, 可调谐半导体激光吸收光谱(Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS)技术成为痕量 NH<sub>3</sub>检测的有力工具。如德国海德堡大学物理化学研究所的 SCHMOHL A 探究流速对 NH<sub>3</sub>脱附影响<sup>[4]</sup>。进行流速为 240 sccm、160 sccm、80 sccm (standard cubic centimeter per minute, sccm) 等条件下的系统响应时间测量, 当流速大于 150 sccm 时, 系统的吸附效应显著降低。因为检测设备的表面存在大量 NH<sub>3</sub> 分子的自由结合点, 在与其接触时产生吸附效应。所以, 天津大学的杜振辉采用空心光波导为气体吸收池, 大幅缩小气体吸收池体积以减小接触面积, 利用近红外 DFB 激

基金项目: 国家自然科学基金(No. 61775797), 浙江省重点研发项目(No. 2022C03066), 金华市重点科技攻关项目(No. 20213032)

第一作者: 杨朝凤, yangcf@zjnu.edu.cn

通讯作者: 邵杰, shaojie@zjnu.cn

收稿日期: 2022-10-30; 录用日期: 2022-12-30

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

光器为光源进行免校准测量,系统积分时间 18 s 时探测极限为 26 ppb( $1 \text{ ppb}=1 \times 10^{-9}$ )<sup>[11]</sup>。美国斯坦福大学的 PENG W 等通过热电偶和甲烷燃烧加温的方式减小吸附,加热多通池至 315℃,测得探测极限为  $2.8 \pm 0.26 \text{ ppm}$ ( $1 \text{ ppm}=1 \times 10^{-6}$ )<sup>[12]</sup>。

本文基于量子级联激光吸收光谱(Quantum Cascade Laser Absorption Spectroscopy, QCLAS)技术搭建了  $\text{NH}_3$  的气体检测系统。系统在浓度 0~100 ppm 范围内灵敏度为 10.35 ppm/V,线性度为 99.50%。依据 Allan 方差分析,最佳积分时间为 195 s 且探测极限为 121.58 ppb。本文利用波长调制光谱(Wavelength Modulation Spectroscopy, WMS)技术的优点,对  $\text{NH}_3$  脱附方案进行动态的实验探究,通过采用低吸附性的聚四氟乙烯(Polytetrafluoroethylene, PTFE)管道材料并加热多通池至 200℃,确定  $\text{NH}_3$  动态平衡下的最佳实验参数。相较于未加热且未更换管道材料的检测系统,系统的响应时间从 138 s 缩短至 19 s,验证了系统在  $\text{NH}_3$  吸附性检测方面的优越性。

## 1 实验原理

吸收光谱的基本理论原理是 Beer-Lambert 定律,入射光因为气体分子发生跃迁,吸收能量从而发生强度衰减<sup>[13]</sup>。则入射光、透射光与气态介质之间的关系表示为

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp(-\alpha L) = \exp(-PXL S \phi_\nu) \quad (1)$$

式中, $I_0(\nu)$ 为激光的入射光强度, $I(\nu)$ 为激光的出射光强度, $\alpha$ 为气态介质的吸收系数, $P(\text{atm})$ ( $1 \text{ atm}=101325 \text{ Pa}$ )为待测气体所处环境的压强, $X(\%)$ 为气体摩尔分数, $S(\text{cm}^{-2}\text{atm}^{-1})$ 为吸收谱线的线强, $\phi_\nu(\text{cm})$ 为面积归一化线型函数, $L(\text{cm})$ 为光与气体作用的总路径长度。

WMS 技术对信号进行高频调制后有效抑制了背景噪声及干扰,提高系统信噪比<sup>[14]</sup>。在激光器驱动电流上叠加高频正弦信号和低频锯齿扫描信号,叠加信号转换成调制电流注入到激光器,进而对激光器的输出频率和光强进行调制。该激光输出频率可表示为

$$\nu(t) = \nu_c(t) + \nu_a \cdot \cos(2\pi f_m t) \quad (2)$$

式中, $\nu_c(\text{cm}^{-1})$ 代表激光中心频率, $\nu_a$ 为调制振幅, $f_m$ 是调制频率。一般用归一化的频率和归一化的半高全宽来定义,通过式(3)表示

$$\bar{\nu}(t) = \bar{\nu}_d(t) + \bar{\nu}_a \cdot \cos(2\pi f_m t) \quad (3)$$

式中, $\bar{\nu}_d$ 为  $2(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_c$ , $\nu_0(\text{cm}^{-1})$ 为谱线的中心频率, $\bar{\nu}_a$ 为调制深度  $2\nu_a/\Delta\nu_c$ 。带入傅里叶系数的 Lorentzian 线型公式<sup>[15-16]</sup>,得到二次谐波(2f)表达式

$$S_{2f}(\bar{\nu}_c, \bar{\nu}_a) \approx -\beta\alpha_0 \left[ \bar{\chi}_2 - \bar{I}_0 + \frac{1}{2}(\bar{\chi}_1 + \bar{\chi}_3) - \bar{I}_1 + (\bar{\chi}_0 + \frac{\bar{\chi}_4}{2}) - \bar{I}_2 + \frac{1}{2}(\bar{\chi}_1 + \bar{\chi}_5) - \bar{I}_3 + \frac{1}{2}(\bar{\chi}_2 + \bar{\chi}_6) - \bar{I}_4 + \dots \right] \quad (4)$$

式中, $S_{2f}$ 是探测器分析信号的第二阶傅里叶系数, $\beta$ 是仪器影响因素, $\alpha_0$ 是样品的光学厚度, $\bar{\chi}_n$ 为  $n$ 阶傅里叶系数的峰值归一化的线型方程, $\bar{I}_n$ 为  $n$ 阶归一化的光功率。

## 2 实验装置

QCLAS 检测系统的结构示意图如图 1 所示,光源为中红外 DFB-QCL(QCL-C,宁波海尔欣光电科技),中心波长为  $8.91 \mu\text{m}$ ,波长可调范围为  $8.944 \sim 8.900 \mu\text{m}$ 。其内部集成了 QCL 芯片、半导体制冷器温控、输出光准直等模块。吸收池采用实验室自制的光学多通池,有效光程达到 26.88 m,最高可承受温度为  $230 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将 10 Hz 低频三角波扫描信号叠加锁相放大器(SR865, Stanford Research Systems)产生的 19.99 kHz 高频正弦信号,作用在激光器上,实现激光器波长的扫描和调制。调制后的 DFB-QCL 输出准直光经过多通池吸收以后,透射光被红外光电探测器(PVT-2TE-10.6, Vigo)接收,由锁相放大器对探测器信号进行解调,最后电脑采集和处理,获取相应的 2f 信号。

本研究的实验气采用  $\text{NH}_3$ (100 ppm,南京特种气体)和  $\text{N}_2$ (99.999%,南京特种气体)标准气体,将其通入质量流量计(CS200-A,北京七星华创电子)以配制不同浓度的  $\text{NH}_3$ 。通过针阀、真空泵(D-50968, Oerlikon Leybold Vacuum)和压力传感器(PS4-102V-Z, COPAL)配合控制多通池内压强。以铝壳电阻

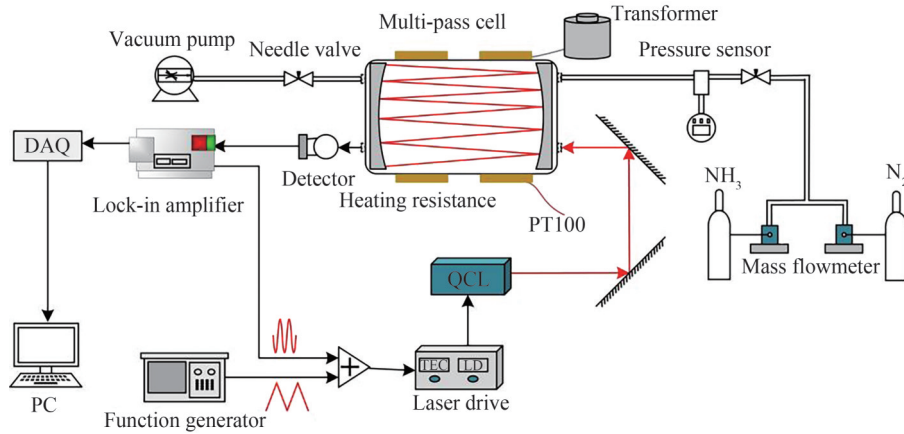
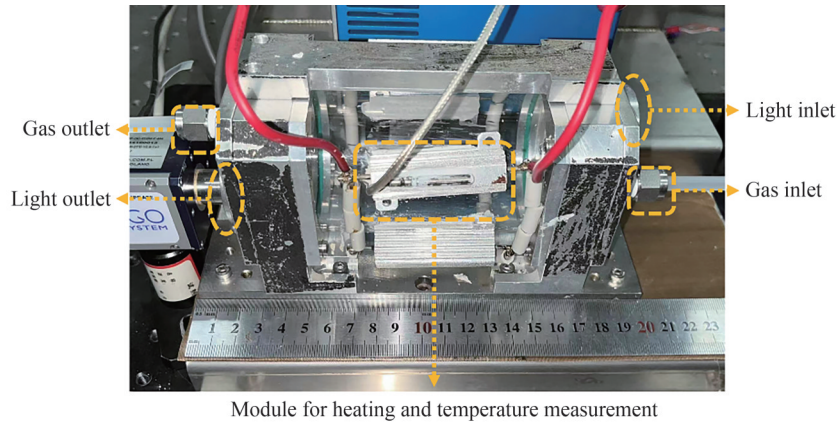


图1 检测系统的结构示意图

Fig.1 Schematic diagram of the structure of the detection system

(50 W, 300 Ω)在多通池侧壁均匀分布的方式给多通池加热,以加快NH<sub>3</sub>在多通池池壁脱附,加热电阻装配后的多通池如图2所示。温度传感器PT100,其测量精度为0.5 °C,使用导热胶将其固定在铝壳电阻上。



Module for heating and temperature measurement

图2 气体多通池实物图

Fig.2 Physical diagram of the gas absorption cell

为了选取强度大且不与H<sub>2</sub>O和CO<sub>2</sub>吸收峰相重合的谱线,确定了在1 122.16 cm<sup>-1</sup>附近、1.5 cm<sup>-1</sup>的扫描范围内开展NH<sub>3</sub>的测量研究。但通过查阅最新版本的HITRAN数据库可知,1 122.16 cm<sup>-1</sup>附近存在9条NH<sub>3</sub>吸收谱线,谱线的波数、线强、自展宽系数、空气展宽系数,低能级能量见表1。

表1 吸收谱线的数据库参数

Table 1 Database parameters for absorption lines

Number	Wave number/cm <sup>-1</sup>	Intensity at standard 296K/ (cm <sup>-1</sup> ·(molecule·cm <sup>-2</sup> ) <sup>-1</sup> )	Air-broadened halfwidth/ (cm <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup> )	Self-broadened halfwidth/ (cm <sup>-1</sup> ·atm <sup>-1</sup> )	Lower-state energy/ cm <sup>-1</sup>
Line 1	1.122 055×10 <sup>3</sup>	2.103×10 <sup>-20</sup>	0.5	1.044×10 <sup>-1</sup>	5.927 099×10 <sup>2</sup>
Line 2	1.122 094×10 <sup>3</sup>	4.494×10 <sup>-20</sup>	4.55×10 <sup>-1</sup>	8.58×10 <sup>-2</sup>	4.622 196×10 <sup>2</sup>
Line 3	1.122 104×10 <sup>3</sup>	4.675×10 <sup>-20</sup>	3.97×10 <sup>-1</sup>	7.98×10 <sup>-2</sup>	4.952 417×10 <sup>2</sup>
Line 4	1.122 118×10 <sup>3</sup>	7.931×10 <sup>-20</sup>	5.18×10 <sup>-1</sup>	9.2×10 <sup>-2</sup>	4.216 648×10 <sup>2</sup>
Line 5	1.122 133×10 <sup>3</sup>	9.406×10 <sup>-20</sup>	3.44×10 <sup>-1</sup>	7.39×10 <sup>-2</sup>	5.208 285×10 <sup>2</sup>
Line 6	1.122 160×10 <sup>3</sup>	4.675×10 <sup>-20</sup>	2.96×10 <sup>-1</sup>	6.83×10 <sup>-2</sup>	5.390 515×10 <sup>2</sup>
Line 7	1.122 178×10 <sup>3</sup>	4.644×10 <sup>-20</sup>	2.53×10 <sup>-1</sup>	6.29×10 <sup>-2</sup>	5.499 652×10 <sup>2</sup>
Line 8	1.122 185×10 <sup>3</sup>	9.263×10 <sup>-20</sup>	2.15×10 <sup>-1</sup>	5.76×10 <sup>-2</sup>	5.535 997×10 <sup>2</sup>
Line 9	1.122 203×10 <sup>3</sup>	2.716×10 <sup>-20</sup>	5.85×10 <sup>-1</sup>	9.84×10 <sup>-2</sup>	3.734 557×10 <sup>2</sup>



### 3 实验结果与分析

#### 3.1 实验过程

为验证谱线选择的正确性与系统的可行性,进行不同压力下的 $\text{NH}_3$ 直接吸收(Direct Absorption, DA)测量实验。通入100 ppm的 $\text{NH}_3$ ,池内压力分别稳定在0.02 atm、0.1 atm、0.2 atm及0.3 atm。在数据处理中,根据理论进行数据拟合,设置激光器输出参数为二阶非线性,以线宽、线强、中心位置等吸收特征进行自动寻峰,并采用Voigt线型。所得的实验数据和拟合数据如图3的上图所示,分别用实线和虚线标出。各个压力下的拟合残差如图3的下图所示。100 ppm的 $\text{NH}_3$ 在低压下线型复杂,0.02 atm时分裂出的9个吸收与表1的数据库参数一致,由于该9个吸收的高斯线宽都只有 $0.0034\text{ cm}^{-1}$ ,在较低的压力下才能完全分开。随着压力的增大,谱线逐渐展宽,当气压高于0.3 atm时,总的线型接近Lorentzian线型。

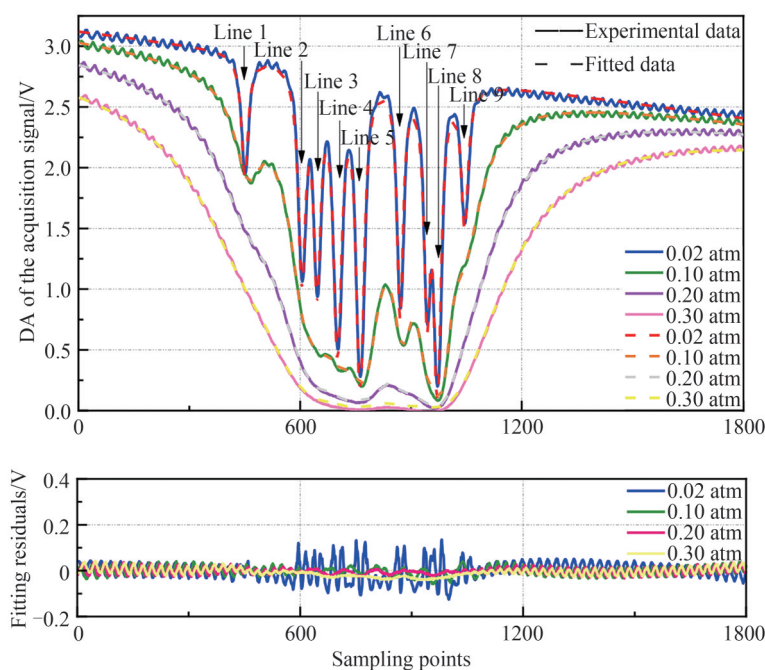


图3 不同压力下 $\text{NH}_3$ 的直接吸收信号及拟合和拟合残差

Fig.3 Direct absorption signal and fitting of  $\text{NH}_3$  under different pressures and the residual

从拟合残差中可得,0.02 atm下对应9个 $\text{NH}_3$ 吸收峰的位置处出现了较大误差,主要是采集误差和9条吸收谱线的复杂性导致,另外,采用数值逼近法进行数据处理,使得多峰拟合时的精确性受到影响。此外,四个压力下的谱线拟合残差均出现了类正弦结构,主要源于激光在多通池内进行224次反射后,光斑变形产生重叠而带来的干涉条纹。从以上 $\text{NH}_3$ 的DA测量结果可确认谱线选择的正确性及系统搭建的可行性。

为抑制系统噪声,提高信噪比,本文进行了 $\text{NH}_3$ 的WMS测量。设定 $\text{NH}_3$ 和 $\text{N}_2$ 的流速均为1 L/min,配制浓度为50 ppm的 $\text{NH}_3$ 通入多通池。根据WMS理论进行双峰拟合,所得的实验数据和拟合数据如图4的上图所示,分别用实线和虚线标出。对应的拟合残差如图4的下图所示,拟合残差的标准差(Standard Deviation, STD)为0.016,此时系统的信噪比达到685.72,按照3倍信噪比计算得到探测极限为218.75 ppb。由实验结果可得, $\text{NH}_3$ 的WMS测量对比DA测量确实具有更高的信噪比,有效提高了系统的探测能力。

为研究压力对 $2f$ 信号的影响,将多通池内压力稳定在0.1~0.8 atm,设置 $\text{NH}_3$ 和 $\text{N}_2$ 的流速为0.1 L/min和1.5 L/min,配制6.25 ppm的 $\text{NH}_3$ 通入多通池,进行WMS动态测量。对采集信号进行双峰拟合,所采集到的二次谐波信号及拟合如图5的上图所示,分别用实线和虚线标出,对应的拟合残差如图5的下图所示。计算得到双峰拟合后不同压力下的 $2f$ 信号峰峰值及其信噪比,如图6所示。实验结果表明, $2f$ 信号的峰峰值和信噪比的增长速度逐渐减缓至趋平,由此确定最佳压力为0.8 atm。

为验证系统测量的线性度,池内压力稳定在0.8 atm,配制不同浓度的 $\text{NH}_3$ 进行WMS测量,具体的流速

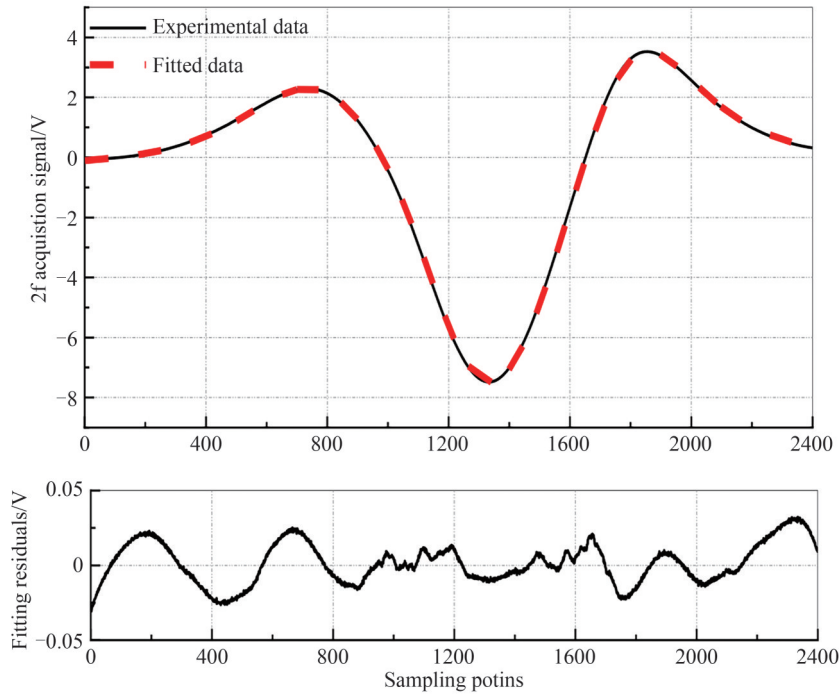


图4 利用 50 ppm NH<sub>3</sub>测得的二次谐波信号及拟合结果和拟合残差  
Fig.4 Measured second harmonic spectral signal and data fitting using 50 ppm NH<sub>3</sub> and the residual

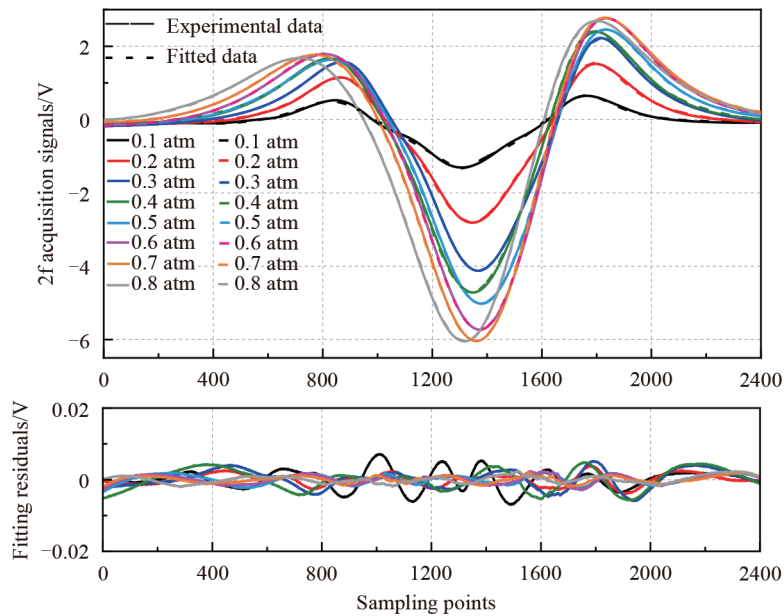


图5 利用 6.25 ppm NH<sub>3</sub>测得的二次谐波信号及拟合和拟合残差  
Fig.5 Measured second harmonic spectral signal and data fitting using 6.25 ppm NH<sub>3</sub> and the residual

设置以及 NH<sub>3</sub>浓度如表 2 所示。

对浓度 0~100 ppm 下的 2f 信号进行双峰拟合,得到峰峰值如图 7(a)所示。对不同浓度下的 2f 信号峰峰值进行线性拟合,拟合曲线如图 7(b)所示,得到 2f 信号峰峰值与 NH<sub>3</sub>浓度之间的拟合系数为 99.50%。系统在 0~100 ppm 整个量程范围内,二次谐波的相对误差平均值小于 3%,在 10~100 ppm 的较高浓度下,相对误差小于 1%,而较低浓度 1.1 ppm 的相对误差达到 17%。由于较高浓度下 NH<sub>3</sub>配比的准确性受质量流量计不确定性的影响更小,而且 NH<sub>3</sub>在管道的粘附对高浓度的影响可忽略,所以相较于低浓度,较高浓度的 NH<sub>3</sub>检测相对误差更小。系统在 NH<sub>3</sub>浓度 50 ppm 时的灵敏度达到 10.35 ppm/V。

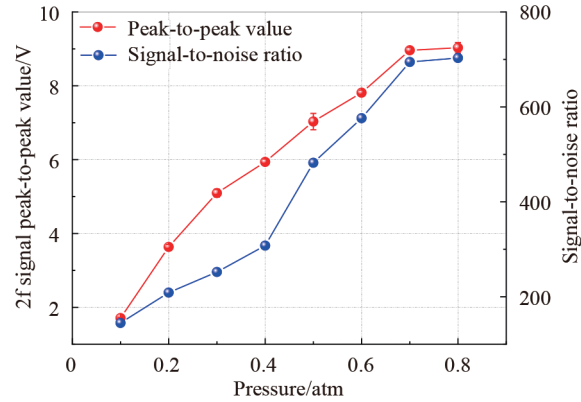


图6 二次谐波信号峰峰值及信噪比

Fig.6 Peak-to-peak value of the second harmonic signal and signal-to-noise ratio

表2 流速设置和对应的NH<sub>3</sub>浓度

Table 2 Flow rate settings and corresponding ammonia concentrations

Ammonia flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )	Nitrogen flow rate/(L·min <sup>-1</sup> )	Ammonia concentration/ppm
0.02	1.78	1.11
0.04	1.76	2.22
0.06	1.74	3.33
0.08	1.72	4.44
0.01	1.70	5.55
0.12	1.68	6.66
0.14	1.66	7.77
0.16	1.64	8.88
0.18	1.62	10
0.36	1.44	20
0.72	1.02	50
1.8	0	100

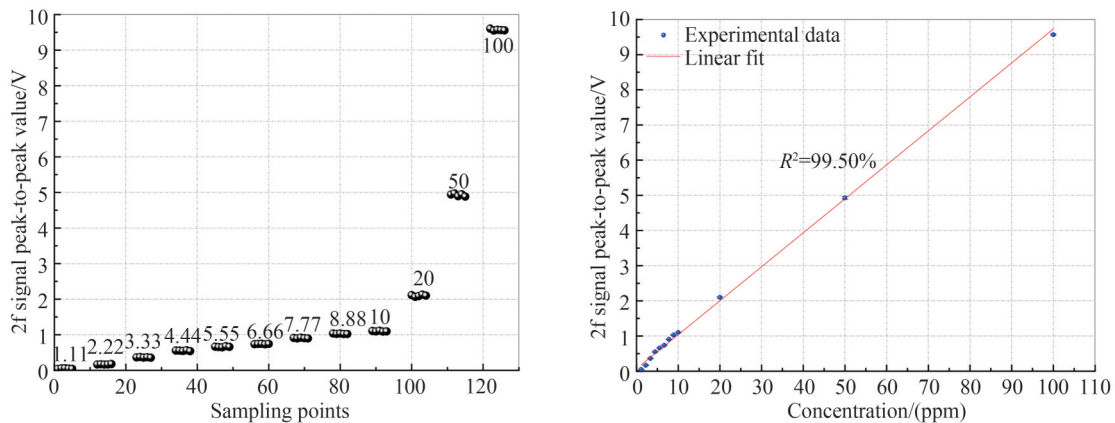


图7 二次谐波峰峰值与浓度的关系

Fig.7 The relationship between the peak-to-peak value and concentration of the second harmonic wave

实验表明,较高浓度下的 $2f$ 信号峰峰值变化呈现出良好的线性度。但在较低浓度下,峰峰值变化有一定的非线性趋势,原因来源于多个方面,其一,由于 $\text{NH}_3$ 吸附性问题尚未完全解决, $\text{NH}_3$ 分子在多通池内壁和管道壁上存在吸附残余,并且吸附性对于较低浓度下的检测影响较大;其二,配制低浓度 $\text{NH}_3$ 所带来的不确定性,影响了检测准确性;其三,由于配制较高浓度的 $\text{NH}_3$ 所采用的流速较高,吸脱附效应发生改变。

为了评估系统的稳定性,如上述方法配制6.25 ppm的 $\text{NH}_3$ 通入多通池,保持压力稳定在0.80 atm,连续

测量 7.6 h,拟合后的 2f 信号峰峰值如图 8(a)所示,其平均值为 5.18 V。系统的 Allan 方差分析如图 8(b)所示,最佳积分时间 195 s 处的 Allan 方差为 3.75 mV,由此得出探测极限为 121.58 ppb。

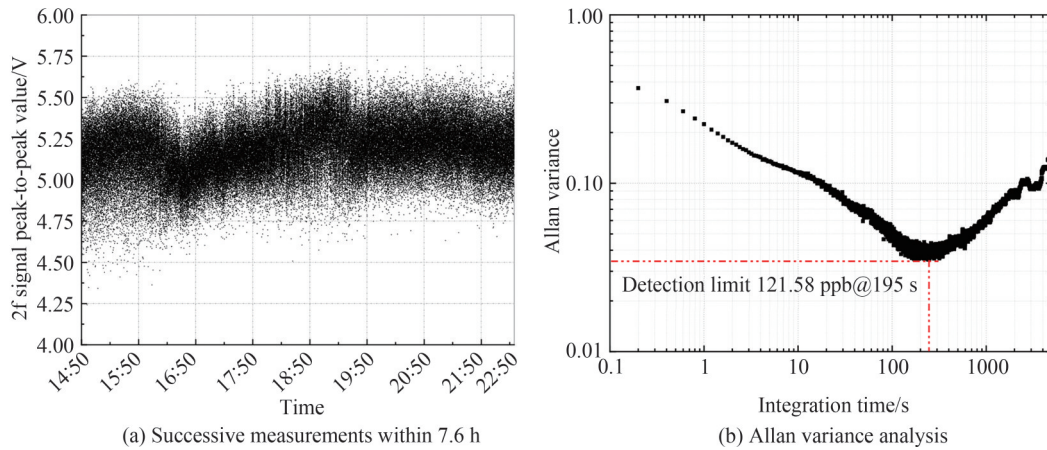


图 8 连续测量结果及 Allan 方差分析  
Fig.8 Successive measurements and Allan analysis of variance

### 3.2 实验结果

为验证材料和温度对 NH<sub>3</sub> 脱附的影响,按照上述配气方法配制 6.25 ppm 的 NH<sub>3</sub> 通入多通池。待信号稳定后,通入高纯 N<sub>2</sub> 进行洗气,测量多通池内 NH<sub>3</sub> 的浓度随洗气时间的变化曲线。

针阀与质量流量计通过 PU 管相连接,多通池内保持在室温时,测量多通池内气体信号,并提取 2f 信号的峰峰值进行指数拟合。由于自制多通池体积只有 240 mL,真空泵抽气速率快、流量大,在进行其他无吸附性气体检测时系统响应时间为 2 s,但是通入 6.25 ppm 的 NH<sub>3</sub> 进行室温下测量时,实验数据与拟合曲线如图 9(a)所示,曲线峰峰值刚开始保持不变,随着高纯 N<sub>2</sub> 的通入,多通池内 NH<sub>3</sub> 的浓度迅速降低至基本不变。脱附时间为初始浓度降低至其 1/e 时所用时间,此时脱附时间就为系统响应时间,则在 PU 管和室温下实验时的响应时间为 138 s。而当管道材料更换为低吸附性的 PTFE,同时,通过铝壳电阻对多通池加热至稳定在 200 °C 后,测量多通池内的信号,结果如图 9(b)所示,如上述处理方法,则响应时间为 19 s。

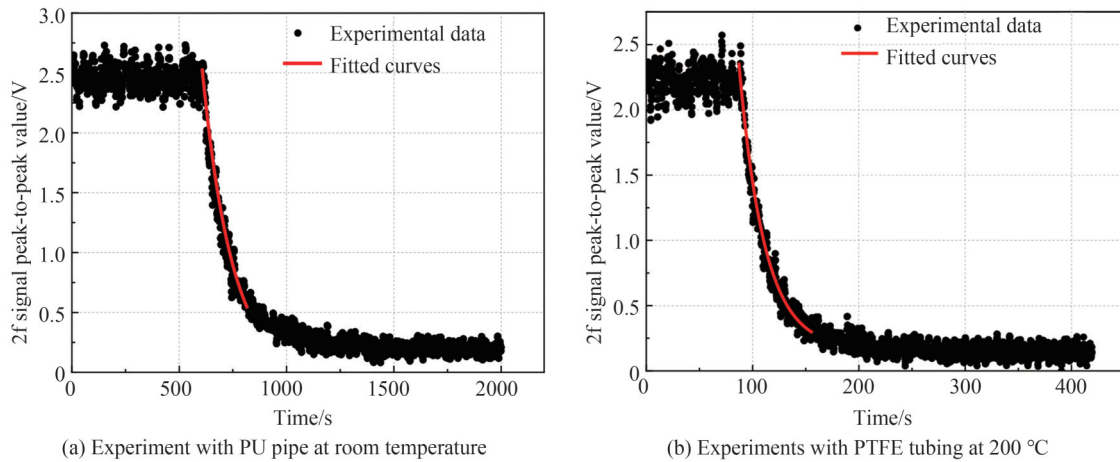


图 9 不同环境温度、不同管材下的 NH<sub>3</sub> 测量结果  
Fig.9 NH<sub>3</sub> measurement results under different ambient temperatures and pipes

实验结果表明对比 PU 管和室温下实验,高温加热多通池和采用 PTFE 管道,系统能较快达到动态平衡。室温下的多通池和 PU 管道吸附性较强,在真空泵的抽力作用下池壁和管道不断地有脱附的 NH<sub>3</sub> 进入多通池,所以系统的响应时间增加了 119 s。因此,利用本文搭建的系统能够很好地开展 NH<sub>3</sub> 吸附性的检验实验。



## 4 结论

本文利用DFB-QCL和自制的光学多通池,搭建了一套NH<sub>3</sub>浓度检测系统。以1 122.16 cm<sup>-1</sup>处的NH<sub>3</sub>吸收谱线为研究对象,对多谱线的直接吸收光谱的洛伦兹线型拟合,确定了该谱线区域内不同压力对谱线线型的影响,为进一步使用波长调制技术获得目标光谱区的NH<sub>3</sub>吸收光谱的2f曲线奠定了基础。实验表明:波长调制技术在该区的NH<sub>3</sub>测量的最佳压力为0.8 atm;该传感器在浓度0~100 ppm范围内测量的平均误差小于3%,其中在较高浓度10~100 ppm的测量中相对误差小于1%,系统线性度为99.5%;依据Allan方差分析,系统最佳积分时间为195 s,探测极限为121.58 ppb。在NH<sub>3</sub>的检测成品仪器中,宁波海尔欣光电科技有限公司使用与本文相同的QCL进行了开发,成品仪器具有~10 ppb的探测极限,优于本文开发的NH<sub>3</sub>浓度检测系统,但是其与本文采用的脱附方式不同,因此探测极限存在较大差异。

本文在最后利用不同温度条件下的不同管材进行实验,验证了NH<sub>3</sub>的吸附性。在室温下利用PU管材检测6.25 ppm NH<sub>3</sub>的响应时间为138 s,而200 °C时利用聚四氟乙烯得到相同浓度NH<sub>3</sub>的响应时间为19 s,该实验结果为研究NH<sub>3</sub>吸附性的测量提供了新的手段。

### 参考文献

- [1] SKJØTH C A, GEELS C. The effect of climate and climate change on ammonia emissions in Europe[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2013, 13(1): 117-128.
- [2] SUTTON M A, ERISMAN J W, DENTENNER F, et al. Ammonia in the environment: from ancient times to the present[J]. *Environmental Pollution*, 2008, 156(3): 583-604.
- [3] LV Z, WANG T, QIAO K, et al. Experimental study on carbon dioxide absorption by aqueous ammonia with nickel and chromium ions in bubbling tower at low temperatures[J]. *Chemical Engineering Research and Design*, 2022, 179: 298-307.
- [4] SCHMOHL A, MIKLOS A, HESS P. Effects of adsorption-desorption processes on the response time and accuracy of photoacoustic detection of ammonia[J]. *Applied Optics*, 2001, 40(15): 2571-2578.
- [5] PRASAD A K, GOUMA P I, KUBINSKI D J, et al. Reactively sputtered MoO<sub>3</sub> films for ammonia sensing[J]. *Thin Solid Films*, 2003, 436(1): 46-51.
- [6] SRIVASTAVA V, JAIN K. Highly sensitive NH<sub>3</sub> sensor using Pt catalyzed silica coating over WO<sub>3</sub> thick films[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 133(1): 46-52.
- [7] NANTO H, MINAMI T, TAKATA S. Zinc-oxide thin-film ammonia gas sensors with high sensitivity and excellent selectivity[J]. *Journal of Applied Physics*, 1986, 60(2): 482-484.
- [8] SEKHAR P K, KYSAR J S. An electrochemical ammonia sensor on paper substrate[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2021, 164(4): 113-117.
- [9] YANG K, QIN M. The application of cation exchange membranes in electrochemical systems for ammonia recovery from wastewater[J]. *Membranes*, 2021, 11(7): 494-507.
- [10] LIU Chong, WANG Xuguang, ZHAO Qichao. Analysis of environmental pollution components based on laser spectroscopy[J]. *Laser Journal*, 2019, 40(7): 35-38.  
刘冲, 王旭光, 赵起超. 基于激光光谱技术的环境污染成分检测分析[J]. *激光杂志*, 2019, 40(7): 35-38.
- [11] TAN Hequn, LI Xin'an, AI Zhengmao. Detection of ammonia concentration in livestock and poultry sheds based on tunable absorption spectrum[J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2020, 36(13): 186-194.  
谭鹤群, 李鑫安, 艾正茂. 基于可调谐吸收光谱的畜禽舍氨气浓度检测[J]. *农业工程学报*, 2020, 36(13): 186-194.
- [12] PENG W, SUR R, STRAND C, et al. High-sensitivity in situ QCLAS-based ammonia concentration sensor for high-temperature applications[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(7): 1-12.
- [13] LI Zeqi, WU Min, MI Erwei, et al. Cloud water content detection system based on TDLAS technology[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(5): 85-92.  
李泽麒, 武敏, 米尔为, 等. 基于TDLAS技术的云水含量检测系统[J]. *光子学报*, 2020, 49(5): 85-92.
- [14] ZHAO Chenglong, HUANG Danfei, LIU Zhiying, et al. Open TDLAS-WMS technology for CO<sub>2</sub> trace gas detection[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(2): 333-342.  
赵成龙, 黄丹飞, 刘智颖, 等. 开放型TDLAS-WMS技术CO<sub>2</sub>痕量气体检测[J]. *光子学报*, 2022, 51(2): 333-342.
- [15] AILLEN M G. Diode laser absorption sensors for gas-dynamic and combustion flows[J]. *Measurement Science and Technology*, 1998, 9(4): 545-562.
- [16] ARROYO M P, HANSON R K. Absorption measurements of water-vapor concentration, temperature, and line-shape parameters using a tunable InGaAsP diode laser[J]. *Applied Optics*, 1993, 32(30): 6104-6116.



## Ammonia Adsorption Measurement Based on QCLAS Technique (Invited)

YANG Chaofeng<sup>1</sup>, SHEN Chenying<sup>2</sup>, LU Juncheng<sup>2</sup>, WANG Juan<sup>2</sup>, SHAO Jie<sup>2</sup>

(1 College of Mathematical Medicine, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

(2 Key Laboratory of Optical Information Detection and Display Technology of Zhejiang, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China)

**Abstract:** A strong adsorption effect appears while ammonia passes through a tube or cell, and its polar molecules can easily stick to the wall surface. This results in low sampling quality, slow system response, and low peak concentration, which largely affects the accuracy of gas-monitoring techniques. This work aims to develop a rapid and sensitive monitor system for ammonia concentration, and presents an evaluation method for ammonia desorption at the same time.

The developed system of ammonia concentration monitoring makes use of a Quantum Cascade Laser (QCL) operating at 8.91  $\mu\text{m}$  as its light source, along with the technique of Wavelength Modulation Spectroscopy (WMS) and multiple-pass cells of low-volume and long-pathlength. Particularly, we study the spectrum of ammonia absorption at 1 122.16  $\text{cm}^{-1}$  and implement a direct gas absorption monitor of ammonia under different pressures by fitting multiple direct absorption spectrum lines to its Lorentz curve, which analyzes the effects of gas pressures on the absorption spectrum within the specified spectrum range and lays the application foundation for wavelength modulation technology to obtain the  $2f$  ammonia absorption spectrum curve in the target spectrum band.

To suppress the system noise, improve its signal-to-noise ratio and further implement the measurement of ammonia wavelength modulation, the optimal pressure for ammonia gas monitor by wavelength modulation technology is hence set to be 0.8 atm.

By monitoring the wavelength modulation of ammonia at different concentrations, it shows a perfect linearity between the amplitude of the obtained second-order harmonic wave and gas concentration, with a linear fitting of 99.50%. In the meanwhile, at the ammonia gas concentration of 0~100 ppm, the average error of the second-order harmonic wave is less than 3%, when the relative error is less than 1% at the gas concentration of 10 ppm~100 ppm, along with a sensitivity of 10.35 ppm/V. To evaluate the system stability, ammonia gas at the concentration of 6.25 ppm is prepared to make measurements when flowing through multiple-pass cells. By means of Allen variance analysis on the developed system, the system detection limit of 121.58 ppb is reached at its best integration time of 195 s.

In addition, we conduct experiments on the absorption effects of ammonia under different tube materials and gas temperatures. For example, the system response time for detecting ammonia for the PU tube at the gas concentration of 6.25 ppm and room temperature is 138 s, while the system response time for PTFE is 19 s at the same gas concentration and a temperature of 200.

The system developed in this work demonstrates excellent performance in the experiments of monitoring ammonia gas absorption in practice. On the other hand, it provides a novel method for studying ammonia absorption.

**Key words:** Ammonia adsorption; Direct absorption; Gas detection; Quantum cascade laser absorption spectroscopy; Wavelength modulation

**OCIS Codes:** 300.1030; 300.6260; 300.6380