

基于光声光谱技术的 NO, NO₂ 气体分析仪研究*许雪梅[†] 李奔荣 杨兵初 蒋礼 尹林子 丁一鹏 曹桀

(中南大学物理与电子学院, 长沙 410083)

(2013年5月30日收到; 2013年7月15日收到修改稿)

NO, NO₂ 是大气污染源中的常见气体, 对环境具有严重的危害性. 为检测污染源中这两种气体的浓度, 构建了成本较低的基于红外热辐射光源的光声光谱气体检测系统. 分析计算得到了 NO, NO₂ 在 2500—6667 nm 波段吸收谱线. 通过建立光声传输线 RLC 振荡电路模型和仿真得到品质因数、声压大小与谐振腔长、内腔半径以及调制频率的关系, 据此设计了光声池几何结构. 实验表明该系统所测得的光声信号与气体浓度有很好的线性关系, 并且对 NO, NO₂ 气体极限检测灵敏度分别达到 4.01 和 1.07 μL . 通过调节激光发射波长和选取滤波片, 该系统还可用于其他微量气体的浓度检测.

关键词: 大气污染, 光声光谱, 气体检测**PACS:** 07.88.+y, 43.58.Kr, 07.07.Df**DOI:** 10.7498/aps.62.200704

1 引言

大气环境污染问题日益严重, 制订其控治方案需要对污染源气体成分及其浓度进行检测. 由此, 对痕量气体的灵敏检测成为近年来国内外学者的研究重点. NO, NO₂ 是两种对环境具有较大危害的常见气体. NO 是一种重要的大气污染物, 是汽车尾气、垃圾燃烧及吸烟等释放出的有害气体. 大气中的 NO 浓度增加在平流层中发生自由基反应, 破坏平流层臭氧; 在平流层底部生成硝酸, 进入云中形成酸性降水; 经大气传输后进入对流层, 经光化学反应导致对流层臭氧浓度增加, 是一种温室气体^[1,2]. NO₂ 也是酸雨成因之一, 会导致地表水酸化、富营养化以及增加水中有害于鱼类和其他水生生物的毒素含量^[3,4]. 因此, 对这两种气体浓度进行实时监测进而控制排放是保护生态环境的一种有效措施, 对这两种气体的浓度检测研究方法近些年也陆续有相关报道^[5-8].

作为近年来逐渐成熟起来的气体检测技术, 光声光谱是利用光声效应检测吸收物浓度的一种光谱技术, 由于其高灵敏度、高选择性、大动态检测

范围和能够实时测量多种气体成分等突出优点, 受到研究者的关注^[9-11]. 例如国内大连理工大学研制的光声光谱气体检测装置^[12]、重庆大学对变压器油中溶解气体的气体检测方法^[13]、武红鹏等^[14]研制的石英增强光声光谱痕量气体传感器等. 这些研究大多使用性能好但造价昂贵的激光器作为光源来提高光声检测灵敏度, 检测装置成本较高且检测范围受激光光谱范围限制. 而红外光源发射谱宽, 能探测多种气体, 其价格也相对低廉, 具有很好的应用前景.

本文基于低成本的红外热辐射光源建立了光声光谱检测实验装置, 对浓度较低的 NO, NO₂ 气体样品进行了检测, 分析了两种气体在 2500—6667 nm 波段红外吸收特性, 建立光声传输线仿真模型并以此设计光声池几何结构, 最后实验得到系统对 NO, NO₂ 的极限检测灵敏度值.

2 光声光谱检测原理

光声光谱气体检测方法是利用光声转换效应与微弱信号探测技术相结合来实现的, 如图 1 所示.

* 国家自然科学基金(批准号: 61172047, 61071025)资助的课题.

[†] 通讯作者. E-mail: xuxuemei999@126.com

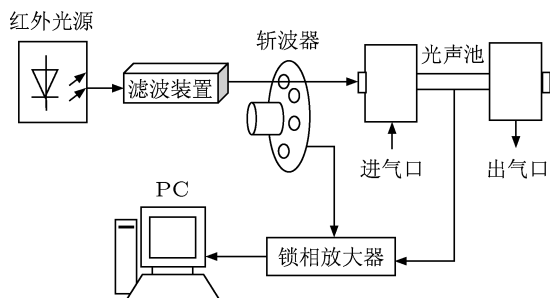


图1 光声检测装置结构图

一束单色光射入装有被测气体的光声池内,当光波长在气体吸收范围内时,气体分子通过无辐射弛豫过程从激发态回到基态,试样气体吸收调制光能而产生的热源 $H(r,t)$ 会激发声压信号 $p(r,t)$,其波动方程如下:

$$\nabla^2 p(r,t) - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 p(r,t)}{\partial t^2} = \frac{\gamma-1}{v^2} \frac{\partial H(r,t)}{\partial t}, \quad (1)$$

其中, r 为位移矢量; v 为气体中声速; γ 为气体热容比; $H(r,t)$ 为热功率密度,可由 $H = \alpha I$ 计算, α 为气体吸收系数, I 为入射光强。

光声池内的声场是由各种分布模式组合而成,这些分布模式被称为声波的简正模式,分别代表池内的驻波形式。当声压满足 $\partial p / \partial n = 0$ (n 为竖直分量),光声池内声压的简正模式可由下式计算得到:

$$\nabla^2 p + k^2 p = 0, \quad (2)$$

其中, $k = \omega/v$ 。在圆柱形光声池中上述方程解为

$$p_n(r) = p_{jmq}(r, \varphi, z) = J_m(\pi \alpha_{jm}) \cos(m\varphi) \cos(q\pi z/l), \quad (3)$$

式中, j, m, q 分别表示简正模式的径向、角向、纵向特征值,它们表示了光声池各个方向上声场节平面的个数; α_{jm} 为 m 阶贝塞尔函数的第 j 个解; l 为谐振腔长度。各模式对应的简正频率可通过 (4) 式计算得到^[15]:

$$f_{jmq} = \frac{c}{2} \left[\left(\frac{\alpha_{jm}}{r} \right)^2 + \left(\frac{q}{l} \right)^2 \right]^{1/2}. \quad (4)$$

对 (1) 式求解并综合实际检测,光声信号可表示为如下形式:

$$U = C_{\text{cell}} \alpha P_0 c S_m, \quad (5)$$

式中 C_{cell} 为池常数,是光声池的几何参数; α 为待测气体的吸收系数; P_0 为所用激光的光功率; c 为

气体浓度; S_m 为微音器灵敏度。由 (5) 式可以看出,当光声池几何结构、光功率、气体吸收系数这些参数设定好之后,所测电压信号与气体浓度成线性关系,因此检测时根据光声信号即可通过 (5) 式反演得到气体浓度信息。

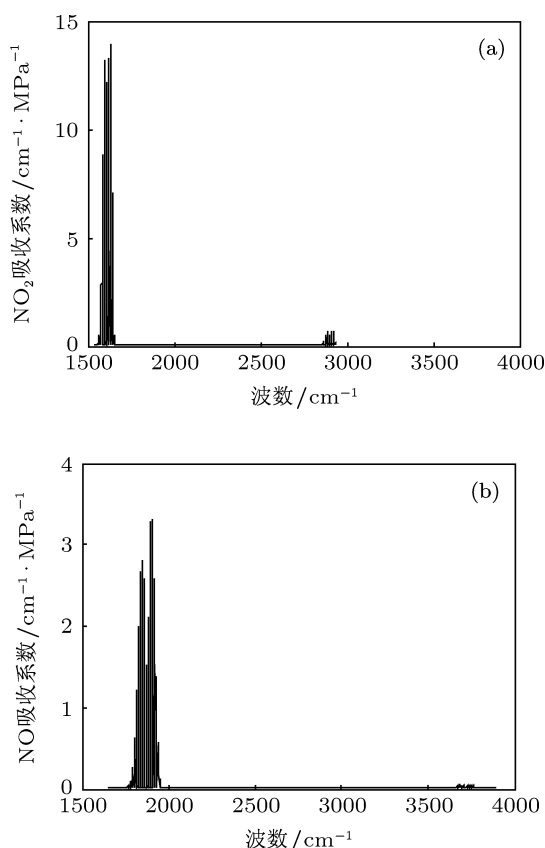
为了得到尽可能大的光声信号,可以设定光调制频率为光声池某一简正模式的简正频率,这样光声信号通过共振放大幅度可以得到极大值,通常把这种工作在简正模式上的光声腔称为谐振式光声腔。另一种是非谐振光声池,需要将气体密封在腔室内,光声池光源调制频率 ω 低于光声腔的最低阶模式的简正频率,此时光声腔工作在非谐振状态。相比于非谐振光声池,谐振式光声池更易制作,灵敏度更高。

3 检测装置设计

3.1 光源、发射谱线选取

各种气体都有其对应的吸收谱线,合理地选择对应气体吸收谱的激光器发射波长是提高系统灵敏度的重要手段。Hitran2004 数据库提供了各种气体的特性参数及其在各波段的吸收线强^[16],通过软件 JAVEHawks 可以方便地查询到 Hitran2004 提供的气体吸收特性参数。本文通过查询并计算得到 NO, NO₂ 在近红外波段的吸收谱线。

图 2 给出了 NO, NO₂ 两种气体在 1500—4000 cm⁻¹ 波数范围 (即 2500—6667 nm) 内的吸收谱线。查询可知 NO, NO₂ 最强吸收峰分别发生在 5262 与 6139 nm。在 6139 nm 处 H₂O 具有较强吸收,而大气中 H₂O 的含量在 1% 左右,容易造成交叉吸收从而影响检测灵敏度。而 6219—7277 nm 间的谱线则避开了 H₂O 的强吸收线,从而可以降低 H₂O 的交叉吸收影响。本文选取 NO₂ 次吸收峰附近的 6250 nm 作为检测 NO₂ 的中心谱线波长;光源方面选用宽频谱的红外热辐射光源,发射功率为 70 mW。对比气体激光器和分布反馈半导体激光器,红外辐射光源具有造价低、频谱宽、体积小等优点,但使用这种光源的缺点是光功率密度小。为提高检测灵敏度,本系统使用了凹面镜 + ZnSe 凸透镜进行聚焦,用以提高光强;并且在腔内安装了镀银反射镜来提高光功率密度。


 图2 气体吸收谱线 (a) NO 吸收谱线; (b) NO₂ 吸收谱线

3.2 光声池结构设计

气体与光作用的场所即为光声池, 因此光声池的设计尤为重要, 甚至直接决定系统的检测灵敏度.

本文选取谐振式光声池作为气体光声场所, 采用一阶纵向简正模式, 由圆柱型谐振腔与缓冲室组成, 两端安置高透射石英以及镀银反射镜作为窗片, 以减少入射时的激光功率损耗并实现激光在腔内的一次反射, 相当于将激光功率密度提高了一倍. 其结构如图3所示.

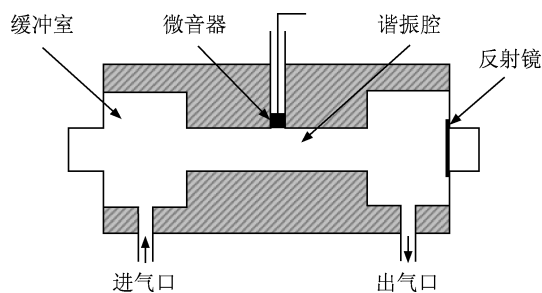


图3 光声池剖面示意图

对光声池几何参数的设计可以结合光声腔传

输线仿真达到分析设计目的. 一维谐振腔的一维纵向无损声学方程为

$$\begin{aligned} \frac{\partial p}{\partial t} + \frac{\rho c^2}{S} \frac{\partial u}{\partial x} &= 0, \\ \frac{\rho}{S} \frac{\partial u}{\partial t} + \frac{\partial p}{\partial x} &= 0, \end{aligned} \quad (6)$$

其中 p 为声压, ρ 为气体密度, S 为光声腔内截面积, c 为声速, u 为气体流动速度.

$$\begin{aligned} \frac{\partial U}{\partial t} + \frac{1}{C_0} \frac{\partial I}{\partial x} &= 0, \\ L_0 \frac{\partial I}{\partial t} + \frac{\partial U}{\partial x} &= 0, \end{aligned} \quad (7)$$

(7) 式为二端口网络中电压与电流的关系式, 其中 U 为电压, I 为电流, C_0, L_0 分别代表单位长度光声池电容和电感. 对上述两式比较发现其形式非常相近, 由此建立数学模型^[17], 声压 p 和气体流速与腔内截面的乘积 uS 分别对应电压 U 和电流 I , 令 $C_0 = S/\rho c^2$, $L_0 = \rho/S$, 热源 H 可类比为电流源 I_0 . 单位长度腔体内由于气体光声效应产生热量的等效电流源模型为

$$\frac{\partial I_0}{\partial x} = (r-1)P\alpha/(\rho v^2). \quad (8)$$

光声腔侧壁黏滞性以及热量的传导损失对光声信号存在一定影响, 这些影响带来的能量损失可以通过在 LC 振荡电路中引入一个电阻, 形成 LRC 模型, 如图4所示.

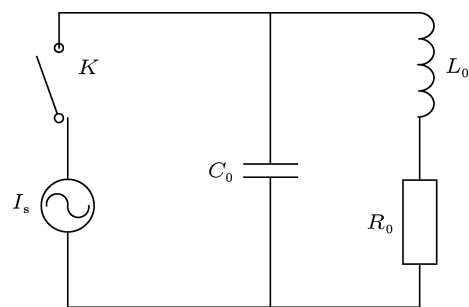


图4 LRC 振荡电路模型

单位长度电阻模型为

$$R_0 = [\rho D/(2S^2)]\omega[\delta_v + (\gamma-1)\delta_h], \quad (9)$$

其中 D 为光声腔横截面周长, δ_v 和 δ_h 分别是黏性边界层和热边界层厚度. 通过对 LRC 振荡电路的分析就可以计算得出光声腔的谐振频率 ω_0 , 品质因子 Q , 光声信号 V_{PA} 分别为

$$\omega_0 = 2\pi f_0 = \frac{\pi c}{l} = \frac{1}{\sqrt{LC}}, \quad (10)$$

$$Q = \frac{\omega_0 L}{R} = \frac{2S}{D[\delta_v + (\gamma - 1)\delta_h]}, \quad (11)$$

$$V_{PA} = |I_0| \frac{L/C}{\sqrt{R^2 + (\omega L - (1/\omega C))^2}}. \quad (12)$$

当腔体工作在谐振频率时, 考虑到驻波在腔体内的声压分布情况^[18], 对腔体长度 l 做修正, 使 $l_{\text{eff}} = l/\pi$.

通过仿真可以直观地看到光声系统中各参数之间的关系. 从图 5 可以看到光声池品质因数与腔内径、腔长的关系. 显然, 越高的值能得到越大的光声信号, 但拥有过高的 Q 值的同时, 共振频率漂移对光声信号的影响也就越大. 分析图 6 可看到光声信号与光调制频率的关系呈余弦波形, 波峰位置即对应光声池谐振频率, 而谐振频率随腔长的增长而变小.

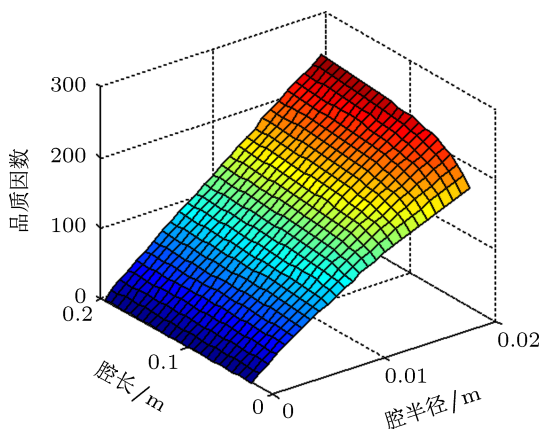


图 5 品质因数随谐振腔长度与内径的变化

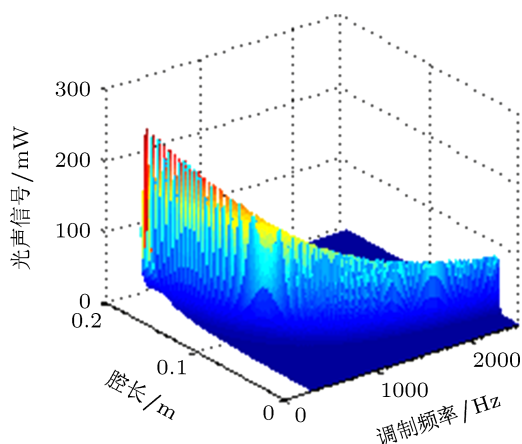


图 6 光声信号随谐振腔长度与光调制频率的变化

理论上, 从避免噪声方面考虑, 较高的共振频率对低频噪声都有很好的屏蔽效果. 同时, 为了使谐振腔中的能量尽可能地反射回谐振腔, 即腔内声

压反射率足够大, 缓冲室截面积应为谐振腔截面积的 10 倍以上. 当缓冲室长度为 1/2 谐振腔长且半径大于谐振腔半径 3 倍时窗片的噪声可以得到最好的隔离^[19]. 综合仿真与理论分析, 本文设计的谐振腔腔长取 10 cm, 腔内径取 1.4 cm, 缓冲室长度取为 5 cm, 缓冲室直径取为 5 cm.

4 实验结果

4.1 谐振频率、品质因数确定

光声池谐振频率理论上由 (4) 式确定, 但实际上由于光声池尺寸存在测量误差、气体中声速受诸多因素影响, 谐振频率理论值与实际值往往不能统一, 这就需要实验进行实际测量. 以 N_2 为载气向光声池中充入浓度为 100 $\mu\text{L/L}$ 的标准 NO 气体, 缓慢调节斩波器斩波频率并观察记录光声信号幅度变化, 在光声信号出现最大值时的斩波频率即为实际光声池谐振频率. 如图 7 所示, 光声池实际谐振频率为 1643 Hz.

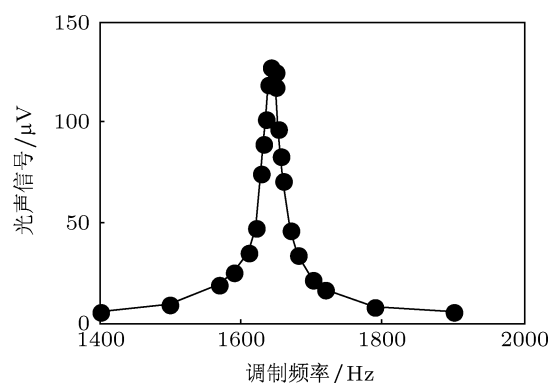


图 7 光声池频率响应曲线

光声池品质因数是光声池灵敏度的一个关键性参数, 由图 7 可以得到光声池实际品质因素, 其计算公式为

$$Q = \frac{f}{\Delta f}, \quad (13)$$

其中 f 为谐振频率值, Δf 为曲线 $1/\sqrt{2}$ 峰值处的全线宽. 通过曲线拟合由图计算得到光声池品质因数为 46. 现有科研文献所设计的光声池品质因数一般为 40 到 60 之间, 该区间既保证了光声池的高灵敏度, 又不至因过高导致频率漂移对光声信号影响过大, 其对应的光声池尺寸大小也符合现有一般工艺技术, 满足气体实时监测现场所需尺寸大小.

4.2 光声信号与气体浓度的关系

为了避免其他气体的干扰,在进行实验前首先将光声池抽真空,其后用高纯度纯 N_2 冲洗光声池,最后再抽真空.令光源功率保持为 70 mW,使用 20 cm 规格的铝膜凹面镜对发散光束进行汇聚,选用一个焦距为 10 cm 的凸透镜和两个焦距为 2 cm 的凸透镜组成透镜组对光线进行级联收束,其排列顺序为 2 cm 焦距透镜-10 cm 焦距透镜-2 cm 焦距透镜,经过收束后的光束变成直径约为 3 mm 的平行光.

先后调选滤光片滤选出中心波长为 5263 和 6250 nm 的红外光,滤光片分别选用中心波长 5260 nm,半峰全宽 30 nm 和中心波长 6250 nm,半峰全宽 30 nm 的干涉滤光片,其最大透射率均大于 75%.使用光功率计测量光线在经过收束准直、滤波后射入光声池的实际应用功率,选用两种滤光片测得的光实际应用功率均为 0.5 mW,斩波频率保持 1643 Hz,微音器 EK-3303 安装于谐振腔中间位置上部,收集声压信号.

表 1 不同气体浓度对应的光声信号

气体浓度/ $\mu\text{L}\cdot\text{L}^{-1}$	NO 对应的光声信号/ μV	NO_2 对应的光声信号/ μV
350	431	1679
400	512	1859
450	574	2190
500	624	2385
550	677	2609

使用质量流量计分别控制纯氮气与购买的 NO , NO_2 标准气体流量,配备不同浓度比的混合气体,由质量流量计控制流速为 $300\text{ cm}^3/\text{min}$ 将混合气体充入光声池.使用美国 SRS 公司生产的 SR830 双相 DSP 锁相放大器进行信号提取,其参考信号由安置于斩波器上的红外对管提供,调节锁相放大器积分时间为 1 s.记录对应光声信号值,记录数据如表 1.对表 1 运用最小二乘法^[20]进行线性拟合,结果如图 8 和图 9 所示,所得数据具有很明显的线性关系. NO 气体与 NO_2 气体信号-浓度拟合关系分别为

$$y_{\text{NO}} = 1.2411x_{\text{NO}} + 5.1607, \quad (14)$$

$$y_{\text{NO}_2} = 4.7687x_{\text{NO}_2} + 5.4214, \quad (15)$$

其中 (14) 式为 NO 气体光声信号-浓度拟合结果, x 代表气体浓度,单位为 $\mu\text{L/L}$; y 代表光声信号,

单位为 mV, 其拟合优度 $R_{\text{NO}}^2 = 0.9961$; (15) 式为 NO_2 气体光声信号-浓度拟合结果,其拟合优度 $R_{\text{NO}_2}^2 = 0.9967$.在斩波频率、激光功率、激光发射波长、光声池几何参数固定的情况下, NO , NO_2 气体浓度即可由上述公式得到推演.

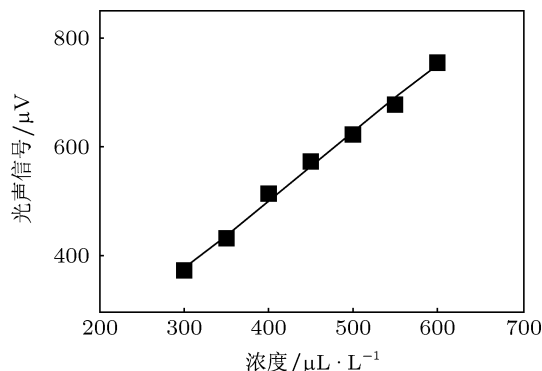


图 8 NO 光声信号与气体浓度的关系

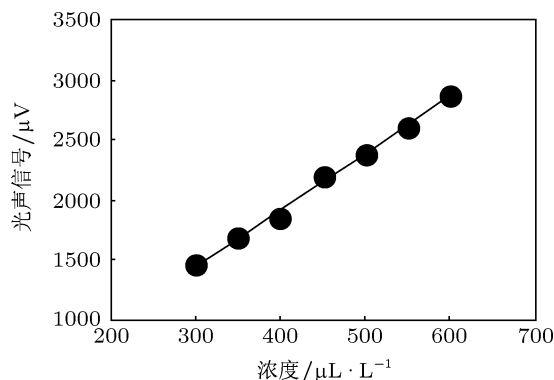


图 9 NO_2 光声信号与气体浓度的关系

4.3 系统极限检测灵敏度

取信噪比为 1 作为极限检测灵敏度,那么系统灵敏度即为已知气体浓度与光声信号信噪比的比值,即

$$c_{\text{min}} = c/\text{SNR}. \quad (16)$$

打开激光、斩波器、锁相放大器,光声池内仅通入纯 N_2 ,得到的信号值即为系统总体噪音,测得其值为 $5.0\text{ }\mu\text{V}$,与 (14) 和 (15) 式 x 取零时的结果相差不大,证明两式的正确性.将 $300\text{ }\mu\text{L/L}$ 浓度的 NO 气体通入光声池测得光声值为 $374\text{ }\mu\text{V}$,其信噪比为 74.8,则系统对 NO 的极限检测灵敏度为 $4.01\text{ }\mu\text{L/L}$.同样方法测得系统对 NO_2 的极限检测灵敏度为 $1.07\text{ }\mu\text{L/L}$.系统对 NO_2 气体检测更为灵敏的主要原因在于 NO_2 具有相对更高的吸收系数.

5 结 论

本文设计了基于热辐射红外光源的光声检测系统, 通过建立光声系统传输线模型, 研究光声信号与调制频率、光声池几何参数以及光声池品质

因数与光声池几何参数的关系, 并由此设计了光声池结构. 使用 Hitran2004 数据库查询计算得到了 NO , NO_2 在中红外区域 (2500—6667 nm) 吸收谱线图. 采取一阶纵向光声池简正模式对污染源气体的常见成分 NO , NO_2 进行了光声检测, 实现了 NO 4.01 $\mu\text{L/L}$ 和 NO_2 1.07 $\mu\text{L/L}$ 的极限检测灵敏度.

-
- [1] Jeong H Y, Lee D S 2010 *Appl. Phys. Lett.* **96** 213105
 - [2] Zan H W, Li C H 2011 *Appl. Phys. Lett.* **98** 253503
 - [3] Hwang B W, Lee S C 2012 *14th International Meeting on Chemical Sensors* Nuremberg, Germany, May 20–23, 2012 p1617
 - [4] Zhang X Y, Jiang H 2012 *Atmos. Environ.* **46** 590
 - [5] Tang Y Y, Liu W Q, Kan R F 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 2364 (in Chinese) [汤媛媛, 刘文清, 阚瑞峰 2010 物理学报 **59** 2364]
 - [6] Chen J L, Ling L Y, Andreas H, Zheng N N 2012 *Chin. Phys. B* **21** 119301
 - [7] Wang Z R, Zhou B, Wang S S 2011 *Acta Phys. Sin.* **60** 060703 (in Chinese) [王焯如, 周斌, 王珊珊 2011 物理学报 **60** 060703]
 - [8] Sun Y W, Zeng Y, Liu W Q, Xie P H, Chen J L 2012 *Chin. Phys. B* **21** 090701
 - [9] Persijin S T, Santosa E, Harren F J M 2002 *Appl. Phys. B* **75** 335
 - [10] Narasinmhan L R, Goodman W, Patel C K N 2001 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **98** 4617
 - [11] Yuan C Y, Yan Z X, Meng G, Li Z H, Shang L P 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 6908 (in Chinese) [袁长迎, 炎正馨, 蒙瑰, 李智慧, 尚丽平 2010 物理学报 **59** 6908]
 - [12] Peng Y, Yu Q X 2009 *Spectrosc. Spect. Anal.* **29** 2030 (in Chinese) [彭勇, 于清旭 2009 光谱学与光谱分析 **29** 2030]
 - [13] Chen W G, Zhou H Y, Huang H X, Tang J 2010 *Chin. J. Sci. Instrum.* **31** 665 (in Chinese) [陈伟根, 周恒逸, 黄会贤, 唐炬 2010 仪器仪表学报 **31** 665]
 - [14] Wu H P, Dong L, Zheng H D, Liu Y Y, Ma W G 2012 *Acta Phys. Sin.* **62** 070701 (in Chinese) [武红鹏, 董磊, 郑华丹, 刘妍妍, 马维光 2012 物理学报 **62** 070701]
 - [15] Li J S, Gao X M, Fang L 2007 *Opt. Laser Technol.* **39** 1144
 - [16] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A 2005 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **96** 139
 - [17] Diebold G J 2003 *Rev. Sci. Instrum.* **74** 801
 - [18] Bernegger S, Sigrist M W 1990 *Rev. Infrared Phys.* **30** 375
 - [19] Bijnen F G C, Reuss J, Harren F J M 1996 *Rev. Sci. Instrum.* **67** 2914
 - [20] Li L D 2011 *J. Liaoning Tech University (Nat. Sci.)* **30** 202 (in Chinese) [李丽丹 2011 辽宁工程技术大学学报 (自然科学版) **30** 202]

Gas measurement system of NO and NO₂ based on photoacoustic spectroscopy*

Xu Xue-Mei[†] Li Ben-Rong Yang Bing-Chu Jiang Li
Yin Lin-Zi Ding Yi-Peng Cao Can

(Department of Physics and Electronics, Central South University, Changsha 410083, China)

(Received 30 May 2013; revised manuscript received 15 July 2013)

Abstract

NO and NO₂ are the common gases and have serious harmfulness to the atmosphere pollution of environment. To detect the concentration of the two gases in pollution, we construct a low cost photoacoustic spectrum gas measurement system based on the thermal radiation light source. Absorption lines of the NO and NO₂ between 2500 and 6667 nm are calculated. By modeling the photoacoustic transmission line the relations between quality factor, acoustic pressure and cavity length, cavity radius, modulation frequency are obtained, and the design of geometric construction of photoacoustic cell is also guided. The experiment show that there exists a good linearity between photoacoustic signal detected in the system and gas concentration, and the system ultimate detection sensitivities to the NO and NO₂ are 4.01 and 1.07 $\mu\text{L/L}$ respectively. When the emission wavelength of laser is regulated suitably and the edmund optics is chosen reasonably, this system is also suitable for the concentration-detection of other trace gas.

Keywords: atmospheric pollution, photoacoustic spectroscopy, gas measurement

PACS: 07.88.+y, 43.58.Kr, 07.07.Df

DOI: 10.7498/aps.62.200704

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61172047, 61071025).

[†] Corresponding author. E-mail: xuxuemei999@126.com