

基于光声光谱技术的多组分气体探测研究进展

邵晓鹏^{1,2}, 张乐^{1,2}, 刘丽娴^{1,2}, 尹旭坤^{1,2}, 章学仕^{1,2}, 苏永亮^{1,2}

(1. 西安电子科技大学物理与光电工程学院, 西安 710071; 2. 西安电子科技大学西安市计算成像重点实验室, 西安 710071)

摘要: 多组分痕量气体检测在工业、军事、农业和医疗等领域均有着重要的研究和应用价值。高性能光声光谱技术因其灵敏度高、响应快、选择性高及非接触式实时连续测量等优点受到人们的青睐。本文首先对多组分气体监测需求和光声光谱技术的主要优势和基本原理进行阐述; 然后从光源分类的角度出发, 介绍了现有多组分气体测量技术的最新研究进展, 概括光声光谱中常用的探测方式, 包括多路复用技术和干涉型傅里叶变换红外光谱等, 并对其具体的适用范围和优缺点进行了对比分析。同时, 针对实际应用环境中气体传感系统主要存在的光谱干扰和吸附效应的问题, 介绍了相应的解决方法。最后, 对光声光谱多组分探测方法的未来发展方向进行了总结和展望。

关键词: 光声光谱; 痕量气体检测; 多组分探测; 半导体激光; 波长调制

中图分类号: O433.4; TP212 **文献标志码:** A

Review of Multicomponent Gas Sensors Based on Photoacoustic Spectroscopy Technology

SHAO Xiaopeng^{1,2}, ZHANG Le^{1,2}, LIU Lixian^{1,2}, YIN Xukun^{1,2}, ZHANG Xueshi^{1,2}, SU Yongliang^{1,2}

(1. School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China; 2. Xi'an Key Laboratory of Computational Imaging, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: Multi-component trace gas detection has important research and application value in industrial, military, agricultural, medical and other fields. Photoacoustic spectroscopy technology is favored by researchers since its high sensitivity, fast response, high selectivity, non-contact real-time continuous measurement and other advantages. Firstly, the basic principle of acoustic spectroscopy and the demand for multicomponent gas monitoring are expounded in this manuscript. Then, in the perspective of light source classification, the existing multicomponent gas measurement technology of the latest research progress is introduced. The commonly used photoacoustic spectroscopy is also reported including multiplexing technology and Fourier transform infrared spectrum interferometric, etc. The application scope, advantages and disadvantages are compared and analyzed. At the same time, the spectral interference, adsorption-desorption effect and the corresponding solutions of the gas sensing system are introduced in view of the practical application environment. Finally, the future development of multicomponent photoacoustic spectroscopic detection methods is summarized and prospected.

Key words: photoacoustic spectroscopy; trace gas detection; multicomponent detection; semiconductor laser; wavelength modulation

引言

多组分痕量气体的定性定量检测在环境污染监测、工业生产和排放测量、医学诊断、农业和食品安全等众多行业应用越来越受到重视^[1-3]。通常气体检测系统需要具有高灵敏度(ppm或ppb级别, ppm和ppb一般指摩尔分数或体积分数, ppm为百万百分比浓度, ppb为十亿百分比浓度), 高选择性(针对特定物质的检测以及避免其他潜在物质的干扰)、多组分探测能力、实时在线测量和大的动态响应范围等特点。如今的常规方法, 例如电化学技术^[4]、化学发光法^[5]及气相色谱(Gas chromatography, GC)^[6]等化学技术, 已经可用于气体检测的实际应用, 但是它们的灵敏度、选择性、长时间测量和离线操作等并不总能满足苛刻的应用需求。例如, 化学发光法和湿化学分析法可用于大气污染监测, 但是这些方法响应时间较慢, 通常要数十几分钟甚至几个小时, 并且在区分类似NO和NO₂这些气体分子时没有选择性, 特别是在低浓度下容易发生交叉干扰, 无法分辨^[7]。目前充油式电力变压器溶解气体的检测方法主要采用热导池、半导体传感器或电化学传感器, 但这些传感器普遍存在对各待测气体浓度响应线性度不好、动态范围较小、对气体的选择性不够理想等问题, 在信号采集传输过程中使其检测精度和长期稳定性不能保证, 此外多组分气体间的交叉影响也会引起检测误差^[8]。挥发性有机化合物(Volatile organic compounds, VOCs)的监测也已引起长期关注。VOCs有数百种挥发性有机化合物, 其中相当一部分气体对人体健康有害或会对生态环境造成危害。传统色谱方法进样的特性决定了VOCs检测时间较长, 不可能做到连续在线监测; 温度对色谱柱分离效果的影响以及色谱柱使用一段时间后需要清洗等同样决定了色谱柱技术不适用于现场的在线监测应用^[9]。呼吸气检测分析可用于病症的早期医疗诊断^[10]。现有检测方法都存在检测选择性低、需要频繁校准、离线检测时间长以及无法检测到未知化合物等缺点, 因此急需开发具有高灵敏度和高选择性、动态范围大以及能够实时测量的气体传感系统。

针对商用气体检测仪测量精度不高、稳定性差、测量组分单一及离线测量时间长等问题, 研发基于光谱法的新型高灵敏度多组分痕量气体传感系统已经成为一项重要的研究课题。相比于化学探测法, 光学探测是利用目标气体分子对光的选择吸收特性, 通过调制激励光源测量通过气体前后的变化量(直接吸收光谱)或探测气体分子退弛豫产生的光声信号(间接光谱探测技术)来获取气体的光谱和浓度信息, 具有探测灵敏度高、气体选择性好、多组分探测能力、响应速度快及长期稳定性好等优势, 并且不需要样品制备, 是不消耗气样的无损检测, 能够实现特定环境气体的非接触式实时在线监测。物质的分子结构特征对其光谱的强度、频率和形状有直接的影响, 光谱的谱峰数目、波长位置、形状和强度随着物质的结构和所处状态的不同而发生改变。因此, 通过物质分子或原子的光谱信息可以对物质可能含有的官能团进行推测。现有的气体检测光谱仪包括差分光学吸收光谱仪(Differential optical absorption spectroscopy, DOAS)^[11]、傅里叶变换红外光谱仪(Fourier transform infrared spectroscopy, FT-IR)^[12]、光声光谱(Photoacoustic spectroscopy, PAS)^[13]、光检测和测距系统^[14]。直接吸收光谱技术探测灵敏度高, 但在测量目标气体之前都需要对入射光强进行标定, 容易受到探测器功率极限和波长等性能的限制, 而间接光学测量法(主要是光声谱技术)是通过检测气体分子从激发态回到基态时的声波等能量信息, 可实现无波长选择性探测。

PAS技术原理是基于待测气体分子对选择合适波长的调制光的吸收, 以完成对气室中产生的声波探测。该声波的幅度与气体浓度成正比, 如果在音频频率范围内调制激光束, 则可以使用灵敏的麦克风、悬臂梁和石英音叉等声波探测器对其进行检测。不同于直接吸收光谱技术, 光声光谱技术具有显著的优势:(1)探测器无波长选择性, PAS只对激发的声信号敏感, 所以不需要光电探测器, 能够突破光电探测器对光源波段的限制, 即可以使用从紫外到可见光、红外乃至太赫兹等所有波段, 增加了气体分

析的门类;(2)无背景信号,即没有气体吸收时,传感器的输出信号理论上为零,光声光谱法不易受杂散光的影响,相对于直接吸收法的背景噪声干扰大大减小,系统长期稳定且使用寿命长,从而允许传感器工作在大的动态范围内且具有高信噪比特性;(3)传感器的探测灵敏度与激励光功率成正比,在传感器未达到饱和吸收的情况下,可以使用EDFA等放大器提升光源功率刷新检测极限,提升探测灵敏度;(4)可以实现多组分混合气体同时检测,PAS可以选择不同气体的吸收线处进行检测,避免其他组分特征频谱的交叉干扰。

光谱法的关键之处在于不同物质分子对特定波段光能量的吸收,因此光源是决定PAS气体检测灵敏度和选择性的重要器件。1880年Bell第一次提出了光声效应^[15],但由于缺少合适的激励光源,PAS技术的研究几乎处于停滞状态。直到1938年,PAS第一次应用到气体探测领域,Viegerov利用黑体辐射光源对CH₄和CO₂的浓度进行了检测^[16]。之后,高性能半导体激光光源的出现极大地推动了PAS探测技术的发展^[17],尤其在痕量气体检测领域光声探测显现出其独特的优越性。用于光声测量的理想光源通常是以窄带宽在单个波长下发射,以确保探测气体选择性,并且其波长可调使其能够精确地在被分析物的吸收线上进行测量。20世纪90年代以来,气体光声光谱技术取得了许多实质性的进展,主要表现在:低噪声、高灵敏度的光声池设计使气体光声检测的灵敏度大幅提高;计算机控制和数据处理技术与光声光谱仪的结合实现了多组分气体同时分析和实时连续测量。使用气体池本征频率的调制方法能够以稳定且可精确控制的频率调制光源的功率或波长。调制频率最好在千赫兹范围内,这样可以减少环境噪声和电子装置中的1/f噪声。此外,将光准直成具有低发散角的窄光束,可以减小入射孔径和光声池体积。PA信号与入射光的功率成正比,因此使用现有的高功率光源有利于提高传感器的探测灵敏度;但另一方面,如果激光光源的功率密度非常高,与待测气体物质相互作用时有可能将基态气体分子大部分激发到激发态,使得多余的光能没有办法再被物质接收,从而发生饱和效应。在这种情况下,光声信号不会随着激光功率的增加而线性增加,且高功率的激光有可能带来较高的背景噪声,影响传感器的探测性能。目前可用于PAS中的光源有:宽带非相干辐射源,包括黑体辐射源和发光二极管(Light emitting diode,LED)等^[18];可调谐激光光源,包括CO₂等气体激光器^[19]、激光二极管^[20]、量子级联激光器(Quantum cascade lasers,QCL)^[21]、带间级联激光器(Interband cascade lasers,ICL)^[22]和Nd:YAG激光器等;以及一些非线性光学设备,例如光学参量振荡器(Optical parametric oscillator,OPO)^[23]、光频率梳(Optical frequency comb,OFC)^[24]和超连续谱激光器^[25]等。

本文从激励光源的角度出发,回顾了光声光谱法用于多组分气体检测的主要研究进展,讨论了多种混合气体的复杂性带来的主要挑战,并根据光源的不同波段和不同工作方式进行分类;着重分析了不同光源在光声光谱中的优缺点,探究其对气体探测精度的影响。根据不同特定环境的实际应用场景,还讨论了系统光路配置和检测器的最新发展,以及其在灵敏度、选择性和定性定量分析中的应用。以光谱干扰和分子吸附效应为主要问题提供了相应解决方案,并论证了其在多组分气体检测的应用前景。

1 基于光声光谱法的气体探测原理

光声探测技术与基于朗伯-比尔定律的传统直接吸收光谱技术有所不同,光声光谱探测的是被样品吸收后产生的声信号,是一种零背景的测量方法,即无吸收光时不产生信号。因此,与传统的光吸收光谱法相比,光声技术有可能成为一种更准确、更灵敏的光谱技术。在传统的光吸收光谱法中,气体样品的吸收率是根据透射光的强度间接确定的,即微弱信号被叠加在高背景噪声上。

光与物质相互作用的过程包括自发辐射、受激辐射和受激吸收,在光声光谱检测中,吸收光能的气体分子从低能级跃迁到高能级,由于高能级不稳定,因此跃迁的分子将释放能量回到基态。然后通过

分子间相互碰撞的形式释放吸收的能量,将吸收的能量转换成分子平动能,平动能的增加意味着热能增加,从而使气体的温度升高,以至周围气体受热膨胀产生压力,也称作非辐射跃迁过程。因为气体吸收的光是经过强度调制或波长调制的,气体形成的压力波产生周期性的振动,即声波,其强度正比于气体浓度。因此通过探测光声信号的谱线和强度,推导反演出当前环境下的气体种类及浓度,这就是光声光谱气体检测的基本原理^[26-27]。

如图1所示,吸收光谱与电子运动、分子振动和分子转动等粒子内部运动所形成的能级相关,不同类型能级间跃迁所产生的吸收波长范围不一样。转动能级跃迁产生的光谱会出现在远红外甚至微波区域;转动/振动能级跃迁产生的光谱会出现在中红外区域;转动/振动/电子能级跃迁产生的光谱会出现在紫外-可见光-近红外区域^[28]。

当气体样品受到频率为 ν_{mn} 的入射光照射,满足入射光光子能量为气体分子中两能级能量之差的条件时,气体分子将吸收光子能量,从初始能级 E_n 跃迁至能量更高的能级 E_m ,即有

$$\sigma = \frac{\nu_{mn}}{c_{\text{light}}} = \frac{E_m - E_n}{hc} \quad (1)$$

式中: σ 为入射光的波数; c_{light} 为真空中光速(约为 3×10^8 m/s); h 为普朗克系数(6.62×10^{-34} J·s)。只有满足如式(1)频率关系的入射光子才能被气体吸收,因此不同成分的气体拥有不同的气体吸收线。

当入射光调制频率小于无辐射弛豫频率时,气体的温度就会以相同的频率被调制。根据气体运动定律,在气体体积一定的情况下,气体温度的调制会导致气体压强周期性的变化,在光声池中激发出相应的声波。用微音器检测此声波信号,即可测得气体浓度。

不同波数处气体吸收线的集合称为气体的吸收谱^[29]。气体在不同波数的吸收系数 $\alpha(\nu)$ 由单位体积内气体分子的密度 N_g 和气体分子的吸收截面 $\xi(\nu)$ 共同决定,即有

$$\alpha(\nu) = \xi(\nu) N_g \quad (2)$$

气体环境受到影响时,气体吸收谱线有可能会加宽。气体分子吸收线型加宽的物理机制可分为自然加宽、碰撞加宽和多普勒加宽3种形式。

当能量为 I_0 、调制角频率为 ω 的入射光照射至长度为 L 的气体腔(即光对气体的有效吸收长度为 L)时,气体吸收光而产生的总热量 H_{tot} 为

$$H_{\text{tot}} = I_0 (1 - e^{-\alpha(\nu)L}) e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (3)$$

式中 φ 代表激发态粒子数密度与光子流密度之间的相位延迟。当调制的入射光照射至气体光声共振腔时,气体中将会产生周期性调制的局部热源,周期性地向周围其他气体分子扩散,因而激励出同频的声波信号。产生的声波信号 S 与气体吸收光产生的热源信号 H_{tot} 、气体对入射光的吸收长度 L 、光声池常数 C 和光声池所使用的信号探测器的灵敏度 R_{mic} 相关,即有

$$S = H_{\text{tot}} \frac{C}{L} R_{\text{mic}} = I_0 (1 - e^{-\alpha(\nu)L}) \frac{C}{L} R_{\text{mic}} e^{i(\omega t - \varphi)} \quad (4)$$

光声池常数表征系统中所应用的光声池能够将所吸收的入射光经过热、声和电等形式最终转换为系统输出电信号的能力,表示为

$$C = (\gamma - 1) G \frac{L}{V} \frac{Q_1}{\omega_1} p_1(r_{\text{mic}}) \quad (5)$$

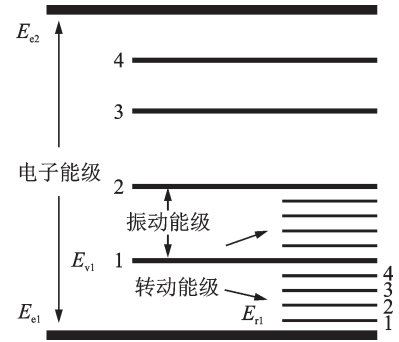


图1 分子能级示意图^[28]

Fig.1 Schematic diagram of molecular level^[28]

式中： $\gamma=C_p/C_v$ 为比热容比， C_p 和 C_v 分别为等压和等容热容量； V 表示光声池体积； G 为光声池几何系数，表征光声池与入射光形状大小等参数的耦合效率； Q_1 表示当光声池工作于共振频率时的光声池品质因数； p_1 表示位于声学探测器处 r_{mic} 的声压信号幅值。

光声气体探测装置通常由以下主要部分组成：调制光源、配气系统、气体光声池、声波检测器（麦克风、悬臂梁或石英音叉）以及用于系统测量控制和数据处理的电子单元^[30]。

光源是决定PAS系统性能的重要器件。最早用于商用PAS仪器的光源之一就是黑体辐射源，尽管选择性有限，但它仍可用于测量多种化合物的浓度^[31]。激光的产生对PAS技术发展的影响是不可估量的，它提供了窄光谱带宽和高功率光，与非相干光源相比，选择性和灵敏度高出几个数量级，大多数激光器的光束形状对于光声测量也很有利^[32]。目前LED由于其成本低、体积小、线宽窄于黑体光源，在PAS的应用发展越来越引人注目。

光调制是光声测量中的关键问题，存在不同的调制方法，例如机械调制、波长调制和脉冲调制，如图2所示，虚线框内展示了机械斩波调制方式和波长调制两种可替换的方式。对于连续波光源，最简单和最通用的调制方式是使用机械斩波器^[33]。机械斩波器几乎可以与任何类型的光源结合使用，并实现从数赫兹到数千赫兹的调制频率，但它同时是机械振动噪声的主要来源，并且容易发生故障。因此，CO₂激光器和黑体辐射源通常使用斩波器来调制，某些基于LED和QCL的系统也可以使用电调制实现光的开关式强度调制。在强度调制下测得的光声光谱能够真实地呈现出待测气体的吸收线型（一般为洛伦兹线型），但会使得光源的发射带宽被加宽，从而导致光谱选择性降低，且这种方式容易受到各类噪声影响，探测灵敏度较低。还有另一种激励方式就是对于可调谐半导体激光器的波长调制^[34]，通过注入正弦变化的电流，使激光波长周期性地进入和离开待测气体的吸收线，结合锁相放大器获得光声光谱的二次谐波，分析谐波的峰值位置和强度反演出气体的种类和浓度。波长调制通过非线性负载方法抑制了环境噪声，确保了系统有较低的背景、更高的选择性和灵敏度，并且对于具有窄吸收线（例如小分子）的分析物，基于QCL或ICL的PAS系统可以通过扫描波长实现单个光源的多组分气体测量。但是，波长调制总是伴随着残余振幅调制效应；同时，对于检测具有宽广、非特征吸收线的分析物，例如重质烃、芳族化合物或气溶胶，不宜进行波长调制。除此之外，常见的还有脉冲调制^[35]和干涉型傅里叶变换红外光声光谱^[36]等。

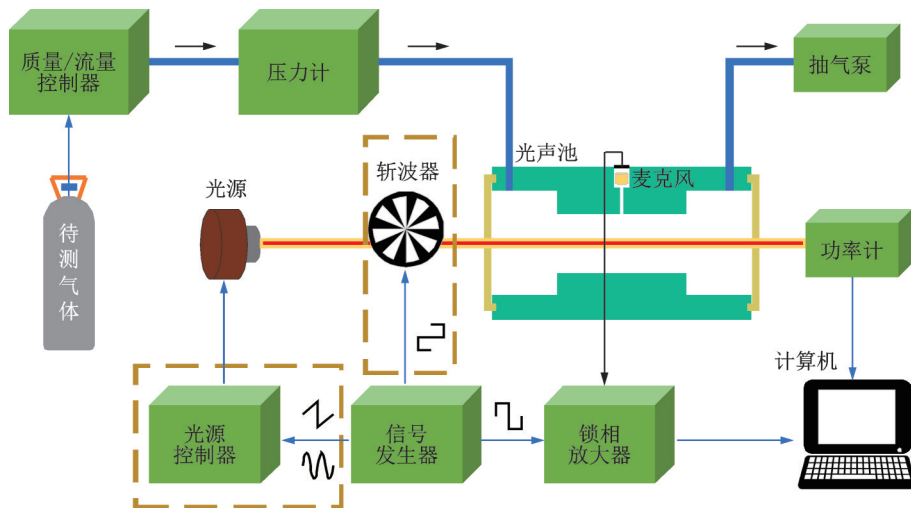


图2 光声光谱气体检测系统示意图

Fig.2 Schematic diagram of PAS gas detection system

光声池(Photoacoustic cell, PAC)的结构设计和加工是影响PAS系统的灵敏度重要因素。PAC分为非共振和共振两种模式。非共振的光调制频率远低于PAC的最低共振频率,池内的声音分布实际上与位置无关,并且不会发生光声信号的共振放大,信噪比较低。共振模式是指光源以PAC的共振频率进行调制,并且所产生的光声信号被声音共振的品质因数(Q因子)放大。用于入射调制光的光学窗口一般选择氟化钙或硒化锌窗口。圆柱型一阶纵向共振光声池^[37]作为一种结构简单、操作方便和制作成本低廉的光声池,被广泛应用于环境科学、工农业和生物医学等多个领域,除此之外还有T型光声池^[38]和双通道差分光声池^[39]等。PAC的重要特性是气体流速对池内噪声水平的影响,对于声学设计良好的光声池存在一个流速范围,在该流速范围内,流动是层流的,噪声水平与静止时差不多;超过某个阈值时,气流变得湍流,噪声级别急剧增加。高流速的好处是提高PAC对气体的动态效率,降低吸附-解吸效应,适合实时在线测量。

驻极体麦克风在PAS中的声信号探测应用最为广泛。随着微弱信号检测技术的发展,用于光声信号探测的技术也有了一些新的进步,其中最为突出的是利用悬臂梁^[40]和石英音叉(Quartz tuning fork, QTF)^[41]对光声信号进行探测。QTF常见的一维声学谐振腔如图3所示,石英音叉响应带宽窄、抗干扰性强、体积小、成本低,是未来研制小型化高灵敏度PAS气体传感器的重要方向。

为了实现多组分气体的定性定量分析,PAS技术可选择不同类型的光源和探测方式。通常近红外光源的线宽窄、集成度高、入射光斑小和成本低,可结合时分复用和频分复用等多路复用技术,进行多组分探测。但近红外波段一般处于倍频或合频谱带,检测极限较差,需配合多通池或掺铒光纤放大器(Erbium-doped optical fiber amplifier, EDFA)使用;中红外谱带的气体分子吸收线强,探测方式也多种多样,各有优点,但其装备体积大、成本高等问题一直亟待解决。下文将从光源和谱段分类的角度出发,探讨PAS技术在多组分气体检测中的最新进展,并对于各种探测方式和指标结果进行对比分析,给出多组分气体探测中一直存在的主要问题和未来发展方向。

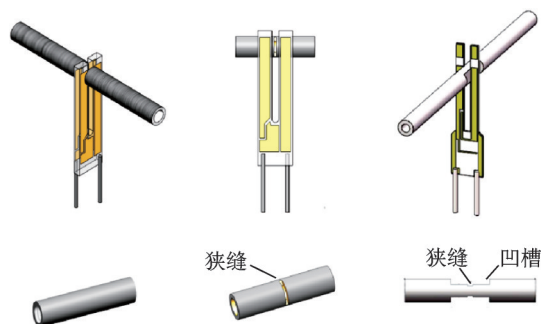


图3 QEPAS系统中常见的一维声学谐振腔^[41]
Fig.3 One-dimensional acoustic resonators in QEPAS systems^[41]

2 研究进展

2.1 基于可调谐激光器的多组分气体PAS探测技术

在现有的光声气体探测中,激光光源由于方向性好、功率高被广泛应用于光声系统中。使用可调谐激光器,不需要色散系统,线宽窄选择性强,可提高波长测量的准确度,更加精确地测量谱线的线形和轮廓。可调谐激光器,尤其是分布式反馈激光器(Distributed feedback lasers, DFB),其发散度小,可来回多次反射通过样品池^[42],增大光程,有利于测量吸收系数很小的粒子跃迁,提高了信噪比。激光器的功率密度高,可以使受激态产生可观的粒子数,更利于实现受激态的吸收,而且获得的光谱分辨率很高,可以使用多种去多普勒技术减小多普勒展宽效应,从而减小谱线线宽。下文将从近红外和中红外两种谱段的可调谐激光器出发探讨多组分气体检测技术。

2.1.1 基于近红外波段的可调谐半导体激光器的多组分气体探测技术

近红外波段也被称为泛音区,来源于分子振动的倍频或合频。近红外可调谐光纤激光器因其窄线宽、常温下工作稳定、体积小及成本低等优点,易于光纤耦合,适合波长调制,在可调范围内没有模

式跳变,更适合作为开发仪器化PAS系统的光源^[43]。近红外波段的多组分气体探测实际上就是通过确定不同待测气体分子的吸收线。由于气体分子在近红外谱带内吸收强度较弱,吸收谱之间存在一些重叠,所以需要选取多个合适的近红外可调谐激光器,同时将多路光束或信号耦合在一起,将含有多种气体吸收线的光源穿过相同装置测量区域后,分别由多个探测器或不同频率解调出最终的光谱信号。近红外多组分探测中常用的多路复用技术包括时分复用技术(Time division multiplexing, TDM)、波分复用技术(Wavelength division multiplexing, WDM)和频分复用技术(Frequency division multiplexing, FDM)。本节综述了基于近红外可调谐激光器的多路复用技术,并以气体检测极限和归一化噪声等效吸收(Normalized noise equivalent absorption, NNEA)系数^[44]为评价指标,分析了现有技术的最新成果。

2004年,苏黎世联邦理工学院^[45]首次使用了3个近红外半导体激光器,搭配单个圆柱形一阶纵向共振光声池完成了对CH₄、HCl和H₂O的多种氢化物气体光声探测,并验证了缓冲气体在PAS中的重要性,如图4所示。该实验系统所使用的3个DFB激光器波长为1 651、1 369和1 742 nm,分别对应CH₄、H₂O和HCl在近红外波段的吸收峰。光纤耦合后的平均激光功率为10 mW,使用灵敏度为10 mV/Pa的麦克风进行声信号探测,最终实现CH₄、HCl和H₂O的1 σ (σ 为气体传感器的噪声等级)检测极限分别为0.5、3和0.2 ppm。

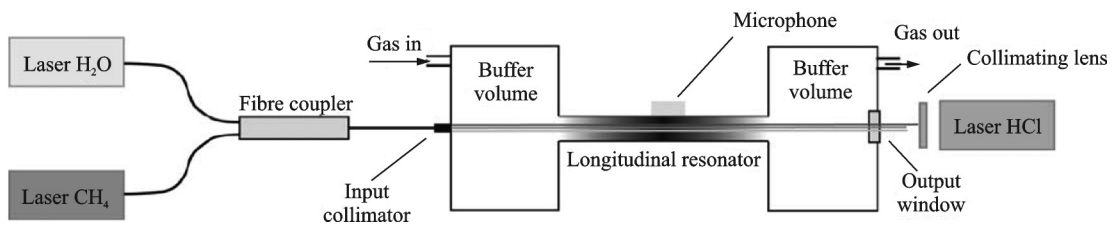
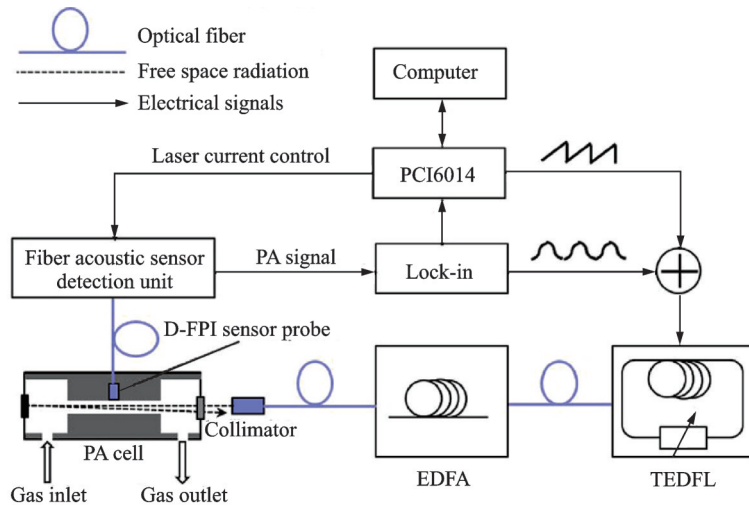


图4 苏黎世联邦理工学院多种氢化物气体光声探测系统图^[45]

Fig.4 Polyhydride gas photoacoustic detection system at ETH Zurich^[45]

为了进一步提高灵敏度,2011年大连理工大学于清旭课题组^[46]使用光纤放大器增加了近红外可调谐掺铒光纤激光器(Tunable erbium doped fiber laser, TEDFL)的入射功率,由初始的6 mW放大到500 mW的连续波输出功率,由于吸收光谱信号的强度与入射功率成正比,大大提升了气体检测的灵敏度。结合波分复用技术连续测量了H₂O、C₂H₂、CO和CO₂的混合痕量气体,光声池常压下Q值约为26,所使用的麦克风灵敏度为22 mV/Pa。之后,该组创新性地研制出了一种基于悬臂梁的Fabry-Perot白光干涉式光纤传感器,并用于多气体分析的全光学光声光谱仪^[47],如图5所示。TEDFL光源功率为4.5 mW,此干涉式光纤声波传感器具有抗电磁干扰、在易燃易爆环境中安全以及远距离传感等优点,声波检测灵敏度达到72 mV/Pa,极大地提高了气体探测灵敏度,最终实现了CH₄、C₂H₂、CO、CO₂和H₂O的1 σ 检测极限分别为87 ppm、1.3 ppb、4.6 ppm、5.5 ppm和24 ppm。

石英音叉是PAS技术中实现小型化传感器的热门选择。在采用EDFA放大光功率的基础上,2015年山西大学使用DFB激光器和TDM技术,展现了一种高选择性和高灵敏度的多组分PAS探测方式——石英增强光声光谱(Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy, QEPAS)传感器^[48],其拥有对环境噪声的抵抗力及其经验证的可靠性、坚固性和原位操作等优点,EDFA放大后的激光激发功率为1 250 mW,完成了NH₃和H₂S的实时检测,并配备了电调制消除单元,以抑制由杂散光引起的背景噪声。2019年,Yin等^[49]通过使用2个近红外二极管激光器和紫外固态激光器,并设计双通道差分圆柱形光声池,开发了用于检测SF₆分解气体中CO、H₂S和SO₂的ppb级PAS多组分气体传感系统,如图6所

图5 大连理工大学用于多气体分析的全光学光声光谱仪^[47]Fig.5 All-optical PA spectrometer for multi-gas analysis, Dalian University of Technology^[47]

示。对2个近红外激光器(波长1 568.1 nm和1 582.1 nm对应CO、H₂S的吸收峰)施加TTL电压充当控制开关实行输出光的选择,紫外光源(光谱范围240~340 nm对应SO₂的电子跃迁吸收截面)加载方波信号,通过EDFA放大入射功率(L波段近红外光源功率为1 500 mW),麦克风灵敏度为-32 dB,最后使用锁相放大器解调二倍频(2*f*)和TTL信号分离探测目标气体。在圆柱形结构的基础上,英国谢菲尔德大学开发了差分双通道亥姆霍兹共振腔中的多组分PAS探测技术^[50],与近红外和红色二极管激光器一起用于静态和流通池,分别测量了空气和天然气中的CO₂、H₂S和O₂。

2017年,Wu等^[51]提出了基于QTF的FDM技术,通过使用2个DFB激光器(输出功率分别为21.2和19.6 mW)同时激发QTF的2个共振模式频率(2 868和17 741 Hz),并通过锁相放大器解调2个不相关频率的光声信号,可以实现高灵敏度连续实时的双气体同时监测,最终H₂O检测的NNEA系数为 $9.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$,C₂H₂的NNEA系数达到 $1.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。基于QTF和FDM技术的PAS多组分气体检测系统如图7所示。

同年,安徽光机所创新地开发了一种基于多谐振腔和FDM技术的多组分气体传感器^[52],如图8所示。此多谐振腔光声池包括3个圆柱形声学谐振腔和单个麦克风,它们具有自己的特定长度,可提供不同的声学谐振频率。每个谐振腔的共振频率约为100 Hz的范围间隔开,该间隙大于长度为100 mm的典型圆柱形谐振腔共振频率曲线的半高全宽,从而确保在每个谐振腔的相敏信号解调期间没有信号串扰。使用3个近红外DFB激光器(输出功率分别为7.8、8.6和1.5 mW)实现了H₂O、CH₄和CO₂的同时测量,最终实现NNEA系数分别为 2.1×10^{-9} 、 2.9×10^{-9} 和 $6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 的高灵敏度检测。基于此3通道的多谐振腔气体传感器,之后又实现了基于可见光和短波红外范围内(404、637和805 nm)的碳质气溶胶吸光度的同时测量和分析^[53]。

2021年,山东聊城大学田存伟课题组提出了一种将TDM和FDM相结合使用的PAS多组分气体探测系统^[54],与FDM解调方法相比,这种设置可确保节省一半的锁相放大器资源,并且与TDM传感系统相比,检测时间更短。实验结果表明,针对CH₄、H₂O、CO₂和C₂H₂的气体检测极限分别为75.435、2.502、341.960和4.284 ppm。

基于近红外可调谐激光器的PAS多组分气体探测能力对比如表1所示。利用TDM技术测量多组分气体时,仅需1个探测器完成多路交替接收,但检测时间长,限制了扫描谱线的范围,TDM

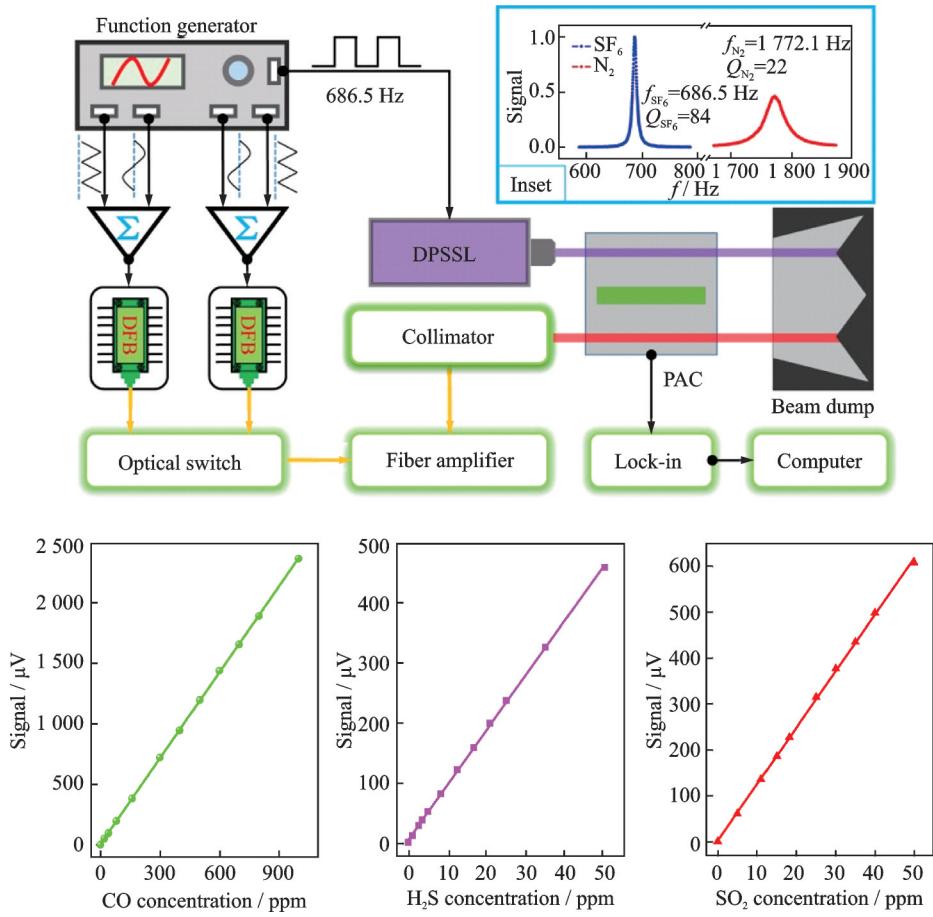


图6 SF₆分解气体PAS多组分气体传感系统^[49]

Fig.6 SF₆ decomposition gas PAS multi-component gas sensing system^[49]

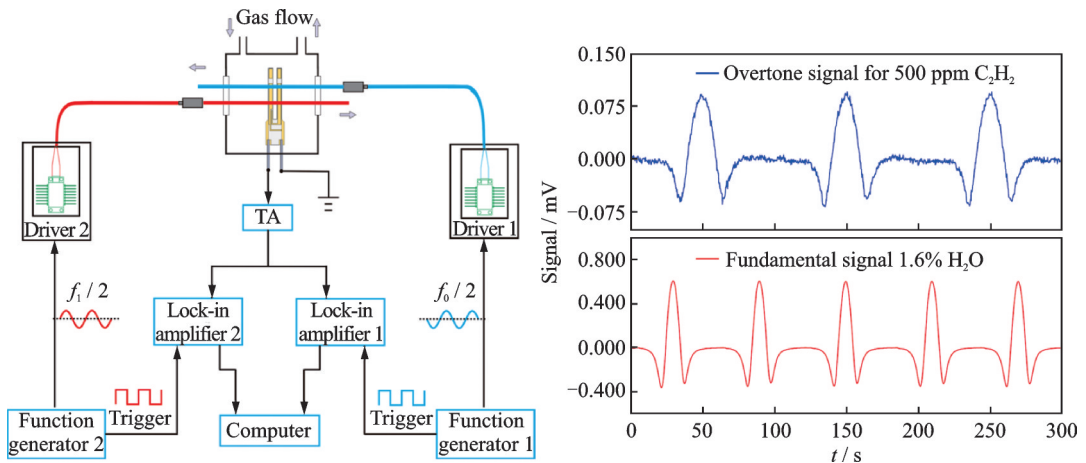


图7 基于QTF和FDM技术的PAS多组分气体检测系统^[51]

Fig.7 PAS multi-component gas detection system based on QTF and FDM technology^[51]

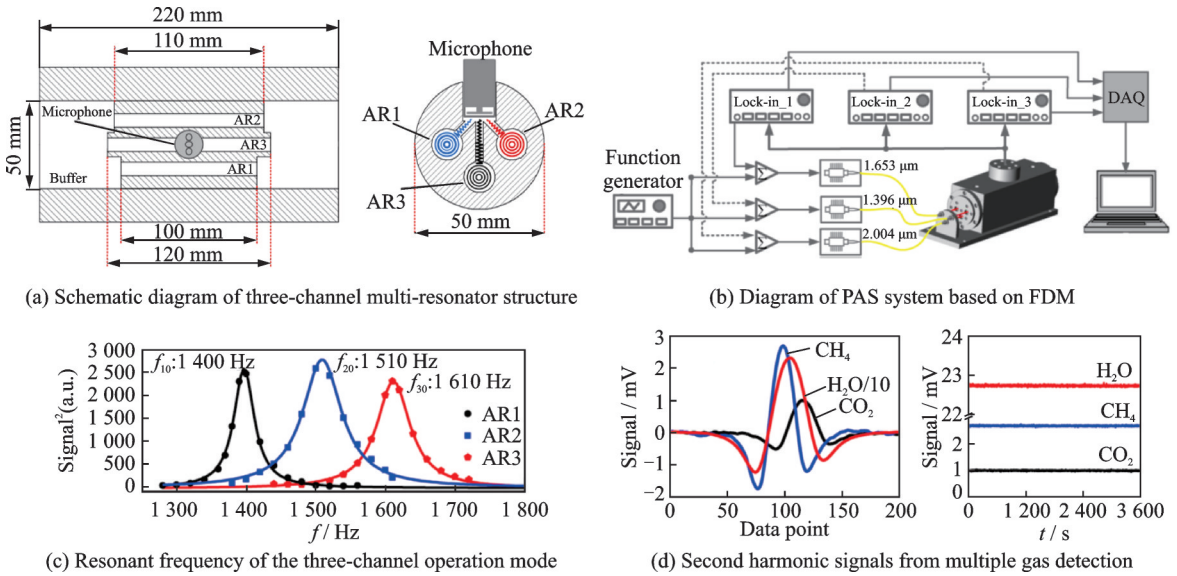


图8 基于3通道多谐振腔的PAS多组分气体检测系统^[52]

Fig.8 PAS multi-component gas detection system based on three-channel multi-resonator^[52]

表1 基于近红外可调谐激光器的PAS多组分气体探测能力对比

Table 1 Comparison of multi-component PAS gas detection capability based on near-infrared tunable lasers

多路复用技术分类	声信号探测方式	待测气体	检测极限 (1σ) (对应待测气体顺序)	参考文献
WDM	圆柱形光声池+麦克风	H ₂ O、C ₂ H ₂ 、CO和CO ₂	70 ppm、2 ppb、4 ppm和4 ppm	[46]
WDM	圆柱形光声池+基于悬臂梁的FP白光干涉仪	CH ₄ 、C ₂ H ₂ 、CO、CO ₂ 和H ₂ O	87 ppm、1.3 ppb、4.6 ppm、5.5 ppm和24 ppm	[47]
TDM	圆柱形光声池+麦克风	CH ₄ 、HCl和H ₂ O	0.5、3和0.2 ppm	[45]
TDM	QTF	NH ₃ 和H ₂ S	52和17 ppb	[48]
TDM	双通道差分光声池+麦克风	CO、H ₂ S和SO ₂	435、89和115 ppb	[49]
TDM	亥姆霍兹共振腔+麦克风	CO ₂ 、H ₂ S和O ₂	76、27和16 ppb	[50]
FDM	QTF	C ₂ H ₂ 和H ₂ O	NNEA系数: 1.51×10^{-7} 和 $9.12 \times 10^{-7} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$	[51]
FDM	多通道谐振腔+麦克风	CH ₂ 、CO ₂ 和H ₂ O	0.2、12和0.1 ppm	[52]
FDM	多通道谐振腔+麦克风	碳质气溶胶	0.78 Mm^{-1} (404 nm)、 0.31 Mm^{-1} (637 nm)和 0.2 Mm^{-1} (805 nm)	[53]
FDM+TDM	圆柱形光声池+麦克风	CH ₄ 、H ₂ O、CO ₂ 和C ₂ H ₂	75.4、2.5、342和4.3 ppm	[54]

多路测量不具有同时性,不适合测量变化快、波动较大的场合;不适合低浓度气体浓度测量。波分复用技术的优点可以实现多路信号的同时测量,保障环境的同时性,但测量系统比较复杂,需要多个探测器、耦合器和分束器等装置,成本上升。FDM技术常用于波长调制光谱技术中,只需要采用一个探测器接收吸收信号,且不需要光束的耦合和分离。但是不同频率的谐波信号需要被完全解调分离,才能避免不同信号耦合带来的串扰,且不同激光要加载不同的高频正弦调制信号,因此需

要多台锁相放大器输入不同参考频率才能解调输出多路二次谐波信号,增加了成本、体积和重量,不利于小型化。

近红外光谱能够同时分析多个样品,并且体积小、成本低,适合于集成化开发和非接触式的在线无损检测技术。近红外光谱虽然设备轻巧,系统简单,但是存在以下不足:(1)近红外光谱谱带重叠严重,大部分基团在该谱段均有吸收,因此谱峰数目一般相对较多,而且同一波段往往是多个基团信息的叠加,这样导致谱峰重叠严重、谱峰较宽,很难将待测样品单独分离出来,信息无法直观提取;(2)近红外光谱变动性大,容易受到测量环境中诸多因素的干扰,稳定性差,使得近红外光谱容易叠加干扰信号,因此需要借助复杂的分析方法减弱或消除干扰信号的影响;(3)近红外光谱吸收线强度相对中红外低,影响了近红外光谱的检测极限,尤其是低浓度环境下很难直接用于定量分析。

2.1.2 基于中红外可调谐激光器的PAS多组分气体探测技术

中红外波段也被称为基频振动区,主要来源于分子振动。这些波段比可见光和近红外区域中通常使用的泛音和合频谱段具有更强的吸收线强度,一般高出至少2个数量级。中红外光谱取决于分子的物理特性,例如原子的数量和类型、键角和键强度,可以识别和定量分子种类,特别适用于较大的分子,例如VOCs等。中红外波段的多组分气体检测通常是利用光源波长连续可调谐范围内存在的不同气体的吸收线来实现对多种类气体的测量。

最早用于PAS气体检测的中红外可调谐激光器是气体激光器,例如CO₂和CO激光器,它们的输出功率高,可调谐范围宽,但缺点包括高昂的价格和功耗以及相对较高的维护成本(通常必须每年更换CO₂激光器中的气体混合物),只能使用机械斩波器来调制光,从而增大了基底噪声,并且会受到大气二氧化碳和水蒸气的强烈光谱干扰,找到这些气体激光器的发射光谱与所研究气体的吸收光谱之间的重叠一直是待解决的问题^[55]。

Bell实验室Faist等在1994年发明的QCL^[56]为PAS技术在中红外波段开辟了新的应用领域。与其他半导体激光器输出光波长取决于其所用半导体材料不同,QCL激光器的出射光波长取决于其几何结构,它只依靠电子就能实现量子阱内的粒子数反转,进而辐射激光,并且激光波长只与量子阱层的厚度有关。基于多量子阱异质结构中的子带间跃迁,可以使用带结构工程技术在中红外的宽光谱范围内调整QCL的发射波长,因此通过控制激光器结构可以使其出射激光的波长在4~12 μm的区间内变化。按照QCL的结构特点,可以分为3种类型:法布里-珀罗量子级联激光器(FP-QCL)、分布反馈式量子级联激光器(DFB-QCL)和外腔式量子级联激光器(EC-QCL)。FP-QCL是多模输出,光功率较高;EC-QCL可实现数百波数的快速调谐,可用于混合气体光谱的探测研究;DFB-QCL在单模形式下实现连续输出,线宽较窄,光功率通常低于EC-QCL,波长可调谐范围相对较宽。按出光输出模式划分,又可分为连续波长量子级联激光器(CW-QCL)和脉冲式量子级联激光器。相比于气体激光器,出射光功率高于100 mW的QCL理论上可以实现出射光波长在中红外区间的连续调节,室温环境下操作的特点更拓宽了QCL的应用范围。此外,外腔QCL提供的波长选择范围是其工作中心波长的±5%。这些优点使得QCL激光器成为多组分气体传感器中最具潜力的激发光源。1998年,DFB-QCL首次在痕量气体测量应用中被验证,针对此项激光器的研究应用迅速增加。

为了避开待测气体谱段之间的相互干扰,研究人员一般会选择2条波段相距较远的吸收线进行测量,2006年Lima等^[57]使用两个波长分别为6.2和8 μm的脉冲QCL和差分PAC实现了亚ppmv范围内的NO₂和N₂O浓度检测,但是使用多个QCL或QCL阵列的方法无疑增加了成本和装备体积。

2013年,莱斯大学^[58]使用单个 $4.61\ \mu\text{m}$ 的高功率连续波 DFB-QCL,在 $10\ ^\circ\text{C}$ 下工作作为激励光源,输出功率为 $987\ \text{mW}$ 。基于 QEPAS 平台对处于调谐范围内吸收线的 CO 和 N_2O 进行了超灵敏度探测,并对大气环境中的 CO 和 N_2O 浓度水平进行了持续 $5\ \text{h}$ 的连续监测。基于 DFB-QCL 的 QEPAS 多组分气体探测系统如图 9 所示。

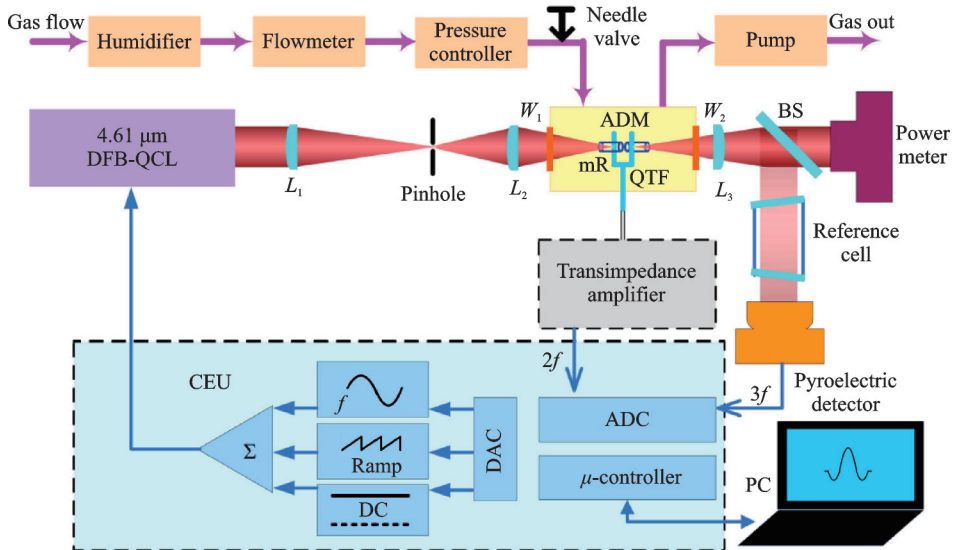


图9 莱斯大学基于DFB-QCL的QEPAS多组分气体探测系统^[58]

Fig.9 QEPAS multi-component gas detection system based on DFB-QCL, Rice University^[58]

为了消除多组分气体之间的频谱干扰,2017年香港中文大学^[59]将 QEPAS 系统处于低压环境 ($\leq 200\ \text{Torr}$) 下运行,结合 $10.5\ \mu\text{m}$ 的连续波 DFB-QCL 作为光源,充入 CO_2 当作实际应用中的主要干扰物质,建立了涉及 $\text{C}_2\text{H}_4/\text{CO}_2/\text{N}_2$ 系统中振动和平动过渡的能量传递模型,实验结果得到 C_2H_4 浓度的线性响应良好,最低检测限为 $8\ \text{ppb}$ 。

QCL 同样适用于 FDM 系统,2019年意大利巴里理工大学和山西大学开发了一种双气体 QEPAS 传感器^[60],使用中心波长 $7.71\ \mu\text{m}$ 和输出功率 $128\ \text{mW}$ 的 QCL 和 $1.39\ \mu\text{m}$ 的近红外 DFB 激光器工作在 QTF 的两种不同共振频率模式下,能够同时检测水蒸气、甲烷或一氧化二氮,检测限 (1σ) 分别为 $20\ \text{ppm}$ 、 $18\ \text{ppb}$ 和 $5\ \text{ppb}$ 。基于 QCL 和 DFB 激光器的频分复用 QEPAS 系统如图 10 所示。

中红外 $3\sim 4\ \mu\text{m}$ 谱段(基频吸收带)是气体分子吸收的特征峰区,吸收峰较稀疏,是常用来鉴定基团存在的主要区域,曾因找不到合适的激光器发光材料使得该光谱区间的气体检测技术发展缓慢。高性能 ICL 的出现为覆盖 $3\sim 6\ \mu\text{m}$ 吸收线区间的大多数烃类和有机化合物气体的痕量检测创造了新的机遇。与常规的半导体激光器不同,ICL 的有源区为串联连接,这种串联连接结构使得每个注入电子在正向偏压下可以重复利用,发射多个光子,从而提高了量子效率和电压效率。ICL 可以采用通过单个激光器和波长调制技术做多组分气体的同时检测。2019年,意大利巴里理工大学使用工作在 $3.342\sim 3.349\ \mu\text{m}$ 光谱调谐范围内的单个 ICL(最大功率为 $11\ \text{mW}$),开发了一套能同时检测 CH_4 、 C_2H_6 和 C_3H_8 的 QEPAS 系统^[61],如图 11 所示。在实验中,尽管在 ICL 工作范围内, CH_4 和 C_2H_6 以明确可分辨的吸收峰为特征的二次谐波检测很简单,但丙烷在该波段的吸收线缺少洛伦兹形状的尖锐特征,需

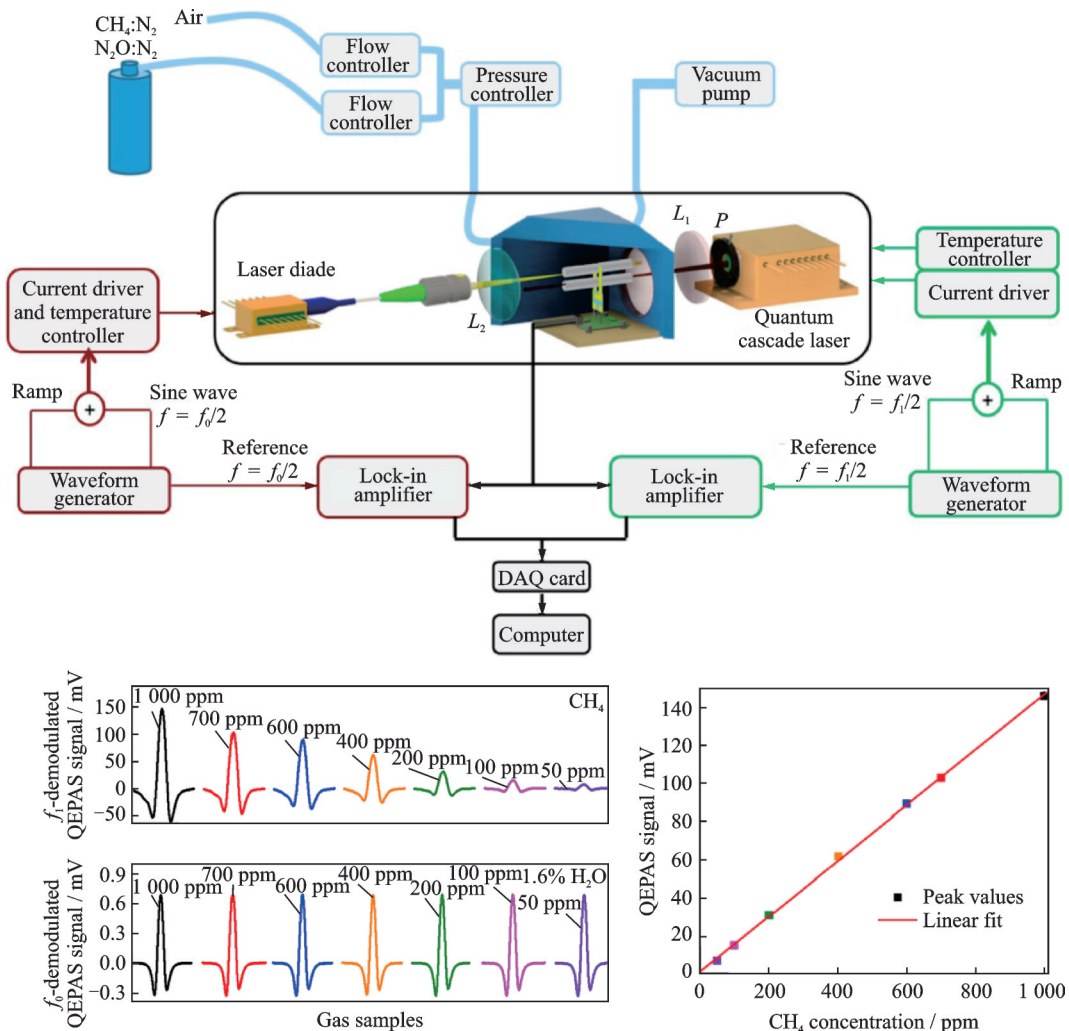
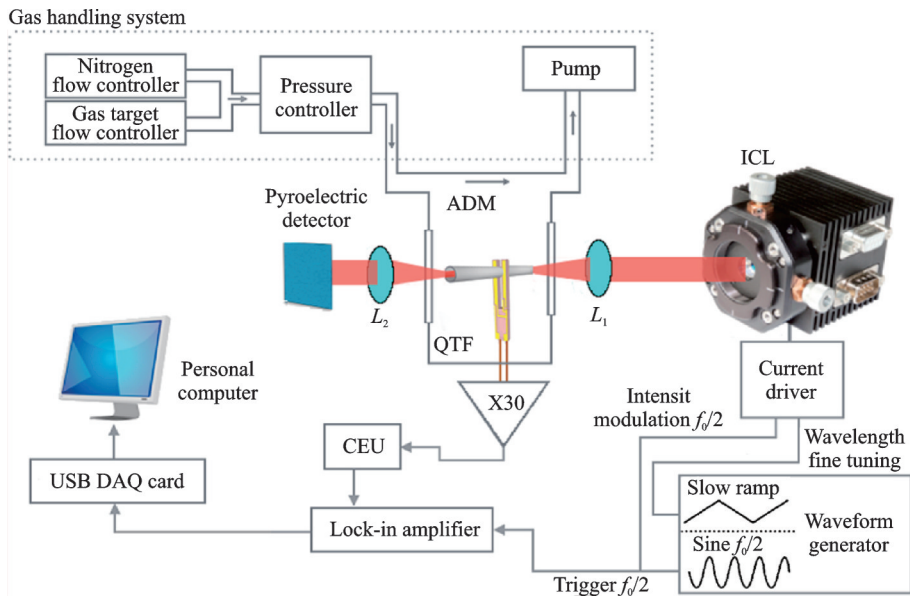


图 10 基于 QCL 和 DFB 激光器的频分复用 QEPAS 系统^[60]

Fig.10 FDM QEPAS system based on QCL and DFB lasers^[60]

要对与 C_2H_6 背景信号合并的特征宽带吸收谱建立了分析程序,从混合光谱中高精度地重建出两种烃的浓度水平。

不论是 QCL 还是 ICL,都可以通过调节温度和电流进行波段选择,从而测量吸收线相近的多组分气体,但是其可调谐范围都是相对较窄的,容易发生交叉干扰。非线性光学介质质量的提高和高性能泵浦激光器的可用性极大地增加了具有超宽调谐范围的非线性光学光源(如 OPO 和超连续谱激光)在多组分痕量气体监测中的使用。例如,2019 年 Lamar 等^[23]验证了纳秒脉冲单模中红外 OPO 在 PAS 气体测量的适用性。在 $2.8\sim 3.7\ \mu\text{m}$ 波长范围内对 CH_4 、 NO_2 和 NH_3 进行光谱测量,其中甲烷检测限为 8 ppb,对应于 NNEA 系数为 $2.9\times 10^{-7}\ \text{cm}^{-1}\cdot\text{W}\cdot\text{Hz}^{-1/2}$ 。同样地,印度理工学院使用超连续谱激光证明了宽带 PAS 技术在 $1.6\sim 2.0\ \mu\text{m}$ 波长范围内测量 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 的可行性^[62]。尽管非线性光学光源调谐范围广、气体检测灵敏度高,但目前价格昂贵、体积大、普适性不高且研究的人员相对较少,一般只适用于高精度和超精确的探测场景。

图 11 基于单个 ICL 激光器的三烃 QEPAS 气体传感器^[61]Fig.11 Trihydrocarbon QEPAS gas sensor based on single ICL laser^[61]

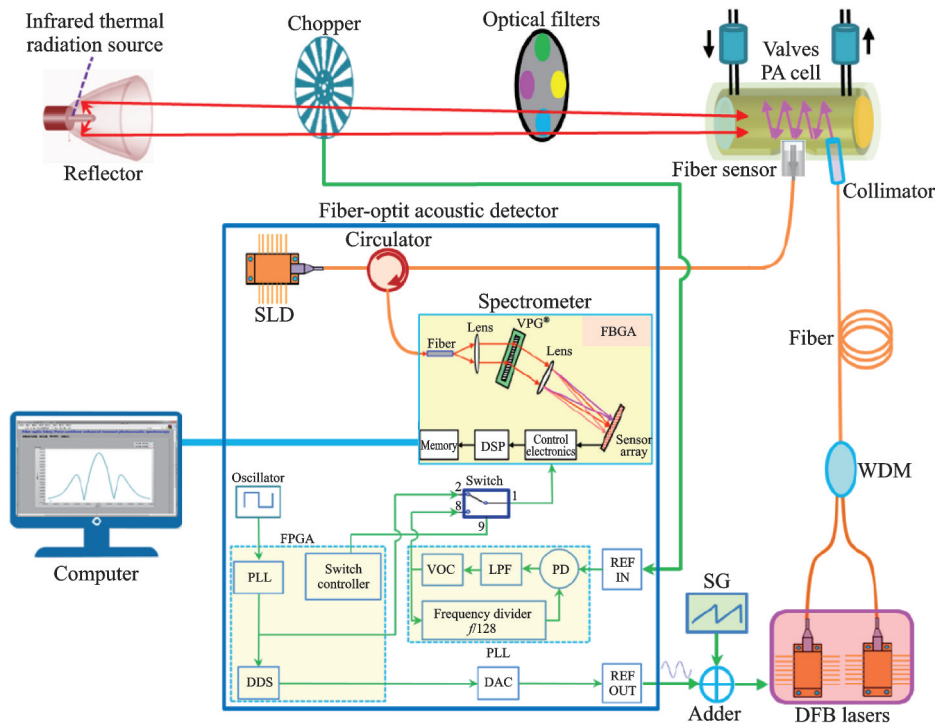
2.2 基于宽谱光源的 PAS 多组分气体探测技术

2.2.1 基于非相干宽带光源的 PAS 技术

由于一般的激光器的调谐范围窄,在进行多种组分气体同时探测时具有一定的难度。如果要进行多组分探测,则需要多个激光器或者选用调谐范围宽的激光光源,这样会增加系统的成本和体积。红外热辐射光源的光谱范围很宽,覆盖了可见光到红外波段,一般黑体辐射光源在 $1\sim 15\ \mu\text{m}$ 的范围内都会有较强的发射光功率,而且价格较低。由于其输出波长是宽范围的连续谱,所以用其对特定气体探测需要结合单色仪或滤光器等器材确保选择性,利用不同中心波长的窄带滤光片选择待测气体的吸收波长,就可以对多种组分的气体进行探测。

2020年,大连理工大学通过红外热辐射光源的双光源和光纤麦克风,开发了一种在高浓度 CH_4 背景中检测痕量 C_2H_4 的全光学PAS系统^[63],如图12所示。为了消除高浓度 CH_4 气体的干扰,使用了近红外DFB激光器来测量 CH_4 的浓度进行校正。红外热辐射光源和近红外激光器的输出功率分别为12 W和14 mW。通过TDM方法测量2种气体的浓度,产生的声信号由光纤Fabry-Perot麦克风检测,并通过锁相白光干涉仪进行解调光声信号。实验结果表明,在 $0\sim 100\%$ 的 CH_4 浓度背景下, C_2H_4 的检出限达到了200 ppb。之后,该组又设计了一个多通道圆柱形PAC,检测了混合后的6种气体^[64]。所提出的红外热辐射光源和滤光片的搭配方法充分利用了中红外宽带光源的多组分气体测量能力,对于 CH_4 、 C_2H_2 、 C_2H_4 、 C_2H_6 、CO和 CO_2 ,平均时间为100 s的等效噪声检测极限分别为37、9、6、17、4和60 ppb。

热辐射红外光源波长覆盖范围为 $0.3\sim 20\ \mu\text{m}$,光功率峰值大约数百毫瓦,但是工作温度较高,超过1 000 K,需要设置散热装置,不利于系统集成及外场应用,此外由于调制频率小于100 Hz,无法有效抑制低频噪声。此类光源虽然易于多种混合气体检测,但也具有一定缺点,比如其光谱功率密度比较低、线宽较宽、光束不易整形,需要斩波器进行调制,而且斩波器的机械振动会干扰声信号的探测,因此基于红外非相干宽带光源的检测系统灵敏度大多数在ppm量级,可以满足一些对灵敏度要求不是很高的

图 12 基于中红外宽带光源和DFB激光器的全光学PAS多气体分析仪^[64]Fig.12 All optical PAS multi-gas analyzer based on mid-infrared broadband light source and DFB laser^[64]

领域,比如工业过程监测和农业等方面的气体检测。因此,需要根据实际情况,在满足气体检测系统要求的前提下选择最合适的红外光源。

LED技术的发展为PAS气体探测技术提供了新思路,具有体积小、寿命长和效率高等优点,连续使用寿命可长达10万个小时,同时具有较高的输出功率和较窄的辐射带宽($<0.4 \mu\text{m}$)。此外,LED电流的调制可达到千赫兹范围内的频率,高调制频率可以有效抑制噪声,并且LED不需要复杂的温度或电流控制器。虽然LED波长覆盖范围要窄于热辐射光源,但是它可在室温下工作,同时也利于PAS系统集成。这些优势促成了基于LED光源的新型PAS系统的构建,其检测极限可与基于激光二极管PAS系统的检测极限相媲美,将来LED可能会成为光声的更常用光源。

2021年,德国雷根斯堡应用科技大学开发了一种用于检测气态丙酮的高灵敏紫外LED光声装置,并讨论了其在呼吸分析中的适用性^[65]。他们研究了温度、流量、压力、光功率和LED占空比等实验参数对光声信号的影响。LED光源的出射波长为278 nm,最大连续波输出功率为300 mW。研究了3种不同的准直和聚焦方法,以将高度发散的LED光束引导到光声测量的声谐振腔中。此外,探讨了丙酮与 O_2 、 CO_2 和 H_2O 混合的交叉干扰性质。该传感器在典型的呼吸气体混合物条件下的检测极限为12.5 ppb,证明了在人类呼吸分析中应用丙酮检测的巨大潜力。

2.2.2 基于干涉型PAS的多组分气体探测技术

宽带红外光源搭配窄带滤光片的方式仍会造成选择性差、能量利用率低等问题。结合干涉型傅里叶变换红外光声光谱(Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy, FTIR-PAS)技术可以提高多组分气体探测的选择性和光谱的空间分辨率。FTIR技术是对测量的光学干涉图进行傅里叶变换得到光谱的方法。傅里叶变换红外光谱仪具有高光学通量、高信噪比、高测量精度、多路性、高波数准确

度、高谱学分辨率、广谱性和测量快速等优点。一般FTIR技术基于迈克尔逊分波面干涉仪,通过一定的机械结构,该干涉仪可精准地调控两干涉臂之间的光程差。对于较传统的色散型光谱仪而言,傅里叶红外光谱仪同时测量、记录所有谱元,具有以下几个显著的特点:(1)扫描速率迅速,短时间即能获得光谱图信息;(2)光通量大,因而可以分析被检测样品的多种特性;(3)空间分辨率高,可实现对低浓度气体的检测;(4)测定测量波数广,可实现对多种成分的同时测量。

自从光学悬臂梁检测问世以来,PAS的灵敏度得到了很大提高。2010年奥卢大学首次组装了以光学悬臂梁探测为基础的FTIR-PAS系统^[66],并用于多组分气体检测,研究了甲烷和二氧化碳的线性响应,并分别在500~3 500 ppm和2 500~17 500 ppm的大动态浓度响应范围内得到证实。结果表明,检测限对于甲烷为0.5 ppm,对于二氧化碳为4 ppm,并用丙烯、甲烷、二氧化碳和甲基硫醇的多组分气体混合物验证了FTIR-PAS的选择性,证明了该系统对混合物中的所有成分进行选择定性定量分析的可行性。

在多组分气体监测应用中,除了灵敏度的关键因素,还需要考虑抑制大气环境中水气的干扰影响,同时恢复出潜在的处于弱吸收线物质的光谱信号。为了实现这一点,2018年西安电子科技大学邵晓鹏和刘丽娟等^[67-68]提出了一种基于步进式差分FTIR-PAS技术,用于大气污染物多组分监测和多组分变压器油溶解气体检测,通过引入碳棒光源(总功率约30 mW)和2个相同的T型共振腔来分析大气中两种潜在气体CO₂和C₂H₂的差分光声信号。该技术的关键特征是能够解析环境空气和被其他干扰物质隐藏的目标气体光谱成分,可有效和完全抑制通常占主导地位的背景水信号并同时检测多种痕量气体。之后该组在此基础上,引入小波域去噪算法^[69],通过对差分光声测量的非相干背景噪声进行去噪,大大提高了信噪比,将气体检测的灵敏度从5 ppm(原始差分模式)优化到806 ppb,提高了5倍。步进式差分FTIR-PAS气体检测系统如图13所示。

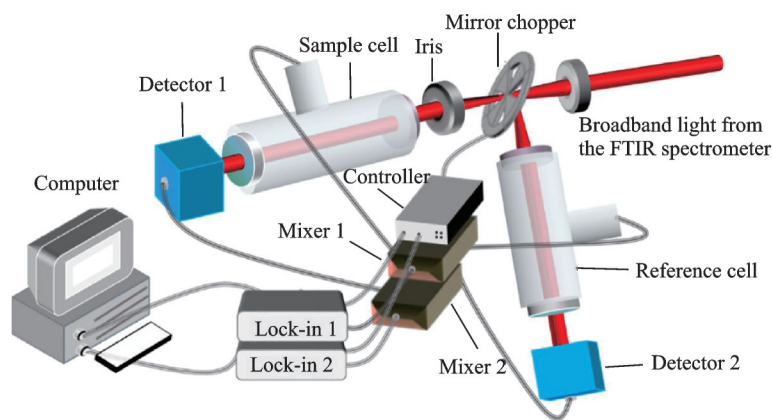


图13 步进式差分FTIR-PAS气体检测系统^[69]

Fig.13 Step-scan differential FTIR-PAS gas detection system^[69]

黑体辐射光源的低功率一直是影响探测灵敏度提升的最关键因素,如果使用宽带激光替换FTIR中的辐射源,这样既提高了灵敏度,又保留了选择性、分辨率和多组分探测能力等优势。芬兰坦佩雷理工大学展示了使用超连续谱激光光源和傅里叶光谱仪结合的中红外悬臂梁增强PAS系统^[70],如图14所示。与采用常规黑体辐射源的系统相比,该方法覆盖波段范围广,并且可探测更高的光声信号强度和信噪比。超连续谱激光器的平均功率为414 mW,在水气吸收带中的功率谱密度为275 μ W/nm,其中40%在经过FTIR系统后注入光声池。采集的光谱以1.4 nm的分辨率测量,并在50 s的总测量时间内

对10次扫描求平均值。该组使用这项技术对吸收线分别在1 900和3 300 nm处的水蒸气和甲烷进行了光谱测量,相对信号增强因子分别为70和19,为光声检测提供了一个新颖的视角,为中红外光谱的多种类气体分析仪提供了新思路。

3 PAS多组分气体探测存在的主要问题

3.1 多组分气体的交叉光谱干扰

从PAS多组分气体探测的实际应用角度出发,以 H_2O 和 CO_2 为代表的背景光谱信号干扰是影响PAS目标气体光声信号探测和浓度测量的关键问题,同时待测目标气体之间也会存在交叉光谱干扰。多组分气体间交叉干扰的主要因素有:(1)吸收谱线展宽导致谱线重叠;(2)由于多原子分子光谱振动模式多,不同模式的振动基带、泛频和组合频谱使得吸收光谱十分复杂,烃类小分子相似的碳氢键结构导致短波区光谱密集重叠;(3)气体分析通常采用环境空气作为背景气体,空气中的高浓度水气和高浓度 CO_2 吸收会产生背景干扰;(4)光源的带宽决定了吸收谱线的选择性,单个光源通常无法独立完成众多种类气体的同时检测。无论是近红外还是中红外波长范围内,水气几乎在整个波长范围内都具有很强的吸收能力,并且常被认为是加快弛豫时间的催化剂,会给其他物质提供吸收能级台阶,改变分子弛豫率,引起严重的光谱交叉干扰,尤其是用于ppb或亚ppb精度的超灵敏度检测时,水气会导致无目标吸收波长范围内还挤满了弱吸收线,造成测量误差。相对含量极少的待测气体,高浓度 CO_2 的存在会导致光声池中驻波的声衰减现象,从而引起目标信号减小和虚假的浓度预测^[65]。在多组分目标气体探测进程中,研究多组分气体分子的光谱特性和分子弛豫特性也是必要的。

在窄带激光PAS多组分探测情况下,可以通过仔细选择测量波长来消除其他杂质的光谱干扰,即选择被分析物不与混合气体中可能存在的其他成分重叠的吸收带,选择合适的激光光源对痕量气体进行检测需要考虑激光器一些性能,包括温度特性、输出光功率、激光线宽和调谐机制。高的激光功率能够提高测量的信噪比,尤其对提高PAS检测的灵敏度很重要,但是这种方法必须选择多个波长或激光器进行测量。消除光谱干扰的另一种方法就是差分方法,将光源分成两束,其中一束穿过充满样品气体的样品池;另一束穿过充满非目标气体混合物的参考池,测量由两个光源光束产生的PA信号的差异。

此外,可以通过研究温度、光功率、压力、气体流量和调制占空比等各种实验参数对光声信号的影响创建数据集,使用不同的数据科学方法对数据集进行分析,以进一步了解参数之间的相关性及其对所获取的光声信号的贡献,降低光谱干扰。

当归一化吸收线强度和激发激光功率时,对气体物质的敏感性主要取决于振动到平移能量转移的速率,该速率大大高于激光调制频率。能量弛豫的速率可能取决于目标痕量组分气体的主要成分,多种类气体在红外光谱波段均具有较为明显的吸收特性,气体光声信号的调制频率需与光声池共振腔谐振频率相符合,直接决定光声池的尺寸并影响其性能效率,且该调制频率与气体分子延迟时间的乘积须远小于 $\frac{1}{2}\pi$ 。对于小型化光声气体传感器来说,体积越小,本征频率越大。如果频率过大会导致分子弛豫跟不上光声信号的调制速率,则无法实现有效探测。通过测量待测气体与背景气体的浓度响应曲

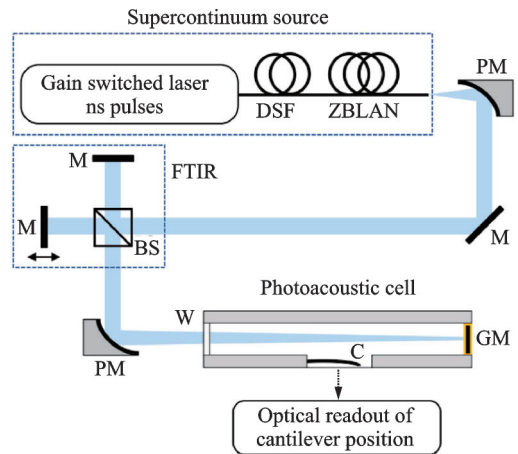


图14 基于超连续谱激光器的FTIR-PAS气体检测系统^[70]

Fig.14 FTIR-PAS gas detection system based on supercontinuum laser^[70]

线斜率获得当前压力下分子弛豫率的值后,简化光声信号与气体浓度和压力的函数,结合FDM技术检测浓度曲线的同时,建立线性回归模型则可以校准交叉干扰气体的振动-平动弛豫影响,有利于实际待测气体浓度反演。

3.2 气体分子的吸附-解吸附效应

气体分子的吸附-解吸附效应^[71]是痕量气体分析中经常被忽视或低估的因素,设备内残留表面的分子损失始终是潜在的测量误差源。尤其是氨气和SO₂等极性分子的特性,一方面这些分子的极性高,形成氢键的能力强;另一方面是环境空气中氨气、SO₂等气体浓度低,因此开始测量时设备内的覆盖率较低,最初的实验数值几乎为零(这一点与长期存在的水蒸气测量不同),并且由高浓度测量向低浓度转变时,由于吸附效应,估计的浓度会比实际值稍高。因此,有必要量化气路中的粘滞效应并以较短的响应时间实现准确、可重复的测量,提高实验精度。

在气体浓度、功率、流速和温度等实验条件相同的情况下,PAC内壁吸附的分子数和气态分子数会达到某种平衡状态,一旦气态分子增加,平衡就会向解吸附一侧倾斜;相反气态分子数目减少,就有更多吸附在壁上的分子。因此,在实验测量中,可以控制变量法改变以上实验条件,尝试显著降低极性分子的吸附效果,探究吸附效应对实验结果的变化。

降低气体分子粘滞效应并提高实验精度,现在有以下几种方法:(1)改用化学惰性材料制作光声池,如聚丙烯等;(2)使用小体积的光声池,池内壁进行高度抛光,气路表面应尽可能光滑,并使用短管连接到池;(3)使用抽气泵提高气体流速和分子解吸率;(4)加热光声池,当环境温度较高时,分子运动速度变快,会更容易从池壁上逃离,有效吸附率会迅速下降。然而,如果发生化学吸附,只有通过化学方式增加活化能,改变表面的化学性质,才能降低这种吸附率。

4 总结与展望

PAS技术是多组分气体检测分析应用中极具前景的发展方向之一,本文从应用光源的角度进行了分类,介绍了多组分气体探测最新研究进展和主要发展方向。总的来说,以上技术发展至今都有各自适合的应用场合:

(1)面向PAS系统紧凑便携的高集成度小型化场景,使用近红外DFB激光二极管和VCSEL等激光光源,结合小体积光声池或石英音叉探测方式是最适合的搭配组合。

(2)面向高精度的超精确探测场景的多组分检测需求,如生物医疗诊断,易燃易爆超灵敏检测,使用中红外气体激光器或OPO等其他非线性光源,这些光源调谐范围宽、能量密度高,但体积大、成本高且实验条件苛刻,除非对探测精度需求极高,否则QCL、ICL等半导体激光器是性价比更高的替换选择。

(3)面向复杂多变场景的同时性探测需求,这里TDM探测方式将不再适用,可以选择干涉型FTIR-PAS,或者搭配DFB激光器和多谐振腔的FDM技术,实现多组分气体的实时在线监测。干涉型FTIR-PAS的特性也可以用于远程遥感型PAS探测。

从光源角度来说,气体在3~4 μm是吸收线的特征峰区,可现阶段缺少该波段的激光器,应用ICL激光器的PAS多组分气体检测技术是未来发展方向之一。同时,使用高功率、低成本、小体积的LED光源替代高能量密度、高成本的激光光源近年来引起了研究人员的广泛关注,可以通过LED阵列实现PAS的多组分测量。随着太赫兹光源的问世,激光器的波长范围从红外区域延伸至微波区域。可以预见,面对新技术和新材料的发展,红外光源必定会在波长覆盖范围、可调谐范围及光功率等方面不断进步发展。

从实用性的角度回顾PAS的多组分气体浓度监测方法,其他物质的交叉光谱干扰和气体分子的吸附效应是提高测量精度的主要挑战。长期以来,PAS一直在精密的实验室条件下进行高度灵敏的选择

性测量,然而许多实际环境,例如工业过程控制或长期环境监测,都需要使用紧凑且自动的监测仪器在较长时间内进行灵敏且选择性的高精度浓度测量,如何解决光谱干扰和分子粘滞性,或者研究基于常规背景信号测量的浓度校正方法,是迈出PAS实际应用的关键一步,同时能够侧面反映PAS系统的长期可靠和自动测量的可能性。

此外,不应忘记光声信号是矢量。也就是说,它是由于其幅度和相位定义的(这是在计算过程中应用傅里叶变换的结果)。现有的PAS技术常常只关注幅值,如果能通过相位信息,得到麦克风信号在时间上相对于激光调制的延迟,或者分子的弛豫时间,对PAS技术的发展具有重要的意义。

基于PAS的多组分气体监测技术将向着系统化、一体化解决探测需求方向发展,结合现有方案的各自优势,技术得到不断发展,理论不断被完善,支撑大气环境污染监测、工业安全、农业生产、食品安全和生物医疗诊断等众多领域的应用需求。多组分PAS气体检测技术也将更加丰富、立体和有效,并走向前瞻性、战略性的科技研究领域。

参考文献:

- [1] ISMAIL B. Tunable double-mode sensor for multi-gas detection based on the external-cavity diode laser[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(15): 4039-4042.
- [2] SUCHÁNEK J, JANDA P, DOSTÁL M, et al. Photoacoustic spectroscopy with mica and graphene micro-mechanical levers for multicomponent analysis of acetic acid, acetone and methanol mixture[J]. *Microchemical Journal*, 2019, 144: 203-208.
- [3] 尹旭坤,董磊,武红鹏,等. 面向SF₆气体绝缘设备故障检测的光声CO气体传感器设计和优化[J]. *物理学报*, 2021(17): 170701.
YIN Xukun, DONG Lei, WU Hongpeng, et al. Design and optimization of photoacoustic CO gas sensor for SF₆ gas insulation equipment fault detection[J]. *Acta Physica Sinica*, 2021(17): 170701.
- [4] 史晓军. 电化学气体传感器在烟气监测中的应用[J]. *中国仪器仪表*, 2009(6): 90-92.
SHI Xiaojun. Application of electrochemical gas sensor in flue gas monitoring[J]. *China Instrumentation*, 2009(6): 90-92.
- [5] 刘军,冯艳君,刘中军. 基于化学发光检测法的氮氧化物气体分析仪[J]. *仪表技术与传感器*, 2008(3): 83-84.
LIU Jun, FENG Yanjun, LIU Zhongjun. Nitrogen oxide gas analyzer based on chemiluminescence detection method[J]. *Instrument Technique and Sensor*, 2008(3): 83-84.
- [6] 曹晔,张光友,王力,等. 气相色谱/质谱法测定空气中痕量偏二甲胍[J]. *分析化学*, 2010(12): 140-143.
CAO Ye, ZHANG Guangyou, WANG Li, et al. Determination of trace udMH in air by gas chromatography/mass spectrometry[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2010(12): 140-143.
- [7] YIN Xukun, DONG Lei, WU Hongpeng, et al. Sub-ppb nitrogen dioxide detection with a large linear dynamic range by use of a differential photoacoustic cell and a 3.5 W blue multimode diode laser[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 247: 329-335.
- [8] 查申龙. 变压器故障气体宽带光声光谱技术研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2017.
CHA Shenlong. Study on wideband photoacoustic spectroscopy technology of transformer fault gas[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2017.
- [9] 王跃思,孙扬,徐新,等. 大气中痕量挥发性有机物分析方法研究[J]. *环境科学*, 2005, 26(4): 18-23.
WANG Yuesi, SUN Yang, XU Xin, et al. Analysis of trace volatile organic compounds in atmosphere[J]. *Environmental Science*, 2005, 26(4): 18-23.
- [10] WANG J, ZHANG W, LI L, et al. Breath ammonia detection based on tunable fiber laser photoacoustic spectroscopy[J]. *Applied Physics B*, 2011, 103(2): 263-269.
- [11] 刘文清,陈臻懿,刘建国,等. 环境监测领域中光谱学技术进展[J]. *光学学报*, 2020, 40(5): 1-8.
LIU Wenqing, CHEN Zhenyi, LIU Jianguo, et al. Progress in spectroscopy in environmental monitoring[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(5): 1-8.
- [12] 高闯光,刘文清,张天舒,等. 傅里叶变换红外光谱法被动遥测大气中VOC[J]. *光谱学与光谱分析*, 2005, 25(7): 1042-1044.
GAO Minguang, LIU Wenqing, ZHANG Tianshu, et al. Passive remote measurement of VOC in atmosphere by Fourier

- transform infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2005, 25(7): 1042-1044.
- [13] 曹渊, 解颖超, 王瑞峰, 等. 光声光谱气体传感技术研究进展[J]. *应用光学*, 2019, 40(6): 1152-1159.
CAO Yuan, XIE Yingchao, WANG Ruifeng, et al. Research progress of photoacoustic spectrum gas sensing technology[J]. *Journal of Applied Optics*, 2019, 40(6): 1152-1159.
- [14] 相成志. 地基红外差分吸收 CO₂ 探测激光雷达激光稳频与信号处理研究[D]. 武汉: 武汉大学, 2017.
XIANG Chengzhi. Study on laser frequency stabilization and signal processing of ground-based infrared differential absorption CO₂ lidar[D]. Wuhan: Wuhan University, 2017.
- [15] BELL A G. On the production and reproduction of sound by light[J]. *American Journal of Science*, 1880, 20: 305-324.
- [16] VIEGEROV M L. Eine methode der gasanalyse, beruhend auf der optisch-akustischen tyndall-röntgenscheinung[J]. *Dokl Akad Nauk SSSR*, 1938, 19: 687-688.
- [17] KERR E L, ATWOOD J G. The laser illuminated absorptivity spectrophone: A method for measurement of weak absorptivity in gases at laser wavelengths[J]. *Applied Optics*, 1968, 7(5): 915-921.
- [18] WEIGL S, FELDMER F, BIERL R, et al. Photoacoustic detection of acetone in N₂ and synthetic air using a high power UV LED[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2020: 128109.
- [19] POPA C, PETRUS M, BRATU A M. Ammonia and ethylene biomarkers in the respiration of the people with schizophrenia using photoacoustic spectroscopy[J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2015, 20(5): 57006.
- [20] YUAN C, QIANG L B, RW B, et al. Development of a 443 nm diode laser-based differential photoacoustic spectrometer for simultaneous measurements of aerosol absorption and NO₂[J]. *Photoacoustics*, 2020, 21: 100229.
- [21] CUMIS M, VICIANI S, BORRI S, et al. Widely-tunable mid-infrared fiber-coupled quartz-enhanced photoacoustic sensor for environmental monitoring[J]. *Optics Express*, 2014, 22(23): 28222-28231.
- [22] HUADAN Z, YIHUA L, HAOYANG L, et al. Sub-ppb-level CH₄ detection by exploiting a low-noise differential photoacoustic resonator with a room-temperature interband cascade laser[J]. *Optics Express*, 2020, 28(13): 19446-19456.
- [23] LAMAR D L, BALSLEV-HARDER D, PEREMANS A, et al. Versatile photoacoustic spectrometer based on a mid-infrared pulsed optical parametric oscillator[J]. *Applied Optics*, 2018, 58(2): 250-256.
- [24] JUHO K, TEEMU T, FRANCISCO-SENNA V, et al. Broadband photoacoustic spectroscopy of CH₄-14 with a high-power mid-infrared optical frequency comb[J]. *Optics Letters*, 2019, 44(5): 1142-1145.
- [25] MANOJ-KUMAR D, CHRISTOS M, JAKOB J, et al. Multispectral photoacoustic sensing for accurate glucose monitoring using a supercontinuum laser[J]. *JOSA B*, 2019, 36(2): A61-A65.
- [26] 尹旭坤. 光声光谱技术应用于环境监测和电力系统研究[D]. 太原: 山西大学, 2020.
YIN Xukun. Application of photoacoustic spectroscopy to environmental monitoring and power system research[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2020.
- [27] BOZÓKI Z, POGÁNY A, SZABÓ G. Photoacoustic instruments for practical applications: Present, potentials, and future challenges[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2011, 46: 1-37.
- [28] 程刚. 光声光谱气体检测系统数值仿真, 优化设计及特性分析[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2019.
CHENG Gang. Numerical simulation, optimization design and characteristic analysis of photoacoustic spectrum gas detection system[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2019.
- [29] 刘丽娴. 差分傅里叶变换红外光声光谱大气污染气体检测研究[D]. 成都: 电子科技大学, 2017.
LIU Lixian. Detection of air pollution by Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy[D]. Chengdu: University of Electronic Science and Technology of China, 2017.
- [30] PALZER S. Photoacoustic-based gas sensing: A review[J]. *Sensors*, 2020, 20: 2745.
- [31] SIGRIST M W. Trace gas monitoring by laser photoacoustic spectroscopy and related techniques (plenary)[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2003, 74(1): 486-490.
- [32] ELIA A, PM LUGARÀ, FRANCO C D, et al. Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources[J]. *Sensors (Basel, Switzerland)*, 2009, 9(12): 9616-9628.
- [33] DU Z, ZHANG S, LI J, et al. Mid-infrared tunable laser-based broadband fingerprint absorption spectroscopy for trace gas sensing: A review[J]. *Applied Sciences*, 2019, 9(2): 338.
- [34] DUMITRAS D C, PETRUS M, BRATU A M, et al. Applications of near infrared photoacoustic spectroscopy for analysis of

- human respiration: A review[J]. *Molecules*, 2020, 25(7): 1728.
- [35] FILHO M B, SILVA M, STHEL M S, et al. Ammonia detection by using quantum-cascade laser photoacoustic spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2006, 45(20): 4966-4971.
- [36] LIXIAN L, MANDELIS A, HUAN H, et al. Step-scan differential Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy (DFTR-PAS): A spectral deconvolution method for weak absorber detection in the presence of strongly overlapping background absorptions[J]. *Optics Letters*, 2017, 42(7): 1424-1427.
- [37] 刘冰洁. 一阶纵向光声池及多组分气体光声光谱检测特性研究[D]. 重庆:重庆大学, 2011.
LIU Bingjie. Study on detection characteristics of first-order longitudinal photoacoustic cell and multi-component gas photoacoustic spectrum[D]. Chongqing: Chongqing University, 2011.
- [38] LIU Lixian, MANDELIS A, MELNIKOV A, et al. Step scan T-cell Fourier-transform infrared photoacoustic spectroscopy (FTIR-PAS) for detection of ambient air contaminants[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2016, 87: 94-98.
- [39] YIN X, LEI D, WU H, et al. Ppb-level H₂S detection for SF₆ decomposition based on a fiber-amplified telecommunication diode laser and a background-gas-induced high-Q photoacoustic cell[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 111(3): 1200.
- [40] KE Chen, GONG Qingxu, GUO Zhenfeng, et al. Ultra-high sensitive fiber-optic Fabry-Perot cantilever enhanced resonant photoacoustic spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2018, 268: 205-209.
- [41] 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.
WU Hongpeng. Study on novel quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[D]. Taiyuan: Shanxi University, 2017.
- [42] LIU K, LEI W, TU T, et al. Highly sensitive detection of methane by near-infrared laser absorption spectroscopy using a compact dense-pattern multipass cell[J]. *Sensors and Actuators B Chemical*, 2015, 220: 1000-1005.
- [43] LI J, YU B, ZHAO W, et al. A review of signal enhancement and noise reduction techniques for tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2014, 49(8): 666-691.
- [44] ELIA A, FRANCO C D, SPAGNOLO V, et al. Quantum cascade laser-based photoacoustic sensor for trace detection of formaldehyde gas[J]. *Sensors*, 2009, 9(4): 2697-2705.
- [45] BESSON J P, SCHILT S, THÉVENAZ L. Multi-gas sensing based on photoacoustic spectroscopy using tunable laser diodes [J]. *Spectrochim Acta A: Mol Biomol Spectrosc*, 2004, 60(14): 3449-3456.
- [46] WANG J, WANG Z, LIANG L, et al. Tunable fiber laser based photoacoustic spectrometer for multi-gas analysis[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2011, 160(1): 1268-1272.
- [47] MAO X, ZHOU X, GONG Z, et al. An all-optical photoacoustic spectrometer for multi-gas analysis[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 232: 251-256.
- [48] WU H, DONG L, LIU X, et al. Fiber-amplifier-enhanced QEPAS sensor for simultaneous trace gas detection of NH₃ and H₂S[J]. *Sensors*, 2015, 15(10): 26743-26755.
- [49] YIN X, DONG L, WU H, et al. Highly sensitive photoacoustic multicomponent gas sensor for SF₆ decomposition online monitoring[J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): A224-A234.
- [50] ALAHMARI S, KANG X W, HIPPLER M. Diode laser photoacoustic spectroscopy of CO₂, H₂S and O₂ in a differential Helmholtz resonator for trace gas analysis in the biosciences and petrochemistry[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2019, 411(17): 3777-3787.
- [51] WU H, YIN X, DONG L, et al. Simultaneous dual-gas QEPAS detection based on a fundamental and overtone combined vibration of quartz tuning fork[J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110(12): 121104.
- [52] LIU K, MEI J, ZHANG W, et al. Multi-resonator photoacoustic spectroscopy[J]. *Sensors & Actuators B Chemical*, 2017, 251: 632-636.
- [53] CAO Y, LIU K, WANG R, et al. Three-wavelength measurement of aerosol absorption using multi-resonator coupled photoacoustic spectrometer[J]. *Optics Express*, 2020, 29(2): 2259-2269.
- [54] YU Y, TIAN C, WANG Z, et al. Multicomponent gas detection technology of FDM and TDM based on photoacoustic spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(4): 838-843.
- [55] MITRAYANA L, NIKITA J G, WASONO M, et al. CO₂ laser photoacoustic spectrometer for measuring ethylene, acetone, and ammonia in the breath of patients with renal disease[J]. *Sensing and Bio-sensing Research*, 2020, 30: 100387.
- [56] FAIST J, CAPASSO F, SIVCO D L, et al. Quantum cascade laser[J]. *Science*, 1994, 264: 553.

- [57] LIMA J P, VARGAS H, MIKLÓS A, et al. Photoacoustic detection of NO₂ and N₂O using quantum cascade lasers[J]. Applied Physics B, 2006, 85: 279-284.
- [58] MA Y, LEWICKI R, RAZEGHI M, et al. QEPAS based ppb-level detection of CO and N₂O using a high power CW DFB-QCL[J]. Optics Express, 2013, 21(1): 1008-1019.
- [59] WANG Z, GENG J, REN W. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) detection of the ν_7 band of ethylene at low pressure with CO₂ interference analysis[J]. Applied Spectroscopy, 2017, 4(6): 3702817690406.
- [60] ELEFANTE A, GIGLIO M, SAMPAOLO A, et al. Dual-gas quartz-enhanced photoacoustic sensor for simultaneous detection of methane/nitrous oxide and water vapor[J]. Analytical Chemistry, 2019, 91(20): 12866-12873.
- [61] SAMPAOLO A, CSUTAK S, PATIMISCO P, et al. Methane, ethane and propane detection using a compact quartz enhanced photoacoustic sensor and a single interband cascade laser[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 282: 952-960.
- [62] SELVARAJ R, VASA N J, NAGENDRA S. Off-resonant photoacoustic spectroscopy for analysis of multicomponent gas mixtures at high concentrations using broadband vibrational overtones of individual gas species[J]. Applied Optics, 2019, 58(15): 4118-4126.
- [63] CHEN K, ZHANG B, GUO M, et al. Photoacoustic trace gas detection of ethylene in high-concentration methane background based on dual light sources and fiber-optic microphone[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 310: 127825.1-127825.7.
- [64] CHEN K, ZHANG B, GUO M, et al. All-optical photoacoustic multigas analyzer using digital fiber-optic acoustic detector[J]. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement, 2020, 69(10): 8486-8493.
- [65] SWA B, EW A, TR A, et al. Effects of ambient parameters and cross-sensitivities from O₂, CO₂ and H₂O on the photoacoustic detection of acetone in the UV region[J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2021, 328: 129001.
- [66] HIRSCHMANN C B, UOTILA J, OJALA S, et al. Fourier transform infrared photoacoustic multicomponent gas spectroscopy with optical cantilever detection[J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64(3): 293-297.
- [67] LIU L, ANDREAS M, HUITING H. Fourier-transform infrared differential photoacoustic spectroscopy (FTIR-DPAS) for simultaneous monitoring of multiple air contaminants/trace gases[J]. International Journal of Thermophysics, 2018, 39(8): 94.
- [68] 刘丽娴, 宦惠庭, ANDELIS A, 等. 多组分变压器油溶解气体的傅里叶变换红外光声光谱定量检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(3): 684-687.
- LIU Lixian, HUAN Huiting, MANDELIS A, et al. Quantitative detection of dissolved gas in multicomponent transformer oil by Fourier transform infrared photoacoustic spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(3): 684-687.
- [69] LIU L, HUAN H, LI W, et al. Highly sensitive broadband differential infrared photoacoustic spectroscopy with wavelet denoising algorithm for trace gas detection[J]. Photoacoustics, 2021, 21: 100228.
- [70] MIKKONEN T, AMIOT C, AALTO A, et al. Broadband cantilever-enhanced photoacoustic spectroscopy in the mid-IR using supercontinuum[J]. Optics Letters, 2018, 43(20): 5094-5097.
- [71] YIN Xukun, WU Hongpeng, DONG Lei, et al. ppb-Level SO₂ photoacoustic sensors with a suppressed absorption-desorption effect by using a 7.41 μm external-cavity quantum cascade laser[J]. ACS Sensors, 2020, 5(2): 549-556.

作者简介:



邵晓鹏(1973-),通信作者,男,教授,博士生导师,研究方向:计算光学成像技术、光电信息处理等,E-mail: xpshao@xidian.edu.cn。



张乐(1994-),男,博士研究生,研究方向:高灵敏光声传感技术。



刘丽娴(1989-),女,讲师,研究方向:傅里叶光声传感技术,E-mail: lixian-liu@xidian.edu.cn。



尹旭坤(1991-),男,讲师,研究方向:光声光谱传感技术,E-mail: xkyin@xidian.edu.cn。



章学仕(1997-),男,博士研究生,研究方向:光声光谱痕量气体检测。



苏永亮(1998-),男,硕士研究生,研究方向:气体传感器。