

基于量子级联吸收光谱技术的呼气 CO 检测

许侍文¹, 吴华坤¹, 周崇秋¹, 吴晓虞³, 杨朝凤^{1,2}, 吴琼^{1,2}, 刘雯^{1,2}, 邵杰^{1,2*}

(1. 浙江师范大学光学信息检测与显示技术重点实验室, 浙江 金华 321004;

2. 浙江光电子研究院, 浙江 金华 321004;

3. 金华市广福医院, 浙江 金华 321000)

摘要: 呼气 CO 浓度作为一些疾病诊断的标志物备受关注, 目前 CO 浓度检测仪存在灵敏度低, 响应时间慢的问题。因此采用中心波长为 4.59 μm 的量子级联激光器和 3.8 m 多通池搭建一套基于吸收光谱技术的灵敏度高、响应时间快的呼气 CO 测量系统。采用直接吸收 (DAS) 和波长调制 (WMS) 技术对 CO 浓度检测分析, 得到 DAS 的线性度为 0.998, 检测限可达 3.68×10^{-8} (体积比); WMS 技术检测在 CO 浓度小于 6.00×10^{-6} 的线性度为 0.998, 检测限可达 3.00×10^{-9} 。通过 Allan 方差分析获得了 DAS 和 WMS 的最佳积分时间分别为 170 s 和 250 s, 对应的探测极限分别为 2.00×10^{-9} 和 3.00×10^{-10} 。最后对 14 个志愿者进行呼气 CO 检测, 结果表明可以很好区分吸烟者和非吸烟者, 为戒烟门诊判断吸烟者情况提供了科学有效的工具。

关键词: 量子级联激光器; 吸收光谱技术; 呼气一氧化碳; 波长调制

中图分类号: O433.4

文献标识码: A

Exhaled Breath gas of CO detection based on quantum cascade laser absorption spectroscopy technique

XU Shi-wen¹, WU Hua-Kun¹, ZHOU Chong-Qiu¹, WU Xiao-Yu³, YANG Chao-Feng^{1,2}, WU Qiong^{1,2},
LIU Wen^{1,2}, SHAO Jie^{1,2*}

(1. Key Laboratory of Optical Information Detection and Display Technology of Zhejiang, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, China;

2. Zhejiang Institute of Photoelectronics, Jinhua 321004, China;

3. Jinhua Guangfu General Hospital, Jinhua 321000, China)

Abstract: The concentration of exhaled CO as a biomarker for some diseases has attracted much attention, but CO concentration detectors had issues of low sensitivity and slow response time. Therefore, this paper used a quantum cascade laser with a central wavelength of 4.59 μm and a multi-pass cell of 3.8 m to build a high-sensitivity, fast-response exhaled CO measurement system based on absorption spectroscopy. The CO concentration was detected and analyzed using direct absorption (DAS) and wavelength modulation (WMS) techniques. The linearity of DAS is 0.998, and its detection limit reaches 3.68×10^{-8} . The linearity of WMS detection is 0.998 at CO concentrations below 6.00×10^{-6} , with the detection limit reaching 3.00×10^{-9} . The optimal integration times of 170 s and 250 s for DAS and WMS were obtained by Allan variance analysis, corresponding to detection limits of 2.00×10^{-9} and 3.00×10^{-10} , respectively. Finally, 14 volunteers were tested for exhaled CO concentrations, and the results show that the system could distinguish between smokers and non-smokers, providing a scientific and effective tool for judging the smoking status of patients in smoking cessation clinics.

Key words: Quantum cascade laser, Absorption spectroscopy technique, Carbon monoxide in exhaled air, Wavelength modulation

PACS:

基金项目: 国家自然科学基金 (No. 62475240); 浙江省重点研发项目 (No. 2022C03066); 金华市重点科技攻关项目 (2024-1-075); 金华市重点项目 (2022-4-218)

Foundation items: Supported by the National Natural Science Foundation of China (62475240); Key Research and Development of Zhejiang Province (2022C03066); Key Science and Technology project of Jinhua City (2024-1-075)

作者简介: 许侍文 (1999—), 男, 河南省汝州市人, 在读硕士, 主要研究领域为激光吸收光谱技术气体检测, E-mail: xushiwen@zjnu.edu.cn

* 通讯作者 (Corresponding author): E-mail: shaojie@zjnu.cn

引言

人体呼气中一氧化碳(CO)浓度作为诊断一些疾病的呼出标志物备受关注。呼气CO的来源主要有内源性因素(血红素降解、非血红素代谢产生)和外源性因素,其中人体产生的内源性CO(小于 5×10^{-6})的86%源于血红素降解,因此通过检测呼气CO浓度判断血红素浓度可用于诊断新生儿有无溶血、高胆红素血症等疾病^[1-3]。外源性吸入主要来源于环境中CO浓度(通常小于 1.0×10^{-6} ,可忽略)吸入和烟草中CO吸入,因此可通过检测吸烟者呼气CO浓度,判定吸烟者对烟草的依赖程度^[4]。

通过呼气CO诊断疾病具有无创、快速、经济实惠等优点,国内外企业越来越重视呼气CO检测仪的研制。如:美国Capnia公司基于电化学法研制的CO检测仪(C20112)用于CO中毒和吸烟者烟草依赖程度诊断,该方法存在气体易交叉干扰、灵敏度低、一致性差、响应时间慢(数10 s响应时间)等问题^[5-6]。深圳市先亚生物科技有限公司基于非分散红外技术研制的CO呼气检测仪(RBCS—03)用于红细胞寿命和溶血诊断,该方法存在光程短、灵敏度低(1.5×10^{-7})、响应时间长(数10 s的响应时间)等问题^[7]。

红外吸收光谱具有灵敏度高,响应时间快等特点^[8-11],如Guolin Li等人^[12]基于 $4.58 \mu\text{m}$ 量子级联激光器(QCL)研制了一套用于大气CO浓度检测遥测系统,其在62 s积分时间下每米的探测极限为 2.3×10^{-8} 。Li Jet等人^[13]基于QCL研制了一套大气CO传感器,在运用WMS技术和小波变换滤波算法下CO浓度探测极限可达 8.8×10^{-10} 。Kun Li等人^[14]采用 $4.26 \mu\text{m}$ 的ICL激光器基于吸收光谱技术开发了一套煤炭不完全燃烧产生的CO的检测系统,其探测极限为 2.4×10^{-7} 。虽然这些CO浓度检测装置检测灵敏度满足人体呼气CO浓度检测需求,但是其主要场景应用于环境CO浓度检测、存在响应时间慢、系统体积大等问题而不适用于人体呼气CO浓度检测。

对于以上问题、本文基于量子级联激光吸收光谱(Quantum Cascade Laser Absorbance Spectroscopy, QCLAS)技术搭建了一套呼气CO检测系统。采用DAS和WMS技术进行测量,得到的线性度均为0.998;1 s积分时间下的探测极限分别为 3.68×10^{-8} 和 3.00×10^{-9} ;进行Allan方差曲线分析,获得DAS和WMS的最佳积分时间分别为170 s和250 s,对应的

探测极限分别为 2.00×10^{-9} 和 3.00×10^{-10} 。在1 s积分时间下对吸烟者呼出的CO浓度实时检测,得到吸烟者呼气中CO浓度随时间的变化情况,准确得到吸烟者呼气中CO浓度,并从测量场景中获得最佳呼气时间,从而验证系统在呼气CO检测方面的优越性。

1 检测原理

根据Beer-Lamber定律,当激光穿过被检测气体时,激光的光功率的变化与待测气体浓度成正比,其公式^[15]为:

$$\frac{I(\nu)}{I_0(\nu)} = \exp(-\alpha_\nu L) = \exp[-P\chi LS(T)\varphi(\nu)] \quad (1)$$

式(1)中 χ 为被检测气体浓度, P 为被检测气体压强, $S(T)$ 为被检测气体线强且其只和温度有关, $I_0(\nu)$ 为初始激光的光功率, $I(\nu)$ 为激光穿过被检测气体后的光功率, L 为激光与被检测气体作用长度。

为了进一步提高系统的探测极限,运用WMS技术对高频信号进行调制解调,以压制系统产生的 $1/f$ 噪声和白噪声^[16-17],激光器输出叠加了高频正弦波的低频三角波激光,探测器转换激光信号为电信号并进行二次解调,得到二次谐波($2f$)信号。激光器输出频率表达式为^[12]:

$$\nu(t) = \nu_c(t) + \nu_a \cos(2\pi f_m t) \quad (2)$$

式(2)中 $\nu_c(\text{cm}^{-1})$ 代表激光的中心波数, ν_a 为调制振幅, f_m 为调制频率。通常(2)式用归一化频率和调制系数表示,其表达式^[18]为:

$$\bar{\nu}(t) = \bar{\nu}_d(t) + \bar{\nu}_a(t) \cos(2\pi f_m t) \quad (3)$$

式(3)

中 $\bar{\nu}_d$ 为 $2(\nu - \nu_0)/\Delta\nu_c$, $\nu_0(\text{cm}^{-1})$ 为谱线的中心频率, $\bar{\nu}_a$ 为调制系数 $2\nu_a/\Delta\nu_c$,代入傅里叶系数的洛伦兹线

型公式得到二次谐波表达式^[19]为: $S_{2f}(\bar{\nu}_c, \bar{\nu}_a) \approx$

$$-\beta\alpha_0 \left[\begin{aligned} & \bar{\chi}_2 - \bar{I}_0 + \frac{1}{2}(\bar{\chi}_1 + \bar{\chi}_3) - \bar{I}_1 + \left(\bar{\chi}_0 + \frac{\bar{\chi}_4}{2} \right) - \\ & \bar{I}_2 + \frac{1}{2}(\bar{\chi}_1 + \bar{\chi}_5) - \bar{I}_3 + \frac{1}{2}(\bar{\chi}_2 + \bar{\chi}_6) - \bar{I}_4 + \dots \end{aligned} \right] \quad (4)$$

式(4)中, $S_{2f}(\bar{\nu}_c, \bar{\nu}_a)$ 为探测器探测到的信号为含有频率为 $2f_m$ 二阶傅里叶系数, β 是仪器影响系数, α_0 为待测气体光学厚度, $\bar{\chi}_n$ 为 n 阶傅里叶系数归一化的线型方程, \bar{I}_n 为 n 阶归一化光功率。在实际测量中, $2f$ 信号出现两翼不对称由一次谐波和三次

谐波占主要影响,因此会用式(5)拟合测量的 $2f$ 信号。

$$S_{2f}(\bar{\nu}_c, \bar{\nu}_a) \approx -\beta\alpha_0 \left[\bar{\chi}_2 - \bar{I}_0 + \frac{1}{2}(\bar{\chi}_1 + \bar{\chi}_3) - \bar{I}_1 \right] \quad (5)$$

2 实验装置

本文基于 QCLAS 技术搭建的 CO 检测系统的装置如图 1 所示,选用的激光器为 DFB-QCL 激光器 (ALPES LASERS, HHL-1295), 波长调谐范围为 $2176.0\text{--}2185.5\text{ cm}^{-1}$ (其在纯 N_2 情况下用 DAS 测量的背景光谱信号及线性拟合得到残差如图 2 所示,图中黑色线为从温度 $30\text{--}48\text{ }^\circ\text{C}$ 下原始扫描光谱信号,红色的点线为原始扫描光谱二次项拟合曲线,黑色点线为原始扫描减去拟合线得到的数据图。图中可以得出,光强随着波数的增加呈现非线性趋势,这和 QCL 激光器特性有关,从残差上可以看出具有周期性的正弦信号,这主要是由多通池内产生的干涉条纹造成的光子噪声信号),最大输出光功率为 50 mW ;激光器由美国的高性能激光驱动器 (Stanford Research System, LDC501) 进行准确驱动,测量时选择的中心温度为 $45\text{ }^\circ\text{C}$,中心电流为 306.8 mA 。

为了满足呼气 CO 的检测需求,考虑到呼气 CO 流量和腔体的体积对检测系统响应时间的影响,实验室自主研制了基长为 4.0 cm ,反射次数为 95 次,气室体积约为 15 mL ,光程为 3.8 m 的赫里奥特 (Herriott) 池。为了提高整体光路结构的利用率,降低调节光路所需的平面反射镜个数,在 Herriott 池上安装离轴抛物面镜 (麓邦公司,焦距 76.2 mm ,直径 12.7 mm) 代替平面反射镜来调节光路,最终得到的光路部分占用面积仅为 180.0 cm^2 。

呼气人员呼出的气体从呼气手柄(带有活性炭去除呼气中的水汽)进入,经过多通池后由涡旋泵抽出。

将 10 Hz 三角波扫描信号叠加到锁相放大器 (Stanford Research Systems, SR830) 产生的 2 KHz 正弦波信号注入到激光驱动器上,实现对激光波长的扫描和调制。调制后的激光在多通池内多次反射后由高性能电热制冷红外光电探测器 (VIGO, PVT-2TE-10.6) 接收,探测器探测到的光信号由锁相放大器进行解调,得到相应的 $2f$ 信号经过采集并处理即可得到相应的浓度值。

本装置采用的气体有 CO (30×10^{-6} , 南京特种气体), N_2 (99.99% , 南京特种气体), 通过质量流量计 (CS200-A, 北京七星华创电子) 设置不同 N_2 和 CO 流速配置不同的 CO 浓度。

3 实验过程与结果

3.1 系统参数确定

为了确定 CO 吸收线的位置,向光学多通池内通入浓度为 3.0×10^{-5} 的 CO, 设置扫描电压为 300 mV 、扫描频率为 10 Hz 的三角波扫描信号,本文中每个波形均是四次在 Labview 中 4 次平均采样结果图,激光器的温度从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 扫描到 $50\text{ }^\circ\text{C}$ 寻找吸收峰位置,得到吸收峰的结果如图 3 所示。图 3(a) 为 HITRAN 数据库中模拟的温度为 $20\text{ }^\circ\text{C}$, 压力为 1 atm , 光程为 3.8 m , CO 浓度为 3.0×10^{-5} , 波数为 2178.0 cm^{-1} 到 2185.0 cm^{-1} 的 CO 吸收曲线图,两个吸收峰的中心位置分别为 2179.6 cm^{-1} 和 2183.5 cm^{-1} , 对应的吸收值分别为 0.4635 和 0.4338 。图 3(b) 为实验得到的两个吸收峰,波数为 2179.6 cm^{-1} 和 2183.5 cm^{-1} 处对应的温度、电流、吸收值分别为

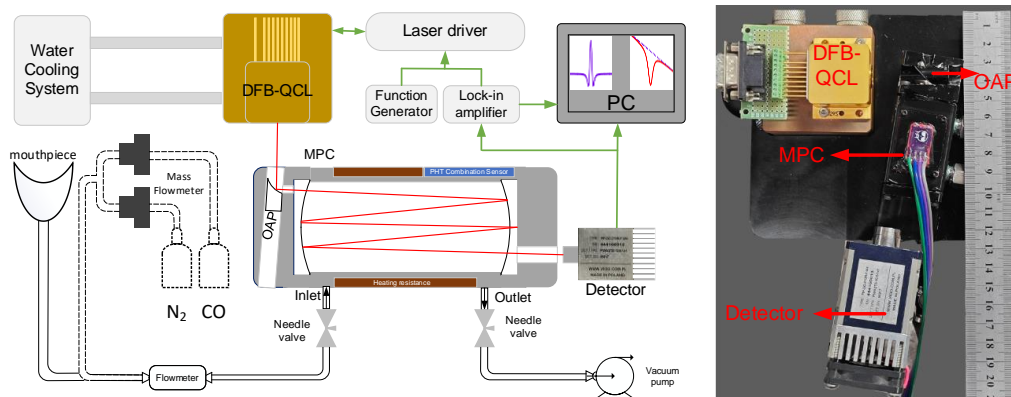


图 1 检测系统结构示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the structure of the detection system

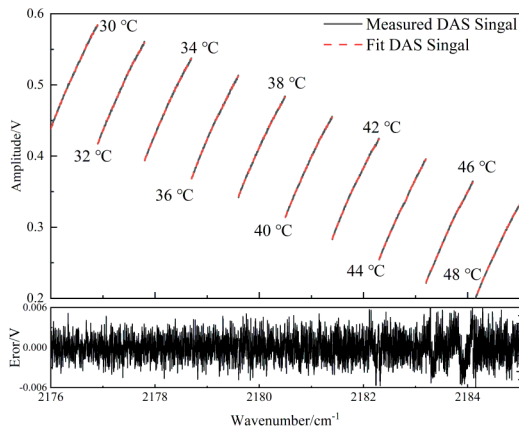


图2 通入纯N₂后在温度为30-48 °C下对应的背景光谱扫描范围图

Fig 2 Background spectral scans were performed under pure N₂ environment across a temperature range of 30 °C to 48 °C

45 °C、305.8 mA、0.4633 和 30 °C、272.2 mA、0.4310。为了提高探测灵敏度,实验中选择吸收值更大吸收峰(中心波数为2179.6 cm⁻¹)作为本装置测量的吸收谱线。

为了保证测量结果的一致性,进行了不同扫描范围的测量,设置扫描频率为10 Hz,扫描电压为100-300 mV(高于300 mV时产生的激光驱动电流过大,易损坏激光器)以确定最佳扫描电压。向光学多通池内通入浓度为3.0×10⁻⁵的CO,用DAS测量CO浓度,每个扫描电压下测量50个波形数据(每个波形是4次平均的结果),对每一个波形数据进行洛伦兹线型函数拟合,得到的原始数据、拟合数据、残差如图4(a)所示。拟合得到的吸收值与模拟的数

据对比计算即可得到测量浓度值,对每个扫描电压下的50个测量浓度值取均值和STD即为图4(b)所示CO的均值和STD。

图4测量结果表明,随着扫描电压增加,测量的CO浓度呈现先升高后趋于平缓趋势,扫描电压偏低导致测量CO浓度低的原因是:吸收峰线型函数面积和浓度成正比的,理论积分的范围是从负无穷到正无穷,实际测量的积分范围是有限的,扫描范围越小则波长积分范围越小,积分出面积值越小,导致测量CO浓度偏小。测量浓度STD值随着扫描电压先降低后趋于平缓,在扫描电压为300 mV时有最小STD值3.0×10⁻⁸,因此确定本文使用的最佳扫描电压为300 mV。

调制振幅影响2f信号的大小和信噪比。设置扫描电压为300 mV,扫描频率10 Hz,调制频率2 KHz,调制振幅为20-100 mV来确定最佳调制振幅。向光学多通池内通入浓度为1.43×10⁻⁶的CO(N₂:CO流速为100 mL/min:5 mL/min),每个调制振幅下得到50个波形数据(每个波形是4次平均的结果),对每一个波形数据进行洛伦兹线型函数的2f峰峰值拟合,得到原始数据、拟合数据和残差如图5(a)所示。每个调制振幅下获得的波形进行拟合得到的50个峰峰值和残差,峰峰值除以残差的STD即为信噪比(SNR),分别对峰峰值和SNR取均值和STD得到如图5(b)所示的带有误差棒的峰峰值和SNR随调制振幅变化趋势图。

由图5(a)可知,随着调制振幅增大2f信号整体向上抬升原因是由于激光器光强的非线性造成的

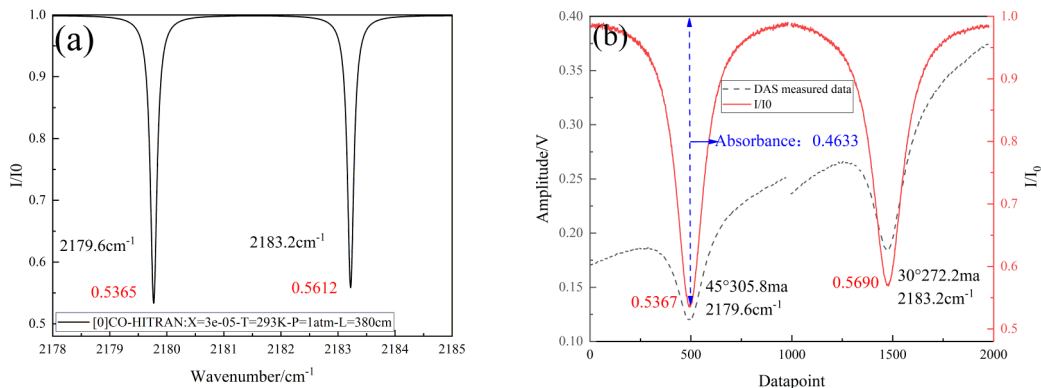


图3 CO吸收峰位置:(a)HITRAN数据库模拟CO浓度为3.0×10⁻⁵下在波数为2178.0-2185.0 cm⁻¹处吸收值;(b)实验得到的CO原始信号及拟合信号

Fig.3 CO Center absorbance station: (a) The HITRAN database simulates the absorption value at a wavelength of 2178.0-2185.0 cm⁻¹ under a CO concentration of 3.0×10⁻⁵; (b) the original signal and the fitted signal of CO obtained experimentally

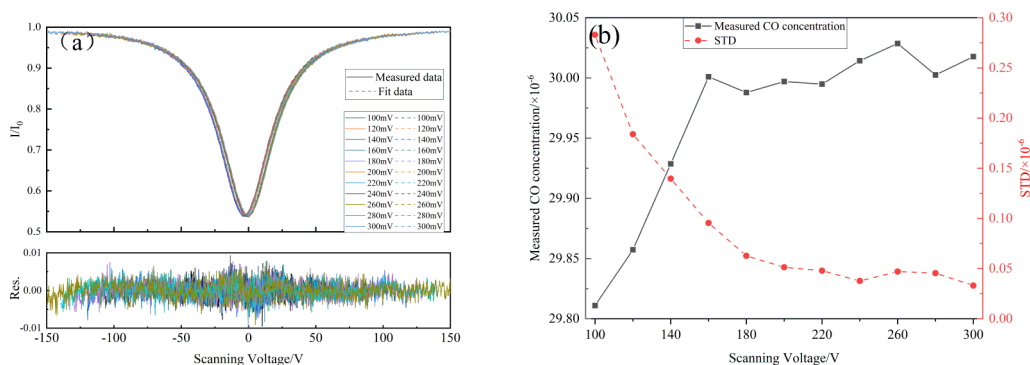


图 4 不同扫描电压下直接吸收测量的浓度值:(a)不同扫描电压下测量数据、拟合数据及残差;(b)不同扫描电压下测量浓度值及其STD

Fig.4 Measured CO concentration of Direct absorbance signal under different scanning voltage: (a) Measured data, fitted data, and residuals at different scanning voltages.; (b) Concentration values and their STD at different scanning voltages

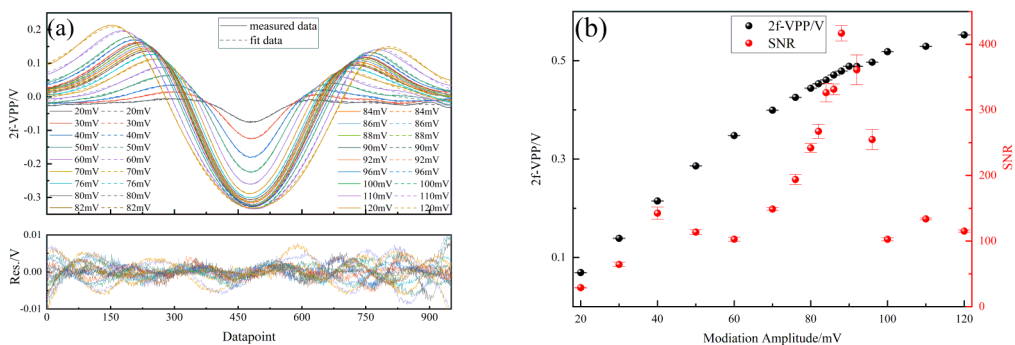


图 5 不同调制振幅下 2f 信号峰峰值:(a)不同调制振幅下的 2f 信号、拟合信号及残差;(b)不同调制振幅下 2f 峰峰值和信噪比随调制振幅变化趋势图

Fig.5 Peak-to-peak values of 2f signal under different modulation amplitude: (a) 2f signal, fitted signal, and residual under different modulation amplitudes; (b) trend chart of 2f peak-to-peak value and signal-to-noise ratio under different modulation amplitudes

影响。由图 5(b)可知,2f 峰峰值随着调制振幅增大呈现先上升后逐渐平缓趋势。SNR 随着调制振幅增大呈现先升高后降低趋势,且在调制振幅为 88 mV 处信噪比最大值为 417,因此确定本文使用的最佳 WMS 调制振幅为 88 mV。

3.2 系统性能分析

为了验证 DAS 和 WMS 两种技术测量 CO 浓度的线性度,采用 DAS(扫描频率 10 Hz,扫描电压 300 mV)和 WMS(扫描频率 10 Hz,扫描电压 300 mV,调制频率 2 KHz,调制振幅 88 mV)对不同浓度 CO(置 CO 的流速为 100 mL/min, N₂ 的流速为 1-1000 mL/min 配 CO 浓度分别为: 0、1.43×10⁻⁶、2.73×10⁻⁶、3.00×10⁻⁶、3.33×10⁻⁶、3.75×10⁻⁶、4.29×10⁻⁶、5.00×10⁻⁶、6.00×10⁻⁶、7.50×10⁻⁶、10.00×10⁻⁶、15.00×10⁻⁶、3.00×10⁻⁶,)进行测量,每个浓度下 CO 浓度采 50 个

波形数据并用洛伦兹线型函数拟合,结果如图 6 所示。

图 6(a)中三角形的数据点图为直接吸收的吸收值与浓度关系曲线,球形数据点图为 2f 信号峰峰值与 CO 浓度关系曲线。图 6(b)中三角形点线为直接吸收测量的吸收值与浓度的线性拟合曲线,球形为 2f 峰峰值与浓度关系曲线图,其中当 CO 浓度高于 6.0×10⁻⁶时,2f 峰峰值与 CO 浓度之间呈非线性关系,因此取小于 6.0×10⁻⁶的 CO 浓度进行线性拟合。

通过对图 6(b)中的浓度与信号大小的线性拟合,得到 DAS 的吸收值与配气浓度的线性度 R² 为 0.998,CO 测量浓度与配气浓度偏离原因是 N₂ 实际流速高于设置流速,导致配出的 CO 浓度偏低,测量得到的浓度为 3.0×10⁻⁵ 的 CO 高于拟合线的原因是

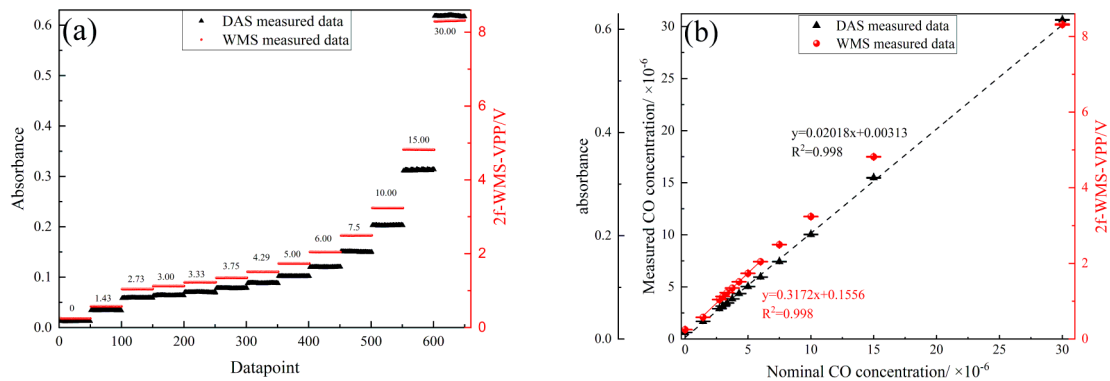


图6 不同CO浓度下直接吸收和波长调制测量CO浓度:(a)不同浓度下分别用直接吸收和波长调制测量的50组CO浓度;(b)不同浓度下用直接吸收和波长调制测量的CO浓度线性图

Fig.6 Direct absorption and wavelength modulation measurement of CO concentration values: 50 group CO concentration values measured by direct absorption and wavelength modulation at each concentration; (b) linear graphs of CO concentration measured by direct absorption and wavelength modulation at different concentrations

由于此时只有CO通入多通池内,此时预设的CO与配气得到的CO浓度一致,而测量浓度为 1.5×10^{-5} 时的CO高于拟合的直线原因是配CO时,由于通入气体流速较小, (N_2 : CO 流速为 100 mL/min: 100 mL/min), 导致浓度为 3.0×10^{-5} 的CO还没被浓度为 1.5×10^{-5} 的CO完全从多通池内洗干净就开始测量,得到测量的浓度值高于拟合直线,当配低浓度CO时,通入多通池内的流速很高,可以完全清除掉残留的高浓度的CO,导致配置的CO浓度偏低。对于WMS测量的CO浓度信号值,得到的2f峰峰值随着浓度升高呈现非线性情况,这是由于实际2f峰峰值与待测气体浓度呈指数关系,尤其是在大吸收情况下(吸收值 >0.1),在CO浓度为 6.0×10^{-6} 以下时,2f峰峰值信号与CO浓度呈现出良好的线性关系,得到2f峰峰值与配气浓度的线性度 R^2 为0.998。因此,当待测呼气CO浓度高于 6.0×10^{-6} 时,选择DAS方法测量CO浓度更为合适。

健康人吹气时间为几秒到几十秒时间,1 s测量一个呼气CO浓度可以满足测出呼气中CO浓度变化曲线的需求,为确定1 s积分时间下DAS和WMS技术的探测极限,向多通池内通入 1.43×10^{-6} 浓度的CO,得到的DAS和WMS信号如图7所示。图7(a)为DAS测量信号、洛伦兹拟合曲线及残差,测得DAS信号吸收值为0.0331,残差信号的1倍STD为0.0009,SNR为38.9,CO探测极限为 3.7×10^{-8} 。图7(b)为2f测量信号、洛伦兹2f拟合曲线及残差,测得2f峰峰值为0.479 V,残差信号的1倍STD为0.001 V,SNR为429.7,CO探测极限为 3.3×10^{-9} 。

为了检测系统稳定性,向多通池内通入 1.43×10^{-6} 浓度的CO,分别用DAS和WMS技术测量多通池内CO浓度进行4个小时连续测量,得到的Allan曲线如图8所示。

图8中三角形点为DAS技术测量4个小时CO的Allan曲线,最佳积分时间为170 s,探测极限为 2.0×10^{-9} 。图中球形点为WMS技术测量4个小时CO的Allan曲线,其在最佳积分时间为250 s,探测极限为 3.0×10^{-10} 。

3.3 呼气CO检测

对于戒烟门诊,通常检测吸烟者呼气CO浓度最大值辨别吸烟者对烟草依赖等级,以开展针对性的治疗方法,从而增加戒烟成功率,有利于促进国务院发布的《健康中国行动(2019-2030)》中明确指出的2030年15岁以上人群吸烟率降至20%政策实施。因此,本文对吸烟者和非吸烟者进行呼气CO检测。

本文通过搭建的QCLAS系统对吸烟者和非吸烟者进行呼气CO检测。为了确定呼出CO浓度测量的一致性和重复性,同时研究了人体呼气CO浓度变化曲线与憋气时间的关系,确定最佳场景下的憋气时间,用DAS技术对0 s, 5 s, 10 s, 15 s, 20 s憋气时间下的呼气CO浓度检测,结果如图9所示。在0-5 s憋气时间下,呼出CO浓度处于最大值时间(平台期)很短、在大于10-20 s憋气时间下,呼气CO浓度处于平台期的时间基本一致。考虑到小于10 s憋气时间下呼气CO浓度不会处于平台期,导致测量CO最大值测量值偏小,而憋气时间越长对呼气者要

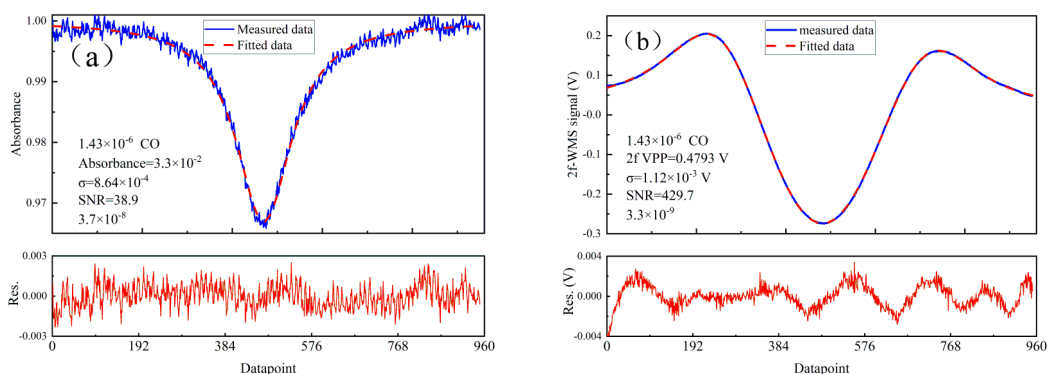


图7 浓度为 1.43×10^{-6} 的 CO 下直接吸收和波长调制信号:(a)直接吸收信号、拟合信号及残差;(b)波长调制信号、拟合信号及残差

Fig.7 Direct absorption and wavelength modulated signals of 1.43×10^{-6} concentration: (a) Directly absorbed signals and fitted signals and residuals; (b) wavelength modulated signals and fitted signals and residuals

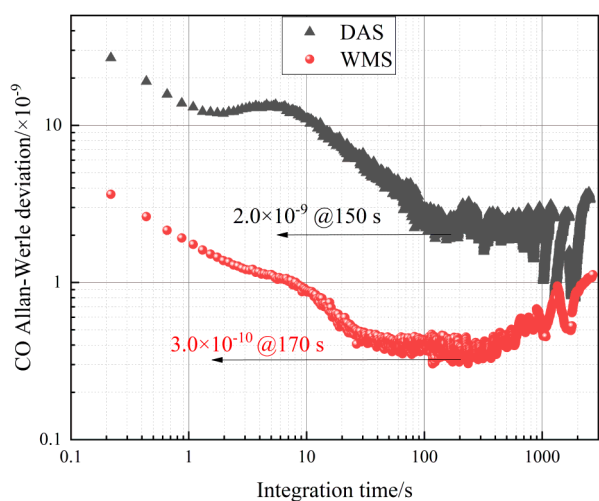


图8 Allan 方差分析

Fig. 8 Allan analysis of Variance

求比较高,因此确定最佳的憋气时间为 10 s。

用 10 s 憋气时间下对 7 个非吸烟者和 7 个不同烟草依赖程度的吸烟者进行呼气 CO 浓度检测。图 10(a) 为 14 个志愿者呼气 CO 浓度变化趋势。图 10(b) 为 14 个志愿者处于平台期的呼出 CO 浓度,对于非吸烟者,其呼气 CO 浓度最大值均小于 3.0×10^{-6} ; 对于吸烟者,其呼气中 CO 浓度最小值均大于 5×10^{-6} 。这与研究表明的普通人吸烟阈值为 5.0×10^{-6} 吻合^[20]。

4 结论

针对常规 CO 浓度检测灵敏度低、响应时间慢等问题,本文基于 QCLAS 搭建了一套 CO 检测系统。对系统进行最佳参数的优化,确定了最佳扫描电压

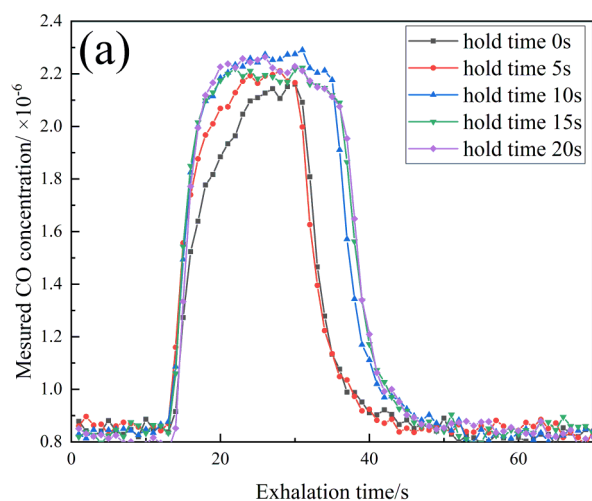


图9 不同憋气时间下呼出 CO 浓度变化值

Fig. 9 Changes in exhaled CO concentration under different breath-holding times

为 300 mV,最佳调制振幅为 88 mV。配置不同浓度的 CO,用 DAS 和波长调制技术分别测量 CO 浓度,通过线性拟合,得到的线性度均为 0.998,当 WMS 测量 CO 浓度大于 6.0×10^{-5} 时,测量的 $2f$ 峰峰值与 CO 配制的浓度值呈现出非线性趋势。人体呼气通常在 10s 左右,通入 CO 浓度为 1.4×10^{-6} 确定在 1 s 积分时间下 DAS 和 WMS 的探测极限分别为 3.7×10^{-8} 和 3.0×10^{-9} 。依据 Allan 分析,得到 DAS 方法测量 CO 浓度时,在 170 s 积分时间下探测极限为 2.0×10^{-9} ; WMS 方法测量 CO 浓度时,在 250 s 积分时间下探测极限为 3.0×10^{-10} 。由于吸烟者呼气 CO 浓度高于 5.0×10^{-6} ,用 WMS 技术测量吸烟者呼气 CO 浓度时 $2f$ 峰峰值与 CO 浓度处于非线性区间,因此选择

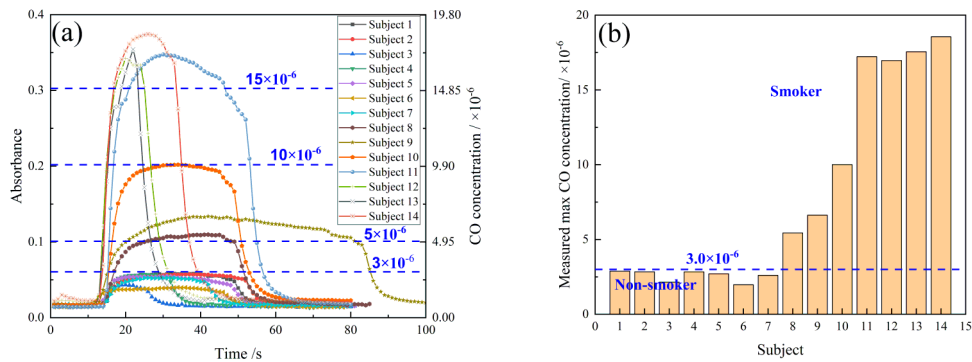


图 10 不同程度吸烟者呼出 CO 浓度变化趋势:(a)志愿者呼气 CO 浓度随时间变化值;(b)志愿者呼气 CO 浓度最大值

Fig.10 Trends of exhaled CO concentration in smokers with different degrees: (a) The changing values of CO concentration in volunteer's exhaled breath over time; (b) The maximum CO concentration in volunteer's exhaled breath end

DAS测量呼气CO浓度更为合适。选用DAS法测量不同憋气时间下呼气CO浓度实验,结果表明最佳憋气时间为10 s。对7个正常人和7个不同程度吸烟者呼气CO浓度测量,得到非吸烟者呼气浓度最大值小于 3.0×10^{-6} ,吸烟者呼气浓度最大值均大于 5.0×10^{-6} 。结果表明,该系统可评估吸烟者对烟草依赖程度,后续可用于戒烟门诊对吸烟者呼气CO浓度检测。

Reference

- [1] Ni Binyu, Zheng Shufen, He Dongyan, et al. Detection of Red Blood Cell Survival in Neonatal Hyperbilirubinemia and Its Clinical Significance [J]. *Pediatrics of Longgang District People's Hospita*, 2023, 36(3): 50.(倪滨瑜, 郑淑芬, 贺冬艳, 等. 红细胞寿命检测在新生儿高胆红素血症的临床意义 [J]. *黑龙江医药*, 2023, 36(3): 548-50.
- [2] Wang Jiahui. Endogenous carbon monoxide and neonatal jaundice [J]. *Chinese Journal of Neonatology*, 2004, (01): 41-4. (王慧欣. 内源性一氧化碳与新生儿黄疸 [J]. *新生儿科杂志*), 2004, (01): 41-4.
- [3] Song Lin. The Diagnostic Value of Exhaled Carbon Monoxide in Neonatal Hemolytic Disease [J]. *International Journal of Pediatrics*, 2018, 45(6): 438-41. (宋琳. 呼气一氧化碳对新生儿溶血性疾病的诊断价值 [J]. *国际儿科学杂志*), 2018, 45(6): 438-41.
- [4] TONG Lei, LI Hong, LIANG Yao-jie, et al. Association analysis between smoking duration and nicotine dependence among adult smokers in Nanning City [J]. *Chinese Journal of Health Education*, 2017, 33(1): 55-8. (童磊, 李虹, 梁耀洁, 等. 南宁市成年吸烟者吸烟年限与尼古丁依赖的关联性分析 [J]. *中国健康教育*), 2017, 33(1): 55-8.
- [5] ZHAO Q, LI J, SUN S. Development of Carbon Monoxide Sensor Based on Composite Electrochemical Elements [J]. *Sensors and Materials*, 2024, 36(9).
- [6] LI L, XU Y, AN C, et al. Enhanced electrochemical properties of Co/CMK-3 composite as negative material for alkaline secondary battery [J]. *Journal of Power Sources*, 2013, 238: 117-22.
- [7] China tobacco quality supervision and test center. Cigars. Determination of carbon monoxide in mainstream smoke of cigars. Non-dispersive infrared method [Z]. *State Tobacco Monopoly Administration*. 2013: 12.(国家烟草质量监督检验中心. 雪茄烟主流烟气中一氧化碳的测定非散射红外法 [Z]. *国家烟草专卖局*), 2013: 12
- [8] Mei HY, Wang Gaoxuan, He Sailing, et al. Simultaneous measurement of methane, propane and isobutane using a compact mid-infrared photoacoustic spectrophone, *Photoacoustics*, vol. 39, pp. 100635, Oct 1, 2024.
- [9] Cheng YP, Xu Yinghe He Sailing, et al. Differential laser-induced thermoelastic spectroscopy for dual-gas CO₂/CH₄ detection, *Measurement*, vol. 240, pp. 115594, Aug 24, 2024.
- [10] Li FM, Zhang T, He Sailing, et al. Simultaneous Detection of CO₂ and N₂O Based on Quartz-Enhanced Photothermal Spectroscopy by Using NIR and MIR Lasers. *Progress In Electromagnetics Research M*, Vol. 118, 137-149, 2023.
- [11] Huang Y, Zhang T, He Sailing, et al. Monitoring Acetone with Photoacoustic Spectroscopy Using a Metal-Organic Framework. *ADVANCED OPTICAL MATERIALS*, 2024.
- [12] LI G, ZHANG X, ZHANG Z, et al. Mid-infrared telemetry sensor based calibration gas cell for CO detection using a laser wavelength locking technique [J]. *Measurement*, 2023, 208.
- [13] J. Li, U. Parchatka, R. Konigstedt, et al., Real-Time Measurements of Atmospheric CO Using a Continuous-Wave Room Temperature Quantum Cascade Laser Spectrometer [J]. *IEEE* 20 (7) (2012) 7590 - 7601.
- [14] LI K, WANG B, YUAN M, et al. CO Detection System Based on TDLAS Using a 4.625 μm Interband Cascaded Laser [J]. *International Journal of Environmental Research and Public Health*, 2022, 19(19).
- [15] Li Zeqi, Wu Min, Mi Weier, et al. Cloud Water Content Detection System Based on TDLAS Technology [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2022, 51(02): 333-42.

- (李泽麒, 武敏, 米尔为, 等. 基于 TDLAS 技术的云水含量检测系统 [J]. 光子学报), 2020, 49(05): 85-92.
- [16] Zhao Chenglong, Huang Danfei, Liu Zhiying, et al. Measurement of Trace CO₂ Concentration with Open-path TDLAS-WMS Technology [J]. Acta Photonica Sinica, 2022, 51(02): 333-42.
(赵成龙, 黄丹飞, 刘智颖, 等. 开放型 TDLAS-WMS 技术 CO₂ 痕量气体检测 [J]. 光子学报), 2022, 51(02): 333-42.
- [17] Yang Chaofeng, Shen Chenyin, Lu juncheng, et al. Ammonia Adsorption Measurement Based on QCLAS Technique (Invited) [J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(03): 156-64.
(杨朝凤, 沈晨颖, 卢俊城, 等. 基于量子级联激光吸收光谱技术的 NH₃ 吸附性测量研究(特邀) [J]. 光子学报), 2023, 52(03): 156-64.
- [18] KLUCZYNSKI P, GUSTAFSSON J, LINDBERG A M. Wavelength modulation absorption spectrometry an extensive scrutiny of the generation of signals [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2001, 56: 1277-354.
- [19] Wang Yufan, Liu Nannan, Ye Beizhu, et al. Selection of tobacco dependence measurement tools based on tobacco dependence disease characteristics [J]. Chinese Journal of Public Health, 2020, 36(2): 270-2.
(王珂璠, 刘楠楠, 叶贝珠, 等. 基于烟草依赖疾病特征人群烟草依赖测量工具选择 [J]. 中国公共卫生), 2020, 36(2): 270-2.
- [20] Tobacco: preventing uptake, promoting quitting and treating dependence. London: National Institute for Health and Care Excellence (NICE); 2023 Jan 16.