

## 1. 531 μm 附近 NH<sub>3</sub> 分子痕量探测

贾 慧<sup>1,2</sup>, 郭晓勇<sup>3</sup>, 蔡廷栋<sup>1,2</sup>, 赵卫雄<sup>1,2</sup>, 汪 磊<sup>1,2</sup>, 谈 图<sup>1,2</sup>, 张为俊<sup>1,2</sup>, 高晓明<sup>1,2</sup>

1. 中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学研究室, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学院大气成分与光学重点实验室, 安徽 合肥 230031
3. 中国科学院空间科学与应用研究中心空间信息与仿真技术研究室, 北京 100190

**摘 要** 基于离轴积分腔输出光谱技术(OA-ICOS)的小型集成系统以工作在近红外 1.531 μm 附近的分布反馈式(DFB)二极管激光器为光源, 测量了室温下各种低浓度 NH<sub>3</sub> 与空气的混合气。首先利用标准浓度的 CO<sub>2</sub> 气体校准得到腔镜的有效反射率  $R$  为 0.996 9, 在此条件下, 基长 35.8 cm 的光学谐振腔作为吸收池可得到 115.46 m 的吸收光程。NH<sub>3</sub> 在 6 528.764 cm<sup>-1</sup> 位置的强吸收谱线被选择用于痕量探测, 在 100 torr 的总压力下, 实验测得 NH<sub>3</sub> 的探测极限为 2.66 ppmv(S/N~3), 之后结合波长调制技术, 在信号检测通路中采用锁相放大技术来实现调制信号的二次谐波检测, 这可以更好地抑制背景噪声而提高探测信号的信噪比, 最终将 NH<sub>3</sub> 的探测极限进一步提高到 0.274 ppmv(S/N~3)。

**关键词** 离轴积分腔输出光谱技术; 波长调制; 二次谐波; NH<sub>3</sub>; 探测极限

**中图分类号:** O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2009)12-3173-04

### 引 言

NH<sub>3</sub> 在近红外 1.531 μm 处的吸收光谱被广泛地应用于痕量气体探测中<sup>[1-5]</sup>, 随着激光的发展, 多种光谱技术已经用于气体的高灵敏测量。Kosterev 等<sup>[1]</sup>使用光声光谱技术测量 1.53 μm 处的 NH<sub>3</sub>, 得到在 60 torr 压力下, 1 s 的锁相放大时间内噪声等效灵敏度为 0.65 ppmv; Besson 等<sup>[2]</sup>同样使用光声光谱技术在 1.532 μm 附近实现了干燥空气中氨气浓度低于 6 ppbv 的测量; Gibb 等<sup>[3]</sup>通过二次谐波调制技术测量 6 599.893 cm<sup>-1</sup> 位置的吸收谱线, 在 75 cm 的光程和一个大气压下测得 NH<sub>3</sub> 的最小探测浓度为 500 ppbv。Baer 等<sup>[4]</sup>使用 OA-ICOS 技术, 选择 1.531 6 μm 处的吸收谱线, 在有效光程为 5 035 m 的条件下测量了 100 torr 压力下低浓度的 NH<sub>3</sub>, 探测灵敏度达到了 2 ppbv(S/N=3); 这次工作是结合 OA-ICOS 与波长调制技术测量低混合比的 NH<sub>3</sub> 来衡量系统在气体灵敏探测方面的能力。

### 1 实验原理

#### 1.1 OA-ICOS

Paul 等<sup>[6]</sup>首次提出了离轴积分腔输出光谱技术, 离轴积

分腔吸收光谱技术具有操作简单和很强的抗干扰能力, 可以极大的提高系统的信噪比, 目前已有大量的文献对离轴积分腔输出光谱技术<sup>[6-9]</sup>进行了深入的研究。

对于长度为  $d$ , 腔镜反射率为  $R$  的谐振腔, 则待测气体的吸收系数  $\alpha$  可表示为<sup>[10]</sup>

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

其中  $I$  和  $I_0$  分别是腔内有吸收样品和空腔时的透射光强, 光在积分腔内的有效吸收光程为

$$L_{\text{eff}} = \frac{d}{1 - R} \quad (2)$$

使用高反射率的镜片的谐振腔可产生相当长的吸收光程, 这就是离轴积分腔输出光谱技术得以快速发展并广泛应用在光谱的测量和痕量探测中的原因。

吸收系数  $\alpha(\nu)$  与 NH<sub>3</sub> 浓度的关系为

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)c = S\phi(\nu)c \quad (3)$$

测量所得吸收谱线是需要通过理论线型拟合得到的。这里我们使用的是 Voigt 线型<sup>[11, 12]</sup>, 即

$$\phi_\nu(x, y) = A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-t^2)}{y^2 + (x-t)^2} dt \quad (4)$$

其中

$$A = \frac{S \sqrt{\ln 2}}{\gamma_D \sqrt{\pi}}; y = \sqrt{\ln 2} \frac{\gamma_c}{\gamma_D}; x = \sqrt{\ln 2} \frac{\nu - \nu_0}{\gamma_D}$$

收稿日期: 2008-12-19, 修订日期: 2009-03-20

基金项目: 国家高技术研究发展计划项目(2006AA06Z237)资助

作者简介: 贾 慧, 女, 1984 年生, 中国科学院安徽光学精密机械研究所硕士研究生 e-mail: jiahui@mail.ustc.edu.cn

$\gamma_c$  和  $\gamma_D$  分别是碰撞半宽和多普勒半宽 ( $\text{cm}^{-1}$ )。由于线型函数  $\phi(\nu)$  的积分为单位 1, 可以通过对吸收线覆盖区域的积分来消除线型函数  $\phi(\nu)$ , 得到被测气体的分子数密度  $c$ , 从而获得  $\text{NH}_3$  的浓度信息。

## 1.2 波长调制

可调谐激光器的激光频率通常是通过对注入电流的调制实现的, 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<sup>[13]</sup>

$$\nu(t) = \nu_c + \nu_a \cos(2\pi f_m t) \quad (5)$$

$\nu_c$  是激光的中心频率,  $\nu_a$  是调制幅度。在理想情况下, 假定入射的激光光强在测量谱线的窄带范围内与频率  $\nu$  无关, 因为激光频率和透射信号在调制过程中都是周期性函数, 这就给傅里叶级数展开提供了条件, 信号可由调制频率的一系列谐波形式组成。  $I(\nu)$  的余弦傅里叶级数可展开为

$$I(\nu, t) = \sum_{n=0}^{\infty} H_n(\nu_c) \cos(2\pi n f_m t) \quad (6)$$

$H_n(\nu_c)$  为  $I(\nu, t)$  的  $n$  阶傅里叶级数, 可以通过锁相放大器测得。在吸收很小的情况下, 对  $\sigma(\nu)$  进行 Taylor 展开后,  $H_n(\nu_c)$  可以写成<sup>[14]</sup>

$$H_n(\nu_c) = \frac{I_0 c S L 2^{1-n}}{n!} \delta^n \nu \frac{d^n \phi(\nu)}{d\nu^n} \Big|_{\nu=\nu_0} \quad (7)$$

$S$  为吸收谱线强度,  $\phi(\nu)$  为归一化的线型函数由此可知谐波系数与入射光强  $I_0$ , 待测气体的分子数密度  $c$  和吸收光程  $L$  是成正比的, 从原理上来说, 各次调制谐波都可以用于气体痕量探测, 但是谐波系数是随着  $n$  值的增大而减小, 线宽是随  $n$  值的增大而增大, 偶次谐波在吸收谱线中心位置处具有极大值, 所以通常选择对调制信号的二次谐波进行检测。波长调制技术有助于传输过程中的信号处理, 能更好地从背景噪声和干扰中分离出有用的信号, 提高信噪比和测量灵敏度。

## 2 实验装置

实验装置如图 1 所示, 实验中采用波长为  $1.531 \mu\text{m}$ 、输出功率约为  $10 \text{ mW}$  的 DFB 二极管激光器, 使用 ILX Light-wave LDX-3724B 激光控制器来控制激光器的工作温度和电流, 实现激光频率在  $6526.4 \sim 6538.2 \text{ cm}^{-1}$  范围内调谐。

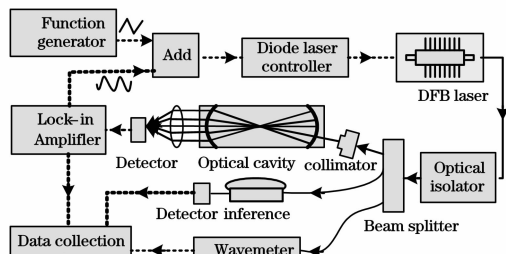


Fig. 1 Experimental schematic diagram

锁相放大器(SR830)输出的正弦波信号和函数发生器产生三角波信号经加法器送入激光控制器的调制输入端。将光学隔离器置于激光器之后以防止光学元件的表面反射反馈到

激光器引入噪声或损坏激光器, 输出激光再经 98:2 的分束器, 2% 的光送至光纤标准具对波长进行校准, 98% 的光经准直后耦合到  $35.8 \text{ cm}$  长的光学谐振腔里, 腔镜的直径为  $3.6 \text{ cm}$ , 曲率半径为  $1.5 \text{ m}$ 。透射光被聚焦在光电探测器上(2011FC), 探测器探测到的信号送入锁相放大器 SR830 进行解调, SR830 解调后的二次谐波信号送往计算机进行采集。

## 3 数据处理与结果分析

### 3.1 谱线吸收强度

准确的谱线参数对精确测量痕量气体浓度是十分重要的, 利用直接吸收光谱技术在  $30 \text{ cm}$  长的光学吸收池中测量了  $1.531 \mu\text{m}$  附近  $\text{NH}_3$  分子的谱线参数。利用 WA-1500-NIR 波长计(波长计的精确度达到了  $\pm 0.001 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[15]</sup>)精确测量了  $\text{NH}_3$  分子的吸收峰的位置, 并给出了  $1.531 \mu\text{m}$  附近  $\text{NH}_3$  分子的谱线参数, 表 1 给出了  $\text{NH}_3$  分子在  $1.531 \mu\text{m}$  附近的最强 3 条吸收谱线与文献报道的结果的比较, 这里选择位于  $6528.764 \text{ cm}^{-1}$  的吸收谱线用于  $\text{NH}_3$  的痕量探测。

Table 1 Comparison between experimental results and previous measurements for ammonia line strength near  $1.531 \mu\text{m}$

$\nu_0/\text{cm}^{-1}$	$S(10^{-21} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2}))$		
	Experimental data	Reference[16]	Reference[17]
6 528.764	2.395	1.495	2.33
6 528.894	1.237	9.179	1.24
6 529.184	1.302	9.459	—

### 3.2 积分腔有效光程的确定

选择了  $\text{CO}_2$  分子来标定积分腔的有效光程, 选择  $\text{CO}_2$  分子的吸收谱线 ( $6528.89397 \text{ cm}^{-1}$ , 线强为  $5.19 \times 10^{-25} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$ <sup>[19]</sup>) 与用于  $\text{NH}_3$  分子浓度测量的谱线相近, 利用充入标准浓度的  $\text{CO}_2$  气体到积分腔内, 通过测量  $\text{CO}_2$  分子的直接吸收来确定积分腔的有效光程。

图 2 给出了不同压力下  $\text{CO}_2$  的吸收谱线测量结果, 空腔的传输光强  $I_0$  可通过基线的拟合得到, 有效反射率可通过

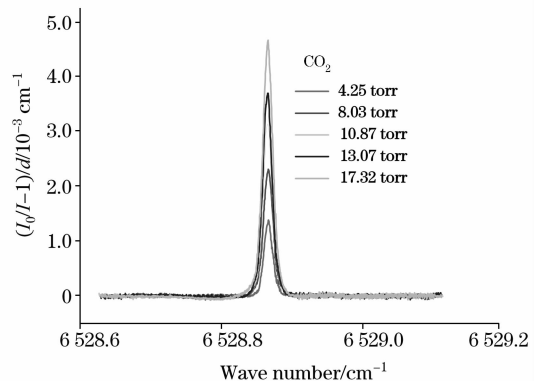


Fig. 2 Experimental results of the  $6528.894 \text{ cm}^{-1}$   $\text{CO}_2$  absorption line with diverse pressures

方程(1)式推出, 图 3 中  $(I_0/I-1)/d$  积分面积与  $\text{CO}_2$  压力呈现了很好的线形关系。

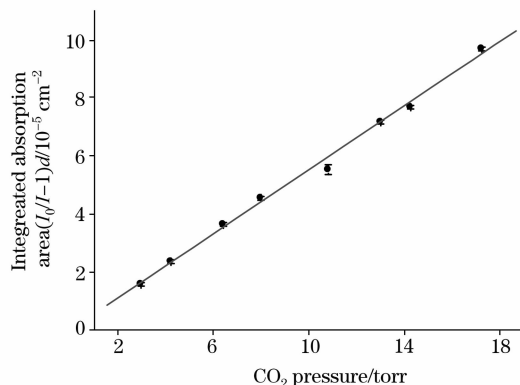


Fig. 3 Relations between integrated area of  $(I_0/I-1)/d$  and pressure of  $\text{CO}_2$

校准得到腔镜在  $6\,528.89\text{ cm}^{-1}$  的有效反射率  $R$  为  $0.996\,9$ , 标准偏差为  $1.175\,21 \times 10^{-4}$ , 由方程(2)式可知基本长度为  $35.8\text{ cm}$  的光学谐振腔将产生有效光程  $115.46\text{ m}$ 。

### 3.3 结果分析

选择  $1.531\text{ }\mu\text{m}$  附近最强的位于  $6\,528.764\text{ cm}^{-1}$  的吸收谱线进行  $\text{NH}_3$  的痕量探测, 谱线的强度在  $10^{-21}\text{ cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$  数量级。函数发生器提供的三角波频率为  $30\text{ Hz}$ , 通过调节锁相放大器所提供的正弦波的频率、相位、振幅来优化二次谐波信号, 抑制激光噪声, 最后选择调制正弦波的频率为  $1.645\,6\text{ kHz}$ , 图 4(a) 图给出了在其他条件确定的情况下, 体积比为  $0.045\%$  (总压  $100\text{ torr}$ ) 的  $\text{NH}_3$  二次谐波峰值与调制幅度之间的关系, 谐波信号初始随调制幅度的增大而增大, 当调制幅度达到一定值后谐波信号开始减小, 所以调制振幅有个最佳值, 另一方面考虑到谐波信号的线宽会随着调制幅度的增大而增大, 这里选择的调制幅度为  $0.35\text{ V}$ 。

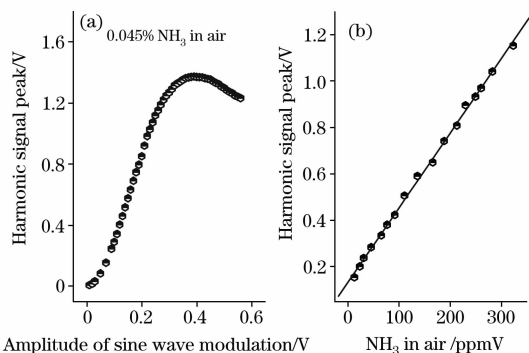


Fig. 4 (a) Harmonic signal peak versus the amplitude of sine wave modulation for  $0.045\%$  ammonia mixing ratio at  $100\text{ torr}$  pressure; (b) the relation graph between different ammonia concentrations at  $100\text{ torr}$  pressure and the second harmonic signal peak

由方程(5)式可知, 二次谐波信号的大小与吸收线型  $\phi$ 、

有效光程长度  $L$ 、吸收线强度  $S$ 、入射光的强度  $I_0$  以及气体分子数密度  $c$  有关。在对这些谱线进行二次谐波探测时入射光功率, 有效光程长度以及吸收线型是一样的, 因此谐波探测信号的大小仅仅与吸收线强度有关。可以直接得到一个与检测气体浓度成正比的信号。用机械泵将吸收池抽至真空  $10^{-4}\text{ torr}$  后, 充入纯度为  $99.99\%$  的  $\text{NH}_3$  (使用 U 型油规测量), 充入空气使腔内总压达到一个大气压, 再对其抽气至  $100\text{ torr}$ , 记录  $100\text{ torr}$  压力下  $\text{NH}_3$  的吸收情况,  $\text{NH}_3$  和空气混合后的压力使用量程为  $760\text{ Torr}$  的压力表测量。值得注意的是  $\text{NH}_3$  的压力并不稳定,  $\text{NH}_3$  吸附在腔壁上会出现压力减少的现象, 因此每次测量需要几个小时的时间使吸收池内的气体完全稳法下来, 另外在抽气时要使用空气或氮气多次冲洗以避免影响下次测量。对不同状态的  $\text{NH}_3$  进行浓度反演, 结果表明  $\text{NH}_3$  的浓度与二次谐波信号呈现很好的线性关系[见图 4(b)]。

图 5 给出了  $\text{NH}_3$  在  $100.75\text{ ppmv}$  的状态下所测得直接吸收光谱与二次谐波信号, 谐波信号的信噪比  $S/N \sim 1\,103$  明显要优于直接吸收光谱的信噪比 ( $S/N \sim 114$ ), 直接吸收光谱的  $\text{NH}_3$  探测极限约为  $(2.66 \pm 0.03)\text{ ppmv}$  ( $S/N \sim 3$ ), 采用波长调制技术后其探测极限达到  $(0.274 \pm 0.013)\text{ ppmv}$  ( $S/N \sim 3$ ), 提高了近 10 倍。

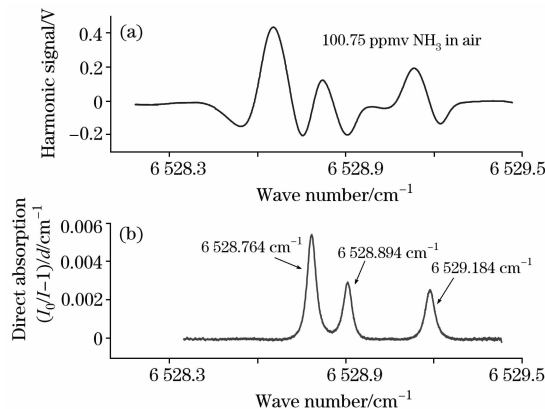


Fig. 5 Absorption measurement of  $\text{NH}_3$  ( $100\text{ ppmv}$  in air)

(a): Second harmonic signal Lower panel;  
(b): Direct absorption spectrum

## 4 结论

在基于离轴积分腔输出光谱技术的小型集成系统中, 以工作在近红外  $1.531\text{ }\mu\text{m}$  附近的 DFB 激光器作为光源, 高精密光学谐振腔作为吸收池, 激光以离轴的方式入射以减少谐振腔共振带来的干涉条纹。系统有效地结合了高精密光学谐振腔有效光程长和直接吸收操作简单的优点, 在  $115.46\text{ m}$  的有效吸收光程条件下实现了灵敏探测  $\text{ppmv}$  量级的低混合比 ( $\text{NH}_3$  与空气的混合), 在此基础上结合波长调制, 使用二次谐波探测进一步提高了  $\text{NH}_3$  的探测极限, 在  $100\text{ torr}$  的压力下, 达到了  $0.274\text{ ppmv}$  ( $S/N \sim 3$ )。这次工作证实了系统的探测能力, 为下一步系统对其他气体在近红外波段的痕量探测打下了良好基础。

## 参 考 文 献

- [ 1 ] Kosterev A A, Tittel F K. *Applied Optics*, 2004, 43: 6213.
- [ 2 ] Besson J P, Schilt S, Rochat E, et al. *Applied Physics B*, 2006, 85: 323.
- [ 3 ] Gibb J S, Hancock G, Peverall R, et al. *Eur. Phys. J. D*, 2004, 28: 59.
- [ 4 ] Baer D S, Paul J B, Gupta M, et al. *Appl. Phys. B*, 2002, 75: 261.
- [ 5 ] Leleux D P, Claps R, Chen W, et al. *Appl. Phys. B*, 2002, 74: 85.
- [ 6 ] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. *Appl. Opt.*, 2001, 40: 4904.
- [ 7 ] Chen W D, Kosterev A A, Tittel F K, et al. *Appl. Phys. B*, 2008, 90: 311.
- [ 8 ] Zhao W X, Gao X M, Chen W D, et al. *Appl. Phys. B*, 2007, 86: 353.
- [ 9 ] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Robert C R, et al. *Appl. Opt.*, 2004, 43: 2257.
- [ 10 ] Fiedler S E, Hese A, Ruth A A. *Chem. Phys. Lett.*, 2003, 371: 284.
- [ 11 ] Armstrong B H. *J. of Quatitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 1967, 7: 61.
- [ 12 ] Varghese P L, Hanson R K. *Appl. Opt.*, 1984, 23: 2376.
- [ 13 ] Pawel Kluczynski, Ove Axner. *Appl. Opt.*, 1999, 38: 5803.
- [ 14 ] Mazzotti D, Giusfredi G, Cancio P, et al. *Optics and Lasers in Engineering*, 2002, 37: 143.
- [ 15 ] Zhao W X, Gao X M, Deng L H, et al. *J. of Quatitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2007, 107: 331.
- [ 16 ] Lundsberg-Nielsen L, Hegelund F, Nicolaisen F M. *J. Mol. Spectros.*, 1993, 162: 230.
- [ 17 ] Webber M E, Baer D S, Hanson R K. *Appl. Opt.*, 2001, 40: 2031.
- [ 18 ] Rothman L S, Jacquemart D, Barbe A, et al. *J. of Quatitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 96: 139.

## Trace Detection of Ammonia at 1.531 $\mu\text{m}$

JIA Hui<sup>1,2</sup>, GUO Xiao-yong<sup>3</sup>, CAI Ting-dong<sup>1,2</sup>, ZHAO Wei-xiong<sup>1,2</sup>, WANG Lei<sup>1,2</sup>, TAN Tu<sup>1,2</sup>, ZHANG Wei-jun<sup>1,2</sup>, GAO Xiao-ming<sup>1,2</sup>

1. Environmental Optic Laboratory, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. Key Laboratory of the Atompheric Composition and Radiation, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
3. Space Information & Simulation Technology Lab, Center for Space Science and Applied Research, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100190, China

**Abstract** A compact instrument based on the off-axis integrated-cavity output spectroscopy (ICOS) technology was developed for sensitive measurements of gas mixing ratios (ammonia in air) at room temperature by using fiber-coupled distributed feedback (DFB) diode laser operating at 1.531  $\mu\text{m}$ . The absorption line of ammonia at 6 528.764  $\text{cm}^{-1}$  was chosen for trace detection. The mirrors' effective reflectivity  $R^2$  of 0.996 9 was first calibrated by carbon dioxide under this condition, and the cavity 35.8 cm in length as an absorption cell could yield an optical path of presumably 115.46 m. As a result, a minimum detectable concentration of approximately 2.66 ppmv ( $S/N \sim 3$ ) at the total pressure of 100 torr was obtained. Then the lock-in amplifier was added in the system to acquire the second harmonic signal by combination of wavelength modulation technology, which could better suppress background noise and improve the signal-to-noise ratio, and a detection limit of 0.293 ppmv ( $S/N \sim 3$ ) was achieved eventually. This work demonstrated the potential of the system for a range of atmospheric species sensing in the future.

**Keywords** Off-axis integrated-cavity output spectroscopy; Wavelength modulation; Second harmonic; Ammonia; Detection limit

(Received Dec. 19, 2008; accepted Mar. 20, 2009)