

文章编号: 1672-8785(2012)12-0001-07

光学气体吸收池在吸收光谱技术中的发展与应用

沈 超 张玉钧 倪家正

(电子工程学院脉冲功率激光技术国家重点实验室, 安徽合肥 230037)

摘 要: 综述了光学气体吸收池在可调谐半导体激光器吸收光谱技术 (Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy, TDLAS) 领域中的应用和发展。通过介绍多种类型吸收池, 包括 White 型、Herriott 型、矩阵型以及它们的改进型等吸收池的结构和原理, 对现有吸收池的优缺点进行了分析。根据 TDLAS 技术的发展需求, 指出了光学吸收池小型化、易操作、高稳定性和同时测量多种气体的发展趋势。

关键词: 光学吸收池; TDLAS; 多次反射

中图分类号: TH703 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1672-8785.2012.12.001

Development and Applications of Multipass Optical Gas Cells in Tunable Diode Laser Absorption Spectroscopy

SHEN Chao, ZHANG Yu-jun, NI Jia-zheng

(State Key Laboratory of Pulsed Power Laser Technology,
Electronic Engineering Institute, Hefei 230037, China)

Abstract: The applications and development of optical gas cells in tunable diode laser absorption spectroscopy (TDLAS) are overviewed. The structures and principles of several types of absorption cells including the White, Herriott, matrix and other improved cells are presented. The advantages and disadvantages of the current cells are analyzed. According to the demand of TDLAS technology, the trend of optical absorption cells to be smaller, simpler and more stable while measuring multiple gases is pointed out.

Key words: optical multipass cell; TDLAS; multiple reflection

0 引言

随着半导体激光器制造技术的进步, TDLAS 技术得到了快速发展^[1]。基于该技术构建的气体检测系统具有高灵敏度、高精度、反应快等优点, 已广泛应用于气体检测、工业过程控制、污染源排放检测等领域^[2]。

根据朗伯 - 比尔定律, 在探测器 CV 值一

定的情况下, TDLAS 技术可探测到的气体浓度值与吸收光程长度成反比^[3]。这意味着在探测痕量气体浓度时, 需要几十甚至上百米的吸收光程, 一般的探测系统应用很难满足这个条件。光学吸收池利用多次反射原理, 在有限的空间中实现了较长的吸收光程^[4], 因而在气体光谱检测系统中得到了广泛应用, 是 TDLAS 技术

收稿日期: 2012-10-23

作者简介: 沈超 (1989-), 男, 安徽芜湖人, 硕士, 主要研究方向为光电信息处理。

E-mail: zhousue19891020@sina.com

中不可或缺的组成部分。设计和改进光学吸收池对 TDLAS 探测系统的小型化与低功耗发展具有重要意义。

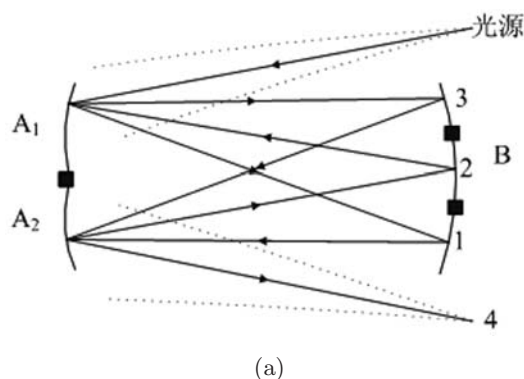
常用的光学吸收池主要有 White 型^[5-6]、矩阵型^[7]和 Herriott 型^[8-9]。这几种吸收池由至少两块相对的球凹面镜组成,利用光在镜面之间的来回反射来增加光程。其优点是具有较大的孔径角和较长的吸收光程,光路调节相对简单^[10]。不常用的光学吸收池有圆柱型^[11]和椭圆型^[12]等,这些吸收池的优点是结构稳定,体积较小,但由于不能有效克服光束发散角的问题,因而光程较短。下文主要对上述几类吸收池作一个较详细的叙述与概括,并结合 TDLAS 技术发展趋势,指出光学吸收池的发展方向。

1 White 池及其改进型

1.1 White 池结构及原理

早在 1942 年, John U. White^[5] 就利用三块具有相同曲率半径的球凹面镜设计了一种吸收池,其具体结构如图 1 所示。

图 1(a) 中凹面镜 A_1 和 A_2 并排在吸收池



(a)

图 1 (a) White 池基本结构示意图。图中黑色矩形表示相应的曲率中心位置,数字表示相应的传播顺序; (b) White 池光斑图

的一端,镜 B 在吸收池的另一端, A_1 和 A_2 的曲率中心在 B 的前表面, B 的曲率中心则位于 A_1 和 A_2 的中间。这种结构设计使得 A_1 上的点被 B 成像在 A_2 上, A_2 上的点被成像在 A_1 上。类似地, B 上任何一点发出的光经过 A_1 和 A_2 的反射后都会成像在 B 上另外一点。如果 A_1 和 A_2 关于 B 的曲率中心对称放置,那么 B 上相邻的光点之间的距离等于 A_1 和 A_2 的曲率中心之间的距离。因而 B 上的光点数目 N 由 B 镜的长度与 A_1 和 A_2 曲率中心的间隔之比决定, N 只可能是奇数。设腔长为 l , 则 White 池的光程长度 L 与 N 和 l 的关系为

$$L = 2(N + 1)l, N = 1, 3, 5 \dots \quad (1)$$

White 池结构简单,通常手工就能完成光路调节,并且通过微调 A_1 和 A_2 就能实现吸收池内反射次数的改变。除了入射窗口和出射窗口之外, White 池中的光束不会经过其他的光学材料,因而除了吸收损耗以外,其他损耗极小。White 池还充分利用了镜间距。一个通过 16 次反射达到 10 m 光程的吸收池的体积只有 10 L。White 池的主要缺点有: (1) 三面镜子的焦距必须严格相等,这增加了制造难度。(2) B 镜的光点几乎是直线排列,镜面利用效率不高。

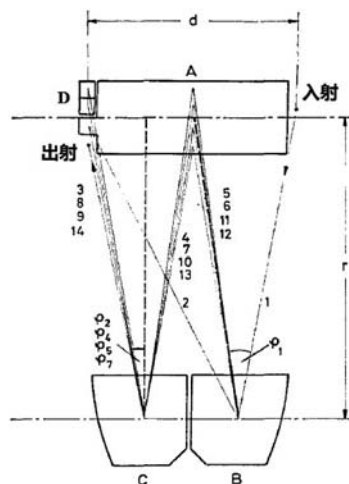


图 2 Horn 型 White 池示意图。图中数字代表传播顺序,字母代表不同镜子,虚线表示 B 和 C 镜的曲率中心方向,角表示水平方向两次相邻反射光线的夹角)

1.2 改进型 White 池

为了提高 B 镜的镜面利用率和提高光程长度, D. Horn^[13] 等人对 White 池进行了改进, 具体结构如图 2 所示。

从图 2 中可以看到, 该池由 A、B、C、D 四面镜子组成, 其中 A、B、C 三面镜子构成一个传统的 White 池, D 镜的上表面是凹面镜, 下表面是平面镜, 装配在 A 镜的边缘。分析图中光线传播顺序可以看出, 由于 D 镜的作用, 光线在池内的反射次数增多。通过将 C 镜绕垂直光轴的方向旋转一个角度, 可以增加光点的列数, 从而大大增加光程长度。Horn 等人利用其改进的 White 池实现了光程在 60 m 到 2540 m 范围内的连续可调。配合精心设计的杜瓦瓶冷却系统, 该池可用于温度变化在 120K 到 300K 之间的大气红外光谱检测。1973 年, DuBois^[14] 等人设想在 White 池的 B 镜附近添加一块角反射器, 将出射的光束再反射回池内, 从而在 B 镜上形成垂直方向略有位移的新光点, 在镜面上形成一个矩形状的光点图案。这个设计极大地提高了 B 镜的镜面利用率, 对校准和稳定性的要求更低。但由于需要增加一个较大的角反射器, 不利于小型化, 所以应用并不广泛。

1976 年, 在结合了前述三种吸收池的结构特点之后, White 本人也设计了一种改进型 White 池^[6], 如图 3 所示。

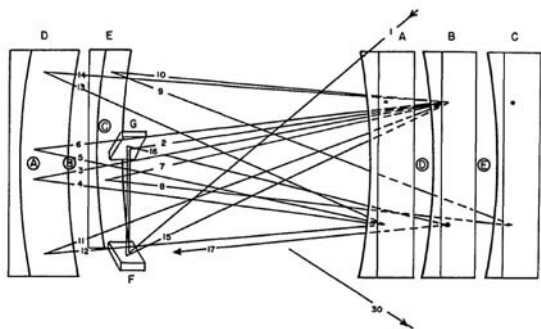


图 3 Horn 型 White 池示意图。图中数字代表传播顺序, 字母代表不同镜子, 虚线表示 B 镜和 C 镜的曲率中心方向, 角表示水平方向两次相邻反射光线的夹角

图 3 中的 A、B、C、D、E 是凹面镜, F 和 G 是斜对角线放置的平面镜。它们组成了三套多次反射系统。其中, A、B 和 D, B、C 和 E 分别构成两套传统型 White 池, F、G 和 B 则形成第三套。由 B 镜上方入射的光线 1 先后经过 F 和 G 后被反射到 B 镜镜面上方, 之后按照图 3 中数字顺序传播。光线 16 经 B 镜反射 (光线 17) 后又回到 F 镜, 由不同入射方向再一次反射到 D 镜和 E 镜上的相同像点处, 并由光线 30 出射。为了简洁起见, 光线 18 到 30 在图中并未画出。通过旋转 A 镜或 C 镜使它们的曲率中心更靠近 B 镜的曲率中心, 可以在 D 镜和 E 镜上获得更多的光点列数或行数。设 m 是光点阵列图案的列数, n 是行数的一半, k 是射向 D 镜和 E 镜的方向个数, 那么可能的反射次数 N 由下式给出:

$$N = (4mn - 2)k + 2 \quad (2)$$

这套系统能在有限的体积内提供大的光束孔径和极长的光程长度, 并且稍加修改就能有效补偿由振动和失调导致的光斑位移。但是由于系统需要多达 7 块镜片, 结构复杂, 所占体积较大, 所以一般仅适用于实验室条件。

Doussin^[15] 和 Grassi^[16] 等人分别设计了类似的系统。Doussin 在图 1 的 B 镜上方添加了三块反射棱镜, 并改变了入射窗口和出射窗口的位置。这种设计会在 B 镜和其上方的棱镜处产生密集的光点矩形阵列, 因而可有效地利用镜面面积。为了获得中红外吸收光谱技术的最佳探测信噪比, Doussin 分析了反射次数与镜面反射率之间的关系, 并由此确定了 672 m 的最佳吸收光程。Grassi 等人的设计与 Doussin 的十分类似, 只是将反射棱镜的位置放在了 B 镜的侧面。通过详细的理论分析和光线追迹模拟, Grassi 认为其设计的吸收池能做到长光程下零几何损耗, 并且容易校准。

提高镜面利用率的另一种有效方式是改变 B 镜的形状。目前比较常用的形状是“T”字形^[17-18]。这种设计的 B 镜镜面上的光点一般

分布为上下两列, 相邻的反射光点处在对角线的两端。由于增加了反射光点数, 该设计能在 20 cm 基长条件下提供数十米的光程长度。对于常见的大气污染物诸如 CO、SO₂、NO 等, 这已经能达到 ppm 量级的检测水平^[19]。White 池及其改进型吸收池已广泛应用于 TDLAS 技术中。

2 Herriott 池及其改进型

2.1 Herriott 池

1964 年, Herriott 利用两块共轴放置的等焦距球凹面镜 A 和 B, 组成了一个谐振腔, 如图 4 所示。根据 Pierce 的理论^[20], 当腔长 d 和球面镜焦距 f 满足如式 (3) 所示条件时, 光束可以在腔内任意传播无限多次而不从腔内逸出。

$$0 < d < 4f \quad (3)$$

式 (3) 也称为稳定性条件, 满足该条件的腔也称为稳定腔^[21]。光线射入腔内并多次往返后, 镜面上的光斑图案一般为椭圆。只有在某些特定的入射角度和位置, 光斑图案才为圆形。如图 5 所示, 连续的反射光斑的夹角由式 (4) 决定:

$$\cos \theta = 1 - \frac{d}{2f} \quad (4)$$

设 ν 是一个正整数, 则当 θ 和 ν 之间满足式 (5) 时, 镜 A 上的光点会回到入射点, 即所谓的重入射 (Re-entrant) 条件:

$$2\nu\theta = 2\pi \quad (5)$$

Herriott 池的反射次数 N 与镜 A 上的光点数 n 和池长 L 之间的关系为

$$N = 2nL \quad (6)$$

这种设计的稳定性本质上优于反射棱镜系统, 因而这种吸收池对镜子轻微的角度和旋转失调并不敏感, 也就是说, 重入射条件仍然是满足的。Herriott 池也更好地利用了内部空间, 相比由反射棱镜构成的系统具有更大的光程和更小的体积。Altmann 等人^[22] 率先使用 Herriott 池测量

了 SO₂ 在 3.9843 μm 处的吸收系数, 结果表明吸收系数不确定度仅为 $\pm 0.0013 \text{ m}^{-1}$ 。

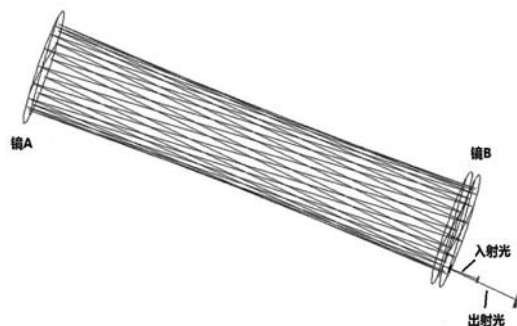


图 4(a) Herriott 池结构示意图。图中光线使用 ZEMAXTM 软件追迹得到



图 4(b) Herriott 池单个镜面上的光斑分布示意图

2.2 改进型 Herriott 池

为了解决 Herriott 池光点只集中在镜面边缘, 导致镜面利用效率不高的缺点, Herriott 又提出了在 B 镜表面合适位置添加一块小平面镜或者使用像散镜代替球面镜的思想。由此得到的镜面光斑图案分别为多个共轴椭圆和李萨如图形。根据这一思想, McManus 等人^[23] 设计了两套由柱面镜组成的不同光程的离轴振荡腔。一套光程为 100 m, 体积为 3 L; 另一套光程为 36 m, 体积为 0.3 L。这两套系统能够获得比球面镜腔多 3 到 4 倍的反射次数, 但缺点是只有在 X 方向和 Y 方向同时满足重入射条件才有光输出。中国科学技术大学的郝绿原等人^[24] 改进了 McManus 的设计。他们旋转其中一个柱面镜, 使两块柱面镜的主轴相互正交, 因而在镜面上更

容易获得复杂的李萨如图形。但是由于出光条件依旧苛刻, 该设计仅适用于光声光谱探测。Silver 等人^[25]总结了前述二者的优点, 设计了一套更加简单、灵活性更强的柱面镜腔。该腔的特点在于其对由单独焦距的制造公差带来的影响并不敏感, 稳定性更强。

Robert 结合 White 池和 Herriott 池的优点, 设计了一套新的多次反射吸收池^[26]。该结构是将 Herriott 池的镜 B 从中间切成两块, 然后将上半面镜适当作小角度旋转, 以获得另外一个 Herriott 池。两个 Herriott 池的光轴之间有一定夹角。设 n 是镜 B 上的反射光点数, m 是镜 B 上入射孔与出射孔之间的反射焦点数, D 是吸收池基长, 那么总光程 L 由下式给出:

$$L = 2n(m+1)D \quad (7)$$

这种结构能够获得的光斑图案如图 5 所示。

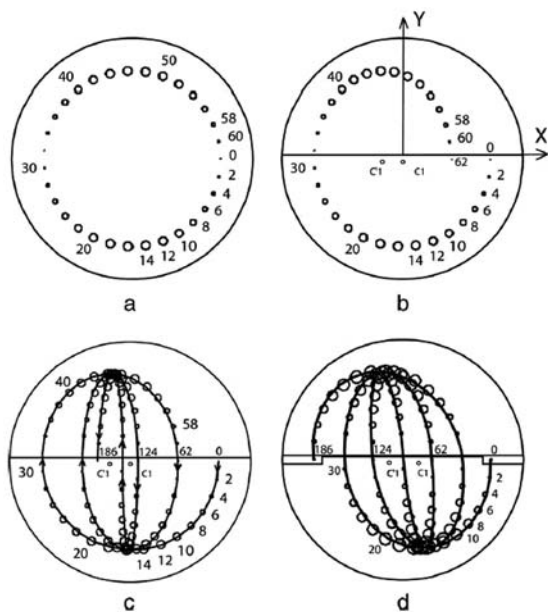


图 5 Herriott 池单个镜面上的光斑分布示意图

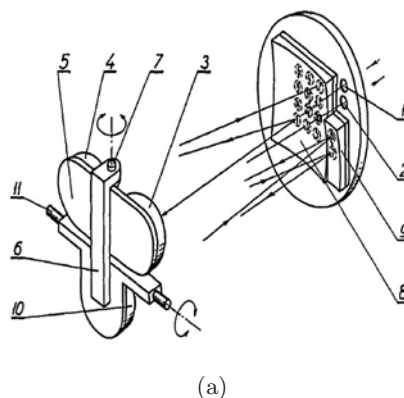
图 5(a) 是 Herriott 池的镜 B 表面光斑图案; 图 5(b) 是旋转后的镜 B 表面光斑图案, $C1$ 和 $C1'$ 分别是两个光轴在镜 B 上的交点; 图 5(c) 描述了光斑经过 $C1$ 和 $C1'$ 中间后在椭圆旋转方向上的改变; 图 5(d) 模拟了三次循环的情况, 光束从 0 入射, 经过 3 次由下半面镜到上半面镜

的循环后从对称的孔中射出。图 6 清楚地显示了 Robert 池在不增加吸收池体积的情况下, 能充分利用镜面面积。中科院安徽光机所的夏滑等人^[27]利用 Robert 的设计, 研制了一款基长为 20 cm、光程在 10~100 m 范围可调的多次反射池。结合波长调制技术和数字信号处理技术, 该吸收池能把 CO 现场检测灵敏度提高到 10^{-6} 量级。

虽然相比于 White 池, Herriott 池只适用于光束孔径角较小的激光光束。但是随着激光光源在气体探测领域的普及, Herriott 池将逐渐成为主流。

3 矩阵型吸收池

1991 年, Chernin^[7]在 White 池的基础上设计了一套多次反射系统, 其结构如图 7 所示。



(a)



(b)

图 6 (a) Herriott 池单个镜面上的光斑分布示意图, (b) 三目镜矩阵型吸收池光斑图

吸收池的一端由精确安装在支架上的三到四块凹面镜组成, 支架可通过绕水平轴或垂直轴旋转决定反射次数。另一端由一块主镜和附镜组成。所有镜子的曲率半径均相等。光线由这

一端的两个孔射入和射出。主镜和附镜上的反射光斑形成了一个聚焦的光点矩阵。以应用最为广泛的三目镜型为例, 设光点矩阵的行数为 m , 列数为 n , 那么反射次数为

$$N = 2(mn - 1) \quad (8)$$

Steyert 等人^[28]利用这种设计, 在 3m 的基长条件下实现了长达 1km 的光程。Glowacki 等人^[29]则利用该吸收池对臭氧、乙醛和甲烷进行了测量, 并分别得到 60、80 和 75 ppb 的探测极限。

矩阵型吸收池的优点是结构紧凑, 容易获得较多的反射次数, 同时还有较大的数值孔径。该系统还能较好地校正像差。但是由于其对装配要求很高, 到目前为止还只停留在实验室阶段。

4 矩阵型吸收池

最近 Ofner 等人^[30]设计了一套圆型多次反射吸收池 (CMR), 其结构如图 7 所示。

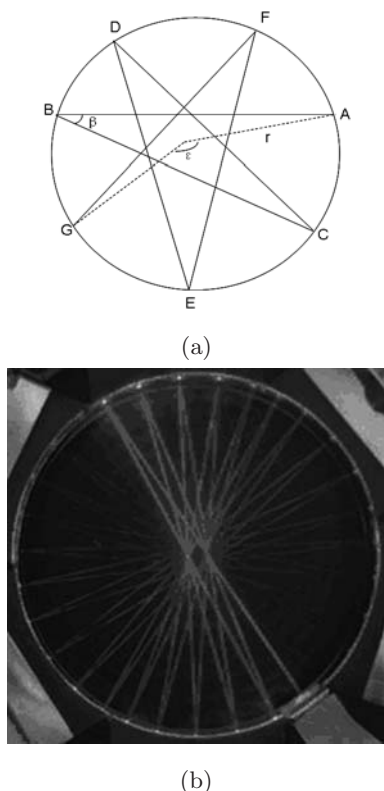


图 7 (a)CMR 结构示意图, (b)CMR 光斑图

光线从 A 处进入, 经过 5 次反射后从 G 处出射。一般情况下, 其反射次数为 $2n-1$, 其中 n 为自然数, 且 n 满足

$$2n\beta = \varepsilon \quad (9)$$

CMR 池在直径为 6 cm 情况下能获得 17.5 次反射, 即 105 cm 光程。该池由于结构简单, 易于校准, 所以在对光程长度要求不高的场合十分适用。但是这种池采用在圆柱体内表面抛光球面镜的制造方式, 加工难度较大。随后 Bernacki^[31]和 Manninen^[32]分别对其进行了改进。Bernacki 在圆环内再加入一个半径较小的圆环, 利用小圆环的外表面和大圆环的内表面形成多次反射腔。这种设计能获得大于 1000 m 的光程长度。Manninen 等人利用关于圆心对称放置的 6 块球凹面镜组成了一个近似的圆环, 光线经过多次反射后从同一孔出射。相比之下, 这种设计更容易加工。该设计已进行了 $^{13}\text{CO}_2$ 的浓度测量, 并得到了 4.3 ppb 的测量精度。

除此以外, Pralle 等人^[12]设计了一套椭圆型吸收池。光从椭圆的一个焦点处入射, 根据椭圆的聚焦特性, 光束会聚到另一个焦点处的平面镜上, 从而再次反射, 最后从入射点出射。这种结构适用于大孔径的非相干光源, 缺点是光程太短。

5 结论

TDLAS 技术因能在有限的体积内提供光程很长的光学气体吸收池已成为气体测量领域必不可少的设备。TDLAS 技术的发展很大程度取决于光学气体吸收池的发展。近年来气体吸收池的发展很快, 但主要都是基于传统的 White 池和 Herriott 池的改进设计, 具有一体化结构和良好抗干扰能力的吸收池设计仍然匮乏。光学气体吸收池有以下三种发展趋势: (1) 低造价、小体积、小几何损耗, 更容易校准和携带。(2) 受温度变化、振动、大气扰动和干涉条纹等影响更小, 测量结果稳定性更高, 具有自校正能力。(3) 温度控制更方便, 便于进行低温或高温下气体光谱检测; 具备多通道能力, 能实时实地测量多种气体^[33]。

参考文献

- [1] 王敏, 张玉钧, 刘文清, 等. 可调谐二极管激光吸收光谱二次谐波检测方法的研究 [J]. *光学技术*, 2005, **31**(2): 279–285.
- [2] 王晓梅, 张玉钧, 刘文清, 等. 可调谐二极管吸收光谱痕量气体浓度算法的研究 [J]. *光学技术*, 2006, **32**(5): 717–722.
- [3] 陈迎迎. 基于 TDLAS 技术的痕量气体乙烯检测分析系统 [M]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 2011.
- [4] Dominique R, Michael H, Ulrich P, et al. An Improved Open Path Multi-Reflection Cell for the Measurement of NO₂ and NO₃ [C]. *SPIE*, 1992, **1715**: 200–211.
- [5] John U W. Long Optical Paths of Large Aperture [J]. *Opt Soc Am*, 1942, **32**: 285–288.
- [6] John U W. Very Long Optical Paths in Air [J]. *Opt Soc Am*, 1976, **66**(5): 411–416.
- [7] Chernin S M, Barskaya E G. Optical Multipass Matrix Systems [J]. *Applied Optics*, 1991, **30**(1): 51–58.
- [8] Herriott D. Off-Axis Paths in Spherical Mirror Interferometers [J]. *Applied Optics*, 1964, **3**(4): 524–526.
- [9] Donald R H, Harry J S. Folded Optical Delay Lines [J]. *Applied Optics*, 1965, **4**(8): 883–891.
- [10] 郝绿原, 吴国荣, 史强, 等. 改进的 Herriott 型光学长程池 [J]. *化学物理学报*, 2001, **14**(2): 147–153.
- [11] Johannes O, Heinz-Ulrich K. Circular Multireflection Cell for Optical Spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2010, **49**(26): 5001–5004.
- [12] James T D, William A B. Absorption Spectroscopy Apparatus and Method: US, 7777887B2 [P]. 2010–08–17.
- [13] Horn D, Pimentel G C. 2.5-km Low-Temperature Multiple-Reflection Cell [J]. *Applied Optics*, 1971, **10**(8): 1892–1898.
- [14] Du Bois. Generation of Square Lattice of Focal Points by a Modified White Cell [J]. *Applied Optics*, 1973, **12**(7): 1391–1393.
- [15] Jean-Francois D, Ritz D, Carlier P. Multiple-pass Cell for Very Long Path Infrared Spectrometry [J]. *Applied Optics*, 1999, **38**(19): 4145–4150.
- [16] Lorenzo G, Rodolfo G. Theoretical and Practical Consideration of the Construction of a Zero-geometric-loss Multiple-pass Cell Based on the Use of Monolithic Multiple-face Retroreflectors [J]. *Applied Optics*, 2001, **40**(33): 6062–6071.
- [17] Ahonen T. A Long Path Cell for the Fournier Spectrometer Bruker IFS 120 HR: Application to the Weak and Bands of Carbon Disulfide [J]. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 1997, **181**: 279–286.
- [18] 宋志强, 倪家升, 尚盈, 等. 光纤耦合结构长光程怀特池气体传感器 [J]. *光电子激光*, 2012, **23**(6): 1082–1085.
- [19] 王蕊. 红外光谱仪长光程气体池的研究 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
- [20] Pierce. Theory and Design of Electron Beams [M]. New York: Nortrand Company, 1954.
- [21] 周炳琨. 激光原理 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2009.
- [22] Altmann J. Two-mirror Multipass Absorption Cell [J]. *Applied Optics*, 1981, **20**(6): 995–999.
- [23] McManus J B. Astigmatic Mirror Multipass Absorption Cells for Long-path-length Spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 1995, **34**(18): 3336–3348.
- [24] Lu-yuan Hao. Cylindrical Mirror Multipass Lissajous System for Laser Photoacoustic Spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, **73**(5): 2079–2085.
- [25] Silver J. Simple Dense-pattern Optical Multipass Cells [J]. *Applied Optics*, 2005, **44**(31): 6545–6556.
- [26] Claude Robert. Simple, Stable, and Compact Multiple-reflection Optical Cell for Very Long Optical Paths [J]. *Applied Optics*, 2007, **46**(22): 5408–5418.
- [27] 夏滑, 董凤忠, 涂郭结, 等. 基于新型长光程多次反射池的 CO 高灵敏度检测 [J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2496–2601.
- [28] Steyert. Two New Long-pass Cells for Infrared and Visible Spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, **72**(12): 4337–4343.
- [29] Glowacki D, Goddard A, Seakins P W. Design and Performance of a Through-out-matched, Zero-geometric-loss, Modified Three Objective Multipass Matrix System for FTIR Spectrometry [J]. *Applied Optics*, 2007, **46**(32): 7872–7883.
- [30] Johannes O, Heinz-Ulrich K, Cornelius Z. Circular Multireflection Cell for Optical Spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2010, **49**(26): 5001–5004.
- [31] Bernacki. Multipass Optical Device and Process for Gas and Analyte Determination: US, 7876443B2 [P]. 2011–01–25.
- [32] Manninen. Versatile Multipass Cell for Laser Spectroscopic Trace Gas Analysis [J]. *Applied Physics B*, 2012, **10**(3): 2330–2334.
- [33] Tarsitano, Webster. Multilaser Herriott Cell for Planetary Tunable Laser Spectrometers [J]. *Applied Optics*, 2007, **46**(28): 6923–6935.