双光程光声光谱甲烷传感器

杨艳芳[1,2]，裴凯龙[1,2]，尹旭坤[1,2]，武红鹏[1,2]，李尚志[1,2]，崔茹悦[1,2]，
马维光[1,2]，张　雷[1,2]，尹王保[1,2]，董　磊[1,2*]，贾锁堂[1,2]

1. 量子光学与光量子器件国家重点实验室，山西大学激光光谱研究所，山西 太原　030006
2. 极端光学协同创新中心，山西 太原　030006

摘　要　利用甲烷(CH_4)气体分子在1.6 μm的吸收特性，使用中心波数为6 046.96 cm^{-1}的蝶形分布反馈式(DFB)激光器和自制的大内径光声池，设计了一款紧凑高灵敏的CH_4气体传感器。为了进一步增强输出光声信号强度，一个具有高反射率的平面镜放置在光声池后，使透射光束被反射后，二次通过光声池，增强了光与被测气体的作用距离，使光声信号提高了1.9倍。传感器各项参数，包括调制频率、调制深度及气体流速被优化。在标准大气压和1 s的积分时间下，该传感器最终获得的探测灵敏度为0.21 ppm，1σ归一化等效噪声系数(NNEA)为2.1×10^{-8} $cm^{-1}\cdot W\cdot Hz^{-1/2}$。该甲烷传感器使用性价比高的DFB近红外激光二极管作为激发光源，装置简单，成本低廉可以满足大气环境检测、矿井瓦斯监测、工业过程控制及无创伤医疗诊断等领域的需求。

关键词　甲烷检测；光声光谱；分布反馈式激光器；气体传感器；波长调制
中图分类号：O433.1　　**文献标识码**：A　　**DOI**：10.3964/j.issn.1000-0593(2018)02-0616-05

引　言

二氧化碳(CO_2)、甲烷(CH_4)、氧化亚氮(N_2O)和含氟气体(HFCs，PFCs，SF_6)等被世界公认为最重要的六种温室气体。尽管大气中CH_4的浓度远低于CO_2，但CH_4分子对气候温度变化的影响是相同浓度CO_2的25倍，约占整个温室效应贡献量的11%。从1750年开始，大气中CH_4的浓度已经从770 ppbv增长到1.8 ppmv，其中60%的CH_4排放来源于人类活动，例如工业制造、农业生产及商业和生活的废物处理等。此外，CH_4也是一种易燃易爆的气体，是天然气、矿井瓦斯、沼气和多种液体燃料的主要成分[1-3]。当矿井中的CH_4浓度达到爆炸极限(5%～15%)就有可能发生爆炸，对煤矿、财产和人身安全造成严重的危害。因此发展一种便携、成本低、高灵敏的甲烷传感器，对环境监测和工业过程控制等领域有着重要的意义。

传统的气体检测技术，如电化学法、催化燃烧法、半导体气敏传感器等，虽然比较相对于激光器的价格比较便宜，且可以基本上满足工业领域的CH_4浓度探测需求，但基本上都存在零点漂移、寿命短、操作复杂、与其他气体存在交叉敏感、需要定期标定等缺点。基于激光激励的光学气体传感检测技术[4-9]，以其选择性好、精度高、寿命长等特点，已成为检测痕量气体方法中的一种重要手段。近年来，基于光声光谱(PAS)传感技术的气体传感器已经迅速地发展起来了。在2013年，Jahjah等[10]发展的一种基于石英增强光声光谱(QEPAS)技术的甲烷传感器，通过使用一款中心波长为7.84μm的中红外量子级联激光器(QCL)，在1 s的积分时间下获得CH_4的最小探测灵敏度为13 ppbv。这款传感器的高灵敏度可以满足大部分工厂和环境检测的要求，然而因受其使用的激光器价格昂贵、体积大和对操作环境的要求高等限制而不能被广泛应用。在2016年，庞涛等[11]发展了一种基于可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术的甲烷传感器，使用了一款中心波长为1.65 μm的分布式反馈半导体(DFB)激光器，该传感器的高灵敏度和大动态测量范围的优势，可以满足矿井实际测量的要求。但由于该传感器使用的是近红外光源，其线强相比于中红外波段激光器的线强弱了24倍，导致该甲烷传感器的探测灵敏度相对比较低。因此，发展一种性能稳定、价格低廉的甲烷激光器，且探测灵敏度相似于中红外激光器的传感器是非常有意义的。我们发展了一种双光程的光声光谱甲烷传感器，将一面具有高反射率的

收稿日期：2017-03-11，**修订日期**：2017-08-26
基金项目：国家优秀青年基金项目(61622503)，国家自然科学基金项目(61575113)资助
作者简介：杨艳芳，1991年生，山西大学激光光谱研究所硕士研究生　　e-mail：2217529545@qq.com
*通讯联系人　　e-mail：donglei@sxu.edu.cn

平面镜放置在光声池的另一端，使激励光源和待吸收的目标气体分子的作用距离提高了一倍，然后对传感器的各项参数进行优化后，通过配制不同浓度的 CH_4 气体，对传感器的线性度、探测灵敏度、归一化噪声等效吸收系数等参数性能进行了评估。

1　理论分析

光声光谱技术是一种基于光声效应的气体检测技术。其工作机理是：目标气体分子吸收被周期调制的激发光能量后，从基态跃迁到激发态，然后通过无辐射跃迁将吸收的光能(部分或者全部)转换为局部空间内周期性变化的热能，由于热胀冷缩效应，局部的温度变化使这部分气体及其周围邻近的媒质产生周期性的压力变化，即光声信号，它可以用一个高灵敏度麦克风探测到。光声信号的频率与激发光的调制频率相同，信号强度与激光器的功率、目标吸收线的线强、待测气体的浓度等相关。

基于光声光谱原理的气体传感器，利用一个精密的麦克风来探测由气体分子吸收激光能量后退激发产生的声波信号，并将已调制的声波信号转换为微弱的电流信号，通过前置放大器放大信号后，输入到锁相放大器进行解调，最后得到与气体浓度信息成正相关的电压信号。光声光谱传感器的信号幅度 S 可以由式(1)来表示[10]

$$S=(\gamma-1)P\alpha L/j\omega V \tag{1}$$

式(1)中，γ 和 α 为气体的绝热系数和吸收系数，P 为激励光功率，L 为待测气体的吸收路径，ω 为激光的调制频率，V 为光声池的体积。由式(1)可以看出，通过增加激光与待测气体的作用距离，可以有效地增加传感器的信号幅度，从而增加传感器的探测灵敏度。

2　实验设计

2.1　光声池设计

一个基于光声光谱技术的光声池设计原理图展示在图 1 中。该光声池采用热传导系数较大的黄铜制造，由一个共振腔，两片镀增透膜的窗口、麦克风和气体的进出口等组成。共振腔的长为 90 mm，直径为 8 mm，一个微型驻极体电容麦克风(BSWA TECH MC102)安置在共振腔的中心，用来探测在共振腔中积累的声波能量。在共振腔的两边各有一个 10 mm 长的气体缓冲室，用来降低气体流速对信号造成的影响。光纤耦合输出激光的光束直径一般<1 mm，因此可以洁净地通过光声池(长为 110 mm，直径为 8 mm)。由于激光具有高准直性的特点，当在光声池的另一端加一面高反射率的平面镜，反射光束也可以通过该光声池，而不触碰光声池壁。

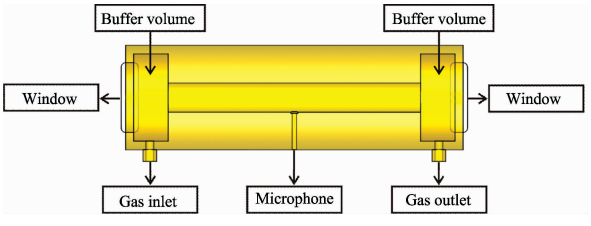

图 1　光声池的设计

Fig. 1　The design of photoacoustic cell

2.2　甲烷气体传感系统设计

一个利用自制光声池的甲烷传感器实验系统如图 2 所示。中心波长为 1.653 μm 的光纤耦合 DFB 激光器(NEL NLK1E5GAAA)作为激励光源，并采用一个激光驱动器驱动。激光器的工作波长可以通过控制驱动器的温度和电流实现调谐，其中温度调谐是粗调，在本实验中锁定在 16.35 ℃，电流是精细调谐，由外部的信号发生器(Tektronix TDS 1012B)控制产生。通过 HITRAN 数据库查询可得，甲烷分子在 6 046.9 cm^{-1} 处有明显的吸收峰，其线强为 1.486×10^{-21} cm·$molecule^{-1}$。实验中信号发生器产生一个频率 $f=f_0/2$ 的正弦波对激光器进行波长调制，并将同步信号输入锁相放大器(Standford SR830)进行同步解调。被调制的激光通过一个准直器(OZ Optics LTD)后，输出光束的光斑直径为 0.2 mm。当激光器的电流锁定在甲烷的吸收线，即 139.2 mA 时，输出的功率为 20.3 mW。为了进一步增强输出信号强度，一个高反射率的平面镜放置在光声池后，当透射光束被反射后，二次通过光声池，此时激光光束的功率为 19.8 mW，能量损失了 0.5 mW，这主要是由于两个投射窗口、平面镜以及气体的吸收造成的。

光声池中的麦克风探测到与气体浓度正相关的电流信号后，通过一个自制的前置放大器，并输入到锁相放大器进行解调。前置放大器的放大倍数为 15 倍，锁相放大器的时间常数和滤波器斜率分别设置为 1 s 和 12 dB·oct^{-1}，对应的探测带宽 $\Delta f=0.25$ Hz。锁相放大器解调的数据最后用电脑实时记录，整个采集系统是由自编的 LabVIEW 程序控制。浓度为 0.56%的 CH_4/N_2(大连大特气体)标准气和 99.999%的高纯 N_2 通过一个气体混合系统(Environics EN4000)后，可以配制浓度 0～0.56%的甲烷混合气，并输入到光声池用于实验测量。

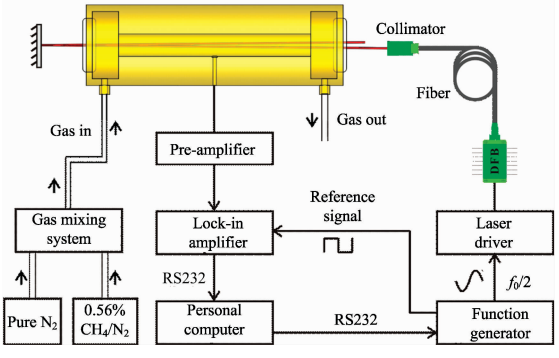

图 2　实验装置图

Fig. 2　Schematic of the experimental system

3　传感器性能优化和评估

传感器的工作性能与激光器的调制频率、调制深度及气体的流速等参数有关，为获得最佳的工作性能，我们对上述参数做了详细的研究。

3.1 激光调制频率和调制深度与信号的关系

为了评估传感器最佳的工作频率，首先对传感器的调制频率进行线性扫描，以获取传感器对不同调制频率的响应曲线。在光声池中通入 CH_4/N_2 混合标准气，池中压力为标准大气压，DFB 激光器的波长停留在 CH_4 的吸收线上，连续地扫描信号发生器的频率，并将锁相放大器设置为二次谐波解调，记录获得了该传感器系统的频率响应曲线，如图 3 所示。由于使用二次谐波调制，其光声池的响应频率应为信号发生器频率的二倍，因此共振频率为 $f=2f_0=1\ 755.1$ Hz，品质因子 $Q=30.8$。

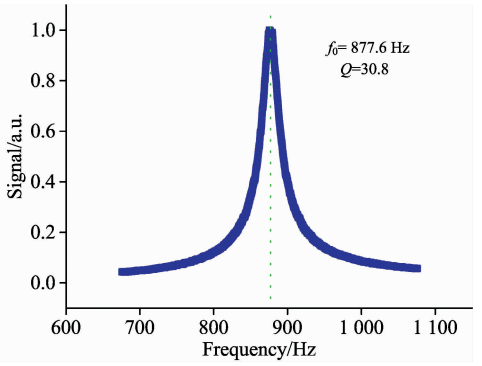

图 3 光声池的频率响应图

Fig. 3 The experimental frequency response of the photoacoustic cell

在实际检测中，采用 $2f$ 波长调制技术，且在此调制技术下，光声信号与激光器的调制深度和目标气体分子吸收谱线的线宽有关。一般情况，基于二次谐波技术的光声探测传感器，最佳的调制系数为 2.2，即调制深度是谱线半高半宽值的 2.2 倍[13]。实验中，将 280 ppm 的 CH_4/N_2 混合气体通入了光声池，气压保持为标准大气压，通过改变激光器驱动板的调制电流幅值就可以获得不同的调制深度。对激光器的工作电流连续扫描并采集记录光声信号，得到传感器信号幅度与调制深度的曲线图，如图 4 所示。从图中可以看出，随着调制深度的增加，传感器的信号呈现出先增大后减小的趋势，与理论拟合。在测量中，基于 1.653 μm 激光器的光声光谱甲烷传感器的最佳调制深度设置为 12 mA。

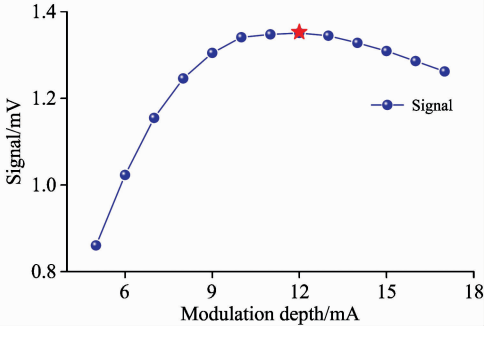

图 4 传感器信号与不同调制深度的关系图

Fig. 4 Sensor signal comparison at different modulation depths

3.2 气流对信号和噪声的影响

为了测试光声池的气体交换时间与信号幅度和噪声的关系，280 ppm 的甲烷混合气通入了光声池，气压保持在标准大气压。通过改变气流速度，获得传感器的信号和噪声的变化图，如图 5 所示。可以明显地看出在气体流速<500 sccm 的情况下，传感器噪声随着流速的增大基本不变，但随着气流的继续增大，气体流速引入的噪声开始明显变大，这是由于光声池的进气口内径与气流速度不匹配造成的。而传感器的信号幅值随着气流速度的变化基本保持稳定。

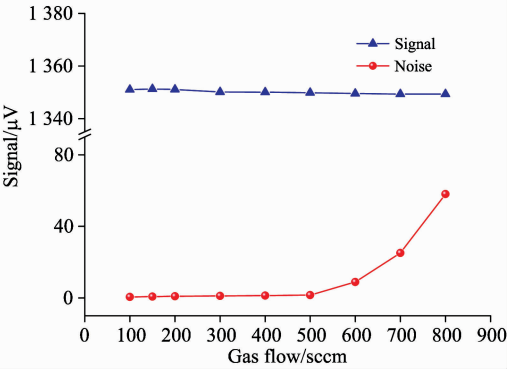

图 5 气流对信号和噪声影响图

Fig. 5 Sensor signal and noise comparison at different gas flows

4 传感器性能评估

为了评估本传感器系统的最小探测灵敏度，通过利用 $3f$ 锁频技术，将激光器的波长锁定在甲烷的吸收线上[14]。稀释的不同浓度甲烷气体通入光声池中，气体的流速始终控制在 200 sccm。在每次测量不同浓度的甲烷气体时，需要等待 5 min 以确保气体混合均匀。在图 6 中，展示了不同的甲烷浓度下，传感器输出的信号幅值，每个浓度下都连续的采集了 100 个点。锁相放大器的时间常数设置为 1 s。在 280 ppm 的 CH_4/N_2 混合气下，传感器输出的信号平均值为 1 351.1 μV，均方根噪声为 1.017 μV，因此计算的 1σ 探测信噪比 SNR=1 328.5，对应的探测极限为 0.21 ppm，归一化噪声等效系数(1σ)为 2.1×10^{-8} $cm^{-1}\cdot W\cdot Hz^{-1/2}$。

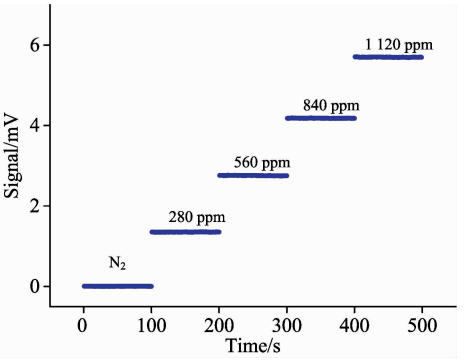

图 6 不同甲烷浓度下传感器的输出信号

Fig. 6 Sensor signal with different CH_4 concentrations

当传感器通入更高浓度的甲烷时，对不同浓度的甲烷信号幅值取平均值，并显示在图 7 中，使用线性拟合，获得 R^2 值为 0.999，表明了该传感器具有优秀的线性响应度。

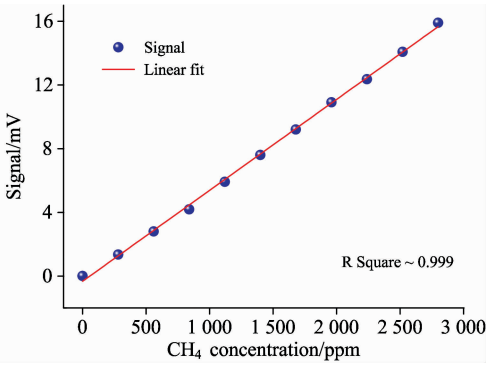

图 7　甲烷传感器的响应线性度

Fig. 7　Linearity of the CH_4 sensor

图 8 中展示了单光程和双光程配置甲烷传感器的二次谐波扫描对比图。单光程配置即激光光束单次通过光声池，双光程配置即在传统单光程配置的基础上，通过增加一面高反射率的平面镜使激光光束两次通过光声池。实验中，采用上述优化的最佳结果，即激光器的调制深度为 12 mA，气体流速为 200 sccm，并将甲烷气体浓度设置为 280 ppm。从图中可以看出，双光程配置的二次谐波峰值为 1.3 mV，传统配置的二次谐波峰值为 0.68 mV，并且两种配置的传感器的噪声保持不变。因此在同样的激光光源下，通过使用双光程配置的甲烷传感器在噪声不变的基础上将信号提高了 1.9 倍，相应地将传感器的探测灵敏度也提高了接近一倍。在大气中，水汽浓度一般为 0.5%～4%，为进一步评估传感器测量大气中甲烷浓度时的水汽影响，我们对 280 ppm 的甲烷气体加湿，发现在不同的水汽浓度下，传感器信号幅值保持基本不变，因此该传感器在环境检测以及煤矿井下探测时，水汽浓度的变化可以忽略不计[15-16]。

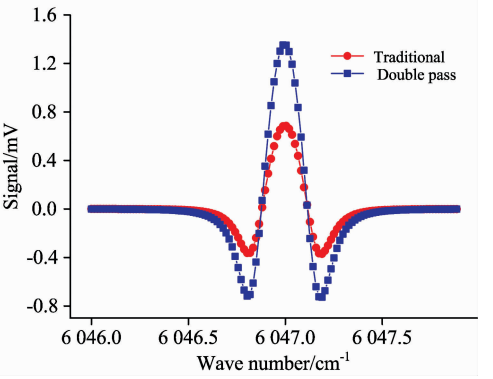

图 8　单光程和双光程配置甲烷传感器的二次谐波扫描对比图

Fig. 8　Comparison between the double-pass and traditional CH_4 sensor $2f$ spectra

5　结　论

采用一个低成本的 1.56 μm 近红外 DFB 激光器作为激励光源，采用自制的光声池和一面廉价的平面镜搭制了一款便携高灵敏的双光程甲烷光声光谱传感器。双光程设计将甲烷传感器的探测灵敏度提高了 1.9 倍。通过对传感器的激光调制频率、调制深度及气体流速优化，获得了该传感器的探测极限为 0.21 ppm，归一化噪声等效系数(1σ)为 2.1×10^{-8} $cm^{-1}\cdot W\cdot Hz^{-1/2}$。该传感器可以满足大气环境检测、工业过程控制、医疗无创诊断等领域的探测需求。

References

[1] Dong Lei, Wright J, Peters B, et al. Applied Physics B, 2012, 107: 459.
[2] Liu Kun, Wang Lei, Wang Guishi, et al. Sensors and Actuators B, 2015, 220: 1000.
[3] Cao Y, Sanchez N, Griffin R J, et al. Optics Express, 2015, 23: 2121.
[4] Wu Hongpeng, Dong Lei, Zheng Huadan, et al. Nature Communication, 2017, 8: 15331.
[5] Yi Hongming, Liu Kun, Chen Weidong, et al. Optics Letter, 2011, 36(4): 481.
[6] Dong Lei, Kosterev A A, Thomazy D, et al. Applied Physics B, 2010, 100: 627.
[7] Zheng Chuantao, Ye Weilin, Sanchez Nancy P, et al. IEEE Photonics Technology Letters, 2016, 28: 2351.
[8] Zheng Huadan, Dong Lei, Patimisco P, et al. Applied Physics Letters, 2016, 110: 021110.
[9] Wu Hongpeng, Dong Lei, Ren Wei, et al. Sensors and Actuators B, 2015, 206: 364.
[10] Jahjah M, Ren W, Stefanski P. The Royal Society of Chemistry Analyst, 2014, 139(9): 2065.
[11] PANG Tao, WANG Yu, XIA Hua, et al(庞　涛，王　煜，夏　滑，等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2016, 45(9): 0912003.
[12] Zheng Huadan, Dong Lei, Liu Xiaoli, et al. Laser Physics, 2015, 25: 125601.
[13] Yin Xukun, Dong Lei, Zheng Huadan, et al. Sensors, 2016, 16: 162.
[14] WU Hong-peng, DONG Lei, ZHENG Hua-dan, et al(武红鹏，董　磊，郑华丹，等). Acta Phys. Sin.(物理学报), 2013, 62(7): 070701.
[15] Yin Xukun, Dong Lei, Wu Hongpeng, et al. Sensors and Actuators B, 2017, 247: 329.
[16] YIN Xu-kun, ZHENG Hua-dan, DONG Lei, et al(尹旭坤，郑华丹，董　磊，等). Acta Phys. Sin.(物理学报), 2015, 64(13): 130701.

Photoacoustic Spectroscopy Based Methane Sensor Using a Double-Pass Photoacoustic Cell

YANG Yan-fang[1,2], PEI Kai-long[1,2], YIN Xu-kun[1,2], WU Hong-peng[1,2], LI Shang-zhi[1,2], CUI Ru-yue[1,2], MA Wei-guang[1,2], ZHANG Lei[1,2], YIN Wang-bao[1,2], DONG Lei[1,2*], JIA Suo-tang[1,2]

1. State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China
2. Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Taiyuan 030006, China

Abstract A laser based Photoacoustic sensor system was demonstrated and developed for methane (CH_4) detection using a custom double-pass photoacoustic cell with a large inner diameter. The sensor used a butterfly-package distributed feedback (DFB) laser with its wavelength targeting the CH_4 absorption line at 6 046.96 cm^{-1}. A high-reflection plane mirror was positioned behind the photoacoustic cell to enhance the absorption optical path and improve the detection sensitivity. The sensor parameters including the modulation frequency, modulation depth of the laser and gas flow were optimized. Under theatmospheric pressure, the novel CH_4 sensor showed a detection sensitivity of 0.21 ppm with a 1 s averaging time, which corresponded to a 1σ normalized noise equivalent absorption (NNEA) of 2.1×10^{-8} $cm^{-1}\cdot W\cdot Hz^{-1/2}$. The excellent performance of this CH_4 sensor promises broad applicability to industry, mine, medical and environmental monitoring, etc.

Keywords Methane detection; Photoacoustic spectrascopy; Distributed feedback laser; Gas sensor; Wavelength modulation

(Received Mar. 11, 2017; accepted Aug. 26, 2017)

* Corresponding author