

基于光声光谱技术的 CO 气体探测

刘新, 张婷, 张刚, 高光珍, 蔡廷栋*

江苏师范大学物理与电子工程学院江苏省先进激光材料与器件重点实验室, 江苏 徐州 221116

摘要 搭建了基于 2.3 μm 中红外可调谐二极管激光器的 CO 气体的光声光谱测量系统,并选取 4300.699 cm^{-1} 处的 CO 吸收谱线作为传感目标。为了消除较长的 CO 分子弛豫时间对测量的影响,采用在实验气体中混入水汽的方式来增强光声信号。通过优化调制参数确定出系统的最佳调制振幅和调制频率分别为 4.29 cm^{-1} 和 785 Hz。在最优的实验条件下,所选谱线的二次谐波信号与 CO 浓度间具有良好的线性关系,其线性度为 0.994,利用该关系反演出空气中 CO 的体积分数约为 2.13×10^{-6} 。最后利用 Allan 方差对干湿条件系统的长期稳定性进行了分析,得到系统在干湿条件下的探测极限分别为 1.18×10^{-7} 和 0.58×10^{-7} ,验证了水汽的加入可以有效提高系统对 CO 的探测灵敏度。

关键词 光谱学; 光声光谱; 波长调制; CO 气体

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202047.0111002

Carbon Monoxide Detection Based on Photoacoustic Spectroscopy

Liu Xin, Zhang Ting, Zhang Gang, Gao Guangzhen, Cai Tingdong*

Jiangsu Key Laboratory of Advanced Laser Materials and Devices, School of Physics and Electronic Engineering, Jiangsu Normal University, Xuzhou, Jiangsu 221116, China

Abstract A carbon monoxide (CO) measurement system based on photoacoustic spectroscopy with a 2.3 μm mid-infrared tunable diode laser is built. The CO absorption line at 4300.699 cm^{-1} is selected as the sensing object. In order to eliminate the influence of long relaxation time of CO molecule on measurement, water vapor is added into experimental gas to enhance CO photoacoustic signal. By optimizing the modulation parameters, the optimal modulation amplitude and modulation frequency of the system are determined to be 4.29 cm^{-1} and 785 Hz, respectively. Under the optimal experimental conditions, there is a good linear relationship between the second harmonic signal of the selected spectral line and the CO concentration, and the linearity is 0.994. The 2.13×10^{-6} volume fraction of CO in the air can be retrieved from the relationship. Finally, by using the Allan variance to analyze the long-term stability of the system under dry and wet conditions, the detection limits under dry and wet conditions are 1.18×10^{-7} and 0.58×10^{-7} , respectively. It is proved that the addition of water vapor can effectively improve the CO detection sensitivity of the system.

Key words spectroscopy; photoacoustic spectroscopy; wavelength modulation; carbon monoxide

OCIS codes 300.6260; 280.3420; 300.6340; 300.6430

1 引言

CO 是一种常见的有毒且具有可燃性的气体,主要来源于烃类燃料的不完全燃烧,它会妨碍血红蛋白与氧气的结合,对人的中枢神经系统和心脏造成威胁,甚至导致人员缺氧中毒^[1]。此外,CO 对大

气中臭氧层的形成也有一定影响,在大气化学中扮演了重要角色^[2-4],同时它也是大气的重要污染物之一。因此,CO 浓度检测对人类生命安全及大气污染防治均具有十分重要的意义。

随着 CO 污染日渐加剧,CO 的浓度水平已成为城市空气污染指数中的重要指标,进而推动了对

收稿日期: 2019-07-22; 修回日期: 2019-08-25; 录用日期: 2019-09-26

基金项目: 国家自然科学基金(61875079,61805110,61475068,11104237)、徐州市推动科技创新项目(KC19202)、江苏省研究生科研与实践创新计划

* E-mail: caitingdong@126.com

CO 气体检测技术要求的提升。常见的 CO 检测技术包括气相色谱分析技术^[5]、非分散红外技术^[5-7]、传感器阵列技术、光声光谱(PAS)技术^[8-13]等。其中,光声光谱技术是在美国著名科学家 Bell^[14]于 1880 年发现的光声效应的基础上发展起来的一种新型的微量气体检测手段,是一种通过检测声信号强度来衡量气体浓度的一种方法^[15-16],该方法综合了气相色谱法、傅里叶红外光谱法等技术的优点,具有灵敏度高、选择性高、宽动态范围、仪器实现简单以及快速响应等特点^[17-18]。20 世纪 70 年代初, Kerr 等^[19]首次利用激光光声光谱法探测了气体的弱吸收,促进了气体光声光谱技术的发展。如今,光声光谱技术凭借其检测灵敏度高且可以实现多种微量气体检测的优势,被广泛应用于环境污染监测、医疗诊断、生命科学、工业处理控制、大气光化学、运动科学等领域^[20-23]。

本文利用中心波长位于 2.3 μm 的分布式反馈(DFB)型可调谐二极管激光器作为光源,将光声光谱技术与波长调制吸收光谱(WMS)技术相结合,搭建了用于测量 CO 气体的光声光谱测量系统,通过选择 CO 位于 4300.699 cm⁻¹ 处的吸收谱线作为研究对象,利用其二次谐波信号对 CO 的浓度进行了反演,并结合干湿条件下 CO 的探测极限,实现了对实际大气中 CO 的高灵敏度探测。

2 光声光谱的基本原理

光声光谱技术是一种基于光声效应的高灵敏、高动态范围的量热光谱技术,光声效应的基本过程^[24-26]如图 1 所示。光声信号的产生是一个复杂的光、热、声、电有机结合的能量转换过程,基于光声光谱技术的气体检测过程可分为以下几步^[27-28]:

- 1) 用光源照射被测气体,气体分子吸收特定波长的调制光,由基态跃迁到高能态;
- 2) 处于高能态的分子是不稳定的,气体分子随即以无辐射跃迁的形式回到基态,以热的方式释放吸收的能量,使气体周期性受热,从而使光声池内的气体压强发生变化;
- 3) 如果对光源进行调制,受热气体膨胀产生热声波,光声池内气体压强产生的频率就会和调制光源频率相同;
- 4) 高灵敏度的微音器池内感应出与光声池调制频率相同且周期性变化的气室压力,并将其转化为电信号,输出的电信号与光声池内待测气体的浓度具有一定的数学关系,从而可以得到待测气体的

浓度。

当入射光受周期性调制时,压力波 P 便呈周期性变化,可表示为^[29-31]

$$\nabla^2 P - \frac{1}{c^2} \frac{\partial^2 P}{\partial t^2} = - \left[\frac{(\gamma - 1)}{c^2} \right] \frac{\partial H}{\partial t}, \quad (1)$$

式中: c 为声速; γ 为气体的比热容; t 为时间; H 为气体吸收光后产生的热功率密度。

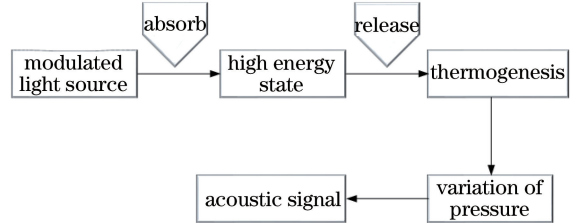


图 1 气体光声效应的能量转化过程
Fig. 1 Energy conversion process of gas photoacoustic effect

光声信号强度的表达式为

$$A_{J(\omega)} = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha(\gamma - 1)P_L Cl}{V \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j} \right)^2 - \frac{i\omega}{\omega_j Q_j} \right]} \frac{1}{l} \times \int p_j^*(r) g(r, \omega) dV, \quad (2)$$

式中: ω 为调制角频率; l 为谐振腔长度; $p_j^*(r)$ 为声波振动简正模式的共轭; r 为位置; ω_j 为简正模式 j 的谐振角频率; P_L 为激光功率; V 为谐振腔的体积; Q_j 为模式 j 的品质因数; α 为待测气体的吸收系数; C 为待测气体的体积分数; $g(r, \omega)$ 为归一化的光分布函数。

圆柱形光声池中的声场分布可以表示为

$$p(r, \omega) = \sum_j p_j(r) A_{J(\omega)} = - \frac{i\omega}{\omega_j^2} \frac{\alpha(\gamma - 1)P_L Cl I_j p_j(\gamma)}{V \left[1 - \left(\frac{\omega}{\omega_j} \right)^2 - \frac{i\omega}{\omega_j Q_j} \right]}, \quad (3)$$

式中: $p_j(r)$ 为声波振动简正模式; I_j 为简正模式 j 的光强。

在实际应用中,光声池在简正模式下工作,在光声池 r 处的声压为

$$p(r, \omega) = -(\gamma - 1) \frac{Q_j}{\omega_j} \frac{1}{V} I_j p_j(r) C \alpha P_L, \quad (4)$$

光声池常数 C_{cell} 为

$$C_{\text{cell}} = -(\gamma - 1) \frac{Q_j}{\omega_j} \frac{1}{V} I_j p_j(r). \quad (5)$$

因此,对于一定浓度的气体,其产生的光声信号可表示为

$$S_{\text{PA}} = C_{\text{cell}} \alpha P_L C. \quad (6)$$

3 实验部分

3.1 谱线选择

谱线的合理选择对于系统的灵敏度、准确度及成本具有决定性作用。基于 HITRAN 数据库中给出的数据,采用 Voigt 线型模拟了 2.3 μm 附近 CO、H₂O 及 CO₂ 分子的吸收谱线,并进行了系统分析,最终选择位于 4300.699 cm^{-1} 处的谱线作为 CO 测量的传感目标,如图 2 所示,该谱线具有较强的吸收,常温下的吸收线强为 $2.625 \times 10^{-21} \text{cm/mol}$,可以保证高的测量灵敏度;并且该谱线相对较为独立,附近不存在其他干扰成分的吸收谱线,非常适合于在大气探测中的应用。

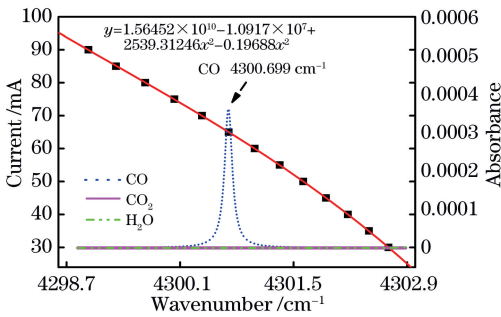


图 2 18 $^{\circ}\text{C}$ 下 DFB 激光器电流-波数关系以及该波长范围内 CO、H₂O 及 CO₂ 的谱线分布

Fig. 2 Current-wavenumber relationship of DFB laser at 18 $^{\circ}\text{C}$ and spectral distributions of CO, H₂O, and CO₂ in this wavelength range

通过对本研究中使用的激光器进行波长标定发现,当激光器的中心温度设定为 18 $^{\circ}\text{C}$ 时,激光器的输出波长能够很好地覆盖上述所选 CO 的吸收谱线,图 2 中给出了该温度下激光器注入电流与其输

3.3 共振频率及品质因子

系统中使用的光声池为共振型光声池,中间谐振腔的长度为 100 mm,腔直径为 10 mm,两侧缓冲腔的直径均为 50 mm,缓冲腔两端分别设有进气口和出气口,两侧采用直径为 50 mm 的石英玻璃进行密封。用于探测声信号的柱形微音器安装在谐振腔中间且紧贴内壁,为了获得最强的光声信号,激光调制频率须与光声池的共振频率保持一致。为了获得光声池的共振频率,向池中通入体积分数为 0.1% 的 CO 标准气体,采用一次谐波探测方式,以 20 Hz 的步长记录激光器调制频率在 1200~2000 Hz 范围内的光声信号,所得信号幅值随调制频率的变化如图 4 所示,通过对所得数据进行洛伦兹拟合可以得到本系统中所用光声池的共振频率约为 1570 Hz。

出波长之间的对应关系,并通过三阶多项式对该关系进行了精确的拟合,有效地消除了电流调谐的非线性效应。另外,图中还给出了在该波长范围内所存在的 CO、H₂O 及 CO₂ 分子吸收谱线的分布情况,从而进一步证实了所选谱线在本研究中的可行性。

3.2 系统结构

本文所搭建的基于光声光谱和 WMS 的 CO 测量系统示意图如图 3 所示,所采用的光源为中心波长位于 2.3 μm 的 DFB 型可调谐二极管激光器 (Nanoplus),其输出功率约为 5 mW,线宽近似为 3 MHz。采用加法器将函数发生器 (RIGOL, DG1000Z) 输出的三角波和锁相放大器 (Zurich Instruments, MFLI) 输出的正弦波叠加后送入激光控制器 (ILX Lightwave, LDC-3724C),实现对激光器输出波长的扫描和调制。经调制后的激光束经准直器 (Thorlabs, F260APC G1550) 准直后透过石英窗 (JGS3 石英玻璃,透过率为 80% 左右) 入射到光声池中,透射光进入功率计 (Thorlabs, S120-FC),对激光器的功率进行实时监测。声信号产生时,微音器 (北京声望声电技术有限公司, MP201) 将感应出池内周期性变化的气室压力,并将其转化为电信号。由于微音器输出的信号比较微弱,故将该信号先送入前置放大器 (北京声望声电技术有限公司, MC102) 进行放大,然后再送入锁相放大器在二倍频率处进行解调,得到所需的 CO 二次谐波信号,并利用数据采集卡进行采集。

光声池品质因子是反映光声池对声波共振增强性能的重要参数,根据图 4 所示的光声池的共振频率,可得

$$Q = \frac{f}{\Delta f}, \quad (7)$$

式中: f 为共振频率,即最佳调制频率 (1570 Hz); Δf 为 $1/\sqrt{2}$ 共振峰处的全线宽。采用 (7) 式对图 4 中的频率曲线进行分析,得到本实验中的品质因子约为 24.3,这一结果反映了本光声池设计的合理性。

3.4 最佳调制振幅

在波长调制吸收光谱中,作为调制信号的正弦波的振幅对谐波信号的幅值具有重要影响。为了获得所建立的 CO 光声光谱实验系统的最佳调制振幅,在三角波频率和峰峰值电压分别固定为 0.1 Hz 和 1 V,正弦波频率固定为 785 Hz (光声池共振频率的一半) 的前提下,向光声池中通入体积分数为 0.1% 的 CO 标准气体,然后测量在不同振幅的正弦波下得到的二次谐波信号,测量结果如图 5 所示。

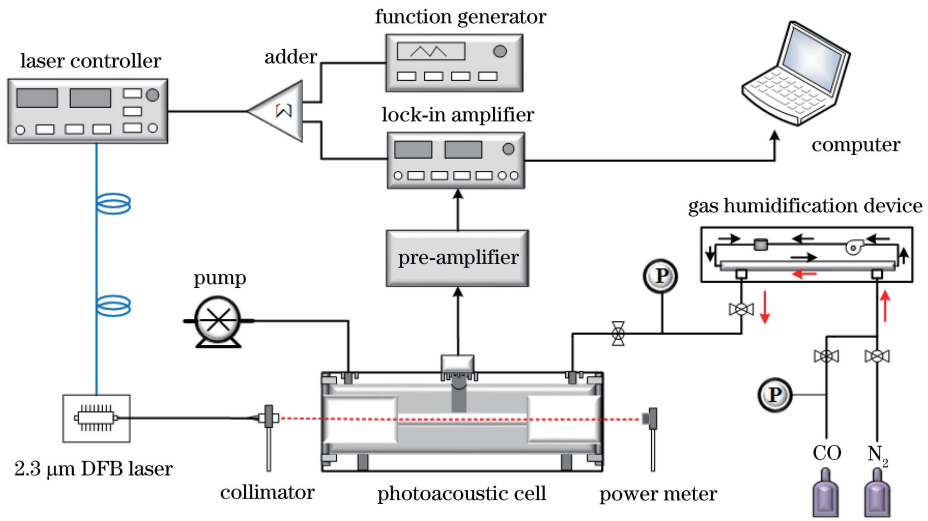


图3 气体光声光谱检测结构图

Fig. 3 Schematic diagram of structure based on photoacoustic spectroscopy

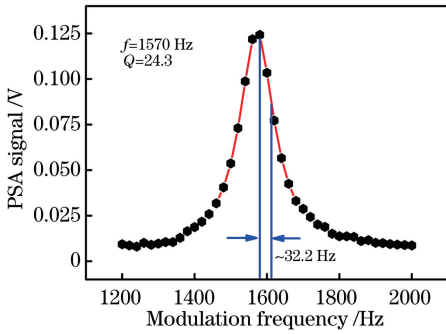


图4 CO气体在不同调制频率下的光声信号

Fig. 4 Photoacoustic signal of CO gas under different modulation frequencies

可见,该结果与理论所预测的二次谐波信号峰值高度随调制振幅的变化趋势一致,存在调制系数的最佳值。据此,实验中选择 4.29 cm^{-1} 作为最佳调制振幅。

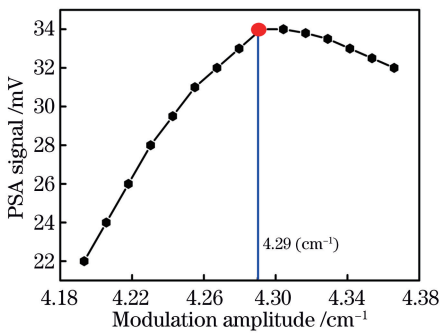


图5 CO气体在不同调制振幅下的光声信号

Fig. 5 Photoacoustic signal of CO gas under different modulation amplitudes

3.5 湿度对CO分子光声效应的影响

光声信号强度不仅取决于激光功率、共振频率、

麦克风灵敏度、吸收强度以及谐振器体积等因素,还取决于光激发分子的能量衰减速率,也就是分子的弛豫时间。光声信号强度的变化可以表示为^[32-35]

$$V_{\text{signal}} \propto \frac{1}{\sqrt{1 + (2\pi f_{\text{res}} \tau)^2}}, \quad (8)$$

式中: f_{res} 为激光的调制频率; τ 为分子的弛豫时间。由(8)式可见,如果减少待测分子的弛豫时间,光声信号幅值就会增加,系统的探测灵敏度也会随之提高。

CO气体分子的弛豫速率比较慢,可以假设在CO-N₂气体中的弛豫过程,混合物可以通过弛豫时间 $\tau_1 = 1 + k_1$ (k_1 是弛豫速率常数)来表征,这个过程相对缓慢,导致干燥CO的光声信号比较弱;而H₂O分子的弛豫速率比较快,在混合气体中加入水汽,使吸收光能转化为声能的效率加快,其光声信号随之增大,此时CO-N₂-H₂O的弛豫时间可以重新表示为 $\tau_2 = 1 + k_2$ ($\tau_2 < \tau_1$)。这说明了H₂O分子可以有效地促进其他分子发射振动-平移(V-T)和振动-振动(V-V)碰撞能量交换,有助于提高气体的弛豫速率,所以水汽成为了非常好的低能量失活催化剂。

为了证明水汽分子对光声探测中CO分子弛豫率的影响,实验中分别对0.2% CO-N₂ (CO在混合气体中的体积分数为0.2%)混合气体进行了不同程度的加湿,对各相对湿度样品的光声信号进行了测量,测量过程中光声池内的温度和样品总压力保持不变,所得CO光声信号幅值随相对湿度的变化趋势如图6所示。由图6可以看出,相对湿度对光声信号有很大影响,随着相对湿度增大,CO光声信号

持续增强。为了进一步对比相对湿度对 CO 分子弛豫率的影响,分别对干燥(过滤过的水汽)及加湿(水汽浓度近似达到饱和状态)的 0.15% CO-N₂ 样品气体进行了测量,所得二次谐波信号如图 7 所示。可以看出,加湿后的光声信号比干燥时增强了近 3 倍。上述实验充分证明了 H₂O 分子可有效缩短 CO 分子的弛豫时间,对光声信号起到增强的作用。

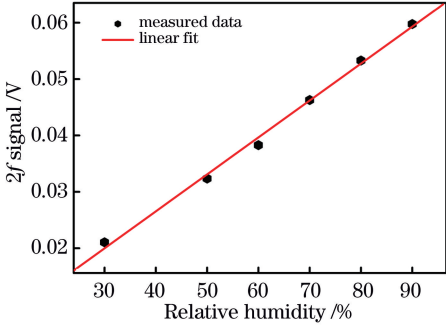


图 6 CO 在不同相对湿度下的二次谐波信号

Fig. 6 Second harmonic signal under different relative humidity of CO

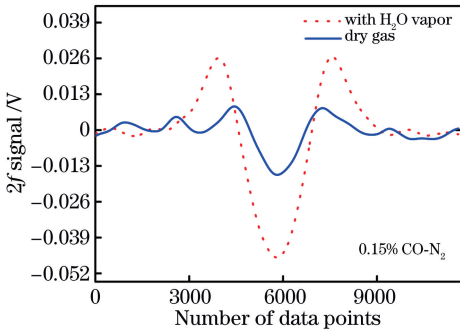


图 7 0.15% CO-N₂ 气体在干湿情况下的二次谐波信号

Fig. 7 Second harmonic signals of 0.15% CO-N₂ gas in dry and wet conditions

4 结果与讨论

在获得系统的各项最佳参数后,在各项最佳条件下采用搭建的实验系统对 CO 气体进行了一系列测量。实验前用高纯 N₂ 冲洗光声池并抽至真空,然后将不同浓度的 CO-N₂ 样品气体经过一套自制的加湿系统后送入光声池中进行测量。自制加湿系统由一个长度为 60 cm 加湿管(Perma pure, MH-110-24S-4)和循环水泵组成,加湿管的材料为具有半渗透性的 Nafion,对水汽具有高度选择性。利用 Nafion 管内外的水蒸气分压差来实现水分的转移,使水汽浓度近似达到饱和状态,从而实现对样品气体的充分加湿。实验中对 6 种不同浓度的加湿 CO-N₂ 样品气体进行了测量,部分浓度下测得的 CO 二

次谐波信号如图 8 所示,信号随浓度明显变化,后续测量中将利用图中所示的峰值信号进行 CO 浓度的反演。采用最小二乘法对各浓度 CO-N₂ 中 CO 的二次谐波信号峰值进行线性拟合,结果如图 9 所示,结果显示样品气体浓度和二次谐波信号峰值之间具有良好的线性关系,线性相关系数 R^2 为 0.994。同时,由上述测量结果可得 CO 浓度 x (%) 与二次谐波信号 y 的关系可以表示为

$$y = 4.56548 \times 10^{-4} + 0.47632x. \quad (9)$$

对未知浓度的 CO 气体进行测量后,将测量得到的二次谐波信号峰值代入(9)式,即可计算得到 CO 气体的浓度。图 10 给出了一系列 CO-N₂ 样品气体的浓度测量值与配气时记录的浓度值之间的对比,可见两者之间具有高度的一致性,对各数据点作线性拟合,得到线性相关系数 R^2 为 0.993,线性拟合斜率 k 为 1.006 ± 0.022 ,这说明本系统测量的不准确度为 0.6%,测量误差主要来自配气时的浓度误差及对所测谐波信号进行线性拟合时的取峰值过程。

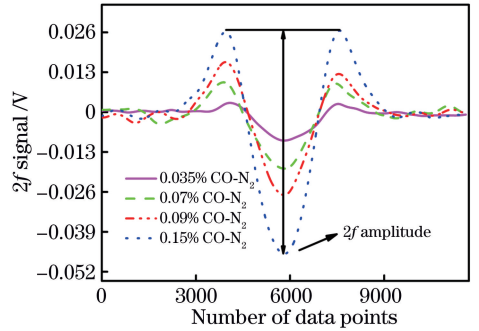


图 8 不同浓度 CO 气体的二次谐波信号

Fig. 8 Second harmonic signal of CO with different concentrations

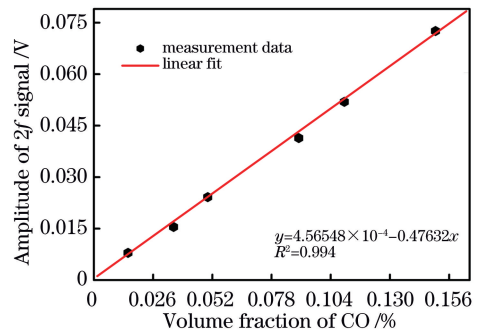


图 9 二次谐波信号幅值与 CO 浓度的线性关系

Fig. 9 Linear relationship between second harmonic signal amplitude and CO concentration

为了得到空气中 CO 的浓度,将实验室空气通入加湿系统后再充入光声池内,进行二次谐波信号的测量,测得的 CO 二次谐波信号如图 11(a)所示,

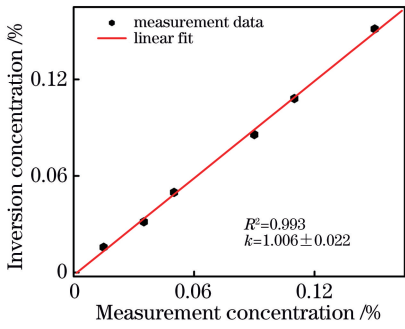


图 10 CO 浓度测量值与反演值之间的对比

Fig. 10 Comparison between measured value and inversion value of CO concentration

通过对谱线进行拟合得到峰值信号约为 -0.558 mV , 将其代入 CO 浓度与二次谐波信号的线性关系式, 得到实验室内空气中 CO 的体积分数近似为 2.13×10^{-6} , 略高于室外大气中 CO 含量的正常水平, 这可能是配气系统或气路稍有泄漏导致的。另外, 可以看出图 11(a) 中信号基线部分存在一定水平的噪声。光声系统中的噪声主要分为两类, 即电噪声、机械噪声等引起的非相干噪声和由非目标气体吸收产生的与调制频率相关的相干背景噪声, 它们主要是由窗口、池壁及气体中的杂质对激光的吸收产生的与调制频率相关的噪声, 是光声系统中噪声的主要来源。由于各噪声的来源较为复杂, 一般采用实验的方法来评价系统的噪声水平。为对本系统的噪声水平进行评估, 在光声池内充入高纯 N_2 的情况下对信号进行了采集, 所得背景噪声信号如图 11(b) 所示, 可见本系统的背景噪声水平约为 0.035 mV , 结合空气中信号峰值的大小可以计算出图 11(a) 中信号的信噪比约为 15.9, 故本系统探测极限约为 1×10^{-7} 。

为了评估系统的稳定性和探测灵敏度, 实验中对实际大气进行了 2 h 的连续测量, 并通过 Allan 方差对其进行了分析, 结果如图 12 所示。通过分析可以发现: 当系统积分时间约为 100 s (进行 10 次平均) 时, 系统对于干湿两种情况下的探测灵敏度分别约为 2.59×10^{-7} 和 1.88×10^{-7} ; 当系统积分时间约为 600 s (进行 60 次平均) 时, 系统对于干湿两种情况下的探测灵敏度分别约为 1.18×10^{-7} 和 0.58×10^{-7} 。上述结果说明本系统具有较高的探测灵敏度和良好的稳定性。通过对干湿两种情况下测量结果的对比也可以发现, 对样品气体加湿能够有效缩短 CO 气体分子的弛豫时间, 对 CO 气体分子的光声信号起到了明显的增强作用。

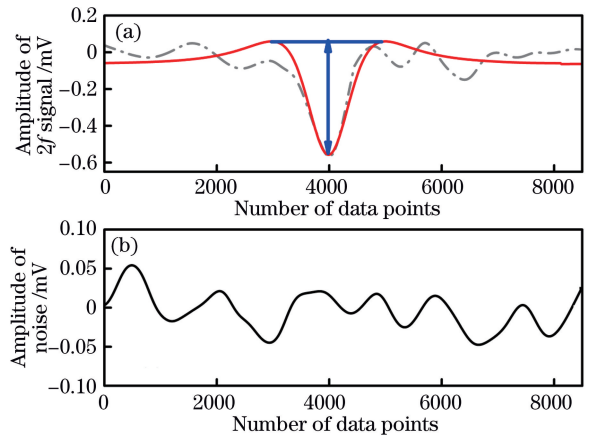


图 11 空气中 CO 气体的二次谐波信号。(a) 空气中 CO 气体的光声光谱信号; (b) N_2 背景下的噪声

Fig. 11 Second harmonic signal of CO gas in air. (a) Photoacoustic spectral signal of CO gas in air; (b) noise in N_2 atmosphere

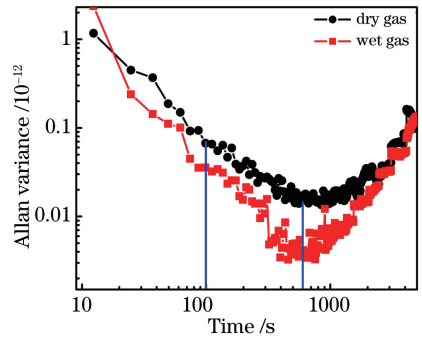


图 12 在干湿条件下系统对空气中 CO 探测的 Allan 方差的对比

Fig. 12 Comparison of detected Allan variances of CO in air under dry and wet conditions

5 结 论

本文搭建了基于 $2.3 \mu\text{m}$ 中红外可调谐二极管激光器的光声光谱测量系统, 结合波长调制技术, 选取 4300.699 cm^{-1} 处的 CO 吸收谱线对其浓度测量方法进行了研究。在获得系统最佳调制振幅、调制频率的前提下, 利用所测谱线的二次谐波信号峰值实现了对不同浓度 CO 气体的测量, 进而对空气中 CO 的浓度进行了反演。对干湿空气中 CO 的信号进行长时间测量, 然后利用 Allan 方差进行分析, 结果发现, 对样品气体进行加湿能明显缩短 CO 气体分子的弛豫时间, 提高 CO 的光声信号。分析后可知, 在数据测量的平均时间为 600 s 时, 系统对加湿空气中 CO 的探测灵敏度约为 0.58×10^{-7} 。本系统在大气质量评价、密封舱空气监测、矿井中 CO 排放

检测等领域均有重要应用,下一步将通过提高激光器功率及增加吸收路径的方式来进一步提高系统的探测灵敏度,以扩大其应用范围。

参 考 文 献

- [1] Prockop L D, Chichkova R I. Carbon monoxide intoxication: an updated review [J]. *Journal of the Neurological Sciences*, 2007, 262(1/2): 122-130.
- [2] Logan J A, Prather M J, Wofsy S C, et al. Tropospheric chemistry: a global perspective [J]. *Journal of Geophysical Research*, 1981, 86 (C8): 7210-7254.
- [3] Peng Y Q, Kan R F, Xu Z Y, et al. Measurement of CO concentration in combustion field based on mid-infrared absorption spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911010.
彭于权, 阚瑞峰, 许振宇, 等. 基于中红外吸收光谱技术的燃烧场 CO 浓度测量研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911010.
- [4] Smith R N, Swinehart J, Lesnini D G. Chromatographic analysis of gas mixtures containing nitrogen, nitrous oxide, nitric oxide, carbon monoxide, and carbon dioxide [J]. *Analytical Chemistry*, 1958, 30(7): 1217-1218.
- [5] Ary S, Dockter K, Nielsen A, et al. United states environmental protection agency [J]. *Proceedings of the Water Environment Federation*, 2005, 2005(16): 726-737.
- [6] Yang J C, Zhou J X, Lü Z, et al. A real-time monitoring system of industry carbon monoxide based on wireless sensor networks[J]. *Sensors*, 2015, 15 (11): 29535-29546.
- [7] Hodgkinson J, Smith R, Ho W O, et al. Non-dispersive infra-red (NDIR) measurement of carbon dioxide at 4.2 μm in a compact and optically efficient sensor [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 186: 580-588.
- [8] Peng X J. Study on photoacoustic spectroscopy detection and response characteristic of carbon monoxide [D]. Chongqing: Chongqing University, 2013: 1-18.
彭晓娟. 一氧化碳气体的光声光谱检测及其响应特性研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2013: 1-18.
- [9] Schramm D U, Stel M S, da Silva M G, et al. Application of laser photoacoustic spectroscopy for the analysis of gas samples emitted by diesel engines [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2003, 44(4): 263-269.
- [10] Sigrist M W, Winefordner J D, Kolthoff I M. Air monitoring by spectroscopic techniques [M]. New York: John Wiley & Sons, Inc., 1994: 25-28.
- [11] He Y, Ma Y F, Tong Y, et al. Ultra-high sensitive light-induced thermoelastic spectroscopy sensor with a high Q-factor quartz tuning fork and a multipass cell [J]. *Optics Letters*, 2019, 44(8): 1904-1907.
- [12] Dong L, Ma W G, Zhang L, et al. Mid-IR ultra-sensitive CO detection based on pulsed quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(1): 0130002.
董磊, 马维光, 张雷, 等. 基于脉冲石英增强光声光谱的中红外超高灵敏 CO 探测 [J]. *光学学报*, 2014, 34(1): 0130002.
- [13] Wang Q, Xu K, Yao C Y, et al. Recent advances of power-enhanced photoacoustic spectroscopy for gas sensing[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(9): 0911008.
王强, 许可, 姚晨雨, 等. 功率增强型光声光谱气体传感技术的研究进展 [J]. *中国激光*, 2018, 45(9): 0911008.
- [14] Bell A G. Upon the production and reproduction of sound by light [J]. *Journal of the Society of Telegraph Engineers*, 1880, 9(34): 404-426.
- [15] Edwards H O, Dakin J P. Gas sensors using correlation spectroscopy compatible with fibre-optic operation[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1993, 11(1/2/3): 9-19.
- [16] Qiao S D, Ma Y F, He Y, et al. A sensitive carbon monoxide sensor based on photoacoustic spectroscopy with a 2.3 μm mid-infrared high-power laser and enhanced gas absorption[J]. *Sensors*, 2019, 19(14): 3202.
- [17] Gyawali M, Arnott W P, Zaveri R A, et al. Photoacoustic optical properties at UV, VIS, and near IR wavelengths for laboratory generated and winter time ambient urban aerosols[J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2012, 12(5): 2587-2601.
- [18] Narasimhan L R, Goodman W, Patel C K N. Correlation of breath ammonia with blood urea nitrogen and creatinine during hemodialysis [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2001, 98(8): 4617-4621.
- [19] Kerr E L, Atwood J G. The laser illuminated absorptivity spectrophone: a method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths[J]. *Applied Optics*, 1968, 7(5): 915-921.
- [20] Yao L, Liu W Q, Liu J G, et al. Research on open-path detection for atmospheric trace gas CO based on TDLAS[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42 (2): 0215003.
姚路, 刘文清, 刘建国, 等. 基于 TDLAS 的长光程

- 环境大气痕量 CO 监测方法研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(2): 0215003.
- [21] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. Enhanced near-infrared QEPAS sensor for sub-ppm level H₂S detection by means of a fiber amplified 1582 nm DFB laser [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 666-672.
- [22] Slowik J G, Cross E S, Han J H, et al. An inter-comparison of instruments measuring black carbon content of soot particles [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2007, 41(3): 295-314.
- [23] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Curl R F, et al. Sub-ppbv nitric oxide concentration measurements using CW thermoelectrically cooled quantum cascade laser-based integrated cavity output spectroscopy [J]. *Applied Physics B*, 2006, 82(1): 149-154.
- [24] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, et al. QEPAS based ppb-level detection of CO and N₂O using a high power CW DFB-QCL [J]. *Optics Express*, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [25] Ma Y F, Tong Y, He Y, et al. Compact and sensitive mid-infrared all-fiber quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor for carbon monoxide detection [J]. *Optics Express*, 2019, 27(6): 9302-9312.
- [26] Wei T T, Wu H P, Yin X K, et al. Impact of humidity and SF₆ on CO detection based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2018, 26(8): 1870-1875.
卫婷婷, 武红鹏, 尹旭坤, 等. 湿度和 SF₆ 在石英增强光声光谱中对 CO 分子弛豫率的影响 [J]. *光学精密工程*, 2018, 26(8): 1870-1875.
- [27] Chen K, Yuan S, Gong Z F, et al. Ultra-high sensitive photoacoustic spectrometer for trace gas detection based on fiber-optic acoustic sensors [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(3): 0328015.
陈珂, 袁帅, 宫振峰, 等. 基于光纤声波传感的超高灵敏度光声光谱微量气体检测 [J]. *光学学报*, 2018, 38(3): 0328015.
- [28] 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.
- [29] Zha S L, Ma H L, Zha C L, et al. Application of broadband photoacoustic spectroscopy in methane concentration detection [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(4): 043001.
查申龙, 马宏亮, 查长礼, 等. 宽带光声光谱技术在甲烷浓度探测中的应用 [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(4): 043001.
- [30] Zhou Y, Cao Y, Zhu G D, et al. Detection of nitrous oxide by resonant photoacoustic spectroscopy based on mid infrared quantum cascade laser [J]. *Acta Physica Sinica*, 2018, 67(8): 084201.
周彧, 曹渊, 朱公栋, 等. 基于 7.6 μm 量子级联激光的光声光谱探测 N₂O 气体 [J]. *物理学报*, 2018, 67(8): 084201.
- [31] Zha S L, Liu K, Tan T, et al. Application of photoacoustic spectroscopy in multi-component gas concentration detection [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2017, 46(6): 0612002.
查申龙, 刘锬, 谈图, 等. 光声光谱技术在多组分气体浓度探测中的应用 [J]. *光子学报*, 2017, 46(6): 0612002.
- [32] Hu L B, Liu K, Wang G S, et al. Research on detecting CO with quartz enhanced photoacoustic spectroscopy based on 2.33 μm distributed feed back laser [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(5): 053002.
胡立兵, 刘锬, 王贵师, 等. 基于 2.33 μm 可调谐激光的石英音叉增强型光声光谱测量 CO 研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(5): 053002.
- [33] Wysocki G, Kosterev A A, Tittel F K. Influence of molecular relaxation dynamics on quartz-enhanced photoacoustic detection of CO₂ at λ = 2 μm [J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2/3): 301-306.
- [34] Schilt S, Besson J P, Thévenaz L. Near-infrared laser photoacoustic detection of methane: the impact of molecular relaxation [J]. *Applied Physics B*, 2006, 82(2): 319-328.
- [35] Kalkman J, van Kesteren H W. Relaxation effects and high sensitivity photoacoustic detection of NO₂ with a blue laser diode [J]. *Applied Physics B*, 2008, 90(2): 197-200.