

基于便携式柱面镜多通池的二氧化碳高灵敏度探测研究

陈家金^{1,2}, 王贵师^{1*}, 刘 锐¹, 谈 图¹, 程 刚¹, 田 兴¹, 高晓明^{1,2*}

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘 要 二氧化碳作为大气中重要的温室气体, 与气候变化和人类活动密切相关, 因此对其浓度的探测具有重要意义。利用近红外可调谐二极管激光器结合自主设计的便携式小型化柱面镜光学多通吸收池, 实现了二氧化碳气体的高灵敏度探测。通过 Matlab 编写光线传输矩阵, 优化设计了基于柱面镜的光学多通吸收池, 相比于传统 Herriott 型多通池, 具有腔镜利用面积高、在相同体积内可实现有效光程长等特点, 在物理基长为 15 cm 的情况下, 实现了 14 m 的有效光程。实验中使用中心波长为 1.57 μm 的 DFB 二极管激光器, 采用直接吸收光谱方法对 CO_2 气体进行了探测研究, 并用 Allan 方差对系统性能进行了分析。结果表明, 在平均时间为 5 s 时, 系统的探测灵敏度为 33.1 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 平均时间为 235 s 时, 系统的探测灵敏度可达到 5.3 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外, 利用该系统实现了大气中 CO_2 的探测, 得到大气中的 CO_2 浓度为 383.4 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。基于柱面镜多通池搭建的可调谐激光吸收光谱(TDLAS)系统, 结合了柱面镜多通池可在小体积内实现长光程和可调谐激光吸收光谱技术高灵敏度、高分辨率、快速响应的优点, 大大减小了系统体积, 提高了系统探测灵敏度, 在气体探测领域有广泛的应用。

关键词 可调谐激光; 直接吸收光谱; 光学多通吸收池; 二氧化碳; 探测

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)01-0292-05

引 言

二氧化碳是大气中重要的温室气体, 约 60% 的温室效应是由 CO_2 引起的。大气中的二氧化碳浓度与人类活动密切相关, 对气候效应和大气辐射过程都会产生重要的影响, 随着人类社会的进步和科学技术的发展, 工业生产规模得到迅速扩大, 但同时导致了 CO_2 的排放成倍增长, 自工业革命以来大气中的 CO_2 含量已经增加了 30% 以上, 严重影响并制约着人类的生存环境。另外, 在通风受限的人类活动场所, 过高的 CO_2 浓度, 会导致窒息等事故的发生。因此, 如何快速、高灵敏度测量 CO_2 的研究一直是国内外研究的重要课题之一^[1-4]。

为了实现二氧化碳气体的痕量监测, 发展了许多气体检测方法, 主要有气相色谱法、电化学传感器法、光谱法等。气相色谱可对混合气体中的各组分进行分离与检测, 但是由于色谱分离气体需要一定的时间, 难以实现对气体的实时监测; 电化学气体传感器是利用气体电化学性质的测量方

法, 能够实现气体浓度的快速直读, 但是存在对气体的选择性差、易出现误报和使用寿命短等不足; 可调谐二极管激光吸收光谱技术^[5]具有很高的光谱分辨率, 能够对一些痕量气体分子进行连续、快速的高灵敏度监测, 结合光学多通池, 增加气体的有效吸收光程, 可进一步提高系统的探测灵敏度, 有助于痕量气体在近红外的弱吸收线处实现高灵敏度测量^[6], 在气体探测领域有广泛的应用, 目前大气温室气体 CO_2 本底监测和通量测量的主流技术均采用激光吸收光谱法。

本文报道了基于自行设计的便携式柱面镜光学多通池的可调谐激光吸收光谱(TDLAS)测量 CO_2 的实验研究, 使用中心波长为 1.57 μm 的 DFB 二极管激光器, 采用直接吸收光谱方法对 CO_2 气体进行了痕量探测, 并利用该系统对大气中的 CO_2 进行了探测。受益于光通信技术的发展, 选择中心波长为 1.57 μm 的 DFB 二极管激光器具有技术成熟、性能稳定和价格低廉的优点。实验中所采用的柱面镜光学多通池具有结构紧凑、腔镜有效利用面积高、可在小体积内实现长光程的特点, 在 15 cm 物理基长上, 可实现有效光程达到了

收稿日期: 2017-12-27, 修订日期: 2018-04-08

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0209700, 2016YFC0303900)和国家自然科学基金项目(41730103, 41575030)资助

作者简介: 陈家金, 1991 年生, 中国科学技术大学科学岛分院博士研究生 e-mail: chenjiabin64@163.com

* 通讯联系人 e-mail: gswang@aiofm.ac.cn; xmgao@aiofm.ac.cn

14 m, 相比于传统的光学多通池, 在大大减小了系统体积的同时, 保证了系统的探测灵敏度。

1 实验原理

当一束频率为 ν 的光通过吸收介质后, 其透射光强 $I(\nu)$ 遵从比尔-朗伯(Beer-Lambert)吸收定律, 可以表示为

$$I(\nu) = I_0 \exp[-N\sigma(\nu)L] = I_0 \exp[-NS\chi(\nu)L] \quad (1)$$

其中 I_0 和 $I(\nu)$ 分别为入射和透射光强; N 为每 cm^3 吸收分子的分子数, 单位为 $\text{molecules} \cdot \text{cm}^{-3}$; $\sigma(\nu)$ 为吸收截面, 单位为 $\text{cm}^2 \cdot \text{molecule}^{-1}$; S 为谱线吸收强度, 单位为 $\text{cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$; $\chi(\nu)$ 为归一化的谱线吸收线型, L 为吸收路径, 单位为 cm 。积分吸收 A_I (单位为 cm^{-1}) 可以写为

$$A_I = \int \ln\left(\frac{I_0}{I(\nu)}\right) d\nu = NL \int \sigma(\nu) d\nu = NLS \int \chi(\nu) d\nu = NLS \quad (2)$$

其中 $\int \chi(\nu) d\nu = 1$, 这样吸收分子的浓度 (单位为 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, $1/10^6$) 可以由式(3)确定^[7]

$$c(\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}) = \frac{N}{N_T} \times 10^6 = \frac{A_I P_0 T}{N_L P T_0 L S} \times 10^6 \quad (3)$$

其中 Loschmidt 数 N_L 在标况下 ($T_0 = 273.15 \text{ K}$, $P_0 = 1 \text{ atm}$) 等于 $2.68676 \times 10^{19} \text{ molecule} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

需要使用理论线型函数来拟合测量所得到的吸收谱线, 这里使用的是 Voigt 线型函数^[8] 可表示为

$$\chi_\nu(x, y) = A \frac{y}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (4)$$

式(4)中, $A = \frac{S \sqrt{\ln 2}}{\gamma_D \sqrt{\pi}}$, $y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_C}{\gamma_D}$, $x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}$, γ_C 和 γ_D 分别是碰撞半宽和多普勒半宽 (cm^{-1})。可以通过对气体吸收谱线所覆盖区域进行积分来消除线型函数, 得到被测气体吸收谱的积分面积, 从而计算得到气体的浓度信息。

2 实验部分

传统 Herriott 型多通池由两块球面反射镜构成的光学谐振腔结构, 只能在镜面上形成圆形或椭圆形的光斑分布^[9], 柱面镜光学多通池是由两块圆柱面反射镜构成的光学谐振腔结构, 其中一块柱面镜中心位置处有个通光孔, 保证光束的进入和出射, 在特定次数的来回反射后, 可在镜面上形成密布的李萨如图形光斑分布^[10-11], 传统 Herriott 型多通池和柱面镜多通池的典型光斑分布如图 1 所示, 相比于传统 Herriott 型多通池, 柱面镜多通池保证了镜面的有效利用率, 可在小体积内实现长光程。实验中所用柱面镜厚度为 8 mm, 直径 $D = 50 \text{ mm}$, 焦距 $f = 250 \text{ mm}$, 通光孔的直径为 4 mm, 镜面镀有保护金膜, 在 800 nm 以上波段反射率大于 98%, 在整个红外波段都适用。柱面镜光学多通池内的光线传输情况可以利用光学传输矩阵来进行计算^[12], 通过使用 Matlab 编写计算机程序来实现多通池内光线传输情况的模拟, 调节前后两柱面镜的距离 d 和相对旋转角度 δ , 可在镜面上得到不

同的光斑分布, 从而实现不同的有效光程, 图 2 给出了所用柱面镜多通池总反射次数 N 与腔镜距离和相对旋转角度的关系图。实验中使用总反射次数为 94 次的情况进行多通

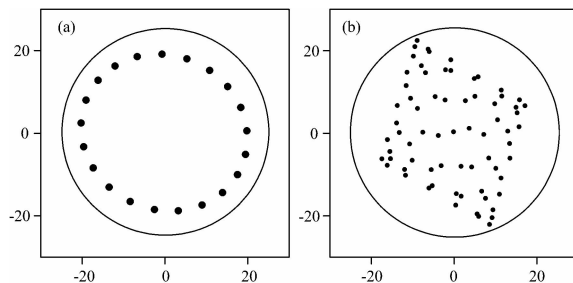


图 1 (a): Herriott 多通池典型光斑分布; (b): 柱面镜多通池典型光斑分布

Fig. 1 (a): Typical spot pattern of Herriott multi-pass cell; (b): Typical spot pattern of cylindrical mirror multi-pass cell

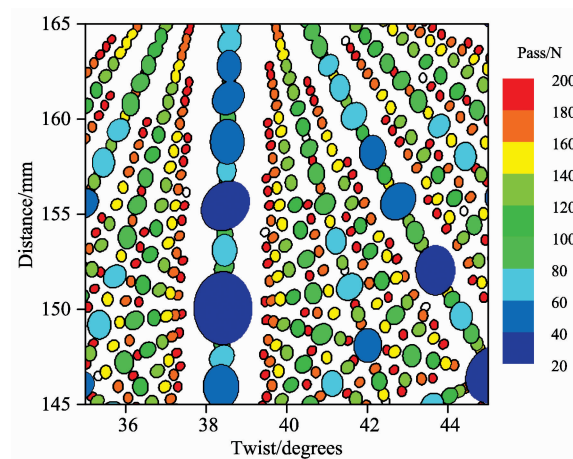


图 2 柱面镜多通池总反射次数 N 与腔镜距离 d 和相对旋转角度 δ 的关系示意图

Fig. 2 Map of allowed reentrant pass number N as a function of mirror separation d and mirror twist angle δ

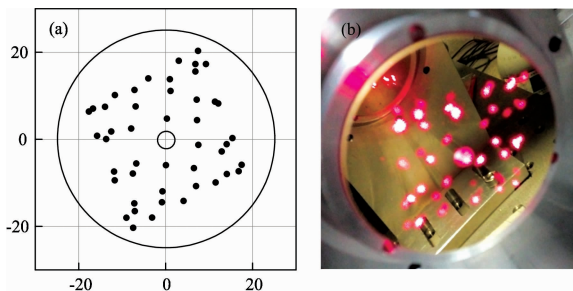


图 3 反射次数为 94 时, 柱面镜上的光斑分布情况, 腔镜距离 $d = 149.4 \text{ mm}$, $\delta = 42.6^\circ$

(a): 模拟柱面镜上光斑分布; (b): 实际柱面镜上光斑分布

Fig. 3 Reflected 94 passes spot patterns on the mirrors at $d = 149.4 \text{ mm}$, $\delta = 42.6^\circ$

(a): Computed spot pattern on the mirror; (b): Observed spot pattern on the mirror

池的设计,设计结果如图 3 所示,图 3(a)为模拟计算的光斑分布,图 3(b)为实际的光斑分布,整个柱面镜多通池基长 15 cm,体积 0.29 L,有效光程为 14 m。

实验测量装置如图 4 所示,实验中使用 DFB 二极管激光器作为光源,函数发生器产生三角波调制信号送入激光光控制器(ILX Lightwave Inc. LDC-3724B)的调制输入端,改变激光控制器的工作电流,来实现激光输出频率的调谐。输出激光经光纤准直器耦合到实验室自制的柱面镜光学多通池内,在两镜面间多次反射后,出射的激光光束被聚焦到 In-GaAs 光电探测器(New Focus Inc. 2011FC-M)上,光电信号通过数据采集卡(AC6115, 双诺)采集,并由计算机通过 LabVIEW 程序进行采集与处理。

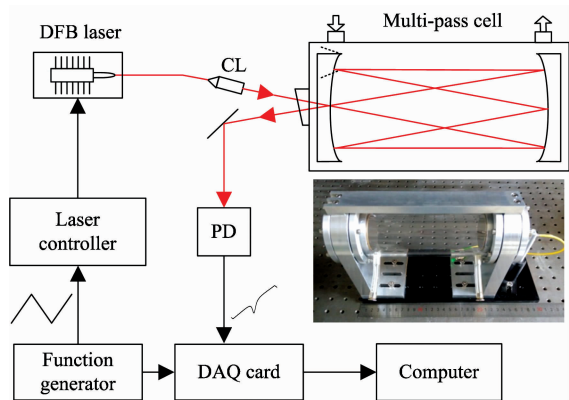


图 4 实验装置示意图

Fig. 4 Schematic of experimental set up

3 结果与讨论

3.1 CO₂ 吸收谱线选择

实验中,CO₂ 吸收谱线的选择是根据 HITRAN 2012 数据库^[13]进行的,所选择的吸收谱线位于 6 362.503 cm⁻¹附近,可有效避免大气中其他分子的干扰。使用中心波长为 1.57 μm 输出功率约为 10 mW 的 DFB 二极管激光器,调节工作温度和中心电流分别为 24 °C 和 55 mA,使其输出波数与所选择 CO₂ 吸收谱线位置相对应。实验时将激光控制器的工作温度固定,二极管激光器的频率调谐通过改变激光控制器的工作电流实现。激光器的工作波长由波长计(Wavemeter WA-1500)测量得到,电流与波数的对应关系如图 5 所示,图中可还给出了 1 000 μL · L⁻¹ 的 CO₂ 气体在常温、常压、光程为 14 m 的条件下,利用 HITRAN 2012 数据库模拟得到的 CO₂ 吸收系数谱,从中可以看出,激光的波长扫描范围能够完全覆盖所选择的 CO₂ 吸收谱线。

3.2 系统性能测试

实验中,利用频率为 60 Hz 电压为 2 V(峰峰值)的三角波对激光器进行扫描,每次吸收光谱都是在平均 300 次的条件下记录的,采样时间为 5 s。实验时先用氮气冲洗多通池后,再通过混合不同比例的纯 CO₂ 气体和 N₂ 气体,给多通池内配置浓度为 1.5% 的 CO₂ 气体,保持多通池内压强为 1 atm。记录此时 CO₂ 气体的吸收谱,光电探测器探测到的原

始数据如图 6 所示,对扣除吸收区域的数据进行三阶多项式拟合^[14]得到基线数据信息,取基线数据和吸收谱原始数据比值的自然对数,得到了光学厚度 OD[OD=ln(I₀/I)]的曲线,再对数据进行 Voigt 线型函数拟合得到 CO₂ 的吸收谱,如图 7 所示。

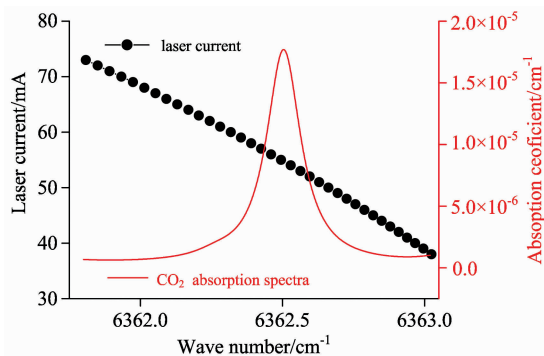


图 5 二极管激光器波数与注入电流的关系和模拟的 CO₂ 吸收系数谱

Fig. 5 The relationship between laser injection current and wavenumber with a simulated absorption coefficient spectrum of CO₂

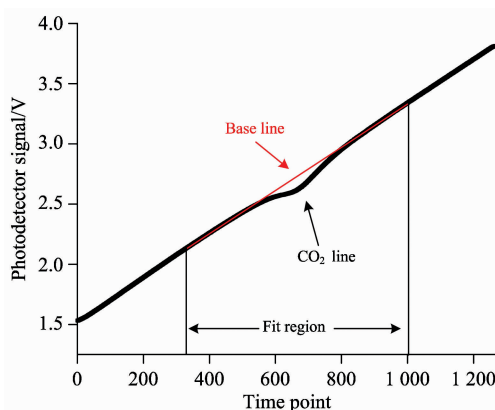


图 6 光电探测器探测到的 CO₂ 直接吸收信号

Fig. 6 Direct absorption signal obtained by photo-detector

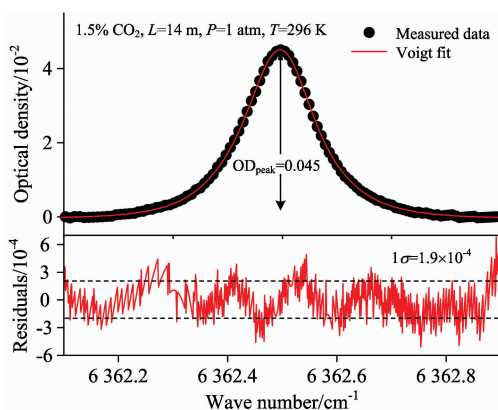


图 7 1 atm 时 1.5% CO₂ 在 6 362.503 cm⁻¹ 处直接吸收光谱

Fig. 7 Processed spectra of 1.5% CO₂ at 6 362.503 cm⁻¹ at a pressure of 1 atm

由图 7 可知光学厚度残差的标准偏差为 1.9×10^{-4} OD (1σ), 对应的检测灵敏度为 1.4×10^{-7} cm^{-1} , CO_2 气体吸收光谱的信噪比为 237 (1σ , 5 s 平均时间)。为了评估该系统的性能, 我们使用压力表和流量计, 通过混合不同体积比的 CO_2 气体和 N_2 气体, 配置了从 $937.5 \sim 15\,000$ $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 总共 5 组不同浓度的 CO_2 气体, 实验中每次测量都是在压强为 1 atm 的情况下记录的。由于实验中使用的多通池体积较小 (0.29 L), 因此每次配气后只需要很短的时间就能使多通池内的气体完全稳定下来, 另外为了消除下次测量对实验结果的可能影响, 每次实验后均用氮气多次冲洗多通池。在对 CO_2 气体进行探测时, 压强和环境温度是保持不变的, 因此可以得到一个与配置气体浓度成正比的积分吸收信号。图 8 中 CO_2 吸收谱积分面积和 CO_2 气体浓度呈现了很好的线性关系, 线性相关系数为 0.999。

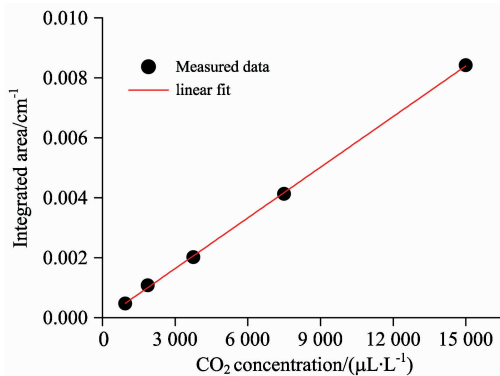


图 8 CO_2 吸收谱积分面积和浓度之间的关系
Fig. 8 Calculated areas under the CO_2 absorption line at different concentration

为了评估该系统的长时间稳定性, 实验中配置 $3\,750$ $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 CO_2 气体, 在环境温度和压强不变的条件下进行了 2.3 h 的连续探测, 采样时间间隔为 5 s, 对测量得到的数据进行 Allan 方差分析^[15]。可得在 5 s 的平均时间下, 系统的探测灵敏度为 33.1 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 当系统的平均时间达到 235 s 时, 探测极限可达到 5.3 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。系统 CO_2 连续探测数据和 Allan 方差评估结果如图 9 所示。

3.3 实际大气 CO_2 分子探测

通过所建立的 TDLAS CO_2 测量系统, 对实际大气的 CO_2 进行的测量。图 10 给出了使用直接吸收光谱方法测量的实际大气中 CO_2 分子的吸收光谱, 为了提高数据的准确性, 实验中测量了 5 组数据, 对其进行 Voigt 线型拟合得到积分面积, 其平均值为 2.16×10^{-4} cm^{-1} , 根据式 (3), 结合数据库中 296 K 时 CO_2 在 $6\,362.503$ cm^{-1} 处的线强值 1.631×10^{-23} $\text{cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 和气体有效吸收光程 14 m, 计算得到大气中 CO_2 分子的浓度为 383.4 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 与实际大气中 CO_2 气体浓度的典型值^[16] 基本一致。需要特别指出的是, 目前实验中采用的是直接吸收光谱方法, 其探测灵敏度主要受到多通池内标准具效应、背景噪声和 CO_2 吸收谱线强的限制, 使用波长调制光谱技术可有效减少标准具效应引起的噪声和背景噪声, 提高系统的探测灵敏度, 但需

考虑实际测量过程中的实时标定问题。此外, 如果使用中心波长 2.0 μm 的 DFB 二极管激光器进行探测, CO_2 的吸收谱线强高一个数量级以上, 能进一步提高系统的信噪比, 从而提高系统的探测灵敏度, 但激光器的成本将大大增加。

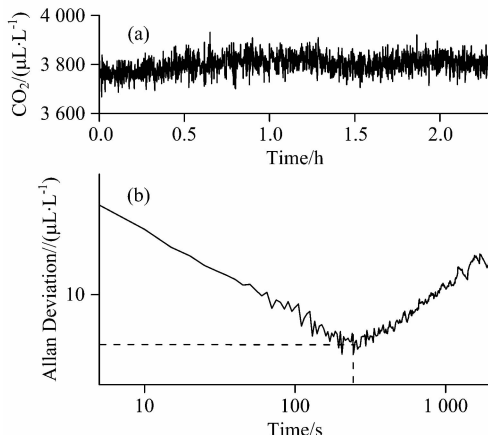


图 9 (a): 固定 CO_2 浓度连续 2.3 h 探测数据;
(b): 系统的 Allan 方差评估结果

Fig. 9 (a): Fixed CO_2 concentration data for the 2.3 h test;
(b): The Allan deviation of the system

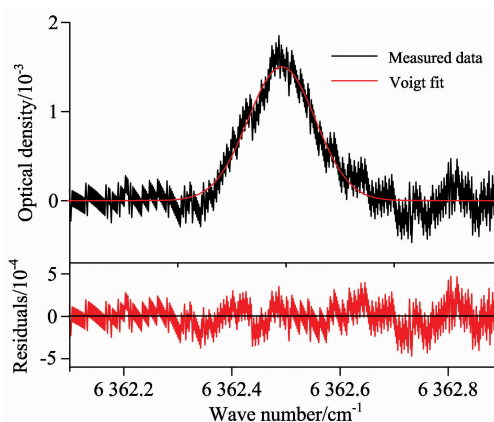


图 10 实际大气 CO_2 吸收光谱

Fig. 10 Atmospheric CO_2 absorption spectra

4 结 论

通过 Matlab 软件编写了设计光学多通吸收池的程序, 并通过程序优化设计了柱面镜光学多通吸收池, 在增加光程的同时, 有效减小了吸收池的体积。结合所设计的柱面镜光学多通池, 建立了基于 1.57 μm 激光器的 TDLAS CO_2 测量系统, 采用直接吸收光谱方法对 CO_2 气体进行了探测研究, 通过 Allan 方差分析了系统的稳定性, 得到在 5 s 的平均时间下, 系统的探测灵敏度为 33.1 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 当系统的平均时间达到 235 s 时, 探测极限可达到 5.3 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。通过测量实际大气中的 CO_2 , 得到其浓度为 383.4 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 符合大气中 CO_2 的典型值, 表明了当前的系统能够满足大气 CO_2 测量。测量系统采用直接吸收光谱法, 虽然灵敏度受到一定的

限制,但是具有免标定的优点,特别适合长期连续的无人值守测量。基于柱面镜多通池搭建的 TDLAS 系统,结合了柱面镜多通池结构紧凑、可在小体积内实现长光程和可调谐二

极管激光吸收光谱技术高灵敏度、高分辨率、快速响应的优点,大大减小了系统体积,提高了系统探测灵敏度,在气体探测领域有广泛的应用。

References

- [1] Cai T, Gao G, Chen W, et al. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(1): 108.
- [2] ZHANG Jian-feng, PAN Sun-qiang, LIN Xiao-lu, et al(张建锋, 潘孙强, 林晓露, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(1): 1.
- [3] Smith C J, So S, Xia L, et al. *Applied Physics B*, 2013, 110(2): 241.
- [4] Nwaboh J A, Werhahn O, Ortwein P, et al. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(1): 015202.
- [5] Li J, Yu B, Zhao W, et al. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2014, 49(8): 666.
- [6] XIA Hua, WU Bian, ZHANG Zhi-rong, et al(夏 滑, 吴 边, 张志荣, 等). *Acta Physica Sinica(物理学报)*, 2013, 62(21): 214208.
- [7] Cousin J, Chen W, Fourmentin M, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2008, 109(1): 151.
- [8] Armstrong B H. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1967, 7(1): 61.
- [9] Herriott D, Kogelnik H, Kompfner R. *Applied Optics*, 1964, 3(4): 523.
- [10] Silver J A. *Applied Optics*, 2005, 44(31): 6545.
- [11] Kasyutich V L, Martin P A. *Applied Physics B*, 2007, 88(1): 125.
- [12] CHEN Jia-jin, ZHAO Wei-xiong, GAO Xiao-ming, et al(陈家金, 赵卫雄, 高晓明, 等). *Acta Optica Sinica(光学学报)*, 2015, 35(9): 0930003.
- [13] Rothman L S, Gordon I E, Babikov Y, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013, 130: 4.
- [14] Chen W, Kosterev A A, Tittel F K, et al. *Applied Physics B*, 2008, 90(2): 311.
- [15] Werle P O, Mücke R, Slemr F. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 1993, 57(2): 131.
- [16] YUAN Song, KAN Rui-feng, HE Ya-bai, et al(袁 松, 阚瑞峰, 何亚柏, 等). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2014, 41(12): 1208003.

High Sensitivity Detection of Carbon Dioxide Based on Portable Cylindrical Multi-Pass Cell

CHEN Jia-jin^{1,2}, WANG Gui-shi^{1*}, LIU Kun¹, TAN Tu¹, CHENG Gang¹, TIAN Xing¹, GAO Xiao-ming^{1,2*}

1. Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

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

Abstract Carbon dioxide is one of the most important greenhouse gases playing an important role in climate change and human activities, so the detection of carbon dioxide concentration has an important significance. Highly sensitive detection of carbon dioxide gas was achieved by using near infrared tunable diode laser absorption spectroscopy combined with self-designed portable miniaturized cylindrical mirror multi-pass absorption cell. The cylindrical mirrors multi-pass absorption cell was optimized and designed by using a light transmission matrix programmed with Matlab software, compared with traditional Herriott multipass cell, which has the advantages of high mirror utilization and longer optical path length in the same volume. An effective optical path length of 14 m was achieved with 15 cm physical length. In present work, a DFB diode laser emission at 1.57 μm was used as a light source. Direct absorption spectroscopy method was used to detect the CO_2 , and the Allan variance was used to analyze the system performance. The results showed that the detection sensitivity of the system can be achieved 5.3 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ with the average time of 5 s, and a detection sensitivity of 33.1 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ can be achieved by averaging in 235 s. In addition, CO_2 in the atmosphere was measured by the developed CO_2 sensor, the measured results showed that the concentration of CO_2 in the atmosphere is about 383.4 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$. The tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) system based on cylindrical mirrors multi-pass absorption cell, combined with the cylindrical mirrors multi-pass cell can achieve long optical path in a small volume and tunable diode laser absorption spectroscopy technology has the advantages of high sensitivity, high resolution and fast response, greatly reduces volume and improves detection sensitivity of the system, which has a broad application in the field of gas detection.

Keywords Tunable laser; Direct absorption spectroscopy; Optical multi-pass absorption cell; Carbon dioxide; Detection

* Corresponding authors

(Received Dec. 27, 2017; accepted Apr. 8, 2018)