

激光与光电子学进展

基于柔性空芯光纤的 NO 与 NO₂ 中红外吸收光谱检测(特邀)温大新^{1†}, 高丽梅^{2†}, 段锬¹, 吉雍彬¹, 石艺尉^{2*}, 任伟^{1**}¹香港中文大学机械与自动化工程学系, 香港 999077;²复旦大学信息科学与工程学院, 上海 200433

摘要 报道了一种基于柔性空芯光纤和量子级联激光器(QCL)的中红外吸收光谱技术,可同时检测 NO 和 NO₂ 气体。QCL 在间歇连续波(iCW)模式下运行,结合柔性空芯光纤具有小型化传感器的潜力。分别选择 1929.03 cm⁻¹ 和 1599.91 cm⁻¹ 的吸收线用于 NO 和 NO₂ 检测,两束激光同时耦合到内径为 530 μm 的 100 cm 长的柔性空芯光纤中。直接吸收光谱首先用于展示双气体检测,QCL 以 iCW 模式运行并结合时分复用技术,然后采用一次谐波归一化的波长调制光谱来消除非气体吸收带来的信号强度变化的影响,并研究了气体传感器的性能。对于体积分数为 50×10⁻⁶ 的 NO 与 15×10⁻⁶ 的 NO₂,检测精度分别评估为 5.2% 和 4.1%。当积分时间为 60 s 时 NO 的检测限为 39×10⁻⁹,当积分时间为 50 s 时 NO₂ 的检测限为 9.2×10⁻⁹。

关键词 激光吸收光谱; 柔性空芯光纤; 间歇连续波; 一氧化氮; 二氧化氮

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP232576

Mid-Infrared Absorption Spectroscopy for NO and NO₂ Detection in a Flexible Hollow Core Fiber (Invited)Wen Daxin^{1†}, Gao Limei^{2†}, Duan Kun¹, Ji Yongbin¹, Shi Yiwei^{2*}, Ren Wei^{1**}¹Department of Mechanical and Automation Engineering, The Chinese University of Hong Kong, Hong Kong 999077, China;²School of Information Science and Engineering, Fudan University, Shanghai 200433, China

Abstract In this study, we report the application of mid-infrared absorption spectroscopy for simultaneous gas sensing of NO and NO₂ using a flexible hollow core fiber (HCF) and two quantum cascade lasers (QCLs). The utilization of QCLs with intermittent continuous wave (iCW) operations and a flexible hollow-core optical fiber can miniaturize sensor systems. The optimal absorption lines for NO and NO₂ detection were selected at approximately 1929.03 cm⁻¹ and 1599.91 cm⁻¹, respectively. Both laser beams were simultaneously coupled into a 100 cm flexible HCF with an inner diameter of 530 μm. Initially, direct absorption spectroscopy was performed as an intuitive demonstration of the iCW operation of QCLs with a time-division multiplexing (TDM) strategy for dual-species detection. Following this, we applied wavelength modulation spectroscopy using the first harmonic normalized second harmonic (2f/1f) method to eliminate the influence of any nonabsorption intensity variation, thereby enabling us to thoroughly investigate the performance of the gas sensor. The precision of NO and NO₂ detection was estimated by measuring the concentrations of 50×10⁻⁶ NO and 15×10⁻⁶ NO₂. Results indicated a precision of 5.2% for NO and 4.1% for NO₂. Furthermore, we achieved minimum detection limits of 39×10⁻⁹ NO with a 60 s integration time and 9.2×10⁻⁹ NO₂ with a 50 s integration time.

Key words laser absorption spectroscopy; flexible hollow core fiber; intermittent continuous wave; nitric oxide; nitrogen dioxide

1 引言

激光吸收光谱(LAS)因其高选择性、高灵敏度、响应快速而成为一种极具吸引力的气体传感技术^[1]。这

一技术已广泛应用于环境和污染监测^[2]、燃烧诊断^[3]和呼吸检测^[4]等领域。近年来,人们致力于开发基于中红外(MIR)波段的气体传感器^[5-6],因为中红外区域的气体分子吸收线具有更高的线强,能有效提高激光吸

收稿日期: 2023-11-28; 修回日期: 2023-12-13; 录用日期: 2023-12-25; 网络首发日期: 2024-01-02

基金项目: 国家自然科学基金(52122003)、香港研资局优配研究金(14208221)、香港研资局协作研究金(C4002-22Y)

通信作者: *ywshi@fudan.edu.cn; **renwei@mae.cuhk.edu.hk

† 共同第一作者

收光谱检测灵敏度^[7]。

量子级联激光器(QCL)是一种具有广阔应用前景的中红外激光光源,有尺寸紧凑、输出功率高、可调范围广等优点^[8]。凭借上述优势,许多基于QCL的气体传感系统被研发并用于检测痕量气体^[9-10]。在这些系统中,QCL通常以连续波(CW)模式运行,同时,激光需要多次穿过反射池(MPC)以进行气体检测。然而,QCL以CW模式运行时会产生大量的热量,需要额外的热管理系统控制温度,这阻碍了传感器的进一步小型化并限制了其应用场景。同时,使用MPC进行气体检测时也会遇到类似的限制,这种方式通常会使得系统体积庞大、笨重且成本高昂。此外,基于MPC的传感系统也容易出现漂移和不稳定^[11]。

为了减少QCL的散热并构建紧凑、低成本的气体传感器,Fischer等^[12]提出了间歇连续波(iCW)的概念。通过将近似方波的驱动电流注入激光器,可以使QCL在间歇连续波模式下运行,实现大幅度减少器件的功耗,省去额外的热管理系统。除了发热量低之外,iCW的优点还包括拓宽光谱范围与有利于时分复用(TDM)的应用。这些优点促进了气体传感的发展和应用^[13-15]。例如,Aseev等^[14]使用波长为 $9.3\ \mu\text{m}$ 的QCL测量乙醇,在iCW模式下波长调谐范围达到 $1.7\ \text{cm}^{-1}$ 。Hundt等^[15]则报道了一种结合iCW和TDM的紧凑型多气体检测系统。

中红外空芯光纤(HCF)共同的特点是可以同时传输激光和气体。与传统的MPC相比,HCF具有体积小、响应快、光程灵活稳定、成本低等优点^[16]。因此,HCF已被应用于吸收光谱^[17]和色散光谱^[18]。柔性中红外空芯光纤^[19]在具有HCF典型优势的同时,兼具了易于弯折且弯曲损耗小的特点,使其在传感器小型化等方面具有独到的优势^[20]。尽管HCF和iCW在传感系统小型化上具有优势,但目前尚未有研究报道过使用QCL以iCW模式运行,并将激光耦合进HCF进行气体检测。

本文使用方波驱动电流实现QCL以iCW模式运行,同时结合TDM技术,使用两个QCL分别检测波数为 $1929.03\ \text{cm}^{-1}$ 的NO吸收线以及 $1599.91\ \text{cm}^{-1}$ 处的NO₂吸收线。两束激光同时被耦合进柔性空芯光纤中。同时,本文应用了直接吸收光谱(DAS)和波长调制光谱(WMS)进行气体检测。

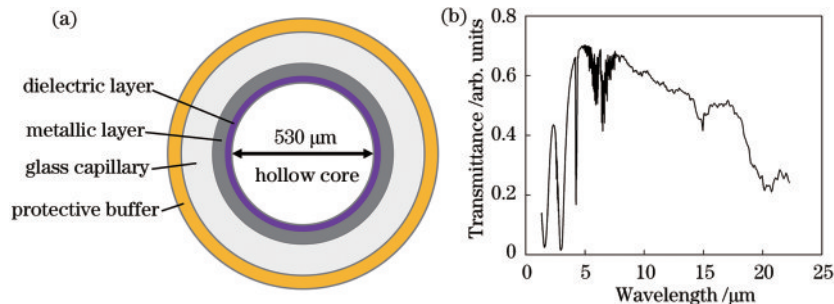


图1 柔性空芯光纤结构简图与光纤透射率。(a) 柔性空芯光纤结构简图;(b) 光纤透射率

Fig. 1 Schematic of the flexible hollow core fiber and the transmittance of fiber. (a) Schematic of the flexible hollow core fiber; (b) transmittance

2 基本原理

当一束波长为 ν 的激光穿过均匀气体介质时,激光强度变化可以通过比尔-朗伯定律^[21]描述为

$$\left(\frac{I_t}{I_0}\right)_\nu = \exp(-\alpha_\nu) = \exp[-XPLS_i(T)\phi_\nu], \quad (1)$$

式中: I_0 和 I_t 是入射和透射的激光强度; α_ν 是气体在波长 ν [μm]处的吸光度; X 是待测气体的浓度; P [atm, $1\ \text{atm}=10^5\ \text{Pa}$]为测量环境的压力; L [cm]表示光程; $S_i(T)$ [$\text{cm}^{-2}\cdot\text{atm}^{-1}$]表示温度 T [K]时气体分子跃迁 i 的谱线强度; ϕ_ν [cm]表示归一化线形函数,通常用Voigt线型函数来近似^[22]。在DAS技术中,可通过周期性改变激光器电流的方式实现波长扫描,其扫描频率(f_s)通常较低。

WMS技术是另外一种以吸收光谱为基础的气体检测技术。其原理为在激光器低频扫描的基础上,额外添加高频正弦波进行波长调制,调制频率(f_m)远高于扫描频率。气体吸收信息被编码于频率为 f_m 的透射信号中,可以通过锁相放大器从信号中提取谐波信号。由于其检测频带被移至高频,与DAS相比具有更高的信噪比(SNR)。在本文中,二次谐波信号的 X 分量(X_{2f})用于光谱分析,一次谐波信号用于归一化,即一次谐波归一化的波长调制光谱(WMS- $2f/1f$),归一化后的二次谐波信号($S_{2f/1f}$)可以表示为

$$S_{2f/1f} = \frac{X_{2f}}{\sqrt{X_{1f}^2 + Y_{1f}^2}}, \quad (2)$$

式中: X_{1f} 为一次谐波信号的 X 分量; Y_{1f} 为 Y 分量。一次谐波归一化后的信号与直流光强度无关,因此可减少激光功率浮动、辐射和非吸收跃迁损耗的影响^[23]。

3 实验

本文中使用的柔性空芯光纤的结构如图1(a)所示,玻璃毛细管的内壁上依次镀有金属膜和介质膜。光纤的内径为 $530\ \mu\text{m}$,总长度为 $100\ \text{cm}$ 。金属膜采用液相银镜反应的化学方法由银(Ag)制成,而后通过液相碘化的方法镀碘化银层(AgI)。光纤透过率如图1(b)所示,在所选用的中红外波段具有良好的透过率,且弯曲

损耗较小,适用于构建紧凑型气体传感系统^[24]。

实验装置示意图如图 2 所示。重要组成部件如下:量子级联激光器(QCL)、激光控制器(LD)、离轴抛物面反射镜(OAPM)、透镜、分束器(BS)、光学窗(OW)、空芯光纤(HCF)、光电探测器(PD)、数据采集卡(DAQ)、压力表以及泵。两个 QCL (Alpes Lasers, 瑞士)分别用于检测 NO 和 NO₂的吸收线,中心波长分别为 1929.03 cm⁻¹和 1599.91 cm⁻¹。激光器的温度与驱动电流分别由温度控制器(PTC5K, Wavelength Electronics, 美国)与激光控制器(QCL500, Wavelength Electronics, 美国)控制。为了同时测量 NO 和 NO₂,使用分束器将两束激光合并,并耦合到空芯光纤中。焦距为 150 mm 的氟化钙材质的平凸透镜用于耦合从 QCL1 发出的激光,同时焦距为 100 mm 的离轴抛物面镜被用于耦合第二束激光。焦距的选择与 QCL 的光斑直径、HCF 的模场直径以及激光波长有关^[25],耦合方法可以参考之前的工作^[26]。透射光束由焦距为 50 mm 的 OAPM 会聚到碲镉汞(MCT)中红外光电探测器(LabM-I-10.6, Vigo, 波兰)上。探测器信号由采样率为 2 MSa/s 的 DAQ 系统采集(USB-6363, National Instruments, 美国),然后由 LabVIEW 程序记录和处理。

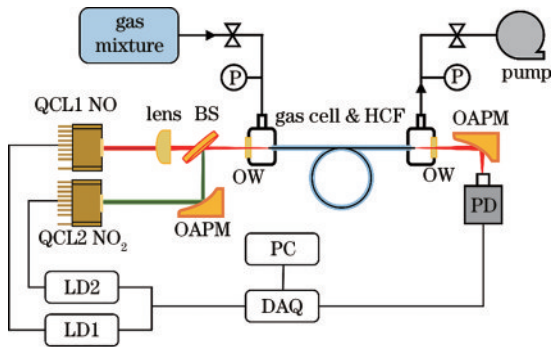


图 2 实验装置简图

Fig. 2 Schematic of the experimental setup

为了将气体填充到空芯光纤中,光纤两端部均被密封在气室中。两个楔形氟化钙光学窗口分别安装在入口和出口气室上。这种设计使得 HCF 能够同时传输气体和激光。不同浓度的气体通过高纯 N₂ 稀释固定浓度的 NO 与 NO₂ 标气获得。所有气体流量均由质量流量控制器(MFC, CS200, 北京七星华创流量计有限公司, 北京)控制。为了防止目标气体潜在的吸附并保证足够的气体扩散时间,所有实验均在流动条件下进行。

为了使激光器以间歇连续波模式发射激光,函数发生器(由数据采集卡实现)输出方波电压给激光控制器。激光控制器输出的驱动电流可以通过高恒定电流(I_{\max})、低恒定电流(I_{\min})、占空比和频率来描述,其中低恒定电流小于激光器出光阈值。图 3 为典型的方波驱动电流,频率为 100 Hz,占空比为 20%。QCL 仅在电流高于阈值的 2 ms 内发射激光。同时,两个 QCL 的

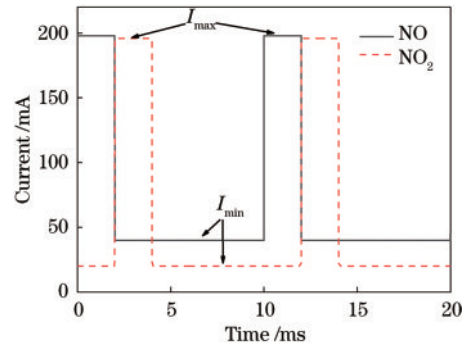


图 3 间歇连续波模式下的典型驱动电流

Fig. 3 Typical injection currents in iCW operation

驱动电流被设计具有不同的相位,因此两个激光器可交替发出激光,从而实现同时测量。

4 实验结果与讨论

4.1 直接吸收光谱

首先在室温及常压下进行了基于直接吸收光谱技术的实验。NO 体积分数为 80×10^{-6} , NO₂ 体积分数为 30×10^{-6} 。QCL1 的驱动电流为 198 mA 与 40 mA, 方波的频率和占空比分别为 100 Hz 和 20%。QCL2 使用具有相同频率和占空比的波形, I_{\max} 为 196 mA, I_{\min} 为 20 mA。两个 QCL 的工作温度分别为 27.06 °C 与 25.25 °C。实验中所有激光器驱动参数均在低压下通过实验确定,以确保波长扫描范围覆盖需检测的 NO 与 NO₂ 的吸收谱线。

图 4(a) 为纯 N₂ 环境下测得的基线信号(即 I_0), 以

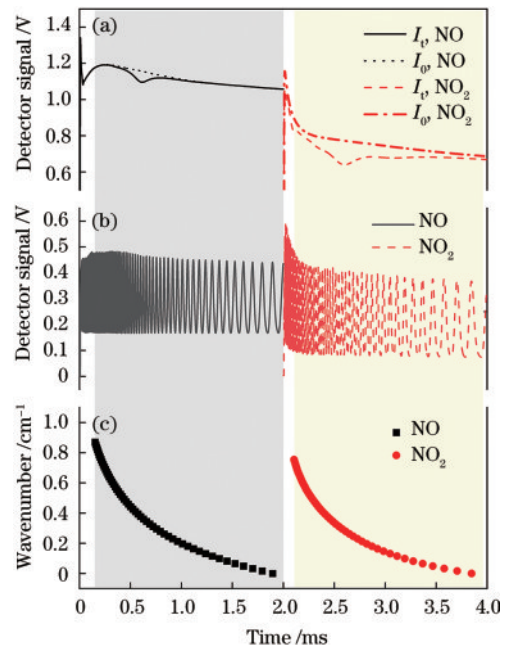


图 4 NO 与 NO₂ 的测量信号。(a) 基线信号(I_0)与吸收信号(I_i); (b) 标注具信号;(c) 相对波数

Fig. 4 Measurement signals of NO and NO₂. (a) Baseline signal (I_0) and transmission signal (I_i); (b) etalon signal; (c) relative wavenumber

及透射信号(即 I_t),所有信号均是采集 100 次扫描数据后的平均结果。为了表征间歇连续模式下激光器的瞬态波长调谐特性,使用自由光谱范围(FSR)为 0.0164 cm^{-1} 的固体锗标准具(TEAM PHOTON, 美国)将扫描时间转换为相对波数。通过对干涉条纹进行计数,可以分析出激光器调谐特性。两个 QCL 的频率响应如图 4(b)所示,干涉条纹在时域上并非均匀分布,而是先密后疏,即波数变化速度逐渐下降,这一现象与之前的研究一致^[12]。当激光器以 iCW 模式运行时,有源区温度在注入电流后迅速从散热器温度升高并接近注入电流对应的稳态温度,这一温度变化带来激光波长变化。由于本文中的数据采集系统并不适合采集调谐速度过快的信号,因此仅使用图 4 中阴影区域标记的信号进行光谱分析。图 4(c)显示了相应的相对波数,表明光谱覆盖范围超过 0.8 cm^{-1} ,并且吸收峰被移至当前光谱范围的中心。

NO 和 NO₂ 的吸光度曲线以及对应的拟合曲线如图 5 所示。从拟合残差中可以观察到信号中存在一定条纹噪声。但由于拟合残差总体均小于 3%,可认为该条纹噪声对气体检测的影响可以忽略不计。值得注意的是,通常在直接吸收光谱技术中,需要对基线进行修正,因为激光功率浮动、光纤耦合变化和環境振动等因素均会导致轻微的信号强度变化。对于 NO 测量,使用了非吸收范围的信号来修正基线,并使用 Voigt 函数拟合吸光度曲线。然而,这一方法并不适用于当前的 NO₂ 检测,在所用波段范围内,多个位置接近的 NO₂ 吸收峰叠加导致难以获取无吸收的区域。因此,采用多个 Voigt 函数对测量的 NO₂ 光谱进行拟合,同时拟合函数中包含一个多项式,用于消除非目标气体吸收引起的信号变化。为进一步消除非气体吸收引起的信号变化影响,使用了一次谐波归一化的波长调制光谱技术进行光谱检测。

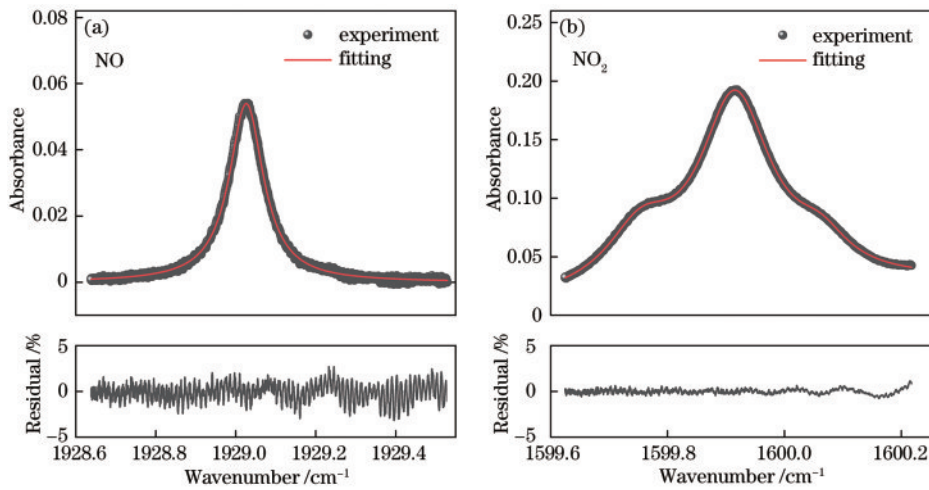


图 5 NO 与 NO₂ 的吸光度曲线、拟合曲线以及拟合残差。(a) NO; (b) NO₂

Fig. 5 Measured absorption spectra, fitting curves, and fitting residuals of NO and NO₂. (a) NO; (b) NO₂

4.2 波长调制光谱

基于波长调制光谱技术的实验使用相同的实验系统在室温和常压下进行。方波驱动电流周期为 100 Hz、占空比为 20%。为实现波长调制,在高恒定电流上叠加频率为 50 kHz 的正弦信号。高恒定电流和高频调制电流峰值的总和,即瞬时最大电流应保证不超过激光器的工作极限。QCL1 的 I_{\min} 和 I_{\max} 设置为 70 mA 和 190 mA, QCL2 的 I_{\min} 和 I_{\max} 设置为 40 mA 和 190 mA。两个 QCL 的工作温度分别为 26.91 °C 和 24.79 °C。

使用自制的软件锁相放大器从探测器信号中同时解调出一次谐波以及二次谐波。图 6 为间歇连续光模式下的典型的一次谐波归一化的二次谐波信号($S_{2f/1f}$),其中包括背景信号、原始信号和背景扣除信号。背景信号为光纤中为氮气时的信号,原始信号对应光纤填充待测气体时的信号,背景扣除信号则为原始信号减去背景信号后的信号。由图 4 可知,实验信号在发射激光的初始阶段具有很强的非

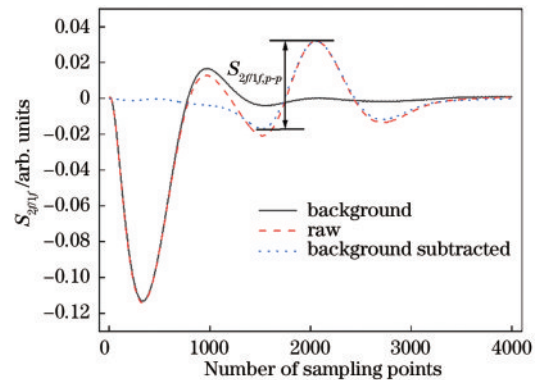


图 6 典型的 NO 的一次谐波归一化的二次谐波信号

Fig. 6 Typical $S_{2f/1f}$ of NO

线性强度调制,因此解调后的背景信号较为明显。在扣除背景后, $S_{2f/1f}$ 的波形与常规连续光的信号相似。后文中所有 $S_{2f/1f}$ 除去特别说明的部分均已扣除了背景。

在调制频率、气压和温度固定的情况下,不同调制深度对应不同的信号幅值,即图 6 中所示的 $S_{2f/1f}$ 峰峰值 ($S_{2f/1f, p-p}$)。为此需要确定信号幅值最大时的调制深度,即最佳调制深度。通过改变高频正弦调制的峰峰值电压来调整调制深度,此时 NO 和 NO_2 的体积分数

固定为 50×10^{-6} 和 15×10^{-6} 。图 7 展示了归一化的 $S_{2f/1f}$ 峰峰值 ($S_{2f/1f, p-p}$) 与调制深度的关系,信号幅值先随着调制深度的增加而增加,达到最大值后下降。因此,NO 检测选择 50 mV 作为调制深度, NO_2 检测选择 70 mV 作为调制深度。

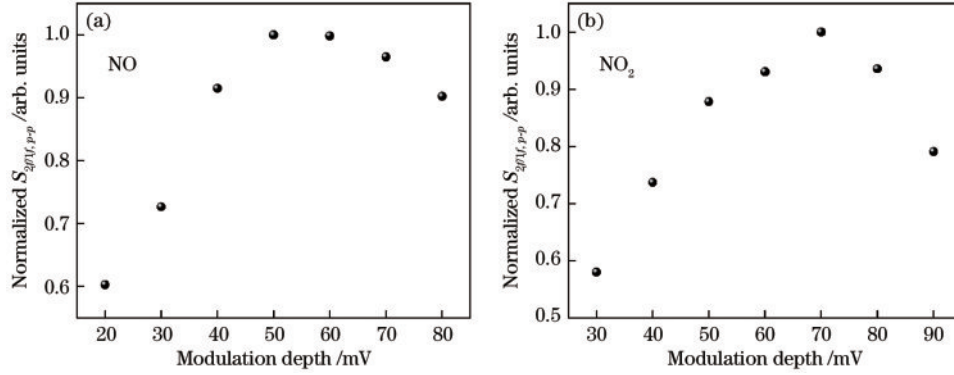


图 7 $S_{2f/1f}$ 峰峰值与调制深度的关系。(a) NO; (b) NO_2

Fig. 7 $S_{2f/1f}$ peak-to-peak amplitude varied with the modulation depth. (a) NO; (b) NO_2

在确定了最佳调制深度后,进行了不同体积分数目标气体的检测。图 8(a) 和 (b) 展示了不同 NO 和 NO_2 体积分数下的典型的 $S_{2f/1f}$ 曲线。信号峰峰值与

气体体积分数的变化关系如图 8(c) 和 (d) 所示。两种气体标定曲线的线性度 (R^2) 分别为 0.9991 与 0.9994。

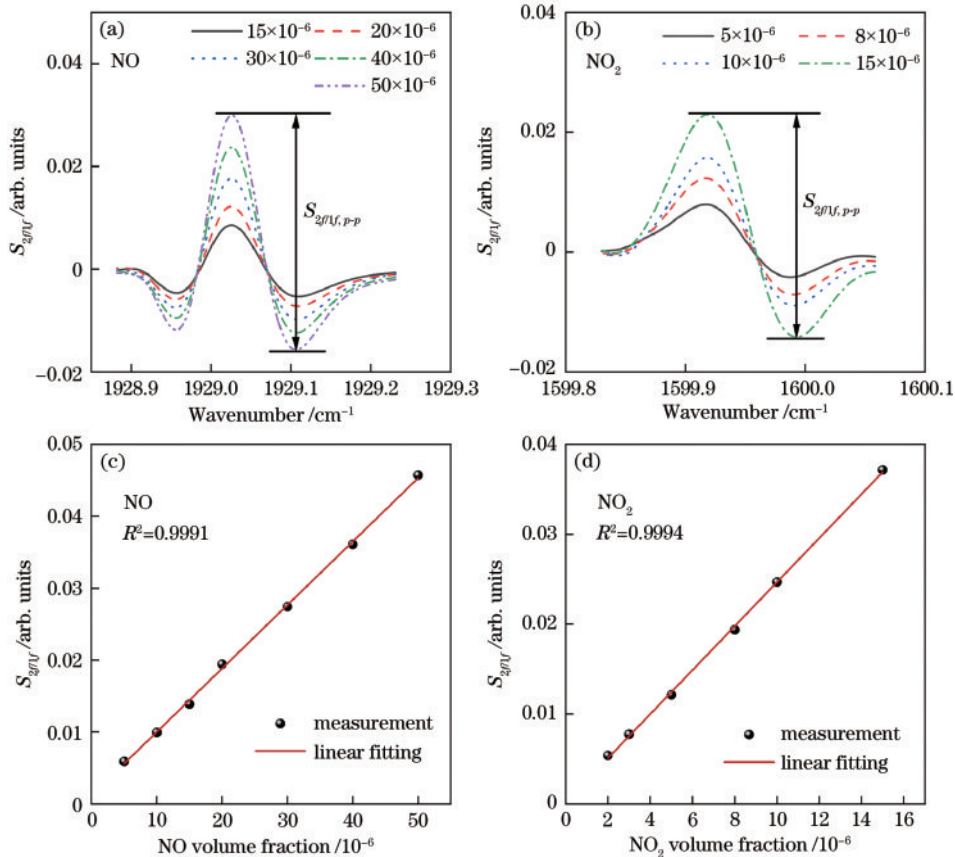


图 8 不同 NO 与 NO_2 体积分数下的 $S_{2f/1f}$, 实验标定结果和拟合曲线。(a) NO 的 $S_{2f/1f}$; (b) NO_2 的 $S_{2f/1f}$; (c) NO 的实验结果与拟合曲线; (d) NO_2 的实验结果与拟合曲线

Fig. 8 $S_{2f/1f}$ at different volume fractions for NO and NO_2 , experimental calibration results and fitting curves. (a) $S_{2f/1f}$ of NO; (b) $S_{2f/1f}$ of NO_2 ; (c) experimental calibration results and fitting curve of NO; (d) experimental calibration results and fitting curve of NO_2

为了分析系统的测量精度、检测极限和稳定性,连续记录了超过 30 min 的体积分数测量结果,NO 和 NO₂ 体积分数分别为 50×10^{-6} 以及 15×10^{-6} , 测量积分时间为 0.01 s。连续测量结果如图 9(a)和(b)所示,测量结果在一定幅度范围内波动。测得的 NO 和 NO₂ 体积分数的分布如图 9(c)和(d)中的直方图所示。两种气体测量结果的分布均可通过高斯函数进行拟合,测量精度可以通过拟合得到的标准差进行表征,NO

检测精度为 5.2% [$(50 \pm 2.59) \times 10^{-6}$], NO₂ 检测精度为 4.1% [$(15 \pm 0.62) \times 10^{-6}$]。Allan-Werle 分析用于研究本系统的稳定性,结果如图 9(e)和(f)所示。NO 和 NO₂ 在积分时间为 0.02 s 时的检测限(MDL)分别为 1.79×10^{-6} 和 0.43×10^{-6} 。NO 的 MDL 在 60 s 积分时间时可提高至 39×10^{-9} 。NO₂ 的最佳积分时间为 50 s, 此时其检测限为 9.2×10^{-9} 。

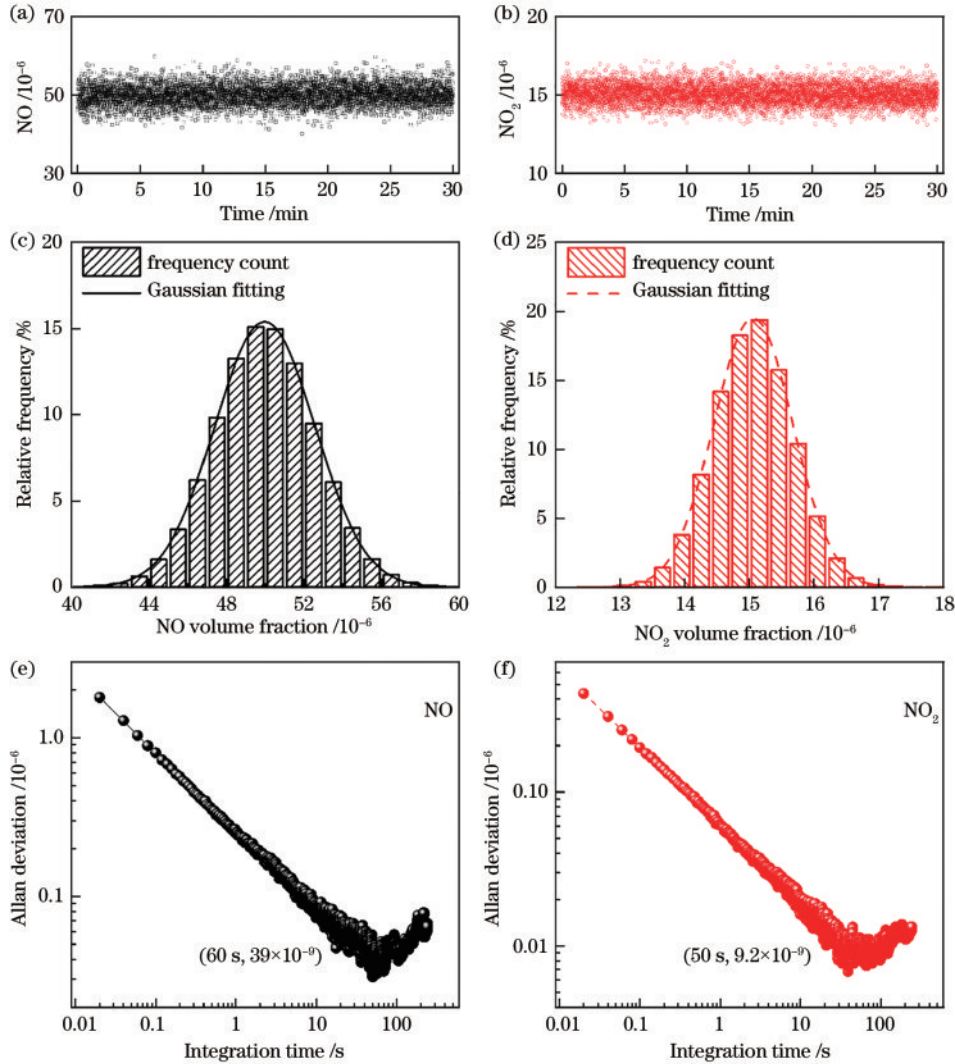


图 9 连续测量体积分数 50×10^{-6} 的 NO 与 15×10^{-6} 的 NO₂, 测量体积分数的分布分析与 Allan 偏差分析。(a) NO 和 (b) NO₂ 的连续测量结果; (c) NO 和 (d) NO₂ 的分布分析; (e) NO 和 (f) NO₂ 的 Allan 偏差分析

Fig. 9 Continuous measurement of 50×10^{-6} NO and 15×10^{-6} NO₂, the distribution analysis and Allan deviation analysis of the measured volume fraction. Continuous measurement of (a) NO and (b) NO₂; distribution analysis of (c) NO and (d) NO₂; Allan deviation analysis for (e) NO and (f) NO₂

5 结 论

本文设计并实现了一种基于柔性空芯光纤以及两个 QCL 的中红外吸收光谱双气体传感系统, QCL 均在间歇连续波模式下运行。作为概念验证实验, 两个 QCL 用来检测 NO 和 NO₂ 的吸收线, 中心波长分别 1929.03 cm^{-1} 和 1599.91 cm^{-1} 。两束激光同时耦合到

内径为 $530 \mu\text{m}$ 的 100 cm 长的柔性空芯光纤中, 并进行了直接吸收光谱以及波长调制光谱的实验。直接吸收光谱测量中, 演示了 iCW 模式下激光器的波长响应特性, 并成功测得 NO 和 NO₂ 吸收光谱。随后, 采用一次谐波归一化的波长调制光谱技术来削减激光强度变化的影响并评估了检测系统的性能。通过连续测量体积分数为 50×10^{-6} 的 NO 和 15×10^{-6} 的 NO₂, 当前系

统对 NO 和 NO₂ 的检测精度分别评估为 5.2% 和 4.1%。NO 的最佳积分时间为 60 s, 对应检测限为 39×10^{-9} ; NO₂ 的最佳积分时间为 50 s, 对应检测限为 9.2×10^{-9} 。柔性空芯光纤与间歇连续波模式的结合为传感器小型化和现场应用提供了机会。

参 考 文 献

- [1] Farooq A, Alqaity A B S, Raza M, et al. Laser sensors for energy systems and process industries: perspectives and directions[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2022, 91: 100997.
- [2] 李金义, 李连辉, 赵烁, 等. 可调谐半导体激光吸收光谱技术在石油工业中的应用研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(13): 1300006.
Li J Y, Li L H, Zhao S, et al. Application research of tunable diode laser absorption spectroscopy in petroleum industry[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(13): 1300006.
- [3] Wen D X, Wang Y. Spatially and temporally resolved temperature measurements in counterflow flames using a single interband cascade laser[J]. *Optics Express*, 2020, 28(25): 37879-37902.
- [4] Ghorbani R, Schmidt F M. ICL-based TDLAS sensor for real-time breath gas analysis of carbon monoxide isotopes[J]. *Optics Express*, 2017, 25(11): 12743-12752.
- [5] 李玫仪, 王飞, 张雅琪. 基于中红外激光吸收光谱的低浓度一氧化氮测量[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 053002.
Li M Y, Wang F, Zhang Y Q. Measurement of nitric oxide with low concentration based on mid-infrared laser absorption spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 053002.
- [6] 陈祥, 阚瑞峰, 杨晨光, 等. 基于频分复用波长调制光谱的 NO₂ 及 NH₃ 浓度测量[J]. *光学学报*, 2018, 38(5): 0512004.
Chen X, Kan R F, Yang C G, et al. Concentration measurements of NO₂ and NH₃ based on wavelength-modulation frequency-division-multiplexing spectroscopic technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(5): 0512004.
- [7] Goldenstein C S, Spearrin R M, Jeffries J B, et al. Infrared laser-absorption sensing for combustion gases[J]. *Progress in Energy and Combustion Science*, 2017, 60: 132-176.
- [8] Vitiello M S, Scaliari G, Williams B, et al. Quantum cascade lasers: 20 years of challenges[J]. *Optics Express*, 2015, 23(4): 5167-5182.
- [9] Ren W, Jiang W Z, Tittel F K. Single-QCL-based absorption sensor for simultaneous trace-gas detection of CH₄ and N₂O[J]. *Applied Physics B*, 2014, 117(1): 245-251.
- [10] Liu N W, Xu L G, Zhou S, et al. Simultaneous detection of multiple atmospheric components using an NIR and MIR laser hybrid gas sensing system[J]. *ACS Sensors*, 2020, 5(11): 3607-3616.
- [11] Ye W L, Zheng C T, Sanchez N P, et al. Thermal effects of an ICL-based mid-infrared CH₄ sensor within a wide atmospheric temperature range[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 89: 299-303.
- [12] Fischer M, Tuzson B, Hugi A, et al. Intermittent operation of QC-lasers for mid-IR spectroscopy with low heat dissipation: tuning characteristics and driving electronics[J]. *Optics Express*, 2014, 22(6): 7014-7027.
- [13] Hundt P M, Müller M, Mangold M, et al. Mid-IR spectrometer for mobile, real-time urban NO₂ measurements [J]. *Atmospheric Measurement Techniques*, 2018, 11(5): 2669-2681.
- [14] Aseev O, Tuzson B, Looser H, et al. High-precision ethanol measurement by mid-IR laser absorption spectroscopy for metrological applications[J]. *Optics Express*, 2019, 27(4): 5314-5325.
- [15] Hundt P M, Tuzson B, Aseev O, et al. Multi-species trace gas sensing with dual-wavelength QCLs[J]. *Applied Physics B*, 2018, 124(6): 108.
- [16] Nikodem M. Laser-based trace gas detection inside hollow-core fibers: a review[J]. *Materials*, 2020, 13(18): 3983.
- [17] Yao C Y, Hu M Y, Ventura A, et al. Tellurite hollow-core antiresonant fiber-coupled quantum cascade laser absorption spectroscopy[J]. *Journal of Lightwave Technology*, 2021, 39(17): 5662-5668.
- [18] Hu M Y, Ventura A, Hayashi J G, et al. Trace gas detection in a hollow-core antiresonant fiber with heterodyne phase-sensitive dispersion spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 363: 131774.
- [19] Wei J Y, Wei Y Q, Zhu X S, et al. Miniaturization of hollow waveguide cell for spectroscopic gas sensing[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2017, 243: 254-261.
- [20] Chen Z X, Zeng J F, He M H, et al. Portable ppb-level carbon dioxide sensor based on flexible hollow waveguide cell and mid-infrared spectroscopy[J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2022, 359: 131553.
- [21] Hanson R K, Spearrin R M, Goldenstein C S. *Spectroscopy and optical diagnostics for gases*[M]. Cham: Springer, 2016.
- [22] Armstrong B H. Spectrum line profiles: the Voigt function[J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1967, 7(1): 61-88.
- [23] Sun K, Chao X, Sur R, et al. Analysis of calibration-free wavelength-scanned wavelength modulation spectroscopy for practical gas sensing using tunable diode lasers[J]. *Measurement Science and Technology*, 2013, 24(12): 125203.
- [24] Chen K W, Zhao Z Q, Zhang X W, et al. Characterization of gas absorption modules based on flexible mid-infrared hollow waveguides[J]. *Sensors*, 2019, 19(7): 1698.
- [25] Sampaolo A, Patimisco P, Kriesel J M, et al. Single mode operation with mid-IR hollow fibers in the range 5.1-10.5 μm [J]. *Optics Express*, 2015, 23(1): 195-204.
- [26] Yao C Y, Xiao L M, Gao S F, et al. Sub-ppm CO detection in a sub-meter-long hollow-core negative curvature fiber using absorption spectroscopy at 2.3 μm [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2020, 303: 127238.