

文章编号 1004-924X(2018)08-1917-08

## 注入锁定腔增强拉曼光谱微量气体检测技术

王品<sup>1</sup>, 万福<sup>1\*</sup>, 王建新<sup>1</sup>, 陈伟根<sup>1</sup>, 朱承治<sup>2</sup>, 刘晔<sup>2</sup>

- (1. 重庆大学输配电装备及系统安全与新技术国家重点实验室, 重庆 400044;
2. 国网浙江省电力有限公司, 浙江 杭州 310012)

**摘要:**为了提高微量气体的拉曼散射强度, 本文设计并搭建了注入锁定腔增强拉曼光谱微量气体检测平台。半导体激光器(波长为 638 nm, 功率为 15 mW)输出到由三块高反镜组成的 V 型增强腔中, 结合注入锁定技术, 腔内激光强度达到 7.5 W, 实现了 500 倍的增强效果。利用该实验平台对微量单一气体及其混合气体进行了拉曼检测, 并根据拉曼特征谱峰选取原则及信噪比大于 3 的原则, 确定了 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的特征拉曼谱峰分别为 4 156、2 143、1 388、2 918、2 955、1 344、1 975 cm<sup>-1</sup>, 最小检测极限分别为 10.2、21.7、9.4、2.1、8.9、4.9、3.3 Pa。腔增强拉曼光谱法可以实现微量同核双原子气体检测及利用单一波长激光的混合气体同时检测, 具有替代气体检测传统光谱方法的潜力。

**关键词:**拉曼光谱; 痕量气体检测; 腔增强; 注入锁定

中图分类号: TP657.37 文献标识码: A doi:10.3788/OPE.20182608.1917

## Trace gas detection using cavity-enhanced Raman spectroscopy with injection locking

WANG Pin-yi<sup>1</sup>, WAN Fu<sup>1\*</sup>, WANG Jian-xin<sup>1</sup>, CHEN Wei-gen<sup>1</sup>, ZHU Cheng-zhi<sup>2</sup>, LIU Ye<sup>2</sup>

- (1. State Key Laboratory of Power Transmission Equipment & System Security and New Technology, Chongqing University, Chongqing 400044, China;
  2. State Grid Zhejiang Power Company, Hangzhou 310012, China)
- \* Corresponding author, E-mail: fu.wan@hotmail.com

**Abstract:** In order to improve the Raman scattering intensity of a trace gas, a cavity-enhanced Raman spectroscopy (CERS) technique with injection locking was introduced. A diode laser input (638 nm, 15 mW) was coupled into a V-shaped enhanced cavity composed of three highly reflective mirrors. Using the injection locking technique, an intracavity laser beam was generated and enhanced by a factor of 500 to obtain a power of 7.5 W. The Raman spectra of the individual trace gases and the mixture were obtained. According to the principle of Raman spectrum peak selection and a signal-to-noise ratio greater than 3, the characteristic Raman peaks of H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, and C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> are determined as 4 156, 2 143, 1 388, 2 918, 2 955, 1 344, and 1 975 cm<sup>-1</sup>, respectively, and the limits of detection are determined as 10.2, 21.7, 9.4, 2.1, 8.9, 4.9, and 3.3 Pa. Trace homonuclear dia-

收稿日期: 2018-05-10; 修订日期: 2018-06-15.

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(No. 61605020, No. U1766217); 重庆市基础研究与前沿探索项目(No. cstc2016jcyjA0427); 中国博士后科学基金资助项目(No. 2016M600722, No. 2017T100675); 重庆市博士后科研项目专项经费(No. Xm2016023); 中央高校基本科研经费资助项目(No. 106112016CDJCR151224)

tomic gases and mixed gases can thus be detected simultaneously using a single-wavelength diode laser and CERS. Therefore, CERS has the potential to become an alternative optical technology for gas detection.

**Key words:** Raman spectroscopy; trace gas detection; cavity enhancement; injection locking

## 1 引言

光谱气体检测技术可以对气体进行定性与定量分析。目前,常用的光谱气体检测技术主要有红外吸收光谱<sup>[1-2]</sup>、或基于红外吸收光谱发展而来的光声光谱<sup>[3-4]</sup>、腔衰荡光谱<sup>[5-6]</sup>等。气体分子通常具有较大的吸收截面积,因此红外吸收光谱技术一般具有较高的灵敏度,但是难以检测同核双原子气体,例如  $H_2$ 、 $O_2$ 、 $N_2$  等。此外,不同气体具有不同的吸收波长,因此难以用同一个激光器对多种不同的气体进行检测。

拉曼光谱法<sup>[7-10]</sup>可以利用同一波长的激光,同时检测几乎所有气体(惰性气体除外),有效地弥补了红外吸收光谱的不足。拉曼光谱是光子与物质分子发生非弹性散射时,对产生的散射光进行检测的一种方法。拉曼光谱法具有检测样品无需特殊准备、检测不损坏样品、不消耗样品、检测重复性好等优点,因此在石油化工、环境保护、食品鉴定等领域有着广泛的应用。然而,由于气体分子的拉曼散射截面积积极小,拉曼散射强度低,因此拉曼光谱对微量气体的检测灵敏度还需进一步提升。

拉曼散射强度与激光强度和散射路径成正比。然而,大功率激光器价格昂贵,长散射路径通常意味着较长的气室与较大的设备使用空间。腔增强技术既不需要昂贵的激光器也不需要大型气室,可以同时提高腔内激光功率与散射路径,并有效地提升拉曼散射强度,使微量气体拉曼检测成为现实。

本文设计并搭建了基于注入锁定的腔增强拉曼光谱实验平台,深入研究了腔增强的增强机理以及关键技术,并利用该实验平台对多种微量气体进行了拉曼光谱检测分析。实验结果表明,通过本文搭建的注入锁定腔增强拉曼光谱检测平台,可以有效地检测微量气体,为拉曼光谱气体检测技术提供了一种新方法。

## 2 注入锁定腔增强拉曼光谱基本原理

### 2.1 拉曼散射基本原理

拉曼散射可以看作是分子与光子发生的非弹性散射。如图 1 所示,处于基态或激发态的分子与能量  $E_0 = h\nu_0$  的光子发生散射之后,分子吸收光子能量,其振动(转动)能级被激发到受激虚态,由于受激虚态并不稳定,分子最终会返回振动(转动)基态或激发态,并释放出能量  $E_1 = h\nu_1$  的光子。若分子最终能态与初始能态相同,即  $E_1 = E_0$ ,则释放的光子波长与入射光子波长相同,这种散射被称为瑞利散射;若分子最终能态高于初始能态,即  $E_1 > E_0$ ,则释放的光子波长大于入射光子波长,这种散射被称为斯托克斯拉曼散射;若分子最终能态低于初始能态,即  $E_1 < E_0$ ,则释放的光子波长小于入射光子波长,这种散射被称为反斯托克斯拉曼散射。

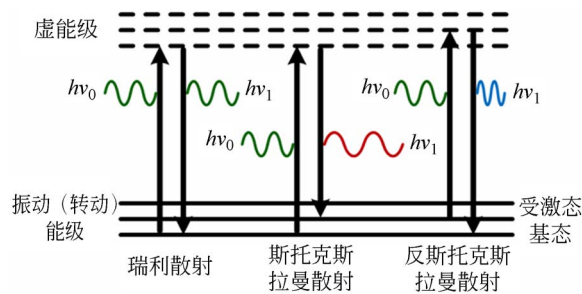


图 1 拉曼散射过程

Fig. 1 Process of Raman scattering

拉曼散射强度  $I_R$  可以表示为:

$$I_R(\nu_R, \nu_0) = I_0 n \left[ \frac{d\sigma(\nu_R, \nu_0)}{d\Omega} \right] \Omega L_c, \quad (1)$$

其中:  $I_0$  为激光强度,  $n$  为待测物分子密度,  $d\sigma/d\Omega$  为拉曼散射截面积,  $\Omega$  为散射光收集角度,  $L_c$  为散射路径长度。被检测物质分子密度与拉曼散射截面积无法改变,散射光收集角度也很难有大幅度提升。提高拉曼散射强度最有效的方法是提高激光强度和散射路径长度,利用腔增强技术可以实现这一目标。

## 2.2 注入锁定腔增强基本原理

### 2.2.1 腔增强基本原理

Fabry-Perot (F-P) 腔<sup>[11-12]</sup>在光学领域中有重要应用。腔增强拉曼光谱检测技术通过 F-P 光学谐振腔,在一定条件下利用激光的相长干涉提高腔内激光强度和散射路径长度,进而对拉曼散射信号进行增强。

若 F-P 光学谐振腔腔长  $L_c$ ,远大于激光波长  $\lambda$ ,且满足:

$$L_c = q \frac{\lambda}{2}, \quad (2)$$

便可在腔内引起相长干涉(即谐振),腔内激光强度得到极大提高。

拉曼散射信号强度还与散射路径长度有关,因此腔增强技术的增强效果与激光能够在谐振腔内反射的次数密切相关。腔中任意一束傍轴光线在腔内往返多次而不会横向溢出腔外,谐振腔具有能够自再现的光线状态,这种谐振腔称为稳定腔。假设 F-P 光腔由两片相隔一定距离的反射镜组成,根据光线变换矩阵计算得到 F-P 腔的稳定条件如下:

$$0 \leq \left(1 - \frac{L_c}{R_1}\right) \left(1 - \frac{L_c}{R_2}\right) \leq 1, \quad (3)$$

其中  $R_1, R_2$  分别为两腔镜的曲率半径。凹面镜曲率半径取正,凸面镜曲率半径取负,平面镜曲率半径为无穷大。若腔长与腔镜的曲率半径满足式(3),不计损耗的情况下,激光可在该 F-P 腔内部往返无限多次而不会横向溢出腔外,拉曼散射路径长度将大大提高。

### 2.2.2 注入锁定基本原理

在实际情况下,受机械波、温度漂移的影响,腔长会发生细微变化,谐振条件式(2)非常难达到,因此 F-P 腔的使用必须结合适当的频率锁定技术。本文搭建的实验平台采用注入锁定技术,以腔长为参考,调整激光器的输出波长,进而达到在腔内建立稳定谐振,极大增强腔内激光强度的目的。

注入锁定<sup>[13-15]</sup>的基本原理可以描述为:一束由窄线宽、低功率激光器(主激光器)发出的激光,入射到一宽线宽、大功率激光器(从激光器),若注入效率及注入相位满足一定条件,则主激光器的频率特性会被复制到从激光器上。在注入锁定腔增强中,F-P 腔可视为主激光器与鉴频器,激光源

为从激光器。宽线宽激光源发出的激光入射进入 F-P 腔,只有频率(波长)满足谐振条件的光子存在于腔内,最终射出 F-P 腔并反馈回激光源。根据注入锁定原理,激光源输出的激光将会和反馈光相同,即满足腔的谐振条件,激光可在腔内反射无数次并形成相长干涉,激光强度与散射路径长度得以提高,使拉曼散射强度得到大幅提升。

## 3 实验平台的设计与搭建

本文所用的注入锁定腔增强拉曼光谱微量气体检测实验平台如图 2 所示。二极管激光器(Diode Laser, DL)经信号发生器调制(反锯齿波, 2 kHz)后发出的激光(638 nm, 15 mW)经准直与圆化之后入射到增强腔。光束采样板(W)可以反射 10% 的光信号,经光电探测器(Photoelectric Detector, PD)采集后用作腔前信号。本文设计的增强腔由三块高反镜( $M_2, M_3, M_4$ )组成,呈 V 型结构放置。其中  $M_3, M_4$  为平凹镜(曲率半径为 1 000 mm),用作 F-P 腔腔镜。 $M_2$  为平面镜,用作折叠镜。三块镜片反射面的反射率均大于 99.98%,透射面反射率小于 0.2%。其中  $M_2$  到  $M_3$  的距离为 500 mm,  $M_2$  到  $M_4$  的距离为 500 mm,即腔长  $L_c$  为 1 000 mm,满足 F-P 腔的稳定条件式(3),激光可在腔内反射无数次而不会横向溢出腔外。二向色镜(DM, 截止波长为 675 nm)可以分离谐振腔出射的激光和拉曼散射光,激光经 DM 反射后通过 PD 进行采集,用作腔后信号。拉曼散射光经 DM 透射并滤除瑞利散射光之后进入光谱仪与 CCD 进行信号采集。

增强腔采用 V 型结构,只有腔内激光可以反馈回激光器,而 DL 发出的激光经  $M_2$  反射之后不会返回激光器,从而有效地避免了误锁定。光隔离系统由半波片(HWP)、偏振分光镜(PBS)和四分之一波片(QWP)构成,通过调整 QWP 快轴位置,在不影响前向输入至腔内激光功率的情况下,对腔内反馈激光功率进行一定程度的衰减,即调整反馈效率。光挡(LB)可以收集“废光”,避免激光带来的安全隐患。镜片  $M_1$  安装在压电位移平台(PZT)上。PZT 通过采集到的腔前信号( $P_1$ )与腔后信号( $P_2$ ),结合编写的 Labview 算法进行自动位移调整,达到控制反馈相位的目的。

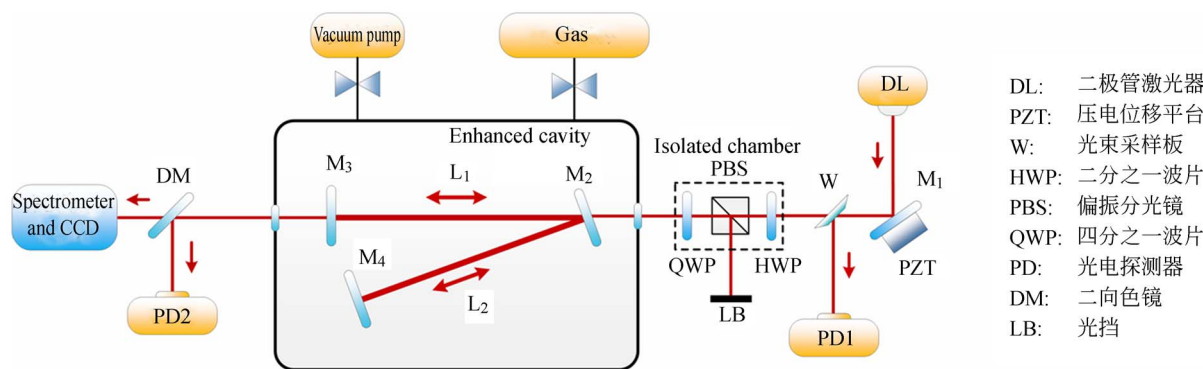


图 2 注入锁定腔增强拉曼光谱实验平台示意图

Fig. 2 Schematic diagram of injection locking cavity enhanced Raman spectroscopy instrument

位移调整算法思路如图 3 所示。首先使 PZT 向任意方向(正向)移动,对比移动前后腔后、腔前的信号比值( $A = P_1/P_0$ ),若  $A$  增大,则 PZT 继续向该方向移动;若  $A$  减小,则 PZT 向相反方向移动。程序整体思路为判断 PZT 移动前后腔内功率的变化情况,但由于激光器的输出功率随时间存在一定漂移,因此程序不能直接采用腔后信号作为依据。采用腔后腔前信号比值可以有效地消除激光器本身带来的影响,使 PZT 的移动更加准确。

实验测得激光的输入功率( $M_2$  前端)  $P_0 = 15$  mW,腔后激光强度( $M_3$  后端)  $P_3 = 1.5$  mW,可计算腔内激光强度  $P_c = P_3/(1 - R) = 7.5$  W,腔内激光强度增强倍数  $n = P_c/P_0 = 500$ 。

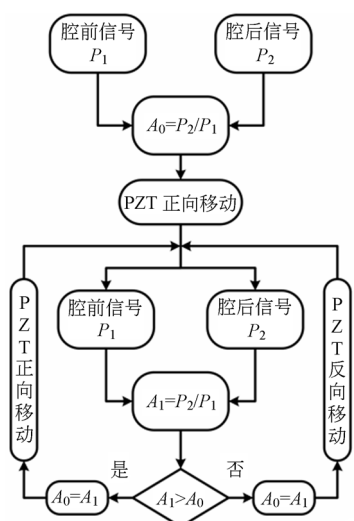


图 3 PZT 自动位移调整程序流程

Fig. 3 Flow chart of PZT controlling program

### 4 微量气体检测实验与结果

实验时增强腔放于密闭气室中,并通过气室壁上的窗口镜进行激光输入与信号输出。实验时,先用真空泵将气室中的残余气体抽出。若腔内的初始气体为空气(压强 0.1 MPa),真空泵抽气后剩余空气约为 5 kPa。抽气前后腔内的增强拉曼光谱如图 4(a)所示(积分时间为 20 s,扣除基线), $900 \sim 4\ 500\text{ cm}^{-1}$ 内检测出 4 个拉曼峰,其中  $1\ 555\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{O}_2$  的振动拉曼峰, $2\ 330\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{N}_2$  的振动拉曼峰,此外  $994\text{ cm}^{-1}$  与  $1\ 047\text{ cm}^{-1}$  拉曼峰的强度不随空气压强变化,为增强腔所用镜片材料(石英)的拉曼峰。

将腔内气体抽出,并依次通入分压为 1 kPa 的  $\text{H}_2$ 、 $\text{CO}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_6$ 、 $\text{C}_2\text{H}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  单一气体(浓度为  $10\ \mu\text{L/L}$ ,余气为 Ar,检测时腔内总压强为 0.1 MPa),并进行腔增强拉曼光谱检测,积分时间均为 20 s。

$\text{H}_2$  的腔增强拉曼光谱(扣除基线)如图 4(b)所示,在  $900 \sim 4\ 500\text{ cm}^{-1}$  内检测出 7 个拉曼峰,其中  $1\ 036\text{ cm}^{-1}$  为  $\text{H}_2$  的转动拉曼峰。 $\text{H}_2$  的振动拉曼峰受其所处具体转动能级( $j$ )的影响产生分裂,处于不同转动能级的  $\text{H}_2$  分子具有不同的振动拉曼峰。本实验共检测出  $\text{H}_2$  的 4 个振动拉曼峰,分别为  $4\ 162\text{ cm}^{-1}$  ( $j=0$ )、 $4\ 156\text{ cm}^{-1}$  ( $j=1$ )、 $4\ 144\text{ cm}^{-1}$  ( $j=2$ )、 $4\ 127\text{ cm}^{-1}$  ( $j=3$ )。

$\text{CO}$  的腔增强拉曼光谱(扣除基线)如图 4(c)所示,在  $900 \sim 4\ 500\text{ cm}^{-1}$  内检测出 1 个拉曼峰( $2\ 143\text{ cm}^{-1}$ ),为  $\text{CO}$  的振动拉曼峰。

CO<sub>2</sub> 的腔增强拉曼光谱(扣除基线)如图 4(d)所示,在 900~4 500 cm<sup>-1</sup>内检测出 4 个拉曼峰,其拉曼频移分别为 1 264,1 285,1 388,1 409 cm<sup>-1</sup>。其中 1 285 cm<sup>-1</sup>与 1 388 cm<sup>-1</sup>为 CO<sub>2</sub> 的对称伸缩振动(1 340 cm<sup>-1</sup>)与其变角振动(667 cm<sup>-1</sup>)的 2 倍频(1 344 cm<sup>-1</sup>)发生费米共振产生的频率分裂。1 264 cm<sup>-1</sup>与 1 409 cm<sup>-1</sup>为 CO<sub>2</sub> 的热峰。

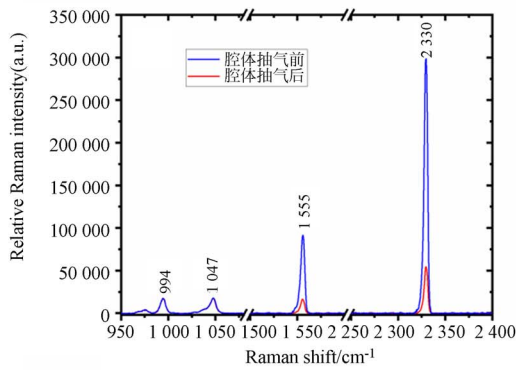
CH<sub>4</sub> 的腔增强拉曼光谱(扣除基线)如图 4(e)所示,900~4 500 cm<sup>-1</sup>内检测出 3 个拉曼峰,对应 CH<sub>4</sub> 不同振动模式的振动拉曼峰,其拉曼频移分别为 2 918,3 018,3 022 cm<sup>-1</sup>。

C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的腔增强拉曼光谱(扣除基线)如图 4(f)所示,900~4 500 cm<sup>-1</sup>内检测出 6 个拉曼峰。图 4(f)表明,石英在 994 cm<sup>-1</sup>和 1 047 cm<sup>-1</sup>

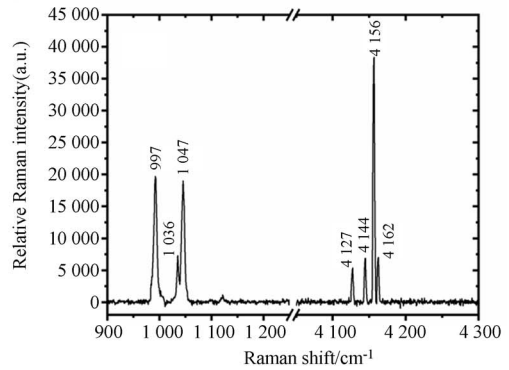
处也存在拉曼峰,且相对强度相似。在充入 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 后,994 cm<sup>-1</sup>处拉曼峰强度变大,而 1 047 cm<sup>-1</sup>处拉曼峰基本不变,推断 1 047 cm<sup>-1</sup>也为 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的拉曼峰。因此,C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 不同振动模式对应 5 个拉曼峰,其拉曼频移分别为 994,2 745,2 779,2 899,2 955 cm<sup>-1</sup>。

C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的腔增强拉曼光谱(扣除基线)如图 4(g)所示,在 900~4 500 cm<sup>-1</sup>内检测出 4 个拉曼峰。其中 1 555 cm<sup>-1</sup>为腔内残留的 O<sub>2</sub>,其余峰对应 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 不同振动模式的振动拉曼峰,其拉曼频移分别为 1 344,1 625,3 022 cm<sup>-1</sup>。

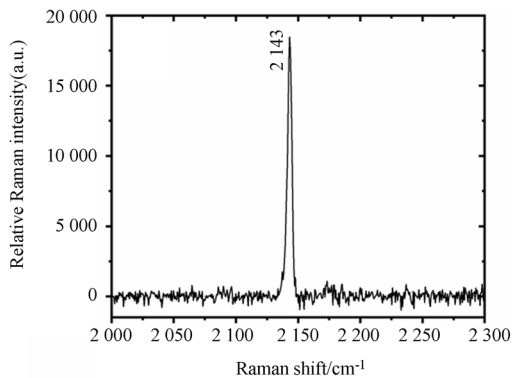
C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的腔增强拉曼光谱(扣除基线)如图 4(h)所示,900~4 500 cm<sup>-1</sup>内检测出 3 个拉曼峰,其中 1 975 cm<sup>-1</sup>与 3 374 cm<sup>-1</sup>为 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 不同振动模式的振动拉曼峰,1 962 cm<sup>-1</sup>为热峰。



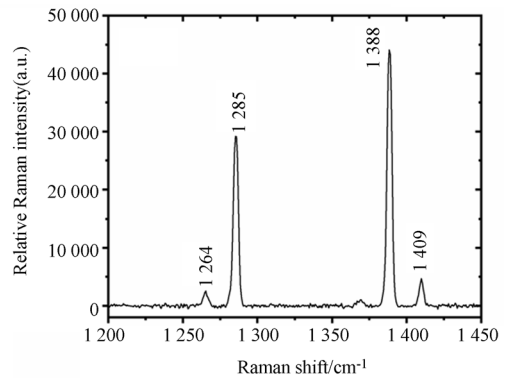
(a) 空气  
(a) Air



(b) H<sub>2</sub>



(c) CO



(d) CO<sub>2</sub>

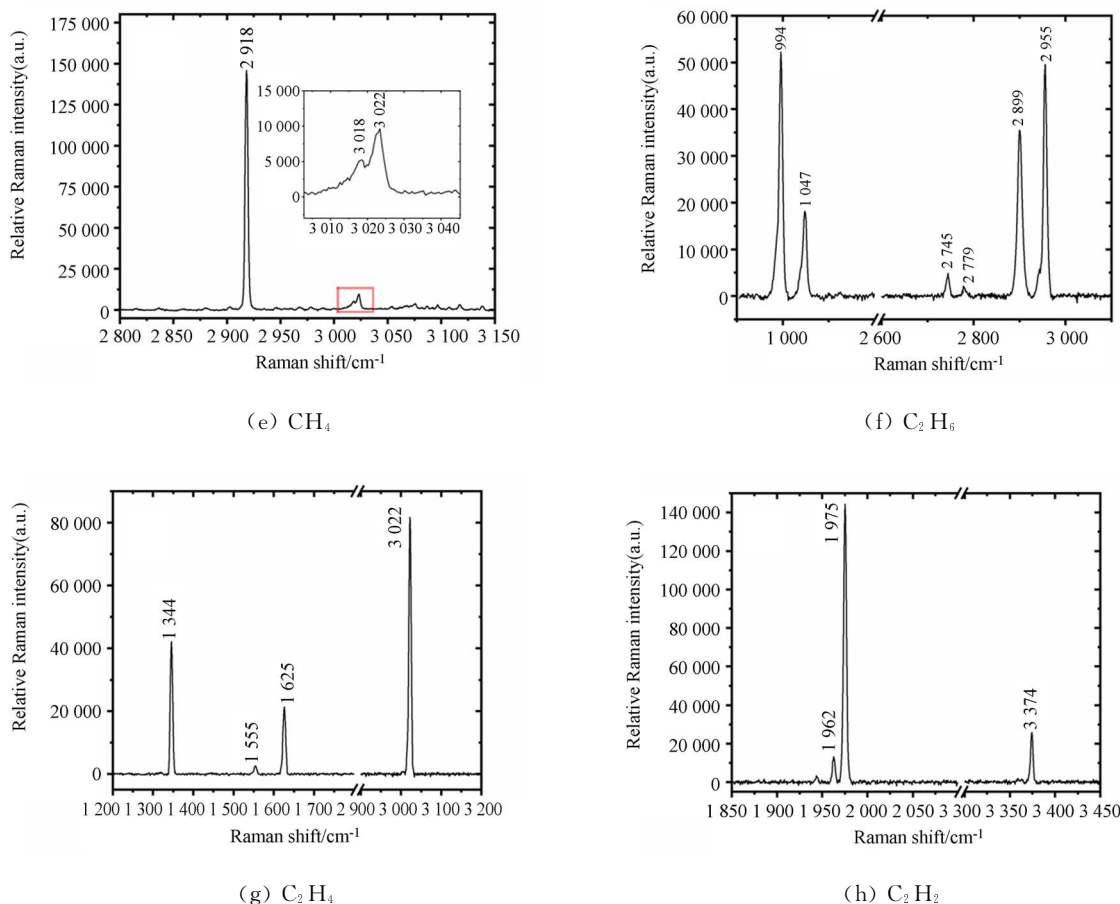


图 4 单一气体腔增强拉曼光谱

Fig. 4 Cavity enhanced Raman spectra of single gas

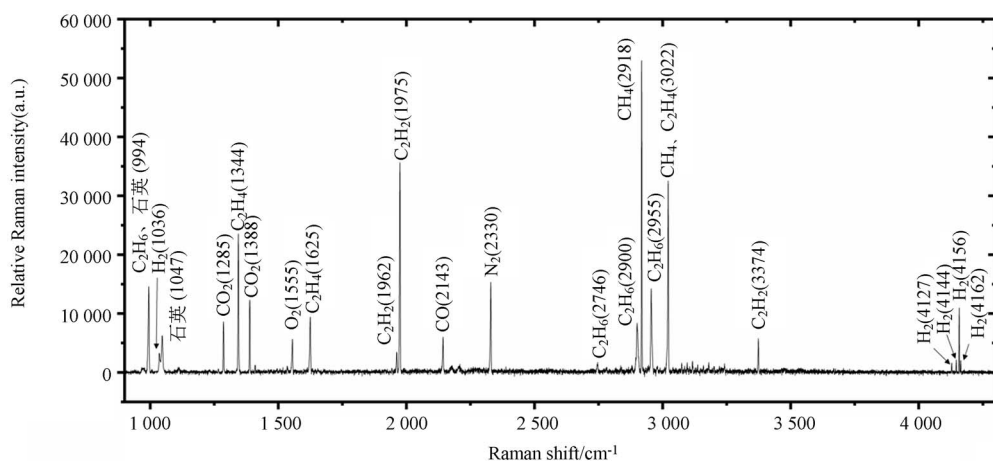


图 5 混合气体腔增强拉曼光谱图

Fig. 5 Cavity enhanced Raman spectrum of mixed gas

此外,还对上述分压均为 50 Pa 的 7 种混合气体 ( $H_2$ 、 $CO$ 、 $CO_2$ 、 $CH_4$ 、 $C_2H_6$ 、 $C_2H_4$ 、 $C_2H_2$ , 浓度均为  $500 \mu L/L$ , 余气为 Ar, 检测时腔内总压强为 0.1 MPa) 进行了腔增强拉曼光谱检测, 积分

时间为 1 000 s, 拉曼光谱(扣除基线后)如图 5 所示。900~4 500  $cm^{-1}$  内检测出 22 个拉曼峰, 根据单一气体腔增强拉曼光谱检测结果对各峰进行指认, 其中 1 555, 2 330  $cm^{-1}$  分别为腔内残留的

O<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>; 994, 1 047 cm<sup>-1</sup> 为石英的拉曼峰; 1 036, 4 127, 4 144, 4 156, 4 162 cm<sup>-1</sup> 为 H<sub>2</sub> 的拉曼峰; 2 143 cm<sup>-1</sup> 为 CO 的拉曼峰; 1 285, 1 388 cm<sup>-1</sup> 为 CO<sub>2</sub> 的拉曼峰; 2 918, 3 022 cm<sup>-1</sup> 为 CH<sub>4</sub> 的拉曼峰; 994, 2 746, 2 900, 2 955 cm<sup>-1</sup> 为 C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 的拉曼峰; 1 344, 1 625, 3 022 cm<sup>-1</sup> 为 C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> 的拉曼峰; 1 962, 1 975, 3 374 cm<sup>-1</sup> 为 C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的拉曼峰。根据谱峰强度较高且相互独立、没有重叠的原则, 选取 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的特征峰分别为 4 156, 2 143, 1 388, 2 918, 2 955, 1 344, 1 975 cm<sup>-1</sup>, 如表 1 所示。

表 1 谱峰对应的气体及 7 种气体的特征拉曼谱峰

Tab. 1 Gases corresponding to spectral peaks and their characteristic Raman spectral lines (cm<sup>-1</sup>)

气体种类	拉曼谱峰	特征谱峰
H <sub>2</sub>	1036, 4127, 4144, 4156, 4162	4156
CO	2143	2143
CO <sub>2</sub>	1285, 1388	1388
CH <sub>4</sub>	2918, 3022	2918
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	994, 2746, 2900, 2955	2955
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	1344, 1625, 3022	1344
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	1962, 1975, 3374	1975

根据 7 种气体的分压 P、拉曼特征峰强度 S、噪声信号强度 N(噪声信号峰峰值), 并结合信噪比大于 3 的原则, 确定了 H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> 的腔增强拉曼光谱的最小检测极限(LOD), 分别为 10.2, 21.7, 9.4, 2.1, 8.9, 4.9, 3.3 Pa, 若腔内气体总压强为 1 个大气压, 则对应的最小检测浓度为 102, 217, 94, 21, 89, 49, 33 μL/L。最小检测极限的计算公式如式(4)所示, 7 种气体的分压、拉曼特征峰强度、噪声信号

强度数据及最小检测极限的计算结果如表 2 所示。

$$LOD = 3P \frac{S}{N}. \quad (4)$$

表 2 七种气体的最小检测极限

Tab. 2 Detection limits of seven gases

气体种类	气体分压 /Pa	特征谱峰强度	噪声强度	检测极限 /Pa
H <sub>2</sub>		11 000		10.2
CO		5 200		21.7
CO <sub>2</sub>		12 000		9.4
CH <sub>4</sub>	50	53 000	750	2.1
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		12 700		8.9
C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>		23 000		4.9
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		34 500		3.3

## 5 结 论

本文设计并搭建了注入锁定腔增强拉曼光谱微量气体检测实验平台, 通过增强腔使功率为 15 mW 的半导体激光器强度提高到 7.5 W, 增强倍数为 500。通过该实验平台检测了 7 种单一气体(H<sub>2</sub>、CO、CO<sub>2</sub>、CH<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>、C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)与其混合气体的拉曼光谱, 确定了 7 种气体的特征拉曼谱峰分别为 4 156, 2 143, 1 388, 2 918, 2 955, 1 344, 1 975 cm<sup>-1</sup>, 最小检测极限分别为 10.2, 21.7, 9.4, 2.1, 8.9, 4.9, 3.3 Pa, 对应腔内 1 个大气压强下的最小检测浓度为 102, 217, 94, 21, 89, 49, 33 μL/L。实验结果表明, 腔增强拉曼光谱法可以实现传统光谱检测方法(吸收光谱、光声光谱等)难以实现的微量同核双原子气体检测, 且利用单一波长激光器即可实现多种混合气体的同时检测, 具有替代气体检测传统光谱方法的潜力。

## 参考文献:

- [1] CAMPBELL E K, HOLZ M, MAIER J P, *et al.*. Gas phase absorption spectroscopy of C+60 and C+70 in a cryogenic ion trap: comparison with astronomical measurements[J]. *Astrophysical Journal*, 2016, 822(1):17.
- [2] MICHELUCCI U, VENTURINI F. Novel semi-parametric algorithm for interference-immune tunable absorption spectroscopy gas sensing[J]. *Sensors*, 2017, 17(10):2281.
- [3] WOJTAS J, GLUSZEK A, HUDZIKOWSKI A, *et al.*. Mid-infrared trace gas sensor technology based on intracavity quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy[J]. *Sensors*, 2017, 17(3):513.
- [4] WANG Q, WANG Z, CHANG J, *et al.*. Fiber-ring laser-based intracavity photoacoustic spectroscopy for trace gas sensing [J]. *Optics Letters*, 2017, 42(11):2114.
- [5] HECOBAN A, YALIN A P, MCHALE L E.

- Open-path cavity ring-down spectroscopy for trace gas measurements in ambient air[J]. *Optics Express*, 2016, 24(5):5523.
- [6] CALL M, SCHULZ K G, CARVALHO M C, *et al.*. Technical note: Coupling infrared gas analysis and cavity ring down spectroscopy for autonomous, high-temporal-resolution measurements of DIC and  $\delta^{13}\text{C}$ -DIC[J]. *Biogeosciences*, 2017, 14:1-17.
- [7] RAMAN C V, KRISHNAN K S. A new type of secondary radiation[J]. *Nature*, 1928, 121(3048): 501-502.
- [8] MALARD L M, PIMENTA M A, DRESSELHAUS G, *et al.*. Raman spectroscopy in graphene[J]. *Physics Reports*, 2009, 473(5):51-87.
- [9] F. T F, KOENIG J L. Raman spectra of graphite [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1970, 53(3): 1126-1130.
- [10] KNIGHT D S, WHITE W B. Characterization of diamond films by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Materials Research*, 1989, 4(2):385-393.
- [11] HUNGER D, STEINMETZ T, COLOMBE Y, *et al.*. Fiber Fabry-Perot cavity with high finesse [J]. *New Journal of Physics*, 2010, 12(6): 065038.
- [12] LEY M, LOUDON R. Quantum theory of high-resolution length measurement with a Fabry-Perot interferometer [J]. *Optica Acta International Journal of Optics*, 1987, 34(2):227-255.
- [13] LANG R. Injection locking properties of a semiconductor laser[J]. *IEEE J. Quantum Electron*, 1982, 18(6):976-983.
- [14] KUROKAWA K. Injection locking of microwave solid-state oscillators[J]. *Proc. IEEE*, 1973, 61(10):1386-1410.
- [15] KIKUCHI K, OKOSHI T, TANIKOSHI S. Amplitude modulation of an injection-locked semiconductor laser for heterodyne-type optical communications[J]. *Optics Letters*, 1984, 9(3):99-101.

## 作者简介:



王品一(1992—),男,北京人,博士研究生,2014年于重庆大学获得学士学位,主要从事电气设备故障特征气体拉曼光谱检测方面的研究。E-mail: Wang.Pinyi@outlook.com

## 通讯作者:



万福(1987—),男,湖南南县人,博士,讲师,硕士生导师,2010年于重庆理工大学获得学士学位,2015年于重庆大学获得博士学位,主要从事电气设备状态特征气体光谱检测及诊断等方面的研究。E-mail: fu.wan@hotmail.com