

偏振拉曼光谱测量大气中的痕量氢气

宋逸凡¹ 仰青颖¹ 陈胜坦¹ 王进^{*2} 谈艳¹ 孙羽³ 胡水明^{1,2}

¹(中国科学技术大学,合肥微尺度物质科学国家研究中心,合肥 230026) ²(合肥国家实验室,合肥 230088)
³(深圳先进光源研究院,深圳 518107)

摘要 氢气(H₂)作为一种清洁能源,在工业等领域的需求日益增长。为了有效监测 H₂ 在生产、储存、运输和使用过程中的泄漏情况,需实时检测大气环境中的痕量 H₂。然而,痕量 H₂ 的光学检测面临诸多挑战。氢分子仅具有极微弱的电四极矩跃迁,难以通过吸收光谱法进行有效测量;拉曼光谱虽在痕量气体检测中展现出良好的潜力,但其灵敏度不足。本研究提出了一种结合 PDH 锁频技术的腔增强拉曼光谱方法,通过测量偏振拉曼光谱,一方面利用腔增强技术大幅提升气体散射信号强度,另一方面借助不同振动模式拉曼峰的偏振特性可分辨性,实现了复杂拉曼光谱的简化,从而消除了 H₂ 测量过程中水汽的干扰。本方法对 H₂ 的检出限(LOD)低至 0.06 μmol/mol(1 标准大气压下),可实现对环境大气中 H₂ 的直接采样和连续测量,测量相对精度为 5%,表明其具有在复杂气体环境中定量测定痕量 H₂ 的能力。

关键词 光谱学;痕量气体检测;偏振拉曼光谱;腔增强拉曼光谱;氢气

随着全球人口增长、工业迅速发展以及碳中和与可持续发展战略的推动,氢气(H₂)正逐步成为未来能源供应体系的重要组成部分^[1]。在此背景下,对 H₂ 浓度监测精度的要求持续提升,尤其是痕量 H₂(浓度低于大气本底水平,约 0.5 ppm(μmol/mol))的检测需求^[2-4]。因此,研发能够检测痕量 H₂ 的传感装置已成为学术研究和市场需求的焦点^[5]。尽管 H₂ 分子结构简单,但准确测量浓度低于 1 ppm 的痕量 H₂ 依然是一个重大挑战。气相色谱法虽可实现 ppm 级及以下的检测,但其存在分析时间长、设备体积庞大且成本高等局限性^[6-7]。此外,基于特定材料化学物理性质的传感器,如聚合物化学电阻传感器和金属氧化物半导体(MOS)传感器,具有重量轻、成本低、响应迅速和灵敏度高的优点,检出限(LOD)可低至 0.01 ppm^[8-9]。然而,这些传感器的性能通常受限于工作温度和环境其它气体组分的干扰,导致其需要严格校准且恢复时间较长,限制了其在特定应用场景中的适用性^[9-12]。相比之下,光谱学方法通过探测分子特征性指纹区域,在复杂环境检测中展现出较强的抗干扰能力^[13]。然而,由于 H₂ 的红外活性极弱,仅存在微弱的电四极跃迁,这使得传统红外吸收光谱技术(如直接红外吸收光谱、腔衰荡光谱和差分吸收光谱)难以对痕量 H₂ 进行有效检测。因此,发展高灵敏度、抗干扰的痕量 H₂ 检测技术仍是当前亟待解决的关键科学问题。

近年来,拉曼光谱技术凭借其非侵入性及高灵敏度特性,在痕量气体检测领域受到广泛关注^[14-15]。该技术理论上可检测除单原子分子外几乎所有的分子,因此被视为痕量 H₂ 检测的潜在有效手段。拉曼散射强度(I_R)可由式(1)表示^[16]:

$$I_R = \epsilon I_p l \sigma_R N \quad (1)$$

其中, ϵ 为检测效率, I_p 为泵浦激光的强度, N 为分子数密度, l 为有效相互作用长度, σ_R 为分子的拉曼散射截面。气体分子的拉曼散射截面较小,导致其光谱测量灵敏度极低,难以实现 ppm 量级及以下的痕量 H₂ 的检测。为提升拉曼散射信号强度,可通过增强激发光光强或延长有效光程实现,例如光纤增强拉曼光谱(FERS)技术利用光纤的波导特性显著增加光程长度。Hanf 等^[17]使用 2 m 长的空心光纤,利用波导增

2025-01-06 收稿; 2025-12-05 接受

科技创新2030“量子通信与量子计算机”重大项目(Nos. 2021ZD0303102, 2023ZD0301000)和国家自然科学基金项目(Nos. 22241302, 12393825)资助。

* E-mail: jinwang@ustc.edu.cn

强技术检测 H_2 , LOD 为 4.7 ppm。Wang 等^[18-19]通过非谐振多通腔拉曼增强技术,利用 10 W 激光实现了对环境空气中 5 Pa 的 H_2 的测量, LOD 为 0.42 ppm。此外,低损耗光学谐振腔的腔增强拉曼光谱(CERS)也被用于痕量气体检测^[20]。本研究组前期开发了一种用于多组分痕量气体检测的腔增强拉曼光谱仪,在 0.1 MPa 压力下对 H_2 的 LOD 为 0.069 ppm^[21]。

然而,在实际样品测量过程中,被测分子的拉曼信号可能会被样品中其它成分的拉曼信号覆盖,导致其难以被有效探测。对于痕量待测组分,这种干扰更为严重。例如,大气中氢分子的振动拉曼峰会被附近的水汽拉曼峰覆盖。由于大气中的水汽浓度比 H_2 高约 4 个数量级,必须通过消除谱峰重叠影响以实现 H_2 的有效测定。鉴于不同振动模式的拉曼峰具有可区分的偏振特性,可通过偏振测定技术实现谱峰分离。本研究通过测量氢分子的偏振拉曼光谱,成功消除了水汽的干扰,实现了环境空气中 H_2 拉曼信号的有效分辨。在 250 s 积分时间条件下,本方法对 H_2 的 LOD 约为 0.006 Pa(0.06 ppm)。本方法无需对样品空气进行预处理,利用腔增强偏振拉曼光谱技术即可实现环境空气中 H_2 的实时连续监测。

1 实验部分

1.1 实验装置

用于痕量 H_2 测量的腔增强拉曼光谱实验装置如图 1 所示。此系统采用 1064 nm 窄线宽光纤激光器作为激光源,经光纤放大器倍频后输出 532 nm 激光。倍频后的激光通过一组偏振控制元件,包括四分之一波片和半波片,精确调整光束的偏振态,随后通过一组模式匹配透镜对光束进行整形,并耦合进入高精度光学谐振腔。在激光进入光学谐振腔前,设置了一块半波片和一个偏振分束器(PBS),用于精确调节入射到谐振腔内的激光功率。

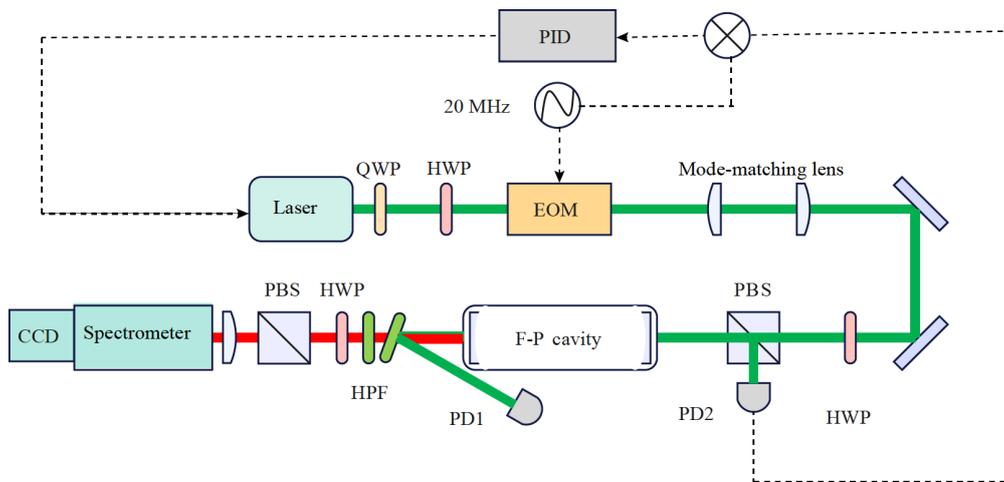


图1 偏振拉曼光谱实验装置

Fig.1 Polarized Raman spectroscopy experimental setup

CCD: 电感耦合器件相机(Charge coupled device camera); PBS: 偏振分束器(Polarizing beam splitter); HWP: 半波片(Half wave plate); HPF: 高通滤波片(High pass filter); PD: 光电探测器(Photodetector); QWP: 四分之一波片(Quarter wave plate); EOM: 电光调制器(Electro-optic modulator); PID: 比例-积分-微分控制器(Proportional integral derivative)

光学谐振腔是一个高精度的法布里-珀罗(F-P)腔,由两片反射率为 99.995%的高反射镜构成,腔长 72 cm,对应的自由光谱范围(FSR)约为 208 MHz。为了将激光器锁定在光学腔的纵模上,在入射激光路径中引入电光调制器(EOM)(EO-PM-NR-C4 美国索雷博公司),对激光进行 20 MHz 的相位调制,并采用 Pound-Drever-Hall(PDH)方法产生误差信号。PDH 误差信号采用比例-积分-微分(PID)控制器进行处理,输出反馈信号用于调节激光器频率,以确保其稳定锁定在谐振腔的共振频率上。

采用信号采集探测器 PD2(PDA10A2 美国索雷博公司)检测解调后的 PDH 误差信号,用于监测锁频精度。探测器 PD1(S121C 美国索雷博公司)用于测量腔内前向拉曼散射光、瑞利散射光以及透射的 532 nm 泵浦激光的总光功率,从而推算出腔内光功率。输入激光功率 I_{in} 、腔内功率 I_c 和透射功率 I_{out}

之间具有如下关系^[22]:

$$\frac{I_{out}}{I_c} = t \quad (2)$$

$$\frac{I_{out}}{I_{in}} = \frac{t^2}{(t+l+\alpha L)^2} \quad (3)$$

其中, t 和 l 分别为高反镜的透过率和损耗率, α 为样品的吸收/散射系数, L 为腔长度, 且 $r+t+l=1$ 。空腔 ($\alpha=0$) 的透过率约为 9.5%, 由此可以计算出腔内光强约为 6000 倍入射光强。两个长通滤光片阻挡了 532 nm 以下的泵浦激光和瑞利散射光。拉曼散射光由半波片进行偏振方向的调整后, 利用 PBS 对所需偏振态进行选择, 经过偏振态选择的拉曼散射光由透镜聚焦到 Shamrock 750 光栅光谱仪(英国 Andor 公司)中, 并由 idus 420 CCD 相机(英国 Andor 公司)采集。

1.2 偏振拉曼光谱

相较于其它振动光谱技术, 拉曼光谱具备偏振测量能力, 基于此可确定分子振动的对称性, 进而有效抑制光谱背景干扰^[23-24]。具体而言, 拉曼光谱由各向同性分量(I_i)和各向异性分量(I_a)共同构成, 二者可通过分别测量偏振平面平行(I_{\parallel})和垂直(I_{\perp})于激发光偏振平面的拉曼光谱分量获得, 其数学关系可表示为:

$$I_a = I_{\perp} \quad (4)$$

$$I_i = I_{\parallel} - \frac{4}{3}I_{\perp} \quad (5)$$

各向同性拉曼光谱所对应的振动能为极化能带, 其退偏比(ρ)满足 $0 < \rho < 3/4$, 表征分子全对称振动模式, 即 $I_i \gg 0$ 对应分子全对称振动; 当分子振动带为去极化时, 其退偏比 $\rho=3/4$, 对应 $I_i \approx 0$, 表征分子非全对称振动模式。因此, 可基于振动模式对称性差异, 通过获取样品的各向同性拉曼光谱消除去极化带, 进而实现光谱简化、背景干扰抑制及基线噪声降低, 最终提升测量灵敏度^[25]。本研究组前期工作^[21]证实, H_2 的特征峰 Q1 支 (4155 cm^{-1}) 附近存在大量水蒸气的拉曼谱带, 带来了很大的背景干扰; 而 Q1 支对应全对称振动模式, 若其邻近水蒸气拉曼峰为非对称振动模式, 则可通过偏振测量获取各向同性拉曼光谱 ($I_i \gg 0$), 从而提升 H_2 的检测灵敏度。

2 结果与讨论

2.1 纯 H_2 样品的测定

在实际测量前, 为排除仪器与环境因素对空气中 H_2 定量测量结果的干扰, 需对装置性能进行验证测试。具体操作包括向光学谐振腔内充入总压为 100 kPa 的 98% Ar 与 2% O_2 的混合气体(南京特种气体厂有限公司), 并于室温条件下记录 4155 cm^{-1} 附近的光谱背景。结果表明, 此波数范围内未检测到任何杂峰, 且基线保持相对平整, 表明仪器及环境因素未引入显著干扰。

由于拉曼峰绝对强度难以直接用于定量分析, 本研究组前期工作^[21]发现 H_2 的拉曼散射强度(峰高)与其浓度呈良好的线性关系, 故需通过 H_2 标准气体样品标定来实现定量测定。对样品压力、激光功率和曝光时间进行背景校正与归一化处理, 通过比较标准气体与待测样品气体的相对峰散射强度确定 H_2 含量。向光学谐振腔内充入压力为 200 Pa 的纯 H_2 气体, 在 10 s 曝光时间下测定 4155 cm^{-1} 处 H_2 的拉曼峰高。因此峰归属于 H_2 的 Q1 支, 其各向同性拉曼光谱分量不为 0。如图 2 所示, 在出腔激光功率为 3.5 mW、曝光时间为 10 s 的条件下, 测得 H_2 在 4155 cm^{-1} 处的拉曼峰高为 $2.68 \times 10^5 \text{ counts}/(\text{W}\cdot\text{s})$, 噪声水平(RMS)约为 $20 \text{ counts}/(\text{W}\cdot\text{s})$ 。由于信号与噪声幅度均与出射激光强度及积分时间呈正比, 故对二者进行归一化处理以更好地评价测量效果。根据式(6)计算 LOD。

$$\text{LOD} = \frac{3P}{\text{SNR}} \quad (6)$$

其中, P 为测量时气体组分的分压, SNR 为信噪比。通过式(6)计算出此实验条件下 H_2 的 LOD 约为 0.03 Pa。由于信噪比与曝光时间的平方根成正比, 即曝光时间越长, LOD 越低, 因此, 当出腔功率为 3.5 mW、曝光时间为 250 s 时, 理论上 H_2 的 LOD 可低至 0.006 Pa。根据散射峰高与气体分压的线性关

系^[21],向腔内注入不同压力的 H₂ 纯气,在同样功率下对 Q₁(1)(4155 cm⁻¹)峰进行 10 s 曝光时间的测量(图 3),得到了 H₂ 拉曼峰高与分压的比例系数为 1341.58 counts/(W·s·Pa),后续测量得到的 H₂ 拉曼峰强度均可转换为对应的 H₂ 分压,从而实现 H₂ 的定量分析。

图 2 中红色曲线为垂直偏振拉曼光谱信号,其中对应 H₂ 的 Q₁ 支位置仍存在 1 个较小的峰,然而,根据拉曼光谱的偏振响应性质,对应全对称振动的峰的 $\rho=0$,在各向异性谱中应该不存在此峰。然而,在实际实

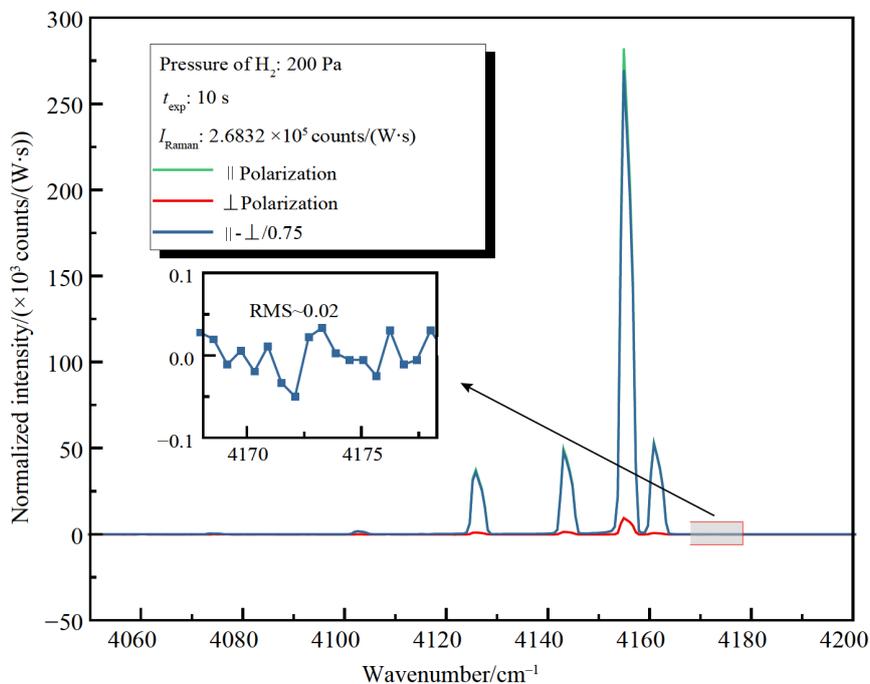


图 2 纯 H₂ 样品压力为 200 Pa 时 H₂ 的振动拉曼光谱,插图为光谱基线放大图,其均方根值(RMS)用于表征光谱噪声水平

Fig.2 Vibrating Raman spectra of H₂ with pure H₂ sample pressure at 200 Pa. The inset is the magnified view of the spectral baseline, and the root mean square value (RMS) represents the noise level

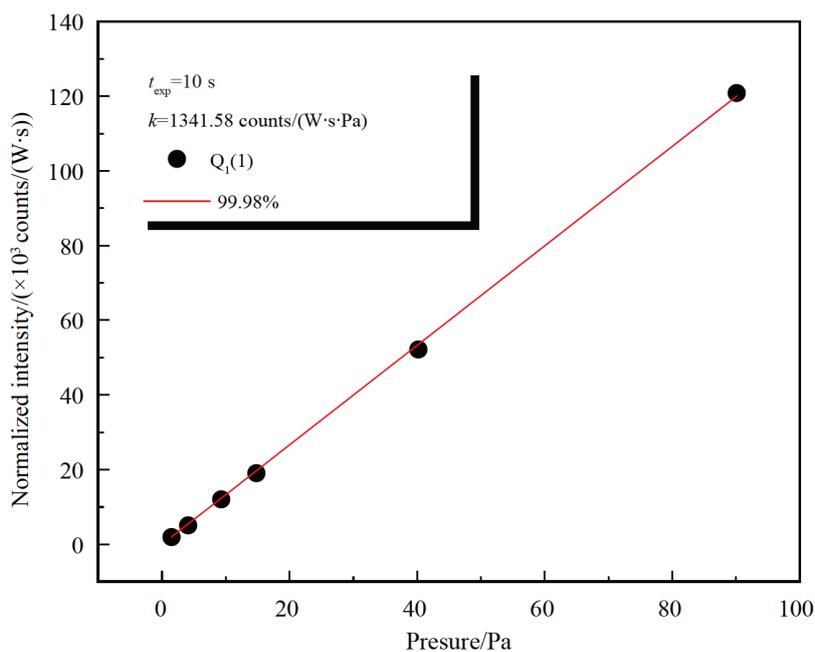


图 3 H₂ 的 Q₁(1)峰高与H₂压力的线性关系

Fig.3 Linear relationship between H₂ Q₁(1) peak height and H₂ pressure

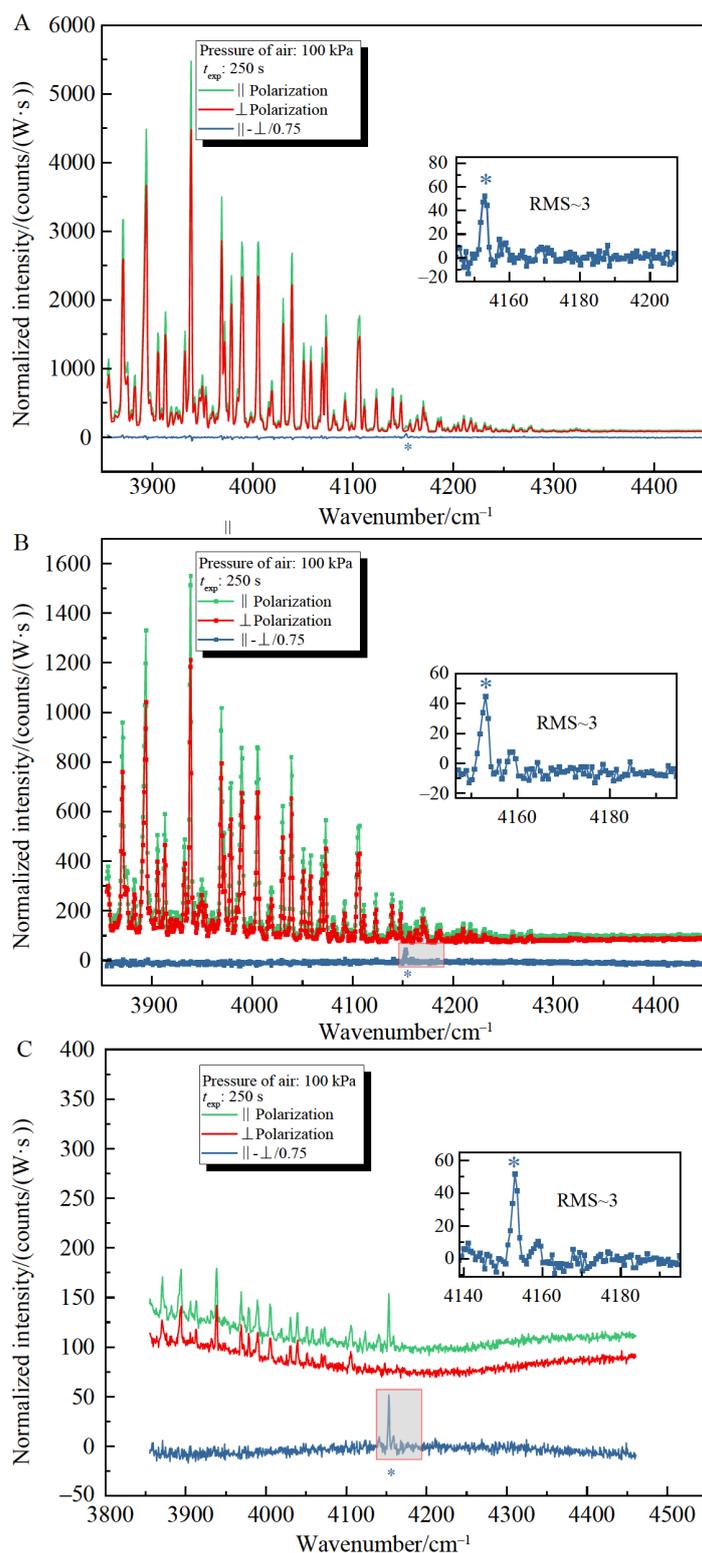


图4 不同水蒸气浓度下空气样品的偏振拉曼光谱: (A)0.54%水蒸气; (B)0.18%水蒸气; (C)0.02%水蒸气。水汽含量根据水分子的拉曼谱峰强度估计得到; 插图为各向同性光谱中 H₂ 特征峰的放大图, 其 RMS 用于表征光谱噪声水平

Fig.4 Polarized Raman spectra of air samples at different water vapor concentrations: (A) 0.54% water vapor; (B) 0.18% water vapor; (C) 0.02% water vapor. Water vapor content is estimated based on the intensity of the water molecule Raman peak. The insets are the magnified view of the hydrogen characteristic peak in the isotropic spectrum, and the RMS represent the spectral noise level

验过程中,由于入射激光的偏振纯度低以及采集光路中检偏器(PBS)等元件的偏振度有限,导致在采集垂直偏振的信号时会有少量平行偏振信号透过,在各向异性谱全对称振动模式中出现 1 个较小的拉曼峰。

2.2 直接采样测定大气中的 H_2 含量

在实际测量过程中,大气中的水蒸气会在 H_2 的特征峰附近产生一系列拉曼峰,导致基线噪声显著增大及 H_2 拉曼峰高测量存在误差。常用的处理方法是对样品进行干燥等处理以消除水蒸气干扰,这些预处理方式可能引入额外的测量误差。本研究采用无需样品预处理的偏振拉曼光谱方法,在 $3900\sim 4200\text{ cm}^{-1}$ 波数范围内,水蒸气拉曼峰退偏比 $\rho=0.75, I_i=0$; 而 H_2 的 Q_1 支 ρ 趋近于 $0, I_i>0$ 。因此通过测量垂直偏振与平行偏振拉曼光谱并计算各向同性谱,可有效简化光谱并消除水蒸气干扰。图 4 展示了测量压力为 100 kPa 、曝光时间为 250 s 时,不同湿度下对空气的测量光谱,背景噪声幅度 $\text{RMS}\approx 3$, 约为 10 s 曝光时间下噪声幅度的 5 倍(图 2)。实验中,通过使空气样品直接流经干燥剂实现水汽含量调控,图 4A 为未使用干燥剂时直接测得的空气样品的偏振拉曼光谱。结果表明,扣除垂直偏振信号后,可获得纯净的各向同性信号,其中水蒸气干扰被有效抑制, H_2 信号得以清晰分辨。基于 4155 cm^{-1} 峰的峰高及本实验条件下测得的 H_2 的拉曼信号比例系数为 $1341\text{ counts}/(\text{W}\cdot\text{s}\cdot\text{Pa})$, 计算得到空气中 H_2 分压为 $(0.039\pm 0.002)\text{ Pa}$, 装置检出限(LOD) $\approx 0.006\text{ Pa}$, 表明此系统可满足大气压条件下空气中 H_2 的定量监测需求。

在 2024 年 8 月 1 日中午至 2 日凌晨时间段,在不同时间点对安徽省合肥市中国科学技术大学校区内的室外空气中 H_2 浓度的动态变化进行了连续监测,结果如图 5A 所示,测得的 H_2 谱图没有明显变化,

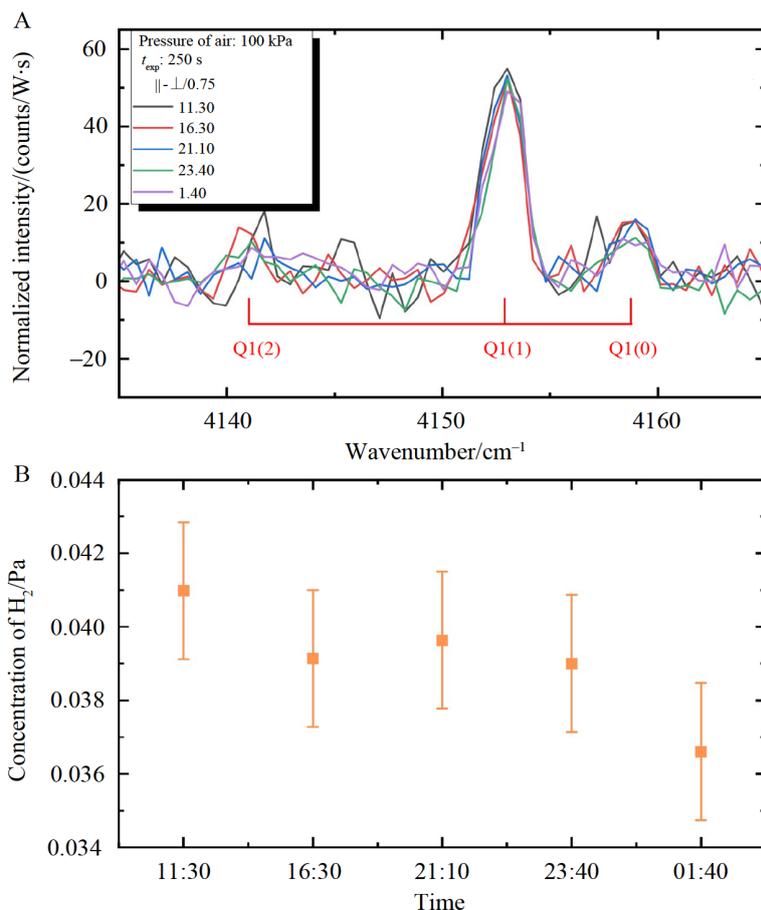


图5 (A)1天内不同时间点测得的空气中 H_2 的偏振拉曼信号;(B)根据 $Q_1(1)$ 拉曼峰强度计算得到的 H_2 含量

Fig.5 (A) Polarized Raman signals of H_2 in air measured at different time within a single day; (B) H_2 content calculated based on the intensity of $Q_1(1)$ Raman peak

不同时间点的拉曼散射强度(拉曼峰高)基本相同。通过对比样品光谱与纯 H₂ 气体光谱的相对峰强度,利用拉曼峰高与分压对应的比例系数(1341 counts/(W·s·Pa)),可以得到环境空气中 H₂ 的实际浓度。图 5B 展示了每次测量得到的 H₂ 特征拉曼峰的归一化强度所对应的 H₂ 分压(Pa),当天的 H₂ 分压为(0.039 ± 0.002) Pa,精度约为 5%,测量结果均在 1 倍标准偏差以内,可以认为在 1 天内空气中 H₂ 的浓度没有明显变化。

3 结论

本研究搭建了一套腔增强拉曼光谱探测装置,采用腔增强偏振拉曼光谱方法对拉曼光谱进行提取和简化,显著降低了环境空气中 H₂ 的 LOD。实验结果表明,在 250 s 积分时间条件下,此装置对 H₂ 的 LOD 为 0.006 Pa。利用此装置实现了对环境空气中 H₂ 浓度的连续采样测量,测量精度为 5%,测量结果与空气中的实际 H₂ 浓度吻合良好。本方法可实现对空气中痕量 H₂ 浓度变化的动态监测,有望发展成为实时原位分析的定量检测技术。

References

- [1] HUNT J D, NASCIMENTO A, NASCIMENTO N, VIEIRA L W, ROMERO O J. *Renewable Sustainable Energy Rev.*, 2022, 160: 112291.
- [2] TROMP T K, SHIA R L, ALLEN M, EILER J M, YUNG Y L. *Science*, 2003, 300(5626): 1740-1742.
- [3] OCKO I B, HAMBURG S P. *Atmos. Chem. Phys.*, 2022, 22(14): 9349-9368.
- [4] BERTAGNI M B, PACALA S W, PAULOT F, PORPORATO A. *Nat. Commun.*, 2022, 13(1): 7706.
- [5] JORDAN A, STEINBERG B. *Atmos. Meas. Tech.*, 2011, 4(3): 509-521.
- [6] VARLET V, SMITH F, AUGSBURGER M. *J. Mass Spectrom.*, 2013, 48(8): 914-918.
- [7] TAO Cheng, LIU Wen-Hui, MENG Qing-Qiang, YANG Hua-Min, ZHOU Yu. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2012, 40(3): 482-486. 陶成, 刘文汇, 孟庆强, 杨华敏, 周宇. *分析化学*, 2012, 40(3): 482-486.
- [8] CHAUHAN P S, BHATTACHARYA S. *Int. J. Hydrogen Energy*, 2019, 44(47): 26076-26099.
- [9] HU J, SUN Y J, XUE Y, ZHANG M, LI P W, LIAN K, ZHUIYKOV S, ZHANG W D, CHEN Y. *Sens. Actuators, B*, 2018, 257: 124-135.
- [10] DARABPOUR M, DOROODMAND M M. *IEEE Sens. J.*, 2014, 15(4): 2391-2398.
- [11] ROSO S, BITTENCOURT C, UMEK P, GONZÁLEZ O, GÜELL F, URAKAWA A, LLOBET E. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4(40): 9418-9427.
- [12] TIAN X Q, YANG L, QING X X, YU K, WANG X F. *Sens. Actuators, B*, 2015, 207: 34-42.
- [13] WANG C, SAHAY P. *Sensors*, 2009, 9(10): 8230-8262.
- [14] JOCHUM T, VON FISCHER J C, TRUMBORE S, POPP J, FROSCH T. *Anal. Chem.*, 2015, 87(21): 11137-11142.
- [15] ZHOU Qi-Fan, LU Yu, LI Ao, LIU Chang, ZHANG Jia-He, YANG Xi, HUANG Yan, ZHAO Xiang-Wei. *Chin. J. Anal. Chem.*, 2024, 52(7): 925-936. 周启帆, 陆于, 李澳, 刘畅, 张家和, 杨羲, 黄炎, 赵祥伟. *分析化学*, 2024, 52(7): 925-936.
- [16] NIKLAS C, WACKERBARTH H, CTISTIS G. *Sensors*, 2021, 21(5): 1698.
- [17] HANF S, BÖGÖZI T, KEINER R, FROSCH T, POPP J. *Anal. Chem.*, 2015, 87(2): 982-988.
- [18] WANG P, CHEN W, WANG J, LU Y, TANG Z, TAN Y. *Anal. Chem.*, 2023, 95(17): 6894-6904.
- [19] WANG P, CHEN W, WANG J, ZHOU F, HU J, ZHANG Z, WAN F. *Anal. Chem.*, 2021, 93(46): 15474-15481.
- [20] HIPPLER M. *Anal. Chem.*, 2015, 87(15): 7803-7809.
- [21] YANG Q, TAN Y, QU Z, SUN Y, LIU A, HU S. *Anal. Chem.*, 2023, 95(13): 5652-5660.
- [22] MA L S, YE J, DUBÉ P, HALL J L. *J. Opt. Soc. Am. B*, 1999, 16(12): 2255-2268.
- [23] KIM H, ALDÉN M, BRACKMANN C. *Opt. Express*, 2021, 29(2): 1048-1063.
- [24] KIM H, GONG M, KRISTENSSON E, EHN A, ALDÉN M, BRACKMANN C. *Combust. Flame*, 2021, 224: 219-224.
- [25] PETROV D, MATROSOV I. *Anal. Chem.*, 2023, 95(25): 9409-9414.

Measurement of Trace Hydrogen in Atmosphere Using Polarized Raman Spectroscopy

SONG Yi-Fan¹, YANG Qing-Ying¹, CHEN Sheng-Tan¹, WANG Jin^{*2}, TAN Yan¹, SUN Yu³,
HU Shui-Ming^{1,2}

¹(Hefei National Laboratory for Microscale Materials Science, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

²(Hefei National Laboratory, Hefei 230088, China)

³(Institute of Advanced Light Source Facilities, Shenzhen, Shenzhen 518107, China)

Abstract As a clean energy source, the demand for hydrogen gas (H₂) in industrial and commercial sectors is growing. To effectively monitor H₂ leaks during production, storage, transportation and use, it is necessary to perform real-time detection of trace amounts of H₂ in atmospheric conditions. However, the optical detection of trace hydrogen faces significant challenges due to the extremely weak electric quadrupole transitions of hydrogen molecules, making absorption spectroscopy measurements difficult. Raman spectroscopy has great potential for measuring trace gases, but its application is limited by sensitivity. In this work, a cavity-enhanced Raman spectroscopy technique incorporating Pound-Drever-Hall (PDH) frequency locking was presented. By measuring polarized Raman spectra, cavity enhancement significantly amplified the gas scattering signal intensity, and it leveraged the discriminability in polarization characteristics among Raman peaks of different vibrational modes to simplify complex Raman spectra and eliminate interference from water vapor during hydrogen gas measurement. This method achieved a low detection limit of 0.06 $\mu\text{mol/mol}$ (at 1 atm) for hydrogen, enabling direct sampling and continuous measurement of hydrogen in ambient air with a relative measurement precision of 5%, which demonstrated its capability for quantitative measurement of trace H₂ in complex gas environments.

Keywords Spectroscopy; Trace gas detection; Polarized Raman spectroscopy; Cavity-enhanced Raman spectroscopy; Hydrogen

(Received 2025-01-06; accepted 2025-12-05)

Supported by the Innovation Program for Quantum Science and Technology (Nos. 2021ZD0303102, 2023ZD0301000) and the National Natural Science Foundation of China (Nos. 22241302, 12393825).