

基于石英增强光声光谱的 H₂S 痕量气体检测研究

张蕾蕾^{1,2}, 刘家祥², 朱之贞², 方勇华^{1,2*}, 吴越², 杨文康², 陶孟琪², 宁志强^{1,2}

¹中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽, 合肥 230026;

²中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽, 合肥 230031

摘要 以输出波长为 1578 nm 的分布式反馈半导体激光器作为激发光源, 结合波长调制及二次谐波技术对 H₂S 痕量气体进行基于石英增强光声光谱技术(QEPAS)的检测研究。采用有限元分析法对 QEPAS 中常用的石英音叉进行仿真计算, 得到石英音叉的前 6 阶模态振型与共振频率。实验中, 添加了长为 4 mm、内径为 0.7 mm 的声波微共振腔, 优化了跨阻放大电路, 在最优实验条件下对 H₂S 气体进行检测, 检测结果表明, QEPAS 系统的二次谐波信号与 H₂S 浓度具有良好的线性关系, 获得的探测极限为 19.3×10^{-6} 。

关键词 光谱学; 微量气体检测; 波长调制; 石英音叉; 微共振腔

中图分类号 O433.5

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.213001

Detection of Trace Sulfur Dioxide Gas Using Quartz-Enhanced Photoacoustic Spectroscopy

Zhang Leilei^{1,2}, Liu Jiexiang², Zhu Zhizhen², Fang Yonghua^{1,2*},
Wu Yue², Yang Wenkang², Tao Mengqi², Ning Zhiqiang^{1,2}

¹School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

²Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract By combining the wavelength demodulation and second harmonics, the trace H₂S gas is detected based on the quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS). A distributed feedback semiconductor laser with an output wavelength of 1578 nm is used as the excitation source. Furthermore, a finite element analysis method is used in the simulation calculation for a quartz tuning fork, typically used in QEPAS systems, to obtain its first six modes and resonance frequencies. In an experiment, an acoustic micro-resonator with a length of 4 mm and an inner diameter of 0.7 mm is added, and a transimpedance amplifying circuit is optimized to detect the H₂S gas under optimal experimental conditions. The results denote that the second harmonic signal of the QEPAS system exhibits a strongly linear relation with the H₂S gas concentration, and a detection limit of 19.3×10^{-6} is obtained.

Key words spectroscopy; trace gas detection; wavelength modulation; quartz tuning fork; micro-resonator

OCIS codes 300.6260; 040.1880; 280.3420

1 引言

硫化氢(H₂S)是一种易燃且具有强腐蚀性的气体,同时也是全球大气主要污染物之一。在能源化工领域,尤其是地热能开发领域,为防止相关人员吸入能源开采过程中排放出的高浓度 H₂S 气体,从能源勘测到开发的所有过程都需要对该气体进行检

测^[1]。此外,H₂S 是剧毒气体,人如果长时间处于体积分数为 20×10^{-6} 的 H₂S 气体环境下便会出现头痛、呼吸道刺激以及结膜发炎等症状。因此,开发具有 10^{-6} 量级探测灵敏度的可靠的低成本 H₂S 传感器,对大气环境、能源化工以及生命科学等研究具有重要意义^[2]。

目前,国家及行业标准规定的 H₂S 气体的检测

收稿日期: 2019-04-18; 修回日期: 2019-04-22; 录用日期: 2019-05-06

* E-mail: zllewa@foxmail.com

方法主要有标准碘量法、醋酸铅试纸法、快速测定管法和 H₂S 库仑检测仪等^[3-8],但这些方法普遍存在时间长、速度慢等问题,测得的数据易受周围环境的影响等,无法达到实时在线检测的目的。激光吸收光谱式气体检测技术具有高灵敏度、高分辨率、可实时在线测量等优点,被广泛应用于各种有害气体检测,目前激光对大气中痕量气体的检测能够达到 10⁻⁹ 量级^[9-10]。2015 年,胡雪蛟等^[11]提出了基于可调谐半导体激光器吸收光谱(TDLAS)技术的在线 H₂S 分析方法,在该方法中,采用波长调制技术来减小杂质的影响和提高测量精度,并试制了体积分数测量范围为 1000×10⁻⁶~20000×10⁻⁶ 的在线分析系统,结果表明,该系统的最快响应时间仅 0.25 s。基于光声效应的石英增强光声光谱(QEPAS)技术自 2002 年被提出以来,发展十分迅速,此技术以石英音叉取代传统的光声池作为声音探测器,大大降低了成本,且具有 Q 值高、反应时间短、精度高、定性好、能实时实地检测分析等优点。

本文基于 QEPAS 技术建立了一套 H₂S 痕量气体实时检测装置,该装置具有价格更低、探测模块更小、抗噪能力更强,以及可适用于各种场合等优势。实验中优化了声波微共振腔的尺寸,改进了跨阻放大电路,使其较一般的 QEPAS 系统具有更高的检测精度。此装置具有实时在线、操作简单、反应快速和精准稳定等特点,可以弥补现有检测方法的不足。

2 基本原理

QEPAS 中光声信号的探测主要包括四部分^[12]:波信号转换为电信号、电信号放大、光声信号解调和电信号转换为气体浓度信息,其中信号的调制解调方式最为重要,关系到整个实验系统的信噪比和检测灵敏度。本次实验采用波长调制及二次谐波探测技术。

二次谐波调制方法主要用于半导体激光器或量子级联激光器,这两类激光器中包含有电流控制器,可以通过控制电流来决定输出波长。实验中可以通过函数发生器产生一个低频锯齿波信号对激光器进行驱动,激光器会扫描气体的整个吸收线,然后在锯齿波上叠加一个频率为 f 的高频正弦信号。激光光强信号 $I_0(t)$ 可以表示为^[13]

$$I_0(t) = I_0[1 + m \sin(\omega t)], \quad (1)$$

式中: $\omega = 2\pi f$,表示周期; m 为光强调制系数; t 为

时间; I_0 为入射光光强。在 QEPAS 系统中,当激光器光源发射出的光的波长与标准检测气体的吸收波长相近或相等时,此波长的光通过待测气体时就会产生强烈的吸收现象,而且其吸收的强度与待检测标准气体的浓度相关,被气体分子吸收前后的光强变化遵循 Beer-Lambert 定律^[14],即

$$I(v) = I_0(v) \exp[-\alpha(v)CL], \quad (2)$$

式中: $I(v)$ 为出射光强; $I_0(v)$ 为入射光强; $\alpha(v)$ 为气体的吸收系数; C 为待测气体浓度; L 为吸收路径长度; v 为光源的输出频率。

在近红外波段气体分子的吸收系数相对较小,故可以假设 $\alpha(v) \ll 1$,光强调制系数 $m \ll 1$,且在一般情况下,基于石英增强光声光谱的气体检测实验都是在标准大气压环境下进行的,因此气体分子的吸收谱线展宽在此压强下主要是碰撞展宽^[12]。在这种情况下,气体分子的吸收谱线函数 $\alpha(v)$ 可以用洛伦兹线型函数表示,于是可以得到关于 $I(v)$ 的另一种函数形式,即

$$I(v) = I_0 \left[1 + m \sin(\omega t) - \frac{\alpha_0 CL}{1 + x^2 \sin^2(\omega t)} \right], \quad (3)$$

式中: α_0 为气体吸收峰处的吸收系数。

将(3)式按照傅里叶级数展开可以得到吸收系数的各次谐波形式,即

$$A_n(x) = \frac{\epsilon_n i_n}{2m^n} \cdot \frac{[(1-ix)^2 + m^2]^{\frac{1}{2}} - (1-ix)^n}{[(1-ix)^2 + m^2]^{\frac{1}{2}}}, \quad (4)$$

式中: n 为谐波次数; $\epsilon_0 = 1$; $\epsilon_n = 2(n = 1, 2, 3, \dots)$; i 为调制幅度。各次谐波分量的形状如图 1 所示,奇次谐波分量在气体吸收峰处过零点无吸收,偶次谐波分量在气体吸收峰处有极值^[12],故偶次谐波可以用于浓度反演,但谐波阶数的增加会导致光声信号急剧衰减,因此二次谐波分量是一个最佳探测量^[13]。

3 石英音叉模态的有限元分析

石英音叉(QTF)作为 QEPAS 系统的能量积累和声探测器件,其独有的特性(包括外形尺寸、共振频率以及品质因数等)直接影响着系统最终的测量结果,常用的石英音叉实物如图 2 所示。

采用 USB 电子显微镜对石英音叉实物进行定标测量,结果如表 1 所示。基于音叉的实际外形尺寸建立三维模型,如图 3 所示,并采用有限元分析方法对其进行模态仿真计算,以获得其前 6 阶振型和

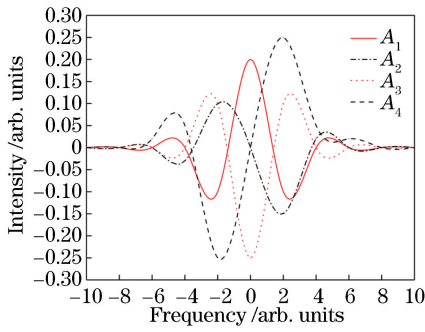


图 1 洛伦兹线型吸收谱线的 1~4 次谐波分量系数

Fig. 1 Coefficients of 1st-4th order harmonic components of Lorentz absorption line

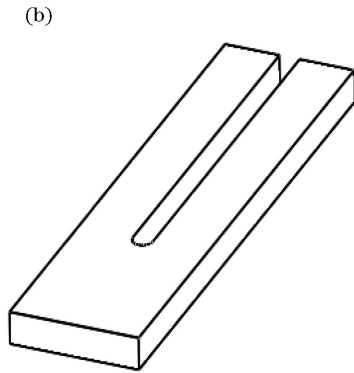
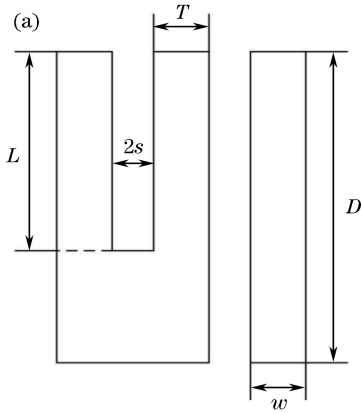


图 3 石英音叉的三维模型。(a)石英音叉的尺寸参数;(b)石英音叉的三维模型

Fig. 3 Three-dimensional model of quartz tuning fork. (a) Size parameters of quartz tuning fork; (b) three-dimensional modeling of quartz tuning fork

表 1 石英音叉尺寸参数

Table 1 Size parameters of quartz tuning fork

| Parameter | D | L | T | w | $2s$ |
|-----------|------|------|------|------|------|
| Value/mm | 5.02 | 3.42 | 0.54 | 0.23 | 0.20 |

目前,在有限元仿真分析方面,多数文献采用 COMSOL 软件。本文将 SolidWorks 软件中的 Simulation 模块用于石英音叉的有限元仿真分析,首先在 SolidWorks 软件中建立音叉的三维模型,接着对其进行网格划分,这一步骤是决定后期仿真结果准确性

表 2 石英音叉前 6 阶模态仿真结果

Table 2 Simulated results of the first six modes of quartz tuning fork

| Modal order | Modal frequency of SolidWorks | Modal frequency of COMSOL | Mode shape | Standard value | Hz |
|-------------|-------------------------------|---------------------------|-----------------------|----------------|----|
| 1 | 8755.7 | 8755.9 | One-way swing | — | |
| 2 | 13965 | 13942 | Staggered swing | — | |
| 3 | 30042 | 30022 | One-way swing | — | |
| 4 | 32756 | 32854 | Symmetrical vibration | 32768 | |
| 5 | 51904 | 51936 | Bending and twisting | — | |
| 6 | 77428 | 77522 | Stagger twist | — | |

通过以上有限元分析法得到石英音叉的前 6 阶模态振型结果如图 4 所示。综合以上两种软件的仿

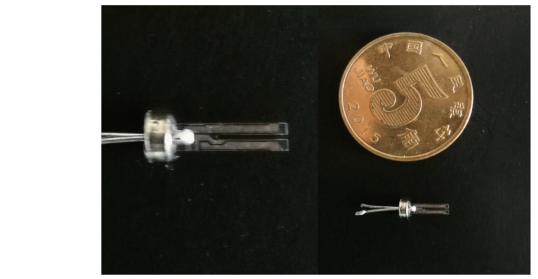


图 2 石英音叉的实物图

Fig. 2 Physical diagram of quartz tuning fork

有效振动时对应的共振频率,仿真结果可为后续石英音叉频率标定实验提供频率参考。

的关键步骤之一。在软件中设定网格划分属性,雅可比点为 4,单元大小为 0.12 mm,公差为 0.006 mm。然后对模型添加二氧化硅材料,设置其材料属性如下:弹性模量为 70 GPa,泊松比为 0.17,密度为 2300 kg/m³。最后对石英音叉模型添加基座底面固定约束。本文在同等参数条件下用 COMSOL 软件进行了相同的有限元分析,仿真结果表明,这两种软件分析计算得到的前 6 阶模态振型基本一致,但是每一阶振型对应的共振频率差别较大,具体结果如表 2 所示。

真结果可以得出以下结论:石英音叉的前 4 阶模态为摆动振型,后两阶模态均为扭动振型,石英音叉的

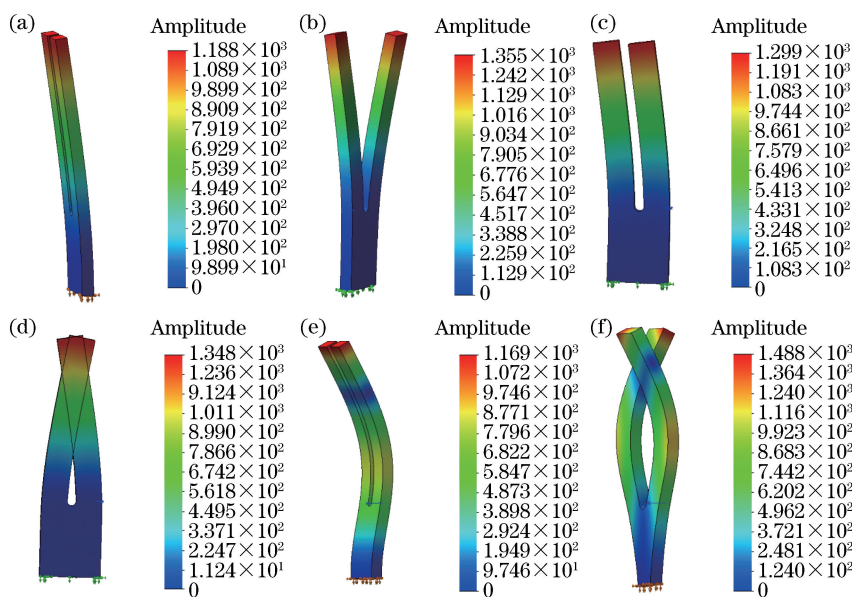


图 4 石英音叉前 6 阶模态振型图。(a) 1 阶;(b) 2 阶;(c) 3 阶;(d) 4 阶;(e) 5 阶;(f) 6 阶

Fig. 4 Vibration shapes of first six order models of the quartz tuning fork. (a) 1st order; (b) 2nd order; (c) 3rd order; (d) 4th order; (e) 5th order; (f) 6th order

对称振动为有效振动^[15], 对应为仿真结果中的第 4 阶振型^[16]。模态固有频率随着阶数的增大而增大, 趋势与文献 [16] 中的理论计算相符。使用 SolidWorks 软件计算得到的音叉的有效振动频率为 32756 Hz, 与出厂标定值 32768 Hz 十分接近, 误差仅为 0.03%, 优于 COMSOL 软件。

4 实验部分

4.1 H₂S 吸收谱线的选择

H₂S 气体光谱吸收区主要集中在近红外波段的 1.58 μm 和 2.6 μm、中红外波段的 7.8 μm 和太赫兹波段。其中最强吸收峰位于 2.6 μm 和 7.8 μm 波长处, 但是由于这两个波段的激光器成本太高, 且体积庞大, 故选用 H₂S 气体在 1.58 μm 处的近红外吸收区域作为激光器输出波长区域。

由于空气中的 H₂O、CO₂ 等气体会对近红外波段吸收谱线造成干扰, 因此必须选择 H₂S 气体吸收谱线强度足够大的波段。图 5 为 HITRAN 数据库中 H₂S 与 H₂O、CO₂ 气体在 6330~6339 cm⁻¹ 内吸收线强的对比图。

为了进一步验证 H₂S 气体在此波段有较强的吸收, 利用 HITRAN 数据库计算仿真出体积分数为 20×10⁻⁶ 的 H₂S 气体在一个标准大气压、温度为 296 K 且气体吸收光程为 0.5 m 条件下的光谱, 如图 6 所示。

结合图 5 和图 6 可以看出, H₂S 气体在

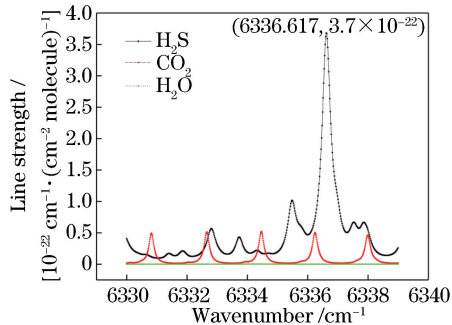


图 5 H₂S、H₂O 与 CO₂ 吸收线强的对比
Fig. 5 Comparison of absorption line intensities of hydrogen sulfide, water, and carbon dioxide

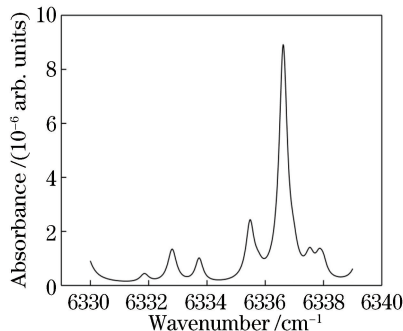


图 6 仿真得到的体积分数为 20×10⁻⁶ 的 H₂S 气体的吸收光谱

Fig. 6 Simulated absorption spectrum of hydrogen sulfide gas with volume fraction of 20×10⁻⁶

6336.617 cm⁻¹ 处(即 1578 nm)的吸收谱线能够避免受到空气中其他分子吸收谱线的干扰, 且有最强

的吸收峰。因此,本文选用中心波长为 1578 nm 的激光器作为激发光源,波长调谐范围为 1576~1582 nm,输出激光功率为 15 mW。

4.2 音叉特征频率的标定

石英音叉标准频率为 32.768 kHz。生产环节中的不确定因素以及音叉去掉封装后受到的外界磨损,会导致石英音叉的谐振频率小幅改变,偏离标准频率。本文通过上述有限元仿真得到音叉在有效振动时的共振频率为 32756 Hz。石英音叉受激共振的频率响应带宽一般约为 4 Hz^[17],若激光调制的频率在石英音叉共振频率响应范围之外,就很难引起石英音叉发生有效振动,无法产生压电电流,因此,实验前需要对石英音叉的谐振频率进行扫描测量,以保证音叉能在振幅最大的条件下产生电流。图 7 是其频率扫描原理图(f 为频率, R_g 为电阻的阻值)。

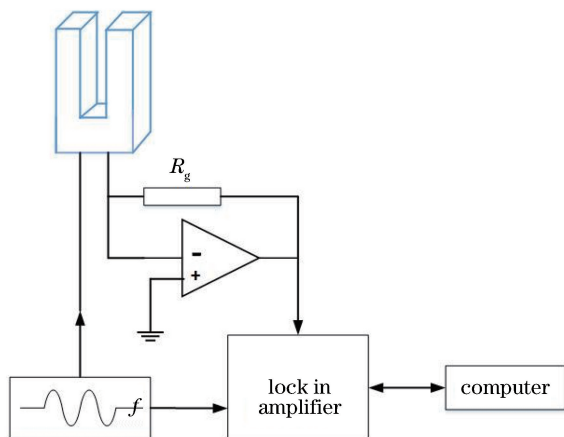


图 7 石英音叉谐振频率的扫描原理图

Fig. 7 Schematic of resonant frequency scanning for quartz tuning fork

搭建上述实验电路图后,测得常温常压下石英音叉的共振频率为 32748 Hz,与仿真结果之间的误差极小。石英音叉的响应带宽 Δf 约为 4.16 Hz,进而得到其品质因数 $Q = f_0/\Delta f = 32748 \div 4.16 = 7872.12$ 。由此可知,石英音叉的品质因数很高,具有对外界噪声免疫的特点,这也是基于石英增强光声光谱测 H_2S 气体的优点之一。

4.3 实验系统的构建

基于石英增强光声光谱检测 H_2S 痕量气体的系统结构如图 8 所示。实验中采用 C1456 型分布式反馈(DFB)半导体激光器作为激发光源,其中心波长为 1578 nm。通过改变激光器的工作温度和注入电流进行波长调谐。激光器调制采用波长调制和二次谐波($2f$)探测技术,即在激光器的锯齿波

(RAMP)驱动电流上叠加频率为 f 的正弦波信号。激光束经过光纤耦合输出后由光纤接头(FC)传输到微共振管(mR)内,需要对微共振管的尺寸参数进行优化。研究表明,微共振管长度的优化值一般约为 $\lambda_s/4 \sim \lambda_s/2$,内径优化值一般小于 1 mm,其中 λ_s 为声波在被检测气体中的波长。采用 N_2 与 H_2S 气体配制实验用气, N_2 的声波速度约为 346 m/s,计算可知 $\lambda_s \approx 10.37$ mm,则微共振管长度优化值约为 2.59~5.20 mm。根据声波导理论,微共振腔可以看作是圆柱形声波导管,其截止频率 $f_s = 1.84 \times \frac{c}{2\pi r}$,其中 c 为声速, r 为圆柱的半径,反推可得 $r \approx 3.1$ mm。又因为微共振腔是一维的,且声压均匀分布在管的横截面上,内径越大,声耦合越大,故确定内径为 0.7 mm。综上所述,选择长度为 4 mm、内径为 0.7 mm 的声波微共振腔。

由于实验中选用的 H_2S 气体具有较强的吸附性,且在近红外波段的吸收系数不大,所以信号幅值会比一般的 QEPAS 的信号更小,为此,实验中选用 ADI 公司生产的新款 ADA4530 芯片,其增益带宽积为 2 MHz,采用两级联放,最终放大倍数可高达 3600 倍。此芯片采用 CMOS(Complementary Metal Oxide Semiconductor)工艺制备,其运算放大器在设计上加入了特殊的静电抗器(ESD)二极管电路,规避了之前因加入二极管产生漏电流这一问题,从而改善了 ESD 性能,同时也没有影响偏置电流这一指标。基于此芯片的跨阻放大电路 TA 会将输入的电流信号通过增益电阻转换为电压值,与一般的增益电路相比,此电阻阻值 $R_g \approx 10$ G Ω ,放大倍数更高。放大后的电压信号经由锁相放大器进行二次谐波解调,最后进行数据采集和分析。

5 结果与讨论

5.1 光声信号与气体浓度的关系

线性度作为传感器最基本的参数常被用来判断仪器的准确性。配制了 H_2S 体积分数分别为 0、 20×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 80×10^{-6} 、 100×10^{-6} 的实验气体,对每种浓度的气体分别测量 10 次取平均值,并在 MATLAB 软件中运用最小二乘法对测量数据进行拟合,拟合结果如图 9 所示,拟合优度 $R^2 = 0.999$ 。

由图 9 可知,信号强度随浓度的增加而增大,说明 H_2S 浓度与其在 1578.128 nm 波长处吸收峰值

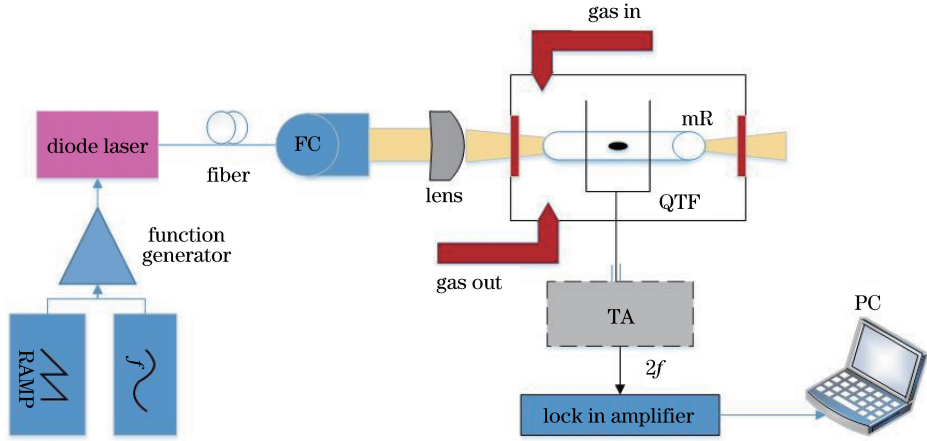


图 8 基于 QEPAS 测量 H₂S 气体的系统结构示意图

Fig. 8 Structural diagram of hydrogen sulfide gas measurement system based on QEPAS

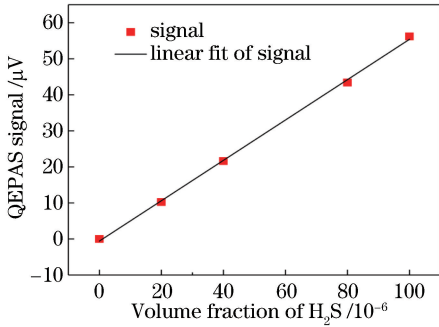


图 9 不同浓度 H₂S 气体的光声信号

Fig. 9 Photoacoustic signals under different concentrations of hydrogen sulfide gas

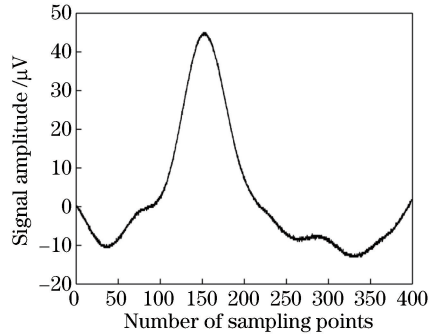


图 10 H₂S 体积分数为 100×10⁻⁶ 的气体的二次谐波信号

Fig. 10 Second harmonic signal of hydrogen sulfide with volume fraction of 100×10⁻⁶

具有良好的线性关系。对于未知浓度的气体,可根据其光声信号的强度和浓度的函数推导出其浓度^[18]。

5.2 H₂S 气体探测系统性能的评估

在光谱应用中,往往要计算系统的探测灵敏度。对于 QEPAS 系统而言,只有在信号幅值远大于系统噪声幅值的情况下,气体分子信号才可以被有效识别,因此可以通过测量已知浓度(C)的待测气体信号的幅值(S)及同等条件下系统对纯 N₂ 的信号响应值(即系统噪声值,N)来完成系统探测灵敏度(X_{MIN})的计算^[1]:

$$X_{\text{MIN}} = \frac{C}{S_{\text{NR}}} = \frac{CN}{S}. \quad (6)$$

当系统通入 H₂S 体积分数为 100×10⁻⁶ 的气体时,锁相积分时间为 300 ms,实验测得其二次谐波信号如图 10 所示。

实验中,将高纯 N₂ 通入光声池中以排除残留的 H₂S 气体,然后进行检测就可得到系统的噪声幅值。通过计算可以得到此 QEPAS 系统的信噪比为 5.18,探测极限为 19.3×10⁻⁶。

6 结 论

本文基于 QEPAS 技术对 H₂S 痕量气体展开检测研究,以 1.578 μm 的 DFB 半导体激光器作为激发光源,对石英音叉的共振频率及品质因数进行定标计算,得到音叉的共振频率及品质因数分别为 32748 Hz 和 7872。在优化声波微共振腔及跨阻放大电路的基础上得到了系统的探测极限为 19.3×10⁻⁶。与基于 TDLAS 技术检测 H₂S 气体的系统相比,本文提出的系统具有体积小、实时性好、价格低廉等优点,尤其适用于对狭小空间中痕量气体的探测。

参 考 文 献

- [1] Wu H P. Research of new quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy technique [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017: 80-81.
武红鹏. 新型石英增强光声光谱技术研究 [D]. 太原: 山西大学, 2017: 80-81.
- [2] Viciani S, de Cumis M S, Borri S, et al. A quartz-

- enhanced photoacoustic sensor for H₂S trace-gas detection at 2.6 μm[J]. Applied Physics B, 2015, 119(1): 21-27.
- [3] Tang M, Tu Z Q, Wu M C. Analysis of hydrogen sulfide in natural gas by lead acetate reaction rate method[J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2001, 30(1): 41-44.
唐蒙, 涂振权, 吴敏初. 醋酸铅反应速率法检测天然气中的硫化氢[J]. 石油与天然气化工, 2001, 30(1): 41-44.
- [4] Tang D L, Wang Y, Guo F, *et al.* Optical H₂S gas sensor based on spectrum-absorption[J]. Chinese Journal of Sensors and Actuators, 2010, 23(4): 458-460.
唐东林, 王莹, 郭峰, 等. 光谱吸收硫化氢气体浓度传感器[J]. 传感技术学报, 2010, 23(4): 458-460.
- [5] Huang Y H. Measurement of sulfured hydrogen content in natural gas-main factor in iodimetry affecting analysis result[J]. Natural Gas and Oil, 2007, 25(1): 23-25.
黄韵弘. 天然气中硫化氢含量的测定-碘量法影响分析结果的主要因素[J]. 天然气与石油, 2007, 25(1): 23-25.
- [6] Li S G, Wei Z J, Sun Z L. Static evaluation experiment and understanding of sulfur removal effect of drilling fluid desulfurizer [J]. Natural Gas Industry, 2012, 32(8): 82-87.
李树刚, 魏振吉, 孙中磊. 钻井液除硫剂除硫效果的静态评价实验及认识[J]. 天然气工业, 2012, 32(8): 82-87.
- [7] Fei Y W, Li X Y, Yang H W, *et al.* Gas chromatography-based comparative test on oil and gas evaporation loss online detection [J]. Oil & Gas Storage and Transportation, 2013, 32(1): 59-62.
费逸伟, 李晓越, 杨宏伟, 等. 油气蒸发损耗气相色谱在线检测对比试验[J]. 油气储运, 2013, 32(1): 59-62.
- [8] Yuan X, Hu C, Gu T, *et al.* Application of hydrogen monitoring technology in sulfur gas transmission pipeline [J]. Chemical Engineering of Oil and Gas, 2015, 44(1): 67-69.
袁曦, 胡超, 谷坛, 等. 氢监测技术在含硫输气管线上的应用[J]. 石油与天然气化工, 2015, 44(1): 67-69.
- [9] Wang Y, Zhang R. Photo detector characteristics effect on TDLAS gas detection [J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(2): 0230002.
王燕, 张锐. 光电探测器特性在 TDLAS 气体检测中的影响[J]. 光学学报, 2016, 36(2): 0230002.
- [10] Nikodem M. Chirped laser dispersion spectroscopy for laser-based hydrogen sulfide detection in open-path conditions[J]. Optics Express, 2016, 24(10): A878-A884.
- [11] Hu X J, Mo X B, Qing S X, *et al.* Online analysis of H₂S in natural gas based on laser absorption spectroscopy technology[J]. Natural Gas Industry, 2015, 35(6): 99-103.
胡雪蛟, 莫小宝, 青绍学, 等. 天然气中硫化氢的激光吸收光谱法在线分析[J]. 天然气工业, 2015, 35(6): 99-103.
- [12] Zhao Y D. The research of novel resonant quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy [D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017: 24-28.
赵彦东. 新型共振石英增强光声光谱技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017: 24-28.
- [13] Ma Y F, Yu G, Zhang J B, *et al.* Research on real-time trace gas detection system based on QEPAS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(11): 3003-3006.
马欲飞, 于光, 张静波, 等. 基于石英增强光声光谱的痕量气体实时检测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(11): 3003-3006.
- [14] Chen S W, Sun T, Tang D L. Research on hydrogen sulfide sensor based on harmonic detection[J]. Journal of Transduction Technology, 2017, 30(1): 31-34.
陈书旺, 孙涛, 唐东林. 基于谐波检测的硫化氢气体传感器研究[J]. 传感技术学报, 2017, 30(1): 31-34.
- [15] Usher M B. Landscape sensitivity: from theory to practice[J]. Catena, 2001, 42(2/3/4): 375-383.
- [16] Cheng G, Cao Y, Liu K, *et al.* Modal simulation calculation and research of tuning fork based on QEPAS system [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39(1): 31-38.
程刚, 曹渊, 刘锬, 等. QEPAS 系统中石英音叉模态仿真计算与研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(1): 31-38.
- [17] Kosterev A A, Tittel F K, Serebryakov D V, *et al.* Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing [J]. Review of Scientific Instruments, 2005, 76(4): 043105.
- [18] Zha S L, Liu K, Zhu G D, *et al.* Acetylene detection based on resonant high sensitive photoacoustic spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9): 2673-2678.
查申龙, 刘锬, 朱公栋, 等. 基于共振型高灵敏度光声光谱技术探测痕量乙炔气体浓度[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9): 2673-2678.