



引用格式:赵赫,郑安平,李银华,等. 基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测研究[J]. 轻工学报,2019,34(6):89-95.

中图分类号:O433.1 文献标识码:A

DOI:10.3969/j.issn.2096-1553.2019.06.012

文章编号:2096-1553(2019)06-0089-07

# 基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测研究

## Research on trace gas detection based on long pass and near infrared photoacoustic spectrum

赵赫,郑安平,李银华,齐汝宾

ZHAO He, ZHENG Anping, LI Yinhua, QI Rubin

郑州轻工业大学 电气信息工程学院/河南省信息化电器重点实验室,河南 郑州 450002

*College of Electric Information Engineering/He'nan Key Lab of Information based Electrical Appliances, Zhengzhou University of Light Industry, Zhengzhou 450002, China*

**关键词:**  
光声光谱;共振式光声池;长光程;近红外

**Key words:**  
photoacoustic spectrum; resonant photoacoustic cell; long pass; near infrared

**摘要:**针对采用高功率激光光源或外加功率放大设备以提高光声光谱探测灵敏度时存在系统成本较高和复杂度较大的缺点,基于普通一阶共振式光声池,引入 Herriott 型多次反射池技术,设计了一种基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测系统.该系统通过 Herriott 结构使光束穿过光声池的光程增加,提高待测气体的吸收光强,并利用光声信号在光声池内共振增强的特性,实现在不增加光源功率的情况下有效增加光声转换功率,提高系统探测灵敏度.以  $\text{NH}_3$  为例进行的验证实验结果表明,在平均时间为 100 s 时,对  $\text{NH}_3$  的最低检测限达  $2.69 \times 10^{-7}$ ,  $1\sigma$  归一化等效噪声吸收系数为  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,该系统结构简单,成本低廉,可以广泛应用于微量气体探测领域.

收稿日期:2019-03-07

基金项目:河南省科技攻关项目(162102210154);河南省高等学校重点科研项目(15A535002);郑州轻工业学院博士基金项目(2014BSJJ003);郑州市产学研合作计划支持项目(18A007)

作者简介:赵赫(1995—),男,河南省长垣县人,郑州轻工业大学硕士研究生,主要研究方向为激光测量技术.

通信作者:郑安平(1964—),男,河北省承德市人,郑州轻工业大学教授,主要研究方向为检测技术及应用.

**Abstract:** Aiming at the shortcomings of higher system cost and complexity when using high-power laser light sources or external power amplification equipment to improve the sensitivity of photoacoustic spectrum detection, based on the ordinary first-order resonant photoacoustic cell and the introduction of Herriott multiple reflection cell technology, a trace gas detection system based on long optical path near infrared photoacoustic spectrum was designed. The system increased the optical path of the beam through the photoacoustic cell through the Herriott structure, and improved the absorption light intensity of the gas to be measured. The resonance of the photoacoustic signal was enhanced in the photoacoustic cell, which effectively increased the conversion power of photoacoustic without increasing the power of the light source, and improved the detection sensitivity of the system. The results of verification experiments using  $\text{NH}_3$  as an example showed that when the average time was 100 s, the minimum detection limit of  $\text{NH}_3$  was  $2.69 \times 10^{-7}$ , and the normalized equivalent noise absorption coefficient of  $1\sigma$  was  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ . It showed that the system had simple structure and low cost, and could be widely used in the field of trace gas detection.

## 0 引言

1880年, Bell发现了光声效应, 受限于当时的光源技术, 光声光谱技术并未得到快速发展. 随着近代激光光源的发展, 光声光谱技术也得到了快速发展. 光声光谱技术具有灵敏度高、抗干扰能力强、选择性好等特点, 同时, 作为一种新型微量气体探测技术, 已越来越多地被应用于能源<sup>[1-2]</sup>、电力<sup>[3-4]</sup>、工业气体排放<sup>[5-6]</sup>、大气环境监测<sup>[7-8]</sup>、生命健康诊断<sup>[9-10]</sup>等气体探测领域的研究中, 是具有广阔应用前景的气体探测技术之一. 光声光谱的探测灵敏度主要由分子吸收光强和声传感器灵敏度决定. 1968年, E. L. Kerr等<sup>[11]</sup>以脉冲红宝石激光器作为光源构造光声光谱系统, 探测了空气中的水分子. 1971年, L. B. Kreuzer<sup>[12]</sup>以 He-Ne 激光器为光源, 对  $\text{CH}_4$  的探测极限达到  $10^{-8}$ . 2017年, Y. F. Ma等<sup>[13]</sup>采用掺铒光纤功率放大和石英音叉的方法, 对  $\text{NH}_3$  的探测极限达到  $4.81 \times 10^{-7}$ . 2018年, M. Giglio等<sup>[14]</sup>采用宽带分布式反馈量子级联激光器和石英音叉的方法, 对  $\text{N}_2\text{O}$  的探测极限达到  $6 \times 10^{-8}$ . 当前, 以激光为光源的光声光谱系统主要采用高功率量子级联激光器<sup>[15-16]</sup>, 外加功率放大设备的普通红外半导体激光器<sup>[17-19]</sup>为光源, 系统成本较高, 复杂

度较大, 增加了光声光谱技术在实际场合中的应用难度.

鉴于此, 本文拟基于一阶共振光声池结合 Herriott 多次反射池技术, 构建微量气体探测系统, 以期在不增加光源功率的情况下, 有效增加光声转换功率, 降低系统成本、提高系统灵敏度.

## 1 基于长光程近红外光声光谱的微量气体探测系统的设计

### 1.1 理论基础

光声光谱微量气体探测技术是根据气体分子吸收光谱和光声效应建立起来的一种间接吸收光谱技术<sup>[20-21]</sup>. 当光强为  $I_0$  的光束通过气体分子后, 部分光能被气体分子吸收. 由于光源光功率和光束光程是影响分子吸收光强的主要因素, 当采用普通半导体光源时, 增加光程可以弥补光源功率低的缺点. 根据比尔-朗伯吸收定律, 被吸收的光强  $I$  为

$$I = I_0 [1 - \exp(-\alpha l)]$$

式中,  $\alpha$  表示吸收系数,  $l$  表示分子的吸收光程,  $c$  为待测气体的体积分数.

吸收光能后的部分分子从低能态跃迁到高能态<sup>[22-23]</sup>, 由于分子间的热碰撞, 能量又快速地转化为热量. 这个过程使气体的内部压强产生变化, 周期性调制光源时, 气体压强的周期性

变化形成了声音信号. 采用一阶纵向共振式光声池作为光声过程的发生气室, 当光源调制频率等于光声池共振频率时, 光声信号将在谐振腔内形成驻波. 通过声传感器探测到的光声信号为

$$V = SC_{\text{cell}}P_0c$$

式中,  $P_0$  为光功率,  $S$  为声传感器灵敏度,  $C_{\text{cell}}$  为光声池池常数.

## 1.2 光声池设计

光声池作为光声效应的发生场所, 是产生光声信号的关键部件, 为将共振式光声池和多次反射池技术结合, 提高光束在光声池内的光声转换功率, 笔者根据圆柱形谐振腔内声共振原理, 设计了一个一阶纵向共振光声池, 光声池内部结构如图 1 所示. 池体由铝板加工而成, 具

有较高的热传导能力和耐腐蚀性. 谐振腔内壁抛光, 以减少池内光声信号的损耗, 提高光声池的品质因数. 光声池的谐振腔长为 10 cm, 直径为 1 cm. 共振模式下, 驻波波腹在谐振腔的中部, 将驻极体声传感器安置在此处以探测光声信号, 谐振腔两侧各采用一个长为 5 cm, 半径为 2.5 cm 的缓冲气室, 减小了从两个气体流入流出端耦合入光声池的外界噪声和气体湍流噪声, 提高了系统信噪比.

为了进一步提高光声转换效率, 结合 Herriott 多次反射池, 我们设计了一对凹面反射镜, 光路仿真结果如图 2a) 所示. 反射镜安装在谐振腔进出光窗口的两侧, 采用红光激光器调试光路, 调试结果如图 2b) 所示. 根据实际调节结果, 两侧反射镜共有 15 个光斑, 表明气体分子的吸收光程增大了 15 倍.

## 1.3 系统结构设计

根据光声原理, 结合所设计的 Herriott 长光程结构和一阶纵向共振光声池, 笔者研制了一种高灵敏度的气体探测系统, 系统结构设计如图 3 所示. 系统运行机理: 光声池共振频率为  $f$ , 信号发生器 (FLUK284) 输出 10 Hz 的锯齿波扫描信号叠加频率  $f$  的正弦波为光源调制信号, 调节电流驱动器 (LDX3525B) 和温度控制器 (LDT5525B) 的工作模式和参数, 使激光器扫过

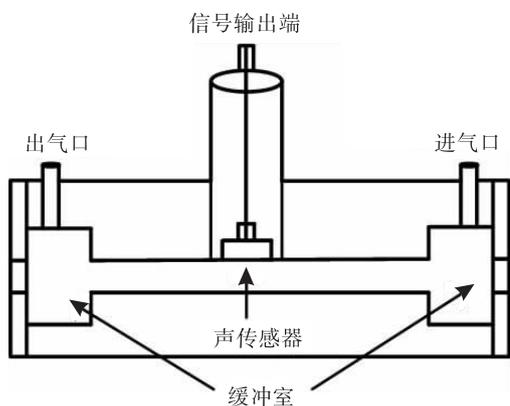
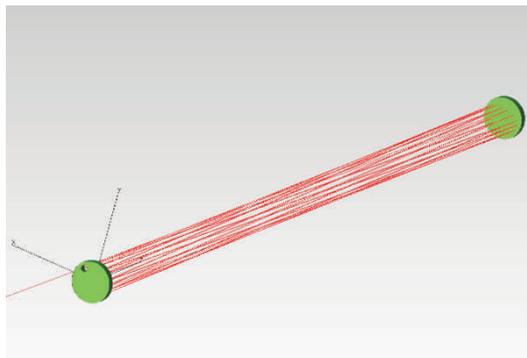
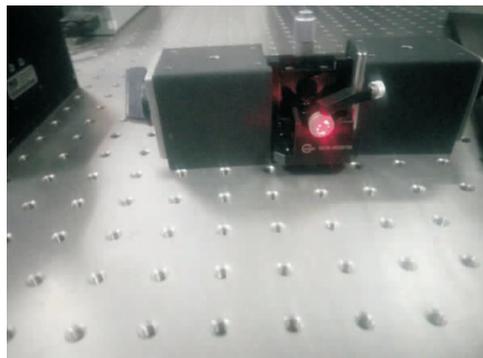


图 1 光声池内部结构

Fig. 1 The structure of photoacoustic cell



a) 光路仿真



b) 光斑实物图

图 2 反射镜仿真与调试结果

Fig. 2 The simulation and debugging result of mirrors

待测气体的吸收峰. 通过配气仪向光声池内通入待测气体, 驱动激光器后, 光束在谐振腔内多次反射, 驻极体声传感器 (MPA201) 将检测到光声信号, 但此时获得的光声信号非常微弱; 通过信号调理器 (MC102) 对光声信号做滤波放大处理, 信号发生器再输出一个频率为  $2f$  的正弦信号, 通过锁相放大器 (SR830) 解调出光声信号的二次谐波; 计算机通过采集卡将光声信号的二次谐波采集到计算机上, 并通过基于 Lab-view 设计的上位机软件对光声信号实时显示和记录.

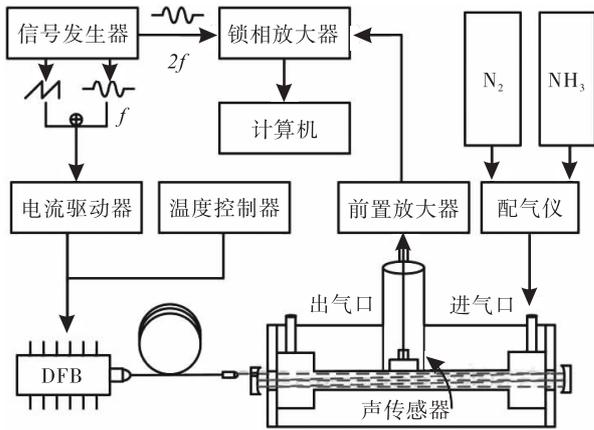


图3 系统结构设计图

Fig. 3 The design diagram of system structure

### 1.4 系统参数设计

$\text{NH}_3$  是一种工业常用气体, 由于其具有毒性和易爆性, 在实际应用中需要对  $\text{NH}_3$  进行实时探测. 本文以  $\text{NH}_3$  为对象, 对光声系统进行了研究. 根据 HITRAN 数据库可知,  $\text{NH}_3$  在  $1\ 531.6\ \text{nm}$  附近有较强吸收, 故采用日本古河公司的 DFB 激光器 FRL15DCWD 作为光源, 并通过光纤准直器将光束耦合入光声池中, 构建了光声光谱微量氨气探测系统. DFB 激光器输出功率为  $30\ \text{mW}$ ; 电流驱动器 (LDX3525B) 工作模式采用  $50\ \text{mA/V}$ , 电流偏置设置为  $200\ \text{mA}$ ; 温度控制器 (LDT5525B) 设置为  $19.5\ ^\circ\text{C}$ .

为了获得光声信号调制参数, 对光声池特

性进行了研究. 通过配气仪向光声池内通入一定体积分数的  $\text{NH}_3$ , 调节调制信号幅度, 使激光器扫过  $\text{NH}_3$  在  $1\ 531.6\ \text{nm}$  附近的吸收峰, 改变调制信号的频率, 获得的光声池频率响应曲线如图 4 所示. 由图 4 可以看出, 当信号调制频率在  $1160\ \text{Hz}$  时, 光声信号的幅值为极大值, 故光声池的共振频率为  $f_{\text{max}} = 1160\ \text{Hz}$ . 因此, 光源调制信号频率应选择  $1160\ \text{Hz}$ .

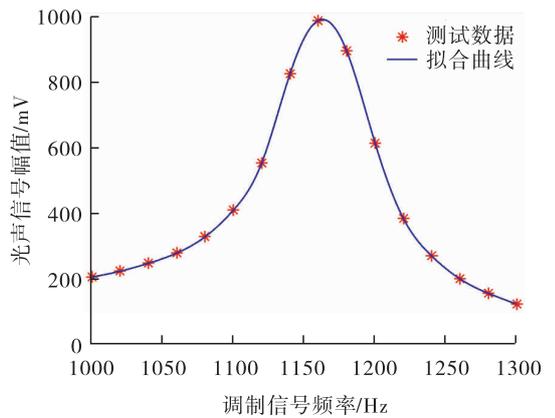


图4 光声池频率响应曲线

Fig. 4 The photoacoustic cell frequency response curve

## 2 实验结果与分析

为验证所设计的 Herriott 反射结构对光声信号的增强程度, 以  $99.99\%$  的高纯  $\text{N}_2$  作为背景气体, 采用配气仪配比出体积分数为  $3 \times 10^{-4}$  的  $\text{NH}_3$ , 并使系统工作在共振模式下, 分别采集单光程和长光程时的光声信号, 结果如图 5 所示. 由图 5 可以看出, 长光程的光声信号幅值大约是单光程的光声信号幅值的  $5.27$  倍, 光声信号放大倍数不及光程增大的倍数. 这是由于光声池两侧窗片采用普通石英制作, 未镀有增透膜, 具有较大反射率.

为验证系统对  $\text{NH}_3$  的响应特性, 通过配气仪配比出体积分数分别为  $5 \times 10^{-5}$ ,  $1 \times 10^{-4}$ ,  $1.5 \times 10^{-4}$ ,  $2 \times 10^{-4}$ ,  $2.5 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$  的  $\text{NH}_3$ , 分别检测  $\text{NH}_3$  各个体积分数下的光声信号, 结果如图 6 所示. 取  $\text{NH}_3$  各个体积分数下

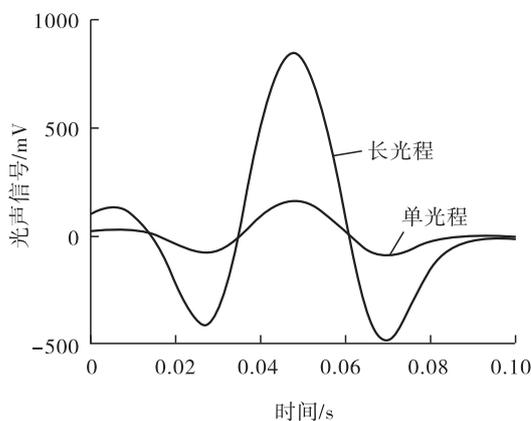


图5 单光程和长光程的光声信号对比  
Fig. 5 The contrast of single pass and long pass photoacoustic signals

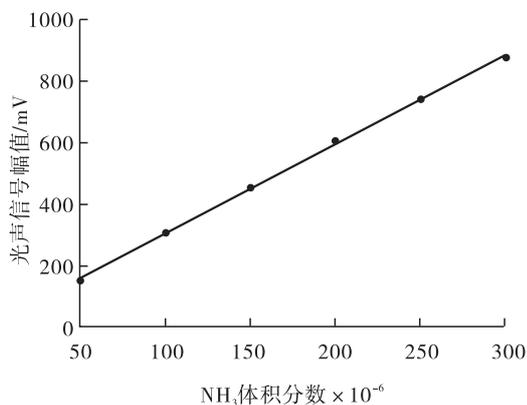


图7 光声信号二次谐波的峰值拟合曲线  
Fig. 7 The fitted curve of second harmonic of photoacoustic signals

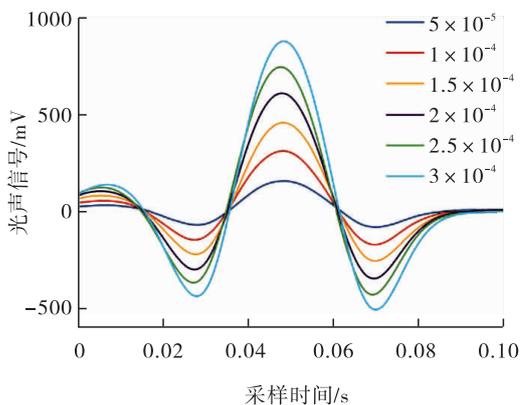


图6 不同  $\text{NH}_3$  体积分数时的二次谐波  
Fig. 6 Second harmonic signals of  $\text{NH}_3$  gas mixture with different concentrations

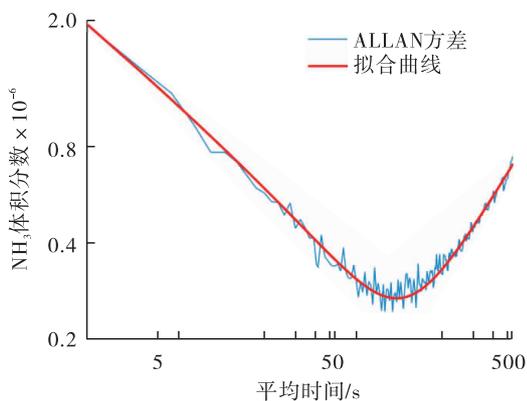


图8 系统的 Allan 方差  
Fig. 8 Allan variance of the system

的光声信号二次谐波的峰值,线性拟合后如图7所示.数据点为  $\text{NH}_3$  各个体积分数下的光声信号二次谐波的峰值,曲线为  $\text{NH}_3$  体积分数反演曲线.由图7可以看出,当  $\text{NH}_3$  的体积分数为  $10^{-6}$  时,光声光谱系统对  $\text{NH}_3$  响应度为  $2.89 \text{ mV}$ ,从而该系统可实现对  $\text{NH}_3$  的定量检测.

为验证系统对  $\text{NH}_3$  的探测极限,采用配气仪配置出体积分数为  $5 \times 10^{-5}$  的  $\text{NH}_3$ ,通入光声池后,持续采集光声信号  $1 \text{ h}$ ,将光声信号二次谐波的峰值换算成  $\text{NH}_3$  体积分数,并计算

Allan 方差,结果如图8所示.由图8可以看出,系统噪声随着平均时间的增加而变化,当平均时间为  $100 \text{ s}$  时,系统的探测能力达到最低检测限  $2.69 \times 10^{-7}$ ,  $1\sigma$  归一化等效噪声系数为  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,说明系统灵敏度高.

### 3 结语

本文采用共振式光声池结合 Herriott 型光程池的方法,设计了一种适合实际应用的低成本、高灵敏度的光声光谱微量气体探测系统.该系统增加光程使光声信号放大了  $5.27$  倍,系统

在平均时间 100 s 的条件下,对  $\text{NH}_3$  的最低探测极限达  $2.69 \times 10^{-7}$ ,  $1\sigma$  归一化等效噪声系数为  $9.87 \times 10^{-11} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ,从而避免了使用高功率激光光源或外加功率放大设备,并达到了高灵敏度的探测极限,弥补了普通近红外分布式半导体激光光源光功率弱和普通驻极体电容声传感器灵敏度低的缺点.为了使系统更便于使用,便携式探测系统的研发将是下一步的工作重点.

### 参考文献:

- [1] KNOBELSPIES S, BIERER B, PEREZ A O, et al. Low-cost gas sensing system for the reliable and precise measurement of methane, carbon dioxide and hydrogen sulfide in natural gas and biomethane [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 236(29): 885.
- [2] ROCHA M V, STHEL M S, SILVA M G, et al. Quantum-cascade laser photoacoustic detection of methane emitted from natural gas powered engines [J]. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2012, 106(3): 701.
- [3] ZHA S L, LIU K, TAN T, et al. Application of photoacoustic spectroscopy in multi-component gas concentration detection [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(6): 612002.
- [4] 张英, 余鹏程, 李军卫, 等. 基于光声光谱的  $\text{SF}_6$  分解组份在线监测装置 [J]. *武汉大学学报(工学版)*, 2016, 49(01): 105.
- [5] 龚雨含, 粘山坡, 王崇皓, 等. 基于三光路光声光谱法检测烟气氮氧化物 [J]. *仪表技术与传感器*, 2014, (10): 85.
- [6] THALER K M, BERGER C, LEIX C, et al. Photoacoustic spectroscopy for the quantification of  $\text{N}_2\text{O}$  in the off-gas of wastewater treatment plants [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(6): 3795.
- [7] LIU Q, NIU M S, WANG G S, et al. Development of a photoacoustic spectroscopy system for the measurement of absorption coefficient of atmospheric aerosols [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(7): 1729.
- [8] ZHOU Y, CAO Y, ZHU G D, et al. Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(8): 084201.
- [9] POPA C, BRATU A M, MATEI C, et al. Qualitative and quantitative determination of human biomarkers by laser photoacoustic spectroscopy methods [J]. *Laser Physics*, 2011, 21(7): 1336.
- [10] 姜琛昱, 孙美秀, 李迎新, 等. 激光光谱技术在呼吸气体分析中的发展与未来 [J]. *中国激光*, 2018, 45(2): 197.
- [11] KERR E L, ATWOOD J G. The laser illuminated absorptivity spectrophone: A method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths [J]. *Appl Opt*, 1968, 7(5): 915.
- [12] KREUZER L B. Ultralow gas concentration infrared absorption spectroscopy [J]. *Journal of Applied Physics*, 2003, 42(7): 2934.
- [13] MA Y F, HE Y, YAO T, et al. Ppb-level detection of ammonia based on QEPAS using a power amplified laser and a low resonance frequency quartz tuning fork [J]. *Optics Express*, 2017, 25(23): 29356.
- [14] GIGLIO M, ELEFANTE A, PATIMISCO P, et al. Quartz-enhanced photoacoustic sensor for ethylene detection implementing optimized custom tuning fork-based spectrophone [J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): 4271.

- [15] 谭松,刘万峰,王利军,等. 基于中红外分布反馈量子级联激光器的光声光谱技术用于痕量甲烷气体检测[J]. 光谱学与光谱分析,2012,32(5):1251.
- [16] 马欲飞,何应,于欣,等. 基于中红外量子级联激光器和石英增强光声光谱的CO超高灵敏度检测研究[J]. 物理学报,2016,65(6):65.
- [17] DONG L, SPAGNOLO V, LEWICKI R, et al. Ppb-level detection of nitric oxide using an external cavity quantum cascade laser based QEPAS sensor [J]. Optics Express, 2011, 19(24):24037.
- [18] KE C, GONG Z, YU Q. Fiber-amplifier-enhanced resonant photoacoustic sensor for sub-ppb level acetylene detection [J]. Sensors & Actuators A Physical, 2018, 274:184.
- [19] 何应,马欲飞,佟瑶,等. 光纤倏逝波型石英增强光声光谱技术[J]. 物理学报,2018,67(2):75.
- [20] 陈珂,袁帅,官振峰,等. 基于激光光声光谱超高灵敏度检测SF<sub>6</sub>分解组分H<sub>2</sub>S[J]. 中国激光,2018,45(9):138.
- [21] 陈奕钊,鞠昱,韩立. 光声光谱与TDLAS技术在不同气压下的特性研究[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(1):27.
- [22] 毛知新,文劲宇. 变压器油中溶解气体光声光谱检测技术研究[J]. 电工技术学报,2015,30(7):135.
- [23] 查申龙,刘锬,朱公栋,等. 基于共振型高灵敏度光声光谱技术探测痕量乙炔气体浓度[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(9):2673.

(上接第47页)

- [5] 王玉华. 醇化过程中烟叶重要中性致香物质变化研究[D]. 北京:中国农业科学院,2014.
- [6] 王晓辉,赵云川,李炎强,等. 陈化过程中云南烤烟复烤片烟B2F和C3F某些理化指标的变化[J]. 烟草科技,2004(10):18.
- [7] 夏炳乐,颜春雷. 生物酶制剂提高烟叶醇化质量[J]. 烟草科技,2007(11):13.
- [8] 陈云堂,郭东全,王娟娟. 辐照技术在中国烟草中的应用研究进展[J]. 中国烟草科学,2011,32(2):90.
- [9] 范坚强,宋纪真,赖成连,等. 密封降氧抑制醇化过程中烟片颜色转深试验[J]. 烟草科技,2005(12):3.
- [10] 赖成连,张增基,赖荣华,等. 仓储方式对初烤烟叶质量的影响[J]. 烟草科技,2008(11):59.
- [11] 宋纪真,陈永龙,张增基,等. 包装材料对烤烟叶片自然醇化的影响[J]. 烟草科技,2003(5):10.
- [12] 刘磊,王涛,史绍新,等. 复烤片烟自然醇化过程中品质变化研究进展[J]. 河南农业科学,2015(8):9.