



傅里叶红外光谱气体检测限的定性分析

王钰豪 刘建国 徐亮 成潇潇 邓亚颂 沈先春 孙永丰 徐寒杨

Qualitative analysis of gas detection limit of Fourier infrared spectroscopy

Wang Yu-Hao Liu Jian-Guo Xu Liang Cheng Xiao-Xiao Deng Ya-Song Shen Xian-Chun Sun Yong-Feng Xu Han-Yang

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 71, 093201 (2022) DOI: 10.7498/aps.71.20212366

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.71.20212366>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

不同温度压力对浓度反演精度的定量分析

Quantitative analysis of accuracy of concentration inversion under different temperature and pressure

物理学报. 2021, 70(7): 073201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201672>

利用地基高分辨率傅里叶变换红外光谱技术探测大气氟氯烃气体 CCl_2F_2 的时空变化特征

Detection of atmosphere CCl_2F_2 spatio-temporal variations by ground-based high resolution Fourier transform infrared spectroscopy

物理学报. 2021, 70(20): 200201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210640>

中波红外微型静态傅里叶变换光谱仪的设计与分析

Design and analysis of medium wave infrared miniature static Fourier transform spectrometer

物理学报. 2018, 67(6): 060702 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20172599>

对流层顶高对拉萨地区温室气体柱浓度反演的影响

Influence of tropopause height on inversion of greenhouse gas column concentration in Lhasa, China

物理学报. 2020, 69(13): 130201 <https://doi.org/10.7498/aps.69.20191431>

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱技术对黄连中Cu和Pb的定量分析

Quantitative analysis of Cu and Pb in *Coptidis* by reheated double pulse laser induced breakdown spectroscopy

物理学报. 2019, 68(12): 125202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190148>

石墨烯等离激元增强红外光谱

Graphene plasmon enhanced infrared spectroscopy

物理学报. 2019, 68(14): 148103 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190903>

傅里叶红外光谱气体检测限的定性分析*

王钰豪¹⁾²⁾ 刘建国¹⁾²⁾ 徐亮^{2)†} 成潇潇²⁾ 邓亚颂²⁾沈先春²⁾ 孙永丰²⁾ 徐寒杨²⁾

1) (中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 合肥 230026)

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, 中国科学院环境光学与技术重点实验室, 合肥 230031)

(2021 年 12 月 22 日收到; 2022 年 1 月 11 日收到修改稿)

傅里叶红外光谱仪检测和定量气态化合物的最小量取决于所测气体光谱的信噪比. 为了使用傅里叶变换红外吸收光谱测量 CO_2 , CO , CH_4 和 N_2O 等温室气体, 对混合气体的信噪比和仪器检测限进行了研究. 提出通过 HITRAN 模拟光谱计算仪器的气体检测限并分析波段等因素的影响. 此外, 搭建实验平台来验证基于 HITRAN 模拟光谱计算的检测限近似作为仪器实际测量检测限的精确程度, 并分析了两具有误差的原因和现有实验平台的不足及优化方案.

关键词: 傅里叶变换红外光谱技术, 光谱仿真, 检测限, 温室气体**PACS:** 32.30.Bv, 02.70.Hm, 07.57.Ty, 42.30.Kq**DOI:** 10.7498/aps.71.20212366

1 引言

新冠肺炎 (COVID-19) 对人类健康和社会经济产生了广泛的影响, 限制措施 (如居家隔离等) 导致人为温室气体排放量减少, 然而在世界气象组织报告中新冠期间人为温室气体排放量的减少并不会对 2020 年全球平均大气 CO_2 产生明显影响, 因为这种减少将小于或最多与大气年际自然变化率相似, 说明必须采取更加积极的措施来应对温室气体问题. 只有当 CO_2 的化石燃料净排放量接近于零时, 生态系统和海洋的净吸收量才会开始降低大气中的 CO_2 水平, 已经排放到大气中的大部分 CO_2 仍将停留几个世纪, 继续使气候变暖. 为了应对全球气候变化问题, 中国政府发布《中共中央 国务院关于完整准确全面贯彻新发展理念做好碳达峰碳中和工作的意见》, 提出 2030 年争取实

现“碳达峰”, 经济社会发展全面绿色转型取得显著成效, 2060 年实现“碳中和”, 绿色低碳循环发展的经济体系和清洁低碳安全高效的能源体系全面建立, 能源利用效率达到国际先进水平, 这些目标都将有利于全球气候变暖问题的解决.

精确监测 CO_2 浓度是实现“碳达峰”、“碳中和”的重要数据依据, 科学的仪器测量、合理的数据分析不可或缺. 背景大气 CO_2 测量的主要方法有非色散红外方法、气相色谱法-火焰离子化检测仪方法、腔衰荡光谱、离轴积分腔输出光谱和傅里叶变换红外 (Fourier transform infrared spectroscopy, FTIR) 吸收光谱^[1-3]. FTIR 属于宽波段光谱测量方法, 具有光通量大, 测量组分多的优点, 可同时测量 CO_2 , CH_4 , N_2O , CO 和 $\delta^{13}\text{C}$ 等, 已经广泛应用于大气环境检测^[4-9].

为了更精确地使用傅里叶红外光谱测量物质浓度, 傅里叶红外光谱的信噪比一直是研究热点.

* 国家自然科学基金 (批准号: 41941011)、中国科学院前沿科学重点研究项目 (批准号: QYZDY-SSW-DQC016) 和国家重点研发计划 (批准号: 2019YFF0303400) 资助的课题.

† 通信作者. E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn

1999 年, Bak 和 Clausen^[10] 分析了 CO 气体光谱中的信噪比 (signal-to-noise ratio, SNR) 与光谱分辨率的函数关系. 2007 年, Griffiths 等^[11,12] 系统地总结了中红外波段红外光谱仪器信噪比与光通量、分辨率和测量时间的关系. 除了分析各仪器因素对傅里叶红外光谱仪的影响外, 也进行滤波和重构算法来权衡噪声和信息以提高测量光谱的精确程度. 2000 年, Esler 等^[13,14] 和 Haaland 等^[15] 研究了 1 cm^{-1} 分辨率 FTIR 仪器同时观测 CO_2 , CH_4 , CO 和 N_2O 的方法, 通过信号平均方法权衡测量时间、测量信息和噪声之间的关系. 2013 年, Zimmermann 和 Kohler^[16] 等通过 Savitzky-Golay 数值算法计算光谱数据的导数用作初步预处理, 以解析重叠信号、增强信号特性并抑制由于非理想仪器和样本特性而产生的不必要的光谱特征. 2018 年, Liu 等^[17] 基于离散余弦变换正则化的盲估计方法对老化光谱仪测得的红外光谱进行噪声抑制, 获得了令人鼓舞的光谱细节. 同年, Liu 等^[18] 提出基于 FTIR 光谱仪的曲波正则化的盲泊松重建算法, 完美地去除了泊松噪声, 同时很好地保留了光谱结构信息. 2020 年, Liu 等^[19] 提出高灵敏度宽带差分红外光声光谱与小波去噪算法提升痕量气体检测灵敏度. 但光谱分辨率等因素的改变和重建算法的使用对各气体检测限的影响并没有被分析. 本文定性分析红外光谱测量检测限的影响因素, 并提出运用统计方法来计算不同仪器配置 (分辨率、光程) 和一定信噪比 (物质浓度) 下的各物质检测限, 分析了实际实验的误差与造成误差的主要影响因素.

2 理论基础与光谱仿真

2.1 理论基础

HITRAN 包含 50 多种气体的吸收线参数. 线宽参数 $S_{ij}(T)$ 与线型函数 $f(v; v_{ij}, T, p)$ 逐线积分得到吸收系数 k ^[20–22]:

$$k_{ij}(v, T, p) = S_{ij}(T) f(v; v_{ij}, T, p). \quad (1)$$

根据比尔-郎伯定律, 以 i 种气体为例, 吸光度为吸收系数 $k_i(v)$ 、浓度 c_i 和光程 l 的乘积^[6]:

$$A(v) = l \sum_{i=1}^n k_i(v) c_i. \quad (2)$$

探测器面积 A_D 、比探测率 D^* 和累加时间 t 可

计算探测器噪声 N' :

$$N' = \frac{(A_D)^{1/2}}{D^* t^{1/2}}. \quad (3)$$

探测器噪声决定测量光谱的噪声水平^[12], 测量光谱的噪声信噪比值 K_{SNR} 是 RMS 噪声 N_r 的倒数:

$$K_{\text{SNR}} = \frac{1}{N_r}. \quad (4)$$

检测限与测量光谱的噪声水平直接相关, 噪声水平限制了测量精度^[10]. 测量光谱的噪声是选取 2000—2200 cm^{-1} 区间透过率光谱计算的均方根值, 仪器的检测限 C_{DL} 是反演浓度误差均方根的 3 倍:

$$C_{\text{DL}} = 3 \times \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (c_r - \bar{c}_r)^2}{N-1}}. \quad (5)$$

$$c_r = \frac{N_r}{k_i l \otimes f_1(v)}, \quad (6)$$

$$f_1(v) = \frac{2}{\gamma} \sin\left(\frac{2\pi}{\gamma} v\right) / \left(\frac{2\pi}{\gamma} v\right), \quad (7)$$

其中, c_r 为测量光谱噪声反演的物质浓度, $f_1(v)$ 是仪器线型函数, γ 代表仪器分辨率.

由上面推导可知, 不同信噪比的 HITRAN 模拟信号可分析仪器检测限. 具体过程为运用蒙特卡罗统计来模拟 HITRAN 不同信噪比的光谱, 计算各信噪比下的物质检测限, 不同分辨率 Δv 和测量时间 t_m 的均方根噪声估算公式为^[8,10]

$$N_r \propto \frac{1}{\Delta v \sqrt{t_m}}. \quad (8)$$

C_{DL} 与 c_r 的波动程度有关, c_{re} 越小越好. 均方根噪声由探测器特性、光谱的分辨率和测量时间确定, 光程增长可以一定程度上提高仪器的检测限, 但并不如 (6) 式所示, 仪器检测限可随着光程的增长而增大. 具体原因有如下两方面: 1) 光强在传输过程中除了吸收外还有散射, 但拟合过程会将探测器没有探测到的光强拟合成吸收物质的浓度, 引起检测限浓度的降低. 2) 由于光程的增长, 某些波段内的物质会发生饱和, 影响物质浓度的反演, 将在 2.2 节详细介绍, 所以光程是一个权衡的量.

上述假设 2000—2200 cm^{-1} 的噪声水平与整个傅里叶红外光谱的噪声水平相同, 由于探测器不同波段区间的响应度不同, 各区间的 N_r 水平会有

差异, 导致系统误差, 所以通过实验验证 HITRAN 模拟信号计算各物质检测限浓度与实际仪器物质检测限的关系, 并分析两者具有误差的主要影响因素.

2.2 物质结构分析和波段选择的分析

WMO 建议四种温室气体在本底测量中的兼容性指标以及测量浓度如表 1 所列, 本文使用 FTIR 光谱方法对这四种温室气体定量分析的检测限进行探究. 检测限的主要因素包括: 1) 物质测量的红外光谱信息; 2) 分析物质的波段.

以 CO 为例, 物质测量的红外光谱信息包括 1) CO 旋转线的线宽 ($< 0.2 \text{ cm}^{-1}$) 界定的高分辨率部分; 2) 以线宽和旋转振动线间距为界的中等分辨率部分 ($3.81\text{--}4 \text{ cm}^{-1}$); 3) 分辨率低于 4 cm^{-1} 的部分 (即 $\Delta v > 4 \text{ cm}^{-1}$). 4 cm^{-1} 及更低分辨率的 CO 红外光谱外观是平滑的包络线, 原因是低分辨率光谱中未精确测量到振动-旋转分子线. CO_2 , CO, CH_4 和 N_2O 的中等分辨率分别约为 1.6 cm^{-1} , 3.8 cm^{-1} , 9.0 cm^{-1} 和 0.8 cm^{-1} [10].

通过模拟 1 cm^{-1} 分辨率和 24 m 光程下, 各物质的吸光度光谱图和混合物质的吸光度光谱图来分析波段的影响, 结果如图 1 所示. 选用气体吸收结构信息多和干扰信息少的吸收波段能够更好定

量地分析各物质浓度, 这是由化学计量学算法决定的. 已有实验证明, $2150\text{--}2310 \text{ cm}^{-1}$ 分析 CO_2 的检测限 (干扰物为 H_2O), $2097\text{--}2242 \text{ cm}^{-1}$ 分析 N_2O 和 CO 的检测限 (干扰物为 H_2O , CO_2), $3001\text{--}3150 \text{ cm}^{-1}$ 分析 CH_4 的检测限 (干扰物为 H_2O) 能得到较优的气体检测限[13].

值得注意的是, CO_2 在 $2300\text{--}2380 \text{ cm}^{-1}$ 具有强吸收峰, 由 (3) 式可知, 仪器可测量较优的 CO_2 气体检测限, 但 $2300\text{--}2380 \text{ cm}^{-1}$ 的光谱吸收饱和, 波段内的光谱信息不能应用于检测限的计算. 通过混合气体在不同光程和分辨率下的最小透过率来说明光程、分辨率和吸光度饱和的制约关系.

相同光程下, 分辨率提高, 透过率数值减小. 相同分辨率, 光程增长, 透过率数值减小. 透过率数值为 0 时, 吸收饱和, 如图 2 所示. 物质的饱和也会限制光程 l 的增加.

2.3 光谱信噪比和仪器检测限

光谱信噪比和仪器检测限的计算由 HITRAN 模拟信号应用蒙特卡罗统计方法来分析. 具体过程是 HITRAN 模拟信号重复叠加相同水平的 RMS 噪声, 非线性最小二乘拟合叠加噪声后的模拟信号, 通过 (5) 式计算各物质的检测限. 叠加噪声和未叠加噪声的 HITRAN 模拟信号如图 3(a) 所示.

表 1 WMO 范围内建议的测量网络兼容性
Table 1. Recommended measurement network compatibility within WMO.

Component	Wave number/ cm^{-1}	Extended network compatibility goal	Range in unpolluted troposphere	Range covered by the WMO scale
$\text{CO}_2/(\mu\text{mol}\cdot\text{mol}^{-1})$	2150—2310	0.2	380—450	250—520
$\text{N}_2\text{O}/(\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1})$	2097—2242	0.3	325—335	260—370
$\text{CO}/(\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1})$	2097—2242	5	30—300	30—500
$\text{CH}_4/(\text{nmol}\cdot\text{mol}^{-1})$	2810—3150	5	1750—2100	300—5900

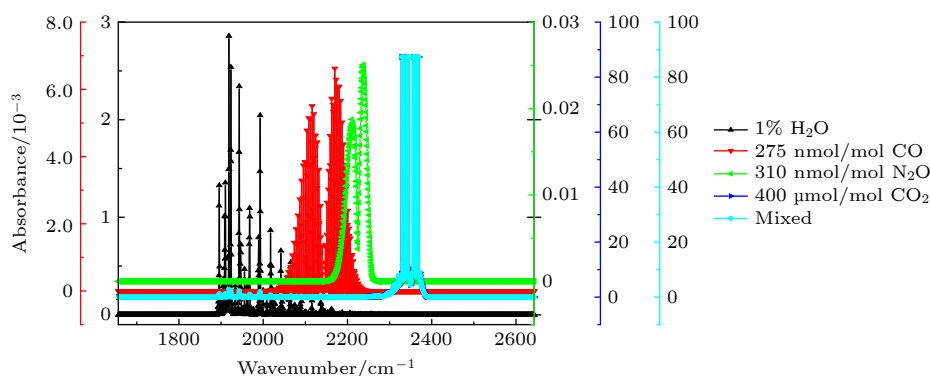


图 1 各气体在分辨率为 1 cm^{-1} 、光程为 24 m 下的吸光度光谱

Fig. 1. Absorbance spectrum of each gas at a resolution of 1 cm^{-1} and an optical path of 24 m.

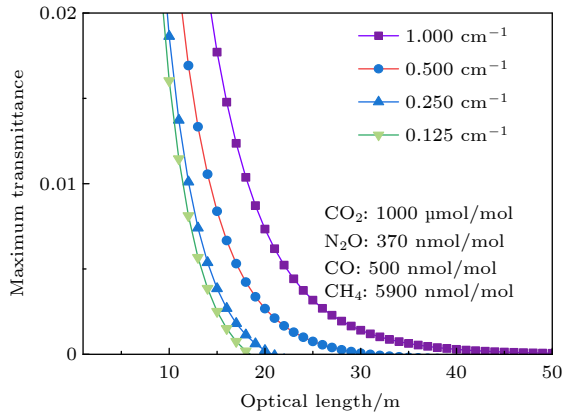


图 2 透过率光谱的最小透过率与光程、分辨率的关系
Fig. 2. Relationship of the minimum transmittance of the transmittance spectrum to the optical path and resolution.

图 3(b) 为增加一组 100 次随机噪声, 噪声的均方根数值相同后模拟获得的光谱反演浓度. 计算得到 CO_2 , CH_4 , CO , N_2O 的体积分数的均方根值分别为 $1.08305 \mu\text{mol/mol}$, 8.42 nmol/mol , $13.89786 \text{ nmol/mol}$, 5.21277 nmol/mol .

3 实验平台

实验系统是搭建的 1 cm^{-1} 分辨率傅里叶红外光谱气体分析仪 (图 4) 耦合 24 m 的怀特池. 标准气体以 1.5 L/min 流速通入气体池, 气体池温度控制为 30°C . 实验系统测量 256 次平均光谱图, 非线性最小二乘法拟合平均光谱不同波段的效果如图 5 所示.

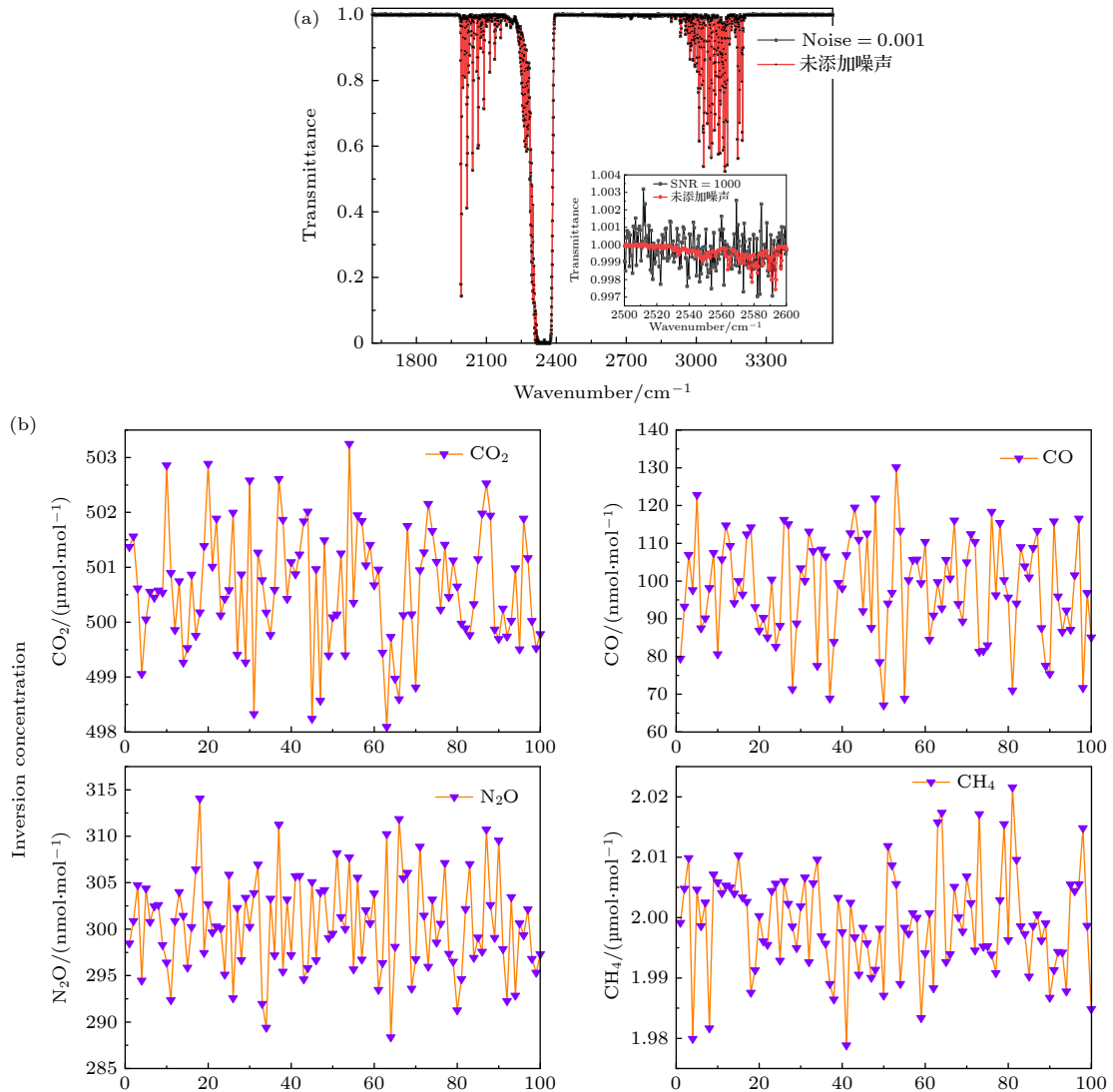


图 3 叠加噪声的透过率仿真光谱 (a) 未叠加噪声与叠加噪声的仿真光谱图对比; (b) 随机 100 次叠加 0.001 标准偏差的噪声的仿真光谱图的反演浓度

Fig. 3. Transmittance simulation spectrum with noise added: (a) Comparing the simulated spectrogram with no noise added and noise added; (b) inversion concentration of simulated spectra with noise with 0.01 standard deviation added randomly 100 times.

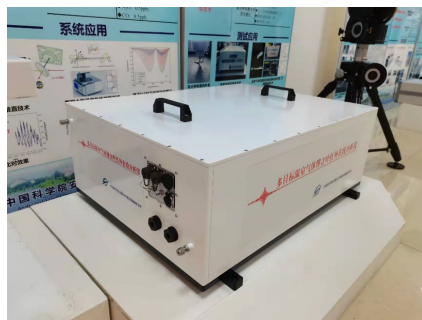


图4 仪器主机

Fig. 4. Instrument host.

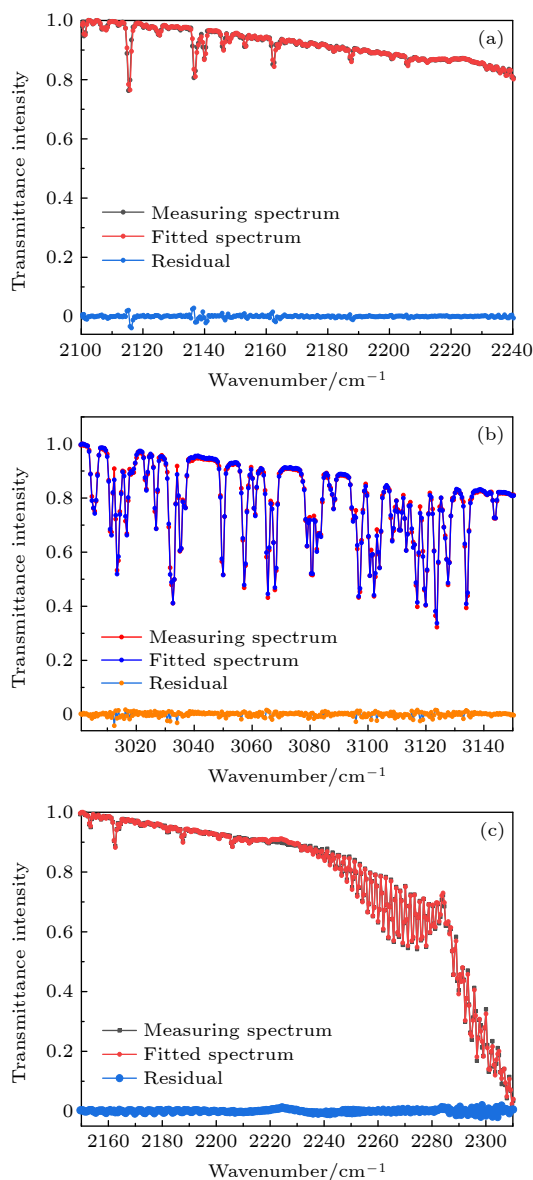


图5 光谱拟合结果 (a) 2097—2242 cm^{-1} 拟合 N_2O 和 CO ; (b) 3001—3150 cm^{-1} 拟合 CH_4 ; (c) 2150—2310 cm^{-1} 拟合 $^{12}\text{CO}_2$ 和 $^{13}\text{CO}_2$

Fig. 5. Spectral fitting results of analysis bands: (a) Fitting N_2O and CO at 2097–2242 cm^{-1} ; (b) fitting CH_4 at 3001–3150 cm^{-1} ; (c) fitting $^{12}\text{CO}_2$ and $^{13}\text{CO}_2$ at 2150–2310 cm^{-1} .

为了减小温度、压力和流速等环境变量对测量结果的影响. 高纯氮气吹扫气体池外光路, 外界气体通过 $3\text{ }\mu\text{m}$ 过滤器过滤外界颗粒物, 经过 Nafion® 干燥管降低水汽含量通入气体池, 质量控制流量器 (MFC) 控制进气流速在 $(1.5 \pm 0.015)\text{ L/min}$. 帕尔贴 (Peltier) 和脉宽调制 (PWM) 温度控制器恒定气体池温度为 $(30 \pm 0.5)\text{ }^\circ\text{C}$, 精度为 $\pm 0.01\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $\pm 10\text{ mbar}$ ($1\text{ bar} = 10^5\text{ Pa}$) 的温度传感器和压力传感器测量气体池内的温度和压力, 最小化环境变量对测量的影响.

4 检测限结果对比

电制冷碲镉汞 (mercury cadmium telluride, MCT) 探测器的实验平台测量的红外测量光谱的噪声水平与 HITRAN 模拟信号的噪声水平处于同一量级, 测量结果如图 6 所示. 基于 HITRAN 模拟信号计算的检测下限与实际仪器的检测下限如表 2 所列. 两者的检测限结果具有误差, 分析其主要原因: 1) 除探测器外, 目前光路、电路耦合系统的系统噪声并不能完全忽略; 2) 使用非线性最小二乘拟合, 物质信息相互干扰的情况, 存在一定的反演误差. 针对原因 2), 更换电制冷 MIP 探测器 (噪声水平低于 MCT 噪声水平) 进行实验验证, 实验结果如图 6 所示, CO_2 , N_2O , CO 和 CH_4 检测限的提升相差较大, 这说明除噪声外, 谱带重叠噪声造成的 CO_2 , N_2O , CO 反演误差大于 CH_4 的反演误差.

5 讨论

本文通过 HITRAN 模拟信号应用蒙特卡罗统计的检测限相比均方根噪声直接反演检测限的优势有: 1) 各吸收峰的拟合位置对应, 反演浓度主要由噪声水平决定; 2) 重复模拟减小噪声随机性造成的误差, 使检测限计算值接近真实值. 如图 7 所示, 均方根噪声直接拟合二氧化碳波段的拟合效果会出现, 二氧化碳峰拟合的位置和强度不吻合. 从反演结果上来看, 反演 100 条均方根噪声得到的二氧化碳检测限误差远大于实际检测限误差.

本文中的 RMS 噪声虽然是由自身仪器计算出来的 RMS 噪声, 但仿真的 RMS 噪声与仪器计算的 RMS 噪声在不同波段具有一定误差, 误差原因主要来源于: 1) 最小二乘拟合噪声的收敛误差,

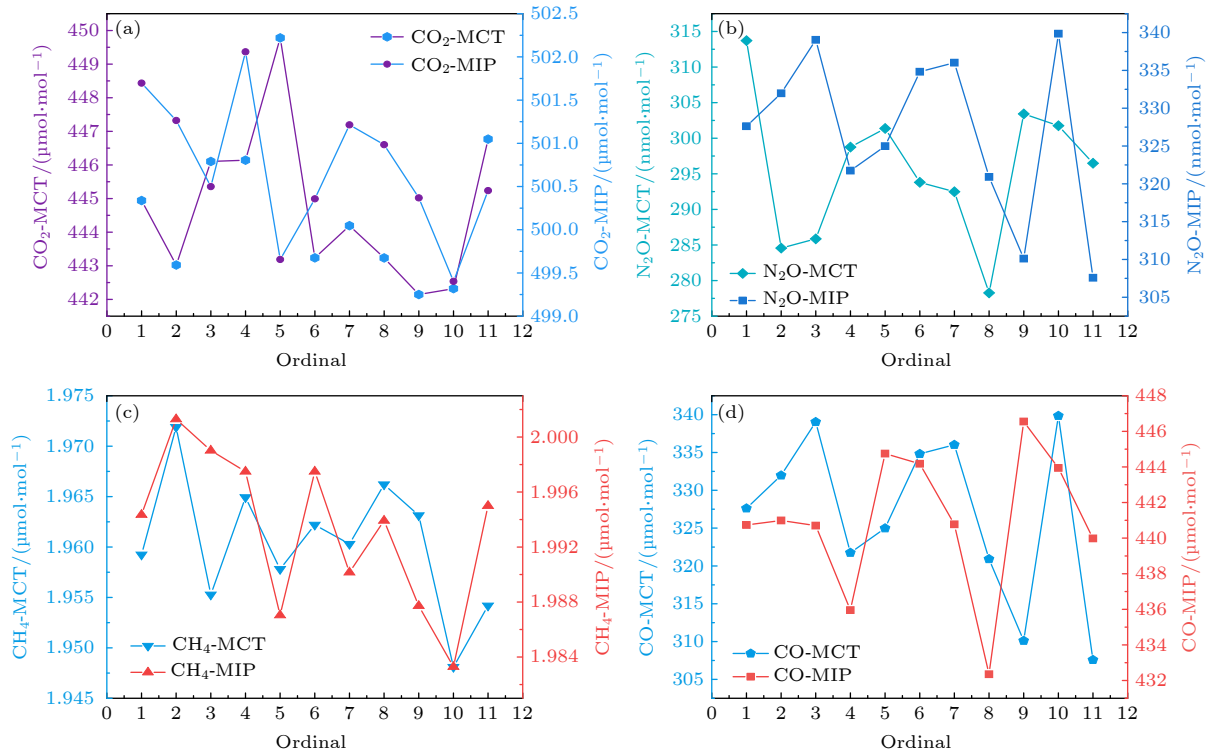


图6 MCT 和 MIP 检测限测量结果

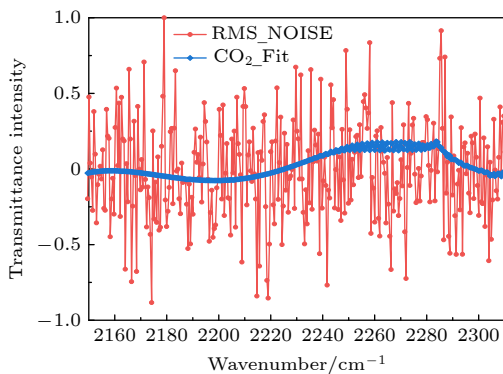
Fig. 6. Measurement results of MCT and MIP detection limit.

表2 检测限结果对比

Table 2. Retrieving concentration from actual spectral data of low noise detector.

	Componentsequence			
	CO ₂ / (μmol·mol ⁻¹)	N ₂ O/(nmol·mol ⁻¹)	CO/(nmol·mol ⁻¹)	CH ₄ /(μmol·mol ⁻¹)
DL of MCT detector experimental measurement	6.95634	30.01392	32.98644	0.01947
DL of simulated spectrum detection	3.24915	15.63831	41.69358	0.02526
DL of MIP detector experimental measurement	2.43627	6.35112	16.89	0.012

残差光谱具有吸收结构, 导致检测限误差; 2) 光路和电路的耦合误差, 导致探测器检测系统噪声; 3) 探测器极小的非线性响应导致的误差. 这一部分

图7 均方根噪声直接反演 CO₂ 浓度的拟合结果Fig. 7. Fitting results of direct inversion of CO₂ volume concentration by root mean square noise.

误差可从图5的残差光谱分析, 实际光谱在 2100—2240 cm⁻¹ 拟合的残差均值为 1.54×10^{-6} , 标准偏差为 5.85×10^{-3} , 在 3001—3020 cm⁻¹ 拟合的残差均值为 1.78×10^{-4} , 标准偏差为 8.39×10^{-3} . 用于仿真的 RMS 噪声是残差均值不为零和标准偏差不为 1×10^{-4} 的理想噪声.

快速扫描傅里叶红外光谱仪的噪声主要是白噪声 (探测器热背景), 同时仪器测量的红外光谱的拟合残差噪声主要受吸收结构拟合和高斯噪声的影响^[23]. 所以本文选择高斯噪声作为 RMS 噪声研究对象, 部分影响为最小二乘方法 (结构) 和双向数据噪声的基线偏差 (均值). 目前主要在两方面进行实际应用: 1) 提出各物质检测限指标, 根据不同的 RMS 噪声下各物质的检测限, 来确定 0.5—1 倍的 RMS 噪声 (略微放大 RMS 噪声的要求是由于

实际工程中, 电子学器件、光路和电子学耦合都会存在着不确定性, 同本文计算结果) 的系统设计指标, 通过相应的器件设计相应系统, 并根据系统测量结果, 来优化光路和电子学; 2) 根据已有仪器在测量之前评估物质测量的检测限, 如果需要测量的检测指标超过仪器仿真指标的 2 倍以上, 那么实验可能将会重新进行评估.

6 结 论

本文定性分析了傅里叶红外光谱仪的各参数对检出限的影响, 并提出通过模拟光谱运用统计方法来计算仪器检测限的方法. 分析了实验光谱相比模拟光谱具有的误差来源, 这导致 CO_2 , N_2O , CO 和 CH_4 的检测限具有 0.5—1 倍的差距. 除了非线性最小二乘法拟合带来的误差和探测器噪声的波段响应的微小误差外, 说明实验平台的光路和电路需要改进来优化非探测器的噪声. 在以上分析的基础上, 模拟光谱并运用统计方法计算仪器的检测限可以为仪器设计和实验仪器的分析提供指导. 下一步仪器优化工作主要是通过更换更高灵敏度的探测器 (低于目前探测器噪声两个量级), 优化电路和光路的匹配, 使现有的傅里叶红外光谱气体分析仪性能显著提升.

参考文献

- [1] Arevalo-Martinez D L, Beyer M, Krumbholz M, Piller I, Kock A, Steinhoff T, Körtzinger A, Bange H W 2013 *Ocean Sci.* **9** 1071
- [2] Baer D, Gupta M, Leen J B, Berman E 2012 *American Laboratory* **44** 20
- [3] Schibig M F, Steinbacher M, Buchmann B, Van Der Laan-Luijkx I, van Der Laan S, Ranjan S, Leuenberger M C 2015 *Atmos. Meas. Tech.* **8** 57
- [4] Bacsik Z, Mink J, Keresztury G 2004 *Appl. Spectrosc. Rev.* **39** 295
- [5] Cheng S Y, Xu L, Cao M G, Jin L, Li S, Feng S X, Liu J G, Liu W Q 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 124206 (in Chinese) [程巳阳, 徐亮, 高闽光, 金岭, 李胜, 冯书香, 刘建国, 刘文清 2013 *物理学报* **62** 124206]
- [6] Jiao Y, Xu L, Gao M G, Jin L, Tong J J, Li S, Wei X L 2013 *Acta Phys. Sin.* **62** 140705 (in Chinese) [焦洋, 徐亮, 高闽光, 金岭, 童晶晶, 李胜, 魏秀丽 2013 *物理学报* **62** 140705]
- [7] Griffith D W T, Jamie I, Esler M, Wilson S R, Parkes S D, Waring C, Bryant G W 2006 *Isot. Environ. Health Stud.* **42** 9
- [8] Griffith D W T, Deutscher N M, Caldow C, Kettlewell G, Riggensbach M, Hammer S 2012 *Atmos. Meas. Tech.* **5** 2481
- [9] Smale D, Sherlock V, Griffith D T, Moss R, Brailsford G, Nichol S, Kotkamp M 2019 *Atmos. Meas. Tech.* **12** 637
- [10] Bak J, Clausen S 1999 *Appl. Spectrosc.* **53** 697
- [11] Griffiths P R 1972 *Anal. Chem.* **44** 1909
- [12] Griffiths P R, De Haseth J A 2007 *Fourier Transform Infrared Spectrometry* (Vol. 171) (New Jersey: John Wiley & Sons, Inc) pp161–164
- [13] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, Steele L P 2000 *Anal. Chem.* **72** 206
- [14] Esler M B, Griffith D W T, Wilson S R, Steele L P 2000 *Anal. Chem.* **72** 216
- [15] Haaland D M, Easterling R G, Vopicka D A 1985 *Appl. Spectrosc.* **39** 73
- [16] Zimmermann B, Kohler A 2013 *Appl. Spectrosc.* **67** 892
- [17] Liu T T, Liu H, Chen Z Z, Lesgold A M 2018 *IEEE Trans. Ind. Inf.* **14** 5268
- [18] Liu H, Li Y, Zhang Z, Liu S, Liu T 2018 *Opt. Express* **26** 22837
- [19] Liu L, Huan H, Li W, Mandelis A, Wang Y, Zhang L, Zhang X, Yin X, Wu Y, Shao X 2021 *Photoacoustics* **21** 100228
- [20] Hill C, Gordon I E, Kochanov R V, Barrett L, Wilzewski J S, Rothman L S 2016 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **177** 4
- [21] Kochanov R V, Gordon I, Rothman L, Weislo P, Hill C, Wilzewski J 2016 *Spectrosc. Radiat. Transfer* **177** 15
- [22] Gordon I E, Rothman L S, Hargreaves R, Hashemi R, Karlovets E, Skinner F, Conway E, Hill C, Kochanov R, Tan Y 2021 *Transfer* **277** 107949
- [23] Manning C J, Griffiths P R 1997 *Appl. Spectrosc.* **51** 1092

Qualitative analysis of gas detection limit of Fourier infrared spectroscopy^{*}

Wang Yu-Hao¹⁾²⁾ Liu Jian-Guo¹⁾²⁾ Xu Liang^{2)†} Cheng Xiao-Xiao²⁾
Deng Ya-Song²⁾ Shen Xian-Chun²⁾ Sun Yong-Feng²⁾ Xu Han-Yang²⁾

¹⁾ (*School of Environmental Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China*)

²⁾ (*Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Science, Chinese Academy of Science, Hefei 230031, China*)

(Received 22 December 2021; revised manuscript received 11 January 2022)

Abstract

The minimum amount that can be detected and quantitatively analyzed by Fourier infrared spectrometer depends on the signal-to-noise ratio of the measured gas spectrum. In order to use Fourier transform infrared absorption spectroscopy to measure CO₂, CO, CH₄, N₂O and other greenhouse gases, the signal-to-noise ratio and instrument detection limit of the mixed gas are studied. We propose a method to calculate the gas detection limit of the instrument through the HITRAN simulation spectrum. In addition, we build an experimental platform to verify the accuracy of the detection limit approximation based on the HITRAN simulation spectrum calculation, which serves as the actual measurement detection limit of the instrument, and we also analyze the reasons why there appears the error between the existing experimental platform and optimization scheme and their deficiencies as well.

Keywords: Fourier transform infrared spectroscopy, spectral simulation, detection limit, greenhouse gas

PACS: 32.30.Bv, 02.70.Hm, 07.57.Ty, 42.30.Kq

DOI: 10.7498/aps.71.20212366

^{*} Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant No. 41941011), the Key Research Program of Frontier Sciences, Chinese Academy of Sciences (Grant No. QYZDY-SSW-DQC016), and the National Key Research and Development Program of China (Grant No. 2019YFF0303400).

[†] Corresponding author. E-mail: xuliang@aiofm.ac.cn