

文章编号: 1000-7032(2012)09-1025-05

基于光声光谱技术的 1.5 μm 波段 NH_3 吸收谱线测量与分析

曹新丹, 刘先勇*, 蒙 瑰, 倪士虎

(西南科技大学 信息工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: NH_3 的检测具有广泛的应用, 采用光声法检测 NH_3 是当前研究的热点, 而确定 NH_3 的吸收谱线则是实现光声法检测 NH_3 的前提。采用外腔可调谐半导体激光器构造了光声气体检测系统, 检测了 NH_3 的近红外吸收谱线, 获得了常温常压下 NH_3 在 1 515 ~ 1 532 nm 范围内的吸收光谱。实验确认了 NH_3 在 1 515.2, 1 516.0, 1 518.0, 1 519.9, 1 522.4, 1 527.0, 1 531.7 nm 处存在强吸收。HITRAN 2004 光谱数据库在近红外 1.5 μm 波段 NH_3 的吸收谱线数据未见报道, 该结果为研究光声法检测 NH_3 提供了更多可选择的吸收谱线。

关键词: 光声光谱; 外腔可调谐半导体激光器; 吸收谱线; NH_3 检测

中图分类号: O433.1 文献标识码: A DOI: 10.3788/fgxb20123309.1025

Detection and Analysis of Ammonia Absorption Line at 1.5 μm Region Based on Photoacoustic Spectroscopy

CAO Xin-dan, LIU Xian-yong*, MENG Gui, NI Shi-hu

(School of Information Engineering, Southwest University of Science and Technology,
Mianyang 621000, China)

* Corresponding Author, E-mail: 2623044@qq.com

Abstract: Ammonia detecting has a wide range of applications, and currently attracts considerable attention through the photoacoustic. The premise of detecting is to determine the absorption lines of ammonia. At normal pressure and temperature, the absorption spectrum of ammonia at the range of 1 515 ~ 1 532 nm was measured with an external cavity tunable semiconductor laser through the photoacoustic spectroscopy gas detection theory. Seven ammonia absorption lines, at 1 515.2, 1 516.0, 1 518.0, 1 519.9, 1 522.4, 1 527.0, 1 531.7 nm, were scanned by resetting the laser tuning range and were confirmed having strength absorption. The spectroscopic database of HITRAN 2004 do not contain ammonia spectrum in the 1.5 μm region, and the results of this paper provided more ammonia absorption lines to choose for the ammonia detection research based on photoacoustic.

Key words: photoacoustic spectroscopy; external cavity tunable semiconductor laser; absorption line; ammonia detection

收稿日期: 2012-06-19; 修订日期: 2012-07-21

基金项目: 西南科技大学与四川省煤炭产业集团重大合作项目(07zh0164); 国防预研基金(A3120060267); 四川省教育厅重大培育项目(07zz039); 四川省安监局项目(07zd0103)资助

作者简介: 曹新丹(1985-), 女, 河南新乡人, 主要从事光声气体检测技术的研究。

E-mail: caoxingdan123456@126.com, Tel: (0816)6089972

1 引 言

氨气(NH_3)是一种工业应用广泛的无色有刺激性恶臭味的气体,对动物或人体的上呼吸道有刺激和腐蚀作用,常被吸附在皮肤粘膜和眼结膜上,从而产生刺激和炎症。人吸入 $700 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ NH_3 持续 30 min 即可中毒,吸入 $1\ 750 \sim 4\ 000 \text{ mg} \cdot \text{m}^{-3}$ 可危及生命。美国劳工部职业安全卫生管理局(OSHA)规定的氨气容许体积分数为 50×10^{-6} ,而美国职业安全与卫生研究所(NIOSH)规定的上限为 25×10^{-6} [1]。因此,氨气检测在环境安全、消防、燃气、石化、煤炭、电力、制药、冶金、储运等行业被广泛应用。

医学临床快速对肾衰竭患者呼出的微量 NH_3 进行实时检测,能够准确快速地评价患者血液透析程度[2-3]。健康人呼出气体中的 NH_3 含量很低,为 $(100 \sim 200) \times 10^{-9}$,而肾病患者呼出气体中的 NH_3 含量高达 10^{-6} 量级[4]。呼吸气检测氨对气体分析仪器灵敏度提出了挑战,要求分析仪器的极限检测灵敏度至少应达到 10×10^{-9} 量级。常用的氨气检测方法主要有气相色谱法、质谱法、电子气体传感器和激光光谱法等。在众多的气体检测方法中,光声法因其灵敏度高[5-6] (检测灵敏度可达 10^{-9} 量级)、响应快、动态范围大和能够实时连续测量等优点受到关注。随着可调谐半导体激光器的发展,基于半导体激光器的光声光谱氨气检测方法也得到了发展和应用[7]。外腔可调谐半导体激光器(External cavity tunable semiconductor laser, ECTSL)的输出激光具有线宽窄、可调谐、频率稳定、效率高、寿命长等突出优点,在高分辨率光谱分析、光纤通信、计量检测、生物医学诊断等领域有着广泛的应用前景[8-9]。

提供精确的 NH_3 吸收谱线是光声法检测氨气的前提。鉴于 HITRAN 2004 光谱数据库[10]中很多重要的频谱域内未见氨气的光谱数据,尤其是在 $1.5 \mu\text{m}$ 附近的氨气分子光谱数据未见收录,本文采用波长调谐范围在 $1\ 513 \sim 1\ 635 \text{ nm}$ 的外腔可调谐半导体激光器作为探测光源,运用光声光谱气体检测的理论,实验得出了波长范围为 $1\ 515 \sim 1\ 532 \text{ nm}$ 的氨气谱线数据,为 $1.5 \mu\text{m}$ 附近 NH_3 检测的吸收线的选择提供了有用的参考。

2 实验装置

光声光谱气体检测技术(Photoacoustic spectrometry, PAS)是利用光声效应来检测气体浓度的一种光谱技术,是光谱技术与量热技术结合的产物。将气体置于光声池中,处于恒温状态的半导体激光器发出恒定功率的连续激光,采用调制技术将恒定功率的光束变为均匀、周期性变化的光束,然后射入光声池。池内气体吸收激光能量后,分子主要通过无辐射跃迁形式退激化回到振动低能级,并引起池内气体温度、压强的周期性变化。高灵敏度的微音器感知光声池中压力的变化,并转变为与气压强度成比例的电信号,供外电路分析处理。

基于以上原理,我们设计了测量氨气的实验装置,系统结构示意图如图 1 所示。实验中使用 Thorlabs 公司生产的外腔可调谐半导体激光器作光源,波长在 $1\ 513 \sim 1\ 635 \text{ nm}$ ($6\ 116.21 \sim 6\ 609.39 \text{ cm}^{-1}$) 范围内连续可调谐,激光工作在常温常压下,输出能量一般为几十毫瓦。该激光器发射的典型线宽为 120 kHz ,边模抑制比优于 30 dB ,是一种理想的光谱分析光源。采用 Thorlabs 公司生产的机械斩波器(MC1000A)将功率恒定的连续激光变成功率周期性变化的光束,沿纵向轴线进入光声池。气体受到周期性光束的激励,所产生的温度、压力的周期性变化形成光声信号,声波传感器探测到压力波后将其转变为电信号,该电信号送入锁相放大器(南京鸿宾 HB-212 型双通道双相锁相放大器),同时斩波器输出的方波信号则作为参考信号由参考通道送入。锁相放大器检测出的光声信号的相关参数通入示波器(Tektronix MS04032)并存储数据送入计算机作进一步处理。

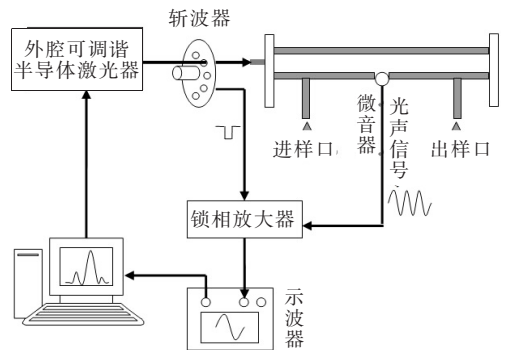


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

3 实验结果与分析

将激光器的调谐波长设置为 1 515 ~ 1 532 nm (6 600.6 ~ 6 527.4 cm⁻¹), 步进 0.005 nm, 斩波器频率为 1 675 Hz, 锁相放大器时间常数为 10 s。图 2 给出 NH₃ 在 1 515 ~ 1 532 nm 范围内的吸收谱线图。

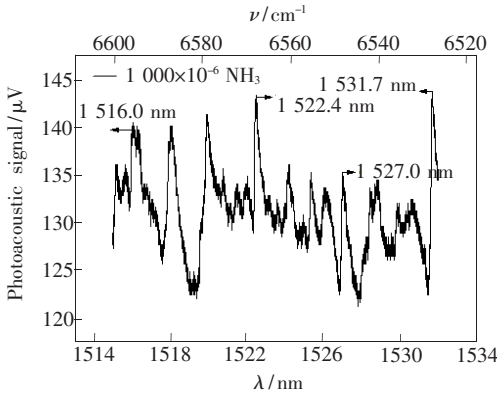


图 2 1 515 ~ 1 532 nm 范围的氨气吸收谱线图

Fig. 2 Measured absorption spectrum of pure ammonia at the range of 1 515 ~ 1 532 nm

B. Lins 等^[11]用高精度吸收光谱法(Direct optical absorption spectroscopic, OAS)测得了 NH₃ 在 6 468 ~ 6 692 cm⁻¹范围内的光谱图,并分别计算出了¹⁴NH₃ 和¹⁵NH₃ 对应中心波长的气体分子吸收谱线的线强度 S 和压力增宽系数 γ_b 。作为比较,本文把 B. Lins 等测得的数据(吸收谱线的中心波数 λ_0 、气体分子吸收谱线的线强度 S , 压力增宽系数 γ_b)用 Voigt 线性函数进行逐线积分^[12], 得出了 B. Lins 等的 NH₃ 的吸收谱图,如图 3(a)所示。图 3(b)为本次实验所测得的氨气吸收谱

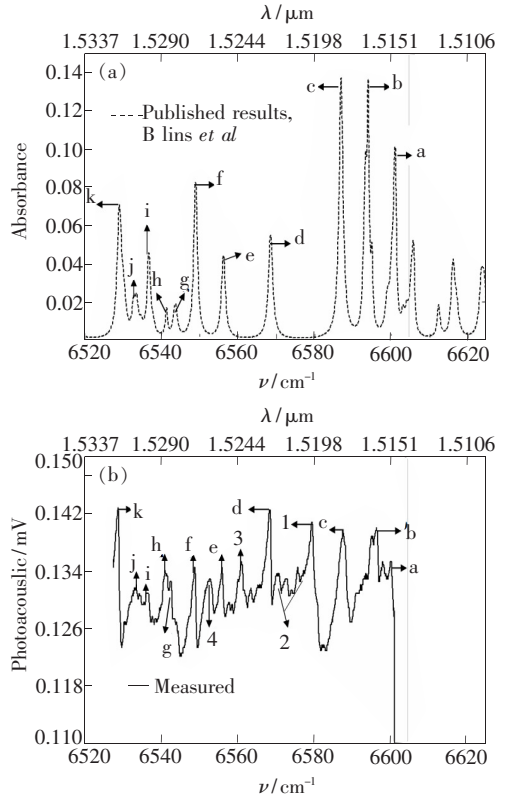


图 3 1 515 ~ 1 532 nm 范围的氨气吸收谱对比图。(a) B. Lins 等^[11]的 NH₃ 的吸收谱图;(b) 本文测得的氨气吸收谱线图。

Fig. 3 Comparison of measured absorption spectrum of ammonia with published results. The Voigt lineshape function and line-by-line integration algorithms were applied to process the reference data, including absorption line position, absorption line strengths and broadening coefficients from B. Lins^[11], to get the absorption spectrum of ammonia (a). Absorption spectrum of ammonia (b) was measured through this experiment.

表 1 实验得到的 NH₃ 在 1 515 ~ 1 532 nm 范围内的吸收特征谱线与已报道数据的比较

Table 1 Comparison of measured and published parameters for the ammonia feature at range of 1 515 ~ 1 532 nm

Feature	ν/cm^{-1}			λ/nm		
	Measured	B. Lines	Michael E. Webber	Measured	B. Lines	Michael E. Webber
a	6 599.8	6 600.7	6 599.89	1 515.2	1 514.99	1 515.18
b	6 596.3	6 593.8	6 596.29	1 516.0	1 516.57	1 516.0
c	6 587.6	6 586.8	—	1 518.0	1 518.18	—
d	6 568.6	6 568.4	6 568.30	1 522.4	1 522.44	1 522.46
e	6 555.7	6 556.0	—	1 525.4	1 525.32	—
f	6 548.8	6 548.8	6 548.60	1 527.0	1 527.0	1 527.04
g	6 542.7	6 543.5	—	1 528.4	1 528.23	—
h	6 541.1	6 541.2	—	1 528.8	1 528.77	—
i	6 536.3	6 536.6	—	1 529.9	1 529.84	—
j	6 533.5	6 533.3	—	1 530.6	1 530.62	—
k	6 528.7	6 528.9	6 528.76	1 531.7	1 531.65	1 531.68

线图。

图 3(a) 中标注英文字母的吸收谱线与图 3(b) 中标注英文字母的吸收谱线为吻合较好的谱线, 共 11 条, 其具体的对比参数如表 1 所示。从表 1 可以看出, a、b 和 c 吸收谱线位置吻合的不是很理想, 为了准确起见, 把 Michael E. Webber 等^[13] 采用吸收光谱原理测得的 5 组 NH_3 吸收谱线数据的参数也列在表 1 中。此时可以看出, Michael E. Webber 等测出的 a 谱线位置为 1 515.18 nm, 与本文的 1 515.2 nm 相近; 而对于 b 谱线, 本文与 Michael E. Webber 等测出的同在 1 516.0 nm。

在找到 NH_3 在 1 515 ~ 1 532 nm 范围内的吸收峰位置的基础上, 我们把 1 515.2, 1 516.0, 1 522.4, 1 527.0, 1 531.7 nm 这 5 条典型的特征谱线的吸收强度加以比较。从图 3(b) 中看出, 本文中 NH_3 在 1 522.4 nm 与 1 531.7 nm 处有很强的吸收, B. Lins 等测得在 1 516.0 nm 与 1 518.0 nm 处的吸收系数最大, Michael E. Webber 等测

出的结果与本文的实验结果相同。此外, 在 1 515 ~ 1 532 nm 范围内, 本文比 B. Lins 等多测出了数条较强的 NH_3 吸收谱线, 如图 3(b) 中 1、2、3、4 等标注所示。而 B. Lins 等测出的 1 497.4 nm 处的谱线, 由于本文所使用的激光器的波长调谐范围 (1 513 ~ 1 635 nm) 的限制, 1 513 nm 以前的谱线未能测到。

为了更直观地观察实验数据, 本文进一步实验得出了 a、b、c、d、f、k 和图 3(b) 中所标注的 1 这 7 条典型的特征吸收谱线的细节图。具体步骤为: 将激光器波长调谐范围依次设为 1 514.7 ~ 1 515.7 nm、1 515.5 ~ 1 516.5 nm、1 517.5 ~ 1 518.5 nm、1 518.5 ~ 1 521.5 nm、1 521.9 ~ 1 522.9 nm、1 526.5 ~ 1 527.5 nm 和 1 531 ~ 1 532 nm, 步进 0.005 nm, 斩波器频率为 1 675 Hz, 锁相放大器时间常数为 10 s, 得到的 NH_3 吸收谱图分别为图 4 中的 ①、②、③、④、⑤、⑥、⑦。

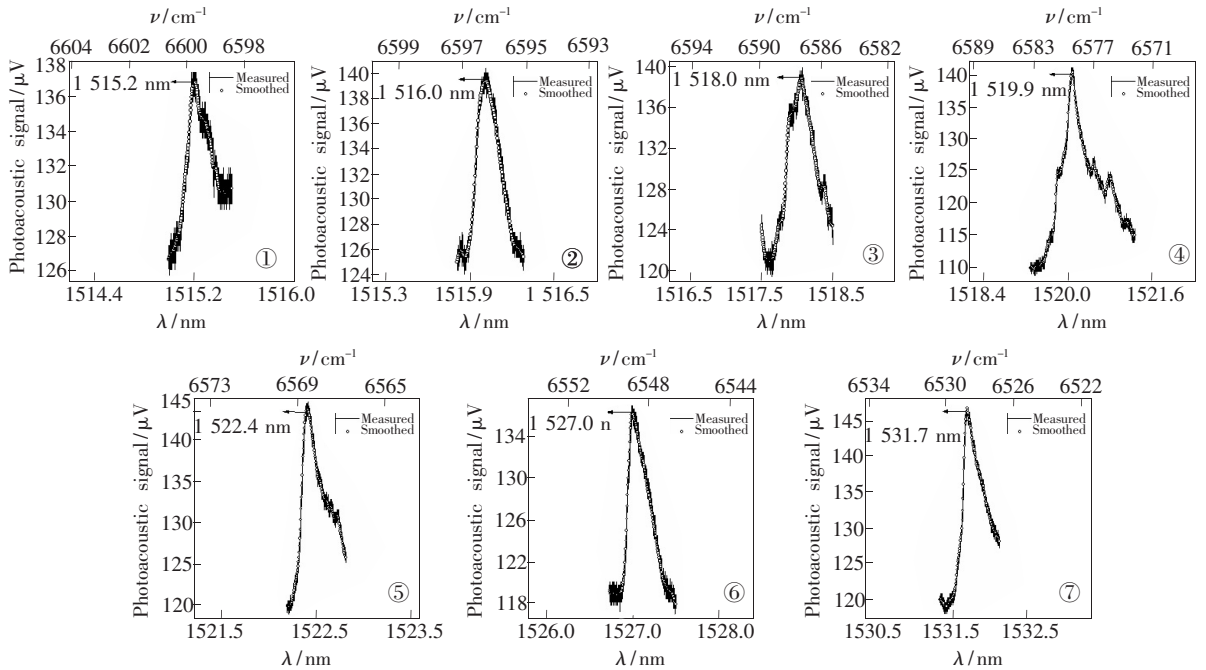


图 4 NH_3 的吸收谱线细节图

Fig. 4 Measured spectrum for the seven ammonia features

背景噪声叠加在所测量的气体吸收谱线上会导致信噪比降低, 谱线测量精度下降, 如图 4 中粗实线所示。为了提高信噪比, 消除背景噪声的影响, 图 4 中的空心圆圈虚线是对实验结果进行平滑后的曲线, 进一步验证了 NH_3 在 1 515.2, 1 516.0, 1 518.0, 1 519.9, 1 522.4, 1 527.0, 1 531.7

nm 处有最强吸收。表 2 列出了对应吸收波长的信噪比 (Signal-to-noise ratio) 和相应的光声信号幅值 (Photoacoustic signal, PAS)。

以上的 NH_3 特征谱线比较常用^[14-15]。根据不同的应用环境, 应排除 H_2O 和 CO_2 的交叉吸收干扰, 在实际应用中选择所需的谱线。

表2 NH₃的7条特征谱线的信噪比与光声信号幅值

Table 2 Locations, SNR and PAS of seven ammonia features

Feature	ν / cm ⁻¹	λ / nm	SNR/ dB	PAS/ μV
①	6 599.8	1 515.2	22.9	136
②	6 596.3	1 516.0	21.4	140
③	6 587.6	1 518.0	21.4	137
④	6 579.4	1 519.9	21.4	137
⑤	6 568.6	1 522.4	23.1	144
⑥	6 548.8	1 527.0	21.3	136
⑦	6 528.7	1 531.7	21.5	143

4 结 论

利用外腔可调谐半导体激光器的光声气体检测法测得了NH₃在近红外1 515~1 532 nm范围内的光谱。通过进一步对NH₃谱图的细节扫描实验,得出了1 515.2,1 516.0,1 518.0,1 519.9,1 522.4,1 527.0,1 531.7 nm这7条NH₃的特征吸收谱线的细节图,除此之外还有若干条NH₃的弱吸收谱线。HITRAN 2004光谱数据库在近红外1.5 μm附近处没有NH₃吸收谱线数据报道,该结果为1 515~1 532 nm范围内的NH₃检测提供了有用的参考。

参 考 文 献:

- [1] Zheng J X, Guan Y C, Ran H L. Application and research progress of ammonia sensor [J]. *New Chemical Materials* (化工新型材料), 2010, 38(2):6-8,22 (in Chinese).
- [2] Justo D, Mashav N, Arbel Y, et al. Increased erythrocyte aggregation in men with coronary artery disease and erectile dysfunction [J]. *International Journal of Impotence Research*, 2009, 21(3):192-197.
- [3] Larsen M H, Hviid T V F. Human leukocyte antigen-G polymorphism in relation to expression, function, and disease [J]. *Human Immunology*, 2009, 70(12):1026-1034.
- [4] Peng Y. Tunable Fiber Laser Based Photoacoustic Spectroscopy Technology for Trace Gas Detection [D]. Dalian: Dalian University of Technology, 2011 (in Chinese).
- [5] Wang J W, Zhang W, Liang L R, et al. Tunable fiber laser based photoacoustic spectrometer for multi-gas analysis [J]. *Sensors and Actuators B*, 2011, 160:1268-1272.
- [6] Wang Q Y, Wang J W, Li L, et al. An all-optical photoacoustic spectrometer for trace gas detection [J]. *Sensors and Actuators B*, 2011, 153:214-218.
- [7] Wang J, Zhang W, Li L, et al. Breath ammonia detection based on tunable fiber laser photoacoustic spectroscopy [J]. *Appl. Phys. B*, 2011, 103:263-269.
- [8] Cao P, Bai Y, Zhao D X, et al. Structural and ferromagnetism properties of NH₃ plasma post-treated Co-doped ZnO thin film [J]. *Chin. J. Lumin.* (发光学报), 2011, 32(4):383-386 (in Chinese).
- [9] Mrozwiecz B. External cavity wavelength tunable semiconductor laser—a review [J]. *Opto-Electronics Review*, 2008, 16(4):347-366.
- [10] Rothmana L S, Jacquemarta D, Barbeb A, et al. The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2005, 96(2):139-204.
- [11] Lins B, Pflaum F, Engelbrecht R, et al. Absorption line strengths of ¹⁵NH₃ in the near infrared spectral region [J]. *Applied Physics B*, 2011, 102:293-301.
- [12] Webber M E. Diode Laser Measurements of NH₃ and CO₂ for Combustion and Bioreactor Applications [D]. Stanford: Stanford University, 2001.
- [13] Webber M E, Baer D S, Hanson R K. Ammonia monitoring near 1.5 μm with diode-laser absorption sensors [J]. *Applied Optics*, 2001, 40(12):2031-2042.
- [14] Peeters R, Berden G, Apituley A, et al. Open-path trace gas detection of ammonia based on cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2000, 71:231-236.
- [15] Claps R, Englich F V, Leleux D P, et al. Ammonia detection by use of near-infrared diode-laser-based overtone spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2001, 40(24):4387-4394.