

光学学报

基于频分复用石英音叉增强型光声光谱技术的
CH₄和 CO₂测量研究刘浩^{1,2}, 胡迈^{2,3}, 陈祥², 邓昊², 许振宇², 王强⁴, 李想², 阚瑞峰^{2**}, 张先燚^{1*}¹安徽师范大学物理与电子信息学院, 安徽 芜湖 241002;²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;³中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;⁴中国科学院长春光学精密机械与物理研究所应用光学国家重点实验室, 吉林 长春 130033

摘要 搭建了一套基于频分复用的石英音叉增强型光声光谱双组分气体传感系统, 实现了 CH₄ 和 CO₂ 的高灵敏探测。以中心波长分别为 1654 nm 和 2004 nm 的两支分布式反馈(DFB)激光器作为激发光源, 利用函数发生器将工作在石英音叉共振频率附近的正弦调制电流分别注入到两支激光器中, 同时激发产生了 CH₄ 和 CO₂ 光声信号, 并利用数字锁相放大器对该信号进行解调, 得到二次谐波信号, 实现 CH₄ 及 CO₂ 的同时探测。实验结果表明, 两种气体的光声信号之间无干扰。在常压下, 通过配气系统配置不同浓度的 CH₄ 和 CO₂ 样品, 开展了 CH₄ 和 CO₂ 浓度与对应二次谐波信号的关系研究, 获得了良好的线性响应结果, 线性相关系数均大于 0.994。对体积分数为 500×10^{-6} 的 CH₄ 和体积分数为 2000×10^{-6} 的 CO₂ 标准气体进行了长时间连续测量, 并利用 Allan 方差对系统性能进行了评估, 结果表明, 该系统对 CH₄ 和 CO₂ 的最低检测限分别为 0.58×10^{-6} 和 1.32×10^{-6} , 对应的归一化噪声等效吸收系数分别为 $7.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 和 $9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 。

关键词 光谱学; 石英音叉; 光声光谱; 频分复用; CO₂; CH₄

中图分类号 O436

文献标志码 A

doi: 10.3788/AOS202141.1430003

Sensitive Detection of CH₄ and CO₂ Using Frequency-Division-Multiplexing
Based Quartz-Enhanced Photoacoustic SpectroscopyLiu Hao^{1,2}, Hu Mai^{2,3}, Chen Xiang², Deng Hao², Xu Zhenyu², Wang Qiang⁴, Li Xiang²,
Kan Ruifeng^{2**}, Zhang Xianyi^{1*}¹ School of Physics and Electronic Information, Anhui Normal University, Wuhu, Anhui 241002, China;² Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Institute of Physical Science, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;³ University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China;⁴ State Key Laboratory of Applied Optics, Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics,
Chinese Academy of Sciences, Changchun, Jilin 130033, China

Abstract A compact double-gas sensing system was constructed for the simultaneous sensitive detection of CH₄ and CO₂, which combines quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy (QEPAS) and frequency division multiplexing technique. Two continuous wave distributed feedback (DFB) diode lasers operating at central wavelengths of 1654 nm and 2004 nm were employed as the light sources. The photoacoustic signals were first excited by

收稿日期: 2020-12-31; 修回日期: 2021-02-04; 录用日期: 2021-02-22

基金项目: 中国科学院 A 类战略性先导科技专项(XDA22020502)、第二次青藏高原综合科学考察研究(2019QZKK020802)、中国科学院科研仪器设备研制项目(YJKYYQ20190037)

通信作者: *xyzhang@mail.ahnu.edu.cn; **kanruifeng@aiofm.ac.cn

simultaneously injecting sinusoidal modulation currents with independent frequencies near the resonant frequency of the quartz tuning fork into the lasers, and were then demodulated to obtain the corresponding second harmonic components of CH_4 and CO_2 , and finally the simultaneous detection of CH_4 and CO_2 was realized. The experimental results showed that there was no disturbance between the photoacoustic signals of these two gases. The relationships of CH_4 and CO_2 concentrations with their corresponding second harmonic signals were calibrated, and a good linear response result was obtained, in which the linear correlation coefficients were all larger than 0.994. The long time measurement of CH_4 with volume fraction of 500×10^{-6} and CO_2 with volume fraction of 2000×10^{-6} was conducted and the system performance was further evaluated through the Allan deviation analysis. The results indicated that the minimum detection limits of CH_4 and CO_2 for the system were obtained as 0.58×10^{-6} and 1.32×10^{-6} , corresponding to the normalized noise equivalent absorption coefficients of $7.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ and $9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$, respectively.

Key words spectroscopy; quartz tuning fork; photoacoustic spectroscopy; frequency-division multiplexing; CO_2 ; CH_4

OCIS codes 300.6260; 300.6380; 040.3060

1 引言

光声光谱技术(PAS)作为痕量气体高灵敏探测的有效方法之一,已被广泛应用于大气监测、工业生产、生物医药和航空航天等领域^[1]。传统的光声光谱传感器主要采用电容式和电子式麦克风探测光声信号,但由于麦克风的响应频率宽,所采用的光声池共振频率低且易受外界环境噪声的干扰,因此其在高灵敏痕量气体传感领域的进一步应用受到限制。为了解决传统光声光谱传感器存在的问题, Kosterev等^[2]首次将石英晶体音叉(QTF)应用于光声信号探测器中。石英音叉具有体积小、成本低、功耗低、精度高、品质因数高和稳定性好等优点,石英音叉增强型光声光谱(QEPAS)技术已被广泛应用于痕量气体的高灵敏探测。

随着经济的发展,工业生产和环境监测等领域对气体传感器的探测灵敏度和实时性提出了更高的要求^[3-6]。基于QEPAS技术的气体传感器具有体积小、易集成和检测限低等优点,满足以上气体检测领域的需求。近年来,国内外学者相继开展了基于QEPAS技术的多气体组分传感研究。2010年, Kosterev等^[7]利用QEPAS技术实现了 H_2S 、 CO_2 和 CH_4 等混合气体的检测分析。2011年, Dong等^[8]研制出一种紧凑型便携式QEPAS多气体探测器,将单石英音叉光声池组成多个光声池,实现了四种气体(CO 、 HCN 、 HCl 、 CO_2)的同时探测。2019年, Wang等^[9]利用时分复用技术对两支分布式反馈(DFB)激光器进行了分时扫描,利用石英音叉实现了 CH_4 和 C_2H_2 的分时检测。然而,以上文献报道的QEPAS气体传感器为了实现多组分探测,均采用时分复用技术,降低了系统的响应速度。为了实现多气体组分的同时探测,提高系统

的响应速度, Zhang等^[10]研制了基于三个不同响应频率石英音叉的QEPAS传感器,实现了 H_2O 、 CH_4 和 C_2H_2 等三种气体组分的同时探测。但是该方法需要将多个石英集成,增加了系统复杂度。此外, Wu等^[11]利用定制石英音叉两臂之间不同位置处的振动基频频率和一阶泛频频率的不同,研制了基于频分复用技术的单石英叉结构QEPAS传感器,实现了 H_2O 和 C_2H_2 的同时探测。但这种音叉需要定制,且不易获取,因此限制了该传感器的进一步推广使用。

本文采用基于频分复用的QEPAS技术,在普通32 kHz石英音叉的频率响应带宽内选取两个共振频率,实现了双组分气体的同时探测。实验选取中心波长分别为1654 nm和2004 nm的分布式反馈激光器作为光声信号激发光源,通过函数发生器将工作在石英音叉共振频率附近的频率正弦调制电流分别注入到两支激光器中,同时激发产生了 CH_4 和 CO_2 光声信号,实现了 CH_4 及 CO_2 的同时探测,并提高了系统的时间响应速度。

2 基本原理

光声光谱技术的基本原理是周期性调制的激光光束穿过石英音叉的两臂时,待测气体吸收激光能量后产生无辐射跃迁并产生热量,使得光声池内的气体压力发生周期性变化;当激光光束的调制频率与石英音叉一致时,石英音叉产生共振,并产生压电电流;通过跨阻放大电路将该电流信号转化为电压信号,并利用锁相放大器对该信号进行解调。最终的待测气体光声信号^[12]可写为

$$S(\nu) = KQP_c\sigma(\nu)N, \quad (1)$$

式中: $S(\nu)$ 是光声信号; ν 是激光器的出光频率; K 是比例常数; Q 是石英音叉的品质因子; P 是激光

器功率; c 是待测气体浓度; $\sigma(\nu)$ 是待测气体分子吸收截面; N 是气体分子数密度。

3 实验系统设计

3.1 谱线选择

在近红外波段,1650.00 nm 附近的 CH_4 吸收谱线及 2000.00 nm 附近的 CO_2 吸收谱线较强,已被广泛应用于痕量 CH_4 、 CO_2 气体的高灵敏探测^[13-14]。 CH_4 和 CO_2 吸收谱线强度的选取将直接影响 QEPAS 系统的探测灵敏度。因此,为了选取合适的吸收谱线,分别模拟计算了 CH_4 、 CO_2 及其他干扰气体(H_2O 、 CO 、 N_2O)在 1651~1658 nm 与 2001~

2007 nm 波长范围内的吸收光谱,光谱模拟结果如图 1 所示。模拟的实验条件为 CH_4 的体积分数为 2×10^{-6} , CO_2 的体积分数为 400×10^{-6} , H_2O 的体积分数为 1%, CO 的体积分数为 400×10^{-9} , N_2O 的体积分数为 330×10^{-9} , 光程为 1 cm, 温度为 296 K, 气压压强为 101325 Pa。模拟结果显示, H_2O 分子吸收谱线在 1653.72 nm 和 2004.02 nm 处对 CH_4 和 CO_2 几乎无吸收干扰,且 CO 、 N_2O 等气体在该波长范围内的吸收非常微弱,不会对以上两种目标探测气体的吸收产生干扰。因此,本文选择中心波长分别在 1653.72 nm 及 2004.02 nm 附近的 CH_4 和 CO_2 吸收谱线作为系统的目标谱线。

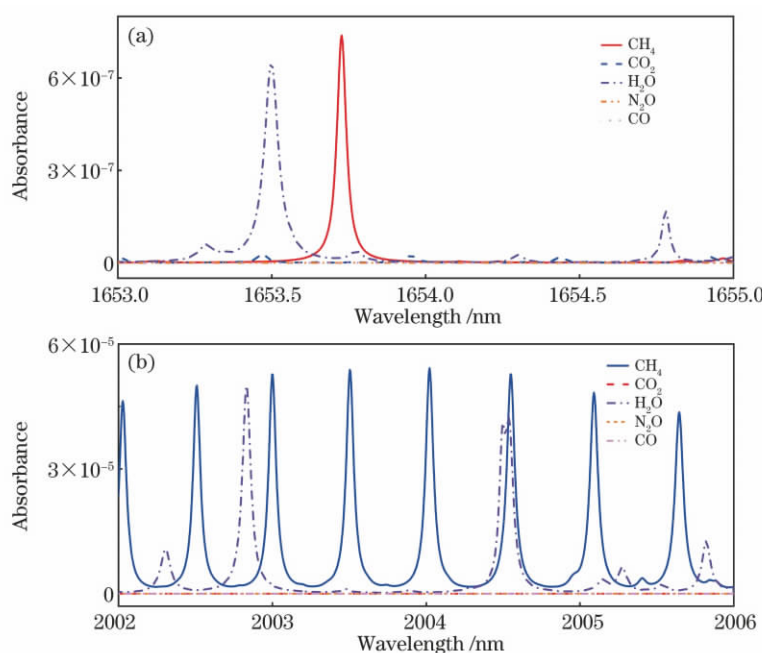


图 1 不同气体在不同波长附近处的吸收光谱模拟结果。(a) 1654 nm;(b) 2004 nm

Fig. 1 Simulated absorption spectra of different gases at different wavelengths. (a) 1654 nm ; (b) 2004 nm

3.2 实验装置

基于频分复用技术的 QEPAS 系统结构如图 2 所示,其中 PD 为光电探测器,DAQ 为数据采集卡。本系统选用日本 NEL 公司生产的 14 引脚蝶型封装的 DFB 激光器作为探测光源,中心波长分别在 1654 nm 和 2004 nm 附近,线宽小于 2 MHz,最大出光功率为 20 mW。使用两台鼎阳公司生产的函数发生器(SDG1032X),结合自制的加法电路,给两只激光器的电流控制器注入不同频率的高频正弦调制信号电流,以驱动激光器工作。激光器发出的两只不同波长的激光通过定制光纤合束器进行合束,并通过透镜聚焦在石英音叉两臂之间。为了增强光声信号,在音叉两端采用共振管结构。激光穿过光

声池(48 mm×30 mm×29 mm)后被光电探测器接收,可监测实验过程中激光出光功率的变化。周期变化的激光光强通过光声池,由于目标气体吸收光能,这个过程发生无辐射跃迁,导致气体产生周期变化的声信号,并使得石英音叉产生共振。通过压电效应将光声信号转化为电流信号,利用实验室自制的跨阻放大电路将电流信号转换成电压信号并进行放大。放大的信号通过美国斯坦福公司生产的数字锁相放大器(SR865A),解调出 CO_2 、 CH_4 气体的二次谐波信号。使用美国 NI 公司生产的数据采集卡(USB-6361)对解调的二次谐波信号进行采集,采样精度为 16 bit,最大采样率为 2 MHz,实验中采样率为 2 kHz。最终获得目标气体浓度信息。

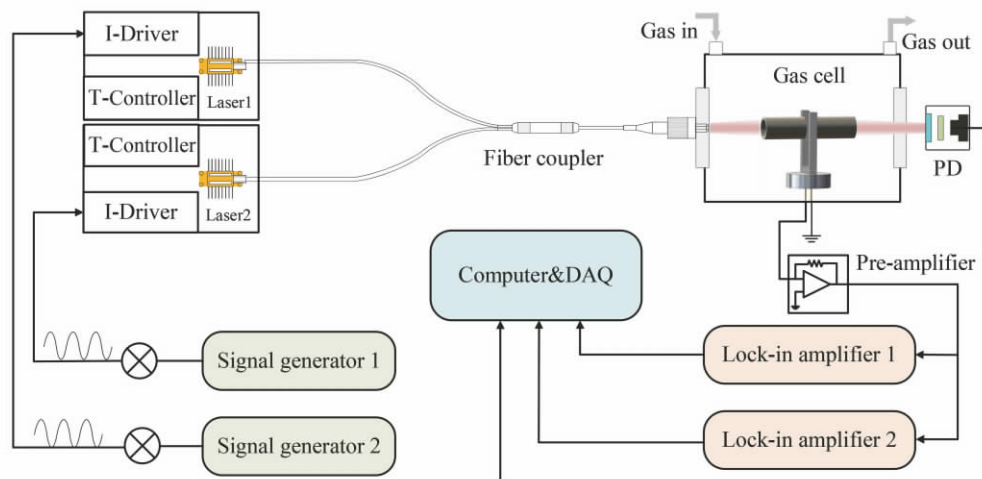


图 2 系统结构示意图

Fig. 2 Structural diagram of system

4 实验结果与分析

4.1 音叉共振频率的标定

石英音叉长时间暴露在空气中,容易被氧化,导致质量发生变化,从而使得共振频率发生变化,因此需要对石英音叉进行频率标定。使用函数发生器给石英音叉施加峰峰值为 100 mV 的正弦信号,通过改变输入信号的频率,测量石英音叉输出信号的幅值,得到石英音叉随频率变化的响应曲线,结果如图 3 所示。利用标准的洛伦兹线型函数对该信号进行拟合,得到石英音叉的中心共振频率为 32743.01 Hz,频率响应带宽为 5.50 Hz,计算可得音叉的 Q 值为 5953。

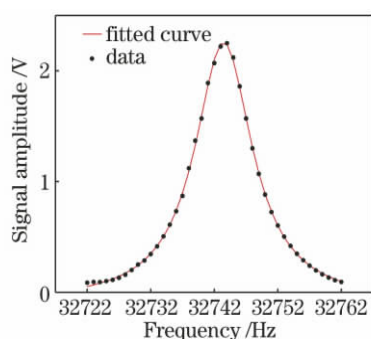


图 3 音叉的频率响应曲线

Fig. 3 Frequency response curve of QTF

4.2 调制频率的选取

频分复用技术需要选择两个不同的调制频率。为了避免两个频率间的串扰,同时保证 CH_4 、 CO_2 的探测灵敏度及其同时探测,激光器需要选择合适的正弦调制频率。在本实验中,设置 1654 nm 激光器

的正弦调制频率分别为 16371.00, 16370.50, 16370.00 Hz, 对应的 2004 nm 激光器正弦调制频率设置为 16372.00, 16372.50, 16373.00 Hz。即在石英音叉共振频率中心附近,两支激光器的调制频率相差 1.00, 2.00, 3.00 Hz。通过配气装置向光声池内持续通入体积分数为 200×10^{-6} 的 CH_4 和体积分数为 1000×10^{-6} 的 CO_2 混合气体,并对不同调制频率石英音叉输出的原始光声信号进行频谱分析,结果如图 4(a)~(c)所示。结果显示,当调制频率相差 3.00 Hz 时,虽然对应的光声信号在频谱上无串扰,但光声信号幅值明显衰减。此外,相比调制频率相差 1.00 Hz,调制频率相差 2.00 Hz 时光声信号的区分度更好,但二者对应的光声信号幅值基本一致。

图 5 为两支激光器在调制频率分别为 16370.50 Hz 和 16372.50 Hz 条件下的二次谐波信号。实线为两只激光器同时出光时解调的待测气体二次谐波信号,虚线为单只激光器出光时解调的待测气体二次谐波信号。可以看出,对于两支激光器同时出光和单支激光器出光两种情况,解调得到的二次谐波信号的幅值、轮廓基本一致。这也表明解调的二次谐波信号不存在相互间的串扰,系统也能实现 CH_4 、 CO_2 的同时探测。因此,实验最终选择的两支激光器的调制频率分别为 16370.50 Hz 和 16372.50 Hz。

4.3 扫描频率的优化

目标气体分子在吸收激光能量后产生声信号需要一定的弛豫时间,这将导致激光器的扫描频率影响光声信号幅值。因此,为了使系统达到最优,需要优化激光器的扫描频率。实验中,分别向光声池中

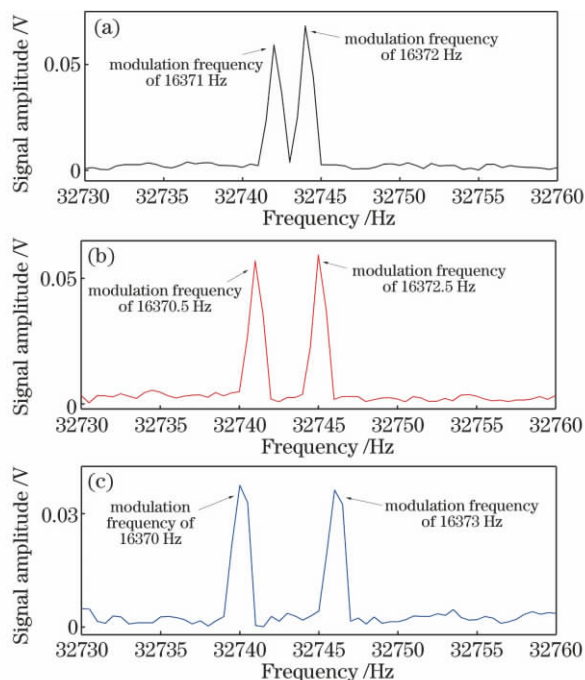


图4 不同激光器调制频率下原始CH₄和CO₂光声信号的频谱对比

Fig. 4 Spectral comparison of raw photoacoustic signals for CH₄ and CO₂ at different laser modulation frequencies

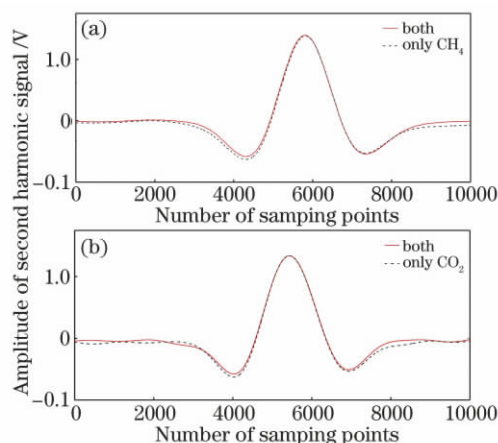


图5 单束光和合束光下二次谐波信号幅值对比。
(a) CH₄; (b) CO₂

Fig. 5 Comparison of second harmonic signal amplitude under single beam and combined beam. (a) CH₄; (b) CO₂

持续通入已知浓度的CH₄、CO₂气体,将两支激光器的正弦调制频率分别设置为16371.50 Hz和16372.50 Hz,并对两激光器施加不同频率的锯齿扫描信号。通过数字锁相放大器分别解调CH₄、CO₂二次谐波信号,实验测量的二次谐波信号幅值随激光器扫描频率的变化如图6所示。随着扫描频率的减小,CH₄、CO₂的二次谐波信号幅值逐渐增大,当扫描频率继续减小并小于40

mHz时,谐波信号的幅值增幅趋近平缓。因此,综合考虑系统响应时间及信号幅值,选择40 mHz作为激光器的扫描频率。

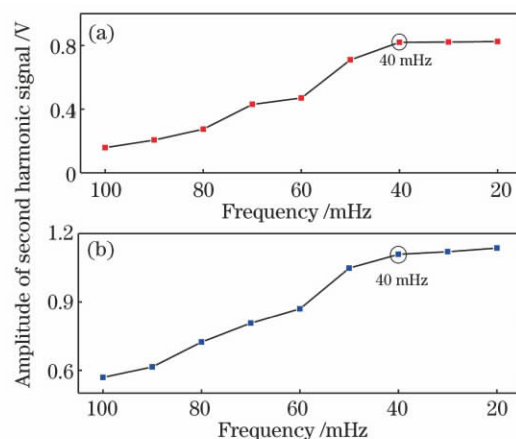


图6 不同扫描频率下CH₄和CO₂的二次谐波信号幅值。(a) CH₄; (b) CO₂

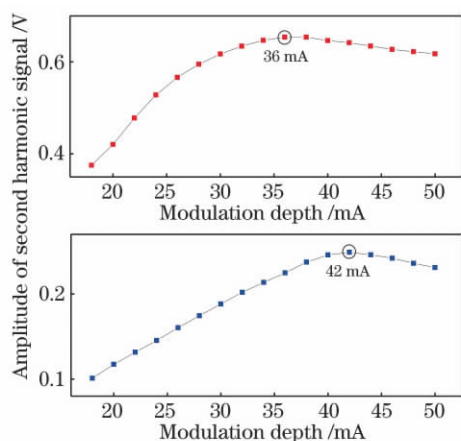
Fig. 6 Second harmonic signal amplitudes of CH₄ and CO₂ at different scanning frequencies. (a) CH₄; (b) CO₂

4.4 调制深度的优化

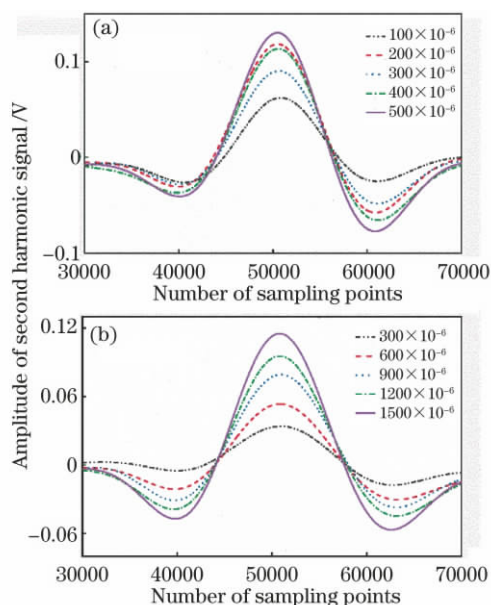
此外,由于实验搭建的QEPAS系统采用波长调制技术,激光器的调制深度对光声信号幅值产生影响。因此,在优化激光器扫描频率后,需要进一步优化激光调制深度。实验中,分别调节两支激光器注入的调制电流幅度,并通过数字锁相放大器对已知浓度的CO₂、CH₄气体的光声信号进行解调,得到对应二次谐波信号的峰峰值,结果如图7所示。CH₄光声信号在调制电流幅值为36 mA时达到最大,CO₂光声信号在调制幅值为42 mA时达到最大。因此,1654 nm激光器的最优调制电流选择为36 mA,2004 nm激光器的调制电流选择为42 mA。

4.5 系统性能的评估

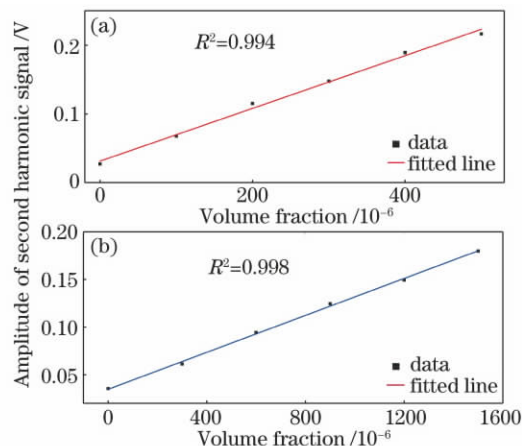
由气体光声光谱理论可知^[15],目标气体的光声光谱信号与其自身浓度之间存在线性关系。因此,为了准确得到待测气体的浓度,需要对目标气体的浓度响应曲线进行标定。实验中,通过配气系统依次向光声池内通入配置的已知浓度CH₄气体(100×10^{-6} , 200×10^{-6} , 300×10^{-6} , 400×10^{-6} , 500×10^{-6})和CO₂气体(300×10^{-6} , 600×10^{-6} , 900×10^{-6} , 1200×10^{-6} , 1500×10^{-6})。通过数字锁相放大器解调出对应浓度气体的二次谐波信号,如图8所示,对比不同浓度下CH₄和CO₂的二次谐波信号。针对每组浓度信号,连续记录100组数据并计算谐波信号峰峰值的平均值,最终结果如图9所示。结果显示,CH₄和CO₂的标定曲线的线性相关系数

图 7 不同调制电流幅值下解调的 CH_4 和 CO_2 二次谐波信号幅值。(a) CH_4 ; (b) CO_2 Fig. 7 Second harmonic signal amplitudes of CH_4 and CO_2 decoded at different modulation current amplitudes. (a) CH_4 ; (b) CO_2

(R^2) 分别为 0.994 和 0.998, 这表明 CH_4 和 CO_2 的二次谐波信号与浓度之间存在很好的线性关系, 与理论预期相符。

图 8 不同浓度 CH_4 和 CO_2 的二次谐波信号幅值。(a) CH_4 ; (b) CO_2 Fig. 8 Second harmonic signal amplitudes of CH_4 and CO_2 with different concentrations. (a) CH_4 ; (b) CO_2

为了进一步评估系统的性能, 利用配气系统向光声池内通入 500×10^{-6} CH_4 和 2000×10^{-6} CO_2 混合标准气体, 通过数字锁相放大器对二次谐波信号进行解调, 并对该浓度下光声池内气体进行长时间连续测量, 用数据采集卡采集测量数据。对测量结果进行 Allan 方差分析, 结果如图 10 所示。当系

图 9 CH_4 和 CO_2 二次谐波信号幅值与对应浓度的关系。(a) CH_4 ; (b) CO_2 Fig. 9 Second harmonic signal amplitude versus concentration for CH_4 and CO_2 . (a) CH_4 ; (b) CO_2

统积分时间为 25 s 时, CH_4 的检测限为 2.00×10^{-6} , CO_2 的检测限为 5.80×10^{-6} 。当积分时间达到 450 s 时, CH_4 和 CO_2 的最小检测限分别达到 0.58×10^{-6} 和 1.32×10^{-6} 。通过进一步计算, CH_4 及 CO_2 相应的归一化噪声等效吸收系数 (NNEA) 分别为 $7.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 和 $9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 。

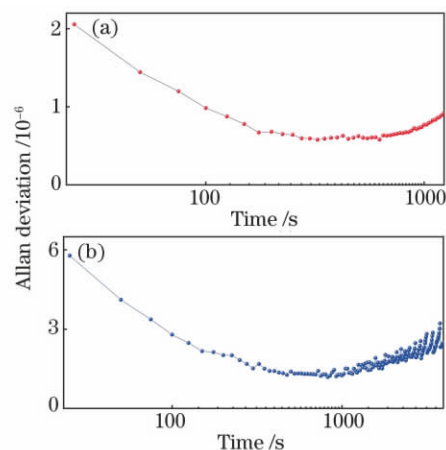
图 10 系统 Allan 方差分析结果。(a) CH_4 ; (b) CO_2

Fig. 10 Allan deviation analysis of system.

(a) CH_4 ; (b) CO_2

5 结 论

以中心波长为 1654 nm 和 2004 nm 的激光器作为探测光源, 结合频分复用技术, 搭建了一套高灵敏气体传感系统, 同时探测 CH_4 和 CO_2 。对已知浓度 CH_4 和 CO_2 气体的原始光声信号进行频谱分析, 最终 1654 nm 和 2004 nm 激光器的调制频率分别

选择为 16370.50 Hz 和 16372.50 Hz,此时对应的光声信号幅值的衰减幅度较小,且无信号串扰。对已知浓度 CH_4 、 CO_2 气体进行长时间连续测量,采用 Allan 方差分析了系统性能。当系统积分时间达 450 s 时, CH_4 和 CO_2 的最低检测限分别为 0.58×10^{-6} 和 1.32×10^{-6} ,对应的归一化噪声等效吸收系数分别为 $7.2 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 和 $9 \times 10^{-9} \text{ cm}^{-1} \cdot \text{W} \cdot \text{Hz}^{1/2}$ 。以上结果表明,与文献[7]报道的 QEPAS 系统相比,基于频分复用技术的 QEPAS 系统的 CO_2 和 CH_4 检测限基本相近,证明了该技术可以在提高系统响应速度的同时兼顾系统的探测灵敏度。研究结果为高灵敏、多气体组分 QEPAS 气体传感器提供了技术参考。

参 考 文 献

- [1] Elefante A, Giglio M, Sampaolo A, et al. Dual-gas quartz-enhanced photoacoustic sensor for simultaneous detection of methane/nitrous oxide and water vapor [J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91 (20): 12866-12873.
- [2] Kosterev A, Tittel F K, Serebryakov D V, et al. Applications of quartz tuning forks in spectroscopic gas sensing[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2005, 76(4): 043105.
- [3] Li Y F, Liu Z W, Zhang T Y, et al. Development and application of near-infrared laser carbon dioxide gas sensor system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40 (5): 0514003.
李亚飞, 刘志伟, 张天羽, 等. 近红外激光二氧化碳传感系统的研制及应用[J]. *光学学报*, 2020, 40 (5): 0514003.
- [4] Chen X, Kan R F, Yang C G, et al. Concentration measurements of NO_2 and NH_3 based on wavelength-modulation frequency-division-multiplexing spectroscopic technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(5): 0512004.
陈祥, 阚瑞峰, 杨晨光, 等. 基于频分复用波长调制光谱的 NO_2 及 NH_3 浓度测量[J]. *光学学报*, 2018, 38(5): 0512004.
- [5] Ma Y F, Lewicki R, Razeghi M, et al. QEPAS based ppb-level detection of CO and N_2O using a high power CW DFB-QCL[J]. *Optics Express*, 2013, 21 (1): 1008-1019.
- [6] Liu W Q, Chen Z Y, Liu J G, et al. Advances with respect to the environmental spectroscopy monitoring technology[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40 (5): 0500001.
- 刘文清, 陈臻懿, 刘建国, 等. 环境监测领域中光谱学技术进展[J]. *光学学报*, 2020, 40(5): 0500001.
- [7] Kosterev A A, Dong L, Thomazy D, et al. QEPAS for chemical analysis of multi-component gas mixtures[J]. *Applied Physics B*, 2010, 101(3): 649-659.
- [8] Dong L, Kosterev A A, Thomazy D, et al. Compact portable QEPAS multi-gas sensor[J]. *Proceedings of SPIE*, 2011, 7945: 79450R.
- [9] Wang Z L, Chang J, Tian C W, et al. Two-component gas quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy sensor based on time-division multiplexing of distributed-feedback laser driver current[J]. *Applied Optics*, 2019, 58 (31): 8479-8485.
- [10] Zhang Q D, Chang J, Cong Z H, et al. QEPAS sensor for simultaneous measurements of H_2O , CH_4 , and C_2H_2 using different QTFs [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(6): 1-8.
- [11] Wu H P, Yin X K, Dong L, et al. Simultaneous dual-gas QEPAS detection based on a fundamental and overtone combined vibration of quartz tuning fork [J]. *Applied Physics Letters*, 2017, 110 (12): 121104.
- [12] Wu Z Y. Independent component analysis of mixed gas photoacoustic spectroscopy[D]. Dalian, China: Dalian University of Technology, 2013.
武智瑛. 多组分气体光声光谱的独立成分分析方法研究[D]. 大连: 大连理工大学, 2013.
- [13] Li X, Yuan F, Hu M, et al. Compact open-path sensor for fast measurements of CO_2 and H_2O using scanned-wavelength modulation spectroscopy with 1f-phase method[J]. *Sensors*, 2020, 20(7): 1910.
- [14] Wang Z, Du Y J, Ding Y J, et al. Monitoring of ambient methane and carbon dioxide concentrations based on wavelength modulation direct absorption spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2020, 69(6): 064205.
王振, 杜艳君, 丁艳军, 等. 波长调制-直接吸收方法在线监测大气中 CH_4 和 CO_2 浓度[J]. *物理学报*, 2020, 69(6): 064205.
- [15] Yi H M. Theoretical and experimental research of quartz-enhanced photoacoustic spectroscopy technique [D]. Beijing: University of Chinese Academy of Sciences, 2012.
易红明. 石英音叉增强型光声光谱技术理论与实验研究[D]. 北京: 中国科学院大学, 2012.