

光声光谱多组分气体检测技术研究进展

王琦, 王世超, 刘泰余, 陈自强

东北大学信息科学与工程学院, 辽宁 沈阳 110819

摘要 光声光谱气体检测技术是利用光声效应实现痕量气体检测的一项重要技术, 具有高灵敏度、高选择性、零背景信号、可实时在线监测等优点, 在环境监测、采矿冶金、能源电力、医疗卫生等领域发挥着至关重要的作用。考虑到气体检测应用环境的复杂性, 实际的检测环境往往是多种组分气体同时存在且需要监测每种组分气体的含量, 此时对多组分气体进行同时检测的技术就显得尤为重要。首先介绍了光声光谱气体检测技术的基本原理和特点, 主要从光源和光声池的角度阐述了以光学复用方法为核心的光声光谱技术在多组分气体检测中的应用, 并分析了石英增强光声光谱技术的特点及其在多组分气体检测中的应用, 最后对光声光谱多组分气体检测技术的发展趋势进行了总结与展望。

关键词 光声光谱; 多组分气体检测; 光学复用; 石英增强

中图分类号: O443.5 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)01-0001-08

引言

痕量气体检测已经广泛应用于环境监测^[1]、冶金^[2]、煤炭^[3]、电力^[4]、医疗^[5-6]、工农业生产^[7-8]等领域。近年来, 随着现代工农业生产的快速发展, 环境污染问题越来越突出, 其中大气中的污染成分主要有 SO₂, NO₂, CO 和 CO₂ 等气体^[9], 对多种气体同时监测能够形成更好的环境评价体系; 实时监测流程工业过程中的关键气体, 能够保障生产的可靠运行和作业人员的生命安全^[10]; 当变压器发生故障时, 会产生 CH₄, C₂H₂, H₂, CO 和 CO₂ 等气体, 根据规范的判定标准可以判断出变压器的安全状况和故障原因^[11-12]; 在医疗领域, 人体呼出的多种气体都可以作为医疗诊断的生物标志物^[13], 多生物标志物联合检测能够进一步提高疾病诊断的准确性。因此, 对多组分气体进行同时检测已经成为未来气体检测的发展趋势。

本文综述了近年来国内外对光声光谱技术在多气体检测领域的研究状况, 并介绍了近年发展迅速的石英增强光声光谱技术的特点以及其在多气体检测领域的表现, 最后对光声光谱技术在多气体检测方面的研究前景给予了展望。

1 光声光谱气体检测技术

光声光谱技术是一种基于光声效应的研究物质吸收光谱的技术。1880年 Bell 在探索无线电通信的过程中发现了固体的光声效应并进行了报道^[14], 他注意到聚焦的强度调制光照射在固体表面会产生声信号。在接下来的一年里, Bell 的两个同事 Rontgenh 和 Tyndall 又分别发现了气体和液体的光声效应^[15-16]。1938年, 苏联的学者 Viengerov 发明了第一台用于气体检测的光声光谱装置, 第一次实现对多种气体的同时检测, 测量出氮基中 0.2% 的 CO₂^[17]。1943年, Luff 利用红外谱带光源, 对气体的光声检测极限达到了 10⁻⁶ 量级^[18]。但由于理论和技术的限制, 此后很长时间光声光谱技术的研究和应用一直没有得到发展。直到 20 世纪 70 年代, Kerr 和 Atwood 进行了最早的激光光声光谱实验^[19], 这才标志着光声光谱技术的真正复兴。之后 Kreuzer 从理论上分析了光声光谱的检测极限可达到 10⁻¹³ 量级^[20], 这表明对光声光谱技术还有很大的探索空间。在过去的几十年里, 激光器和高灵敏度麦克风^[21]的发展对光声光谱技术的研究和应用起到了至关重要的作用。

1.1 光声光谱气体检测技术原理

光声光谱气体检测技术中光声信号的产生过程如图 1 所

收稿日期: 2020-11-05, 修订日期: 2021-03-08

基金项目: 国家重点研发计划项目(2019YFC1708704, 2019YFC1708701), 国家自然科学基金项目(62073068), 中央高校基本科研业务费项目(N180402023, N172002001), 兴辽英才计划项目(XLYC1907016), 沈阳市科技计划项目(20-206-4-20), 辽宁省自然科学基金项目(2020-MS-077), 辽宁省重点研发计划项目(2019JH8/10300109)资助

作者简介: 王琦, 1982年生, 东北大学信息科学与工程学院教授 e-mail: wangqi@ise.neu.edu.cn

示,文献[22]已经详细的描述了光声光谱气体检测的原理,这里只简单介绍了光声信号的产生过程。气体分子在吸收特定入射波长的入射光后,从基态跃迁到高能态,然后通过辐射或者无辐射跃迁的方式重新回到基态。在红外波段无辐射跃迁占主导地位,受激的气体分子通过无辐射跃迁释放出热量(光能转化为热能),气体的局部温度变化导致局部的压力变化,从而产生声波。由于入射光是经过周期性调制的,那么气体的温度变化也是具有周期性的,从而产生周期性变化的声信号。

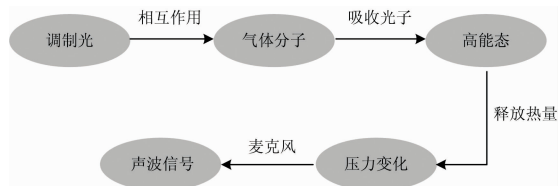


图 1 光声信号产生过程

Fig. 1 The production process of photoacoustic signal

麦克风实现了声信号到电信号的转换,其输出的信号 S 可以表示为

$$S = S_m F P_0 c \alpha \quad (1)$$

式(1)中, S_m 是麦克风灵敏度, P_0 是入射光功率, F 是光声池常数,与光声池设计的结构参数有关, c 是待测气体浓度, α 是气体吸收系数。从式(1)中可以看出,在麦克风灵敏度、光声池常数和入射光功率一定的情况下,根据麦克风的输出信号幅值就能计算出待测气体的浓度。同时可以从提高麦克风灵敏度和增大入射光功率等方面降低传感器的检测极限。

1.2 光声光谱气体检测技术优势

传统的痕量气体检测方法主要有气相色谱法^[23]、电化学法^[24]和光谱吸收检测方法^[25]。气相色谱法的设备复杂、体积较大且价格昂贵,很难用于现场测量。电化学法是通过待测气体在电极表面发生化学反应产生的电信号来测量气体浓度,但重复性差且电极表面易受污染。光谱吸收检测方法是基于气体对特定波长光的吸收,通过吸收光谱和光强度变化来判断气体的浓度,易受光的散射影响。

光声光谱技术不是直接测量光强度的变化,因此与光的散射和透射无关。它是测量光声效应产生的声波信号,因此它是一种无背景信号干扰的间接测量方法,同时光声光谱法具有灵敏度高、选择性高、不消耗载气、易实现多气体检测等优点^[26-27],使得该技术在多组分气体检测方面具有十分广阔的应用前景。

2 传统光声光谱技术在多气体检测中的应用

传统的光声光谱气体检测系统由光源、光声池、麦克风和数据采集及处理部分组成。用于光声光谱气体检测的理想光源应该具有极窄线宽并以单波长发射,以确保其波长选择性;其波长可调谐以确保可以精确地扫描待测气体的吸收线;同时其调谐范围应尽量宽,使其能够覆盖多种气体的吸收波长。对光源的调制有强度调制和波长调制两种方式,强

度调制的光源一般配合斩波器使用,斩波器将光束以较低的频率斩波,此时会产生与光声信号同频的相关噪声,同时存在环境噪声和低频噪声影响大的问题。波长调制技术的调制频率较高,一般在 1~2 kHz,结合谐波检测技术,能够实现气体分子的高灵敏度检测。它是用一个低频锯齿波信号叠加一个高频正弦波信号来驱动激光器,锯齿波信号用来扫描气体的吸收谱线,正弦信号用来波长调制。

波长调制光声光谱气体检测系统如图 2 所示,被调制的光经准直后进入到光声池,光声池是光声效应发生的场所,其结构设计直接影响着传感器系统的性能,麦克风是用来将声信号转化成电信号输出的,之后对麦克风的输出信号进行前置放大,经锁相放大器解调出的二次谐波信号,发送至计算机处理。下面将从光源和光声池的角度介绍光声光谱技术在多组分气体检测领域的研究状况。

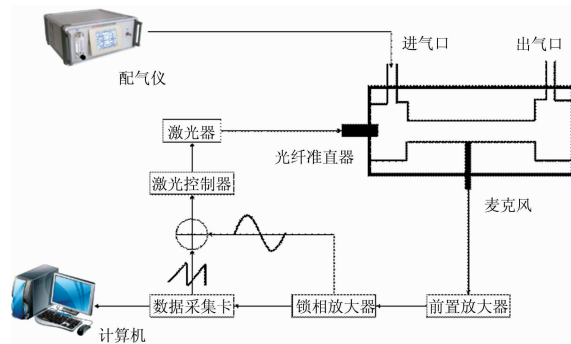


图 2 光声光谱气体检测系统

Fig. 2 The gas detection system of photoacoustic spectrum

2.1 非相干光源

按照光源的辐射特性,可以分为非相干光源和相干光源。非相干光源具有成本低、波谱范围大等优点,能够测量中远红外波段的气体。但非相干光源的光功率低,会导致光声光谱系统检测灵敏度低,且非相干光源发射的是连续谱,需要使用滤光片或者单色仪来确保其选择性。而大部分气体在中远红外波段的吸收更强,使非相干光源在多气体检测领域仍有一定的应用价值。Kuusela 等曾经利用中红外 LED 光源^[28],采用悬臂梁改进的光声光谱装置,对 CH_4 , C_3H_8 , CO_2 和 SO_2 进行检测,最低可以检测到 $6 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2018 年,大连理工大学的于清旭等将波谱范围为 1~15 μm 的红外热辐射源作为激发光源,实现了对 C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO 和 CO_2 的同时检测^[29],检测限分别为 0.11, 0.21, 0.13, 0.16, 0.15 和 0.48 $\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。系统结构如图 3 所示,经过理论分析,利用镀金的椭球反射镜能够使更多的光进入光声池,反射聚焦后的光被斩波器调制为周期性的激励光源。系统中的单色仪是一个圆盘,上面有六个红外滤光片,分别对应于 C_2H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , CO 和 CO_2 的吸收波长。圆盘由步进电机驱动,其工作频率为 30 Hz。六种气体所选择的中心波长之间几乎没有重叠,因此几乎没有交叉干扰。为了测试系统的准确性,测量了六种气体的混合物,实验结果表明,六种气体的浓度与实际浓度非常接近,平均偏差不超过 5.0%。

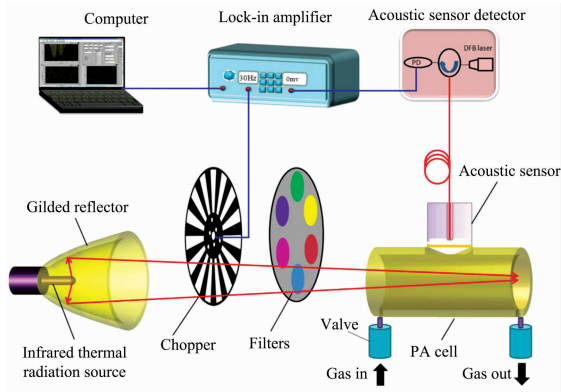


图 3 非相干光源气体检测系统

Fig. 3 Gas detection system with incoherent light source

2.2 相干光源

2.2.1 气体激光器

20 世纪 60 年代, 单色性好、功率密度高的激光光源的出现推动了光声光谱气体检测技术的发展。最早用于光声光谱气体检测的激光光源就是气体激光器, 1968 年, Kerr 和 Atwood 等采用脉冲红宝石激光器和连续波长输出的 CO_2 激光器首次实现了基于激光光源的光声光谱气体检测方法。1996 年, Bjinin 等对基于 CO_2 激光器的内腔式光声光谱检测系统进行了优化设计, 实现了对 C_2H_4 的 $6 \text{ pL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的检测极限^[30]。2000 年, 瑞士 ETH Zürich 大学的 M. W. Sigrist 等使用 CO_2 激光器实现了对甲醇、乙醇、 C_2H_2 和 CO_2 四种气体的实时连续测量^[31]。2003 年, 他们利用可调谐 CO_2 激光器和自制的光声池, 设计了一个可移动的车载光声光谱系统, 如图 4 所示, 在高速公路隧道处进行了为期 5 周的测量实验, 实现了汽车尾气中 NH_3 、 C_2H_4 和 CO_2 的连续测量^[32]。然而由于气体激光器体积大、价格昂贵、不连续可调以及操作复杂等优点, 极大地限制了其在光声光谱气体检测中的应用。



图 4 车载光声光谱气体检测系统

Fig. 4 Vehicle borne photoacoustic spectrum gas detection system

2.2.2 近红外可调谐激光器

相对于气体激光器, 近红外可调谐激光器由于其体积小、可靠性高、造价低、易于操作等优点, 已经被广泛应用

于光声光谱气体检测研究。近红外可调谐激光器的输出波长集中在 $0.8 \sim 1.62 \mu\text{m}$ 的近红外波段, 属于气体分子吸收较弱的振动泛频跃迁带, 而且其输出功率通常较低, 限制了基于此光源的光声光谱气体检测系统的灵敏度。高功率掺铒光纤放大器的出现在一定程度上弥补了这一缺陷^[33-34]。2003 年, 美国 Pranalytica 公司的 Patel 等报道了基于近红外可调谐半导体激光器串接光纤放大器的光声光谱气体检测系统^[35]。重庆大学的陈伟根等采用近红外半导体激光器, 结合实验探讨了包括压力、温度、激光功率、气体浓度、背景气体、斩波频率以及谐振频率漂移等多种因素对光声信号的影响^[36]。

随着半导体技术的快速发展, 出现了一种新的激光器——光纤激光器。2011 年, 大连理工大学的于清旭等自主设计并制造了一种近红外可调谐掺铒光纤激光器^[37], 其波长可从 1520 nm 调谐至 1610 nm 。同年该团队设计了一种新颖的用于多气体测量的光声光谱装置^[38], 如图 5 所示, 他们以光纤激光器串接光纤放大器作为光声光谱气体检测的光源, 结合一阶纵向共振光声池, 实现了混合气体中 H_2O 、 C_2H_2 、 CO 和 CO_2 的同时连续测量。在大气压下, H_2O 的最低检测限 ($\text{SNR}=1$) 为 $70 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, C_2H_2 的最低检测限为 $2 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$, CO 的最低检测限为 $4 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, CO_2 的最低检测限为 $4 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

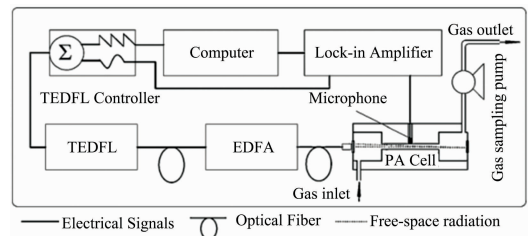


图 5 光纤激光光声光谱仪

Fig. 5 Fiber laser photoacoustic spectrometer

然而由于近红外可调谐激光器的可调谐范围较窄以及气体近红外区光谱的重合性, 使得单一的近红外可调谐激光器很少应用于光声光谱多组分气体检测。多光源光学复用技术是实现多组分气体检测的关键技术。2012 年, McNaghten 等设计了一个多组分气体检测系统, 他们利用多路近红外可调谐激光器结合频分复用检测技术, 实现了氨基混合气体中 CO 、 C_2H_4 、 CH_4 和 $\text{CO}+\text{CO}_2$ 的同时检测^[39]。结构如图 6 所示, 系统采用四个分布反馈式 (distributed-feedback, DFB) 激光器, 其中三个用于检测单个气体。根据气体分子的吸收特征, 四个激光器的中心波长分别为 1534 、 1567 、 1568 和 1620 nm , 调整每个激光器使其输出波长调谐到分析物吸收线的中心波长。使用 $4:1$ 光纤耦合器将四个激光输出耦合到单个光纤中, 然后通过两个镀金平面镜和 30 cm 焦距的防反射镀金氟化钙透镜使光准直入射到光声池中。

该系统采用调制频分复用方法同时获取测量值, 调制频分复用方法是通过以不同的频率调制每一个激光器, 并使用单个探测器同时检测信号来实现的。该系统虽然能够实现连续实时的多气体检测, 但由于近红外可调谐半导体激光器的

输出波长仍在近红外波段, 无法扫描到待测气体在中远红外波段的吸收线, 极大地限制了检测灵敏度的提高, 同时检测系统使用光纤耦合器将多路光耦合, 这会产生一定的光损耗, 降低系统的检测灵敏度。

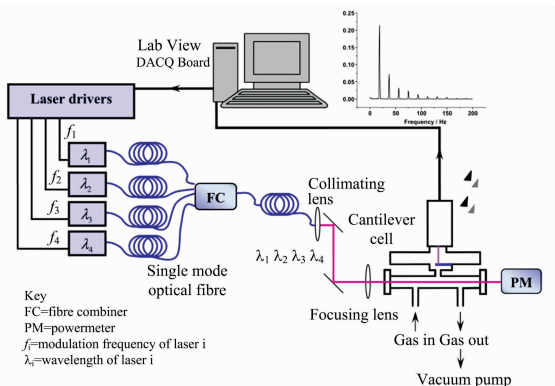


图 6 多路 DFB 激光器气体检测系统

Fig. 6 Multi-channel gas detection system with DFB laser

2.2.3 中远红外激光器

研究人员在关注近红外激光光声光谱气体检测技术的同时, 也在不断为探索新光源做着不懈的努力。美国 Bell 实验室的 Faist 和 Capasso 等于 1994 年研制出世界上第一个量子级联激光器 (quantum cascade laser, QCL)^[40]。量子级联激光器的输出波长范围在 $3.7 \sim 20 \mu\text{m}$, 恰好工作于中远红外波段, 且输出功率能达到 W 的量级。1999 年, 荷兰 Nijmegen 大学的 Paldus 等将量子级联激光器应用在光声光谱气体检测系统中^[41], 他们设计的分布反馈式量子级联激光器的中心工作波长为 $8.5 \mu\text{m}$, 输出功率为 16 mW, 实现了对 NH_3 的 $100 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的检测极限。

2008 年, 美国 Pranalytica 公司的 Patel 等采用五个量子级联激光器分别对 NH_3 、 NO_2 、甲基磷酸二甲酯、丙酮和乙二醇进行检测^[42]。基于时分复用思想的多气体传感器原理图如图 7 所示, 从图中可以看出, 时分复用多气体检测是通过五个 QCL、反射镜阵列和扫描振镜系统实现的。室温下每个 QCL 的输出功率约为 100 mW, 系统放置在用于光栅外腔

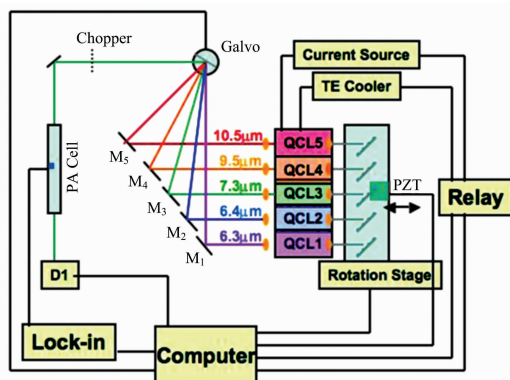


图 7 基于五个 QCL 的时分复用多气体传感器

Fig. 7 Time division multiplexing multi-gas sensor with five QCLs

(external grating cavity, EGC) 长度控制的单轴压电换能器平台上, 激光束沿不同的扫描光束路径到达扫描振镜的同一点, 经扫描振镜反射的光束沿同一光路传播至光声池。每次打开一个 QCL, 调整扫描振镜对准特定的光束, 扫描振镜的响应时间为 $500 \mu\text{s}$, 使 QCL 之间的切换时间小于 1 s。这里采用了动态指向校正方法, 补偿了由于振动和光学支架的松动导致的光束偏移, 这个过程不到 1 ms, 这使角度位置的重复性在 $10 \mu\text{rad}$ 内。

2.3 光声池

为了实现光声光谱多组分气体检测, 国内外学者在研究基于光源的复用结构的同时, 也在不断探索新的光声池结构。光声池可分为非共振光声池和共振光声池。非共振光声池具有结构简单、体积小、造价低等优点, 一般配合非相干光源和斩波器使用, 利用滤光片实现多组分气体检测。但由于非共振光声池不能实现光声信号的共振放大, 导致系统的检测灵敏度较低。共振光声池是由 Dewey 等提出的, 他们采用了声学谐振腔的方法将微弱的光声信号通过共振的方式放大^[43], 这对提高光声光谱气体检测技术的检测灵敏度具有重要意义。基于传统圆柱形光声池的设计基础, 刘琨等探索了不同纵向截面的光声池谐振腔的声场特性, 仿真和实验结果表明纵向截面为圆形的光声池最优^[44], 为光声池的设计与优化提供了参考。

多通道共振光声池也是实现多气体检测的一种解决方案。2005 年, 瑞士洛桑联邦理工学院的 Jean-Philippe Besson 等设计了一个三通道的一阶纵向共振光声池, 三个通道由三个近红外可调谐半导体激光器分别同时照射, 实现了对 CH_4 、 H_2O 和 HCl 的同时检测^[45]。光声池结构如图 8 所示, 三个相同结构的谐振腔共用两个缓冲室, 使用三个麦克风分别探测三个谐振腔的光声信号。这种设计结构的三个通道具有相同的共振频率, 会引起其他两个通道对单个激光的交叉响应, 三个麦克风也进一步增大了系统的复杂性。

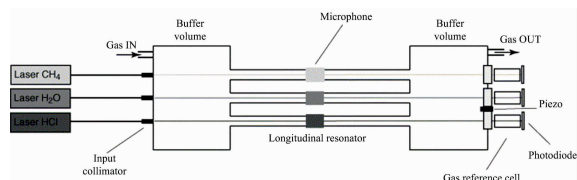


图 8 谐振腔并联系统

Fig. 8 Resonant cavity parallel system

2017 年, 中国科学院安徽光学精密机械研究所的刘琨等设计了一种新颖的多谐振腔光声光谱装置^[46]。多谐振腔光声池的几何结构如图 9 所示, 光声池包括三个具有特定长度的圆柱形谐振腔, 分别为 120、110 和 100 mm, 置于直径为 50 mm 的圆柱体中, 谐振腔半径均为 5 mm, 以提供不同的谐振频率, 使每个谐振器之间的共振频率相差 100 Hz 左右, 确保在每个谐振器的信号解调时没有交叉干扰。每个谐振器中间设置一个内径为 3 mm 的孔, 作为声谐振器和麦克风之间的声波导管, 这种设计允许使用单个麦克风检测每个谐振器中的光声信号, 同时降低了系统的复杂性。

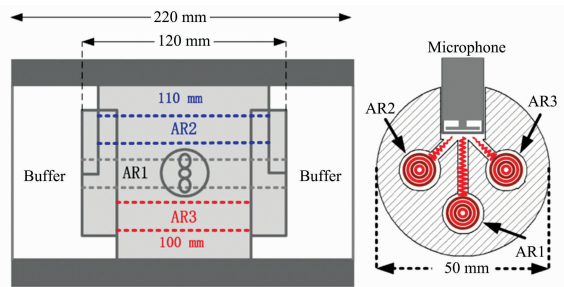


图 9 多通道光声池结构原理图

Fig. 9 Structure diagram of multi-channel photoacoustic cell

上述多通道光声池对应的光声光谱气体检测系统如图 10 所示，三个 DFB 激光器分别用于水蒸气、CH₄ 和 CO₂ 的检测。对三个激光器分别进行不同频率的波长调制，入射到光声池中，麦克风的输出信号分别由三个锁相放大器解调，解调出的二次谐波信号发送给计算机处理。

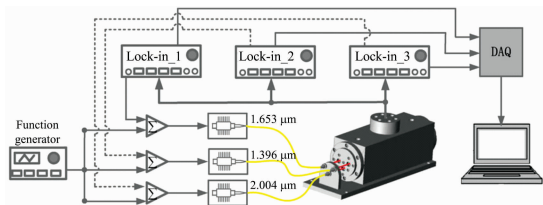


图 10 多通道光声池气体检测系统

Fig. 10 Gas detection system of multi-channel photoacoustic cell

3 石英增强光声光谱技术在多气体检测中的应用

用于光声光谱气体检测的麦克风经历了从传统的电容式麦克风到驻极体麦克风，再到光纤麦克风、悬臂梁麦克风的发展历程。光纤法布里-珀罗干涉仪由于其抗电磁干扰、高灵敏度等优点被广泛应用于压力和声波传感器。2011 年，大连理工大学的于清旭课题组设计了一种光纤 F-P 声波传感器^[47]。结构如图 11 所示，其在 200 Hz~7 kHz 范围内有较为平坦的频率响应，结合一阶纵向共振式光声池，实现了对乙炔气体的 1.56 nL · L⁻¹ 的检测极限。2003 年，芬兰的 Wilcken 等设计了一种悬臂梁麦克风，并首次将它应用到光声光谱气体检测系统中^[21]，他们从理论和实验上证明了这种新型的光声信号探测方式可以获得更高的检测灵敏度。这种基于悬臂梁麦克风的光声光谱技术被称为悬臂梁增强型光声光谱，其结构如图 12 所示^[48]，光声效应产生的声压迫使悬臂发生位移，通过迈克尔逊干涉仪测量悬臂的位移量用来表示光声信号的大小。相比于薄膜四周固定的麦克风，悬臂梁麦克风只有一端固定，因此它对声压的灵敏度更高。2018 年，大连理工大学的陈珂等将光纤麦克风体积小、抗电磁干扰的优点以及悬臂梁麦克风高灵敏度的优点结合，设计了一种新型的光纤 F-P 悬臂梁麦克风^[49]，其结构如图 13 所示，该麦克风的信噪比比传统的电容式麦克风高出 10 倍。之后，刘琨等提出了一种基于压电薄膜的悬臂梁光声光谱^[50]，他

们将具有压电特性的薄膜做成悬臂，当光声信号使悬臂发生位移时，悬臂由于其压电特性能够直接产生电信号，而不再需要光学干涉仪测量其位移，使系统更加简单。

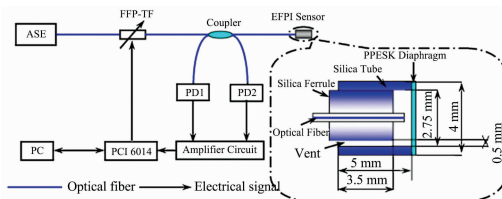


图 11 光纤声波传感器探测单元原理图

Fig. 11 Schematic of fiber acoustic sensor detection unit

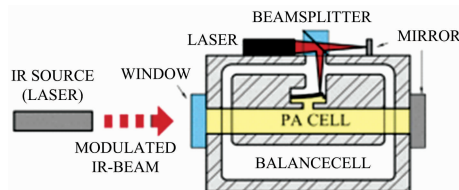


图 12 悬臂梁增强型光声光谱探测器原理图

Fig. 12 Schematic of cantilever enhanced photoacoustic spectroscopy detector

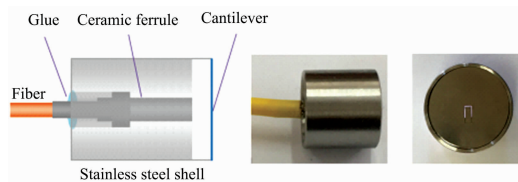


图 13 光纤 F-P 悬臂梁麦克风结构示意图

Fig. 13 Structure diagram of fiber F-P cantilever sensing

石英增强光声光谱技术是近年来新发展起来的一种新型光声光谱技术，2002 年，美国 Rice 大学的 Kosterev 等率先提出使用石英音叉代替传统的麦克风^[51]，开创了石英增强型光声光谱技术在气体检测领域的应用。石英增强光声光谱技术利用具有压电特性的石英音叉来探测微弱的光声信号，光声信号的频率与石英音叉谐振频率一致时，高品质因数的石英音叉共振产生共振，从而实现微弱光声能量的积累与放大，通过其压电特性把光声信号转化为电信号。石英音叉对环境噪声非常不敏感，可有效抑制环境噪声，并且其具有高品质因数和体积小等优点，使石英增强光声光谱技术迅速发展。2004 年，该研究小组报道了利用石英增强光声光谱技术对 CO₂、H₂O、C₂H₂ 和 NH₃ 的同时检测^[52]。为进一步提高传感器的检测性能，国内外学者在石英音叉结构设计方面做了很多工作。可在石英音叉两侧各加一个声学共振管，这样能够增大光与气体的相互作用距离并收集整个光路上的声能，从而提高检测系统的灵敏度，其结构如图 14(a) 所示。2009 年，刘琨等提出“离轴”石英增强光声光谱系统^[53]，进一步提高了气体检测的灵敏度，其结构如图 14(b) 所示。2014 年，意大利巴里理工大学的 Spagnolo 课题组首次提出了内腔型石英增强光声光谱传感系统^[54]，将腔增强吸收光

谱技术和石英增强光声光谱技术相结合, 实现了 CO_2 的 $300 \text{ pL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的最低检测限。2017 年, 哈尔滨工业大学的马欲飞等将大功率掺铒光纤激光放大技术与石英增强光声光谱技术结合^[55], 实现了 $33.2 \text{ nL} \cdot \text{L}^{-1}$ 的检测极限。

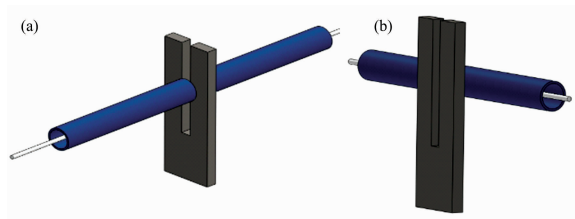


图 14 石英增强光声光谱传声器结构示意图

(a): 共轴配置; (b): 离轴配置

Fig. 14 Schematic diagram of quartz enhanced photoacoustic spectroscopic microphone

(a): On-beam configurations; (b): Off-beam configurations

自 2012 年以来, 就已经有学者对于用于石英增强光声光谱痕量气体检测的定制石英音叉进行了报道^[56], 定制的石英音叉能够激发第一泛音模式, 为多气体检测提供了新的实现方案。在这之前, 基于石英增强光声光谱技术实现多组分气体检测的方法主要有三种, 第一种是选用一个光谱范围能够覆盖所有选定气体吸收线的单一光源^[57-58], 但当各吸收线之间存在较大光谱间隙时, 由于单个光源的波长调谐限制, 不能用于多组分气体检测。第二种是采用多个激光器结合单个声学模块一起使用, 通过光学开关控制这些激光束依次通过声学模块^[59]。上述两种方案都是基于时分复用技术, 不能连续实时检测气体。第三种是将多个具有不同中心波长的光源的光耦合成一束光, 同时穿过多个不同共振频率的石英音叉^[60], 该传感器结构是基于频分复用思想, 能够实现连续实时测量。

山西大学的董磊等采用定制的石英音叉, 能够同时激发石英音叉的基频和第一泛音模式, 实现了双气体的连续实时测量^[61], 检测系统结构如图 15 所示。该方法可被视为频分复用技术, 通过在基频和第一泛音频率处的压电信号实现检测, 两种模式同时激发时, 不会产生相互干扰。基频模式的单波腹和第一泛音模式的第二波腹之间距离为 9 mm , 可以容纳两个激光束。为使信号最大化, 激励激光束必须聚焦在波腹处。但是该方法只能实现两种气体的检测。2019 年, 该团队与美国 Rice 大学的 Tittel 团队合作, 利用一个 DFB 激光器和一个 QCL 分别激发石英音叉的基频和第一泛音模式, 实现了对水蒸气和 CH_4 或 N_2O 的同时测量^[62], 他们采用两

对微谐振管同时增强基频和第一泛音振动, 进一步提高了检测灵敏度。

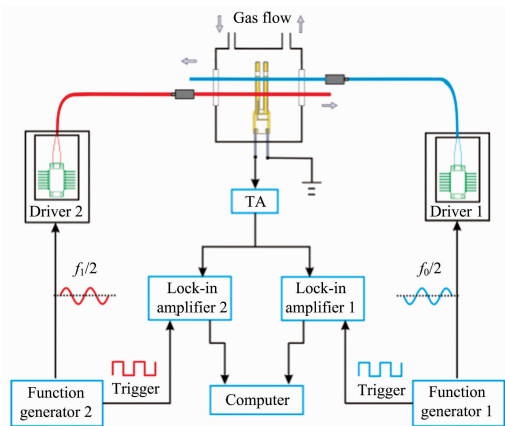


图 15 石英增强光声光谱气体检测系统

Fig. 15 Gas detection system of quartz enhanced photoacoustic spectroscopy

4 结论与展望

面对气体检测中复杂的应用环境, 多组分气体检测将是未来气体检测的研究重点。本文对光声光谱技术在多组分气体检测领域的研究现状进行了介绍和分析。单光源检测系统由于光源的波长调谐范围限制很难实现多组分气体的检测, 而多光源检测系统虽然能较好地实现多气体检测, 但检测气体种类的数量依赖于光源的数量, 这使得系统的结构复杂。多通道光声池的解决方案同样也依赖于光源的数量。石英增强光声光谱技术作为一种较新的气体检测技术, 利用其高品质因数和体积小等优点, 未来在多组分气体检测领域会有更多的应用。

综上所述, 在基于光声光谱技术的多组分气体检测中, 目前主要存在两个问题, 其一是光源决定着光声光谱气体检测系统的检测灵敏度和检测种类, 激光光源的近红外可调谐范围较窄且功率较低, 而中远红外激光器的价格相对较高, 因此研制高功率、可调谐范围宽、体积小新型光源仍然是首要任务; 其二是气体间存在交叉吸收, 这直接影响气体检测的灵敏度, 可以通过研究新的算法以降低交叉吸收带来的测量误差, 使测量值更加接近真值。近年来, 随着人工智能的快速发展以及其在各个领域的应用, 人工智能在未来的光声光谱仪器智能化中一定会起到至关重要的作用。

References

- [1] Cao Y, Sanchez N P, Jiang W, et al. Optics Express, 2015, 23(3): 2121.
- [2] LAI Wei, QIAN Jin, YUAN Zong(赖薇, 钱进, 原宗). Industrial Safety and Environmental Protection(工业安全与环保), 2007, 33(5): 37.
- [3] Liu T, Wei Y, Song G, et al. Measurement, 2018, 124: 211.
- [4] Duval M. IEEE Electrical Insulation Magazine, 2002, 18(3): 8.
- [5] Navas M J, Jiménez A M, Asuero A G. Clinica Chimica Acta, 2012, 413(15-16): 1171.

- [6] Wang C, Sahay P. *Sensors*, 2009, 9(10): 8230.
- [7] SHI Ming-kun, HU Bing, YING Hua-shan, et al(史明坤, 胡 兵, 应花山, 等). *Laser Technology(激光技术)*, 2016, (3): 426.
- [8] Webber M E, Pushkarsky M, Patel C K N. *Journal of Applied Physics*, 2005, 97(11): 113101.
- [9] Dennis Baldocchi, Markus Reichstein, Dario Papale, et al. *Eos Transactions American Geophysical Union*, 2012, 93(23): 217.
- [10] SUN Lin, LU Qi-rong, HUANG Yuan-yuan, et al(孙 林, 陆绮荣, 黄媛媛, 等). *Process Automation Instrumentation(自动化仪表)*, 2012, 33(3): 15.
- [11] Camilli G, Littlejohn L G, Wooldridge W A. *Transactions of the American Institute of Electrical Engineers*, 1959, 78(4): 1779.
- [12] Godina R, Rodrigues E M G, Matias J C O, et al. *Energies*, 2015, 8(10): 12147.
- [13] LI Wen-wen, DUAN Yi-xiang(李雯雯, 段忆翔). *Progress in Chemistry(化学进展)*, 2015, (4): 321.
- [14] Bell A G. *American Journal of Science*, 1880, s3-20(118): 305.
- [15] Rontgen W C. *Philosophical Magazine*, 1881, 11(68): 308.
- [16] Tyndall J. *Proceedings of the Royal Society of London*, 1881, 31(206-211): 307.
- [17] Viengerov M L. *Dokl. Akad. Nauk SSSR*, 1938, 19: 687.
- [18] Luft K F. *Tech. Phys.*, 1943, 24: 97.
- [19] Kerr E L, Atwood J G. *Applied Optics*, 1968, 7(5): 915.
- [20] Kreuzer L B. *Journal of Applied Physics*, 1971, 42(7): 2934.
- [21] Wilcken K, Kauppinen J. *Applied Spectroscopy*, 2003, 57(9): 1087.
- [22] Zoltán Bozóki, Andrea Pogány, Gábor Szabó. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46(1): 1.
- [23] WU Jun, TIAN Xue-hang(吴 军, 田学航). *Electrical Engineering(电气技术)*, 2013, (12): 65.
- [24] Okamura K, Ishiji T, Iwaki M, et al. *Surface & Coatings Technology*, 2007, 201(19-20): 8116.
- [25] Liu J T C, Jeffries J B, Hanson R K. *Applied Physics B*, 2004, 78(3-4): 503.
- [26] WANG Shu-tao, WANG Chang-bing, PAN Zhao, et al(王书涛, 王昌冰, 潘 钊, 等). *Optoelectronic Engineering(光电工程)*, 2017, 44(9): 862.
- [27] ZHANG Xiao-jun, ZHANG Yong-gang(张晓钧, 张永刚). *Semiconductor Optoelectronics(半导体光电)*, 2009, 30(3): 326.
- [28] Kuusela T, Peura J, Matveev B A, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2009, 51(2): 289.
- [29] Gong Z, Chen K, Yang Y, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 260(MAY): 357.
- [30] Bijnen F G C, Reuss J, Harren F J M. *Rev. Sci. Instrum.*, 1996, 67(8): 2914.
- [31] NäGele M, Sigrist M W. *Applied Physics B*, 2000, 70(6): 895.
- [32] Marinov D, Sigrist M W. *IEEE Conference on Lasers & Electro-Optics*, 2003, 2(7): 774.
- [33] Webber M E, Pushkarsky M B, Patel C K N. *Diode Lasers and Applications in Atmospheric Sensing*. Pranalytica, Inc. 1101 Colorado Ave. Santa Monica, CA 90401, USA, 2002.
- [34] LIU Shan-zheng, ZHANG Wang, YU Qing-xu(刘善峥, 张 望, 于清旭). *Chinese Journal of Lasers(中国激光)*, 2009, (4): 964.
- [35] Webber M E, Pushkarsky M, Patel C K N. *Applied Optics*, 2003, 42(12): 2119.
- [36] CHEN Wei-gen, ZHOU Heng-yi, HUANG Hui-xian, et al(陈伟根, 周恒逸, 黄会贤, 等). *Chinese Journal of Scientific Instrument(仪器仪表学报)*, 2010, 31(3): 665.
- [37] Wang J, Zhang W, Li L, et al. *Applied Physics B*, 2011, 103(2): 263.
- [38] Wang J, Zhang W, Liang L, et al. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2011, 160(1): 1268.
- [39] Menaghten E D, Grant K A, Parkes A M, et al. *Applied Physics B*, 2012, 107(3): 861.
- [40] Faist J, Capasso F, Sivco D L, et al. *Science*, 1994, 264(5158): 553.
- [41] Paldus B A, Spence T G, Zare R N, et al. *Optics Letters*, 1999, 24(3): 178.
- [42] Mukherjee A, Prasanna M, Lane M, et al. *Applied Optics*, 2008, 47(27): 4884.
- [43] Nosaka Y, Tokunaga E. *Applied Optics*, 2007, 46(29): 7267.
- [44] CHENG Gang, CAO Ya-nan, TIAN Xing, et al(程 刚, 曹亚南, 田 兴, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*. 2020, 40(8): 2345.
- [45] Besson J P, Stéphane Schilt, Luc Thévenaz. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*, 2006, 63(5): 899.
- [46] Liu K, Mei J, Zhang W, et al. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2017, 251: 632.
- [47] Wang Q, Wang J, Li L, et al. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2011, 153(1): 214.
- [48] Koskinen V, Fonsen J, Roth K, et al. *Vibrational Spectroscopy*, 2008, 48(1): 16.
- [49] Chen K, Yu Z, Yu Q, et al. *Optics Letters*, 2018, 43(14): 3417.
- [50] Liu K, Cao Y, Wang G, et al. *Sensors & Actuators B: Chemical*, 2018, 277: 571.
- [51] Kosterev A A, Bakhrirkin Y A, Curl R F, et al. *Optics Letters*, 2002, 27(21): 1902.
- [52] Weidmann D, Kosterev A A, Tittel F K, et al. *Optics Letters*, 2004, 29(16): 1837.
- [53] Liu K, Guo X Y, Yi H M, et al. *Optics Letters*, 2009, 34(10): 1594.
- [54] Borri S, Galli I, Mazzotti D, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2014, 104(9): 091114.

- [55] Ma Y, He Y, Zhang L, et al. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(3): 031107.
- [56] Dong L, Lewicki R, Liu K, et al. *Applied Physics B*, 2012, 107(2): 275.
- [57] Ma Y, Lewicki R, Razeghi M, et al. *Optics Express*, 2013, 21(1): 1008.
- [58] Wu H, Dong L, Liu X, et al. *Sensors*, 2015, 15(10): 26743.
- [59] Patimisco P, Sampaolo A, Dong L, et al. *Sensors and Actuators, B*; 2016, 227(may): 539.
- [60] Zhang Q, Chang J, Cong Z, et al. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(6): 6804308.
- [61] Wu H, Yin X, Dong L, et al. *Appl. Phys. Lett.*, 2017, 110(12): 121104.
- [62] Elefante A, Giglio M, Sampaolo A, et al. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(20): 12866.

Research Progress of Multi-Component Gas Detection by Photoacoustic Spectroscopy

WANG Qi, WANG Shi-chao, LIU Tai-yu, CHEN Zi-qiang

College of Information Science and Engineering, Northeastern University, Shenyang 110819, China

Abstract Photoacoustic spectroscopy gas detection technology is an important technology to realize trace gas detection by using photoacoustic effect. It has the advantages of high sensitivity, high selectivity, zero background signal and real-time online monitoring. It plays a vital role in the fields of environmental monitoring, mining and metallurgy, energy and electricity, medical and health care and so on. Considering the complexity of gas detection application environment, the actual detection environment is often the simultaneous existence of multiple component gases, and the content of each component gas needs to be monitored. At this time, the technology of simultaneous detection of multi-component gases is particularly important. This paper firstly introduces the basic principle and characteristics of photoacoustic spectroscopy gas detection technology and expounds on the application of photoacoustic spectroscopy technology with optical multiplexing method as the core in multi-component gas detection mainly from the perspective of the light source and photoacoustic cell, and analyzes the characteristics of quartz enhanced photoacoustic spectroscopy technology and its application in multi-component gas detection. Finally, the development trend of multi-component gas detection based on photoacoustic spectroscopy is summarized and prospected.

Keywords Photoacoustic spectroscopy; Multicomponent gas detection; Optical multiplexing; Quartz enhancement

(Received Nov. 5, 2020; accepted Mar. 8, 2021)