

# 基于射频白噪声的离轴积分腔输出光谱的大气 CH<sub>4</sub>和 CO<sub>2</sub>的监测

李文婷, 吴涛\*, 闫宏达, 高萌钊, 张珂豪, 李志林

南昌航空大学测试与光电工程学院, 江西 南昌 330063

**摘要** 基于离轴积分腔输出光谱技术(OA-ICOS)设计并搭建一套近红外二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)传感系统,用于快速、实时和原位监测环境中的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>。通过加入射频(RF)噪声源减少离轴积分腔输出光谱中的残余腔模式,从而提高了基于OA-ICOS的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>传感系统的信噪比、精度和测量灵敏度。结果表明:加入RF噪声源后OA-ICOS系统的测量精度相对于无噪声源的系统提高了2.74倍。由Allan方差结果可知,在加入RF噪声源的OA-ICOS系统中,CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的Allan方差值始终优于无噪声源的OA-ICOS系统,在1000 s时CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的探测极限分别为 $0.55 \times 10^{-6}$ 和 $5.78 \times 10^{-9}$ ,相对于无噪声源的OA-ICOS系统探测极限至少提高了3倍。在5 s的平均时间下,加入RF噪声源的系统中CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>的噪声等效灵敏度分别为 $1.70 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 和 $1.07 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。此外,对大气中CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>浓度水平进行了为期4 d的连续监测,以验证所发展的CH<sub>4</sub>和CO<sub>2</sub>传感器系统的稳定性和可靠性。

**关键词** 大气光学; 直接吸收光谱; 离轴积分腔; 射频噪声源; 双气体探测; 时分复用

中图分类号 O436

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231251

## 1 引言

二氧化碳(CO<sub>2</sub>)和甲烷(CH<sub>4</sub>)是主要的大气温室气体<sup>[1]</sup>。近年来,人类活动和工业生产不断发展,大气环境中CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>的浓度不断上升,造成温室效应,从而引起全球气候变暖,同时也会严重影响人类的生命和健康。因此,准确检测CO<sub>2</sub>和CH<sub>4</sub>浓度无论是对环境监测还是人体健康均具有重要意义<sup>[2]</sup>。随着激光吸收光谱技术的不断发展,可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)逐渐成为监测气体浓度的主要技术<sup>[3]</sup>。TDLAS是一种利用物质对激光的特异性吸收实现对物质分析和定量测量的技术,具有非接触式、响应速度快、抗干扰强等特点。

为了提高气体检测的灵敏度,基于气体分子的红外吸收光谱原理,人们相继报道腔衰荡吸收光谱技术(CRDS)<sup>[4-5]</sup>、腔增强吸收光谱技术(CEAS)<sup>[6]</sup>以及离轴积分腔输出光谱技术(OA-ICOS)<sup>[7-9]</sup>。其中,CRDS通过测量腔衰荡的周期来获得分子的光吸收信号,以减小光强波动所带来的误差范围,它的优点在于检测浓度的精度不受光强变化的影响。CEAS通过利用高反射率的镜片大幅增加吸收光程(可达km级),实现了对痕量气体的超高灵敏度检测。OA-ICOS作为腔增

强技术的衍生技术,通过激光离轴入射进腔内的方式,使得其具有实验操作简单、抗干扰能力强、灵敏度高、可原位实时测量等优点<sup>[10-11]</sup>,常被用于大气和环境科学、医疗诊断、工业生产等领域的研究中。OA-ICOS即使在入射光充分离轴的条件下,仍然有一些残余腔模式无法消除,成为系统的主要噪声。将射频(RF)噪声源注入激光器电流是一种新的抑制腔模式的方法<sup>[12-13]</sup>。RF噪声源的工作原理在于在注入电流中产生统计上不相关的随机波动,然后将其转化为光频噪声,这使激光相干时间明显减少,减弱了光程干涉的影响,从而提高了检测灵敏度和光谱信噪比<sup>[14]</sup>。

对于多种气体在不同波段吸收的同时测量,传统的测量方案主要有两种:1)搭建两套系统同时测量;2)使用光开关分时测量。第一种方案能实现同时测量的目的,但集成体积大并且成本翻倍;第二种方案不能实现真正的同时测量。近年来,随着OA-ICOS的逐步发展和完善,基于OA-ICOS的时分复用结合直接吸收光谱技术(TDM-DAS)<sup>[15]</sup>以及频分复用结合波长调制的光谱法(FDM-WMS)<sup>[16]</sup>相继提出。郑凯元等利用两种分布式反馈(DFB)激光器并结合FDM-WMS开发了体积分数为 $10^{-12}$ 水平的近红外甲烷和乙烷OA-ICOS传感器系统。这种双气体传感器结构显

收稿日期: 2023-07-10; 修回日期: 2023-08-01; 录用日期: 2023-08-16; 网络首发日期: 2023-08-26

基金项目: 国家自然科学基金(61965013, 42175130)、江西省自然科学基金重点项目(20232ACB202002)、江西省高层次高能领军人才培养工程

通信作者: \*wutccnu@nchu.edu.cn

示了在单个传感器系统中同时检测  $C_2H_2$  和  $CH_4$  的优势,且尺寸更小,不影响灵敏度和可靠性<sup>[17-18]</sup>。然而,与 TDM-DAS 相比,WMS 吸收分析更为复杂,TDM-DAS 以其相对简单的数据处理过程在检测领域占有重要地位。此外,对于基于 TDM-DAS 的“双光源”OA-ICOS 传感器,由于其需要单个腔和单个光电探测器,并且没有硬件锁相放大器,因此可以降低传感器的成本。

本文发展了结合 TDM-DAS 的 OA-ICOS 传感系统,通过研究不同功率 RF 噪声源对  $CH_4$  吸收信号的影响,选择最优的 RF 噪声源功率。将 RF 噪声源注入到近红外分布式反馈激光器中,采用时分复用的方法同时采集双气体信号,最大限度地提高信号的信噪比和系统的探测灵敏度。对于现场传感应用, $CH_4$  和  $CO_2$  的吸收光谱信号在 OA-ICOS 系统中被同时采集。

## 2 基本原理

直接吸收离轴积分腔检测原理:对于反射率为  $R$ 、几何长度为  $d$  的稳定光学谐振腔,积分腔内气体的体积分数  $C^{[8]}$  可以表示为

$$C = \frac{N}{N_T} = N \frac{P_0 T}{N_L P T_0} = \frac{A P_0 T}{N_L P T_0 S L}, \quad (1)$$

式中:  $T_0$  为标准状况下的气体温度;  $P_0$  为标准状况下的气体压强;  $T$  和  $P$  分别为在测量时气池内部的温度和压强;  $A$  为吸收光谱的吸收积分面积;  $N$  为气体吸收介质分子密度 ( $molecule/cm^{-3}$ );  $N_T$  为每立方厘米总分子

数;  $N_L$  为洛希米特常数。当  $T_0=273.15\text{ K}$ 、 $P_0=1013.25\text{ mbar}$  ( $1\text{ bar}=10^5\text{ Pa}$ ) 时,  $N_L=2.686 \times 10^{19}\text{ molecule/cm}^3$ 。

对于一个稳定的离轴积分腔,有效光程<sup>[14]</sup>可以表示为

$$L_{\text{eff}} = \frac{d}{1 - R + \alpha(v)d}, \quad (2)$$

式中:  $d$  为腔镜间距;  $\alpha(v)$  为吸收系数。弱吸收情况下,光在腔内的单程吸收满足  $\alpha(v)d \ll 1 - R$  的情况,有效光程可以表示为

$$L_{\text{eff}} = \frac{d}{1 - R}. \quad (3)$$

式(3)中可以得到弱吸收时,有效光程为定值,此时可以将谐振腔等效为多通池,根据直接吸收积分面积对体积分数进行反演。

## 3 实验与结果分析

### 3.1 $CO_2$ 和 $CH_4$ 吸收谱线的选择

对于近红外波段的  $CO_2$  和  $CH_4$  吸收谱线来说,水汽 ( $H_2O$ ) 是主要的干扰气体,所以在选择待测吸收谱线时既要保证  $CO_2$  和  $CH_4$  的吸收谱线有很高的线强,也要保证待测谱线附近没有  $H_2O$  吸收光谱线的干扰。通过对  $CO_2$  和  $CH_4$  的谱线进行大量仿真,确定波数范围在  $6000 \sim 6300\text{ cm}^{-1}$  之间。如图 1 所示,使用 HITRAN2016 数据库仿真的  $6236.5 \sim 6245.0\text{ cm}^{-1}$  的

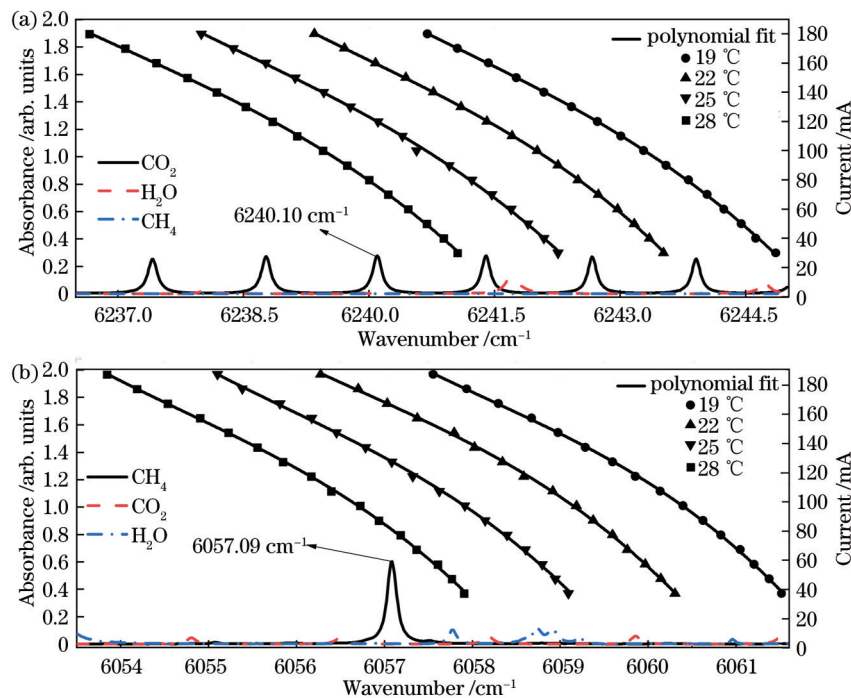


图 1 谱线的仿真与选取。(a)基于 HITRAN2016 仿真的  $CO_2$ 、 $CH_4$  和  $H_2O$  吸收谱线以及  $CO_2$  吸收谱线的波数与激光驱动电流的关系; (b)基于 HITRAN2016 模拟仿真的  $CH_4$ 、 $CO_2$  和  $H_2O$  吸收谱线以及  $CH_4$  吸收谱线的波数与激光驱动电流的关系  
Fig. 1 Spectral line simulation and selection. (a) Simulated absorption lines of  $CH_4$ ,  $CO_2$ , and  $H_2O$  based on HITRAN2016 database and the wavenumber of  $CO_2$  absorption spectra versus laser driving current; (b) Simulated absorption lines of  $CH_4$ ,  $CO_2$ , and  $H_2O$  based on HITRAN2016 database and the wavenumber of  $CH_4$  absorption spectra versus laser driving current

CO<sub>2</sub>吸收光谱,以及 6053.5~6061.6 cm<sup>-1</sup>的 CH<sub>4</sub>吸收谱线。仿真时选择的 CO<sub>2</sub>体积分数为 6×10<sup>-4</sup>、CH<sub>4</sub>体积分数为 2.3×10<sup>-6</sup>和 H<sub>2</sub>O 体积分数为 0.02,仿真的温度和压力分别为 298.15 K 和 900 mbar。图 1(a)排除 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub>对 CH<sub>4</sub>吸收谱线的干扰,选择 CH<sub>4</sub>吸收谱线的波数为 6057.09 cm<sup>-1</sup>,图 1(b)排除 H<sub>2</sub>O 和 CH<sub>4</sub>对 CO<sub>2</sub>吸收谱线的干扰,选择 CO<sub>2</sub>吸收谱线的波数为 6240.10 cm<sup>-1</sup>。图 1 给出使用波长计标定不同温度中波数和电流的关系曲线图,根据吸收谱线选择温度和电流,得到:CH<sub>4</sub>激光器的工作温度为 25℃,中心电流为 120 mA;CO<sub>2</sub>激光器的工作温度为 25℃,中心电流为 119 mA。

### 3.2 实验装置

基于 OA-ICOS 的 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>双气体检测传感器原理图如图 2 所示,该实验装置分为光路、电路和气路三部分。在光路方面,使用中心波长为 1603 nm (用于 CO<sub>2</sub>测量, NLK1L5GAAA, NEL)和 1651 nm (用于 CH<sub>4</sub>测量, NLK1U5EAAA, NEL)的两个分布式反馈激光二极管 (DFB-LD)作为光源,出射光连接到光纤耦合器并耦合为一束光,在光纤耦合器后面连接光纤隔离器,防止反射回去的激光损坏激光器。使用光纤准直器将激光准直入射进光学谐振腔,使其在腔内来回反射。光学谐振腔由两个高反射镜组成(高

反射镜的曲率半径为 1000 mm,镜面直径为 25.4 mm,反射率为 99.99%),腔长约 60 cm。使用焦距为 25.4 mm 的平凸透镜,将输出的光聚焦到具有可调增益功能的铟镓砷探测器上,将其转换为电信号并通过数据采集卡进行记录、处理和分析。电路包括数据采集卡、激光器的电流驱动器和温度控制器,以及用于数据处理的计算机。首先将射频白噪声(工作频率范围为 5 MHz~1.5 GHz,输出电平范围为 -10 dBm~-40 dBm)通过 Bias-tee 注入 DFB 激光器,以拓展激光线宽。由函数发生器产生扫描信号和同步信号,扫描信号和激光驱动用于激光波长扫描。探测器接收到的吸收信号和函数发生器产生的同步信号被发送到采集卡,由 Labwindows 的采集程序采集。图 2(b)中矩形框图表示在系统中加入射频白噪声。在气路方面,通过流量控制器控制配制一定浓度的 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>气体的流速,流速最大可达到 200 mL/min,腔内控压采用后端控压,在真空泵的抽力作用下,已知浓度的气体通过压力控制器后排入空气中。为了解决环境温度会影响测量结果的准确性这个问题,采用 PID(比例、积分、微分)温度控制器协同铂电阻(Pt100)与加热带对气室进行控温,使其温度稳定在 25℃。为控制热量流失,在加热带之外缠绕一层隔热薄膜。

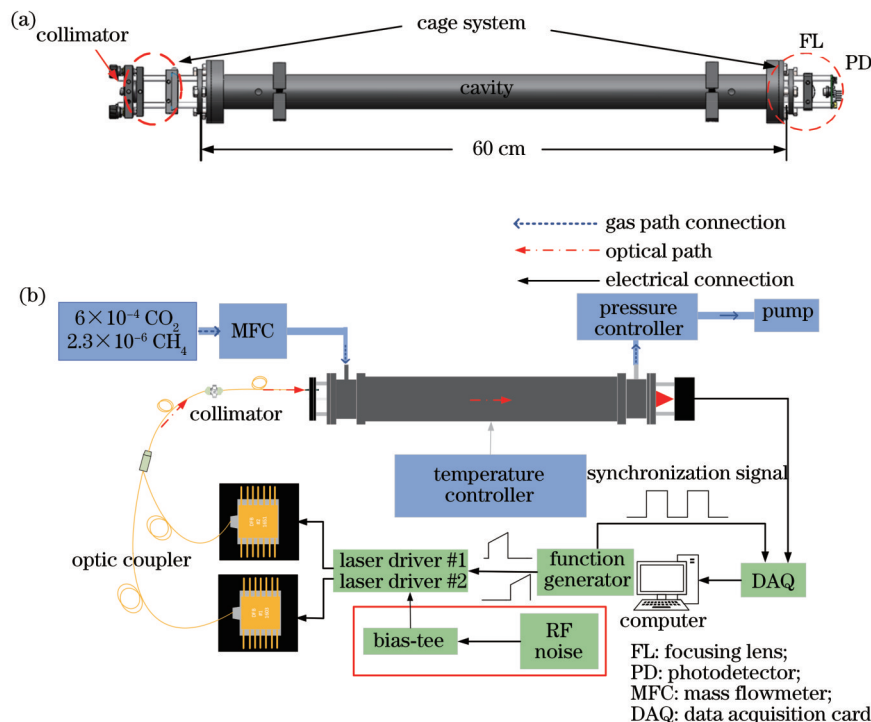


图 2 双气体传感器原理图。(a)设计腔体和集成光路;(b)OA-ICOS 的实验装置结构图

Fig. 2 Schematic of dual gas sensor. (a) Design cavity and integrated optical path; (b) experimental setup structure diagram of OA-ICOS

### 3.3 OA-ICOS 中双激光的时分复用

为了实现 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>浓度的同时检测的目的,利用耦合器将多个激光器产生的激光直接耦合进腔内部,硬件部分的光学谐振腔不需要再调节。但为了避

免测量时信号的相互干扰,需要软件设计即采用时分复用的扫描信号。时分复用是指采用不同的信号源在同一时间轴内,并在不同时段来传输不同的信号。时分复用是以时间作为各个信号源的分割参量,保证各

个信号之间在时间轴上不发生相互重叠,从而实现信号的多路传输<sup>[15]</sup>。

图 3(a)所示为激光器扫描信号的时序图。采用函数发生器设计两组相同频率、波形但相位差为 180°的锯齿波信号,实现 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>的同时测量,函数发生器同步信号可以实现两个通道波形频率和占空比参数同步。通过时分复用的方式确保了两个激光器的扫描信号范围无干扰地相互错开。检测 CO<sub>2</sub>的激光波长扫描

信号从 2.8 V 到 3.3 V 变化,发射波数从 6239.6 cm<sup>-1</sup>到 6240.6 cm<sup>-1</sup>变化;检测 CH<sub>4</sub>的激光扫描信号从 2.15 V 到 3.8 V 变化,发射波数从 6056.2 cm<sup>-1</sup>到 6057.6 cm<sup>-1</sup>变化。将光电探测器探测到的信号和函数发生器产生的同步信号通过采集卡,由 Labwindows 的采集程序采集。在无噪声源和加入噪声源的系统中分别获得体积分数为 6×10<sup>-4</sup>的 CO<sub>2</sub>和体积分数为 2.3×10<sup>-6</sup>的 CH<sub>4</sub>的吸收信号,如图 3(b)所示。

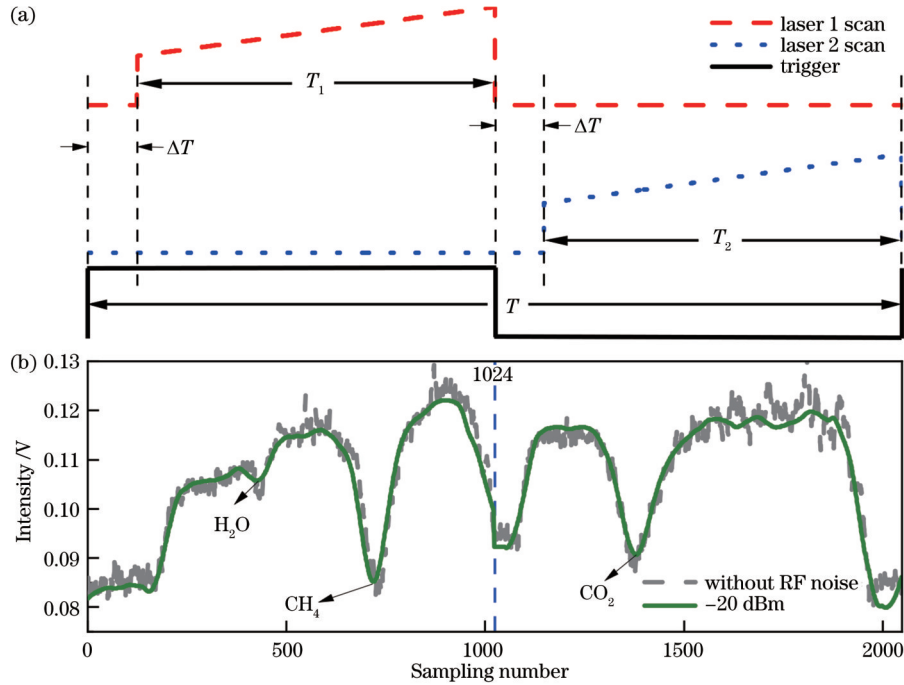


图 3 双激光的时分复用。(a)基于时分复用方法的双激光扫描信号;(b)不同系统中 CO<sub>2</sub>和 CH<sub>4</sub>实际吸收光谱

Fig. 3 Time-division multiplexing of dual lasers. (a) Dual laser scanning signal based on time division multiplexing method; (b) actual absorption spectra for CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in different systems

## 4 分析与讨论

### 4.1 RF 噪声源对直接吸收的影响

将激光光束以离轴入射方式耦合入射到光学腔

中,并调节成稳定的 OA-ICOS。实验条件为温度 25 °C,压强 900 mbar,测量不同功率 RF 噪声扰动的 2.3×10<sup>-6</sup>体积分数的 CH<sub>4</sub>吸收光谱,如图 4(a)所示,可以得到 RF 噪声功率越高,吸收信号的基线越平滑。

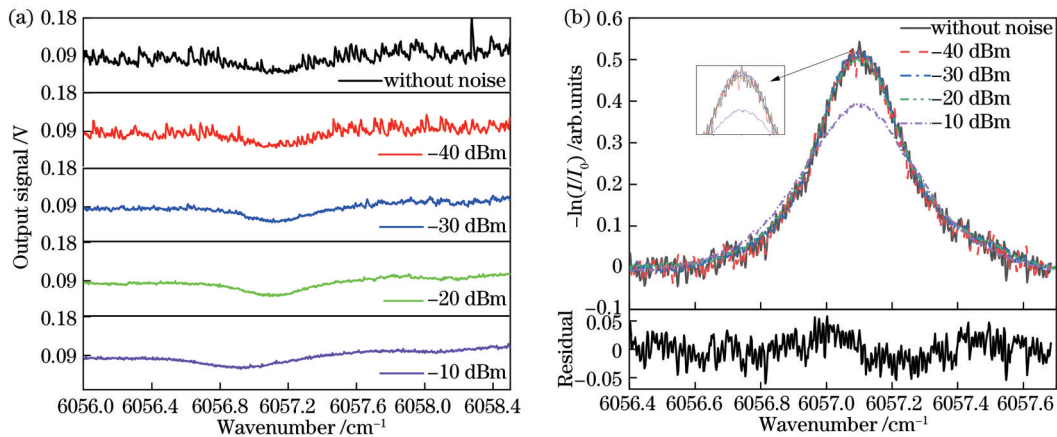


图 4 不同功率 RF 噪声下的 2.3×10<sup>-6</sup>体积分数的 CH<sub>4</sub>的 OA-ICOS 吸收光谱。(a)平均 50 次之后的 CH<sub>4</sub>吸收信号;(b)吸收光谱及残差

Fig. 4 OA-ICOS absorption spectra of CH<sub>4</sub> with volume fraction of 2.3×10<sup>-6</sup> at different power RF noise. (a) CH<sub>4</sub> absorption spectral signals after averaging 50 times; (b) absorption spectra and residual

根据公式  $-\ln(I/I_0)$  ( $I$  和  $I_0$  分别指气体吸收前后的透射光强度), 获得 5 组相应的吸收光谱, 如图 4(b) 所示。使用 Vogit 线型对吸收光谱进行拟合, 获得吸收光谱的峰高、线宽和积分面积等参数, 如表 1 所示。通过拟合得到吸收光谱残差, 图 4(b) 给出未加入噪声源时吸收光谱的拟合残差, 计算残差的标准差 (SD) 和吸收光谱的信噪比 (SNR) (SNR 为信号峰值与 SD 的比值)。通过分析吸收光谱的吸收线宽和信噪比, 研究了 RF 噪声功率对  $\text{CH}_4$  吸收光谱的影响<sup>[19]</sup>。

由图 4 可得, 受  $-40$  dBm RF 噪声扰动的吸收光谱廓线与没有 RF 噪声扰动的吸收光谱具有很好的一致性, 即分子吸收线基本没有变形。 $-30$  dBm 和

$-20$  dBm RF 噪声扰动下, 出现了线性的微弱变形, 其特征在于峰值减小和半峰全宽 (FWHM) 增加。加入  $-10$  dBm RF 噪声扰动的吸收光谱严重变形, 吸收峰值从  $0.50232$  降低至  $0.39197$ , 光谱 FWHM 从  $0.20143 \text{ cm}^{-1}$  扩展至  $0.27167 \text{ cm}^{-1}$ 。然而, 几组吸收光谱的积分面积波动范围很小, 这个结果与 Yalin 等<sup>[20]</sup>的研究结果一致, 在弱吸收时, 激光线宽展宽引起的吸收谱变形不会影响积分面积。如表 1 和图 4(b) 中的局部放大图所示,  $-20$  dBm 的 RF 噪声扰动条件下获得的信噪比为 87, 同时吸收光谱线型变形情况很少。综合考虑信噪比和展宽对吸收谱线的影响, 选择  $-20$  dBm 作为本系统的白噪声功率。

表 1 吸收光谱的拟合光谱参数

Table 1 Fitting spectral parameters of absorption spectra

Noise perturbation	Peak value / arb. units	FWHM / $\text{cm}^{-1}$	Area / $\text{cm}^{-1}$	SD	SNR
Without RF noise	0.51522	0.19352	0.1106	0.04482	12
$-40$ dBm	0.51392	0.20056	0.1078	0.01716	30
$-30$ dBm	0.50582	0.20142	0.1096	0.00929	55
$-20$ dBm	0.50232	0.20143	0.1126	0.00580	87
$-10$ dBm	0.39197	0.27167	0.1042	0.00445	88

## 4.2 $\text{CO}_2$ 和 $\text{CH}_4$ 浓度测量

根据已知浓度的标准气体反推有效光程, 根据式 (3) 计算有效镜片反射率。 $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的有效光程分别为  $2.2 \text{ km}$  和  $6 \text{ km}$ , 计算得到  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  有效镜面反射率分别为  $99.97\%$  和  $99.99\%$ 。实验温度为  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ , 压力控制为  $900 \text{ mbar}$ , 使用体积分数为  $6 \times 10^{-4}$  的  $\text{CO}_2$  和  $2.3 \times 10^{-6}$  的  $\text{CH}_4$  气体标准物质进行长时间同时测量, 使用无噪声源的 OA-ICOS 系统和加入  $-20$  dBm RF 噪声源的 OA-ICOS 系统, 分别对  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  进行长时间连续测量, 根据两组实验结果评估 2 种 OA-ICOS 系统的稳定性和测量精度。每种方法的持续测量时间约为  $2 \text{ h}$ , 实验结果如图 5、6 所示。图 5(a) 是无噪声源和加入  $-20$  dBm RF 噪声源的 OA-ICOS 系统测量  $\text{CO}_2$  气体体积分数的结果, 图 6(a) 是无噪声源和加入  $-20$  dBm RF 噪声源的 OA-ICOS 系统测量  $\text{CH}_4$  气体体积分数的结果。

如图 5(a) 及图 6(a) 左侧所示, 在未加入噪声源和加入 RF 噪声源的系统中,  $\text{CO}_2$  的平均体积分数分别为  $5.8157 \times 10^{-4}$  和  $5.9895 \times 10^{-4}$ ,  $\text{CH}_4$  的平均体积分数分别为  $2.24 \times 10^{-6}$  和  $2.25 \times 10^{-6}$ 。由统计学理论可知, 获取随中心值波动的数据的频数分布图后, 可近似利用高斯分布进行曲线拟合, 拟合得到的半峰全宽即数据的精度。如图 5(a) 及图 6(a) 右侧所示, 在未加入噪声源和加入 RF 噪声源的系统中,  $\text{CO}_2$  的测量精度分别为  $4.052 \times 10^{-5}$  和  $1.475 \times 10^{-5}$ ,  $\text{CH}_4$  的测量精度分别为  $2.716 \times 10^{-7}$  和  $9.97 \times 10^{-8}$ 。未加入噪声源与加入 RF 噪声源的系统相比, 系统的测量精度提高了

2.74 倍。

探测极限可定义为系统可被精确测量的最小的传感量变化, 探测极限不仅与传感灵敏度有关, 还需要综合考虑传感信号稳定性、温度交叉敏感度以及探测器分辨率等因素的影响。图 5(b) 和图 6(b) 是 Allan 方差结果, 将在积分时间为  $1000 \text{ s}$  时达到的探测极限值作为系统最低探测极限值。在未加入噪声源和加入 RF 噪声源的系统中  $\text{CO}_2$  在  $1000 \text{ s}$  时的探测极限分别为  $1.85 \times 10^{-6}$  和  $5.50 \times 10^{-7}$ ;  $\text{CH}_4$  在  $1000 \text{ s}$  时的探测极限分别为  $1.61 \times 10^{-8}$  和  $5.78 \times 10^{-9}$ 。有 RF 噪声源的 OA-ICOS 系统的  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  的 Allan 方差值始终低于无噪声源的 OA-ICOS 系统, 系统探测极限至少提高 3 倍。加入 RF 噪声源可以提高 OA-ICOS 系统的稳定性及检测极限。在积分时间为  $5 \text{ s}$  时, 无噪声源的 OA-ICOS 系统中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  达到的最小可探测体积分数分别为  $1.4 \times 10^{-7}$  和  $2.194 \times 10^{-5}$ , 加入 RF 噪声源后  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$  达到的最小可探测体积分数分别为  $5 \times 10^{-8}$  和  $1.051 \times 10^{-5}$ 。根据 Baer 等<sup>[21]</sup>描述的噪声等效吸收灵敏度 (NEAS) 来评估系统的性能。噪声等效吸收灵敏度用于描述光学系统或传感器在吸收光信号和噪声的过程中的灵敏程度。给定波长下的噪声等效吸收灵敏度由最小可检测吸收、气池内有效光程和检测带宽确定 [噪声等效吸收灵敏度 = 最小可探测体积分数 / (有效吸收光程  $\times$  检测带宽)]。通过积分时间和相对应的最小可检测吸收系数计算未加入噪声源和加入 RF 噪声源后 OA-ICOS 系统的噪声等效吸收灵敏度。在  $5 \text{ s}$  的平均时间下未加入噪声源系统中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$

的 NEAS 分别是  $4.98 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  和  $2.14 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ , 加入 RF 噪声源的系统中  $\text{CH}_4$  和  $\text{CO}_2$

的 NEAS 分别是  $1.70 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  和  $1.07 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。表 2 为浓度测量结果分析。

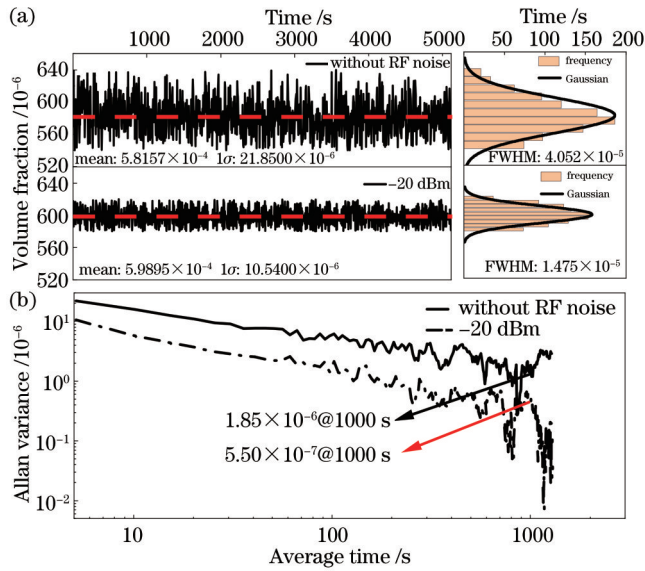


图 5 不同条件下  $\text{CO}_2$  测量结果与分析。(a) 左图为使用无射频噪声源和  $-20 \text{ dBm}$  射频噪声源的 OA-ICOS 系统连续测量二氧化碳约 2 h 的结果, 右图为体积分数分布直方图; (b) Allan 方差图

Fig. 5 Measurement results and analysis of  $\text{CO}_2$  under different conditions. (a) Left images are the continuous measurement results of  $\text{CO}_2$  using an OA-ICOS system without RF noise source and with  $-20 \text{ dBm}$  RF noise source for approximately 2 h, and right images are histograms of the volume fraction distributions; (b) Allan variance plots

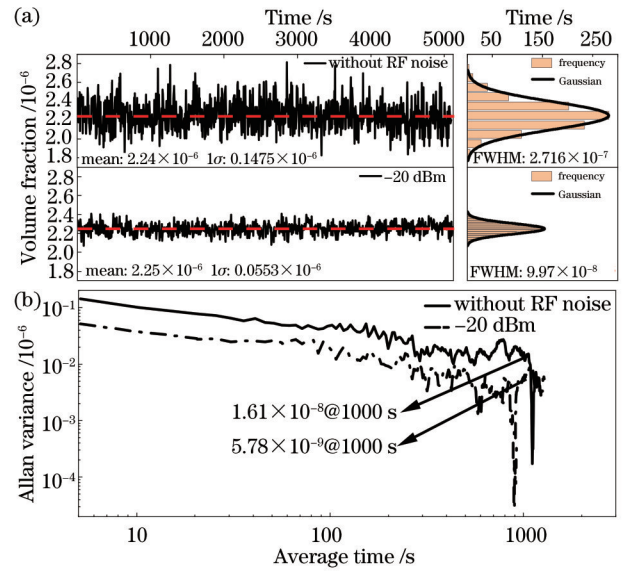


图 6 不同条件下  $\text{CH}_4$  测量结果与分析。(a) 左侧为使用无噪声源以及  $-20 \text{ dBm}$  噪声源的 OA-ICOS 系统对  $\text{CH}_4$  进行大约 2 h 的连续测量, 右侧为体积分数频分布直方图; (b) Allan 方差图

Fig. 6 Measurement results and analysis of  $\text{CH}_4$  under different conditions. (a) Left images are the continuous measurement results of  $\text{CH}_4$  using an OA-ICOS system without RF noise source and with  $-20 \text{ dBm}$  RF noise source for approximately 2 h, and right panels are histograms of volume fraction distributions; (b) Allan variance plot

表 2 浓度测量结果分析

Table 2 Analysis of concentration measurement results

Condition	Noise perturbation	SD / $10^{-6}$	Measurement precision / $10^{-6}$	MDC@5 s / $10^{-6}$	NEAS / ( $10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ )
$\text{CH}_4$ with volume fraction of $2.3 \times 10^{-6}$	Without RF noise	0.1475	0.2716	0.14	4.98
	$-20 \text{ dBm}$ noise	0.0553	0.0997	0.05	1.70
$\text{CO}_2$ with volume fraction of $6 \times 10^{-4}$	Without RF noise	21.8500	40.5200	21.94	2.14
	$-20 \text{ dBm}$ noise	10.5400	14.7500	10.51	1.07

### 4.3 实际大气测量

使用 OA-ICOS 传感器对实际大气中的  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  进行连续监测, 监测地点位于南昌航空大学国防楼 ( $28^\circ 39' 6'' \text{N}$ ,  $115^\circ 49' 22'' \text{E}$ )。外部大气通过聚四氟乙烯 (PTFE) 过滤管接到流量控制器, 通过泵抽取气体。在不同系统中分别选取  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的体积分数变化较为平缓的 4 h 数据, 计算有无噪声源时系统的标准差。结果表明: 加入噪声源时测量得到的实际大气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的体积分数的标准差与未加入噪声源时的结果相比, 测量精度有明显的提高。利用加入 RF 噪声源的 OA-ICOS 系统, 对大气中  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  的体积分数进行连续监测, 从 2023 年 4 月 13 日 21:00 开始到

2023 年 4 月 17 日 21:30, 光谱数据采样率为 5 s/次, 测量结果如图 7 所示。观测到 2023 年 4 月 13 日 21:00 到 2023 年 4 月 15 日 4:00 期间  $\text{CO}_2$  的体积分数普遍偏高, 这是由于这段时间当地下雨, 光合作用减弱, 导致  $\text{CO}_2$  的体积分数升高。在 2023 年 4 月 17 日, 当地气温达到  $34^\circ \text{C}$ , 高温导致当天的  $\text{CO}_2$  体积分数有所波动。观测到在测量的几天内,  $\text{CH}_4$  的体积分数只在小范围内波动,  $\text{CO}_2$  和  $\text{CH}_4$  体积分数水平在昼夜的变化趋势验证了传感器系统正常运行。

## 5 结 论

本文展示了近红外 OA-ICOS 双气体检测传感器

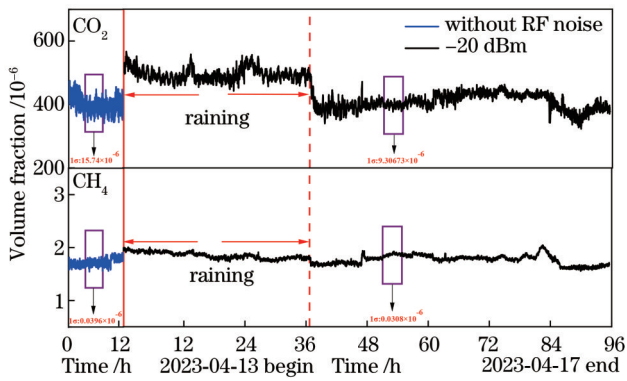


图 7 2023 年 4 月实际大气 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 体积分数的连续监测  
Fig. 7 Continuous monitoring of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> volume fractions in actual atmosphere in April 2023

系统,用于连续和实时的 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 气体检测。通过在激光器驱动电流中引入 RF 噪声源,有效地抑制了腔模噪声,提高了 OA-ICOS 系统的信噪比、精度和测量灵敏度。结果表明:加入 RF 噪声源的 OA-ICOS 系统的测量精度相对于无噪声源的系统提高了 2.74 倍。根据 Allan 方差结果,在未加入噪声源和加入 RF 噪声源的系统中 CO<sub>2</sub> 在 1000 s 时的探测极限分别为  $1.85 \times 10^{-6}$  和  $5.5 \times 10^{-5}$ , CH<sub>4</sub> 在 1000 s 时的探测极限分别为  $1.61 \times 10^{-8}$  和  $5.78 \times 10^{-9}$ 。有 RF 噪声源的 OA-ICOS 系统的 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的 Allan 方差值始终低于无噪声源的 OA-ICOS 系统,系统探测极限至少提高 3 倍,加入 RF 噪声源可以提高 OA-ICOS 系统的稳定性及检测极限。5 s 的平均时间下,加入 RF 噪声源的系统中 CH<sub>4</sub> 和 CO<sub>2</sub> 的噪声等效吸收灵敏度分别是  $1.70 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  和  $1.07 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ 。实验结果表明使用 RF 噪声源的 OA-ICOS 系统的测量精度、检测极限和系统性能有着明显的提升,将进一步推动 OA-ICOS 气体传感器在温室气体检测应用的发展。

使用 OA-ICOS 系统对环境 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 进行连续 4 d 的实时监测,进一步验证了 OA-ICOS 传感器系统在大气监测中的稳定性,这有利于实现 OA-ICOS 传感系统的集成化、小型化。

#### 参 考 文 献

[1] Rockström J, Steffen W, Noone K, et al. A safe operating space for humanity[J]. Nature, 2009, 461(7263): 472-475.  
[2] Thomas C D, Cameron A, Green R E, et al. Extinction risk from climate change[J]. Nature, 2004, 427(6970): 145-148.  
[3] 孙利群, 邹明丽, 王旋. 可调谐半导体激光吸收光谱法在呼吸诊断中的应用[J]. 中国激光, 2021, 48(15): 1511001.  
Sun L Q, Zou M L, Wang X. Application of tunable diode laser absorption spectroscopy in breath diagnosis[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(15): 1511001.  
[4] 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.  
[5] O'Keefe A. Integrated cavity output analysis of ultra-weak absorption[J]. Chemical Physics Letters, 1998, 293(5/6): 331-336.

[6] Gagliardi G, Looock H. Cavity-enhanced spectroscopy and sensing[M]. Heidelberg: Springer, 2014.  
[7] 刘梓迪, 郑凯元, 张海鹏, 等. 离轴积分腔增强红外激光二氧化碳传感系统[J]. 光子学报, 2020, 49(11): 1149014.  
Liu Z D, Zheng K Y, Zhang H P, et al. Off-axis integrated cavity-enhanced infrared laser carbon dioxide sensor system[J]. Acta Photonica Sinica, 2020, 49(11): 1149014.  
[8] 李俊豪, 郑凯元, 席振海, 等. 基于开放光路离轴积分腔的甲烷传感技术与实验[J]. 中国激光, 2021, 48(16): 1610002.  
Li J H, Zheng K Y, Xi Z H, et al. Open-path off-axis integrated cavity-based methane sensing technique and experiment[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(16): 1610002.  
[9] 张海鹏, 郑凯元, 李俊豪, 等. 离轴积分腔输出光谱气体传感降噪技术[J]. 光学学报, 2021, 41(24): 2430002.  
Zhang H P, Zheng K Y, Li J H, et al. Denoising technique in gas sensing based on off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(24): 2430002.  
[10] Baer D S, Paul J B, Gupta M, et al. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2002, 75: 261-265.  
[11] Bakhirkin Y A, Kosterev A A, Roller C, et al. Mid-infrared quantum cascade laser based off-axis integrated cavity output spectroscopy for biogenic nitric oxide detection[J]. Applied Optics, 2004, 43(11): 2257-2266.  
[12] Pinto T H P, Kirkbride J M R, Ritchie G A D. Broadening the optical bandwidth of quantum cascade lasers using RF noise current perturbations[J]. Optics Letters, 2018, 43(8): 1931-1943.  
[13] Manfred K M, Kirkbride J M R, Ciaffoni L, et al. Enhancing the sensitivity of mid-IR quantum cascade laser-based cavity-enhanced absorption spectroscopy using RF current perturbation [J]. Optics Letters, 2014, 39(24): 6811-6814.  
[14] 王静静, 董洋, 田兴, 等. 白噪声扰动在波长调制离轴积分腔输出光谱技术中的应用研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(9): 2657-2663.  
Wang J J, Dong Y, Tian X, et al. Application of white noise perturbation in wavelength modulated off-axis integrated cavity spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(9): 2657-2663.  
[15] Wang K Y, Shao L G, Chen J J, et al. A dual-laser sensor based on off-axis integrated cavity output spectroscopy and time-division multiplexing method[J]. Sensors, 2020, 20(21): 6192-6203.  
[16] Zheng K Y, Zheng C T, Yao D, et al. A near-infrared C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub> dual-gas sensor system combining off-axis integrated-cavity output spectroscopy and frequency-division-multiplexing-based wavelength modulation spectroscopy[J]. Analyst, 2019, 144(6): 2003-2010.  
[17] Zhang Y X, Zheng K Y, Xi Z H, et al. CH<sub>4</sub>/C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> dual-gas detection system based on off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. Microwave and Optical Technology Letters, 2023, 65(5): 1299-1304.  
[18] Zheng K Y, Zheng C T, Zhang H P, et al. Near-infrared off-axis integrated cavity output spectroscopic gas sensor for real-time, *in situ* atmospheric methane monitoring[J]. IEEE Sensors Journal, 2021, 21(5): 6830-6838.  
[19] Wang J J, Tian X, Dong Y, et al. Enhancing off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) with radio frequency white noise for gas sensing[J]. Optics Express, 2019, 27(21): 30517-30529.  
[20] Yalin A P. Laser lineshape effects on cavity-enhanced absorption spectroscopy signals[J]. Applied Physics B, 2004, 78(3): 477-483.  
[21] Baer D S, Paul J B, Gupta M, et al. Sensitive absorption measurements in the near-infrared region using off-axis integrated cavity output spectroscopy[J]. Proceedings of the SPIE, 2002, 4817: 167-176.

# Monitoring of Atmospheric CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by Off-Axis Integrating Cavity Output Spectra Based on RF White Noise

Li Wenting, Wu Tao\*, Yan Hongda, Gao Mengfan, Zhang Kehao, Li Zhilin

School of Measuring and Optical Engineering, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China

## Abstract

**Objective** Carbon dioxide (CO<sub>2</sub>) and methane (CH<sub>4</sub>) are major atmospheric greenhouse gases. In recent years, due to the continuous development of human activities and industrial production, the global greenhouse effect caused by the rising levels of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in the atmospheric environment has seriously affected human life and health. Therefore, accurate concentration detection is of significance for both environmental monitoring and human health. The off-axis integrating cavity output spectrum technology (OA-ICOS), has been widely concerned for its simple experimental operation, strong anti-interference ability, high sensitivity, and *in-situ* real-time measurement. It is often adopted in atmospheric and environmental science, medical diagnosis, industrial production engineering, and other research fields. Even when the incident light is fully off-axis, OA-ICOS still has some residual cavity modes that cannot be eliminated and become the main noise of the system. Injecting a radio frequency (RF) noise source into a laser current is a new method to suppress cavity modes. We optimize the CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> dual gas sensing system of OA-ICOS using an RF signal source.

**Methods** We study the influence of different power RF noise sources on CH<sub>4</sub> absorption signals and select the best RF noise source power. In realizing simultaneous measurement of CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>, the output lights of the two DFB lasers are combined into a beam through a fiber coupler and coupled into the cavity. However, the time-division multiplexed scanning signal is designed by software to realize multiplex signal transmission and avoid interference between the signals during measurement. The RF noise source is injected into the near-infrared (NIR) distributed feedback laser, and the time-division multiplexing method is employed to collect dual gas signals at the same time for maximizing the signal-to-noise ratio (SNR) of the signals and the detection limit of the system. Meanwhile, we establish an OA-ICOS sensing system combined with TDM-DAS.

**Results and Discussions** As shown in Table 1, the influence of different RF noise power values on the CH<sub>4</sub> absorption spectrum is studied by analyzing SNR and absorption line width of the CH<sub>4</sub> absorption spectrum. Considering the influence of SNR and broadening on absorption lines, -20 dBm is chosen as the white noise power of the system. The OA-ICOS systems without a noise source and with a -20 dBm RF noise source are utilized to measure CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> continuously for a long time. The stability and measurement accuracy of the two OA-ICOS systems are evaluated according to the experimental results of the two groups. As shown in the left side of Fig. 5(a) and Fig. 6(a), the average volume fraction of CO<sub>2</sub> concentration is  $5.8157 \times 10^{-4}$  and  $5.9895 \times 10^{-4}$  in the system without a noise source and with an RF noise source. The average volume fraction of CH<sub>4</sub> is  $2.24 \times 10^{-6}$  and  $2.25 \times 10^{-6}$ . As shown in the right side of Fig. 5(a) and Fig. 6(a), the measurement accuracy of CO<sub>2</sub> is  $40.5200 \times 10^{-6}$  and  $14.7500 \times 10^{-6}$  in the system without a noise source and with an RF noise source, respectively. The measurement accuracy of CH<sub>4</sub> is  $0.2716 \times 10^{-6}$  and  $0.0997 \times 10^{-6}$  in the system without a noise source and with an RF noise source, respectively. Compared with the system without an RF noise source, the system measurement accuracy of the system with an RF noise source is increased by 2.74 times. Figs. 5(b) and 6(b) show the analysis of Allan variance results. In the systems without a noise source and with an RF noise source, the CO<sub>2</sub> detection limits at 1000 s are  $1.85 \times 10^{-6}$  and  $5.50 \times 10^{-7}$ , with the detection limits of CH<sub>4</sub> at 1000 s being  $1.61 \times 10^{-8}$  and  $5.78 \times 10^{-9}$ . The Allan variance values of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> are always lower for OA-ICOS with an RF noise source than OA-ICOS without a noise source, and the system detection limit is at least three times higher. Adding an RF noise source can improve the stability and detection limit of the OA-ICOS system. Under the average time of 5 s, the NEAS of CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> in the system without adding a noise source is  $4.98 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  and  $2.14 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  respectively. By adding an RF noise source, the NEAS in the system for CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> is  $1.70 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  and  $1.07 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  respectively.

**Conclusions** We present a near-infrared OA-ICOS dual gas detection sensing system for continuous and real-time CO<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> detection. By adding an RF noise source to the laser drive current, the cavity mode noise is suppressed, and the SNR, accuracy, and measurement sensitivity of the OA-ICOS system are enhanced. The results show that the measurement accuracy of the OA-ICOS system with an RF noise source is improved by a factor of 2.74 relative to that of the system without a noise source. According to the analysis of Allan variance results, in OA-ICOS systems with an RF



noise source, the Allan variance values of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  are always better than those without noise sources, and the detection limits of  $\text{CO}_2$  and  $\text{CH}_4$  at 1000 s are  $5.50 \times 10^{-7}$  and  $5.78 \times 10^{-9}$ . The system detection limit is at least three times higher than that without noise sources. Under the average time of 5 s, the noise equivalent sensitivities of  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  in the system with an RF noise source are  $1.70 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  and  $1.07 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$  respectively. Additionally, the  $\text{CH}_4$  and  $\text{CO}_2$  concentrations in the atmosphere are continuously monitored for four days to verify the stability and reliability of this system.

**Key words** atmospheric optics; direct absorption spectrum; off-axis integrating cavity; RF noise source; dual gas detection; time-division multiplexing