

## 中红外痕量乙烷传感器设计与稳定性分析

李春光<sup>1, 2, 3, 4</sup>, 董磊<sup>2\*</sup>, 郑传涛<sup>3</sup>, 王一丁<sup>3</sup>, 林君<sup>1\*</sup>

1. 吉林大学仪器科学与电气工程学院, 国家地球物理探测仪器工程技术研究中心, 吉林 长春 130061
2. 山西大学激光光谱研究所量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006
3. 吉林大学电子科学与工程学院, 集成光电子学国家重点联合实验室, 吉林 长春 130012
4. 吉林大学生物与农业工程学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 根据乙烷气体分子在  $3.3 \mu\text{m}$  处的基频吸收特性, 使用中心波长为  $3.337 \mu\text{m}$  室温连续带间级联激光器(ICL)和有效光程为  $54.6 \text{ m}$  密集光斑多通气体吸收气室( $600 \text{ mL}$ )研制了基于波长调制光谱技术(WMS)的乙烷传感器。详细介绍了基于 WMS 和二次谐波( $2f$ )探测技术的光谱吸收法气体检测原理, 给出了目标乙烷气体吸收线的遴选细节。此项技术的使用减小了光功率漂移对系统的影响, 使得系统最低检测下限(MDL)和稳定性得到提升。结合原理框图, 通过光学和电学两个模块分别详细介绍了乙烷传感系统设计方案, 描述了自主研制的软、硬件单元和商用仪器的使用及其型号供他人参考, 并给出传感器光学配置实物图。而且, 为匹配激光波长调制与基于压力的吸收线宽, 对气压和调制深度进行优化, 研究了调制幅度对应  $2f$  信号峰值及调制幅度与调制深度的关系, 最终确定最优气压和调制深度分别为  $100 \text{ Torr}$  和  $0.074 \text{ cm}^{-1}$ , 对应的调制信号幅度为  $\sim 0.026 \text{ V}$ 。此外, 基于优化后的气压和调制深度, 使用  $136.8 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$  乙烷标准气体进行了系统灵敏度估算。详细介绍了 ICL 扫描调制信号、锁相放大及数据采集单元的参数设置, 并给出示波器记录的扫描调制信号及  $2f$  信号波形图片。通过对比 DAQ 采集的  $2f$  信号和背景噪声信号, 估算系统最低检测下限为  $33 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。最后, 使用 9 个不同浓度乙烷标准气体( $20 \sim 400 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ )分别进行  $\sim 5 \text{ min}$  系统标定测试, 并列出了拟合曲线和拟合相关度等信息。而且, 使用浓度为  $48 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$  乙烷气体样品开展连续  $2 \text{ h}$  系统稳定性测试并进行 Allan-Werle 方差分析。结果显示, 该系统工作稳定, 积分时间为  $4 \text{ s}$  时, 乙烷气体检测灵敏度为  $\sim 0.81 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过增加系统积分时间至  $63 \text{ s}$ , 系统灵敏度可被提高至  $\sim 0.36 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

**关键词** 乙烷; 带间级联激光器; 波长调制光谱; 多反射气室

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)03-0959-05

### 引言

大气中的乙烷( $\text{C}_2\text{H}_6$ )主要来自化石燃料并常在乙烯制造等化学工业过程中使用, 易燃易爆且影响大气化学和环境。因此, 对其进行实时监测对于环境分析、大气化学及气候影响而言尤为重要<sup>[1-4]</sup>。使用可调谐半导体激光吸收光谱技术(TDLAS)<sup>[5-7]</sup>进行痕量  $\text{C}_2\text{H}_6$  检测, 作为非接触式痕量气体检测的有效方法之一, 已被证明是环境监测<sup>[8-10]</sup>、生物医学<sup>[11-17]</sup>、工业过程控制<sup>[18-19]</sup>和国防应用<sup>[10]</sup>等领域里痕量

气体高灵敏度、选择性探测的优秀工具。

许多气体分子的基频振动带位于  $2 \sim 4 \mu\text{m}$  光谱区, 利用此“指纹区”对痕量气体进行检测的应用日趋增多。波兰军事科技大学 Jacek Wojtas 等于 2015 年研制了基于腔增强吸收光谱技术的重大疾病呼吸生物标志物传感器, 并实现对乙烷气体检测灵敏度为  $0.3 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $t < 3 \text{ s}$ )<sup>[20]</sup>。2012 年—2013 年, 美国莱斯大学(Rice University) Karol Krzempek 和 Frank K. Tittel 等使用分布反馈激光器(DFB)和 TDLAS 技术研制了两个乙烷检测系统, 分别实现对环境中痕量乙烷检测灵敏度为  $0.24 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $t = 1 \text{ s}$ )和  $0.74 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$

收稿日期: 2018-04-26, 修订日期: 2018-10-11

基金项目: 博士后创新人才支持计划(BX201700100), 中国博士后科学基金项目(2017M621206), 国家自然科学基金项目(61805099)资助

作者简介: 李春光, 1986 年生, 吉林大学仪器科学与电气工程学院助理研究员 e-mail: lcg0213@126.com

\* 通讯联系人 e-mail: donglei@sxu.edu.cn; lin\_jun@jlu.edu.cn

( $t=1$  s)<sup>[21-22]</sup>。国内,中国科学院安徽光学精密机械研究所、山西大学和哈尔滨工业大学等多家科研机构近年来已在痕量气体检测领域取得了显著成绩。

本研究使用室温连续 ICL, 配合长光程多反射气体吸收气室和波长调制光谱技术在  $C_2H_6$  气体位于  $3.3 \mu m$  附近的强吸收带对其进行高灵敏度检测是对国内超高灵敏度乙烷检测的有力补充。

## 1 波长调制光谱原理及谱线选择

### 1.1 使用 WMS 和 $2f$ 技术测量原理

使用 WMS 情况下, DFB ICL 的电驱动信号为

$$u_{wms}(t) = u_{tri}(t) + u_{sin}(t) \quad (1)$$

其中, 周期性三角波信号  $u_{tri}(t)$  由 DAQ 产生, 用于变换 ICL 频率以扫描被选择的  $C_2H_6$  气体吸收线,  $u_{sin}(t) = A_{sin} \sin(\omega_{sin} t)$  为调制信号,  $A_{sin}$  和  $\omega_{sin}$  分别为幅度和角频率。一旦发生变化, ICL 的  $u_{wms}(t)$  致使吸收系数发生变化, 表示为  $\alpha_{wms}(t)$ 。通过光电转换和放大, 仍然可以获得一个电信号并可以写成

$$u_r(t) = KD_{oc} I_0 [1 + mu(t)][1 - \alpha_{wms}(t)LC] \quad (2)$$

$2f$  信号可从锁相放大器的正交输出中提取, 由式(3)给出

$$A_{2f}(t) = \sqrt{(A_{2f,\perp})^2 + (A_{2f,\parallel})^2} \quad (3)$$

其中

$$A_{2f,\perp}(t) = \int_{t-T_{int2}}^t u_r(\tau) \sin(2\omega_{sin} \tau) d\tau, \quad (4)$$

$$A_{2f,\parallel}(t) = \int_{t-T_{int2}}^t u_r(\tau) \cos(2\omega_{sin} \tau) d\tau$$

是两个正交分量, 并且  $T_{int2}$  是由相关低通滤波器截止频率决定的积分时间因子。对应乙烷峰值吸收波长  $\max[A_{2f}(t)]$  的  $2f$  信号峰值幅度与  $C_2H_6$  浓度成正比, 表示为

$$\max[A_{2f}(t)] = F(C) \quad (5)$$

$F$  的表达式可以通过  $C_2H_6$  传感系统的标定试验确定。

### 1.2 吸收谱线选择

$\sim 3.3 \mu m$  光谱区是  $C_2H_6$  的基频吸收带之一, 其潜在的光谱干扰主要来自水气 ( $H_2O$ ), 对乙烷探测有很大影响。图 1(a) 描绘了气压 100 Torr 和 54.6 m 有效光程条件下, 10 nmol  $\cdot$  mol<sup>-1</sup> 乙烷气体和 2% 水气的 HITRAN 吸收光谱。位于  $3336.8$  nm ( $2996.88$  cm<sup>-1</sup>) 的无干扰  $C_2H_6$  吸收线被选择为合适的目标吸收谱线。图 1(b) 描绘了乙烷激光器出射波长和驱动电流之间的对应关系, 为准确锁定  $2996.88$  cm<sup>-1</sup>  $C_2H_6$  吸收谱线, 工作温度和驱动电流经试验确定为  $10^\circ C$  和 47 mA。

## 2 实验部分

### 2.1 传感器方案设计

乙烷传感器原理框图如图 2(a) 所示, 由光学模块和电学模块两部分组成。光学模块使用 ICL 作为系统光源, 其工作温度范围是  $5 \sim 15^\circ C$ 。为准确完成 54.6 m 吸收光程, 首先通过二向色镜耦合 ICL 和红光, 后者作用为辅助调试。然后,

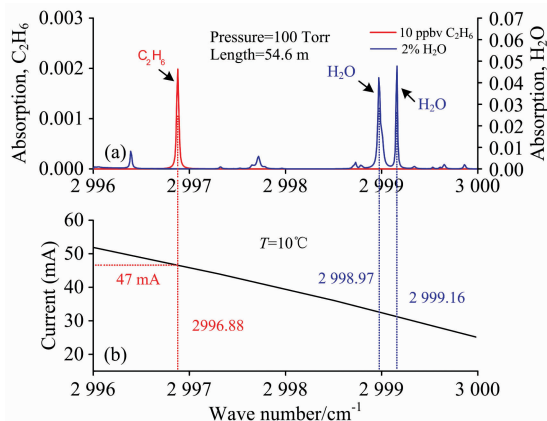


图 1 (a)  $C_2H_6$  ( $10 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 和  $H_2O$  (2%) 吸收光谱; (b) 温度为  $10^\circ C$  时 ICL 出射波长与驱动电流对应关系图

Fig. 1 (a) Absorption spectrum of  $C_2H_6$  ( $10 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) and  $H_2O$  (2%); (b) Plot of the ICL emission wavenumber as a function of the ICL drive current at  $10^\circ C$

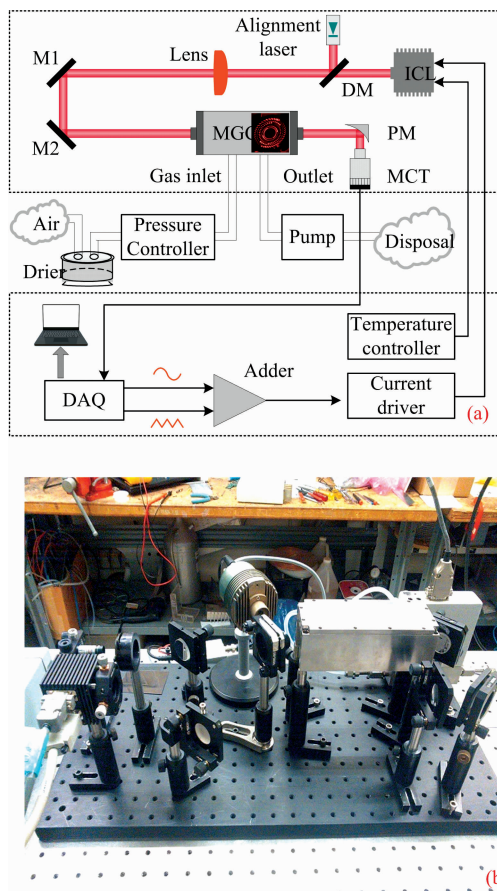


图 2 (a) 基于多反射气室和连续波 TEC ICL 光源的  $C_2H_6$  传感器原理框图; (b) 传感器光学配置实物图

ICL: 带间级联激光器; DM: 二向分光镜; M: 平面镜; PM: 抛物面镜; MCT: 碲镉汞探测器

Fig. 2 (a) Schematic of the  $C_2H_6$  sensor based on a continuous wave TEC ICL; (b) Photo of sensor platform

ICL: Interband cascade laser; DM: Dichroic mirror; M: Plane mirror; PM: Parabolic mirror; MCT: Mercury cadmium telluride

使用汇聚透镜和平面镜完成光束准直过程。

电学模块由数据采集卡 (National Instrument, # USB-6356), 自制激光器驱动器、温度控制器 (Wavelength Electronics, # 0520) 和电脑组成。ICL 电流驱动器提供 5V 电压输出, 输出电流与输入电压比值为  $20 \text{ mA} \cdot \text{V}^{-1}$ 。扫描和调制信号由 LabVIEW 结合 DAQ 数据采集卡产生并用于驱动 ICL 激光器。传感器实物图如图 2(b) 所示。

### 2.2 试验细节

为满足对图 1 中目标  $\text{C}_2\text{H}_6$  的有效探测, 使用  $136.8 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6 : \text{N}_2$  混合气体对 100 Torr 以内系统气压和 ICL 调制深度进行优化测试, 并得出 100 Torr 系统气压和 0.026 V 条件下得到  $2f$  信号最大值, 相对应调制深度为  $0.074 \text{ cm}^{-1}$ 。经三个光谱周期扫描并通过 DAQ 采集到的  $2f$  信号如图 3(a) 所示, 背景填充气体为低成本、与空气分子质量相近的  $\text{N}_2$ 。测量得到的峰值幅度  $\max[A_{2f}(t)] \approx 6.22 \text{ V}$ 。 $2f$  信号受存在的光干涉影响, 也影响  $\text{C}_2\text{H}_6$  检测下限 (MDL), 因此, 更换被测气体为纯  $\text{N}_2$  并重复上述试验, 测量得到噪声信号幅值约为 1.5 V, 如图 3(b) 所示, 系统 MDL 估算为  $136.8 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1} / (6.22 \text{ V} / 1.5 \text{ V}) = 33 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

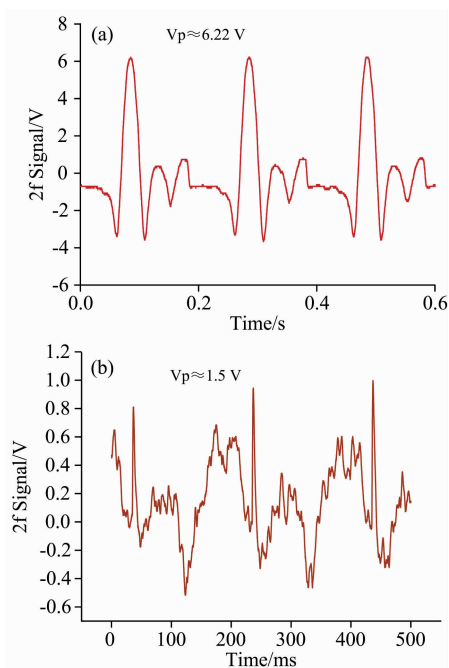


图 3 (a) 使用  $136.8 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6$  标准气体采集到的三周期  $2f$  信号; (b) 使用纯  $\text{N}_2$  测量得到的背景噪声信号  
Fig. 3 (a) Acquired three cycle  $2f$  signals for  $136.8 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$  standard  $\text{C}_2\text{H}_6$  concentration levels; (b) Background noise signal for pure  $\text{N}_2$

## 3 结果与讨论

### 3.1 系统标定

不同浓度  $\text{C}_2\text{H}_6$  气体样品 ( $20 \sim 400 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ) 通过气体稀释系统 (EnviroNics Inc., 型号: 4040) 配制而成, 平

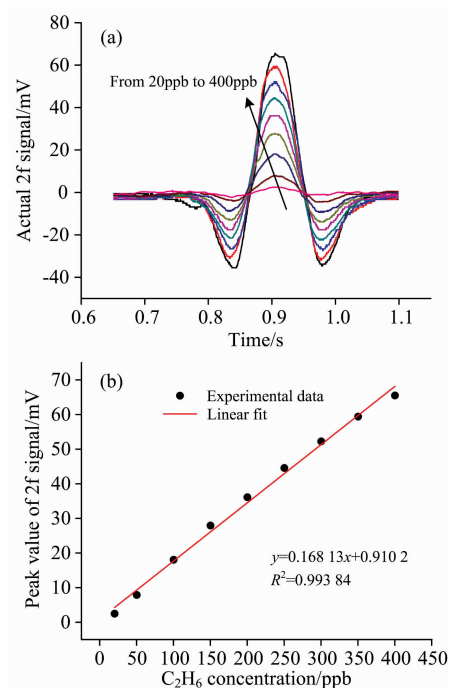


图 4 (a)  $\text{C}_2\text{H}_6$  气体  $2f$  信号 ( $20 \sim 400 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), 平衡气  $\text{N}_2$ ; (b)  $\text{C}_2\text{H}_6$  标称浓度与  $2f$  信号峰值拟合  
Fig. 4 (a)  $2f$  signal of  $\text{C}_2\text{H}_6$  ( $20 \sim 400 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ ), balance gas is  $\text{N}_2$ ; (b) The fitting plot of  $\text{C}_2\text{H}_6$  nominal concentration and peak value of  $2f$  signal

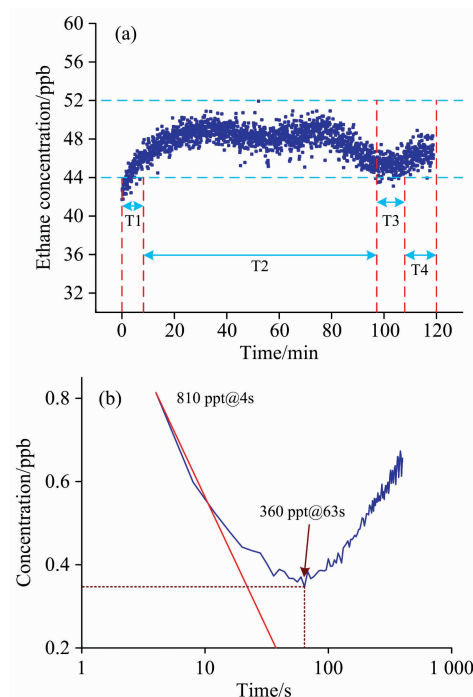


图 5 (a) MGC 内填充  $48 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$  乙烷 2 h 稳定性测试; (b) Allan-Werle 方差与积分时间的函数关系图  
Fig. 5 (a) 2 h Stability test for  $48 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ C}_2\text{H}_6$  filled in MGC; (b) Allan-Werle deviation plot as a function of time

衡气体使用超纯  $N_2$ 。不同浓度下获得的  $2f$  信号波形如图 4(a)所示。由于在峰值吸收波长处气体吸收增加,  $2f$  信号的峰值随着气体浓度的增加而变大。

在 MGC 内填充不同浓度气体样品用于  $2f$  信号幅度测量, 可完成对传感系统的校准。对各浓度气体样品分别测试  $\sim 5$  min, 取平均测量得到的各浓度  $2f$  信号数据, 并绘制与各标称浓度相对应的数据点如图 4(b)所示。拟合关系如下

$$y = 0.168x + 0.910 \quad (6)$$

式(6)中,  $y$  为  $2f$  信号峰值(mV),  $x$  为气体浓度( $nmol \cdot mol^{-1}$ ), 拟合相关度  $R^2 = 0.99384$ 。

### 3.2 稳定性分析

使用浓度为  $48 nmol \cdot mol^{-1}$  乙烷气体样品开展连续 2 h 的系统稳定性测试, 记录测试数据, 并使用 Allan-Werle 方差分析方法评估系统稳定性和精度。图 5(a)呈现了测试 2 h 得到浓度值与时间的关系曲线。其中, T1 内观测到的带有上升趋势的浓度信息是使用气体稀释系统进行  $48 nmol \cdot mol^{-1}$  乙烷气体配比的起始阶段, T2 和 T4 为配比稳定后测得的波动  $\pm 4 nmol \cdot mol^{-1}$  内的  $C_2H_6$  浓度信息, T3 内有个别  $C_2H_6$  浓度值低于  $44 nmol \cdot mol^{-1}$ , 对传感器性能会产生

微小影响, 但在可接受范围之内。

图 5(b)呈现了 Allan-Werle 方差与积分时间  $t$  的函数关系。积分时间为 4 s 时 Allan 方差为  $\sim 0.81 nmol \cdot mol^{-1}$ , 当积分时间增加到 63 s 时, 系统测量的稳定性可以达到  $\sim 0.36 nmol \cdot mol^{-1}$ 。下降的红色实线表明理论上期望的系统运转状态, 在积分时间  $t$  内与白噪声所主导的传感系统的  $\sqrt{1/t}$  成正比。

## 4 结 论

本文介绍了基于密集光斑怀特气室和连续模式、TEC 带间级联激光器的中红外  $C_2H_6$  传感器的结构设计和性能分析。系统实现乙烷气体检测下限为  $\sim 0.81 nmol \cdot mol^{-1}$  (积分时间 4 s)。而且, 通过增加积分时间至 63s, 系统灵敏度可提高至  $\sim 0.36 nmol \cdot mol^{-1}$ 。此外, 通过重新设计新型 MGC, 对其几何结构和有效光程进行合理优化, 可进一步减小由温度变化引起的系统漂移。后续工作中对基于以上两点考量的  $C_2H_6$  传感系统进行补充改进, 其稳定性能可得到进一步提升。

## References

- [1] Xiao Y, Logan J A, Jacob D J, et al. *J. Geophys. Res.*, 2008, 113: D21306.
- [2] Etiopel G, Ciccioli P. *Science*, 2009, 323(5913): 478.
- [3] Paredi P, Kharitonov S A, Barnes P J. *Am. J. Respir. Crit. Care Med.*, 2000, 162: 1450.
- [4] Skeldon K D, McMillan L C, Wyse C A, et al. *Respir. Med.*, 2006, 100: 300.
- [5] Dong L, Li C G, Sanchez N P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2016, 108: 011106.
- [6] LI Chun-guang, DANG Jing-min, LI Jian, et al(李春光, 党敬民, 李健, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2016, 36(5): 1291.
- [7] Schilt S, Thévenaz L, Robert P. *Appl. Opt.*, 2003, 42(33): 6728.
- [8] Li C G, Zheng C T, Dong L, et al. *Appl. Phys. B*, 2016, 122: 185.
- [9] Fiddler M N, Begashaw I, Mickens M A, et al. *Sensors*, 2009, 9: 10447.
- [10] Li C G, Dong L, Zheng C T, et al. *Sens. Actu. B: Chem.*, 2016, 232: 188.
- [11] McCurdy M R, Bakhirkin Y, Wysocki G, et al. *J. Breath Res.*, 2007, 1: 014001.
- [12] Risby T H, Tittel F K. *SPIE Opt. Eng.*, 2010, 49(11): 111123.
- [13] Shorter J H, Nelson D D, McManus J B, et al. *IEEE Sens. J.*, 2010, 10(1): 76.
- [14] Shorter J H, Nelson D D, McManus J B, et al. *J. Breath Res.*, 2011, 5: 037108.
- [15] McCurdy M R, Sharafkhaneh A, Abdel-Monem H, et al. *J. Breath Res.*, 2011, 5: 016003.
- [16] Parameswaran K R, Rosen D I, Allan M G, et al. *Appl. Opt.*, 2009, 48(4): B73.
- [17] Halmer D, Thelen S, Hering P, et al. *Appl. Phys. B*, 2006, 85: 437.
- [18] Wysocki G, Kosterev A A, Tittel F K. *Appl. Phys. B*, 2005, 80: 617.
- [19] Lewander M, Guan Z G, Persson L, et al. *Appl. Phys. B*, 2008, 93: 619.
- [20] Wojtas J. *Sensors*, 2015, 15: 14356.
- [21] Krzempek K, Jahjah M, Lewicki R, et al. *Appl. Phys. B*, 2013, 112: 461.
- [22] Krzempek K, Lewicki R, Naehle L, et al. *Appl. Phys. B*, 2012, 106: 251.

# Mid-Infrared Trace Ethane Sensor Design and Stability Analysis

LI Chun-guang<sup>1, 2, 3, 4</sup>, DONG Lei<sup>2\*</sup>, ZHENG Chuan-tao<sup>3</sup>, WANG Yi-ding<sup>3</sup>, LIN Jun<sup>1\*</sup>

1. College of Instrumentation & Electrical Engineering, Jilin University, Changchun 130061, China

2. State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

3. State Key Laboratory on Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun 130012, China

4. College of Biological and Agricultural Engineering, Jilin University, Changchun 130022, China

**Abstract** According to the fundamental absorption properties of ethane ( $C_2H_6$ ) near  $3.3\ \mu m$ , a mid-infrared  $C_2H_6$  sensor based on a wavelength modulation spectroscopy (WMS) technique was developed using a room temperature, continuous-wave (CW) interband cascade laser (ICL) emitting at  $3.34\ \mu m$  and a dense multi-pass gas cell (600 mL) with a 54.6 m optical path length. The principle of gas detection using spectral absorption method based on wavelength modulation spectroscopy and two harmonic ( $2f$ ) detection technology is introduced in detail. Selection details of the target ethane absorption line are also given. The use of this technology reduces the influence of optical power drift on the system, making the minimum detection limit (MDL) and stability performance of the system get promoted. Ethane sensing system is introduced in detail through optical and electrical modules combined with the scheme. The application of self-developed software and hardware units as well as commercial instruments and their model are described for the reference to others, and physical map of the sensor optical core is also given. Moreover, the pressure and modulation depth are optimized in order to match the wavelength modulation of laser and absorption linewidth based on gas pressure. The curves of the modulation amplitude corresponding to the peak value of  $2f$  signals and the modulation depth corresponding to modulation depth are also drawn accordingly, and finally the appropriate pressure and modulation depth are determined to be 100 Torr and  $0.074\ cm^{-1}$ , respectively. The corresponding modulation amplitude is  $\sim 0.026\ V$  at that point. In addition, the work of system sensitivity estimation is conducted by using  $136.8\ nmol \cdot mol^{-1}\ C_2H_6$  standard gas based on the optimized air pressure and modulation depth. The parameters setting of ICL scanning and modulation signals, phase-locked amplification as well as data acquisition are introduced in details, and pictures recorded by oscilloscope are also given. In this case, the system MDL is estimated to  $33\ nmol \cdot mol^{-1}$  by comparing  $2f$  signal acquired by DAQ and background noise signal. Finally, the fitting curves and its correlation information are described by carrying out  $\sim 5$  minute system calibration tests, respectively, by using 9 different  $C_2H_6$  standard gases from  $20\sim 400\ nmol \cdot mol^{-1}$ . Moreover, 2 hours system stability test was conducted by using  $48\ nmol \cdot mol^{-1}\ C_2H_6$  sample. The result shows that this system works steadily and a minimum detection limit (MDL) of  $\sim 0.81\ nmol \cdot mol^{-1}$  is achieved with a measurement time of 4 s. The MDL is further improved to  $0.36\ nmol \cdot mol^{-1}$  with a measurement time of 63s, based on an Allan deviation analysis for the  $C_2H_6$  sensor operation.

**Keywords** Ethane; Interband cascade laser; Wavelength modulation spectroscopy; Multi-pass gas cell

(Received Apr. 26, 2018; accepted Oct. 11, 2018)

\* Corresponding authors