

气体拉曼传感增强技术研究进展与趋势

万福^{1,2}, 葛虎^{1,2}, 刘强^{1,2}, 孔维平^{1,2}, 王建新^{1,2}, 陈伟根^{1,2}

1. 重庆大学电气工程学院, 重庆 400044

2. 输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044

摘要 不论是在科学研究, 食品安全, 医学检测, 还是在安全事故预防等领域, 对多组分混合气体进行快速、准确的定性定量分析已经成为一种迫切的需求。拉曼光谱法是一种强大的气体传感方法, 既能克服传统的非光谱法检测时间长、重复性差等弱点, 又能弥补吸收光谱法无法直接测量同核双原子分子的缺点, 同时还能使用单一频率的激光器对多组分混合气体进行定性和定量分析。但由于物质固有的弱拉曼效应, 加之气体的拉曼效应一般远低于固体和液体, 这极大地限制了拉曼光谱法在气体传感领域的应用。如何提高气体的散射强度是使气体拉曼传感技术得到更广泛应用的关键。目前最主要的气体拉曼传感增强技术包括腔增强技术和光纤增强技术。腔增强技术从提高与待测气体作用的激发光强度和作用路径来从源头上增强拉曼散射信号, 包括多次反射腔增强、F-P腔增强、激光内腔增强。光纤增强则从提高球面散射光的收集效率来增强拉曼散射信号, 使绝大部分拉曼散射光都能进入光谱探测器, 包括镀银毛细管增强和空芯光纤增强。简要介绍了上述两种技术的增强原理, 汇总了研究进展以及应用现状, 并讨论了它们各自的优势以及局限性, 最后着眼于多组分痕量气体的检测, 展望了气体拉曼传感技术未来的发展趋势。尽管目前基于吸收效应的光谱分析方法在气体检测领域占据主导地位, 尤其是光声光谱法, 但在不久的将来, 气体拉曼传感技术有望在气体检测领域得到越来越广泛、越深入的应用。

关键词 拉曼光谱; 气体传感; 腔增强; 光纤增强

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3345-10

引言

痕量多组分气体检测在社会生产中有着广泛的需求, 如电力变压器故障特征气体检测(H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 , CO , CO_2)^[1]、气体绝缘金属封闭开关设备(GIS)故障特征气体检测(SO_2 , CF_4 , SO_2 , H_2S , HF , CO)^[2]、磷酸铁锂电池热失控气体分析(HCl , HF , H_2 , CO , CO_2)^[3]、天然气组分在线监测(H_2 , N_2 , CO_2 , H_2S , C_xH_y)^[4]、海水溶解气体监测(CO_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_8)^[5]、食品管理(O_2 , CO_2 , C_2H_4 , N_2)^[6]等。目前, 常用的多组分气体检测方法包括气相色谱法^[7-8]、电化学传感器法^[9]、半导体传感器法^[10]、红外吸收光谱法^[11]、光声光谱法^[12]及光热光谱法^[13-14]。气相色谱法检测灵敏度高、选择性较好, 但存在色谱柱易老化导致性能退化的问题, 必须定期进行维修与校准; 电化学传感器法及半导体传感器法检测灵敏度高、响应速度快, 但不同气体组分之间通常存在较为严重的交叉干扰, 且传感材料

易老化, 长期稳定性不理想; 红外吸收光谱/光声光谱法及光热光谱法检测灵敏度高, 但难以检测低浓度同核双原子气体(如 H_2 , N_2 和 O_2 等)。

拉曼光谱法^[15-16]是基于物质的拉曼散射效应^[17-18], 当频率为 ν_0 的入射光通过待测气体时, 入射激光会激发气体(单原子气体除外)分子产生频率为 $\nu_0 \pm \nu_R$ 的球面拉曼散射光。不同气体都有各自特定的拉曼频移 ν_R , 拉曼散射光的强度与气体的浓度线性相关, 因此通过检测拉曼散射光的拉曼频移及强度可同时定性与定量分析多种不同物质。实际中, 由于气体的振动拉曼峰强度要远高于相应的转动峰强度, 因此研究人员通常基于各气体的振动拉曼峰来对气体进行定量和定性分析。

相比传统检测方法, 将拉曼光谱用于检测多组分混合气体具有以下优势: (1)可检测除单原子气体(He, Ne, Ar等)外的所有气体组分; (2)单波长激光可实现多组分混合气体的同时测量。

由于气体散射截面极低, 拉曼信号弱, 常规自发拉曼光

收稿日期: 2021-10-21, 修订日期: 2022-03-02

基金项目: 国家自然科学基金项目(U1766217, 51977017)资助

作者简介: 万福, 1987年生, 重庆大学电气工程学院副教授

e-mail: fu.wan@hotmail.com

谱技术很难测量痕量气体,而且不同气体散射截面各异,在相同的检测系统和检测条件下,各气体组分检测下限也有所不同。国内外研究者采用各种增强方法来提高拉曼散射检测灵敏度,主要包括腔增强和光纤增强拉曼光谱技术。腔增强通过提高激发光强度和激光与气体作用路径来提高拉曼信号强度,主要包括多次反射腔增强、F-P 腔增强、激光内腔增强。光纤增强则通过提高球面拉曼散射光收集效率来提高拉曼信号强度,主要包括镀膜毛细管增强和空芯光纤增强。针对上述增强方法,本文首先简要介绍了上述各种气体拉曼信号增强技术的理论基础,并总结了目前各自的研究进展和应用。接着,从操作难度、抗环境干扰、最低检测下限等方面对比了各种增强技术的优缺点。最后,着眼于多组分痕量气体的检测,对气体拉曼增强技术的发展做出了展望。

1 腔增强拉曼光谱技术

1.1 多次反射腔增强拉曼光谱技术

多次反射腔的结构十分简单,一般由前后两块腔镜(一般为曲面镜,如图 1 所示)构成,入射激光从腔镜侧面入射,在两个腔镜之间多次反射,每次反射都会通过多次反射腔的焦点并在焦点处发生干涉现象,使激光功率在多次反射腔的焦点处增大,那么焦点处的自发拉曼散射强度也会增大。通过收集由焦点处激发的拉曼散射信号,从而提高检测灵敏度。多次反射腔增强的本质在于使激发光多次通过待测气体区域,因而对拉曼信号的增强效果主要取决于反射次数,而

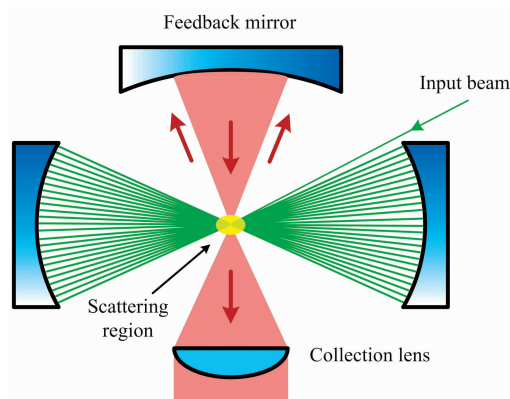


图 1 多次反射腔结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the multi-pass cavity

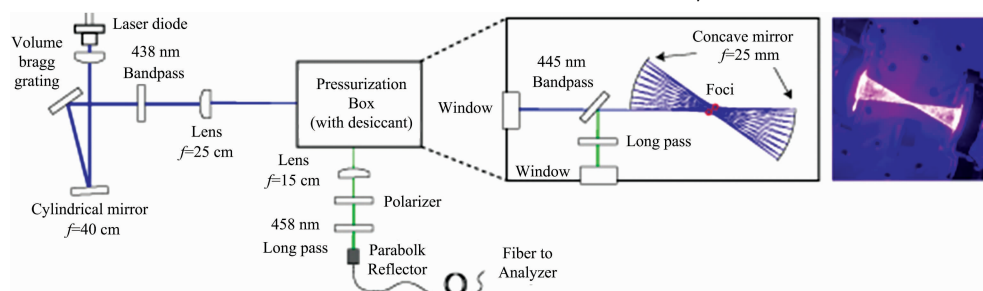


图 2 多次反射腔拉曼检测系统^[26]

Fig. 2 Multi-pass cavity Raman detection system^[26]

反射次数又取决于激发光的入射位置和入射角度^[19-20]。

Hill 等^[21]于 1972 年利用椭球面镜具有两个焦点的特性,将光聚焦到椭球面镜其中一个焦点上,则该光将通过两个焦点分别交替反射。经过多次反射后,随着两个焦点处的光通量增大,拉曼散射信号也会增大,他们在实验中使用一个 2 W 的氩离子激光器作光源,对空气中的氮气进行拉曼光谱检测,相比于单束激光,实现了 23 倍的拉曼信号增益。并在 1974 年通过改变椭球面镜的偏心率,实现了 98 倍的拉曼信号增益^[22]。在 1977 年 Hill 等^[23]又设计了另一种不同结构的多次反射腔,由前后两组反射镜和一对聚焦透镜组成。激光在两组反射镜之间反射并通过透镜的焦点,重复此过程直到激光反射腔外,焦点处的激光功率得以增大,利用收集透镜进行 90°收集,拉曼信号强度增大了 20 倍,虽然拉曼增益变低,但平台光路更加简单。

2008 年, Li 等^[25]提出近共焦腔拉曼传感增强技术,两个相对的内凹面镜构成共焦腔,入射激光在腔内可反射 50 次, 200 mW 的入射激光(532 nm)在近共焦腔的两个焦点处形成了大于 9 W 的激光功率,激光功率增益为 45 倍,大大提高了拉曼散射光的强度,对于 CO₂, CH₄, C₂H₄, C₂H₂ 和 H₂ 的检测下限分别为 126, 21, 63, 42 和 96.6 μL · L⁻¹。

Utsav^[20]等于 2011 年描述了一种用于研究自发拉曼散射的多次反射腔,他们使用波长为 532 nm 的脉冲激光器,可以实现超过 120 次的腔内反射次数,并且拉曼散射强度比单次通过的情况下增大了 83 倍,空气中的氮气拉曼光谱信噪比达到 153 倍。

2016 年, Yang 等^[5]使用两个凹面镜组成近共心多次反射腔,并将一个小体积气室放置在腔体中心处,功率为 300 mW 的 532 nm 激光器发出的激光入射到多次反射腔内。该装置用于检测海水中溶解气体的浓度,可以使拉曼信号强度增大 21 倍,在 20 s 的积分时间下, CO₂, CH₄, C₂H₆ 和 C₃H₈ 的检测下限分别低至 51.97, 9.9, 14.1 和 15.9 μL · L⁻¹。

2021 年, Muller^[26]等研制的近共心多次反射腔系统使用了波长为 443 nm、最大输出功率可达 6 W 的多模半导体激光器,腔内循环功率达到了 100 W,气体压强为 8 个大气压,如图 2 所示。该装置使用了光栅外反馈来压缩激光器线宽,使得激光在腔内多次发射后沿原路返回,从而激发光路径上的拉曼散射光基本能被全部收集。最终, H₂ 的检测下限可以达到 0.1 μL · L⁻¹。

多次反射腔增强技术对于拉曼信号增强倍数一般为几十倍，主要因为多次反射腔反射次数有限，对于激光的增益有限。

1.2 F-P 腔增强拉曼光谱技术

法布里-珀罗腔(F-P 腔)是由两个平行相对放置的高反射率反射镜(至少一个凹面镜)组成。与多次反射腔不同，激光沿腔轴入射到 F-P 腔内，并在两块反射镜之间多次反射。当满足谐振条件时(腔长等于激光半波长的整数倍)，会在腔内形成相长干涉，使腔内积聚形成高激光功率，从而提升拉曼信号强度。理论上在 F-P 腔内激光可以达到近无限次的反射次数，大大提升腔内激光功率，是增加气体拉曼散射强度的理想光学器件。但由于环境振动、温度漂移等干扰因素会破坏谐振条件，稳定 F-P 腔大都需要联合频率锁定技术来锁定腔长和激光器波长，使腔内保持稳定的谐振，从而实现稳定增强拉曼散射信号。目前，相应的频率锁定技术主要包括 Pound-Drever-Hall (PDH) 频率锁定^[27-29]和光学反馈频率锁定^[30-33]。

1.2.1 基于 PDH 锁频的 F-P 腔增强拉曼光谱技术

PDH 锁频技术主要通过负反馈调节 F-P 腔长或激光输出波长，使得腔长等于激光半波长的整数倍。图 3 是一种调激光器输出波长的 PDH 频率锁定技术基本结构。激光经过法拉第光隔离器后进入电光调制器(EOM)进行相位调制；本地振荡器(ω_m)产生正弦波调制信号，为电光调制器设置合适的工作点；经相位调制的激光载波及其边带透过偏振分束器(PBS)后耦合进入 F-P 谐振腔；由于两次经过四分之一波片($1/4\lambda$)，F-P 腔反射的激光载波及其边带将会被 PBS 反射，并传输至光电探测器(PD)；本地振荡器信号经移相器(PS)补偿相位差后，与光探测器的输出信号进行混频(Mixer)和低通滤波(LPF)，产生频率误差信号；最终误差信号经伺服放大器放大后反馈至激光器内部的压电陶瓷(PZT)，进而通过 PZT 精细调节激光器的输出波长，使之与 F-P 腔的腔长匹配。

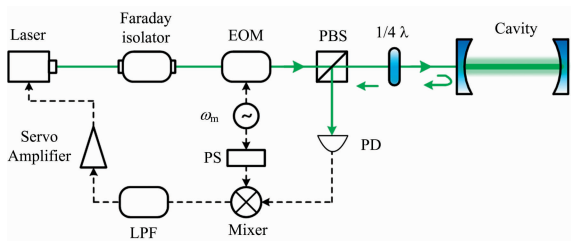


图 3 一种 PDH 系统基本组成

Fig. 3 The basic setup of a PDH system

Black 对 PDH 频率锁定技术进行了详细的理论推导^[34]。假设激光器出射光场强度为 E_0 ，角频率为 ω ，经过频率为 Ω ，调制深度为 β 的电光调制器调制后入射到腔镜，光场强度 E_{inc} 可以表示为 Ω

$$E_{inc} = E_0 e^{i(\omega + \beta \sin \Omega)t} \quad (1)$$

当调制深度小于 1 时， E_{inc} 可以用贝塞尔函数表示

$$E_{inc} \approx E_0 [J_0(\beta) e^{i\omega t} + J_1(\beta) e^{i(\omega + \Omega)t} - J_1(\beta) e^{i(\omega - \Omega)t}] \quad (2)$$

经过调制后的光场经过谐振腔反射后，利用光电探测器

来测量反射光强，输出的电信号大小可以表示为

$$P_{ref} = E_0^2 \{ J_0^2(\beta) |F(\omega)|^2 + J_1^2(\beta) |F(\omega + \Omega)|^2 - J_1^2(\beta) |F(\omega - \Omega)|^2 + 2J_0(\beta) J_1(\beta) [\text{Re}\{F(\omega) F^*(\omega + \Omega) - F(\omega) F(\omega - \Omega)\} \cos \Omega t + \text{Im}\{F(\omega) F^*(\omega + \Omega) - F^*(\omega) F(\omega - \Omega)\} \sin \Omega t + \dots + 2\Omega \text{terms}] \} \quad (3)$$

假设谐振腔由两个反射率分别为 R_1 和 R_2 腔镜组成，则

$$F(\omega) = \frac{(\sqrt{R_1} - \sqrt{R_2} e^{i\varphi})}{1 - \sqrt{R_1 R_2} e^{i\varphi}} \quad (4)$$

当调制频率很大时，边带无法进入谐振腔，则

$$\begin{aligned} \text{Re}[F(\omega) F^*(\omega + \Omega) - F^*(\omega) F(\omega - \Omega)] &\approx \\ \text{Re}\{-2\text{Im}[F(\omega)]i\} &= 0 \end{aligned} \quad (5)$$

于是，反射光强为

$$P_{ref} = J_1^2(\beta) E_0^2 - 4J_0(\beta) J_1(\beta) E_0^2 \cdot \text{Im}[F(\omega)] \sin \Omega t + 2\Omega \text{terms} \quad (6)$$

反射信号和调制信号经过混频滤波后得到误差信号为

$$\epsilon = -4J_0(\beta) J_1(\beta) E_0^2 \text{Im}[F(\omega)] \quad (7)$$

当激光与腔模临近共振时，设激光频率与腔谐振频率的差值为 $\Delta\omega$ 时

$$\epsilon = \frac{-4J_0(\beta) J_1(\beta) f \Delta\omega}{\pi f_{FSR}} \quad (8)$$

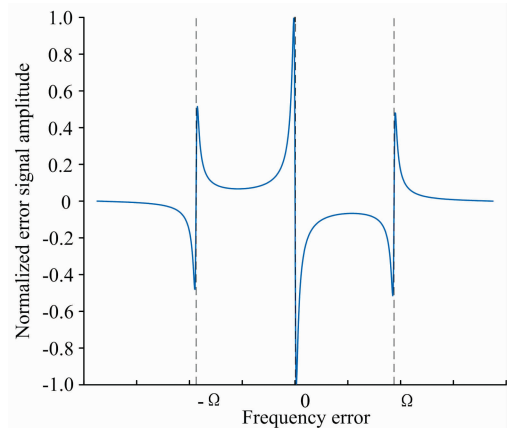


图 4 PDH 误差信号

Fig. 4 PDH error signal

通过调制谐振腔的腔长，等价于调制激光器的频率，使之在某一腔模左右变化，可得到如图 4 所示的误差信号波形。该误差信号围绕腔模中心成奇对称，可反映激光频率与腔模频率之间的偏移方向。

2001 年，Taylor^[35]描述了一种基于 PDH 锁频 F-P 腔增强的自发拉曼散射装置。使用 PDH 稳频系统调节外部谐振腔的长度与单波长激光器发出的激光波长相匹配，满足谐振条件，使激光在外部谐振腔内发生谐振，增大的腔内激光功率使散射拉曼光也随之增大。光纤泵浦的 Nd:YVO₄ 激光器(532 nm，最大功率 5 W)作为光源，装有样品气体的气室位于两个腔镜之间，拉曼散射光在 90°处收集。该装置可使谐振腔内功率最高达到 250 W。为了测量 H₂ 的拉曼信号，在拉曼气室中配置了大约 $(48 \pm 12) \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 H₂，在有效激发功率 28 W，积分时间为 60 s 的条件下，得到的振动拉曼峰 Q(1)支的信噪比大于 4(如图 5 所示)，因此该装置对

H₂ 的检测下限可以达到 10 μL · L⁻¹。这是将 PDH 锁频技术用于腔增强拉曼光谱气体检测的首次报道。

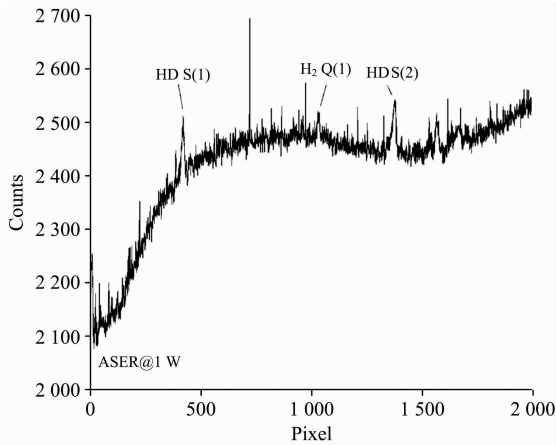


图 5 H₂ 的振动拉曼峰 Q(1) 支^[35]

Fig. 5 Raman spectrum showing H₂ Q(1) branch^[35]

2016 年, Friss^[36] 使用两个球面镜组成了 F-P 腔, 精细度接近 21 000, 两块球面镜的曲率半径为 1 m, 相隔 50 cm, 两个腔镜的反射率均为 99.985%。通过 PDH 技术, 向安装在第一块腔镜上的压电陶瓷位移器提供反馈(以更改腔体长度和频率峰值位置)并使用声光调制器对激光束进行频移来保持频率锁定。当入射激光(1 064 nm)功率为 3.7 mW 时, 腔内激光功率可达到 22 W, 增益系数约为 5 900。

2018 年, Sandfort 等^[6] 将 F-P 腔两块腔镜中的其中一个反射镜粘贴到空心环堆叠压电元件, 利用 PDH 系统调节两个反射镜之间的距离, 从而形成稳定的腔内谐振, 他们将此装置应用在食品管理中多种气体拉曼检测。780.2 nm 的外腔二极管激光器作为光源, 在 2.9 mW 的入射功率下, 腔内激光功率可达到 2.46 W, 增益因子约为 850。在 30 s 的积分时间下, O₂ 检测下限为 1 412 μL · L⁻¹, CO₂ 的检测下限为 317 μL · L⁻¹, C₂H₄ 的检测下限为 261 μL · L⁻¹, N₂ 的检测下限为 3 540 μL · L⁻¹。这是将 PDH 稳频腔增强拉曼光谱气体检测技术应用于实际的报道。

1.2.2 基于光学反馈的 F-P 腔增强拉曼光谱技术

与 PDH 稳频技术不同, 光反馈频率锁定是一种基于半导体激光器注入锁定原理的被动锁频方法^[37]。基于外部谐振腔的光反馈频率锁定过程如图 6 所示:

第一步, 激光器发出的宽带激光被耦合到光学谐振腔内, 与腔模频率对应的激光成分会在光学谐振腔内发生相长干涉, 光学谐振腔内可以建立起足够的激光功率, 其他频率的激光成分干涉相消。第二步, 在谐振腔内积聚的谐振光沿原路重新返回激光器, 而腔前镜导致的直返光与腔内的谐振光在相位上相差 180°, 二者相消, 不利于光学反馈, 因此研究人员一般通过使用 V 型腔或从腔后引入光反馈的方法来实现光学反馈, 这样可以有效避免直返光返回激光器。第三步, 窄线宽的谐振光进入到激光器后, 迫使激光器发出与外部谐振腔腔模频率一致、线宽更窄的激光, 进入光学谐振腔后可以发生相长干涉, 腔内将会建立起巨大的激光功率。

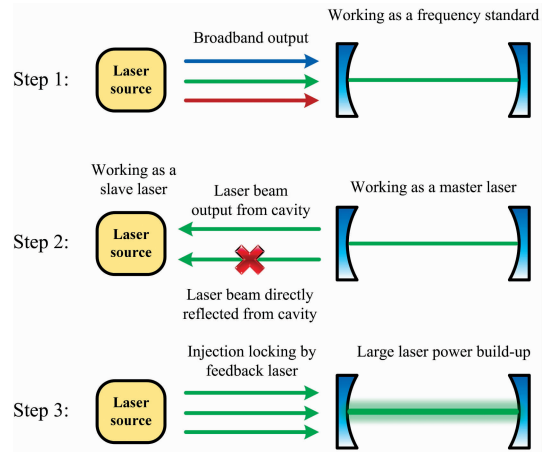


图 6 基于外部谐振腔的光反馈频率锁定过程示意图
Fig. 6 Schematic diagram of optical feedback frequency locking process based on external resonant cavity

目前有关 V 型腔光反馈的理论相对成熟, 激光器耦合频率 ω_c (激光器有反馈光的实际输出频率) 随激光器自由运转频率 ω_l (激光器没有反馈光的输出频率) 而变化的规律, 可以用一个隐函数表示^[38]

$$\omega_l = \omega_c + \sqrt{\kappa G} \cdot \frac{\sin\left(\frac{2\omega_c}{c}(L_0 + L_1) + \theta\right) - R^2 \sin\left(\frac{2\omega_c}{c}(L_0 - L_2) + \theta\right)}{1 + (2F_c/\pi)^2 \sin^2\left(\frac{\omega_c}{c}(L_1 + L_2)\right)} \quad (9)$$

式(9)中, L_0 为激光器到腔输入镜之间的距离; L_1 和 L_2 为腔臂的长度; κ 为反馈效率; $\theta = \arctan\alpha$, 是决定最佳反馈相位的重要参数, 其中 α 为半导体激光器的线宽增益因子; c 为光速; F_c 为 V 型谐振腔的精细度, G 为与激光器和外部谐振腔有关的系数。

通过调节激光器到腔的距离 L , 使得

$$L_0 = L_2 + (L_1 + L_2) \left(\frac{m}{n} - \frac{\theta}{2\pi n} \right) \quad (10)$$

此时有激光器耦合频率等于第 n 个腔模频率, 也就是

$$\omega_c = \omega_n = n\pi c / (L_1 + L_2) \quad (11)$$

通过调制半导体激光器的驱动电流, 便可以得到激光器耦合频率 ω_c 随激光器自由运转频率 ω_l 的变化, 如图 7 所示。当扫描激光频率接近腔模频率($a \rightarrow b$)时, 耦合频率向上跳变($b \rightarrow c$)。跳频后进入频率锁定范围($c \rightarrow d$)。在这个范围内, 随着自由运转频率的变化, 耦合频率将非常接近腔模频率, 可以认为激光器被锁定在腔模中。当激光器的自由运转频率继续偏离腔模频率时, 激光器将离开频率锁定范围, 频率锁定失效($d \rightarrow e$)。在锁频范围内, 腔内将积聚起高功率激光。

Hippler^[39] 等于 2010 年报道了基于光反馈频率锁定的线性 F-P 腔增强技术, 并在 2012 年应用于气相拉曼光谱检测^[40], 如图 8 所示。由两块相对的凹面镜构成, 在激光器和腔之间放了两个光隔离器来隔绝直返光对锁频的影响, 确保只有从腔后出来的谐振光经一系列光学元件最终回到激光器, 再加上激光器与腔之间的空间滤波器, 使得 10 mW 的入

射激光到腔前时只剩 3 mW。3 mW 激光在 F-P 腔内谐振，实现了约三个数量级(833)的腔内功率增强，CH₄、N₂、H₂ 和 C₆H₆ 四种气体的最小检测浓度分别为 190 μL · L⁻¹ (积分时间 20 s)，2 600 μL · L⁻¹ (积分时间 100 s)，460 μL · L⁻¹ (积分时间 50 s)，1 000 μL · L⁻¹ (积分时间 20 s)。并在 2015 年^[4]，通过更换综合量子效率达到 40%~45% 的光谱仪和 CCD，和减少一个 PBS 和空间滤波装置降低腔前激光消耗，在 30 s 的积分时间下，对 CH₄、H₂S、H₂、N₂ 的单倍信噪比检测下限分别为 50、100、140 和 1 000 μL · L⁻¹。

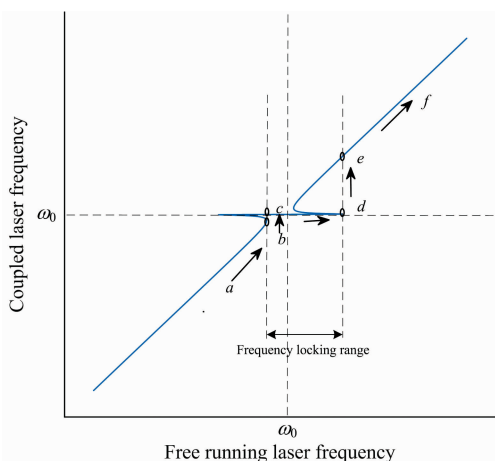


图 7 激光器耦合频率 ω_c 随激光器自由运转频率 ω_r 的变化图

Fig. 7 The relationship between the laser coupled frequency and the free-running frequency, where ω_0 is the center frequency of the cavity mode

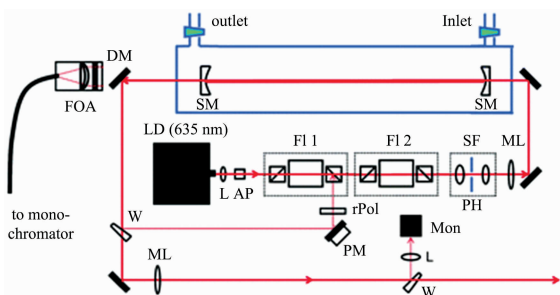


图 8 基于光学反馈的 F-P 腔增强拉曼检测系统^[40]
Fig. 8 F-P cavity enhanced Raman detection system based on optical feedback^[40]

本课题组王品一^[41]在 2019 年报道了基于光反馈频率锁定的 V 型 F-P 腔增强气体拉曼光谱技术。V 型结构的 F-P 腔可以避免直返光对锁频的影响，并同时直接从腔前引入反馈光，光路调节相较于 Hippler 的线性腔光反馈系统更加简单。在 42 mW 激光入射下，腔内功率达到了 92 W，功率增强因子将近 2 200 倍。为了提高拉曼散射光的收集效率，基于拉曼散射光的线偏振态，文中还论证了采用双臂收集的可行性，进一步提高了拉曼光的收集效率。在 200 s 的积分时间

下，CO₂、O₂、N₂ 和 C₂H₂ 的检测下限分别可达 17.4、50.7、53.5 和 5.8 μL · L⁻¹，并于 2020 年报道了该装置应用于变压器故障特征气体的同时检测^[42]。

1.3 激光腔增强拉曼光谱技术

激光器内部谐振腔的激光功率要远远高于激光器输出功率，因此，可以将气室放置于激光内腔中，从而获得较强的拉曼光，如图 9 所示：M1 为激光输出镜，反射率通常在 95%~99% 之间；M2 为高反镜，反射率通常大于 99.9%；工作物质两端的布儒斯特窗用于提升腔内激光的偏振性；对于某些气体激光器，不同波长的受激辐射将同时在腔内激发，因此可以用棱镜进行波长选择；激光内腔中的一个腔镜安装在 PZT 上，用于频率锁定；经过适当的改造，待测气体可以放置于腔内；为了稳定腔内的频率，可采用非常成熟的 PDH 锁频技术；对于激光内腔，拉曼散射光通常在 90° 方向上进行收集。

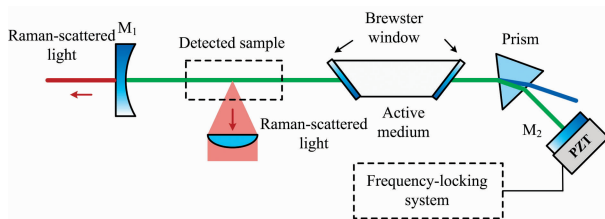


图 9 用于气体拉曼增强的拉曼激光腔结构示意图
Fig. 9 Schematic diagram of Raman laser cavity for gas Raman enhancement

Atmosphere Recovery Incorporated (ARI) 公司已开发出一种基于氦氮激光腔的商用腔增强拉曼光谱气体传感器^[43]，H₂、N₂、CO 和 CO₂ 的检测下限分别为 100、50、50 和 25 μL · L⁻¹，O₂、H₂O、C_xH_y 和 NH₃ 的检测下限均为 10 μL · L⁻¹。

2 光纤增强拉曼光谱技术

光纤增强拉曼光谱 (fiber-enhanced Raman spectroscopy, FERS) 是一种基于空芯波导提升拉曼散射收集效率的增强技术，其基本原理如图 10 所示：从图 10(a) 可以看出，拉曼散射光为球面散射，只有较小范围内的拉曼散射光才能进入探测器。而图 10(b) 中，对于光纤增强拉曼光谱气体检测，激光耦合进入光纤空芯纤芯并激发内部气体的拉曼散射光，沿不同方向传播的拉曼散射光都会被空芯光纤收集；同时，在狭小的空间内，气体与激光的相互作用将会更加强烈。因此，FERS 可以极大提升拉曼散射光的收集效率同时还能增强气体与激发光的相互作用，进而增强拉曼信号强度。

光纤增强拉曼光谱技术发展至今主要经历了三个阶段：镀银毛细管增强拉曼技术，空芯光子晶体带隙光纤增强拉曼技术，空芯光子晶体反谐振光纤增强拉曼技术。镀银的毛细管既可以提高拉曼光的收集效率，又可以减少拉曼光在管内壁的损耗。但镀银毛细管的内径一般在毫米级别，使用内径更小的空芯光子晶体光纤可以进一步减少拉曼散射光的损

耗。其中,相比于空芯光子晶体带隙光纤,空芯光子晶体反谐振光纤对激发光的传输损耗更小,有望进一步提高气体的拉曼检测下限。

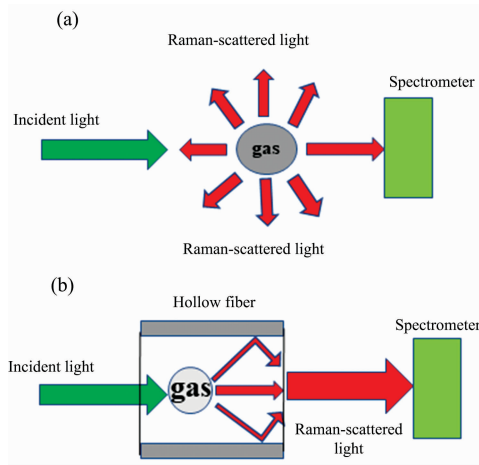


图 10 光纤增强气体拉曼光谱基本原理
Fig. 10 Basic principle of fiber-enhanced gas Raman spectroscopy

2.1 镀银毛细管增强拉曼光谱技术

在镀银毛细管增强拉曼光谱技术方面, Pearman 等^[44] 设计并搭建了基于镀银毛细管的 FERS, 采用波长为 514.5 nm, 功率为 100 mW 的氩离子激光器, 耦合方式为光纤耦合和空间耦合, 空间耦合采用由显微物镜和透镜组成的系统, 并在光纤末端贴放反射镜。在 60 s 的积分时间、0.1 MPa 压强、27 cm 光纤长度和背向收集方式下, N_2 的检测下限为 $300 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

郭金家等^[45] 搭建了镀银毛细管拉曼光谱系统, 实验采用 Nd:YAG 连续波激光器, 激光功率为 100 mW, 通过双透镜系统耦合进入空芯镀银毛细管。实验证明在 60 s 积分时间和 0.1 MPa 压强下, 背向收集下的镀银毛细管拉曼光谱系统能使空气中的 N_2 与 O_2 拉曼散射信号强度提高 60 倍; 同年, 利用 1.5 W Nd:YVO₄ 固体激光器, 65 cm 长的镀银毛细管, 在 200 s 积分时间和 0.1 MPa 下, CO_2 、 H_2O 的检测下限分别为 $143 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 和 $400 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

James 等^[46] 搭建了基于镀银毛细管的 FERS, 如图 11 所示, 实验采用 65 cm 长的镀银毛细管和 1.5 W 的 532 nm 固体激光器, 采用两个消色差透镜聚焦拉曼散射光进入光谱仪, 采用减少荧光效应的光学元件和离轴抛物镜两种方法抑制荧光信号的产生。在背向收集方式下, 50 s 积分时间和 0.1 MPa 下实现了 CO_2 、 H_2O 的同时检测, 检测下限分别为 430 和 $400 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

2.2 空芯光子晶体光纤增强拉曼光谱技术

镀银毛细管由于传输损耗大, 导致检测下限不理想, 逐渐为空芯光子晶体光纤所取代, 分为空芯光子晶体带隙光纤 (hollow-core photonic crystal bandgap fiber) 和空芯光子晶体反谐振光纤 (hollow-core photonic crystal anti-resonance fiber)。空芯光子晶体带隙光纤导光中心的折射率低于覆层折射率, 光波可以被限制在低折射率的光纤芯区传播, 传输

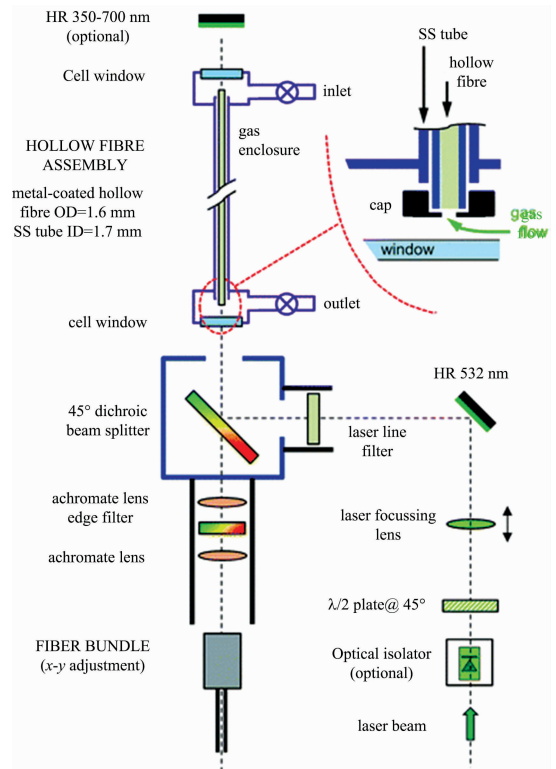


图 11 镀银毛细管拉曼检测系统^[46]

Fig. 11 Silver-plated capillary Raman detection system^[46]

损耗主要受限于材料的吸收和表面散射, 表面散射损耗正比于 $1/\lambda^3$, 在可见光范围内有着较高的损耗, 一般在 $1 \text{ dB} \cdot \text{m}^{-1}$ (波长在 532 nm 附近) 左右, 不利于可见光波段的传感。反谐振光纤利用包层空气孔构造光场相干相消的方式来导光, 传输波段较宽, 同时还具有较低的表面散射, 传输损耗更低。

由于光纤的主要战场是通信领域, 空芯光子晶体带隙光纤发展较成熟。Buric 等^[47] 首次设计搭建了前向收集的空芯镀银毛细管光纤增强平台实现了天然气的探测, 采用 30 mW, 波长为 532 nm 的固体激光器, 使用透镜将激光耦合到 2 m 长的光纤。由于受硅背景信号影响等因素, CH_4 在 0.69 MPa 压强和 1 s 的积分时间下的检测下限仅达 $5000 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$; 同年, Buric 等^[48] 使用优化(添加针孔滤波装置)的空芯光子晶体带隙光纤增强平台, 在 1 s 的积分时间和 0.69 MPa 下, CH_4 和 C_3H_8 的检测下限接近 $20 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$, 可见空芯光子晶体带隙光纤的增强效果明显优于镀银毛细管光纤。

Yang 等^[49] 搭建了基于空芯光子晶体带隙光纤的 FERS, 采用 785 nm 激光光源和长度 0.3 m 光纤开展了拉曼光谱检测实验。在 60 s 积分时间下, 空气中 N_2 、 O_2 的拉曼散射强度提高了约 700 倍, 开展了 C_7H_8 、 C_3H_6O 、 $C_2H_3Cl_3$ 的拉曼光谱实验, 在 20 s 积分时间和 0.1 MPa 下各物质检测下限分别为 400, 100 和 $1200 \mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1}$ 。

Jochum 等^[50] 利用空芯光子晶体带隙光纤增强拉曼气体传感器实现了水果运输产业中 O_2 、 CO_2 和 NH_3 等气体的监测, 该传感器使用微结构空芯光子晶体带隙光纤, 在单次测

量中同时对 O_2 , CO_2 , NH_3 和 C_2H_4 的交叉敏感程度进行研究, 实验表明不存在交叉干扰。该传感器使用 Nd:YAG 固体激光器作为光源, 纤芯直径为 $14.5 \mu m$, 长度为 $0.3 m$ 的空芯光子晶体带隙光纤。

Chow 等^[51] 设计与光纤配合使用的气体控制系统, 实验采用功率为 $100 mW$ 波长为 $785 nm$ 的单模连续波激光器, 将 CO_2 充入长度为 $2.5 m$ 的空芯光子晶体带隙光纤(型号为 HC-800-01, 纤芯直径为 $10 \mu m$, 波长在 $785 \sim 875 nm$ 处的损耗小于 $0.35 dB \cdot m^{-1}$), 利用非球面透镜将连续输出激光聚焦到光纤中进行气体拉曼光谱检测, $0.1 MPa$ 和 $25 s$ 的积分时间下的 CO_2 的检测下限达到 $15 \mu L \cdot L^{-1}$ 。

Sandfort 等^[52] 设计并搭建了背向收集空芯光子晶体带隙光纤增强拉曼检测装置, 采用功率为 $28 mW$, 波长为 $532 nm$ 的 Nd:YAG 固体激光器, 采用小孔宽度为 $50 \mu m$ 的针孔滤波装置, 并使用 $80 cm$ 长的 PBG-PCF 和 Kagome-PCF 实现了天然气混合气体的检测。在 $1 s$ 积分时间和 $0.2 MPa$ 压强下的各种气体检测下限: C_4H_{10} ($-$, $730 \mu L \cdot L^{-1}$), C_3H_8 ($-$, $1050 \mu L \cdot L^{-1}$), C_2H_6 ($440, 1070 \mu L \cdot L^{-1}$), CH_4 ($12300, 13300 \mu L \cdot L^{-1}$), N_2 ($110, 240 \mu L \cdot L^{-1}$), CO_2 ($320, 760 \mu L \cdot L^{-1}$), 其中括号中第一个代表使用 PBG-PCF(型号为 HC-580, 纤芯直径为 $2.25 \mu m$) 的检测下限, 第二个代表使用 Kagome-PCF(纤芯直径为 $12 \mu m$) 的检测下限。

Popp 等^[53-57] 设计并搭建了空芯光子晶体带隙光纤拉曼检测系统, 基本结构如图 12 所示^[53], 采用功率为 $2 W$, 波长为 $532 nm$ 的 Nd:YAG 固体激光器, 通过显微物镜将激光耦合到纤芯直径为 $7 \mu m$, 长度为 $1 m$ 的 HC-580-02 型的空芯光子晶体带隙光纤中。在 $2 MPa$ 的压强下实现了 N_2 , O_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 和 H_2 等多种混合气体同时拉曼光谱检测, 检测下限分别达到了 $9, 8, 4, 19, 0.2$ 和 $4.7 \mu L \cdot L^{-1}$ 。

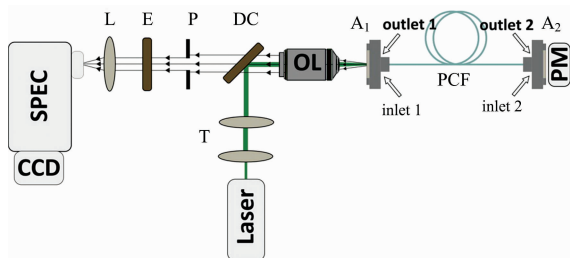


图 12 空芯光纤拉曼检测系统^[53]

Fig. 12 Hollow fiber Raman detection system^[53]

Sieburg 等^[58] 使用背向收集方式下的空芯光子晶体带隙光纤增强拉曼光谱气体检测平台实现了燃烧气体(C_2-C_4 , H_2S 在 $0.6 MPa$ 压强下)的多组分气体检测, 实验采用功率为 $250 mW$, 波长为 $640 nm$ 的二极管泵浦固体激光器, 空芯光子晶体带隙光纤的中心波长为 $675 nm$ 。积分时间在 $1 \sim 30 s$, C_3H_8 和 C_4H_{10} 的检测下限达 $20 \mu L \cdot L^{-1}$, C_2H_6 的检测下限达 $30 \mu L \cdot L^{-1}$, H_2S 检测下限达 $33 \mu L \cdot L^{-1}$ 。

在空芯反谐振光纤增强拉曼技术方面, Knebl 等^[59] 利用空芯反谐振光纤搭建了光纤增强拉曼光谱气体检测平台, 实

现了氧气和二氧化碳的检测, 在 $30 s$ 积分时间和 3.5 个大气压下检测下限分别为 125 和 $25 \mu L \cdot L^{-1}$ 。实验采用波长 $532 nm$ 的固体激光器, 功率 $1.3 W$, 该平台无需空间滤波装置, 采用 $NA=0.25$ 的物镜实现激光与光纤的耦合, 增加成像装置用于观察耦合程度。

Yerolatsitis 等^[60] 利用反谐振光纤制作了一个光纤探头, 对乙二醇进行拉曼光谱检测。在 $10 s$ 积分时间下可以清楚地看到乙二醇的特征谱线。实验采用波长 $785 nm$ 的二极管激光器, 功率为 $6 mW$, 采用光纤耦合光谱仪, 反谐振光纤纤芯直径 $28 \mu m$, 长为 $1 m$, 在 $785 nm$ 处损耗为 $0.1 dB \cdot m^{-1}$ 。

Knebl 等^[61] 利用纤芯直径为 $30 \mu m$ 的空芯反谐振光纤对烷烃类混合气体的检测下限在 $90 \sim 180 \mu L \cdot L^{-1}$ 之间。此外, 在定量分析方面, CH_4 和 H_2 的平均相对误差分别为 1.5% 、 1.1% , 准确性较高。

本课题组王建新等^[62] 通过在反谐振光纤尾部放置镀有反射膜的陶瓷插芯并用石英套筒进行固定, 使各个方向上的拉曼信号都在背向进行收集, 从而有效的使拉曼信号强度提升了 2.9 倍, 信噪比的增益倍数提升 2.5 倍。实验利用两个优化了中心孔径的小孔代替传统的空间滤波器, 简化了实验装置, 使系统的信噪比提升了 5 倍。利用该套装置在连续 $8 h$ 的环境 N_2 测量过程中实现信号的变异系数仅为 0.27% , 充分展现了测量系统的稳定性。最终将该装置运用于 H_2 和 SO_2 的气体检测, 在激光器功率为 $1.5 W$ 、实验压强为 $3.5 bar$, 积分时间为 $200 s$ 情况下, 实现 H_2 的检测下限为 $5.4 \mu L \cdot L^{-1}$ 、 SO_2 的检测下限为 $7.0 \mu L \cdot L^{-1}$ 。

3 总结与展望

多组分气体检测在许多领域有着广泛的需求, 拉曼光谱法既有着非光谱法无法比拟的快速性、高重复性、长期稳定性, 又不必像吸收光谱那样使用多个频率的激光, 具有单个激光器实现任意多种气体组分同时检测的优点。为了克服气体分子的拉曼效应弱的缺点, 目前, 研究人员提出了基于腔增强技术和光纤增强技术来增强拉曼散射信号, 所能达到的气体浓度检测下限如表 1 所示, 尚未达到某些行业(如电力变压器故障特征气体)亚 $\mu L \cdot L^{-1}$ 级别的检测要求。各拉曼光谱增强技术优缺点分析对比如下:

(1) 多次反射腔一般要求激光从腔镜侧面入射, 几乎不用考虑入射损耗, 而 F-P 型谐振腔要求激光穿过镀有高反膜的腔镜, 入射损耗特别大; 多次反射腔系统对环境温度、机械振动等噪声敏感程度要远低于 F-P 型谐振腔, 前者依靠反射次数来增强拉曼信号, 后者主要基于光的干涉, 环境噪声对腔镜表面造成的纳米级别的变化就足以使腔内功率产生较大波动, 进而影响测量的准确性; 多次反射腔内部放置有拉曼气室时对测量系统的灵敏度影响较小, 而 F-P 型谐振腔为了要实现较高功率增强, 腔镜的反射率通常会做的很高, 内部如果放置拉曼气室, 就相当于在减小腔镜的反射率, 从而极大地影响测量系统的灵敏度; 从上一点的分析中还可以得出, 多次反射腔适合原位检测, 而 F-P 型谐振腔要求腔内除了被测气体外, 不能含有其他影响腔镜反射率的物质。

表 1 检测下限汇总表

Table 1 Summary of limit of detection

增强类型	文献来源	拉曼增益倍数 (激光功率增益倍数)	最小检测下限/ $(\mu\text{L} \cdot \text{L}^{-1})$	
多次反射腔 增强	22	98	未给出	
	24	(45)	$\text{H}_2(96.6)$, $\text{CO}_2(126)$, $\text{CH}_4(21)$, $\text{C}_2\text{H}_4(63)$, $\text{C}_2\text{H}_2(42)$	
	20	83	未给出	
	5	21	$\text{CO}_2(51.97)$, $\text{CH}_4(9.9)$, $\text{C}_2\text{H}_6(14.1)$, $\text{C}_3\text{H}_8(15.9)$	
	26	(16)	$\text{H}_2(0.1)$	
F-P 型腔 增强	35	50	$\text{H}_2(10)$	
	36	(5 900)	未给出	
	6	(850)	$\text{O}_2(1 412)$, $\text{CO}_2(317)$, $\text{C}_2\text{H}_4(261)$, $\text{N}_2(3 540)$	
	4	(833)	$\text{CH}_4(50)$, $\text{H}_2\text{S}(100)$, $\text{H}_2(140)$, $\text{N}_2(1 000)$	
激光腔增强	41	(2 200)	$\text{CO}_2(17.4)$, $\text{O}_2(50.7)$, $\text{N}_2(53.5)$, $\text{C}_2\text{H}_2(5.8)$	
	43	未给出	$\text{H}_2(100)$, $\text{N}_2(50)$, $\text{O}_2(10)$, $\text{H}_2\text{O}(10)$, $\text{CO}(50)$, $\text{CO}_2(25)$, $\text{C}_x\text{H}_y(10)$, $\text{NH}_3(10)$	
	44	未给出	$\text{N}_2(300)$	
	镀银毛细管 增强	45	60	$\text{CO}_2(143)$, $\text{H}_2\text{O}(400)$
		46	未给出	$\text{CO}_2(430)$, $\text{H}_2\text{O}(400)$
	空芯光纤 增强	48	未给出	$\text{CH}_4(20)$, $\text{C}_3\text{H}_8(20)$
		49	700	$\text{C}_7\text{H}_8(400)$, $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}(100)$, $\text{C}_2\text{H}_3\text{Cl}_3(1200)$
		51	未给出	$\text{CO}_2(15)$
		55	未给出	$\text{N}_2(9)$, $\text{O}_2(8)$, $\text{CO}_2(4)$, $\text{N}_2\text{O}(19)$, $\text{CH}_4(0.2)$, $\text{H}_2(4.7)$
		58	未给出	$\text{C}_3\text{H}_8(20)$, $\text{C}_4\text{H}_{10}(20)$, $\text{C}_2\text{H}_6(30)$, $\text{H}_2\text{S}(33)$
		59	未给出	$\text{O}_2(125)$, $\text{CO}_2(25)$
61		未给出	$\text{C}_x\text{H}_y(90\sim 180)$	
62	未给出	$\text{H}_2(5.4)$, $\text{SO}_2(7)$		

另一方面,激光在 F-P 型谐振腔内的反射次数接近无限,腔镜反射率越高,反射次数也就越多,所以通常 F-P 型谐振腔对激光功率的增强倍数可以达到 3 个数量级,而多次反射腔的增强倍数一般为几十。

(2)F-P 型谐振腔和激光腔原理上都是基于光的干涉放大原理,前者内部一般只含有气体,不影响腔对激光的放大作用,后者内部会包含激光工作物质,拉曼气室,以及一些其他的锁频元件,这些都会造成光的损耗,但由于激光工作物质对光的放大作用,以上损耗可以基本忽略不计;为了激光腔内部能产生稳定的、高强度的激光,必须严格控制激光工作物质的温度,否则测量结果的准确性必会大打折扣,这就使得激光腔气体拉曼增强系统在实际难度上要远大于 F-P 型腔增强。

(3)镀银毛细管内径比空芯光纤高几个数量级,前者一般在毫米级别,后者一般在微米级别;内径大使得将激发光源耦合进入镀银毛细管更加容易,在操作上更简单,而将激发光导入空芯光纤则需要纳米级别的多维位移台;

(4)相比于腔增强,光纤增强的拉曼光谱背景噪声更强,主要是由于空芯光纤不仅放大信号,而光纤材料本身会产生荧光背景干扰;腔增强的出发点是增强与气体作用的激发光强度来提高拉曼信号,相当于从源头上产生了更多的拉曼散射光,但收集效率仍然远远低于光纤增强;而光纤增强虽然能收集绝大部分的拉曼光,但是由于激发光本身较弱,拉曼散射光并不能得到增强。

腔增强技术能从源头上增加气体拉曼散射光产生数,光纤增强技术可近似 100% 收集已经产生的拉曼散射光,如果

结合二者的优势,在增强拉曼散射光的同时,也提高收集效率,势必可以获得更低的检测下限。未来气体拉曼信号增强技术必将向光纤与谐振腔结合的方向发展,即光纤谐振腔。靳伟等人详细介绍了一种由单模光纤和空芯光子晶体带隙光纤构成的光纤谐振腔及其装配过程,并显著提高了吸收光谱的信噪比^[63]。光纤谐振腔的示意图如图 13 所示,两端的镜片构成 F-P 谐振腔,中间的空芯光纤既用作气室,又可以作为拉曼散射光的收集单元,光纤与谐振腔的结合并不是简单的增强倍数上的相加,理论上是相乘的关系。简单来说,如果谐振腔能使气体拉曼散射信号增强 1 000 倍,光纤使拉曼散射信号增强 10 倍,那么与自由空间气体拉曼光谱技术相比,拉曼散射信号最终将增强 10 000 倍。光纤谐振腔除了上述优势外,还具有体积小、重量轻、抗电磁干扰能力强的特点,未来还有潜力做成全光纤、便携式、小型化内置式在线监测单元。

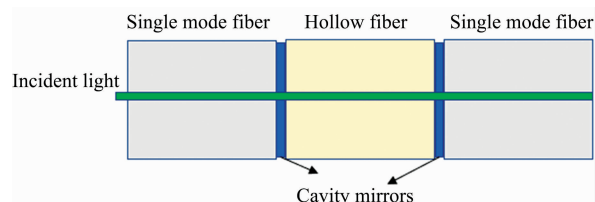


图 13 用于气体拉曼信号增强的光纤与 F-P 腔结合的结构示意图

Fig. 13 Schematic diagram of the combination of optical fiber and F-P cavity for gas Raman signal enhancement

References

- [1] CHEN Wei-gen, WAN Fu, et al(陈伟根, 万 福, 等). Proceedings of the CSEE(中国电机工程学报), 2015, 35(18): 4833.
- [2] JI Yan-song, WANG Cheng-yu, et al(季严松, 王承玉, 等). High Voltage Apparatus(高压电器), 2011, 47(2): 100.
- [3] WANG Ming-min, SUN Lei, et al(王铭民, 孙 磊, 等). High Voltage Technology(高电压技术), 2021, 47(1): 279.
- [4] Hippler M. Anal. Chem., 2015, 87(15): 7803.
- [5] Yang D, Guo J, Liu Q, et al. Applied Optics, 2016, 55(27): 7744.
- [6] Sandfort V, Goldschmidt J, Wöllenstein J, et al. Sensors, 2018, 18(3): 709.
- [7] S Matthews D E, Hayes J M. Anal. Chem., 1978, 50(11): 1465.
- [8] Cesar W, Flourens F, Kaiser C. Anal. Chem., 2015, 87(11): 5620.
- [9] Tierney M J, Kim H O L. Anal. Chem., 1993, 65(23): 3435.
- [10] Ionescu R, Llobet E, Vilanova X, et al. Analyst, 2002, 127(9): 1237.
- [11] Schiff H I, Hastie D R, Mackay G I, et al. Environ. Sci. Technol., 1983, 17(8): A352.
- [12] Havey D K, Bueno P A, Gillis K A. Anal. Chem., 2010, 82(19): 7935.
- [13] Lang Ziting, Qiao Shunda, He Ying, et al. Photoacoustics, 2021, 22: 100272.
- [14] Ma Yufei, Hu Yinqiu, Qiao Shunda, et al. Photoacoustics, 2020, 20: 100206.
- [15] Colthup N B, Daly L H, Wiberley S E. Introduction to Infrared and Raman Spectroscopy. San Diego: Academic Press, 1990.
- [16] Smith E, Dent G. Modern Raman Spectroscopy: A Practical Approach. New York: John Wiley & Sons Inc, 2005.
- [17] Raman C V, Krishnan K S. Nature, 1928, 121(3048): 501.
- [18] Long D A. The Raman Effect. New York: John Wiley & Sons Inc, 2002.
- [19] Trutna W R, Byer R L. Appl. Optics, 1980, 19(2): 301.
- [20] Utsav K C, Silver J A, Hovde D C, et al. Appl. Optics, 2011, 50(24): 4805.
- [21] Hartley D L, Hill R A. Journal of Applied Physics, 1972, 43(10): 4134.
- [22] Hill R A, Hartley D L. Applied Optics, 1974, 13(1): 186.
- [23] Hill R A, Mulac A J, Hackett C E. Applied Optics, 1977, 16(7): 2004.
- [24] Li X Y, Xia Y X, Huang J M, et al. Applied Physics B Lasers & Optics, 2008, 93(2): 665.
- [25] Li X, Xia Y, Zhan L, et al. Optics Letters, 2008, 33(18): 2143.
- [26] Velez Juan S Gomez, Muller Andreas. Measurement Science and Technology, 2021, 32(4): 045501.
- [27] Pound R V. Proc. IRE, 1946, 35(12): 1405.
- [28] Drever R W P, Ford G M, Hough J, et al. Gen. Relat. Gravit., 1980, 265.
- [29] Drever R W P, Hall J L, Kowalski F V. Appl. Phys. B, 1983, 31(2): 97.
- [30] Li H, Abraham N B. IEEE J. Quantum Elect., 1989, 25(8): 1782.
- [31] Ohshima S I, Schnatz H. J. Appl. Phys., 1992, 71(7): 3114.
- [32] Dahmani B, Hollberg L, Drullinger R. Optics Letters, 1987, 12(11): 876.
- [33] Lang R, Kobayashi K. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1980, 16(3): 347.
- [34] Black E D. American Journal of Physics, 2001, 69(1): 79.
- [35] Taylor D J, Glugla M, Penzhorn R D. Rev. Sci. Instrum., 2001, 72(4): 1970.
- [36] Friss A J, Limbach C M, Yalin A P. Opt. Lett., 2016, 41(14): 3193.
- [37] Lang R. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1982, 18(6): 976.
- [38] Morville J, Kassi S, Chenevier M. Appl. Phys. B, 2005, 80(8): 1027.
- [39] Hippler M, Mohr C, Keen K A, et al. J. Chem. Phys., 2010, 133(4): 044308.
- [40] Salter R, Chu J, Hippler M. Analyst, 2012, 137(20): 4669.
- [41] Wang P, Chen W, Wan F, et al. Opt. Express, 2019, 27(23): 33312.
- [42] Wang P, Chen W, Wang J, et al. Anal. Chem., 2020, 92(8): 5969.
- [43] Atmosphere Recovery, INC. Retrieved from <http://www.atmrev.com/>.
- [44] Pearman W F, Carter J C, Angel S M, et al. Applied Spectroscopy, 2008, 62(3): 285.
- [45] GUO Jin-jia, YANG De-wang, LIU Chun-hao(郭金家, 杨德旺, 刘春昊). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(1): 96.
- [46] James T, Rupp S, Telle H, et al. Analytical Methods, 2015, 7(6): 2568.
- [47] Buric M P, Chen K, Falk J, et al. Proc. SPIE, 2009, 7316: 731608.
- [48] Buric M P, Chen K, Falk J, et al. Applied Optics, 2009, 48(22): 4424.
- [49] Yang X, Chang A, Chen B, et al. Sensors Actuators B: Chemical, 2013, 176: 64.
- [50] Jochum T, Rahal L, Suckert R J, et al. Analyst, 2016, 141(6): 2023.

- [51] Chow K K, Short M, Lam S, et al. *Medical Physics*, 2014, 41(9): 092701.
- [52] Sandfort V, Trabold B, Abdolvand A, et al. *Sensors*, 2017, 17(12): 2714.
- [53] Yan D, Popp J, Pletz M W, et al. *Analytical Methods*, 2018, 10(6): 586.
- [54] Yan D, Popp J, Pletz M W, et al. *ACS Photonics*, 2017, 4(1): 138.
- [55] Knebl A, Yan D, Popp J, et al. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2018, 103: 230.
- [56] Hanf S, Keiner R, Yan D, et al. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(11): 5278.
- [57] Kanf S, Bogozi T, Keiner R, et al. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(2): 982.
- [58] Sieburg A, Schneider S, Yan D, et al. *Analyst*, 2018, 143(6): 1358.
- [59] Knebl A, Domes R, Yan D, et al. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(12): 7562.
- [60] Yerolatsitis S, Yu F, McLaughtrie S, et al. *Journal of Biophotonics*, 2019, 12(3): e201800239.
- [61] Knebl A, Domes C, Domes R, et al. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(30): 10546.
- [62] Wang Jianxin, Chen Weigen, Wang Pinyi, et al. *Opt. Express*, 2021, 29(20): 32296.
- [63] Tan Y, Jin W, Yang F, et al. *Journal of Lightwave Technology*, 2017, 35(14): 2887.

Research Progress and Trend of Gas Raman Sensing Enhancement Technology

WAN Fu^{1,2}, GE Hu^{1,2}, LIU Qiang^{1,2}, KONG Wei-ping^{1,2}, WANG Jian-xin^{1,2}, CHEN Wei-gen^{1,2}

1. College of Electrical Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China

2. State Key Laboratory of Power Transmission and Distribution Equipment and System Safety and New Technology, Chongqing 400044, China

Abstract Whether in scientific research, food safety, medical testing, or in the fields of safety accident prevention, fast, accurate, qualitative and quantitative analysis of multi-component mixed gases has become an urgent need. Raman spectroscopy is a powerful gas sensing method. It can overcome the shortcomings of traditional non-spectroscopic methods, such as long detection time and poor repeatability, and it can also make up for the shortcoming of absorption spectroscopy that cannot directly measure homonuclear diatomic molecules. A single-frequency laser can be used for qualitative and quantitative analysis of multi-component mixed gases. However, due to the inherently weak Raman effect of matter, and the Raman effect of the gas is generally much lower than that of solid and liquid, this greatly limits the wider application of Raman spectroscopy in gas sensing. Improving the scattering intensity of gas is key to making gas Raman sensing technology more widely used. Currently, the most important gas Raman sensing enhancement technology includes cavity enhancement technology and optical fiber enhancement technology. Cavity enhancement technology enhances the Raman scattering signal from the source by increasing the intensity and path of the excitation light that interacts with the gas to be measured, including multiple pass cavity enhancement, F-P cavity enhancement, and laser cavity enhancement. Fiber enhancement, including silver-plated capillary tube enhancement and hollow fiber enhancement, enhances the Raman scattering signal by improving the collection efficiency of spherical scattered light so that most of the Raman scattered light can enter the spectral detector. This paper briefly introduces the enhancement principles of the above two technologies, summarizes the research progress and application status, and discusses their advantages and limitations. Finally, focusing on detecting multi-component trace gases, it looks forward to the future development trend of gas Raman sensing technology. Although the current spectrum analysis method based on the absorption effect dominates the field of gas detection, especially photoacoustic spectroscopy, shortly, gas Raman sensing technology is expected to be more extensive and in-depth in the field of gas detection.

Keywords Raman spectroscopy; Gas sensing; Cavity enhancement; Optical fiber enhancement

(Received Oct. 21, 2021; accepted Mar. 2, 2022)