

## 光腔衰荡光谱方法探测痕量一氧化碳气体

陈兵<sup>1</sup>, 周泽义<sup>2</sup>, 康鹏<sup>1</sup>, 刘安雯<sup>1</sup>, 胡水明<sup>1\*</sup>

1. 中国科学技术大学, 合肥微尺度国家实验室, 安徽 合肥 230026  
2. 中国计量研究院, 北京 100013

**摘要** 基于通讯波段的分布式反馈半导体激光器(DFB), 搭建了一套光腔衰荡光谱仪(CRDS)。衰荡光腔由一对反射率高于99.997%的高反镜组成, 衰荡腔长约为130 cm, 空腔衰荡时间约为150  $\mu\text{s}$ 。当光谱平均次数达到1000次时, 光谱仪灵敏度(最小可探测吸收系数)达到 $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ 。利用热隔绝的方式稳定衰荡腔长, 并使用衰荡光腔自身作为光学标准具, 来标定光谱的频率; 利用反馈式光谱扫描程序步进改变激光器频率, 使之与衰荡腔的纵模频率逐一匹配, 从而实现所测得光谱的自动标定。通过测量一氧化碳分子在1.565  $\mu\text{m}$ 附近的吸收光谱, 测定气体中一氧化碳的含量。将光谱测量结果和标准样品中的一氧化碳含量进行对比, 对装置的定量精度进行了检验, 表明其对一氧化碳的探测极限达4 ppbv。利用该装置对实际大气中一氧化碳的含量进行了实时监测。

**关键词** 光腔衰荡光谱; DFB 半导体激光器; 一氧化碳; 大气监测

中图分类号: O641 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2015)04-0971-04

### 引言

一氧化碳 CO 在大气中含量约 0.1 ppmv, 深度参与对流层中的 OH 循环<sup>[1]</sup>, 间接影响空气中 CH<sub>4</sub>, O<sub>3</sub> 的含量, 因此在大气化学过程中有着重要的作用。同时, CO 是含碳燃料不完全燃烧的产物之一, 在空气中寿命长达数月, 是良好的示踪分子。可以通过测量空气中的 CO 含量来监视某一区域的空气污染物的排放<sup>[2]</sup>。监视不同区域的 CO 含量, 可以了解 CO 的运动, 判断下风口的空气质量<sup>[3]</sup>。

探测空气中 CO 的实验方法, 主要有真空紫外共振、气相色谱、吸收光谱等。其中吸收光谱方法具有低成本、高灵敏度、快速测量、高可靠性等优势, 在痕量气体探测方面得到越来越多的应用<sup>[4]</sup>。测量空气中 CO 的光谱方法, 主要有可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)<sup>[5]</sup>、非色散红外(NDIR)<sup>[6]</sup>、光腔衰荡光谱(CRDS)<sup>[7]</sup>等。通讯波段(1.3~1.6  $\mu\text{m}$ )的 DFB 分布式反馈半导体激光器, 由于技术成熟、价格低廉、操作简单, 得到了广泛使用。但在该波段, 分子吸收为较弱的泛频吸收, 普通直接吸收方法的灵敏度难以满足要求。而 CRDS 方法利用高品质光腔, 有效吸收长度可长达数百千米, 从而具有很高探测灵敏度。因此, 基于 DFB 激光器

的 CRDS 技术可以补偿在近红外波段谱线较弱的劣势, 从而得到了更多的关注<sup>[8]</sup>。

介绍了利用通讯波段 DFB 激光器搭建的探测痕量 CO 气体的 CRDS 装置。同时, 衰荡光腔被作为标准具, 用来实现激光频率标定。利用该装置对标准 CO 样品进行了定量测定, 测量结果与样品中 CO 含量一致, 并得到该装置对 CO 的测量极限为 4 ppbv。作为示范, 使用该装置对室内外空气中的 CO 含量进行了长时间监视。

### 1 实验部分

CRDS 方法的测量原理是将气体样品置于由一对高反射镜组成的光学共振腔(以下称之为衰荡腔)中。一束连续激光经过一个光开关后进入衰荡腔, 当其满足共振条件时, 会有一部分光穿过衰荡腔并射出; 光探测器测得射出光后, 触发光开关关闭, 此后透射光会随时间以指数形式衰减, 这被称为一个衰荡事件; 拟合衰荡事件, 会得到特征衰荡时间  $\tau$ , 它与样品吸收率  $\alpha$  有关

$$\frac{1}{c\tau(\lambda)} = \frac{1}{c\tau_0} + \alpha(\lambda) \quad (1)$$

其中  $L$  为衰荡腔长度,  $c$  为光速,  $\tau_0$  为不存在吸收(如空腔

收稿日期: 2014-03-03, 修订日期: 2014-06-14

基金项目: 国家科技支撑项目(NBRPC2013BAK12BD2)资助

作者简介: 陈兵, 1987年生, 中国科学技术大学博士研究生

e-mail: bingchen@mail.ustc.edu.cn

\* 通讯联系人 e-mail: smhu@ustc.edu.cn

时)的衰荡时间,与激光波长 $\lambda$ 无关。因此如果扫描激光波长 $\lambda$ ,同时测量衰荡时间 $\tau$ ,就能够通过对所测得的 $(c\tau)^{-1}$ 结果进行拟合得到该谱线的积分吸收率,并进而得到样品气中目标分子的绝对含量。

图1为搭建的CRDS测量系统。由可调谐二极管半导体激光器(日本NEL公司)和激光控制器、光学隔离器OI、声光调制器AOM、触发控制器 Trigger box、光电探测器组成。其中,触发控制器采集探测器的电压,送出两路信号:一路用于控制AOM,对光路进行开关;另一路用于触发数据采集系统。衰荡光腔由一对在 $1.6\ \mu\text{m}$ 附近反射率高于99.997%的高反镜组成,腔长约为130 cm,空腔衰荡时间约为 $150\ \mu\text{s}$ 。

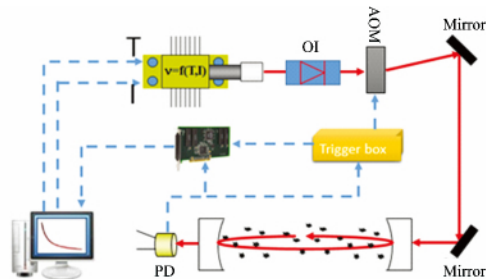


Fig 1 Experimental configuration

The solid red lines represent optical beams, and the dashed blue lines represent electronic control and data transmission lines

在扫描激光波长来进行光谱测量时,需要对激光波长进行标定。当衰荡光腔的长度固定时,其本身可以作为一个光学标准具,来实现光谱的标定。衰荡光腔的一系列纵模的频率为

$$\nu_N = \nu_0 + N \times \text{FSR} \quad (2)$$

其中 $N$ 为纵模标号数, $\nu_0$ 为第“0”纵模的频率,FSR为衰荡光腔的自由光谱范围。FSR可以通过测量一段含有多个已知频率的吸收峰的光谱,或者通过测量衰荡光腔的长度计算得到。但此标定方法,一方面要求光腔的腔长稳定,另一方面还要求扫描光谱时,激光频率必须依次逐个经过光腔的多个纵模。

由于只有激光频率和光腔纵模匹配时,探测激光才能进入光腔并产生衰荡事件。然而激光波长、衰荡光腔纵模的绝对频率都存在一定的漂移,因此很可能发生激光未和某个腔模匹配,即扫过此波长,或发生和邻近的纵模发生“误匹配”的情形,使得频率标定发生错误,导致所测得光谱发生畸变。我们在缓慢扫描激光波长之外,再增加一个快速的周期性调制,来实现激光频率和光腔纵模频率间的匹配。但调制幅度如果太小,则不足以产生频率匹配,而如果调制幅度过大,也会导致产生“误匹配”(如图2所示)。

我们通过对 $\text{H}_2\text{O}$ 的一段吸收光谱的测量,根据其中多条已知谱线的中心频率,得到其中的频率间隔,再除以波长扫描时的步进点数,来计算相应的光腔FSR。进行多次测量所得结果如图3(a)所示,所得的FSR计算值相对偏差达到2%,而所测光谱范围内有238个纵模,因此显然大量存在“误匹配”。我们设计了一个新的扫描方案,通过反馈控制,来实时控制激光光谱扫描。在该控制方案中,利用信号发生

器通过控制激光器电流,给激光波长加一个调制,调制幅度约 $\text{FSR}/4$ ,调制速率约200 Hz。同时,利用激光器温度控制进行步进式扫描,步长和测定的FSR基本一致,扫描光谱时,根据测得的衰荡事件频率,对该步长进行反馈控制,使得激光扫描能够依次沿着光腔各个纵模,进行逐步扫描。使得在激光频率的每一扫描步上,激光频率都和相应光腔纵模匹配,而不会产生“误匹配”。图2所示为 $\text{H}_2\text{O}$ 分子在 $7\ 332\ \text{cm}^{-1}$ 附近的光谱,分别显示了存在“误匹配”时和“误匹配”消除后所得到的光谱图。

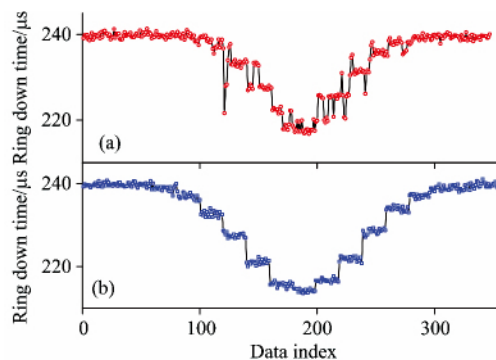


Fig 2 The ring down time determined by spectral measurements

(a) there are “mismatching” events; (b) “mismatching” is eliminated by a feedback control of the laser scan

用此方案控制激光光谱扫描,从所测得光谱来得到的光腔FSR值如图3(b)所示,得到FSR值为 $(118.23 \pm 0.05)$  MHz,相对误差不到 $1/2\ 000$ 。由于所测光谱范围内纵模数是238,如果存在“误匹配”至少会导致 $1/238$ 以上的偏差,因此可以认为我们的控制方案确实消除了这种“误匹配”,可以用光腔的FSR值直接标定所测得的光谱。此外,由以上FSR值计算得到的腔长为 $(126.78 \pm 0.06)$  cm,而我们直接量衰荡腔两个镜片的间距为126.2 cm,与此符合得很好。

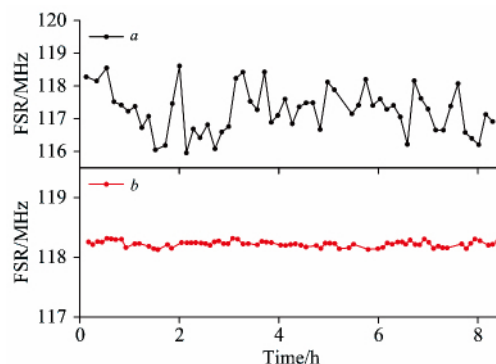


Fig 3 The FSR values determined by spectral measurements (a) there are “mismatching” events; (b) “mismatching” is eliminated by a feedback control of the laser scan

## 2 结果与讨论

### 2.1 CO标准样品测量比对

CRDS测量的准确度通过测量一系列压力的已知浓度的

CO 样品得到。CO 样品来自中国计量研究院化学部，通过标准称重法得到 CO 的相对含量，为  $(100.4 \pm 1)$  ppmv。

CRDS 测量中所选择的 CO 谱线位置为  $6\,390.815\,2\text{ cm}^{-1}$ ，由 HITRAN 数据库可知，在 296 K 时，该谱线强度为  $1.483 \times 10^{-23}\text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 。光谱频率通过衰荡光腔纵模校准。衰荡光腔中 CO 的分压  $P$  可由测量光谱的吸收系数的积分计算得到

$$P = \frac{RT}{IN_A} \int \alpha(\nu) d\nu \quad (3)$$

其中， $I$  为谱线强度，单位为  $\text{cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ ； $T$  为样品气体的温度； $N_A$  和  $R$  分别为阿伏伽德罗常数和摩尔气体常数。样品总压由电容式绝对压力计 (MKS 627B，精度为读数精度的 0.12%) 测得。利用该原始样品，在不同的总压力下进行了多次测量，测量结果如图 4 所示。图 4 中结果直接进行线性拟合得到的样品浓度为  $(103.8 \pm 0.1)$  ppmv。而根据 HITRAN 数据库，CO 在  $6\,390.815\,2\text{ cm}^{-1}$  谱线强度的精度为 0.4%；而该谱线强度在 296 K 附近对温度的敏感程度为  $-0.5\% \cdot \text{K}^{-1}$ 。考虑到实际测量温度为  $(292 \pm 2)\text{ K}$ ，因此，修正后的 CO 的浓度为  $(101.8 \pm 0.1)$  ppmv，和称重法结果符合。注意到实际应用中可利用标准样品气对结果进行标定，因此，在对样品腔进行温度控制后，CRDS 方法的测量精度有望达到 0.1% 水平。

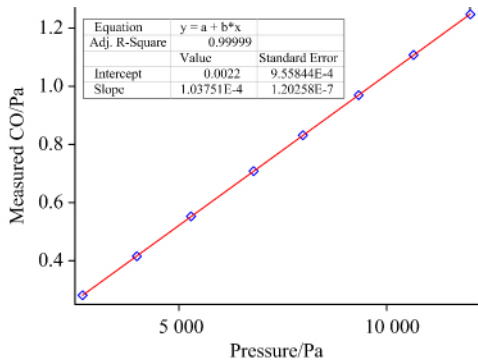


Fig 4 CO concentration determined by CRDS

The  $x$  axis stands for the total sample pressure, while the  $y$  axis is for the CRDS determined CO pressure

### 2.2 实际大气中 CO 浓度测定

利用 CRDS 对室外空气中的 CO 进行了长时间测量，然后利用自编 Labview 程序实现了在线处理。在测量光谱时，利用针阀分别控制衰荡光腔进气和出气的流速，保持衰荡光腔腔内总压维持在 100 torr 不变。图 5 为 100 torr 室外空气在  $6\,390.815\,2\text{ cm}^{-1}$  附近的光谱，平均次数为 1 000 次。在该 CO 吸收峰附近，存在一条  $\text{H}_2\text{O}$  吸收线，其位置  $6\,390.859\,143\text{ cm}^{-1}$ ，谱线强度为  $4.875 \times 10^{-28}\text{ cm}^{-1} \cdot (\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})^{-1}$ 。

从对该光谱作拟合后的残差 [图 5(b)] 可以得出，我们 CRDS 装置的最小可探测吸收系数  $\alpha_{\min} = 5 \times 10^{-12}\text{ cm}^{-1}$ 。而 CO 的探测极限可由  $\alpha_{\min}$  直接计算得到，计算公式为

$$P_{\min} = \frac{RT}{IN_A \phi_0} \alpha_{\min} \quad (4)$$

其中  $\phi_0$  是归一化后，线中心的高度。以 Gauss 线型为例， $\phi_0 = \frac{1}{\omega \sqrt{\pi}}$ ，其中  $\omega$  为高斯线宽 ( $1/e$ )。以图 5 中所示的光谱为例， $\alpha_{\min} = 5 \times 10^{-12}\text{ cm}^{-1}$ ，相当于在样品压力为 100 torr 时，CO 的探测极限为 4 ppbv。

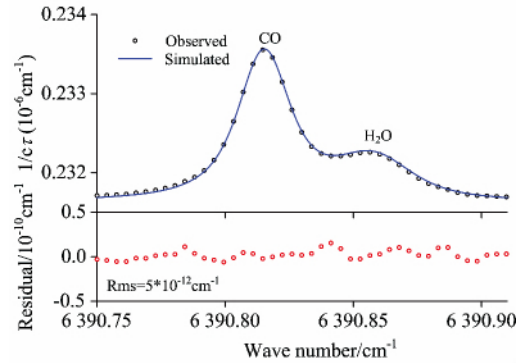


Fig 5 The recorded and simulated CO spectra near  $6\,390.815\,2\text{ cm}^{-1}$

(average of 1 000 spectra recorded in 6 hours)

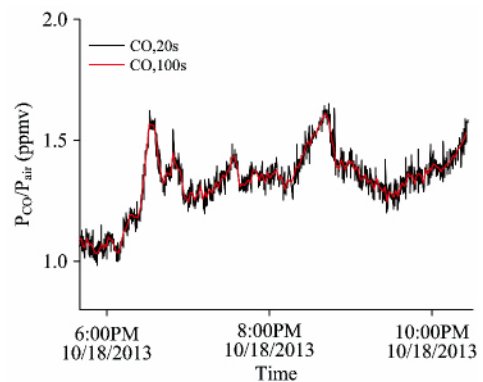


Fig 6 CO concentration in ambient air measured by CRDS

为了验证装置的可靠性，对室外空气中的 CO 进行了长时间的测量，采样测量地点距城市道路约 20 m (有绿化带间隔)。图 6 显示的是室外空气中的 CO 浓度在几个小时内的测量结果。其中曲线  $a$  和  $b$  分别代表平均时间为 20 和 100 s 时的结果。

### 3 结 论

基于通讯波段 DFB 激光器，搭建了一套光腔衰荡光谱探测仪器，用于测量空气中的 CO 浓度。利用反馈控制，使得光谱扫描中激光频率能够依次和衰荡光腔各个纵模匹配，从而可以利用光腔作为标准具，对所测光谱进行相对频率标定。可在 20 s 时间内完成  $0.5\text{ cm}^{-1}$  的 CRDS 光谱扫描，光谱频率的相对精度可达到  $0.000\,26\text{ cm}^{-1}$ 。如将激光器的频率锁定在一个标准频率源上，会提高光谱频率的精度和重复度。但是利用本工作所使用的方法，装置简单，易于操作，有更好的可移动性。值得注意的是，该方法在原理上频率精度仅受限于衰荡光腔的纵模的线宽，而光腔的纵模线宽可达

1 kHz 甚至更小, 因此还可用于进行高精度的光谱测量。利用 1.565  $\mu\text{m}$  DFB 激光器, 精细度达  $1 \times 10^5$  的衰荡光腔, CRDS 仪的探测极限为  $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$ , 对应于 CO 的探测极限为 4 ppbv。Chen 等同样利用 CRDS 测量了空气中 CO 的含量<sup>[7]</sup>, 其探测极限量级与本文相当, 但是他们所选用波段中存在较强的 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 吸收线, 严重干扰了对 CO 的测量。

为了得到 CO 的浓度, 不得不同时准确测量样品气体中 CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 含量。由于谱线叠加严重, 测量时对温度、压力也更为敏感。本文所选波段, H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的谱线强度比文献<sup>[7]</sup>所选用波段弱 100 倍左右, 因此抗干扰能力大大增强, 提高了可能达到的测量精度。

## References

- [1] Logan J A, Prather M J, Wofsy S C, et al. *Journal of Geophysical Research*, 1981, 86(C8): 7210.
- [2] Tracey H, Hiram L, Prasad K. *Journal of Geophysical Research*, 2000, 105: 12123.
- [3] Sawa Y, Tanimoto H, Yonemura S, et al. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 2007, 112, D22S26.
- [4] Ouyang Changfeng, Lin Yuchi, Lin Nenghui, et al. *Atmospheric Environment*, 2009, 43, 6449.
- [5] Sachse G W, Hill G F, Wade L O, et al. *Journal of Geophysical Research: Atmospheres*, 1987, 92: 2071.
- [6] Fried A, Henry B, Parrish D, et al. *Atmospheric Environment, Part A. General Topics*, 1991, 25: 2277.
- [7] Chen H, Karion A, Rella C W, et al. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2013, 6: 1031.
- [8] Thiebaud J, Ftschen C. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 2006, 85: 383.

## Trace Carbon Monoxide Detection with a Cavity Ring-Down Spectrometer

CHEN Bing<sup>1</sup>, ZHOU Ze-yi<sup>2</sup>, KANG Peng<sup>1</sup>, LIU An-wen<sup>1</sup>, HU Shui-ming<sup>1\*</sup>

1. Hefei National Laboratory for Physical Sciences at Microscale, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China
2. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China

**Abstract** A cavity ring-down spectrometer (CRDS) was built based on telecom distributed feedback (DFB) diode lasers. The ring down cavity was formed by mirrors of 99.997% reflectivity with a separation of 130 cm, with an empty ring down time of about 150  $\mu\text{s}$ . A minimum detectable absorption coefficient of  $5 \times 10^{-12} \text{ cm}^{-1}$  was obtained by averaging about 1 000 recorded spectra. The ring down cavity is thermo-isolated, and used as an interferometer to calibrate the recorded spectrum. A feedback control scheme was applied to step scan the laser frequency, successively matching each of the longitudinal modes of the cavity. By measuring the CO contents in a standard gas sample, the quantitative capability of the CRDS instrument was demonstrated, and a CO detection limit of 4 ppb was achieved. The instrument was applied to monitor the CO concentration in ambient air.

**Keywords** Cavity ring down spectroscopy; DFB diode lasers; CO; Atmospheric monitoring

(Received Mar. 3, 2014; accepted Jun. 14, 2014)

\* Corresponding author