

基于低功率分布反馈激光器和数字锁相技术的高灵敏光声气体传感器

李春光^{1, 2, 4}, 林君^{2*}, 董磊^{3*}, 王一丁⁴

1. 吉林大学生物与农业工程学院, 吉林 长春 130022
2. 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
3. 山西大学光电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
4. 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

摘要 光声信号强度与光功率成正比, 然而, 高功率激光光源存在功耗高、驱动控制电路复杂、低成本高质量的光源可选择范围窄等缺点, 此类光源多集中在 $>6 \mu\text{m}$ 波段, 难以实现对基频吸收带位于 $2\sim 6 \mu\text{m}$ 波段的分子进行有效探测。而且, 基于商用驱动控制仪器的光声气体传感器体积较大, 不能满足多点连续移动监测工作的需要。利用输出功率为 5.2 mW 的分布反馈、带间级联激光器(ICL)和基于石英音叉的光声光谱探测方法, 在 $3\sim 4 \mu\text{m}$ 波段实现了 $\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 水平气体分子浓度测量。使用的ICL靶向乙烷(C_2H_6)基频吸收带的强吸收线 2996.88 cm^{-1} 。通过使用自主研制的数字锁相放大器及数字激光驱动控制方法, 结合波长调制光谱技术, 实现了高灵敏检测, 同时, 有效减小了系统体积并简化了数据获取和处理过程。首先, 结合系统原理结构, 顺次介绍了设计方案以及光、电等模块的设计细节。分析了目标气体及其临近干扰气体吸收谱线的模拟情况, 以及不同气压对谱线展宽及重叠干扰的影响, 最终确定系统工作气压为 200 Torr 。然后, 通过对 $100\sim 1000 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 共6种浓度 C_2H_6 进行单周期光谱扫描测试分析, 推断系统最低检测下限(MDL) $<100 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对上述各浓度样品分别进行 $\sim 10 \text{ min}$ 二次谐波($2f$)信号峰值提取测试, 系统线性性能良好, 相关度为 0.99965 , 同时, 明确了气体浓度与 $2f$ 信号峰值的对应关系。最后, 通过对氮气连续1小时测试得出系统噪声为 $\sim 0.347 \text{ V}$, 由此估算信噪比和系统灵敏度分别为 ~ 28.56 和 $\sim 40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。介绍的新型中红外 C_2H_6 传感器不仅实现了 $\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 级测量, 而且, 使用自主研制的数字驱动和锁相放大器有效减小了系统体积, 弥补了使用商用仪器占用体积大的不足, 为将来实现小型化、移动式测量的目标奠定了一定基础。此外, 对于功率消耗无限制的其他应用, 可通过进一步完善和改进锁相和前置放大等模块的性能以及使用输出功率更高的光源进一步提高传感器灵敏度, 并应用于更多场景。

关键词 激光传感器; 光声光谱; 半导体量子级联激光器

中图分类号: TN249

文献标识码: A

DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1970-05

引言

近年来, 使用长光程气体吸收气室(MGC)的可调谐半导体激光吸收光谱技术^[1]、基于宽带麦克风的光声光谱技术(PAS)、色散光谱技术^[2]和光热干涉测量技术^[3]被国内外学者广泛使用。究其原因, 此类基于光吸收的气体探测技术有响应速度快、测量精度高、无需任何样品预处理和漂移小等诸多优点。但是, 随着工业化进程的加速, 对实现装置小型化、受环境噪声影响更小的检测技术提出了更高的要求。石

英增强光声光谱(QEPAS)^[4]是一种替代的、不同于传统PAS的方法, 它使用毫米级压电石英音叉(QTF)作为声波换能器检测由目标气体吸收调制光源引起的光声激励, 环境声波噪声对其不产生任何影响^[5]。QEPAS已被在医疗、环境等应用中从事痕量气体探测的研究人员广泛使用^[6-8]。

QTF作为声学传感元件其显著特点之一是其响应不依赖激光波长^[9]。其允许同一个基于QEPAS的痕量气体传感器使用多种类型的光源(例如: 分布反馈半导体激光器(DFB)^[10]、量子级联激光器(QCL)^[11-12]、发光二极管(LED)^[13]等)和多个波段(例如: 可见光^[13]、近红外^[14]、中

收稿日期: 2019-01-11, 修订日期: 2019-04-06

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)和国家自然科学基金项目(61805099)资助

作者简介: 李春光, 1986年生, 吉林大学生物与农业工程学院助理研究员 e-mail: lcg0213@126.com

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

红外^[15]和 THz 光谱区^[16])。基于碲化镓(GaSb)的带间级联激光器(ICL)于 2010 年商业化,其结构紧凑,可提供连续波辐射并工作于室温条件,通常其出射波长在 $3\sim 6\ \mu\text{m}$ ^[17-18]。此外,ICL 的光斑尺寸和基于 QEPAS 的声波探测模块(ADM)相匹配,此波长范围对应于碳氢化合物最强的基频振动带,也最适于得到最佳探测灵敏度。本工作中,使用自主研制的数字锁相、输出前置放大和信号产生与处理等模块替代商业成品,实现了基于低输出功率激光器的数字化、紧凑型 QEPAS 传感系统用于乙烷(C_2H_6)探测,在工业管道泄露多点监测和医疗诊断等领域中具有重要的研究价值。

1 实验部分

1.1 系统结构设计

基于 QEPAS 的 C_2H_6 气体传感系统结构原理如图 1(a)所示。激光源为输出波长 $3.337\ \mu\text{m}$ 的连续波分布反馈二极管激光器,激光束经焦距分别为 40 和 50 mm 的 CaF_2 透镜进行空间传输并聚焦于石英音叉 QTF 的两个振臂之间,当激

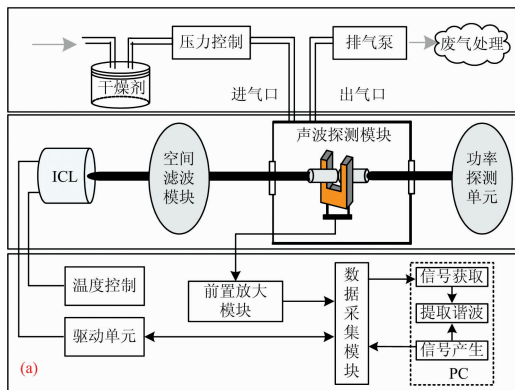


图 1 基于光声光谱和数字锁相技术的 C_2H_6 检测系统

(a): 原理配置图; (b): 传感器实物图

Fig. 1 C_2H_6 detection system based on photoacoustic spectroscopy and digital lock-in amplifier

(a): Schematic configuration; (b): Photo of sensor platform

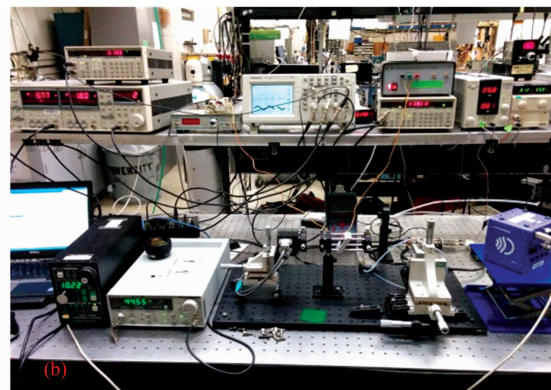
1.2 优化选择吸收谱线

C_2H_6 在 $\sim 3.3\ \mu\text{m}$ 中红外光谱区具有基频吸收,利用其强吸收带的光谱特性进行高灵敏、针对性探测更具优势。而且,满足无其他吸收线干扰并能提升系统信号强度的谱线更为理想,同时,还应考虑激光源的可获得性。因此,必须对目标吸收谱线的吸收强度和干扰情况进行分析。根据 HIT-RAN2008 数据库,在 $2\ 996.3\sim 2\ 997.6\ \text{cm}^{-1}$ 光谱区域内, C_2H_6 的主要干扰来自甲烷(CH_4),其他气体的干扰非常小,可以忽略。因此,理论计算了此光谱区域内 C_2H_6 和 CH_4 的吸收光谱,如图 2 所示。

为明确高、低气压下 CH_4 引入的光谱干扰,分别计算了两种气体在 $200\sim 500$ Torr 气压下的相互干扰情况。结果表明,200 Torr 时两谱线有交叠, C_2H_6 检测几乎没有影响,如图 2(a)所示。随着压力的升高,在压力展宽作用下,两谱线的吸收线宽逐渐变大,相互干扰越发明显,如图 2(b), (c)和

激光器波长覆盖气体吸收峰时激光功率约为 $5.2\ \text{mW}$ 。此 ADM 包含一个标准 QTF 和两个长度为 4 mm、内径为 0.8 mm 的薄金属管,起到声学微谐振器(AmR)^[19]的作用。ICL 光束必须聚焦通过金属管和 QTF 两个振臂之间的缝隙以避免光热效应并降低背景噪声至最小^[12, 20]。使用光功率计监测 ADM 后端输出以验证 ICL 光束是否完全通过。

系统电学部分由笔记本电脑、高速数据采集模块、数字集成的电流驱动器和温度控制单元组成。应用于系统的波长调制光谱技术需扫描信号和调制信号以驱动 ICL,这两个信号由 LabVIEW 控制的数据采集卡产生。经测试,使用的石英音叉共振频率 f_0 约为 $32.76\ \text{kHz}$,品质因数约为 5 000,因此调制信号频率 $f=f_0/2\approx 16.38\ \text{kHz}$ 。QTF 探测到的电流信号先通过跨阻放大器转化为电压值,后送入数据采集模块用于由信号产生单元触发的数据获取,并使用自主研制的数字锁相放大模块以提取 $2f$ 信号,后者的幅度表征 C_2H_6 的浓度信息。此外,使用压力控制器和真空泵控制并保持 ADM 内部的压力,系统实物图如图 1(b)所示。



(d)所示。虽然更低的气压可有效避免光谱重叠,但同样限制了系统检测能力的提升。最终,选择受甲烷和水气等光谱干扰较小的 C_2H_6 吸收线 $3\ 336.8\ \text{nm}$ ($2\ 996.88\ \text{cm}^{-1}$) 为目标吸收线,通过压力展宽对比试验确定合适的气压为 200 Torr。

2 结果与讨论

2.1 系统标定

对 $100\sim 1\ 000\ \text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 共 6 种浓度 C_2H_6 进行单周期光谱扫描,并测得 $2f$ 信号如图 3 所示,背景填充气体为氮气。由于峰值吸收波长处的气体吸收不断增加,使得 $2f$ 信号最大值随气体浓度的增加而增大。由图 3 可知, $100\ \text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 浓度对应的 $2f$ 信号清晰可见,由此推断系统 $\text{MDL}<100\ \text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

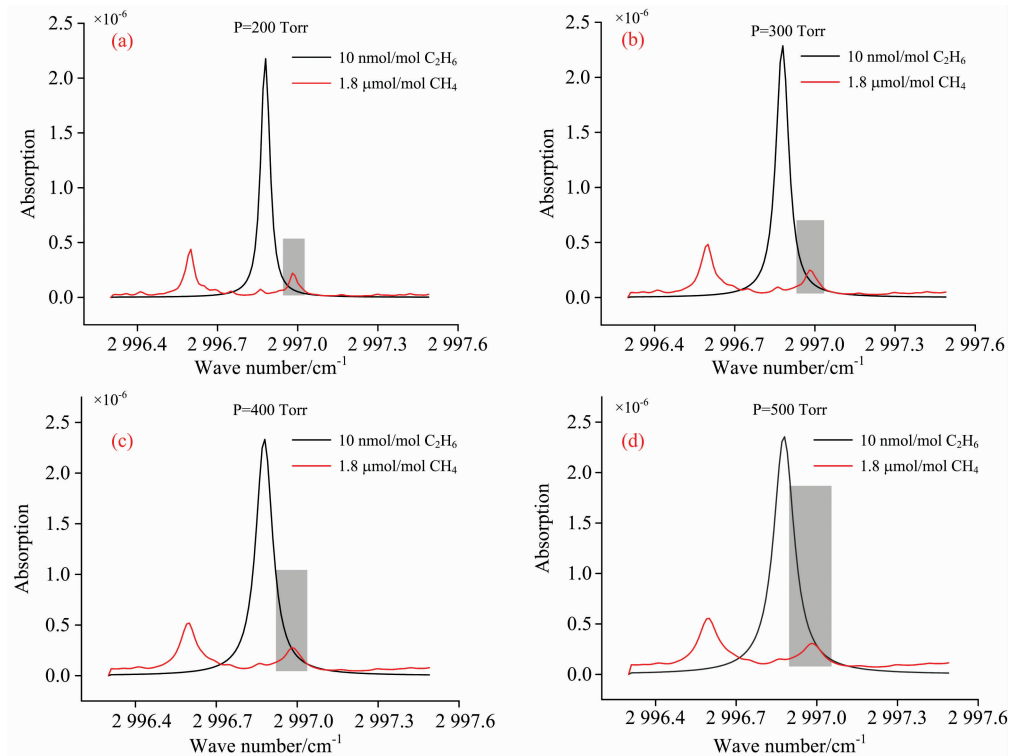


图 2 基于 HITRAN 数据库的 C_2H_6 , CH_4 窄光谱范围 ($2996.3 \sim 2997.6 \text{ cm}^{-1}$) 吸收光谱

光程: 5 cm; C_2H_6 : $10 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$; CH_4 : $1.8 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$; 气压: (a) 200 Torr, (b) 300 Torr, (c) 400 Torr, (d) 500 Torr

Fig. 2 HITRAN based absorption spectra of C_2H_6 , CH_4 in a narrow spectral range ($2996.3 \sim 2997.6 \text{ cm}^{-1}$) for 5 cm path length

C_2H_6 concentration: $10 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$, CH_4 concentration: $1.8 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$, Pressure: (a) 200 Torr, (b) 300 Torr, (c) 400 Torr, (d) 500 Torr

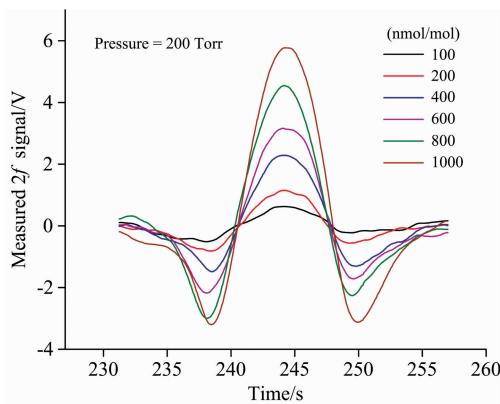


图 3 测得 1 000, 800, 600, 400, 200, 100 $\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 六个浓度 C_2H_6 的 $2f$ 信号

Fig. 3 Measured $2f$ waveforms for six C_2H_6 concentration levels of 1 000, 800, 600, 400, 200 and $100 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$

使用纯氮气和 C_2H_6 标准气配制得到 $0 \sim 800 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 六种不同浓度 C_2H_6 样品, 分别进行 $2f$ 信号峰值提取测试以验证传感器线性度。设置数据采集时间为 50 ms, 为使测得的 QEPAS 信号达到稳定水平, 设置不同样品的测试间隔为 $\sim 10 \text{ min}$ 。测量各浓度 C_2H_6 得到二次谐波峰值 ($\max(2f)$) 的结果如图 4 所示。

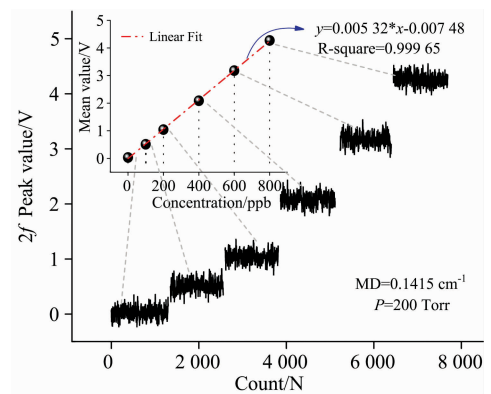


图 4 $0 \sim 800 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ C_2H_6 $2f$ 信号峰值对应校准时间的测量图; 内嵌图描绘了 $2f$ 峰值对应 C_2H_6 浓度的测量数据点和拟合曲线

Fig. 4 Measured curves of $\max(2f)$ versus calibration time for 0, 100, 200, 400, 600, 800 $\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ C_2H_6 concentration levels; Embedded graph depict experimental dots and fitting curve of $\max(2f)$ versus C_2H_6 concentration levels

图 4 内嵌图记录了上述测试的均值与 C_2H_6 浓度的函数线性相关性。拟合相关度为 0.999 65。结果表明: 本系统用于监测 C_2H_6 浓度呈现良好的线性度, $2f$ 信号幅度和气体浓度的关系表示为

$$\max(2f) = 0.00532c - 0.00748(\text{V}) \quad (1)$$

2.2 灵敏度推算

根据式(1), 通过测得 $2f$ 信号幅度可推算 C_2H_6 浓度。为了估计 QEPAS 系统灵敏度, 使用标称纯度 99.95% C_2H_6 样品进行光谱测试的同时测量了 $1.14 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ C_2H_6 最大响应 $2f$ 信号, 以及相同试验条件下使用纯氮气的系统响应。压力和调制频率分别为 200 Torr 和 16380.823 Hz, 后者为 QTF 半倍频。

图 5(a) 描绘了通过扫描目标 C_2H_6 吸收线测得的 C_2H_6

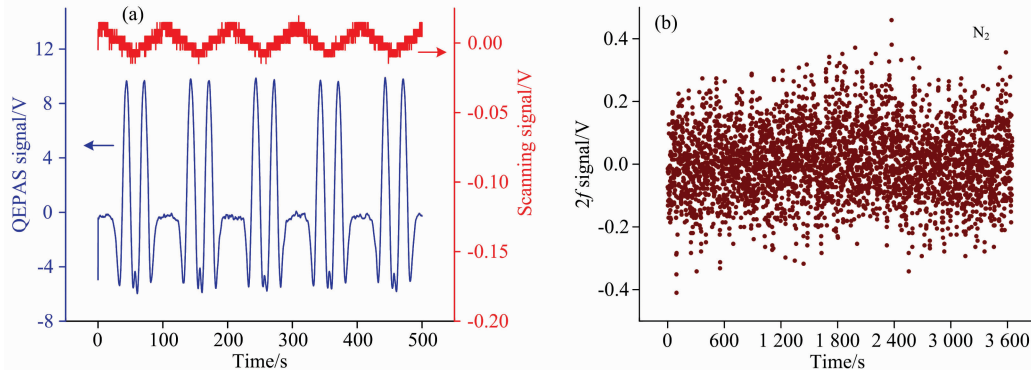


图 5 (a) 扫描信号和测量 $1.14 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ C_2H_6 样气得到的 $2f$ 信号; (b) ADM 充入纯 N_2 , 1 h 内测得的 $2f$ 信号幅度

Fig. 5 (a) Scanning signal and observed $2f$ signal for a $1.14 \mu\text{mol} \cdot \text{mol}^{-1}$ C_2H_6 sample; (b) Measured amplitude of the $2f$ signal by flushing the ADM with pure N_2 for one hour

3 结 论

基于数字锁相技术和 QEPAS 方法的新型中红外 C_2H_6 传感器的结构设计和实验分析。为了达到 $\text{nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 浓度水平测量, 使用了中心波长为 $\sim 3.3 \mu\text{m}$ 的分布反馈、低输出

吸收光谱 $2f$ 信号。其中, 扫描频率和电压分别优化为 0.01 Hz 和 0.01 V, 调制深度为 0.1415 cm^{-1} 。蓝色谐波信号是 5 个扫描周期内测得的响应, $2f$ 信号峰值 $\sim 9.9 \text{ V}$ 。相同条件下连续测试氮气 $\sim 1 \text{ h}$ 得到信号幅值 $\sim 0.347 \text{ V}$, 如图 5(b) 所示, 输出结果对应于无 C_2H_6 吸收时传感器输出的波动, 采样频率为 $1 \text{ point} \cdot \text{s}^{-1}$ 。由此得出信噪比 $S/N = \sim 9.9/0.347 = \sim 28.56$, 灵敏度 $\text{Sen} = \sim 1140/28.56 = \sim 40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

功率 ICL 结合二次谐波波长调制技术应用于 2996.88 cm^{-1} 的无干扰目标吸收线。使用 6 个 C_2H_6 样品对 QEPAS 传感器的性能进行评估, 通过对系统噪声进行 $\sim 1 \text{ h}$ 测试, 得到系统信噪比 ~ 28.5 , 灵敏度 $\sim 40 \text{ nmol} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。为实现小型化、移动式测量的目标奠定了基础。

References

- [1] Li C G, Dong L, Zheng C T, et al, Sensor Actuat B-Chem., 2016, 232: 188.
- [2] Martin-Mateos P, Hayden J, Acedo P, et al, Anal. Chem., 2017, 89: 5916.
- [3] Waclawek J P, Bauer V C, Moser H, et al, Opt. Express, 2016, 24: 28958.
- [4] Waclawek J P, Lewicki R, Moser H. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 2014, 117(1): 113.
- [5] Patimisco P, Scamarcio G, Tittel F K, et al, Sensors, 2014, 14: 6165.
- [6] Yi H, Liu K, Chen W, et al, Opt. Lett., 2011, 36(4): 481.
- [7] Ma Y F, He Y, Tong Y, et al, Opt. Express, 2018, 26(24): 32103.
- [8] Gray S, Liu A, Xie F, et al, Opt. Express, 2010, 18(22): 23353.
- [9] Dong L, Wu H P, Zheng H D, et al, Opt. Lett., 2014, 39(8): 2479.
- [10] LI Chun-guang, DANG Jing-min, CHEN Chen, et al(李春光, 党敬民, 陈晨, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(5): 1308.
- [11] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, et al, Opt. Express, 2013, 21(1): 1008.
- [12] Waclawek J P, Moser H, Lendl B. Opt. Express, 2016, 24: 6559.
- [13] Zheng H D, Dong L, Yin X. Sensor Actuat B-Chem., 2015, 208: 173.
- [14] Spagnolo V, Patimisco P, Borri S. Opt. Lett., 2012, 37: 4461.
- [15] Triki M, Nguyen Ba T, Vicet A. Infrared Phys. Techn., 2015, 69: 74.
- [16] Spagnolo V, Patimisco P, Pennetta R, et al. Opt. Express, 2015, 23(6): 7574.
- [17] Li C G, Zheng C T, Dong L, et al. Appl. Phys. B: Lasers Opt., 2016, 122: 185.
- [18] Dallner M, Höfling S, Kamp M. Electron. Lett., 2013, 49: 286.

[19] Li C G, Dong L, Zheng C T, et al. *Sensors*, 2018, 18: 723.

[20] Ma Y F. *Appl. Sci.*, 2018, 8: 1822.

High Sensitive Photoacoustic Gas Sensor Based on Low Output Power Laser and Digital Lock-in Technology

LI Chun-guang^{1,2,4}, LIN Jun^{2*}, DONG Lei^{3*}, WANG Yi-ding⁴

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

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

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

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

Abstract The intensity of photoacoustic signal is proportional to optical power. However, high power laser source has many disadvantages, such as high power consumption, complex driving and controlling circuit, the lasers with high quality and lower cost laser can't be attained easily. These kinds of laser source mostly focus on the band over 6 micron, which makes it difficult to detect the molecule in fundamental absorption band of 2~6 micron effectively. Moreover, photoacoustic gas sensors based on commercial driving and controlling instruments are more likely to have large volume, which can't meet the needs of multi-points and continuous mobile monitoring. In this paper, nmol · mol⁻¹ level measurement applied to molecule concentrations was realized in 3~4 micron band using low output power interband cascade laser (ICL) and a detection method which based on quartz tuning fork and photoacoustic spectroscopy. The ICL was used to target a strong ethane absorption line at 2 996.88 cm⁻¹ in its fundamental absorption band. High sensitive detection and system volume reduction were realized by using self-developed digital lock-in amplifier and digital laser driving and controlling method, as well as wavelength modulation spectroscopy technology. Moreover, data acquisition and processing process were simplified effectively. Firstly, system scheme and designing details of optical and electrical modules were introduced in sequence according to the system principle and structure. Simulations of target gas absorption and interference from other gases have been analyzed. Broadening and overlap conditions of absorption lines under different pressures have also been described. Working pressure of the system was determined to be 200 Torr finally. Secondly, the minimum detection limit (MDL) was deduced <100 nmol · mol⁻¹ through performance test and analysis of one-circle spectrum scanning of ethane with 6 concentration levels (100~1 000 nmol · mol⁻¹). The linear performance of this sensor was evaluated through ~10 min 2*f* peak value extraction test using aforementioned samples. The results indicated that the correlation was 0.999 65, and the relationship between gas concentration and the amplitude of 2*f* signal was clear. Finally, system noise was determined to be ~0.347 V by means of continuous 1 h test applied to nitrogen, thus the SNR and sensitivity were estimated to be ~28.56 and ~40 nmol · mol⁻¹, respectively. The new mid-infrared C₂H₆ sensor introduced in this paper not only realized nmol · mol⁻¹ level measurement but also greatly reduced the volume occupied by commercial instruments by use of digital driver and lock-in amplifier, which laid the foundation for realizing the goal of miniaturization and mobile measurement. In addition, for the applications with unlimited power consumption, sensor sensitivity can be further improved by using more powerful laser source or improving the performance of system modules such as lock-in and preamplifier, which can be applied in more fields.

Keywords Laser sensor; Photoacoustic spectrum; Semiconductor quantum cascade laser

(Received Jan. 11, 2019; accepted Apr. 6, 2019)

* Corresponding authors