

基于功率增强型 QEPAS 技术的二氧化碳气体高灵敏检测研究

武红鹏^{1,2*}, 彭赛男¹, 赵晋彪¹, 董磊^{1,2*}, 贾锁堂^{1,2}

1. 量子光学与光量子器件国家重点实验室激光光谱研究所, 山西大学物理电子工程学院, 山西太原 030006
2. 极端光学协同创新中心, 山西太原 030006

摘要 二氧化碳(CO₂)是环境大气以及燃烧废气的主要成分,同时也是重要的化工原料,对其浓度进行高灵敏度检测在物理、生物、化学等众多学科中均有重要的应用。传统检测方法已经无法满足国防科研、能源化工、医疗诊断等科技前沿领域中对CO₂浓度检测的需求。石英增强光声光谱(QEPAS)技术是近年来发展迅速的一种激光检测技术,具有高分辨率、小体积、对环境噪声免疫等优点。基于QEPAS技术探测灵敏度与激励光功率成正比特性,以中心波长为1572 nm的窄线宽分布反馈式半导体激光器为激励光源,将掺铒光纤放大器(EDFA)与QEPAS技术联用,提出了功率增强型QEPAS技术,实现了光声信号的大幅度提高。此外,通过波长调制技术、谐波解调技术以及电调制相消技术的使用,成功将装置的整体噪声压制在音叉式石英晶振的理论热噪声水平。激光波长调制深度对装置信号幅度的影响也通过实验在一个标准大气压下进行了研究。结果显示,对6361.25 cm⁻¹处CO₂气体吸收线,当激光功率为1495 mW,调制深度为0.33 cm⁻¹,系统探测带宽为0.833 Hz时,功率增强型QEPAS装置对CO₂的探测灵敏度为3.5 ppm,归一化等效吸收系数为1.01×10⁻⁸ W·cm⁻¹·Hz^{-1/2}。

关键词 石英增强光声光谱; 光纤放大器; 电调制相消; CO₂ 检测

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0840-05

引言

二氧化碳(CO₂)气体是构成环境大气的重要成分,同时也是工业生产的重要原料和工业废气的主要组分,因此对CO₂浓度的高灵敏监测在生物、化学、大气环境等学科涉及的众多领域均有重要的意义^[1]。例如,在微生物发酵领域,对CO₂浓度的监测是判断微生物群落结构以及其生长情况的常用方法;在节能减排领域,对化石燃料燃烧废气中CO₂浓度的检测可以为优化燃烧提供可靠参数;在环境工程领域,对大气中CO₂浓度的监测是温室效应及雾霾现象的成因分析过程不可或缺的过程。

目前对CO₂气体浓度的检测多采用电化学式、半导体陶瓷式以及固体电解质式的方法,这些方法具有成本低廉,体积较小等优点,但均不同程度的存在使用寿命短,易受水汽等干扰气体影响,探测精度低且无法实时监测等弊端。激光吸收光谱技术由于其灵敏度高、可在线监测、抗干扰能力强

等优点,近年来受到研究人员的广泛关注。随着激光技术的高速发展,光声光谱技术(PAS)、石英增强光声光谱技术(QEPAS)以及可调谐二极管激光吸收光谱技术(TDLAS)逐渐成为目前应用较为广泛的痕量气体检测技术。QEPAS技术于2002被美国莱斯大学的Frank K Tittel教授等提出,这一技术的新颖之处在于采用工业批量生产的音叉式石英晶振(QTF)作为声能转换器,替代传统PAS技术中的微型麦克风,实现了对微弱光声信号的高灵敏探测^[2-6]。QEPAS技术一经提出便以其体积小、价格低廉、无波长选择性以及响应时间短等特点成为研究热点,基于该技术实现对CO₂浓度的探测也常被报道^[1,7-9]。正如参考文献[1,8]中所述,受到技术及成本的限制,基于QEPAS技术的CO₂传感器通常选用1572 nm的近红外激光器作为光声信号的激励光源,在积分时间为300 ms的情况下,这类传感器的探测灵敏度约为300 ppm。如此的探测灵敏度虽然优于其他类型CO₂传感器,但依然无法满足大气监测、呼吸气体成分分析等相关领域对低浓度CO₂的探测需求。

收稿日期: 2018-02-05, 修订日期: 2018-07-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(6622503, 61575113), 山西省高等学校创新人才支持计划, 山西省“三晋学者”特聘教授支持计划(2017QNSJXZ-04), 山西大学本科生科研训练计划资助

作者简介: 武红鹏, 1986年生, 量子光学与光量子器件国家重点实验室激光光谱研究所讲师 e-mail: wuhp@sxu.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: wuhp@sxu.edu.cn; donglei@sxu.edu.cn

为了追求更高的检测灵敏度, 研究人员通常会选择吸收线强度更高的中红外激光器作为光声信号的激励光源。但使用中红外激光器造成的传感器成本的大幅增加以及操作难度的显著提升, 使得这类传感器无法被推广使用^[9]。QEPAS 技术探测灵敏度与激光功率成正相关的特性, 使得这类传感器的探测灵敏度可以通过提高激励光功率得到改善。由于光纤放大器可以在不改变激光中心波长及线宽的情况下将激光功率放大三个数量级以上, 因此光纤放大器与 QEPAS 传感器的联用将显著提升传感器的探测灵敏度。

本研究将采用 QEPAS 技术, 以中心波长为 1 572 nm 分布式反馈 (DFB) 激光器作为激励光源, 在使用 L 波段光纤放大器对激光功率进行放大的基础上, 采用波长调制解调技术以及电学调制相消技术对系统噪声进行压制, 实现对 CO₂ 气体的高灵敏度测量。

1 实验部分

1.1 吸收线选择

由 Beer-Lambert 定律可知, 光声光谱技术获得的信号强度 S 与激励光源功率 P 以及目标气体浓度 c 、光谱吸收峰峰值 β 均成正比即 $S \propto P\beta c$, 因此, 以强度较高的气体吸收线为探测目标线将有助于提高光声光谱传感器的探测灵敏度^[11-13]。查阅 HITRAN 数据库可知, 在激光器成本较低的近红外通信波段, CO₂ 气体的强吸收线主要集中在 1 572 以及 1 578 nm 附近, 如图 1(a) 所示。

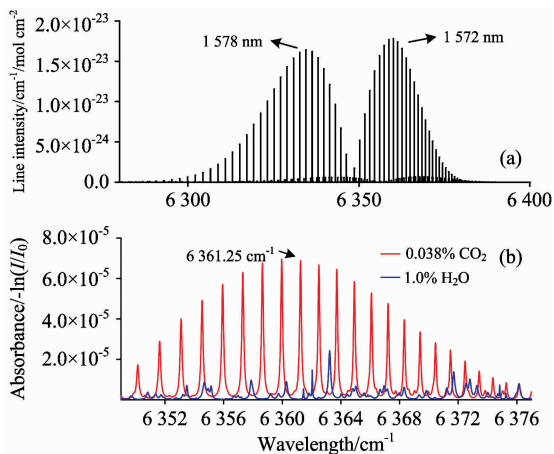


图 1 基于 HITRAN 数据库的 CO₂ (a) 和 H₂O (b) 吸收谱线
Fig. 1 CO₂ (a) and H₂O (b) absorption lines based on HITRAN database

采用 FITEC 公司的 DFB 激光器, 通过改变激光器的工作温度, 可以实现 6 355~6 372 cm⁻¹ 波数范围内的连续输出, 可覆盖多条 CO₂ 吸收线。除考虑吸收线强度外, 不同气体吸收谱线的重叠情况也必须考虑, 以避免由于谱线间重叠造成的信号失真。对以近红外波段激光器为光源的 CO₂ 传感器而言, 可能的干扰气体主要是大气中存在的水汽 (H₂O)、一氧化碳 (CO)、甲烷 (CH₄) 等。查阅 HITRAN 数据库可知, 在实验激光器工作波段范围内 CO₂ 特征吸收线强度较 CH₄

特征吸收线强度高 3 个数量级。此外, 虽然 CO 特征吸收线强度与 CO₂ 特征吸收线强度相当, 但中国环境监测总站公布的数据显示大气中 CO 含量较 CO₂ 低 2 个数量级。综上所述, 大气中 CO 及 CH₄ 气体对 CO₂ 监测造成的影响均可以忽略。图 1(b) 为基于 HITRAN 数据库信息, 使用 Labview 软件模拟出的 H₂O 与 CO₂ 气体的吸收谱线 (图中两种气体的浓度为气象局公布的当地大气中二者的实际浓度)。综合图 1 的信息, 最终选择 6 361.25 cm⁻¹ 处的 CO₂ 吸收线作为探测目标线, 从而避免了大气中其他气体对 CO₂ 探测产生的干扰。

1.2 掺饵光纤放大器

受益于激光通信领域近年来的高速发展, 用于实现光信号远距离传输的光纤放大器已实现商业化量产, 其成本也大幅度降低。光纤放大器的核心器件是一段掺杂了稀土元素的单模光纤, 以及高功率的泵浦光源 (如 980 nm 半导体激光器)。光纤放大器工作时, 信号光与泵浦光同时从相同方向 (同向泵浦) 或相反方向 (反向泵浦) 注入到掺杂有稀土元素的光纤中时, 稀土元素离子在泵浦光的作用下被激发到高能级并很快衰退至亚稳态能级, 而后在信号光作用下回到基态, 同时发射出对应于信号光的光子, 从而使信号光功率得到放大。商用光纤放大器一般依据其工作光波长的不同分为 S 波段 (1 450~1 550 nm) 光纤放大器、C 波段 (1 520~1 570 nm) 光纤放大器以及 L 波段 (1 565~1 610 nm) 光纤放大器^[14]。与本实验激励光源波长相对应的是 L 波段光纤放大器, 由于该波段光纤放大器以铒离子 (Er³⁺) 作为掺杂物质, 因此常被称为掺饵光纤放大器 (EDFA)。实验所用 EDFA 购买自上海瀚宇有限公司 (型号: MFAS-L-EY-B-MP), 这一光纤放大器可将中心波长处于 1 570~1 600 nm 波段范围内的信号光功率放大后, 以 30~1 500 mW 范围内的任意功率值输出。实验中所用的光纤为加拿大 OZ optics 公司的高性能光纤 (型号: LPF-01), 可满足高功率激光长时间传输的需求, 且可保证高功率激光传输前后线宽及单模特性的稳定性^[14]。

1.3 实验装置

基于光纤放大器的 QEPAS 系统的结构如图 2 所示。FITEC 公司生产的输出波长可覆盖 6 361.25 cm⁻¹ 的 DFB 激光器 (型号: 62Y38A01) 作为光声信号的激励光源安装在激光驱动器中。电脑通过该驱动器精确控制激光器的工作电流以及工作温度, 从而实现对激光器出射光波长的调控。由于实验中采用了波长调制技术以及谐波解调技术, 因此激光器工作电流中除波形为锯齿波的驱动电流之外, 还叠加了频率 f 为 QTF 共振频率一半 ($f = f_0/2 = 16\ 376.85$ Hz) 的正弦调制信号。输出的激光通过光纤被传输至 EDFA 进行功率放大。EDFA 输出的高功率激光经光纤传输后, 通过一个光纤耦合的透镜实现整形汇聚, 聚焦焦点位于 QTF 两振臂之间。QTF 通过压电效应将光声信号携带的能量转换为电能, 并通过自身的一个电极将电信号输出至跨阻抗前置放大器。以激光调制频率的 2 倍频 ($2f$) 为解调频率的锁相放大器对上述跨阻抗前置放大器输出的电信号进行二次谐波解调, 最终获得目标气体浓度等相关信息。

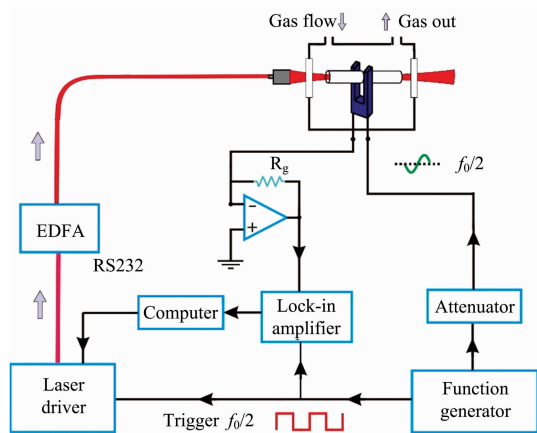


图 2 系统结构示意图
Fig. 2 Schematic of the system

由于光声信号十分微弱,在 QEPAS 系统中,通常在 QTF 两端沿光路方向添加一对微型声音谐振腔,使光声信号在其内部形成驻波,从而实现微弱光声信号的放大增强。本实验中内径 $r=0.8\text{ mm}$,长度 $l=4.0\text{ mm}$ 的一对不锈钢管作为谐振腔被固定在 QTF 顶端以下 0.7 mm 处,且两管到振臂侧面的距离均为 $20\text{ }\mu\text{m}$ 。上述谐振腔的几何尺寸与文献 [3] 中报道的谐振腔的最佳尺寸(内径 $r_0=0.6\text{ mm}$,长度 $l_0=4.4\text{ mm}$)并不一致,这主要是因为高功率激光在其腰斑半径之外区域仍有较高的能量,这部分能量与谐振腔或 QTF 接触作用后会转换为噪声。因此,实验中所用的谐振腔选用了内径较大且长度较短的配置。由 QTF 和两只微型声音谐振腔构成的光声探测模块被装配在体积仅为 2 cm^3 的气室内,气室顶部安装有气体交换通道且其两端均由 CaF_2 窗口密封。

为进一步抑制系统噪声,装置中采用了电学调制相消技术:通过函数发生器产生频率与激光调制频率相同的正弦信号,经信号衰减器对幅度进行衰减后传输至 QTF 的另一只电极,该信号将基于逆压电效应使 QTF 的两振臂产生一定幅度的振动^[15]。以激光调制信号的同步信号为参考,当函数发生器产生的正弦信号的相位与激光调制频率的相位相反时,只要通过调节信号幅度大小使其引起振臂的振动与噪声造成的振臂振动相互抵消,从而达到消除噪声的目的。

2 参数优化及性能评估

2.1 EDFA 对 QEPAS 系统性能的影响

通过傅里叶变换红外光谱仪对激励光源输出光波长进行测量,确定激光器输出激光波长为 6361.25 cm^{-1} 时的工作温度及电流分别为 $30.5\text{ }^\circ\text{C}$ 和 220 mA ,此时激光器的输出光功率为 39.8 mW 。为获得 CO_2 吸收谱线,以 $1000\text{ ppm CO}_2:\text{N}_2$ 混合气体作为待测气体,在室温下($T=25\text{ }^\circ\text{C}$)通过控制气室顶端气体交换通道的流速将气室内气压控制在一个标准大气压,在上述工作温度下对激光器的驱动电流进行扫描,获得了图 3 中虚线所示的 CO_2 气体二次谐波谱线。验证 EDFA 在放大激光功率的同时并不影响激光的其他特性,我

们在控制其输出功率为 400 mW 的情况下重复了上述电流扫描过程,获得了图 3 中实线所示的结果。比较可知,EDFA 对激光功率的放大仅造成信号强度的提高,并未造成吸收线线型及展宽的变化。

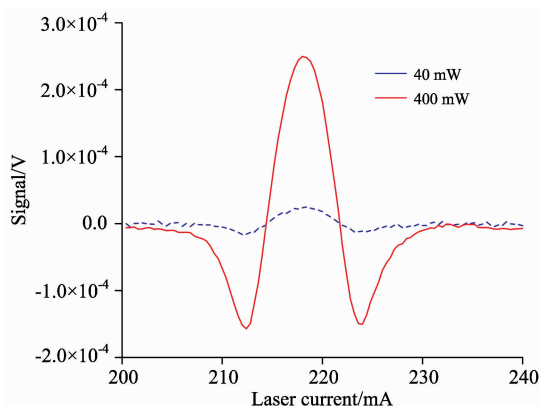


图 3 EDFA 对光功率放大前后的 QEPAS 信号
Fig. 3 QEPAS signal with and without EDFA

为进一步研究激光功率与目标气体吸收谱线间的关系,EDFA 输出功率的设定值从 50 mW 不断增加至 1495 mW 。EDFA 实际输出光功率与不同光功率情况下谐波信号幅值间的关系见图 4。如图 4 所示,二者拟合的 R-Square 值为 0.999 ,这一结果证明了 QEPAS 系统的信号强度与激励光功率成正相关。为获得最佳的传感器性能,以下实验均在激光功率为 1495 mW 的情况下完成。

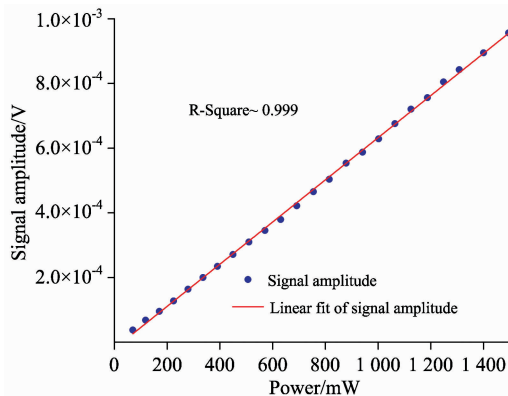


图 4 QEPAS 信号随激励光功率的变化曲线
Fig. 4 QEPAS signal as a function of the laser power

2.2 激光调制深度的优化

对采用波长调制技术的 QEPAS 系统而言,由于光声信号强度与激光调制深度和气体吸收线的线宽均相关,因此在选定气体吸收线后需要对激光调制深度进行优化。实验中,在保证其他实验参数一致的情况下,通过改变调制电流大小获得不同调制深度,并分别扫描激光器驱动电流来确定常压下位于 6361.25 cm^{-1} 处 CO_2 吸收线的最佳调制深度。

如图 5 所示,随着调制深度的增加,QEPAS 系统获得的光声信号不断增强,当调制深度超过 12 mA (0.33 cm^{-1}) 时,光声信号强度减弱。因此,实验中激光波长调制深度被

固定为 0.33 cm^{-1} 。

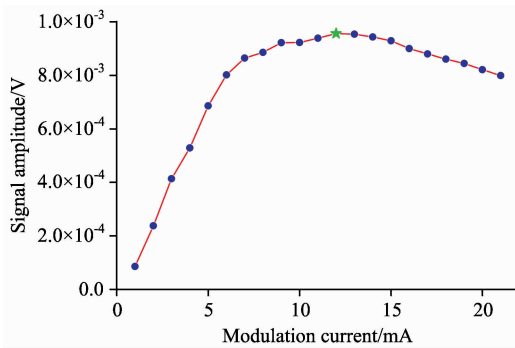


图 5 QEPAS 信号幅值随调制深度的变化关系
Fig. 5 QEPAS signal amplitude as a function of modulation depth

2.3 性能评估

传统 QEPAS 系统的噪声主要是 QTF 的热噪声, 结合系统探测带宽 ($\Delta f = 0.833 \text{ Hz}$) 计算可知其大小约为 $2.5 \mu\text{V}^{[16]}$ 。实验中, 在 QEPAS 系统中通入高纯氮气进行扫描获得实际噪声大小。图 6(a) 以实线和虚线的形式分别展示了电学调制相消系统开启和关闭情况下的系统噪声水平。由图可知, 在不对噪声进行抑制的情况下, 系统噪声高达 $42 \mu\text{V}$, 较理论值高出约 16 倍。这主要是因为激光功率被放大后, 其腰斑半径之外区域的能量显著增加, 这部分区域不可避免的与微型谐振腔或 QTF 接触, 其能量被吸收后引起 QTF 的振动从而使系统背景噪声显著增强。在开启电学调制相消系统后, QEPAS 系统的噪声为 $2.7 \mu\text{V}$, 与理论噪声水平相当。基于上述结果计算可得功率增强型 QEPAS 系统的最小探测灵敏度为 3.5 ppm , 与同样以近红外波段光源为激励光源的传统 QEPAS 系统相比提高了 77 倍。此外, 本文所述功率增强型 QEPAS 系统的归一化等效吸收系数 (NNEA) 为 $1.01 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$, 与传统 QEPAS 技术相当, 这是因为 NNEA 这一参数与气体吸收线线强以及激励光功率均相关。

为进一步评估基于光纤放大器的石英增强光声光谱 CO_2 痕量气体检测装置的性能, 对干燥大气中的 CO_2 浓度进行了测量, 结果如图 6(b) 所示。上述结论说明该系统完全可满足

大气检测、科学研究等领域对 CO_2 气体在线精确检测的需求。

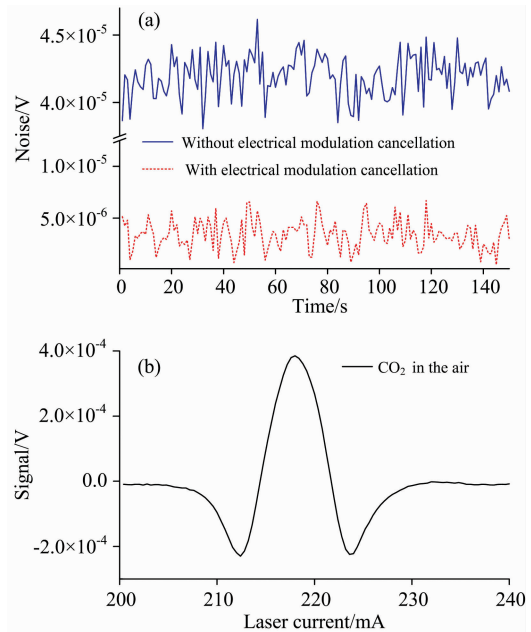


图 6 (a) 使用 EDFA 进行激励光功率放大情况下大气中 CO_2 气体的 QEPAS 信号; (b) 使用 EDFA 进行激励光功率放大情况下系统噪声水平

Fig. 6 (a) The QEPAS signal for CO_2 in the air acquired with EDFA; (b) Noise analysis of the QEPAS system with EDFA

3 结 论

基于功率增强型石英增强光声光谱技术, 对 CO_2 气体展开高灵敏检测研究。为提高系统的探测灵敏度, 分别使用光纤放大器及电学调制相消系统实现了光声信号的显著增强以及系统噪声的有效抑制。此外, 微型声音谐振腔以及调制解调技术的使用, 进一步提高了系统的探测灵敏度, 最终获得了 3.5 ppm 的检测极限, 较传统以近红外光源为激励光源的 QEPAS 装置实现了 77 倍的优化, 可满足众多应用领域对痕量 CO_2 气体检测的需求。

References

- [1] Kosterev A A, Dong L, Thomazy D, et al. Applied Physics B, 2010, 101: 649.
- [2] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, et al. Optics Letters, 2002, 27: 1902.
- [3] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, et al. Applied Physics B, 2010, 100: 627.
- [4] Zhi L L, Zhen W, Ren W, et al. Sensors and Actuators B, 2017, 248: 1.
- [5] Liu K, Zhao W X, Wang L, et al. Optics Communications, 2015, 340: 126.
- [6] Zheng C T, Ye W L, Sanchez N P, et al. Sensors and Actuators B, 2017, 244: 365.
- [7] Dong L, Wu H P, Zheng H D, et al. Optics Letters, 2014, 39: 2479.
- [8] Wysocki G, Kosterev A A, Tittel F K, Applied Physics B, 2006, 85: 301.
- [9] Lewicki R, Wysocki G, Kosterev A A, et al. Applied Physics B, 2007, 87: 157.
- [10] Dong L, Tittel F K, Li C G, et al. Optics Express, 2016, 24: 528.
- [11] Ma Y F, He Y, Zhang L G, et al. Applied Physics Letters, 2017, 110: 031107.

- [12] Wu H P, Sampaolo A, Dong L, et al. *Applied Physics Letters*, 2015, 107: 111104.
- [13] Yin X K, Dong L, Wu H P, et al. *Sensors and Actuators B*, 2017, 247: 329.
- [14] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. *Sensors and Actuators B*, 2015, 221: 666.
- [15] Zheng H D, Dong L, Ma Y, et al. *Optics Express*, 2016, 24: 752.
- [16] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. *Nature Communications*, 2017, 8: 15331.

Research on High Sensitive Detection of CO₂ Gas Based on Power-Boosted QEPAS Technology

WU Hong-peng^{1, 2*}, PENG Sai-nan¹, ZHAO Jin-biao¹, DONG Lei^{1, 2*}, JIA Suo-tang^{1, 2}

1. State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, College of Physics and Electronic Engineering, Shanxi University, Taiyuan 030006, China
2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Taiyuan 030006, China

Abstract Carbon dioxide, the major constituent of the atmosphere and burnt gas, has great significance in high sensitive detection in physics and chemistry as well as in the life sciences applications. The existing CO₂ detection methods have some defects, which makes the detection difficult to meet the need of the national defense scientific research, energy and chemicals as well as the clinical human breath analysis. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) technology invented lately has the advantages of high selectivity, compactness and immunity to environmental acoustic noise. Based on the fact that the QEPAS detection sensitivity scales linearly with excitation laser power, a power boosted QEPAS sensor for CO₂ detection is developed. The sensor is based on QEPAS with an erbium-doped fiber amplified 1 572 nm distributed feedback (DFB) laser. In order to reduce the sensor background noise to the thermal noise of the quartz tuning fork, wavelength modulation spectroscopy and the harmonic detection technique were employed. In order to optimize the sensor performance, the laser wavelength modulation depth was optimized at normal atmosphere. A 3.5 ppm detection limit was obtained in the condition of 1 495 mW laser power, 0.33 cm⁻¹ modulation depth and 0.833 Hz detection bandwidth. The corresponding normalized noise equivalent absorption coefficient was $1.01 \times 10^{-8} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$.

Keywords Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy; Fiber amplifier; Electrical modulation cancellation method; CO₂ detection

(Received Feb. 5, 2018; accepted Jul. 18, 2018)

* Corresponding authors