

基于室温脉冲量子级联激光器的 NO 气体检测中的光谱处理方法研究*

汤媛媛[†] 刘文清 阚瑞峰 张玉钧 刘建国 许振宇 束小文 张 帅 何 莹 耿 辉 崔益本

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室,合肥 230031)

(2009 年 8 月 24 日收到;2009 年 11 月 13 日收到修改稿)

报导了采用基于室温脉冲量子级联激光器的脉内光谱检测技术,利用中心波长为 1904 cm^{-1} 的量子级联激光器,在实验室对 NO 气体样品进行检测的研究结果. 针对单线直接吸收光谱反演算法进行了研究,介绍了基线拟合的最小二乘算法以获取其吸光度,根据 HITRAN 数据库中相应吸收谱线的吸收线强,采用扫描积分实现了气体浓度的反演,避免了标气标定造成的误差及污染;通过拟合残差分析得到了系统的检测限,达到 $3.4 \times 10^{-6}\text{ m}$.

关键词: 量子级联激光器, 中红外, 多项式拟合, 扫描积分

PACC: 0765G, 8670L

1. 引 言

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 浓度增加后可在以下几个方面给环境带来直接或间接的影响: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]. 因此,对大气中 NO 的来源进行监测,以便对其实施有效的控制和管理,对生物圈具有十分重要的意义.

目前,检测大气中 NO 气体的方法主要有化学方法和光学方法,其中的化学方法主要包括化学发光法以及电化学方法. 由于化学方法通常需要做样品的预处理,过程复杂以及耗时,并且容易受到其他物质的干扰,还可能引起人工产物,尤其不适合实时的连续测量,使得光学方法成为人们日益青睐的测量技术. 特别是采用可调谐红外激光吸收光谱技术对大气中的 NO 气体进行测量,不但可以克服化学方法中的采样和预处理问题,而且能够完全避免其他气体的干扰,在超短时间内实现对待测气体的高灵敏检测.

可调谐红外激光吸收光谱(TDLAS)技术是利用可调谐半导体激光器的波长可调谐特性扫描气体分子的单根或多根特征吸收谱线,获得待测气体的特征吸收光谱,从而对待测气体进行定量分析^[2]. 将这种技术与有效的中红外光源相结合,利用分子固有振动能级在中红外波段的基频吸收,可以检测大气中 10^{-9} 甚至是 10^{-12} 浓度水平的痕量气体^[3]. 量子级联激光器是近年来发展起来的理想的中红外光源之一,它具有宽的调谐范围,高的输出功率,峰值功率超过 1 W,在连续或脉冲方式下工作时能够在室温下工作无需低温制冷,并且能进行在线实时检测. 由于量子级联激光器在中红外区有大范围的输出波长($3.1\text{—}24\ \mu\text{m}$),覆盖了大量气体分子振转能级的基频吸收,使得中红外激光光源成为痕量气体高灵敏探测的有效工具,因此可以实现对多种痕量气体的高灵敏检测^[4,5].

我们采用的测量方法是基于量子级联激光器的脉内光谱检测技术. 激光器的脉冲宽度设置在几百个纳秒到几个微秒之间,脉冲电流为几安培,叠加在一个缓慢增加到设定值的直流电压后驱动激光器,高于激光阈值电流的长脉冲在持续期间产生一个电流脉冲,引起激光器局部自加热,这种热量在瞬间不会被温度控制器补偿,因此激光调谐频率

* 中国科学院知识创新工程重要方向性项目(批准号:KJCX2-SW-W27)和国家自然科学基金重点项目(批准号:50534050)资助的课题.

[†] E-mail: yytang@aiofm.ac.cn

作为时间的函数,几乎是线性地往更低波数(更低频率)变化^[6-8]. 通过这种方法可以达到 1 cm^{-1} 以上的调谐范围和几百纳秒量级的调谐时间,因此可以在一个激光脉冲上扫描气体分子完整的吸收谱线. 本文采用基于量子级联激光器的直接吸收方法得到了 NO 气体的浓度,对脉内光谱技术中的数据处理方法进行了研究,与 HITRAN 数据库相结合直接反演出气体浓度,并实现了对空气中 NO 的初步检测.

2. 原理与实验系统

2.1. 基本原理

根据 Lambert-Beer 定律,强度为 I_0 , 频率为 ν 的单色激光,通过长度为 L 的吸收介质后,在接收端测得的强度为 I , 设 $T(i)$ 为透过率,则有

$$T(i) = (I_0/I) = \exp(-k_\nu \cdot L), \quad (1)$$

光谱吸收系数 k_ν 在 K 种痕量气体的多组分情况下,包括了 N_j 重叠跃迁.

$$k_\nu = P \sum_{j=1}^K X_j \sum_{i=1}^{N_j} S_{i,j}(T) \Phi_{i,j}(\nu - \nu_{0,i}), \quad (2)$$

其中 P 为压力, X_j 为气体 j 的浓度(摩尔分数), $S_{i,j}$ 和 $\Phi_{i,j}$ 分别为气体 j 的某种分子能级跃迁 i 时的吸收线性强和线型. 线强是温度的函数,线型与压力有关. 在不同的采样压力下,线型函数有 Gauss 线型、Voith 线型和 Lorentz 线型三种形式.

线型函数一般是归一化后的形式,即

$$\int_{\nu} \Phi_{i,j}(\nu - \nu_{0,i}) d\nu \equiv 1.$$

由上述两式可知,乘积 $k_\nu L$ 代表光谱的吸光度曲线 α_ν , 因此可以得到反映直接吸收光谱的公式:

$$\begin{aligned} \alpha_\nu &= -\ln T(i) \\ &= P \sum_{j=1}^K X_j \sum_{i=1}^{N_j} S_{i,j}(T) \Phi_{i,j}(\nu - \nu_{0,i}) L. \end{aligned} \quad (3)$$

只考虑某种气体 j 的特定的能级变化 i 时, (3) 式可以简化为:

$$\alpha_\nu = PXS(T)\Phi(\nu - \nu_0)L. \quad (4)$$

2.2. 实验装置

图 1 为采用的开放式光路系统. 本装置的核心技术是采用室温下工作的脉冲中红外量子级联激光器,利用脉冲持续期间激光器的自加热效应实现快速波长扫描,在单个脉冲上扫描出气体分子的吸

收光谱,通过长光路提高检测灵敏度,从而实现对待测气体高灵敏、高精度的实时监测. 系统由中红外量子级联激光器、光学调整单元、中红外探测器单元、系统自动控制和高速数据采集单元等组成.

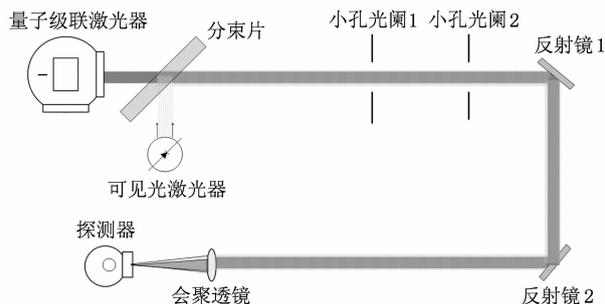


图 1 实验光路示意图

测量装置上用到的中红外激光光源是由 Cascade Technologies 提供的在 1904 cm^{-1} 附近热电冷却的分布反馈式量子级联激光器. 由于中红外激光对人眼不可见,我们用可见光作为指示光,辅助调节光路. 准直以后的中红外激光和可见光通过一个红外透过,可见全反的分色滤光片合到一起.

激光器发出的中红外光由角反射镜反射回来,通过一个 CaF_2 透镜聚焦到热电制冷的 HgCdTe 光电探测器上. 一个八位、650 MHz 信号带宽的数字平均器用于对数据进行采集. 在单个脉冲持续时间上能够得到完整的气体吸收光谱,用高速数据采集卡采集探测器上得到的直接吸收光谱信号后送入计算机进行处理.

3. 数据处理

对大气压下小样品池中已知浓度的 NO 气体进行了测量,用于对开放光路的状态进行模拟,及相关数据处理及反演算法的研究. 通过记录探测器上的光强,利用激光器的自加热改变波长从而扫描出 NO 在该光谱区的吸收谱线. 为了得到 NO 气体完整的吸收特征,采用 500 ns 的脉冲持续时间以覆盖 $1902.3-1903.8 \text{ cm}^{-1}$ 的波数范围. 10 kHz 的重复频率下,对 4000 个波形求平均. 图 2 给出了包含完整吸收谱线的原始光谱,由图 2 可见,通过一个脉冲可以同时得到 NO 的两个吸收峰,这有利于吸收谱线的选择,两条谱线还可用于时域对频域的转换. 对照 HITRAN 数据库,分别对应 1903.64 cm^{-1} 和 1903.13 cm^{-1} 的波数. 选择后面一条谱线来进行浓

度的反演,因为它的吸收更强.

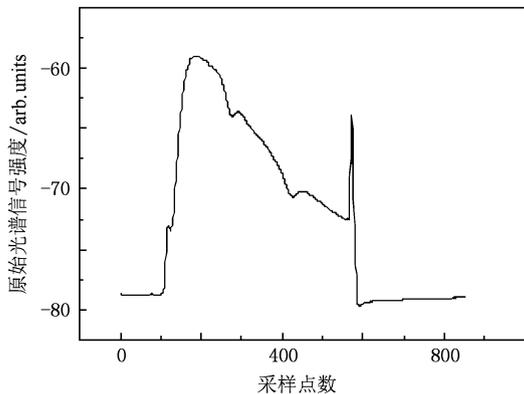


图2 原始光谱

3.1. 基线拟合

在直接吸收光谱测量中,需要采用基线拟合的方法获得背景光谱,从而进一步获得吸光度. 这种处理首先需要对零线进行调整,然后去除特征吸收线的影响^[9],实施多项式的最小二乘拟合. 基线拟合通常选择距离吸收线中心频率4倍吸收谱线宽度之外的部分^[10],进行低阶的多项式拟合,可以得到近似的初始激光强度.

通过三次多项式拟合得到光谱基线. 假设拟合函数为 $p(x) = \sum_{k=0}^3 a_k x^k$, 对于采样得到的数据点 (x_i, y_i) ($i=0, 1, \dots, m$), x_i 对应着采样点数, y_i 对应着接收到的信号幅值, 去除特征吸收线后的采样点个数为 $(m+1)$ 个. 根据最小二乘原理, 误差 $r_i = p(x_i) - y_i$ ($i=0, 1, \dots, m$) 的平方和要最小, 即

$$\begin{aligned} \sum_{i=0}^m r_i^2 &= \sum_{i=0}^m [p(x_i) - y_i]^2 \\ &= \sum_{i=0}^m \left[\sum_{k=0}^3 a_k x_i^k - y_i \right]^2 = \min. \end{aligned} \quad (5)$$

据此,由多元函数求极值的必要条件,通过求解关于 a_0, a_1, a_2, a_3 的线性方程组,可以得到我们拟合的基线为

$$\begin{aligned} p(x) &= 13.60689 - 0.04125x + 1.92751 \times 10^{-5}x^2 \\ &\quad + 7.3166 \times 10^{-8}x^3. \end{aligned} \quad (6)$$

图3中黑线所示为扣除基线后得到的NO气体的直接吸收谱线,对应波数为 1903.13 cm^{-1} 附近的NO吸收线. 通过反演这条吸收谱线,可以得到气体的浓度.

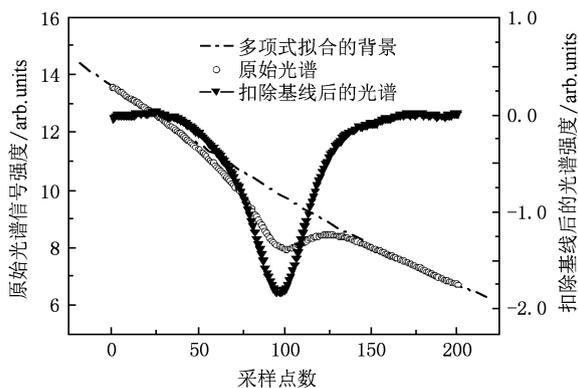


图3 NO气体的吸收谱线

3.2. 浓度反演

在不同的采样压力下,气体分子的吸收谱线具有不同的线型. 实验在大气压下进行,主要的展宽是由于气体分子的碰撞,产生了起主导作用的Lorentz线型,其线型函数为

$$\Phi_L(\nu - \nu_0) = \frac{1}{\pi} \frac{\frac{\Delta\nu_L}{2}}{(\nu - \nu_0)^2 + \left(\frac{\Delta\nu_L}{2}\right)^2}, \quad (7)$$

其中 $\Delta\nu_L$ 是碰撞加宽的线宽, ν_0 是谱线的中心频率. Lorentz线型函数的峰值为 $\Phi_L(\nu_0) = \frac{2}{\Delta\nu_L \pi}$.

当碰撞发生在不同种类的气体分子之间,叫做杂质气体加宽;发生在同种分子之间,叫做自加宽. 在二元碰撞理论中,恒定温度下总的碰撞线宽与压力成正比,可以由下式给出:

$$\Delta\nu_L = P \sum_j (X_j 2\gamma_j), \quad (8)$$

X_j 是多种组分存在时,组分 j 的摩尔分数, γ_j 是组分 j 由于受其它组分扰动产生的碰撞加宽系数^[10].

我们的量子级联激光器工作在脉内方式下,可以在一个激光脉冲上得到气体分子完整的吸收谱线. 在这种情况下,由(4)式可知,有两种方法可以反演气体的浓度.

一种是利用吸收线中心位置处吸收介质对光的吸收强度反演气体浓度. 此时,

$$X = \frac{\alpha_{\nu_m}}{PLS(T) \Phi_m(\nu_0)}, \quad (9)$$

其中, $\Phi_m(\nu_0)$, α_{ν_m} 分别为线型函数和吸光度曲线的峰值. 由于采用开放式测量,压强相对比较稳定,可以取 $P = 1 \text{ atm}$ ($1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$), $S(T)$ 对

应 HITRAN 中谱线的积分线强, 对吸光度曲线进行 Lorentz 拟合可以得到 $\Delta\nu_L$.

另一种方法是对吸收线型积分, 用总的吸收来反演气体浓度. 此时,

$$\begin{aligned} A &= \int_{\nu} \alpha_{\nu} d\nu = PXS(T)L \int_{\nu} \Phi(\nu - \nu_0) d\nu \\ &= PXS(T)L, \end{aligned} \quad (10)$$

$$\text{因此, } X = \frac{A}{PS(T)L}.$$

由 HITRAN 数据库可知, NO 气体在 1903.13 cm^{-1} 附近有 6 条强吸收谱线(见表 1), 在一个大气压的展宽下, 密集不可分辨. 考虑到谱线的交叠, 我们对这几条谱线同时进行叠加积分, 来反演气体的浓度.

表 1 HITRAN 数据库中 NO 在 1903.13 cm^{-1} 附近的强吸收谱线参数, 其中 γ_{air} 为杂质气体的加宽系数

波数/ cm^{-1}	积分线强 $S/10^{-20} \text{ cm}$	$\gamma_{\text{air}}/\text{cm}^{-1} \cdot \text{atm}^{-1}$
1903.122802	2.048	0.0551
1903.122811	1.817	0.0551
1903.122819	2.308	0.0551
1903.133598	2.307	0.0551
1903.133620	1.816	0.0551
1903.133630	2.047	0.0551

由(4)式可知,

$$\begin{aligned} A &= \int \alpha_{\nu} d\nu = \int PXL \sum_{i=1}^6 S_i(T) \Phi_i(\nu - \nu_0) d\nu \\ &= PXL \sum_{i=1}^6 S_i, \end{aligned} \quad (11)$$

所以有

$$X = \frac{A}{PL \sum_{i=1}^6 S_i}, \quad (12)$$

其中 $P = 1 \text{ atm}$, S_i 分别对应 HITRAN 中各谱线的积分线强.

通过基线拟合的初始激光强度和探测器探测到的信号强度, 可以得到随时间变化的吸光度曲线, 但由上式可知, 要反演气体的浓度, 需要把吸光度转换到频域. 因此, 通过一次脉冲得到的两个吸

收峰的频率间隔, 以及对应的采样时间间隔(如图 2), 可以得到相对的波数调谐, 由吸收线的波数 cm^{-1} 提供绝对标度, 将光谱由时间域转换到波数域. 对吸光度曲线在波数域积分, 即得到了谱线对光强总的吸收. 采用这种浓度反演方法, 对照 HITRAN 数据库中给出的线强, 可得到样品池中 NO 气体的浓度为 12.5×10^{-6} .

3.3. 系统的探测极限

为了评估系统的性能, 我们研究了系统的探测极限. 在大气压下, 采用 Lorentz 线型对吸收谱线进行拟合, 可得到 0.998 的相关系数, 从图 4 可见, NO 的吸收谱线可以用 Lorentz 线型拟合得很好. Lorentz 拟合的残差对应的最小可探测吸收为 0.007, 相应的探测极限在一个大气压下估算为 $3.4 \times 10^{-6} \text{ m}$. 因此, 通过增加吸收光程的方法就能满足对机动车尾气排放场所等污染源大气的 NO 检测要求.

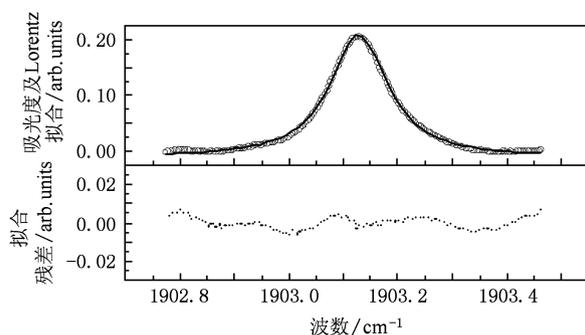


图 4 对吸收谱线的拟合及残差

4. 结 论

以上的实验表明, 采用基于脉冲量子级联激光器的脉内光谱检测技术, 通过激光器的自加热改变波长, 可以在超短时间内扫描得到完整的 NO 吸收谱线. 采用多项式的最小二乘算法对基线进行多项式拟合, 结合扫描积分可以反演出气体的绝对浓度, 不需要定标. 通过系统检测限分析表明, 通过增加吸收光程就可以实现汽车尾气排放、垃圾燃烧等污染源的 NO 实时在线检测.

- [1] Zhang Z B, Ren C Y, Liu C Y, Xing L, Liu L S 2003 *J. Ocean Univ. Qingdao* **33** 425 (in Chinese) [张正斌、任春艳、刘春颖、邢磊、刘莲生 2003 青岛海洋大学学报 **33** 425]
- [2] Kan R F, Liu W Q, Zhang Y J, Liu J G, Dong F Z, Gao S H, Wang M, Chen J 2005 *Acta Phys. Sin.* **54** 1927 (in Chinese) [阚瑞峰、刘文清、张玉钧、刘建国、董凤忠、高山虎、王敏、陈军 2005 物理学报 **54** 1927]
- [3] Kosterev A A, Tittel F K 2002 *IEEE J. Quantum Electron.* **38** 582
- [4] Zhang Y G, Xu G Y, Li A Z, Li Y Y, Gu Y, Liu S, Wei L 2006 *Chin. Phys. Lett.* **23** 1780
- [5] Zhang Y G, Gu Y, Zhang X J, Li A Z, Tian Z B 2008 *Chin. Phys. Lett.* **25** 3246
- [6] McCulloch M T, Normand E L, Langford N, Duxbury G 2003 *J. Opt. Soc. Am. B* **20** 1761
- [7] Pflügl C, Schrenk W, Anders S, Strasser G 2004 *Semicond. Sci. Technol.* **19** 336
- [8] Normand E, McCulloch M, Duxbury G, Langford N 2003 *Opt. Lett.* **28** 16
- [9] Leleux D P 2002 *Ph. D. Dissertation* (Houston: Rice University)
- [10] Zhou X 2005 *Ph. D. Dissertation* (Stanford: Stanford University)

Spectroscopy processing for the NO measurement based on the room-temperature pulsed quantum cascade laser*

Tang Yuan-Yuan[†] Liu Wen-Qing Kan Rui-Feng Zhang Yu-Jun Liu Jian-Guo Xu Zhen-Yu
Shu Xiao-Wen Zhang Shuai He Ying Geng Hui Cui Yi-Ben

(Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics
of Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(Received 24 August 2009; revised manuscript received 13 November 2009)

Abstract

The intra-pulse spectroscopy based on room-temperature pulsed quantum cascade (QC) lasers was introduced. With a room-temperature pulsed QC laser centered at 1904 cm^{-1} , the sample NO gas has been detected. The least-squared algorithm of baseline fitting and concentration retrieving method were introduced for the single line spectroscopy detection, and the gas concentration can be calculated with scan integration and the corresponding values from HITRAN04 database by direct-absorption technique, without calibration. The detection limit was obtained by analyzing the residual of the absorption spectroscopy as $3.4 \times 10^{-6}\text{ m}$.

Keywords: quantum cascade laser, mid-infrared, polynomial fitting, scan integration

PACC: 0765G, 8670L

* Project supported by the Main Direction Program of Knowledge Innovation of Chinese Academy of Sciences (Grant No. KJJCX2-SW-W27) and the Key Program of the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 50534050).

[†] E-mail: yytang@aiofm.ac.cn