

# 激光与光电子学进展

## 脉冲和连续光量子级联激光器在一氧化氮检测中的性能对比

李振涵<sup>1,2\*</sup>, 俞跃<sup>3</sup>, 郭瑞<sup>4</sup>

<sup>1</sup>广东工业大学自动化学院, 广东 广州 510006;

<sup>2</sup>北京瑞荧仪器科技有限公司, 北京 100088;

<sup>3</sup>中国特种设备检测研究院, 北京 100029;

<sup>4</sup>中国科学院微电子研究所, 北京 100029

**摘要** 发射中红外激光的量子级联半导体激光器(QCL)在气体分子检测,特别是氮氧化物的吸收光谱检测中有突出的应用前景。目前QCL有脉冲和连续光两种主流形式,具有不同的应用特性。采用同波长的两种激光器,搭建相应的驱动及调制解调系统,同时对一氧化氮进行测量:对脉冲QCL采用啁啾调制;对连续QCL采用正弦波调制和二次谐波解调。然后比较了两系统的光谱分辨率、测量范围、线性度、检出限、噪声等指标。结果表明,脉冲系统的测量范围为连续光系统的4.6倍,检出限为后者的2.2倍;连续光系统的线性结果较好。两种系统中,干涉效应导致的光学噪声为电子噪声的10倍,因此消除光学干涉将是该类仪器提高性能的关键。

**关键词** 光谱学; 浓度测量; 中红外激光; 一氧化氮; 可调谐激光二极管吸收光谱

中图分类号 O433.1

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.2330001

## Performance Comparison of Pulsed and Continuous Quantum Cascade Lasers in Nitric Oxide Detection

Li Zhenhan<sup>1,2\*</sup>, Yu Yue<sup>3</sup>, Guo Rui<sup>4</sup>

<sup>1</sup>School of Automation, Guangdong University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510006, China;

<sup>2</sup>Beijing Reyin Instrument Technology Co., Ltd., Beijing 100088, China;

<sup>3</sup>China Special Equipment Inspection And Research Institute, Beijing 100029, China;

<sup>4</sup>Institute of Microelectronics, Chinese Academy of Science, Beijing 100029, China

**Abstract** Quantum cascade semiconductor lasers (QCL) that emit mid-infrared laser has promising applications in gas molecules detection, especially nitrogen oxides detection. At present, the QCLs have two major forms: pulsed and continuous light. In this study, two nitric oxide detection system using pulsed and continuous light QCLs in the same wavelength were designed. The pulsed light system uses high pulse current to generate chirp modulation; the continuous light system uses sine waves modulation and second harmonic demodulation. The spectrum resolution, measurement range, linearity, limit of detection and other indicators are compared. The results show that the measurement range of the pulsed system is 4.6 times that of the continuous light system, and the detection limit is 2.2 times that of the latter. The continuous system has better linearity. For both systems, the optical noise caused by the Etalon effect is 10 times higher than the electrical noise. So, eliminating Etalon effect will be the focus of the future instrument design.

收稿日期: 2021-02-23; 修回日期: 2021-03-21; 录用日期: 2021-03-24

通信作者: [li.zh@reyintech.com.cn](mailto:li.zh@reyintech.com.cn)

**Key words** spectroscopy; concentration measurement; mid infrared laser; nitric oxide; tunable diode laser absorption spectroscopy

**OCIS codes** 300.6360; 300.6380; 140.5965; 280.4788

## 1 引言

量子级联激光器(QCL)是一种能够发射红外频段激光的半导体激光器,具有高输出功率,窄线宽,可调谐特性,典型的工作波长范围是 $3.6\sim 11\ \mu\text{m}$ 的中红外区域<sup>[1-2]</sup>。而中红外区域恰恰是很多气体分子的指纹光谱区域<sup>[3]</sup>,因此QCL一经出现就成为气体分子鉴定和检测领域的强有力工具<sup>[4]</sup>。

相比同样工作中红外波段的傅里叶变换红外光谱(FTIR)法,QCL的光谱分辨率更高,因而灵敏度和抗干扰能力更好。基于QCL的气体检测原理与近红外可调谐激光光谱法(TDLAS)<sup>[5]</sup>相近,但气体在中红外波段的吸收峰一般比近红外要高两个数量级以上,能实现更低的检出限,可达到 $10^{-9}$ 级别<sup>[6-8]</sup>。此外很多气体如一氧化氮没有近红外吸收峰,但有尖锐的中红外吸收峰,因此只能采用QCL来测量。工业废气中的一氧化氮检测已成为QCL的最成功应用<sup>[9]</sup>。

目前已有多家制造商能够批量生产一氧化氮检测专用的QCL,检测中心波长普遍为 $5.26\ \mu\text{m}$ 。但各家的生产工艺有所不同,导致功耗、成本、驱动方式、检测性能方面有所不同。这些具体参数在应用中是至关重要的,然而目前尚无研究对其进行横向比较。目前可量产的量子级联激光器有脉冲和连续光两大类。连续光QCL厂家有美国Adtech、德国NanoPlus、日本住友等厂家。脉冲QCL<sup>[10]</sup>则以日本滨松为代表。

连续光QCL可输入连续电流进行工作,波长是电流和温度的函数。由于工作时功率很高,需要搭配大功率的温度控制器(TEC)对其进行散热。日本住友为了解决这一问题在2018年<sup>[11]</sup>推出了低功率QCL,可以在低至约150 mA的电流下开始工作。连续光QCL的优势是可以采用波长调制解调(WMS)技术来提高检测灵敏度<sup>[12]</sup>,缺点是成本较高。脉冲QCL采用瞬间大电流和较低的占空比工作,通电时核心发热导致波长快速升高,这种调制方式称为啁啾调制。其制作工艺成品率高,平均功耗低。其缺点是信号频率极高,对探测器的带宽要求很高。

本文在上述两类QCL中各选取一支作为研究对

象,根据过往研究报道搭建了其对应最佳的驱动和调制解调系统。在相同的实验条件下,比较脉冲和连续光系统在性能上的差异,以及各自的优势。该研究可以为基于QCL的痕量气体检测仪的设计提供建议。

## 2 实验原理及装置

### 2.1 连续光QCL系统

连续光QCL来自日本住友集团,型号STQCM52A,工作电流 $100\sim 180\ \text{mA}$ ,调制范围 $5.252\sim 5.280\ \mu\text{m}$ ,内置TEC,封装为TO-CAN型。实验中调制方式采用波长调制光谱技术<sup>[5,12]</sup>。该技术已在近红外TDLAS中得到广泛的应用<sup>[13-15]</sup>。WMS技术采用低频( $1\sim 20\ \text{Hz}$ )的三角波和高频( $10\sim 100\ \text{kHz}$ )的正弦波叠加后对激光器电流进行调制<sup>[16]</sup>。当光路中存在气体的窄带吸收峰时,接收信号中将会出现正弦波基频的高次谐波信号,对其进行锁相放大(常用二倍频)后可得到高精度的吸收峰信号。

电路系统为自行研制的,基于现场可编程逻辑门阵列(FPGA)的数字式调制解调系统。简要来讲,FPGA系统产生数字化的 $35\ \text{kHz}$ 正弦波,与 $5\ \text{Hz}$ 三角波叠加,经数模转换器(DAC)转换后,以电流方式驱动QCL。实验中,正弦波幅度为 $10\ \text{mA}$ ,三角波起始点为 $120\sim 160\ \text{mA}$ 。探测器信号经由 $1.8\ \text{MHz}$ 模数转换器(ADC)采样为数字信号后进入FPGA。利用 $35\ \text{kHz}$ 数字正弦信号,以及同时生成的二倍频 $70\ \text{kHz}$ 信号,对其进行锁相放大,得到基频锁相放大和二倍频锁相放大结果。图1为连续

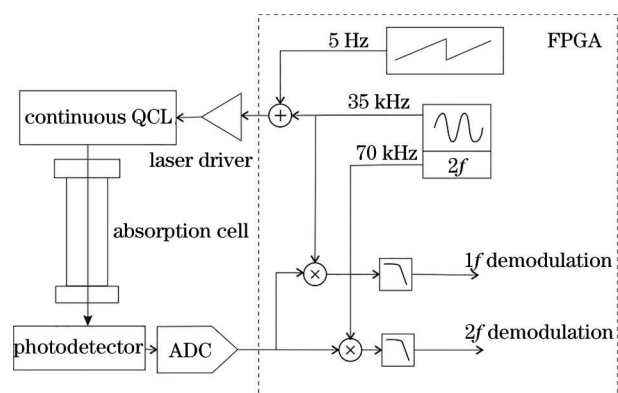


图1 连续光QCL气体检测系统实验装置图

Fig. 1 Experimental setup for continuous QCL gas detection system

光 QCL 气体检测系统实验装置图。

### 2.2 脉冲 QCL 系统

脉冲 QCL 购自日本滨松, 型号 LE1592QCL, 脉冲电流 500~700 mA, 工作电压 8~11 V, 最大脉冲时长 500 ns, 最大占空比 5%, 内置 TEC, 波长调制范围 5.254~5.274  $\mu\text{m}$ 。激光器内核通电的瞬时功率将导致激光器核心快速升温, 波长随之迅速升高, 调制速度为 10 nm/ $\mu\text{s}$ , 称为啁啾调制。该工作方式可看作一次快速的直接波长扫描, 在遇到气体吸收峰时, 波形上会出现一个凹陷, 凹陷幅度对应了吸收强度。

电路系统为自行研制, FPGA 系统产生 100 kHz 的脉冲方波信号, 脉冲时长 500 ns, 以脉冲电流方式驱动 QCL, 电流为 650 mA。探测器信号经由 250 MHz 高速 ADC 采样, 按照内部时序, 将单个脉冲波形进行提取, 对 4000 个脉冲进行平均以降低噪声, 输出经过平均后的脉冲波形。图 2 为脉冲光 QCL 气体检测系统实验装置图。

### 2.3 其他装置

由于半导体激光器的功率和波长均随温度变化。为了稳定测量, 实验中将激光器内置的 TEC 和温敏电阻 (NTC) 连接到温度控制电路, 将内部激光核心的温度锁定在特定值, 具体为住友 QCL 25.1  $^{\circ}\text{C}$ , 滨松 QCL 21.0  $^{\circ}\text{C}$ , 控制精度为  $\pm 0.05$   $^{\circ}\text{C}$ 。

两激光器的准直镜均采用 12.7 mm 直径, 15 mm 焦距的硒化锌镜片 (LA7477-E2, Thorlabs, 美国)。气体吸收池为自制的直通型吸收池, 有效长度为 0.2 m, 两端窗片采用楔形的氟化钙镜片

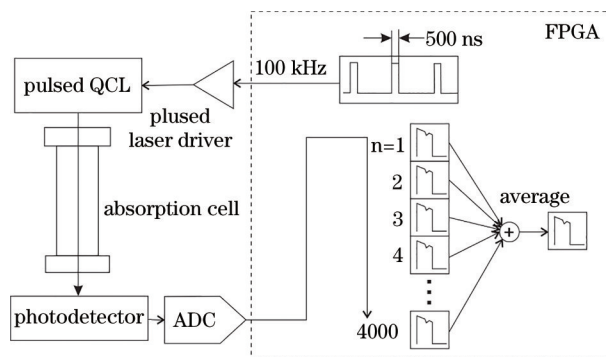


图 2 脉冲光 QCL 气体检测系统实验装置图  
Fig. 2 Experimental setup for pulsed QCL gas detection system

(WW50530, Thorlabs, 美国)。探测器基于滨松的 P12691-201 光电管搭建, 对 5.26  $\mu\text{m}$  光的响应度为 0.8 A/W, 放大器带宽为 10 kHz~120 MHz。

实验气体购自北京华通精科气体化工有限公司, 为浓度经标定的气瓶, 一氧化氮体积分数为  $0 \sim 1.5 \times 10^{-3}$ , 平衡气为氮气。

### 2.4 数据处理

脉冲光系统将取得平均后的脉冲波形传输至电脑端, 经过一个数字带通滤波器处理, 滤波器带宽与吸收峰宽度正好匹配, 再经过反向处理, 使得原本信号中向下的凹陷吸收峰转变为无直流偏置的正向波包。图 3 为浓度距离积  $4 \times 10^{-5}$  m 一氧化氮的吸收峰在两系统中的接收信号波形, 图中虚线为算法的吸收峰寻找范围。连续光系统则采用了二倍频锁相放大波形, 同样采用带通滤波以消除噪声并增强信号幅度。

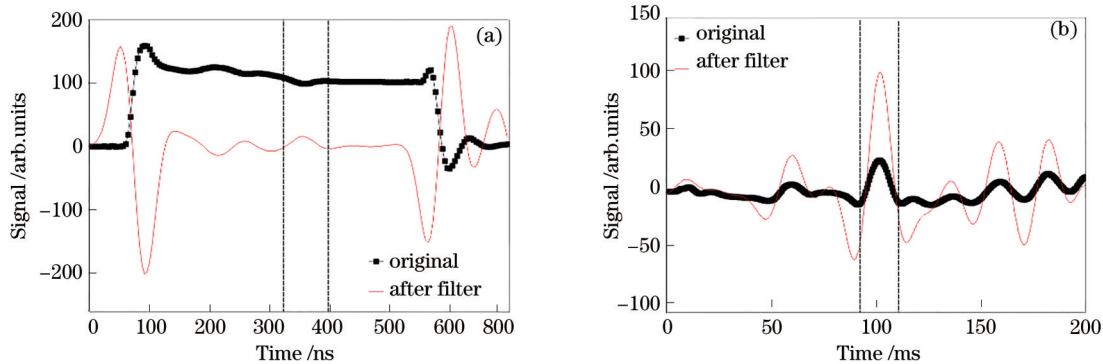


图 3  $4 \times 10^{-5}$  m 一氧化氮的吸收峰在两系统中的接收信号波形。(a) 脉冲光系统; (b) 连续光系统  
Fig. 3 Received signal waveforms of absorption peak of  $4 \times 10^{-5}$  m nitric oxide in the two systems. (a) Pulsed QCL system; (b) continuous QCL system

两曲线中央位置观察到了气体的主吸收峰, 其左侧同时出现了一个幅度约为 1/3 副吸收峰, 通过对比激光器的参数表和 HITRAN<sup>[17]</sup> 数据库, 确定其

对应了一氧化氮在 5.2630  $\mu\text{m}$  的强吸收峰和 5.2617  $\mu\text{m}$  的弱吸收峰。两激光器结果相互验证, 且与理论高度吻合。同时经 HITRAN 查询, 环境中

的水蒸气、二氧化碳均不对上述两峰产生干扰。

由于温度控制系统不可避免产生误差,在每次测量中,吸收峰左右位置会有小幅偏移,因此在数据处理中,划定一个搜寻范围,如图中两虚线所示,在其中间搜寻最大值。同时为了消除系统衰减对计算的影响,对脉冲系统,首先计算脉冲的平均幅度,用最大值除以脉冲幅度;对于连续光系统,在基频解调信号中计算得到平均信号幅度,用最大值除以平均信号幅度,得到系统的峰高测量值。经实验验证,上述算法得到的峰高值与系统的增益无关。具体实验方法为调节探测器增益大小,以及加入光学衰减片降低光强,得到的峰高值变化小于±1%。

根据朗伯比尔定律(Lambert-Beer law): $A = K \cdot b \cdot c$ 。其中  $A$  为吸光度; $K$  为摩尔吸光系数,对于特定气体和波长为常数; $c$  为气体体积分数,常用百万分之一( $10^{-6}$ )为单位; $b$  为吸收层厚度。 $b$  和  $c$  是应用中常常耦合在一起的参数,在实际中仪器设计中,在光源和电路已确定的情况下,经常通过选择不同长度的吸收池,以满足仪器不同的浓度检测范围和检测下限需要。因而浓度对光程长度的乘积(浓度距离积),即  $bc$  在比较时更具备通用性。因此在后续讨论中均采用浓度距离积作为实验参数,单位百万分之一乘米( $10^{-6}$  m)。在本实验中,吸收池固定为 0.2 m,因而  $bc$  即等于通入的气体浓度乘以 0.2 m。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 光谱分辨率

啁啾调制下,脉冲 QCL 波长变化速度很快,达

到  $10 \text{ nm}/\mu\text{s}$ ,系统的速度瓶颈在于探测器的响应速度。实验中搭建的探测器模块,上升速率为  $16 \text{ ns}$ ,带宽为  $120 \text{ MHz}$ ,对应了光谱分辨率为  $0.32 \text{ nm}$ 。对于变波长激光系统施加  $4 \text{ ns}$  的采样窗口,根据采样定律对应的线宽为  $500 \text{ MHz}$ ,对应波长为  $0.046 \text{ nm}$ 。而 QCL 的啁啾调制量为  $0.04 \text{ nm}$  略小于前者。说明在这一系统下即便探测系统的带宽是无穷大的,根据采样定律得到的理论最小光谱分辨率仍以约  $0.046 \text{ nm}$  为极限。为进一步提高分辨率只有降低调制速率,但对实验中选用的脉冲 QCL,经测试其啁啾调制速率可改变幅度不超过 20%。

连续光系统采用 WMS 调制时,光谱分辨率取决于正弦波的调制深度。不采用 WMS 时,可以根据温度和电流精确控制波长,因此光谱分辨率取决于激光的线宽。根据激光器资料表,其对应的分辨率为  $0.01 \text{ nm}$ 。

连续光系统优势是可以改变光谱扫描速率以适应不同的应用需要,比如在同位素检测中两个吸收谱线距离很近,必须用连续光系统精细调节波长输出来实现检测。脉冲 QCL 的扫描速率固定,分辨率较低,则实现不了这一点。

#### 3.2 线性度和检测范围

两系统的测量曲线如图 4 所示。脉冲 QCL 系统的测量曲线整段可由二次曲线拟合。连续光系统在低浓度距离下呈良好的线性,在浓度距离积大于  $3 \times 10^{-4} \text{ m}$  后,迅速出现饱和。系统的检出限依据 0 浓度距离测量值标准偏差的三倍 ( $3\sigma$ ) 来确定。结果对比如表 1 所示。

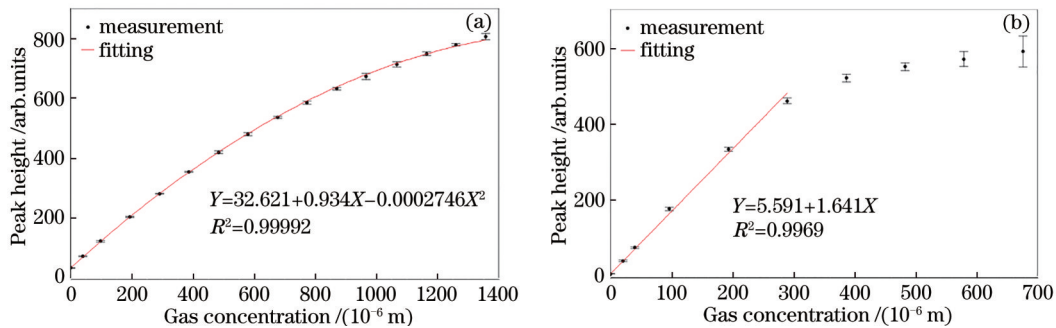


图 4 两系统对一氧化氮的测量曲线。(a)脉冲光系统;(b)连续光系统

Fig. 4 Measurement curves of nitric oxide for two systems. (a) Pulsed QCL system; (b) continuous QCL system

脉冲光系统的测量方式接近于直接的透射率测量,在脉冲波形算法中得到峰高值实际代表为  $1 - T$ ,  $T$  为透射率。根据朗伯比尔定律:

$$1 - T = 1 - 10^{-K \cdot b \cdot c} \quad (1)$$

可以用二次曲线对上述曲线进行拟合,如图 4 所示。在低浓度距离下可近似为线性。虽然线性范围较窄,但曲线斜率逐步下降,总测量范围延伸较宽,测量范围与检出下限的比值较高,这样的测

表 1 两种系统的检测性能对比

Table 1 Analytical performance comparison of two systems

Parameter	Pulsed QCL	Continuous QCL
Measurement range	0-1400	0-300
Linear range	0-500	0-300
Limit of detection	4.61	2.11

量曲线有利于兼顾低浓度距离测量和高浓度报警。

连续光系统采用了 WMS 技术,根据 Kluczynski 等<sup>[18]</sup>的论述,二倍频解调信号高度与吸收截面理论上为线性关系。实际测量符合了这一预期,在达到一定浓度距离后迅速进入饱和阶段。二次谐波与激光输出功率基线无关,因而可以滤除激光输出功率基线不平直引起的误差,而锁相放大可以大幅度降低噪声,因而连续光系统在低浓度距离下的重复误差更小,对应检出限比脉冲系统更低。

### 3.3 Etalon 效应分析

在上述测量曲线中,截距均不为 0,这是由于光路系统中的 Etalon 效应导致的<sup>[19-20]</sup>。在可变波长系统中由于镜片间的多次反射,会出现随波长变化的干涉条纹,称为 Etalon 效应<sup>[21]</sup>。干涉纹与波长关联,与光路各元件位置相关,当干涉纹出现波长与气体吸收谱线相同且宽度也相近时,则无法通过算法来消除,产生在气体 0 浓度距离下的测量值,即非 0 截距。在过往研究中 Etalon 效应是痕量气体检测中难以避免的背景噪声来源<sup>[22]</sup>。

沿轴向小幅度转动吸收池,小幅移动探测器或转动镜片均可观察到 Etalon 干涉纹的变化。实验在 0 浓度距离气体环境下,随机进行上述操作,并记录仪器的输出值,每次移动后测量 9 次,结果如图 5 所

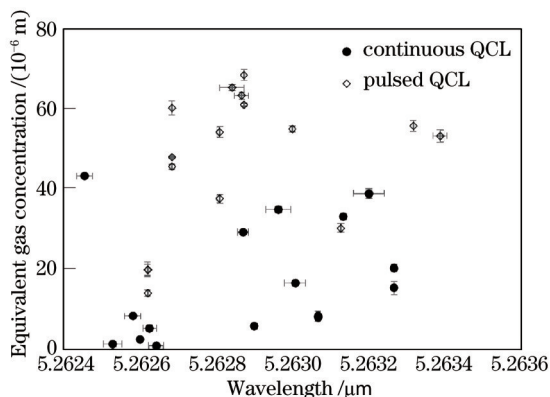


图 5 Etalon 干涉效应在两种系统中引入的背景噪声实测结果  
Fig. 5 Measured results of background noise introduced by Etalon interference effect in two systems

示。9 次重复测量点反映了光路不动情况下的系统噪声,其来源是电子噪声,包括了激光器、探测器、放大器等综合噪声。每组测量点之间反映了光路变动以后的误差,可认为是光学噪声。测量值均等效为该系统的浓度测量值。

考虑实际仪器设计,如果能保证光路严格固定,那么测量噪声应为图 5 中单点的标准偏差,即表 2 中电子噪声。如果光路会变动,则测量值会在图 5 各点之间跳变,那么预期的测量噪声为点组总体的标准偏差,即表 2 中光学噪声。由表 2 可知,光学噪声均比电子噪声高 10 倍以上。

表 2 两种系统的光学和电子噪声对测量基线影响分析

Table 2 Influence on measurement baseline by optical noise

Parameter	Pulsed QCL system	Continuous QCL system
Average value of etalon	46.0	17.1
Optical noise	16.9	13.9
Electrical noise	1.08	0.70

可根据实际仪器工作情况来确定算法策略:如果测量光路在仪器内部,且有良好的固定,那么可以用电子噪声来评估仪器的测量能力;如果测量光路长期受到应力或热变形等影响,但短期变化不大,则建议定期进行一次 0 浓度距离气体的标定,使得短期误差降低到电子噪声水平;如果光路始终在变化,如开放光路,则仪器测量能力受制于光学噪声,检测能力将大幅下降。综合来讲,Etalon 效应均导致仪器使用不便和性能下降,因此消除 Etalon 效应将是未来研究的重要问题。

### 3.4 其他性能比较

两系统在使用方面的其他性能比较如表 3 所示。脉冲 QCL 啁啾调制速度快,探测器速度是光谱分辨率的瓶颈。然而目前高速中红外探测器尚不成熟,放大电路难以制作。实验中所搭建的探测模块速度为 120 MHz, 0.32 nm 的光谱分辨率,不足以满足某些特殊应用。目前提高探测器速度是一个解决方法,但根据前述推导其理论极限分辨率仍不及连续光系统,究其根本原因是过快的啁啾调制速率引起的激光带宽的扩展。

脉冲系统重复频率为 100 kHz, 单次测量仅为 0.01 ms, 可以用于高速瞬态变化的测量场景,例如喷气尾焰测量等。即使采用 1000 次平均以降低噪声,其测量时长仍远低于连续光系统一次扫描的时

长。因而在高速测量领域脉冲 QCL 是优选。

脉冲 QCL 瞬时光功率高于连续光 QCL, 但得益于低占空比, 其平均功耗要低于后者。从制作工

艺上来说, 脉冲 QCL 工艺的成品率较高, 相应价格更低。从低功耗和价格方面考虑, 脉冲 QCL 较有优势。

表 3 两种系统其他性能比较

Table 3 Comparison of other performance of the two systems

Parameter	Pulsed QCL system	Continuous QCL system
Minimal bandwidth of photodetectors /MHz	120	0.2
Spectrum resolution /nm	0.32	0.01
Tuning range /nm	20	28
Peak optical power /mW	180	60
Time for single measurement /s	0.01 (1000 average)	0.2
Average power consumption /W	0.31	2.0

## 4 结 论

本文验证了两款 5.26  $\mu\text{m}$  波长 QCL, 在实验室搭建的驱动和调制解调系统中, 配合相应算法, 均可以实现高精度的一氧化氮气体测量。两种系统主要差别在于连续光系统采用 WMS 技术, 而脉冲光系统则直接输出扫描吸收光谱。得益于 WMS 调制解调, 连续光系统有更低的检出限, 在测量范围内有更好的线性。而脉冲 QCL 系统测量曲线为非线性, 测量范围更宽。因而在涉及痕量精确测量时建议选用连续光 QCL 系统。而脉冲 QCL 能提供更低功耗、更快测量速度和更低成本, 在很多应用场合也是良好的选择。两种系统中光学干涉导致的背景噪声均要高于电子噪声, 表明在未来仪器设计中更应该关注光学消干涉。

## 参 考 文 献

- [1] Vitiello M S, Scalari G, Williams B, et al. Quantum cascade lasers: 20 years of challenges[J]. *Optics Express*, 2015, 23(4): 5167-5182.
- [2] Bandyopadhyay N, Bai Y, Slivken S, et al. High power operation of  $\lambda \sim 5.2\text{-}11 \mu\text{m}$  strain balanced quantum cascade lasers based on the same material composition[J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(7): 071106.
- [3] Hu J, Liu Y D, Ouyang A G, et al. Mid-infrared spectroscopy detection of methanol content in methanol gasoline based on CARS band screening[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(23): 233002.  
胡军, 刘燕德, 欧阳爱国, 等. 基于 CARS 波段筛选的甲醇汽油中甲醇含量中红外光谱检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(23): 233002.

- [4] Nelson D D, McManus B, Urbanski S, et al. High precision measurements of atmospheric nitrous oxide and methane using thermoelectrically cooled mid-infrared quantum cascade lasers and detectors [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2004, 60(14): 3325-3335.
- [5] Bomse D S, Stanton A C, Silver J A. Frequency modulation and wavelength modulation spectroscopies: comparison of experimental methods using a lead-salt diode laser[J]. *Applied Optics*, 1992, 31(6): 718-731.
- [6] Zhao Q C. Development of a mid-infrared methane and carbon dioxide dual-gas sensor system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(23): 2330001.  
赵庆川. 中红外甲烷二氧化碳双气体传感系统的研制[J]. *光学学报*, 2020, 40(23): 2330001.
- [7] Dang J M, Yu H Y, Sun Y J, et al. A CO trace gas detection system based on continuous wave DFB-QCL[J]. *Infrared Physics & Technology*, 2017, 82: 183-191.
- [8] Ma S, Wu T, Sun C L, et al. Real-time exhaled CO<sub>2</sub> gas measurement using a mid-infrared hollow waveguide fiber[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(11): 1130001.  
马帅, 吴涛, 孙城林, 等. 基于中红外中空波导光纤的呼吸气体 CO<sub>2</sub> 实时测量[J]. *光学学报*, 2020, 40(11): 1130001.
- [9] Li M Y, Wang F, Zhang Y Q. Measurement of nitric oxide with low concentration based on mid-infrared laser absorption spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 053002.  
李玫仪, 王飞, 张雅琪. 基于中红外激光吸收光谱的低浓度一氧化氮测量[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 053002.
- [10] Grouiez B, Parvitte B, Joly L, et al. Alternative method for gas detection using pulsed quantum-cascade-

- laser spectrometers[J]. *Optics Letters*, 2009, 34(2): 181-183.
- [11] Murata M, Yoshinaga H, Migita M, et al. Compact and low power-consumption MIR DFB-QCL with To-CAN package for portable sensor[J]. *Proceedings of SPIE*, 2018, 10540: 105401O.
- [12] Bjorklund G C. Frequency-modulation spectroscopy: a new method for measuring weak absorptions and dispersions[J]. *Optics Letters*, 1980, 5(1): 15-17.
- [13] Wang L, Tan T, Cao Z S, et al. Research on vehicle-based remote sensing of natural gas pipeline leakage[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(8): 2192-2195.  
汪磊, 谈图, 曹振松, 等. 车载天然气管道泄漏遥感探测技术的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(8): 2192-2195.
- [14] Wang F, Huang Q X, Li N, et al. The tunable diode laser absorption spectroscopy for measurement of  $\text{NH}_3$  with particles[J]. *Acta Physica Sinica*, 2007, 56(7): 3867-3872.  
王飞, 黄群星, 李宁, 等. 利用可调谐半导体激光光谱技术对含尘气体中  $\text{NH}_3$  的测量[J]. *物理学报*, 2007, 56(7): 3867-3872.
- [15] Zhang J, Zhu Y, Chen J Q, et al. Study on online self-calibration technique for trace gas analyzer based on tunable diode laser absorption spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(4): 1030-1034.  
张军, 朱永, 陈俊清, 等. 痕量气体可调谐激光二极管吸收光谱分析系统在线自校准技术研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(4): 1030-1034.
- [16] Zhang L J, Xiao L T, Li C Y, et al. Experimental study of harmonics detection by use of a digital lock-in amplifier[J]. *Laser & Infrared*, 2000, 30(5): 311-313.  
张临杰, 肖连团, 李昌勇, 等. 利用数字锁相放大器进行谐波探测的实验研究[J]. *激光与红外*, 2000, 30(5): 311-313.
- [17] 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.
- [18] Kluczynski P, Gustafsson J, Lindberg Å M, et al. Wavelength modulation absorption spectrometry: an extensive scrutiny of the generation of signals[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(8): 1277-1354.
- [19] Liger V, Zybin A, Kuritsyn Y, et al. Diode-laser atomic-absorption spectrometry by the double-beam-double-modulation technique[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1997, 52(8): 1125-1138.
- [20] Sun H C, Whittaker E A. Novel étalon fringe rejection technique for laser absorption spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 1992, 31(24): 4998-5002.
- [21] Liger V V. Optical fringes reduction in ultrasensitive diode laser absorption spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 1999, 55(10): 2021-2026.
- [22] Hartmann A, Strzoda R, Schrobenhauser R, et al. Arithmetical elimination of superimposed interference modulation in laser spectroscopic gas concentration measurements[J]. *Procedia Engineering*, 2012, 47: 1350-1353.