

面向工业园区的多组分痕量气体光声光谱同时检测*

刘丽娴¹⁾²⁾ 陈柏松^{1)†} 张乐¹⁾ 章学仕¹⁾ 宦惠庭^{1)‡}
尹旭坤¹⁾ 邵晓鹏¹⁾ 马欲飞³⁾ Mandelis Andreas²⁾

1) (西安电子科技大学光电工程学院, 西安 710071)

2) (多伦多大学机械与工业工程学院, 多伦多 M5S 3G8)

3) (哈尔滨工业大学, 可调谐激光技术国家级重点实验室, 哈尔滨 150001)

(2022年4月2日收到; 2022年5月2日收到修改稿)

工业园区有毒有害气体排放具有种类繁多、成分复杂、分布广泛等特点, 建立多组分、高精度气体监测技术体系是污染防治的基础. 黑体光谱辐射范围广, 可有效地降低吸收谱线相互干扰可能性, 是多组分气体同时检测的首选光源. 但其单波长能量低且稳定性欠佳导致难以实现高精度气体探测. 鉴于此, 本文提出光学增程和声学谐振双重增强模式联用, 设计了一种可用于多组分气体同时高精度检测光声光谱传感器. 应用两个相同 T 型增强光声池, 构建了双光路增强型差分光学/光声检测模式, 实验证明了差分光声模式具有更强的噪声抑制能力, 可于同波段强吸收背景下提取出微弱痕量目标气体吸收信息, 且双光路增强型信号较单光路模式提高了 1.91 倍. 进行多组分气体同时检测性能研究, 常温常压下 CO_2 , C_2H_2 和 NH_3 检测精度的体积分数分别为 7.25×10^{-7} , 1.84×10^{-6} 和 1.43×10^{-6} , 比单光路光声模式提高了 1 个数量级. 对体积分数为 $0-3 \times 10^{-3}$ 的三种气体样品进行测试, 光声信号线性度高于 0.995. 广谱双光路 T 型增强差分光声光谱技术补偿了黑体广谱检测方法灵敏度低的缺陷, 具有灵敏度高、选择性好、背景噪声抑制能力强的优势, 可为建立工业园区多组分毒害气体的高精度监测技术提供支持, 助力于我国“碳中和碳达峰”宏伟任务.

关键词: 双光路差分增强, 光声光谱, 有毒有害气体, 多组分气体检测

PACS: 07.07.Df, 42.60.Da, 07.05.Fb, 42.62.Fi

DOI: 10.7498/aps.71.20220613

1 引言

化工产业一直是国家和区域经济的主导和支柱. 近年来我国化工企业园区化趋势日益加深. 据不完全统计, 当前我国已建省级以上化工园区 112 个、地市级化工园区 305 个, 县级化工园区 829 个, 集中了全国约 42.3% 的规模以上化工企业. 化学工业园区有毒有害气体排放种类多、成分

复杂、分布范围广、突发事故风险巨大, 且周边人口分布密集, 其监测与管理成为全国关注的热点问题. 例如, 氨气 (NH_3) 的大量排放对气溶胶的形成有非常重要的促进作用, 是引发重霾污染和过量氮沉降的关键前驱体, 甚至可能造成生物多样性的减少和部分地区生态系统的富营养化^[1]. 工业园区贡献了全国二氧化碳 (CO_2) 排放量的 31%, 其监督和管控是实现工业部门碳达峰碳中和的重中之重^[2,3]. 乙炔 (C_2H_2) 是合成橡胶、合成纤维和塑料的单体,

* 国家自然科学基金 (批准号: 62175194, 61805187, 61801358) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: chenbaisong@xidian.edu.cn

‡ 通信作者. E-mail: hthuan@xidian.edu.cn

广泛用于氧炔切割和焊接, 一定条件下受热、振动、电火花等因素均可能引发爆炸. 因此, 开展工业安全毒害气体的多组分、高精度和快响应监测技术研究具有十分深远的意义.

电子及光电子技术的飞速进步极大程度地促进了气体传感器的自动化和智能化发展. 现工业园区有毒有害气体在线检测方法主要包含电子传感器、气相色谱法、色谱质谱联用法和光谱方法四大类. 电子传感器主要用于气体总量趋势变化预警, 但由于大部分有毒有害气体具有腐蚀性, 容易造成电子传感设备中毒现象, 影响监测数据的准确性^[4]; 气相色谱分离技术可对特征气体组分进行测定, 应用范围最广, 但分析周期长, 干扰物难以排除, 长期工作稳定性不尽人意^[5]; 色谱质谱技术^[6]基于测量四级杆、离子阱和飞行时间等不同原理, 可完成多种目标有毒有害化合物检测, 具有定性能力强的优势, 但仪器精密度和技术难度要求高, 维护成本高; 光谱技术^[7,8]具有样品无需前处理、响应快速、测量范围广的优势, 可实现远距离遥测, 受到了研究学者的普遍关注. Liu 等^[9]利用单组分双分析通道红外气体分析方法对大气中 SO₂ 进行标定; Miao 等^[10]报道了光纤光热技术应用于气体监测中; Dong 等^[11]将宽带腔增强吸收光谱技术应用于痕量气溶胶消光系数测量. 上述光谱气体检测方法探测精度高但受制于光学探测器灵敏度与探测带宽的固有矛盾, 且整体系统较为庞大复杂. 光声光谱技术以灵敏度高和系统简单鲁棒性强著称, 采用声学探测器可满足多种气体吸收波段的检测, 已被广泛应用于电力安全运行^[12]、大气污染防治和工业过程监控等多个痕量气体检测领域. 例如, Ma^[13]应用石英增强光声光热技术结合多通池探测 CO, 归一化等效噪声系数 (normalized noise equivalent absorption coefficient, NNEA) 达 $2.0 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ ^[14]; Dong 等^[15]设计沟槽式石英音叉结合中红外带间级联激光器完成了 CH₄ 的高精度检测, NNEA 为 $4.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$; Zhang 等^[16]研制了光纤微音器探测模式多通池, 检测 CH₄ 气体 NNEA 达 $1.4 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$; Liu 等^[17]设计多模式光声池, 使用单一微音器同时完成了 H₂O, CH₄ 和 CO₂ 三种气体检测, NNEA 分别为 $2.1 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$, $2.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 和 $6.5 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$; Xun 等^[18]使用光纤放大器将输出光功率增强至 10 W, 结合差分光声池, 完成了 CO 亚 10^{-6} 量级

检测. 根据气体光声效应原理, 目标气体系统检测精度可由 $N/(PM C_{\text{cell}} N_{\text{tot}} \sigma)$ 表示 (N 为系统噪声水平, P 为入射光能量, M 为探测器灵敏度, C_{cell} 为光声池常数, N_{tot} 为分子密度, σ 为气体吸收截面). 上述研究大多通过提高入射光能量或选用吸收更强气体吸收峰以增强 P 或 σ 、设计光声谐振腔以提高 C_{cell} 和研制新型光声探测器以提升 M , 最终达到提高痕量气体检测灵敏度的目的.

对于提高目标气体检测精度而言, 传感器噪声水平抑制研究同样重要, 本文另辟蹊径, 通过差分模式双光路设计, 结合 T 型增强光声池, 构建双光路 (double optical path, DOP) 增程差分光声和光学检测系统, 可同时抑制背景环境相干噪声和同波段杂质气体吸收干扰; 考虑多种有毒有害气体同时检测的需求, 应用广谱黑体光源, 波长覆盖范围可达 1—25 μm . 在不增加系统成本和复杂度的前提下, 三种气体的检测精度的体积分数为 7.25×10^{-7} (CO₂), 1.84×10^{-6} (C₂H₂) 和 1.43×10^{-6} (NH₃), 光声气体传感器 NNEA 达 $10^{-9} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 量级, 为工业园区多组分有毒有害气体在线监测提供一种高精度定量识别与精确解析技术, 为“碳中和碳达峰”宏伟目标的实现奠定防控基础.

2 DOP 差分气体传感器

2.1 多组分有毒有害气体吸收波长选择

针对工业园区多组分有毒有害痕量气体检测需求, 本文应用超广谱黑体碳棒作为光声光谱传感器激励光源, 其波长辐射范围可达 1—25 μm , 覆盖绝大多数毒害气体吸收波段, 有望完成多组分痕量气体同时高精度监测. 碳棒光源归一化光能量波长分布如图 1 蓝色曲线下绿色区域所示, 其能量主要集中在 2.5—10.0 μm (1000—4000 cm^{-1}) 中红外波段. 选择 C₂H₂, NH₃ 和 CO₂ 三种典型毒害气体作为目标样品进行多组分同时监测可行性测试. 图 1 显示了三种气体在 1—10 μm (1000—10000 cm^{-1}) 吸收信息, 该谱线结果基于 HITRAN 数据库仿真获得. 相比近红外而言, 三种气体于中红外吸收峰处强度比近红外至少强 1 个数量级 (其中 CO₂ 位于 2335.9 cm^{-1} 处的吸收峰幅值比近红外波段强 3 个数量级). 如图 1 中蓝线所示, 黑体碳棒辐射源的光能量集中于中红外波段 1000—3000 cm^{-1} , 故可选择三种目标气体在这一波段较强的吸收线:

1046.43 cm^{-1} (NH_3), 1351.99 cm^{-1} (C_2H_2) 和 2335.91 cm^{-1} (CO_2) 作为特征吸收线. 相比而言, 上述波段内相干光源通常价格昂贵, 借助于该类型广谱光源有望实现多种痕量气体高精度高性价比检测.

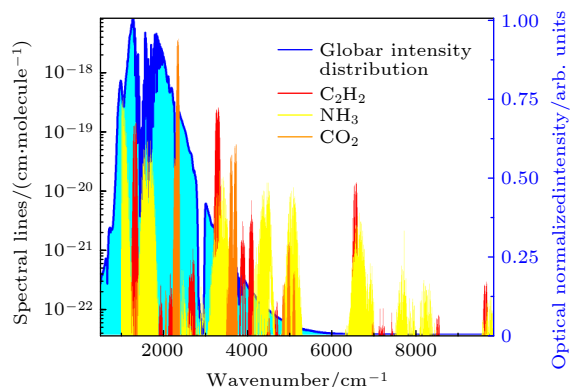


图 1 目标气体吸收谱线和碳棒光源能量分布
Fig. 1. Absorption spectra of target gases and wavenumber distribution of global source.

为降低空气中水蒸汽的强吸收所带来的背景干扰, 目标气体特征吸收线应尽量远离水的强吸收带. 根据 HITRAN 数据库仿真结果, 三种目标气体与 H_2O 吸收线对比如图 2 所示, H_2O 在三个特征波长 1046.43, 1351.99 和 2335.91 cm^{-1} 处均无明显吸收特性. 故综合考虑目标气体吸收线强、光源能量波长分布和水吸收干扰三个方面因素, 选择 1046.43, 1351.99 cm^{-1} 和 2335.91 cm^{-1} 分别作为 NH_3 , C_2H_2 和 CO_2 的特征波长. 实验中所使用的黑体碳棒光源总功率为 30 mW, 目标特征线光能量依次为 28 μW (NH_3 , 1046.43 cm^{-1}), 30 μW (C_2H_2 , 1351.99 cm^{-1}) 和 13 μW (CO_2 , 2335.91 cm^{-1}).

2.2 DOP 差分光声光谱痕量气体传感器设计

DOP 差分光声光谱痕量气体传感器整体结构

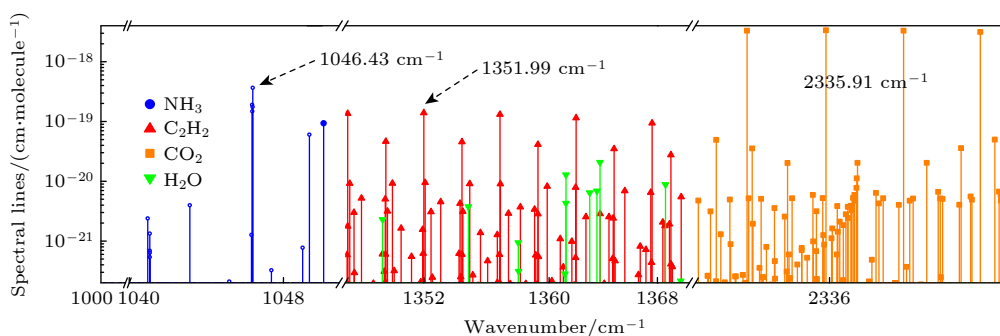


图 2 目标气体与 H_2O 吸收线位置对比
Fig. 2. Absorption lines of target gases and water vapor.

如图 3 所示, 采用傅里叶变换红外光谱仪 (Bruker®, Vertex 70) 中黑体碳棒光源作为系统激励源. 应用自制镜式斩波器将入射光逐次照射至两完全一致的光声池中, 该光强度调制方式有效避免入射光的分束处理, 光能利用率提高了至少 1 倍^[19]. 当入射光透过斩波器的斩波片狭缝时, 将照射至样品光声池 (Resonator_s); 而当其被斩波片镜面完全反射时, 将入射至参考光声池 (Resonator_r), 因此, 该镜式斩波器实质上完成了两光声池入射光信号的反向调制. 合理调整放置在光声池另一侧的反射镜夹角, 避免反射光束照射与原光声池入射光束发生干涉. 采用两个信号混合器 (Mini Circuits®, ZFRSC-2050+) 分别完成两光声池的光声信号相加和两反射光束光强信号相加, 并使用两个锁相放大器 (Stanford Research Systems®, SR830) 完成两种光谱和光声谱信号对的解调. 锁相积分时间为 300 ms, 滤波斜率为 6 dB/oct.

由于镜式斩波片极高的反射率且其对两光声池的激励光进行了反向调制, 相应的两光声池内的相干噪声 (该噪声主要指由光源波动引起的背景噪声和由背景杂质气体吸收产生的虚假信号) 应幅值相同、相位相反. 即将两光声池信号相加原则上可消除系统的相关噪声, 完成差分检测模式. 为探究 DOP 模式对光谱信号和光声信号增强效果, 实验首先采集样品光声池中气体透射的 DOP 光谱信号和气体吸收激发的 DOP 光声信号, 分别记为单模式 (single mode) DOP 光谱信号和单模式 DOP 光声信号. 再次添加两个信号混合器, 采集样品光声池和参考光声池透射光谱信号之和, 记为差分模式 (differential mode) DOP 光谱信号 (简记为差分 DOP 光谱信号); 同时采集样品光声池和参考光声池中气体吸收入射光而激发的光声信号之和

作为差分模式 DOP 光声信号 (简记为差分 DOP 光声信号).

实验中所使用的光声池为 T 增强型谐振腔, 该结构如图 4(a) 所示, 可于小尺寸空间中完成高性能低频率共振^[20], 特别适用于入射光为宽光斑广谱光源 (该类型光源只能应用机械调制且光斑尺寸较大) 情况下光声信号的激发. 该光声池主要由

相互垂直的吸收腔体 ($\Phi 26 \text{ mm} \times 80 \text{ mm}$) 和共振腔体 ($\Phi 11 \text{ mm} \times 290 \text{ mm}$) 组成, 其共振频率主要由共振腔体决定, 而吸收腔体主要负责入射光信号的吸收从而激发出光声信号. 样品光声池和参考光声池的幅值信号频率响应曲线几乎重合 (如图 4(b) 所示), 证明了二者具有良好的一致性, 为差分光声系统的实现奠定基础. 光声池共振频率为 342 Hz,

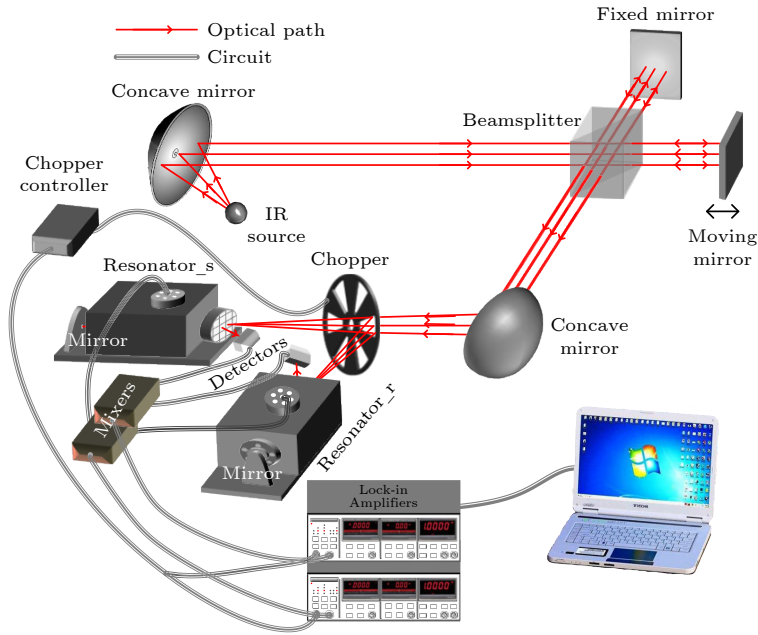


图 3 DOP 差分光声光谱痕量气体传感器

Fig. 3. DOP enhanced photoacoustic gas sensor based on differential detection mode.

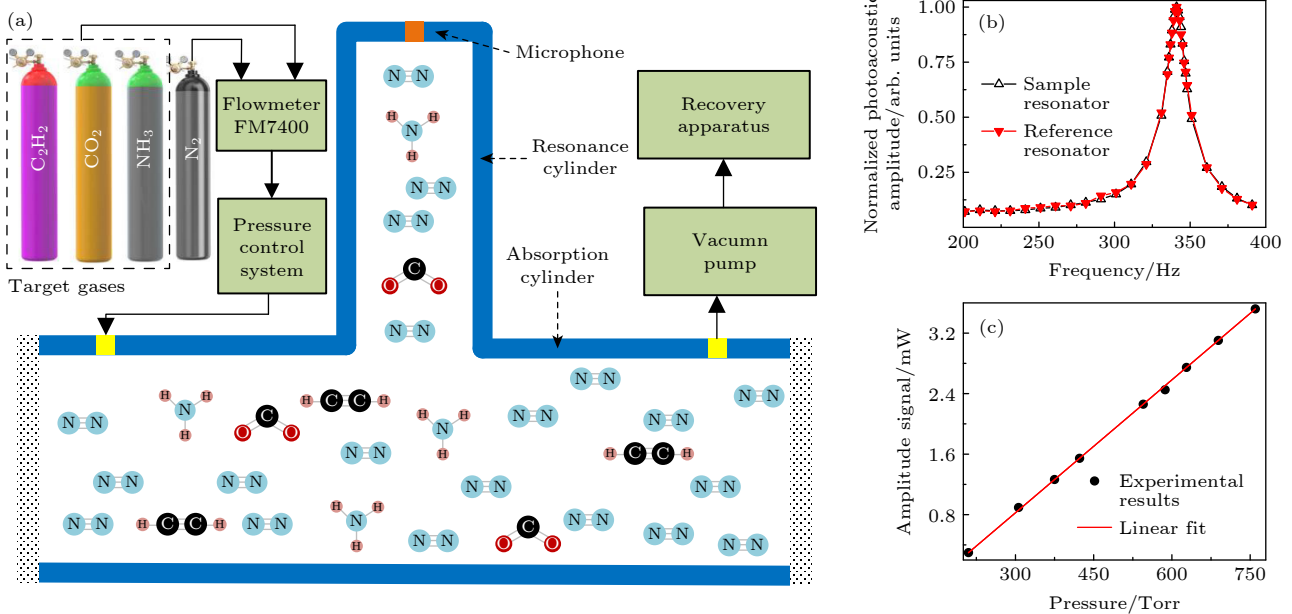


图 4 T 型增强光声池 (a) 光声池模型及气路连接; (b) 光声池幅值信号频率响应; (c) 气体光声信号气压响应

Fig. 4. T typed photoacoustic resonator: (a) T resonator model and gas diagram; (b) photoacoustic amplitude *v.s.* frequency; (c) photoacoustic signal of T cell *v.s.* pressure.

品质因数为 83.5. 光经由氟化钙光窗 ($\Phi 12.7 \text{ mm} \times 3 \text{ mm}$) 照射目标气体, 其产生的光声信号由位于谐振腔体顶端的微音器 (Primo[®], EM158*) 探测. 相比于常规圆柱形光声池, T 增强型结构微音器最大程度远离入射光路, 避免了散射杂散光直接照射微音器带来的噪声干扰. 光声池进/出气口位于吸收腔体贴近于光窗的对称位置. 三种目标气体通过流量计 (Matheson[®], FM7400) 与背景气体 N_2 进行混合, 以配置实验所需的气体浓度. 光声池出气口与隔膜气泵相连, 并使用回收装置处理实验废气. 将样品池充满实验室空气, 测得光声幅值信号随压强变化如图 4(c) 所示, T 增强型光声池光声信号在 200—760 Torr (1 Torr = 133 Pa) 压强范围内与气压成正比. 为获取最佳光声池响应度和更方便探测使用, 所有实验测试均在常温常压下完成.

3 DOP 差分气体传感器性能测试评估

3.1 DOP 差分光声和光谱信号对比分析

DOP 差分光声光谱痕量气体传感器可同时实现光声和光谱信号的双重差分, 该部分首先就差分光声和光声模式性能进行分析. 将两 T 增强型光声池中均充满实验室空气, 分别采集单模式和差分模式光谱/光声信号, 其检测结果如图 5 所示. 单模式 DOP 光谱透射谱线与碳棒光源能量辐射分布完全一致, 而单模式 DOP 光声信号吸收谱线可清晰反映出空气中 H_2O 和 CO_2 两种主要成分吸收带, 进一步佐证了光声光谱技术为零背景检测方法. DOP 差分模式下光谱谱线与光声吸收线几乎重合, 均为与波长信息无关的直线, 证明了该 DOP 差分系统达到了良好的背景噪声抑制能力, 消除了两光声池中相同的信号部分, 可用于滤除同波段杂质气体强吸收干扰和其他背景噪声, 提高痕量气体检测精度.

进一步 T 型增强样品光声池中充满体积分数为 5×10^{-5} 的 C_2H_2 和 N_2 的混合物, 参考池中只包含 N_2 , 采集 DOP 增强下两种模式光谱和光声信号, DOP 增强模式光谱和光声谱结果如图 6 所示. DOP 增强差分光声模式仍无法探测出体积分数为 5×10^{-5} 的 C_2H_2 谱线信息; 而两种差分光声信号均可清晰显示出 C_2H_2 由碳氢键的伸缩振动 ($\nu_4 + \nu_5$)₂ 产生的 1302 和 1360 cm^{-1} 附近的吸收信息. 在吸收峰 1351.99 cm^{-1} 处体积分数为 5×10^{-5} 的

C_2H_2 气体 DOP 增强差分光声信号为 7.85×10^{-4} (arb. units) 较单光路模式 (4.11×10^{-4} , 图 6 中蓝色曲线所示) 提高了 1.91 倍; 且单光路和 DOP 增强光声信号背景噪声几乎持平. 上述现象说明了 DOP 差分气体传感器具有信噪比高和背景噪声抑制能力强的优势.

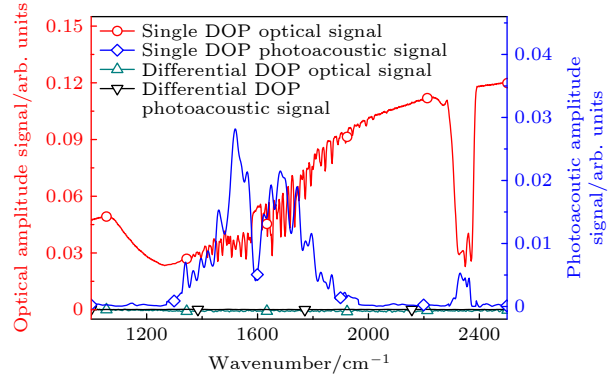


图 5 DOP 增强光谱和光声幅值信号
Fig. 5. DOP enhanced photoacoustic and optical spectra.

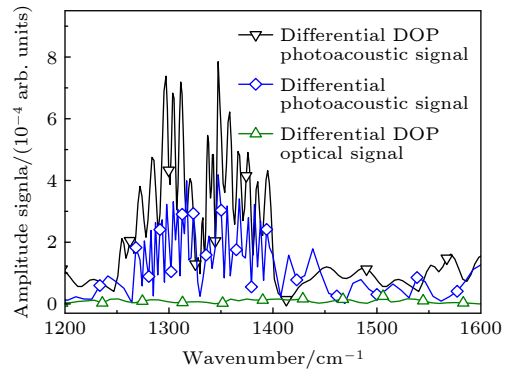


图 6 体积分数为 5×10^{-5} 的 C_2H_2 DOP 增强模式光谱和光声谱线
Fig. 6. DOP enhanced photoacoustic and optical spectra of C_2H_2 with volume fraction of 5×10^{-5} .

尽管已应用 DOP 方法进行气体吸收增强, 差分光谱法在如此短的气体吸收长度 (约 80 mm) 无法获得体积分数为 5×10^{-5} 的 C_2H_2 有效吸收信息. 而 DOP 差分光声谱可明显反映出气体吸收特性. 这一现象可利用 (1) 式 DOP 增强下差分光声信号 $I_d(\sigma)$ 和光声信号 $S_d(\sigma)$ 进行进一步解释^[21,22]:

$$I_d(\sigma) = I_0(\sigma) R_{\text{optic}}(\sigma) \times \left\{ (1 + e^{i\varphi}) \left[1 - \left(\sum_{k'}^{T'} c(k') E_{k'}(\sigma) \right) N_{\text{tot}}(2L) \right] - \left(\sum_k^T c(k) E_k(\sigma) \right) N_{\text{tot}}(2L) \right\}, \quad (1a)$$

$$S_d(\sigma) = I_0(\sigma) R_{\text{mic}}(\omega_0) C \times \left[(1 + e^{i\varphi}) \left(\sum_{k'}^{T'} c(k') E_{k'}(\sigma) \right) + \left(\sum_k^T c(k) E_k(\sigma) \right) \right] \times N_{\text{tot}}(2L), \quad (1b)$$

其中 I_d 和 S_d 分别表示由锁相放大器探测得到的 DOP 增强差分光谱和光声学信号. σ 为入射光波数; I_0 为两光声池光入射能量; R_{optic} 和 $R_{\text{mic}}(\omega_0)$ 分别表示光探测器和微音器在共振频率 ω_0 处的响应度; φ 为镜式斩波器调制下入射至两光声池光波的相位差; T 和 T' 表示目标气体和背景气体种类数; L 为光声池长度; $c(k)$ 和 $E_k(\sigma)$ 表示 k 成分气体浓度和吸收截面; N_{tot} 为气体分子总密度.

当两光声池入射光相位差 $\varphi = \pi$ 时, 由 (1) 式中 $(1 + e^{i\varphi}) = 0$ 可得差分光谱和差分光声学方法均可消除同波段杂质气体强吸收干扰和其他相干噪声影响. 但实验中由于入射光斑具有一定的尺寸大小, 无法将其视为质点, 故两光声池相位差 φ 只能尽量趋近 π , 换言之系统内的相干噪声无法被完全消除. 对于差分光谱信号而言, 除需克服杂质气体吸收引起的噪声 ($\left(\sum_{k'}^{T'} c(k') E_{k'}(\sigma) \right) N_{\text{tot}}(2L)$) 外, 还需克服由透射光谱检测方式原理而进入的光强基底信号 ((1a) 式中用蓝色字体表示的“1”). 即使在本实验室所构建的 DOP 增强光路助力下, 目标气体吸收信息 ($\sum_k^T c(k) E_k(\sigma)$) $N_{\text{tot}}(2L)$ 仍远小于光强基底信号 ($I_0 R_{\text{optic}}(\sigma)$), 故而差分光谱信号无法给出体积分数为 5×10^{-5} 的 C_2H_2 气体吸收信息. 对于差分光声学信号而言, 无需克服光强基底信号, 更容易完成强吸收背景下痕量目标气体微弱特征谱线检测. 因此, DOP 增强差分光声学检测模式可有效增强目标气体信号, 并达到抑制系统中相干噪声的目的. 故采用该模式完成接下来所有气体目标和浓度检测实验.

3.2 DOP 差分光声系统稳定性分析

气体传感器的高灵敏度和强稳定度是保障工业园区有毒有害气体高精度长期稳定监测的必备条件. 本部分应用不同浓度 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ 混合物作为气体样品, 对 DOP 增强差分光声传感器气体灵敏度和系统稳定度进行分析. 样品池中充满体积分数为 $0-1 \times 10^{-4}$ 的 $\text{C}_2\text{H}_2/\text{N}_2$ 混合气体, 参考池中只包含 N_2 气体. 在 FTIR 光谱仪黑体光源预热稳定后, 开始连续采集 25 min 光声幅值信号, 结果如

图 7 所示. 体积分数为 2.5×10^{-5} 的 C_2H_2 光声信号幅值平均值为 4.64×10^{-4} , 而背景 N_2 光声信号标准差为 3.43×10^{-5} , 故 1σ 信噪比为 13.52, 在广谱入射光单波长能量为 $30 \mu\text{W}$ 的情况下, C_2H_2 检测灵敏度为体积分数 1.84×10^{-6} ($25/13.52$). 故在积分时间 300 ms, DOP 增强差分光声学传感器探测 C_2H_2 气体时, 归一化噪声等效系数 NNEA 为 $1.2 \times 10^{-9} \text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$.

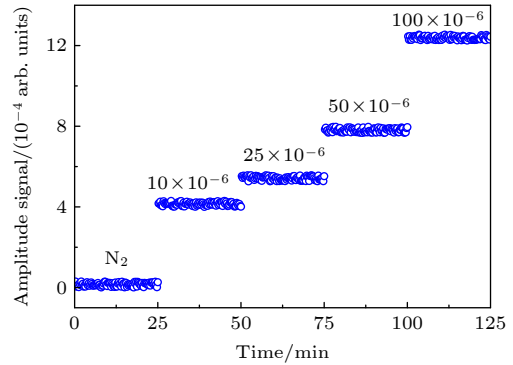


图 7 C_2H_2 气体 DOP 增强差分光声学信号浓度响应分析
Fig. 7. DOP enhanced differential Photoacoustic signal *v.s.* C_2H_2 concentration.

3.3 DOP 差分光声传感器多组分痕量气体同时检测

进一步应用 DOP 增强差分光声学传感器同时对多种工业园区有毒有害气体进行检测, 选用体积分数为 $0-3 \times 10^{-3}$ 的 NH_3 , C_2H_2 , CO_2 和 N_2 的混合气体作为待测样品, 以评估传感器多组分气体同时检测能力和系统气体响应线性度. 目标气体特征线依次为 1046.43cm^{-1} (NH_3), 1351.99cm^{-1} (C_2H_2) 和 2335.91cm^{-1} (CO_2), 检测结果如图 8 所示. 三种气体光声幅值信号与气体浓度之间线性度 $R^2 > 0.995$, 表明该痕量气体传感器具有优良的线性动态范围, 实际应用中可免除复杂繁琐的非线性处理.

体积分数为 2×10^{-6} 的 CO_2 光声信号幅值为 9.47×10^{-5} , 计算可得对应的 1σ 信噪比为 2.76, 故在特征线 2335.91cm^{-1} 处 (光能量 $13 \mu\text{W}$) 的情况下, CO_2 检测灵敏度为体积分数 7.25×10^{-7} ($2/2.76$), 对应的 NNEA 达 $1.5 \times 10^{-9} \text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$. 体积分数为 4×10^{-6} 的 NH_3 光声信号幅值为 9.59×10^{-5} , 对应的 1σ 信噪比为 2.79, 故在特征线 1046.43cm^{-1} 处 (光能量 $28 \mu\text{W}$) 情况下, NH_3 检测灵敏度为体积分数 1.43×10^{-6} , 对应的 NNEA 可以达到 $1.4 \times 10^{-9} \text{W}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$.

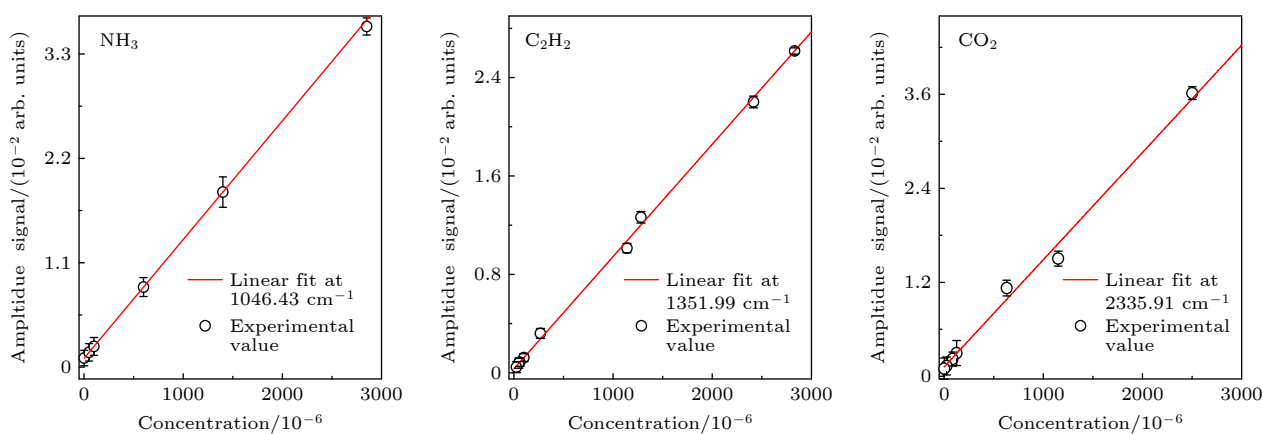


图 8 三种目标气体光声幅值响应线性度

Fig. 8. Photoacoustic signal linear fits of three target gases at designated absorption lines.

4 结 论

本文针对工业园区有毒有害多组分高精度监测需求,应用红外黑体光源,设计 DOP 差分光谱和光声检测方式,有效抑制了系统背景噪声,增强了痕量气体吸收效率,补偿了广谱吸收光谱单波长能量弱的缺陷,实现了 NH₃、C₂H₂ 和 CO₂ 三种气体高精度同时检测.采用中红外波段作为痕量气体目标检测线,有效地避免了空气中水蒸气复杂干扰,且吸收强度比近红外波段至少高出 1 个量级.应用两个一致的 T 型增强光声池,构建了 DOP 增强型差分光学/光声检测模式,并理论和实验证明差分光声模式背景相干噪声抑制能力更强,且其光声信号单光路模式提高了 1.91 倍.在常温常压下,应用该 DOP 增强型广谱光声气体传感器, NH₃、C₂H₂ 和 CO₂ 三种气体同时检测精度分别为体积分数 1.43×10^{-6} 、 1.84×10^{-6} 和 7.25×10^{-7} .该结果比单光路检测模式提高了一个量级,说明 DOP 增强差分光声光谱气体传感器具有较强的背景噪声免疫和高灵敏度检测能力.进一步以体积分数为 $0-3 \times 10^{-3}$ 的 NH₃/C₂H₂/CO₂/N₂ 的混合气体作为样品,光声信号线性度均大于 0.995.因此, DOP 增强 T 型差分光声传感器具有灵敏度高、选择性好、背景噪声免疫的优势,可实现多种工业园区有毒有害气体同时检测,有望为“碳中和碳达峰”行动提供技术支持.

参考文献

[1] Hyde B P, Carton O T, Toole P O 2003 *Atmos. Environ.* **37** 55
 [2] Gong Z F, Gao T L, Mei L, Chen K, Zhang B, Peng W, Yu

Q X 2021 *Photoacoustics* **21** 100216
 [3] Li Y, Wang R Z, Tittel F K, Ma Y F 2020 *Opt. Laser Eng.* **132** 106155
 [4] Wilson A D 2012 *Procedia* **1** 453
 [5] Marriott P J, Haglund P, Ong R C Y 2003 *Clin. Chim. Acta* **328** 1
 [6] Berbegal C, Khomenko I, Russo P, Spano G, Fragasso M, Biasioli F, Capozzi V 2020 *Fermentation* **6** 55
 [7] Korablev O, Vandaele A C, Montmessin F, et al. 2019 *Nature* **568** 517
 [8] Tombez L, Zhang E J, Orcutt J S, Kamalapurkar S, Green W M J 2017 *Optica* **4** 1322
 [9] Sun Y W, Liu W Q, Wang S M, Huang S H, Zeng Y, Xie P H, Chen J, Wang Y P, Si F Q 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 140704 (in Chinese) [孙友文, 刘文清, 汪世美, 黄书华, 曾议, 谢品华, 陈军, 王亚萍, 司福祺 2012 物理学报 **61** 140704]
 [10] Miao Y P, Le W, Yang F, Lin Y C, Tan Y Z, He H L 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 074212 (in Chinese) [苗银萍, 靳伟, 杨帆, 林粤川, 谭艳珍, 何海律 2017 物理学报 **66** 074212]
 [11] Dong M L, Zhao W X, Cheng Y, Hu C J, Gu X J, Zhang W J 2012 *Acta Phys. Sin.* **61** 060702 (in Chinese) [董美丽, 赵卫雄, 程跃, 胡长进, 顾学军, 张为俊 2012 物理学报 **61** 060702]
 [12] Yin X K, Dong L, Wu H P, Liu L X, Shao X P 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 170701 (in Chinese) [尹旭坤, 董磊, 武红鹏, 刘丽娜, 邵晓鹏 2021 物理学报 **70** 170701]
 [13] Ma Y F 2021 *Acta Phys. Sin.* **70** 160702 (in Chinese) [马欲飞 2021 物理学报 **70** 160702]
 [14] He Y, Ma Y F, Tong Y, Yu X, Tittel F K 2019 *Opt. Lett.* **44** 1904
 [15] Li S Z, Wu H P, C R Y, Sampaolo A, Patimisco P, Spagnolo V, Tittel F K, Dong L 2019 *Opt. Express* **27** 35267
 [16] Zhang B, Chen K, Chen Y W, et al. 2020 *Opt. Express* **28** 6618
 [17] Liu K, Mei J X, Zhang W J, Chen W D, Gao X M 2017 *Sens. Actuators, B* **251** 632
 [18] Yin X K, Wu H P, Dong L, et al. 2019 *Sens. Actuators, B* **282** 567
 [19] Liu L X, Mandelis A, Huan H T, Michaelian K H 2017 *Opt. Lett.* **42** 1424
 [20] Liu L X, Mandelis A, Huan H T, Melnikov A 2016 *Appl. Phys. B* **122** 268
 [21] Liu L X, Huan H T, Li W, Mandelis A, Wang Y F, Zhang L, Zhang X S, Yin X K, Wu Y X, Xiao X P 2021 *Photoacoustics* **21** 100228
 [22] Liu L X, Huan H T, Mandelis A, Zhang L, Guo C F, Li W, Zhang X S, Yin X K, Shao X P, Wang D T, 2022 *Opt. Laser Technol.* **148** 107695

Photoacoustic simultaneous detection of multiple trace gases for industrial park application*

Liu Li-Xian¹⁾²⁾ Chen Bai-Song^{1)†} Zhang Le¹⁾ Zhang Xue-Shi¹⁾
Huan Hui-Ting^{1)‡} Yin Xu-Kun¹⁾ Shao Xiao-Peng¹⁾
Ma Yu-Fei³⁾ Mandelis Andreas²⁾

1) (*School of Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China*)

2) (*Department of Mechanical and Industrial Engineering, University of Toronto, Toronto M5S 3G8, Canada*)

3) (*National Key Laboratory of Science and Technology on Tunable Laser, Harbin Institute of Technology, Harbin 150001, China*)

(Received 2 April 2022; revised manuscript received 2 May 2022)

Abstract

The determination of toxic or harmful gases in industrial parks is a challenge to monitoring exhaust contaminants due to the features of complex compositions and ubiquity. Blackbody sources play an important role in simultaneously detecting the multiple gas species in the presence of cross-interfering absorption lines due to their effective ultra-wide wavelength range. Nevertheless, the problem of lower intensity per wavelength and less stability persists as an obstacle for highly sensitive trace gas detection. In this study, a dual optical path (DOP) enhanced differential photoacoustic and spectral detection mode is developed for simultaneously detecting the multiple toxic or harmful gas through augmenting the weak effective absorption signals and suppressing the spurious coherent background noise. Two identical T-type photoacoustic resonators are introduced to enable the differential mode. Nevertheless, the pure optical approach cannot distinguish the absorption characteristics of acetylene (C_2H_2) with volume fraction 5×10^{-5} even with the DOP enhancement, whereas emerging peaks in the differential photoacoustic (PA) mode reveal the capability of PA spectroscopy to suppress coherent noise. The results demonstrate that the differential PA signal is improved by 1.91 times that obtained by the DOP design. Methane (NH_3), acetylene (C_2H_2) and carbon dioxide (CO_2) are used to verify the performance of this DOP enhanced differential PA gas sensor, and the volume fraction of the sensitivity is found to be 7.25×10^{-7} for CO_2 , 1.84×10^{-6} for C_2H_2 , and 1.43×10^{-6} for NH_3 at standard temperature and pressure, which is an order of magnitude higher than the original single mode PA value. Linear PA amplitude responses ranging from 0 to 3×10^{-3} in volume fraction with respect to the three target gases are observed, and the correction coefficients are all greater than 0.995. The DOP enhanced differential PA detection mode compensates for the weakness of the limited sensitivity associated with broadband spectroscopic methods based on blackbody radiator. Thus, the broadband DOP enhanced differential photoacoustic modality is demonstrated to be an effective approach to simultaneous, highly sensitive and selective detection of multiple trace gases.

Keywords: dual optical path enhanced differential mode, photoacoustic spectroscopy, toxic or harmful gas, multiple trace gas detection

PACS: 07.07.Df, 42.60.Da, 07.05.Fb, 42.62.Fi

DOI: [10.7498/aps.71.20220613](https://doi.org/10.7498/aps.71.20220613)

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62175194, 61805187, 61801358).

† Corresponding author. E-mail: chenbaisong@xidian.edu.cn

‡ Corresponding author. E-mail: hthuan@xidian.edu.cn

面向工业园区的多组分痕量气体光声光谱同时检测

刘丽娴 陈柏松 张乐 章学仕 宦惠庭 尹旭坤 邵晓鹏 马欲飞 Mandelis Andreas

Photoacoustic simultaneous detection of multiple trace gases for industrial park application

Liu Li-Xian Chen Bai-Song Zhang Le Zhang Xue-Shi Huan Hui-Ting Yin Xu-Kun Shao Xiao-Peng
Ma Yu-Fei Mandelis Andreas

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 170701 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20220613

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20220613>

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7.6 m量子级联激光的光声光谱探测N₂O气体

Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser

物理学报. 2018, 67(8): 084201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172696>

光声光谱检测装置中光声池的数值计算及优化

Numerical calculation and optimization of photoacoustic cell for photoacoustic spectrometer

物理学报. 2019, 68(7): 074202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182084>

面向SF₆气体绝缘设备故障检测的光声CO气体传感器设计和优化

Design and optimization of photoacoustic CO gas sensor for fault diagnosis of SF₆ gas insulated equipment

物理学报. 2021, 70(17): 170701 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210532>

基于石英增强光声光谱的气体传感技术研究进展

Research progress of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based gas sensing

物理学报. 2021, 70(16): 160702 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210685>

傅里叶红外光谱气体检测限的定性分析

Qualitative analysis of gas detection limit of Fourier infrared spectroscopy

物理学报. 2022, 71(9): 093201 <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212366>

适用于ppb量级NO₂检测的低功率蓝光二极管光声技术研究

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

物理学报. 2019, 68(7): 070703 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182262>