

基于石英增强光声光谱的痕量气体传感技术研究进展

佟 瑶 马欲飞

(哈尔滨工业大学 可调谐激光技术国家级重点实验室,黑龙江 哈尔滨 150001)

摘 要 石英增强光声光谱技术(QEPAS)作为一种高灵敏度的间接吸收光谱技术,目前已成为痕量气体检测领域的研究热点.本综述文章介绍了近几年具有代表性的 QEPAS 技术方案,从提高激光功率、增强声耦合效率以及传感器的实际应用三个角度,对比了新型结构的探测性能,分析了各结构的优势.最后,对本文中提到的 QEPAS 结构进行了总结,并对 QEPAS 技术未来的发展进行了展望.

关键词 石英增强光声光谱;痕量气体检测;激光器;石英音叉

中图分类号 TN247;TN249

文献标识码 A

0 引言

目前,痕量气体检测技术在环境监测、工业过程控制分析、火灾预警等多个领域具有广泛的应用.痕量气体检测技术分为光谱学法和非光谱学法,其中基于激光吸收光谱的光谱学检测技术具有以下优点:响应速度快,响应时间在毫秒量级;探测精度高,可达到 ppbv(part per billion by volume)量级;选择性强,可实时监测等,因而成为痕量气体探测领域的重要手段^[1].

光声光谱技术是基于光声效应的一种间接吸收光谱技术,光声效应于 1880 年由 Bell 发现并提出^[2].光声效应是指当气体吸收激光辐射后跃迁至高能级,受激分子通过无辐射跃迁至低能级,将吸收的光能转化为热能,分子间产生局部的温度变化和压力变化.如果光是周期性调制的,那么产生的温度和压力的变化也是周期性的,压力的频率与激光调制频率相同,通常在声频,即产生了声波.光声光谱技术中的信号强度如.

$$S \propto \frac{\alpha P Q}{f_0}, \quad (1)$$

式中 α 为吸收系数, Q 为光声池的品质因数, P 为激光功率, f_0 为谐振频率.从式(1)可以看出,光声信号与光声池的共振频率呈反比,因此可以通过采用共振频率较低的光声池来提高信号值,但如果光声池的共振频率过低,便对电子元器件 $1/f$ 噪声、环境噪声以及气流产生的噪声更加敏感,最终导致系统的信噪比较低^[3].另外,光声信号和激光功率成正比,传感器探测极限可通过使用高功率激光源提高.光声光谱技术中的声波探测元件为麦克风,其 Q 值在 40-200,共振频率为 1-4 kHz.虽然麦克风的共振频率较低,但其品质因数低、体积大的特点限制了光声光谱传感器的性能和实际应用^[4-6].

针对麦克风的缺点以及光声光谱技术在应用上的限制,美国 Rice 大学的 Tittel 教授课题组于 2002 年提出了石英增强光声光谱技术(Quartz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy, QEPAS)^[7].QEPAS 技术采用敏锐的声换能器-石英音叉进行探测.石英音叉是由压电材料石英制成的四极振子,通常被用来作为时钟、手表以及电路中的频率基准^[8-10],且具有损耗低、体积小、成本低的优点,消除了光声光谱技术中麦克风带来的限制.石英音叉在真空下的 Q 值约为 100000,常压下约为 10000,常见的共振频率为 32.768 kHz.根据积分时间公式 $t=Q/f_0$ 计算出常压下的积分时间为 320 ms.由于 t 值较大,因此 QEPAS 传感器系统信号强度较大.另外,石英音叉对环境噪声具有很好的免疫性^[11-16],只有在响应频带内的频率分量才能有效激发石英

收稿日期:2018-11-20

基金项目:国家自然科学基金(61505041,61875047);黑龙江省自然科学基金优秀青年项目(JJ2019YX0173)资助

通讯作者:马欲飞,男,汉族,博士,教授,博士生导师,研究方向:光学气体传感技术和激光技术,E-mail:mayufei@hit.edu.cn.

音叉振动,而在常压下,石英音叉的响应频带宽度小于 4 Hz. 另外,外部声源产生的声波会对石英音叉的两个叉股分别施加相同方向的力,而音叉叉股只有向相反方向摆动时才会产生有效信号,因此,QEPAS 传感器对环境噪声不敏感. 由于 QEPAS 技术具有高选择性和高灵敏度、低成本、结构紧凑和动态响应范围大的优点,因此被广泛地应用在众多领域^[17-35],其中包括:(1) 大气监测;(2) 化学分析;(3) 生物诊断;(4) 痕量气体检测,随着气体检测需求的不断产生,不同结构的 QEPAS 传感器应运而生.

常见的基于石英音叉的 QEPAS 系统如图 1 所示. 激光源多采用蝶形封装的半导体激光器,激光器的输出波长根据气体分子的目标吸收谱线进行选择,通常遵循以下三个原则:(1) 具有较强的激发强度;(2) 与其他背景气体谱线相分离,即无干扰项;(3) 适合波长的激光光源的可获得性^[36]. 激光波长由高频的正弦波和低频的锯齿波叠加共同调制,通过给激光器输入变化的驱动电流,使激光在目标吸收线附近的波段内进行扫描. 气体分子吸收对应波长的激光能量发生光声效应,产生的声波可等效为力“推动”石英音叉叉股向相反方向摆动,跨阻抗放大器(TA)将压电效应产生的微弱电流信号(pA-nA 量级)放大为电压信号,并将其传递至锁相放大器,最终解调为谐波分量信号. 由于偶次谐波在吸收峰处有最大值,且随着谐波次数的增加,吸收峰处的信号值减小,因此在 QEPAS 技术中通常使用二次谐波进行气体浓度的反演.

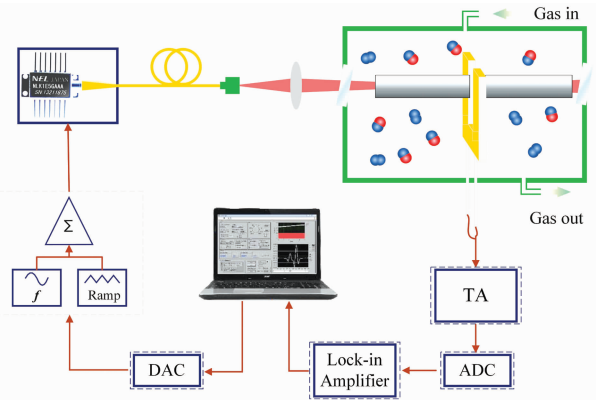


图 1 基于石英音叉的 QEPAS 系统图

本文总结近几年具有代表性的 QEPAS 痕量气体传感技术,主要分 3 个方面:(1) 优化光源输出功率,提高系统信号强度;(2) 优化声波探测模块,提高声波探测元件间的耦合效率;(3) 从应用角度出发,结合新技术,实现痕量气体分布式测量和传感器的小型化. 最后总结了 QEPAS 技术的发展现状并对此进行展望.

1 基于高功率激发源的 QEPAS 传感器系统

1 基于高功率激发源的 QEPAS 传感器系统

由公式(1)可知,光声光谱信号与激光源输出功率呈正比,这是因为当激发源功率提高时,可增大分子抽运速率,使得激发态的分子数增多,因而增大了通过热弛豫释放的热量,提高了声波信号强度. 因此可以通过采用高功率激光器实现 QEPAS 传感器性能的提升.

1.1 基于高功率量子级联激光器的 QEPAS 传感系统

量子级联激光器是 1994 年由美国 Bell 实验室研制成功的,它是一种基于子带间电子跃迁的新型单极光源,电子被注入到发生激光跃迁的有源层顶部,之后纵向光的发生清空了较低的激光能级,同时电子通过隧穿进入下一层. 循环此过程便在有源层内周期性地形成一系列薄层,即多个量子阱构成的超晶格结构^[37]. 量子级联激光器的输出波长仅与有源区量子阱的厚度有关,现有的量子级联激光器的输出波长覆盖了 3.4-17 μm ^[38]. 2013 年,美国 Rice 大学的马欲飞等人使用美国西北大学研制的输出波长为 4.61 μm 的高功率连续波分布反馈式量子级联激光器作为 QEPAS 传感器的光源^[39]. 激光器输出特性如图 2 所示,在工作温度为 10 $^{\circ}\text{C}$,工作电流为 1250 mA 时,激光器的输出功率为 987 mW. 使用共振频率为 32.768 kHz 的石英音叉,对位于 2169.2 cm^{-1} 处的一氧化碳(CO)R 分支的 R(6)吸收谱线进行了探测,向目标气体中添加水汽加快分子的弛豫速率后,实现了 1.5 ppb 量级的探测极限.

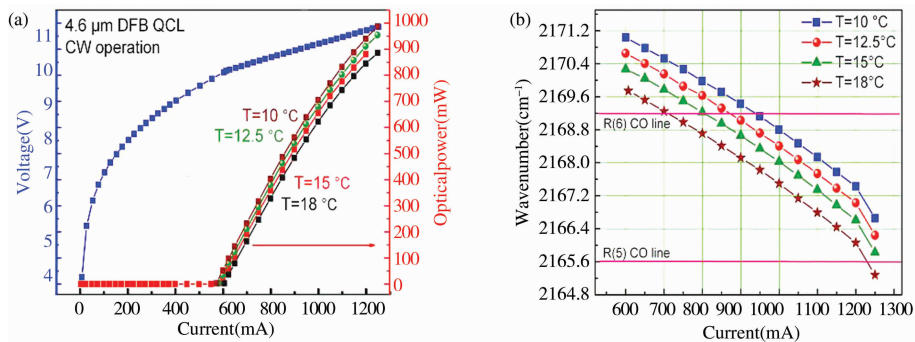


图 2 高功率连续波分布反馈式量子级联激光器输出特性^[20]

1.2 基于掺铒光纤放大器的 QEPAS 传感系统

在 QEPAS 技术中,蝶形封装或者 TO 封装的单纵模分布反馈式半导体激光器因为体积小、成本低的特点常被作为光源,然而这样的激光器输出功率较低($<50\text{ mW}$),限制了传感器的性能. 光纤放大器作为一种全光放大器件,在光纤的纤芯中掺杂稀土离子可以起到使泵浦光放大的作用,具有高增益、宽带宽、低噪声的优点. 常用的光纤放大器是掺铒光纤放大器(Erbium-doped Fiber Amplifier, EDFA). 当有合适的种子激光注入时,掺铒光纤放大器可以实现 30 dB 的增益放大^[40,41]. 文献[40]中,使用 EDFA 将激光功率由 80.6 mW 放大为 1402 mW,实验装置如图 3(a)所示,以位于 6320.6 cm^{-1} 处的硫化氢(H_2S)为目标,在 1 个标准大气压以及 1 s 的积分时间内,实现的最小探测极限为 734 ppb,归一化噪声等效吸收系数为 $9.8 \times 10^{-9}\text{ cm}^{-1}\text{ W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$,将积分时间提升至 67 s 时,系统的最小探测极限改进至 142 ppb. 该实验还测试了不同功率下的信号峰值并进行拟合,结果如图 3(b)所示,得到的线性拟合系数为 0.999,表征着采用光纤放大器的 QEPAS 传感器浓度线性响应度良好.

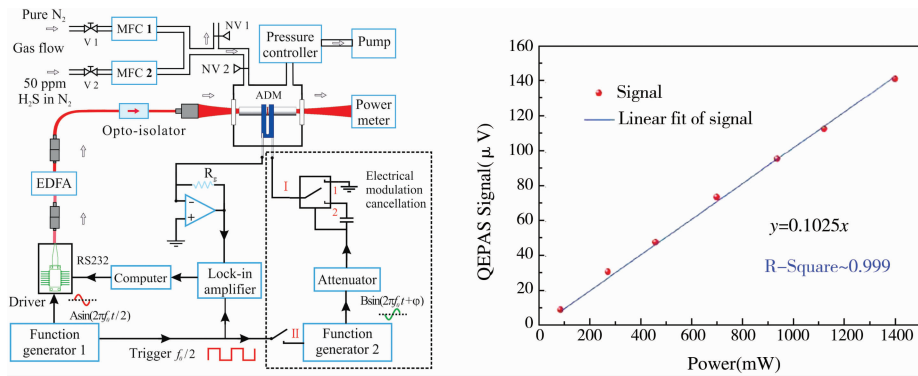


图 3 基于 EDFA 的 QEPAS 传感器装置图与浓度线性响应度测试结果^[40]

1.3 本节小结

本节介绍了通过提高输出功率进而提升系统的探测极限,其中包括采用高功率量子级联激光器以及采用光纤放大器对半导体激光输出功率进行放大,表 1 总结并对比了两个系统的参数与性能. 量子级联激光器由于其结构复杂、生长层次繁多、成本高等特性,限制了它的可获得性. 掺铒光纤放大器具有高增益、低噪声、偏振无关等优点,但在使用掺铒光纤放大器时应注意非线性效应和光浪涌等问题. 归一化噪声等效吸收系数表征了传感器的探测性能,其值越小,系统的探测性能越好. 对比本节提到的两个系统可以看出,使用高功率量子级联激光器和掺铒光纤放大器均可以获得优异的探测性能.

表 1 高功率激光源的 QEPAS 系统参数与性能对比表^[39-41]

目标探测气体	输出功率 /mW	最小探测 极限/ppbv	归一化噪声等效 吸收系数/ $\text{cm}^{-1}\text{ W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$
文献[39]	CO	987	1.6×10^{-8}
文献[40]	H_2S	1402	9.8×10^{-9}
文献[41]	NH_3	1000	3.83×10^{-8}

注:ppbv:part per billion by volume, 10^{-9} .

2 声耦合增强型 QEPAS 传感器系统

为了进一步增强声波信号强度,可在石英音叉两端外加微共振腔,让声波在微共振腔的作用下形成驻波,使微弱的光声信号得到增强. 信号增强的幅度与微共振腔的尺寸和放置的位置有关,到目前为止,常见的微共振腔形式有两种,一种为“共轴”形式,另一种为“离轴”形式. 为了避

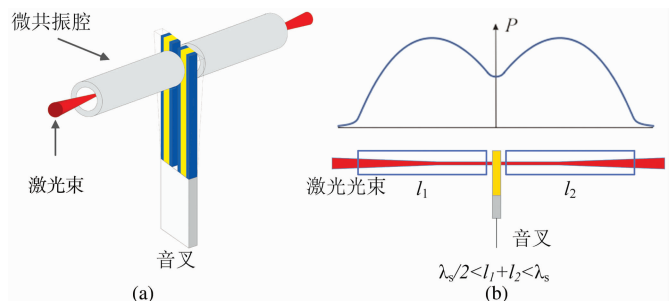


图 4 共轴式 QEPAS 系统结构示意图与声波强度分布模拟图^[42]

免产生光热效应,标准的调节方法是将激光光束完全无遮挡的通过共振腔和音叉叉股.

2.1 共轴式 QEPAS 探测系统

在“共轴”式 QEPAS 系统中,微共振腔由两个不锈钢细管组成,分别放置在石英音叉的两端,激光束穿过这两个细管和音叉的叉股,共轴式微共振腔耦合声波探测模块结构如图 4(a)所示。

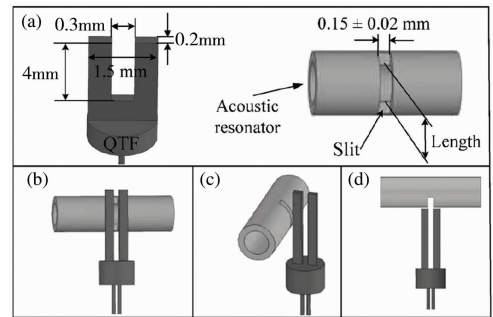
2010 年,美国 Rice 大学的董磊研究了不同尺寸共振管耦合下的 QEPAS 系统,研究显示共振管长度为 $\lambda_s/4 < L < \lambda_s/2$ 时(λ_s 为声波波长)^[42-44],微共振腔的信号增强效果较好,声波信号分布如图 4(b)所示。通过耦合不同尺寸的金属管,得到了增强效果最好时的共振管尺寸参数,即长度为 4.4 mm,内径为 0.6 mm,外径为 0.71 mm,音叉与共振管端面的距离为 30-50 μm 。相比于裸石英音叉,添加共振管后信号最大增强 30 倍。同时,石英音叉与共振腔的耦合使声波探测模块的品质因数减小,响应时间缩短了 8-10 倍。由于共轴式 QEPAS 具有较好的信号增强效果,很多研究均采用共轴式共振管增强的方式^[7,23,36,45-51]。

2.2 离轴式 QEPAS 探测系统

尽管共轴式的结构对信号增强效果较好,但仍然存在以下缺点:(1)共振腔由两个共振管组成,因此调节装配较为困难;(2)石英音叉叉股的间隙通常为 300 μm ,限制了共振管的内径,进而限制了射入共振腔的激光能量。针对上述的限制,刘锴提出了离轴式声波微共振腔^[52]。在离轴式 QEPAS 结构中,微共振腔仅由一个不锈钢细管组成,在细管的中间位置加工出设有宽度为 $0.15 \pm 0.02 \text{ mm}$ 的细槽(如图 5(a)所示),用来出射声波,方便音叉进行探测。在尝试了如图 5(b)、5(c)和 5(d)三种摆放位置后,发现图 5(b)的增强效果最佳,即音叉的叉股间隙对准共振管的细槽平行放置时,该结构的增强效果分别是裸音叉的 15.7 倍和共轴式 QEPAS 的 4.5 倍,以水汽为探测目标,获得的归一化噪声等效吸收系数为 $5.9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 。

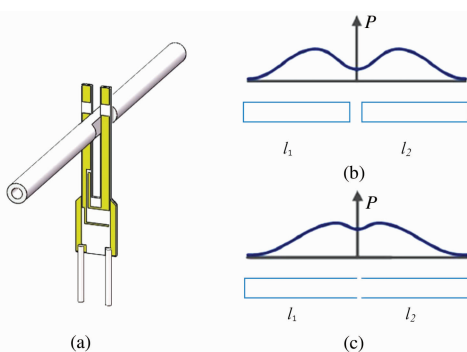
2.3 单管共轴式 QEPAS 探测系统

声波在共振腔中形成驻波,共振腔的总长应为 $\lambda_s/2$,但由于音叉位于共振腔的中心,音叉与共振腔间的间隙改变了驻波的模式,因此在传统的双管共轴 QEPAS 系统中,共振管的最佳长度 L 为 $\lambda_s/4 < L < \lambda_s/2$ 。减少音叉和共振管之间的间隙,有助于提高 QEPAS 信号强度,因此可以采用单共振管代替传统共轴式的双共振管。在单管共轴式 QEPAS 系统中,在金属管两侧加工出一段小孔,声波通过小孔泄露出来,推动音叉叉股进行摆动。由于常见的标准音叉叉股间隙只有 300 μm ,不利于单共振管的加工和装配,因此采用定制的大间隙石英音叉,对这种单管共轴式 QEPAS 系统的信号增强效果进行测试^[53],图 6(a)为共振管与音叉的位置示意图,图 6(b)和 6(c)分别为传统双管共轴与单管共轴的声学耦合驻波强度模拟示意图。单管共轴 QEPAS 结构具有较高的耦合效率,这种结构相比于裸音叉提高了两个数量级,且这种方法相比于传统的共轴式更易进行激光准直。以 CO_2 气体为探测目标,获得的归一化噪声等效吸收系数为 $1.21 \times 10^{-8} \text{ cm}^{-1} \text{ W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 。



注:(a)离轴式音叉和共振腔示意图;(b)-(d)离轴式结构音叉与共振管的空间位置示意图

图 5 离轴 QEPAS 示意图^[52]



注:(a)单管共轴 QEPAS 声波探测模块示意图;(b)传统共轴声波强度分布模拟图;(c)单管共轴声波强度分布模拟图

图 6 单管共轴式 QEPAS 声波探测系统示意图^[53]

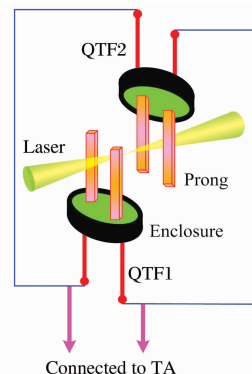


图 7 基于两个音叉的 M-QEPAS 探测模块示意图^[54]

2.4 基于多音叉的 QEPAS 传感系统

基于多音叉的 QEPAS 传感系统(Multi-QEPAS,简称 M-QEPAS)中,声波将同时由 N 个音叉探测,单个石英音叉产生的电流信号叠加后的有效信号为原来的 N 倍,噪声为原来的 N 倍,因此信噪比提升为原来的 $N^{1/2}$ 倍. 2015 年,哈尔滨工业大学的马欲飞等人报道了基于双音叉的 M-QEPAS 传感系统^[54],两个共振频率为 32.76 kHz 的石英音叉垂直反向放置,装置如图 7 所示,以水汽为目标气体,测得的信号与单个石英音叉相比信号提升了 1.7 倍. 该方法验证了多音叉对系统信噪比的提升效果,后续可以通过增加音叉的数量实现信号的进一步提高.

2.5 本节小结

本节总结了通过增强声波耦合效率对系统探测能力进行提高的四种结构,其中包括三种微共振腔增强型以及一种多音叉增强型 QEPAS 传感系统. 表 2 对这四种结构的探测性能进行了对比总结. 可以看出采用低共振频率石英音叉的单管共轴型 QEPAS 系统共振管长度较大,调节光路时比较困难,共振管容易遮挡光束能量,导致系统噪声水平提高. 离轴结构在光路调节时比较容易,光束几乎可以无遮挡的通过共振管,但离轴型的声波耦合增强水平较差. 综合来看,传统双管共轴型的 QEPAS 系统的增强效果最好.

表 2 四个结构的参数与性能对比表^[42,52-54]

	目标探测分子	外径/mm	内径/mm	管长/mm	信噪比	归一化噪声等效吸收系数 / $\text{cm}^{-1}\text{W}\cdot\text{Hz}^2$
共轴型	C_2H_2	0.71	0.6	4.4	2750	3.3×10^{-9}
离轴型	H_2O	0.7	0.45	8	18700	5.9×10^{-9}
单管共轴型	CO_2	0.9	0.65	38	554	1.21×10^{-8}
双音叉型	H_2O	—	—	—	880	5.95×10^{-8}

3 实用化 QEPAS 传感系统

3.1 基于光纤倏逝波的 QEPAS 传感器

传统的 QEPAS 技术只能进行单点的浓度探测,很难实现远距离多点的分布式测量. 光纤倏逝波是指光源发出的光在纤芯中传播时,在纤芯和包层交界处发生全反射,但有部分激光能量渗透到包层中、且以指数衰减的能量场称为倏逝波. 将光纤锥置于石英音叉的叉股之间,气体分子吸收倏逝场的能量并产生声波,得到基于光纤倏逝波的 QEPAS 技术^[55],由于光纤倏逝波的功率随着光纤直径的减小而增大,因此光纤的拉锥处的直径需要足够小($<2\ \mu\text{m}$)才能获得较强的倏逝波场. 采用熔融拉锥法对单模光纤进行多级拉锥,光源发出的激光经过 3 km 长的单模光纤,将拉锥处放于石英音叉的叉股之间进行探测. 三个光纤锥的直径分别为 1.67、1.77、1.12 μm ,各光纤锥的参数如表 3 所示. 光纤倏逝波的 QEPAS 技术具有抗电磁干扰、低插入损耗和光学易对准的优点,另外可以通过减少光纤锥的直径进一步提高传感器的探测性能.

表 3 三个光纤锥的特性参数^[55]

光纤锥	光纤锥直径/ μm	倏逝波场功率/mW	探测极限/ppmv	归一化噪声等效吸收系数 / $\text{cm}^{-1}\text{W}\cdot\text{Hz}^{1/2}$
1	1.67	49.8	30	3.55×10^{-6}
2	1.77	28.52	51	3.52×10^{-6}
3	1.12	76.87	13	3.66×10^{-6}

注:ppmv:part per million by volume, 10^{-6} .

3.2 3D 打印的 QEPAS 传感器

实际应用中,传感器应该具有体积小和重量轻的特点,然而,传统 QEPAS 技术使用了很多光学透镜用来进行激光束的准直和传输,这导致了 QEPAS 传感器结构不稳定且系统体积较大^[56]. 2018 年,哈尔滨工业大学马欲飞等人利用 3D 打印技术制造了一个体积为 29 mm \times 15 mm \times 8 mm 的声波探测模块,采用直径为 1.8 mm 的光纤耦合输出的梯度折射率透镜(Grin 透镜)进行激光的聚焦^[57]. 在这个传感器系统中,光纤、Grin 透镜、石英音叉、声耦合器都集成在 3D 打印

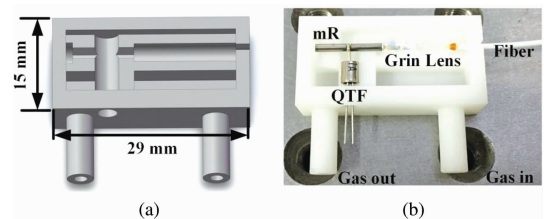


图 8 3D 打印模块设计图与实物图^[56]

的声波探测模块中(26,27),3D 打印技术中 QEPAS 传感器的设计图与加工实物图如图 8 所示,声波探测模块的质量仅为 5 g.

3.3 本节小结

本节从传感器的实际应用角度出发,介绍了两种新型的 QEPAS 传感系统.表 4 总结了光纤倏逝波 QEPAS 传感技术和基于 3D 打印技术的 QEPAS 传感技术的探测性能,可以看出基于 3D 打印技术的 QEPAS 传感系统不仅具有质量轻和体积小的优势,还具有非常灵敏的探测性能.而光纤倏逝波型 QEPAS 传感技术则可以实现远距离分布式气体浓度测量.

表 4 实用化 QEPAS 传感系统参数与性能对比表^[55,57]

目标探测气体	最小探测极限	归一化噪声等效吸收系数 / $\text{cm}^{-1}\text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$	探测距离	
光纤倏逝波型	C_2H_2	13 ppmv	3.66×10^{-6}	3 km
3D 打印传感器	HCN	29 ppbv	1.08×10^{-8}	点测量

4 总结与展望

本综述文章对近几年新提出的基于石英增强光声光谱(QEPAS)的气体传感器技术进行了讨论和总结.QEPAS 技术可以通过提高激发源的功率和优化声波探测结构实现传感器性能的提升.因此,在中红外波段采用量子级联激光器实现激光功率的提高;而在近红外波段,采用掺杂稀土元素的光纤放大器实现功率的放大.优化声波探测系统结构主要集中在添加声波共振管及多音叉结构两个方向,根据声波共振管的数量以及与音叉的放置位置不同分为双管共轴型、单管共轴型以及离轴型.其中双管共轴型 QEPAS 应用最为广泛,且当共振管长度为 $\lambda_s/4 < L < \lambda_s/2$ 时,声波增强效果最好.多音叉结构理论上可将信噪比放大为单音叉结构的 $N^{1/2}$ 倍.光纤倏逝波 QEPAS 技术实现了痕量气体的远距离分布式探测,且具有低插入损耗,光学易对准的优点.从气体传感器的实用性角度出发,基于 3D 打印技术的 QEPAS 传感具有质量轻、体积小、功耗低的优势.以上这些改进方法让基于 QEPAS 技术的痕量气体传感器应用在更广泛的领域成为可能.后续可以采用以下方法进一步改善 QEPAS 传感器的探测性能:(1) 优化石英音叉所在气室的压强,石英音叉的共振频率与品质因数均与压强有关,因此优化压强将会实现传感器系统信号的提升;(2) 优化声波微共振腔的结构及参数;(3) 从学科交叉与技术应用的角度出发,实现 QEPAS 技术的实用化.

参 考 文 献

- [1] Galli I, Bartalini S, Borri S, et al. Molecular gas sensing below parts per trillion; radiocarbon-dioxide optical detection[J]. Phys Rev Lett, 2011, 107(27): 4.
- [2] Bell A G. On the production and reproduction of sound by light: The photophone[J]. Am J Sci, 1880, 20: 305-324.
- [3] Vincenzo S, Cinzia D F, Angela E, et al. Photoacoustic techniques for trace gas sensing based on semiconductor laser sources[J]. Sensors, 2009, 9(12): 9616-9628.
- [4] Manninen A M, Sand J, Saarela J, et al. Electromechanical film as a photoacoustic transducer[J]. Opt Express, 2009, 17: 16994-16999.
- [5] Elia A, Franco C D, Lugará P M, et al. Photoacoustic spectroscopy with quantum cascade lasers for trace gas detection[J]. Sensors, 2006, 6: 1411-1419.
- [6] Schmohl A, Miklos A, Hess P. Detection of ammonia by photoacoustic spectroscopy with semiconductor lasers[J]. Appl Opt, 2002, 9: 1815.
- [7] Kosterev A A, Bakhrirkin Y A, Tittel F K. Ultrasensitive gas detection by quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy in the fundamental molecular absorption bands region[J]. Appl Phys B, 2005, 80(1): 133-138.
- [8] Mordmüller M, Köhring M, Schade W, et al. An electrically and optically cooperated QEPAS device for highly integrated gas sensors[J]. Appl Phys B, 2015, 119(1): 111-118.
- [9] Aoust G, Levy R, Raybaut M, et al. Theoretical analysis of a resonant quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor[J]. Appl Phys B, 2017, 63: 1-12.
- [10] Gong P, Xie L, Qi X Q, et al. A QEPAS-based central wavelength stabilized diode laser for gas sensing[J]. IEEE Photonic Tech Lett, 2015, 27(5): 545-548.
- [11] Ma Y F, He Y, Yu X, et al. Compact all-fiber quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor with a 30.72 kHz quartz tuning fork and spatially resolved trace gas detection[J]. Appl Phys Lett, 2016, 108(9): 091115.
- [12] Dong Y J, Chen J, Luo L Q, et al. Modeling and implementation of a fiber-based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy system[J].

Appl Opt,2015,13;2.

- [13] Ma Y F, He Y, Chen C, et al. Planar laser-based qepas trace gas sensor[J]. Sensors,2016,16(7):989.
- [14] Lassen M, Lamard L, Feng Y Y, et al. Off-axis quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy using a pulsed nanosecond mid-infrared optical parametric oscillator[J]. Opt Lett,2016,41(17):4118-4121.
- [15] Thomas R, Rudolf B, Frank M. NO₂ trace gas monitoring in air using off-beam quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) and interference studies towards CO₂, H₂O and acoustic noise[J]. Sensor Actuat B,2018,255(3):2462-2471.
- [16] Ma Y F, He Y, Tong Y, et al. Quartz-tuning-fork enhanced photothermal spectroscopy for ultra-high sensitive trace gas detection[J]. Opt Express,2018,26(24):32103-32110.
- [17] Yi H M, Maamary R, Gao X M, et al. Short-lived species detection of nitrous acid by external-cavity quantum cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic absorption spectroscopy[J]. Appl Phys Lett,2015,106(10):1-5.
- [18] Dong L, Spagnolo V, Lewicki R, et al. Ppb-level detection of nitric oxide using an external cavity quantum cascade laser based QEPAS sensor[J]. Opt Express,2011,19(24):24037-24045.
- [19] Gray S, Liu A P, Xie F, et al. Detection of nitric oxide in air with a 5.2 μm distributed-feedback quantum cascade laser using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Opt Express,2010,18(22):23353-23357.
- [20] Waclawek J P, Moser H, Lendl B. Compact quantum cascade laser based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor system for detection of carbon disulfide[J]. Opt Express,2016,24(6):6559-6571.
- [21] Wang Z, Li Z L, Ren W. Quartz-enhanced photoacoustic detection of ethylene using a 10.5 μm quantum cascade laser[J]. Opt Express,2016,24(4):4143-4154.
- [22] Ma Y F, Tong Y, He Y, et al. High-power DFB diode laser-based CO-QEPAS sensor: optimization and performance[J]. Sensors,2018,18(1):122.
- [23] Nguyen B T, Triki M, Desbrosses G, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor for ethylene detection with a 3.32 μm distributed feedback laser diode[J]. Rev Sci Instrum,2015,86:023111.
- [24] Andreas P, Michael K, Ulrike W, et al. Detection of molecular oxygen at low concentrations using quartz enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Sensors,2010,10(9):8466-8477.
- [25] Ma Y F, He Y, Zhang L G, et al. Ultra-high sensitive acetylene detection using quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a fiber amplified diode laser and a 30.72 kHz quartz tuning fork[J]. Appl Phys Lett,2017,110(3):1-5.
- [26] Milde T, Hoppe M, Tatenguem H, et al. QEPAS sensor for breath analysis: a behavior of pressure[J]. Appl Opt,2018,57(10):120-127.
- [27] Lewicki R, Kosterev A A, Thomazy D M, et al. Real time ammonia detection in exhaled human breath using a distributed feedback quantum cascade laser based sensor[J]. Proc SPIE,2011,7945:7945K-1.
- [28] Ma Y F, Yu G, Zhang J B, et al. Quartz enhanced photoacoustic spectroscopy based trace gas sensors using different quartz tuning forks[J]. Sensor,2015,15(4):7569-7604.
- [29] Michael K, Stefan B, Ulrike W, et al. LED-absorption-QEPAS sensor for biogas plants[J]. Sensors,2015,15(5):12092-12102.
- [30] Ma Y F, He Y, Yu X, et al. HCl ppb-level detection based on QEPAS sensor using a low resonance frequency quartz tuning fork[J]. Sensor Actuat B,2016,233:388-393.
- [31] Liu K, Zhao W X, Wang L, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy of HCN from 6433 to 6613cm⁻¹[J]. Opt Commun,2015,340:126-130.
- [32] Dong L, Lewicki R, Liu K, et al. Ultra-sensitive carbon monoxide detection by using EC-QCL based quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. Appl Phys B,2012,107(2):275-283.
- [33] Gong P, Xie L, Qi X Q, et al. A quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor for measurement of water vapor concentration in the air[J]. Chinese Phys B,2015,24(1):1-6.
- [34] Cao Y C, Jin W, Ho L H, et al. Evanescent-wave photoacoustic spectroscopy with optical micro/nano fibers[J]. Opt Lett,2012,37(2):214-216.
- [35] Lewicki R, Wysocki G, Kosterev A A, et al. QEPAS based detection of broadband absorbing molecules using a widely tunable, CW quantum cascade laser at 8.4 μm[J]. Opt Express,2007,15(12):7357-7366.
- [36] 马欲飞, 佟瑶, 张立功, 等. 基于 QEPAS 技术的乙炔微量气体高灵敏度检测研究[J]. 光谱学与光谱分析,2017,37(9):2869-2872.
- [37] 王文鑫, 吕玉祥. 量子级联激光器的原理、制备与应用[J]. 激光杂志,2018,39(9):7-11.
- [38] 姜萌, 冯巧玲, 魏宇峰, 等. 小型化光声光谱气体传感器研究进展[J]. 激光与光电子学进展,2015,52(2):68-78.
- [39] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, et al. QEPAS based ppb-level detection of CO and N₂O using a high power CW DFB-QCL[J]. Opt Express,2013,21(1):1008-1019.
- [40] Wu H P, Dong L, Zheng H D, et al. Enhanced near-infrared QEPAS sensor for sub-ppm level H₂S detection by means of a fiber amplified 1582 nm DFB laser[J]. Sensors Actuat B,2015,221:666-672.
- [41] Ma Y F, He Y, Tong Y, et al. Ppb-level detection of ammonia based on QEPAS using a power amplified laser and a low resonance frequency quartz tuning fork[J]. Opt Express,2017,25:29356-29364.
- [42] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, et al. QEPAS spectrophones: design, optimization, and performance[J]. Appl Phys B,2010,100(3):627-635.

- [43] Miklos A, Hess P, Bozoki Z. Application of acoustic resonators in photoacoustic trace gas analysis and metrology[J]. *Rev Sci Instrum*, 2001, 72(4):1937-1955.
- [44] Yi H, Chen W, Guo X, et al. An acoustic model for microresonator in on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Appl Phys B*, 2012, 108(2):361-367.
- [45] Kosterev A A, Tittel F K, Serebryakov D V, et al. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing[J]. *Rev Sci Instrum*, 2005, 76(4):043105.
- [46] Wojcik M D, Phillips M C, Cannon B D, et al. Gas-phase photoacoustic sensor at 8.41 μm using quartz tuning forks and amplitude-modulated quantum cascade lasers[J]. *Appl Phys B*, 2006, 85(2):307-313.
- [47] Kosterev A A, Buerki P R, Dong L, et al. QEPAS detector for rapid spectral measurements[J]. *Appl Phys B*, 2010, 100(1):173-180.
- [48] Spagnolo V, Kosterev A A, Dong L, et al. NO trace gas sensor based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy and external cavity quantum cascade laser[J]. *Appl Phys B*, 2010, 100(1):125.
- [49] Ma Y F, Tong Y, He Y, et al. Quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor with a small-gap quartz tuning fork[J]. *Sensors*, 2018, 18(7):2047.
- [50] Dong L, Wright J, Peters B, et al. Compact QEPAS sensor for trace methane and ammonia detection in impure hydrogen[J]. *Appl Phys B*, 2012, 107(2):459-467.
- [51] Jahjah M, Vicet A, Rouillard Y. A QEPAS based methane sensor with a 2.35 μm antimonide laser[J]. *Appl Phys B*, 2012, 106(2):483-489.
- [52] Liu K, Guo X Y, Yi H M, et al. Off-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Opt Lett*, 2009, 34(10):1594-1596.
- [53] Zheng H D, Dong L, Sampalo A, et al. Single-tube on-beam quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Opt Lett*, 2016, 41(5):978-981.
- [54] Ma Y F, Yu X, Yu G, et al. Multi-quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2015, 107(2):021101-021103.
- [55] He Y, Ma Y F, Tong Y, et al. Long distance, distributed gas sensing based on micro-nano fiber evanescent wave quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Appl Phys Lett*, 2017, 111(24):241101-241104.
- [56] Yang X T, Xiao Y H, Ma Y F, et al. A miniaturized QEPAS trace gas sensor with a 3D-printed acoustic detection module[J]. *Sensors*, 2017, 17(8):1750.
- [57] He Y, Ma Y F, Tong Y, et al. HCN ppt-level detection based on a QEPAS sensor with amplified laser and a miniaturized 3D-printed photoacoustic detection channel[J]. *Opt Express*, 2018, 26(8):9666-9675.

Research Progress of the Trace Gas Sensing Based on Quartz-enhanced Photoacoustic Spectroscopy

TONG Yao MA Yu-fei

(Harbin Institute of Technology, School of Aeronautics, Harbin 150001, China)

Abstract As a highly sensitive indirect absorption spectroscopy technique, quartz enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) has been a research hotspot in the field of trace gas detection. This review summarized the detection capability and the advantages of several representative sensor technology solutions based on QEPAS from the following three aspects of improving the laser output, enhancing the acoustic coupling efficiency and facilitating the practical application. Finally, the structure mentioned in the paper had been summarized and the development prospect of this kind technique is also predicted.

Key words QEPAS; trace gas detection; laser source; quartz tuning fork