

适用于ppb量级NO₂检测的低功率蓝光二极管光声技术研究

新华伟 胡仁志 谢品华 陈浩 李治艳 王凤阳 王怡慧 林川

Photo-acoustic technology applied to ppb level NO₂ detection by using low power blue diode laser

Jin Hua-Wei Hu Ren-Zhi Xie Pin-Hua Chen Hao Li Zhi-Yan Wang Feng-Yang Wang Yi-Hui Lin Chuan

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 68, 070703 (2019) DOI: 10.7498/aps.68.20182262

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182262>

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

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于电学调制相消法和高功率蓝光LD的离轴石英增强光声光谱NO₂传感器设计和优化

Design and optimization of off-beam NO₂ QEPAS sensor by use of E-MOCAM with a high power blue laser diode

物理学报. 2015, 64(13): 130701 <https://doi.org/10.7498/aps.64.130701>

基于可调谐二极管激光吸收光谱技术的密闭玻璃容器中水汽浓度及压力的探测

Concentration and pressure measurement of water vapor in sealed glass containers based on tunable diode laser absorption spectroscopy

物理学报. 2016, 65(8): 084202 <https://doi.org/10.7498/aps.65.084202>

利用Ag@SiO₂纳米粒子等离子体共振增强发光二极管辐射功率的数值研究

Numerical research of emission properties of localized surface plasmon resonance enhanced light-emitting diodes based on Ag@SiO₂ nanoparticles

物理学报. 2017, 66(23): 237801 <https://doi.org/10.7498/aps.66.237801>

InGa_N/Ga_N超晶格厚度对Si衬底Ga_N基蓝光发光二极管光电性能的影响

Influences of InGa_N/Ga_N superlattice thickness on the electronic and optical properties of Ga_N based blue light-emitting diodes grown on Si substrates

物理学报. 2016, 65(7): 077801 <https://doi.org/10.7498/aps.65.077801>

基于六角格子光子晶体波导的高效全光二极管设计

High efficiency all-optical diode based on hexagonal lattice photonic crystal waveguide

物理学报. 2016, 65(6): 064207 <https://doi.org/10.7498/aps.65.064207>

适用于 ppb 量级 NO₂ 检测的低功率 蓝光二极管光声技术研究*

靳华伟¹⁾²⁾³⁾ 胡仁志^{1)2)†} 谢品华¹⁾²⁾ 陈浩¹⁾²⁾ 李治艳¹⁾²⁾
王凤阳¹⁾²⁾ 王怡慧¹⁾²⁾ 林川¹⁾²⁾

1) (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)

2) (中国科学技术大学, 合肥 230026)

3) (安徽理工大学机械工程学院, 淮南 232001)

(2018 年 12 月 25 日收到; 2019 年 1 月 29 日收到修改稿)

在 405 nm 处基于低功率蓝光二极管光声技术探测 ppb 量级 NO₂ 浓度系统, 获取了 NO₂ 有效吸收截面, 探讨了水蒸气等气体的测量干扰, 通过频率扫描拟合得到了 1.35 kHz 的谐振频率. 采用内部抛光的铝制圆柱空腔作为光声谐振腔 (内径为 8 mm, 长为 120 mm), 系统优化了腔体、窗片和电源等影响因素, 分析了降低本底噪声、提高信噪比的方法, 噪声信号可降低至 0.02 μV. 设计了两级缓冲结构, 显著抑制了流量噪声的影响, 提高了系统的稳定性. 系统的标定梯度曲线经过线性拟合后的斜率为 0.016 μV/ppb, R² 为 0.998, 在 60 s 平均时间下, 系统 NO₂ 探测限为 3.67 ppb(3σ). 为了证实系统的测量结果, 将其与二极管激光腔衰荡光谱系统同步对比测量大气 NO₂ 浓度, 二者线性拟合后的斜率为 0.94 ± 0.009, 截距为 1.89 ± 0.18, 相关系数为 0.87, 一致性较好. 实验结果表明, 该系统实现了 ppb 量级 NO₂ 浓度的低成本在线探测, 可用于 NO₂ 浓度外场的实时检测.

关键词: 光声光谱, 痕量气体探测, 低功率蓝光二极管, 两级缓冲

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da, 43.58.Kr

DOI: 10.7498/aps.68.20182262

1 引言

随着社会和经济的发展, 环境污染已严重影响人们的身心健康, 实时掌握污染机理已迫在眉睫. 作为化石燃料、人为燃烧、自然雷电和微生物排放主要产物的氮氧化物 (NO_x) 在其中扮演着重要的角色^[1,2], 其不仅干扰大气氧化, 还是光化学烟雾^[3]、呼吸道疾病^[4]、酸雨^[5]等严重污染的主要来源. 而大气中 NO₂ 浓度一般在 5—30 ppb, 越靠近污染源浓度越高, 最高可达 100 ppbv^[6,7], 故对其进行 ppb 量级的检测研究具有重要的意义.

为了准确测量 NO₂ 浓度, 提高对 NO_x 排放源的反演, 深入研究光化学污染的形成机理, 先后出现了化学发光法^[8,9]、可调谐二极管激光吸收光谱 (tunable diode laser absorption spectrum)^[10–12]、腔衰荡光谱技术 (cavity ring down spectroscopy)^[13,14]、腔增强吸收光谱技术 (cavity enhanced absorption spectroscopy)^[15,16]、法拉第旋转光谱技术 (faraday rotation spectroscopy)^[17,18]、差分吸收光谱技术 (differential optical absorption spectrometry)^[19–22]、激光诱导荧光技术 (laser induced fluorescence)^[23,24] 和光声光谱技术 (photo-acoustic spectroscopy, PAS)^[25,26] 等方法. 其中, Ryerson 等^[8] 将 NO₂ 通过

* 国家自然科学基金 (批准号: 91644107, 61575206, 61805257)、国家重点研发计划 (批准号: 2017YFC0209401, 2017YFC0209403, 2017YFC0209902) 和安徽省高校优秀青年人才支持计划项目 (2019 年靳华伟) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: rzhu@aiofm.ac.cn

钼转化成中间物质, 再通过发光强度检测 NO₂ 浓度值, 探测极限为 50 ppt(120 s); 胡仁志等^[13] 在 409 nm 处采用二极管激光腔衰荡光谱技术探测大气中 NO₂ 的浓度, 系统探测限为 66 ppt(60 s); Duan 等^[15] 以紫外发光二极管作为光源, 采用非相干宽带腔增强吸收光谱技术同时检测了 HONO 和 NO₂, NO₂ 探测限为 340 ppt(30 s); Liu 等^[17] 以中红外可调量子级联激光器作为光源, 采用法拉第旋转光谱技术, NO₂ 探测限为 95 ppt(300 s); Volkamer 等^[19] 在热带地区基于差分吸收光谱技术, 采用飞机/舰载原位和激光雷达对比测量的方法, 检测到 NO₂ 的浓度值为 5—10 ppt; Thornton 等^[23] 设计了基于门控时间的激光诱导荧光仪器, NO₂ 探测限为 15 ppt(180 s).

上述研究方法中, PAS 因为成本低, 已成为推广探测的首选, 尤其是石英增强光声光谱技术可以取得较低的探测限^[27-30]. 但是传统光声池结构相对于石英音叉而言, 在与腔技术融合进行多参数同位探测方面具有结构优势^[31,32]. 同时作为探测痕量气体的重要手段, 光声光谱技术的优势还在于信号与激光源功率成正比. 比如, Wu 等^[30] 使用 450 nm 毫瓦级蓝光激光器作为光源, 基于石英增强光声光谱技术检测 NO₂ 的探测限为 1.3 ppb(1 s); Dong 等^[25] 使用 3.5 W 蓝光激光器作为光源, 基于传统光声池结构, 采用差分光声光谱技术检测 NO₂ 的探测限为 54 ppt(1 s). 但是高功率二极管激光器光束直径和辐散度不适用于石英增强光声光谱技术^[33,34], 且与现有腔技术不兼容^[31]. 诸如腔衰荡、腔增强等腔技术多采用低功率激光器, 同一光源为多检测技术的融合提供可能, 尤其涉及气溶胶的吸收系数、散射系数、消光系数等参数检测^[35]. 故本文报道了适用于 ppb 量级 NO₂ 检测的低功率蓝光二极管光声技术研究, 采用外部调制的低功率蓝光二极管激光器作为光源, 建立基于传统光声技术的低成本 NO₂ 测量系统, 探究了降低本底噪声、提高信噪比的方法, 获得了系统的探测限. 该系统被应用于环境大气中 NO₂ 浓度的实际测量, 并与二极管激光腔衰荡光谱系统进行了同步对比测量.

2 测量原理

PAS 是一种基于光声效应的检测方法, 具体

是指在密闭的光声腔内, 气体分子吸收调制光能而形成的具有周期性变化的热功率密度源, 进而使腔内气体压力发生周期性变化, 激励出声信号. 假设声压的边界条件为理想情况^[36,37], 则声压为

$$p(\mathbf{r}, \omega) = \sum_j A_j(\omega) \cdot p_j(\mathbf{r}), \quad (1)$$

其中, $p_j(\mathbf{r})$ 为一系列正交模式, $A_j(\omega)$ 为对应正交模式的声波振幅, \mathbf{r} 为位移矢量, ω 为光调制频率.

由于相比于长方形光声池, 圆柱光声腔中声波的衰减较小, 故本文以一阶纵向圆柱形共振腔为例开展研究. 考虑实际光声池的声能损耗影响, 阻尼修正后的正交模式振幅与热功率密度和简正模式的耦合程度密切相关:

$$A_j(\omega) = -\frac{i\omega(\gamma-1) \int p_j^*(r) H(r, \omega) dv}{\omega_j^2 V_c (1 - \omega^2/\omega_j^2 - i\omega/\omega_j Q_j)} = -\frac{i\omega \alpha(\gamma-1) P_0 \int p_j^*(r) g(r, \omega) dv}{\omega_j^2 V_c (1 - \omega^2/\omega_j^2 - i\omega/\omega_j Q_j)}, \quad (2)$$

其中, ω_j 为模式 j 声共振频率; $p_j(\mathbf{r})$ 为简正模式, γ 为等压和等容比热, $H(\mathbf{r}, \omega)$ 为热功率密度, V_c 为共振腔体积, Q_j 为第 j 模品质因数, P_0 为光功率, $g(\mathbf{r}, \omega)$ 为归一化的光分布函数, α 为气体吸收系数.

由 (2) 式可见, 若调制频率与简正频率相等, 则声波幅值达到极大:

$$A_j(\omega) = \frac{Q_j \alpha(\gamma-1) P_0 \int p_j^* \left(\frac{\rightarrow}{\gamma} \right) g \left(\frac{\rightarrow}{\gamma}, \omega \right) dv}{\omega_j V_c}, \quad (3)$$

其中, ω 为频率 ($\omega = v/2L_0$), v 为声速, L_0 为谐振

腔腔长. 令 $C_{\text{cell}} = \frac{Q_j}{\omega_j} \frac{(\gamma-1) \int p_j^* \left(\frac{\rightarrow}{\gamma} \right) g \left(\frac{\rightarrow}{\gamma}, \omega \right) dv}{V_c}$, 则一阶纵向圆柱形共振腔中激发出的最大声场即光声信号:

$$S_{\text{PA}} = p \left(\frac{\rightarrow}{r_M}, \omega_j \right) = C_{\text{cell}} \alpha P_0. \quad (4)$$

由 (4) 式可知, 通过声学元件检测 S_{PA} 值, 可得到被测气体的吸收系数; 适当地增大激光光源功率可有效地增大光声信号, 从而提高检测灵敏度. 但大功率蓝光二极管因为多模的特性造成了其光束发散角较大 ($\theta_{\perp} = 26^\circ, \theta_{\parallel} = 15^\circ$), 不适用于石英增强光声光谱技术^[33,34], 且成本较高.

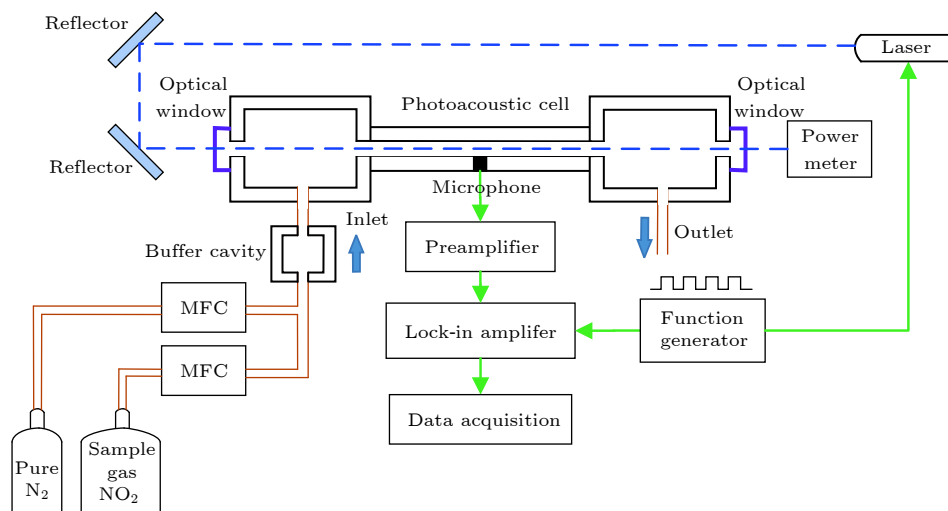

 图 1 NO_2 -PAS 系统示意图

 Fig. 1. Schematic diagram of NO_2 -PAS system.

3 实验系统

图 1 所示为 NO_2 -PAS 系统示意图. 本光声光谱实验系统主要包含蓝光二极管激光器、光声池、声音采集与处理系统. 自行研发的函数发生单元输出两路 0—1 V 的方波信号 (频率为共振频率, 占空比为 50%), 一路调制蓝光二极管激光器 (DL-405, 上海熙隆光电), 另一路作为锁相放大器 (OE1022D, 中大科仪) 的锁频信号. 为了提高信号质量, 采用内部抛光的铝制圆柱空腔作为光声谐振腔 (内径为 8 mm, 长为 120 mm). 为了抑制气流和降低热噪声, 设置了缓冲腔 (内径为 25 mm, 长为 60 mm, 石英窗片), 缓冲腔和谐振腔构成光声池. 为了减小内壁对 NO_2 的吸附影响, 采用 PFA (四氟乙烯) 管组成进气单元. 质量流量计 (七星华创, CS200) 分别控制 NO_2 样气 (3.4 ppm) 和 N_2 两路流量, 混合后可得到稀释浓度的 NO_2 . 调制的脉冲激光进入光声池后, 扰动声音信号经过微音器 (MP201, 53.7 mV/Pa, 北京声望声电) 后由前置放大器 (MA221) 送入锁相放大器 (OE1022D, 中大科仪), 转化后的电信号通过 LabVIEW 控制的采集系统处理.

4 实验结果与讨论

4.1 NO_2 的有效吸收截面

由于气体的吸收系数 α 等于吸收截面 σ 和物质浓度 A 的乘积, 故选取激光波长时需要考虑有效

吸收截面和干扰气体的影响. 图 2 为 NO_2 和 H_2O 的吸收截面, 从 MPI Mainz 数据库 (Bogumil, 2003, 293K) 提取 390—420 nm 之间 NO_2 吸收截面 (图 2 粉色线), 可见在 403 nm 附近 NO_2 有较强的吸收峰; 390—420 nm 间的 H_2O 吸收光谱 (Voigt, 2002, 298K) 如图 2 蓝色线^[38], 可见在 403 nm 附近 H_2O 的吸收相对较小. 同时其他气体在 403 nm 附近也没有明显的吸收, 如臭氧为 10^{-23} 量级^[11]. 综合考虑吸收截面和浓度影响, 选择 403 nm 附近的激光器检测 NO_2 浓度可以避免 H_2O 及其他气体吸收的影响. 图 2 红色线为蓝光半导体激光器经光栅光谱仪 (ULS2048*64-RS, Avantes) 测得的光谱, 中心波长为 403.56 nm, 半峰全宽为 0.84 nm, 功率约为 65.3 mW; 中心波长处对应的 NO_2 有效吸收截面为 $5.9485 \times 10^{-19} \text{ cm}^2/\text{mole}$.

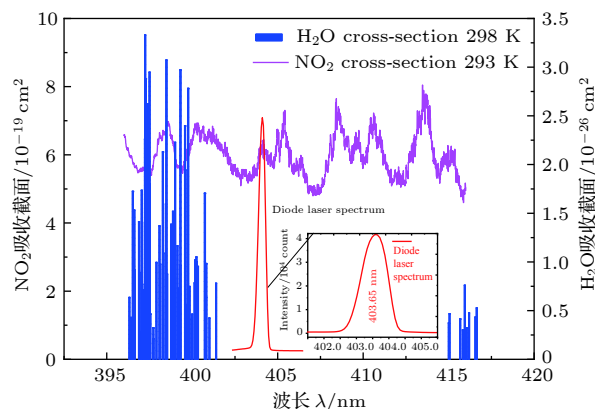


图 2 NO_2 和 H_2O 的吸收截面以及蓝光二极管激光光谱
Fig. 2. Cross sections of NO_2 , H_2O and diode laser spectrum.

4.2 共振频率的确定

由 $\omega = v/2L_0$ 可知理论共振频率为 1.42 kHz, 但考虑光声池存在的端部效应、温湿度和加工精度的影响, 需要对光声池的谐振频率进行校准. 故以 0.2 L/min 流量向光声池内通入特定浓度的 NO_2 , 并基于自行研发的函数发生单元输出 0—1 V 方波信号, 在 1.10—1.55 kHz 范围内扫描频率, 记录不同频率下产生的光声信号, 拟合后的曲线如图 3 所示. 由图 3 可见, 光声池谐振频率约为 1.35 kHz, 半高宽约为 84.9 Hz, 品质因子约为 15.9.

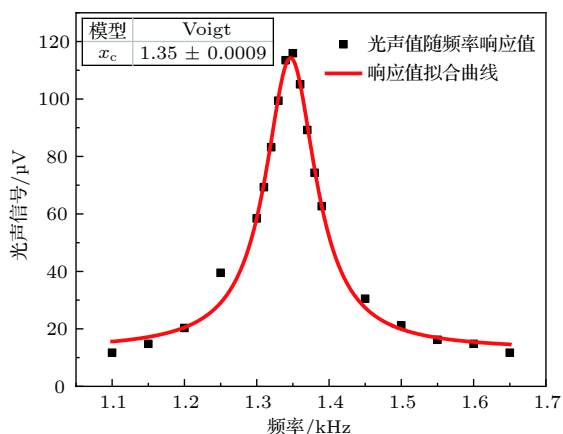


图 3 光声池的频率响应

Fig. 3. Frequency response of the photo-acoustic cell.

在系统样气标定过程中, 保持样气、激光器和外界温湿度等条件恒定, 通过优化光声池、降低电噪声和气流噪声是提高系统信噪比和降低本底噪声的有效途径.

4.3 表面处理影响分析及性能优化研究

在外界 1 个大气压、温度 25—27℃、湿度 70%—80% 的环境下, 以 0.2 L/min 流量通入纯 N_2 , 系统稳定后进行长时间对比测试, 如图 4 所示, 测试结果见表 1. 腔体内表面材料处理 (特氟龙涂层) 前后的本底噪声如图 4 蓝线和粉线所示, 幅值及波动分别为 $(3.27 \pm 0.34) \mu\text{V}$ 和 $(2.86 \pm 0.33) \mu\text{V}$. 可见, 腔体内表面处理前后本底噪声的波动影响较小. 通入 3.4 ppm 的 NO_2 , 得到稳定后的光声响应信号 (图 4 红线和黑线), 幅值及波动分别为 $(94.33 \pm 2.47) \mu\text{V}$ 和 $(110.27 \pm 1.04) \mu\text{V}$. 可见, 腔体内表面处理后, 信噪比由 38.19 增加到 106.03. 在腔体内表面处理的基础上, 石英窗片镀膜前后的本底噪声如图 4 紫色和绿色线.

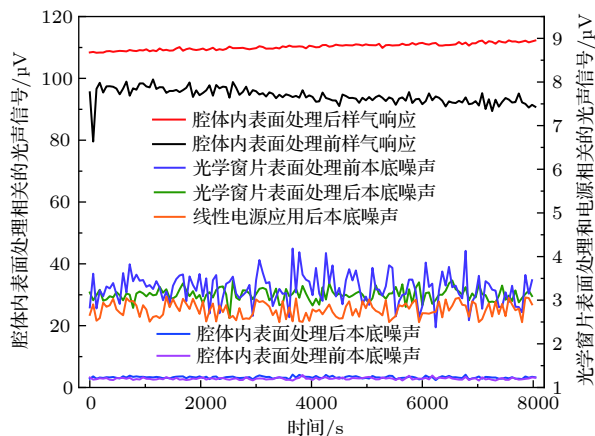


图 4 表面处理影响分析及性能优化研究

Fig. 4. Impact analysis of surface treatment and study of performance optimization.

表 1 测试结果比较
Table 1. Comparison of test results.

明细	样气响应/ μV	本底噪声/ μV
腔体内表面处理前	94.33 ± 2.47	3.27 ± 0.34
腔体内表面处理后	110.27 ± 1.04	2.86 ± 0.33
光学窗片处理前	—	3.28 ± 0.34
光学窗片处理后	—	3.13 ± 0.14
线性电源	—	2.8 ± 0.16

由表 1 可知, 石英窗片镀膜前的本底噪声幅值及波动为 $(3.28 \pm 0.34) \mu\text{V}$, 与前述本底噪声较为吻合, 说明系统重复性较好. 石英窗片镀膜后的本底噪声幅值及波动为 $(3.13 \pm 0.14) \mu\text{V}$, 噪声信号进一步趋于稳定. 采用线性稳压电源 (DC12V8A) 给蓝光二极管激光器和调制电路供电, 本底噪声值如图 4 橙色线, 大小及波动为 $(2.8 \pm 0.16) \mu\text{V}$. 可见, 线性稳压电源通过降低电噪声可优化本底噪声.

4.4 两级缓冲对本底噪声的影响研究

在上述单缓冲腔基础上设置附加外置缓冲腔, 构成两级缓冲. 以 0.2 L/min 流量向系统通入 N_2 对比测试本底噪声, 单缓冲和两级缓冲的本底噪声如图 5 黑色和黄色, 幅值及波动分别为 $(3.13 \pm 0.10) \mu\text{V}$ 和 $(1.26 \pm 0.03) \mu\text{V}$. 可见, 两级缓冲显著降低了本底噪声, 方差减小了一个数量级. 控制质量流量计, 以 0.3—0.7 L/min 不同流量等间隔地通入系统中, 观察本底噪声, 分别记录单缓冲和两级缓冲的本底噪声随流量的变化曲线, 如图 5 所示. 可见, 本底噪声虽然随着流量的增大而增大, 但两级缓冲明显降低了增大趋势; 在 0.4 L/min 以

下流量, 两级缓冲稳定了噪声, 明显减小了流量对本底噪声的影响.

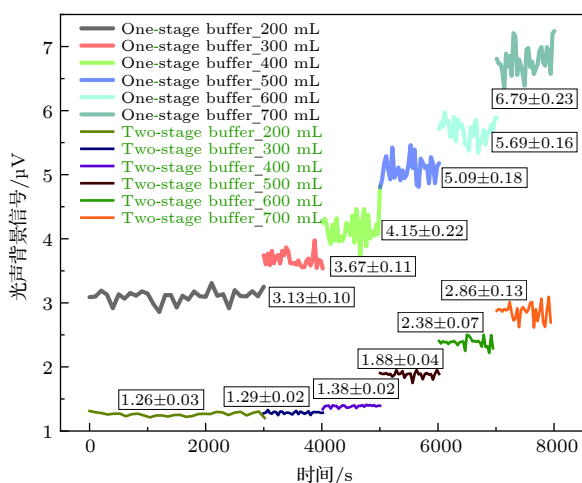


图 5 单缓冲和两级缓冲对本底噪声的对比研究

Fig. 5. Comparative study of background noise between one buffer and two buffer.

4.5 系统标定研究

控制 N_2 和 NO_2 两路质量流量计, 将 3.4 ppm NO_2 分别稀释到 10.2, 25.5, 51, 102, 204 和 306 ppb, 并以 0.2 L/min 流量通入系统, 系统采样率为 1 s, 记录光声信号响应值. 由腔体体积和流量关系可知, 系统换气响应时间大约为 1 s. 图 6 为 60 s 平均时间下的标定梯度曲线, 经过线性拟合后的斜率为 $0.016 \mu V/ppb$, R^2 为 0.998. 此后测量结果由此标定结果计算得出.

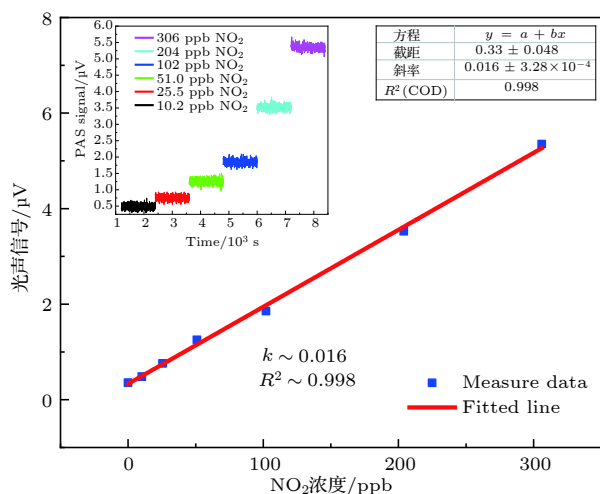


图 6 系统性能评估

Fig. 6. Performance evaluation of the system.

4.6 系统性能研究

以 0.2 L/min 流量向系统内通入纯的 N_2 气

体, 时间分辨率为 1 s, 测得系统的本底噪声值, 重复 10 次测量值平均, 进行 Allan 方差分析, 如图 7 所示. 可见, 在 60 s 平均时间下, 测量下限可达 $0.02 \mu V$, 系统稳定性较好. 由前述标定斜率为 $0.016 \mu V/ppb$, 故理论测量下限为 1.22 ppb. 根据 3σ 准则, 该装置探测限约为 3.67 ppb.

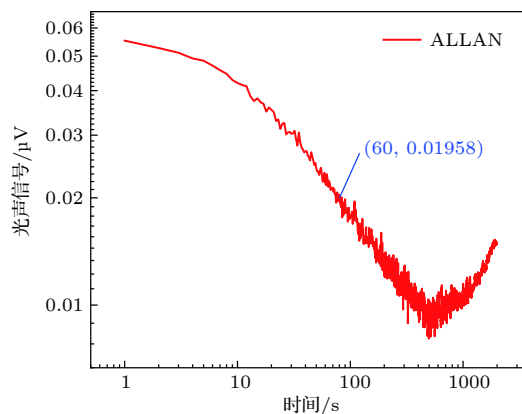


图 7 Allan 方差分析图

Fig. 7. Analysis diagram of Allan variance.

4.7 环境大气 NO_2 的测量

系统于 2018 年 11 月 9—10 日在安徽省合肥市董铺水库 (谷歌: 纬度 31.89, 经度 117.20) 开展对环境大气中 NO_2 浓度的测量. 选用 $0.2 \mu m$ 的过滤膜滤除气溶胶的干扰, 采用小型抽气泵 (KNF, N83KNE) 使环境大气 NO_2 经过滤膜和缓冲腔后进入系统. 进气流速由流量计 (七星华创, CS200) 控制为 0.2 L/min, 进气系统如图 8 所示. 通过前期测量本底后, 系统每 1 s 自动记录光声信号 (时间分辨率 1 s), 60 s 平均后测量结果如图 9(a) 蓝线所示. NO_2 浓度为 8—30 ppb, 平均浓度为 20.8 ppb. 为了证实系统的测量结果, 使用本课题组自行研发的二极管激光腔衰荡光谱系统 [11] (CRDS, 二极管激光器为 409 nm, 系统探测限为 6.6×10^{-11}) 于同一地点同步测量环境大气 NO_2 浓度, 测量结果如图 9(a) 红线所示. 图 9(b) 显示了 PAS 系统和 CRDS 系统测量 NO_2 浓度的相关性, 相关系数为 0.87, 两者的相关性较高. 线性拟合后的斜率为 0.94 ± 0.009 , 截距为 1.89 ± 0.18 , 存在的差异主要是受系统误差、位置差异、汽车尾气、测量环境等的影响 (CRDS 和 PAS 系统分别高于地面 20.4 m 和 17 m, 测量地点周围有道路). 11 月 10 日早上 8 时 30 分及下午 13 时 30 分左右, 由于受上下班交通高峰影响, CRDS 测量值高于 PAS 系统; 同时离测量地点水平 200 m 附近道路正在进行基建

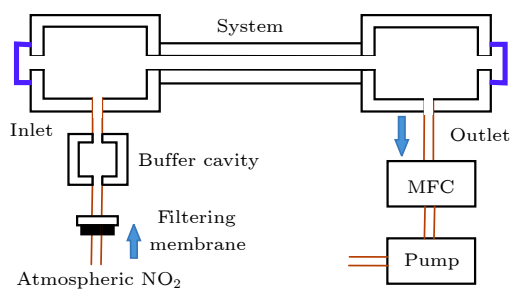


图 8 环境大气 NO₂ 的进气系统

Fig. 8. Air intake system of atmospheric NO₂ concentrations.

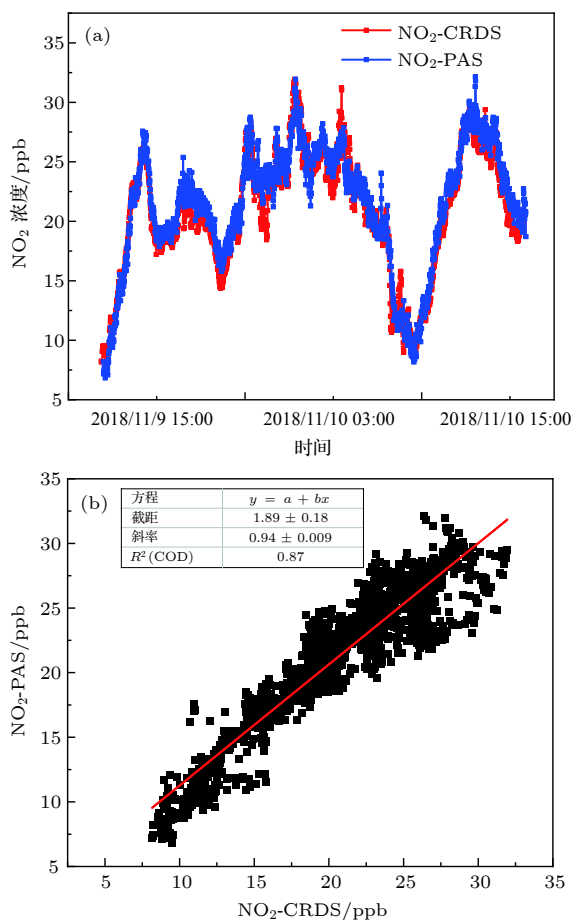


图 9 (a) PAS 系统和 CRDS 系统测得的环境大气 NO₂ 浓度; (b) PAS 系统和 CRDS 系统 NO₂ 测量结果对比

Fig. 9. (a) Simultaneous measurement of atmospheric NO₂ concentrations by PAS and CRDS systems; (b) correlation between the atmospheric NO₂ concentrations measured by PAS and CRDS systems.

作业, 工程车尾气排放及土建作业等导致系统间测量值存在略微差异.

5 结 论

本文介绍了基于低功率蓝光二极管光声技术

探测 ppb 量级 NO₂ 浓度的系统. 通过对腔体结构、窗片及供电方式等的优化, 提高了信噪比, 控制了噪声信号降至 0.02 μV. 根据校准的系统共振频率, 得到了 0.016 μV/ppb 的系统标定系数. 在时间分辨率 1 min 的光谱采集频率下, 探测限约为 3.67 ppb(3σ). 通过与二极管激光腔衰荡光谱系统同步对比测量, 二者线性拟合后的斜率为 0.94 ± 0.009, 截距为 1.89 ± 0.18, 相关系数为 0.87, 两者的相关性较高. 优化后的光声光谱系统可实现环境大气 NO₂ 的实时测量.

参考文献

- [1] Tapia V, Carbajal L, Vasquez V, Espinoza R, Vasquez-Velasquez C, Steenland K, Gonzales G F 2018 *Revista Peruana De Medicina Experimental Y Salud Publica* **35** 190
- [2] Vasilkov A P, Joiner J, Oreopoulos L, Gleason J F, Veeffkind P, Bucselo E, Celarier E A, Spurr R J D, Platnick S 2009 *Atmosph. Chem. Phys.* **9** 6389
- [3] Song W, Jia H F, Li Z L, Tang D L 2018 *Sci. Total Environ.* **631-632** 688
- [4] Salome C M, Brown N J, Marks G B, Woolcock A J, Johnson G M, Nancarrow P C, Quigley S, Tjong J 1996 *Eur. Respir. J.* **9** 910
- [5] Seo H, Jeong R H, Boo J H, Song J, Boo J H 2017 *Appl. Sci. Conver. Technol.* **26** 218
- [6] Meena G S, Jadhav D B 2007 *Atmósfera* **20** 271
- [7] United States Environmental Protection Agency Website. <http://www.epa.gov>[2019-3-8]
- [8] Ryerson T B, Williams E J, Fehsenfeld F C 2000 *J. Geophys. Res.* **105** 26447
- [9] Yang Y, Dong F Z, Ni Z B, Pang T, Zeng Z Y, Wu B, Zhang Z R 2014 *Chin. Phys. B* **23** 040703
- [10] Karpf A, Rao G N 2009 *Appl. Opt.* **48** 408
- [11] Dong L, Tittel F K, Li C G, Sanchez N P, Wu H P, Zheng C T, Yu Y J, Sampaolo A, Griffin R J 2016 *Opt. Exp.* **24** A528
- [12] Shan C G, Wang W, Liu C, Xu X W, Sun Y W, Tian Y, Liu W Q 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 220204 (in Chinese) [单昌功, 王薇, 刘诚, 徐兴伟, 孙友文, 田园, 刘文清 2017 物理学报 **66** 220204]
- [13] Hu R Z, Wang D, Xie P H, Chen H, Ling L Y 2016 *Acta Opt. Sin.* **36** 312 (in Chinese) [胡仁志, 王丹, 谢品华, 陈浩, 凌六一 2016 光学学报 **36** 312]
- [14] Fuchs H, Dube W P, Lerner B M, Wagner N L, Williams E J, Brown S S 2009 *Environ. Sci. Technol.* **43** 7831
- [15] Duan J, Qin M, Ouyang B, Fang W, Li X, Lu K D, Tang K, Liang S X, Meng F H, Hu Z K, Xie P H, Liu W Q, Häsler R 2018 *Atmosph. Measur. Tech.* **11** 4531
- [16] Ventrillard I, Gorrotxategi-Carbajo P, Romanini D 2017 *Appl. Phys. B* **123** 180
- [17] Liu K, Lewicki R, Tittel F K 2016 *Sens. Actuat. B: Chemical* **237** 887
- [18] Lewicki R, Doty J H, Curl R F, Tittel F K, Wysocki G 2009 *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **106** 12587
- [19] Volkamer R, Baidar S, Campos T L, Coburn S, DiGangi J P, Dix B, Koenig T K, Ortega I, Pierce B R, Reeves M, Sinreich R, Wang S, Zondlo M A, Romashkin P A 2015 *Atmosph.*

- Measur. Tech.* **8** 623
- [20] Yu M J, Liu M H, Dong Z R, Sun Y G, Cai H G, Wei F 2015 *Chin. J. Lasers* **42** 351 (in Chinese) [郁敏捷, 刘铭晖, 董作人, 孙延光, 蔡海文, 魏芳 2015 中国激光 **42** 351]
- [21] Lu X, Qin M, Xie P H, Duan J, Fang W, Ling L Y, Shen L L, Liu J G, Liu W Q 2016 *Chin. Phys. B* **25** 024210
- [22] Li A, Xie P H, Liu C, Liu J G, Liu W Q 2007 *Chin. Phys. Lett.* **24** 2859
- [23] Thornton J A, Wooldridge P J, Cohen R C 2000 *Analyt. Chem.* **72** 528
- [24] D'Ottone L, Campuzano-Jost P, Bauer D, Hynes A J 2001 *J. Phys. Chem. A* **105** 10538
- [25] Yin X K, Dong L, Wu H P, Zheng H D, Ma W G, Zhang L, Yin W B, Jia S T, Tittel F K 2017 *Sens. Actuat. B: Chemical* **247** 329
- [26] Yi H M, Liu K, Chen W D, Tan T, Wang L, Gao X M 2011 *Optics Letters* **36** 481
- [27] Dong L, Wu H P, Zheng H D, Liu Y Y, Liu X L, Jiang W Z, Zhang L, Ma W G, Ren W, Yin W B, Jia S T, Tittel F K 2014 *Opt. Lett.* **39** 2479
- [28] Waclawek J P, Moser H, Lendl B 2016 *Opt. Express* **24** 6559
- [29] Sampaolo A, Csutak S, Patimisco P, Giglio M, Mendumi G, Passaro V, Tittel F K, Deffenbaugh M, Spagnolo V 2019 *Sens. Actuat. B: Chemical* **282** 952
- [30] Wu H P, Dong L, Zheng H D, Liu X L, Yin X K, Ma W G, Zhang L, Yin W B, Jia S T, Tittel F K 2015 *Sens. Actuat. B: Chemical* **221** 666
- [31] DeMille S, DeLaat R H, Tanner R M, Brooks R L, Westwood N P C 2002 *Chem. Phys. Lett.* **366** 383
- [32] Zhang J F, Pan S Q, Chen Z M, Yang M, Qiu Y 2017 *J. Optoelectron. Laser* **28** 194 (in Chinese) [张建锋, 潘孙强, 陈哲敏, 杨眉, 裘越 2017 光电子激光 **28** 194]
- [33] Pourhashemi A, Farrell R M, Cohen D A, Speck J S, DenBaars S P, Nakamura S 2015 *Appl. Phys. Lett.* **106** 160
- [34] Pourhashemi A, Farrell R M, Cohen D A, Becerra D L, DenBaars S P, Nakamura S 2016 *Electron. Lett.* **52** 2003
- [35] Mohery M, Abdallah A M, Ali A, Baz S S 2016 *Chin. Phys. B* **25** 050701
- [36] Zhou Y, Cao Y, Zhu G D, Liu K, Tan T, Wang L J, Gao X M 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 084201 (in Chinese) [周彧, 曹渊, 朱公栋, 刘锬, 谈图, 王利军, 高晓明 2018 物理学报 **67** 084201]
- [37] He Y, Ma Y F, Tong Y, Peng Z F, Yu X 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 020701 (in Chinese) [何应, 马欲飞, 佟瑶, 彭振芳, 于欣 2018 物理学报 **67** 020701]
- [38] Voigt S, Orphal J, Burrows J P 2002 *J. Photochem. Photobiol. A: Chemistry* **149** 1

Photo-acoustic technology applied to ppb level NO₂ detection by using low power blue diode laser*

Jin Hua-Wei¹⁾²⁾³⁾ Hu Ren-Zhi^{1)2)†} Xie Pin-Hua¹⁾²⁾ Chen Hao¹⁾²⁾ Li Zhi-Yan¹⁾²⁾
Wang Feng-Yang¹⁾²⁾ Wang Yi-Hui¹⁾²⁾ Lin Chuan¹⁾²⁾

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

2) (*University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

3) (*School of Mechanical Engineering, Anhui University of Science and Technology, Huainan 232001, China*)

(Received 25 December 2018; revised manuscript received 29 January 2019)

Abstract

Photo-acoustic technology based on a low power blue diode laser for measuring the ppb level NO₂ is presented in this paper. A low-cost NO₂ measurement system based on traditional photo-acoustic technology is established. The 405 nm blue diode laser with an external modulation is used as a light source. The central wavelength of the laser is 403.56 nm, the half-peak full width is 0.84 nm, and the power is 65.3 mW. The effective absorption cross section of NO₂ is obtained, and the interference of the water vapor and other trace gas is investigated. The resonant frequency is tested to be 1.35 kHz by frequency scanning fitting. An internally polished and coated poly tetra fluoroethylene aluminum cylindrical cavity is used as a photo-acoustic resonator (the inner diameter is 8 mm and the length is 120 mm). The influence factors caused by cavity parameters, optical windows and power supply are studied. The system is optimized to reduce background noise and improve signal-to-noise ratio. Then the noise signal is dropped to 0.02 μV. An additional buffer chamber is integrated on the original buffer chamber to form a two-level buffer. The two-stage buffer structure significantly suppresses the effects of airflow noise and improves the system stability. The slope of the calibration curve of the system after linear fitting is 0.016 μV/ppb, and R² is 0.998. The NO₂ detection limit of system is 2 ppb (3σ) with an average time of 60 s. To verify the results of the system, a diode laser cavity ring-down spectroscopy system (CRDS system, using a 409 nm the diode laser, with a system detection limit of 6.6 × 10⁻¹) is used to measure ambient NO₂ simultaneously on Lake Dong-Pu in western Hefei, Anhui Province, China. During the experiment, the measured NO₂ concentration ranges from 8 to 30 ppb, with an average concentration of 20.8 ppb. The results of two systems have good consistency: a linear fitting slope of 0.94 ± 0.009, an intercept of 1.89 ± 0.18 and a correlation coefficient of 0.87. The experimental results show that the system can realize the low-cost on-line detection of the ppb level NO₂, and it can also be used for the real-time detection of NO₂ concentration field.

Keywords: photo-acoustic spectroscopy, trace gas detection, low power blue diode laser, two-stage buffer

PACS: 07.88.+y, 07.60.Rd, 42.60.Da, 43.58.Kr

DOI: 10.7498/aps.68.20182262

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 91644107, 61575206, 61805257), the National Key R&D Program of China (Grant Nos. 2017YFC0209401, 2017YFC0209403, 2017YFC0209902), and the Outstanding Young Talents Program of Anhui University of China (2019 Jin Huawei).

† Corresponding author. E-mail: rzhu@ajofm.ac.cn