

激光与光电子学进展

基于光致热弹光谱的硫化氢痕量气体
高灵敏探测(特邀)周美静^{1,2†}, 刘小利^{1,2†}, 崔茹悦^{1,2}, 薛积禹^{1,2}, 董磊^{1,2}, 武红鹏^{1,2*}¹山西大学激光光谱研究所量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西 太原 030006;²山西大学极端光学协同创新中心, 山西 太原 030006

摘要 光致热弹光谱(LITES)技术是近年来发展迅速的一种新颖痕量气体检测技术,该技术以体积小、成本低且无波长选择性的音叉式石英晶振替代成本高、探测波段窄的光电探测器作为光电换能器,通过探测激光与目标气体相互作用后光强的变化量实现目标气体浓度的反演。LITES技术具有探测灵敏度高、响应时间短、无波长选择性等优点。本文以下水道中的硫化氢气体为测量目标,开展了基于LITES技术的痕量气体探测系统的研究。以输出波长为1.582 μm的近红外连续波分布反馈单纵模二极管激光器作为激发光源,采用激光器波长调制和二次谐波探测技术,首先研究了激光波长调制深度对LITES系统产生的信号幅度的影响,而后详细研究了气体压强及环境压强对装置性能的影响。此外,为进一步提升装置探测灵敏度,有效光程长度为14.5 m的Herriott多通池被装配在激光器和作为光电探测器的音叉式石英晶振之间,从而使传感器在积分时间为300 ms时,获得 4.87×10^{-7} 的最低探测极限,当积分时间延长至52 s时其探测灵敏度可达 7.78×10^{-8} 。在完成装置各项参数优化之后开展了下水道中硫化氢气体的实测研究,结果显示,该系统完全可满足下水道臭气监测分析等领域的应用需求。

关键词 光致热弹光谱; 音叉式石英晶振; 硫化氢; 气体传感

中图分类号 TP249;O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232550

Detection of Hydrogen Sulfide Gas in Sewer Based on Light-Induced
Thermoelastic Spectroscopy (Invited)Zhou Meijing^{1,2†}, Liu Xiaoli^{1,2†}, Cui Ruyue^{1,2}, Xue Jiyu^{1,2}, Dong Lei^{1,2}, Wu Hongpeng^{1,2*}¹State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China;²Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, Shanxi, China

Abstract Light-induced thermoelastic spectroscopy (LITES) technology is a novel trace gas detection technology that has developed rapidly in recent years. The technology employs miniature, cost-effective, and wavelength-insensitive quartz tuning fork as substitutes for high-cost, narrow-bandwidth photodetectors in the field of optoelectronic transduction. The target gas concentration is achieved by detecting the variation in optical intensity resulting from the interaction between laser radiation and the target gas. LITES technology has the advantages of high detection sensitivity, short response time, and independence of excitation wavelength. In this paper, the research of trace gas detection system based on LITES technology is carried out with hydrogen sulfide (H₂S) gas in sewers as the measurement target. A near-infrared distributed feedback laser with an output wavelength of 1.582 μm is employed as the excitation light source. The wavelength modulation spectroscopy and second harmonic detection techniques are utilized for trace gas concentration measurements. The impact of laser wavelength modulation depth on the signal amplitude generated by the LITES system is analyzed, and then the effect of operating pressure on the performance of the LITES system is also studied in detail. In addition, to further improve the detection sensitivity of the device, a Herriott multipass cell with an effective optical path length of

收稿日期: 2023-11-23; 修回日期: 2023-12-05; 录用日期: 2023-12-11; 网络首发日期: 2023-12-12

基金项目: 国家自然科学基金(62122045,62075119,62235010,62175137)、科技部国家外专局外专项目(G2023004005L)、科技部重点研发计划项目(2019YFE0118200)

通信作者: *wuhp@sxu.edu.cn

† 共同第一作者

14.5 m is assembled between the laser and the quartz tuning fork. The sensor reached a minimum detection limit of $\sim 4.87 \times 10^{-7}$ of H_2S with an integration time of 300 ms. By extending the integration time to 52 s, the minimum limit can be reduced to $\sim 7.78 \times 10^{-8}$. Using optimized parameters, on-site measurements of H_2S in the sewer are conducted. The results indicate that the system is fully capable of meeting the application requirements in the fields of sewer odor monitoring and analysis.

Key words light-induced thermoelastic spectroscopy; quartz tuning fork; hydrogen sulfide; gas sensing

1 引言

硫化氢(H_2S)是一种无色、有刺激性气味的有毒气体,是大气主要污染气体之一^[1]。 H_2S 的强毒性会对人体造成严重危害:短时间内暴露于高浓度 H_2S 会影响中枢神经系统,导致眩晕、呕吐、头痛等症状;长期暴露在 5×10^{-7} 的 H_2S 气体下也会对呼吸系统和神经系统造成不可逆损伤^[2-3]。因此世界各国都对生产生活场所的 H_2S 气体浓度出台了严格的规定,欧洲职业安全与健康署推荐的职业暴露限值为 5×10^{-6} ^[4],我国《职业病防治法》和相关法规根据不同领域特点将环境中 H_2S 浓度上限设定在 $5 \times 10^{-6} \sim 10 \times 10^{-6}$ 范围内^[5]。由于 H_2S 气体在自然界中可自然生成,且作为一种重要的无机类化工原料和常见的化工生产副产品在工业领域也十分常见,因此对该气体的实时在线测量在众多工业生产领域有着重要的应用。

微生物对有机物的分解会产生 H_2S ,因此在下水管道、污水处理厂和垃圾填埋厂等生活垃圾聚集处通常会随着微生物发酵产生大量的 H_2S 气体^[6-7]。以下水道系统为例,人为排放的有机废物在硫还原细菌作用下将硫酸盐还原成硫化物离子,然后硫还原细菌将硫化物离子进一步还原成 H_2S 气体^[8-9]。下水道中的硫酸盐、硫化物和 H_2S 气体对下水道管道和设备都具有高度腐蚀性,会显著降低下水道管道系统寿命^[10]。此外,下水道系统较为封闭的特点极易造成 H_2S 气体的富集,进而达到人体承受极限,造成重大安全事故^[11]。为了应对上述潜在威胁,相关部门需要在下水道系统中安装 H_2S 传感器或者要求进入下水道系统的工作人员佩戴便携式传感器,以便及时检测环境中 H_2S 气体的浓度,并在达到设定阈值时提供警报,使工作人员能迅速采取措施,保障人员安全^[12]。

检测 H_2S 气体浓度的技术较多,目前已经商用的 H_2S 传感技术主要包括气相色谱技术^[13]、电化学传感技术^[14]、半导体传感技术^[15],以及光学气体传感技术^[16]等。与其他技术相比,光学传感技术具有探测灵敏度高、选择性好、实时在线监测能力强、体积小,以及寿命长等一系列优点^[17-22]。在光学传感技术中,可调谐激光吸收光谱技术(TDLAS)^[23]、光声光谱技术(PAS)^[24],以及表面增强拉曼散射技术^[25]均已被报道能够检测 H_2S 气体,且灵敏度很高。但在具有高湿度、高腐蚀性、体积受限且浓度多变等特点的下水道气体监测领域,上述传统光学传感技术仍面临成本高、系统

体积大、光学器件易被腐蚀、不便于多点布控等应用限制。

本文针对下水道等复杂环境下 H_2S 气体探测的应用需求,将TDLAS技术与PAS技术相结合,采用新颖的光致热弹光谱技术(LITES)设计制备了一款光学 H_2S 气体探测器。从LITES技术原理出发,采用音叉式石英晶振(简称石英音叉)作为光电换能器,选择对 H_2S 气体具有强吸收特性的红外光源作为激发光,装配Herriott多通池将光与气体相互作用路径有效延伸,对影响LITES系统性能的多个参量(气体压强、光电换能器工作压强、激光调制深度等)进行优化研究,最终在实现装置小型化、低成本特性的基础上获得了 7.78×10^{-8} 的优异探测极限。此外开展的下水道气体实测研究进一步验证了 H_2S -LITES装置在下水道、垃圾填埋场、废水处理厂等复杂恶劣环境中应用的可行性。

2 LITES技术基本原理

LITES技术本质上属于TDLAS技术,这两种技术的基本原理都是通过探测激励光源与目标气体作用前后光强度的变化量,通过比尔-朗伯定理反演获得目标气体浓度。中心波长位于目标气体特征吸收线所在波段的激光在经过气室后部分能量被目标气体分子吸收,在保持激光与气体相互作用路径长度以及激光功率等其他物理量不变的情况下,激光被吸收的能量值与目标气体浓度呈正相关。因此,只要精确测定激光光强的变化,便可通过使用已知浓度的标准气体标定出气体浓度与激光光强变化量之间的比例系数,进而通过测定激光光强实现对目标气体的浓度检测。

LITES技术与TDLAS技术的本质区别是采用石英音叉替代光电探测器实现光电转换。在 H_2S 气体传感领域,石英音叉通常被用作声电换能器,依据石英增强光声光谱技术(QEPAS)实现气体浓度监测。在该技术中目标气体吸收激光能量,光声信号推动石英音叉两振臂振动,该振动通过石英音叉的压电效应产生电信号,该信号被放大和探测即可得到目标气体的浓度^[26]。石英音叉体积小、品质因素高、廉价易得,在窄带宽(<1 Hz)的谐振频率下工作,能够很好地抑制背景噪声,因此QEPAS技术探测 H_2S 的灵敏度可达 1.42×10^{-7} ,是目前采用光声光谱技术探测 H_2S 气体的灵敏度世界纪录^[27]。但在QEPAS系统中,石英音叉需要安装在含有目标气体的气室中或者裸露在测试

环境中与目标气体直接接触,当检测物为 H_2S 这类强腐蚀性气体时,石英音叉表面用于收集压电电荷的镀银层极易被氧化腐蚀,进而造成探测信号的显著下降和传感器整体探测性能的退化丧失^[28]。此外,下水道系统具有路径长、空间狭窄、不易多点布控及检修等领域特点,这使得具有定点监测优势的 QEPAS 传感器在下水道 H_2S 监测领域的推广应用受到限制。

LITES 技术很好地结合了 QEPAS 技术和 TDLAS 技术的优势。在 LITES 技术中,激光与气体分子相互作用后,入射到石英音叉表面上,石英音叉被激光照射的局部经过热积累形成微热源,石英材料受热膨胀产生自内向外的应力,石英音叉两振臂在应力作用下产生对称性振动并基于石英材料的压电特性产生压电信号^[29]。为增强石英音叉对激光热驱动响应幅度,通常会对激光进行调制,且使调制频率与石英音叉共振频率一致。由于石英音叉产生的压电信号与气体浓度呈正相关,因此通过探测压电信号的大小就可反演出待测气体的浓度。截至目前 LITES 技术已被用于测量甲烷、一氧化碳、乙炔等多种痕量气体,理论上验证了该技术探测 H_2S 气体的可行性^[30-32]。

3 H_2S -LITES 系统的搭建

3.1 气体特征吸收谱线选择

以下水道环境为研究背景,采用 LITES 技术展开研究,旨在开发一款可适用于恶劣环境下的 H_2S 气体传感器。下水道中的气体组分除水汽、二氧化碳、一氧化碳外,还包含微生物发酵产生的硫化氢、甲烷、氨气等气体,为确保环境气体对 H_2S 的探测结果没有影响,首先需要选取合适的气体特征吸收谱线^[33]。为此,基于 HITRAN 数据库模拟了 670 Torr (1 Torr=133 Pa) 气压下,下水道内多组分气体的吸收谱线,如图 1 所示。模拟过程中各气体的浓度比例采用了下水道中气体常规比例,以确保模拟结果的准确性。需要指出的是,图 1 仅展示了波长在 1.582 μm 附近的下水道气体

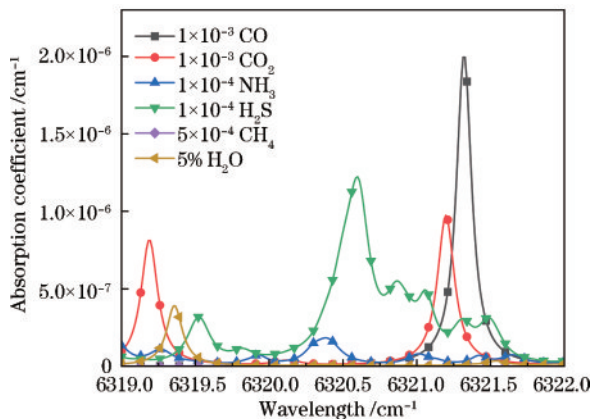


图 1 基于 HITRAN 数据库的下水道内气体吸收谱线

Fig. 1 The absorption spectra of gases in the sewer based on HITRAN database

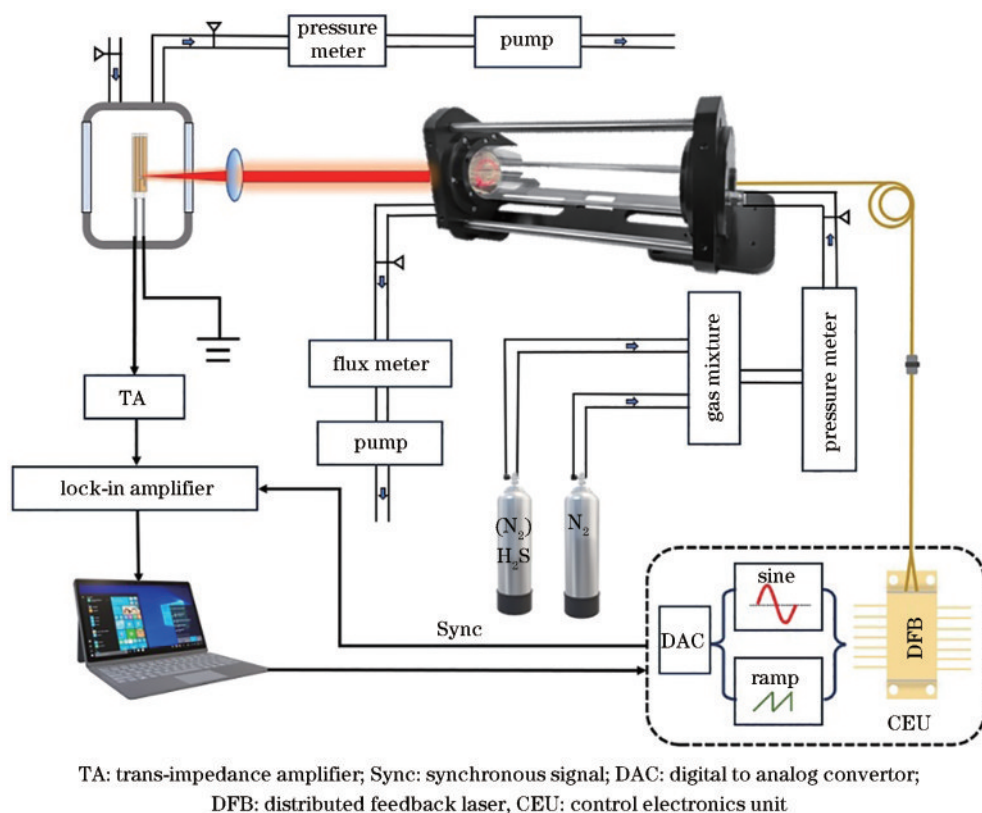
特征吸收谱线,这主要是由于该波段位于近红外通信波段范围,受益于光纤通讯技术的迅猛发展,通信波段光源以及光纤等配套产品的技术成熟度和性价比均优于其他红外波段。使用该波段光源作为探测光不仅能有效降低传感器整体成本而且可以确保传感器长期运行的稳定性。

根据图 1 所示模拟情况,选用输出光波长为 1.582 μm (波数为 6320.60 cm^{-1}) 的激光作为 LITES 光谱激励光源,这不仅因为该吸收线是 H_2S 气体在近红外波段可获得的吸收线强度最强的波段,而且此处不存在其他环境气体特征吸收谱线由于压力展宽而产生的对目标气体吸收谱线的干扰。

3.2 实验装置

由于波长调制技术和谐波解调技术被用于本实验中,因此为获得 H_2S 气体的完整吸收谱线,在激光器驱动电流中增加了锯齿波扫描部分和正弦波调制部分。提供扫描信号和调制信号的电流驱动,以及用于精确控制激光晶体工作温度的控温驱动共同组成了激光电路控制单元 (CEU)。CEU 主要通过控制激光器的工作温度和电流实现对激光器输出波长的精确调控。谐波调制功能的实现主要依靠在激光控制电流中增加正弦调制信号来完成。理论计算可知,目标气体浓度与二次谐波信号幅值呈正相关,采用二次谐波调制解调技术抑制背景噪声。因此,激光器调制电流的频率被设定为石英音叉共振频率 (f_0) 的一半即 $f_0/2$ 。此外,CEU 会将激光调制信号的同步信号传输至锁相放大器用于光声信号的解调。由比尔-朗伯定律可知,目标气体与激光相互作用路径的延长可以有效提升 LITES 技术的探测灵敏度,因此使用有效光程长度达 14.5 m 的 Herriott 多通池 (Healthy Photon, Model HPHC-A)。实验装置图如图 2 所示,中心波长为 1.582 μm 的激光器在 CEU 控制下输出特定波长的激光,激光经过光纤传输至 Herriott 多通池,出射后的激光经过 CaF_2 透镜聚焦在音叉式光电换能器上。上述音叉式光电换能器由石英音叉、微型气腔、跨阻抗前置放大器构成。微型气腔两侧开口,开口外侧安装有 CaF_2 窗口,石英音叉被放置于微型气腔内部,与气体相互作用后的激光可透过窗口作用于石英音叉。前期研究成果表明,石英音叉作为光电换能器的最佳光响应位置位于石英音叉振臂根部与底部支柱的连接处。实验时通过控制入射激光角度及透镜位置,使激光被会聚后焦点位于石英音叉的最佳光响应位置,以确保获得最佳 LITES 信号^[34]。LITES 信号被传输至跨阻抗前置放大器进行信号放大预处理,而后传输至低噪声锁相放大器 (MFLI)。锁相放大器会以 CEU 输出的同步信号的二倍频解调压电信号,获得包含目标气体浓度信息的二次谐波信号,与锁相放大器相连的微型电脑在处理谐波信号后便可对外输出气体浓度信号。

除上述光路系统以及数据传输处理系统外, H_2S -

图 2 H₂S-LITES 装置图Fig. 2 Schematic of the H₂S-LITES system

LITES系统的核心组成部分还包括两部分气路系统。第一部分气路系统与Herriott多通池相连,包含配气仪、压力控制器、质量流量计,以及气泵,这部分气路系统可实现对Herriott多通池内气体浓度、压强和流速的精确调控;第二部分气路系统与音叉式光电换能器中的微型气腔相连,主要包括压力计及气泵,可实现对石英音叉工作环境压强的精确控制。

4 分析与讨论

实验采用了波长调制技术增强系统的探测灵敏度,而调制深度和气体压强会显著影响气体特征吸收谱线的展宽特性进而影响系统整体性能,因此需要对激光波长的调制深度和气体压强进行实验优化^[35-36]。优化实验选择 2×10^{-4} 的H₂S和高纯氮气混合物作为目标分析物,并通过气路系统精确调控Herriott多通池内气体的压强和流速,使其在确保浓度及流速不变的情况下,压强分别稳定在100 Torr、200 Torr、300 Torr、400 Torr、500 Torr、600 Torr,以及670 Torr(山西省太原市地区正常大气压强随季节变化在670 Torr上下波动)。在上述7种不同气压下,通过控制CEU使激光工作温度保持在31.3℃,工作电流从140 mA以0.6 mA/s的速率逐步扫描至180 mA,从而实现激光器输出光波数从6320.20 cm⁻¹到6320.90 cm⁻¹的匀速扫描以获得完整的H₂S气体LITES吸收谱线。激光器的调制深度也在CEU控制下从2 mA逐步变化至

20 mA,并且每次变化后均会重复一次谱线扫描过程。通过上述实验,可分别获得不同气压和调制深度情况下的H₂S-LITES二次谐波吸收谱线,谱线峰值信号越高意味着系统对待测气体的响应越灵敏。处理数据可得H₂S-LITES系统性能与气体压强及激光调制深度的相关性。

对气体压强和激光调制深度的优化实验结果如图3所示,对任意恒定气压,H₂S-LITES信号均随着调制深度的增加先增大后减小,当待测气体压强和激光波长调制深度分别为670 Torr及18 mA时,H₂S-LITES系统对H₂S的探测灵敏度最高,因此后续优化实验均采用上述参数。需要指出的是,当压力大于400 Torr时,H₂S-LITES信号对调制深度表现出的光谱特性与低于400 Torr条件下光谱特性存在明显差异。这是由于在目标吸收线6320.6 cm⁻¹附近还存在两条较弱特征吸收线6320.5 cm⁻¹和6320.9 cm⁻¹。这3条吸收线在气压超过400 Torr时会由于光谱压力展宽而相互重合,当气压降低至400 Torr以下时,随着光谱压力展宽被逐步抑制,这3条特征吸收线逐渐独立进而被单独观测到,如图4中虚线所示。此外,图4中实线吸收曲线波形与传统二次谐波相比对称性较差,这也是由于该谱线实际是3条吸收线强度存在较大差异的特征吸收谱线合并而成的^[27]。

由于LITES信号本质上是石英材料吸收激光能量并将其转换为热能后周期性驱动石英音叉振臂振动

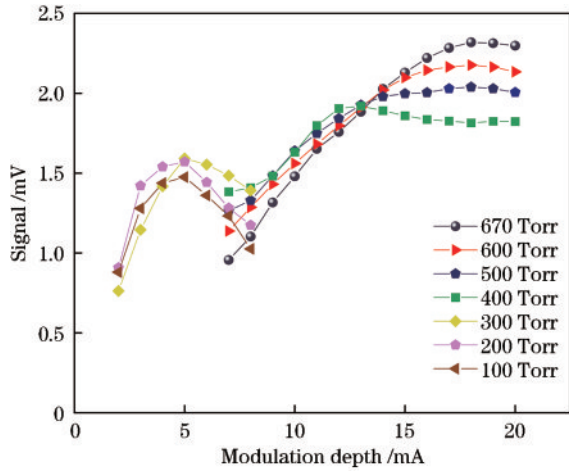


图 3 H₂S-LITES 信号幅值随气压和调制深度的变化关系
Fig. 3 H₂S-LITES signal amplitude as a function of gas pressure and modulation depth

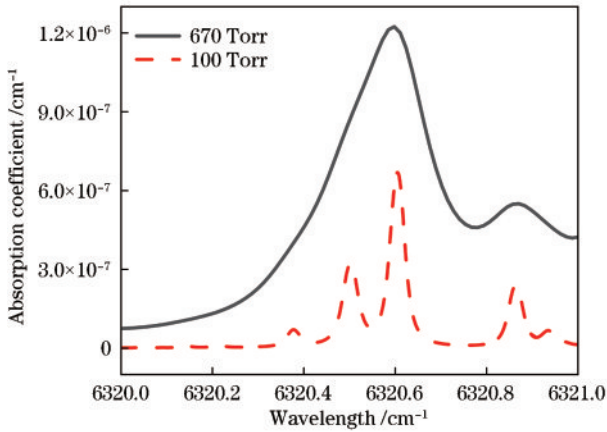


图 4 670 Torr 和 100 Torr 气压下相同 H₂S 特征吸收谱线的 LITES 光谱图
Fig. 4 H₂S-LITES spectra of the same H₂S absorption lines acquired at 670 Torr and 100 Torr, respectively

而产生的,因此 LITES 信号理论上与激光能量在石英材料内的积累时间相关,即驱动石英音叉振臂周期性振动的激光能量积累的时间越长,理论上便可获得更强的 LITES 信号^[37]。对石英音叉而言,其对外界驱动响应的时间,即光热能量的积累时间 τ 通常被定义为自身品质因数 Q 与共振频率 f_0 之比,即

$$\tau = \frac{Q}{2\pi f_0}, \quad (1)$$

式中: τ 为光热能量积累时间; Q 为石英音叉品质因数; f_0 为石英音叉共振频率。

因此,为优化 H₂S-LITES 系统性能,应在提升石英音叉 Q 的同时尽量降低其 f_0 。理论分析可知,常规环境变量中石英音叉的工作压力对其品质因素 Q 与共振频率 f_0 的影响最为显著和可控。图 5 中插图展示了实验所用石英音叉在不同环境压力下展现出的 Q 和 f_0 。结果显示,当石英音叉工作压力从 670 Torr 变为 5 Torr 时,其品质因数和共振频率均随着气压的降低

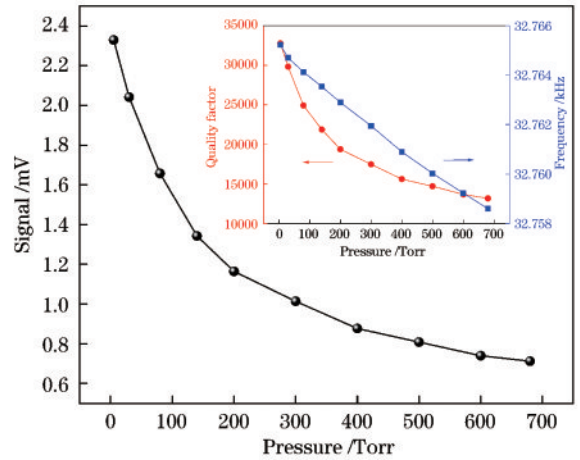


图 5 H₂S-LITES 信号与光电换能器气腔压力的关系
Fig. 5 The relationship between H₂S-LITES signal and the QTF operation pressure

而逐步增加,但石英音叉品质因数的增幅远超共振频率的变化,因此光热能量的积累时间 τ 被显著改善。这一结论和图 5 所示 H₂S-LITES 信号随音叉式光电换能器中微型气腔内压力的上升而明显增强的实验结果相符。基于这一结果,后续实验都在音叉式光电换能器中微型气腔压力为 5 Torr 的情况下开展。

为验证 H₂S-LITES 系统的输出线性度特性,使用气体配气系统分别配置了 $2.5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-4}$ 的不同浓度 H₂S 气体充入 Herriott 多通池内,并在 300 ms 积分时间下使用上述优化参数分别获得了 H₂S 的 LITES 谱线,结果如图 6(a) 所示。系统的流速保持为 200 sccm。气体响应时间是在线传感器系统的重要参数,流速增加,会显著缩短多通池内气体换气所需时间,气体交换率增加,从而使系统整体的响应时间减小,系统动态响应更快^[38]。LITES 信号峰值随着气体浓度变化如图 6(b) 所示,对其进行线性函数拟合获得的 R^2 为 0.999,显示了系统探测 H₂S 气体具备优良的浓度线性响应度特性。为进一步评估装置的探测性能,通过实验测定了装置的背景噪声,结果如图 6(a) 中插图所示,其 1σ 噪声基底为 $5.8 \mu\text{V}$,因此所述 H₂S-LITES 传感器的最小探测极限为 4.87×10^{-7} 。

此外,为分析 H₂S-LITES 系统长时间运行的稳定性,对系统进行了 Allan-Werle 方差分析,在使用上述最佳优化参数的情况下,通过设定 CEU 参数使激光输出波长锁定在 H₂S 目标气体吸收线 6320.6 cm^{-1} 上,并在 Herriott 吸收池中充入高纯 N₂ 进行连续监测,最后对获得的数据进行 Allan-Werle 方差分析,结果如图 7 所示。分析可知,在 52 s 之前,系统的 Allan-Werle 方差以 $1/\sqrt{t}$ 的斜率逐渐下降,表明这段时间内系统主要噪声是热噪声,系统的探测性能会随着积分时间的延长而改善,在积分时间为 52 s 时,系统最小探测极限可达到 $\sim 7.78 \times 10^{-8}$ 。随着时间的进一步增加,Allan-

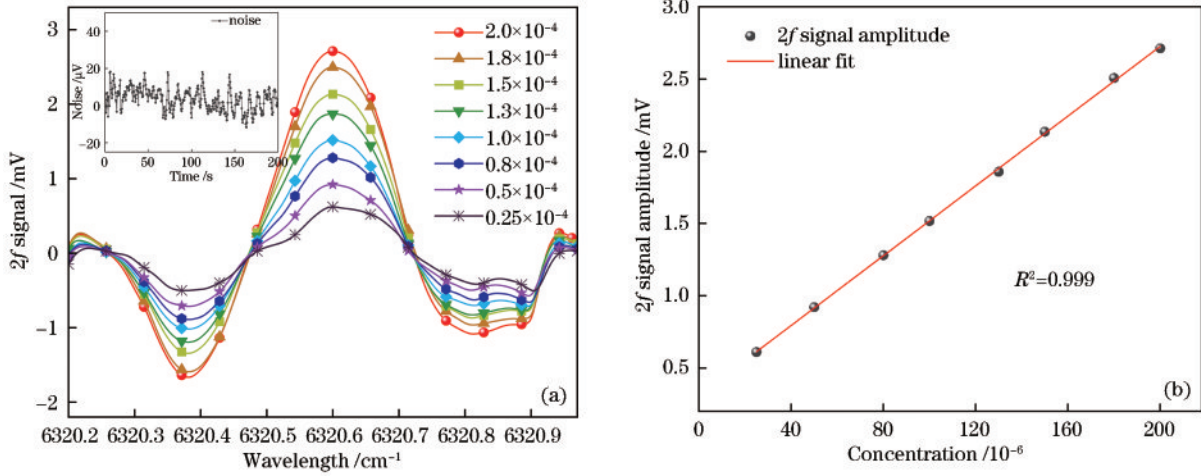


图 6 H₂S-LITES 线性度特性。(a) 不同浓度 H₂S-LITES 光谱图；(b) H₂S-LITES 信号峰值随 H₂S 浓度的变化
Fig. 6 Linearity characteristics of H₂S-LITES. (a) Spectra of H₂S-LITES at different concentrations; (b) H₂S-LITES signal amplitude measured for different H₂S concentrations

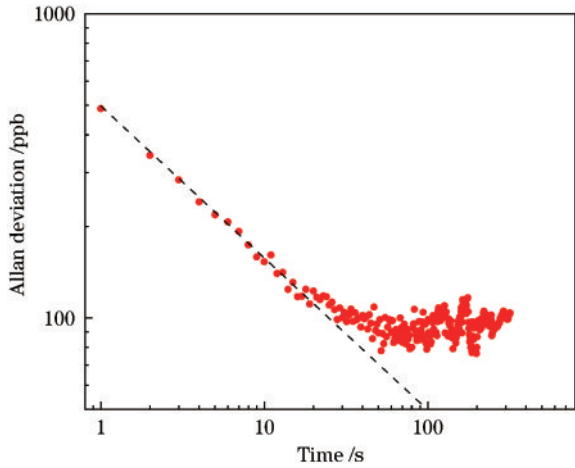


图 7 H₂S-LITES 系统的 Allan-Werle 方差曲线
Fig. 7 Allan-Werle deviation curve for H₂S-LITES system

Werle 方差逐渐上升,表明此时系统噪声开始由环境噪声等外界噪声占主导,无法通过延长积分时间进一步改善系统探测性能。

在完成 H₂S-LITES 系统的参数优化及性能评估后,进一步开展了下水道气体中 H₂S 气体浓度检测研究。将气体采样管一端深入下水道内,另一端连接过滤和干燥装置,可以滤除下水道气体中的灰尘等杂质,干燥剂的使用可避免下水道气体中的高浓度水汽在光学器件表面的冷凝。此外,系统使用 200 sccm 的流速,较快的流速也能对气体冷凝现象加以抑制。经过干燥和过滤后的气体与 Herriott 多通池进气口相连,开启后端气泵将下水道气体抽入 Herriott 多通池中,在确保系统工作参数为优化实验所得最佳参数的情况下开始测量 LITES 光谱信号,实验结果如图 8 所示。分析数据可知,所测下水道气体样品中 H₂S 浓度为 3.16 × 10⁻⁵,这一结果验证了所述 H₂S-LITES 传感器在下水道等复杂环境下监测 H₂S 浓度的可行性。

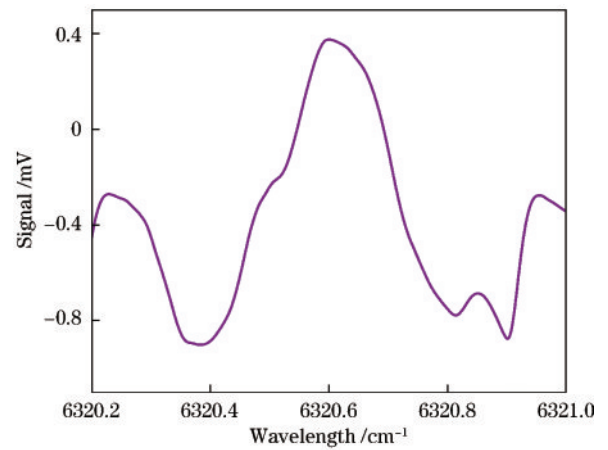


图 8 H₂S-LITES 系统检测下水道 H₂S 气体的光谱信号
Fig. 8 The signal of H₂S gas in sewers based on the H₂S-LITES system

4 结 论

使用中心波长为 1.582 μm 的近红外 DFB 激光器作为激励光源,搭配光学长度为 14.5 m 的 Herriott 多通池,设计并制备了一款基于 LITES 技术的 H₂S 气体传感器。H₂S-LITES 传感器采用波长调制和二次谐波探测技术增强了探测性能。通过对激光调制深度、目标气体压强、音叉式光电换能器气腔压强等参数的实验优化,最终在 300 ms 积分时间下对 H₂S 气体获得了 4.87 × 10⁻⁷ 的探测灵敏度,成功实现了对下水道气体中 H₂S 气体的原位探测。进一步的 Allan-Werle 方差分析结果显示,系统的探测极限可以通过延长积分时间达到 7.78 × 10⁻⁸,这一优异性能验证了 H₂S-LITES 的优异性能以及其在众多在线监测技术中的应用可行性和应用前景。在后续的实验中,可通过使用新型定制音叉^[39]以及微型多通池^[40],在缩小系统体积的同时进一步提升探测灵敏度,从而拓宽应用领域^[41-42]。

参 考 文 献

- [1] Varga A, Bozóki Z, Szakáll M, et al. Photoacoustic system for on-line process monitoring of hydrogen sulfide (H_2S) concentration in natural gas streams[J]. *Applied Physics B*, 2006, 85(2): 315-321.
- [2] Ciaffoni L, Peverall R, Ritchie G D. Laser spectroscopy on volatile sulfur compounds: possibilities for breath analysis[J]. *Journal of Breath Research*, 2011, 5(2): 024002.
- [3] Austigard Å D, Smedbold H T, von Hirsch Svendsen K. Risk characteristics of hydrogen sulphide exposure in wastewater collection and treatment related occupations [J]. *Annals of Work Exposures and Health*, 2023, 67(2): 216-227.
- [4] Helman M, Moser H, Dudkowiak A, et al. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy-based sensor for hydrogen sulfide trace gas detection using a mode-hop-free external cavity quantum cascade laser[J]. *Applied Physics B*, 2017, 123(5): 141.
- [5] Deng Q G, Yin J P, Wu X F, et al. Research advances of prevention and control of hydrogen sulfide in coal mines [J]. *The Scientific World Journal*, 2019, 2019: 8719260.
- [6] Zhang L H, De Schryver P, De Gussemé B, et al. Chemical and biological technologies for hydrogen sulfide emission control in sewer systems: a review[J]. *Water Research*, 2008, 42(1/2): 1-12.
- [7] Jiang G M, Keller J, Bond P L. Determining the long-term effects of H_2S concentration, relative humidity and air temperature on concrete sewer corrosion[J]. *Water Research*, 2014, 65: 157-169.
- [8] Raju B, Kumar R, Dhanalakshmi S, et al. Review of fiber optical sensors and its importance in sewer corrosion factor analysis[J]. *Chemosensors*, 2021, 9(6): 118.
- [9] Moroz O M, Hnatush S O, Tarabas O V, et al. Sulfidogenic activity of sulfate and sulfur reducing bacteria under the influence of metal compounds[J]. *Biosystems Diversity*, 2018, 26(1): 3-10.
- [10] Joseph A P, Keller J, Bustamante H, et al. Surface neutralization and H_2S oxidation at early stages of sewer corrosion: influence of temperature, relative humidity and H_2S concentration[J]. *Water Research*, 2012, 46(13): 4235-4245.
- [11] Park K, Lee H, Phelan S, et al. Mitigation strategies of hydrogen sulphide emission in sewer networks-a review [J]. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2014, 95: 251-261.
- [12] Fernández M P, Despot D, Barjenbruch M. Comparison of H_2S gas sensors: a sensor management procedure for sewer monitoring[J]. *Sustainability*, 2021, 13(19): 10779.
- [13] Ubuka T, Abe T, Kajikawa R, et al. Determination of hydrogen sulfide and acid-labile sulfur in animal tissues by gas chromatography and ion chromatography[J]. *Journal of Chromatography B: Biomedical Sciences and Applications*, 2001, 757(1): 31-37.
- [14] Brown M D, Hall J R, Schoenfish M H. A direct and selective electrochemical hydrogen sulfide sensor[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1045: 67-76.
- [15] Choi S W, Katoch A, Zhang J, et al. Electrospun nanofibers of $CuOSnO_2$ nanocomposite as semiconductor gas sensors for H_2S detection[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2013, 176: 585-591.
- [16] 马凤翔, 赵跃, 王楠, 等. 基于多通光声池的 SF_6 分解产物 H_2S 的高灵敏度检测技术[J]. *光子学报*, 2023, 52(3): 0352121.
- Ma F X, Zhao Y, Wang N, et al. High-sensitivity detection technology of SF_6 decomposition product H_2S based on multi-pass photoacoustic cell[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2023, 52(3): 0352121.
- [17] 宫振峰, 吴国杰, 幸佳伟, 等. 干涉型全光学光声光谱气体传感技术研究进展[J]. *光学学报*, 2023, 43(18): 1899911.
- Gong Z F, Wu G J, Xing J W, et al. Research progress of interferometric all-optical photoacoustic spectroscopy for gas sensing[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(18): 1899911.
- [18] Wu H P, Dong L, Yin X K, et al. Atmospheric CH_4 measurement near a landfill using an ICL-based QEPAS sensor with V-T relaxation self-calibration[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2019, 297: 126753.
- [19] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. Beat frequency quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for fast and calibration-free continuous trace-gas monitoring[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 15331.
- [20] Dong L, Li C G, Sanchez N P, et al. Compact CH_4 sensor system based on a continuous-wave, low power consumption, room temperature interband cascade laser [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(1): 011106.
- [21] Li S Z, Yuan Y P, Shang Z J, et al. Ppb-level NH_3 photoacoustic sensor combining a hammer-shaped tuning fork and a $9.55 \mu m$ quantum cascade laser[J]. *Photoacoustics*, 2023, 33: 100557.
- [22] Luo H J, Yang Z F, Zhuang R B, et al. Ppbv-level mid-infrared photoacoustic sensor for mouth alcohol test after consuming lychee fruits[J]. *Photoacoustics*, 2023, 33: 100559.
- [23] Chen D, Liu W Q, Zhang Y J, et al. Fiber-distributed multi-channel open-path H_2S sensor based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Chinese Optics Letters*, 2007, 5(2): 121-124.
- [24] Wu H P, Sampaolo A, Dong L, et al. Quartz enhanced photoacoustic H_2S 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.
- [25] Li D W, Qu L L, Hu K, et al. Monitoring of endogenous hydrogen sulfide in living cells using surface-enhanced Raman scattering[J]. *Angewandte Chemie (International Ed. in English)*, 2015, 54(43): 12758-12761.
- [26] Kosterev A A, Bakhirkin Y A, Curl R F, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1902-1904.
- [27] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. Enhanced near-infrared QEPAS sensor for sub-ppm level H_2S detection

- by means of a fiber amplified 1582 nm DFB laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2015, 221: 666-672.
- [28] Wu Q, Lü H H, Li J M, et al. Side-excitation light-induced thermoelastic spectroscopy[J]. *Optics Letters*, 2023, 48(3): 562-565.
- [29] Ma Y F, He Y, Tong Y, et al. Quartz-tuning-fork enhanced photothermal spectroscopy for ultra-high sensitive trace gas detection[J]. *Optics Express*, 2018, 26(24): 32103-32110.
- [30] Wei T T, Wu H P, Dong L, et al. Palm-sized methane TDLAS sensor based on a mini-multi-pass cell and a quartz tuning fork as a thermal detector[J]. *Optics Express*, 2021, 29(8): 12357-12364.
- [31] 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.
- [32] Ma Y F, He Y, Patimisco P, et al. Ultra-high sensitive trace gas detection based on light-induced thermoelastic spectroscopy and a custom quartz tuning fork[J]. *Applied Physics Letters*, 2020, 116(1): 011103.
- [33] Feng C F, Giglio M, Li B, et al. Detection of hydrogen sulfide in sewer using an erbium-doped fiber amplified diode laser and a gold-plated photoacoustic cell[J]. *Molecules*, 2022, 27(19): 6505.
- [34] Russo S D, Zifarelli A, Patimisco P, et al. Light-induced thermo-elastic effect in quartz tuning Forks exploited as a photodetector in gas absorption spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2020, 28(13): 19074-19084.
- [35] Sun B, Patimisco P, Sampaolo A, et al. Light-induced thermoelastic sensor for ppb-level H₂S detection in a SF₆ gas matrices exploiting a mini-multi-pass cell and quartz tuning fork photodetector[J]. *Photoacoustics*, 2023, 33: 100553.
- [36] Wei T T, Zifarelli A, Russo S D, et al. High and flat spectral responsivity of quartz tuning fork used as infrared photodetector in tunable diode laser spectroscopy[J]. *Applied Physics Reviews*, 2021, 8(4): 041409.
- [37] 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: Chemical*, 2016, 227: 539-546.
- [38] Cui R Y, Dong L, Wu H P, et al. Highly sensitive and selective CO sensor using a 2.33 μm diode laser and wavelength modulation spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2018, 26(19): 24318-24328.
- [39] 房超, 乔顺达, 何应, 等. T字头石英音叉的设计及其气体传感性能[J]. *光学学报*, 2023, 43(18): 1899910.
- Fang C, Qiao S D, He Y, et al. Design and sensing performance of T-shaped quartz tuning Forks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2023, 43(18): 1899910.
- [40] Cui R Y, Dong L, Wu H P, et al. Three-dimensional printed miniature fiber-coupled multipass cells with dense spot patterns for ppb-level methane detection using a near-IR diode laser[J]. *Analytical Chemistry*, 2020, 92(19): 13034-13041.
- [41] Chen W P, Qiao S D, Lang Z T, et al. Hollow-waveguide-based light-induced thermoelastic spectroscopy sensing[J]. *Optics Letters*, 2023, 48(15): 3989-3992.
- [42] Liu X N, Ma Y F. New temperature measurement method based on light-induced thermoelastic spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2023, 48(21): 5687-5690.