

# 基于光功率放大离轴腔增强光谱技术的甲烷碳同位素测量

余润馨<sup>1,2</sup>, 夏滑<sup>2,3,4\*</sup>, 孙鹏帅<sup>2</sup>, 庞涛<sup>2</sup>, 吴边<sup>2</sup>, 张志荣<sup>1,2,3,4\*\*</sup>

<sup>1</sup>中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽合肥 230026;

<sup>2</sup>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;

<sup>3</sup>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环境光学与技术重点实验室, 安徽合肥 230031;

<sup>4</sup>国防科技大学先进激光技术安徽省实验室, 安徽合肥 230037

**摘要** 使用中心波长为1658.7 nm的可调谐半导体分布反馈式(DFB)激光器,基于离轴积分腔光谱(OA-ICOS)技术,对激光器调谐范围内的甲烷稳定碳同位素分子<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>和<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>的光谱进行同时测量。选取光纤耦合助推光放大器(BOA)实现激光器输出光功率的有效放大,在保证积分腔的模式噪声不变的情况下,提高了探测器的可探测光功率,显著增加了有效光程长度,进一步提高了测量结果的信噪比。最后,通过对体积分数为 $500 \times 10^{-6}$ 的CH<sub>4</sub>标准气体进行长时间测量,当平均时间达到663 s时,同位素 $\delta(^{13}\text{C})$ 的探测极限达到0.56‰。该技术可为大气环境下甲烷中碳稳定同位素的测量提供参考。

**关键词** 光谱学; 光功率放大器; 离轴积分腔输出光谱技术; 甲烷; 碳同位素

中图分类号 O433.1 文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS231766

## 1 引言

甲烷(CH<sub>4</sub>)作为主要的绿色能源,在人类生产和生活中的地位愈发突显,正逐步削减传统化石能源的占比;作为易爆易燃的有害气体,带来了生产安全事故、环境污染和全球气候变暖等显著问题,因此对甲烷气体体积分数进行实时、精确的检测尤为重要。此外,甲烷碳同位素丰度在温室气体源和汇分析、煤层及天然气成因探究、人体健康监测和能源开采方面具有重要的意义。其中,稳定同位素 $\delta$ 值是衡量同位素组成的重要指标之一。常见的同位素 $\delta$ 值测量方法有同位素比质谱(IRMS)法<sup>[1-2]</sup>、气相色谱(GS)法<sup>[3-4]</sup>和红外激光吸收光谱(LAS)法<sup>[5-6]</sup>。其中,传统IRMS法的检测精度非常高,但是该方法需要对待测气体进行预处理,且无法分辨具有相同相对原子质量的分子(如<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>和<sup>12</sup>CH<sub>3</sub>D),因此传统IRMS法的测量实时性相对较差,这就极大地限制了其原位测量的应用。GS法通过对待测气体的色谱进行分层,能够准确分辨出气体种类,但其结构复杂,定量计算的难度较大。LAS法通过对不同气体分子的吸收谱线进行选择,并对待测气体的吸收谱进行反演,从而得出气体的体

积分数。近年来,随着激光器和多通池结构的不断发展,LAS法逐渐成为主流的同位素 $\delta$ 值测量方法,适用于同位素气体的测量。

可调谐半导体激光吸收光谱(TDLAS)技术是最常见的吸收光谱测量方法,通常采用多通池进行测量,其光程长度受限于多通池的基长和反射镜片的大小<sup>[7-10]</sup>。为了达到上百米的光程长度,通常需要多通池的容积可以到达几十升,导致TDLAS测量系统的体积大,所需的待测气体较多,换气时间长。并且,为了避免在同位素测量时相邻同位素气体分子谱线的重叠干扰,需要保持多通池内的压强处于一个稳定的较低值。但是,对大体积吸收池压力的控制难度较高。张天羽等<sup>[11]</sup>使用TDLAS技术实现了对体积分数为 $5000 \times 10^{-6}$ 的CH<sub>4</sub>的 $\delta(^{13}\text{C})$ 测量,达到0.91‰的测量极限。Wang等<sup>[8]</sup>使用3.34  $\mu\text{m}$ 的中红外激光器对体积分数在 $1000 \times 10^{-6}$ 以上的<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>和<sup>13</sup>CH<sub>4</sub>进行测量,分别实现了 $0.5 \times 10^{-6}$ 和 $0.1 \times 10^{-6}$ 的测量下限。离轴积分腔输出光谱(OA-ICOS)技术<sup>[12-13]</sup>使用两端有高反射率镀膜的积分腔,在mL量级的吸收池体积下可以达到km量级的有效光程长度,明显增加了吸收池的光程长度,降低了测量的下限。Wang等<sup>[14]</sup>分析OA-

收稿日期: 2023-11-08; 修回日期: 2023-12-14; 录用日期: 2023-12-29; 网络首发日期: 2024-01-09

基金项目: 国家重点研发计划(2022YFB3207601, 2021YFB3201904)、国家自然科学基金(11874364, 41877311, 42005107)、安徽省重点研发项目(201904c03020005)

通信作者: \*huaxia@aiofm.ac.cn; \*\*zhangzr@aiofm.ac.cn

ICOS 技术中模式噪声的来源,验证了射频白噪声对测量中产生的模式噪声的抑制效果,并利用该系统对 CH<sub>4</sub> 的浓度进行测量,得到噪声等效吸收灵敏度 (NEAS) 为  $5.51 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{Hz}^{-1/2}$ , 系统的探测极限为  $7.6 \times 10^{-9}$ ; 王宣等<sup>[15]</sup> 利用 CEAS 技术和波长调制技术对 CO 进行测量,通过使用波长为  $2.3 \mu\text{m}$  的 DFB 激光器,实现了  $138 \times 10^{-9}$  的灵敏度。李文婷等<sup>[16]</sup> 基于 OA-ICOS 技术,实现了对 CO<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的同时测量,1000 s 的探测极限分别为  $0.55 \times 10^{-6}$  和  $5.78 \times 10^{-9}$ 。管世钰等<sup>[17]</sup> 分析了腔增强技术在呼吸气体测量中的应用现状,并给出了该技术的发展方向。为了尽可能地降低甲烷气体同位素的检测极限,实现对低浓度的甲烷稳定碳同位素特征值的测量,本文采用 OA-ICOS 技术,利用射频 (RF) 白噪声消除残余模式噪声,提高测量结果的信噪比,同时使用光纤耦合助推半导体放大器 (BOA) 来增大激光器输出功率,进一步提高系统的有效光程,利用  $1658.7 \text{ nm}$  附近的 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收谱线测量甲烷中的碳同位素比值。

## 2 测量原理

基于比尔-朗伯定律<sup>[18]</sup>, OA-ICOS 技术使用两端为镀有高反射率膜层镜片的积分腔,实现了入射光在腔内的多次反射。由于镀膜的反射率通常大于 99.99%, 因此光在腔内每次反射的非吸收损耗很低,多次反射后积分腔的透射光强为

$$I = \frac{I_i C_p T}{2(1 - R_m)} [1 - \exp(-t/\tau)], \quad (1)$$

式中:  $C_p$  为腔的耦合系数;  $R_m$  和  $T$  分别为镜片的反射率和透射率;  $I_i$  为入射光的光强;  $\tau = L/[c(1 - R_m)]$  表示与衰荡时间相同的时间常数,其中  $L$  为腔的基长,  $c$  为光速。OA-ICOS 技术的有效光程长度相较于传统吸收光谱技术提高了  $1/(1 - R_m)$  倍<sup>[19-21]</sup>。根据直接吸收光谱理论,利用已知体积分数气体的吸收光谱,可以定量地反演出系统的有效吸收光程,如式 (2) 所示。

$$C = \frac{A_1 P_0 T}{N_L P T_0 L_{\text{eff}} S} \times 10^6, \quad (2)$$

式中:  $N_L = 2.6868 \times 10^{19} \text{ molecule/cm}^3$  为  $T_0 = 273.15 \text{ K}$ 、 $P_0 = 101325 \text{ Pa}$  下的洛施密特常量;  $A_1$  为测量得到的吸收光谱的积分面积;  $S$  为待测气体的线强,其数值可以从 HITRAN 数据库中查询得到;  $L_{\text{eff}}$  为系统的有效光程;  $T$  和  $P$  分别为测量过程中系统的温度和压力。对于甲烷这种非放射性成因稳定同位素,其同位素比值  $R_r$  一般为重同位素丰度 ( $C_{\text{heavy}}$ ) 与轻同位素丰度 ( $C_{\text{light}}$ ) 的比值<sup>[22]</sup>:

$$R_r = \frac{C_{\text{heavy}}}{C_{\text{light}}}. \quad (3)$$

由于同位素的绝对丰度和同位素比值无法准确测

定,因此对于稳定同位素丰度的变化,本文使用同位素比值的相对差  $\delta$  表示:

$$\delta(^{13}\text{CH}_4) = \left( \frac{R_{\text{sample}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right) \times 1000\%, \quad (4)$$

式中:  $R_{\text{sample}}$  为待测量样本中的同位素比值;  $R_{\text{standard}}$  为国际标准中的同位素比值。由于 PDB 标准中的标准样本物质已经被消耗完<sup>[23]</sup>, 本文选用 NBS-20 标准,  $R_{\text{standard}}$  值为 0.0112253。

根据式 (3) 和式 (4), 同位素比值的相对值  $\delta$  可以表示为

$$\delta(^{13}\text{CH}_4) = \left[ \frac{\frac{C_{\text{heavy}}}{C_{\text{light}}}}{R_{\text{standard}}} - 1 \right] \times 1000\%. \quad (5)$$

## 3 同位素谱线选择

根据激光吸收光谱技术的测量原理,谱线选择对测量结果的准确性和计算的方便性有着非常重要的影响,尤其是同位素分子的谱线,它们通常是成对且相邻地出现,因此谱线的选择尤为重要。同位素特征值测量中谱线选择一般需要满足以下几个要求: 1) 选取的 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收线的差别在一个数量级内,保证两种同位素气体的测量结果信噪比差别不会很大; 2) 在测量压力下,选取的 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收谱线必须能够完全分离; 3) 选取的 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收线附近没有其他吸收气体的干扰或者其他气体的吸收线强度要比测量吸收线强度小两个数量级以上; 4) 选取的 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收线频率不能间隔太大,应保证在一个激光器输出波长扫描范围内。

根据同位素特征值测量中谱线选择的要求,在 HITRAN 数据库中对 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的吸收谱线进行选择。基于 HITRAN 数据库,使用 Voigt 线型对不同压力 (5066.25、10132.50、15198.75、20265.00、25331.25、30397.50 Pa) 下,光程长度为 6000 m,波数在  $6028.2 \sim 6029.5 \text{ cm}^{-1}$  范围,温度为  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,体积分数为  $1012 \times 10^{-6}$  的 CH<sub>4</sub> 及其各同位素分子的吸收谱线进行仿真,结果如图 1(a) 所示; 使用 Voigt 线型对不同光程长度 (2500、3000、4000、5000、6000、7000、8000 m) 下,压力为 10132.5 Pa,波数在  $6028.2 \sim 6029.5 \text{ cm}^{-1}$  范围,温度为  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ ,体积分数为  $1012 \times 10^{-6}$  的 CH<sub>4</sub> 及其各同位素分子的吸收谱线进行仿真,结果如图 1(b) 所示。

当压力大于 10132.5 Pa 时,吸收谱线明显展宽,待测吸收谱线与相邻谱线的吸收峰无法完全分离。为了使测量结果不受其他气体浓度变化的影响,实验中必须对积分腔内压力进行有效控制,确保测量过程中压力稳定且小于 10132.5 Pa。综合考虑压力和吸光度的影响,实验选用 9500 Pa 作为测试压力。当压力

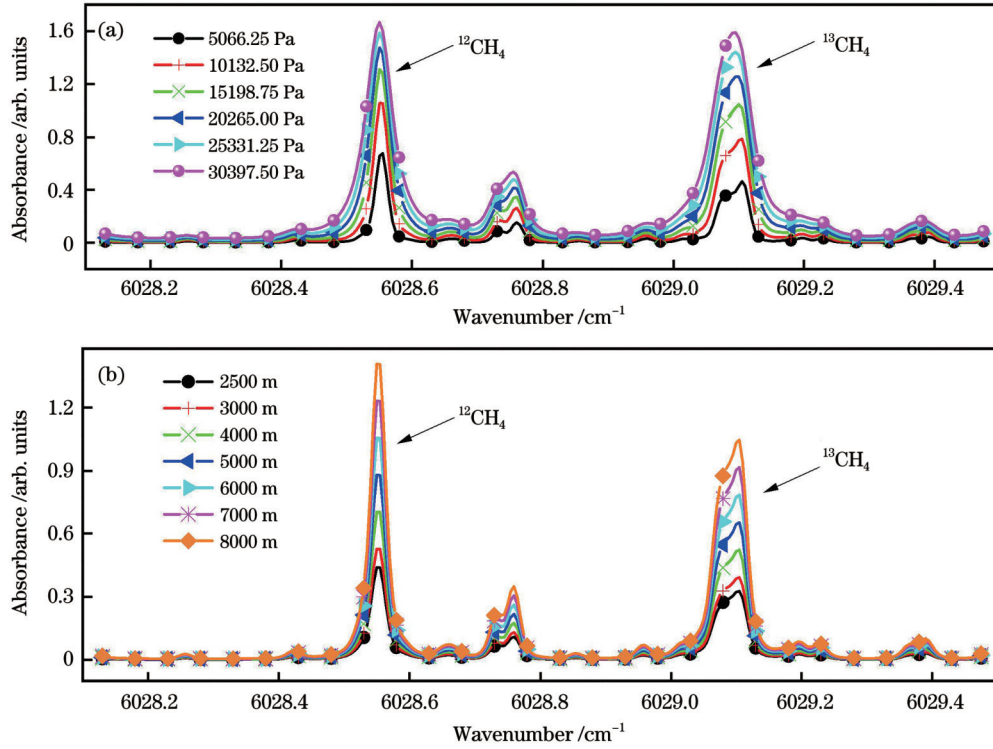


图 1 CH<sub>4</sub>及其各同位素分子的吸收谱线仿真结果。(a)不同压力下的仿真结果;(b)不同光程下的仿真结果

Fig. 1 Simulation results of absorption spectra of CH<sub>4</sub> and its isotopes. (a) Simulation results under different pressures; (b) simulation results under different optical lengths

为 9500 Pa 时,分析波数范围内 CH<sub>4</sub> 周边其他气体吸收对测量的干扰。对常见的干扰气体 [H<sub>2</sub>O (体积分数为 20000 × 10<sup>-6</sup>)、CO<sub>2</sub> (体积分数为 400 × 10<sup>-6</sup>)] 和体积分数为 500 × 10<sup>-6</sup> 的 CH<sub>4</sub> 吸收谱线进行仿真,结果如图 2 所示。可以看到,<sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的吸收谱线相互分离且不受 H<sub>2</sub>O 和 CO<sub>2</sub> 的影响。

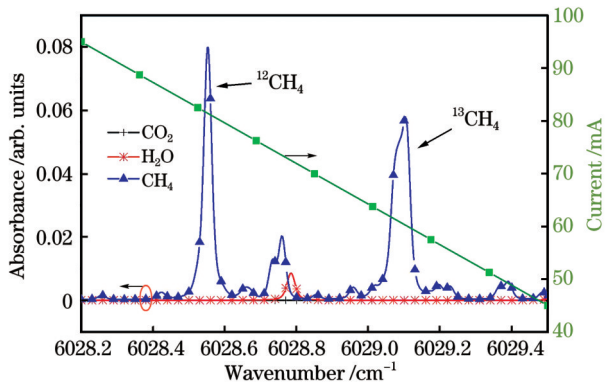


图 2 CH<sub>4</sub>、CO<sub>2</sub> 和 H<sub>2</sub>O 在 6028.2~6029.5 cm<sup>-1</sup> 波段的仿真曲线  
Fig. 2 Simulation curves of CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, and H<sub>2</sub>O from 6028.2 cm<sup>-1</sup> to 6029.5 cm<sup>-1</sup>

实验中选用中心波长为 1658.7 nm 的可调谐 DFB 激光器作为光源,使用自主研发的驱动器对激光器的温度和扫描电流进行控制,激光器输出波长与扫描电流的对应关系如图 2 中正方形点线所示。激光器的扫描电流从 45 mA 增加到 95 mA,波数变化范

围覆盖整个测量范围,满足甲烷同位素测量要求。对于 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub>,选取波数为 6028.526 cm<sup>-1</sup> 和 6028.554 cm<sup>-1</sup> 处的吸收谱线,强度分别为 1.282 × 10<sup>-24</sup> cm/mol 和 2.466 × 10<sup>-23</sup> cm/mol。由于两条谱线的位置非常近、无法分开,因此使用两条谱线的强度和作为 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 的实际谱线强度;对于 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>,选取波数为 6029.073 cm<sup>-1</sup>、6029.089 cm<sup>-1</sup> 和 6029.108 cm<sup>-1</sup> 处的吸收谱线,强度分别为 8.75 × 10<sup>-24</sup> cm/mol、8.54 × 10<sup>-24</sup> cm/mol 和 1.444 × 10<sup>-23</sup> cm/mol,同样将 3 条谱线的强度之和作为 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的实际谱线强度。

#### 4 实验系统

搭建了一套基于 OA-ICOS 技术的甲烷稳定同位素气体检测系统,其系统结构如图 3 所示,通过将 RF 白噪声注入激光器的驱动板,对激光器输出激光的线宽进行展宽,输出激光通过光纤耦合 BOA 进行功率线性放大后,经过固定在五维调整架上的光纤准直器改变入射光在积分腔的入射角度和位置,在腔内多次反射后的出射光经透镜会聚在探测器的光敏面上,探测器将采集的积分光信号进行光电转换,通过数据采集卡对探测得到的电信号进行模数转换,并通过 USB 串口上传至上位机软件中,实现对待测气体浓度的反演。

为了保证测量压力的稳定性,实验中改变针阀的开合大小和真空泵的抽速,控制出气端的流量,通过对

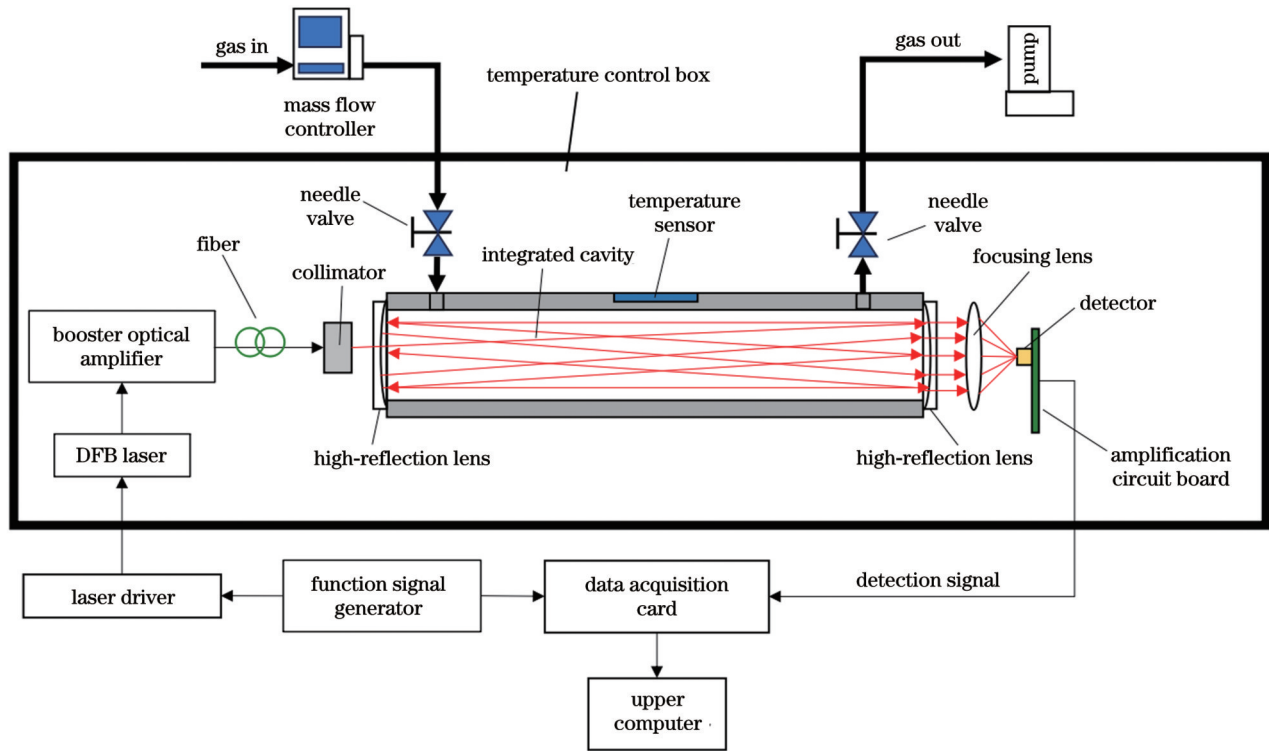


图 3 基于 OA-ICOS 的甲烷稳定同位素比值测量系统

Fig. 3 Measurement system of isotope ratio of CH<sub>4</sub> based on OA-ICOS

比设定和测量得到的积分腔内压力,使用质量流量计实时调节进气口的流量,实现对腔内压力的控制。设定积分腔内压力值为 9500 Pa,图 4(a)、(b)所示为腔内压力控制曲线,压力从 26400 Pa 降至 9500 Pa 并稳

定下来的时长为 12 s,稳定后腔内压力变化量小于 ±1 Pa。同时,为了确定更换气体时腔内气体在该压力控制系统中的置换时间,测量了腔内 CH<sub>4</sub> 体积分数从 50×10<sup>-6</sup> 增大到 480×10<sup>-6</sup> 的置换时间,图 4(c)所示

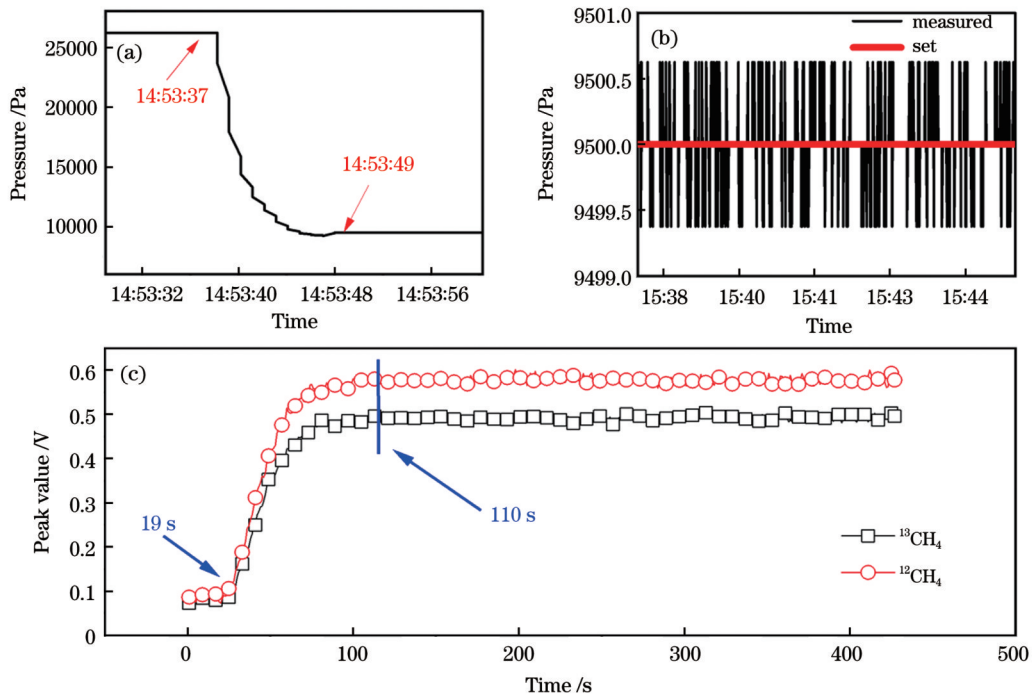


图 4 积分腔内压力控制曲线及换气时间。(a) 压力变化曲线; (b) 压力控制精度; (c) 换气时间

Fig. 4 Control curves of pressure in the integrated cavity and gas change time. (a) Change curve of pressure; (b) precision of pressure control; (c) gas change time

为腔内气体压力的变化曲线,完成腔内气体置换需要耗时 89 s。因此,为了保证腔内压力的稳定性,并保证测量时腔内已经完成气体置换,每次换气后至少等待 2 min 才进行下一步测量。

#### 4.1 RF 白噪声对测量结果的影响

在使用 OA-ICOS 技术进行测量的过程中,无法保证激光器的入射光完全离轴入射到腔内,同时由于激光具有一定的横截面积,无法保证反射光线之间互

不干扰,此时腔内会形成较大的模式噪声。为了尽可能地降低腔内的模式噪声对测量结果的干扰,提升测量结果的信噪比,实验中在激光器的电流驱动上加载了 RF 白噪声<sup>[14,24]</sup>,进一步加大激光的线宽,消除剩余模式噪声,提高测量结果的信噪比。图 5(a)展示了控制测量温度为 35 °C、压力为 9500 Pa 时,加入不同功率的 RF 白噪声后体积分数为  $1012 \times 10^{-6}$  的 CH<sub>4</sub> 的吸收光谱。

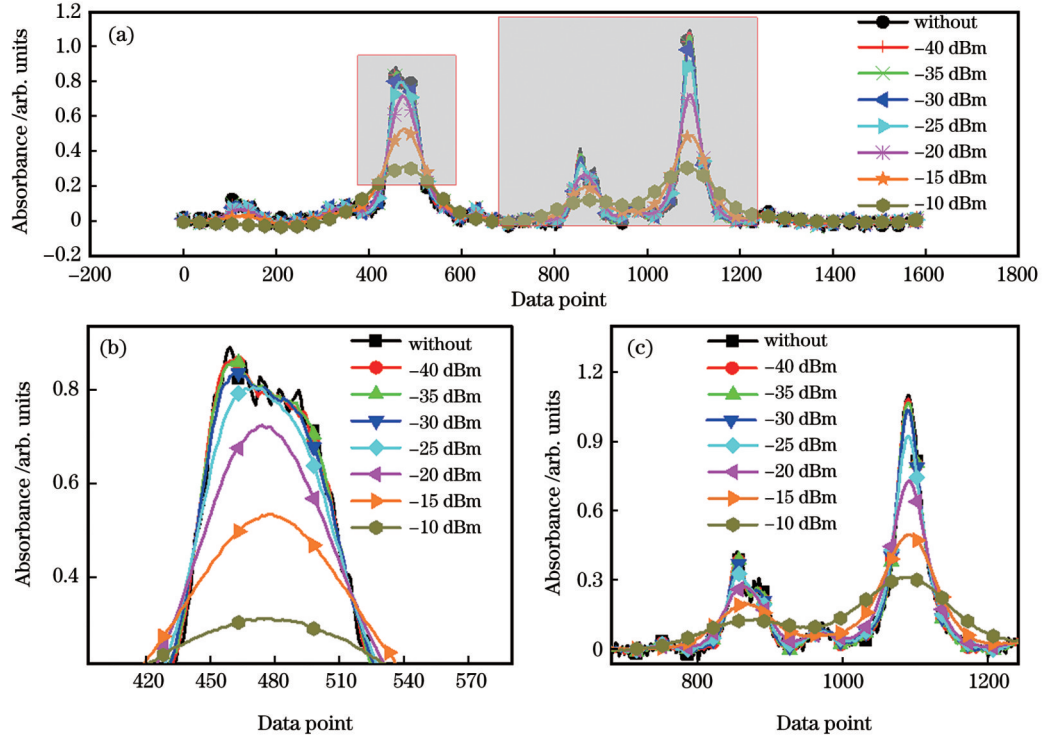


图 5 不同功率 RF 白噪声的直接吸收光谱对比。(a) 吸收谱线图; (b) <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收峰的放大图; (c) <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 的吸收谱线和水汽叠加峰的放大图

Fig. 5 Comparison of direct absorption spectra with different powers of RF white noise. (a) Absorption spectra; (b) enlarge image of <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> absorption spectrum peak; (c) enlarge image of spectral superposition peak of <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> and H<sub>2</sub>O

图 5(b) 为 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 峰值处的放大图。加入 RF 白噪声后,信号的噪声明显消除,随着加入 RF 射频噪声功率的增大,残余模式噪声逐渐消除。当 RF 白噪声功率大于 -30 dBm 时,腔内的残余模式噪声基本消除;当 RF 白噪声功率大于 -20 dBm 时,<sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的吸收峰明显降低。图 5(c) 为 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 的吸收谱线和水汽吸收谱线叠加峰的放大图。当 RF 白噪声功率大于 -30 dBm 时,吸收峰出现明显展宽,信号开始发生畸变;当功率大于 -25 dBm 时,<sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 的吸收峰与水汽的吸收峰重叠,此时水汽的浓度变化会显著影响 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 的测量结果。为最大限度地消除腔内残余模式噪声,同时保证各吸收峰之间互不影响,实验中使用功率为 -30 dBm 的 RF 白噪声。

#### 4.2 BOA 对测量结果的影响

根据光的相干叠加原理<sup>[25-26]</sup>,积分腔的输出光强为每次反射输出积分腔光强的叠加,即

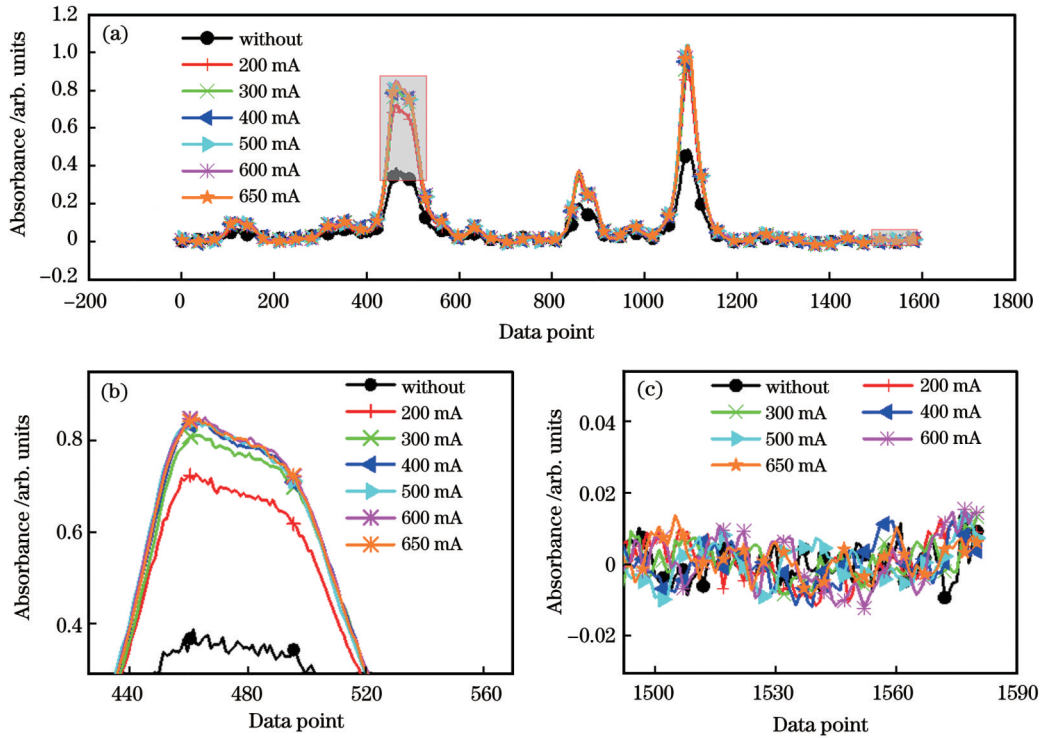
$$I_o = \sum_{n=0}^{\infty} I_{on} = I_i T^2 e^{-\alpha L} [1 + R^2 e^{-\alpha L} + \dots + R^{2n-2} e^{-(2n-2)\alpha L}], \quad (6)$$

式中:  $\alpha$  为吸收系数。当积分次数趋近于  $\infty$  时,积分腔的有效光程长度仅与积分腔腔镜的反射率 ( $R_m$ ) 有关,即  $L_{\text{eff}} = L / (1 - R_m)$ 。但在实际测量过程中,所使用探测器的噪声等效功率 ( $P_{\text{NEP}}$ ) 为  $P_{\text{NEP}} = 2.5 \times 10^{-14} \text{ W} @ 1550 \text{ nm}$ , 可见,在探测器的探测光强范围内,其反射次数  $n$  远远达不到  $\infty$ 。式(6)中光强的积分数量上限  $n$  (即反射次数) 所对应的出射光强即为探测器的  $P_{\text{NEP}}$ 。对于固定的  $P_{\text{NEP}}$ ,入射光强  $I_i$  越大即入射光功率越大,反射次数  $n$  越大,积分腔的有效光程长度越长。此外,通过在激光器输出光后增加 BOA 对输出功率进行放大,进一步增加系统的有效光程长度,提高测量信噪比,降低测量下限。BOA 驱动电流和所用甲烷激光器放大输出功率的关系如表 1 所示,此时 CH<sub>4</sub> 的吸收谱线如图 6 所示。

表 1 放大后激光器的输出功率与 BOA 驱动电流的关系

Table 1 Output power of amplified laser corresponds to BOA drive current

Current /mA	Without BOA	200	300	400	500	600	650
Power /mW	3.1	9.3	23.1	38.1	51.1	62.4	67.5

图 6 加入 BOA 后 CH<sub>4</sub> 的稳定碳同位素分子吸收谱线。(a) 吸收谱线; (b) <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收峰值的放大图; (c) 噪声处放大图Fig. 6 Absorption spectra of stable isotopes in CH<sub>4</sub> with BOA. (a) Absorption spectra; (b) enlarge image of <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> absorption spectrum peak; (c) enlarge image of noise

在积分腔内充入体积分数为  $1012 \times 10^{-6}$  的标准甲烷气体, 控制腔内温度为  $35^\circ\text{C}$ 、压力为  $9500\text{ Pa}$ , 图 6(a) 中黑色圆点曲线为该体积分数下测量得到的吸收谱线。通过计算可知, <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 吸收光谱的信噪比为 24.00, <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收光谱的信噪比为 19.35, 此时积分腔的有效光程长度  $L_{\text{eff}}$  约为  $2700\text{ m}$ 。当加入 BOA 后, 测量得到的 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸光度都明显提升。从图 6 可以看到, 随着注入 BOA 驱动电流的不断增大, <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的吸光度逐渐增大, 当 BOA 的驱动电流达到  $400\text{ mA}$  时, 吸光度达到最大值, 此后继续增大驱动电流, 吸光度不再发生明显变化。根据图 1(b) 的仿真结果, 此时系统的有效光程长度约为  $6000\text{ m}$ , 为未增加 BOA 时有效光程长度的 2.22 倍。根据使用的 BOA 驱动电流与输出功率的关系, 在  $500\text{ mA}$  驱动电流下测量得到 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的吸收光谱曲线, <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 的信噪比为 51.85, 为未增加 BOA 时的 2.16 倍, 而 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的信噪比为 42.30, 为未增加 BOA 时的 2.19 倍。可见, 信噪比与有效光程长度的提升倍数基本一致。由于使用的 BOA 的线性区域为  $400\sim 600\text{ mA}$ , 后续实验中使用  $500\text{ mA}$  作为 BOA 的驱动电流, 以确保测量结果的信噪比和灵敏度。

### 4.3 标定曲线与测量结果

在利用式 (2) 反演体积分数和有效光程长度时, 需要得到待测气体吸收光谱的积分面积准确值, 积分面积的计算误差会导致测量结果的准确度较低, 采用标定的方式获得 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的体积分数与光谱峰值之间的关系, 可以提高测量结果的精确度。标定时, 需要保证测量的标准样气中 CH<sub>4</sub> 的同位素比值不发生变化。利用配气仪, 使用高纯度 N<sub>2</sub>, 对体积分数为  $5008 \times 10^{-6}$  的 CH<sub>4</sub> 气体进行梯度稀释, 即可得到一组体积分数为  $100 \times 10^{-6} \sim 1012 \times 10^{-6}$  的 CH<sub>4</sub> 标准样气, 标准样气中的同位素比值使用 HITRAN 数据库中给出的自然丰度 (<sup>12</sup>CH<sub>4</sub>: 0.988274; <sup>13</sup>CH<sub>4</sub>: 0.011103) 进行计算, 这组 CH<sub>4</sub> 标准样气的 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 的体积分数如表 2 所示。

设定腔内压力保持在  $9500\text{ Pa}$ , 激光器注入功率为  $-30\text{ dBm}$  的 RF 白噪声, 输出激光通过驱动电流为  $500\text{ mA}$  的 BOA 进行功率放大后入射到积分腔内, 测量 CH<sub>4</sub> 标准样气的体积分数梯度曲线, 吸收光谱如图 7(a) 所示。对测量得到的吸收光谱进行分析, 图 7(b) 和图 7(c) 所示分别为 <sup>12</sup>CH<sub>4</sub> 和 <sup>13</sup>CH<sub>4</sub> 吸收光谱的峰值与体积分数的对应关系, 它们表现出非常强的二

表 2  $100 \times 10^{-6} \sim 1012 \times 10^{-6}$  的  $\text{CH}_4$  标准样气中  $^{12}\text{CH}_4$  和  $^{13}\text{CH}_4$  的体积分数  
 Table 2 Volume fractions of  $^{12}\text{CH}_4$  and  $^{13}\text{CH}_4$  in  $\text{CH}_4$  standard gases from  $100 \times 10^{-6}$  to  $1012 \times 10^{-6}$

Volume fraction of $^{12}\text{CH}_4 / 10^{-6}$	1000.13	899.45	790.62	691.79	592.96	494.14	395.31	296.48	197.66	98.83
Volume fraction of $^{13}\text{CH}_4 / 10^{-6}$	11.23	9.99	8.88	7.77	6.66	5.55	4.44	3.33	2.22	1.11

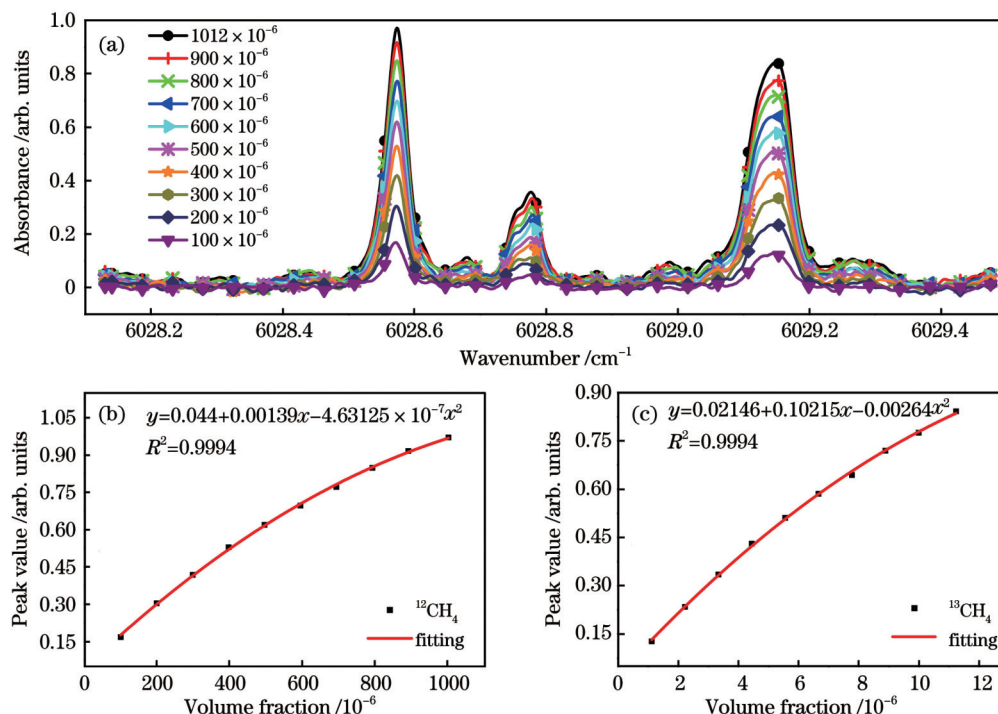


图 7 体积分数在  $100 \times 10^{-6} \sim 1012 \times 10^{-6}$  范围内的  $\text{CH}_4$  吸收光谱。(a) 吸收光谱; (b)  $^{12}\text{CH}_4$  吸收光谱峰值与体积分数的对应曲线; (c)  $^{13}\text{CH}_4$  吸收光谱峰值与体积分数的对应曲线

Fig. 7  $\text{CH}_4$  absorption spectra in the volume fraction change of  $100 \times 10^{-6} - 1012 \times 10^{-6}$ . (a) Absorption spectra; (b) peak of  $^{12}\text{CH}_4$  absorption spectrum and volume fraction corresponding curve; (c) peak of  $^{13}\text{CH}_4$  absorption spectrum and volume fraction corresponding curve

阶相关性,为此分别对测量得到的  $^{12}\text{CH}_4$  和  $^{13}\text{CH}_4$  峰值散点进行二阶拟合,相关系数  $R^2$  均为 0.9994,具有极佳的相关性。因此,根据拟合得到的体积分数与吸收光谱峰值的拟合函数,可实现对待测气体中  $^{12}\text{CH}_4$  和  $^{13}\text{CH}_4$  气体浓度的反演。

将 NBS-20 给出的碳同位素标准值 [ $R_{\text{standard}}(^{13}\text{C}/^{12}\text{C}) = 0.0112253$ ] 作为计算同位素比值变化量的标准值,对  $^{12}\text{CH}_4$  体积分数为  $494.14 \times 10^{-6}$ 、 $^{13}\text{CH}_4$  体积分数为  $5.55 \times 10^{-6}$  的  $\text{CH}_4$  标准样气中的  $\delta(^{13}\text{C})$  进行 1 h 的连续测量,测量结果如图 8(a) 所示。为了进一步分析测量系统的稳定性和探测极限,对测量得到的  $\delta(^{13}\text{C})$  进行 Allan 标准差分析,结果如图 8(b) 所示。分析结果显示,当平均时间为 1 s 时,其探测极限为 4.57‰,随着测量的平均时间增加到 663 s,其探测极限降低到 0.567‰,此时通过增加平均时间可以进一步提高系统的检测精度。

## 5 结 论

为了实现对  $\text{CH}_4$  稳定碳同位素比值的实时测量,实验基于 OA-ICOS 技术搭建了一套高精度的  $\delta(^{13}\text{C})$  测量系统。为了进一步提高测量的有效光程长度,降低测量极限,增大输出激光功率,在激光输出端后面增加 BOA,系统的有效光程长度从 2700 m 左右增加至 6000 m 左右, $^{12}\text{CH}_4$  和  $^{13}\text{CH}_4$  的信噪比分别提升了 1.16 倍和 1.18 倍。通过配气仪,使用高纯度  $\text{N}_2$  和体积分数为  $5008 \times 10^{-6}$  的  $\text{CH}_4$  配置出不同体积分数的样气,并对系统进行标定;通过拟合气体体积分数与吸收谱线的峰值得到标定曲线,并基于标定曲线进行体积分数反演。最后,对体积分数为  $500 \times 10^{-6}$  的  $\text{CH}_4$  进行 1 h 的稳定性测试,通过 Allan 方差分析得到该系统对  $\text{CH}_4$  中  $\delta(^{13}\text{C})$  的测量稳定性的最小偏差为 0.567‰。使用该系统可以在提高信噪比的同时降低最低探测极限,实现对  $\text{CH}_4$  中  $\delta(^{13}\text{C})$  的长时间稳定测量。通过进一步

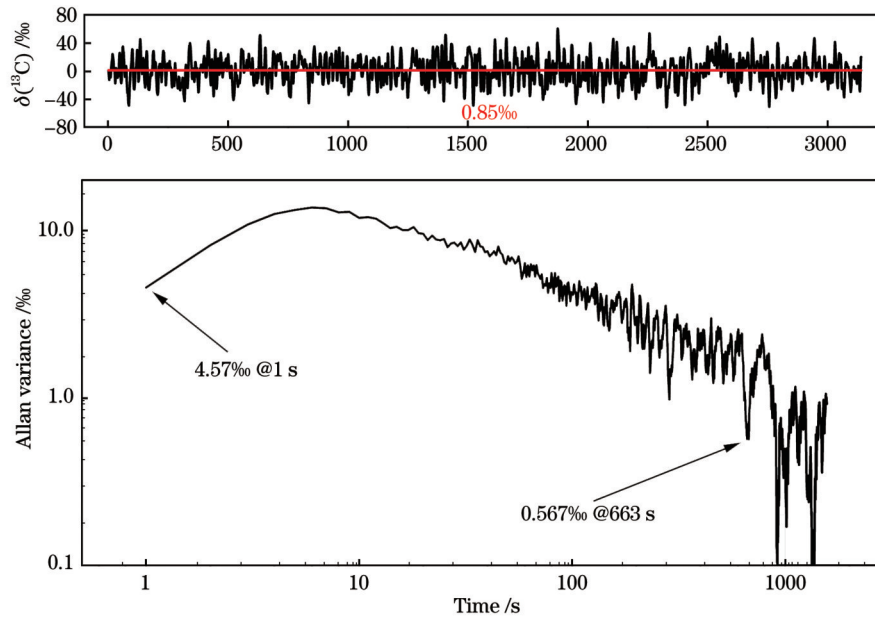


图 8 体积分数为  $500 \times 10^{-6}$  的  $\text{CH}_4$  标准样气  $\delta(^{13}\text{C})$  连续测量结果。(a)  $\delta(^{13}\text{C})$ ; (b) Allan 方差分析

Fig. 8  $\delta(^{13}\text{C})$  continuous measurement results of  $\text{CH}_4$  standard gas with volume fraction of  $500 \times 10^{-6}$ . (a)  $\delta(^{13}\text{C})$ ; (b) analysis of Allan variance

提高光机结构的稳定性、降低系统噪声、提高有效光程长度等方法,可以进一步降低最低探测极限,为将来实现大气本底浓度下的甲烷稳定碳同位素特征值测量提供坚实的理论和技术支持。

#### 参 考 文 献

- [1] 刘立新,周凌晞,夏玲君,等. 气体稳定同位素质谱法分析本底大气  $\text{CO}_2$  的  $\delta^{13}\text{C}$  和  $\delta^{18}\text{O}$ [J]. 环境科学学报, 2012, 32(6): 1299-1305.  
Liu L X, Zhou L X, Xia L J, et al. Gas stable isotopic ratio mass spectrometry for measuring  $\delta^{13}\text{C}$  and  $\delta^{18}\text{O}$  in background atmospheric  $\text{CO}_2$ [J]. Acta Scientiae Circumstantiae, 2012, 32(6): 1299-1305.
- [2] Kelly S, Brodie C, Hilkert A. Isotopic-spectroscopic technique: stable isotope-ratio mass spectrometry (IRMS)[M]//Sun D W. Modern techniques for food authentication. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2018: 349-413.
- [3] Pastor K, Ilić M, Vujić D, et al. Gas chromatography and mass spectrometry: the technique[M]//Pastor K. Emerging food authentication methodologies using GC/MS. Cham: Springer Nature, 2023: 3-31.
- [4] Poole C F. Gas chromatography[M]. 2nd ed. Amsterdam: Elsevier, 2021.
- [5] Fleisher A J, Yi H M, Srivastava A, et al. Absolute  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  isotope amount ratio for Vienna PeeDee Belemnite from infrared absorption spectroscopy[J]. Nature Physics, 2021, 17: 889-893.
- [6] Kerstel E R, Gagliardi G, Gianfrani L, et al. Determination of the  $^2\text{H}/^1\text{H}$ ,  $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ , and  $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$  isotope ratios in water by means of tunable diode laser spectroscopy at  $1.39 \mu\text{m}$ [J]. Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy, 2002, 58(11): 2389-2396.
- [7] Liu C, Xu L J, Chen J L, et al. Development of a fan-beam TDLAS-based tomographic sensor for rapid imaging of temperature and gas concentration[J]. Optics Express, 2015, 23(17): 22494-22511.
- [8] Wang B, Tang X J, Gan Y Y, et al. A TC/WMS-TDLAS mid-infrared detection method for ultra-low concentration carbon isotope methane[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2022, 37(12): 2615-2624.
- [9] Liu X, Zhang Z R, Sun P S, et al. Design of high precision temperature and pressure closed-loop control system for methane carbon isotope ratio measurement by laser absorption spectroscopy[J]. Polish Journal of Environmental Studies, 2021, 31(1): 969-978.
- [10] 张志荣,夏滑,孙鹏帅,等. 基于高灵敏激光吸收光谱技术的稳定气态同位素测量及其应用[J]. 光子学报, 2023, 52(3): 0352108.  
Zhang Z R, Xia H, Sun P S, et al. Stable gaseous isotope measurement method based on highly sensitive laser absorption spectroscopy and its applications[J]. Acta Photonica Sinica, 2023, 52(3): 0352108.
- [11] 张天羽,刘志伟,张磊,等. 近红外激光甲烷同位素丰度传感器[J]. 光学学报, 2021, 41(10): 1030001.  
Zhang T Y, Liu Z W, Zhang L, et al. Near-infrared laser sensor for detection of methane isotope abundance[J]. Acta Optica Sinica, 2021, 41(10): 1030001.
- [12] Sprenger M, Tetzlaff D, Soulsby C. No influence of  $\text{CO}_2$  on stable isotope analyses of soil waters with off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) [J]. Rapid Communications in Mass Spectrometry, 2017, 31(5): 430-436.
- [13] 韩萃,夏滑,董凤忠,等. 腔增强吸收光谱技术研究进展及其应用[J]. 中国激光, 2018, 45(9): 0911003.  
Han L, Xia H, Dong F Z, et al. Progress and application of cavity enhanced absorption spectroscopy technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(9): 0911003.
- [14] Wang J J, Tian X, Dong Y, et al. High-sensitivity off-axis integrated cavity output spectroscopy implementing wavelength modulation and white noise perturbation[J]. Optics Letters, 2019, 44(13): 3298-3301.
- [15] 王宣,高光珍,龙芳宇,等. 基于波长调制腔增强吸收光谱技术的  $\text{CO}$  体积分数测量[J]. 中国激光, 2023, 50(13): 1311001.  
Wang X, Gao G Z, Long F Y, et al.  $\text{CO}$  volume fraction measurement based on wavelength modulated cavity-enhanced absorption spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2023, 50(13): 1311001.
- [16] 李文婷,吴涛,闫宏达,等. 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[J]. 光学学报, 2023, 43(24): 2401013.
- Li W T, Wu T, Yan H D, et al. Monitoring of atmospheric CH<sub>4</sub> and CO<sub>2</sub> by off-axis integrating cavity output spectra based on RF white noise[J]. Acta Optica Sinica, 2023, 43(24): 2401013.
- [17] 管世钰, 曹慧琳, 罗治福, 等. 腔增强呼吸气体诊断技术概述[J]. 激光与光电子学进展, 2022, 59(19): 1900002.
- Guan S Y, Cao H L, Luo Z F, et al. Review of cavity-enhanced breath diagnostics techniques[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2022, 59(19): 1900002.
- [18] Swinehart D F. The beer-lambert law[J]. Journal of Chemical Education, 1962, 39(7): 333.
- [19] Zhao W, Gao X, Chen W, et al. Wavelength modulated off-axis integrated cavity output spectroscopy in the near infrared[J]. Applied Physics B, 2007, 86(2): 353-359.
- [20] 董燕婷, 吴志伟, 周卫东. N<sub>2</sub>O 的离轴腔增强吸收光谱检测技术[J]. 光子学报, 2014, 43(4): 0430003.
- Dong Y T, Wu Z W, Zhou W D. N<sub>2</sub>O measurement using off-axis cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2014, 43(4): 0430003.
- [21] 宫德宇, 李留成, 厉宝增, 等. NH<sub>3</sub> 的腔增强吸收光谱检测技术[J]. 激光技术, 2017, 41(5): 664-668.
- Gong D Y, Li L C, Li B Z, et al. NH<sub>3</sub> measurement based on cavity enhanced absorption spectroscopy[J]. Laser Technology, 2017, 41(5): 664-668.
- [22] Jasechko S. Global isotope hydrogeology: review[J]. Reviews of Geophysics, 2019, 57(3): 835-965.
- [23] Spokas K A. Stable isotopes in evaluation of greenhouse gas emissions[M]//Glinski J, Horabik J, Lipiec J. Encyclopedia of agrophysics. Dordrecht: Springer, 2011: 845-849.
- [24] 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.
- [25] Dai R, Fritchman J C, Liu Q Y, et al. Assessment of student understanding on light interference[J]. Physical Review Physics Education Research, 2019, 15(2): 020134.
- [26] Forbes A. Structured light from lasers[J]. Laser & Photonics Reviews, 2019, 13(11): 1900140.

## Measurement of Carbon Isotopes in Methane Based on Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy Technology with Booster Optical Amplifier

Yu Runqing<sup>1,2</sup>, Xia Hua<sup>2,3,4\*</sup>, Sun Pengshuai<sup>2</sup>, Pang Tao<sup>2</sup>, Wu Bian<sup>2</sup>, Zhang Zhirong<sup>1,2,3,4\*\*</sup>

<sup>1</sup>*School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, Anhui, China;*

<sup>2</sup>*Anhui Provincial Key Laboratory of Photonic Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;*

<sup>3</sup>*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;*

<sup>4</sup>*Advanced Laser Technology Laboratory of Anhui Province, National University of Defense Technology, Hefei 230037, Anhui, China*

### Abstract

**Objective** As the main green energy, methane (CH<sub>4</sub>) has become increasingly important in human production and life. Meanwhile, as explosive and flammable harmful gas, it also causes significant problems such as production safety accidents and environmental pollution, it is particularly important to detect CH<sub>4</sub> concentration in real time and online. Additionally, carbon isotopes in CH<sub>4</sub> are also significant for environmental analysis of sources and sinks. Traditional isotope ratio measurement methods, such as mass spectrometry and gas chromatography, often require sample preprocessing and are difficult to achieve real-time online detection. At the same time, traditional absorption spectroscopy techniques often need large absorption cells and other devices to measure the gas isotopes, which results in difficult temperature and pressure control. We report a methane isotope measurement method based on off-axis integrated cavity output spectroscopy (OA-ICOS) technology, which eliminates residual mode noise in the measurement results by adding an RF white noise source and further expands the optical power of the incident laser using booster optical amplifier (BOA) to increase the effective optical path length of the measurement results. We hope our method can further reduce the minimum detection limit and provide solid theoretical and technical support for future measurement of isotope ratio changes in CH<sub>4</sub> under atmospheric background concentration.

**Methods** We establish a system for carbon isotope detection in CH<sub>4</sub> based on OA-ICOS technology (Fig. 3), and the laser output laser changes the angle and position of the incident into the integration cavity through the fiber collimator fixed on the five-dimensional adjustment frame. Meanwhile, the outgoing light after multiple reflections is formed in the cavity by the lens to converge on the photosensitive surface of the detector, and the detector converts the collected integrated light

signal for photoelectric conversion. The detected electrical signal is converted analog-to-digital via the data acquisition card and uploaded to the computer software by the USB serial port to realize gas concentration measurement. The opening ratio of the needle valve and the pumping speed of the vacuum pump are changed in the experiment to control the flow rate of the outlet end and thus ensure the measured pressure stability. Additionally, the mass flow controller is adopted to adjust the flow rate of the inlet in real time to realize the pressure control in the cavity. Radio frequency (RF) white noise is loaded on the current drive of the laser in the experiment and the laser linewidth is further widened, with eliminated remaining mode noise and improved signal-to-noise ratio (SNR) of the measurement results, which aims to minimize the mode noise interference in the cavity and improve the SNR of the measurement results. Additionally, to further improve the effective optical path length of the system and the signal-to-noise ratio of the measurement, we amplify the output power by adding a BOA after laser, after which the absorbance measured is greatly improved.

**Results and Discussions** When the RF white noise power is greater than  $-30$  dBm, the residual mode noise in the cavity is eliminated. When the RF white noise power is greater than  $-20$  dBm, the absorption peak shows a significant decrease with the broadening linewidth (Fig. 5). Thus, the RF white noise with  $-30$  dBm is adopted in the experiment. Meanwhile, the rising current of BOA leads to a significantly increasing absorption peak (Fig. 6) and effective optical path length. When the drive current is greater than  $400$  mA, the effective optical path length of the system at this time is approximately  $6000$  m, which increases by approximately  $1.22$  times. The SNR increase of  $^{12}\text{CH}_4$  is  $1.16$  times and of  $^{13}\text{CH}_4$  is  $1.18$  times, which is consistent with the rise in effective optical path length (Fig. 6). By employing the carbon isotope standard value given by NBS-20 [ $R_{\text{standard}}(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})=0.0112253$ ] as the standard value for calculating the isotope ratio changes,  $\delta(^{13}\text{C})$  in the  $\text{CH}_4$  standard gas with a volume fraction of  $494.14 \times 10^{-6}$  and a volume fraction of  $5.55 \times 10^{-6}$  at a volume fraction of  $^{13}\text{CH}_4$  is continuously measured for  $1$  h, and the measurement results are shown in Fig. 8(a). To further analyze the stability and detection limit of the measurement system, we perform the Allan variance analysis of the measured  $\delta(^{13}\text{C})$ , with the results shown in Fig. 8(b). The analysis results indicate that the limit of detection (LoD) is  $4.57\%$  when the average time is  $1$  s, and its LoD decreases to  $0.567\%$  when the average measurement time increases to  $663$  s, at which time the detection accuracy of the system can be further improved by increasing the average time.

**Conclusions** To realize the real-time measurement of the change of stable carbon isotope ratio in  $\text{CH}_4$ , we establish a high-precision  $\delta(^{13}\text{C})$  measurement system based on OA-ICOS technology. Meanwhile, for further improving the measured effective optical path length and reducing the measurement limit, we add the BOA behind the laser output to enhance the output laser power, increase the effective optical path length of the system from about  $2700$  m to about  $6000$  m, an increase of about  $1.22$  times, and increase the SNR of  $^{12}\text{CH}_4$  and  $^{13}\text{CH}_4$  by  $1.16$  times and  $1.18$  times respectively. By leveraging the gas distribution instrument, the system is calibrated by high-purity  $\text{N}_2$  and  $\text{CH}_4$  with a volume fraction of  $5008 \times 10^{-6}$  to configure different volume fractions of sample gases, and the calibration curve is obtained by fitting the relationship between the gas volume fraction and the absorption spectrum peak, with the volume fraction inverted by the calibration curve. After performing the stability test of  $\text{CH}_4$  with a volume fraction of  $500 \times 10^{-6}$  for  $1$  hour, Allan variance analysis shows that the minimum variance of the system stability for  $\delta(^{13}\text{C})$  measurement in  $\text{CH}_4$  is  $0.567\%$ . The utilization of this system can improve the SNR and reduce the minimum LoD to achieve long-term stable measurement of  $\delta(^{13}\text{C})$  in  $\text{CH}_4$ . Additionally, by further improving the stability of the optomechanical structure, reducing system noise, and increasing the effective optical path length, the minimum detection limit can be further reduced. Finally, solid theoretical and technical support can be provided for future measurement of methane-stabilized carbon isotope characteristic values at atmospheric background concentrations.

**Key words** spectroscopy; booster optical amplifier; off-axis integrated cavity output spectroscopy; methane; carbon isotope