

基于微型非共振腔的石英增强光声光谱用于 氦气纯度分析的实验研究*

武红鹏¹⁾ 董磊^{1)†} 郑华丹¹⁾ 刘研研¹⁾ 马维光¹⁾ 张雷¹⁾
王五一²⁾ 朱庆科²⁾ 尹王保¹⁾ 贾锁堂¹⁾

1) (量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西大学激光光谱实验室, 太原 030006)

2) (山西计量科学研究院, 太原 030006)

(2012年11月6日收到; 2012年11月22日收到修改稿)

实验中设计了一种基于微型非共振腔的石英增强光声光谱痕量气体传感器, 用来检测非纯氦气中的痕量氦气浓度. 该传感器采用的微型非共振腔只在空间上限制声波扩散以达到增强信号目的, 而不是像传统微型共振腔一样依靠共振效应. 如此的设计使探测小分子无机气体的光谱测声器尺寸远远小于共振腔的配置而有利于准直. 不同气压下的信号和噪声也被研究, 用来优化传感器性能. 在这种配置下和 27.7 kPa 的最优气压下, 获得的最佳氦气探测灵敏度为 463 ppb (1σ , 1 s 积分时间), 相应的归一化噪声等效吸收系数为 $4.3 \times 10^{-9} \text{cm}^{-1} \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$.

关键词: 气体传感器, 石英增强光声光谱, 音叉式石英晶振, 类氢气体纯度分析

PACS: 07.07.Df, 07.05.Fb, 42.55.Px, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.62.070701

1 引言

小分子无机气体, 包括氢气、氦气、甲烷、氨气等, 在石油化工、航天医疗、国防科研等领域都有广泛的应用. 而且在某些特殊的应用领域中对单一气体纯度的要求很高, 这时对小分子无机气体的纯度分析就显得尤为重要. 氦气在小分子无机气体中作为次轻气体, 具有许多其余元素不具备的特性: 它可用于低温冷源和超导技术, 也可用作高真空装置、原子核反应堆、宇宙飞船等的检漏剂及镁、锆、铝、钛等金属焊接的保护气, 在火箭、宇宙飞船上用作输送液氢、液氧等液体推进剂的加压气体, 还可用作原子反应堆的清洗剂、气体色谱分析的载气、气球充气、电弧焊用保护气、潜水用混合气和气体温度计的填充气等. 因此, 在氦气制备、提纯、分离等过程中, 探测和定量分析其中

的痕量气体的浓度十分重要^[1,2]. 本文拟通过改进石英增强光声光谱 (QEPAS) 传感器的设计, 实现对氦气中的痕量气体氦气的浓度进行测量, 以开拓一种小分子无机气体纯度检测的新方法.

QEPAS 技术是一种新型的基于激光的高灵敏、高选择、且对环境噪声具有强抗干扰性的痕量气体探测技术, 该技术不仅具有传统光声光谱技术的探测波长无选择性、探测灵敏度与光源功率成正比等优点, 并且通过使用一个具有高品质特性的音叉式石英晶振代替传统光声光谱技术中宽带麦克风, 使其拥有了大动态范围、结构小型化的特点^[3,4]. 目前, 基于 QEPAS 的传感器有两种微型共振腔配置: 一种是双管配置, 光从石英晶振的两振臂间通过, 两个微型腔被沿光路放置在音叉前后^[5]; 另一种是单管配置, 光从微型共振腔通过, 在微型共振腔中心有一小孔, 面对着音叉式石英晶振两振臂之间的狭缝, 音叉式石英晶振被水平的贴在小孔

* 国家重点基础研究发展计划 (973 计划) (批准号: 2012CB921603)、国家自然科学基金 (批准号: 61275213、61108030、61127017、61178009、60908019 和 61205216) 和山西省青年科学基金 (批准号: 2010021003-3、2012021022-1) 资助的课题.

† 通讯作者. E-mail: donglei@sxu.edu.cn

上 [6,7]. 这两种方法都是基于腔的共振效应, 气体吸收光能跃迁到高能态, 由于碰撞退激发弛豫过程, 产生的声波能量在半波长的微型共振腔中积累, 接着通过微型共振腔和石英晶振之间的共振强耦合效应, 被转移到石英晶振上, 从而转化成电信号. 在以前的报道中, 利用 QEPAS 技术开展的各种痕量气体探测都是以空气或氮气为载气, 然而对于小分子无机气体, 其密度远远小于空气或氮气密度. 例如, 氢气密度为空气密度的 1/14, 氦气密度为空气密度的 1/7. 在这些小分子无机气体中声速大大提高, 波长变长. 这样, 空气或氮气下被优化的微型腔参数已经完全不能适用, 本文基于 QEPAS 的特性和氦气的特点, 重新优化了 QEPAS 传感器参数, 使之能够适用于小分子无机气体纯度分析.

2 实验装置

石英增强光声光谱传感器的整体结构设计如图 1 所示. 传感器主要包含光源部分、光谱测声模块、电路控制单元和气路控制四部分.

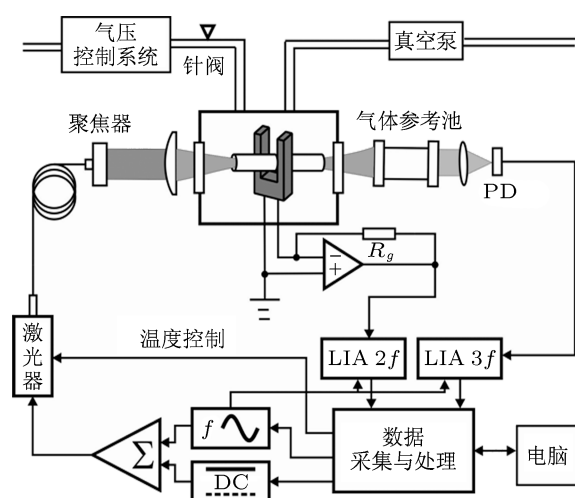


图 1 传感器结构图 (LIA: 锁相放大器; PD: 光电探测器)

我们采用工业蝶形封装的 $1.532 \mu\text{m}$ 分布反馈型 (DFB) 激光器 (JDS Uniphase 公司生产, 型号为 CQF 935.908) 作为光源, 其测试的性能参数见表 1. 输出的激光经过一个光纤耦合的聚焦器被汇聚在前方 1 cm 处, 其汇聚点的光斑直径约为 $100 \mu\text{m}$. 两振臂间距约为 $300 \mu\text{m}$ 的音叉式石英晶振被放置在其焦点处, 光束从两振臂之间通过 [8]. 这里我们采用双管配置, 两个微型不锈钢短管被沿光路分别放置在音叉前后, 组成光谱测声模块, 如图 2. 整个光

谱测声模块被放置在一个密闭的测量气室中, 测量气室沿光路方向前后粘贴 CaF_2 窗口, 让光束能够自由进出气室, 同时在测量气室左右两端设有气体进口和出口. 石英晶振探测到目标气体信号后, 产生的压电电流通过跨阻抗前置放大电路转变成电压信号, 被送入到电路控制单元. 电路控制单元主要负责控制激光温度和电流、锁定激光波长、校正石英晶振和测量信号. 激光工作电流由电路控制单元输出的两部分电流信号构成, 其中直流部分决定了该激光器发出激光的中心波长, 正弦交流部分实现了激光的调制. 被调制的激光光束通过测量气室后被导入了含有氦气的参考池, 位于参考池后的光电二极管探测到的吸收信号被电路控制单元进行 3 次谐波解调, 得到的 $3f$ 信号用来对激光频率进行锁定 [9]. 石英晶振在进行气体探测前, 需要对其进行校准, 在校准模式下, 石英晶振的一个电极被作为测量端使用, 另一个电极被加上了一个正弦波. 在扫描正弦波的频率的同时, 石英晶振的激发电流也被测量, 通过寻找最大激发电流对应的扫描频率来确定其共振频率 f_0 , 晶振的品质因数也被由瞬间激发电压后测量得到的衰荡时间计算出来. 在测量模式下, 激光的调制频率 f 被设定为石英晶振固有频率的一半值 $f_0/2$, 石英晶振一个电极接地, 另一个电极作为探测端, 产生的信号由电路控制单元进行 2 次谐波解调. 一台带 RS232 串口的笔记本电脑和电路控制单元连接, 用于接收数据, 并在屏幕上实时显示.

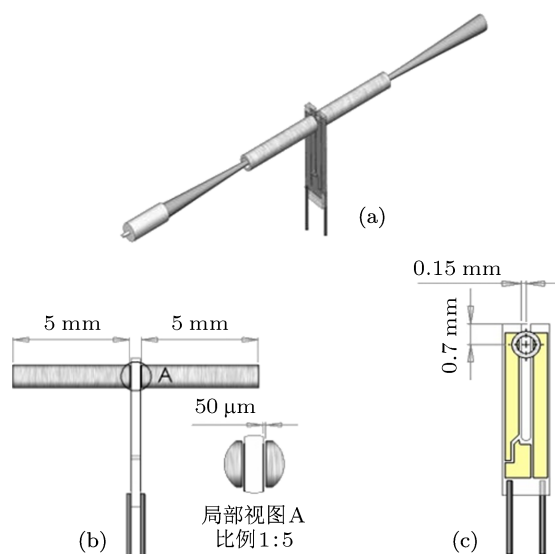


图 2 (a) 双管配置光谱测声模块; (b) 双管配置光谱测声模块局部放大图 (放大比例为 1:5); (c) 双管配置光谱测声模块侧视图

正如引言中所述, 之前报道的传感器的相关文献均是以空气或氮气为载气. 在空气下声速为 340 m/s, 然而在氮气下声速高达 972 m/s, 这使 32.8 kHz 的声波半波长从 5 mm 增长到 15 mm, 如果使用共振原理的微型共振腔, 其腔长应在 15 mm 左右^[5,10], 双管配置将进一步使长度增加到 30 mm, 而管子的直径在 0.5 mm—1 mm 之间, 这样在光束和管壁及音叉不能有任何接触的情况下, 使之能够通过光谱测声器, 将非常困难. 为了解决这一问题, 我们提出了一种新型的双管配置结构, 在这种结构中, 我们采用了单管腔长为 5 mm, 双管总长度为 10 mm, 直径为 0.6 mm 的微型非共振腔配置, 由于其 5 mm 的腔长远小于共振腔的长度, 声波无法在其中形成驻波^[5], 因此此时这两只微型腔不再起到声音共振器的作用, 而是仅仅在空间限制目标气体产生的柱状对称压力波^[8]扩散, 使之有效地与音叉发生作用.

表 1 实验使用的 DFB 激光器性能参数

激光器型号	中心波长/nm	输出功率/mW
CQF 935,908	1531.67	63
波长调谐范围/cm ⁻¹	温度调谐率/cm ⁻¹ ·°C ⁻¹	电流调谐率/cm ⁻¹ ·mA ⁻¹
6522—6536	-0.40191	-0.00903

3 实验结果与分析

为了选取合适的吸收线作为目标线, 我们在 5 °C—40 °C 的激光器温度范围内, 扫描了氮气的二次谐波吸收谱线. 激光电流被设定为 500 mA, 一个半米长的气体吸收池被使用, 吸收池内充有 1000 ppm 氮气与氮气的混合气体, 总压力为 26.7 kPa. 一个专用的 Labview 程序被编写用来扫描激光器的工作温度. 图 3 显示了扫描结果及氮气相应吸收峰的位置及强度^[11,12] (吸收系数 $\leq 0.5 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Torr}^{-1}$ (1 Torr = 1.33322×10^2 Pa) 的吸收线并未画出). 它们之间强度及位置的精彩符合, 证明了激光器波长随温度变化时优秀的线性度. 基线上的振荡信号是由于气体池窗口之间的干涉效应引起的. 考虑到吸收线的强度及与其他气体谱线的重合, 位于 6528.76 cm⁻¹ 处的氮气吸收线被选为目标线^[13].

在确定了目标线后, 为了调谐激光器波长到相应位置, 激光器温度被设定在 22.07 °C, 这时输出的激光功率为 50.2 mW, 然后其电流被扫描. 图 4 显示了光谱测声模块在大气压 101.3 kPa 和低压

6.7 kPa 下测到的 100 ppm 氮气信号. 不同压力下相应谱线峰值位置的移动是由于压力频移引起的^[14]. Kosterev 曾经使用双管配置的 QEPAS 传感器在氮气中测量过痕量氮气的浓度^[15], 其结果显示氮气信号先随着压力增加而减小, 然后在大于 66.7 kPa 时又上升, 这是因为在高压下由于碰撞展宽, 氮气位于 6528.76 cm⁻¹ 和 6529.18 cm⁻¹ 处的两条吸收线合并成一条, 使信号增强. 但这种现象在氮气下并没有被观察到. 比较绝对信号强度, 对于 6528.76 cm⁻¹ 处的吸收线, 在 6.7 kPa 压力下我们获得信号强度为 420 μV , 而在 8 kPa 氮气下, 文献^[15]获得的信号强度为 55 μV . 如果把信号归一化到气体浓度、激光功率和前置放大器倍数上, 在氮气下的信号强度仍然是氮气下的 1.2 倍, 这要归功于氮气下石英晶振较高的 Q 值.

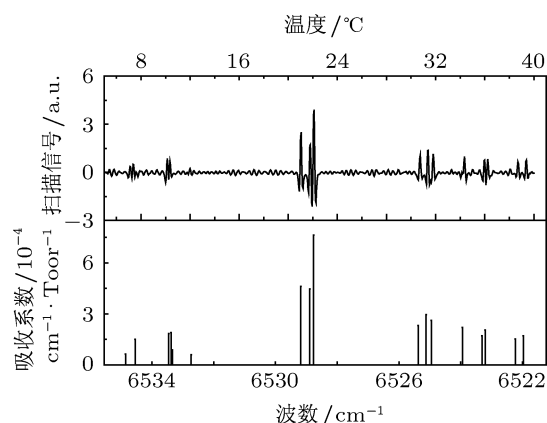


图 3 500 mA 下扫描温度获得的氮气吸收谱线与文献数据的对照图

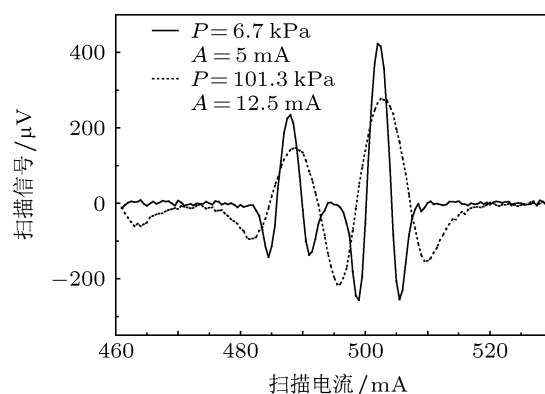


图 4 气压为 6.7 kPa 与 101.3 kPa 的条件下扫描电流获得的氮气吸收谱线信号

在传统基于声学共振腔的光声光谱中, 由于处在高压下的分子碰撞概率增加, 所以信号幅值是随压力的不断增加而增加的, 但实验表明裸的音叉式

石英晶振的最佳探测区位于较低压力下, 而石英晶振与微型腔的结合必然使最优探测气压位于低压和高压之间的某处. 同时由调制光谱理论可知, 激光调制深度必须和吸收线宽度匹配, 而吸收线的宽度又受到压力的影响. 因此为了获得最佳的传感器性能, 必须对压力和调制深度进行优化. 实验上, 通过改变气压和调制深度获得了 100 ppm 氦气在 6528.76 cm^{-1} 波长处二次谐波的峰值信号相对于二者的变化值, 所得结果如图 5 所示. 取图 5 中每个气压下的最高信号幅值, 作为压力的函数, (见图 7 中黑色方框所描绘的点), 并做拟合, 可知最优的探测气压和调制深度分别为 22.0 kPa 和 6 mA. 由拟合的曲线可知, 信号随着压力先上升然后减小, 在最优气压 (22 kPa) 时的信号比大气压下 (101.3 kPa) 信号强约 1 倍.

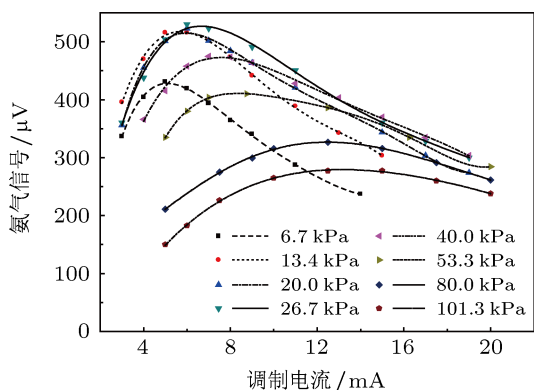


图 5 吸收峰值信号在不同压力下作为调制深度的函数

然而仪器的灵敏度最终是由信噪比决定的, 而不是由信号幅值, 因此音叉式石英晶振的噪声必须被考虑. 音叉式石英晶振的噪声可以表示为^[3,16]

$$\sqrt{V_{N-R}^2} = R_g \sqrt{\frac{4k_B T}{R}} \sqrt{\Delta f}, \quad (1)$$

$$R = \frac{1}{Q} \sqrt{\frac{L}{C}}, \quad (2)$$

其中, R_g , T , k_B , Δf 分别是前置放大器中的反馈电阻、温度、和玻尔兹曼常数及探测带宽, R , L , C 分别是石英晶振的等效电阻、等效电感和等效电容.

由 (1) 式可以看出, 在石英谐振光声光谱中, 噪声主要由石英晶振的等效电阻所决定. (2) 式给出了等效电阻的表达式. 由于石英晶振的等效电感和等效电容是常数, 因此, 它的等效电阻和品质因数的乘积也应是一常数. 图 6 显示了在不同氦气压强下石英晶振相应的品质因数 Q 值和等效电阻 R 的

值. 根据图 6 的数据, 可以计算出不同压力情况下的信噪比, 见图 7 中的圆点.

由于 R 值在低压下比较小, 根据 (1) 式, 噪声在低压下较大, 因此信噪比曲线相对于信号幅值位置靠下; 反之, R 值在高压下较大, 导致噪声在高压下较小, 因此信噪比曲线相对于信号幅值曲线位置靠上. 如此的曲线趋势位移, 导致了最佳的探测压力从以前的 22.0 kPa 向高压方向平移了 5.7 kPa, 到达 27.7 kPa. 在最优气压下和最优调制幅值下, 最小探测灵敏度为 463 ppb. 归一化到激光功率 50.2 mW 和探测带宽 0.785 Hz 上, 获得的噪声等价吸收系数为 $4.3 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$.

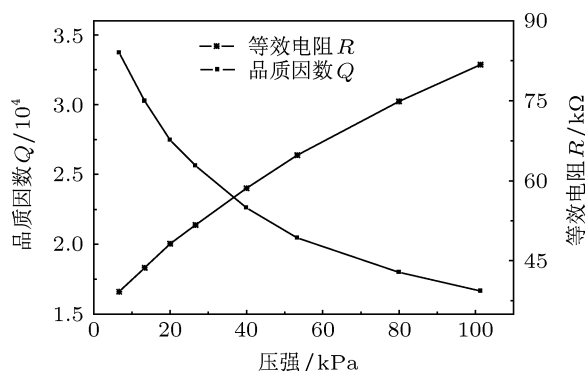


图 6 品质因数 Q 和等效电阻 R 在氦气不同压力的测量值

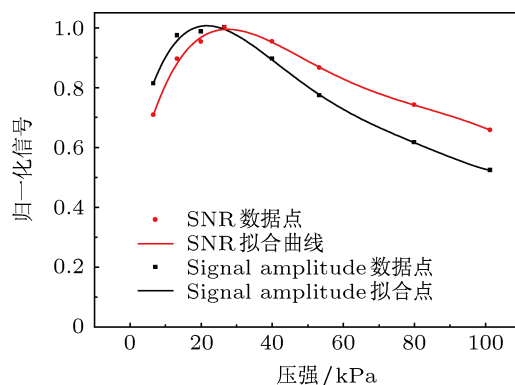


图 7 不同压力下的氦气 $2f$ 信号的峰值和信噪比

4 结论

我们设计了一个基于微型非共振腔的 QEPAS 传感器, 并使用氦气和痕量的氦气分别作为载气和目标气体对其最优的工作参数及探测灵敏度等进行了实验研究. 实验表明该传感器设计完全能够用于小分子无机气体的浓度分析, 而且由于微型非共振腔的腔长仅仅为理论共振腔腔长的 $1/3$, 尺寸很

小, 十分方便光路准直. 实际上, 如果与基于微型共振腔且以氮气作为载气的氨气传感器归一化噪声等效吸收系数 $7.2 \times 10^{-9} \text{cm}^{-1} \cdot \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$ 相比较, 会发现它们在同一数量级上, 并且在氨气下的结果略好与氮气下的结果. 这是由于在氨气下, 石英晶振获得了很高的 Q 值, 而信号的幅值与 Q 值直接成

正比, 如此高的 Q 值进一步补偿了微型非共振腔引起的信号幅值的损失. 基于非共振腔的 QEPAS 传感器为小分子无机气体的纯度分析开辟了一条新途径, 也为进一步设计氨气的纯度分析仪积累了经验.

-
- [1] Li Z Y, Wang H H, Jiang N, Cheng S L, Zhao L, Yu X 2009 *Acta Phys. Sin.* **58** 3821 (in Chinese) [李政颖, 王洪海, 姜宁, 程松林, 赵磊, 余鑫 2009 物理学报 **58** 3821]
- [2] Liu Z M, Liu W Q, Gao M G, Tong J J, Zhang T S, Xu L, Wei X L 2008 *Chin. Phys. B* **17** 4184
- [3] Kosterev A A, Tittel F K, Serebryakov D V, Malinovsky A L, Morozov I V 2005 *Rev. Sci. Instrum.* **76** 043105
- [4] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, Tittel F K 2002 *Opt. Lett.* **27** 1902
- [5] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, Tittel F K 2010 *Appl. Phys. B* **100** 627
- [6] Liu K, Guo X, Yi H, Chen W, Zhang W, Gao X 2009 *Opt. Lett.* **34** 1594
- [7] Yi H, Liu K, Chen W, Tan T, Wang L, Gao X 2011 *Opt. Lett.* **36** 481
- [8] Petra N, Zweck J, Kosterev A A, Minkoff S E, Thomazy D 2009 *Appl. Phys. B* **94** 73
- [9] Wang G S, Yi H M, Cai T D, Wang L, Tan T, Zhang W J, Gao X M 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 120701 (in Chinese) [王贵师, 易红明, 蔡廷栋, 汪磊, 谈图, 张为俊, 高晓明 2012 物理学报 **61** 120701]
- [10] Serebryakov D V, Morozov L V, Kosterev A A, Letokhov V S 2010 *Quantum Electron* **40** 167
- [11] Engeln R, Berden G, Peeters R, Meijer G 1998 *Rev. Sci. Instrum.* **69** 3763
- [12] Jia H, Zhao W X, Cai T D, Chen W D, Zhang W J, Gao X M 2009 *ELSEVIER* **110** 347
- [13] Webber M E, Pushkarsky M, Patel C K N 2003 *Appl. Opt.* **42** 2119
- [14] Dong L, Zhang L, Dou H P, Ying W B, Jia S T 2008 *Chin. Phys. B* **17** 152
- [15] Tittel F K, Kosterev A A 2004 *Appl. Opt.* **43** 6213
- [16] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Tittel F K, Mcwhorter S, Ashcraft B 2008 *Appl. Phys. B Lasers and Optics* **92** 103

Purity analysis of helium using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with two non-resonant micro-tubes*

Wu Hong-Peng¹⁾ Dong Lei^{1)†} Zheng Hua-Dan¹⁾ Liu Yan-Yan¹⁾ Ma Wei-Guang¹⁾
Zhang Lei¹⁾ Wang Wu-Yi²⁾ Zhu Qing-Ke²⁾ Yin Wang-Bao¹⁾ Jia Suo-Tang¹⁾

1) (State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Lab for Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

2) (Shanxi Institute of Metrology, Taiyuan 030006, China)

(Received 6 November 2012; revised manuscript received 22 November 2012)

Abstract

A trace gas sensor, based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) with two non-resonant micro-tubes, was designed to detect the ammonia concentration in impure helium. Unlike the traditional micro-resonator, the non-resonant micro-tubes are used to confine the sound wave, but do not exhibit a well-defined resonant behavior. Such a design makes the dimension of the spectrophone much smaller than the micro-resonant configuration, which facilitates the optical alignment. Signal and noise, that were dependent on gas pressure, were also investigated to optimize sensor performance. With the optimal sensor parameters and the optimal gas pressure, the detection sensitivity was found to be 463 ppb (1σ , 1 s averaging time), which corresponds to the normalized absorption sensitivity of $4.3 \times 10^{-9} \text{cm}^{-1} \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$.

Keywords: gas sensor, quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy, quartz tuning fork, purity analysis of hydrogen-like gas

PACS: 07.07.Df, 07.05.Fb, 42.55.Px, 33.20.Ea

DOI: 10.7498/aps.62.070701

* Project supported by the 973 Program (Grant No. 2012CB921603), the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 61275213, 61108030, 61127017, 61178009, 60908019 and 61205216), and the Shanxi Natural Science Foundation, China (Grant Nos. 2010021003-3, 2012021022-1).

† Corresponding author. E-mail: donglei@sxu.edu.cn