

## 一种中红外腔增强甲醛检测系统的研制

何启欣, 李家琨, 冯其波\*

发光与光信息技术教育部重点实验室, 北京交通大学理学院, 北京 100044

**摘要** 介绍了研制的一种基于共轴锁模腔增强吸收光谱技术的中红外甲醛气体检测系统。系统采用了发射中心波长为  $3.6 \mu\text{m}$  的带间级联激光器为光源, 以高精度 F-P 谐振腔作为气体反应池, 通过激光在谐振腔内的多次反射极大地提高了有效吸收路径。为了实现甲醛检测, 利用 Pound-Drever-Hall (PDH) 技术将激光频率和腔谐振频率锁定至波长为  $3\ 599.08 \text{ nm}$  的甲醛吸收峰上。实验发现, 谐振腔腔长容易受到外界环境的影响产生变化, 导致系统失去锁定, 产生测量误差; 为了抑制这一现象, 提高系统的准确性和抗干扰性, 采用了动态 PDH 锁定技术, 通过低频锯齿波信号对腔长进行小范围内的周期性调制, 使得腔谐振频率在目标气体吸收峰附近缓慢来回变化; 通过选择合适的扫描范围使得在扫描过程中激光与谐振腔保持频率锁定。系统通过光电探测器采集谐振腔透射光强信号, 通过对腔透射信号进行拟合计算来确定甲醛浓度。为了验证检测系统的有效性、评估系统的性能, 采用质量流量计配备了 6 种不同浓度的甲醛气体样品并开展了甲醛吸收光谱测量实验、系统标定实验和稳定性实验。实验结果显示, 在  $0 \sim 10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  范围内, 腔透射信号拟合值与甲醛浓度之间呈现出良好的线性关系; 通过 Allan 方差分析得到当积分时间为  $1 \text{ s}$  时系统检测下限为  $52.8 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$ , 积分时间为  $14 \text{ s}$  时检测下限可以降至  $3.3 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$ 。此外, 通过增加谐振腔的腔镜反射率和腔长可以提高有效吸收路径, 进一步降低检测下限。该系统灵敏度高、响应速度快, 具有较好的抗干扰性和长期稳定性, 在痕量甲醛检测方面具有广阔的应用前景。

**关键词** 红外吸收光谱; 腔增强技术; 频率锁定; 甲醛检测

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2077-05

## 引言

甲醛( $\text{H}_2\text{CO}$ )是生活中常见的一种污染物, 常温常压下它是一种无色、有强烈刺激性气味的气体。甲醛具有神经毒性, 会对人体脑细胞和遗传物质造成影响, 它是世界卫生组织认定的致畸、致癌物质。室内环境中甲醛主要来源于建材、家具和装饰物中甲醛的缓慢释放。这些释放的甲醛在室内环境中积聚会造成甲醛含量超标, 严重危害人们的身体健康。根据我国颁布的空气质量标准, 室内空气中甲醛浓度在一个小时内的均值不超过  $0.1 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 。室内环境下甲醛浓度的检测, 对于保障人们身体健康有着重要的意义<sup>[1-2]</sup>。红外吸收光谱法是一种响应速度快、检测灵敏度高、选择性好的气体检测方法, 在痕量甲醛检测中得到了广泛的研究和应用。常见的红外吸收光谱技术有可调谐二极管吸收光谱技术(TDLAS)<sup>[3-5]</sup>, 光声光谱技术(PAS)<sup>[6-8]</sup>、光热光谱技术

(PTS)<sup>[9-10]</sup>、腔衰荡光谱技术(CRDS)<sup>[11-12]</sup>、腔增强光谱技术(CEAS)<sup>[13-15]</sup>等。与其他技术相比, 腔增强光谱技术采用高反射率镜片组成的谐振腔作为气室, 激光在谐振腔内多次反射, 极大地提高了检测灵敏度<sup>[16-17]</sup>。本文介绍了一种基于共轴锁模腔增强(ML-CEAS)技术的中红外甲醛检测系统, 系统采用 ICL 激光器作为光源, 以高精度的 F-P 谐振腔作为气室, 实现了对甲醛的检测。与传统锁模腔增强技术<sup>[18]</sup>不同的是, 本系统采用了动态 PDH 锁定技术, 在锁定过程中周期性的对腔长进行调制, 对一个扫描周期内腔透射光强信号进行拟合, 将拟合曲线的最低点作为计算气体浓度的依据, 提高了检测的准确性。此外, 该方法使得系统在受到外界干扰失去锁定时可以重新锁定, 提高了系统的抗干扰性。本文首先介绍了甲醛分子的吸收光谱特性及系统的基本结构; 随后介绍了激光与谐振腔频率锁定的实现; 最后通过气体检测实验, 评估了系统的灵敏度、检测下限和稳定性。

收稿日期: 2020-07-15, 修订日期: 2020-12-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(61905009), 北京交通大学基本科研业务费(2019RC002)资助

作者简介: 何启欣, 1992年生, 北京交通大学理学院讲师 e-mail: heqixin@bjtu.edu.cn

\* 通讯作者 e-mail: qbfeng@bjtu.edu.cn

## 1 实验部分

### 1.1 甲醛分子吸收谱线与激光器发射光谱

甲醛气体分子在中红外波段有吸收系数较高的基频吸收带,我们选择了甲醛在  $3.6\ \mu\text{m}$  附近的特征吸收谱线作为目标吸收峰。在确定合适的吸收谱线时,要避免该谱线附近空气中常见的其他气体吸收谱线的干扰,确保检测的选择性。根据 HITRAN 数据库模拟了浓度为  $1\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲醛和空气中存在典型空气组分 ( $1.8\%$  水汽、 $1.8\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}\ \text{CH}_4$ ) 对  $3.6\ \mu\text{m}$  附近激光的吸收情况,如图 1 所示,仿真条件为温度为  $300\ \text{K}$ ,压强为  $1\ \text{atm}$ ,吸收路径长度为  $20\ \text{m}$ 。在这个波段,空气中的  $\text{CH}_4$  的吸收度很小,可认为对甲醛检测没有影响。虽然在此波段水汽的吸收系数很小,但由于空气中水汽的浓度较高,因此对低浓度甲醛检测产生干扰的主要是水汽。为了减小水汽吸收的干扰,在谐振腔进气口安装了干燥装置来去除待测气体中的水汽。

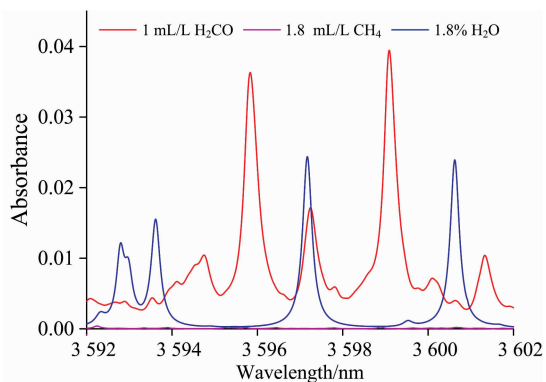


图 1  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $1\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 在  $3.6\ \mu\text{m}$  附近的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $1\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ ) around  $3.6\ \mu\text{m}$

系统采用了 Nanoplus 公司的 ICL 激光器作为光源,激光器在不同电流下的波长-温度调谐曲线如图 2 所示。由图可知,激光器的温度调谐系数约为  $0.7\ \text{nm}\cdot\text{°C}^{-1}$ ,电流调谐系数约为  $0.2\ \text{nm}\cdot\text{mA}^{-1}$ 。在实验中,需要通过扫描激光器的温度或电流使输出激光波长扫描过位于  $3599.08\ \text{nm}$  的目

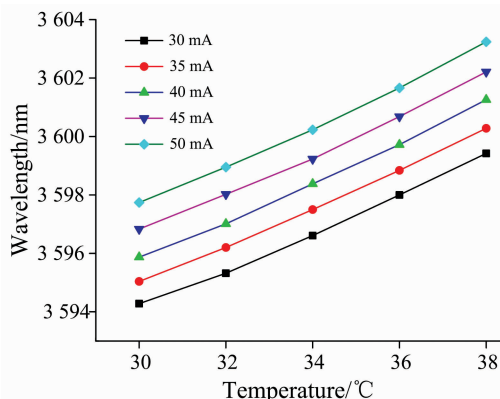


图 2 ICL 激光器的调谐特性

Fig. 2 Tuning characteristics of the ICL

标吸收峰,根据激光器波长与温度和电流的调谐曲线,激光器驱动参数设置温度为  $36\ \text{°C}$ 、工作电流为  $36.3\ \text{mA}$  时,其输出波长为  $3599.08\ \text{nm}$ 。

### 1.2 系统结构

系统的原理框图如图 3 所示,整个检测系统包括电路和光路两部分。光路部分如图 3 中红色部分所示,主要包括中心波长为  $3599\ \text{nm}$  的 ICL 激光器、光束整形模块、电光调制器、分束镜、模式匹配模块以及 F-P 谐振腔。光束整形模块包括用于隔离腔镜反射光的光隔离器 (IO-4-3400-WG, Thorlabs)、用于光束准直的光准直器及控制激光偏振方向的偏振器。为了降低剩余幅度调制带来的影响,通过偏振器将激光变为水平偏振光,随后输入电光相位调制器对激光进行相位控制 (EO-F25L3-IR, QUBIG)。电光相位调制器采用了 QUBIG 公司的高级驱动单元驱动,系统设定的调制频率为  $25\ \text{MHz}$ 。经过调制后的激光经过分束器后进入模式匹配模块随后进入谐振腔中。模式匹配模块由模式匹配透镜和两个三维调整镜组成,用于调整激光束腰半径、束腰位置及入射角度,使得激光与谐振腔基模能够持续保持锁定。

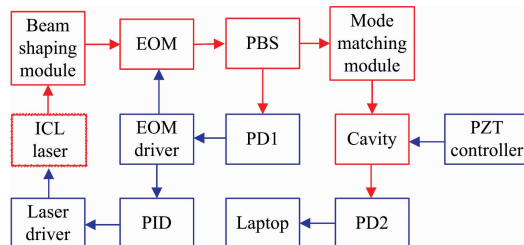


图 3 腔增强甲醛检测系统结构示意图

EOM: 电光相位调制器; PBS: 光分束器;

PZT: 压电陶瓷; PD: 光电探测器

Fig. 3 Structure of the cavity enhanced  $\text{H}_2\text{CO}$  detection system

EOM: Electro-optic phase modulator; PBS: Polarizing beam splitter;

PZT: Piezoelectric transducer; PD: Photodiode detector

系统的电路部分主要包括激光器驱动仪 (D2-105-500, Vescent photonics)、压电陶瓷 (PZT) 驱动器 (MDT693, Thorlabs)、腔反射光探测器 (PIP-DC-200M, VIGO)、腔透射光探测器 (PD-AC200, Thorlabs) 和 PDH 锁定模块。PDH 锁定模块的工作原理如下:来自谐振腔的反射光被反射光探测器 PD1 探测,产生腔反射光信号;该信号在 EOM 驱动器内部与 EOM 调制信号经过移项、混频、滤波等处理后产生误差信号;误差信号输入 PID 控制器后将产生反馈信号,该反馈信号输入到激光器驱动的电流调制端口从而实现激光频率与谐振腔谐振频率的锁定。当谐振腔中充满待测气体时,谐振腔透射光信号将携带气体浓度信息,通过腔透射光探测器对其进行探测可计算得到待测气体浓度。

### 1.3 谐振腔参数

谐振腔是激光与待测气体发生反应的场所,激光在谐振腔中发生多次反射从而使有效吸收光程大大增加。系统中采用的谐振腔为由两面相同的平凹镜 (LohnStar Optics) 组成 F-P 腔,谐振腔的腔长设计为  $2\ \text{cm}$ ,腔镜的曲率半径为  $80\ \text{mm}$ ,在  $3.6\ \mu\text{m}$  处腔镜的反射率为  $99.8\%$ ,曲率半径为  $80$

cm。两个腔镜安装在微型光学平板底座上 (FB-76, Thorlabs), 其中一面腔镜与 PZT 固定在一起, 从而实现腔长的调节。腔体由密封罩进行密封, 并在左右两侧设计了进气口和出气口。经过计算可得谐振腔的自由光程为 7.5 GHz, 线宽为 4.8 MHz, 有效吸收光程为 20 m。

#### 1.4 激光与谐振腔的频率锁定

为了对甲醛气体进行检测, 需要将激光频率和谐振腔频率锁定到甲醛气体目标吸收峰上。激光与谐振腔的频率锁定采用 PDH 技术, 其本质是一种基于负反馈的主动频率锁定技术。将激光频率与谐振腔频率进行鉴频后会得到一个可以反映二者频率差的误差信号, 该误差信号作为 PID 控制器的输入, 而 PID 的输出端反馈至激光器驱动的电调端, 对激光频率进行控制从而实现频率锁定。系统误差信号的波形示意图如图 4 所示。

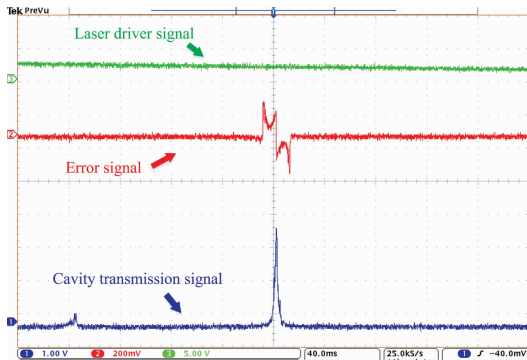


图 4 误差信号与腔透射信号波形

Fig. 4 The error signal and the cavity transmitted signal

图中绿色信号为激光器电流驱动信号, 通过对激光器驱动电流进行调制, 使激光频率扫描经过谐振腔的谐振频率, 当激光频率等于谐振频率时, 此时腔透射光强 (图中蓝色信号) 最大。在激光频率扫描过程中, EOM 驱动器输出至 PID 控制器的误差信号如图中红色信号所示。为了将激光频率和谐振腔频率锁定到甲醛气体目标吸收峰上, 在锁定前需要通过 PZT 驱动器调节激光器的腔长, 使谐振腔的谐振频率与目标吸收峰频率保持一致, 随后通过 PDH 频率锁定技术使激光频率锁定到腔谐振频率上。

锁定后的系统对谐振腔极为敏感, 外界环境如噪声、震动以及温度的变化等非常容易导致谐振腔腔长的改变, 从而导致系统锁定中断, 造成测量误差。为了提高系统的准确性和抗干扰性, 在做好系统的噪声隔离的基础上, 采用了动态 PDH 锁定方法, 即在锁定时采用低频锯齿波信号对腔长进行调制, 使得谐振腔频率在目标气体吸收峰附近缓慢来回变化。由于系统负反馈锁定具有一个误差阈值, 当谐振腔频率与激光频率误差在一定范围内时会保持锁定状态, 当误差超过阈值时则会失去锁定。因此在扫描腔长时一定要注意选择合适的扫描范围使得在扫描过程中激光与谐振腔保持频率锁定。

在采用动态 PDH 锁定后腔透射信号示意图如图 5 所示。图中 A 区域显示了在经历了较强的外界干扰后, 系统出现短暂的失去锁定现象, 随后快速恢复锁定, 这反映了系统具有

自恢复能力, 若采用常规的 PDH 锁定方法, 系统失锁后将难以恢复锁定; 图中 B 区域显示了在经历持续的强度一般的外界干扰时, 虽然腔输出信号强度发生震荡, 但系统始终保持锁定, 这反映了系统较好的抗干扰能力。

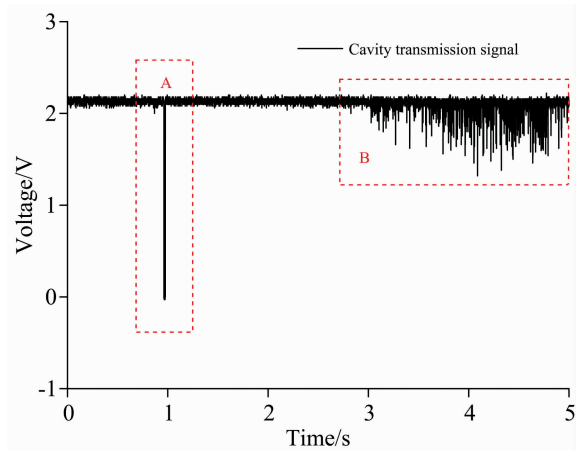


图 5 动态 PDH 锁定后的腔透射信号示意图

Fig. 5 The cavity transmission signal with PDH dynamic locking

在采用动态 PDH 锁定后, 锁定频率将不再与气体吸收峰保持一致, 因此理想情况下单次扫描周期内腔透射信号强度的最低值反映了甲醛气体浓度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 甲醛吸收光谱测量实验

为了验证检测系统的有效性, 采用质量流量计配制了浓度为  $10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$  的甲醛气体, 通入气室, 待气室内气体浓度稳定后, 进行了甲醛吸收光谱测量实验, 实验结果如图 6 所示。

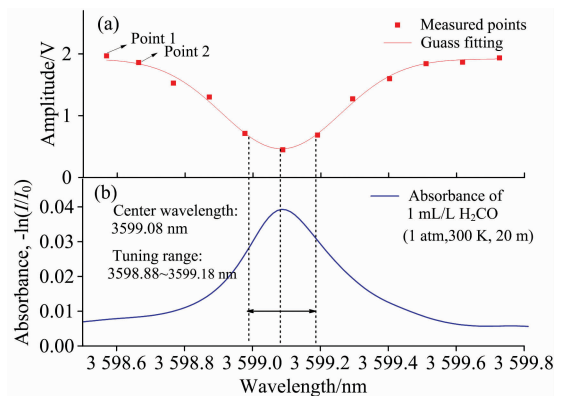


图 6 (a)  $10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{CO}$  的吸收信号;

(b)  $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1} \text{H}_2\text{CO}$  的吸收光谱

Fig. 6 (a) The measured signal of  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $10 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ );

(b) Absorption spectrum of  $\text{H}_2\text{CO}$  ( $1 \text{ mL} \cdot \text{L}^{-1}$ )

图中红色点为测量点, 其中最左侧的点为 Point 1, 将激光器温度设置为  $36 \text{ }^\circ\text{C}$ , 电流设置为  $32.5 \text{ mA}$ , 通过 PZT 驱

动微调谐振腔的腔长,使激光频率与谐振腔锁定,以激光波长为  $x$  轴,透射光光强为  $y$  轴,就得到了 Point 1。将激光器的温度保持不变,电流增加 0.5 mA,再次通过 PZT 驱动微调谐振腔腔长使激光与谐振腔重新锁定得到 Point 2,以此类推,将激光器电流增大到 38 mA,得到了图 6(a)中所示的 12 个测量点。对这些点进行高斯拟合,如图中红色曲线所示,该曲线反映了甲醛气体的吸收峰,在吸收峰最低处的对应的波长就是目标吸收谱线的位置。其对应的激光器驱动参数为  $36\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $36.3\text{ mA}$ 。在动态 PDH 锁定环节,首先设置激光器驱动参数使发射波长对应目标吸收谱线,锁定后调整 PZT 驱动电压,使锁定频率调整范围为  $3\ 598.98\sim 3\ 599.18\text{ nm}$ ,实验证明在该范围内扫描腔长,可以保持激光与谐振腔的频率锁定。

## 2.2 标定实验

通过甲醛光谱测量实验,我们确定了甲醛目标吸收谱线对应的激光器驱动参数。按照确定的参数设置激光器,并将激光器与谐振腔锁定。锁定后采用频率为 0.5 Hz 的锯齿波对谐振腔腔长进行缓慢调制,这样在一个周期内锁定频率将两次扫描过目标吸收峰,每秒可计算得到 1 个气体浓度值,即测量周期为 1 s。由于后端光电探测器对腔透射信号的采样频率为 2 ksp/s,那么在 1 个测量周期内将得到 1 000 个测量点,将这 1 000 个测量点进行高斯拟合,拟合曲线最低点的幅值作为腔透射光幅值输出。为了对检测系统进行标定,通过质量流量计配制浓度为  $0\sim 10\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  的甲醛气体,并对每个浓度的气体进行测量,腔透射光幅值与甲醛浓度的关系如图 7 所示。

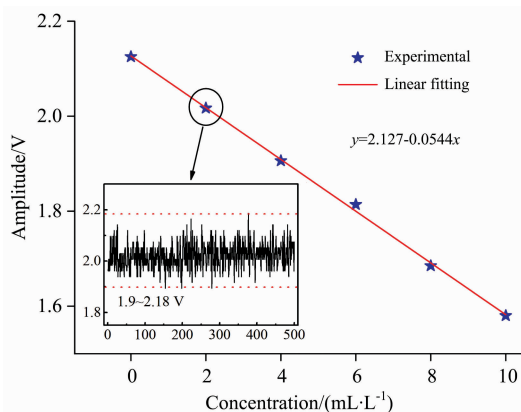


图 7 腔透射信号幅值与气体浓度的线性拟合  
Fig. 7 Relation between the amplitude of the cavity transmission signal and the concentration

图中每个浓度点的纵坐标值为该浓度下采集的 500 个幅值的平均值,测量频率为 1 sp/s。图 7 中子图展示了  $2\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  甲醛的测量结果,在 500 s 的测量时间内腔透射信号幅值的变化范围为  $1.9\sim 2.18\text{ V}$ 。甲醛浓度与腔透射信号幅值的拟合曲线如图中红色直线所示,从图中可以看出,甲醛气体浓度( $\text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ )与腔透射信号幅值(V)近似成线性关系,拟合关系为

$$y = 2.127 - 0.0544x \quad (1)$$

其线性相关度为 0.998。

## 2.3 系统稳定性与检测下限

为了对系统的稳定性与检测下限进行评估,计算了甲醛浓度为  $2\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  时系统测量结果的 Allan 方差曲线,如图 8 所示。由图可知,当积分时间为 1 s 时,系统的检测下限为  $52.8\text{ nL}\cdot\text{L}^{-1}$ ;当积分时间增加到 14 s 时,系统的检测下限可进一步降低为  $3.3\text{ nL}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

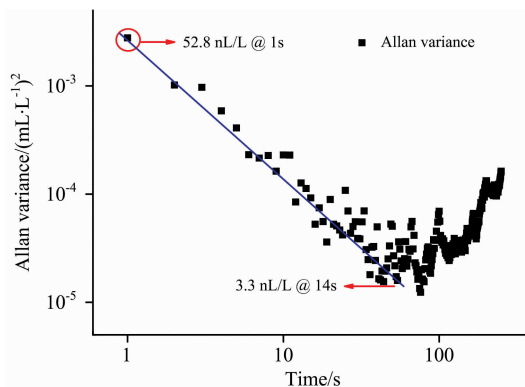


图 8 检测系统的 Allan 方差分析  
Fig. 8 The Allan variance analysis

## 3 结 论

研制了基于共轴锁模腔增强技术的中红外甲醛检测系统。该系统采用了动态 PDH 锁定技术,与常规共轴锁模腔增强检测系统相比,其抗干扰性更强、准确性更高。与离轴腔增强技术相比,虽然该技术较复杂,但灵敏度更高,在提高痕量气体检测灵敏度方面更具潜力。经过气体检测实验可以证明该系统的有效性,在  $0\sim 10\text{ mL}\cdot\text{L}^{-1}$  范围内系统的输出信号幅值与甲醛浓度呈现出良好的线性关系;通过 Allan 方差分析可以得出在 1 s 的积分时间下,系统检测下限为  $52.8\text{ nL}\cdot\text{L}^{-1}$ ;当积分时间增加到 14 s 时,系统的检测下限可进一步降低为  $3.3\text{ nL}\cdot\text{L}^{-1}$ 。该检测系统具有非接触式测量、响应快速、灵敏度高、抗干扰性强的特点,在室内环境下甲醛气体检测方面有着广泛的应用前景。

## References

- [1] Nielsen G D, Wolkoff P. Arch. Toxicol., 2010, 6: 423.
- [2] Mclaughlin J K. International Archives of Occupational & Environmental Health, 1994, 66: 295.
- [3] Li C, Dong L, Zheng C, et al. Sens. Actuators B: Chem, 2016, 232: 188.
- [4] HE Qi-xin, LIU Hui-fang, LI Bin, et al(何启欣, 刘慧芳, 李彬, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016,

- 36(11): 3501.
- [ 5 ] Ye W, Zheng C, Yu X, et al. *Sens. Actuators B: Chem.*, 2011, 155: 37.
- [ 6 ] Wu H, Dong L, Zheng H, et al. *Nat. Commun.*, 2017, 8: 15331.
- [ 7 ] Zheng H, Liu Y, Lin H, et al. *Photoacoustics*, 2020, 17: 100158.
- [ 8 ] Kosterev A A, Tittel F K, Curl R F, et al. *Opt. Lett.*, 2002, 27: 1902.
- [ 9 ] Ma Y, He Y, Tong Y, et al. *Opt. Lett.*, 2019, 44: 1904.
- [10] Ma Y, He Y, Patimisco P, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2020, 116: 011103.
- [11] Wu H, Chen J, Liu A W, et al. *Chinese J. Chem. Phys.*, 2020, 33: 1.
- [12] Romanini D, Kachanov A A, Sadeghi N, et al. *Chem. Phys. Lett.*, 1997, 264: 316.
- [13] Zheng K, Zheng C, Ma N, et al. *ACS Sensors*, 2019, 4: 1899.
- [14] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. *Appl. Opt.*, 2001, 40: 4904.
- [15] Paldus B A, Kachanov A A. *Can. J. Phys.*, 2005, 10: 975.
- [16] Gherman T, Romanini D. *Opt. Express*, 2002, 19: 1033.
- [17] He Q, Feng Q, Li J. *Sensors*, 2019, 19: 508.
- [18] He Q, Li J, Feng Q. *Infrared Phys. & Techn.*, 2020, 105: 103205.

## Development of a Mid-Infrared Cavity Enhanced Formaldehyde Detection System

HE Qi-xin, LI Jia-kun, FENG Qi-bo\*

MOE Key Lab of Luminescence and Optical Information, College of Science, Beijing Jiaotong University, Beijing 100044, China

**Abstract** A mid-infrared formaldehyde gas detection system was developed based on the coaxial mode-locked cavity enhanced absorption spectroscopy technology. In order to realize the detection of formaldehyde, an interband cascade laser with a center emission wavelength of  $3.6\ \mu\text{m}$  was used as the light source, and a high-precision F-P resonator was used as the gas cell. The laser frequency was tuned by an electro-optic modulator and was locked to the cavity resonance frequency by the Pound-Drever-Hall (PDH) technology. In order to suppress the interference caused by the external environment and improve the accuracy and anti-interference of the system, a dynamic PDH locking technique was adopted. In this technique, the cavity length was modulated by a low-frequency saw-tooth signal, to realize the modulation of the cavity resonant frequency near the gas absorption peak. An appropriate scanning range should be selected to ensure the laser and the cavity keep locking during scanning. The formaldehyde concentration can be calculated by the amplitude of the cavity transmission signal. Experiments were carried out to evaluate the performance of the system. The absorption spectrum measurement experiment verified the effectiveness of the system. The system calibration experiment results show that the amplitude of the cavity transmission signal exhibits a good linear relationship with the formaldehyde concentration in the range of  $0\sim 10\ \text{mL}\cdot\text{L}^{-1}$ . The Allan analysis of variance shows that the system minimum detection limit is  $52.8\ \text{nL}\cdot\text{L}^{-1}$  when the integration time is 1 s which can be reduced to  $3.3\ \text{nL}\cdot\text{L}^{-1}$  at an integration time of 14 s. In addition, the system sensitivity can be further improved by increasing the effective absorption path of the resonant cavity. The system has high sensitivity, fast response speed, good anti-interference and long-term stability, making it have broad application prospects in the detection of trace formaldehyde.

**Keywords** Infrared absorption spectrum; Cavity enhancement technology; Frequency locking; Formaldehyde detection

(Received Jul. 15, 2020; accepted Dec. 2, 2020)

\* Corresponding author