

利用离轴腔增强吸收光谱技术探测实际大气中的二氧化碳

赵辉, 王贵师, 蔡廷栋, 高晓明*

中国科学院安徽光学精密机械研究所大气物理化学研究室, 安徽 合肥 230031

摘要 以 1.573 μm 窄线宽可调谐半导体激光器作光源, 结合高精度光学谐振腔的离轴腔增强吸收光谱技术, 选择 CO₂ 在 6357.3116 cm⁻¹ 的吸收谱线, 对实际大气 CO₂ 分子进行了测量。为了得到更准确的有效方程, 对谐振腔吸收程长的标定方法进行了研究, 给出了一种简单、实用的标定方法。实验结果表明, 高精密度光学谐振腔的有效吸收程长为 ~195.73 m, 测得实际大气 CO₂ 的浓度为 ~388.3 ppm (S/N ≈ 22), 最小可探测浓度为 17.65 ppm。将波长调制技术与 OA-CEAS 技术结合后, 最终将 CO₂ 分子的最小可探测浓度提高到 0.36 ppm (S/N ≈ 1064)。

关键词 离轴腔增强吸收光谱; CO₂; 高精密度光学谐振腔; 最小可探测浓度; 波长调制

中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2012)01-0041-05

引言

自 20 世纪以来, 随着工业化进程加速, 人口猛增、大量矿质燃料的燃烧、森林的大面积砍伐等人为活动造成温室气体急剧增加。产生温室效应的气体主要有: CO₂, CH₄, CO, CFC 和 O₃ 等气体, 其中 CO₂ 对温室效应的贡献约占 60%, CH₄ 占 20%, N₂O、氯氟烃等工业气体和臭氧占 20%。工业革命前, 大气中 CO₂ 浓度一直在 200~280 ppm 之间浮动, 据美国冒纳罗亚气象台记录的数据, 2008 年大气中 CO₂ 平均浓度达到 379 ppm, 比一年前上升了 3 ppm, 创历史最高值。因此对 CO₂ 的研究一直是国内外学者研究的重要课题之一^[1-5]。

为了实现浓度在 ppm 到 ppt 量级的痕量气体的在线探测, 发展了许多增强灵敏度及减小噪声的光谱学方法, 每种探测技术都有其优缺点, 应根据实际情况, 特别是探测灵敏度及选择性要求来选用具体的探测方法。文中利用离轴腔增强吸收光谱(OA-CEAS)技术, 选择分布反馈式半导体激光器作为光源, 采用扫描及波长调制对实际大气中 CO₂ 进行了测量。

1 实验原理

1.1 离轴腔增强吸收光谱(OA-CEAS)技术

收稿日期: 2011-03-16, 修订日期: 2011-07-20

基金项目: 中国科学院重大科研装备项目(YZ200818)和国家高技术研究发展计划项目(2009AA06Z204)资助

作者简介: 赵辉, 1984 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学研究室硕士研究生 e-mail: zhuhui08@mail.ustc.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: xmgao@aiofm.ac.cn

OA-CEAS 的理论在文献[6,7]里已经进行了详细的论述。离轴腔可看作是空气隙的法布里-珀罗腔, 激光在腔内的传输可以用图 1 来描述。

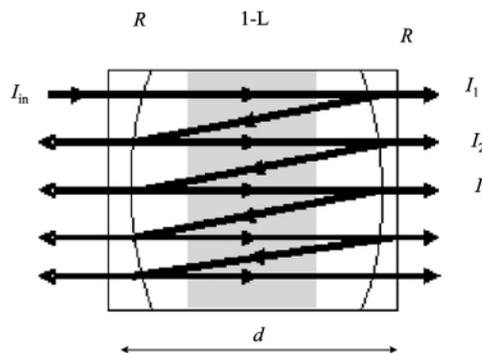


Fig 1 Fabry-Perot cavity

设入射光强为 I_{in} , 腔内单程损耗为 L , 前腔镜和后腔镜的表面反射率均为 R , 忽略腔镜中的损耗。

第一次出射光强为

$$I_1 = I_{in}(1-R)(1-L)(1-R) \quad (1)$$

第二次出射光强为

$$I_2 = I_{in}(1-R)(1-L)R(1-L)R(1-L)(1-R) \quad (2)$$

第三次出射光强为

$$I_3 = I_{in}(1-R)(1-L)R^2(1-L)^2R^2(1-L)^2(1-R) \quad (3)$$

第 n 次光强为

$$I_n = I_{in}(1-R)(1-L)R^{n-1}(1-L)^{n-1} \cdot R^{n-1}(1-L)^{n-1}(1-R) \quad (4)$$

设 $q = R^2(1-L)^2$, (由于 $R < 1$, $(1-L) < 1$, 故 $q < 1$)

1) 化简以上式子可得总的出射光强为

$$I = I_1 + I_2 + I_3 + \dots + I_n + \dots = I_1(1+q+q^2+q^3+\dots+q^{n-1}+\dots) = I_1/(1-q) \quad (5)$$

代入 q 表达式得

$$I = \frac{I_{in}(1-R)^2(1-L)}{1-R^2(1-L)^2} \quad (6)$$

当腔内无吸收介质时 $L=0$, 那么透射光强 I_0 为

$$I_0 = I_{in}(1-R)/(1+R) \quad (7)$$

化简得

$$\frac{I_0}{I} = \frac{1-R^2(1-L)^2}{(1-R^2)(1-L)} \quad (8)$$

解得

$$(1-L) = \pm \sqrt{\frac{1}{4} \left(\frac{I_0}{I} \frac{(1-R^2)}{R^2} \right)^2 + \frac{1}{R^2}} - \frac{1}{2} \frac{I_0}{I} \frac{(1-R^2)}{R^2} \quad (9)$$

假定单程损耗满足 Lambert-beer 定律

$$(1-L) = I/I_0 = \exp(-\alpha d) \quad (10)$$

就此可得到吸收系数 α 的表达式

$$\alpha = \frac{1}{d} \left| \ln \left(\frac{1}{2R^2} \left(\sqrt{\left(\frac{I_0}{I} (1-R^2) \right)^2 + 4R^2} - \frac{I_0}{I} (1-R^2) \right) \right) \right| \quad (11)$$

通常情况下单程损耗很小, L 近似为 0, 镜片反射率很高, R 近似为 1, 因此方程中的吸收系数可近似为

$$\alpha \approx \frac{1}{d} \left(\frac{I_0}{I} - 1 \right) (1-R) \quad (12)$$

Fiedler^[7] 分析了式(11)与式(12)在不同反射率条件下的近似程度。分析结果表明, 对于 $R=0.995$ 的镜片, 二者满足很好的近似, 且随着反射率的增加, 近似度随之增高。

由式(12)得腔镜反射率为 R 、几何长度为 d 的稳定光学谐振腔, 有效吸收光程 L_{eff} 为

$$L_{\text{eff}} = d/(1-R) \quad (13)$$

简单来说, OA-CEAS 就是光束以偏离光学腔轴线的方式入射, 而关于离轴入射的光束在光学腔内的轨迹, Herriott^[8] 的文章中早有详尽的解释。离轴入射结构导致光在腔内来回多次反射, 在镜片上为 m 个斑点呈椭圆分布, 这些斑点在腔内完成 m 次来回反射后才与自身重合, 一个稳态腔结构在满足稳态条件时可以形成稳态的离轴结构。对于腔长为 L , 反射镜曲率半径为 R_1 和 R_2 所构成的光学谐振腔稳定性条件为

$$0 < (1-d/R_1)(1-d/R_2) < 1 \quad (14)$$

在腔镜曲率半径相同的条件下 ($R_1=R_2=R$), 光斑在腔镜上同心分布, 相邻光斑夹角 θ 满足下式

$$\cos(\theta/2) = 1-d/R \quad (15)$$

当 $m\theta=n2\pi$, 光斑重合, 其中 m 为反射次数, 只与腔的结构 (d 和 R) 有关, n 为整数。光斑大小和透镜直径大小影响着能够分布在透镜表面可分辨最大光斑数。离轴入射的优势

是调节简单, 不需要仔细调节腔的模式。

1.2 波长调制光谱

一般情况下, 吸收光谱背景噪声的频谱在高频区, 采用波长调制技术对激光的发射波长进行调制并在调制的谐波成分处进行检测可以有效地抑制高频背景噪声^[9]。

当激光器未被调制时, 强度为 $I_0(\nu, t)$ 频率为 ν 的单体激光, 通过长度为 L 的吸收介质后, 在接收端测得的强度为 $I(\nu, t)$, 该过程遵循 Lambert-Beer 吸收定律

$$I(\nu, t) = I_0(\nu, t) \exp(-\alpha(\nu)cL) \quad (16)$$

式中 $\alpha(\nu)$ 为频率 ν 处单位浓度、单位长度介质的吸收系数; L 为吸收路径的长度; c 为气体浓度。

由于二极管激光器的输出光频率与驱动电流呈线性关系, 用一个小的频率为 f_m 正弦波对注入电流调制, 导致激光频率^[10]变为

$$\nu(t) = \nu_c + \nu_a \cos(2\pi f_m t) \quad (17)$$

$I(\nu, t)$ 的余弦傅里叶级数可展开为

$$I(\nu, t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\nu_c) \cos(2n\pi f_m t) \quad (18)$$

其中 $H_n(\nu_c)$ 为 $I(\nu, t)$ 的 n 阶傅里叶级数。

一般在近红外波段, 气体对光的吸收系数很小

$$\alpha(\nu)cL \leq 0.05 \quad (19)$$

对 $I(\nu, t)$ 进行 Taylor 展开

$$I(\nu, t) = I_0(\nu, t) \left[1 - \alpha(\nu_0)cL - cL \frac{d\alpha}{d\nu} \Big|_{\nu_0} (\nu - \nu_0) - \frac{cL}{2!} \frac{d^2\alpha}{d\nu^2} \Big|_{\nu_0} (\nu - \nu_0)^2 - \frac{cL}{3!} \frac{d^3\alpha}{d\nu^3} \Big|_{\nu_0} (\nu - \nu_0)^3 - \dots \right] \quad (20)$$

所以 $H_n(\nu_c)$ 可以写成^[11]

$$H_n(\nu_c) = -\frac{I_0 cSL 2^{1-n}}{n!} \delta^n \nu \frac{d^n \alpha(\nu)}{d\nu^n} \Big|_{\nu=\nu_0} \quad (21)$$

由式(21)可以看出, 谐波分量的值与气体的浓度成正比, 通过检测 n 次谐波分量即可求得气体浓度, 通常选择对调制信号的二次谐波进行检测。

1.3 反射率标定

OA-CEAS 是通过测量透过腔的光强信号获得分子吸收光谱的, 如式(13)所示, 等效吸收光程为 $d/(1-R)$, 从该表达式可以看出, 只有反射率 R 是未知的, 因此为了获得物质的定量化吸收光谱, 必须对 R 进行标定。常见的标定方法有, 测量谐振腔的衰荡时间或者测量标准气体的吸收谱。后者是已知气体浓度, 通过计算得到反射率的。本工作对此方法进行了改善, 即利用已知程长的吸收池做参考池, 通过面积比值法得到谐振腔的有效吸收光程, 下面对这一方法的原理进行简要介绍。

由朗伯比尔定律可得

$$-\ln(I(\nu)/I_0(\nu)) = \alpha(\nu)L \quad (22)$$

因为 $\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N = Sf(\nu-\nu_0)N$, 其中 $f(\nu-\nu_0)$ 是归一化线型函数 ($\int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu-\nu_0)d\nu = 1$), $N = 2.68675 \times 10^{19} \times (273.15/T) \times (P/760) \times c$ 。化简式(22)得

$$-\ln(I(\nu)/I_0(\nu)) = Sf(\nu-\nu_0)NL \quad (23)$$

对式(23)两边同时积分

$$\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} S f(\nu - \nu_0) N L d\nu \quad (24)$$

得

$$A_{\text{area}} = K c S L P / T \quad (25)$$

即

$$L = A_{\text{area}} T / K c S P \quad (26)$$

其中 A_{area} 为积分面积, $A_{\text{area}} = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln\left(\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)}\right) d\nu$, 具体数值可由数据处理得到, c 为气体浓度, K 为常量, $K = 9.65639 \times 10^{18}$. 由 L 的表达式可知, 如果在数据采集时参考池光程已知, 同时保证两个吸收池内的气体浓度、温度、压力相同, 可计算出等效吸收光程 L_{eff} 为

$$L_{\text{eff}} = L_{\text{ref}} A / A_{\text{ref}} \quad (27)$$

因此, 对采集到的数据进行处理, 拟合出积分面积, 代入参考池的程长, 就可得出等效吸收光程, 由此很容易得到反射率 R 的值。

2 实验装置

离轴腔增强吸收光谱(OA-CEAS)的装置示意图如图 2 所示, 主要包括: 光学系统、气体吸收池、数据采集与控制系统等部分。其中激光器中心波长为 $1.573 \mu\text{m}$, 激光器的工作温度和电流由(ILX Lightwave LDC-3724B)半导体激光控制器来控制, 其电流的改变由函数发生器产生的三角波信号提供。该激光器的典型线宽为 $\sim 2 \text{ MHz}$, 输出功率约为 10 mW 。实验时中心电流设置在 60 mA , 工作温度设置在 $21 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

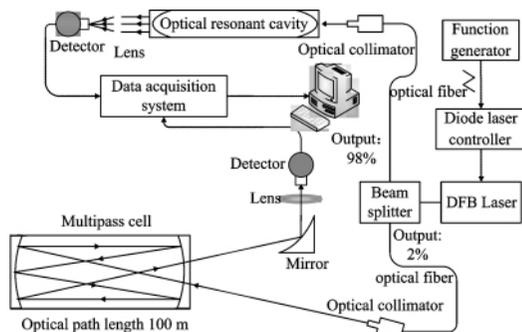


Fig 2 Experimental schematic diagram

实验时利用光纤束器把激光分成两束, 其中 98% 一路光经光纤准直透镜准直后通过离轴腔(腔镜的直径为 25 mm , 曲率半径为 2 m), 通过离轴腔的透射光束经汇聚后由一光电探测器(New Focus Inc. 2011FC-M)接收, 2% 一路进入到多通池(Models 5612, 有效吸收程长为 100 m)中用于对离轴腔的吸收光程进行标定, 通过多通池的透射光束经汇聚后由另一光电探测器(New Focus Inc. 2011FC-M)接收, 两个探测器输出的电信号经数据采集系统采集。实验数据的采集、存储都由基于 NI 公司的 LabView 8.2 软件编写的程序自动完成, 采集的信号存储在计算机中以作进一步处理。

3 实验结果与分析

一般情况下, 在痕量探测中, 所要探测的目标气体的含量都很低(如实际大气中二氧化碳, 它的含量约为 $380 \text{ ppm}^{[3-5]}$), 谱线的选择原则是: 在已选激光器的基础上, 应在激光器扫描范围内吸收最强的谱线来进行探测。根据 HITRAN2008 数据库^[12], 我们选择二氧化碳分子位于 $6357.3116 \text{ cm}^{-1}$ 处, 线强为 $1.696 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 的谱线进行测量。

图 3 为实验测得的离轴腔和多通池的吸收信号, 计算可得两者的积分面积之比为 12.11。

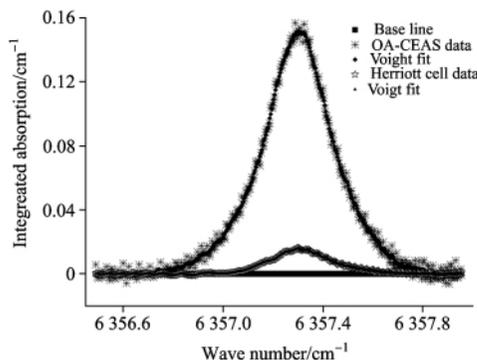


Fig 3 The absorption signals of OA-CEAS and multi-pass cell

为提高数据的准确性, 平行测定了 8 组数据(如表 1 所示)取平均值, 通过计算得到 L_{eff} 为 $\sim 195.73 \text{ m}$, 镜电反射率 $R \approx 0.99958$ 。

Table 1 The integration absorption areas of OA-CEAS and multi-pass cell

	OA-CEAS data/cm ⁻²	Herriot cell data/cm ⁻²	L_{eff}/m
1	0.05791	0.00474	1220.85
2	0.05535	0.00452	1224.02
3	0.05869	0.00519	1130.53
4	0.06628	0.00542	1221.92
5	0.05543	0.00476	1164.03
6	0.05740	0.00470	1221.80
7	0.05824	0.00481	1210.25
8	0.05285	0.00451	1172.41

实验时, 激光扫描速率为 50 Hz 、扫描电压为 2.5 V 、平均次数 500 次。图 4 给出了用离轴腔增强吸收光谱技术测量的实际大气中 CO_2 分子的吸收光谱, 其信噪比 $\text{SNR} \approx 22$ 。对其进行 Voigt 线型拟合, 得到了 $(I_0/I-1)/d$ 的积分面积, 根据式(26), 代入 290 K 时 CO_2 在 $6357.3116 \text{ cm}^{-1}$ 处的线强值 $(1.696 \times 10^{-23} \text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1})$, 结合校正后的腔镜的有效反射率 R , 便可以通过计算得出大气中 CO_2 分子的浓度。

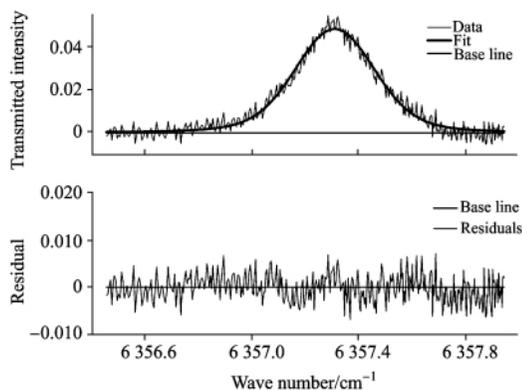


Fig 4 Carbon dioxide spectrum fitted by the vogit function, the residual (observed minus fitted) is shown at the bottom

为了提高数据的准确性,我们测量了 12 组数据,其积分面积的平均值为 0.019 93,通过计算得到实际大气中 CO_2 的浓度为 $\sim 388.3 \text{ ppm}$ ($S/N \approx 22$),最小可探测浓度为 17.65 ppm。

为进一步提高系统的探测灵敏度,将波长调制技术与 OA-CEAS 技术结合起来,最终将 CO_2 分子的最小可探测浓度提高到 0.36 ppm ($S/N \approx 1064$),与图 4 相比,最小可探测浓度提高了近 48 倍。图 5 给出了实际大气中 CO_2 分子的二次谐波信号。

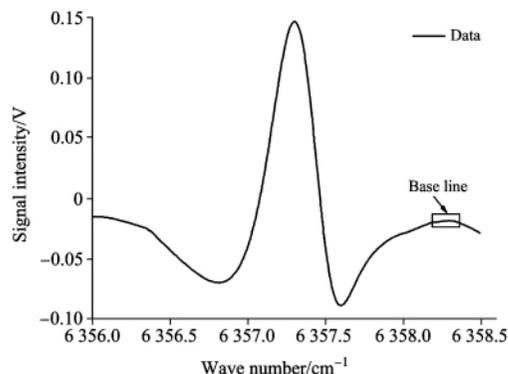


Fig 5 Second harmonic signal of carbon dioxide

4 结 论

本工作是将近红外可调谐半导体激光器和高精密光学谐振腔相结合,利用 OA-CEAS 技术的高灵敏性和气体分子的特征吸收,实现了实际大气中 CO_2 分子的离轴腔增强吸收光谱测量。研究结果表明:OA-CEAS 技术是一种装置简单、操作方便、探测灵敏度高、稳定性好的定量吸收光谱测量技术;如果光源的光谱范围选择合适,还可以用于两种或多种气体的同时检测,在大气环境探测和污染气体探测领域具有广泛的应用潜力和广阔的市场前景。

References

- [1] Kassi S, Chenevier M, Gianfrani L, et al. *Optics Express*, 2006, 14(23): 11442.
- [2] Cai T D, Gao G Z, Chen W D, et al. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(1): 108.
- [3] Kurihara H, Ishimatsu A. *Marine Pollution Bulletin*, 2008, 56(6): 1086.
- [4] Lee J S. *Agriculture, Ecosystems & Environment*, 2011, 140(3-4): 484.
- [5] Cao J J, Li H, Chow J C, et al. *Aerosol and Air Quality Research*, 2011, 11(1): 70.
- [6] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. *Applied Optics*, 2001, 40(27): 4904.
- [7] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. *Chemical Physics Letters*, 2003, 371(3-4): 284.
- [8] Herriott D, Kompfner R, Kogelnik H. *Applied Optics*, 1964, 3(4): 523.
- [9] Werle P, Slemr F, Maurer K, et al. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, 37(2-3): 101.
- [10] Kluczynski P, Axner O. *Applied Optics*, 1999, 38(27): 5803.
- [11] Mazzotti D, Giusfredi G, Cancio P, et al. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, 37(2-3): 143.
- [12] Rothman L S, Gordon I E, Barbe A, et al. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2009, 110(9-10): 533.

Off-Axis Cavity Enhanced Absorption Spectroscopy Detection Techniques for the Measurement of Carbon Dioxide

ZHAO Hui, WANG Gui-shi, CAI Ting-dong, GAO Xiao-ming*

Laboratory of Atmosphere Physics & Chemistry, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

Abstract The spectrum of carbon monoxide was obtained around $1.573 \mu\text{m}$ using a tunable distributed feedback semiconductor

laser with a high-finesse cavity at room temperature *via* off-axis cavity enhanced absorption (CEA) spectroscopic technique. The absorption line of carbon monoxide at $6\,357.311\,6\text{ cm}^{-1}$ was chosen for trace detection. Meanwhile, in order to get more accurate measurements, absorption path length of the cavity calibration methods was studied, and a simple and practical calibration method was given. The results show that, the equivalent absorption path length of high-precision optical resonator was $\sim 1\,195.73\text{ m}$. At last, we got the concentration of carbon monoxide in the real atmosphere to be $\sim 388.346\text{ ppm}$ ($S/N \approx 22$), and the detection limit of carbon monoxide was 17.65 ppm . By combination of wavelength modulation technology and OA-CEAS technology, a minimum detectable concentration of 0.36 ppm ($S/N \approx 1\,064$) was achieved eventually.

Keywords Off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy; CO_2 ; High-finesse optical resonant cavity; Minimum detectable concentration; Wavelength modulation

* Corresponding author

(Received Mar. 16, 2011; accepted Jul. 20, 2011)

欢迎投稿 欢迎订阅 欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2012年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN码：GYGFED，国内外公开发行人，大16开本，292页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价40.00元，全年480元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各个领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的CSCD，SCI，AA，CA，Ei，PKJ，MEDLINE等文献机构收录。根据国家科技部信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子及引文量《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海工商广字第8094号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路76号（南院），《光谱学与光谱分析》期刊社 邮政编码：100081

联系电话：010-62181070，62182998

电子信箱：chnpaxygpfx@vip.sina.com；修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：http://www.gpxygpfx.com