

基于单一量子级联激光器的大气多组分气体 (CO、N₂O、H₂O)同时测量方法

张乐文^{1,2}, 孙鹏帅¹, 刘旭^{1,2,3}, 庞涛¹, 吴边¹, 夏滑¹, 张志荣^{1,4,5*}

¹中国科学院合肥物质科学研究院安徽光学精密机械研究所光子器件与材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学研究生院科学岛分院, 安徽 合肥 230026;

³蚌埠学院电子与电气工程学院, 安徽 蚌埠 233030;

⁴中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026;

⁵中国科学院合肥物质科学研究院中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 近红外波段的气体吸收强度低, 不利于痕量气体的测量。利用分子在中红外波段的基频吸收特性, 使用单个新型室温连续输出量子级联激光器(CW-QCL)结合波长调制光谱技术(WMS)和长程光学吸收池, 建立了一套高灵敏度和高精度的大气多组分温室气体同时检测的激光光谱系统。该系统的输出波数范围为 2202.8 ~ 2205.6 cm⁻¹, 覆盖了 CO、N₂O 和 H₂O 的中心吸收谱线。实验测试结果表明: 在 1 s 的时间分辨率下, CO、N₂O 和 H₂O 的测量精度分别为 1.83 × 10⁻⁸, 1.86 × 10⁻⁹, 1.19 × 10⁻⁴; 当满足最佳积分时间(100 s)时, 系统的最低检测限可以达到 1.8 × 10⁻⁹ (CO), 0.16 × 10⁻⁹ (N₂O), 1.5 × 10⁻⁵ (H₂O)。通过长时间测量和分析可知, 所提系统部件简单, 使用方便, 满足大气多组分气体长时间测量要求, 可广泛应用于大气化学和温室气体等领域的高灵敏检测研究。

关键词 光谱学; 连续输出量子级联激光器; 激光光谱; 波长调制; 多组分气体

中图分类号 O433.5+1

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202242.0430002

Simultaneous Measurement of Atmospheric Multi-Component (CO, N₂O, and H₂O) Based on Single Quantum Cascaded Laser

Zhang Lewen^{1,2}, Sun Pengshuai¹, Liu Xu^{1,2,3}, Pang Tao¹, Wu Bian¹,
Xia Hua¹, Zhang Zhirong^{1,4,5*}

¹Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, HFIPS, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²Science Island Branch, Graduate School of University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

³School of Electronic and Electrical Engineering, Bengbu University, Bengbu, Anhui 233030, China;

⁴School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;

⁵Key Laboratory of Environmental Optics & Technology, Hefei Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

收稿日期: 2021-07-25; 修回日期: 2021-08-25; 录用日期: 2021-08-31

基金项目: 国家自然科学基金(11874364, 41877311, 42005107)、国家重点研发计划(2017YFC0805004)、安徽省重点研究与开发计划(201904c03020005)、中国科学院合肥研究院“火花”基金(YZJJ2020QN8)、安徽省高校优秀青年人才支持计划(gxyq2020061)

通信作者: *zhangzr@aiofm.ac.cn

Abstract The low absorption intensity of gas in the near infrared band is not conducive to the measurement of trace gas. A high-sensitivity and high-precision laser spectroscopy system for the simultaneous detection of atmospheric multi-component greenhouse gas was established based on the fundamental frequency absorption properties of molecules in the mid-infrared band, which uses a single novel room-temperature continuous-wave quantum cascaded laser (CW-QCL) combined with wavelength modulation spectroscopy (WMS) and a long-path optical-absorption cell. The output wavenumber of the system ranges from 2202.8 cm^{-1} to 2205.6 cm^{-1} , covering the central absorption spectra of CO, N_2O , and H_2O . The results show that the measurement precisions of 1.83×10^{-8} , 1.86×10^{-9} , and 1.19×10^{-4} for CO, N_2O , and H_2O , respectively, at 1 s time resolution. The minimum detection limits of the system can be further improved to 1.8×10^{-9} for CO, 0.16×10^{-9} for N_2O , and 1.5×10^{-5} for H_2O by increasing optimal integration time to 100 s. The long-time measurement and analysis show that this system is simple in components, easy to use, and suitable for long time measurement of atmospheric multi-component gas. It can be widely used in the fields of atmospheric chemistry and greenhouse gas for highly sensitive detection research.

Key words spectroscopy; continuous-wave quantum cascaded laser; laser spectroscopy; wavelength modulation; multi-component gas

1 引言

全球进入工业化时代后,煤、石油和天然气的大量使用带来了日益严峻的环境和大气污染问题。自 20 世纪 50 年代以来,过多的碳排放不仅使得平均气温升高,还引发北极湖泊融化,使得甲烷排放量增加^[1]。一氧化碳(CO)、一氧化二氮(N_2O)和水(H_2O)是地球大气中普遍存在的三种气体组分,定量地研究大气中多组分气体的含量,有利于研究及预测其未来变化趋势和影响。CO 是一种非直接温室气体,主要来源于汽车尾气、土壤呼吸^[2]和生物活动等,它是控制大气羟基自由基的关键气体,能够间接地影响对流层其他温室气体^[3]。 N_2O 是一种寿命很长的温室气体,其增温潜势是 CO_2 的 310 倍,并且在大气中的含量不断增加。此外, N_2O 还会破坏臭氧层,影响对流层热平衡^[4]。 H_2O 是地球大气的重要组成部分,同时也是一种温室气体,主要通过吸收和排放热辐射调节地球温度。因此,对这三种大气组分气体进行高精度、高灵敏度的实时原位监测,有利于更好地理解和分析它们对全球变暖和气候变化的影响。

得益于光学材料和电子技术的发展,痕量气体的光学探测研究也取得各种突破进展,如腔增强吸收光谱^[5]、腔衰荡光谱^[6]、傅里叶变换红外光谱^[7]、石英增强光声光谱^[8]。而可调谐二极管激光吸收光谱(TDLAS)技术^[9-11]利用其输出波长快速扫描气体分子吸收线,可实现高选择性、高响应性和高鲁棒性检测,已被广泛应用于生物呼气检测、工业过程控制等行业和领域。近年来,随着美国贝尔实验室首先发明的量子级联激光器得到不断发展,一种新型理想的中红外光源室温连续输出量子级联激光器

(CW-QCL)已实现产品化,它具有功率高、调谐范围宽等特点^[12],将其与 TDLAS 技术相结合可用于研究痕量气体中红外波段的基频吸收^[13]。由于大气环境中气体种类繁多且大气化学反应不易掌握,因此精准地鉴别和测量多组分气体的体积分,有利于为大气监管和治理提供可靠的数据支撑。目前,基于 CW-QCL 的大气多组分气体监测方法和仪器的相关研究在国内外已取得相关进展,德国 Fischer 组^[14]和法国 Chen 组^[15]分别利用量子级联激光器(QCL)进行了大气多组分气体体积分数的测量以及实时监测 N_2O 催化反应过程的研究,国内如山西大学、中国科学院安徽光学精密机械研究所、安徽大学等高校院所结合 QCL 和 TDLAS 技术在吸收光谱研究和仪器研发方面^[16-19]也取得了相关进展。

本文将新型的 CW-QCL 与 TDLAS、波长调制光谱技术(WMS)相结合,利用 CW-QCL 的宽调谐输出特性,调节自制的信号板锯齿波形,实现了单扫描周期内三种气体分子吸收谱线的同时检测。在分析了系统性能并得出最低检测限后,对大气中 CO、 N_2O 和 H_2O 进行了长时间连续监测。与之前的研究^[20]相比,本系统采用单一的中红外 QCL 作为激光光源,通过减少激光光源和电路板数量,使得整体结构更加简化,系统的检测灵敏度也得到了提高。

2 激光光谱检测原理

2.1 Lambert-Beer 定律

根据 Lambert-Beer 定律,当一束频率为 ν 、光强为 $I_0(\nu)$ 的单色激光通过长度为 L 的气体吸收介质后,输出光强变为 $I(\nu)$,二者之比可以表示为

$$\tau(\nu) = I(\nu)/I_0(\nu) = \exp[-PS(T)\phi(\nu)CL], \quad (1)$$

式中: P 为气体压强; $S(T)$ 表示气体温度为 T 时的吸收谱线强度; C 为待测气体的体积分数; $\phi(\nu)$ 为吸收线型函数, 与气体的温度和压力相关, 用于描述气体吸收谱线的形状, 满足

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \phi(\nu) d\nu = 1. \quad (2)$$

为了提升系统对痕量气体的微弱吸收信号探测能力, 引入波长调制光谱技术。将一个高频正弦调制信号叠加到激光器的低频锯齿扫描信号上, 则在 t 时刻激光器的出射波长和光强可以表示为

$$\nu(t) = \bar{\nu} + a \cos(\omega t + \varphi), \quad (3)$$

$$I_0(t) = \bar{I}_0 + i_0 \cos(\omega t + \varphi), \quad (4)$$

式中: $\bar{\nu}$ 表示被调制激光的中心波长; \bar{I}_0 为平均光强; a 、 i_0 分别为频率和光强的调制幅度; ω 为正弦调制的角频率; φ 为基频的初始相位。经锁相放大器解调后, 可以得到吸收信号的二次谐波为 $S_{2f}(\bar{\nu})$, 且有

$$S_{2f}(\bar{\nu}) = \bar{I}_0 H_2(\bar{\nu}, a) = \bar{I}_0 \frac{-PSCL}{\pi} \int_{-\pi}^{\pi} \tau(\bar{\nu} + a \cos \theta) \cos(2\theta) d\theta, \quad (5)$$

式中: $H_2(\bar{\nu}, a)$ 为二阶傅里叶系数。但二次谐波信号受仪器装置和激光器功率变化的影响后容易出现抖动, 影响后续体积分数计算的准确性。为了解决这一问题, 使用一次谐波表示的光强 $S_{1f}(\bar{\nu})$ 修正二次谐波。探测器产生的电信号经锁相放大器解调得到一次和二次谐波信号, 由于这两个信号是同源的, 一次谐波的均值可以反映光强的波动。因此, WMS-2f/1f 可以消除扫描周期内光强波动的影响^[16,21], 修正后的二次谐波 S_{COR} 为

$$S_{COR} = \frac{S_{2f}(\bar{\nu})}{S_{1f}(\bar{\nu})} = \sigma H_2(\bar{\nu}, a), \quad (6)$$

式中: σ 为增益系数。

2.2 吸收谱线分析

用激光吸收光谱技术进行气体测量时, 需要利用气体分子的特有“指纹”吸收谱线进行分子类别挑选。根据上述 Lambert-Beer 定律, 对多组分气体同时进行探测, 还要考虑三个因素: 1) 所选分子的吸收谱线越强, 则检测灵敏度越高; 2) 所选吸收谱线要尽量避免与其他气体的交叉干扰; 3) 在单个激光器的输出波长范围内选择多组分气体, 有利于简化系统复杂程度。通过查阅 HITRAN^[22] 光谱数据库, 在 2204 cm^{-1} 附近, CO 和 N_2O 均具有较强的吸收, 但 H_2O 的吸收较弱, 如表 1 所示。考虑到地球

大气中水汽含量一般较高, 冬季中水汽含量较低时也能达到 0.3%, 本文对 2202.8 cm^{-1} 和 2205.6 cm^{-1} 波段之间的大气成分进行了模拟, 如图 1 所示。模拟吸收光程为 48.26 m, 一个大气压下, CO 和 N_2O 的体积分数分别为 6×10^{-7} 和 2.8×10^{-7} , H_2O 的体积分数设定为 0.003。由图 1 可以看出, 即使在一个标准大气压 (1 atm) 下, 三种气体分子的吸收信号依然能清晰区分。

表 1 所选吸收线的参数

Table 1 Parameters of selected absorption lines

Molecule	Wavenumber / cm^{-1}	Spectral line intensity / $(\text{cm} \cdot \text{molecule}^{-1})$
CO	2203.16100	1.311×10^{-19}
N_2O	2203.73333	7.903×10^{-19}
	2204.71532	8.266×10^{-19}
H_2O	2205.21723	2.490×10^{-19}
	2205.21724	8.347×10^{-24}

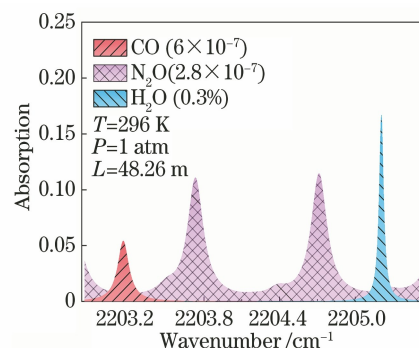


图 1 CO、 N_2O 和 H_2O 在 2204 cm^{-1} 附近的吸收光谱

Fig. 1 Absorption spectra of CO, N_2O , and H_2O near 2204 cm^{-1}

3 系统设计

建立的大气多组分气体监测系统如图 2 所示, 主要由量子级联激光器及其控制器、中红外探测器、锁相放大板和信号板、长光程吸收池、采集卡等组成。测量系统采用自制的信号发生器产生低频锯齿波 (30 Hz) 和高频正弦波 (10 kHz), 将二者叠加后输入激光器驱动控制模块 (HPTCD) 中, 进而对室温连续输出量子级联激光器 (CI1220) 进行温度和电流控制, 工作温度设置为 $36 \text{ }^\circ\text{C}$, 中心电流为 330 mA, 实现的输出波数范围为 $2202.8 \sim 2205.6 \text{ cm}^{-1}$ 。图 3 所示为量子级联激光器的功率和波数与电流的关系曲线, 在中心电流附近的光功率能达到 70 mW, 因此量子级联激光器满足长程多次反射的使用需求; 调制后的激光经过两个反射镜

到达吸收池,反射光经过多次反射后,由吸收池镜片到达中红外碲镉汞光电探测器 (HPPD-M-A) 的光敏面,利用探测器进行光电转换后,将信号输出到锁

相放大板进行谐波解调;数据采集卡将采集到的一次谐波和二次谐波传入计算机,由自行编写的 LabVIEW 软件进行后续处理。

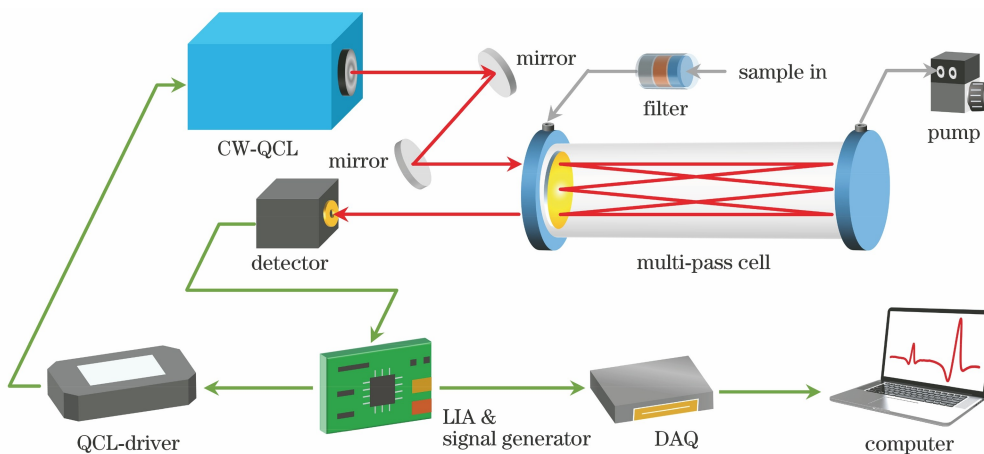


图 2 多组分气体监测系统示意图

Fig. 2 Schematic diagram of multi-component gas monitoring system

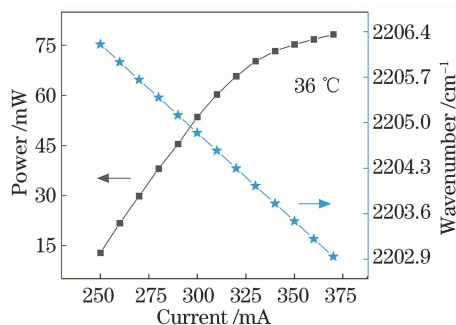


图 3 量子级联激光器的功率和波数特性

Fig. 3 Power and wavenumber characteristics of quantum cascaded laser

4 系统性能分析

使用系统前,先利用标准气体(N_2O 的体积分数为 3×10^{-6})对自研的长程光学吸收池进行有效

光程校准,即通过测量标准气体 N_2O 的直接吸收光谱,结合 Lambert-Beer 定律的公式及处理算法,推导出实际的有效吸收光程为 48.26 m。为了评估本系统对大气 CO 和 N_2O 测量的应用需求,使用质量流量计配制了不同体积分数 $[(0.4 \sim 8) \times 10^{-6}]$ 的 CO 气体,将其分别充入吸收池,获取的二次谐波如图 4(a)所示,随后对不同体积分数的 CO 及其对应的 $2f$ 峰值进行线性拟合[图 4(b)],得出拟合函数 $y=0.104x-0.001$,拟合系数 R^2 为 0.996。为了避免吸收池中有残留气体,吹扫纯氮气并清理吸收池。同样地,将配制好的 N_2O 气体 $[(0.1 \sim 0.8) \times 10^{-6}]$ 充入吸收池,得到的二次谐波如图 5(a)所示, N_2O 体积分数的计算采用的吸收线是 2203.73 cm^{-1} ,图 5(b)显示其拟合函数为 $y=2.37x-0.046$, R^2 为 0.999,表明二者之间存在着良好的线性关系。在相同

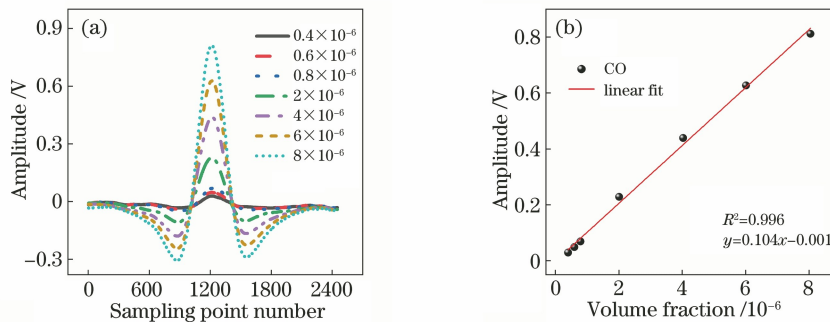


图 4 不同采样点数下的 $2f$ 信号,以及 CO 的体积分数与 $2f$ 信号的线性关系。

(a)不同采样点数下的 $2f$ 信号;(b) CO 的体积分数与 $2f$ 信号的线性关系

Fig. 4 $2f$ signal for different sampling point number and linear relationship between CO volume fraction and $2f$ signal.

(a) $2f$ signal for different sampling point number; (b) linear relationship between CO volume fraction and $2f$ signal

实验条件下,进一步研究了系统对水汽体积分数的响应特性,水汽样品采用实验室室内空气。湿度计的测量结果表明,整个实验期间实验室温度基本恒定在

17 °C,相对湿度为 29%。结合 17 °C 下 H₂O 的饱和蒸汽压(1.938 kPa),可以得到室内空气的中 H₂O 的初始体积分数约为 0.55%。

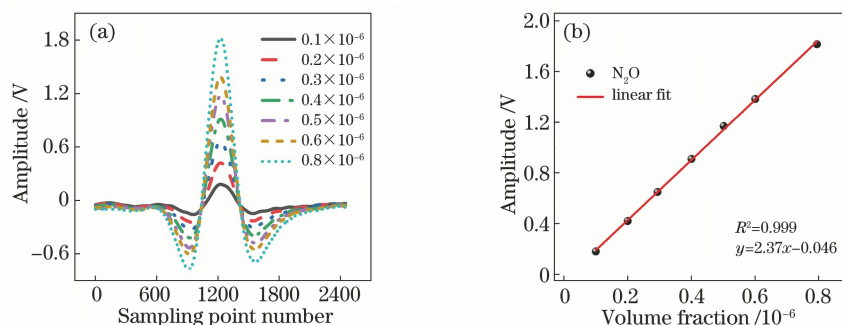


图 5 不同采样点数下的 2f 信号,以及 N₂O 的体积分数与 2f 信号的线性关系。

(a)不同采样点数下的 2f 信号;(b) N₂O 的体积分数与 2f 信号的线性关系

Fig. 5 2f signal for different sampling point number, and linear relationship between N₂O volume fraction and 2f signal.

(a) 2f signal for different sampling point number; (b) linear relationship between N₂O volume fraction and 2f signal

为了进一步评估本系统的性能,调节质量流量计,使其向吸收池内分别充入氮气和空气,稳定后进行长时间连续监测,在一个标准大气压下体积分数的时间分辨率为 1 s。图 6 给出了三种气体分子连续约 17 min 的体积分数测量结果以及相对应的 Allan^[23] 偏差,配制 CO 的体积分数为 0.92 × 10⁻⁶,N₂O 的体积分数为 3 × 10⁻⁹,H₂O 在实验室空气中的体积分数约为 0.55%。结合 Allan 偏差分析可以得知,在 1 s 的时间分辨率下,CO、N₂O 和 H₂O 的测量精度分别为 1.83 × 10⁻⁸,1.86 × 10⁻⁹,

1.19 × 10⁻⁴;此外,通过增加积分时间还可以抑制系统的噪声并获得最高的检测精度,在 100 s 之前,Allan 偏差随着时间呈线性下降,这表明该时间段内高斯白噪声起主要作用;100 s 以后,Allan 偏差开始呈上升趋势,说明此时系统的漂移噪声成为主导。因此,当本系统达到最优积分时间(100 s)时,CO、N₂O 和 H₂O 的测量精度分别可以达到 1.8 × 10⁻⁹,0.16 × 10⁻⁹,1.5 × 10⁻⁵,这是整个系统的理论最小检测下限,完全满足实际的大气监测要求。

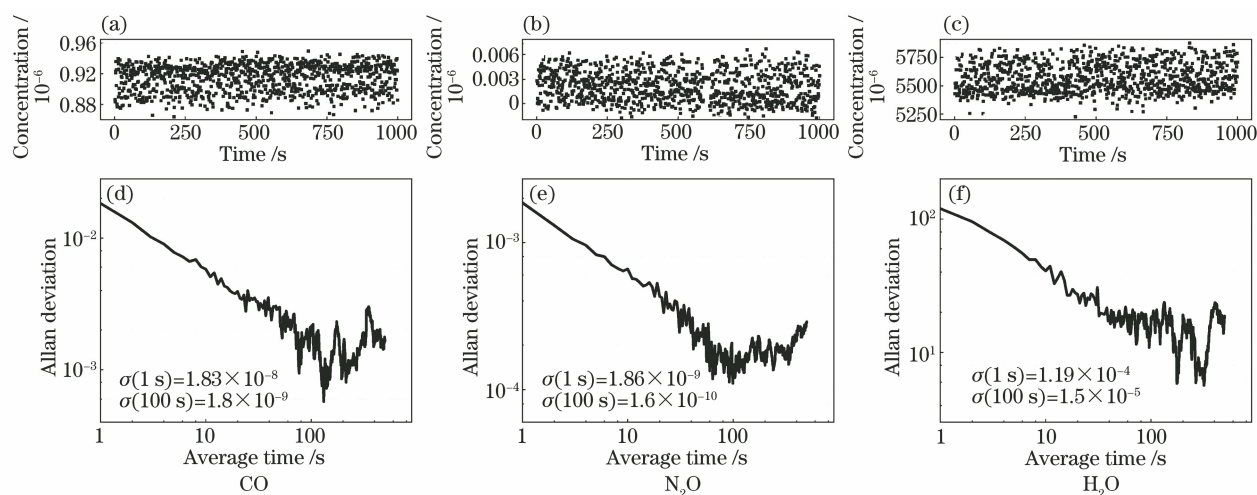


图 6 连续测量的体积分数和 Allan 偏差。(a)~(c)连续测量的体积分数;(d)~(f) Allan 偏差

Fig. 6 Continuously measured volume fraction and Allan deviation. (a)–(c) Continuously measured volume fraction; (d)–(f) Allan deviation

对实验室窗外的环境大气进行连续监测,并保存了不同时刻的二次谐波信号作为大气成分变化的直接对比。图 7 中实线为 2021 年 2 月 4 日下午(晴

天)记录的二次谐波吸收信号,虚线为 2021 年 2 月 5 日上午(雨天)记录的二次谐波信号,由于前后两日天气有降水差异,5 日 H₂O 的 2f 幅值有明显增

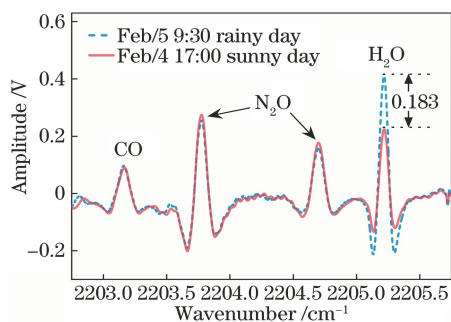


图 7 不同时刻的 2f 谐波对比

Fig. 7 Comparison of 2f harmonics at different moments
 加(0.183 V),这表明降雨后空气湿度有明显上升;但 CO 的 2f 幅值几乎不变,N₂O 含量在降雨后有略微下降。这种有差异的涨跌变化说明,当单一或多组分气体在大气中的体积分数发生变化时,该系统能够灵敏地检测并以量化的形式反映出这种变化。

为了对本传感系统的连续运行稳定性进行评估,进行了 CO、N₂O 和 H₂O 的长时间同步监测,每秒钟获取一组(三种)气体数据。CO 的连续测量结果如图 8(a)所示,2021 年 2 月 3 日为正常工作日,受来往车辆排放尾气和夜晚微生物活动的影响,CO 体积分数的变化范围较大,一直呈上升趋势,直到 2021 年 2 月 4 日凌晨日出后才开始有下降趋势,夜晚降雨后 CO 的体积分数变化平缓;与 CO 的体积分数不同,系统测量到 N₂O 体积分数的变化相对稳定,如图 8(b)所示,N₂O 的体积分数仅在 2021 年 2 月 4 日夜晚降雨前有突然上升的趋势,整体变化范围为 (292.7~306.6) × 10⁻⁹,平均值为 299.7 × 10⁻⁹;图 8(c)为对空气中 H₂O 体积分数的监测结果,H₂O 的体积分数在降雨前呈现缓慢下降趋势,降雨后 H₂O 的体积分数达到 0.67% 且变化较为平缓。

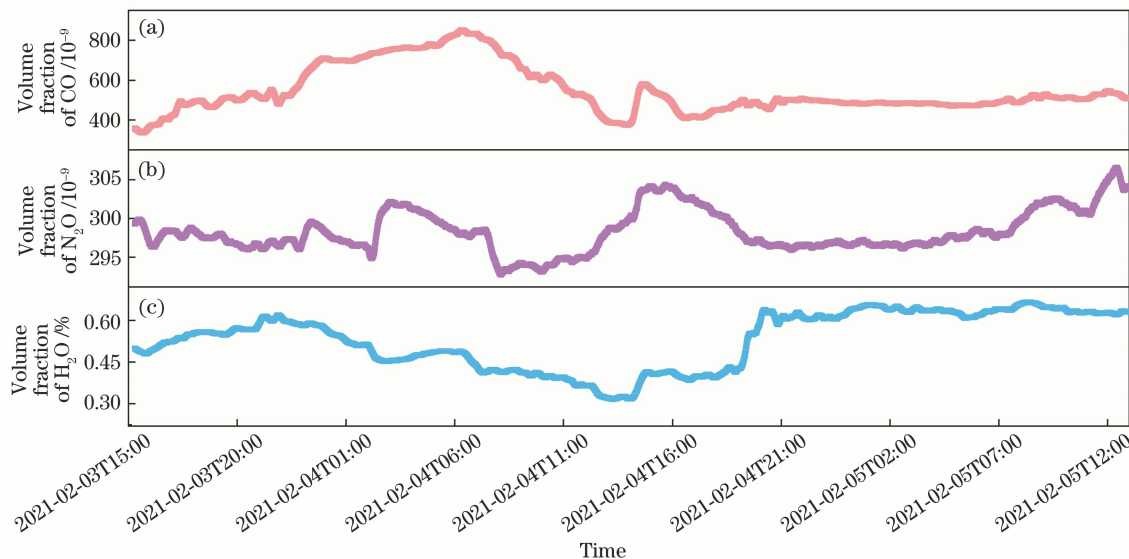


图 8 连续测量记录数据。(a) NO; (b) N₂O; (c) H₂O

Fig. 8 Continuous measurement record data. (a) NO; (b) N₂O; (c) H₂O

5 结 论

使用室温连续输出量子级联激光器的输出波数范围为 2202.8~2205.6 cm⁻¹ 的扫描激光,结合自制的信号板、锁相板和吸收池,在单个扫描周期内实现大气中 CO、N₂O 和 H₂O 三种组分的同时测量。结果表明,在 1 s 的时间分辨率下,CO、N₂O 和 H₂O 的测量精度分别为 1.83 × 10⁻⁸, 1.86 × 10⁻⁹, 1.19 × 10⁻⁴;提升最优积分时间到 100 s 时,CO、N₂O 和 H₂O 的最低检测限分别可以达到 1.8 × 10⁻⁹, 0.16 × 10⁻⁹, 1.5 × 10⁻⁵。通过长时间连续测

量分析,发现系统满足大气多组分气体连续监测的要求,未来该系统可应用于大气长光程高灵敏检测研究。

参 考 文 献

- [1] Anthony K W, Daanen R, Anthony P, et al. Methane emissions proportional to permafrost carbon thawed in Arctic lakes since the 1950s[J]. Nature Geoscience, 2016, 9(9): 679-682.
- [2] Liu N W, Xu L G, Zhou S, et al. Application of quantum-cascade laser spectroscopy to soil ecosystems[J]. Acta Optica Sinica, 2019, 39(11): 1130001.

- 刘宁武, 许林广, 周胜, 等. 量子级联激光光谱在土壤生态系统中的应用[J]. 光学学报, 2019, 39(11): 1130001.
- [3] Liu L C, Zhuang Q L, Zhu Q, et al. Global soil consumption of atmospheric carbon monoxide: an analysis using a process-based biogeochemistry model [J]. *Atmospheric Chemistry and Physics*, 2018, 18 (11): 7913-7931.
- [4] Ravishankara A R, Daniel J S, Portmann R W. Nitrous oxide (N_2O): the dominant ozone-depleting substance emitted in the 21st century [J]. *Science*, 2009, 326(5949): 123-125.
- [5] Zheng K Y, Zheng C T, Ma N N, et al. Near-infrared broadband cavity-enhanced spectroscopic multigas sensor using a 1650 nm light emitting diode [J]. *ACS Sensors*, 2019, 4(7): 1899-1908.
- [6] Chen T L, Ober D C, Miri R, et al. Optically switched dual-wavelength cavity ring-down spectrometer for high-precision isotope ratio measurements of methane δD in the near infrared [J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(16): 6375-6384.
- [7] Aganda K C C, Nonato M G, Sevilla F III, et al. Headspace Fourier transform infrared spectroscopy for the differentiation of Pandanus species [J]. *Talanta*, 2017, 164: 439-444.
- [8] Li Y, Wang R Z, Tittel F K, et al. Sensitive methane detection based on quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy with a high-power diode laser and wavelet filtering [J]. *Optics and Lasers in Engineering*, 2020, 132: 106155.
- [9] Wang X, Jing C R, Hou K X, et al. Online detection of human-exhaled end-tidal carbon dioxide using tunable semiconductor absorption spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(3): 0311002.
- 王鑫, 荆聪蕊, 侯凯旋, 等. 基于 TDLAS 技术的人体呼气末 CO_2 在线检测 [J]. *中国激光*, 2020, 47 (3): 0311002.
- [10] Zhang B Q, Xu Z Y, Liu J G, et al. Absorption model of wavelength modulation spectroscopy in combustion flow field [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(7): 0711001.
- 张步强, 许振宇, 刘建国, 等. 燃烧流场波长调制光谱吸收模型的研究 [J]. *中国激光*, 2019, 46(7): 0711001.
- [11] Sepman A, Ögren Y, Gullberg M, et al. Development of TDLAS sensor for diagnostics of CO , H_2O and soot concentrations in reactor core of pilot-scale gasifier [J]. *Applied Physics B*, 2016, 122 (2): 1-12.
- [12] Zhou S, Zhang L, Wang Y, et al. Measurements of line strengths for NO_2 near $6.2 \mu\text{m}$ using a quantum cascade laser spectrometer [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2020, 250: 107047.
- [13] 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.
- [14] Li J S, Deng H, Sun J, et al. Simultaneous atmospheric CO , N_2O and H_2O detection using a single quantum cascade laser sensor based on dual-spectroscopy techniques [J]. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2016, 231: 723-732.
- [15] Shen F J, Akil J, Wang G X, et al. Real-time monitoring of N_2O production in a catalytic reaction process using mid-infrared quantum cascade laser [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2018, 221: 1-7.
- [16] Liu N W, Xu L G, Zhou S, et al. Soil respiration analysis using a mid-infrared quantum cascade laser and calibration-free WMS-based dual-gas sensor [J]. *The Analyst*, 2021, 146(12): 3841-3851.
- [17] Han L, Xia H, Pang T, et al. Frequency stabilization of quantum cascade laser for spectroscopic CO_2 isotope analysis [J]. *Infrared Physics & Technology*, 2018, 91: 37-45.
- [18] Dong L, Tittel F K, Li C, et al. Compact TDLAS based sensor design using interband cascade lasers for mid-IR trace gas sensing [J]. *Optics Express*, 2016, 24(6): A528-A535.
- [19] Cui R Y, Dong L, Wu H P, et al. Highly sensitive and selective CO sensor using a $2.33 \mu\text{m}$ diode laser and wavelength modulation spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2018, 26(19): 24318-24328.
- [20] Zhang L W, Zhang Z R, Sun P S, et al. A dual-gas sensor for simultaneous detection of methane and acetylene based on time-sharing scanning assisted wavelength modulation spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2020, 239: 118495.
- [21] He D, Peng Z M, Ding Y J. Ignition-delay-time/time-resolved CO_2 -concentration measurements during the combustion of $\text{iC}_4\text{H}_{10}/\text{H}_2$ mixtures [J]. *Fuel*, 2021, 284: 118980.
- [22] Gordon I E, Rothman L S, Hill C, et al. The HITRAN2016 molecular spectroscopic database [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2017, 203: 3-69.
- [23] Werle P, Mücke R, Slemr F. The limits of signal averaging in atmospheric trace-gas monitoring by tunable diode-laser absorption spectroscopy (TDLAS) [J]. *Applied Physics B*, 1993, 57(2): 131-139.