

文章编号: 1001-3806(2017)01-0065-03

基于有源谐振腔的喇曼气体分析系统设计

严永鹏, 高秀敏, 张雷洪, 张大伟*

(上海理工大学 光电信息与计算机工程学院, 上海 200093)

摘要: 为了检测、分析混合气体,根据混合气体中不同气体成分在喇曼频谱中各自的吸收谱峰,采用激光谐振腔增强光谱法原理和喇曼散射光谱技术,利用有源激光谐振腔和雪崩光电二极管,设计了针对于混合气体成分进行在线分析的实验系统。结果表明,对混合气体进行实时在线检测,可以有效检测出包含体积分数分别为 0.502, 0.498 的 N_2 和 O_2 的混合气体。该系统操作便捷、安全可靠,可以实现混合气体的成分分析。

关键词: 测量与计量;喇曼光谱;在线分析系统;喇曼散射光谱技术;混合气体

中图分类号: TN247

文献标志码: A

doi:10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2017.01.014

Design of Raman gas analysis system based on active resonant cavity

YAN Yongpeng, GAO Xiumin, ZHANG Leihong, ZHANG Dawei

(School of Optic Electronic Information and Computer Engineering, University of Shanghai for Science and Technology, Shanghai 200093, China)

Abstract: In order to detect and analyze the mixed gas, according to specific absorb spectrum peak of different kinds of gas in the mixed gas, based on the theory of laser resonant cavity enhanced spectroscopy and the technology of Raman scattering spectrum, and using active laser resonant cavity and avalanche photodiode, an online analysis system of the composition of the mixed gas was designed. Experimental results show that real time on-line detection of mixed gas can be realized and the mixed gas containing volume fraction of N_2 and O_2 , respectively 0.502 and 0.498, can be detected effectively. The system is convenient, easy, safe, and reliable for operation. And the system can be used to detect the composition of the mixed gas.

Key words: measurement and metrology; Raman spectra; online analysis system; spectrum technology of Raman scattering; mixed gas

引言

喇曼散射是光通过物质时发生的一种非弹性散射,该散射使入射光的能量发生改变。散射光中既存在着固有频率的瑞利散射,也存在着波长较长的斯托克斯散射和波长较短的反斯托克斯散射^[1]。斯托克斯散射和瑞利散射之间存在相应的频率差,每种物质的频率差各不相同,研究人员可据此进行物质定性分析。同时喇曼光谱中各波峰存在一定的高度,还可进行物质定量分析。激光的出现,大大提升了喇曼光谱检测灵敏度,使喇曼光谱进入一个崭新的时期^[2]。傅里叶变换喇曼光谱术和 CCD 检测器的引入使用,进一步加快其发展^[3]。如今,喇曼光谱技术已在石油化工、

生物、材料等方面有着广泛的应用。

石油化工中气体检测是勘探非常规油气的重要一环。传统的检测方法,如气相色谱技术,存在着不能连续检测、维护费用大的问题;而红外光谱技术由于有限的检测范围,只能应用于相应的环境下^[4]。因此,寻求一种有效的气体检测方法,能连续有效地分辨出多种气体,并有着较高的精度,对石油化工的发展有着极大的意义。喇曼光谱技术的应用使之成为可能。

如何设计一种高效的喇曼气体分析系统极为关键。前人提出了不少有构建性的设计。上海交通大学的 LI 等人提出了一种近共焦腔的设计,能有效地将微弱的激光能量提升数百倍^[5]。中国海洋大学的 YANG 等人也提出了近共心腔的设计^[6]。但都采用外放式激光谐振腔设计,不仅设计的系统体积过大,系统显得较复杂,而且成本较高。本文中利用喇曼光谱技术,以有源激光谐振腔增强光谱法为基础,用内嵌式有源激光谐振腔设计了新型喇曼气体分析系统。该设计不仅有效地缩小有源腔体积、简化了系统、降低成本,并且更有利于激光振荡,利于产生喇曼信号。本新型喇曼

基金项目:上海市科学技术委员会科研计划资助项目(14142200900)

作者简介:严永鹏(1991-),男,硕士研究生,主要研究方向为光电检测技术。

* 通讯联系人。E-mail: usstoe@vip.163.com

收稿日期:2015-12-15;收到修改稿日期:2016-03-15

气体分析系统采用 He-Ne 激光源,对于包含氧气和氮气的混合气体能进行检测分析。该系统利用光通过物质时发生的喇曼散射效应,通过光谱仪模块采集喇曼信号,并采用可视化界面观测,对于上述混合气体进行实时及重复测量。

1 激光喇曼气体分析系统设计

在光学谐振腔内插入激活物质可构成有源激光谐振腔。激光谐振腔主要由一面全反射镜和一面半反射镜组成,光线在两反射镜来回反射,光线存在多种传播模式,特定尺寸的谐振腔从光波中选择满足谐振条件的光进行放大形成激光^[7]。

激光喇曼气体分析系统主要包括三部分:光学模块、电子模块和气体模块。光学模块主要包括 He-Ne 激光光源、光路系统(氦氖密封管、反射腔镜、布儒斯特窗、棱镜等);电子模块主要包括光谱仪模块、处理显示模块;气体模块主要包括进气管、气体腔、流量计、出气口。

激光喇曼气体分析系统的框图如图 1 所示。

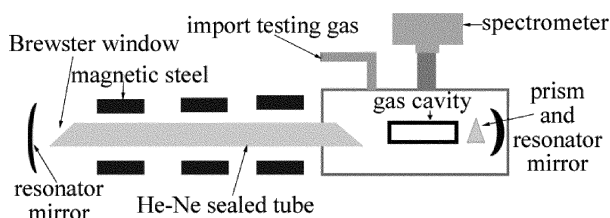


Fig. 1 Block diagram of laser Raman gas analysis system

He-Ne 激光从光源发出后进入氦氖密封管,经振荡后进入气体腔,再经过三棱镜的散射到达一腔镜面上,然后反射回来到达另一腔镜面,在两腔镜间来回反射振荡,逐步增强,而布儒斯特窗有助于产生偏振光。测试气体从通气口通入气体腔后,激光通过气体介质时,与气体发生散射,产生特定气体成分的喇曼光谱信号。包含相应喇曼光谱信号的混合光从滤光片透射出去。光谱仪接收相应的光子信号并转换为相应的电信号,外部的计数系统将该电信号转换为相应数值,在经过相应软件处理分析后在计算机显示屏上形成气体的喇曼光谱频移图。该气体分析系统采用激光进行检测,能对极少量的样气实现在线检测,仅需 10mL 气体便能得到较好的喇曼频谱图,具有较高的检测灵敏度^[8]。该系统利用喇曼光谱的定性分析特性,针对混合气体的不同成分,根据其气体本身特有的激光喇曼频移进行区分,具有良好的可识别度。

光学设计的主体是激光器。本设计中选用 He-Ne 激光源,它具有易制造、光束质量好、工作可靠等优点,是应用最广泛的气体激光源^[9]。激光器的设计又包

括两大方面:一是如图 2 所示的准直透镜的设计;二是谐振腔的设计。谐振腔的设计是主要部分。在此次设计中,利用具有高反射率的反射腔镜,设计了内嵌式有源激光谐振腔。腔内光增益公式为 $(1 + R)/T$ (其中, R, T 分别为腔镜的反射率和透射率)。如图 3 所示,横坐标为反射率 R ,纵坐标为增益。当反射率 R 达到 0.99 时,增益能达到 199。高反射率使得每一次反射后,光的强度较上一次都有所加强,高强度的光信号,有利于减弱杂散光的影响,产生噪声较小的喇曼光信号^[10]。内嵌式谐振腔相对于外放式谐振腔,结构简单、体积小、易于安装使用。

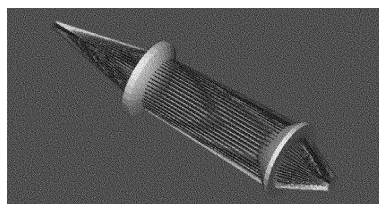


Fig. 2 Design of collimating lens

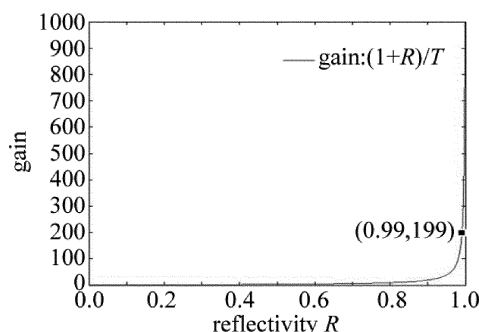


Fig. 3 Optical gain in the cavity

2 激光喇曼气体分析系统实现与验证

电路模块中的光谱仪模块由单色仪、传感器和滤光片组成,主要用于探测光通过气体后产生的微弱散射光信号。其中,滤光片对于喇曼光的透过率为 99%,而对于其它光线的透过率仅为 5%;单色仪采用美国 SP 公司的 DK240,如图 4 所示。它将通过滤光片的喇曼光谱能量采集起来,然后传送给传感器。采用雪崩光电二极管(avalanche photodiode, APD)为主要的探测传感器。雪崩光电二极管是基于电离碰撞效应的光电检测器件,其体积小、工作电压低、工作噪声较小,非常适合极弱光信号的探测^[11]。



Fig. 4 Monochromator DK240

此次设计中采用 AD230-8 雪崩光电二极管,图 5 和图 6 分别是其实物图和量子效率图。图 6 中,横坐标是光波长,纵坐标是量子效率值。从图 6 可看出,在可见光范围内,该雪崩光电二极管具有较高的量子效率,对于本气体分析系统中微弱光信号的采集是极为有效的。

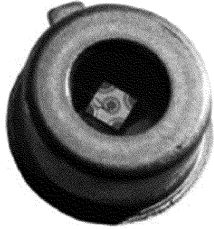


Fig. 5 Real object of AD230-8

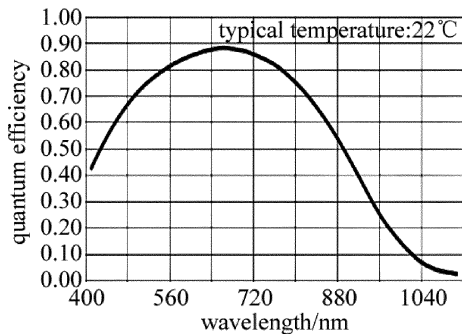


Fig. 6 Quantum efficiency of AD230-8

图 7 是实验室测试时的喇曼光谱频谱图。横坐标是测试气体的光谱波长,纵坐标是测试气体的光谱强度。实验时通入掺杂 N_2 和 O_2 两种气体的混合气体, N_2 的体积分数为 0.502, O_2 的体积分数为 0.498,压力为 9.5 MPa,激光光源采用 He-Ne 光源。从图中可以明显看出,在 632nm 瑞利散射旁有两个尖锐的光谱峰,分别是波长为 701nm 的 O_2 和 741nm 的 N_2 的斯托克斯谱线。此测试较好地将混合气体区分出来,具有较高的精确度。

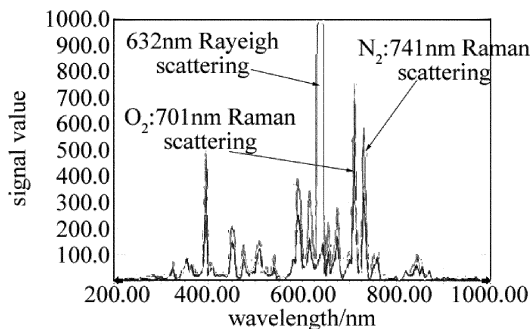


Fig. 7 Spectrogram of Raman spectrum

3 结论

主要阐述了有源激光谐振腔增强光谱法的原理和喇曼气体分析系统的设计。实验初步表明,本系统具有如下优势:(1)采用高精度内嵌式谐振腔,有效地增强喇曼光信号,消除杂散光;(2)采用 APD 设计光信号采集模块,极大提高了微弱光信号的采集能力;(3)采用可视化处理界面,数据处理方便,便于分析;(4)能连续进行进样气体的在线测试。

以下两方面需要继续提高和改善:(1)测试时混合气体选用的是标准样气,测试信号的精度与此有关,对于现场复杂环境所得到的非标准样气,如何保证测试精度;(2)多路气体的连续在线测试。

参考文献

- [1] SUN G Zh. Comparison between all-solid-state Raman lasers and OPO lasers [J]. *Laser Technology*, 2011, 35(3):338-342 (in Chinese).
- [2] ZHU H D, LUO Q, ZHOU L, *et al.* Application prospect of natural gas component analysis using laser Raman spectroscopy [J]. *Natural Gas Industry*, 2013(11):110-114 (in Chinese).
- [3] YANG X G, WU Q L. The analysis and application of Raman spectroscopy [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 2-3 (in Chinese).
- [4] ZHENG L J, LI P, QIN R F, *et al.* Research situation and developing tendency for optical measurement technology of gas density [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2008, 45(8):24-32 (in Chinese).
- [5] LI X Y, XIA Y X, ZHAN L, *et al.* Near-confocal cavity-enhanced Raman spectroscopy for multi-trace-gas detection [J]. *Optics Letters*, 2008, 33(18):2143-2145.
- [6] YANG D W. Raman signal enhancement for gas detection using a near concentric cavity [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2013:21-44 (in Chinese).
- [7] ZHOU S W. The analysis of operating principle of laser oscillator [J]. *Natural Sciences Journal of Harbin Normal University*, 2012, 28(5):52-54 (in Chinese).
- [8] XIA J, SHI Q, XU Sh J. The principle and applied prospect of gas measuring with laser Raman spectra [J]. *Mud Logging Engineering*, 2013(2):1-7 (in Chinese).
- [9] CHENG J B, PENG R L. The principle and application of laser [M]. 2nd ed. Beijing: Publishing House of Electronics Industry, 2008: 107-109 (in Chinese).
- [10] HERCHER M, MUELLER W, KLAINER S, *et al.* An efficient intra cavity laser Raman spectrometer [J]. *Applied Spectroscopy*, 1978, 32(3):298-302.
- [11] PENG X, ZHAI S, SONG S, *et al.* Design of DC bias voltage source of single-photon detector based on MAX5026 [J]. *Modern Electronic Technique*, 2007, 30(8):175-177 (in Chinese).