

GAS TRACES MEASUREMENT BY PHOTOACOUSTIC SPECTROSCOPY USING HELMHOLTZ RESONATOR-BASED SENSORS

THÈSE N° 4002 (2008)

PRÉSENTÉE LE 18 JANVIER 2008

À LA FACULTÉ DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE L'INGÉNIEUR
Laboratoire de nanophotonique et métrologie
SECTION DE GÉNIE ÉLECTRIQUE ET ÉLECTRONIQUE

ÉCOLE POLYTECHNIQUE FÉDÉRALE DE LAUSANNE

POUR L'OBTENTION DU GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES

PAR

Mario MATTIELLO

ingénieur électricien diplômé EPF
et de nationalité italienne

acceptée sur proposition du jury:

Prof. J. R. Mosig, président du jury
Dr L. Thévenaz, directeur de thèse
Dr Z. Bozóki, rapporteur
Dr P. Hoffmann, rapporteur
Dr S. Schilt, rapporteur



ÉCOLE POLYTECHNIQUE
FÉDÉRALE DE LAUSANNE

Lausanne, EPFL

2008

Abstract

Photoacoustic spectroscopy is a well-established gas traces optical detection technique, which consists in the generation of an acoustic wave in the investigated gas compound excited by a modulated laser beam, and in the detection of this sound wave with a sensitive microphone. The sensitivity of this technique can be greatly enhanced through the use of acoustic resonators. A wide range of resonant configurations has been developed and reported in the literature in the last decades. Among these, Helmholtz resonators are known for their simplicity of implementation, though with a reduced efficiency. The main goal of this work is to demonstrate that Helmholtz resonators can be successfully applied to photoacoustic spectroscopy, delivering sensitivities in the same order of magnitude as other more common configurations, as well as offering a powerful tool to perform differential measurements.

Two Helmholtz-based sensors are presented within this thesis. The first sensor has been developed for ammonia sensing, taking benefit from the properties of antimonide-based lasers; the final design has been the result of a carefully optimised compromise between high sensitivity, noise reduction, technical constraints, compact size and straightforward use. After several implemented improvements, an ultimate sub-ppm concentration detection limit has been achieved.

The second sensor exploits the intrinsic phase shift existing between the two volumes of a Helmholtz resonator to perform differential measurements. Each of the two volumes of the resonator is filled with a different concentration of the same gas, whereas the exciting laser beam is split in two arms that separately illuminate the volumes, the resulting photoacoustic signal being proportional to the difference between the respective concentrations of the probed gas in the volumes. A particular detection scheme has been implemented to guarantee a linear measurement. The achieved sensitivity is not as high as obtained with the first sensor; nonetheless, the developed sensor offers the possibility to perform measurements that would otherwise require two different sensing devices, resulting in a clear gain in terms of cost and of detection complexity.

Keywords

Photoacoustic spectroscopy, Helmholtz resonators, antimonide laser diode, differential measurements

Version abrégée

La spectroscopie photoacoustique est une technique de détection optique bien établie dans le domaine de la mesure de traces de gaz, qui consiste en la génération d'une onde acoustique dans le mélange gazeux à analyser, excité par un rayon laser, et en la détection de ce son par le biais d'un microphone très sensible. La sensibilité de cette technique peut être fortement améliorée par l'utilisation de résonateurs acoustiques. Une vaste gamme de configurations résonantes a été développée et rapportée dans la littérature scientifique durant les dernières décennies. Parmi celles-ci, les résonateurs de Helmholtz sont connus pour leur simplicité de mise en œuvre, bien que leurs performances ne soient généralement pas considérées comme très efficaces. Le but principal de ce travail est de montrer que les résonateurs de Helmholtz peuvent être utilisés avec succès en spectroscopie photoacoustique, puisque ils démontrent des sensibilités du même ordre de grandeur que d'autres configurations plus classiques, et ils représentent, en outre, un outil puissant pour effectuer des mesures différentielles.

Deux capteurs basés sur les résonateurs de Helmholtz sont présentés dans cette thèse. Le premier a été développé pour la mesure de l'ammoniac, en exploitant les propriétés des lasers à base d'antimoine. Le design final est le résultat d'un judicieux compromis entre grande sensibilité, réduction du bruit, contraintes techniques, dimensions compactes et facilité d'usage. Après l'apport de plusieurs améliorations, une limite de détection inférieure au ppm a été obtenue.

Le deuxième capteur exploite le déphasage intrinsèque qui existe entre les deux volumes d'un résonateur de Helmholtz pour effectuer des mesures différentielles. Chacun des deux volumes est rempli avec une concentration différente du même gaz, alors que le rayon laser est séparé en deux bras qui illuminent chaque volume; le signal photoacoustique qui en résulte est proportionnel à la différence entre les concentrations respectives du gaz à analyser dans chaque volume. Un schéma de détection adapté a été utilisé pour garantir une mesure linéaire. La sensibilité obtenue n'est pas aussi grande que dans le premier cas; cependant, le capteur développé offre la possibilité d'effectuer un type de mesure qui nécessiterait normalement de deux instruments différents, avec un gain considérable en termes de coûts et de complexité de mesure.

Mots-clés

Spectroscopie photoacoustique, résonateurs de Helmholtz, laser à base d'antimoine, mesures différentielles

Contents

1	Introduction	1
	Bibliography	5
2	Photoacoustic spectroscopy	7
2.1	Introduction	7
2.2	Molecular absorption	8
2.2.1	Intensity of absorption lines	9
2.2.2	Shape and width of absorption lines	10
2.3	Photoacoustic signal generation	14
2.3.1	Heat production	15
2.3.2	Generation of the acoustic wave	18
2.4	Acoustic resonators	20
2.4.1	Helmholtz resonators	23
2.4.2	Other photoacoustic detectors	26
	Bibliography	30
3	Helmholtz photoacoustic sensor	35
3.1	Introduction	35
3.2	Desing of the photoacoustic cell	36
3.2.1	Motivation and criteria for cell design	36
3.2.2	Design of the photoacoustic cell	38
3.3	Characterisation of the photoacoustic cell	42
3.3.1	Frequency response and improvements of the cell	42
3.3.2	Noise level	43
3.3.3	Photoacoustic characterisation of the cell	45
3.4	Trace gas detection	51
3.4.1	Laser characteristics	51
3.4.2	Description of the experimental setup	54
3.4.3	Methane detection	55
3.4.4	Ammonia detection	61
	Bibliography	67
4	Differential Helmholtz photoacoustic sensor	71
4.1	Introduction	71
4.2	Design of the differential photoacoustic cell	72
4.2.1	Motivation and criteria for cell design	72
4.2.2	Design of the differential photoacoustic cell	74
4.3	Characterisation of the differential cell	78
4.3.1	Frequency and phase response	78
4.3.2	Influence of the membrane	79

4.3.3	Photoacoustic characterisation of the cell	81
4.3.4	Noise level	82
4.4	Differential measurements	83
4.4.1	Characterisation of the laser sources	83
4.4.2	Description of the experimental setup	88
4.4.3	R - θ and x - y detection schemes	90
4.4.4	Performances of the sensor	91
	Bibliography	93
5	Conclusion	95
A	Differential photoacoustic signal	97
A.1	Influence of the phase shift	97
A.2	In-phase and quadrature components	98
	Nomenclature	103