

文章编号 1004-924X(2018)08-1870-06

湿度和 SF₆ 在石英增强光声光谱中对 CO 分子弛豫率的影响

卫婷婷, 武红鹏, 尹旭坤, 董磊*

(1. 山西大学 激光光谱研究所 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006;

2. 山西大学 极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006)

摘要: 为了研究六氟化硫(SF₆)气体分子和水汽(H₂O)对一氧化碳(CO)气体分子的弛豫率的影响, 建立了一个基于石英增强光声光谱(QEPAS)技术的痕量气体传感器系统。采用 1.57 μm 的近红外分布式反馈二极管激光器作为激励光源, 并对不同 SF₆ 和 H₂O 气体浓度下的 CO 的光声信号进行对比研究。首先用 CO 传感器系统探测 CO 与 N₂ 的气体混合物中 CO 的光声信号, 然后在 CO 与 N₂ 气体混合物中加入不同浓度的 SF₆ 气体, 分别探测不同浓度 SF₆ 气体下的 CO 光声信号强度。最后在 CO 与 N₂ 的气体混合物中加入不同浓度 H₂O, 探测加入 H₂O 后的 CO 的光声信号强度。实验结果表明随着 CO 和 N₂ 气体混合物中 SF₆ 气体浓度的增加, CO 的光声信号幅值几乎没有变化, 而在混合物中加入 2.5% 的 H₂O 后, 发现 CO 的光声信号提高了约 5 倍。因此, SF₆ 对 CO 气体的弛豫率没有明显的影响, 然而 H₂O 的添加能够有效缩短 CO 气体的弛豫时间。

关键词: 石英增强光声光谱; 痕量气体; 近红外激光器; 弛豫率

中图分类号: O433.1 **文献标识码:** A **doi:** 10.3788/OPE.20182608.1870

Impact of humidity and SF₆ on CO detection based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy

WEI Ting-ting, WU Hong-peng, YIN Xu-kun, DONG Lei*

(1. National Key Laboratory of Quantum Optics and Optical Quantum Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

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

Abstract: A CO sensor system based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy technology was established to study the effect of sulfur hexafluoride (SF₆) and water vapor (H₂O) on the relaxation rate of carbon monoxide (CO) gas molecules. A 1.57 μm near-infrared distributed feedback diode laser was used as the light source to compare the photoacoustic signal amplitudes of CO under different concentrations of SF₆ and H₂O. First, a CO sensor system was used to detect photoacoustic signals from CO in a gas mixture of CO and N₂. Then, different concentrations of SF₆ gas were added to the

收稿日期: 2018-04-24; **修订日期:** 2018-05-29.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 61622503, No. 61575113); 山西省“1331 工程”重点学科建设计划经费资助项目; 山西省中青年拔尖创新人才支持计划资助项目; 山西省“三晋学者”特聘教授支持计划资助项目(No. 2017QNSJXZ-04)

CO and N₂ gas mixture and the photoacoustic signal amplitudes of CO were detected. Finally, H₂O was added to the gas mixture of CO and N₂ before detecting the photoacoustic signal amplitudes of CO. The experimental results show that with increasing concentration of SF₆ in the gas mixture of CO and SF₆, the photoacoustic signal of CO remains constant; however, the addition of 2.5% H₂O to the mixture results in a five-fold increase of the photoacoustic signal of CO. Therefore, H₂O has an obvious effect on the relaxation rate of CO gas, while SF₆ has none.

Key words: quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy; trace gas; near-infrared laser; relaxation rate

1 引言

一氧化碳(CO)作为空气中的一种主要污染物,在大气化学中扮演着重要的角色,也是造成工业以及城市大气污染的主要原因之一,对环境和人类的生活具有很大的危害。由于煤、石油、液化气等含碳有机物的不完全燃烧,工业生产过程中排放的废气以及汽车尾气中含有大量的 CO,这也是大气中 CO 的主要来源。由于 CO 是一种无色、无味且有毒的气体,大约 100 μL/L 的 CO 就可以对人类中枢神经系统和心脏产生危险^[1],因此需要一款价格低廉、高灵敏的 CO 气体传感器来实时监测大气污染程度以及检测工业废气和汽车尾气中 CO 的排放量^[2]。

近十年来,由于光声光谱(Photoacoustic Spectroscopy, PAS)技术具有探测灵敏度高、选择性好、结构紧凑等优点,已经被广泛地应用于痕量气体的探测。PAS 技术的基本原理是探测目标气体吸收特定波长的激光后退激发产生的声波能量。最初,待测气体分子吸收光辐射能量后,从基态跃迁到激发态,并通过碰撞退激发重新回到基态(弛豫过程),所释放的能量转变为分子的平动能,改变了局部气体的温度。由于在 PAS 技术中,激励分子的激光会被周期性地调制,这样释放的能量会对局部分子产生周期性的膨胀和收缩,从而产生声波,随后被高灵敏的麦克风探测到,并转变为电信号,因此可根据电流信号来反演出待测气体的浓度。

自从 2002 年石英增强光声光谱(Quartz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy, QEPAS)技术首次被报道以来^[3],该技术已经成为 PAS 技术的一个重要分支,并被广泛应用于环境监测、工业过程控制、医学诊断等领域^[4-9]。QEPAS 技术采用价格低廉的音叉式石英晶振(QTF)代替了传

统 PAS 技术中的宽带麦克风作为一个共振的声传感器^[10-12]。在传统光声光谱技术中,常用的光声池的共振频率大约为 1~4 kHz,而 QEPAS 技术使用的是共振频率大约为 32 kHz 的音叉式石英晶振,如此高的共振频率使得 QEPAS 技术不易受环境噪声的影响。然而对于光声光谱技术来说,在激光诱导的分子弛豫过程中,由于被激发分子经过弛豫过程后才能释放吸收的能量,这就需要待测气体分子的振动-平动弛豫时间 τ 远小于激光的调制周期 $1/f$ ^[13-14],即 $\tau \ll 1/f$;否则,气体的膨胀收缩速度无法跟上激光诱导的分子激发态布局数变化,从而降低了传感器的探测灵敏度。因此,在采用 QEPAS 技术去探测氨气(CH₄)、一氧化氮(NO)、二氧化碳(CO₂)及 CO 等低弛豫率的气体分子时会造成光声信号幅值的降低以及相位的延迟^[14]。

在采用 QEPAS 技术去探测低弛豫率气体时,为了提高传感器的探测灵敏度,一般需要在被测的低弛豫率气体中加入少量的高弛豫率的气体(H₂O 或 SF₆ 气体)作为“催化剂”来提高低弛豫率气体的弛豫率。在之前的研究报道中,H₂O 对低弛豫率气体分子的影响已被多次研究。2006 年,G. WYSOCKI 等人采用 2 μm 的激光器研究了 H₂O 对 CO₂ 气体弛豫率的影响,将 1.72% 浓度的 H₂O 加入到 CO₂ 气体中,结果发现 QEPAS 传感器的探测灵敏度约提高了 5 倍^[13];在 2016 年,X. Yin 等人采用 1.57 μm 的激光器研究 H₂O 对 CO 气体弛豫率的影响,将 1.6% 浓度的 H₂O 加入到 CO 气体中,结果发现 QEPAS 传感器的探测灵敏度约提高了 4 倍^[14]。但是,在这些研究报道中,只研究了 H₂O 对低弛豫率的分子的影响。在 SF₆ 对低弛豫率分子的研究方面,2005 年 A. A. KOSTEREV 等人采用 4.55 μm 的 QCL 激光器,研究了 SF₆ 对 N₂O 气体的弛豫率的影响,结果显示在 5% 浓度的 SF₆ 作用下,将

N_2O 的灵敏度约提高了 9.8 倍^[15]。2005 年, M. I. Buchwald 等人采用 $3.9\ \mu\text{m}$ 的激光器研究了 SF_6 对 CO_2 气体弛豫率的影响, 在 4% 浓度的 SF_6 作用下, CO_2 的灵敏度约提高了 10 倍^[16]。这些研究都采用中红外激光器, 但却没有详细地研究在近红外波段 SF_6 气体对低弛豫率的气体分子的影响。本文基于 QEPAS 技术, 采用商用的近红外半导体二极管激光器作为辐射光源分别研究了 H_2O 和 SF_6 气体对 CO 气体弛豫率的影响。

2 实验装置

基于 QEPAS 技术的 CO 传感器系统如图 1 所示。实验使用一个中心波长为 $1\ 566.3\ \text{nm}$ 的光纤耦合分布式反馈二极管激光器 (DFB) 作为激励光源。采用自制的控制电路单元 (CEU) 来控制激光器的温度和电流, 从而实现对激光器输出波长的调谐, 其中温度调谐是粗调, 在实验中 CEU 将激光器的温度始终保持在 $20.1\ ^\circ\text{C}$; 电流控制是精细调谐, 实验中控制电流从 $110\ \text{mA}$ 扫描到 $128\ \text{mA}$, 该电流范围对应的激光输出波数为 $6\ 383.59\sim 6\ 382.46\ \text{cm}^{-1}$, 刚好覆盖了实验中选择的 CO 吸收线 ($6\ 383.09\ \text{cm}^{-1}$)。输出的激光通过一个聚焦长度为 $110\ \text{mm}$ 的光纤汇聚头后进入声学探测模块, 汇聚后激光的束腰直径约为 $100\ \mu\text{m}$ 。实验中使用共振频率 f_0 为 $32\ 752.1\ \text{Hz}$ 和品质因子为 $13\ 210$ 的石英音叉作为光声传感器。由于探测到 CO 的信号强度较低, 因此在音叉两端加了两个相同的管子作为微型声音谐振腔来提高 CO 的信号强度。经实验优化, 我们采用内径为 $0.6\ \text{mm}$, 外径为 $0.8\ \text{mm}$, 长度为 $6.4\ \text{mm}$ 的不锈钢毛细管作为谐振腔^[17]。在音叉两端加上微型声音谐振腔之后, 其共振频率 f_0 变为 $32\ 753.4\ \text{Hz}$ 、品质因子变为 $2\ 500$ 。这样管子和音叉共同组成了声学测声模块, 放置在一个封闭的气室里, 气室两端分别为出气口和进气口, 另外两端加了两个 CaF_2 窗口, 以便于激光进入气室。由于二次谐波信号在谐波峰值位置恰好位于气体吸收线中心, 并且能够很好地抑制残余幅度调制对谐波信号的影响, 因此在实验中, 我们采用二次谐波检测技术来实现光声信号的探测, 激光的波长调制频率为音叉共振频率的一半,

即 $f=f_0/2=16\ 376.7\ \text{Hz}$ 。音叉底端连接自制的 $10\ \text{M}\Omega$ 的跨阻抗放大器对电流信号进行放大, 并将放大后的信号传递给锁相放大器, CEU 的调制同步端口与锁相放大器的同步输入端相连, 由锁相放大器进行二次谐波解调。锁相放大器再把解调后的信号输入到电脑里, 通过自编的 LabVIEW 程序对采集到的信号进行处理分析和记录。

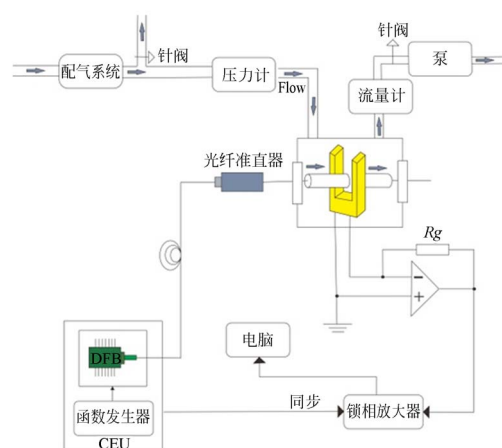


图 1 基于 QEPAS 技术的 CO 传感器实验系统原理图
Fig. 1 Schematic of CO sensing experiment system based on QEPAS

为了研究湿度和 SF_6 对 CO 分子弛豫率的影响, 需要往测量的气体中添加水蒸气和 SF_6 。使用一个硅树脂中空纤维膜器件 (型号: PermSelect, PDMSXA-2,500) 作为加湿器。纤维膜被浸湿在水中, 气体从中空内腔的纤维丝中通过, 由于纤维膜由高渗透性聚合物制作, 水蒸气会快速渗透通过纤维膜进入流过的气体, 从而对干燥的气体进行加湿。水汽浓度通过冷镜式露点仪 (型号: DewMaster, DM-C1) 进行精确测量。露点仪能够测出水的露点, 结合测量时的温度, 能够获得水的绝对浓度。被测气体中的 SF_6 是通过使用一台自动配气系统添加的。配气系统能够供应不同 SF_6 含量的被测气体。

根据 HITRAN 数据库, 在波数 $6\ 361.5\sim 6\ 384.5\ \text{cm}^{-1}$ 内, H_2O 吸收线强与 CO 吸收线强如图 2 所示, 而 SF_6 在该波数范围内没有吸收线。从图中可以看出 CO 的吸收线位于 $6\ 383.09\ \text{cm}^{-1}$, 其吸收线强度比该范围内 H_2O 分子的吸收线强度高 2 个数量级, 且 SF_6 在这个范围内没有吸收线, 这说明实验中选取的吸收线不

会被 H₂O 和 SF₆ 的吸收影响,因此该波数范围可以用来研究 H₂O 和 SF₆ 对 CO 弛豫率的影响。

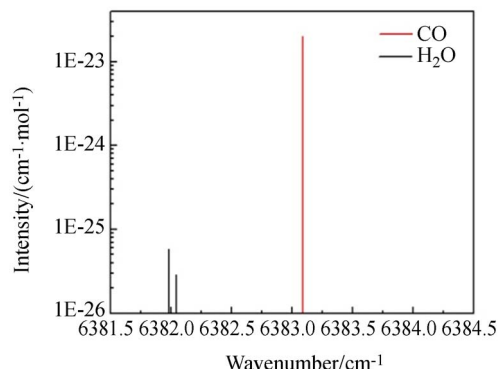


图2 位于 6 381.5 ~ 6 384.5 cm⁻¹ 之间的 CO 和 H₂O 的吸收线

Fig. 2 Absorption lines of CO and H₂O between 6 381.5 cm⁻¹ and 6 384.5 cm⁻¹

3 理论分析

由于实验中 QEPAS 传感器采用二次谐波调制技术,使用的激光被调制在一个固定的周期 $\omega=2\pi f$ 内。对于一个二能级分子系统,在较低的激励功率下,探测到的光声信号幅度 S 和光声相位延迟 θ 可以被写成:

$$S=S_0 \frac{1}{\sqrt{1+\tan^2 \theta}}, \tan \theta=\omega \tau(C_{tr}/C_0), \quad (1)$$

其中: S_0 是瞬时弛豫的光声信号, τ 是弛豫时间常数, θ 是激发态和光声信号的相位延迟, C_{tr} 是在恒定体积下平动和转动的比热容, C_0 是在恒定体积中总的比热容。如果待测分子的弛豫率小于激光的调制频率 ($\omega \tau \gg 1$), 光声的产生会被抑制。因此,通过光声光谱技术来探测气体分子种类不仅依赖于光吸收强度,而且受弛豫过程和辐射光调制频率的影响。

从式(1)可以看出,如果待测分子的弛豫率远大于激光的调制频率,即: $\omega \tau \ll 1$, 那么弛豫过程对探测系统光声信号的影响可以忽略。对于商用的石英音叉,共振频率都约为 32.8 kHz, 因此在一个大气压下, QEPAS 传感系统的调制周期 $1/\omega \approx 5 \mu s$, 而传统光声光谱技术的调制频率为 1 ~ 4 kHz, 调制周期 ($1/\omega$) 约为 160 ~ 40 μs , 因此在使用 QEPAS 技术来探测低弛豫率分子时会造成光声信号的减少以及相位的延迟。

4 实验结果与讨论

对于光声光谱技术来说,探测灵敏度是痕量气体传感器的一项重要指标,是由目标气体在特定浓度下的探测信噪比决定的,因此不仅需要关注光声信号的变化,也需要关注在不同的 H₂O 和 SF₆ 浓度下 QEPAS 系统的噪声。将激光器的波长锁定到目标吸收线,用氮气清洗气室,并在相同的气流速度下通入 2.5% 的 H₂O/N₂ 和 5% 的 SF₆/N₂, 发现传感系统的 1σ 噪声保持在 0.7 μV 。

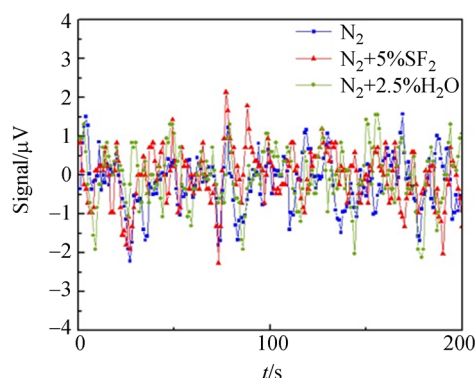


图3 传感系统在 N₂、SF₆/N₂、H₂O/N₂ 的噪声

Fig. 3 System noises in N₂, SF₆/N₂ and H₂O/N₂

在标准大气压下,测得 5% CO 与 N₂ 混合气体中 QEPAS 的信号幅度如图 4 所示。在 5% CO 与 N₂ 的混合物中加入 H₂O 之后测得 CO 的 QEPAS 信号明显提高了 5 倍, 这与文献[14]的

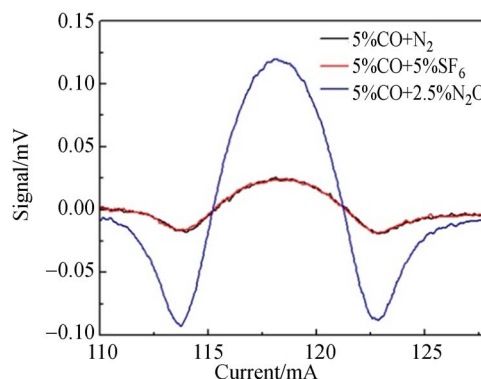


图4 5% CO/N₂ 混合气分别加入 5% SF₆ 和 2.5% H₂O 后 CO QEPAS 信号幅值

Fig. 4 Signal amplitudes of CO QEPAS after adding 5% SF₆ or 2.5% H₂O into 5% CO/N₂ mixtures

实验结果保持一致。然后将混合气体中加入纯 SF_6 气体来研究 SF_6 对 CO 弛豫率的影响,将 SF_6 气体逐渐加入到气室中,并实时测量 QEPAS 系统的信号幅度。实验发现 SF_6 浓度从 1% 加到 10%,CO 的信号幅度几乎没有改变,这与文献 [15] 中采用中红外激光器对 CO 气体的研究结果保持一致。但并不意味着 SF_6 分子对所有低弛豫率气体分子的弛豫率没有影响,在先前 SF_6 分子对低弛豫率气体的弛豫率影响研究中, SF_6 明显缩短了低弛豫率气体的弛豫时间^[15-16],在 4.55 μm 时,5% 浓度的 SF_6 将 N_2O 的光声信号幅度提高了 9.8 倍^[15]。因此当采用 QEPAS 系统来测量低弛豫率分子时,加入微量的 SF_6 气体并不适用于所有低弛豫率分子。这表明 SF_6 的加入并没有影响 CO 的弛豫时间,而 H_2O 的加入明显缩短了 CO 分子的弛豫时间。

进一步的能级分析发现, SF_6 的能级主要集中在 $>10 \mu\text{m}$ 区域,而实验中使用的是近红外波段的光源,这样就导致了 CO 分子与 SF_6 分子发

生碰撞后, SF_6 没有对应区域的能级阶梯,使得 CO 的能量不能通过与 SF_6 分子碰撞被释放,也就是说 CO 还是通过自身分子及与 N_2 分子的碰撞过程来释放能量。

5 结 论

本文分别研究了 H_2O 和 SF_6 对 CO 弛豫率的影响。通过实验研究发现在 CO 气体中逐渐加入 SF_6 气体后对 CO 的光声信号几乎没有影响,即使将 SF_6 浓度增加至 10%,CO 的光声信号依旧没有变化。然而在气室中加入 H_2O 后,发现 CO 的光声信号有了显著的提高。因此,当使用 QEPAS 测量环境大气中的 CO 时,必须根据水浓度对信号进行校正。这些实验结果对于今后 QEPAS 传感装置的设计及灵敏度提高具有一定的意义,尤其是对电力系统中基于光声光谱的 SF_6 分解物探测具有很好的指导作用。

参考文献:

- [1] PROCKOP L D, CHICHKOVA R I. Carbon monoxide intoxication: an updated review[J]. *Journal of the Neurological Sciences*, 2007, 262 (1-2): 122-130.
- [2] 董磊,马维光,张雷,等. 基于脉冲石英增强光声光谱的中红外超高灵敏 CO 探测[J]. *光学学报*, 2014, 34(1): 0130002.
DONG L, MA W G, ZHANG L, *et al.*. Mid-IR ultra-sensitive CO detection based on pulsed quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Journal of Optics*, 2014, 34(1): 0130002. (in Chinese)
- [3] KOSTEREV A A, BAKHIRKIN Y A, CURL R F, *et al.*. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2002, 27 (21): 1902-1904.
- [4] 张志荣,夏滑,董凤忠,等. 利用可调谐半导体激光光谱法同时在线监测多组分气体浓度[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(11): 2771-2777.
ZHANG ZH R, XIA H, DONG F ZH, *et al.*. Simultaneous and on-line detection of multiple gas concentration with tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21 (11): 2771-2777. (in Chinese)
- [5] 郑守国,李森,张健,等. 痕量 N_2O 气体监测系统的设计与实现[J]. *光学精密工程*, 2012, 20(10): 2154-2160.
DENG SH G, LI M, ZHANG J, *et al.*. Design and implementation of trace N_2O detection system[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2012, 20(10): 2154-2160. (in Chinese)
- [6] 廖海洋,杨并上,徐泽宇. 有害气体远程监测方法及系统研究[J]. *光学精密工程*, 2004, 12(3):144-127.
LIAO H Y, YANG B SH, XU Z Y. Harmful gas long-distance measuring method and system[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2004, 12(3):144-127. (in Chinese)
- [7] MA Y F, TONG Y, HE Y, *et al.*. High-power DFB diode laser-based CO-QEPAS sensor: optimization and performance[J]. *Sensors*, 2018,18(2):122.
- [8] YIN X, DONG L, WU H, *et al.*. Sub-ppb nitrogen dioxide detection with a large linear dynamic range by use of a differential photoacoustic cell and a 3.5 W blue multimode diode laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 329-335.
- [9] WU H, YIN X, DONG L, *et al.*. Simultaneous dual-gas QEPAS detection based on a fundamental and overtone combined vibration of quartz tuning

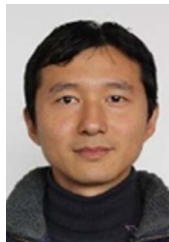
- fork[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(12): 121104.
- [10] PATIMISCO P, SCAMARCIO G, TITTEL F K, *et al.*. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: A review[J]. *Sensors(Basel)*, 2014, 14(4): 6165-6206.
- [11] DONG L, WU H P, ZHENG H D, *et al.*. Double acoustic micro-resonator quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2014, 39(8): 2479-2482.
- [12] WU H, DONG L, REN W, *et al.*. Position effects of acoustic micro-resonator in quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 206: 364-370.
- [13] WYSOCKI G, KOSTEREV A A, TITTEL F K, *et al.*. Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO₂ at $\lambda=2\ \mu\text{m}$ [J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2): 301-306.
- [14] YIN X, DONG L, ZHENG H, *et al.*. Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based CO detection using a near-IR telecommunication diode laser[J]. *Sensors(Basel)*, 2016, 16(2):162.
- [15] KOSTEREV A A, BAKHIRKIN Y A, TITTEL F K. Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region[J]. *Applied Physics B*, 2005, 80(1): 133-138.
- [16] BUCHWALD M I, BAUER S H. Vibrational Relaxation in carbon dioxide with selected collision partners. I. water and heavy water[J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 1972, 76(22): 3108-3115.
- [17] DONG L, KOSTEREV A A, THOMAZY D, *et al.*. QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance[J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(3):627-635.

作者简介:



卫婷婷(1996—),女,山西运城人,2017年于太原科技大学获得学士学位,主要从事石英增强光声光谱技术方面的研究。E-mail: waitingonce@163.com

通讯作者:



董磊(1979—),男,河南新乡人,教授,博士生导师,2002年、2007年于山西大学分别获得学士、博士学位,主要从事光声光谱痕量气体检测的研究。E-mail: donglei@sxu.edu.cn