

基于开放光路离轴积分腔的甲烷传感技术与实验

李俊豪^{1,2}, 郑凯元^{1,2}, 席振海^{1,2}, 刘梓迪^{1,2}, 郑传涛^{1,2*}, 王一丁^{1,2}

¹ 吉林大学集成光电子学国家重点联合实验室, 电子科学与工程学院, 吉林 长春 130012;

² 吉林省红外气体传感技术工程研究中心, 吉林 长春 130012

摘要 为了实现大气甲烷(CH₄)浓度的高灵敏、实时检测,研制了一种基于开放光路的高稳定性笼式结构光学谐振腔,并结合离轴积分腔输出光谱技术研制了一种大气 CH₄ 浓度传感系统。采用中心波长为 1653 nm 的可调谐半导体激光器作为光源,将反射率为 99.92% 的高反射镜置于距离光源 35 cm 处构建光学谐振腔。实验测得高反射镜的实际反射率为 99.93%,谐振腔的有效光程可达 516 m。Allan 方差结果表明,当积分时间为 4 s 时,基于离轴积分腔的 CH₄ 检测系统的最低检测下限为 8×10^{-9} 。利用开放光路的优势,开展了 CH₄ 泄漏模拟实验,实验证明该系统具有快速检测 CH₄ 泄漏的能力,为进一步研制应用于现场、且能快速响应的甲烷泄漏检测仪提供了依据。

关键词 传感器; 离轴积分腔输出光谱; 开放光路; 天然气泄漏检测

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1610002

1 引言

甲烷(CH₄)是天然气的主要组成成分,具有无色、无味、易燃、易爆等特点^[1]。在密闭环境中,CH₄ 泄漏很难被发现,存在致使人员窒息、爆炸等潜在隐患。例如,在工厂、煤矿等场所中,环境 CH₄ 浓度达到一定界限(体积分数为 5%~17%)时会发生爆炸,造成严重的安全事故。因此,实时、精确地检测生产环境中 CH₄ 的气体浓度,对保证生命安全、减小经济损失均具有极其重要的意义。

受益于激光光谱技术的发展,多种高灵敏度光谱技术广泛应用于痕量气体的测量^[2-4]。1988 年 O'Keefe 和 Deacon^[5] 提出衰荡吸收光谱法,通过测量法布里-珀罗(F-P)腔的衰荡时间反演出气体分子的吸收,使有效光程达到千米级;1998 年 O'Keefe 等^[6] 又提出探测透过腔的积分腔输出光谱技术,简化了实验装置;2001 年,Paul 等^[7] 首次提出了离轴积分腔输出光谱技术,通过离轴入射的方式抑制

F-P 腔的干涉扰动,提高了灵敏度与鲁棒性,使得该类技术可以应用于实际环境中。

目前,激光气体检测主要采用封闭光路和开放光路两种光路结构^[8]。基于开放光路^[9]的气体检测系统具有检测范围宽、响应速度快及非破坏等优点。离轴积分腔系统因其具有相对较高的稳定性^[10],适用于开放光路,并可应用于实际环境中。然而,在开放环境下,外界环境的温度、光强等变化都会对系统引入噪声,对结果造成较大的影响。利用卡尔曼(Kalman)滤波算法可以较好地减少系统内部和外界噪声的影响^[11],从而提升系统的稳定性。

基于以上分析,本文利用离轴积分腔输出光谱技术,使用自主设计的高稳定性笼式结构构成光学谐振腔,建立了基于开放光路的 CH₄ 检测系统,对大气 CH₄ 进行了探测,利用 Kalman 滤波算法对测量得到的数据进行进一步处理,通过模拟 CH₄ 的泄漏实验,验证了系统的有效性。

收稿日期: 2020-12-02; 修回日期: 2020-12-31; 录用日期: 2021-02-22

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFB0405300)、国家自然科学基金(61775079, 61627823, 61960206004)、吉林省科技发展计划(20180201046GX, 20190101016JH, 20200401059GX)

通信作者: *zhengchuantao@jlu.edu.cn

2 基本原理

一束频率为 ν 、光强为 $I_0(\nu)$ 的激光,以偏离光轴的方式入射到由两块反射率为 R 的高反射镜组成的谐振腔中,腔长为 d 。只考虑朗伯-比尔吸收^[12],忽略其他损耗,透射光强 $I(\nu)$ 可表示为

$$I(\nu) = I_0(\nu) \frac{(1-R^2)\exp[-\alpha(\nu)d]}{1-R^2\exp[-2\alpha(\nu)d]}, \quad (1)$$

其中, $\alpha(\nu)$ 为吸收系数,当 $R \rightarrow 1$ 时, $\exp[-\alpha(\nu)d] \rightarrow 0$, 由(1)式可得

$$\alpha(\nu) \approx \frac{1}{d} \left[\frac{I_0(\nu)}{I(\nu)} - 1 \right] (1-R), \quad (2)$$

由朗伯-比尔定律可知

$$-\ln[I(\nu)/I_0(\nu)] = \alpha(\nu)L_{\text{eff}}, \quad (3)$$

式中, L_{eff} 为有效光程,结合(2)式和(3)式,有效吸收光程可近似为

$$L_{\text{eff}} = \frac{d}{1-R}, \quad (4)$$

吸收系数 $\alpha(\nu)$ 的表达式为

$$\alpha(\nu) = \sigma(\nu)N = \chi(\nu - \nu_0)SN, \quad (5)$$

其中 $N = 2.68675 \times 10^{19} \times (273.15/T) \times (P/101.325) \times C$, T 为温度(K), P 为压强(kPa), C 为气体摩尔分数($\mu\text{mol}/\text{mol}$); $\sigma(\nu)$ 为吸收截面($\text{cm}^2/\text{molecule}$); $\chi(\nu - \nu_0)$ 为归一化线性函数, $\int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\nu - \nu_0) d\nu = 1$; S 为吸收谱线的线强 [$\text{cm}^{-1}/(\text{molecule} \cdot \text{cm}^{-2})$]。联立(3)式和(5)式可得

$$-\ln[I(\nu)/I_0(\nu)] = \chi(\nu - \nu_0)SNL_{\text{eff}}, \quad (6)$$

对(6)式两边进行积分,可得

$$\int_{-\infty}^{+\infty} -\ln[I(\nu)/I_0(\nu)] d\nu = \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(\nu - \nu_0)SNL_{\text{eff}} d\nu, \quad (7)$$

化简得

$$A = KSPCL_{\text{eff}}/T, \quad (8)$$

式中: $A = \int_{-\infty}^{+\infty} -\ln[I(\nu)/I_0(\nu)] d\nu$ 为积分面积 (cm^{-1}); $K = 7.2429 \times 10^{19}$ 为常量。待测系统与已知系统使用(8)式进行比值变换,同一实验环境中温度和压强恒定且相等,故待测系统的有效吸收光程可表示为

$$L_{\text{eff}} = (A/A_r)(C_r/C)L_r, \quad (9)$$

其中, A_r 为已知系统在气体摩尔分数为 C_r 时对应的气体吸收面积, L_r 为已知系统的有效吸收光程。当通入气体浓度相同,即 $C = C_r$ 时

$$L_{\text{eff}} = (A/A_r)L_r. \quad (10)$$

通过测量待测系统与已知系统在一定气体浓度下的积分面积比,代入(10)式即可得到待测系统的有效吸收光程。

3 实验部分

3.1 吸收谱线

选择合适的谱线对于测量痕量气体至关重要^[13]。在实验中,谱线的选择主要根据已有激光器波长扫描范围内的吸收线强度以及附近是否存在其他谱线干扰来确定。使用的激光器的中心波长为 1653 nm,通过 HITRAN 数据库^[14]可知, CH_4 分子在 6046.9 cm^{-1} 处吸收最强,其线强为 $1.486 \times 10^{-21} \text{ cm} \cdot \text{molecule}^{-1}$,由于在大气测量中 CO_2 和 H_2O 对实验的干扰最大,因此对 6046.9 cm^{-1} 附近 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 的吸收光谱进行了仿真,仿真参数选取 CH_4 、 CO_2 和 H_2O 的浓度(体积分数,下同)分别为 1.8×10^{-6} 、 3.0×10^{-4} 、 3.0×10^{-3} ,温度为 300 K,压强为 101325 Pa,模拟光程为 100 m,仿真结果如图 1 所示。从图 1 可知, CH_4 在 6046.9 cm^{-1} 处的吸收较强, CO_2 几乎没有吸收, H_2O 有一定的吸收但与 CH_4 谱线的分离程度较好,且该 CH_4 谱线的线型较好,所以实验中选择该谱线来测量 CH_4 。

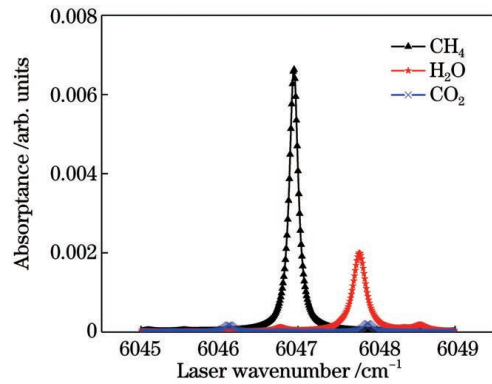


图 1 根据 HITRAN 数据库, CH_4 、 H_2O 、 CO_2 在 6046.9 cm^{-1} 附近的吸收光谱

Fig. 1 Simulated absorption spectra of CH_4 , H_2O and CO_2 near 6046.9 cm^{-1} based on HITRAN database

3.2 实验装置

图 2(a)和图 2(b)分别为离轴积分腔系统的结构示意图和实物图,包括电学系统和光学系统两部分。电学系统包括电子计算机、温度控制器、电流驱动器和数据采集卡。光学系统包括分布式反馈(DFB)激光器、红光激光器、光纤分束器、准直器、光学谐振腔、参考气室和探测器等。使用中心波长为 1653 nm 的 DFB 激光器(BLFiber, China)作为光

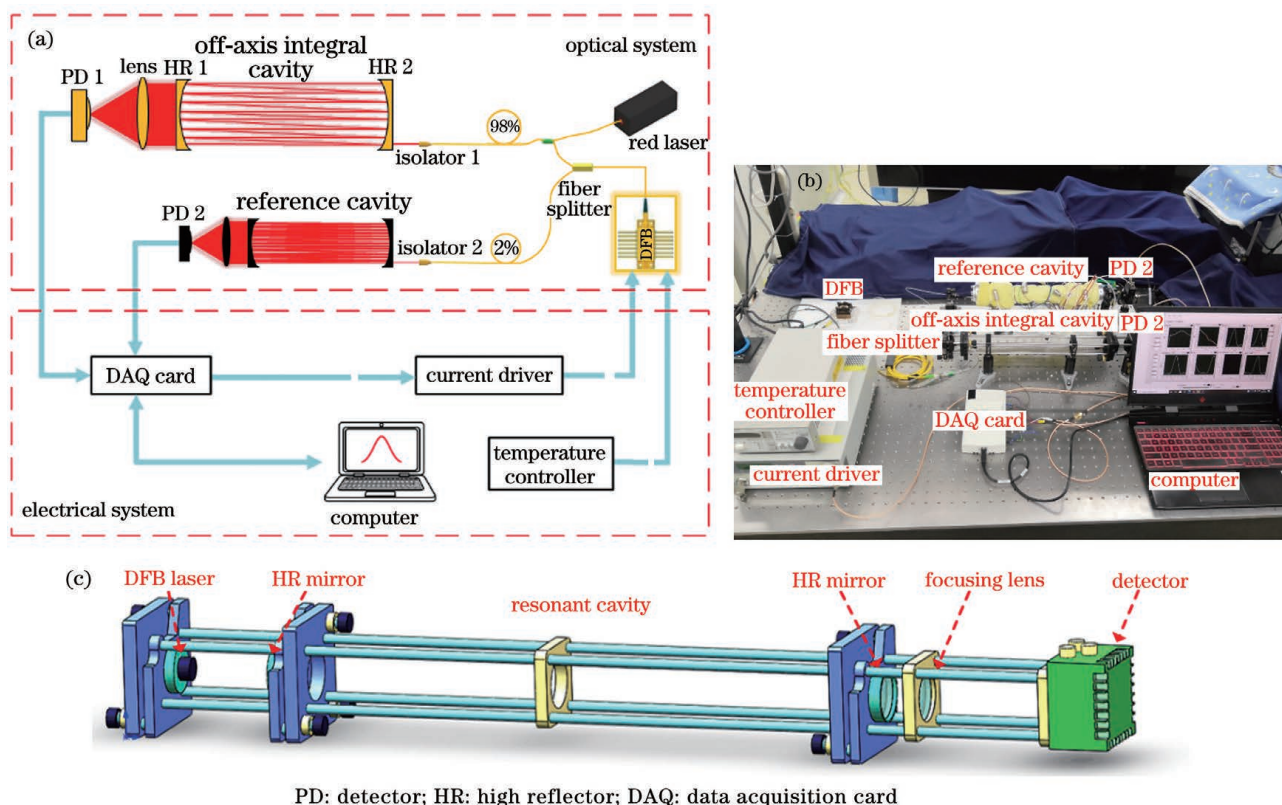


图 2 离轴积分腔输出光谱甲烷检测系统。(a) 系统结构图;(b) 系统实物图;(c) 基于笼式结构的 F-P 腔模型
Fig. 2 Off-axis integral cavity output spectral methane detection system. (a) System structure diagram; (b) system physical map; (c) F-P cavity model based on cage-like structure

源,输出功率为 5 mW,其电流和温度分别由电流驱动器(LDC3724B, ILX Lightwave)和温度控制器(TED200C, Thorlabs)进行控制,使用 LabVIEW 程序控制数据采集卡(Model USB-6211, National Instrument)生成扫描频率为 10 Hz 的三角波信号来驱动激光器,三角波信号的幅值为 1 V,对应的电流扫描范围为 40~60 mA,使用温度控制器将激光器的工作温度控制为 12.5 °C。

激光器输出的光通过光隔离器(IO-H-1550APC, Thorlabs)后,经过光纤分束器(XHP-FBT1×2DWC, China)把激光分成两束。其中:98%的光经光纤准直器(50-1550A-APC, Thorlabs, USA)准直后耦合到待测光学谐振腔中,光学谐振腔通过调整架使用笼式结构对高反射镜进行固定,腔长为 35 cm,腔镜的反射率为 99.92%(Layertec GmbH, Germany),透过谐振腔的光束经透镜会聚后由光电探测器(PDA50B2, Thorlabs)接收,使用红光激光器(LSFLD650-3, Lightsensing)对该光路进行准直调整;2%的光进入已知光程的密封离轴积分腔参考池中(有效吸收光程为 1000 m),通过参考池的光束同样经透镜会聚后由另一光电探测器

(PDA10CS, Thorlabs)接收。两个探测器的输出信号由数据采集卡进行采集,最后通过 LabVIEW 程序进行数据处理。实验时,通过红光激光器对待测光路进行准直;调节两个反射镜使红光经过两个光阑的中心,并使红光与红外光的光路重合;通过调节准直器使光路共轴,进而调节激光器的入射角度和位置,得到离轴输出信号;不断调节入射光角度和高反射镜调整架的角度,尽量激发更多的高阶模,使输出信号尽可能平滑。获得较为平滑的输出信号后,对大气 CH₄ 进行实时测量,调整 LabVIEW 拟合参数得到吸收信号,同时分别记录待测光路与参考光路的数据。

图 2(c)为开放光路的模型图,该部分采用具有高稳定性的笼式结构对光学部件进行固定。光纤准直器通过螺纹孔与调整架固定,通过调节调整架的旋钮可以改变入射光的角度。将两个对称的高反镜通过设计的机械转接模块嵌入到调整架中,通过两个调整架上的旋钮可以对谐振腔与入射光的准直性进行调整。通过一个笼板将会聚透镜固定在出射光的焦点处。利用三个调整架以及谐振腔中心位置的笼板,将笼式结构与光学平台固定,以提高系统的稳定

性和鲁棒性;同时通过调整架,可以精密地调节入射光的方向及其与腔内部的准直性能,使得调节光路更为简便。

3.3 有效光程

将激光器温度控制在 $12.5\text{ }^{\circ}\text{C}$, 调节电流驱动器, 使输出三角波幅值为 1 V , 对应的电流扫描范围为 $40\sim 60\text{ mA}$, 扫描频率为 10 Hz , 数据采集卡的采样周期为 0.4 s 。使用 LabVIEW 对数据进行平滑滤波, 每 10 个点滤波一次。密闭气室的光程可通过标准气体的吸光度与数据库标准吸光度的峰值比值得到^[12]。参考池谐振腔由一对反射率为 99.97% (Layertec GmbH)、相距 30 cm 的高反射镜构成。图 3(a) 是通入体积分数为 5×10^{-6} 的 CH_4 标准气体后得到的吸收光谱, 横坐标波数由光谱仪 (model iS50, Thermo Scientific) 测得的波数与驱动电流比例系数 $-0.0708\text{ cm}^{-1}/\text{mA}$ 转换得到, 测得在峰值处的吸光度为 0.18 , 与 SpectraPlot 网站上的模拟结果作比对, 可知对应的光程为 1000 m , 由 (4) 式可

得谐振腔有效镜面反射率为 99.97% , 与厂家给定的反射率相符。将空气通入参考气室, 此时在两个气室测得的数据是同一环境下 CH_4 的吸收数据。所得的参考气室与待测气室的大气 CH_4 吸收谱线如图 3(a) 所示, 将参考气室中经 Voigt 拟合过的体积分数为 5×10^{-6} 的 CH_4 有效吸收面积和大气中 CH_4 有效吸收面积相比, 可算出环境中大气甲烷的体积分数为 1.8×10^{-6} 。同样可通过计算待测气室与参考气室的有效吸收面积的比值得到待测离轴积分腔的有效光程, 经 10 次平均, 可得平均有效光程为 516 m , 代入 (4) 式可得谐振腔有效镜面反射率为 99.93% , 厂家给定镜面反射率为 99.92% (误差 $\pm 0.02\%$), 故标定结果在给定误差范围内。图 3(b) 给出开放光路下大气 CH_4 吸收光谱经 Voigt 拟合后的结果, 拟合后残差对应的标准差为 $1.29\times 10^{-3}\text{ cm}^{-1}$, 拟合峰值为 $3.64\times 10^{-2}\text{ cm}^{-1}$, 从而可推算出系统的最高信噪比为 28, 由此可得系统的检测下限约为 64×10^{-9} 。

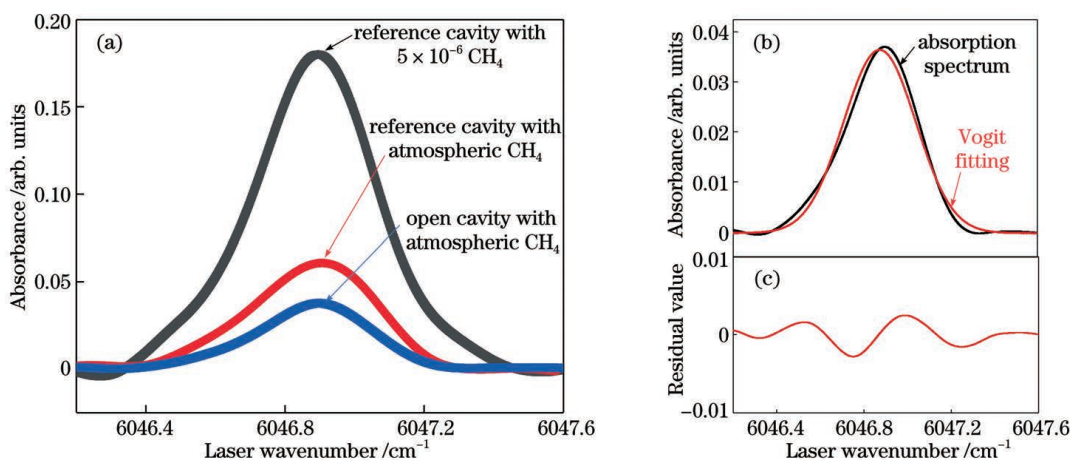


图 3 系统 CH_4 检测数据。(a) 参考腔中通入体积分数为 5×10^{-6} 的标准气和大气时的吸收光谱, 开放腔中通入大气时的吸收光谱; (b) 开放腔中通入大气时的吸收光谱的 Voigt 拟合结果; (c) Voigt 拟合残差

Fig. 3 Detection data of the system on CH_4 . (a) Absorption spectra of standard gas with volume fraction of 5×10^{-6} and atmosphere in reference cavity, and atmospheric absorption spectrum in open cavity; (b) Voigt fitting result of atmospheric absorption spectrum in open cavity; (c) Voigt fitting residual error

3.4 系统稳定性测量

为了衡量离轴积分腔系统的稳定性并得到系统的检测下限, 对大气 CH_4 进行了连续 90 min 左右的测量, 采样周期为 4 s , 取没有吸收的基线部分的幅值, 依据测得的大气甲烷浓度换算成相应的浓度值, 图 4(a) 为测得的 CH_4 基线部分浓度 (体积分数) 随时间的变化曲线, 该曲线代表传感器本身的噪声波动。对于离轴积分腔系统, 可以通过 Allan 方差^[15]分析系统的稳定性以及探测下限。将采集的大气甲烷基线浓度值使用 Matlab 计算后得到

Allan 方差曲线图, 如图 4(b) 所示, 从中可以看出, 当平均时间为 4 s 时, 系统的检测下限为 8×10^{-9} 。平均时间为 588 s 时, 检测下限为 0.8×10^{-9} 。588 s 前, 系统噪声主要来源于高斯白噪声。588 s 后, 系统噪声主要来源于系统漂移。对比图 3(b) 和图 4(b) 可以看出, 由 Voigt 拟合估算出的检测下限较 Allan 方差分析所得的检测下限高, 其主要原因在于水汽的存在对甲烷的吸收信号包络造成了一定的影响, 使得拟合度较差, 影响了 Voigt 拟合所得检测下限的结果, 对此可以通过增加平均次数或者通

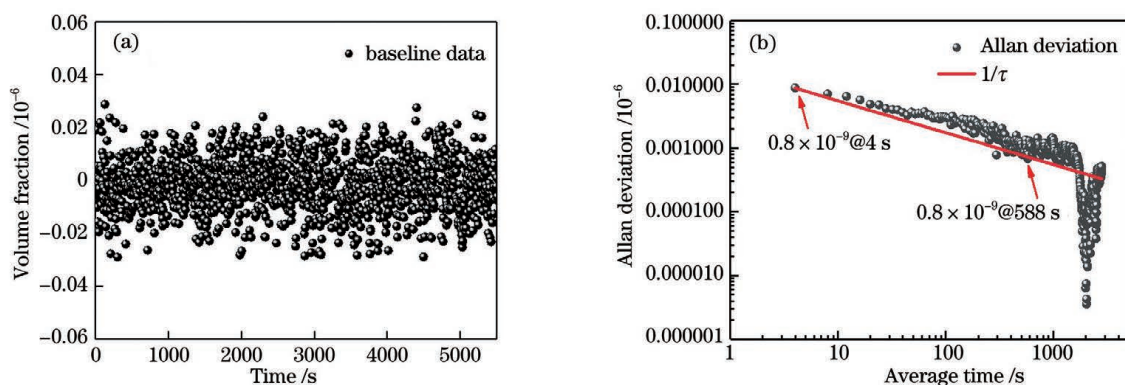


图 4 90 min 大气 CH_4 体积分数的测量结果。(a) CH_4 的体积分数;(b) Allan 方差曲线

Fig. 4 Measured volume fraction of atmospheric CH_4 for 90 min. (a) Volume fraction of CH_4 ; (b) Allan deviation results over change in pressure to suppress water absorption to improve.

3.5 卡尔曼滤波算法

为了提高系统的检测精度,利用 Matlab 嵌入到 LabVIEW 的 Kalman 滤波算法^[16-18]对采集的数据进行动态实时去噪处理。Kalman 算法中的状态方程与观测方程分别为

$$x_k = Ax_{k-1} + Bu_{k-1} + q_{k-1}, \quad (11)$$

$$y_k = Hx_k + r_k, \quad (12)$$

式中: x_k 为系统状态量,在本系统中代表 k 时刻气体浓度数据; u_{k-1} 为 $k-1$ 时刻对系统的控制量; A 、 B 、 H 为系统参数; q_{k-1} 表示系统状态噪声; r_k 表示测量的噪声; y_k 为 k 时刻气体浓度的参考测量值。将采集得到的大气甲烷基线浓度值作为输入变量赋值给 x_k ,通过调用 Matlab 中的 Kalman 滤波算法,LabVIEW 就可以通过在线算法实时地计算出滤波后的结果。

根据 Kalman 算法特性,将采集信号的前 20 个

数据的平均值设置为算法初始值,不断调整 A 与 H 的值,同时综合考虑算法的延迟性与去噪效果。在实际调整参数的过程中,发现 A 与 H 参数的比值是唯一影响算法去噪效果的因素,通过不断调整 A 与 H 参数的比值,最终确定当比值为 300 时,可达到最优的去噪效果。图 5 为分别对数据使用 Kalman 滤波算法以及 10 次平均后的对比结果。由表 1 可知,所采集原始数据的标准差为 0.0099,平均 10 次后的标准差为 0.0040,采用 Kalman 滤波后的标准差为 0.0023。因此,使用 Kalman 滤波后,相对原始数据,系统的稳定性提高了 4.3 倍,相对于平均 10 次的方法,稳定性提高了 2.47 倍。图 5(d) 给出了经过卡尔曼滤波后的 Allan 方差曲线图,由于系统经过卡尔曼滤波滤除了高斯白噪声,系统性能在 4 s 时就达到了最优值,故 Allan 方差分析最佳探测时间约为 4 s,检测下限为 0.39×10^{-9} ,相较于图 4(b) 中相同时间下 Allan 方差的数据,系统

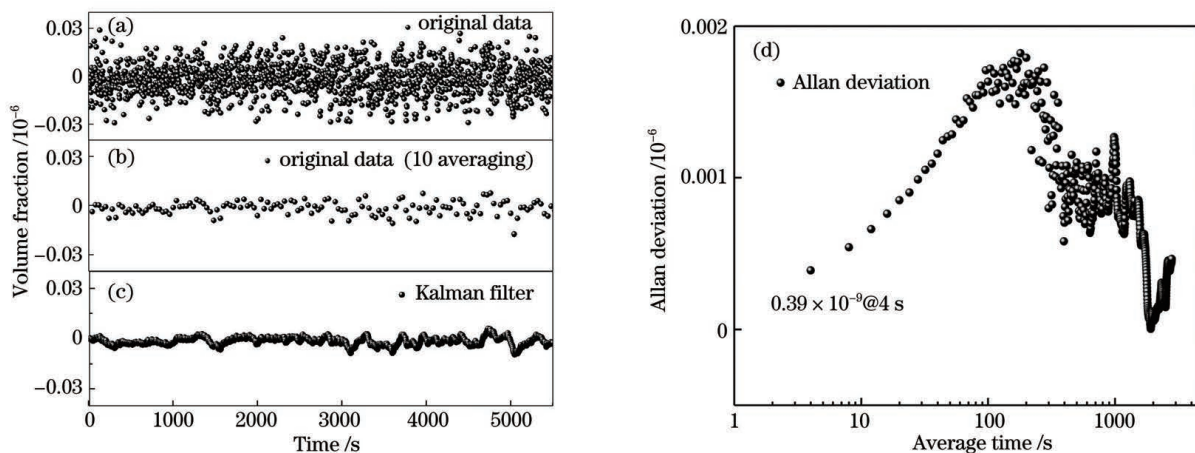


图 5 不同数据处理方式下的结果。(a) 原始数据;(b) 十次平均后数据;(c) Kalman 滤波数据;(d) 滤波后 Allan 方差曲线

Fig. 5 Results of different data processing methods. (a) Raw data; (b) 10th averaged data; (c) Kalman filtered data; (d) Allan variance curve after filtering

表 1 使用 Kalman 滤波和十次平均的性能对比
Table 1 Performance comparison using Kalman filtering and 10th averaging

Data	Standard deviation	Improvement factor	Processing time /s
Original	0.0099	1	4
10th averaged	0.0040	2.47	40
Kalman filtered	0.0023	4.30	4.09

的探测下限提高了 20.5 倍。由以上结果可知, Kalman 滤波算法对本系统有很好的去噪效果,且与平均 10 次的方法相比,既提高了精度又缩短了时间。

3.6 模拟 CH₄ 泄漏实验

采用封闭光路的气体检测系统一般适用于实验室测量与定点分析,而基于开放光路的气体检测系统更适用于便携式测量,且其测量范围大、响应快,能很好地检测气体的排放或者泄漏情况。为了观察基于开放光路的离轴积分腔系统在实际

应用中的性能,采用气瓶模拟了 CH₄ 泄漏,并进行了实际现场测量。如图 6(a)所示,在温度为 20 ℃ 的室内环境中,使用体积分数为 100×10^{-6} 的甲烷钢瓶模拟天然气泄漏源,将其放置在与仪器相距 1 m 处的位置,通过间隔地排放极少量的 CH₄ 气体,模拟了 CH₄ 泄漏场景。从图 6(b)可以看出,共测得了三次泄漏,测量周期为 0.4 s;在 135 s 时第一次打开气瓶阀门,气体扩散约 3 s 后检测到 CH₄ 浓度开始上升,145 s 时 CH₄ 浓度第一次达到最大值,在 160 s 时关闭阀门,CH₄ 浓度开始下降,到 200 s 时结束。其他两次泄漏分别发生在 240 s 和 370 s 时,关闭阀门的时间分别为 270 s 和 410 s。从实验现象可以看出,该传感器具有较短的响应时间和很高的灵敏度。由此进一步证明开放光路在响应速度方面的优势,同时表明该传感器在天然气管道泄漏等实际检测中也具有较好的应用前景。

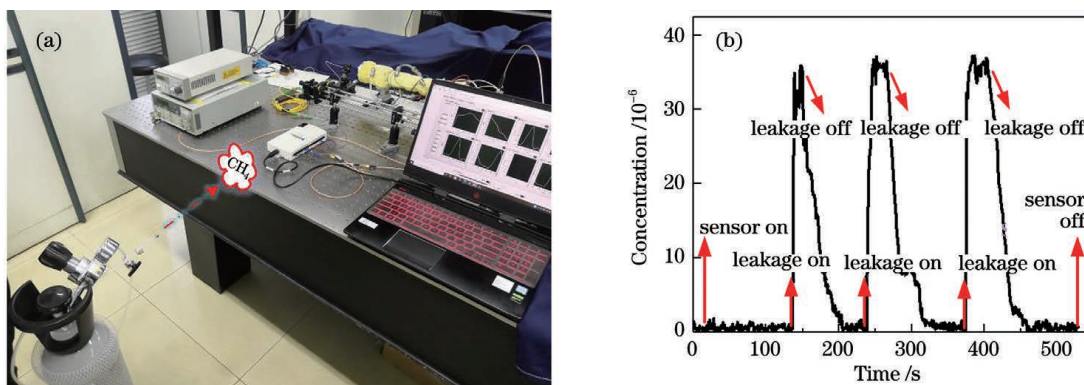


图 6 CH₄ 泄漏模拟实验。(a) 实验现场照片;(b)测试结果

Fig. 6 Simulated CH₄ leakage experiment. (a) Experimental photograph; (b) measurement results

4 结 论

基于高稳定性笼式结构的积分腔,建立了一种基于开放光路的离轴腔增强 CH₄ 检测系统。参考已知光程的吸收池,测得该谐振腔的光程为 516 m,在 CH₄ 体积分数为 1.8×10^{-6} 的条件下,测得直接吸收信号的信噪比为 28。Allan 方差显示,在 4 s 的采样时间下,系统的检测下限为 8×10^{-9} 。利用 Kalman 滤波算法对吸收信号进行去噪处理,浓度波动范围减小了 4.3 倍。通过对大气 CH₄ 的实际测量以及 CH₄ 泄漏的模拟实验,证明该系统具有高灵敏度、高稳定性、快速响应等优点,为进一步集成应用于特殊场景的高灵敏度传感器提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Wu H P, Dong L, Yin X K, et al. Atmospheric CH₄ measurement near a landfill using an ICL-based QEPAS sensor with V-T relaxation self-calibration [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2019, 297: 126753.
- [2] Jia L Q, Qi H N, Hu W J, et al. Rapid nondestructive grading detection of maize seed vigor using TDLAS technique [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0911002.
贾良权, 祁亭年, 胡文军, 等. 采用 TDLAS 技术的玉米种子活力快速无损分级检测 [J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0911002.
- [3] Dong Y, Wang J J, Zhou X Y, et al. Detection of methane hydrate in deep sea based on off-axis

- integrated cavity output spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(8): 0811003.
董洋, 王静静, 周心禹, 等. 基于离轴积分腔输出光谱的深海可燃冰探测技术 [J]. 中国激光, 2020, 47(8): 0811003.
- [4] Yao D, Zheng K Y, Liu Z D, et al. Wavelet denoising in near-infrared broadband cavity-enhanced absorption spectroscopy [J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(9): 0930006.
姚丹, 郑凯元, 刘梓迪, 等. 用于近红外宽带腔增强吸收光谱的小波去噪 [J]. 光学学报, 2019, 39(9): 0930006.
- [5] O'Keefe A, Deacon D A G. Cavity ring-down optical spectrometer for absorption measurements using pulsed laser sources [J]. Review of Scientific Instruments, 1988, 59(12): 2544-2551.
- [6] O'Keefe A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption [J]. Chemical Physics Letters, 1998, 293(5/6): 331-336.
- [7] Paul J B, Lapson L, Anderson J G. Ultrasensitive absorption spectroscopy with a high-finesse optical cavity and off-axis alignment [J]. Applied Optics, 2001, 40(27): 4904-4910.
- [8] Huang Z H, Wang J D. Remote sensing detection of atmospheric pollutants by Fourier transform infrared spectrometry [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2002, 22(2): 235-238.
黄中华, 王俊德. 傅里叶变换红外光谱在大气遥感监测中的应用 [J]. 光谱学与光谱分析, 2002, 22(2): 235-238.
- [9] Gibson G, van Well B, Hodgkinson J, et al. Imaging of methane gas using a scanning, open-path laser system [J]. New Journal of Physics, 2006, 8(2): 26.
- [10] Zheng K Y, Zheng C T, Li J H, et al. Novel gas-phase sensing scheme using fiber-coupled off-axis integrated cavity output spectroscopy (FC-OA-ICOS) and cavity-reflected wavelength modulation spectroscopy (CR-WMS) [J]. Talanta, 2020, 213: 120841.
- [11] Fang B, Zhao W X, Xu X Z, et al. Portable broadband cavity-enhanced spectrometer utilizing Kalman filtering: application to real-time, *in situ* monitoring of glyoxal and nitrogen dioxide [J]. Optics Express, 2017, 25(22): 26910-26922.
- [12] Zheng K Y, Zheng C T, He Q X, et al. Near-infrared acetylene sensor system using off-axis integrated-cavity output spectroscopy and two measurement schemes [J]. Optics Express, 2018, 26(20): 26205-26216.
- [13] Zheng K Y, Zheng C T, Li J H, et al. Near-infrared methane sensor system using off-axis integrated cavity output spectroscopy with novel dual-input dual-output coupling scheme for mode noise suppression [J]. Sensors and Actuators B: Chemical, 2020, 308: 127674.
- [14] Zheng K Y, Zheng C T, Liu Z D, et al. Near-infrared broadband cavity-enhanced sensor system for methane detection using a wavelet-denoising assisted Fourier-transform spectrometer [J]. The Analyst, 2018, 143(19): 4699-4706.
- [15] Nikodem M, Gomółka G, Klimczak M, et al. Laser absorption spectroscopy at 2 μm inside revolver-type anti-resonant hollow core fiber [J]. Optics Express, 2019, 27(10): 14998-15006.
- [16] Wu T, Chen W, Kerstel E, et al. Kalman filtering real-time measurements of H_2O isotopologue ratios by laser absorption spectroscopy at 2.73 microm [J]. Optics Letters, 2010, 35(5): 634-636.
- [17] Wei Y B, Liu T Y, Chang J, et al. Filtering algorithm research in trace C_2H_2 detection based on TDLAS [C] // 2017 16th International Conference on Optical Communications and Networks (ICOON), August 7-10, 2017, Wuzhen. New York: IEEE Press, 2017: 1-3.
- [18] Zhang T T, Wei Y B, Li Y F, et al. High-resolution fiber carbon monoxide sensing system and its data processing [J]. Proceedings of SPIE, 2013, 8924: 89240L.

Open-Path Off-Axis Integrated Cavity-Based Methane Sensing Technique and Experiment

Li Junhao^{1,2}, Zheng Kaiyuan^{1,2}, Xi Zhenhai^{1,2}, Liu Zidi^{1,2}, Zheng Chuantao^{1,2*},
Wang Yiding^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engineering, Jilin University, Changchun, Jilin 130012, China;

² Jilin Provincial Engineering Research Center of Infrared Gas Sensing Technique, Changchun, Jilin 130012, China

Abstract

Objective Methane (CH₄) is the main component of natural gas; it is a kind of colorless, odorless, flammable, and explosive gas. It has major safety hazards in natural gas transportation and coal mining. The demand for natural gas has gradually increased recently. Generally, natural gas is transported to various areas through pipelines, and the aging of pipelines may cause leakages, which will cause long-term CH₄ emissions, resulting in severe environmental problems and huge energy waste. In a closed environment, CH₄ leakage is difficult to detect, which leads to potential hazards, such as suffocation and explosion. For example, in factories, coal mines, and other places, when the CH₄ concentration in the environment reaches a certain limit (5%–17%), an explosion will occur, leading to severe safety accidents. Therefore, real-time and accurate CH₄ concentration detection in the production environment is paramount to ensure life safety and reduce economic losses. In this study, a near-infrared sensor system based on the open-path off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) technique was proposed for fast and real-time atmospheric CH₄ concentration detection. Further, simulated CH₄ leakage detection and the performance of the sensor system were verified through gas sensing experiments.

Methods CH₄ detection methods include catalyst combustion, electrochemistry, and infrared laser absorption spectroscopy. Infrared laser absorption spectroscopy is widely used because of its *in situ* quantification. OA-ICOS is a type of laser absorption spectroscopy and has received enormous attention recently due to its long optical path (OP), high robustness, and other advantages. In this experiment, the OA-ICOS technique was used to detect CH₄ in real time based on an open OP design. A tunable semiconductor laser with a center wavelength of 1653 nm was used as the light source, and a highly stable optical cavity with a cage structure was fabricated with two high reflectance mirrors of 99.92% apart 35 cm. The optimal position of the off-axis integrated cavity output signal was obtained by adjusting the incident OP. Exploiting the open OP, a CH₄ leakage simulation experiment was conducted, which proved that the system had the ability for fast detection of CH₄ and natural gas leakage. Through the online real-time Kalman filtering algorithm (KFA), the collected data were dynamically denoised. These experiments laid the basis for further development of the rapid response and on-site use of the CH₄ leak detector.

Results and Discussions Compared with the effective integral area of atmospheric CH₄ in the reference gas cell, the effective mirror reflectivity of the cavity was determined to be 99.93%, which agreed with the reflectivity given by the manufacturer, leading to a 516-m effective OP. The highest signal-to-noise ratio (SNR) of the system, 28, was obtained after Voigt fitting, which indicated that the minimum detection limit of the system was $\sim 64 \times 10^{-9}$ (Fig. 3). To measure the stability and minimum detection limit of the off-axis integrated cavity sensor system, atmospheric CH₄ was measured continuously for ~ 90 min, and related data were analyzed by the Allan variance. When the average time was 4 s, a minimum detection limit of 8×10^{-9} was achieved (Fig. 4). Using the KFA, the stability of the system was increased 4.3 times compared with the original data (Table 1). Through Allan's analysis, the detection limit of the system was increased 20.5 times (Fig. 5). Further, a CH₄ cylinder with a concentration of 100×10^{-6} was employed to simulate natural gas leakage (Fig. 6), which verified that the sensor had the ability of short response time and high detection sensitivity for natural gas leakage detection.

Conclusions Based on the high-stability cage-based integrated cavity, an off-axis cavity-enhanced CH₄ detection system with an open OP was established. With reference to an absorption cell with a known OP, the OP of the cavity was measured to be 516 m. At a concentration of 1.8×10^{-6} , the SNR of the direct absorption signal was 28. Allan variance showed that under 4-s averaging time, the minimum detection limit of the system was 8×10^{-9} . The KFA

was used to further depress the absorption signal noise, and concentration fluctuation range was reduced 4.3 times. Through the actual measurement of atmospheric CH₄ and simulated CH₄ leakage experiment, it was proven that the system had advantages of high sensitivity, high stability, and fast response, which laid the basis for further integration of high-sensitivity sensors used in special fields.

Key words sensors; off-axis integrated cavity output spectroscopy; open optical path; natural gas leakage detection

OCIS codes 300.6340; 300.1030; 040.3060