文章编号:1001-9014(XXXX)XX-0001-09

DOI: 10. 11972/j. issn. 1001-9014. XXXX. XX. 001

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:呼气一氧化碳;量子级联激光器;吸收光谱技术;波长调制 中图分类号:0433.4 **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 certain diseases has attracted significant attention. However, existing CO concentration detectors suffer from low sensitivity and slow response times. To address this, we developed a high-sensitivity, rapid-response exhaled CO measurement system based on absorption spectroscopy, utilizing a quantum cascade laser with a central wavelength of 4. 59 μ m and a 3. 8 m multi-pass cell. The CO concentration was analyzed using both direct absorption spectroscopy (DAS) and wavelength modulation spectroscopy (WMS). The DAS method demonstrated a linearity of 0. 998 with a detection limit of 3. 68 × 10⁻⁸. For WMS, the linearity remained 0. 998 at CO concentrations below 6. 00 × 10⁻⁶, achieving a detection limit of 3. 00 × 10⁻⁹. Through Allan variance analysis, optimal integration times of 170 s for DAS and 250 s for WMS were determined, corresponding to improved detection limits of 2. 00 × 10⁻⁹ and 3. 00 × 10⁻¹⁰, respectively. Finally, exhaled CO concentrations from 14 volunteers were measured, demonstrating the system's capability to distinguish between smokers and non-smokers. This provides a scientifically validated tool for assessing smoking status in clinical smoking cessation programs.

Key words: carbon monoxide in exhaled air, quantum cascade laser, absorption spectroscopy technique, wavelength modulation

收稿日期:2024-11-15,修回日期:2025-03-24 **Received date**:2024-11-15,**Revised date**:2025-03-24 **基金项目**:国家自然科学基金(62475240);浙江省重点研发项目(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(Biography):许侍文(1999-),男,河南汝州人,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 μm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 μm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1s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:

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

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]:

$$\nu(t) = \nu_c(t) + \nu_a \cos\left(2\pi f_m t\right), \qquad (2)$$

式(2)中*v_c(cm⁻¹)*代表激光的中心波数,*v_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:

伦兹线型公式得到二次谐波表达式¹⁰¹为:

$$S_{2f}(\nu_{c},\nu_{a}) \approx$$

$$-\beta\alpha_{0} \left[\overline{\chi}_{2} - \overline{I}_{0} + \frac{1}{2} (\overline{\chi}_{1} + \overline{\chi}_{3}) - \overline{I}_{1} + (\overline{\chi}_{0} + \frac{\overline{\chi}_{4}}{2}) - \overline{I}_{2} + \frac{1}{2} (\overline{\chi}_{1} + \overline{\chi}_{5}) - \overline{I}_{3} + \frac{1}{2} (\overline{\chi}_{2} + \overline{\chi}_{6}) - \overline{I}_{4} + \cdots \right]$$

$$(4)$$

式(4)中, $S_{2}(\bar{\nu}_{e}, \bar{\nu}_{a})$ 为探测器探测到的信号为含有 频率为 $2f_{n}$ 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

$$S_{2f}(\overline{\nu}_{c},\overline{\nu}_{a}) \approx -\beta \alpha_{0} \left[\overline{\chi}_{2} - \overline{I}_{0} + \frac{1}{2} \left(\overline{\chi}_{1} + \overline{\chi}_{3} \right) - \overline{I}_{1} \right].$$
(5)

2 实验装置

本文基于OCLAS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 2176.0~2185.5 cm⁻¹(其在纯 N,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 30~48 ℃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℃,中心电流为306.8 mA_{\circ}

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空间利用 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 cm²。

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),N₂(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 N₂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℃扫描到50℃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℃,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 45 ℃、305.8 mA、0.4633 和 30 ℃、272.2 mA、



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 ℃下对应的背景光谱扫 描范围图

Fig 2 Background spectral scans were performed under pure N_2 environment across a temperature range of 30 °C to 48 °C

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10Hz,扫描电压为 100~300mV(高于300mV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 越小则波长积分的范围越小,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°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 影响。由图 5(b)可知,2f 峰峰值随着调制振幅增大



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

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(CO 的流速为 100 mL/min, N₂的流速为 1~1000 mL/min 配置 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,球形的数据点图为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 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



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

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,(N₂: 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 R²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 3.3×10⁻⁶。



图 7 浓度为1.43×10⁶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

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 Allan 方差分析

Fig. 8 Allan analysis of Variance

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0s,5s,10s,15s,20s憋气时间下的呼气CO浓度检测,结果如图9所示。在0~5s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10~20s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10s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求比较高,因此确定最佳的憋气时间为10s。



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

用10s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 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1s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170s积分时间下探测极限为2.0× 10-9; WMS方法测量CO浓度时,在250s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 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10s。对7个正常人和7个不同程度吸



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

烟者呼气CO浓度测量,得到非吸烟者呼气浓度最 大值小于3.0×10⁶,吸烟者呼气浓度最大值均大于 5.0×10⁶。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. 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):548-550.
- [2] Wang Jiahui. Endogenous carbon monoxide and neonatal jaundice [J]. Chinese Journal of Neonatology.
 王慧欣,吴明昌.内源性一氧化碳与新生儿黄疸[J].中 华新生儿科杂志,2004,(01):41-4.
- [3] Song Lin. The Diagnostic Value of Exhaled Carbon Monoxide in Neonatal Hemolytic Disease [J]. International Journal of Pediatrics.
 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, Ll Hong, LIANG Yao-jie, et al. Association analysis between smoking duration and nicotine dependenceamong adult smokers in Nanning City [J]. Chinese Journal of Health Education, 2017.
 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 & Materials, 2024, 36(9, Part 2).
- [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(SEP.15).

- [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.
 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 H, Xu Y, Wang G X, et al. Simultaneous measurement of methane, propane and isobutane using a compact mid-infrared photoacoustic spectrophone [J]. Photoacoustics, 39:100635[2025-03-24].
- [9] Cheng YP, Xu Yinghe, He Sailing, et al. Differential laser-induced thermoelastic spectroscopy for dual-gas CO₂/ CH₄ detection [J]. 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 [J]. Progress In Electromagnetics Research M, Vol. 118, 137– 149, 2023.
- [11] Huang Y, Zhang T, Xu T, et al. Monitoring Acetone with Photoacoustic Spectroscopy Using a Metal - Organic Framework [J]. Advanced Optical Materials, 2024, 12(10).
- [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): 1660-4601.
- [15] Li Zeqi, Wu Min, Mi Weier, et al. Cloud Water Content Detection System Based on TDLAS Technology [J]. Acta Photonica Sinica.

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 TD-LAS-WMS Technology [J]. Acta Photonica Sinica.
 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.
 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.
 王玙璠,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.