

引用格式: CHEN Zheng, SUN Bo, DONG Lei, et al. High Sensitive Detection of Trace Gas Based on Photoacoustic Spectroscopy via a Hammer-shaped Quartz Tuning Fork[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3):0352122

陈争,孙波,董磊,等. 基于锤状石英音叉的光声光谱痕量气体高灵敏检测[J]. 光子学报, 2023, 52(3):0352122

基于锤状石英音叉的光声光谱痕量气体 高灵敏检测

陈争^{1,2}, 孙波^{1,2}, 董磊^{1,2}, 武红鹏^{1,2}

(1 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, 太原 030006)

(2 山西大学 极端光学协同创新中心, 太原 030006)

摘 要:针对传统商用音叉存在的共振频率高、振臂间距窄等问题,利用 COMSOL 有限元分析软件构建音叉理论模型,确定了音叉的共振频率及品质因数等核心电学参数与音叉几何尺寸之间的相关特性,进而通过控制音叉振臂形状、长度等几何特性,设计制备了具有振臂间距宽、共振频率低且品质因数高等特性的锤状异型音叉。在将音叉外表面设置为硬声场边界条件且将音叉基座设置为固定约束条件的情况下,对锤状异型定制音叉的关键参数进行了理论计算及实验测定。结果显示,与传统商用音叉相比,异型音叉在振臂间距扩大近 3 倍的情况下,其共振频率和品质因数两项音叉核心电学参数分别优化了 62% 和 14%。为验证锤状异型定制音叉在光声光谱气体传感技术中的性能,基于该定制音叉搭建了乙炔石英增强光声光谱传感器。在对激光调制深度、微型声学谐振腔腔长、谐振腔装配位置等多项参数优化后,乙炔传感器在 300 ms 积分时间及常温常压条件下获得的检测极限相比基于传统商用音叉搭建的传感器提升了近一个数量级,达到了 282×10^{-9} , 归一化噪声等效吸收系数可达 $3.84 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ W} / \sqrt{\text{Hz}}$ 。

关键词:光声光谱; 石英增强光声光谱; 定制音叉; 锤状振臂; 乙炔; 气体传感器

中图分类号: TP249; O433

文献标识码: A

doi: 10.3788/gzxb20235203.0352122

0 引言

痕量气体高精度检测在环境监测、能源勘探、智慧医疗等领域有广泛的应用^[1-3]。例如,通过检测烷烃及其它非烃成分的浓度和同位素比值可揭示天然气的来源及储量^[4];实时检测患者呼吸气体可实现疾病的无创诊断^[5]。此外,痕量气体检测技术的发展对物理、化学等学科的发展也意义重大^[6-9]。因此,研发具备分子识别精度高、探测灵敏度高特性的痕量气体传感器具有重要的研究意义和应用价值^[10]。近年来,光学气体检测技术随着激光技术的进步而快速发展。光声光谱技术作为光学传感技术的一种,具备检测灵敏度高、选择性好且寿命长等优点,成为最主要的痕量气体检测技术之一^[11-13]。

光声光谱技术通过检测气体吸收特定波长激光能量后释放的声信号获得目标气体光谱信息,进而完成对待测气体成分和浓度的探测^[14-18]。石英增强光声光谱(Quartz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy, QEPAS)技术于 2002 年被首次提出^[19]。在 QEPAS 中,小型商用音叉式石英晶振也被简称为音叉(Quartz Tuning Fork, QTF),被用作声波探测器^[20]。由于石英的压电效应,音叉振臂的弯曲会产生压电电荷并被音叉表面的金属涂层收集,经与音叉表面相连的两电极对外传输压电信号,进而实现目标气体浓度的反演^[21-22]。由于 QEPAS 技术采用高品质因数音叉实现声电转化,无需光学探测器,因此具备体积小、对环境

基金项目:国家自然科学基金(Nos. 62122045, 62075119, 62175137),吉林大学集成光电子学国家重点实验室开放课题(No. IOSKL2020KF10)

第一作者:陈争, chenzheng9704@126.com

通讯作者:武红鹏, wuhp@sxu.edu.cn

收稿日期:2022-12-12;录用日期:2023-02-13

<http://www.photon.ac.cn>

噪声免疫、无波长选择性、探测灵敏度与光功率成正相关等特性^[23-24]。

目前商用标准音叉直接应用于 QEPAS 技术存在一些不足:1)较高的共振频率导致其无法实现对低光声弛豫率气体的高灵敏探测,标准商用石英音叉的共振频率高达 32.7 kHz,使得 QEPAS 技术中低弛豫率气体分子光声转换效率较低^[25-26];2)极窄的振臂间距导致其无法充分利用太赫兹(Tera Hertz, THz)等新型光源有效提高探测灵敏度。QEPAS 系统的探测灵敏度与气体吸收线强度以及光声信号激励光源功率均成正相关^[27],但激励光源禁止与音叉振臂接触,否则会产生数倍于信号值的干扰噪声信号,而标准音叉仅为 0.3 mm 的振臂间距对激励光源的光束质量提出了很高的要求^[28]。为解决这些问题,意大利巴里大学 VINCENZO 教授团队提出了制备宽振臂间距音叉的方案,并成功将定制音叉用于 QEPAS 传感器设计中^[29],结果显示在扩大音叉振臂间距的情况下,音叉的共振频率会明显下降但其对光声信号的声电转换效率也将同步下降,并最终导致系统探测灵敏度变差。因此,如何进一步优化定制音叉几何形状、参数以及电学参数,使其更好地被应用于 QEPAS 技术中仍然需要进一步研究。

本文结合前期研究成果,设计制备了一只具有锤状结构的异型音叉,锤状音叉具备的宽振臂间距、低共振频率、高品质因数的特性,确保了基于该音叉搭建的 QEPAS 传感器的优异性能,获得对乙炔气体 $\times 10^{-9}$ (ppb)量级的高精度探测。

1 音叉的优化设计

针对音叉在 QEPAS 技术中的装配方式及目标功能,通过设计音叉形态及尺寸,使其几何参数和电学参数均能更好地匹配 QEPAS 技术的需求,从而在降低装配难度,提升系统稳定度的同时优化系统的探测灵敏度等各项性能。在音叉电学参数中,音叉共振频率 f_0 和品质因数 Q 是影响 QEPAS 传感器性能的关键指标。其中,音叉共振频率直接决定了光声信号激励光源的调制频率 f :由于音叉 Q 值较高,因此音叉共振频率 f_0 必须与激励光源的调制频率 f 相等,即 $f=f_0$,而调制频率 f 与气体分子的辐射寿命 τ 必须满足 $f \cdot \tau \ll 1$ 才能确保光声信号的高效激发;音叉品质因数代表音叉贮存总能量与振臂每次振动消耗能量的比值,因此越高的 Q 值意味着音叉能够基于共振效应将信号放大更高的倍数。因此,音叉设计时应在尽量降低其共振频率的同时最大限度提高其品质因数。

音叉的共振频率与其几何参数,如振臂长度 l 和宽度 w ,以及其材料特性参数,如密度 ρ 和杨氏模量 E ,等紧密相关。求解欧拉-伯努利方程可知,在保证音叉振动特性情况下,其基频共振频率 f_0 表达式为^[30-31]

$$f_0 = \frac{1.194^2 \pi \omega}{8 \sqrt{12} \cdot l^2} \sqrt{\frac{E}{\rho}} \quad (1)$$

对压电系数温度稳定性十分优异的石英材料而言,密度 ρ 和杨氏模量 E 的值分别为 $2\ 650\ \text{kg/m}^3$ 和 $0.72 \times 10^{11}\ \text{N/m}^2$ 。实际上,音叉式石英晶振振动模态除基频共振外,还存在高阶泛频振动态,但由于音叉高阶泛频共振频率普遍较高,结合气体光声弛豫率特性可知,随着音叉泛频共振频次的升高,音叉探测到的光声信号信噪比将逐步下降^[30-32]。因此,本文仅对音叉基频共振频率 f_0 以及音叉在基频共振情况下的相关特性进行研究。考虑到音叉振臂间距对激励光源进行光学准直难易程度的影响,为降低音叉共振频率 f_0 ,应在降低振臂宽度的同时,提高振臂长度。

音叉品质因数 Q 反应了音叉振臂单次振动的能量损耗水平。损耗主要包括本征损耗和外在线损耗,如与周围气体摩擦损耗、热弹性损耗,这些损耗同时存在但相互并无关联,且目前还未有相关理论及公式准确定量描述^[23]。其中,气体摩擦损耗通常远大于其他损耗之和,因此,在理论分析时可以只近似考虑这一损耗类型。在音叉振臂振动幅度不高的情况下,与气体摩擦损耗相关的音叉品质因数 Q 的经验性公式为^[33]

$$Q = \frac{4\pi\rho\omega t^2 f_0}{3\pi\mu t + \frac{3}{4}\pi t^2 \sqrt{4\pi\rho_0\mu f_0}} \quad (2)$$

式中, t 为音叉振臂厚度, μ 为气体粘度, ρ_0 为空气密度。在考虑各参量数值的情况下,结合式(1),式(2)可被进一步简化为

$$Q \propto \frac{8}{3} \frac{\rho \omega \sqrt{f_0}}{\sqrt{\pi \rho_0 \mu}} \propto \frac{\omega^{3/2}}{l} \quad (3)$$

因此,为获得较高的品质因数 Q ,应加宽振臂宽度 ω ,并增大音叉共振频率 f_0 。这与文献[34]中得出的结论“当频率小于 10 kHz 时,不能保证常压下 $Q > 10\,000$ ”相吻合,但与优化音叉共振频率 f_0 的方案恰好相悖。显然,对传统形态的音叉式石英晶振,高品质因数和低共振频率无法同时兼顾,需折中选择合适参数。

通过对标准形态音叉的参数设计,最终可获得的最佳定制音叉的常温下共振频率和品质因数为 15.842 kHz 和 15 710。上述定制音叉用于 QEPAS 系统中时,其探测光声信号性能并没有大幅超越商用小音叉,主要原因有:该定制音叉的共振频率依然偏高,对气体光声效应的提升效果不显著;定制音叉的等效电阻明显上升,高达 162.8 k Ω ,远超过商用标准音叉的 94.6 k Ω ,导致音叉振臂收集到的压电电荷在对外传输过程中压电电流减小并最终影响传感器探测性能。因此,为使定制音叉各项参数满足设计需求,需要设计一款形态有别于传统对称振臂音叉的新型音叉。一种可行的异形音叉设计方案是将音叉振臂加长,并将振臂与基座相连部分的振臂宽度减小,从而确保定制音叉获得较低的共振频率;同时,为抵消设计造成的品质因数的下降,将振臂顶端部分的宽度加大,使得音叉振臂整体外形呈现锤状结构,如图 1 所示。这一设计使得振臂重心偏离音叉基座,振臂摆动过程中重力产生的力矩加大,从而大幅提升音叉的品质因数 Q 。此外,振臂矩形顶端与其支撑之间应力场的增大,也有利于压电电荷的高效收集^[35]。

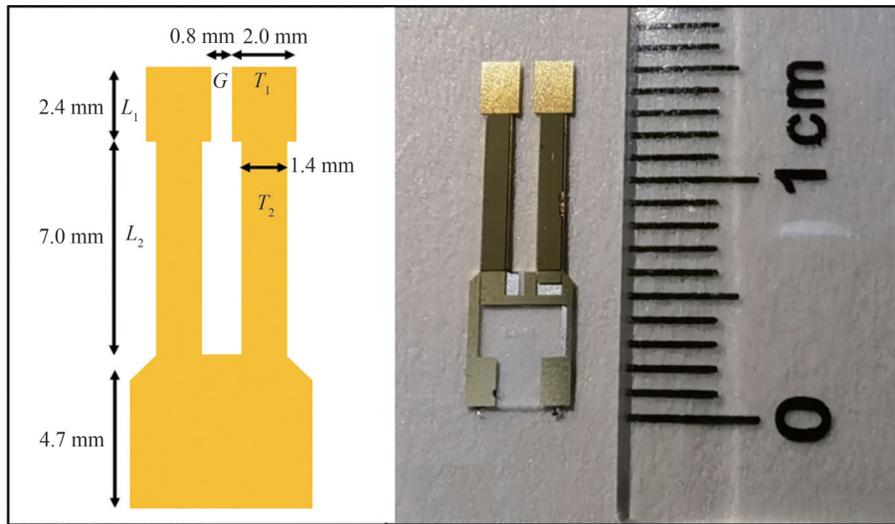


图 1 锤状音叉示意图与实物图

Fig. 1 Schematic diagram and physical diagram of hammer tuning fork

异形锤状音叉的具体设计参数以及实物图如图 1 所示。图中 T_1 表示顶部锤状部分的宽度, T_2 表示锤状部分下方振臂的宽度, L_1 和 L_2 分别代表顶部锤状部分和锤状部分下方振臂的长度。通过式(1)和式(3)可初步确定音叉各几何参数的取值范围,进一步确定各参数值仍需基于 COMSOL 软件对音叉建模并进行仿真计算。为简化计算过程,音叉基座高度、振臂厚度、振臂总长度以及锤状部分振臂的宽度按照之前制备的新型宽振臂间距音叉参数被分别设定为 4.7 mm、0.25 mm、9.4 mm 以及 2 mm^[29]。此外, L_1 主要由音叉表面电极图案确定。电极图案是在音叉制备完成后电镀在石英表层的金属薄膜,用于收集石英音叉表层基于压电效应产生的压电电荷。由于音叉表层压电电荷非均匀分布在不同部位,且存在不同电荷极性,因此需要合理设计金属电极图案。金属电极图案及材料的不同也会改变音叉最终等效电阻的阻值,进而影响音叉性能。由于实验采用的电极图案在顶端部分延伸长度约略小于 2.4 mm,因此,设定 $L_1 = 2.4$ mm。此外,基于 COMSOL 软件采用有限元分析法开展了锤状音叉振臂不同位置最佳宽度 T_1 和 T_2 对音叉共振频率 f_0 影响的理论分析。通过调用软件内结构力学模块和声学模块建立了音叉有限元模型。音叉与金属电极材料被设置为石英 RH(1978IEEE)与金(固体)。音叉振臂表层金属镀层以及音叉外表面被设置为硬声场边界条件,而音叉基座则被设置为固定约束条件。基于上述设置,采用 COMSOL 软件便可实现不同振臂宽度条件下

音叉的本征振动模态,进而确定 f_0 和 T_1 、 T_2 之间的相关性。模拟结果显示,音叉基频共振频率 f_0 和 T_2/T_1 的比值为正向线性关系,且存在0.7的阈值,当 T_2/T_1 小于0.7时,音叉共振频率会低于10 kHz,但这一比值进一步的降低会导致音叉几何力学模型的不稳定性增加,无法保证音叉的稳定振荡^[31,33,35]。因此, T_2/T_1 被设定为0.7,据此可得 $T_2=1.4$ mm。将参数值代入式(1)和式(2)计算可知,定制音叉的共振频率理论值应为12 410 Hz,且其常压下品质因数 Q 将高于15 000。

在完成音叉参数的理论设定后,采用石英材料制备了一批锤状异形音叉,并对其电学参数进行了实验测定,测定的锤状音叉的频率响应曲线如图2所示,对响应曲线进行洛伦兹拟合,可以确定锤状音叉的共振频率和品质因数分别为 $f_0=12\ 459.6$ Hz, $Q=15\ 540$,与理论计算值基本吻合,验证了理论模型和分析的正确性。

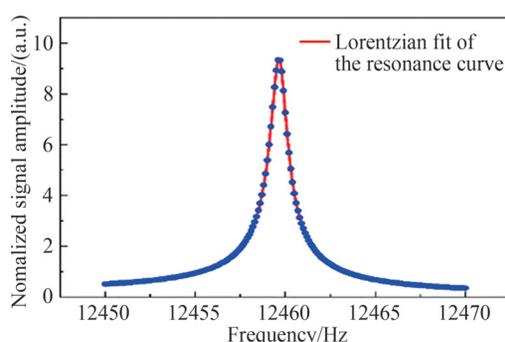


图2 常压下锤状音叉频率响应曲线

Fig. 2 Frequency response curve of the hammer-shaped tuning fork at atmospheric pressure

为便于比较,在相同环境下分别测量了商用标准音叉(QTF₁)和宽振臂间距非锤状定制音叉(QTF₂)的频率响应曲线并获得了相关的电学参数,如表1所示。比较可知,锤状异形音叉(QTF₃)的谐振频率与标准商用音叉相比降低了62%,但 Q 值提升了14%;与上一代宽振臂间距定制音叉相比,在 Q 值几乎不变的情况下,共振频率进一步降低21%,且等效电阻值也被进一步降低,这些改进将使异形锤状音叉可以更好地应用于气体光声传感领域,有助于改进传感器性能。

表1 不同音叉参数对比

Table 1 Parameters comparison of different tuning forks

Tuning fork type	Resonance frequency/Hz	Quality factor	Equivalent resistance value/k Ω
QTF ₁	32 759.6	13 690	94.6
QTF ₂	15 841.9	15 710	162.8
QTF ₃	12 459.6	15 540	157.5

2 基于锤状音叉的QEPAS系统搭建及性能优化

为验证锤状音叉应用于QEPAS系统时的各项性能,搭建了如图3所示的气体传感系统。该系统选择乙炔(C₂H₂)气体作为最终探测目标气体^[36]。查阅HITRAN数据库并结合水汽及二氧化碳等大气常见组份气体的谱线分布,选择C₂H₂位于6 523.88 cm⁻¹处的吸收线作为光声信号激励光源工作波长。据此选择蝶形封装近红外分布式反馈激光器(Distributed Feed-back, DFB)(AdTech Optics, HHL-17-62)作为光声信号激励光源,DFB激光器的温度和电流由激光器驱动板控制。由锤状音叉和微型声音谐振腔组成的QEPAS光谱测声器被密封在容积约为110 cm³的不锈钢气室中,气室两侧各有一个直径为25 mm的氟化钙光学窗口,窗口对激励光源的透过率>95%,确保了激励光源与气室中气体的充分作用。激励光源的出射激光经耦合有聚焦透镜的光纤传输后达到气室,并无接触地穿过光学谐振腔和具有大振臂间距的锤状音叉。气室后放置的功率计主要用于对激光功率进行实时测量。气室两端分别配置有进气接口和出气接口,与之相连的气路中还包含紧凑型隔膜泵、针阀、压力表和一个流量计,这些器件均被用于控制和测量气体管道中的压力和流量。

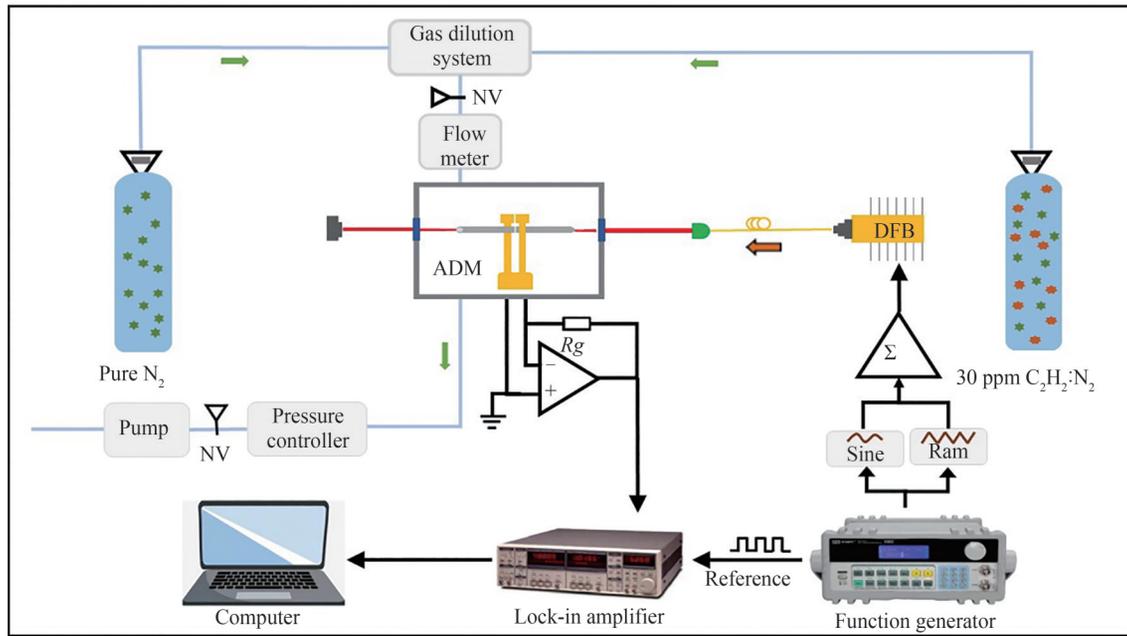


图3 基于QEPAS技术的乙炔传感器示意图
Fig. 3 Schematic of the C_2H_2 QEPAS sensor

根据选定的乙炔吸收线,将DFB激光器的温度设置为 $13.8\text{ }^{\circ}\text{C}$,使激光器输出激光的中心波长与目标吸收线重合。通过对DFB激光器施加扫描电流,便可获得完整的乙炔吸收谱线。为降低背景噪声,提高信噪比,QEPAS传感器采用 $2f$ 波长调制光声检测方法。通过施加调制电流来获得DFB的波长调制,调制电流为频率是锤状音叉共振频率一半的正弦信号。测量激光器输出光波长位于乙炔气体吸收线所在波段时的光功率获得其功率值为 12 mW 。由锤状音叉产生的压电电流通过反馈电阻为 $10\text{ M}\Omega$ 的跨阻抗放大器转换为电压信号并与锁相放大器(Stanford Research System, SR830)的信号输入端相连,锁相放大器的同步信号输入端与产生调制信号的函数发生器同步信号输出端相连。锁相放大器以此同步信号频率的二倍频来解调电压信号,获得与目标气体浓度信息相关的二次谐波信号,锁相放大器积分时间被设定为 300 ms ,滤波器斜率为 12 dB/octave ,相应的检测带宽为 0.833 Hz 。

3 参数的优化

在QEPAS气体传感系统中,光谱测声模块(Acoustic Detection Module, ADM)是核心部件,该模块由音叉和微型声音谐振腔构成。微型声音谐振腔通常由一对内径较小的薄壁不锈钢管构成,两根细管沿光路对称置于音叉的两侧,如图4所示,每只细管都与石英音叉振臂外侧保留微小的间隙^[37]。谐振腔作为声学谐振腔可以使光声信号与腔共振并在腔内形成驻波来增强光声信号强度^[30,38]。为使谐振腔对声波信号收集放大效果达到最佳,需要对谐振腔装配位置以及几何尺寸进行优化。

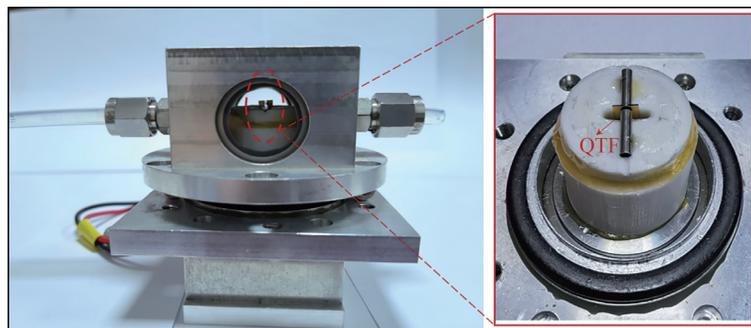


图4 光谱测声模块实物图
Fig. 4 The picture of the acoustic detection module

为了优化光束上的光声信号探测模块几何形状,必须确定放置两个管的最佳垂直位置。激光束沿音叉式石英晶振对称轴聚焦,并在测量石英增强光声光谱信号强度的同时进行垂直扫描。将音叉式石英晶振顶端与激光焦点之间的垂直距离 y 从0到9 mm调整获得的信号峰值如图5所示。将数据归一化后,确定最佳激光焦点位置为距离音叉顶端1.5 mm。

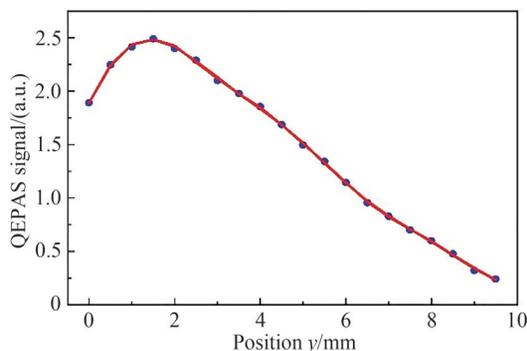


图5 激光焦点位于不同位置处获得的QEPAS信号

Fig. 5 QEPAS signals obtained at different laser focal point locations

在确定了微型谐振器管的最佳装配位置后需要对其腔长进行优化^[39]。由于两段声音谐振腔被分别装配在音叉两端,因此谐振腔内声波基于共振效应形成的谐波被破坏,且谐波波形及强度分布会随谐振腔内径、长度以及谐振腔相对于音叉的装配位置及间距等参数的变化而显著变化,因此目前并没有严谨的计算公式来确定谐振腔各项几何参数,仅可依据经验性公式预估谐振腔参数。本实验中,选择内径为1.9 mm的薄不锈钢制备谐振腔,通过实验优化了谐振腔腔长,优化实验在标准大气压下完成,实验结果如图6所示,随着腔长的不断增加,测得的信噪比值也随之变大,但当腔长超过9 mm时,测得信噪比值开始减小,所以最佳谐振腔腔应为9 mm。

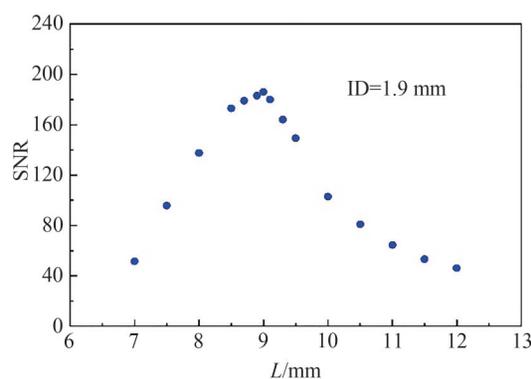


图6 谐振腔腔长优化结果

Fig. 6 Optimization of the length of the resonator tubes

实验中采用波长调制技术增强系统探测灵敏度,调制深度会影响系统整体性能,需要优化激光波长调制深度^[40]。优化实验选择30 ppm($1 \text{ ppm} = 10^{-6}$)的氮气和乙炔混合物作为目标分析物,在常压下实验测得了不同调制深度情况下乙炔气体的二次谐波信号,分别提取各调制深度信号的峰值,绘制常压下的调制深度函数如图7所示。结果显示,当压力为标准大气压时,相同浓度目标气体的QEPAS信号幅值会随着调制深度的增加不断增加,达到最大值后会略有下降,最大QEPAS信号幅度对应的调制深度为13 mA,因此后续测量中均使用13 mA的调制深度开展实验。

在完成参数优化实验后,对基于锤状音叉搭建的乙炔传感器的探测灵敏度进行了实验测定。通过在气室中充入浓度为30 ppm的乙炔气体和高纯氮气气体,在常压下分别运行系统测量了乙炔气体 $2f$ -QEPAS信号以及噪声背景信号,如图8所示。由结果可知,在标准气压下获得的信号幅值为 $223 \mu\text{V}$ 。对测量高纯氮气获得的背景信号求解均方差可得其 1σ 噪声值为 $2.1 \mu\text{V}$ 。在采用光声光谱技术开展痕量气体测量时,测

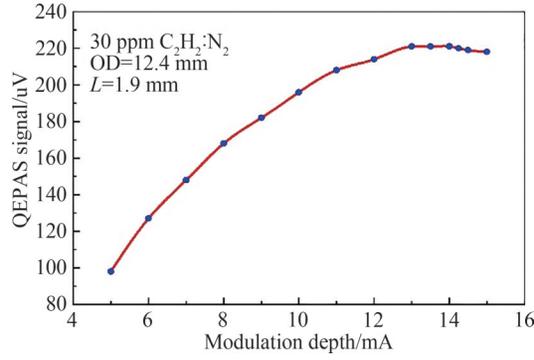


图7 乙炔 QEPAS 信号振幅与调制深度的函数关系

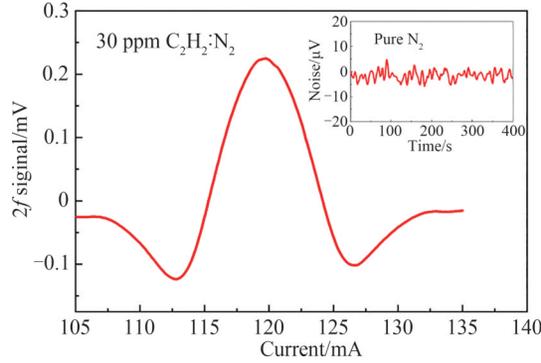
 Fig. 7 C₂H₂-QEPAS signal amplitude with different modulation depth


图8 30 ppm 乙炔气体二次谐波信号以及氮气背景下噪声信号

 Fig. 8 The second harmonic signal of 30 ppm C₂H₂ and the noise signal obtained in nitrogen background

得的信号幅值必须高于系统自身噪声背景幅值才能被有效识别,因此基于已知浓度 $C=30$ ppm 的样品气体的信号幅值 $S=223 \mu\text{V}$ 以及相同情况下系统测量氮气获得的噪声值 $N=2.1 \mu\text{V}$ 得到系统的探测灵敏度 D_{\min} 为

$$D_{\min} = \frac{C}{\text{SNR}} = \frac{C}{S/N} \quad (4)$$

据此可知该系统在常压情况下对乙炔气体的探测灵敏度达 282 ppb ($1 \text{ ppb}=10^{-9}$)。香港理工大学 JIN Wei 教授团队^[41]和哈尔滨工业大学马欲飞教授团队^[36]曾分别采用相同波段激光器以及商用音叉搭建乙炔石英增强光声光谱传感系统,与他们获得的探测灵敏度 2 ppm 和 2.7 ppm 相比,本文所述乙炔检测系统将探测灵敏度分别提升了 8.9 倍和 9.5 倍。

此外,系统的探测灵敏度与激励光源的功率 P 、气体吸收系数 α 以及系统有效探测带宽 Δf 等都有关联,对上述参数进行归一化处理,计算可得系统的归一化噪声等效吸收系数(Normalized Noise Equivalent Absorption, NNEA)为

$$\text{NNEA} = \frac{\alpha \cdot P}{\text{SNR} \cdot \sqrt{\Delta f}} \quad (5)$$

其中,气体吸收系数 α 与目标气体分数密度、分子吸收截面、气体吸收线强度以及气体分子吸收线对应的归一化线型函数均相关,该系数可直接从开源 HITRAN 数据库网站查询获得。计算可得本系统归一化噪声等效吸收系数为 $3.84 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ W}/\sqrt{\text{Hz}}$ 。与已报道的采用传统商用音叉搭建的传感器相比^[36,41],本文所述锤状音叉可改善系统 NNEA 且均处于相同数量级,说明该锤状音叉在压电转换效率、压电电荷收集效率、长时间工作稳定性等方面已与传统商用音叉达到相同水平,可为开展石英增强光声光谱与中红外乃至 THz 光源以及光束质量较差的高功率光源的结合以期进一步提高装置探测灵敏度提供保障。

4 结论

本文设计并制备了一款新型锤状异形音叉,通过对音叉参数的优化设计,使其共振频率较商用标准音叉降低62%,品质因数 Q 值提升了14%,且振臂间间距加宽了2.7倍,几何参数及电学参数的优化,使得锤状异形音叉较商用标准音叉更适合于QEPAS技术。基于锤状异形音叉搭建的乙炔气体QEPAS传感器在使用1532 nm近红外光源为激励光源的情况下对乙炔的探测灵敏度达到282 ppb,归一化噪声等效吸收系数达到 $3.84 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ W} / \sqrt{\text{Hz}}$ 。与基于传统商用音叉搭建的QEPAS系统相比,锤状音叉的使用可使装置探测灵敏度提升近一个数量级,验证了锤状异形音叉的优异性能以及其在QEPAS技术中应用的可行性和前景。

参考文献

- [1] SAMPAOLO A, PATIMISCO P, GIGLIO M, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy for multi-gas detection: a review[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2022, 1202: 338894.
- [2] CHEN K, DENG H, GUO M, et al. Tube-cantilever double resonance enhanced fiber-optic photoacoustic spectrometer[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 123: 105894.
- [3] CHENG Gang, CHEN Jiajin, LIU Kun, et al. Influence of cylindrical photoacoustic cell structure and environmental factors on acoustic eigenfrequency [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2020, 49(2): 0230001.
程刚, 陈家金, 刘锟, 等. 圆柱形光声池结构及环境因素对声学本征频率的影响[J]. *光子学报*, 2020, 49(2): 0230001.
- [4] SABERI M H, RABBANI A R. Origin of natural gases in the Permo-Triassic reservoirs of the Coastal Fars and Iranian sector of the Persian Gulf[J]. *Journal of Natural Gas Science and Engineering*, 2015, 26: 558-569.
- [5] PEREIRA J, PORTO-FIGURIRA P, CAVACO C, et al. Breath analysis as a potential and non-invasive frontier in disease diagnosis: an overview [J]. *Metabolites*, 2015, 5(1): 3-55.
- [6] HODGHINSON J, TATAM R P. Optical gas sensing: a review[J]. *Measurement Science and Technology*, 2012, 24(1): 012004.
- [7] LIU X, CHENG S T, LIU H, et al. A survey on gas sensing technology [J]. *Sensors*, 2012, 12(7): 9635-9665.
- [8] LI B, FENG C F, WU H P, et al. Calibration-free mid-infrared exhaled breath sensor based on BF-QEPAS for real-time ammonia measurements at ppb level[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 358: 131510.
- [9] LIU Y H, LIN H Y, ZHONG Y C, et al. Integrated near-infrared QEPAS sensor based on a 28 kHz quartz tuning fork for online monitoring of CO₂ in the greenhouse[J]. *Photoacoustics*, 2022, 25: 100332.
- [10] LIU Lixian, CHEN Baisong, YIN Xukun, et al. Photoacoustic simultaneous detection of multiple trace gases for industrial park application[J]. *Acta Physica Sinica*, 2022, 71(17): 170701.
刘丽娴, 陈柏松, 尹旭坤, 等. 面向工业园区的多组分痕量气体光声光谱同时检测[J]. *物理学报*, 2022, 71(17): 170701.
- [11] LI Yafei, LIU Zhiwei, ZHENG Chuantao, et al. Development and application of near-infrared laser carbon dioxide gas sensor system [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 0514003.
李亚飞, 刘志伟, 郑传涛, 等. 近红外激光二氧化碳传感系统的研制及应用[J]. *光学学报*, 2020, 40(5): 0514003.
- [12] RUCK T, BIERL R, MATYSIK F K. Development and characterization of a laboratory setup for photoacoustic NO₂ determination based on the excitation of electronic [²B₂ and ²B₁] states using a low-cost semiconductor laser[J]. *Sensors and Actuators A: Physical*, 2017, 258: 193-200.
- [13] MA Zhuo, LI Yafei, ZHENG Chuantao, et al. Infrared carbon monoxide sensor system for early fire detection[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(5): 0530002.
马卓, 李亚飞, 郑传涛, 等. 用于早期火灾探测的红外一氧化碳传感系统[J]. *光子学报*, 2022, 51(5): 0530002.
- [14] LIU K, MEI J X, ZHANG W J, et al. Multi-resonator photoacoustic spectroscopy [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 251: 632-636.
- [15] WANG Z L, TIAN C W, QIAN S Y, et al. A comprehensive dual-spectroscopy detection technique based on TDLAS and QEPAS using a quartz tuning fork[J]. *Optics & Laser Technology*, 2022, 145: 107483.
- [16] RAKOVSKY J, VOTAVA O. A simple photoacoustic detector for highly corrosive gases [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2017, 88(1): 013103.
- [17] SEREBRYAKOV D V, MOROZOV I V, KOSTEREV A A, et al. Laser microphotoacoustic sensor of ammonia traces in the atmosphere[J]. *Quantum Electronics*, 2010, 40(2): 167.
- [18] JIANG Meng, FENG Qiaoling, WEI Yufeng, et al. Recent advance in miniaturization of photo-acoustic spectroscopy gas sensor[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(2): 020006.
姜萌, 冯巧玲, 魏宇峰, 等. 小型化光声光谱气体传感器研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(2): 020006.
- [19] MA Y F. Recent advances in QEPAS and QEPTS based trace gas sensing: a review [J]. *Frontiers in Physics*, 2020, 8: 268.

- [20] PAO Y H. Optoacoustic spectroscopy and detection[M]. Elsevier, 2012.
- [21] MA Y F, QIAO S D, PATIMISCO P, et al. In-plane quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Applied Physics Letters, 2020, 116(6): 061101.
- [22] YIN Xukun, GAO Miao, MIAO Ruiqi, et al. Highly sensitive carbon monoxide gas sensors based on a difference photoacoustic cell (invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10): 1030002.
尹旭坤, 高苗, 苗瑞琪, 等. 基于差分光声池结构的高灵敏度一氧化碳气体传感器(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50(10): 1030002.
- [23] WU Hongpeng. Research on new quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy technology [D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017.
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.
- [24] CHENG Gang, CAO Yanan, LIU Kun, et al. Influence of photoacoustic cell geometrical shape on the performance of photoacoustic spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(8):2345-2351.
程刚, 曹亚南, 刘锬, 等. 光声池几何形状对光声光谱检测性能的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(8):2345-2351.
- [25] TITTEL F K, SAMPAOLO A, PATIMISCO P, et al. Analysis of overtone flexural modes operation in quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Optics Express, 2016, 24(6): A682-A692.
- [26] WU H P, DONG L, YIN X K, et al. Atmospheric CH₄ 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.
- [27] MA Y F. Review of recent advances in QEPAS-based trace gas sensing [J]. Applied Sciences, 2018, 8(10):1822.
- [28] RUSSO S D, GIGLIO M, SAMPAOLO A, et al. Acoustic coupling between resonator tubes in quartz-enhanced photoacoustic spectrophones employing a large prong spacing tuning fork [J]. Sensors, 2019, 19(19): 4109.
- [29] LI S Z, DONG L, WU H P, et al. Ppb-level quartz-enhanced photoacoustic detection of carbon monoxide exploiting a surface grooved tuning fork [J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(9): 5834-5840.
- [30] 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.
- [31] PATIMISCO P, BORRI A, SAMPSOLO A, et al. A quartz enhanced photo-acoustic gas sensor based on a custom tuning fork and a terahertz quantum cascade laser[J]. The Royal Society of Chemistry, 2014, 139(9): 2079-2087.
- [32] SAMPAOLO A, ATIMISCO P, PENNETTA R, et al. New approaches in quartz-enhanced photoacoustic sensing [C]. SPIE, 2015, 9370: 177-183.
- [33] HIROSHI H, ITAO K, KURODA S. Damping characteristics of beam-shaped micro-oscillators [J]. Sensors and Actuators A: Physical, 1995, 49(1-2): 87-95.
- [34] PATIMISCO P, SAMPAOLO A, GIGLIO M, et al. Tuning forks with optimized geometries for quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Optics Express, 2019, 27(2): 1401-1415.
- [35] SUN B, ZIFARELLI A, WU H P, et al. Mid-infrared quartz-enhanced photoacoustic sensor for ppb-level co detection in a SF₆ gas matrix exploiting a T-grooved quartz tuning fork[J]. Analytical Chemistry, 2020, 92(20): 13922-13929.
- [36] MA Yufei, TONG Yao, ZHANG Ligong, et al. Study on high sensitive detection of acetylene trace gas based on QEPAS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9):2869-2872.
马欲飞, 佟瑶, 张立功, 等. 基于 QEPAS 技术的乙炔微量气体高灵敏度检测研究[J]. 光谱学与物理分析, 2017, 37(9):2869-2872.
- [37] SUN Shanwen, YI Hongming, LIU Kun, et al. Impact of water on quartz enhanced photo-acoustic absorption spectroscopy methane sensor performance[J]. Chinese Journal of Lasers, 2012, 39(7): 0715001.
孙善文, 易红明, 刘锬, 等. 水气含量对基于 QEPAS 甲烷气体探测性能的影响[J]. 中国激光, 2012, 39(7): 0715001.
- [38] LIU Yihua, ZHENG Huadan, YNAG Zhifei, et al. All-solid-state mid-infrared fiber-coupled QEPAS photoacoustic detection module[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(20): 2030001.
刘怡华, 郑华丹, 杨志飞, 等. 光纤耦合的全固态中红外 QEPAS 光声探测模块[J]. 光学学报, 2021, 41(20): 2030001.
- [39] HU L, ZHENG C T, ZHENG J, et al. Quartz tuning fork embedded off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Optics Letters, 2019, 44(10): 2562-2565.
- [40] YAN Ge, ZHANG Lei, ZHENG Chuantao, et al. Mid-infrared methane sensor system for natural gas leakage detection and its application[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(18): 1810001.
闫格, 张磊, 郑传涛, 等. 面向天然气泄漏检测的中红外甲烷传感系统与应用[J]. 中国激光, 2022, 49(18): 1810001.
- [41] CAO Y C, JIN W, HO H L. NIR diode laser-based QEPAS for acetylene detection [C]. SPIE, 2012, 8439: 573-579.

High Sensitive Detection of Trace Gas Based on Photoacoustic Spectroscopy via a Hammer-shaped Quartz Tuning Fork

CHEN Zheng^{1,2}, SUN Bo^{1,2}, DONG Lei^{1,2}, WU Hongpeng^{1,2}

(1 State Key Laboratory of Quantum Optics and Optical Quantum Devices, Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

(2 Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China)

Abstract: Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy technology has the characteristics of zero-background, excitation wavelength independence, compact structure and cost-effectiveness. Compared with conventional photoacoustic spectroscopy, the innovation of the quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy is that a quartz tuning fork is employed as an acoustic transducer instead of the wideband microphone. However, the narrow gap size and the high resonant frequency of the commercially available quartz tuning fork prongs limit the abroad application of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in many fields. To overcome the disadvantage mentioned above, a custom quartz tuning fork which can reduce the resonance frequency while keeping high quality factor was designed. The finite element software COMSOL Multiphysics was used to estimate the stress field distribution along the quartz tuning fork prongs when the quartz tuning fork was designed. The calculation method of resonant frequency is analyzed by combining the Euler-Bernoulli equation. For a traditional tuning fork quartz, to reduce the resonant frequency of the tuning fork, the length of the prongs should be increased while the width of the prongs should be reduced. At the same time, to obtain a higher quality factor, the width of the prongs must be increased, which results in a higher resonant frequency of a tuning fork. Hence, the high quality factor and the low resonance frequency cannot be taken into account at the same time for the traditional shape of tuning fork quartz. From the results of theoretical analysis, the hammer-shaped prongs can optimize the strain field between the prongs and their support effectively. Hence, a quartz tuning fork with hammer-shaped prongs was designed. The homemade quartz tuning fork has the larger gap size $\sim 800\ \mu\text{m}$ between two prongs, which is nearly three times larger than the prongs' gap size of the standard quartz tuning fork. In the meantime, the quality factor and the resonant frequency of the homemade quartz tuning fork were optimized by 14% and 62% respectively, and the compact quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor for C_2H_2 detection was demonstrated by using hammer-shaped quartz tuning fork to verify the performance characteristics of the novel custom quartz tuning fork. A near-infrared distributed feedback diode laser with a center wavelength of $6\ 523.88\ \text{cm}^{-1}$ and an output power of $\sim 12\ \text{mW}$ was served as the C_2H_2 quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor excitation source. A so-called acoustic micro-resonator was employed in addition to the hammer-shaped quartz tuning fork for increasing the C_2H_2 quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy signal amplitude via the acoustic resonance effect. The acoustic micro-resonator was assembled in an "on-beam" quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy configuration, in which the acoustic micro-resonator was formed by two metallic thin tubes and was coupled to the homemade quartz tuning fork via the excited sound wave in gas contained inside the acoustic micro-resonator tubes. Both the length and assembly position of the acoustic micro-resonator were optimized in terms of signal amplitude and signal-to-noise ratio. And the two parameters mentioned above were selected to be 9 mm and 1.5 mm by experiment respectively. The second-harmonic detection technique was employed to reduce the sensor background noise and simplify the data process. The wavelength modulation depth was optimized at room temperature and atmospheric pressure. The hammer-shaped quartz tuning fork based C_2H_2 sensor achieved a minimum detection limit of 282×10^{-9} for a 300 ms averaging time and 12 dB/oct filter slope, which corresponds to a normalized noise equivalent absorption coefficient of $3.84 \times 10^{-9}\ \text{cm}^{-1}\ \text{W}/\sqrt{\text{Hz}}$. The results mean that the detection sensitivity was improved by a factor of about one order of magnitude, compared to the case of a sensor using a commercially available quartz tuning fork.

Key words: Photoacoustic spectroscopy; Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy; Custom tuning fork; Hammer-shaped prong; Acetylene; Gas sensors

OCIS Codes: 300.6380; 120.4570; 280.4788; 300.6340; 110.512; 280.1120

Foundation item: National Natural Science Foundation of China (Nos. 62122045, 62075119, 62175137), the Open Fund of the State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, China (No. IOSKL2020KF10)