

相敏式激光啁啾色散光谱技术在高吸收度情况下的应用

丁武文 孙利群

Phase sensitive chirped laser dispersion spectroscopy under high absorbance conditions

Ding Wu-Wen Sun Li-Qun

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, **66**, 120601 (2017) DOI: 10.7498/aps.66.120601

在线阅读 View online: <http://dx.doi.org/10.7498/aps.66.120601>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn/CN/Y2017/V66/I12>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

利用非锁定飞秒激光实现太赫兹频率的精密测量

High-precision measurement of terahertz frequency using an unstabilized femtosecond laser

物理学报.2016, 65(15): 150601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.150601>

计算电容中 Fabry-Perot 干涉仪测量位移的相位修正方法

Method of phase correction of displacement measurement using Fabry-Perot interferometer in calculable capacitor

物理学报.2016, 65(11): 110601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.65.110601>

基于相关光子多模式相关性的 InSb 模拟探测器定标方法

Absolute calibration of an analog InSb detector based on multimode spatial correlation of correlated photons

物理学报.2015, 64(24): 240601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.64.240601>

基于 X 射线掠射法的纳米薄膜厚度计量与量值溯源研究

Nanometer film thickness metrology and traceability based on grazing incidence X-ray reflectometry

物理学报.2014, 63(6): 060601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.63.060601>

一种内腔式 He-Ne 激光器频率稳定方法的实验研究

Experimental study on frequency stabilization method of internal-mirror He-Ne laser

物理学报.2013, 62(1): 010601 <http://dx.doi.org/10.7498/aps.62.010601>

相敏式激光啁啾色散光谱技术在高吸收度情况下的应用*

丁武文 孙利群†

(清华大学精密仪器系, 精密测试技术及仪器国家重点实验室, 北京 100084)

(2016年12月15日收到; 2017年3月22日收到修改稿)

研究了相敏式激光啁啾色散光谱法在高吸收度情况下的应用. 用窄频半导体激光器作为光源, 利用一工作于载波抑制模式的铌酸锂电光强度调制器调制单频激光, 在单频激光两侧产生两个边频分量, 并通过两边频分量产生外差干涉信号. 利用外差干涉的相位波动来测量甲烷气体位于 1653.7 nm 附近的折射率波动, 通过气体折射率与吸收系数之间的 Kramers-Kronig 关系计算甲烷气体浓度. 传统的波长调制光谱法受限于郎伯-比尔定律, 在应用于高吸收度的情况时, 存在灵敏度下降的问题, 甚至出现随气体浓度上升输出信号反而下降的现象. 实验结果显示, 相同实验条件下, 波长调制光谱法的线性测量范围为 38.1—1500 ppm·m, 线性测量的动态范围仅为 16 dB; 而相敏式激光啁啾色散光谱法在很大的吸收度范围内均具有线性输出, 检出限低至 47.3 ppm·m, 线性测量范围上限为 174825 ppm·m, 具有超过 35 dB 的动态范围.

关键词: 可调节半导体激光吸收光谱法, 色散光谱, 波长调制光谱, 外差干涉

PACS: 06.20.-f, 07.07.Df, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.66.120601

1 引言

可调谐二极管激光吸收光谱 (tunable diode laser absorption spectroscopy, TDLAS) 法是采用可调谐半导体激光器进行气体吸收光谱检测的技术总称. 其中, 波长调制光谱 (wavelength modulation spectroscopy, WMS) 法通常采用一次谐波信号来归一化二次谐波信号以消除光强波动对测量造成的影响, 是 TDLAS 研究中受广大研究人员关注的技术之一 [1–17]. WMS 技术是一个鲁棒性很强的技术, 同时具有高灵敏度、快速响应、抗干扰、非接触测量、非侵入测量及高选择性等优点, 在工业现场测量 [1,2,7,12]、燃烧诊断 [3]、气体遥测 [4,5], 环境监测 [6] 等工业及科研领域均得到广泛研究与应用. WMS 技术可应用于气体的温度 [7–10]、压强 [10]、浓度 [1–15] 等多参数的测量, 配

合投影反演算法, 还可应用于温度场及浓度场的分布测量 [11,12].

激光啁啾色散光谱 (chirped laser dispersion spectroscopy, CLaDS) 技术作为 TDLAS 技术中的一个新兴领域, 不再基于郎伯-比尔定律, 而是从 Kramers-Kronig (K-K) 关系出发, 通过测量气体吸收导致的折射率波动来进行浓度测量, 包括频率检测式 CLaDS [18–21] 及相敏式啁啾色散光谱 (phase detection chirped laser dispersion spectroscopy, PD-CLaDS) [22,23]. 其中频率检测式 CLaDS 需要使用价格高昂的高性能实时频谱仪测量频率波动, 并且其输出信号与激光器斜坡调制信号的斜率成正比, 这就对激光器及激光控制器的调制速率提出了很高的要求, 而 PD-CLaDS 使用锁相放大器检测气体特征吸收峰附近的折射率波动来测量气体的浓度 [18]. 本文提出的 PD-CLaDS 技术与现有 PD-CLaDS 技术不同之处在于我们选

* 国家重大科学仪器设备开发专项 (批准号: 2012YQ200182, 2012YQ0901670602) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: sunlq@mail.tsinghua.edu.cn

择强度调制器产生的两个边带的干涉信号作为探测信号源, 避免了现有PD-CLaDS方案中出现的载波与两个边带产生的两个同频但相位不同的干涉信号的互扰问题^[23]. 本文报道的全光纤结构的PD-CLaDS实验系统工作于近红外波段, 检测甲烷位于1653.7 nm附近的特征吸收峰. 得益于通信领域的相关研究, 近红外波段器件成本低、稳定性高, 使得实验系统具有结构紧凑、稳定性高等优点.

本文主要关注高吸收度情况下的气体浓度、吸收线型的精确测量上, 高吸收度气体检测主要用于高浓度气体检测中及长光程气体测量中. 在WMS信号理论分析研究中, 在总吸收度小于0.05的弱吸收环境下, 通常使用一阶展开来近似透射光强的泰勒级数展开^[13]. 但一阶近似严重影响气体测量的精度, 尤其在高吸收度的环境下. 为了提高测量精度, 同时扩展WMS技术在工业领域的应用范围, 适应高吸收度应用环境, 采用二阶或者更高阶展开来描述透射光强的表达式^[13], 这将导致实验结果分析的复杂程度上升. 从理论仿真及实验现象中我们发现WMS的输出随着待测样品总吸收度的增加, 不仅存在灵敏度下降的问题, 甚至出现“伪”下降的情况, 即随着气体浓度的上升, WMS技术的输出结果不仅不增加, 反而出现了下降, 从而导致高浓度情况下WMS技术测量结果存在不唯一的问题. 本文以甲烷为待测样品, 以WMS技术作为对比, 研究了PD-CLaDS技术在高吸收度情况下的应用. 实验结果显示, 相同实验条件下, WMS法的线性测量范围为38.1—1500 ppm·m. 理论仿真及实验结果显示PD-CLaDS法在很大的吸收度范围内均具有线性输出, 检出限低至47.3 ppm·m, 线性测量范围上限为174825 ppm·m, 具有超过35 dB的动态范围. 相较于WMS技术, CLaDS技术的测量动态范围要大很多, 从弱吸收环境至高吸收度情况下均适用. 其灵敏度在整个测量范围内均为常量, 这一点在实际应用中具有重要价值.

2 实验原理介绍

2.1 气体吸收线型描述

WMS技术以郎伯-比尔定律作为基础, 即一平行光穿过气体样品时, 透射光与入射光遵循下述关系式:

$$I_t = I_0 \exp(-\alpha(\omega)L)$$

$$= I_0 \exp(-P\chi_{\text{CH}_4}LS_{\text{CH}_4}\varphi_{\text{CH}_4}), \quad (1)$$

其中 $\alpha(\omega)$ 是气体的吸收系数, 单位是 cm^{-1} ; L (cm)是光程长; P (atm)是气体总压; χ_{CH_4} 是气体的浓度(摩尔分数或体积分数, 常用体积分数单位为ppm); $S_{\text{CH}_4}(\text{atm}^{-1}\cdot\text{cm}^{-2})$ 和 $\varphi_{\text{CH}_4}(\text{cm})$ 分别是吸收线强和线型函数.

通常情况下, Vogit线型可以很好地描述较大温度、压强范围下的气体吸收线型函数 φ_{CH_4} ^[16], 但Vogit并没有解析表达式. 而在本文主要进行的室温及一个大气压的环境下, 使用Lorentz线型描述气体的吸收即可达到足够的精度, 因而本文选用Lorentz线型来进行吸收线型的描述, 吸收系数可以用下式描述:

$$\alpha(\omega) = \frac{2P\chi_{\text{CH}_4}S_{\text{CH}_4}}{\pi} \frac{\Delta\omega}{4 \cdot (\omega_c - \omega)^2 + \Delta\omega^2}, \quad (2)$$

其中, $\Delta\omega$ 是吸收线型的半高全宽(FWHM), 单位为 cm^{-1} ; ω_c 为吸收线型的中心频率.

2.2 WMS技术原理介绍

WMS技术中, 通过测量透射光强来测量气体的特征吸收, 从而进行浓度、压强等信息的测量. 通常情况下对郎伯-比尔定律在弱吸收条件下进行一阶的线性泰勒展开, 得到较简单的表达式, 但这种简化过程只适用于总吸收度小于0.05的条件^[13,14]. 本文研究在高吸收度情况下的应用, 因而文中不对郎伯-比尔定律进行展开, 从而确保获得无误差的结论.

WMS技术中, 二次谐波信号的峰值信息可以用来进行浓度测量^[4,7,15]. 同时, 为了校准光强波动对测量谐波信号幅值的影响, 在吸收峰位置处可用二次谐波信号与一次谐波的比值来消除光强波动对吸收信号幅值的影响, 即“ $2f/1f$ ”方法^[2]. 各次谐波信号可以使用下述公式进行计算^[5]:

$$\begin{aligned} & H_0(\bar{\omega}, a) \\ &= \frac{1}{2\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp[-\alpha(\bar{\omega} + a \cos \theta)L] \cdot d\theta, \\ & H_k(\bar{\omega}, a) \\ &= \frac{1}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \exp[-\alpha(\bar{\omega} + a \cos \theta)L] \\ & \quad \times \cos k\theta d\theta \quad (k \geq 1), \end{aligned} \quad (3)$$

其中 $\bar{\omega}$ 是激光器的中心频率, 单位为 cm^{-1} ; a 调制深度, 单位为 cm^{-1} .

调制深度对二次谐波信号的强度影响很大, 通常为了最大化二次谐波信号, 按照 $m = 2a/\Delta\omega = 2.2$ 来优化调制参数^[17], 其中 m 定义为调制参数, 表示调制深度与气体吸收谱线型 FWHM 的相对比

值, 为一无量纲量.

为了简化描述, 引用化简得到的“ $2f/1f$ ”信号^[3], 如下:

$$S_{2f}/R_{1f} = \frac{\frac{I_0}{2}H_2}{\frac{I_0}{2}i_1 \left\{ \left[\left(1 + H_0 + \frac{H_2}{2} \right) \cos \psi_1 \right]^2 + \left[\left(1 + H_0 - \frac{H_2}{2} \right) \sin \psi_1 \right]^2 \right\}^{1/2}}$$

$$= \frac{H_2}{i_1 \left\{ \left[\left(1 + H_0 + \frac{H_2}{2} \right) \cos \psi_1 \right]^2 + \left[\left(1 + H_0 - \frac{H_2}{2} \right) \sin \psi_1 \right]^2 \right\}^{1/2}}, \quad (4)$$

其中, i_1 是对激光器进行正弦调制时的归一化强度调制系数. 由(4)式可知, 经过校准后, 光强 I_0 被从二次谐波表达式中消去, 则光强抖动对测量结果的影响亦被抑制.

2.3 PD-CLaDS 技术原理介绍

由 K-K 关系, 复折射率表达式中的实部和虚部之间的关系可以表述为^[18,24]

$$n(\omega) = 1 + \frac{c}{\pi} \int_0^{+\infty} \frac{\alpha(\omega')}{\omega'^2 - \omega^2} d\omega', \quad (5)$$

其中, $\alpha(\omega')$ 是位于频率 ω' 的吸收系数.

当使用 Lorentz 线型描述气体的吸收线型时, 可以得到气体的折射率表达式为

$$n(\omega) = n_0 + s_n \frac{\omega_c - \omega}{(\omega_c - \omega)^2 + \frac{\Delta\nu^2}{4}}, \quad (6)$$

其中, s_n 由气体的浓度及线型等参数所确定, 而且(6)式在任意吸收度情况下均成立.

本文中使用时差干涉仪测相移的方式来检测气体样品引起的相位波动. 设外差干涉由光频率分别为 $\omega_0 - \Omega_1$ 和 $\omega_0 + \Omega_1$ 的两束光产生, 当通过光程长度为 L 的气体池时, 干涉信号表达式经简化为^[23]

$$I_{\omega_0} \propto A_{\omega_0 - \Omega_1}^2 + A_{\omega_0 + \Omega_1}^2 + 2A_{\omega_0 - \Omega_1}A_{\omega_0 + \Omega_1} \times \cos[2\Omega_1 t - (\varphi_{\omega_0 - \Omega_1} - \varphi_{\omega_0 + \Omega_1})], \quad (7)$$

其中, $A_{\omega_0 - \Omega_1}$ 和 $A_{\omega_0 + \Omega_1}$ 分别是频率为 $\omega_0 - \Omega_1$ 和 $\omega_0 + \Omega_1$ 的两束光的振幅.

系统中设置了一路具有气体池的测量路, 另一路无气体池作为参考路. 若两路除了气体池之外的光路相同时, 可以认为参考路引入的 $\varphi_{\omega_0 - \Omega_1} - \varphi_{\omega_0 + \Omega_1} = 0$, 则通过比较两路干涉信号

的相位差, 即可测出测量路的相位差为

$$\varphi_{\omega_0} = \varphi_{\omega_0 - \Omega_1} - \varphi_{\omega_0 + \Omega_1}$$

$$= \frac{\omega_0 L_{GS}}{c} [n(\omega_0 - \Omega_1) - n(\omega_0 + \Omega_1)]. \quad (8)$$

由(8)式可知, 通过测量外差干涉的相位波动, 即可由(6)和(8)式计算出气体的浓度.

2.4 高吸收度条件下的仿真实验

首先根据上述理论分析进行 WMS 技术在高吸收度条件下的仿真研究, 文中吸收度 A 的定义为 $A = \alpha L$. 由(1)式可知, 对于待测气体, 在某一温度、压强下, 气体的吸收线强 S_{CH_4} ($\text{atm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$) 和吸收线型函数 φ_{CH_4} (cm) 是常数, 可以由数据库 HITRAN 得到, 而与气体浓度无关. 因此可以通过积分浓度 C_i (浓度 \times 光程长) 来表征气体的吸收度 A , 且计算过程如下:

$$A = \alpha L = \frac{C_i}{C_{i,0}} \cdot A_0, \quad (9)$$

其中 $C_{i,0}$ 为任意标准气体的积分浓度, 如使用纯甲烷 (浓度为 10^6 ppm), 1 cm 光程, 则 $C_{i,0} = 10^6 \text{ ppm} \times 0.01 \text{ m} = 10^4 \text{ ppm} \cdot \text{m}$, $A_0 = \alpha_0 L_0$ 为对应的吸收度, 由 HITRAN 数据库可知为 $0.3125 \text{ cm}^{-1} \times 1 \text{ cm} = 0.3125$.

为了仿真高吸收度条件, 仿真研究中气体总的积分浓度 (浓度 \times 光程长) 范围为 1000—146000 ppm·m. 仿真分析时调制参数按照上述最优调制参数进行设置, 即调制参数 $m = 2.2$. 图 1 给出了不同的积分浓度所对应的吸收度、透射光强及对应的二次谐波信号. 从图 1(a) 及图 1(d) 中可以看到, 随着积分浓度的上升, 气体的吸收度线性地增加, 这是由吸收度的定义为吸收系数 (与浓度成

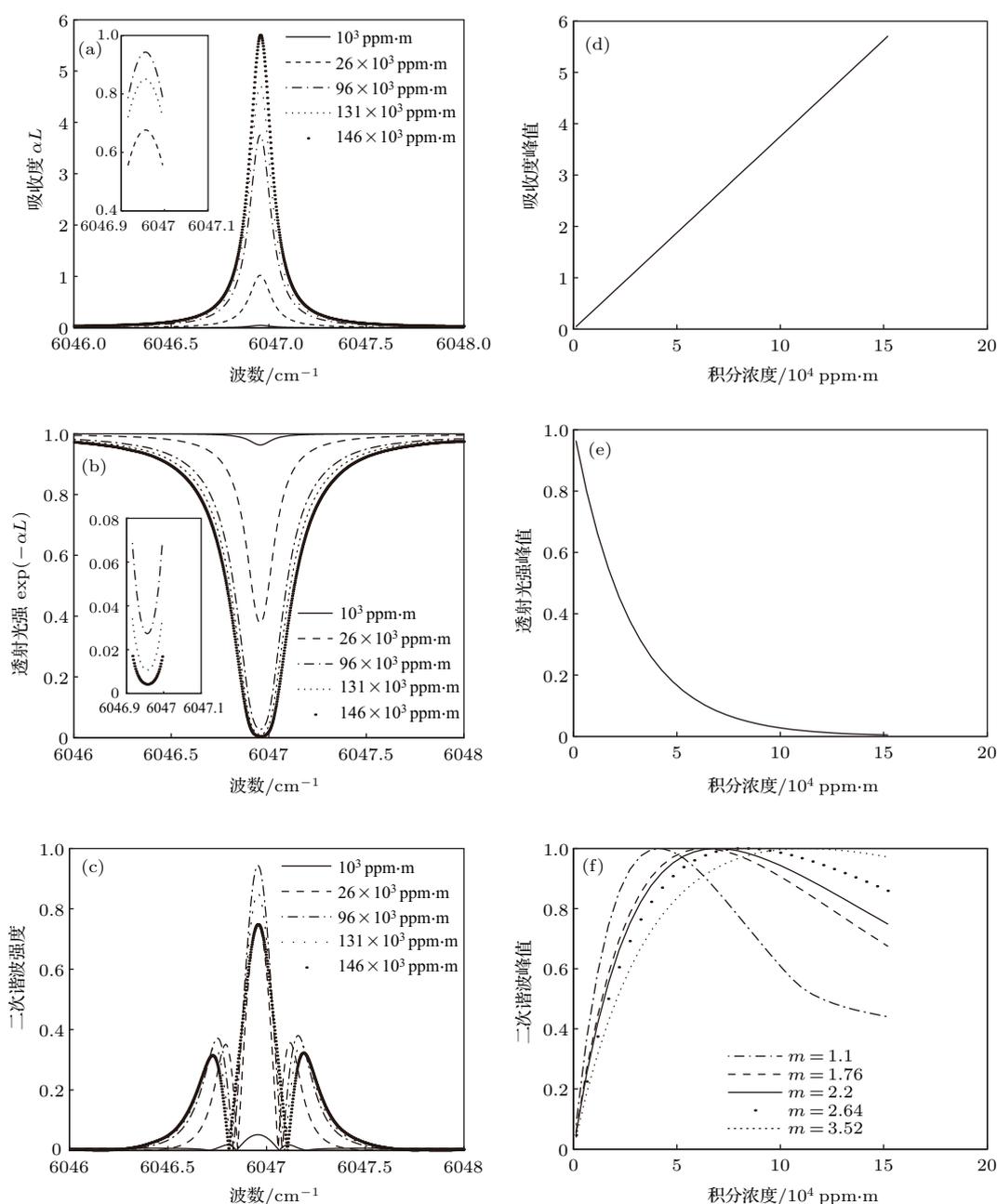


图1 利用 WMS 方法得到的在不同积分浓度条件下的 (a), (d) 吸收度; (b), (e) 透射光强; (c), (f) 二次谐波信号
 Fig. 1. (a), (d) Absorbance, (b), (e) transmitted intensity and (c), (f) second harmonic signal under different concentrations.

正比) 乘以光程长很容易推出的结论. 而图 1(b) 及图 1(e) 中透射光强与气积分浓度的关系由朗伯-比尔定律描述, 呈指数衰减趋势. 图 1(c) 及图 1(f) 中二次谐波信号的仿真结果比较出乎意料: 随着气体总的积分浓度的上升, 二次谐波信号经历了先上升后下降的过程, 即随着气体吸收度的上升, 二次谐波信号并不是单调的. 这就导致 WMS 技术在进行高吸收度条件下检测时, 会出现“伪”浓度衰减结果, 即实际样品的浓度上升了, 但是仪器输出信

号却下降了, 使得进行高吸收度情况下的浓度测量时, WMS 存在结果不唯一的问题. 该现象出现的原因在于实际上二次谐波信号是从透射光强中解调出来的, 因此二次谐波信号与透射光强实际线型的 FWHM 有直接关系. 虽然随着浓度上升, 气体的吸收线型不会发生变化, 气体吸收度的 FWHM 因此也不会发生变化, 但是由于透射光强与吸收度之间的关系遵循朗伯-比尔定律定义的指数关系式, 则透射光强的 FWHM 在高吸收度情况下与气

体吸收系数的FWHM有较大差距, 导致了偏离最优调制参数, 从而使得二次谐波信号出现“伪”衰减. 图1(f)示出了调制参数为不同值时归一化二次谐波信号随气体积分浓度的仿真结果, 可以看出, 不同调制参数 m 均存在灵敏度衰减及信号“伪”衰减的问题, 且调制参数 m 越大, 对应的“伪”衰减浓度限值越高.

在高吸收度的条件下, 由(6)和(8)式可以看

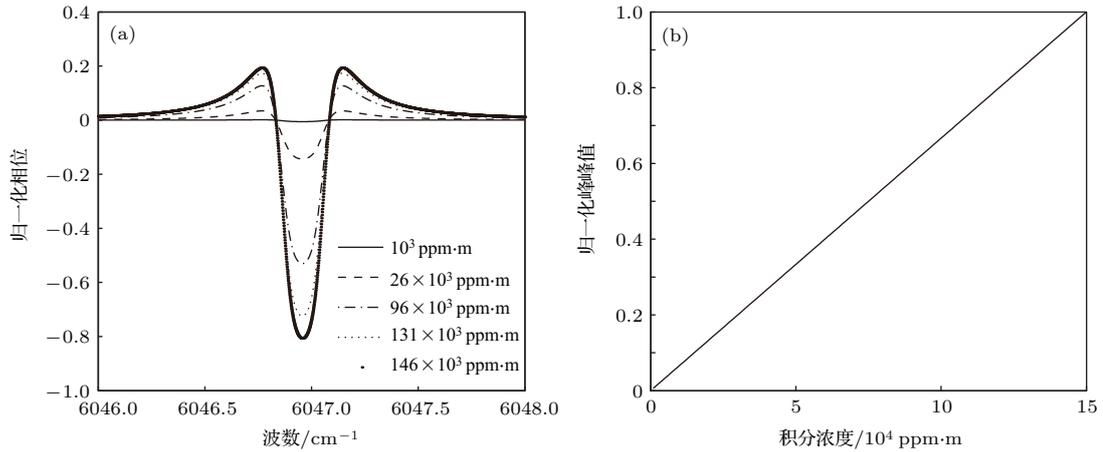


图2 PD-CLaDS在不同吸收度条件下仿真相位输出结果 (a) 分立浓度下的输出波形; (b) 输出相位与积分浓度的关系
Fig. 2. (a) Simulation of PD-CLaDS phase output under different absorbance; (b) normalized peak to peak value as a relation with integrated concentration.

3 实验系统设计

高吸收度实验系统如图3所示. 图中, MZM为铌酸锂电光强度调制器调制器. 实验中选择甲烷位于1653.7 nm附近的特征吸收峰作为检测目标, 并通过温度控制将分布式反馈(DFB)

激光器(NLK1U5EAAA, NEL)的中心频率调至1653.7 nm目标吸收峰附近, 然后通过调制激光器的注入电流来控制激光器的输出波长. 所用DFB激光器具有极窄的线宽(2 MHz), 具有足够高的光谱分辨率. 实验系统只需要切换激光器的注入电流调制信号的模式, 即可以在WMS模式和PD-CLaDS模式之间互相切换.

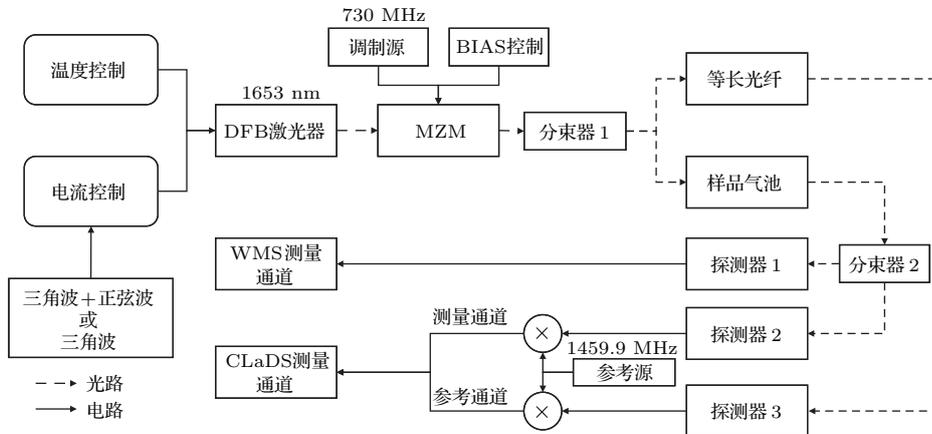


图3 实验系统框图

Fig. 3. System scheme.

在PD-CLaDS模式下, 调制信号为三角波信号(2 Hz, 1 V峰峰值), 三角波调制信号的目的是将激光器的中心频率扫过所选择目标吸收峰. 实验中使用一马赫-曾德尔调制器(MZM) (PowerBit F10, Oclaro) 来对激光器输出单频光进行调制. 对MZM施加730 MHz的高频调制信号, 并控制偏置电压, 将MZM调整至载波抑制模式. 激光器输出单频光经过MZM调制, 产生两个边带, 两边带与载波的频率差为730 MHz. 在载波抑制模式下, 相对于边带, 载波的强度很小, 基本可以忽略. 之后激光由分束器1分成光强相等的两束光: 其中测量通道光经过样品气池、分束器2后大部分光能量(95%) 到达探测器2(DET08CFC/M, Thorlabs), 产生测量通道干涉信号, 干涉信号由两边带干涉产生, 频率为1460 MHz; 参考通道与测量通道具有等长的光纤, 干涉光在探测器3处产生频率亦为1460 MHz的参考通道干涉信号. 由于两路干涉信号的频率均较高, 无法直接进行相位检测, 所以与一频率为1459.9 MHz的参考源进行下混频, 得到频率为100 kHz的参考信号和测量信号, 之后使用锁相放大器(LI 5640, NF) 进行相位差的测量, 得到PD-CLaDS的相位信号输出. 使用LabVIEW开发的上位机可以控制数据采集卡(NI 6341, National Instruments) 对信号进行采集及数据处理.

在WMS调制模式下, 调制信号是扫频三角波(2 Hz, 1 V峰峰值) 的基础上叠加正弦波(1 kHz, 0.15 V峰峰值), 同时关闭MZM的调制信号, 激光穿过充满待测样品的样品气池后部分光能量(5%) 到达探测器1 (DET410, Thorlabs). 使用数据采集卡对探测器1的信号进行采样后由LabVIEW开发的上位机程序进行谐波信号解调, 得到WMS的信号输出.

4 实验结果与分析

4.1 不同吸收度情况下WMS与CLaDS的对比实验

为了对比在不同吸收度情况下WMS与PD-CLaDS的仪器响应, 需要不断改变吸收气池里面的气体浓度. 由于实验中所用气体吸收池的总光程是确定的, 为17.5 cm, 则改变甲烷浓度即可以改变气体池中的总吸收度. 实验中改变气体吸收池气体浓度的方法是首先将气体吸收池抽成真空, 将

浓度为99.9%的甲烷充入到气体吸收池里面, 然后观察压力表, 控制充入甲烷标准气至不同分压值, 然后充入氮气作为平衡气, 将吸收池总体压力调整至一个标准大气压. 如通入甲烷标准气至0.2个大气压, 再通入0.8个大气压的氮气作为平衡气, 则可认为气体吸收池中甲烷的浓度为19.98% \approx 20%. 通过该方法可以制得不同浓度的甲烷样品, 然后根据HITRAN数据库即可以计算出不同浓度所对应的吸收度. 分别使用系统的WMS模式和PD-CLaDS模式测量吸收气池中的气体浓度, 使用两种测量技术各采集记录200个数据点. 重复上述过程, 则可以得到不同吸收度情况下WMS模式和PD-CLaDS模式的仪器输出情况. 其中, WMS和PD-CLaDS输出结果均使用各自最低浓度时的输出值来进行归一化, 以利于比较二者在弱吸收度情况下的输出响应. 图4示出了甲烷浓度从高至低梯度变化的情况下WMS与PD-CLaDS归一化后的输出信号. 从图4可以看出: 开始的几个处于高浓度的梯度, 可以非常清晰地看到PD-CLaDS技术的梯度输出变化, 而WMS的输出变化微弱, 且结果先增大后减小; 实验的后几个低浓度梯度, WMS与PD-CLaDS的输出梯度相一致, 即在低吸收度情况下, 二者具有相当的输出响应.

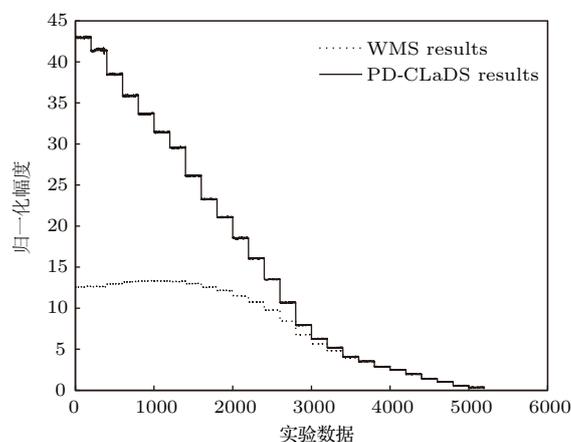


图4 不同浓度条件下WMS与PD-CLaDS实验数据, 实验过程中浓度呈梯度逐渐降低, 每个浓度梯度采样200个点

Fig. 4. Comparison of WMS and PD-CLaDS under different concentrations.

图5是根据图4中的实验结果绘制出的仪器输出平均值与样品吸收度的关系, 其中吸收度是使用样品的积分浓度基于HITRAN数据库中吸收系数计算得出. 从实验结果中可明显看出, 随着气体吸收度的上升, WMS技术的输出呈现上升趋势变缓

再转为衰减的变化,与前述理论仿真结果相符.而 CLaDS 的输出近似为一直线,也验证了仿真中对 CLaDS 输出特性的描述.

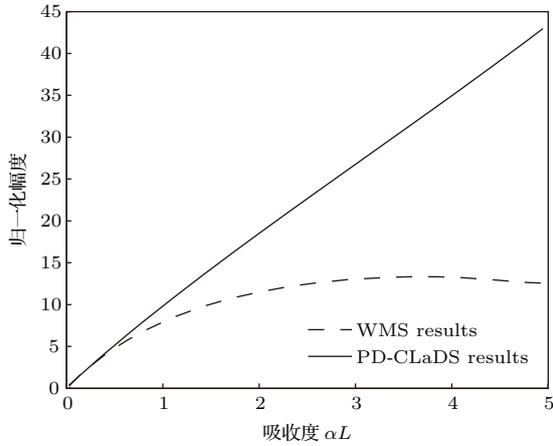


图5 不同吸收度情况下归一化幅值与气体吸收度的实验结果
Fig. 5. Normalized amplitudes of WMS and PD-CLaDS with different calculated absorbance.

4.2 PD-CLaDS 实验系统校准实验

采用标准浓度气体来对仪器输出进行校准.实验过程中使用了一长一短两个气体吸收池,吸收气池长度分别为4.5 cm和17.5 cm.通过使用不同浓度的标准气体配合不同光程的吸收池,可以得到不同吸收度的气体样品,如表1所列.

具体实验过程中为了精确校准实验系统的输出值,首先对气体吸收池进行抽真空处理.实验中所用真空泵可以达到的极限真空度为0.06 Pa,此时我们可以近似认为气体池内不含甲烷气体.然后使用不同浓度的标准甲烷气体填充吸收池至一个大气压,则测量光路过程中充满了标准浓度的甲烷标准气体.在对实验系统进行标定时,取PD-CLaDS输出信号的峰峰值作为我们标定的数据源.图6是序号为10的样品所对应的实验结果及使用 Lorentz 函数描述吸收线型的拟合结果.其中实验结果为三角波上升沿和下降沿测量结果的平均值,

拟合结果 $R^2 = 0.999$.从实验及拟合结果可以看出,在一个大气压的环境下,使用 Lorentz 线型来对气体吸收线型进行描述具有足够的精度.

图7示出了PD-CLaDS在表1中所示不同标准浓度下的测量结果的峰峰值.图7中横坐标为样品的积分浓度,纵坐标为PD-CLaDS的输出相位信号峰峰值.从对实验结果进行线性拟合的结果可以看出,PD-CLaDS的相位输出结果与样品积分

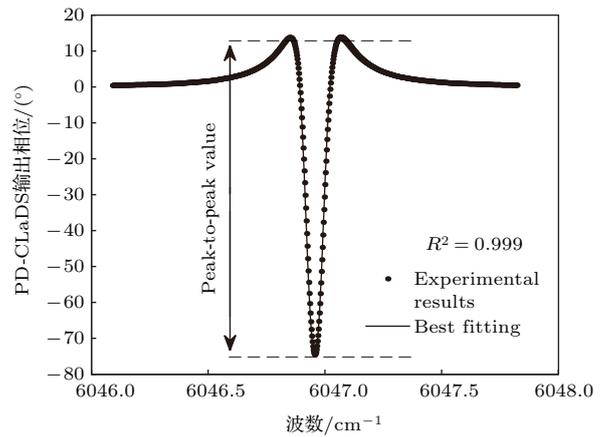


图6 PD-CLaDS 实验输出波形及拟合曲线
Fig. 6. The experimental results of PD-CLaDS and best fitting with Lorentz.

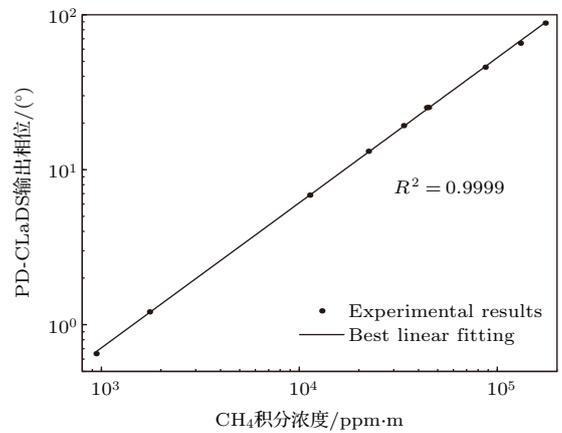


图7 PD-CLaDS 输出标定实验结果及拟合结果
Fig. 7. The calibration results of PD-CLaDS and best linear fitting.

表1 PD-CLaDS 校准实验所用样品配置表
Table 1. Standard samples for PD-CLaDS calibration.

	序号									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
CH ₄ /%	2.09	1	25.09	25.09	49.63	49.63	74.79	74.79	99.9	99.9
长度/cm	4.5	17.5	4.5	17.5	4.5	17.5	4.5	17.5	4.5	17.5
浓度/ppm·m	940.5	1750	11290	43907.5	22334	86852.5	33656	130882.5	44955	174825

浓度在超过2个数量级的变化范围内均成线性关系. 这使得PD-CLaDS在很多应用上有巨大的优势. 基于PD-CLaDS的气体浓度测量方法, 具有线性的响应输出, 在任意吸收度条件下均具有一致的测量灵敏度, 避免了WMS测量方案在高吸收度情况下出现的灵敏度下降及浓度“伪”衰减问题.

4.3 线性测量动态范围上限

从4.1节的实验内容及2.4节的理论仿真结果可以看出, 基于吸收强度检测的WMS在高吸收度条件下存在灵敏度下降的问题, 随着吸收度的进一步增加, 更是存在“伪”衰减的问题. 为保持WMS的输出信号与浓度成线性关系, 需要控制WMS测量的气体总吸收度小于0.05, 对应于气体积分浓度约小于1500 ppm·m.

但是从4.1及4.2节的实验结果及2.4节的理论仿真结果中可以发现, PD-CLaDS技术的输出一直与气体的积分浓度成正比, 亦即与待测样品的总吸收度成正比, 在光程长确定时, 与气体的浓度成正比. 由图7中实验结果可知, PD-CLaDS实验系统的动态范围上限至少为174825 ppm·m. 需要指出的是, PD-CLaDS的动态范围并不是没有上限的, 由于气体的特征吸收, 会导致输出光强的减弱, 若光强减弱至系统无法探测的程度, 则PD-CLaDS技术亦无法对样品进行准确测量. 显而易见, PD-CLaDS的动态范围远大于WMS技术的动态范围上限.

4.4 线性测量动态范围下限——检出限

系统的动态范围下限, 即检出限有多种定义方式, 如果认为随机噪声是检出限的唯一限制因素, 可以使用长时间测量的标准差来定义检出限. 实验中为了确定PD-CLaDS实验系统的检出限, 我们使用1%浓度的甲烷标准气及17.5 cm长的吸收池来进行长时间的测量, 并用测量数据的标准差来确定检出限. 为了对比WMS技术及PD-CLaDS技术的检出限, 使用两种检测方式对选定样品分别进行了1000 s的长时间监测. 对两种技术的测量结果使用各自均值进行归一化处理, 之后计算两种技术测量结果的标准差, 归一化测量结果及标准差如图8所示. 由标准差计算出的检出限如表2所列. 由实验结果可知PD-CLaDS的检出限稍高于WMS技术, 由此可知WMS更适合应用于吸收度较低场合.

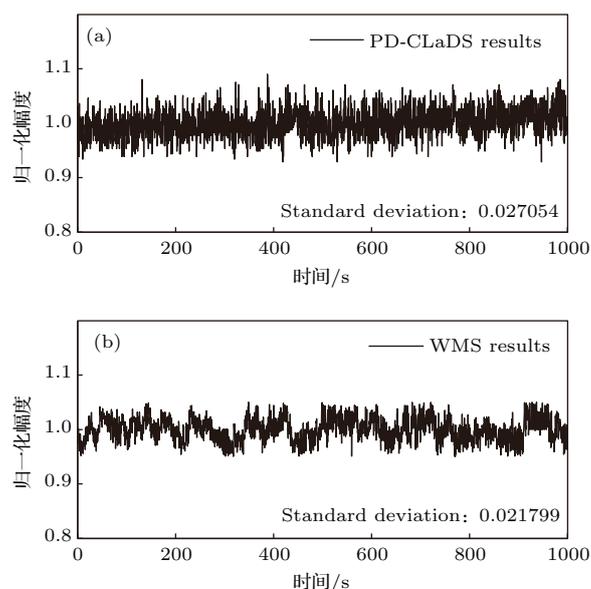


图8 PD-CLaDS及WMS时间稳定性对比实验
Fig. 8. Comparison of time stability of WMS and PD-CLaDS.

表2 标准差及对应检出限计算
Table 2. Standard deviation and corresponding detection limit.

	标准差	对应积分浓度-检出限
PD-CLaDS	0.027054	47.3/ppm·m
WMS	0.021799	38.1/ppm·m

4.5 相位式CLaDS线性测量动态范围

由以上实验结果可以看出, 实验中PD-CLaDS的线性动态范围为47.3—174825 ppm·m, 动态范围D约为

$$D = 10 \log \frac{174825}{47.3} = 35.7 \text{ dB}, \quad (10)$$

这一动态范围远大于采用基于强度吸收检测的WMS等技术. 在进行气体浓度测量时, 为了获得更低的检出限, 通常使用长光程的方案. 但由于WMS等技术方案的线性测量区间非常小, 导致长光程方案会受到浓度测量上限的限制, 降低了WMS技术的应用范围. 而使用PD-CLaDS技术配合长光程技术则即可兼顾低检出限及高动态范围, 因而PD-CLaDS技术更适合与长光程技术配合使用.

5 结 论

本文搭建了一基于外差干涉原理的PD-CLaDS测量系统, 对比、讨论了PD-CLaDS技术

及WMS技术在高吸收度情况下的应用. 理论仿真及实验结果表明: 在高吸收度情况下, WMS技术存在灵敏度衰减的问题, 并且当待测样品吸收度超过某一限值后, WMS技术的输出结果会出现随着气体吸收度的增加而下降的问题, 造成波长调制法应用于高吸收度情况时存在测量结果不唯一的问题. 而采用K-K关系通过测量气体特征吸收峰附近的折射率波动来测量样品浓度的PD-CLaDS技术的输出不受样品吸收度的限制, 实验结果显示PD-CLaDS技术可以在47.3—174825 ppm-m的范围内进行线性测量, 对应的线性测量动态范围超过35 dB. 与WMS技术相比, PD-CLaDS具有相当的检出限和高得多的测量上限.

参考文献

- [1] Zhang S, Liu W Q, Zhang Y J, Ruan J, Kan R F, You K, Yu D Q, Dong J T, Han X L 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 050701 (in Chinese) [张帅, 刘文清, 张玉钧, 阮俊, 阚瑞峰, 尤坤, 于殿强, 董金婷, 韩小磊 2012 物理学报 **61** 050701]
- [2] Rieker G B, Jeffries J B, Hanson R K 2009 *Appl. Opt.* **48** 5546
- [3] Sanders S T, Baldwin J A, Jenkins T P, Baer D S, Hanson R K 2000 *Proc. Combust. Inst.* **28** 587
- [4] Wainner R T, Green B D, Allen M G, Frish M B, White M A, Stafford-Evans J, Naper R 2002 *Appl. Phys. B* **75** 249
- [5] Ding W W, Sun L Q, Yi L Y, Zhang E Y 2016 *Meas. Sci. Technol.* **27** 085202
- [6] Seiter M, Sigrist M W 1999 *Appl. Opt.* **38** 4691
- [7] Nadezhdinskii A, Berezin A, Chernin S, Ershov O, Kutnyak V 1999 *Spectrochim. Acta A* **55** 2083
- [8] Goldenstein C S, Spearrin R M, Jeffries J B, Hanson R K 2014 *Appl. Phys. B* **116** 705
- [9] Xu Z Y, Liu W Q, Liu J G, He J F, Yao L, Ruan J, Chen J Y, Li H, Yuan S, Geng H, Kan R F 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 234204 (in Chinese) [许振宇, 刘文清, 刘建国, 何俊峰, 姚路, 阮俊, 陈玖英, 李晗, 袁松, 耿辉, 阚瑞峰 2012 物理学报 **61** 234204]
- [10] Philippe L C, Hanson R K 1993 *Appl. Opt.* **32** 6090
- [11] Song J L, Hong Y J, Wang G Y, Pan H 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 240702 (in Chinese) [宋俊玲, 洪延姬, 王广宇, 潘虎 2012 物理学报 **61** 240702]
- [12] Rieker G B, Li H, Liu X, Liu J T C, Jeffries J B, Hanson R K, Allen M G, Wehe S D, Mulhall P A, Kindle H S, Kakuho A, Sholes K R, Matsuura T, Takatani S 2007 *Proc. Combust. Inst.* **31** 3041
- [13] Peng Z, Ding Y, Lu C, Li X, Zheng K 2011 *Opt. Express* **19** 23104
- [14] Duffin K, Mcgettrick A J, Johnstone W, Stewart G, Moodie D G 2007 *J. Lightwave Technol.* **25** 3114
- [15] Kluczynski P, Axner O 1999 *Appl. Opt.* **38** 5803
- [16] Mclean A B, Mitchell C E J, Swanston D M 2002 *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **69** 125
- [17] Reid J, Labrie D 1981 *Appl. Phys. B* **26** 203
- [18] Wysocki G, Weidmann D 2010 *Opt. Express* **18** 26123
- [19] Nikodem M, Plant G, Wang Z, Prucnal P, Wysocki G 2013 *Opt. Express* **21** 14649
- [20] Nikodem M, Weidmann D, Smith C, Wysocki G 2012 *Opt. Express* **20** 644
- [21] Nikodem M, Krzempek K, Karwat R, Dudzik G, Abramski K, Wysocki G 2014 *Opt. Lett.* **39** 4420
- [22] Martínmateos P, Acedo P 2014 *Opt. Express* **22** 15143
- [23] Ding W, Sun L, Yi L, Ming X 2016 *Appl. Opt.* **55** 8698
- [24] Velický B 1961 *Czech. J. Phys.* **11** 787

Phase sensitive chirped laser dispersion spectroscopy under high absorbance conditions*

Ding Wu-Wen Sun Li-Qun[†]

(State Key Laboratory of Precision Measurement Technology and Instruments, Department of Precision Instruments,
Tsinghua University, Beijing 100084, China)

(Received 15 December 2016; revised manuscript received 22 March 2017)

Abstract

A whole-fiber methane sensor under high absorbance based on phase sensitive chirped laser dispersion spectroscopy is presented in this paper. The laser source of the sensor is a tunable distributed feedback diode laser with a frequency of 1653.7 nm. A telecom-based electro-optical intensity Mach-Zehnder modulator working in carrier suppression mode is adapted to modulate the single frequency laser beam for generating a dual-sideband spectrum beside the carrier wave. Unlike previous proposed phase sensitive chirped laser dispersion spectroscopy scheme, the beatnote signal generated by the two sidebands is detected experimentally. The refractive index fluctuation around the $2\nu_3$ transition of methane is measured by detecting the phase variation of the dual-sideband beatnote signal through using the heterodyne interferometric method. A lock-in amplifier is employed in the phase demodulation process. By connecting the refractive index (the real part of the complex refraction index) and the absorption coefficient (the imaginary part of the complex refraction index) via Kramers-Kronig relation, the gas concentration information is retrieved from the optical dispersion measurement. Absorption-based wavelength modulation spectroscopy measures the gas concentration encoded in the optical intensity based on Beer-Lambert's law. However, the signal sensitivity of wavelength modulation spectroscopy decreases, and the signal even decreases while the gas concentration is raised in high absorbance condition, which leads to an uncertainty in concentration measurement. Experimental results demonstrate that wavelength modulation spectroscopy has better performance in low absorbance condition. The detection limit is about 38.1 ppm·m. However, because the sensitivity decreases in high absorbance conditions, the upper detection limit of wavelength modulation spectroscopy is only 1500 ppm·m. The dynamic range is defined through dividing the upper detection limit by the detection limit. Therefore, the wavelength modulation spectroscopy obtains a linear measurement dynamic range of 16 dB. Nevertheless, under the same experimental condition, the phase sensitive chirped laser dispersion spectroscopy has a much larger linear measurement range from 47.3 ppm·m to 174825 ppm·m with a dynamic range higher than 35 dB. Absorption-based gas measurement technique such as wavelength modulation spectroscopy can achieve a low detection limit by using long optical path at the expense of lower upper limit concentration. Phase sensitive chirped laser dispersion spectroscopy appears to be effective in high absorbance condition, which may be caused by high concentration or long optical path. Furthermore, by combining phase sensitive chirped laser dispersion spectroscopy and long optical path technique such as multi pass cell in sensor design, large linear measurement dynamic range and low detection limit can be obtained at the same time.

Keywords: tunable diode laser absorption spectroscopy, dispersion spectroscopy, wavelength modulation spectroscopy, heterodyne interferometric

PACS: 06.20.-f, 07.07.Df, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.66.120601

* Project supported by the National Major Scientific Instrument and Equipment Development Project of China (Grant Nos. 2012YQ200182, 2012YQ0901670602).

† Corresponding author. E-mail: sunlq@mail.tsinghua.edu.cn