

# 石英增强光声传感技术研究进展

董磊<sup>1,2,\*</sup>, 武红鹏<sup>1,2</sup>, 郑华丹<sup>1,2</sup>, 尹旭坤<sup>1,2</sup>, 马维光<sup>1,2</sup>, 张雷<sup>1,2</sup>,  
尹王保<sup>1,2</sup>, 肖连团<sup>1,2</sup>, 贾锁堂<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>山西大学量子光学与光量子器件国家重点实验室, 激光光谱研究所, 山西 太原 030006;

<sup>2</sup>山西大学极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006

**摘要** 主要回顾了近几年石英增强光声传感技术的最新研究进展, 展望了未来几年该技术的发展趋势。从石英增强光声传感技术的基本原理开始, 介绍了传统的石英增强光声传感器系统的搭建, 围绕如何降低系统噪声和进一步提高探测灵敏度展开论述。阐述了定制音叉式石英晶振的建模与设计, 详细讨论了如何使用定制的音叉探索新型光谱测声器配置, 使探测灵敏度提高两个数量级, 并介绍了利用这些定制音叉的泛频振动模式实现减小声音共振腔长度的目的和双气体探测功能。最后讨论了该技术的进一步发展方向。

**关键词** 光谱学; 激光光谱; 石英增强光声光谱; 音叉式石英晶振; 痕量气体传感

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0911004

## Recent Progress in Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy

Dong Lei<sup>1,2,\*</sup>, Wu Hongpeng<sup>1,2</sup>, Zheng Huadan<sup>1,2</sup>, Yin Xukun<sup>1,2</sup>, Ma Weiguang<sup>1,2</sup>,  
Zhang Lei<sup>1,2</sup>, Yin Wangbao<sup>1,2</sup>, Xiao Liantuan<sup>1,2</sup>, Jia Suotang<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup>State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy,  
Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China;

<sup>2</sup>Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan, Shanxi 030006, China

**Abstract** This review focuses on discussing the latest progress in Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) based trace gas sensing and the trend in the next few years. Fundamentals of QEPAS are described in the beginning and the different QEPAS configurations employing a standard 32.7 kHz quartz tuning fork (QTF) are introduced. Variant methods aiming to improve detection sensitivity and suppress sensor noise level are reported. Moreover, a review regarding developments of customized QTFs for trace gas sensing is present. Novel spectrophone configurations, with which the detection sensitivity is improved by two orders of magnitude, are reviewed. The customized QTFs operating in overtone modes significantly decrease the length of acoustic micro-resonators and realize dual gas simultaneous detection. Finally, the development direction of the QEPAS technique is discussed.

**Key words** spectroscopy; laser spectroscopy; quartz enhanced photoacoustic spectroscopy; quartz tuning fork; trace gas detection

**OCIS codes** 300.6360; 120.0280; 280.3420; 300.6430

## 1 引言

痕量气体检测技术作为核心技术, 在污染监控、石油勘探、化工生产、工业过程控制、航天医疗等多个领域都有重要的应用, 尤其是在评估和控制已经

成为全球化问题的有毒有害气体方面, 具有极大的应用空间。新型痕量气体传感技术的创新与发展, 能够提供高灵敏度、高选择性的气体探测模块。而基于光谱学的气体传感方法以选择性好、精度高、寿命长、响应时间短、维护费用低等特点, 成为近年来

收稿日期: 2018-04-02; 修回日期: 2018-04-26; 录用日期: 2018-05-15

基金项目: 国家优秀青年科学基金(61622503)、国家自然科学基金(61575113)、山西省“1331 工程”重点学科建设计划、山西省中青年拔尖创新人才支持计划、山西省“三晋学者”特聘教授支持计划(2017QNSJXZ-04)

\* E-mail: donglei@sxu.edu.cn

人们从原理到应用不断研究的热点,形成了各国高新技术发展进程中的一个重要领域。

光学气体传感技术建立在以吸收为基础的比尔-朗伯法则上,最常见的技术有非分散红外吸收(NDIR)光谱<sup>[1]</sup>、可调谐二极管激光光谱(TDLAS)<sup>[2]</sup>、腔增强吸收光谱(CEAS)<sup>[3]</sup>和光声光谱(PAS)<sup>[4]</sup>,其中光声光谱因其灵敏度高和装置简单而得到广泛应用。光声光谱是一种间接吸收光谱技术,作为直接吸收光谱技术的一种有效补充,它探测的是受激分子的非辐射弛豫通道。基态分子吸收光能后被激发到更高的电子能态或振转激发态,并通过碰撞退激发的方式回到基态,随着分子内部能量以平动能形式转移到外部,介质局部温度的升高最终引起了气压的改变。如果激发光被调制的,气压的变化也会跟随光的调制变化从而产生声波,最终被微音器探测。这种独特的探测机理使其具有几个区别于其他光学探测方法的显著优点:1)不需要光学探测器,对探测波长也没有选择性,可应用于紫外到红外以及太赫兹的所有波段;2)光声信号与激发光功率成正比,探测灵敏度可以从不断刷新的光源功率中受益;3)零背景特性允许放大器以零信号为基准工作在一个较大的动态范围内<sup>[5]</sup>。这些优点使光声光谱技术在许多情况下比其他痕量气体探测技术更有竞争优势。

在传统的光声技术中,需要借助光声池来收集微弱的声音信号<sup>[6-9]</sup>。一个典型的光声池品质因子 $Q$ 在40~200之间,其共振频率为1~4 kHz,最小体积在10 cm<sup>3</sup>左右,因此基于此类光声池的传感器不利于小型化且容易受到外界环境噪声的干扰。2002年,美国莱斯大学 Tittel 教授小组率先使用音叉式石英晶振(石英音叉, QTF)代替宽带麦克风,发展了石英增强光声光谱(QEPAS)技术,解决了小型化和抗干扰问题<sup>[10-11]</sup>。商用音叉式石英晶振共振频率为32768 Hz(2<sup>15</sup> Hz),主要用在石英表中产生时间基准<sup>[12]</sup>。此共振频率对应音叉的平面弯曲振动模式,在这种振动模式下音叉的两振臂相向或相对而动。音叉式石英晶振是一种高 $Q$ 值的压电器件,其振动模式 $Q$ 值在真空中高达10<sup>5</sup>以上,即使暴露在空气中,其 $Q$ 值也大于10<sup>4</sup>。这种特性使音叉自身即可将声能进行积累和放大。

该综述主要介绍石英增强光声光谱在最近几年的研究进展以及未来几年的发展趋势。文章主要分为两部分:第一部分讲述石英增强光声光谱基本原理和基于商用标准32.7 kHz音叉的石英增强光声

光谱传感器设计方法和各种配置;第二部分主要介绍定制音叉式石英晶振的目的和方法,以及如何使用这些定制音叉设计新型的石英增强光声传感器,并就其发展趋势展开讨论。

## 2 基于商用标准音叉的石英增强光声光谱

### 2.1 石英增强光声光谱基本原理

石英增强光声光谱主要使用音叉式石英晶振作为声换能器。商用32 kHz音叉式石英晶振如图1所示,由石英单晶体切割而成,体积小且价格便宜,能够探测体积小于1 mm<sup>3</sup>的样品,线性输出范围高达7个数量级。由于音叉具有很高的 $Q$ 值,声音能够在音叉内部累积放大,移除了强加在传统光声池上的声音共振条件限制,因此能够使装载音叉的光声模块设计得很紧凑。另外,音叉式石英晶振是一个四极振子,两振臂只感应由振臂间的信号声源引发的相向或相对运动,对音叉所处环境中的噪声不敏感,因为环境声源总是向相同的方向推动两振臂运动。这种特性再配合其较高的共振频率,使石英增强光声光谱对环境有很强的噪声免疫能力。因此,在石英增强光声光谱中,激发音叉振动的标准方式是会聚激励光至音叉的两振臂之间,使此处的气体成为声源,从而推动音叉运动。与传统的光声光谱相同,石英增强光声光谱信号幅值可以表达为<sup>[7]</sup>

$$S \propto \frac{Q \cdot P \cdot \alpha}{f}, \quad (1)$$

式中: $f$ 是音叉的共振频率, $Q$ 是音叉品质因数, $\alpha$ 是目标气体的吸收系数, $P$ 是激光功率。由(1)式可以看出,光声信号的幅值与激光功率、音叉的品质因数成正比,与共振频率成反比。

尽管音叉式石英晶振能够通过自身高 $Q$ 特性对声能进行积累,但光与气体的有效作用距离很短,等于音叉振臂的厚度,对商用32 kHz音叉而言仅

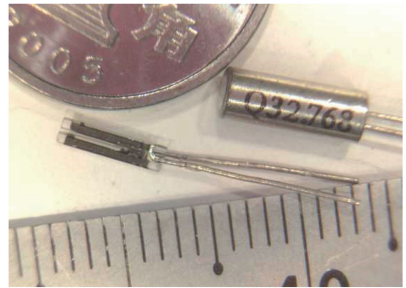


图1 商用标准32 kHz音叉式石英晶振  
Fig. 1 Commercially available standard quartz tuning forks with a resonant frequency of 32 kHz

为 0.3 mm,从而导致声源很弱。为了增强音叉式石英晶振的探测灵敏度,装配了微型声音共振腔,以增长光与气体相互作用距离,并收集整个作用光路上的声能,然后将这些声能传递给音叉<sup>[13]</sup>。微型声音共振腔通常由一整根或两根金属细管组成,音叉被放置在整根细管一侧(离轴配置)<sup>[14-16]</sup>或者两根细管中间(共轴配置)<sup>[17-19]</sup>去“听”微型声音共振腔内部受激分子产生的声波信号,如图 2 所示<sup>[17]</sup>。这种包含了音叉式石英晶振和微型声音共振腔的器件被称作石英增强光声光谱测声器,放置在气室中的光谱测声器称作石英增强光声探测模块。不同于传统的光声池,气室的作用仅仅是分离被测气体与环境气体并控制其压力和流速,如图 3 所示。

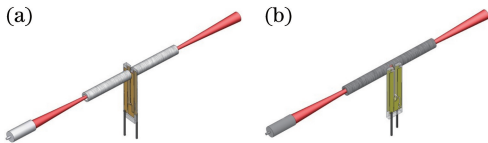


图 2 石英增强光声光谱测声器的(a)共轴和(b)离轴配置<sup>[17]</sup>  
Fig. 2 QEPAS spectrophones with (a) on-beam and (b) off-beam configurations<sup>[17]</sup>

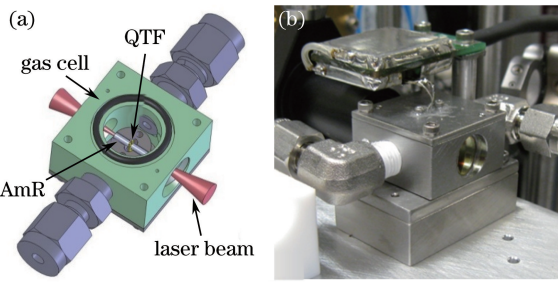


图 3 中红外石英增强光声探测模块。(a) CAD 模型;(b)实物  
Fig. 3 Quartz enhanced photoacoustic detection module for mid-infrared region. (a) CAD model; (b) prototype

一个典型的石英增强光声光谱传感系统装置如图 4 所示。激发光源可以是任何类型的激光器,包括半导体二极管激光器、量子级联激光器或带间级联激光器等<sup>[20-37]</sup>。光谱测声器装配在一个带入射出射窗口的气室中,组成光声探测模块。光束被会聚整形后“清洁”通过微型声音共振腔和音叉。函数发生器用来产生正弦信号以调制激光电流。音叉输出的电信号被前置放大器放大后,送入锁相放大器,锁相放大器以信号发生器送来的同步信号为基础进行谐波解调。被测气体的气流和压力由压力控制器和流量控制器控制和保持。

石英增强光声光谱传感系统常常结合二次谐波探测技术,因为谐波探测技术仅允许探测带宽内的

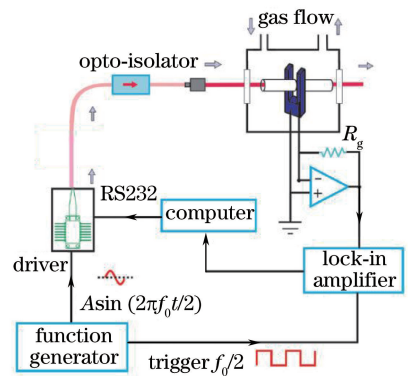


图 4 典型的石英增强光声光谱传感系统  
Fig. 4 Typical quartz-enhanced photoacoustic spectroscopic sensor system

噪声通过,可以有效减小背景噪声<sup>[38-44]</sup>。这些背景噪声主要来自微型声音共振腔、音叉、窗口、气室壁对散射光的吸收。在二次谐波探测技术中,使用一半的音叉共振频率去调制激光器的输出波长,但锁相放大器在其共振频率处解调音叉输出信号。当激光输出波长在调制的同时也被缓慢扫描时,可获得完整的  $2f$  吸收光谱。然而,对于一些具有较宽吸收谱线范围甚至是连续吸收谱的大分子气体,例如丙酮、氟利昂等,波长调制技术不再适用,因为二次谐波探测最佳的波长调制深度为吸收线宽的 2.2 倍。这时,必须使用强度调制技术,即用音叉共振频率去调制激光光强,并使用相同的频率去解调输出信号。但是由于强度调制频率和音叉共振频率相同,破坏了其零背景特性,在后续章节中将引入一些新技术消除较大的背景干扰。

## 2.2 调制相消方法

文献<sup>[45-47]</sup>研究了调制相消方法(MOCAM),用来减少强度调制下的背景干扰。其原理如下:强度调制的背景干扰来自同样被调制的杂散光,因此背景干扰具有相同的频率成分。鉴于此,使用两束合束的激光同时通过光声探测模块,第一束光用来探测气体浓度,第二束光远离探测波长,用来产生与第一束相位相反的背景干扰。通过调整第二束光的功率和调制相位,使其引起的音叉响应恰好抵消第一束光产生的无用背景。这种方法能够实现强背景干扰下的微弱信号探测。图 5 所示为这种方法的基本原理和使用条形激光二极管作为光源探测宽吸收谱的实验装置<sup>[45]</sup>。

如果采用的两束激光波长分别对应气体不同的吸收线,将合束后的光再分束,使分束的两束光中同时含有第一束光和第二束光,并使这两束光分别通

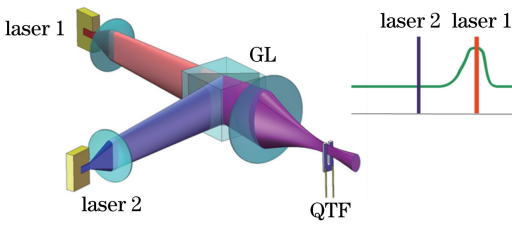


图 5 调制相消法原理及实验配置<sup>[45]</sup>

Fig. 5 Principle of modulation cancellation method and experimental setup<sup>[45]</sup>

过参考光声探测模块和样品光声探测模块，可以用于分析参考池和样品池之间的小温度变化以及测量所含同位素<sup>[46-47]</sup>。初始阶段需要调谐并通过反馈控制两束激光的功率、调制深度和相位，使参考光声探测模块的输出时刻为零，当样品光声探测模块中充有相同气体成分时，其输出也为零。但当样品池任一参数发生变化时，例如温度或气体的同位素成分，样品池相对于参考池的变化结果将直接反映到样品池的信号输出上。

实际上，用调制相消法减小或消除背景干扰时，非共振的第二束激光并非必需，抵消背景噪声的音叉响应可由一个与噪声反向的正弦波来提供。这种通过向音叉一个电极施加反向正弦波以消除背景噪声的方法称为电学调制相消法(E-MOCAM)<sup>[48]</sup>。电学调制相消法的应用使光束质量较差的高功率发光二极管激光器和光纤放大的高功率近红外激光器用作石英增强光声光谱传感器光源成为可能<sup>[26]</sup>。文献[26, 48]中使用该技术探测 H<sub>2</sub>S 和 NO<sub>2</sub> 气体，灵敏度(体积分数)分别达到了  $1.42 \times 10^{-7}$  和  $1.3 \times 10^{-9}$ 。

### 2.3 拍频石英增强光声光谱

由(1)式可以看出，音叉的输出信号幅值与其共振频率  $f_0$  和 Q 值都有关系，而且激光诱导的声波频率必须和音叉的共振频率相同，这就需要精确获取这些参数。此外，音叉的  $f_0$  和 Q 值会随外界环境的变化而发生改变，在传统的光声光谱系统中，每隔一段时间需要对这两个参数进行测量校准，且测量周期长达 1 min，这使石英增强光声光谱技术无法实现对痕量气体的连续监测。此外，由经典谐振子理论可知，音叉的响应时间  $\tau$  为

$$\tau = \frac{Q}{\pi f_0}, \quad (2)$$

音叉的高 Q 值使信号幅值更高，但同时降低了响应速度。在低压下，对于没有安装微型声音共振腔的音叉，响应时间长达 1 s，安装微型声音共振腔后可

以缩短至几百毫秒。为了使微型声音共振腔和音叉积累所有的声能，真正所需等待时间是响应时间的 3~4 倍。因此，传统的石英增强光声光谱适合将激光波长锁定在目标吸收线上，不适合对谱线进行宽范围的快速扫描。

为解决上述问题，发展了拍频石英光声光谱技术(BF-QEPAS)<sup>[49]</sup>。在这种技术中，使用调制频率  $f$  失谐于音叉共振频率  $f_0$  的激光作为激发光，当激光器的输出光波长在扫描电流的作用下快速扫过被测气体的特征吸收线时，激光与待测气体相互作用产生的脉冲式声音信号会在短时间内推动音叉振动，振动信息通过压电效应转换为脉冲式压电信号。由于音叉在脉冲式光声信号作用后仅能以其本征频率  $f_0$  振动，因此当锁相放大器以调制频率  $f$  对脉冲式压电信号进行解调时，将产生频率等于二者频率差的拍频信号( $f_B = |f - f_0|$ )。通过测量拍频信号的幅值、频率、衰荡时间便可实现对痕量气体浓度、音叉共振频率以及品质因数的快速同步测量，其原理、信号波形和参数测量如图 6 所示<sup>[49]</sup>。

使用这种方法，可以实现对痕量气体的不间断实时连续监测，每个数据点的测量时间能够缩短至 30 ms，达到快速测量的效果。对比发现，在探测快弛豫分子时，该方法的探测灵敏度与传统的石英增强光声光谱技术相当。值得注意的是，拍频石英增强光声光谱的实验装置与传统石英增强光声光谱装置兼容，也就是说任何传统石英增强光声光谱传感系统，不需要进行硬件升级，通过波长扫描信号及探测带宽的变化即可实现拍频石英增强光声光谱的功能。

### 2.4 多音叉和多声学腔石英增强光声光谱

提高传统石英增强光声光谱探测灵敏度的一种直接方法是使用一束激光器配合多个音叉探测同一目标气体，并把这些音叉输出的电信号线性相加。由于每个音叉的噪声是独立的， $n$  个音叉的信号相加后噪声变大了  $\sqrt{n}$  倍，而信号幅值变大了  $n$  倍，因此理论上  $n$  个音叉的联用可使装置信噪比增加  $\sqrt{n}$  倍。文献[50]中的双音叉光谱测声器如图 7 所示，实验结果显示信号幅值提高了 1.7 倍，略小于理论值(2 倍)。

文献[51]中两个音叉和声音共振腔通过位置的排列组合，形成了两种新的共轴配置，如图 8 所示。在第一种配置中[图 8(a)]，两个音叉并行放置，距离很近，微型声音共振腔由两段细管组成，分别放置在两个音叉两侧。这种配置的信号比单音叉共轴配

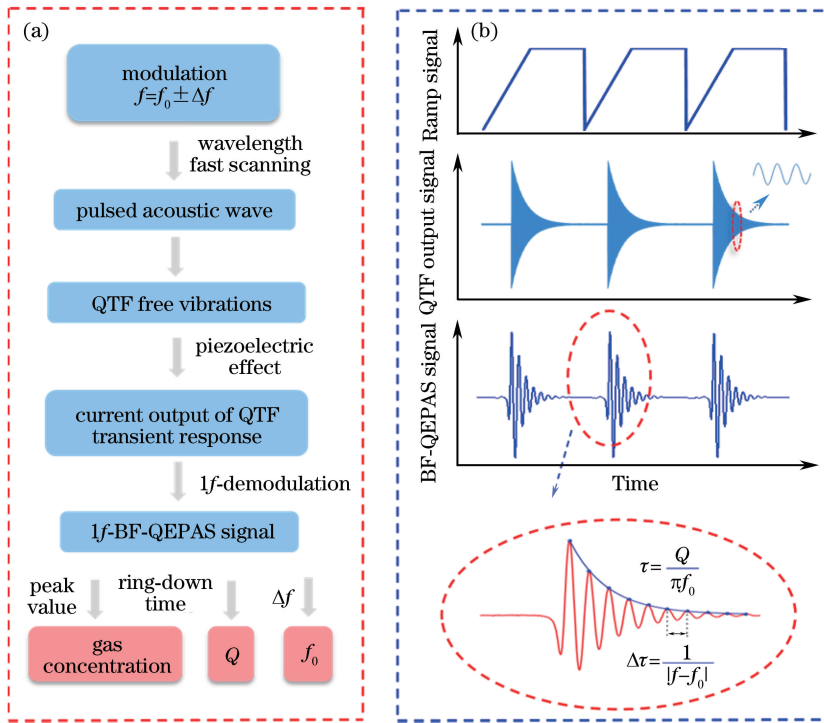


图 6 (a)拍频石英增强光声光谱技术原理;(b)扫描信号、压电信号以及拍频信号的波形图<sup>[49]</sup>

Fig. 6 (a) BF-QEPAS principle; (b) waveforms of scanning, piezoelectric and beat frequency signals<sup>[49]</sup>

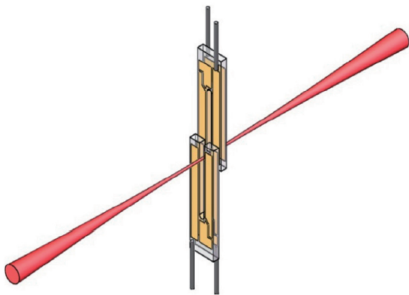


图 7 双音叉光谱测声器<sup>[13]</sup>

Fig. 7 QEPAS spectrophone based on two QTFs<sup>[13]</sup>

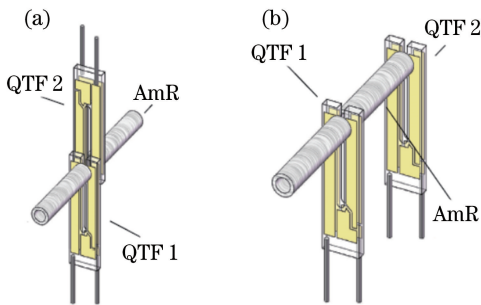


图 8 (a)第一种装配声音共振腔的双音叉配置;

(b)第二种装配声音共振腔的双音叉配置<sup>[13]</sup>

Fig. 8 (a) Configuration #1 of QEPAS spectrophone based on two QTFs; (b) configuration #2 of QEPAS spectrophone based on two QTFs<sup>[13]</sup>

置[图 2(a)]信号增强了 1.4 倍,比无微型声音共振腔的裸音叉信号增强了 33 倍。第二种配置[图 8 (b)]基于传统的单音叉共轴配置[图 2(a)],在微型声音共振腔尾部多加了一个音叉。这种配置的信号比单音叉共轴配置[图 2(a)]信号增强了 1.6 倍,比无微型声音共振腔的裸音叉信号增强了 36 倍。

需要注意的是,商用音叉的金属保护外壳被剥开后(图 1),音叉的共振频率会低于其在金属壳中真空条件下的共振频率 32.768 kHz,并且频率降低的数值在音叉和音叉个体之间还存在差异,因此在建立双音叉光谱测声器时,需要仔细挑选共振频率相近的音叉对。基于以上原因,并不建议使用 3 个或者更多的音叉配置。

Petra 等<sup>[52]</sup>对处于音叉两振臂间的点声源进行建模,计算得到光束在裸音叉振臂间的最佳位置,在此位置处音叉输出信号最大,模拟结果和实验结果一致性很好。例如,对于商用的标准 32 kHz 音叉,最优位置在音叉两振臂中线从开口向下 0.33 mm 处。然而,当增加微型声音共振腔后,由于共振腔和音叉的相互作用改变了音叉的受力特性,最佳光束位置必须由实验确定。优化微型声音共振腔位置(即光束入射位置)的研究已有报道<sup>[25]</sup>。结果显示,信噪比在沿振臂向下很宽的一段范围内保持不变,

足够容纳两组声音共振腔,如图 9 所示。这种配置称作双共振腔配置<sup>[5]</sup>。由于双腔都和音叉之间形成了强耦合,这导致 Q 值很低,使相应速度比裸音叉快 20 倍。这种配置提供了两个独立的光学激发通道,可以使用两束不同波长的激光,通过时分复用技术,即每次只激活一个通道,对两种不同的气体实现快速测量。如果两个通道同时被两束光激活,通过调整其相对相位,可以实现光学信号的直接相加和相消,避免光学相消技术中的合束操作。如果把这两束激光锁在各自的目标吸收线上,音叉的输出信号能够直接反映两种目标气体浓度比值与目标比值的差距,这个信号可以作为反馈信号来控制气阀保持气体混合比例不变。这些功能在化学反应控制、燃烧过程和气体混合中有广泛的应用。

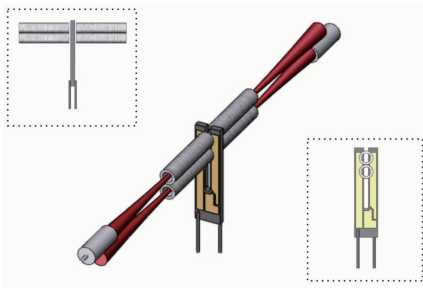


图 9 双声音共振腔光谱测声器<sup>[25]</sup>

Fig. 9 Schematic of double acoustic micro-resonator spectrophone<sup>[25]</sup>

## 2.5 内腔石英增强光声光谱

由(1)式可以看出,光声光谱的探测灵敏度与激发光功率成正比。提高光功率的有效方法之一是使用高精度光学共振腔,光能可以在共振光学腔中积累,获得很高的功率密度。如果将音叉式石英晶振放入光学共振腔中,可以达到提高探测灵敏度的效果。这种石英增强光声光谱和腔增强吸收光谱相结合的方法称为内腔石英增强光声光谱(I-QEPAS)。第一个演示性实验已有报道<sup>[53]</sup>,其光路结构如图 10 所示。由两个凹面镜和两个平面镜组

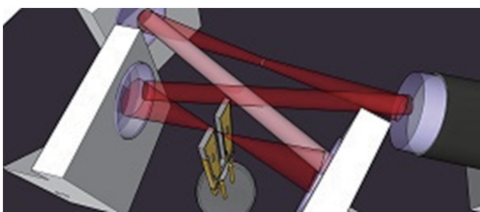


图 10 内腔石英增强光声光谱光路配置<sup>[53]</sup>

Fig. 10 Schematic of the I-QEPAS optical path configuration<sup>[53]</sup>

成了蝴蝶结形光学共振腔,音叉放置在两个凹面镜之间高斯光束的束腰处。在内腔石英增强光声光谱实验中,必须把光学腔的腔模锁定在激光波长上,以保证光束时刻可以耦合进入光学腔内。为实现此目的,最直接的方法是在腔镜后粘贴压电陶瓷,从而通过调整光学腔长度,实现光学腔模式的移动。在这种技术中,灵敏度相对于传统石英增强光声光谱的增强因子直接取决于光学腔内光功率的增强因子。文献<sup>[53]</sup>中光学腔内功率增强因子可以达到 500 左右。最近,在新型紧凑蝴蝶结形光学共振腔设计中,腔内功率增强因子可达 1276<sup>[54]</sup>。

内腔石英增强光声光谱仅使用裸音叉作为光谱测声器,进一步提升其探测灵敏度的有效途径之一是为音叉添加微型声音共振腔。在这种配置下,预测的探测灵敏度可以达到  $10^{-12}$  量级。使用归一化噪声等效吸收(NNEA)系数进行各种配置之间的灵敏度对比更有说服力。归一化噪声等效吸收系数是将探测信号归一化到气体吸收系数、功率和探测带宽上,以排除其他因素干扰,直接反映探测器的最小吸收探测能力。对于传统的石英增强光声光谱技术而言,典型的归一化噪声等效吸收系数在  $10^{-8} \sim 10^{-9} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  之间,而内腔石英增强光声光谱技术能够将 NNEA 系数降低到  $10^{-12} \text{ W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  量级。

## 2.6 光纤倏逝波石英增强光声光谱

商用 32 kHz 音叉式石英晶振两振臂间隙只有 300  $\mu\text{m}$ ,如此窄的缝隙往往成为一些光束通过的限制因素,例如高功率光束、LED 光束、太赫兹光束等。这些光束的发散角一般比较大,很难“清洁”通过微型声音共振腔和音叉,导致背景噪声变大,甚至将有用信号完全淹没。光纤对光有很好的导向性,利用光纤的导向性,并使用拉锥光纤的倏逝波激发声波,能够很好地解决光的会聚和导向问题。这种方法在近红外区域已经得到演示和验证<sup>[55-57]</sup>。一根拉锥光纤穿过音叉的两振臂间,激光沿着光纤传导,在拉锥处光能量被泄漏并与目标气体相互作用产生声波,声波推动音叉两振臂振动,其原理如图 11 所示<sup>[56]</sup>。

## 3 基于定制大音叉的石英增强光声光谱

### 3.1 音叉式石英晶振的理论模型

2013 年以前,石英增强光声光谱传感系统中使用的都是商用标准 32 kHz 音叉式石英晶振。此种音叉是为石英表设计,几何结构和操作频率来自于对时间精度的优化结果,对光谱测量而言并非最佳,

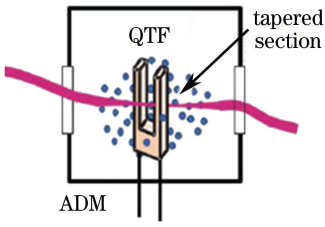


图 11 光纤倏逝波石英增强光声光谱配置<sup>[56]</sup>  
Fig. 11 Schematic of the evanescent wave QEPAS configuration<sup>[56]</sup>

这主要体现在以下几个方面。首先,光声光谱技术的信号幅值极大地依赖于气体的振转弛豫率  $\tau$ 。一般  $\tau$  为微秒量级,为了保证气体的膨胀和收缩过程能够与激光诱导的振转跃迁相匹配,需要满足  $f \ll 1/(2\pi\tau)$ 。传统的光声光谱调制频率  $f < 4$  kHz,而标准音叉的共振频率固定在 32 kHz,对于一些慢弛豫率分子,例如 CO、CO<sub>2</sub>、NO 等,信号幅值比快弛豫率分子弱很多。其次,商用标准音叉的振臂间距约为 300  $\mu\text{m}$ ,如此窄的狭缝限制了一些质量较差的光束通过,这也是前述章节中提及的发展调制相消方法和利用光纤倏逝波的原因。突破商用标准音叉的限制,最直接的方法是设计制作大振臂间距且共振频率小于 20 kHz 的音叉。

一只音叉式石英晶振可以看作两根相同且根部被连接在一起的悬臂。它的平面弯曲振动模式有两种,一种是同相振动,一种是反相振动。在石英增强

光声光谱中只使用反相振动模式。在真空中的小幅度振动下,音叉的振动频率可以表示为<sup>[58]</sup>

$$f_{n,\text{vac}} = \frac{\pi T}{8\sqrt{12}L_p^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \nu_n^2, \quad (3)$$

式中: $\rho$  是石英密度,其值为 2650 kg/m<sup>3</sup>;  $E$  是石英在振动平面的杨氏模量分量,其值为 72 GPa;  $L_p$  和  $T$  分别为振臂长度和厚度。对于音叉的基模振动  $\nu_{n=0} = 1.194$ ,一次泛频振动模式  $\nu_{n=1} = 2.988$ 。进一步考虑音叉在气体介质中的振动,一部分振动能量会耗散在气体中,另外振动还会受到气体阻力。在引入阻力项和相互作用项后,音叉的共振频率可以重新写为<sup>[58]</sup>

$$f'_n = \frac{\pi}{8L_p^2} \sqrt{\frac{EI}{\rho A + u}} \nu_n^2, \quad (4)$$

式中: $I$  是振臂的惯性力矩,  $A = TW$  是单个音叉振臂的表面积,  $\mu$  是振臂每单位长度增加的质量。

音叉的品质因数  $Q$  值很难从理论上进行预测,因为影响它的因素太多,包括外部损耗机制和内部损耗机制。外部损耗机制来自音叉振臂和环境介质的相互作用,内部损耗机制来自支持损耗和热弹性损耗。此外还包括一些不可控的因素,例如加工工艺、石英质量、电极图案,这些都对最终的  $Q$  值产生影响。文献[59]对六种不同几何尺寸的音叉进行加工设计和评价,表 1 中列出了各自的参数,图 12 所示为几种音叉几何尺寸的对比<sup>[54]</sup>。

表 1 标准音叉和六种定制音叉的参数

Table 1 Parameters of standard and 6 customized tuning forks

Parameter	QTF standard	QTF # 1	QTF # 2	QTF # 3	QTF # 4	QTF # 5	QTF # 6
$L_p$ /mm	3.0	3.5	10.0	10.0	11.0	17.0	16.8
$W$ /mm	0.34	0.25	0.25	0.50	0.25	0.25	0.8
$T$ /mm	0.35	0.2	0.9	1.0	0.5	1.0	1.4
Prong space /mm	0.3	0.4	0.8	0.5	0.6	0.7	1.0
$f_0$ (vac) /Hz	32743.61	13746.59	7577.81	8419.79	3479.25	2913.42	4176.48
$f_0$ (exp) /Hz	32762.84	14049.20	7230.27	8439.51	3456.69	2869.07	4250.01
$Q_0$	88719	10862	36564	47020	23282	34800	50130
$Q_{\text{atm}}$	13690	3980	8400	13150	3880	5210	17850
$R$ /k $\Omega$	94.6	1913.3	301.7	455.6	990.2	810.1	194.1

### 3.2 基于定制音叉的传统共轴石英增强光声光谱

在定制的大音叉用于光谱测声器的设计中,最先被尝试的配置是传统的共轴石英增强光声光谱,如图 2(a)所示。选取振臂间距最大的 QTF # 2,其共振频率为 7.5 kHz,尺寸比标准音叉大约 4.6 倍。在共轴配置中,微型声音共振腔由两只细管组成,实验发现细管的最优半径和长度分别为 1.3 mm 和 23 mm,因此共振腔的总长度约为 46 mm<sup>[60]</sup>。优化

的石英增强光谱测声器用于测量 H<sub>2</sub>S 气体,探测灵敏度在 1 s 积分时间内达到  $8.90 \times 10^{-7}$ 。由于振臂间隙变大,光束能够“清洁”通过,因此其长期稳定性非常优异,Allan 方差显示在 1000 s 积分时间内,信号始终保持热噪声主导,也就是说信号被允许在 1000 s 的时间尺度内进行平均测量而没有发生基线漂移。

### 3.3 单管共轴石英增强光声光谱

定做的音叉普遍采用了比标准音叉大的几何尺

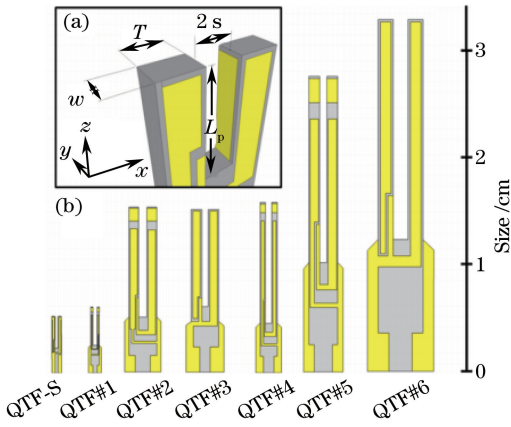


图 12 (a) 音叉振臂的长度 ( $L_p$ )、宽度 ( $W$ )、厚度 ( $T$ ) 定义；  
(b) 标准音叉和六种定制音叉的大小对比<sup>[59]</sup>

Fig. 12 (a) Definition of length ( $L_p$ ), width ( $W$ ), and thickness ( $T$ ) of tuning fork arm; (b) size comparison of the standard and the 6 customized quartz tuning forks<sup>[59]</sup>

寸,尤其是较宽的振臂间距使发散角较大的光束易于通过。但是大的几何尺寸使共振频率下降,导致声波波长变大,相应的微型声音共振腔变长。在 3.2 节中,音叉的声音共振腔长度达到 46 mm,对于质量较差的光束,如此长的谐振腔抵消了定制音叉大振臂间距带来的准直优势。

传统的共轴配置中,微型声音共振腔由两根金属细管组成,根据一维声学谐振腔理论,声波在共振腔中形成驻波,两根金属细管的总长应该等于声波波长的一半。但音叉的存在扭曲了声音驻波在共振腔中的模式,导致每根细管的最优长度介于  $\lambda/2$  和  $\lambda$  之间 ( $\lambda$  为声波波长),且其压力分布如图 13(a)所示<sup>[61]</sup>。减小两细管之间的间隙有助于减小驻波的扭曲,提升信号强度,如图 13(b)所示。但金属细管不能靠音叉太近,否则阻尼效应将影响音叉的振动,实验获得的最优距离为 25~50  $\mu\text{m}$ 。如果使用一根金属细管代替传统的两根细管,将大大减小驻波的扭曲。可以在金属细管两侧开一对小孔,让声波泄漏出来,以推动音叉振动。由于标准音叉的振臂间隙仅有 300  $\mu\text{m}$ ,因此不能使用这种单管结构,但定制音叉的振臂间隙几倍于标准音叉,可以进行这样的设计,这种光谱测声器设计称作单管共轴石英增强光声光谱(SO-QEPAS),如图 14 所示<sup>[62]</sup>。

单管共轴石英增强光声光谱最先报道在文献<sup>[62]</sup>中,使用振臂间隙为 800  $\mu\text{m}$  的 QTF # 2 作为声音换能器。实验确定的最优单管声音谐振腔直径为 650  $\mu\text{m}$ ,长度为 38 mm。对比传统的双管共轴

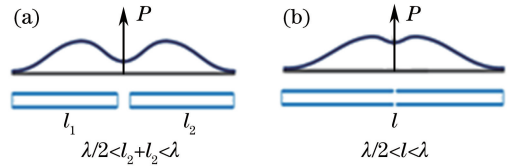


图 13 (a) 大间隙声音共振腔内部声压分布；  
(b) 小间隙声音共振腔内部声压分布<sup>[61]</sup>

Fig. 13 Pressure distributions in acoustic resonator with (a) a large and (b) a small gaps in the middle<sup>[61]</sup>

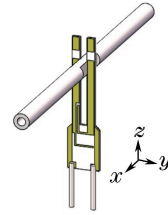


图 14 单管共轴石英增强光声光谱测声器<sup>[62]</sup>

Fig. 14 Schematic of single-tube on-beam QEPAS spectrophone<sup>[62]</sup>

石英增强光声光谱配置,单管长度更接近声波波长的一半 24 mm,而 3.2 节中双管长度为 46 mm,更接近声波波长 48 mm。该单管配置的信噪比比裸音叉增强了 130 倍,是传统双管共轴配置的 40 倍。更为详细的单管双管研究可参阅文献<sup>[63]</sup>。

### 3.4 基于泛频振动模式的单管共轴石英增强光声光谱

当音叉的共振频率小于 10 kHz 时,其声音共振腔长度约为几厘米,中红外和太赫兹 (THz) 光源的准直比较困难。QTF # 6 曾用于设计 THz 气体传感器,其共振频率为 4.2 kHz,最优的单管长度约为 8 cm。对于 7.2 kHz 的 QTF # 2,单管长度能够减小到约 3.8 cm,仍然比 32 kHz 标准音叉的双管长度长 4 倍。

由于音叉的一次泛频振动频率比基频振动高约 6.2 倍,操作在一次泛频振动频率处不仅能够缩短共振腔长度,而且在设计合适的振臂尺寸后,还能获得更高的  $Q$  值<sup>[58]</sup>。文献<sup>[64]</sup>报道了基于泛频振动模式的单管共轴光谱测声器,如图 15 所示。选取 QTF # 5 作为声音换能器,其最优的  $L_p/T$  比率使支持损耗很小,因此其一次泛频的  $Q$  值比基频的  $Q$  值高 2 倍。以 1.37  $\mu\text{m}$  的分布反馈式 (DFB) 激光器作为激发光源,水蒸气作为目标气体。获得的最优共振腔长度为 14.5 mm,大于半个声波波长 9.5 mm,但远小于基频振动模式下的腔长 38 mm。获得的信号幅值比基频振动的裸音叉信号幅值增强了约 380 倍。



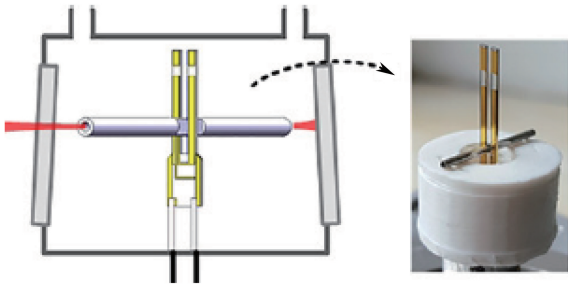


图 15 基于泛频振动模式的单管共轴石英增强光声光谱测声器<sup>[64]</sup>

Fig. 15 Single-tube on-beam QEPAS spectrophone operating in overtone resonant mode<sup>[64]</sup>

### 3.5 基频泛频联合振动的石英增强光声光谱

多气体在线监测在环境、医疗、工业、农业和食品行业都有非常重要的应用。作为力学传感器的音叉无法识别被探测到的声波来自于哪些受激分子，因此传统的石英增强光声光谱无法实现同步气体监测。即使一个激光器波长能够覆盖两种目标气体，激光器也不得不在两种气体之间进行波长切换，使探测存在延时。前文所述双共振腔时分复用方法也存在这一问题。

由于定制的音叉降低了基频，一次泛频也随之降低到与大多数气体分子弛豫率相匹配的范围内。可以利用两个不同波长的激光器，同步激发基频和泛频振动模式，一种振动模式探测一种气体，实现双气体同步探测。最近文献<sup>[65]</sup>报道了这种建立在音叉时分复用技术基础上的基频泛频联合振动方法，装置中使用 QTF # 5 作为声音换能器，有两个独立调制的激光器，其中一束激光被聚焦在基频振动的波腹处，另一束激光被聚焦在一次泛频振动的下波腹处，以两束光同步激发基频和泛频振动模式，两个锁相放大器分别解调音叉的基频和泛频信号。首先，将两束激光波长调谐到水蒸气的同一吸收线上，验证两个不同频率的探测通道之间没有交叉干扰。将激光器波长切换到水和乙炔吸收线上，实验结果显示其探测灵敏度分别为  $9.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  和  $1.51 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。探测灵敏度的差异源自基频和一次泛频响应的不同。双气体探测方法可以应用于慢弛豫率分子浓度的测量中。为增强慢弛豫率分子的信号幅值，常常会添加水或六氟化硫等弛豫率促进剂，不同浓度的弛豫率促进剂对信号的提升程度不同，因此需要同时监控其浓度来校正信号幅值，此时额外的一个探测通道就比较重要了。

## 4 结束语

主要介绍了石英增强光声传感技术的最新研究进展，包括新型音叉的建模制作、光谱测声器的设计和石英增强光声光谱新方法。基于传统的石英增强光声光谱技术，目前已经繁衍出调制相消方法、拍频石英增强光声光谱、多音叉和多声学腔石英增强光声光谱、内腔石英增强光声光谱和光纤倏逝波石英增强光声光谱。其中调制相消方法主要用来解决光源光束质量较差时石英增强光声光谱的应用问题；拍频石英增强光声光谱能够实现免校准并可进一步提高测量速度；多音叉和多声学腔石英增强光声光谱以及内腔石英增强光声光谱主要用来提高探测灵敏度；光纤倏逝波石英增强光声光谱利用光纤对光的导向性，提供易准直光路。与使用标准音叉的传统石英增强光声光谱设备相比，定制的音叉表现出更好的性能，例如，单管共轴配置的 QTF # 2 噪声等效吸收系数是传统共轴配置的 70%，而且振臂间距更宽，使光学准直更为简单易行。定制的大尺寸音叉允许石英增强光声光谱扩展到 THz 领域，分子在 THz 波段的弛豫率更快，使石英增强光声光谱更加有效。大音叉基频振动频率的减小提供了使用一次泛频振动模式的机会，光谱测声器获得了更短的声音共振腔，可同步探测双气体。这些新方法和新配置的提出大大推动了石英增强光声光谱技术的实用化，提升了探测装置的灵敏度和可靠性，减小了装置的体积和成本。目前，石英增强光声光谱技术已经用于环境监测 ( $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{HF}_5$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_2$ )、工业 ( $\text{HCl}$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{SF}_6$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ )、农业 ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ) 和呼吸分析 ( $\text{NO}$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{C}_2\text{H}_6$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCN}$ )。未来几年，该领域的研究热点一方面主要将集中在新型光源和大功率光源与定制音叉的结合上；另一方面集中在检测对象的进一步扩展上，例如，如何把这种技术用于固体和液体的测量。另外，利用音叉的高 Q 特性产生衰荡信号，实现对目标对象的快速测量，也是很有前景的研究方向。相信有了这些新技术的不断涌现，在不久的将来，石英增强光声光谱将会应用到更多的领域。

## 参 考 文 献

- [1] Hodgkinson J, Smith R, Ho W O, *et al.* Non-dispersive infrared (NDIR) measurement of carbon dioxide at  $4.2 \mu\text{m}$  in a compact and optically efficient

- sensor[J]. *Sensors and Actuators B*, 2013, 186: 580-588.
- [2] Dong L, Tittel F K, Li C, *et al.* Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing[J]. *Optics Express*, 2016, 24(6): A528-A535.
- [3] Cheung A S C, Ma T, Chen H. High-resolution cavity enhanced absorption spectroscopy using an optical cavity with ultra-high reflectivity mirrors[J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 353: 275-280.
- [4] Chen Y, Gao G Z, Cai T D. Detection technique of ethylene based on photoacoustic spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(5): 0511001. 陈颖, 高光珍, 蔡廷栋. 基于光声光谱的乙烯探测技术[J]. *中国激光*, 2017, 44(5): 0511001.
- [5] Dong L, Wu H, Zheng H, *et al.* Double acoustic microresonator quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2014, 39 (8): 2479-2482.
- [6] Zheng H, Lou M, Dong L, *et al.* Compact photoacoustic module for methane detection incorporating interband cascade light emitting device [J]. *Optics Express*, 2017, 25(14): 16761-16770.
- [7] Yin X, Dong L, Wu H, *et al.* Sub-ppb nitrogen dioxide detection with a large linear dynamic range by use of a differential photoacoustic cell and a 3.5 W blue multimode diode laser [J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 247: 329-335.
- [8] Yin X K, Dong L, Wu H P, *et al.* Ppb-level H<sub>2</sub>S detection for SF<sub>6</sub> decomposition based on a fiber-amplified telecommunication diode laser and a background-gas-induced high-Q photoacoustic cell [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111 (3): 031109.
- [9] Yin X K, Dong L, Wu H P, *et al.* Highly sensitive SO<sub>2</sub> photoacoustic sensor for SF<sub>6</sub> decomposition detection using a compact mW-level diode-pumped solid-state laser emitting at 303 nm [J]. *Optics Express*, 2017, 25(26): 32581-32590.
- [10] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, *et al.* Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1902-1904.
- [11] Patimisco P, Scamarcio G, Tittel F, *et al.* Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy: a review [J]. *Sensors*, 2014, 14(4): 6165-6206.
- [12] Friedt J M, Carry É. Introduction to the quartz tuning fork[J]. *American Journal of Physics*, 2007, 75(5): 415-422.
- [13] Zheng H, Dong L, Wu H, *et al.* Application of acoustic micro-resonators in quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for trace gas analysis[J]. *Chemical Physics Letters*, 2017, 691: 462-472.
- [14] Liu K, Guo X, Yi H, *et al.* Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(10): 1594-1596.
- [15] Liu K, Yi H, Kosterev A A, *et al.* Trace gas detection based on off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy: optimization and performance evaluation [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2010, 81(10): 103103.
- [16] Yi H, Liu K, Sun S, *et al.* Theoretical analysis of off beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor[J]. *Optics Communications*, 2012, 285(24): 5306-5312.
- [17] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, *et al.* QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance[J]. *Applied Physics B*, 2010, 100(3): 627-635.
- [18] Cao Y, Jin W, Ho H L. Optimization of spectrophone performance for quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B*, 2012, 174(11): 24-30.
- [19] Yi H, Maamary R, Gao X, *et al.* Short-lived species detection of nitrous acid by external-cavity quantum cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(10): 101109.
- [20] Yin X K, Dong L, Zheng H D, *et al.* Impact of humidity on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy based CO detection using a near-IR telecommunication diode laser[J]. *Sensors*, 2016, 16 (2): 162.
- [21] Wu H P, Dong L, Liu X L, *et al.* Fiber-amplifier-enhanced QEPAS sensor for simultaneous trace gas detection of NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S[J]. *Sensors*, 2015, 15 (10): 26743-26755.
- [22] Dong L, Lewicki R, Liu K, *et al.* Ultra-sensitive carbon monoxide detection by using EC-QCL based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2012, 107(2): 275-283.
- [23] Zheng H, Dong L, Liu X, *et al.* Near-IR telecommunication diode laser based double-pass QEPAS sensor for atmospheric CO<sub>2</sub> detection [J]. *Laser Physics*, 2015, 25(12): 125601.
- [24] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, *et al.* Compact portable QEPAS multi-gas sensor[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 7945: 79450R.
- [25] Wu H, Dong L, Ren W, *et al.* Position effects of acoustic micro-resonator in quartz enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B*, 2015, 206: 364-370.
- [26] Wu H, Dong L, Zheng H, *et al.* Enhanced near-

- infrared QEPAS sensor for sub-ppm level H<sub>2</sub>S detection by means of a fiber amplified 1582 nm DFB laser[J]. *Sensors and Actuators B*, 2015, 221: 666-672.
- [27] Gong P, Xie L, Qi X Q, *et al.* A QEPAS-based central wavelength stabilized diode laser for gas sensing [J]. *IEEE Photonics Technology Letters*, 2015, 27(5): 545-548.
- [28] Ma Y, Yu G, Zhang J, *et al.* Sensitive detection of carbon monoxide based on a QEPAS sensor with a 2.3 μm fiber-coupled antimonide diode laser [J]. *Journal of Optics*, 2015, 17(5): 055401.
- [29] Li Z, Shi C, Ren W. Mid-infrared multimode fiber-coupled quantum cascade laser for off-beam quartz-enhanced photoacoustic detection[J]. *Optics Letters*, 2016, 41(17): 4095-4098.
- [30] Li Z, Wang Z, Wang C, *et al.* Optical fiber tip-based quartz-enhanced photoacoustic sensor for trace gas detection[J]. *Applied Physics B*, 2016, 122(5): 147.
- [31] Ma Y, Lewicki R, Razeghi M, *et al.* QEPAS based ppb-level detection of CO and N<sub>2</sub>O using a high power CW DFB-QCL[J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [32] Gong P, Xie L, Qi X, *et al.* A quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor for measurement of water vapor concentration in the air[J]. *Chinese Physics B*, 2015, 24(1): 014206.
- [33] Wang Z, Geng J, Ren W. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) detection of the ν<sub>r</sub> band of ethylene at low pressure with CO<sub>2</sub> interference analysis [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(8): 1834-1841. .
- [34] Wang Z, Wang Q, Ching Y L, *et al.* A portable low-power QEPAS-based CO<sub>2</sub> isotope sensor using a fiber-coupled interband cascade laser[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 246: 710-715.
- [35] Ren W, Jiang W, Sanchez N P, *et al.* Hydrogen peroxide detection with quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy using a distributed-feedback quantum cascade laser[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(4): 041117.
- [36] Yan C, Forsberg E, Chen J, *et al.* Modeling and implementation of a fiber-based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy system [J]. *Applied Optics*, 2015, 54(13): 4202-4206.
- [37] Wang F, Chang J, Wang Q, *et al.* Improvement in QEPAS system based on miniaturized collimator and flat mirror[J]. *Optics Communications*, 2016, 381: 152-157.
- [38] Ma Y, Yu G, Zhang J, *et al.* Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy based trace gas sensors using different quartz tuning forks [J]. *Sensors*, 2015, 15(4): 7596-7604.
- [39] Ma Y, He Y, Yu X, *et al.* Compact all-fiber quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor with a 30.72 kHz quartz tuning fork and spatially resolved trace gas detection [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(9): 091115.
- [40] Ma Y, He Y, Yu X, *et al.* HCl ppb-level detection based on QEPAS sensor using a low resonance frequency quartz tuning fork [J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, 233: 388-393.
- [41] Ma Y, Yu X, Tong Y, *et al.* Ppb-level detection of ammonia based on QEPAS using a power amplified laser and a low resonance frequency quartz tuning fork[J]. *Optics Express*, 2017, 25(23): 29356-29364.
- [42] Ma Y, He Y, Zhang L, *et al.* Ultra-high sensitive acetylene detection using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a fiber amplified diode laser and a 30.72 kHz quartz tuning fork[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(3): 031107.
- [43] Dang H T, Ma Y F, Li Y, *et al.* High-sensitivity detection of water vapor concentration: optimization and performance [J]. *Journal of Russian Laser Research*, 2018, 39(1): 95-97.
- [44] Ma Y F, Tong Y, He Y, *et al.* High-power DFB diode laser-based CO-QEPAS sensor: optimization and performance[J]. *Sensors*, 2018, 18(2): 122.
- [45] Spagnolo V, Dong L, Kosterev A A, *et al.* Modulation cancellation method in laser spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2011, 103(3): 735-742.
- [46] Spagnolo V, Dong L, Kosterev A A, *et al.* Modulation cancellation method for measurements of small temperature differences in a gas [J]. *Optics Letters*, 2011, 36(4): 460-462.
- [47] Spagnolo V, Dong L, Kosterev A A, *et al.* Modulation cancellation method for isotope <sup>18</sup>O/<sup>16</sup>O ratio measurements in water [J]. *Optics Express*, 2012, 20(4): 3401-3407.
- [48] Zheng H, Dong L, Yin X, *et al.* Ppb-level QEPAS NO<sub>2</sub> sensor by use of electrical modulation cancellation method with a high power blue LED[J]. *Sensors and Actuators B*, 2015, 208: 173-179.
- [49] Wu H, Dong L, Zheng H, *et al.* Beat frequency quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for fast and calibration-free continuous trace-gas monitoring [J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15331.
- [50] Ma Y, Yu X, Yu G, *et al.* Multi-quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(2): 021116.

- [51] Zheng H D, Yin X K, Dong L, *et al.* Multi-quartz enhanced photoacoustic spectroscopy with different acoustic microresonator configurations[J]. *Journal of Spectroscopy*, 2015, 2015: 218413.
- [52] Petra N, Zweck J, Kosterev A A, *et al.* Theoretical analysis of a quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor[J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(4): 673-680.
- [53] Borri S, Patimisco P, Galli I, *et al.* Intracavity quartz-enhanced photoacoustic sensor [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 104(9): 143-162.
- [54] Wojtas J, Gluszek A, Hudzikowski A, *et al.* Mid-infrared trace gas sensor technology based on intracavity quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Sensors*, 2017, 17(3): 513.
- [55] Cao Y, Jin W, Ho L H, *et al.* Evanescent-wave photoacoustic spectroscopy with optical micro/nano fibers[J]. *Optics Letters*, 2012, 37(2): 214-216.
- [56] He Y, Ma Y F, Tong Y, *et al.* Fiber evanescent wave quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(2): 020701.  
何应, 马欲飞, 佟瑶, 等. 光纤倏逝波型石英增强光声光谱技术[J]. *物理学报*, 2018, 67(2): 020701.
- [57] Li Z, Wang Z, Qi Y, *et al.* Improved evanescent-wave quartz-enhanced photoacoustic CO sensor using an optical fiber taper[J]. *Sensors and Actuators B*, 2017, 248: 1023-1028.
- [58] Sampaolo A, Patimisco P, Dong L, *et al.* Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy exploiting tuning fork overtone modes [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(23): 231102.
- [59] Patimisco P, Sampaolo A, Dong L, *et al.* Analysis of the electro-elastic properties of custom quartz tuning forks for optoacoustic gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B*, 2016, 227: 539-546.
- [60] Wu H, Sampaolo A, Dong L, *et al.* Quartz enhanced photoacoustic H<sub>2</sub>S gas sensor based on a fiber-amplifier source and a custom tuning fork with large prong spacing [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(11): 111104.
- [61] Patimisco P, Sampaolo A, Dong L, *et al.* Recent advances in quartz enhanced photoacoustic sensing [J]. *Applied Physics Reviews*, 2018, 5(1): 011106.
- [62] Zheng H, Dong L, Sampaolo A, *et al.* Single-tube on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2016, 41(5): 978-981.
- [63] Patimisco P, Sampaolo A, Zheng H, *et al.* Quartz-enhanced photoacoustic spectrophones exploiting custom tuning forks: a review [J]. *Advances in Physics: X*, 2016, 2(1): 169-187.
- [64] Zheng H, Dong L, Sampaolo A, *et al.* Overtone resonance enhanced single-tube on-beam quartz enhanced photoacoustic spectrophone [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(11): 111103.
- [65] Wu H, Yin X, Dong L, *et al.* Simultaneous dual-gas QEPAS detection based on a fundamental and overtone combined vibration of quartz tuning fork[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(12): 121104.